



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110072943 A

(43)申请公布日 2019.07.30

(21)申请号 201780074561.8

(22)申请日 2017.10.06

(30)优先权数据

2016-204536 2016.10.18 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.05.31

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/036428 2017.10.06

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/074257 JA 2018.04.26

(71)申请人 陶氏东丽株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 S·T·潘 田村诚基 稻垣裕之

森川育太郎

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 徐舒

(51)Int.Cl.

C08L 83/12(2006.01)

A61K 8/894(2006.01)

A61Q 1/00(2006.01)

C08G 18/00(2006.01)

C08K 5/06(2006.01)

权利要求书3页 说明书35页

(54)发明名称

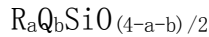
聚醚改性的硅酮组合物,以及用于制造所述组合物的方法

(57)摘要

为了提供一种聚醚改性的硅酮组合物,其可以低成本大量供应,高度安全且环境友好,且就混合稳定性、处理能力和例如呈包括分散介质的整体组合物形式的储存稳定性的质量来说极好,且适用于例如表面活性剂和泡沫稳定剂的应用,和为了还提供所述聚醚改性的硅酮组合物的用途,以及用于制造所述聚醚改性的硅酮组合物的方法。[解决方案]一种聚醚改性的硅酮组合物,其包含(A)聚醚改性的硅酮,和(B)有机单醇化合物,所述有机单醇化合物选自(B1)二醇醚化合物,其中在一端氢原子经C2-8烷基取代且在另一端具有仲醇羟基,且其中C2-4氧化烯单元的重复数目在2-3范围内,和(B2)三丙二醇单甲醚,其中异丙醇含量不超过整个组合物的1质量%。所述组合物的用途,和用于制造所述组合物的方法。

1. 一种聚醚改性的硅酮组合物,其包含以下组分(A)和组分(B),且异丙醇(IPA)不超过整个所述组合物的1质量%:

(A) 1种类型或2种或更多种类型的由式(1)表示的聚醚改性的硅酮:



{其中每个R独立地表示具有1至30个碳原子且不具有脂肪族不饱和键的单价烃基或含硅原子的有机基团,每个Q独立地表示由下式表示的含聚氧化烯的有机基团: $-C_x H_{2x} O-(C_2 H_4 O)_{t_1} (C_3 H_6 O)_{t_2} (C_4 H_8 O)_{t_3} -Y$ (其中 x, t_1, t_2 和 t_3 为满足 $2 \leq x \leq 8, 0 \leq t_1 \leq 60, 0 \leq t_2 \leq 50, 0 \leq t_3 \leq 50, 2 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 110$ 的数字,且Y选自氢原子、具有1至4个碳原子的烷基和 $COCH_3$ 基团),且a和b分别为在范围 $1.0 \leq a \leq 2.5$ 和 $0.0001 \leq b \leq 1.5$ 内的数字},

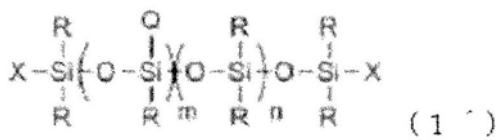
(B) 1种类型或2种或更多种类型的单醇有机组合物,其选自(B1)或(B2)且特征在于在5°C下为液体且具有一个仲醇羟基但在分子中不具有除氧以外的杂原子:

(B1) 二醇醚化合物,其具有在一端的经具有2至8个碳原子的烷基取代的氢原子,在另一端的仲醇羟基,和2至3个具有2至4个碳原子的重复氧化烯单元,

(B2) 三丙二醇单甲醚。

2. 根据权利要求1所述的聚醚改性的硅酮组合物,其中组分(A)为由下式(1')表示的直链聚醚改性的硅酮:

[式1]



{其中R和Q以与上文相同的方式定义,X为R或Q,n为0至1000的数字,且m为0至200范围内的数字,其条件是当 $m=0$ 时,至少一个X为Q}。

3. 根据权利要求2所述的聚醚改性的硅酮组合物,其中式(1')中的n和m为 $25 \leq m+n \leq 230$ 范围内的数字。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物,其中式(1)或式(1')中的官能团Q为由下式表示的含聚氧化烯基的有机基团,排除含聚氧乙烯基的有机基团: $-C_x H_{2x} O-(C_2 H_4 O)_{t_1} -Y$ {其中 $2 \leq x \leq 8, 10 \leq t_1 \leq 60$,且Y选自氢原子、具有1至4个碳原子的烷基和 $COCH_3$ 基团}。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物,其中组分(B)为选自由以下组成的群组的一种类型或两种或更多种类型的单醇有机化合物:二丙二醇单丁醚、三丙二醇单丁醚、二丙二醇单(异)丙醚、三丙二醇单(异)丙醚、二丙二醇单乙醚、三丙二醇单乙醚和三丙二醇单甲醚。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物,其中组分(B)为一种类型或两种或更多种类型的经蒸馏和精炼的单醇有机化合物。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物,其中组分(A)和组分(B)的质量比在20/80至96/4范围内。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物,其中式(1)或式(1')中的官能团Q为由下式表示的含聚氧化烯基的有机基团: $-C_x H_{2x} O-(C_2 H_4 O)_{t_1} (C_3 H_6 O)_{t_2} (C_4 H_8 O)_{t_3} -Y$,其中 x, t_1, t_2 和 t_3 为满足 $2 \leq x \leq 8, 0 \leq t_1 \leq 60, 1 \leq t_2 \leq 50, 0 \leq t_3 \leq 50$ 和 $6 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 50$

的数字,且Y选自氢原子、具有1至4个碳原子的烷基和COCH₃基团。

9. 一种表面活性剂,其包含根据权利要求1至8中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物。

10. 一种泡沫稳定剂,其包含根据权利要求1至8中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物。

11. 一种聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物,其包含根据权利要求1至8中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物。

12. 一种聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物,其包含:

(a) 多元醇;

(b) 聚异氰酸酯;

(c) 催化剂;

(d) 含有根据权利要求1至8中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物的泡沫稳定剂;和

(e) 任选地至少一种选自由以下组成的群组的额外组分:除组分(d)以外的泡沫稳定剂、发泡剂、稀释剂、增链剂、交联剂、水、非水性发泡剂、填充剂、增强剂、颜料、染料、着色剂、阻燃剂、抗氧化剂、抗臭氧剂、紫外光稳定剂、抗静电剂、杀真菌剂和抗微生物剂。

13. 根据权利要求11或12所述的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物,其包含每100质量份(a)多元醇,0.3至8.0质量份根据权利要求1至8中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物中的(A)聚醚改性的硅酮。

14. 一种聚氨基甲酸酯泡沫,其获自根据权利要求11至13中任一项所述的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物。

15. 根据权利要求14所述的聚氨基甲酸酯泡沫,其中所述泡沫为硬质泡沫、半硬质泡沫、高回弹性(HR)泡沫、柔性泡沫或微孔泡沫,且具有低排放特性。

16. 一种化妆品原料,其包含根据权利要求1至8中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物。

17. 一种化妆品,其包含根据权利要求1至8中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物。

18. 一种用于制造根据权利要求1至8中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物的方法,所述方法至少包含以下步骤:

(I) 引发有机氢聚硅氧烷与在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物之间的基本无溶剂硅氢化反应;和

(II) 通过添加充当组分(B)的所述单醇有机化合物来稀释或加速所述反应。

19. 一种用于制造根据权利要求1至8中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物的方法,所述方法至少包含步骤(I'):在充当组分(B)的所述单醇有机化合物存在下引发或促进有机氢聚硅氧烷与在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物之间的硅氢化反应。

20. 一种用于制造根据权利要求1至8中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物的方法,所述方法至少包含以下步骤:

(I'') 在不同于组分(B)的挥发性有机溶剂(B')存在下引发或促进有机氢聚硅氧烷与在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物之间的硅氢化反应;和

(II') 进行所述挥发性有机溶剂(B')与充当组分(B)的所述单醇有机化合物的溶剂交换。

21.一种用于制造根据权利要求18至20中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物的方法,其中所述有机氢聚硅氧烷与在分子链的一端具有烯基的所述聚醚化合物之间的所述硅氢化反应是在连续硅氢化方法中进行。

聚醚改性的硅酮组合物,以及用于制造所述组合物的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新颖的聚醚改性的硅酮组合物,其包含(A)具有特定结构的聚醚改性的硅酮,和(B)特定二醇醚化合物,其在5°C下为液体,具有仲醇羟基且在分子中不含除氧以外的杂原子,且不含超出整个组合物的1质量%的量的异丙醇(IPA);和此组合物的制造方法。本发明还涉及含有此组合物的表面活性剂、泡沫稳定剂(包括泡沫控制剂的功能,在下文相同)、化妆品原料和化妆品。本发明还涉及含有此组合物的聚氨基甲酸酯形式形成组合物和由其获得的聚氨基甲酸酯泡沫。

背景技术

[0002] 由于聚醚改性的硅酮使得能够基于聚醚部分的EO%和尺寸、向硅酮末端部分引入羟基或疏水基团和用两种或更多种不同聚醚基团修饰以使得能够设计平均分子量来控制表面活性剂活性、与发泡剂的相容性和与氨基甲酸酯泡沫系统的亲和力,其在所有聚氨基甲酸酯泡沫调配物,如硬质泡沫、半硬质泡沫、高回弹性(HR)泡沫、柔性泡沫和微孔泡沫中适用作用于发泡控制和发泡稳定性的表面活性剂。但是,聚醚改性的硅酮倾向于在水存在下形成和增稠水凝胶,这有时限制其有用性。举例来说,用于获得聚氨基甲酸酯泡沫的原料组合物通常含有除异氰酸酯以外的组分{如多元醇、水、催化剂和有时表面活性剂等}。所谓的预混溶液的储存稳定性不佳,且在工业上,有时难以持续长时段将溶液保持于均质状态。与组分之间的相互作用和相容性相关的类似问题需要工业生产期间的特殊处理和以预掺合物系统的形式销售(分销)一些组分。因此,需要允许聚醚改性的硅酮组合物以均质状态稳定使用的分散溶剂和制备方法。

[0003] 专利文献1和专利文献2报道通过含SiH基团的有机聚硅氧烷与在一端含有烯丙基的聚醚之间的硅氢化反应产生的不可水解的聚醚改性的硅酮,和使用这些硅酮作为泡孔稳定剂或表面活性剂生产聚氨基甲酸酯泡沫的方法。专利文献1公开在二甲苯或甲苯溶剂中进行硅氢化的实例,且专利文献2公开在IPA和甲苯的混合溶剂中进行硅氢化的实例。专利文献3公开在IPA溶剂中进行含SiH基团的有机聚硅氧烷和在一端含有烯丙基的聚醚的硅氢化的实例。由于这些高挥发性有机溶剂为有害和高度可燃的,因此通过施加热量或在减压条件下将其汽提出聚醚改性的硅酮产物系统。

[0004] 但是,当有机溶剂已在常用有机溶剂中的硅氢化之后通过真空汽提去除时,聚醚改性的硅酮具有极好的泡孔稳定性。通过搅拌产生的气泡变得精细且极稳定,防止气泡破裂。因此,反应器顶部的空间被气泡快速充满,且减压操作必须极缓慢和逐渐地进行。换句话说,此生产方法从大批量生产的角度不利。

[0005] 为了解决此问题,专利文献4提出一种方法,其中聚醚改性的硅酮在例如二丙二醇(DPG)的液体高沸点多元醇溶剂中产生且其中多元醇溶剂保留于产物系统中。但是,由于DPG不具有与含SiH基团的有机聚硅氧烷的良好亲和力,硅氢化在具有大聚合度的聚硅氧烷的情况下尤其缓慢。因此,倾向于发生如脱氢反应和缩醛形成的副反应。

[0006] 专利文献5提出一种方法,其中聚醚改性的硅酮通过例如异硬脂醇(ISA)的液体

饱和高级醇溶剂中的硅氢化产生且其中高级醇保留于产物系统中。还报道了这些聚醚改性的硅酮组合物适用作柔性聚氨基甲酸酯泡沫的表面活性剂。专利文献6公开一种生产柔性聚氨基甲酸酯泡沫的方法,其中可商购聚醚改性的硅酮产物和例如异硬脂醇的支链醇的混合物用作泡沫稳定剂,且其中发泡在水存在下发生。已报道了由于支链醇的作用而获得的精细、无缺陷泡孔结构。

[0007] 但是,由于这些高级醇在分子中包含较大百分比的烷基且为极亲油性的,其不与构成聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物的主要组分的多元醇充分相容。另外,由于用作硬质聚氨基甲酸酯泡沫的泡孔稳定剂的聚醚改性的硅酮一般通常具有比用于柔性泡沫的那些更好的亲水-亲油平衡(HLB),高级醇不与极亲水性的聚醚改性的硅酮相容,且难以将其组合(因为其不适合作为稀释剂且充当泡沫调配物中的破泡剂)。

[0008] 专利文献7提出一种方法,其中聚醚改性的硅酮通过例如2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯(泰萨醇(Texanol))的烷二醇单羧酸酯溶剂中的硅氢化产生且其中溶剂保留于产物系统中。已报道了以此方式获得的聚醚改性的硅酮表面活性剂改进柔性、硬质和高回弹性(HR)聚氨基甲酸酯泡沫的质量或性能。由于泰萨醇具有比异硬脂醇更大的分子极性和大量的甲基支链,其与其它组分相容且与大量的多元醇和聚醚改性的硅酮相容。

[0009] 但是,当聚醚改性的硅酮具有极其亲水性的聚乙二醇(PEG)均聚物链时,与泰萨醇的相容性在冬季低温环境中不足,且表面活性剂的凝固和分离以及混浊度变得难以阻止。例如再加热、搅拌和溶解的处理问题仍未解决。另外,根据下一段介绍的专利文献9,由于泰萨醇含有挥发性组分,其在用于汽车内部装饰泡沫时造成玻璃雾化。

[0010] 专利文献8公开一种通过无羟基的酯油中的硅氢化生产聚醚改性的硅酮的方法,和以此方式获得的组合物。已报导了此组合物在用作柔性聚氨基甲酸酯泡沫的表面活性剂时促进泡孔结构的均一性。专利文献9公开一种通过高沸点天然植物油中的硅氢化生产聚醚改性的硅酮的方法和以此方式获得的组合物。已报导了此组合物在用作高回弹性(HR)聚氨基甲酸酯泡沫的表面活性剂时促进泡孔尺寸的均一性和压缩永久变形减小。

[0011] 但是,专利文献8中测试的许多酯油具有高于0°C的凝固点,且可能在冬季出现酯油和因此表面活性剂的凝固。另外,具有长链烷基的酯油倾向于具有与聚醚改性的硅酮的不佳相容性。当聚醚改性的硅酮具有大分子量时,一旦凝固,相分离可能在加热和熔融期间发生,且溶液可能甚至在搅拌之后都不会返回到均一状态。

[0012] 尽管专利文献9中测试的植物油具有比上述酯油低的凝固点,但植物油具有作为基本分子结构的三酸甘油酯主链且通常每分子具有三个酯基。由于这些植物油的分子量因此大于一般酯油多达两倍或三倍且其与聚醚改性的硅酮的相容性一般不佳,专利文献9中测试的聚醚改性的硅酮的用途限于低分子量(低聚合度)HR聚氨基甲酸酯泡沫(用于内部使用,如汽车座椅中)。

[0013] 除这些限制以外,当高沸点非反应性溶剂,如酯油、植物油或长链烷基苯包括于聚氨基甲酸酯泡沫的表面活性剂中时,非反应性溶剂保留于氨基甲酸酯泡沫中且可自最终产物迁移(沥出)。因此,其不适合用作溶剂。

[0014] 专利文献10公开通过将聚醚改性的硅酮与腰果壳油或其衍生物混合在一起获得的组合物、所述组合物作为聚氨基甲酸酯泡沫的泡沫稳定剂的用途和以此方式获得的泡沫。

[0015] 但是,腰果壳油为包括漆树酸、腰果酚和腰果二酚的长链烯基酚衍生物的复杂混合物,且在每个分子中具有多个酸度比醇羟基高的酚羟基和羧基。因此,其难以用作聚醚改性的硅酮生产中的反应溶剂。另外,长链烯基酚衍生物和聚醚改性的硅酮由于极不同的分子结构而可能不太相容。另外,使用腰果壳油和其衍生物由于其浓厚色彩而受到限制。

[0016] 如上文所提及,专利文献1至10中提出的表面活性剂和泡孔稳定剂应用不足以作为聚醚改性的硅酮的溶剂、在工业生产和应用中不当、在技术上不够通用或不能实现足够泡沫性能。本申请的的本发明中的组分(B)未在这些文献中提及或表明。

[0017] 专利文献11和专利文献12公开不可水解的聚醚改性的硅酮和其作为泡孔稳定剂的用途,和使用其生产柔性聚氨基甲酸酯泡沫的方法。专利文献11和专利文献12公开大量溶剂,且公开由 $R_0(C_3H_6O)_xH$ 表示的溶剂可用于抑制硅酮生产期间的胶凝。但是,未特定公开相比于使用其它溶剂获得聚醚改性的硅酮组合物(溶液),使用这些溶剂获得均一聚醚改性的硅酮组合物(溶液)的技术效应,且仍仅为公开可选择的溶剂的单一非限制性实例。另外,许多所列溶剂不实用,因为其在用于硅酮生产时抑制反应且在反应系统中引起异质性和胶凝。为了发现最优溶剂,所属领域的技术人员将必须进行广泛研究以验证每种溶剂的反应性和稳定性,因为专利文献未特定提及将如何选择合适的溶剂。因此,专利文献11和专利文献12未明显教导所属领域的技术人员关于使用所选溶剂作为聚醚改性的硅酮的分散介质的聚醚改性的硅酮组合物或这样做的技术优点。

