



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102844356 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 26

(21) 申请号 201180020468. 1

(22) 申请日 2011. 04. 28

(30) 优先权数据

2010-105166 2010. 04. 30 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 10. 23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/060454 2011. 04. 28

(87) PCT申请的公布数据

W02011/136367 JA 2011. 11. 03

(71) 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 佐佐木孝之 熊谷直博 伊藤高

原田久一 堀江彰雄 铃木千登志

荒井豪明 古海正仁

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

代理人 胡烨

(51) Int. Cl.

C08G 65/28 (2006. 01)

C08F 283/06 (2006. 01)

C08G 18/48 (2006. 01)

C08G 65/10 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 29 页

(54) 发明名称

聚氧化烯多元醇、聚合物分散多元醇和软质  
聚氨酯泡沫塑料及它们的制造方法

(57) 摘要

本发明提供可制造虽然总不饱和度低,氧乙  
烯基的含量少,但末端羟基的伯羟基率高的聚氧  
化烯多元醇的方法。所述聚氧化烯多元醇的制造  
方法包括:在复合金属氰化物配位催化剂(a1)的  
存在下,使环氧丙烷和/或环氧丙烷与环氧乙烷  
的混合物与引发剂开环加成聚合来获得第一中  
间多元醇的第一聚合工序;第一聚合工序后,在  
由碱金属的氢氧化物和/或碱金属的醇盐化合物  
形成的聚合催化剂(a2)的存在下,使环氧丙烷开  
环加成聚合来获得第二中间多元醇的第二聚合工  
序;第二聚合工序后,在聚合催化剂(a2)的存在  
下,使环氧乙烷开环加成聚合来获得聚氧化烯多  
元醇(A1)的第三聚合工序。

1. 聚氧化烯多元醇的制造方法,其特征在于,包括:

在复合金属氰化物配位催化剂(a1)的存在下,使环氧丙烷或环氧丙烷和环氧乙烷的混合物与引发剂开环加成聚合来获得第一中间多元醇的第一聚合工序;

第一聚合工序后,在由碱金属的氢氧化物和/或碱金属的醇盐化合物形成的聚合催化剂(a2)的存在下,使环氧丙烷开环加成聚合来获得第二中间多元醇的第二聚合工序;

第二聚合工序后,在由碱金属的氢氧化物或碱金属的醇盐化合物形成的聚合催化剂(a2)的存在下,使环氧乙烷开环加成聚合来获得聚氧化烯多元醇(A1)的第三聚合工序。

2. 如权利要求1所述的聚氧化烯多元醇的制造方法,其特征在于,聚氧化烯多元醇(A1)的氧乙烯基的含有比例为5~25质量%。

3. 如权利要求1或2所述的聚氧化烯多元醇的制造方法,其特征在于,所述第二聚合工序中的环氧丙烷的加成量相对于所述引发剂的官能团1摩尔为0.28~3.00摩尔。

4. 如权利要求1~3中的任一项所述的聚氧化烯多元醇的制造方法,其特征在于,所述第二聚合工序后的末端羟基中伯羟基的比例在4%以下。

5. 如权利要求1~4中的任一项所述的聚氧化烯多元醇的制造方法,其特征在于,聚氧化烯多元醇(A1)的总不饱和度在0.05meq/g以下。

6. 如权利要求1~5中的任一项所述的聚氧化烯多元醇的制造方法,其特征在于,所述引发剂的平均官能团数为2~6,以聚氧化烯多元醇(A1)的羟值达到5~56mgKOH/g的条件进行聚合。

7. 聚氧化烯多元醇(A1),其特征在于,通过权利要求1~6中的任一项所述的制造方法获得。

8. 聚合物分散多元醇(A1')的制造方法,其特征在于,包括:将权利要求7所述的聚氧化烯多元醇(A1)用作基础多元醇,在基础多元醇中使具有乙烯性不饱和双键的单体聚合的第四工序。

9. 聚合物分散多元醇(A1'),其特征在于,通过权利要求8所述的制造方法获得。

10. 软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法,其特征在于,包括使多元醇(A)与多异氰酸酯化合物(B)在催化剂(C)、发泡剂(D)和整泡剂(E)的存在下反应的发泡工序,

多元醇(A)在多元醇(A)100质量%中包含10~100质量%权利要求7所述的聚氧化烯多元醇(A1)和/或权利要求9所述的聚合物分散多元醇(A1')。

11. 如权利要求10所述的软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法,其特征在于,所述多元醇(A)100质量%中,包含10~90质量%除所述聚合物分散多元醇(A1')以外的聚合物分散多元醇(A2)。

12. 如权利要求10或11所述的软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法,其特征在于,所述发泡剂(D)仅包括水。

13. 如权利要求10~12中的任一项所述的软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法,其特征在于,所述发泡工序中,还存在交联剂(F)。

14. 如权利要求10~13中的任一项所述的软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法,其特征在于,多异氰酸酯化合物(B)的使用量是以异氰酸酯指数计为70~125的量。

15. 软质聚氨酯泡沫塑料,其特征在于,通过权利要求10~14中的任一项所述的制造方法获得,核心密度为20~100kg/cm<sup>3</sup>。

16. 汽车用座椅构件,其特征在于,使用权利要求 15 所述的软质聚氨酯泡沫塑料。

## 聚氧化烯多元醇、聚合物分散多元醇和软质聚氨酯泡沫塑料及它们的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚氧化烯多元醇及其制造方法、使用该聚氧化烯多元醇的聚合物分散多元醇及其制造方法以及使用该聚氧化烯多元醇和 / 或聚合物分散多元醇的软质聚氨酯泡沫塑料及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 软质聚氨酯泡沫塑料（以下也简称软质泡沫塑料）可通过在氨基甲酸酯化催化剂、整泡剂和发泡剂的存在下使多元醇与多异氰酸酯化合物反应来制造。

[0003] 软质泡沫塑料可用作例如座椅构件（座垫或座椅靠背）。

[0004] 特别是汽车用座椅构件，在抑制软质泡沫塑料的物性下降的同时通过软质泡沫塑料的低密度化或低厚度化来实现座椅构件的轻量化是重要的课题。

[0005] 例如，用作软质泡沫塑料的原料的聚氧化烯多元醇使用由氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属的氢氧化物形成的催化剂（以下也称碱催化剂）使环氧丙烷（以下也称 PO）等烯化氧开环加成聚合于多元醇等引发剂来制造。

[0006] 此外，还广泛采用以下的技术：使 PO 开环加成聚合于引发剂后，使环氧乙烷（以下也称 EO）开环加成聚合，在末端形成氧乙烷嵌段链，从而使末端的羟基为伯羟基。伯羟基的反应性比仲羟基高，因此通过提高末端羟基中伯羟基的比例（伯羟基率），可以提高制造软质泡沫塑料时的熟化性（日文：キユア一性）。

[0007] 然而，使用碱催化剂制造聚氧化烯多元醇的方法会生成作为副产物的含不饱和键的一元醇，因此所得的多元醇的总不饱和度升高。总不饱和度高的多元醇容易发生强度或耐久性的下降。此外，使软质泡沫塑料低密度化时，树脂强度会不足，硬度容易下降。

[0008] 于是，专利文献 1 和专利文献 2 中提出了通过复合金属氰化物配位催化剂（以下也称 DMC 催化剂）来制造总不饱和度低的聚氧化烯多元醇的方法。

[0009] 此外，专利文献 1 和专利文献 2 记载的方法中，使用 DMC 催化剂使 PO 与引发剂开环加成聚合后，为了使末端的羟基为伯羟基，使用碱催化剂进行 EO 的开环加成聚合（EO 封端（日文：EO キヤツプ））。

[0010] 然而，该方法中，基于以下的原因，相对于 EO 的加成型，末端羟基的伯羟基化效率差，因此制造软质泡沫塑料时的熟化性或者所得的软质泡沫塑料的湿热耐久性容易不足。

[0011] 即，使用 DMC 催化剂的 PO 的开环加成聚合反应中，几乎都是 PO 的未结合有甲基的 C-O 键断裂的  $\beta$  断裂，但也产生部分结合有该甲基的 C-O 键断裂的  $\alpha$  断裂。如果发生  $\alpha$  断裂，则形成侧链的甲基与夹着醚键相邻的 2 个碳原子结合的结构，该结构位于末端时形成伯羟基。另一方面，如果发生  $\beta$  断裂，则形成侧链的甲基结合的 2 个碳原子之间介有醚键和亚甲基的结构（头尾（Head-to-Tail）键），该结构位于末端时形成仲羟基。形成该头尾键的比例（以下称为 H-T 键选择率）通常为 90 ~ 94% 左右。

[0012] 因此，使用 DMC 催化剂将 PO 与引发剂开环加成聚合而得的多元醇、即临进行 EO 封

端之前的中间多元醇中,末端羟基的 90 ~ 94%左右为仲羟基,其余的 10 ~ 6%左右为伯羟基。由此,如果对于末端同时存在伯羟基和仲羟基的中间多元醇用碱催化剂进行 EO 的开环加成聚合,则由于伯羟基的反应性高,因此与仲羟基相比,所供给的 EO 更容易加成于伯羟基。如果 EO 加成于伯羟基,则其末端为伯羟基,因此与仲羟基相比,进一步供给的 EO 更容易加成于该 EO 末端的伯羟基。

[0013] 由此,对于同时存在伯羟基和仲羟基的中间多元醇,无法均匀地进行 EO 的加成,末端的伯羟基越多,则获得规定的伯羟基率所需的 EO 加成量就越多。即, H-T 键选择率越低,相对于 EO 加成量的末端羟基的伯羟基化效率越差。

[0014] 另一方面,使用碱金属催化剂将 PO 与引发剂开环加成聚合而得的多元醇的末端 H-T 键选择率几乎是 100%。如果对该多元醇进行 EO 封端,则能够以较少的 EO 加成量获得规定的末端羟基的伯羟基率。然而,如果使用碱金属催化剂,则总不饱和度升高,无法制造目标的总不饱和度低的聚氧化烯多元醇。

[0015] 原本 EO 的亲水性就比 PO 高,因此 EO 加成量越多,则软质泡沫塑料的湿热耐久性就越容易下降。另一方面,如果减少 EO 加成量,则末端羟基的伯羟基率下降,熟化性下降。

[0016] 专利文献 3 和 4 中记载了使用磷腈盐化合物作为催化剂来制造 H-T 键选择率在 96% 以上的多元醇的方法,但与使用 DMC 催化剂的情况相比,需要更多的催化剂量,因此经济性不佳。

[0017] 专利文献 5 中记载了在引发剂和 DMC 催化剂的存在下将氧杂环丁烷和环氧丙烷开环共聚来制造末端具有来源于氧杂环丁烷的伯羟基的多元醇的方法。

[0018] 专利文献 6 中记载了在引发剂和 DMC 催化剂的存在下使环氧乙烷和氧杂环丁烷类的混合物反应来制造末端羟基的伯羟基率高的多元醇的方法。

[0019] 然而,氧杂环丁烷的供应量有限,因此价格昂贵,经济性不佳。

[0020] 现有技术文献

[0021] 专利文献

[0022] 专利文献 1: 日本专利特许第 2616054 号公报

[0023] 专利文献 2: 日本专利特许第 2616055 号公报

[0024] 专利文献 3: 日本专利特开平 11-106500 号公报

[0025] 专利文献 4: 日本专利特开 2000-230027 号公报

[0026] 专利文献 5: 日本专利特许第 4273876 号公报

[0027] 专利文献 6: 日本专利特开平 4-300920 号公报

[0028] 发明的概要

[0029] 发明所要解决的技术问题

[0030] 如果采用专利文献 1 和专利文献 2 中记载的方法,则通过使用 DMC 催化剂,可制造总不饱和度低的聚氧化烯多元醇,因此能够通过使用它来改善软质泡沫塑料的强度和耐久性或者伴随低密度化的硬度下降。然而,如上所述,进行 EO 封端时相对于 EO 加成量的末端羟基的伯羟基化效率差,因此难以兼顾软质泡沫塑料的熟化性和湿热耐久性。

[0031] 本发明是鉴于上述情况而完成的发明,提供可制造虽然总不饱和度低、氧乙基的含量少、但末端羟基的伯羟基率高的聚氧化烯多元醇的聚氧化烯多元醇的制造方法及通过该方法得到的聚氧化烯多元醇。

[0032] 此外,本发明还提供虽然基础多元醇的总不饱和度低且氧乙烯基的含量少、但末端羟基的伯羟基率高的聚合物分散多元醇的制造方法及通过该方法得到的聚合物分散多元醇。

[0033] 此外,本发明还提供所得的软质泡沫塑料的强度和耐久性良好且熟化性良好、即使将软质泡沫塑料低密度化并 / 或低厚度化也可获得良好的物性的软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法及通过该方法得到的软质聚氨酯泡沫塑料。

[0034] 解决技术问题所采用的技术方案

[0035] 本发明具有下述技术内容。

[0036] [1] 聚氧化烯多元醇的制造方法,其特征在于,包括:

[0037] 在复合金属氰化物配位催化剂 (a1) 的存在下,使环氧丙烷或环氧丙烷和环氧乙烷的混合物与引发剂开环加成聚合来获得第一中间多元醇的第一聚合工序;

