

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 83/04

C08L 91/00 C08J 9/00

B01F 17/54



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97125260.2

[43] 授权公告日 2003 年 8 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1117819C

[22] 申请日 1997.10.30 [21] 申请号 97125260.2

[30] 优先权

[32] 1996.10.31 [33] US [31] 742192

[71] 专利权人 CK 韦特科公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 P·E·奥斯丁

E·J·德尔德里安

R·A·科瑟尔

[56] 参考文献

US3384599A 1985.05.28

US4520160A 1985.05.28 C08K5/05

US4857583A 1989.08.15 C08Y5/06

US5153293A 1992.10.06 C08G77/06

WO9718256A 1997.05.22 C08G77/06

审查员 刘 亚

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 一种高弹性聚氨酯泡沫及其制备方法

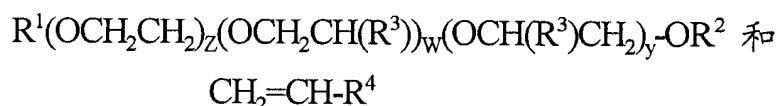
[57] 摘要

本发明提供一种以高沸点天然植物油作为反应溶剂,经硅氢化反应制备硅氧烷-氧化烯和硅氧烷-烷基共聚物组合物的改进方法。该反应溶剂不必从嵌段共聚产物中除去,特别是当该共聚物用作聚氨基甲酸酯泡沫制品的表面活性剂时,其保留在共聚物中是有利的。当该共聚产物用于聚氨基甲酸酯泡沫的表面活性剂的制备时,高沸点天然油溶剂优选大豆油和亚麻子油。用这些存在天然油的表面活性剂制品制得的高弹性聚氨基甲酸酯泡沫可提供改善的压缩变定、水洗压缩变定和温法老化压缩变定。另外,当将用天然油作为反应溶剂而制成的表面活性剂或随后用天然油稀释的表面活性剂用于聚氨基甲酸酯泡沫的制备时,可大大降低“玻璃成雾”的量。

1. 一种包含(a)具有 2.0-3.5 异氰酸酯官能度的聚异氰酸酯和(b)选自聚酯多元醇和聚醚多元醇的多元醇的反应产物的、高弹性聚氨酯泡沫, 其中所述反应
5 在(c)选自天然产植物油、其氢化衍生物、其甲基化衍生物和任何所述物质的混合物的油成分, 该油成分是具有至少 175℃沸点的液体, 和(d)一种有机硅氧烷共聚物表面活性剂的存在下进行。

2. 权利要求 1 的泡沫, 其中油成分(c)选自大豆油、Lincoln 豆油、Manchurian 豆油、玉米油、红花油、棕榈油、亚麻子油、芝麻油、紫苏子油、棉子油、椰
10 子油、脱水蓖麻油和橄榄油。

3. 权利要求 1 的泡沫, 其中表面活性剂(d)是(e)一种或多种有机氢化硅氧烷与(f)一种不饱和聚氧化烯或链烯烃成分的反应产物; 所述有机氢化硅氧烷(e)包含式 $R_aH_bSiO_{(4-a-b)/2}$ 的单元, 式中每个 R 代表具有 1-12 个碳原子的取代或未取代的一价烷基, a 和 b 是整数, a 是 0-3, b 是 0-1, 并且(a+b)是 0-3; 所
15 述不饱和聚氧化烯或链烯烃成分(f)选自下式的化合物及它们的混合物:



式中 R^1 代表含 3-10 个碳原子的一价不饱和烷基; R^2 选自氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 2-8 个碳原子的酰基、三 (C_1-C_8 烷基) 甲硅烷基和 4-6 个碳原子的脂环族醚基; R^3 和 R^4 各自独立地为含有 1-20 个碳原子并且是一价烷基或
20 支链烷基、芳基、烷芳基或环烷基, 或者 R^4 可以是氢; Z 为 0-100, 下标 W 和 Y 各自为 0-120 且 (W+Y) 为 0-120, 并且 (Z+W+Y) ≥ 3 。

4. 权利要求 3 的泡沫, 其中 Z 是 1-50 且 (W+Y) 是 1-50, 并且其中所述有机氢化硅氧烷(e)的平均分子量为 134-16000 道尔顿。

25 5. 权利要求 3 的泡沫, 其中 R 是甲基, R^1 是烯丙基, 和 R^2 是氢、甲基、正丁基、叔丁基或乙酰基。

6. 权利要求 1 的泡沫, 其中所述反应也在一种催化剂存在下进行。

7. 权利要求 1 的泡沫, 其中所述油成分的沸点大于约 200℃。

8. 一种制备高弹性聚氨酯泡沫的方法, 该方法包括使具有 2.0-3.5 异氰酸
30 酯官能度的聚异氰酸酯(a)与选自聚酯多元醇和聚醚多元醇的多元醇(b), 在选自

天然产植物油、其氢化衍生物、其甲基化衍生物和任何所述物质的混合物的油成分(c)，该油成分是具有至少 175℃沸点的液体，和一种有机硅氧烷共聚物表面活性剂(d)的存在下反应。

9. 权利要求 8 的方法，其中所述反应在一种催化剂存在下进行。

5 10. 权利要求 8 的方法，其中所述油成分(c)占所述表面活性剂(d)和油成分(c)的混合物的 5 - 95%(重量)。

11. 权利要求 8 的方法，其中油成分(c)选自大豆油、Lincoln 豆油、Manchurian 豆油、玉米油、红花油、棕榈油、亚麻子油、芝麻油、紫苏子油、棉子油、椰子油、脱水蓖麻油和橄榄油。

10 12. 权利要求 8 的方法，其中油成分(c)是大豆油。

13. 权利要求 8 的方法，其中还有一种发泡剂存在。

一种高弹性聚氨酯泡沫及其制备方法

5 总的来说，本发明涉及改进的有机多分子硅醚表面活性剂的制备方法，一方面，本发明涉及改进的硅氧烷-氧化烯共聚组合物的制备方法；另一方面，本发明涉及适合用作（例如）聚氨基甲酸乙酯泡沫，外层包覆用品或个人保护制品中表面活性剂的硅氧烷-氧化烯和硅氧烷-烷基共聚物以及有机硅氧烷。

10 利用有机氢硅氧烷和不饱和烯烃或聚氧化烯的硅氢化反应制备硅氧烷-氧化烯或硅氧烷-烷基共聚物是已知的且在文献中有记载。该硅氢化反应一般是在诸如苯、甲苯或二甲苯这样的低分子量、高挥发性烃类溶剂中进行的，以使反应物和助剂在共聚产物的转移和过滤中协调一致，或降低该硅氧化反应的放热性。

15 有机氢聚硅氧烷反应物与不饱和聚氧化烯或烯烃反应物间的硅氢化反应也可以在如美国专利 NO. 3, 980, 688 中公开的没有溶剂的条件下进行或在诸如醚、聚醚、低或高分子量醇这样含有氧的溶剂中进行，但这两种方法不太常用。

