



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111748099 A

(43) 申请公布日 2020.10.09

(21) 申请号 202010649103.6

(22) 申请日 2020.07.08

(71) 申请人 上海麦豪新材料科技有限公司

地址 201507 上海市金山区漕泾镇平业路
52号

(72) 发明人 张文凯 信延垒 龚国安

(74) 专利代理机构 上海骁象知识产权代理有限
公司 31315

代理人 赵峰

(51) Int. Cl.

C08G 77/46 (2006.01)

C08G 77/12 (2006.01)

C08G 77/08 (2006.01)

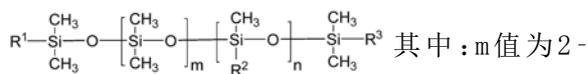
权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

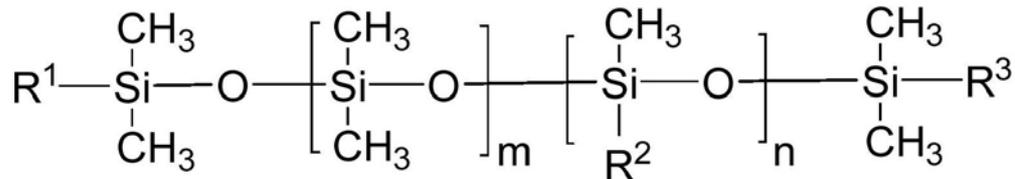
一种聚醚有机硅共聚物的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种聚醚有机硅共聚物的制备方法,采用镍卡宾催化剂,先由八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和四甲基二氢二硅氧烷制备含氢聚硅氧烷,然后含氢聚硅氧烷和烯丙基聚醚的进行加成反应,得到如下的结构:

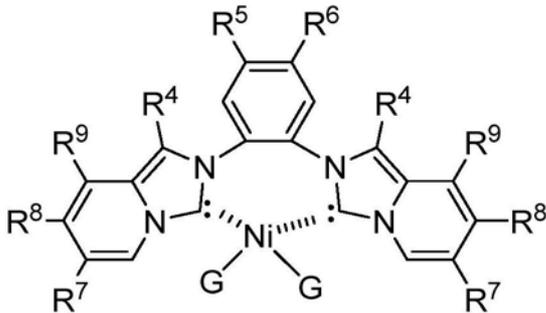


1. 一种聚醚有机硅共聚物的制备方法,其特征在于,以含氢聚硅氧烷和烯丙基聚醚为原料,镍卡宾为催化剂,连续一锅法制备获得如下结构的聚醚有机硅共聚物:



其中:m值为2-100的数值;n值为1-10的数值; R^1 、 R^2 和 R^3 为甲基、乙酰基或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)_y\text{OH}$ 中的任意一个基团,并且 R^1 、 R^2 和 R^3 不同时为甲基,x值为10-70的数值;y值为0-30的数值;

所述镍卡宾催化剂的结构式如下所示,



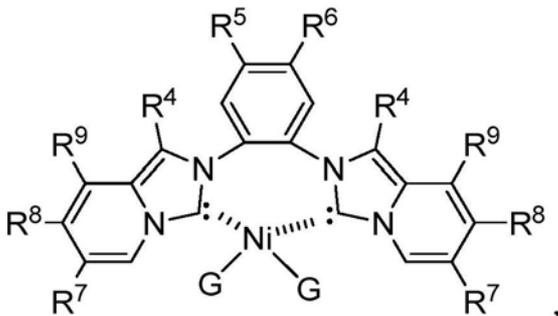
上述结构中,两个氮杂环卡宾单元以配位键与金属镍中心结合, R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 为氢原子、直链或支链烷基、芳基或者卤素中的任意一种,G为抗衡阴离子,选自卤素离子或者醋酸根。

2. 根据权利要求1所述的一种聚醚有机硅共聚物的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和四甲基二氢二硅氧烷加入反应容器中,所述的八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和四甲基二氢二硅氧烷氧烷的质量比为:10~20:0~5:1,充分搅拌,加入镍卡宾催化剂,所述镍卡宾催化剂的用量为八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和四甲基二氢二硅氧烷原料总重量的1-3%,在25-90℃的温度条件下反应3-7h,得到含氢聚硅氧烷;

2) 在上步反应的容器中继续加入烯丙基聚醚,常压升温至80-130℃反应1-10h,得到聚醚有机硅共聚物。

3. 一种镍卡宾催化剂,其特征在于:其结构式如下所示,



上述结构中,两个氮杂环卡宾单元以配位键与金属镍中心结合, R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 为氢

