



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1939948 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 16

(21) 申请号 200610139946. 1

C08G 101/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 09. 27

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11/236380 2005. 09. 27 US

EP 1095968 B1, 2005. 02. 02, 权利要求书、实施例.

(73) 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

US 3399247, 1968. 08. 27, 说明书第 7 栏第 60 行至第 8 栏第 44 行, 第 3 栏第 50-59 行, 实施例 3, 第 8 栏表中从左到右第 5 个实施方式.

(72) 发明人 J·D·本德 J·L·文森特

J·D·托拜厄斯 M·L·利斯特曼

审查员 梁振方

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘元金 赵苏林

(51) Int. Cl.

C08G 18/08 (2006. 01)

C08G 18/16 (2006. 01)

C08G 18/48 (2006. 01)

C08K 5/5415 (2006. 01)

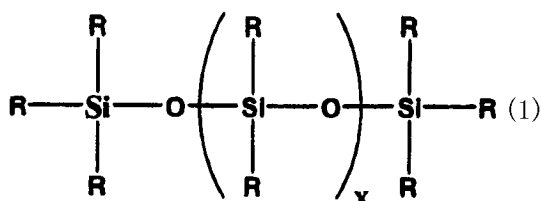
权利要求书 3 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

聚氨酯泡沫体制备用硅烷醇官能化化合物

(57) 摘要

描述了聚氨酯泡沫体的制备方法, 其中一种有机多异氰酸酯是在一种氨酯催化剂、一种发泡剂、任选地一种泡孔扩张剂、和一种作为该泡沫体的稳定剂的硅氧烷系表面活性剂组合物的存在下与一种含活泼氢成分例如一种有机多醇反应的. 该硅氧烷系表面活性剂组合物包含一种有通式 (I) 的硅烷醇官能化有机硅氧烷, 式中 R 基团独立地是 C₁-C₃烷基、苯基、或 -OSi(R)₃; 先决条件是至少一个 R 基团是直接键合到任何硅原子上的羟基 (-OH), 且 X 是 0 ~ 200 的整数。

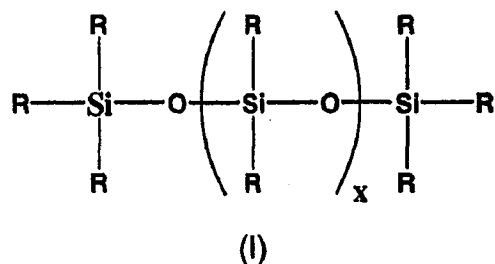


1. 一种聚氨酯泡沫体制备方法,该方法包含在一个步骤中使反应混合物接触,该反应混合物包含至少一种多异氰酸酯;聚醚多醇和/或聚酯多醇;一种氨酯催化剂;一种发泡剂和 0.001 到 1 份/百份多醇的一种包含有 1~200 个硅氧烷重复单元的硅烷醇官能化有机硅氧烷的硅氧烷系表面活性剂组合物,该反应混合物具有 60 到 100 的异氰酸酯指数。

2. 权利要求 1 的方法,其中该硅烷醇官能化有机硅氧烷是线型、支化或环状的。

3. 权利要求 1 的方法,其中该硅烷醇官能化有机硅氧烷含有脂肪族聚醚或脂肪族氟化基团。

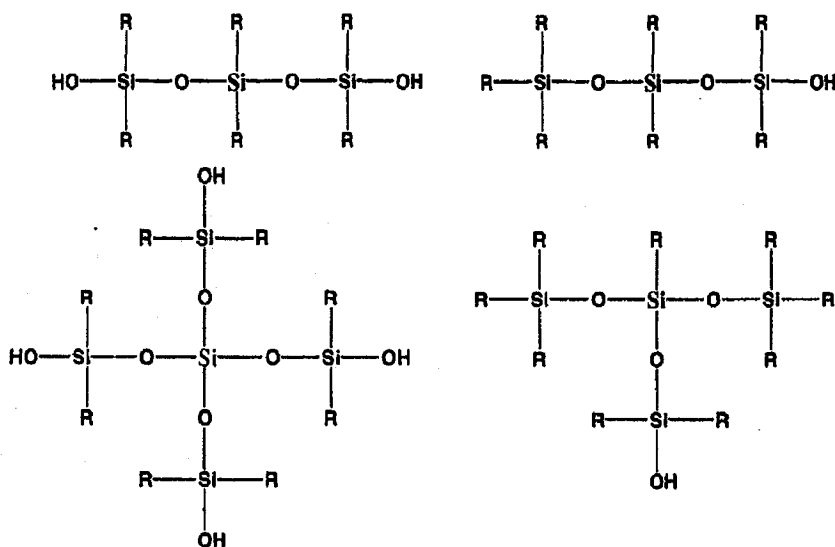
4. 权利要求 1 的方法,其中该硅烷醇官能化有机硅氧烷具有式 (I),



式中

该 R 基团独立地是 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基、苯基、羟基、或 $-\text{OSi}(\text{R})_3$, 先决条件是至少一个 R 基团是直接键合到任何硅原子上的羟基 ($-\text{OH}$), 且 X 是 0~200 的整数。

