



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110982080 B

(45) 授权公告日 2022.02.15

(21) 申请号 201911362416.7  
 (22) 申请日 2019.12.26  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 110982080 A  
 (43) 申请公布日 2020.04.10  
 (73) 专利权人 江苏美思德化学股份有限公司  
 地址 210046 江苏省南京市经济技术开发区  
 区兴建路18号  
 (72) 发明人 王伟伟 唐雄峰 黄登登  
 (74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务  
 所(特殊普通合伙) 11463  
 代理人 陈秋梦

CN 106336498 A, 2017.01.18  
 CN 102942692 A, 2013.02.27  
 CN 101775115 A, 2010.07.14  
 CN 101003946 A, 2007.07.25  
 CN 106349717 A, 2017.01.25  
 CN 102746818 A, 2012.10.24  
 JP H0499780 A, 1992.03.31  
 JP H06234858 A, 1994.08.23  
 JP H07277914 A, 1995.10.24  
 唐雄峰等. 含氟有机硅匀泡剂的合成以及在  
 聚氨酯泡沫中的应用.《第十三次聚氨酯泡沫塑  
 料科研、生产、技术交流会》.2014,第198—204  
 页.

(51) Int. Cl.  
 C08G 77/46 (2006.01)  
 C08G 101/00 (2006.01)

张乐等. 环氧基聚醚氟硅表面活性剂的制备  
 及其性能.《印染助剂》.2017,第34卷(第11期),  
 第19-23页.

(56) 对比文件  
 CN 109851835 A, 2019.06.07  
 CN 109851793 A, 2019.06.07  
 JP 2004035727 A, 2004.02.05  
 CN 102898640 A, 2013.01.30  
 CN 103044687 A, 2013.04.17  
 CN 109021243 A, 2018.12.18

Skrzypiec, M.等. Interaction of  
 polyhedral oligomeric silsesquioxanes and  
 dipalmitoylphosphatidylcholine at the  
 air/water interface: Thermodynamic and  
 rheological study.《BIOCHIMICA ET  
 BIOPHYSICA ACTA-BIOMEMBRANES》.2017,第1859  
 卷(第10期),第1838-1850页.

审查员 郭孟莹

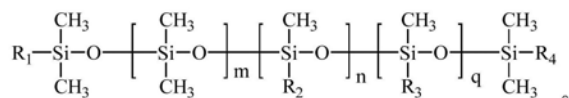
权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称  
 含氟聚醚改性硅氧烷、其制备方法、复合表  
 面活性剂、其制备方法和聚氨酯泡沫

有效改善泡沫的表面质量,提升聚氨酯泡沫的质  
量。

(57) 摘要

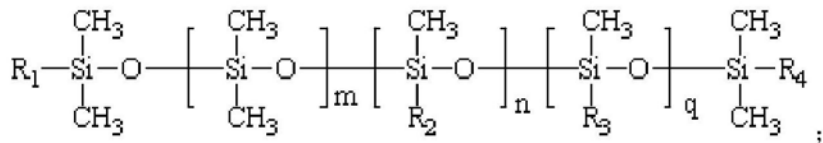
本发明涉及有机硅表面活性剂技术领域,具  
 体而言,涉及含氟聚醚改性硅氧烷、其制备方法、  
 复合表面活性剂、其制备方法和聚氨酯泡沫。含  
 氟聚醚改性硅氧烷,其结构式如下:



该含氟聚醚改性硅氧烷具有更低的表面张力,在  
 制备聚氨酯泡沫时,能够表现良好的应用性能,

CN 110982080 B

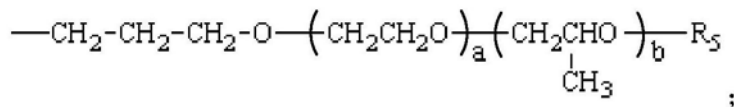
1. 一种复合表面活性剂,其特征在于,其包括不含硅原子的表面活性剂和含氟聚醚改性硅氧烷,其中,所述不含硅原子的表面活性剂包括脂肪胺类化合物、脂肪酸类化合物和醇类化合物中的至少一种;所述含氟聚醚改性硅氧烷与所述不含硅原子的表面活性剂的质量比为1-10:1,所述含氟聚醚改性硅氧烷的结构式如下:



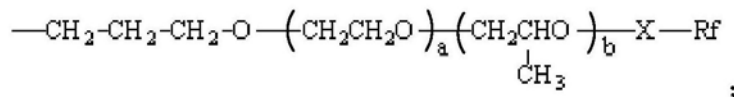
其中,m的值为10-70,n的值为0-10,q的值为1-10,且m+n+q的值为10-90;

R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>选自甲基、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>中的任意一种;R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>可以相同或不同;

R<sub>2</sub>结构通式为下式:



R<sub>3</sub>结构通式为下式:



其中,R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>中a的值分别为0-20,b的值分别为1-20;

R<sub>5</sub>选自烷基、芳香基、酰基和氢原子中的任意一种;

Rf选自C1-C12未取代全氟烷基或C2-C6取代全氟烷基;

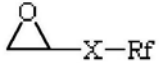
X为-CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>O-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>-或-CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>O-CH(CH<sub>2</sub>OH)-CH<sub>2</sub>-。

2. 根据权利要求1所述的复合表面活性剂,其特征在于,C1-C12未取代全氟烷基为C1-C12未取代直链或支链全氟烷基;

C2-C6取代全氟烷基为全氟烷氧基取代的C2-C6全氟烷基。

3. 根据权利要求1所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述的含氟聚醚改性硅氧烷的制备方法包括:将有机硅聚醚共聚物与含氟化合物反应形成所述含氟聚醚改性硅氧烷。

4. 根据权利要求3所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述有机硅聚醚共聚物与含氟化合物的摩尔比为1:0.01-1,