原子、直链或支链烷基、芳基或者卤素中的任意一种,G为抗衡阴离子,选自卤素离子或者醋酸根。

一种聚醚有机硅共聚物的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工领域,涉及一种聚醚有机硅,具体来说是一种聚醚有机硅共聚物的制备方法。

背景技术

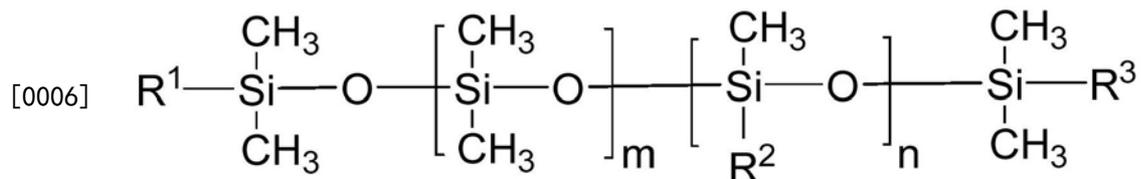
[0002] 聚醚有机硅共聚物是一种新型结构的表面活性剂,其独特的分子结构中同时含有聚硅氧烷和聚醚。其中,聚硅氧烷部分赋予表面活性剂以低表面张力、抗静电和生理惰性等特点,通过调节聚醚的环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)的聚合度及其比值,以及聚醚和聚硅氧烷的比例,便可以获得不同性能、不同用途的有机硅表面活性剂,可广泛应用在涂料工业、聚氨酯、农药和日化工业等行业。

[0003] 聚醚有机硅共聚物的制备主要包括两步反应:(1)含氢聚硅氧烷的制备;(2)含氢聚硅氧烷和烯丙基聚醚的加成反应。现有的技术中,两步反应需要不同的催化剂,其中,第一步反应一般用硫酸作催化剂,反应过程中会有酸性残留;第二步反应使用铂催化剂,铂催化剂较为昂贵,大大增加了生产成本。

发明内容

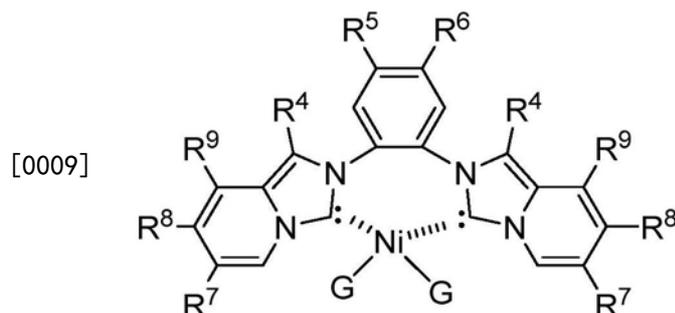
[0004] 针对现有技术中的上述技术问题,本发明提供了一种聚醚有机硅共聚物的制备方法,所述的这种聚醚有机硅共聚物的制备方法要解决现有技术中制备聚醚有机硅共聚物的两步反应中需要不同的催化剂,反应过程复杂,增加生产成本的技术问题。

[0005] 本发明提供了一种聚醚有机硅共聚物的制备方法,以含氢聚硅氧烷和烯丙基聚醚为原料,镍卡宾为催化剂,连续一锅法制备获得如下结构的聚醚有机硅共聚物:



[0007] 其中:m值为2-100的数值;n值为1-10的数值; R^1 、 R^2 和 R^3 为甲基、乙酰基或 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_y\text{OH}$ 中的任意一个基团,并且 R^1 、 R^2 和 R^3 不同时为甲基,x值为10-70的数值;y值为0-30的数值;

[0008] 所述镍卡宾催化剂的结构式如下所示,



[0010] 上述结构中,两个氮杂环卡宾单元以配位键与金属镍中心结合, $R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ 为氢原子、直链或支链烷基、芳基或者卤素中的任意一种, G 为抗衡阴离子,选自卤素离子或者醋酸根。