5. 权利要求 4 的方法,其中该硅烷醇官能化有机硅氧烷有下列结构之一



式中该 R 基团独立地是 $\text{C}_1\text{-C}_3$ 烷基或苯基。

6. 权利要求 1 的方法,其中该有机硅氧烷在平均聚合物结构中有 1~10 个羟基键合到硅原子上。

7. 权利要求 1 的方法,其中该有机硅氧烷在平均聚合物结构中有 1~5 个羟基键合到硅原子上。

8. 权利要求 1 的方法,其中该有机硅氧烷在平均聚合物结构中有 2 个羟基键合到硅原子上。

9. 权利要求 4 的方法,其中 R 是甲基。

10. 权利要求 1 的方法,其中该硅氧烷系表面活性剂组合物包含 0.2~40wt% 硅烷醇

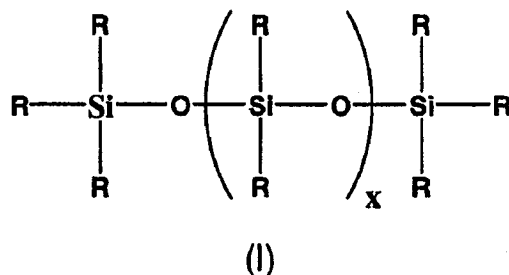
官能化有机硅氧烷。

11. 权利要求 1 的方法, 其中该发泡剂包含水。

12. 权利要求 4 的方法, 其中 X 是 1 ~ 60 的整数。

13. 权利要求 1 的方法, 其中该硅烷醇官能化有机硅氧烷含有脂肪族全氟化基团。

14. 一种聚氨酯泡沫体制备方法, 该方法包含在一个步骤中使反应混合物接触, 该反应混合物包含至少一种多异氰酸酯; 多醇; 一种氨酯催化剂; 一种发泡剂; 和一种包含 0.001 ~ 1 份 / 百份多醇的一种具有式 (I) 的包含有 1 ~ 200 个硅氧烷重复单元的硅烷醇官能化有机硅氧烷的硅氧烷系表面活性剂组合物,



式中

该 R 基团独立地是甲基、苯基、羟基、或 $-\text{OSi}(\text{R})_3$, 先决条件是至少一个 R 基团是直接键合到任何硅原子上的羟基 ($-\text{OH}$) 且 X 是 0 ~ 200 的整数, 该反应混合物具有 60 到 100 的异氰酸酯指数。

15. 权利要求 14 的方法, 其中该有机硅氧烷在平均聚合物结构中有 1 ~ 5 个羟基键合到硅原子上。

16. 权利要求 14 的方法, 其中该有机硅氧烷在平均聚合物结构中有 2 个羟基键合到硅原子上。

17. 权利要求 15 的方法, 其中该 R 是甲基。

18. 权利要求 17 的方法, 其中该硅氧烷系表面活性剂组合物包含 0.001 ~ 0.5 份 / 百份多醇的硅烷醇官能化有机硅氧烷。

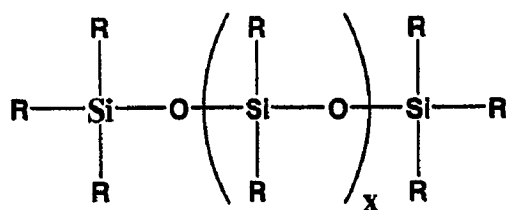
19. 权利要求 18 的方法, 其中该硅氧烷系表面活性剂组合物包含 0.2 ~ 40wt% 硅烷醇官能化有机硅氧烷。

20. 权利要求 18 的方法, 其中该发泡剂包含水。

21. 权利要求 18 的方法, 其中 X 是 1 ~ 60 的整数。

22. 权利要求 18 的方法, 其中该有机硅氧烷在平均聚合物结构中有 2 个羟基键合到硅原子上。

23. 一种聚氨酯泡沫体, 是在一个步骤从聚氨酯泡沫体形成反应混合物得到的, 所述一个步骤的聚氨酯泡沫体形成反应混合物包含多异氰酸酯, 聚酯多醇和 / 或聚醚多醇, 含水的发泡剂和 0.001 到 1 份 / 百份多醇的该泡沫体的稳定剂, 其中该稳定剂包含通式 (I) 的包含有 1 ~ 200 个硅氧烷重复单元的硅烷醇官能化有机硅氧烷的硅氧烷系表面活性剂组合物



(I)

式中

该 R 基团独立地是甲基、苯基、羟基、或 $-\text{OSi}(\text{R})_3$, 先决条件是至少一个 R 基团是直接键合到任何硅原子上的羟基 ($-\text{OH}$) 且 X 是 0 ~ 200 的整数, 该有机硅氧烷在平均聚合物结构中有 1 ~ 5 个羟基直接键合到硅原子上, 该反应混合物具有 60 到 100 的异氰酸酯指数。

聚氨酯泡沫体制备用硅烷醇官能化化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及聚氨酯泡沫体,更具体地说,涉及使用硅氧烷系表面活性剂作为泡孔稳定剂的聚氨酯软泡沫塑料制造方法。尤其公开了使用硅烷醇系表面活性剂体系作为该泡沫体的稳定剂的聚氨酯泡沫塑料制造方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯泡沫体及其制备是业内众所周知的,在种类繁多的领域中得到应用。典型地说,聚氨酯(PU)泡沫体是通过使一种多异氰酸酯与含有2个或更多个活泼氢的化合物、一般在发泡剂、催化剂、硅氧烷系表面活性剂及其它辅助剂的存在下反应生产的。该含活泼氢化合物典型地是多醇、伯的和仲的多胺、和水。在聚氨酯泡沫体制备、凝胶化和发泡期间,这些反应物中的催化剂促进了2个主要反应。这些反应在该工艺过程期间必须同时且以竞争上平衡的速率进行,才能得到有所希望物理特征的聚氨酯泡沫体。

[0003] 该异氰酸酯与该多醇或多胺之间的反应一通常简称为凝胶反应一导致一种高分子量聚合物的生成。这种反应主要在专门以低沸点有机化合物发泡的泡沫体中。这种反应的进展提高了该混合物的粘度,而且总体上有助于与多官能多醇的交联形成。第二种主要反应发生于异氰酸酯与水之间。这种反应促进了氨酯聚合物增长,而且对于产生能促进发泡的二氧化碳气体来说是重要的。结果,这种反应往往简称为发泡反应。这种发泡反应是避免或减少辅助发泡剂的使用所必需的。

