



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102146091 B

(45) 授权公告日 2013.12.04

(21) 申请号 201110029964.5

(22) 申请日 2011.01.26

(73) 专利权人 湖北德邦化工新材料有限公司

地址 432405 湖北省孝感市应城市长江埠新
码头1号

(72) 发明人 李进 张群朝 王德才

(74) 专利代理机构 武汉开元知识产权代理有限
公司 42104

代理人 马辉

Kyung M. Choi and John A. Rogers. Highly
Fluorinated Hybrid Glasses doped with
(Erbium-ions/CdSeNanoparticles) Designed
for Advanced Laser Amplifiers. 《Mater. Res.
Soc. Symp. Proc. 》. 2005, 143-150.

审查员 李宗韦

(51) Int. Cl.

C07F 7/18 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

C08K 7/14 (2006.01)

(56) 对比文件

US 6261638 B1, 2001.07.17, 全文.

CN 1411462 A, 2003.04.16, 全文.

权利要求书1页 说明书8页

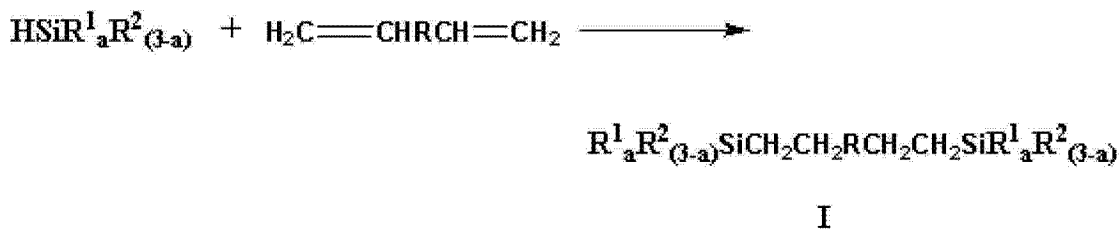
(54) 发明名称

双硅烷偶联剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一类双硅烷偶联剂及其制备方法。本发明以含氢硅烷与二烯烃为反应原料,以载体负载氯铂酸配合物为催化剂,在羧酸类物质存在下,于 60℃~90℃滴加反应,滴加完毕持续反应 2h~8h,即得到双硅烷偶联剂。本发明所制备的双硅烷是不含功能基的双硅烷,是含氢硅烷与两端为双键的二烯烃通过硅氢加成反应制得。本发明制备所得的双硅烷偶联剂能提供更高的交联密度、更好的附着力、以及更好的水解稳定性,不仅赋予改性材料更好的憎水性,而且能够有效提高电绝缘性,克服了现有乙烯基硅烷偶联剂易脆、弹性不好的缺陷。本发明的制备方法路线简单、可行,催化剂可以回收再利用,对环境友好,安全性能高。

1. 一种制备式 I 所述双硅烷偶联剂的方法,以含氢硅烷与二烯烃为反应原料,以载体负载氯铂酸配合物为催化剂,在羧酸类物质存在下,于 60℃~90℃滴加反应,滴加完毕持续反应 2h~8h,即得到式 I 的双硅烷偶联剂,其反应式为:



R 为 C₁~C₈ 的直链或支链的烷基、环烷基或芳基;R¹、R² 为选自 C₁~C₈ 的直链或支链的烷基、烷氧基、烷氧基烷基、三甲基硅基或甲氧烷氧基,R¹ 和 R² 可以相同或不同,且 a 为 0~3 的整数;所述羧酸类物质为醋酸、丙酸、丁酸、丁二酸或己二酸。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述含氢硅烷与二烯烃的摩尔比为 2.05~2.15:1。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述载体为硅胶、分子筛、单臂碳纳米管、活性炭、氧化铝或二氧化钛。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述氯铂酸配合物为氯铂酸/异丙醇/四甲基二乙烯基硅氧烷、氯铂酸/异丙醇/聚乙二醇、氯铂酸/异丙醇/三苯基磷、氯铂酸/异丙醇/N,N-二甲基苯胺、氯铂酸/异丙醇/三乙胺、氯铂酸/异丙醇/三丁胺或氯铂酸/异丙醇/乙酰丙酮。

5. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述载体与氯铂酸配合物的质量比为 30:1。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述氯铂酸配合物的加入量为二烯烃质量的 0.002%~0.008%;所述羧酸类物质的加入量为二烯烃质量的 0.04%~0.16%。

双硅烷偶联剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硅烷偶联剂,具体指一类新型双硅烷偶联剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 硅烷偶联剂最早是作为玻璃纤维增强塑料中玻璃纤维的处理剂而开发的。自 20 世纪中期开发至今,品种相当繁多,仅已知结构的硅烷偶联剂就有 100 多种,成为近年来发展较快的一类有机硅产品。

[0003] 传统单硅烷偶联剂中用得较多的品种是乙烯基硅烷、氨基硅烷、甲基丙烯酰氧基硅烷等。但现有乙烯基硅烷偶联剂由硅氯仿和带有反应性基团的不饱和烯烃在铂氯酸催化下加成,再经醇解而得,所制得的乙烯基硅烷偶联剂易脆、弹性不好,在使用时受到限制。同时现有乙烯基硅烷偶联剂在制备过程中的反应诱导期长,同时催化剂回收难,对环境不友好。

[0004] 双硅烷偶联剂,与传统单硅烷偶联剂相比,它能提供更高的交联密度、更好的附着力、以及更好的水解稳定性。据文献报道,双硅烷偶联剂的水解稳定性要比传统硅烷的水解稳定性高出将近 10 万倍。通常,双硅烷与传统硅烷配合使用,能够得到更好的效果。

[0005] US6261638 描述了多功能基硅烷(包括双硅烷)用于金属防腐的组合物及其方法,利用双硅烷的 0.1% (体积比) 的溶液预先进行处理,该溶液的 pH 低于 7,并以 1,2- 双三乙氧基硅基乙烷为例说明这类硅烷能够大大提高金属在氯化钠溶液中的抗腐蚀性。若与 3- 氨丙基三乙氧基硅烷配合使用,则效果更明显。该专利虽描述了双硅烷的特性及用途,但是没有描述双硅烷的制备方法,国内也鲜见有文献报道此类硅烷的制备方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的为了克服上述问题,提供了一种新型双硅烷偶联剂及其制备方法。

[0007] 为了实现上述目的,本发明提供了一种如式 I 所示的双硅烷偶联剂:

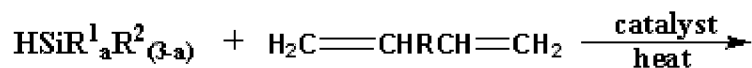
[0008] $R^1_a R^{2}_{(3-a)} SiCH_2CH_2RCH_2CH_2SiR^1_a R^2_{(3-a)}$ (I)

[0009] 式中,R 为 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的烷基、环烷基或芳基; R^1 、 R^2 为选自 $C_1 \sim C_8$ 的直链或支链的烷基、烷氧基、烷氧基烷基、三甲基硅基或甲氧烷氧基, R^1 和 R^2 可以相同或不同,且 a 为 0 ~ 3 的整数。

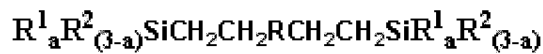
[0010] 本发明还提供了一种制备式 I 所述的双硅烷偶联剂的方法,以含氢硅烷与二烯烃为反应原料,以载体负载氯铂酸配合物为催化剂,在羧酸类物质存在下,于 $60^\circ C \sim 90^\circ C$ 滴加反应,滴加完毕持续反应 2h ~ 8h,即得到式 I 的双硅烷偶联剂。

[0011] 本发明中含氢硅烷与二烯烃的反应式:

[0012]



[0013]



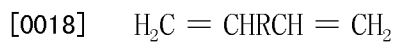
I

[0014] 作为本发明反应原料的含氢硅烷,其结构为:



[0016] 式中, R^1 、 R^2 为选自 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的烷基、烷氧基、烷氧基烷基、三甲基硅基或甲氧烷氧基, R^1 和 R^2 可以相同或不同,且 a 为 $0 \sim 3$ 的整数。