[0038] 第一聚合工序后,在由碱金属的氢氧化物和 / 或碱金属的醇盐化合物形成的聚合催化剂 (a2) 的存在下,使环氧丙烷开环加成聚合来获得第二中间多元醇的第二聚合工序;

[0039] 第二聚合工序后,在由碱金属的氢氧化物或碱金属的醇盐化合物形成的聚合催化剂 (a2) 的存在下,使环氧乙烷开环加成聚合来获得聚氧化烯多元醇 (A1) 的第三聚合工序。

[0040] [2] 如上述 [1] 所述的聚氧化烯多元醇的制造方法,其中,聚氧化烯多元醇 (A1) 的氧乙烯基的含有比例为 5 ~ 25 质量%。

[0041] [3] 如上述 [1] 或 [2] 所述的聚氧化烯多元醇的制造方法,其中,所述第二聚合工序中的环氧丙烷的加成量相对于所述引发剂的官能团 1 摩尔为 0.28 ~ 3.00 摩尔。

[0042] [4] 如上述 [1] ~ [3] 中的任一项所述的聚氧化烯多元醇的制造方法,其中,所述第二聚合工序后的末端羟基中伯羟基的比例在 4% 以上。

[0043] [5] 如上述 [1] ~ [4] 中的任一项所述的聚氧化烯多元醇的制造方法,其中,聚氧化烯多元醇 (A1) 的总不饱和度在 0.05meq/g 以下。

[0044] [6] 如上述 [1] ~ [5] 中的任一项所述的聚氧化烯多元醇的制造方法,其中,所述引发剂的平均官能团数为 2 ~ 6,以聚氧化烯多元醇 (A1) 的羟值达到 5 ~ 56mgKOH/g 的条件进行聚合。

[0045] [7] 聚氧化烯多元醇 (A1),通过上述 [1] ~ [6] 中的任一项所述的制造方法获得。

[0046] [8] 聚合物分散多元醇 (A1') 的制造方法,其特征在于,包括:将上述 [7] 所述的聚氧化烯多元醇 (A1) 用作基础多元醇,在基础多元醇中使具有乙烯性不饱和双键的单体聚合的第四工序。

[0047] [9] 聚合物分散多元醇 (A1'),通过上述 [8] 所述的制造方法获得。

[0048] [10] 软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法,其特征在于,包括使多元醇 (A) 与多异氰酸酯化合物 (B) 在催化剂 (C)、发泡剂 (D) 和整泡剂 (E) 的存在下反应的发泡工序,

[0049] 多元醇 (A) 在多元醇 (A) 100 质量%中包含 10 ~ 100 质量%权利要求 7 所述的聚氧化烯多元醇 (A1) 和 / 或权利要求 9 所述的聚合物分散多元醇 (A1')。

[0050] [11] 如上述 [10] 所述的软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法,其中,所述多元醇 (A) 100 质量%中,包含 10 ~ 90 质量%除所述聚合物分散多元醇 (A1') 以外的聚合物分散多元醇 (A2)。

[0051] [12] 如上述 [10] 或 [11] 所述的软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法,其中,所述发泡

剂 (D) 仅包括水。

[0052] [13] 如上述 [10] ~ [12] 中的任一项所述的软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法, 其中, 所述发泡工序中, 还存在交联剂 (F)。

[0053] [14] 如上述 [10] ~ [13] 中的任一项的软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法, 其中, 多异氰酸酯化合物 (B) 的使用量是以异氰酸酯指数计为 70 ~ 125 的量。

[0054] [15] 软质聚氨酯泡沫塑料, 通过上述 [10] ~ [14] 中的任一项所述的制造方法获得, 核心密度为 20 ~ 100kg/cm<sup>3</sup>。

[0055] [16] 汽车用座椅构件, 其中, 使用上述 [15] 所述的软质聚氨酯泡沫塑料。

[0056] 发明的效果

[0057] 如果采用本发明的聚氧化烯多元醇的制造方法, 则可制造虽然总不饱和度低、氧乙烯基的含量少、但末端羟基的伯羟基率高的聚氧化烯多元醇。通过使用所述聚氧化烯多元醇来制造软质聚氨酯泡沫塑料, 可获得强度和耐久性良好的软质泡沫塑料。制造软质泡沫塑料时的熟化性也良好。此外, 软质泡沫塑料的伴随低密度化的硬度下降得到抑制, 即使将软质泡沫塑料低密度化并 / 或低厚度化, 也可获得物性良好的软质泡沫塑料。

[0058] 如果采用本发明的聚合物分散多元醇的制造方法, 则可制造虽然基础多元醇的总不饱和度低、氧乙烯基的含量少、但末端羟基的伯羟基率高的聚合物分散多元醇。通过将所述聚合物分散多元醇用于软质聚氨酯泡沫塑料的制造, 软质泡沫塑料的强度、耐久性和熟化性都良好, 还可使硬度、透气性及其它物性提高。此外, 软质泡沫塑料的伴随低密度化的硬度下降得到抑制, 即使将软质泡沫塑料低密度化并 / 或低厚度化, 也可获得物性良好的软质泡沫塑料。

[0059] 如果采用本发明的软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法, 则可获得强度和耐久性良好的软质泡沫塑料, 制造软质泡沫塑料时的熟化性也良好。此外, 软质泡沫塑料的伴随低密度化的硬度下降得到抑制, 即使将软质泡沫塑料低密度化并 / 或低厚度化, 也可获得物性良好的软质泡沫塑料。

[0060] 本发明的软质聚氨酯泡沫塑料适合于汽车用座椅构件, 可通过低密度化和 / 或低厚度化实现轻量化。

[0061] 实施发明的方式

[0062] 本说明书中的“多元醇体系液”是指与聚异氰酸酯化合物反应的溶液, 除多元醇之外还包含发泡剂、整泡剂、催化剂、阻燃剂等根据需要采用的掺合剂。

[0063] 本说明书中的“发泡原液组合物”是指将多元醇体系液、多异氰酸酯化合物、任意采用的其余成分混合而得的溶液。

[0064] 本说明书中的多元醇的羟值是按照 JIS K1557(2007 年版) 测定的值。

[0065] 本说明书中的聚合物分散多元醇的羟值是根据单体的聚合前后的质量变化用下式 (1) 算出的值。

[0066] 羟值 = (基础多元醇的羟值) × (基础多元醇的加料质量) / (所得的聚合物分散多元醇的质量) … (1)

[0067] 本说明书中的聚氧化烯多元醇的总不饱和度是按照 JIS K1557(2007 年版) 测定的值。

[0068] 本说明书中的聚氧化烯多元醇的氧乙烯基的含有比例是根据制造多元醇时的投

入量算出的值。

[0069] 本说明书中的数均分子量 ( $M_n$ ) 和质均分子量 ( $M_w$ ) 是使用市售的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定装置测定的聚苯乙烯换算的分子量。

[0070] 本说明书中的“分子量分布”是质均分子量 ( $M_w$ ) 相对于数均分子量 ( $M_n$ ) 的比例  $M_w/M_n$ 。

[0071] 本说明书中的官能团是指具有活性氢的基团, 平均官能团数是指 1 分子含活性氢基团的化合物中的具有活性氢的基团的平均数。

[0072] < 聚氧化烯多元醇 (A1) >

[0073] 本发明的聚氧化烯多元醇 (A1) (以下称为多元醇 (A1)) 是经过下述工序得到的聚氧化烯多元醇: 在 DMC 催化剂 (a1) 的存在下, 使 PO 和 / 或 PO 和 EO 的混合物与引发剂开环加成聚合来获得第一中间多元醇的第一聚合工序; 在由碱金属的氢氧化物和 / 或碱金属的醇盐化合物形成的聚合催化剂 (a2) 的存在下, 使 PO 与上述第一中间多元醇开环加成聚合来获得第二中间多元醇的第二聚合工序; 在聚合催化剂 (a2) 的存在下, 使 EO 与上述第二中间多元醇开环加成聚合的第三聚合工序。

[0074] 第二聚合工序中使用的聚合催化剂 (a2) 与第三聚合工序中使用的聚合催化剂 (a2) 可以相同, 也可以不同。从操作简单的角度来看, 较好是相同。

[0075] 第一聚合工序中, 使 PO 或 PO 和 EO 的混合物与引发剂开环加成聚合的顺序无特别限定, 但较好是按照下述的 (I) ~ (III) 中的任一种方法进行。(I) 仅使 PO 与引发剂开环加成聚合的方法。(II) 使 PO 与引发剂开环加成聚合后, 使 PO 和 EO 的混合物开环加成聚合的方法。(III) 使 PO 和 EO 的混合物与引发剂开环加成聚合的方法。

[0076] 本发明中, 第三聚合工序后不再进行进一步的烯化氧的开环加成聚合。因此, 第一聚合工序中使用上述 (I) 的方法的情况下, 所得的多元醇 (A1) 具有下述结构 (I a): 引发剂上加成有由氧丙烯基形成的嵌段链 (本说明书中也称 PO 嵌段链), 其末端加成有由 1 个以上的氧乙烯基形成的嵌段链 (本说明书中也称末端氧乙烯链)。

[0077] 第一聚合工序中使用上述 (II) 的方法的情况下, 所得的多元醇 (A1) 具有下述结构 (II a): 引发剂上加成有由氧丙烯基形成的嵌段链 (PO 嵌段链), 接着加成有由氧丙烯基 / 氧乙烯基形成的无规链 (本说明书中也称 PO/EO 无规链), 接着加成有由氧丙烯基形成的嵌段链 (PO 嵌段链), 其末端加成有由 1 个以上的氧乙烯基形成的嵌段链 (本说明书中也称末端氧乙烯链)。

[0078] 第一聚合工序中使用上述 (III) 的方法的情况下, 所得的多元醇 (A1) 具有下述结构 (III a): 引发剂上加成有由氧丙烯基 / 氧乙烯基形成的无规链 (PO/EO 无规链), 接着加成有由氧丙烯基形成的嵌段链 (PO 嵌段链), 其末端加成有由 1 个以上的氧乙烯基形成的嵌段链 (末端氧乙烯链)。

[0079] (引发剂)

[0080] 作为多元醇 (A1) 的引发剂, 可使用多羟基化合物。引发剂的平均官能团数较好是 2 ~ 6, 更好是 2 ~ 4。

[0081] 作为引发剂的具体例子, 可例举水、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、双甘油、葡萄糖、双酚 A 及烯化氧与它们加成而得的低分子量 (例如分子量 700 ~ 3000) 的聚氧化烯多元醇等。较好是



丙二醇、甘油、季戊四醇及烯化氧（较好是 PO）与它们开环加成聚合而得的低分子量的聚氧化烯多元醇。

[0082] （复合金属氰化物配位催化剂 (a1)）

[0083] 本发明中所用的 DMC 催化剂 (a1) 是具有有机配体的 DMC 催化剂, 可通过公知的制造方法制造。例如, 可通过日本专利特开 2003-165836 号公报、日本专利特开 2005-15786 号公报、日本专利特开平 7-196778 号公报、日本专利特表 2000-513647 号公报等中记载的方法制造。

[0084] 具体来说, 可通过下述的方法制造: (a) 使卤化金属盐和碱金属氰基金属酸盐在水溶液中反应, 使有机配体与所得的反应生成物配位, 再分离固体成分, 将分离得到的固体成分进一步用有机配体水溶液清洗的方法; (b) 使卤化金属盐与碱金属氰基金属酸盐在有机配体水溶液中反应, 分离所得的反应生成物 (固体成分), 将分离得到的固体成分进一步用有机配体水溶液清洗的方法等。

[0085] 上述 (a) 或 (b) 的方法中, 也可以对所述反应生成物进行清洗、过滤分离, 将所得的滤饼 (固体成分) 再分散于含相对于滤饼在 3 质量% 以下的聚醚化合物的有机配体水溶液, 再馏去挥发成分, 从而制成浆料状的 DMC 催化剂。为了使用 DMC 催化剂制造高活性且分子量分布窄的多元醇, 特别好是使用该浆料状的 DMC 催化剂。

[0086] 作为用于制备该浆料状催化剂的所述聚醚化合物, 较好是聚醚多元醇或聚醚一元醇。具体来说, 较好是使用碱催化剂或阳离子催化剂使烯化氧开环加成聚合于选自一元醇和多元醇的引发剂而制成的每一分子的平均官能团数为 1 ~ 12, 较好是 2 ~ 8, 质均分子量为 300 ~ 5000, 较好是 700 ~ 3000 的聚氧化烯一元醇或聚氧化烯多元醇。

[0087] 作为 DMC 催化剂, 较好是六氰合钴酸锌配合物。作为 DMC 催化剂中的有机配体, 可使用醇、醚、酮、酯、胺、酰胺等。

[0088] 作为优选的有机配体, 可例举叔丁醇、正丁醇、异丁醇、叔戊醇、异戊醇、N, N- 二甲基乙酰胺、乙二醇单叔丁基醚、乙二醇二甲醚 (也称甘醇二甲醚)、二乙二醇二甲醚 (也称二甘醇二甲醚)、三乙二醇二甲醚 (也称三甘醇二甲醚)、异丙醇和二噁烷等。二噁烷可以是 1, 4- 二噁烷或 1, 3- 二噁烷, 较好是 1, 4- 二噁烷。有机配体可以是 1 种, 也可以组合使用 2 种以上。

