



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115322378 A

(43) 申请公布日 2022.11.11

(21) 申请号 202210876859.3

(22) 申请日 2022.07.25

(71) 申请人 佳化学科技发展(上海)有限公司

地址 201210 上海市浦东新区祖冲之路887
弄88号楼502室B座

(72) 发明人 李坤 李玉博

(74) 专利代理机构 北京三聚阳光知识产权代理
有限公司 11250

专利代理师 周雷

(51) Int. Cl.

C08G 77/12 (2006.01)

C08G 77/08 (2006.01)

C08G 77/46 (2006.01)

C09D 7/65 (2018.01)

C09D 11/03 (2014.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54) 发明名称

端氢硅油、端基聚醚硅油及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及端基聚醚硅油技术领域,具体涉及一种端氢硅油、端基聚醚硅油及其制备方法和应用。本发明提供的端氢硅油的制备方法,包括如下步骤:将四甲基二硅氧烷和甲基环硅氧烷在酸和钛盐改性的膨润土的存在下进行反应,得到端氢硅油。本发明提供的端氢硅油的制备方法,通过采用酸和钛盐改性的膨润土作为催化剂,以四甲基二硅氧烷和甲基环硅氧烷作为原料,经过酸和钛盐改性的膨润土在反应过程中并不会改变体系的酸碱值,同时制备的端氢硅油, Si-H键保留更为完好,活性更高,在进行第二步硅氢加成反应的时候,反应更为彻底,所得到的产品也就更为澄清透明,且不含副产物。

1. 一种端氢硅油的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
将四甲基二硅氧烷和甲基环硅氧烷在酸和钛盐改性的膨润土的存在下进行反应,得到端氢硅油。
2. 根据权利要求1所述的端氢硅油的制备方法,其特征在于,
所述反应温度为 20°C - 60°C ,反应时间为6-18h;
所述酸和钛盐改性的膨润土的加入量为四甲基二硅氧烷和甲基环硅氧烷总质量的1%-5%;
所述四甲基二硅氧烷和甲基环硅氧烷的质量比为(0.001-5):1。
3. 根据权利要求1或2所述的端氢硅油的制备方法,其特征在于,所述酸和钛盐改性的膨润土的制备方法包括如下步骤:
 - 1) 将膨润土进行加热活化,得到活化后的膨润土;
 - 2) 将活化后的膨润土置于酸溶液中进行酸化处理,得到酸化后的膨润土;
 - 3) 将酸化后的膨润土和钛盐混合后置于水中静置,过滤,干燥,焙烧,得到所述酸和钛盐改性的膨润土。
4. 根据权利要求3所述的端氢硅油的制备方法,其特征在于,
步骤1) 中加热活化温度为 200 - 300°C ,加热活化时间为4-6h;
步骤2) 中将活化后的膨润土置于酸溶液中静置,过滤,烘干,研磨,得到酸化后的膨润土。
5. 根据权利要求3或4所述的端氢硅油的制备方法,其特征在于,
步骤2) 中,所述酸溶液为酸的水溶液,所述酸溶液中的酸选自浓硫酸、硝酸、氢氟酸、磷酸和磺酸中的至少一种;
所述酸溶液的浓度为10wt%-100wt%;
所述活化后的膨润土和酸溶液的质量比为(0.2-15):1;
所述静置时间为16-24h,烘干温度为 110 - 130°C ,烘干时间为3-5h。
6. 根据权利要求1-3任一项所述的端氢硅油的制备方法,其特征在于,
步骤3) 中,所述钛盐为 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$,所述酸化后的膨润土和钛盐的质量比为(5-15):1,所述酸化后的膨润土和水的质量比为1:(1-10);
所述静置时间为16-24h;
所述干燥温度为 110 - 150°C ,干燥时间为3-5h,焙烧温度为 350 - 500°C ,焙烧时间为3-5h;
所述甲基环硅氧烷选自六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷中的至少一种;
所述磺酸选自苯磺酸、甲基苯磺酸中的至少一种。
7. 一种端氢硅油,其特征在于,由权利要求1-6任一项所述的制备方法制备得到。
8. 一种端基聚醚硅油的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
在惰性气体的保护下,将权利要求7所述的端氢硅油和烯丙醇聚醚在催化剂的存在下进行反应,得到所述端基聚醚硅油。
9. 根据权利要求8所述的端基聚醚硅油的制备方法,其特征在于,
所述端氢硅油和烯丙醇聚醚的摩尔比为1:(2-3);

