

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89109652.3

[51]Int.Cl⁶

C08G 18/32

[45]授权公告日 1996 年 7 月 3 日

[24]颁证日 96.3.30

[21]申请号 89109652.3

[22]申请日 89.12.27

[30]优先权

[32]88.12.28[33]JP[31]328906/88

[32]88.12.28[33]JP[31]329134/88

[73]专利权人 三井东压化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 西冈丰恭 境诚二郎 大久保和彦
田村智

C08G 18/70

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 魏金玺 齐曾度

// (C08G 18/32,101:00)

权利要求书 3 页 说明书 23 页 附图页数 0 页

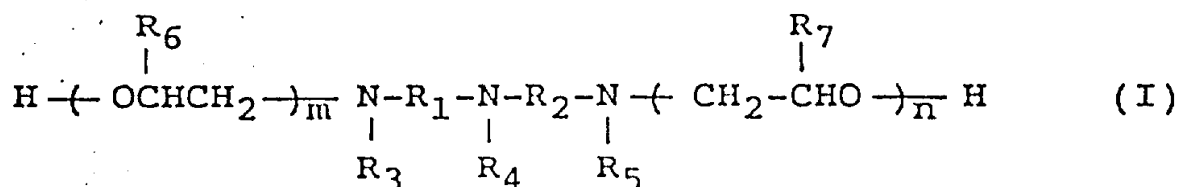
[54]发明名称 生产聚氨酯泡沫塑料的方法

[57]摘要

公开了一种由有机多无醇和有机聚异氰酸酯在发泡剂、催化剂及表面活性剂存在下反应生产聚氨酯泡沫的方法,其中使用了权利要求1中式(I)所示的叔三胺衍生物。根据此公开,所得到的聚氨酯泡沫基本上没有气味,并且不会引起覆在聚氨酯泡沫表面的聚氯乙烯树脂覆盖物、薄膜或涂层褪色或变质。

权 利 要 求 书

1. 一种生产软聚氨酯泡沫塑料的方法，它是在发泡剂、催化剂和表面活性剂存在下由有机多元醇和有机聚异氰酸酯进行反应，其中使用了式 (I) 所示的叔三胺衍生物，叔三胺衍生物的用量是多元醇组分总重量的 0.1-10% (重量)，它是三胺与 1-10 摩尔的环氧丙烷加成聚合或共加成聚合得到的；



其中， R_1 和 R_2 可以相同或不同，各代表含 1 到 10 个碳原子的亚烷基， R_3 、 R_4 和 R_5 可以相同或不同，各代表含 1 至 10 个碳原子的烷基， R_6 和 R_7 各代表甲基，而 m 和 n 各为 0, 1, 2 或 3，但 $m+n$ 不等于 0。

2. 如权利要求 1 所述的生产聚氨酯泡沫塑料的方法，其中式 (I) 所示的叔三胺衍生物中， R_1 和 R_2 各代表亚乙基， R_3 、 R_4 和 R_5 各代表甲基。

3. 如权利要求 1 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法，其中聚氨酯泡沫是由含有式 (I) 表示的叔三胺衍生物的有机多元醇和有机聚异氰酸酯在发泡剂、催化剂和表面活性剂存在下反应生产的。

4. 如权利要求 1 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法，其中可使用一种聚合物改性的多元醇，它是 (a) 叔三胺衍生物和多元醇的混和物与 (b) 聚异氰酸酯反应的产物。

5. 如权利要求 4 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中使用的聚合物改性的多元醇是由异氰酸酯基团与叔三胺衍生物的活泼氢摩尔比为 1:1.5 或更小(但不包括 0)的反应而得到。

6. 如权利要求 4 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中聚合物改性的多元醇中所用的混和物 (a) 中的多元醇与聚氨酯泡沫生产中所用的多元醇是相同的, 或不同的。

7. 如权利要求 4 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中聚合物改性的多元醇中所用的聚异氰酸酯 (b) 与生产聚氨酯泡沫中所用的聚异氰酸酯是相同的或者不同的。

8. 如权利要求 1 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中多元醇是选自聚醚多元醇、聚合多元醇、聚酯多元醇、环酯开环聚合反应获得的聚合物、及其混合物。

9. 如权利要求 1 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中多元醇具有 20-150mg KOH/g 的羟基值。

10. 如权利要求 1 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中聚异氰酸酯选自亚苯基二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基异氰酸酯、及其混合物。

11. 如权利要求 1 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中有机聚异氰酸酯基团与活泼氢在反应液中的当量比为 0.7: 1.0 至 1.4: 1.0。

12. 如权利要求 4 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中多元醇与式 (I) 的叔三胺衍生物在 (a) 混和物中的重量比为 100: 1 至 100: 20。

13. 如权利要求 1 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中催化剂是选自胺催化剂及有机金属聚氨酯催化剂。

14. 如权利要求 13 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中胺催化剂的用量为多元醇组分总重量的 0 至 1.0% (重量)。

15. 如权利要求 13 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中有机金属聚氨酯催化剂的用量为多元醇组分总重量的 0 至 0.3% (重量)。

16. 如权利要求 1 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中发泡剂是选自三氯单氟甲烷、二氯二氟甲烷、三氯氟代乙烷、二溴四氟乙烷、三氯乙烷、戊烷、n-己烷及其混合物。

17. 如权利要求 1 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中的表面活性剂是有机硅表面活性剂。