[0089] 其中, 较好是具有叔丁醇作为有机配体。因此, 较好是使用具有叔丁醇作为有机配体的至少一部分的 DMC 催化剂。这样的具有有机配体的 DMC 催化剂可获得高活性, 能够制造总饱和度低的多元醇。此外, 如果使用高活性的 DMC 催化剂, 则可以减少使用量, 在减少残存催化剂量方面优选。

[0090] （聚合催化剂 (a2)）

[0091] 聚合催化剂 (a2) 由碱金属的氢氧化物和 / 或碱金属的醇盐化合物形成。作为碱金属的氢氧化物, 可例举例如氢氧化钠 (NaOH)、氢氧化钾 (KOH)、氢氧化铯 (CsOH) 等。另一方面, 作为碱金属的醇盐化合物, 可例举甲醇钠 ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ )、甲醇钾 ( $\text{CH}_3\text{OK}$ )、乙醇钠 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ )、乙醇钾 ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OK}$ ) 等。其中, 从价格低廉的角度来看, 较好是氢氧化钠或氢氧化钾。

[0092] [多元醇 (A1) 的制造方法]

[0093] （第一聚合工序）

[0094] 首先, 在 DMC 催化剂 (a1) 的存在下, 使 PO 和 / 或 PO 和 EO 的混合物与引发剂开环

加成聚合来获得第一中间多元醇（第一聚合工序）。

[0095] 上述方法（I）的情况下，仅使 PO 与引发剂开环加成聚合。上述方法（II）的情况下，使 PO 与引发剂开环加成聚合后，使 PO 和 EO 的混合物开环加成聚合。上述方法（III）的情况下，使 PO 和 EO 的混合物与引发剂开环加成聚合。

[0096] 第一聚合工序可通过公知的方法进行。例如，较好是通过以下的方法进行。首先，在耐压反应容器内将引发剂与 DMC 催化剂混合并加热至规定的反应温度，向其中供给 PO 的一部分使其反应，从而对 DMC 催化剂进行初期活化。然后，上述方法（I）的情况下，供给其余的 PO，在规定的反应温度下一边搅拌一边使其反应，从而获得第一中间多元醇。上述方法（II）的情况下，使规定的 PO 反应后，使余下的 PO 和 EO 的混合物反应，从而获得第一中间多元醇。上述方法（III）的情况下，使余下的 PO 和 EO 的混合物反应，从而获得第一中间多元醇。

[0097] 上述方法（II）或（III）所用的 PO 和 EO 的混合物中，PO 与 EO 的混合比例根据目标的多元醇（A1）的分子量而不同，但以质量比计的 PO:EO 较好是 70:30 ~ 95:5。从减少 EO 含量的角度来看，更好是质量比为 80:20 ~ 90:10。

[0098] 进行开环加成聚合时的反应温度较好是在 90 ~ 150℃ 的范围内。更好是 100 ~ 140℃。

[0099] 可根据需要使用聚合溶剂。作为聚合溶剂，可例举己烷、环己烷、苯、甲基乙基酮等。

[0100] 第一聚合工序中与引发剂开环加成聚合的 PO 的量或 PO 和 EO 的量可根据所要获得的多元醇（A1）的分子量来决定。

[0101] 第一聚合工序可采用分批法或连续法中的任一种。

[0102] （第二聚合工序）

[0103] 第一聚合工序中供给的 PO 和 / 或 PO 和 EO 的混合物的反应结束后，将反应液冷却至规定的脱水温度，投入聚合催化剂（a2）。投入聚合催化剂（a2）之前，可根据需要进行 DMC 催化剂的除去处理和 DMC 催化剂的失活处理。聚合催化剂（a2）由碱金属的氢氧化物形成的情况下，通过在 90 ~ 150℃ 保持 1 ~ 12 小时来进行脱水，进行碱金属的醇盐化。特别是碱金属的氢氧化物水溶液的情况下，通过减压进行 1 ~ 12 小时的脱水，使水分量达到 200ppm（质量 ppm）以下，从而在第三聚合工序中开环加成聚合 EO 时，使得水分与 EO 反应而生成聚乙二醇的现象得到抑制，因此可稳定地制造软质泡沫塑料。特别是从在 20℃ 以下的温度下也可获得 1 个月以上没有混浊的多元醇的角度来看，最好是使水分量达到 100ppm 以下。聚合催化剂（a2）由碱金属的醇盐化合物形成的情况下，也可以通过与碱金属的氢氧化物同样的条件进行醇盐化。

[0104] 接着，保持于规定反应温度的同时供给 PO，一边搅拌一边使其反应，从而获得第二中间多元醇。反应温度较好是在 90 ~ 150℃ 的范围内，更好是 95 ~ 140℃。

[0105] 第二聚合工序中，与第一中间多元醇开环加成聚合的 PO 的量在将存在于第一中间多元醇的末端的伯羟基的至少一部分通过 PO 封端转化为仲羟基所需的量以上，相对于第一聚合工序中使用的引发剂的官能团 1 摩尔较好是在 0.28 摩尔以上。

[0106] 特别是第二聚合工序后残存于末端的伯羟基越少，则第三聚合工序中相对于 EO 加成量的伯羟基化效率越高。因此，第二聚合工序中开环加成聚合的 PO 的量相对于第一聚

合工序中使用的引发剂的官能团 1 摩尔较好是在 0.28 摩尔以上,更好是在 0.50 摩尔以上,特别好是在 0.80 摩尔以上。

[0107] 多元醇 (A1) 具有引发剂上加成有 PO 嵌段链并在其上加成有末端 EO 链的结构 (I a) 的情况下,第二聚合工序中开环加成聚合的 PO 的量相对于第一聚合工序中使用的引发剂的官能团 1 摩尔较好是在 0.28 摩尔以上,更好是在 0.33 摩尔以上。

[0108] 特别是第二聚合工序后残存于末端的伯羟基越少,则第三聚合工序中相对于 EO 加成量的伯羟基化效率越高。第二聚合工序后残存于末端的伯羟基较好是在 4% 以下,更好是在 3% 以下。因此,第二聚合工序中开环加成聚合的 PO 的量相对于第一聚合工序中使用的引发剂的官能团 1 摩尔更好是在 0.50 摩尔以上,特别好是在 0.80 摩尔以上。

[0109] 多元醇 (A1) 具有引发剂上加成有 PO 嵌段链并在其上加成有 PO/EO 无规链的结构 (II a) 或具有引发剂上加成有 PO/EO 无规链的结构 (III a) 的情况下,第二聚合工序中开环加成聚合的 PO 的量相对于第一聚合工序中使用的引发剂的官能团 1 摩尔较好是在 0.30 摩尔以上,更好是在 0.35 摩尔以上。

[0110] 特别是第二聚合工序后残存于末端的伯羟基越少,则第三聚合工序中相对于 EO 加成量的伯羟基化效率越高。因此,第二聚合工序中开环加成聚合的 PO 的量相对于第一聚合工序中使用的引发剂的官能团 1 摩尔更好是在 0.50 摩尔以上,特别好是在 0.80 摩尔以上。

[0111] 另一方面,使用聚合催化剂 (a2) 开环加成聚合的 PO 的量越多,则多元醇 (A1) 的总不饱和度越高。在抑制由该总不饱和度的上升导致的软质泡沫塑料的物性下降方面,第二聚合工序中开环加成聚合的 PO 的量相对于第一聚合工序中使用的引发剂的官能团 1 摩尔较好是在 3.00 摩尔以下,更好是在 2.00 摩尔以下,进一步更好是在 1.50 摩尔以下。

[0112] 第二聚合工序中供给的聚合催化剂 (a2) 的量只要是第二聚合工序中的 PO 的开环加成聚合和第三聚合工序中的 EO 的开环加成聚合所需的量即可,但该量尽可能越少越好。

[0113] (第三聚合工序)

[0114] 第二聚合工序中供给的 PO 的反应结束后供给 EO,在规定的反应温度下一边搅拌一边使其反应,从而获得多元醇 (A1)。反应温度较好是在 30 ~ 160°C 的范围内,更好是 50 ~ 130°C。

[0115] 第三聚合工序中,与第二中间多元醇开环加成聚合的 EO 的量根据所要获得的多元醇 (A1) 的伯羟基率决定。该 EO 的量也根据第二中间多元醇的残存于末端的伯羟基的量而变化。

[0116] 例如,多元醇 (A1) 的末端羟基的所要获得的伯羟基率为 85 ~ 98% 且第二聚合工序中开环加成聚合的 PO 的量相对于第一聚合工序中使用的引发剂的官能团 1 摩尔为 0.28 ~ 1.05 摩尔时,第三聚合工序中开环加成聚合的 EO 的量相对于该引发剂的官能团 1 摩尔较好是 5.00 ~ 9.5 摩尔,更好是 5.00 ~ 8.00 摩尔。

[0117] 作为所述 DMC 催化剂的除去处理和 DMC 催化剂的失活处理的方法,可例举例如使用选自合成硅酸盐(硅酸镁、硅酸铝等)、离子交换树脂和活性白土等的吸附剂的吸附法。此外,可例举采用胺、碱金属氢氧化物或者磷酸、乳酸、琥珀酸、己二酸、乙酸等有机酸及其盐或硫酸、硝酸、盐酸等无机酸的中和法。还可以使用并用中和法和吸附法的方法等。DMC 催化剂的除去处理可对第二聚合工序中得到的第二中间多元醇或第三聚合工序中得到的

多元醇 (A1) 进行。

[0118] 此外,所得的多元醇 (A1) 中可根据需要添加稳定剂来防止长期贮藏中的劣化。作为稳定剂,可例举 BHT(二丁基羟基甲苯)等受阻酚类抗氧化剂、受阻胺类抗氧化剂等。

[0119] 多元醇 (A1) 的平均官能团数与引发剂的平均官能团数相等。多元醇 (A1) 的平均官能团数较好是 2~6,更好是 2~4,进一步更好是 2.5~4。如果平均官能团数在上述范围的下限值以上,则所得的软质泡沫塑料的耐久性、耐反复压缩性、机械强度、成形性等良好。如果在上述范围的上限值以下,则软质泡沫塑料不会过硬,伸长率等软质泡沫塑料物性容易变好。

[0120] 多元醇 (A1) 的羟值较好是 5~56mgKOH/g,更好是 10~56mgKOH/g,进一步更好是 12~50mgKOH/g,特别好是 14~45mgKOH/g。如果羟值在上述范围的下限值以上,则多元醇的粘度低,因此软质泡沫塑料成形时的流动性良好。如果在上述范围的上限值以下,则软质泡沫塑料的独立气泡率下降,成形性良好。

[0121] 多元醇 (A1) 的羟值由引发剂的平均官能团数和第一~第三聚合工序中聚合的 PO 和 EO 的总量决定。本发明中,较好是主要通过第一聚合工序中聚合的 PO 和 EO 的总量来调整。

[0122] 多元醇 (A1) 的总不饱和度较好是在 0.05meq/g 以下,更好是在 0.04meq/g 以下,进一步更好是在 0.03meq/g 以下。如果总不饱和度在上述范围的上限值以下,则可获得低密度且硬度和回弹性模量良好的软质泡沫塑料。

[0123] 多元醇 (A1) 的总不饱和度可通过第二聚合工序中开环加成聚合的 PO 的量控制。该 PO 的量越少,则多元醇 (A1) 的总不饱和度越小。如果该 PO 的量相对于第一聚合工序中使用的引发剂的官能团 1 摩尔在 3.00 摩尔以下,则可获得总不饱和度在 0.05meq/g 以下的多元醇 (A1)。

[0124] 多元醇 (A1) 的末端羟基的伯羟基率较好是在 80 摩尔%以上,更好是在 82 摩尔%以上。如果伯羟基率在 80 摩尔%以上,即末端羟基中的仲羟基在 20 摩尔%以下,则制造软质泡沫塑料时的熟化性良好,生产性提高。该末端羟基的伯羟基率可以是 100 摩尔%,从独立气泡率不过高的角度来看,较好是在 98 摩尔%以下,更好是在 95 摩尔%以下,特别好是 82~90 摩尔%。末端羟基的伯羟基率是全部末端羟基的伯羟基率的平均值。

[0125] 多元醇 (A1) 的末端羟基的伯羟基率也受到第二聚合工序中得到的第二中间多元醇中的伯羟基率的影响,但可主要通过第三聚合工序中开环加成聚合的 EO 的量来控制。该 EO 的量越多,则多元醇 (A1) 的末端羟基的伯羟基率越高。

[0126] 多元醇 (A1) 的氧乙烯基的含有比例较好是 5~25 质量%。如果在 5 质量%以上,则可通过多元醇 (A1) 的末端羟基的伯羟基率的增大而获得熟化性提高的效果。如果在 25 质量%以下,则可获得良好的湿热耐久性。

[0127] 多元醇 (A1) 具有引发剂上加成有 PO 嵌段链并在其上加成有末端氧乙烯链的结构 (I a) 的情况下,该氧乙烯基的含有比例较好是 5~20 质量%,更好是 8~17 质量%。

[0128] 多元醇 (A1) 具有引发剂上加成有 PO 嵌段链、在其上加成有 PO/EO 无规链并在其上加成有末端氧乙烯链的结构 (II a) 的情况下,该氧乙烯基的含有比例较好是 5~23 质量%,更好是 7~17 质量%。