所述含氟化合物的结构如下:  X-Rf; 其中,Rf选自C1-C12未取代全氟烷基或C2-C6

取代全氟烷基。

5. 根据权利要求3所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述有机硅聚醚共聚物与含氟化合物的摩尔比为1:0.1-0.5;

C1-C12未取代全氟烷基为C1-C12未取代直链或支链全氟烷基;

C2-C6取代全氟烷基为全氟烷氧基取代的C2-C6全氟烷基。

6. 根据权利要求3所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述有机硅聚醚共聚物和所述含氟化合物反应包括将所述有机硅聚醚共聚物和所述含氟化合物在第一催化剂的作用下反应3-8小时;其中,反应温度为50-100℃;所述第一催化剂选自酸性催化剂和碱性催化剂中的一种,每摩尔所述含氟化合物对应添加0.01-1摩尔第一催化剂。

7. 根据权利要求6所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述酸性催化剂为三氟化硼乙醚;所述碱性催化剂为苄基三甲基氢氧化铵;

每摩尔所述含氟化合物对应添加0.1-0.7摩尔第一催化剂。

8. 根据权利要求3-7任一项所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述制备方法还包括制备有机硅聚醚共聚物;

其中,所述有机硅聚醚共聚物的制备步骤包括:将含氢聚甲基硅氧烷和端烯丙基聚醚反应形成所述有机硅聚醚共聚物。

9. 根据权利要求8所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述有机硅聚醚共聚物的制备步骤包括:在第二催化剂条件下,将所述含氢聚甲基硅氧烷和所述端烯丙基聚醚反应1-5小时;反应温度为80-120℃;所述端烯丙基聚醚的过量度为5%~50%,所述第二催化剂包括含铂的催化剂;所述第二催化剂的用量为3-20ppm。

10. 根据权利要求9所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述第二催化剂为卡斯特催化剂或氯铂酸;所述端烯丙基聚醚的过量度为20%-30%。

11. 根据权利要求8所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述制备方法还包括制备含氢聚甲基硅氧烷;

其中,所述含氢聚甲基硅氧烷的制备步骤包括:将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和二硅氧烷类化合物进行反应,形成所述含氢聚甲基硅氧烷。

12. 根据权利要求11所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述含氢聚甲基硅氧烷的制备步骤包括:在第三催化剂的作用下,将所述八甲基环四硅氧烷、所述四甲基环四硅氧烷和所述二硅氧烷类化合物反应3-8小时,形成所述含氢聚甲基硅氧烷;

其中,反应温度为50-90℃;所述二硅氧烷类化合物包括六甲基二硅氧烷或四甲基二氢二硅氧烷;所述八甲基环四硅氧烷、所述四甲基环四硅氧烷和所述二硅氧烷类化合物的摩尔比为(6-20):(0.5-3):1,所述第三催化剂为酸性催化剂,所述第三催化剂的用量为所述八甲基环四硅氧烷、所述四甲基环四硅氧烷和所述二硅氧烷类化合物的总质量的1-5%。

13. 根据权利要求12所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述八甲基环四硅氧烷、所述四甲基环四硅氧烷和所述二硅氧烷类化合物的摩尔比为(10-12):(0.8-1.8):1;所述第三催化剂为酸性白土、硫酸或三氟甲磺酸中的任意一种。

14. 根据权利要求1所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述含氟聚醚改性硅氧烷与所述不含硅原子的表面活性剂的质量比为4-7:1。

15. 根据权利要求14所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述脂肪胺类化合物包括辛胺、月桂胺、硬脂胺、异硬脂胺和十六烷胺中的任意一种;

所述脂肪酸类化合物包括亚油酸、棕榈酸、花生酸、蓖麻油酸和月桂酸中的任意一种;

所述醇类化合物为一元醇类化合物。

16. 根据权利要求15所述的复合表面活性剂,其特征在于,所述醇类化合物为肉豆蔻醇、十三烷醇、异十三醇和癸醇中的任意一种。

17. 如权利要求1所述的复合表面活性剂的制备方法,其特征在于,包括:将不含硅原子的表面活性剂和含氟聚醚改性硅氧烷混合形成所述复合表面活性剂。

18. 一种聚氨酯泡沫,其特征在于,其包括权利要求1所述的复合表面活性剂。

## 含氟聚醚改性硅氧烷、其制备方法、复合表面活性剂、其制备方法和聚氨酯泡沫

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机硅表面活性剂技术领域,具体而言,涉及含氟聚醚改性硅氧烷、其制备方法、复合表面活性剂、其制备方法和聚氨酯泡沫。

### 背景技术

[0002] 有机硅表面活性剂与普通表面活性剂相比具有更优异的表面活性和易展布性,可以显著降低水的表面张力,是一类高效的表面活性剂。由于其独特的性能有机硅表面活性剂广泛应用于纺织、化妆品及个人护理品、塑料和涂料、农用化学品、医药和机械加工等领域。氟表面活性剂是迄今为止在表面活性剂里表面活性最高的一种,其独特的性能可概括为“三高”和“两憎”,即高表面活性、高耐热稳定性及高化学稳定性,它的含氟烷基既有憎水性,又有憎油性。氟表面活性剂在用量很少的条件下即可显著降低水/有机溶剂的表面张力,同时氟表面活性剂可抵抗强氧化剂、强酸和强碱的作用,而且在这种溶液中仍能保持良好的表面活性。

[0003] 现有技术中的含氟表面活性剂还有许多性质需要改进,例如现有技术中含氟表面活性剂表面张力较高,在多元醇中对多元醇稳定性较差等。例如,CN103044687A、CN109867791A通过烯丙基含氟化合物与聚硅氧烷侧氢反应引入含氟基团,在用于制备硬质聚氨酯泡沫时提供良好的应用性能,但由于含氟基团的引入在一定程度上影响聚醚硅氧烷的乳化性能,导致在用于制备硬质聚氨酯泡沫时多元醇混合物储存稳定性差。CN108779278A、CN1033092C、CN1174562A、EP0498628A中以含氟化合物为成核剂与有机硅表面活性剂复配,而对于成核剂添加量大,生产成本低。