[0018] 专利文献13还提出通过例如乙二醇苯醚(PhEG)或丙二醇苯醚(PhPG)的苯醚溶剂中的硅氢化生产聚醚改性的硅酮且将溶剂留在产物系统中而获得的组合物。这些溶剂在不牺牲表面活性剂的其它特性的情况下改善在氨基甲酸酯泡沫调配物中充当表面活性剂的含聚醚改性的硅酮的组合物的透明度且降低其凝固点。还报道了相比于通过IPA溶剂中的硅氢化,接着去除溶剂制备的对照样品(就改性硅酮的设计结构来说相同),使用20质量% PhEG制备的具有高硅氧烷聚合度的聚醚改性的硅酮表面活性剂在柔性聚氨基甲酸酯泡沫调配物中表现相同。应注意,当基于本文档中的实例的描述计算时,聚醚改性的硅酮的化学结构为 $MD_{226}D^*_{13}D^{**}_{17}M\{*=C_3H_6O(EO)_{12}-COCH_3, **=C_3H_6O(EO)_{18}(PO)_{18}-COCH_3\}$ 。相信通过添加每个待消耗的SiH基团 $1.6 \times$ 摩尔过量的两种烯丙基聚醚来进行反应。

[0019] 但是,由于苯醚溶剂一般为昂贵的,使用这些表面活性剂在大部分需要低成本的聚氨基甲酸酯泡沫市场上在经济上不利。另外,由于苯醚溶剂具有略微较高的粘度,通过稀释改进聚醚改性的硅酮的流动性较不显著。

[0020] 在专利文献13中,也可能在丙二醇单丁醚(BuPG)和二丙二醇单甲醚(MeDPG)中生产具有相同设计结构的聚醚改性的硅酮。但是,已报道了当使这些组合物在低温下静置时,逐渐出现混浊度、聚集和分离。所属领域的技术人员将具有设想使用这些分散液的组合物的困难时期。

[0021] 专利文献14涉及通过硅氢化生产聚醚改性的硅酮的方法,且包括通过连续硅氢化反应过程生产聚醚改性的硅酮。可用于硅氢化反应过程的各种有机溶剂在文本中列出,且提及若干种二醇醚。尽管所述文献提及硅氢化溶剂可在后续步骤中去除(第7页的第0023段,第8页的第0024段),但其未提及或表明使用(B)在 $5^\circ C$ 下为液体且具有仲醇羟基但在分子中不具有除氧以外的杂原子的特定二醇醚化合物作为聚醚改性的硅酮的溶剂。所述文献也未提及或表明在改性硅酮产物系统中留下溶剂或这样做的优点。

[0022] 专利文献15涉及具有防雾特性的玻璃清洁组合物,且公开包含以下的组合物:a') 水溶性C₁₀-C₁₆硫酸烷基酯:0.3至5质量%;b') 选自二乙二醇或二丙二醇的单甲醚或单乙醚的化合物:1至5质量%;c') 异丙醇(IPA):5至15 质量%;d') 水:93.7至75质量%;和e') 聚醚改性的硅酮:0.001至2质量%。确切地说,所述文献仅公开以相对于组分b') 中的聚醚改性的硅酮以过量或极大过量添加IPA和水的组合物,且大量IPA和水对于此申请为必需的。换句话说,未描述或表明含有聚醚改性的硅酮和特定二醇醚化合物但IPA小于1质量%的化合物和这些化合物的益处。

[0023] 专利文献16涉及用于柔性热固聚氨基甲酸酯泡沫的低粘度泡孔稳定剂水溶液,所述水溶液包含:a") 聚醚改性的硅酮:40至70质量%;b") 有机表面活性剂:0.5至20质量%;c") 水:10质量%或更大;和d") 有机溶剂添加剂:0质量%或更大。在此文献中,组分d") 为选自由以下组成的群组的溶剂:二丙二醇、丁基二乙二醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、邻苯二甲酸酯、聚醚、动物油和植物油、矿物油和/或液体形式防冻剂。这些防冻剂的优选实例包括低分子量单醇或二醇,如乙醇、异丙醇、二丙二醇、乙二醇和丁基二乙二醇。此处,丁基二乙二醇为二乙二醇单丁醚(BuDEG)的商品名或缩写。

[0024] 在专利文献16中,此仅相当于公开非限制性溶剂的许多实例。未特定教示或表明其中聚醚改性的硅酮和特定二醇醚化合物选择性地用作分散介质的组合物或这些组合物的技术效应。另外,上述组合物为水溶液,且有机溶剂仅作为任选的组分添加。所述文献仅基于其不同于聚醚改性的硅酮已分散于特定二醇醚化合物中的组合物的技术理念公开水溶液的发明。

[0025] 如上文所提及,专利文献11至16既没有明确公开也没有表明使用聚醚改性的硅酮和选用作分散介质的特定二醇醚化合物的组合物或这样做的技术优点。当在这些文献中主要公开的组合物特定用作氨基甲酸酯泡沫的表面活性剂和泡沫稳定剂时,其就性能、通用性、质量、安全性、环境友好性和生产成本来说不足。这些文献中所公开的组合物在用于这些应用中时还可能在技术和经济上不利。因此,需要开发含有聚醚改性的硅酮的新颖组合物,其具有稳定的质量和性能特征,且其在用于例如表面活性剂和泡沫稳定剂的应用中时具有足够效用。

[0026] 现有技术文献

[0027] 专利文献1:GB 955916 A

[0028] 专利文献2:GB 1149744 A

[0029] 专利文献3:US 4122029 A(JP S54-024959 A1)

[0030] 专利文献4:US 4857583 A(JP S64-087633 A1)

[0031] 专利文献5:US 4520160 A(JP S60-156733 A1)

[0032] 专利文献6:US 6506810 A(JP 2002-167418 A)

[0033] 专利文献7:US 5153293 A(JP H05-125189 A)

[0034] 专利文献8:US 5648444 A(JP H11-504379 A)

[0035] 专利文献9:US 6071977 A(JP H10-279688 A)

[0036] 专利文献10:US 8912277 A(JP 2011-512428 A)

[0037] 专利文献11:US 3629308 A

[0038] 专利文献12:US 3507815 A

- [0039] 专利文献13:US 5430097 A(JP H07-216089 A)
 [0040] 专利文献14:WO 2007/127004 A1
 [0041] 专利文献15:US 3249550 A
 [0042] 专利文献16:US 8034848 A(JP 2010-501031 A)

发明内容

[0043] 本发明待解决的问题

[0044] 本发明的一个目标为通过提供聚醚改性的硅酮组合物解决上述问题,所述硅酮组合物可以在工业上生产且以低成本大量供应,极安全且环境友好,且具有关于混合稳定性、处理和可加工性以及含有分散介质的组合物中的储存稳定性的极好质量,且可用于例如表面活性剂和泡沫稳定剂的应用。本发明的一个目标也为提供含有此聚醚改性的硅酮组合物的表面活性剂和泡沫稳定剂。类似地,本发明的一个目标为提供含有此组合物的化妆品原料和化妆品。

[0045] 本发明的另一个目标为提供含有此聚醚改性的硅酮组合物的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物和使用此组合物制备的聚氨基甲酸酯泡沫。

[0046] 本发明的另一个目标为提供一种制造聚醚改性的硅酮组合物的方法,所述硅酮组合物可以低成本大量供应至市场,为用户友好和环境友好的,且具有极好质量。

[0047] 在尝试解决这些问题时,本发明人发现与聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物和使用这些组合物制备的聚氨基甲酸酯泡沫有关的新问题。确切地说,对于具有“低排放”特性的聚氨基甲酸酯泡沫的市场需求不断增长。(在本说明书中,聚氨基甲酸酯泡沫有时将称为“氨基甲酸酯泡沫”或简称为“泡沫”)。这意味着由聚氨基甲酸酯泡沫产生或从聚氨基甲酸酯泡沫挥发的组分,例如化学物质已定量地减少。确切地说,为了减少由泡沫产生的挥发性组分(=低挥发性有机化合物或低VOC)和预防病态建筑综合症(sick building syndrome)以及过敏,已表达对于减少随时间推移从泡沫释放的化学物质(=低排放化合物)和使得从用于汽车内饰的泡沫挥发的组分的粘着性粘附到窗玻璃不大可能发生(=低雾化)的需要。除化学物质的类型和特性的差异以外,这基本上意味着减少源自泡沫的组分的释放。

[0048] 本发明的另一个目标为提供满足这些低排放要求的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物和使用此组合物制备的聚氨基甲酸酯泡沫。

[0049] 解决问题的方法

[0050] 由于进行广泛研究来解决这些问题,本发明人发现可以使用聚醚改性的硅酮组合物解决所述问题,所述硅酮组合物包含以下组分(A)和组分(B)和相对于整个组合物不超过1质量%的异丙醇(IPA)。本发明为此发现的产物。

[0051] (A) 1种类型或2种或更多种类型的由式(1)表示的聚醚改性的硅酮:

[0052] $R_a Q_b SiO_{(4-a-b)/2}$

[0053] {其中每个R独立地表示具有1至30个碳原子且不具有脂肪族不饱和键的单价烷基或含硅原子的有机基团,每个Q独立地表示由下式表示的含聚氧化烯的有机基团: $-C_x H_{2x} O-(C_2 H_4 O)_{t_1} (C_3 H_6 O)_{t_2} (C_4 H_8 O)_{t_3} -Y$ (其中x、t₁、t₂和t₃为满足 $2 \leq x \leq 8$ 、 $0 \leq t_1 \leq 60$ 、 $0 \leq t_2 \leq 50$ 、 $0 \leq t_3 \leq 50$ 、 $2 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 110$ 的数字,且Y选自氢原子、具有1至4个碳原子的烷基和COCH₃基团),且a和b分别为在范围 $1.0 \leq a \leq 2.5$ 和 $0.0001 \leq b \leq 1.5$ 内的数字},

[0054] (B) 1种类型或2种或更多种类型的单醇有机组合物,其选自 (B1) 或 (B2) 且特征在于在5°C下为液体且具有一个仲醇羟基但在分子中不具有除氧以外的杂原子:

[0055] (B1) 二醇醚化合物,其具有在一端的经具有2至8个碳原子的烷基取代的氢原子,在另一端的仲醇羟基,和2至3个具有2至4个碳原子的重复氧化烯单元,

[0056] (B2) 三丙二醇单甲醚。

[0057] 本发明人还发现上述问题可以通过含有此组合物的表面活性剂、泡沫稳定剂、聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物、化妆品原料或化妆品来解决。本发明也是此发现的产物。另外,本发明人发现这些问题可以通过获自此聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物的聚氨基甲酸酯泡沫来解决。本发明也是此发现的产物。

[0058] 另外,本发明人发现上述问题可以通过一种制造聚醚改性的硅酮组合物的方法来解决,所述方法至少包含选自以下的步骤:引发或促进有机氢聚硅氧烷与在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物之间的硅氢化反应

[0059] (1) 基本上无溶剂,

[0060] (2) 在充当组分 (B) 的单醇有机化合物存在下,或

[0061] (3) 在除组分 (B) 以外的挥发性有机溶剂 (B') 存在下。在 (1) 或 (3) 的情况下,用单醇有机化合物充当组分 (B) 来进行溶剂交换。本发明也是此发现的产物。另外,本发明人发现这些问题可以通过包含连续硅氢化方法的制造方法来解决。本发明也是此发现的产物。

[0062] 确切地说,本发明的目标可以通过以下各者来实现。

[0063] [1] 一种聚醚改性的硅酮组合物,其包含以下组分 (A) 和组分 (B), 和不超过整个组合物的1质量%的异丙醇 (IPA)。

[0064] (A) 1种类型或2种或更多种类型的由式 (1) 表示的聚醚改性的硅酮:

[0065] $R_a Q_b SiO_{(4-a-b)/2}$

[0066] {其中每个R独立地表示具有1至30个碳原子且不具有脂肪族不饱和键的单价烃基或含硅原子的有机基团,每个Q独立地表示由下式表示的含聚氧化烯的有机基团: $-C_x H_{2x} O - (C_2 H_4 O)_{t_1} (C_3 H_6 O)_{t_2} (C_4 H_8 O)_{t_3} - Y$ (其中x、t₁、t₂和t₃为满足 $2 \leq x \leq 8, 0 \leq t_1 \leq 60, 0 \leq t_2 \leq 50, 0 \leq t_3 \leq 50, 2 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 110$ 的数字,且Y选自氢原子、具有1至4个碳原子的烷基和COCH₃基团),且a和b分别为在范围 $1.0 \leq a \leq 2.5$ 和 $0.0001 \leq b \leq 1.5$ 内的数字},

[0067] (B) 1种类型或2种或更多种类型的单醇有机组合物,其选自 (B1) 或 (B2) 且特征在于在5°C下为液体且具有一个仲醇羟基但在分子中不具有除氧以外的杂原子:

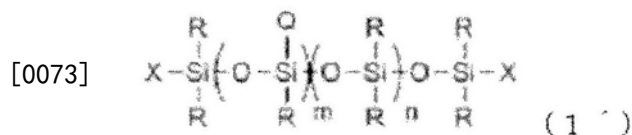
[0068] (B1) 二醇醚化合物,其具有在一端的经具有2至8个碳原子的烷基取代的氢原子,在另一端的仲醇羟基,和2至3个具有2至4个碳原子的重复氧化烯单元,

[0069] (B2) 三丙二醇单甲醚。

[0070] 本发明的目标可以有利地通过以下各者来实现。

[0071] [2] 根据 [1] 的聚醚改性的硅酮组合物,其中组分 (A) 为由下式 (1') 表示的直链聚醚改性的硅酮。

[0072] [式1]



[0074] {其中R和Q以与上文相同的方式定义,X为R或Q,n为0至1000的数字,且m为0至200范围内的数字,其条件是当m=0时,至少一个X为Q}

[0075] [3]根据[2]的聚醚改性的硅酮组合物,其中式(1')中的n和m为 $25 \leq m+n \leq 230$ 范围内的数字。

[0076] [4]根据[1]至[3]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物,其中式(1)或式(1')中的官能团Q为由下式表示的含聚氧化烯基的有机基团,排除含聚氧乙烯基的有机基团: $-C_xH_{2x}O-(C_2H_4O)_{t_1}-Y$ {其中 $2 \leq x \leq 8, 10 \leq t_1 \leq 60$,且Y选自氢原子、具有1至4个碳原子的烷基和COCH₃基团}。

[0077] [4-1]根据[1]至[3]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物,其中式(1)或式(1')中由式 $-C_xH_{2x}O-(C_2H_4O)_{t_1}(C_3H_6O)_{t_2}(C_4H_8O)_{t_3}-Y$ 表示的官能团Q优选为含聚氧化烯基的有机基团,其中 $1 < t_2 \leq 50$,且其必需组分为由C₃H₆O表示的聚丙烯单元。

[0078] [5]根据[1]至[4]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物,其中组分(B)为选自由以下组成的群组的一种类型或两种或更多种类型的单醇有机化合物:二丙二醇单丁醚、三丙二醇单丁醚、二丙二醇单(异)丙醚、三丙二醇单(异)丙醚、二丙二醇单乙醚、三丙二醇单乙醚和三丙二醇单甲醚。

[0079] [6]根据[1]至[5]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物,其中组分(B)为一种类型或两种或更多种类型的经蒸馏和精炼的单醇有机化合物。

[0080] [7]根据[1]至[6]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物,其中组分(A)和组分(B)的质量比在20/80至96/4范围内。

[0081] [7-1]根据[1]至[6]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物,其中组分(A)和组分(B)的质量比在33/67至88/12范围内。

[0082] [8]根据[1]至[7]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物,其中式(1)或式(1')中的官能团Q为由下式表示的含聚氧化烯基的有机基团: $-C_xH_{2x}O-(C_2H_4O)_{t_1}(C_3H_6O)_{t_2}(C_4H_8O)_{t_3}-Y$,其中x、t₁、t₂和t₃为满足 $2 \leq x \leq 8, 0 \leq t_1 \leq 60, 1 \leq t_2 \leq 50, 0 \leq t_3 \leq 50$ 和 $6 \leq t_1+t_2+t_3 \leq 50$ 的数字,且Y选自氢原子、具有1至4个碳原子的烷基和COCH₃基团。

[0083] [8-1]根据[1]至[8]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物,其进一步包含(C)呈0至300质量份/100质量份组分(A)和组分(B)的量至少一种类型的聚亚烷基二醇或其衍生物,其在25°C下为液体,具有至少一个可经选自烷基、芳烷基和芳基的具有1至8个碳原子的烃基取代的末端羟基,且具有4至50个具有2至4个碳原子的重复氧化烯单元,整个组合物在25°C下的粘度在10至30,000 mm²/s范围内。

[0084] 本发明的目标还可以通过以下组合物来实现。

[0085] [9]一种表面活性剂,其包含根据[1]至[8]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物。

[0086] [10]一种泡沫稳定剂,其包含根据[1]至[8]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物。

[0087] [11]一种聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物,其包含根据[1]至[8]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物。

[0088] [12]一种聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物,其包含:

[0089] (a) 多元醇;

[0090] (b) 聚异氰酸酯;

[0091] (c) 催化剂;

[0092] (d) 含有根据技术方案1至8中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物的泡沫稳定剂;和