[0129] 多元醇 (A1) 具有引发剂上加成有 PO/EO 无规链并在其上加成有末端氧乙烯链的

结构(III a)的情况下,该氧乙烯基的含有比例较好是5~25质量%,更好是7~20质量%。

[0130] < 聚合物分散多元醇(A1') >

[0131] 聚合物分散多元醇(A1')是将多元醇(A1)作为基础多元醇的聚合物分散多元醇。

[0132] 聚合物分散多元醇是在基础多元醇中分散有聚合物微粒的多元醇,通过使用该多元醇,可使软质泡沫塑料的硬度、透气性及其它物性提高。

[0133] 聚合物分散多元醇(A1')可通过使单体在作为基础多元醇的多元醇(A1)中聚合而形成聚合物微粒来获得。

[0134] 即,聚合物分散多元醇(A1')经过上述第一聚合工序、上述第二聚合工序、上述第三聚合工序和下述工序制造:将经第三聚合工序得到的多元醇(A1)用作基础多元醇,在该基础多元醇中使具有乙烯性不饱和双键的单体聚合而形成聚合物微粒的工序(第四工序)。

[0135] 聚合物微粒的形成所用的具有乙烯性不饱和双键的单体可使用公知的单体。

[0136] 作为该单体的具体例子,可例举丙烯腈、甲基丙烯腈、2,4-二氰基丁烯-1等含氰基的单体,苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、卤代苯乙烯等苯乙烯类单体,丙烯酸、甲基丙烯酸或它们的烷基酯或丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等丙烯酰基类单体,乙酸乙烯基酯、丙酸乙烯基酯等乙烯基酯类单体,异戊二烯、丁二烯及其他二烯类单体,马来酸二酯、衣康酸二酯等不饱和脂肪酸酯类,氯乙烯、溴乙稀、氟乙稀等卤代乙稀,偏氯乙烯、偏溴乙稀、偏氟乙稀等偏二卤乙稀,甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、异丙基乙烯基醚等乙烯基醚类单体,以及除上述化合物以外的烯烃、卤代烯烃等。这些单体可2种以上并用。

[0137] 较好是丙烯腈和其它单体的组合,作为其它单体,优选苯乙烯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯和乙酸乙烯基酯。这些其它单体可2种以上并用。

[0138] 聚合物分散多元醇(A1')100质量%所含的聚合物微粒的比例较好是5~60质量%,更好是10~50质量%。

[0139] < 软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法 >

[0140] 本发明的软质聚氨酯泡沫塑料的制造方法包括使多元醇(A)、多异氰酸酯化合物(B)、催化剂(C)、发泡剂(D)、整泡剂(E)和根据需要掺入的其它成分反应的发泡工序。

[0141] < 多元醇(A) >

[0142] 多元醇(A)包括本发明的多元醇(A1)和/或本发明的聚合物分散多元醇(A1')。

[0143] 多元醇(A)可在不破坏本发明的效果的范围内包括不属于多元醇(A1)和聚合物分散多元醇(A1')中的任一种的其它多元醇。

[0144] [ 其它多元醇 ]

[0145] 作为其它多元醇,可例举例如聚氧化烯多元醇(A1)中所不包括的其它聚氧化烯多元醇、聚合物分散多元醇(A1')中所不包括的其它聚合物分散多元醇(A2)、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、源于天然油脂的多元醇等。这些可使用公知的化合物。其它多元醇可使用1种或2种以上。

[0146] 作为其它聚合物分散多元醇(A2),较好是后述的聚合物分散多元醇(A2')。

[0147] 作为源于天然油脂的多元醇,较好是后述的源于天然油脂的多元醇(A3)。

[0148] 多元醇(A1)中所不包括的其它聚氧化烯多元醇、聚合物分散多元醇(A1')中所不包括的其它聚合物分散多元醇(A2)、聚酯多元醇或聚碳酸酯多元醇优选平均官能团数为

2 ~ 8, 较好是 2 ~ 6, 羟值为 10 ~ 160mgKOH/g, 较好是 20 ~ 140mgKOH/g, 总不饱和度在 0.1meq/g 以下, 更好是在 0.08meq/g 以下, 末端羟基的伯羟基率在 50% 以上, 较好是 70% 以上的多元醇。

[0149] 如果平均官能团数在 2 以上, 则软质泡沫塑料的耐久性良好; 如果在 8 以下, 则所制造的软质泡沫塑料的机械物性良好。此外, 如果羟值在 10mgKOH/g 以上, 则粘度低, 操作性良好; 如果在 160mgKOH/g 以下, 则所制造的软质泡沫塑料的机械物性良好。如果总不饱和度和末端羟基的伯羟基率在上述范围内, 则可进一步提高使用多元醇 (A1) 而产生的效果。

[0150] (其它聚合物分散多元醇 (A2))

[0151] 聚合物分散多元醇 (A1') 以外的聚合物分散多元醇 (A2) 中, 较好是基础多元醇为多元醇 (A1) 所不包括的其它聚氧化烯多元醇、平均官能团数为 2 ~ 8 且羟值为 5 ~ 160mgKOH/g 的聚合物分散多元醇 (A2')。更好是该聚合物分散多元醇 (A2') 的基础多元醇的总不饱和度在 0.1meq/g 以下, 末端羟基的伯羟基率在 50 摩尔% 以上。较好是该基础多元醇含氧乙烯基。

[0152] 作为聚合物分散多元醇 (A2') 的基础多元醇, 更好是平均官能团数为 2 ~ 6、羟值为 5 ~ 160mgKOH/g、总不饱和度在 0.05meq/g 以下、末端羟基的伯羟基率在 50 摩尔% 以上的聚氧化烯多元醇。该聚氧化烯多元醇中所含的末端氧乙烯链的量 (以下也称末端 EO 量) 更好是相对于该聚氧化烯多元醇整体为 5 ~ 30 质量%。

[0153] (源于天然油脂的多元醇 (A3))

[0154] 源于天然油脂的多元醇 (A3) 是 (i) 通过化学反应赋予不具有羟基的天然油脂以羟基而得的高分子量体或者 (ii) 具有羟基的天然油脂和 / 或其衍生物。

[0155] (i) 的源于天然油脂的多元醇 (A3) 较好是通过对天然油脂通入空气或氧而在不饱和双键间发生氧化交联的同时赋予羟基所得的多元醇, 或者使氧化剂作用于天然油脂的不饱和双键将其环氧化后在活性氢化合物的存在下使其开环来赋予羟基而得的多元醇。

[0156] 此外, 还可以使用对于通过上述方法赋予了羟基的源于天然油脂的多元醇用聚合催化剂开环加成聚合烯化氧而得的多元醇。

[0157] 作为不具有羟基的天然油脂, 可例举除蓖麻油和精制的植物甾醇以外的天然油脂。植物甾醇是来源于植物的甾醇, 微量含于大豆油、菜籽油等植物油中, 因此允许不可避免的混入。

[0158] 不具有羟基的天然油脂, 较好是含具有不饱和双键的脂肪酸的甘油酯的天然油脂, 从价格低廉的角度来看, 特别好是大豆油。即, 作为 (i) 的源于天然油脂的多元醇 (A3), 较好是源于大豆油的多元醇。

[0159] (ii) 的源于天然油脂的多元醇 (A3) 是具有羟基的天然油脂和 / 或其衍生物。作为具有羟基的天然油脂, 可例举例如蓖麻油。

[0160] 作为源于具有羟基的天然油脂的衍生物, 可例举例如以下的 (1) ~ (4)。

[0161] (1) 将具有羟基的天然油脂的双键氢化而得的多元醇, 可例举例如氢化蓖麻油。

[0162] (2) 具有羟基的天然油脂和 / 或其氢化物与多元醇、多元醇-烯化氧的酯交换化合物。

[0163] (3) 使多元醇、多元醇-烯化氧加成物与构成具有羟基的天然油脂和 / 或其氢化物

的脂肪酸的缩合物缩合而得的化合物。

[0164] (4) 具有羟基的天然油脂和 / 或上述 (1) ~ (3) 的衍生物的烯化氧加成物等。

[0165] 作为多元醇,可例举乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甘油、山梨糖醇、蔗糖、季戊四醇、N-烷基二乙醇等。

[0166] 作为多元醇-烯化氧加成物,可例举双酚A-烯化氧加成物、甘油-烯化氧加成物、三羟甲基丙烷-烯化氧加成物、季戊四醇-烯化氧加成物、山梨糖醇-烯化氧加成物、蔗糖-烯化氧加成物、脂肪族胺-烯化氧加成物、脂环族胺-烯化氧加成物、杂环多胺-烯化氧加成物、芳香族胺-烯化氧加成物等。

[0167] 作为制造上述源于天然油脂的多元醇的烯化氧加成物时使用的聚合催化剂,可使用通常所用的催化剂。例如,可例举氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化铯(CsOH)等碱金属的氢氧化物,碱金属等的醇盐化合物,复合金属氰化物配合物,磷腈盐化合物,三氟化硼等阳离子聚合催化剂等。

[0168] 源于天然油脂的多元醇(A3)的羟值较好是20~250mgKOH/g,特别好是30~250mgKOH/g。对于不具有羟基的天然油脂,通过化学反应赋予羟基,可使羟值达到20~250mgKOH/g。

[0169] 本发明中,多元醇(A)在多元醇(A)100质量%中包含合计10质量%以上的多元醇(A1)和/或聚合物分散多元醇(A1')。较好是含有20质量%以上,更好是35质量%以上,进一步更好是50质量%以上,特别好是60质量%以上。

[0170] 多元醇(A)可100质量%为多元醇(A1)和/或聚合物分散多元醇(A1')。从软质泡沫塑料的硬度和透气性的角度来看,多元醇(A)较好是包括聚合物分散多元醇,多元醇(A)100质量%中较好是包括10~95质量%、较好是20~70质量%的多元醇(A1)以及10~90质量%、较好是30~70质量%的聚合物分散多元醇(A1')和/或聚合物分散多元醇(A2)。

[0171] 从软质泡沫塑料的物性平衡的角度来看,多元醇(A)100质量%中较好是包括10~90质量%不属于多元醇(A1)和聚合物分散多元醇(A1')中的任一种的其它多元醇(包括聚合物分散多元醇(A2)),更好是20~70质量%。此外,多元醇(A)100质量%中较好是包括10~90质量%的除聚合物分散多元醇(A1')以外的聚合物分散多元醇(A2),更好是20~70质量%。

[0172] <其它高分子量活性氢化合物>

[0173] 作为与多异氰酸酯化合物(B)反应的化合物,可并用多元醇(A)和其它高分子量活性氢化合物。

[0174] 作为其它高分子量活性氢化合物,可例举具有2个以上的伯氨基或仲氨基的脲、三聚氰胺或其衍生物或者高分子量多元胺,具有1个以上的伯氨基或仲氨基及1个以上的羟基的高分子量化合物等。

[0175] 作为所述高分子量多元胺或高分子量化合物,可例举将聚氧化烯多元醇的羟基的一部分或全部转化为氨基而得的化合物、将使聚氧化烯多元醇和过量的多异氰酸酯化合物反应而得的在末端具有异氰酸酯基的预聚物的异氰酸酯基水解转化为氨基而得的化合物。

[0176] 其它高分子量活性氢化合物的平均一个官能团对应的分子量较好是在400以上,

更好是在 800 以上。平均一个官能团对应的分子量较好是在 5000 以下。

[0177] 其它高分子量活性氢化合物的平均官能团数较好是 2 ~ 8, 更好是 2 ~ 6。

[0178] 其它高分子量活性氢化合物的比例较好是多元醇 (A) 和其它高分子量活性氢化合物的总和 100 质量%中的 20 质量%以下, 更好是 15 质量%以下。如果其它高分子量活性氢化合物的比例在 20 质量%以下, 则与多异氰酸酯化合物 (B) 的反应性不会过于高, 软质泡沫塑料的成形性等良好。

[0179] < 多异氰酸酯化合物 (B) >

[0180] 作为多异氰酸酯化合物 (B), 可例举具有 2 个以上的异氰酸酯基的芳香族类多异氰酸酯化合物或者其 2 种以上的混合物以及将它们改性而得的改性多异氰酸酯等。具体来说, 较好是选自甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (通称: 聚合 MDI) 及它们的改性物的 1 种以上。作为改性物, 可例举预聚物型改性物、异氰脲酸酯改性物、脲改性物、碳二亚胺改性物等。

[0181] MDI 和聚合 MDI 的总量在多异氰酸酯化合物 (B) 100 质量%中较好是超过 0 质量%且在 100 质量%以下, 更好是 5 ~ 80 质量%, 特别好是 10 ~ 60 质量%。如果 MDI 和聚合 MDI 的总量在 80 质量%以下, 则耐久性等软质泡沫塑料物性、软质泡沫塑料的触感等良好。此外, 使用改性物的情况下, 较好是 100 质量%, 可包括 TDI。具体来说, 改性物与 TDI 的混合比例较好是 100:0 ~ 90:10 的质量比, 更好是 80:20 ~ 50:50 的质量比。

[0182] 从软质聚氨酯泡沫塑料的物理特性和成形性的角度来看, 多异氰酸酯化合物 (B) 的使用量较好是以异氰酸酯指数计为 70 ~ 125 的量, 特别好是 80 ~ 120。如果异氰酸酯指数在 70 以上, 则独立气泡率适度, 因此脱模时不易破裂; 如果异氰酸酯指数在 125 以下, 则可获得足够的熟化性。

