

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>  
C08G 18/48



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00809013.0

[45] 授权公告日 2004 年 10 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1170867C

[22] 申请日 2000.6.6 [21] 申请号 00809013.0

[30] 优先权

[32] 1999. 6. 19 [33] DE [31] 19928156.4

[86] 国际申请 PCT/EP2000/005167 2000.6.6

[87] 国际公布 WO2000/078837 德 2000.12.28

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.14

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 J·霍夫曼 P·古普塔

M·迪特里希 H·拉贝

J·格雷宁 P·奥姆斯

审查员 李 丽

[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 邵 红

权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 3 页

[54] 发明名称 用聚醚多元醇生产的聚氨酯软泡沫

[57] 摘要

本发明涉及用多异氰酸酯和聚醚多元醇生产的聚氨酯软泡沫塑料及其制备方法, 该聚醚多元醇是在双金属氰化物(DMC)催化剂存在下制备的, 并且含有至少一个环氧乙烷-环氧丙烷混合嵌段。

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

1. 可通过多异氰酸酯与双金属氰化物催化制备的聚醚多元醇反应获得的聚氨酯软泡沫，该聚醚多元醇含有至少一个环氧乙烷-环氧丙烷混合嵌段，其数均分子量为 700~50,000 g/mol 并含有末端环氧丙烷嵌段。  
5
2. 权利要求 1 的聚氨酯软泡沫，其特征在于其为一种热固化成形泡沫。
3. 权利要求 1 的聚氨酯软泡沫，其特征在于其为一种块状泡沫。
4. 权利要求 3 的聚氨酯块状泡沫，其特征在于用于生产该种泡沫并由双金属氰化物催化制备的聚醚多元醇的环氧乙烷-环氧丙烷混合嵌段至少有 50 mol% 由聚氧化丙烯单元构成。  
10
5. 可通过多异氰酸酯与双金属氰化物催化制备的聚醚多元醇反应获得的聚氨酯软泡沫，其含有至少一个环氧乙烷-环氧丙烷混合嵌段并具有 700~50000 g/mol 的数均分子量，并含有末端 EO/PO 混合嵌段和 50 mol% 以上的伯 OH 基部分。  
15
6. 权利要求 5 的聚氨酯软泡沫，其特征在于其为一种冷固化成型泡沫。
7. 权利要求 5 的聚氨酯软泡沫，其特征在于其为一种块状泡沫。

## 用聚醚多元醇生产的聚氨酯软泡沫

本发明涉及用多异氰酸酯和聚醚多元醇生产的聚氨酯软泡沫塑料，  
5 该聚醚多元醇是在双金属氰化物（DMC）催化剂存在的条件下制备的，并且含有至少一个环氧乙烷-环氧丙烷混合嵌段，这里还涉及它们的制备方法。

聚氨酯软泡沫塑料的特点是受压时抗力小、开孔、通气和可逆性变形。聚氨酯软泡沫塑料的这种特点主要取决于生产这种泡沫所用聚醚多元醇、多异氰酸酯以及如催化剂和稳定剂等添加剂的结构。至于聚醚，  
10 官能度、链长以及所用环氧化物及由此产生的羟基基团的反应活性都对这种泡沫塑料的特性具有最大的影响。

聚醚多元醇的生产大部分是通过氧化烯烃在多官能的初始化合物上如醇、酸、胺等的碱催化加聚反应进行的（例如见 Gum, Riese 和 Ulrich  
15 （编者）：《反应聚合物》（Reaction Polymers），Hanser 出版社，慕尼黑，1992 年，75 - 96 页）。加聚反应结束后用一种很繁琐昂贵的方法，例如通过中和、蒸馏和过滤从聚醚多元醇中去除催化剂。必须特别小心地脱除长链聚醚中的催化剂残留物，因为否则在发泡过程中可能会发生不需要的副反应，例如生成聚三异氰酸酯。聚醚多元醇中的钾离子和钠  
20 离子残留量仅有几个 ppm。只有含极微量碱金属的聚醚多元醇才适合聚氨酯弹性体和聚氨酯软泡沫的生产。此外，碱催化生产的聚醚多元醇还有随链长增加而单官能聚醚（所谓一元醇）含量不断增加和官能度下降的缺点。

为了避开上述缺点，在聚氨酯弹性体领域推荐添加用双金属氰化物  
25 （DMC）催化剂生产聚醚多元醇，因而烯丙醚（一元醇）含量很低，而官能度较高。这样的生产方法自 20 世纪 60 年代即已有之（US - A 3427256，US - A 3427334，US - A 3427335）。不过这种生产方法的缺点是去除催化剂非常繁琐需要十分昂贵的费用。

在新近的专利申请（例如 EP - A 700949，EP - A 761708，WO 97/ 40086，  
30 WO 98/16310，DE - A 19745120，DE - A 19757574，DE - A 198102269）中描述了改良的高活性 DMC 催化剂，由于这种催化剂活性很高，添加量

甚微（催化剂浓度 $\leq 50$  ppm），以致于无需从聚醚多元醇中除去这种催化剂。与常规碱催化相比，用这种高活性 DMC 催化剂生产聚醚多元醇更为经济。这种产物可直接用于聚氨酯弹性体的生产。

然而缺点是常规、低分子的初始化合物如丙二醇、丙三醇和三羟甲基丙烷用 DMC 催化剂一般不能烷氧基化。因此，DMC 催化剂一般需要添加低聚丙氧基化初始化合物。该化合物是事先用上述低分子初始物例如经常规碱催化（多用 KOH），然后例如经中和、蒸馏和过滤等繁琐的加工处理制得的。

在德国专利申请 19817676.7 中描述了一种完全不用加工处理生产长链聚醚多元醇的方法。这种方法首先用元素周期表（根据 1970 年 IUPAC 公约）中第 IIIA 族金属的全氟化烷基磺酸盐（优选选用 Triflaten）催化获得预丙氧基化的初始化合物，而这种初始化合物无需除去催化剂和加工处理，用高活性 DMC 催化剂催化即转化为长链高分子聚醚多元醇。按这种路线可十分经济地生产长链聚醚多元醇。

缺点是这种通过高活性 DMC 催化剂催化而无需除去 DMC 催化剂十分经济生产的聚（氧化丙烯）多元醇不适合生产聚氨酯软泡沫。在软泡沫配方中使用这种聚醚多元醇会导致形成严重的龟裂。

现在发现，用 DMC 催化嵌入环氧乙烷/环氧丙烷混合嵌段获得的聚醚多元醇十分适合生产聚氨酯软泡沫。这种混合嵌段可直接加到预丙氧基化的初始化合物直至链的末端，也可在环氧丙烷嵌段嵌入后再添加。在这两种情况下都可添加一个末端环氧丙烷嵌段。

用这种聚醚多元醇生产聚氨酯软泡沫，也无需再加含填料的多元醇，如聚合物多元醇（苯乙烯-丙烯腈共聚物）或聚脲分散多元醇等，无需改性多异氰酸酯如脲基甲酸酯-多异氰酸酯、缩二脲-多异氰酸酯。在这里微量的催化剂没有负面影响。

