[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97126454.6

[51] Int. Cl[7]
C08G 65/30
C08G 65/32 C08G 77/46
C08G 77/32 C08G 65/34
C08K 5/00 C08K 5/092
C08K 5/098 C08K 5/15

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1183181C

[22] 申请日 1997.11.18 [21] 申请号 97126454.6
[30] 优先权
[32] 1996.11.18 [33] US [31] 031142
[71] 专利权人 CK 韦特科公司
地址 美国康涅狄格州
[72] 发明人 肯里克 M·刘易斯 鲁迪 A·卡梅伦
审查员 朱 芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨九昌

权利要求书 2 页 说明书 29 页

[54] 发明名称 氢硅烷化前聚醚的处理

[57] 摘要

本发明公开了抗坏血酸和柠檬酸、它们的盐、醚、酸酯及其混合物在阻止过氧化物形成和/或分解聚醚中已经形成的过氧化物的方法中的用途。因此用硅烷和氢硅氧烷使聚醚易于氢硅烷化。 当用抗坏血酸、抗坏血酸钠和烯丙基聚醚的混合物进行聚醚处理时，氢硅烷化产品含有降低的丙醛含量。 用处理的聚醚制备的共聚物是软质聚氨酯泡沫体和硬质聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体的有效稳定剂。

ISSN1008-4274

1．一种分解存在于不饱和聚醚中的氧化杂质的方法，包括向其中加入添加剂，添加剂选自抗坏血酸、抗坏血酸衍生物、柠檬酸、柠檬酸衍生物及其混合物，使用的量为 聚醚重量份的0.01-20%，以及将该聚醚和添加剂加热至50-100℃，为时30分钟至6小时，

其中该聚醚选自具有下面通式的嵌段和无规的聚氧化烯：

（Ⅰ）$R^1(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CH[R^3])_w-OR^2$；或

（Ⅱ）$R^2O(CH[R^3]CH_2O)_w(CH_2CH_2O)_z-CR^4_2-C\equiv C-CR^4_2-(OCH_2CH_2)_Z(OCH_2CH[R^3]_WR^2$；或

（Ⅲ）$H_2C=CCH_2[R^4]O(OCH_2CH_2)_Z(OCH_2CH[R3]_WCH_2[R^4]C=CH_2$；

其中 R^1 表示含有 3-10 个碳原子的不饱和有机基团，R^2 是氢或 1-8 个碳原子的聚醚封端基团，为烷基、酰基、β-酮酯或三烷基甲硅基，R^3 和 R^4 是单价烃基团或 R^4 也可以是氢，Z 是包括0和100的0-100中的数，W 是包括0和100的0-100中的数，且 Z+W>0。

2．权利要求 1 的方法，其中该添加剂选自抗坏血酸，抗坏血酸的酯、醚、碱金属盐、碱土金属盐、和缩酮，柠檬酸，和柠檬酸的酯、碱金属盐、和碱土金属盐及其混合物。

3．权利要求 1 的方法，其中该添加剂选自抗坏血酸、抗坏血酸钠、棕榈酸抗坏血酸酯、柠檬酸和柠檬酸钠。

4．根据权利要求 1 的方法形成的组合物，包括不饱和聚醚和相对于该聚醚重量的 0.01-20%添加剂，添加剂选自抗坏血酸、抗坏血酸衍生物、柠檬酸、柠檬酸衍生物及其混合物 ，其中该聚醚选自下面通式的嵌段的无规聚氧化烯：

（Ⅰ）$R^1(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CH[R^3])_w-OR^2$；或

（Ⅱ）$R^2O(CH[R^3]CH_2O)_w(CH_2CH_2O)_z-CR^4_2-C\equiv C-CR^4_2-(OCH_2CH_2)_Z(OCH_2CH[R^3]_WR^2$；或

（Ⅲ）$H_2C=CCH_2[R^4]O(OCH_2CH_2)_Z(OCH_2CH[R^3]_WCH_2[R^4]C=CH_2$；

其中 R^1 表示含有 3-10 个碳原子的不饱和有机基团，R^2 是氢或 1-8 个碳原子

的聚醚封端基团，为烷基、酰基、β-酮酯或三烷基甲硅基，R^3和R^4是单价烃基团或R^4也可以是氢，Z是包括0和100的0-100中的数，W是包括0和100的0-100中的数，且Z+W>0。

5．权利要求 4 的组合物，其中该添加剂是选自抗坏血酸、抗坏血酸的酯、醚、碱金属盐、碱土金属盐和缩酮、柠檬酸、柠檬酸的酯、碱金属盐和碱土金属盐及其混合物。

6．权利要求 4 的组合物，其中该添加剂选自抗坏血酸、抗坏血酸钠、棕榈酸抗坏血酸酯、柠檬酸和柠檬酸钠。

7．在有机氢化硅氧烷和不饱和聚醚之间进行氢硅烷化反应的方法，包括根据权利要求 1 向该聚醚中加入选自抗坏血酸、抗坏血酸衍生物、柠檬酸、柠檬酸衍生物及其混合物的添加剂，以形成该聚醚和该添加剂的混合物，此后将该有机氢硅氧烷和该混合物结合并在该有机氢硅氧烷和该聚醚间完成该氢硅烷化反应，

其中该聚醚选自下面通式的嵌段和无规聚氧化烯：

（Ⅰ）$R^1(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CH[R^3])_w-OR^2$；或

（Ⅱ）$R^2O(CH[R^3]CH_2O)_w(CH_2CH_2O)_z-CR^4_2-C\equiv C-CR^4_2-(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CH[R^3]_wR^2$；或

（Ⅲ）$H_2C=CCH_2[R^4]O(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CH[R^3]_wCH_2[R^4]C=CH_2$；

其中R^1表示含有 3-10 个碳原子的不饱和有机基团，R^2是氢或 1-8 个碳原子的聚醚封端基团，为烷基、酰基、β-酮酯或三烷基甲硅基，R^3和R^4是单价烃基团或R^4也可以是氢，Z是包括0和100的0-100中的数，W是包括0和100的0-100中的数，且Z+W>0。

8．权利要求 7 的方法，其中加入到该聚醚中的该添加剂的量为聚醚重量的0.01-20%。

9．权利要求 7 的方法，其中该添加剂选自抗坏血酸、抗坏血酸的酯、醚、碱金属盐、碱土金属盐和缩酮、柠檬酸、柠檬酸的酯、碱金属盐、和碱土金属盐及其混合物。

10．权利要求 7 的方法，其中该添加剂选自抗坏血酸、抗坏血酸钠、棕榈酸抗坏血酸酯、柠檬酸和柠檬酸钠。

氢硅烷化前聚醚的处理

本发明背景

由有机氢化硅氧烷和不饱和聚氧化烯（聚醚）的氢硅烷化反应制备硅氧烷—氧化烯聚醚共聚物（“共聚物”）在本领域是众所周知的，可以按美国专利US3,980,688 和 US4,025,456 中描述的在溶剂存在下，或如美国专利US4,847,398 、 US5,191,103 和 US5,159,096 中公开的在带有特殊添加剂的无溶剂条件下，由烯丙基甲代烯丙基或炔丙基起始的聚醚和聚二甲基氢化硅氧烷制得共聚物。无论什么方式或工艺，关键是聚醚不含有能够抑制催化氢硅烷化的产率，选择性和完全度的杂质。

虽然已知聚醚中的氧化杂质会抑制聚醚的氢硅烷化，但这些抑制剂的准确身份是未知的。它们被认为包括乙缩醛氢过氧化物、烯丙基氢过氧化物和位于不饱和聚醚疏水链段（如氧化丙烯）中叔碳原子上的自由基。氧化杂质很可能在没有或有不足量抗氧化剂的情况下已存放了很长时间的聚醚中产生。然而它们也可能存在于刚刚制得的、在空气或氧存在下已变得太热的聚醚中。

含有氧化杂质的聚醚的氢硅烷化反应活性似乎取决于存在于聚醚中的特定氢过氧化物。在一些情况下，小于百万分之一百（ 100ppm ）的氢过氧化物将抑制氢硅烷化，而在另一些情况下高达 2500ppm 的氢过氧化物也是可以容许的。实际上在硅氧烷凝胶体和弹性体的加成-硫化合成法中，有机氢过氧化物用作暂时性催化剂抑制剂在美国专利 US4,061,609 中已公开。

例如丙醛，甚至很低（ ppm ）含量，也是共聚物产品中不合格质量的一个原因。当聚醚未封端时，由于羧基和丙醛间发生交联（缩醛形成），共聚物可有比预期更高的粘度，或可能甚至凝胶化。如美国专利 US4,847,398 公开的那样，羧酸钠能够控制烯丙基—丙烯基异构化并用来阻止导致丙醛形成的丙烯基醚分解。

