



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1817933 B

(45) 授权公告日 2010.09.29

(21) 申请号 200610008811.1

(22) 申请日 2001.07.05

(30) 优先权数据

00116581.0 2000.08.01 EP

(62) 分案原申请数据

01813635.4 2001.07.05

(73) 专利权人 亨茨曼国际有限公司

地址 美国犹他州

(72) 发明人 W·A·多恩克 J·-W·莱恩斯拉

H·G·G·维尔贝克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 段晓玲

(51) Int. Cl.

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1150813 A, 1997.05.28, 全文.

US 5521226 A, 1996.05.28, 全文.

WO 0008083 A, 2000.02.17, 实施例.

CN 1208424 A, 1999.02.17, 全文.

审查员 胡华中

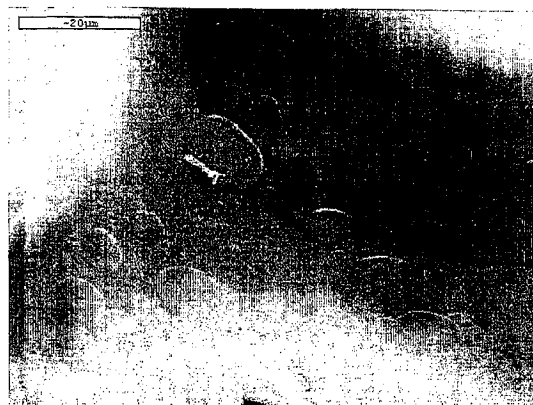
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 6 页

(54) 发明名称

挠性聚氨酯泡沫塑料

(57) 摘要

本发明涉及一种挠性聚氨酯泡沫塑料,其含有在原位形成的包含脲和氨基甲酸乙酯基团的颗粒材料或者含有颗粒材料,该颗粒材料在撕裂泡沫塑料时发生破裂。这种泡沫塑料表现出了良好的回复特性如压缩变定特性。



1. 挠性聚氨酯泡沫塑料,其该塑料的自由起发中心密度为 $5-80\text{kg/m}^3$,并且基于泡沫塑料固体部分的体积,该塑料含有至少 10% 体积的颗粒材料,该颗粒材料在撕裂泡沫塑料时发生破裂,该颗粒材料的平均粒径为 $2-20\text{ }\mu\text{m}$,含有脲和氨基甲酸乙酯基团并且该颗粒材料在原位形成,并且其中用于制备所述泡沫塑料的组分中不包含颗粒材料。

2. 根据权利要求 1 的挠性聚氨酯泡沫塑料,其中所述平均粒径为 $3-10\text{ }\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 的挠性聚氨酯泡沫塑料,其中所述泡沫塑料含有 20-45 重量% 的苯基。

4. 根据权利要求 1 或 2 的挠性聚氨酯泡沫塑料,其中所述泡沫塑料含有 25-40 重量% 的苯基。

5. 根据权利要求 1 或 2 的挠性聚氨酯泡沫塑料,其中所述泡沫塑料的自由起发中心密度为 $6-50\text{kg/m}^3$ 。

6. 根据权利要求 1 或 2 的挠性聚氨酯泡沫塑料,其中所述泡沫塑料的自由起发中心密度为 $8-35\text{kg/m}^3$ 。

挠性聚氨酯泡沫塑料

[0001] 本申请是申请号为 200410088069.0 母案的分案申请。该母案的申请日为 2001 年 7 月 5 日；发明名称为“挠性聚氨酯泡沫塑料”。

技术领域

[0002] 本发明涉及一种挠性聚氨酯泡沫塑料的制备方法和挠性聚氨酯泡沫塑料。

背景技术

[0003] 通过将多异氰酸酯、一种或多种聚醚多元醇和水进行反应来制备挠性聚氨酯泡沫塑料的方法已经被广泛地描述。

[0004] 现有技术中的缺点之一是吹泡效率不是最佳的。这意味着或者部分使用的水没有与多异氰酸酯反应从而没有 CO_2 放出,或者过早放出 CO_2 留下了反应混合物,没有有效地使泡沫膨胀。因此通常无法使密度低至和预计的一样。

[0005] 另一个缺点是在高化学计量的水含量条件下,泡沫塑料特性例如迟滞性和相对压缩变定特性恶化。

[0006] 另外,这样制备的挠性聚氨酯泡沫塑料通常没有足够的载荷特性。为了提供具有增强载荷特性的泡沫塑料,经常使用含有颗粒材料分散在其中的多元醇。这种多元醇的实例为所谓的 SAN 基聚合物多元醇、PIPA-多元醇和 PHD-多元醇。如果颗粒材料中的颗粒的平均粒径相当大,经常会观察到泡沫坍塌的现象。

[0007] EP418039 公开了一种制备 PIPA-多元醇的方法和一种使用这种 PIPA-多元醇制备挠性聚氨酯泡沫塑料的方法。该 PIPA 颗粒的粒径落在两个不连续的范围内,一个范围为 100-700nm,优选 100-400nm,更优选 100-200nm,另一范围为 200-超过 1000nm,优选高至 1000nm,更优选高至 800nm。实施例 2 中样品 7 的粒径为 800nm 和大于 1000nm。当重复试验时,平均颗粒粒径测定为 $1.7 \mu\text{m}$ 。