20 例如，美国专利 No. 3, 280, 160 和 No. 3, 402, 192 中分别分开了共聚物在丁基醚和在异丙醇/甲苯的 50/50 混合物中的制备。美国专利 No. 4, 122, 029 和 No. 3, 518, 288 中也分别公开了将异丙醇和正丙醇/甲苯用作硅氧烷-氧化烯共聚物中制备中的合适溶剂。美国专利 No. 4, 857, 583 公开了用高沸点极性多元醇作为硅氧烷-氧化烯共聚物制备中的反应溶剂，其中并没有将该溶剂从终产物除去。美国专利 No. 5, 153, 293 指出用链烷二醇的一元羧酸酯，限制为 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇-异丁酸酯作为反应溶剂。尽管这是一种良好的反应溶剂，但人们发现：将其用于汽车内用聚氨基甲酸乙酯泡沫的生产时，它会促使玻璃
25 成雾。本文所用的术语“玻璃成雾”是指当接触热时产物从例如聚氨基甲酸乙酯泡沫中挥发且挥发产物在另一个表面如汽车窗的内面再沉淀的现象。

30 在上面所提到的大部分方法中，当硅氢化反应完成后要将烃类溶剂除去，因为在多数情况下，该溶剂太易燃、有毒或对终产物或利用该共聚物的进一步操作步骤不利。尤其是在使用挥发性芳香或烃类溶剂时，如果该终产物用于个人保护用品，则人与该终产物的接触是极可能的，或在氨基甲酸乙酯泡沫用品

方法中，在硅氧化反应完成后要将溶剂从反应产物中除去。所述溶剂的去除增加了批量循环时间并需要以诸如焚烧这样的环境完全方式来处理该溶剂。在上面所提到的溶剂中，异丙醇（IPA）和甲苯是最常用的。已知甲苯和 IPA 可协调或改善硅氧烷与不饱和聚氧化烯的混溶性以使反应更易进行。然而它们的使用也有缺点，这些缺点包括：（A）IPA 与不饱和聚醚争夺硅氧烷主链上的硅烷部位（SiH）而导致异丙氧甲硅烷基 $(\text{CH}_3)_2\text{CHOSi}$ 官能团的形成，它会降低氨基甲酸乙酯泡沫中表面活性剂的效能；（B）IPA 与聚氨基甲酸乙酯泡沫制品中的异氰酸酯反应，从而有效地降低了该制品中的异氰酸酯指数，因此必须从产物中除去并回收 IPA，这一过程既费时又昂贵，（C）IPA 可与水混溶，这在聚氨基甲酸乙酯泡沫表面活性剂的制备中是有害的；和（D）甲苯和 IPA 是易燃的，这将造成更多的生产问题。另外，用甲苯或 IPA 生产的表面活性剂的长时间洗提可能导致表面活性剂效通下降。

文献中报导了一些实例，其中因为这种或那种理由，既不必要也不希望分离共聚物与反应溶剂。例如，美国专利 No.4,520,160 公开了利用饱和高级醇（如异十八烷醇）作为反应溶剂，为的是将所得共聚物随后用于个人保护组合物时，它可作为乳化剂而不必特意从共聚物中除去。美国专利 No.4,857,583 和 No.5,153,293 中也分别指出当所得共聚物随后用于氨基甲酸乙酯泡沫制品时，高沸点多元醇或链烷二醇的一元羧酯酯不必特意从共聚物中除去。然而正如这些专利中所公开的，确实存在溶剂的羟基官能度与不饱和聚氧化烯争夺硅氧烷主链上 SiH 部位的可能。另外，这些醇含有挥发性物质，当它们用于汽车内装饰泡沫的生产时将产生“玻璃成雾”。

不过在许多情况下，溶剂并不参与任何进一步的反应而是原样保留在终产物中，因此若它不影响生产过程或产品在个人保护、氨基甲酸乙酯泡沫或外层包覆用品中的应用的活，则不必将其去除。因此在某些情况下，如美国专利 No.4,520,160 的个人保护制品中，在终产物中存在一些溶剂甚至是有益的。然而，如果在最终使用产品的制备完成以前，该共聚物还将经历进一步反应的话，溶剂的存在就可能对这类反应产生不利影响，因此需要在硅氢化反应后将其去除、例如，如果某人在氨基甲酸乙酯泡沫用品中使用含有一元醇的共聚物，这些醇将参与氨基甲酸乙酯反应并以有害的方式充当反应链终止剂，因为它们仅含有一个羟基。而且如前所示，有些溶剂可能有毒或不适合与人接触或在共聚物的进一步生

产中是不需要的。

因此本发明的一个目的是提供一种改进的硅氧烷-氧化烯和硅氧烷-烷基共聚物的制备方法。本发明的另一个目的是提供一种低挥发度、透明、均匀的硅氧烷-氧化烯或烷基-硅氧烷共聚物的制备方法，它们在氨基甲酸乙酯泡沫制品的组成中
5 是有用且有益的，并且在其中不必去除反应溶剂。本发明的另一个目的是提供一种改进的澄清、均匀硅氧烷-氧化烯或烷基-硅氧烷共聚物的制备方法，它们可在天然植物油中制备或与天然植物油混合以便当用于聚氨基甲酸乙酯泡沫时获得表面活性剂掺和物，使该泡沫具有改善的压缩变定，降低的可燃性和降低的成雾倾向，以及其它所需要的性能。对于本领域普通技术人员来说，根据本文所讲述的内容
10 很容易理解这些以及其它目的。

本发明主要涉及改进的硅氧烷-氧化烯和/或烷基-硅氧烷共聚物的制备方法，它们用作个人保护制品、外层包覆制品和聚氨基甲酸乙酯泡沫制品的制备中的表面活性剂的用途，以及由此所制得的泡沫。

在本发明的一个方面，在一种或多种高沸点天然植物油存在的条件下，可以
15 是在诸如美国专利 No.4,847,398、No.5,191,103 和 No.5,159,096 中公开的特性添加剂存在的条件下，利用有机氢聚硅氧烷与不饱和聚氧化烯或有机氢聚硅氧烷与不饱和烯烃之间的硅氢化反应制备共聚物。高沸点天然植物油不仅在共聚物的制备中 useful，而且如果将其保留在共聚物中的话，在随后的加工中也有用并作为含有硅氧烷-氧化烯或烷基-硅氧烷共聚物的组合物的必需和有益成分。

20 在本发明的另一方面，在上面所提到的反应后，将高沸点天然植物油加入该反应产物中，由此制得共聚物。

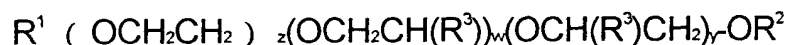
优点包括该共聚产物的粘度降低且倾点易转移，以及改善的多羟基化合物可溶性。当把在天然植物油中制得的共聚物或利用任何其它方法后再与天然植物油掺和制得的共聚物用于制成泡沫时，该泡沫显示出改善的水洗和湿法老化压缩变
25 定，降低了玻璃成雾特性并降低了泡沫可燃性。优选半干性油如大豆油、红花油、和脱水蓖麻油，以及干性油如亚麻子油或紫苏子油，它们的优点是无毒，无腐蚀性并可生物降解。不太优选的是非干性油，如棉子油、椰子油或蓖麻油。

