



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121609922 A

(43) 申请公布日 2026.03.06

(21) 申请号 202411182752.4

(22) 申请日 2024.08.27

(71) 申请人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
重庆大街59号

(72) 发明人 陈阳 田泽 潘光政 李卫飞

(51) Int. Cl.

C08G 77/46 (2006.01)

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08J 9/08 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08L 75/08 (2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

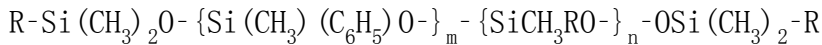
(54) 发明名称

一种有机硅表面活性剂及其制备方法,以及
聚氨酯泡沫

(57) 摘要

本发明公开了一种有机硅表面活性剂及其制备方法,以及聚氨酯泡沫。所述有机硅表面活性剂,在有机硅的端侧与支链引入聚醚结构,通过调节有机硅链节数及聚醚的E0/P0比例,可得到具有超高稳泡活性的有机硅表面活性剂,同时使用该有机硅表面活性剂可大幅改善聚氨酯泡沫的表面缺陷。同时,在有机硅主链中引入苯环,可提高聚氨酯泡沫的抗压能力以及阻燃性能。本发明提供的具有协同作用的有机硅表面活性剂,绿色环保,不会对环境产生污染,具有良好的工业应用前景。

1. 一种有机硅表面活性剂, 结构通式如下:



其中的R为 $-C_3H_6O-(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-A$; 其中A为自由氢、1-4个碳的烷基、芳基、乙酰基; a为20-60, b为5-20, m为30-70, n为5-15。

2. 一种权利要求1所述的有机硅表面活性剂的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 八甲基环四硅氧烷、苯基三甲基二硅氧烷、高含氢硅油、四甲基二氢硅氧烷混合, 升温至65-75°C优选70°C, 加入浓硫酸催化剂, 在75-85°C优选80°C下反应5.5-6.5h优选6h, 降温后加入碳酸钠粉末中和至中性后, 过滤得到苯基低含氢硅油;

(2) 在惰性气体氛围下, 苯基低含氢硅油、烯丙基聚醚和甲苯混合, 加热至55-65°C优选60°C, 加入氯铂酸催化剂, 在90-100°C优选95°C下反应5.5-6.5h优选6h, 降至室温, 并脱去低沸点物质得到有机硅表面活性剂。

3. 根据权利要求2所述的方法, 其特征在于, 所述步骤(1)中, 八甲基环四硅氧烷、苯基三甲基二硅氧烷、高含氢硅油、四甲基二氢硅氧烷的质量比为(4-6.7):10:1:(2-4)。

4. 根据权利要求2所述的方法, 其特征在于, 所述步骤(2)中, 苯基低含氢硅油、烯丙基聚醚的质量比为1:(1.8-3)。

5. 根据权利要求2所述的方法, 其特征在于, 所述的高含氢硅油为宁波润禾高新材料的RH202-30; 和/或, 所述的烯丙基聚醚的数均分子量为1200-3200, 环氧乙烷含量为23wt%-73wt%。

6. 一种聚氨酯泡沫, 包括组分A和组分B制备而成, 所述组分A和组分B的质量比为1:1.2~1:1.8, 优选1:1.5~1:1.8;

所述组分A包含以下组成: 按质量份数计,

聚酯多元醇, 40-70份, 优选50-70份;

聚醚多元醇1, 5-20份, 优选10-15份;

聚醚多元醇2, 5-15份, 优选10-15份;

催化剂, 2.5-3.5份, 优选2.5-3份;

权利要求1所述的有机硅表面活性剂, 1-3份, 优选2-3份;

交联剂, 4-8份, 优选4-6份;

水, 1-2份, 优选1-1.5份;

物理发泡剂, 10-16份, 优选10-14份;

阻燃剂, 15-20份, 优选15-18份;

