



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92109416.7

[51] Int.Cl⁵

C08G 18/70

[43] 公开日 1993 年 3 月 17 日

[22]申请日 92.8.19

[30]优先权

[32]91.8.20 [33]US [31]747,549

[32]91.12.3 [33]US [31]802,070

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密歇根

[72]发明人 F·E·帕克斯 A·K·施罗克
R·D·普利斯特 J·V·麦克斯凯
R·B·特恩尔 E·P·威尔茨
R·E·托马斯

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 黄泽雄

C08G 18/16

说明书页数: 50 附图页数: 1

[54]发明名称 改进了物理性质的聚氨酯

[57]摘要

本发明涉及一种由一种配方制备的柔性聚氨酯泡沫体组合物,该配方含有(1)有机聚异氰酸酯、(2)与异氰酸酯反应的组分、(3)催化剂和(4)发泡稳定剂。本发明还涉及一种由一种类似配方制备的泡沫体,制备该泡沫体时,采用同样较高官能度的与异氰酸酯反应的组分和较低的指数,但不含发泡稳定剂。其优点是该配方在只用水作为发泡剂时,亦能得到改进了可加工性和物理特性的泡沫体。

<21>

1. 由一种配方制备的柔性聚氨酯泡沫体组合物, 该配方含有:

- (a) 一种有机聚异氰酸酯,
- (b) 一种能与聚异氰酸酯反应的组分,
- (c) 一种催化剂, 和
- (d) 一种发泡稳定剂。

2. 权利要求1的组合物, 其中发泡稳定剂选自 (a) 碱金属磷酸和多磷酸二氢盐; (b) 碱金属硫酸盐; (c) 硫酸、磷酸、多磷酸、硼酸和链烷酸的铝盐; (d) 硫酸、磷酸、多磷酸、硼酸和链烷酸的铵盐; (e) 酰氯; 和 (f) 其混合物。

3. 权利要求1的组合物, 其中催化剂是一种金属盐催化剂。

4. 权利要求1的组合物, 其中所存在的与异氰酸酯反应的组分和有机聚异氰酸酯满足使异氰酸酯指数为 85—100, 且与异氰酸酯反应的组分的平均名义官能度大于或等于 3。

5. 权利要求1的组合物, 其中该配方进一步含有作为发泡剂的水。

6. 一种制备柔性聚氨酯泡沫体组合物的方法, 其特征在于, 使含有下述组分的配方进行反应:

- (1) 一种有机聚异氰酸酯,
- (2) 一种与有机聚异氰酸酯反应的组分,
- (3) 一种催化剂, 和

(4) 一种发泡稳定剂。

7 . 一种用于制备柔性聚氨酯泡沫体的、与异氰酸酯反应的组合物，该组合物包括：

(1) 与异氰酸酯反应的组分，和

(2) 一种化合物，该化合物选自 (a) 碱金属磷酸和多磷酸二氢盐；(b) 碱金属硫酸盐；(c) 硫酸、磷酸、多磷酸、硼酸和链烷酸的铝盐；(d) 硫酸、磷酸、多磷酸、硼酸和链烃酸的铵盐；(e) 酰氯；和 (f) 其混合物。

8 . 由一种配方制备的柔性聚氨酯泡沫体组合物，该配方含有 (1) 有机聚异氰酸酯、(2) 与异氰酸酯反应的组分、(3) 一种催化剂和 (4) 作为发泡剂的水，其中有机聚异氰酸酯和与异氰酸酯反应的组分的含量满足使异氰酸酯指数为 8 0 — 1 0 5，且与异氰酸酯反应的组分的平均名义官能度大于或等于 3。

9 . 权利要求 8 的组合物，其中异氰酸酯指数为 8 5 — 1 0 0，且与异氰酸酯反应的组分的名义官能度为 3 — 6。

1 0 . 权利要求 8 的组合物，其中水作为唯一的发泡剂。

改进了物理性质的聚氨酯

本发明涉及聚氨酯（聚氨基甲酸乙酯）聚合物、尤其是改进了物理性质如压缩变定性的聚氨酯泡沫体。

柔性聚氨酯泡沫体通常用作包装材料、绝缘材料、弹性垫料、地毯衬底等。为了得到满意的性能和寿命标准，人们期望该泡沫呈现出好的负荷能力、回弹性能、抗拉强度和撕裂强度。

柔性聚氨酯最常用的制备方法是采用众所周知的“一步法（one-shot）”技术，在该技术中，原料的反应和发泡一步完成。原料通常包括一种多元醇、一种聚异氰酸酯、一种或多种催化剂和表面活性剂以及作为发泡剂的水，也经常采用辅助发泡剂，如高挥发性的卤化碳和烃化合物。

可采用平板发泡（slab foam）或模制工艺制备柔性聚氨酯，所制备的平板泡沫材料以大块泡沫胶块形式存在，固化后，切片或制成有用的形状。例如，地毯衬底可用这样方法制备，模制用来直接制备其最终形状和外型的泡沫物品，汽车座垫和一些家具软垫通常是模制的，为此，应考虑脱模时间和聚氨酯配方的特性，脱模时间为从异氰酸酯同与异氰酸酯反应的物料混合到从模具上取出泡沫体的时间。工业上最希望的脱模时间为不超过8分钟，优选的是不超过5分钟。

在柔性聚氨酯泡沫体配方中，水和／或其它发泡剂的用量决定

了密度，也影响最终泡沫体材料的某些其它特性，这些其它特性通常包括负荷特性、撕裂强度、抗拉强度等，其它常用的泡沫体成分如硅氧烷表面活性剂和催化剂通过控制泡沫体泡孔（cell）大小来影响最终的泡沫体。需权衡各组分比例以取得所需的最终性质和适宜的加工性能。

对许多应用而言，虽期望得到低密度，但随之就碰到要采用大量的水的问题，这就产生加工难点、差的物理性质，有时甚至出现泡沫体坍塌。一种加工难点是由异氰酸酯与大量水反应产生二氧化碳发泡气体时的大量放热，这种放热可导致泡沫体整体性的严重破坏，甚至自燃。

