

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08G 18/48
C08G 18/76



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01804391.7

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1177879C

[22] 申请日 2001.1.18 [21] 申请号 01804391.7

[30] 优先权

[32] 2000. 2. 14 [33] EP [31] 00102963.6

[32] 2000. 7. 20 [33] EP [31] 00115637.1

[86] 国际申请 PCT/EP2001/000553 2001.1.18

[87] 国际公布 WO2001/060884 英 2001.8.23

[85] 进入国家阶段日期 2002.7.31

[71] 专利权人 亨茨曼国际有限公司

地址 美国犹他州

[72] 发明人 G·J·布利斯 E·胡伊根斯

J·-W·利恩斯拉

H·E·G·穆雷奥

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 制备柔性聚氨酯泡沫体的方法

[57] 摘要

在模具中由 MDI 型多异氰酸酯和具有高氧化乙
烯含量的聚醚多醇反应来制备柔性聚氨酯泡沫体的
方法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种具有 $15-150 \text{ kg/m}^3$ 的表观总体密度的柔性聚氨酯泡沫体的制备方法，包括在模具中让多异氰酸酯和异氰酸酯-反应活性组合物在水存在下进行反应，其中该反应是在 $40-120$ 的异氰酸酯指数下进行的，该多异氰酸酯由以下组成：
- 5 a) $80-100\text{wt}\%$ 的二苯甲烷二异氰酸酯，它包括至少 $40\text{wt}\%$ 的 $4,4'$ -二苯甲烷二异氰酸酯和/或该二苯甲烷二异氰酸酯的变型，该变型在 25°C 下是液体并具有至少 $5\text{wt}\%$ 的NCO值，和
- 10 b) $20-0\text{wt}\%$ 的另一种多异氰酸酯，和其中该异氰酸酯-反应活性组合物由以下组分组成：a) $70-100\text{wt}\%$ 的具有 $2-8$ 的平均标称官能度， $750-5000$ 的平均当量， $2000-12000$ 的平均分子量， $60-90\text{wt}\%$ 的氧化乙烯含量和 $70-100\%$ 的基于多元醇中伯和仲羟基的数目来计算的伯羟基含量的聚醚多醇，和b) $30-0\text{wt}\%$ 的不是水的一种或多种其它异氰酸酯-反应活性化合物。
- 15 2. 根据权利要求1的方法，其中密度是 $25-50 \text{ kg/m}^3$ 。
3. 根据权利要求1的方法，其中水的量是 $0.8-5\text{wt}\%$ ，根据全部其它成分的用量计算。
4. 根据权利要求1的方法，其中该指数是 $70-110$ 。
5. 根据权利要求1的方法，其中氧化乙烯含量是 $65-85\text{wt}\%$ ，平均
- 20 标称官能度是 $2-6$ ，平均当量是 $1000-4000$ 和平均分子量是 $2000-10000$ 和该二苯甲烷二异氰酸酯包括至少 $85\text{wt}\%$ 的 $4,4'$ -二苯甲烷二异氰酸酯和/或它的变型。
6. 根据权利要求1-5中任一项的方法，其中该变型具有至少 $20\text{wt}\%$ 的NCO值。
- 25 7. 根据权利要求1-5中任一项的方法，其中使用不含锡的催化剂。
8. 根据权利要求1-5中任一项的方法，其中该方法是用受限制的泡沫起发来进行。
9. 根据权利要求1-5中任一项的方法，其中该泡沫体在封闭的模具中起发。
- 30 10. 根据权利要求1-5中任一项的方法，其中
1. 外用脱模剂被施涂于该模具的至少那些与用于制备泡沫体和/或成品泡沫体的各成分接触的表面上；

2. 将用于制备泡沫体的各成分加入到模具中;
3. 实施根据权利要求1-5中任一项的方法来形成泡沫体;
4. 将所形成的泡沫体从模具中取出, 和
5. 步骤2, 3和4重复至少10次且不重复步骤1.

5 11. 根据权利要求10的方法, 其中步骤2, 3和4重复至少15次且不重复步骤1.

12. 根据权利要求10的方法, 其中步骤2, 3和4重复至少25次且不重复步骤1.

13. 根据权利要求10的方法, 其中在一个星期之后重复步骤1.

10 14. 根据权利要求10的方法, 其中在24小时之后重复步骤1.

15. 根据权利要求10的方法, 其中在8小时之后重复步骤1.