18. 如权利要求 1 所述的生产软聚氨酯泡沫塑料的方法, 其中表面活性剂的用量, 就每 100 份多元醇组分(以重量计)而言, 为 0.1 至 10 份。

生产聚氨酯泡沫塑料的方法

本发明是关于生产聚氨酯泡沫塑料的方法。更具体地说，本发明涉及生产聚氨酯泡沫的方法中，反应体系的反应活性高且所生产的泡沫塑料基本上没有气味，同时防止了聚氨酯模制产品在吹成以后的表面聚氯乙烯树脂覆盖物或薄膜或涂层的褪色和变质。

通常在聚氨酯泡沫塑料工业生产中采用的催化剂，一般是由有机锡催化剂及有机胺催化剂组成。

在生产高弹性冷熟化的软聚氨酯泡沫塑料时，采用高反应活性的多元醇（一般多元醇上位于末端的伯羟基比例为65%或更大），其泡沫的蜂窝壁比采用常规反应活性相对比较低的多元醇（其末端伯羟基比例为65%或更小）热熟化的聚氨酯泡沫的蜂窝壁更不易破裂。为此，可采用最小所需量的有机金属催化剂或者完全不用。这就是说，在此情况下叔胺是作为一种主要的反应催化剂来使用。无论如何，在生产软聚氨酯泡沫塑料时叔胺催化剂是作为不可缺少的原料。在生产聚氨酯泡沫塑料的方法中，作为模制方法的实例，使用的催化剂是由主催化剂，如三亚乙基二胺〔1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷〕，和助催化剂，如N-甲基吗啉，N-乙基吗啉，双〔2-(N,N'-二甲基氨基)乙基〕醚，或三乙胺组成，是挥发性的或可升华的叔胺。

在生产聚氨酯泡沫塑料中，采用所需用量的挥发性的或可升华的催化剂时，聚氨酯泡沫塑料就有气味严重的缺欠。并且催化剂会迁移，例如移至聚氨酯泡沫表面覆盖层（特别是移至聚氯乙烯树脂表面覆盖层上）就会由于脱氯化氢反应而导致覆盖层褪色或变质。

另外，在聚氨酯泡沫塑料生产工序中，特别是吹制及脱模时，挥发性的或可升华的催化剂，由于胺的蒸发会同时出现难闻的气味及对人体有毒的问题。

尽管有人推荐 采用一级胺作为催化剂来生产聚氨酯泡沫塑料的方法（日本专利申请（OPI）NO.4846/1971），及采用有机胺的碳酸盐的方法（日本专利申请（OPI）NO.191743/1984），但在这些方法中，催化剂的活性低且熟化性质差，为了解决此问题，增加催化剂的用量又会导致成本、聚氯乙烯树脂的褪色及气味等问题，并且泡沫塑料本身不能很好地免除气味。

本发明的目的是提供一种生产基本上无味的聚氨酯泡沫塑料，而又不会导致聚氨酯泡沫塑料表面覆盖物（特别是聚氯乙烯树脂表面膜）褪色或变质的方法。

本发明的另一目的是提供一种生产具有优良的熟化特性及可塑性聚氨酯泡沫塑料的方法。

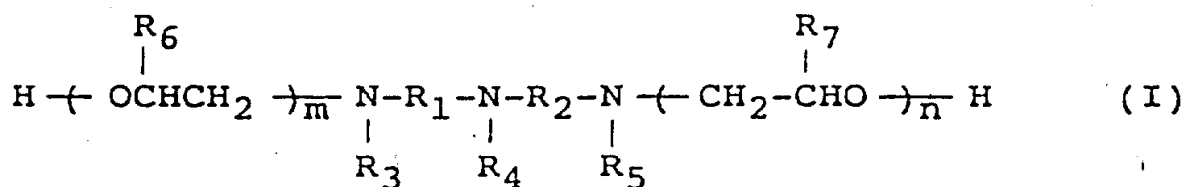
本发明的其它目的、特点及优点由下文所述将会更为明确。

为了达到上述目的，本发明者曾进行过深入广泛的研究，已发现带有羟基的与异氰酸基团相互作用的、同时在分子内具有催化作用的叔三胺衍生物能够满足上述目的，从而导致了本发明。

按照本发明，由于没有采用常规的催化剂，例如叔胺，或其用量很少，所以可以减轻胺的气味，而且可以避免聚氨酯泡沫上的覆盖物（特别是聚氯乙烯树脂表面膜）的褪色和变质。

也就是说，本发明提供了一种生产聚氨酯泡沫塑料的方法，它是由一种有机多元醇（下文中称为多元醇组分）和一种有机聚异氰酸酯（下文中称为聚异氰酸酯组分），在发泡剂、催化剂及表面活性剂存

在下进行反应，其中使用一种如下式 (I) 所示的叔三胺：



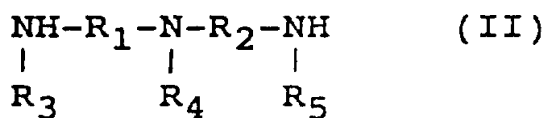
式中 R_1 及 R_2 可以相同或不同，各表示含 1-10 个碳原子的亚烷基， R_3 、 R_4 和 R_5 可以是相同的，也可以是不同的，各表示含 1-10 个碳原子的烷基， R_6 和 R_7 可以相同也可以不同，各表示氢或甲基， m 和 n 是 0-10 的整数，且 $m+n$ 不等于 0。

