



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109867790 B

(45) 授权公告日 2021.07.13

(21) 申请号 201811580777.4

(22) 申请日 2018.12.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109867790 A

(43) 申请公布日 2019.06.11

(73) 专利权人 南京美思德新材料有限公司
地址 210047 江苏省南京市南京化学工业
园区普桥路18号

(72) 发明人 王伟伟 唐雄峰 黄登登 平翔林

(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 陈丽萍

(51) Int. Cl.
C08G 77/46 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101343416 A, 2009.01.14

US 5191103 A, 1993.03.02

US 5191103 A, 1993.03.02

US 6372874 B1, 2002.04.16

US 2012149901 A1, 2012.06.14

CN 103665385 A, 2014.03.26

CN 105669966 A, 2016.06.15

余琼,等.抗氧剂对聚醚改性聚硅氧烷合成过程的影响研究.《香料香精化妆品》.2006,(第3期),正文第13-16页.

刘敏,等.聚醚改性聚硅氧烷硅氢加成反应中副反应控制的研究.《上海涂料》.2013,第51卷(第9期),第10-13页.

审查员 孙艳彬

权利要求书2页 说明书5页

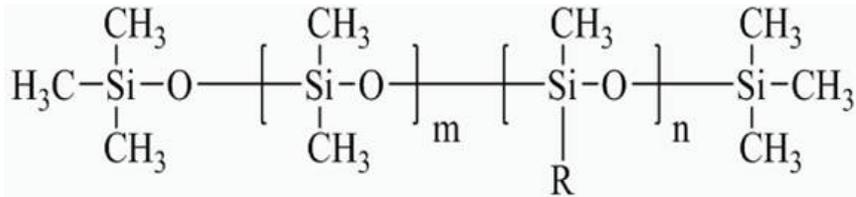
(54) 发明名称

一种有机硅聚醚共聚物及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种有机硅聚醚共聚物的制备方法,属于有机硅表面活性剂技术领域,为了解决现有技术中硅氢加成反应过程中副反应较多、不易控制的问题,将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和六甲基二硅氧烷及酸性催化剂按一定比例加入到反应器中,升温至反应温度,保温制得含氢聚甲基硅氧烷;将制备的含氢聚甲基硅氧烷、端烯丙基聚醚、催化剂、位阻胺和抗氧剂加入到反应器中,常压下加热升温至一定温度,保温制得有机硅聚醚共聚物。本发明通过采用位阻胺与抗氧剂复配使用,不仅有效的控制脱氢缩聚和缩醛的形成,避免产生聚醚的自氧化,减少副反应的产生,同时可在一定程度上降低催化剂用量,在反应中加入抗氧剂可加快反应速率。

1. 一种有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于,该有机硅聚醚共聚物的结构如下:



其中:m的值为8~70,n的值为0~15,m+n=10~90;

R的结构为: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b\text{R}_1$,a的值为0~20,b的值为1~20,a+b的值为1~20, R_1 为1~4个碳原子数的烷基或氢;

所述制备方法,包括如下步骤:

S1:将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和六甲基二硅氧烷及酸性催化剂按一定比例加入到反应器中,升温至反应温度,保温一定时间,制得含氢聚甲基硅氧烷;

S2:将制备的含氢聚甲基硅氧烷、端烯丙基聚醚、催化剂、位阻胺和抗氧剂加入到反应器中,常压下加热升温至一定温度,保温反应一定时间,制得有机硅聚醚共聚物。

2. 如权利要求1所述的一种有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于,步骤S1中,反应温度为40-90℃,保温时间为3-8h。

3. 如权利要求1所述的一种有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于,步骤S2中,反应温度为65-120℃,反应时间为30-240min,催化剂用量为总物料量的3-20ppm。

4. 如权利要求1所述的一种有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于,步骤S2中,位阻胺为含有羟基、羰基或醚键的二级胺或三级胺。

5. 如权利要求4所述的一种有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于,位阻胺分子式如下: $\text{NZ}_x\text{Z}_1\text{Z}_2$

其中:Z为H或1~13个C的烷基或4~10个C的芳基或3~8个C的非端烯基,x为0或1或2;

Z1为1~13个C的烷基或4~10个C的芳基或3~8个C的非端烯基,y为0或1;

Z2为2~3个C的支链基团,z为1或2。

6. 如权利要求4所述的一种有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于,位阻胺为二乙醇胺、三乙醇胺、乙酰胺、三乙胺、N-丁基乙醇胺、2-氨基丁醇、1-二乙胺基-3-丁酮和5-二乙胺基-2-戊醇中的至少一种。