16. 根据权利要求10的方法, 其中该方法是在金属或环氧树脂模具中进行的.

15 17. 模塑的柔性聚氨酯泡沫体, 它具有15-150 kg/m³的表观总体密度, 基于泡沫体重量计算的30-65wt%的氧化乙烯含量和50-80%的回弹率并包括按比率1.5:1-9:1 w/w的氧化乙烯和氧化丙烯基团.

18. 根据权利要求17的泡沫体, 其中该密度是25-50 kg/m³, 该氧化乙烯含量是35-60wt%和该回弹率是50-80%.

20 19. 根据权利要求17或18的泡沫体, 该泡沫体具有1-15 kPa的载荷容量.

20. 根据权利要求17或18的泡沫体, 其中该泡沫体在封闭模具中制备.

说明书

制备柔性聚氨酯泡沫体的方法

5 本发明涉及制备柔性聚氨酯泡沫体的方法和涉及具有特定性能的此类泡沫体。

更具体地说，本发明涉及通过使用具有高氧化乙烯含量的聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇和具有高4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)含量的多异氰酸酯，在模具中制备柔性聚氨酯泡沫体的方法。从具有高氧化乙烯(OE)含量的多元醇和具有高4,4'-MDI含量的多异氰酸酯制备柔
10 性泡沫体的方法已经在EP547765中公开。在EP 547765中给出的实施例得到了具有低回弹率的低密度泡沫体；没有制备模制品。

共同未决的申请EP 99105419.8公开了通过4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯，具有高氧化乙烯含量的多元醇和水进行反应制备模塑聚氨酯材料如柔性聚氨酯泡沫体的方法。可以进行反复的模塑，无需在每一部
15 件制备之后处理模具以便容易脱模。现在已经惊奇地发现，如果使用具有高氧化乙烯含量和高水平的伯羟基的多元醇，则也容易脱模，同时产品还具有其它良好的性能：负荷能力，撕裂强度，蠕变性能，压缩变定和伸长率而且该泡沫体具有改进的回弹率，尤其在低密度下。

所以本发明涉及制备具有15-150 kg/m³的表观总密度的柔性聚氨酯泡沫体的方法，包括在模具中让多异氰酸酯和异氰酸酯-反应活性组
20 合物在水存在下进行反应，其中该反应是在40-120的异氰酸酯指数下进行的，该多异氰酸酯由以下组成：a) 80-100wt%的二苯甲烷二异氰酸酯(多异氰酸酯a)，它包括至少40%，优选至少60%和最优选至少85%(按重量计)的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和/或该二苯甲烷二异氰
25 酸酯的变型，该变型在25℃下是液体并具有至少5wt%的NCO值，和b) 20-0wt%的另一种多异氰酸酯(多异氰酸酯b)，和其中该异氰酸酯-反应活性组合物由以下组分组成：a) 70-100和优选80-100wt%的具有2-8的平均标称官能度，750-5000的平均当量，2000-12000的平均分子量，60-90wt%的氧化乙烯(EO)含量和70-100%的伯羟基含量(基于多元
30 醇中伯和仲羟基的数目来计算)的聚醚多醇，和b) 30-0和优选20-0wt%的不是水的一种或多种其它异氰酸酯-反应活性化合物。

此外本发明涉及模制的柔性聚氨酯泡沫体，它具有15-150

kg/m³ (ISO 845), 优选15-54和最优选25-50 kg/m³的表观总体密度和优选具有1-15和最优选4-12 kPa的载荷容量(在40%压缩率下CLD, ISO 3386/1), 和30-65wt%(基于泡沫体的重量)和优选35-60wt%的氧化乙烯含量并包括按照比率1.5:1-9:1 w/w的氧化乙烯和氧化丙烯基团, 以及具有40-80%和优选50-80%和最优选55-80%的回弹率(ISO 8307)。

这些泡沫体能够容易地脱模, 即使没有使用内含脱模剂和没有反复使用外加脱模剂, 如在共同未决的申请EP 99105419.8中所述。

此外, 这些泡沫体显示良好的回弹率值, 撕裂强度, 蠕变, 伸长率和压缩变定, 尤其在低密度下。在下表中, 对于本发明的泡沫体给出了这些性能的一般和优选范围, 还有测量它们的方法。

