



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111040175 A

(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201911365539.6

(22)申请日 2019.12.26

(71)申请人 江苏美思德化学股份有限公司

地址 210046 江苏省南京市经济技术开发区  
兴建路18号

(72)发明人 洪满心 李丰富 何运伟 孙宇

(74)专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务  
所(特殊普通合伙) 11463

代理人 陈秋梦

(51)Int.Cl.

C08G 77/46(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

聚醚改性硅氧烷及其合成方法

(57)摘要

本发明涉及聚醚改性硅氧烷的合成技术领域,具体而言,涉及聚醚改性硅氧烷及其合成方法。聚醚改性硅氧烷的合成方法包括在排除增加副产物形成的气体后,将含氢聚硅氧烷、含烯丙基的聚醚、胺类助剂、保护剂和催化剂混合并进行反应,形成所述聚醚改性硅氧烷。该合成方法不仅仅减少了催化剂的用量,还保证了硅氢反应的正常进行,抑制副反应,使得聚醚异构化程度低,显著降低产品中醛酮的含量。

1. 一种聚醚改性硅氧烷的合成方法,其特征在于,包括在排除增加副产物形成的气体后,利用含氢聚硅氧烷、含烯丙基的聚醚、胺类助剂、保护剂和催化剂进行反应,形成所述聚醚改性硅氧烷。

2. 根据权利要求1所述的聚醚改性硅氧烷的合成方法,其特征在于,排除增加副产物形成的气体的步骤包括:将所述含氢聚硅氧烷、所述含烯丙基的聚醚、所述胺类助剂和所述保护剂混合且边搅拌边抽真空,形成真空条件,而后通入惰性气体,使得反应的气体氛围成为惰性气体氛围;

优选地,反应的步骤包括:形成惰性气体氛围后,加热所述含氢聚硅氧烷、所述含烯丙基的聚醚、所述胺类助剂和所述保护剂的混合液至反应温度,接着加入催化剂进行反应;

优选地,抽真空后压力为 $-1.00\sim-0.098\text{MPa}$ ;

优选地,反应温度 $\leq 100^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ ;

优选地,反应时间为 $1\sim 2$ 小时。

3. 根据权利要求2所述的聚醚改性硅氧烷的合成方法,其特征在于,通入所述惰性气体的步骤包括:从所述混合液的底部通入所述惰性气体,使得压力恢复正常,且反应的气体氛围成为惰性气体氛围;

优选地,在加热所述混合液之前,重复抽真空,而后通入惰性气体的操作至少一次。

4. 根据权利要求3所述的聚醚改性硅氧烷的合成方法,其特征在于,惰性气体为氮气、氩气和氦气中的任意一种,优选为氮气。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的聚醚改性硅氧烷的合成方法,其特征在于,所述保护剂为醇类物质;

优选地,所述醇类物质为一元醇和二元醇中的至少一种;

优选地,所述一元醇包括乙醇和异丙醇中的至少一种;

优选地,所述二元醇包括二甘醇和二丙二醇中的至少一种;

优选地,所述保护剂的用量不大于所述含氢聚硅氧烷和所述含烯丙基的聚醚总量的 $5\%$ ;

优选地,所述催化剂的用量 $\leq 5\text{ppm}$ 且所述催化剂的用量 $\geq 3\text{ppm}$ 。

6. 根据权利要求1-4任一项所述的聚醚改性硅氧烷的合成方法,其特征在于,所述催化剂为含铂催化剂,优选为氯铂酸。

7. 根据权利要求1-4任一项所述的聚醚改性硅氧烷的合成方法,其特征在于,所述胺类助剂包括羟基取代的胺类助剂和/或烷基取代的胺类助剂;

优选地,所述烷基取代的胺类助剂包括N-二乙基异丁醇胺;

优选地,所述羟基取代的胺类助剂包括N,N-二丁基乙醇胺和三异丙醇胺中的至少一种;