[0093] (e) 任选地至少一种选自由以下组成的群组的额外组分:除组分(d)以外的泡沫稳定剂、发泡剂、稀释剂、增链剂、交联剂、水、非水性发泡剂、填充剂、增强剂、颜料、染料、着色剂、阻燃剂、抗氧化剂、抗臭氧剂、紫外光稳定剂、抗静电剂、杀真菌剂和抗微生物剂。

[0094] [13]根据[11]或[12]的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物,其包含每100质量份(a)多元醇,0.3至8.0质量份根据[1]至[8]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物中的(A)聚醚改性的硅酮。

[0095] [14]一种聚氨基甲酸酯泡沫,其获自根据[11]至[13]中任一项的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物。

[0096] [15]根据[14]的聚氨基甲酸酯泡沫,其中所述泡沫为硬质泡沫、半硬质泡沫、高回弹性(HR)泡沫、柔性泡沫或微孔泡沫,且具有低排放特性。

[0097] [16]一种化妆品原料,其包含根据[1]至[8]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物。

[0098] [17]一种化妆品,其包含根据[1]至[8]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物。

[0099] 本发明的目标还可以有利地通过以下制造方法来实现。

[0100] [18]一种用于制造根据[1]至[8]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物的方法,所述方法至少包含以下步骤:

[0101] (I) 引发有机氢聚硅氧烷与在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物之间的基本无溶剂硅氢化反应;和

[0102] (II) 通过添加充当组分(B)的单醇有机化合物来稀释或加速反应。

[0103] [19]一种用于制造根据[1]至[8]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物的方法,所述方法至少包含步骤(I'):在充当组分(B)的单醇有机化合物存在下引发或促进有机氢聚硅氧烷与在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物之间的硅氢化反应。

[0104] [20]一种用于制造根据[1]至[8]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物的方法,所述方法至少包含以下步骤:

[0105] (I'') 在不同于组分(B)的挥发性有机溶剂(B')存在下引发或促进有机氢聚硅氧烷与在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物之间的硅氢化反应;和

[0106] (II') 进行挥发性有机溶剂(B')与充当组分(B)的单醇有机化合物的溶剂交换。

[0107] [21]一种用于制造根据[18]至[20]中任一项的聚醚改性的硅酮组合物的方法,其中有机氢聚硅氧烷与在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物之间的硅氢化反应是在连续硅氢化方法中进行。

[0108] 本发明的效果

[0109] 本发明能够提供聚醚改性的硅酮组合物,所述硅酮组合物可以在工业上生产且以低成本大量供应,极安全且环境友好,且具有关于混合稳定性、处理和可加工性以及含有分散介质的组合物中的储存稳定性的极好质量,且可用于例如表面活性剂和泡沫稳定剂的应用。其还可提供含有此组合物的表面活性剂和泡沫稳定剂。类似地,其可提供含有组合物的化妆品原料和化妆品。

[0110] 本发明能够提供含有此聚醚改性的硅酮组合物的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物和使用其制备的聚氨基甲酸酯泡沫。

[0111] 本发明能够提供一种制造聚醚改性的硅酮组合物的方法,所述硅酮组合物可以低成本大量供应至市场,为用户友好和环境友好的,且具有极好质量。这全面地解决聚醚改性的硅酮组合物的性能问题、与工业成本直接相关的生产问题和在过去难以解决和克服的应用问题。这使得有可能在市场中更广泛地引入新颖的聚醚改性的硅酮组合物,且将其更充分地用作高性能原料。

具体实施方式

[0112] 以下是本发明的聚醚改性的硅酮组合物的更详细描述。本发明组合物含有 (A) 1 种类型或2种或更多种类型的聚醚改性的硅酮,和 (B) 作为用于此硅酮的分散介质的特定单醇有机化合物。组合物中的组分 (A) /组分 (B) 质量比优选地为20/80至96/4且更优选地为33/67至88/12。此组合物可任选地含有其它组分。首先将描述每种组分。

[0113] [(A) 组分]

[0114] 组分 (A) 为本发明组合物的主要组分且为一种类型或两种或更多种类型的由下式 (1) 表示的聚醚改性的硅酮。

[0115] 式 (1) : $R_a Q_b SiO_{(4-a-b)/2}$

[0116] 在式 (1) 中,每个R独立地表示具有1至30个碳原子且不具有脂肪族不饱和键的单价烃基或含硅原子的有机基团,且每个Q独立地表示由下式表示的含聚氧化烯的有机基团:

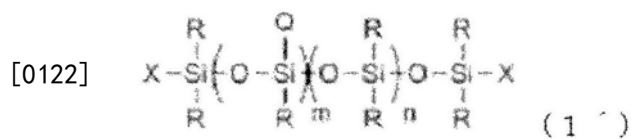
[0117] $-C_x H_{2x} O - (C_2 H_4 O)_{t_1} (C_3 H_6 O)_{t_2} (C_4 H_8 O)_{t_3} - Y$

[0118] 此处, x, t_1, t_2 和 t_3 为满足 $2 \leq x \leq 8, 0 \leq t_1 \leq 60, 0 \leq t_2 \leq 50, 0 \leq t_3 \leq 50, 2 \leq t_1 + t_2 + t_3 \leq 110$ 的数字,且Y选自氢原子、具有1至4个碳原子的烷基和 $COCH_3$ 基团。

[0119] 在式 (1) 中, a 和 b 分别为在范围 $1.0 \leq a \leq 2.5$ 和 $0.0001 \leq b \leq 1.5$ 内的数字。只要在这些范围内,组分 (A) 的结构可以采取任何直链、分支链、环状或网状硅氧烷键的形式,但在用作表面活性剂、泡沫稳定剂、聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物、化妆品原料或化妆品时优选地为直链聚醚改性的硅酮。

[0120] 本申请中的组分 (A) 的优选实例为由下式 (1') 表示的直链聚醚改性的硅酮:

[0121] [式2]



[0123] 在式 (1') 中, R 和 Q 以与上文相同的方式定义, X 为 R 或 Q, n 为 0 至 1000 的数字,且 m 为在 0 至 200 范围内的数字。当 $m=0$ 时,至少一个 X 为 Q。换句话说,组分 (A) 在一端或两端上具有聚硅氧烷侧链和由 Q 表示的含聚氧化烯基的有机基团。

[0124] 在式 (1) 或式 (1') 中,每个R独立地表示具有1至30个碳原子且不具有脂肪族不饱和键的单价烃基或含硅原子的有机基团,并且优选地独立地表示具有1至10个碳原子的烷基或烯丙基。实例包括直链、分支链或环状烷基,如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、戊基、新戊基、环戊基或己基,或苯基。R 为甲基或苯基从工业角度是尤其优选的。

[0125] 至少一些R基团可为具有8至20个碳原子的长链烷基、如环己基的环烷基,或如甲苯基、二甲苯基或萘基的芳基。

[0126] 类似地,一些R基团可为具有碳硅氧烷树枝状聚合物结构的含硅原子的有机基团或具有直链硅氧烷结构(硅氧烷大分子单体)的含硅原子的有机基团。这些官能团的优选实例包括在JP 2013-151658 A中公开为官能团L1的含硅原子的有机基团。

[0127] R为甲基或苯基从工业角度是尤其优选的,但将长链烷基或含硅原子的有机基团用于化妆品中的这些基团中的一些可以改善与其它原料的亲合力或乳化性能且改善手感。

[0128] Q为结合至硅原子的含聚氧化烯的有机基团且由下式定义: $-C_xH_{2x}O-(C_2H_4O)_{t1}(C_3H_6O)_{t2}(C_4H_8O)_{t3}-Y$ 。此处,x为亚烷基中与硅原子结合的碳原子的数目且在相同官能团衍生自烯基时满足 $2 \leq x \leq 8$,优选地 $2 \leq x \leq 6$ 。Y为具有聚氧化烯结构的端基,且选自氢原子、具有1至4个碳原子的烷基和COCH₃基团。从泡沫稳定剂中的可用性以及改性硅酮的安全性和稳定性的角度,Y优选地为氢原子或甲基。在式(1)或式(1')中,Q基团可为相同分子中的两种或更多种不同类型的含聚氧化烯基的有机基团。

[0129] t₁、t₂和t₃表示构成聚氧化烯结构的氧乙烯单元、氧丙烯单元和氧丁烯单元的数目,且为满足 $2 \leq t_1+t_2+t_3 \leq 110$,优选地 $6 \leq t_1+t_2+t_3 \leq 50$,且更优选地 $8 \leq t_1+t_2+t_3 \leq 40$ 的数目。t₁、t₂和t₃各自为 $0 \leq t_1 \leq 60$, $0 \leq t_2 \leq 50$,和 $0 \leq t_3 \leq 50$ 。出于下文所述的原因, $1 \leq t_2 \leq 50$ 为优选的。

[0130] 在本发明中,如果Q仅由氧乙烯单元组成,则与组分(B)的相容性可能降低,因此具有氧丙烯单元或氧丁烯单元为优选的。至少一个Q基团优选地为氧丙烯单元。在式中, $1 \leq t_2 \leq 50$ 为优选的,且 $8 \leq t_1+t_2+t_3 \leq 40$ 和 $5 \leq t_2 \leq 30$ 为尤其优选的。

[0131] 在本发明中,从与组分(B)的相容性的角度,含聚氧化烯基的有机基团并非优选的,因为Q为由下式表示的官能团: $-C_xH_{2x}O-(C_2H_4O)_{t1}-Y$ {其中 $2 \leq x \leq 8$, $10 \leq t_1 \leq 60$,且Y选自氢原子、具有1至4个碳原子的烷基和COCH₃基团},其仅具有排除连接亚烷基(C_xH_{2x})和端基Y的聚氧乙烯结构。其优选为排除这些官能团的含聚氧化烯基的有机基团。

[0132] 在结合至硅原子的亚烷基中,亚烷基部分具有三个或更多个碳原子且构成氧丙烯单元或氧丁烯单元。这可以是直链亚烷基或分支链亚异烷基,如亚异丙基或亚异丁基。

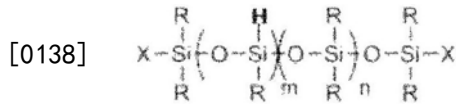
[0133] 在式(1')中,n和m为直链聚醚改性的硅酮中的硅氧烷聚合度,n为0至1000的数字,且m为在0至200范围内的数字。优选地,n为在1至500范围内的数字且m为在1至150范围内的数字。更优选地,n和m为在 $25 \leq m+n \leq 230$ 范围内的数字。另外,更优选地, $n > m$, $25 \leq m+n \leq 230$,且m为在1至50范围内的数字。

[0134] 由于这些优选的聚醚改性的硅酮具有尤其改进的亲水性且必然含有一定数目的氧丙烯单元或氧丁烯单元,聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物与泡沫稳定剂的多元醇和异氰酸酯主要组分之间的相容性得以改进,由于改进的预混溶液稳定性而增加可能的应用数,且具有所需的泡沫控制效应。表面活性剂或泡沫稳定剂的功能得以改进且合成期间或之后的处理也得以改进。

[0135] 这些聚醚改性的硅酮可以通过在分子链的一端具有碳-碳双键(如烯基)的聚醚化合物和有机氢聚硅氧烷在存在或不存在溶剂的情况下的硅氢化来获得。尽管聚醚化合物中的碳-碳双键和有机氢聚硅氧烷中的Si-H理论上以1:1反应,但两者不相等。因此,合成优选地通过在硅氢化反应之前添加少量额外聚醚组分来进行。

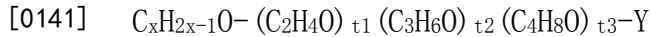
[0136] 更优选地,在本发明中充当组分(A)的聚醚改性的硅酮获自与以下各者的硅氢化反应:由下式(1'H)表示的有机氢聚硅氧烷:

[0137] [式3]



[0139] {其中R以与上文相同的方式定义,X为R或H,n和m以与上文相同的方式定义,且当m=0时,至少一个X为H}

[0140] 和由下式(2)表示的在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物:



[0142] {其中x、t₁、t₂和t₃为与上文相同的数字,Y以与上文相同的方式定义,且C_xH_{2x-1}为具有碳-碳双键的直链或分支链烯基}。

[0143] [组分(B)]

[0144] 组分(B)为本发明组合物的特征性组分,为一种类型或两种或更多种类型的选自(B1)或(B2)的单醇有机组合物且特征在于在5°C下为液体且具有一个仲醇羟基但在分子中不具有除氧以外的杂原子。化合物(B)为用于聚醚改性的硅酮的溶剂,且可在合成反应期间作为溶剂引入至组合物中或可在存在或不存在另一溶剂的情况下进行的针对聚醚改性的硅酮的合成反应之后以向系统的溶剂取代或溶剂添加的形式引入至组合物。

[0145] 组分(B)优选地为具有实现蒸馏或通过蒸馏纯化的沸点的单醇有机化合物,且优选地为经蒸馏或纯化的单醇有机化合物。

[0146] 组分(B1)为二醇醚化合物,其具有在一端的经具有2至8个碳原子的烷基取代的氢原子,在另一端的仲醇羟基,和2至3个具有2至4个碳原子的重复氧化烯单元,且必须具有相对较低聚合度,在一端经烷基封端,且在另一端具有仲醇羟基。这些化合物的实例包括二丙二醇单丁醚、三丙二醇单丁醚、二丙二醇单(异)丙醚、三丙二醇单(异)丙醚、二丙二醇单乙醚和三丙二醇单乙醚。除仲醇羟基以外的醇羟基并非不适当的,因为环境相容性和安全性不佳且本发明的技术效果在使用如具有伯醇羟基的二乙二醇单丁醚的单醇有机化合物时无法充分地实现。

[0147] 组分(B2)为三丙二醇单甲醚,其为单醇有机化合物,其中一端的氢原子经具有一个碳原子的甲基取代。它不属于组分(B1)的定义内,但具有与组分(B1)相同的技术效果。相信组分(B2)具有与聚醚改性的硅酮的亲合力和与组分(B1)类似的环境可比性,因为其由于端基的作用而具有三丙氧基结构。

[0148] 对于组分(B),可单独使用组分(B1)或组分(B2)或可使用两者的混合物。可采用任何混合比,且可使用两种或更多种类型的组分(B)的混合物。但是,当使用不属于组分(B1)或组分(B2)内的单纯有机化合物时,其有时不如用于目标聚醚改性的硅酮的反应溶剂或分散介质充分地起作用且本发明的目标有时无法实现。举例来说,本发明人在其研究中发现当使用例如不具有仲醇羟基的二乙二醇单丁醚(BuDEG)作为溶剂进行硅氢化反应时,如果痕量的酸性杂质由于原料批料组成的波动而共存于反应系统中,则易于发生如脱氢反应和缩醛形成的副反应。另外,其中仅存在一个具有自2至4个碳原子的重复氧化烯单元的二醇醚化合物具有低沸点或闪点且从安全性和环境相容性角度较差。在这些中包括具有两个碳原子的简单结构的化合物,称为溶剂,其具有高毒性且通过各种法则来调节。

[0149] 组分(B)充当组分(A)的溶剂(分散介质)。在本发明的组合物中,这些组分的(A)/(B)质量比在20/80至96/4范围内,其从组合物的质量和性能、在应用中的有用性和处理角

度来说重要。优选地，(A)/(B)质量比在33/67至88/12范围内。当组合物中的组分(B)的量为20质量%或更大，优选地25质量%或更大时，整个组合物的低温稳定性得以改进。

[0150] 含有组分(A)和组分(B)的本发明的聚醚改性的硅酮组合物在25℃下的粘度在10至30,000mm²/s范围内，其从在应用中的有用性和处理的角度来说重要。

[0151] 本发明的聚醚改性的硅酮组合物可在不削弱本发明的技术特征的范围包括二甲基聚硅氧烷、有机改性的硅酮(如其它聚醚改性的硅酮)、硅烷和硅酮树脂。在此情况下，除组分(A)以外的任何有机硅化合物的含量优选地在就总体组合物的质量来说不超出组分(A)的相同量的范围内。本发明的聚醚改性的硅酮组合物在充当泡沫稳定剂或表面活性剂的情况下可基本上不含其它有机硅化合物。

[0152] [组分(C)]

[0153] 本发明的聚醚改性的硅酮组合物可任选地包括(C)至少一种类型的聚亚烷基二醇或其衍生物，其在25℃下为液体，具有至少一个可经选自烷基、芳烷基和芳基的具有1至8个碳原子的烃基取代的末端羟基，且具有4至50个具有2至4个碳原子的重复氧化烯单元。当使用组分(C)时，有时可能在不会不利地影响其充当泡沫稳定剂或表面活性剂的情况下调节本发明组合物的粘度，和改进在应用中的有用性和处理。另外，组分(C)可出于调节聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物的羟值，即控制聚氨基甲酸酯泡沫的物理特性，如交联密度和强度的目的而添加至聚醚改性的硅酮组合物。

[0154] 更确切地说，基于末端羟基是否已经取代，组分(C)可为选自组分(C1)和(C2)的一种或多种类型。还可使用组分(C1)和组分(C2)的混合物。

[0155] 组分(C1)可为具有4至50个具有2至4个碳原子的重复氧化烯单元(换句话说，聚氧化烯部分的聚合度)且在分子链的两端具有羟基的聚亚烷基二醇。这些化合物优选地为液体。典型实例包括具有各种聚合度的聚丙二醇。具有2至4个碳原子的重复氧化烯单元的数目优选为4至35且更优选为6至20。