因此本发明的对象是用多异氰酸酯和长链的聚醚多元醇制备聚氨酯软泡沫，该聚醚多元醇是用 DMC 催化而无需除去催化剂生产的，含有至少一个环氧乙烷-环氧丙烷混合嵌段，并且数均分子量为 700~15000 g/mol，这里还涉及它们的制备方法。

正如在 Justus Liebig's 化学年报 (Annalen der Chemie) 562 (1949) 75 页描述的，脂族多异氰酸酯、环脂族多异氰酸酯、芳脂族多异氰酸酯、芳族多异氰酸酯和杂环多异氰酸酯都适合作多异氰酸酯，例如它们的通

式为



式中

$n$  指 2~4 的一个整数, 尤其是 2, 而

- 5  $Q$  指一个 2~18 个碳原子, 尤其是 6~10 个碳原子的脂族烃基, 一个 4~15 个碳原子, 尤其是 5~10 个碳原子的环脂族烃基, 一个 6~15 个碳原子, 尤其是 6~13 个碳原子的芳烃基, 或者一个 8~15 个碳原子, 尤其是 8~13 个碳原子的芳脂族烃基。

- 正如在 DE-OS 2832253 中描述的多异氰酸酯是优选的。一般特别优  
10 选使用技术上易行的多异氰酸酯, 例如 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物 (“TDI”)、聚苯-聚亚甲基多异氰酸酯, 诸如用苯胺-甲醛缩合尔后经光气化制得 (“粗 MDI”) 以及含碳(化)二亚胺基团、氨基甲酸酯基团、脲基甲酸酯基团、异氰脲酸酯基团、尿素基团或缩二脲基团的多异氰酸酯 (“改性多异氰酸酯”) 之类, 尤其  
15 是那些由 2,4-和/或 2,6-甲苯二异氰酸酯或者由 4,4'-和/或 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯衍生的改性多异氰酸酯。

在按本发明的方法中使用的长链聚醚多元醇的制备是通过在具有活性氢原子的初始化合物上 DMC 催化氧化烯的加聚反应进行的。

- 适合的 DMC 催化剂基本上是已知的, 并且在上述的现有技术中已做了充分描述。优选选用改性的高活性 DMC 催化剂, 例如在 BP-A 700949、  
20 BP-A 761708、WO 97/40086、WO 98/16310、DE-A 19745120、DE-A 19757574 和 DE-A 198102269 中所描述的。BP-A 700949 中描述的高活性 DMC 催化剂是一个典型例子。这种高活性 DMC 催化剂除了含有一种双金属氧化物化合物 (例如六氟合钴酸锌 (III)) 和一种有机络合物配位体 (例如叔丁醇) 外, 还含有一种数均分子量大于 500 g/mol 的聚醚。

- 优选选用 (数均) 分子量为 18~2,000 g/mol 和具有 1~8 个羟基基团的化合物作为具有活性氢原子的初始化合物。可作为例子的有: 丁醇、  
乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、双酚 A、三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、山梨醇、蔗糖、降解  
30 的淀粉或水。

使用事先由上述低分子初始物制备的具有活性氢原子的这类初始化合物有更多的优点, 同时会产生 (数均) 分子量为 200~2,000 g/mol 的

低聚烷氧基化产物。优选选用有 1~8 个羟基基团的低聚丙氧基化初始化合物, 特别优选有 2~6 个羟基基团和(数均)分子量为 200~2,000 g/mol 的低聚丙氧基化初始化合物。

5 制备这种用低分子初始物生成的低聚丙氧基化初始化合物, 例如可用常规碱催化(例如用 KOH), 然后例如再用中和、蒸馏和过滤等加工处理, 或者象在德国专利申请 19817676.7 中描述的用元素周期表(根据 1970 年 IUPAC 公约)中第 IIIA 族金属的全氟化烷基磺酸盐催化而无需再接着除去催化剂。

10 然后用高活性 DMC 催化剂进行进一步烷氧基化。按照本发明, 这种预丙氧基化初始化合物通过 DMC 催化要么与一个重量比为 2/98 至 90/10 的 EO/PO 混合嵌段反应, 要么进一步丙氧基化, 然后再或是与一个重量比为 2/98 至 90/10 的 EO/PO 混合嵌段反应, 或是首先与一个重量比为 2/98 至 90/10 的 EO/PO 混合嵌段反应和在末端再加一个 PO 嵌段, 或者进一步丙氧基化, 然后与一个重量比为 2/98 至 90/10 的 EO/PO 混合嵌段反应和  
15 末端再加一个 PO 嵌段。

DMC 催化的烷氧基化一般在 20℃~200℃进行, 优选 40℃~180℃, 特别优选 50℃~150℃。此反应可在总压为 0.001~20 bar 进行。加聚反应可在本体中或惰性有机溶剂如甲苯和/或 THF 中进行。溶剂的量通常视要生产的聚醚多元醇的量为 10~30 wt%。加聚反应可用连续或间歇  
20 法, 例如分批或半分批法进行。

进行反应的 EO/PO 混合嵌段的重量比为 2/98 至 90/10, 优选 5/95 至 80/20。DMC 催化形成的 EO/PO 混合嵌段及纯 PO 嵌段的长度为 1 至 1,000 个氧化烯单元, 优选 2 至 500 个氧化烯单元, 特别优选 3 至 200 个氧化烯单元。

25 如果通过 DMC 催化制备的聚醚多元醇带有一个末端 EO/PO 混合嵌段, 那么环氧乙烷/环氧丙烷混合物 EO: PO 重量比为 40: 60 至 95: 5 较好, 优选 EO: PO 重量比为 50: 50 至 90: 10, 特别优选 EO: PO 重量比为 60: 40 至 90: 10。在这种聚醚多元醇中, 伯位的 OH 基团的比例优选 40~95 mol%, 特别优选 50~90 mol%; 聚醚多元醇的氧化乙烯单元总含量优选 > 25 wt%, 特别优选 > 30 wt%, 最优选 > 35 wt%。  
30

按照本发明用于聚氨酯软泡沫生产的长链聚醚多元醇的数均分子量为 700~50000 g/mol, 优选 1000~30000 g/mol, 特别优选 1500~20000

g/mol.

