

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/00

/(C08G18/00,101:
00)

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193611.5

[45] 授权公告日 2001 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1069325C

[22] 申请日 1995.5.31 [24] 颁证日 2001.5.2

[21] 申请号 95193611.5

[30] 优先权

[32] 1994.6.16 [33] GB [31] 9412105.0

[32] 1994.12.30 [33] EP [31] 94203786.2

[86] 国际申请 PCT/EP95/02067 1995.5.31

[87] 国际公布 WO95/34589 英 1995.12.21

[85] 进入国家阶段日期 1996.12.13

[73] 专利权人 亨茨曼 ICI 化学品有限公司

地址 美国德拉华州

[72] 发明人 E·惠更斯

[56] 参考文献

B29C67/22	1994. 1. 12	B29C67/22
EP 111121	1984. 6. 20	C07C125/06
EP 344551	1989. 12. 6	C08G18/10
EP442631	1991. 8. 21	C08G18/10

审查员 唐少华

[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 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 制备柔性泡沫体的方法

[57] 摘要

通过使 NCO 值为 5—18% (重量) 的一种异氰酸酯封端的预聚物、NCO 值为至少 25% (重量) 的一种多异氰酸酯、按每 100 重量份多异氰酸酯计 其量为 20—95 重量份、分子量为 1000—12000 的一种能与异氰酸酯反应的化合物以及水起反应来制备柔性泡沫体的方法。

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

权利要求书

- 5 1.一种通过下列组分之间的反应制备柔性泡沫体的方法:
- 1) 至少两种有机多异氰酸酯与
 - 2) 含有至少两个能与异氰酸酯反应的氢原子、数均分子量为 1000—12000 的一种能与异氰酸酯反应的化合物; 以及任选地与
 - 3) 含有至少两个能与异氰酸酯反应的氢原子、数均分子量为 60—1000 的一种能与异氰酸酯反应的化合物; 以及与
 - 4) 水; 任选地存在有:
 - 5) 一种催化剂和
 - 6) 本身已知的其它助剂和添加剂, 其中
 - a) 一种有机多异氰酸酯(a1)是 NCO 值为 5—18% (重量) 的一种异氰酸酯封端的预聚物, 该预聚物是通过让过量的二苯甲烷二异氰酸酯与含有至少两个能与异氰酸酯反应的氢原子、数均分子量为 1000—12000 的一种能与异氰酸酯反应的化合物反应制备的; 且其中另一种有机多异氰酸酯(a2)是一种 NCO 值至少为 25% (重量) 的多异氰酸酯;
 - b) 每 100 重量份有机多异氰酸酯 1)使用 20—95 重量份能与异氰酸酯反应的化合物 2); 和
 - c) 该反应是在指数为 40—130 的条件下进行, 其前提条件是: 重量比 (a1):(a2)=5:1—1:1, 重量比: 有机多异氰酸酯 1):(2)+3)+4)= 4.7:1—1:1, 以及重量比: 2)+3):4)=20:1—2:1。
- 15 2.按照权利要求书 1 的方法, 其中预聚物的 NCO 值为 5—10% (重量)。
- 25 3.按照权利要求书 1 或 2 的方法, 其中每 100 重量份有机多异氰酸酯使用 20—80 重量份能与异氰酸酯反应的化合物 2)。
- 4.按照权利要求书 1 或 2 的方法, 其中指数为高于 70—110。
- 5.按照权利要求书 1 或 2 的方法, 其中该多异氰酸酯是从连接到用于混合成分 1)—6)的混合区的不同贮槽分别转移的。
- 30 6.按照权利要求书 1 或 2 的方法, 其中多异氰酸酯(a2)含有 40—65% (重量) 的二苯甲烷二异氰酸酯, 其余为异氰酸酯官能度大于 2 的多亚甲基多亚丙基多异氰酸酯和通过光气化制造这种多异氰酸酯时所生成的副产物。

说明书

制备柔性泡沫体的方法

5

本发明涉及制备柔性聚氨酯泡沫体的方法。

众所周知，制备柔性聚氨酯泡沫体的方法是使有机多异氰酸酯和高分子量的能与异氰酸酯反应的化合物在发泡剂的存在下起反应。具体地说，EP-111121 中公开了采用含有半预聚物的多异氰酸酯组合物制备柔性聚氨酯泡沫体。多异氰酸酯组合物是通过二苯甲烷二异氰酸酯和多元醇反应制备的；也使用聚亚甲基聚亚苯基多异氰酸酯（聚合的 MDI）。

