

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 7/21

C08G 77/385



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 03128909.6

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 1181081C

[22] 申请日 2003.5.28 [21] 申请号 03128909.6

[71] 专利权人 中国科学院上海有机化学研究所

地址 200032 上海市枫林路 354 号

[72] 发明人 唐松青 李战雄 刘金涛

审查员 王景华

[74] 专利代理机构 上海开祺专利代理有限公司

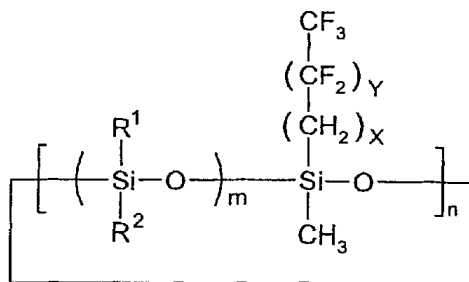
代理人 邬震中

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 含氟混合环硅氧烷、制备方法及其用途

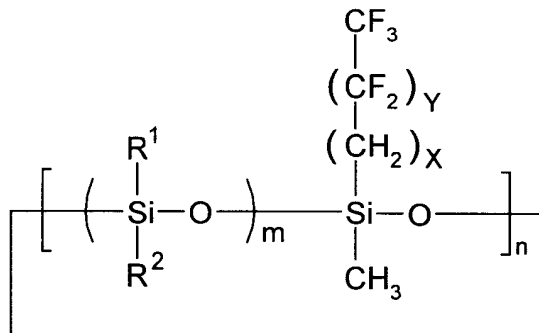
[57] 摘要

本发明是一种含氟混合环硅氧烷、制备方法及其用途。以含氟烷基甲基二氯硅烷与二烷基二氯硅烷混合原料和金属氧化物或碱金属碳酸盐反应脱氯直接制备含氟混合环硅氧烷，该化合物具有如下的结构式：其中 R¹ = C₁₋₄ 的烷基、苯基；R² = 甲基、苯基；m = 0、1、2；n = 3 ~ 10 的整数；X = 2, 3；Y = 0 ~ 11 的整数。该化合物可以用于合成含氟聚硅氧烷，如制备氟硅润滑油、氟硅橡胶和羟基氟硅油等。



ISSN 1008-4274

1, 一种含氟混合环硅氧烷, 其具有如下结构式:



其中 $\text{R}^1 = \text{C}_{1-4}$ 的烷基、苯基; $\text{R}^2 =$ 甲基、苯基; $m = 0, 1, 2$; $n = 3 \sim 10$ 的整数; $X = 2, 3$; $Y = 0 \sim 11$ 的整数。

2, 如权利要求 1 所述的一种含氟混合环硅氧烷, 其特征是所述的含氟烷基二氯硅烷的氟含量为 10%~60%。

3, 一种如权利要求 1 所述的含氟混合环硅氧烷的制备方法, 其特征是在有机溶剂中和在 $-20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 温度下, 以含氟烷基甲基二氯硅烷与二烷基二氯硅烷混合原料, 用金属氧化物或碱金属碳酸盐脱氯, 反应 0.1~5 小时; 所述的含氟烷基甲基二氯硅烷、二烷基二氯硅烷与碱金属氧化物或碱金属碳酸盐的摩尔比依次为 0.1~5: 1: 0.5~5; 所述的含氟烷基二氯硅烷分子式为 $\text{F}_3\text{C}(\text{CF}_2)_Y(\text{CH}_2)_X\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$; 所述的二烷基二氯硅烷分子式为 $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiCl}_2$, 其中, R^1 为 C_{1-4} 的烷基或苯基; $\text{R}^2 =$ 甲基、苯基; $X = 2, 3$; $Y = 0 \sim 11$ 的整数。