	一般范围	优选范围	测量方法
撕裂强度, N/m	150-600	250-550	ISO/DIS8067
蠕变, %	2-5	2.2-4.5	见下说明*
伸长率, %	100-200	120-200	ISO 1798
压缩变定(干燥, 50%), %	1-15	1-10	ISO 1856
(湿态, 50%), %	0-10	0-8	

*蠕变是由描述在Utech '94 proceedings, A. Cunningham 等人的论文5, 1-6页中的方法测量。

在本发明的范围内下列术语具有下面的含义:

1) 异氰酸酯指数或NCO指数或指数:

NCO基团与配方中存在的异氰酸酯-反应活性氢原子的比率, 以百分数给出:

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{活性氢}]} \quad (\%)$$

换句话说, NCO-指数表达了在配方中实际使用的异氰酸酯相对于理论上为了与在配方中使用的异氰酸酯-反应活性氢的量进行反应所需要的异氰酸酯量的百分比。

可以观察到, 这里使用的异氰酸酯指数是从牵涉到异氰酸酯成分和异氰酸酯-反应活性成分的实际发泡方法来考虑的。为生产改性多异氰酸酯(包括在现有技术中称作预聚物的此类异氰酸酯-衍生物)在预备步骤中消耗的任何异氰酸酯基或在预备步骤中消耗的任何活性氢

(例如与异氰酸酯反应生产改性多元醇或多胺)没有考虑在异氰酸酯指数的计算中。只有在实际发泡阶段中存在的游离异氰酸酯基和游离异氰酸酯-反应活性氢(包括水的那些氢)需要考虑进去。

2) 这里为了计算异氰酸酯指数所使用的表达短语“异氰酸酯-反应活性氢原子”是指在反应活性组合物中存在的羟基和胺基中的活性氢原子的总和;这意味着为了计算在实际发泡方法中的异氰酸酯指数,一个羟基被认为包括一个反应活性氢,一个伯胺基被认为包括一个反应活性氢和一个水分子被认为包括两个活性氢。

3) 反应体系:多个组分的结合,其中多异氰酸酯放置在与异氰酸酯-反应活性组分分开的一个或多个容器中。

4) 这里使用的表达短语“聚氨酯泡沫体”是指使用发泡剂由多异氰酸酯与含有异氰酸酯-反应活性氢的化合物反应所获得的多孔产品,尤其包括用水作为反应活性发泡剂(涉及到水与异氰酸酯基反应得到脲键和二氧化碳和生产聚脲-氨酯泡沫体)和用多元醇、氨基醇和/或多胺作为异氰酸酯-反应活性的化合物所获得的多孔产品。

5) 这里使用的术语“平均标称羟基官能度”表示多元醇或多元醇组合物的数均官能度(羟基的数目/每分子),其假设这是在它们的制备中使用的引发剂的数均官能度(活性氢原子的数目/每分子),虽然实际上它常常有些低,因为存在一些末端不饱和键。

6) 词语“平均”指数均,除非另外指明。

优选该多异氰酸酯a)选自:1)多异氰酸酯,包括至少40%,优选至少60%和最优选至少85%(按重量计)的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯,2)多异氰酸酯1)的碳化二亚胺和/或脲酮亚胺改性变型,该变型具有20wt%或更高的NCO值,3)多异氰酸酯1)的尿烷改性变型,该变型具有20wt%或更高的NCO值并且是过量多异氰酸酯1)和具有2-4的平均标称羟基官能度和至多1000的平均分子量的多元醇的反应产物,4)具有10wt%或10wt%以上和优选20wt%或20wt%以上的NCO值的预聚物,并且它是过量的上述多异氰酸酯1-3)中任何一种或它们的混合物与具有2-8的平均标称官能度,2000-12000的平均分子量和优选15-60mg KOH/g的羟值的聚醚多元醇的反应产物,和5)上述多异氰酸酯中的任何种的混合物。

多异氰酸酯1)包括至少40wt%的4,4'-MDI.此类多异氰酸酯是现有

技术中已知的并包括纯的4,4'-MDI, 4,4'-MDI和至多60wt%的2,4'-MDI和2,2'-MDI的异构体混合物。需要指出的是,在异构体混合物中2,2'-MDI的量处于杂质水平而且一般不超过2wt%,多达60wt%的剩余部分是2,4'-MDI。这些多异氰酸酯是现有技术中已知的并可以商购;
 5 例如Suprasec™ MPR出自Huntsman Specialty Chemicals Division,它是Huntsman International LLC的业务。

