



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105199110 B

(45)授权公告日 2018.10.19

(21)申请号 201510679357.1

C08G 65/28(2006.01)

(22)申请日 2015.10.19

C08G 77/12(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08L 75/04(2006.01)

申请公布号 CN 105199110 A

C08L 87/00(2006.01)

(43)申请公布日 2015.12.30

(56)对比文件

(73)专利权人 苏州思德新材料科技有限公司

CN 103910887 A,2014.07.09,

地址 215000 江苏省苏州市吴江经济技术
开发区庞金路1801号

CN 102911495 A,2013.02.06,

CN 101787134 A,2010.07.28,

CN 102911495 A,2013.02.06,

(72)发明人 王孝年 林斌

审查员 张国良

(74)专利代理机构 北京联瑞联丰知识产权代理
事务所(普通合伙) 11411

代理人 黄冠华

(51)Int.Cl.

C08G 81/00(2006.01)

C08G 65/338(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

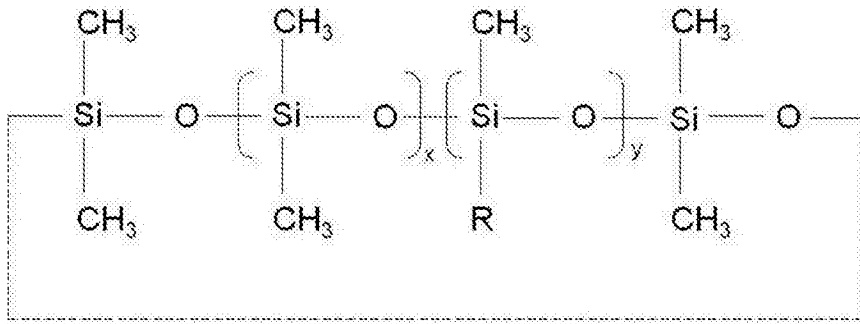
(54)发明名称

一种制备慢回弹聚氨酯泡沫用的表面活性
剂及其制备工艺

(57)摘要

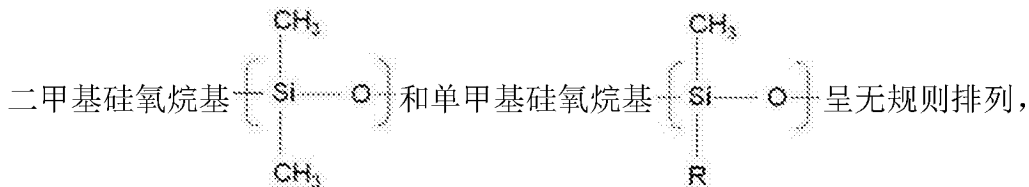
本发明一种制备慢回弹聚氨酯泡沫用的表面活性剂及其制备工艺公开了采用烯丙醇、环氧乙烷和环氧丙烷合成烯丙基封端的含有氧化乙烯与氧化丙烯基团的共聚醚,继而进行烯丙基聚醚的封端,将获得烯丙基封端的共聚醚与采用二甲基二氯硅烷与一甲基二氯氢硅烷合成含氢硅油进行接枝反应,最后加入甘油聚醚;这些在分子结构设计方面的创新,能有效改善慢回弹聚氨酯泡沫的泡孔结构,并显著提高泡沫的慢回弹力学性能,而且泡沫泡孔结构更加均匀细密,从而具有更好的手感,更符合消费者对慢回弹泡沫的使用要求。

1. 一种制备慢回弹聚氨酯泡沫用的有机硅表面活性剂,其特征在於,该有机硅表面活性剂含有环状结构的硅氧烷和甘油基聚醚,甘油聚醚的重量占硅氧烷和甘油基聚醚混合物总重量的5~20%;其中所述环状结构的硅氧烷主链的分子结构满足通式(I):

