



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111040229 A
(43)申请公布日 2020.04.21

(21)申请号 201911377377.8

(22)申请日 2019.12.27

(71)申请人 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
兴建路18号

(72)发明人 黄登登 唐雄峰 王伟伟

(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 覃蛟

(51) Int. Cl.

C08J 9/00(2006.01)

C08L 75/08(2006.01)

C08G 81/00(2006.01)

C08G 77/46(2006.01)

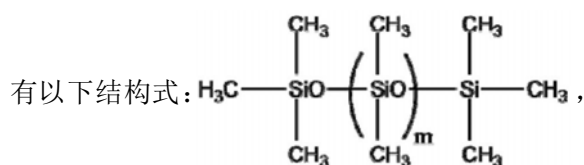
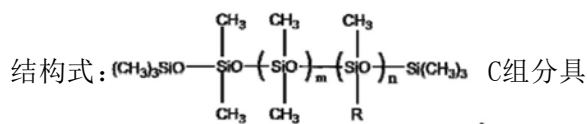
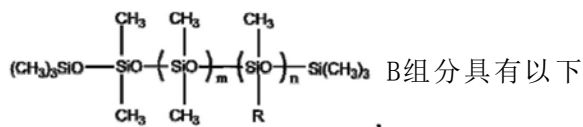
权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

一种开孔型有机硅表面活性剂及其制备方法与应用、高回弹泡沫

(57)摘要

本申请提供了一种开孔型有机硅表面活性剂及其制备方法与应用、高回弹泡沫,属于表面活性剂技术领域。以重量百分比计,该开孔型有机硅表面活性剂的原料包括5-20%的A组分、5-20%的B组分、1-10%的C组分、30-59%的D组分以及30-50%的E组分。A组分具有以下结构式:



D组分及E组分均为带有由多羟基化合物衍生的末端羟基的共聚物。上述表面活性剂能够有效调控聚氨酯高回弹泡沫体的开孔性和稳定性。其制备方法可包括:混合五种组分。该方法简单,易操作,适于工业化生产。将其用于制备高回弹泡沫,可有效调控高回弹聚氨酯泡沫的尺寸稳定性。

$O]_5-Si(CH_3)_3$ 、 $Si(CH_3)_3-O-[Si(CH_3)_8-O]_5-Si(CH_3)_3$ 、 $Si(CH_3)_3-O-[Si(CH_3)_7-O]_9-Si(CH_3)_3$ 以及 $Si(CH_3)_3-O-[Si(CH_3)_7-O]_{10}-Si(CH_3)_3$ 中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的开孔型有机硅表面活性剂,其特征在於,所述开孔型有机硅表面活性剂中的所述D组分为以丙二醇作起始剂的聚醚多元醇,优选地,所述D组分的分子量为300或500;

所述E组分为以1,4-丁二醇作起始剂的聚醚多元醇,优选地,所述E组分的分子量为2000或3000。

6. 如权利要求1-5任一项所述的开孔型有机硅表面活性剂的制备方法,其特征在於,包括以下步骤:混合所述A组分、所述B组分、所述C组分、所述D组分以及所述E组分;

优选地,所述A组分、所述B组分、所述C组分、所述D组分以及所述E组分子于45-55°C的条件下搅拌混合0.8-1.2h;

优选地,所述A组分、所述B组分、所述C组分、所述D组分以及所述E组分子于50°C的条件下搅拌混合1h;

优选地,搅拌转速为200-500r/min。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在於,所述A组分以及所述B组分经含氢硅油、烯丙基聚醚、催化剂以及助催化剂按不同的配比反应而得,或者经烯丙基聚醚、催化剂以及助催化剂与不同的含氢硅油反应而得;

优选地,反应于80-160°C的条件下进行2-8h。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在於,所述催化剂包括铂催化剂;

优选地,所述催化剂包括氯铂酸催化剂;

优选地,所述催化剂的用量为所述含氢硅油、所述烯丙基聚醚、所述催化剂以及所述助催化剂总量的3-30ppm;

优选地,所述助催化剂包括二乙醇胺、三乙醇胺、乙酰胺、三乙胺及N-丁基乙醇胺中的至少一种;

优选地,所述助催化剂的用量为所述含氢硅油、所述烯丙基聚醚、所述催化剂以及所述助催化剂总量的3-300ppm。

9. 如权利要求1至5任一项所述的开孔型有机硅表面活性剂在制备高回弹泡沫中的应用。

10. 一种高回弹泡沫,其特征在於,所述高回弹泡沫的制备过程中所用的表面活性剂包括如权利要求1-5任一项的所述开孔型有机硅表面活性剂。

一种开孔型有机硅表面活性剂及其制备方法与应用、高回弹泡沫

技术领域

[0001] 本申请涉及表面活性剂技术领域,具体而言,涉及一种开孔型有机硅表面活性剂及其制备方法与应用、高回弹泡沫。

背景技术

[0002] 聚氨酯高回弹泡沫塑料是一类性能优良的泡沫塑料,与一般泡沫塑料相比,高回弹泡沫具有较高的弹性,较好的舒适性能和性能持久性。虽然普通聚氨酯软质泡沫仍然是市场的主导产品,但高回弹泡沫塑料应用也越来越广泛,高回弹泡沫不仅用于汽车和摩托车、飞机座椅,而且用于高档家具。