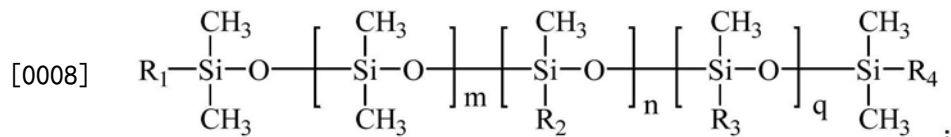
[0004] 鉴于此,特提出本发明。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供含氟聚醚改性硅氧烷、其制备方法、复合表面活性剂、其制备方法和聚氨酯泡沫。该含氟聚醚改性硅氧烷具有更低的表面张力。

[0006] 本发明是这样实现的:

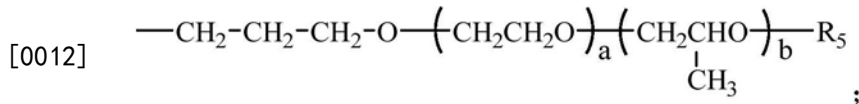
[0007] 第一方面,实施例提供一种含氟聚醚改性硅氧烷,其结构式如下:



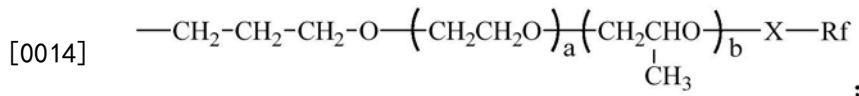
[0009] 其中,m的值为10-70,n的值为0-10,q的值为1-10,且m+n+q的值为10-90;

[0010]  $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_4$ 选自甲基、 $\text{R}_2$ 和 $\text{R}_3$ 中的任意一种; $\text{R}_1$ 和 $\text{R}_4$ 可以相同或不同;

[0011]  $\text{R}_2$ 结构通式为下式:



[0013] R<sub>5</sub>结构通式为下式:



[0015] 其中,R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>中a的值分别为0-20,b的值分别为1-20;

[0016] R<sub>5</sub>选自烷基、芳香基、酰基和氢原子中的任意一种;

[0017] Rf选自C1-C12未取代全氟烷基或C2-C6取代全氟烷基。

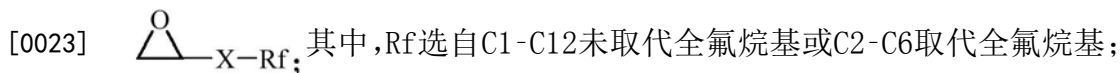
[0018] 在本发明较优实施例中,C1-C12未取代全氟烷基为C1-C12未取代直链或支链全氟烷基;

[0019] 优选地,C2-C6取代全氟烷基为全氟烷氧基取代的C2-C6全氟烷基。

[0020] 第二方面,本实施例提供一种含氟聚醚改性硅氧烷的制备方法,包括将有机硅聚醚共聚物与含氟化合物反应形成上述的含氟聚醚改性硅氧烷。

[0021] 在本发明较优实施例中,所述有机硅聚醚共聚物与含氟化合物的摩尔比为1:0.01-1,优选为1:0.1-0.5;

[0022] 优选地,所述含氟化合物的结构如下:



[0024] 优选地,C1-C12未取代全氟烷基为C1-C12未取代直链或支链全氟烷基;

[0025] 优选地,C2-C6取代全氟烷基为全氟烷氧基取代的C2-C6全氟烷基。

[0026] 在本发明较优实施例中,所述有机硅聚醚共聚物和所述含氟化合物反应包括将所述有机硅聚醚共聚物和所述含氟化合物在第一催化剂的作用下反应3-8小时;

[0027] 优选地,反应温度为50-100℃;

[0028] 优选地,所述第一催化剂选自酸性催化剂和碱性催化剂中的一种;

[0029] 优选地,所述酸性催化剂为三氟化硼乙醚;

[0030] 优选地,所述碱性催化剂为苄基三甲基氢氧化铵;

[0031] 优选地,每摩尔所述含氟化合物对应添加0.01-1摩尔,优选为0.1-0.7摩尔。

[0032] 在本发明较优实施例中,所述制备方法还包括制备有机硅聚醚共聚物;

[0033] 优选地,所述有机硅聚醚共聚物的制备步骤包括:将含氢聚甲基硅氧烷和端烯丙基聚醚反应形成所述有机硅聚醚共聚物;

[0034] 优选地,所述有机硅聚醚共聚物的制备步骤包括:在第二催化剂条件下,将所述含氢聚甲基硅氧烷和所述端烯丙基聚醚反应1-5小时;

[0035] 优选地,反应温度为80-120℃;

[0036] 优选地,所述端烯丙基聚醚的过量度为5%~50%,优选为20%-30%;

[0037] 优选地,所述第二催化剂包括含铂的催化剂;优选为卡斯特催化剂或氯铂酸;

[0038] 优选地,所述第二催化剂的用量为3-20ppm。

[0039] 在本发明较优实施例中,所述制备方法还包括制备含氢聚甲基硅氧烷;

[0040] 优选地,所述含氢聚甲基硅氧烷的制备步骤包括:将八甲基环四硅氧烷、四甲基环

四硅氧烷和二硅氧烷类化合物进行反应,形成所述含氢聚甲基硅氧烷;

[0041] 优选地,所述含氢聚甲基硅氧烷的制备步骤包括:在第三催化剂的作用下,将所述八甲基环四硅氧烷、所述四甲基环四硅氧烷和所述二硅氧烷类化合物反应3-8小时,形成所述含氢聚甲基硅氧烷;

[0042] 优选地,反应温度为50-90℃;

[0043] 优选地,所述二硅氧烷类化合物包括六甲基二硅氧烷或四甲基二氢二硅氧烷;