在 EP-392788 中提到，通过半预聚物或预聚物与含有大量水的能与异氰酸酯反应的组合物反应来制备柔性泡沫体。

在 EP-269449 中，建议采用多异氰酸酯、多元醇和水按较低的 NCO 指数反应制备柔性泡沫体。

在 EP-442631 中公开了一种预聚物和另一种多异氰酸酯制备柔性泡沫体的方法，其中将这两种组分从不同贮槽独立地转移到发泡器的混合头中，形成一种含有高水含量的能与异氰酸酯反应的组合物。

令人惊奇地发现，采用上述技术可以显著扩大所能达到的泡沫体的硬度 / 密度范围，同时又能保持相近的泡沫体强度性能。这样就可以制得具有相近或较高硬度和良好强度性能的密度较低的泡沫体。此外，加工性能也得到改善。

因此，本发明涉及通过下列组分之间的反应制备柔性泡沫体的方法：

- 1) 至少两种有机多异氰酸酯与
- 25 2) 含有至少两个能与异氰酸酯反应的氢原子、数均分子量为 1000 — 12000 的一种能与异氰酸酯反应的化合物；以及任选地与
- 2) 含有至少两个能与异氰酸酯反应的氢原子、数均分子量为 60 — 999 的一种能与异氰酸酯反应的化合物；以及与
- 4) 水；任选地存在有：
- 30 5) 一种催化剂和
- 6) 本身已知的其它助剂和添加剂，其中
- a) 一种有机多异氰酸酯(a1)是 NCO 值为 5 — 18，优选 5 — 15，更优

选 5 — 10% (重量) 的一种异氰酸酯封端的预聚物, 该预聚物是通过让过量的二苯甲烷二异氰酸酯与含有至少两个能与异氰酸酯反应的氢原子、数均分子量为 1000 — 12000 的一种能与异氰酸酯反应的化合物反应制备的; 且其中另一种有机多异氰酸酯(a2)是一种 NCO 值至少为 25% (重量) 的多异氰酸酯;

b) 每 100 重量份有机多异氰酸酯 1) 使用 20 — 95, 优选 20 — 80 重量份能与异氰酸酯反应的化合物 2); 和

c) 该反应是在指数为 40 — 130, 优选高于 70 — 110 的条件下进行, 其前提条件是: 重量比(a1):(a2)=5:1 — 1:1, 优选 4:1 — 1:1, 更优 2:1 — 1:1, 重量比: 有机多异氰酸酯 1):(2)+3)+4)= 4.7:1 — 1:1, 以及重量比: 2)+3):4)=20:1 — 2:1。

此外, 本发明涉及一种包含上述成分的反应体系, 其前提条件是, 该多异氰酸酯被保持在与该能与异氰酸酯反应的化合物分开的容器中。

在本发明公开的全文中, 下列术语的涵义如下:

1) 异氰酸酯指数, 或 NCO 指数, 或指数:

以百分数表示, 即配料中的 NCO 基团与能同异氰酸酯反应的氢原子的比例:

$$\frac{(\text{NCO}) \times 100}{[\text{活泼氢}]} \quad (\%)$$

换句话说, NCO 指数表示, 配料中实际使用的异氰酸酯相对于与配料中使用的全部能与异氰酸酯反应的氢起反应所需的异氰酸酯理论量的百分数。

应当指出, 本文在使用异氰酸酯指数一词时是从涉及该异氰酸酯成分和能与异氰酸酯反应的成分的实际发泡过程角度考虑的。任何消耗在生成改性多异氰酸酯包括在本技术中被称为准或半预聚物和预聚物这样的异氰酸酯衍生物的初期步骤中的异氰酸酯基团, 或者任何与异氰酸酯起反应生成改性多元醇或多胺的活泼氢, 均未被考虑在该异氰酸酯指数的计算之中。只有在实际发泡阶段中存在的游离异氰酸酯基团和游离能与异氰酸酯反应的氢(包括水中的氢)才被考虑在内。

2) 本文在为了计算异氰酸酯指数时使用的“能与异氰酸酯反应的氢原子”一词指的是反应组合物中以多元醇、多胺和/或水的形式存在的羟基和

胺氢原子的总和；这就是说，为了计算实际发泡过程中的异氰酸酯指数，一个羟基基团被认为含有一个活泼氢，一个伯胺基团被认为含有一个活泼氢，而一个水分子则被认为含有两个活泼氢。