[0003] 聚氨酯高回弹泡沫体的生产通常是由聚醚多元醇、水、催化剂、有机硅表面活性剂、发泡剂、其它助剂和异氰酸酯等多种原料高速搅拌混合,在催化剂的作用下快速反应形成网状结构的泡沫体,泡沫的形成过程是发泡和凝胶反应同时进行,尤其是MDI体系泡沫,由于凝胶反应较快,反应产生的气体容易被封闭在泡孔结构中,引起制品胀模,不利于脱模,后续过程容易导致泡沫破裂,影响产品的生产效率及质量。因此,表面活性剂在整个过程中的作用显得尤为重要。

[0004] 目前,聚氨酯高回弹泡沫体所用的表面活性剂对泡沫泡孔的粗细程度调控效果不佳。

[0005] 鉴于此,特提出本申请。

发明内容

[0006] 本申请的目的之一包括提供一种开孔型有机硅表面活性剂,其能够有效调控聚氨酯高回弹泡沫体的开孔性和稳定性。

[0007] 本申请的目的之二包括提供一种上述开孔型有机硅表面活性剂的制备方法,该方法简单,易操作,适于工业化生产。

[0008] 本申请的目的之三包括提供一种上述开孔型有机硅表面活性剂在制备高回弹泡沫中的应用。

[0009] 本申请的目的之四包括提供一种高回弹泡沫,其制备过程中使用上述开孔型有机硅表面活性剂的,该泡沫泡孔尺寸较佳且稳定。

[0010] 本申请可采用以下技术方案以解决其技术问题:

[0011] 本申请提出一种开孔型有机硅表面活性剂,以重量百分比计,开孔型有机硅表面活性剂的原料包括5-20%的A组分、5-20%的B组分、1-10%的C组分、30-59%的D组分以及30-50%的E组分。

[0012] A组分具有以下结构式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{Si}(\text{O})_2-\left(\text{Si}(\text{O})_2\right)_m-\left(\text{Si}(\text{O})\text{R}\right)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 其中，m的值为0-

20，n的值为0-15，且m+n的值为1-20；R的结构为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b\text{R}_1$ ，其中，a的值为1-9，b的值为0-9，且a+b的值为1-15， R_1 为含有1-4个碳原子数的烷基。

[0013] B组分具有以下结构式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{Si}(\text{O})_2-\left(\text{Si}(\text{O})_2\right)_m-\left(\text{Si}(\text{O})\text{R}\right)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 其中，m的值为1-

25，n的值为1-15，且m+n的值为2-35；R的结构为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b\text{R}_2$ ，其中，a的值为0-25，b的值为1-25，且a+b的值为1-30， R_2 为含有1-4个碳原子数的烷基。

[0014] 上述A组分与B组分具有不同的结构式。

[0015] C组分具有以下结构式： $\text{H}_3\text{C}-\text{Si}(\text{O})_2-\left(\text{Si}(\text{O})_2\right)_m-\text{Si}(\text{O})_2-\text{CH}_3$ 其中，m的值为5-10。

[0016] D组分及E组分均为带有由多羟基化合物衍生的末端羟基的共聚物且D组分与E组分具有不同的结构式。

[0017] 可选地，A组分的结构式中的m为3.2，n为1.9，R的结构式中的a为2，b为1.5；或者，m为4.2，n为2.5，R的结构式中的a为2，b为1.5；或者，m为2.5，n为1.5，R的结构式中的a为3，b为1；或者，m为3，n为1.7，R的结构式中的a为3，b为1。上述结构式中 R_1 均为甲基。

[0018] 可选地，B组分的结构式中的m为8.3，n为3.1，R的结构式中的a为3，b为6；或者，m为10.1，n为4.6，R的结构式中的a为3，b为6；或者，m为6.5，n为3.2，R的结构式中的a为1，b为8；或者，m为7.2，n为3.5，R的结构式中的a为1，b为8。上述结构式中 R_2 均为甲基。

[0019] 可选地，C组分包括 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_5-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_7\text{O}]_5-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_8\text{O}]_5-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_7\text{O}]_9-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 以及 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{O}-[\text{Si}(\text{CH}_3)_7\text{O}]_{10}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 中的至少一种。