[0183] 异氰酸酯指数是以相对于多元醇 (A)、其它高分子量活性氢化合物、交联剂 (F) 和水等的所有活性氢的总和的异氰酸酯基数量的 100 倍表示的数值。

[0184] < 催化剂 (C) >

[0185] 催化剂 (C) 是促进氨基甲酸酯化反应的催化剂。

[0186] 作为催化剂 (C), 可例举胺化合物、有机金属化合物、反应型胺化合物、羧酸金属盐等。催化剂 (C) 可以单独使用 1 种, 也可以组合 2 种以上。

[0187] 作为胺化合物, 可例举三亚乙基二胺、双 (2- 二甲基氨基乙基) 醚的二丙二醇溶液、吗啉类等脂肪族胺类。

[0188] 反应型胺化合物是羟基化或氨基化而使胺化合物的结构的一部分可与异氰酸酯基反应的化合物。

[0189] 作为反应型胺化合物, 可例举二甲基乙醇胺、三甲基氨基乙基乙醇胺、二甲基氨基乙氧基乙氧基乙醇等。

[0190] 催化剂 (C) 采用胺化合物和反应型胺化合物的情况下, 它们的量相对于总计 100 质量份的多元醇 (A) 和其它高分子量活性氢化合物较好是在 2.0 质量份以下, 更好是 0.05 ~ 1.5 质量份。

[0191] 作为有机金属化合物, 可例举有机锡化合物、有机铋化合物、有机铅化合物、有机锌化合物、有机钛化合物等。作为具体例子, 可例举氧化二正丁基锡、二月桂酸二正丁基锡、二正丁基锡、二乙酸二正丁基锡、氧化二正辛基锡、二月桂酸二正辛基锡、三氯化一丁基锡、



二烷基硫醇二正丁基锡、二烷基硫醇二正辛基锡等。

[0192] 采用有机金属化合物的情况下,其量相对于总计 100 质量份的多元醇 (A) 和其它高分子量活性氢化合物较好是在 2.0 质量份以下,更好是 0.005 ~ 1.5 质量份。

[0193] <发泡剂 (D)>

[0194] 作为发泡剂 (D),较好是选自水和惰性气体的至少 1 种。从操作的简便性和环境负荷的降低的角度来看,较好是仅使用水。作为惰性气体,可例举空气、氮气、液化二氧化碳气体等。发泡剂 (D) 的量根据发泡倍数等的要求适当调整即可。

[0195] 仅使用水作为发泡剂的情况下,水的量相对于总计 100 质量份的多元醇 (A) 和其它高分子量活性氢化合物较好是在 10 质量份以下,更好是 0.1 ~ 8 质量份。

[0196] <整泡剂 (E)>

[0197] 整泡剂 (E) 是用于形成良好的气泡的成分。作为整泡剂,可例举聚甲基硅油、硅氧烷类整泡剂、氟类整泡剂等。整泡剂的量相对于总计 100 质量份的多元醇 (A) 和其它高分子量活性氢化合物较好是 0.001 ~ 10 质量份,更好是 0.05 ~ 5 质量份。

[0198] <交联剂 (F)>

[0199] 本发明中,除上述成分以外,可根据需要使用交联剂 (F)。通过使用交联剂 (F),可任意地提高软质泡沫塑料的硬度。

[0200] 作为交联剂 (F),优选平均官能团数为 2 ~ 8,较好是 3 ~ 6,羟值为 200 ~ 2000mgKOH/g,较好是 300 ~ 1000mgKOH/g 的化合物。作为交联剂 (F),可例举具有 2 个以上的选自羟基、伯氨基及仲氨基的官能团的化合物。交联剂 (F) 可以单独使用 1 种,也可以并用 2 种以上。

[0201] 作为具有羟基的交联剂 (F),较好是具有 2 ~ 8 个羟基的化合物,可例举多元醇、使烯化氧加成于多元醇而得的低分子量聚氧化烯多元醇、具有叔氨基的多元醇等。

[0202] 作为具有羟基的交联剂 (F) 的具体例子,可例举乙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甘油、山梨糖醇、蔗糖、季戊四醇、N-烷基二乙二醇、双酚 A-烯化氧加成物、甘油-烯化氧加成物、三羟甲基丙烷-烯化氧加成物、季戊四醇-烯化氧加成物、山梨糖醇-烯化氧加成物、蔗糖-烯化氧加成物、脂肪族胺-烯化氧加成物、脂环族胺-烯化氧加成物、杂环多胺-烯化氧加成物、芳香族胺-烯化氧加成物、源于天然物质的多元醇等。

[0203] 杂环多胺-烯化氧加成物可通过使烯化氧开环加成聚合于哌嗪、短链烷基取代哌嗪 (2-甲基哌嗪、2-乙基哌嗪、2-丁基哌嗪、2-己基哌嗪、2,5-二甲基哌嗪、2,6-二甲基哌嗪、2,3-二甲基哌嗪、2,2-二甲基哌嗪、2,3,5,6-四甲基哌嗪或 2,2,5,5-四甲基哌嗪)、氨基烷基取代哌嗪 (1-(2-氨基乙基)哌嗪等) 等而获得。

[0204] 作为具有伯氨基或仲氨基的交联剂 (F) (胺类交联剂),可例举芳香族多胺、脂肪族多胺、脂环族多胺等。

[0205] 作为芳香族多胺,较好是芳香族二胺。作为芳香族二胺,较好是结合有氨基的芳香核上具有选自烷基、环烷基、烷氧基、烷硫基和吸电子基团的 1 个以上的取代基的芳香族二胺,特别好是二氨基苯衍生物。

[0206] 除吸电子基团以外的上述取代基较好是在结合有氨基的芳香核上结合 2 ~ 4 个,更好是结合在相对于氨基结合部位为邻位的 1 个以上的位置上,特别好是全部结合有取代

基。

[0207] 吸电子基团较好是在结合有氨基的芳香核上结合 1 个或 2 个。吸电子基团和其它取代基可结合于 1 个芳香核。

[0208] 烷基、烷氧基和烷硫基的碳数较好是在 4 以下。

[0209] 作为环烷基,较好是环己基。

[0210] 作为吸电子基团,较好是卤素原子、三卤代甲基、硝基、氰基或烷氧基羰基等,特别好是氯原子、三氟甲基或硝基。

[0211] 作为脂肪族多胺,可例举碳数 6 以下的二氨基烷烃、多亚烷基多胺、将低分子量聚氧化烯多元醇的羟基的一部分或全部转化为氨基而得的多胺、具有 2 个以上的氨基烷基的芳香族化合物等。

[0212] 作为脂环族多胺,可例举具有 2 个以上的氨基和 / 或氨基烷基的环烷烃。

[0213] 作为胺类交联剂的具体例子,可例举 3,5-二乙基-2,4(或 2,6)-二氨基甲苯 (DETDA)、2-氯对苯二胺 (CPA)、3,5-二甲基硫代-2,4(或 2,6)-二氨基甲苯、1-三氟甲基-3,5-二氨基苯、1-三氟甲基-4-氯-3,5-二氨基苯、2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、双(3,5-二甲基-4-氨基苯基)甲烷、4,4-二氨基二苯基甲烷、乙二胺、间二甲苯二胺、1,4-二氨基己烷、1,3-双(氨基甲基)环己烷、异佛尔酮二胺等,较好是二乙基甲苯二胺 [即,3,5-二乙基-2,4(或 2,6)-二氨基甲苯的 1 种或 2 种以上的混合物]、二甲基硫代甲苯二胺、一氯二氨基苯、三氟甲基二氨基苯等二氨基苯衍生物。

[0214] 交联剂 (F) 的量相对于总计 100 质量份的多元醇 (A) 和其它高分子量活性氢化合物较好是 0.1 ~ 20 质量份,更好是 0.2 ~ 15 质量份,进一步更好是 0.3 ~ 10 质量份。如果在 0.1 质量份以上,则可赋予软质泡沫塑料以适度的硬度,发泡行为稳定。如果在 20 质量份以下,则可赋予软质泡沫塑料以柔软性,伸长率、扯裂强度等机械物性良好。

[0215] < 破泡剂 >

[0216] 本发明中可根据需要使用破泡剂。破泡剂的使用从软质泡沫塑料的成形性、具体为独立气泡减少的角度来看优选。作为破泡剂,较好是平均羟基数为 2 ~ 8、羟值为 20 ~ 200mgKOH/g、烯化氧中的环氧乙烷的比例为 50 ~ 100 质量%的聚氧化烯多元醇。还可以根据需要使用 PO 与 EO 无规开环加成聚合而得的多元醇、PO 与 EO 无规开环加成聚合后开环加成聚合 EO 而得的多元醇作为破泡剂。这样的多元醇的 EO 含量在多元醇 100 质量%中较好是 40 ~ 95 质量%,更好是 60 ~ 90 质量%。多元醇的末端羟基的伯羟基率较好是在 40% 以上,更好是在 45% 以上。

[0217] < 其它掺合剂 >

[0218] 除此之外,作为任意使用的掺合剂,可例举填充剂、稳定剂、着色剂、阻燃剂等。

[0219] < 发泡工序 >

[0220] 作为发泡工序的方法,可例举在密闭的模具中使发泡原液组合物发泡成形的的方法 (模塑法)、在开放体系中使发泡原液组合物发泡的方法 (板坯法)。

[0221] (模塑法)

[0222] 作为模塑法,较好是将发泡原液组合物直接注入密闭的模具内的方法 (反应注射成形法) 或将发泡原液组合物注入开放状态的模具内后密闭的方法。作为后一种方法,较好是使用低压发泡机或高压发泡机将发泡原液组合物注入模具的方法。

[0223] 作为高压发泡机,较好是将 2 种液剂混合的类型。优选的形态是 2 种液剂中,一种液剂为多异氰酸酯化合物 (B),另一种液剂(多元醇体系液)为除多异氰酸酯化合物 (B) 以外的全部成分的混合物。有时也可以是将催化剂 (C) 或破泡剂(通常分散或溶解于一部分的高分子量多元醇使用)作为另一成分的混合 3 种液剂的类型。

[0224] 发泡原液组合物的温度较好是 10 ~ 50℃,更好是 30 ~ 50℃。如果该温度在 10℃ 以上,则发泡原液组合物的粘度不会过高,液剂的混合性良好。如果该温度在 50℃ 以下,则反应性不会过高,成形性等良好。

[0225] 模具温度较好是 10 ~ 80℃,特别好是 30 ~ 70℃。

[0226] 熟化时间 (curing time) 较好是 1 ~ 20 分钟,更好是 3 ~ 10 分钟,特别好是 4 ~ 7 分钟。如果熟化时间在上述范围的下限值以上,则熟化可充分进行。如果熟化时间在上述范围的上限值以下,则生产性良好。

[0227] (板坯法)

[0228] 作为板坯法,可例举一步法、半预聚物法、预聚物法等公知的方法。软质泡沫塑料的制造可使用公知的制造装置。

[0229] 如果采用本发明,则在使用 DCM 催化剂制造总不饱和度低的聚氧化烯多元醇的方法中,可提高进行 EO 封端时相对于 EO 加成量的末端羟基的伯羟基化效率。

[0230] 即,如后述的实施例所示,可在不增加聚氧化烯多元醇中的氧乙烯基的含量的情况下使伯羟基率提高。如果使用所述聚氧化烯多元醇制造软质泡沫塑料,则可在不使湿热耐久性下降的情况下提高熟化性。熟化性的提高也有利于湿热耐久性的提高。

[0231] 此外,可以在不使聚氧化烯多元醇的伯羟基率下降的情况下,降低 EO 加成量。如果使用所述聚氧化烯多元醇制造软质泡沫塑料,则可在不使熟化性下降的情况下提高湿热耐久性。

[0232] 此外,本发明的方法在第一聚合工序中使多元醇 (A1) 中几乎全部的 PO 在 DMC 催化剂的存在下开环加成聚合,在第二聚合工序中在碱催化剂的存在下开环加成聚合的 PO 的量少(相对于引发剂的官能团 1 摩尔为 0.28 ~ 3.00 摩尔),因此因进行第二聚合工序导致的多元醇的总不饱和度的下降得到抑制。

[0233] 因此,如果采用本发明,则如后述的实施例所示,可制造低密度且 / 或低厚度的同时硬度、回弹弹性模量和耐久性良好、熟化性也良好的软质泡沫塑料。

[0234] 认为获得如上所述的效果的原因如下。即,本发明的第一聚合工序中,在 DMC 催化剂 (a1) 的存在下使 PO 和 / 或 PO 和 EO 的混合物与引发剂开环加成聚合。使 PO 与引发剂开环加成聚合的上述方法 (I) 的情况下,这里所得的第一中间多元醇的末端同时存在伯羟基(例如约 7 摩尔%)和仲羟基(例如约 93 摩尔%)。此外,使用 PO 和 EO 的混合物的上述方法 (II) 或 (III) 的情况下,根据其 EO 的含有比例而不同,在第一中间多元醇的末端同时存在 10 ~ 15 摩尔%伯羟基和 85 ~ 90 摩尔%左右的仲羟基。