[0156] 组分(C2)可为具有至少一个可经选自烷基、芳烷基和芳基的具有1至8个碳原子的烃基取代的末端羟基、具有另一未经取代的羟基且在分子链的中心部分具有4至50个重复氧化烯单元(其条件是氧化烯任选地选自具有2至4个碳原子的那些)的聚亚烷基二醇衍生物。典型实例包括具有各种聚合度的聚丙二醇单丁醚。具有2至4个碳原子的重复氧化烯单元的数目优选为4至35且更优选为6至20。

[0157] 本发明组合物中的组分(C)的量可在相对于100质量份组分(A)和组分(B)的0至300质量份，优选地15至200质量份的范围内。此时，整个组合物在25℃下的粘度优选地在10至30,000mm²/s的范围内，且可基于所需聚氨基甲酸酯泡沫的特征调节组分(C)以及组分(A)和(B)的量以满足所述粘度范围。

[0158] 本发明的聚醚改性的硅酮组合物可含有除组分(B)和组分(C)以外的水溶性醇，只要不削弱本发明的技术效果。水溶性醇的实例包括具有1至4个碳原子的醇和二醇，如乙醇、乙二醇、丙二醇、丁二醇、二丙二醇、三丙二醇、二乙二醇、三乙二醇和异丙醇。

[0159] 本发明的聚醚改性的硅酮组合物通过空气中的氧气逐渐氧化和变性。为了预防此问题，优选地添加如酚、氢醌、苯醌、芳族胺和维生素的抗氧化剂以增加氧化稳定性。抗氧化剂的特定实例包括BHT(2,6-二-叔丁基-对甲酚)、维生素C和维生素E。但是，从减少聚氨基甲酸酯泡沫排放的角度，选择维生素E或某一其它高分子量抗氧化剂是重要的。相对于聚

醚改性的硅酮(就质量来说),添加的抗氧化剂的量在10至1000ppm、优选地50至500ppm范围内。

[0160] [低分子量硅氧烷的减少]

[0161] 在本发明的聚醚改性的硅酮组合物中,具有20个或更少硅原子的低分子量硅氧烷的量优选为5,000ppm(按重量计)或更小,并且优选为2,000ppm(按重量计)或更小。当所述量超过5,000ppm时,其可能污染安装聚氨基甲酸酯泡沫的组件且在电气装置和电子装置中引起接触失效,尤其在本发明的聚醚改性的硅酮组合物用作聚氨基甲酸酯泡沫的泡沫稳定剂时。低分子量硅氧烷可为环状或直链的。实例包括由式 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ (其中n为3至10的整数)表示的环状二甲基硅氧烷、由式 $\text{CH}_3[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_m\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (其中m为1至10的整数)表示的直链二甲基硅氧烷寡聚物或其中一些甲基已经另一有机基团取代的任一个。低分子量硅氧烷的特定实例包括八甲基四硅氧烷、十甲基戊环硅氧烷和在两端由三甲基硅烷氧基阻断的二甲基硅氧烷寡聚物。低分子量硅氧烷的量可使用例如气相色谱分析仪测量。对用于减少低分子量硅氧烷的方法没有特定限制。但是,为了使用汽提作业(stripping operation)在工业上这样做,在本发明的聚醚改性的硅酮组合物中用作原料的有机氢聚硅氧烷优选地预先纯化以去除低分子量硅氧烷。或者,低分子量硅氧烷可在硅氢化反应期间或之后去除。

[0162] [制造方法]

[0163] 对于本发明的聚醚改性的硅酮组合物,在本发明中充当组分(A)的聚醚改性的硅酮优选地获自与由式(1'H)表示的有机氢聚硅氧烷和由下式(2)表示的在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物的硅氢化反应:

[0164] $\text{C}_x\text{H}_{2x-1}\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{t1}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{t2}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_{t3}-\text{Y}$

[0165] {其中x、t1、t2和t3为与上文相同的数字,Y以与上文相同的方式定义,且 $\text{C}_x\text{H}_{2x-1}$ 为具有碳-碳双键的直链或分支链烯基}。此时,用于起始或促进硅氢化反应的步骤可在无溶剂的情况下、在充当组分(B)的单醇有机化合物存在下或在除组分(B)以外的挥发性有机溶剂(B')存在下进行。当用于起始或促进硅氢化反应以获得组分(A)的步骤在无溶剂的情况下或在除组分(B)以外的挥发性有机溶剂(B')存在下进行,也需要添加组分(B)的步骤。

[0166] 对用于硅氢化反应的催化剂没有特定限制,只要其可促进硅氢化反应。任何常用做硅氢化反应催化剂的金属或化合物也可用于本发明。硅氢化反应催化剂的特定实例包括吸附在精细二氧化硅粉末或碳粉末载体上的细颗粒铂、氯铂酸、醇改性的氯铂酸、氯铂酸的烯烃复合物、氯铂酸和乙烯基硅氧烷的配位化合物、铂黑、钯和铑催化剂。这些催化剂可通过将其以常用方式溶解或分散于甲苯、催化剂配体化合物、醇、其它合适的极性溶剂、聚醚反应材料、不饱和化合物和稀释剂中而引入至反应系统,但优选地通过将其稀释于本发明的组分(B)中而引入。催化剂溶剂仅应在必要时去除。

[0167] 对所用的硅氢化反应催化剂的量没有特定限制,只要所述量为有效量且促进本发明的聚醚改性的硅酮组合物的聚合反应。确切地说,相对于由式(1'H)表示的有机氢聚硅氧烷和由式(2)表示的在分子链的一端上具有烯基的聚醚化合物的总量(其中总计为100质量%),催化剂中的金属原子应为0.1至300质量ppm,优选为1至100质量ppm的铂金属原子。当硅氢化催化剂的量低于此范围的下限时,加成反应可能不充分。当所述量高于此范围时,额外量可能不经济且可能不利地影响以此方式获得的本发明组合物的透明度或颜色。

[0168] 如上文所提及,从与组分(B)的相容性、作为泡沫稳定剂的有用性和聚醚改性的硅

酮组合物的稳定性的角度,本发明的组分(A)优选地在聚醚部分中具有至少一个聚氧丙烯单元,且由式(2)表示的聚醚化合物优选地具有聚氧丙烯单元。另外,原料聚醚化合物中的烯基的数目以等于或超过进行硅氢化反应时有机氢聚硅氧烷中的硅键结氢原子的数目的量添加至有机氢聚硅氧烷。确切地说,在反应期间,聚醚化合物中的烯基(R^{Vi})与有机氢聚硅氧烷中的硅键结氢原子(Si-H)的比率(摩尔比)为 $[R^{Vi}]/[Si-H]=1.0$ 至 5.00 ,优选为 1.0 至 2.00 。反应之后的组合物可含有源自原料的未反应的聚醚化合物。

[0169] 硅氢化反应中的条件取决于使用的原料和存在或不存在溶剂(如下所述),但可添加少量的抗氧化剂,如生育酚(维生素E)或BHT(丁基化羟基甲苯),且在如氮气的惰性气氛中在室温至 $200^{\circ}C$ 、优选地 70 至 $150^{\circ}C$ 下进行加热和搅拌。抗氧化剂可在完成硅氢化反应之后添加。反应时间可基于反应规模、所用催化剂的量和反应温度而选择,但通常在几分钟至几个小时的范围内。反应也可以在减压下进行以提高质量。举例来说,可在无任何特定限制的情况下使用JP H11-116670 A中提出的反应条件。

[0170] 硅氢化反应的终点可通过红外光谱法(IR)中不存在Si-H键吸收或不存在产生于以下碱金属分解气体产生方法中的氢气来确认。通过使用此方法分析有机氢聚硅氧烷反应原料中的硅酮原子键结的氢原子(Si-H),可鉴定产生的氢气的量。

[0171] <碱金属分解气体产生方法:通过将样品溶解于甲苯或IPA中获得的溶液与 28.5 质量%氢氧化钾乙醇/水混合溶液在室温下反应,在收集管中收集产生的氢气,且测量气体的体积。>

[0172] 另外,只要不削弱本发明的聚醚改性的硅酮组合物的技术效果,可添加包括碱金属羧酸盐,如乙酸钾、丙酸钾和乙酸钠的缓冲液以抑制副反应。为了实现此效果,其可以固体(粉末)形式添加至反应系统,溶解或分散于例如甲醇或本发明的组分(B)的极性溶剂中且接着添加至反应系统,溶解于由式(2)表示的在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物中。其优选地在引发硅氢化反应(主反应)之前添加,但也可添加以抑制在主反应之后、在后处理期间或在制造之后发生的副反应。用于溶解例如羧酸碱金属盐的极性溶剂可任选地通过在主反应之前或之后的汽提来去除。

[0173] [任选的纯化/臭味减少]

[0174] 取决于本发明的聚醚改性的硅酮的既定用途,当粗产物需要纯化或臭味减少时,可使用所属领域中常用的任何纯化方法,如氢化、与酸性物质接触或去除所得醛。尽管不限于这些方法,实例包括JP 2007-186557A的第0031段中提出的第一和第二纯化方法、JP 2000-327785 A中提出的臭味减少方法和由本申请人在JP 2011-116902 A中提出的使用酸性无机盐的处理方法。当使用这些纯化方法时,由聚醚改性的硅酮组合物产生的有害醛的量可预先最小化。这些纯化产物从低排放的角度也是有利的,且适用作用于建筑材料、汽车工业(例如汽车内饰)、例如床和沙发的家具以及寝具和衣服的聚氨基甲酸酯泡沫的泡沫稳定剂。这些纯化产物具有改进的作为化妆品材料的有用性。

[0175] [无溶剂的硅氢化反应→添加组分(B)]

[0176] 本发明的聚醚改性的硅酮组合物可有利地使用包含至少引发有机氢聚硅氧烷与在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物之间的基本无溶剂硅氢化反应,和通过添加充当组分(B)的单醇有机化合物来稀释或加速反应的步骤的方法来制造。反应溶液可在完成反应之后在不存在溶剂的情况下通过添加组分(B)稀释或组分(B)可在反应完成之前在无溶剂

反应期间添加。此制造方法一般不需要汽提步骤。由于本发明的聚醚改性的硅酮具有作为泡沫稳定剂的极好性能,更可能出现泡沫稳定化。因此,当反应在例如甲苯的溶剂存在下进行,且溶剂在减压下去除(汽提)时,工业生产循环时间可随时间推移增加,因为所得的泡沫未打破且填充反应容器的上部部分。在不存在溶剂的情况下引发反应可消除此工业问题。当反应在不存在溶剂的情况下引发,且充当组分(B)的单醇有机化合物在反应已进行至一定程度之后添加时,由加成反应所致的粘度增加得到抑制,改进搅拌效率和反应性。

[0177] [在组分(B)存在下的硅氢化反应]

[0178] 本发明的聚醚改性的硅酮组合物可有利地使用包含至少在充当组分(B)的单醇有机化合物存在下引发或促进有机氢聚硅氧烷与在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物之间的硅氢化反应的步骤的方法来制造。在此制造方法中,可存在除组分(B)以外的溶剂或稀释剂。如果不存在,则不需要汽提过程。当还存在除组分(B)以外的溶剂或稀释剂时,仅当其必须在反应完成之后被去除时才需要汽提步骤。此方法减少前述制造方法中提到的与发泡和工业生产效率下降有关的问题。当不使用除组分(B)以外的溶剂时,不需要例如溶剂交换的额外步骤。由于组合物的粘度从反应开始便被压制,搅拌效率和反应效率极好。这可以显著改进所得聚醚改性的硅酮组合物的质量和在用作表面活性剂或泡沫稳定剂时的官能性。

[0179] [在不同挥发性有机溶剂(B')存在下的硅氢化反应→与组分(B)的溶剂交换]

[0180] 本发明的聚醚改性的硅酮组合物可有利地使用包含至少在不同于组分(B)的挥发性有机溶剂(B')存在下引发或促进有机氢聚硅氧烷与在分子链的一端具有烯基的聚醚化合物之间的硅氢化反应,和进行挥发性有机溶剂(B')与充当组分(B)的单醇有机化合物的溶剂交换的步骤的方法来制造。

[0181] 对用于此方法的挥发性有机溶剂(B')没有特定限制,只要其不同于组分(B)且具有低于组分(B)的沸点。可使用60°C或更高且小于200°C的沸点。实例包括非卤化溶剂,如乙醇、异丙醇、1-丁醇、叔丁醇、环己醇、环己酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、异十二烷、甲苯、二甲苯、均三甲苯、1,4-二噁烷、二丁醚、苯甲醚、4-甲基苯甲醚、乙苯、乙氧基苯、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、2-甲氧基乙醇(乙二醇单甲醚)、二乙二醇二甲醚、二乙二醇单甲醚、乙酸1-甲氧基-2-丙酯、乙酸1-乙氧基-2-丙酯、八甲基环四硅氧烷和六甲基二硅氧烷,以及卤化溶剂,如三氟甲基苯、1,2-双(三氟甲基)苯、1,3-双(三氟甲基)苯、1,4-双(三氟甲基)苯、三氟甲基氯苯、三氟甲基氟苯和氢氟醚。这些挥发性有机溶剂可单独或以两种或更多种的混合物使用。

[0182] 在用于本发明的聚醚改性的硅酮的合成反应已完成之后和在已通过汽提去除挥发性有机溶剂(B')之后,可与充当组分(B)的单醇有机化合物进行溶剂交换。在使用例如甲苯的挥发性有机溶剂(B')进行的硅氢化反应步骤中,衍生自聚合聚醚改性的硅酮的泡沫有时通过搅拌稳定化。在工业生产方法中,恰当控制剥离期间的真空度、加热温度和搅拌速度是优选的。为了压制由剥离过程期间的泡沫产生所致的任何生产时间增加,反应可在压力已减小至某一程度之后引发。

[0183] 对于溶剂交换方法没有特定限制。举例来说,在使用例如甲苯的挥发性有机溶剂(B')的硅氢化反应步骤中,溶剂交换可在已使用如JP H08-156143 A中所述的旋转蒸发器去除有机溶剂之后与充当组分(B)的单醇有机化合物进行。

[0184] 如上文所提及,本发明中的液体聚醚改性的硅酮可使用许多不同方法产生。但是,从通过避免发泡问题来使生产过程更高效的角度,不包括汽提过程的方法为优选的。在组分(B)存在下引发硅氢化反应的方法为尤其优选的。

[0185] 确切地说,用于本发明的液体聚醚改性的硅酮的合成反应可使用连续硅氢化方法,使用本发明的组分(B)和任选地组分(C)来进行。在组分(B)存在下进行的连续硅氢化方法可应用于基于有机氢聚硅氧烷的聚醚改性的硅酮组合物的合成,所述有机氢聚硅氧烷具有相对较高的聚硅氧烷聚合度和相对较高的粘度。如在分批法的情况下,具有极好质量和乳化/泡沫控制性能的聚醚改性的硅酮组合物可以低成本大量地连续生产。

[0186] [用于本发明化合物:表面活性剂等]

[0187] 由于本发明的聚醚改性的硅酮组合物在分子中具有硅酮部分和聚醚部分,所述部分具有彼此不同的亲水性特性,其可无限制地用于任何使用常规聚醚改性的硅酮的应用中。换句话说,其可无限制地用于表面活性剂、泡沫稳定剂、纤维润滑剂或具有其它聚合材料的反应性原料中。另外,由于本发明的聚醚改性的硅酮具有与充当组分(B)分散介质的特定单醇有机化合物的极好相容性且由于整体组合物就工业产率、有用性、混配稳定性、处理和可加工性以及储存稳定性来说极好,其可甚至在尚未经历就成本、处理和可加工性来说的改进的领域中容易地大量使用。确切地说,本发明的聚醚改性的硅酮组合物适用作用于工业或化妆品用途的表面活性剂,且可用于油漆、涂料、建筑材料、化妆品、亲水性赋予剂、表面处理剂和可发泡树脂组合物中。没有特定限制。此外,源自其充当表面活性剂,本发明组合物可用作油漆添加剂、乳化剂、增溶剂、用于聚氨基甲酸酯泡沫的泡沫稳定剂或化妆品原料。

[0188] [用于本发明化合物:泡沫稳定剂]

[0189] 本发明的聚醚改性的硅酮组合物可有利地用作用于泡沫控制和稳定化的表面活性剂,即用作泡沫稳定剂,用于生产可发泡树脂,有甚是聚氨基甲酸酯泡沫。确切地说,本发明组合物可用于控制开孔率(控制泡沫的透气性),而非仅作为简单的泡孔稳定剂。预混溶液的均质性和稳定性极好,且与用于形成泡沫的乳液组合物中的组分的相容性也极好。此外,当这与JP H08-156143A中描述的(AB)_n型聚醚-聚硅氧烷嵌段共聚物组合物一起使用时,可在微孔应用和慢回弹泡沫应用中实现泡孔保持力和微泡孔化,即细胞保持力和低密度泡沫两者。在柔性泡沫应用中,所需的透气性可通过调节本发明中的组分(A)和组分(B)的共混比来实现。在硬质泡沫应用中,闭孔率和泡孔尺寸可受调节本发明中的组分(A)和组分(B)的混合比来控制。