[0044] 优选地,所述八甲基环四硅氧烷、所述四甲基环四硅氧烷和所述二硅氧烷类化合物的摩尔比为(6-20):(0.5-3):1,优选为(10-12):(0.8-1.8):1;

[0045] 优选地,所述第三催化剂为酸性催化剂,优选为酸性白土、硫酸或三氟甲磺酸中的任意一种;

[0046] 优选地,所述第三催化剂的用量为所述八甲基环四硅氧烷、所述四甲基环四硅氧烷和所述二硅氧烷类化合物总质量的1-5%。

[0047] 第三方面,实施例提供一种复合表面活性剂,其包括不含硅原子的表面活性剂和前述实施方式所述的含氟聚醚改性硅氧烷或前述实施方式任一项所述的含氟聚醚改性硅氧烷的制备方法制备得到的含氟聚醚改性硅氧烷;

[0048] 优选地,所述含氟聚醚改性硅氧烷与所述不含硅原子的表面活性剂的质量比为1-10:1,优选为4-7:1;

[0049] 优选地,所述不含硅原子的表面活性剂包括脂肪胺类化合物、脂肪酸类化合物和醇类化合物中的至少一种;

[0050] 优选地,所述脂肪胺类化合物包括辛胺、月桂胺、硬脂胺、异硬脂胺和十六烷胺中的任意一种;

[0051] 优选地,所述脂肪酸类化合物包括亚油酸、棕榈酸、花生酸、蓖麻油酸和月桂酸中的任意一种;

[0052] 优选地,所述醇类化合物为一元醇类化合物,优选为肉豆蔻醇、十三烷醇、异十三醇和癸醇中的任意一种。

[0053] 第四方面,实施例提供一种复合表面活性剂的制备方法,包括:将不含硅原子的表面活性剂和上述含氟聚醚改性硅氧烷或上述的含氟聚醚改性硅氧烷的制备方法制备得到的含氟聚醚改性硅氧烷混合形成所述复合表面活性剂。

[0054] 第五方面,实施例提供一种硬质聚氨酯泡沫,其包括前述实施方式所述的复合表面活性剂。

[0055] 本发明具有以下有益效果:本发明实施例提供的含氟聚醚改性硅氧烷改善了聚醚硅氧烷的表面活性,具备更低的表面张力,在制备聚氨酯泡沫时,能够表现良好的应用性能,有效改善泡沫的表面质量,提升聚氨酯泡沫的质量。同时,该含氟聚醚改性硅氧烷与不含硅原子的表面活性剂复配,能够有效改善多元醇混合物储存稳定性。

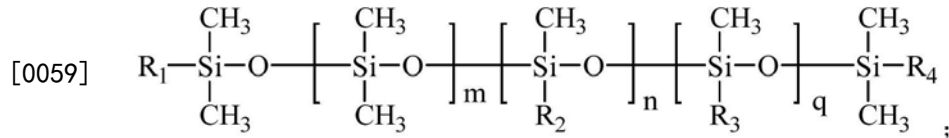
## 具体实施方式

[0056] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产

品。

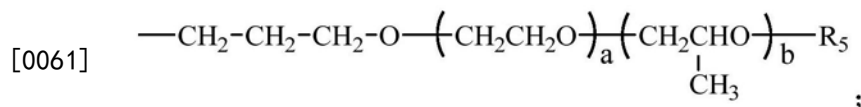
[0057] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0058] 本实施例提供一种含氟聚醚改性硅氧烷,其结构式如下:

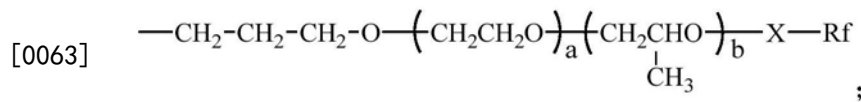


其中,m的值为10-70,n的值为0-10,q的值为1-10,且m+n+q的值为10-90;R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>选自甲基、R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>中的任意一种;R<sub>1</sub>和R<sub>4</sub>可以相同或不同;

[0060] R<sub>2</sub>结构通式为下式:



[0062] R<sub>3</sub>结构通式为下式:



[0064] 其中,R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>中a的值分别为0-20,b的值分别为1-20;R<sub>5</sub>选自烷基、芳香基、酰基和氢原子中的任意一种;Rf选自C1-C12未取代全氟烷基或C2-C6取代全氟烷基。具体地,C1-C12未取代全氟烷基为C1-C12未取代直链或支链全氟烷基;优选地,C2-C6取代全氟烷基为全氟烷氧基取代的C2-C6全氟烷基。该含氟聚醚改性硅氧烷有效改善了聚醚硅氧烷的表面活性,具备更低的表面张力,同时,在其应用于聚氨酯泡沫生产过程中时,表现出良好的性能,能有效改善泡沫的表面质量。

[0065] 进一步地,本发明实施例还提供一种上述含氟聚醚改性硅氧烷的制备方法,包括将有机硅聚醚共聚物与含氟化合物反应形成上述的含氟聚醚改性硅氧烷。

[0066] 具体地过程是:

[0067] 首先,制备含氢聚甲基硅氧烷,其制备步骤包括:将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷和二硅氧烷类化合物进行反应,形成所述含氢聚甲基硅氧烷;具体地,在第三催化剂的作用下,将所述八甲基环四硅氧烷、所述四甲基环四硅氧烷和所述二硅氧烷类化合物反应3-8小时,形成所述含氢聚甲基硅氧烷;且反应温度为50-90℃;八甲基环四硅氧烷、所述四甲基环四硅氧烷和所述二硅氧烷类化合物的摩尔比为(10-12):(0.8-1.8):1;二硅氧烷类化合物包括六甲基二硅氧烷或四甲基二氢二硅氧烷;第三催化剂为酸性催化剂,优选为酸性白土、硫酸或三氟甲磺酸中的任意一种;优选地,所述第三催化剂的用量为所述八甲基环四硅氧烷、所述四甲基环四硅氧烷和所述二硅氧烷类化合物总质量的1-5%。

