



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115845920 B

(45) 授权公告日 2024.03.22

(21) 申请号 202211638830.8

CN 111250169 A, 2020.06.09

(22) 申请日 2022.12.20

CN 113499800 A, 2021.10.15

(65) 同一申请的已公布的文献号

JP H04185687 A, 1992.07.02

申请公布号 CN 115845920 A

JP H09296046 A, 1997.11.18

(43) 申请公布日 2023.03.28

US 2022056209 A1, 2022.02.24

(73) 专利权人 江西晨光新材料股份有限公司

US 4150048 A, 1979.04.17

地址 332500 江西省九江市湖口县金砂湾  
工业园

罗艳. “固载PEG络合铂催化苯乙烯与三烷氧基硅烷硅氢加成反应”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2008, (第06期), 全文.

专利权人 安徽晨光新材料有限公司

王廷平等. “聚醚接枝改性含氢硅油非离子破乳剂的破乳性能研究”.《西北师范大学学报(自然科学版)》.2017, 第53卷全文.

(72) 发明人 丁冰 杨静 刘国华 周煜华

葛利伟 徐光华 丰燕平

(74) 专利代理机构 合肥中谷知识产权代理事务所(普通合伙) 34146

专利代理师 陈冲

王娟. “功能有机硅柔顺剂制备及应用研究”.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2022, (第03期), 全文.

(51) Int. Cl.

B01J 31/06 (2006.01)

C08G 65/336 (2006.01)

B01J 31/28 (2006.01)

OG Yarosh et al. “Hydrosilylation of 2-phenylpropene with dichloromethylsilane and transformations of the resulting adduct”.《Russian Journal of General Chemistry》.2000, 第70卷全文. (续)

(56) 对比文件

CN 102031697 A, 2011.04.27

CN 104307570 A, 2015.01.28

CN 104817700 A, 2015.08.05

CN 105498843 A, 2016.04.20

CN 106519238 A, 2017.03.22

CN 108892778 A, 2018.11.27

CN 108948745 A, 2018.12.07

审查员 王液涛

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

固体铂催化剂及聚醚改性甲基二甲氧基硅烷的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种固体铂催化剂及聚醚改性甲基二甲氧基硅烷的制备方法。该固体铂催化剂的制备方法包括如下步骤：(1) 将聚乙二醇与甲氧基硅烷进行酯交换反应，除去甲醇；(2) 加入氯铂酸异丙醇溶液、甲苯和碳酸氢钠，在惰性气体的保护下在60~70℃下反应1.5~2h，除去碳

酸氢钠；(3) 加入白炭黑，在80~100℃下水泵抽真空反应2~3h，过滤，真空干燥即得。本发明提供的固体铂催化剂可以有效且成功的催化烯丙氧基聚氧乙烯醚与甲基二甲氧基含氢硅烷得到聚醚改性甲基二甲氧基硅烷的反应，从而使在工业上制备任意聚醚链占比的聚醚改性硅油成为可能。

CN 115845920 B

[转续页]

[接上页]

**(56) 对比文件**

Ying Bai et al. "Use of functionalized PEG with 4-aminobenzoic acid stabilized platinum nanoparticles as an efficient

catalyst for the hydrosilylation of alkenes".《Journal of Colloid and Interface Science》.2012,第394卷全文.