[0020] 此外，本申请还提出了一种上述开孔型有机硅表面活性剂的制备方法，包括以下步骤：混合A组分、B组分、C组分、D组分以及E组分。

[0021] 此外，本申请还提出了一种上述开孔型有机硅表面活性剂在制备高回弹泡沫中的应用。

[0022] 此外，本申请还提出了一种高回弹泡沫，其制备过程使用上述开孔型有机硅表面活性剂。

[0023] 本申请提供的开孔型有机硅表面活性剂及其制备方法与应用、高回弹泡沫的有益效果包括：

[0024] 通过具有不同结构的作为聚醚改性有机硅物质的A组分和B组分的配合，以在泡沫形成过程中调整泡沫壁的表面张力，从而提高聚氨酯泡沫的开孔率，解决因闭孔造成的泡沫制品收缩等问题。通过使用两种带有由多羟基化合物衍生的末端羟基的共聚物(D组分和

E组分)可改善原料体系的相容性。此外,在原料体系中引入二甲基硅油(C组分),可以实现聚氨酯高回弹泡沫体开孔性和稳定性的有效调控,同时对于体系相容性及有效调控聚氨酯泡沫的表面和尺寸稳定性起到了积极作用,满足高回弹聚氨酯泡沫对体积、通气、剪切、表面和尺寸稳定性的特殊要求,有效的解决了体系相容性及有效调控聚氨酯泡沫的尺寸和表面稳定性的问题。

[0025] 上述表面活性剂的制备方法简单,易操作,适于工业化生产。其用于制备高回弹泡沫,可有效调控泡沫尺寸的稳定性。

具体实施方式

[0026] 下面进行具体说明。

[0027] 以重量百分比计,本申请提供的开孔型有机硅表面活性剂的原料包括5-20%的A组分、5-20%的B组分、1-10%的C组分、30-59%的D组分以及30-50%的E组分。

[0028] 其中,A组分具有以下结构式: $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\right)_m-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R})\right)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 其中,m的值为

0-20,n的值为0-15,且m+n的值为1-20。R的结构为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b\text{R}_1$,其中,a的值为1-9,b的值为0-9,且a+b的值为1-15,R₁为含有1-4个碳原子数的烷基。

[0029] B组分具有以下结构式: $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\right)_m-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{R})\right)_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 其中,m的值为1-

25,n的值为1-15,且m+n的值为2-35。R的结构为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_b\text{R}_2$,其中,a的值为0-25,b的值为1-25,且a+b的值为1-30,R₂为含有1-4个碳原子数的烷基。

[0030] 值得说明的是,A组分与B组分具有不同的结构式,也即A组分与B组不为同一物质。

[0031] C组分具有以下结构式: $\text{H}_3\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\left(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\right)_m-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$ 其中,m的值为5-10。

[0032] D组分及E组分均为共聚物,该共聚物带有末端羟基,该末端羟基由多羟基化合物衍生而得。值得说明的是,D组分与E组分具有不同的结构式,也即D组分与E组不为同一物质。

[0033] 作为可选地,多羟基化合物包括低分子量多元醇,例如乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二甘醇和二丙二醇中的至少一种。

[0034] 进一步地,D组分可以为低分子量聚醚多元醇,其分子量可以为100至500。E组分可以为高分子量聚醚多元醇,其分子量可以为2000至4000。

[0035] 值得说明的是,可选地,开孔型有机硅表面活性剂的原料仅含有A组分至E组分共计5个组分,此情况下,5个组分的重量百分比之和为100%。

[0036] 可参考地,A组分以及B组分其中一种主要用于改善泡沫的开孔率,另一种主要用

于维持泡沫的稳定性。在另外的一些实施方式中,开孔型有机硅表面活性剂的原料还可含有除A组分以及B组分以外的聚醚改性有机硅物质。

[0037] 作为可选地,开孔型有机硅表面活性剂中的A组分例如可包括以下几种,第一种的结构式中的m为3.2,n为1.5,R的结构式中的a为2,b为1.9;第二种的结构式中的m为4.2,n为2.5,R的结构式中的a为2,b为1.5;第三种的结构式中的m为2.5,n为1.5,R的结构式中的a为3,b为1;第四种的结构式中的m为3,n为1.7,R的结构式中的a为3,b为1。上述结构式中R₁均为甲基。

[0038] 开孔型有机硅表面活性剂中的B组分例如可包括以下几种,第一种的结构式中的m为8.3,n为3.1,R的结构式中的a为3,b为6;第二种的结构式中的m为10.1,n为4.6,R的结构式中的a为3,b为6;第三种的结构式中的m为6.5,n为3.2,R的结构式中的a为1,b为8;第四种的结构式中的m为7.2,n为3.5,R的结构式中的a为1,b为8。上述结构式中R₂均为甲基。