相对于欲制备的聚醚多元醇的量,高活性 DMC 催化剂的浓度为 5~100 ppm, 优选 10~75 ppm, 特别优选 15~50 ppm。由于这种催化剂的浓度极低, 所产的聚醚多元醇无需除去催化剂即可用于聚氨酯泡沫的生产, 而对产品质量无不良影响。

除了上述用 DMC 催化而无需除去催化剂生产的长链聚醚多元醇外, 其他含羟基基团的化合物(多元醇)也可用于生产本发明的聚氨酯软泡沫所用的多元醇配方。对于这种本已熟知的多元醇, 例如在 Gum, Riese 和 Ulrich (编者): 《反应聚合物》(Reaction Polymers), Hanser 出版社, 慕尼黑, 1992, 66~96 页和 G. Oertel (编者): 《塑料手册 (Kunststoffhandbuch), 第 7 卷, 聚氨酯(Polyurethanes)》, Hanse 出版社, 慕尼黑, 1993, 57~75 页中就有详细的描述。在上述文献引文以及 US-A 3652639、US-A 4421872 和 US-A 4310632 中有适合的多元醇例子。

15 优选所用的多元醇有聚醚多元醇(尤其是聚(氧化烯)多元醇)和聚酯多元醇。

制备聚醚多元醇可按已知方法, 优选在具有活性氢原子的多官能初始化合物如醇或胺上碱催化氧化烯的加聚反应。可例举的例子有: 乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、己二醇、双酚 A、三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、山梨醇、蔗糖、降解淀粉、水、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、苯胺、苄胺、o-和 p-甲苯胺、 $\alpha$ ,  $\beta$ -萘胺、氨、乙二胺、丙二胺、1,4-丁二胺、1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5-和/或 1,6-己二胺、o-, m-和 p-苯二胺、2,4-和 2,6-甲苯二胺、2,2'-, 2,4-和 4,4'-二氨基二苯甲烷和二乙二胺。

25 环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷及其混合物可优选作为氧化烯使用。通过烷氧基化进行聚醚链合成只用一种单体环氧化物, 但以总体统计或嵌段方式可实现用两种或三种不同的单体环氧化物。

有关这种聚醚多元醇的生产方法在《塑料手册 (Kunststoffhandbuch), 第 7 卷, 聚氨酯(Polyurethanes)》、《反应聚合物》(Reaction Polymers) 以及例如在 US-A 1922451、US-A 2674619、US-A 1922459、US-A 3190927 和 US-A 3346557 中有描述。

聚酯多元醇的生产方法也同样是众所周知的, 例如在以上提到的两

种文献（《塑料手册（Kunststoffhandbuch），第7卷，聚氨酯（Polyurethanes）》、《反应聚合物》（Reaction Polymers））中有描述。聚酯多元醇一般用多官能羧酸及其衍生物，例如酰基氯或酸酐，与多官能羟基化合物缩聚而成。

- 5 可作为多官能羧酸用的例如有：己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、草酸、丁二酸、戊二酸、壬二酸、癸二酸、富马酸或马来酸。

- 10 可作为多官能羟基化合物用的例如有：乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,12-十二烷二醇、新戊二醇、三羟甲基丙烷、三羟乙基丙烷或丙三醇。

另外还可通过内酯（例如己内酯）与作为初始物的二醇和/或三醇进行开环聚合生产聚酯多元醇。

- 15 此外，生产本发明的聚氨酯软泡沫可添加交联成分。可用作这种交联剂的例如有：二乙醇胺、三乙醇胺、丙三醇、三羟甲基丙烷（TMP）、这种交联化合物与有OH数 $< 1,000$ 的环氧乙烷和/或环氧丙烷的加合物，或者数均分子量 $\leq 1,000$ 的二醇。其中特别优选的是三乙醇胺、丙三醇、TMP或低分子量EO和/或PO加合物。

- 20 另外还可以添加人们熟悉的助剂、添加剂和/或阻燃剂作为其他成分。这里的助剂特别指本为已知的催化剂和稳定剂。例如三聚氰胺可作为阻燃剂。

- 25 同样任选加入的催化剂也是已经熟知的。可作为例子的有：叔胺，如三乙胺、三丁胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、五甲基二乙三胺和较高的同系物（DE-A 2624527和DE-A 2624528）、1,4-二氮杂-双环[2,2,2]辛烷、N-甲基-N'-二甲氨基乙基哌嗪、双（二甲氨基烷基）哌嗪（DE-A 2636787）、N,N-二甲苄胺、N,N-二甲基环己胺、N,N-二乙基苄胺、双（N,N-二乙氨基乙基）己二酸酯、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺、N,N-二甲基- $\beta$ -苄基-乙胺、1,2-二甲基咪唑、2-甲基咪唑、单环和双环脒（DE-A 1720633）、  
30 双（二烷基氨基）烷基醚（US-A 3330782、DE-A 1030558、DE-A 1804361和DE-A 2618280）以及按照DE-A 2523633和DE-A 2732292的带有酰胺基团（主要是甲酰胺基团）的叔胺。还可用源自仲胺如二甲胺，已知



的曼尼希碱和醛类尤其是甲醛，或者酮类如丙酮、甲基乙酮或环己酮和酚类如苯酚、壬基苯酚或双酚作为催化剂。与异氰酸酯基团相比，有活性氢原子、可作为催化剂使用的叔胺例如有三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基-二乙醇胺、N-乙基-二乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、它们与氧化烯的如环氧丙烷和/或环氧乙烷反应产物以及按照 DE-A 2732292 的仲-叔胺。可作催化剂的还有具有碳-硅键的硅烷胺，例如正如在 DE-A 1229290 中描述的，例如 2,2,4-三甲基-2-硅烷吗啉和 1,3-二乙基-氨基甲基四甲基二硅氧烷。可考虑用作催化剂的还有含氮的碱如氢氧化四烷基铵，还有氢氧化碱金属如氢氧化钠、苯酚碱金属盐如苯酚钠或者碱金属的醇盐如甲醇钠。六氢化三嗪也可用作催化剂（DE-A 1769043）。NCO 基团与 Zerewitinoff 活性氢原子之间的反应也可用内酰胺和氮杂内酰胺大力加快，从而首先生成内酰胺与带有酸式氢化合物的一种缔合物。这种缔合物及其催化作用在 DE-A 2062286、DE-A 2062289、DE-A 2117576、DE-A 2129198、DE-A 2330175 和 DE-A 2330211 中有描述。按照本发明，有机金属化合物尤其是有机锡化合物也可用作催化剂。可用的有机锡化合物，除了含硫的锡化合物如二-正-辛基硫醇锡（DE-A 1769367；US-A 3645927），可优选考虑锡（II）的羧酸盐如醋酸锡（II）、辛酸锡（II）、乙基己酸锡（II）和月桂酸锡（II）以及锡（IV）化合物，例如二丁基氧化锡、二丁基二氯化锡、二丁基二乙酸锡、二丁基二月桂酸锡、二丁基马来酸锡或二辛基二乙酸锡。当然上述的所有催化剂可以混合物方式使用。其中特别有意义的是有机金属化合物与脒、氨基吡啶或胍基吡啶合用（DE-A 2434185、DE-A 2601082 和 DE-A 2603834）。正如在 DE-A 4218840 中描述的所谓高分子催化剂也可作为催化剂使用。这种催化剂是（数均）分子量为 92~1000 的三官能或多官能醇与内羧酸酐的反应产物，其存在形式为碱金属盐。（以统计均数来看）这种反应产物至少有 2 个羟基，最好有 2~5 个羟基，和至少有 0.5 个羧酸盐基团，最好有 1.0~4 个羧酸盐基团，其中羧酸盐基团的反荷离子是碱金属阳离子。正如从羧酸盐基团含量可以看出，这种初始物的“反应产物”可以是纯的反应产物与过量醇的混合物。适合生产这种反应产物的多元醇例如有：丙三醇、三羟甲基丙烷、山梨醇、季戊四醇、这些多元醇的混合物、醇类与（数均）分子量为 92~1,000 的这种多元醇或者这种醇混合物的烷基化的产物，在烷氧基化时加入环氧

