



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109942823 A

(43)申请公布日 2019.06.28

(21)申请号 201711396288.9

C08G 18/42(2006.01)

(22)申请日 2017.12.21

C08G 101/00(2006.01)

(71)申请人 江苏美思德化学股份有限公司  
地址 210046 江苏省南京市南京经济技术  
开发区兴建路18号

(72)发明人 唐雄峰 黄登登 孙宇

(74)专利代理机构 常州佰业腾飞专利代理事务  
所(普通合伙) 32231

代理人 李杰

(51) Int. Cl.

C08G 77/46(2006.01)

C08G 77/12(2006.01)

C08G 65/28(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/08(2006.01)

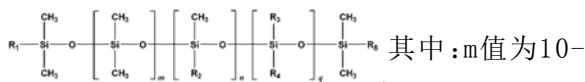
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

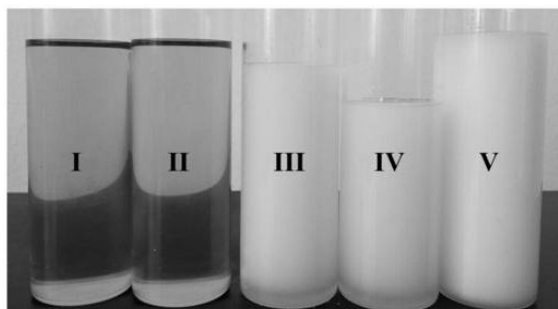
具有良好乳化性能的聚醚有机硅共聚物及  
合成方法和应用

(57)摘要

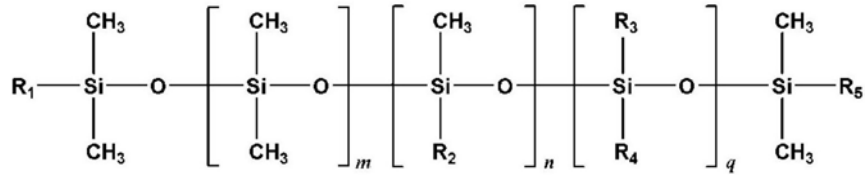
本发明涉及聚醚有机硅合成技术领域,尤其  
是一种具有良好乳化性能的聚醚有机硅共聚物  
及合成方法和应用,具有以下结构,



70;n值为1-10;q值为0-4;R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>5</sub>为甲基或-  
CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>O)<sub>y</sub>,R<sub>6</sub>,且R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和  
R<sub>5</sub>相同或不同,并且R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>5</sub>不同时为甲基;x值  
为10-70;y值为0-30;R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>为甲基或苯基,且R<sub>3</sub>  
和R<sub>4</sub>相同或不同;R<sub>6</sub>为-OH或碳原子数为1-4的烷  
基。与普通聚醚有机硅共聚物相比,本发明合成  
聚醚有机硅共聚物具有更好乳化性能。



1. 一种具有良好乳化性能的聚醚有机硅共聚物,其特征在于:具有以下结构,



其中:

m值为10-70;n值为1-10;q值为0-4;

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>5</sub>为甲基或-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>O)<sub>y</sub>R<sub>6</sub>,且R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>5</sub>相同或不同,并且R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>和R<sub>5</sub>不同时为甲基;

x值为10-70;y值为0-30;

R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>为甲基或苯基,且R<sub>3</sub>和R<sub>4</sub>相同或不同;

R<sub>6</sub>为-OH或碳原子数为1-4的烷基。

2. 权利要求1所述的聚醚有机硅共聚物的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 以烯丙醇为起始剂,在反应器中加入环氧乙烷和环氧丙烷,在催化剂存在下、压力控制在≤0.4MPa,于100-130℃条件下反应4-6h,得到烯丙基聚醚;

(2) 烯丙基聚醚封端;

(3) 以八甲基环四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、四甲基二氢二硅氧烷和六甲基二硅氧烷为原料在催化剂作用下,在反应温度为25-90℃条件下反应3-7h,得到含氢聚硅氧烷;

(4) 含氢聚硅氧烷、烯丙基聚醚、铂催化剂加入反应器中,常压升温至80-130℃反应1-10h,得到聚醚有机硅共聚物。

3. 根据权利要求2所述的聚醚有机硅共聚物的合成方法,其特征在于:步骤(1)中所述的催化剂为碱性催化剂,其用量为环氧乙烷和环氧丙烷总质量的0.1-0.5%。

4. 根据权利要求3所述的聚醚有机硅共聚物的合成方法,其特征在于:步骤(1)中所述的催化剂为KOH或NaOH。

5. 根据权利要求2所述的聚醚有机硅共聚物的合成方法,其特征在于:步骤(3)中所述催化剂为酸性白土、硫酸和三氟甲磺酸中的任意一种或者组合;其用量为该步骤所用原料总质量的1-4%。