7. 如权利要求1所述的一种有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于,抗氧剂为二苯胺、对苯二酚、N,N-二仲丁基对苯二胺、没食子酸丙酯、双(2,4-二叔丁基苯酚)季戊四醇二亚磷酸酯、叔丁基对羟基茴香醚、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯氨基)-2,4-二正辛硫基-1,3,5-三嗪、四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯、2,2-硫代双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N-双[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰]肼和β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛醇酯中的至少一种。

8. 如权利要求1所述的一种有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于,步骤S2中,复配的位阻胺与抗氧剂在反应前加入。

9. 如权利要求8所述的一种有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于,位阻胺与抗氧剂的复配为一种位阻胺与至少一种、最多三种抗氧剂的复配,位阻胺与抗氧剂的复配比为

1: (2~15) : (0~15) : (0~15), 位阻胺与抗氧剂的加入量为产品总质量的0.01%~1%。

一种有机硅聚醚共聚物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种共聚物及其制备方法,特别是涉及一种有机硅聚醚共聚物及其制备方法,属于有机硅表面活性剂技术领域。

背景技术

[0002] 有机硅表面活性剂以其突出的水溶性、相容性、乳化性及表面活性,已被广泛用做匀泡剂、柔软整理剂、高效乳化剂、消泡剂、涂料润湿剂、塑料添加剂、个人保护用品原料及助剂等方面。但在硅氢加成反应中,当不饱和端基化合物含有羟基时,易于发生脱氢缩聚和形成缩醛、聚醚自氧化等副反应,严重影响产品的性能。为了降低副反应的影响,研究人员经过实验发现,在硅氢加成反应过程中加入一些物质可以有效控制副反应,提高反应的选择性,从而降低产物粘度,增大产物的水溶性。

[0003] 美国专利US6372874B1、美国专利US5191103、美国专利US20150105576A1和美国专利US20160160009A1等公开了一种硅氢加成反应中控制副反应的方法,其特征在于,以含有羟基、羰基或醚键的二级胺或三级胺作为催化剂缓冲剂,按一定比例加入到反应体系中,加热升温反应一定时间后得到低粘度产品,有效降低脱氢缩聚和缩醛等副产物的形成。欧洲专利EP0314903、美国专利US005159096A、美国专利US4847398等公开了采用羧酸或羧酸盐作为硅氢加成反应添加剂,避免传统工艺溶剂的使用,有效抑制缩醛形成,然而羧酸盐类添加剂在一定程度上抑制主反应,导致需较多的催化剂,诱导期较长,产品颜色较深。

[0004] 余琼等分析了聚醚的自动氧化反应及其对于硅氢加成反应过程的影响,研究了加入抗氧剂预处理聚醚对于产物中交联副产物含量的控制作用,结果表明抗氧剂没食子酸丙酯对副反应的抑制效果最佳,在加入量为聚醚总量的2% (wt),处理温度为80℃,处理时间为1h的条件下能显著降低产物中交联物的含量。

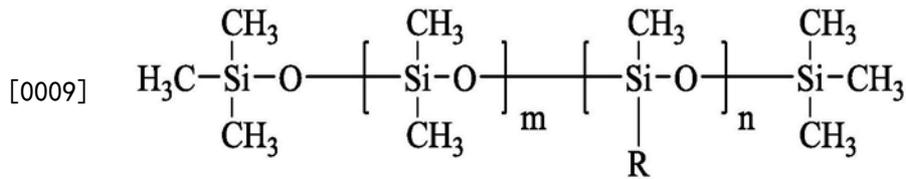
[0005] 上述方法尽管可以有效控制硅氢加成反应中的副反应,但对于高含氢量的含氢聚甲基氢硅氧烷在硅氢加成反应中容易发生交联副反应,仅单独采用一种位阻胺或抗氧剂不能有效降低副产物产生,或在过量的位阻胺用量下虽能有效降低副反应的进行,但也会抑制主反应速度,导致催化剂用量提升,增加生产成本;此外,抗氧剂添加剂虽可有效降低聚醚的自动氧化反应,但对于脱氢缩聚和缩醛形成副反应抑制作用相对较弱,反应产率低,产品粘度大。