本发明方法包含在下列步骤中：

(A) 形成含有下列物质的反应混合物：

30 (a) 由具有通式： $R_aH_bSiO_{(4+a-b)/2}$ 的单元组成的有机氢硅氧烷，

(b) 具有下述通式的不饱和聚氧化烯或烯烃:



或 $CH_2=CH-R^4$

其中 W、Z、Y、R、R¹、R²、R³和 R⁴如下文所示,

5 (c) 液态、饱和或内不饱和高沸点天然植物油溶剂, 和

(d) 任选的用来限制乙缩醛和丙醛形成的添加剂

如丙酸钠, 2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶醇或磷酸钠; 和

(B) 所述成分(a)和(b)反应形成共聚物, 例如通过(i)在惰性气氛中使该混合物保持在温度不超过有机氢硅氧烷与溶剂反应的温度, (ii)向所述加热的混合物中加入催化量的贵金属硅氢化反应催化剂, 和(iii)将所述混合物的温度保持低于约 125 °C, 从而形成所述共聚物; 和

(C) 加工回收掺杂有剩余高沸点天然油溶剂的所述共聚物。

在本发明的另一方面, 成分(a)和(b)的反应是在对预期反应有效的任何溶剂存在的条件下进行的, 之后将上述成分(c)加入由该反应形成的混合物中。

本发明的另一方面涉及制造具有改善的物理性质的泡沫。该泡沫优选含有高沸点天然油成分的共聚物混合物制成。该泡沫也可用(a)由式 $R_aSiO_{(4-a)/2}$ 的单元组成的有机硅氧烷和(b)如本文所描述的高沸点天然油成分的混合物制成, 其中 R 各自为含有 1-12 个碳原子的取代或未取代一价烃基, a 各自为 1-3。

20 经本发明的任何一方面制得的泡沫显示出许多良好的特性。例如, HR 模制泡沫尤为需要的良好的变定性能。压缩变定(CS)和湿润老化压缩变定(HACS)是惯用的泡沫变定性能的量度。水洗变定(WS), 即 50 °C 和 95% 相对湿度下进行的 50% 压缩变定, 是更新的模制泡沫的性能判断标准。

降低密度可获得 HR 模制泡沫所需的水洗变定性能, 但同时要保持其它的物理性能则是个难题。一般说来当密度降低时, 水洗变定损坏了其它多数物理性能。因此改善(降低)水洗变定值以及一般所有变定值, 同时保持其它物理性能有重要意义。

本发明的另一方面涉及制造具有改善的燃烧性能的泡沫。众所周知降低泡沫密度会损伤燃烧性能。因此在低密度下改善燃烧性能同时对其它物理性能没有不利影响具有重要意义。

如上所示, 本发明提供了有机硅氧烷共聚物表面活性剂制备的改进方法和组合物。该方法包括在高沸点天然植物油如亚麻子油、红花油、大豆或玉米油存在的条件下有机氢聚硅氧烷与不饱和聚氧化烯或烯烃的硅氢化反应, 并可任意加入添加剂以控制乙缩醛和丙醛的形成。高沸点天然植物油不仅在硅氧烷一氧化烯或硅氧烷-烷基共聚物的制备中5 有用, 而且当其保留在共聚物中时, 在随后的加工中也有用并充作含有硅氧烷一氧化烯或硅氧烷-烷基共聚物的组合物的必需且有益的成分, 特别是当将这样的共聚物在农业辅助剂, 个人保护和外层包覆制品, 或在聚氨基甲酸乙酯泡沫的制备中用作表面活性剂时。

在共聚反应过程中, 用这种方法制成的有机硅氧烷共聚物可产生比用其它不涉及天然植物油存在的方法制成的有机硅氧烷共聚物好的表面活性剂掺和物(例如在它们的性能以及在后的应用中得到的性能方面)。另外, 在共聚反应后将这样的油加入用其它方法制成的共聚物中并复原该共聚物也可生成比过去用于制造没有天然植物油存在的泡沫的有机硅氧烷或硅氧烷-烷基共聚物好的表面活性剂掺和物(例如在随后应用中所得到的性能方面)。将天然油用于硅氧烷共聚物的15 生产和用作以任何其它方法制成的共聚物的添加剂时, 有助于泡沫的效能, 这是本发明的一个重要讲述的内容。

有机氢化硅氧烷

在本发明中所用的用于制备表面活性剂的有机氢化硅氧烷化合物是由通式 $R_aH_bSiO_{(4+a+b)/2}$ 代表的多个硅氧烷单元组成的那些物质, R 基表示 1 到 12 个碳原子的取代或未取代的一价烷基, a 为 0-3 的整数, b 为 0-1 的整数, (a+b) 之和为 0-3。该有机氢化聚硅氧烷可以含有任何选自下列基团的硅氧烷单元的结20 合物: $R_2SiO_{1/2}$ 、 $R_2HSiO_{1/2}$ 、 $R_2SiO_{2/2}$ 、 $RHSiO_{2/2}$ 、 $RH_2SiO_{1/2}$ 、 $RSiO_{3/2}$ 、 $HSiO_{3/2}$ 和 $SiO_{4/2}$, 当然条件是: 该有机氢化聚硅氧烷含有足够的含 R 的硅氧烷单元以提供每个硅原子约 1-3 个 R 基且至少一个硅氧烷单元含有至少一个键合硅的氢原子。众所周知, 非环式硅氧烷是以 $R_aH_bSiO_{1/2}$ 封端的, 其中 (a+b) 为 3。25

一般这种硅烷流体可利用混合物的酸平衡制备, 该混合物可含有环二有机硅氧烷, 一般是八甲基四硅氧烷, 六甲基二硅氧烷或四甲基二硅氧烷和/或另一种有机氢硅氧烷源。通常该酸平衡催化剂是浓三氟甲磺酸或硫酸或含有硫酸官能度的载体树脂。平衡后, 可将所得硅烷流体用弱碱调成中性, 一般是用碳酸氢钠或碳酸钠。适宜的 R 基的实例是烷基, 如甲基、乙基、丙基、丁基、癸基; 环脂族基, 30

如环己基和环辛基；芳基，如苯基、甲苯基和二甲苯基；以及取代烃基，如七氟丙基。R 优选为甲基。

聚醚或烯烃

可用于本发明方法的不饱和聚氧化烯或烯烃反应物具有以下通式：



或 $CH_2=CH-R^4$

其中 R^1 表示含有 3-10 个碳原子的不饱和一价烃基，如烯丙基、甲代烯丙基、炔丙基或 3-戊炔基。当不饱和键是烯属时，最好以它为终端来促进硅氢化反应的完成。 R^2 选自下列基团：氢、含有 1-8 个碳原子的烷基、含有 2-8 个碳原子的酰基、
10 三（ C_1 - C_{10} -烷基）甲硅烷基、或 4-6 个碳原子的环脂族醚基， R^2 优选为氢、甲基、正丁基、叔丁基或乙酰基。 R^3 和 R^4 各自独立地为一价烃基如 C_1 - C_{20} 烷基或支链烷基（例如甲基、乙基、异丙基、2-乙基己基和十八烷基），或芳基（例如苯基和萘基），或烷芳基（例如苄基、苯乙基和壬基苯基），或环烷基（例如环己基和环辛基）。 R^3 最优选为甲基。 R^4 最优选为异丁基。下标 z 为 0-100。下标 w
15 和 y 各自为 0-120 且 $(w+y)$ 为 0-120。 z 和 $(w+y)$ 优选为 1-50。无论是含有炔基还是含有烯基的不饱和聚醚都可以是氧化烯的嵌段或任意分布的共聚物。