[0008] EP555721 公开了制备挠性聚氨酯泡沫塑料的方法;具有高聚氧丙烯含量的多元醇的用量相对较高,而多异氰酸酯的用量相对较低。

[0009] W096/35744 公开了一种通过压碎刚性泡沫塑料来制备挠性泡沫塑料的方法,该刚性泡沫塑料是通过将相对高含量的多异氰酸酯与一种低分子量多元醇、一种高分子量多元醇和水反应获得的。该挠性泡沫塑料在 -100°C 和 $+25^\circ\text{C}$ 之间没有表现出明显的玻璃-橡胶转化。可以使用 PIPA 多元醇。这些泡沫塑料在载荷应用方面表现出太高的压缩变定性能。

[0010] 在挠性聚氨酯制备中在其中形成相对较小(高至 $0.3 \mu\text{m}$)的脲聚集体是已知的;参见 J.P. Armistead 等人在 Journal of Applied Polymer Science, 第 35 卷, 601-629(1988) 和 R.D. Priester 等人在 Journal of Cellular Plastics, 第 30 卷, 第 144 页(1994 年 3 月)中发表的内容。

[0011] 直到最近人们才认为通过增加脲硬相的含量,其它的重要性能例如回弹性、迟滞性和压缩变定性会损失;参见 D.R. Gier 等人在 Polyurethane Expo' 98, 17-20, 1998 年九月, 第 227 页发表的内容。

发明内容

[0012] 令人惊讶的是,我们发现通过适当地选择如那些用于挠性聚氨酯泡沫塑料的公知组分和以特殊的相对含量使用这些组分,特别是使用相对高含量的多异氰酸酯,那么即使没有使用含有分散有颗粒材料的多元醇,也可以降低泡沫塑料的密度并且可以获得具有良好载荷特性的泡沫塑料。另外,这种泡沫塑料表现出了良好的回复特性如压缩变定特性。我们发现在多异氰酸酯、多元醇和水反应过程中,自发形成了含有脲和氨基甲酸乙酯的颗粒材料,虽然在用于制备泡沫塑料的组分中不存在颗粒材料,但一旦制备成泡沫塑料,该含有脲和氨基甲酸乙酯的颗粒材料位于泡沫塑料的支柱位置;优选至少 80% 的颗粒材料位于支柱位置,更优选至少 90 重量%的颗粒材料位于支柱位置。这种原位形成的颗粒材料具有相对较大的平均粒径并且含有脲和氨基甲酸乙酯基团。

[0013] 因此本发明涉及一种挠性聚氨酯泡沫塑料的制备方法,其包括在异氰酸酯指数为 70-130,优选为 80-120,最优为 100-115 的条件下使下列物质反应,

[0014] 1) 40-65 并且优选为 45-63 重量份的多异氰酸酯组合物(多异氰酸酯 1),该组合物含有:a) 80-100 重量%的二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)组分,该组分包含基于 100 重量份的 MDI 组分 i) 75-100 并且优选 85-100 重量份的二苯甲烷二异氰酸酯,其含有 15-75,优选 25-75 并且最优选 30-70 重量份的 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯和 25-85,优选 25-75 并且最优选 30-70 重量份的 2,4'-MDI 与 2,2'-MDI 和/或这些二苯甲烷二异氰酸酯的液态变体,和 ii) 0-25 并且优选 0-15 重量份的具有 3 或更大异氰酸酯官能度的二苯甲烷二异氰酸酯的同系物;和 b) 20-0 重量%的甲苯二异氰酸酯;

[0015] 2) 20-45 优选 20-40 重量份的聚醚多元醇(多元醇 2),其平均分子量为 4500-10000,平均标称官能度为 2-6,优选为 2-4 并且含有氧丙烯基和任选的氧乙基,氧丙烯基的含量至少为该多元醇重量的 70%;

[0016] 3) 3-20 重量份的聚醚多元醇(多元醇 3),其平均分子量为 700-4000 并且优选为 1000-2000,平均标称官能度为 2-6,其羟值最大为 225mg KOH/g,并且含有氧乙基和任选的氧丙烯基,氧乙基的含量至少为该多元醇重量的 70%;和 4) 2-6 重量份的水,多异氰酸酯 1)、多元醇 2)、多元醇 3) 和水构成 100 重量份。

[0017] 该原位形成的颗粒材料与传统上用于多元醇的颗粒材料比如“聚合物多元醇”、“SAN 聚合物多元醇”、“PHD 多元醇”和“PIPA 多元醇”性能上不同;根据在环境条件下撕裂本发明泡沫塑料的结果,原位形成的颗粒材料沿撕裂面破裂并且颗粒材料在泡沫塑料支柱的破裂表面处裂开(如可通过扫描电子显微镜看见),而传统的颗粒材料不会。因此本发明进一步涉及一种含有颗粒材料的挠性聚氨酯泡沫塑料,该颗粒材料在撕裂泡沫塑料时破裂。本发明更进一步涉及含有原位形成的颗粒材料的挠性聚氨酯泡沫塑料,该颗粒材料含有脲和氨基甲酸乙酯基团。