丙烷和/或环氧乙烷的顺序随便或以混合物方式加入，但优选是只加环氧丙烷。适合生产这种反应产物的羧酸酐例如有：马来酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、均苯四酸二酐或这些酐的任意混合物。特别优选使用马来酸酐。可用的催化剂的其他代表物以及这些催化剂的详细作用方式在 Vieweg 和 Hochtlen (编者)：《塑料手册 (Kunststoffhandbuch)》，VII 卷, Carl - Hanser 出版社, 慕尼黑, 1966, 96 - 102 页有描述。

一般催化剂的投入量相对于至少有两个对异氰酸酯具有反应能力氢原子的化合物的总量约为 0.001 - 10 wt %。

其他可能投加的添加物是表面活性添加物如乳化剂和泡沫稳定剂。可作为乳化剂的例如有蓖麻子油磺酸的钠盐或含胺的脂肪酸盐如油酸二乙胺或硬脂酸二乙醇胺。磺酸的碱金属盐或铵盐，例如十二烷基苯磺酸的碱金属盐或铵盐或二萘基甲烷磺酸的碱金属盐或铵盐，或脂肪酸如蓖麻子油酸的碱金属盐或铵盐，或者聚合脂肪酸的碱金属盐或铵盐，也可共用作表面活性添加剂。

用作泡沫稳定剂的优选是聚醚硅氧烷，尤其是水溶性的聚醚硅氧烷。这种化合物一般是通过环氧乙烷和环氧丙烷的一种共聚物与一种聚二甲基硅氧烷基团结合而成。这种泡沫稳定剂例如在 US - A 2834748、US - A 2917480 和 US - A 3629308 中有描述。最有意义的是符合 DE - A 2558523 的通过脲基甲酸基团有许多分支的聚硅氧烷 - 聚氧化烯共聚物。

其他可能的添加剂有反应延缓剂，例如酸性反应物质如盐酸或有机酰基卤，还有已知的微孔调控剂 (cell regulator)，例如石蜡或脂肪醇或二甲基聚硅氧烷，以及本已熟知的颜料、染料和阻燃剂，如三氯磷酸乙酯、磷酸三甲苯酯或磷酸铵和多磷酸铵。此外还有抗老化和耐气候性影响的稳定剂、增塑剂以及具有抑制真菌和抑制细菌作用的物质及填充剂如硫酸钡、硅藻土、炭黑或沉淀碳酸钙。

按照本发明可任选共同使用的表面活性添加剂和泡沫稳定剂的其他例子，以及微孔调控剂、反应延缓剂、稳定剂、阻燃剂、增塑剂、染料和填充剂，以及具有抑制真菌和抑制细菌作用的物质及这些添加剂的使用和作用方式，在 Vieweg 和 Hochtlen (编者)：《塑料手册 (Kunststoffhandbuch)》，VII 卷, Carl - Hanser 出版社, 1966, 103 - 113 页有描述。

聚氨酯泡沫塑料生产中所有已知的发泡剂都可任选作为投用的发泡剂。可作为有机发泡剂用的例如有：丙酮，醋酸乙酯，卤代烷烃如二氯甲烷、氯仿、1,1-二氯乙烷、1,1-二氯乙烯、一氟三氯甲烷、二氟氯甲烷、二氟二氯甲烷，此外还有丁烷、乙烷、庚烷或二乙基醚。可作为无机发泡剂的例如有空气、CO<sub>2</sub> 或 N<sub>2</sub>O。还可通过投加在高于室温的温度而分解的气体，例如氮，可分解的化合物，如偶氮化合物-偶氮二甲酰胺或偶氮异丁腈，从而实现发泡作用。特别优选的发泡剂是含氢的氟烷 (HFCKW's) 以及低烷烃如丁烷、戊烷、异戊烷、环戊烷、己烷、异己烷，还任选使用这些物质的相互混合物和/或加水混合物。发泡剂的其他例子及详细使用情况在 Vieweg 和 Hochtlen (编者)：《塑料手册 (Kunststoffhandbuch)》，VII 卷，Carl-Hanser 出版社，慕尼黑，1966，108 页及下页、453 页及下页和 507 页及下页有描述。不过，作为单一的发泡剂优选选用水或 CO<sub>2</sub>。

实施本发明的方法，按照本身已知的一步法、预聚合法或半预聚合法，就能使反应组分进行反应，优选选用 US-2764565 中描述的机械设备。按照本发明还可以使用的生产设备的详细情况在 Vieweg 和 Hochtlen (编者)：《塑料手册 (Kunststoffhandbuch)》，VII 卷，Carl-Hanser 出版社，慕尼黑，1966，121-205 页中有描述。

按照本发明生产泡沫塑料，发泡也可在封闭的模具中进行。这样就需要将反应混合物加入一模具。模具材料可以是金属，如铝，或塑料，如环氧树脂。具有发泡性质的反应混合物在这种模具中发泡并形成。成型发泡的实施可使成型件表面带有微孔结构；也可使型件有一完整表皮和一多孔柱心。按照本发明可以这样发泡，即向模具中加的发泡性反应混合物的量正好使生成的泡沫充满模具；或者向模具中加的发泡性反应混合物的量也可超过使生成的泡沫充满模具所需要的量。后者是所谓的“加料超量”生产法，例如在 US-PS 3178490 和 US-3182104 中就有这种生产法。

用模具发泡生产方法，在许多情况下都用已知的“外脱模剂”，如硅油；也可以用所谓的“内脱模剂”，有时也和外脱模剂混合使用，DE-OS 2121670 和 DE-OS 2307589 中就有这方面的例子。

当然也可以用块状发泡或按熟知的双传送带法 (见《塑料手册 (Kunststoffhandbuch)》，VII 卷，Carl-Hanser 出版社，慕尼黑，

维也纳, 第3版, 1993, 148页) 生产泡沫塑料。

泡沫塑料可按不同的块状泡沫塑料工艺方法或在模具中生产。按照本发明, 生产块状泡沫塑料优选使用下述聚醚多元醇, 即含有 PO 部分至少为 50 mol%, 优选至少为 60 mol% 的 EO/PO 混合嵌段的聚醚多元醇;

- 5 另外这种聚醚多元醇也可再含有末端 PO 嵌段。若生产极软的泡沫, 则应投加含有其氧化乙烯单元比例较大的 EO/PO 混合嵌段的聚醚多元醇; 最好是伯位 OH 基比例较高的多元醇 (优选至少 40 mol%, 特别优选至少 50 mol%)。这种聚醚多元醇可与常规生产的具有高比例伯位 OH 基的多元醇合用。生产热固化成形泡沫优选选用至少有一个内 EO/PO 混合嵌段和一个
- 10 一个末端 PO 嵌段的聚醚多元醇; 而生产冷固化成形泡沫特别是有一末端 EO/PO 混合嵌段和 40 mol% 以上, 尤其是 50 mol% 以上的伯位 OH 基组分的聚醚多元醇证明是特别合适的。