[0235] 本发明中,第二聚合工序中在由碱金属的氢氧化物或碱金属的醇盐化合物形成的聚合催化剂 (a2) 的存在下使 PO 与该第一中间多元醇开环加成聚合而获得第二中间多元醇。使用所述聚合催化剂 (a2) 时的 H-T 键选择率接近 100%,因此所得的第二中间多元醇的末端的羟基基本上 100% 为仲羟基。因此,接着的第三聚合工序中,可以在该第二中间多元醇的末端几乎不混有伯羟基的状态下对其进行 EO 封端,因此向第二中间多元醇末端的

EO 加成均匀地进行。由此,与在末端同时存在伯羟基和仲羟基的状态下进行 EO 封端的现有的方法相比,相对于 EO 加成量的末端羟基的伯羟基化效率提高。

[0236] 本发明的软质聚氨酯泡沫塑料特别适合于汽车用座椅构件(座垫、靠背),即使低密度化并/或低厚度化,也可获得良好的硬度、回弹弹性模量和耐久性。

[0237] 本发明的软质聚氨酯泡沫塑料较好是例如核心密度为  $20 \sim 100\text{kg/m}^3$ ,更好是  $24 \sim 75\text{kg/m}^3$ 。将本发明的软质聚氨酯泡沫塑料用于汽车座椅靠背的情况下,较好是核心密度为  $22 \sim 35\text{kg/m}^3$ ,更好是  $24 \sim 28\text{kg/m}^3$ 。将本发明的软质聚氨酯泡沫塑料用于汽车座垫的情况下,较好是核心密度为  $30 \sim 75\text{kg/m}^3$ ,更好是  $35 \sim 65\text{kg/m}^3$ 。

[0238] 本发明的软质聚氨酯泡沫塑料的厚度较好是  $10 \sim 150\text{mm}$ 。例如,用于汽车座椅靠背的情况下,更好是  $10 \sim 80\text{mm}$ 。用于汽车座垫的情况下,更好是  $30 \sim 130\text{mm}$ 。

## 实施例

[0239] 以下,使用实施例对本发明进行更详细的说明,但本发明并不仅限于这些实施例。以下,“%”在没有特别说明时为“质量%”。但是,作为末端羟基的伯羟基率的单位的“%”表示“摩尔%”。

[0240] [制备例 1:TBA-DMC 催化剂的制备]

[0241] 如下制备配位有叔丁醇(以下记作 TBA)的六氰合钴酸锌配合物(DMC 催化剂)。

[0242] 将由  $10.2\text{g}$  氯化锌和  $10\text{g}$  水形成的水溶液加入  $500\text{mL}$  的烧瓶。接着,以  $300$  转/分钟搅拌氯化锌水溶液的同时,用  $30$  分钟将由  $4.2\text{g}$  六氰合钴酸钾( $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$ )和  $75\text{g}$  水形成的水溶液滴加到氯化锌水溶液中。其间,将烧瓶内的混合溶液的温度保持在  $40^\circ\text{C}$ 。六氰合钴酸钾水溶液的滴加结束后,再对烧瓶内的混合物搅拌  $30$  分钟。然后,添加由  $80\text{g}$  叔丁醇、 $80\text{g}$  水和  $0.6\text{g}$  后述的多元醇 P 形成的混合物,在  $40^\circ\text{C}$  搅拌  $30$  分钟,再在  $60^\circ\text{C}$  搅拌  $60$  分钟。

[0243] 多元醇 P 是在氢氧化钾催化剂的存在下使环氧丙烷开环加成聚合于丙二醇后脱碱纯化而得的每一分子的平均官能团数为  $2.0$ 、质均分子量(Mw)为  $2000$  的聚氧丙烯二醇。

[0244] 将这样得到的混合物用直径  $125\text{mm}$  的圆形滤板和微粒用的定量滤纸(艾凡特公司(ADVANTEC 社)制,型号 5C)在加压下( $0.25\text{MPa}$ )进行过滤,获得含复合金属氰化物配合物的固体(滤饼)。

[0245] 将该滤饼移入烧瓶,添加由  $36\text{g}$  TBA 和  $84\text{g}$  水形成的混合液,搅拌  $30$  分钟后,与上述相同的条件进行加压过滤,得到滤饼。

[0246] 将该滤饼移入烧瓶,再添加由  $108\text{g}$  TBA 和  $12\text{g}$  水形成的混合液,搅拌  $30$  分钟,得到 TBA-水混合液中分散有复合金属氰化物配位催化剂的浆料。在该浆料中添加  $120\text{g}$  多元醇 P 后,减压下先后以  $80^\circ\text{C}$   $3$  小时、 $115^\circ\text{C}$   $3$  小时的条件馏去挥发性成分,得到浆料状的 DMC 催化剂(TBA-DMC 催化剂,以下也记作“TBA-DMC 催化剂浆料”)。该浆料中所含的 DMC 催化剂(固体催化剂成分)的浓度(有效成分浓度)为  $5.33$  质量%。

[0247] [实施例 1:多元醇(A1-1)的制造]

[0248] 本例中使用的引发剂是使用 KOH 催化剂将 PO 开环加成聚合于甘油,再使用キヨード 600S(产品名,合成吸附剂,协和化学工业株式会社(协和化学工業社)制)纯化而制成的质均分子量(Mw)为  $1500$ ,羟值为  $112\text{mgKOH/g}$  的聚氧丙烯三醇。

[0249] (第一聚合工序)

[0250] 首先,向耐压反应容器内投入 1000g 引发剂和制备例 1 中制成的 TBA-DMC 催化剂浆料作为反应液。TBA-DMC 催化剂浆料的投入量设为反应液中的 TBA-DMC 催化剂的金属的浓度为 46ppm 的量。

[0251] 接着,对耐压反应容器内进行氮气置换后,搅拌反应液的同时加热至 130℃,供给 120g 的 PO。将 PO 供给至耐压反应容器内后,耐压反应容器的内压一度上升,然后逐渐下降,达到与临供给 PO 前的耐压反应容器的内压相同。

[0252] 然后,继续进行反应液的搅拌的同时,向耐压反应容器内供给 4728g 的 PO,在 130℃ 使其反应 7 小时。通过本工序得到的第一中间多元醇的质均分子量 (Mw) 为 5980,羟值为 28.1mgKOH/g,末端羟基的伯羟基率为 7.90%。

[0253] (第二聚合工序)

[0254] 第一聚合工序后,耐压反应容器的内压停止变化而确认反应结束后,将反应液冷却至 120℃,添加相对于最终制品的有效成分浓度为 0.3% 的氢氧化钾,在 120℃ 进行 2 小时基于脱水的醇盐化。接着,将反应液保持在 120℃ 的同时,向耐压反应容器内供给 170g (相对于引发剂的官能团 1 摩尔为 1 摩尔) 的 PO,使其反应 2 小时。通过本工序得到的第二中间多元醇的质均分子量 (Mw) 为 6160,羟值为 27.3mgKOH/g,末端羟基的伯羟基率为 2.29%。

[0255] (第三聚合工序)

[0256] 第二聚合工序后,耐压反应容器的内压停止变化而确认反应结束后,再向耐压反应容器内追加供给 823g (多元醇整体的 12 质量%) 的 E0,在 120℃ 使其反应 5 小时。然后,内压停止变化而确认反应结束后,使用 キョーワド 600S (产品名,合成吸附剂,协和化学工业株式会社制) 吸附催化剂,进行除去作业。

[0257] 这样得到的多元醇 (A1-1) 的平均官能团数为 3.0,羟值为 24mgKOH/g,质均分子量 (Mw) 为 7000,总不饱和度为 0.012meq/g,分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.04,氧乙烯基含量为 12 质量%,末端羟基的伯羟基率为 85.5%。

[0258] [ 实施例 2 ~ 7 ]

[0259] 实施例 1 中,如表 1 所示改变第二聚合工序中的 PO 加成型和第三聚合工序中的 E0 加成型。此外,按照最终得到的多元醇的质均分子量 (Mw) 在实施例 2 ~ 6 中为 7000、在实施例 7 中为 10000 的条件分别调整第一聚合工序中的 PO 加成型,制成聚氧化烯多元醇。

[0260] 各聚合工序后的末端羟基的伯羟基率、所得的多元醇的总不饱和度和羟值示于表 1。

[0261] [ 实施例 8: 多元醇 (A1-3) 的制造 ]

[0262] (第一聚合工序)

[0263] 向耐压反应容器内投入 1000g 多元醇 (A1-1) 的制造中使用的引发剂和制备例 1 中制成的 TBA-DMC 催化剂浆料作为反应液。TBA-DMC 催化剂浆料的投入量设为反应液中的 TBA-DMC 催化剂的金属的浓度为 46ppm 的量。

[0264] 接着,对耐压反应容器内进行氮气置换后,搅拌反应液的同时加热至 130℃,供给 120g 的 PO。将 PO 供给至耐压反应容器内后,耐压反应容器的内压一度上升,然后逐渐下降,达到与临供给 PO 前的耐压反应容器的内压相同。

[0265] 然后,继续进行反应液的搅拌的同时,向耐压反应容器内供给 3895g 的 PO 和 855g

的EO的混合物(PO/EO=82/18(质量%比)),在130℃使其反应7小时。通过本工序得到的第一中间多元醇的质均分子量(Mw)为6011,羟值为28.0mgKOH/g,末端羟基的伯羟基率为10.01%。

[0266] (第二聚合工序)

[0267] 第一聚合工序后,耐压反应容器的内压停止变化而确认反应结束后,将反应液冷却至120℃,添加相对于最终制品的有效成分浓度为0.3%的氢氧化钾,在120℃进行2小时基于脱水的醇盐化。接着,将反应液保持在120℃的同时,向耐压反应容器内供给170g(相对于引发剂的官能团1摩尔为1摩尔)的PO,使其反应2小时。通过本工序得到的第二中间多元醇的质均分子量(Mw)为6195,羟值为27.2mgKOH/g,末端羟基的伯羟基率为2.35%。

[0268] (第三聚合工序)

[0269] 第二聚合工序后,耐压反应容器的内压停止变化而确认反应结束后,再向耐压反应容器内追加供给840g(多元醇整体的12质量%,相对于引发剂的官能团1摩尔为6.4摩尔)的EO,在120℃使其反应5小时。内压停止变化而确认反应结束后,使用キョーワード600S(产品名,合成吸附剂,协和化学工业株式会社制)中和催化剂,进行除去作业。

[0270] 这样得到的多元醇(A1-3)的平均官能团数为3.0,羟值为24.0mgKOH/g,质均分子量(Mw)为7000,总不饱和度为0.012meq/g,分子量分布(Mw/Mn)为1.035,总氧乙烯基含量为15.5质量%,末端氧乙烯基含量为12质量%,末端羟基的伯羟基率为86.2%。

[0271] [实施例9:多元醇(A1-4)的制造]

[0272] 本例中使用的引发剂是通过以下的方法得到的聚氧丙烯多元醇。即,使用KOH催化剂使PO与溶解于水的季戊四醇开环加成聚合,获得质均分子量(Mw)为500、羟值为450mgKOH/g的聚氧丙烯多元醇。向该聚氧丙烯多元醇中混合季戊四醇,开环加成聚合PO,获得质均分子量(Mw)为550、羟值为410mgKOH/g的聚氧丙烯多元醇。进一步使PO与该聚氧丙烯多元醇开环加成聚合,使用キョーワード600S(产品名,合成吸附剂,协和化学工业株式会社制)纯化,获得质均分子量(Mw)为1200、羟值为187mgKOH/g的聚氧丙烯多元醇。将该化合物作为引发剂进行以下的工序。

[0273] (第一聚合工序)

[0274] 首先,向耐压反应容器内投入1000g引发剂和制备例1中制成的TBA-DMC催化剂浆料作为反应液。TBA-DMC催化剂浆料的投入量设为反应液中的TBA-DMC催化剂的金属的浓度为46ppm的量。

[0275] 接着,对耐压反应容器内进行氮气置换后,搅拌反应液的同时加热至130℃,供给120g的PO。将PO供给至耐压反应容器内后,耐压反应容器的内压一度上升,然后逐渐下降,达到与临供给PO前的耐压反应容器的内压相同。

[0276] 然后,继续进行反应液的搅拌的同时,向耐压反应容器内供给10088g的PO,在130℃使其反应7小时。通过本工序得到的第一中间多元醇的质均分子量(Mw)为10808,羟值为20.8mgKOH/g,末端羟基的伯羟基率为7.31%。

[0277] (第二聚合工序)

[0278] 第一聚合工序后,耐压反应容器的内压停止变化而确认反应结束后,将反应液冷却至120℃,添加相对于最终制品的有效成分浓度为0.3%的氢氧化钾,在120℃进行2小时基于脱水的醇盐化。接着,将反应液保持在120℃的同时,向耐压反应容器内供给244g(相

对于引发剂的官能团 1 摩尔为 1 摩尔) 的 PO, 使其反应 2 小时。通过本工序得到的第二中间多元醇的质均分子量 (Mw) 为 11040, 羟值为 20.3mgKOH/g, 末端羟基的伯羟基率为 2.18%。

[0279] (第三聚合工序)

[0280] 第二聚合工序后, 耐压反应容器的内压停止变化而确认反应结束后, 再向耐压反应容器内追加供给 960g(多元醇整体的 8 质量%) 的 E0, 在 120°C 使其反应 5 小时。内压停止变化而确认反应结束后, 使用キヨーワド 600S(产品名, 合成吸附剂, 协和化学工业株式会社制) 吸附催化剂, 进行除去作业。