[0004] 优质软的成形泡沫体显示若干重要的特征。它将有良好的整体、排气、和剪切稳定性,这意味着该泡沫体在其整体内部有小而均匀的泡孔结构。这些泡沫体也将显示良好的表面稳定性,后者定义为有一层微细泡孔与该泡沫体的外表面相邻,而且显示良好的尺寸稳定性(即显示出减少的脱模后收缩趋势)。不太容易收缩的泡沫体将是更容易加工的,需要较少的、会减弱该聚氨酯的物理完整性的机械压碎,有较低的下脚料率和修理率。优质非成形软泡沫体主要要求良好的整体尺寸稳定性,否则会导致泡沫体塌陷或严重致密化。减少软泡沫体中添加剂[挥发性有机化合物,“VOC”]的总排放量也是所希望的,在汽车风挡雾化会是一个问题的汽车内饰应用方面尤其如此。例如,从软成形泡沫体中蒸发的VOC的主要成分之一是胺催化剂。

[0005] 制造设备和化学品对该泡沫体的品质有重要影响;然而,表面活性剂往往是配方中最关键成分之一,因为它对该泡沫体的整体、排气、剪切、表面、和尺寸稳定性以及排放有直接和显著的影响。过去,旨在优化整体、剪切、排气、表面、和尺寸稳定性的配方变量化学品选择战略对于很多聚氨酯泡沫体应用来说是成功的。关键变量包括表面活性剂和催化剂的明智选择和泡孔扩张性多醇的掺入。

[0006] 泡沫塑料工业目前正面临降低成本课题,并受到维持泡沫体物理性能同时降低其原材料成本和加工成本的挑战。思路包括通过在配方中掺入更多水或注入液体二氧化碳来降低泡沫体密度、降低相对昂贵的接枝共聚物的数量、使用TDI/MDI掺合物、和掺入异氰酸酯封端的预聚物。所有这些思路都对伴随添加剂提出更多的挑战,就维持泡沫体尺寸稳定

性而言尤其如此。

[0007] 聚氨酯泡沫体中利用的表面活性剂组合物往往是配方中最关键成分之一,因为它对泡沫体的总体尺寸稳定性以及挥发物排放有直接的和显著的影响。提供有开放性泡孔的泡沫体的一种这样的战略是采用有机硅系表面活性剂例如聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 流体和 / 或有机改性 PDMS 流体来使该泡沫体稳定,直至形成产品的化学反应充分完成,使得该泡沫体能自支承且不发生令人不快的塌陷。此外,该有机硅表面活性剂应当有助于在发泡过程结束时提供开孔性泡沫体,当生产 HR 泡沫体时这是特别关键的。这样的有机硅系表面活性剂的实例是有约 2 至约 7 个硅氧烷单元的短链聚二甲基硅氧烷表面活性剂。这种类型的表面活性剂一般具有低分子量和可移动性,因而能使该泡沫稳定而不封闭泡孔结构。与这种类型的表面活性剂的使用相联系的一个缺点是,当采用一种基于这种类型表面活性剂的聚氨酯泡沫体形成诸如泡沫座垫、头衬、遮阳板等部件时,未反应的低分子量表面活性剂将从该聚氨酯泡沫体中挥发出来、随后沉积在诸如车窗上成为一层油膜。这又会散射光线,导致司机的照明状况不良。因此,采用一种能给聚氨酯泡沫体体系提供足够的整体、排气、表面和尺寸稳定性但在高温下也能保留在该泡沫体内、从而产生有降低的 VOC 排放同时赋予优异物理性能而不实质性封闭(紧密化)该聚氨酯泡沫体的泡孔的聚氨酯泡沫体的硅氧烷系表面活性剂会是理想的。

[0008] 因此,已经提出了聚氨酯泡沫体生产中替代硅氧烷表面活性剂的发展和使用的许多不同思路。在美国专利 6,245,824、6,235,804 和 4,797,501 中,说明了作为聚醚系软聚氨酯泡沫塑料制备用泡沫体稳定剂的硅氧烷-氧化烯共聚物的用途。这些专利提出了用聚醚官能化的硅氧烷共聚物作为聚氨酯表面活性剂掺合物中活性化合物的用途。

[0009] Nelson, et al, "Silicone Modified Polyurethanes", Proceedings, The 8th Annual BCC Conference on Flame Retardancy, Stamford, CT (1997) 报告了利用带有甲醇基和硅烷醇基的双官能聚二甲基硅氧烷增加聚氨酯弹性体的阻燃性。这些双官能 PDMS 在若干方面不同于其它硅氧烷系表面活性剂。首先,以前业内描述的官能化聚二甲基硅氧烷是用来作为聚氨酯弹性体生成的主成分的。其次,该官能化硅氧烷是用来提高固体聚氨酯弹性体系统的阻燃性的。

[0010] 美国专利 6,239,186 公开了特定硅氧烷低聚物作为开孔性聚氨酯泡沫体生产用泡沫体稳定剂的用途。这些有机硅氧烷是分子量分布窄的聚二甲基硅氧烷表面活性剂,它的使用导致稳定的开孔性聚氨酯 (PU) 泡沫体。

[0011] 美国专利公报 2004/0152796 公开了羟烷基或甲醇基封端的硅氧烷作为表面活性剂用于低排放聚氨酯泡沫体生产的用途。这份公开文书聚焦于带有甲醇基 (COH) 官能度的硅氧烷作为有效表面活性剂成分用于低 / 降低的 VOC 排放聚氨酯泡沫体生产的用途。

[0012] 因此,目前仍需要能单独或与其它聚合物硅氧烷流体组合使用的、包含低排放、含硅烷醇的有机硅氧烷的高效率泡沫体稳定组合物来生产降低了 VOC 排放的开孔性聚氨酯泡沫体。