所述反应温度为70-90℃,反应时间为2-4h;

所述催化剂选自氯铂酸催化剂、铂金催化剂中的至少一种;

所述烯丙醇聚醚选自烯丙醇聚氧乙烯醚、烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚中的至少一种。

10. 根据权利要求8或9所述的端基聚醚硅油的制备方法,其特征在于,

所述催化剂以催化剂溶液的形式加入,所述催化剂溶液的浓度为0.1wt%-10wt%,催化剂溶液所用溶剂选自乙醇、异丙醇、甲苯、二甲苯、四氢呋喃中的至少一种;

所述催化剂的加入量为所述端氢硅油和烯丙醇聚醚总质量的0.0001%-0.5%;

所述烯丙醇聚氧乙烯醚的分子量为100-10000,烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚的分子量为100-10000。

11. 权利要求7所述的端氢硅油在制备纺织助剂、涂料油墨助剂、皮革助剂、聚氨酯泡沫、农用化学品中的应用。

12. 权利要求8-10任一项所述的制备方法制备得到的端基聚醚硅油在制备纺织助剂、涂料油墨助剂、皮革助剂、聚氨酯泡沫、农用化学品中的应用。

端氢硅油、端基聚醚硅油及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及端基聚醚硅油技术领域,具体涉及一种端氢硅油、端基聚醚硅油及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 纺织助剂,是纺织品生产加工过程中必须的化学品。纺织助剂对提高纺织品的产品质量和附加价值具有不可或缺的重要作用。其中聚醚硅油是当下专门用于纺织品柔软整理剂的主要成份。涂料助剂是涂料不可缺少的组分,它可以改进生产工艺,保持贮存稳定,改善施工条件,提高产品质量,赋予特殊功能。涂料助剂主要分为含硅类助剂、非硅类助剂,其中含硅类助剂极低的表面张力、超强的润湿性、耐酸碱性、抗冻融稳定性、强化学稳定性,使得它具有非硅类助剂不可比拟的优势。聚氨酯材料技术领域,聚氨酯软泡多为开孔结构,具有密度低、弹性回复好、吸音、透气、保温等性能,主要用作家具垫材、床垫、交通工具座椅坐垫等垫材,工业和民用上也把软泡用作过滤材料、隔音材料、防震材料、装饰材料、包装材料及隔热材料等。

[0003] 现有端基聚醚硅油的制备通常由两个阶段制备,一是端氢硅油的制备,二是端氢硅油与烯丙醇聚醚的硅氢加成反应。端氢硅油的制备,主要有酸催化平衡和碱催化平衡两种方式,多数企业选择酸催化平衡即选择浓硫酸 H_2SO_4 来进行调聚含氢硅油,该方法成熟稳定,实用简便,易于操作,是当下的主流。硅氢加成反应,主要是利用端氢硅油的Si-H键和烯丙醇聚醚的烯丙基 $CH_2=CH-$ 进行加成反应,该反应主要使用贵金属铂的各种类型催化剂来进行反应,主流的有氯铂酸和卡斯特铂催化剂。

[0004] 然而现有端氢硅油的制备工艺中,由于使用浓硫酸作为催化剂,浓硫酸具有强氧化性、强酸性、强腐蚀性,一些制备端氢硅油的封头容易被浓硫酸在进行酸平衡断链的同时,破坏其Si-H键,以至于获得的端氢硅油含氢量与理论值偏差大,且活性低,在进行下一步硅氢加成反应制备端基聚醚硅油时,得到的产品Si-H残余量较高,影响产品性能。

