



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 122784849 A

(43) 申请公布日 2026. 09. 18

(21) 申请号 202480088336.X

(22) 申请日 2024.12.23

(30) 优先权数据

23220298.6 2023.12.27 EP

24165121.5 2024.03.21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2026.08.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2024/088323 2024.12.23

(87) PCT国际申请的公布数据

W02025/141028 EN 2025.07.03

(71) 申请人 迈图高新材料有限责任公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 L·冯 A·G·基斯 A·G·梅勒

S·吉斯伯茨

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 杨艳

(51) Int.Cl.

C11D 1/82 (2006.01)

C08G 18/00 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C11D 3/20 (2006.01)

C08G 18/16 (2006.01)

权利要求书3页 说明书48页 附图1页

(54) 发明名称

用于柔性聚氨酯泡沫的表面活性剂组合物

(57) 摘要

本发明涉及用于聚氨酯泡沫中的有机硅表面活性剂组合物,其包含:A)一种或多种有机硅表面活性剂化合物;B)一种或多种表面活性剂效力增强剂、特别是一种或多种有机酸;和C)任选的一种或多种稀释剂。本发明还涉及用于生产包含该有机硅表面活性剂组合物的聚氨酯泡沫的方法、包含该有机硅表面活性剂组合物的聚氨酯泡沫形成组合物、以及由包含该有机硅表面活性剂组合物的聚氨酯泡沫形成组合物形成的聚氨酯泡沫。

图1: 由实施例6、7以及对比实施例6a和7a中的配制物(I)获得的泡沫的照片

	对比实施例6a	实施例6	对比实施例7a	实施例7
泡沫外观:				
应用的表面活性剂:	BS 1	IN 1	BS 2	IN 2

1. 用于聚氨酯泡沫中的表面活性剂组合物, 包含:

- A) 一种或多种有机硅表面活性剂化合物;
- B) 一种或多种表面活性剂效力增强剂, 其选自有机酸、有机酸盐或有机酸酯;
- C) 任选的一种或多种稀释剂,

其中有机硅表面活性剂化合物A) 中的一种或多种为包含有机硅主链以及一个或多个附接至该有机硅主链的一个或多个Si原子的聚醚取代基R*的有机硅表面活性剂, 聚醚取代基R*可相同或不同,

其中组分B) 中的一种或多种为具有4个或更多个碳原子的羧酸, 和

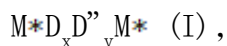
其中所述有机硅表面活性剂组合物中的组分A) 的量为15.0重量%或更大, 基于所述表面活性剂组合物的总重量计。

2. 根据前述权利要求1所述的表面活性剂组合物,

其中组分B) 以0.01至70重量%的量包含在组合物中, 基于所述表面活性剂组合物的总重量计, 和

其中组分A) 对B) 的比率(w/w) 在100:1至2:1、优选地50:1至3:1、更优选地20:1至4:1、甚至更优选地15:1至5:1的范围内。

3. 根据前述权利要求1或2任一项所述的表面活性剂组合物, 其中有机硅表面活性剂化合物A) 中的一种或多种具有式:



其中,

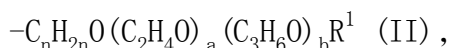
M*表示 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 或 $(CH_3)_2R^*SiO_{1/2}$;

D表示 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$;

D''表示 $(CH_3)R^*SiO_{2/2}$;

x为0-200; y为2或更大; x+y为10至250; x对y的比率为2至50; 并且R*为聚醚取代基, 其独立地选自相同或不同的 $-C_nH_{2n}O-$ 基团起始的聚醚取代基, 其中n为2-10。

4. 根据前述权利要求1至3任一项所述的表面活性剂组合物, 其中有机硅表面活性剂化合物A) 的聚醚取代基R*相同或不同, 并且具有式:



其中

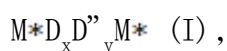
n为2-10,

a为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基R*的环氧烷烃残基的约30重量%至约100重量%的数;

b为使得环氧丙烷残基占聚醚取代基R*的环氧烷烃残基的约0重量%至约70重量%的数;

R¹为C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团。

5. 根据前述权利要求1至4任一项所述的表面活性剂组合物, 其中有机硅表面活性剂化合物A) 中的一种或多种具有式:



其中

M*表示 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 或 $(CH_3)_2R^*SiO_{1/2}$;

D表示 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$;

D' 表示 $(\text{CH}_3)_x \text{R}^* \text{SiCO}_{2/2}$;

x为0-200;y为2或更大;x+y为10至250;x对y的比率为2至50;并且R*为聚醚取代基,其独立地选自相同或不同的 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}-$ 基团起始的聚醚取代基,其中n为2-10,并且取代基R*具有200道尔顿至6000道尔顿的数均分子量,并且独立地由烷氧基基团或酰基基团封端、优选地由甲氧基基团或乙酰氧基基团封端。

6.根据前述权利要求1至5任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)为具有4至30个碳原子、优选地具有6至24个碳原子、更优选地具有9至20个碳原子的链烷酸或链烯酸。

7.根据前述1至6任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)为支化的链烷酸、更优选地具有5至24个碳原子的支化的链烷酸。

8.根据前述1至7任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)为具有5至20个碳原子的支化的烷基单羧酸,其含有一个或多个季碳原子、优选地在羧酸基团的 α 位含有季碳原子。

9.根据前述权利要求1至8任一项所述的表面活性剂组合物,其中所述有机硅表面活性剂组合物中的组分B)的量为1.0至10重量%、优选地1.5至8重量%且更优选2.5至7重量%,基于所述有机硅表面活性剂组合物的组分A)、B)和C)的总重量计。

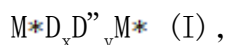
10.根据前述权利要求1至9任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分A)和B)合计达组合物的总重量的20重量%或更大、优选地达组合物的总重量的大于25重量%或更大、更优选地组合物的总重量的30重量%或更大、甚至更优选地达所述有机硅表面活性剂组合物的组分A)、B)和C)的总重量的35重量%或更大。

11.根据前述权利要求1至10任一项所述的表面活性剂组合物,其中稀释剂C)能与A)和B)完全混溶,其中C)为水,一元醇、二元醇或多元醇,单醚、二醚或聚醚,脂族和芳族烃,以及卤代烃,特别是部分地或全卤化的烷烃以及部分地或全卤化的烷基化的苯基化合物,酮,酰胺,腈,亚砷或有机碳酸酯,或者其两种或更多种的组合,优选乙二醇醚或丙二醇醚、特别是二丙二醇。

12.根据前述权利要求1至11任一项所述的表面活性剂组合物,其中稀释剂C)为乙二醇醚或丙二醇醚、特别是二丙二醇。

13.根据前述权利要求1至12任一项所述的表面活性剂组合物,其中所述组合物包含一种或多种稀释剂C),其中稀释剂的量为20重量%或更大、更优选地35重量%或更大、甚至更优选地50重量%或更大、还更优选地65重量%或更大、进一步更优选地75重量%或更大且最优选地85重量%或更大,基于所述表面活性剂组合物的总重量计。

14.根据前述权利要求1至13任一项所述的表面活性剂组合物,其中有机硅表面活性剂化合物A)具有式(I):



其中

M*、D和D'如上文所定义,

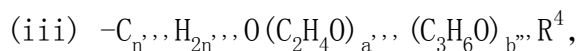
x为45至90、优选地55至80;

y为2至10、优选地3至9;

x+y为50至90、优选地55至85;x对y的比率为5至20、优选地7至15;

并且有机硅表面活性剂化合物A)包含一个或多个选自具有式(II'')的结构

(iii) 的聚醚取代基 R^* :



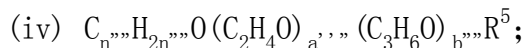
其中 n' 为2至4、优选地3;

a' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数;

b' 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数;

R^4 表示甲氧基基团、乙酰氧基基团或丁氧基基团;

以及一个或多个选自具有式(II')的结构的组(iv)的聚醚取代基 R^* :



其中 n'' 为2至4、优选地3;

a'' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数;

b'' 为0至使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数;

R^5 表示甲氧基基团、乙酰氧基基团或丁氧基基团,

有机酸B)为具有5至24个碳原子的烷基羧酸、优选地具有5至24个碳原子的支化的烷基羧酸,更优选地选自C8-新链烷酸、C9-新链烷酸、C10-新链烷酸、C11-新链烷酸、C12-新链烷酸、C13-新链烷酸、C14-新链烷酸,最优选地新癸酸,

并且其中所述组合物任选地包含稀释剂C),其优选地为二醇醚、最优选地二丙二醇。

15. 根据前述权利要求1至12、和14任一项所述的表面活性剂组合物,其中所述组合物包含

20-80重量%的有机硅表面活性剂化合物A),

1-8重量%的羧酸B,

和

12-79重量%的稀释剂C),各自基于所述表面活性剂组合物的总重量计,和

其中组分A)、B)和C)合计达所述表面活性剂组合物的95重量%或更大、优选地达100重量%。

16. 根据前述权利要求1至10、或14任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分A)和B)合计达所述组合物的总重量的100重量%。

17. 根据前述权利要求1至16任一项所述的表面活性剂组合物在聚氨酯泡沫、特别是柔性聚氨酯泡沫的生产中的用途。

18. 用于生产聚氨酯泡沫的方法,包括将根据前述权利要求1至16任一项所述的表面活性剂组合物与至少一种异氰酸酯和至少一种多元醇组合的步骤。

19. 聚氨酯泡沫形成组合物,包含:

(a) 一种或多种多元醇;

(b) 一种或多种多异氰酸酯;

(c) 一种或多种催化剂;

(d) 水;

(e) 根据前述权利要求1至16任一项所述的本发明的有机硅表面活性剂组合物,

(f) 和任选的其它添加剂和辅助化合物。

20. 聚氨酯泡沫,其由前述权利要求19所述的组合物形成。

用于柔性聚氨酯泡沫的表面活性剂组合物

[0001] 本发明涉及用于柔性聚氨酯泡沫的含有表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸的高效力有机硅(silicone, 硅酮)表面活性剂组合物,用于制备含有表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸的高效力有机硅表面活性剂组合物的方法,含有表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸的高效力有机硅表面活性剂组合物在柔性聚氨酯泡沫的生产中的用途,用于依赖于含有表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸的高效力有机硅表面活性剂组合物生产柔性聚氨酯泡沫的方法,以及用含有表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸的有机硅表面活性剂组合物制备的聚氨酯泡沫。

[0002] 在聚氨酯泡沫加工技术中,有机硅表面活性剂的主要作用是稳定泡沫泡孔结构。有机硅表面活性剂的稳定化(稳定,稳定性, stabilization)能力(效力)取决于有机硅表面活性剂的分子结构,通常包括有机硅主链(backbone)和键合至有机硅表面活性剂的有机硅主链的聚醚链结构。

[0003] 关键的聚氨酯体系,例如低密度泡沫或经填充的泡沫,容易开裂和塌陷,因此,需要高效力有机硅表面活性剂来稳定泡沫,直至形成产品的化学反应充分完成,并且泡沫是自支撑的。因此,需要在聚氨酯泡沫泡孔结构的稳定化方面具有高的稳定化能力的有机硅表面活性剂。

[0004] 本发明提供新的方法:表面活性剂效力增强剂(potency-enhancing agent)、特别是有机酸和一种或多种有机硅表面活性剂化合物在有机硅表面活性剂组合物中的组合,这进一步增加了有机硅表面活性剂稳定化能力。

[0005] 这种用于提供包含表面活性剂效力增强剂(特别是有机酸)、有机硅表面活性剂化合物和任选的一种或多种稀释剂的高效力有机硅表面活性剂组合物的新方法在低重量百分比的表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸下为聚氨酯泡沫加工带来了令人惊讶的高效力。

背景技术

[0006] 在US 9334382 B2中,公开了用于生产柔性聚氨酯泡沫的方法,其中在所述文献中公开的组合物包含开孔剂(cell opener)、开孔剂助剂、叔胺催化剂和任选的酸。合适的酸的实例包括含有任意饱和的或不饱和的以及取代的或未取代的脂族或芳族基团的任意有机羧酸,其具有单个或多个酸基团,具有或不具有异氰酸酯反应性基团。添加其中的酸以阻断在发泡过程中使用的胺催化剂。如US9334382 B2中所要求保护的组合物需要存在至少一种有机硅表面活性剂,其中没有规定有机硅表面活性剂的类型和量以及该组合物的任选的酸成分的量。

[0007] US5489617A涉及用于制造聚氨酯泡沫的高粘度不可水解的有机硅表面活性剂,其中它们产生高的上升高度和小的顶部塌陷。

[0008] 在US8044109 B2中,公开了用于制备低密度聚氨酯泡沫的方法,其中施加高效力有机硅共聚物表面活性剂以解决泡孔稳定化中粗糙泡孔结构和低的表面活性剂效力的问题。

[0009] 在W02008/019928 A1中,公开了包含聚醚硅氧烷、水、二丙二醇和线性烷基苯磺酸钠盐的有机硅表面活性剂组合物。另外,公开了包含聚醚硅氧烷、水和表面活性剂的表面活性剂组合物,所述表面活性剂可为PEG 20脱水山梨糖醇单月桂酸酯和酯、或椰油酰两性乙酸盐、羧酸盐,然而,该文献没有公开任意包含羧酸的表面活性剂组合物。

[0010] 在W0 2024/020776 A1中,公开了包含具有侧(悬挂,pendant)烷基链的有机硅表面活性剂、水和乙酸的表面活性剂组合物,其然后被引入到PU泡沫形成组合物中以制备PU泡沫。

[0011] 在W0 2017/180741 A1中,公开了由有机硅表面活性剂和菜籽油甲酯组成的组合物,其被用于由泡沫形成组合物制备聚氨酯泡沫。

[0012] 本发明旨在提供用于生产含有表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸的有机硅表面活性剂组合物的简单方法,所述有机硅表面活性剂组合物在聚氨酯泡沫稳定化中具有高效力;提供含有表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸的有机硅表面活性剂组合物,所述有机硅表面活性剂组合物在有或没有填料的情况下在聚氨酯泡沫的加工中具有强的稳定作用;以及提供用于生产聚氨酯泡沫的方法,其中施加含有表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸的有机硅表面活性剂组合物以便受益于表面活性剂的优异的稳定性质。

[0013] 如本文中所公开的发明提供了设计在较低的有机硅共聚物浓度下在泡沫稳定化方面显示出高效力的有机硅表面活性剂组合物的新方法。根据本发明的聚有机硅表面活性剂组合物粘度较低且在发泡过程期间易于加料(投料,charge)。根据本发明的有机硅表面活性剂组合物提供了显示出改善的(即更高的)稳定化的泡沫块(foam blocks),为纯的和高填充的泡沫配制物二者提供了宽的加工宽容度(latitude),在所述配制物中具有较少的金属胶凝催化剂例如辛酸亚锡。用该类型的有机硅表面活性剂组合物形成的泡沫在柔性聚氨酯泡沫中具有更好的坚固性和拉伸强度。当气流(airflow)减少时,柔性聚氨酯泡沫的泡沫性能得到优化。聚氨酯泡沫的气流降低是有益的,因为气流与聚氨酯泡沫中的硬度直接相关。通常,较低的气流导致较高的硬度,因为PU泡沫支柱(struts)和泡孔壁可变得更厚。当在聚氨酯泡沫的制备中使用根据本发明的有机硅表面活性剂组合物时,实现了较低的气流,同时不会显著影响其它性质,并且实现了硬度改善。

[0014] 因此,本发明还旨在有机硅表面活性剂组合物,其提供具有较低气流的聚氨酯泡沫,同时保持或甚至改善柔性聚氨酯泡沫的坚固性和拉伸强度。同样,当使用本文中描述的有机硅表面活性剂组合物时获得的柔性聚氨酯泡沫在聚氨酯泡沫的均匀性方面的改善性质由如下指示:该聚氨酯泡沫的顶部和底部芯密度值的降低的差,以及当使用根据本发明的表面活性剂组合物时获得的在40%值下的顶部和底部压缩力挠曲(CFD)的降低的差。

发明内容

[0015] 为解决对在稳定PU泡沫中显示出改善性能的表面活性剂组合物的需求,本发明涉及含有表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸的有机硅表面活性剂组合物,其为用于聚氨酯泡沫中的有机硅表面活性剂组合物,包含:

- A) 一种或多种有机硅表面活性剂化合物
- B) 一种或多种表面活性剂效力增强剂
- C) 任选的一种或多种稀释剂。

[0016] 本发明还涉及用于制备含有表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸的有机硅表面活性剂组合物的方法,含有表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸的有机硅表面活性剂组合物在柔性聚氨酯泡沫的生产中的用途,用于依赖于含有表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸的有机硅表面活性剂生产柔性聚氨酯泡沫的方法,以及用含有表面活性剂效力增强剂、特别是有机酸的有机硅表面活性剂组合物制备的聚氨酯泡沫。

具体实施方式

[0017] 在下文中,详细描述本发明。

[0018] 在下文中描述为根据本发明的所有特征以及特征和范围的特定选择可在没有任意约束或限制的情况下组合,除非由于仅逻辑的要求而无法组合。以相同的方式,可组合下文描述的根据本发明的不同实施方式,并且本发明的实施方式的单个特征或者特征选择和范围可与本发明的其它实施方式组合。

[0019] 如上所述,本发明涉及用于聚氨酯泡沫中的有机硅表面活性剂组合物,包含:

- A) 一种或多种有机硅表面活性剂化合物
- B) 一种或多种表面活性剂效力增强剂
- C) 任选的一种或多种稀释剂。

[0020] 在本发明的说明书中,术语“有机硅表面活性剂组合物”和“表面活性剂组合物”可互换地使用。

[0021] 在一种实施方式中,有机硅表面活性剂化合物A)中的一种或多种为包含有机硅主链以及一个或多个附接至该有机硅主链的一个或多个Si原子的聚醚取代基R*的有机硅表面活性剂化合物,聚醚取代基R*可相同或不同。

[0022] 根据本发明,优选的是,有机硅表面活性剂组合物的组分B)为具有4个或更多个碳原子的羧酸,

其中有机硅表面活性剂化合物A)中的一种或多种为包含有机硅主链以及一个或多个附接至该有机硅主链的一个或多个Si原子的聚醚取代基R*的有机硅表面活性剂,聚醚取代基R*可相同或不同,和

其中有机硅表面活性剂组合物中的组分A)的量为15.0重量%或更大,基于所述表面活性剂组合物的总重量计。优选地,羧酸为单羧酸,并且还优选地,其为具有6个或更多个碳原子的羧酸、甚至更优选地具有6个或更多个碳原子的单羧酸。

[0023] 有机硅表面活性剂化合物A)

[0024] 根据本发明,有机硅表面活性剂化合物为一类具有聚二甲基硅氧烷主链以及一个或多个连接至该硅氧烷主链的内部或末端Si原子的基团R的表面活性剂,其中基团R为亲水性极性有机基团,并且聚二甲基硅氧烷主链是疏水性的。

[0025] 根据本发明,包含5个或更多个、优选地10个或更多个、更优选地15个或更多个且还更优选地20个或更多个选自如下的硅烷氧基(siloxo)单元的任意结构:

M*表示 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{RSiO}_{1/2}$;

D表示 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$;

D'表示 $(\text{CH}_3)\text{RSiO}_{2/2}$;

T表示 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ 或 $\text{RSiO}_{3/2}$;