[0190] 在本发明的聚醚改性的硅酮组合物中,组分(B)分散介质可基于用于合成反应的有机氢聚硅氧烷原料的硅氧烷聚合度而选择。聚醚改性的硅酮的总分子量和引入的聚醚改性的基团的数目可以容易地设计和调节。另外,表面活性和与氨基甲酸酯泡沫系统的亲和力可受调节聚醚部分的EO/PO%和尺寸以及将羟基或疏水基团引入至聚醚改性的端基部分而控制。确切地说,获自组分(B)存在下进行的硅氢化反应的本发明的聚醚改性的硅酮组合物一般具有快速反应速率且不需要高温汽提步骤。因此,对性能具有不良影响的副反应的进展可降至最低。因此,改性硅酮展现作为用于泡孔控制或泡孔稳定化的表面活性剂的极好效果,所述效果在所有需要泡沫稳定剂的分子量极低的设计的聚氨基甲酸酯泡沫调配物中稳定且可再现。这些调配物的实例包括需要中间分子量泡沫稳定剂的高回弹性泡沫和

硬质泡沫、需要难以在稳定生产中使用的分子量(高粘性液体)泡沫稳定剂的柔性泡沫和微孔泡沫。

[0191] 本发明的聚醚改性的硅酮组合物可使用广泛选择的生产步骤,且当已设计所需的聚醚改性的硅酮时,泡沫控制问题在生产过程期间不出现或容易地消除。产率极好,与工业生产成本有关的制造和应用问题已全面地解决,含有新颖聚醚改性的硅酮组合物的泡沫稳定剂可完全引入市场,且可使用高性能原料。

[0192] [聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物]

[0193] 这些泡沫稳定剂用于聚氨基甲酸酯泡沫的制造。因此,本发明的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物关于类型、特征和所应用的调配物不受限,只要其含有本发明的聚醚改性的硅酮组合物作为泡沫稳定剂。

[0194] [泡沫类型]

[0195] 聚氨基甲酸酯泡沫一般被分类为硬质或柔性。更确切地说,其大致被分类为软氨基甲酸酯泡沫、高回弹性氨基甲酸酯泡沫、硬质氨基甲酸酯泡沫和专用泡沫。由于本发明的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物就分子量设计和处理来说极好,其具有在所有聚氨基甲酸酯泡沫调配物中作为泡沫稳定剂的极好效果。

[0196] 柔性氨基甲酸酯泡沫广泛用作沙发和床中的缓冲材料,和用于汽车的薄板。由于柔性板坯泡沫的原料粘度相对较低且膨胀比高,泡孔膜在泡孔增长期间的稳定性是关键。相对较高分子量泡沫稳定剂(聚醚改性的硅酮)非常适合于这些系统。为了确保与No.3000多元醇的相容性,广泛使用具有相对较高丙烯/氧化物比的接枝改性的聚醚。由于改性聚醚末端未封端的类型(羟基)具有闭孔增强效应,聚醚末端封端的类型(通常为甲氧基封端)广泛用于帮助促进泡孔膜连通。本发明的聚醚改性的硅酮组合物为具有相对较高分子量和低排放(或低雾化)泡沫稳定剂的表面活性剂(含有上述单醇有机化合物中的一种),且可有利地用于此系统中。柔性热模调配物由与软板坯调配物类似的氨基甲酸酯储备溶液系统组成且具有高反应性。确保高透气性是重要的,因为其填充于模具中。本发明的聚醚改性的硅酮组合物可用于实现高透气性且可用于此类调配物。

[0197] 阻燃剂泡沫相容的泡沫稳定剂定义为减少在调配期间添加的阻燃剂的量的泡沫稳定剂和减少添加阻燃剂对泡沫特性的副作用的泡沫稳定剂。但是,硅酮泡沫稳定剂的定位一般是作为阻燃剂。这是因为硅酮泡沫稳定剂由于表面活性效应而汇集于热熔融泡沫的液体表面上且预防碳化。因此,具有相对较低硅酮含量和较低泡沫控制活性的泡沫控制剂适用于阻燃剂泡沫。本发明的聚醚改性的硅酮组合物可用作阻燃剂泡沫相容的泡沫稳定剂。

[0198] 由于高回弹性(HR)泡沫主要用作用于汽车座椅的模塑泡沫,需要改进的可塑性和透气性。泡孔膜稳定化在HR泡沫中相对容易,因为系统粘度和反应性较高。由于连通未发生,必须预防例如由泡沫内部累积的气体所致的裂化和在从模具释放之后收缩的问题。出于此原因,广泛使用具有极弱泡沫控制和良好开孔特性的泡沫控制剂。此类型的泡沫稳定剂被设计成具有极低分子量且特征在于早期组分乳化和极弱泡孔膜保持力。

[0199] 在此系统中,还使用具有未改性的聚醚的相对较低分子量二甲基聚硅氧烷。当与聚醚改性的硅酮组合时,这些可充当赋予稳定泡沫控制活性(可塑性)的泡沫控制剂,且可通过优化分子量分布来调节开孔性和泡沫控制强度。

[0200] 需要高活性的基于TDI的调配物包括赋予强力泡沫控制和精细泡孔能力的那些，且需要相对较强闭孔活性的基于MDI的调配物包括赋予弱泡孔控制、良好压碎特性和高透气性的那些。当组合强和弱泡沫控制时，泡孔尺寸和透气性得以调节。此系统特异性技术广泛用于生产。

[0201] 但是，广泛用于高回弹性泡沫应用的极低分子量聚醚改性的硅酮和低分子量二甲基聚硅氧烷具有窄加工范围（泡沫调配物的自由度和容限较窄）。可包括合适量的聚醚改性的硅酮组合物以解决此问题。

[0202] 硬质氨基甲酸酯泡沫广泛用作建筑和冰箱中的绝热材料，因为其重量轻、具有极好绝热特性且具有高产率。为了改进硬质氨基甲酸酯泡沫的绝热特性，泡孔尺寸必须尽可能小。最终泡沫中的泡孔的数目和在氨基甲酸酯发泡液体的初始搅拌期间分散的夹带气泡的数目几乎相同。因此，增强初始搅拌期间的乳化的泡沫控制剂为理想的。但是，泡沫更可能在泡孔更精细时收缩。此处，收缩通过使用相对较低发泡活性调配物和通过增加泡孔尺寸来预防。另外，具有极好阻燃性的聚异氰脲酸酯泡沫被归类为一种类型的硬质氨基甲酸酯泡沫。

[0203] 在过去用作硬质聚氨基甲酸酯泡沫中的发泡剂的HCFC 141b现在受监管以保护环境，且用作替代物的HFC化合物将可能在近期受监管。发泡剂对氨基甲酸酯泡沫调配物的影响是显著的，且大部分合适的泡沫稳定剂必须基于泡沫的类型而选择。

[0204] 在使用大量水的HFC调配物中，初始乳化力低于与氨基甲酸酯储备溶液系统更相容的HCFC-141b调配物。因此，良好泡孔可通过调配具有高泡沫控制活性的泡沫控制剂来获得。在环戊烷调配物中，存在从储存稳定性的角度需要预混物相容性的情况。在此情况下，与基础多元醇的相容性是重要的，且具有与改性聚醚的高EO（环氧乙烷）比和末端羟基（-OH）的那些展现相对良好相容性。由于本发明组合物与使用HFC和环戊烷的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物具有极好相容性，充当有效泡沫稳定剂的发泡剂可被调配成用于硬质聚氨基甲酸酯泡沫调配物或预混物。另外，由于本发明组合物为低排放（或低VOC）泡沫稳定剂，预期其具有减少或缓解病态建筑综合症问题的效果。

[0205] 本发明的聚醚改性的硅酮组合物优选为包含中分子量至相对较高分子量表面活性剂和特定单醇有机化合物的泡沫稳定剂。必要时，可调节乳化性、分子量和末端官能团。因此，其可无限制地使用，甚至用于水发泡硬质氨基甲酸酯泡沫。

[0206] 专用泡沫包括半硬质泡沫，其为柔性泡沫与硬质泡沫之间的中间材料；低回弹性泡沫，其源自柔性泡沫但由于其独特粘弹性特性而具有独特应用和状态；称为自结皮（integral skin）的高密度泡沫，其用于鞋底；和使用机械发泡（机械起泡）方法产生的微孔泡沫。

[0207] 另外，使用聚酯型多元醇而非非常用做氨基甲酸酯泡沫中的原料多元醇的聚醚型多元醇产生的泡沫称为酯泡沫，这些是根据如上文所述的泡沫特征来分类。

[0208] 由于硬质泡沫在大部分应用中强调绝热，通常需要具有高闭孔率的闭孔泡沫。但是，在一些应用中，强调的是尺寸稳定性，且选择表面活性剂和泡沫组合物调配物以产生部分开孔泡沫。在通用柔性泡沫中，聚氨基甲酸酯结构由使多元醇与异氰酸酯反应而形成，且发泡归因于反应热和发泡剂。设计这些以使得结构中的所有泡孔（气孔）膜在结构由于交联而停止强度增加时破裂（开放）且在力矩下连通（连续通风）。

[0209] 尽管低回弹性泡沫的调配物与通用柔性泡沫类似,但将具有粘弹性的结构元件并入原料多元醇中。出于此原因,难以使泡孔沟通且具有高开孔效应的表面活性剂的重要性增加。在通过HR和机械发泡方法获得的高密度微孔泡沫的领域中,已由控制开孔率产生各种应用。

[0210] 本发明的聚醚改性的硅酮组合物为可用于控制开孔率的泡沫控制剂,且不仅可用作泡沫稳定剂,且还可用于甚至在通过机械发泡获得的高密度微孔泡沫以及其它硬质泡沫和柔性泡沫中控制开孔率。

[0211] 优选地,本发明的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物包含:

[0212] (a) 多元醇;

[0213] (b) 聚异氰酸酯;

[0214] (c) 催化剂;

[0215] (d) 含有根据实施方案1至7中任一项所述的聚醚改性的硅酮组合物的泡沫稳定剂;和

[0216] (e) 任选地至少一种选自由以下组成的群组的额外组分:除组分(d)以外的泡沫稳定剂、发泡剂、稀释剂、增链剂、交联剂、水、非水性发泡剂、填充剂、增强剂、颜料、染料、着色剂、阻燃剂、抗氧化剂、抗臭氧剂、紫外光稳定剂、抗静电剂、杀真菌剂和抗微生物剂。以下是每种组分的描述。

[0217] [(a) 多元醇]

[0218] 多元醇的实例包括聚醚多元醇和聚酯多元醇。聚醚多元醇的实例包括通过添加环氧烷至多元醇、糖、酚、酚衍生物或芳族胺而获得的那些。特定实例包括通过添加环氧烷至甘油、丙二醇、二丙二醇、乙二醇、二乙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、蔗糖、山梨醇、酚醛清漆、壬基苯酚、双酚A、双酚F、甲代亚苯基二胺和二苯基甲二胺中的一种或两种类型而获得的那些。聚酯多元醇的实例包括通过多官能羧酸,如己二酸、邻苯二甲酸或丁二酸,和多官能性羟基化合物,如甘油、丙二醇、二丙二醇、乙二醇、二乙二醇、三羟甲基丙烷或异戊四醇的缩合聚合产生的具有末端羟基的多元醇。多元醇可以单独或以两种或更多种的组合使用。从赋予聚氨基甲酸酯泡沫低排放特性的角度,重要的是选择包括于多元醇中的高分子量非挥发性添加剂(如抗氧化剂和稳定剂)。

[0219] 用于制备本发明的聚氨基甲酸酯泡沫的优选的多元醇每分子具有2至8个羟基且具有200至10,000、优选地500至7,500的数目平均分子量。适用的聚醚多元醇的实例包括Voranol 220-028、Voranol 220-094、Voranol 225、Voranol 270、Voranol 490和Voranol 800(陶氏化学公司(Dow Chemical Company))以及Arcol 11-34(拜耳材料科学(Bayer Material Science))。

[0220] 如聚醚多元醇和聚酯多元醇的多元醇通常具有在约15至约700范围内的羟值(hydroxyl number/hydroxyl value)。羟值对于柔性泡沫优选为约20至60,对于半柔性(或半硬质)泡沫优选为约100至300,且对于硬质泡沫优选为约250至700。在柔性泡沫中,优选的官能值,即多元醇中每个多元醇分子的羟基的平均数目为约2至约4,且更优选为约2.3至约3.5。在硬质泡沫中,优选的官能值为约2至约8,且更优选为约3至约5。

[0221] 本发明的泡沫稳定剂可在大部分聚氨基甲酸酯泡沫中用作泡沫稳定剂。使用量为每100质量份多元醇0.3至8.0质量份,优选地0.5至4.0质量份,且更优选地1.0至2.0质量份

的聚醚改性的硅酮组合物中的聚醚改性的硅酮(A)。

[0222] [(b) 聚异氰酸酯]

[0223] 所属领域中常用的任何有机聚异氰酸酯可用作聚异氰酸酯。最常见实例为甲代亚苯基二异氰酸酯(在下文为“TDI”)和二苯基甲烷二异氰酸酯(在下文为“MDI”)。TDI为异构体的混合物,即100%2,4-异构体,2,4-异构体/2,6-异构体=80/20、65/35(每个的质量比)。还可使用含有多官能性焦油的粗TDI。MDI 可以是主要由4,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯构成的纯产物,或含有三核多核物质或更高的聚合MDI。

[0224] 在这些异氰酸酯化合物中,MDI通常用于产生硬质聚氨基甲酸酯泡沫且 TDI通常用于产生柔性聚氨基甲酸酯泡沫。

[0225] MDI异氰酸酯预聚物是通过使MDI与多元醇反应而获得,使用例如脲酮亚胺改性来改性,且与上文所述的MDI衍生物以任何比例组合。还可以使用二异氰酸甲苯酯(TDI)。这包括通过使2,4-和2,6-异构体以及TDI与多元醇反应获得的TDI的异氰酸酯预聚物,和改性型式,如使用其它芳族或脂肪族聚异氰酸酯或脲酮亚胺改性的聚异氰酸酯和其预聚物。聚异氰酸酯的混合物也在本发明的范围内。

[0226] 相对于其它材料的量的添加至调配物的聚异氰酸酯的量由“异氰酸酯指数”表示。“异氰酸酯指数”为使用的聚异氰酸酯的实际量除以与反应混合物中的所有活性氢反应所需的聚异氰酸酯的化学计算量乘以100。用于本发明方法的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物的异氰酸酯指数一般为60至140。通常,异氰酸酯指数对于柔性TDI泡沫为85至120,对于模塑TDI泡沫或高回弹性(HR)泡沫为90至105,对于模塑MDI泡沫为70至90,且对于硬质MDI泡沫为90至 130。一些聚异氰脲酸酯硬质泡沫在250至400的高折射率下制造。

[0227] [(c) 催化剂]

[0228] 实例包括乙酰丙酮酸镍、乙酰丙酮酸铁、基于锡的催化剂、基于铋的催化剂、基于锌的催化剂、基于钛的催化剂、铝络合物、锆络合物、辛酸钾、乙酸钾、乙酸钠、辛酸钠、在表面上具有固体酸位点的金属氧化物粒子、三亚乙基二胺、如双(二甲氨基乙基)醚的叔胺氨基甲酸酯催化剂、咪唑衍生物、羧酸季铵盐、慢作用叔胺催化剂、一般叔胺催化剂、低排放叔胺催化剂、无排放叔胺催化剂和获自Air Products的DABCO(注册商标)催化剂。

[0229] 在这些催化剂中,基于胺的催化剂在生产硬质聚氨基甲酸酯泡沫中为优选的且基于胺的催化剂和基于锡的催化剂的组合在生产柔性聚氨基甲酸酯泡沫中为优选的。

[0230] [(d) 含有本发明的聚醚改性的硅酮组合物的泡沫稳定剂]

[0231] 在上文所述的本发明的聚醚改性的硅酮组合物中,用于泡沫稳定剂的聚醚部分的硅酮的类型与泡沫树脂的类型之间通常存在相关性或相容性。以下为从低分子量泡沫稳定剂适合的泡沫到高分子量泡沫适合的泡沫的顺序:高回弹性泡沫<硬质泡沫<柔性泡沫<微孔泡沫。

[0232] 由于泡沫稳定剂分子中的聚醚部分的结构对泡沫尺寸具有显著影响,以下技术可应用于本发明的聚醚改性的硅酮组合物,即选择具有高EO含量的聚醚结构以减小泡孔尺寸和透气性,选择具有高分子量的聚醚以稳定和保留气泡,扩大加工范围和扩大聚醚部分的分子量分布,如使用在原料中具有不同分子量和结构的聚醚以在更宽范围的应用和处方内扩大相容性。从相容性的角度,通常需要在主要聚氨基甲酸酯原料中包括具有PPG结构的多元醇,和在泡沫调配物中的聚醚改性的硅酮的聚醚部分中包括PO(亚丙基氧基)链。

[0233] 这些要求取决于使用本发明的聚醚改性的硅酮组合物的聚氨基甲酸酯泡沫的类型。但是,表面活性和与氨基甲酸酯泡沫系统的亲和力可受调节由式(2)表示的有机氢聚硅氧烷的类型和由式(3)表示的具有末端烯基的聚醚的类型、调节反应比率、调节聚醚部分的E0/P0%和尺寸以及将羟基或疏水基团引入至共聚物的末端控制。这允许以较大自由度设计泡沫稳定剂。

[0234] [(e) 任选组分]

[0235] 水和非水性发泡剂在聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物的任选组分(e)中特别重要。水通过与聚异氰酸酯反应以形成二氧化碳气体而充当化学发泡剂。一种或多种非水性物理或化学发泡剂也可包括于反应混合物中。存在一些不使用水的调配物。这些发泡剂的实例包括氢氟碳(如HFC-245fa和HFC-134a)、氢氟烯烃(如HFO和HCF0)、低沸点烃(如异戊烷、环戊烷和正戊烷)、超临界二氧化碳和甲酸。

