

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/48

C08G 18/76



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01812917. X

[43] 公开日 2003 年 9 月 17 日

[11] 公开号 CN 1443208A

[22] 申请日 2001.6.21 [21] 申请号 01812917. X

[30] 优先权

[32] 2000. 7. 17 [33] EP [31] 00115407. 9

[86] 国际申请 PCT/EP01/07054 2001. 6. 21

[87] 国际公布 WO02/06369 英 2002. 1. 24

[85] 进入国家阶段日期 2003. 1. 16

[71] 申请人 亨茨曼国际有限公司

地址 美国犹他州

[72] 发明人 A·帕丰德里 J·于

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 软质聚氨酯泡沫的制备方法

[57] 摘要

通过反应 MDA 基多异氰酸酯和官能度为 5-8 和 EO 含量至少为 50wt% 的聚醚多元醇而制备软质聚氨酯泡沫的方法。

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

1. 一种芯密度为 $15-150\text{kg/m}^3$ 的软质聚氨酯泡沫的制备方法，包括在水存在下使多异氰酸酯和异氰酸酯反应性组合物反应，其中反应在 50-130 异氰酸酯指数下进行，多异氰酸酯由如下物质组成：
- 5 a) 80-100wt% 二苯基甲烷二异氰酸酯，该二苯基甲烷二异氰酸酯包括至少 40wt% 的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或所述二苯基甲烷二异氰酸酯的衍生物，该衍生物的 NCO 值至少为 20wt%，和
- b) 20-0wt% 另一种多异氰酸酯，和其中异氰酸酯反应性组合物由如下物质组成：a) 75-100wt% 聚醚多元醇，该聚醚多元醇的平均公称官能度为 5-8，平均当量为 500-2000，平均分子量为 4000-12000，根据聚醚多元醚重量计算的氧化乙烯含量至少为 50wt% 和伯羟基含量小于 70% 和 b) 25-0wt% 一种或多种不包括水的其它异氰酸酯反应性化合物。
- 10 2. 根据权利要求 1 的方法，其中密度为 $25-60\text{kg/m}^3$ 。
- 15 3. 根据权利要求 1-2 任一项的方法，其中根据使用的所有其它成分计算的水数量为 0.8-5wt%。
4. 根据权利要求 1-3 任一项的方法，其中指数为 70-120。
5. 根据权利要求 1-4 任一项的方法，其中聚醚多元醇 a) 的数量是 90-100wt% 和不包括水的其它异氰酸酯反应性化合物的数量是 0-20 10wt%。
6. 按照权利要求 1-5 任一项的方法制备的软质聚氨酯泡沫。

软质聚氨酯泡沫的制备方法

5 本发明涉及软质聚氨酯泡沫的制备方法和涉及具有具体性能的此类泡沫。

更具体地本发明涉及使用具有特定性能的聚氧化烯多元醇和具有高 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)含量的多异氰酸酯来制备软质聚氨酯泡沫的方法。从具有高氧化乙烯(E0)含量的多元醇和具有高 4,4'-MDI 含量的多异氰酸酯制备软质泡沫的方法已经公开于
10 EP547765。在此 EP547765 中记载的实施例给出具有低回弹性的低密度泡沫。

在先未决申请 W000/55232 公开了通过反应 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,具有高氧化乙烯含量的多元醇和水制备模塑聚氨酯材料,如软质聚氨酯泡沫的方法。

15 未决 PCT 专利申请 PCT/EP01/00553 涉及使用包括 80-100wt%聚醚多元醇的多异氰酸酯反应性组合物制备模塑软质聚氨酯泡沫的方法,聚醚多元醇的平均公称官能度为 2-6,平均当量为 750-5000,平均分子量为 2000-10000,氧化乙烯含量为 60-90wt%和伯羟基含量为 70-100%。

20 令人惊奇地,已经发现当使用特定类别的多元醇时,可以制备稳定的泡沫,该泡沫在低密度下显示高回弹性,具有低回缩和/或低滞后损失和更多开孔。当在模具中制备时,甚至在进行第一次模塑之后不施加外部脱模剂,泡沫也易于脱模。