上述多异氰酸酯1)的碳化二亚胺和/或脲酮亚胺改性变型也是现有技术中已知的并可以商购;例如Suprasec 2020,从Huntsman Specialty Chemicals Division购得。

10 上述多异氰酸酯1)的尿烷改性变型也是现有技术领域中已知的;例子是Bayer的Desmodur™ PF。

具有10wt%或10wt%以上和优选20wt%或20wt%以上的NCO值的上述预聚物也是现有技术中已知的。优选地,用于制造这些预聚物的多元醇选自聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇类,它们具有2-8的平均标称官能度,2000-12000的平均分子量,和优选15-60mg KOH/g的羟值和具有
 15 5-40wt%的氧化乙烯含量,该氧化乙烯优选至少部分地处于聚合物链的末端,或50-90wt%的氧化乙烯含量,该氧化乙烯优选无规分布在该聚合物链上;最优选使用具有60-90wt%的氧化乙烯含量的此类多元醇。如果使用从分子量2000-12000的多元醇得到的预聚物,则在预聚物中
 20 这些多元醇的量相对于用于制造泡沫体的具有2000-12000的平均分子量的这些多元醇的总量来计算优选是低于50wt%和更优选低于30wt%。其它多异氰酸酯b)可选自脂族,环脂族,芳脂族和,优选,芳族多异氰酸酯,如甲苯二异氰酸酯的2,4和2,6-异构体的形式和这些形式的混合物,以及二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和它的具有大于2的异氰酸酯官
 25 能度的低聚物的混合物,该低聚物在现有技术中已知作为“粗”或聚合MDI(多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯)。甲苯二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯的混合物也可使用。

具有高EO含量和高的伯羟基含量的多元醇a)选自具有60-90wt%和优选65-85wt%的EO含量(基于聚醚多醇的重量来计算)和70-100%和优
 30 选80-100%(基于多元醇中伯和仲羟基的数目来计算)的伯羟基含量的那些。这些聚醚多醇含有其它氧化烯基团象氧化丙烯和/或氧化丁烯基团;优选这些聚醚多醇是聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇。这些多元醇

具有2-8和优选2-6的平均标称官能度，750-5000和优选1000-4000的平均当量和2000-12000和优选2000-10000的分子量。只要在聚合物链的末端有足够的氧化乙烯基团以满足伯羟基含量的要求，则氧化乙烯和其它氧化烯基团在聚合物链上的分布可以属于无规分布类型、嵌段共聚物分布类型或它们的组合。可以使用此类多元醇的混合物。制备此类多元醇的方法是已知的而且此类多元醇可从市场上买到；例子是Shell的Caradol™ 3602和BASF的Lupranol™ 9205；

能够以0-30wt%，优选0-20wt%和更优选0-10wt%的量使用的其它异氰酸酯-反应活性化合物可选自具有2000或2000以上的分子量的聚醚多胺、聚酯多元醇和聚醚多醇(不同于上述那些)，尤其选自这类其它聚醚多醇，其选自聚氧化乙烯多元醇，聚氧化丙烯多元醇，氧化乙烯含量低于60wt%或高于90wt%的聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇，和伯羟基含量低于70%的聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇。优选的聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇是具有5-40%的氧化乙烯含量的那些，其中全部或部分的氧化乙烯基团处在聚合物链的末端(所谓的EO末端或EO封端的多元醇)，以及具有60-90wt%的氧化乙烯含量和全部氧化乙烯基团和氧化丙烯基团无规分布和具有20-60%(基于多元醇中伯和仲羟基的数目计算)的伯羟基含量的那些。优选这些其它聚醚多醇具有2-8，更优选2-6的平均标称官能度和2000-12000，更优选2000-10000的平均分子量。此外，其它异氰酸酯-反应活性化合物选自扩链剂和交联剂，它们是具有低于2000，优选至多1000和2-8的官能度的异氰酸酯-反应活性化合物。此类扩链剂和交联剂的例子是乙二醇，丁二醇，二甘醇，丙二醇，二丙二醇，甘油，三羟甲基丙烷，季戊四醇，蔗糖，山梨糖醇，一、二-和三乙醇胺，乙二胺，甲苯二胺，二乙基甲苯二胺，具有2-8的平均标称官能度和低于2000的平均分子量的聚氧化乙烯多元醇，如具有该分子量的乙氧基化的乙二醇、-丁二醇、-二甘醇、-丙二醇、-二丙二醇、-甘油、-三羟甲基丙烷、-季戊四醇、-蔗糖和-山梨糖醇，以及具有低于2000的平均分子量的聚醚二胺和三胺。

