



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101343416 B

(45) 授权公告日 2010.12.22

(21) 申请号 200810021954.5

JP 特开 2002-241457 A, 2002.08.28, 说明书第 0010-0044 段.

(22) 申请日 2008.08.20

DE 10020670 A1, 2001.08.09, 说明书第 2 页第 3 行 - 第 3 页第 56 行.

(73) 专利权人 南京德美世创化工有限公司

地址 210046 江苏省南京市南京经济技术开发区兴建路 18 号

US 2004186259 A1, 2004.09.23, 说明书第 0012-0050 段.

(72) 发明人 章宪 孙宇 罗振扬

李玉松. 聚氨酯泡沫用有机硅匀泡剂的合成及应用. 《聚氨酯工业》. 2004, 第 19 卷 (第 2 期), 1-5.

(74) 专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任公司 32102

代理人 郭百涛

审查员 孙捷

(51) Int. Cl.

C08L 83/12 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1528801 A, 2004.09.15, 权利要求 1.

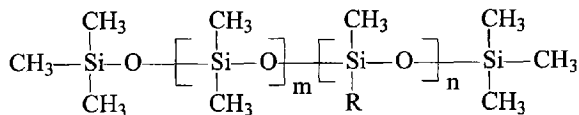
权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫用匀泡剂

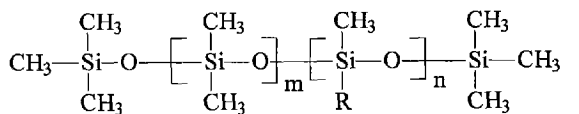
(57) 摘要

本发明公开了一种高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫用匀泡剂, 用于高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫发泡时, 其开孔率高效果好, 泡沫稳定, 回弹性能好, 回弹率在 60% 以上。本发明的高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫用匀泡剂, 是由 A 和 B 两种组分组成, A 的重量百分比为 50 ~ 80%、B 的重量百分比为 20 ~ 50%, 其中所述的 A 具有以下结构式 (I) 的结构:



(I)

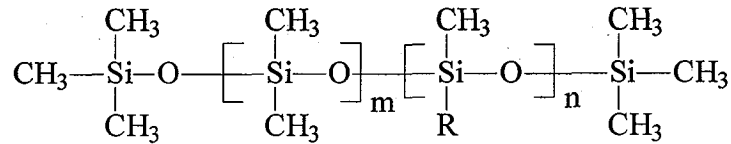
其中所述的 B 具有以下结构式 (III) 的结构:



(III)

1. 一种高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫用匀泡剂,其中所述的高 MDI 体系是指体系中 MDI 含量占异氰酸酯混合体系的 55% -100%,所述的高回弹是指该匀泡剂用于高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫发泡时,回弹率在 60%以上,其特征在于该匀泡剂由 A 和 B 两种组分组成,A 的重量百分比为 50 ~ 80%、B 的重量百分比为 20 ~ 50%,

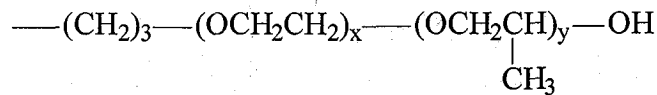
其中所述的 A 具有以下结构式 ( I ) 的结构:



( I )

结构式 ( I ) 中:

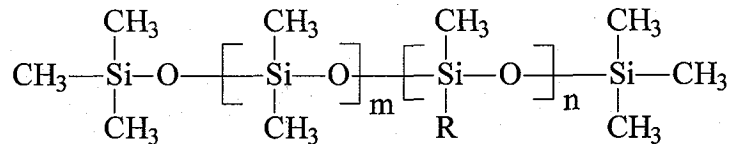
m 的值为 4 ~ 10, n 的值为 1 ~ 6, R 的结构通式为下式 ( II )



( II )

结构式 ( II ) 中 :x 的值为 1 ~ 6, y 的值为 1 ~ 5, 且链段中聚环氧乙烷与聚环氧丙烷链段的重量配比 :聚环氧乙烷链段为 20 ~ 70%, 聚环氧丙烷链段为 30 ~ 80% ;

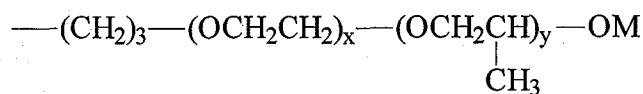
其中所述的 B 具有以下结构式 ( III ) 的结构:



( III )

结构式 ( III ) 中:

m 的值为 11 ~ 30, n 的值为 7 ~ 15, R 的结构通式为下式 ( IV )



( IV )