25 由于原材料的粘度低可以更容易地制备泡沫。此外配制范围更宽和一般情况下泡沫性能在更低密度下仍为可接受的。

因此本发明涉及一种芯密度为 $15-150\text{kg/m}^3$ 的软质聚氨酯泡沫的制备方法,包括在水存在下使多异氰酸酯和异氰酸酯反应性组合物反应,其中反应在 50-130 异氰酸酯指数下进行,多异氰酸酯由如下物质组成: a) 80-100wt%二苯基甲烷二异氰酸酯,二苯基甲烷二异氰酸酯包
30 括至少 40wt%,优选至少 60wt%和最优选至少 85wt%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或该二苯基甲烷二异氰酸酯衍生物,该衍生物的 NCO 值至少为 20wt%(多异氰酸酯 a),和 b) 20-0wt%另一种多异氰酸酯(多

异氰酸酯 b)，和其中异氰酸酯反应性组合由如下物质组成：a) 75-100wt%和优选 80-100wt%和最优选 90-100wt%聚醚多元醇(多元醇 a)，聚醚多元醇的平均公称官能度为 5-8，平均当量为 500-2000，平均分子量为 4000-12000，根据聚醚多元醚重量计算的氧化乙烯(E0)含量至少为 50wt%和优选 50-90wt%，和伯羟基小于 70%，和 b) 25-0wt%和优选 20-0wt%和最优选 10-0wt%一种或多种不包括水的其它异氰酸酯反应性化合物(异氰酸酯反应性化合物 b)。

泡沫的芯密度为 $15-150\text{kg/m}^3$ (ISO845)，优选 $25-60\text{kg/m}^3$ 和回弹性(ISO8307)为 45-80%和优选 50-80%和最优选 55-80%。

10 在本发明的上下文中，下列术语具有如下意义：

1) 异氰酸酯指数或 NCO 指数或指数：

NCO 基团对配制剂中存在的异氰酸酯反应性氢原子的比例，以百分比给出：

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{活性氢}]} \quad (\%)$$

15 [活性氢]

换言之，NCO 指数表达在配制剂中实际使用的异氰酸酯相对于与理论要求与用于配制剂的异氰酸酯反应性氢数量反应的异氰酸酯数量的百分比。

应当观察到从涉及异氰酸酯成分和异氰酸酯反应性成分的真实发泡工艺的观点考虑本文使用的异氰酸酯指数。在异氰酸酯指数的计算中不考虑用于生产改性多异氰酸酯(包括在本领域称为预聚物的此类异氰酸酯衍生物)在初步步骤中消耗的任何异氰酸酯基团或在初步步骤中消耗的任何活性氢(如与异氰酸酯反应以生产改性多元醇或多元胺)。仅考虑在真实发泡阶段存在的自由异氰酸酯基团和自由异氰酸酯反应性氢(包括水的那些)。

2) 本文用于计算异氰酸酯指数计算目的的“异氰酸酯反应性氢原子”表示在反应性组合中存在的羟基和胺基团中的活性氢原子总数；这意味着为了在实际发泡工艺中计算异氰酸酯指数的目的，一个羟基应认定为包括一个反应性氢，一个伯胺基团应认定为包括一个反应性氢和一个水分子应认定为包括两个活性氢。

3) 反应体系：组分的结合物，其中将多异氰酸酯保持在与异氰酸酯反应性组分分开的一个或多个容器中。

4) 本文使用的“聚氨酯泡沫”表示使用发泡剂，通过使多异氰酯与含异氰酸酯反应性氢的化合物反应获得的多孔产物，和特别地包括采用水作为反应性发泡剂(涉及水与异氰酸酯基团的反应，产生脲键和二氧化碳和产生聚脲-氨酯泡沫)和采用多元醇、氨基醇和/或多元胺作为异氰酸酯反应性化合物获得的多孔产物。

5) 术语“平均公称羟基官能度”在本文用于指示多元醇或多元醇组合物的数均官能度(每分子的羟基数目)，条件是尽管实际上由于一些末端不饱和它通常会小一些，但这是用于它们制备的引发剂的数均官能度(每分子活性氢原子的数目)。