高沸点天然植物油溶剂

与现有方法不同，本发明是利用液态、高沸点天然植物油作为硅氢化反应溶剂，它不必从反应混合物中除去。允许油保留下来作为反应混合物的一部分的确是极为有利的，特别是当该共聚反应产物随后用于个人保护和外层包覆制品的制备，或用于聚氨基甲酸酯泡沫的制备时。
20

在本发明中有用的适宜高沸点天然植物油包括但不限于天然植物油如大豆油、Lincoln 豆油、Manchurian 豆油、玉米油、红花油、棕榈油、亚麻子油、芝麻油、紫苏子油、棉子油、椰子油、脱水蓖麻油和橄榄油。

25 应用于本发明的特定溶剂是来源于天然物质的天然植物油溶剂，它们在大气压下具有的沸点高于 200 °C。与现有方法不同，本发明的硅氢化溶剂是通常不影响硅氢化反应的高沸点天然植物油或其混合物。在使用共聚产物之前不必将该溶剂从其中除去。人们发现该天然油溶剂在硅氢化反应条件下是惰性的，且实质上无毒、无危险并可生物降解，由此产生改善的聚氨基甲酸酯泡沫性能。它们中的许多是公知的通常用作软化剂、乳化剂和增塑剂，以及用作烹调油的商品。该
30

天然植物油可以是天然产植物油的氢化或甲基化衍生物且优选为液态。适宜的天然油清单详述于化学工艺大全 (Encyclopedia of Chemical Technology), 该书由 kirk-Othmer 编辑, 第三版, 第 9 卷, 由 John Wiley & Sons 出版。溶剂的优选实例是大豆油、亚麻子油和红花油。

- 5 如上所述, 重要的是该天然植物油溶剂具有的沸点高于约 170 °C, 优选高于 200 °C, 特别是当共聚产物用于制造汽车内用泡沫时。该高沸点天然油溶剂也必须不含可能抑制硅氢化反应催化剂或削弱共聚产物在其制品中的效能的杂质。

硅氢化作用

- 10 如前所述, 硅氢化反应是在贵金属硅氢化反应催化剂存在条件下进行的。因此, 通过加入催化量的含有贵金属的催化剂可促进有机氢聚硅氧烷与不饱和聚氧化烯或不饱和烯烃反应物之间的硅氢化反应。这样的催化剂是已知的, 它们包括含有铂、钯和铑的催化剂。经们详述于简编硅氢化反应综合手册 (Comprehensive Handbook on Hydrosilylation), 该书由 B.Mareinice 编, Pergamon Press 出版, NY1992。特别优选氯铂酸和 1, 3-二乙基四甲基二
- 15 硅氧烷的铂配合物。

以有效量应用的催化剂足以引发、维持和完成硅氢化反应。所用催化剂的量通常为反应物与溶剂的混合物总量的约百万分之 1-约百万分之 100 (1-100ppm) 的贵金属, 催化剂浓度优选 5-50ppm。

- 20 如前所述, 硅氢化反应可任意在诸如美国专利 No.4,847,398 中公开的羧酸盐, 或美国专利 No.5,191,103 的位阻氮化合物或美国专利 No.5,159,096 的磷酸盐这样的添加剂的存在下进行。在不饱和聚醚或烯烃与有机氢聚硅氧烷的硅氢化反应过程中, 根据反应物和溶剂的生产方法, 可加入一种或多种这些添加剂。例如, 若在后来用带有烯丙基、甲代烯丙基、甲基或酰基的羟基封端的过程中, 由于无意中接触了微量氧而可能使烯属取代聚氧化烯中实际已存在少量, 但适当浓
- 25 度的羧酸盐或磷酸盐。在这种情况下则不必再特意加入盐或其它添加剂。

本发明的优点

- 30 在聚氨基甲酸乙酯泡沫, 个人保护和外层包覆用品的制造或反应产物的生产过程中, 以上述方式进行硅氢化反应, 并使用高沸点天然植物油可改善反应性能如反应速率、反应产量、反应选择性, 反应过程等。例如, 当使用至少 20% (重量) (以反应物总重为基准) 大豆油时, 它有助于反应物的处理并减少了反应放

热。当然，如果需要也可使用 20%以上的高沸点天然植物油。已经发现，一般在硅氢化反应过程中使用 5-约 80%（重量），更优选约 20-75%（重量）的天然植物油可得到良好的效果。并且当所得表面活性剂用作聚氨基甲酸乙酯表面活性剂时，提高天然植物油的量可改善压缩变定。

- 5 用本发明方法制备的有机多分子硅醚表面活性剂特别适合用作闭孔刚性泡沫、汽车内泡沫和挠性聚醚聚氨基甲酸乙酯泡沫制备中的表面活性剂，其性能优异且有效。已经发现本发明的表面活性剂可改善聚氨基甲酸乙酯泡沫的性能，并且不必从制备有机多分子硅醚的反应混合物中去除溶剂。例如，在大豆油或亚麻子油中制备的表面活性剂，其在某些多元醇中的溶解性增加，并出乎
- 10 意料地改善了一般用于汽车座位的高弹性聚氨基甲酸乙酯泡沫的水洗和湿润老化压缩变定。另外，与用目前市售可得的表面活性剂制备的泡沫相比，上述这些聚氨基甲酸乙酯泡沫的挥发性大大降低。而且当该泡沫用于汽车内装饰时，如 SAEJ-1756 所测定，这些表面活性剂不会造成玻璃成雾。此外，这些表面活性剂改善了利用它们制得的泡沫的燃烧性（如 DOT MVSS No. 302 所测定）。

15 泡沫

- 在使用本发明共聚物表面活性剂组合物制备聚氨基甲酸乙酯及聚异氰脲酸酯泡沫中，将一种或多种聚醚和/或聚酯多元醇与聚异氰脲酸酯反应剂进行反应得到氨基甲酸乙酯键。所用多元醇平均每个分子中至少具有两个、一般为 2.0 至 6.0 个羟基(OH)，该多元醇包括由碳、氢、氧组成的化合物，以及也可含有磷、
- 20 卤素和或氮的化合物。这样的聚醚多元醇是本领域已知的，且是市售可得的。

- 同样，按照本发明方法用于制备刚性聚氨基甲酸乙酯及聚异氰酸脲酯和挠性聚氨基甲酸乙酯泡沫的有机聚异氰酸酯（此处“聚异氰酸酯”一包括二异氰酸酯）也是本领域已知的，是每个分子中至少含有两个异氰酸酯（NCO）基、优选 NCO 官能度为 2.0-3.5 的有机化合物。任何这样的化合物或其混合物都能
- 25 用在这里。在商业上用于泡沫制备的异氰酸酯中，适用的有甲苯二异氰酸酯（TDI）、二苯基异氰酸亚甲基酯（MDI）和聚合的异氰酸酯。