发明内容

[0006] 本发明的主要目的是解决现有技术中硅氢加成反应过程中副反应较多、不易控制的问题,而提供一种有机硅聚醚共聚物的制备方法。

[0007] 本发明的目的可以通过采用如下技术方案达到:

[0008] 一种有机硅聚醚共聚物,该有机硅聚醚共聚物的结构如下:



[0010] 其中:m的值为8~70,n=的值为0~15,m+n=10~90;

[0011] R的结构为: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b\text{R}_1$, a的值为0~20, b的值为1~20, a+b的值为1~20, R_1 为1~4个碳原子数的烷基或氢。

[0012] 一种有机硅聚醚共聚物的制备方法,包括如下步骤:

[0013] S1:将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和六甲基二硅氧烷及酸性催化剂按一定比例加入到反应器中,升温至反应温度,保温一定时间,制得含氢聚甲基硅氧烷;

[0014] S2:将制备的含氢聚甲基硅氧烷、端烯丙基聚醚、催化剂、位阻胺和抗氧剂加入到反应器中,常压下加热升温至一定温度,保温反应一定时间,制得有机硅聚醚共聚物。

[0015] 步骤S1中,反应温度为40-90℃,保温时间为3-8h。

[0016] 步骤S2中,反应温度为65-120℃,反应时间为30-240min,催化剂用量为总物料量的3-20ppm。

[0017] 步骤S2中,位阻胺为含有羟基、羰基或醚键的二级胺或三级胺。

[0018] 位阻胺分子式如下: $\text{NZ}_x\text{Z}_1\text{Z}_2\text{Z}_z$

[0019] 其中:Z可以为H或1~13个C的烷基或4~10个C的芳基或3~8个C的非端烯基,x为0或1或2;

[0020] Z_1 为1~13个C的烷基或4~10个C的芳基或3~8个C的非端烯基,y为0或1;

[0021] Z_2 为2~3个C的支链基团,z为1或2。

[0022] 位阻胺为二乙醇胺、三乙醇胺、乙酰胺、三乙胺、N-丁基乙醇胺、2-氨基丁醇、1-二乙胺基-3-丁酮和5-二乙胺基-2-戊醇中的至少一种。

[0023] 抗氧剂为二苯胺、对苯二酚、N,N-二仲丁基对苯二胺、没食子酸丙酯、双(2,4-二叔丁基苯酚)季戊四醇二亚磷酸酯、叔丁基对羟基茴香醚、三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯、6-(4-羟基-3,5-二叔丁基苯氨基)-2,4-二正辛硫基-1,3,5-三嗪、四[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯、β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯、2,2-硫代双[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯]、N,N-双[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰]肼和β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸异辛醇酯中的至少一种。

[0024] 步骤S2中,复配的位阻胺与抗氧剂在反应前加入。

[0025] 位阻胺与抗氧剂的复配为一种位阻胺与至少一种、最多三种抗氧剂的复配,位阻胺与抗氧剂的复配比为1:2~15:0~15:0~15,位阻胺与抗氧剂的加入量为产品总质量的0.01%~1%。

[0026] 本发明的有益技术效果:

[0027] 本发明提供了一种有机硅聚醚共聚物及其制备方法,通过采用位阻胺与抗氧剂复配使用,有效的控制脱氢缩聚和缩醛的形成,避免产生聚醚的自氧化,减少副反应的产生,同时可在一定程度上降低催化剂用量,在反应中加入抗氧剂可加快反应速率。

[0028] 本发明提供了一种有机硅聚醚共聚物及其制备方法,先将位阻胺与抗氧剂按一定的比例复配,然后加入到硅氢加成反应体系中,抑制脱氢缩聚和缩醛形成,降低聚醚的自动

氧化反应,制备有机硅聚醚共聚物。本发明中位阻胺与抗氧化剂的复配使用可在一定程度上降低位阻胺用量,且不影响对副反应的抑制效果,从而降低对主反应的抑制作用,降低催化剂用量,此外,本发明中所采用的抗氧化剂也可在一定程度上促进硅氢加成反应的进行,加快反应速度。

具体实施方式

[0029] 为使本领域技术人员更加清楚和明确本发明的技术方案,下面对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0030] 实施例1:

[0031] 步骤1:将106.28g八甲基环四硅氧烷、50.92g四甲基环四硅氧烷、22.8g六甲基二硅氧烷及一定量的酸性催化剂加入到三口瓶中,加热升温至75℃,待温度稳定后保温反应8h,降温过滤制得含氢聚甲基硅氧烷;

