



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103665385 A

(43) 申请公布日 2014. 03. 26

(21) 申请号 201310690998. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 12. 16

C08G 81/00(2006. 01)

(71) 申请人 江苏美思德化学股份有限公司

C08G 77/38(2006. 01)

地址 210046 江苏省南京市南京经济技术开  
发区兴建路 18 号

C08G 77/12(2006. 01)

C08G 65/28(2006. 01)

C09D 7/12(2006. 01)

(72) 发明人 唐雄峰 孙宇 罗振扬 沈杰  
陈天鹏

C09D 7/06(2006. 01)

(74) 专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任  
公司 32102

代理人 郭百涛

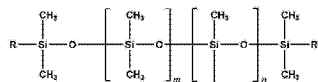
权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种含烯酸酯有机硅聚醚共聚物及其制备方法

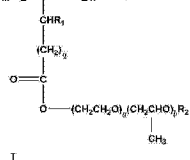
(57) 摘要

本发明公开了一种含烯酸酯有机硅聚醚共聚物及其制备方法,该共聚物中聚硅氧烷主链与侧链聚醚之间通过烯酸酯化合物连接。本发明的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物,其具有以下结构式 I

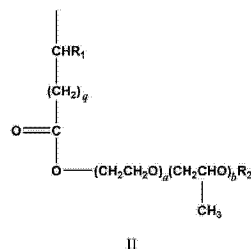


的结构:

其中结构



式 I 中:R<sub>1</sub>为氢原子或碳原子数 1~15 的烷基;R<sub>2</sub>为碳原子数 1~4 的烷基;m 的值为 10~80,n 的值为 1~10,q 的值为 1~20,a 的值为 4~30,b 的值为 0~10,且 m+n 的值为 11~90,a+b 的值为 4~40;R 为氢原子或结构式 II 的结构



结构式 II 中:R<sub>1</sub>为氢原子或

碳原子数 1~15 的烷基;R<sub>2</sub>为碳原子数 1~4 的烷基;q 的值为 1~20,a 的值为 4~30,b 的值为 0~10,且 a+b 的值为 4~40。



丙烷和起始剂烷基醇用量的摩尔比为 4 ~ 30:0 ~ 10:1 ;

(2) 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 50 ~ 70℃条件下反应 5 ~ 7h,得到端基含氢聚甲基硅氧烷,其中八甲基环四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、四甲基二氢二硅氧烷、六甲基二硅氧烷之间的摩尔比为 5 ~ 40:0.5 ~ 5:0 ~ 1:1 ~ 2 ;

(3) 含氢聚甲基硅氧烷、烯酸酯类化合物、氯铂酸催化剂、助催化剂加入反应器中,常压升温至 80 ~ 130℃反应 2 ~ 8h,得到含烯酸酯聚甲基硅氧烷。

(4) 含烯酸酯聚甲基硅氧烷、端羟基聚醚、锡催化剂加入反应器中常压加热升温至 150 ~ 200℃反应 2 ~ 10h,即得到含烯酸酯有机硅聚醚共聚物。

3. 根据权利要求 2 所述的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,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 所述的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于所述的碱性催化剂为 KOH 或 NaOH。

5. 根据权利要求 2 所述的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于步骤(2)中所述的催化剂为酸性白土、硫酸或三氟甲磺酸,其用量为所用物料质量的 1 ~ 2%。

6. 根据权利要求 2 所述的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述的烯酸酯类化合物为含有一个或多个双键的烯酸酯。

7. 根据权利要求 2 所述的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于所述的烯酸酯类化合物为油酸甲酯、十一烯酸甲酯或亚油酸甲酯。

8. 根据权利要求 2 所述的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述的氯铂酸催化剂中铂用量为物料总量的 3 ~ 30ppm。

9. 根据权利要求 2 所述的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述的助催化剂为 N, N- 二甲基苯胺、N, N 二甲基甲酰胺、异辛醇、三乙胺、乙二胺或三苯基膦,助催化剂用量为物料总量 3 ~ 80ppm。