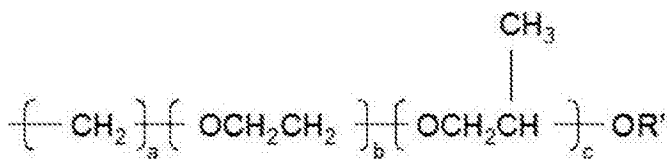


x选自20~80的整数,

y选自1~10的整数,

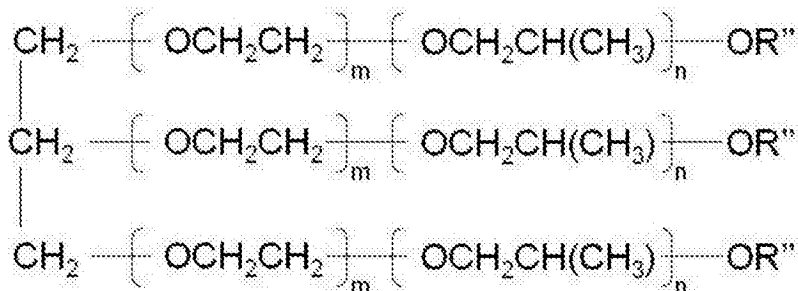


R的结构通式(II)如下:



其中:a选自1~6的整数;b选自10~50的整数;c选自15~60的整数;R'为C1-C4的烷基;

所述甘油基聚醚的分子结构式(III)如下:



其中m取自10~50的整数,n取自3~20的整数,R''为C1-C4的烷基或者氢原子。

2. 如权利要求1所述的一种制备慢回弹聚氨酯泡沫用的有机硅表面活性剂,其特征在於,所述的a为3。

3. 权利要求1或2所述的一种制备慢回弹聚氨酯泡沫用的有机硅表面活性剂的制备工艺,其特征在於,包括如下几个步骤:

(1) 在反应釜中加入1~10重量份的烯丙醇、20~45重量份的环氧乙烷和50~70重量份的环氧丙烷,在0.1~0.5重量份的碱性催化剂作用下,控制反应温度90℃~130℃、反应压力不大于0.5MPa的条件下,反应4~6小时,当系统压力降低至小于0.15MPa时降温停止反应,经中和、过滤及抽提处理后得到烯丙基封端的含有氧化乙烯与氧化丙烯基团的共聚醚;

其中所述的碱性催化剂为氢氧化钾、氢氧化钠或双金属催化剂；

(2) 将步骤(1)中制得的烯丙基封端的含有氧化乙烯与氧化丙烯基团的共聚醚与金属钠在85~120℃温度下反应,其中,金属钠与共聚醚的摩尔比为1.1~2.0:1,反应至体系无气泡产生;然后通入过量的卤代烷烃反应4~6小时;待反应结束后,向体系中加入蒸馏水,搅拌,降温至80℃,调节pH值至6.5~7.0,静置,待油水两相分层,除去水相,将获得的油相进行抽真空,加入脱色剂并过滤得烷基封端的共聚醚;

(3) 将二甲基二氯硅烷与一甲基二氯氢硅烷按摩尔比为10~20:1混合,加入过量蒸馏水,于30℃~50℃条件下反应,直至水解反应结束,将油相与水相分离,得到具有环状结构的含氢硅油;

(4) 将步骤(2)所得烷基封端的共聚醚、步骤(3)所得含氢硅油、催化剂加入到反应釜中,在80℃~120℃、0.5~2atm的条件下,反应3~8小时。

其中,烷基封端的共聚醚与含氢硅油的投料质量比为2~10:1;

反应结束后,往其中加入一定量的具有以上结构式(III)所示的甘油聚醚,甘油聚醚占混合物总量的5~20%;混合均匀,即得到所述的有机硅表面活性剂。

4. 如权利要求3所述的一种慢回弹聚氨酯泡沫用的有机硅表面活性剂的制备工艺,其特征在于,所述步骤(4)中,所采用的催化剂为含有铂、钯或铑的化合物,所述催化剂的用量为所述的烯丙基封端的共聚醚和含氢硅油总质量的百万分之五~百万分之二十。

5. 如权利要求4所述的一种慢回弹聚氨酯泡沫用的有机硅表面活性剂的制备工艺,其特征在于,所述的催化剂为氯铂酸或者铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基硅氧烷络合物。

一种制备慢回弹聚氨酯泡沫用的表面活性剂及其制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及精细化工领域的表面活性剂,具体为一种制备慢回弹聚氨酯泡沫用的有机硅表面活性剂及其制备工艺。

背景技术

[0002] 慢回弹聚氨酯泡沫俗称记忆海绵、慢回弹海绵、粘弹性海绵或宇航棉等。该类慢回弹聚氨酯泡沫的发泡体系主要成分包括异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯(TDI)、聚醚多元醇、发泡剂、催化剂及有机硅表面活性剂等成份。由于生产技术复杂、成本高,慢回弹聚氨酯泡沫目前主要用于能提供特殊舒适性的高档床垫、枕头等家居用品的生产,以及某些贵重精密仪器、设备等需要特殊保护的包装物的生产。在这些应用领域中,要求所使用的聚氨酯泡沫具有优越的粘弹性力学性能、均匀细密的泡孔结构等性能。要达成这些优越的性能需要特殊的有机硅表面活性剂。

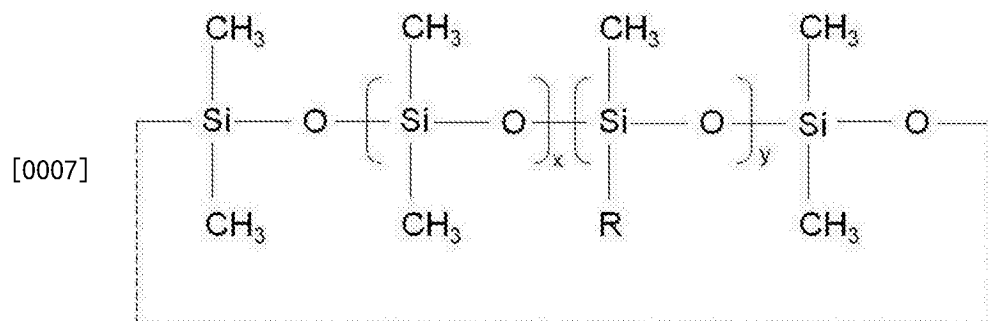
[0003] 目前国内尚无专门用于慢回弹聚氨酯泡沫生产所需的有机硅表面活性剂。许多厂家使用普通海绵的有机硅表面活性剂代替昂贵的进口慢回弹海绵专用有机硅表面活性剂,这样生产的慢回弹海绵往往导致泡沫的慢回弹性能明显变差,而且泡孔结构参差不齐,泡沫手感差。

发明内容

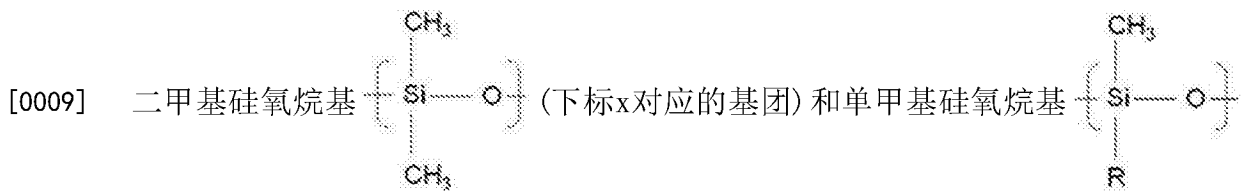
[0004] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术中有机硅表面活性剂导致慢回弹聚氨酯泡沫的慢回弹性能明显变差,而且泡孔结构参差不齐,泡沫手感差的缺陷,提供一种专门用于慢回弹聚氨酯泡沫生产所需的高性能有机硅表面活性剂的配方及其制备工艺。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明提供了如下的技术方案:

[0006] 一种制备慢回弹聚氨酯泡沫用的表面活性剂,该表面活性剂为有机硅表面活性剂,该有机硅表面活性剂含有环状结构的硅氧烷主链和甘油基聚醚,其中所述环状结构的硅氧烷主链的分子结构满足通式(I):

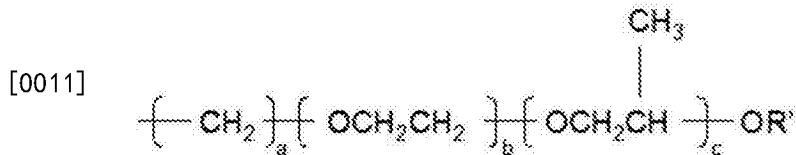


[0008] 其中,x选自20~80的整数,y选自1~10的整数,



(下标y对应的基团) 呈无规则排列,

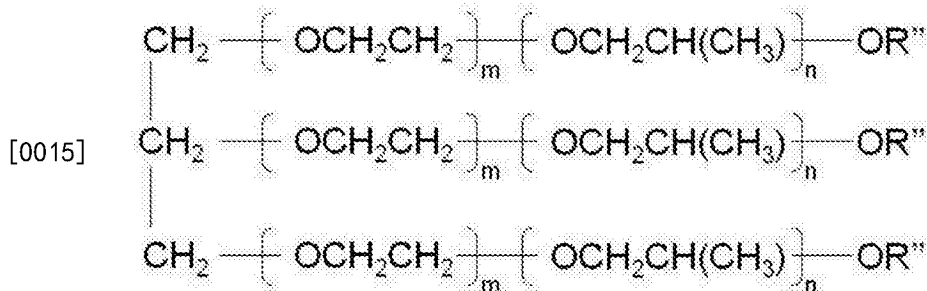
[0010] R的结构通式(II)如下:



[0012] 其中:a选自1~6的整数,典型的取值是3;b选自10~50的整数;c选自15~60的整数;R'为C1-C4的烷基;

[0013] 所述甘油基聚醚的主要作用是促进式(I)结构的分子在所述的慢回弹聚氨酯发泡体系中的均匀分布;

[0014] 所述甘油基聚醚的分子结构式(III)如下:



[0016] 其中m取自10~50的整数,n取自3~20的整数,R''为C1-C4的烷基或者氢原子。

[0017] 本发明的制备慢回弹聚氨酯泡沫用的有机硅表面活性剂的制备工艺,包括如下几个步骤:

[0018] (1) 在反应釜中加入1~10重量份的烯丙醇、20~45重量份的环氧乙烷和50~70重量份的环氧丙烷,在0.1~0.5重量份的碱性催化剂作用下,控制反应温度90℃~130℃、反应压力不大于0.5MPa的条件下,反应4~6小时,当系统压力降低至小于0.15MPa时降温停止反应,经中和、过滤及抽提处理后得到烯丙基封端的含有氧化乙烯与氧化丙烯基团的共聚醚;

[0019] 其中所述的碱性催化剂为氢氧化钾、氢氧化钠或双金属催化剂;

[0020] (2) 将步骤(1)中制得的烯丙基封端的含有氧化乙烯与氧化丙烯基团的共聚醚与金属钠在85~120℃温度下反应。金属钠与共聚醚的摩尔比为1.1~2.0:1,反应至体系无气泡产生;然后通入过量的卤代烷烃反应4~6小时;待反应结束后,向体系中加入蒸馏水,搅拌,降温至80℃,调节pH值至6.5~7.0,静置,待油水两相分层,除去水相,将获得的油相进行抽真空,加入脱色剂并过滤得烷基封端的共聚醚;

[0021] (3) 将二甲基二氯硅烷与一甲基二氯氢硅烷按摩尔比为10~20:1混合,加入过量蒸馏水,于30℃~50℃条件下反应,直至水解反应结束,将油相与水相分离,得到具有环状结构的含氢硅油;

[0022] (4) 将步骤(2)所得烷基封端的共聚醚、步骤(3)所得含氢硅油、催化剂加入到反应釜中,在80℃~120℃、0.5~2atm的条件下,反应3~8小时。

[0023] 其中,烷基封端的共聚醚与含氢硅油的投料质量比为2~10:1;

[0024] 反应结束后,往其中加入一定量的具有以上结构式(III)所示的甘油聚醚,甘油聚醚占混合物总量的5~20%;混合均匀,即得到所述的有机硅表面活性剂。

[0025] 进一步的,所述步骤(4)中,所采用的催化剂为含有铂、钯或铑的化合物,其用量为所述的烯丙基封端的共聚醚和含氢硅油总质量的百万分之五~百万分之二十。

[0026] 优选的催化剂为氯铂酸或者铂-1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基硅氧烷络合物。

[0027] 与现有技术相比,本发明提供的有机硅表面活性剂由于在分子结构设计方面的创新,能有效改善慢回弹聚氨酯泡沫的泡孔结构,并显著提高泡沫的慢回弹力学性能,使其更符合消费者对慢回弹泡沫的使用要求:

[0028] 一、本专利采用具有环状结构的低含氢硅油与烯丙基聚醚进行接枝反应,由此合成的表面活性剂具有优异的稳泡性,在发泡过程中起到很好的稳定泡沫的作用,同时增强相邻泡孔骨架之间的连接,保证生产的泡沫具有均匀细密的泡孔结构及适宜的慢回弹力学性能;