所述组分B为多苯基甲烷多异氰酸酯。

7. 根据权利要求6所述的聚氨酯泡沫, 其特征在于, 所述聚酯多元醇包括苯酐聚酯多元醇, 羟值200-350mgKOH/g, 分子量350-500, 苯酐与二甘醇缩合合成, 优选斯泰潘PS-3152、PS-2352、PS-2452中的一种或多种。

8. 根据权利要求6或7所述的聚氨酯泡沫, 其特征在于, 所述聚醚多元醇1, 羟值300-600mgKOH/g, 官能度为6, 起始剂为山梨醇或蔗糖-甘油复合起始剂, 聚合单元为环氧丙烷, 优选万华化学SYPG086、A490、R8336、天津三石化450L中的一种或多种。

9. 根据权利要求6-8任一项所述的聚氨酯泡沫, 其特征在于, 所述聚醚多元醇2, 羟值为450-550mgKOH/g, 官能度为3, 起始剂为甘油, 聚合单元为环氧乙烷和环氧丙烷, 优选万华化

学R2303、R2304中的一种或多种。

10.根据权利要求6-9任一项所述的聚氨酯泡沫,其特征在于,所述多异氰酸酯为PM200、PM400、PM700中的一种或多种,优选PM-200。

一种有机硅表面活性剂及其制备方法,以及聚氨酯泡沫

技术领域

[0001] 本发明涉保温材料技术领域,尤其涉及一种含有协同作用有机硅表面活性剂的聚氨酯泡沫及其制备方法。

背景技术

[0002] 硬质聚氨酯泡沫塑料是以异氰酸酯、多元醇为主要原料所制得的高分子材料。具有优异的保温性能与力学性能。广泛应用于防腐保温节能的化工石油管道,冷库、冷链运输以及建筑保温等领域。聚氨酯泡沫在多领域的应用,其要求日渐严格。在家电与板材领域,对于聚氨酯泡沫表面的缺陷要求越来越多,因此如何改善聚氨酯泡沫表面缺陷成武未来十分重要的问题。同时对于泡沫阻燃性能在多种应用场景中均是十分重要的限制点。

[0003] 现有技术中,中国专利CN102504263A公开了一种具备良好成核性能的聚氨酯泡沫稳定剂的方法,成核效果佳但难以改善聚氨酯表面缺陷问题。。中国专利CN101914284A公开了一种全无机阻燃剂的低烟阻燃型聚氨酯泡沫,具有较好的阻燃抑烟效果。但常见的无机添加型阻燃剂的阻燃持久性差,易迁移对环境造成二次污染。而环保法规又对传统卤系阻燃剂的使用进行了严格的限定。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明提供了一种有机硅表面活性剂和一种聚氨酯泡沫,在有机硅的端侧与支链均引入聚醚结构,通过调节有机硅链节数及聚醚的EO/PO比例,可得到具有超高稳泡活性的有机硅表面活性剂,同时使用该有机硅表面活性剂可大幅改善聚氨酯泡沫的表面缺陷。同时,在有机硅主链中引入苯环,可提高聚氨酯泡沫的抗压能力以及阻燃性能。

[0005] 本发明采用以下技术方案:

[0006] 一种聚氨酯泡沫,包括组分A和组分B制备而成,所述组分A和组分B的质量比为1:1.2~1:1.8,优选1:1.5~1:1.8;

[0007] 所述组分A包含以下组成:按质量份数计,

[0008] 聚酯多元醇,40-70份,优选50-70份;

[0009] 聚醚多元醇1,5-20份,优选10-15份;

[0010] 聚醚多元醇2,5-15份,优选10-15份;

[0011] 催化剂,2.5-3.5份,优选2.5-3份;

[0012] 有机硅表面活性剂,1-3份,优选2-3份;

[0013] 交联剂,4-8份,优选4-6份;

[0014] 水,1-2份,优选1-1.5份;

[0015] 物理发泡剂,10-16份,优选10-14份;

[0016] 阻燃剂,15-20份,优选15-18份;