- 少量催化剂、优选为一种胺催化剂且通常为叔胺的存在有利于形成氨基甲酸乙酯泡沫的反应。除了胺催化剂以外，也优选包括少量的某种金属催化剂作为反应混合物成分之一。这种补充的催化剂是挠性、泡沫、刚性或高弹性聚氨基
- 30 甲酸乙酯泡沫制备领域已知的。例如，可用的金属催化剂包括钾和锡的有机衍生物，

特别是乙酸钾与辛酸钾和锡的羧酸化合物，如辛酸亚锡、油酸亚锡等等。

- 泡沫的生成，是通过在反应混合物中加入少量诸如水这样的聚氨基甲酸乙酯的发泡剂，与异氰酸酯反应生成二氧化碳，或通过使用呈气态（如二氧化碳或氮）的辅助发泡剂，或被反应放热所汽化，或者是将这两种方法相结合而进行。这些方法都是本领域已知的。

本发明的聚氨基甲酸乙酯及聚异氰脲酸酯泡沫可按本领域已知的制备工艺进行制备，特别是“一步法”工艺。按照该方法，将聚异氰酸酯与聚醚或聚酯多元醇同时进行发泡操作，制得泡沫产品。有时简便的做法是向反应混合物中加入表面活性剂作为与一种或多种发泡剂、聚醚、多元醇及催化剂成分的预混合物。

- 泡沫制品中各种成分的相对含量不应限定在很窄的范围内。聚醚或聚酯多元醇和聚异氰酸酯在发泡制品中的含量是主要的。这两种成分的相对含量为产生所需泡沫的聚氨基甲酸乙酯或聚异氰脲酸酯结构所需的量，该相对含量也是本领域已知的。发泡剂、催化剂和表面活性剂的加入量是成分达到各自功能所必需的。因此，发泡剂的量足以使反应混合物发泡，一般为一至五 pphp；催化剂的催化量是催化反应以合理速率生成氨基甲酸乙酯所必需的，一般为 0.2 至 1.0pphp；表面活性剂的量足以提供如下所示的所需性质，一般为 0.5 至 2.0pphp。

按照本发明方法制备的聚氨基甲酸乙酯能用于常规领域，如挠性、刚性、泡沫和汽车内用聚氨基甲酸乙酯泡沫。例如，本发明泡沫能有利地用于生产胶垫、床垫、填料、毡垫、包装材料、绝热体、汽车内用泡沫等等。

20 硅氢化反应的方法

- 每一硅氢化反应均在容积适合装下所用反应剂和溶剂的总量的一种 4 口圆底烧瓶中进行，该烧瓶烧瓶上装有一机械式搅拌器、Friedrich 冷凝器、温控加热罩、温度计和一连接在氮气源上的喷射管。一般，将称重的 SiH 液体、聚醚或烯烃、高沸点的天然植物油溶剂以及可选的控制丙醛和乙缩醛生成的添加剂加入到烧瓶中，在加热混合物至催化反应温度（一般为 45-85 °C）的过程中搅拌该混合物并喷入氮气。通过加入 3.3%六氯铂酸（CPA）的乙醇溶液，用适当浓度的铂催化剂催化反应进行。数分钟后，观察到温度升高，说明硅氢化反应是个放热反应，反应混合物也变澄清了。通过检测 SiH 官能团来确定硅氢化反应是否已经完成，也就是说，当将已知重量的反应混合物用醇性 KOH 处理后，测定所产生的 H₂ 体积，测定方法见 A.L.Smith（编辑）《聚硅氧烷的分析》（Analysis of Silicones）

John Wiley 和 Sons 出版公司, 纽约 1974, pp145-149。若有必要, 共聚产品在进行表征鉴定和检测之前先将其过滤。

原料清单和缩略语的定义

$M=(CH_3)_3SiO_{1/2}$, $D=(CH_3)_2SiO_{2/2}$, $D'=CH_3SiHO_{2/2}$, $M'=(CH_3)_2SiHO$

5 CPA=六氯铂酸催化剂的乙醇溶液

1-辛烯= $CH_2=CH(CH_2)_5CH_3$

聚醚 A=由 100wt%环氧乙烷组成的聚醚, 其平均分子量为 350 道尔顿, 其分子结构中一端为甲基, 另一端为烯丙基。

10 聚醚 B=由 100wt%氧化丙烯组成的聚醚, 其平均分子量为 800 道尔顿, 其分子结构中一端为羟基, 另一端为烯丙基。

聚醚 C=由 100wt%氧化丙烯组成的聚醚, 其平均分子量为 200 道尔顿, 其分子结构中一端为羟基, 另一端为烯丙基。

聚醚 D=由 100wt%氧化丙烯组成的聚醚, 其平均分子量为 750 道尔顿, 其分子结构中一端为羟基, 另一端为丁基。

15 聚醚 E=由 20wt%环氧乙烷/80wt%氧化丙烯组成的聚醚, 其平均分子量为 2000 道尔顿, 其分子结构中一端为羟基, 另一端为烯丙基。

聚醚 F=由 100wt%环氧乙烷组成的聚醚, 其平均分子量为 204 道尔顿, 其分子结构中一端为甲基, 另一端为烯丙基。

gr=克

20 wt%=重量百分比

cSt=厘沲

ppm=百万分之浓度

实施例

例 1-6 是对比例, 其中使用了普遍用于硅氧烷-氧化烯或硅氧烷-烷基共聚物制备领域中的已知的硅氢化反应溶剂。举例来说, 芳族溶剂包括甲苯和 Uthane Alkylate-11TM (购自联合碳化物公司), 它们对硅氢化反应化学领域的技术人员来说是已知的。这些例子证明, 与所希望进行的硅氢化反应相比, 溶剂的可混用性和/或所得产品的高挥发性较低。本发明分别以大豆油 (例 7-16)、亚麻子油 (例 17-20) 和红花油 (例 21) 为例, 从例 7 至例 21 说明, 高沸点天然植物油溶剂
30 中的共聚物制备改善了硅氢化反应特性, 并降低了产品的挥发性, 且不用从所得

26.9 克 (23wt%) 甲苯的混合物充分搅拌, 喷入氮气进行脱气, 并加热至 80 °C。向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 使 Pt 浓度达到 20ppm。除去热源, 进行放热的硅氢化反应, 直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热, 以维持其温度在 80 °C 达 6 小时。硅烷氢成分经分析为 0.5ccH₂/克。

5 在 80 °C 下使反应混合物再进行反应 3 小时。注意不要让反应罐温度超过 100 °C。得到硅氧烷-氧化烯共聚物的透明溶液, 其中不含有胶体颗粒, 含有 0.5ccH₂/克的残余硅烷氢成分。其在 25 °C 下的粘度为 12cSt。

例 5 (对比例)