本发明中采用的叔三胺衍生物结构式以式 (I) 表示，其中 R_1 和 R_2 可以是相同的，或是不同的，各表示含 1-10 个碳原子的直链或支链亚烷基，较好是含 1-4 个碳原子的直链或支链亚烷基，例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、以及亚丁基，而以亚乙基最好。

R_3 、 R_4 、及 R_5 可以是相同的或不同的，它们分别表示含 1-10 个碳原子的直链或支链烷基，较好是含 1-4 个碳原子的直链或支链烷基，诸如甲基、乙基、丙基和丁基，其中以甲基最好。

R_6 和 R_7 可以相同或不同，它们分别为氢或甲基，而 m 和 n 是 0-10 之间的整数，要求 $m+n$ 不等于 0，最好 m 和 n 均是 0-3 之间的整数，且 $m+n$ 不等于 0。

本发明中以式 (I) 表示的叔三胺衍生物可以很容易地由式 (II) 表示的叔胺与环氧烷按常规方法进行加聚反应得到。



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 各与上述式(I)中给定的含意一样。

采用作为环氧烷的环氧乙烷(下文缩写为EO)、环氧丙烷(下文缩写为PO)或PO与EO的混和物是合适的。

EO、PO或者EO与PO的混合物与式(II)表示的三胺的摩尔比以1:1至10:1为合适,从催化剂反应活性来看,较好是1:1至6:1,而2:1至3:1更好。

假如EO、PO、或EO和PO混和物与三胺的摩尔比小于1:1,那么叔三胺衍生物的分子量会很小,气味问题又会出现。而EO、PO、或EO和PO的混和物与三胺的摩尔比大于10:1时,催化剂反应活性较低。

这样得到的叔三胺衍生物是式(I)表示的任一种化合物或其混和物,其中 m 和 n 分别为0-10之间的整数,且 $m+n$ 不等于0,同时基本上不含式(II)所示的三胺,本发明的特征在于所用的叔三胺衍生物是至少一分子的EO或PO被加成到式(II)表示的三胺上。此处所指的“基本上不含三胺”的意思是三胺的含量最好在5%(重量)或更低。

本发明中,式(I)表示的叔三胺衍生物的用量为多元醇组分(含有所述通式表示的化合物)总重量的0.1-10%(重量),而0.1-5%(重量)较好,0.1-3%(重量)更好。

假如叔三胺衍生物的用量低于0.1%(重量),则聚氨酯泡沫塑料生产过程中熟化速度较小。另一方面,假如叔三胺衍生物的用量超过10%(重量),则聚氨酯泡沫塑料反应混和物的粘度将在模制时急剧增长,结果由于流动性的降低,将会使可塑性变坏。

生产聚氨酯泡沫塑料的方法,除了需用式(I)所示的三胺环氧烷

加成物这点外，可以沿用常规的方法，如日本专利申请 (OPI) NO. 191743/1984 中所述。

在本发明的实施方案中，对使用式 (I) 所示的叔三胺衍生物的方式并没有特别的限制。例如，可以用如下方式使用：(i) 叔三胺衍生物可以先与多元醇混和，然后混和物与聚异氰酸酯组分反应成泡沫并按一步法模塑成聚氨酯泡沫；或者 (ii) 叔多元胺衍生物可以溶于多元醇，接着与聚异氰酸酯反应，制成带有末端羟基的聚氨酯预聚物（后文将其称之为聚合物改性的多元醇 (polymer modified polyol)）。而且该反应混和物可以在用制聚氨酯泡沫中所使用的多元醇调节它之后，用在与聚异氰酸酯反应中发泡和模塑成型。

前面叙述的溶解叔三胺衍生物的多元醇或者聚合物改性的多元醇，可以从后面叙述的用于生产聚氨酯泡沫中的多元醇组分的实例中选择，选出的多元醇与用于生产聚氨酯泡沫中的多元醇可以是相同的，也可以是不同的。

用于制备聚合物改性的多元醇的前已述及的聚异氰酸酯可以从后面叙述的用于生产聚氨酯泡沫的聚异氰酸酯组分实例中选择，这样选出的聚异氰酸酯与用于生产聚氨酯泡沫中的聚异氰酸酯可以是相同的，也可以是不同的。

在本发明中，在制备聚合物改性的多元醇的混和物中，多元醇与式 (I) 所示的叔三胺衍生物的比例可随预期的聚合物改性的多元醇的性质而变，这个比例是 100:1 ~ 20，最好是 100:1 ~ 10。

叔三胺衍生物上活泼氢与为得到聚合物改性的多元醇时所用的聚异氰酸酯上异氰酸基团之间的比例是 1:1.5 或更低（不包括 0），最好是 1:1.1 或更低（不包括 0）。假如异氰酸基团与活泼氢的比