4, 如权利要求 1 所述的一种含氟混合环硅氧烷的制备方法, 其特征是所述的金属氧化物为氧化锌、氧化钡、氧化钙、氧化镁、氧化铜、二氧化锰或二氧化铅; 所述的碱金属碳酸盐为碳酸钠、碳酸钾。

5, 如权利要求 2 所述的一种含氟混合环硅氧烷的制备方法, 其特征是所述的有机溶剂是乙酸乙酯、乙酸甲酯、石油醚、正己烷、环己烷、苯、甲苯或二氯甲烷。

6, 如权利要求 2 所述的一种含氟混合环硅氧烷的制备方法, 其特征是所述的含氟烷基甲基二氯硅烷与二烷基二氯硅烷摩尔为 0.2~3: 1。

7, 如权利要求 2 所述的一种含氟混合环硅氧烷的制备方法, 其特征是所述的反应温度是为 $0^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 。

8, 一种如权利要求 1 所述的含氟混合环硅氧烷的用途, 其特征是用于合成氟硅油、羟基氟硅油和含氟硅橡胶。

含氟混合环硅氧烷、制备方法及其用途

技术领域

本发明涉及一种含氟混合环硅氧烷、制备方法及其用途。以含氟烷基甲基二氯硅烷与二烷基二氯硅烷混合原料和金属氧化物、碱金属碳酸盐脱氯直接制备含氟混合环硅氧烷。该化合物可以用于合成含氟聚硅氧烷用作氟硅润滑油。

背景技术

合成润滑油是通过化学合成的方法制备润滑油，其研制开发是从第二次世界大战开始的，当时缺乏石油资源的法国和日本为战争的紧迫需要不惜成本开发这类产品，由于其合成成本远高于大量使用的矿物油，故目前仅限于矿物润滑油不能满足使用要求的某些特殊使用条件下使用。随着化学工业的发展，合成润滑油价格逐渐降低，且通过与矿物润滑油混合和加入添加剂改善性能，能研制成节能长寿命的高效润滑油，这使得合成润滑油的应用范围日渐扩大。而近年来航空、航天技术飞速发展的需要更使得合成润滑油的品种不断增加，用量不断扩大。

目前，国外已研制出的能满足 200~400℃ 范围使用的特种高温润滑油品种繁多，如聚苯酯、碳酸酯、卤代聚硅氧烷等。相比之下，我国在这方面投入较少，能长期在-50~250℃ 之间使用的润滑油品种尚属空白。

在二甲基硅油中引入氯代苯基可显著提高硅油的润滑性能，但稳定性较差。若以含氟烷基取代部分甲基，则可制得用于高、低温及高压下的氟硅润滑油。在氟硅润滑油中，以三氟丙基甲基硅油综合性能最佳，其具有高度的耐溶剂性、化学稳定性和优良的润滑性。一般，三氟丙基甲基硅油是由三氟丙烯和甲基二氯氢硅烷加成制得三氟丙基甲基二氯硅烷，然后水解、裂解制得三环体 D_3^F ，再在封端剂六甲基二硅氧烷存在下开环聚合制得。在制备过程中， D_3^F 的制备为关键技术。

众所周知，氟在所有的元素中具有最强的电负性，往往与其它原子强烈地结合成键且吸引键合的电子。特别是在 C-F 键中的氟原子，作为取代基显示出强烈的吸电子性，使周围的电子密度下降，这使得有可能受到氧化等攻击的部位或