将约 41.5 克 4-甲基-1-戊烯、58.5 克由通式 $\text{MD}'_2\text{M}$ 代表的有机氢-聚硅氧烷和 31 克 (23wt%) 甲苯的混合物充分搅拌, 喷入氮气进行脱气, 并加热至 50 °C。向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 使 Pt 浓度达到 20ppm。除去热源, 进行放热的硅氢化反应, 直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热, 以维持其温度在 80 °C 达 4 小时。注意不要让反应罐温度超过 100 °C。得到硅氧烷-烷基共聚物的透明溶液, 其中不含有胶体颗粒, 含有 0.15ccH₂/克

15 克的残余硅烷氢成分。其在 25 °C 下的粘度为 4cSt。

例 6 (对比例)

将 41.1 克聚醚 F、58.9 克由通式 $\text{MD}_2\text{D}'_1\text{M}$ 代表的有机氢-聚硅氧烷和 100 克 (50wt%) Uthane Alkylate-11™ 的混合物充分搅拌, 喷入氮气进行脱气, 并加热至 80 °C。向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 使 Pt 浓度达到

20 20ppm。除去热源, 进行放热的硅氢化反应, 直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热, 以维持其温度在 80 °C 达 2 小时。注意不要让反应罐温度超过 100 °C。得到硅氧烷-氧化烯共聚物的透明溶液, 其中不含有残余硅烷氢, 其在 25 °C 下的粘度为 6cSt。

例 7

25 将 23.72 克 1-辛烯、36.28 克由通式 $\text{MD}'\text{M}$ 代表的有机氢-聚硅氧烷和 240 克 (80wt%) 大豆油的混合物充分搅拌, 喷入氮气进行脱气, 并加热至 75 °C。向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 使 Pt 浓度达到 20ppm。除去热源, 进行放热的硅氢化反应, 直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热, 以维持其温度在 75 °C 达 2 小时。注意不要让反应罐温度超过 100

30 °C。得到硅氧烷-烷基共聚物的透明溶液, 其中不含有残余硅烷氢成分, 其在 25

℃下的粘度为 29cSt。

例 8

将 166.4 克聚醚 B、33.8 克由通式 MD'M 代表的有机氢一聚硅氧烷和 200 克 (50wt%) 大豆油的混合物充分搅拌, 喷入氮气进行脱气, 并加热至 75 °C。

- 5 向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 使 Pt 浓度达到 20ppm。除去热源, 进行放热的硅氢化反应, 直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热, 以维持其温度在 75 °C 达 2 小时。注意不要让反应罐温度超过 100 °C。得到硅氧烷一氧化烯共聚物的透明溶液, 其中没有可检测到的残余硅烷氢存在, 其在 25 °C 下的粘度表现为 64cSt。

例 9

- 10 将 106.6 克聚醚 C、93.5 克由通式 MD'M 代表的有机氢一聚硅氧烷和 200 克 (50wt%) 大豆油的混合物充分搅拌, 喷入氮气进行脱气, 并加热至 72 °C。向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 使 Pt 浓度达到 20ppm。除去热源, 进行放热的硅氢化反应, 直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热, 以维持其温度在 75 °C 达 2 小时。注意不要让反应罐温度超过 100 °C。得到硅氧烷一氧化烯共聚物的透明溶液, 其中没有可检测到的残余硅烷氢存在, 其在 25 °C 下的粘度表现为 24cSt。

例 10

- 20 将 184.2 克聚醚 E、15.8 克由通式 MD₁₅D'M 代表的有机氢一聚硅氧烷和 200 克 (50wt%) 大豆油的混合物充分搅拌, 喷入氮气进行脱气, 并加热至 85 °C。向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 使 Pt 浓度达到 20ppm。除去热源, 进行放热的硅氢化反应, 直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热, 以维持其温度在 85 °C 达 3 小时。注意不要让反应罐温度超过 100 °C。得到硅氧烷一氧化烯共聚物的透明的粘性溶液, 其中没有可检测到的残余硅烷氢存在, 且在 25 °C 下具有 275cSt 的粘度。

例 11

- 30 将 140.5 克聚醚 A、59.61 克由通式 MD'M 代表的有机氢一聚硅氧烷和 200 克 (50wt%) 大豆油的混合物充分搅拌, 喷入氮气进行脱气, 并加热至 83 °C。向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液, 使 Pt 浓度达到 20ppm。除去热源, 进行放热的硅氢化反应, 直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对

混合物加热，以维持其温度在 85 °C 达 3 小时。注意不要让反应缸温度超过 100 °C。得到硅氧烷-氧化烯共聚物的透明溶液，其中没有可检测到的残余硅烷氢存在，且在 25 °C 下具有 31cSt 的粘度。

例 12

- 5 将 41.14 克聚醚 F、58.9 克由通式 $MD_2D'_{15}M$ 代表的有机氢-聚硅氧烷和 300 克 (75wt%) 大豆油的混合物充分搅拌，喷入氮气进行脱气，并加热至 81 °C。向该混合物中加入足量的 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 的乙醇溶液，使 Pt 浓度达到 5ppm。除去热源，进行放热的硅氢化反应，直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热，以维持其温度在 80 °C 达 2 小时。注意不要让反应罐温度超过 100 °C。
- 10 得到硅氧烷-氧化烯共聚物的透明溶液，其中不含有胶体颗粒，且没有可检测到的残余硅烷氢存在。其在 25 °C 下的粘度为 33cSt。

例 13

- 将 41.2 克聚醚 F、48.75 克由通式 $MD_2D'_{15}M$ 代表的有机氢-聚硅氧烷和 302 克 (77wt%) 大豆油的混合物充分搅拌，喷入氮气进行脱气，并加热至 80
- 15 °C。向该混合物中加入足量的 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 的乙醇溶液，使 Pt 浓度达到 10ppm。除去热源，进行放热的硅氢化反应，直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热，以维持其温度在 80 °C 达 2 小时。注意不要让反应罐温度超过 100 °C。得到硅氧烷-氧化烯共聚物的透明溶液，其中不含有胶体颗粒，且没有可检测到的残余硅烷氢存在。其在 25 °C 下的粘度为 36cSt。

例 14

- 20 将 129.4 克聚醚 B、70.6 克由通式 $MD_{15}M'$ 代表的有机氢-聚硅氧烷和 200 克 (50wt%) 大豆油的混合物充分搅拌，喷入氮气进行脱气，并加热至 80 °C。向该混合物中加入足量的 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 的乙醇溶液，使 Pt 浓度达到 10ppm。除去热源，进行放热的硅氢化反应，直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对
- 25 混合物加热，以维持其温度在 80 °C 达 2 小时。注意不要让反应罐温度超过 100 °C。得到硅氧烷-氧化烯共聚物的透明溶液，其中没有可检测到的残余硅烷氢存在，且在 25 °C 下的粘度表现为 83cSt。

例 15

- 将 43.2 克聚醚 F、7.0 克聚醚 C、53.4 克由通式 $MD_2D'_{15}M$ 代表的有机氢
- 30 -聚硅氧烷和 300 克 (75wt%) 大豆油的混合物充分搅拌，喷入氮气进行脱气，

- 并加热至 80 °C。向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液,使 Pt 浓度达到 10ppm。除去热源,进行放热的硅氢化反应,直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热,以维持其温度在 80 °C 达 2 小时。注意不要让反应罐温度超过 100 °C。得到硅氧烷-氧化烯共聚物的透明溶液,其中没有可检测的残余硅烷氢存在,且在 25 °C 下的粘度表现为 32cSt。