[0281] 这样得到的多元醇 (A1-4) 的平均官能团数为 4.0, 羟值为 18.5mgKOH/g, 质均分子量 (Mw) 为 12000, 总不饱和度为 0.010meq/g, 分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.04, 氧乙烯基含量为 8 质量%, 末端羟基的伯羟基率为 86.3%。

[0282] 主要的制造条件、各聚合工序后的末端羟基的伯羟基率、所得的多元醇的总不饱和度和羟值示于表 1。

[0283] [比较例 1: 比较多元醇 (1) 的制造]

[0284] 实施例 1 中在不进行第二聚合工序的情况下制成聚氧化烯多元醇。

[0285] 即, 除了实施例 1 的第一聚合工序中将 PO 的供给量从 4728g 改为 4898g 之外, 同样地获得第一中间多元醇。所得的第一中间多元醇的质均分子量 (Mw) 为 6160, 羟值为 27.3mgKOH/g。末端羟基的伯羟基率为 7.6%。

[0286] 然后, 添加相对于最终制品的有效成分浓度 0.3% 的氢氧化钾, 在 120°C 进行 2 小时基于脱水的醇盐化。接着, 将反应液保持在 120°C 的同时, 向耐压反应容器内供给 823g(多元醇整体的 12 质量%) 的 E0, 在 120°C 使其反应 5 小时。耐压反应容器的内压停止变化而确认反应结束后, 使用キヨーワド 600S(产品名, 合成吸附剂, 协和化学工业株式会社制) 中和催化剂, 进行除去作业。

[0287] 这样得到的比较多元醇 (1) 的平均官能团数为 3.0, 羟值为 24mgKOH/g, 质均分子量 (Mw) 为 7000, 总不饱和度为 0.008meq/g, 分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.04, 氧乙烯基含量为 12 质量%, 末端羟基的伯羟基率为 82.0%。

[0288] [比较例 2~4]

[0289] 比较例 1 中, 如表 1 所示改变第三聚合工序中的 E0 加成型, 并且按照最终得到的聚氧化烯多元醇的质均分子量为 7000 的条件调整第一聚合工序中的 PO 加成型, 分别制成聚氧化烯多元醇。

[0290] 各聚合工序后的末端羟基的伯羟基率、所得的多元醇的总不饱和度和羟值示于表 1。

[0291] [比较例 5: 比较多元醇 (2) 的制造]

[0292] 本例中, 在氢氧化钾 (KOH) 催化剂的存在下使 PO 与引发剂开环加成聚合后使 E0 开环加成聚合。

[0293] 即, 向与实施例 1 相同的反应容器中投入 1000g 与实施例 1 相同的引发剂、20g 相对于最终制品的有效成分浓度 0.3% 的氢氧化钾催化剂和 6003g 的 PO, 在 120°C 搅拌 10 小时而使其开环加成聚合。然后, 再投入 1140g(多元醇整体的 14 质量%) 的 E0, 在 110°C 搅拌 1.5 小时而使其开环加成聚合, 获得聚氧化烯多元醇。

[0294] 这样得到的比较多元醇 (2) 的平均官能团数为 3, 羟值为 24mgKOH/g, 质均分子量

(Mw) 为 7000, 总不饱和度为 0.10meq/g, 分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.06, 氧乙烯基含量为 14 质量%, 末端羟基的伯羟基率为 78.0%。

[0295] [比较例 6: 比较多元醇 (3) 的制造]

[0296] 比较例 1 中, 如表 1 所示改变第三聚合工序中的 E0 加成量, 并且按照最终得到的聚氧化烯多元醇的质均分子量为 10000 的条件调整第一聚合工序中的 P0 加成量, 制成聚氧化烯多元醇。

[0297] 即, 除了实施例 1 的第一聚合工序中将 P0 的供给量从 4728g 改为 7350g 之外, 同样地获得第一中间多元醇。所得的第一中间多元醇的质均分子量 (Mw) 为 8520, 羟值为 19.8mgKOH/g。末端羟基的伯羟基率为 7.99%。

[0298] 然后, 添加相对于最终制品的有效成分浓度 0.3% 的氢氧化钾, 在 120℃ 进行 2 小时基于脱水的醇盐化。接着, 将反应液保持在 120℃ 的同时, 向耐压反应容器内供给 1050g (多元醇整体的 10 质量%) 的 E0, 在 120℃ 使其反应 5 小时。耐压反应容器的内压停止变化而确认反应结束后, 使用キョーワド 600S (产品名, 合成吸附剂, 协和化学工业株式会社制) 中和催化剂, 进行除去作业。

[0299] 这样得到的比较多元醇 (3) 的平均官能团数为 3.0, 羟值为 16.6mgKOH/g, 质均分子量 (Mw) 为 10000, 总不饱和度为 0.007meq/g, 分子量分布 (Mw/Mn) 为 1.04, 氧乙烯基含量为 10 质量%, 末端羟基的伯羟基率为 86.4%。

[0300] 主要的制造条件、各聚合工序后的末端羟基的伯羟基率、所得的多元醇的总不饱和度和羟值示于表 1。

[0301] [表 1]



[0302]

	比较例1	实施例1		3	比较例2	实施例3	比较例4	实施例4	比较例3	实施例5	比较例4	实施例6	比较例6		实施例7	实施例9
	比较多元醇(1)	多元醇(A1-1)	多元醇(A1-2)										多元醇(A1-4)			
平均官能团数		3											3			4
第一聚合工序后的末端羟基的伯羟基率	8.00%	7.90%	7.85%	7.99%	8.12%	7.99%	7.99%	7.99%	8.01%	7.69%	7.79%	8.11%	7.99%	7.69%	7.31%	
第二聚合工序中的PO加成量	0	1.00摩尔	0.67摩尔	0.33摩尔	0	1.00摩尔	0	1.00摩尔	0	1.00摩尔	0	1.00摩尔	0	1.00摩尔	1.00摩尔	
第二聚合工序后的末端羟基的伯羟基率	-	2.29%	2.31%	2.35%	-	2.22%	-	2.25%	-	2.28%	-	2.15%	-	2.18%		
第三聚合工序中的EO加成量		12质量%			15质量%		8质量%		17质量%		10质量%		8质量%		8质量%	
第三聚合工序中的E0加成量		6.4摩尔			8.0摩尔		4.2摩尔		9.0摩尔		7.6摩尔		5.5摩尔			
第三聚合工序后的末端羟基的伯羟基率	82.0%	85.5%	83.7%	83.2%	87.3%	93.4%	74.6%	94.7%	91.1%	94.7%	86.4%	75.0%	86.4%	90.5%	86.3%	
总不饱和度 (meq/g)	0.008	0.012	0.011	0.010	0.007	0.011	0.008	0.010	0.006	0.010	0.007	0.009	0.007	0.015	0.010	
羟值 (mgKOH/g)		24			24		24		24		16.6	24	16.2	16.2	18.5	

[0303] 如该表所示,第二聚合工序中加成PO的实施例1~7与未设第二聚合工序的比较例相比,即使第三聚合工序中加成的EO的量相同,末端羟基的伯羟基率也提高。此外,如果比较实施例1~3,则末端羟基的伯羟基率根据第二聚合工序中的PO加成量而变化,第二聚合工序中的PO加成量越多,则该伯羟基率越高。

[0304] 作为除上述以外的原料,使用以下的化合物。

[0305] [ 聚合物分散多元醇 ]

[0306] POP(A1'-1): 将多元醇(A1-1)作为基础多元醇,包含使丙烯腈与苯乙烯共聚而得的聚合物微粒,羟值为 19.2mgKOH/g, 聚合物微粒含量为 20 质量%的聚合物分散多元醇。

[0307] POP(A2'-1): 将聚醚多元醇(平均官能团数为 3,羟值为 34mgKOH/g,以甘油为引发剂使 PO 开环加成聚合后使 EO 开环加成聚合而得的含末端氧乙烯基的聚醚多元醇)作为基础多元醇,包含使丙烯腈与苯乙烯共聚而得的聚合物微粒,羟值为 21mgKOH/g, 聚合物微粒含量为 38 质量%的聚合物分散多元醇。基础多元醇的总不饱和度为 0.060meq/g,末端羟基的伯羟基率为 85.1%,末端 EO 量为 14.5 质量%。

[0308] [ 多异氰酸酯化合物 ]

[0309] 多异氰酸酯化合物(1):80 质量% TDI-80(异构体比为 80 质量% 2,4-TDI 和 20 质量% 2,6-TDI)和 20 质量%多亚甲基多苯基多异氰酸酯(通称聚合 MDI)的混合物(日本聚氨酯工业株式会社(日本ポリウレタン工業社)制,商品名:Coronate 1021)。

[0310] 多异氰酸酯化合物(2):MDI 改性多异氰酸酯(NCO 含量 29.1%,25℃时的粘度 79mPa·s)(日本聚氨酯工业株式会社制,商品名:Coronate 1120)。

[0311] [ 催化剂 ]

[0312] 胺类催化剂(1):三亚乙基二胺的 33%二丙二醇(DPG)溶液(东曹株式会社(東ソー社)制,商品名:TEDA L33)。

[0313] 胺类催化剂(2):双(2-二甲基氨基乙基)醚的 70% DPG 溶液(东曹株式会社制,商品名:TOYOCAT ET)。

[0314] [ 发泡剂 ]

[0315] 水。

[0316] [ 交联剂 ]

[0317] 交联剂(1):平均官能团数为 6,羟值为 445mgKOH/g,末端氧乙烯基为 28 质量%的聚氧丙烯氧乙烯多元醇。

[0318] 交联剂(2):二乙醇胺。

[0319] 交联剂(3):以季戊四醇为引发剂,将氢氧化钾作为催化剂使 EO 开环加成聚合而得的羟值为 562mgKOH/g 的聚醚多元醇。

[0320] [ 破泡剂 ]

[0321] 以甘油为引发剂,以 80:20 的质量比使 EO 和 PO 无规开环加成聚合而得的平均官能团数为 3,羟值为 45.5mgKOH/g 的聚醚多元醇。

[0322] [ 整泡剂 ]

[0323] 硅氧烷类整泡剂(1):(东丽道康宁株式会社(東レ・ダウコーニング社)制,商品名:SZ-1325)。

[0324] 硅氧烷类整泡剂(2):(东丽道康宁株式会社制,商品名:SZ-1327)。

[0325] [ 实施例 11 ~ 25 和比较例 11 ~ 14 ]

[0326] 按照表 2 和 3 的配方制成软质泡沫塑料。表 2 的例子是将核心末端降低至 24kg/m<sup>3</sup>左右并将软质泡沫塑料的厚度(模具厚度)设为 70mm 的例子,表 3 的例子是将核心末端降低至 45 ~ 59kg/m<sup>3</sup>左右并将软质泡沫塑料的厚度(模具厚度)设为 50 ~ 100mm 的例子。

[0327] 对于表 2 和 3 中的掺入量的单位,多异氰酸酯化合物以异氰酸酯指数表示,其它以质量份表示。

[0328] 首先,将聚氧化烯多元醇、聚合物分散多元醇、交联剂、胺类催化剂、整泡剂、发泡剂(水)和根据需要采用的破泡剂混合而制成多元醇体系液。将该多元醇体系液调整至液温  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。另外,将多异氰酸酯化合物调整至液温  $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

[0329] 接着,将多异氰酸酯化合物加入多元醇体系液中,用高速混合机(3000 转/分钟)搅拌 5 秒而获得发泡原液组合物。

[0330] 自由发泡试验中,将上述所得的发泡原液组合物立即注入内部尺寸为长宽 300mm、高 300mm 的木制盒中进行自由发泡,通过下述的方法进行评价。结果示于表 2。

[0331] 软质泡沫塑料物性评价试验中,将上述所得的发泡原液组合物立即注入加温至  $65^\circ\text{C}$  的模具并密闭,在  $65^\circ\text{C}$  熟化 6 分钟后,从模具取出而获得软质泡沫塑料。将所得的软质泡沫塑料进行挤压(crashing)后,在室内(温度  $23^\circ\text{C}$ 、相对湿度 50%)放置 24 小时后进行物性测定。作为模具,使用内部尺寸为长宽 400mm 且高度为 100mm、70mm 或 50mm 的铝制模具。

[0332] 在这里,挤压是指将软质泡沫塑料从模具取出后对其连续地压缩至该软质泡沫塑料的厚度的 75% 为止的工序。

[0333] 对于所得的软质泡沫塑料,通过下述方法进行评价。结果示于表 2 和 4。

[0334] <评价方法>

[0335] [自由发泡试验]

[0336] 凝胶时间:将多元醇体系液与多异氰酸酯化合物开始混合的时刻设为 0 秒,凝胶化的过程中,将玻璃或金属制的细棒轻轻插入反应中的反应液上部后,快速抽出时反应液开始拉丝为止的时间作为凝胶时间(秒)进行测定。

[0337] 上升时间:将多元醇体系液与多异氰酸酯化合物开始混合的时刻设为 0 秒,将混合液开始发泡至软质泡沫塑料的上升停止为止的时间作为上升时间(秒)。

[0338] 塌陷(settling)率:将发泡过程中软质泡沫塑料的上升达到最大时自盒底面至软质泡沫塑料的表面为止的高度设为“最高发泡高度”,将自达到最高发泡高度时起 2 分钟后的软质泡沫塑料的高度作为最终发泡高度。分别进行测定,基于以下的式子算出塌陷率(单位:%)。该值越小,则表示软质泡沫塑料的稳定性越好。