和Q单元 SiO_2 ,其彼此直接键合以形成有机硅主链、特别是聚二甲基硅氧烷主链。有机硅主链可为线性的、支化的、环状的、或包含环状结构的线性的。由上述单元形成的有机硅主链带有至少一个亲水性极性有机基团R,其优选地为聚醚基团 R^* 。如上文定义的有机硅表面活性剂化合物A) 优选地通过含有对应于上文定义的聚硅氧烷主链的结构的聚硅氧烷氢化物化合物与亲水性极性有机基团R的前体化合物、特别是与含有至少一个不饱和C-C键、特别是末端C-C双键的聚醚化合物(其为聚醚基团 R^* 的前体)的氢化甲硅烷化(hydrosilylation)反应制备,其因此包含5个或更多个、优选地10个或更多个、更优选地15个或更多个且还更优选地20个或更多个选自如下的硅烷氧基单元:

M_F^* 表示 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{HSiO}_{1/2}$;

D_F 表示 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$;

D_F'' 表示 $(\text{CH}_3)\text{HSiO}_{2/2}$;

T_F 表示 $(\text{CH}_3)\text{SiO}_{3/2}$ 或 $\text{HSiO}_{3/2}$;

和Q单元 SiO_2 ,其彼此直接键合,

并且包含一个或多个末端Si-H部分、内部Si-H部分、或者末端和内部Si-H部分两者。

[0026] 优选地,提供有机硅表面活性剂化合物的主链结构的聚硅氧烷氢化物具有式:

$\text{M}_F^*(\text{D}_F)_x(\text{D}_F'')_y\text{M}_F^*$,

其中

M_F^* 、 D_F 和 D_F'' 如上文所定义,x为0-200;y为2或更大;x+y为10至250;x对y的比率为2至50,导致形成如下通式的有机硅表面活性剂化合物:

$\text{M}^*\text{D}_x\text{D}_y''\text{M}^*$ (I),

其中

M^* 表示 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{RSiO}_{1/2}$;

D表示 $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{2/2}$;

D'' 表示 $(\text{CH}_3)\text{RSiO}_{2/2}$;和

x、y、x+y和x对y的比率如上文所定义,

和R为如前所描述的亲水性基团,优选地R表示聚醚取代基 R^* 。

[0027] 更优选地,在下式中

[0028] $\text{M}_F^*(\text{D}_F)_x(\text{D}_F'')_y\text{M}_F^*$,

M_F^* 仅表示 $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$,而 D_F 和 D_F'' 、x、y、x+y、以及x对y的比率如上文所定义,导致不带有末端疏水性基团的有机硅表面活性剂化合物。

[0029] 如上文描述的含氢化物的有机硅化合物是市售可得的,并且用于它们的合成的程序是本领域技术人员已知的。例如,在US 5489617 A中描述了经常被称为有机硅流体的含氢化物的有机硅化合物的合成。

[0030] 虽然具有聚醚取代基的各种有机硅化合物是市售可得的,例如以Momentive Performance Material的商标NIAX®,例如NIAX® L-895、L-865或L-580,但氢化甲硅烷化反应和提供为此所需的起始材料的方法是本领域技术人员已知的,并且公开于例如W02023/009390 A1、US 5489617 A和US 2009/0253817 A1中,其通过引用在此纳入。

[0031] 氢化甲硅烷化反应优选地为过渡金属催化的氢化甲硅烷化反应,典型地由铂化合

物例如 H_2PtCl_6 或Karstedt催化剂催化的氢化甲硅烷化反应,并且可在存在或不存在溶剂的情况下进行。氢化甲硅烷化反应通常以定量方式进行。

[0032] 有机硅表面活性剂根据其化学结构中的亲水性基团R的化学性质可分成非离子、阴离子、阳离子和两性离子(zwitterionic)有机硅表面活性剂。根据本发明,优选非离子有机硅表面活性剂。

[0033] 阳离子有机硅表面活性剂在基团R中含有阳离子结构基团,例如烷基季铵化合物、酰胺基季铵化合物和咪唑啉衍生的季铵化合物,阴离子有机硅表面活性剂在基团R中含有阴离子结构单元,例如磷酸酯盐、硫酸盐、羧酸盐、磺酸盐和磺基琥珀酰胺酯,并且两性或两性离子有机硅表面活性剂在基团R中含有具有阴离子和阳离子性质二者的结构,例如磷酸盐甜菜碱或甜菜碱基团。

[0034] 在非离子有机硅表面活性剂中,基团R不含任意阴离子或阳离子基团。基团R含有单元例如聚醚、烷醇酰胺、酯和糖苷,其中根据本发明,含有聚醚单元的基团R,在下文中也称为聚醚取代基 R^* ,是优选的。这样的有机硅表面活性剂一般被称为聚醚官能有机硅表面活性剂、聚醚有机硅表面活性剂、有机硅聚醚表面活性剂或硅氧烷-氧亚烷基共聚物表面活性剂。在本文中,这些术语和类似术语可互换使用。根据定义,含有两个或更多个醚部分-O- (即被两个有机基残基取代的氧原子)的任意有机基R被视为聚醚取代基 R^* 。

[0035] 更具体地,聚醚取代基 R^* 的基团的特征一般在于含有一个或多个聚环氧烷烃(polyalkylene oxide)单元,优选地选自环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)和环氧丁烷(BO)单元的聚环氧烷烃单元,其中聚醚取代基可含有一种、两种或三种类型的前述EO、PO和BO单元,而对单元的比例没有一般限制。

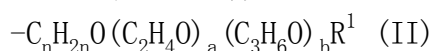
[0036] 附接到有机硅表面活性剂化合物的有机硅主链的聚醚取代基 R^* 的前体化合物、特别是烯基封端的聚酯是市售可得的,或者可通过在路易斯酸或碱的存在下将包含C-C双键的醇、特别是烯丙醇与一种或多种环氧烷烃、特别是与环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷中的一种、两种或三种组合以产生期望的具有末端羟基的聚醚来制备。环氧化物可以嵌段方式进料(block-fed)或沿醚链无规分布。然后典型地通过与烷基化或酰化试剂例如甲基卤化物或乙酸酐进一步反应而将所得聚醚封端。这样的程序在本领域中是常见的并且是本领域技术人员已知的,并且公开于例如US 4814409中,其通过引用在此纳入。

[0037] 在本发明的一种实施方式中,有机硅表面活性剂化合物A)包含两种或更多种不同类型的聚醚取代基 R^* ,优选地有机硅表面活性剂化合物A)含有两种不同类型的聚醚取代基 R^* 。

[0038] R^* 的类型可例如通过它们的分子量、醚基团的数量、环氧烷烃重复单元的数量和/或取代基的封端类型(例如通过烷氧基基团或通过烷酰基基团)而不同。

[0039] 在许多情况下,可用的聚醚的重复单元的数量和分子量不是完全均匀的,并且在这样的情况下,这样的前体和所得基团 R^* 的分子量由数均分子量指示。作为 R^* 基团的前体的聚醚化合物的数均分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)标准方法评估,其中它在适当校准后通过GPC测定,特别是用聚苯乙烯标准物。

[0040] 在根据本发明的一种优选的实施方式中,有机硅表面活性剂化合物A)的聚醚取代基 R^* 相同或不同,并且具有式:



其中

n 为2-10,

a 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基 R^* 的环氧烷烃残基的约30重量%至约100重量%的数;

b 为使得环氧丙烷残基占聚醚取代基 R^* 的环氧烷烃残基的约0重量%至约70重量%的数;

R^1 为C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团;

并且取代基 R^* 具有约200道尔顿至约6000道尔顿的数均分子量。

[0041] 数均分子量是指存在于有机硅表面活性剂中的基团 R^* 的质量的数量平均。因此,在有机硅表面活性剂中仅存在一种类型的基团 R^* 的情况下,取代基 R^* 的数均分子量等于这样的取代基 R^* 的质量。

[0042] 由于残基 R^* 通过氢化甲硅烷化反应而连接到表面活性剂主链,本领域技术人员清楚的是,残基 R^* 的质量 m_{R^*} (以道尔顿计) 等于相应的不饱和聚醚化合物的分子量 $m_{\text{不饱和聚醚}}$ 加1,因为在氢化甲硅烷化反应中,氢和有机硅主链的Si原子被添加到不饱和位点,主要是C-C双键。

[0043] 这由下式显示:

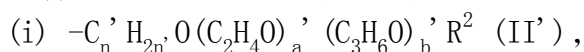
$$m_{R^*}[\text{道尔顿}] = m_{\text{不饱和聚醚}}[\text{道尔顿}] + 1 \text{ 道尔顿}$$

进一步优选地,在式(II)中, n 、 b 和 R^1 如上文定义的,和

聚醚取代基 R^* 中的“ a ”使得环氧乙烷残基占聚醚取代基 R 的环氧烷烃残基的约35重量%至约100重量%、优选地聚醚取代基 R^* 的环氧烷烃残基的40重量%至100重量%、更优选地70重量%至100重量%且甚至更优选地80重量%至100重量%。

[0044] 在根据本发明的另一种优选的实施方式中,有机硅表面活性剂化合物A)的聚醚取代基 R^* 为具有400道尔顿至4000道尔顿、优选地500道尔顿至3000道尔顿、甚至更优选地700道尔顿至2000道尔顿的数均分子量的聚醚取代基。

[0045] 在根据本发明的一种优选的实施方式中,有机硅表面活性剂化合物A)包含一个或多个选自具有式(II')的结构的聚醚取代基的组(i)的聚醚取代基 R^* :



其中

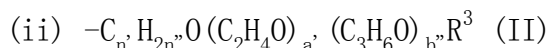
n' 为2-10;

a' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数;

b' 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数;

R^2 表示C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团;

以及一个或多个选自具有式(II')的结构的组(ii)的聚醚取代基 R^* :



其中

n 为2-10;

a' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数;

b' 为0至使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数;

R^3 表示C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团。

[0046] 进一步优选地,有机硅表面活性剂化合物A)包含一个或多个选自具有式(II')的结构的聚醚取代基的组(i)的聚醚取代基 R^* :

(i) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR^2$ (II'),其具有在2000道尔顿至6000道尔顿的范围内的质量,并且其中至少一种类型(i)的聚醚取代基 R^* 具有高于3000道尔顿的质量;

n' 为2-10;

a' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数;

b' 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数;

R^2 表示C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团;

以及一个或多个选自具有式(II')的结构的组(ii)的聚醚取代基 R^* :

(ii) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR^3$ (II''),其具有在350道尔顿至1800道尔顿的范围内的质量,并且其中

n'' 为2-10;

a'' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数;

b'' 为0至使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数;

R^3 表示C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团。

[0047] 其中,优选的是,存在于有机硅表面活性剂化合物A)中的所有聚醚取代基 R^* 选自类型(i)和(ii)的聚醚取代基。

[0048] 一般地,基团R(以及特别是 R^*)与硅氧烷主链之间的连接有两种方式,即Si-O-C型和Si-C型。前者在水性条件下不稳定且属于水解型;后者对水稳定且被称为非水解型。根据本发明,非水解型是优选的。

[0049] 根据本发明,硅氧烷主链优选地由如下通式表示:



其中

M^* 表示 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 或 $(CH_3)_2RSiO_{1/2}$;

D表示 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$;

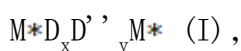
D' 表示 $(CH_3)RSiO_{2/2}$;

x为0-200;

y为2或更大;

$x+y$ 为10至250;x对y的比率为2至50;R为如前所述的亲水性基团,优选地R表示聚醚取代基 R^* 。

[0050] 在本发明的一种优选的实施方式中,一种或多种有机硅表面活性剂化合物A)具有式:



其中

M^* 表示 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 或 $(CH_3)_2R^*SiO_{1/2}$;

D表示 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$;

D' 表示 $(CH_3)R^*SiO_{2/2}$;

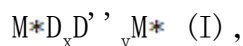
x为0-200;

y为2或更大;

x+y为10至250;x对y的比率为2至50;并且R*为聚醚取代基,其独立地选自相同或不同的-C_nH_{2n}O-基团起始的聚醚取代基,其中n为2-10。

[0051] 术语“-C_nH_{2n}O-基团起始的聚醚取代基”意指聚醚基团R*通过构成该聚醚取代基R*的非末端部分的n个碳原子的亚烷基基团的末端C原子连接至有机硅主链。

[0052] 在本发明的另外优选的实施方式中,一种或多种有机硅表面活性剂化合物A)具有式:



其中

M*表示(CH₃)₃SiO_{1/2}或(CH₃)₂R*SiO_{1/2};

D表示(CH₃)₂SiO_{2/2};

D'表示(CH₃)R*SiO_{2/2};

x为0-200;

y为2或更大;

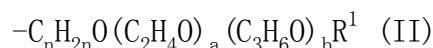
x+y为10至250;x对y的比率为2至50;并且R*为聚醚取代基,其独立地选自相同或不同的-C_nH_{2n}O-基团起始的聚醚取代基,其中n为2-10,并且取代基R*具有200道尔顿至6000道尔顿的数均分子量。

[0053] -C_nH_{2n}O-基团起始的聚醚取代基意指聚醚基团R*通过构成该聚醚取代基R*的非末端部分的n个碳原子的亚烷基基团的末端C原子连接至有机硅主链。

[0054] 其中,进一步优选的是,y为3至20、更优选地4至10,而M*、D和D'、x、x+y、x对y的比率和R*如上文所定义。

[0055] 在根据本发明的另一种优选的实施方式中,有机硅表面活性剂化合物A)的聚醚取代基R*中的一个或多个独立地由烷氧基基团或酰基基团封端、优选地由甲氧基基团或乙酰氧基基团封端。

[0056] 进一步优选地,根据本发明的有机硅表面活性剂、特别是由式(I)表示的有机硅表面活性剂化合物包含一个或多个式(II)的一般结构的聚醚取代基R*:



其中

n为2-10,

a为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基R*的环氧烷烃残基的约30重量%至约100重量%的数;

b为使得环氧丙烷残基占聚醚取代基R*的环氧烷烃残基的约0重量%至约70重量%的数;

R¹为C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团。还进一步优选地,其中取代基R*具有约200道尔顿至约6000道尔顿的数均分子量。

[0057] 在根据本发明的另一种优选的实施方式中,有机硅表面活性剂化合物A)具有下式:



其中

M^* 、D和D' 如上文所定义，

x为45至90、优选地55至80；

y为2至10、优选地3至9；

x+y为50至90、优选地55至85；x对y的比率为5至20、优选地7至15；

并且有机硅表面活性剂化合物A) 包含一个或多个选自具有式(II'') 的结构的组(iii)的聚醚取代基 R^* ：

(iii) $-C_{n'''}H_{2n'''}O(C_2H_4O)_{a'''}(C_3H_6O)_{b'''}R^4$ (II'')，

其中 n''' 为2至4、优选地3；

a''' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基 R^* 的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数；

b''' 为使得环氧丙烷残基占聚醚取代基 R^* 的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数；

R^4 表示甲基基团或乙酰基基团；

以及一个或多个选自具有式(II''') 的结构的组(iv)的聚醚取代基 R^* ：

(iv) $-C_{n''''}H_{2n''''}O(C_2H_4O)_{a''''}(C_3H_6O)_{b''''}R^5$ ，其中

n'''' 为2至4、优选地3；

a'''' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基 R^* 的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数；

b'''' 为0至使得环氧丙烷残基占聚醚 R^* 的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数；

R^5 表示甲基基团或乙酰基基团。

[0058] 根据该实施方式，优选的是，选自具有式(II'') 的结构的组(iii)的一个或多个聚醚取代基 R^* 具有在3500至6000道尔顿的范围内的质量，并且选自具有式(II''') 结构的组(iv)的一个或多个聚醚取代基 R^* 具有在350至1800道尔顿的范围内的质量。

[0059] 进一步优选的是，存在于有机硅表面活性剂化合物A) 中的所有聚醚取代基 R^* 选自来自组(iii)和(iv)的聚醚取代基。

[0060] 根据本发明，优选的是，一个或多个、更优选地所有聚醚取代基 R^* 、特别是具有式(II)的聚醚取代基直接键合至硅氧烷主链的一个或多个内部或末端Si原子，即以不可水解的方式。对于由式(I)表示的有机硅表面活性剂化合物，关于通式(II)的聚醚取代基 R^* ，这是隐含地清楚的。

[0061] 在本发明的一种实施方式中，有机硅表面活性剂组合物中的组分A) 的量为15.0重量%或更大，基于所述表面活性剂组合物的总重量计，优选地20.0重量%或更大、更优选地30.0重量%或更大、进一步优选地40.0重量%或更大、还更优选地50重量%或更大，基于所述表面活性剂组合物的总重量计。

[0062] 特别是在不存在稀释剂C) 的情况下，有机硅表面活性剂A) 通常是根据本发明的有机硅表面活性剂组合物的主要组分。

[0063] 表面活性剂效力增强剂B)

[0064] 根据本发明，表面活性剂效力增强剂为能够增强聚有机硅表面活性剂在PU泡沫形

成过程中的性能的任意化合物。这意味着将表面活性剂效力增强剂添加至在PU泡沫形成中使用的有机硅表面活性剂提供了泡沫块,其对纯的和高填充的泡沫配制物二者显示出改善的、更高的稳定化和更宽的加工宽容度,在所述配制物中具有较少的金属胶凝催化剂例如辛酸亚锡,并且提供了在柔性聚氨酯泡沫中具有更好的坚固性和拉伸强度的泡沫。这也意味着通过添加表面活性剂效力增强剂,减少了实现特定水平的参数(例如聚氨酯泡沫的稳定化或者柔性聚氨酯泡沫的坚固性或拉伸强度)所需的有机硅表面活性剂的量。根据本发明,表面活性剂效力增强剂优选为有机酸或基于有机酸的化合物。其中,根据本发明,“基于有机酸的化合物”为由有机酸通过成盐而形成的化合物,即有机酸盐,或通过酯化而形成的化合物,即有机酸酯。其中,由如本文中定义的有机酸形成的阴离子的阳离子抗衡离子不以特定方式限制。本发明的有机酸盐的优选阳离子为碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ ,特别是 Na^+ 和 K^+ ,碱土金属离子,特别是 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} ,和其它金属离子例如 Al^{3+} 、 Sn^{4+} 或者 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} ,以及铵阳离子 NH_4^+ 和有机取代的铵阳离子,特别是带有四个有机基基团、优选地烃基基团的季铵阳离子,例如 $\text{N}(\text{Me})_4^+$ 、 $\text{N}(\text{Et})_4^+$ 、 $\text{N}(\text{Bu})_4^+$,二甲基二烷基铵阳离子,二酯季铵阳离子(diester quats),磷(phosphonium)阳离子 PH_4^+ 和有机取代的磷阳离子、特别是带有四个有机基基团的季磷阳离子。

[0065] 在根据本发明的一种实施方式中,组分B)中的一种或多种为有机酸。

[0066] 根据本发明,所述有机酸选自具有至少一个酸性官能团A*的有机酸,其优选地选自:

$-\text{C}(=\text{O})(-\text{OH})$;
 $-\text{C}(=\text{S})(-\text{OH})$;
 $-\text{S}(=\text{O})_2(-\text{OH})$;
 $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2(-\text{OH})$;
 $-\text{S}(=\text{O})(-\text{OH})$;
 $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})(-\text{OH})$;
 $(-\text{O})_2\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$;
 $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(-\text{OH})$;
 $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})_2(-\text{OH})$;和
 $-\text{O}-\text{N}(=\text{O})(-\text{OH})$,和

优选地,所述至少一个酸性官能团为羧酸基团($-\text{C}(=\text{O})(-\text{OH})$)或磺酸基团($-\text{S}(=\text{O})_2(-\text{OH})$)、最优选地羧酸基团($-\text{C}(=\text{O})(-\text{OH})$)。

[0067] 这样的有机酸可具有通式(V):