例 16

- 将 41.6 克 4-甲基-1-戊烯、58.4 克由通式 $\text{MD}'_n\text{M}$ 代表的有机氢-聚硅氧烷和 300 克 (75wt%) 大豆油的混合物充分搅拌,喷入氮气进行脱气,并加热至 45 °C。向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液,使 Pt 浓度达到 20ppm。
- 10 除去热源,进行放热的硅氢化反应,直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热,以维持其温度在 75 °C 达 4 小时。注意不要让反应罐温度超过 100 °C。得到硅氧烷-烷基共聚物的透明溶液,其中残余硅烷氢成分 $<0.1\text{ccH}_2/\text{克}$,且在 25 °C 下的粘度为 36cSt。

例 17

- 15 将 28.7 克 1-辛烯、36.28 克由通式 $\text{MD}'_n\text{M}$ 代表的有机氢-聚硅氧烷 240 克 (78wt%) 亚麻子油的混合物充分搅拌,喷入氮气进行脱气,并加热至 80 °C。向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液,使 Pt 浓度达到 20ppm。除去热源,进行放热的硅氢化反应,直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热,以维持其温度在 80 °C 达 2 小时。注意不要让反应罐温度超过 100 °C。
- 20 得到硅氧烷-烷基共聚物的透明溶液,其中没有残余硅烷氢成分存在,且在 25 °C 下的粘度为 28cSt。

例 18

- 将 140.5 克聚醚 A, 59.61 克由通式 $\text{MD}'_n\text{M}$ 代表的有机氢-聚硅氧烷和 200 克 (50wt%) 亚麻子油的混合物充分搅拌,喷入氮气进行脱气,并加热至 80 °C。
- 25 向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液,使 Pt 浓度达到 20ppm。除去热源,进行放热的硅氢化反应,直到观察不到温度进一步升高为止。然后对混合物加热,以维持其温度在 80 °C 达 3 小时。注意不要让反应罐温度超过 100 °C。得到硅氧烷-氧化烯共聚物的透明溶液,其中含有 $<0.1\text{ccH}_2/\text{克}$ 的残余硅烷氢,且在 25 °C 具有 29cSt 的粘度。

30

例 19

- 将41.59克4-甲基-1-戊烯、58.41克由通式 $\text{MD}'_2\text{M}$ 代表的有机氢-聚硅氧烷和300克(75wt%)亚麻子油的混合物充分搅拌,喷入氮气进行脱气,并加热至75℃。向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液,使Pt浓度达到20ppm。除去热源,进行放热的硅化反应,直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热,以维持其温度在75℃达4小时。注意不要让反应罐混合物加热,以维持其温度在75℃达4小时。注意不要让反应罐温度超过100℃。得到硅氧烷-烷基共聚物的透明溶液,其中含有<0.1ccH₂/克的残余硅烷氢成分,且在25℃下的粘度为28cSt。

例 20

- 10 将41.14克聚醚F、58.9克由通式 $\text{MD}_2\text{D}'_2\text{M}$ 代表的有机氢-聚硅氧烷和300克(75wt%)亚麻子油的混合物充分搅拌,喷入氮气进行脱气,并加热至80℃。向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液,使Pt浓度达到20ppm。除去热源,进行放热的硅氢化反应,直到观察不到温度进一步升高为止。然后对混合物加热,以维持其温度在80℃达2小时。注意不要让反应罐温度超过100℃。
- 15 得到硅氧烷-氧化烯共聚物的透明溶液,其中不含有胶体颗粒,且没有可检测到的残余硅烷氢存在。其在25℃下的粘度为37cSt。

例 21

- 将41.2克聚醚F、48.75克由通式 $\text{MD}_2\text{D}'_2\text{M}$ 代表的有机氢-聚硅氧烷和300克(75wt%)红花油的混合物充分搅拌,喷入氮气进行脱气,并加热至80℃。
- 20 向该混合物中加入足量的 $\text{H}_2\text{PtCl}_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的乙醇溶液,使Pt浓度达到20ppm。除去热源,进行放热的硅氢化反应,直到观察不到温度进一步升高时为止。然后对混合物加热,以维持其温度在80℃达2小时。注意不要让反应罐温度超过100℃。得到硅氧烷-氧化烯共聚物的透明溶液,其中不含有胶体颗粒,且没有可检测到的硅烷氢存在。其在25℃下的粘度为37cSt。
- 25 数据表明,所有硅氢化反应进行完全均可观察到反应放热。某些具有一定结构、粘度和表面活性的共聚产品是适用于聚氨基甲酸乙酯泡沫制备的表面活性剂。

例 22 和 23

- 将百分之64重量份的一种硅氧烷-烷基共聚物与百分之36重量份的一种低分子量聚二甲基硅氧烷片段(来自Dow Corning公司的F-11630)剧烈地混合,
- 30

制得两种聚氨基甲酸乙酯泡沫表面活性剂，其中的硅氧烷-烷基共聚物公开在美国专利 No.5001248 中。然后将此混合物平均分成两份。向一份（例 22）中加入聚醚 D，加入的量足以起到稳定作用，得到高质量、高弹性的模制泡沫。向另一份（例 23）中加入大豆油，加入的重量比例与例 22 中的聚醚 D 相同。例 22 与例 23 均得到透明的均匀产品。

挥发性试验

例 1-21 的反应产品的挥发性按照下列方法（ASTM D4559-92）进行测定：
（A）预称重 2 英寸铝片至接近于 0.1 毫克；（B）将约 1 克样品称重，至接近 0.1mg；（C）重复步骤 A 和 B，进行重复试验；（D）在大气压下，在 110 °C 强制通风烘箱中加热一小时；（E）在空气 10 分钟，进行第二次称重。按下式计算挥发性：

$$\text{Wt\%固体} = 100 - [(B - A) \times 100 / B]$$

$$\text{挥发性} = 100 - \text{Wt\%固体}$$

其中 A=加热后的样品重量，B=加热前的样品重量。固体重量百分比高，说明挥发性小。挥发性取两次结果的平均值，接近于 0.1%。

泡沫试验

按下述方法，在下列高弹性模制泡沫制品中对例 12、13、15、16、20、21、22 和 23 的共聚产品进行了评价。

将 100 份 ARCOL™E-785 多元醇碱（来自 Arco 化学公司）、2.00 份来自每个例 12、13、15、16、20、21、22 和 23 的表面活性剂、0.3 份 NIAX® 催化剂 A-33（来自 Witco 公司）0.3 份 NIAX 催化剂 C-174（来自 Witco 公司）和 3.2 份水充分混合。向上述混合物中加入 80 份聚 MDI（二异氰酸亚甲基二亚苯基酯）和 80 份 TDI（甲苯二异氰酸酯，二者均来自拜耳公司），用高速混合物将所得混合物混合 5 秒钟，然后倾入已加热至 130 ° F 的 15 × 15 × 4 英寸铝模中。混合物产生泡沫并达到最大高度，然后在室温下固化 6 分钟。