[0068] 采用上述合成条件制备含氢聚甲基硅氧烷,能够保证含氢聚甲基硅氧烷能够顺利得到,且保证其具有较高的产率。

[0069] 而后,制备有机硅聚醚共聚物,具体步骤包括:将含氢聚甲基硅氧烷和端烯丙基聚醚反应形成所述有机硅聚醚共聚物;具体是在第二催化剂条件下,将所述含氢聚甲基硅氧烷和所述端烯丙基聚醚反应1-5小时;且反应温度为80-120℃;所述端烯丙基聚醚的过量度为20%-30%;其中,第二催化剂包括含铂的催化剂;优选为卡斯特催化剂或氯铂酸;第二催化剂的用量为3-20ppm。

[0070] 采用上述合成条件制备有机硅聚醚共聚物,有利于含氟聚醚改性硅氧烷的形成,保证含氟聚醚改性硅氧烷的性能。

[0071] 接着,合成含氟聚醚改性硅氧烷,具体操作是:将所述有机硅聚醚共聚物和所述含氟化合物在第一催化剂的作用下反应3-8小时,且反应温度为50-100℃,第一催化剂选自酸性催化剂和碱性催化剂中的一种;优选地,所述酸性催化剂为三氟化硼乙醚;优选地,所述碱性催化剂为苄基三甲基氢氧化铵;优选地,每摩尔所述含氟化合物对应添加0.1-0.7摩尔。

[0072] 进一步地,有机硅聚醚共聚物与含氟化合物的摩尔比为1:0.1-0.5;且所述含氟化合物的结构如下:

[0073]  $\triangle_{\text{O}}-\text{X}-\text{Rf}$ ; 其中,Rf选自C1-C12未取代全氟烷基或C2-C6取代全氟烷基,优选地,C1-C12未取代全氟烷基为C1-C12未取代直链或支链全氟烷基;优选地,C2-C6取代全氟烷基为全氟烷氧基取代的C2-C6全氟烷基。采用上述物质能够进一步保证含氟聚醚改性硅氧烷的形成。

[0074] 本发明实施例还提供一种复合表面活性剂,其包括不含硅原子的表面活性剂和上述含氟聚醚改性硅氧烷,通过二者的复配能够改善多元醇混合物的储存性能。

[0075] 具体地,含氟聚醚改性硅氧烷与所述不含硅原子的表面活性剂的质量比为4-7:1。

[0076] 进一步地,所述不含硅原子的表面活性剂包括脂肪胺类化合物、脂肪酸类化合物和醇类化合物中的至少一种;优选地,所述脂肪胺类化合物包括辛酸、月桂胺、硬脂胺、异硬脂胺和十六烷胺中的任意一种;优选地,所述脂肪酸类化合物包括亚油酸、棕榈酸、花生酸、蓖麻油酸和月桂酸中的任意一种;优选地,所述醇类化合物为一元醇类化合物,优选为肉豆蔻醇、十三烷醇、异十三醇和癸醇中的任意一种。控制原料的配比以及限定特定的不含硅原子的表面活性剂,更有利于形成的复合表面活性剂改善多元醇混合物的稳定性。

[0077] 该复合表面活性剂的制备方法的制备方法,是将上述不含硅原子的表面活性剂和含氟聚醚改性硅氧烷混合形成所述复合表面活性剂。

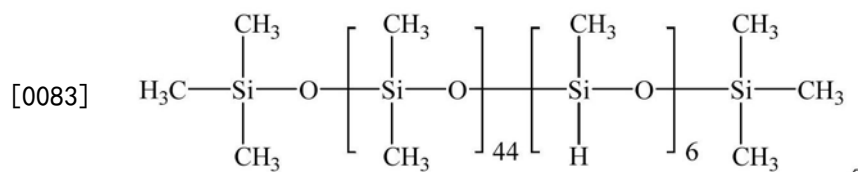
[0078] 本发明实施还提供一种聚氨酯泡沫,其包括上述复合表面活性剂。该聚氨酯泡沫的表面质量良好。

[0079] 实施例1

[0080] 本实施例提供一种含氟聚醚改性硅氧烷的制备方法,包括:

[0081] (1) 合成含氢聚甲基硅氧烷;

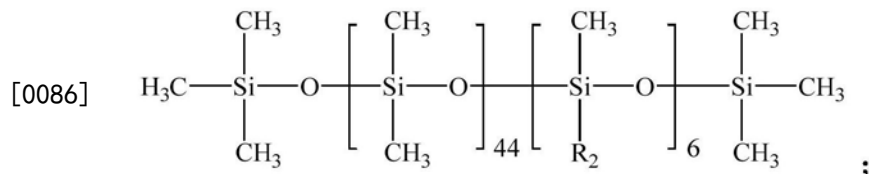
[0082] 将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、六甲基二硅氧烷及上述化合物总质量1%的酸性白土加入到三口瓶中,加热升温至70℃,待温度稳定后保温反应7h,制得含氢聚硅氧烷,其中八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、六甲基二硅氧烷之间的摩尔比为11:1.5:1,其结构如下:



[0084] (2) 合成有机硅聚醚共聚物;



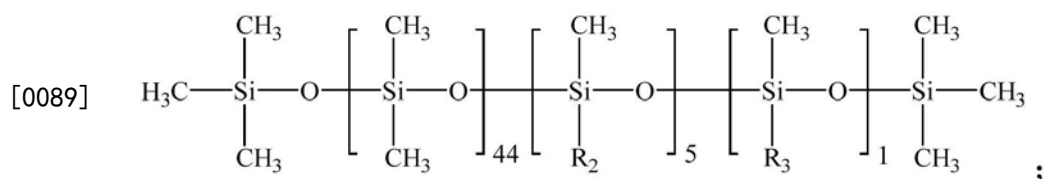
[0085] 将上述制备的50.0g含氢聚硅氧烷与96.47g(过量度30%)端烯丙基聚醚,10ppm氯铂酸催化剂加入到三口瓶中,常压下加热升温至115℃反应3h,得到有机硅聚醚共聚物,其结构如下:



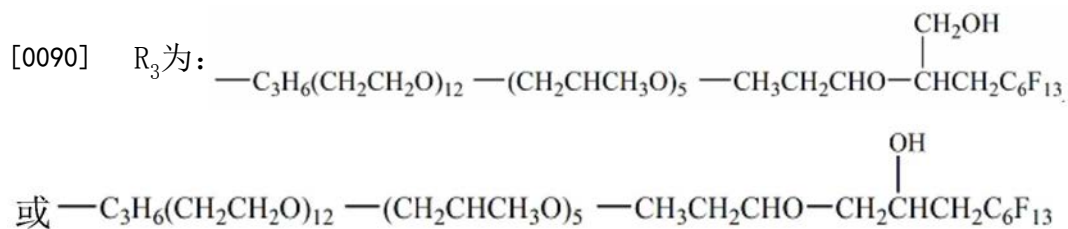
其中,  $\text{R}_2$  为:  $-\text{C}_3\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO})_5-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}$ 。

[0087] (3) 合成含氟聚醚改性硅氧烷;

[0088] 将上述制备的100.0g(0.0212mol)有机硅聚醚共聚物与0.84g(0.00223mol)的3-(全氟正己基)环氧丙烷、0.2ml(0.00159mol)三氟化硼乙醚加入到反应器中,常压下加热升温至95℃,保温反应5h,制得含氟聚醚硅氧烷,其结构分别如下:



其中,式中  $\text{R}_2$  为:  $-\text{C}_3\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{12}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO})_5-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOH}$ ;



[0091] 需要说明的是,本发明实施例提供的制备过程中反应位点有多个,因此形成多种  $\text{R}_3$ ,也就是制备得到的含氟聚醚改性硅氧烷的一种混合物。

[0092] 实施例2

[0093] 本实施例提供一种复合表面活性剂,其包括实施例1制备得到的含氟聚醚改性硅氧烷和异十三醇,且二者质量比为6:1。

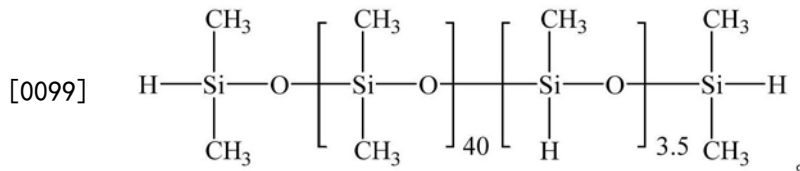
[0094] 本实施例还提供一种上述复合表面活性剂的制备方法,将实施例1制备得到的含氟聚醚改性硅氧烷和异十三醇加入到三口瓶中,室温下搅拌30min。

[0095] 实施例3

[0096] 本实施例提供一种含氟聚醚改性硅氧烷的制备方法,包括:

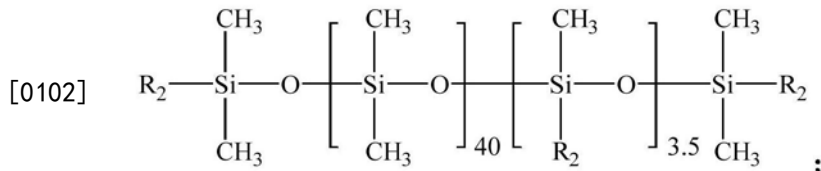
[0097] (1) 合成含氢聚甲基硅氧烷;

[0098] 将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、四甲基二氢二硅氧烷及上述化合物总质量2%的三氟甲磺酸加入到三口瓶中,加热升温至50℃,待温度稳定后保温反应8h,制得含氢聚硅氧烷,其中八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、四甲基二氢二硅氧烷之间的摩尔比为10:0.875:1,其结构如下:



[0100] (2) 合成有机硅聚醚共聚物；

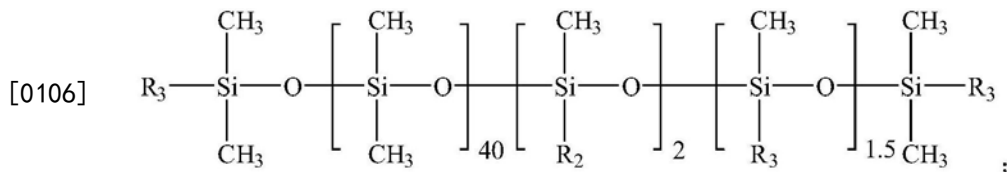
[0101] 将上述制备的50.0g含氢聚硅氧烷与105.89g (过量度20%) 端烯丙基聚醚, 20ppm 卡斯特催化剂加入到三口瓶中, 常压下加热升温至80℃反应5h, 得到有机硅聚醚共聚物, 其结构如下:



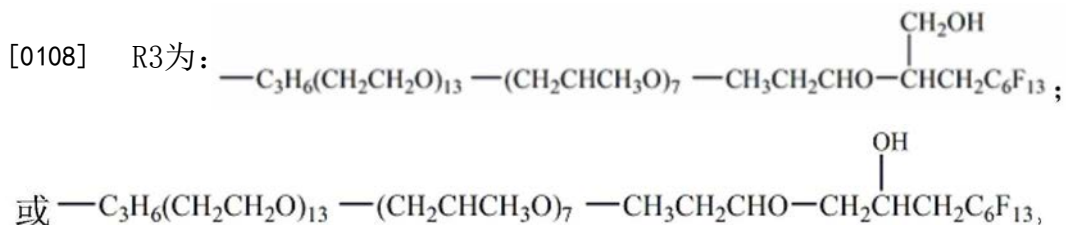
[0103] 其中, 式中R<sub>2</sub>为: -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>13</sub>-(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO)<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHOH。