例超过1.5，那么聚合物改性的多元醇的粘度变得太大，而分散稳定性则很差。

本发明中，聚合物改性的多元醇与聚异氰酸酯可以反应生成预期的聚氨酯泡沫，其中采用的聚异氰酸酯实例包括于后。

用于本发明的多元醇组分的实例为单体多元醇（例如乙二醇、丙二醇、二甘醇、二缩三乙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-或1,4-丁二醇）；链烷醇胺类（如三乙醇胺和二乙醇胺）；聚醚多元醇或聚丁二醇醚，它们由一个或几个环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃、苯乙烯化氧与另一种物质加成而得到的；另一加成反应物为水、乙二醇、丙二醇、二甘醇、二缩三乙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-及1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,2-己烯二醇、1,10-癸二醇、1,2-环己二醇、2-丁烯-1,4-二醇、3-环己烷-1,1-二甲醇、4-甲基-3-环己烷-1,1-二甲醇、3-亚甲基-1,5-戊二醇、3-(2-羟基乙氧基)-1-丙醇、4-(2-羟基乙氧基)-1-丁醇、5-(2-羟基丙氧基)-1-戊醇、1-(2-羟基丙氧基)-2-辛醇、3-烯丙氧基-1,5-戊二醇、2-烯丙氧基甲基-2-甲基-1,3-戊二醇，[(4,4-戊氧基)-甲基]-1,3-丙二醇、3-(邻丙基苯氧基)-1,2-丙二醇、2,2'-二亚异丙基双(对亚苯氧基)二乙醇、甘油、1,2,6-己三醇、1,1,1-三(羟甲基)乙烷、1,1,1-三(羟甲基)丙烷、3-(2-羟基乙氧基)-1,2-丙二醇、3-(2-羟基丙基)-1,2-丙二醇、2,4-二甲基-2-(2-羟基乙氧基)-甲基戊烷-1,5-二醇、1,1,1-三[(2-羟基)甲基]乙烷、1,1,1-三[(2-羟基)甲基]丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、乳糖、 α -甲基葡萄糖甙， α -羟基烷基葡萄糖甙、酚醛清漆树脂、磷

酸和多聚磷酸(例如三聚磷酸和四聚磷酸)、苯酚/苯胺/甲醛三元缩合物、苯胺/甲醛缩合物、己内酯、脂族多胺(例如乙二胺、二亚乙基三胺和三亚乙基四胺)、芳香族多胺(例如亚甲基邻氯苯胺、4,4'-二苯基甲烷二胺、苯胺、2,4-甲苯二胺和2,6-甲苯二胺)及烷基醇胺(例如三乙醇胺和二乙醇胺);用于本发明的多元醇组分的实例还可以是聚酯多元醇,它们是由一个或一个以上具有至少两个羟基的化合物(诸如乙二醇、丙二醇、二甘醇、二缩三乙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-和1,4-丁二醇、四亚甲基二醇、新戊二醇、六亚甲基二醇、1,10-癸二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇和山梨醇),和一个或几个有至少两个羧基的化合物(如丙二酸、马来酸、丁二酸、己二酸、酒石酸、庚二酸、癸二酸、草酸、邻苯二酸、对苯二酸、1,2,4-苯三酸和苯连三酸反应得到的;用于本发明的多元醇组分的实例还可以是由环状酯类,如聚己内酯开环聚合而得到的聚合物;以及所谓的聚合物多元醇组合物,它是由烯类不饱和化合物在聚醚多醇和/或聚酯多醇中接枝聚合而得到的,正如日本专利公开NOS, 24737/1964、3473/1966、22108/1968、8230/1969及47597/1972,和日本专利申请(OPI)NOS.34991/1973、50398/1976、70284/1976、11249/1977、4092/1978、13700/1978、64264/1979、78297/1978、133599/1979和5988/1980中所述。作为适于制备上述那样的组合物的烯类不饱和化合物,可被提及的有丙烯腈、苯乙烯等。此外,1,2-聚丁二烯多元醇及1,4-聚丁二烯多元醇也可以用。

上述多元醇羟基值(数目)的范围最好在20至150mg KOH/g,

且多元醇可以单独使用，也可以混和使用。

尽管没有具体限制，但在本发明中使用的有机异氰酸酯组分都是在聚氨酯泡沫中所通常使用的，实例包括2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯异构体比例为80/20(TDI-80)及65/35(TDI-65)的混和物，粗甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、聚苯甲撑聚异氰酸酯(如已知的粗MDI,与制备方法无关)、由碳化二亚胺基改性的已知的改性二异氰酸酯及其类似物(如二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二茴香胺二异氰酸酯、甲苯胺二异氰酸酯、二异氰酸二甲苯酯、富马酸双(2-异氰酸乙酯)、碳酸双(2-异氰酸乙酯)、1,6-亚己基二异氰酸酯、1,4-亚丁基二异氰酸酯、1,10-亚癸基二异氰酸酯、异丙基苯-2,4-二异氰酸酯、4-甲氧基-1,3-亚苯基二异氰酸酯、4-溴-1,3-亚苯基二异氰酸酯、4-乙氧基-1,3-亚苯基二异氰酸酯、2,4'-二异氰酸二苯基醚、5,6-二甲基-1,3-亚苯基二异氰酸酯、2,4-二甲基-1,3-亚苯基二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸二苯基醚、双-5,6-(2-异氰酸酯根合乙基)双环[2.2.1]庚-2-烯、bendizine 二异氰酸酯、4,6-二甲基-1,3-亚苯基二异氰酸酯、9,10-蒽二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸根合苺基、3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、2,6-二甲基-4,4'-二异氰酸根合二苯基、2,4-二异氰酸根合均二苯代乙烯、3,3'-二甲基-2,4'-二异氰酸根合二苯基、1,4-蒽二异氰酸酯、2,5-茚二异氰酸酯、1,8-萘二异氰酸酯、2,6-二异氰酸根合苯并呋喃及2,4,6-甲苯三异氰酸酯)，这些有机异氰酸酯的二聚物和三聚物，以及由这些有机异氰酸酯化合物得到的NCO端基预聚物，以