硼氢化钠 $NaBH_4$ 已知十分有效地分解聚醚中过氧化物。虽然用此处理方法使得聚醚适于氢硅烷化，但实验已显示所得到的共聚物未必是合格的。

不太相关地，抗坏血酸、其碱金属盐和抗坏血酸酯作为食品和药物中抗氧剂

的用途在广泛现有技术中已经存在。柠檬酸、其盐和酯也已用作食品添加剂，主要是用于 PH 值和风味的调节。然而关于这些酸或其衍生物与工业化学药品一起的使用似乎没有教导。

本发明概述

这里公开的是抗坏血酸和/或柠檬酸及其衍生物，作为用于聚醚、特别是打算用于氢硅烷化反应的不饱和聚醚中的氧化杂质的抗氧剂和分解剂的用途。处理过的聚醚能够进行平稳和完全的氢硅烷化，所得共聚物是聚氨酯和聚异氰脲酸酯发泡体的高效表面活性剂。抗坏血酸盐和抗坏血酸的混合物或其它抗坏血酸衍生物是特别优选的，因为它们不需要在氢硅烷化中限制丙醛和乙缩醛形成的羧酸钠和其它添加剂。

本发明详细描述

因此本发明的一个目的是提供一种改进的方法和工艺，用于分解在聚醚中、特别在为制备共聚物而氢硅烷化的不饱和聚醚中的氧化杂质。借助本发明，人们可以将聚醚中过氧化物减少至少 50%、优选 75%、更优选 100%。另一目的是提供一种氢硅烷化的改进工艺，其中抗坏血酸酯和/或柠檬酸酯衍生物及由于热分解和/或由于不饱和聚醚中氧化杂质的还原而产生的它们的反应产物，被用作催化剂改性剂最大程度减少或阻止丙醛和乙缩醛形成。借助本发明，人们能够实现氢甲硅烷基流体向聚醚改性硅氧烷的至少 90%的转化，优选≥ 95%转化，更优选≥ 99.5%转化。又一目的是提供一种使不饱和聚醚储存稳定和防止氧化杂质形成的改进方法。借助本发明，人们能够实现杂质少于 500ppm 、优选少于 200ppm 、更优选少于 100ppm 。

烯丙基起始聚醚的抗坏血酸和柠檬酸处理便于在共聚物生产中完全、有效和更均匀的氢硅烷化。工艺控制被改进，反应时间缩短且共聚物质量始终如一是合格的。抗坏血酸酯和柠檬酸酯处理过的聚醚的改进反应活性，允许使用较低的反应温度和较低的铂催化剂浓度，两个条件都获得带有所希望的气味、透明度和倾倒性的反应产物。事实上借助本发明通常规可使用含量低至 10ppm 的铂。避免了不完全氢硅烷化反应混合物的再催化并缩短了间歇时间。提高了生产能力而且节约成本费用。

聚醚

本发明的聚醚是具有下面通式的嵌段或无规的聚氧化烯:

（Ⅰ）$R^1(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CH[R^3])_w-OR^2$；或

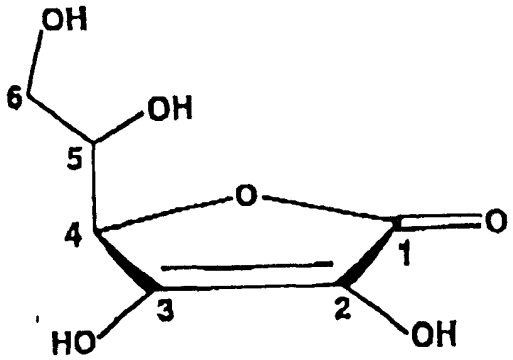
（Ⅱ）$R^2O(CH[R^3]CH_2O)_w(CH_2CH_2O)_z-CR^4_2-C\equiv C-CR^4_2-(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CH[R^3])_wR^2$；或

（Ⅲ）$H_2C=CCH_2[R^4]O(OCH_2CH_2)_z(OCH_2CH[R^3])_wCH_2[R^4]C=CH_2$；

其中 R^1 表示含有 3-10 个碳原子的不饱和有机基团如烯丙基、甲代烯丙基、炔丙基或 3-戊炔基。当不饱和键为烯属时，优选处在末端以促进平稳的氢硅烷化。但是当不饱和键为三键时可能在内部。R^2 是氢或 1-8 个碳原子的聚醚封端基团，比如烷基（如 CH_3、正-C_4H_9、叔-C_4H_9 或异-C_8H_{17}）、酰基（例如 CH_3COO-、叔-C_4H_9COO），β-酮酯（例如 $CH_3C(O)CH_2C(O)O$-）、或三烷基甲硅基。R^3 和 R^4 是单价烃基团，比如 C_1-C_{20} 烷基（例如甲基、乙基、异丙基、2-乙基己基、十二烷基和十八烷基）或芳基（例如苯基和萘基）、或烷芳基（例如苄基、苯基乙基和壬基苯基）、或环烷基（例如环己基和环辛基）。R^4 也可以是氢。甲基是最优选的 R^3 和 R^4 基团。$Z=[0,100]$ 且 $W=[0,100]$，但是 $Z+W>0$。优选的 Z 和 W 值为[1,50]。

抗坏血酸

抗坏血酸是带有强还原电位的二元酸。它以及其衍生物，如抗坏血酸基酯、抗坏血酸酯醚和抗坏血酸盐，是聚醚中过氧化物和氢过氧化物合适的还原剂。抗坏血酸和抗坏血酸酯物质的一般结构为:

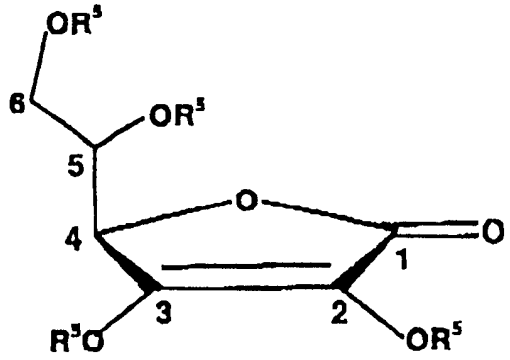


在抗坏血酸结构中，盐是通过中和 2 和 3 位 OH 基团中酸或氢所形成的。碱金属盐（如 Na、K）、碱土金属（如 Mg、Ca）和有机阳离子（如四烷基铵，基中烷基含有 C_1-C_{20} 碳链）是本发明有用的抗氧剂。抗坏血酸钠是优选的抗氧剂。

抗坏血酸基酯是由抗坏血酸和酸、酰基氯和酸酐反应产生的。所有四个 OH 基团都可能被酯化。但是 C-2 和 C-6 取代的酯具有最高的抗氧化剂效力。适合的酯是丙酸抗坏血酸基酯、辛酸抗坏血酸基酯。月桂酸抗坏血酸基酯、棕榈酸抗坏

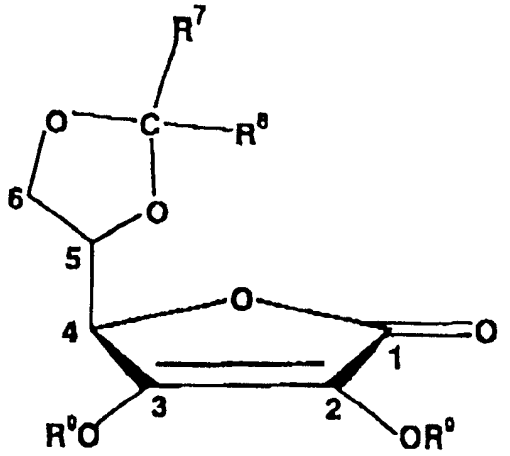
血酸基酯、二棕榈酸抗坏血酸基酯、硬脂酸抗坏血酸基酯和抗坏血酸 C_2-C_{20} 多氟烷基酯。棕榈酸抗坏血酸基酯是优选的抗氧剂。 C-2 和/或 C-6 取代抗坏血酸酯的碱和碱土金属盐也是合适的试剂。

如下所示也可在抗坏血酸中所有四个羧基位置形成醚:



具有最有效抗氧化活力的那些是在 C-2 和 C-6 处被烃和聚醚取代的，如 R^5 所示。R^5 的合适例子是单价烃，烷基、芳基、烷芳基和环烷基，与以上 R^3 的定义相同，而聚氧化烯部分由氧化烯（例如氧化乙烯、氧化丙烯和氧化异丁烯）向抗坏血酸加成而形成。合适的抗坏血酸醚是 2,6-二-0-甲基抗坏血酸， 2-0-十八烷基抗坏血酸、 3-0-十五烷基抗坏血酸和 2-0-十二烷基-6-0-乙酰基抗坏血酸。

抗坏血酸的缩酮和乙缩醛也是本发明合适的抗氧化剂。缩酮是由抗坏血酸和酮（如丙酮、环己酮、甲基十二烷基酮和六氟丙酮）综合形式。缩酮可以表示为:



其中 R^7 和 R^8 是 C_1-C_{20} 单价烃基，比如烷基、芳基、烷芳基和环烷基。 R^7 和 R^8 也可以是 C_1-C_{20} 多氟烃基，比如六氟丙基。 R^9 可以是氢、如上面定义的酯基或如定义 R^5 的单价烃基。如果 R^7 或 R^8 为氢，则结构是抗坏血酸的乙缩醛。在乙缩醛和缩酮中， 5,6-异亚丙基抗坏血酸（ R^7,R^8=CH_3,R^9=H ）是优选的抗氧化剂。

在许多情况下， L-抗坏血酸和 L-抗坏血酸酯衍生物将更容易得到且作为抗氧化剂最有效， D-抗坏血酸及其衍生物，和 D-及 L-异抗坏血酸及其衍生物，在分解聚醚和其它要被氢硅烷化的基质中的氧化杂质方面也是有效的。

柠檬酸

柠檬酸、其金属盐和酯和在分解聚醚中过氧化物和其它氧化杂质方面也是有效的。柠檬酸是 2-羟基-1,2,3-丙三羧酸， $HOC(COOH)(CH_2COOH)_2$。它形成一价、二价和三价金属盐。类似地，其酯能够具有羧酸基团的全部或部分衍生基团。三柠檬酸酯、二柠檬酸酯和单柠檬酸酯各自、作为酯的混合物或作为与柠檬酸和柠檬酸盐的混合物中的组分，都适合于提高聚醚的氢硅烷化反应能力。单柠檬酸酯和二柠檬酸酯的金属盐在此处也包括在内。

合适的柠檬酸盐是无水的和水合的碱金属盐，例如二水合柠檬酸三钠、柠檬酸二氢钾和一水合柠檬酸三钾，柠檬酸碱土金属盐比如四水合柠檬酸三钙和柠檬酸镁，和混合柠檬酸金属盐比如柠檬酸钠锌。柠檬酸钠盐和钾盐是优选的；柠檬酸三钾、柠檬酸三钠、柠檬酸三锂特别优选。

柠檬酸三酯的通式为 $HOC(COOR^6)(CH_2COOR^6)_2$，其中 R^6 是烷基、环烷基、芳基、烷芳基或多氟烃基。甲基、乙基、异丙基、丁基、环己基、 2-乙基己基、十二烷基、十八烷基、苄基、壬基苯基和七氟丙基是这些 R^6 基团的例子。柠檬酸三乙酯、柠檬酸三环己基酯、柠檬酸三辛酯和柠檬酸三硬酯基酯是优选的。

具有通式 $HOC(COOH)(CH_2COOR^6)_2$ 的柠檬酸二酯为对称同分异构体，具有 $HOC(COOR^6)(CH_2COOR^6)CH_2COOH$ 的为不对称同分异构体。柠檬酸单酯相应地为 $HOC(COOR^6)(CH_2COOH)_2$ 和 $HOC(COOH)(CH_2COOH)(CH_2COOR^6)$，也可以是对称的和不对称的。 R^6 在单酯和二酯通式中具有与对于柠檬酸三酯所定义相同的意义。

抗氧化剂的应用

抗坏血酸和柠檬酸及上面讨论的它们的衍生物，例如盐、酯、缩酮、乙缩醛和醚（总称为“抗氧化剂”），可以作为固体、液体、含水或醇的溶液。或作为在不另外阻碍氢硅烷化或不希望影响反应产物产量和质量的溶剂中的悬浮液和溶液来使用。用量取决于不是反应活性的聚醚中氧化杂质浓度和抗氧化剂分子量。约 0.01-约 20 百分重量（基于被处理的聚醚的重量）的量具有效的， 0.1-10 百分重量是优选的。然而可以想象的是，一些其它聚醚将需要较少或非常多的抗氧化

剂来适合氢硅烷化反应。

对于本工艺，在惰性气氛中，聚醚和抗氧化剂混合在一起并在 50-100 ℃加热 30 分钟-6 小时，优选 1-4 小时。反应混合物中可以观察到深黄色到橙色的变色，这取决于氧化杂质的类型和浓度。已被用于引入酸的水、乙醇或另外溶剂在此时被蒸馏出来。在氧化杂质破坏中，过滤和脱色助剂比如 CELITE^{R}、HIFLO^{R}、二氧化硅或活性炭任意性地被包括在内。然而由于这些助剂对过氧化物、氢过氧化物和自由基破坏不起作用，它们常常在热处理后、在移走反应产物的过滤步骤前被加入。过滤后的聚醚可以被贮存在 4A 分子筛上或其它合适的干燥剂上以除去残留的水。

过滤、干燥的聚醚的碘量和比色分析法表明，在单次处理后抗氧化剂将聚醚中过氧化物和氢过氧化物含量从>2000ppm 减少到<100ppm，甚至<50ppm。尽管如此，可以想象在一些情况下需要多次处理以便将过氧化物和氢过氧化物浓度由最初的较高浓度降低到这些低含量。

许多抗坏血酸酯和醚及柠檬酸酯在要处理的聚醚是可溶的。因此当这些酯和/或醚被单独或互相配合使用时，过滤使用是不必需的。含有抗氧化剂氧化产物的共聚物表现出好的泡沫体加工性和性质，因此这些抗氧化剂和反应产物不需被过滤出。

在未处理的、部分氧化的聚醚的实际氢硅烷化中也可加入抗氧化剂。然而所有 SiH 键的弱反应能力和不完全反应有时会伴随此方法。因此在氢硅烷化反应之前的单独步骤中，优选纯化聚醚或阻止过氧化物产生。

向已经获得的聚醚中添加抗氧化物阻止了过氧化物形成并提高了聚醚的贮存稳定性。这一方法也容许弱反应性聚醚的回收和利用。该方法抑制了作为由烯丙基聚醚得到的共聚物中副产物的丙醛的形成，从而使最终产物有低气味和低粘度。

当抗坏血酸盐或柠檬酸盐单独或与其它抗氧化剂联合使用以破坏聚醚中氧化杂质时，在随后的过滤、干燥的聚醚的氢硅烷化中不必要单独添加羧酸盐以最大程度地减少或阻止丙醛和乙缩醛形成。例如当初始的未反应，未拉端的烯丙基聚醚用抗坏血酸钠—抗坏血酸混合物处理时，其中盐对酸的摩尔比为 1-100，在上述用于氧化杂质分解的方法中，由这些处理过的聚醚的氢硅烷化得到的共聚物没有丙醛的可辨别的气味且不胶凝。用抗坏血酸单独处理的同样的聚醚进行氢硅

烷化反应，但是共聚物产品具有明显的丙醛气味。另外 ^{13}C 核磁共振谱（ NMR ）证实，不用抗坏血酸衍生物得到的共聚物中有乙缩醛的存在，而由抗坏血酸钠—抗坏血酸混合物得到的共聚物产物中没有乙缩醛的存在。 $^{13}CNMR$ 分析和气相色谱法液面上气体分析也证实了不用抗坏血酸衍生物得到的共聚物产物中的丙醛的存在，而用抗坏血酸钠—抗坏血酸混合物得到的产物中不存在丙醛。

聚醚的应用

上面制得的聚醚是用来与有机氢硅氧烷进行氢硅烷化的，其中有机氢硅氧烷是使用本领域公知的、如引入本文供参考的美国专利 US5,145,879 中公开的方法和材料，通过均衡作用制得。用纯化的聚醚制备的共聚物是软质和硬质聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体的有效稳定剂。在大量的硬质泡沫体配方中，共聚物提供了良好的尺寸稳定性和低的初始、老化 K 因子，例如在美国专利 US4,795,763 中说明的那些。

下面公开的实验是用来说明本发明的方法和工艺。

实施例 1

此实施例说明含有过氧化物和其它氧化杂质的聚醚的弱氢硅烷化反应能力。烯丙基聚醚试样选自已存贮至少两年的各种大量的市售产品。如下面表 1 和引入本文供参考的美国专利 US,5,145,879 的表 2 和 5 中所示，两聚醚的共混物用于适合作软质聚氨酯泡沫体稳定剂的共聚物的制备中。 PE550-OAC 是分子量 550 、全部氧化乙烯（ EO ）、乙酰氧基封端的聚醚。 PE4000-OAC 是分子量 4000 、重量百分数 40%的 EO-重量百分数 60%的氧化丙烯（ PO ）、乙酰氧基封端的聚醚。聚醚共混物的过氧化物分析由 CHEMetrics,Inc.Model HP-10B 仪器和 R.M.Johnson 和 I.W.Siddiqi 《有机过氧化物的测定》， Pergamon Press,London,1970,3 章中描述的碘—硫代硫酸盐滴定法来完成。为了比较，在实施例 1D 中给出了由三个月前试样得到的聚醚共混物的过氧化物含量和反应能力。氢过氧化物（ 2300ppm ）有意地加入到此共混物中，以进行实施例 1E 中说明的实验。所有使用的聚醚共混物含有相对于氢硅氧烷流体的 SiH 官能团而言化学计量过量的烯丙基官能团。