[0011] 上述的催化剂可由对应的卡宾配体与金属镍盐按物质的量1:1反应制得,而卡宾配体可由对应的前体咪唑并吡啶盐与合适的碱反应制备。

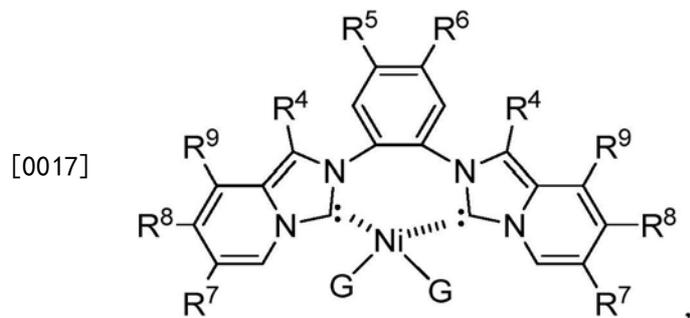
[0012] 具体的,上述的一种聚醚有机硅共聚物的制备方法,包括以下步骤:

[0013] (1) 将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和四甲基二氢二硅氧烷加入反应容器中,所述的八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和四甲基二氢二硅氧烷氧烷的质量比为:10~20:0~5:1,充分搅拌,加入镍卡宾催化剂,所述镍卡宾催化剂的用量为八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和四甲基二氢二硅氧烷原料总重量的1~3%,在25~90℃的温度条件下反应3~7h,得到含氢聚硅氧烷;

[0014] (2) 在上步反应的容器中继续加入烯丙基聚醚,常压升温至80~130℃反应1~10h,得到聚醚有机硅共聚物。

[0015] 上述的烯丙基聚醚为已有物质,可以采用按照中国专利CN102492130A“一种碱性催化一步法制备的封端聚醚及其制备方法”中所述的方法制备。

[0016] 本发明还提供了一种镍卡宾催化剂,其结构式如下所示,



[0018] 上述结构中,两个氮杂环卡宾单元以配位键与金属镍中心结合, $R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$ 为氢原子、直链或支链烷基、芳基或者卤素中的任意一种, G 为抗衡阴离子,选自卤素离子或者醋酸根。

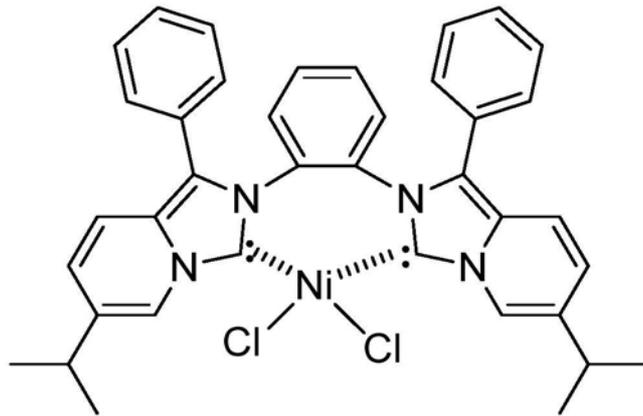
[0019] 本发明和已有技术相比,其技术效果是积极和明显的。本发明使用了新型的镍卡宾催化剂,它既催化由八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和四甲基二氢二硅氧烷制备含氢聚硅氧烷的反应,又催化含氢聚硅氧烷和烯丙基聚醚的加成反应。避免了昂贵的铂催化剂的使用,并且一个催化组分实现了双重催化,该方法更廉价,配方更简单,操作更方便,同时,绿色安全,高效环保,适用于工业化生产。

具体实施方式

[0020] 实施例1:一种镍卡宾催化剂实现的聚醚有机硅共聚物制备方法:

[0021] 1、该实施例所使用的镍卡宾催化剂结构如下:(相关制备方法参照文献:ORGANIC LETTERS2011Vol.13,No.195256-5259;Journal of Organometallic Chemistry 775 (2015) 155-163;Journal of Organometallic Chemistry 820 (2016) 1-7;Journal of Catalysis 319 (2014) 119-126;Tetrahedron:Asymmetry 24 (2013) 492-498。)

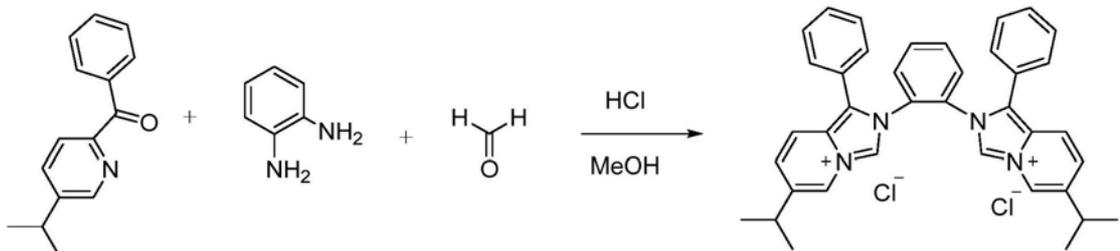
[0022]