同样可以使用上述其它异氰酸酯-反应活性化合物的混合物。最优的其它异氰酸酯-反应活性化合物选自具有5-30wt%的氧化乙烯含量的上述多元醇，聚氧化乙烯多元醇，扩链剂、交联剂和它们的混合物。该多元醇可以包括加成或缩合聚合物在上述类型的多元醇中的分散体

或溶液。此类改性的多元醇(常常称为“聚合物多元醇”)已经充分地描述在现有技术中并包括由一种或多种乙烯基单体例如苯乙烯和/或丙烯腈在上述聚醚多醇中的就地聚合反应,或在上述多元醇中在多异氰酸酯与氨基-和/或羟基-官能化合物,如三乙醇胺,之间的就地反应所获得的产物。含有1-50wt%的分散的聚合物的聚氧化烯多元醇是特别有用的。低于50微米的分散聚合物的粒度是优选的。

在过去若干年中已经描述了几种制备具有低不饱和度的聚醚多醇的方法。这些发展使得有可能使用在分子量范围的较高一端的聚醚多醇,因为此类多元醇目前能够经制备后具有可接受的低水平的不饱和度。根据本发明,具有低水平的不饱和度的多元醇同样可以使用。尤其可以使用具有低水平的不饱和度的此类高分子量多元醇。最优选地,具有2-8的平均标称官能度,750-5000的平均当量,2000-12000的平均分子量和60-90wt%(基于用于制造泡沫体的异氰酸酯-反应活性化合物(包括用于制造变型的那些)的总量来计算)的氧化乙烯含量的多元醇的量是大于90wt%。

此外使用下列任选的成分:促进尿烷键的形成的催化剂如锡催化剂例如辛酸锡和二月桂酸二丁基锡,叔胺催化剂例如三亚乙基二胺和咪唑例如二甲基咪唑及其它催化剂例如马来酸酯类和乙酸酯类;表面活性剂;阻燃剂;防烟剂;紫外线稳定剂;着色剂;微生物抑制剂;填料;内含脱模剂(此类试剂可用来进一步改善所制备材料的松脱,但不是必须的)和外用脱模剂(此类试剂优选仅仅在第一次模塑的开始时使用,下面将会解释)。

本发明的特定特征中的之一是,该泡沫体优选通过各成分在没有锡催化剂存在下进行反应来制备。尽管不使用锡催化剂,然而可以获得具有低密度,高回弹性和其它良好性能的柔性泡沫体。

特别优选类型的催化剂是碱金属或碱土金属羧酸盐。该催化剂可以是元素周期表的IA和IIA族的任何金属的盐,但一般来说,碱金属盐是优选的,如钾和钠盐,特别是钾盐。如果希望,可以使用此类盐的混合物,如钾和钠盐的混合物。