结构式 ( IV ) 中 :x 的值为 1 ~ 30, y 的值为 1 ~ 25, 且链段中聚环氧乙烷与聚环氧丙烷链段的重量配比 :聚环氧乙烷链段为 20 ~ 70%, 聚环氧丙烷链段为 30 ~ 80%, M 为碳原子数为 1 ~ 4 的烷基。

## 高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫用匀泡剂

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种匀泡剂,更具体地说涉及一种高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫用匀泡剂。

### 背景技术

[0002] 高回弹聚氨酯泡沫塑料 (HR) 是一类性能优良的泡沫塑料,目前国内外发展迅速,应用广泛。该产品的特征是:具有较高的弹性和较高的负荷比,具有乳胶般的手感。用于制作座垫,初始触感柔软舒适,当进一步压缩时,又能提供坚实而富于弹性的支撑,是一种理想的铺、垫材料,在汽车工业、像具工业等方面有着广泛的应用。国内一般高回弹聚氨酯泡沫塑料制备其中异氰酸酯主要用 TDI/MDI 混合体系(如 TDI/MDI 为 80/20、50/50 等)并仍以 TDI 为主,由于 TDI 为剧毒化学品,其蒸汽压大大高于 MDI,生产环境污染大,并且如在用于汽车座椅时没反应的 TDI 会缓慢挥发对人体危害大,国外已基本不用 TDI 生产 PU 高回弹制品。国内也在由 TDI/MDI (80/20) 混合体系向高 MDI 体系发展。所谓高 MDI 体系是体系中 MDI 含量占 55%—100%,其特点是泡沫承载性好,体系反应速度更快,更加适宜低模温和冷熟化工艺。高 MDI 体系对匀泡剂的要求也与高 TDI 体系不一样,另外高 MDI 体系制备的聚氨酯泡沫塑料其回弹率一般要比 TDI 体系低,而现有的匀泡剂一般都是针对 TDI 体系开发的,如果能开发一种用于高 MDI 体系的匀泡剂从而提高高 MDI 体系制备的聚氨酯泡沫塑料的回弹率和开孔率则能大大推进高 MDI 体系的推广应用。

### 发明内容

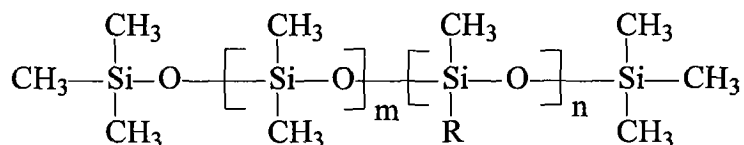
[0003] 本发明的目的在于解决上述现在技术中存在的不足和问题,提供了一种高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫用匀泡剂。

[0004] 本发明的技术方案如下:

[0005] 本发明的高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫用匀泡剂,是由 A 和 B 两种组分组成,A 的重量百分比为 50~80%、B 的重量百分比为 20~50%,

[0006] 其中所述的 A 具有以下结构式 (I) 的结构:

[0007]

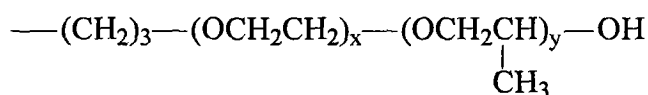


(I)

[0008] 结构式 (I) 中:

[0009] m 的值为 4~10, n 的值为 1~6, R 的结构通式为下式 (II)

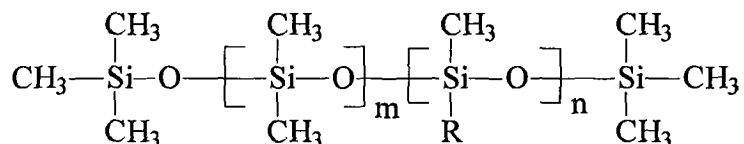
[0010]



(II)

[0011] 结构式 (II) 中 :x 的值为 1 ~ 6, y 的值为 1 ~ 5, 且链段中聚环氧乙烷与聚环氧丙烷链段的重量配比 :聚环氧乙烷链段为 20 ~ 70%, 聚环氧丙烷链段为 30 ~ 80%; 其中所述的 B 具有以下结构式 (III) 的结构 :

[0012]

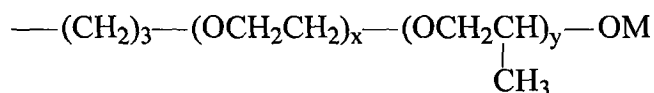


(III)

[0013] 结构式 (III) 中 :

[0014] m 的值为 11 ~ 30, n 的值为 7 ~ 15, R 的结构通式为下式 (IV)

