

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 18/48 (2006.01)

C08L 75/08 (2006.01)

A41C 3/12 (2006.01)

A41C 3/14 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01822870.4

[45] 授权公告日 2006年2月1日

[11] 授权公告号 CN 1239553C

[22] 申请日 2001.8.10 [21] 申请号 01822870.4

[30] 优先权

[32] 2000.12.27 [33] JP [31] 398229/00

[32] 2001.7.13 [33] JP [31] 214034/01

[86] 国际申请 PCT/JP2001/006969 2001.8.10

[87] 国际公布 WO2002/053618 日 2002.7.11

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.26

[71] 专利权人 株式会社普利司通

地址 日本东京都

[72] 发明人 木下英也 山口宪幸

审查员 黄建成

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 庞立志

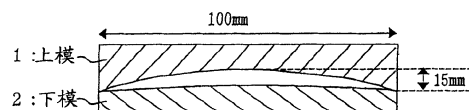
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

不易变黄的软质聚氨酯泡沫和衬垫

## [57] 摘要

提供一种不易变黄的软质聚氨酯泡沫，这种软质聚氨酯泡沫能抑制泡沫本身变黄和由于这种变黄而造成的色迁移，而且不必使用昂贵的脂族异氰酸酯作为原料中的异氰酸酯组分。一种软质聚氨酯泡沫是由含有多元醇组分和异氰酸酯的聚氨酯原料发泡制得，其特征在于所述多元醇组分含有一种多元醇骨架中有酯键的聚醚多元醇。另一种软质聚氨酯泡沫是由含有多元醇组分和异氰酸酯的聚氨酯原料发泡制得，其特征在于所述多元醇组分含有一种多元醇结构中有多个苯环的聚醚多元醇。再一种软质聚氨酯泡沫是由含有多元醇组分和异氰酸酯的聚氨酯原料发泡制得，其特征在于所述多元醇组分含有一种多元醇骨架中有酯键且多元醇结构中有 1 个或多个苯环的聚醚多元醇。



1. 一种不易变黄的软质聚氨酯泡沫，所述泡沫由含有多元醇组分和异氰酸酯的聚氨酯原料发泡制得，其特征在于所述多元醇组分含有多元醇骨架中有酯键的聚醚多元醇。
- 5 2. 一种不易变黄的软质聚氨酯泡沫，所述泡沫由含有多元醇组分和异氰酸酯的聚氨酯原料发泡制得，其特征在于所述多元醇组分含有多元醇结构中有多个苯环的聚醚多元醇。
3. 一种不易变黄的软质聚氨酯泡沫，所述泡沫由含有多元醇组分和异氰酸酯的聚氨酯原料发泡制得，其特征在于所述多元醇组  
10 分含有多元醇骨架中有酯键且多元醇结构中有多个苯环的聚醚多元醇。
4. 如权利要求 3 中所要求的不易变黄的软质聚氨酯泡沫，其特征在于所述聚醚多元醇是邻苯二甲酸系聚醚多元醇。
5. 如权利要求 1~4 中任何一项所要求的不易变黄的软质聚氨酯  
15 酯泡沫，其特征在于所述多元醇组分含有分子量为 300 或更高的难挥发抗氧化剂。
6. 如权利要求 1~4 中任何一项所要求的不易变黄的软质聚氨酯泡沫，其特征在于所述聚氨酯原料含有紫外线吸收剂和/或抗 NO<sub>x</sub> 剂。
- 20 7. 如权利要求 5 所要求的不易变黄的软质聚氨酯泡沫，其特征在于所述聚氨酯原料含有紫外线吸收剂和/或抗 NO<sub>x</sub> 剂。
8. 一种衬垫，它由如权利要求 1~7 中任何一项所要求的不易变黄的软质聚氨酯泡沫制成。
9. 一种奶罩衬垫，它由如权利要求 1~7 中任何一项所要求的  
25 不易变黄的软质聚氨酯泡沫制成。