[0023] 其具体制备方法,以本结构为例,步骤如下:

[0024] (1):

[0025]

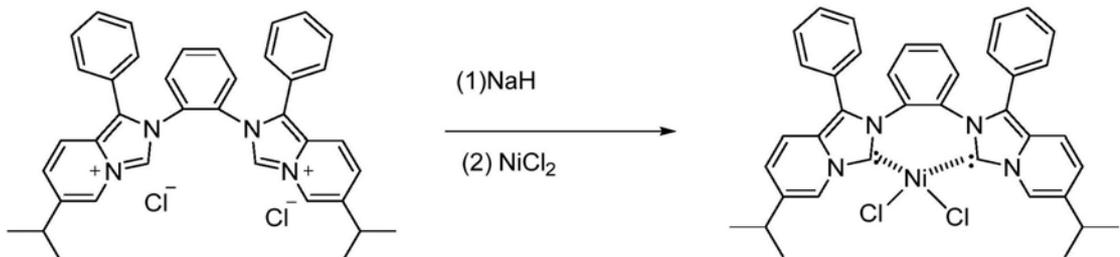


双咪唑盐

[0026] 在500毫升的反应容器中依次加入23克(5-异丙基-2-吡啶基)苯基甲酮、200毫升甲醇、5.4克邻苯二胺,充分搅拌的条件下,通入盐酸气至溶液饱和,室温反应5小时后过滤,滤饼用20毫升甲醇洗三次,得产品双咪唑盐28克,产率90%。

[0027] (2)

[0028]



[0029] 将6.2克上步所制得得双咪唑盐分散在100毫升四氢呋喃中,冷却至0℃,加入0.5克氢化钠,然后自然升至室温反应2小时,随后加入氯化镍1.3克,继续室温反应1小时,接着再回流反应2小时,最后冷却至室温,过滤,滤饼用20毫升去离子水洗三次,再用20毫升乙醚洗三次,得目标产物6.1克,产率87%。

[0030] 2、聚醚的合成:在反应器中加入烯丙醇23g、环氧乙烷180g,在0.80g KOH催化剂存在下、压力 ≤ 0.4 MPa、反应温度为120℃条件下反应5h,得到烯丙基聚醚;

[0031] 3、聚醚有机硅共聚物的制备:

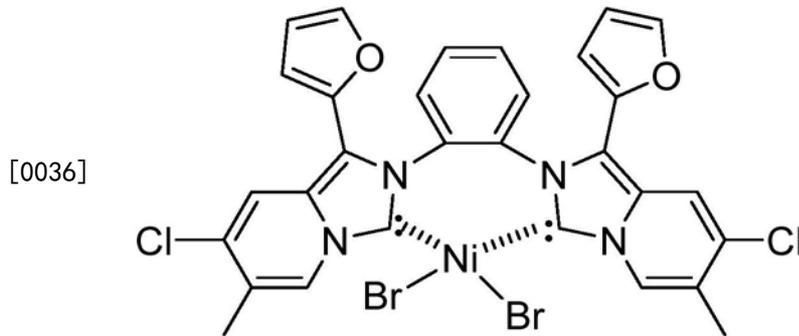
[0032] (1) 将八甲基环四硅氧烷36g、四甲基环四硅氧烷10g、四甲基二氢二硅氧烷4g加入反应容器中,充分搅拌,加入上述镍卡宾催化剂1g,在反应温度为25℃条件下反应5h,得到含氢聚硅氧烷;

[0033] (2) 在上步反应的容器中继续加入烯丙基聚醚150g,常压氮气保护下加热升温至

80℃反应3h,获得聚醚有机硅共聚物,结构为: $R-Si(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2]_{15}-[O-Si(CH_3)R]_5-O-Si(CH_3)_2R$,其中 $R=-CH_2CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{10}OH$ 。

[0034] 实施例2:一种镍卡宾催化剂实现的聚醚有机硅共聚物的制备方法:

[0035] 1、该实施例所使用的镍卡宾催化剂结构如下:



[0037] 2、聚醚的合成:在反应器中加入烯丙醇14g、环氧乙烷158g,环氧丙烷28g,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6h,得到烯丙基聚醚;