发明内容

[0013] 本发明提供一种可以单独或与聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 流体组合用来生产有良好尺寸稳定性和降低了 VOC 排放的开孔性聚氨酯泡沫体的、包含一种含有机硅氧烷的新颖、

高效率聚氨酯泡沫体稳定组合物。因此,本发明涉及硅烷醇官能化有机硅氧烷(带有与该硅氧烷主链硅原子直接连接的羟基的有机硅氧烷)作为有效成分用于聚氨酯泡沫体表面活性剂组合物的用途。这样的硅烷醇系有机硅氧烷有约 1~约 200 个硅氧烷重复单元而且可以是线型、支化或环状的结构。进而,这样的硅烷醇系有机硅氧烷也可以含有脂肪族聚醚的、脂肪族氟化、或脂肪族全氟化的基团。

[0014] 本发明提供含有一种硅烷醇官能化有机硅氧烷作为高效率本体稳定剂而具有表面泡孔规律性活性的表面活性剂组合物,因此,也提供从这样的硅烷醇系表面活性剂组合物制造与从硅氧烷聚醚表面活性剂制备的泡沫体相比显示出良好尺寸稳定性和降低的硅氧烷排放的聚氨酯泡沫体的方法。

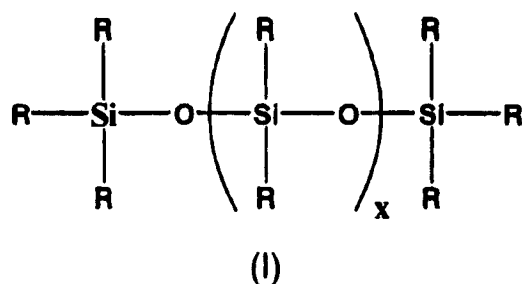
[0015] 本发明的聚氨酯软泡沫体制备方法使用一种包含一种或多种特定硅烷醇系表面活性剂的组合物。具体地说,该方法包含在一种氨酯催化剂组合物、一种发泡剂、和有效量的一种硅氧烷系表面活性剂组合物、即能有效地提供一种有可接受尺寸稳定性的泡沫体的数量的存在下使一种有机多异氰酸酯和一种或多种含活泼氢化合物、尤其多醇接触。

具体实施方式

[0016] 本发明广义地涉及一种有降低的 VOC 排放的聚氨酯泡沫体制造方法。本发明尤其适用于使用一步发泡、准预聚物和预聚物法制造半软的和软的聚氨酯泡沫体。因此,本发明提供在一种发泡剂、较好水单独或与其它发泡剂组合、和催化剂及任选的交联剂的存在下从一种包含异氰酸酯成分、含活泼氢成分、和一种包含作为泡沫体稳定剂的硅烷醇系有机硅氧烷的硅氧烷系表面活性剂组合物的聚氨酯泡沫体生成反应混合物得到的半软的和软的聚氨酯泡沫体。

[0017] 在本发明的一个方面,提供一种聚氨酯泡沫体例如一种软聚氨酯泡沫体的制备方法,包含在一种氨酯催化剂、一种发泡剂、和一种低排放、硅氧烷系(含硅烷醇)表面活性剂组合物的存在下使至少一种多异氰酸酯与一种含活泼氢化合物接触。该硅氧烷系表面活性剂组合物包含一种通式(I)的硅烷醇官能化有机硅氧烷,

[0018]



[0019] 式中

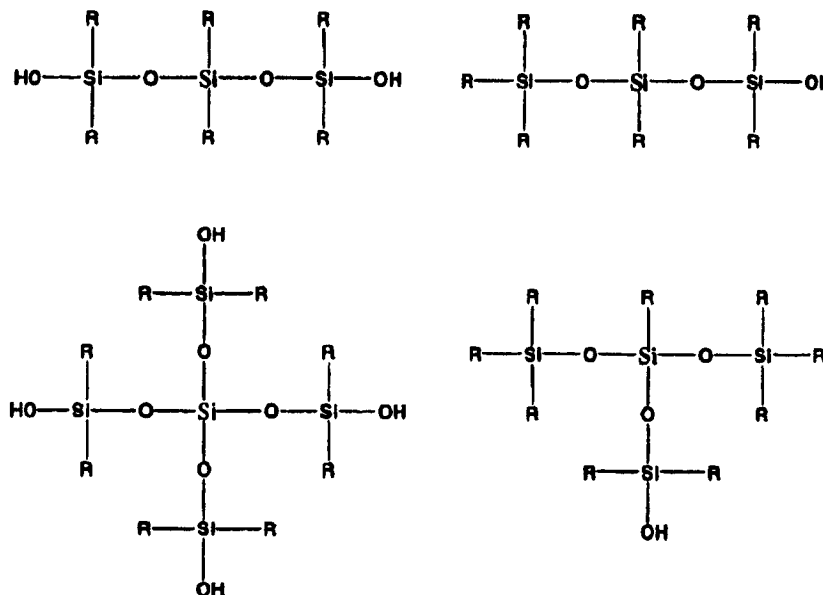
[0020] 该 R 基团独立地是一种 C₁-C₃ 烷基、苯基、或 -OSi(R)₃;先决条件是,至少一个 R 基团是一种直接键合到任何硅原子上的羟基,且 X 是 0~200、较好 1~60、最好 1~25 的整数。理想地,该 R 基团是甲基,先决条件是至少一个 R 是 -OH。该硅烷醇系有机硅氧烷在平均聚合物结构中可以有 1~10 个羟基、或 1~5 个羟基、或尤其约 2 个羟基与硅原子直接键合。

[0021] 本文中使用的“C₁-C₃”系指有 1~3 个碳原子的任何烷基例如 C₁、C₂、或 C₃ 以及这

些值中任何两个之间的范围例如 C_1-C_2 和 C_2-C_3 中任何一种。这样的烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、和异丙基。