[0236] 水在柔性和硬质泡沫两者中频繁用作反应性发泡剂。在柔性板坯泡沫的生产中,水可以每100份多元醇2至6.5份、通常3.5至5.5份的浓度使用。TDI模塑泡沫或高回弹性(HR)泡沫中的水的量通常为3至4.5份。MDI模塑泡沫中的水的量通常为2.5至5份。硬质泡沫中的水的量可为0.5至5份,通常为0.5至1份。物理发泡剂,如基于挥发性烃、卤代烃或其它非反应性气体的发泡剂也可用于生产本发明的聚氨基甲酸酯泡沫。硬质绝缘泡沫使用大量的挥发性烃或卤代烃发泡。优选的发泡剂包括氢氯氟碳化合物(HCFC)和挥发性烃,如戊烷和环戊烷。也可使用氢氟烯烃(HFO、HCF0)。在柔性板坯泡沫的生产中,水为主要发泡剂,但其它发泡剂可用作辅助发泡剂。对于柔性板坯泡沫,优选的辅助发泡剂包括二氧化碳和二氯甲烷。高回弹性(HR)泡沫不使用惰性辅助发泡剂或使用比板坯泡沫更少的辅助发泡剂。但是,在一些模塑技术中,使用二氧化碳至关重要。使用的发泡剂的量取决于所需泡沫密度和泡沫硬度而变化。使用的烃发泡剂的量可例如在痕量至每100份多元醇50份的范围内,且CO₂为例如约1%至约10%。

[0237] 但是,在尤其使用水、焦氟碳和低沸点烃作为发泡剂进行化学发泡的聚氨基甲酸酯泡沫的微孔应用中,硬度可能过低,最终产物所需的尺寸精确性可能难以获得,且例如拉伸强度和耐磨性的机械强度可能不充分。因此,通常使用机械发泡生产高密度泡沫。此处,通过机械搅拌引入的空气或氮气形成气泡核。

[0238] 多元醇a)、聚异氰酸酯b)、催化剂c)、本发明的聚醚改性的硅酮组合物d)和任选组分e)(如用于获得聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物的水和非水性发泡剂)可在下文指示的宽范围内改变。这些宽范围的原因是允许基于泡沫特性、预期应用、泡沫类型和所用设备来调节聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物的配方。

[0239] 形成组合物的组成范围的实例如下:6至85质量份的多元醇a)、10至80质量份的聚异氰酸酯b)、0.01至5.0质量份的催化剂c)、0.1至20质量份的本发明的聚醚改性的硅酮组合物d)和任选地0至9质量份的水和0至45质量份的非水性发泡剂。

[0240] 可包含于聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物中的水的质量量优选在相对于多元醇的0至10%的质量等效范围内。

[0241] 其它任选组分e)包括所属领域中常用的任何添加剂。实例包括其它聚合物和/或共聚物、稀释剂、增链剂、交联剂、填充剂、补强剂、颜料、染料、着色剂、阻燃剂、抗氧化剂、抗臭氧剂、UV光稳定剂、抗静电剂、杀真菌剂和抗微生物剂。这些可包含于常用范围内。从赋予

低排放特征的角度,任选组分必须仅由不从泡沫转移或挥发的材料构成。重要的是聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物的设计使得此类材料混配于泡沫调配物中。

[0242] 这些任选组分e)包括充当交联剂或增链剂的聚羟基封端的化合物,其具有每分子2至8个羟基和62至500的分子量。每分子具有3至8个羟基的交联剂包括甘油、三羟甲基丙烷、异戊四醇、甘露醇和山梨醇。具有两个羟基的适用增链剂的实例包括二丙二醇、三丙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,4-丁二醇、乙二醇、2,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇和新戊二醇。还可使用二乙醇胺和单乙醇胺。

[0243] 这些任选组分e)还包括填充剂,例如矿物填充剂和填充剂的组合。填充剂用于改进密度、物理性能(如机械性能和声吸收)、阻燃性和成本性能,如碳酸钙。其它填充剂包括降低泡沫生产成本的填充剂氢氧化铝,和其它阻燃剂填充剂硫酸钡,和用于声吸收的其它高密度填充剂,和用于进一步减小泡沫密度的玻璃和聚合物微球体。用于改进泡沫的机械性能(如硬质和柔性)的高纵横比填充剂和补强剂包括人工纤维(如压碎玻璃纤维和石墨纤维)、天然矿物纤维(如硅灰石)、动物纤维(如羊毛)、植物纤维(如棉)、人工片状纤维(如压碎玻璃)和天然矿物片状填充剂(如云母)。还可添加颜料、染料和着色剂。在本发明中,当有机阻燃剂、抗臭氧剂、抗氧化剂、热和热-氧分解抑制剂、UV稳定剂和UV吸收剂欲添加至泡沫形成组合物时,可以考虑防止或抑制所得泡沫的热、光和/或化学降解的任何添加剂。还可包括所属领域中常用的任何抗静电剂、杀细菌剂、抗微生物剂和气体褪色抑制剂。

[0244] 获自本发明的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物的聚氨基甲酸酯泡沫优选为硬质泡沫、半硬质泡沫、高回弹性(HR)泡沫、柔性泡沫和微孔泡沫。

[0245] 现有生产方法可用于从本发明的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物生产聚氨基甲酸酯泡沫的过程。举例来说,在柔性泡沫的情况下,聚氨基甲酸酯泡沫可使用一步发泡法、半预聚物方法或预聚物方法生产。柔性泡沫通常以板坯泡沫形式在工业上生产。一些板坯泡沫通过将反应物混合物注射至大箱子中来生产(称为箱式发泡的不连续方法),但常规板坯备料泡沫通过将反应混合物排放至纸衬里输送机上而连续制造。发泡和硬化在输送机前进时发生,且泡沫在从发泡器离开时被切割成大块。

[0246] 在硬质泡沫的情况下,制造方法取决于预期目的和应用。举例来说,“喷雾发泡”为一种系统,其中聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物经喷射、发泡且就地凝固。“层压板”主要用作预制建筑物中的保温材料。这些也称为“绝缘板”和“连续层压板备料”。在层压板的生产中,发泡的泡沫形成组合物经由彼此面向的竖直表面材料之间的辊连续供应,且在流动时固化以获得具有约10cm的厚度的最终板。“电器泡沫”为仅仅用于使冰箱绝热的泡沫,且通过工厂中的全自动注塑成型工艺生产。在此情况下,泡沫形成组合物注射至其起泡且固化的模具中。泡沫直至工艺完成才从模具移出。冰箱泡沫的特征为水不用作发泡剂以改进绝热特性(因为二氧化碳易于传热)。“现场注射”为泡沫形成组合物在其发泡和固化的现场注射至模具中的系统。这是指除冰箱以外的应用。

[0247] “微孔泡沫”为使用称为机械起泡系统的机械发泡系统生产的专用的均质、精细、高密度泡沫。此处,不使用发泡剂。替代地,通过机械搅拌引入空气或氮气以形成气泡核。

[0248] 低回弹性泡沫是一种类型的专用泡沫或柔性泡沫且如同其它柔性泡沫和HR泡沫以板坯或模具形式制造。在板坯产品中,将备料混合物倒入至连续输送机上。通常,具有1至2m的截面宽度和0.2至0.6m的高度的板坯以正方形或圆形形状连续发泡,且接着以面包烤

模形状切割为预定长度(通常为1到2 m)。这些板坯通常以此形式运送至加工部位,在所述加工部位从板坯切出和加工各种形状的产品。模制产品通过将储备溶液倒入塑料或金属模具中进行发泡,且接着从模具移出来制备。具有复杂形状的产品可在高尺寸精确性下大量地模制。

[0249] 尽管可选择适当的聚氨基甲酸酯泡沫制造方法,但本发明的聚醚改性的硅酮组合物可在任何以下专利公开案的说明书中(尤其在实例中)描述的任何聚氨基甲酸酯泡沫生产过程中替换基于硅酮的泡沫稳定剂、基于硅酮的表面活性剂或基于硅酮的共聚物表面活性剂。应注意,制造装置公开于这些专利文献的说明书和实例中。所属领域的技术人员可替换组分中的一些和改变制造条件中的一些以改变例如粘度。

[0250] -JP 2005-534770 A、JP 2005-534770 A和JP 2010-535931 A中描述的聚氨基甲酸酯泡沫的生产方法

[0251] -JP 2010-539280 A中描述的开孔聚氨基甲酸酯的生产过程

[0252] -JP 2012-246397 A和JP 2009-265425 A中描述的含有氨基甲酸酯泡沫的密封材料

[0253] -JP 2012-082273 A、JP 2010-247532 A、JP 2010-195870 A和JP 2002-137234 A中描述的氨基甲酸酯泡沫的生产过程

[0254] 通过将本发明的聚醚改性的硅酮组合物应用于这些专利公开案中的生产方法而获得的聚氨基甲酸酯泡沫包含于本发明的范围内。毋庸置疑,关于使用本发明的聚醚改性的硅酮组合物的聚氨基甲酸酯泡沫的本发明的范围不限于这些实例。

[0255] [化妆品原料和化妆品]

[0256] 本发明的聚醚改性的硅酮组合物适用作化妆品原料,并且如上文所述,其可以相对较低成本在工业生产方法中生产,且可以高附加值和低价值供应。

[0257] 本发明还涉及含有此类聚醚改性的硅酮组合物的化妆品。这些化妆品包括含有所属领域中常用的聚醚改性的硅酮、甘油改性的硅酮或聚醚改性的硅酮的化妆品组合物、用于这些化妆品的化妆品原料组分、这些组分的组合和这些组分的用途。

[0258] 特定实例包括含有本发明的聚醚改性的硅酮组合物的皮肤化妆品和发用化妆品。

[0259] 对本发明的皮肤化妆品的形式没有特定限制,只要其含有本发明的聚醚改性的硅酮组合物。其可采用溶液、乳膏、固体、半固体、凝胶、或油包水乳液组合物或水包油乳液组合物的形式。更确切地说,本发明的皮肤化妆品可以是基础化妆品,如洗涤剂、乳液、乳膏、防晒乳液、防晒剂、护手霜、清洁剂、按摩液、清洗剂、止汗剂或除臭剂。其还可以是上妆化妆品,如粉底、隔离霜、腮红、口红、眼影、眼线膏、睫毛膏或指甲油。

[0260] 类似地,本发明的发用化妆品组合物可采用各种形式,只要其含有本发明的聚醚改性的硅酮组合物。举例来说,其可溶解或分散于醇、烃或挥发性环硅酮中,或可使用乳化剂分散于水中且以乳液形式使用。其还可与例如丙烷、丁烷、三氯单氟甲烷、二氯二氟甲烷、二氯四氟乙烷、二氧化碳气体或氮气的推进剂组合且用作喷雾。其它形式包括洗发剂、冲洗剂、梳整水、发胶、烫发剂、摩丝(mousse)和染发剂。

[0261] 本发明的化妆品可包括通常用于化妆品的任何添加剂。实例包括水、粉末和着色剂、醇、水溶性聚合物、成膜剂、油、油性胶凝剂、有机改性粘土矿物、表面活性剂、树脂、UV吸收剂、增湿剂、防腐剂、抗菌剂、香料、盐、抗氧化剂、pH调节剂、螯合剂、清新剂、消炎剂、护

肤成分(增白剂、细胞活化剂、粗糙皮肤改进剂、血液循环促进剂、皮肤收敛剂、抗脂溢剂等)、维生素、氨基酸、核酸、激素、笼形化合物、生理学活性物质和芳香剂。本发明的聚醚改性的硅酮组合物可用作含有常规聚醚改性的硅酮、甘油改性的硅酮、糖改性的硅酮和聚醚改性的硅酮的化妆品调配物中的替代物。没有特定限制。可添加至本发明的化妆品和其调配物的各种组分见于专利文献11(WO 2011/049248 A1)的说明书中。

[0262] [先前申请中已公开的调配物]

[0263] 本发明的聚醚改性的硅酮组合物可用于各种外部制剂和化妆品中。在调配物的特定实例中,本发明的聚醚改性的硅酮组合物可替换基于硅酮的表面活性剂的适当组分,所述表面活性剂用于由本申请人在专利文献11(WO 2011/049248 A1)中描述的实例中公开的化妆品和外部制剂的调配实例中。此专利文献中的化妆品和外部制剂的调配实例包括于本发明的范围内。毋庸置疑,本发明不限于化妆品和外部制剂的这些调配实例。本发明的聚醚改性的硅酮组合物可替换用于含有常规基于硅酮的表面活性剂(聚醚改性的硅酮、甘油改性的硅酮和聚醚-聚硅氧烷嵌段共聚物)的化妆品的任何基于硅酮的表面活性剂,且化妆品和外部制剂的这些调配实例包括于本发明的范围内。

[0264] 实例

[0265] 以下为参考实例和比较实例的本发明的更详细描述。应注意,本发明不限于这些实例。在组成式中,Me为甲基,M为 Me_3SiO 基团(或 Me_3Si 基团),D为 Me_2SiO 基团, M^{H} 为 Me_2HSiO 基团,且 D^{H} 为 MeHSiO 基团。M或D中的甲基已经取代基修饰的单元通过M*或D*指示。另外,IPA为异丙醇。

[0266] <实例1-1>可用于硬质和柔性泡沫两者中的表面活性剂

[0267] 向500mL反应容器中馈入43.78g由 $\text{MD}_{43.3}\text{D}_{6.7}^{\text{H}}$ 的平均组成式表示的含SiH基团的有机聚硅氧烷、184.22g由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{24}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6-\text{CH}_3$ 的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚和10g二丙二醇单丁醚(BuDPG),且在氮气流下搅拌内含物时将温度升高至93至98℃。硅氢化反应中的烯丙基/SiH质量比为1.567。一旦添加2.0g铂-2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基四硅氧烷复合物的BuDPG溶液(Pt浓度:0.01重量%),反应溶液在35分钟内透明。进行反应总共2.5小时。随后,收集1g反应溶液且使用碱金属分解气体产生方法验证反应完成。

[0268] 通过这种方式,获得呈透明、均质液体形式的聚醚改性的硅酮组合物,其中由平均组成式 $\text{MD}_{43.3}\text{D}_{6.7}^*\text{M}$ {其中,*= $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{24}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6-\text{CH}_3$ }表示的聚醚改性的硅酮与未反应的聚醚与BuDPG的比为67.2:27.8:5。此处,聚醚部分为环氧乙烷和环氧丙烷的无规加合物。(产率:235g)

[0269] <实例1-2>可用于硬质和柔性泡沫两者中的表面活性剂

[0270] 向500mL反应容器中馈入40.8g由 $\text{MD}_{43.3}\text{D}_{6.7}^{\text{H}}$ 的平均组成式表示的含SiH基团的有机聚硅氧烷、171.7g由 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{24}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6-\text{CH}_3$ 的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚和35g二丙二醇单丁醚(BuDPG),且在氮气流下搅拌内含物时将温度升高至92℃。硅氢化反应中的烯丙基/SiH质量比为1.567。一旦添加2.5g铂-2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基四硅氧烷复合物的BuDPG溶液(Pt浓度:0.02重量%),反应溶液在30分钟内透明。进行反应总共2.5小时。随后,收集1g反应溶液且使用碱金属分解气体产生方法验证反应完成。

[0271] 通过这种方式,获得呈透明、均质液体形式的聚醚改性的硅酮组合物,其中由平均组成式 $MD_{43.3}D_{6.7}^*$ {其中,*= $-C_3H_6O(C_2H_4O)_{24}(C_3H_6O)_6-CH_3$ }表示的聚醚改性的硅酮与未反应的聚醚与BuDPG的比为60:25:15。此处,聚醚部分为环氧乙烷和环氧丙烷的无规加合物。(产率:242g)

[0272] <实例1-3>可用于硬质和柔性泡沫两者中的表面活性剂

[0273] 通过在35mL玻璃瓶中称出25.0g实例1-2中获得的聚醚改性的硅酮组合物,添加3.3g二丙二醇单丁醚(BuDPG),将玻璃瓶加塞,且彻底振荡内含物来获得呈透明、均质液体形式的聚醚改性的硅酮组合物,其中由平均组成式 $MD_{43.3}D_{6.7}^*$ {其中,*= $-C_3H_6O(C_2H_4O)_{24}(C_3H_6O)_6-CH_3$ }表示的聚醚改性的硅酮与未反应的聚醚与BuDPG的比为53:22:25。

[0274] <实例2-1>用于柔性泡沫的表面活性剂

[0275] 向500mL反应容器中馈入50.6g由 $MD_{78}D_{5.0}^H$ 的平均组成式表示的含SiH基团的有机聚硅氧烷、153.4g由 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_{22}(C_3H_6O)_{22}-H$ 的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚和34g二丙二醇单丁醚(BuDPG),且在氮气流下搅拌内含物时将温度升高至90℃。硅氢化反应中的烯丙基/SiH质量比为1.64。一旦添加2.0g铂-2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙炔基四硅氧烷复合物的BuDPG溶液(Pt浓度:0.02重量%),反应溶液在一小时内透明。进行反应总共3小时。随后,收集1g反应溶液且使用碱金属分解气体产生方法验证反应完成。

[0276] 通过这种方式,获得呈液体形式的聚醚改性的硅酮组合物,其中由平均组成式 $MD_{78}D_{5.0}^*$ {其中,*= $-C_3H_6O(C_2H_4O)_{22}(C_3H_6O)_{22}-H$ }表示的聚醚改性的硅酮与未反应的聚醚与BuDPG的比为60:25:15。此处,聚醚部分为环氧乙烷和环氧丙烷的无规加合物。