$\text{R}^{**}-(\text{A}^*)_o$ (V),

其中 R^{**} 为有机基团例如任选地取代的芳族或脂族基团,其可具有最高达30个、优选地最高达20个、更优选地最高达12个碳原子,并且其可任选地包含除由酸性官能团A*提供的那些之外的另外的杂原子,例如卤素(F、Cl、Br、I)、O、N、S、P、Si、B等,并且其中任选的取代基优选地选自卤素(F、Cl、Br、I)、羟基、烷氧基、酰基、氰基、硝基等,并且其中酸性官能团A*如先前所定义,并且其中o为1至4、优选地1至3且更优选地1至2的整数。

[0068] 如前所定义,对应于有机酸的基于有机酸的化合物是通过成盐而由其获得的,其中基团A*通过脱去(abstraction)质子而形成阴离子,或通过酯化而由其获得的,其中官能

团A*的(-OH)基团形式上被有机基氧基基团、优选地烷氧基基团(-OR***)替代,其中R***为有机基团、优选地C1-C24烷基基团。

[0069] 所述有机酸可选自具有四个或更多个碳原子的有机酸,其选自连接至有机基团的羧酸、磺酸、亚磺酸、膦酸、次膦酸和磷酸,所述有机基团例如烷基、卤代烷基、全氟烷基、环烷基、烯基、芳基、芳烷基,或者取代的烷基、环烷基、烯基、芳基、芳烷基,任选地含有卤素(halide)例如F、Cl、Br、I、硝基基团、氰基基团、硫代氰基基团、羟基基团、巯基基团、烷氧基基团、烷硫基基团或芳基硫醇基团、酰基基团、羧酸酯或酸基团、磺酸酯或酸基团、以及磷酸酯或酸基团作为取代基。优选地,所述有机酸选自连接至如上定义的有机基团的羧酸、磺酸、亚磺酸、膦酸、次膦酸和磷酸,其中所述有机基团具有四个或更多个连续的碳原子,更优选地,所述有机基团为具有四个或更多个碳原子的烷基基团,最优选地,所述有机基团为具有四个或更多个碳原子的未取代的烷基基团。其中,羧酸是最优选的。

[0070] 在本发明的一种实施方式中,组分B)为含有4个或更多个碳原子、优选地6个或更多个碳原子、更优选地8个或更多个碳原子、甚至更优选地10个或更多个碳原子的有机酸、有机酸盐或有机酸酯。其中,碳原子的数量是指化合物的特定结构中存在的全部碳原子,即在有机酸盐的情况下,阴离子中和阳离子(如果存在的话)中的碳原子的数量合并。

[0071] 酸可为有机磺酸或有机亚磺酸,例如苯亚磺酸、4-十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸,卤代的例如氟代的或氯代的羧酸例如全氟丁酸、2-溴苯甲酸,基于磷的有机酸例如辛基膦酸、12-巯基十二烷基膦酸,羧酸例如草酸、丙酮酸、3-氧代丁酸、马来酸或富马酸、顺式或反式-1,2-环丙烷二羧酸和对苯二甲酸等,及其组合。进一步的实例包括:水杨酸、苹果酸、1-萘磺酸、4-羟基苯磺酸、1,5-萘二磺酸、10-樟脑磺酸、1-己烷磺酸、氨基乙磺酸、二苯基磷酸(磷酸二苯酯,diphenyl phosphate)、苯基膦酸、对硝基苯磺酸、及其组合。根据该方面的基于有机酸的化合物选自由前述有机酸形成的相应的盐或酯。

[0072] 根据本发明,优选的是,所述有机酸或基于有机酸的化合物选自羧酸、羧酸盐、羧酸酯、有机硫酸、有机硫酸盐、有机硫酸酯、有机磺酸、有机磺酸盐、有机磺酸酯、有机磷酸、有机磷酸盐、有机磷酸酯、有机膦酸、有机膦酸盐、有机膦酸盐。

[0073] 其中,进一步优选羧酸、羧酸酯和羧酸盐(即含有羧基-C(=O)O-的有机酸)的组作为表面活性剂效力增强剂。最优选类型的表面活性剂增强剂为羧酸。

[0074] 在根据本发明的一种优选的实施方式中,组分B)为具有4个或更多个碳原子、优选地6个或更多个碳原子的有机酸,更优选地具有6个或更多个碳原子的羧酸、甚至更优选地具有6个或更多个碳原子的单羧酸,或者组分B)为在阴离子部分中具有4个或更多个碳原子、优选地在阴离子部分中具有6个或更多个碳原子的有机酸盐,更优选地在阴离子部分中具有6个或更多个碳原子的羧酸盐、甚至更优选地在阴离子部分中具有6个或更多个碳原子的单羧酸盐,或者组分B)为在对应于有机酸的结构中具有4个或更多个碳原子、优选地在对应于有机酸的结构中具有6个或更多个碳原子的有机酸酯,更优选地在对应于有机酸的结构中具有6个或更多个碳原子的羧酸酯、甚至更优选地在对应于有机酸的结构中具有6个或更多个碳原子的单羧酸酯或二羧酸酯。

[0075] 在本文中,对于有机盐,仅考虑构成组分B)的盐的阴离子中存在的碳原子的数量,其由相应的有机酸通过去质子化而产生,即有机磺酸根或羧酸根阴离子的碳原子。关于有机酸酯,考虑对应于有机酸的结构中的碳原子的数量,这意味着由有机基氧基基团、特别是

烷氧基基团所包含的碳原子不考虑在内,所述基团在形成有机酸酯时形式上取代基础(underlying)有机酸的-OH-基团。例如,油酸甲酯总共具有19个碳原子,而对应于有机酸(在这种情况下为油酸)的结构中的碳原子的数量为18。

[0076] 在本发明的一种优选的实施方式中,组分B)中的一种或多种为羧酸、优选地单羧酸,或者羧酸盐、优选地单羧酸盐,或者羧酸酯、优选地单羧酸酯或二羧酸酯。

[0077] 羧酸

[0078] 如上文所定义,包含至少一个-C(O)OH基团(即至少一个羧基)的任意有机化合物被视为羧酸。

[0079] 在本发明的一种实施方式中,组分B)为脂族羧酸或芳族羧酸、优选地脂族羧酸、更优选地链烷酸。

[0080] 在本发明的一种优选的实施方式中,组分B)为具有4至30个碳原子、优选地具有6至24个碳原子、更优选地具有9至20个碳原子的链烷酸或链烯酸。其中,优选的是,羧酸选自饱和的、单不饱和的和双不饱和的脂肪酸,特别是己酸、辛酸、癸酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山萘酸、二十四烷酸(木蜡酸, lignoceric acid)、蜡酸、肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、十六碳烯酸(sapienic acid)、油酸、亚油酸、 α -亚油酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、芥酸和蓖麻油酸。

[0081] 根据本发明,优选的单羧酸选自C4至C24羧酸,特别是选自丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、亚油酸、 α -亚麻酸、 γ -亚麻酸、十九烷酸、花生酸、米德酸(mead's acid)、花生四烯酸、二十一烷酸、二十二烷酸、二十三烷酸和二十四烷酸、苯甲酸和4-甲氧基苯甲酸。羧酸也可选自二羧酸,优选地具有9个或更多个碳原子的二羧酸,特别是选自二羧酸癸二酸、二聚酸、氨基官能的二羧酸,和三羧酸,优选地具有13个或更多个碳原子的三羧酸,以及四羧酸,优选地具有16个或更多个碳原子的四羧酸。优选的二羧酸的实例为琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、十三烷二酸、十六烷二酸、马来酸、富马酸、戊烯二酸、粘康酸(muconic acid)、柠康酸、中康酸和衣康酸。

[0082] 如上所述,在本发明的一个方面,羧酸优选地选自脂肪酸。

[0083] 术语“脂肪酸”在本文中是指具有链状有机基基团的羧酸,其通常具有末端羧基,特别是具有末端羧基基团的非支化的脂族单羧酸。脂肪酸彼此的不同之处在于它们的碳原子的数量(链长),并且当提及不饱和脂肪酸时,还在于双键的数量和位置。脂肪酸可分类为具有最高达7个碳原子的短链脂肪酸、具有8至12个碳原子的中链脂肪酸、具有13至21个碳原子的长链脂肪酸和具有大于22个碳原子的极长链脂肪酸。具有末端羧基且不带有其它取代基的C7-C25脂肪酸是优选的。

[0084] 在本发明的另一种优选的实施方式中,组分B)为支化的或环状的链烷酸、优选地支化的链烷酸、更优选地具有5至24个碳原子的支化的链烷酸。

[0085] 在根据本发明的一种优选的实施方式中,组分B)为含有一个或多个季碳原子的羧酸、优选地含有一个或多个季碳原子的脂族羧酸、更优选地含有一个或多个季碳原子的无环链烷酸。

[0086] 已经发现含有季C原子(其为经由单键连接至四个其它碳原子的C原子)的羧酸是羧酸、特别是链烷酸的特别优选的组。

[0087] 其中,进一步优选的是,组分B)为具有5至20个碳原子的支化的烷基单羧酸,其含有一个或多个季碳原子、优选地在羧基团的 α 位含有季碳原子。甚至进一步优选地,组分B)选自C8-新链烷酸、C9-新链烷酸、C10-新链烷酸、C11-新链烷酸、C12-新链烷酸、C13-新链烷酸、C14-新链烷酸,其中新壬酸、新癸酸和新十一烷酸是优选的。

[0088] 羧酸盐

[0089] 如上文所定义,包含至少一个羧酸根阴离子,即至少一个去质子化的羧基($-C(=O)O^-$ 基团),的任意有机化合物被视为羧酸盐。根据本发明,上文以一般或特定形式提及的羧酸的所有盐也可根据本发明应用,并且根据本发明优选的羧酸的盐同样是优选的。

[0090] 其中,对用作由羧酸形成的阴离子的抗衡离子的阳离子没有限制。关于羧酸盐,与上述在有机酸盐中优选的相同的阳离子是优选的。

[0091] 因此,在本发明的一种实施方式中,组分B)为脂族羧酸盐或芳族羧酸盐、优选地脂族羧酸盐、更优选地链烷酸盐。还优选地,组分B)为在阴离子部分中具有4至30个碳原子、优选地在阴离子部分中具有6至24个碳原子、更优选地在阴离子部分中具有9至20个碳原子的链烷酸盐或链烯酸盐。

[0092] 在根据本发明的一种优选的实施方式中,组分B)为支化的或环状的链烷酸盐、优选地支化的链烷酸盐、更优选地在阴离子部分中具有5至24个碳原子的支化的链烷酸盐。

[0093] 在本发明的另一种优选的实施方式中,优选的是,组分B)为含有一个或多个季碳原子的羧酸盐、优选地含有一个或多个季碳原子的脂族羧酸、更优选地含有一个或多个季碳原子的无环链烷酸。

[0094] 羧酸酯

[0095] 如上文所定义,包含至少一个酯 $-C(=O)OR^{***}$ 基团(即至少一个形式上通过与醇 $R^{***}-OH$ 酯化而衍生自羧基的基团)的任意有机化合物被视为羧酸酯。

[0096] 根据本发明,上文以通用或特定形式提及的所有羧酸的酯也可根据本发明应用,并且根据本发明优选的羧酸的酯同样是优选的。关于有机基氧基基团 R^{***} 的结构,酯基不以特定方式受限,但优选地 R^{***} 为C1至C24烷基基团,其可为线性的、支化的或环状的。优选的基团 R^{***} 为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环戊基、环己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基和十二烷基基团,其中甲基、乙基和丙基基团是特别优选的。因此,在本发明的一种实施方式中,组分B)为脂族羧酸酯或芳族羧酸酯、优选地脂族羧酸酯、更优选地链烷酸酯。

[0097] 在本发明的一种优选的实施方式中,组分B)为在对应于有机酸的结构中具有4至30个碳原子、优选地在对应于有机酸的结构中具有6至24个碳原子、更优选地在对应于有机酸的结构中具有9至20个碳原子的链烷酸酯或链烯酸酯。在本发明的另一种优选的实施方式中,组分B)为线性的或支化的链烷酸酯、优选地线性的链烷酸酯、更优选地在对应于有机酸的结构中具有5至24个碳原子的线性的链烷酸酯、甚至更优选地在对应于有机酸的结构中具有5至24个碳原子的线性的单或二链烷酸酯。

[0098] 在本发明的一种实施方式中,组分B)以如下量包含在组合物中:基于所述表面活性剂组合物的总重量计0.01至70重量%、优选地基于所述表面活性剂组合物的总重量计0.2至20重量%。根据该实施方式,优选的是,当组分A)对B)的比率(w/w)进一步在100:1至2:1、优选地50:1至3:1、更优选地20:1至4:1、甚至更优选地15:1至5:1的范围内。

[0099] 在本发明的另一种实施方式中,组分B)在有机硅表面活性剂组合物中的量为0.02至50重量%、优选地0.5至25重量%、更优选地1.0至10重量%、甚至更优选地1.5至8重量%且还更优选地2.5至7重量%,基于所述有机硅表面活性剂组合物的组分A)、B)和C)的总重量计。

[0100] 稀释剂C)

[0101] 此外,根据本发明,稀释剂为除组分A)和B)之外的任意液体化合物或化合物的液体混合物。优选地,稀释剂与A)、B)二者、以及组合的A)和B)完全混溶,更优选地以任意比例混溶。

[0102] 根据本发明的稀释剂C)的类型的实例为水,醇,特别是链烷醇、二元醇和多元醇,特别是二羟基化的和多羟基化的烷烃,单醚、二醚和聚醚,特别是烷基和亚烷基二醚和聚醚,脂族和芳族烃,特别是烷烃和烷基化的苯基化合物,卤代烃,特别是部分或全卤化的烷烃以及部分或全卤化的烷基化的苯基化合物,酮,有机酰胺,有机腈,有机亚砷和有机碳酸酯。因此,在本发明的一种实施方式中,稀释剂C)选自水,一元醇、二元醇或多元醇,单醚、二醚或聚醚,脂族和芳族烃,和卤代烃,特别是部分或全卤化的烷烃以及部分或全卤化的烷基化的苯基化合物,酮,酰胺,腈,亚砷,或有机碳酸酯,或者其两种或更多种的组合。

[0103] 在本发明的一种优选的实施方式中,稀释剂C)与A)和B)完全混溶,优选地其中稀释剂C)为具有最高达40个醚基团的单醚或聚醚、更优选地具有最高达8个醚基团的单醚或聚醚。

[0104] 关于完全混溶性的要求,注意,完全混溶性首先是指其中表面活性剂化合物A)和化合物B)在室温(20℃)下为液体化合物,并且可通过稀释剂C)以任意混合比稀释以获得均匀混合物的情况。在化合物A)和/或特别是化合物B)在室温(20℃)下为固体的情况下,例如当组分B)为固体有机酸盐时,认为当在室温(20℃)下如下情况时,得到完全混溶性:至少100 g的组分A)和/或B)可完全溶解在1 L的稀释剂中、优选地大于200 g/L、更优选地大于300 g/L、还更优选地大于500 g/L、甚至更优选地大于750 g/L、甚至进一步优选地大于1000 g/L且最优选地大于1500 g/L。优选的稀释剂为聚环氧烷、多元醇、二醇,特别是选自己二醇、二丙二醇、二乙二醇、单丙二醇、单乙二醇、甲基戊二醇、甲基丙二醇的二醇。

[0105] 在根据本发明的一种优选的实施方式中,稀释剂C)包含单或聚醚醇、优选地二醇醚,进一步优选地,稀释剂C)为单或聚醚醇、特别是二醇醚。具体地,优选的是,稀释剂C)包含乙二醇醚或丙二醇醚、优选地二丙二醇,进一步优选地稀释剂C)为乙二醇醚或丙二醇醚、特别是二丙二醇。

[0106] 在本发明的一种实施方式中,组合物包含一种或多种稀释剂C),其中优选地,稀释剂的量为20重量%或更大、更优选地35重量%或更大、甚至更优选地50重量%或更大、仍更优选地65重量%或更大、进一步更优选地75重量%或更大且最优选地85重量%或更大,基于所述表面活性剂组合物的总重量计。

[0107] 表面活性剂组合物

[0108] 对于有机硅表面活性剂组合物在PU泡沫形成组合物中的应用,考虑到可加工性,高度粘稠的有机硅表面活性剂组合物是不合适的。在本发明的一种实施方式中,表面活性剂组合物的粘度为在25℃下低于5000 cSt、优选地在25℃下低于4000 cSt、更优选地在25℃下低于3000 cSt、甚至更优选地在25℃下低于2500 cSt且最优选地在25℃下低于2000 cSt,如通过毛细管粘度法测定的。

[0109] 根据本发明,表面活性剂组合物可通过混合组分A)、B)和C) (如果存在的话)以及任选的添加剂来制备,其中对于添加顺序或用于混合的装置没有限制。通常,可使用所有类型的商业和工业混合器,例如鼓式混合器、带式共混器(ribbon blender)、行星式混合器、桨式混合器、或者配备有搅拌器的任意容器或罐。

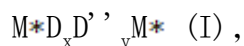
[0110] 混合物也可通过在容器中混合组分、封闭容器并将其手动或在振荡器中振荡来制备。

[0111] 在本发明的一种实施方式中,组分A)和B)合计达所述组合物的总重量的20重量%或更大、优选地达所述组合物的总重量的大于25重量%或更多大、更优选地所述组合物的总重量的30重量%或更多大、甚至更优选地达有机硅表面活性剂组合物的组分A)、B)和C)的总重量的35重量%或更大。

[0112] 在本发明的一种优选的实施方式中,组分A)和B)合计达所述组合物的总重量的100重量%。

[0113] 在本发明的另一种实施方式中,组分A)、B)和C)合计达所述组合物的总重量的70重量%或更大、优选地达所述组合物的总重量的大于80重量%或更大、更优选地所述组合物的总重量的85重量%或更大、甚至更优选地达所述组合物的总重量的90重量%或更大且最优选地有机硅表面活性剂组合物的总重量的95重量%或更大。优选地,组分A)、B)和C)合计达表面活性剂组合物总重量的100重量%。

[0114] 在本发明的一种优选的实施方式中,在有机硅表面活性剂组合物中,有机硅表面活性剂化合物A)具有式(I):



其中

M^* 、D和D'如上文所定义,

x为45至90、优选地55至80;

y为2至10、优选地3至9;

x+y为50至90、优选地55至85;x对y的比率为5至20、优选地7至15;

并且有机硅表面活性剂化合物A)包含一个或多个选自具有式(II')的结构的聚醚取代基的组(i)的聚醚取代基 R^* : $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR^2$ (II'),具有在2000道尔顿至6000道尔顿的范围内的质量,并且其中至少一个类型(i)的聚醚取代基 R^* 具有3000以上的分子量;

n' 为2-10;

a' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数;

b' 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数;

R^2 表示C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团;

和/或一个或多个选自具有式(II')的结构的组(ii)的聚醚取代基 R^* :

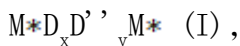
(ii) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR^3$ (II''),具有在350道尔顿至1800道尔顿的范围内的质量,并且其中

n'' 为2-10;

a'' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数;

b' 为0至使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数；
 R^3 表示C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团，
 组分B) 为羧酸、羧酸盐或羧酸酯，优选地羧酸，
 并且所述组合物任选地包含稀释剂C)，其优选地为二醇醚、最优选地二丙二醇。