[0032] 步骤2:将31.0g含氢聚甲基硅氧烷、101.33g端烯丙基聚醚、0.07gN-丁基乙醇胺(B5)与0.45g三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(A7)和10ppm催化剂加入到三口瓶中,常压下加热升温至115℃反应,到达反应温度时出现放热现象,13min反应液透明,继续保温反应1h,检测Si-H反应完全,冷却降温得到有机硅聚醚共聚物,粘度为375mPa·s。

[0033] 实施例2:

[0034] 步骤1:将106.28g八甲基环四硅氧烷、50.92g四甲基环四硅氧烷、22.8g六甲基二硅氧烷及一定量的酸性催化剂加入到三口瓶中,加热升温至75℃,待温度稳定后保温反应8h,降温过滤制得含氢聚甲基硅氧烷;

[0035] 步骤2:将31.0g含氢聚甲基硅氧烷与101.33g端烯丙基聚醚、0.08g5-二乙基胺基-2-戊醇(B8)与0.99gN,N-二仲丁基对苯二胺(A3)和10ppm催化剂加入到三口瓶中,常压下加热升温至115℃反应,到达反应温度时出现放热现象,9min反应液透明,继续保温反应1h,检测Si-H反应完全,冷却降温得到有机硅聚醚共聚物,粘度为366mPa·s。

[0036] 实施例3:

[0037] 步骤1:将106.28g八甲基环四硅氧烷、50.92g四甲基环四硅氧烷、22.8g六甲基二硅氧烷及一定量的酸性催化剂加入到三口瓶中,加热升温至75℃,待温度稳定后保温反应8h,降温过滤制得含氢聚甲基硅氧烷;

[0038] 步骤2:将31.0g含氢聚甲基硅氧烷与101.33g端烯丙基聚醚、0.06g1-二乙胺基-3-丁酮(B7)与0.47gβ-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八碳醇酯(A10)和9ppm催化剂加入到三口瓶中,常压下加热升温至115℃反应,到达反应温度时出现放热现象,22min反应液透明,继续保温反应1h,检测Si-H反应完全,冷却降温得到有机硅聚醚共聚物,粘度为361mPa·s。

[0039] 实施例4:

[0040] 步骤1:将144.81g八甲基环四硅氧烷、24.98g四甲基环四硅氧烷、30.21g六甲基二硅氧烷及一定量的酸性催化剂加入到三口瓶中,加热升温至65℃,待温度稳定后保温反应9h,降温过滤制得含氢聚甲基硅氧烷;

[0041] 步骤2:将50.0g含氢聚甲基硅氧烷与70.13g端烯丙基聚醚、0.06g2-氨基丁醇(B6)与0.58gN,N-双[β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰]肼(A12)和9ppm催化剂加入到三口瓶

中,常压下加热升温至115℃反应,到达反应温度时出现放热现象,17min反应液透明,继续保温反应1h,检测Si-H反应完全,冷却降温得到有机硅聚醚共聚物,粘度为272mPa·s。

[0042] 实施例5:

[0043] 步骤1:将144.81g八甲基环四硅氧烷、24.98g四甲基环四硅氧烷、30.21g六甲基二硅氧烷及一定量的酸性催化剂加入到三口瓶中,加热升温至65℃,待温度稳定后保温反应9h,降温过滤制得含氢聚甲基硅氧烷;

[0044] 步骤2:将50.0g含氢聚甲基硅氧烷、70.13g端烯丙基聚醚、0.02g三乙醇胺(B2)与0.14g二苯胺(A1)及0.14g三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸酯(A7)和10ppm催化剂加入到三口瓶中,常压下加热升温至115℃反应,到达反应温度时出现放热现象,10min反应液透明,继续保温反应1h,检测Si-H反应完全,冷却降温得到有机硅聚醚共聚物,粘度为286mPa·s。

[0045] 实施例6:

[0046] 步骤1:将144.81g八甲基环四硅氧烷、24.98g四甲基环四硅氧烷、30.21g六甲基二硅氧烷及一定量的酸性催化剂加入到三口瓶中,加热升温至65℃,待温度稳定后保温反应9h,降温过滤制得含氢聚甲基硅氧烷;