[0018] 该颗粒材料的平均粒径可在 0.1-20 μm 的广泛范围内变化。优选平均粒径为 2-20 μm ,更优选 2.5-15 μm ,最优选 3-10 μm 。优选颗粒材料主要位于挠性泡沫塑料的支柱位置上;优选至少 80 体积%的颗粒材料位于支柱位置,更优选这个数字为至少 90 体积%。基于泡沫塑料固体部分的体积,在泡沫塑料中颗粒材料的体积分数(%v)至少为 10%v 并且优选至少为 15%v,最优选 15-40%v。

[0019] 根据 ISO/DIS845 检验方法检验,这些挠性聚氨酯泡沫塑料的自由发泡中心密度 (free rise core density) 优选为 5-80,更优选 6-50,最优选 8-35kg/m³。

[0020] 另外,本发明挠性泡沫塑料在 -100℃ 和 +25℃ 的杨氏储能模量之比优选大于 15 (根据 ISO/DIS6721-5,使用动态机械热分析方法测量)。

[0021] 在本发明的上下文中,下列术语的含义如下:

[0022] 1) 异氰酸酯指数或 NCO 指数或指数:

[0023] 在配方中的 NCO 基团与异氰酸酯反应活性的氢原子的比例,以百分比表示:

[0024]

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

[0025] 换句话说, NCO 指数表示在配方中实际使用的异氰酸酯相对于理论上与在配方中使用的异氰酸酯活性氢的量反应所需要的异氰酸酯的用量的百分比。可以观察到,在这里使用的异氰酸酯指数是从涉及异氰酸酯组分和异氰酸酯活性组份的实际发泡过程的观点来考虑的。任何在生成改性多异氰酸酯 (包括在本领域中称为准或半预聚体和预聚体的那些异氰酸酯衍生物) 的预备步骤中消耗的异氰酸酯基团或在预备步骤中消耗的任何活性氢 (例如与异氰酸酯反应生成改性多元醇或多元胺) 在计算异氰酸酯指数时都不考虑在内。只有在实际发泡阶段存在的游离异氰酸酯基团和游离异氰酸酯活性氢 (包括水的那些氢) 计算在内。

[0026] 2) 在这里用于计算异氰酸酯指数的术语“异氰酸酯活性氢原子”指的是在反应组合物中存在的羟基和氨基中总的活性氢原子;这表示为了计算在实际发泡过程时的异氰酸酯指数,一个羟基被认为含有一个活性氢,一个伯胺基被认为含有一个活性氢,一个水分子被认为含有两个活性氢。

[0027] 3) 反应体系:一个各组分的组合,其中多异氰酸酯被保存在一个或多个容器中并与异氰酸酯活性组分分离。

[0028] 4) 这里使用的术语“聚氨酯泡沫塑料”指的是通过将多异氰酸酯与含有异氰酸酯活性氢的化合物用发泡剂反应获得的蜂窝状产物,并且特别包括使用水作为发泡剂 (涉及水与异氰酸酯基团反应产生脲链接和二氧化碳并生成聚脲-氨基甲酸乙酯泡沫塑料) 和使用多元醇、氨基醇和 / 或多胺作为异氰酸酯活性化合物获得的蜂窝状产物。

[0029] 5) 这里使用的术语“平均标称羟基官能度”表示多元醇或多元醇组合物的数均官能度 (每分子中羟基的数目),假设这是在它们制备中使用的起始剂的数均官能度 (每分子中活性氢的数目),虽然实际上由于一些末端不饱和,它经常稍低。

[0030] 6) 除非特别指出,词语“平均”指的是数均。

[0031] 7) 颗粒材料的粒径定义为数均直径,并且通过树脂嵌入泡沫塑料样品的切片的荧光显微镜检查法测量,使用基于由 Addison-Wesley 出版公司编辑由 E. Underwood 在 Quantitative Stereology 1970,第 6.4.4 章,图 6.6c 中描述的立体测量学原理的自动影像分析方法测定。基于泡沫塑料固体部分的体积的颗粒材料体积分数用相同的方法测定。基于在泡沫塑料中颗粒材料的总量,在支柱处的颗粒材料的量 (基于体积) 用折射率匹配的 Brightfield Microscopy 测定。

[0032] 二苯甲烷二异氰酸酯可以以指定量选自 4,4'-MDI、2,4'-MDI 和 2,2'-MDI 的同分异构体混合物、它们的液态变体、混合物和这些同分异构体混合物与这些同分异构体混合物的一种或多种组分的一种或多种液态变体的混合物。

[0033] 液态变体定义为在 25℃ 时是液态的并且可以通过将 uretonimine 和 / 或碳二亚胺基团引入该多异氰酸酯中获得,这种碳二亚胺和 / 或 uretonimine 改性的多异氰酸酯的 NCO 值至少为 20 重量%,和 / 或通过将该多异氰酸酯与一种或多种羟基官能度为 2-6 和分子量为 62-500 的多元醇反应获得,这样获得的改性多异氰酸酯的 NCO 值至少为 20 重量%。