反应能力由时间和升温幅度、由氢硅氧烷反应物利用的完全度和由为完全的氢硅氧烷利用所需要的铂浓度来测得。当反应混合物用由 A.L.Smith,Analysis of silicones,John Wiley and Sons,NY1974,pp145-149 描述的 KOH 乙醇溶液处理

时，通过测量所制 H_2 的体积来测定氢硅氧烷利用的完全度。

氢硅氧烷，$MD_{65}D_3^1M$，其中 $M=(CH_3)_3SiO_{1/2}$，$D=(CH_3)_2SiO$ 且 $D'=CH_3SiHO$，由引入本文供参考的美国专利 US5,145,879 中描述的方法制备。表 1 中报告在氢硅烷化实验中所用原材料的量。在一个安装有机械搅拌器、Friedich 冷凝器、加热罩和温度控制器及连接于氮气瓶的吹扫管的四颈圆底烧瓶中完成氢硅烷化。控制器有温度数字显示且也与一个记录仪相连，以在氢硅烷化反应过程中提供连续温度读取值。随着烯丙基聚醚（65.6-65.8 克）、氢硅氧烷（29.6-29.7 克）和 0.1 克丁基化羟基甲苯的共混物的加入，平稳的氮气流被导入到烧瓶中。搅拌反应混合物并加热至 80 ℃，在此时氮气吹扫停止，反应溶液用 0.4CC 的一种氯铂酸在乙醇中的 10mg 铂/ml 溶液来催化。几分钟后观察到温度上升—氢硅烷化的放热特性，反应混合物或是混浊（实施例 1A、1B、1C、1E）或是清澈（实施例 1D），这取决于反应的完全度。对于表 1 中给出的聚醚共混物，表 2 中总结了在添加铂催化剂后的温升峰的观察时间。

表 1：实施例 1 中用于与 $MD_{65}D'_8M$ 的氢硅烷化反应的聚醚共混物的过氧化含量

实施例	PE550-OAc.克	PE4000-OAc.克	过氧化物，ppm
1A	26.6	39.0	1000
1B	26.6	39.0	1500
1C	26.7	39.1	2300
1D	26.7	39.1	64
1E	26.6	39.1	2300

表 2：聚醚过氧化物含量对氢硅烷化反应能力的影响

实施例	过氧化物	温升	SiH 转化率%
1A	1000	10 ℃,4.3 分钟内	95
1B	1500	5 ℃,5 分钟内	90
1C	2300	4 ℃,5.5 分钟内	83
1D	64	20 ℃,3.2 分钟内	100
1E	2300	4 ℃,5.3 分钟内	85

这些结果显示，与其他实验相比，在实施例 1D 的反应中在较短时间内可观察到较高的温升。这意味着实施例 1D 的实验中所用聚醚共混物与实施例 1A、

1B 、 1C 和 1E 中那些相比更易反应且更完全地反应。这些结果也显示，聚醚中过氧化物以高于一些临界值的量存在有效地抑制氢硅烷化反应的产率和完全度。比如由实施例 1A 、 1B 、 1C 和 1E 显示的惰性反应能力，常常通过升高反应温度或增加催化剂使用量，通过再催化该不完全反应或加入较高初始浓度来克服。应注意抗氧化剂，丁基化羟基甲苯，在阻碍聚醚中过氧化物和其它氧化杂质的抑制性催化效果方面是不起作用的。

而且由 SiH 官能团的转化率测量的氢硅烷化的完全度，受聚醚的过氧化物含量影响。聚醚的过氧化物含量越高， SiH 转化越低。重要的是准备用作聚氨酯泡沫体的稳定剂的硅氧烷—聚醚共聚物基本上不含有未反应的 SiH 基团。

实施例 2

此实施例说明抗坏血酸、抗坏血酸钠和它们的衍生物用于破坏具有低的或没有氢硅烷化反应能力的聚醚中的过氧化物。 L-抗坏血酸和 L-抗坏血酸钠以 40wt% 含水溶液来使用。表 3 中描述了处理的聚醚。表 4 记录了处理的聚醚的重量和用于过氧化物破坏的抗坏血酸溶液的重量。该处理是在容积与要处理聚醚的量相适应的四颈圆底烧瓶中完成。烧瓶装备有温控的加热罩、温度计、机械搅拌器、氮气吹扫管、克莱森连接器、 Friedrich 冷凝器和收集器。在所有实验中，聚醚、抗坏血酸和/或抗坏血酸钠被加入到烧瓶中，搅拌内容物、吹氮并加热至 80 ℃（除 2M 和 2P 外），保持表 4 中指定的时间。然后将浅黄色液体冷却并通过一个粗糙衬垫加压过滤制得无色到淡色产品，产品可选择性地存贮在 4A 分子筛上一个晚上，以除去在过氧化物破坏过程中通过蒸发所没有失去的水。表 4 中给出了实施例 2M 和 2P 中所用的温度。

表 3： 用抗坏血酸和抗坏血酸钠处理的聚醚的描述

聚醚	MOL.WT	WT%EO	封端基团
PE550-OAc	592	100	乙酰氧基
PE550-OMc	564	100	甲基
PE750-OH	750	75	无
PE750-OMe	764	75	甲基
PE1400-OAc	1442	75	乙酰氧基
PE1500-OAc	1542	40	乙酰氧基
PE4000-OAc	4042	40	乙酰氧基

表 4 的数据显示，抗坏血酸、抗坏血酸钠和它们的混合物在聚醚中过氧化物分解方面是有效的。在跨越一个很宽的分子量、 EO 含量和封端基团范围的聚醚中完成这一分解。

由实施例 2A-2T 的过氧化物数据可以看出，抗坏血酸和抗坏血酸钠各自地或作为混合物将分解聚醚中的过氧化物。破坏的程度取决于所用抗坏血酸和/或抗坏血酸钠的量，取决于温度和聚醚中过氧化物的初始浓度。例如在实施例 2D 中用 0.79wt%抗坏血酸比实施例 2C 中用 0.28wt%更有效。而且借助实施例 2E-2H 中所用抗坏血酸混合物，在 2G 和 2H 中比在 2E 和 2F 中有更多过氧化物分解。实施例 2M-2P 说明了温度的作用。在室温下即使经过 16 小时抗坏血酸处理后，实施例 2P 的聚醚试样还保留有 83%的其最初过氧化物。相同含量抗坏血酸在 50 ℃（实施例 2M ）有效而在 80 ℃（实施例 2N ）更有效。

表4：用抗坏血酸和抗坏血酸钠聚醚处理实验的总结

实施例	聚醚	所用重量,克	抗坏血酸,克	抗坏血酸钠,克	反应时间,分钟	过氧化物 初始	过氧化物 最终
2A	PE550-OAc	1000	-	23.5	120	1080	10
2B	PE550-OAc	1000	20.5	-	120	1080	10
2C	40.5wt%PE550-OAc + 59.5wt%PE4000-OAc	2000	13.87	-	120	1680	470
2D	40.5wt%PE550-OAc + 59.5wt%PE4000-OAc	2000	39.44	-	120	1680	70
2E	40.5wt%PE550-OAc + 59.5wt%PE4000-OAc	2000	1.3	14.8	120	1680	276
2F	40.5wt%PE550-OAc + 59.5wt%PE4000-OAc	2000	1.2	6.99	120	1680	420
2G	40.5wt%PE550-OAc + 59.5wt%PE4000-OAc	2000	0.53	29.73	120	1680	0
2H	40.5wt%PE550-OAc + 59.5wt%PE4000-OAc	2000	0.4	48.4	120	1680	0
2I	40.5wt%PE550-OAc + 59.5wt%PE4000-OAc	2000	-	49.1	120	1680	28
2J	40.5wt%PE550-OAc + 59.5wt%PE4000-OAc	2000	-	46.4	120	1150	12
2K	PE750-OMe	3500	9.4	1.0	120	1300	44
2L	PE1500-OAc	300	0.08	4.32	120	1780	270
2M	PE1500-OAc	300	0.16	2.66	60(50℃)	1780	380
2N	PE1500-OAc	300	0.16	2.66	60(80℃)	1780	108
2P	PE1500-OAc	300	0.16	2.66	16小时(23℃)	1780	1480
2Q	PE1500-OAc	300	0.2	4.64	60	168	0
2R	PE550-OMe	300	0.30	3.08	60	1000	20
2S	PE1400-OAc	300	1.6	5.1	120	1500	0
2T	PE750-OH	300	0.44	4.44	120	1100	0

实施例 3

此实施例说明在实施例 2 中用抗坏血酸、抗坏血酸钠和它们的混合物处理的聚醚的提高的氢硅烷化反应能力。如实施例 1 中描述的那样完成氢硅烷化。表 5 中记录了反应物、观测结果和反应的完全度。

表5：实施例2的抗坏血酸处理聚醚的提高的氢硅烷化反应能力和稳定性

实施例	聚醚	方法	SiH 流体	注释	SiH 转化率
	PE550-OAc		$MD_{40}D'_{115}M$		
3A	74.9g	无	32.4g	23 ℃,1.5 分内	87%
3B	74.9	Ex.2A	32.4	50 ℃,30 秒内	100
	PE550-OAc		$MD_{427}D'_{62}M$		
3C	51.8g	无	40.2g	35 ℃,1.2 分内	76%
3D	53.7	Ex.2B	38.7	38 ℃,40 秒内	100
	共混物		$MD_{65}D'_{8}M$		
3F	65.6g	无	26.7g	11 ℃,4 分钟内	89%
3F	65.6	Ex.2C	26.7	13 ℃,2.2 分钟内	100
3G	65.6	Ex.2D	26.7	15 ℃,2.4 分钟内	100
3H	65.6	Ex.2E	26.7	15 ℃,2.6 分钟,内	100
3I	65.6	Ex.2F	26.7	17 ℃ 4.2 分钟内	100
3J	65.6	Ex.2G	26.7	19 ℃,2.6 分钟内	100
3K	65.6	Ex.2H	26.7	18 ℃,3.2 分钟内	100
3L	65.6	Ex.2I	26.7	16 ℃,2.2 分钟内	100
3M	65.6	Ex.2J	26.7	16 ℃,3.7 分钟内	100
	PE750-OMe		$MD_{13}D'_{55}M$		
3N	144.6g	无	38.6g	17 ℃,3.5 分钟内	87%
3P	144.6	Ex.2K	38.6	33 ℃,3.5 分钟内	100
	PE1500-OAc		$MD_{45}D'_{51}M$		
3Q	70.7g	无	26.7g	4 ℃,7 分钟内	50%
3R	69.4	Ex.2L	26.7	17 ℃,3.5 分钟内	100
3S	69.4	Ex.2M	26.6	12 ℃,4.1 分钟内	99
3T	69.4	Ex.2N	26.6	17 ℃,1.5 分钟内	100
3U	69.4	Ex.2P	26.6	6 ℃,8.6 分钟内	66
	PE1500-OAc				
3V	69.4g	无	26.6g	17 ℃,2.8 分钟内	100%
3W	69.4	Ex.2Q	26.6	17 ℃,1.4 分钟内	100%

在此表中，“方法”指的是用于实施例 2A-2Q 的过氧化物分解条件。因此用未处理的聚醚控制氢硅烷化的记录为“没有”。“SiH CONV.”指的是 SiH 官能团的转化。如实施例 1 中解释的，此数值是衡量氢硅烷化完全度的尺度。“PE BLEND”指在实施例 2C-2J 中用抗坏血酸处理的 40.5wt%PE550-OAc+59.5wt%PE4000-OAc 混合物。

观测结果和 SiH 转化率显示，过氧化物的抗坏血酸分解消除了由氢硅烷化抑制剂引起的弱的反应能力和不完全反应。反应对 3A/3B 、 3C/3D 、 3E/3G 、 3N/3P 和 3Q/3R 的比较显示，用抗坏血酸处理的含有低过氧化物含量（<100ppm）聚醚有始终如一的提高的反应能力（在较短时间内有较高温升）和完全反应(100%SiH 转化率）。实施例 3E-3M 和 3Q-3U 证明在聚醚过氧化物浓度介于约 100-500ppm 之间时完全的氢硅烷化能够发生，但温升较低且反应时间较长。

实施例 3E-3M 和 3Q-3U 、实施例 3V 和 3W 一起说明，通过聚醚的常规抗坏血酸处理如何获得一致的加工特性。在共聚物合成中缩短反应时间能够提供生产上的利益，比如增长的生产量和增长的单位生产率。相反地，慢的反应性导致增加的催化剂使用、更高反应温度的使用、更长的反应时间、降低的生产量和降低的单位生产率。

实施例 4

此实施例另外说明在具有低或没有氢硅烷化反应能力的聚醚中抗坏血酸和抗坏血酸钠用于破坏自由基。ESR（电子自旋共振）光谱用来确定未处理的聚试样中自由基的存在和抗坏血酸处理的聚醚试样中自由基的不存在。也给出了用 $NaBH_4$ 作为过氧化物破坏者的对比实验。

如实施例 2E 中描述的用 L-抗坏血酸和/或 L-抗坏血酸钠溶液处理在氢硅烷化中不完全反应的 40.5wt%PE550-OAc 和 59.5wt%PE4000-OAc 的共混物。未处理共混物和抗坏血酸处理过的产物的过氧化物含量由碘量滴定法分析并相应测得为 1592ppm 和 12ppm 。用 VarianE-104A X-Band 光谱仪，按通常派生的方法记录未处理和处理的聚醚试样的 ESR 光谱。加入苯基 N-叔丁基硝酮（PBN）以捕获与聚醚中氧化杂质有关的自由基。从而使这些自由基被 ESR 检测出来。每克聚醚试样加入 0.03 克 PBN，混合物被搅拌 8-10 分钟，然后转移到用于插入光谱仪 ESR 管并在 23 ℃进行光谱测量。由于硝基氧可被抗坏血酸还原（见

L.J.Berliner(Editor),SpinLabeling: 理论和应用， Academic Press, NY1976, P425 ）在一些实验中将 $FeCl_2$ 加入到含有氧化杂质的聚醚中，把 Fe （Ⅱ）氧化到 Fe （Ⅲ）,Fe(Ⅲ)给出一个强 ESR 信号。

对于在未反应聚醚试样中捕获的 PBN 自旋加合物， ESR 光谱显示在双重峰类型的特征三重峰中（以 g=2.005 为中心，三重峰分裂 14.2 高斯，双重峰分裂 2.6 高斯）强的信号。随着时间达到 5 小时光谱强度增长。使用 $FeCl_2$，在 10 分钟内达到以 g=2.00 为中心的稳定自旋加合物强度。3 小时后抗坏血酸—抗坏血酸钠处理的试样没有显示 Fe （Ⅲ） ESR 信号和一个非常弱的 PBN 自旋加合物强度。

用 $NaBH_4$ 处理的聚醚也做了对比的 ESR 实验。聚醚共混物（ 81.0 克）与 0.5 克 30wt%$NaBH_4$ 溶液在实施例 2 的仪器中混合。搅拌混合物并加热至 80 ℃，保持此温度 2 小时。冷却的反应混合物用两滴浓 HCl 中和并过滤。产物（滤出液）是透明和无色的。由碘量滴定法测得其过氧化物含量为 84ppm 。

PBN 加入到上述的未处理和 $NaBH_4$ 处理的试样中并记录 ESR 光谱。 PBN 自旋加合物强度非常弱，类似于在抗坏血酸处理聚醚共混物中观察到的那样。滴定法和 ESR 结果显示， $NaBH_4$ 处理也能破坏在不进行氢硅烷化反应的原始聚醚共混物中存在的过氧化物和自由基。

实施例 5

此实施例说明棕榈酸抗坏血酸基酯和其与抗坏血酸钠或抗坏血酸的混合物用于破坏聚醚中过氧化物和其它氧化杂质。

该处理在实施例 1 描述的仪器中在 82-85 ℃经 2 小时完成。表 6 中给出了聚醚和所用抗坏血酸的量。同样多的 PE750-OMe 用于实验例 5A-5G 的实验中。其过氧化物含量为 1300ppm 。对于实施例 5H-5L 的实验， PE550-OAc 没有变化，但是实施例 5L 中所用全部 PE4000-OAc 与 5H-5K 中的不同。实施例 5H-5K 中聚醚共混物的初始过氧化物含量为 2000ppm ，实施例 5L 中为 1030ppm 。棕榈酸抗坏血酸基酯在聚醚中是可溶的，并以购买的接收形式用于所有实验，实施例 5B 除外，其中固体在被加入到待处理的聚醚之前预先溶于乙醇中。在实施例 5A 和 5C 的实验中，在混合物被加热前在室温下将棕榈抗坏血酸基酯全部溶解。由于聚醚中固体的溶解易于在加热条件下发生，因此在其它实施施的实验中省去了在室温下单独的溶解步骤。如实施例 2 中描述的以 40wt%含水溶液的形式使用抗

坏血酸和抗坏血酸钠。在处理过程中反应混合物一般为黄色。在棕榈酸抗坏血酸基酯作为唯一使用的抗氧化剂的实验（5A-5D、5H、5I、5L）中，过滤不是必需的。

表 6 的数据显示当棕榈酸抗坏血酸基酯单独使用且量大于约 1 重量百分数（基于聚醚重量）时，它将聚醚的过氧化物含量从>1000ppm 减少到≤ 500ppm。棕榈酸抗坏血酸基酯和抗坏血酸或抗坏血酸钠的混合物也是有效的。