10. 根据权利要求 2 所述的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其特征在于步骤(3)中所述的催化剂为单丁基氧化锡、二丁基氧化锡、二月桂酸二丁基锡、二氯二丁基锡、三丁基乙酸锡、三丁基氯化锡或三甲基氯化锡,其用量为所用物料质量的 0.05 ~ 0.2%。

## 一种含烯酸酯有机硅聚醚共聚物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种含烯酸酯有机硅聚醚共聚物,更具体地说涉及一种含烯酸酯有机硅聚醚共聚物及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 封端聚醚改性有机硅共聚物作为有机硅表面活性剂主要用于聚氨酯匀泡剂或涂料流平剂。在聚氨酯泡沫塑料发泡过程中,有机硅匀泡剂具有乳化、成核、稳定泡沫、使泡沫开孔和冲孔等作用,是其生产中必不可少的组分之一。有机硅流平剂主要是降低涂料的表面张力,使涂料的表面张力小于底材的表面张力,底材易被涂料所润滑,起到防止缩孔,改善流平的作用。

[0003] 通常,封端聚醚改性有机硅共聚物合成过程为:以烯丙醇为起始剂,环氧乙烷和环氧丙烷开环合成端烯丙基聚醚,烯丙基聚醚封端,与含氢聚硅氧烷合成封端聚醚改性有机硅共聚物。例如,专利 CN100509128C 公开一种封端型聚醚改性有机硅制备方法,端烯丙基聚醚甲基封端,与含氢聚甲基硅氧烷硅氢加成制得共聚物。

[0004] 烯丙基聚醚封端是封端聚醚改性有机硅共聚物合成过程重要步骤。未封端烯丙基聚醚由于末端活性羟基的存在,不耐酸碱和高温。在与含氢聚甲基硅氧烷反应时,烯丙基聚醚一端羟基易于硅氢键缩合导致副反应。在作为聚氨酯匀泡剂应用过程中,羟基可以参与聚氨酯合成反应。因此,使用惰性化学基团对烯丙基聚醚封端成为合成具有特定功能有机硅表面活性剂的重要步骤。封端烯丙基聚醚的基本性质不变,化学性质稳定,减少副反应,并由于不同封端基团带来不同的新性能。

[0005] 专利 CN101628976A 公开了一种丁基封端烯丙基聚氧乙烯醚的制备方法,在醇盐化试剂作用下,溴丁烷与烯丙基聚氧乙烯醚反应,再与溴丁烷反应制备丁基封端烯丙基聚氧乙烯醚。专利 CN101735444A 公开一种烯丙基聚醚酯化封端合成方法,以烯丙基聚醚、醋酸为原料,在催化剂和脱水剂作用下,进行酯化封端。专利 CN101885839B 公开一种封端型烯丙基聚醚的制备方法,端羟基聚醚和碱金属氢氧化物反应制得聚醚醇碱金属盐的溶液;加入卤化物醚化封端,经减压蒸馏、过滤脱盐以及精制得到封端型烯丙基聚醚。专利 CN101982481A 公开了一种烷基封端烯丙基聚醚的制备方法以烷基聚醚、卤代丙烯为原料,在碱金属氢氧化物的作用下,无溶剂反应生成烷基封端烯丙基聚醚。专利 CN101543747A 公开一种烯丙基型表面活性大单体的制备方法,在催化剂和溶剂作用下,烷基酚聚氧乙烯醚与烯丙基氯反应得到烯丙基烷基酚聚氧乙烯醚。专利 CN102358779A 公开了一种丁基封端烯丙基聚醚的制备方法,以丁基聚醚与卤代丙烯为原料,加入醇盐化试剂进行反应,然后通入烯丙基氯继续反应制得丁基封端烯丙基聚醚。专利 CN103193973A 公开了一种烯丙基聚醚的封端方法,未封端的烯丙基聚醚与金属钠反应;通入卤代烷烃醚化;加水调节 pH 值至中性,分层除去水相,减压脱色滤得封端聚醚。

[0006] 上述专利公开烯丙基聚醚封端方法均存在一定的技术问题:专利 CN101628976A, CN101982481A 封端方法受到聚醚结构限制,不具有普适性;专利 101735444A,

CN101543747A 和 CN101885839B 封端方法中使用大量有机溶剂,如甲苯等,产生大量废液,容易对环境造成污染。专利 CN103193973A 中使用活泼金属钠作为原料,专利 101735444A 中使用大量的酸作为原料,专利 101982481A 中原料卤代丙烯会与其他含有羟基的物质反应生成剧毒的烯丙醇,上述方法对原料存储、生产工艺和设备要求较高,且带来巨大安全隐患。同时,部分烯丙基聚醚封端工艺较为繁琐,如专利 CN101885839B 封端工艺包括:制得聚醚醇碱金属盐溶液,卤化物醚化封端,减压蒸馏,过滤脱盐以及精制。在聚醚封端过程中,不可避免出现聚醚双键断裂或转移,聚醚中有效组分下降;产生过氧化物等副产物,需要进行后处理,除去影响硅氢加成反应的杂质。

[0007] 基于封端聚醚改性有机硅共聚物合成过程中聚醚封端存在问题,需要研制开发一种新型封端聚醚有机硅共聚物及其制备方法,避免上述专利中聚醚封端工艺存在的技术问题。同时通过结构控制,可以在更大范围调节和控制共聚物结构与性能,使其在聚氨酯匀泡剂或涂料流平剂方面应用更加广泛以及拓展新的应用领域。

### 发明内容

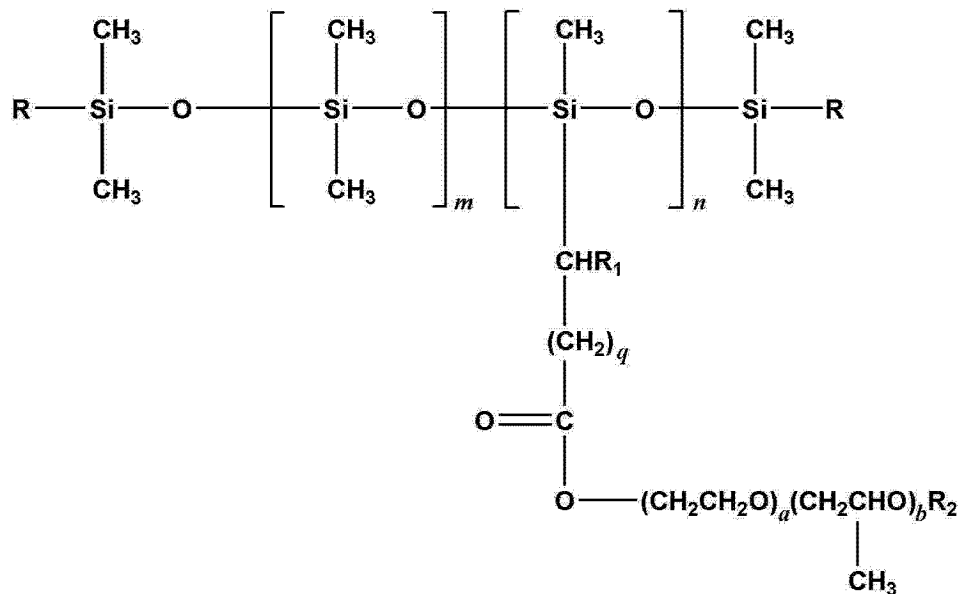
[0008] 本发明的目的在于解决上述现有技术中存在的不足和问题,提供一种含烯酸酯有机硅聚醚共聚物,该共聚物中聚硅氧烷主链与侧链聚醚之间通过烯酸酯化合物连接。

[0009] 本发明的另一目的是提供一种该含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法。

[0010] 本发明合成过程中不再采用聚醚封端工艺,而利用烯酸酯类化合物双键和酯基分别与含氢聚甲基硅氧烷和聚醚端羟基酯反应,以偶联方法合成封端聚醚改性有机硅共聚物,有效避免上述专利中聚醚封端工艺存在的技术问题。同时,烯酸酯类化合物引入,特别是可以使用天然植物油的衍生物不饱和脂肪酯,可以在更大范围调节和控制共聚物结构与性能,使其在聚氨酯匀泡剂或涂料流平剂方面应用更加广泛以及拓展新的应用领域。

[0011] 本发明的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物,其具有以下结构式 I 的结构:

[0012]



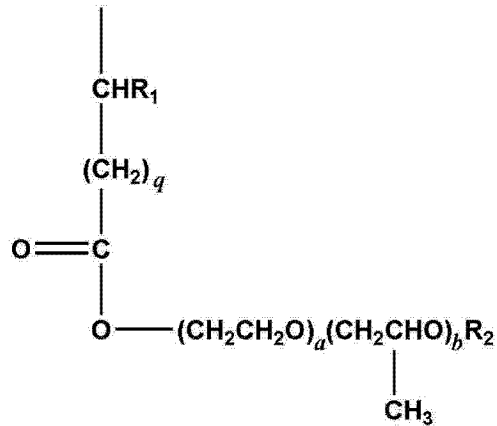
[0013] 其中结构式 I 中:

[0014]  $R_1$  为氢原子或碳原子数 1 ~ 15 的烷基 ; $R_2$  为碳原子数 1 ~ 4 的烷基 ;

[0015]  $m$  的值为 10 ~ 80,  $n$  的值为 1 ~ 10,  $q$  的值为 1 ~ 20,  $a$  的值为 4 ~ 30,  $b$  的值为 0 ~ 10, 且  $m+n$  的值为 11 ~ 90,  $a+b$  的值为 4 ~ 40 ;

[0016]  $R$  为氢原子或结构式 II 的结构

[0017]



II

[0018] 结构式 II 中 :

[0019]  $R_1$  为氢原子或碳原子数 1 ~ 15 的烷基 ;

[0020]  $R_2$  为碳原子数 1 ~ 4 的烷基 ; $q$  的值为 1 ~ 20,  $a$  的值为 4 ~ 30,  $b$  的值为 0 ~ 10, 且  $a+b$  的值为 4 ~ 40。

[0021] 本发明的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其包括以下步骤 :

[0022] (1) 以烷基醇为起始剂,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  $\leq 0.4$ MPa,于 100 ~ 130°C 条件下反应 4 ~ 6h,得到端羟基聚醚,其中环氧乙烷、环氧丙烷和起始剂烷基醇用量的摩尔比为 4 ~ 30:0 ~ 10:1 ;

[0023] (2) 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 50 ~ 70°C 条件下反应 5 ~ 7h,得到端基含氢聚甲基氢硅氧烷,其中八甲基环四硅氧烷、八甲基环四硅氧烷、四甲基二氢二硅氧烷、六甲基二硅氧烷之间的摩尔比为 5 ~ 40:0.5 ~ 5:0 ~ 1:1 ~ 2 ;

[0024] (3) 含氢聚甲基硅氧烷、烯酸酯类化合物、氯铂酸催化剂、助催化剂加入反应器中,常压升温至 80 ~ 130°C 反应 2 ~ 8h,得到含烯酸酯聚甲基硅氧烷。

[0025] (4) 含烯酸酯聚甲基硅氧烷、端羟基聚醚、锡催化剂加入反应器中常压加热升温至 150 ~ 200°C 反应 2 ~ 10h,即得到含烯酸酯有机硅聚醚共聚物。

[0026] 本发明的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其进一步的技术方案是步骤 (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%。所述的碱性催化剂优选为 KOH 或 NaOH。

[0027] 本发明的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其进一步的技术方案还可以是步骤 (2) 中所述的催化剂为酸性白土、硫酸或三氟甲磺酸,其用量为所用物料质量的 1 ~ 2%。

[0028] 本发明的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其进一步的技术方案还可以是步骤 (3) 中所述的烯酸酯类化合物为含有一个或多个双键的烯酸酯。

[0029] 本发明的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其进一步的技术方案还可以是所述的烯酸酯类化合物为油酸甲酯、十一烯酸甲酯或亚油酸甲酯。

[0030] 本发明的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其进一步的技术方案还可以是步骤(3)中所述的氯铂酸催化剂中铂用量为物料总量的 3 ~ 30ppm。

[0031] 本发明的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其进一步的技术方案还可以是步骤(3)中所述的助催化剂为 N,N-二甲基苯胺、N,N-二甲基甲酰胺、异辛醇、三乙胺、乙二胺或三苯基膦,助催化剂用量为物料总量 3 ~ 80ppm。

[0032] 本发明的含烯酸酯有机硅聚醚共聚物的制备方法,其进一步的技术方案还可以是步骤(3)中所述的催化剂为单丁基氧化锡、二丁基氧化锡、二月桂酸二丁基锡、二氯二丁基锡、三丁基乙酸锡、三丁基氯化锡或三甲基氯化锡,其用量为所用物料质量的 0.05 ~ 0.2%。

[0033] 与现有技术相比本发明的有益效果是:

[0034] 本发明中烯酸酯类化合物通过硅氢加成接枝于含氢聚甲硅氧烷,接着与端羟基聚醚进行酯交换反应,合成以及烯酸酯类化合物连接有机硅主链和聚醚侧链的封端聚醚有机硅共聚物。共聚物合成过程中不再采用聚醚封端以及后处理工艺,避免聚醚封端中副反应降低聚醚有效成分和活性,使用大量有机溶剂容易造成环境污染,较为繁琐工艺流程,较高生产工艺和设备要求,较大生产安全隐患等问题。同时,通过烯酸酯类化合物引入,可以在更大范围内有效地调节亲水亲油性,在匀泡剂、流平剂等方面显示出良好的应用前景。

## 具体实施方式

[0035] 实施例 1

[0036] (1) 在反应器中加入乙醇 4.86g、环氧乙烷 102.25g 和环氧丙烷 42.89g,在 0.73g KOH 催化剂存在下、压力  $\leq 0.4$ MPa、反应温度为 120°C 条件下反应 5h,得到端羟基聚醚;

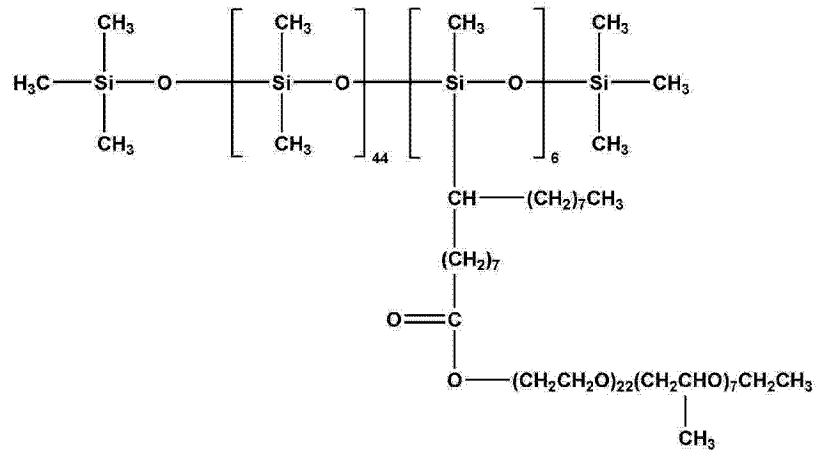
[0037] (2) 将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和六甲基二硅氧烷在硫酸作用下于 80°C 反应 5h,得到含氢聚甲基硅氧烷,其中八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和六甲基二硅氧烷之间的摩尔比为 5.50:0.75:1。

[0038] (3) 含氢聚甲基硅氧烷 44.04g、油酸甲酯 24.85g 加入反应器,在 20ppm 氯铂酸催化剂和 43ppm N,N-二甲基甲酰胺助催化剂,常压下加热升温至 110 ~ 130°C 反应 4h,得油酸甲酯接枝聚甲基硅氧烷共聚物。

[0039] (4) 油酸甲酯接枝聚甲基硅氧烷共聚物 68.89g、端羟基聚醚 131.11g 和 0.2g 二丁基氧化锡加入反应器,减压压下加热升温至 200°C 反应 3h,得封端聚醚改性有机硅共聚物。

[0040] 经表征其结构式为:

[0041]



## [0042] 实施例 2

[0043] (1) 在反应器中加入正丁醇 5.40g、环氧乙烷 51.41g 和环氧丙烷 93.18g, 在 0.72g KOH 催化剂存在下、压力  $\leq 0.4$ MPa、反应温度为 120°C 条件下反应 5h, 得到端羟基聚醚;

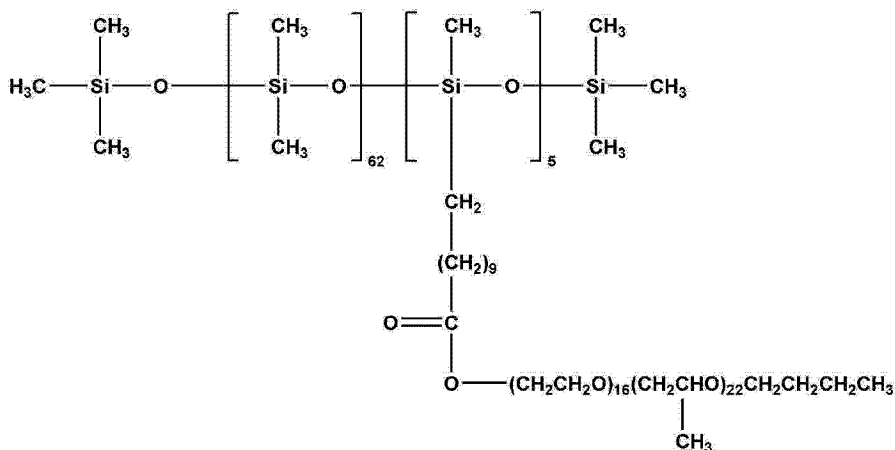
[0044] (2) 将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、六甲基二硅氧烷在硫酸作用下于 80°C 反应 5h, 得到含氢聚甲基硅氧烷, 其中八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和六甲基二硅氧烷的摩尔比为 7.75:0.63:1。

[0045] (3) 含氢聚甲基硅氧烷 50.73g、十一烯酸甲酯 11.95g 加入反应器, 在 12ppm 氯铂酸催化剂和 30ppm 三乙胺助催化剂, 常压下加热升温至 110 ~ 130°C 反应 4h, 得十一烯酸甲酯接枝聚甲基硅氧烷共聚物。

[0046] (4) 十一烯酸甲酯接枝聚甲基硅氧烷共聚物 62.68g、端羟基聚醚 137.32g 和 0.15g 二丁基氧化锡加入反应器, 常压下加热升温至 200°C 反应 3h, 得封端聚醚改性有机硅共聚物。

[0047] 经表征其结构式为:

[0048]



## [0049] 实施例 3

[0050] (1) 在反应器中加入甲醇 2.79g、环氧乙烷 46.05g 和环氧丙烷 101.16g, 在 0.74g KOH 催化剂存在下、压力  $\leq 0.4$ MPa、反应温度为 120°C 条件下反应 5h, 得到端羟基聚醚;

[0051] (2) 将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、六甲基二硅氧烷在硫酸作用下于 80°C 反应 5h, 得到含氢聚甲基硅氧烷, 其中八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和六甲基

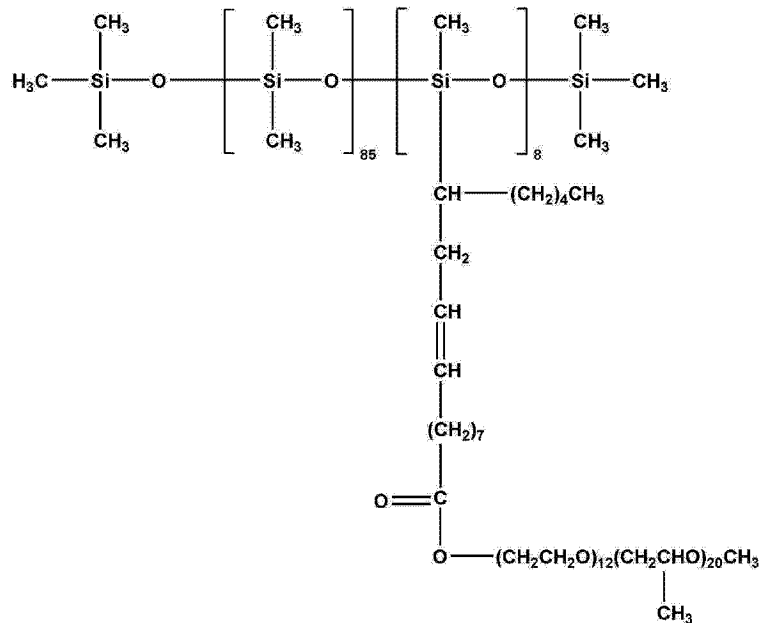
二硅氧烷的摩尔比为 10.63:1:1。

[0052] (3) 含氢聚甲基氢硅氧烷 49.34g、亚油酸甲酯 20.09g 加入反应器,在 16ppm 氯铂酸催化剂和 35ppm 异辛醇助催化剂,常压下加热升温至 110 ~ 130℃ 反应 4h,得亚油酸甲酯接枝聚甲基硅氧烷共聚物。

[0053] (4) 油酸甲酯接枝聚甲基硅氧烷共聚物 69.43g、端羟基聚醚 130.57g 和 0.2g 二丁基氧化锡加入反应器,减压下加热升温至 200℃ 反应 3h,得封端聚醚改性有机硅共聚物。

[0054] 经表征其结构式为:

[0055]



[0056] 实施例 4

[0057] (1) 在反应器中加入丙醇 6.54g、环氧乙烷 47.98g 和环氧丙烷 145.47g,在 0.97g KOH 催化剂存在下、压力 ≤ 0.4MPa、反应温度为 120℃ 条件下反应 5h,得到端羟基聚醚;

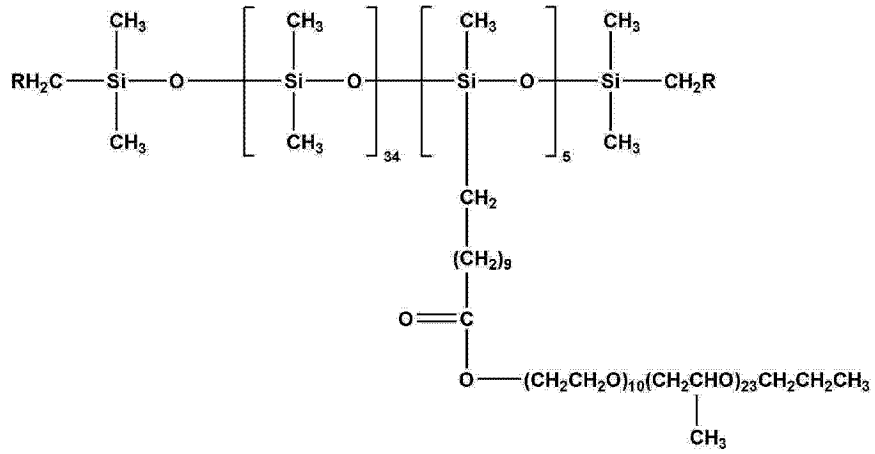
[0058] (2) 将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、四甲基二氢二硅氧烷在硫酸作用下于 80℃ 反应 5h,得到两端含氢聚甲基氢硅氧烷,其中八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和四甲基二氢二硅氧烷的摩尔比为 4.25:0.38:1。

[0059] (3) 两端含氢聚甲基氢硅氧烷 34.86g、十一烯酸甲酯 14.66g 加入反应器,在 10ppm 氯铂酸催化剂和 21ppm 乙二胺助催化剂,常压下加热升温至 110 ~ 130℃ 反应 4h,得两端以及侧链同时接枝十一烯酸甲酯的聚甲基硅氧烷共聚物。

[0060] (4) 十一烯酸甲酯接枝聚甲基硅氧烷共聚物 49.52g、端羟基聚醚 150.48 和 0.1g 二丁基氧化锡加入反应器,减压下加热升温至 200℃ 反应 3h,得封端聚醚改性有机硅共聚物。

[0061] 经表征其结构式为:

[0062]



[0063] 其中 R 结构为：

[0064]