及前面提到的有活泼氢的化合物。可以单独使用或采用两种或两种以上的混和物。

采用的异氰酸酯组分的量（包括用于制备聚氨酯予聚物的量），其异氰酸基与前述的活泼氢化合物（多元醇和可以任选地用于聚氨酯泡沫作为交联剂的胺类化合物）中活泼氢的当量比（ NCO/H ），在 0.70 至 1.40 范围内是合适的，0.8 至 1.1 更好。

可以用作本发明的催化剂是一般在聚氨酯泡沫中使用的一类，尽管没有特别的限制。实例包括胺类聚氨酯催化剂（amine-type urethaneizing catalyst）（如甲酸或者其它酸的三乙胺盐、三丙胺盐、三异羟丙胺盐、三丁胺盐、三辛胺盐、十六烷基二甲胺盐、N-甲基吗啉盐、N-乙基吗啉盐、N-十八烷基吗啉盐、单羟乙基胺盐、二羟乙基胺盐、三羟乙基胺盐、N-甲基二羟乙基胺盐、N,N-二甲基羟乙基胺盐、二亚乙基三胺盐、N,N,N',N'-四甲基乙二胺盐、N,N,N',N'-四甲基丙二胺盐、N,N,N',N'-四甲基丁二胺盐、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁烷二胺盐、N,N,N',N'-四甲基六亚甲基二胺盐、双〔2-(N,N-二甲基氨基)乙基〕醚、N,N-二甲基苄基二胺盐、N,N-二甲基环己胺盐、N,N,N',N',N'-五甲基二乙三胺盐、及三亚乙基二胺盐）；伯胺与仲胺的氧化烯加合物，氮杂环化合物，例如 N,N-二烷基哌嗪；各种 N,N',N''-三烷基氨基烷基六羟基三嗪；日本专利公开 NO.43517/1977 中所述的 β -氨基羰基催化剂；日本专利公开 NO.14279/1978 中所述的 β -氨基腈类催化剂；以及日本专利公开 (OPI) NO.191743/1984 中所述的伯胺碳酸盐，及有机金属聚氨酯催化剂 (Organometallic urethaneizing catalyst)（如醋酸亚锡、辛酸亚锡、油酸亚

锡、月桂酸亚锡、二丁基锡二月桂酸盐、二丁基锡二氯化物、辛酸铅、环烷酸亚锡、环烷酸镍及环烷酸钴)。

这些催化剂可以单独使用或混和使用。

由于气味问题及聚氯乙烯褐色问题，胺类催化剂的量采用多元醇组分总重量的0-1.0%(重量)范围。最好为0-0.3%(重量)。有机金属聚氨酯催化剂的用量为多元醇组分总重量的0-0.3%(重量)。

本发明使用的发泡剂包括如水、三氯单氟代甲烷、二氯二氟代甲烷、二氯甲烷、三氯三氟乙烷、二溴四氟乙烷、三氯乙烷、戊烷、正己烷、二氯三氟乙烷或二氟氟代乙烷，这些化合物均可单独使用或者两种或两种以上结合使用。

本发明中，表面活性剂一般采用有机硅表面活性剂，诸如L-520, L-532, L-540, L-544, L-550, L-355, L-5305, L-5307, L-5309, L-5710, L-5720, L-5740M及L-6202(商品名, Nihon Unicar 有限公司生产)；SH-190, SH-192, SH-194, SH-200, SRX-253, SRX-2740, SF-2961, SF-2962, SRX-280A及SRX-294A(商品名, Toray Silicone有限公司生产)；F-114, F-121, F-122, F-220, F-230/、F-258和F-260B(商品名, Shinetsu Silicone 有限公司生产)及B-4113(商品名, Gold Schmit有限公司生产)。

按重量计，每一百份多元醇组分使用的表面活化剂的量在0.1-10.0份之间，最好是在0.1-5份之间。

本发明中，如果需要，可以允许含有染料、着色剂、防燃剂、填料以及类似物。

本发明的方法中，发泡和模塑工艺，实际上可以采用一般的发泡

和模塑工艺进行而不必做特殊限制。典型的工艺条件可陈述如后。例如，在冷熟化模塑泡沫时，原料温度为20至30℃，模子的温度为50至60℃，反应时间为3至10分钟，而炉温为80至120℃；在热熟化模塑发泡时，原料的温度为20至30℃，模子的温度30至40℃，反应时间8至15分钟，而炉温为150-200℃。

按照本发明得到的聚氨酯泡沫，在发泡和脱模时完全没有催化剂的气味。这种方法不会引起聚氨酯泡沫表面覆盖物（实际上是一层聚氯乙烯树脂表面膜）的褪色和变质。其催化剂活性（熟化性能）及催化剂性能（可塑性）是良好的，它可以改进生产效率和经受较长时间的使用。