解决放热的问题的一种方法是降低泡沫体的“异氰酸酯指数”。泡沫体的“异氰酸酯指数”是指异氰酸酯组分与同异氰酸酯反应的组分的化学计量比乘以100。然而，以降低的指数例如小于100的指数，以许多常用的工业多元醇制备的泡沫常常会大大降低抗拉强度、撕裂强度和伸长率。已有避免或缓解这些问题的手段已包括在例如美国专利4,950,694中，在该专利中，采用了含一种或多种交联和/或增充剂和优选一种泡孔扩张剂的加工助剂；还有美国专利4,968,724，在该专利中采用至少两种水合盐，该盐在80℃以上的温度下释放水。优选的盐体系是硼砂（四硼酸钠十水合物）和明矾（十二水合硫酸铝钾）的组合物。日本专利申请28427/75和美国专利3,751,392描述了往配方中加入水合碱金属化合物作为助催化剂来制备聚氨酯泡沫体的方法。该水合碱金属化合物包括硼酸钠、磷酸钠、

碳酸钠、明矾等。

对付放热问题的另一种已知的方法为用某些辅助发泡剂，如高挥发性卤化碳化合物代替一定比例的水。然而，虽然这类取代物能改变某些由于仅用水所产生的不利效果，但是由于限制或禁止使用某些卤化碳的环境保护方面的压力表明仍需寻求别的代用品。因此，为了应付放热问题并保持泡沫体质量，已推荐出了各种各样用于水发泡配方中的发泡改进剂。

例如，美国专利 4, 686, 240 公开了一种发泡改进剂，该改进剂含有碱金属或碱土金属离子和 $KP a$ 大于 1 的布郎斯特酸阴离子，该改进剂不是 (a) 水溶性小于 1 克盐 / 100 ml 水 (25 °C) 的碱土金属无机盐；(b) 磷酸二氢碱金属盐；或 (c) 碱金属硫酸盐。该配方的异氰酸酯指数为 90—130。

另一种发泡改进剂 为六氢—S—三连氮 (美国专利 4, 814, 359)，该改进剂在指数低达 96、水含量为大于 5.5 份 / 100 份多元醇时，产生封闭泡孔的泡沫体。为了扩张泡孔而需要进行挤压。美国专利 3, 560, 544 描述了用作发泡稳定剂的三有机硅氧封端的聚氧化烯硅氧烷聚合物 (该聚合物可与胺或碱金属或碱土金属反应)。

因此，期望能有别的 / 或改进的生产柔性聚氨酯泡沫体的方法，它所生产的泡沫体能显示出好的物理性质，特别是回弹性、负荷性能、抗拉强度和撕裂强度。还期望该类方法具有合适的配方加工特性，最好是能制备具有较高比例扩张泡孔的泡沫体。也期望该类方法中能仅用水作为发泡剂以便达到预期低密度的效果。

因此，本发明一方面提供从一种配方制备的柔性聚氨酯泡沫体组合物，该配方含有（1）一种有机聚异氰酸酯；（2）一种与异氰酸酯反应的组分；（3）一种催化剂；和（4）一种发泡稳定剂，该配方还可含有水。该发泡稳定剂选自：（a）碱金属磷酸和多磷酸二氢盐；（b）碱金属硫酸盐；（c）硫酸、磷酸、多磷酸、硼酸和链烷酸的铝盐；（d）硫酸、磷酸、多磷酸、硼酸和链烷酸的铵盐；（e）酰氯；以及（f）其混合物。有机聚异氰酸酯和与异氰酸酯反应的组分的优选含量是，所采用的异氰酸酯指数为从70、较好为80、更好为85、最好为90到优选130、更优选110、再优选为105和最优选为100。与异氰酸酯反应的组分优选具有3个或3个以上的平均名义官能度。表面活性剂和其它常用的聚氨酯配方成分也可在本发明的配方中使用。

本发明另一方面是从含有前述组分但无发泡稳定剂的配方制备的柔性聚氨酯泡沫体组合物。异氰酸酯指数和与异氰酸酯反应的组分的官能度与前述相同。

本发明另一方面是制备本发明的柔性聚氨酯泡沫体组合物的方法，它是在适于制备聚氨酯泡沫体的反应条件下，使各配方组分反应。这些泡沫体是平板泡沫体块或模制柔性泡沫体。

本发明再有一方面涉及用于制备柔性聚氨酯泡沫体的、包含了异氰酸酯反应的化合物和发泡稳定剂的对异氰酸酯具有反应性的组分，也描述了制备该组分的方法。

令人惊奇的是，本发明的聚氨酯组合物（含有上述发泡稳定剂）可以是柔性聚氨酯泡沫体，该泡沫体优选的是热固性的，但也

可为热塑性的，它显示出改进了的物理性质，特别是泡孔构造、回弹性能、负荷性能、抗拉弹度和撕裂强度、合适的配方加工特性；期望的低密度（即使仅用水作为发泡剂），这是与从相同配方但不含稳定剂制备的泡沫体相比而显示出的。

在一些实施方案中，无论用还是不用发泡稳定剂，将具有较低异氰酸酯指数和较高官能度的、与异氰酸酯反应的组分结合在一起亦有助于聚氨酯泡沫体性质的改进。

总的来说，本发明包括三种主要的实施方案：一般来说使用发泡稳定剂；使用发泡稳定剂，同时使用较高官能度的与异氰酸酯反应的组分和较低指数；使用较高官能度的与异氰酸酯反应的组分以及较低指数。

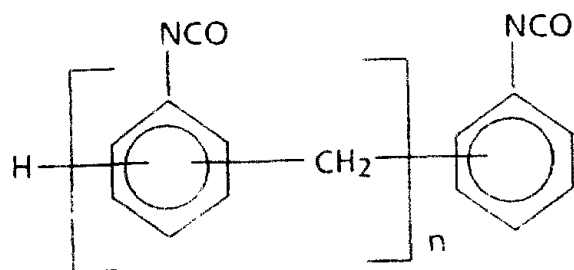
本发明一个方面的关键特征为在柔性聚氨酯泡沫体配方中含有一定量的发泡稳定剂，该配方含有催化剂。这里所用术语“发泡稳定剂”是指任何能定量地、逐渐降低催化剂活性（特别是在聚氨酯胶凝点后）的化合物或化合物的组合。这种活性的逐渐降低可通过将含发泡稳定剂的聚氨酯配方与其它方面均相同、但不含发泡稳定剂的配方进行比较来进行描述，该比较旨在表明还有多少催化剂可用于胶凝后的反应。进行这一测试的一种有效、间接的方法为，在反应生成聚氨酯前，将发泡稳定剂与配方的一“部分”（通常称为“A一部分”或“B一部分”）化合各种不同时间，接着让配方反应并测定反应后的胶凝时间。结果表明，发泡稳定剂与催化剂接触时间越长，与无发泡稳定剂的配方相比，能用于反应的催化剂剩下的越少（即，胶凝延长），这样，就提供了一种预测在任何特定配