[0115] 在本发明的另一种优选的实施方式中，有机硅表面活性剂化合物A) 具有式(I)：



其中

M^* 、D和D' 如上文所定义，

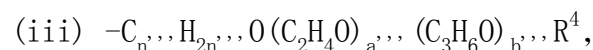
x为45至90、优选地55至80；

y为2至10、优选地3至9；

x+y为50至90、优选地55至85；x对y的比率为5至20、优选地7至15；

并且有机硅表面活性剂化合物A) 包含一个或多个选自具有式(II'') 的结构

(iii) 的聚醚取代基 R^* ：



其中 n' 为2至4、优选地3；

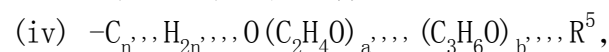
a' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数；

b' 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数；

R^4 表示甲氧基基团、乙酰氧基基团或丁氧基基团；

以及一个或多个选自具有式(II''') 的结构

(iv) 的聚醚取代基 R^* ：



其中 n''' 为2至4、优选地3；

a''' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数；

b''' 为0至使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数；

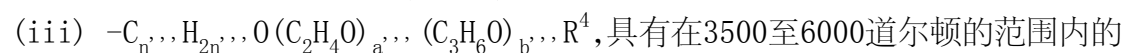
R^5 表示甲氧基基团、乙酰氧基基团或丁氧基基团，

组分B) 为有机酸，其中有机酸B) 为具有5至24个碳原子的烷基羧酸、优选地具有5至24个碳原子的支化的烷基羧酸，更优选地选自C8-新链烷酸、C9-新链烷酸、C10-新链烷酸、C11-新链烷酸、C12-新链烷酸、C13-新链烷酸、C14-新链烷酸，最优选地新癸酸，

并且其中所述组合物任选地包含稀释剂C)，其优选地为二醇醚、最优选地二丙二醇。

[0116] 更优选地，根据该实施方式，其中有机硅表面活性剂化合物A) 包含一个或多个选自具有式(II'') 的结构

(iii) 的聚醚取代基 R^* ：



n' 为2至4、优选地3；

a' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数；

b' ' ' 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数;

R⁴表示甲氧基基团、乙酰氧基基团或丁氧基基团;

以及一个或多个选自具有式(II' ' ' ')的结构(iv)的聚醚取代基R*:

(iv) $-C_n \dots H_{2n} \dots O(C_2H_4O)_a \dots (C_3H_6O)_b \dots R^5$, 具有在350至1800道尔顿的范围内的质量;

n' ' ' ' 为2至4、优选地3;

a' ' ' ' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数;

b' ' ' ' 为0至使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数;

R⁵表示甲氧基基团、乙酰氧基基团或丁氧基基团。

[0117] 根据该实施方式,进一步优选地,存在于有机硅表面活性剂化合物A) 中的所有聚醚取代基R*均选自来自组(iii)和(iv)的聚醚取代基。

[0118] 在本发明的一种实施方式中,有机硅表面活性剂组合物包含:

20-80重量%的有机硅表面活性剂化合物A),

1-8重量%的组分B),和

12-79重量%的稀释剂C),各自基于所述表面活性剂组合物的总重量计,和

组分A)、B)和C)合计达所述表面活性剂组合物的95重量%或更大、优选地达100重量%。

[0119] 其中,优选地组分B)为有机酸B)、更优选地如上所述的羧酸。

[0120] 在本发明的另一种优选的实施方式中,组分A)对B)的比率(w/w)在100:1至2:1、优选地50:1至3:1、更优选地20:1至4:1、甚至更优选地15:1至5:1的范围内。

[0121] 本发明的一个方面涉及用于制备根据以上描述的表面活性剂组合物的方法,包括将组分A)、B)和任选地C)混合的步骤。如前所述,通常,可使用本领域技术人员已知的所有类型的商业和工业混合器,例如鼓式混合器、带式共混器、行星式混合器、桨式混合器、或者配备有搅拌器的任意容器或罐。混合物也可通过在容器中混合组分、封闭容器并将其手动或在振荡器中振荡来制备。优选地,混合过程产生没有固体或相分离的均匀表面活性剂组合物。

[0122] 本发明的一个方面涉及如前所述的根据本发明的表面活性剂组合物在聚氨酯泡沫、特别是柔性聚氨酯泡沫的生产中的用途。其中,优选地,表面活性剂组合物用作聚氨酯泡沫形成组合物(聚氨酯泡沫由其形成)的组分。

[0123] 根据本发明,优选的是,当组合PU泡沫形成组合物的组分时,添加如本文中描述的表面活性剂组合物作为配制物。替代地,当通过分别添加组分形成PU泡沫形成组合物时,可组合有机硅表面活性剂组合物的组分。

[0124] 根据本发明,在用于生产聚氨酯泡沫的方法中,将如上所述的表面活性剂组合物与至少一种多元醇和至少一种异氰酸酯化合物组合。因此,在本发明的一种实施方式中,用于生产聚氨酯泡沫的方法包括将如上所述的表面活性剂组合物与至少一种异氰酸酯和至少一种多元醇组合的步骤。如上所述,组分A)、B)和C)可单独添加。

[0125] 虽然对组合表面活性剂组合物、多元醇、异氰酸酯和用于形成聚氨酯泡沫的其它

任选的组分和添加剂例如催化剂、溶剂、填料和其它加工助剂的顺序没有特别限制,但优选的是,在添加催化剂和异氰酸酯之前组合表面活性剂组合物和多元醇。更优选的是,在添加催化剂之前,组合并混合表面活性剂组合物、多元醇、任选的填料和/或溶剂和其它添加剂,随后添加异氰酸酯。通过这样的方法,获得了包含如上所述的有机硅表面活性剂组合物的聚氨酯泡沫。

[0126] 通过将本发明的表面活性剂组合物、多元醇、异氰酸酯和优选的催化剂和其它添加剂组合,形成聚氨酯泡沫。

[0127] 在根据本发明的一个方面,聚氨酯泡沫形成组合物包含:

- (a) 一种或多种多元醇;
- (b) 一种或多种多异氰酸酯;
- (c) 一种或多种催化剂;
- (d) 水
- (e) 如本文中描述的本发明的有机硅表面活性剂组合物,
- (f) 和任选的其它添加剂和辅助化合物。

[0128] 在这样的聚氨酯泡沫形成组合物中,发泡加工比没有根据本发明施加的表面活性剂效力增强剂的那些更稳定,如通过较小的沉降值所指示的,且没有开裂问题。

[0129] 此外,由根据本发明的以上组合物形成的聚氨酯泡沫的物理性能优于没有表面活性剂效力增强剂的那些聚氨酯泡沫,如通过相对较低的密度、高的硬度(CFD)和均匀的泡沫所指示的,如通过相对较低的密度差和低的CFD差所示的。此外,在由根据本发明的上述泡沫形成组合物形成的聚氨酯泡沫中,聚氨酯泡沫的较高硬度由较低的气流值指示。较低的气流导致较高的硬度,因为聚氨酯泡沫支柱和泡孔壁可变得更厚。观察到较低的气流,而泡沫的其它性质没有受到显著影响,并且实现了硬度改善。

[0130] 在本发明的一种优选的实施方式中,在上述聚氨酯泡沫形成组合物中,本发明的有机硅表面活性剂组合物以基于多元醇组分的总重量计约0.1至7.0重量份的量存在。

[0131] 在本发明的另一种优选的实施方式中,有机硅表面活性剂组合物的量使得聚氨酯发泡组合物中所含的有机酸B) 的量为基于多元醇组分的总重量计约0.01至1.0重量份,并且有机硅表面活性剂组合物中所含的有机硅表面活性剂化合物A) 的量为基于多元醇组分的总重量计约0.099至6.99重量份。

[0132] 在本发明的另一种优选的实施方式中,当使聚氨酯泡沫形成组合物发泡时,获得的PU泡沫样品的CFD顶部-底部差为15%或更小。

[0133] “CFD差”,也称为“CFD顶部-底部差”,是指在根据ISO3386/1对取自聚氨酯块的顶部泡沫样品和底部泡沫样品(各自具有10 cm × 10 cm的底和5 cm的高度)的CFD值测量中在40%时以百分比计的数值差,通过表达式[(较高CFD值-较低CFD值)/平均值] × 100计算。术语“平均值”为“较高CFD值”和“较低CFD值”的平均值(二者之和除以2)。其中,视为“顶部”泡沫样品的泡沫样品是指从泡沫块的顶部表面下方约3 cm且从那里向下5 cm的位置获取的样品,并且视为“底部”泡沫样品的泡沫样品是指从聚氨酯块的底部上方约3 cm且从那里向上5 cm的位置获取的样品。从中获取样品的泡沫块通过如下获得:混合PU泡沫形成组合物的组分,并将液体泡沫倒入到20 × 20 × 20 cm纸盒中,随后在强制通风烘箱中固化上升完成的泡沫15分钟,并冷却24小时,之后收集泡沫样品。

[0134] 由上述聚氨酯泡沫形成组合物,获得根据本发明的聚氨酯泡沫。如前所述,这些泡沫优选地显示出15%或更小的CFD顶部-底部差。

[0135] 根据本发明的该方面的聚氨酯泡沫形成组合物的组分进一步描述如下:

多元醇(a)

多元醇(a)包括在聚氨酯且特别是聚氨酯泡沫的制造中使用的单一多元醇及其混合物(参见例如Polyurethanes Science, Technology, Markets, and Trends, Mark F. Sonnenschein, Ph.D, Wiley 2015)。多元醇(a)以至少95重量%的商业纯度等级使用。

[0136] 组分(a)的运动粘度优选地在约200至6500 cSt (25°C)、优选地约300至约1000 cSt (25°C)的范围内。

[0137] 作为多元醇(a),可使用例如聚醚多元醇、聚酯多元醇、共聚物多元醇(也称为接枝多元醇)。典型地,多元醇(a)为具有约10至约700的羟基数的多元醇[参见例如Mihail lonescu的Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Technology LTD. (2005)]。可用于本发明的组合物中且用于制造聚氨酯、特别是经由一次发泡程序的多元醇是本领域中目前用于制备柔性块状泡沫、柔性模塑泡沫、半柔性泡沫和硬质泡沫的任意类型。这样的多元醇在环境温度和压力下通常为液体,并且包括具有在约15至约700的范围内的羟值的聚醚多元醇和聚酯多元醇。对于柔性泡沫,羟基数优选地在约20至约60之间,对于半柔性泡沫,羟基数优选地在约100至约300之间,并且对于硬质泡沫,羟基数优选地在约250至约700之间。对于柔性泡沫,多元醇的优选官能度,即每分子多元醇的平均羟基数,为约2至约4且最优选地约2.3至约3.5。对于硬质泡沫,优选的官能度为约2至约8且最优选地约3至约5。本发明的组合物包括例如以下非限制性类别的多元醇中的任一种作为多元醇(a):

(1) 衍生自多羟基烷烃与一种或多种环氧烷烃例如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应的聚醚多元醇;

(2) 衍生自高官能度醇、糖醇、糖类和/或高官能度胺(如果期望,与低官能度醇和/或胺共混)与环氧烷烃例如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应的聚醚多元醇;

(3) 衍生自磷酸和多磷酸与环氧烷烃例如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应的聚醚多元醇;

(4) 衍生自聚芳族醇与环氧烷烃例如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应的聚醚多元醇;

(5) 衍生自四氢呋喃的开环聚合反应的聚醚多元醇;

(6) 衍生自氨和/或胺与环氧烷烃例如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应的聚醚多元醇;

(7) 衍生自多官能引发剂例如二醇与羟基羧酸或其内酯例如羟基己酸或 ϵ -己内酯的反应的聚酯多元醇;

(8) 衍生自草酸酯和二胺例如肼、乙二胺等直接地在聚醚多元醇中的反应的聚草酰胺多元醇(聚草氨酸酯多元醇,polyoxamate polyol);

(9) 衍生自二异氰酸酯和二胺例如肼、乙二胺等直接地在聚醚多元醇中的反应的聚脲多元醇。

[0138] 对于柔性泡沫,优选类型的多羟基烷烃的环氧烷烃加合物为脂族三醇例如甘油、

三羟甲基丙烷等的环氧乙烷和环氧丙烷加合物。对于硬质泡沫,优选类别的环氧烷烃加合物为氨、甲苯二胺、蔗糖和苯酚-甲醛-胺树脂(曼尼希碱)的环氧乙烷和环氧丙烷加合物。接枝多元醇或聚合物多元醇广泛用于柔性泡沫的生产中,并且与标准多元醇一起为可用于本发明中的多元醇的优选类型之一。聚合物多元醇例如在以上多元醇1)至5)且更优选地类型1)的多元醇中含有聚合物的稳定分散体的多元醇。可用于本发明中的其它聚合物多元醇为聚脲多元醇和聚草酰胺多元醇。优选使用聚酯醇和/或聚醚醇作为多元醇(a)。聚醚醇和/或聚酯醇的平均羟基官能度一般为1.9至8、优选地2.4至6、特别优选地2.6至4。在聚醚醇的情况下,假定起始剂分子的羟基官能度来计算平均官能度。多元醇(a)合适地具有一般大于20 mg KOH/g、优选地大于30 mg KOH/g、特别优选地大于40 mg KOH/g的羟值。一般地,已经发现700 mg KOH/g、优选地600 mg KOH/g、特别地500 mg KOH/g、非常特别地400 mg KOH/g为羟值的适当上限。上文指示的OH值涉及多元醇(a)的总量,其不排除混合物的各个成分具有更高或更低的值。多元醇(a)的数均分子量优选地大于400 g/mol。组分(a)优选地包含聚醚多元醇,其通过已知方法生产,例如由一种或多种在亚烷基中具有2至4个碳原子的环氧烷烃通过阴离子聚合,使用碱金属氢氧化物例如氢氧化钠或氢氧化钾或者碱金属醇盐例如甲醇钠、乙醇钠或乙醇钾或异丙醇钾作为催化剂且添加至少一种包含2至8个、优选地3至8个结合形式(bound form)的反应性氢原子的起始剂分子,或者通过阳离子聚合,使用路易斯酸例如五氯化锑、氟化硼醚合物等或者漂白土作为催化剂。合适的环氧烷烃例如四氢呋喃、1,3-环氧丙烷、1,2-或2,3-环氧丁烷、氧化苯乙烯,且优选地环氧乙烷和1,2-环氧丙烷。环氧烷烃可单独地使用、连续交替地使用或作为混合物使用。可能的起始剂分子为醇例如甘油、三羟甲基丙烷(TMP)、季戊四醇,糖化合物例如蔗糖、山梨糖醇,以及胺例如甲胺、乙胺、异丙胺、丁胺、苄胺、苯胺、甲苯胺、甲苯二胺(TDA)、萘胺、乙二胺(EDA)、二亚乙基三胺、4,4'-亚甲基二苯胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。此外,甲醛、苯酚和二乙醇胺或乙醇胺,甲醛、烷基酚和二乙醇胺或乙醇胺,甲醛、双酚A和二乙醇胺或乙醇胺,甲醛、苯胺和二乙醇胺或乙醇胺,甲醛、甲酚和二乙醇胺或乙醇胺,甲醛、甲苯胺和二乙醇胺或乙醇胺,以及甲醛、甲苯二胺(TDA)和二乙醇胺或乙醇胺等的缩合产物可用作起始剂分子。优选使用甘油、蔗糖、山梨糖醇和TDA作为起始剂分子。这样的多元醇可例如以商标Voranol®从Dow Corning市售获得,例如VORANOL™ 3322多元醇(标称3400分子量,杂聚物三醇),以及其它,例如RENUVA™ FF 60、VORANOL™ 3010、VORANOL™ 3010A、VORANOL™ 3011、VORANOL™ 3022J、VORANOL™ 3322、VORANOL™ 3535、VORANOL™ 4730-N、VORANOL™ 8010、VORANOL™ 8010A、VORANOL™ 8010G、VORANOL™ 8022、VORANOL™ 8136、VORANOL™ 8322、VORANOL™ 8595、VORANOL™ WK 3138、VORANOL™ WL 4010、VORANOL™ 3136、DWJ 4001.01 DEV、VORALUX™ HF 505、VORALUX™ HN 395、VORANOL™ 4150、VORANOL™ 6150、SPECFLEX™ 334-028、VORALUX™ HK 643、VORALUX™ HT 760、VORALUX™ HT 762、VORALUX™ HT 767、VORALUX™ HT 1080、VORANOL™ 8150、VORANOL™ WK 3140、VORANOL™ WK 8140、VORANOL™ WL 4099。

[0139] 多异氰酸酯(b)

[0140] 可用于本发明的聚氨酯泡沫形成方法中的多异氰酸酯(b)为含有至少两个异氰酸酯基团的有机化合物,并且一般将为任意已知的芳族或脂族多异氰酸酯。合适的有机多异氰酸酯(b)包括例如烃二异氰酸酯(例如亚烷基二异氰酸酯和亚芳基二异氰酸酯),例如亚

甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)以及2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI),以及已知的三异氰酸酯和多亚甲基多(亚苯基异氰酸酯)(也称为聚合或粗MDI)。对于柔性和半柔性泡沫,优选的异氰酸酯一般为例如2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)以分别约80%和约20%以及分别约65%和约35%的重量比的混合物,基于TDI的组合物的总重量计;TDI和聚合MDI优选地以约80%TDI和约20%的粗聚合MDI至约50%TDI和约50%粗聚合MDI的重量比的混合物,基于组合物的总重量计;以及MDI类型的所有多异氰酸酯。对于硬质泡沫,优选的异氰酸酯为例如MDI类型且优选地粗聚合MDI的多异氰酸酯。相对于配制物中的其它材料的量,所使用的泡沫配制物中包括的多异氰酸酯的量以“异氰酸酯指数”描述。“异氰酸酯指数”意指所使用的多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多异氰酸酯的理论上所需的化学计算量乘以一百(100)[参见例如Oertel, Polyurethane Handbook, 出处同上(ibid.)]。用于本发明的方法中的反应混合物中的异氰酸酯指数一般在60和140之间。更通常地,异氰酸酯指数为:对于柔性TDI泡沫,通常在80和130之间;对于模塑TDI泡沫,通常在90和105之间;对于模塑MDI泡沫,最经常在70和90之间;并且对于硬质MDI泡沫,一般在90和130之间。聚异氰脲酸酯硬质泡沫的一些实例在高达250-400的指数下生产。

[0141] 催化剂(c)

[0142] 作为聚氨酯发泡添加剂,本发明的聚氨酯泡沫形成组合物包含一种或多种催化剂。催化剂可包括本领域中已知作为聚氨酯形成中的催化剂的任意合适的催化剂或催化剂的混合物。合适的催化剂的实例包括但不限于凝胶化胺催化剂,例如三亚乙基二胺;胺发泡催化剂,例如双(二甲基氨基乙基)醚;和金属催化剂,例如辛酸亚锡或辛酸铋等,如下文更详细描述。

[0143] 胺催化剂

[0144] 特别优选的添加剂包括用于形成多异氰酸酯加聚产物的胺催化剂,例如不同于用于聚氨酯形成的异氰酸酯反应性化合物的胺。例如,这样的催化剂包括烷基胺例如双(2-二甲基氨基乙基)醚、N,N-二甲基环己胺、N,N,N',N',N"-五甲基二亚乙基三胺、N,N,N',N',N"-五甲基二亚丙基三胺、三亚乙基二胺;乙醇胺,例如2-氨基乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二乙基乙醇胺、N-甲基乙醇胺、N-乙基乙醇胺、二异丙胺、双(2-羟丙基)胺、2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙醇、1-[双[3-(二甲基氨基)丙基]氨基]-2-丙醇、3-二甲基氨基-N,N-二甲基丙酰胺、N,N'-二吗啉代(morpholino)二乙基醚、N,N'-二甲基哌嗪、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、2-[[2-(二甲基氨基)乙基]甲基氨基]乙醇、3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙胺)、3-(二甲基氨基)-1-丙胺、3-(二乙基氨基)-1-丙醇、1-(3-羟丙基)吡咯烷、1-(2-羟丙基)吡咯烷、1-(2-羟乙基)吡咯烷、1-(2-羟乙基)哌啶、1-(3-羟丙基)哌啶、1-(2-羟丙基)哌啶、1-(3-氨基丙基)吡咯烷、1-(2-氨基乙基)吡咯烷、1-(3-氨基丙基)哌啶、1-(2-氨基乙基)哌啶、1-(1-吡咯烷基(pyrolidiny1))-2-丙胺、1-(哌啶-1-基)丙2-胺、N-甲氧基乙基吗啉、N-甲基咪唑、1-(3-氨基丙基)咪唑、2-[2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙基-甲基氨基]乙醇、N-甲基二环己胺、3-[[3-(二甲基氨基)丙基]甲基氨基]丙醇、三(二甲基氨基丙基)胺、2-[[3-(二甲基氨基)丙基]甲基氨基]乙醇、N,N,N',N'-四甲基-六亚甲基二胺、N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺、2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚、1,3,5-三(二甲基氨基丙基)-六氢三嗪、N,N-二甲基苄胺、1,8-二氮杂双环5,4,0十一碳烯7、N-甲

基-N'-(2-二甲基氨基)乙基-哌嗪、N,N'-双[3-(二甲基氨基)丙基]脲、N-[3-(二甲基氨基)丙基]脲、N,N,N',N'-四(2-羟丙基)亚乙基二胺和N,N,N',N'-四(2-羟乙基)亚乙基二胺。优选的胺包括烷基胺例如双(2-二甲基氨基乙基)醚、N,N-二甲基氨基丙胺、N,N-二甲基环己胺、N,N,N',N',N''-五甲基二亚乙基三胺、三亚乙基二胺、乙醇胺例如二乙醇胺、2(2-二甲基氨基乙氧基)乙醇、N-[2-(二甲基氨基)乙基]-N-甲基乙醇胺、二甲基乙醇胺,或其它胺例如3-二甲基氨基-N,N-二甲基丙酰胺和N-乙基吗啉、三乙醇胺、2-二甲基氨基乙醇、N,N-二甲基氨基丙胺、二乙醇胺、三甲胺、三亚乙基二胺、双(2-二甲基氨基乙基)醚。这样的胺催化剂是市售可得的,例如,如以下中显示的:2,4,6-三(二甲基氨基甲基)苯酚(DABCO TMR-30;JEFFCAT TR30;RC Catalyst 6330)、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺(TMBDA)、N,N-二甲基环己胺(POLYCAT 8;JEFFCAT DMCHA)、N,N-二乙基乙醇胺(DEEA)、N-乙基吗啉(JEFFCAT NEM;TOYOCAT NEM;RC Catalyst 6072)、1-氮杂双环[2.2.2]辛烷(QUINICLIDINE)、三乙醇胺(TEA)、N,N,4-三甲基-1-哌嗪乙胺(TOYOCAT-NP)、N,N'-二甲基哌嗪(JEFFCAT DMP;RC Catalyst 6117)、二甲基乙醇胺(DABCO DMEA;JEFFCAT DMEA)、N-甲基吗啉(JEFFCAT NM;RC Catalyst 101)、N,N-二甲基氨基丙胺(DMAPA;TOYOCAT RH2)、N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺(TMEDA;TOYOCAT-TE;JEFFCAT TMEDA)、1,3-双(二甲基氨基)丙烷、N,N,N',N'-四甲基六亚甲基二胺(TMEDA;TOYOCAT-MR)、二乙醇胺(DABCO DEOA-LF;DEOA LFG;DEA)、二甲基十二烷基胺(DM-12D)、N,N-二甲基十六烷基胺(DM-16D;DABCO B-16)、三乙胺(ACCURE C (Allied)、N,N-二异丙基乙醇胺(DIEA)、乙醇胺(单乙醇胺) EA (MEA)、三亚乙基二胺(TEDA;NIAx A-100、DABCO Crystal;RC Catalyst 105;JEFFCAT TD-100;TOYOCAT TEDA;RC Catalyst 104)、4-丁基-吗啉(NBM)、2(2-二甲基氨基乙氧基)乙醇(PAK-LOC V;JEFFCAT ZR-70)、1,2-二甲基咪唑(DIME 12)、N-[2-(二甲基氨基)乙基]-N-甲基乙醇胺(DABCO T;TOYOCAT RX55)、N,N,N',N',N''-五甲基二亚乙基三胺(POLYCAT 5;TOYOCAT DT;JEFFCAT PMDETA)、双(2-二甲基氨基乙基)醚(NIAx A-99;DABCO BL-19;TOYOCAT ETS;JEFFCAT ZF-20;RC Catalyst 6433)、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-1,4-苯二胺(TENAMENE 4)、N-[3-(二甲基氨基)丙基]-N,N',N'-三甲基-1,3-丙二胺(POLYCAT 77;JEFFCAT ZR40)、4-[2-(二甲基氨基)乙基]-吗啉(DABCO XDM)、N-环己基二乙醇胺(DECA)、N-羟乙基-N'-甲基哌嗪(TOYOCAT-HP)、N-(3-二甲基氨基丙基)甲酰胺、1,3-双(二甲基氨基)-2-丙醇(UC-2 (Sipene))、2,2'-二吗啉代二乙基醚(JEFFCAT DMDEE)、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(POLYCAT DBU;RC Catalyst 6180)、四甲基亚氨基-双(丙胺)(POLYCAT 15;JEFFCAT ZR-50B)、N-甲基二环己胺(POLYCAT 12)、4-(2-甲氧基乙基)-吗啉(JEFFCAT MM)、N,N,N'-三(2-羟丙基)亚乙基二胺(EFFCAT DPA)、1,3,5-三[3-(二甲基氨基)丙基]六氢-s-三嗪(POLYCAT 41;JEFFCAT TR41;TOYOCAT TRC;RC Catalyst 6099)、3-二甲基氨基-N,N-二甲基丙酰胺(DDPA;NIAx A4;NIAx C-191)、N,N-二甲基-(4-甲基-1-哌嗪基)-乙胺(JEFFCAT TAP;RC Catalyst 6076)、三(3-二甲基氨基)丙胺(POLYCAT 9;JEFFCAT Z80)、乙胺、2,2'-[亚甲基双(氧基)]双[N,N-二甲基-(CI-710)、4-(2-氨基丙基)吗啉(MAEM)、1-[双(3-二甲基氨基丙基)氨基]-2-丙醇(JEFFCAT ZR-50)、N,N,N',N'-2-五甲基-1,2-丙二胺(PMT)、N-椰油基吗啉(N-Cocomorpholine)(DABCO NCM;JEFFCAT NCM)、N-甲基,N-(N',N'-2-二甲基氨基丙基)乙醇胺(POLYCAT 17)、2-(2-(2-二甲基氨基乙氧基)-乙基甲基氨基)-氨基(JEFFCAT ZF-10)。

[0145] 可进一步提及在WO 2021/177946中公开的胺催化剂、在WO 2021/177944中公开的催化剂组合物,其全部内容通过引用这样的文献而包括在此。

[0146] 特别地,胺催化剂选自:

- i. 具有至少一个选自伯、仲和叔氨基基团的其它氨基基团的叔氨基化合物,
- ii. 具有至少一个活性氢或羟基基团例如-OH、-NH、NH₂和-SH基团的叔氨基化合物,
- iii. 具有至少一个醚基的叔氨基化合物,其中连接叔氨基基团的氮原子的碳原子的数量,
- iv. 脂族饱和叔氨基化合物,
- v. 选自以下的组的叔氨基化合物:
 - N-二甲基氨基丙基脌
 - N,N'-双[3-(二甲基氨基)丙基]脌
 - 三乙胺
 - 1,2-二甲基咪唑
 - N-(3-氨基丙基)咪唑
 - N-(羟丙基)咪唑
 - N-(2-羟乙基)咪唑
 - 三(二甲基氨基丙基)六氢-1,3,5-三嗪
 - 1,1,3,3-四甲基胍,
 - 1,5,7-三氮杂-双环[4.4.0]癸-5-烯,
 - 2,2,4-三甲基-1-氧杂-4-氮杂-2-硅杂环己烷,
 - N,N,N',N'-四甲基-2,2'-氧基双(乙胺),
 - 4-乙基-2,2-二甲基-1-氧杂-4-氮杂-2-硅杂环己烷,
 - N,N,N',N'-四甲基-2,2'-氧基双(乙胺)(双(2-二甲基氨基乙基)醚),和
 - 三亚乙基二胺(1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷);
- vi. 用有机酸封端的以上胺催化剂的任一种,和
- vii. 以上胺催化剂的混合物。

[0147] 特别优选的胺催化剂为双(二甲基氨基乙基)醚((BDMAEE) BDMAEE:Niax catalyst A-99)、三亚乙基二胺(TEDA:Niax催化剂A-100)和N,N'-双[3-(二甲基氨基)丙基]脌(Niax catalyst EF-700)。

[0148] 金属催化剂

[0149] 除了胺催化剂之外,合适的催化剂包括金属催化剂例如:

- 强金属碱化合物例如碱金属和碱土金属氢氧化物、醇盐、酚盐等,
- 强酸的酸性金属盐例如氯化铁、氯化亚锡、三氯化铋、硝酸铋和氯化铋等;
- 各种金属的螯合物例如可由乙酰丙酮、苯甲酰丙酮、三氟乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、水杨醛、环戊酮-2-羧酸酯、乙酰丙酮亚胺、双乙酰丙酮亚烷基二亚胺、水杨醛亚胺(salicylaldehydeimine)等与各种金属例如Be、Mg、Zn、Cd、Pb、Ti、Zr、Sn、As、Bi、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ni或金属离子化合物例如MOO₂⁺⁺、UO₂⁺⁺等获得的那些;
- 各种金属的醇盐和酚盐,例如Ti(OR)₄、Sn(OR)₄、Sn(OR)₂、Al(OR)₃等,其中R为有

机基团,例如1至约12个碳原子的烷基或芳基,以及醇盐与羧酸、 β -二酮和2-(N,N-二烷基氨基)链烷醇的反应产物,例如通过该方法或等效方法获得的众所周知的钛螯合物;

- 有机酸与各种金属例如碱金属、碱土金属、Al、Sn、Pb、Mn、Co、Bi和Cu的盐,包括例如乙酸钠、月桂酸钾、己酸钙、乙酸亚锡、辛酸亚锡、油酸亚锡、辛酸铅、金属干燥剂例如环烷酸锰和环烷酸钴等;

- 四价锡、三价和五价As、Sb和Bi的有机金属衍生物,以及铁和钴的金属羰基化合物;和

- 其两种或更多种的组合。

[0150] 在一种实施方式中,催化剂添加剂为有机锡化合物,其为羧酸的二烷基锡盐,包括如下的非限制性实例:二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、二乙酸二月桂基锡、二乙酸二辛基锡、二丁基锡-双(4-甲基氨基苯甲酸盐)(dibutyltin-bis(4-methylarnino benzoate))、二丁基锡二月桂基硫醇盐、二丁基锡-双(6-甲基氨基己酸盐)等、及其两种或更多种的组合。

[0151] 类似地,在另一种实施方式中,可采用三烷基锡氢氧化物、二烷基锡氧化物、二烷基锡二醇盐或二烷基锡二氯化物,并且可使用其两种或更多种的组合。这些化合物的非限制性实例包括三甲基锡氢氧化物、三丁基锡氢氧化物、三辛基锡氢氧化物、二丁基锡氧化物、二辛基锡氧化物、二月桂基锡氧化物、二丁基锡-双(异丙醇盐)、二丁基锡-双(2-二甲基氨基戊酸盐)、二丁基锡二氯化物、二辛基锡二氯化物等、及其两种或更多种的组合。

[0152] 在一种实施方式中,催化剂可为有机锡催化剂,例如辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、油酸亚锡、或者其两种或更多种的组合。

[0153] 水(d)

[0154] 水在柔性和硬质聚氨酯泡沫二者中用作反应性/化学发泡剂。在柔性块状泡沫的生产中,水一般可以例如0.5至6.5份/百份(pphp)的多元醇共混物且更经常1至4.5 pphp的多元醇共混物的浓度使用。TDI模塑的泡沫的水含量通常范围为例如2至3.5 pphp的多元醇共混物。对于MDI模塑的泡沫,水含量例如更通常地为2.5至5 pphp。硬质泡沫水含量例如范围为0.5至5 pphp且更经常0.5至2 pphp的多元醇共混物。物理发泡剂例如基于挥发性烃或卤代烃和其它非反应性气体的发泡剂也可用于根据本发明的聚氨酯泡沫的生产中。典型的物理发泡剂包括但不限于二氯甲烷、丙酮、氢氯氟烃、烃戊烷、环戊烷和液体二氧化碳。

[0155] 在柔性块状泡沫的生产中,水为主要的发泡剂;然而,其它发泡剂可用作辅助发泡剂。

[0156] 有机硅表面活性剂组合物(e)

[0157] 聚氨酯泡沫形成组合物包括根据本发明的有机硅表面活性剂组合物,如上文一般描述的和如通过上文公开的实施方式进一步限定的。因此,有机硅表面活性剂组合物基于聚醚官能的有机硅化合物A)。表面活性剂组合物典型地支持发泡剂和多元醇组分的均化,并通过在发泡过程期间改变泡沫稳定性来调节聚氨酯泡沫制品的泡孔结构。根据本发明的表面活性剂组合物可包括本领域中已知的落入本文中描述的表面活性剂化合物的定义内的任意合适的表面活性剂化合物A)或表面活性剂化合物A)的混合物。合适的有机硅表面活性剂化合物例如描述于如下中:US 5,489,617、US 8,044,109、US 5,145,879、EP3307801A1/W02016201073A1)、W016164552 A1、W016201073 A1、EP1753799B1、

US9587068B2、W02023/009390和Dipak D. Pukale等人:“Review on Silicone Surfactants: Silicone-based Gemini Surfactants, Physicochemical Properties and Applications”, Tenside Surf. Det. 56 (2019) 4,所有通过引用在此纳入。它们可例如以Momentive Performance Materials的商标NIAX® 例如NIAX® L-895或L-865市售获得。

[0158] 特别优选的有机硅表面活性剂化合物为聚醚官能的有机硅表面活性剂化合物,其优选地包含两种不同的聚醚取代基(如W02016201073A1中所描述的)、优选地具有约500至10000例如1500或4000的平均分子量,其中聚醚部分包含环氧乙烷单元(E0)、优选地至少20 % E0、更优选地至少40 % E0)。

[0159] 进一步优选的有机硅表面活性剂为在W02023/009390中描述的聚醚官能的有机硅化合物,其也通过引用纳入本文中。

[0160] 其它添加剂和辅助化合物(f)

[0161] 根据本发明的聚氨酯泡沫形成组合物可进一步包含添加剂和辅助化合物,其特别有助于在低剂量水平的聚氨酯泡沫加工,典型地每百份多元醇仅几重量份。这些可为阻燃剂或防火剂,例如氯化的磷酸酯、氯化的石蜡和三聚氰胺粉末;扩链剂、链终止剂、交联剂、粘附促进剂、抗静电添加剂、水解稳定剂、光稳定剂,例如紫外光吸收剂(UVA)、受阻胺光稳定剂(HALS);润滑剂、抗微生物剂、加工助剂添加剂、抗氧化剂,例如受阻酚和受阻胺稳定剂、亚磷酸盐、羟胺、基于内酯的稳定剂;消泡剂、抗泡沫剂、排放控制剂(例如在W023034354A1中公开的,通过引用这样的文献而包括在本文中)、水清除剂、分子筛、气相法二氧化硅、填料(例如碳酸钙、微纤维素)、触变剂、有机硅、着色剂或颜料(例如二氧化钛(白)、氧化铁(III)(红)、氧化铬(III)(绿)、碳(黑))、色浆、惰性稀释剂、及其组合(参见例如The polyurethanes book, Editors David Randall和Steve Lee, John Wiley & Sons, LTD, 2002;Szycher's Handbook of Polyurethanes, 第2版, 2013, 特别是第18章,各自通过引用这样的文献而包括在本文中)。优选的添加剂为火焰层压添加剂(flame lamination additive)、抗氧化剂和加工助剂添加剂。火焰层压添加剂例如描述于W016164552 A1中,并且特别地包括用于改善火焰层压中的粘合强度的化合物。合适的火焰层压添加剂的实例包括但不限于含磷阻燃剂和具有芳族结构单元的多元醇。特别合适的火焰层压添加剂包括但不限于高分子量阻燃剂,例如来自AKZO的Fyrol PNx和来自Clariant的Exolit OP 560,双酚A烷氧基化物,和市售可得的火焰层压添加剂例如Niax火焰层压添加剂FLE-200LF、Niax火焰层压添加剂FLE-500LF等。

[0162] 火焰层压添加剂可以约1至约10 pphp的浓度、更特别地以约1至约8 pphp的量且甚至更特别地以约1至约6 pphp的量用于聚氨酯泡沫形成组合物中,其中pphp意指每百份所用总多元醇中的份数。

[0163] 抗氧化剂通过停止由氧和/或氧自由基引发的链断裂反应来延缓聚氨酯的热氧化。与亚磷酸酯(盐)或磷的协同混合物中的抗氧化剂是特别有效的。用于聚氨酯泡沫中的可能的抗氧化剂的全面列表公开于例如W02019/110726中(参见特别是“发明背景”),其公开内容通过引用这样的文献而纳入本文中。其它合适的抗氧化剂描述于Szycher's Handbook of Polyurethanes, 第2版, 2013, 参见特别是第18章)。

[0164] 加工助剂添加剂包括例如稳定发泡过程、防止泡沫开裂和沿发泡上升方向统一发

泡性能的产品,例如Geocell GM-280、GM-225、Niax GM-206和GM-210,以及改善发泡加工能力的其它产品,例如润滑剂,包括(C14-C18)脂肪醇、二羧酸酯、脂肪酸酯、脂肪酸、脂肪酸皂和脂肪酸胺、高聚物加工助剂和脱模剂。

[0165] 用于由包含如本文中描述的有机硅表面活性剂组合物的本发明的聚氨酯泡沫形成组合物生产聚氨酯泡沫的方法没有特别限制。可采用本领域惯用的各种方法。例如,可使用在Keiji Iwata的“Polyurethane Resin Handbook”, Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., 1987中描述的各种方法。例如,本发明的组合物可通过将多元醇、催化剂、表面活性剂、发泡剂、聚醚官能硅氧烷和包括任选的成分的另外的化合物组合成预混物来制备。

[0166] 表面活性剂化合物和表面活性剂组合物的粘度可根据ISO 3105使用Ubbelohde玻璃毛细管粘度计测定。

[0167] 本申请中提及的粘度是根据上述标准测定的。

[0168] 根据本发明的优选实施方式

[0169] 在下文中,总结了根据本发明的优选实施方式:

1. 表面活性剂组合物,其用于聚氨酯泡沫中,包含:

A) 一种或多种有机硅表面活性剂化合物

B) 一种或多种表面活性剂效力增强剂

C) 任选的一种或多种稀释剂。

[0170] 2. 根据前述实施方式1所述的表面活性剂组合物,其中有机硅表面活性剂化合物A)中的一种或多种为包含有机硅主链以及一个或多个附接至该有机硅主链的一个或多个Si原子的聚醚取代基R*的有机硅表面活性剂,聚醚取代基R*可相同或不同。

[0171] 3. 根据实施方式1或2所述的表面活性剂组合物,其中组分B)中的一种或多种为有机酸或基于有机酸的化合物,优选有机酸。

[0172] 4. 根据实施方式1至3任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)中的一种或多种为有机酸、有机酸盐或有机酸酯。

[0173] 5. 根据实施方式1至4任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)中的一种或多种为有机酸。

[0174] 6. 根据实施方式1至4任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)中的一种或多种为羧酸、羧酸盐或羧酸酯,优选地羧酸。

[0175] 7. 根据前述实施方式1至6任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)中的一种或多种为羧酸,优选地单羧酸。

[0176] 8. 根据前述实施方式1至4和6任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)中的一种或多种为羧酸盐,优选地单羧酸盐。

[0177] 9. 根据前述实施方式1至4和6任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)中的一种或多种为羧酸酯,优选地单羧酸酯或二羧酸酯。

[0178] 10. 根据前述实施方式1至4和6任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)为含有4个或更多个碳原子、优选地6个或更多个碳原子、更优选地8个或更多个碳原子、甚至更优选地10个或更多个碳原子的有机酸、有机酸盐或有机酸酯。

[0179] 11. 根据前述实施方式1至7和10任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)为具有4个或更多个碳原子、优选地6个或更多个碳原子的有机酸,更优选地具有6个或更多个

碳原子的羧酸,甚至更优选地具有6个或更多个碳原子的单羧酸。

[0180] 12. 根据前述实施方式1至7、10或11任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)为具有4个或更多个碳原子、更优选地具有6个或更多个碳原子的羧酸、优选单羧酸,甚至更优选地具有6个或更多个碳原子的单羧酸,

并且其中有机硅表面活性剂化合物A)中的一种或多种为包含有机硅主链以及一个或多个附接至该有机硅主链的一个或多个Si原子的聚醚取代基R*的有机硅表面活性剂,聚醚取代基R*可相同或不同,和

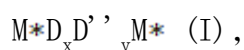
其中所述有机硅表面活性剂组合物中的组分A)的量为15.0重量%或更大,基于所述表面活性剂组合物的总重量计。

[0181] 13. 根据前述实施方式1至4、6、8和10任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)为在阴离子部分中具有4个或更多个碳原子、优选地在阴离子部分中具有6个或更多个碳原子的有机酸盐,更优选地在阴离子部分中具有6个或更多个碳原子的羧酸盐,甚至更优选地在阴离子部分中具有6个或更多个碳原子的单羧酸盐。

[0182] 14. 根据前述实施方式1至4、6、9和10任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)为在对应于有机酸的结构中具有4个或更多个碳原子、优选地在对应于有机酸的结构中具有6个或更多个碳原子的有机酸酯,更优选地在对应于有机酸的结构中具有6个或更多个碳原子的羧酸酯,甚至更优选地在对应于有机酸的结构中具有6个或更多个碳原子的单羧酸酯或二羧酸酯。

[0183] 15. 根据前述实施方式1至14任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)以基于所述表面活性剂组合物的总重量计0.01至70重量%的量、优选地以基于所述表面活性剂组合物的总重量计0.2至20重量%的量包含在组合物中,其中任选地组分A)对B)的比率(w/w)在100:1至2:1、优选地50:1至3:1、更优选地20:1至4:1、甚至更优选地15:1至5:1的范围内。

[0184] 16. 根据前述实施方式1至15任一项所述的表面活性剂组合物,其中有机硅化合物A)中的一种或多种的硅氧烷主链由如下通式表示:



其中

M*表示 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 或 $(CH_3)_2RSiO_{1/2}$;

D表示 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$;

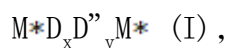
D'表示 $(CH_3)RSiO_{2/2}$;

x为0-200;

y为2或更大;

x+y为10至250;x对y的比率为2至50;和R为聚醚取代基R*。

[0185] 17. 根据前述实施方式1至16任一项所述的表面活性剂组合物,其中有机硅表面活性剂化合物A)中的一种或多种具有下式:



其中

M*表示 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$ 或 $(CH_3)_2R^*SiO_{1/2}$;

D表示 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$;

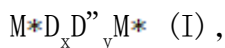
D' 表示 $(\text{CH}_3)_x \text{R}^* \text{SiO}_{2/2}$;

x 为 0-200;

y 为 2 或更大;

x+y 为 10 至 250; x 对 y 的比率为 2 至 50; 并且 R* 为聚醚取代基, 其独立地选自相同或不同的 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}-$ 基团起始的聚醚取代基, 其中 n 为 2-10。

[0186] 18. 根据前述实施方式 1 至 17 任一项所述的表面活性剂组合物, 其中有机硅表面活性剂化合物 A) 中的一种或多种具有下式:



其中

M* 表示 $(\text{CH}_3)_3 \text{SiO}_{1/2}$ 或 $(\text{CH}_3)_2 \text{R}^* \text{SiO}_{1/2}$;

D 表示 $(\text{CH}_3)_2 \text{SiO}_{2/2}$;

D' 表示 $(\text{CH}_3)_x \text{R}^* \text{SiO}_{2/2}$;

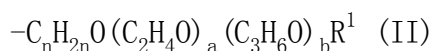
x 为 0-200;

y 为 2 或更大;

x+y 为 10 至 250; x 对 y 的比率为 2 至 50; 并且 R* 为聚醚取代基, 其独立地选自相同或不同的 $-\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}-$ 基团起始的聚醚取代基, 其中 n 为 2-10, 并且取代基 R* 具有 200 道尔顿至 6000 道尔顿的数均分子量。

[0187] 19. 根据前述实施方式 2 至 18 任一项所述的表面活性剂组合物, 其中有机硅表面活性剂化合物 A) 的聚醚取代基 R* 中的一个或多个独立地由烷氧基基团或酰基基团封端、优选地由甲氧基基团或乙酰氧基基团封端。

[0188] 20. 根据前述实施方式 2 至 19 任一项所述的表面活性剂组合物, 其中有机硅表面活性剂化合物 A) 的聚醚取代基 R* 相同或不同, 并且具有下式:



其中

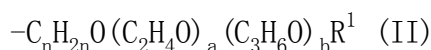
n 为 2-10,

a 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基 R* 的环氧烷烃残基的约 30 重量% 至约 100 重量% 的数;

b 为使得环氧丙烷残基占聚醚取代基 R* 的环氧烷烃残基的约 0 重量% 至约 70 重量% 的数;

R¹ 为 C1-C10 烷基基团或 C2-C11 烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团。

[0189] 21. 根据前述实施方式 2 至 20 任一项所述的表面活性剂组合物, 其中有机硅表面活性剂化合物 A) 的聚醚取代基 R* 相同或不同, 并且具有下式:



其中

n 为 2-10,

a 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基 R* 的环氧烷烃残基的约 30 重量% 至约 100 重量% 的数;

b 为使得环氧丙烷残基占聚醚取代基 R* 的环氧烷烃残基的约 0 重量% 至约 70 重量% 的数;

R^1 为C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团；
并且取代基 R^* 具有约200道尔顿至约6000道尔顿的数均分子量。

[0190] 22. 根据前述实施方式20和21所述的表面活性剂组合物,其中在式(II)中, n 、 b 和 R^1 如前述实施方式中所定义,和

[0191] 聚醚取代基 R^* 中的“a”使得环氧乙烷残基占聚醚取代基 R 的环氧烷烃残基的约35重量%至约100重量%,优选地聚醚取代基 R^* 的环氧烷烃残基的40重量%至100重量%、更优选地70重量%至100重量%且甚至更优选地80重量%至100重量%。

[0192] 23. 根据前述实施方式2至22任一项所述的表面活性剂组合物,其中有机硅表面活性剂化合物A)的聚醚取代基 R^* 为具有400道尔顿至4000道尔顿、优选地500道尔顿至3000道尔顿、甚至更优选地700道尔顿至2000道尔顿的数均分子量的聚醚取代基。

[0193] 24. 根据前述实施方式16至23任一项所述的表面活性剂组合物,其中在式(I)的有机硅表面活性剂化合物A)中, M^* 、 D 和 D'' 、 x 、 $x+y$ 、 x 对 y 的比率和 R^* 如上文所定义,并且 y 为3至20、更优选地4至10。

[0194] 25. 根据前述实施方式2至24任一项所述的表面活性剂组合物,其中有机硅表面活性剂化合物A)包含两种或更多种不同类型的聚醚取代基 R^* ,优选地有机硅表面活性剂化合物A)含有两种不同类型的聚醚取代基 R^* 。

[0195] 26. 根据前述实施方式2至25任一项所述的表面活性剂组合物,其中有机硅表面活性剂化合物A)包含一个或多个具有式(II')的结构的聚醚取代基的组(i)的聚醚取代基 R^* :

(i) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR^2$ (II'), 其中
 n' 为2-10;

a' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数;

b' 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数;

R^2 表示C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团;

以及一个或多个选自具有式(II')的结构的组(ii)的聚醚取代基 R^* :

(ii) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR^3$ (II''), 其中
 n'' 为2-10;

a'' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数;

b'' 为0至使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数;

R^3 表示C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团。

[0196] 27. 根据前述实施方式2至26任一项所述的表面活性剂组合物,其中有机硅表面活性剂化合物A)包含一个或多个聚醚取代基 R^* ,其选自具有式(II')的结构的聚醚取代基的组(i):

(i) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR^2$ (II'), 其具有在2000道尔顿至6000道尔顿的范围内的质量,并且其中类型(i)的至少一个聚醚取代基 R^* 具有3000道尔顿以上的质量;

n' 为2-10;

a' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数;

b' 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数;

R^2 表示C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团；

以及一个或多个选自具有式(II')的结构的组(ii)的聚醚取代基 R^* ：

(ii) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR^3$ (II''), 其具有在350道尔顿至1800道尔顿的范围内的质量,并且其中

n 为2-10；

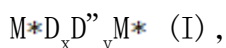
a 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数；

b 为0至使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数；

R^3 表示C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团。

[0197] 28. 根据前述实施方式26和27所述的表面活性剂组合物,其中存在于有机硅表面活性剂化合物A)中的所有聚醚取代基 R^* 选自类型(i)和(ii)的聚醚取代基,并且其中有机硅表面活性剂化合物A)含有至少一种类型的组(i)的聚醚取代基和至少一种类型的组(ii)的聚醚取代基。

[0198] 29. 根据前述实施方式16至28任一项所述的表面活性剂组合物,其中有机硅表面活性剂化合物A)具有下式：



其中

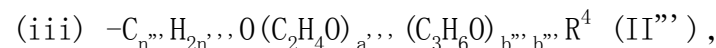
M^* 、 D 和 D 如上文所定义，

x 为45至90、优选地55至80；

y 为2至10、优选地3至9；

$x+y$ 为50至90、优选地55至85； x 对 y 的比率为5至20、优选地7至15；

并且,有机硅表面活性剂化合物A)包含一个或多个选自具有式(II''')的结构的组(iii)的聚醚取代基 R^* ：



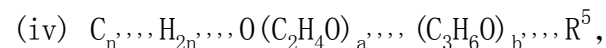
其中 n 为2至4、优选地3；

a 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数；

b 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数；

R^4 表示甲基基团或乙酰基基团；

以及一个或多个选自具有式(II''')的结构的组(iv)的聚醚取代基 R^* ：



其中 n 为2至4、优选地3；

a 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数；

b 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数；

R^5 表示甲基基团或乙酰基基团。

[0199] 30. 根据前述实施方式16至29任一项所述的表面活性剂组合物,其中有机硅表面活性剂化合物A)具有下式：

$M^*D_xD_y^*M^*$ (I),

其中

M^* 、D和 D^* 如上文所定义,

x为45至90、优选地55至80;

y为2至10、优选地3至9;

x+y为50至90、优选地55至85;x对y的比率为5至20、优选地7至15;

并且,有机硅表面活性剂化合物A)包含一个或多个选自具有式(II'')的结构

(iii)的聚醚取代基 R^* :

(iii) $-C_{n'}H_{2n'}, O(C_2H_4O)_a, (C_3H_6O)_b, R^4$ (II''),

其中 n' 为2至4、优选地3;

a' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数;

b' 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数;

R^4 表示甲基基团或乙酰基基团;

以及一个或多个选自具有式(II''')的结构

(iv)的聚醚取代基 R^* :

(iv) $-C_{n'''}H_{2n'''}, O(C_2H_4O)_a, (C_3H_6O)_b, R^5$, 这些部分具有在350至1800道尔顿的范围内的质量;

n''' 为2至4、优选地3;

a''' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数;

b''' 为0至使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数;

R^5 表示甲基基团或乙酰基基团。

[0200] 31. 根据前述实施方式29和30所述的表面活性剂组合物,其中存在于有机硅表面活性剂化合物A)中的所有聚醚取代基 R^* 选自组(iii)和(iv)的聚醚取代基,并且其中有机硅表面活性剂化合物A)含有至少一种类型的组(iii)的聚醚取代基R和至少一种类型的组(iv)的聚醚取代基R。

[0201] 32. 根据前述实施方式1至7、10、11、和15至31任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)为脂族羧酸或芳族羧酸、优选地脂族羧酸、更优选地链烷酸。

[0202] 33. 根据前述实施方式1至7、10、11、和15至32任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)为具有4至30个碳原子、优选地具有6至24个碳原子、更优选地具有9至20个碳原子的链烷酸或链烯酸。

[0203] 34. 根据前述实施方式1至7、10、11、和15至33任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)为支化的或环状的链烷酸、优选地支化的链烷酸、更优选地具有5至24个碳原子的支化的链烷酸。

[0204] 35. 根据前述实施方式1至7、10、11、和15至34任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B)为含有一个或多个季碳原子的羧酸、优选地含有一个或多个季碳原子的脂族羧酸、更优选地含有一个或多个季碳原子的无环烷酸。

[0205] 36. 根据前述实施方式1至7、10、11、和15至35任一项所述的表面活性剂组合物,

其中组分B) 为有机酸,其为具有5至20个碳原子的含有一个或多个季碳原子、优选地在羧酸基团的 α 位含有季碳原子的支化的烷基单羧酸。

[0206] 37. 根据前述实施方式1至7、10、11、和15至36任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B) 为选自C8-新链烷酸、C9-新链烷酸、C10-新链烷酸、C11-新链烷酸、C12-新链烷酸、C13-新链烷酸、C14-新链烷酸的有机酸,其中新壬酸、新癸酸和新十一烷酸是优选的。

[0207] 38. 根据前述实施方式1至4、6、8、10、13、和15至31任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B) 为脂族羧酸盐或芳族羧酸盐、优选地脂族羧酸盐、更优选地链烷酸盐。

[0208] 39. 根据前述实施方式1至4、6、8、10、13、和15至31、和38任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B) 为在阴离子部分中具有4至30个碳原子、优选地在阴离子部分中具有6至24个碳原子、更优选地在阴离子部分中具有9至20个碳原子的链烷酸盐或链烯酸盐。

[0209] 40. 根据前述实施方式1至4、6、8、10、13、15至31、38和39任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B) 为支化的或环状的烷酸盐、优选地支化的链烷酸盐、更优选地在阴离子部分中具有5至24个碳原子的支化的链烷酸盐。

[0210] 41. 根据前述实施方式1至4、6、8、10、13、15至31、和38至40任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B) 为含有一个或多个季碳原子的羧酸盐、优选地含有一个或多个季碳原子的脂族羧酸、更优选地含有一个或多个季碳原子的无环链烷酸。

[0211] 42. 根据前述实施方式1至4、6、9、10、和14至31任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B) 为脂族羧酸酯或芳族羧酸酯、优选地脂族羧酸酯、更优选地链烷酸酯。

[0212] 43. 根据前述实施方式1至4、6、9、10、14至31、和42任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B) 为在对应于有机酸的结构中具有4至30个碳原子、优选地在对应于有机酸的结构中具有6至24个碳原子、更优选地在对应于有机酸的结构中具有9至20个碳原子的链烷酸酯或链烯酸酯。

[0213] 44. 根据前述实施方式1至4、6、9、10、14至31、42和43任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分B) 为线性的或支化的链烷酸酯、优选地线性的链烷酸酯、更优选地在对应于有机酸的结构中具有5至24个碳原子的线性的链烷酸酯、甚至更优选地在对应于有机酸的结构中具有5至24个碳原子的线性的单或二链烷酸酯。

[0214] 45. 根据前述实施方式1至44任一项所述的表面活性剂组合物,其中有机硅表面活性剂组合物中的组分A) 的量为基于所述表面活性剂组合物的总重量计15.0重量%或更大,优选地基于所述表面活性剂组合物的总重量计20.0重量%或更大、更优选地30.0重量%或更大、进一步优选地40.0重量%或更大、还更优选地50重量%或更大。

[0215] 46. 根据前述实施方式1至45任一项所述的表面活性剂组合物,其中所述有机硅表面活性剂组合物中的组分B) 的量为0.02至50重量%、优选地0.5至25重量%、更优选地1.0至10重量%、甚至更优选地1.5至8重量%且还更优选地2.5至7重量%,基于所述有机硅表面活性剂组合物的组分A)、B) 和C) 的总重量计。

[0216] 47. 根据前述实施方式1至46任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分A) 和B) 合计达所述组合物的总重量的20重量%或更大、优选地达所述组合物的总重量的大于25重量%或更大、更优选地达所述组合物的总重量的30重量%或更大、甚至更优选地达所述有机硅表面活性剂组合物的组分A)、B) 和C) 的总重量的35重量%或更大。

[0217] 48. 根据前述实施方式1至47所述的表面活性剂组合物,其中组分A)、B) 和C) 合计

达所述组合物的总重量的70重量%或更大、优选地达所述组合物的总重量的大于80重量%或更大、更优选地达所述组合物的总重量的85重量%或更大、甚至更优选地达所述组合物的总重量的90重量%或更大且最优选地达所述有机硅表面活性剂组合物的总重量的95重量%或更大。

[0218] 49. 根据前述实施方式1至48任一项所述的表面活性剂组合物,其中所述组合物包含一种或多种稀释剂C),其中优选地稀释剂的量为20重量%或更大、更优选地35重量%或更大、甚至更优选地50重量%或更大、还更优选地65重量%或更大、进一步更优选地75重量%或更大且最优选地85重量%或更大,基于所述表面活性剂组合物的总重量计。

[0219] 50. 根据前述实施方式1至49任一项所述的表面活性剂组合物,其中稀释剂C)选自:水,一元醇、二元醇或多元醇,单醚、二醚或聚醚(多醚,polyether),脂族和芳族烃,以及卤代烃、特别是部分地或全卤化的烷烃以及部分地或全卤化的烷基化的苯基化合物,酮,酰胺,腈,亚砷,有机碳酸酯,或者其两种或更多种的组合。

[0220] 51. 根据前述实施方式1至50任一项所述的表面活性剂组合物,其中稀释剂C)与A)和B)完全混溶,优选地其中稀释剂C)为具有最高达40个醚基团的单醚或聚醚、更优选地具有最高达8个醚基团的单醚或聚醚。

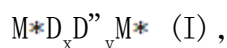
[0221] 52. 根据前述实施方式1至51任一项所述的表面活性剂组合物,其中稀释剂C)包含单或聚醚醇、优选地二醇醚,进一步优选地稀释剂C)为单或聚醚醇、特别是二醇醚。

[0222] 53. 根据前述实施方式1至52任一项所述的表面活性剂组合物,其中稀释剂C)包含乙二醇醚或丙二醇醚、优选地二丙二醇,进一步优选地稀释剂C)为乙二醇醚或丙二醇醚、特别是二丙二醇。

[0223] 54. 根据前述实施方式1至53任一项所述的表面活性剂组合物,其中所述表面活性剂组合物的粘度为在25℃低于5000 cSt、优选地在25℃低于4000 cSt、更优选地在25℃低于3000 cSt、甚至更优选地在25℃低于2500 cSt且最优选地在25℃低于2000 cSt,如通过毛细管粘度法测定的。

[0224] 55. 根据前述权利要求1至29、和32至54任一项所述的表面活性剂组合物,其中

[0225] 有机硅表面活性剂化合物A)具有式(I):



其中

M^* 、 D 和 D'' 如上文所定义,

x 为45至90、优选地55至80;

y 为2至10、优选地3至9;

$x+y$ 为50至90、优选地55至85; x 对 y 的比率为5至20、优选地7至15;

并且有机硅表面活性剂化合物A)包含一个或多个选自具有式(II')的结构的聚醚取代基的组(i)的聚醚取代基 R^* :

(i) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR^2$ (II'),具有在2000道尔顿至6000道尔顿的范围内的质量,并且其中至少一个类型(i)的聚醚取代基 R^* 具有在3000以上的分子量;

n' 为2-10;

a' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数;

b' 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数;

R^2 表示C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团；
和/或一个或多个选自具有式(II')的结构的组(ii)的聚醚取代基 R^* ：

(ii) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR^3$ (II''), 具有在350道尔顿至1800道尔顿的范围内的质量,并且其中

n'' 为2-10；

a'' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数；

b'' 为0至使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数；

R^3 表示C1-C10烷基基团或C2-C11烷酰基基团、优选地甲基基团或乙酰基基团，
组分B)为羧酸、羧酸盐或羧酸酯，优选地羧酸，

并且其中所述组合物任选地包含稀释剂C)，其优选地为二醇醚、最优选地二丙二醇。

[0226] 56. 根据前述实施方式1至55任一项所述的表面活性剂组合物，其中

[0227] 有机硅表面活性剂化合物A)具有下式(I)：

$M^*D_xD_yM^*$ (I)，

其中

M^* 、D和D''如上文所定义，

x为45至90、优选地55至80；

y为2至10、优选地3至9；

x+y为50至90、优选地55至85；x对y的比率为5至20、优选地7至15；

并且有机硅表面活性剂化合物A)包含一个或多个选自具有式(II'')的结构的组

(iii)：

(iii) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR^4$

其中 n' 为2至4、优选地3；

a''' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数；

b''' 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数；

R^4 表示甲氧基基团、乙酰氧基基团或丁氧基基团；

以及一个或多个选自具有式(II''')的结构的组(iv)的聚醚取代基 R^* ：

(iv) $-C_nH_{2n}O(C_2H_4O)_a(C_3H_6O)_bR^5$ ；

其中 n'''' 为2至4、优选地3；

a'''' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数；

b'''' 为0至使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数；

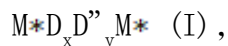
R^5 表示甲氧基基团、乙酰氧基基团或丁氧基基团，

组分B)为有机酸，其中有机酸B)为具有5至24个碳原子的烷基羧酸，优选地具有5至24个碳原子的支化的烷基羧酸，更优选地选自C8-新链烷酸、C9-新链烷酸、C10-新链烷酸、C11-新链烷酸、C12-新链烷酸、C13-新链烷酸、C14-新链烷酸，最优选地新癸酸，

并且其中所述组合物任选地包含稀释剂C),其优选地为二醇醚、最优选地二丙二醇。

[0228] 57. 根据前述实施方式1至7、10、11、15-37、和45至56任一项所述的表面活性剂组合物,其中

[0229] 有机硅表面活性剂化合物A)具有下式(I):



其中

M^* 、D和 D^* 如上文所定义,

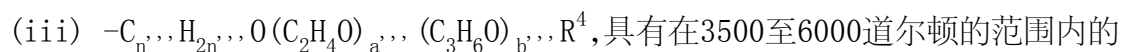
x为45至90、优选地55至80;

y为2至10、优选地3至9;

x+y为50至90、优选地55至85;x对y的比率为5至20、优选地7至15;

并且有机硅表面活性剂化合物A)包含一个或多个选自具有式(II'')的结构

(iii)的聚醚取代基 R^* :



质量,

n' 为2至4、优选地3;

a'' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至60重量%的数;

b'' 为使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的40重量%至70重量%的数;

R^4 表示甲氧基基团、乙酰氧基基团或丁氧基基团;

以及一个或多个选自具有式(II''')的结构



质量;

n''' 为2至4、优选地3;

a''' 为使得环氧乙烷残基占聚醚取代基的环氧烷烃残基的30重量%至100重量%的数;

b''' 为0至使得环氧丙烷残基占聚醚的环氧烷烃残基的小于或等于70重量%的数;

R^5 表示甲氧基基团、乙酰氧基基团或丁氧基基团,

组分B)为有机酸,其中有机酸B)为具有5至24个碳原子的烷基羧酸,优选地具有5至24个碳原子的支化的烷基羧酸,更优选地选自C8-新链烷酸、C9-新链烷酸、C10-新链烷酸、C11-新链烷酸、C12-新链烷酸、C13-新链烷酸、C14-新链烷酸,最优选地新癸酸,

并且其中所述组合物任选地包含稀释剂C),其优选地为二醇醚、最优选地二丙二醇。

[0230] 58. 根据前述实施方式55至57任一项所述的表面活性剂组合物,其中有机酸B)为具有5至24个碳原子的支化的链烷羧酸,更优选地选自C8-新链烷酸、C9-新链烷酸、C10-新链烷酸、C11-新链烷酸、C12-新链烷酸、C13-新链烷酸、C14-新链烷酸,最优选地新癸酸,

并且其中所述组合物包含二醇醚、优选地二丙二醇作为稀释剂C)。

[0231] 59. 根据前述实施方式56至58所述的表面活性剂组合物,其中存在于有机硅表面活性剂化合物A)中的所有聚醚取代基 R^* 选自组(iii)和(iv)的聚醚取代基,并且其中有机

硅表面活性剂化合物A) 含有至少一种类型的组 (iii) 的聚醚取代基R和至少一种类型的组 (iv) 的聚醚取代基R。

[0232] 60. 根据前述实施方式1至59任一项所述的表面活性剂组合物,其中所述组合物包含:

20-80重量%的有机硅表面活性剂化合物A),
1-8重量%的组分B),和
12-79重量%的稀释剂C),各自基于所述表面活性剂组合物的总重量计,和
其中组分A)、B) 和C) 合计达所述表面活性剂组合物的95重量%或更大、优选地达100重量%。

[0233] 61. 根据前述实施方式1-7、10、11、15-37、和45至60任一项所述的表面活性剂组合物,其中所述组合物包含:

20-80重量%的有机硅表面活性剂化合物A),
1-8重量%的有机酸B),和
12-79重量%的稀释剂C),各自基于所述表面活性剂组合物的总重量计,和
其中组分A)、B) 和C) 合计达所述表面活性剂组合物的95重量%或更大、优选地100重量%。

[0234] 62. 根据前述实施方式1至61任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分A) 对B) 的比率(w/w) 在100:1至2:1、优选地50:1至3:1、更优选地20:1至4:1、甚至更优选地15:1至5:1的范围内。

[0235] 63. 根据前述实施方式1至62任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分A)、B) 和C) 合计达所述表面活性剂组合物的总重量的100重量%。

[0236] 64. 根据前述实施方式1至63任一项所述的表面活性剂组合物,其中组分A) 和B) 合计达所述组合物的总重量的100重量%。

[0237] 65. 用于制备根据前述实施方式1至64任一项所述的表面活性剂组合物的方法,包括将组分A)、B) 和任选地C) 混合的步骤。

[0238] 66. 用于生产聚氨酯泡沫的方法,包括将根据前述实施方式1至63任一项所述的表面活性剂组合物与至少一种异氰酸酯和至少一种多元醇组合的步骤。

[0239] 67. 聚氨酯泡沫,其通过根据前述实施方式66所述的方法获得。

[0240] 68. 聚氨酯泡沫形成组合物,包含:

- (a) 一种或多种多元醇;
- (b) 一种或多种多异氰酸酯;
- (c) 一种或多种催化剂;
- (d) 水;
- (e) 根据前述实施方式1至63任一项所述的本发明的有机硅表面活性剂组合物,
- (f) 和任选的其它添加剂和辅助化合物。

[0241] 69. 根据前述实施方式68所述的聚氨酯泡沫形成组合物,其中所述有机硅表面活性剂组合物以约0.1至7.0重量份的量存在,基于多元醇组分的总重量计。

[0242] 70. 根据前述实施方式68和69所述的聚氨酯泡沫形成组合物,其中有机硅表面活性剂组合物的量使得聚氨酯泡沫形成组合物中所含的有机酸B) 的量为约0.01至1.0重量

份,基于多元醇组分的总重量计,并且有机硅表面活性剂组合物中所含的有机硅表面活性剂化合物A) 的量为约0.099至6.99重量份,基于多元醇组分的总重量计。

[0243] 71. 根据前述实施方式68至70所述的聚氨酯泡沫形成组合物,其中由所述组合物形成的泡沫的CFD顶部-底部差为15%或更小。

[0244] 72. 聚氨酯泡沫,其由前述实施方式68至71任一项所述的组合物形成。

[0245] 73. 根据前述实施方式72所述的聚氨酯泡沫,其中CFD顶部-底部差为15%或更小。

[0246] 74. 根据前述实施方式1至64任一项所述的表面活性剂组合物在聚氨酯泡沫、特别是柔性聚氨酯泡沫的生产中的用途。

[0247] 实施例

[0248] 所使用的材料以及根据本发明获得的泡沫和获得如实施例中所示的泡沫的方法的特征在于以下参数:

放气时间 (blow off time):放气时间是从开始混合异氰酸酯起,在发泡上升过程中观察到放气(泡孔打开和气体释放)的时间。

[0249] 沉降:沉降是在发泡过程中5分钟时与最高值相比的高度损失的百分比。

[0250] 芯(core)密度:根据ASTM D3576在 $10 \times 10 \times 5 \text{ cm}^3$ 泡沫样品上测量芯密度。

[0251] 根据ISO3386/1在 $10 \times 10 \times 5 \text{ cm}^3$ 泡沫样品上测量在40%的压缩力挠度 (compression force deflection) (CFD) 和舒适因子 (comfort factor) (SAG)。

[0252] “CFD差”,也称为“CFD顶部-底部差”,是指在根据ISO3386/1对取自聚氨酯块的两个泡沫样品(顶部泡沫样品和底部泡沫样品,各自具有 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ 的底和 5 cm 的高度)的CFD值测量中在40%时以百分比计的数值差,通过表达式[(较高CFD值-较低CFD值)/平均值] $\times 100$ 计算。其中,视为“顶部”泡沫样品的泡沫样品是指从泡沫块的顶部表面下方约 3 cm 且从那里向下 5 cm 的位置获取的样品,并且视为“底部”泡沫样品的泡沫样品是指从聚氨酯块的底部上方约 3 cm 且从那里向上 5 cm 的位置获取的样品。从中获取样品的泡沫块通过如下获得:混合PU泡沫形成组合物的组分,并将液体泡沫倒入到 $20 \times 20 \times 20 \text{ cm}$ 纸盒中,随后在强制通风烘箱中固化上升完成的泡沫15分钟,并冷却24小时,之后收集泡沫样品。

[0253] 在40%下的CFD表示在40%压缩下的压缩应力。舒适因子 (SAG) 为在65%压缩下的压缩应力与在25%压缩下的压缩应力之间的比率。

[0254] 根据ASTM D3574测试方法,在 $5 \times 5 \times 2.5 \text{ cm}^3$ 泡沫样品上测量气流或泡沫孔隙率。

[0255] 通过目视观察表征泡孔结构。相对泡孔结构尺度从小于平均7个泡孔/cm的“非常粗糙”跨越到表示大于平均约16-18个泡孔/cm的“非常精细 (very fine)”。其它命名落在这两个极端之间,其中当泡孔结构在平均13至15个泡孔/cm的范围内时,该泡孔结构被视为“精细的”。

[0256] 使用Schott Instruments AVS 470毛细管粘度计使用毛细管粘度测定法进行表面活性剂化合物和表面活性剂组合物的粘度测量。测量在 25°C 的温度下进行。

[0257] 材料

[0258] DPG:工业级二丙二醇 (99% m/m,异构体的混合物;Sigma-Aldrich), Monol多元醇 (Monol Polyol),具有 $M_w 1500$,EO 60%:基于正丁醇引发的环氧乙烷

的溶剂

VA10:叔碳酸(versatic acid) 10 (新癸酸) (最小90% m/m;Hexion)

多元醇Voranol 3322为来自Dow Chemical的具有48的羟基数的柔性聚氨酯泡沫多元醇(甘油引发的聚氧丙烯聚氧乙烯三醇,具有3500 g/mol的分子量)。

[0259] TDI 80/20为来自Covestro (商品名Desmodur T80)的80重量% 2,4甲苯二异氰酸酯和20重量% 2,6甲苯二异氰酸酯的混合物。

[0260] Niax™催化剂B-18为来自Momentive Performance Materials Corporation的平衡胺催化剂。

[0261] Niax™催化剂EF-133为来自Momentive Performance Materials Corporation的低排放发泡胺催化剂(low emission blowing amine catalyst)。

[0262] Niax™催化剂A-33为来自Momentive Performance Materials Corporation的凝胶胺催化剂。

[0263] Niax™催化剂辛酸亚锡为来自Momentive Performance Materials Corporation的金属凝胶催化剂。

[0264] 在实施例中使用且在下文中称为“共聚物C1”、“共聚物C2”和“共聚物C3”的有机硅表面活性剂化合物如下:

共聚物C1、C2和C3各自为由具有通式 $MD_xD'_yM$ 的有机硅流体通过与烯丙基封端的聚醚的共混物的定量Pt催化的氢化甲硅烷化反应而获得的有机硅表面活性剂化合物,

其中

M为 $(CH_3)_3SiO_{1/2}$,

D为 $(CH_3)_2SiO_{2/2}$,

D'为 $(H)(CH_3)_2SiO_{2/2}$ 。

[0265] 因此,共聚物的特征在于所施加的提供有机硅主链的特定有机硅流体,和形成共聚物的侧链的特定烯丙基封端的聚醚,以及键合至有机硅主链的聚醚链的比率。

[0266] 形成烯丙基封端的聚醚的共混物的烯丙基封端的聚醚的特征如下:起始数字后接H表示在基于环氧乙烷和环氧丙烷的聚醚中的环氧乙烷残基的标称%;字母A表示该聚醚是烯丙基起始的;其后的数字表示烯丙基聚醚的标称分子量;字母“Me”和“Ac”表示该聚醚是甲氧基封端的(Me)还是乙酰氧基封端的(OAc)。该命名法的例外是聚醚“APEG800-Ac”,其中A表示该醚是烯丙基起始的,字母“PEG”代表聚乙二醇(不包括基于环氧丙烷的单元),数字800表示标称分子量,且字母“Ac”表示聚醚是乙酰氧基封端的。

[0267] 共聚物C1:

在共聚物C1中,在下面的式 $MD_xD'_yM$ 的有机硅流体中, $x=78$ 且 $y=7$,并且该共聚物由有机硅流体与聚醚“50HA1000-Me”和“50HA4800-Me”的共混物的氢化甲硅烷化形成,其中所述聚醚的共混物的共混平均分子量(混合物的组合聚醚的数均分子量)为2500 g/mol。

[0268] 共聚物C2:

在共聚物C2中,在下面的式 $MD_xD'_yM$ 的有机硅流体中, $x=78$ 且 $y=7$,并且该共聚物由有机硅流体与聚醚“50HA1000-Ac”和“50HA4800-Ac”的共混物的氢化甲硅烷化形成,其中所述聚醚的共混物的共混平均分子量(混合物的组合聚醚的数均分子量)为2000 g/mol。

[0269] 共聚物C3:

在共聚物C3中,在下面的式 $MD_xD'_yM$ 的有机硅流体中, $x=56$ 且 $y=5$,并且该共聚物由有机硅流体与聚醚“50HA4800-Ac”和“APEG800-Ac”的混合物的氢化甲硅烷化形成,其中所述聚醚的共混物的平衡分子量(混合物的组合聚醚的数均分子量)为1600 g/mol。

[0270] 在每种情况下,共混平均分子量基于所使用的特定聚醚的标称分子量及其在相应共混物中的比率来确定。

[0271] 用于合成充当用于C1-C3的起始材料的 $MD_xD'_yM$ 流体以及用于制备相应的 $MD_xD'_yM$ 表面活性剂化合物的详细程序提供在US 5,489,617中。

[0272] 有机硅表面活性剂组合物的制备

[0273] 为制备有机硅表面活性剂组合物,根据如下文中指定的重量百分比共混有机硅表面活性剂化合物A)、表面活性剂效力增强剂B)(有机酸或有机酸衍生物)和稀释剂C)。

[0274] 实施例1-表面活性剂组合物1 (IN 1)

[0275] 第一基础溶液1 (BS 1)通过混合40.2的共聚物C2和59.8 g DPG来制备。表面活性剂组合物1 (IN 1)通过如下制备:用上述BS1溶液将5 g的VA-10补足(completing)至100 g的总重量,导致5重量% VA-10、38.2重量%的C2和56.8重量% DPG的溶液。

[0276] 实施例2-表面活性剂组合物2 (IN 2)

[0277] 第二基础溶液2 (BS 2)通过混合40.0 g的共聚物C3和60.0 g的DPG来制备。表面活性剂组合物2 (IN 2)通过如下制备:用上述BS2溶液将5 g的VA-10补足至100 g的总重量,导致5重量% VA-10、38重量%的C3和57重量%的DPG的溶液。

[0278] 实施例3-表面活性剂组合物3 (IN 3)

[0279] 取100 g的包含57重量%的共聚物C1和43重量%的DPG的混合物作为第三基础溶液3 (BS3)。表面活性剂组合物3 (IN 3)通过如下制备:混合5 g的VA 10和53 g的包含共聚物C1的上述预形成的混合物BS3,并用DPG将该混合物补足至100 g的总重量,导致5重量%的VA 10、30.2重量%的共聚物C1和64.8重量%的DPG的溶液。

[0280] 实施例4-表面活性剂组合物4a (IN 4a)和4b (IN 4b)

[0281] 取100 g的包含50重量%的共聚物C3和50重量%的DPG的混合物作为另外的基础溶液4 (BS4)。

[0282] 表面活性剂组合物4a (IN 4a)通过如下制备:混合3 g的VA10和76 g的包含共聚物C3的上述混合物,并用DPG将混合物补足至100 g的总重量,导致3重量%的VA 10、38重量%的C3和59重量%的DPG的溶液。表面活性剂组合物4b (IN 4b)通过如下制备:混合3 g的VA10和70 g的包含共聚物C3的上述预形成的混合物,并用DPG将混合物补足至100 g的总重量,导致3重量%的VA 10、35重量%的C3和62重量%的DPG的溶液。

[0283] 实例5-表面活性剂组合物5a (IN 5a)、5b (IN 5b)、5c (IN 5c)、5d (IN 5d)、5e (IN 5e)和5f (IN 5f)

[0284] 取100 g的包含70重量%的共聚物C3和30重量%的Mono1多元醇的混合物作为第五基础溶液5 (BS5)。

[0285] 表面活性剂组合物5a (IN 5a)通过如下制备:混合1.51 g的异丁酸钾和80 g的BS5,并用DPG将混合物补足至100 g的总重量,导致1.51重量%异丁酸钾、56重量%的共聚物C3、24重量%的Mono1多元醇和18.49重量%的DPG的溶液。

[0286] 表面活性剂组合物5b (IN 5b)通过如下制备:混合2.82 g的乙基己酸钾和80 g的

BS5,并用DPG将混合物补足至100 g的总重量,导致2.82重量%的乙基己酸钾、56重量%的共聚物C3、24重量%的Mono1多元醇和17.18重量%的DPG的溶液。

[0287] 表面活性剂组合物5c (IN 5c)通过如下制备:混合4 g的油酸和80 g的BS5,并用DPG将混合物补足至100 g的总重量,导致4重量%油酸、56重量%的共聚物C3、24重量% Mono1多元醇和16重量%的DPG的溶液。

[0288] 表面活性剂组合物5d (IN 5d)通过如下制备:混合4 g的油酸和96 g的BS5,导致4重量%油酸、68.6重量%的共聚物C3和27.4重量%的Mono1多元醇的溶液。

[0289] 表面活性剂组合物5e (IN 5e)通过如下制备:混合4 g的油酸甲酯和80 g的BS5,并用DPG将混合物补足至100 g的总重量,导致4重量%油酸甲酯、56重量%的共聚物C3、24重量% Mono1多元醇和16重量%的DPG的溶液。

[0290] 表面活性剂组合物5f (IN 5f)通过如下制备:混合4 g的己二酸双(2-乙基己基)酯和80 g的BS5,并用DPG将混合物补足至100 g的总重量,导致4重量%己二酸双(2-乙基己基)酯、56重量%的共聚物C3、24重量% Mono1多元醇和16重量%的DPG的溶液。

[0291] 柔性块状(slabstock)聚氨酯泡沫配制物的制备

[0292] 已经制备了具有或不具有填料的三种配制物(I)至(III)来用于测试如上所述的表面活性剂组合物IN 1、IN 2、IN 3、IN 4a、IN 4b、IN 5a、IN 5b、IN 5c、IN 5d、IN 5e和IN 5f。

[0293] 为在实验室中制备聚醚泡沫,将如表1至表3中所示的组分根据以下程序以如表中所示的相对量共混(“phpp”是指重量比):将多元醇、胺催化剂、水、有机硅和其它添加剂(例如溶剂/填料,如果存在)混合60秒。添加辛酸亚锡并继续混合10秒。之后,添加TDI (TDI 80/20)并继续混合5秒。一旦混合过程完成,将液体泡沫倒入到20 × 20 × 20 cm的纸盒中。记录泡沫上升曲线,并将泡沫在强制通风烘箱中在100℃下固化15分钟,然后冷却24小时。选择组分的量以确保聚氨酯材料的体积填满20 × 20 × 20 cm纸盒。

[0294] 表1. 具有20 kg/m³的密度的配制物(I) (具有填料)

组分	phpp (每百份多元醇的份数)
Voranol 3322	100
碳酸钙	10
水	4.8
Niax 催化剂 B-18	0.07
二氯甲烷	8.0
表面活性剂(不同的(变化的, varied))	1.2
Niax 催化剂辛酸亚锡	0.18
TDI 指数	110

[0295] 表2. 具有32 kg/m³的密度的配制物(II) (不具有填料)

组分	phpp
Voranol 3322	100
水总量	3.10
Niax 催化剂 EF-133	0.20
表面活性剂(不同的)	0.80
Niax 催化剂辛酸亚锡	0.18
TDI 指数	108

[0296] 表3. 具有16 kg/m³的密度的配制物(III) (不具有填料)

组分	phpp
Voranol 3322	100
水	5.5
Niax 催化剂 A-33	0.14
表面活性剂(不同的)	1.1
二氯甲烷	10
Niax 催化剂辛酸亚锡	0.25
TDI 指数	112

[0297] 实施例6、7和对比实施例6a和7a

[0298] 已经使用基础溶液BS1和BS2 (不含酸) 以及使用表面活性剂组合物IN 1和IN 2 (各自含有5重量%的VA10) 测试使用表1中所示的PU配制物(I) 的PU泡沫形成。

[0299] 在PU配制物(I) 中, 1.2 phpp的表面活性剂对应于1.2 phpp的BS 1或IN 1或BS 2或IN 2。已获得了表4中所示的结果:

表4. 配制物(I) 的发泡和物理性能

实施例编号:	Comp. Ex. 6a	Ex. 6	Comp. Ex. 7a	Ex. 7
表面活性剂(配制物 I 中 1.2 phpp):	BS 1	IN 1	BS 2	IN 2
		VA10: BS1 中 5 重量%		VA10: BS2 中 5 重量%
泡沫外观	开裂	好的	开裂	好的

[0300] 泡沫外观以图示方式(以图片方式)地显示在图1中。

[0301] 表4显示了使用BS1、IN2、BS2和IN2作为表面活性剂添加剂的配制物(I)的发泡过程和泡沫物理性能的结果。对比实施例6a(使用BS1)和7a(使用BS2)为分别使用包含60重量%的共聚物C2和40重量%的DPG的有机硅表面活性剂混合物以及包含50重量%的共聚物C3和50重量%的DPG的混合物的对比实验。实施例6(使用IN 1)和实施例7(使用IN 2)为根据本发明的实验,其中有机硅表面活性剂组合物分别含有5重量%的有机酸VA10(新癸酸)与95重量%的包含60重量%的共聚物C2和40重量%的DPG的有机硅表面活性剂混合物,或者与95重量%的包含50重量%的共聚物C3和50重量%的DPG的混合物。虽然表面活性剂BS 1和BS 2不能导致形成稳定的泡沫并且形成的两种泡沫都在内部开裂,但IN1和IN 2导致良好品质的泡沫。

[0302] 实施例8、9、10以及对比实施例8a、9a和10a

[0303] 已经使用基础溶液BS1和BS2(不含酸)以及使用表面活性剂组合物IN1和IN2(各自含有5重量%的VA10)测试使用表2中所示的PU配制物(II)的PU泡沫的形成。

[0304] 在PU配制物(II)中,0.8 phpp的表面活性剂对应于0.8 phpp的BS 1或IN 1、BS 2或IN 2、或者BS3或IN 3。

[0305] 获得了表5中显示的结果:

表5. 配制物(II)的发泡和物理性能

实施例编号:		Comp. Ex. 8a	Ex. 8	Comp. Ex. 9a	Ex. 9	Comp. Ex. 10a	Ex. 10
表面活性剂(配制物 II 中 0.8 phpp):		BS 1	IN 1	BS 2	IN 2	BS 3	IN 3
			VA10 : 在 BS1 中 5 重量%		VA10 : 在 BS2 中 5 重量%		VA10 : 在 BS3 和 DPG 的 53:42 (w/w) 混合物中 5 重量%
放气时间	秒	138	139	139	138	140	136
沉降	%	1.2	0.5	1.0	0.5	1.2	0.7
气流	L/分钟	87.5	21.4	87.8	13.9	102.9	13.9
芯密度	kg/m ³	33.2	32.3	32.9	32.3	33.5	33.4
CFD 40%	kPa	4.02	4.34	4.17	4.43	3.46	4.10
SAG	-	2.10	2.11	2.21	2.12	2.34	2.26
泡孔结构	-	精细	精细	精细	精细	精细	精细

[0306] 表5显示了使用BS1、IN2、BS2、IN2、BS3和IN3作为表面活性剂组合物添加剂的配制物(II)的发泡过程和泡沫物理性能的结果。对比实施例8a (使用BS1)和对比实施例9a (使用BS2)分别为使用包含60重量%的共聚物C2和40重量%的DPG的有机硅表面活性剂混合物以及包含50重量%的共聚物C3和50重量%的DPG的混合物的对比实验。实施例8 (使用IN1)和实施例9 (使用IN3)为与本发明相关的实验,其中有机硅表面活性剂组合物含有5重量%的有机酸(VA10)与95重量%的分别包含60重量%的共聚物C2和40重量%的DPG的有机硅表面活性剂混合物,或者与分别包含50重量%的共聚物C3和50重量%的DPG的混合物。实施例8和实施例9显示出比对比比例8a和对比比例9a更少的沉降、更紧密的气流和更低的密度。因此,含少量有机酸的共混物比不含有有机酸添加剂的有机硅表面活性剂显著改善了稳定性。

[0307] 此外,对比实施例10a使用仅包含57重量%的共聚物C1和43重量%的DPG的混合物。与对比实施例10a相比,由于添加了5重量%的VA10,即新癸酸,实施例10的配制物导致形成稳定的PU泡沫,以约包含57重量%的共聚物C1和43重量%的DPG的混合物一半的量。在实施例10中获得的泡沫令人惊讶地显示出比在具有较低气流和较低密度的对比实施例10a中获得的泡沫更高的效力。

[0308] 实施例11、12和对比实施例11a

[0309] 已经使用基础溶液BS4 (不含酸)以及使用表面活性剂组合物IN 4a和IN 4b (各自含有3重量%的VA10)测试使用表3中所示的PU配制物(III)的PU泡沫的形成。

[0310] 在PU配制物(III)中,1.1 phpp的表面活性剂对应于1.1 phpp的BS 4或者IN 4a或IN 4b。

[0311] 获得了表6中显示的结果:

表6. 配制物(III)的发泡和物理性能

		Comp. Ex. 11a	Ex. 11	Ex. 12
表面活性剂(在 PU 配制物 III 中 1.1 phpp)		BS 4	IN 4a	IN 4b
			VA10: 在 BS 4 和 DPG 的 76:21 (w/w)混合物中 3 重量%	在 BS 4 和 DPG 的 70:27 (w/w)混合物中 3 重量%
放气时间	秒	111	110	107
气流	L/分钟	143	108	128
芯密度, 底部	kg/m ³	16.2	16.5	16.7
芯密度, 顶部	kg/m ³	14.6	15	15.1
芯密度差		10.4%	9.5%	10.1%
CFD 40%, 底部	kPa	2.81	3.28	3.09
CFD 40%, 顶部	kPa	2.35	2.91	2.87
CFD 差		17.8%	12.0%	7.4%
泡孔结构		精细	精细	精细

[0312] 表6显示了发泡过程的结果和PU配制物(III)的泡沫物理性能。通过优化有机酸和有机硅表面活性剂的含量,可达到与单独的纯有机硅表面活性剂(BS 4)相似的性能。表6显示了实施例11和12的结果,其中用根据本发明的有机硅表面活性剂组合物形成泡沫,以及对比例11a的结果,其中形成了对比泡沫。对比实施例11a为在BS4中使用有机硅表面活性剂的对照实验。在实施例11和12中施加的IN 4a和IN 4b分别为包括3重量%新癸酸(VA10)和76重量%或70重量%的BS4的有机硅表面活性剂组合物。在PU配制物III的低密度泡沫中,预期沿泡沫上升方向的物理性能差异较小。含新癸酸(VA 10)的表面活性剂组合物IN 4a和IN 4b在PU配制物III中导致与表面活性剂BS4类似的发泡性能,以及由对比实施例10a中更低的CFD差显示的更均匀的硬度分布。此外,基于配制物III且含有表面活性剂组合物IN 4a或4b的的实施例10和11的PU泡沫具有比用表面活性剂组合物BS4获得的实施例10a的PU泡沫略高的硬度。

[0313] 实施例13、14、15、16、17、18和对比实施例13a

[0314] 此外,已经使用基础溶液BS5(不含有有机酸、盐或酯)以及使用表面活性剂组合物IN 5a、IN 5b、IN 5c、IN 5d、IN 5e或IN 5f(各自含有1.51重量%至4.00重量%的量的酸、盐或酯)测试了使用表3中所示的PU配制物(III)的PU泡沫的形成。

[0315] 基础溶液BS5和表面活性剂组合物IN 5a、IN 5b、IN 5c、IN 5d、IN 5e或IN 5f显示在下表7中。

[0316] 表7. 基础溶液BS5和表面活性剂组合物IN 5a-5f的组分

表面活性剂组合物								
		BS5	IN 5a	IN5b	IN 5c	IN 5d	IN 5e	IN 5f
共聚物 C3	重量%	70.00	56.00	56.00	56.00	68.60	56.00	56.00
Monol 多元醇, 具有 Mw 1500、EO 60%	重量%	30.00	24.00	24.00	24.00	27.40	24.00	24.00
异丁酸钾	重量%		1.51					
乙基己酸钾	重量%			2.82				
油酸	重量%				4.00	4.00		
油酸甲酯	重量%						4.00	
己二酸双(2-乙基己基)酯	重量%							4.00
DPG	重量%		18.49	17.18	16.00		16.00	16.00

[0317] 在PU配制物(III)中,其中1.1 phpp的表面活性剂因此对应于1.1 phpp的BS 5、或者IN 5a、或IN 5b、IN 5c、IN 5d、IN 5e、或IN 5f。

[0318] 下表8显示了发泡过程以及PU配制物(III)的泡沫物理性能的结果。

[0319] 表8. 配制物(III)的发泡和物理性能。

		Comp. Ex. 13a	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 15	Ex. 16	Ex. 17	Ex. 18
表面活性剂(PU 配制物 III 中 1.1 phpp)		BS5	IN 5a	IN5b	IN 5c	IN 5d	IN 5e	IN 5f
放气时间	秒	110	106	104	109	111	111	112
气流	L/分钟	164	75	19	17	146	21	35
芯密度, 底部	kg/m ³	17.0	16.5	16.4	16.5	16.6	16.6	16.9
芯密度, 顶部	kg/m ³	15.7	15.4	15.3	15.3	15.5	15.4	15.7
芯密度差		8.0%	6.9%	6.9%	7.5%	6.9%	7.5%	7.4%
CFD 40%, 底部	kPa	3.35	4.04	4.22	4.20	3.82	4.13	3.67
CFD 40%, 顶部	kPa	2.88	3.53	3.71	3.73	3.32	3.65	3.34
CFD 差		15.1%	13.5%	12.9%	11.9%	14.0%	12.3%	9.4%
泡孔结构	-	精细	精细	精细	精细	精细	精细	精细

[0321] 通过优化有机酸盐(IN 5a和IN 5b)、有机酸(IN 5c和IN 5d)、或者有机酸酯(IN 5e和IN 5f)以及有机硅表面活性剂的含量,可使表面活性剂组合物达到比单独的纯的有机硅表面活性剂(BS 5)更高的效力性能。表8显示了实施例13至18的结果,其中用根据本发明的有机硅表面活性剂组合物形成泡沫,以及对比实施例13a的结果,其中形成对比泡沫。对比实施例13a为使用BS5的有机硅表面活性剂的对照实验。在实施例Ex. 13、Ex. 14、Ex.

15、Ex. 16、Ex. 17和Ex. 18中分别施加根据本发明的IN 5a、5b、5c、5d、5e和5f。分别含有异丁酸钾、乙基己酸钾、油酸、油酸甲酯或己二酸双(2-乙基己基)酯的表面活性剂组合物IN 5a、5b、5c、5d、5e或5f导致PU配制物III中比表面活性剂BS5更高效的发泡性能,具有更低的气流和更低的密度。实施例13至18也带来对比实施例13a中更均匀的硬度(CFD 40%)分布和更均匀的密度分布,这由更低的CFD差和更低的芯密度差示出。

[0322] 实施例19、20、21、22和对比实施例19a、19b和19c

[0323] 还已经使用基础溶液BS4 (不含有机酸、盐或酯) 以及使用表面活性剂组合物IN 6a、IN 6b、IN 6c、IN 6d、IN 6e或IN 6f (各自含有3.0重量%的量的羧酸) 测试了使用表3中所示的PU配制物(III)的PU泡沫的形成。

[0324] 基础溶液BS4和表面活性剂组合物IN 6a、IN 6b、IN 6c、IN 6d、IN 6e和IN 6f显示在下表9中。

[0325] 表9. 基础溶液BS4和表面活性剂组合物IN 6a-6f的组分

表面活性剂组合物								
		BS4	IN 6a	IN 6b	IN 6c	IN 6d	IN 6e	IN 6f
共聚物 C3	重量%	50	40	40	40	40	40	40
乙酸	重量%		3.0					
丙酸	重量%			3.0				
丁酸	重量%				3.0			
己酸	重量%					3.0		
叔碳酸 10	重量%						3.0	
油酸	重量%							3.0
DPG	重量%	50	57	57	57	57	57	57

[0326] 在这些实施例的PU配制物(III)中,1.1 phpp的表面活性剂因此对应于1.1 phpp的BS 4、或者IN 6a、或IN 6b、IN 6c、IN 6d、IN 6e或IN 6f。

[0327] 下表10显示了使用所述表面活性剂组合物的PU配制物(III)的发泡过程和泡沫物理性能的结果。

[0328] 表10. 配制物(III)的发泡和物理性能

性能								
		Comp. Ex.	Comp. Ex. 19b	Comp. Ex. 19c	Ex. 19	Ex. 20	Ex. 21	Ex. 22
表面活性剂(PU 配制 物 III 中 1.1 phpp)		BS4	IN 6a	IN 6b	IN 6c	IN 6d	IN 6e	IN 6f
放气时间	秒	111	111	111	112	115	111	109
气流	L/分钟	143	170	168	20	3.4	1.9	5.3
芯密度, 底部	kg/m ³	16.2	16.6	16.2	15.9	16.0	16.0	15.9
CFD 40%, 底部	kPa	2.81	3.13	2.95	3.21	3.30	3.02	3.04
泡孔结构	-	精细	精细	精细	精细	精细	精细	精细

[0329] 将BS4 (对比实施例19A) 与IN 6a和IN 6b (对比实施例19b和19c) 的结果进行比较, 具有乙酸和丙酸的表面活性剂提供甚至比对照 (BS4) 相对更高的气流。这表明这样的有机酸对表面活性剂组合物没有效力增强作用。

[0330] 将BS4 (对比实施例19A) 与IN 6c至IN 6f (实施例19至22) 的结果进行比较, 具有丁酸、己酸、叔碳酸和油酸的表面活性剂提供比对照 (BS4) 相对更低的气流。这表明具有这样的结构的有机酸为有机硅表面活性剂组合物提供了效力增强效果。

[0331] 实施例23和对比实施23a

[0332] 当使用基础溶液BS4 (不含有机酸、盐或酯) 以及使用表面活性剂组合物IN 7a和IN 7b时, 已经进一步比较了使用表3中所示的代表性PU配制物(III) 的PU泡沫的形成。结果显示在下表11中。

[0333] 表11: 配制物(III) 中表面活性剂组合物IN 7a和IN 7b的组分及其性能

表面活性剂组合物				
		(Comp. Ex. 19a) BS4	Comp. Ex. 23a IN 7a	Ex. 23 IN 7b
共聚物 C	重量%	50	10	20
叔碳酸 10	重量%		3	3
DPG	重量%	50	87	77
性能				
注		良好泡沫 精细泡孔结构	泡沫塌陷	良好泡沫 精细泡孔结构

[0334] 仅具有10重量%有机硅表面活性剂化合物的表面活性剂组合物 (IN 7a) 不提供足够的效力来稳定泡沫, 并且泡沫塌陷。具有20重量%有机硅表面活性剂化合物的表面活性剂组合物 (IN 7b) 提供足够的效力以在发泡期间稳定泡沫, 并且获得的泡孔结构是精细的。

图1: 由实施例6、7以及对比实施例6a和7a中的配制物(I)获得的泡沫的照片

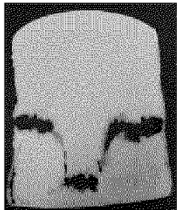
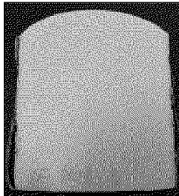
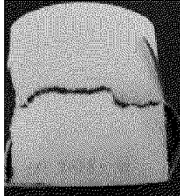
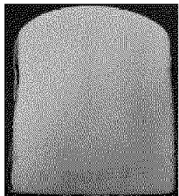
	对比实施例6a	实施例6	对比实施例7a	实施例7
泡沫外观:				
应用的表面活性剂:	BS 1	IN 1	BS 2	IN 2

图 1