3)反应体系：若干组分的组合，其中多异氰酸酯组分被保持在与能与异氰酸酯反应的组分分开的容器中。

4)本文使用的“聚氨酯泡沫体”一词一般地指这样制成的多孔产品，它是通过多异氰酸酯与含有能与异氰酸酯反应的氢的化合物反应，同时使用发泡剂，特别是包括以水为活性发泡剂，所制成的多孔产品(涉及水与异氰酸酯基团反应生成脲键和二氧化碳，并形成聚脲-氨基甲酸酯泡沫体)。

5)本文使用的“平均名义羟基官能度”一词指的是多元醇组合物的数均官能度(每个分子中的羟基数目)，它建立在这样的假定上：即该数值等于组合物制备过程中所使用的一种或多种引发剂的数均官能度(每个分子中活泼氢的数目)，不过由于某些端基是不饱和的，实际上的数值往往或多或少小于该数值。

用于制备预聚物(a1)的二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)可选自纯 4,4'-MDI 和 4,4'-MDI 与 2,4'-MDI 的异构混合物，以及少于 10%(重量)的 2,2'-MDI 及其含有碳化二亚胺、脲酮亚胺(uretonimine)、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、尿素或缩二脲等基团的改性变体。最优选的是纯 4,4'-MDI、与 2,4'-MDI 的异构混合物，以及 NCO 含量至少是 25%(重量)的脲酮亚胺和/或碳化二亚胺改性 MDI，以及 NCO 含量至少是 25%(重量)的、通过过量 MDI 与多元醇反应制得的氨基甲酸酯改性 MDI，所述多元醇的平均名义羟基官能度为 2—6，数均分子量为 60—999。

在制备按照本发明的柔性泡沫体时要使用 NCO 值为至少 25% (重量)的另一种多异氰酸酯(a2)。这种多异氰酸酯可选自酯族、环酯族和芳酯族的多异氰酸酯，例如六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、环己烷—1,4—二异氰酸酯、4,4'—二环己基甲烷二异氰酸酯以及间位和对位的四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯，特别是芳族多异氰酸酯；最优选使用甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯(上述用于制备预聚物的)和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯及其混合物。

多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯本身是已知的，它们是含有异氰酸酯官能度为 3 或 3 以上的 MDI 和 MDI 同系物的多异氰酸酯。这类多异氰酸酯常被称作为“粗 MDI”或“聚 MDI”，是由苯胺与甲醛进行酸性缩合获得的

多胺混合物经光气化作用制得的。多胺混合物和多异氰酸酯混合物的制备方法都是熟知的。苯胺与甲醛在强酸，例如盐酸，的存在下进行缩合，生成含有二氨基二苯甲烷以及官能度较高的多亚甲基多亚苯基多胺，其精确的组成按已知方式地随苯胺/甲醛的比例而定。该多异氰酸酯是通过多胺混合物的光气化制备的，各种不同比例的二胺、三胺和更高级的多胺则生成相应比例的二异氰酸酯、三异氰酸酯乃至更多元的多异氰酸酯。粗二苯甲烷二异氰酸酯组合物中的二异氰酸酯、三异氰酸酯和更高级的多异氰酸酯之间的相对比例决定了该组合物的平均官能度，即每个分子中的异氰酸酯基团的平均数目。通过改变原料的比例，可以使多异氰酸酯组合物的平均官能度从稍稍高于 2 变到 3 或者更高。然而实际上，数均异氰酸酯官能度优选地为 2.35-2.9。这些聚 MDI 的 NCO 值至少应为 30%(重量)。这类组合物含有 30-65, 优选 40—65, 更优选 50—65%(重量)的二苯甲烷二异氰酸酯，其余的是官能度在 2 以上的多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯，以及在通过光气化制备该多异氰酸酯的过程中形成的副产物。这些产物，由于是液体，便于应用于本发明。

含有至少两个能与异氰酸酯反应的氢、数均分子量为 1000-12000 的化合物（能与异氰酸酯反应的化合物 2）和用于制备预聚物(a1)的能与异氰酸酯反应的化合物可选自聚酯、聚酰胺酯、聚硫醚、聚碳酸酯、聚缩醛、聚烯烃、聚硅氧烷以及尤其聚醚，这类化合物还可以是多胺，如聚醚多胺，尤其是多元醇，如聚醚多元醇。