发明内容

[0005] 因此,本发明要解决的技术问题在于克服现有技术制得的含氢硅油活性低,将其作为原料制备端基聚醚硅油时,得到的产品Si-H残余量较高的缺陷,从而提供一种端氢硅油、端基聚醚硅油及其制备方法和应用。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种端氢硅油的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 将四甲基二硅氧烷和甲基环硅氧烷在酸和钛盐改性的膨润土的存在下进行反应,得到端氢硅油。

[0009] 优选的,

[0010] 所述反应温度为 $20^{\circ}C-60^{\circ}C$,反应时间为6-18h;

[0011] 所述酸和钛盐改性的膨润土的加入量为四甲基二硅氧烷和甲基环硅氧烷总质量

的1%-5%;

[0012] 所述四甲基二硅氧烷和甲基环硅氧烷的质量比为(0.001-5):1。

[0013] 优选的,反应结束后还包括过滤的步骤。

[0014] 优选的,所述酸和钛盐改性的膨润土的制备方法包括如下步骤:

[0015] 1) 将膨润土进行加热活化,得到活化后的膨润土;

[0016] 2) 将活化后的膨润土置于酸溶液中进行酸化处理,得到酸化后的膨润土;

[0017] 3) 将酸化后的膨润土和钛盐混合后置于水中静置,过滤,干燥,焙烧,得到所述酸和钛盐改性的膨润土。

[0018] 优选的,

[0019] 步骤1)中加热活化温度为200-300℃,加热活化时间为4-6h;

[0020] 步骤2)中将活化后的膨润土置于酸溶液中静置,过滤,烘干,研磨,得到酸化后的膨润土。

[0021] 优选的,

[0022] 步骤2)中,所述酸溶液为酸的水溶液,所述酸溶液中的酸选自浓硫酸、硝酸、氢氟酸、磷酸和磺酸中的至少一种;

[0023] 所述酸溶液的浓度为10wt%-100wt%;

[0024] 所述活化后的膨润土和酸溶液的质量比为(0.2-15):1;

[0025] 所述静置时间为16-24h,烘干温度为110-130℃,烘干时间为3-5h。

[0026] 优选的,

[0027] 步骤3)中所述钛盐为Ti(SO₄)₂,所述酸化后的膨润土和钛盐的质量比为(5-15):1,所述酸化后的膨润土和水的质量比为1:(1-10);

[0028] 所述静置时间为16~24h;本发明不对静置温度做具体限定,可选的静置在室温下进行。

[0029] 所述干燥温度为110-150℃,干燥时间为3-5h,焙烧温度为350-500℃,焙烧时间为3-5h;

[0030] 所述甲基环硅氧烷选自六甲基环三硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、十甲基环五硅氧烷、十二甲基环六硅氧烷中的至少一种。本发明中当甲基环硅氧烷选自两种或两种以上时,本发明不对其质量配比做具体限定,可选的,甲基环硅氧烷选自六甲基环三硅氧烷和八甲基环四硅氧烷,进一步的,六甲基环三硅氧烷和八甲基环四硅氧烷的质量比为1:(0.1-10)。

[0031] 所述磺酸选自苯磺酸、甲基苯磺酸中的至少一种。

[0032] 可选的,步骤3)中焙烧结束后还包括研磨的步骤。

[0033] 可选的,所述酸和钛盐改性的膨润土的脱色率为90-96%,活性度为120-186H⁺mmol/kg,游离酸质量分数(以H₂SO₄计)为0.1-0.3%。

[0034] 可选的,端氢硅油的分子量范围为150~2000。

[0035] 可选的,所述酸和钛盐改性的膨润土的形状可为固体球形颗粒、粉状或者棒状颗粒等形态。

[0036] 本发明还提供一种端氢硅油,由上述所述的制备方法制备得到。

[0037] 本发明还提供一种端基聚醚硅油的制备方法,包括如下步骤:

[0038] 在惰性气体的保护下,将上述所述的端氢硅油和烯丙醇聚醚在催化剂的存在下进

行反应,得到所述端基聚醚硅油。

[0039] 可选的,包括如下步骤:

[0040] 将上述所述的端氢硅油和烯丙醇聚醚混合后在惰性气体的保护下将原料加热至反应温度,然后再加入催化剂进行反应,得到所述端基聚醚硅油。

[0041] 优选的,

[0042] 所述端氢硅油和烯丙醇聚醚的摩尔比为1:(2-3);

[0043] 所述反应温度为70-90℃,反应时间为2-4h;

[0044] 所述催化剂选自氯铂酸催化剂、铂金催化剂中的至少一种;

[0045] 所述烯丙醇聚醚选自烯丙醇聚氧乙烯醚、烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚中的至少一种。

[0046] 可选的,所述铂金催化剂为卡斯特铂金催化剂。

[0047] 优选的,

[0048] 所述催化剂以催化剂溶液的形式加入,所述催化剂溶液的浓度为0.1wt%-10wt%,催化剂溶液所用溶剂选自乙醇、异丙醇、甲苯、二甲苯、四氢呋喃中的至少一种。

[0049] 所述催化剂的加入量为所述端氢硅油和烯丙醇聚醚总质量的0.0001%-0.5%;

[0050] 所述烯丙醇聚氧乙烯醚的分子量为100-10000,烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚的分子量为100-10000。

[0051] 本发明不对烯丙醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚中的EO段与PO段的比例做具体限定,可选的,EO段与PO段质量比为(0.1-10):1。

[0052] 所述端基聚醚硅油的分子量为500~10000,优选为1500-3000。

[0053] 可选的,以所述端氢硅油和烯丙醇聚醚的总重为基准,以金属铂的质量计算,所述催化剂的加入量为2ppm-50ppm。

[0054] 可选的,所述惰性气体可为氮气、氦气、氩气等。

[0055] 本发明还提供一种上述所述的端氢硅油在制备纺织助剂、涂料油墨助剂、皮革助剂、聚氨酯泡沫、农用化学品中的应用。

[0056] 本发明还提供一种上述所述的制备方法制备得到的端基聚醚硅油在制备纺织助剂、涂料油墨助剂、皮革助剂、聚氨酯泡沫、农用化学品中的应用。

[0057] 本发明的有益效果:

[0058] 1) 本发明提供的端氢硅油的制备方法,包括如下步骤:将四甲基二硅氧烷和甲基环硅氧烷在酸和钛盐改性的膨润土的存在下进行反应,得到端氢硅油。本发明通过采用酸和钛盐改性的膨润土作为催化剂,以四甲基二硅氧烷和甲基环硅氧烷作为原料,酸和钛盐改性的膨润土没有类似浓硫酸的强氧化性,通过采用酸和钛盐对膨润土进行改性,酸和钛盐能够很好地与膨润土产生协同增效作用,使其具有较多的活化酸中心,有较强的吸附和催化能力,进而能够在室温或低温下制备活性很好的端氢硅油,将改性的膨润土作为催化剂可以使Si-H键保留更为完好,端氢硅油活性更高,在进行第二步硅氢加成反应的时候,反应更为彻底,使其获得的端基聚醚硅油产品几乎无Si-H残余量,同时获得的产品的实际分子量与理论分子与现有方法相比相似,甚至更低,有效保证了产品质量。

[0059] 同时该方法由于未用到浓硫酸,故不含硫磺味,且醛酮含量较低,产品更为澄清透明无气味,且不含副产物;同时改性膨润土自身具有脱色功效,经过酸和钛盐改性的膨润土

在反应过程中并不会改变体系的酸碱值,故而制备工艺省略了碳酸钠中和以及活性炭脱色过程,更为便捷,同时本发明的方法克服了市售膨润土催化剂低温反应活性差需要高温反应的缺陷。

[0060] 2) 在本发明提供的酸和钛盐改性的膨润土的制备方法中,所述酸溶液中的酸选自浓硫酸、硝酸、氢氟酸、磷酸和碘酸中的至少一种;所述钛盐为 $Ti(SO_4)_2$;本发明通过控制上述特定的酸和钛盐对膨润土进行改性,可进一步提升端氢硅油活性,使其获得的聚醚硅油产品无Si-H残余。