[0034] MDI 组分可以含有异氰酸酯官能度为 3 或更多的二苯甲烷二异氰酸酯的同系物。这通过按适当的比例将上述二苯甲烷二异氰酸酯与聚合的或粗 MDI 混合来实现,从而获得一种含有指定量 4,4'-MDI、2,4'-MDI 和 2,2'-MDI 以及官能度为 3 或更大的同系物的 MDI 组分。聚合或粗 MDI 含有 MDI 和官能度为 3 或更大的同系物,并且在本领域中是公知的。它们是通过将由苯胺和甲醛进行酸性缩合获得的聚胺的混合物进行光气化而合成的。

[0035] 聚胺混合物和多异氰酸酯混合物的制造都是公知的。在强酸如盐酸的存在下苯胺与甲醛缩合获得了一种含有二氨基二苯甲烷和更高官能度的多亚甲基多亚苯基多胺的反应产物,精确的组成以已知的方式主要依赖于苯胺 / 甲醛比。多异氰酸酯是通过聚胺混合物和不同比例的二胺、三胺和更高级聚胺的光气化制得的,生成了相应比例的二异氰酸酯、三异氰酸酯和更高级多异氰酸酯。在这种粗或聚 MDI 组合物中,二异氰酸酯、三异氰酸酯和更高级多异氰酸酯的相对比例决定了该组合物的平均官能度,也即每分子中异氰酸酯基团的平均数目。通过改变起始材料的比例,多异氰酸酯组合物的平均官能度可以在从稍低于 2 至 3 或甚至更高的范围内变化。但是,在实际中,异氰酸酯平均官能度的范围优选为 2.1-2.8。这些聚合或粗 MDI 的 NCO 值至少为 30 重量%。聚合或粗 MDI 含有二苯甲烷二异氰酸酯,其它物质是官能度大于 2 的多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯和在这种多异氰酸酯制造过程中由光气化作用形成的副产物。

[0036] 在大部分市售基于 MDI 和 / 或聚合或粗 MDI 的多异氰酸酯中,2,2'-MDI 的含量低;一般该含量小于 5 重量%并且通常小于 2 重量%。

[0037] 因此应当理解,在上述 MDI 组分中,2,2'-MDI 的含量低;一般该含量小于 5 重量%并且优选小于 2 重量%。

[0038] 本发明 MDI 组分的一个实例是一种含 85 重量%的 MDI 和 15 重量%的聚合 MDI 的混合物,所述 MDI 含有 50 重量%的 4,4'-MDI 和 50 重量%的 2,4'-MDI 和 2,2'-MDI,所述聚合 MDI 含有约 35pbw 的 4,4'-MDI、2pbw 的 2,2'-+2,4'-MDI 和 63pbw 的含有 3 个或更多异氰酸酯基团的同系物(基于 100pbw 聚合 MDI)。如果需要,可能使用高达 20 重量%的甲苯二异氰酸酯(TDI),该数值的计算基于多异氰酸酯组合物的总重。使用的 TDI 可以是 2,4-TDI、2,6-TDI 或它们的混合物。

[0039] 多元醇 2 可以选自那些在本领域中已知的多元醇。多元醇 2 可以是单一的多元醇或一种符合分子量、标称官能度和聚氧丙烯含量等限制的多元醇的混合物。多元醇 2 可以是一种聚氧丙烯多元醇或一种氧丙烯基团含量至少为 70 重量%的聚氧丙烯聚氧乙烯多元醇。

[0040] 在这些多元醇中的氧乙烯基团可以以无规或嵌段的形式或它们的混合形式分布在这些多元醇的聚合物链上。一种特别优选的多元醇是聚氧丙烯聚氧乙烯多元醇,其中

所有的氧乙烯基团处于聚合物链的末端（所谓的 E0- 封端多元醇）；特别是那些在聚合物链的末端含有 10-25 重量%氧乙烯基团的多元醇，其它的氧化烯基团是氧丙烯基。这些多元醇在商业上是众所周知的；实例为 Arcol™1374（出自 Lyondell）和 Daltoce1 F428 和 F435。Daltoce1 是 HuntsmanInternational LLC 的商标；Daltoce1 F428 和 F435 可从 HuntsmanPolyurthanes 获得。

[0041] 多元醇 3 可以选自那些在本领域中已知的多元醇。多元醇 3 可以是单一的多元醇或一种符合分子量、标称官能度、羟值和氧乙烯基含量等限制的多元醇的混合物。多元醇 3 可以是一种聚氧乙烯多元醇或一种氧乙烯基团含量至少为 70 重量%的聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇。

[0042] 在这些多元醇中的氧丙烯基团可以以无规或嵌段的形式或它们的混合形式分布在这些多元醇的聚合物链上。

[0043] 所使用的最优选的聚氧乙烯多元醇的平均分子量为 1000-2000，羟值最大为 145mg KOH/g 平均标称官能度为 2-4。

[0044] 适合的多元醇的实例为分子量为 1000-2000 的聚氧乙烯多元醇，G2005（出自 Uniqema）和 Daltoce1 F526（出自 HuntsmanPolyurthanes）。