### 实施例

- 15 DMC - 催化剂的制备 (按照 EP - A 700949)。

将含有 12.5 g (91.5 mmol) 氯化锌和 20 ml 蒸馏水的水溶液于强烈搅拌下 (24000 转/min) 加到含 4 g (12 mmol) 六氟合钴酸钾和 70 ml 蒸馏水的溶液中。然后立即将 50 g 叔丁醇和 50 g 蒸馏水构成的混合物加入上述悬浮液中, 接着强烈搅拌 10 min (24000 转/min)。然后加入

20 1 g 平均分子量为 2000 的聚丙二醇、1g 叔丁醇和 100 g 蒸馏水构成的混合物并且搅拌 3 min (1000 转/min)。过滤分离固体物, 然后将 70 g 叔丁醇、30 g 蒸馏水和 1 g 上述聚醚的混合液搅拌 10 min (10000 转/min), 再次过滤。最后将 100 g 叔丁醇和 0.5 g 上述聚醚的混合液再搅拌 10 min (10000 转/min)。过滤后将这种催化剂置于 50℃ 和常压下干燥至恒重。

- 25 干燥粉状催化剂的收率为 6.23 g

元素分析和热重量分析:

钴 = 11.6 wt%, 锌 = 24.6 wt%, 叔丁醇 = 3.0 wt%, 聚醚 = 25.8 wt%

### 聚醚多元醇的制备

- 30 实施例 1

将在 Yttriumtriflat 催化下 (100 ppm) 用丙三醇和环氧丙烷制备的不除催化剂的 746.7 g 聚(氧化丙烯)三醇初始化合物 (OH 数 = 431 mg

KOH/g) 和 0.6 g DMC 催化剂 (100 ppm, 对欲制备的长链多元醇的量而言) 在保护气体 (氮) 存在下加入到 10 L 的压力玻璃烧瓶中, 并于搅拌下加热至 105℃。接着将环氧丙烷 (约 100 g) 一次投入直至总压力达 1.5 bar。当观察到压力加速下降时再加环氧丙烷。压力加速下降表示催化剂  
5 被激活。接着在 1.5 bar 的稳定总压下连续加入剩余的环氧丙烷 (3408.4 g)。完全加完环氧丙烷并于 105℃ 补充反应 5 h 后, 于 100~110℃ 以一个混合嵌段加入 581.6 g 环氧乙烷和 1163.2 g 环氧丙烷。补充反应 5 h 后, 挥发性部分于 105℃ (1 mbar) 馏出, 接着冷却至室温, 并加 6 g 抗氧化剂 (3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯, BHT)。

10 所得长链聚醚多元醇的 OH 数为 54.7 mg KOH/g 和双键量为 7 mmol/kg。

### 实施例 2

同实施例 1, 但用 1182.0 g 环氧丙烷, 一个 581.6 g 环氧乙烷和 2326.5  
15 g 环氧丙烷的混合嵌段及一个 1163.2 g 环氧丙烷的末端嵌段。

产物的 OH 数为 54.4 mg KOH/g 和双键量为 7 mmol/kg。

### 实施例 3

在保护气体 (氮) 下将在 KOH 催化下用 TMP 和环氧丙烷制备的 872.7  
20 g 聚 (氧化丙烯) 三醇初始化合物 (OH 数 = 380 mg KOH/g) 和 0.3g DMC 催化剂 (50 ppm, 对欲制备的长链多元醇的量而言) 加到一个 10 L 压力玻璃烧瓶中, 并于搅拌下加热至 105℃。接着于 1.5 bar 的稳定总压下连续加入环氧丙烷 (541.3 g) 和环氧乙烷 (4586.0 g) 的混合物。补充反应 5 h 后, 挥发性部分于 105℃ (1 mbar) 蒸出, 然后冷却至室温并  
25 加 6 g 抗氧化剂 (3,5-二叔丁基-4-羟基甲苯, BHT)。

所得长链聚醚多元醇的 OH 数为 58.5 mg KOH/g 和双键量为 2 mmol/kg。

### 实施例 4

30 同实施例 3, 但有一个 4614.6 g 环氧丙烷和 512.7 g 环氧乙烷构成的混合嵌段。

所得长链聚醚多元醇的 OH 数为 58.1 mg KOH/g 和双键量为 7

mmol/kg.

### 实施例 5

同实施例 3, 但有一个 3589.1 g 环氧乙烷和 1538.2 g 环氧丙烷构成的混合嵌段。

产物的 OH 数为 59.1 mg KOH/g 和双键量为 2 mmol/kg.

### 实施例 6

同实施例 3, 但有一个 1719.8 g 环氧乙烷和 3407.5 g 环氧丙烷的混合嵌段。

产物的 OH 数为 58.5 mg KOH/g 和双键量为 4 mmol/kg.

### 对比例 1

在保护气体下将在 Yttriumtriflat 催化下 (100 ppm) 用丙三醇和环氧丙烷制备而没有除去催化剂的 746.7 g 聚(氧化丙烯)三醇初始化合物 (OH 数 = 431 mg KOH/g) 和 0.6 g DMC 催化剂 (100 ppm, 对欲制备的长链多元醇的量而言) 加到一个 10 L 压力玻璃烧瓶中, 并在搅拌下加热至 105℃。然后将环氧丙烷 (约 100 g) 一次加入直到总压力达到 1.5 bar。当观察到压力迅速下降时再加环氧丙烷。压力迅速下降表明催化剂被激活。然后在 1.5 bar 稳定压力下连续加入剩余的环氧丙烷 (5153.3 g)。在完全加完环氧丙烷和于 105℃ 补充反应 5 h 后, 于 105℃ (1 mbar) 蒸出挥发性部分, 然后冷却至室温。

所获长链聚醚多元醇的 OH 数为 54.4 mg KOH/g 和双键量为 10 mmol/kg.