表6：用含有棕榈酸抗坏血酸基酯的抗坏血酸混合物对聚醚的处理

实施例	聚醚	棕榈酸抗坏血酸酯	抗坏血酸钠	抗坏血酸	过氧化物 起始	过氧化物 最终
5A	PE750-OMe, 150	1.6	-	-	1300	400
5B	PE750-OMe, 150	1.6	-	-	1300	500
5C	PE750-OMe, 150	5.3	-	-	1300	100
5D	PE750-OMe, 150	7.6	-	-	1300	30
5E	PE750-OMe, 150	0.34	1.38	-	1300	400
5F	PE750-OMe, 150	5.0	2.5	-	1300	0
5G	PE750-OMe, 150	5.0	-	2.5	1300	0
5H	13wt%PE550-OAc + 87wt%PE4000-OAc, 254	5.1	-	-	2000	500
5I	13wt%PE550-OAc + 87wt%PE4000-OAc, 200	10.0	-	-	2000	100
5J	13wt%PE550-OAc + 87wt%PE4000-OAc, 200	6.0	4.5	-	2000	0
5K	13wt%PE550-OAc + 87wt%PE4000-OAc, 200	6.0	-	4.5	2000	0
5L	13wt%PE550-OAc + 87wt%PE4000-OAc, 200	6.0	-	-	1030	300

*=溶于乙醇的棕榈酸抗坏血酸基酯

实施例6

该实施例说明用棕样品酸抗坏血酸基酯处理聚醚的提高的氢硅烷化反应能力。实施例6L中也给出了实施例4中所制备$NaBH_4$处理聚醚共混物的对比数据。

在实施例6A-6E和6K-6L中说明的氢硅烷化在上面实施例1中所述的无溶剂的情况下实施。实施例6F-6J在如美国专利US4,857,583描述的二丙二醇中完成。总的反应混合物的二丙二醇含量为15-16重量百分数。在氢硅氧烷中，$M'D_{60}D'_{10}M'$，$M'=(CH_3)_2SiHO_{1/2}$。

表7：实施例5中用棕榈酸抗坏血酸基酯处理聚醚的提高的氢硅烷化

实施例	聚醚	方法	SiH流体	注释	SiH转化率
	PE750-OMe		$MD_{43.2}D'_{6.8}M$		
6A	80.1g	无	44.7g	15℃,3.5分钟内	85%
6B	80.1	5A	44.7	17℃,3.8分钟内	89
6C	80.1	5D	44.7	25℃,2.0分钟内	100
	PE750-OMe		$MD_{60}D'_{10}M$		
6D	106.5g	无	46.4g	5℃,3.0分钟内	80%
6E	106.5	5D	46.5	16℃,3.5分钟内	100
	PE共混物		$MD_{70}D'_{8}M$		
6F	105.8g	无	28.9g	1℃,2.5分钟内	80%
6G	92.1	5H	25.2	3℃,2.0分钟内	96
6H	92.1	5I	25.2	6℃,1.9分钟内	100
6I	92.1	无	25.1	1℃,2.5分钟内	80
6J	92.2	5L	25.1	3℃,2.2分钟内	96
6K	65.6	无	29.7	10℃,4分钟内	85
6L*	65.6	$NaBH_4$	29.7	18℃,1.6分钟内	100

(*=比较实施例)

表7的数据和表6的数据一起显示，当PE750-OMe或乙酰氧基封端聚醚类的共混物用>1 重量百分数的棕榈抗坏血酸基酸处理后，氢硅烷化是迅速和完全的。在不存在溶剂和存在二丙二醇的情况下氢硅烷化是完全的。在氢硅烷化中用棕榈酸抗坏血酸基酯和抗坏血酸或抗坏血酸钠的混合物处理的聚醚平稳、快速和完全地反应。

实施例 7

该实施例说明在用由抗坏血酸钠及其与抗坏血酸的混合物处理过的聚醚所制备的共聚物中，已减少和没有丙醛和乙缩醛的形成。实施例 7A 、 7C 和 7E 描述了用 PE750-OH 的共聚物合成，其中 PE750-OH 用实施例 2T 中摩尔比为 9：1 的抗坏血酸钠：抗坏血酸处理。实施例 7B 、 7D 和 7F 中报告了未反应对照样品的氢硅烷化。实施例 7G-7I 中给出用其中加入丙酸钠以阻止乙缩醛形成的 PE750-OH 进行的对比的无溶剂氢硅烷化。实施例 7J-7M 报告了实施例 3F 、 3H 、 3K 和 3L 中制备的共聚物中的丙醛和乙缩醛含量。这些共聚物通过实施例 2C 、 2E 、 2H 和 2I 中处理的乙酰氧基封端聚醚共混物的无溶剂氢硅烷化来合成。

丙醛可由其特殊气味和由液面上试样的气相色谱-质谱来检测。它由 ^{13}Cnmr 和由液面上气相色谱来定量。乙缩醛的形成由共聚物产品的胶凝化预示且在酸性条件下胶凝化过程逆转。在低含量乙缩醛形成时胶凝化不发生。相对于在氢硅烷化过程中形成的硅氧烷—聚醚共聚物的含量，计算丙醛和乙缩醛副产品的摩尔浓度。

表 8 中总结了由实施例 2T 的抗坏血酸酯处理的 PE750-OH 和氢硅烷化中所用 SiH 流体的量。氢硅烷化如实施例 1 中描述的那样完成。催化剂在 80 ℃引发。实施例 7A 、 7C 和 7E 中铂浓度为 10ppm 而实施例 7B 、 7D 和 7F 中为 30ppm 以利用抗坏血酸处理聚醚的提高的反应能力。

实施例 7A 、 7C 和 7E 的氢硅烷化反应显示，在 1.5-2 分钟内 18-20 ℃的温升和全部 SiH 官能团的完全转化。共聚物产品为液体，表中给出了其粘度。丙醛气味很弱且经液面上气相色谱分析测定为<100ppm 。由试样的 ^{13}Cnmr 没有检测出乙缩醛基团。实施例 7B 、 7D 和 7E 中全部三个反应制造出胶凝、交联的共聚物而不是需要的流体产品。

实施例 7G-7I （比较实施例）

这些比较实施例的无溶剂氢硅烷化实验按照美国专利 US4,847,398 的实施例 18 的方法完成。表 9 中总结了丙酸钠（ $NaOOC_3H_5$ ）和所用其它反应物的量。

表 8： 实施例 2 用抗坏血酸处理未封端聚醚的氢硅烷化

实施例	SiH 流体	重量	聚醚	重量	共聚物粘度
7A	$MD_{432}D'_{6.8}M$	51.0	PE750-OH(Ex.2l)	89.5	780
7B	$MD_{432}D'_{6.8}M$	44.2	PE750-OH	77.6	胶凝
7C	$MD_{32}D'_{9.6}M$	30.2	PE750-OH	90.6	720
7D	$MD_{32}D'_{9.6}M$	30.2	PE750-OH	90.8	胶凝
7E	$MD_{60}D'_{10}M$	54.5	PE750-OH(Ex.2l)	125.1	1000
7F	$MD_{60}D'_{10}M$	42.5	PE750-OH	101.3	胶凝

表 9： 用丙酸钠的比较无溶剂氢硅烷化

原料	实施例 7G	实施例 7H	实施例 7I
$MD_{432}D'_{6.8}M$,g	34.0	-	-
$MD_{32}D'_{9.6}M$,g	-	21.6	-
$MD60D'_{10}M$,g	-	-	42.5
PE750-OH,g	59.7	65.0	101.7
$NaOOC_3H_5$,g	0.06	0.07	0.11
Pt 催化剂， cc	0.35	0.35	0.50
结果			
外观	液体	液体	液体
粘度	800	700	1200

在实施例 7A 、 7C 和 7E 中，全部三个氢硅烷化反应生产的液体产品具有丙醛特殊气味和粘度在相应试样的实验误差范围内。通过液面上气相色谱测定丙醛浓度为 200-500ppm 。

实施例 7J-7L

上面实施例 3F-3M 中说明了实施例 2C-2J 的乙酰氧基封端聚醚共混物的无溶剂氢硅烷化。实施例 7J-7M 说明当聚醚用抗坏血酸钠和抗坏血酸-抗坏血酸钠混合物（含有 ≥ 95 重量百分数的抗坏血酸钠）处理时，观测到丙醛和乙缩醛浓度降低。

由实施例 3 的共聚物产品试样在氘代苯中用 0.05 摩尔三（乙酰丙酮酸）铬（Ⅲ）（ $Cr(acac)_3$ ）稀释 50%（体积百分数），并放入 10mm 直径的 nmr 管中

进行 ^{13}Cnmr 分析。在频率 75.4MHz 下由 Varian VXR-300 谱仪测试。用有荷因数 30%去耦的 on-acquisition gated waltz-16 获得数据。苯的中心共振（128ppm）被用作化学位移参比。表 10 列出了每种试样中丙醛和乙缩醛相对于试样的 $SiCH_2CH_2CH_2$ 基团含量的浓度（mol%）。这些数值是由在 204ppm（丙醛 C=0 的化学位移）和 104ppm（乙缩醛 CH 的化学位移）处的积分强度除以硅联接丙基的每个碳原子的平均强度计算得到的。

表 10：聚醚处理对硅氧烷-聚醚共聚物中乙缩醛和丙醛浓度的影响

实施例	聚醚处理	共聚物产品	丙醛	乙缩醛
7J	实施例 2C 100%抗坏血酸	实施例 3F	0.10	0.15
7K	实施例 2E 92%抗坏血酸钠/抗坏血酸	实施例 3H	0.10	0.10
7L	实施例 2H 99%抗坏血酸钠/抗坏血酸	实施例 3K	nd	nd
7M	实施例 2I 100%抗坏血酸钠	实施例 3L	nd	nd

nd=没有检测出

用抗坏血酸处理的聚醚得到的共聚物 3F 和 3G 具有显著的丙醛气味。表 10 显示在共聚物 3F 中对于丙醛的 ^{13}Cnmr 积分强度比率为 0.10mol%，对于乙缩醛为 0.15mol%。在聚醚共混物用 92wt%抗坏血酸钠-8wt%抗坏血酸混合物处理的共聚物 3H 中，可观测得乙缩醛形成的减少。当聚醚共混物用含有≥ 95wt%抗坏血酸钠的抗坏血酸混合物处理时，共聚物产品没有可辨别的丙醛气味。^{13}Cnmr 分析证实这些共聚物产品（例如 3K、3L）含有非常低或检测不出的丙醛和乙缩醛含量。

实施例 8

该实施例说明柠檬酸—柠檬酸钠混合物用于分解不进行氢硅烷化反应的聚醚中过氧化物和其它氢硅烷化抑制剂。用实施例 2 描述的仪器和方法完成实验。含有 1780ppm 过氧化物的 300 克 PE1500-OAc 加入到 500ml 烧瓶中，还有 0.70 克 40wt%柠檬酸钠水溶液和 0.1 克 40wt%柠檬酸水溶液。此反应混合物用机械搅拌，加热至 85 ℃并保持此温度 2 小时。冷却至室温，混合物被加压过滤，保留

透明的滤出液用于过氧化物分析和氢硅烷化。测得含有 110ppm 过氧化物。

实施例 9

该实施例说明用柠檬酸钠—柠檬酸处理以分解过氧化物和其它氢硅烷化抑制剂提高了聚醚的氢硅烷化反应能力。用实施例 1 的仪器、方法和催化剂在无溶剂条件下完成实验。反应物是 69.4 克实施例 8 的处理的 PE1500-OAc 和 26.6 克 $MD_{45}D'_{5.1}M$。催化剂在 82℃引发，这之后反应温度在 1.7 分钟内从 16℃升高至 98℃。在共聚物产物中没有检测出残留的 SiH 官能团。用 69.4 克实施例 8 的原始未处理的 PE1500-OAc 聚醚和 26.6 克同一批的 $MD_{45}D'_{5.1}M$ 进行的对比实验，在 8.2 分钟后仅产生 5℃的温升。约 45%SiH 官能团仍然没有反应。

用于泡沫体测试的物质和定义的描述

物质

HCFC-141b-CH_3CCl_2F, 常态沸点为 32℃的发泡剂。

HCFC-22-$CHClF_2$, 常态沸点为-40.8℃的发泡剂。

L-5342，L-5440，L-6990，Y-10764，L-620 是由 Osi specialties Inc. 提供的全部市售硅酮表面活性剂。

二甲基环己基胺（polycat8），Dabco K-15 以钾为基础的三聚催化剂。DMP-30（2,4,6-三（二甲基氨基甲基）苯酚）。

聚合的 MDI 是具有 31.5 重量百分数异氰酸酯的聚合亚甲基二异氰酸酯。

TDI（甲苯二异氰酸酯）是约 80 重量百分数的 2,4-异构体和 20 重量百分数的 2,6-异构体的混合物。

ARCOL^R 多元醇 16-56 由 ARCO Company. Inc. 提供。

NIAX^R 催化剂 A-200 是由 Osi Specialties, Inc. 提供的叔胺和 1,2-乙二醇的混合物。

定义

羟基数=与规定重量的多元醇的反应能力化学等当量的氢氧化钾的毫克数。

异氰酸酯指数=异氰酸酯和异氰酸酯反应活性基团（例如羟基和胺）的化学当量比。

ConcN=浓度。

pphp=每百份多元醇中的份数。

rprn=每分钟转数。

g=克。

cm=厘米。

in=英寸。

lb/in^2或Psi=每平方英寸的磅。

Btu=英国热量单位。

SCFM=每分钟的标准立方英尺。

效力=将泡沫体稳定到标准高度所需要的表面活性剂的量。在相对较低使用量情况下，高效力表面活性剂产生高泡沫高度及最低或没有顶部瘪泡。

透气性（气流）=通过泡沫体的气道或空气或另外气体。不透气泡沫体具有低的透气性，开孔泡沫体具有高透气性且允许气体的流畅通道。高透气性在软质泡沫体中是需要的。

顶部瘪泡=吹除后一分钟软质泡沫体降低的高度。

实施例10

该实施例说明用抗坏血酸或柠檬酸处理过的聚醚所制备的一些硅氧烷—聚醚共聚物（即3B、3D、3P、3W、6E、7C、7E和9）在稳定的硬质泡沫体配方中的性能。在三个硬质泡沫体配方中测试共聚物。用Osi Specialties硅酮表面活性剂、L-5342、L-5440、L-6900和Y-10764用作对照物。

配方A是HCFC-141b发泡聚氨酯仪器设备用组合物的例子。配方B和C是相应地用HCFC-141b和HCFC-141b/HCFC-22发泡的聚异氰脲酸酯板材组合物。在配方C中，HCFC-22含在在异氰酸酯（所谓A部分)和多元醇（所谓B或树脂部分)两部分)中。一般在泡沫体测试前多元醇、催化剂、水和发泡剂结合在一起形成树脂或B部分。封端共聚物比如3B、3D、3P、3W和9可加入到任一部分，而未封端共聚物比如6E、7C和7E只能加入到多元醇部分。在泡沫体测试前A和B部分的混合物被保存在温控浴（20℃）中。

配方 A：HCFC-141b 硬质聚氨酯仪器设备用泡沫体测试配方

原料	重量份数
山梨糖醇基的多元醇（羟基数=490）	66.36
芳香族聚酯多元醇（羟基数=315）	53.20
水	1.00
二甲基环已基胺催化剂	2.00
硅酮表面活性剂	1.50
HCFC-141b	36.00
聚合的 MDI（当量=133.00）	157.91
异氰酸酯指数=120	

配方 B：HCFC-141b 硬质聚异氰脲酸酯泡沫体测试配方

原料	重量份数
芳香族聚酯多元醇（羟基数=246）	100.00
DABCO K-15	2.50
DMP-30	0.80
HCFC-141b	35.00
硅酮表面活性剂	3.00
聚合的 MDI（当量=133.00）	181.00
异氰酸酯指数=300	

配方 C：HCFC-141b/HCFC-22 硬质聚异氰脲酸酯泡沫体测试配方

原料	重量份数
芳香族聚酯多元醇（羟基数=246）	100.00
DABCO K-15	2.50
DMP-30	0.80
HCFC-141b	24.00
HCCF-22	4.40
硅酮表面活性剂	3.00
聚合的 MDI（当量=133.00）	181.00
异氰酸酯指数=300	4.40
HCFC-2	

制备自由起发和模制泡沫体试样。封闭在衬有聚乙烯薄膜和顶端开口的温控（120° F）金属管（180cm 高 × 6 厘米直径）中的自由起发泡沫体，用于测定泡沫流动性（流动指数），定义为泡沫体起发（厘米）与所用配方的重量（克）比值。高数值的流动指数是需要的。制备封闭在饼干盒（8 × 8 × 5 英寸）中的自由起发泡沫体，作为聚异氰脲酸酯配方 B 和 C 并被切开测定导热性、压缩强度和闭孔含量。制备模制泡沫体（垂直定向金属模具：12 × 12 × 3 英寸，120° F）用于仪器设备用配方 A 的导热性、压缩强度、尺寸稳定性和闭孔含量的测定。按照 ASTMC518 测定初始和老化的 K 因子（Btu,in/ft^2.hr.° F），按照 ASTMD1621-73 测定压缩强度（lb/in^2）用 ASTMD2126-62T 测定尺寸变化，和用 ASTM2856-87 通过空气比较比色计测定闭孔含量。流动管试验的一些泡沫发生塔在室温下放置并定期地观察弯曲和翘曲。尺寸稳定的泡沫体显示没有或最小的弯曲。其它泡沫发生塔每隔 6 英寸被切开为了测定随着起发高度变化的密度变化。对于许多流动管长度。最佳性能的表面活性剂产生几乎平缓的密度分布。