[0045] 多元醇 2 和多元醇 3 包括一方面环氧丙烷和任选的环氧乙烷，另一方面环氧乙烷和任选的环氧丙烷与每分子含有 2-6 个活性氢原子的起始剂的反应产物。适合的起始剂包括：多元醇，例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三乙醇胺、季戊四醇和山梨醇；聚胺，例如乙二胺、甲苯二胺、二氨基二苯基甲烷和多亚甲基多亚苯基聚胺；和氨基醇，例如乙醇胺和二乙醇胺；以及这些起始剂的混合物。

[0046] 水用作专用的起泡剂。

[0047] 如上所述，在本发明方法中颗粒材料在原位形成，因此不需要在制备泡沫塑料的组分中加入颗粒材料。但是，如果需要，例如为了加工的原因或需要额外增强时，可以使用这种颗粒材料，因此多元醇 2 和 / 或多元醇 3 可以含有颗粒材料；优选多元醇 2 含有颗粒材料。这种改性的多元醇通常称为“聚合物”多元醇，其已经在现有技术中进行了充分的描述并且包括由一种或多种乙烯基单体，例如苯乙烯或丙烯腈，在聚醚多元醇中进行聚合反应而获得的产物，或由多异氰酸酯和一种氨基或羟基官能团化合物，例如三乙醇胺，在聚醚多元醇中进行反应而获得的产物。

[0048] 根据本发明，特别感兴趣的聚合物改性多元醇是由苯乙烯和 / 或丙烯腈在聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇中聚合反应获得的产物，以及由多异氰酸酯和一种氨基或羟基官能团化合物（例如三乙醇胺）在聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇中反应获得的产物。含有 5-50% 分散聚合物的聚氧化烯多元醇是特别有用的。

[0049] 除了多异氰酸酯、多元醇 2)、3) 和水，可以使用一种或多种本身已知可用于聚氨酯泡沫塑料生产的助剂或添加剂。这种任选的助剂或添加剂包括扩链剂和 / 或交联剂；催化剂，如锡化合物，例如辛酸亚锡和 / 或二月桂酸二丁锡，和 / 或叔胺，例如二甲基环己胺和 / 或三亚乙基二胺，和 / 或磷酸盐例如 NaH_2PO_4 和 / 或 Na_2HPO_4 和多羧酸，例如柠檬酸、乙二胺四乙酸和它们的盐；泡沫稳定剂或表面活性剂，例如硅氧烷-氧化烯共聚物和聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物；阻燃剂，例如三氯丙基磷酸酯之类卤代烷基磷酸酯，三聚氰胺，膨化石墨，含溴化合物和胍碳酸盐，抗氧化剂、UV 稳定剂，抗微生物和抗真菌的化合物以及填料

如乳液、TPU、硅酸盐、钡和钙的硫酸盐、白垩、玻璃纤维或玻璃珠以及聚氨酯废料。

[0050] 扩链剂和交联剂可以选自在本领域中已知用于该目的的那些异氰酸酯活性化合物,例如多胺、氨基醇和多元醇。对泡沫塑料的制备特别重要的是羟值大于 225mg KOH/g 并且平均标称羟基官能度为 2-8 的多元醇和多元醇混合物。适合的多元醇在现有技术中已经进行了充分的描述,并且包括环氧烷烃例如环氧乙烷和 / 或环氧丙烷与每分子含有 2-8 个活性氢原子的起始剂的反应产物。适合的起始剂包括:多元醇,例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三乙醇胺、季戊四醇、山梨醇和蔗糖;聚胺,例如乙二胺、甲苯二胺、二氨基二苯基甲烷和多亚甲基多亚苯基多胺;和氨基醇,例如乙醇胺和二乙醇胺;以及这些起始剂的混合物。其它合适的多元醇包括由适当比例的甘醇和高官能度的多元醇与多羧酸的缩聚反应获得的聚酯。其它合适的多元醇还包括羟基封端的聚硫醚、聚胺、聚酰胺酯、聚碳酸酯、聚缩醛、聚烯烃和聚硅氧烷。其它合适的异氰酸酯活性化合物还包括乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、乙二胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺及其它上述的起始剂。也可以使用这些异氰酸酯活性化合物的混合物。

[0051] 扩链剂和 / 或交联剂的用量基于多元醇 2) 和多元醇 3) 的用量,一般少于 10 重量%;优选最大为 8 重量%。

[0052] 多异氰酸酯与多元醇 2)、多元醇 3)、水和任选的扩链剂和 / 或交联剂的反应在异氰酸酯指数为 70-130 的条件下进行,优选为 80-120,最优选为 100-115。