1. 一种固体铂催化剂,其特征在于,所述固体铂催化剂的制备方法包括如下步骤:
  - (1) 将聚乙二醇与甲氧基硅烷进行酯交换反应,除去甲醇;
  - (2) 加入氯铂酸异丙醇溶液、甲苯和碳酸氢钠,在惰性气体的保护下在60~70℃下反应1.5~2h,除去碳酸氢钠;
  - (3) 加入白炭黑,在80~100℃下水泵抽真空反应2~3h,过滤,真空干燥即得;所述甲氧基硅烷为N- $\beta$ -氨基- $\gamma$ -氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(哌嗪基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、Dynasylan®DAMO-T、N,N-二甲基丙二胺基丙基甲基二甲氧基硅烷、巯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷中的一种或多种。
2. 根据权利要求1所述的固体铂催化剂,其特征在于,所述甲氧基硅烷为N-(哌嗪基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷。
3. 根据权利要求1或2所述的固体铂催化剂,其特征在于,所述聚乙二醇与甲氧基硅烷的摩尔比为(1~2):1。
4. 根据权利要求1或2所述的固体铂催化剂,其特征在于,所述氯铂酸异丙醇溶液的加入量为以使氯铂酸与甲氧基硅烷的摩尔比为1:(2~4)。
5. 根据权利要求1或2所述的固体铂催化剂,其特征在于,所述碳酸氢钠的加入量为六水合氯铂酸质量的1~3倍。
6. 根据权利要求1或2所述的固体铂催化剂,其特征在于,所述酯交换的反应温度为70~100℃,反应时间为2~4h。
7. 一种聚醚改性甲基二甲氧基硅烷的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将烯丙氧基聚氧乙烯醚与甲基二甲氧基含氢硅烷在如权利要求1至6中任一项所述的固体铂催化剂的作用下反应。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述固体铂催化剂的加入量以使反应体系中Pt含量为50~500ppm。
9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述固体铂催化剂的加入量以使反应体系中Pt含量为100~200ppm。
10. 根据权利要求7至9中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述烯丙氧基聚氧乙烯醚与甲基二甲氧基含氢硅烷的摩尔比为1:(1~1.1)。
11. 根据权利要求10所述的制备方法,其特征在于,所述烯丙氧基聚氧乙烯醚与甲基二甲氧基含氢硅烷的摩尔比为1:(1.05~1.08)。
12. 权利要求7至11中任一项所述的制备方法制得的聚醚改性甲基二甲氧基硅烷。

## 固体铂催化剂及聚醚改性甲基二甲氧基硅烷的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚醚改性化合物合成领域,更具体地,涉及一种固体铂催化剂及聚醚改性甲基二甲氧基硅烷的制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚醚改性物是分子结构中含有羟基官能团的一类物质,在硅烷改性聚醚密封胶(MS胶)及织物染整行业用途广泛,可提供一定的亲水性与柔韧性。热固性的环氧胶通常是环氧树脂在胺类固化剂下固化得到,固化后硬度较高,柔韧性和抗冲击韧性较差,通常是通过在环氧树脂中加入丁腈橡胶或有机硅核壳粒子增韧或聚醚改性物或采用聚醚芳基胺类固化剂替代常规短链胺类固化剂来提高环氧树脂的韧性,聚醚键的引入有利于提高交联网络结构中醚化物的比例,提高树脂对填料的浸润性,处理的结合度和粘附力,降低体系的粘度,提高环氧胶的抗开裂性和冲击韧性。

[0003] 目前,同行研究中环氧树脂的增韧主要通过A组分中引入聚醚改性化合物和在B组分引入聚醚胺作为固化剂,达到将柔性的硅氧硅链和亲水性的聚醚链同时应用在环氧树脂中效果。在现有技术中,聚醚改性硅油的制备方法通常是不同含氢量的侧含氢硅油与烯丙基聚醚的硅氢化反应制备,含氢硅油的硅氢键反应活性相对降低,硅氢化效率低,且聚醚改性硅油中聚醚硅链节的占比通常由含氢硅油的含氢量决定,含氢量越高,硅氢化位阻越大效率越低,且硅氢的高活性极易导致硅氢化过程中出现凝胶,以含氢硅油出发制备聚醚改性硅油的聚醚硅链节占比往往受到限制。

### 发明内容

[0004] 本发明的第一目的在于提供一种固体铂催化剂,该固体铂催化剂可以有效且成功的催化烯丙氧基聚氧乙烯醚与甲基二甲氧基含氢硅烷得到聚醚改性甲基二甲氧基硅烷的反应,从而使在工业上制备任意聚醚链占比的聚醚改性硅油成为可能。