6. 根据权利要求5所述的聚醚有机硅共聚物的合成方法,其特征在于:步骤(3)中所述催化剂为硫酸。

7. 根据权利要求2所述的聚醚有机硅共聚物的合成方法,其特征在于:步骤(4)中所述催化剂为铂催化剂,其用量为该步骤原料总质量的3-30ppm。

8. 权利要求1所述的聚醚有机硅共聚物在生产聚氨酯泡沫中的应用。

9. 根据权利要求8所述的聚醚有机硅共聚物的应用,其特征在于:所述聚氨酯泡沫为硬质聚氨酯泡沫;按照100质量份的多元醇pphp计,聚醚有机硅共聚物的质量分数为1-5pphp。

10. 根据权利要求9所述的聚醚有机硅共聚物的应用,其特征在于:按照100质量份的多元醇pphp计,聚醚有机硅共聚物的质量分数为2-3pphp。

## 具有良好乳化性能的聚醚有机硅共聚物及合成方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚醚有机硅合成技术领域,具体为一种具有良好乳化性能的聚醚有机硅共聚物及合成方法和应用。

### 背景技术

[0002] 聚氨酯泡沫塑料是一种重要的合成材料,具有多孔性、相对密度小、比强度高,优良的物理机械性能、声学性能、电学性能和耐化学性能。根据所用原料的不同和配方的变化,聚氨酯泡沫塑料可制成软质、半硬质和硬质聚氨酯泡沫塑料。聚氨酯泡沫塑料由多种原料(如异氰酸酯、多元醇、发泡剂等)在短时间内进行化学反应的,并由液体变成胶体再变成高聚物,其间经历着发泡、凝胶等复杂过程。

[0003] 在整个化学反应过程中,通过聚氨酯泡沫稳定剂作用,才能使发泡均匀、泡沫稳定,制得泡孔均匀的泡沫体。它所起的作用主要有:

[0004] (1) 乳化发泡体系中各组分。泡沫配方中的各个组分的相溶性较差,泡沫稳定剂具有两亲性(亲油/亲水)的分子结构,可以乳化发泡原料使其混合均匀,改善物料反应前、反应中的相容状态,从而使发泡反应和交联反应顺利进行。

[0005] (2) 成核与稳定泡沫。由于泡沫稳定剂可以降低物料的表面张力,搅拌时容易使混入的空气形成气泡核,这些气泡核起到类似“晶核”的作用,反应产生的气体进入气泡核并使气泡不断成长;在发泡过程中,泡沫稳定剂通过降低泡孔壁内的应力使得薄化的泡孔壁稳定,均匀分布而不致使泡沫小孔与大孔合并而使泡沫沸腾、塌孔。

[0006] (3) 闭孔/开孔作用。硬质聚氨酯泡沫塑料泡孔闭孔才能使泡沫制品具有良好的绝热效果和足够的机械强度,泡沫稳定剂通过有效降低发泡体系的表面张力,获得泡孔均匀细密和闭孔率高于95%的泡沫体,以保证泡沫保温性能。软质聚氨酯泡沫塑料的泡孔必须是开孔的才能使制品柔软而富于弹性。由于泡沫稳定剂的作用,当体系处于低粘度阶段时,泡孔壁稳定,而当气泡生长到适合于开孔的厚度时,在催化剂和匀泡剂的共同作用下泡孔破裂即“开孔”。泡沫稳定剂可以通过控制泡沫开孔时间,消除泡沫开裂、闭孔等缺陷,赋予泡沫良好的透气率和舒适性能。因此泡沫稳定剂不但起匀泡作用,而且对聚氨酯泡沫的泡孔结构、强度、导热系数、透气率等产品性能有着重要影响,发挥着不可替代的作用。