可以使用的聚醚多元醇包括借助环氧化物聚合获得的产物，例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或四氢呋喃，必要时在多官能引发剂的存在下聚合获得的产物。合适的引发剂化合物含有多个活泼氢原子，包括水、丁二醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇、二丙二醇、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲苯二胺、苯二胺、二苯甲烷二胺、乙二胺、环己二胺、环己烷二甲醇、间苯二酚、双酚 A、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、季戊四醇、山梨醇以及蔗糖。可以使用引发剂和/或环氧化物的混合物。

特别有用的聚醚多元醇包括聚氧丙烯二醇类和三醇类以及聚氧乙烯-聚氧丙烯二醇类和三醇类，正如在先有技术中充分地描述的，后一种可以通过氧化乙烯和氧化丙烯同时或顺序加成，变为二或三官能的引发剂而获得。优选的是，以氧化烯单元的总重量为基准，氧乙烯含量为 10-80%（重量）的无规共聚物以及氧乙烯含量至多为 50%，优选 10—40%（重量）的嵌段共聚

物，尤其是那些至少部分，优选全部氧乙烯基团位于聚合物链末端的，即所谓EO封端的多元醇。也可以使用二元醇和三元醇的混合物，也可以使用少量的聚氧乙烯二醇和三醇；其用量一般少于所使用的多元醇重量的20%。

可以使用的聚酯多元醇包括，由多元醇，例如乙二醇、丙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇或者这类多元醇的聚醚多元醇或其混合物，与多元羧酸，尤其是二元羧酸或其成酯衍生物，例如琥珀酸、戊二酸、及己二酸或其二甲酯、癸二酸、邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐或对苯二甲酸二甲酯或其混合物，反应生成的羟基封端的反应产物。也可以使用由内酯，例如己内酯，与多元醇一起聚合，或由羟基羧酸，例如羟基己酸，聚合生成的聚酯。

聚酰胺酯可以通过在聚酯化反应混合物中包合进氨基醇，例如乙醇胺，来制取。

可以使用的聚硫醚多元醇包括由硫代二醇醚单独缩合或其与其他的二醇、氧化烯、二羧酸、甲醛、氨基醇或氨基羧酸一起缩合制得的产物。

可以使用的聚碳酸酯多元醇包括由二醇，例如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二甘醇或四甘醇，与二芳基碳酸酯，例如二苯基碳酸酯反应，或与光气反应获得的产物。

可以使用的聚缩醛多元醇包括由二元醇，例如二甘醇、三甘醇或己二醇与甲醛反应制备的多元醇。合适的聚缩醛也可以通过环缩醛聚合来制备。

合适的聚烯烃多元醇包括羟基封端的丁二烯均聚物和共聚物，合适的聚硅氧烷多元醇包括聚二甲硅氧烷二醇和三醇。

可以用作能与异氰酸酯反应的化合物²⁾的其他多元醇包括在上述类型的多元醇中的加成或缩合聚合物的分散液或溶液。这类改性的多元醇，即通常所谓的“聚合物多元醇”，在先有技术中已有全面的介绍，这类多元醇包括由一种或多种乙烯基单体，例如苯乙烯和/或丙烯腈在聚合的多元醇中，例如在聚醚多元醇中就地聚合，或者由多异氰酸酯和胺基和/或羟基官能化合物，例如三乙醇胺，在聚合的多元醇中就地反应获得的产物。其中分散着5-50%(重量)聚合物的聚氧化烯多元醇是特别有用的。该分散聚合物的颗粒尺寸优选地小于50微米。

能与异氰酸酯反应的化合物的数均分子量优选地为1000-8000，最优选为1500-7000；平均名义官能度优选为2-4，最优选为2-3；其羟值的优选范围是15-200，最优选20-100。

最优选的是数均分子量为 2000-8000、平均名义官能度为 2-3、氧乙烯含量为 10-25%(重量)的聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇,特别是所谓 EO 封端的多元醇。

5 异氰酸酯封端的预聚物(a1)的制法是将二苯甲烷二异氰酸酯与能与异氰酸酯反应的化合物混合,并让该混合物起反应。该反应是在 60-100 °C 进行的,通常不需要使用催化剂。多异氰酸酯和能与异氰酸酯反应的化合物的相对数量按照所要求的预聚物的 NCO 值、多异氰酸酯的 NCO 值以及所使用的多元醇的 OH 值确定,本领域的技术人员能够很容易地计算出来。

10 可任选使用的增链剂和交联剂(能与异氰酸酯反应的化合物 3))可选自含有 2-8,优选 2-4 个氨基和/或羟基的胺和多元醇,例如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇、蔗糖、分子量最大为 999 的聚乙二醇、甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、环己二胺、苯二胺、二苯甲烷二胺、烷基化二苯甲烷二胺以及乙二胺。

