



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110483761 A

(43)申请公布日 2019.11.22

(21)申请号 201910893493.9

(22)申请日 2019.09.20

(71)申请人 广东普赛达密封粘胶有限公司

地址 523646 广东省东莞市清溪镇九乡东
风东路

(72)发明人 李桂妃 任绍志 潘生辉 詹锋

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限
公司 44102

代理人 陈娟

(51) Int. Cl.

C08G 65/336(2006.01)

C08G 65/337(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法

(57)摘要

本发明涉及一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法。所述方法包括如下步骤：S1：将聚醚多元醇与醇盐化试剂反应得醇盐化端基聚醚；S2：醇盐化端基聚醚和硅氧烷化试剂进行封端反应即得所述端硅氧烷基聚醚。本发明在未使用异氰酸酯化合物的前提下仅通过两步反应就得到端硅氧烷基聚醚，且避免了硅氢加成所需苛刻的脱盐、除杂工艺条件，以本发明的方法合成端硅氧烷基聚醚的步骤简单，合成工艺顺畅，符合环保要求，易于实现工业规模生产。

1. 一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法,其特征在于,包括如下步骤:
S1:将聚醚多元醇与醇盐化试剂反应得醇盐化端基聚醚;
S2:醇盐化端基聚醚和硅氧烷化试剂进行封端反应即得所述端硅氧烷基聚醚。
2. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,S1中聚醚多元醇的分子量为400~30000,官能度为2~6。
3. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,S1中聚醚多元醇在反应前经脱水处理。
4. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,S1中所述醇盐化试剂为金属钠、甲醇钠、乙醇钠、丙醇钠、氢氧化钠、金属钾、甲醇钾、乙醇钾、丙醇钾或氢氧化钾中的一种或几种。
5. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,S1中聚醚多元醇所含羟基和醇盐化试剂所含碱金属原子的摩尔比1:1~1:1.3。
6. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,S1所述反应的温度为110~135℃,时间为2h。
7. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,S1所述反应在真空条件下进行。
8. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,S2中所述硅氧烷化试剂为 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -氯丙基三乙氧基硅烷、 γ -氯丙基甲基二乙氧基硅烷、 γ -溴丙基三甲氧基硅烷、 γ -溴丙基甲基二甲氧基硅烷、 γ -溴丙基三乙氧基硅烷或 γ -溴丙基甲基二乙氧基硅烷中的一种或几种。
9. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,S2中醇盐化端基聚醚的端基和硅氧烷化试剂中的卤素原子的摩尔比为1:1~1:1.5。
10. 根据权利要求1所述方法,其特征在于,S2中封端反应后还包括通干燥的二氧化碳,脱盐、纯化的步骤。

一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚醚的端基改性合成技术领域,具体涉及一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法。

背景技术

[0002] 端硅氧烷基聚醚可作为弹性密封胶、弹性胶黏剂和涂料的基础聚合物,应用范围广泛。以端硅氧烷基聚醚为基础聚合物的弹性密封胶更是以其优良的耐候性、无游离-NCO、低VOC、对基材无污染和低黏度等优点在日本、欧美等发达国家获得了广泛的应用。

[0003] 作为弹性密封胶中的主要组成部分,端硅氧烷基聚醚的研究已经经历了几十年的发展。如奥野英一将端烯丙基聚醚和羟基聚醚用多卤化物连接,使其高分子量化,再使硅氢加成端连接可水解性甲硅烷基团,制成硅改性聚醚——MS聚合物(日本接着学会志[J].1993,29(3):30)。JP59267(1993)报道使用双金属氰化物络合催化剂制取高分子量聚醚,然后以烯丙基氯将端羟基转化为端双键,随后端双键接可水解性甲硅烷基团制备硅改性聚醚。Helmut M采用异氰酸酯对端羟基聚醚封端,然后利用异氰酸酯与仲氨基硅烷如Dynasylan1189(正丁基氨基丙基三甲氧基硅烷)的反应来引入可水解基(Adhesives Age[J],2000,(8):28~33)。Patrice L也报道了以两步法合成硅改性聚醚化合物,使得聚氨酯预聚体端基接上可水解性硅烷(Adhesives Age[J],1998,(1):28~32)。USA 3632557(1972)报道了在20世纪70年代初期就采用以异氰酸酯对聚醚多元醇封端的方法制得硅改性聚醚,该方法为首先由PPG和过量的TDI制得NCO封端的聚氨酯预聚体,然后再和APMS(氨基丙基三甲氧基硅烷)反应完成硅烷化。

[0004] 国内对于硅烷改性密封剂的制备和性能研究处于起步阶段,对于硅烷封端树脂合成技术的研究则较少,且研究方向主要集中于聚氨酯预聚体法,夏磊等人以聚环氧丙烷二元醇和甲苯二异氰酸酯为起始原料,通过聚氨酯预聚体端接硅烷的方法制备了可湿气固化的硅烷化聚醚,研究了预聚体制备过程中反应时间的影响,并重点考察了不同NCO/OH比值对固化后形成的弹性体力学性能的影响(广州化学[J],2000,25(3):6~9)。史小萌等亦通过预聚体法首先制得聚氨酯预聚体,而后采用不同的硅烷封端剂对其进行封端制备了端硅烷聚醚(热固性树脂[J],2003,18(1):10~14)。烯丙基-硅氢加成法也有少量研究(孙吉全,赵艳芬,黄艳华,等.端烷氧基有机硅改性聚醚的初步研究[J].粘接,2010,3(30):30-32.;李小童.聚醚端烯丙基化及其硅烷化技术研究[D].河南:河南科技大学,2005.),但硅氢加成反应对除盐、除杂方面的严苛要求使其工业化生产难度变大。

[0005] 从以上的研究来看,除奥野英一合成的MS聚合物、JP59267(1993)报道合成的硅改性聚醚,以及李小童和孙吉全等人的研究报告外,其他研究多采用聚氨酯预聚体法制备端硅烷基聚醚,不能避免使用异氰酸酯化合物,不能满足日益严格的环保要求。而奥野英一合成的MS聚合物、JP59267(1993)报道合成的硅改性聚醚,以及李小童和孙吉全等人的研究报告均具有合成步骤较多,对合成工艺参数要求严苛的特点。

[0006] 因此,开发一种环保,工艺简单、参数要求低的新合成方法来生产端硅烷基聚醚具

有重要的研究意义和经济价值。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服现有合成端硅烷基聚醚的技术存在不环保,工艺复杂、参数要求严苛的缺陷或不足,提供一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法。本发明提供的方法通过两步法合成得到,步骤简单,合成工艺参数要求低,易于实现工业规模生产。

[0008] 为实现上述发明目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法,包括如下步骤:

[0010] S1:将聚醚多元醇与醇盐化试剂反应得醇盐化端基聚醚;

[0011] S2:醇盐化端基聚醚和硅氧烷化试剂进行封端反应即得所述端硅氧烷基聚醚。

[0012] 本发明通过将聚醚多元醇和醇盐化试剂反应得到醇盐化端基聚醚,然后尝试利用醇盐化端基聚醚和硅氧烷化试剂进行封端反应,以实现硅氧烷基的封端,此时如何选择合适的硅氧烷化试剂具有较大的难度,这主要是因为:如要实现硅氧烷基作为封端基的成功引入,选用的硅氧烷化试剂需要如下条件:(1)硅氧烷基具有多个(至少两个)活性基团,除含有硅氧烷基这一活性基团外,还需要另一个/多个活性基团(简称为M);(2)多个活性基团中醇盐化端基聚醚需优先与M反应。故另一个或多个活性基团的选择及多个活性基团之间的相对活性是该反应能否超预期方向进行的关键。

[0013] 本发明的发明人经过多次研究发现,硅氧烷化试剂刚好符合上述条件,实现端硅氧烷基聚醚的制备,而其它的硅氧烷化试剂,例如氨丙基三甲氧基硅烷等均无法实现端硅氧烷基聚醚的制备。

[0014] 本发明在未使用异氰酸酯化合物的前提下仅通过两步反应就得到端硅氧烷基聚醚,且避免了硅氢加成所需苛刻的脱盐、除杂工艺条件,以本发明的方法合成端硅氧烷基聚醚的步骤简单,合成工艺顺畅,符合环保要求,易于实现工业规模生产。

[0015] 本发明的聚醚多元醇可为常规制备端硅氧烷基聚醚选用的聚醚多元醇。

[0016] 优选地,S1中聚醚多元醇的分子量为400~30000,官能度为2~6。

[0017] 优选地,S1中聚醚多元醇在反应前经脱水处理。

[0018] 本领域常规的醇盐化试剂均可用于本发明中,聚醚多元醇与醇盐化试剂的反应可按照常规的条件要求进行。

[0019] 优选地,S1中所述醇盐化试剂为金属钠、甲醇钠、乙醇钠、丙醇钠、氢氧化钠、金属钾、甲醇钾、乙醇钾、丙醇钾或氢氧化钾中的一种或几种。

[0020] 以甲醇钠为例,聚醚多元醇与甲醇钠的反应过程如下:



[0022] 优选地,S1中聚醚多元醇所含羟基和醇盐化试剂所含碱金属原子的摩尔比1:1~1:1.3。

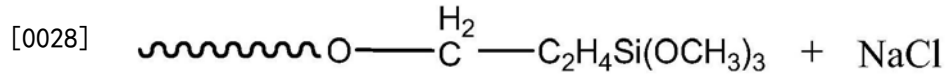
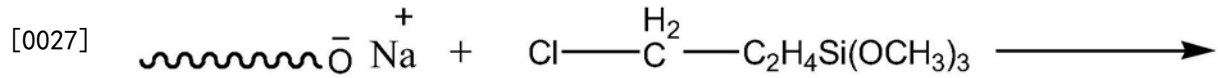
[0023] 优选地,S1所述反应的温度为110~135℃,时间为2h。

[0024] 优选地,S1所述反应在真空条件下进行。

[0025] 优选地,S2中所述硅氧烷化试剂为γ-氯丙基三甲氧基硅烷、γ-氯丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-氯丙基三乙氧基硅烷、γ-氯丙基甲基二乙氧基硅烷、γ-溴丙基三甲氧基硅烷、γ-溴丙基甲基二甲氧基硅烷、γ-溴丙基三乙氧基硅烷或γ-溴丙基甲基二乙氧基硅烷

中的一种或几种。

[0026] 以甲醇钠和 γ -氯丙基三甲氧基硅烷为例,醇盐化端基聚醚和硅氧烷化试剂的反应过程如下:



[0029] 优选地,S2中醇盐化端基聚醚的端基和硅氧烷化试剂中的卤素原子的摩尔比为1:1~1:1.5。

[0030] S2中封端反应可在常温下进行。

[0031] 优选地,S2中封端反应后还包括通干燥的二氧化碳,脱盐、纯化的步骤。

[0032] 反应体系通入干燥二氧化碳可调节体系的pH,同时保护产物不被氧化,利于产物的提纯后处理。

[0033] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0034] 本发明在未使用异氰酸酯化合物的前提下仅通过两步反应就得到端硅氧烷基聚醚,且避免了硅氢加成所需苛刻的脱盐、除杂工艺条件,以本发明的方法合成端硅氧烷基聚醚的步骤简单,合成工艺顺畅,符合环保要求,易于实现工业规模生产。

具体实施方式

[0035] 下面结合实施例进一步阐述本发明。这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。下例实施例中未注明具体条件的实验方法,通常按照本领域常规条件或按照制造厂商建议的条件;所使用的原料、试剂等,如无特殊说明,均为可从常规市场等商业途径得到的原料和试剂。本领域的技术人员在本发明的基础上所做的任何非实质性的变化及替换均属于本发明所要求保护的范畴。

[0036] 实施例1

[0037] 本实施例提供一种两步合成端三甲氧基硅烷聚醚的方法,具体过程如下。

[0038] 将分子量6000,官能度为3的脱水聚醚多元醇与甲醇钠按比例1:1.05投料,抽真空,温度120℃下反应2小时,得醇盐化端基聚醚,然后以醇盐化端基聚醚与 γ -氯丙基三甲氧基硅烷按比例1:1.1投料、反应,完成后通干燥的二氧化碳,脱盐提纯得端三甲氧基硅烷聚醚。

[0039] 实施例2

[0040] 本实施例提供一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法,具体过程如下。

[0041] 将分子量12000,官能度为3的脱水聚醚多元醇与甲醇钠和氢氧化钠的混合物按比例1:1.1投料,抽真空,温度130℃下反应2小时,得醇盐化端基聚醚,然后以醇盐化端基聚醚与 γ -氯丙基甲基二甲氧基硅烷按比例1:1.2投料、反应,完成后通干燥的二氧化碳,脱盐提纯得端甲基二甲氧基硅烷基聚醚。

[0042] 实施例3

[0043] 本实施例提供一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法,具体过程如下。

[0044] 将分子量3000,官能度为3的脱水聚醚多元醇与乙醇钠和氢氧化钾的混合物按比

例1:1.05投料,抽真空,温度110℃下反应2小时,得醇盐化端基聚醚,然后以醇盐化端基聚醚与 γ -氯丙基三乙氧基硅烷按比例1:1.1投料、反应,完成后通干燥的二氧化碳,脱盐提纯得端三乙氧基硅烷聚醚。

[0045] 实施例4

[0046] 本实施例提供一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法,具体过程如下。

[0047] 将分子量24000,官能度为4的脱水聚醚多元醇与乙醇钠按比例1:1.2投料,抽真空,温度135℃下反应2小时,得醇盐化端基聚醚,然后以醇盐化端基聚醚与 γ -氯丙基甲基二乙氧基硅烷按比例1:1.4投料、反应,完成后通干燥的二氧化碳,脱盐提纯得端甲基二乙氧基硅烷基聚醚。

[0048] 实施例5

[0049] 本实施例提供一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法,具体过程如下。

[0050] 将分子量30000,官能度为3的脱水聚醚多元醇与丙醇钾按比例1:1.3投料,抽真空,温度135℃下反应2小时,得醇盐化端基聚醚,然后以醇盐化端基聚醚与 γ -溴丙基三甲氧基硅烷按比例1:1.3投料、反应,完成后通干燥的二氧化碳,脱盐提纯得端三甲氧基硅烷基聚醚。

[0051] 实施例6

[0052] 本实施例提供一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法,具体过程如下。

[0053] 将分子量24000,官能度为3的脱水聚醚多元醇与丙醇钾和氢氧化钾混合物按比例1:1.2投料,抽真空,温度135℃下反应2小时,得醇盐化端基聚醚,然后以醇盐化端基聚醚与 γ -溴丙基三甲氧基硅烷按比例1:1.2投料、反应,完成后通干燥的二氧化碳,脱盐提纯得端甲基二甲氧基硅烷基聚醚。

[0054] 实施例7

[0055] 本实施例提供一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法,具体过程如下。

[0056] 将分子量12000,官能度为3的脱水聚醚多元醇与乙醇钠混合物按比例1:1.2投料,抽真空,温度130℃下反应2小时,得醇盐化端基聚醚,然后以醇盐化端基聚醚与 γ -溴丙基甲基二甲氧基硅烷按比例1:1.3投料、反应,完成后通干燥的二氧化碳,脱盐提纯得端甲基二甲氧基硅烷基聚醚。

[0057] 实施例8

[0058] 本实施例提供一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法,具体过程如下。

[0059] 将分子量10000,官能度为2的脱水聚醚多元醇与乙醇钠混合物按比例1:1.1投料,抽真空,温度120℃下反应2小时,得醇盐化端基聚醚,然后以醇盐化端基聚醚与 γ -溴丙基甲基二乙氧基硅烷按比例1:1.2投料、反应,完成后通干燥的二氧化碳,脱盐提纯得端甲基二乙氧基硅烷基聚醚。

[0060] 实施例9

[0061] 本实施例提供一种两步合成端硅氧烷基聚醚的方法,具体过程如下。

[0062] 将分子量6000,官能度为3的脱水聚醚多元醇与乙醇钠混合物按比例1:1.05投料,抽真空,温度110℃下反应2小时,得醇盐化端基聚醚,然后以醇盐化端基聚醚与 γ -溴丙基三乙氧基硅烷按比例1:1.1投料、反应,完成后通干燥的二氧化碳,脱盐提纯得端三乙氧基硅烷基聚醚。

[0063] 以上所述的具体实施方式,对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明,所应理解的是,以上所述仅为本发明的具体实施方式而已,并不用于限定本发明的保护范围,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。