[0007] 聚氨酯泡沫稳定剂主要是以硅氧烷链段为疏水基,聚醚链段为亲水基通过化学键连接而成聚醚有机硅共聚物。

[0008] 专利CN1644598A公开一种聚醚有机硅共聚物作为聚氨酯泡沫稳定剂制备硬质聚氨酯泡沫。

[0009] 专利CN101125952A公开一种以有机硅聚醚共聚物及其制备方法,作为聚氨酯泡沫稳定剂可广泛用于戊烷发泡体系的聚氨酯发泡工艺。

[0010] 专利CN102504263A公开一种具备良好成核性能的聚氨酯泡沫稳定剂,其可以显著降低发泡体系表面张力。

[0011] 专利CN102604107A公开一种用于硬质聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的聚氨酯泡沫

稳定剂,其聚醚末端为仲或叔羟基。

[0012] 专利CN102604106A公开一种用于硬质聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的聚氨酯泡沫稳定剂,其聚醚部分封端。

[0013] 专利CN105873994A公开适用于制备硬质聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的组合物中包含至少两种不同类型有机硅聚醚共聚物作为泡沫稳定剂。

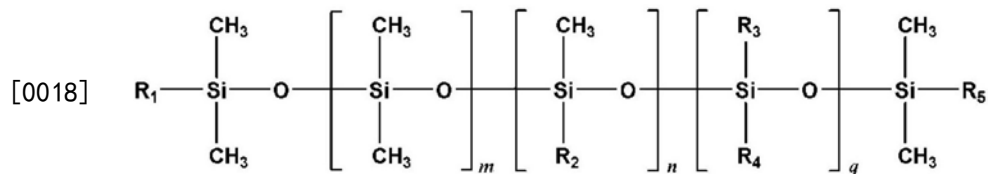
[0014] 上述专利设计合成的聚醚有机硅共聚物作为泡沫稳定剂主要用于硬质聚氨酯泡沫,为其提供良好的流动性能,表面性能与低导热系数。本发明则是合成一种用于硬质聚氨酯泡沫稳定剂的有机硅聚醚共聚物,其表现出比类似结构的有机硅聚醚共聚物更好的乳化性。

## 发明内容

[0015] 本发明的目的在于提供一种具有良好乳化性能的聚醚有机硅共聚物及合成方法和应用,以解决现有技术中有机硅聚醚共聚物乳化效果不佳的问题。

[0016] 为实现上述目的,本发明提供如下技术方案:

[0017] 一种具有良好乳化性能的聚醚有机硅共聚物,具有以下结构,



[0019] 其中:

[0020] m值为10-70;n值为1-10;q值为0-4;

[0021]  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_5$ 为甲基或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_y\text{R}_6$ ,且 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_5$ 相同或不同,并且 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_5$ 不同时为甲基;

[0022] x值为10-70;y值为0-30;

[0023]  $\text{R}_3$ 和 $\text{R}_4$ 为甲基或苯基,且 $\text{R}_3$ 和 $\text{R}_4$ 相同或不同;

[0024]  $\text{R}_6$ 为 $-\text{OH}$ 或碳原子数为1-4的烷基。

[0025] 本发明所述的聚醚有机硅共聚物的合成方法,包括以下步骤:

[0026] (1) 以烯丙醇为起始剂,在反应器中加入环氧乙烷和环氧丙烷,在催化剂存在下、压力控制在 $\leq 0.4\text{MPa}$ ,于 $100-130^\circ\text{C}$ 条件下反应4-6h,得到烯丙基聚醚;

[0027] (2) 烯丙基聚醚封端:按照中国专利CN102492130A“一种碱性催化一步法制备的封端聚醚及其制备方法”中所述的方法实施。

[0028] (3) 以八甲基环四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、四甲基二氢二硅氧烷和六甲基二硅氧烷为原料在催化剂作用下,在反应温度为 $25-90^\circ\text{C}$ 条件下反应3-7h,得到含氢聚硅氧烷;

[0029] (4) 含氢聚硅氧烷、烯丙基聚醚、铂催化剂加入反应器中,常压升温至 $80-130^\circ\text{C}$ 反应1-10h,得到聚醚有机硅共聚物。

[0030] 本发明所述的聚醚有机硅共聚物的合成方法,其中,步骤(1)中所述的催化剂为碱性催化剂,其用量为环氧乙烷和环氧丙烷总质量的0.1-0.5%。

[0031] 本发明所述的聚醚有机硅共聚物的合成方法,其中,步骤(1)中所述的催化剂优选为 $\text{KOH}$ 或 $\text{NaOH}$ 。

[0032] 本发明所述的聚醚有机硅共聚物的合成方法,其中,步骤(3)中所述催化剂为酸性白土、硫酸和三氟甲磺酸中的任意一种或者组合;其用量为该步骤所用原料总质量的1-4%。

