



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106478710 A

(43)申请公布日 2017.03.08

(21)申请号 201610788043.X

(22)申请日 2016.08.31

(71)申请人 山东禹王和天下新材料有限公司

地址 251200 山东省德州市禹城县国家高新技术
产业开发区创业街北侧振兴大
道北延西侧

(72)发明人 孙清松

(74)专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限
公司 37219

代理人 张宏松

(51)Int.Cl.

C07F 7/18(2006.01)

B01J 31/26(2006.01)

权利要求书2页 说明书4页

(54)发明名称

一种新型异氰酸酯基硅烷的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,它包括步骤:(1)氨基烷氧基硅烷与碳酸二烷基酯在温度30℃~80℃下反应生成氨基甲酸酯基烷氧基硅烷;(2)氨基甲酸酯基烷氧基硅烷在催化剂的催化下裂解生成异氰酸酯基硅烷。本发明制得的异氰酸酯基硅烷可以极大的降低树脂粘度,因此可以加入更多的填料,降低调胶成本,同时增加机械性能,且提高树脂活性,有助于降低锡类催化剂的用量。使用的催化剂选择性高,原料转化率高,产物收率高。

1. 一种新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,包括步骤如下:

(1) 氨基烷氧基硅烷与碳酸二烷基酯在温度 $30^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下反应生成氨基甲酸酯基烷氧基硅烷;

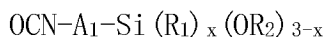
(2) 氨基甲酸酯基烷氧基硅烷在催化剂的催化下裂解生成异氰酸酯基硅烷。

2. 根据权利要求1所述的新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,其特征在于,步骤(1)氨基烷氧基硅烷与碳酸二烷基酯的质量比为:(9~15):(6~12),反应时间为0.5-3h。

3. 根据权利要求1所述的新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,其特征在于,步骤(1)氨基甲酸酯基烷氧基硅烷具体制备步骤如下:

将碳酸二甲酯在磁力搅拌下加入甲醇钠的甲醇溶液中搅拌均匀,然后滴加氨基甲基二甲氧基硅烷,氨基烷氧基硅烷与碳酸二烷基酯的质量比为:(9~15):(6~12),滴加结束后升温至 $50^{\circ}\text{C}\sim 70^{\circ}\text{C}$ 后反应时间0.5-3h,用氯化铵的甲醇溶液中和所得产物,过滤、减压蒸馏制得氨基甲酸酯基烷氧基硅烷;甲醇钠的甲醇溶液中甲醇钠质量含量为20~40%,甲醇钠的甲醇溶液的加入量与碳酸二甲酯的质量比为:(1~3):(80~100)。

4. 根据权利要求1所述的新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述氨基烷氧基硅烷结构通式如下所示:



其中,x是0、1或2,R1是亚甲基残基。

5. 根据权利要求1所述的新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述碳酸二烷基酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯或碳酸二异丙酯其中一种或任意两种以上混合。

6. 根据权利要求1所述的新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述催化剂为含锡分子筛,所述含锡分子筛的Na:Al:Si:O的摩尔比为1:(1~4):(1~3):(1~8);含锡分子筛中锡含量为含锡分子筛的10~65%,以摩尔量计。

7. 根据权利要求6所述的新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述含锡分子筛为含锡分子筛原粉在硅烷下进行处理得到,所述硅烷为氨基硅烷,所述的氨基硅烷选自氨基丙基三甲氧基硅烷、氨基丙基三乙氧基硅烷、氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、氨基丙基甲基二乙氧基硅烷、氨基甲基三甲氧基硅烷、氨基甲基三乙氧基硅烷、氨基甲基甲基二甲氧基硅烷、氨基甲基甲基二乙氧基硅烷、N-β-氨基乙基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β-氨基乙基-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β-氨基乙基-γ-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷或N-β-氨基乙基-γ-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷其中一种或任意两种以上混合。

8. 根据权利要求1所述的新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,其特征在于,含锡分子筛的具体处理方法为,将分子筛原粉在质量含量10%的氨基硅烷的异丙醇溶液中室温下混合反应3~5h。