盐的催化有效量通常是在0.1-5,优选0.2-3重量份/每100重量份反应剂的范围内。

虽然其它聚氨酯催化剂可与这些碱金属或碱土金属羧酸盐一起使

用，如通常已知的叔胺催化剂和锡催化剂，但优选的是在没有锡催化剂存在下和尤其在没有任何锡催化剂和叔胺催化剂存在下制备柔性泡沫体。

5 该羧酸盐可选自具有2-10个碳原子的脂族羧酸盐，如乙酸盐，己酸盐，2-乙基己酸盐和辛酸盐。

尤其该羧酸盐可选自具有下式的那些：

R-E-A-COO- 其中

A是具有1-6个，优选1-3个碳原子的烃二基；

E是-O-或-O-CO-；和

10 R是X-R₁-(OR₂)_n-，其中X是CH₃-或OH-，R₁是具有1-8个和优选1-4个碳原子的烃二基，R₂是具有2-4个和优选2或3个碳原子的烃二基和n是0-10，优选0-5。

A选自二基，如-CH₂-，-CH₂CH₂-，-CH₂CH₂CH₂-，
-CH=CH-CH₂-，-CH₂-CH-CH₃，-CH=CH-，-CH=C-CH₃和CH₂=C-CH₂-。

15 最优的二基是-CH=CH-或-CH₂-C=CH₂。

R₁选自对于A所提及的那些二基和选自从例如丁烷，戊烷，己烷和辛烷中去掉两个氢原子所获得的基团。最优的R₁基团是亚甲基，亚乙基，三亚甲基，四亚甲基和亚丙基。

20 R₂选自亚乙基，三亚甲基，四亚甲基，乙基亚乙基和亚丙基。最优的基团是亚乙基和亚丙基。

此类催化剂和它们的制备本身是已知的，例如参见EP 294161，EP 220697和EP 751114。

25 催化剂的例子是乙酸钠，乙酸钾，己酸钾，2-乙基己酸钾，乙氧基乙酸钾，乙氧基乙酸钠，马来酸的半酯的钾盐以及乙氧基乙烷，乙氧基乙氧基乙烷，乙二醇，二甘醇，三甘醇，四甘醇，丙二醇，二丙二醇，三丙二醇，甲醇，乙醇，丙醇或丁醇以及此类含有羟基的化合物与丙二酸，琥珀酸，戊二酸，己二酸或富马酸的半酯的钾盐。同样可以使用这些催化剂的混合物。

30 水，任选与现有技术中已知的其它发泡剂如烃(所谓的CFC类和HCFC类)、N₂和CO₂一起，用作发泡剂。最优选，水用作发泡剂，任选与

二氧化碳一起。发泡剂的量将取决于所希望的密度。水的量是在0.8-5wt%之间，根据所使用的全部其它成分的量来计算。

制备泡沫体的反应是在40-120和优选70-110的NCO指数下进行的。该柔性泡沫体可具有15-150kg/m³和优选15-54和最优选25-50 kg/m³的表观总体密度(ISO 845)。

模塑方法能够采用受限制的和无限制的泡沫起发来进行。无限制的泡沫起发是在开放的容器中加入用于制造泡沫体的成分并让泡沫形成和起发，但没有封闭的上盖或没有在正在起发的泡沫上放置重量。受限制的泡沫起发是在正在起发的泡沫上加重量的情况下让泡沫在容器中起发或让泡沫在封闭的模具中起发。优选地，该反应是以受限制的泡沫起发来进行，更优选在封闭模具中进行。

该过程可以在现有技术中已知的任何类型的模具中进行。此类模具的例子是用于制造聚氨酯家具部件，汽车座椅和其它汽车部件(象臂托和头靠)的商购的模具。该模塑方法是所谓的冷固化模塑方法，其中用于制造泡沫体的各成分在从环境温度到至多80℃和优选至多70℃之间的温度下被加入到模具中，在该方法的过程中模具保持在从环境温度到至多80℃和优选至多70℃之间的温度下。在脱模之后，该泡沫体任选在环境温度至100℃和优选环境温度至70℃之间的温度下固化1小时到2天的时间。

在与多异氰酸酯接触之前，异氰酸酯反应活性成分可进行预混合，任选地与其它任选成分一起。作为选择，它们可以经分别进料与多异氰酸酯接触。

根据本发明的方法可通过使用所谓的原地倾倒(pour-in-place)(PIP)和织物中发泡(foam-in-fabric)(FIF)技术来应用。已经观察到，当使用FIF技术时，不需要阻隔层或膜来防止穿透。主要使用包含占优势的氧化丙烯基团的聚醚多醇的普通聚氨酯体系在较高的过载(overpack)下正常肯定需要阻隔层；令人惊讶地，本发明的体系无需阻隔层就可使用。

因为在第一部件已制造之后根据本发明的泡沫体能够在不使用外用脱模剂的情况下容易地脱模，本发明进一步涉及在模具中制备具有15-150 kg/m³的表观总体密度的柔性聚氨酯泡沫体的方法，在该方法中进行下列步骤：

1. 外用脱模剂被施涂于该模具的至少那些与用于制备泡沫体和/或成品泡沫体的各成分接触表面上;

2. 将用于制备泡沫体的各成分加入到模具中;