[0047] 步骤2:将50.0g含氢聚甲基硅氧烷、70.13g端烯丙基聚醚、0.06乙酰胺(B3)与0.72g叔丁基对羟基茴香醚(A6)和9ppm催化剂加入到三口瓶中,常压下加热升温至115℃反应,到达反应温度时出现放热现象,15min反应液透明,继续保温反应1h,检测Si-H反应完全,冷却降温得到有机硅聚醚共聚物,粘度为290mPa·s。

[0048] 对比实施例1:

[0049] 步骤1:将106.28g八甲基环四硅氧烷、50.92g四甲基环四硅氧烷、22.8g六甲基二硅氧烷及一定量的酸性催化剂加入到三口瓶中,加热升温至75℃,待温度稳定后保温反应8h,制得含氢聚甲基硅氧烷;

[0050] 步骤2:将31.0g含氢聚甲基硅氧烷、101.33g端烯丙基聚醚和10ppm催化剂加入到三口瓶中,常压下加热升温至115℃反应,到达反应温度时出现放热现象,20min反应液透明,继续保温反应1h,检测Si-H反应完全,冷却降温得到有机硅聚醚共聚物,粘度为988mPa·s。

[0051] 对比实施例2:

[0052] 步骤1:将106.28g八甲基环四硅氧烷、50.92g四甲基环四硅氧烷、22.8g六甲基二硅氧烷及一定量的酸性催化剂加入到三口瓶中,加热升温至75℃,待温度稳定后保温反应8h,降温过滤制得含氢聚甲基硅氧烷;

[0053] 步骤2:将31.0g含氢聚甲基硅氧烷、101.33g端烯丙基聚醚、0.07gN-丁基乙醇胺(B5)和12ppm催化剂加入到三口瓶中,常压下加热升温至115℃反应,到达反应温度时出现放热现象,25min反应液透明,继续保温反应1h,检测Si-H反应完全,冷却降温得到有机硅聚醚共聚物,粘度为400mPa·s。

[0054] 对比实施例3:

[0055] 步骤1:将106.28g八甲基环四硅氧烷、50.92g四甲基环四硅氧烷、22.8g六甲基二硅氧烷及一定量的酸性催化剂加入到三口瓶中,加热升温至75℃,待温度稳定后保温反应8h,降温过滤制得含氢聚甲基硅氧烷;

[0056] 步骤2:将31.0g含氢聚甲基硅氧烷、101.33g端烯丙基聚醚、0.45g三(2,4-二叔丁

基苯基)亚磷酸酯(A7)和10ppm催化剂加入到三口瓶中,常压下加热升温至115℃反应,到达反应温度时出现放热现象,20min反应液透明,继续保温反应1h,检测Si-H反应完全,冷却降温得到有机硅聚醚共聚物,粘度为682mPa·s。

[0057] 在上述实施例中,复配位阻胺与抗氧剂对硅氢加成反应的影响如表1所示:

[0058] 表1复配位阻胺与抗氧剂对硅氢加成反应的影响

[0059]

实施例	含氢聚 甲基硅 氧烷		端烯丙 基聚醚		Cat/ ppm	复配助剂	复配助 剂量%	反应 时间 min	粘度 mPa·s
	m	n	a	b					
对比实 施例 1	9	5	12	2	10	~	~	80	988
对比实 施例 2	9	5	12	2	12	B5	0.05	85	400
对比实 施例 3	9	5	12	2	10	A7	0.34	80	682
实施例 1	9	5	12	2	10	B5:A7=1:6	0.39	73	375
实施例 2	9	5	12	2	10	B8:A3=1:12	0.80	69	366
实施例 3	9	5	10	3	9	B7:A10=1:8	0.40	82	361
实施例 4	10	2	12	2	9	B6:A12=1:10	0.53	77	272
实施例 5	10	2	12	2	10	B2:A7:A1=1:7:7	0.26	70	286
实施例 6	10	2	10	3	9	B3:A6=1:13	0.60	75	290

[0060] 在上述实施例中,结合表1所示,通过将位阻胺与抗氧剂按一定的比例复配,然后加入到硅氢加成反应体系中,有效的抑制脱氢缩聚和缩醛的形成,避免聚醚的自动氧化反应,减少副反应的产生,同时可在一定程度上降低位阻胺和催化剂的用量,且不影响对副反应的抑制效果,本发明中采用抗氧剂也可在一定程度上促进硅氢加成反应的进行,加快反应速率。

[0061] 以上所述,仅为本发明进一步的实施例,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明所公开的范围内,根据本发明的技术方案及其构思加以等同替换或改变,都属于本发明的保护范围。