9. 根据权利要求1所述的新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,其特征在于,所述含锡分子筛原粉的锡源为氯化亚锡,分子筛原粉的Si源为硅酸钠和/或正硅酸乙酯;Al源为氯化铝、氢氧化铝或偏铝酸钠中任意两种以上混合。

10. 根据权利要求1所述的新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,氨基甲酸酯基烷氧基硅烷的裂解温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$,优选裂解温度为 $150^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$,更优选裂解温度为 $180^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$,步骤(2)中,所述催化剂的加入量为氨基甲酸酯基烷氧基硅

烷质量的0.5~3%。

一种新型异氰酸酯基硅烷的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,属于化合物合成技术领域。

背景技术

[0002] 硅烷交联的粘合剂和密封剂包括烷氧基硅烷封端的聚合物作为粘合剂。具有反应性烷氧基甲硅烷基的聚合物体系是早已公知的,然而市场上的硅烷封端树脂材料多数是 γ 型封端,这类树脂的活性较低,固化时需要采用有毒的锡类催化剂。 α 型硅烷封端则树脂活性更高,不需要锡类催化剂也能很好的交联固化,但是由于技术原因, α 型硅烷无法进行批量生产, α 型硅烷在市场上无法购买得到。

[0003] α 型硅烷的制备也有一些专利文献公开报道,如:美国专利文献US5393910公开了一种氨基甲酸酯基硅烷高温裂解生成异氰酸酯基硅烷的方法,但是该方法在气相条件下裂解,所需设备高度复杂,而且专利中并未具体描述异氰酸酯基甲硅烷氧基硅烷的制备实例。

[0004] 美国专利文献US6008396公开了一种在裂解液存在下减压裂解氨基甲酸酯基硅烷生产异氰酸酯基硅烷的方法,然而产物分离困难,造成了产品的最终收率较低,且只能用于生产异氰酸酯基丙基烷氧基硅烷。

[0005] 通过氨基甲酸酯裂解制备异氰酸酯在行业中是公知的。

[0006] 综上所述,目前还没有一种技术可行、简单高效、便于推广的异氰酸酯基硅烷的制备方法。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明提供一种新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,该方法于使用特制的含锡分子筛作为裂化催化剂,选择性更高,产品收率高。

[0008] 发明概述:

[0009] 本发明通过伯胺基甲硅烷氧基硅烷和碳酸二烷基酯反应生成氨基甲酸酯基甲硅烷氧基硅烷,然后在高温下、催化剂的作用下裂解生成异氰酸酯基甲硅烷氧基硅烷。通过不同的硅铝源制备分子筛原粉再加入活性锡源制备含锡分子筛原粉后通过后处理制备裂化催化剂,该催化剂选择性强,催化效率高。

[0010] 发明详述:

[0011] 一种新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,包括步骤如下:

[0012] (1) 氨基烷氧基硅烷与碳酸二烷基酯在温度 $30^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 下反应生成氨基甲酸酯基烷氧基硅烷;

[0013] (2) 氨基甲酸酯基烷氧基硅烷在催化剂的催化下裂解生成异氰酸酯基硅烷。

[0014] 本发明优选的,步骤(1)氨基烷氧基硅烷与碳酸二烷基酯的质量比为:(9~15):(6~12),反应时间为0.5~3h。

[0015] 本发明优选的,步骤(1)氨基甲酸酯基烷氧基硅烷具体制备步骤如下:

[0016] 将碳酸二甲酯在磁力搅拌下加入甲醇钠的甲醇溶液中搅拌均匀,然后滴加氨甲基

甲基二甲氧基硅烷,氨基烷氧基硅烷与碳酸二烷基酯的质量比为:(9~15):(6~12),滴加结束后升温至50℃~70℃后反应时间0.5~3h,用氯化铵的甲醇溶液中和所得产物,过滤、减压蒸馏制得氨基甲酸酯基烷氧基硅烷;甲醇钠的甲醇溶液中甲醇钠质量含量为20~40%,甲醇钠的甲醇溶液的加入量与碳酸二甲酯的质量比为:(1~3):(80~100)。

[0017] 本发明优选的,步骤(1)中,所述氨基烷氧基硅烷结构通式如下所示:

[0018] $\text{OCN-A}_1\text{-Si(R}_1\text{)}_x\text{(OR}_2\text{)}_{3-x}$

[0019] 其中,x是0、1或2,R1是亚甲基残基。

[0020] 本发明优选的,步骤(1)中,所述碳酸二烷基酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯或碳酸二异丙酯其中一种或任意两种以上混合。

[0021] 本发明优选的,步骤(2)中,所述催化剂为含锡分子筛。

[0022] 进一步优选的,所述含锡分子筛的Na:Al:Si:O的摩尔比为1:(1~4):(1~3):(1~8)。

[0023] 进一步优选的,所述含锡分子筛中锡含量为含锡分子筛的10~65%,以摩尔量计。

[0024] 本发明优选的,步骤(2)中,所述含锡分子筛为含锡分子筛原粉在硅烷下进行处理得到,所述硅烷为氨基硅烷,所述的氨基硅烷选自氨丙基三甲氧基硅烷、氨丙基三乙氧基硅烷、氨丙基甲基二甲氧基硅烷、氨丙基甲基二乙氧基硅烷、氨甲基三甲氧基硅烷、氨甲基三乙氧基硅烷、氨甲基甲基二甲氧基硅烷、氨甲基甲基二乙氧基硅烷、N-β-氨乙基-γ-氨丙基三甲氧基硅烷、N-β-氨乙基-γ-氨丙基三乙氧基硅烷、N-β-氨乙基-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷或N-β-氨乙基-γ-氨丙基甲基二乙氧基硅烷其中一种或任意两种以上混合。

[0025] 进一步优选的,含锡分子筛的具体处理方法为,将分子筛原粉在质量含量10%的氨基硅烷的异丙醇溶液中室温下混合反应3~5h。

[0026] 本发明优选的,所述含锡分子筛原粉的锡源为氯化亚锡,分子筛原粉的Si源为硅酸钠和/或正硅酸乙酯;Al源为氯化铝、氢氧化铝或偏铝酸钠中任意两种以上混合。

[0027] 含锡分子筛原粉为现有技术,可市场购得。

[0028] 本发明优选的,步骤(2)中,氨基甲酸酯基烷氧基硅烷的裂解温度为100℃~500℃,优选裂解温度为150℃~300℃,更优选裂解温度为180℃~250℃。

[0029] 本发明优选的,步骤(2)中,所述催化剂的加入量为氨基甲酸酯基烷氧基硅烷质量的0.5~3%。

[0030] 本发明的有益效果:

[0031] 1、本发明使用的催化剂选择性高,原料转化率高,产物收率高。

[0032] 2、本发明制得的异氰酸酯基硅烷可用于改性硅烷树脂的生产,提高强度和降低粘度。

[0033] 3、本发明制得的异氰酸酯基硅烷可以极大的降低树脂粘度,因此可以加入更多的填料,降低调胶成本,同时增加机械性能,且提高树脂活性,有助于降低锡类催化剂的用量。

具体实施方式

[0034] 下面结合实施例对本发明做进一步说明,但不限于此。

[0035] 一种新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,包括步骤如下:

[0036] (1)氨基甲酸酯基硅烷的制备:

[0037] 将90g碳酸二甲酯加入至500ml带磁力搅拌的四口瓶中,加入2g30%甲醇钠的甲醇溶液,然后将135g氨基甲基二甲氧基硅烷在30min内滴加如四口瓶中,反应温度控制在30℃。滴加结束后升温至70℃后继续反应1h后用氯化铵的甲醇溶液中和所得产物,过滤、减压蒸馏所得滤液得185g产物,收率为95.8%。

[0038] (2) 异氰酸酯基硅烷制备

[0039] 含锡分子筛原粉a:

[0040] a) 将30gCTAB溶于200g去离子水中待用。

[0041] b) 将125g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于200g去离子水中备用。

[0042] c) 将60g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于45g水中备用。

[0043] d) 将50g NaAlO_2 溶于200g去离子水中备用。

[0044] e) 将CTAB溶液加入至1000mlSUS304不锈钢材质容器中,开动高速分散,分散盘线速度为8.6m/s。然后依次加入硅酸钠溶液、偏铝酸钠溶液和氯化亚锡溶液。常温下分散45min后倒入高压晶化釜,100℃下晶化8h。通过离心机离心将所得固体在马弗炉里,550℃下煅烧6h得含锡分子筛原粉a。

[0045] 催化剂a的制备:

[0046] 取30g上述分子筛原粉a加入至200g10%氨丙基三甲氧基硅烷的异丙醇溶液,加热回流2h后过滤得固体,120℃下干燥12h备用。

[0047] 将200g氨基甲酸酯基甲基甲基二甲氧基硅烷加入至带加热和带磁力搅拌器的500ml四口瓶中,加入2g催化剂a,迅速加热至150℃,继续反应3h后升温,经GC检测,氨基甲酸酯基甲基甲基二甲氧基硅烷转化率100%,催化剂选择性98%,收集:155~160℃馏分160g,纯度99%,收率为95.5%。

[0048] 实施例2、

[0049] 一种新型异氰酸酯基硅烷的制备方法,包括步骤如下:

[0050] (1) 氨基甲酸酯基硅烷的制备:

[0051] 将90g碳酸二甲酯加入至500ml带磁力搅拌的四口瓶中,加入2g30%甲醇钠的甲醇溶液,然后将135g氨基甲基二甲氧基硅烷在30min内滴加如四口瓶中,反应温度控制在30℃。滴加结束后升温至70℃后继续反应1h后用氯化铵的甲醇溶液中和所得产物,过滤、减压蒸馏所得滤液得185g产物,收率为95.8%。

[0052] (2) 异氰酸酯基硅烷制备

[0053] 含锡分子筛原粉b:

[0054] a) 将15gCTAB溶于150g去离子水中待用。

[0055] b) 将8.5gNaOH溶于20g去离子水中备用。

[0056] c) 将71.6g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于59.6g水中备用。

[0057] d) 将26g NaAlO_2 溶于200g去离子水中备用。

[0058] e) 将CTAB溶液加入至1000mlSUS304不锈钢材质容器中,开动高速分散,分散盘线速度为8.6m/s。然后依次加入氢氧化钠溶液、110g正硅酸乙酯、偏铝酸钠溶液和氯化亚锡溶液。常温下分散45min后倒入高压晶化釜,80℃下晶化8h。通过离心机离心将所得固体在马弗炉里,550℃下煅烧6h得含锡分子筛原粉b。

[0059] 催化剂b的制备:

[0060] 取30g上述分子筛原粉b加入至200g10%N-β-氨基乙基-γ-氨基三甲氧基硅烷的异丙醇溶液,加热回流2h后过滤得固体,120℃下干燥12h备用。

[0061] 将200g氨基甲酸酯基甲基甲基二甲氧基硅烷加入至带加热和带磁力搅拌器的500ml四口瓶中,加入1g催化剂b,迅速加热至150℃,继续反应3h后升温,底物GC检测氨基甲酸酯基甲基甲基二甲氧基硅烷转化率100%,催化剂选择性99.2%,收集:155~160℃馏分155g,纯度99%,收率为93%。

[0062] 对比实施案例:

[0063] 将200g氨基甲酸酯基甲基甲基二甲氧基硅烷加入至带加热和磁力搅拌器的500ml四口瓶中,迅速加热至150℃,在此温度下反应3h,经GC检测,氨基甲酸酯基甲基甲基二甲氧基硅烷的转化率为65%,选择性62%,收集155~160℃馏分70.5g,纯度99%,收率:41.9%。

[0064] 上述实施例仅是实例性质的。对于本领域的技术人员,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变性,本发明的范围又所附权利要求及其等同物限定。