方中、胶凝后一特定发泡稳定剂活性降低的相对水平的方法。

然而，这并不意味着这里定义的发泡稳定剂在配方中起着延迟胶凝作用，事实上，某些情况下这种延迟胶凝的确能碰到，但不是在所有情况下都如此。发泡稳定剂的定义多多少少有赖于对胶凝后催化剂的影响。虽然不希望受任何理论的限制，但是还是假定发泡稳定剂通过干扰胶凝后可能产生的催化剂的逆加成反应来起作用，该加成反应在高温和/或降低的异氰酸酯指数的条件下更强烈。可以猜想这种逆加成反应破坏了网络结构，从而对最终泡沫体某些期望的物理性质起着不利影响。发泡稳定剂减少了催化剂参与反应，从而较好地保存了、甚至增加了在逆加成反应发生前泡沫体的固有性质。

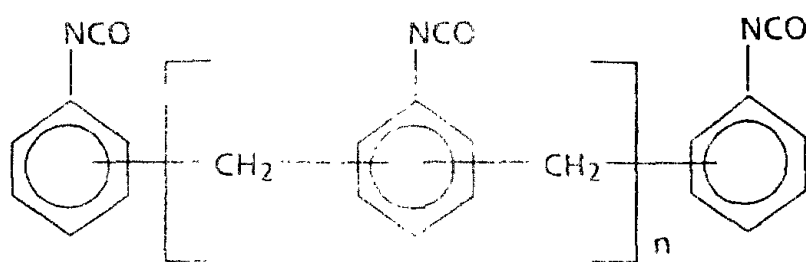
例如，发泡稳定剂可选自（a）碱金属磷酸和多磷酸二氢盐；（b）碱金属硫酸盐；（c）硫酸、磷酸、多磷酸、硼酸和链烷酸的铝盐；（d）硫酸、磷酸、多磷酸、硼酸和链烷酸的铵盐；（e）酰氯；及（f）它们的混合物。因此，上面所列盐的阳离子可为锂、钠、钾、铷、铯、钫、钙、钡、锶、镭、铝、铵或其混合物。这里所用术语“铵”包括烷基铵、芳基铵和烷基芳基铵以及铵本身，还包括单一、双一、三一和四一取代的组分。也应理解，这里所用术语“磷酸盐”包括有一个磷酸根的任何化合物，“多磷酸盐”包括氧代磷酸和氧代亚磷酸及盐，即，任何含有一个以上磷酸根的化合物，例如，膦酸化物、亚磷酸盐、膦酸盐和亚膦酸盐以及焦磷酸盐。这里所用术语“硫酸盐”包括氧代硫酸和盐，即任何含一个或多个硫酸根的化合物，例如，亚硫酸盐、磺酸盐和亚磺酸盐。

将发泡稳定剂混合到任何有效的、优选是水发泡的柔性聚氨酯泡沫体配方中。此类配方典型地包括一种有机聚异氰酸酯，这种聚异氰酸酯可选自本领域已知的化合物，通常包括那些脂肪烃、芳烃、环脂烃的聚异氰酸酯，该聚异氰酸酯至少含两个异氰酸根基团。例如，合适的聚异氰酸酯包括烃的二异氰酸酯（例如，亚烷烃二异氰酸酯和亚芳基二异氰酸酯，如甲苯二异氰酸酯及其衍生物）；三异氰酸酯；和聚亚甲基聚（亚苯基异氰酸酯）。属于这些化合物的有 1, 2-二异氰酸根合乙烷、1, 4-二异氰酸根合丁烷、2, 4-二异氰酸根合甲苯、2, 6-二异氰酸根合甲苯、3, 5-二异氰酸根合邻二甲苯、4, 6-二异氰酸根合间二甲苯、2, 6-二异氰酸根合对二甲苯、2, 4-二异氰酸根合-1-氯代苯、2, 4-二异氰酸根合-1-硝基苯、2, 5-二异氰酸根合-1-硝基苯、4, 4'-二苯基-亚甲基二异氰酸酯（MDI）、3, 3'-二苯基-亚甲基-二异氰酸酯和具有下列通式的聚（亚苯基异氰酸酯）：



其中 n 的平均值为从 1.1、优选从 2.0 到 5、最好到 3.0、

包括 3 . 0。优选的聚异氰酸酯为 8 0 m% 的 2 , 4 - 甲苯二异氰酸酯和 2 0 m% 的 2 , 6 - 甲苯二异氰酸酯 (T D I) 的混合物和 8 0 m% 的 T D I 与 2 0 m% 下列分子式的聚亚甲基聚 (亚苯基异氰酸酯) 的混合物。



其中 n 从 0 - 2 , 优选的是 0 . 6。也包括所谓的“液体 MDI ”。总的来说, 本发明优选的是 T D I 型的聚异氰酸酯。

实施本发明时, 也采用一种与异氰酸酯反应的组分, 虽然在本发明的某些实施例中可能含有水, 但应将这里所用术语“与异氰酸酯反应的组分”理解为能与异氰酸酯反应、通常生成聚氨酯、聚脲或聚氨酯/聚脲聚合物的化合物, 而不是水。这种与异氰酸酯反应的化合物优选的是羟基官能团的化合物, 如多元醇, 也可为聚醚或聚酯型的, 最好为聚醚多元醇。一般而言, 任何通常用于制备柔性聚氨酯泡沫的多元醇均适合, 其羟基数可在较宽范围变化, 从 1 0、最好为 1 5 到 1 0 0、最好为 8 5。

在本发明一优选的实施方案中, 采用有较高名义官能度的多元醇。这是一优选的实施方案, 因为它涉及发泡稳定剂的使用。如下

所述，也采用这种具有较高官能度的多元醇、同时采用低的指数，这构成本发明另一方面，即使在没有发泡剂存在时，它也显示出改进的效果。这里所用的“名义官能度”是指在多元醇的引发剂

(initiator) 上反应中心的数目，对多元醇来说，这用在每个分子中有较多羟基的场合，这里定义为每个多元醇分子中羟基数大于或等于 3，优选的是从 3、更好是从 3.1、最好是从 3.2 到优选的为 6、更好为 5、最好为 4。应该了解的是较高官能度是指整个与异氰酸酯反应组分的官能度，它可为单一的与异氰酸酯反应的化合物，例如一种多元醇，或优选为有关的或无关的与异氰酸酯反应的化合物的混合物，这样，在混合物中的一种或多种化合物的名义官能度小于 3.0 也是合适的，但优选的是这样混合物包含足够量的较高官能度的化合物，这样作为一个整体的混合物其平均名义官能度大于或等于 3。选择的较高官能度的组分优选的是包括至少一种当量至少为 400 的化合物、当量更好为从 400、最好为从 1,000 至 10,000、更好至 7,000、最好至 5,000。

优选的多元醇包括那些选自下述类型的组合物（单独的或混合在一起）：（a）多羟基烷烃的烯化氧加成物；（b）非还原糖和糖衍生物的烯化氧加成物；（c）亚磷酸和多亚磷酸的烯化氧加成物；和（d）多酚的烯化氧加成物。这里将这些类型的多元醇称为“基础多元醇”。这里有用的多羟基链烷烃的烯化氧加成物的实例为：乙二醇、丙二醇、1,3-二羟基丙烷、1,4-二羟基丁烷和 1,6-二羟基己烷、甘油、1,2,4-三羟基丁烷、1,

2, 6-三羟基己烷、1, 1, 1-三羟甲基乙烷、1, 1, 1-三羟甲基丙烷、季戊四醇、聚己酸内酯、木糖醇、阿糖醇、山梨醇、甘露糖醇、蔗糖酶、各种各样的胺等。特别优选的是有较高名义官能度的多羟基链烷烃加成物（如蔗糖酶、山梨醇）与低官能度加成物（如甘油）的混合物，以达到最终所需的平均名义官能度。

聚（氧丙烯）乙二醇、三元醇、四元醇和六元醇以及任何那些以环氧乙烷封端的化合物也是优选的，这些多元醇也包括聚（氧丙烯氧乙烯）多元醇。氧乙烯含量优选的是小于总量的80 m%、最好小于40 m%。环氧乙烷可以任何方式沿聚合物链连接，如作为内部嵌段、封端、或随机分布嵌段或其结合方式。

上述基础多元醇可含有少量的“内在”不饱和度，即在多元醇的制造过程中，由于环氧丙烯异构为烯丙基醇产生的不饱和性，在某些情况下，可能期望在多元醇中包括额外的不饱和性。

聚胺、胺封端的多元醇、聚硫醇和其它与异氰酸酯反应的化合物也是合适的，另一优选类型的多元醇包括“共聚物多元醇”，该多元醇是含有稳定分散聚合物如丙烯腈-苯乙烯共聚物的基础多元醇。

用在本发明方法中的其它类型多元醇包括聚脲多元醇，如美国专利3, 325, 421、4, 042, 537、4, 089, 835中公开的多元醇；聚草氨酸多元醇，如在美国专利4, 407, 983中公开的多元醇；聚异氰酸酯多加成产物，如美国专利4, 374, 209、4, 324, 716、4, 310, 448、4, 310, 449、4, 305, 857和4, 3

0 5 , 8 5 8 中公开的多元醇。

配方中另一优选的组分是水，水在与聚异氰酸酯反应中产生二氧化碳而用作发泡剂。虽然也可采用辅助发泡剂，如常用于发泡的低沸点卤代甲烷和其它卤化碳及烃类化合物，一个特别的优点是可以用仅用水作为发泡剂，而不会碰到象在常规制备柔性平板或模塑泡沫体中仅用水发泡时所碰到的不可接受的放热问题或不良物性。

除上述主要组分外，配方中还含有一种或多种催化剂，通常采用催化剂组合物以获得所需氨基甲酸乙酯的生成及发泡的数量、速度和顺序，从而得到聚氨酯泡沫体所需的最终物性。在本发明中，发泡稳定剂与选择的催化剂组合物一同使用，由于由发泡稳定剂所导致的催化剂活性的逐渐降低，能制备具有更好物性的某些类型的泡沫体。

优选的催化剂是金属盐，如锡、铅或铜盐。这些催化剂中，锡（I I）和锡（I V）催化剂更好，而锡（I I）催化剂最好。有机金属催化剂也是优选的，如有机锡催化剂，例如，链烷酸锡（I I）（如甲酸亚锡、乙酸亚锡、丙酸亚锡、丁酸亚锡和辛酸亚锡）均能被有效利用。其它有用的有机锡催化剂包括二丁基锡马来酸氢盐、二丁基锡二月桂酸盐、二丁基锡二月桂基硫化物和二丁基锡氧化物，这些催化剂在一些配方中特别适合。本领域熟练的技术人员会知道怎样调节催化剂用量以优选配方的配制。

其它可利用的催化剂包括叔胺，如二（N，N—二—甲氨基乙基）—醚、三甲胺、三乙胺、N—甲基吗啉、二甲氨基乙基吗啉、N，N，N'，N'—四甲基己二胺、N—乙基—吗啉、N，N—

二甲基乙醇胺、N，N，N'，N'—四甲基—1，3—丁二胺、三乙醇胺、1，4—重氮基双环(2，2，2)辛烷、氧化吡啶、其混合物等，优选的胺催化剂为二(N，N—二甲氨基乙基)醚和1，4—重氮双环(2，2，2)辛烷。该胺催化剂可溶于溶剂，如甘油(包括二丙二醇)，并能部分中和，通常采用羧酸(如甲酸)进行中和。优选的是这些催化剂与金属盐催化剂(如上述有机金属催化剂)一同使用。

在柔性泡沫体配方中，通常也采用表面活性剂，典型的为基于硅氧烷的表面活性剂。例如，本发明中有用的表面活性剂包括“可水解的”和“不能水解的”聚硅氧烷—聚氧化烯嵌段共聚物、氰基烷基聚硅氧烷、含少量其它硅键烃取代物(如 β -苯乙基基团)的聚二甲基硅氧烷等。使用硅氧烷表面活性剂通常增加发泡稳定性并产生较细的泡孔结构，该硅氧烷表面活性剂可溶于溶剂，如甘醇，或不用溶解直接加入与异氰酸酯反应的组分中或异氰酸酯组分中。

最后，可采用其它配方组分，这些组分包括那些常用于聚氨酯泡沫体中的添加剂和改性剂，例如，颜料、抗氧化剂、色料、填充料、阻燃剂、紫外光稳定剂及其混合物。

正如在聚氨酯泡沫体领域中所熟知的那样，所选组分的比例决定了工艺特性和最终柔性泡沫体的物理性质。调整每一组分的量以获得预期的特性或性能已在熟练技术人员知识范围内，或通过常规实验即可很容易弄明白。总的来说，优选的是有机聚异氰酸酯与同异氰酸酯反应的化合物之比应满足异氰酸酯指数为70—130、较好为80—110、更好的是85—105、最好为

90—100。低的异氰酸酯指数尤其能进一步缓和当采用较大量的水作为发泡剂时所碰到的放热问题。降低指数（上限小于或等于105）和高官能度与异氰酸酯反应的组分一起，即使没有发泡剂也能改进发泡质量和可加工性（如上所述）。然而，对许多配方来说，发泡剂和以降低的指数、较高官能度组分一起能协同达到预期效果。

其余组分的比例至少部分取决于与异氰酸酯反应的化合物的用量，因此，对100份多元醇来说，水的用量优选的是从2、更为优选的是2.5到12、更为优选的是6.5份。对100份多元醇来说，发泡剂加入量优选的是从0.001、更为优选的是0.01、最为优选的是0.05到2、更为优选的是1、最为优选的是0.25份。然而，当用MDI作为异氰酸酯组分时，特别期望较大量的这些组分。对每100份多元醇而言，催化剂组分优选的是0.001至5、更优选的是至3份。如果需要的话，对模塑泡沫体来说，每100份多元醇所用的表面活性剂为从0.1、更为优选的是从0.5到5、更为优选的是到2.5份；对平板泡沫体来说，表面活性剂为从0.3、更为优选的是从0.7到4、更为优选的是到2.5份。对每100份多元醇来说，其它添加剂和改性剂（如颜料、色料、抗氧化剂、阻燃剂和填料）的总量优选的是小于5份。

应该理解的是上述限制和优选适于以下泡沫体：其中常常采用发泡稳定剂；其中该发泡稳定剂和以较低指数和较高官能度与异氰酸酯反应的化合物一同使用；以及其中常常在较低指数下采用较高

官能度的与异氰酸酯反应的化合物，即，不与发泡稳定剂一同使用。因此，这里公开的专利使本发明的每一种主要实施方案能付诸实施。

可采用在制备柔性平板或模塑泡沫体领域中任何那些为技术人员熟知的方法制备本发明的配方。加入顺序可以各不相同，虽然对许多组分（除聚异氰酸酯外）来说，习惯在聚异氰酸酯与同异氰酸酯反应的组分反应前混合在一起。这种反应通常在催化剂存在下进行，正如本领域熟练技术人员熟知的那样，其结果是放热聚合。通常认为温度控制很重要，因为粘度、密度和异氰酸酯与同异氰酸酯反应的组分的化学活性随温度变化。聚氨酯几乎完全由一步法工艺制备，即原料要么分别计量打入混合口，要么预混合成基于聚异氰酸酯和与异氰酸酯反应的组分的两种母体料（master batch）之一。将该配方倾入模具中或用于制备平板泡沫体胶束，通常在连续发泡机中进行，另一选择为，在实验规模和某些情况下，小体积特种级别的泡沫体可采用非连续的箱式发泡。为了制备模塑泡沫体，通常预热模具，并用脱模剂擦拭，接着加入配方组分，在从模具上剥下之前让所产生的泡沫体固化。技术人员无需进一步指导，会熟悉这些方法和其变体。

发泡稳定剂的加入顺序或方法或其混合（如有必要的活）并不关键，然而，优选的是该稳定剂在水与多元醇和最终与异氰酸酯组分混合之前，溶于作为发泡剂的水。

在另一实施方案中，选择发泡稳定剂使之能溶于选择的多元醇，因此就不用预溶于水。在再一实施方案中，发泡稳定剂或其一

部分可在多元醇中就地制备，例如，在残留的碱金属存在下进行，该碱金属可能是某种多元醇制备过程的产物。在以一实施方案中，该发泡稳定剂可加入某种“载体物流”中，如，作为含催化剂的“第三种物流”的一部分。在再一实施例例中，该发泡稳定剂可在异氰酸酯与多元醇反应之前加入到异氰酸酯中。

下述实施例用于更全面地描述本发明，确切地说它们不是旨在、也不能认为用来以任何方式限制本发明的范围，所有的份数和百分率均基于100份的多元醇，除非另外指明。

除非另行说明，在实施例中所采用的硅氧烷是TEGOSTAB BF 2370，它是Goldschmidt化学公司的产品；胺催化剂是DABCO 8264，它是航空产品和化学品公司的产品；QC-5160是硅氧烷表面活性剂，可从Dow Corning公司购得；锡催化剂是T-9（辛酸亚锡），也是航空产品和化学品公司的产品；所采用的甲苯二异氰酸酯是2，4-和2，6-甲苯二异氰酸酯的80/20（重量）的混合物。

在实施例中所采用的聚醚多元醇如下：

聚醚多元醇A是环氧乙烷/环氧丙烷混合进料的、蔗糖/甘油—共同引发的多元醇，当量约1200，平均官能度大于3。聚醚多元醇B是环氧乙烷/环氧丙烷混合进料的、甘油引发的多元醇，当量约1000，平均官能度约为3。

聚醚多元醇C是乙二胺引发的聚醚多元醇、分子量约4,000，环氧乙烷/环氧丙烷混合进料，名义官能度约3.7。

聚醚多元醇D是季戊四醇引发的聚醚多元醇，分子量约

4,000, 环氧乙烷/环氧丙烷混合进料, 名义官能度约 3.7。

聚醚多元醇E是蔗糖/甘油共同引发的聚醚多元醇, 分子量约 4,600, 环氧乙烷/环氧丙烷混合进料, 名义官能度约 3.9。

对比实施例A

从列于表1的配方制备四种柔性平板泡沫体(样品1-4)。

表 1

组 分	样品 1	样品 2 *	样品 3	样品 4 *
聚醚多元醇 A	100	100	0	0
聚醚多元醇 B	0	0	100	100
水	6	6	6	6
硅氧烷表面活性剂	1.2	1.2	1.1	1.1
胺催化剂	0.13	0.13	0.2	0.2
甲苯二异氰酸酯	59.1	59.1	60.1	60.1
锡催化剂	0.25	0.21	0.5	0.5
KH_2PO_4	0.04	0	0.08	0

* 指非本发明的实施例

在一实验桌上的箱式发泡器中，采用常用的一步法技术混合配方组分，其“B一部分”，即除TDI外的其余物质，以1800 rpm（每分转数）混合15秒，在把水加入多元醇之前，将磷酸二氢钾溶于水，接着往“B一部分”加入TDI，并以2,400 rpm速率混合3秒，将混合后的配方倾入—0.38×0.38×0.23米（15×15×9英寸）带衬的箱中，以完成发泡和固化，多元醇的总装量为600 g，并以异氰酸酯指数为90的条件制备箱式泡沫体，根据ASTM35D—3574（1986）对样品进行物理性质测试，其结果列于表2。

表 2

性 质	样品 1	样品 2 *	样品 3	样品 4 *
密度 (kg/m^3)	19.22	19.22	19.22	19.22
抗拉强度 (kN/m^2)	84.8	57.2	102.7	—
伸长率 (百分率)	165	120	281	—
耐撕裂性能 (N/cm)	3.3	1.75	3.3	—
压缩变定 ($\%$, 70°C 下 90% 的压缩)	7.3	12.4	8	—
25 压入力挠曲 (IFD) ($\text{N}/323\text{cm}^2$)	107	107	93	80
气流孔隙度 (在 1.27cm 水柱压降下, 每分钟立方米, $\text{m}^3/\text{分}$)	0.21	0.14	0.20	**

* 指非本发明的实施例

——指不可测量的

** 指未测量的

对比实施例 B

在同一配方中，进行一系列实验，以比较磷酸二氢钾的不同加入量的影响。表 3 中列出了配方。采用如同对比实施例 A 的方法制备所有样品，每个样品的异氰酸酯指数均为 90。

表 3

组 分	样品 5 *	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9
聚醚多元醇 A	100	100	100	100	100
水	6	6	6	6	6
硅氧烷表面活性剂	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
胺催化剂	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
甲苯二异氰酸酯	59.1	59.1	59.1	59.1	59.1
锡催化剂	0.21	0.21	0.21	0.23	0.25
KH_2PO_4	0	0.005	0.01	0.02	0.04

* 指非本发明的实施例

接着按前述实施例的方法对所有样品进行物性测试，其结果列于表4。

表 4

性 质	样品 5 *	样品 6	样品 7	样品 8	样品 9
密度 (kg / m^3)	19.06	19.06	19.37	19.37	19.70
抗拉强度 (kN / m^2)	57.2	69.6	73.1	82.0	84.8
伸长率 (%)	119	159	143	218	249
耐撕裂性能 (N / cm)	1.82	2.80	2.80	2.84	3.34
回弹性 (%)	41	42	42	43	44
压缩变定 (%, 70°C下90%的压缩)	12.4	9.9	8.2	7.7	7.3
压入力挠曲 (IFD) ($\text{N} / 323\text{cm}^2$):					
25 %	107	107	116	111	107
65 %	187	187	196	191	187
返回 25 %	62	62	67	67	67
滞后恢复 (%)	57.5	59.4	58.4	60.6	62.7
模 量	1.74	1.73	1.71	1.72	1.76
气流孔隙度 (1 · 27 cm 水柱压力降, 每分钟立方米, $\text{m}^3 / \text{分}$)	0.14	0.18	0.18	0.18	0.21

对比实施例 C

进行另一系列的实验，来比较磷酸二氢钾的用量。所有实验均在异氰酸酯指数为 **90** 的条件下进行，配方列于表 5。

表 5

组 分	样品 10*	样品 11	样品 12	样品 13	样品 14
聚醚多元醇 B	100	100	100	100	100
水	6	6	6	6	6
硅氧烷表面活性剂	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
胺催化剂	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
锡催化剂	0.50	0.44	0.50	0.50	0.50
KH_2PO_4	0	0.02	0.04	0.06	0.08

* 指非本发明的实施例

按前述实施例的方法（ASTM 35 D-3574）测试物性，其结果列于表 6。

表 6

性 质	样品 10*	样品 11	样品 12	样品 13	样品 14
密度 (kg/m^3)	18.74	19.06	18.90	18.74	19.38
抗拉强度 (kN/m^2)	-	53.8	38.6	55.16	96.5
伸长率 (%)	-	127	84	133	281
耐撕裂性能 (N/cm)	-	1.66	1.02	1.96	3.45
回弹性 (%)	36	38	38	37	42
压缩变定 (% , 70°C 下 90 % 的压缩)	-	11	17	13	8
压入力挠曲 (IFD) ($\text{N}/323\text{cm}^2$)					
25%	80	89	93	93	98
65%	142	165	165	165	169
返回 25%	40	53	53	53	58
气流孔隙度 (1.27 cm 水柱压力 降, 每分钟立方米, $\text{m}^3/\text{分}$)	**	0.17	0.12	0.15	0.21

* 指非本发明的实施例

——指不可测量的

** 指未测量的

对比实施例D

采用前述实施例的方法和步骤，对一些不同的化合物（包括磷酸盐和硫酸盐）进行测试，其组成与对比实施例A类似（100份聚醚多元醇A，6份水，和表面活性剂），但采用不同类型的发泡稳定剂，列于表7，其异氰酸酯指数为90，也改变锡催化剂的用量以优化工艺。

表 7

组 分	样品 15 [*]	样品 16	样品 17	样品 18	样品 19	样品 20
KH_2PO_4	-	0.06	-	-	-	-
NaH_2PO_4	-	-	0.06	-	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$	-	-	-	0.06	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	-	-	-	-	0.06	-
LiH_2PO_4	-	-	-	-	-	0.06
锡催化剂	0.26	0.40	0.50	0.475	0.50	0.625

* 指非本发明的实施例

在表 8 中，对每种配方的乳白期和起发时间以及所产生的泡沫体的物性进行比较。

表 8

性 质	样品 15*	样品 16	样品 17	样品 18	样品 19	样品 20
乳白期 (秒)	14	14	13	12	13	13
膨胀时间 (秒)	93	135	116	96	114	129
密度 (kg/m^3)	19.9	20.7	20.5	20.2	20.2	20.2
抗拉强度 (kN/m^2)	62.1	82.7	83.4	86.2	84.1	84.1
伸长率 (%)	130	166	145	160	146	149
耐撕裂性能 (N/cm)	2.45	3.36	3.75	3.78	3.73	3.5
回弹性 (%)	41	44	44	42	42	38
压缩变定 (%, 70°C 下 90% 的压缩)	9.0	8.4	7.9	7.9	7.0	7.2
压入力挠曲 (IFD) ($\text{N}/323\text{cm}^2$)						
25%	111	111	111	142	138	133
65%	191	200	200	240	236	231
返回到 25%	62	71	71	80	80	80
气流孔隙度 (1.27cm 水柱压降, 每分钟立方米, $\text{m}^3/\text{分}$)	0.16	0.14	0.20	0.15	0.16	0.16

* 指非本发明的实施例

对比实施例E

采用前述实施例的方法和步骤对包括磷酸盐和硫酸盐的一些不同化合物进行测试，其组成与对比实施例A相同（100份聚醚多元醇A，6份水，和表面活性剂），但发泡稳定剂各不相同，见表9。其异氰酸酯指数为90，锡催化剂的量也各不相同以优化工艺。

表 9

组 分	样品 21 [*]	样品 22	样品 23	样品 24	样品 25 [*]	样品 26 [*]	样品 27
KH_2PO_4	-	0.06	-	-	-	-	-
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-	-	0.06	-	-	-	-
KHSO_4	-	-	-	0.06	-	-	-
ZnSO_4	-	-	-	-	0.10	-	-
Li_2SO_4	-	-	-	-	-	0.06	-
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	-	-	-	-	-	-	0.06
锡催化剂	0.26	0.40	0.26	0.313	0.35	0.475	0.413

* 指非本发明的实施例

在表 1 0 中对每种配方的乳白期和起发时间以及所产生的泡沫体的物性进行比较。

表 10

性 质	样品 21 [*]	样品 22	样品 23	样品 24	样品 25 [*]	样品 26 [*]	样品 27
乳白期 (秒)	14	14	13	15	13	11	14
起发时间 (秒)	93	135	21.1	107	91	88	117
密度 (kg/m ³)	19.9	20.7	84.1	20.2	20.5	20.0	21.3
抗拉强度 (kN/m ²)	62.1	82.7	12.2	75.2	69.6	69.0	100
伸长率 (%)	130	166	136	149	126	126	163
耐撕裂性能 (N/cm)	2.45	3.36	2.99	3.33	2.63	3.14	4.0
回弹性 (%)	41	44	41	42	39	39	40
压缩变定 (% , 70°C 下90%的压缩)	9.0	8.4	6.7	9.5	11.9	23	9.3
压入力挠 (IFD) (N/323cm ²) 曲							
25%	111	111	156	133	133	120	165
65%	191	79	276	236	240	218	298
返回到 25%	62	71	93	76	76	71	93
气流孔隙度 (1.27 cm 水柱压降, 每分钟 立方米, m ³ /分)	0.16	0.14	0.13	0.13	0.10	0.07	0.09

* 指非本发明的实施例

对比实施例F

采用类似如实施例 1 的配方、但对比所用水量的差异来进行一系列实验，所有实验均在异氰酸酯指数为 9 0 的条件下进行，配方列于表 1 1。

表 11

组 分	样品 28 [*]	样品 29	样品 30 [*]	样品 31	样品 32 [*]	样品 33
聚醚多元醇 A	100	100	100	100	100	100
水	4	4	5	5	6	6
硅氧烷表面活性剂	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	1.1
胺催化剂	0.15	0.15	0.14	0.14	0.12	0.12
甲苯二异氰酸酯	41.6	41.6	50.3	50.3	59	59
锡催化剂	0.18	0.36	0.18	0.34	0.20	0.42
KH_2PO_4	*	0.08	*	0.08	*	0.08

* 指非本发明的实施例

按前述实施例的方法进行物性测试，其结果列于表 1 2。

表 1 2

性 质	样品 28 [*]	样品 29	样品 30 [*]	样品 31	样品 32 [*]	样品 33
乳白期 (秒)	12	12	12	12	12	12
起发时间 (秒)	92	99	80	100	74	95
密度 (kg/m^3)	27.2	27.1	22.7	23.4	19.7	25.4
抗拉强度 (kN/m^2)	83.4	91.0	62.1	86.2	58.6	91.0
伸长率 (%)	171	190	165	158	102	171
耐撕裂性能 (N/cm)	3.36	3.48	2.87	3.97	1.86	3.82
回弹性 (%)	48	43	43	44	40	41
压缩变定 (% , 70°C, 90% 的压缩)	5.4	9.2	6.7	5.6	13.4	9.9
压入力 挠曲 (IFD) ($\text{N}/323\text{cm}^2$)						
25%	125	129	116	125	116	129
65%	222	236	209	222	209	227
返回到 25%	89	89	76	80	67	76
滞后恢复 (%)	69.7	68.4	69.05	65.7	57.5	60.4
模量	1.80	1.86	1.77	1.77	1.82	1.78
气流孔隙度 (1.27 cm 水柱压降下每分钟立方米, $\text{m}^3/\text{分}$)	0.09	0.03	0.10	0.11	0.07	0.09

* 指非本发明实施例

对比实施例G

采用类似如实施例1的配方、但改变异氰酸酯指数（见表1 3），进行一系列实验，该配方列于表1 3。

表 13

组 分	样品 34 [*]	样品 35	样品 36 [*]	样品 37	样品 38 [*]	样品 39	样品 40 [*]	样品 41	样品 42 [*]	样品 43
异氰酸酯指数	80	80	85	85	95	95	100	100	105	105
聚醚多元醇 A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
水	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
硅氧烷表面活性剂	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
胺催化剂	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
甲苯二异氰酸酯	44.7	44.7	47.5	47.5	53.1	53.1	55.9	55.9	58.7	58.7
锡催化剂	0.35	0.50	0.30	0.50	0.23	0.44	0.29	0.40	0.16	0.38
KH_2PO_4	*	0.08	*	0.08	*	0.08	*	0.08	*	0.08

* 指非本发明的实施例

按前述实施例的方法进行物性测试，表 1 4 中列出了结果。

表 14

性 质	样品 34*	样品 35	样品 36*	样品 37	样品 38*	样品 39	样品 40*	样品 41	样品 42*	样品 43
乳白期 (秒)	11	11	12	12	12	12	12	13	13	13
起发时间 (秒)	73	98	77	92	83	103	87	105	90	128
密度 (kg/m^3)	23.5	24.2	22.7	23.4	23.2	23.5	23.2	23.5	23.2	23.7
抗拉强度 (kg/cm^2)	53.1	72.4	57.2	76.5	86.2	99.3	106.2	110.5	100.7	97.2
伸长率 (%)	155	170	140	180	162	180	144	170	170	149
耐撕裂性能 (N/cm)	2.52	2.80	2.20	3.20	3.48	3.78	3.80	4.18	2.49	3.50
回弹性 (%)	40	45	40	43	43	43	46	41	45	45
压缩变化 (% 在 70°C 下 90% 的压缩)	9.0	5.4	8.1	5.6	5.8	6.3	3.9	7.1	4.3	7.0
压入力挠曲 (IFD) ($\text{N}/323\text{cm}^2$)	93	98	151	111	133	142	187	169	31	138
25%	165	187	236	196	236	249	316	294	18	245
65%	58	67	62	71	85	89	120	107	133	89
返回到 25%	63.6	67.7	42.3	64.4	64.3	63.2	64.3	62.2	63.7	64.3
滞后恢复 (%)	1.78	1.9	1.55	1.75	1.78	1.78	1.71	1.74	1.77	1.81
模量	0.08	0.10	0.03	0.09	0.08	0.07	0.09	0.05	0.09	0.13
气流孔隙度 (1.27cm 水柱 压力下, 每分钟立方米, $\text{m}^3/\text{分}$)										

* 指非本发明的实施例

对比实施例H

进行比较，以揭示各种发泡稳定性（磷酸二氢钾、四硼酸铵和苯甲酰氯）对催化剂活性的影响与发泡稳定剂同催化剂接触时间之间的关系，该接触是在与异氰酸酯反应之前的聚氨酯泡沫体配方的“B一部分”组分中进行的。采用同一配方，使用同样量的锡催化剂和水。也测试了一对照配方，该配方为不含发泡稳定剂、但锡催化剂和水量相同。其结果以图型形式描在图上，该图显示出了在给定配方中催化剂活性降低或受妨碍的相对水平（可由胶凝时间的延长看出），以及与接触时间有关的失活速率或影响率。例如，可以看出磷酸二氢钾、苯甲酰氯和四硼酸铵均对催化剂有较大影响或活性大幅度降低（当与对照配方相比），该对照配方仅含水和锡催化剂。

对比实施例 I

采用表 1 5 中列出的配方制备五种不同的柔性聚氨酯泡沫体，这些样品中，样品 4 4 不代表本发明，所有量均为每 1 0 0 份（重量）所占的份数。

表 15

组 分	样品 44 [*]	样品 45	样品 46	样品 47	样品 48
聚醚多元醇 A	100	-	-	-	-
聚醚多元醇 B	-	100	-	-	-
聚醚多元醇 C	-	-	100	-	-
聚醚多元醇 D	-	-	-	100	-
聚醚多元醇 E	-	-	-	-	100
水	6	6	6	6	6
硅氧烷表面活性剂	1.1	1.1	1.2	1.2	-
胺催化剂	0.20	0.12	-	0.12	0.15
锡催化剂	0.25	0.20	0.22	0.18	0.25
甲苯二异氰酸酯	60	59	59	59	59

* 非本发明的实施例

配方的“B一部分”，即多元醇、水、催化剂和表面活性剂先在一混合杯中混合，采用机械搅拌、以1800 r p m速率，使用一步法技术将各种组分混合15秒，然后往混合杯中加入甲苯二异氰酸酯，并以2,400 r p m速率强烈混合3秒，接着将该混合物倒入一带内衬的木箱（ $0.38 \times 0.38 \times 0.23$ 米³）中，让其反应和膨胀，以制备实验室规模的箱式泡沫体，多元醇总进料量为600 g，冷却所得泡沫体后，根据ASTM 35D-3574（1986）进行物性测试，其数据记录在表16中。

表 16

性 质	样品 44 [*]	样品 45	样品 46	样品 47	样品 48
指 数	90	90	90	90	90
乳白期 (秒)	13	13	7	16	15
发泡 (blow off) 时间 (秒)	78	108	56	94	71
气流孔隙度 (1.27 cm 水柱压降, 每分钟立方米, m ³ / 分)	0.10	0.11	0.12	0.16	0.05
压缩变定 (% , 70°C 下 90% 压缩)	-	13.6	19.6	8.9	17.6
密度 (kg / m ³)	18.4	19.5	18.1	19.2	20.2
压入力挠曲 (IFD, N/323cm ²)					
25%	80	115	80	111	129
65%	-	205	142	200	245
回弹性 (%)	-	42	40	39	36
耐撕裂性能 (N / cm)	-	1.73	3.15	4.0	2.3
抗拉强度 (kN / m ²)	-	57.9	53.1	70.3	71.7
伸长率 (%)	-	97	140	161	125

* 非本发明的实施例

——指因整体性差不可测定

对比实施例 J

采用一种VARIMAX^{*} 牌连续泡沫体胶块制造机器

(^{*}VARIMAX是Perihlex公司的商标)，进行半工业规模的运转(多元醇通量为40.9 kg/分)，泡沫体胶块生产速率约为每分钟2.44—3.05—0.61×0.76米³，其配方见表17。

按对比实施例 I 中描述的方法对所制备的样品进行物性测试，其结果记录在表18中。

表 17

组 分	样品 49 [*]	样品 50
聚醚多元醇 A	100	-
聚醚多元醇 B	-	100
水	6	6
硅氧烷表面活性剂	1.2	1.2
胺催化剂	0.12	0.12
锡催化剂	0.35	0.29
甲苯二异氰酸酯	59.8	58.9

* 非本发明的实施例

表 18

性 质	样品 49*	样品 50
指数	90	90
气泡孔隙度 (1.27 cm 水柱压降下, 每分钟立方米, $m^3 / \text{分}$)	-	0.11
压缩变定 (%, 20°C 下 90% 压缩)	-	11.5
密度 (kg / m^3)		19.2
压入力挠曲 ($IFD, N/323cm^2$)		
25%	-	107
65%	-	182
回弹性 (%)	-	41
迟滞性 (%)	-	54
耐撕裂性能 (N / cm)	-	3.68
抗拉强度 (kN / m^3)	-	77.2
伸长率 (%)	-	210

* 非本发明的实施例

——指由于严重的裂开无法测定。