优选地,所述胺类助剂的用量 $500\sim 2000\text{ppm}$ 。

8. 根据权利要求1-4任一项所述的聚醚改性硅氧烷的合成方法,其特征在于,所述含氢聚硅氧烷内的环体含量 $\leq 0.3\%$ ;优选 $\leq 0.1\%$ 。

9. 根据权利要求1-4任一项所述的聚醚改性硅氧烷的合成方法,其特征在于,所述含烯丙基的聚醚平均分子量为 $1500\sim 2500$ 。

10. 一种聚醚改性硅氧烷,其特征在于,其通过权利要求1-9任一项所述的聚醚改性硅

氧烷的合成方法制备得到；

优选地,所述聚醚改性硅氧烷的醛酮含量 $\leq 0.001\%$ ；

优选地,所述聚醚改性硅氧烷的透明度 $\geq 90\%$ ；

优选地,所述聚醚改性硅氧烷的色度 $\leq 15$ 。

## 聚醚改性硅氧烷及其合成方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚醚改性硅氧烷的合成技术领域,具体而言,涉及聚醚改性硅氧烷及其合成方法。

### 背景技术

[0002] 现有工业化生产聚醚改性聚硅氧的方法是硅氢加成,此生产方法在文献中多次描述,例如US7157541和US4855379。通常用于硅氢加成的催化剂为铂化合物,在现有成熟工业化生产中使用最为广泛的是氯铂酸。

[0003] 上述的硅氢加成反应的过程存在着副反应。主要是两个方面:一是聚醚里面的羟基(OH)与含有硅聚硅氧烷里的硅氢( $\equiv\text{SiH}$ )官能团发生脱氢偶合,形成SiOC官能团,而SiOC官能团容易发生水解;另一种为烯丙基聚醚里的烯键在硅氢加成过程中会出现重排反应,进而断裂反应,并且形成具有气味的丙醛、丙酮。而且所产生的醛酮会进一步与聚醚中的羟基反应,形成缩醛;形成的缩醛可以进一步和SiOC反应。这些副反应会导致产品不稳定、结构交联、粘度高。

[0004] 现有技术中,虽然有对上述方法进行改进,例如采用胺类助剂,且在使用胺类助剂时会显著降低铂催化剂的反应性。而现有工艺使用的铂催化体系下,烯丙基容易发生异构化,所以降低铂催化剂的使用量可以使得烯丙基更稳定。但一般情况下,减少铂催化剂的使用量硅氢加成无法正常反应。而且现有工艺中副反应发生仍然较多,继而导致产品中醛酮含量依然较高,影响产品的性能。

[0005] 鉴于此,特提出本发明。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供聚醚改性硅氧烷及其合成方法。本发明提供的方法在减少催化剂用量的同时,还可以保证硅氢加成反应的正常进行,同时,可以抑制副反应,显著降低产品中醛酮的含量。

[0007] 本发明是这样实现的:

[0008] 第一方面,实施例提供一种聚醚改性硅氧烷的合成方法,包括在排除增加副产物形成的气体后,将含氢聚硅氧烷、含烯丙基的聚醚、胺类助剂、保护剂和催化剂混合并进行反应,形成所述聚醚改性硅氧烷。

[0009] 在可选的实施方式中,排除增加副产物形成的气体的步骤包括:将所述含氢聚硅氧烷、所述含烯丙基的聚醚、所述胺类助剂和所述保护剂混合且边搅拌边抽真空,形成真空条件,而后通入惰性气体,使得反应的气体氛围成为惰性气体氛围;

[0010] 优选地,反应的步骤包括:形成惰性气体氛围后,加热所述含氢聚硅氧烷、所述含烯丙基的聚醚、所述胺类助剂和所述保护剂的混合液至反应温度,接着加入催化剂进行反应;

[0011] 优选地,抽真空后压力为 $-1.00\sim-0.098\text{MPa}$ ;

- [0012] 优选地,反应温度 $\leq 100^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $80\text{--}90^{\circ}\text{C}$ ;
- [0013] 优选地,反应时间为1-2小时。
- [0014] 在可选的实施方式中,通入所述惰性气体的步骤包括:从所述含氢聚硅氧烷、所述含烯丙基的聚醚、所述胺类助剂和所述保护剂的混合液的底部通入所述惰性气体,使得压力恢复正常,且反应的气体氛围成为惰性气体氛围;
- [0015] 优选地,在加热所述混合液之前,重复抽真空,而后通入惰性气体的操作至少一次。
- [0016] 在可选的实施方式中,惰性气体为氮气、氩气和氦气中的任意一种,优选为氮气。
- [0017] 在可选的实施方式中,所述保护剂为醇类物质;
- [0018] 优选地,所述醇类物质为一元醇和二元醇中的至少一种;
- [0019] 优选地,所述一元醇包括乙醇和异丙醇中的至少一种;
- [0020] 优选地,所述二元醇包括二甘醇和二丙二醇中的至少一种;
- [0021] 优选地,所述保护剂的用量不大于所述含氢聚硅氧烷和所述含烯丙基的聚醚总量的5%。
- [0022] 在可选的实施方式中,所述催化剂为含铂催化剂,优选为氯铂酸;
- [0023] 优选地,所述催化剂的用量 $\leq 5\text{ppm}$ 且所述催化剂的用量 $\geq 3\text{ppm}$ 。
- [0024] 在可选的实施方式中,所述胺类助剂包括羟基取代的胺类助剂和/或烷基取代的胺类助剂;
- [0025] 优选地,所述烷基取代的胺类助剂包括N-二乙基异丁醇胺;
- [0026] 优选地,所述羟基取代的胺类助剂包括N,N-二丁基乙醇胺和三异丙醇胺中的至少一种;
- [0027] 优选地,所述胺类助剂的用量 $500\sim 2000\text{ppm}$ 。
- [0028] 在可选的实施方式中,所述含氢聚硅氧烷内的环体含量 $\leq 0.3\%$ ;优选 $\leq 0.1\%$ ;
- [0029] 所述含烯丙基的聚醚的平均分子量为 $1500\sim 2500$ 。
- [0030] 第二方面,实施例提供一种聚醚改性硅氧烷,其通过前述实施方式任一项所述的聚醚改性硅氧烷的合成方法制备得到,
- [0031] 优选地,所述聚醚改性硅氧烷的醛酮含量 $\leq 0.001\%$  (wt%);
- [0032] 优选地,所述聚醚改性硅氧烷的透明度 $\geq 90\%$ ;
- [0033] 优选地,所述聚醚改性硅氧烷的色度 $\leq 15$ 。
- [0034] 本发明具有以下有益效果:本发明提供的合成方法不仅仅减少了催化剂的用量,还保证了硅氢反应的正常进行,抑制副反应,使得聚醚异构化程度低,显著降低产品中醛酮的含量,且制备得到的产品气味色度低,具有良好的外观,且储存性稳定,同时,本发明中的工艺简单且污染少。

### 具体实施方式

[0035] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0036] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0037] 本发明实施例提供一种聚醚改性硅氧烷的合成方法,包括:包括在排除增加副产物形成的气体后,将含氢聚硅氧烷、含烯丙基的聚醚、胺类助剂、保护剂和催化剂混合并进行反应,形成所述聚醚改性硅氧烷。在排除增加副产物形成的气体后以及采用保护剂的作用下,不仅仅能够降低催化剂的用量,促进硅氢加成反应的进程,还能抑制副反应的进行,显著减少产品中的醛酮的含量。

[0038] 具体地,在反应器中加入含氢聚硅氧烷、含烯丙基的聚醚、胺类助剂和保护剂,且边搅拌边抽真空,形成真空条件,最后的压力为 $-1.00\sim-0.098\text{MPa}$ (表压),而后从所述含氢聚硅氧烷、所述含烯丙基的聚醚、所述胺类助剂和所述保护剂的混合液的底部通入惰性气体,使得压力恢复正常,且反应的气体氛围成为惰性气体氛围。从混合液的底部通入惰性气体可以将混合液中夹杂的空气或氧气等置换为惰性气体,彻底将反应器内影响聚醚改性硅氧烷形成的气体或者增加副产物形成的气体全部排除,继而进一步抑制副反应的进行,减少副产物的形成。而压力恢复正常是指压力恢复为常压或者微正压。

[0039] 进一步地,惰性气体为氮气、氩气和氦气中的任意一种,优选为氮气。氮气能够更好的促进正反应进行,减少副反应。

[0040] 优选地,重复抽真空,而后通入惰性气体的操作至少一次。也就是上述操作后,再抽真空,使得反应器内的气体排除,而后再通入惰性气体,反应器内充满惰性气体,能将反应器内的增加副产物形成的气体更彻底地排除,进一步减少生产的副产物的量。最终,通入惰性气体后,压力变成常压。

[0041] 而后,对混合液进行加热,使得其达到反应温度,反应温度 $\leq 100^{\circ}\text{C}$ ,优选为 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ ,而后再加入催化剂,并保持反应温度进行反应,反应时间为1-2小时。

[0042] 采用上述操作能够进一步保证硅氢加成反应的正常进行,减少产品中醛酮的含量,减少产品的色度,提升产品的质量。

[0043] 进一步地,保护剂为醇类物质;具体地,所述醇类物质为一元醇和二元醇中的至少一种;例如,所述一元醇包括乙醇和异丙醇中的至少一种,所述二元醇包括二甘醇和二丙二醇中的至少一种。进一步地,所述保护剂的用量不大于所述含氢聚硅氧烷和所述含烯丙基的聚醚总量的5%。保护剂采用上述物料以及用量不仅仅能够减少催化剂的用量,同时,保证反应的顺利进行,减少副反应的进行,抑制副产物的生成。

[0044] 进一步地,催化剂为含铂催化剂,优选为氯铂酸;优选地,所述催化剂的用量为 $\leq 5\text{ppm}$ 且所述催化剂的用量 $\geq 3\text{ppm}$ 。采用上述方法,使得催化剂的用量减少了,但是反应依然能够顺利进行,且副反应还被抑制,减少了副产物的含量。同时,发明人发现,当催化剂过量时,则副反应增加,产品中的醛酮含量增加,而若催化剂过少,则会导致反应不能正常进行,而本申请的催化剂采用上述用量,不仅保证了反应顺利进行同时,减少了副产物。

[0045] 进一步地,胺类助剂包括羟基取代的胺类助剂和/或烷基取代的胺类助剂;优选地,所述烷基取代的胺类助剂包括N-二乙基异丁醇胺,优选地,所述羟基取代的胺类助剂包括N,N-二丁基乙醇胺和三异丙醇胺中的至少一种;优选地,所述胺类助剂的用量 $500\sim 2000\text{ppm}$ 。

[0046] 进一步地,所述含氢聚硅氧烷内的环体含量 $\leq 0.3\%$ ;优选 $\leq 0.1\%$ ;含氢聚硅氧烷内的环体含量少,能够适应日渐严峻的环境要求。

[0047] 含烯丙基的聚醚平均分子量为1500~2500。

[0048] 进一步地,本发明实施例还提供一种聚醚改性硅氧烷,其通过上述聚醚改性硅氧烷的合成方法制备得到,该聚醚改性硅氧烷的醛酮含量 $\leq 0.001\%$  (wt%),透明度 $\geq 90\%$ ,色度 $\leq 15$ 。

[0049] 实施例1

[0050] 本发明实施例提供一种聚醚改性硅氧烷的合成方法,包括:

[0051] S1、合成得到含氢聚硅氧烷;

[0052] 向配有机械搅拌器的250ml三口烧瓶中加入11.5g高含氢硅油(含氢量1.5%)、135.3g八甲基环四硅氧烷、3.2g六甲基二硅氧烷和6.0g固体酸,升温至60℃,保温4h。反应结束后的物料通过无机膜过滤,滤液用蒸馏器脱除低沸点组分,得到的目标产品。

[0053] S2、合成聚醚改性硅氧烷;

[0054] 向配有机械搅拌器和干燥氮气管线的250ml圆底烧瓶中加入80.0g乙酰基封端的烯丙基聚醚1 ( $M_n=4000$ ,EO(环氧乙烷基)质量分数为40%,PO(环氧丙烷基)质量分数为60%)、33.0g乙酰基封端的烯丙基聚醚2 ( $M_n=600$ ,EO(环氧乙烷基)质量分数为90%,PO(环氧丙烷基)质量分数为10%)、37.0g含氢聚硅氧烷(MD80D' 8M)和500ppm N,N-二甲基乙醇胺和1.5g异丙醇(保护剂)。边搅拌边抽真空,待真空达到-0.1MPa时,而后通入氮气使得反应气体氛围为惰性气体氛围,且压力变为正常,如此进行三次。加热使反应体系到达85℃,加入5ppm氯铂酸,保温1h,搅拌半小时,反应得到150g聚醚改性硅氧烷共聚物。

[0055] 其中,本实施例含烯丙基的聚醚平均分子量 =  $(80.0+33.0) / [(80.0/4000) + (33.0/600)] = 1507$ 。

[0056] 实施例2-4

[0057] 实施例2-4提供的聚醚改性硅氧烷的合成的操作、条件以及原料选择与实施例相同,区别在于物料的用量不同,具体如表1所示。

[0058] 表1物料用量

[0059]

	胺类助剂	保护剂用量	催化剂	N <sub>2</sub> 置换
	ppm	%	ppm	次数
实施例2	1000*	1	5	4
实施例3	500	3	5	2
实施例4	500	1	4	3

[0060] \*使用的胺类助剂为三异丙醇胺

[0061] 对比例1-4

[0062] 对比例1-4提供的聚醚改性硅氧烷的合成的操作、条件以及原料选择与实施例相同,区别在于物料的用量不同,具体如表2所示。

[0063] 表2物料用量

	胺类助剂	保护剂用量	催化剂	N2 置换
	ppm	%	ppm	次数
[0064] 对比例 1	500	1	5	0
对比例 2	500	0	5	2
对比例 3	500	1	10	3
[0065] 对比例 4	500	3	10	0

[0066] 实验例1

[0067] 对实施例1-4和对比例1-4合成得到的聚醚改性硅氧烷进行性能检测,检测方法:

[0068] 透明时间:加入催化剂开始计时,体系透明后停止计时。

[0069] 透明度:按GB/T 1721-2008《清漆、清油及稀释剂外观和透明度测定法测定法》中的4.2的方法。

[0070] 色度:按GBT 605-2006化学试剂色度测定通用方法。

[0071] 醛酮含量:通过核磁氢谱定量内标法进行检测,检测结果参见表3。

[0072] 表3检测结果



[0073]

	透明时间	透明度	色度	醛酮含量
	Min	%		(wt%)
实施例 1	18	91.3	15	0.0007
实施例 2	27	92.5	10	0.0006
实施例 3	23	90.1	15	0.0010
实施例 4	29	93.5	10	0.0004
对比例 1	未透明	-	-	-
对比例 2	37	87.1	35	0.0094
对比例 3	5	85.7	55	0.1114
对比例 4	12	81.0	65	0.7357

[0074] 根据表3可知,实施例1和对比例3可知,降低催化剂量能有效的降低醛酮的含量。实施例1和对比例1可以看出,仅降低催化剂用量,而不进行N<sub>2</sub>置换,反应不能正常进行。实施例3和对比例2可以看出,加入一定量的保护剂可以有效降低了产品的醛酮含量。

[0075] 综上所述,本发明实施例通过采用保护剂、将反应氛围控制为真空条件以及惰性气体氛围,且减少催化剂用量,能降低产品副反应的进行,减少产品中醛酮的含量,保证产品的质量。

[0076] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。