具体实施方式

[0061] 提供下述实施例是为了更好地进一步理解本发明,并不局限于所述最佳实施方式,不对本发明的内容和保护范围构成限制,任何人在本发明的启示下或是将本发明与其他现有技术的特征进行组合而得出的任何与本发明相同或相近似的产品,均落在本发明的保护范围之内。

[0062] 实施例中未注明具体实验步骤或条件者,按照本领域内的文献所描述的常规实验步骤的操作或条件即可进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规试剂产品。

[0063] 实施例1

[0064] 本实施例提供一种端基聚醚硅油的制备方法,包括如下步骤:

[0065] 1) 称取134g四甲基二硅氧烷、370g八甲基环四硅氧烷、370g六甲基环三硅氧烷于烧瓶中,然后加入21.85g酸和钛盐改性的膨润土,开启搅拌,控温在 $30^{\circ}C$ 反应9小时,过滤,得到端氢硅油;

[0066] 2) 称取437g (0.5mol) 步骤1) 制备的端氢硅油、480g (1.2mol) 烯丙醇聚氧乙烯醚(分子量为400)于烧瓶中,氮气保护下搅拌升温至 $85^{\circ}C$,加入1.84g氯铂酸异丙醇溶液(氯铂酸异丙醇溶液的浓度为1wt%),在 $85^{\circ}C$ 下反应3小时,得到无色透明有机硅化合物,即为所述的端基聚醚硅油。

[0067] 所述的酸和钛盐改性的膨润土的制备方法包括如下步骤:

[0068] 1) 将200g膨润土在马弗炉中 $250^{\circ}C$ 下加热活化5小时,得到活化后的膨润土;

[0069] 2) 将150g活化后的膨润土置于300g浓硫酸溶液(浓硫酸溶液浓度为98wt%)中静置24小时、过滤、 $110^{\circ}C$ 烘干3小时、研磨后得到酸化后的膨润土;

[0070] 3) 将120g酸化后的膨润土和10g $Ti(SO_4)_2$ 混合后置于300g水中室温下静置24小时,过滤, $110^{\circ}C$ 干燥5小时,在马弗炉内于 $500^{\circ}C$ 焙烧5小时,研磨,得到所述酸和钛盐改性的膨润土;所述酸和钛盐改性的膨润土的脱色率为95%,活性度为 $180H^+mmol/kg$,游离酸质量分数(以 H_2SO_4 计)为0.2%。

[0071] 实施例2

[0072] 本实施例提供一种端基聚醚硅油的制备方法,包括如下步骤:

[0073] 1) 称取134g四甲基二硅氧烷、296g八甲基环四硅氧烷、296g六甲基环三硅氧烷于烧瓶中,然后加入21.78g酸和钛盐改性的膨润土,开启搅拌,控温在 $30^{\circ}C$ 反应12小时,过滤,得到端氢硅油;

[0074] 2) 称取363g (0.5mol) 步骤1) 制备的端氢硅油、1800g (1.2mol) 烯丙醇聚氧乙烯聚

氧丙烯醚(分子量为1500,E0段与P0段质量比为60:40)于烧瓶中,氮气保护下搅拌升温至85℃,加入2.16g氯铂酸异丙醇溶液(氯铂酸异丙醇溶液的浓度为1wt%),在85℃下反应3小时,得到无色透明有机硅化合物,即为所述的端基聚醚硅油。

[0075] 所述的酸和钛盐改性的膨润土的制备方法包括如下步骤:

[0076] 1) 将200g膨润土在马弗炉中250℃加热活化5小时,得到活化后的膨润土;

[0077] 2) 将150g活化后的膨润土置于300g浓硫酸溶液(浓硫酸溶液浓度为98wt%)中静置24小时、过滤、110℃烘干3小时、研磨后得到酸化后的膨润土;