### 聚氨酯软泡沫的制备

#### 软成形泡沫:

#### 自由发泡

##### a) 冷固化成形泡沫

按照配方的预定参数在实验室高速天枰上称量多元醇的配料。将相应的聚醚 (也可能是聚醚混合物) 灌到预先制作的实验室常用的硬纸板杯中并加热至 25℃。晃动数次后按照配方规范说明投加各种必要的添加

剂。在多元醇配料加热至 25℃后，用 LM-34 搅拌器以最大转数（4200 转/min）搅拌 30 秒，使样品充分混匀和充气均匀。这时注意搅拌器托架不要触及容器的薄底。

5 加热至 25℃的异氰酸酯/异氰酸酯混合物装在合适的烧杯中按照物料量要求在实验室高速天秤上称量。将这样称好的异氰酸酯加到装有聚醚配料的反应容器中。这时注意异氰酸酯组分的流出时间约为 3 秒。然后用 LM-34 搅拌器（4200 转/min）对反应容器中的组分进行搅拌。当这种混合物开始成为乳膏状（开始增长）时，立即将反应混合物的一部分移入一个用木盒固定好的小纸袋中。

10 起动时间是从混合开始至明显可见的反应开始这段时间。

凝结时间（“抽丝时间”）是衡量聚合物生成反应的尺度。这可用一细小的圆木棒在临近凝结时刻（经验值）反复插入增长的反应混合物中。从混合开始到能在小圆木棒上抽出丝来（TDI 或 TDI/MDI 体系）或起泡（MDI 体系）或反应混合物粘着在小圆木棒上之时视为凝结时间。

15 从混合开始到垂直泡沫膨胀到最大程度之间的时间视为发泡时间。

#### b) 热固化成形泡沫

20 聚醚、水、活性剂和稳定剂混合 30 秒（LM-34 搅拌器，4200 U/min），然后称量交联剂（辛酸锡 SO）并将交联剂与反应混合物混合。之后将计算过的异氰酸酯加入装有聚醚配料的反应容器中。这时注意异氰酸酯组分流出现时间约为 3 秒。接着用 LM-34 搅拌器在反应容器中搅拌这种异氰酸酯组分（4200 转/min）。

当这种混合物开始成为乳膏状（开始增长）时，立即将反应混合物的一部分移入一个用木盒固定好的小纸袋中。

起动时间是从混合开始至有明显可见的反应开始这段时间。

25 发泡时间：从混合开始到垂直泡沫膨胀到最大程度之间的时间视为发泡时间。对热固化成形可观察到有气泡。

发泡时间结束后 30 秒将小纸袋放在加热到 150℃的烘箱中。停留 5 min。

#### 30 固化成形部分（冷固化成形泡沫）

将反应混合物转入一模具（模具温度 50~60℃），模具内有常用的脱模剂。模具加盖密封，移入一压力机或封闭容器中，以抵抗泡沫压力，

并使模具封闭。5 min 后除去盖子，并对泡沫塑料进行机械性压缩（如用手、用冲压机或滚筒，或通过减压）直到泡沫成为开孔状（不收缩）。

### 固化成形部分（热固化成形泡沫）

- 5 将反应混合物移入一模具中（模具温度 40~45℃），模具用一个带孔的盖子封闭。

发泡时间（气泡）结束后 30 s 将模具置于加热至 150℃ 的烘箱中。停留 15 min。

- 10 脱模后用脱模剂（Acmos<sup>®</sup> 32-574, Acmos Chemie GmbH & Co., D - 28199 Bremen）喷入热模具中。

### 对比例 2

100 重量份	对比例 1 中聚醚的
3.0 重量份	水
0.5 重量份	硅酮稳定剂 (OS <sup>®</sup> 15, Th. Goldschmidt AG, D - 45127 Essen)
0.1 重量份	N, N'-二甲基乙醇胺 (DMEA)
0.05 重量份	胺催化剂 (Niax <sup>®</sup> A1, Fa. Witco Osi)
0.34 重量份	辛酸锡
35.6 重量份	甲苯二异氰酸酯 (65 wt% 2,4-异构体、35 wt% 2,6-异构体; Desmodur <sup>®</sup> T65, Bayer AG)

充分混合并且发泡成泡沫塑料。这种块体有水平内龟裂，可用改变锡催化剂的投量（0.24~0.38 重量份）或者通过 NCO/OH 比（特征值 102-108）

- 15 校正之。



实施例 7

100 重量份	实施例 4 中聚醚的
4.0 重量份	水
0.4 重量份	硅酮稳定剂 (OS <sup>®</sup> 25, Th. Goldschmidt AG, D - 45127 Essen)
0.1 重量份	DMEA
0.05 重量份	胺催化剂 (Niax <sup>®</sup> A1, Fa. Witco Osi)
0.18 重量份	辛酸锡
51.2 重量份	甲苯二异氰酸酯(80 wt% 2,4-异构体、20 wt% 2,6-异构体; Desmodur <sup>®</sup> T80, Bayer AG)

充分混合并发泡成一泡沫塑料块体。得到无裂缝微孔结构均匀的开孔泡沫塑料。

5

实施例 8

100 重量份	实施例 6 中聚醚的
4.0 重量份	水
0.4 重量份	硅酮稳定剂 (OS <sup>®</sup> 25, Th. Goldschmidt AG, D - 45127 Essen)
0.1 重量份	DMBA
0.05 重量份	胺催化剂 (Niax <sup>®</sup> A1, Fa. Witco Osi)
0.18 重量份	辛酸锡
51.2 重量份	Desmodur <sup>®</sup> T65

充分混合并发泡成一泡沫塑料块体。得到微孔结构均匀无龟裂的泡沫塑料。

10

实施例 9

为了达到超软质量的配方中，以实施例 5 中的聚醚作为与一种常用活性聚醚的混合物进行发泡：

75 重量份	实施例 5 中聚醚的
25 重量份	一种 OH 数为 35 mg KOH/g 和伯位 OH 基 > 80 mol% 的三官能聚醚的 (Desmophen® 3900 I, Bayer AG)
3.50 重量份	水
0.8 重量份	硅酮稳定剂 (OS® 15, Th. Goldschmidt AG, D - 45127 Essen)
0.7 重量份	DMEA
0.25 重量份	胺催化剂 (催化剂 33LV, Fa. Air Products GmbH, D - 45527 Hattingen)
2.0 重量份	TCP (三氯磷酸丙酯)
45.4 重量份	Desmodur® T80

充分混合并发泡成一泡沫塑料块体。得到微孔结构均匀的极软弹性无龟裂泡沫塑料。

#### 实施例 10

100 重量份	实施例 2 中聚醚的
3.0 重量份	水
0.8 重量份	硅酮稳定剂 (OS® 22, Th. Goldschmidt AG, D - 45127 Essen)
0.1 重量份	DMEA
0.05 重量份	胺催化剂 (Niax® A1, Fa. Witco Osi)
0.18 重量份	辛酸锡
40.5 重量份	Desmodur® T80

充分混合并发泡成一个泡沫塑料块体。得到一种无龟裂的泡沫塑料。

#### 5 实施例 11 (冷自由发泡)

配方:

50.0 重量份	实施例 1 中聚醚的
50.0 重量份	OH 数为 28 mg KOH/g 和伯位 OH 基 > 80 mol% 的一种三官能聚醚的 (Desmophen® VP PU 10WF22, Bayer AG)

3.6 重量份	水
0.15 重量份	胺催化剂 (Niax <sup>®</sup> A1, Fa. Witco Osi)
0.4 重量份	胺催化剂 (催化剂 33LV, Fa. Air Products GmbH, D-45527 Hattingen)
1.25 重量份	二乙醇胺
0.50 重量份	硅酮稳定剂 (Tegostab <sup>®</sup> B 8708, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
62.8 重量份	有高分子组分和 NCO 含量为 32.3 wt% 的含高单体的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (VP PU Desmodur <sup>®</sup> 3230, Bayer AG)