[0053] 根据本发明,在制备泡沫塑料的方法过程中,可以将已知的单步、预聚体或半预聚体技术与传统的混合技术一起使用,并且泡沫塑料可以以下列形式生产:自由起发泡沫塑料、块状泡沫塑料、包括在织物应用和现场浇注应用中的泡沫塑料的模塑物、喷雾泡沫塑料、发泡泡沫塑料或与其他材料的层合体,例如硬质纤维板、石膏板、塑胶板、纸或金属与其他泡沫塑料层的层合体。因为组分的流动性相对较好,所以其特别适合于制造模塑法挠性聚氨酯泡沫塑料,使所需的外包装用量最少。

[0054] 在基于每一种主要的多异氰酸酯和异氰酸酯活性组分的预混合配方中,在许多应用方面可以很方便地提供用于聚氨酯生产的组分。特别的,可以使用一种异氰酸酯活性化合物,其除了含有溶液、乳液或分散液形式的异氰酸酯活性化合物 (2) 和 (3) 以外,还含有助剂、添加剂和起泡剂。然后将这种组合物与多异氰酸酯混合来制备本发明的泡沫塑料。

[0055] 通过使上述成分反应并起泡直到泡沫不再产生为止制得泡沫塑料。然后可以将泡沫压碎。

[0056] 本发明的泡沫塑料在没有使用外加填料的条件下表现出良好的载荷特性如压缩硬度值,即使在非常低的密度下,仍然具有良好的回弹性、撕裂强度和耐久性(抗疲劳性)。在传统的挠性泡沫塑料中通常需要使用高含量的填料以获得满意的载荷特性。这种高含量的填料由于多元醇的粘度增加而妨碍了加工过程。

[0057] 本发明泡沫塑料可以用作家具、汽车座位和床垫中的软垫材料,用作地毯背衬、尿布中的亲水泡沫塑料、包装用泡沫塑料、在汽车工业中的隔音材料和一般隔震材料。

[0058] 本发明的另一方面为,因为用于制备泡沫塑料的芳香族多异氰酸酯特别是 MDI 和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯的用量相当高,所以相对于传统的挠性聚氨酯泡沫塑料,在挠性泡沫塑料中环状特别是芳香族残余物的含量相当高。本发明泡沫塑料中由芳香族多

异氰酸酯衍生的苯环的含量基于泡沫塑料的重量，一般为 20-45 重量%，优选为 20-40 重量%，更优选为 25-40 重量%，最优选为 25- 小于 35 重量%。因为可能使用含有苯环的多元醇、聚合物多元醇、阻燃剂、扩链剂和 / 或填料，挠性泡沫塑料中苯环的总含量可能更高，优选含量范围为 20-55 重量%，最优选为 25-50 重量%，通过校准傅利叶变换红外分析测量。

附图说明

- [0059] 图 1-2 是由本发明组分制备的泡沫塑料制得扫描电镜图像。
- [0060] 图 3-4 是由 PIPA 多元醇制备的泡沫塑料制得扫描电镜图像。
- [0061] 图 5-6 是由 PHD 多元醇制备的泡沫塑料制得扫描电镜图像。

具体实施方式

- [0062] 本发明通过下列的实例进行举例说明。
- [0063] 实施例 1
- [0064] 用下面方法制备一种多异氰酸酯组合物：将 84.3 重量份的 MDI（含有 50 重量% 4, 4'-MDI 和 50 重量% 2,4,+2,2'-MDI）与 15.7 重量份（pbw）的聚合 MDI（NCO 值为 30.7 重量%，并且含有 35.4pbw 的 4,4'-MDI、2.3pbw 的 2,4'+2,2,-MDI 和 62.3pbw 的异氰酸酯官能度为 3 或更高的同系物）混合。
- [0065] 用下面方法制备一种多元醇组合物：将 36.2pbw 的 Arcol 1374、9.4pbw 的 Daltocel F526、2.9pbw 的水、0.24pbw 的 EPk-38-1，一种出自 Goldschmidt 的表面活性剂、0.34pbw 的 Irganox 1135 和 Irgafos TNPP (50/50,w/w)（两者均为出自 Ciba 的抗氧化剂）的混合物混合。
- [0066] 将上述多异氰酸酯组合物（49.8pbw）和多元醇组合物（50.3pbw）混合并在自由起发条件下反应，异氰酸酯指数为 105。所得的泡沫塑料为含有颗粒材料（其含有氨基甲酸乙酯和脲基）的挠性聚氨酯泡沫塑料，通过使用大功率光源经红外显微镜分析检查酰胺-I 区测定，该泡沫塑料具有以下物理性能：

[0067]

		测量方法
自由起发中心密度, kg/m ³	20	ISO/DIS845
在 70℃ - 干燥的压缩形定, %	15	ISO1856
在 40% 压缩时的压缩载荷偏差, kPa	1.4	ISO3386/1
颗粒材料的平均粒径, μm	3.9	见前文
基于泡沫塑料固体部分的体积的颗粒材料体积分数, % v	20	见前文
基于泡沫塑料中颗粒材料的含量, 在支柱位置的颗粒材料的含量, % v	>90	见前文

[0068] 实施例 2

[0069] 由 PIPA 多元醇、PHD 多元醇和本发明组分制备的泡沫塑料制得扫描电镜图像。图像显示出下列结果：

[0070]