[0078] 3) 将100g酸化后的膨润土和10g $Ti(SO_4)_2$ 混合后置于300g水中室温下静置24小时,过滤,110℃干燥5小时,在马弗炉内于500℃焙烧5小时,研磨,得到所述酸和钛盐改性的膨润土;所述酸和钛盐改性的膨润土的脱色率为92%,活性度为 $160H^+$ mmol/kg,游离酸质量分数(以 H_2SO_4 计)为0.2%。

[0079] 实施例3

[0080] 本实施例提供一种端基聚醚硅油的制备方法,包括如下步骤:

[0081] 1) 称取134g四甲基二硅氧烷、740g八甲基环四硅氧烷、740g六甲基环三硅氧烷于烧瓶中,然后加入64.56g酸和钛盐改性的膨润土,开启搅拌,控温在30℃反应16小时,过滤,得到端氢硅油;

[0082] 2) 称取161.4g (0.1mol) 步骤1) 制备的端氢硅油、720g (0.24mol) 烯丙醇聚氧乙烯醚聚氧丙烯醚(分子量为3000,E0与P0质量比为80:20)于烧瓶中,氮气保护下搅拌升温至85℃,加入0.44g氯铂酸异丙醇溶液(氯铂酸异丙醇溶液的浓度为1wt%),85℃下反应3小时,得到无色透明有机硅化合物,即为所述的端基聚醚硅油。

[0083] 所述的酸和钛盐改性的膨润土的制备方法包括如下步骤:

[0084] 1) 将200g膨润土在马弗炉中250℃下加热活化5小时,得到活化后的膨润土;

[0085] 2) 将150g活化后的膨润土置于300g浓硫酸溶液(浓硫酸溶液浓度为98wt%)中静置24小时、过滤、110℃烘干3小时、研磨后得到酸化后的膨润土;

[0086] 3) 将100g酸化后的膨润土和10g $Ti(SO_4)_2$ 混合后置于300g水中室温下静置24小时,过滤,110℃干燥5小时,在马弗炉内于500℃焙烧5小时,研磨,得到所述酸和钛盐改性的膨润土;所述酸和钛盐改性的膨润土的脱色率为92%,活性度为 $160H^+$ mmol/kg,游离酸质量分数(以 H_2SO_4 计)为0.2%。

[0087] 实施例4

[0088] 本实施例提供一种端基聚醚硅油的制备方法,包括如下步骤:

[0089] 1) 称取134g四甲基二硅氧烷、26.8g八甲基环四硅氧烷于烧瓶中,然后加入1.608g酸和钛盐改性的膨润土,开启搅拌,控温在20℃反应6小时,过滤,得到端氢硅油;

[0090] 2) 称取160.8g (1mol) 步骤1) 制备的端氢硅油、800g (2mol) 烯丙醇聚氧乙烯醚(分子量为400)于烧瓶中,氮气保护下搅拌升温至70℃,加入0.19g氯铂酸异丙醇溶液(氯铂酸异丙醇溶液的浓度为1wt%),70℃下反应2小时,得到无色透明有机硅化合物,即为所述的端基聚醚硅油。

[0091] 所述的酸和钛盐改性的膨润土的制备方法包括如下步骤:

[0092] 1) 将200g膨润土在马弗炉中200℃下加热活化4小时,得到活化后的膨润土;

[0093] 2) 将150g活化后的膨润土置于300g H_2SO_4 溶液(H_2SO_4 溶液浓度为10wt%)中静置

16小时、过滤、110℃烘干3小时、研磨后得到酸化后的膨润土；

[0094] 3) 将150g酸化后的膨润土和30g $Ti(SO_4)_2$ 混合后置于300g水中室温下静置16小时,过滤,110℃干燥3小时,在马弗炉内于350℃焙烧3小时,研磨,得到所述酸和钛盐改性的膨润土;所述酸和钛盐改性的膨润土的脱色率为90%,活性度为 $120H^+$ mmol/kg,游离酸质量分数(以 H_2SO_4 计)为0.2%。