[0015]



(IV)

[0016] 结构式 (IV) 中 :x 的值为 1 ~ 30, y 的值为 1 ~ 25, 且链段中聚环氧乙烷与聚环氧丙烷链段的重量配比 :聚环氧乙烷链段为 20 ~ 70%, 聚环氧丙烷链段为 30 ~ 80%, M 为碳原子数为 1 ~ 4 的烷烃。

[0017] 与现有技术相比本发明的有益效果是 :

[0018] 本发明的匀泡剂用于高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫发泡时, 其开孔率高效果好, 泡沫稳定, 回弹性能好, 回弹率在 60% 以上。

### 具体实施方式

[0019] 本发明的高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫用匀泡剂中 A 是由以下方法制备, 步骤如下 :

[0020] a) 以烯丙醇为起始剂, 在反应器中加入环氧乙烷和环氧丙烷, 在催化剂 KOH 存在下、压力  $\leq 0.2\text{MPa}$ 、反应温度为 110 ~ 120°C 条件下反应 5 小时, 得到不同分子量的端烯丙基粗聚醚, 该粗聚醚经磷酸中和、硅藻土吸附金属离子、脱水等精制处理后得到端烯丙基聚醚 (R'), 其中环氧乙烷和环氧丙烷用量之和与起始剂烯丙醇的用量的摩尔为 2 ~ 50:1; 所述的环氧乙烷与环氧丙烷的重量配比为 :环氧乙烷为 20 ~ 70%、环氧丙烷为 30 ~ 80% ;

[0021] b) 使八甲基环四硅氧烷、含氢硅油、六甲基二硅氧烷在硫酸作用下, 在反应温度为 75°C 条件下反应 5 小时, 得到聚硅氧烷 (I), 其中八甲基环四硅氧烷、含氢硅油、六甲基二硅氧烷之间的摩尔比为 10 ~ 120:1 ~ 5:1.0 ~ 2.0 ;

[0022] c) 将上面反应得到的重量份不同的聚醚 (R') 5 ~ 50 份和聚硅氧烷 (I) 10 ~ 35 份, 在 5-15ppm 的 Pt 催化剂作用下及溶剂甲苯存在下, 在反应温度为 60 ~ 120°C 条件下进行聚合反应 8 ~ 10 小时后进行减压蒸馏, 搅拌均匀后将其打入降膜蒸发器进行二次蒸馏,

即制得 A。

[0023] 本发明的高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫用匀泡剂中 B 是由以下方法制备, 步骤如下:

[0024] a) 以烯丙醇为起始剂, 在反应器中加入环氧乙烷和环氧丙烷, 在催化剂 KOH 存在下、压力  $\leq 0.2\text{MPa}$ 、反应温度为  $110 \sim 120^\circ\text{C}$  条件下反应 5 小时, 得到不同分子量的端烯丙基粗聚醚, 该粗聚醚经磷酸中和、硅藻土吸附金属离子、脱水等精制处理后得到端烯丙基聚醚 ( $R'$ ), 将聚醚  $R'$  的端羟基进行改性, 即将聚醚  $R'$  的端羟基采用含钠或钾类化合物进行醇盐化取代, 得到聚醚醇金属, 然后采用氯化物进行氯化反应, 得到封端改性聚醚  $R_i$ , 其中环氧乙烷和环氧丙烷用量之和与起始剂烯丙醇的用量的摩尔为  $2 \sim 50:1$ ; 所述的环氧乙烷与环氧丙烷的重量配比为: 环氧乙烷为  $20 \sim 70\%$ 、环氧丙烷为  $30 \sim 80\%$ ;

[0025] b) 使八甲基环四硅氧烷、含氢硅油、六甲基二硅氧烷在硫酸作用下, 在反应温度为  $75^\circ\text{C}$  条件下反应 5 小时, 得到聚硅氧烷 (I), 其中八甲基环四硅氧烷、含氢硅油、六甲基二硅氧烷之间的摩尔比为  $10 \sim 120:1 \sim 5:1.0 \sim 2.0$ ;

