



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106496261 B

(45)授权公告日 2019.04.05

(21)申请号 201610794132.5

(22)申请日 2016.08.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106496261 A

(43)申请公布日 2017.03.15

(73)专利权人 成都正威新材料研发有限公司

地址 610000 四川省成都市双流区银河路  
596号

专利权人 中国工程物理研究院总体工程研  
究所

(72)发明人 王建英 黄渝鸿 李晓敏 吴菊英

朱勇 钟吉彬 程四龙 袁萍

姚曾 钟逸康

(51)Int.Cl.

C07F 7/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 102633829 A,2012.08.15,

US 4921988 A,1990.05.01,

CN 105622938 A,2016.06.01,

CN 102276639 A,2011.12.14,

CN 101668766 A,2010.03.10,

JP 2006036697 A,2006.02.09,

JP 2002194086 A,2002.07.10,

US 5026890 A,1991.06.25,

JP H11209384 A,1999.08.03,

JP H08134081 A,1996.05.28,

审查员 王建芳

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种含硅氧烷二胺的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种含硅氧烷二胺的制备方法,以不锈钢高压反应釜为反应器、以甲苯为溶剂,采用四甲基二硅氧烷与烯丙胺为原料,在催化剂存在下直接进行硅氢加成反应,然后再经减压蒸馏,得到1,3-双( $\gamma$ -氨基丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷。该方法在完全无水无氧的反应环境下,保证烯丙胺可一步直接与硅氢化合物进行硅氢加成反应,而无需进行氨基的保护与脱保护等步骤,大大简化了反应工艺。且采用自制的Karstedt含铂催化剂,可在减少催化剂用量的同时大幅提高催化效率,其一定的加成选择性可减少产物中的同分异构体,提高收率,降低成本。制得的含硅氧烷二胺的纯度可达98%~99.5%,收率可达75%~85%。

1. 一种含硅氧烷二胺的制备方法,以不锈钢高压反应釜为反应容器,以甲苯为溶剂,采用四甲基二硅氧烷与烯丙胺为原料,在Karstedt含铂催化剂存在下直接进行硅氢加成反应,然后再经减压蒸馏,得到1,3-双( $\gamma$ -氨基丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷。

2. 如权利要求1所述的制备方法,具体包括以下步骤:

1) 将四甲基二硅氧烷与烯丙胺溶于一定比例的甲苯中,并同催化剂一起加入高压反应釜中,用氮气置换反应釜中的空气5~15次,再冲入一定压力的氮气后,置于加热装置中搅拌并升温,反应一定时间,待反应结束后冷却至室温;

2) 先蒸出步骤1)中的低沸物后,再减压蒸馏,在99-101°C/2mmHg收集馏分,即为1,3-双( $\gamma$ -氨基丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷。

3. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述Karstedt含铂催化剂的质量是烯丙胺质量的0.1‰~0.1%。

4. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述四甲基二硅氧烷与烯丙胺的摩尔比为1:(2~3)。

5. 如权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述四甲基二硅氧烷与烯丙胺的摩尔比为1:(2~2.5)。

6. 如权利要求1或2所述的制备方法,其特征在于,所述甲苯质量为反应体系总质量的50%~70%。

7. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤1)中冲入一定压力氮气,使反应体系在0.1MPa~2MPa下进行反应。

8. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤1)中升温至50°C~200°C。

9. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤1)中所述的反应时间为1~10小时。

## 一种含硅氧烷二胺的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机合成材料的技术领域,涉及一种含硅氧烷二胺的制备方法。

### 背景技术

[0002] 含硅氧烷二胺在工业上是重要的中间体,有着广泛的应用价值。1,3-双( $\gamma$ -氨丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷是文献报道较早、也是研究较为广泛的一种含硅氧烷二胺单体,其可作为单体将含硅基团引入刚性的聚酰亚胺主链中,得到具有优异溶解性、抗冲击性、加工性、粘结性、耐高低温性及更低的吸湿率和介电常数的含硅聚酰亚胺。此外,还可进一步制备成二氨基封端的低聚物,作为环氧树脂的固化剂、双马来酰亚胺树脂的增韧扩链剂等,均具有较优的性能。