其附近在被氟取代后使氧化被阻断。这为环硅氧烷乃至硅油侧链取代基中选择引入氟原子提供了理论依据。

早在1960年, Takiguchi 等人 (T. Takiguchi, M. Sakurai, T. Kishi, et al, Preparation of hexaphenylcyclotrisiloxane by the reaction of diphenyldichlorosilane with zinc oxide. *J. Org. Chem.* 1960,25,311) 即已报道了由二烷基二氯硅烷以金属氧化物脱氯制备环三硅氧烷的方法。1975年美国的 Wu 等人 (T. C. Wu and M. Mass, Cyclotrisiloxane containing silicon-bonded fluoroalkoxyalkyl groups. USP 3876677) 将该法用于含氟烷氧烷基甲基二氯硅烷的脱氯制得含氟烷氧烷基甲基环三硅氧烷。首先将金属氧化物脱氯用于制备聚硅氧烷的是日本的 Yamaguchi Koichi (Y. Koichi, K. Hirobumi, K. Nobuyuki , Manufacture of linear fluorine-containing organopolysiloxane. JP 0803,318. 1996), 利用三氟丙基甲基二氯硅烷和 α, ω -二氯(聚)硅氧烷脱氯直接缩合得到了线性聚硅氧烷, 但它是嵌段聚合物。

综上所述, 通常采用含氟环硅氧烷开环聚合制备高性能氟硅油或氟硅橡胶, 含氟环硅氧烷是一种重要的中间体, 探索价廉的新型中间体制备高性能氟硅油仍是重要的课题。

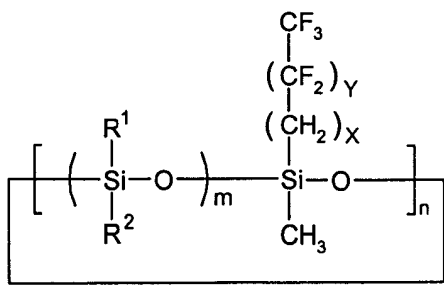
发明内容

本发明的目的是提供一种含氟混合环硅氧烷。

本发明的另一目的是提供制备上述含氟混合环硅氧烷的方法, 具体地说是一种以金属氧化物脱氯, 由含氟烷基二氯硅烷、二烷基二氯硅烷混合物制备含氟混合环硅氧烷的方法。

本发明的目的还提供含氟混合环硅氧烷的用途, 直接由该混合环体以强酸催化开环聚合可以制备氟硅润滑油或氟硅橡胶。

本发明的含氟混合环硅氧烷具有如下的结构式:



其中 $R^1=C_{1-4}$ 的烷基、苯基； $R^2=$ 甲基、苯基； $m=0, 1, 2$ ； $n=3\sim 10$ 的整数； $X=2, 3$ ； $Y=0\sim 11$ 的整数。

本发明的方法中，所得的含氟混合环硅氧烷的氟含量为 10%~60%。

本发明的含氟混合环硅氧烷的制备方法是在有机溶剂中和在 $-20^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ 温度下，以含氟烷基甲基二氯硅烷与二烃基二氯硅烷混合原料，用金属氧化物或碱金属碳酸盐脱氯，反应 0.1~10 小时，可以直接制得含氟混合环硅氧烷。上述的含氟烷基甲基二氯硅烷、二烃基二氯硅烷与金属氧化物或碱金属碳酸盐的摩尔比依次为 0.1~5: 1: 0.5~5，含氟烷基甲基二氯硅烷与二烃基二氯硅烷的摩尔比最好为 0.2~3: 1。所述的含氟烷基二氯硅烷分子式为 $F_3C(CF_2)_Y(CH_2)_XSi(CH_3)Cl_2$ ，二烃基二氯硅烷分子式为 $R^1R^2SiCl_2$ ，其中， R^1 为包括甲基或乙基在内的 C_{1-4} 的烷基或苯基； $R^2=$ 甲基、苯基； $X=2, 3$ ； $Y=0\sim 11$ ；