图	标线 (μm)	泡沫塑料
1	20	本发明
2	5	本发明

图	标线 (μm)	泡沫塑料
3	20	PIPA
4	5	PIPA
5	20	PHD
6	10	PHD

[0071] 首先在粒径上的差别是显著的(比较图 1、3 和 5)。在图 1 中可以看见具有明显边界的大粒子;在图 3 中粒子非常小而在图 5 中边界没有这么明显,PHD 材料似乎形成了聚集体,没有明显确定的边界。

[0072] 其次,图 1 和 2 很好地表现出在泡沫塑料支柱的断裂面处破裂的颗粒。图 3-6 显示出颗粒材料没有破裂。

[0073] 实施例 3

[0074] 在一个开放的 101 桶中混合下列物质:58pbw 的 Daltoce1 F428,30pbw 的多元醇 X,12pbw Daltoce1 F526,7pbw 的水,1.2pbw 的 B4113(一种出自 Goldschmidt 的表面活性剂)、0.6pbw 的 D8154(一种出自 Airproducts 的胺催化剂),0.1pbw 的 N1ax A1(一种出自 UnionCarbide 的催化剂)和 0.3pbw 的 D33 LV(一种出自 Airproducts 的催化剂)。向其中加入 110pbw 在实施例 1 中使用的重量比为 4 : 1 的 MDI 和聚合 MDI 的混合物。指数为 100。使该混合物反应。获得含有开孔小室的挠性泡沫塑料,自由起发密度为 19kg/m³。

[0075] 多元醇 X 是一种聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇,其标称官能度为 3,平均当量重约为 2000,E0 含量为 28 重量%,E0 封端含量为 15 重量%,剩余物为与 PO 随机分布的 EO;伯羟基含量约为 85%而单羟基(momool)含量约为 12 摩尔%。