[0104] (3) 合成含氟聚醚改性硅氧烷；

[0105] 将上述制备的100.0g (0.0227mol) 有机硅聚醚共聚物与4.22g (0.011mol) 的3-(全氟正己基) 环氧丙烷、0.25ml (0.00158mol) 苄基三甲基氢氧化铵加入到反应器中, 常压下加热升温至50℃, 保温反应8h, 制得末端含氟聚醚硅氧烷, 其结构如下:



[0107] 其中, 式中R<sub>2</sub>为: -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>13</sub>-(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO)<sub>7</sub>-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHOH。



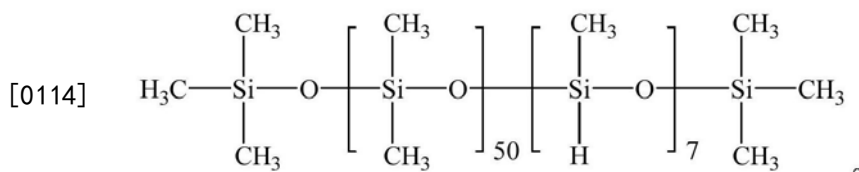
[0109] 本实施例还提供一种复合表面活性剂, 其包括本实施例制备得到的含氟聚醚改性硅氧烷和月桂胺, 且二者质量比为4:1。其制备方法与实施例2相同。

[0110] 实施例4

[0111] 本实施例提供一种含氟聚醚改性硅氧烷的制备方法, 包括:

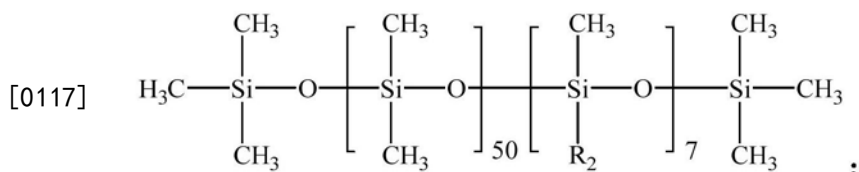
[0112] (1) 合成含氢聚甲基硅氧烷；

[0113] 将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、六甲基二硅氧烷及上述化合物总质量4%的酸性白土加入到三口瓶中, 加热升温至90℃, 待温度稳定后保温反应3h, 制得含氢聚硅氧烷, 其中八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、六甲基二硅氧烷之间的摩尔比为12:1.75:1, 其结构如下:



[0115] (2) 合成有机硅聚醚共聚物；

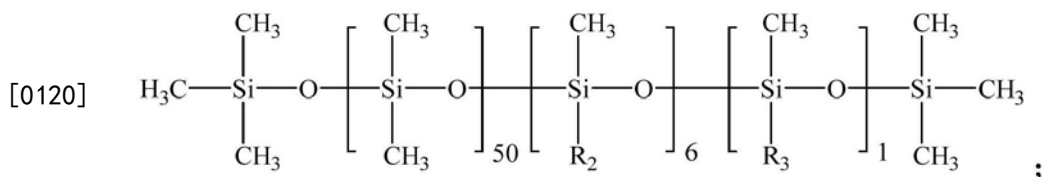
[0116] 将上述制备的50.0g含氢聚硅氧烷与98.4g (过量度30%) 端烯丙基聚醚, 10ppm卡斯特催化剂加入到三口瓶中, 常压下加热升温至120℃反应1h, 得到有机硅聚醚共聚物, 其结构如下:



其中, 式中 $\text{R}_2$ 为:  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO})_{2.5}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOCH}_3$ 。

[0118] (3) 合成含氟聚醚改性硅氧烷；

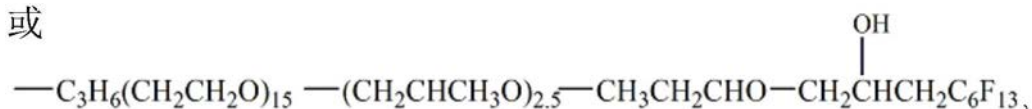
[0119] 将上述制备的100.0g (0.0202mol) 有机硅聚醚共聚物与0.84g (0.00223mol) 的3-(全氟正己基) 环氧丙烷、0.2ml (0.00159mol) 三氟化硼乙醚加入到反应器中, 常压下加热升温至100℃, 保温反应3h, 制得末端含氟聚醚硅氧烷, 其结构如下:



其中, 式中 $\text{R}_2$ 为:  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO})_{2.5}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHOCH}_3$ ,

[0121]  $\text{R}_3$ 为:  $-\text{C}_3\text{H}_6(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{2.5}-\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}-\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$  ;

或



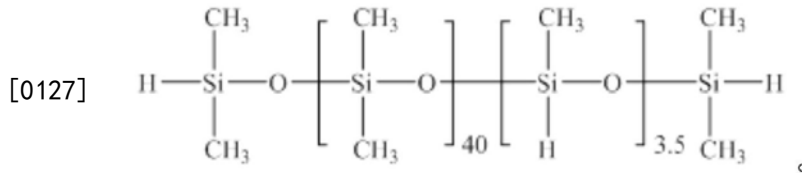
[0122] 本实施例还提供一种复合表面活性剂, 其包括本实施例制备得到的含氟聚醚改性硅氧烷和异十三醇, 且二者质量比为7:1。其制备方法与实施例2相同。

[0123] 实施例5

[0124] 本实施例提供一种含氟聚醚改性硅氧烷的制备方法, 包括:

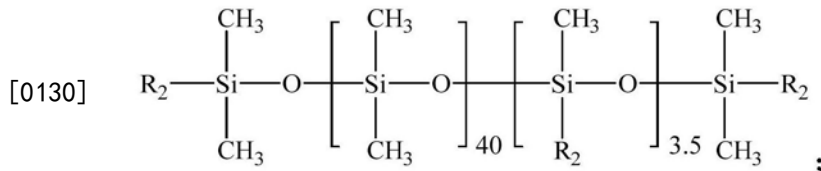
[0125] (1) 合成含氢聚甲基硅氧烷；

[0126] 将八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、四甲基二氢二硅氧烷及上述化合物总质量5%的硫酸加入到三口瓶中, 加热升温至60℃, 待温度稳定后保温反应8h, 制得含氢聚硅氧烷, 其中八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、四甲基二氢二硅氧烷之间的摩尔比为10:0.875:1, 其结构如下:



[0128] (2) 合成有机硅聚醚共聚物；

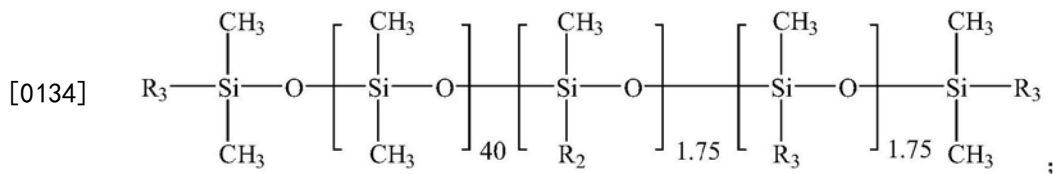
[0129] 将上述制备的50.0g含氢聚硅氧烷与70.53g(过量度30%)端烯丙基聚醚,10ppm氯铂酸催化剂加入到三口瓶中,常压下加热升温至115℃反应3h,得到有机硅聚醚共聚物,其结构如下:



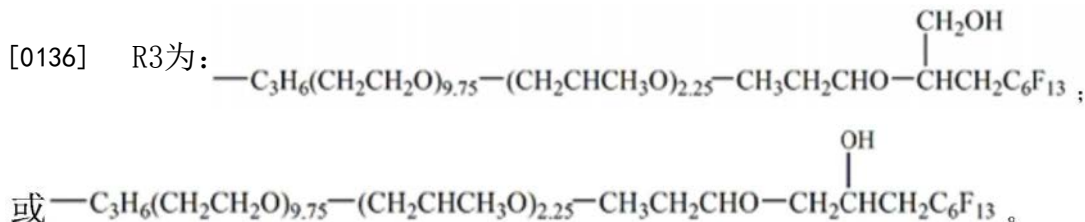
[0131] 其中,式中R<sub>2</sub>为: -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>9.75</sub>-(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO)<sub>2.25</sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHOH。

[0132] (3) 合成含氟聚醚改性硅氧烷；

[0133] 将上述制备的100.0g(0.0251mol)有机硅聚醚共聚物与4.7g(0.0125mol)的3-(全氟正己基)环氧丙烷、0.2ml(0.00127mol)苄基三甲基氢氧化铵加入到反应器中,常压下加热升温至95℃,保温反应5h,制得末端含氟聚醚硅氧烷,其结构如下:



[0135] 其中,式中R<sub>2</sub>为: -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>9.75</sub>-(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHO)<sub>2.25</sub>CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHOH;



[0137] 本实施例还提供一种复合表面活性剂,其包括本实施例制备得到的含氟聚醚改性硅氧烷和蓖麻油酸,且二者质量比为5:1。其制备方法与实施例2相同。

[0138] 对比例1:实施例1制备得到的有机硅聚醚共聚物

[0139] 实验例1

[0140] 以对比例1的有机硅聚醚共聚物、实施例1的含氟聚醚改性硅氧烷以及实施例2-5的复合表面活性剂为样品,对样品应用于聚氨酯泡沫制品时的乳化性能进行测试,其配方如下:

[0141] 表1乳化性能测试配方

[0142]

组分	重量份数
多元醇1	65份
多元醇2	35份

水	1.8份
催化剂1	1.5份
催化剂2	1.0份
样品	2.5份
环戊烷	13份

[0143] 根据表1物料配方,将组分按比例搅拌混合均匀,静置观察,其结果如下表2所示:

[0144] 表2检测结果

样品	环戊烷	乳化性能
对比例1	13份	淡雾状,48h不分层
实施例1	13份	雾状,48h不分层
实施例2	13份	透明,48h不分层
实施例3	13份	透明,48h不分层
实施例4	13份	透明,48h不分层
实施例5	13份	透明,48h不分层

[0146] 表2的结果表明:含氟聚醚改性硅氧烷在制备聚氨酯泡沫的体系中乳化性能降低,但进一步将制备的含氟聚醚硅氧烷与不含硅原子的复合表面活性剂,具备更优异的乳化性能。

[0147] 实验例2

[0148] 一种硬质聚氨酯泡沫的制备,其配方如下表3所示,其中在聚氨酯泡沫制备时,将配方各物料组合物混合发泡即可,混合方式为机器混合,发泡时间为15-30秒。

[0149] 表3硬质聚氨酯发泡配方

组分	重量份数
多元醇 1	65 份
多元醇 2	35 份

[0151]	水	1.8 份
	催化剂 1	1.5 份
	催化剂 2	1.0 份
	样品	2.5 份
	环戊烷	13 份
	黑料：白料	120：100

[0152] 根据表3聚氨酯发泡配方所得硬质聚氨酯泡沫性能结果如下表4所示：

[0153] 表4检测结果

泡沫稳定剂	缺陷 (1-10) 上/底/内部	孔/cm	$\lambda$ 值 (mW/m*K)	闭空含量 (%)
对比例 1	5/6/5	41-45	24.2	82
实施例 1	7/8/7	37-39	23.1	88
[0154] 实施例 2	8/8/7	37-39	22.6	89
实施例 3	7/8/8	37-39	22.3	91
实施例 4	8/7/8	37-39	22.5	90
实施例 5	8/8/7	37-39	22.4	91

[0155] 表4的结果表明,在硬质聚氨酯泡制备过程中,采用本发明合成的新型结构的含氟聚醚硅氧烷以及复合表面活性剂制备的聚氨酯泡沫各项性能更佳。

[0156] 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,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。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。