[0005] 本发明提供的固体铂催化剂的制备方法包括如下步骤:

[0006] (1) 将聚乙二醇与甲氧基硅烷进行酯交换反应,除去甲醇;

[0007] (2) 加入氯铂酸异丙醇溶液、甲苯和碳酸氢钠,在惰性气体的保护下在60~70℃下反应1.5~2h,除去碳酸氢钠;

[0008] (3) 加入白炭黑,在80~100℃下水泵抽真空反应2~3h,过滤,真空干燥即得。

[0009] 在本发明一个优选实施方式中,甲氧基硅烷包括N-β-氨乙基-γ-氨丙基甲基二甲氧基硅烷、N-(哌嗪基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷、Dynasylan®DAMO-T、N,N-二甲基丙二胺基丙基甲基二甲氧基硅烷、巯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷中的一种或多种,优选为N-(哌嗪基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷。

[0010] 在本发明提供的固体铂催化剂的制备方法中,聚乙二醇的分子量可以为200~1000,优选400~600。

[0011] 在本发明一个优选实施方式中,聚乙二醇与甲氧基硅烷的摩尔比优选为(1~2):

1。

[0012] 在本发明一个优选实施方式中,氯铂酸异丙醇溶液的加入量优选为以使氯铂酸与甲氧基硅烷的摩尔比为1:(2~4)。在本发明的具体实施方式中,氯铂酸异丙醇溶液的浓度可以为(2-3)g/10mL,即在10mL的异丙醇溶液中含有2~3g的六水合氯铂酸。

[0013] 在本发明一个优选实施方式中,所述碳酸氢钠的加入量为六水合氯铂酸质量的1~3倍。

[0014] 在本发明具体实施方式中,甲苯的用量(体积)可以为氯铂酸异丙醇溶液体积的4~8倍。

[0015] 在本发明一个具体实施方式中,酯交换的反应温度可以为70~100℃,酯交换的反应时间为2~4h。在本发明的具体实施方式中,在将聚乙二醇与甲氧基硅烷进行酯交换反应的同时,边减压除去甲醇。

[0016] 在本发明一个优选实施方式中,步骤(3)中,白炭黑的加入量以使固体铂催化剂中Pt含量在1~5wt%。

[0017] 本发明的另一目的也提供了上述固体铂催化剂的制备方法,使用该制备方法得到的固体铂催化剂的收率可达98%以上。

[0018] 本发明的另一目的在于提供一种聚醚改性甲基二甲氧基硅烷的制备方法,该制备方法使用上述的固体铂催化剂进行催化反应。即该聚醚改性甲基二甲氧基硅烷的制备方法,包括如下步骤:将烯丙氧基聚氧乙烯醚(APEG)与甲基二甲氧基含氢硅烷在上述的固体铂催化剂的作用下反应。使用本发明提供的固体铂催化剂,成功的实现了使用烯丙氧基聚氧乙烯醚与甲基二甲氧基含氢硅烷制备得到聚醚改性甲基二甲氧基硅烷,固体铂催化剂易从体系移除,不存在铂溶解失活引起的黄变,硅氢化效率高。

[0019] 在本发明一个优选实施方式中,上述固体铂催化剂的加入量以使催化反应体系中Pt含量为50~500ppm,优选100~200ppm。

[0020] 在本发明具体的优选实施方式中,烯丙氧基聚氧乙烯醚的平均分子量可以为1000~2000。

[0021] 在本发明一个具体实施方式中,所述烯丙氧基聚氧乙烯醚与甲基二甲氧基含氢硅烷的摩尔比可以为1:(1~1.1),优选为1:(1.05~1.08)。

[0022] 在本发明具体实施方式中,加入固体铂催化剂后的反应条件优选为:反应温度为50~60℃,反应时间为0.5~4h。

[0023] 在本发明一个优选实施方式中,该聚醚改性甲基二甲氧基硅烷的制备方法包括如下步骤:在氮气保护下,将烯丙氧基聚氧乙烯醚与固体铂催化剂混合,在50~60℃下活化反应0.5~1h,滴加甲基二甲氧基含氢硅烷,保温反应2~3h。