6) 除非另外说明，词语“平均”表示数均。

优选多异氰酸酯 a) 选自 1) 包括至少 40wt%，优选至少 60wt% 和最优选至少 85wt% 的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的二苯基甲烷二异氰酸酯及其如下优选衍生物：2) 多异氰酸酯 1) 的碳二亚胺和/或 uretonimine 的改性变体，该变体的 NCO 值为 20wt% 或更大；3) 多异氰酸酯 1) 的氨酯改性变体和/或多异氰酸酯 2) 的碳二亚胺和/或 uretonimine 的改性变体，该变体的 NCO 值为 20wt% 或更大和是过量多异氰酸酯 1) 和/或多异氰酸酯 2) 的碳二亚胺和/或 uretonimine 的改性变体，和平均公称羟基官能度为 2-4 和平均分子量至多为 1000 的多元醇的反应产物；4) NCO 值为 20wt% 或更大的预聚物，该预聚物是任何过量的上述多异氰酸酯 1-3) 和平均公称羟基官能度为 2-8，平均分子量为 2000-12000 和优选羟基值为 15-60mg KOH/g 的聚醚多元醇的反应产物；和 5) 任何上述多异氰酸酯的混合物。异氰酸酯 1) 包括至少 40wt% 的 4,4'-MDI。这样的多异氰酸酯在本领域是已知的并包括纯 4,4'-MDI 及 4,4'-MDI 和至多 60wt% 的 2,4'-MDI 和 2,2'-MDI 的异构体混合物。应当注意 2,2'-MDI 在异构体混合物中的数量稍微是在杂质水平且一般情况下不会超过 2wt%，剩余部分是 4,4'-MDI 和 2,4'-MDI。作为这些的多异氰酸酯在本领域是已知的并且可购得；例如来自 Huntsman Polyurethanes，它是 Huntsman International LLC (拥有 Suprasec 商标) 商业机构的 Suprasec™ MPR。

以上多异氰酸酯 1) 的碳二亚胺和/或 uretonimine 的改性变体在本领域也是已知的并且可购得，如来自 Huntsman Polyurethanes 的 Suprasec 2020。

以上多异氰酸酯 1) 和 2) 的氨酯改性变体在本领域也是已知的, 参见如 G. Woods 1990 的 The ICI Polyurethanes Book, 第 2 版, 32-35 页。

5 NCO 值为 20wt% 或更大的上述多异氰酸酯 1) 预聚物在本领域也是已知的。优选用于制备这些预聚物的多元醇选自平均公称官能度为 2-4, 平均分子量为 2500-10000, 和优选羟基值为 15-60mg KOH/g 和氧化乙烯含量为 5-25wt%, 该氧化乙烯优选在聚合物链的末端, 或氧化乙烯含量为 50-90wt%, 该氧化乙烯优选无规分布在聚合物链上的聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇。

10 也可以使用上述多异氰酸酯的混合物, 参见如 G. Woods 1990 的 The ICI Polyurethanes Book, 第 2 版, 32-35 页。这样市售多异氰酸酯的例子是来自 Huntsman Polyurethanes 的 Suprasec 2021。

其它多异氰酸酯 b) 可选自脂族、环脂族、芳脂族和优选, 芳族多异氰酸酯, 如以它的 2, 4 和 2, 6-异构体形式的甲苯二多异氰酸酯及其混合物, 和二苯基甲烷二多异氰酸酯 (MDI) 和异氰酸酯官能度大于 2 在
15 本领域称为“粗”或聚合 MDI 的它的低聚物(多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯)。也可以使用甲苯二多异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯的混合物。

多元醇 a) 选自那些物质, 它们的平均公称官能度为 5-8, 平均当
20 量为 500-2000 和分子量为 4000-12000, 氧化乙烯含量至少为 50wt% 和优选 50-90wt% 和伯羟基含量小于 70% 和优选 10-小于 70%, 根据伯和仲羟基的数目计算。可以使用多元醇的混合物。制备这样多元醇的方法是已知的。可以 0-25wt% 数量使用的其它异氰酸酯反应性化合物可以选自聚醚多元胺、聚酯多元醇和分子量为 2000 或更大的聚醚多元醇
25 (不同于上述的那个) 和特别地选自这样的其它聚醚多元醇, 它可以选自聚氧化乙烯多元醇、聚氧化丙烯多元醇和聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇。优选的聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇是氧化乙烯含量为 5-30wt% 和优选 10-25wt% 的那些, 其中所有的氧化乙烯基团在聚合物链的末端(所谓的 EO-封端多元醇) 和氧化乙烯含量为 60-90wt% 和伯羟基含量为
30 70% 或更大的那些, 根据多元醇中伯和仲羟基的数目计算。优选这些其它聚醚多元醇的平均公称官能度为 2-6, 更优选 2-4 和平均分子量为 2000-10000, 更优选 2500-8000。此外, 其它异氰酸酯反应性化合物

可以选自扩链剂和交联剂，它们是平均分子量小于 2000，优选至多 1000 和官能度为 2-8 的异氰酸酯反应性化合物。这样扩链剂和交联剂的例子是乙二醇、丁二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、蔗糖、山梨醇、单、二和三乙醇胺、乙二胺、