[0039] 开孔型有机硅表面活性剂中的C组分例如可包括Si(CH₃)₃-O-[Si(CH₃)₂-O]₅-Si(CH₃)₃、Si(CH₃)₃-O-[Si(CH₃)₇-O]₅-Si(CH₃)₃、Si(CH₃)₃-O-[Si(CH₃)₈-O]₅-Si(CH₃)₃、Si(CH₃)₃-O-[Si(CH₃)₇-O]₉-Si(CH₃)₃以及Si(CH₃)₃-O-[Si(CH₃)₇-O]₁₀-Si(CH₃)₃中的至少一种。

[0040] 开孔型有机硅表面活性剂中的D组分为以丙二醇作起始剂的聚醚多元醇,其分子量可以为300或500。E组分为以1,4-丁二醇作起始剂的聚醚多元醇,其分子量可以为2000或3000。

[0041] 在本申请的一些具体实施方式中,A组分的结构式中的m为3.2,n为1.9,R的结构式中的a为2,b为1.9。B组分的结构式中的m为8.3,n为3.1,R的结构式中的a为3,b为6。C组分的分子式为Si(CH₃)₃-O-[Si(CH₃)₂-O]₅-Si(CH₃)₃。D组分为以丙二醇作起始剂的分子量为300的聚醚多元醇。E组分为以1,4-丁二醇作起始剂的分子量为2000的聚醚多元醇。

[0042] 在本申请的一些具体实施方式中,A组分的结构式中m为4.2,n为2.5,R的结构式中的a为2,b为1.5。B组分的结构式中m为10.1,n为4.6,R的结构式中的a为3,b为6。C组分包括C1组分和C2组分中的至少一种,也即C组分可以仅包括(为)C1组分,可以仅包括(为)C2组分,也可同时含有C1组分以及C2组分。其中,C1组分的分子式为Si(CH₃)₃-O-[Si(CH₃)₅-O]₅-Si(CH₃)₃,C2组分的分子式为Si(CH₃)₃-O-[Si(CH₃)₇-O]₅-Si(CH₃)₃。D组分为以丙二醇作起始剂的分子量为300的聚醚多元醇。E组分为以1,4-丁二醇作起始剂的分子量为2000的聚醚多元醇。

[0043] 在本申请的一些具体实施方式中,A组分的结构式中m为2.5,n为1.5,R的结构式中的a为3,b为1。B组分的结构式中m为6.5,n为3.2,R的结构式中的a为1,b为8。C组分的分子式为Si(CH₃)₃-O-[Si(CH₃)₈-O]₅-Si(CH₃)₃。D组分为以丙二醇作起始剂的分子量为500的聚醚多元醇。E组分为以1,4-丁二醇作起始剂的分子量为3000的聚醚多元醇。

[0044] 在本申请的一些具体实施方式中,A组分的结构式的m为3,n为1.7,R的结构式中的a为3,b为1。B组分的结构式的m为7.2,n为3.5,R的结构式中的a为1,b为8。C组分包括C3组分、C4组分以及C5组分中的至少一种,也即C组分可以仅包括(为)C3组分,可以仅包括(为)C4组分,可以仅包括(为)C5组分,也可同时含有C3组分、C4组分以及C5组分。其中,C3组分的分子式为Si(CH₃)₃-O-[Si(CH₃)₈-O]₅-Si(CH₃)₃,C4组分的分子式为Si(CH₃)₃-O-[Si(CH₃)₇-O]₉-Si(CH₃)₃,C5组分的分子式为Si(CH₃)₃-O-[Si(CH₃)₇-O]₁₀-Si(CH₃)₃。D组分为以丙二醇作起始剂的分子量为500的聚醚多元醇。E组分为以1,4-丁二醇作起始剂的分子量为3000聚醚

多元醇。

[0045] 值得说明的是,经发明人发现,本申请中在开孔型有机硅表面活性剂的原料中同时使用至少两种具有不同结构的聚醚改性有机硅物质能够较仅含一种明显提高聚氨酯泡沫的开孔率和稳定性,并且,仅采用两种具有不同结构的聚醚改性有机硅物质能够较采用三种或三种以上具有不同结构的聚醚改性有机硅物质对聚氨酯泡沫的开孔率和稳定性的提高效果更佳。

[0046] 此外,经发明人发现,本申请中在开孔型有机硅表面活性剂的原料中同时使用两种带有由多羟基化合物衍生的末端羟基的共聚物能够较仅含一种明显改善原料体系的相容性,并且,仅采用两种带有由多羟基化合物衍生的末端羟基的共聚物能够较采用三种或三种以上带有由多羟基化合物衍生的末端羟基的共聚物使原料体系具有更佳的相容性。