[0095] 实施例5

[0096] 本实施例提供一种端基聚醚硅油的制备方法,包括如下步骤:

[0097] 1) 称取1.34g四甲基二硅氧烷、1340g六甲基环三硅氧烷于烧瓶中,然后加入67g酸和钛盐改性的膨润土,开启搅拌,控温在60℃反应18小时,过滤,得到端氢硅油;

[0098] 2) 称取1341.34g (0.01mol) 步骤1) 制备的端氢硅油、12g (0.03mol) 烯丙醇聚氧乙烯醚(分子量为400)于烧瓶中,氮气保护下搅拌升温至90℃,加入6.76g氯铂酸异丙醇溶液(氯铂酸异丙醇溶液的浓度为1wt%),90℃下反应4小时,得到无色透明有机硅化合物,即为所述的端基聚醚硅油。

[0099] 所述的酸和钛盐改性的膨润土的制备方法包括如下步骤:

[0100] 1) 将200g膨润土在马弗炉中300℃下加热活化6小时,得到活化后的膨润土;

[0101] 2) 将150g活化后的膨润土置于300g H_2SO_4 溶液(H_2SO_4 溶液浓度为98wt%)中静置24小时、过滤、130℃烘干5小时、研磨后得到酸化后的膨润土;

[0102] 3) 将150g酸化后的膨润土和10g $Ti(SO_4)_2$ 混合后置于300g水中室温下静置24小时,过滤,150℃干燥5小时,在马弗炉内于500℃焙烧5小时,研磨,得到所述酸和钛盐改性的膨润土;所述酸和钛盐改性的膨润土的脱色率为96%,活性度为 $186H^+$ mmol/kg,游离酸质量分数(以 H_2SO_4 计)为0.2%。

[0103] 对比例1

[0104] 本对比例提供一种端基聚醚硅油的制备方法,其与实施例1相比区别在于:步骤1)中称取134g四甲基二硅氧烷、370g八甲基环四硅氧烷、370g六甲基环三硅氧烷于烧瓶中,然后加入21.85g浓硫酸(浓度为98%),控温在30℃反应9小时,之后用32g碳酸钠于室温下中和搅拌3小时,再用15g活性炭中和过滤得到端氢硅油。

[0105] 对比例2

[0106] 本对比例提供一种端基聚醚硅油的制备方法,其与实施例3相比区别在于:步骤1)中称取134g四甲基二硅氧烷、740g八甲基环四硅氧烷、740g六甲基环三硅氧烷于烧瓶中,然后加入64.56g浓硫酸(浓度为98%),控温在30℃反应16小时,之后用90g碳酸钠于室温下中和搅拌3小时,再用45g活性炭中和过滤得到端氢硅油。

[0107] 对比例3

[0108] 本对比例提供一种端基聚醚硅油的制备方法,其与实施例3相比区别在于:步骤1)中将酸和钛盐改性的膨润土替换为未经酸和钛盐改性的膨润土。

[0109] 对比例4

[0110] 本对比例提供一种端基聚醚硅油的制备方法,其与实施例3相比区别在于:步骤1)中将酸和钛盐改性的膨润土替换为未经酸和钛盐改性的膨润土,反应温度由30℃替换为70℃。

[0111] 对比例5

[0112] 本对比例提供一种端基聚醚硅油的制备方法,其与实施例3相比区别在于:步骤1)中将酸和钛盐改性的膨润土替换为钛盐改性的膨润土,所述钛盐的膨润土的制备方法包括如下步骤:

[0113] 1) 将200g膨润土在马弗炉中250℃下加热活化5小时,得到活化后的膨润土;

[0114] 2) 将100g活化后的膨润土和10g $Ti(SO_4)_2$ 混合后置于300g水中室温下静置24小时,过滤,110℃干燥5小时,在马弗炉内于500℃焙烧5小时,研磨,得到所述钛盐改性的膨润土。