[0003] 1,3-双( $\gamma$ -氨丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷的制备方法通常是将烯丙胺经过氨基保护后,与四甲基二硅氧烷(含氢双封头剂)在铂催化剂下经二次硅氢加成反应后,脱除氨基保护基而制得。如胡轶喆等在“含硅聚酰亚胺的合成及性能研究”一文中,采用六甲基二硅氮烷对烯丙胺进行氨基保护后,将其再与四甲基二硅氧烷进行硅氢加成反应,然后再脱氨基保护基,制得该含硅氧烷二胺。JP1995055953采用类似的方法制备该含硅氧烷二胺。这类方法的共同缺点是步骤冗杂繁琐,耗时长效率低,副产物较复杂,纯化难度大,因此导致最终产物收率低。其所用的氨基保护原料价格高昂,且氨基保护中间产物收率较低,这增加了生产成本。

[0004] US6087520涉及一种烯丙胺经氨基保护后,与含氢二甲基烷氧基硅烷经一次硅氢加成制得该含硅氧烷二胺的方法:将烯丙胺的氨基保护物与二甲基乙氧基硅烷经硅氢加成并脱除氨基保护基后,经水解脱醇缩合制得该含硅氧烷二胺。该方法最终收率可达86%,且无同分异构体。但是仍需对烯丙胺进行氨基的保护和脱除,以烯丙胺经氨基保护后的中间产物为原料,其制备成本较高,且水解脱醇缩合的步骤较为繁琐;此外主要原料含氢二甲基烷氧基硅烷成本较高,步骤繁琐。

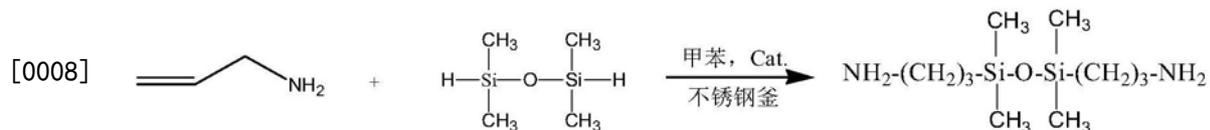
[0005] JP1990304094公开了将烯丙胺直接与含氢烷氧基硅烷在铂催化剂下经一次硅氢加成反应,并水解脱醇缩合制得该含硅氧烷二胺的方法。该方法避免了氨基的保护与脱保护,但是原料及催化剂的成本较高不经济,且仍需经水解脱醇缩合,步骤繁琐。

[0006] 可见,现有该含硅氧烷二胺的制备方法需进行氨基的保护与脱保护、或经水解脱醇缩合,步骤繁琐耗时,且所用原料(包括氨基保护原料)及催化剂成本较高,最终收率亦不理想。因此,亟需一种步骤工艺简单可控、原料成本相对低廉、且收率较高的含硅氧烷二胺制备方法。

### 发明内容

[0007] 本发明涉及一种1,3-双( $\gamma$ -氨丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷的制备方法。该方法以不锈钢高压反应釜为反应容器、以甲苯为溶剂,采用四甲基二硅氧烷(含氢双封头剂)与烯丙胺为原料,在催化剂存在下直接进行硅氢加成反应,然后再经减压蒸馏,得到1,

3-双( $\gamma$ -氨基丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷。其中,催化剂优选自制的Karstedt含铂催化剂(卡式试剂:1,3'-二乙烯基四甲基二硅氧烷铂)。反应式如下式所示:



[0009] 在具体实施例中,1,3-双( $\gamma$ -氨基丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷的制备方法包括以下步骤:

[0010] 1) 将四甲基二硅氧烷(含氢双封头剂)与烯丙胺溶于一定比例的甲苯中,并同卡式试剂一起加入不锈钢高压反应釜中,用氮气置换反应釜中的空气5~15次,再冲入一定压力的氮气后,置于加热装置中搅拌并升温,反应一定时间,待反应结束后冷却至室温;

[0011] 2) 先蒸出步骤1)中的低沸物后,再减压蒸馏,收集(99~101°C/2mmHg)的馏分,即为1,3-双( $\gamma$ -氨基丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷。

[0012] 其中,步骤1)中所述四甲基二硅氧烷与烯丙胺的摩尔比优选为1:(2~3),更优选为1:(2~2.5)。

[0013] 步骤1)中所述甲苯质量用量优选为反应体系总质量的50%~70%。

[0014] 步骤1)中所述卡式试剂为1,3'-二乙烯基四甲基二硅氧烷铂(Karstedt含铂催化剂,铂含量为0.1%~2%);所用卡式试剂的质量是烯丙胺质量的0.1‰~0.1%。

[0015] 步骤1)中冲入一定压力的氮气,使反应体系优选保持在0.1MPa~2MPa下进行反应,更优选为保持在0.5MPa~1MPa下进行反应。

[0016] 步骤1)中升温至50°C~200°C,优选升温至80°C~150°C。

[0017] 步骤1)中所述反应时间优选为1~10小时,更优选为3~6小时。

[0018] 本发明以不锈钢高压反应釜为反应器、并以甲苯为溶剂,采用高压釜及高沸点溶剂,解决了因烯丙胺和含氢双封头剂的沸点均低于反应温度而在常压下难以保证体系温度达到反应温度的问题。使得在完全无水无氧的反应环境下,保证烯丙胺可一步直接与硅氢化合物进行硅氢加成反应,而无需进行氨基的保护与脱保护、或水解脱醇缩合等步骤,大大简化了反应工艺。且采用自制的Karstedt含铂催化剂直接催化烯丙胺与双封头剂进行硅氢加成,可在减少催化剂用量的同时大幅提高催化效率并提高收率,降低成本。同时,Karstedt含铂催化剂有一定的加成选择性,可减少产物中同分异构体的含量。本发明制得的1,3-双( $\gamma$ -氨基丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷的纯度可达98%~99.5%,收率可达75%~85%。

### 具体实施方式

[0019] 为了使本技术领域人员更好地理解本发明方案,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分的实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范围。

[0020] 实施例1:

[0021] 于500mL不锈钢高压反应釜中加入62.7g(1.1mol)烯丙胺、67.15g(0.5mol)四甲基二硅氧烷、170g甲苯、0.1g卡氏试剂,用氮气置换反应釜中空气8次,冲入0.5MPa压力的氮气

后置于油浴锅中,搅拌并升温至80℃保持3h,再升温至110℃保持3h,待反应结束后冷却至室温;蒸出低沸物后收集(99~101℃/2mmHg)的馏分,得产物1,3-双(γ-氨基丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷98.8g,纯度99.5%,收率为79.5%。

[0022] 实施例2:

[0023] 于1000mL不锈钢高压反应釜中加入125.4g (2.2mol) 烯丙胺、134.3g (1mol) 四甲基二硅氧烷、0.2g卡氏试剂,用氮气置换反应釜中空气8次,冲入0.5MPa压力的氮气后置于油浴锅中,搅拌并升温至80℃保持3h,再升温至110℃保持3h,待反应结束后冷却至室温;蒸出低沸物后收集(99~101℃/2mmHg)的馏分,得产物1,3-双(γ-氨基丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷200.2g,纯度98.9%,收率为80.56%。

[0024] 实施例3:

[0025] 于500mL不锈钢高压反应釜中加入62.7g (1.1mol) 烯丙胺、67.15g (0.5mol) 四甲基二硅氧烷、170g甲苯、0.1g卡氏试剂,用氮气置换反应釜中空气8次,冲入0.8MPa压力的氮气后置于油浴锅中,搅拌并升温至80℃保持3h,再升温至110℃保持3h,待反应结束后冷却至室温;蒸出低沸物后收集(99~101℃/2mmHg)的馏分,得产物1,3-双(γ-氨基丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷95.8g,纯度98.5%,收率为77.1%。

[0026] 实施例4:

[0027] 于500mL不锈钢高压反应釜中加入62.7g (1.1mol) 烯丙胺、67.15g (0.5mol) 四甲基二硅氧烷、170g甲苯、0.1g卡氏试剂,用氮气置换反应釜中空气8次,冲入0.5MPa压力的氮气后置于油浴锅中,搅拌并升温100℃并保持6h,待反应结束后冷却至室温;蒸出低沸物后收集(99~101℃/2mmHg)的馏分,得产物1,3-双(γ-氨基丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷87.5g,纯度98.1%,收率为75.4%。

[0028] 实施例5:

[0029] 于1000mL不锈钢高压反应釜中加入125.4g (2.2mol) 烯丙胺、134.3g (1mol) 四甲基二硅氧烷、0.2g卡氏试剂,用氮气置换反应釜中空气8次,冲入0.2MPa压力的氮气后置于油浴锅中,搅拌并升温至80℃保持3h,再升温至110℃保持3h,待反应结束后冷却至室温;蒸出低沸物后收集(99~101℃/2mmHg)的馏分,得产物1,3-双(γ-氨基丙基)-1,1',3,3'-四甲基二硅氧烷194.2g,纯度98.6%,收率为78.1%。

[0030] 以上所述,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。