获得质量良好的自由泡沫体。

#### 实施例 12 (热固化成形泡沫)

配方:

100.0 重量份	实施例 2 中聚醚的
3.5 重量份	水
0.05 重量份	辛酸锡
0.15 重量份	胺催化剂 (Niax <sup>®</sup> A1, Fa. Witco Osi)
1.0 重量份	硅酮稳定剂 (Tegostab <sup>®</sup> B 4900, Th. Goldschmidt AG, D-45127 Essen)
62.8 重量份	Desmodur <sup>®</sup> T80

5 获得质量良好的固化成形泡沫塑料。用图 1~3 描述的仪器测量泡沫对气流的阻力测定泡沫的透气性。

10 这种仪器由一个内径 36 mm、刻度为 0~350 mm 的玻璃量筒和一个内径 7 mm 的内管构成。内管顶端成一 T 形，在该部件的一侧连着一个供气管，而其另一侧则连着一个带有测量头的软管。测量头的软管内径为 12 mm，长 1.80 m。玻璃量筒底部是封闭的，可通过向背后连接的漏斗充水。这种测量仪通过两个旋塞阀、一个减压阀和一个适当长和适当直径的软管连在一个压缩空气源上，减压阀调在约 2.0 bar。该玻璃容器充入蒸馏水至弯月面下沿的 H<sub>2</sub>O-Std (小时) 刻度。然后拧开旋塞阀 1，使旋塞阀 2 上的流速发生改变，一直到内柱弯月面下沿的 0 mm 刻度，这

样就可调到 100 mm 水柱的预压。待调好预压后将没有压力的测量头放在样品上，并读出内管水柱的高度。这个高度就等于样品的气流阻力。

测得如下数值：泡沫核心的气流阻力：100 mm 水柱；带皮泡沫的气流阻力：300 mm 水柱。

#### 5 实施例 13 (热固化成形泡沫)

配方：

100.0 重量份	实施例 1 中聚醚的
3.5 重量份	水
0.15 重量份	胺催化剂 (Niax <sup>®</sup> A1, Fa. Witco Osi)
0.10 重量份	辛酸锡
0.50 重量份	硅酮稳定剂 (Tegostab <sup>®</sup> B 4900, Th. Goldschmidt AG, D - 45127 Essen)
40.6 重量份	Desmodur <sup>®</sup> T80

获得质量良好的固化成形泡沫塑料。按照实施例 12 描述的方法测量了样品的气流阻力。测得以下数值：泡沫核心的气流阻力：50 mm 水柱；带皮泡沫的气流阻力：160 mm 水柱。

#### 10 实施例 14 (热固化成形泡沫)

30.0 重量份	实施例 1 中聚醚的
70.0 重量份	Desmophen <sup>®</sup> 3426L
3.5 重量份	水
0.09 重量份	辛酸锡
1.00 重量份	硅酮稳定剂 (Tegostab <sup>®</sup> B 4900, Th. Goldschmidt AG, D - 45127 Essen)
40.6 重量份	Desmodur <sup>®</sup> T80