[0115] 对比例6

[0116] 本对比例提供一种端基聚醚硅油的制备方法,其与实施例3相比区别在于:步骤1)中将酸和钛盐改性的膨润土替换为酸改性的膨润土,所述酸改性的膨润土的制备方法包括如下步骤:

[0117] 1) 将200g膨润土在马弗炉中250℃加热活化5小时,得到活化后的膨润土;

[0118] 2) 将150g活化后的膨润土置于300g浓硫酸溶液(浓硫酸溶液浓度为98wt%)中静置24小时、过滤、110℃烘干3小时、研磨后得到酸化后的膨润土;

[0119] 3) 将100g酸化后的膨润土置于300g水中室温下静置24小时,过滤,110℃干燥5小时,在马弗炉内于500℃焙烧5小时,研磨,得到所述酸改性的膨润土。

[0120] 测试例

[0121] 1) 分别对上述实施例和对比例中获得的端基聚醚硅油的Si-H残余量进行测试,测试方法如下:

[0122] a. 取样,冷却至室温,记录室温T/℃;

[0123] b. 将已装入5ml KOH(浓度为2mol/L)溶液的发酵管放置于电子天平上,去皮;

[0124] c. 用注射器量取1-2g样品,排净注射器中的空气,小心将样品注入发酵管,记录样品重量M/g;

[0125] d. 搅拌60秒,使样品与KOH溶液混合均匀,放入超声仪超声300秒,待气体液面稳定后记录氢气体积V/mL;

[0126] $Si-H \text{ 残余量} / mL/g = \frac{V * 273}{M * (273 + T)}$ 。

[0127] 2) 端基聚醚硅油分子量Mn(测试)采用以THF为流动相的GPC方法测试得到。

[0128] 测试结果如表1所示。

[0129] 表1

实施 例	Si-H 残 余(ml/g)	端基聚 醚硅油 状态	Mn(理论)	Mn(测试)
[0130]				

[0131]

实施 例 1	0	无色透 明低气 味	1674	1803
实施 例 2	0	无色透 明低气 味	3726	3882
实施 例 3	0	无色透 明低气 味	7614	8006
实施 例 4	0	无色透 明低气 味	960.8	1012
实施 例 5	0	无色透 明低气 味	134934	137526
对比 例 1	2.4	浅黄色 透明, 硫 磺味	1674	2380
对比 例 2	1.9	黄棕色 透明, 硫 磺味	4614	5906
对比 例 3	7.1	浑浊, 粘 度很低, 低气味	7614	3201
对比 例 4	5.2	浑浊粘 稠, 低气 味	7614	23692
对比 例 5	1.2	无色透 明低气	7614	8223

		味		
[0132]	对比 例 6	0.4	无色透明低气味	7614 8165

[0133] 从上表1可以看到,浓硫酸制备的端氢硅油用来制备最终产品,颜色发黄,且带有硫磺味;未经酸和钛盐改性的膨润土催化剂(市售)制备含氢硅油,其在低温下制备的端氢硅油含有大量未参与反应的HMMH(四甲基二硅氧烷)与D4(八甲基环四硅氧烷)等小分子,活性很低,无法正常地与烯丙基聚醚进行反应;未经酸和钛盐改性的膨润土催化剂(市售)制备含氢硅油,在高温下,反应过程中有大量的HMMH挥发溢出,最终制备的含氢硅油粘度很高,在与烯丙基聚醚反应时,虽然能够参与反应,但最终产品结构与理论设计偏差很大;只进行酸改性或只进行钛盐改性的膨润土催化剂,活性有明显改善,但是在一定反应温度和时间下,其Si-H残余量还很明显,需要改变或者摸索反应工艺才有可能解决Si-H残余问题。

[0134] 而用酸和钛盐改性的膨润土催化剂制备得到的短含氢硅油,制备工艺简便,可在室温或低温下制备,且活性好,在进行第二步硅氢加成反应的时候,反应更为彻底,且最终获得的端羟烷基改性的有机硅化合物产品更为优异,理论分子量与实际分子量偏差很小,无色透明且气味较淡,符合当下市场需求。

[0135] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。