[0047] 承上,在本申请中,通过具有不同结构的聚醚改性有机硅物质(A组分和B组分)的配合,以在泡沫形成过程中调整泡沫壁的表面张力,从而提高聚氨酯泡沫的开孔率,解决因闭孔造成的泡沫制品收缩等问题。通过使用两种带有由多羟基化合物衍生的末端羟基的共聚物(D组分和E组分)可改善原料体系的相容性。在此基础上,引入二甲基硅油(C组分),可以实现聚氨酯高回弹泡沫体开孔性和稳定性的有效调控,同时对于体系相容性及有效调控聚氨酯泡沫的表面和尺寸稳定性起到了积极作用,满足高回弹聚氨酯泡沫对体积、通气、剪切、表面和尺寸稳定性的特殊要求,有效的解决了体系相容性及有效调控聚氨酯泡沫的表面和尺寸稳定性的问题。

[0048] 进一步地,本申请还提供了一种上述开孔型有机硅表面活性剂的制备方法:混合A组分、B组分、C组分、D组分以及E组分。

[0049] 可选地,在与C组分混合前,至少三种组分已经混合。按上述顺序混合,能够使混合体系具有较佳的相容性,有利于提高表面活性剂对泡沫体泡孔所起的调控作用。

[0050] 可参考地,A组分、B组分、C组分、D组分以及E组分可以于45-55℃(如45℃、50℃或55℃等)的条件下搅拌混合0.8-1.2h(如0.8h、1h或1.2h等)。搅拌转速可以为200-500r/min。

[0051] 本申请中,A组分以及B组分可以经含氢硅油、烯丙基聚醚、催化剂以及助催化剂按不同的配比反应而得,也即含氢硅油、烯丙基聚醚、催化剂以及助催化剂彼此之间通过不同的配比反应,可分别生成A组分和B组分。此外,可以经烯丙基聚醚、催化剂以及助催化剂与不同的含氢硅油反应而得,也即通过烯丙基聚醚、催化剂以及助催化剂与不同的含氢硅油反应,可分别生成A组分和B组分。

[0052] 值得说明的是,用于制备A组分或B组分的含氢硅油的种类可以是一种,也可以为多种,也即在制备A组分过程中使用至少一种含氢硅油,在制备B组分过程中使用至少一种含氢硅油。

[0053] 可选地,含氢硅油、烯丙基聚醚、催化剂以及助催化剂的反应可以于80-160℃(如80℃、100℃、120℃、150℃或160℃等)的条件下进行2-8h(如2h、4h、5h、6h或8h等)。

[0054] 可参考地,上述催化剂例如可以包括氯铂酸催化在内的铂催化剂。催化剂的用量可以为含氢硅油、烯丙基聚醚、催化剂以及助催化剂总量的3-30ppm(如3ppm、10ppm、15ppm、20ppm、25ppm或30ppm等)。

[0055] 可参考地,上述助催化剂例如可包括N-丁基乙醇胺、二乙醇胺、乙酰胺、三乙醇胺

及三乙胺及中的至少一种。可选地,助催化剂的用量可以为含氢硅油、烯丙基聚醚、催化剂以及助催化剂总量的3-300ppm(如3ppm、10ppm、50ppm、100ppm、150ppm、200ppm、250ppm或300ppm等)。

[0056] 可参考地,含氢硅油的制备可包括:将八甲基环四硅氧烷、六甲基二硅氧烷以及高含氢硅油(上述三者的混合体系定义为Y体系)于30-90℃(如30℃、50℃、60℃、80℃或90℃等)的条件下反应5-8h(如5h、6h、7h或8h等)。值得说明的是,不同的含氢硅油可通过上述三种物质以不同配比反应生成。

[0057] 可参考地,Y体系于催化剂存在的条件下进行。该催化剂例如可以包括酸性催化剂,如酸性白土(优选)、浓硫酸(优选)、三氟甲磺酸和酸性树脂中的至少一种。可选地,上述酸性催化剂的用量为Y体系总量的1-6wt%(如1wt%、2wt%、4wt%、5wt%或6wt%等)。

[0058] 承上,上述制备方法简单,适于工业化生产。通过不同结构含氢硅油,与分子量不同的烯丙基聚醚接枝,调控不同组分的比例,尤其不同结构及不同含量二甲基硅油的引入可以实现聚氨酯高回弹泡沫体开孔性和稳定性的有效调控。

[0059] 此外,本申请还提出了一种上述开孔型有机硅表面活性剂的应用,例如可用于制备高回弹泡沫,尤其是聚氨酯高回弹泡沫。

[0060] 此外,本申请还提出了一种高回弹泡沫,该高回弹泡沫的制备过程中所用的表面活性剂包括上述开孔型有机硅表面活性剂。此高回弹泡沫具有较优的开孔性和稳定性。

[0061] 以下结合实施例对本申请的特征和性能作进一步的详细描述。

[0062] 实施例1

[0063] (1) A组分的合成

[0064] 将83.12g八甲基环四硅氧烷、42.57g高含氢硅油和54.31g六甲基二硅氧烷在酸性白土作用下80℃反应6h,得到第一含氢硅油。

[0065] 将50g第一含氢硅油与64.32g烯丙基聚醚加入反应器,在5ppm氯铂酸催化剂和200ppm二乙醇胺助催化剂条件下,常压下升温至130℃反应5h,得到A组分,分子式中m为3.2,n为1.9,R的结构式中的a为2,b为1.5,R₁为甲基。