图 1



图 2

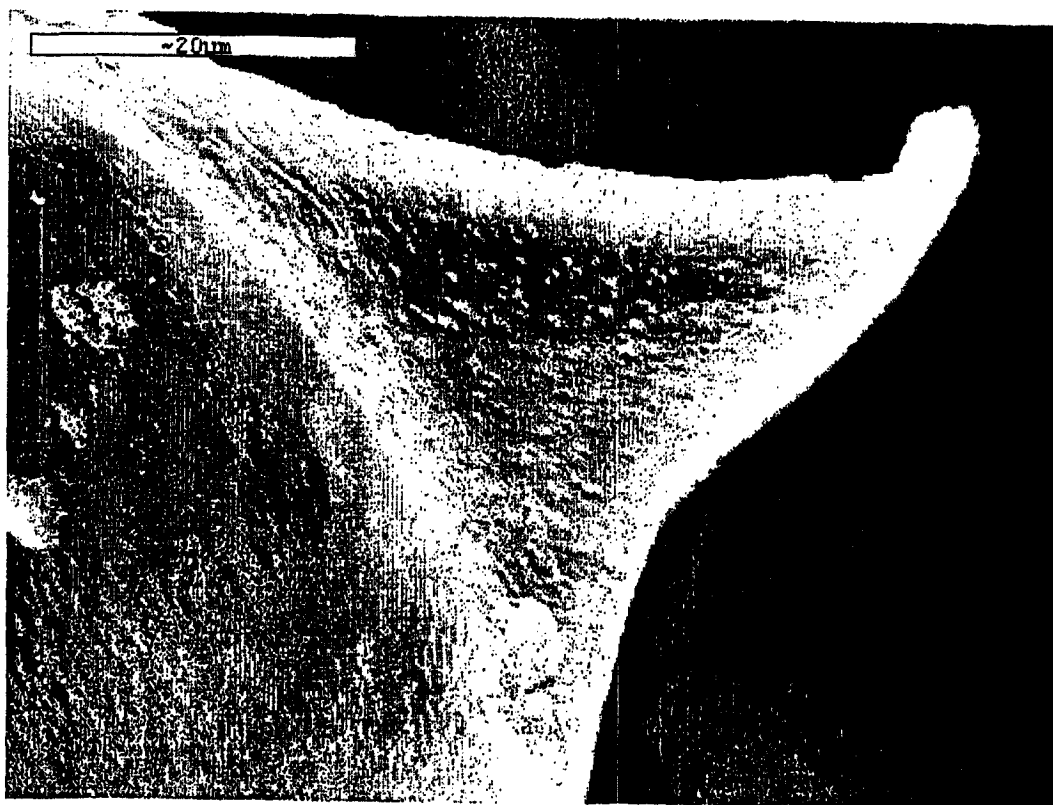


图 3

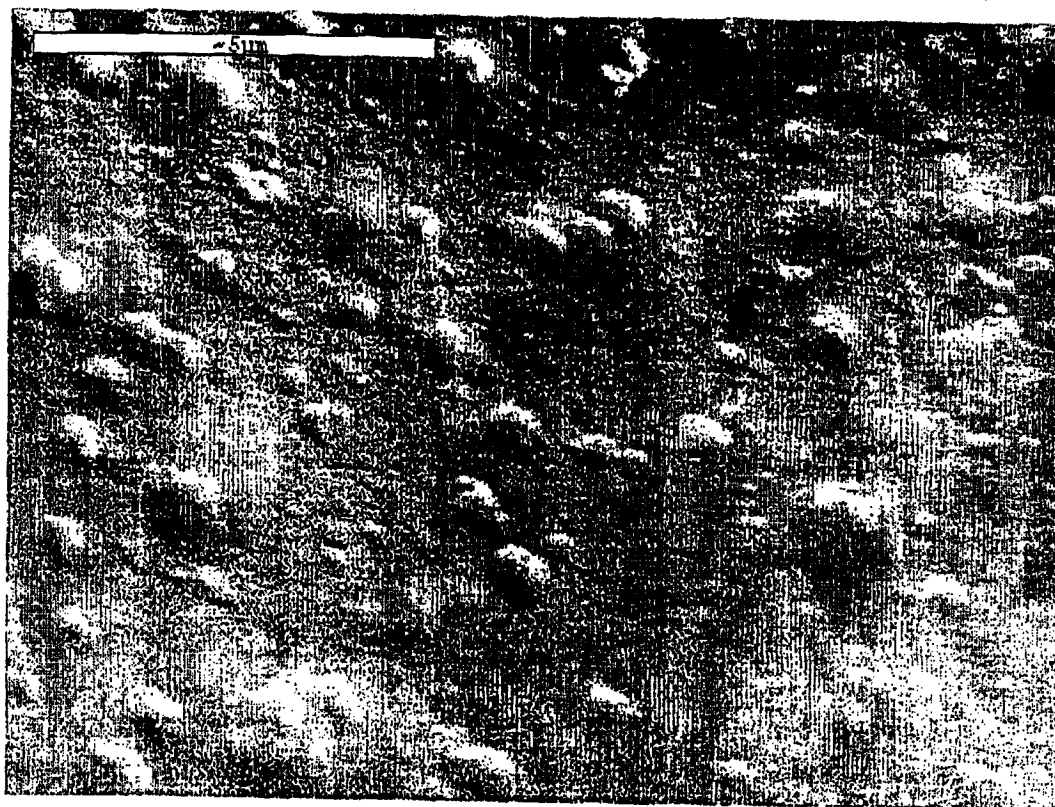


图 4

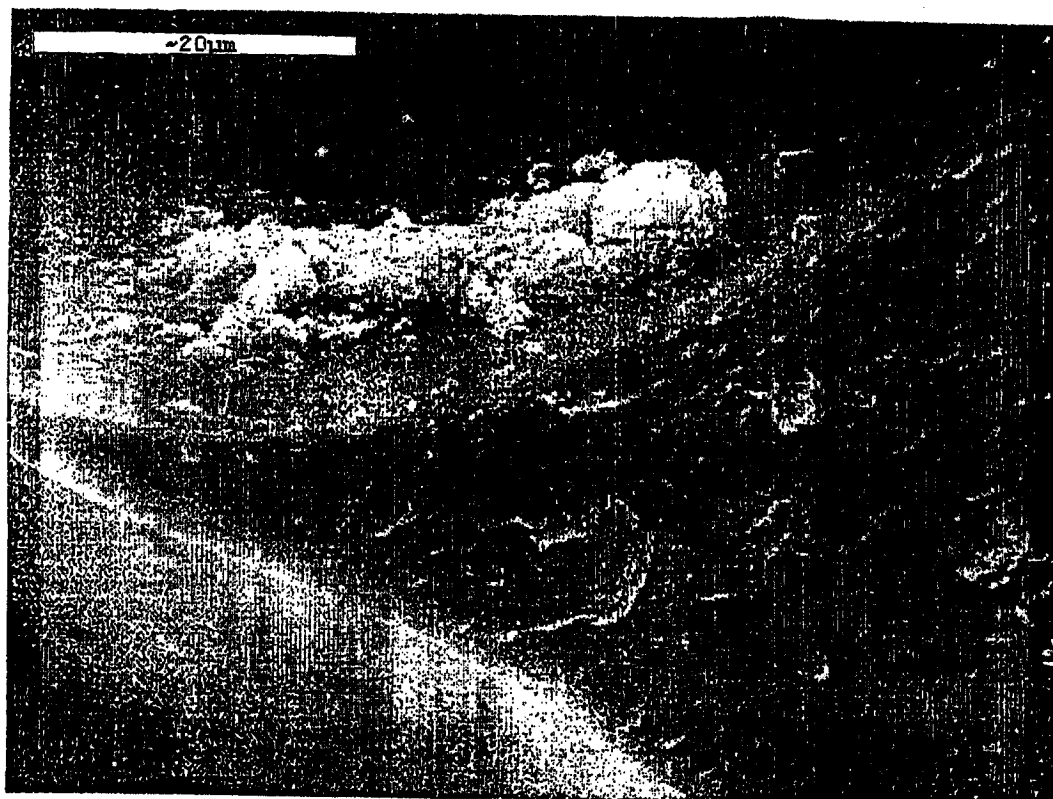


图 5



图 6