用来自每个上述实施例的表面活性剂按此方法进行试验并重复。

通过目视观察评价固化的泡沫，比较泡沫孔隙的均匀度。结构果如表 1 和表 2 所示。

表 1 中的数据说明，高沸点天然植物油溶剂（例 7-21）提供了简化的硅氢化反应，与代表现有技术的例 1-6 所制得的共聚物的挥发性相比，其所提供的均

匀共聚物在产品挥发性方面有显著改进。经按各种实施例（例 12、13、15、16、20、21、22 和 23）制得的天然植物油溶剂中的共聚物稳定化了的高弹性模制泡沫具有非常均匀的孔径和非常良好的泡沫物理性质。

表 1：例 1-21 中的共聚物性质总结

泡沫 实施例	溶剂类型	溶剂 wt%	产品外观	残余 SiHocH2	粘度 cSt1	挥发性%	泡沫孔隙均匀度 2
1	甲苯	23%	透明	<0.1	215	23.3%	-
2	甲苯	22%	透明	0.0	5	32.9%	-
3	甲苯	23%	透明	0.0	4	49.6%	-
4	甲苯	23%	透明	0.5	12	11.5%	-
5	甲苯	23%	透明	0.2	4	38.8%	-
6	UA-11	50%	透明	0.0	6	39.2%	-
7	大豆油	80%	透明	0.0	29	2.40%	-
8	大豆油	50%	透明	0.0	64	0.51%	-
9	大豆油	50%	透明	0.0	24	5.81%	-
10	大豆油	50%	透明	0.0	275	0.08%	-
11	大豆油	50%	透明	0.0	31	1.52%	-
12	大豆油	75%	透明	0.0	33	6.54%	2
13	大豆油	77%	透明	0.0	36	5.99%	2
14	大豆油	50%	透明	0.0	83	1.51%	-
15	大豆油	75%	透明	0.0	32	6.06%	2
16	大豆油	75%	透明	<0.1	36	5.60%	2
17	亚麻子油	78%	透明	0.0	28	2.20%	-
18	亚麻子油	50%	透明	<0.1	29	2.62%	-
19	亚麻子油	75%	透明	<0.1	28	0.73%	-
20	亚麻子油	75%	透明	0.0	37	7.86%	2.5
21	红花子油	75%	有轻微光雾	<0.1	37	5.94%	2

1.Cannon-Fenske,25 °C。

2.泡沫孔隙的均匀度通过泡沫结构来判定， 1 表示孔隙结构小而均匀， 10 表示孔隙结构粗糙，大而不均匀。评价进行两次，取两次的平均值。

5 表 2（例 22 和 23）表明，即使当高沸点天然植物油加入到具有表面活性的制品中，水洗压缩变定、温法老化压缩变定和干压缩变定均得到了提高。表 2 数据代表 HR（高弹性聚氨基甲酸乙酯泡沫）制品领域的三个典型状态。每个制品

- 中使用了两种表面活性剂，也即例 22 和例 23 中制得的两种，二者的区别仅仅在于含有例 22 表面活性剂的硅中含有聚亚烷基二醇（聚醚 D），含有例 23 表面活性剂的硅中含有大豆油。用带有每种表面活性剂的每个制品制得五种泡沫填料，分别测量它们的三种压缩变定性质。每个泡沫填料均测量三种压缩变定性质，因此平均值反映了 15 个测量结果。计算每个平均值的置信区间。结果表明，通过使用大豆油，全部三种制品全部三种变定均降低了。所有情况降低的显著性在 95% 概率水平，只有制品 1 的干压缩变定降低的显著性在 90% 的概率水平。

表 2

成分	制品, pphp					
	制品 1		制品 2		制品 3	
多元醇 A	75 份	75 份	25 份	25 份	50 份	50 份
多元醇 B	25 份	25 份	75 份	75 份	50 份	50 份
二乙醇胺	1.5 份	1.5 份	1.2 份	1.2 份	1.4 份	1.4 份
水	4.2 份	4.2 份	3.8 份	3.8 份	4.2 份	4.2 份
胺催化剂 A	0.15 份	0.15 份	0.15 份	0.15 份	0.1 份	0.1 份
胺催化剂 B	0.4 份	0.4 份	0.35 份	0.35 份	0.45 份	0.45 份
TDI80/20 指数	100	100	100	100	100	100
例 22 中硅表面活性剂的份数	1.4	-0-	1.45	-0-	1.0	-0-
例 23 中硅表面活性份数	-0-	1.4	-0-	1.45	-0-	1.0
干压缩变定 (50%) 平均值	8.80	7.89	12.26	10.11	9.85	8.65
干压缩变定 (50%) 标准偏差	1.03	0.72	1.52	0.91	1.00	1.28
干压缩变定 (50%) 95%置信区间	± 0.49(在 90%)	± 0.34(在 90%)	± 0.86	± 0.51	± 0.57	± 0.72
湿法老化压缩变定 (75%) 平均值	15.70	13.76	22.03	17.54	17.06	15.85
湿法老化压缩变定 (75%) 标准偏差	1.23	1.27	2.30	1.42	1.40	1.43
湿法老化压缩变定 (75%) 95%置信区间	± 0.69	± 0.72	± 1.30	± 0.81	± 0.79	± 0.81
湿变定 (50%) 平均值	21.30	18.55	33.65	32.26	28.01	23.74
湿变定 (50%) 标准偏差	1.23	1.46	1.18	1.14	2.23	1.38
湿变定 (50%) 95%置信区间	± 0.70	± 0.83	± 0.67	± 0.65	± 1.26	± 0.78

多元醇 A 为 ARCOL™E-656 (来自 Arco 化学公司), 它是一种透明的以环氧乙烷和氧化丙烯为主的多元醇, 具有大约 35 毫克 KOH 的羟基数。

- 多元醇 B 为 ARCOL™E-688 (来自 Arco 化学公司), 它是一种聚合的多元醇, 在以环氧乙烷和氧化丙烯为主的多元醇中含有大约 40%重量的丙烯腈/苯乙烯聚合物, 具有大约 22 毫克 KOH 的羟基数。

胺催化剂 A 为 NIAX[®]催化剂 A-1（来自 Witco 公司）。

胺催化剂 B 为 NIAX[®]催化剂 A-33（来自 Witco 公司）。

用 ASTM D3574 试验 I 来检测所采用的压缩变定，湿化老化采用 ASTM D3574 试验 J。按照丰田工艺标准 TSM7100G 测量湿变定。

5 表 3 给出了用含有例 22 和 23 的表面活性剂的硅制得的泡沫的可燃性结果。所用泡沫剂是有意强化泡沫的燃烧趋热的。用每种表面活性剂制成十八份同样的样品，按照 DOT MVSS No. 302 试验其可燃性。最需要的试验结果结果是 SE（自熄性），其次是 SENBR（自熄性，无燃烧率）。SE 和 SENBR 都是可接受的结果，而 SEB（自熄性，有燃烧率）是不可接受的。表 3 的结果证明，利用

10 了大豆油的硅表面活性剂例 23 提高了泡沫的燃烧性质。

表 3			
表面活性剂	SE 数	SENBR 数	SEB 数
硅表面活性剂例 22	10	4	4
硅表面活性剂例 23	13	2	3