[0066] (2) B组分的合成

[0067] 将114.9g八甲基环四硅氧烷、37.01g高含氢硅油和28.09g六甲基二硅氧烷在酸性白土作用下于80℃反应6h,得到第二含氢硅油。

[0068] 将35g第二含氢硅油与87.31g烯丙基聚醚加入反应器,在5ppm氯铂酸催化剂和200ppm二乙醇胺助催化剂条件下,常压下加热升温至130℃反应5h,得到B组分,分子式中的m为8.3,n为3.1,R的结构式中的a为3,b为6,R₂为甲基。

[0069] (3) 高回弹泡沫用有机硅表面活性剂的制备

[0070] 将A组分、B组分与C组分、D组分以及E组分按表1中的配比进行不同比例混合,50℃温度条件下搅拌1h,得到不同的高回弹泡沫用有机硅表面活性剂样品。

[0071] 其中,C组分的结构式为:

$$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}(\text{O})-\left(\text{Si}(\text{O})\right)_m-\text{Si}(\text{O})-\text{CH}_3$$

其中,m的值为5。D组分为以

丙二醇作起始剂的分子量为300聚醚多元醇,E组分为以1,4-丁二醇作起始剂的分子量为

2000的聚醚多元醇。

[0072] 于相同的高回弹泡沫制备条件下,使用上述不同的有机硅表面活性剂,对所得的泡沫体的泡孔粗细进行对比,其结果如表1所示。

[0073] 表1配比及样品应用评价结果

序号	A组分重量百分比 (%)	B组分重量百分比 (%)	C组分重量百分比 (%)	D组分重量百分比 (%)	E组分重量百分比 (%)	泡孔粗细
1	15	10	5	35	35	泡孔+
2	15	10	6	34	35	泡孔++
3	15	10	7	33	35	泡孔+++
4	15	10	8	32	35	泡孔++++
5	15	10	9	31	35	泡孔+++++

[0075] 注:泡孔粗细用“+”代表,“+”增多代表泡孔变粗(下同)。

[0076] 由表1可以看出,在上述配比范围内,在A组分、B组分以及E组分的含量不变的情况下,C组分的含量越多,由其对应的表面活性剂的所制得的泡沫体的泡孔越粗。

[0077] 实施例2

[0078] (1) A组分的合成

[0079] 将89.83g八甲基环四硅氧烷、46.12g高含氢硅油和44.06g六甲基二硅氧烷在酸性白土作用下80℃反应6h,得到第一含氢硅油。

[0080] 将50g第一含氢硅油、69.68g烯丙基聚醚加入反应器,在6ppm氯铂酸催化剂和200ppm三乙醇胺助催化剂条件下,常压下升温至130℃反应6h,得到A组分,分子式m为4.2,n为2.5,R的结构式中的a为2,b为1.5,R₁为甲基。

[0081] (2) B组分的合成

[0082] 将113.9g八甲基环四硅氧烷、44.58g高含氢硅油和21.93g六甲基二硅氧烷在酸性白土作用下于80℃反应6h,得到第二含氢硅油。

[0083] 将28g第二含氢硅油、84.13g烯丙基聚醚加入反应器,在6ppm氯铂酸催化剂和200ppm三乙醇胺助催化剂条件下,常压下加热升温至130℃反应6h,得到B组分,分子式中的m为10.1,n为4.6,R的结构式中的a为3,b为6,R₂为甲基。

[0084] (3) 高回弹泡沫用有机硅表面活性剂的制备

[0085] 将A组分、B组分与C组分、D组分以及E组分按表2中的配比进行不同比例混合,50℃温度条件下搅拌1h,得到不同的高回弹泡沫用有机硅表面活性剂样品。

[0086] 其中,C组分的结构式为:
$$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}(\text{O})\left(\text{Si}(\text{O})\right)_m-\text{Si}-\text{CH}_3$$
 其中,m的值为5。D组分为

以丙二醇作起始剂的分子量为300聚醚多元醇,E组分为以1,4-丁二醇作起始剂的分子量为2000的聚醚多元醇。

[0087] 于相同的高回弹泡沫制备条件下,使用上述不同的有机硅表面活性剂,对所得的泡沫体的泡孔粗细进行对比,其结果如表2所示。

[0088] 表2配比及样品应用评价结果

序号	A组分重量百分比 (%)	B组分重量百分比 (%)	C组分重量百分比 (%)	D组分重量百分比 (%)	E组分重量百分比 (%)	泡孔粗细
1	10	15	5	35	35	泡孔+
2	10	15	6	34	35	泡孔+
3	10	15	7	33	35	泡孔++
4	10	15	8	32	35	泡孔+++
5	10	15	9	31	35	泡孔++++