5 甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、平均公称官能度为 2-8 和平均分子量小于 2000 的聚氧化乙烯多元醇如乙氧基化乙二醇、丁二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、蔗糖和具有该分子量的山梨醇，和平均分子量小于 2000 的聚醚二胺和三胺。平均公称官能度为 2-8 和平均分子量为 150-3000 的聚氧化乙烯多元醇是最优选的

10 的其它异氰酸酯反应性化合物。

也可以使用上述其它异氰酸酯反应性化合物的混合物。多元醇可包括加聚物或缩聚物在上述类型多元醇中的分散体或溶液。这样的改性多元醇，通常称为“聚合物多元醇”已经完全描述在现有技术中和包括通过在以上聚醚多元醇中，通过一种或多种乙烯基单体，例如苯

15 乙烯和/或丙烯腈的原位聚合获得的产物，或在以上多元醇中，通过多异氰酸酯和氨基和/或羟基官能化合物，如三乙醇胺和/或胍的原位反应获得的产物。包含 1-50wt%分散聚合物的聚氧化烯多元醇是特别有用的。小于 50 微米的分散聚合物粒度是优选的。

在最近几年期间，已经描述方法以制备具有低不饱和水平的聚醚多元醇。这些开发使得可以在更高分子量端使用聚醚多元醇，这是由于现在可以采用可接受低不饱和水平制备这样的多元醇。根据本发明，也可以使用具有低不饱和水平的多元醇。特别是可以使用具有低不饱和水平的此类高分子量多元醇。

25 仍然进一步可以使用如下非必要成分，其中：增强氨酯键形成的
催化剂如金属催化剂，如羧酸铋、羧酸锌或羧酸汞和锡类催化剂如辛酸锡和二月桂酸二丁基锡，叔胺催化剂如三亚乙基二胺和咪唑如二甲基咪唑，和其它催化剂如马来酸酯和乙酸酯；表面活性剂；阻燃剂；
消烟剂；UV 稳定剂；着色剂；微生物抑制剂和填料。

水用作发泡剂，任选地与本领域已知的其它发泡剂如烃，所谓的 CFC 和 HCFC， N_2 和 CO_2 一起。更优选水用作发泡剂，任选地与 CO_2 一起。发泡剂的数量会依赖于所需的密度。水的数量会为 0.8-5wt%，根据使用的所有其它成分的数量计算。

在 50-130 和优选 70-120 的 NCO 指数下进行用于制备泡沫的反应。

用于制备泡沫的成分可以分别加入到混合设备中。优选，在与多异氰酸酯接触之前，使一种或多种异氰酸酯反应性成分预混合，任选地与任选成分一起。

泡沫可以根据自由起发工艺或限制起发工艺制备；它们可以根据所谓的间歇块工艺、连续片材工艺、连续层压工艺或连续背衬工艺如地毯或纺织品背衬，在开放或密闭模具中制备。此类泡沫用于家具、寝具、缓冲件和汽车座套。

10 实施例

在开口 2.5 升桶中，通过加入、混合和允许反应 47 重量份 (pbw) 的 Suprasec 2020 和 Suprasec MPR 的 30/70w/w 混合物和 103pbw 多元醇混合物来制备泡沫，多元醇混合物包括 100pbw 的多元醇 1)，0.5pbw 的 D33LV (Air Products 的催化剂) 和 2.5pbw 水。在一个配
15 制剂中，使用另外 5pbw 的 OH 值为 187mg KOH/g 的山梨醇引发聚氧化
乙烯多元醇 (多元醇 2)。Suprasec 2020 是来自 Huntsman
Polyurethanes 的 uretonimine 改性 4,4'-MDI，NCO 值为 29.3wt%。。
Suprasec MPR 是来自 Huntsman Polyurethanes 的 4,4'-MDI。多元醇
1 是 OH 值为 42mg KOH/g 和 EO 含量为约 75wt%和伯羟基含量为 39%的
20 山梨醇引发的，聚氧化乙烯聚氧化丙烯多元醇。获得的泡沫性能如下：

多元醇 2	+	-
指数	101	97
回缩	3	1
密闭/开放泡孔	开放	开放
在 40%下的压缩负荷偏 转, kPa (ISO3386)	2.3	2.5
滞后损失, %-ISO 3386	12.2	19.8
回弹性, %, ISO 8307	61	68
芯密度, kg/m ³ , ISO 845	44	43