[0033] 本发明所述的聚醚有机硅共聚物的合成方法,其中,步骤(3)中所述催化剂优选为硫酸。

[0034] 本发明所述的聚醚有机硅共聚物的合成方法,其中,步骤(4)中所用催化剂为铂催化剂,其用量为该步骤原料总质量的3-30ppm。

[0035] 本发明所述的聚醚有机硅共聚物在生产聚氨酯泡沫中的应用。

[0036] 优选的,所述聚氨酯泡沫为硬质聚氨酯泡沫;按照100质量份的多元醇pphp计,聚醚有机硅共聚物的质量分数为1-5pphp。

[0037] 更进一步的,按照100质量份的多元醇pphp计,聚醚有机硅共聚物的质量分数为2-3pphp。

[0038] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:本发明利用含氢聚硅氧烷与烯丙基聚醚通过硅氢加成反应设计合成聚醚有机硅共聚物。与普通聚醚有机硅共聚物相比,本发明合成聚醚有机硅共聚物具有更好乳化性能。

## 附图说明

[0039] 图1为聚醚有机硅共聚物乳化能力测试结果照片。

[0040] 图2为产品AK8830,AK8872乳化能力测试结果照片。

## 具体实施方式

[0041] 下面将结合本发明实施例中的附图,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,都属于本发明保护的范围。

### [0042] 实施例1

[0043] 一种具有良好乳化性能的聚醚有机硅共聚物的制备方法:

[0044] (1) 在反应器中加入烯丙醇23.3g、环氧乙烷176.7g,在0.80gKOH催化剂存在下、压力 $\leq 0.4$ MPa、反应温度为120℃条件下反应5h,得到烯丙基聚醚(I);

[0045] (2) 将八甲基环四硅氧烷107.8g、四甲基环四硅氧烷29.2g、四甲基二氢二硅氧烷13.0g在硫酸作用下于25℃反应6h,中和过滤,得到含氢聚硅氧烷(I)。

[0046] (3) 含氢聚硅氧烷(I) 48.1g、烯丙基聚醚(I) 151.9g加入反应器,在6ppm铂催化剂和助催化剂作用下,常压氮气保护下加热升温至90-120℃反应3h,获得聚醚有机硅共聚物(I),结构为: $R-Si(CH_3)_2-O-[Si(CH_3)_2]_{15}-O-[Si(CH_3)R]_5-O-(CH_3)_2SiR$ ,其中 $R=-CH_2CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{10}OH$ 。

### [0047] 实施例2

[0048] 一种具有良好乳化性能的聚醚有机硅共聚物的制备方法:

[0049] (1) 在反应器中加入烯丙醇13.9g、环氧乙烷158.3g,环氧丙烷27.8g,在0.70gKOH催化剂存在下、压力 $\leq 0.4$ MPa、反应温度为120℃条件下反应5h,得到烯丙基聚醚(II);

[0050] (2) 将八甲基环四硅氧烷128.6g、四甲基环四硅氧烷15.6g、四甲基二氢二硅氧烷5.8g在硫酸作用下于25℃反应6h,中和过滤,得到含氢聚硅氧烷(I)。

[0051] (3) 含氢聚硅氧烷(II) 53.3g、烯丙基聚醚(II) 146.7g加入反应器,在8ppm铂催化剂和助催化剂作用下,常压氮气保护下加热升温至90-120℃反应4h,获得聚醚有机硅共聚物(I),结构: $R-Si(CH_3)_2-O-[Si(CH_3)_2]_{40}-O-[Si(CH_3)R]_6-O-(CH_3)_2SiR$ ,其中 $R=-CH_2CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{15}(OCH_2CHCH_3)_2OH$ 。

[0052] 实施例3

[0053] (1) 在反应器中加入烯丙醇9.0g、环氧乙烷82.4g,环氧丙烷108.6g,在0.70g KOH催化剂存在下、压力 $\leq 0.4MPa$ 、反应温度为120℃条件下反应5h,得到烯丙基聚醚(III);

[0054] (2) 烯丙基聚醚(III)按照专利CN102492130A所述方法进行甲基封端,得到甲基封端烯丙基聚醚(III)。

[0055] (3) 将八甲基环四硅氧烷139.9g、四甲基二氢二硅氧烷10.1g在硫酸作用下于25℃反应6h,中和过滤,得到含氢聚硅氧烷(III)。

[0056] (4) 含氢聚硅氧烷(III) 74.1g、甲基封端烯丙基聚醚(III) 125.9g加入反应器,在6ppm铂催化剂和助催化剂作用下,常压氮气保护下加热升温至90-120℃反应3h,获得聚醚有机硅共聚物(III),结构: $R-Si(CH_3)_2-O-[Si(CH_3)_2]_{25}-O-(CH_3)_2SiR$ ,其中 $R=-CH_2CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{12}(OCH_2CHCH_3)_{12}OCH_3$ 。

[0057] 实施例4

[0058] (1) 在反应器中加入烯丙醇3.0g、环氧乙烷142.5g,环氧丙烷54.5g,在1.00g KOH催化剂存在下、压力 $\leq 0.4MPa$ 、反应温度为120℃条件下反应5h,得到烯丙基聚醚(IV);

[0059] (2) 将八甲基环四硅氧烷131.8g、四甲基环四硅氧烷14.3g、四甲基二氢二硅氧烷4.0g在硫酸作用下于25℃反应6h,中和过滤,得到含氢聚硅氧烷(IV)。

[0060] (3) 含氢聚硅氧烷(IV) 17.2g、烯丙基聚醚(IV) 182.8g加入反应器,在10ppm铂催化剂和助催化剂作用下,常压氮气保护下加热升温至90-120℃反应4h,获得聚醚有机硅共聚物(IV),结构: $R-Si(CH_3)_2-O-[Si(CH_3)_2]_{60}-O-[Si(CH_3)R]_8-O-(CH_3)_2SiR$ ,其中 $R=-CH_2CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{62}(OCH_2CHCH_3)_{18}OH$ 。

[0061] 实施例5

[0062] (1) 将八甲基环四硅氧烷133.5g、四甲基环四硅氧烷12.4g、六甲基二硅氧烷4.2g在酸性白土作用下于50℃反应5h,过滤,得到含氢聚硅氧烷(V)。

[0063] (2) 含氢聚硅氧烷(V) 57.3g、烯丙基聚醚(III) 142.8g加入反应器,在10ppm铂催化剂和助催化剂作用下,常压氮气保护下加热升温至90-120℃反应4h,获得聚醚有机硅共聚物(V),结构: $Si(CH_3)_3-O-[Si(CH_3)_2]_{70}-O-[Si(CH_3)R]_8-O-Si(CH_3)_3$ ,其中 $R=-CH_2CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{12}(OCH_2CHCH_3)_{12}OCH_3$ 。

[0064] 实施例6

[0065] 乳化性能测试:

[0066] (1) 实施例1-2制得的聚醚有机硅共聚物应用于配方A:

[0067] 表1

	组分	重量
[0068]	聚醚多元醇-1	80 份

	聚醚多元醇-2	20 份
	水	2.5 份
	催化剂-1	1.8 份
[0069]	催化剂-2	1.2 份
	聚氨酯泡沫稳定剂 (即聚醚有机硅共聚物)	2 份
	环戊烷	10-20 份

[0070] (2) 实施例3-5制得的聚醚有机硅共聚物应用于配方B:

[0071] 表2

	组分	重量
	聚酯多元醇	100 份
	水	2.5 份
	催化剂-1	1.8 份
[0072]	催化剂-2	1.2 份
	聚氨酯泡沫稳定剂 (即聚醚有机硅共聚物)	2 份
	环戊烷	8-13 份

[0073] 各组分按比例搅拌混合均匀,静置观察,如图1和表3所示。

[0074] 表3

	聚氨酯泡沫稳定剂	环戊烷	配方 A
	聚醚有机硅共聚物 I	10-20 份	透明, 大于 72h 不分层
[0075]	聚醚有机硅共聚物 II	10-20 份	透明, 大于 72h 不分层
	聚氨酯泡沫稳定剂	环戊烷	配方 B
	聚醚有机硅共聚物 III	8-13 份	浑浊, 大于 72h 不分层
	聚醚有机硅共聚物 IV	8-13 份	浑浊, 大于 72h 不分层
[0076]	聚醚有机硅共聚物 V	8-13 份	浑浊, 大于 72h 不分层