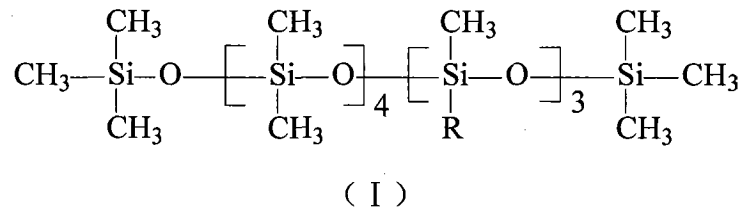
[0026] c) 将上面反应得到的重量份不同的聚醚  $R_i$   $5 \sim 50$  份和聚硅氧烷 (I)  $10 \sim 35$  份, 在  $5\text{--}15\text{ppm}$  的 Pt 催化剂作用下及溶剂甲苯存在下, 在反应温度为  $60 \sim 120^\circ\text{C}$  条件下进行聚合反应  $8 \sim 10$  小时后进行减压蒸馏, 搅拌均匀后将其打入降膜蒸发器进行二次蒸馏, 即制得 B。

[0027] 实施例 1

[0028] A 的重量百分比为  $80\%$ 、B 的重量百分比为  $20\%$

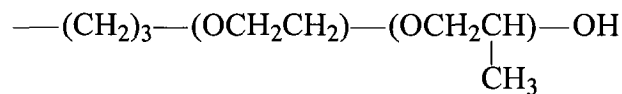
[0029] A 具有以下结构式 (I) 的结构:

[0030]



[0031] 结构式 (I) 中 R 的结构式为下式 (II)

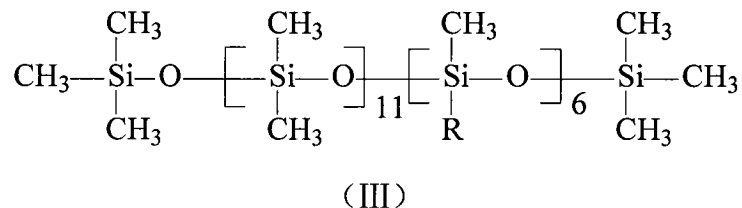
[0032]



[0033] (II)

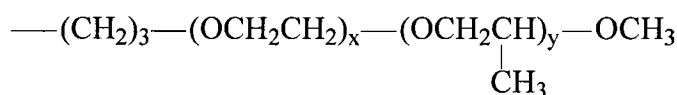
[0034] B 具有以下结构式 (III) 的结构:

[0035]



[0036] 结构式 (III) 中 R 的结构式为下式 (IV)

[0037]



(IV)

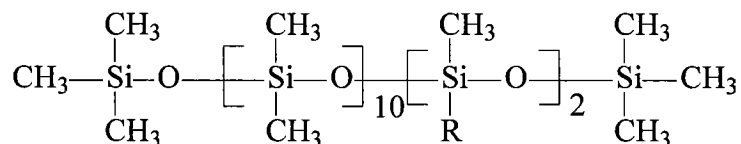
[0038] 该匀泡剂用于高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫的制品性能及效果经过检测见表 1。

[0039] 实施例 2

[0040] A 的重量百分比为 50%、B 的重量百分比为 50%

[0041] A 具有以下结构式 (I) 的结构：

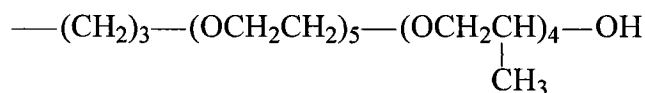
[0042]



(I)

[0043] 结构式 (I) 中 R 的结构式为下式 (II)

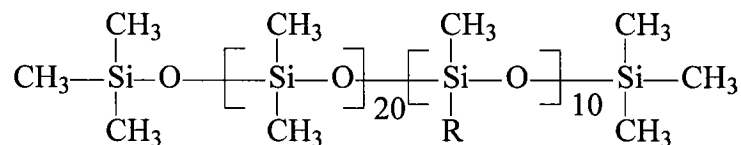
[0044]



(II)

[0045] B 具有以下结构式 (III) 的结构：

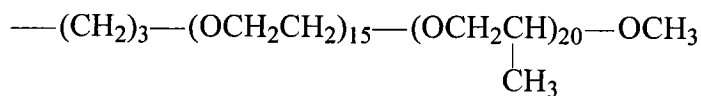
[0046]



(III)

[0047] 结构式 (III) 中 R 的结构式为下式 (IV)

[0048]



(IV)

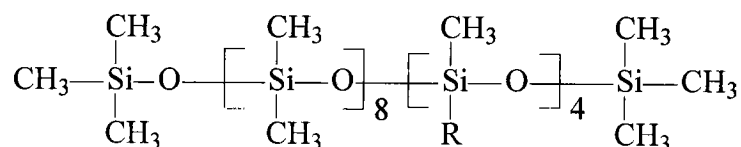
[0049] 该匀泡剂用于高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫的制品性能及效果经过检测见表 1。