[0017] 作为本发明反应原料的二烯烃,其结构为:



[0019] 式中, R 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ 的直链或支链的烷基、环烷基或芳基。

[0020] 所用含氢硅烷与二烯烃的摩尔比为 $2.05 \sim 2.15 : 1$ 。

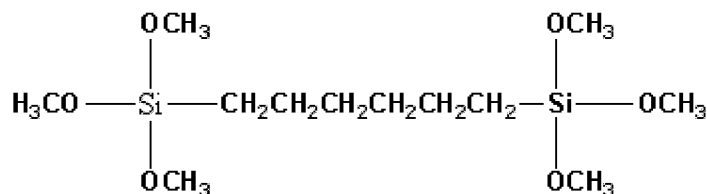
[0021] 作为本发明的催化剂为载体负载氯铂酸配合物。所述载体为硅胶、分子筛、单臂碳纳米管、活性炭、氧化铝或二氧化钛。所述氯铂酸配合物为氯铂酸 / 异丙醇 / 四甲基二乙烷基硅氧烷、氯铂酸 / 异丙醇 / 聚乙二醇、氯铂酸 / 异丙醇 / 三苯基磷、氯铂酸 / 异丙醇 / N 、 N -二甲基苯胺、氯铂酸 / 异丙醇 / 三乙胺、氯铂酸 / 异丙醇 / 三丁胺或氯铂酸 / 异丙醇 / 乙酰丙酮。所述载体与氯铂酸配合物的质量比为 $30 : 1$ 。

[0022] 作为本发明的助催化剂羧酸类物质为选自醋酸、丙酸、丁酸、丁二酸或己二酸。

[0023] 所用氯铂酸配合物的加入量为二烯烃质量的 $0.002\% \sim 0.008\%$;所用羧酸类物质的加入量为二烯烃质量的 $0.04\% \sim 0.16\%$ 。

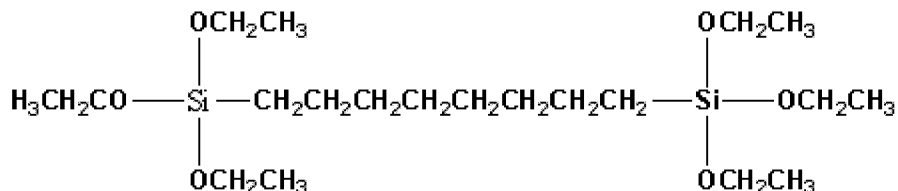
[0024] 本发明优选的技术方案是,以三甲氧基氢硅烷和 1,5-己二烯为反应原料,以 5A 分子筛负载氯铂酸 / 异丙醇 / 四甲基二乙烷基硅氧烷为催化剂,在醋酸存在下,于 $60^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 滴加反应,滴加完毕持续反应 $2\text{h} \sim 8\text{h}$,得到如下式所示的双硅烷偶联剂:

[0025]



[0026] 本发明另一优选的技术方案是,以三乙氧基氢硅烷和 1,7-辛二烯为反应原料,以氯铂酸 / 异丙醇 / 四甲基二乙烷基硅氧烷为催化剂,在醋酸存在下,于 $60^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 滴加反应,滴加完毕持续反应 $2\text{h} \sim 8\text{h}$,得到如下式所示的双硅烷偶联剂:

[0027]



[0028] 本发明的有益效果:本发明所制备的双硅烷是不含功能基的双硅烷,是含氢硅烷与两端为双键的二烯烃通过硅氢加成反应制得。本发明制备所得的双硅烷偶联剂能提供更高的交联密度、更好的附着力、以及更好的水解稳定性,不仅赋予改性材料更好的憎水性,

[0045] $^1\text{H-NMR}$ (δ /ppm) : 1.22 (t, 3H_a), 3.83 (q, 2H_b), 0.58 (t, 2H_c), 1.30 (m, 2H_d), 1.29 (m, 2H_e), 1.29 (m, 2H_f), 1.30 (m, 2H_g), 0.58 (t, 2H_h)。

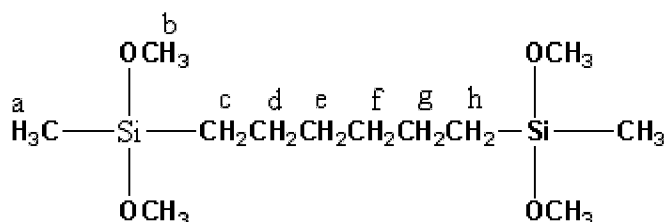
[0046] 实施例 3

[0047] 氮气保护下,在装有回流冷凝管、温度计、恒压滴液漏斗、电动搅拌、电热套的四口圆底烧瓶中加入 1,5-己二烯 82g(1mol)、氯铂酸 / 异丙醇 / 三苯基磷 0.123g 和醋酸 0.082g,开启电动搅拌、电热套,缓慢升温,当温度升至 85℃时,开启恒压漏斗控制阀,缓慢滴加甲基二甲氧基硅烷,共计 222.6g(2.1mol)。滴加完毕,持续反应 4 小时。反应完毕,将混合液进行减压蒸馏抽提纯化得产物 C。

[0048] 收率为 :76.12%。

[0049] 产物 C 结构式如下 :

[0050]



[0051] 合成的化合物为无色液体。元素分析及 NMR 分析结果如下 :

[0052] 元素分析 C₁₂H₃₀O₄Si₂ 实测值 (真实值) / % :C48.93(48.92), H10.27(10.28), O21.73(21.74), Si19.07(19.08)。

[0053] $^1\text{H-NMR}$ (δ /ppm) : 0.14 (s, 3H_a), 3.55 (s, 3H_b), 1.30 (t, 2H_c), 1.30 (qm, 2H_d), 1.29 (m, 2H_e), 1.29 (m, 2H_f), 1.30 (m, 2H_g), 1.30 (t, 2H_h)。

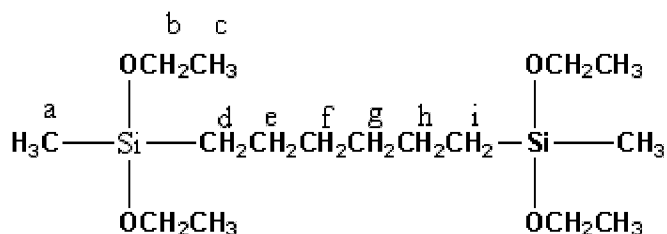
[0054] 实施例 4

[0055] 氮气保护下,在装有回流冷凝管、温度计、恒压滴液漏斗、电动搅拌、电热套的四口圆底烧瓶中加入 1,5-己二烯 82g(1mol),氯铂酸 / 异丙醇 / 三乙胺 0.123g 和醋酸 0.082g,开启电动搅拌、电热套,缓慢升温,当温度升至 85℃时,开启恒压漏斗控制阀,缓慢滴加缓慢滴加甲基二乙氧基硅烷,共计 281.4g(2.1mol)。滴加完毕,持续反应 4 小时。反应完毕,将混合液进行减压蒸馏抽提纯化得产物 D。

[0056] 收率为 :73.65%。

[0057] 产物 D 结构式如下 :

[0058]



[0059] 合成的化合物为无色液体。元素分析及 NMR 分析结果如下 :

[0060] 元素分析 C₁₆H₃₈O₄Si₂ 实测值 (真实值) / % :C54.81(54.80), H10.92(10.91), O18.25(18.26), Si16.02(16.03)。

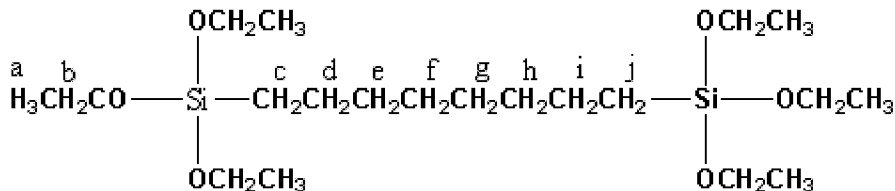
[0061] $^1\text{H-NMR}$ (δ /ppm) : 0.14 (s, 3H_a), 3.83 (t, 2H_b), 1.22 (q, 3H_c), 1.30 (t, 2H_d), 1.30 (m,

阀,缓慢滴加三乙氧基氢硅烷,共计 344.4g(2.1mol)。滴加完毕,持续反应 4 小时。反应完毕,将混合液进行减压蒸馏抽提纯化得产物 I。

[0095] 收率为 :73.68%。

[0096] 产物 I 结构式如下 :

[0097]



[0098] 元素分析 $\text{C}_{20}\text{H}_{46}\text{O}_6\text{Si}_2$ 实测值 (真实值) / % :C54.75 (54.76), H10.57 (10.58), O21.88 (21.87), Si12.80 (12.79)。

[0099] $^1\text{H-NMR}$ (δ / ppm) :1.22 (t, 3H_a), 3.83 (q, 2H_b), 0.58 (t, 2H_c), 1.30 (m, 2H_d), 1.29 (m, 2H_e), 1.29 (m, 2H_f), 1.29 (m, 2H_g), 1.29 (m, 2H_h), 1.30 (m, 2H_i), 0.58 (t, 2H_j)。

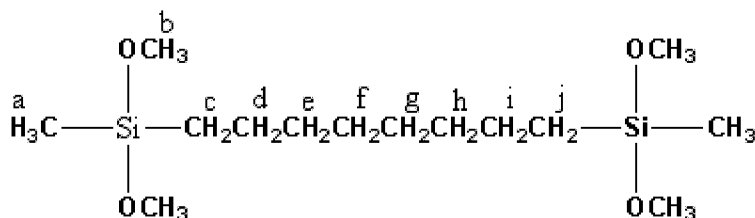
[0100] 实施例 10

[0101] 氮气保护下,在装有回流冷凝管、温度计、恒压滴液漏斗、电动搅拌、电热套的四口圆底烧瓶中加入 1,7-辛二烯 110g(1mol)、氯铂酸 / 异丙醇 / 四甲基二乙氧基硅氧烷 0.165g 和醋酸 0.011g,开启电动搅拌、电热套,缓慢升温,当温度升至 85℃时,开启恒压漏斗控制阀,缓慢滴加甲基二甲氧基氢硅烷,共计 222.6g(2.1mol)。滴加完毕,持续反应 4 小时。反应完毕,将混合液进行减压蒸馏抽提纯化得产物 J。

[0102] 收率为 :74.50%。

[0103] 产物 J 结构式如下 :

[0104]



[0105] 元素分析 $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{Si}_2\text{O}_4$ 实测值 (真实值) / % :C52.13 (52.14), H10.62 (10.61), O19.84 (19.84), Si17.41 (17.40)。

[0106] $^1\text{H-NMR}$ (δ / ppm) :0.14 (s, 3H_a), 3.55 (s, 3H_b), 1.30 (t, 2H_c), 1.30 (m, 2H_d), 1.29 (m, 2H_e), 1.29 (m, 2H_f), 1.29 (m, 2H_g), 1.29 (m, 2H_h), 1.30 (m, 2H_i), 1.30 (t, 2H_j)。

[0107] 实施例 11

[0108] 氮气保护下,在装有回流冷凝管、温度计、恒压滴液漏斗、电动搅拌、电热套的四口圆底烧瓶中加入 1,7-辛二烯 110g(1mol)、氯铂酸 / 异丙醇 / 四甲基二乙氧基硅氧烷 0.165g 和醋酸 0.011g,开启电动搅拌、电热套,缓慢升温,当温度升至 85℃时,开启恒压漏斗控制阀,缓慢滴加甲基二甲氧基氢硅烷,共计 281.4g(2.1mol)。滴加完毕,持续反应 4 小时。反应完毕,将混合液进行减压蒸馏抽提纯化得产物 K。

[0109] 收率为 :72.50%。

[0110] 产物 K 结构式如下 :