[0090] 由表2可以看出,在上述配比范围内,在A组分、B组分以及E组分的含量不变的情况下,C组分的含量越多,由其对应的表面活性剂的所制得的泡沫体的泡孔越粗。

[0091] 此外,将上述C组分作如下改变:

[0092] 改变一:C组分的结构式中m的值为7。

[0093] 改变二:C组分包括C组分1和C组分2,其中,C组分1的结构式中m的值为5;C组分2的结构式中m的值为7。

[0094] 同样的,按表2中的配比分别制备有机硅表面活性剂,于相同的高回弹泡沫制备条件下,使用上述不同的有机硅表面活性剂,对所得的泡沫体的泡孔粗细进行对比,其结果依然显示:在A组分、B组分以及E组分的含量不变的情况下,C组分的含量越多,由其对应的表面活性剂的所制得的泡沫体的泡孔越粗。

[0095] 实施例3

[0096] (1) A组分的合成

[0097] 将76.20g八甲基环四硅氧烷、39.43g高含氢硅油和64.36g六甲基二硅氧烷在浓硫酸作用下30℃反应6h,得到第一含氢硅油。

[0098] 将50g第一含氢硅油、63.18g烯丙基聚醚加入反应器,在6ppm氯铂酸催化剂和100ppm二乙醇胺助催化剂条件下,常压下升温至120℃反应7h,得到A组分,分子式中的m为2.5,n为1.5,R的结构式中的a为3,b为1,R₁为甲基。

[0099] (2) B组分的合成

[0100] 将103.69g八甲基环四硅氧烷、44.03g高含氢硅油和32.28g六甲基二硅氧烷在浓硫酸作用下30℃反应6h,得到第二含氢硅油。

[0101] 将29g第二含氢硅油、90.39g烯丙基聚醚加入反应器,在6ppm氯铂酸催化剂和100ppm二乙醇胺助催化剂条件下,常压下加热升温至130℃反应6h,得到B组分3,分子式中的m为6.5,n为3.2,R的结构式中的a为1,b为8,R₂为甲基。

[0102] (3) 高回弹泡沫用有机硅表面活性剂的制备

[0103] 将A组分、B组分与C组分、D组分以及E组分按表3中的配比进行不同比例混合,50℃温度条件下搅拌1h,得到不同的高回弹泡沫用有机硅表面活性剂样品。

[0104] 其中,C组分的结构式中m的值为8.D组分为以丙二醇作起始剂的分子量为500聚醚多元醇,E组分为以1,4-丁二醇作起始剂的分子量为3000的聚醚多元醇。

[0105] 于相同的高回弹泡沫制备条件下,使用上述不同的有机硅表面活性剂,对所得的泡沫体的泡孔粗细进行对比,其结果如表3所示。

[0106] 表3配比及样品应用评价结果

序号	A组分重量百分比 (%)	B组分重量百分比 (%)	C组分重量百分比 (%)	D组分重量百分比 (%)	E组分重量百分比 (%)	泡孔粗细
1	10	15	5	35	35	泡孔++
2	10	14	6	35	35	泡孔++
3	10	13	7	35	35	泡孔+++
4	10	12	8	35	35	泡孔++++
5	10	11	9	35	35	泡孔+++++

[0108] 由表3可以看出,在上述配比范围内,在A组分、D组分以及E组分的含量不变的情况下,C组分的含量越多,由其对应的表面活性剂的所制得的泡沫体的泡孔越粗。

[0109] 实施例4

[0110] (1) A组分的合成

[0111] 将82.22g八甲基环四硅氧烷、40.19g高含氢硅油和57.59g六甲基二硅氧烷在浓硫酸作用下30℃反应6h,得到第一含氢硅油。

[0112] 将52g第一含氢硅油、66.97g烯丙基聚醚加入反应器,在6ppm氯铂酸催化剂和100ppm二乙醇胺助催化剂条件下,常压下升温至120℃反应7h,得到A组分4,分子式中的m为3,n为1.7,R的结构式中的a为3,b为1,R₁为甲基。

[0113] (2) B组分的合成

[0114] 将105.99g八甲基环四硅氧烷、44.44g高含氢硅油和29.57g六甲基二硅氧烷在浓硫酸作用下30℃反应6h,得到第二含氢硅油。

[0115] 将29g第二含氢硅油、91.24g烯丙基聚醚加入反应器,在6ppm氯铂酸催化剂和100ppm二乙醇胺助催化剂条件下,常压下加热升温至130℃反应6h,得到B组分,分子式中的m为7.2,n为3.5,R的结构式中的a为1,b为8,R₂为甲基。