所述的金属氧化物为氧化锌、氧化钡、氧化钙、氧化镁、氧化铜、二氧化锰或二氧化铅等，所述的碱金属碳酸盐为碳酸钠、碳酸钾等。最好为氧化锌。

本发明所用的有机溶剂可以是乙酸乙酯、乙酸甲酯、石油醚、正己烷、环己烷、苯、甲苯或二氯甲烷等，最好为乙酸乙酯、乙酸甲酯。

本发明的脱氯环化反应最好在为 $0^\circ\text{C}\sim 30^\circ\text{C}$ 下进行。

由金属氧化物脱氯制备得到的是含氟混合环硅氧烷，直接用它开环聚合制备氟硅氧烷与由三氟丙基甲基二氯硅烷和 α, ω -二氯（聚）硅氧烷脱氯直接缩合制备聚硅氧烷相比较，本发明具有以下优点。第一，本发明中使用的原料为混合二氯硅烷，易得到；第二，先合成含氟混合环硅氧烷不必分离而直接用来以强酸催化开环聚合制备氟硅润滑油，有利于降低成本并易于控制氟硅油的分子量和分子量分布；第三，得到的含氟混合环硅氧烷分子量相对小，工艺更易于实现；第四，避免了直接由 α, ω -二氯（聚）硅氧烷脱氯直接缩合制备聚硅氧烷过程中的嵌段共聚倾向，从而更易使氟烷基在硅氧主链上均匀分布，使得氟硅油分子结构更为合理；第五，实用于含氟二氯硅烷与二烃基二氯硅烷任意比例的氟硅油合成，更容易控制氟硅油的氟含量；第六，所得含氟聚硅氧烷由于氟元素的引入而具有很好的耐热性能。

本发明的含氟混合环硅氧烷不仅合成方法简便，而且可以用于合成性能优良

的氟硅油、羟基氟硅油和合氟硅橡胶等。

具体实施方式

以下实施例有助于了解本发明，但不局限于本发明的内容。

实施例 1

三颈反应瓶配备电磁搅拌、回流冷凝器、温度计和加料漏斗，将氧化钙 0.35mol 和 150ml 乙酸乙酯加入反应瓶中搅拌成悬浮液，在 20℃水浴冷却下滴加预先混合好的 0.15mol $F_3C(CF_2)_Y(CH_2)_XSi(CH_3)Cl_2$ (X=2; Y=0) 和 0.2mol 二甲基二氯硅烷混合物；加完二氯硅烷混合物后继续反应 1h；滤去不溶的钙盐，滤液水洗 100ml×2 次后再以蒸馏水洗 100ml×2 次；以无水硫酸钠干燥后过滤，蒸除乙酸乙酯得到含氟混合环硅氧烷 28.5g，产率(按二氯硅烷总量计)为 79.4%。产物 ^{19}F NMR (δ) -70.57 ppm，氟含量为 21.18%。

实施例 2

三颈反应瓶配备电磁搅拌、回流冷凝器、温度计和加料漏斗，将氧化镁 0.35mol 和 150ml 乙酸乙酯加入反应瓶中搅拌成悬浮液，在 20℃水浴冷却下滴加预先混合好的 0.15mol $F_3C(CF_2)_Y(CH_2)_XSi(CH_3)Cl_2$ (X=2; Y=0) 和 0.2mol 二甲基二氯硅烷混合物；加完二氯硅烷混合物后继续反应 1h；滤去不溶的镁盐，滤液水洗 100ml×2 次后再以蒸馏水洗 100ml×2 次；以无水硫酸钠干燥后过滤，蒸除乙酸乙酯得到含氟混合环硅氧烷 24.5g，产率(按二氯硅烷总量计)为 68.8%。产物 ^{19}F NMR ($CDCl_3$, δ): -70.59 ppm，氟含量为 21.21%。

实施例 3

三颈反应瓶配备电磁搅拌、回流冷凝器、温度计和加料漏斗，将氧化锌 0.6mol 和 250ml 乙酸乙酯加入反应瓶中搅拌成悬浮液，在 20℃水浴冷却下滴加预先混合好的 0.1mol $F_3C(CF_2)_Y(CH_2)_XSi(CH_3)Cl_2$ (X=2; Y=10) 和 0.5mol 乙基甲基二氯硅烷混合物；加完二氯硅烷混合物后继续反应 2h；反应液水洗 150ml×2 次后再以蒸馏水洗 150ml×2 次；以无水硫酸钠干燥后过滤，蒸除乙酸乙酯得到含

氟混合环硅氧烷 82.2g, 产率(按二氯硅烷总量计)为 71.0%。产物氟含量为 34.26%。

实施例 4

三颈反应瓶配备电磁搅拌、回流冷凝器、温度计和加料漏斗, 将氧化锌 0.5mol 和 200ml 乙酸乙酯加入反应瓶中搅拌成悬浮液, 在 20℃水浴冷却下滴加预先混合好的 0.1mol $F_3C(CF_2)_Y(CH_2)_XSi(CH_3)Cl_2$ (X=2; Y=6) 和 0.4mol 乙基甲基二氯硅烷混合物; 加完二氯硅烷混合物后继续反应 2h; 反应液水洗 150ml×2 次后再以蒸馏水洗 150ml×2 次; 以无水硫酸钠干燥后过滤, 蒸除乙酸乙酯得到含氟混合环硅氧烷 48.1g, 产率(按二氯硅烷总量计)为 63.4%。产物氟含量为 32.33%。

实施例 5

10L 三颈反应瓶配备电磁搅拌、回流冷凝器、温度计和加料漏斗, 将氧化锌 583 (7.2mol) g 和 6L 乙酸乙酯加入反应瓶中搅拌成悬浮液, 在 20℃冰水浴冷却下滴加预先混合好的 675g(3.2mol) $F_3C(CF_2)_Y(CH_2)_XSi(CH_3)Cl_2$ (X=2; Y=0) 和 516g(4mol) 二甲基二氯硅烷混合物, 控制反应温度低于 20℃; 加完二氯硅烷混合物后继续反应 2h; 反应液水洗 1L×3 次后再以蒸馏水洗 1L×2 次; 以无水硫酸钠 100g 干燥后过滤, 蒸除乙酸乙酯得到含氟混合环硅氧烷 753g, 产率为 94.7%。产物氟含量为 21.08%。

实施例 6

10L 三颈反应瓶配备电磁搅拌、回流冷凝器、温度计和加料漏斗, 将 1166 (14.4mol) g 氧化锌和 8L 乙酸乙酯加入反应瓶中搅拌成悬浮液, 在 20℃冰水浴冷却下滴加预先混合好的 1350g(6.4mol) $F_3C(CF_2)_Y(CH_2)_XSi(CH_3)Cl_2$ (X=2; Y=0) 和 1030g(8mol) 二甲基二氯硅烷混合物, 控制反应温度低于 15℃; 加完二氯硅烷混合物后继续反应 1h; 反应液水洗 2L×2 次后再以蒸馏水洗 2L×2 次; 以无水硫酸钠干燥后过滤, 蒸除乙酸乙酯得到含氟混合环硅氧烷 1586g。产物氟含量为 21.22%。

实施例 7

1L 三口瓶配置电磁搅拌、氮气保护、回流冷凝（接干燥管），将含氟混合环硅氧烷（R=甲基，X=2，Y=0）750g、六甲基二硅氧烷（MM）113g（环硅氧烷重量的15%）和1.1g三氟甲磺酸，搅拌30min后升温至70℃；反应20h后降温至60℃，加入2.5mL25%氨水，继续搅拌2h，于200℃（3mmHg）蒸除低馏份，然后通过薄膜柱真空蒸馏（207℃，25pa）进一步蒸除低馏分，最后得氟硅油553g，产率（以混合环硅氧烷计）为63.9%。

所得氟硅油常温密封储存60天性能基本不变，数据如下表1：

表1 氟硅油基础油储存性能

性能	起始	储存30天	储存60天
氟含量（F，%）	20.52	20.55	20.55
粘度（100℃，mm ² /s）	8.16	8.07	8.10
粘度（-40℃，mm ² /s）	647.03	656.05	654.97
开口闪点（℃）	254	254	252