[0022] 式 (I) 所显示的硅烷醇官能化有机硅氧烷分子内包括的是那些含有硅烷醇 ($SiOH$) 基而且是业内技术人员已知为 MT-树脂和 MQ-树脂的支化结构者。硅烷醇官能化有机硅氧烷分子的实例说明如下:

[0023]



[0024] 式中该 R 基团独立地是 C_1-C_3 烷基或苯基。

[0025] 在本发明的又另一个方面,提供一种通过使一种多醇、一种聚合物多醇、一种含有约 1 ~ 约 200 个硅氧烷重复单元的硅烷醇官能化有机硅氧烷的硅氧烷系表面活性剂组合物、一种发泡剂、和一种硅氧烷催化剂混合制备的聚氨酯泡沫体组合物,其中该聚氨酯泡沫体组合物的异氰酸酯指数值为约 60 ~ 约 120。

[0026] 虽然组合物和方法是按照“包含”各种成分和步骤来描述的,但这些组合物和方法也可以是“基本组成为”或“组成为”各种成分和步骤。

[0027] 硅烷醇

[0028] 本发明中可用的硅烷醇官能化有机硅氧烷可以按照 US6, 316, 655、US 6, 417, 310、US 5, 488, 125 和 US 4, 395, 563 中公开的合成来制造。硅烷醇官能化有机硅氧烷可购自 Gelest 公司、Dow Corning 公司和 GE Silicones 公司。

[0029] 本发明提供一种包含一种低排放、含硅烷醇有机硅氧烷的高效率聚氨酯泡沫体稳定组合物,该组合物可单独或与聚二甲基硅氧烷流体组合用来生产有降低 VOC 排放的开孔性聚氨酯泡沫体。本发明是一种使用一种组合物的聚氨酯泡沫体制备方法,该组合物包含一类特定的硅烷醇官能化有机硅氧烷聚氨酯泡沫体表面活性剂。该泡沫体制备方法的组成为:在一种催化剂组合物、和一种硅烷醇官能化有机硅氧烷组合物及任选地一种扩孔剂的存在下,使一种有机异氰酸酯和一种多醇反应。

[0030] 本文中所述的硅烷醇官能化有机硅氧烷化合物可以作为表面活性剂用于聚氨酯组合物和这样的组合物的制造方法,其用量是约 0.00001 ~ 约 5pbw (重量份),典型地说,其用量是约 0.0001 ~ 约 2pbw。任选地,该硅烷醇官能化有机硅氧烷化合物的用量可以是约 0.001pphpp ~ 约 1pphpp,更典型地说,其用量可以是约 0.001pphpp ~ 约 0.5pphpp (pphpp

=重量份/百重量份多醇)。

[0031] 硅烷醇官能化有机硅氧烷化合物可以原样使用,也可以溶解于二醇类、脂肪醇类、脂肪族或芳香族烃类、或聚醚类等溶剂中使用。这些硅烷醇系有机硅氧烷表面活性剂组合物也可以与 US 6,239,186 中所述的有机硅氧烷流体组合使用。当以这样的组合使用时,该硅烷醇官能化有机硅氧烷,以活性为基准,可以占该总表面活性剂组合物的约 0.1 ~ 100wt%、较好约 0.2 ~ 40wt%。

[0032] 本文中使用的“硅烷醇官能化有机硅氧烷”这一术语系指含有直接键合到硅原子上的羟基(OH)的硅氧烷,尤其那些有充当聚氨酯泡沫体生产用高效率和低排放表面活性剂的能力者。

[0033] 按照本发明的硅烷醇官能化有机硅氧烷表面活性剂组合物是以业内已知的方式用于聚醚和聚酯聚氨酯泡沫体的制造的。聚氨酯泡沫体意图包括块状料和成形的泡沫体、粘弹性的、半软(半硬)的和高回弹力(HR)泡沫体,因为这些术语是业内已知的。硅烷醇官能化的有机硅氧烷表面活性剂组合物也可以由业内技术人员延伸到硬泡沫体的生产。在用这些表面活性剂组合物生产该聚氨酯泡沫体时,让一种或多种聚醚或聚酯多醇与一种多异氰酸酯反应来提供氨酯键。在本发明中,该多醇组合物可以包含这样的多醇中一种或多种。

[0034] 多异氰酸酯

[0035] 本发明的聚氨酯泡沫体形成方法中可以使用的多异氰酸酯是有机多异氰酸酯化合物,该化合物含有至少两个异氰酸酯基而且一般将是已知芳香族或脂肪族多异氰酸酯中任何一种。适用的有机多异氰酸酯包括,例如,烃类二异氰酸酯(如亚烷基二异氰酸酯和亚芳基二异氰酸酯)如亚甲二苯基二异氰酸酯(MDI)和 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、以及已知的三异氰酸酯和多亚甲基多(亚苯基异氰酸酯),后者也称为聚合物的或粗的 MDI。对于半软的和软的泡沫体来说,较好的异氰酸酯一般是,例如,比例分别为约 80wt% 和约 20wt% 以及分别为约 65wt% 和约 35wt% 的 2,4-TDI 和 2,6-TDI 的混合物;TDI 与聚合物 MDI 的混合物,较好其重量比为约 80wt% TDI 和约 20wt% 粗聚合物 MDI 至约 5wt% TDI 和约 95wt% 粗聚合物 MDI;以及 MDI 类型的多异氰酸酯的所有掺合物。