[0024] 在本发明的具体实施方式中,当保温反应结束后,过滤回收催化剂,减压蒸馏回收未反应完的甲基二甲氧基含氢硅烷及副产的甲基三甲氧基硅烷,得到聚醚改性甲基二甲氧基硅烷。

[0025] 本发明的另一目的在于提供由上述制备方法制备得到的聚醚改性甲基二甲氧基硅烷。

[0026] 使用本发明提供的固体铂催化剂制备得到的聚醚改性甲基二甲氧基硅烷可以在工业上从含氢硅油出发制备任意聚醚链占比的聚醚改性硅油成为可能。

[0027] 从含氢硅油出发制备聚醚改性硅油的方法通常包括如下步骤:向上述制备方法得到的聚醚改性甲基二甲氧基硅烷中加入八甲基环四硅氧烷、六甲基二硅氧烷和水,经四甲基氢氧化铵催化发生共水解缩合反应。使用该制备方法可以成功合成聚醚改性硅油,同时可以通过控制聚醚改性甲基二甲氧基硅烷与八甲基环四硅氧烷的比例来制备任意聚醚链占比的聚醚改性硅油。在具体的实施方式中,共水解缩合反应结束后,在160~170℃下减压除去催化剂四甲基氢氧化铵和其他杂质,即可以得到所需比例的聚醚改性硅油。

[0028] 本发明的有益效果为:

[0029] 1) 本发明提供的固体铂催化剂可以有效且成功的催化烯丙氧基聚氧乙烯醚与甲基二甲氧基含氢硅烷得到聚醚改性甲基二甲氧基硅烷。

[0030] 2) 本发明以提供的固体铂催化剂易从体系中移除,可以重复利用,且在常规重复次数下催化活性没有明显改变,硅氢化效率高。

[0031] 3) 通过使用本发明的固体铂催化剂可以制备得到聚醚改性甲基二甲氧基硅烷,从而可以与八甲基环四硅氧烷反应得到任意聚醚链占比的聚醚改性硅油,降低生产成本。

### 具体实施方式

[0032] 下面结合实施例,对本发明的具体实施方式作进一步详细描述。以下实施例用于说明本发明,但不用来限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。实施例中碘值测试参照GB/T13892-2020表面活性剂碘值的测定方法。

[0033] 实施例1

[0034] 本实施例提供了一种固体铂催化剂,制备方法包括如下步骤:9g PEG600与2.76g N-(哌嗪基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷混合,在80℃下进行酯交换3h(边减压边除去反应产生的甲醇)后,加入12.5ml 2g/10ml 氯铂酸异丙醇溶液,50ml 甲苯和7.5g 碳酸氢钠,氮气保护下在65±5℃搅拌1.5h,反应结束后过滤除去碳酸氢钠,加入白炭黑以使得到的固体铂催化剂中Pt占比2.9wt%,80℃下水泵减压反应2h,过滤,真空干燥即得32.24g 固体铂催化剂(理论值为32.73g)。

[0035] 实施例2

[0036] 本实施例提供了一种固体铂催化剂,制备方法与实施例1相同,不同之处在于,甲氧基硅烷为2.48g N,N-二甲基丙二胺基丙基甲基二甲氧基硅烷。

[0037] 本实施例得到了32.18g 固体铂催化剂。

[0038] 实施例3

[0039] 本实施例提供了一种固体铂催化剂,制备方法与实施例1相同,不同之处在于,使用6g PEG400代替9g PEG600。

[0040] 本实施例得到32.28g 固体铂催化剂。

[0041] 实施例4

[0042] 本实施例提供了一种固体铂催化剂,制备方法与实施例1相同,不同之处在于,使用1.96g 巯丙基三甲氧基硅烷代替N-(哌嗪基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷。