[0277] <实例3-1>用于柔性泡沫的表面活性剂

[0278] 向500mL反应容器中馈入50.6g由 $MD_{78}D_{5.0}^H$ 的平均组成式表示的含SiH基团的有机聚硅氧烷、65.4g由 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_{12}(C_3H_6O)_{16}-CH_3$ 的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚、65.3g由 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_{25}(C_3H_6O)_{37}-CH_3$ 的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚和58g二丙二醇单丁醚(BuDPG),且在氮气流下搅拌内含物时将温度升高至90℃。硅氢化反应中的烯丙基/SiH质量比为1.58。一旦添加2.0g铂-2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙炔基四硅氧烷复合物的BuDPG溶液(Pt浓度:0.01重量%),反应溶液在一小时内透明。进行反应总共3小时。随后,收集1g反应溶液且使用碱金属分解气体产生方法验证反应完成。

[0279] 通过这种方式,获得呈液体形式的聚醚改性的硅酮组合物,其中由平均组成式 $MD_{78}D_{3.4}^*D_{1.6}^{**}$ {其中,*= $-C_3H_6O(C_2H_4O)_{12}(C_3H_6O)_{16}-CH_3$ }表示的聚醚改性的硅酮与未反应的聚醚与BuDPG的比为55:20:25。此处,聚醚部分为环氧乙烷和环氧丙烷的无规加合物。

[0280] <实例4-1>用于柔性泡沫的表面活性剂

[0281] 向500mL反应容器中馈入48.0g由 $MD_{171}D_{19}^H$ 的平均组成式表示的含SiH基团的有机聚硅氧烷、6.7g由 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_{12}-H$ 的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚(1)、78.9g由 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_{12}(C_3H_6O)_{16}-(CO)CH_3$ 的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚(2)、78.9g由 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_{25}(C_3H_6O)_{37}-(CO)CH_3$ 的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚(3)和37.5g二丙二醇单丁醚(BuDPG),且在氮气流下搅拌内含物时将温度升高至95℃。硅氢化反应中的烯丙基/SiH质量比为1.31。一旦添加9 μ L(对应于0.01g)铂-2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙炔基四硅氧烷复合物催化剂溶液(Pt浓度:24.7重量%),反应溶液在10分钟内为半透明的。在老化2.5小时之后,收集1g反应溶液且使用碱金属分解气体产生方法验证

反应完成。发现转化率为75%且反应未完成。在将温度升高至125℃且将溶液再老化2小时之后,溶液变为透明液体,且转化率达到90%。为了完成反应,将25g BuDPG和14.4g 烯丙基聚醚(2)和(3)中的每一种添加至反应系统,添加9μL(等效于0.01 g)催化剂溶液,且使反应在125℃下继续5小时。因此,反应完成。最终烯丙基/SiH质量比为1.52。液体为褐色透明液体,且发现仅略微量的褐色铂催化剂聚集体(凝胶样)附着至搅拌棒。

[0282] 在过滤后,获得呈透明、均质液体形式的聚醚改性的硅酮组合物,其中由平均组成式 $MD_{171}D^*_{10.9}D^{**}_{5.1}D^{***}_3M$ {其中,*= $-C_3H_6O(C_2H_4O)_{12}(C_3H_6O)_{16}-(CO)CH_3$,**= $-C_3H_6O(C_2H_4O)_{25}(C_3H_6O)_{37}-(CO)CH_3$,***= $-C_3H_6O(C_2H_4O)_{12}-H$ }表示的聚醚改性的硅酮与未反应的聚醚与BuDPG的比为49.3:25.7:25。此处,聚醚部分为环氧乙烷和环氧丙烷的无规加合物。

[0283] <比较实例1-1>可用于硬质和柔性泡沫两者中的表面活性剂

[0284] 向500mL反应容器中馈入43.50g由 $MD_{43.3}D^H_{6.7}M$ 的平均组成式表示的含 SiH基团的有机聚硅氧烷、183.09g由 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_{24}(C_3H_6O)_6-CH_3$ 的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚和44.3g甲苯,且在氮气流下搅拌内含物时将温度升高至75℃。硅氢化反应中的烯丙基/SiH质量比为1.567。接着,添加200ppm氯铂酸的5% IPA溶液(Pt浓度:1.9重量%),且进行反应2小时。随后,收集1g反应溶液且使用碱金属分解气体产生方法验证反应完成。在用 550ppm碳酸氢钠中和之后,反应系统在逐渐减小压力以逐渐馏出甲苯时加热至125℃,同时小心爆沸。在停止甲苯蒸馏和将反应系统维持于40hPa或更小一小时之后,将反应系统冷却至70℃,且再加压。随后,添加28.9g单端烯丙基聚醚(用于稀释)且对混合物进行均质化。接着通过使用硅藻土过滤来进行固液分离。

[0285] 通过这种方式,获得呈液体形式的聚醚改性的硅酮组合物,其中由平均组成式 $MD_{43.3}D^*_{6.7}M$ {其中,*= $-C_3H_6O(C_2H_4O)_{24}(C_3H_6O)_6-CH_3$ }表示的聚醚改性的硅酮与未反应的聚醚的比为62.8:37.2。此处,聚醚部分为环氧乙烷和环氧丙烷的无规加合物。(产率:230g)

[0286] <比较实例1-2>

[0287] 向500mL反应容器中馈入49.0g由 $MD_{43.3}D^H_{6.7}M$ 的平均组成式表示的含 SiH基团的有机聚硅氧烷、206.0g由 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_{24}(C_3H_6O)_6-CH_3$ 的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚和45g二乙二醇单丁醚(BuDEG),且在氮气流下搅拌内含物时将温度升高至80℃。硅氢化反应中的烯丙基/SiH质量比为 1.567。一旦添加10μL(对应于0.012g)铂-2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙基四硅氧烷复合物催化剂溶液(Pt浓度:24.7重量%)且加热至90℃至100℃,反应溶液几乎在40分钟内透明。进行反应总共2.5小时。随后,收集1g反应溶液且使用碱金属分解气体产生方法验证反应完成。但是,发现相当大量(按体积计大致1-2cm³)的褐色铂催化剂聚集体(凝胶样)附着至搅拌棒,且一些凝胶颗粒悬浮于液体中。

[0288] 在过滤后,获得呈液体形式的聚醚改性的硅酮组合物,其中由 $MD_{43.3}D^*_{6.7}M$ {其中,*= $-C_3H_6O(C_2H_4O)_{24}(C_3H_6O)_6-CH_3$ }的平均组成式表示的聚醚改性的硅酮与未反应的聚醚与BuDEG的比为60:25:15。此处,聚醚部分为环氧乙烷和环氧丙烷的无规加合物。

[0289] <比较实例1-3>

[0290] 向500mL反应容器中馈入49.0g由 $MD_{43.3}D^H_{6.7}M$ 的平均组成式表示的含 SiH基团的有机聚硅氧烷、206.0g由 $CH_2=CH-CH_2-O(C_2H_4O)_{24}(C_3H_6O)_6-CH_3$ 的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚和45g由 $C_4H_9-O(C_3H_6O)_{11}H$ 的平均组成式表示的聚丙二醇单丁醚(BuPPG),且在氮气流搅拌内含物时将温度升高至100℃。硅氢化反应中的烯丙基/SiH质量比为1.567。一旦添加

10 μ L(对应于0.012g) 铂-2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基四硅氧烷复合物催化剂溶液(Pt浓度:24.7 重量%),反应溶液在1.5小时内为几乎透明的。进行反应总共3小时。随后,收集1g反应溶液且使用碱金属分解气体产生方法验证反应完成。但是,发现相当大量(按体积计大致1-2cm³)的褐色铂催化剂聚集体(凝胶样)附着至搅拌棒,且一些凝胶颗粒悬浮于液体中。

[0291] 通过这种方式,获得呈液体形式的聚醚改性的硅酮组合物,其中由平均组成式MD_{43.3}D^{*}_{6.7}M{其中,*=-C₃H₆O(C₂H₄O)₂₄(C₃H₆O)₆-CH₃}表示的聚醚改性的硅酮与未反应的聚醚与BuPPG的比为60:25:15。此处聚醚部分为环氧乙烷和环氧丙烷的无规加合物。

[0292] <比较实例4-1>用于柔性泡沫的表面活性剂

[0293] 向500mL反应容器中馈入48.0g由MD₁₇₁D^H₁₉M的平均组成式表示的含 SiH基团的有机聚硅氧烷、6.7g由CH₂=CH-CH₂-O(C₂H₄O)₁₂-H的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚(1)、78.9g由CH₂=CH-CH₂-O(C₂H₄O)₁₂(C₃H₆O)₁₆-(CO)CH₃的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚(2)、78.9g由CH₂=CH-CH₂-O(C₂H₄O)₂₅(C₃H₆O)₃₇-(CO)CH₃的平均组成式表示的单端烯丙基聚醚(3)和37.5g由C₄H₉-O(C₃H₆O)₁₁H的平均组成式表示的聚丙二醇单丁醚(BuPPG),且在氮气流下搅拌内含物时将温度升高至100℃。硅氢化反应中的烯丙基/SiH质量比为1.31。一旦添加9 μ L(对应于0.01g)铂-2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基四硅氧烷复合物催化剂溶液(Pt浓度:24.7重量%),反应溶液在15分钟内为几乎透明的。在老化3.5小时之后,收集1g反应溶液且使用碱金属分解气体产生方法验证反应完成。发现转化率为75%且反应未完成。另外,相当大量的褐色铂催化剂聚集体(凝胶样)附着至搅拌棒。为了完成反应,将25g BuPPG和14.7g烯丙基聚醚(2)和(3)中的每一种添加至反应系统,添加9 μ L(等效于0.01g)催化剂溶液,且在125℃下进行老化3小时。但是,转化率无显著变化。再次添加另外24.6g烯丙基聚醚(2)和(3)中的每一种至反应系统。当在一小时之后观察情况时,液体已胶凝且变得在搅拌棒上结块。此时,测试结束。

[0294] [反应溶剂或稀释剂的特性]

[0295] 为了选择用于聚醚改性的硅酮的合适溶剂,许多工业生产的候选化合物的物理特性展示于表1中。为了考虑用作聚氨基甲酸酯泡沫的泡沫稳定剂和减少从泡沫的迁移,已排除非反应性化合物。也已排除在冬季低温下固化的化合物和具有低闪点的化合物。由表1的化学结构中的(C₃H₆O)-H表示的末端结构可包括异构体。但是,通常形成由CH₂CH(CH₃)-OH表示的仲醇羟基。

[0296] [表1]:用于聚醚改性的硅酮的溶剂(稀释剂)

[0297]

编号	缩写	化学结构*	粘度[cs] (25°C)	凝固点或倾点 [°C]	沸 点 [°C]	闪点 [°C]
RE1	ISA	Me ₂ CH-(CH ₂) ₁₅ -OH	56	< -30	292-302	194
RE2	TEXANOL	Me ₂ CH-(CO)O-CH ₂ CHMe ₂ - CH(OH)-CHMe ₂	13.6	< -50	255-260	120
RE3	PPG	HO(C ₃ H ₆ O) _{6.6} -H	68	45	NA (聚合 物)	180
RE4	BuPPG	丁基-O(C ₃ H ₆ O) _{10.5} -H	70	< -35	NA (湖和 网友)	210
RE5	PG	HO-(C ₃ H ₆ O)-H	47	< -57	187	99
RE6	DPG	HO-(C ₃ H ₆ O) ₂ -H	73	39	232	132
RE7	TPG	HO-(C ₃ H ₆ O) ₃ -H	56	41	265	141
RE8	PhEG	苯基-O-(C ₂ H ₄ O)-H	20.5	14	245	127
RE9	PhDEG	苯基-O-(C ₂ H ₄ O) ₂ -H	> 20.5	< -30	283	160
RE10	PhPG	苯基-O-(C ₃ H ₆ O)-H	21.4	11	241	115
RE11	BuEG	丁基-O(C ₂ H ₄ O)-H	3	< -70	171	62
RE12	BuDEG	丁基-O(C ₂ H ₄ O) ₂ -H	6	< -70	230	107
RE13	BuTEG	丁基-O (C ₂ H ₄ O) ₃ -H	8	48	271	156
RE 14	MeDPG	Me-O(C ₃ H ₆ O) ₂ -H	3.8	- 80	190	79
RE15	BuPG	丁基-O(C ₃ H ₆ O)-H	3.3	- 80	170	62
1	MeTPG	Me-O(C ₃ H ₆ O) ₃ -H	5.5	- 80	242	122
2	BuDPG	丁基-O(C ₃ H ₆ O) ₂ -H	4.9	< -60	229	106
3	BuTPG	丁基-O (C ₃ H ₆ O) ₃ -H	7.3	< -75	274	138
4	PrDPG	丙基-O (C ₃ H ₆ O) ₂ -H	4.3	< -60	212	94

[0298] *苯基=C₆H₅, 丁基=C₄H₉, 丙基=C₃H₇, Me=CH₃

[0299] 在表1中列出的溶剂中, 编号RE1至RE15为不属于本申请中的本发明的组分(B)内的组分, 但编号1至编号4为属于本申请中的本发明的组分(B)内的组分。以下为这些组分作为聚醚改性的硅酮组合物的溶剂的适合性的比较。

[0300] 基于表1中的数据, 当分支链高级醇, 如异硬脂醇 (ISA、RE1)、作为聚合物型稀释剂的PPG衍生物 (RE3、RE4)、二醇 (RE5至RE7) 和苯基二醇衍生物 (RE8至RE10) 用于稀释高粘性聚醚改性的硅酮时, 粘度减小效应不是很显著。换句话说, 明显的是所用稀释剂的量必须增加以减小表面活性剂组合物的粘度, 且有效表面活性与异氰酸酯指数之间存在折衷。

[0301] 另外, ISA具有与高极性组分(如多元醇和表面活性剂)的相容性问题, PPG衍生物具有与水的亲和力问题, 且苯醚衍生物一般具有高熔点且太昂贵而无法用于聚氨基甲酸酯泡沫生产。泰萨醇 (RE2) 从相对较低粘度的角度良好, 但在分子中具有少数与氧化烯类似的结构元素。因此, 其具有与强亲水性聚乙二醇 (PEG) 均聚物的相容性问题。

[0302] 因此, 为了改进聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物的配方和与每一组分的相容性, 稳定和改进泡沫特性, 且促进实现用于泡沫的稳定生产过程, 仅选择称为“二醇醚”的化合物组中的溶剂且与聚醚改性的硅酮组合。这些优选地用作表面活性剂溶液。从安全性角度, 溶

剂优选具有80℃或更高、优选90℃或更高的闪点。

[0303] 另外,对于具有“低排放”特性的聚氨基甲酸酯泡沫的市场需求不断增长。这表现为对于具有较少挥发性组分的低挥发性有机化合物(低VOC)、低排放化合物(其具有较少从泡沫释放的化学物质)和低雾化化合物(其减少从用于汽车内饰的泡沫挥发的组分的粘着性粘附到窗玻璃)的需求。这些术语的含义基本相同。因此,优选地预期溶剂变得并入至聚氨基甲酸酯主链中,且基本为非挥发性的(等于具有200℃或更高的沸点)。

[0304] 基于本研究,在表1中列出的化合物中,可适当地用于聚醚改性的硅酮组合物的溶剂为编号1至编号4、RE12和RE13。换句话说,其它溶剂化合物并非优选的,因为其包括不当物理特性。如下所述,相比于本申请的本发明,不包括仲醇羟基(但更确切地为伯醇羟基)的RE12和RE12在用作聚醚改性的硅酮组合物的溶剂,尤其是合成溶剂时在可再现性和副反应风险(由原料批料(如酸性杂质)的变化所致)、组合物有用性和生产效率方面表现不佳。

[0305] [实例和比较实例中的组合物的特性]

[0306] 实例1-1至1-2、实例2-1至4-1和比较实例1-1至1-3中的所得组合物的设计结构、细节、外观和在25℃下的粘度(mm²/s)展示于表1和下表2中。

[0307] [表2]:实例中获得每种材料的设计结构和含量

[0308]

实例编号	反应性	组合物的特性		聚醚改性的硅酮(A)的结构				溶剂(B(A) / (B))	(A) / (B) 质量比
		外观	粘度	m	n	t1/t2	Y		
1-1	良好	透明均一	750	6.7	43.3	24/6	Me	BuDPG	93/7
1-2	良好	透明均一	369	6.7	43.3	24/6	Me	BuDPG	80/20
1-3	-	透明均一	216	6.7	43.3	24/6	Me	BuDPG	68/32
2-1	良好	透明	无数据	5.0	78	22/22	H	BuDPG	80/20
3-1	良好	透明	无数据	5.0	78	12/16 & 25/37	Me & Me	BuDPG	69/31
4-1	略低	略微透明*	23,770	19	171	12/0 & 12/16 & 25/37	H & COCH3 & COCH3	BuDPG	66/34

[0309] 附注*) 少量催化剂聚集体(凝胶)在过滤之前(在反应之后)粘附至搅拌器。

[0310] [表3]:比较实例中获得的每种材料的设计结构和含量

[0311]

比较实例编号	反应性	组合物的特性		聚醚改性的硅酮 (A) 的结构				溶剂 (b)	(A) / (b) 质量比
		外观	粘度	m	n	t1/t2	Y		
1-1	良好	透明均一	764	6.7	43.3	24/6	Me	无	-
1-2	良好	大体透明*	405	6.7	43.3	24/6	Me	BuDEG	80/20
1-3	良好	大体透明*	571	6.7	43.3	24/6	Me	BuPPG	80/20
4-1	不佳	凝胶	不可测量	19	171	12/0 & 12/16 & 25/37	H & COCH3 & COCH3	BuPPG	66/34

[0312] 附注*) 相当大量的催化剂聚集体(凝胶)在过滤之前(在反应之后)粘附至搅拌器。

[0313] 在比较实例1-3和比较实例4-1中,尝试使用在聚醚改性的硅酮中常用作稀释剂的聚二醇(BuPPG)作为共聚物的合成溶剂。在改性硅酮的分子量不是很高的前一种情况下,主反应中的硅氢化顺利进行且获得所需产物。但是,在改性硅酮的分子量略微较高的后一种情况下,主反应进行地极缓慢且由于整个反应系统胶凝化而从未完成。原因为聚二醇的高分子量、其不能使含SiH基团的有机聚硅氧烷与含末端烯基的聚醚相容和其降低反应系统的粘度以增加接触和混合机会的无效性。因此,整个反应溶液的可见凝胶结构被认为是在主反应变得停滞时造成交联的不可忽略的副反应的结果。另外,在改性硅酮的分子量不是那么高的比较实例1-3的情况下,不同于实例1-1和实例1-2,大量催化剂聚集体(凝胶)粘附至搅拌棒。这是因为聚二醇BuPPG与催化剂之间的相容性不足,且因为其未在整个反应系统中有效地溶解和分散催化剂。由于聚二醇一般不被认为是或用作改性硅酮的反应溶剂且碱金属催化剂通常用于制造方法,原料制造商未认识到需要从每个生产批次去除所有痕量的残余碱金属。因此,当此类原料用作硅氢化反应的溶剂时,反应极大地受原料的每个生产批次中的杂质含量的波动影响(碱金属可通过使铂催化剂钝化停止反应等),其使得不可能按工业规模稳定生产改性硅酮。另外,由于聚二醇在分子中具有若干个醚键,其易于与空气接触氧化以形成过氧化物。由于过氧化物也通过使铂催化剂钝化而中断硅氢化催化循环,当一般聚二醇用作硅氢化反应溶剂时存在显著工业缺点。

[0314] 在比较实例1-1中,硅氢化反应顺利进行且产生聚醚改性的硅酮。但是,甲苯有毒、可燃、疏水且无法产生本发明组合物,除非发生溶剂取代。

[0315] 在比较实例1-2中,不属于本发明的组分(B)内的二乙二醇单丁醚(BuDEG)用作溶剂。尽管主反应中的硅氢化顺利进行且获得所需产物,但相当大量的催化剂聚集体(凝胶)粘附至搅拌棒。认为这是由于不具有BuDEG与催化剂的相容性,不能将催化剂有效地溶解和分散在整个反应系统中。此外,BuDEG是属于有害空气污染物法案内的有害空气污染物,且在美国受监管。因此,由于安全性和环境关注,工业使用相比于实例中使用的BuDPG极大地受限。

[0316] 具有低分子量和少量重复单元的二醇醚由于其相对类似结构和特性已被视为“二醇醚”。但是,由于对这些化合物作为聚醚改性的硅酮中的反应溶剂和残余稀释剂的广泛研究,已在不具有仲醇羟基的二醇醚EO衍生物和具有仲醇羟基的二醇醚PO衍生物的情况下发

现有用性的相当大的差异。在实例1-2中,在反应完成之后未在溶液中观察到凝胶。但是,在比较实例1-2中,发现相当大量的催化剂聚集体(凝胶)在反应结束时粘附至搅拌棒。在工业生产期间,催化剂聚集体,如过滤期间的这些阻塞过滤器和反应容器中的积累通常引起生产效率的显著下降。甚至在实验室中观察到的少量也会对工业生产具有不期望的影响。另外,具有伯醇羟基的BuDEG中的羟基反应性较高。因此,当来自原料的痕量酸性杂质存在于反应系统中时,相信羟基具有增加与含SiH基团的有机聚硅氧烷竞争性反应且阻断其反应点的可能性。获得具有较低分子量(较少聚醚侧链连接至聚硅氧烷主链)的聚醚改性的硅酮的风险也比硅氢化反应的设计中所要求的更高。由于这些问题,表4显示来自比较实例1-1至1-3、实例1-1和实例1-2的GPC分析结果的比较。在此分析期间,来自对比较实例进行的合成测试的过滤样品由于产生凝胶而经受GPC。

[0317] 以下为GPC分析中的测量条件。

[0318] <GPC测量条件>

[0319] 洗脱剂:氯仿(试剂级)

[0320] 测量温度:40°C

[0321] 检测器:折射计(正侧上的峰值检测)

[0322] 流动速率:1.0mL/min

[0323] 校准:用标准聚苯乙烯进行

[0324] 样品溶液注射体积:100μL(样品浓度1重量%)

[0325] [表4]:醇羟基特性与聚醚改性的硅酮GPC数据之间的关系

[0326]

样品	稀释剂(在添加之后)	稀释剂的醇特性	共聚物的数均分子量	未反应的聚醚与共聚物的峰面积比%	SiOC 信号强度(²⁹ Si-NMR)
C. Ex. 1-1	原始聚酯	无	23,700	175	ND(未检测到)
Ex. 1-1	BuDGP	仲醇	23,000	115	ND(未检测到)
Ex. 1-2	BuDGP	仲醇	23,600	122	ND(未检测到)
C. Ex. 1-2	BuDEG	伯醇	23,500	130	ND(未检测到)
C. Ex. 1-3	BuPPG	仲醇	23,700	149*	ND(未检测到)

[0327] 附注*) BuPPG稀释剂峰与未反应的聚醚峰重叠且在计算中计数。

[0328] 在相对较高分子量聚醚改性的硅酮样品的情况下,相信目标聚醚改性的硅酮(共聚物)通常基于GPC和²⁹Si NMR而获得。但是,当比较实例1-2(其使用具有伯醇羟基的BuDEG作为反应溶剂)的GPC相比于实例1-1和实例1-2(其使用具有仲醇羟基的BuDGP作为反应溶剂)的GPC时,明显的是较大的未反应的聚醚保持于比较实例的共聚物中。因此,尽管其无法在当前的²⁹Si NMR灵敏度水平下检测,但相信在没有如所预期地与之反应的烯丙基聚醚的比较实例1-2的那些部分中(定量地,BuDEG的机率较高),原料聚硅氧烷中的 Si-H基团通过脱氢反应耗尽。

[0329] 确切地说,相信具有低分子量和少量重复单元且其中末端羟基为仲醇羟基的二醇醚不参与上述竞争性反应,有机氢聚硅氧烷和含烯丙基的聚醚起始物质的硅氢化反应如所设计地选择性继续,且产生具有单一分子量分布且分子量接近所设计结构的聚醚改性的硅酮。

[0330] 从表2和表4明显的是具有单一分子量分布和接近所设计结构的高效用的聚醚改性的硅酮可通过使用单醇有机化合物充当本发明的组分 (B) 来获得。另外,相比于比较实例中的稀释剂,本申请中的本发明的组分 (B) 对聚醚改性的硅酮组合物的粘度减小效应(有助于改进处理、生产效率和反应性)好得多。用于本发明的聚醚改性的硅酮的反应溶剂和残余稀释剂为本发明中的组分 (B),其为特定类型的二醇醚化合物,在5°C下为液体,在分子中具有一个仲醇羟基,且不含除氧以外的任何杂原子。其它此类情况未报道于本发明人所研究的范围内。

[0331] 由于充当组分 (B) 的具有低分子量和少量重复单元的二醇醚在市场上可以蒸馏和纯化形式获得,其不会由于杂质而阻碍硅氢化,其从分子结构的角度可容易地使含SiH基团的有机聚硅氧烷与在一端具有烯基的聚醚相容,且其可用作反应溶剂和稀释剂以在最小化副反应的同时获得具有单一主组分分子量分布的聚醚改性的硅酮组合物。

[0332] [实例和比较实例中的组合物的特性:水凝胶形成特性]

[0333] 随后,本发明人测试本发明组合物解决由聚醚改性的硅酮在水存在下增稠或形成水凝胶的倾向所致的使用限制问题的能力。此问题影响例如待调节开孔率或需要开孔的氨基甲酸酯泡沫调配物,预混溶液的储存稳定性必须良好的情况和一些组分预先共混在一起且以调配物系统的形式出售的情况。此处,实例 1-1和1-2充当本发明的聚醚改性的硅酮组合物,比较实例1-1和1-3充当现有技术的聚醚改性的硅酮组合物,且对实例和比较实例进行水可混溶性测试。以下为测试方法。

[0334] <测试方法>

[0335] 向200mL玻璃瓶中馈入40g聚醚改性的硅酮组合物和20g水,且使用设定为1,600rpm的Homo Disper混合器在室温下混合内含物5分钟。紧接在制备之后和在室温下静置一天之后观察和记录所得混合物的特性。结果在下表5中示出。

[0336] [表5]:水可混溶性测试的结果

[0337]

样品	组分 (A) 未反应的聚醚 %	组分 (A) 未反应的聚醚 %	稀释剂 (B) 水% 或 (b) %	稀释剂 (B) 水% 或 (b) %	紧接在制备之后的特性	1天之后的特性
C. Ex. 1-1	42%	25%	NA	33%	透明粘性液体	与左侧相同
Ex. 1-1	45%	19%	BuDPG 3%	33%	透明粘性液体	与左侧相同
Ex. 1-2	40%	17%	BuDPG 10%	33%	透明低粘度液体	与左侧相同
C. Ex. 1-3	40%	17%	BuPPG 10%	33%	混浊粘性液体	与左侧相同

[0338] 从这些结果明显的是相比于现有技术的聚醚改性的硅酮组合物,本发明的聚醚改性的硅酮组合物不大可能经历由与水接触所致的增稠或水凝胶形成,甚至在改性硅酮的浓度较高时也如此,且上文所述的问题通过增加组分 (B) 的量而有效地消除。也明显的是使用聚醚改性的硅酮 (A) 和本发明的组分 (B) 的组合物的形成对于解决这些问题是关键的。同时,从比较实例1-3的水可混溶性测试的结果明显的是使用BuPPG作为稀释剂的聚醚改性的硅酮组合物具有与水的不良相容性、变得混浊且由于水凝胶形成而不具有抑制增稠的效果。

[0339] 如上文所提及,本发明的聚醚改性的硅酮组合物可用于待调节开孔率或需要开孔的氨基甲酸酯泡沫调配物、预混溶液的储存稳定性必须良好的情况和一些组分预先共混在

一起且以调配物系统的形式出售的情况,是否其为硬质、柔性或HR应用。

[0340] [实例和比较实例的低温稳定性]

[0341] 约28g至29g实例和比较实例的每种组合物称取于35mL玻璃瓶中且加塞,玻璃瓶在设定为1°C内部温度的防爆冷冻机中储存两小时,其在恒定温度下观测和记录每种组合物的外观。结果显示在下表中。

[0342] [表6]

[0343]

样品	稀释剂的类型 (在添加之后)	组合物中稀释剂的量 (质量%)	外观 (25°C)	外观 (1°C)
C. Ex. 1-1	原始聚醚	11.3	略微/半透明液体	混浊液体
C. Ex. 1-2	BuDEG	15	透明均质液体	混浊液体
C. Ex. 1-3	BuPPG	15	透明均质液体	混浊液体
Ex. 1-1	BuDPG	5	透明均质液体	混浊液体
Ex. 1-2	BuDPG	15	透明均质液体	混浊液体
Ex. 1-3	BuDPG	25	透明均质液体	透明均质液体
Ex. 4-1	BuDPG	25	透明均质液体	透明均质液体

[0344] 从关于在25°C/1°C下的外观的比较实例1-1至1-3和实例1-1至1-2的比较结果明显的是在反应中具有75/25的原料E0/P0比(质量比)且具有长聚醚链的聚醚改性的硅酮组合物在低温下变得混浊,但将在本发明中充当稀释剂的 BuDPG的量增加至25%显著地改进低温稳定性且在25°C下保持透明和均质。实例4-1使用单烯丙基醚化的PEG-12均聚物,相信所述均聚物在作为反应的原料聚醚的改性硅酮组合物中引起混浊度,但含有25%本发明的BuDPG稀释剂,并且因此具有极好低温稳定性且在25°C下保持透明和均质。

[0345] [实例和比较实例中的组合物的聚氨基甲酸酯泡沫调配物和测试结果]

[0346] 本发明人基于与不同类型的聚氨基甲酸酯泡沫和相容的聚醚改性的硅酮的分子量相关的发现在硬质氨基甲酸酯泡沫调配物中使用取自实例和比较实例的样品,且进行发泡测试。选择实例1-1和1-2,其为不具有极高分子量的本发明的聚醚改性的硅酮组合物(样品),且相比于比较实例1-1,其为使用甲苯中的反应制备的现有技术的聚醚-聚硅氧烷共聚物组合物。

[0347] <测试方法>

[0348] 测试的硬质泡沫调配物显示于下表7中。添加的表面活性剂的量(质量份)分三个阶段改变,组合物经发泡,且观察所得泡沫的外观。

[0349] [表7]:硬质聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物

[0350]

组分名称		细节	添加的份数	质量%
预混组分	多元醇	基于山梨醇的聚醚多元醇 (羟值 450)	100	32.62
	叔胺催化剂	Me ₂ N-(CH ₂) ₆ -NMe ₂	1.8	0.59
	水	(发泡剂) *	6.0	1.96
	聚醚改性的硅酮组合物	表面活性剂组合物	或 0.7 或 0.4	0.33 或 0.23 或 0.13
异氰酸酯		聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯 (指数 110, NCO%=31.5)	197.8	64.50
总计			306.6 **	100.00 **

[0351] *二氧化碳气体通过与异氰酸酯的反应产生。

[0352] **当表面活性剂份数为1.0时的总数。

[0353] [形成柔性聚氨基甲酸酯泡沫]

[0354] 本发明的聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物以一定规模制备以使得表6中的总量为16.7%，且形成聚氨基甲酸酯泡沫。这些操作在温度受控的房间中在约25℃下进行，且所有的原料在达到此恒定温度状态之后使用。

[0355] <测试方法>

[0356] 多元醇、水、催化剂和表面活性剂精确称取于200mL聚酯杯(polycup) 中且使用圆盘叶片型分散器混合器在3,500rpm下搅拌15秒。接着将异氰酸酯添加至此预混物且使用相同类型的叶片将内含物在3,500rpm下混合7秒。将均匀混合的氨基甲酸酯泡沫形成组合物在8秒内倒入1L纸杯中且接着使其自由发泡。随后，使泡沫在温度受控的房间中静置40至60分钟。在两小时之后，泡沫从顶部切成两半，且观察和记录泡沫高度和截面泡孔结构。

[0357] [表8]: 硬质聚氨基甲酸酯泡沫的评估结果

[0358]

表面活性剂 的类型	活化剂 1.0 份		活化剂 0.7 份		活化剂 0.4 份	
	泡沫高度	泡孔结构	泡沫高度	泡孔结构	泡沫高度	泡孔结构
C. Ex. 1-1	标准	精细	标准	精细	标准	粗糙
Ex. 1-1	等于标准	精细	略微高于标准	精细	略微高于标准	略粗糙
Ex. 1-2	等于标准	精细	略微高于标准	精细	略微高于标准	略粗糙

[0359] 从结果明显的是相比于使用甲苯作为溶剂的比较实例1-1中的组合物，使用含有本发明的溶剂组分(B)的聚醚改性的硅酮组合物的硬质聚氨基甲酸酯泡沫具有相等或更好的硬质聚氨基甲酸酯泡沫泡孔结构和泡沫高度，确认了本发明的聚醚改性的硅酮组合物作为泡孔稳定剂或表面活性剂的极好效果和有用性。

[0360] 以下为聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物的调配物实例，其中可使用在实例 2-1、3-1和4-1中制备的柔性泡沫表面活性剂。

[0361] [表9]: 柔性聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物

[0362]

组分名称	细节	添加的份数	质量%
预混组分	多元醇	基于甘油的聚醚多元醇 (羟值 56)	100
	胺催化剂	NN-二甲基乙醇胺/双(2-二甲基氨基乙基)醚/三亚乙基二胺/二丙二醇=28/11/11/50 混合物	0.2
	水	(发泡剂) *	5.5
	二氯甲烷	CH₂Cl₂	10.0
	锡催化剂	辛酸锡	0.27
	聚醚改性的硅酮组合物	表面活性剂组合物 例如) Ex. 2-1 或 Ex. 3-1 或 Ex. 4-1	0.8
异氰酸酯	甲代亚苯基二异氰酸酯 (指数 110)	68.6	37.00
总计		185.37	100.00

[0363] *二氧化碳气体通过与异氰酸酯的反应产生。

[0364] [表10]:柔性聚氨基甲酸酯泡沫形成组合物

[0365]

组分名称	细节	添加的份数	质量%
预混组分	多元醇	基于甘油的聚醚多元醇 (羟值 56)	100
	胺催化剂	三亚乙基二胺/二丙二醇=33/67 混合物	0.2
		N-乙基吗啉	0.1
	水	(发泡剂) *	3.3
	二氯甲烷	CH₂Cl₂	20.0
	锡催化剂	辛酸锡	0.6
	聚醚改性的硅酮组合物	表面活性剂组合物 例如) Ex. 2-1 或 Ex. 3-1 或 Ex. 4-1	0.6
异氰酸酯	甲代亚苯基二异氰酸酯 (指数 105)	42.7	25.49
总计		167.50	100.00

[0366] *二氧化碳气体通过与异氰酸酯的反应产生。