[0036] 相对于该配方中其它材料的数量而言,该泡沫体配方中包括的多异氰酸酯的数量是按照“异氰酸酯指数”描述的。“异氰酸酯指数”系指多异氰酸酯实际使用量除以与反应混合物中所有活泼氢反应所需要的多异氰酯的理论上要求的化学计算量乘以一百(100)。本发明方法中使用的反应混合物中的异氰酸酯指数一般在约 60 至约 120 之间。更通常地说,异氰酸酯指数是:对于软 TDI 泡沫体来说,典型地在约 85 ~ 约 120 之间;对于成形 TDI 泡沫体来说,通常在约 90 ~ 约 105 之间;而对于成形 MDI 泡沫体来说,最经常地在约 70 ~ 约 90 之间。

[0037] 多醇

[0038] 与上述多异氰酸酯一起用于形成本发明的聚氨酯泡沫体的含活泼氢化合物可以是那些有至少两个羟基的有机化合物例如多醇中任何一种。可用于本发明、尤其经由一步发泡法制造聚氨酯泡沫体的方法的多醇是目前业内用于制备软块料泡沫体、软成形泡沫体和半软泡沫体的任何一种类型。多醇例如聚醚多醇和聚酯多醇通常有约 15 ~ 约 700 范围内的羟基数目。用于半软泡沫体的羟基数目典型地在约 100 ~ 约 300 之间,而用于软泡沫

体的羟基数目在约 20 ~ 约 60 之间。对于软泡沫体来说,多醇的典型官能度即每个多醇分子的羟基平均数目是约 2 ~ 约 4,在本发明的另一个方面,是约 2.3 ~ 约 3.5。

[0039] 本文中既可以单独也可以以掺合物使用的多醇可以是下列任何一个非限定性类别:

[0040] a) 从多羟基烷烃与一种或多种烯化氧例如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应衍生的聚醚多醇;

[0041] b) 从希望与低官能度醇和 / 或胺掺合的高官能度醇、糖醇、糖和 / 或高官能度胺与烯化氧例如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应衍生的聚醚多醇;

[0042] c) 从磷酸和聚磷酸与烯化氧例如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应衍生的聚醚多醇;

[0043] d) 从多芳香族醇与烯化氧例如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应衍生的聚醚多醇;

[0044] e) 从氨和 / 或胺与烯化氧例如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应衍生的聚醚多醇;

[0045] f) 从一种多官能引发剂如一种二醇与一种羟基羧酸或其内酯如羟基己酸或己内酯的反应衍生的聚醚多醇;

[0046] g) 从一种草酸酯和一种二胺如肼、乙二胺等直接在一种聚醚多醇中反应衍生的聚草酰胺多醇 (polyoxamate polyols);

[0047] h) 从一种二异氰酸酯和一种二胺如肼、乙二胺等直接在一种聚醚多醇中反应衍生的聚脲多醇。

[0048] 除聚醚多醇和聚酯多醇外,母料或预混组合物往往含有聚合物多醇。聚合物多醇用于软聚氨酯泡沫体中提高该泡沫体的耐变形性,即提高该泡沫体的负荷承载性能。目前,使用两种不同类型的聚合物多醇来达到负荷承载性能改善。描述为接枝多醇的第一种类型有一种用来使乙烯基单体接枝共聚的三醇。苯乙烯和丙烯腈是所选择的常用单体。第二种类型 - 一种聚脲改性多醇 - 是一种含有通过二胺与 TDI 的反应生成的聚脲分散体的多醇。由于 TDI 是过量使用的,因而该 TDI 中有一些可以同时与多醇和聚脲反应。这第二种类型的聚合物多醇有一个称为 PIPA 多醇的变种,后者是通过 TDI 和醇胺在该多醇中原位聚合生成的。因负荷承载要求而异,聚合物多醇可以包含该母料的多醇部分的约 4 ~ 约 80%。

[0049] 对于软泡沫体来说,多羟基烷烃的烯化氧加合物的典型类型是脂肪族三羟基烷烃的环氧乙烷和环氧丙烷加合物。

[0050] 接枝的或聚合物的多醇广泛地用于软泡沫体生产,而且连同标准多醇一起,是可用于形成本发明聚氨酯泡沫体的较好多醇类别之一。聚合物多醇是含有聚合物例如在上述多醇 (a) ~ (e) 中的稳定分散体的多醇。在本发明的一个方面,该聚合物多醇是类型 (a) 的多醇。可用于本发明方法的其它聚合物多醇是聚脲多醇和聚草酰胺多醇。

[0051] 发泡剂

[0052] 尽管典型地使用的发泡剂中任何一种都可以单独或组合地用于实施本发明,但一般用水作为软泡沫体中的反应性发泡剂。在软块料泡沫体的生产中,水的使用浓度一般是例如在约 1.5 ~ 约 6.5 份 / 百份多醇 (phpp) 之间、更通常在约 2.5 ~ 约 5.5phpp 之间。TDI 成形泡沫体的水水平通常在例如约 3 ~ 约 4.5phpp 范围内。对 MDI 成形泡沫体来说,水水平更通常地是例如在约 2.5 ~ 约 5phpp 之间。然而,如同业内技术人员会容易地知道的,该水水平典型地是按照所希望的泡沫体密度设定的。适用的发泡剂水平是业内技术人员已知的。例如,对于高密度半软聚氨酯泡沫体来说,该水水平可以低达约 0.2phpp。物理发

泡剂例如基于挥发性烃类或卤代烃类及其它非反应性气体的发泡剂也可以用于按照本发明生产聚氨酯泡沫体。在软块料泡沫体的生产中,水是主要发泡剂;然而,可以使用其它发泡剂作为辅助发泡剂。对于软块料泡沫体来说,较好的辅助发泡剂是二氧化碳和二氯甲烷(氯化亚甲基)。按照本发明也可以使用的其它发泡剂包括但不限于氯氟碳(CFCs)、氢氟碳(HFCs)、氢氯氟碳(HCFCs)、和非氟化有机发泡剂如液体二氧化碳、戊烷和丙酮。