[0043] 本实施例得到32.09g 固体铂催化剂。

[0044] 实施例5

[0045] 本实施例提供了一种固体铂催化剂,制备方法与实施例1相同,不同之处在于,1.48g乙烯基三甲氧基硅烷替代实施例1的N-(哌嗪基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷,本实施例得到32.16g固体铂催化剂。

[0046] 实施例6

[0047] 本实施例提供的聚醚改性甲基二甲氧基硅烷的制备方法包括如下步骤:

[0048] 在氮气保护下,将已事先除水且水分含量1000ppm以下的100gAPEG加入到三口烧瓶中,加入0.4g实施例1-6中提供的固体铂催化剂(其中,该固体铂催化剂的加入量以使Pt在整个反应体系中相对于混合原料的含量为100ppm)于50℃活化反应0.5h,滴加11.47g甲基二甲基含氢硅烷,保温反应2h,过滤除固体铂催化剂,减压蒸馏回收未反应的甲基二甲氧基含氢硅烷及副产的甲基三甲氧基硅烷。

[0049] 结果如下:

[0050] 使用实施例1提供的固体铂催化剂进行催化得到110.42g,固含量5.32%,碘值0.97的聚醚改性甲基二甲氧基硅烷,硅氢化收率为96.2%。

[0051] 将过滤后的实施例1给出的固体铂催化剂收集,重复两次上述的合成聚醚改性甲基二甲氧基硅烷,得到的产品质量分别为110.32g、110.16g,碘值分别为1.56、1.93。证明本发明提供的固体铂催化剂可以重复多次利用,同时催化活性没有明显降低。

[0052] 使用实施例2提供的固体铂催化剂进行催化得到110.38g,固含量5.30%,碘值1.34的聚醚改性甲基二甲氧基硅烷,硅氢化收率为94.7%。

[0053] 使用实施例3提供的固体铂催化剂进行催化得到110.25g,固含量5.23%,碘值1.67的聚醚改性甲基二甲氧基硅烷,硅氢化收率为93.4%。

[0054] 使用实施例4提供的固体铂催化剂进行催化得到109.47g,固含量4.83%,碘值3.45的聚醚改性甲基二甲氧基硅烷,硅氢化收率为86.4%。

[0055] 使用实施例5提供的固体铂催化剂进行催化得到108.92g,固含量4.55%,碘值4.86的聚醚改性甲基二甲氧基硅烷,硅氢化收率为80.8%。

[0056] 在该反应的工业领域中,通常是使用产品的碘值来体现发明的硅氢化收率,当产品的碘值为0,表示APEG双键基本反应完全,碘值越小,硅氢化收率越高。固含量受极少部分APEG上羟基与甲基二甲氧基含氢硅烷的脱氢影响,高于硅氢化收率理论上的数值。

[0057] 对比例1

[0058] 本对比例提供了一种聚醚改性甲基二甲氧基硅烷,其制备方法包括如下步骤:

[0059] 在氮气保护下,将已事先除水且水分含量1000ppm以下的100gAPEG加入到三口烧瓶中,加入Speier催化剂(其中,该固体铂催化剂的加入量以使Pt在整个反应体系中相对于混合原料的含量为100ppm)于50℃活化反应0.5h,滴加11.47g甲基二甲基含氢硅烷,保温反应2h。减压蒸馏回收未反应的甲基二甲氧基含氢硅烷及副产的甲基三甲氧基硅烷,得到110.72g固含量5.43%,碘值12.76的聚醚改性甲基二甲氧基硅烷,硅氢化收率为不足50%。

[0060] 最后,本发明的方法仅为较佳的实施方案,并非用于限定本发明的保护范围。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。