[0017] 所述组分B为多苯基甲烷多异氰酸酯。

[0018] 本发明所述聚酯多元醇包括苯酐聚酯多元醇,羟值200-350mgKOH/g,分子量350-

500, 苯酐与二甘醇缩合合成, 优选斯泰潘PS-3152、PS-2352、PS-2452中的一种或多种。

[0019] 本发明所述聚醚多元醇1, 羟值300-600mgKOH/g, 官能度为6, 起始剂为山梨醇或蔗糖-甘油复合起始剂, 聚合单元为环氧丙烷, 优选万华化学SYPG086、A490、R8336、天津三石化450L中的一种或多种。

[0020] 本发明所述聚醚多元醇2, 羟值为450-550mgKOH/g, 官能度为3, 起始剂为甘油, 聚合单元为环氧乙烷和环氧丙烷, 优选万华化学R2303、R2304中的一种或多种。

[0021] 本发明中所述催化剂为胺、有机金属、金属盐催化剂中的一种或多种, 优选三乙醇胺、N,N-二甲基环己胺、五甲基二乙烯三胺、三乙烯二胺、双(二甲胺基乙基)醚、醋酸钾、有机锡和季胺盐中的一种或多种, 优选PC-5、PC-8、醋酸钾中的一种或多种。

[0022] 本发明中所述交联剂为乙二醇、一缩二乙二醇、甘油、3-3'-二氯-4-4'-二苯基甲烷二胺(MOCA)、3-5-二乙基甲苯二胺(DETDA)、三乙醇胺等中的一种或多种, 优选三乙醇胺和/或甘油。

[0023] 本发明所述物理发泡剂为正戊烷。

[0024] 本发明所述阻燃剂为磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)。

[0025] 本发明中所述多异氰酸酯为PM200、PM400、PM700中的一种或多种, 优选PM-200。

[0026] 本发明中所述有机硅表面活性剂的结构通式如下:

[0027] $R-Si(CH_3)_2O-\{Si(CH_3)(C_6H_5)O\}_m-\{SiCH_3RO\}_n-OSi(CH_3)_2-R$

[0028] 本发明中所述有机硅表面活性剂中的R为下式的聚环氧烷聚醚:

[0029] $-C_3H_6O-(C_2H_4O)_a-(C_3H_6O)_b-A$

[0030] 其中A为自由氢、1-4个碳的烷基、芳基、乙酰基;a的范围为20-60,b的范围为5-20。

[0031] 本发明中所述有机硅表面活性剂的结构式中,m的范围为30-70,n的范围为5-15。

[0032] 本发明所述的有机硅表面活性剂的制备方法, 包括以下步骤:

[0033] (1) 八甲基环四硅氧烷、苯基三甲基二硅氧烷、高含氢硅油、四甲基二氢硅氧烷混合, 升温至65-75°C优选70°C, 加入浓硫酸催化剂, 在75-85°C优选80°C下反应5.5-6.5h优选6h, 降温后加入碳酸钠粉末中和至中性后, 过滤得到苯基低含氢硅油;

[0034] (2) 在惰性气体氛围下, 苯基低含氢硅油、烯丙基聚醚和甲苯混合, 加热至55-65°C优选60°C, 加入氯铂酸催化剂, 在90-100°C优选95°C下反应5.5-6.5h优选6h, 降至室温, 并脱去低沸点物质得到有机硅表面活性剂。

[0035] 本发明所述的高含氢硅油合适的例子包括但不限于宁波润禾高新材料的甲基高含氢硅油, 牌号: RH202-30。

[0036] 本发明所述步骤(1)中, 八甲基环四硅氧烷、苯基三甲基二硅氧烷、高含氢硅油、四甲基二氢硅氧烷的质量比为(4-6.7):10:1:(2-4)。

[0037] 本发明所述的烯丙基聚醚的数均分子量为1200-3200, 环氧乙烷含量为23wt%-73wt%

[0038] 本发明所述步骤(2)中, 苯基低含氢硅油、烯丙基聚醚的质量比为1:(1.8-3)。

[0039] 本发明中, 所述的聚氨酯泡沫的制备方法, 包括以下步骤:

[0040] 1) 将组分A中各组分进行混合, 并在20-25°C优选21-22°C下恒温;

[0041] 2) 将组分A与同样恒温的组分B进行混合搅拌, 倒入模具中, 得到聚氨酯泡沫制品。

[0042] 3) 将泡沫制备成样条, 测试其性能。

[0043] 本发明的积极效果在于:

[0044] (1) 本发明在有机硅表面活性剂中的有机硅链中端基和侧链中均引入聚醚, 可实现其在聚氨酯泡沫中的良好的稳泡性能与成核性能的均衡, 可明显提高聚氨酯泡沫的表面气泡性能。

[0045] (2) 同时在有机硅表活中引入苯基, 可以改善聚氨酯泡沫的阻燃性能, 提高泡沫的阻燃时间。

[0046] (3) 同时苯基的存在, 其刚性结构, 可提高聚氨酯泡沫的力学性能。

[0047] 具体实施方式

[0048] 下面结合具体实施方式, 来进一步说明本发明。但本发明并不限于以下实施例。

[0049] 原料信息:

[0050] 扩链剂: 沈阳试三生化科技的甘油; 阿拉丁的三乙醇胺, 纯度98%。

[0051] 催化剂: PC-5、PC-8、醋酸钾, 赢创化学。

[0052] 发泡剂: 水; 环戊烷, 伊诺凯;

[0053] 阻燃剂: TCPP, 张家港雅瑞化工;

[0054] 多异氰酸酯: 聚合DMI, 牌号: PM200 (粘度150 ~ 250mPa · s), PM400 (粘度350 ~ 500mPa · s); IPDI (粘度10mPa · s)、MDI-100 (常温下为固体), 万华化学;

[0055] 八甲基环四硅氧烷, 新安化工;

[0056] 高含氢硅油RH202-30, 宁波润禾高新材料;

[0057] 苯基三甲基二硅氧烷, 合盛硅业;

[0058] 四甲基二氢硅氧烷, 宁波润禾高新材料;

[0059] 六甲基二硅氧烷, 合盛硅业;

[0060] 浓硫酸, 阿拉丁化学试剂;

[0061] 碳酸钠, 阿拉丁化学试剂;

[0062] 烯丙基聚醚, 浙江皇马;

[0063] 甲苯, 阿拉丁化学试剂;

[0064] 异丙醇, 阿拉丁化学试剂;

[0065] 氯铂酸, 阿拉丁化学试剂。

[0066] 有机硅表活的制备:

实施例:

[0067] A: 称取50g八甲基环四硅氧烷, 75g苯基三甲基二硅氧烷, 7.5g高含氢硅油(含氢量1.6%), 30g四甲基二氢硅氧烷分别加入装有机械搅拌, 通入氮气的三口烧瓶中, 在恒温油浴加热至70°C, 加入浓硫酸催化剂, 在80°C下反应6小时后, 降温至50°C, 缓慢加入碳酸钠粉末。充分搅拌中和至反应液呈中性, 压滤得到苯基低含氢硅油。

[0068] 称取100g上述得到的低含氢硅油, 180g烯丙基聚醚(其中数均分子量约1200, 环氧乙烷含量约占23wt%, 环氧丙烷含量约占77wt%, 端基分别为烯丙基和羟基), 80g的甲苯溶液, 在氮气氛围下, 加热至60°C, 加入5ppm溶于异丙醇溶液的氯铂酸催化剂, 在95°C下保温反应6h, 反应结束后, 将温度降至室温, 并脱去低沸点物质得到有机硅表面活性剂A。

[0069] B: 称取40g八甲基环四硅氧烷, 90g苯基三甲基二硅氧烷, 9g高含氢硅油(含氢量

1.6%), 30g四甲基二氢硅氧烷分别加入装有机械搅拌, 通入氮气的三口烧瓶中, 在恒温油浴加热至70°C, 加入浓硫酸催化剂, 在80°C下反应6小时后, 降温至50°C, 缓慢加入碳酸钠粉末。充分搅拌中和至反应液呈中性, 压滤得到苯基低含氢硅油。

[0070] 称取100g上述得到的低含氢硅油, 240g烯丙基聚醚(其中数均分子量约2200, 环氧乙烷含量约占70wt%, 环氧丙烷含量约占30wt%, 端基分别为烯丙基和羟基), 80g的甲苯溶液, 在氮气氛围下, 加热至60°C, 加入5ppm溶于异丙醇溶液的氯铂酸催化剂, 在95°C下保温反应6h, 反应结束后, 将温度降至室温, 并脱去低沸点物质得到有机硅表面活性剂B。

[0071] C: 称取60g八甲基环四硅氧烷, 120g苯基三甲基二硅氧烷, 12g高含氢硅油(含氢量1.6%), 30g四甲基二氢硅氧烷分别加入装有机械搅拌, 通入氮气的三口烧瓶中, 在恒温油浴加热至70°C, 加入浓硫酸催化剂, 在80°C下反应6小时后, 降温至50°C, 缓慢加入碳酸钠粉末。充分搅拌中和至反应液呈中性, 压滤得到苯基低含氢硅油。

[0072] 称取100g上述得到的低含氢硅油, 300g烯丙基聚醚(其中数均分子量约3600, 环氧乙烷含量约占73wt%, 环氧丙烷含量约占27wt%, 端基分别为烯丙基和羟基), 100g的甲苯溶液, 在氮气氛围下, 加热至60°C, 加入5ppm溶于异丙醇溶液的氯铂酸催化剂, 在95°C下保温反应6h, 反应结束后, 将温度降至室温, 并脱去低沸点物质得到有机硅表面活性剂C。

[0073] D: 称取80g八甲基环四硅氧烷, 160g苯基三甲基二硅氧烷, 16g高含氢硅油(含氢量1.6%), 45g四甲基二氢硅氧烷分别加入装有机械搅拌, 通入氮气的三口烧瓶中, 在恒温油浴加热至70°C, 加入浓硫酸催化剂, 在80°C下反应6小时后, 降温至50°C, 缓慢加入碳酸钠粉末。充分搅拌中和至反应液呈中性, 压滤得到苯基低含氢硅油。

[0074] 称取100g上述得到的低含氢硅油, 300g烯丙基聚醚(其中数均分子量约为3200, 环氧乙烷含量为55wt%, 环氧丙烷百分比为45wt%, 端基分别为烯丙基和羟基), 100g的甲苯溶液, 在氮气氛围下, 加热至60°C, 加入5ppm溶于异丙醇溶液的氯铂酸催化剂, 在95°C下保温反应6h, 反应结束后, 将温度降至室温, 并脱去低沸点物质得到有机硅表面活性剂D。

[0075] 对比例:

[0076] E: 称取100g八甲基环四硅氧烷, 2g高含氢硅油(含氢量1.6%), 10g六甲基二硅氧烷分别加入装有机械搅拌, 通入氮气的三口烧瓶中, 在恒温油浴加热至70°C后, 加入浓硫酸催化剂, 在80°C下反应6小时后, 降温至50°C, 缓慢加入碳酸钠粉末, 充分搅拌中和至反应液呈中性, 抽滤, 减压蒸馏得到低含氢硅油。

[0077] 称取100g上述得到的低含氢硅油, 200g烯丙基聚醚(其中数均分子量约3200, 环氧乙烷含量约占55wt%, 环氧丙烷含量约占45wt%, 端基分别为烯丙基和羟基), 100g的甲苯溶液, 在氮气氛围下, 加热至60°C, 加入5ppm溶于异丙醇溶液的氯铂酸催化剂, 在95°C下保温反应6h, 反应结束后, 将温度降至室温, 并脱去低沸点物质得到有机硅表面活性剂E。

[0078] F: 称取80g八甲基环四硅氧烷, 160g苯基三甲基二硅氧烷, 16g高含氢硅油(含氢量1.6%), 45g六甲基二硅氧烷分别加入装有机械搅拌, 通入氮气的三口烧瓶中, 在恒温油浴加热至70°C, 加入浓硫酸催化剂, 在80°C下反应6小时后, 降温至50°C, 缓慢加入碳酸钠粉末。充分搅拌中和至反应液呈中性, 压滤得到苯基低含氢硅油。

[0079] 称取100g上述得到的低含氢硅油, 250g烯丙基聚醚(其中数均分子量约3200, 环氧乙烷含量约占55wt%, 环氧丙烷含量约占45wt%, 端基分别为烯丙基和羟基), 100g的甲苯溶液, 在氮气氛围下, 加热至60°C, 加入5ppm溶于异丙醇溶液的氯铂酸催化剂, 在95°C下保

温反应6h,反应结束后,将温度降至室温,并脱去低沸点物质得到有机硅表面活性剂F。

[0080] 按照表1中组合物原料和用量分别准备物料,手工发泡,分别制备得到实施例1-4和对比例1-2中泡沫材料;

[0081] 手工发泡方法:首先将多元醇、催化剂、有机硅表面活性剂、交联剂、物理发泡剂、水以及阻燃剂利用摇床充分混合。将混合后的白料置于21℃烘箱中进行控温。将白料与黑料多苯基甲烷多异氰酸酯混合搅拌5s,倒入模具中进行发泡,熟化0.5小时后得到泡沫样品。

[0082] 实施例1-4和对比例1-2中硬泡聚氨酯泡沫材料配方(单位,g)见表1。

[0083] 表1聚氨酯泡沫的配方(单位,g)

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 1	对比例 2
[0084]	多元醇	PS-3152	40	50	70	60	60
		A490	20	15	5	10	10
		R2303	10	15	5	10	10
	催化剂	PC-5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
[0085]		PC-8	1	0.5	1	1.5	1
		PC-41	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	有机硅表面活性剂	A	3	0	0	0	0
		B	0	2	0	0	0
		C	0	0	2	0	0
		D	0	0	0	1	0
		E	0	0	0	0	2
		F	0	0	0	0	0
	交联剂	三乙醇胺	4	6	8	4	6
	发泡剂	水	1	1.5	2	1.5	1
		正戊烷	16	14	12	10	14
阻燃剂	TCP	15	18	20	16	16	
多苯基甲烷多异氰酸酯	PM-200	150	180	200	180	160	

[0086] 实施例1-4和对比例1-2中制备的聚氨酯泡沫的泡沫性能见表2。

[0087] 表2实施例1-4和对比例1-2中制备的聚氨酯泡沫的泡沫性能

序号	压缩强度/kPa	燃烧性能LOI/%	表面缺陷/分
实施例1	220	27.5	4.0
实施例2	215	27.8	4.3
实施例3	230	28.2	4.2
实施例4	225	27.7	4
对比例1	200	27.2	3.5
对比例2	190	26.8	3

[0089] 从表2测试结果可以看出,相较于对比例1-2,实施例1-4制备的聚氨酯泡沫的压缩强度均有明显提升,同时其燃烧性能更佳。表明有机硅表面活性剂中引入的苯环结构明显改善聚氨酯泡沫的力学性能,并且对于聚氨酯泡沫的阻燃效果也有显著提升。并且,支链与

端侧同时引入聚醚结构,可改善有机硅表面活性剂的稳泡效果,减少聚氨酯泡沫表面的表面缺陷(表格中表面缺陷为打分制,分值越高,聚氨酯泡沫表面越好)。

[0090] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。