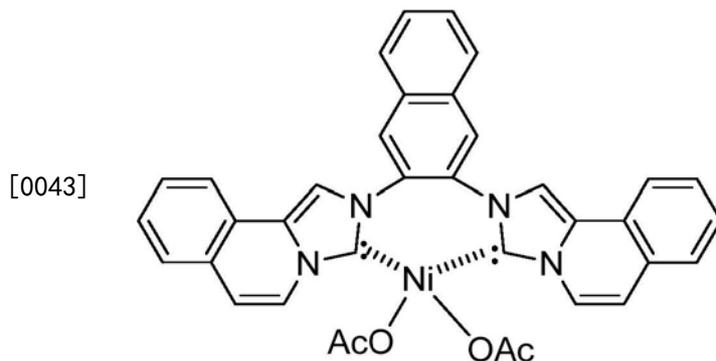
[0038] 3、聚醚有机硅共聚物的制备:

[0039] (1) 将八甲基环四硅氧烷43g、四甲基环四硅氧烷5g、四甲基二氢二硅氧烷2g加入反应容器中,充分搅拌,加入上述镍卡宾催化剂1.5g,在反应温度为50℃条件下反应7h,得到含氢聚硅氧烷;

[0040] (2) 在上步反应的容器中继续加入烯丙基聚醚147g,常压氮气保护下加热升温至100℃反应4h,获得聚醚有机硅共聚物,结构为: $R-Si(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2]_{40}-[O-Si(CH_3)R]_6-O-Si(CH_3)_2R$,其中 $R=-CH_2CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{15}(OCH_2CHCH_3)_2OH$ 。

[0041] 实施例3:一种镍卡宾催化剂实现的聚醚有机硅共聚物的制备方法:

[0042] 1、该实施例所使用的镍卡宾催化剂结构如下:



[0044] 2、聚醚的合成:在反应器中加入烯丙醇9.0g、环氧乙烷82g,环氧丙烷109g,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6h,得到烯丙基聚醚;

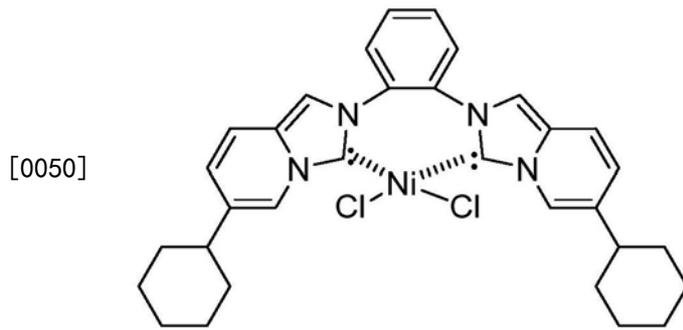
[0045] 3、聚醚有机硅共聚物的制备:

[0046] (1) 将八甲基环四硅氧烷70g、四甲基二氢二硅氧烷5g加入反应容器中,充分搅拌,加入上述镍卡宾催化剂1.5g,在反应温度为80℃条件下反应6h,得到含氢聚硅氧烷;

[0047] (2) 在上步反应的容器中继续加入烯丙基聚醚130g,常压氮气保护下加热升温至110℃反应4h,获得聚醚有机硅共聚物,结构为: $R-Si(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2]_{25}-O-Si(CH_3)_2R$,其中 $R=-CH_2CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{12}(OCH_2CHCH_3)_{12}OH$ 。

[0048] 实施例4:一种镍卡宾催化剂实现的聚醚有机硅共聚物的制备方法:

[0049] 1、该实施例所使用的镍卡宾催化剂结构如下:



[0051] 2、聚醚的合成:在反应器中加入烯丙醇3g、环氧乙烷143g,环氧丙烷55g,在1g KOH 催化剂存在下、压力 ≤ 0.4 MPa、反应温度为120℃条件下反应5h,得到烯丙基聚醚;

[0052] 3、聚醚有机硅共聚物的制备:

[0053] (1) 将八甲基环四硅氧烷13g、四甲基环四硅氧烷1.5g、四甲基二氢二硅氧烷0.4g 加入反应容器中,充分搅拌,加入上述镍卡宾催化剂0.5g,在反应温度为90℃条件下反应 6h,得到含氢聚硅氧烷;

[0054] (2) 在上步反应的容器中继续加入烯丙基聚醚160g,常压氮气保护下加热升温至 130℃反应4h,获得聚醚有机硅共聚物,结构为: $R-Si(CH_3)_2-[O-Si(CH_3)_2]_{60}-[O-Si(CH_3)R]_8-O-Si(CH_3)_2R$,其中 $R=-CH_2CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{60}(OCH_2CHCH_3)_{17}OH$ 。