现在将参考实例更详细地说明本发明，其中所用份数，除另加说明以外，均以重量计。

实例中采用的缩写其含意如下：

多元醇A：聚醚类多元醇，其羟基值为28 mg KOH/g。是由甘油与环氧丙烷及环氧乙烷进行加聚反应而得到的。

多元醇B：聚醚类多元醇，其羟基值为34 mg KOH/g。是由甘油与环氧丙烷及环氧乙烷进行加聚反应而得到的。

多元醇C：聚合多元醇，其羟基值为32 mg KOH/g。它是使丙烯腈在由甘油/季戊四醇与环氧丙烷和环氧乙烷加成聚合产生的聚醚多元醇中聚合得到的，聚合物的含量可能为8%。

KL-210，商品名，胺类交联剂，其羟基值为830 mg KOH/g，Mitsui Toatsu化学品公司生产。

TMDETA；N,N',N''-三甲基二亚乙基三胺。

SRX-2740；商品名，一种表面活化剂，Toray Silicone

有限公司生产。

L-5309; 商品名, 一种表面活性剂, Nihon Unicar 有限公司生产。

Niax A-1; 商品名, 一种胺催化剂, Union Carbide 公司生产。

Kao-Lizer NO.1; 商品名, 一种胺催化剂, Kao 有限公司生产。

Ucat-2790; 商品名, 一种胺催化剂, Sun-Abot 有限公司生产。

Hx-35; 商品名, 一种胺催化剂, Tosoh 有限公司生产。

Dabco-x-DM; 商品名, 一种胺催化剂, Air-Product 有限公司生产。

异氰酸酯A: 重量计80% 2,4-甲苯异氰酸酯与20% 2,6-甲苯异氰酸酯的混和物。

异氰酸酯B: 异氰酸酯组合物, 其NCO-基团含量重量计为28.0%, 由氨基甲酸酯修饰的二苯基甲烷二异氰酸酯与多元醇A缩合而成。

异氰酸酯C: 重量计80%异氰酸酯A与20%的聚合的MDI的混和物。

参考例1~5

如表1所示, 合成了TMDETA(下文称之为三胺衍生物)环氧烷加成物, 后面将详述。

参考例 1

857g (5.7mol) TMDETA 加至反应釜中，以常压氮气清扫以后，加入 343g (5.9mol) PO，反应在 110°C 进行 4 小时，反应产物为有轻微胺味的无色透明液体，色调 (Gardner) 为 G-1，OH 值为 580mg KOH/g，pH 为 11.6；水含量重量计为 0.16%，粘度为 12厘泊 / 25°C。

气相色谱曲线表明，反应产物其主要组分为分子式 (I) 所示的化合物，其中 $m = 1$ ， $n = 1$ ，TMDETA 几乎不存在， R_1 和 R_2 均为亚乙基， R_3 至 R_7 均是甲基。

参考例 2

按照参考例 1 相同的步骤合成三胺衍生物，只是加进的原料按表 1 所示改变。结果示于表 1。可以看出，得到的三胺衍生物的主要组分为式 (I) 所示的化合物，其中 $m = 1$ 和 $n = 1$ ，TMDETA 几乎不存在， R_1 和 R_2 均为亚乙基， R_3 至 R_7 均为甲基。

参考例 3

三胺衍生物以参考例 1 相同的步骤合成，只是加进的原料按表 1 所示改变，结果列于表 1。我们发现得到的三胺衍生物的主要组分为式 (I) 所示的化合物，其中 $m = 1$ 、 $n = 0$ ，TMDETA 几乎不存在， R_1 和 R_2 均是亚乙基， R_3 至 R_5 均是甲基， R_6 和 R_7 均为氢原子。

参考例 4

三胺衍生物以参考例 1 相同的步骤合成，只是加进的原料按表 1 所示改变，结果示于表 1。我们发现得到的三胺衍生物的主要组分为式 (I) 所示的化合物，其中 $m = 1$ 、 $n = 1$ ，TMDETA 几乎不存在， R_1 和 R_2 均是亚乙基， R_3 至 R_5 均是甲基， R_6 、 R_7 均是氢原子。

参考例 5

三胺衍生物以参考例 1 相同的步骤合成，只是加进的原料按表 1 所示改变，结果示于表 1。

参考例 5 中，由于重量计 0.3% 的 KOH 用作环氧烷加成反应的催化剂，所以在反应完成后，以 75% 磷酸水溶液进行中和，然后，得到的磷酸钙被滤掉，脱水操作是在 100℃ 下减压进行，结果示于表 1。

我们发现得到的三胺衍生物的主要组分是式 (I) 所示的化合物，其中 $m = 3$ 、 $n = 3$ ，TMDETA 几乎不存在， R_1 和 R_2 均是亚乙基， R_3 至 R_5 均是甲基， R_6 和 R_7 均是氢原子。

参考例 1 至 5 得到的三胺衍生物分别被表示为三胺衍生物 A. B. C. D. 和 E。

气相色谱采用 Shimazu GC-7A (商品名称，Shimazu Seisakusho 公司生产，日本)，在下述条件下进行：

柱填料：SE-30 (商品名称，Gasukuro Kogyo 有限公司制造，日本)