[0050] 实施例 3

[0051] A 的重量百分比为 60%、B 的重量百分比为 40%

[0052] A 具有以下结构式 (I) 的结构：

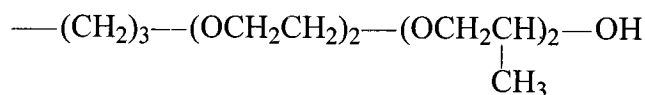
[0053]



(I)

[0054] 结构式 (I) 中 R 的结构式为下式 (II)

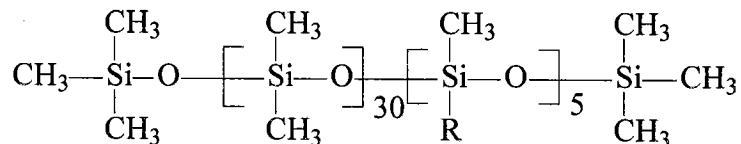
[0055]



(II)

[0056] B 具有以下结构式 (III) 的结构：

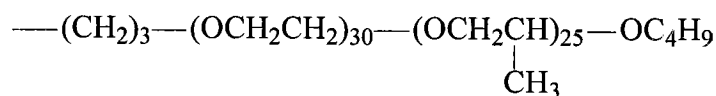
[0057]



(III)

[0058] 结构式 (III) 中 R 的结构式为下式 (IV)

[0059]



(IV)

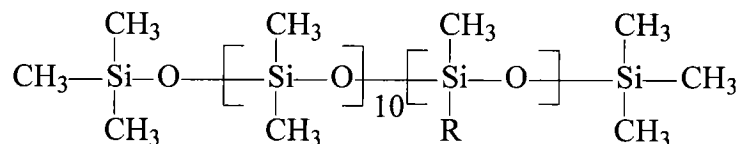
[0060] 该匀泡剂用于高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫的制品性能及效果经过检测见表 1。

[0061] 实施例 4

[0062] A 的重量百分比为 70%、B 的重量百分比为 30%

[0063] A 具有以下结构式 (I) 的结构：

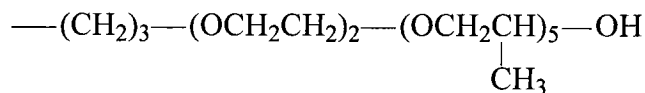
[0064]



(I)

[0065] 结构式 (I) 中 R 的结构式为下式 (II)

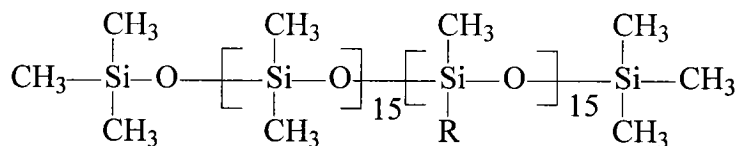
[0066]



(II)

[0067] B 具有以下结构式 (III) 的结构：

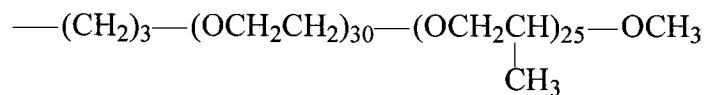
[0068]



(III)

[0069] 结构式 (III) 中 R 的结构式为下式 (IV)

[0070]



(IV)

[0071] 该匀泡剂用于高 MDI 体系聚氨酯高回弹泡沫的制品性能及效果经过检测见表 1。

[0072] 表 1 高回弹泡沫配方及泡沫制品性能

[0073]

原料 (质量分数)	No1	No2	No3	No4
TEP-330N	60	60	60	60
TPOP36-28	40	40	40	40
水	2.5	2.6	2.7	2.7
二乙醇胺	2.0	2.0	2.0	2.0
实施例 1 匀泡剂	1.0	----	----	----
实施例 2 匀泡剂	----	1.0	----	----
实施例 3 匀泡剂	----	----	1.0	----
实施例 4 匀泡剂	----	----	----	1.0
A-1	0.1	0.1	0.1	0.1
A-33	0.5	0.55	0.55	0.6
Wannate8001	59.6	55.2	50.4	44.1
TDI	----	3.7	7.2	11.3
异氰酸酯指数	1.05	1.05	1.05	1.05
制品性能				
密度 (kg/m <sup>3</sup> )	50.0	47.5	45.4	44.6
回弹 (%)	60	61	63	63

[0074] 备注:TEP-330N 和 TPOP36-28 为中国石化集团天津石化分公司聚醚多元醇产品; Wannate8001 为烟台万华聚氨酯股份有限公司改性 MDI 产品, NCO 含量为 28.5 ~ 29.5%。