以所谓手动方式完成所有实验室测试。3500rpm 运转的 2 英寸联接（conn）高粘度混合机用于配方 A，2500rpm 运转的用于配方 B 和 C。在混合前保持每个配方的 A（含有异氰酸酯）和 B（含有多元醇）部分和硅酮表面活性剂保持在 20 ℃。对于配方 A，在 3500rpm 下混合表面活性剂和树脂 5 秒钟，在 3 秒钟内加入异氰酸酯并不间断地混合，并持续另一个 4 秒钟。然后将反应混合物注入饼干盒或金属模具中。在流动管试验情况下，含有反应混合物的杯被紧紧固定在管下端。对于配方 B 和 C，使用起始树脂—表面活性剂混合时间为 10 秒。异氰酸酯灌料时间为 2 秒，且最后混合时间为 4 秒。

下面表格中给出了所制备泡沫体的性能和物理性质。

表 11：在 HCFC-141b 仪器设备用配方（A）中用抗坏血酸处理的聚醚制备的共聚物的性能

性质	3B	6E	7C	7E	L-6900
k-因子（初始）	0.122	0.122	0.120	0.122	0.120
压缩强度（psi）					
平行	20.8	20.1	17.2	19.0	18.1
垂直	17.9	15.0	15.4	14.7	14.0
闭孔%	91	93	91	93	93
流动指数 cm/g	0.97	0.98	0.96	0.98	0.96

表 12：HCFC-141b 聚异氰脲酸酯配方（B）中用抗坏血酸处理的聚醚制备的共聚物的性能

性质	3B	3D	3P	L-5342	Y-10764
K 因子					
（起始）	0.126	0.126	0.118	0.125	0.122
（老化 30 天）	0.158	0.158	0.154	0.156	0.158
压缩强度(psi)					
平行	35	33	38	33	37
垂直	28	26	32	27	21
闭孔%	90	90	95	90	93

K 因子单位为 $Btu.in/fr^2hr.^\circ F$(表 11-13 中)。

表 13：在 HCFC-141g/HCFC-22 聚异氰脲酸酯配方（C）中用抗坏血酸处理的聚醚制备的共聚物的性能.

性质	3P	3W	6E	9	Y-10764
K 因子					
（起始）	0.126	0.132	0.126	0.131	0.128
（老化 30 天）	0.153	0.167	0.154	0.167	0.158
压缩强度（psi）					
平行	35	31	34	31	33
垂直	28	21	29	22	25
闭孔%	92	90	91	90	91

实施例 11

该实施例说明在稳定的软质块料泡沫体配方中，由抗坏血酸处理的聚醚制备的一些硅氧烷—聚醚共聚物（即 3F、3H、3H、3L 和 6H）的性能。也列出了对照物（Osi Specialties 表面活性剂 L-620）和由 $NaBH_4$ 处理的聚醚制备的实施例 6L 共聚物的数据。下面给出了聚氨酯泡沫体测试配方 D。

配方 D：软质聚氨酯泡沫体测试配方

原料	重量份数
ARCOL^R 多元醇 16-56	100
蒸馏水	5.5
NLAX^R 催化剂	0.2
二氯甲烷	10.2
辛酸亚锡	0.23
二异氰酸甲苯酯（TDI）[a]	69.44
表面活性剂	变化[b]

a）异氰酸酯指数为 112

b）含有稀释剂（如二丙二醇）的表面活性剂试样（如 6H）在与未稀释试样相同含量共聚物浓度情况下测定。

软质聚氨酯制备和测试过程

泡沫体

记录实验室温度、多元醇和 TDI。将 ARCOL^R 多元醇 16-56（250 克）、

待评价的表面活性剂、胺—水预混料（含有 13.75 克水和 0.5 克 NIAX^R 催化剂 A-200 ）和二氯甲烷（ 25 克）加入 32 盎司的纸杯。有四个等距间隔的 0.5 英寸宽垂直隔板的黄铜混合隔板插入杯中，用带有船用桨叶（ marine blade ）的压钻机在 2150rpm 下搅拌混合物 15 秒钟。 20 秒钟后，辛酸亚锡（ 0.575 克，等当量于 0.46ml ）加入到混合物中。起动计时器搅拌混合物 8 秒钟，在不间断搅拌下加入 80/20TDI （ 173.6 克，等当量于异氰酸酯指数 112 ）。在混合停止前持续搅拌另 7 秒钟，将反应混合物倒入预先称重的 5 加仑塑料容器中。在容器上方放置倒扣的杯总共达 10 秒钟。

当发泡液体在容器中开始起发时，一个小的方形（ 1 英寸 × 1 英寸）铝箔放置于其顶部以支持一根长度不变的线，该线穿过于已校准用于记录泡沫体高度（英寸）的直径 1cm 管。记录在吹除时泡沫体最大高度和一分钟后顶部瘪泡程度及起发时间。然后将泡沫体在恒温箱 120 ℃后固化 10 分钟，并维持原状 16-24 小时。

然后以厘米单位测量泡沫体最后高度，泡沫体用带锯切开以便测定其物理性质。试样（ 2 英寸 × 2 英寸 × 1 英寸）从三个地方中截出，即：中心，离上表面 1.5 英寸和离下表面 1.5 英寸。用校准方法测量每个试样的密度和 Nopco 透气性，密度用 ASTMD3574-91 ，透气性用 Janes and Fesman 在 J.Cellular plastics,1(965)pp3-19 的方法。透气性仪器有标准的 0.5 英寸水柱的背压和用每分钟标准立方英尺记录的空气流。引证文献的相关部分被引入本文供参考。通过记录泡孔大小和泡孔大小分布用肉眼确定泡沫结构。小、均匀的泡孔意味着表 14 中指定 F 的好的泡沫体结构。这是所需要的。大的泡沫体结构（表 14 中指定的是 C ）是不需要的。非常大、海绵状或部分瘪泡的泡沫体常常不用于结构密度、或透气性的测试。指定为 M （中等）的泡沫体结构一般为好的泡孔，但显示出比所需要的更宽范围的泡孔尺寸。最后泡沫体高度、泡沫体顶部瘪泡、泡沫体密度和泡沫体透气性（上部、中心和下部）的数据走向（ profile ）被绘制成与对每个表面活性剂的表面活性剂浓度的关系曲线。表面活性剂效能定义为顶部瘪泡后产生 35cm 泡沫高度（正规的恒定温度）的表面活性剂浓度。

表 14 总结出本发明实施例 3F 、 3H 、 3K 、 3L 和 6H 的共聚物的泡沫体性能数据。也显示了由 $NaBH_4$ 处理聚醚（实施例 6L ）得到的共聚物数据和市售表面活性剂 L-620 的数据。很显然用抗坏血酸处理聚醚制得的共聚物与市售对照物相比具有可接受的性能。相反共聚物 6L 给出了具有差的泡孔结构的低透气性泡

沫体。由$NaBH_4$处理的聚醚制备的一些其它共聚物在配方D中测试时提供了具有低起发高度（34cm在1.25php）、严重的顶部瘪泡（4-11cm）、低透气性（2-3SCFM）、大的泡孔和孔隙的泡沫体。

表14：在软质泡沫体配方D中实施例3F、3H、3K、3L、6H的共聚物性能

过氧化物除出共聚物	共聚物浓度 pphp	高度cm	顶部瘪泡cm	气流中间	气流底部	结构
无						
L-620	0.4	38.1	1.8	7.50scfm	5.75scfm	M
对照物	0.7	40.4	0.8	6.50	4.75	F
	1.25	40.4	0.8	6.25	4.00	F
抗坏血酸钠	0.4	38.3	1.3	7.50	5.50	M
	0.7	40.3	0.4	6.25	4.25	F
实施例3L	1.25	40.0	0.1	6.00	3.50	F
抗坏血酸	0.4	39.4	1.0	7.00	5.00	F
实施例3F	0.7	40.1	0.5	6.00	4.00	F
	1.25	40.6	0.2	5.50	3.00	F
抗坏血酸混合物	0.4	38.1	1.8	7.00	5.00	F
实施例3H	0.7	40.6	0.8	6.75	4.50	F
	1.25	40.1	0.2	5.50	3.50	F
抗坏血酸混合物	0.4	38.1	1.3	8.00	6.00	F
	0.7	40.1	0.8	6.00	5.00	F
实施例3K	1.25	38.9	0.0	5.00	3.00	F
棕榈酸抗坏血酸基酯	0.4	37.3	2.5	7.00	6.00	F
实施例6H	0.7	38.9	1.0	6.50	5.25	F
	1.25	39.8	0.5	6.50	5.00	F
$NaBH_4$比较	0.4	37.5	2.4	4.00	3.00	M
实施例6L	0.7	35.8	3.1	4.50	4.00	F
	1.25	38.9	1.3	5.00	3.50	F