[0029] 二、本发明使用的甘油聚醚能够促进含氢硅油及烯丙基聚醚共聚物与其他发泡组份之间的乳化,进一步增强发泡体系的互溶性,使生产的泡沫泡孔结构更加均匀细密,从而具有更好的手感。

具体实施方式

[0030] 以下对本发明的优选实施例进行说明,应当理解,此处所描述的优选实施例仅用于说明和解释本发明,并不用于限定本发明。

[0031] 实施例

[0032] (1) 以烯丙基为端基的环氧丙烷及环氧丙烷共聚醚的合成:在反应釜中加入1~10重量份的烯丙醇、20~45重量份的环氧乙烷和50~70重量份的环氧丙烷,在0.1~0.5重量份的碱性催化剂作用下,控制反应温度90℃~130℃、反应压力不大于0.5MPa的条件下,反应4~6小时,当系统压力降低至小于0.15MPa时降温停止反应,经中和、过滤及抽提处理后得到以烯丙醇为起始剂、一端为烯丙基、另一端为羟基的含有环氧乙烷及环氧丙烷基团的无规共聚结构的聚醚。

[0033] 按此工艺合成了三个聚醚样品,其分子结构的典型参数如下:

[0034] 表一:端烯丙基聚醚的样品列表

[0035]

样品编号	分子量	每一分子中EO的摩尔数	每一分子中PO的摩尔数
S1-1	1500	13	15
S1-2	3020	30	28
S1-3	4630	42	47

[0036] (2) 以烯丙基为端基的共聚醚的封端:将步骤1所制备的聚醚与金属钠在85~120℃温度下反应,然后通入过量的卤代烷烃反应4-6小时。待上述反应结束后,向体系中加入蒸馏水,搅拌,降温至80℃,调节pH值至6.5~7.0,静置,待油水两相分层,除去水相,将获得的油相进行抽真空,加入脱色剂并过滤得甲基封端的共聚醚。三个样品的分子结构参数如下:

[0037] 表二:封端后的烯丙基聚醚样品

[0038]

样品编号	未封端聚醚样品	封端基团
S2-1	S1-1	甲基
S2-2	S1-2	丁基
S2-3	S1-3	甲基

[0039] (3) 低含氢硅油的合成:将二甲基二氯硅烷与一甲基二氯氢硅烷按一定比例混合,加入过量蒸馏水,于温度30℃~50℃条件下反应,直至水解反应结束,将油相与水相分离,得到具有环状结构的含氢硅油。其中所述的二甲基二氯硅烷与一甲基二氯氢硅烷的摩尔比为10~20:1。水相对于前述两种甲基氯硅烷的添加量是过量的;

[0040] 表三:具有环状结构的含氢硅氧烷的样品列表

[0041]

样品编号	分子量	每一分子中二甲基硅氧烷基团的摩尔数	每一分子中一甲基氢硅烷基团的摩尔数
S3-1	1570	20	1.5
S3-2	3334	42	3.9
S3-3	5844	72	8.6

[0042] (4) 将步骤(2)所得烯丙基封端的共聚醚、步骤(3)所得含氢硅油、铂催化剂加入到反应釜中,在反应温度为80℃~120℃、反应压力为0.5~2atm的条件下,反应3~8小时。反应结束后,往其中加入一定量的具有以上结构式(III)所示的甘油聚醚,混合均匀,即得到所述的有机硅表面活性剂。

[0043] 表四:有机硅表面活性剂样品

[0044]

有机硅表面活性剂样品编号	烯丙基聚醚样品	含氢硅油样品	甘油聚醚分子量	甘油聚醚的EO含量(%wt)	甘油聚醚在成品中的含量(%wt)
S4-1	S2-2	S3-1	4800	33%	12%
S4-2	S2-3	S3-2	4920	80%	7%
S4-3	S2-1	S3-3	7770	76%	20%

[0045] 以上样品经实验评价,在慢回弹泡沫发泡体系中均显示了良好的表面活性,具体性能测试如下表所示。

[0046] 表五:慢回弹海绵样品的物性

[0047]

海绵样品	对应的表面活性剂	海绵的泡孔结构	回弹率	95%压缩复原时间	抗收缩性
样品一	S4-1	细	3%	12 秒	一般
样品二	S4-2	略粗	4.5%	8 秒	好
样品三	S4-3	较细	4%	11 秒	较好

[0048] 最后应说明的是: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,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。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。