[0116] (3) 高回弹泡沫用有机硅表面活性剂的制备

[0117] 将A组分、B组分与C组分、D组分以及E组分按表4中的配比进行不同比例混合,50℃温度条件下搅拌1h,得到不同的高回弹泡沫用有机硅表面活性剂样品。

[0118] 其中,C组分的结构式中m的值为8.D组分为以丙二醇作起始剂的分子量为500聚醚多元醇,E组分为以1,4-丁二醇作起始剂的分子量为3000的聚醚多元醇。

[0119] 于相同的高回弹泡沫制备条件下,使用上述不同的有机硅表面活性剂,对所得的泡沫体的泡孔粗细进行对比,其结果如表4所示。

[0120] 表4配比及样品应用评价结果

序号	A组分重量百分比 (%)	B组分重量百分比 (%)	C组分重量百分比 (%)	D组分重量百分比 (%)	E组分重量百分比 (%)	泡孔粗细
[0121] 1	10	15	5	35	35	泡孔+
2	9	15	6	35	35	泡孔+
3	8	15	7	35	35	泡孔++
4	7	15	8	35	35	泡孔+++
5	6	15	9	35	35	泡孔++++

[0122] 由表4可以看出,在上述配比范围内,在B组分、D组分以及E组分的含量不变的情况下,C组分的含量越多,由其对应的表面活性剂的所制得的泡沫体的泡孔越粗。

[0123] 此外,将上述C组分作如下改变:

[0124] 改变一:C组分的结构式中m的值为9。

[0125] 改变二:C组分的结构式中m的值为10。

[0126] 改变三:C组分包括C组分1和C组分2,其中,C组分1的结构式中m的值为8;C组分2的结构式中m的值为9。

[0127] 改变四:C组分包括C组分1和C组分2,其中,C组分1的结构式中m的值为8;C组分2的结构式中m的值为10。

[0128] 改变五:C组分包括C组分1和C组分2,其中,C组分1的结构式中m的值为9;C组分2的结构式中m的值为10。

[0129] 改变六:C组分包括C组分1、C组分2和C组分3,其中,C组分1的结构式中,m的值为8;C组分2的结构式中m的值为9,C组分3的结构式中m的值为10。

[0130] 同样的,按表4中的配比分别制备有机硅表面活性剂,于相同的高回弹泡沫制备条件下,使用上述不同的有机硅表面活性剂,对所得的泡沫体的泡孔粗细进行对比,其结果依然显示:在B组分、D组分以及E组分的含量不变的情况下,C组分的含量越多,由其对应的表面活性剂的所制得的泡沫体的泡孔越粗。

[0131] 因此,从上述应用评价结果可以看出,不同结构及不同含量二甲基硅油的引入可以实现聚氨酯高回弹泡沫体开孔性和稳定性的有效调控,且在不同结构的硅氧烷聚醚体系中均具有相似的规律,为有效调控高回弹聚氨酯泡沫的尺寸稳定性提供研究基础。

[0132] 试验例

[0133] 以实施例1为例,设置对比例1-8;

[0134] 对比例1至3与实施例1的区别在于:原料中依次不含C组分、A组分和B组分。

[0135] 对比例4与实施例1的区别在于:A组分结构式中m为30,n为18;R的结构中a为10,b为10,R₁为含有1个碳原子数的烷基。

[0136] 对比例5与实施例1的区别在于:C组分中m的值为3。

[0137] 对比例6与实施例1的区别在于:C组分中m的值为12。

[0138] 对比例7与实施例1的区别在于:以重量百分比计,原料由15%的A组分、10%的B组分、20%的C组分、20%的D组分以及35%的E组分组成。

[0139] 对比例8与实施例1的区别在于:以重量百分比计,原料由15%的A组分、10%的B组分、0.5%的C组分、39.5%的D组分以及35%的E组分组成。

[0140] 按表1中的配比,于相同的制备条件下,将对比例1至8分别制备有机硅表面活性剂,对使用上述不同的有机硅表面活性剂所得的泡沫体的泡孔粗细进行对比。

[0141] 发现:当组分中缺少A、B、C中的一种,或者对A和C的结构及C的用量在申请范围之外进行调控时,聚氨酯高回弹泡沫体的开孔性和稳定性也相应受到影响,泡沫粗细的调控宽容度变窄。

[0142] 综上所述,本申请提供的表面活性剂能够有效调控聚氨酯高回弹泡沫体的开孔性和稳定性。其制备方法简单,易操作,适于工业化生产。该开孔型有机硅表面活性剂用于制备高回弹泡沫,可有效调控高回弹聚氨酯泡沫的尺寸稳定性。