## 不易变黄的软质聚氨酯泡沫和衬垫

## 技术领域

- 5 本发明涉及不易变黄的软质聚氨酯泡沫，更具体说涉及可用作诸如奶罩衬垫、肩膀衬垫和吊钩垫等有关衣料用途的衬垫，诸如一次性尿布和餐巾纸等卫生用品的材料，以及有关医疗用品和各种杂货的材料的不易变黄的软质聚氨酯泡沫。此外，本发明还涉及由这种不易变黄的软质聚氨酯泡沫制成的衬垫或奶罩垫。

## 10 背景技术

- 软质聚氨酯泡沫具有良好的缓冲性能，它们与棉花不同，甚至在长期或反复使用之后也不会失去其弹性，且仍具有柔软和良好的手感。因此它们广泛用作诸如奶罩衬垫、肩膀衬垫和吊钩垫等有关衣料用途的衬垫，诸如一次性尿布和餐巾纸等卫生用品的材料，以及有关
- 15 医疗用品和各种杂货的材料。

- 传统的软质聚氨酯泡沫是用含有 BHT (二丁基甲酚) 作为抗氧化剂的多元醇原料制成的。因此，存在由于 BHT 引起的问题，例如泡沫本身变色 (泛黄) 或色迁移 (与软质聚氨酯泡沫接触的布料被沾污)。即，当含有 BHT 的原料组合物进行发泡生产软质聚氨酯泡沫时，BHT
- 20 存留在发泡后的泡沫中并与大气中所含的氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 反应，从而使聚氨酯泡沫本身变黄。此外，由于 BHT 具有升华的能力，因此它会散发出来并附着在附近的布料上，同样使布料变色。

此外，紫外线的作用也会引起软质聚氨酯泡沫变黄。

- 这样的泡沫变黄和由此产生的色迁移是用于有关衣料用途、医疗
- 25 用品和杂货等日常用品的软质聚氨酯泡沫的一个严重的缺陷。

- 为了防止泡沫变黄，作为聚氨酯原料通常使用以聚丙二醇 (PPG) 为其主要成分的多元醇组分，并在该多元醇组分中加入抗  $\text{NO}_x$  剂 (抑制与  $\text{NO}_x$  反应的试剂)，从而抑制了由于紫外线而产生的变色和由于与  $\text{NO}_x$  反应而产生的变色。此外，减少了诸如 BHT 等高挥发性抗氧化
- 30 剂的用量，或者不使用这种抗氧化剂，这样也可防止变色。

作为另一种方法，可以使用能有效防止泛黄的脂族异氰酸酯作为聚氨酯原料的异氰酸酯组分。

然而，即使在聚氨酯原料中加入紫外线吸收剂和抗 NOx 剂或限制使用 BHT 之类的高挥发性抗氧化剂，也不能充分抑制泛黄。

5 虽然使用脂族异氰酸酯可以获得抑制泛黄的效果，但是存在泡沫价格升高的问题，因为脂族异氰酸酯价格较贵，而且所得到的泡沫对湿热的耐久性差。

如上所述，目前还没有提供防止泛黄的任何经济和有效的技术。另一方面，NOx 存在于大气中，因此不可能完全遮盖 NOx。因此，迫切希望提供一种对由于 NOx 造成的泡沫泛黄及由于这种泛黄而产生的色迁移的对策。

#### 10 发明内容

本发明的第一个目的是提供一种不易变黄的软质聚氨酯泡沫，这种软质聚氨酯泡沫能抑制泡沫本身变黄和由于这种变黄而造成的色迁移，而且不必使用昂贵的脂族异氰酸酯作为原料中的异氰酸酯组分。

15 本发明的第二个目的是提供一种由这种不易变黄的软质聚氨酯泡沫制成的衬垫。

第一发明的不易变黄的软质聚氨酯泡沫是由含有多元醇组分和异氰酸酯的聚氨酯原料发泡制成的一种聚氨酯泡沫，其特征在于多元醇组分含有多元醇骨架中有酯键的聚醚多元醇。

20 第二发明的不易变黄的软质聚氨酯泡沫是由含有多元醇组分和异氰酸酯的聚氨酯原料发泡制成的一种聚氨酯泡沫，其特征在于多元醇组分含有多元醇结构中有多个苯环的聚醚多元醇。

25 第三发明的不易变黄的软质聚氨酯泡沫是由含有多元醇组分和异氰酸酯的聚氨酯原料发泡制成的一种聚氨酯泡沫，其特征在于多元醇组分含有多元醇骨架中有酯键且多元醇结构中有多个苯环的聚醚多元醇。

由上述多元醇组分与异氰酸酯反应制成的聚氨酯泡沫甚至当使用廉价的甲苯二异氰酸酯作为原料中的异氰酸酯时也能防止泡沫本身变黄和由这种变黄引起的色迁移。

30 在本发明中，聚醚多元醇优选是一种基于邻苯二甲酸的聚醚多元醇。

本发明中使用的聚醚多元醇可含有分子量 300 或更高的难挥发的抗氧化剂。

此外，聚氨酯原料可含有紫外线吸收剂和/或抗NO<sub>x</sub>剂。

本发明的衬垫由本发明的上述不易变黄的软质聚氨酯泡沫制成。

5 本发明的奶罩衬垫由本发明的上述不易变黄的软质聚氨酯泡沫制成。

附图说明

图1是实施例中所用模型的断面图。

具体实施方式

10 在本发明的不易变黄的软质聚氨酯泡沫中，聚氨酯原料中用作多元醇组分的是：

(i) 多元醇骨架中有酯键的聚醚多元醇；

(ii) 多元醇结构中有多个苯环的聚醚多元醇；或

(iii) 多元醇骨架中有酯键且多元醇结构中有多个苯环的聚醚多元醇。

15 这种聚醚多元醇的例子包括邻苯二甲酸系聚醚多元醇和马来酸系聚醚多元醇。作为这种邻苯二甲酸系聚醚多元醇，可以列举通过往甘油中交替添加环氧丙烷和邻苯二甲酸酐以得到氧化丙烯端基而制备的聚醚多元醇。邻苯二甲酸系聚醚多元醇中邻苯二甲酸的含量优选为50-70 wt%。

20 在本发明中，多元醇组分可含有不失去本发明效果范围内的除上述多元醇(i)、(ii)和(iii)以外的多元醇。

除上述多元醇以外的多元醇可以是一种通过将环氧丙烷或环氧乙烷加入到甘油、三羟甲基丙烷或二甘醇中，使这些组分聚合而制备的聚醚多元醇，或者是一种通过将己二酸加入到二甘醇、三羟甲基丙烷或甘油中，使它们聚合而制备的聚醚多元醇。

25 作为制造本发明聚氨酯泡沫的原料的多元醇组分含有上述聚醚多元醇(i)、(ii)和(iii)中之一，其量为整个多元醇组分的10-100 wt%，更优选为50-100 wt%。当该含量小于10 wt%时，不能充分防止所得到聚氨酯泡沫变黄。

30 多元醇组分可含有高分子量难挥发抗氧化剂。作为抗氧化剂，优选使用分子量300或更高的高聚物酚类抗氧化剂。当酚类抗氧化剂的分子量低于300时，抗氧化剂就会挥发，导致色迁移的发生。酚类抗氧化剂的分子量优选为400或更高，更优选为600或更高。市售的酚

类抗氧化剂的例子是 Uniroyal 化学公司制造的“Naugard 445”或 Asahi Denka 公司制造的“AO 80”。

当酚类抗氧化剂的配混量太少时，防止氧化的性能就差。另一方面，当该量太大时，所得到的泡沫的外观有缺陷。因此，酚类抗氧化剂的配混量相对于 100 重量份多元醇组分而言，优选为 0.05-2.0 重量份。

优选的是，多元醇组分实质上不含 BHT。

本发明的不易变黄的软质聚氨酯泡沫可由下述一般聚氨酯原料按下述传统方法制造，所不同的是使用上述聚醚多元醇 (i)、(ii)、(iii) 中之一作为多元醇组分。聚氨酯原料的 NCO 指数优选为 90-120。

<聚氨酯原料组成 (重量份)>

多元醇组分: 100

15 异氰酸酯组分: 90-120 (NCO 指数)

催化剂: 0.01 ~ 2.0

发泡剂: 1.0 ~ 25.0

泡沫稳定剂: 0.1 ~ 3.0。

异氰酸酯组分可以是一种每分子中含有 2 个或多个异氰酸酯基团的有机多异氰酸酯，包括脂族和芳族多异氰酸酯化合物及其改性化合物，但不限于这些。脂族多异氰酸酯的例子包括六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷二异氰酸酯和甲基环己烷二异氰酸酯。芳族多异氰酸酯的例子包括甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯和聚合的二苯甲烷二异氰酸酯。其改性化合物的例子包括碳化二亚胺改性的化合物和预聚物改性的化合物。本发明中优选使用的多异氰酸酯是芳族多异氰酸酯或芳族多异氰酸酯的改性化合物，尤其甲苯二异氰酸酯和二苯甲烷二异氰酸酯。

作为发泡剂，可以使用任何一种可用于生产聚氨酯泡沫的发泡剂。发泡剂的例子包括氯氟碳化合物，如三氯氟甲烷和二氯二氟甲烷等低沸点不活泼溶剂，二氯甲烷、水、酰胺和硝基链烷烃等通过与液化的二氧化碳气体反应而产生气体的物质，碳酸氢钠和碳酸铵等通过热分解而产生气体的物质。其中优选使用二氯甲烷和水作为发泡剂。

作为催化剂，可以使用任何一种通常用于生产聚氨酯泡沫的催化剂。催化剂的例子包括二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡等锡型催化剂，三乙胺、四甲基六亚甲基二胺等叔胺。

在本发明中，如有必要，可在聚氨酯原料中加入表面活性剂、阻  
5 燃剂和/或其它助剂。作为表面活性剂，可以使用硅氧烷类表面活性剂。作为阻燃剂，除了诸如磷酸三(2-氯乙基)酯和磷酸三(2,3-二溴丙基)酯等传统公知的阻燃剂外，还可使用尿素、硫尿等的有机物的粉末和金属氢氧化物或三氧化铋等无机物的粉末。

作为其它助剂，可以列举诸如颜料、染料等的着色粉末，滑石、  
10 石墨等的粉末，玻璃短纤维，和其它无机填料，以及有机溶剂。

在本发明中，由于聚氨酯原料含有紫外线吸收剂和抗 NO<sub>x</sub> 剂中的至少一种，因此能进一步确保防止所制造的聚氨酯泡沫变黄。

本发明中优选使用的紫外线吸收剂是一种能防止由于紫外线引起的变黄的苯并三唑类紫外线吸收剂。市售的苯并三唑类紫外线吸收剂  
15 的例子是汽巴嘉基公司生产的“T-213”和 Asahi Denka 公司生产的“LA-31”。当苯并三唑类紫外线吸收剂的配混量太大时，所制造的泡沫外观可能会有缺陷。因此，聚氨酯原料中苯并三唑类紫外线吸收剂的配混量相对于 100 重量份多元醇组分而言，优选为 0.1~3.0 重量份。

本发明中优选使用的抗 NO<sub>x</sub> 剂是一种能防止由于 NO<sub>x</sub> 引起的聚氨酯泡沫变色，或热压时变色的含磷抗氧化剂。市售的含磷抗氧化剂  
20 的例子是 Adeka 公司制造的“3010”和“1178”。当含磷抗氧化剂的配混量太大时，所制造的泡沫的外观可能有缺陷。因此，聚氨酯原料中含磷抗氧化剂的用量相对于 100 重量份多元醇组分而言，优选为 0.5~  
25 6.0 重量份。

本发明的不易变黄的软质聚氨酯泡沫优选发泡成密度为 12-80 kg/m<sup>3</sup> 左右的泡沫。

本发明的不易变黄的软质聚氨酯泡沫甚至可通过热压在比较低的温度下和比较短的时间内成形为所需形状的成形体。作为这种成形  
30 体，例如是诸如奶罩衬垫、肩膀衬垫和吊钩垫等有关衣料用途的衬垫。其中该不易变黄的软质聚氨酯泡沫适用于奶罩衬垫。为了从本发明的不易变黄的软质聚氨酯泡沫成形为衬垫，可将具有预定尺寸的泡沫块

置于模具的上部和下部之间进行热压。

这种衬垫可直接用作奶罩衬垫、肩膀衬垫、吊钩垫等，也可用布包覆。所用的布可以是织造布或非织造布，但优选是织造布。布的原料可以是天然纤维如棉花，也可以是化学纤维如尼龙和聚酯。

- 5 由于本发明的不易变黄的软质聚氨酯泡沫很难变色，因此用布包覆的衬垫制品，即使布薄得可以透过它看见其中所包覆的不易变黄的软质聚氨酯泡沫，经长期使用后也未发现变色。

下面通过实施例和比较例具体描述本发明。

实施例 1 和比较例 1, 2

- 10 按常规方法将表 1 所示的组成的聚氨酯原料在 25℃ 进行发泡制造软质聚氨酯泡沫。用 Nippon Denshoku 工业公司制造的“ZE 2000”按照 JIS (日本工业标准) L 0855 测定所制得的不易变黄的软质聚氨酯泡沫基于白色板的 YI (黄度指数) 值。

- 15 对于所制造的软质聚氨酯泡沫，按下述方法进行变色试验，结果显示于表 1。表 1 中不易变黄的软质聚氨酯泡沫表示为“泡沫体”。

#### <NO<sub>x</sub> 变色试验>

用 Nippon Denshoku 工业公司制造的“ZE 2000”按照 JIS (日本工业标准) L 0855 测定基于白色板的 YI 值。

- 20 在 NO<sub>x</sub> 变色试验和下述的变色试验中，泡沫体的 YI 值与试验后的 YI 值之差越大，变色程度就越大。在任何一种试验中，泡沫体的 YI 值与试验后的 YI 值之差希望是 60 或 60 以下，优选 50 或 50 以下，更优选 30 或 30 以下，最优选是 20 或 20 以下。

- 25 <变色 (Fading) 试验>

各软质聚氨酯泡沫 (泡沫体) 用带有 1 个碳弧灯的退色试验仪进行紫外线照射 5 小时，然后用 Nippon Denshoku 工业公司制造的“ZE 2000”测定基于白色板的 YI 值。

- 30 <热变色试验>

各不易变黄的软质聚氨酯泡沫 (泡沫体) 在 120℃ 保持 2 小时，然后用 Nippon Denshoku 工业公司制造的“ZE 2000”测定基于白色板



的 YI 值。

<湿热变色试验>

5 各不易变黄的软质聚氨酯泡沫（泡沫体）在 70℃和 95%相对湿度的条件下保持 35 天，然后用 Nippon Denshoku 工业公司制造的“ZE 2000”测定基于白色板的 YI 值。

10 将一块由各不易变黄的软质聚氨酯泡沫制成的 100mm × 100 mm × 15 mm 的泡沫体置于具有图 1 所示形状和尺寸的、由上模 1 和下模 2 构成的模具中在 225℃进行热压 70 秒，制成热压制品（奶罩衬垫）。对该热压制品进行上述的 NOx 试验、变色试验、热变色试验和湿热变色试验。结果示于表 1。

15 此外，还检查了当一块 100mm × 100 mm × 15 mm 的不易变黄的软质聚氨酯泡沫（与上述相同的泡沫体）用图 1 所示的模具成形时，是否能在较低的温度下和较短的时间内热压成具有足以用作奶罩衬垫的形狀的热压制品。从该检查中已经发现，各泡沫体可按表 1 中“参考成形条件”栏所示的温度和时间成型。

表 1

		实施例 1	比较例 1	比较例 2
聚氧酯泡沫原料配比 (重量分)	多元醇 A (注 1)	100		
	多元醇 B (注 2)		100	
	多元醇 C (注 3)			100
	异氰酸酯 (注 4)	53	53	51
	水	4	4	4
	胺催化剂 (注 5)	0.3	0.3	0.3
	泡沫稳定剂 (注 6)	1.5	1.5	1.5
	辛酸亚锡 (注 7)	0.15	0.15	0.15
	异氰酸酯指数	108	108	109
泡沫体	初期值	-5.67	-5.47	-5.55
	NOx 变色试验后	12.5	63.5	68.3
	Fading 试验后	19	20	21
	热变色试验后	-3.58	0.23	-3.01
	湿热变色试验后	15.11	25.76	25.84
热压制品	压制品	-0.89	0.27	1.06
	NOx 变色试验后	25.3	81.5	85.3
	Fading 试验后	32.2	35.4	36.0
	热变色试验后	1.58	5.87	1.74
	湿热变色试验后	25.18	37.55	36.51
参考成形条件		205℃×60 秒	215℃×70 秒	225℃×75 秒

5 表 1 中的注 1~注 7 依次为:

注 1: 三洋化学工业公司制造的“FK134”,

通过往甘油中交替添加环氧丙烷和邻苯二甲酸酐以得到氧化丙烯端基而制备的聚醚多元醇,

甘油与环氧丙烷的摩尔比为 50/50,

邻苯二甲酸含量为 60 wt%,

10

OH 值=56,

分子量=3000,

注 2: 三洋化学工业公司制造的“3030”,  
通过往甘油中加入环氧丙烷和环氧乙烷而制备的多元醇,

5 OH 值=56,

分子量=3000,

注 3: 三洋化学工业公司制造的“FA 311”,  
通过往甘油和蔗糖中加入环氧丙烷和环氧乙烷而制备的多元醇,

10 OH 值=42,

注 4: 武田药品工业公司制造的“TD180”,  
甲苯二异氰酸酯,

注 5: 三共空气产品公司制造的“33LV”,  
三亚乙基二胺,

15 注 6: 信越化学工业公司制造的“L 6202”,  
硅氧烷表面活性剂,

注 7: 日本化学产业公司制造。

如表 1 所示, 按照本发明, 不易变黄的软质聚氨酯泡沫(泡沫体)  
及其热压制品都能防止变色。

20 工业实用性

如上所述, 按照本发明, 可以廉价制造不存在泡沫变黄和由此引起的色迁移问题的不易变黄的软质聚氨酯泡沫。

25 本发明的不易变黄的软质聚氨酯泡沫可用作诸如奶罩衬垫、肩膀衬垫和吊钩垫等有关衣料用途的衬垫, 诸如一次性尿布和餐巾纸等卫生用品的材料, 以及有关医疗用品和各种杂货的材料。因此, 可以廉价制造不存在由于变黄而劣化和外观缺陷问题的商品价值高的高品位制品。

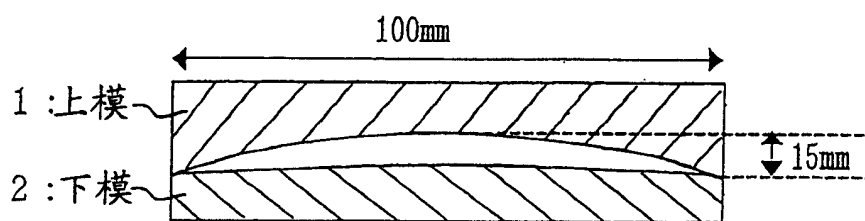


图 1