获得质量良好的固化成形泡沫塑料。

气流阻力测量仪

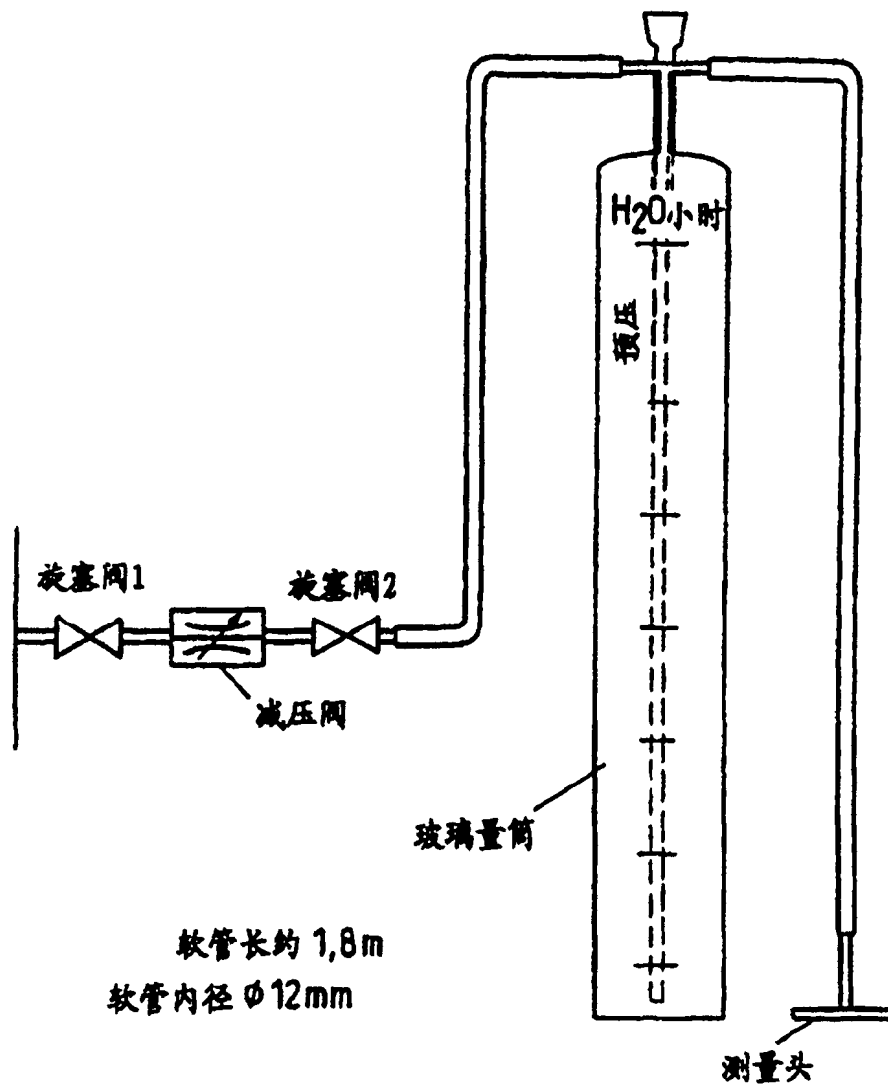


图 1

气流阻力测量仪的玻璃量筒

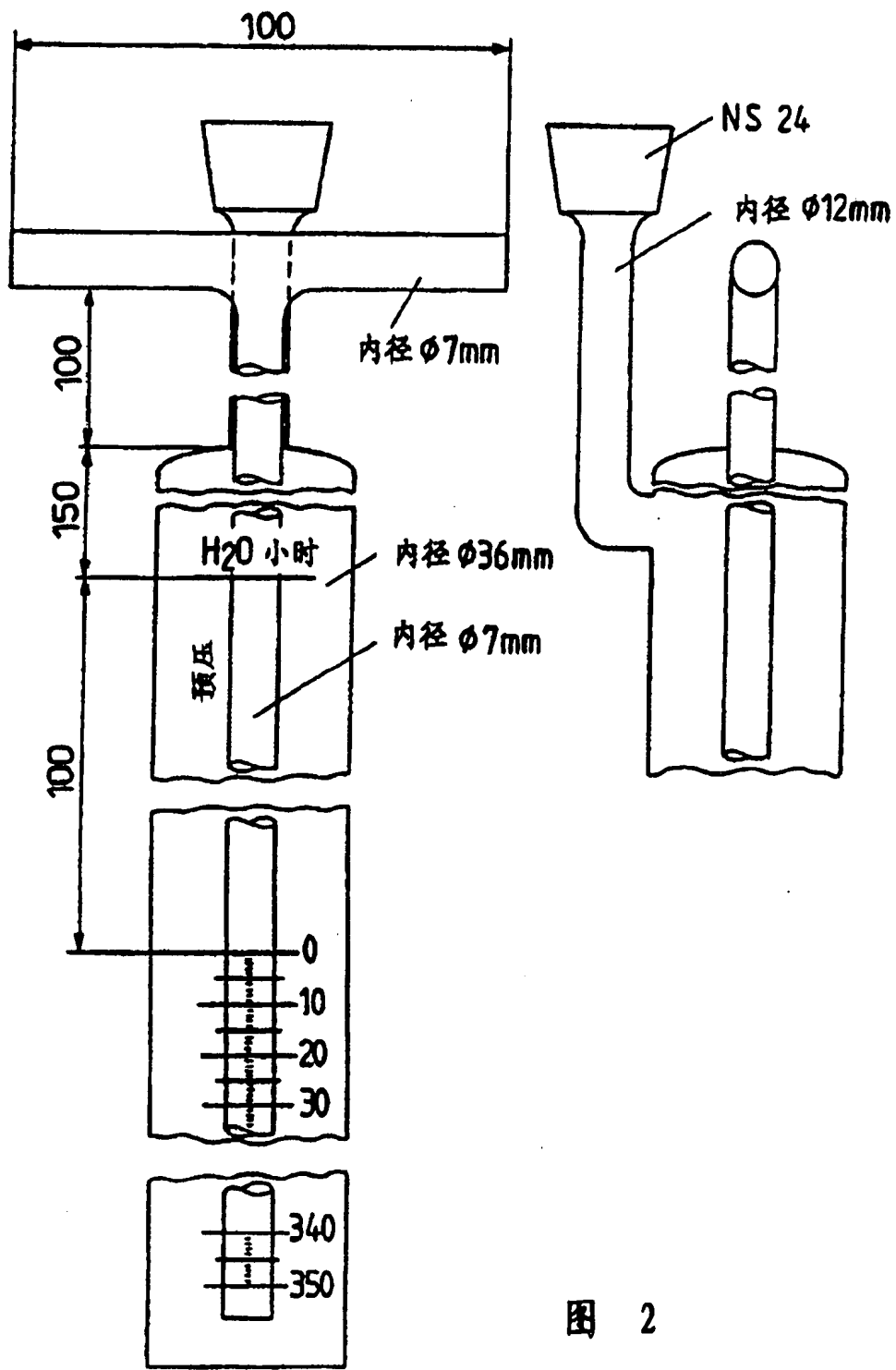


图 2

### 气流阻力测定仪的测量头

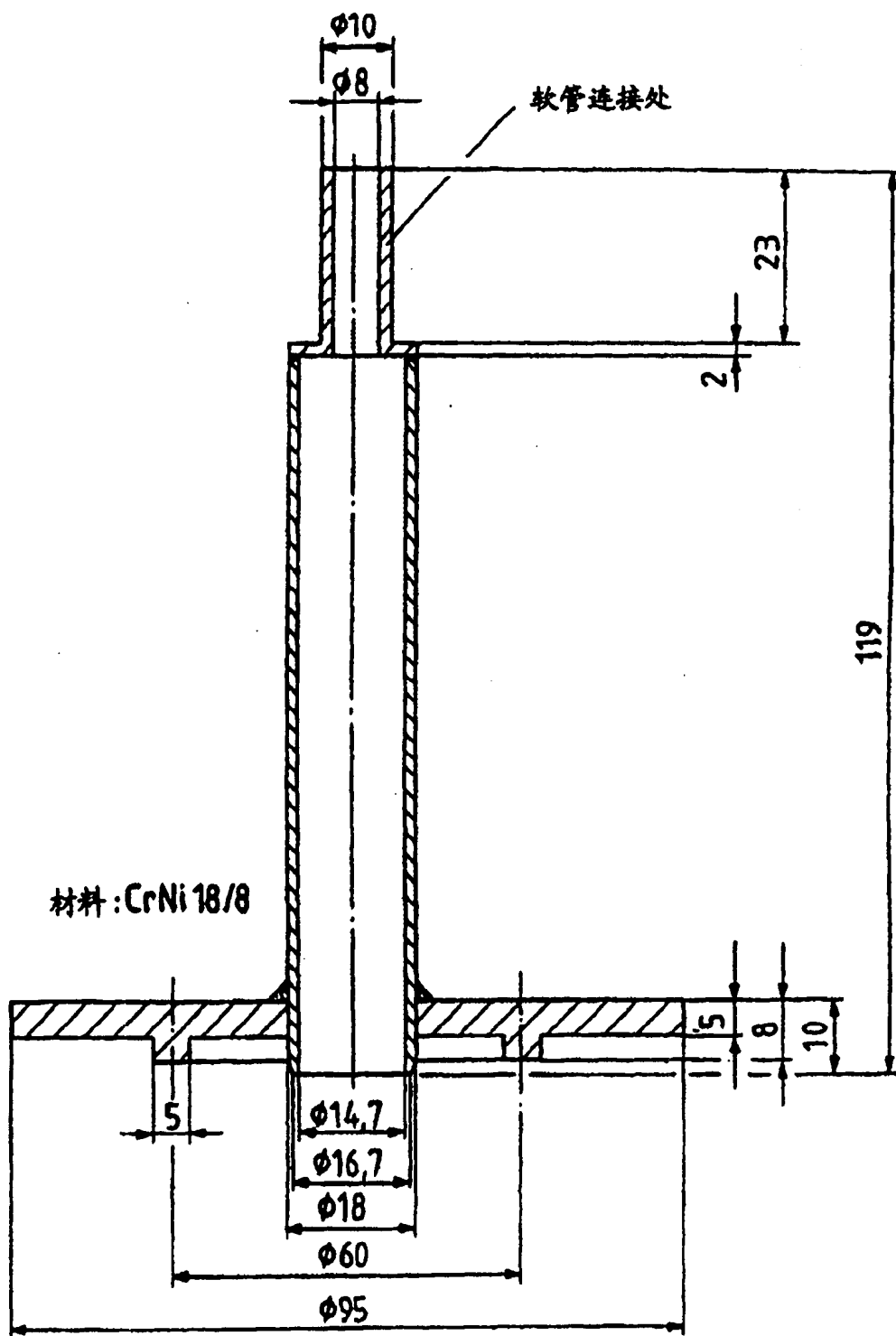


图 3