[0077] 以上结果表明:采用本发明制备的聚醚有机硅共聚物在生产聚氨酯泡沫的聚醚/聚酯多元醇体系均具有良好乳化能力。

[0078] 现有技术中的聚醚有机硅共聚物产品AK8830,AK8872(江苏美思德化学股份有限公司,聚氨酯泡沫稳定剂)用于配方A和配方B的乳化性能如图2和表4所示。

[0079] 表4

[0080]

聚氨酯泡沫稳定剂	环戊烷	配方A
AK8830	10-20份	6h分层
AK8872	10-20份	6h分层
聚氨酯泡沫稳定剂	环戊烷	配方B
AK8830	8-13份	2h分层
AK8872	8-13份	2h分层

[0081] 与普通聚醚有机硅共聚物产品(AK8830,AK8872)相比,本发明合成聚醚有机硅共聚物具有更好乳化性能。

[0082] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,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、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。



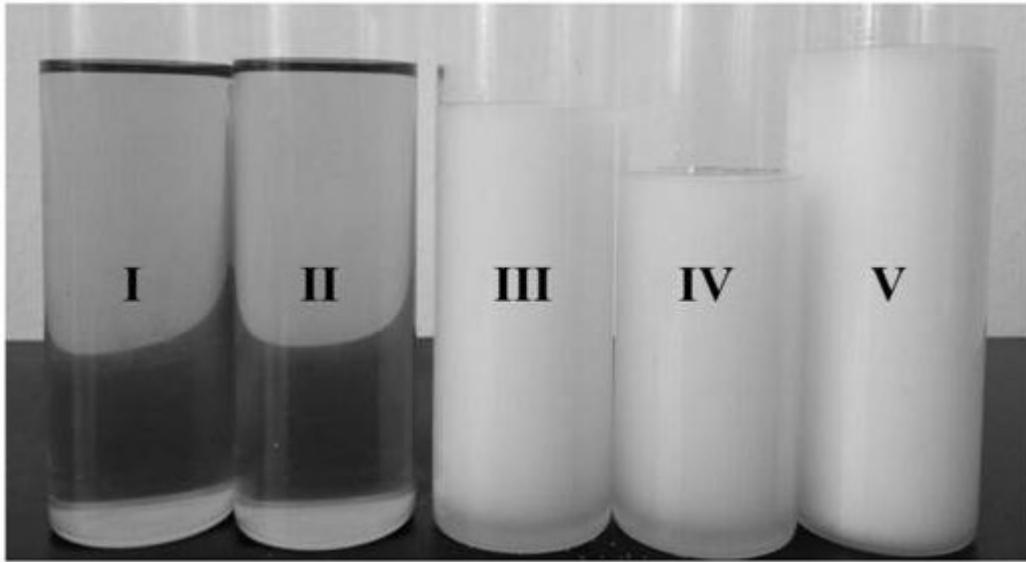


图1

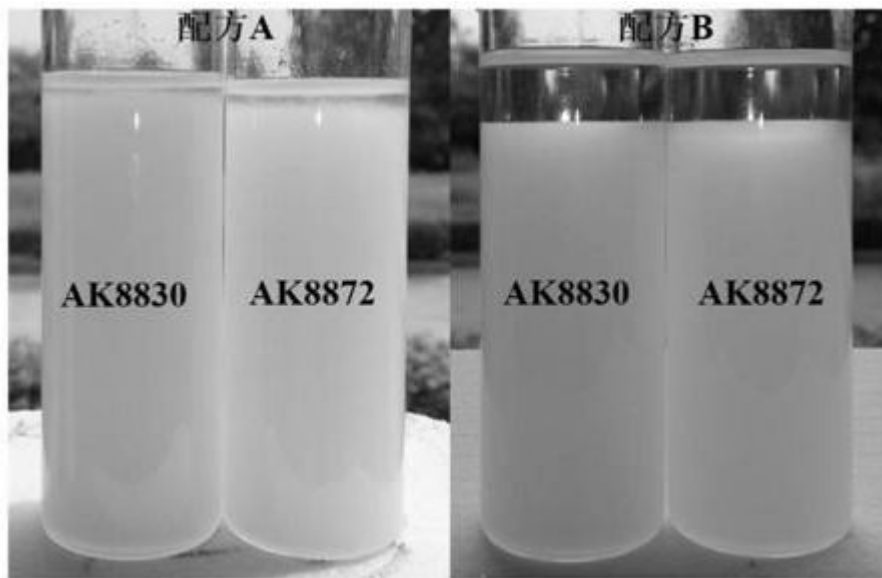


图2