[0053] 催化剂

[0054] 可以用于聚氨酯生产的催化剂包括但不限于氨基酯催化剂、延迟作用催化剂、非反应性类型和反应性类型的叔胺、氨基氨基酯催化剂、有机金属和/或有机金属氨基酯催化剂、及其混合物。可用于本发明的适用氨基酯催化剂包括但不限于三亚乙基二胺(TEDA)、N-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、三乙胺、三丁胺、五甲基二亚乙基三胺、五甲基二亚丙基三胺、三乙醇胺、二甲基乙醇胺、和二(二甲氨基乙基)醚、以及其混合物。反应性胺催化剂(也称为不易消失催化剂)是含有一个或多个活泼氢、因而能与该异氰酸酯反应且化学地键合于该聚氨酯聚合物基体中的化合物。对于软块料泡沫体和成形泡沫体的生产来说,该胺催化剂典型地是二(N,N-二甲基氨基乙基)醚和TEDA。金属盐催化剂也可以且经常用于聚氨酯泡沫体配方中。适合于本文中使用的金属盐催化剂包括但不限于有机锡例如辛酸亚锡、乙酸亚锡、油酸亚锡、月桂酸亚锡、二月桂酸二甲基锡、及其它这样的锡盐。金属盐催化剂通常以微小数量用于聚氨酯配方中,例如,以约0.001~约0.5重量份/百重量份多醇(pphp)范围内的数量使用。

[0055] 其它添加剂

[0056] 各种添加剂也可以用于制备能提供不同性能的泡沫体。可以向该反应混合物中添加有至少2个能与该异氰酸酯反应的氢原子的交联剂或链长调节剂,例如有羟基和/或氨基和/或羧基的化合物。可以添加填料例如粘土、硫酸钙、硫酸钡、磷酸铝等,以降低成本和赋予专门的物理性能。为了着色可以添加染料,而为了提高强度可以添加玻璃纤维或合成纤维。此外,还可以添加增塑剂、除臭剂、泡沫体稳定剂、颜料、防老化和候化的稳定剂、阻燃剂、杀真菌剂和杀菌剂。

[0057] 可以用于聚氨酯泡沫体生产的交联剂典型地是含有能与异氰酸酯反应的活泼氢的、通常低于350分子量的小分子。交联剂的官能度大于3、而在本发明的另一个方面是在3与5之间。交联剂的使用量可以在约0.1pphp~约20pphp之间变化,并调整该用量以达到所需要的泡沫体稳定作用或泡沫体硬度。交联剂的实例包括但不限于甘油、二乙醇胺、三乙醇胺、和四(羟乙基)乙二胺。

[0058] 本发明中可以采用的增链剂包括但不限于1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,4-环己烷二甲醇、对苯二甲醇、1,4-二(2-羟基乙氧基)苯和1,12-十二烷二醇。在本发明的另一个方面,使用1,4-丁二醇作为增链剂。

[0059] 工艺方法

[0060] 可用于聚氨酯生产的温度因业内技术人员充分了解的泡沫体类型和用于生产的具体工艺方法而异。软块料泡沫体通常是通过一般在约20℃~约40℃之间的常温使反应物混合来生产的。泡沫体发泡和固化所用的传送带基本上处于常温,该温度会因该泡沫体制造所在地理区域和季节而有显著差异。软成形泡沫体通常是通过在约20℃~约30℃之间的温度使反应物混合生产的。混合的起始原料典型地通过倾倒馈入一个模型中。将该模

型加热,例如,到约 20℃~约 70℃之间的温度。在本发明的另一个方面,将该模型加热到约 40℃~约 65℃之间的温度。

[0061] 可以用于按照本发明的软块料泡沫体和成形泡沫体的生产的工艺方法是“一步”法或准预聚物法。在该“一步”法或该准预聚物法中,起始原料是在一个步骤中混合和反应的。

[0062] 该一步和预聚物方法的简要描述可参阅 US 2004/0152796:用于制造聚氨酯泡沫体的“一步法”是一种一步工艺过程,其中用于生产该发泡聚氨酯产品所需要(或所希望)的所有组分包括多异氰酸酯、有机多醇、水、催化剂、表面活性剂、任选的发泡剂等简单地掺合在一起、倾倒入移动的传递带上或倾入有适当构型的模型中、和固化。该一步法是不同于该预聚物法的,其中,首先在任何发泡成分不存在时制备一种通常有末端异氰酸酯基的、多异氰酸酯和多醇的液体预聚物加合物,然后在一个第二步中在催化剂的存在下使该预聚物与水反应,生成固体氨酯聚合物。

[0063] 按照本发明的一个方面,一种有有机硅氧烷泡孔稳定剂、密度在约 1 磅/立方英尺~约 3.75 磅/立方英尺(约 16kg/m³~约 60kg/m³)范围内的一般聚氨酯软泡沫体配方包含下列成分,以重量份(pbw)表示:

[0064]

软泡沫体配方成分	数量 (pbw)
多醇	20-100
聚合物多醇	80-0
硅烷醇系泡孔稳定剂	0.00001-3.0
泡孔扩张剂	0-3
发泡剂(如 H ₂ O)	2-4.5
交联剂	0.5-2
催化剂	0.3-2
异氰酸酯指数	60-120

[0065] 实施例

[0066] 在本文中所述的实施例和表中,使用了下列材料:

[0067] 聚醚多醇,购自 Dow Chemical 公司,OH 值=21,

[0068] 聚合物多醇,购自 Dow Chemical 公司,OH 值=31,

[0069] DABCO **33-LV**[®] 催化剂,购自 Air Products and Chemicals 公司 (APCI),

[0070] **DABCO**[®] BL-11 催化剂,购自 APCI,

[0071] **DABCO**[®] DC 6070 硅氧烷聚醚表面活性剂,购自 APCI,

[0072] DABCO DC 5169 硅氧烷聚醚表面活性剂,购自 APCI,

[0073] DABCO DC 5164 硅氧烷聚醚表面活性剂,购自 APCI,

[0074] DMS-S14 二硅烷醇官能化 PDMS(DP = 17),购自 Gelest 公司,

[0075] Mondur TD 80 甲苯二异氰酸酯,购自拜耳公司。

[0076] 在以下实施例中,用于生产聚氨酯泡沫体 A、B 和 D 的泡孔稳定剂是硅氧烷聚醚共聚物(聚氧化烯硅氧烷),而用于生产聚氨酯泡沫体 C 和 E 的泡孔稳定剂是 DMS-S14 即一种聚合度(DP)为 17、对应于式(I)中 $X = 15$ 的二硅烷醇官能化聚二甲基硅氧烷在聚丙二醇一丁基醚中的 0.50wt% 溶液。

[0077] 实施例 1

[0078] 以下表 1 说明用于生产聚氨酯泡沫体配方 A ~ C 的配方成分。聚氨酯泡沫体 A ~ C 是用业内技术人员熟悉的手混技术制造的。将表面活性剂和多醇置于一个 1.9 升杯中,以约 6000rpm 混合约 25 秒钟。其次,将胺预混物添加到该杯中,并将内容物混合约 20 秒钟。添加 TDI,使其与该杯中内容物的其余部分混合约 5 秒钟。最后,将反应混合物倾入一个温度控制到约 68℃ 的 9.44dm³ 模型中。使用足够量的反应混合物,使得最终泡沫体垫有约 31.5kg/m³ 的总密度。约 240 秒钟后将泡沫体从该模型中取出,并在脱模后 30 秒钟测试初始压瘪力(FTC)。收缩率是用 Herrington, Hoch et al, "Flexible Polyurethane Foams"; The Dow Chemical Company, 1997 所述的方法测定的,其中,让未压瘪的成形泡沫体垫在常温静置过夜。然后,该收缩的垫通过最大收缩区域切割,测量剩余厚度,并报告为原泡沫体厚度的百分率。结果列于表 2 中。

[0079] 表 1 泡沫体 A ~ C 的配方

[0080]

成分	数量 (pphpp)
多醇	72
聚合物多醇	28
DABCO 33-LV®	0.32
DABCO® BL-11	0.08
水	4.1
二乙醇胺	1.5
泡孔稳定剂	0.6
TDI 指数	100

[0081] 实验配方 A ~ C 显示,聚氨酯泡沫体生产中硅烷醇官能化有机硅氧烷掺合物(SiOH)的使用,与商品硅氧烷聚醚系表面活性剂相比,导致一种有降低的 FTC 和收缩率值的更开孔泡沫体。该数据也显示,与商品硅氧烷表面活性剂相比,当在本发明范围内使用使用低排放硅烷醇官能化表面活性剂组合物时达到了硅氧烷排放量的大幅降低。

[0082] 表 2 配方 A ~ C 的收缩率和 FTC 比较

[0083]

配方	泡孔稳定剂	%收缩率	FTC (磅力)	相对硅氧烷 排放量
A	DABCO® DC 5169/DC 5164 (3/1)	56	215	1.00
B	DABCO® DC 6070	55	192	0.88
C	DMS-S14 溶液	25	175	0.22

[0084] 实施例 2

[0085] 以下表 3 说明聚氨酯泡沫体配方 D ~ E 的生产中使用的配方成分。聚氨酯泡沫体 D ~ E 是在一台 Hi-Tech 高压泡沫体机器上制造的。将树脂“B 侧”成分混合,并置于一个 5.5 加仑 (20.8L) 槽中,在约 2.2bar 氮气压力下搅拌并保持在约 72° F (22°C)。TDI “A 侧”成分也容纳于一个 5.5 加仑 (20.8L) 槽中,在约 2.2bar 氮气压力下搅拌并保持在约 72° F (22°C)。在向模型中注料之前,先让材料经由管线、混合头和背部到该槽中循环,以提供整个混合管线的均匀温度。在注料期间,提升液压活塞,让该树脂与 TDI 成分经由高压撞流混合段混合。使来自该混合头的材料进入一个模型中,产生一种软成形垫。经由一个结合到该模型设计中的热水循环系统,使模型保持在约 155° F (68°C)。约 240 秒钟之后将泡沫体从模型中取出,并在脱模后 30 秒钟测试初始压瘪力 (FTC)。测定压瘪、全固化的泡沫体垫的空气流量,数值越高表明泡沫体开孔越大。实施例 D ~ E 的相关物理性能数据列于表 4 中。

[0086] 表 3 泡沫体 D ~ E 的配方

[0087]

成分	数量 (pphpp)
多醇	56
聚合物多醇	44
DABCO 33-LV®	0.32
DABCO® BL-11	0.08
水	2.75
二乙醇胺	1.5
泡孔稳定剂	0.6
TDI 指数	100

[0088] 使用较高密度配方从 Hi-Tech 聚氨酯泡沫体 (实施例 D ~ E) 得到的物理性能数据显示类似的开孔泡沫体倾向,如同在实施例 D ~ E 中看到的。表 2 和 4 中汇总的结果指出本发明范围内描述的低排放硅烷醇官能化有机硅氧烷组合物在低排放、尺寸稳定聚氨酯泡沫体的生产中的效率。

[0089] 表 4 聚氨酯泡沫体 D 和 E 的物理性能

[0090]

配方	泡孔稳定剂	密度 (kg/m ³)	FTC (磅力)	空气流量 (英尺 ³ /min)
D	DABCO® DC 6070	46.67	230	2.78
E	DMS-S14 溶液	46.67	203	2.20