



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112625241 A

(43) 申请公布日 2021.04.09

(21) 申请号 202011538035.2

(22) 申请日 2020.12.23

(66) 本国优先权数据

202011085211.1 2020.10.12 CN

(71) 申请人 湖北兴瑞硅材料有限公司

地址 443007 湖北省宜昌市猇亭区猇亭大道66-2号

(72) 发明人 李少平 李书兵 李海娟 孙刚

陈泽雨 李岩松 肖靖

(74) 专利代理机构 宜昌市三峡专利事务所

42103

代理人 成钢

(51) Int. Cl.

C08G 77/04 (2006.01)

C08G 77/06 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种低粘度羟基硅油的合成方法

(57) 摘要

本发明涉及一种低粘度羟基硅油的合成方法,以六甲基环三硅氧烷、溶剂为原料,以氢氧化钠、氢氧化钾、四甲基氢氧化铵的一种或几种为催化剂,经过开环平衡、中和、脱溶得到透明的低粘度羟基硅油。本发明合成的羟基硅油粘度为 $20-35\text{mm}^2/\text{s}$,羟基含量为6-12%。

1. 一种低粘度羟基硅油的合成方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

将六甲基环三硅氧烷、溶剂、水混合均匀后,开启搅拌,升温至35-45℃,滴加催化剂溶液,滴加结束后升温至30-50℃,反应时间1-4h,反应结束后加入中和剂调节至pH为中性,加入中和剂后保持反应30min后脱除溶剂,即可得到透明的低粘度羟基硅油。

2. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述催化剂为氢氧化钠、氢氧化钾、四甲基氢氧化铵的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述催化剂的加入量为20-80ppm。

4. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:反应温度为30-50℃,反应时间为1-4h。

5. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:中和剂为磷酸。

6. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述溶剂为四氢呋喃或丙酮。

7. 根据权利要求6所述的合成方法,其特征在于:所述六甲基环三硅氧烷和溶剂的重量比为1:0.5-1:5。

8. 根据权利要求1所述的合成方法,其特征在于:所述水的加入量为六甲基环三硅氧烷质量的5%-50%。

一种低粘度羟基硅油的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工生产领域,具体涉及一种低粘度羟基硅油的合成方法。

背景技术

[0002] 有机硅产品主要分为硅油、硅橡胶、硅树脂和硅烷偶联剂四大类。其中硅油及其二次加工产品是有有机硅产品中应用面最广和消费量最大的品种之一。低粘度羟基硅油又称小分子羟基硅油,它作为一种重要的硅油产品,具有良好的结构控制作用,是制备高性能高温硫化硅橡胶材料的结构控制剂,一般在高温胶配方中添加量为4~6%。目前国内市场上使用的低粘度羟基硅油的粘度为20-35mm²/s,羟基含量为6-12%,羟基含量作为重要指标,主要起到结构控制作用,如果含量过低,在使用过程中,会影响硅橡胶的储存和加工性能,都会变差。此外,低分子量羟基硅油乳液也大量用于纤维织物的整理,还可作为塑料制品的添加剂及填料硅烷化的优良处理剂,随着国内混炼硅橡胶及塑料制品等产品的市场需求量的不断扩大,其应用前景将更加广阔。

[0003] CN101570601B涉及一种低分子量羟基硅油的制备方法,采用六甲基环三硅氧烷为原料,以全氟磺酸离子交换树脂为催化剂,在水和溶剂存在下,50~70℃下反应1~2小时,过滤除去全氟磺酸离子交换树脂,然后在20~80℃和10~20kpa下抽真空,抽出溶剂获得。该工艺简单,聚合度易控制,无环境污染。由于全氟磺酸离子交换树脂较为昂贵,造成该方法生产成本较高。

[0004] CN102504259A提供了一种低分子量羟基硅油制备方法,包括如下步骤:将小分子醇和甲基环硅氧烷按质量比为0.2~1混合,再加入碱催化剂,在60~100℃下反应2~8小时,再将反应液冷却至20~25℃,反应液静置分层,利用分液装置取出下层硅油,并加入稀酸溶液,在25~60℃下进行中和反应,调节pH=7.0,再用去离子水洗两次,离心分离除去水后得到粗硅油,该粗硅油在95℃下减压脱除低沸物,即可得到所需低分子量羟基硅油。该方法需要用去离子水进行水洗,有废水产生,不利于环保。

[0005] CN102850550B公开了一种双羟基硅油的合方法,在-5~41℃下,用二氯二甲基硅烷作为原料,以碱性化合物为催化剂进行界面缩合反应3~8h,制得双羟基硅油。该反应制备的羟基硅油含有大量的氯,会使产品发黄,需要活性炭脱色。而且该方法也需要洗涤,会产生大量废水。

发明内容

[0006] 本发明提供了一种低粘度羟基硅油的合成方法,开发出一种操作简单,条件温和,成本低廉,无废水环保的合成方法。

[0007] 本发明所采用的技术方案是:

在容器瓶中加入六甲基环三硅氧烷、溶剂、水,开启搅拌,升温至35-45℃,滴加催化剂溶液,滴加结束后升温至30-50℃,反应时间1-4h。反应结束后加入中和剂中和,至pH为中性。加入中和剂后保持反应20-60min后脱除溶剂,即可得到透明的低粘度羟基硅油。

- [0008] 使用的催化剂为氢氧化钠、氢氧化钾、四甲基氢氧化铵的一种或几种。
- [0009] 催化剂的加入量为20-80ppm。
- [0010] 反应温度为30-50℃,反应时间为1-4h。
- [0011] 中和剂为磷酸。
- [0012] 溶剂为四氢呋喃、或丙酮。
- [0013] 六甲基环三硅氧烷和溶剂的重量比为1:0.5—1:5。
- [0014] 水的加入量为六甲基环三硅氧烷质量的5%—50%。
- [0015] 本发明具有以下有益效果:

(1)使用磷酸作为中和剂,在中和过程中,形成了磷酸氢盐和磷酸二氢盐缓冲液,使制备的低粘度羟基硅油结构稳定,不容易缩合,便于储存。

[0016] (2)该方法从原料选择上避免引入氯,使产品不会发黄。制备过程中没有油水分层和水洗的过程,从而避免了废水的产生。

具体实施方式

[0017] 实施例1

在500ml三口烧瓶中加入111g六甲基环三硅氧烷、400g丙酮、50g水,开启搅拌,升温至45℃,加入0.01g氢氧化钾,滴加结束后保持温度在50℃,反应时间2h。反应结束后加入0.012g磷酸中和。加入中和剂后保持反应30min后脱除溶剂,即得到透明的低粘度羟基硅油。测得粘度为23mm²/s,羟基含量为10.2%。常温放置180天后测得粘度为24mm²/s,羟基含量为10.4%。该方法制备的产品中磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的含量为130ppm,其中磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的摩尔比为0.87:1。粘度和羟基含量都没有明显变化,说明该方法制备的低粘度羟基硅油结构稳定,不容易缩合,便于储存。

[0018] 磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的检测方法:取10g制备好的羟基硅油,用10g水分5次经搅拌,超声,离心,萃取出羟基硅油里的磷酸盐,并将5次萃取出的水层合并用pH计测出pH值为6.7,根据磷酸盐缓冲液配比表找出磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的摩尔比。

[0019] 实施例2

在500ml三口烧瓶中加入111g六甲基环三硅氧烷、400g丙酮、50g水,开启搅拌,升温至45℃,加入0.01g氢氧化钾,滴加结束后保持温度在70℃,反应时间2h。反应结束后加入0.012g磷酸中和。加入中和剂后保持反应30min后脱除溶剂,即得到透明的低粘度羟基硅油。测得粘度为40mm²/s,羟基含量为8.2%。常温放置180天后测得粘度为42mm²/s,羟基含量为8.5%。该方法制备的产品中磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的含量为125ppm,其中磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的摩尔比为0.82:1。粘度和羟基含量都没有明显变化,说明该方法制备的低粘度羟基硅油结构稳定,不容易缩合,便于储存。

[0020] 磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的检测方法:取10g制备好的羟基硅油,用10g水分5次经搅拌,超声,离心,萃取出羟基硅油里的磷酸盐,并将5次萃取出的水层合并用pH计测出pH值为6.7,根据磷酸盐缓冲液配比表找出磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的摩尔比。

[0021] 实施例3

在500ml三口烧瓶中加入111g六甲基环三硅氧烷、400g丙酮、50g水,开启搅拌,升温至45℃,加入0.01g氢氧化钾,滴加结束后保持温度在30℃,反应时间4h。反应结束后加入

0.012g磷酸中和,加入中和剂后保持反应30min后脱除溶剂,即得到透明的低粘度羟基硅油。测得粘度为 $25\text{mm}^2/\text{s}$,羟基含量为9.6%。常温放置180天后测得粘度为 $24\text{mm}^2/\text{s}$,羟基含量为9.4%。该方法制备的产品中磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的含量为136ppm,其中磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的摩尔比为0.93:1。粘度和羟基含量都没有明显变化,说明该方法制备的低粘度羟基硅油结构稳定,不容易缩合,便于储存。

[0022] 磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的检测方法:取10g制备好的羟基硅油,用10g水分5次经搅拌,超声,离心,萃取出羟基硅油里的磷酸盐,并将5次萃取出的水层合并用pH计测出pH值为6.7,根据磷酸盐缓冲液配比表找出磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的摩尔比。

[0023] 实施例4

在500ml三口烧瓶中加入111g六甲基环三硅氧烷、400g丙酮、50g水,开启搅拌,升温至 45°C ,加入0.01g氢氧化钾,滴加结束后保持温度在 50°C ,反应时间2h。反应结束后加入0.0087g磷酸中和。加入中和剂后保持反应30min后脱除溶剂,即得到透明的低粘度羟基硅油。测得粘度为 $23\text{mm}^2/\text{s}$,羟基含量为10.2%。常温放置180天后测得粘度为 $33\text{mm}^2/\text{s}$,羟基含量为9.4%。该配方磷酸的添加量较少,在产品中只有磷酸一氢盐,含量为112ppm。经过180天的存储后,粘度出现了上涨,羟基也出现了显著的波动。

[0024] 磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的检测方法:取10g制备好的羟基硅油,用10g水分5次经搅拌,超声,离心,萃取出羟基硅油里的磷酸盐,并将5次萃取出的水层合并用pH计测出pH值为8.0,根据磷酸盐缓冲液配比表找出磷酸一氢盐和磷酸二氢盐的摩尔比。

[0025] 实施例5

在500ml三口烧瓶中加入111g六甲基环三硅氧烷、400g丙酮、50g水,开启搅拌,升温至 45°C ,加入0.01g氢氧化钾,滴加结束后保持温度在 50°C ,反应时间2h。反应结束后加入0.0174g磷酸中和。加入中和剂后保持反应30min后脱除溶剂,即得到透明的低粘度羟基硅油。测得粘度为 $25\text{mm}^2/\text{s}$,羟基含量为10.5%。常温放置180天后测得粘度为 $35\text{mm}^2/\text{s}$,羟基含量为8.4%。该配方加入的磷酸过多,制备的产品呈显酸性,pH为5.2,该条件下羟基硅油会继续缓慢缩合,储存中产品不能保持稳定。

[0026] 实施例6

在500ml三口烧瓶中加入111g六甲基环三硅氧烷、400g四氢呋喃、50g水,开启搅拌,升温至 45°C ,加入0.01g氢氧化钾,滴加结束后保持温度在 50°C ,反应时间2h。反应结束后加入0.014g磷酸中和。加入中和剂后保持反应30min后脱除溶剂,即得到透明的低粘度羟基硅油。测得粘度为 $18\text{mm}^2/\text{s}$,羟基含量为5.2%。用四氢呋喃做溶剂合成的羟基硅油粘度较低,羟基含量也很低,效果不如丙酮。

[0027] 实施例7

在500ml三口烧瓶中加入111g六甲基环三硅氧烷、400g四氢呋喃、50g水,开启搅拌,升温至 45°C ,加入0.01g氢氧化钠,滴加结束后保持温度在 50°C ,反应时间2h。反应结束后加入0.019g磷酸中和。加入中和剂后保持反应30min后脱除溶剂,即得到透明的低粘度羟基硅油。测得粘度为 $15\text{mm}^2/\text{s}$,羟基含量为4.2%。用氢氧化钠做催化剂合成的羟基硅油粘度较低,羟基含量也很低,效果不如氢氧化钾。

[0028] 实施例8

在500ml三口烧瓶中加入111g六甲基环三硅氧烷、400g四氢呋喃、50g水,开启搅

拌,升温至45℃,加入0.01g四甲基氢氧化铵,滴加结束后保持温度在50℃,反应时间2h。反应结束后加入0.008g磷酸中和。加入中和剂后保持反应30min后脱除溶剂,即得到透明的低粘度羟基硅油。测得粘度为13mm²/s,羟基含量为3.2%。用四甲基氢氧化铵做催化剂合成的羟基硅油粘度较低,羟基含量也很低,效果不如氢氧化钾。