[0339] 塌陷率 =  $\{(\text{最高发泡高度} - \text{最终发泡高度}) / \text{最高发泡高度}\} \times 100$

[0340] [软质泡沫塑料的物性评价试验]

[0341] 对于所得的软质聚氨酯泡沫塑料,按照 JIS K6400(1997 年版)测定了整体密度、核心密度、25%硬度(25% ILD(Indentation Load Deflection,压入荷重变形)硬度)、50%硬度(50% ILD 硬度)、65%硬度(65% ILD 硬度)、核心部的透气性、整体的回弹弹性、核心部的回弹弹性、扯裂强度、抗拉强度、伸长率、滞后损耗、燃烧性试验(第 1 标线前火焰熄灭的情况记作 N. B.)、50%压缩永久变形和 50%湿热压缩永久变形(湿热耐久性)。压缩永久变形和湿热压缩永久变形(湿热耐久性)的值越小,则耐久性越好。此外,求出作为 65%硬度相对于 25%硬度的比值的压陷因子(SAG-FACTOR)。该值越小,则将所得的软质聚氨酯泡沫塑料制成汽车用座垫时越不容易产生触底感。

[0342] 关于核心部的密度和核心部的回弹弹性,从泡沫塑料除去表层部而切成长宽

100mm、高 50mm 的尺寸,使用所切成的中心部的样品进行了评论。共振频率、共振传递率、6Hz 传递率和 10Hz 传递率通过基于 JASO B8407-82 的方法测定,加压盘使用铸铁盘,振幅  $2a=5\text{mm}$ 。此外,314 $\text{cm}^2$  圆盘的 196N 加压后,测定 5 分钟后的应力缓解率(%)和以 196N 的恒定荷重加压 60 分钟后的蠕变(creep)率(%)。

[0343] 关于熟化性的评价,熟化 6 分钟从模具取出时,模具内无残留物、取出的软质泡沫塑料的形状良好的样品评价为○(良好),模具内无残留物、但取出的软质泡沫塑料中存在缺角等形状缺陷的样品评价为△(部分不合格),模具内有残留物的样品评价为×(不合格)。

[0344] 关于成形性的评价,泡室杂乱和空洞(void)均无、表面成形性良好的样品评价为○(良好),稍有泡室杂乱或空洞的样品评价为△(部分不合格),存在严重的泡室杂乱或空洞的样品评价为×(不合格)。•关于独立气泡性的评价,挤压时出现开裂或挤压后变形的软质泡沫塑料评价为×(不合格),挤压后无收缩等变形而具有良好的外观的软质泡沫塑料评价为○(良好)。

[0345] [表 2]

		实施例 11	比较例 11	比较例 12	
配方	多元醇 [质量份]	多元醇 (A1-1)	60		
		POP(A2'-1)	40	40	40
		比较多元醇 (1)		60	
		比较多元醇 (2)			60
	交联剂 (1) [质量份]	3	3	3	
	胺类催化剂 (1) [质量份]	0.65	0.65	0.65	
	胺类催化剂 (2) [质量份]	0.1	0.1	0.1	
	硅氧烷类整泡剂 [质量份]	1.5	1.5	1.5	
	发泡剂 [质量份]	5.8	5.8	5.8	
多异氰酸酯化合物 (1) [ 异氰酸酯指数 ]	100	100	100		
自由发泡试验	泡沫塑料质量 [g]	344	348	355	
	凝胶时间 [秒]	42	-	51	
	上升时间 [秒]	70	-	85	
	塌陷率 [%]	2.3	-	3.8	
泡沫塑料物性评价试验	模具厚度 [mm]	70	70	70	
	密度	整体 [Kg/m <sup>3</sup> ]	28.7	物性 无法测定	28.6
		核心 [Kg/m <sup>3</sup> ]	24.2		24.6
	ILD硬度	25% [N/314cm <sup>2</sup> ]	111		96
		50% [N/314cm <sup>2</sup> ]	232		202
		65% [N/314cm <sup>2</sup> ]	404		352
	核心部的透气性 [L/分钟]	55.3	58.9		
	回弹性模量	整体 [%]	47		47
		核心 [%]	58		59
	扯裂强度 [N/cm]	5.8	5.8		
	抗拉强度 [kPa]	139	138		
	伸长率 [%]	95	96		
	50%压缩永久变形 [%]	7.8	8.0		
	50%湿热压缩永久变形 [%]	28.2	34.0		
	燃烧性试验 [mm/分钟]	N.B.	N.B.		
	熟化性	○	-		△
成形性	○	×	×		
独立气泡性	○	×	×		

[0346]

[0347] [表 3]

[0348]

	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	13	14
多元醇(A1-1)	60	70		60	35	70	70	35	40	40	35	35				
多元醇(A1-2)					35											
多元醇(A1-3)			60													
多元醇(A1-4)													70	70		
POP(A1'-1)				40												
POP(A2'-1)	40	30	40		30	30	30	30	25	25	15	15	30	30	40	40
比较多元醇(1)															60	
比较多元醇(2)																60
比较多元醇(3)									35	35	50	50				60
配方																
交联剂(1) [质量份]																
交联剂(2) [质量份]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			1.0	1.0	1.0	1.0
交联剂(3) [质量份]	3.0	4.0	4.0	3.0	4.0	4.0	4.0	4.0	3.0	3.0	1.5	1.5	3.0	3.0	3.0	3.0
破泡剂 [质量份]		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0			2.0	2.0				
胺类催化剂(1) [质量份]	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
胺类催化剂(2) [质量份]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05	0.05	0.1	0.1	0.1	0.1
硅氧烷类整泡剂(1) [质量份]	0.6	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3					0.3	0.3	0.6	0.6
硅氧烷类整泡剂(2) [质量份]	0.2	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.8	0.8	0.5	0.5	0.7	0.7	0.2	0.2
发泡剂 [质量份]	3.0	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	3.0	3.0	2.7	2.7	3.0	3.0
多异氰酸酯化合物(1) [异氰酸酯指数]	100	100	100	100	100	105	105	105	105	105			100	100	100	100
多异氰酸酯化合物(2) [异氰酸酯指数]											100	100				
模具厚度 [mm]	100	100	100	100	100	70	50	50	100	50	100	50	100	50	100	100
泡沫塑料质量 [g]	752	943	946	950	952	698	540	545	975	555	940	535	940	545	745	755
成形条件																

[0349] [表 4]

[0350]

		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	13	14
密度	整体 [Kg/m <sup>3</sup> ]	49.9	63.0	63.1	63.5	63.2	65.9	68.5	69.1	65.1	72.1	64.3	69.9	62.8	71.3	49.5	50.2
	核心 [Kg/m <sup>3</sup> ]	45.1	58.5	58.6	58.9	57.9	58.6	-	-	60.2	-	59.1	-	57.8	-	45.0	46.2
ILD硬度	25% [N/314cm <sup>2</sup> ]	174	215	220	195	186	210	205	180	255	249	259	246	245	241	180	160
	50% [N/314cm <sup>2</sup> ]	320	380	399	365	299	360	355	274	410	377	473	435	461	425	335	301
	65% [N/314cm <sup>2</sup> ]	509	583	595	521	500	552	529	448	658	610	679	615	674	624	520	486
压陷因子	65%ILD/25%ILD	2.93	2.72	2.70	2.67	2.56	2.63	2.58	2.49	2.58	2.45	2.62	2.50	2.75	2.59	2.89	3.04
核心部的透气性	[L/分钟]	33.8	24.3	25.1	32.2	33.2	24.1	-	-	23.1	-	24.4	-	32.5	-	21.5	35.6
回弹	整体	63	66	66	68	68	65	63	66	71	69	66	64	72	69	62	63
	弹性模量	核心	68	70	71	73	74	70	-	73	-	69	-	73	-	67	66
扯裂强度	[N/cm]	5.4	6.4	5.9	5.2	5.8	6.4	-	-	5.4	-	5.3	-	5.9	-	5.2	5.1
抗拉强度	[kPa]	136	155	142	132	145	164	-	-	143	-	155	-	141	-	120	119
伸长率	[%]	101	100	100	101	108	100	-	-	110	-	95	-	106	-	91	98
50%压缩永久变形	[%]	2.4	2.3	2.5	2.0	1.5	2.6	-	-	2.2	-	2.4	-	2.1	-	2.9	3.7
50%湿热压缩永久变形	[%]	9.3	6.1	6.9	5.1	5.0	6.3	-	-	6.1	-	8.9	-	6.5	-	10.9	13.5
共振频率	[Hz]	3.58	3.30	3.34	3.25	3.22	3.46	3.58	3.55	3.15	3.48	3.40	3.60	3.21	3.52	3.60	3.80
共振传递率	[A/A0]	3.71	3.44	3.78	3.12	3.15	3.35	3.08	2.80	3.22	2.99	3.31	3.05	3.32	2.95	3.55	3.45
6Hz传递率		0.60	0.50	0.49	0.52	0.50	0.55	0.65	0.62	0.49	0.63	0.58	0.69	0.49	0.65	0.65	0.80
10Hz传递率		0.15	0.13	0.14	0.13	0.13	0.15	0.17	0.17	0.12	0.16	0.15	0.17	0.13	0.16	0.17	0.20
滞后损耗	[%]	16.9	15.4	15.9	14.2	13.1	14.5	15.1	15.6	12.1	14.4	16.5	17.4	13.4	14.9	17.1	19.1
应力缓和率	[%]	10.0	9.5	9.9	8.5	7.5	9.7	10.2	9.1	6.8	8.8	9.4	10.7	7.1	9.0	10.6	12.5
蠕变率	[%]	3.5	2.3	2.5	2.0	1.6	2.7	3.3	2.8	1.4	2.6	2.8	3.6	1.9	2.7	3.6	4.0
熟化性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
独立气泡性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

泡沫塑料物性评价试验

[0351] 如表 1 所示, 实施例 11 中使用的多元醇 (A1-1) 是通过在第二聚合工序中加成 PO 的方法制成的多元醇, 而比较例 11 中使用的比较多元醇 (1) 是通过未设第二聚合工序的现有方法制成的多元醇。两者的 EO 加成量相同, 总不饱和度也基本相同, 但实施例 11 中使用的多元醇 (A1-1) 的末端羟基的伯羟基率较高。

[0352] 如表 4 的结果所示, 实施例 12 ~ 16 的制造软质聚氨酯泡沫塑料时的熟化性良好,

与比较例 13 和 14 相比,抗拉强度和伸长率更好。50%压缩永久变形和 50%湿热压缩永久变形也提高,耐久性良好。此外,6Hz 传递率、10Hz 传递率和滞后损耗也良好。

[0353] 如表 2 的结果所示,制造低密度的软质多元醇时,使用比较多多元醇 (1) 的比较例 11 的树脂强度弱,发泡工序的过程中泡沫塑料崩解而无法成形。

[0354] 此外,比较例 12 是采用以 KOH 催化剂使 PO 和 EO 开环加成聚合而得的比较多多元醇 (2) 的例子。实施例 11 中使用的多元醇 (A1-1) 与比较多多元醇 (2) 相比,虽然氧乙烯基的含量少,但末端羟基的伯羟基率高,总不饱和度也低。实施例 11 与比较例 12 相比,熟化性、成形性和独立气泡性良好,软质泡沫塑料物性方面,硬度和 50%湿热压缩永久变形特别好。其它物性上,实施例 11 也优于比较例 12。

[0355] 实施例 11 的熟化性良好被认为是由于末端羟基的伯羟基率高,所以反应性提高。此外,实施例 11 的硬度和湿热耐久性良好被认为是由于 EO 加成量少以及熟化性提高而形成更均匀的泡室结构。

[0356] 此外,实施例 17 获得了虽然厚度低,但硬度、抗拉强度和伸长率良好的软质泡沫塑料。其它物性和熟化性也良好。实施例 18 和 19 的厚度比实施例 17 更低,但获得了硬度良好、其它物性也良好的软质泡沫塑料。熟化性也良好。

[0357] 实施例 20 和 22 是将多元醇 (A1-1) 与作为不属于多元醇 (A1) 的其它聚醚多元醇的比较多多元醇 (3) 组合的例子。获得了硬度和湿热耐久性良好,发挥良好的振动特性的泡沫塑料。

[0358] 实施例 24 是使用平均官能团数为 4.0 的多元醇 (A1-4) 的例子,硬度、抗拉强度和湿热耐久性良好。

[0359] 实施例 18、19、21、23 和 25 的泡沫塑料厚度为 50mm,因此未进行核心部的透气性、核心部的回弹弹性模量、扯裂强度、抗拉强度、伸长率、50%压缩永久变形和 50%湿热压缩永久变形的测定。

[0360] 产业上利用的可能性

[0361] 通过将以本发明的制造方法得到的聚氧化烯多元醇和聚合物分散多元醇用于软质聚氨酯泡沫塑料的制造,可获得强度、耐久性和熟化性良好的软质泡沫塑料,适合作为可通过低密度化和 / 或低厚度化实现轻量化的汽车用座椅构件。

[0362] 在这里引用 2010 年 4 月 30 日提出申请的日本专利申请 2010-105166 号的说明书、权利要求书和说明书摘要的全部内容,作为本发明说明书的揭示采用。