15 当使用增链剂和交联剂时,每 100 重量份能与异氰酸酯反应的化合物 2) 其用量至多是 25 重量份,优选小于 10 重量份。

在可以使用的助剂和添加剂当中有,促尿素和氨基甲酸酯生成催化剂,例如叔胺和锡化合物,表面活性剂、稳定剂、阻燃剂、填料以及抗氧剂。

20 柔性聚氨酯泡沫体是通过将成分 1)-6)合在一起并进行混合,然后使混合物发泡制成的。优选的是,将成分 2)-6)预混合,然后再与多异氰酸酯合在一起。

25 预聚物和 NCO 值至少为 25% (重量)的多异氰酸酯可以分别从连接到用于混合制备该柔性泡沫体的所有成分的混合区的不同贮槽转移。如果不分别转移,则预聚物和 NCO 值至少为 25%(重量)的多异氰酸酯最好先混合,然后从一个贮槽进料到用于混合制备柔性泡沫体的各成分的混合区中。如果
30 分别输送,则可将预聚物和多异氰酸酯从连接到用于混合制备柔性泡沫体的各成分的混合区的不同贮槽进料;所述贮槽可直接或间接连接到所述混合区中。若为直接连接,则预聚物和多异氰酸酯就直接分别进料到所述混合区中。若为间接连接,则预聚物和多异氰酸酯可以从不同的贮槽通过不同的管道输送,这些管道在所述混合区前面就接合在一起成为单根管道,连接到该混合区,或者也可以从不同的贮槽分别输送到一个储料罐中,该储料罐可以包括一个混合器,该储料罐直接连接到所述混合区中。有关这方面的进一步

详情可参见 EP-442631。

该方法可用来制备块料，也可以做成模塑的柔性泡沫体，这种泡沫体的密度通常为 $15-80\text{kg/m}^3$ ，可以用作家具的软垫材料、轿车座垫和床垫。

现在用下列的实例来说明本发明。

5 实例 1—3

将多元醇 A、水、催化剂和表面活性剂按表中所列以重量份 (pbw) 表示的数量混合，制备一种能与异氰酸酯反应的组合物。将预聚物 A 和多异氰酸酯 (见表) 混合，其量以 pbw 表示，制备多异氰酸酯组合物。将所制得的能与异氰酸酯反应的组合物与多异氰酸酯组合物混合并让其反应。所制得的柔性泡沫体的性能列于下表中。

表

实例	1*	2	3
预聚物 A	80	42	80
多异氰酸酯 A	20		20
多异氰酸酯 B		28	
多元醇 A		20	
水	2.48	2.48	4.95
Dabco 8154	0.2	0.2	0.2
Niax A1	0.15	0.15	0.15
DMI	0.24	0.24	0.4
B 4113	1	1	1
自由起发芯密度, Kg/m^3 (ISO 1855)	31	29	22
抗压硬度, 千帕 (ISO 3386/1)	3.9	4.1	2.0
撕裂强度, 牛顿/米 (ISO 8307)	150	140	120

* 对比实例。

术语表

15 预聚物 A: 多元醇 A 与 4,4'- 和 2,4'-MDI (90/10, 重量比) 的共混物的反应产物。该预聚物在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 小时, 其 NCO 值为 6.8% (重量)。

- 多异氰酸酯 A：含有 39%（重量）二异氰酸酯和 61%（重量）MDI 高级齐聚物的一种聚合的 MDI 组合物。二异氰酸酯级分含有 6%（重量）的 2,4'-异构体。NCO 含量为 30.8%（重量）。
- 5 多异氰酸酯 B：含有 55%（重量）二异氰酸酯和 45%（重量）MDI 的高级齐聚物的一种聚合的 MDI。二异氰酸酯级分含有 15%（重量）的 2,4'-异构体。NCO 含量为 31.6%（重量）。
- 多元醇 A：含有 15%（重量）EO 端基的 $M_w=6000$ 的聚氧丙烯三醇。OH 值为 28mg KOH/g。
- Dabco 8154：由空气产品（Air Products）公司供应的一种胺催化剂。
- 10 Niax A1：由 Osi Specialities 公司供应的一种胺催化剂（溶于二丙二醇中的二甲氨基二乙基醚，醚/醇重量比 7:3）。
- B 4113：由 Th. Goldschmidt AG 公司供应的一种硅氧烷表面活性剂。
- DMI：1,2-二甲基咪唑。