3. 让这些成分进行反应和形成聚氨酯泡沫体, 该反应包括多异氰酸酯与异氰酸酯-反应活性组合物在水存在下反应, 其中该反应是在40-120的异氰酸酯指数下进行的, 该多异氰酸酯由以下组分组成: a) 80-100wt%的包括至少40%、优选至少60%和最优选至少85wt%的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和/或该二苯甲烷二异氰酸酯的衍生物的二苯甲烷二异氰酸酯(多异氰酸酯a)), 该衍生物在25℃下是液体和具有至少10wt%的NCO值, 和b) 20-0wt%的另一种多异氰酸酯(多异氰酸酯b), 和其中异氰酸酯-反应活性组合物由以下组分组成: a) 80-100wt%的具有2-8的平均标称官能度, 750-5000的平均当量, 2000-12000的平均分子量, 60-90wt%的氧化乙烯(EO)含量和70-100%(基于多元醇中伯和仲羟基的数目来计算)的伯羟基含量的聚醚多醇, 和b) 20-0wt%的不是水的一种或多种其它异氰酸酯-反应活性化合物。

4. 将所形成的聚氨酯泡沫体从模具中取出和

5. 步骤2, 3和4重复至少10次且不重复步骤1。

所获得的泡沫体具有可比的物理性能, 不论该泡沫体是在步骤2, 3和4进行了1次, 10次, 25次, 40次或甚至更多次之后获得的。

该模塑方法可以在开放模具中和在封闭模具中进行; 优选该反应在封闭模具中进行。当该模塑方法在封闭模具中进行时, 该模具在步骤2之后封闭和在步骤3之后开放或该模具在步骤1之后封闭和在步骤3之后开放; 在后一种情况下用于制造泡沫体的成分经合适的入口加入到模具中。该模塑可通过现有技术中已知的方法来进行, 如铸塑和反应注塑(RIM)。为此, 无需重复步骤1, 该步骤2-4重复进行至少10次; 优选其重复至少15次和最优选至少25次。虽然, 希望在不重复步骤1的情况下步骤2-4能够重复尽可能多的次数, 但是实践显示, 在没有重复步骤1的情况下在步骤2-4已经重复许多次之后希望重复步骤1。通常可以说, 当观察到为了取出模塑制品所需要的力显著增长(与取出第一个模塑制品所需要的力相比), 以致于预期在不损坏部件的前提下无法进行下一次脱模时应该重复步骤1。在工业生产线上脱模中所涉及的那些操作人员将能够容易地确定是否和何时重复步骤1。虽然从脱模性能退

化的原因上看还不需要，但希望在一段时间过后重复步骤1，以便具有一致的生产过程。在这一点上，在两个轮换(例如8小时)之间、在24小时后或在一周之后可能希望重复步骤1，这取决于模具的复杂性。应当指出的是，通常的周期时间是在0.5 - 20分钟之间和常常在1 - 10分钟之间。

5 该过程可以在现有技术中已知的任何类型的模具中进行。此类模具的例子是用于制造聚氨酯汽车座椅的商购模具。该模具的材料选自现有技术中已知的那些，如金属，例如钢，铝，和环氧树脂。

10 本发明的方法的步骤1可以按照现有技术中已知的任何方式来进行。将外用脱模剂施涂于模具的表面上(该表面将与用于制造该材料的成分和/或与该材料接触)的方法包括将此类试剂施涂于表面上的任何方式，如擦涂，刷涂，喷涂和这些方法的结合，和施涂意欲促进后来的脱模的任何试剂。一种或多种外用脱模剂以及外用脱模剂的混合物都可使用。

15 该外用脱模剂可原样或作为在液体中的溶液、乳液或分散体形式来施用。

在步骤1中应用的外用脱模剂可以在一个或多个阶段中施涂。现有技术中已知的任何外用脱模剂都可施用；合适外用脱模剂的例子是 Klüberpur 41-0039 和 41-0061(两者都购自 Klüber Chemie)，
 20 Productos Concentrol SA的Desmotrol D-10RT, Fuller的Acmosil 180 STBH和Johnson and Johnson公司的Johnson Cire 103。

实施例1-2

在下表中提及的多异氰酸酯进行预混合。其它成分同样进行预混。将这两个混合物合并并在5000 rpm下混合3-4秒钟和随后倾倒在铝
 25 模具中；然后将模具封闭。在6分钟后将所制备的部件脱模，破碎，在环境条件下放置1天，然后进行物理测试。