柱温：80-250℃

进样温度：300℃

升温速度：8℃/分

表 1

参考例	1	2	3	4	5
三胺衍生物	A	B	C	D	E
加料摩尔比:					
三胺 (*1)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
EO (*2)	0	0	1.0	2.0	6.0
PO (*3)	1.0	2.0	0	0	0
环氧烷加成反应					
催化剂 (重量%)					
KOH	0	0	0	0	0.3
反应温度 (°C)	110	110	110	110	110
反应时间 (小时)	4.0	6.0	3.0	3.0	4.5
后处理	无	无	无	无	中和、过 滤和脱水
产物:					
色调 (Gardner)	G-1	G-1	G-1	G-1	G-1
羟基值 mg KOH/g	580	455	610	496	343
pH	11.6	11.5	11.7	11.0	11.1
水含量 (重量%)	0.16	0.20	0.16	0.15	0.05
粘度 (厘泊/25°C)	12	33	27	108	150

(*1): N,N',N"-三甲基二亚乙基三胺

(*2): 环氧乙烷

(*3): 环氧丙烷

参考例 6

37.4 g 异氰酸酯 A 在 10 分钟内加至剧烈的搅拌的已经调至 20°C 的 912.6 g 多元醇 B 和 50 克三胺衍生物 B 的混和物中，然后加入 1 g 辛酸亚锡并继续搅拌 5 分钟以上，混和物的温度升至 47°C，颜色呈混浊的白色，冷却混和物，并称之为聚合物改性的多元醇 A。此聚合物改性的多元醇 A 羟基值为 31 mg KOH/g，粘度约为 2300 厘泊/25°C。

参考例 7

35.2 g 异氰酸酯 A 在 10 分钟内加至剧烈搅拌的已经调至 20°C 的 914.8 g 多元醇 B 和 50 克三胺衍生物 D 的混合物中，而后加入 1 g 辛酸亚锡，并继续搅拌 5 分钟以上，混和物的温度升至 44°C，颜色呈混浊白色，冷却混和物并称之为聚合物改性的多元醇 B，此聚合物改性的多元醇 B 羟基值为 31 mg KOH/g，粘度约为 2300 厘泊/25°C。

实例 1

将 71.1 份异氰酸酯 B 加入到树脂予混和物中，此予混和物是 100 份多元醇 A，3.0 份去离子水，2.0 份二羟乙基胺，0.5 份 SRX-2740，3.0 份由参考例 1 得到的三胺衍生物 A 很好地混合后得到的。在 25°C 剧烈搅拌 6 秒后，将混和物倒入一个聚丙烯烧杯中，然后立刻将商用聚氯乙烯薄膜粘到正在发泡和膨胀的反应混和物上。记录树脂予混和物与异氰酸酯开始混和到聚氨酯泡沫膨胀停止、生成的二氧化碳从聚氨酯泡沫表面放出时所经过的时间，并称之为上升时间。结果示于表 2。

实例 2 至 5

重复实例 1，只是三胺衍生物 A 分别以三胺衍生物 B、C、D 和 III 代替，结果示于表 2。

实例 6

将 72.0 份异氰酸酯 B 加至 100 份聚合物改性的多元醇 A，3.0 份去离子水，2.0 份二羟乙基胺和 0.5 份 SRX-2740 的混和物中，得到的混和物在 25℃ 剧烈搅拌 6 秒钟，倒至聚丙烯烧杯中，其后步骤与实例 1 相同，结果示于表 2。

实例 7

重复实例 6，只是以聚合物改性的多元醇 B 代替聚合物改性的多元醇 A，结果示于表 2。

(表 2 见下页)

正如表 2 结果所示，可以认为，反应活性是高的，所以上升时间是 39—72 秒。密度、回弹性能以及蜂窝状态在全部实例中均好。

在发泡和膨胀过程中，聚氨酯泡沫有没有胺味，以及从聚丙烯烧杯中脱出的固化的聚氨酯泡沫有无胺味，用对感官刺激敏感的检验评定，发现没有一点胺味。结果也示于表 2 中。

此外，将表面有聚氯乙烯表面膜的聚氨酯泡沫放在玻璃瓶中，封口，然后，将瓶放到一个 80℃ 的炉子中，168 小时后，氯乙烯树脂表面膜的褪色程度以 Hunter 色差仪测定。作为参考， ΔE 值与目测的褪色程度之间的关系如下所示：

表 2

实施例	1	2	3	4	5	6	7
多元醇 A	100	100	100	100	100	-	-
聚合物改性的多元醇 A	-	-	-	-	-	100	-
聚合物改性的多元醇 B	-	-	-	-	-	-	100
去离子水	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
二乙醇胺	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
SRX-274C	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
三胺衍生物 A	3.0	-	-	-	-	-	-
三胺衍生物 B	-	3.0	-	-	-	-	-
三胺衍生物 C	-	-	3.0	-	-	-	-
三胺衍生物 D	-	-	-	3.0	-	-	-
三胺衍生物 E	-	-	-	-	3.0	-	-
异氰酸酯 B	71.1	71.1	71.1	71.1	71.1	72.0	72.0
三胺衍生物的比例 (%*)	2.86	2.86	2.86	2.86	2.86	4.90	4.90
上升时间 (秒)	72	51	55	39	43	46	45
物理性质							
(按 JIS K6401 测定)							
密度 (kg/m ³)	63.8	52.6	56.4	51.4	53.7	55.2	54.5
落球回弹性 (%)	56	59	58	61	58	59	59
蜂窝状态	好	好	好	好	好	好	好
ΔE	2.61	2.80	2.16	1.68	2.28	1.51	1.60
胺味	无	无	无	无	无	无	无

* 基于多元醇组分总量

ΔE 值	目测确定的褪色程度
$0 \leq \Delta E < 1.5$	没有褪色
$1.5 \leq \Delta E < 3.0$	可察觉的褪色
$3.0 \leq \Delta E < 6.0$	明显褪色
$6.0 \leq \Delta E$	严重褪色

ΔE 值测定结果示于表2，在实例1至实例7中， ΔE 值是1.5至3.0之间，表明有极轻微的褪色，但是，这个评定的进行是利用封闭的玻璃瓶进行的，因此， ΔE 值在3或更高的情况下示出的褪色现象，实质上对实际产品例如头靠、扶手及简易床垫来说将是无法接受的。

比较例1至5

以实例1相同的方法制备聚氨酯泡沫，只是改用市售催化剂及TMDETA（其用量示于表3）代替三胺衍生物A～E。由此得到具有聚氯乙烯表面薄膜的聚氨酯泡沫。所得聚氨酯泡沫象实例1一样，进行了同样的评价，其结果示于表3。

表 3

比较例	1	2	3	4	5
多元醇A	100	100	100	100	100
去离子水	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
二乙醇胺	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
SRX-274C	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
TMDETA	-	-	-	-	3.0
Niax A-1	0.2	-	-	-	-
Kao lizer	-	0.2	-	-	-
Ucat-2790	-	-	3.0	-	-
Hx-35	-	-	-	3.0	-
三亚乙基二胺	0.3	0.3	-	-	-
异氰酸酯B	71.1	71.1	71.1	71.1	71.1
上升时间(秒)	62	75	41	36	116
物理性质					
(按JIS K6401测定):					
密度(kg/m ³)	52.3	52.0	51.3	53.2	60.4
落球回弹性(%)	56	56	55	55	57
蜂窝状况	好	好	好	好	好
ΔE	20.3	24.3	2.72	11.2	2.70
胺味	有	有	有	有	有

由表3结果可见，比较例1，2和4的聚氯乙烯表面薄膜严重褪色，并且在发泡和脱模时存在胺味。比较例3中，聚氯乙烯表面薄膜的褪色程度近似相同于采用三胺衍生物的情况，但是存在胺味，比较例5中存在胺味，反应活性低。

实例8

将522g多元醇C，27.5g聚合物改性的多元醇A，11.0g KL-210，19.3g去离子水，0.44g三亚乙基二胺预先混和，而后，加入244.8g异氰酸酯C，高速混和，混和物注入温度已被调节至60℃的内部尺寸为400×400×100mm的模子中，有盖子紧盖在模子上进行发泡，泡沫在100℃热气炉中加热8分钟进行熟化之后，从模子中脱出，得到的泡沫的物理性质及胺味示于表4。

实例9

以实例8相同的步骤制备泡沫，只是实例8中的聚合物改性的多元醇A被聚合物改性的多元醇B代替，得到的泡沫的物理性质和胺味示于表4。

实例10

将550g聚醚C，11.0g KL-210，19.3g去离子水，5.5g L-5309，0.44g三亚乙基二胺和1.2g三胺衍生物预先混和后，加入244.8g异氰酸酯C，高速进行混和，混和物被注入一个温度已被调节至60℃的内部尺寸为400×400×100mm的模子中，一个盖子紧盖在模子上，进行发泡，泡沫在100℃热空气炉中进行加热8分钟之后，从模子中脱出来，得到的泡沫的物理性质及胺味示于表4。

比较例6

将550g聚醚C，11.0g KL-210，19.3g去离子水，5.5g

L-5309, 1.1g 三亚乙基二胺和 2.2g Dabco X-DM 预先混和, 然后加入 244.8g 异氰酸酯 C, 然后按实例 8 相同的工艺进行, 得到泡沫的物理性质及胺味示于表 4。

(表 4 见下页)

由表 2 和表 4 的结果可见, 按照本发明生产聚氨酯泡沫塑料的方法, 能够生产出可塑性好, 满足要求的反应活性及物理特性的聚氨酯泡沫塑料, 没有难闻的气味放出或在聚氨酯泡沫上的覆盖物 (特别地覆盖物是聚氯乙烯构成) 没有颜色变化。

通过上述具体实施方案已经叙述了本发明, 但本发明并不局限于说明书中的任何细节, 除非另有说明, 广义地说, 在权利要求书中提出的本发明的精神和范围内都应视为本发明。

	实例 8	实例 9	实例 10	比较例 6
多元醇 C	522.5	522.5	550	550
聚合物改性的多元醇 A	27.5	-	-	-
聚合物改性的多元醇 B	-	27.5	-	-
KL-210	11.0	11.0	11.0	11.0
去离子水	19.3	19.3	19.3	19.3
L-5309	5.5	5.5	5.5	5.5
三亚乙基二胺	0.44	0.44	0.44	0.44
三胺衍生物 B	-	-	1.2	-
Dabco X-DM	-	-	-	2.2
异氰酸酯 C	244.8	244.8	244.8	244.8
三胺衍生物比例 *	0.25	0.25	0.21	0
密度 (kg/m ³)	47.9	48.0	47.8	47.5
压缩硬度 (kg/cm ²)	15.0	14.8	14.9	15.2
50 % Dry Set (%)	5.8	6.1	5.9	5.3
落球回弹性 (%)	66	65	65	67
胺味	无	无	无	有

注：三胺衍生物相对多元醇组分总量的比例