

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 77/00

B01J 19/18

C08G 77/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03825014.4

[43] 公开日 2005年11月9日

[11] 公开号 CN 1694916A

[22] 申请日 2003.6.9 [21] 申请号 03825014.4

[30] 优先权

[32] 2002.9.23 [33] US [31] 10/253,263

[86] 国际申请 PCT/US2003/018316 2003.6.9

[87] 国际公布 WO2004/026942 英 2004.4.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.9

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 拉迪斯劳·海尔泽

戴维·D·法里斯

戴维·B·戴维斯

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

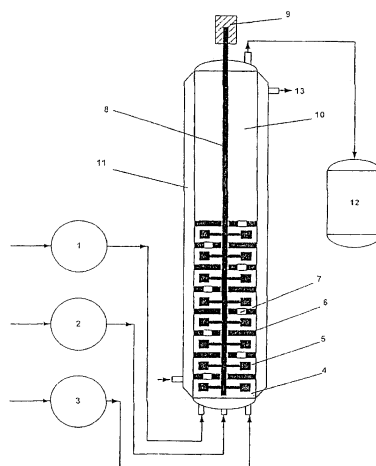
代理人 黄益芬 巫肖南

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图 1 页

[54] 发明名称 经多级叶片式混合活塞流管状反应器连续制备硅氧烷共聚物

[57] 摘要

本发明公开了一种生产硅氧烷共聚物的方法，其中该方法含有下列步骤：(a) 提供至少一个具有进口和出口的多级叶片式混合活塞流反应器；(b) 连续进料(i) 氢硅氧烷，(ii) 能够与所述氢硅氧烷反应的烯属取代的聚醚或烯烃，和(iii) 从多级叶片式混合活塞流反应器的进口处加入的反应催化剂；和(c) 从多级叶片式混合活塞流反应器的出口处连续排出含有硅氧烷共聚物而基本上没有未反应的氢硅氧烷的液流，条件是所述氢硅氧烷和所述聚醚或烯烃在多级叶片式混合活塞流反应器中在反应温度下的停留时间足以使硅氢化作用基本完成。



1.一种生产硅氧烷共聚物的方法,包括下列步骤:

(a)提供至少一个具有进口和出口的多级叶片式混合活塞流反应器;

5 (b)连续进料(i)氢硅氧烷, (ii)能够与所述氢硅氧烷反应的烯属取代的聚醚或烯烃, 和(iii)从多级叶片式混合活塞流反应器的进口加入的反应催化剂; 和

(c)从多级叶片式混合活塞流反应器的出口处连续排出含有硅氧烷共聚物且基本上没有未反应的氢硅氧烷的液流, 条件是所述氢硅氧烷和所述聚醚
10 或烯烃在多级叶片式混合活塞流反应器中在反应温度下的停留时间足以使硅氢化作用基本完成。

2.权利要求1的方法, 其中氢硅氧烷为含有任何硅氧烷单元组合的有机氢硅氧烷, 该硅氧烷单元选自 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2HSiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RHSiO_{2/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ 和 $HSiO_{3/2}$, 其中每个 R 基是独立选择的烃部分; 条件是该氢硅氧烷含有足
15 够的用以在每个硅原子上提供平均 1-3 个 R 基的含 R 硅氧烷单元和足够的用以在每个硅原子上提供 0.01-1 个硅键合氢原子的含 H 硅氧烷单元以及在每个硅原子上 R 基和硅键合氢原子的总数为 1.5-3.0。

3.权利要求2的方法, 其中该烃部分是 1-12 个碳原子的烷基部分、5-12 个碳原子的脂环族部分、或芳基部分, 任选地以 1-6 个烷基进行取代, 每个
20 烷基具有 1-6 个碳原子。

4.权利要求3的方法, 其中所有 R 基是相同的。

5.权利要求4的方法, 其中所有 R 基是甲基。

6.权利要求1的方法, 其中该烯烃反应物选自烯丙基氯、甲代烯丙基氯、
1-辛烯、1-己烯、戊烯、1-十八碳烯、烯丙基缩水甘油醚、乙烯基环己烯一
25 氧化物、(甲基)丙烯酸烯丙酯、全氟辛基亚乙基化物、和末端不饱和聚(烯化
氧)。

7.权利要求6的方法, 其中烯烃反应物为式
 $R^1(OCH_2CH_2)_v(OCH_2CH(CH_3))_w-OR^2$ 的末端不饱和聚(烯化氧), 其中 R^1 是含
有 2-10 个碳原子的链烯基, 且 R^2 选自氢、1-5 个碳原子的烷基、2-5 个碳原
30 子的酰基、乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基和三烷基甲硅烷基; v 的值在 0 至
约 50 之间; 且 w 的值在 0 至约 50 之间, 只要 v+w 的总数大于 0 即可。

- 8.权利要求1的方法,其中催化剂是含贵金属的催化剂。
- 9.权利要求8的方法,其中贵金属选自铂、钯和铑。
- 10.权利要求9的方法,其中贵金属是铂。
- 11.权利要求10的方法,其中催化剂选自氯铂酸和1,3-二乙烯基四甲基
- 5 二硅氧烷的铂络合物。
- 12.一种由生产硅氧烷共聚物的方法生产的硅氧烷共聚物,该方法包括下列步骤:
- (a)提供至少一个具有进口和出口的多级叶片式混合活塞流反应器;
- (b)连续进料(i)氢硅氧烷,(ii)能够与所述氢硅氧烷反应的烯属取代的聚
- 10 醚或烯烃,和(iii)从多级叶片式混合活塞流反应器的进口加入的反应催化剂;
- 和
- (c)从多级叶片式混合活塞流反应器的出口连续排出含有硅氧烷共聚物且基本上没有未反应的氢硅氧烷的液流,条件是所述氢硅氧烷和所述聚醚或
- 15 烯烃在多级叶片式混合活塞流反应器中在反应温度下的停留时间足以使硅
- 氢化作用基本完成。
- 13.权利要求12的硅氧烷共聚物,其中氢硅氧烷是含有任意硅氧烷单元组合的有机氢硅氧烷,该硅氧烷单元选自 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2HSiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RHSiO_{2/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ 和 $HSiO_{3/2}$,其中每个R基是独立选择的烃部分;条件是
- 20 该氢硅氧烷含有足够的用以在每个硅原子上提供平均1-3个R基的含R硅氧烷单元和足够的用以在每个硅原子上提供0.01-1个硅键合氢原子的含H硅氧烷单元以及在每个硅原子上R基和硅键合氢原子的总数为1.5-3.0。
- 14.权利要求13的硅氧烷共聚物,其中烃部分是1-12个碳原子的烷基部分、5-12个碳原子的脂环族部分、或芳基部分,任选地以1-6个烷基进行取代,每个烷基具有1-6个碳原子。
- 25 15.权利要求14的硅氧烷共聚物,其中所有R基是相同的。
- 16.权利要求15的硅氧烷共聚物,其中所有R基是甲基。
- 17.权利要求12的硅氧烷共聚物,其中烯烃反应物选自烯丙基氯,甲代烯丙基氯、1-辛烯、1-己烯、戊烯、1-十八碳烯、烯丙基缩水甘油醚、乙烯基环己烯一氧化物、(甲基)丙烯酸烯丙酯、全氟辛基亚乙基化物和末端不饱和
- 30 和聚(烯化氧)。
- 18.权利要求17的硅氧烷共聚物,其中烯烃反应物为式

$R^1(OCH_2CH_2)_v(OCH_2CH(CH_3))_w-OR^2$ 的末端不饱和聚(烯化氧), 其中 R^1 是含有 2-10 个碳原子的链烯基, 且 R^2 选自氢、1-5 个碳原子的烷基、2-5 个碳原子的酰基、乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基和三烷基甲硅烷基; v 的值在 0 至约 50 之间; 且 w 的值在 0 至约 50 之间, 只要 $v+w$ 的总数大于 0 即可。

- 5 19. 权利要求 12 的硅氧烷共聚物, 其中催化剂是含贵金属的催化剂。
 20. 权利要求 19 的硅氧烷共聚物, 其中贵金属选自铂、钯和铑。
 21. 权利要求 20 的硅氧烷共聚物, 其中贵金属是铂。
 22. 权利要求 21 的硅氧烷共聚物, 其中催化剂选自氯铂酸和 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物。

10

经多级叶片式混合活塞流管状反应器连续制备硅氧烷共聚物

5 技术领域

本发明涉及一种用于制备硅氧烷-氧化烯共聚物的改进方法。更具体地说,本发明涉及一种连续生产具有聚烷氧基取代链的含硅氧烷共聚物的方法,以及由此方法生产的产物。

10 背景技术

早在1958年,在Bailey的美国专利2,834,748中已将含硅氧烷的共聚物作为聚氨酯泡沫稳定剂,而且其也是随后的大量专利的主题。它们还可用于很多应用,最经常在农业添加剂中作为表面-张力减弱剂(参见Stevens, P. G., Pesticide Science, 1993,38:103-122),但还可作为涂料添加剂(参见Fink, F., Journal of Coating Technology, 62, No. 791, December 1990),消泡剂(国际公布专利申请PCT/US94/06804),和乳化剂(美国专利4,782,095和4,801,447)。每年全球制备的这种共聚物的总量估计已超过1亿磅。

可氢硅烷化的(hydrosilatable)烯烃,例如烯丙基封端的聚亚烷基氧或1-辛烯与氢化硅氧烷例如聚(二甲基)(甲基氢)硅氧烷在适宜的催化剂存在下的反应是已知的。同样,如烯丙基氯或1-辛烯的可氢硅烷化的烯烃与例如三甲氧基硅烷的氢化硅烷(hydridosilanes)在适宜的催化剂存在下的反应也是已知的。

美国专利5,559,264公开了一种在钨催化剂存在下并优选在基本不含惰性溶剂的条件下,通过烯丙型氯化物与小量摩尔过量的氢化甲氧基硅烷反应来制备氯代烷基烷氧基硅烷的方法。

美国专利5,986,022公开了一种生产硅氧烷共聚物的连续方法,其使用一系列至少一个搅拌的釜式反应器,在所述系列反应器的最后粗产物流供给至少一个活塞流反应器,其中该粗产物流是足够均匀的,从而使在活塞流反应器中进行进一步反应的该粗产物流不发生相分离。

30 美国专利6,015,920公开了一种在烯烃和氢化硅烷或氢化硅氧烷之间进行硅氢化反应的方法,其中将反应器输出的部分连续循环到反应器中。

美国专利 6,291,622 公开了一种通过在含有 C-C 多键的物质上过渡金属-催化添加含 SiH 基聚硅氧烷来制备有机改性聚硅氧烷的连续方法,具体地说是将含有 C-C 多键的物质进行连续氢化硅烷化的方法,该方法包括在均相或多相催化剂存在或不存在下,将反应物引入具有用以混合起始材料和所形成产物的静态混合单元和/或动态混合单元的环状、可加热、可冷却反应回路中,在反应回路中保持反应混合循环直至达到预定转化度,随后将仍含有原料的反应混合物转移到管式反应器(tube reactor)以完成反应,并通过接收器将其取出。此外,描述了用于进行该方法的适宜的工业装置。

美国专利 6,410,772 公开了一种实施氢化硅烷化反应的连续方法,包括在铂催化剂(C)连续存在下,在装配有搅拌器和位于反应器内的活塞流保持装置的管状反应器内,使每个分子具有至少一个键合硅的氢原子的液体有机硅化合物(A)与每个分子具有至少一个脂肪族不饱和键的液体有机硅化合物(B)之间进行氢化硅烷化反应。

德国 Offenlegungsschrift 196-32157 A1, 公开了一种用于连续生产 3-卤代丙基有机硅烷型有机硅化合物的方法,其通式结构为:



其中 R 代表 CH₃、C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅ 或 OC₃H₇;

Y 代表 F、Cl、Br 或 I; 且其中

每个 a 和 b 代表 0、1、2 或 3 中的一个数字, a+b 的和等于 1、2 或 3。通过阻止浸提物反应完全,也就是将转化率调节至不足组分总重量的约 10-80%,以此来抑制副产品的形成。

美国申请 09/917,080 公开了一种制备硅氧烷共聚物的连续方法,其使用至少一个静态混合活塞流反应器,和任选的两个串联或并联的静态混合活塞流反应器。由此生成的硅氧烷共聚物基本上不含未反应的氢硅氧烷原料,且无需进一步提纯即可使用。该静态混合活塞流反应器含有静态混合单元,其能够产生足够强度的漩涡和涡流,使两相液体混合物,例如氢硅氧烷流体和聚醚烯属反应物每种物质液滴经受剪切,从而使一相分散进入另一相中,使两相之间形成密切接触,从而使反应能够进行,直至在化学上不再可能发生相分离。

人们对寻找实施硅氢化反应的改进模式存在兴趣。这种改进是难以形容的复杂,这是由于通常会形成各种副产物(它们的特性)以及需要控制它们的

形成并将那些必定会形成的物质从所需的硅氧烷共聚物产物中除去。此外，氢硅烷化反应本身对很多条件敏感，从而使平衡竞争效果和接受非最佳结果变得重要。

某些用以进行硅氢化反应的方案虽然有效,但存在缺点。例如,通常的间歇操作生产一种粗产物,其含有所需的氢硅烷化的硅氧烷共聚物与副产物、反应溶剂和一种或多种未反应的反应物的混合物。这种粗产物需要对其进行处理以在后续阶段中回收所需的产物,且需要对其进行贮存,直到其到达该段反应器。该贮存,即使是临时的,也具有降解产物的危险且存在粗产物与其它产物交叉污染的危险。而且,在反应方案中,贮存粗产物代表了提高该方法总体成本的累积存量。

此外,在连续法中,如美国专利 5,986,022 所述进行操作,在使用非搅拌活塞流反应器之前,要求使用多搅拌釜反应器,否则有可能发生反应物的相分离并引发产物中的潜在性能问题。而且,虽然在某些应用中有利,但当与间歇法相比较时,可以获得共聚物产物的分子量分布的微小差异。

在以下讨论中,用"含硅氧烷的共聚物"术语是指由含甲基甲硅烷氧基部分的化学个体与至少一个其它化学个体(例如与聚醚,与烷基烯烃,或与含有烯属未取代基团和用其它化学官能团取代的化合物)形成的组合而获得的总的化学个体;或这些个体的组合。因而,三聚物,例如含有二甲基甲硅烷氧基基团、聚醚基团、和烷基甲基甲硅烷氧基基团的聚合个体,可包括在该共聚物的定义中。而且,二烷基、四甲基二硅氧烷可包括在该定义中,例如 α, ω -[二(聚氧化烯)丙基]聚二甲基硅氧烷。

有效地制备这种共聚物的两个主要因素是: 1)成本低,和 2)废料少。虽然第二个因素本来就影响第一个因素,但成本上的相对意义较小;但废料对环境的影响大,且其后必须安装废料处理设备以防止共聚物对环境产生非人为的影响。因此,更有效的制备方法或处理是相当有用的。此外,如果用于该方法或处理的设备需要较少的制备成本,那么这种方法或处理将对生产商具有吸引力。

本发明通过连续法的方式满足了这一需要。连续体系比间歇式反应器体系小得多且因而成本更低。但从操作的观点来看,更重要的是它们产物量少,因而易于清洗。因此,如果比较两种不同产物之间的清洗,它们产生的废料较少且由于设备"停顿"而损失的物质也少,因此总的效率更高。从操作的观

点来看，它们还更"可控"，在这个意义上，反应范围或程度主要决定于反应器或设备的设计，与间歇式反应器体系相反，其中反应范围或程度主要取决于经过的时间，可以通过许多可变条件对该因素进行显著地影响，例如原材料纯度、温度、原料结构、及其它。

5 化学反应可以用间歇方式、连续方式或混杂方式(部分间歇或部分连续)进行。例如，在间歇方式中，制备本发明的类型的含硅氧烷的共聚物所必需的反应物为(1)硅氧烷甲基氢流体(在下文中称为氢硅氧烷流体)；和(2)烯属封端的聚醚(在下文中称为聚醚或烯丙基-聚醚)或其它烯属封端的化合物(在下文中称为烯烃或烯属化合物)。将两种组分混合在一起，以适宜的量，添加
10 贵金属催化剂。然后进行剧烈的反应，且烯烃通过硅氢化化学连接到硅氧烷上。

由于在大多数情况下，氢硅氧烷流体和聚醚或烯烃不混溶，因而经常使用相容性试剂以促进反应。虽然该试剂不必使用足够的量来使两组分全部溶解，但通常还是称其为溶剂。如果氢硅氧烷流体和聚醚或烯烃足够低，达到
15 痕量组分，则可以减少"溶剂"的量(参见美国专利 4,025,456 和 3,980,688)，在某些情况下减少到零。然而，在那些情况下，良好的混合甚至变得更为重要，以使两个(相对)不混溶的相之间的接触最大化。

原材料之间的反应不是必须要以纯间歇方式进行。例如，如果氢硅氧烷流体的反应性非常高，可以将聚醚或烯烃全部加入反应器中，可以加入一部
20 分氢硅氧烷流体，通过添加贵金属催化剂溶液来催化反应，且随后加入剩余的氢硅氧烷流体，并且在初始反应减少放热后，其以保持反应可控的速度加入。这种方法有时称为半间歇或(不确切的)半连续。如果最初氢硅氧烷流体和聚醚或烯烃都只是部分加入，且在反应引发后连续地加入所有组分直至充满反应器，则该反应可(确切地)称为半连续。

25 在一般意义上，有两种连续式反应器在理论上适合于共聚物的形成：连续搅拌釜式反应器(称为 CSTR's)；和活塞流反应器。CSTR 简单地说是釜，通常剧烈搅拌，将反应物和催化剂-所有间歇反应组分-连续地加入釜中，连续提取产物并且其速度与反应物加入的总速度相同。然而，由于这类反应器固有的性质，不是任何反应物的全部都可以完全均匀地消耗。虽然该体系
30 有剧烈搅拌，但通过对内含物的提取，仅在瞬间之前引入体系中的新反应物与已经在釜中存在较长时间(即，它们已经反应)的老反应物一起离开该反应

器的概率是有限的,并且因此已变成了粗产物。在本领域中公知,含硅氧烷的共聚物含有未反应的氢硅氧烷流体完全不适于制备某些聚氨酯泡沫;例如,其提供低的潜在柔软/块状泡沫(slab-stock foam)且在最坏的情况下可以是崩塌柔软/块状泡沫。

- 5 在最简单型式的活塞流反应器中,将所有反应物引入足够长度的管道的前端以确保完成反应。该管道通常保持在反应温度下,且沿着管道的长度方向发生反应。

根据使反应进行完全(即,至少一个反应物已经被完全消耗掉)所必需的时间来确定管道的长度。可以通过使用活塞流反应器也许可防止上述未反应的氢硅氧烷流体离开 CSTR 反应器的问
10 题,没有连续混合就不会这样,在初始混合后不混溶的氢硅氧烷流体和聚醚将很快发生相分离,从而导致反应进行得越来越慢。(实际上,不进行搅拌,反应迅速停止,且即使重新进行搅拌,也无法继续进行,该结果据信是由贵金属催化剂的逐渐的、不可逆转的减活引起的。)

- 15 因而,这两个标准连续式反应器体系中没有一个可以单独地用以有效制备硅氧烷-聚醚共聚物,或任何其它与反应物不混溶的含硅氧烷共聚物,如美国专利 5,986,022 所教导的。

可能有争议的是,早前所指的相容性试剂或"溶剂"在活塞流反应器中可以作为一种工具来保持相的相容性。然而,获得一个相所需要的溶剂体积是
20 不合实际的大因而丧失了连续式反应器体系所固有的优势,这是由于溶剂的大体积和随后去除任何挥发物(或不然的话,溶剂会影响共聚物的使用)的附加要求影响了设备的必要尺寸。在"溶剂"不存在或低于相容量的情况下,并以间歇方式和使用标准氢硅氧烷流体和不混溶聚醚或烯烃反应物,该反应经常且不可预见地只进行到部分完成的程度。该完成程度往往是低到足以在
25 非搅拌活塞流反应器体系中将会发生而且肯定会发生相分离。相分离总是或者部分地或者完全地伴随着贵金属催化剂的减活。

发明概述

30 本发明涉及称为氢硅烷化的反应,其中聚硅氧烷与烯烃反应,该聚硅氧烷是由氢和烷基和/或烷氧基取代的。具体地说,本发明涉及硅烷化(silanic)聚硅氧烷的氢硅烷化,此外还包括下述的其它类型。

CSTR 和非搅拌活塞流反应器都不能单独用来连续制备适用于氨基甲酸酯泡沫的硅氧烷-聚醚共聚物。然而,已经发现当它们组合使用时,只要在进入活塞流反应器之前,氢硅烷化反应已经能够提供均相反应体系而不出现相分离现象,如美国专利 5,986,022 中所述的反应器体系就可以有效地驱动反应完成。

现在已经发现含硅氧烷的共聚物可以在多级环境和保持活塞流的设备中以连续方式在装有搅拌浆叶的管状反应器中进行制备。通过单独使用一种特定类型的连续多级叶片式混合活塞流管状反应器,且通过在某些仔细设定的条件下进行操作,可以容易地保持整个活塞流条件,从而导致完全和均一的 SiH 反应并克服了美国专利 6,410,772 所指出的限制,其中,在该多级叶片式混合活塞流管状反应器中,每级的转动叶片与置于叶片之间的分离固定隔板相互隔绝。

此外,发现在该连续多级混合活塞流方式中生产的共聚物实际上与间歇生产的产物相同,而在某些方面与那些通过如美国专利 5,986,022 描述的连续 CSTR 法制备的产物不同。

因而,在一个方面,本发明涉及一种生产硅氧烷共聚物的方法,其含有下列步骤:

(a)提供至少一个具有进口和出口的多级叶片式混合活塞流反应器;
(b)连续进料(i)氢硅氧烷, (ii)能够与所述氢硅氧烷反应的烯属取代的聚醚或烯烃,和(iii)从多级叶片式混合活塞流反应器的进口加入的反应催化剂;
和

(c)从多级叶片式混合活塞流反应器的出口连续排出含有硅氧烷共聚物且基本上没有未反应的氢硅氧烷的液流,条件是所述氢硅氧烷和所述聚醚或烯烃在多级叶片式混合活塞流反应器中在反应温度下的停留时间足以使硅氢化作用基本完成。

在优选实施方式中,本发明的方法在步骤(c)之前还有至少一个精加工步骤,例如过滤或真空反萃取。

在另一个方面,本发明涉及由生产硅氧烷共聚物的方法生产的硅氧烷共聚物,该方法包括下列步骤:

(a)提供至少一个具有进口和出口的多级叶片式混合活塞流反应器;
(b)连续进料(i)氢硅氧烷, (ii)能够与所述氢硅氧烷反应的烯属取代的聚

醚或烯烃，和(iii)从多级叶片式混合活塞流反应器的进口加入的反应催化剂；
和

- (c)从多级叶片式混合活塞流反应器的出口连续排出含有硅氧烷共聚物且基本上没有未反应的氢硅氧烷的液流，条件是所述氢硅氧烷和所述聚醚或
5 烯烃在多级叶片式混合活塞流反应器中在反应温度下的停留时间足以使硅
氢化作用基本完成。

附图说明

图 1 是代表本发明的多级叶片式混合活塞流反应器的简图。

10

具体实施方式

反应物

本发明用于在此称为“氢硅氧烷”的反应物和聚醚或烯烃之间的反应，
一般为催化反应。

- 15 该氢硅氧烷可以为含有硅氧烷单元任何组合的有机氢硅氧烷，该硅氧烷
单元选自 $R_3SiO_{1/2}$ 、 $R_2HSiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RHSiO_{2/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ 和 $HSiO_{3/2}$ ，条件
是该氢硅氧烷含有足够的用以在每个硅原子上提供平均 1-3 个 R 基的含 R 硅
氧烷单元和足够的用以在每个硅原子上提供 0.01-1 个硅键合氢原子的含 H
硅氧烷单元以及每个硅原子上 R 基和硅键合氢原子的总数为 1.5-3.0 即可。

- 20 每个 R 基是独立选择的烃部分。优选地，烃部分为 C_1-C_{12} 的烷基，例如
甲基、乙基、丙基、丁基、戊烷基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、及其
同分异构体；含有 5-12 个碳原子的脂环族基，例如环戊基、环己基和环辛
基；和芳基，例如苯基，任选地以 1-6 个烷基进行取代，每个烷基具有 1-6
个碳原子，例如甲苯基和二甲苯基。更优选所有 R 基均相同且为甲基。

- 25 用于本发明的氢硅氧烷一般为氢含量约 5cc/gm 至约 334cc/gm 的流体。
只要使用适宜的泵，该流体的粘度范围可以从小于 1cstk(厘沲)至大于
300cstk。这些流体的结构范围为纯单体，例如 1,1,2,2 四甲基二硅氧烷(M'M')，
至具有 $MD_{150}D'_{10}M$ 结构的聚合补偿流体。二甲基氢甲硅烷氧基端-嵌段结构
也可用于制备线型嵌段共聚物，有时指 $(AB)_nA$ 结构。对氢硅氧烷的结构似
30 乎没有限制，但是其受共聚物产物的具体处理(实践)和所需性能的限制。

用于本发明实践的烯烃反应物可以是在所需的反应中与氢化硅烷或氢

化硅氧烷反应的任何烯烃。在本文中，术语"烯烃"不但包括不饱和烃，而且包括具有可以氢硅烷化的烯属或炔属不饱和的任何化合物，包括，但不限于，乙炔和烯丙基起始材料。优选用于本发明实践的烯烃包括烯丙基氯和甲代烯丙基氯。其它有用的烯烃反应物包括：1-辛烯、1-己烯、戊烯、1-十八碳烯、

5 烯丙基缩水甘油醚、乙烯基环己烯一氧化物、(甲基)丙烯酸烯丙酯和全氟辛基亚乙基化物。进一步的例子还包括末端不饱和聚(烯化氧)，其端基是例如乙烯基、烯丙基或甲代烯丙基，和重复乙烯氧和/或丙烯氧单元的链。

活性聚(烯化氧)反应物的反应符合式



10 可以理解，该聚烯化氧部分可以是乙氧基和丙氧基单元的嵌段或无规共聚物，且一般为不同链长和组成的分子的共混物。在上式中， R^1 指含有2-10个碳原子的链烯基，且优选为乙烯基、烯丙基或甲代烯丙基， R^2 主要指氢或

R^2 可以为含有1-5个碳原子的烷基、含有2-5个碳原子的酰基、乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基或三烷基甲硅烷基。下标v的值在0至约50之间且下标

15 w的值在0至约50之间，只要v+w的总数大于0即可。

所用的烯属未取代聚醚反应物的结构范围一般为从标称分子量为204道尔顿的聚亚烷基氧单烯丙基醚的全部环氧乙烷，到标称分子量为4000道尔顿及更高的40%环氧乙烷和60%环氧丙烷，或到标称分子量为1500道尔顿的所有环氧丙烷。聚醚是封端的(capped)(例如，甲基、烯丙基醚)还是未封

20 端的(uncapped)(单烯丙基醚)并没有意义。

优选存在适宜的缓冲剂，具体的是如果聚醚是未封端的聚醚，则为如美国专利4,847,398中公开的任意一种，该专利的公开内容在此作为参考文献引入。

还可以加入一种或多种附加的烯烃或烯属化合物作为反应物。如果使用，它们可以为任何标准结构。例如，乙烯有时作为聚氨酯泡沫表面活性剂

25 与烯丙基-聚醚使用以改善相容性；乙烯基环己烯一氧化物用作共-反应物，与烯丙基-聚醚形成用于织物软化的三聚物；以及丁子香酚和聚醚与氢硅氧烷流体使用以生产普通柴油燃料消泡共聚物。支链烯烃，单独使用，可以与氢硅氧烷流体组合使用以生产聚氨酯泡沫表面活性剂(参见美国专利

5,001,248)。

30 如本领域已知的，反应物优选的是经纯化的。

不需要相容性试剂或"溶剂"，但可以加入低量(low level)不相容性试剂或

"溶剂"而不牺牲该方法的效率。然而, 如果这样做, 需要引入溶剂萃取体系或溶剂保留在共聚物产品中, 如美国专利 4,857,583 和 5,153,293 所教导的。

如上所述, 优选的是在硅氢化催化剂存在下进行硅氢化反应。因而, 通过使用催化量的含贵金属催化剂, 促进了氢硅氧烷和烯属未取代聚氧化烯或不饱和烯烃反应物之间的硅氢化反应。这种催化剂是公知的, 包括含铂、钯和铑化合物。在 Comprehensive Handbook on Hydrosilylation, B. Marciniec 编, Pergamon Press 出版, NY 1992 中有详述。一般而言, 优选铂催化剂, 且特别优选氯铂酸和 1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷的铂络合物。

催化剂的使用量应能够有效地进行引发、持续和完成硅氢化反应。如果使用, 催化剂的量通常在约 1 至约 100 份每百万(ppm)的贵金属的范围内, 基于反应物和溶剂混合物的总份数。优选催化剂浓度为 3-50ppm。

硅氢化反应可以在添加剂(或"缓冲"剂) 任选地存在下进行, 该添加剂(或"缓冲"剂)例如美国专利 4,847,398 或美国专利 5,986,122 中公开的羧酸盐或美国专利 5,986,122 中公开的抗氧化剂。在美国专利 4,847,398 中, 公开了"缓冲"盐的使用, 该盐具有防止羟基与 SiH 部分进行脱氢缩合的作用。该技术可以有效地防止在未封端聚醚(例如, 烯丙基聚环氧乙烷二醇)的硅氢化期间产生不需要的副产物。在本发明中这种"缓冲"剂的使用将提供与间歇方法相同的结果。然而, 在这种情况下, 在将盐引入多级叶片式混合活塞流反应器中之前, 必须将其预溶解在聚醚中。在所有方面, 盐或其它选择的缓冲剂所使用的浓度和期望的效果均能与间歇方法相比。在多级叶片式混合活塞流反应器中所使用的稳态浓度应与在间歇方法中所使用的相等。

硅氢化反应可以任选地在位阻氮化合物(例如在美国专利 5,191,103 中公开的那些)或磷酸盐(例如在美国专利 5,159,096 中公开的那些)存在下进行。取决于制备方法和反应物的特性, 这些添加剂的一种或多种可以在硅氢化反应期间存在。例如, 由于在随后的羟基被烯丙型、甲代烯丙基、甲基或酰基封端过程中偶然暴露于痕量氧、或由于碱性催化剂被磷酸的中和, 使低水平(但有时足够)的羧酸盐或磷酸盐已经存在于烯属取代的聚氧化烯中。在这种情况下, 不必有意地加入盐或其它添加剂。

30 设备

本文所使用的术语"紊流流动"是指液体通过多级叶片式末端(tip)流动,

产生足够强度的漩涡和涡流，使两相液体混合物，例如在此所述的硅氧烷和聚醚(或聚醚/烯烃混合物)，液滴经受的剪切力足以使一相分散进另一相中，从而使它们不容易比化学反应(硅氢化反应)的两至三个半衰期(half-lives)更快地分成两个清晰的相。因而，在柱状活塞流反应器的多级叶片式混合部分

5 中，确保两相(硅氧烷和聚醚)的密切接触有足够长的时间，从而在进入反应器的非搅拌活塞流部分之前，可使反应完成 75-90%。多级混合腔是否适宜将取决于下列一些因素：

- 1)液体混合物的流量率(体积对流量比)；
- 2)硅氧烷/聚醚(或聚醚/烯烃混合物)组分的相对混溶性；和
- 10 3)由多级叶片式叶轮的设计和构造所赋予的液滴剪切强度。

例如，使用一种设计有更多数量混合腔及随后的非搅拌活塞流保持装置，可以产生足够高的流量，而具有低搅拌器叶片速度(低 rpm)的低流量和活塞流保持装置不足以破坏液滴大小使其能充分反应来防止相分离。同样地，相同的"混合腔"设计，重复多个，可以有足够均匀程度以有利于相的相

15 容，而单一的混合腔可能导致不完全的反应。

尚无通用的准则可用来预测哪种多级叶片式混合器构件设计最为有效，或必须使用多少长度的反应器或多少数量的混合腔或多少流速。一般的一些规则如下：含较少量活泼氢的硅氧烷用更多的极性聚醚进行氢硅烷化，要求更大的各腔湍流，即，腔的数量多、更长的管柱，和最有效的多级叶片式混

20 合效力。与硅氧烷最小相容的聚醚为低分子量、或未封端、或具有更高的组分如环氧乙烷、或这些因素的任意两种或三种。最小相容的硅氧烷/聚醚混合物将要求最大的长度、或更高数量的腔、或在单独的腔中的最强烈的搅拌(更高的叶片的转速 rpm)、或这些因素的任意两种或三种的组合。一般来说，倾向于与硅氧烷/聚醚混合物相容的烯属反应物(除了聚醚外)将减少对于更大

25 长度、更大流速、或更多混合腔的要求。

在本文中，术语"湍流"意味着由漩涡和涡流引起的更大程度的剪切，与较小、更平稳的混合相反。术语"紊流"是指结合了湍流的特性。

使用至少一个(或者可以任选地两个或更多个串联在同一管状反应器中)多级叶片式混合活塞流腔来实施本发明，该腔具有足够的长度、直径、和内部

30 搅拌特性来提供适宜的停留时间。这可以是任何一种已知的形成湍流的设计。每个都装配有反应物的进口、产物液流的出口、和在每个单独的叶片式

混合腔中剧烈搅拌活塞流反应器内容物的装置。在管状反应器的设计中，最后的多级叶片式混合活塞流腔的出口任选地跟随有非搅拌管状活塞流反应器。如果使用溶剂，可以任选地连接到产物洗提器进口以去除反应溶剂。(参见图 1)

- 5 在多级叶片式混合活塞流反应器中的停留时间稍取决于特定反应物的本性和所要求的通过率。对于某些反应，所需的硅氧烷共聚物形成速度应使停留时间足够短。在其它反应中，可以需要更长的反应时间。这可以通过原料引入该反应器单元的速度或速率来控制或者通过腔的设计长度和多级混合组件的数量来进行控制。

10

操作

- 在稳态下，将反应物连续地加入多级叶片式混合活塞流反应器的入口。任选地，催化剂还可以连续地或间歇地沿着多级叶片式混合活塞流反应器的长度加入。供给到该方法的活性聚醚或聚醚+烯烃的总量，优选的是，以供给的氢硅氧烷的总量为基础表示为化学计量过量，因为最终硅氧烷共聚物产物不可避免的含有不超过痕量（即，小于 0.1 重量%）的未反应的氢硅氧烷，且优选的是，根本不含未反应的氢硅氧烷。

- 已经发现，与本发明方法的有效性显著相关的条件是反应必须在多级叶片式混合活塞流反应器中进行到这样的程度，即在该程度下离开最终混合腔的液流在进入管状活塞流部分的非搅拌部分之前为均相。尽管众所周知氢硅氧烷与反应的聚醚反应物存在不相容特性，但令人惊奇的是已经发现可以在多级叶片式混合活塞流反应器中获得均匀度。更加令人惊奇的是还发现当横向通过多级混合腔活塞流反应器时，粗产物流实际上确实获得了其均匀性而不发生人们认为会出现的相分离。粗产物达到均匀性的这点一般对应于氢硅氧烷到硅氧烷共聚物的约 80-90%的转化率。该点有时称为“澄清点”。

- 20 为了帮助确保粗产物流已通过澄清点，优选在足够的温度、停留时间、和催化剂载量的条件下，在多级叶片式混合器和活塞流反应器中进行反应，从而使离开该单元的液流为均相且完全反应。

- 对催化剂减活具有同等重要作用的是反应物进入和流出连续体系的流速。由于催化剂减活迅速向结束硅氢化反应的方向进行，因而在进入活塞流体系的非搅拌部分之前或在其中完成反应是重要的。

因而,在本发明的一个实施方式中,在多级叶片式混合活塞流反应器中计量加入烯丙基-聚醚或烯烃或其两者、铂催化剂溶液、和氢硅氧烷流体,且内容物的温度提高并保持在45°C和135°C之间,同时粗产物流横向通过该单元的长度。最初以足够的速度加入催化剂的水平以使全部内容物达到期望的贵金属浓度,且然后以足够的速度加入以保持该浓度。在加入催化剂后,多级混合器中观察到了放热温升。一旦充满活塞流反应器,物流任选地可以开始进入常规的洗提单元以去除痕量挥发物,从而降低气味或可燃性,或者如果需要,可以将产物收集并进一步处理,例如,通过在其它地方进行的过滤或萃取。离开活塞流反应器的共聚物不要求任何进一步的反应,适合于用作表面活化剂。

可以根据所制备产物的特定需要来调节体积(尺寸)和多级叶片式混合腔的数量,目的是通过在每个腔中的剧烈湍流来获得相的相容。如果离开最后腔的反应混合物的样品有相分离的迹象(例如,形成两个不同的相),或如果离心作用去除气泡下,样品保持混浊(表示未完全反应),则显然需要附加混合腔或更大的搅拌器叶片转速。

在该体系的优选实施方式中,硅氢化反应在管状反应器(参见图1)中连续进行,该管状反应器为圆柱形、在每个混合叶片腔4之间装有"固定环形分离隔板"6的多混合腔4和其后的最终混合叶片腔。环形横截面的固定分离隔板具有至少一个穿孔或孔7,以保持反应器内的通流。因此,可以在该设计的腔中的高剪切叶轮5提供搅拌作用的同时确保在整个管状反应器长度方向上的高活塞流特性。这允许适当的硅氢化反应时间且如果选择平均停留时间使其稍多于完成反应所需的时间,则有可能得到预期的反应转化率。

典型的固定分离隔板构造如图1中的标号6所示。如果分离隔板太小或含有太多穿孔,则有丧失反应器中活塞流特性的危险。因此,应使固定分离隔板的截面面积最大化,优选大于管状反应器截面面积的90%。固定分离隔板的数量应该至少等于分离的搅拌器叶片的数量。一组搅拌器叶片和一个固定分离隔板构成单独搅拌段或腔。混合段的数量越多,活塞流模拟条件越好。预期需要使用至少六个搅拌段或腔,优选十个或更多。反应器可以具有垂直或水平构造;优选垂直。

通过上述方法生产的共聚物似乎不同于美国专利5,986,022中制备的共聚物。在聚氨酯泡沫的生产中,一种方法的独特性体现在共聚物性能中。本

发明的硅氧烷共聚物可以按照与已知的间歇法制备硅氧烷共聚物表面活性剂相同的方法用于这样的生产中，而不需调整反应物的化学计量。因而，形成含有多元醇组分、聚异氰酸酯预聚物、催化剂、任选的助发泡剂、和硅氧烷共聚物表面活性剂的可发泡混合物并进行反应以生产聚氨酯泡沫。

- 5 与根据美国专利 5,986,022 生产的共聚物相反，本发明方尖生产的共聚物能生产出稳定的柔韧的聚氨酯泡沫(不崩塌)，与间歇生产共聚物表面活性剂相似或相同，它是细孔结构(较低等级)并在性能上更为有效(较高发泡)。本领域公知，聚醚侧链的分子量强烈影响效力和发泡胞状结构质量：更高的分子量产生更有效的表面活性剂，即，需要较小分子量以获得同等的聚氨酯
- 10 反应混合物发泡程度，但更紧密的(较少开室)和更粗糙的泡孔结构。

因而，根据本发明通过连续方式生产共聚物，氢硅氧烷流体与烯丙基-聚醚的组合方式与之前的连续方法相比似乎意外地有明显的改变，这与观察到的其在稳定聚氨酯泡沫和更细化泡孔结构的能力上的改变相一致。

- 在本发明中，重要的是在每段混合腔中优化停留时间(体积-对-流量比)，
- 15 以在整个单元的长度方向上保持活塞流特性。在美国专利 5,986,022 教导的连续搅拌釜式反应器模式中的储罐很大且因而在每个搅拌釜中的平均停留时间也大得多；从而，SiH 分子在任一时刻仅部分地反应且通过该设计类型的流量与活塞流设计不一致。这些体积-对-流量的差异与这样的假说一致，即反应以不同的化学历程进行时在用本发明共聚物表面活性剂制备的聚氨酯泡沫中
- 20 观察到的泡孔结构在质量上和发泡效力上的巨大差异就是对此的证明。

因而，多级混合器方法提供了聚醚分子沿着硅氧烷主链的分布，这与通过分批法所获得的相似，即，产物性能与间歇制备的产物相似或相同。

- 然而，在所附权利要求中叙述了本发明的范围，下列具体实施例说明了本发明的某些方面且，更具体地说，指出了对其进行评估的方法。因此，应
- 25 当理解，实施例仅用以说明而非对本发明进行限制。除非另有说明，所有份和百分数均为重量份和重量百分数。

实施例

下列测试方法用于评估实施例中获得的产物。

- 30 **发泡试验：**

除非在实施例中另有说明，根据在 Urethane Chemistry and Applications,

K. N. Edwards, Ed., American Chemical Society Symposium Series No., 172, A. C. S., Washington, D. C. (1981), pg 130 和 J. Cellular Plastics,

November/-December 1981 pgs. 333-334 中描述的一般方法制备聚氨酯泡沫。

在实验室规模下,该方法中用于吹胀聚氨酯泡沫的混合和发泡的基本步骤包括:

1.将配料成分称重并准备以预定次序加到混合容器中。

2. 将配料成分(除聚异氰酸酯外)进行剧烈搅拌, 并进行指定时间的"脱气"。可以在混合之前, 加入助发泡剂(如果使用这种助剂)而不是水。

3.加入聚异氰酸酯并将配料进行再次混合。将混合的配方快速倒入顶部开口容器中, 例如用于厚的泡沫板的顶部开口可任意处理的塑料桶, 使泡沫可以发起。

4.在发泡完成后, 将泡沫从混合过程开始的时刻起放置三分钟, 然后在115℃烘箱中后固化十五分钟。

通过泡沫的结构来判断泡孔的均匀度(表 1, 泡孔结构等级在 4 和 12 之间), 其中等级"4"(最优)具有小的均匀泡孔结构, 而等级"12"(最差)具有大而

不均匀粗糙泡孔结构。对泡沫进行两次评估并对数值进行平均。在从泡沫塑料块的底部三英寸获得的水平 1/2 英寸(1.27cm)厚切割泡沫上, 使用 NOPCO 仪器获得氨基甲酸酯泡沫气流(表 1, AF)。泡沫孔隙率通过 1/2 英寸(1.27cm)厚切割泡沫的气流的升/秒来测定。

20

粘度:

在 25℃下, 使用校准的 Ostwald 粘度计来测定粘度, 该粘度计给出大约 100 秒的流出时间。重复测定直至流出时间读数相差 0.1 秒以内。通过下列等式进行计算:

25 $E \times F = \text{粘度}(\text{cstk}),$

其中 E 为流出时间 (单位为秒) 且 F 为校正系数。

多级叶片式混合活塞流反应器装置

多级叶片式混合活塞流反应器包括如图 1 所显示的管状反应器。该管状反应器长 600mm, 内径 50mm。如图示的管状反应器, 含有八个搅拌反应段 4, 其长 20mm 且具有用于反应的 4-8 分钟平均停留时间(参见实施例)。这八

段中的每一段均以直径 44mm、转速 300rpm 的高剪切径流式叶轮 5 进行搅拌。每个固定分离隔板 6 具有 50mm 直径且其最厚处为 7mm、具有中心 9mm 的圆形穿孔以配合 8mm 的旋转中轴 8。每个固定分离隔板 6 还具有 7mm 圆形穿孔 7 以适应反应物流动并分级(sized)以保持反应物的适当的活塞流尽可能平滑地通过叶片式混合腔的长度及非搅拌活塞流部分 10。管状反应器套有带有出口 13 的循环热油系统 11 以保持反应温度。通过泵 1 装置连续地将补偿的甲基氢聚硅氧烷流体从储罐经带有单向止逆阀的特氟隆管线加入多级叶片式混合活塞流反应器的第一腔 4 的基底中。通过泵 2，经带有单向止逆阀的 PFA 管线将烯烃组分连续地加入多级叶片式混合活塞流反应器的第一腔 4 中。通过泵 3，经带有单向止逆阀的 PFA 管线将氯铂酸催化剂(在乙醇中的 3.3%溶液)连续地加入多级叶片式混合活塞流反应器的第一腔 4 中。将最终产物连续地收集进产物收集器 12 中，之后依次通过所有八个叶片式混合腔和活塞流管状反应器的非搅拌部分。

在本试验性装置中，反应温度由受控的热油系统来控制，该热油系统使循环油通过管状反应器夹套。通过进料泵的流速输出来控制所有组分（即，补偿的甲基氢聚硅氧烷、烯烃、和铂催化剂溶液）的化学计量和停留时间。

这些泵将反应物连续地加入管状反应器中。在这八个隔开的混合段中的每一段内，通过连接到电动机 9 驱动旋转中心轴的高剪切径流式叶轮部分对可混溶液体的液流进行混合。

20 实施例 1-4 为对比例，其中制备方法利用间歇硅氢化方法。

实施例 5-8 为对比例，其说明通过连续硅氢化方法、使用两个连续搅拌反应器(CSTR)及其后的非搅拌活塞流反应器串联进行共聚物的生产，如美国专利 5,986,022 所教导的。

25 实施例 9-12 说明本发明共聚物的生产，其通过连续硅氢化方法、使用管状多级叶片式混合活塞流反应器。

实施例 1(间歇)、实施例 5(CSTR)、和实施例 9(多级叶片式混合管状反应器)以相同的化学计量比、使用相同的原材料。烯属取代的聚醚为含有聚环氧乙烷-聚环氧丙烷的甲基封端的聚醚，以美国专利 5,986,122 所指示的用抗坏血酸进行预处理。该共聚物产物用于柔软聚氨酯泡沫应用。

30 实施例 2(间歇)、实施例 6(CSTR)、和实施例 10(多级叶片式混合管状反应器)以相同的化学计量比、使用相同的原材料。烯属取代的聚醚为含有聚

环氧乙烷-聚环氧丙烷的乙酸基-封端的聚醚。该共聚物产物用于柔软聚氨酯泡沫应用。

5 实施例 3(间歇)、实施例 7(CSTR)、和实施例 11(多级叶片式混合管状反应器)以相同的化学计量比、使用相同的原材料。烯属取代的聚醚为含有聚环氧乙烷-聚环氧丙烷的乙酸基-封端的聚醚和聚环氧乙烷的混合物。该共聚物用于柔软聚氨酯泡沫应用。

10 实施例 4(间歇)、实施例 8(CSTR)、和实施例 12(多级叶片式混合管状反应器)以相同的化学计量比、使用相同的原材料。烯属取代的聚醚为含有聚环氧乙烷-聚环氧丙烷的乙酸基-封端的聚醚和聚环氧乙烷的混合物。该共聚物产物用于柔软聚氨酯泡沫应用。

材料和缩写列表:

- M=(CH₃)SiO_{1/2},
- D=(CH₃)₂SiO,
- 15 D'=(CH₃)(H)SiO
- 40HA1500-OAc=乙酸基封端的烯丙基起始无规聚醚, 具有标称 40 重量%环氧乙烷(EO)/60 重量%环氧丙烷(PO)-1500 道尔顿数均分子量(mw)
- 40HA4000-OAc=乙酸基封端的烯丙基起始无规聚醚, 具有标称 40 重量%环氧乙烷(EO)/60 重量%环氧丙烷(PO)-4000 道尔顿数均分子量(mw)
- 20 40HA550-OAc=乙酸基-封端的烯丙基起始的无规聚醚, 具有标称 40 重量%环氧乙烷(EO)/60 重量%环氧丙烷(PO)-550 道尔顿数均分子量(mw)
- 40HA4000-OMe=甲基-封端的烯丙基起始无规聚醚, 具有标称 40 重量%环氧乙烷(EO)/60 重量%环氧丙烷(PO)-4000 道尔顿数均分子量(mw)
- 25 40HA1500-OMe=甲基-封端的烯丙基起始无规聚醚, 具有标称 40 重量%环氧乙烷(EO)/60wt%环氧丙烷(PO)-1500 道尔顿数均分子量(mw)
- 100HA550-OAc=乙酸基-封端的烯丙基起始聚醚, 具有 100 重量%环氧乙烷(EO)-550 道尔顿数均分子量(mw)

实施例 1

30 (间歇法对比)

在装配有搅拌器、Friedrich 冷凝器、温度控制器和喷射管的 4-颈、500mL

圆底烧瓶中，充入下列物质：221.5克 40HA1500-OMe 和 40HA4000-OMe 聚醚共混物，0.09克三丁胺，和 77.3克补偿的具有 MD₇₀D'₅M 标称结构的甲基氢聚硅氧烷流体。搅拌烧瓶内含物并在轻微氮气吹扫下加热至 86℃ 反应温度。在 86℃ 下，停止加热并以 0.29mL 乙醇中的 3.3% 氯铂酸溶液(10 ppm Pt) 进行催化。在十分钟内，反应混合物变为清澈。在 85℃ 下再对反应釜搅拌 30 分钟。将反应产物冷却到室温，从而获得 2349 cstk 粘度的清澈不混浊产物。在产物中未测出剩余的氢化硅。

实施例 2

10 (间歇法对比)

在装配有搅拌器、Friedrich 冷凝器、温度控制器和喷射管的 4-颈、500mL 圆底烧瓶中，充入下列物质：178.9克 40HA4000-OAc 和 40HA550-OAc 聚醚共混合物，0.09克三丁胺，和 51.1克补偿的具有 MD₆₅D'₇M 标称结构的甲基氢硅氧烷流体。搅拌烧瓶内含物并在轻微氮气吹扫下加热至 95℃ 反应温度。在 95℃ 下，停止加热并以 0.22mL 乙醇中的 3.3% 氯铂酸溶液(10 ppm Pt) 进行催化。在两分钟内，反应放热且烧瓶温度最高为 109℃。将反应釜冷却到 95℃ 并再搅拌 30 分钟。将反应产物冷却到室温，从而获得 2771 cstk 清澈产物。在产物中未测出剩余的氢化硅。

20 实施例 3

(间歇法对比)

在装配有搅拌器、Friedrich 冷凝器、温度控制器和喷射管的 4-颈、500mL 圆底烧瓶中，充入下列物质：140.0克 40HA4000-OAc、40HA1500-OAc 和 100HA550-OAc 聚醚共混物，0.07克三丁胺，46.0克双丙酮醇和 44.0克补偿的具有 MD₆₅D'₇M 标称结构的甲基氢聚硅氧烷流体。搅拌烧瓶内含物并在轻微氮气吹扫下加热至 90℃ 反应温度。在 90℃ 下，停止加热并以 0.22mL 乙醇中的 3.3% 氯铂酸溶液(10 ppm Pt) 进行催化。在七分钟内，反应放热且烧瓶温度最高为 98℃。将反应釜冷却到 90℃ 并再搅拌 10 分钟。将反应产物冷却到室温，从而获得 1003 cstk 清澈不混浊的产物。在产物中未测出剩余的氢化硅。

实施例 4

(间歇法对比)

在装配有搅拌器、Friedrich 冷凝器、温度控制器和喷射管的 4-颈、500mL 圆底烧瓶中，充入下列物质：161.7 克 40HA4000-OAc 和 100HA550-OAc 聚醚共混物，0.07 克三丁胺，和 68.3 克补偿的具有 MD₆₅D'₇M 标称结构的甲基氢聚硅氧烷流体。搅拌烧瓶内含物并在轻微氮气吹扫下加热至 90°C 反应温度。在 90°C 下，停止加热并以 0.22mL 乙醇中的 3.3% 氯铂酸溶液(10 ppm Pt) 进行催化。在两分钟内，反应放热且烧瓶温度最高为 111°C。将反应釜冷却到 90°C 并再搅拌 15 分钟。将反应产物冷却到室温，从而获得 1794 cstk 清澈不混浊的产物。在产物中未测出剩余的氢化硅。

实施例 5

(CSTR 对比)

在稳态操作下，将 260.5 克/小时的 40HA1500-OMe 和 40HA4000-OMe 聚醚共混物(与用于实施例 1 和 9 的很多材料相同)、含有 0.04 重量%的三丁胺加入第一连续搅拌釜式反应器(CSTR)装置且将 89.5 克/小时的补偿的具有 MD₇₀D'₅M 标称结构的甲基氢聚硅氧烷流体(与用于实施例 1 和 9 的很多材料相同)加入如美国专利 5,986,022 所述的该第一连续搅拌反应器装置中。保持在第一 CSTR 中的 40HA1500-OMe 和 40HA4000-OMe 聚醚和甲基氢聚硅氧烷混合物的温度为 85-95°C。以乙醇中的 3.3% 氯铂酸溶液对在第一 CSTR 中的搅拌反应，以 0.34mL/小时的速度进行连续催化，从而在第一 CSTR 中提供恒定浓度 10 ppm 的铂。通过保温管线，将反应混合物以与其进入第一 CSTR 的相同的速度(350.0 克/小时)泵出第一 CSTR，并进入第二 CSTR。第二 CSTR 内的温度保持在 85-95°C。将作为混浊液体的 85-95°C 的反应混合物，以 350.0 克/小时的速度离开第二搅拌反应器并进入活塞流反应器。活塞流反应器的加热是可控的，从而使反应混合物保持在至少 85°C 的温度下。在三个反应器的组合体积中的平均停留时间为 3.0 小时。将获得的产物冷却到低于 50°C，从而提供 2461cstk 的混浊产物。测出剩余的氢化硅在产物的 0.4ccH₂/克的水平。反应未充分完成。

实施例 6

(CSTR 对比)

在稳态操作下,将 272.3 克/小时的 40HA4000-OAc 和 40HA550-OAc 聚醚共混物(与用于实施例 2 和 10 的很多材料相同)、含有 0.04 重量%的三丁胺加入第一连续搅拌釜式反应器(CSTR)装置且将 77.7 克/小时的补偿的具有 MD₆₅D₇M 标称结构的甲基氢聚硅氧烷流体(与用于实施例 2 和 10 的很多材料相同)加入如美国专利 5,986,022 所述的该第一连续搅拌反应器装置中。保持在第一 CSTR 中的 40HA4000-OAc 和 40HA550-OAc 聚醚和甲基氢聚硅氧烷混合物的温度为 85-95℃。以乙醇中的 3.3%氯铂酸溶液对在第一 CSTR 中的搅拌反应,以 0.34mL/小时的速度进行连续催化,从而在第一 CSTR 中提供恒定浓度 10 ppm 的铂。通过保温管线,将反应混合物以与其进入第一 CSTR 的相同的速度(350.0 克/小时)泵出第一 CSTR,并进入第二 CSTR。第二 CSTR 内的温度保持在 85-95℃。将作为混浊液体的 85-95℃的反应混合物,以 350.0 克/小时的速度离开第二搅拌反应器并进入活塞流反应器。活塞流反应器的加热是可控的,从而使反应混合物保持在至少 85℃的温度下。在三个反应器的组合体积中的平均停留时间为 3.0 小时。将获得的产物冷却到低于 50℃,从而提供 2569cstk 的混浊产物。测出剩余的氢化硅在产物的 0.1ccH₂/克的水平。

实施例 7

(CSTR 对比)

在稳态操作下,将 283.1 克/小时的 40HA4000-OAc、40HA1500-OAc、100HA550-OAc 和双丙酮醇共混物(与用于实施例 3 和 11 的很多材料相同)、含有 0.03 重量%的三丁胺加入第一连续搅拌釜式反应器(CSTR)装置且将 67.0 克/小时的补偿的具有 MD₆₅D₇M 标称结构的甲基氢聚硅氧烷流体(与用于实施例 3 和 11 的很多材料相同)加入如美国专利 5,986,022 所述的该第一连续搅拌反应器装置中。保持在第一 CSTR 中的 40HA4000-OAc、40HA1500-OAc、100HA550-OAc 聚醚、双丙酮醇、和甲基氢聚硅氧烷混合物的温度为 85-95℃。以乙醇中的 3.3%氯铂酸溶液对在第一 CSTR 中的搅拌反应,以 0.34mL/小时的速度进行连续催化,从而在第一 CSTR 中提供恒定浓度 10 ppm 的铂。通过保温管线,将反应混合物以与其进入第一 CSTR 的相同的速度(350.1 克/小时)泵出第一 CSTR,并进入第二 CSTR。第二 CSTR 内的温度保持在 85-95℃。将作为轻微混浊液体的 85-95℃的反应混合物,以

350.1 克/小时的速度离开第二搅拌反应器并进入活塞流反应器。活塞流反应器的加热是可控的,从而使反应混合物保持在至少 85°C 的温度下。在三个反应器的组合体积中的平均停留时间为 3.0 小时。将获得的产物冷却到低于 50°C,从而提供 942cstk 的清澈产物。在产物中未测出剩余的氯化硅。

5

实施例 8 (CSTR 对比)

在稳态操作下,将 246.7 克/小时的 40HA4000-OAc 和 100HA550-OAc 聚醚共混物(与用于实施例 4 和 12 的很多材料相同)、含有 0.03 重量%的三丁胺加入第一连续搅拌釜式反应器(CSTR)装置且将 104.0 克/小时的补偿的具有 MD₆₅D'₇M 标称结构的甲基氢聚硅氧烷流体(与用于实施例 4 和 12 的很多材料相同)加入如美国专利 5,986,022 所述的该第一连续搅拌反应器装置中。保持在第一 CSTR 中的 40HA4000-OAc、100HA550-OAc 聚醚、和甲基氢聚硅氧烷共混物的温度为 85-95°C。以乙醇中的 3.3%氯铂酸溶液对在第一 CSTR 中的搅拌反应,以 0.34mL/小时的速度进行连续催化,从而在第一 CSTR 中提供恒定浓度 10 ppm 的铂。通过保温管线,将反应混合物以与其进入第一 CSTR 的相同的速度(350.7 克/小时)泵出第一 CSTR,并进入第二 CSTR。第二 CSTR 内的温度保持在 85-95°C。将作为清澈液体的 85-95°C 的反应混合物,以 350.7 克/小时的速度离开第二搅拌反应器并进入活塞流反应器。活塞流反应器的加热是可控的,从而使反应混合物保持在至少 85°C 的温度下。在三个反应器的组合体积中的平均停留时间为 3.0 小时。将获得的产物冷却到低于 50°C,从而提供 1851 cstk 的清澈产物。在产物中未测出剩余的氯化硅。

实施例 9

在稳态操作下,将 221.3 克/小时的 40HA1500-OMe 和 40HA4000-OMe 聚醚共混物(与用于实施例 1 和 5 的很多材料相同)、含有 0.04 重量%的三丁胺、和 77.2 克/小时的补偿的具有 MD₇₀D'₅M 标称结构的甲基氢聚硅氧烷流体(与用于实施例 1 和 5 的很多材料相同)连续加入图 1 所显示的多级叶片式混合活塞流反应器装置中。多级叶片式混合反应以乙醇中的 3.3%氯铂酸溶液进行连续催化,其与 40HA1500-OMe 和 40HA4000-OMe 聚醚共混物一起供给,以提供恒定浓度 10ppm 的铂。多级叶片式混合活塞流反应器保持在

85-95℃的恒温范围内。将作为均相清澈液体的产物，以 298.5 克/小时的速度从多级叶片式混合活塞流反应器中连续提取。在多级叶片式混合活塞流反应器中的平均停留时间是 4.0 小时。将获得的产物冷却到低于 50℃，从而提供 2482cstk 的清澈不混浊产物。在产物中未测出剩余的氯化硅。

5

实施例 10

在稳态操作下，将 311.2 克/小时的 40HA4000-OAc 和 40HA550-OAc 聚醚共混物(与用于实施例 2 和 6 的很多材料相同)、含有 0.03 重量%的三丁胺、和 88.8 克/小时的补偿的具有 MD₆₅D₇M 标称结构的甲基氢聚硅氧烷流体(与
10 用于实施例 2 和 6 的很多材料相同)连续加入图 1 所显示的多级叶片式混合活塞流反应器装置中。多级叶片式混合反应以乙醇中的 3.3%氯铂酸溶液进行连续催化，其与 40HA4000-OAc 和 40HA550-OAc 聚醚共混物一起供给，以提供恒定浓度 10ppm 的铂。多级叶片式混合活塞流反应器保持在 85-95℃
15 的恒温范围内。将作为均相清澈液体的产物，以 400.0 克/小时的速度从多级叶片式混合活塞流反应器中连续提取。在多级叶片式混合活塞流反应器中的平均停留时间是 3.0 小时。将获得的产物冷却到低于 50℃，从而提供 2626 cstk 的清澈不混浊产物。在产物中未测出剩余的氯化硅。

实施例 11

在稳态操作下，将 323.5 克/小时的 40HA4000-OAc、40HA1500-OAc、
20 100HA550-OAc 和双丙酮醇共混物(与用于实施例 3 和 7 的很多材料相同)、含有 0.03 重量%的三丁胺、和 76.5 克/小时的补偿的具有 MD₆₅D₇M 标称结构的甲基氢聚硅氧烷流体(与用于实施例 3 和 7 的很多材料相同)连续加入图 1 所显示的多级叶片式混合活塞流反应器装置中。多级叶片式混合反应以乙
25 醇中的 3.3%氯铂酸溶液进行连续催化，其与 40HA4000-OAc、40HA1500-OAc、100HA550-OAc 和 DPG 混合物一起供给，以提供恒定浓度 10 ppm 的铂。多级叶片式混合活塞流反应器保持在 85-95℃的恒温范围内。将作为均相清澈液体的产物，以 400.0 克/小时的速度从多级叶片式混合活塞流反应器中连续提取。在多级叶片式混合活塞流反应器中的平均停留时间是
30 3.0 小时。将获得的产物冷却到低于 50℃，从而提供 1036 cstk 的清澈不混浊产物。在产物中未测出剩余的氯化硅。

实施例 12

在稳态操作下，将 281.2 克/小时的 40HA4000-OAc 和 100HA550-OAc 聚醚混合物(与用于实施例 4 和 8 的很多材料相同)、含有 0.03 重量%的三丁胺、和 118.8 克/小时的补偿的具有 MD₆₅D₇M 标称结构的甲基氢聚硅氧烷流体(与用于实施例 4 和 8 的很多材料相同)连续加入图 1 所显示的多级叶片式混合活塞流反应器装置中。多级叶片式混合反应以乙醇中的 3.3% 氯铂酸溶液进行连续催化，其与 40HA4000-OAc 和 100HA550-OAc 聚醚共混物一起供给，以提供恒定浓度 10 ppm 的铂。多级叶片式混合活塞流反应器保持在 85-95℃ 的恒温范围内。将作为均相清澈液体的产物，以 400.0 克/小时的速度从多级叶片式混合活塞流反应器中连续提取。在多级叶片式混合活塞流反应器中的平均停留时间是 3.0 小时。将获得的产物冷却到低于 50℃，从而提供 1833 cstk 的清澈不混浊产物。在产物中未测出剩余的氢化硅。

15

表 I

实施 例#	制备方法	最终 SiH 水平 ccH ₂ /克	外观	粘度 (cstk)	发泡 (cm)	泡沫气流 (孔隙率)	泡孔 结构
1	间歇	ND	清澈	2349	38.0	5.2	7
5	CSTR-CCU	0.4	混浊	2461	36.8	4.2	10
9	多级叶片式混 合器	ND	清澈	2482	38.6	6.3	7
2	间歇	ND	清澈	2771	40.5	2.2	6
6	CSTR-CCU	0.1	混浊	2569	全部泡沫崩塌		

10	多级叶片式混合器	ND	清澈	2626	39.3	7.0	7
3	间歇	ND	清澈	1003	37.9	6.6	7
7	CSTR-CCU	ND	清澈	942	37.1	6.1	8
11	多级叶片式混合器	ND	清澈	1036	37.9	5.6	7
4	间歇	ND	清澈	1794	40.9	5.1	7
8	CSTR-CCU	ND	清澈	1851	39.0	5.9	7
12	多级叶片式混合器	ND	清澈	1833	40.7	5.1	7

ND=不能检测

与其它连续法制备的泡沫相比，这些数据显示了本发明制备的更细泡孔的均匀泡沫经泡孔结构评级而获得的较低等级。此外，与以前所指示的连续法制备的泡沫相比，这些数据显示了本发明强发泡方法具有更大可能得到柔软

5 的聚氨酯泡沫。本发明总是提供清澈均相产物(外观清澈)且反应顺利地充分完成，不含剩余的氢化硅(最终 SiH 水平检测不出)。

鉴于可对本发明做出不脱离本发明构思的很多改变和修饰，因而应当参照所附的权利要求来理解本发明的保护范围。

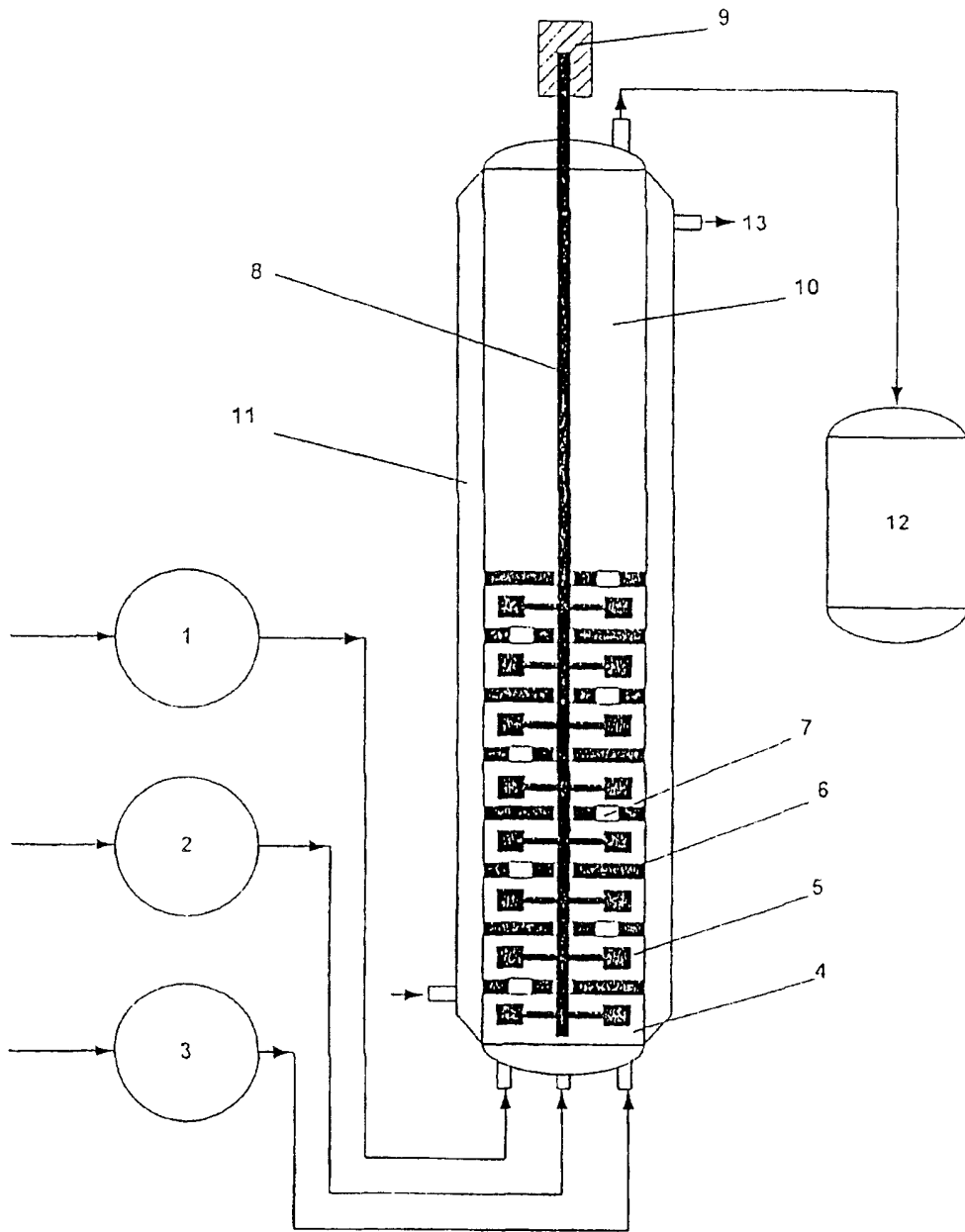


图 1