在该过程中该模具保持在45℃下。在使用之前该模具用作为外用脱模剂的Johnson Cire 103(出自Johnson and Johnson)处理。

30 在实施例1中所使用的模具具有9升的容量并装载391克的材料。在实施例2中所使用的模具具有6.3升的容量并装载326克的材料。

各成分的用量(重量份)和所获得的柔性聚氨酯泡沫体的物理性能在下表中给出。

实施例	1	2
多异氰酸酯1	74.8	-
多异氰酸酯2	3.9	-
多异氰酸酯3	-	21.7
多异氰酸酯4	-	14.5
Caradol SA 36-02	18.8	61.2
Niavax A1	0.1	0.08
Dabco 33 LV	0.3	0.35
水	2.11	2.13
NCO指数	95	95
表观总体密度, kg/m ³	49.4	41.7
回弹率, %	60	56
压缩载荷挠曲 (CLD 40)	6.1	5.4
蠕变, %	2.8	-
压缩变定(干燥, 50%), %	3.8	3.5
(湿态, 50%), %	0	0

两模具已经至少25次用于从类似的体系制备柔性聚氨酯泡沫体, 没有对模具的任何处理。

多异氰酸酯1: 过量的4, 4'-MDI和具有4000的分子量, 大约75wt%的氧化乙烯含量(全部无规), 3的标称官能度, 大约45%的伯羟基含量和低于0.01 meq/g的不饱和度的聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇的反应产物, 该反应产物的NCO值是12wt%(反应在10 ppm亚硫酸氯存在下进行)。

多异氰酸酯2是大约52重量份的Suprasec 2020和大约48重量份的由42.9重量份4, 4'-MDI和5.1重量份三丙二醇形成的反应产物的混合物。

多异氰酸酯3是从Huntsman Polyurethanes获得的Suprasec 2020, 它是脲酮亚胺改性的4, 4'-MDI, 具有大约29.5wt%的NCO值。

多异氰酸酯4是从Huntsman Polyurethanes获得的Suprasec MPR, 它是包括大约98wt%的4, 4'-MDI和剩余部分主要是2, 4'-MDI的一种多异氰酸酯。

Caradol SA 36-02来自Shell, 它是具有3的标称官能度, 大约4500的分子量, 大约37 mg KOH/g的OH值, 大约77wt%的氧化乙烯含量和大约91%的伯羟基含量的聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇。

Dabco 33LV: 从Air Products获得的催化剂。

Niax A1: 从Osi获得的催化剂。

根据前面给出的方法测量物理性能。

实施例3-4

5 使用下列成分在10升桶中制备自由起发泡沫体；该泡沫体具有下列性质；

实施例	3	4
多异氰酸酯3+多异氰酸酯4 (30/70 w/w)	47	47
多元醇1	100	100
多元醇2	5	0
Dabco 33LV	0.5	0.5
水	2.5	2.5
自由起发密度, kg/m ³	49	61
回弹率, %	47	64

该泡沫体具有开孔并能够容易地破碎。

10 多元醇1是具有39 mg KOH/g的OH值，大约75wt%的EO含量和91%的伯羟基含量的山梨糖醇引发的聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇。

多元醇2是具有187 mg KOH/g的OH值的山梨糖醇引发的聚氧化乙烯多元醇。

实施例5-6

用多元醇3和4重复实施例3。结果如下：

多元醇3	100	-
多元醇4	-	100
多元醇2	5	5
Dabco33LV	0.5	0.5
多异氰酸酯3+4	47	45
水	2.5	2.5
指数	108	100
自由起发密度, kg/m ³	39	42
滞后损失	18	13.5
回弹率	64	63

多元醇的特性	多元醇3	多元醇4
OH值, mg KOH/g	20	26
标称官能度	3	3
分子量	8400	6500
当量	2800	2165
不饱和度, meq/g	0.006	0.004
E0含量, wt%	76	76
伯OH含量	95	92

实施例7-10

使用下列成分在10升桶中制备自由起发泡沫体(重量份):

实施例	7	8	9	10
多异氰酸酯3+多异氰酸酯4 (40/60 w/w)	47	47	47	47
Caradol SA 36-02	100	80	80	80
多元醇5	-	20	20	20
多元醇6	-	-	0.5	1
Dabco 33 LV	0.7	0.5	0.5	0.5
水	2.5	2.5	2.5	2.5
开孔/闭孔*	1	1-2	1-2	2
收缩	无	无	无	无

5 * 在1-5标度上; 1=开孔和5=闭孔

多元醇5是具有大约29wt%的氧化乙烯含量, 大约2000的当量和具有开始的PO嵌段, 然后无规EO/PO嵌段和在末端的EO嵌段(15%w)的甘油引发的聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇。

10 多元醇6是具有15wt%的EO(全部末端)和大约2000的当量的甘油引发的聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇。