



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103534288 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201280022707. 1

(22) 申请日 2012. 05. 11

(30) 优先权数据

1108044. 7 2011. 05. 13 GB

1108046. 2 2011. 05. 13 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2012/051034 2012. 05. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/156690 EN 2012. 11. 22

(73) 专利权人 马斯创新(私人)有限公司

地址 斯里兰卡科伦坡 02 沃克斯豪尔街 315
号艾特肯思鹏斯楼 II10 层

(72) 发明人 格雅·基尔提·李耶纳盖

拉尼尔·可儿提·维达拉纳

(74) 专利代理机构 成都希盛知识产权代理有限公司

公司 51226

代理人 武森涛

(51) Int. Cl.

C08G 18/18(2006. 01)

A47C 7/00(2006. 01)

A47C 27/00(2006. 01)

A47C 27/14(2006. 01)

A47C 31/00(2006. 01)

B29C 44/12(2006. 01)

B29C 51/14(2006. 01)

B32B 5/24(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004/0176495 A1, 2004. 09. 09, 说明书第 34-36 和 51 段, 实施例 1-4.

US 5770635 A, 1998. 06. 23, 实施例 1-6, 表 1 和表 5.

US 6818675 B2, 2004. 11. 16, 实施例 1-5, 表 II.

EP 1018526 A1, 2000. 07. 12, 实施例 1-3, 表 1.

US 3862150 A, 1975. 01. 21, 实施例 8.

FR 2470566 A1, 1981. 06. 12, 说明书第 3 页 第 27-39 行, 权利要求 1.

审查员 王兢

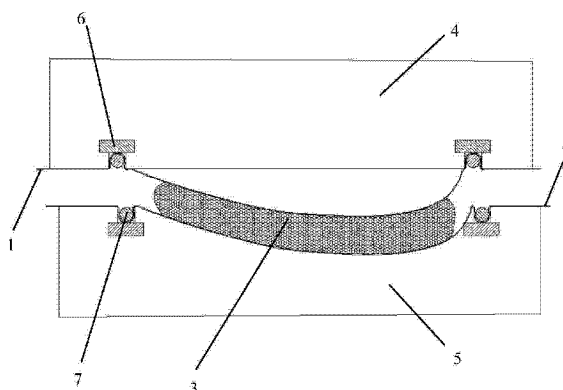
权利要求书3页 说明书16页 附图4页

(54) 发明名称

一种泡沫混合料及其使用

(57) 摘要

本发明涉及一种泡沫混合料, 包括一种多元醇、一种异氰酸脂、可加速多元醇与异氰酸脂之间反应速度的第一催化剂, 可引发多元醇与异氰酸脂间反应的第二催化剂, 第二催化剂速度低于第一催化剂。本发明还提供了该泡沫混合料的制备方法。



1. 织物-泡沫层压制品用泡沫混合料的制备方法,包括下述步骤:

- 加入至少一种多元醇;
- 加入至少一种异氰酸酯;以及
- 加入一种催化剂;

其中,所述催化剂包括第一催化剂和第二催化剂;所述第一催化剂可促进所述至少一种多元醇和所述至少一种异氰酸酯间的反应;所述第二催化剂则可引发所述至少一种多元醇和所述至少一种异氰酸酯间的反应,其反应速度低于第一催化剂;其中,所述第一催化剂含有一种常规凝胶化催化剂和一种常规起泡剂,所述第二催化剂包括一种延迟凝胶化催化剂和一种延迟起泡催化剂;常规凝胶化催化剂与延迟凝胶化催化剂间的重量比为 0.1:1-15:1;常规起泡催化剂与延迟起泡催化剂间的重量比为 0.5:1-15:1;所述常规凝胶化催化剂与所述常规起泡催化剂之间的重量比为 2:1-25:1;所述延迟凝胶化催化剂与延迟起泡催化剂之间的重量比为 0.2:1-5:1。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述第二催化剂是一种延迟反应的有机催化剂。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述常规凝胶化催化剂选自下列中的至少一种:1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷,N-(3-二甲氨基丙基)-N,N-二异丙醇胺、二丁基二月桂酸锡和辛酸亚锡。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述常规起泡催化剂选自下列中的至少一种:双(2-二甲氨基乙基)醚、N,N-二甲基乙醇胺和 N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基-双氨基乙醚。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述延迟凝胶化催化剂是权利要求 3 所述的常规凝胶化催化剂的氨基团与 2-羟基丙酸、甲酸或乳酸中的至少一种发生反应的催化剂。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述延迟起泡催化剂是权利要求 4 所述的常规起泡催化剂的氨基团与 2-羟基丙酸、甲酸或乳酸中的至少一种发生反应的催化剂。

7. 根据权利要求 1 所述制备方法,其中,所述至少一种所述多元醇含有分子量为 300-7000Da 的多元醇。

8. 根据权利要求 1 所述制备方法,其特征在于:所述至少一种多元醇包含双官能团多元醇、三官能团多元醇、四官能团多元醇或其组合。

9. 根据权利要求 1 所述制备方法,其特征在于:所述至少一种多元醇包含一种伯醇羟基封端的多元醇。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于:所述至少一种多元醇包含一种环氧乙烷封端的多元醇。

11. 根据权利要求 1 所述制备方法,其特征在于:所述至少一种异氰酸酯包含 2.4-49% 的异氰酸基。

12. 根据权利要求 1 所述制备方法,其特征在于:所述至少一种异氰酸酯包含芳香族异氰酸酯、脂肪族异氰酸酯、预聚物异氰酸酯或其组合。

13. 根据权利要求 1 所述制备方法,其特征在于:所述至少一种异氰酸酯包含甲苯二异

氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯或其组合。

14. 根据权利要求 1 所述制备方法,其特征在于:所述至少一种异氰酸酯的加入量为多元醇的 20% -100%。

15. 根据权利要求 1 所述制备方法,进一步还包括添加至少一种表面活性剂的步骤。

16. 根据权利要求 15 所述制备方法,其特征在于:所述表面活性剂为硅基表面活性剂。

17. 根据权利要求 16 所述制备方法,其特征在于:所述表面活性剂包含分子量为 5000-30000Da 的表面活性剂。

18. 根据权利要求 1 所述制备方法,其特征在于:进一步包括添加至少一种发泡剂的步骤。

19. 根据权利要求 18 所述的制备方法,其特征在于:所述发泡剂选自下列中的至少一种:水、碳氢化合物、氧化卤代烃或其组合。

20. 根据权利要求 18 或 19 所述的制备方法,其特征在于:所述发泡剂的用量为多元醇的 1-15%。

21. 根据权利要求 1 所述制备方法,还包括在预定时间内泡沫混合料经固化形成泡沫制品的步骤。

22. 用于织物-泡沫层压制品的泡沫混合物,包括:

- 至少一种多元醇;
- 至少一种异氰酸酯;以及
- 一种催化剂;

所述催化剂包括第一催化剂和第二催化剂;所述第一催化剂可促进所述至少一种多元醇和所述至少一种异氰酸酯间的反应;所述第二催化剂则可引发所述至少一种多元醇和所述至少一种异氰酸酯间的反应,其反应速度低于第一催化剂;其中,所述第一催化剂含有一种常规凝胶化催化剂和一种常规起泡剂,所述第二催化剂包括一种延迟凝胶化催化剂和一种延迟起泡催化剂;常规凝胶化催化剂与延迟凝胶化催化剂间的重量比为 0.1:1 - 15:1;常规起泡催化剂与延迟起泡催化剂间的重量比为 0.5:1 - 15:1;所述常规凝胶化催化剂与所述常规起泡催化剂之间的重量比为 2:1 - 25:1;所述延迟凝胶化催化剂与延迟起泡催化剂之间的重量比为 0.2:1 - 5:1。

23. 根据权利要求 22 所述的泡沫混合物,所述第二催化剂是一种延迟反应的有机催化剂。

24. 根据权利要求 22 或 23 所述泡沫混合物,其特征在于:所述第一催化剂为权利要求 3 或 4 所定义催化剂。

25. 根据权利要求 22 所述泡沫混合物,其特征在于:所述第二催化剂为权利要求 5 或 6 所定义催化剂。

26. 根据权利要求 22 所述的泡沫混合物,其特征在于:所述至少一种多元醇为权利要求 7-10 任一项所定义的多元醇。

27. 根据权利要求 22 所述的泡沫混合物,其特征在于:所述至少一种异氰酸酯为权利要求 11-14 任一项所定义的异氰酸酯。

28. 根据权利要求 22 所述泡沫混合物,其特征在于:还包括至少一种表面活性剂。

29. 根据权利要求 28 所述泡沫混合物,其特征在于:所述表面活性剂为权利要求 16 或

17 所定义的表面活性剂。

30. 根据权利要求 22 所述泡沫混合物,其特征在于:还包括至少一种起泡剂。

31. 根据权利要求 30 所述泡沫混合物,其特征在于:所述发泡剂为权利要求 19 或 20 所定义的发泡剂。

32. 织物-泡沫层压制品制备方法,包括下述步骤:

- 织物与第一模具接触;
- 根据权利要求 22 至 31 中的任一项所述泡沫混合物,将其放入第二模具;
- 依据预设冲击速度,将第一模具和第二模具对接,使织物接触泡沫混合料;
- 泡沫混合料进行预设时间的固化从而制成泡沫制品;以及
- 取出泡沫制品。

33. 根据权利要求 32 所述制备方法,还包括取出泡沫制品之后修整泡沫制品的步骤。

34. 根据权利要求 32 或 33 所述制备方法,其特征在于:所述预设冲击速度为 $\leq 3\text{mm/秒}$ 。

35. 根据权利要求 34 所述制备方法,其特征在于:所述预设冲击速度为 $0.1\text{--}1\text{mm/秒}$ 。

36. 根据权利要求 32 所述制备方法,其特征在于:所述预设时间为 ≥ 30 秒。

37. 一种制品,包括根据权利要求 32-36 任一项所述制备方法制备而成的织物-泡沫层压制品。

38. 根据权利要求 37 所述的制品,包括汽车座椅、头枕、家具、潜水衣、胸衣或防护服。

一种泡沫混合料及其使用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种泡沫混合料及其制备方法和用途。特别地,所述泡沫混合料可用于制造织物-泡沫层压制品。

背景技术

[0002] 在织物基布上引入聚氨酯泡沫混合料时存在一个固有缺点:胶化初期以及由于聚氨酯材料和纱线的亲油性和疏油性致使原材料扩散到纱线接触面时,由于泡沫混合料从搅拌头处高压流动,聚氨酯混合料渗入织物,导致聚氨酯搅拌头喷嘴的冲击区内织物面是最易渗透的。

[0003] 织物与泡沫基布之间通常采用一种复合层,以防止泡沫混合料的原料渗透织物。使用复合层的目的是增强上述基布之间的粘合力,从而在泡沫和织物之间形成良好的摩擦阻碍性,这种物理阻碍能有效防止泡沫混合物原料渗入织物。但是,在基布内采用此类复合材料存在透气性变差的缺点。例如,汽车座椅就具有这种情况,热量和水分积聚在乘客和座位的空隙之间,让乘客感到很不舒服,而且一段时间后还可能损坏座位。

[0004] 未采用复合层的现有技术包括EP0210587和EP1901828中的现场浇注(PIP)技术。PIP技术是一种无隔层方法,该方法根据制成品所需透气性和渗透性,使用了不同密度的聚氨酯泡沫塑料薄膜。聚氨酯泡沫塑料薄膜的压缩密度比越高,透气性和渗透性就越差。聚氨酯泡沫塑料薄膜的压缩比越高,透气性和渗透性就越差。

[0005] 另一种方法中,如美国专利5,124,368中所述,在提高透气性的同时,采用一种临时隔层来延迟渗透。在泡沫混合料用于织物之前,热塑隔层可作临时隔层使用,一旦泡沫混合料与织物接触且发生固化,制品将面临高温,热塑隔层会熔化。但是,这种方法不能达到预期的透气性,因此,只能在透气性要求不高的条件下才可使用。此外,织物较薄时,热塑性材料一旦熔化,就会从织物移动,进而改变织物的手感。

[0006] 另一种方法是采用一种加快的反应系统,该系统使用催化剂缩短起泡/胶凝时间,从而在起泡时间内将粘性指数提高。FR2470566中描述了此方法的一个实例。由于泡沫混合料不能穿过织物内的纱线空间,因此粘性本身的提高将会减少冲击渗透。采用这样一种系统来防止渗透还可缩短反应时间并加快固化时间,从而减少总的循环时间。但是,由于缩短反应时间和加快固化时间的性质相同,因而在足量泡沫混合料倒入模具和固化之前,发泡和胶化就已结束,所以该系统不能用于制造大块制品。这将造成制品从浇注点向外分层,密度和回弹性发生变化以及固化不均匀。使用此类方法还会导致制成品中残留催化剂的浓度增加。织物雾化和织物着色将造成质量上的缺陷,如果制品接触到皮肤,还可能引起健康问题。

[0007] 因此,需要一种改良型泡沫混合料及织物-泡沫层压制品的制造方法。

发明内容

[0008] 本发明旨在解决上述问题,并提供一种改良的泡沫混合料。特别地,本发明所述泡

沫混合料可用于制备织物-泡沫层压制品。本发明还提供一种制备织物-泡沫层压制品的改良方法。

[0009] 根据第一方面,本发明提供了一种制备泡沫混合料的方法,包括下列步骤:

[0010] - 加入至少一种多元醇;

[0011] - 加入至少一种异氰酸酯;以及

[0012] - 加入一种催化剂。

[0013] 其中,所述催化剂包括第一催化剂和第二催化剂;所述第一催化剂可促进所述至少一种多元醇和所述至少一种异氰酸酯之间的反应,所述第二催化剂则可引发所述至少一种多元醇和所述至少一种异氰酸酯之间的反应,其反应速度低于第一催化剂。

[0014] 根据本发明目的,第一催化剂可视为一种常规催化剂,而第二催化剂则视为一种延迟反应的催化剂。

[0015] 任何适合的常规催化剂和延迟催化剂均可用于本发明。特别地,延迟催化剂可以是有机的延迟催化剂。

[0016] 所述至少一种常规催化剂包括一种常规凝胶化催化剂和一种常规起泡催化剂。任何合适的常规凝胶化催化剂和常规起泡催化剂均可用于本发明。例如,所述常规凝胶化催化剂包括但不限于 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、N-(3-二甲氨基丙基)-N,N-二异丙醇胺、二丁基二月桂酸锡和辛酸亚锡中的至少一种。例如,常规起泡催化剂包括但不限于双(2-二甲氨基乙基)醚、N,N-二甲基乙醇胺和 N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基-双氨基乙醚中的至少一种。

[0017] 可添加合适量的常规凝胶化催化剂和常规起泡催化剂。特别地,常规凝胶化催化剂与常规起泡催化剂之间的比例范围是:2:1至25:1,2.5:1至23:1,3:1至20:1,4:1至18:1,5:1至15:1,8:1至12:1,9:1至10:1。更特别地,常规凝胶化催化剂与常规起泡催化剂之间的比例范围可为3:1至20:1。

[0018] 所述一种延迟催化剂包括至少一种延迟凝胶化催化剂和一种延迟起泡催化剂。任何适合的延迟凝胶化催化剂和延迟起泡催化剂均可用于本发明。例如,延迟凝胶化催化剂包括,但不限于上述常规凝胶化催化剂中氨基团与适合的酸反应所得的催化剂。特别地,氨基团与有机酸反应。所述有机酸为2-羟基丙酸,甲酸,乳酸或本领域技术人员知道的任何其它酸类。例如,所述延迟凝胶化催化剂包括,但不限于上述常规延迟凝胶化催化剂中氨基团与适合的酸性反应所得的催化剂。特别地,氨基团与有机酸反应。有所述有机酸为2-羟基丙酸,甲酸,乳酸或本领域技术人员知道的任何其它酸类。

[0019] 可添加合适量的延迟凝胶化催化剂和延迟起泡催化剂。特别地,所述延迟凝胶化催化剂与所述延迟起泡催化剂的比例范围可大约为0.2:1至5:1,0.5:1至3:1,0.8:1至2.5:1,0.9:1至2.2:1,1:1至2:1,1.5:1至1.8:1。更特别地,所述延迟凝胶化催化剂与所述延迟起泡催化剂的比例范围可为1:1至4:1。

[0020] 根据特别的方面,所述常规凝胶化催化剂与所述延迟凝胶化催化剂的量应保持平衡。特别地,所述常规起泡催化剂与所述延迟凝胶化催化剂的比例范围可0.1:1至15:1,0.8:1至12:1,1:1至10:1,2:1至8:1,5:1至6:1。更特别地,所述常规凝胶化催化剂与所述延迟凝胶化催化剂的比例范围可为0.5:1至10:1。

[0021] 根据特别的方面,所述常规起泡催化剂与所述延迟起泡催化剂的量应保持平衡。

特别地,所述常规起泡催化剂与所述延迟起泡催化剂的比例范围可 0.5:1 至 15:1,0.8:1 至 12:1,1:1 至 10:1,2:1 至 8:1,5:1 至 6:1。更特别地,所述常规起泡催化剂与所述延迟起泡催化剂的比例范围可为 1:1 至 10:1。

[0022] 任何适合的多元醇均适用于本发明。例如,所述多元醇可为聚醚多元醇或聚酯多元醇。根据另一个特定的方面,所述多元醇的分子量可为 300 - 7000Da、500 - 6500Da、1000 - 6000Da、2000 - 5500Da、3500 - 5000Da、4000 - 4500Da。根据另一个特定的方面,所述至少一种多元醇可包括双官能团多元醇、三官能团多元醇、四官能团多元醇或其组合。所述多元醇可包括伯醇羟基封端的多元醇。特别地,所述至少一种多元醇可包括环氧乙烷封端的多元醇。

[0023] 任何适合的异氰酸酯均适用于本发明。根据一个特定的方面,所述至少一种异氰酸酯可包括异氰酸基百分含量约 2.4-49% 的异氰酸酯。特别地,所述异氰酸基百分含量可为 5-45%、10-40%、17-38%、20-35%、25-30%。更特别地说,所述异氰酸基百分含量可大约为 28-32%。根据另一个特定的方面,所述至少一种异氰酸酯可包括芳香族异氰酸酯、脂肪族异氰酸酯、预聚物异氰酸酯或其组合。适当的异氰酸酯例子包括但不限于甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯或其组合。

[0024] 应添加适量的所述至少一种异氰酸酯。特别地说,所述异氰酸酯含量是多元醇的百分之 20-100、30-90、35-85、40-80、50-70 和 55-65。更特别地说,所述泡沫混合料的异氰酸酯含量大约为多元醇的 30-55%。

[0025] 所述方法还包括添加至少一种表面活性剂的步骤。任何适合的表面活性剂均适用于本发明。例如,所述表面活性剂可为硅基表面活性剂。特别地,所述表面活性剂的分子量可大约为 5000-30000Da。

[0026] 所述方法还包括添加至少一种发泡剂的步骤。任何适合的发泡剂均适用于本发明。例如,所述发泡剂可以为水、碳氢化合物、卤代烃或其组合。特别地说,所述发泡剂可以为水。

[0027] 所述至少一种发泡剂的添加量是任何合适的量。特别地说,所述发泡剂的量是多元醇的百分之 1-15、2-10、3-8、6-7。

[0028] 所述方法还包括在预设时间内将泡沫混合料固化形成泡沫制品的步骤。例如,所述预设时间可为 ≥ 30 秒。更特别地说,所述预设时间可大约为 60-90 秒。

[0029] 依据第二方面,本发明提供由上述方法制备而成的泡沫混合料。特别地,所述泡沫混合料可用于制造织物-泡沫层压制品。

[0030] 根据第三方面,本发明提供的泡沫混合料包括:

[0031] - 至少一种多元醇;

[0032] - 至少一种异氰酸酯;以及

[0033] - 一种催化剂

[0034] 其中,所述催化剂包括第一催化剂和第二催化剂。所述第一催化剂可促进至少一种多元醇和至少一种异氰酸酯间的反应;所述第二催化剂则可引发至少一种多元醇和至少一种异氰酸酯间的反应,其反应速度低于所述第一催化剂。

[0035] 如上所述,第一催化剂可视为一种常规催化剂,而第二催化剂则视为一种延迟作用催化剂。

[0036] 所述泡沫混合料可用于任何适合的应用。特别地,所述泡沫混合料可用于制造织物-泡沫层压制品。

[0037] 任何适合的多元醇、异氰酸酯、常规催化剂和延迟催化剂均可用于本发明。例如,所述多元醇、异氰酸酯、标准催化剂和延迟催化剂如上文所述。

[0038] 根据特别的方面,所述常规凝胶化催化剂与所述延迟凝胶化催化剂的量应保持平衡。特别地,泡沫混合料中的所述常规凝胶化催化剂与所述延迟凝胶化催化剂的比例范围可 0.1:1 至 15:1, 0.8:1 至 12:1, 1:1 至 10:1, 2:1 至 8:1, 5:1 至 6:1。更特别地,所述常规凝胶化催化剂与所述延迟凝胶化催化剂的比例范围可为 0.5:1 至 10:1。

[0039] 根据特别的方面,所述常规起泡催化剂与所述延迟起泡催化剂的量应保持平衡。特别地,所述泡沫混合料中,所述常规起泡催化剂与所述延迟起泡催化剂的比例范围可 0.5:1 至 15:1, 0.8:1 至 12:1, 1:1 至 10:1, 2:1 至 8:1, 5:1 至 6:1。更特别地,所述延迟凝胶化催化剂与所述延迟起泡催化剂的比例范围可为 1:1 至 10:1。

[0040] 所述泡沫混合料还可包括至少一种表面活性剂。任何适合的表面活性剂均适用于本发明。例如,所述表面活性剂可以如上文所述。

[0041] 所述泡沫混合料还可包含少一种发泡剂。任何适合的发泡剂均适用于本发明。例如,所述表面活性剂可以如上文所述。

[0042] 根据第四方面,本发明提供了一种制造织物-泡沫层压制品的方法,所述方法包括下述步骤:

[0043] - 织物与第一模具接触;

[0044] - 根据本发明的任何一方面,将泡沫混合料放入第二模具;

[0045] - 依据预设冲击速度,将第一模具和第二模具对接,使织物接触泡沫混合料;

[0046] - 泡沫混合料进行预设时间的固化从而制成泡沫制品;以及

[0047] - 取出泡沫制品。

[0048] 所述预设冲击速度可为任何合适的冲击速度。根据一个特别的方面,所述预设冲击率可大约为 $\leq 3\text{mm/秒}(\text{mm/s})$ 。特别地,所述预设冲击率可大约为 0.1-1, 0.5-0.8, 0.6-0.75, mm/秒。

[0049] 所述预设时间可为任何适当的时间。根据一个特别的方面,所述预设时间可为 ≥ 30 秒。特别地,预设时间可大约为 45 秒 - 2 小时, 60 秒 - 1 小时, 90 秒 - 45 分钟, 5 分钟 - 30 分钟, 10 分钟 - 20 分钟, 15 分钟 - 18 分钟。更特别地说,所述预设时间可大约为 60-90 秒。

[0050] 根据一个特定的方面,所述方法还可包括取出泡沫纸品之后修整泡沫纸品的步骤。

[0051] 根据第五方面,本发明提供的制品,包括使用本发明第四方面所述方法制成的织物-泡沫层压制品。所述制品可为任何合适的制成品。例如,所述制品包括但不限于汽车座椅、头枕、家具、潜水衣或防护服。所述制品还可包括胸衣。特别地说,所述胸衣可为乳罩,尤其是乳罩杯。

附图说明

[0052] 为了全面理解和实际应用本发明,现结合附图,通过非限制性实例、合适的例示性

实施例进行阐述。附图包括：

- [0053] [图 1] 阳模正视图；
- [0054] [图 2] 衬有织物衬垫的阳模正视图；
- [0055] [图 3] 阴模正视图；
- [0056] [图 4] 衬有织物衬垫的阴模正视图；
- [0057] [图 5] 将所述泡沫混合料注入阴模的正视图；
- [0058] [图 6] 显示阳模和阴模半闭位置的正视图。
- [0059] [图 7] 根据本发明方法制成护膝截面图。

具体实施方式

[0060] 本发明制成的泡沫混合料旨在提供一种改良的泡沫混合料，可提升凝胶和起泡反应，并同时防止过早固化。因此，本发明制成的泡沫混合料可确保凝胶化反应和固化反应的速率均衡。

[0061] 根据第一方面，本发明提供一种制备泡沫混合料的方法，包括下列步骤：

- [0062] - 加入至少一种多元醇；
- [0063] - 加入至少一种异氰酸酯；以及
- [0064] - 加入一种催化剂。

[0065] 其中，催化剂包括第一催化剂和第二催化剂。第一催化剂可促进至少一种多元醇和至少一种异氰酸酯间的反应；而第二催化剂则可启动至少一种多元醇和至少一种异氰酸酯间的反应，其反应速度低于第一催化剂。

[0066] 根据本发明目的，第一催化剂可视为一种常规催化剂，而第二催化剂则视为一种延迟作用催化剂。

[0067] 本发明方法制成的泡沫混合料可用于任何合适的应用。例如，所述泡沫混合料可用于制备织物-泡沫层压制品。所述泡沫可为任何适用的泡沫。例如，泡沫可为聚氨酯泡沫。

[0068] 所述常规催化剂可定义为：在泡沫制成过程中促进异氰酸酯和多元醇间的反应。所述常规催化剂还可促进异氰酸酯和水的反应。所述常规催化剂有助于泡沫制成过程中的凝胶化和/或起泡反应。根据一个特定的方面，所述标准催化剂可以是胺类催化剂。特别地，所述常规催化剂可以是叔胺催化剂。

[0069] 至少一种常规催化剂包括一种常规凝胶化催化剂和一种常规起泡催化剂。一种常规凝胶化催化剂可定义为泡沫制成过程中的主要催化胶化过程的催化剂。所述泡沫可为聚氨酯或其衍生物。所述常规起泡催化剂可定义为主要催化异氰酸酯和水之间的反应的催化剂，以获得氨基甲酸，氨基甲酸分解而生成二氧化碳，从而有助于泡沫形成过程中泡沫孔的生成。泡沫可为聚氨酯或其衍生物。

[0070] 任何适合的常规凝胶化催化剂和常规起泡催化剂均可用于本发明。例如，所述凝胶化催化剂包括但不限于：1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、N-(3-二甲氨基丙基)-N,N-二异丙醇胺、二丁基二月桂酸锡和辛酸亚锡中的至少一种。例如，所述常规起泡催化剂包括但不限于：双(2-二甲氨基乙基)醚、N,N-二甲基乙醇胺和N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基-双氨基乙醚中的至少一种。

[0071] 常规凝胶化催化剂和起泡催化剂的添加量可以是适量。特别地,常规凝胶化催化剂与常规起泡催化剂之间的比例范围是:2:1至25:1,2.5:1至23:1,3:1至20:1,4:1至18:1,5:1至15:1,8:1至12:1,9:1至10:1。更特别地,常规凝胶化催化剂与常规起泡催化剂之间的比例范围可为3:1至20:1。本发明中所指比例是重量比。

[0072] 所述延迟催化剂可定义为在一段时间之后引发催化活性的催化剂。所述延迟催化剂在室温度下不是很活跃,但是,当初期放热反应使得发泡制品升温时则会发生作用。通过除去催化剂的阻滞剂或加热的方式产生的热可以激活催化性。特别地,一旦反应混合物的温度达到50℃而且催化剂中的酸根从催化剂的其它部分分离时,所述延迟催化剂就开始发挥作用。

[0073] 依据一特别的方面,所述延迟催化剂可以是有机延迟催化剂。所述延迟催化剂可包括掩蔽的胺类催化剂。特别地,延迟催化剂可包括掩蔽的叔胺类催化剂。例如,叔胺类催化剂由酸掩蔽。任何合适的酸类物可用于掩蔽叔胺类催化剂以制成延迟催化剂。所述合适的酸类包括,但不限于,甲酸、乳酸、2-羟基丁酸、顺丁烯二酸和反丁烯二酸。特别地,叔胺类催化剂可由相等摩尔浓度的2-羟基丁酸掩蔽。

[0074] 例如,延迟催化剂的催化活动可在40-60℃的温度下激发。特别地,温度为中50℃。在适合温度下,合成酸的羟基与泡沫混合料中的异氰酸酯发生反应。

[0075] 所述一种延迟催化剂包括一种延迟凝胶化催化剂和一种延迟起泡催化剂。所述延迟凝胶化催化剂可以是可延迟凝胶化反应的任何适合催化剂。所述延迟起泡催化剂可以是可延迟起泡反应的任何适合催化剂。

[0076] 任何适合的延迟凝胶化催化剂和延迟起泡催化剂均可用于本发明。例如,所述延迟凝胶化催化剂包括,但不限于上述常规凝胶化催化剂其中氨基团与适合的酸性反应后的催化剂。特别地,氨基团与有机酸反应。所述有机酸可以为2-羟基丙酸,甲酸,乳酸或本领域技术人员知道的任何其它酸类。更特别地,所述延迟凝胶化催化剂可以是2-羟基丙酸掩蔽的二氮杂二环[2.2.2]辛烷。例如,延迟起泡催化剂包括,但不限于上述常规起泡催化剂中氨基团与适合的酸性反应的催化剂。特别地,氨基团与有机酸反应。所述有机酸为2-羟基丙酸,甲酸,乳酸或本领域技术人员知道的任何其它酸类。更特别地,延迟起泡催化剂可以是2-羟基丙酸屏蔽的双(二甲基氨基乙基)醚。

[0077] 可添加适量的延迟凝胶化催化剂和延迟起泡催化剂。特别地,所述延迟凝胶化催化剂与所述延迟起泡催化剂的比例范围可大约为0.2:1至5:1,0.5:1至3:1,0.8:1至2.5:1,0.9:1至2.2:1,1:1至2:1,1.5:1至1.8:1。更特别地,所述延迟凝胶化催化剂与所述延迟起泡催化剂的比例范围可为1:1至4:1。

[0078] 用于制备泡沫混合料的常规凝胶化催化剂与延迟凝胶化催化剂的添加量应均衡。在制备泡沫混合料过程中添加适量的常规凝胶化催化剂和延迟凝胶化催化剂,即可获得合适的凝胶化反应率,随后泡沫混合料则可进行固化而不需要加快凝胶化反应过程。如果凝胶化反应太快,影响起泡反应,因而合成的泡沫的密度也相应增高。相应地,由于气泡使得合成的泡沫有降压孔,并且泡沫的粘弹性能受损。

[0079] 特别地,所述常规凝胶化催化剂与所述延迟凝胶化催化剂的比例范围可0.1:1至15:1,0.8:1至12:1,1:1至10:1,2:1至8:1,5:1至6:1。更特别地,所述常规凝胶化催化剂与所述延迟凝胶化催化剂的比例范围可为0.5:1至10:1。

[0080] 用于制备泡沫混合料的常规起泡催化剂与延迟起泡催化剂的添加量应均衡。在制备泡沫混合料过程中添加适量的常规起泡催化剂和延迟起泡催化剂,即可获得合适的起泡反应率,随后泡沫混合料则可进行固化而不需要加快起泡反应过程。如果起泡反应太快,二氧化碳的快速生成以及二氧化碳扩散至核心可导致在较小程度聚合的媒介中形成泡沫孔,阻止气压的升高。导致合成的泡沫可能会倒塌或导致孔的合并,从而形成气泡以及不规则的孔径。如此,因为气泡周围高密度聚合区的聚积,就可能在合成的泡沫上,气泡外的地方形成硬点。

[0081] 根据一个特定的方面,所述常规起泡催化剂与所述延迟起泡催化剂的比例范围可 0.5:1 至 15:1, 0.8:1 至 12:1, 1:1 至 10:1, 2:1 至 8:1, 5:1 至 6:1。更特别地,所述常规起泡催化剂与所述延迟起泡催化剂的比例范围可约为 1:1 至 10:1。

[0082] 任何适合的多元醇均适用于本发明。用于本发明的多元醇或混合物取决于最终制备成的泡沫的最终使用。特定泡沫的应用可能影响多元醇的选择。多元醇的分子量或羟基数是可选择的,从而使多元醇转化为泡沫时形成所需要的泡沫形状。

[0083] 特别地,多元醇的分子量或羟基数的选择基于合成泡沫的性能或其它弹性。例如,对于刚性或半硬泡沫产品,则尽量使用现有技术中分子量较小和羟基数较大的多元醇。

[0084] 例如,可选择适合的多元醇以制备聚氨酯。用于制备聚氨酯的多元醇,为任何类型的多元醇,可使用现有工艺特别是通过一次性发泡工艺,制备软质块状泡沫、软模具泡沫、半软泡沫以及硬泡沫。

[0085] 根据另一个特定的方面,所述多元醇的分子量可为 300 - 7000Da、500 - 6500Da、1000 - 6000Da、2000 - 5500Da、3500 - 5000Da、4000 - 4500Da。例如,如果使用泡沫混合料制备的泡沫是软泡沫,加入泡沫混合料中的多元醇的分子量的可为 3500-7000Da。特别地,加入泡沫混合料中的多元醇的分子量的可为 4500-6000Da。例如,如果使用泡沫混合料制备的泡沫是半软泡沫,加入泡沫混合料中的多元醇的分子量的可为 1000-2500Da。特别地,加入泡沫混合料中的多元醇的分子量的可为 1500-2000Da。例如,如果使用泡沫混合料制备的泡沫是硬泡沫,加入泡沫混合料中的多元醇的分子量的可为 250-900Da。特别地,加入泡沫混合料中的多元醇的分子量的可为 350-500Da。

[0086] 所述多元醇的羟基数范围为 15-700, 20-750, 30-650, 45-500, 50-450, 70-300, 75-350, 85-250, 100-175。特别地,如果使用泡沫混合料制备的泡沫是半软泡沫,所述多元醇的羟基数范围可为 20-70。所述羟基数定义为:从 1 克多元醇制备成的完全邻苯二甲酰化衍生物或乙酰化衍生物完全水解所需的氢氧化钾的毫克数。如果使用所述泡沫混合料制备的泡沫是半软泡沫,所述多元醇的羟基数范围可为 100-300。如果使用所述泡沫混合料制备的泡沫是硬泡沫,那么所述多元醇的羟基数范围可为 250-900。

[0087] 依据另一个特定的方面,所述至少一种多元醇可包括双官能团多元醇、三官能团多元醇、四官能团多元醇或其组合。例如,对于软泡沫,优选官能团度,即平均每个多元醇的分子中羟基数是 2-4,更优选 2.3 - 3.5。对于硬泡沫,优选官能度是 2-8,更优选,约为 3 - 5。多元醇可包括二醇、三醇、四醇以及使用环氧乙烷封端的更高官能团的多元醇,可根据冷固化条件下的反应要求确定。环氧乙烷在使用时,可以任何形式嵌入聚合物链中。特别地,所述环氧乙烷可嵌入内部,可端封,或随意分布在多元醇的链上。从总量上看,环氧乙烷的含量为聚合物总量的 8-30%。例如,所述多元醇可为聚醚多元醇或聚酯多元醇。特别地,多元

醇可为聚氧化丙烯多元醇。

[0088] 所述至少一种多元醇可包括伯醇羟基封端的多元醇。特别地,采用伯醇羟基封端的多元醇具有更高的活性。特别地,至少一种多元醇可包含一种环氧乙烷封端的多元醇。本领域技术人员公知,伯醇羟基端封的多元醇的活性约为仲醇羟基封端的聚丙烯多元醇的5倍。多元醇的分子量还决定了合成泡沫的柔软度。根据 ASTM D-4273 测定,所述多元醇至少含 75% 的伯醇羟基。特别地,根据 ASTM D-4273 测定,所述多元醇至少可含 85% 的伯醇羟基。根据一个特定的方面,所述多元醇中可含有 20-30% 的末端乙烯羟基基团和 70% 的聚丙烯侧基团,且其羟基数为 20-40mg KOH/g。特别地,所述多元醇的羟基数大约为 22-29mg KOH/g。

[0089] 适合于本发明的多元醇实例,包括但不限于 Lupranol2046 (BASF)、Voranol4701 (Dow Chemicals)

[0090] 本发明所述至少一种多元醇还包含有一种聚合物多元醇。所述泡沫混合料中聚合物多元醇的使用,可使得合成的泡沫具有弹性和承重能力。所述聚合物多元醇可为任何合适的聚合物多元醇。例如,所述聚合物多元醇可为一种含有 20-45% 苯乙烯丙烯晴的多元醇,优选 30-40%;羟基数量约为 25-30;分子量约为 3500 - 6000Da,优选 3800 - 4000Da。聚合物多元醇包括但不限于 Lupranol4800 (BASF) 和 Voranol3943A (Dow Chemicals)

[0091] 所述至少一种多元醇还包含一种如上文所述伯醇羟基封端的改性多元醇。所述多元醇可具有大约 6000 - 10000Da 的较高分子量,优选 7000Da;且羟基数量为 25 - 30。此类多元醇的一个实例为 Lupranol2090 (BASF)。这些多元醇可为有利于减少交叉反应的三官能团多元醇。

[0092] 所述泡沫混合料还包括至少一种用于保持泡沫模量和强度的多元醇。所述多元醇为自催化氨基引发的多元醇。自催化剂多元醇可降低催化剂含量并在不影响其它特性的情况下提高胶凝率。这些多元醇的实例包括但不限于 Voranol Voractive7010 (Dow Chemicals) 和 Voranol Voractive8000 (Dow Chemicals)。

[0093] 所述至少一种多元醇包含一种分子量约为 3400Da,羟基数大约为 60,乙二胺引发的四官能团自催化多元醇(例如 Lupranol VP9350 (BASF))。

[0094] 为了确保多元醇混合料较高的反应活性,泡沫混合料中至少一种多元醇由分子量约为 3250 - 6000Da 和胺值大约为 25-38 的聚醚三元胺或四元胺构成。这些多元醇可将泡沫混合料中催化剂的浓度最小化。此类聚醚胺含有聚醚三胺,其分子量约为 4000 - 6000Da。

[0095] 除使用这些常见的多元醇外,还可单独使用聚合物多元醇,或与其它多元醇混合使用。所述聚合物多元醇是本领域公知的聚合物多元醇。存在自由基催化剂条件下,可通过聚合溶解或分散在多元醇内的一种或多种乙烯不饱和单体,使聚合物颗粒在多元醇内形成稳定分散体的方式来制备聚合物多元醇。这些聚合物多元醇具有良好的性能,因而用他们制备的聚氨酯泡沫比用非改性多元醇制备的聚氨酯泡沫赋予最佳的承载特性。

[0096] 为满足终端应用,通常选择合适的单体含量来满足所需的固体含量。一般来说,需要形成具有可满足所需粘度和稳定性的聚合物或固体含量的聚合物多元醇。而对于典型高弹性(HR)泡沫制品,通常固体含量的重量百分比要高达 45% 或以上。

[0097] 任何适合的异氰酸酯均适用于本发明。根据一个特定的方面,所述异氰酸酯可包括异氰酸基百分含量约 2.4-49% 的异氰酸酯。特别地,所述异氰酸基百分含量可为 5-45%、

10-40%、17-38%、20-30%、25-35%。更特别地说,所述异氰酸基百分含量可大约为 28-32%。

[0098] 异氰酸基含量可定义为:异氰酸酯、改性异氰酸酯或预聚物异氰酸酯中参与反应的异氰酸基(-NCO 基团)的重量百分比。

[0099] 根据另一个特定的方面,所述异氰酸酯可包括芳香族异氰酸酯、脂肪族异氰酸酯、预聚物异氰酸酯或其组合。所述至少一种异氰酸酯能够抑制二次反应如脲基甲酸酯和缩二脲的反应,从而避免了交联反应和延迟硬化。例如,可使用至少含有两个异氰酸基团的有机聚酯异氰酸酯来制造聚氨酯泡沫,通常可为任何已知的芳香族聚酯异氰酸酯或脂肪族聚酯异氰酸酯。此类化合物在本领域中众所周知。合适的有机聚异氰酸酯包括烃基二异氰酸酯(如亚烃基二异异氰酸酯和亚芳基二异异氰酸酯)。例如 2,4- 和 4,4'-亚甲基二苯基二异异氰酸酯(MDI)及 2,4- 和 2,6- 甲苯二异异氰酸酯(TDI),以及公知的 3- 异异氰酸酯和聚亚甲基聚(亚苯基异异氰酸酯),又名聚合的或未加工的二苯基甲烷二异异氰酸酯。特别地,异异氰酸酯可为甲苯二异异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异异氰酸酯(MDI)或是其组合。

[0100] 例如,对于单体甲苯二异异氰酸酯,异异氰酸基含量约为 48.2%,然而,对于二苯基甲烷二异异氰酸酯(MDI),异异氰酸基含量约为 33.6%。

[0101] 其它合适的聚酯异异氰酸酯的实例包括但不限于 2,4- 二异异氰酸基甲苯(2,4-diisocyanatotoluene)、2,6- 二异异氰酸基甲苯(2,6-diisocyanatotoluene)、亚甲基 2 (4- 环己基异异氰酸酯)(methylene bis(4-cyclohexyl isocyanate))、1,8- 二异异氰酸基辛烷(1,8-diisocyanatooctane)、1,5- 二异异氰酸基 - 2,2,4- 三甲基戊烷(1,5-diisocyanato-2,2,4-trimethylpentane)、1,9- 二异异氰酸基壬烷(1,9-diisocyanatononane)、1,4- 丁二醇的 1,10- 二异异氰酸基丙醚(1,10-diisocyanatopropylether of 1,4-butylene glycol)、1,11- 二异异氰酸基十一烷(1,11-diisocyanatoundecane)、1,12- 二异异氰酸基十二烷 - 二(异异氰酸基己基)硫化物(1,12-di isocyanato dodecane bis(isocyanato hexyl)sulfide)、1,4- 二异异氰酸基苯(1,4-diisocyanatobenzene)、3,5- 二异异氰酸基 - 邻二甲苯(3,5-diisocyanato-o-xylene)、4,6- 二异异氰酸基 - 间二甲苯(4,6-diisocyanato-m-xylene)、2,6- 二异异氰酸基 - 对二甲苯(2,6-diisocyanato-p-xylene)、2,4- 二异异氰酸基 -1- 氯苯(2,4-diisocyanato-1-chlorobenzene)、2,4- 二异异氰酸基 -1- 硝基苯(2,4-diisocyanato-1-nitrobenzene)、2,5- 二异异氰酸基 -1- 硝基苯(2,5-diisocyanato-1-nitrobenzene)、4,4'- 二苯亚甲基二异异氰酸酯(4,4'-diphenylmethylene diisocyanate)、2,4'- 二苯亚甲基二异异氰酸酯(2,4'-diphenylmethylene diisocyanate)和聚亚甲基聚(亚苯基异异氰酸酯)(polymethylene poly(phenylene isocyanates))及其混合料。

[0102] 对于软性和半软泡沫,优选的通常是异异氰酸酯混合物,如 2,4- 甲苯二异异氰酸酯和 2,6- 甲苯 - 二异异氰酸酯(TDI) 的混合物;其重量配比分别按大约 80% 和 20%,至约 65% 和 35%;TDI 和聚合 MDI 的混合比例优选按重量比,约 80%TDI 和 20% 的未加工的聚 MDI 至 50%TDI 和 50% 的未加工的聚 MDI;也可以是所有 MDI 类的聚酯异异氰酸酯。对于硬泡沫,优选的异异氰酸酯如 MDI 类的聚酯异异氰酸酯,更优选天然的聚合 MDI。

[0103] 所述至少一种异异氰酸酯的添加量是任何合适的量。特别地,异异氰酸酯含量是多元醇的百分之 20-100、30-90、35-85、40-80、50-70 和 55-65。更特别地说,异异氰酸酯含量大约为多元醇的 30-55%。

[0104] 所述方法还包括增添至少一种表面活性剂的步骤。任何适合的表面活性剂均适用于本发明。例如,所述表面活性可为硅基表面活性剂。特别地,所述表面活性剂的分子量可大约为 5000-30000Da。

[0105] 所述硅基表面活性剂可使制备的泡沫中泡沫孔稳定并且分布均匀。所述硅基表面活性剂可以是聚(二甲基硅氧烷)油(poly(dimethylsiloxane)oil)衍生物,其中聚硅氧烷通过硅-碳键或硅-氧-碳键与聚氧化烯封端的嵌段共聚物链接,所述嵌段共聚物由 5-30 个碳原子,更特别地,由 10-15 个碳原子组成。聚乙二醇分别与聚硅氧烷主链上不同硅原子之间共价键相连,生成支链的分子结构或线性分子结构。聚硅氧烷嵌段共聚物的封端,除了通过形成硅氧烷主链的甲硅氧基外,还可通过三烷基硅氧烷基。聚硅氧烷嵌段共聚物可使用双官能团硅氧基单元封端,而其中两个剩余的化合价与有机基团连接得以饱和。此类有机基团包括具有 1-12 个碳原子的烃基基团,例如烷基、芳基、芳烷基或此类基团的卤取代衍生物。所述聚乙二醇基团可由氧化乙烯单元、氧化丙烯基单元或其组合组成。这些嵌段共聚物可以通过羟基封端,或通过烷基、芳基、芳烷基、酰基氨基甲酰等单价基团封端。根据一个特定的方面,所述硅基表面活性剂的分子结构中可包含由 30-70% 的硅氧烷基团。硅-碳链接基团不可水解,而硅-氧-碳链接基团是可水解的,因此,前者用于长期效果,而后者用于短期收益。

[0106] 适用的硅基表面活性剂,例如包括“可水解”的聚硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物、“不可水解的”聚硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物、氰基烷基聚硅氧烷、烷基聚硅氧和聚二甲基硅氧烷油。表面活性剂的其它例子包括有助于在快速系统中实现缓和表面活性剂作用的 Tegostab8736LF2 (Evonik),以及有助于根据制品要求,形成规则泡沫孔分布和均匀泡沫孔尺寸的 Tegostab4690 (Evonik)。

[0107] 所用表面活性剂的类型及所需用量取决于生产的泡沫类型,这是所属领域的技术人员公知的。硅基表面活性剂可以直接使用或溶解在乙二醇等溶剂中使用。对于软泡沫,反应混合料可含大约 0.1-6% 的硅基表面活性剂,优选 0.7-2.5%。对于软模塑泡沫,反应混合料可含大约 0.1-5% 的硅基表面活性剂,优选 0.5-2.5%。对于硬泡沫,反应混合料可含大约 0.1-5% 的硅基表面活性剂,优选 0.5-3.5%。可以根据所需泡沫孔结构和泡沫稳定性,对制备所述泡沫混合料时添加的表面活性剂用量进行调整。

[0108] 根据一个特定的方面,通过降低所述混合料中表面活性剂的浓度,可以增加泡沫结构的泡沫孔大小。根据另一个特定的方面,可以通过降低表面活性剂的强度,从而增加泡沫结构的泡沫孔尺寸。此外,可以通过任何适当方法降低混合料的密度,以控制泡沫织物的相互作用,实现混合料更好的手感、减少泡沫混合料向织物的渗入量,或提高织物与泡沫之间的粘附力。降低所述泡沫混合料的密度的方法的例子,包括由多元醇和异氰酸酯构成的泡沫混合料利用液态二氧化碳进行预发泡沫。

[0109] 所述方法还包括加入至少一种发泡剂的步骤。任何适合的发泡剂均适用于本发明。例如,所述发泡剂可以为水、碳氢化合物、卤代烃或其组合。特别地说,所述发泡剂可以为水。

[0110] 所述至少一种发泡剂的用量应适量。特别地,发泡剂含量是多元醇的百分之 1-15、2-10、3-8、6-7。

[0111] 任何适合的发泡剂均适用于本发明。例如,所述发泡剂可以是水和/或卤代烃。适

用的卤代烃包括但不限于三氯一氟甲烷、二氯二氟甲烷、二氯一氟甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷、1,1-二氯-1-氟代乙烷、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、六氟环丁烷和八氟环丁烷。根据一个特定的方面,避免使用卤烃发泡剂。特别地,所述发泡剂可以为水。

[0112] 另外一种发泡剂包括热不稳定混合物,加热后即可释放气体,例如N,N'-二甲基-N,N'-二硝基对苯二甲酰胺(N,N'-dimethyl-N,N'-dinitrosoterephthalamide),甲酸的氨盐(amine formats)、甲酸等。

[0113] 所用发泡剂的用量可随所需泡沫密度等因素而变化。根据一个特定的方面,所述至少一种发泡剂的用量,可为多元醇的0.5-20、1.5-5、2.5-3%。

[0114] 在制备软泡沫和硬泡沫时,水可当作反应发泡剂使用。而在生产软块状泡沫时,所用水的浓度可大约为多元醇的2-6.5%,优选3.5-5.5%。生产甲苯二异氰酸酯TDI成型泡沫时的用水量约为3-4.5%。生产二苯基甲烷二异氰酸酯MDI成型泡沫的用水量可大约为2.5-5%。硬泡沫的用水量可为0.5-5%,优选0.5-1%。

[0115] 所述方法还包括加入任何其它合适的添加剂的步骤。根据一个特定的方面,所述方法包括加入交联剂的步骤。例如,在制备聚氨酯泡沫所需的泡沫混合料时,可使用交联剂。交联剂通常是小分子,分子量通常小于350Da,交联剂含有与所述异氰酸酯反应所需的活性氢。交联剂的官能度大于3,优选为3-5。交联剂使用量可根据所需的泡沫稳定度或泡沫硬度进行调整,可为0.1%-20%。交联剂使用量可根据所需的泡沫稳定度或泡沫硬度进行调整。交联剂的例子包括丙三醇、二乙醇胺、三羟乙基胺或四羟乙基乙烯二胺。

[0116] 根据一个特定的方面,所述泡沫混合料的制备方法可包含添加一种平衡催化剂的步骤。所述平衡催化剂指通过均等地促进胶化反应和发泡反应的催化剂。可根据特别反应要求加入平衡催化剂。特别地,添加平衡催化剂可以平衡胶化反应和发泡反应两个竞争反应,使泡沫具有均匀的泡沫孔分布,并能防止气泡破裂,泡沫孔塌陷。任何适合的平衡催化剂均适用于本发明。例如,所述平衡催化剂,如双(二甲氨基丙基)甲胺bis(dimethylamino propyl)methyl amine。平衡催化剂的例子可包括但不限于Polycat77 (Momentive)。

[0117] 泡沫可以是开放发泡结构。特别地,许多软泡沫均为开放发泡结构,可实现三维稳定。据一个特定的方面,所述泡沫混合料的制备方法可包含添加至少一种开孔剂的步骤。任何适当的开孔剂可以用于本发明。特别地,所述开孔剂可以是环氧乙烷多元醇。例如,环氧乙烷多元醇的分子量为2000Da。所述环氧乙烷多元醇在泡沫成型时的固化阶段可以清除大多数的泡沫孔膜。使用开孔剂的目的是为了在利用所述泡沫混合料制备泡沫时提供特性。例如,在利用所述泡沫混合料制备泡沫时,使用开孔剂可以视为是赋予可透气性的。可透气性,技术人员可理解为空气能够在整个泡沫结构中循环。

[0118] 任何适量的开孔剂可加入所述泡沫混合料中。特别地,所述泡沫混合料的开孔剂用量为多元醇的2-3%,优选2.5%。

[0119] 所述方法还包括在预设时间内固化混合料,形成泡沫制品的步骤。特别地,所述预设时间可为 ≥ 30 秒。优选60-90秒。

[0120] 依据第二方面,本发明提供上述制备方法所得的泡沫混合料。所述泡沫混合料适于制备织物泡沫层压制品。

[0121] 根据第三方面,所述泡沫混合料包括:

[0122] 至少一种多元醇;

[0123] 至少一种异氰酸酯 ; 以及

[0124] 一种催化剂。

[0125] 其中, 所述催化剂包括第一催化剂和第二催化剂。第一催化剂可加速至少一种多元醇和至少一种异氰酸酯间的反应, 而第二催化剂则可激发至少一种多元醇和至少一种异氰酸酯间的反应, 起反应速度低于第一催化剂。

[0126] 如上所述, 第一催化剂可视为一种常规催化剂, 而第二催化剂则视为一种延迟作用催化剂。

[0127] 所述泡沫混合料可用于任何适合的应用。例如, 所述泡沫混合料可用于制造织物 - 泡沫层压制品。

[0128] 任何适合的多元醇、异氰酸酯、常规催化剂和延迟催化剂均可用于本发明。例如, 所述多元醇、异氰酸酯、常规催化剂和延迟催化剂如上文所述。

[0129] 用于制备泡沫混合料的常规凝胶化催化剂与延迟凝胶化催化剂的添加量应均衡。在制备泡沫混合料过程中添加适量的常规凝胶化催化剂和延迟凝胶化催化剂, 即可获得适用的凝胶化反应率, 进行固化时不需要加快凝胶化反应过程。如果凝胶化反应太快, 因受损的起泡反应, 合成泡沫的密度会增高。因此, 最终泡沫则会有分解孔, 导致泡沫中包裹气泡, 粘性性能受损。

[0130] 根据一个特别的方面, 所述常规凝胶化催化剂与所述延迟凝胶化催化剂的比例范围可 0.1:1 至 15:1, 0.8:1 至 12:1, 1:1 至 10:1, 2:1 至 8:1, 5:1 至 6:1。更特别地, 所述常规凝胶化催化剂与所述延迟凝胶化催化剂的比例范围可为 0.5:1 至 10:1。

[0131] 添加用于制备泡沫混合料的常规起泡催化剂与延迟起泡催化剂的量应均衡。在制备泡沫混合料过程中添加适量的常规起泡催化剂和延迟起泡催化剂, 即可获得适用的起泡反应, 进行固化时不需要加快发泡反应过程。如果起泡反应太快, 二氧化碳的快速生成以及二氧化碳扩散至核心可导致在较小程度聚合的媒介中形成泡沫孔, 阻止气压的升高, 导致合成的泡沫可能会倒塌或导致孔的合并, 从而形成气泡以及不规则的孔径。如此, 因为气泡周围高密度聚合区的聚积, 就可能在合成的泡沫上, 气泡外的地方形成硬点。

[0132] 根据一个特别的方面, 所述常规起泡催化剂与所述延迟起泡催化剂的比例范围可 0.5:1 至 15:1, 0.8:1 至 12:1, 1:1 至 10:1, 2:1 至 8:1, 5:1 至 6:1。更特别地, 所述常规起泡催化剂与所述延迟起泡催化剂的比例范围可为 1:1 至 10:1。

[0133] 所述泡沫混合料还可包括至少一种表面活性剂。任何适合的表面活性剂均适用于本发明。特别地, 所述表面活性剂如上文所述。

[0134] 所述泡沫混合料还可包含少一种发泡剂。任何适合的发泡剂均适用于本发明。特别地, 所述表面活性剂如上文所述。

[0135] 所述泡沫混合料还进一步包括其它适用的添加剂。适用的添加剂包括, 但不限于交联剂、平衡催化剂和开孔剂。特别地, 所述交联剂、平衡催化剂和开孔剂如上文所述。

[0136] 根据本发明第四方面, 本发明提供了一种制造织物 - 泡沫层压制品的方法, 所述方法包括下述步骤:

[0137] - 织物与第一模具接触;

[0138] - 根据本发明的任何一方面, 将泡沫混合料放入第二模具;

[0139] - 依据预定冲击速度, 将第一模具和第二模具对接, 使织物接触泡沫混合料;

[0140] - 泡沫混合料进行预设时间的固化从而制成泡沫制品 ; 以及

[0141] - 取出泡沫制品。

[0142] 本发明方法中, 所述织物与泡沫混合物接触时, 两者间没有障碍物。换句话说, 第一模具和第二模具一起前推相互交结, 使所述织物与泡沫混合物可直接接触。

[0143] 预设冲击速度指泡沫混合料与织物间的相对碰撞。

[0144] 所述预设冲击速度可为任何合适的冲击速度。例如, 所述预设冲击速度可为泡沫混合料和织物之间的最小冲击速度。根据一个特别的方面, 所述预设冲击率可大约为 $\leq 3\text{mm/秒}(\text{mm/s})$ 。特别地, 所述预设冲击率可大约为 $0.1-1, 0.5-0.8, 0.6-0.75, \text{mm/秒}$ 。更特别地, 预设冲击率接近 1mm/秒 。所述泡沫混合料与织物间的冲击时间应与凝胶化反应时间相配合。例如, 在所述冲击时间是泡沫混合料注入第二模具后约 $5-10$ 秒时。

[0145] 可通过任何适当的方法, 依据预设冲击速度, 将第一模具和第二模具对接使织物接触泡沫混合料。例如, 可通过马达来进行。特别地, 可利用编程装置, 通过马达驱动的装置进行规定的运动。

[0146] 固化步骤应在预设时间内进行。特别地, 固化一直要进行到凝胶化和起泡反应结束为止。所述预设时间可为任何适当的时间。根据一个特别的方面, 所述预设时间可为 ≥ 30 秒。特别地, 预设时间可大约为 $45\text{秒}-2\text{小时}, 60\text{秒}-1\text{小时}, 90\text{秒}-45\text{分钟}, 5\text{分钟}-30\text{分钟}, 10\text{分钟}-20\text{分钟}, 15\text{分钟}-18\text{分钟}$ 。更特别地说, 所述预设时间可大约为 $60-90\text{秒}$ 。固化步骤可在第一模具和第二模具对接在一起时开始。

[0147] 根据一个特定的方面, 所述方法包括在将泡沫混合料放入第二模具前将织物与第二模具接触。任何合适的织物均可用于本发明。例如, 所述织物可为 $40-300\text{g/m}^2$ 的单层或双层织物。

[0148] 根据一个特定的方面, 所述方法还包括, 在将第一模具和第二模具对接之前, 加热第一模具和第二模具至预设温度。所述预设温度可为任何合适的温度, 取决于本发明方法中使用的泡沫混合料。特别地, 所述预设温度约为 $40-80^\circ\text{C}$ 。

[0149] 本发明的方法有优势在于避免了渗透问题。取得如此成果的原因在于凝胶化和起泡反应的平衡以及泡沫混合料和织物间的最低冲击速度(预设冲击速度)。特别地, 凝胶化反应的结束与泡沫混合料和织物间的冲击同步。为此, 泡沫混合料的粘度增加了, 因而, 泡沫混合料不会渗透入织物中。此外, 泡沫与织物间的粘着力最强。更特别地, 预设冲击速度可使得泡沫混合料与织物间接触点上的冲击力最小化, 从而确保在起泡反应期间, 泡沫混合物与织物可持续相互作用, 而不会导致泡沫混合物渗透入织物内。

[0150] 根据一个特定的方面, 所述方法还可包括取出步骤之后修整泡沫的步骤。由此可使所得的泡沫制品满足所需求的形状和尺寸。

[0151] 根据一个特定方面, 本发明的方法可在高压聚氨酯混合装置进行。所述混合装置包括一个可变剂量混合头。

[0152] 根据第五方面, 提供了一个制造制品的方法, 包括使用本发明第四方面所述方法制成的织物-泡沫层压制品。所述制品可为任何合适的制成品。例如, 所述制品包括但不限于汽车座椅、头枕、家具、潜水衣或防护服。特别地, 防护服可为护膝。所述制品还可包括胸衣。特别地说, 所述胸衣可为乳罩, 尤其是乳罩杯。

[0153] 本发明已简略说明, 现通过下列示例结合图标进一步说明, 更利于理解, 但不限制

本发明。

[0154] 实施例

[0155] 以下实例例示了双面层压护膝的制作。

[0156] 配方准备

[0157] 三个单独的配方按表 1 中所列 P1, P2 和 P3 准备。

[0158] 表 1

	P1	P2	P3
多元醇			
普通多元醇: Lupranol 2046 (BASF)	20	50	
普通多元醇: Lupranol 2090 (BASF)	50		85
普通多元醇: Lupranol 9350 (BASF)	20	30	5
普通多元醇: Lupranol 4800 (BASF)	10	20	10
多元醇总含量	100	100	100
催化剂			
标准凝胶化催化剂 Tegoamin 33 (Evonik)	1.5	2.5	1.8
标准发泡催化剂 Tegoamin BDE (Evonik)	0.25	0.27	0.25
延迟凝胶化催化剂: Tegoamin MS40 (Evonik)	1.82		1
延迟起泡催化剂: Tegoamin MS50 (Evonik)	0.78		0.78
平衡催化剂 polycat 77 (Momentive)	0.8		
其它添加剂			
表面活性剂: Tegostab 8736LF2 (Evonik)	0.2		0.4
表面活性剂: Tegostab B4690 (Evonik)	0.4	0.8	0.8
聚醚胺: CTA 6000 三胺 (Clariant)	5		
开孔剂: Ortegol 500 (Evonik)	2.5	3	

[0159]

[0160]

发泡剂： 水	3.5	3.2	3.5
异氰酸酯			
Specflex 134 聚合 MDI	40	35	35
条件			
多元醇罐温度 (°C)	25	25	25
异氰酸酯罐温度 (°C)	25	25	25
多元醇混合压力 (Bar)	160	175	165
异氰酸酯混合压力 (Bar)	175	180	180
胶化时间 (秒)	4	5	7
起泡时间 (秒)	8	9	9
固化时间 (秒)	120	120	120

[0161] 表 1 配方 P1, P2 和 P3 的成份(每个成份的单位 : 占多元醇中的百分含量) 以及使用这些配方制备制品的条件。

[0162] 织物 - 泡沫层压制品的制造方法

[0163] 用于制备护膝的仪器和工艺如图 1-7 所示。如图 1-4 所示, 第一阳模 4 和第二阴模 5 均包括内置式永久磁铁 6。预成型凸形织物衬垫 1 和预成型凹形织物衬垫 2 分别匹配所述第一阳模 4 和所述第二阴模 5。预成型凸形织物衬垫 1 和预成型凹形织物衬垫 2 均由 100% 聚酯双罗纹针织物制成, 聚酯双罗纹针织物重量为 300g/m² (gsm)。所述预成型凸形织物衬垫 1 采用织物夹紧环 7 通过磁力固定在所述第一阳模 4 上(见图 2)。同样地, 所述预成型凹形织物衬垫 2 也采用另一个织物夹紧环 7 通过磁力固定在所述第二阴模 5 上(见图 4)。特别地, 直径大约为 3mm 的织物夹紧环 7 (钢丝环) 插入永久磁铁 6 的凹槽内。

[0164] 第一阳模 4 和第二阴模 5 的空腔容积约为 25ml, 其中, 最厚处约为 8mm, 而最薄处与预成型织物垫 1 和 2 的厚度相等, 约为 1mm。第一阳模 4 和第二阴模 5 均使用铝制成, 且均构造每个模具都设有自身的温度调节水循环加热系统(未显示)。

[0165] 所述设备还包括使用该设备期间驱动第一阳模 4 的电机。

[0166] 使用时, 在预成型阳模织物垫 1 和预成型阴模织物垫 2 夹紧在所述第一阳模和 4 和第二阴模 5 时, 第一阳模 4 和第二阴模 5 的温度通过其水循环加热系统加热至 45℃。

[0167] 一旦所述第一阳模和 4 和第二阴模 5 加热到适合温度时, 第二阴模 5 则保持恒温。表 1 所示配方 P1 采用 Henneke MX 搅拌头 8(具有 MX8 搅拌头的 Henneck Microline45 每秒加料 10g-100g ; 具有 MX8 或 MX12 搅拌头的 Henneck Baseline1400F 每秒加料 150g-2000g) 混合并加料, 并注入第二阴模 5 (见图 5)。搅拌头 8 连接异氰酸酯和多元醇混合槽。所述搅拌头 8 的压力如表 1 所示。搅拌头 8 的搅拌时间大约为 0.5 秒。所述多元醇和异氰酸酯

槽温度保持在大约 25℃。

[0168] 配方倒入第二阴模 5 后,第一阳模 4 立即以 100mm/ 秒降低直至第一阳模 4 与第二阴模 5 间的距离为约 25mm 为止。用于控制冲击速率的服务器 Festo (MTR-AC-5S-3s-AB) (未显示)的运行速度为 0.01-100mm/ 秒。在此期间,允许泡沫通过第二阳模 4 和第二阴模 5 之间的空隙任意发泡(图 6 所示)。第一阳模 4 在此位置保持约 8 秒,然后进一步以约 0.8mm/ 秒的速度向第二阴模 5 降低,直到第二阳模 4 和第二阴模 5 完全接合为止。在脱模制成品前,配方用于固化约 90 秒。对于模具边界上多余的材料,使用剪刀,手动将之剪除。

[0169] 采用配方 P2、P3 重复所述工艺,以进一步获得成品。

[0170] 由三种配方 P1、P2、P3 形成的每种成品的渗透性,在没有 / 有紫外荧光的情况下,采用 254nm 的紫外光检查,层压质量按 AATCC124/143 标准衡量。结果如表 2 所示。

[0171] 表 2 由配方 P1、P2、P3 形成的制品的特性

[0172]

特性	P1	P2	P3
密度 (Kg/m ³)	26	32	32
硬度 (Asker F)	5.5	5.8	6
透气性	良好	差	一般
均匀的泡沫孔分布	良好	一般	良好
渗透性	无	有	无

[0173] 如表 1 所示,配方 P1 含有 5% 的聚醚胺 CAT6000 三胺。因此,可以看出,当配方含有一定数量的凝胶化催化剂(1.5% 的 Tegoamin33)时,凝胶化速度则更快。配方 P1 还含有延迟凝胶化催化剂,例如 Tegoamin MS40 和 Tegoamin MS50,有助于减少或消除泡沫的渗透到织物上。

[0174] 起泡剂的使用量,如水,因其影响起泡反应,会影响最终形成泡沫的密度,也会导致模腔不能完全填满。使用配方 2 和配方 3 制备的泡沫可增加密度。特别地,使用配方 P2 时,不能完全填满模腔。这是因为配方 P2 (与配方 P1 和 P3 相比)没有含有任何延迟催化剂。

[0175] 另外,在配方 P2 中,因仅使用了一种浓度很高的表面活性剂(例如 Tegostab B4690),因而在凝胶化和固化期间不能达到足够的稳定,从而导致按配方制成的泡沫的透气性较差,泡沫孔分布不均。因此,足以证明,单独使用开孔剂不能获得透气性良好的泡沫。

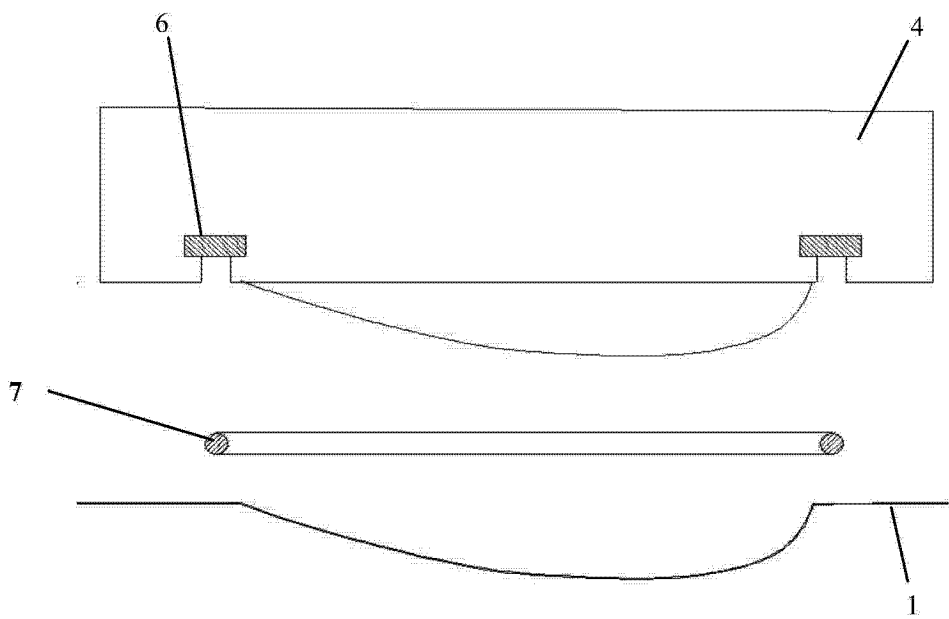


图 1

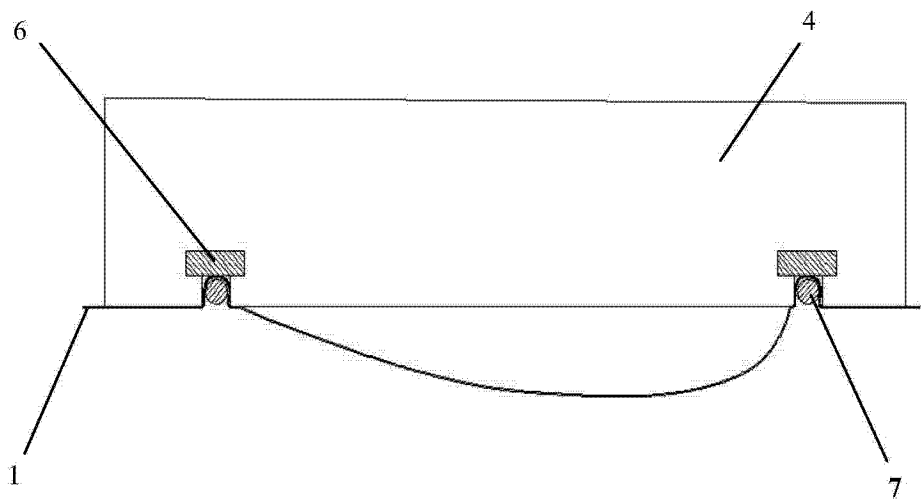


图 2

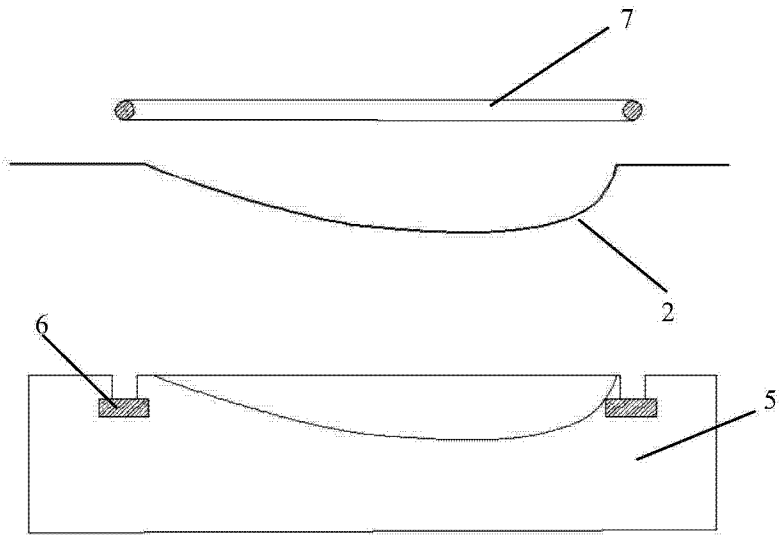


图 3

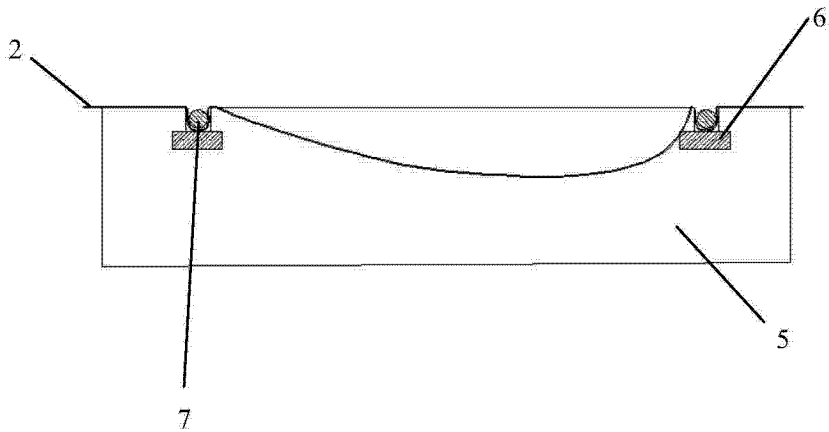


图 4

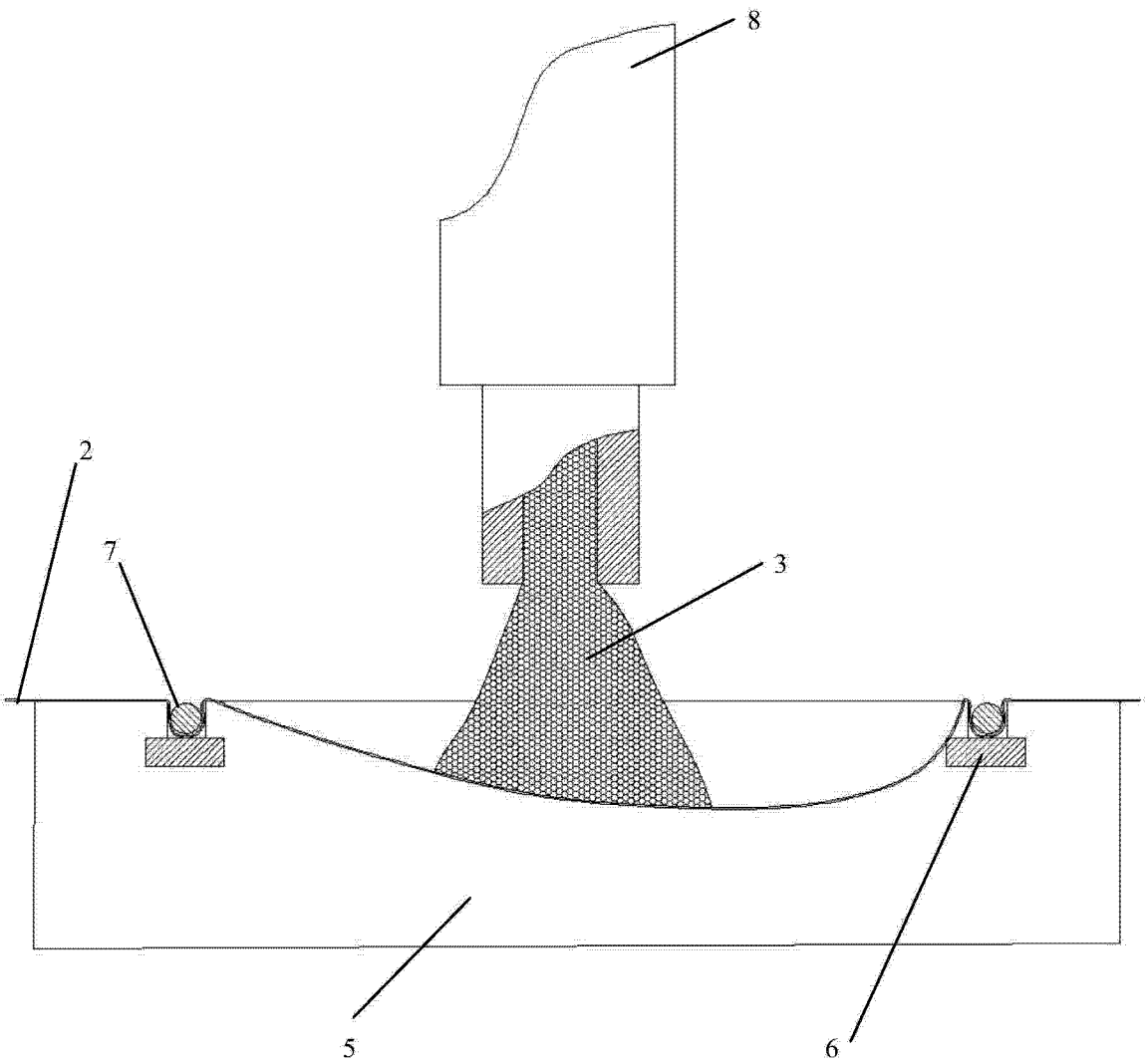


图 5

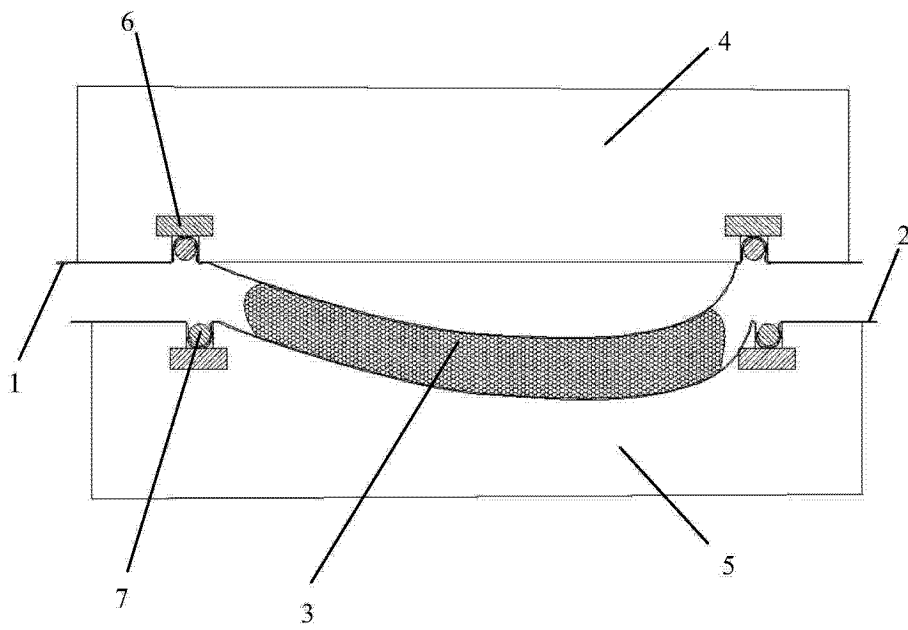


图 6

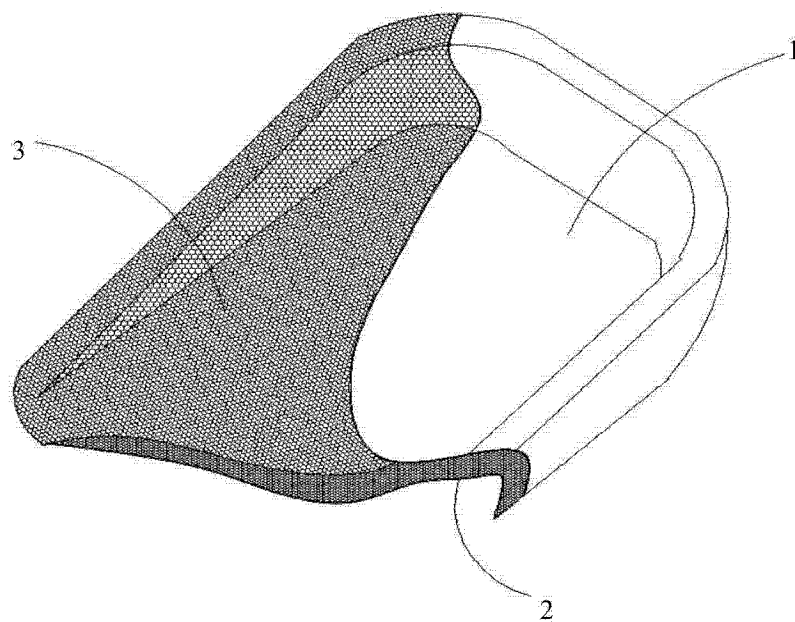


图 7