



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101573392 B

(45) 授权公告日 2012.06.20

(21) 申请号 200780043178.2

(22) 申请日 2007.09.07

(30) 优先权数据

60/846,257 2006.09.21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.05.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/019582 2007.09.07

(87) PCT申请的公布数据

W02008/036173 EN 2008.03.27

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

专利权人 陶氏巴西东南工业有限公司

(72) 发明人 戴维·A·芭布 伯纳德·E·奥比

罗伯特·E·奥尼尔

阿尔瓦罗·波普里奥-内托

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

C08G 18/32(2006.01)

C08J 9/12(2006.01)

(56) 对比文件

US 2004/0266900 A1, 2004.12.30, 说明书第 [0022]-[0040] 段.

WO 2005/033167 A2, 2005.04.14, 说明书第 2 页第 20 行至第 9 页第 20 行, 实施例 15, 18, 表 1-9.

CN 1802396 A, 2006.07.12, 说明书第 9 页第 1-2 段, 第 16 页第 4 段, 第 18 页第 2 段, 第 20 页第 1 段, 实施例 4.

CN 1780867 A, 2006.05.31, 说明书实施例 57, 表 1-19、权利要求 1-44.

审查员 李胤

权利要求书 1 页 说明书 24 页 附图 2 页

(54) 发明名称

具有高气流量的粘弹性泡沫

(57) 摘要

一种粘弹性聚氨酯泡沫是至少一种天然油衍生的多元醇和至少一种具有平均多于一个异氰酸酯基团的芳族化合物的反应产物。一种粘弹性聚氨酯泡沫具有至少约 0.51/s 的气流量, 其中该泡沫在基本没有共聚物多元醇存在下形成并且没有机械成网, 并且优选使用至少一种天然油衍生的多元醇(其量更优选为所用多元醇的至少约 20wt%) 制备。一种制备粘弹性泡沫的方法, 其包括以下步骤:(A) 形成包括至少一种多元醇、至少一种多异氰酸酯、水、至少一种催化剂的反应混合物, 其中多元醇包括至少一种天然油衍生的多元醇; 和 (B) 使该反应混合物经受足以使得反应混合物膨胀和固化的条件, 从而形成粘弹性聚氨酯泡沫。在另一实施方案中, 一种方法包括以下步骤:(a) 形成天然油衍生的多元醇组合物, 其包含至少一种天然油衍生的多元醇和水;(b) 将至少

一种胶凝催化剂和至少一种发泡催化剂与该天然油衍生的多元醇组合物混合, 形成催化剂多元醇混合物;(c) 提供异氰酸酯, 其量相当于 pMDI 的异氰酸酯指数为至少约 65 并且至多约 95, 或者当异氰酸酯是 TDI 或 MDI 或 TDI 与 MDI 的组合时异氰酸酯指数为至少约 80 并且至多约 105; 和 (d) 将该异氰酸酯与该催化剂多元醇混合物混合。

1. 一种粘弹性聚氨酯泡沫,其具有至少 0.5l/s 的气流量、40 至 85kg/m<sup>3</sup> 的密度和由 65% IFD 表示的至少 30N 的硬度,其中该泡沫在基本没有共聚物多元醇存在下形成并且没有机械成网,或者在该泡沫机械成网之前进行测量。

2. 权利要求 1 的泡沫,其中至少一种天然油衍生的多元醇用于制备该泡沫。

3. 权利要求 1-2 任一项的泡沫,其中所述泡沫的气流量大于由除了天然油衍生的多元醇被至少一种常规聚醚多元醇代替之外的相同配制物形成的泡沫的气流量,所述常规聚醚多元醇具有相同的当量值、平均官能度以及伯羟基与全部羟基的比例。

4. 权利要求 2 的泡沫,其中至少一种天然油衍生的多元醇选自以下的至少一种:(a) 引发的脂肪酸聚酯醇、(b) 蓖麻和大豆环氧化物产物、(c) 仲醇烷氧基化产物、(d) 其他的烷氧基化天然油化合物或者 (e) (a)、(b)、(c) 和 (d) 的任意选择或组合。

5. 权利要求 4 的泡沫,其中至少一种天然油衍生的多元醇是至少一种引发的脂肪酸聚酯醇。

6. 权利要求 2 的泡沫,其中所述天然油衍生的多元醇或其组合为用于制备泡沫的全部多元醇的至少 20wt% 且至多 80wt%,余下的多元醇是至少一种聚醚多元醇、聚酯多元醇或其组合。

7. 权利要求 6 的泡沫,其中至少一种天然油衍生的多元醇具有至少一种以下特性:

(a) 每分子平均具有至少 2.0 个至至多 12 个羟基;

(b) 当量为至少 200 至至多 2000;或

(c) 分子量为至少 400 至至多 1000。

8. 权利要求 7 的泡沫,其中至少一种第一多元醇具有 3-6 个官能团和 3000-4500 的分子量,第二多元醇具有 2-3 个羟基的官能度和 450-800 的分子量,并且其中第一或第二多元醇中至少之一是天然油衍生的多元醇。

9. 权利要求 8 的泡沫,其中异氰酸酯是 80wt% 的 2,4TDI 和 20wt% 的 2,6TDI 的混合物。

10. 一种制备粘弹性泡沫的方法,其包括:

A) 形成包括至少一种多元醇、至少一种多异氰酸酯、水和至少一种催化剂的反应混合物,其中所述多元醇包括至少一种天然油衍生的多元醇;和

B) 使该反应混合物经受足以使得反应混合物膨胀和固化的条件,从而形成粘弹性聚氨酯泡沫,即根据 ASTM D3574-Test H 的步骤测量所述粘弹性聚氨酯泡沫为具有至多 25% 的回弹率的泡沫。

11. 权利要求 10 的方法,其中使用水制备所述泡沫,水的量为至少 0.5 至至多 2.5pphp,基于全部合并的多元醇组分的重量。

12. 权利要求 10 的方法,其中异氰酸酯或其组合的用量相当于异氰酸酯指数为 65-105。

13. 包含权利要求 1-9 任一项的泡沫的制品,其中该泡沫用于舒适应用、座位、吸音、减振、减轻高频振动、包装、缓冲防震垫、运动设备、医疗设备、安全设备、头盔衬里、耳塞、减轻噪音或其组合。

14. 权利要求 13 的制品,其中该舒适应用是床垫或枕垫。

15. 权利要求 13 的制品,其中该座位是飞行员座位。

## 具有高气流量的粘弹性泡沫

[0001] 背景

[0002] 本发明涉及聚氨酯泡沫,优选具有粘弹性的这类泡沫。

[0003] 已知发泡制品,尤其是聚氨酯发泡制品许多年,并且用于许多应用,尤其是用于缓冲垫(cushioning)和床垫。本领域已知的泡沫当中有回弹性和粘弹性或“弹性复原(memory)”泡沫。粘弹性泡沫可以通过许多不同化学方法制备,这些方法均涉及到多元醇和异氰酸酯化合物的反应。通常使用官能度为每分子平均约3个羟基和分子量范围为约400-1500的多元醇使产品发泡。在与其他聚氨酯泡沫相比低的异氰酸酯指数(低于约95、通常为60-95)下制备该泡沫,通常使用的水量为至多约2.5重量份/每100重量份多元醇(pphp),常常为0.8-1.5pphp;通常使用特定的有机硅表面活性剂来控制孔结构。该有机硅表面活性剂有助于孔开孔过程以及控制整个聚氨酯孔结构。异氰酸酯指数低的配制物还产生对于床上用品应用(bedding application)而言具有改进的软度和感觉水平的泡沫。由于有效的异氰酸酯是有限的或者“在指标以下”,因此这促进了在水与多元醇体系之间这些分子的竞争,由此使得该配制技术与传统聚氨酯非常不同。与常用的板材泡沫相比低的水量导致较多的多元醇羟基可用于与异氰酸酯基团反应,和较少的水用于发泡,由此导致较致密的泡沫。

[0004] 希望在保持粘弹性的同时使用较高的水量,因为较高的水量产生密度较低的泡沫和在相当的泡沫密度下泡沫硬度较高(承载较高)。希望在不牺牲粘弹性的情况下使用较高的异氰酸酯指数,因为较高的异氰酸酯量有助于减少泡沫中由甲苯二异氰酸酯(TDI)与两当量水反应产生的残留甲苯二胺(TDA)含量。

[0005] 由常规多元醇特别是聚醚多元醇和异氰酸酯制得的这些粘弹性聚氨酯泡沫通常具有不希望的低气流量(即使在它们最好的情况下也是如此),在室温(22°C)和大气压(1atm)条件下气流量小于约1.0标准立方英尺/分钟(scfm)(0.471/s),由此当用作舒适性泡沫(comfort foam)(例如床上用品、座垫和其他缓冲垫)时加速出汗。差的气流量还导致热和水分传导出泡沫的性能差,使得(1)增加的泡沫(床)温度和(2)增加的水分含量。温度较高的结果是回弹性较高以及粘弹性降低。组合的热和水分导致泡沫(床)的疲劳加快。另外,如果泡沫气流量足够低,则泡沫在生产期间可能遭受收缩。另外,提高由常规聚醚多元醇制得的粘弹性泡沫的支承系数(support factor)受到限制,除非损害粘弹性。例如在“Dow Polyurethanes Flexible Foams”,第2版,R. L. Herrington和K. Hock编辑(1997)中教导,这些缺点有时通过加入共聚物多元醇例如含有苯乙烯/丙烯腈(SAN)的那些来解决。除了SAN共聚物多元醇制备复杂(导致成本高)之外,SAN共聚物多元醇提供这样的缺点:增加泡沫制品的回弹性并且降低恢复时间,因而使粘弹性泡沫所希望的性能退化。

[0006] 希望获得比现在使用常规聚醚多元醇所获得的气流量高的气流量并同时保持泡沫的粘弹性,优选在22°C和1atm压力的条件下气流量大于1.0scfm(0.471/s),优选在基本没有共聚物多元醇尤其是含有苯乙烯/丙烯腈聚合物的那些共聚物多元醇存在的条件下。另外,期望在不牺牲支承系数,更优选在提高支承系数的同时完成。支承系数被认为是发泡制品的长期耐久性的标志。

### [0007] 发明概述

[0008] 现已发现可以制备在标准条件下具有大于 1.0scfm(0.471/s) 的气流量的粘弹性泡沫。例如,与由除了用常规聚醚多元醇代替天然油衍生的多元醇并且在 (a) 和 (b) 的情形中在配制物中产生所述变化之外的相同配制物形成的泡沫相比,在粘弹性聚氨酯泡沫的形成中使用至少一种天然油衍生的多元醇产生实现至少一种的以下的能力而不牺牲粘弹性:(a) 使用较高的水含量、(b) 使用较高的异氰酸酯指数、(c) 气流量增加;(d) 支承系数增加或 (e) 它们的组合。

[0009] 本发明包括一种粘弹性聚氨酯泡沫,其是至少一种天然油衍生的多元醇和至少一种具有多于一个异氰酸酯基团的芳族化合物的反应产物。

[0010] 在另一方面中,本发明是一种具有至少约 0.5l/s 的气流量的粘弹性聚氨酯泡沫,其中该泡沫在基本没有共聚物多元醇存在下形成并且没有机械成网 (mechanically reticulated),并且优选使用至少一种天然油衍生的多元醇制备,更优选其量为使用的全部多元醇的至少约 20wt%。

[0011] 在另一方面中,本发明是一种制备粘弹性泡沫的方法,其包括以下步骤:(A) 形成包括至少一种多元醇、至少一种多异氰酸酯、水、至少一种催化剂的反应混合物,其中多元醇包括至少一种天然油衍生的多元醇;和 (B) 使该反应混合物经受足以使得反应混合物膨胀和固化的条件,从而形成粘弹性聚氨酯泡沫。

[0012] 在另一方面中,本发明是一种包括以下步骤的方法:(a) 形成包含至少一种天然油衍生的多元醇和水的天然油衍生的多元醇组合物;(b) 将至少一种胶凝催化剂和至少一种发泡催化剂与所述天然油衍生的多元醇组合物混合形成催化剂多元醇混合物;(c) 提供异氰酸酯,其量对应于 pMDI 的异氰酸酯指数为至少约 65 并且至多约 95,或者当异氰酸酯是 TDI 或 MDI 或 TDI 与 MDI 的组合时异氰酸酯指数为至少约 80 并且至多约 105;和 (d) 将异氰酸酯与催化剂多元醇混合物混合。

### [0013] 附图简述

[0014] 图 1 是本发明的泡沫和不使用天然油衍生的多元醇组合物制备的对比泡沫的性能的圆形图。

[0015] 图 2 是不同于图 1 中的泡沫的本发明的泡沫和不使用天然油衍生的多元醇组合物制备的对比泡沫的性能的圆形图。

### [0016] 发明详述

#### [0017] 定义:

[0018] 本申请中使用的术语“粘弹性”是由于材料中共存弹性特性(固体)和粘性特性(液体),材料对施加的恒定载荷(应力)的时间相关的响应。这最好在蠕变实验(类似于人在晚上躺在床上的过程-恒定载荷)中观察,其中变形率随着时间而变化-从初始的瞬时变形值开始(弹性组分)并且然后随着时间经历几个快速的变形区域(粘弹性组分),并且最后达到稳定的应变率值(液体组分)或零应变率值(高度交联的网络材料)。在动态力学表征中,粘弹性水平与通过材料的  $\tan \delta$  测量的阻尼系数成比例。 $\tan \delta$  是粘性耗散损耗模量  $G''$  与弹性储能模量  $G'$  的比例。高的  $\tan \delta$  值意味着在材料性能中有高粘性组分并且因此将观察到对任何干扰的强阻尼。

[0019] 术语“粘弹性泡沫”意在表示根据 ASTM D3574 Test H 测量,回弹率为至多 25% 的

那些泡沫。回弹性泡沫是回弹率为至少 25% 的那些泡沫,并且高回弹性泡沫具有高于 50% 的回弹率。粘弹性 (VE) 泡沫对施加的应力展现出时间延迟的并且速度相关的响应。另外,除了回弹率低之外,当被压缩时它们的回复缓慢。在聚氨酯泡沫中,这些性能通常与聚氨酯的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 相关。当聚合物的  $T_g$  为使用温度或接近使用温度 (该使用温度对于许多应用而言为室温) 时,通常表现出粘弹性。粘弹性或“弹性复原”泡沫具有许多非常所期望的性能特性。粘弹性泡沫将是低回弹性、形状或主体顺应的,并且能够隔音和减振或减震 (dampen shock)。

[0020] 术语“回弹率”用于表示作为弹性观察的泡沫的品质。其根据 ASTM D3574 Test H 的步骤测量。该落球回弹试验测量了已知重量的下落钢球当在指定条件下下落时从泡沫表面上回弹的高度,并且将结果表示为初始下落高度的百分比。根据该 ASTM 试验测量,经固化的 VE 泡沫展现出回弹率有利地为至多约 20%,优选至多约 10%,更优选至多约 5%,最优选至多约 3%。

[0021] 本申请使用的术语“落球回弹”表示如前所述的 ASTM D3574-Test H 的试验步骤的结果。

[0022] “玻璃化转变温度”(T<sub>g</sub>) 是在动态力学热分析 (DMTA) 测量中对应于  $\tan \delta$  曲线的峰值的温度点。通常将 25 毫米直径 × 25 毫米高的泡沫样品片在 1 赫兹的频率和 1% 的初始应变率进行振动剪切变形。在 -150°C 至 +150°C 的温度范围内以 5°C 间隔收集数据。在每次取读数之前使温度平衡两分钟。测量相对于温度的储能模量  $G'$ 、损耗模量  $G''$  以及损耗模量与储能模量的比率  $G''/G'$  (即,损耗正切值或  $\tan \delta$ )。对应于  $\tan \delta$  曲线的峰值的温度记为测试样品的玻璃化转变温度 (T<sub>g</sub>)。

[0023] 本申请中使用的术语“支承系数”是指 65% 压入力挠度 (indentation forcedeflection) 除以 25% 压入力挠度的比值。术语“压入力挠度”(IFD) 是柔性材料 (例如泡沫) 的承载能力的度量,以将不小于 24 平方英寸 (155cm<sup>2</sup>) 的 4 英寸 (10cm) 厚的样品压缩至分别由术语 25% IFD 和 65% IFD 表示的样品初始高度的 25% 或 65% 所需的力 (以磅计) (换算成 kPa) 进行测量。软质泡沫 IFD 测量值可以为约 5 磅 (22N) (毛绒状的 (plush)) 至约 80 磅 (356N) (非常坚硬的)。IFD 根据 ASTM 3574-01, Test B 的过程进行测量。

[0024] 术语“密度”在本申请中用于表示泡沫单位体积的重量。在粘弹性聚氨酯泡沫的情形中,密度根据 ASTM D357401, Test A 的过程进行测定。有利地,粘弹性泡沫的密度有利地为至少约 3,优选至少约 3.5,更优选至少约 4 并且优选至多约 8,更优选至多约 6,最优选至多约 5.5 磅 / ft<sup>3</sup> (分别为 48、56、64、128、96、88kg/m<sup>3</sup>)。

[0025] 用于泡沫的术语“抗拉强度”在本申请中用于表示狗骨状泡沫样品当在线性 (单轴) 拉伸力下拉伸时可以承受的最大力。应力增加直到材料达到断裂点,此时使用断裂时的载荷和伸长率计算抗拉强度和伸长率 - 全部根据 ASTM D-3574, Test E 的步骤测量,并且记录为磅 / 平方英寸 (PSI) 或千帕 (kPa)。

[0026] 用于泡沫的术语“极限伸长率”在本申请中用于表示在断裂之前泡沫样品可以保持的线性伸长率。根据 ASTM D-3574, Test E 的步骤,通过用于确定抗拉强度的相同方法测试泡沫,结果表示为泡沫样品的初始长度的百分比。

[0027] 术语“撕裂强度”在本申请中用于表示撕裂泡沫样品所需的最大平均力,其中在该

泡沫样品中预缺口有细长切口 (slit cut)。试验结果根据 ASTM D3574-F 的步骤进行测定,单位为磅 / 线型英寸 (PLI) 或牛顿 / 米 (N/m)。

[0028] 术语“在 25%变形的载荷”在本申请中用于表示根据 ASTM D 3574 B 的步骤确定的使尺寸为 4in×4in×2in 厚度 (10.16×10.16×5.08cm) 的泡沫样品下降为其初始厚度的 75%所需的力,并且记录为磅力 (lbF) 或牛顿 (N)。类似地,在 65%和 75%变形的载荷分别是指将尺寸 (4in×4in×2in 厚度) (10.16×10.16×5.08cm) 的泡沫压缩至其初始泡沫高度的 35%或 25%所需的力。

[0029] 术语“恢复时间”在本申请中用于表示泡沫在压缩 -1 磅力 (4.45N) 的外加力之后恢复的时间,其根据 ASTM D-3574M 的步骤测定,并且记录为秒。对于粘弹性泡沫,该时间希望地为至少约 3 秒,优选至少约 5 秒,更优选至少约 7 秒,并且最优选至少约 10 秒,但有利地为小于约 30 秒并且优选小于约 20 秒。

[0030] 术语“CS 75%平行 -CT”代表在 75%压缩变形水平并且平行于泡沫的升高方向测量的压缩变定 (compression set) 试验。该试验在本申请中用于使缓冲垫厚度在使用中的损失与泡沫硬度变化相关联。根据 ASTM D 3574-95, Test I. 测定压缩变定,并且记录为样品初始厚度的百分比。类似地,“CS 90%平行 -CT”是指与上述相同的测量 (压缩变定),但这时在 90%的样品压缩变形水平且平行于样品的升高方向进行测量。

[0031] 术语“气流量”是指在 125Pa (0.018psi) 压力通过 1.0 英寸 (2.54cm) 厚的 2 英寸 × 2 英寸 (5.08cm) 平方横截面的泡沫的空气体积。单位以立方分米 / 秒表示并且被换算成标准立方英尺 / 分钟。用于测量气流量的代表性商业设备由 Zurich, 瑞士的 TexTest AG 生产,并被标为 TexTest Fx3300。该测量按照 ASTM D 3574 Test G 进行。

[0032] 术语“硬度”是指通过 ASTM D 3574, Test B 的步骤测量的性能,其相当于 IFD。特别地,65% IFD 在本申请中被用作硬度的度量。

[0033] 术语“弹性模量 (modulus of elasticity)”或“弹性模量”是材料刚度的度量。其是涉及在线性弹性范围内响应于单位应力的材料的单位长度变化的比例系数,并且是材料的特性。弹性模量可以通过以下方式获得:施加的力除以与施加的力垂直的材料的横截面积,从而获得施加的应力;然后该应力除以相应的应变,从而得到模量。根据 ASTM D-638 的步骤来测量弹性模量。

[0034] 术语“NCO 指数”是指异氰酸酯指数,因为该术语被普通用于聚氨酯领域中。本申请中使用的是异氰酸酯当量除以含有与异氰酸酯反应的氢的物质的总当量,乘以 100。以另一种方式认为,其是作为百分比给出的异氰酸酯基团与配制物中存在的与异氰酸酯反应的氢原子的比例。因此,异氰酸酯指数表示相对于与配制物中所用的与异氰酸酯反应的氢的量反应理论所需的异氰酸酯的量,配制物中实际使用的异氰酸酯的百分比。

[0035] 本申请中使用的“多元醇”是指每分子具有平均大于 1.0 个羟基的有机分子。其还可以包括其他官能度,即其他类型的官能团。

[0036] 本申请中使用的术语“常规聚醚多元醇”是由至少一种环氧烷烃 (优选环氧乙烷、环氧丙烷或其组合) 形成的多元醇,其不具有衍生自植物油或动物油的分子的部分,其为普遍用于制备聚氨酯泡沫 (特别用于实施本发明的粘弹性聚氨酯泡沫) 的多元醇类型。聚醚多元醇可以通过已知的方法制备,例如通过合适的起始物分子的烷氧基化来制备。该方法通常包括在催化剂存在下使引发剂例如水、乙二醇或丙二醇与环氧烷烃反应。环氧乙烷、

环氧丙烷、环氧丁烷或这些氧化物的组合可以特别用于烷氧化反应。聚醚多元醇例如聚氧乙烯多元醇可以含有烷基取代基。用于制备聚醚多元醇的方法可以包括环氧烷烃混合物的多相进料、纯的或几乎纯的环氧烷烃多元醇依次进料,从而制备具有单个组分嵌段的多元醇或者被例如环氧乙烷或环氧丙烷封端的多元醇。这些类型的多元醇全部是已知的并且用于聚氨酯化学中。

[0037] 术语“天然油多元醇”(下文中为 NOP)在本申请中用于表示具有羟基的化合物,该化合物从天然油(包括动物和植物油,优选植物油)中分离、衍生或制备。可以使用的植物和动物油的实例包括但不限于,大豆油、红花油、亚麻子油、玉米油、葵花油、橄榄油、低芥酸菜子油、芝麻油、棉籽油、棕榈油、油菜籽油、桐油、鱼油或任何这些油的共混物。作为选择,可以使用任何部分氢化或环氧化的天然油或者基因改性的天然油以获得所需的羟基含量。这些油的实例包括但不限于,高油酸红花油、高油酸大豆油、高油酸花生油、高油酸葵花油(例如 NuSun 葵花油)、高油酸低芥酸菜子油和高芥子酸油菜籽油(例如 Crumbe 油)。天然油多元醇在本领域技术人员知识内是公知的,例如在以下文献所披露的:Colvin 等, UTECH Asia, Low Cost Polyols from Natural Oils, 第 36 页, 1995 年和“可再生的原材料-聚氨酯化学的重要基础(Renewable raw materials-an important basis for urethane chemistry):”Urethane Technology:14 卷, 2 期, 1997 年 4 月/5 月, Crain Communications 1997、WO 01/04225、WO 040/96882 ;WO 040/96883 ;US6686435、US 6433121、US 4508853、US 6107403、美国授权前公开物 20060041157 和 20040242910。

[0038] 术语“天然油衍生的多元醇”在本申请中用于表示衍生自天然油的 NOP 化合物。例如,使天然油或其分离物与从空气或氧气到有机化合物(包括胺和醇)的化合物反应。通常,将天然油中的不饱和度转化成羟基或者随后可与具有羟基的化合物反应的基团,从而获得多元醇。这类反应在前一段落中的参考文献中论述。

[0039] 术语“羟值”表示在聚合物,特别是多元醇的组合物中羟基部分的浓度。羟值表示 mg KOH/g 多元醇。羟值通过用吡啶和乙酸酐进行乙酰化来测定,其中结果以用 KOH 溶液两次滴定之间的差值获得。因此羟值可被定义为将中和能够通过乙酰化而与 1g 多元醇结合的乙酸酐的以毫克计的 KOH 重量。较高的羟值表示组合物中羟基部分的浓度较高。如何确定组合物的羟值的描述可以在本领域公知的文献中找到,例如在 Woods, G., The ICI Polyurethanes Book- 第二版 (ICI Polyurethanes, 荷兰, 1990) 中找到。

[0040] 术语“伯羟基”是指仅有另一个碳原子与其相连的碳原子上的羟基(-OH)(优选地,仅有氢原子与其相连)(-CH<sub>2</sub>-OH)。

[0041] 用于粘弹性泡沫的术语“固化”或“固化的”是指将所有异氰酸酯官能团通过化学反应转化成其他化学物类的条件。

[0042] 术语“官能度”,特别是“多元醇官能度”在本申请中用于表示多元醇中的羟基数目。

[0043] 所有的百分比、优选量或测量值、范围和其端点在本申请中都包括端点值,即,“小于约 10”包括约 10。因此“至少”等价于“大于或等于”,“至多”等价于“小于或等于”。本申请的数字具有所述的精度。因此,“105”包括至少从 104.5 至 105.49。此外,所有的列举都包括任何两个或更多个所列成员的组合。所有的范围(从描述为“至少”、“大于”、“大于或等于”或类似的参数,至描述为“至多”、“高达”、“小于”、“小于

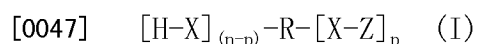
等于”或类似的参数)都是优选范围,与对每一参数指出的优选的相对程度无关。因此,对于本发明的实践,具有有利的下限和最优选的上限的范围是优选的。除非另作说明,所有的量、比率、比例和其它测量值均以重量计。除非另作说明,所有的百分数均是指基于根据本发明实践的总的组合物的重量百分数。除非另作说明,或者本领域技术人员承认以其它方式是不可能的,否则任选地以不同于本申请所讨论的顺序实施本申请所述方法的步骤。而且,在时间选择上,步骤任选地分别、同时或交叉地发生。例如,在本领域中,诸如加热和混合之类的步骤在时间上经常是分别的、同时的或部分交叉的。除非另作说明,当能够导致不希望的作用的元素、物质或步骤的存在量或存在形式不使所述不希望的作用达到不可接受的程度时,对于本发明实践,将所述元素、物质或步骤视为基本上不存在。而且,术语“不可接受的”和“不可接受地”用于表示偏离于商业上可用的、在给定的情况中在其它方面可用的或在预定界限之外,所述界限随特定的情况和应用而改变并且可以通过预定(例如性能规格)来设定。本领域技术人员应承认,可接受的界限随设备、条件、应用和其它变量而改变,可以在它们所适用的每种情况中不需要过多的实验就可测定。在一些情况中,一种参数的改变或偏离对于实现另一希望的目的可能是可接受的。

[0044] 术语“包括”与“包含”、“含有”或“特征在于...”具有相同意义,均为包含性的或开放式的,以及不排除其它未列举的元素、物质或步骤。术语“基本上由...组成”表示除了指定的元素、材料或步骤之外;也可以存在未列出的元素、材料或步骤,但其存在量对所述主题的至少一种基本的和新的特征不导致不可接受的重大影响。术语“由...组成”表示仅存在规定的元素、材料或步骤。

[0045] 本发明包括由至少一种天然油衍生的多元醇和至少一种异氰酸酯制备的粘弹性泡沫。该天然油衍生的多元醇适宜地为本领域技术人员可以根据本发明的实践用于制备粘弹性泡沫的任何这类化合物,该粘弹性泡沫的气流量优选大于使用除了其中天然油衍生的多元醇被聚醚多元醇代替之外的相同配制物制备的泡沫的气流量,其中该聚醚多元醇具有相同的当量、相同的平均官能度和相同的伯羟基与全部羟基的比例。尽管优选具有相同的这三种特性值的聚醚多元醇进行比较,但认为当每一特征,优选至多2个特征,更优选至多1个特征有优选至多约50%,更优选至多约25%,最优选至多约10%的变化时,气流量比较是有意义的。天然油衍生的多元醇每分子有利地具有至少约2.0个,优选至少约2.4个,更优选至少约2.7个,最优选至少约3.0个并且优选至多约12个,更优选至多约8个,最优选至多约6个羟基。天然油衍生的多元醇的当量有利地为至少足以形成粘弹性泡沫,即有利地为至少约200,优选至少约300,更优选至少约500,并且优选至多约2000,更优选至多约1500,最优选至多约1000。在本发明的实践中,具有这些优选的羟基官能度、当量或其组合的天然油衍生的多元醇适宜地单独使用或者与常规聚醚多元醇共混。优选地,当量为大于约200并且小于约700的多元醇以与当量为大于约1000并且小于约2500的多元醇的共混物的形式使用。最优选披露于W004/096882和W004/096883中的多元醇。这些多元醇是具有活性氢的引发剂(例如多元醇或多胺、氨基醇或其混合物)与基于植物油的单体的反应产物,所述单体是通过一些方法制备的,例如使不饱和脂肪酸或酯加氢甲酰基化,随后使所得的甲酰基的至少一部分氢化。该多元醇在下文中被称为“引发的脂肪酸聚酯醇”。在这些当中,更优选的多元醇包括用烷氧基化优选乙氧基化的多羟基化合物(优选甘油、蔗糖或其组合)引发的那些多元醇,其分子量有利地为至少约400,更优选至少约600并且优

选至多约 1000,更优选至多约 800。用于本发明实践的其他更优选的多元醇包括披露于一些参考文献中的那些,这些参考物例如为 Grosch, G. H. 等, W00014045(A1) (2000 年 3 月 16 日); David M. Casper, US20060041155(A1), 2004 年 8 月 23 日; David M. Casper 和 Trevor Newbold, US20060041156(A1); Ashvin Shah 和 Tilak Shah, W00104225(A1), (2000 年 7 月 12 日); Ron Herrington 和 Jeffrey Malsam, US20050070620(A1) (2004 年 6 月 25 日); Dwight E. Peerman 和 Edgar R. Rogier, EP106491(1983 年 9 月 6 日); US4496487(1982 年 9 月 7 日); US4423162(1983 年 12 月 27 日); 和 US4543369(1984 年 10 月 26 日); Zoran S. Petrovic 等, US20060041157(A1) (2005 年 6 月 24 日); 这些文献教导了环氧化大豆油与醇例如甲醇、乙醇等的反应产物, 或者环氧烷烃例如环氧乙烷、环氧丙烷等与蓖麻油的反应产物。该类多元醇在下文中被称为“蓖麻和大豆环氧化物产物”。环氧烷烃优选加在由 E0 加成到脂肪酸的仲羟基得到的乙氧基基团 (ethoxide group) 上, 而不是加在另一个仲羟基上。该多元醇具有长的 E0 链, 其当量高于被认为是最佳用于制备粘弹性泡沫以及具有剩余的仲醇基团的那些多元醇。使用本领域技术范围内的双金属氰酸盐催化剂和其他催化剂, 以提高加成到仲醇基团上的比例。该多元醇在下文中被称为“仲醇烷氧化产物”。任性地, 用环氧化物 (优选环氧烷烃, 更优选环氧乙烷或环氧丙烷) 使任一种天然油衍生的多元醇烷氧化以增加分子量。

[0046] 在制备本发明实践中优选的引发的脂肪酸聚酯醇中, 便利地通过使具有 12-26 个碳原子的含羟甲基的脂肪酸或该羟甲基化的脂肪酸的酯与每分子具有平均至少 20 个羟基、伯胺基团和 / 或仲胺基团的多元醇、羟胺或多胺引发剂化合物反应来制备含羟甲基的聚酯多元醇。选择原料的比例和反应条件, 使得对于引发剂化合物中的每一个羟基、伯胺基团和仲胺基团而言, 所得的含羟甲基的聚酯多元醇含有平均至少 1.3 个衍生自含羟甲基的脂肪酸或其酯的重复单元, 并且该含羟甲基的聚酯多元醇的当量为至少 400、至多约 15,000。该含羟甲基的聚酯多元醇有利地是具有以下平均结构 (结构 I) 的化合物的混合物:



[0048] 其中 R 是具有 n 个羟基和 / 或伯胺基团或仲胺基团的引发剂化合物的残基, 其中 n 至少为 2; X 各自独立地是 -O-、-NH- 或 -NR' -, 其中 R' 是惰性取代的烷基、芳基、环烷基或芳烷基, p 为 1-n 的数, 其表示每个含羟甲基的聚酯多元醇分子中的 [X-Z] 基团的平均数, Z 是包含脂肪酸残基的直链或支链。“惰性取代的”基团是不与异氰酸酯基团反应并且在制备含羟甲基的聚酯多元醇的过程中不以其它方式参与副反应的基团。这类惰性取代基的例子包括芳基、环烷基、甲硅烷基、卤素 (尤其是氟、氯或溴)、硝基、醚、酯等。

[0049] 在式 I 中, n 优选为 2-8, 更优选 2-6, 甚至更优选 2-5 并且尤其为约 3-5。X 各自优选为 -O-。每个羟甲基化的多元醇分子的脂肪酸残基的总平均数优选为 n 值的至少 1.5 倍, 例如为 n 值的约 1.5-约 10 倍、n 值的约 2-约 10 倍或者 n 值的约 2-约 5 倍。

[0050] 根据结构 I 的含羟甲基的聚酯多元醇可以在多步法中由植物或动物脂肪制备, 其中所述植物或动物脂肪在至少一个组成脂肪酸链上含有一个或多个碳-碳双键。适宜的脂肪包括, 例如, 鸡脂肪、低芥酸菜子油、柑桔核油、可可油、玉米油、棉籽油、猪脂、亚麻子油、燕麦油、橄榄油、棕榈油、花生油、菜子油、米糠油、红花油、芝麻油、豆油、向日葵油或牛油。

[0051] 首先使植物或动物脂肪便利地与低级烷醇尤其是甲醇或乙醇进行酯交换反应,

产生组成脂肪酸的烷基酯。如果需要,可以将所得到的烷基酯水解为相应的脂肪酸,不过该步骤通常不是必需的或期望的。通过与一氧化碳和氢气进行反应便利地使烷基酯(或脂肪酸)加氢甲酰基化。该步骤在碳-碳不饱和的位置将-CHO基团引入到脂肪酸链中。在例如美国专利4,731,486和4,633,021和2003年4月25日提交的美国临时专利申请60/465,663中记载了适宜的加氢甲酰基化方法,将它们并入本申请作为参考。一些脂肪酸基团含有多个碳-碳双键位点。在这种情形中,加氢甲酰基化反应可以不在所有的双键位点引入-CHO基团。后继的氢化步骤将-CHO基团转变为羟甲基(-CH<sub>2</sub>OH),同时氢化残留的碳-碳键,以基本上除去所有的碳-碳不饱和性。然后使所得到的羟甲基化的脂肪酸的混合物与引发剂化合物反应,其中除去水或低级烷醇,形成聚酯多元醇。

[0052] 引发剂含有两个或更多个羟基、伯胺基团或仲胺基团,可以是多元醇、烷醇胺或多胺。特别重要的引发剂为多元醇。可用聚醚多元醇引发剂,包括环氧乙烷和/或环氧丙烷的聚合物,其每分子具有2~8个、尤其是2~4个羟基,分子量为约150至3000、尤其是200至1000。

[0053] 在前述方法中制成的含羟甲基的脂肪酸倾向于为不含羟甲基的物质和含有1、2或3个羟甲基的物质的混合物。具有2和3个羟甲基的物质的比例通常略微低于含有2和3个碳-碳双键的原料脂肪酸(或烷基酯)的比例,因为如果不使用严格的反应条件加氢甲酰基化反应通常不会对所有的碳-碳双键进行。没有被加氢甲酰基化的碳-碳双键被氢化。

[0054] 在WO 2004/096882中记载了制备该含羟甲基的聚酯多元醇的方法。

[0055] 所制备的含羟甲基的聚酯多元醇通常含有一些未反应的引发剂化合物,可以含有未反应的羟甲基化的脂肪酸(或酯)。引发剂化合物经常仅单官能地或二官能地与脂肪酸(或酯)反应,所得到的聚酯多元醇经常含有直接结合引发剂化合物的残基的自由羟基或氨基。

[0056] 天然油衍生的多元醇任选地与不同于天然油衍生的多元醇的多元醇(在下文中被称为常规多元醇或其它的多元醇)一起使用,例如普遍用于形成聚氨酯泡沫尤其是粘弹性泡沫的聚醚多元醇。为了制备粘弹性泡沫,常规多元醇的官能度有利地为每分子约2.5至约6个羟基和当量为约200至约1000。这些多元醇优选具有至少约600,优选至少约650至至多约4500,更优选至多约3000的分子量。本申请的多元醇分子量全部是数均分子量。该多元醇可以是一种或多种环氧烷烃例如环氧乙烷、环氧丙烷和1,2-环氧丁烷或者这些环氧烷烃的混合物的聚合物。优选的聚醚是聚环氧丙烷或者环氧丙烷和环氧乙烷的混合物的聚合物。该其它多元醇也可以是聚酯多元醇。这些聚酯多元醇包括多元醇(优选二醇)与多羧酸或它们的酐(优选二羧酸或二羧酸酐)的反应产物。多羧酸或酐可以是脂族、环脂族、芳族和/或杂环的,可以例如被卤原子取代。多羧酸可以是不饱和的。这些多羧酸的例子包括丁二酸、己二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、苯偏三酸酐、邻苯二甲酸酐、马来酸、马来酸酐和富马酸。用于制备聚酯多元醇的多元醇优选具有150或更小的当量,包括乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,4-和2,3-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇、2-甲基-1,3-丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露糖醇、山梨醇、甲基糖苷(methyl glycoside)、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、三缩四乙二醇、一缩二丙二醇、一缩二丁二醇等。聚己内酯多元醇例如

由 The Dow Chemical Company 在商标“Tone”下出售的那些也是可用的。尽管适宜使用任何常规多元醇,但优选的多元醇是脂族多元醇的那些,更优选聚酯多元醇,最优选聚醚多元醇。

[0057] 有许多方法制备粘弹性泡沫。该天然油衍生的多元醇适宜用于本领域技术内的任何方法。在一种常用的实施方案中,将至少一种具有平均约 3 个官能团至约 6 个羟基和分子量为约 3000 至约 4500 的较高分子量 (MW) 多元醇与至少一种具有每分子约 2- 约 3 个羟基和分子量为约 450- 约 800 的较低分子量多元醇一起使用。在另一实施方案中,使用至少一种具有每分子约 3 个羟基和约 1000 的分子量的中等分子量多元醇。天然油衍生的多元醇适宜作为较高、较低或中等分子量多元醇单独使用或者以与另一种天然油衍生的多元醇或如前所述的常规多元醇的混合物的形式使用。每种天然油衍生的多元醇任选地具有全部的伯羟基或全部的仲羟基或者伯羟基和仲羟基的组合。当将天然油衍生的多元醇与至少一种常规多元醇组合时,其适宜具有全部的伯羟基或仲羟基或者伯羟基和仲羟基的组合。优选地在本发明的实践中,在多元醇的共混物中,至少一种多元醇(其可以是天然油衍生的多元醇或常规多元醇)具有伯羟基,更优选至少一种多元醇的至少 20%,优选至少 50%,最优选全部的羟基是伯羟基。

[0058] 出于本发明的目的,将用于制备本发明的粘弹性泡沫的多元醇或多元醇组合称为天然油衍生的多元醇组合物。基于存在的多元醇的总重量,天然油衍生的多元醇组合物中的天然油衍生的多元醇(至少一种天然油衍生的多元醇或天然油衍生的多元醇的组合),有利地为至少约 1wt%,更有利地为至少约 10wt%,优选至少约 20wt%,更优选至少约 30wt%,最优选至少约 50wt% 并且至多约 100wt%,更有利地为至多约 90wt%,优选至多约 80wt%,更优选至多约 75wt%,最优选至多约 70wt% (也相当于全部多元醇的 pphp)。

[0059] 该天然油衍生的多元醇组合物与至少一种每分子具有平均 1.8 个或多个异氰酸酯基团的异氰酸酯反应。该异氰酸酯官能度优选为至少约 1.9 并且优选至多约 4,至多约 3.5,最优选至多约 2.5。基于赋予给产物聚氨酯的性能,通常优选芳族多异氰酸酯。例举的多异氰酸酯包括,例如间-亚苯基二异氰酸酯、2,4- 和 / 或 2,6- 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的各种异构体,和具有多于 2 个异氰酸酯基团的多异氰酸酯,优选 MDI 和 MDI 的衍生物例如缩二脲改性的“液体”MDI 产品和聚合的 MDI (PMDI),以及 TDI 的 2,4- 和 2,6- 异构体的混合物,在本发明的实践中最优选 TDI 的 2,4- 和 2,6- 异构体的混合物。65/35 重量百分比的 2,4 异构体 / 2,6TDI 异构体的混合物通常被用于粘弹性泡沫,但 80/20 重量百分比的 2,4 异构体 / 2,6TDI 异构体的混合物也可用于本发明的实践中并且基于有效性是优选的。用于制备本发明的泡沫的其他优选的异氰酸酯包括亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI) 和 / 或其聚合形式 (PMDI)。

[0060] 在用于制备本发明的泡沫的组合物中,除了天然油衍生的多元醇组合物和异氰酸酯之外还使用水。水被用于实现泡沫的发泡和通过与异氰酸酯反应形成脲链段(硬链段)。尽管板状 (slab stock) 聚氨酯泡沫通常使用的水量为约 2.5- 约 6 重量份 / 每 100 重量份全部多元醇 (pphp),但本发明的粘弹性泡沫使用的水量有利地为至少约 0.5wt%,优选至少约 0.6wt%,更优选至少约 0.8wt%,最优选至少约 1.0wt% 的水 - 按照多元醇组分的总重量的百分比计算 (pphp),并且有利地为基于多元醇组分总重量的至多约 2.5,优选至多约 2.0,更优选至多约 1.8,最优选至多约 1.5pphp。在一些情形中,发泡反应或密度控制通

过将水与其他发泡剂例如烃（如环戊烷、异戊烷或正戊烷）或氢氟烷（hydrofluorocarbon, HFC）和其他可挥发分子（气体或液体）组合来实现。

[0061] 与全部的多元醇和水成比例的异氰酸酯的量由异氰酸酯指数表示。在本发明的粘弹性泡沫中,当使用 TDI 或 MDI 时,异氰酸酯指数优选为至少约 80,更优选至少约 85,最优选至少约 90,并且至多约 110,更优选至多约 105,最优选至多约 100。当使用 pMDI 时,异氰酸酯指数有利地为至少约 65,优选至少约 70,更优选至少约 80,最优选至少约 85,优选至多约 100,更优选至多约 95,最优选至多约 90。对于异氰酸酯的共混物,合并的异氰酸酯指数有利地为至少约 70,更有利地为至少约 75,优选至少约 80,更优选至少约 85,最优选至少约 90 并且有利地为至多约 110,更有利地为至多约 105,优选至多约 100,更优选至多约 95,最优选至多约 90。

[0062] 使至少一种天然油衍生的多元醇组合物和至少一种异氰酸酯在一种或多种催化剂存在下一起反应。聚氨酯泡沫的形成普遍使用了至少一种可以催化多元醇-异氰酸酯（胶凝）反应的催化剂或者至少一种可以催化水-异氰酸酯（发泡）反应（当水用作发泡剂时）的催化剂,或者同时使用上述两类催化剂。在制备水发泡的泡沫中,通常使用至少一种促进发泡反应的催化剂和至少一种促进胶凝反应的其它催化剂的混合物,或者一种同时促进发泡反应和胶凝反应的催化剂。使这些平衡以实现足够的胶凝（粘度）而保持所希望的孔结构,同时实现足够的发泡以使配制物发泡,优选地在泡沫中开许多孔。在制备粘弹性泡沫时,通常使用锡催化剂例如二月桂酸二丁基锡 (DBTDL)。令人惊奇的是,在本发明的实践中,尽管可使用 DBTDL,但辛酸亚锡 (SO) 也是优选的锡催化剂,在一些实施方案中更加优选辛酸亚锡。还普遍使用胺多元醇的组合来制备粘弹性泡沫,该组合可用于本发明的实践中;然而,在本发明的实践中优选使用单种促进发泡反应的胺催化剂以减少最终发泡制品的气味和简化制备泡沫制品的制剂。

[0063] 已知广泛种类的物质催化形成聚氨酯的反应,其包括叔胺;叔膦例如三烷基膦和二烷基苄基膦;各种金属螯合物例如可由乙酰丙酮、苯甲酰丙酮、三氟乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯等与金属例如 Be、Mg、Zn、Cd、Pd、Ti、Zr、Sn、As、Bi、Cr、Mo、Mn、Fe、Co 和 Ni 得到的那些;强酸的酸性金属盐例如氯化铁、氯化锡、氯化亚锡、三氯化铋、硝酸铋和氯化铋;强碱例如碱金属和碱土金属氢氧化物、醇化物和苯氧化物,各种金属醇盐和酚盐例如  $Ti(OR)_4$ 、 $Sn(OR)_4$  和  $Al(OR)_3$ , 其中 R 是烷基或芳基,和醇盐与羧酸、 $\beta$ -二酮和 2-(N,N-二烷基氨基)醇的反应产物;碱土金属 Bi、Pb、Sn 或 Al 的羧酸盐;和四价锡化合物和三价或五价铋、铋或砷化合物。优选的催化剂包括叔胺催化剂和有机锡催化剂。可商购获得的叔胺催化剂的例子包括:三甲胺、三乙胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、N,N-二甲基哌嗪、1,4-叠氮二环-2,2,2-辛烷、双(二甲基氨基乙基)醚、三亚乙基二胺和二甲基烷基胺,其中该烷基含有 4-18 个碳原子。通常使用这些叔胺催化剂的混合物。可商购获得的胺催化剂的例子包括 Nix<sup>TM</sup> A1 和 Nix<sup>TM</sup> A99(可从 GEAdvanced Materials, Silicones 获得的于丙二醇中的双(二甲基氨基乙基)醚)、Nix<sup>TM</sup> B9(可从 GE Advanced Materials, Silicones 获得的于聚环氧烷烃多元醇中的 N,N-二甲基哌嗪和 N,N-二甲基十六烷胺)、Dabco<sup>TM</sup> 8264(可从 AirProducts and Chemicals 获得的于一缩二丙二醇中的双(二甲基氨基乙基)醚、三亚乙基二胺和二甲基羟乙胺的混合物),和 Dabco<sup>TM</sup> 33LV(可从 AirProducts and Chemicals 获得的于一缩二丙二醇中的三

亚乙基二胺)、Niax™A-400(可从GE Advanced Materials, Silicones 获得的于水中的专有的叔胺 / 羧酸盐和双(2-二甲基氨基乙基)醚和专有的羟基化合物);Niax™ A-300(可从GE Advanced Materials, Silicones 获得的于水中的专有的叔胺 / 羧酸盐和三亚乙基二胺);Polycat™ 58(可从Air Products and Chemicals 获得的专有的胺催化剂)、Polycat™ 5(可从Air Products and Chemicals 获得的五甲基二亚乙基三胺)和 Polycat™ 8(可从Air Products and Chemicals 获得的N,N-二甲基环己胺)。

[0064] 有机锡催化剂的例子是氯化锡、氯化亚锡、辛酸亚锡、油酸亚锡、二月桂酸二甲锡、二月桂酸二丁基锡、式  $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$  的其它有机锡化合物,其中R是烷基或芳基并且n为0-2,等等。有机锡催化剂通常与一种或多种叔胺催化剂(如果确实使用的话)组合使用。重要的市售有机锡催化剂包括Dabco™ T-9和T-95催化剂(均是可从Air Products and Chemicals 获得的辛酸亚锡组合物)。

[0065] 催化剂通常以少量使用,例如每一催化剂的使用量为所述天然油衍生的多元醇组合物的约0.0015wt%至约5wt%。该量取决于催化剂或催化剂的混合物、对于具体设备而言所希望的胶凝和发泡反应的平衡、多元醇和异氰酸酯的反应活性以及本领域技术人员熟知的其它因素。

[0066] 在VE泡沫制剂中通常有利地包括表面活性剂以便在泡沫膨胀和固化时有助于稳定该泡沫。表面活性剂的实例包括非离子表面活性剂和润湿剂,例如通过环氧丙烷、然后是环氧乙烷与丙二醇相继加成制备的那些、固体或液体有机硅氧烷、以及长链醇的聚乙二醇醚。也可以使用离子表面活性剂,如长链烷基硫酸酯的叔胺或烷醇胺盐、烷基磺酸酯的叔胺或烷醇胺盐和烷基芳基磺酸的叔胺或烷醇胺盐。通过环氧乙烷、然后是环氧乙烷与丙二醇相继加成制备的表面活性剂是优选的,最优选固体或液体有机硅氧烷。有用的有机硅氧烷表面活性剂的实例包括可购买的聚硅氧烷 / 聚醚共聚物如Tegostab(Goldschmidt Chemical Corp. 的商标)B-8462和B-8404,得自Dow Corning的DC-198和DC-5043表面活性剂,和得自GE AdvancedMaterials, Silicones的Niax™ 627表面活性剂。尽管表面活性剂的量随以下因素变化:具体表面活性剂的表面活性和其稳定或打开泡沫孔结构的能力,以及多元醇混合物的反应活性、表面张力和粘度,但表面活性剂的用量通常为约0.0015至3pphp,基于多元醇的总重量。

[0067] 可发泡的组合物可以含有增链剂或交联剂,但它们的使用通常不是优选的,并且当它们确实存在时,这些物质通常使用少量(例如至多10重量份,尤其至多2重量份/每100重量份多元醇或多元醇混合物)。增链剂是每分子刚好具有两个异氰酸酯反应性基团的物质,而交联剂每分子含有平均大于2个异氰酸酯反应性基团。在任一情形中,当量/异氰酸酯反应性基团可以为约30至约125,但优选30至75。异氰酸酯反应性基团优选为脂族醇、伯胺或仲胺基团,特别优选脂族醇基团。增链剂和交联剂的例子包括亚烷基二醇例如乙二醇、1,2-或1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇等;二醇醚例如二甘醇、三甘醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇等;环己烷二甲醇;甘油;三羟甲基丙烷;三乙醇胺;二乙醇胺等。

[0068] 尽管包括其它物理或化学发泡剂也处于本发明范围内,但是优选在可发泡的聚氨酯组合物中不包括其它发泡剂(除了水之外),即少于有意的量或优选少于约0.5pphp。在物理发泡剂中有 $\text{CO}_2$ 和各种烃、碳氟化合物、氢氟烷、含氯烃(例如二氯甲烷)、含氯氟烃和含氯氟烷(hydrochlorofluorocarbon),酮例如甲乙酮或丙酮,和酯例如甲酸甲酯等。化学

发泡剂是在升高的温度下分解或反应（除了与异氰酸酯基团反应之外）产生二氧化碳和/或氮气的物质。

[0069] 用于制备本发明的粘弹性泡沫的组合物任选地包括本领域普遍已知的用于制备聚氨酯聚合物的任何添加剂。在本发明的范围内，可以使用任何范围的添加剂例如表面活性剂、开孔剂、着色剂、填料、承重增强添加剂例如共聚物多元醇、内脱模剂、抗静电剂、抗菌剂、用于降低燃烧性的添加剂、分散剂和本领域技术人员已知的其他添加剂。

[0070] 根据本发明的实践用于形成粘弹性泡沫的组合物合适添加剂有用于提高加工能力的添加剂，其教导于2006年8月10日提交的共同待审的美国专利申请60/836,810和其2007年8月3日提交的题为“用于制备粘弹性聚氨酯泡沫的方法(METHOD FOR PREPARING VISCOELASTIC POLYURETHANE FOAM)”的后续申请PCT/US07/17419(代理人卷号64809)中，将这些申请以法律允许的最大程度并入本申请。添加剂是至少一种不同于催化剂或其组合的化合物，选自下列中的至少一种：(e1) 羧酸的碱金属或过渡金属盐、(e2) 1,3,5-三烷基-或1,3,5-三(N,N-二烷基氨基烷基)-六氢-s-三嗪化合物；和(e3) 季铵化合物的羧酸盐。(e1)类添加剂任选地是一元羧酸的盐或多羧酸的盐。其优选可溶于水或至少一种用于本发明实践的多元醇中。(e1)类添加剂优选为C<sub>2-24</sub>一元羧酸，特别是C<sub>2-18</sub>一元羧酸并且尤其是C<sub>2-18</sub>羧酸和金属例如锂、钠、钾、铯、锌、铜、镍、银等的盐。具体例子包括乙酸钠、乙酸锂、乙酸钾、己酸钠、辛酸钾、硬脂酸锌、月桂酸锌、辛酸锌、辛酸镍等。作为选择，(e1)类添加剂优选为羧基官能的有机聚合物例如丙烯酸聚合物或共聚物的盐。(e2)类添加剂的例子是1,3,5-三(3-二甲基氨基丙基)六氢-s-三嗪。(e3)类添加剂任选地为一元羧酸的季铵盐或多羧酸的季铵盐。其优选可溶于水或至少一种用于本发明实践的多元醇中。在一种实施方案中，优选的(e3)添加剂是C<sub>1-12</sub>一元羧酸的盐，尤其是C<sub>2-12</sub>羧酸的盐，例如三甲基羟乙基铵羧酸盐。在另一实施方案中，优选的(e3)类添加剂是如关于(e1)添加剂所描述的羧基官能的有机聚合物的季铵盐。这些添加剂的用量优选为约0.01-1.0，更优选0.01-0.5，最优选0.025-0.25份/每100重量份多元醇或多元醇混合物。在一些情形中，任选地使用较高量的添加剂，例如当(e1)或(e3)添加剂基于羧基官能的有机聚合物时，在该情形中，添加剂的量任选地优选为高达25重量份，更优选10重量份并且最优选5重量份/每100重量份多元醇或多元醇混合物。将添加剂溶于反应混合物的至少一种其他组分中，优选溶于水、任何多元醇、催化剂、表面活性剂、交联剂或增链剂或者非反应性溶剂中。通常最不优选在异氰酸酯中的溶液。

[0071] 在由天然油衍生的多元醇组合物形成聚氨酯中，可以将天然油衍生的多元醇组合物与合适的添加剂例如发泡剂、干燥剂、填料、颜料、催化剂等或其组合共混以制得配制的多元醇。加入对应于前述的异氰酸酯指数的量的异氰酸酯并且与多元醇一起搅拌。将该多元醇/异氰酸酯混合物保持在真空下直到发泡停止，并且然后倒入模具中。所得的聚氨酯泡沫可以在室温或在较高的温度固化。

[0072] 在一种实施方案中，用于形成粘弹性泡沫的方法包括以下步骤：(a) 形成包含至少一种天然油衍生的多元醇和水的天然油衍生的多元醇组合物；(b) 将至少一种胶凝催化剂和至少一种发泡催化剂与所述天然油衍生的多元醇组合物混合，从而形成催化剂多元醇混合物；(c) 提供异氰酸酯，其量相当于pMDI的异氰酸酯指数为至少约65并且至多约95，或者当异氰酸酯是TDI或MDI或TDI和MDI的组合时异氰酸酯指数为至少约80并且至多

约 105 ;和 (d) 将异氰酸酯与催化剂多元醇混合物混合。这些步骤任选地同时进行或者以任何顺序进行。任选地,还加入另外的组分例如助发泡剂。应该注意的是,尽管所述的方法包括将至少一种天然油衍生的多元醇与其他多元醇混合形成天然油衍生的多元醇组合物,但是该方法也包括将至少一种天然油衍生的多元醇作为添加剂加入到所述天然油衍生的多元醇组合物中。

[0073] VE 泡沫可以在所谓的块料工艺 (slabstock process) 中或者通过各种模塑工艺制备。块料工艺是最重要的。在块料工艺中,将各组分混合并倒入槽或其他区域中,配制物在其中反应,在至少一个方向上自由膨胀和固化。块料工艺通常以工业规模连续运行,但也可以不连续或箱式发泡工艺运行。

[0074] 在块料工艺中,将各种组分单独地或者以各种亚组合的形式引入将它们混合并分配的混合头中。在混合之前,各组分温度通常为 15-35°C。分配的混合物通常在施加热的情况下膨胀和固化。在块料工艺中,反应混合物自由地或者在最小的限制(例如可以由覆盖片或薄膜的重量而施加)下膨胀。作为选择,可以在设计用于连续制备板状泡沫和本领域技术内的其他方法(例如 Hebner 在“Polyurethane Foam:Polymers’ Cinderella Product”中描述的,Insight 95 International Conference,1995 年 10 月,可从 FoamexInternational 获得)的设备例如 Maxfoam 机中,将用于制备粘弹性泡沫的组分同时合并。这些工艺可以在高压注射头技术(任选地采用注射助发泡剂例如 CO<sub>2</sub>)中进行,或者还在低压注射系统中伴随着在线组分混合来进行。这两种技术是本领域技术人员已知的。也可以在模塑工艺中通过将反应混合物引入封闭的模具(在该模具中反应混合物膨胀和固化)中来制备 VE 泡沫。也可以采用其他工艺例如喷射泡沫技术,其中通过使用人工喷射设备或者通过机器的泡沫喷射设备(例如用于将隔音泡沫喷入汽车内部的类型)将发泡混合物对着基材喷入位置。另外,为了制备在较低的密度下具有较低的硬度的泡沫(与在大气压下用相同配方可以获得的泡沫相比),可以使用例如可变压力发泡(variable pressure foaming,VPF)的工艺,其中在减压下制备泡沫。作为选择,可以在增加的压力下进行 VPF 工艺以获得与在大气压下用相同配方可以获得的相比具有更高硬度的更高密度泡沫。

[0075] 本发明的粘弹性泡沫有利地具有在粘弹性聚氨酯泡沫中很少观察到的性能。在由聚醚多元醇形成的典型粘弹性聚氨酯泡沫具有约 0.1scfm(0.051/s)-约 1.0scfm(0.471/s)的气流量值的情况下,本发明的泡沫被观察到所具有的气流量值大于相同组成(除了用至少一种具有大约相同的官能度、当量和伯/仲羟基官能度比例的聚醚多元醇代替所述天然油衍生的多元醇之外)的泡沫(下文中称为比较泡沫)的气流量。使用天然油衍生的多元醇组合物形成的本发明的泡沫的气流量优选比较泡沫的气流量高至少约 100%,更优选至少约 200%,最优选至少约 300%。本发明的粘弹性泡沫的气流量有利地为至少约 0.5,更有利地为至少约 0.6,优选至少约 0.8,更优选至少约 1.0,最优选至少约 1.21/s。该气流量的提高有利地在不使用提高气流量的机械成网并且不使用共聚物多元醇的情况下获得。然而,当在用于比较的泡沫中也使用了相同的机械成网、共聚物多元醇或这两者时,任选地使用一种或两种。

[0076] 由聚醚多元醇形成的典型粘弹性聚氨酯泡沫具有大于约 0.101/s 的气流量和 4.01b/ft<sup>3</sup>(64kg/m<sup>3</sup>)的密度,该泡沫是用指数为 90 的 TDI 作为异氰酸酯制备的,在常压下发

泡的,该泡沫具有约 8.01bf (36N)–约 8.51bf (38N) 的硬度值,如 ASTM D3574 试验 B 中所概述的由 65% 压入力挠度 (IFD) 测量,本发明的泡沫被观察到其硬度值大于相同组成 (除了用至少一种具有大约相同的官能度、当量和伯 / 仲羟基官能度比例的聚醚多元醇代替天然油衍生的多元醇之外) 的泡沫 (下文中称为比较泡沫) 的硬度值。所形成本发明的泡沫在密度为 3.2–3.51b/ft<sup>3</sup> (51–56kg/m<sup>3</sup>) 时的气流量比较泡沫的气流量高优选至少约 50%,更优选至少约 100%,最优选至少约 200%,本发明的泡沫是使用天然油衍生的多元醇组合物、用指数为 90 的 TDI 作为异氰酸酯制备的且在常压下发泡。本发明的粘弹性泡沫的硬度有利地为至少约 9.01bf (40N),更有利地为至少约 111bf (49N),优选至少约 151bf (67N),更优选至少约 181bf (80N),最优选至少约 201bf (89N); 因此,对于约 40–约 85kg/m<sup>3</sup> 的粘弹性泡沫的普通密度而言,本发明的实践优选得到具有由 65% IFD 表示的有利地为至少约 30N,更有利地为至少约 45N,优选至少约 60N,更优选至少约 75N,最优选至少约 90N 的硬度的泡沫,尤其是其中密度较高的泡沫的硬度高于密度较低的那些泡沫的硬度。尽管对优选的硬度没有一般的限制,但我们认识到对于特定应用比如枕垫而言,可能对所希望的硬度有限制。本领域技术人员还将知道在本发明的实践中,可以预期硬度远远超过 90N,尤其是对于高密度比如 80–85kg/m<sup>3</sup> 的泡沫而言。

[0077] 本发明的粘弹性泡沫可用于现有的粘弹性泡沫的任一种应用,例如舒适应用如床垫,枕垫,用于座位、用于吸声、用于减振 (vibration dampening) 及其组合的缓冲垫。另外,本发明的泡沫可用于各种包装和缓冲垫应用,例如床垫、包装、缓冲防震垫 (bumper pad)、运动和医疗设备、头盔衬里、飞行员座位、耳塞以及各种减轻噪音 (noise dampening) 和减振应用。

[0078] 本发明的目的和优点通过附图进一步阐述。

[0079] 图 1 是本发明的泡沫和不使用天然油衍生的多元醇组合物制备的比较泡沫的性能的圆形图。在图 1 中,将对应于下文中的实施例 4 的泡沫的性能与对应于下文中的比较样品 (CS) B 的泡沫的性能进行比较。在图 1 中,实施例 4 的泡沫在与 CS B 类似的指数下形成,并且具有稍微低的密度和大约相同的伸长率。另外,其表现出在气流量、抗拉强度、撕裂强度、回弹率、IFD 65% 方面的改善 (增加),具有减少的压缩变定 90%。

[0080] 图 2 是不同于图 1 中的泡沫的本发明泡沫和不使用天然油衍生的多元醇组合物制备的比较泡沫的性能的圆形图。在图 2 中,将对应于下文中的实施例 5 的泡沫的性能与对应于下文中的 CS B 的泡沫的性能进行比较。实施例 5 的泡沫具有比 CS B 低得多的密度,但在其他性能上非常类似,具有较高的抗拉强度和在 90% 的压缩变定稍微较低。该图表明本发明的泡沫可以在低得多的密度 (重量),从而所需要的材料显著减少,提供与现有技术泡沫非常类似或提高的性能。应该注意到图 1 和 2 的刻度不同。

[0081] 本发明的目的和优点进一步通过以下实施例阐述。这些实施例中列出的具体材料和其量以及其他条件和细节应该不用于限制本发明。除非另外说明,所有的百分比、份和比例以重量计。将本发明的实施例编号,同时将不是本发明实施例的比较例按字母标明。

## 实施例

[0082] 以下材料用于制备本发明的泡沫:

[0083] PEPO-1 是 3 官能的、当量为 336 的 100% 环氧丙烷聚醚多元醇,可在商标 Voranol

3150 多元醇下从 The Dow Chemical Company 商购获得。

[0084] PEPO-2 是 6.9 官能的、当量为 1800 的环氧丙烷和环氧乙烷的无规共聚物,可在商标 Voranol 4053 多元醇下从 The Dow Chemical Company 商购获得。

[0085] PEPO-3 是 3 官能的、当量为 1030 的聚醚多元醇,其含有 43wt% 的苯乙烯和丙烯腈的共聚物,该聚醚多元醇可在商标 Voranol 3943 多元醇下从 The Dow Chemical Company 商购获得。

[0086] PEPO-4 是 3.08 官能的多元醇,其羟值为 153-171mg KOH/g 多元醇,可在商标 DWK 4066.01 多元醇下从 The Dow Chemical Company 商购获得。

[0087] NOPO-1 是一种使用来自大豆油的脂肪酸制备的 3- 官能天然油多元醇,并且具有 100% 的伯羟基含量和 86-92 的羟值 (OH#)。其通过使用 500ppm 辛酸亚锡 (可从 City Chemical Co. 商购获得) 作为催化剂,使羟甲基化的大豆脂肪酸甲酯与分子量为 624 的聚(环氧乙烷) 三醇在 4.1 : 1 摩尔比进行反应而制备。所得的聚酯的粘度在 25°C 为 2000cP, 其羟基当量为 620, Mn 为 1860, Mw 为 3612, 和多分散性为 1.54。NOPO-1 每分子具有平均约 3.0 个羟基。NOPO-1 对应于结构 I, 其中 X 为 -O-, 并且 n = 3。

[0088] 水是去离子水。

[0089] MOD-1 是有机硅氧烷表面活性剂,可在商标 Niaux L-627 下从 GEAdvanced Materials, Silicones 商购获得。

[0090] MOD-2 是有机硅氧烷表面活性剂,可在商标 Niaux L-540 下从 GEAdvanced Materials, Silicones 商购获得。

[0091] MOD-3 是水溶性嵌段共聚物,可在商标 DISPERBYK 190™ 190 分散剂下从 BYK Chemie 商购获得。

[0092] MOD-4 是有机硅氧烷表面活性剂,可在商标 Niaux L-625 下从 GEAdvanced Materials, Silicones 商购获得。

[0093] MOD-5 是有机硅氧烷表面活性剂,可在商标 Niaux L-5614 下从 GEAdvanced Materials, Silicones 商购获得。

[0094] MOD-6 是泡沫固化产品,可在商标 Amiflex HP 下得自 Aminoquímica。

[0095] CAT-1 是双(二甲基氨基乙基) 醚催化剂,可在商标 Niaux™ A1 催化剂下从 GE Advanced Materials, Silicones 商购获得。

[0096] CAT-2 是胺催化剂,可在商标 Niaux™ A300 下从 GE Advanced Materials, Silicones 商购获得。

[0097] CAT-3 是二亚乙基三胺于 67% 一缩二丙二醇中的 33% 溶液,可在商标 Dabco™ 33LV 催化剂下从 Air Products and Chemicals, Inc. 商购获得。

[0098] CAT-4 是稳定的辛酸亚锡,其是用于软质板状泡沫的胶凝催化剂,可在商标 Dabco™ T9 催化剂下从 Air Products and Chemicals, Inc. 商购获得。

[0099] CAT-5 是胺催化剂,可在商标 Dabco™ TL 催化剂下从 Air Products and Chemicals, Inc. 商购获得。

[0100] CAT-6 是 N,N- 二甲基乙醇胺,其是胺催化剂,可作为 Dabco™ DMEA 从 Air Products and Chemicals, Inc. 获得。

[0101] NCO-1 是用于制备软质泡沫的甲苯二异氰酸酯的 2,4- 和 2,6- 异构体的 80/20 共

混合物,可在商标 ISONATE™ TDI-80 下从 The Dow Chemical Company 商购获得。

[0102] 在根据“工艺 A”制备的每一实施例和比较样品中,通过以下方式制备泡沫:将给定配方中除了催化剂之外的所有组分和添加剂(表示为 MOD-1、MOD-2 和 MOD-3)单独计量,将它们称量到 1 夸脱(0.9651)容量金属杯中。组分温度约为 20-30℃。使用混合速度能够达到 3000rpm 的高剪切混合机在 1800rpm 将内容物预混 15 秒。然后将表中所示的以重量计分配的催化剂加入搅拌的组分中并且在 1800rpm 再混合 15 秒。然后将表中所示量的甲苯二异氰酸酯(NCO-1)加入杯中并且在 2400rpm 剧烈混合 3 秒。然后将杯内容物倒入 15”x15”x10”(45×25×25cm)的衬有聚乙烯袋的木箱中。肉眼观察并记录放气时间(blow off time)和任何其他明显的反应特征。使所得的泡沫块在通风的通风橱中固化过夜。然后将它们放置在环境中储存 7 天,接着使用 ASTM 试验方法名称 D 3574-03 进行物理性能评价。

[0103] 在根据“工艺 B”制备的每一实施例和比较例中,用于所有试验中的设备包括可从 Schmuziger 商购获得的 50 升混合容器(其中加入所有预先称重的组分),由 5hp(3.73kW)马达驱动的机械搅拌器(该搅拌器可在商标 100L0501 下从 WEG 商购获得),和可从 Schmuziger 商购获得的 1 立方米金属箱。将该金属箱用脱模剂(例如可在商标 CT 6004 下从 ChemTrend 商购获得的脱模剂)预处理。由自动化仪表(automated panel)控制混合操作,这使得操作者能够改变混合速度和依次的混合阶段的时间。

[0104] 将单独称重的多元醇和表面活性剂放入 50 升混合容器中,在 1200rpm 搅拌 30 秒。加入表中所示的量的水、胺催化剂和其他添加剂,然后在 1200rpm 搅拌 30 秒。加入锡催化剂(CAT-4)并且在 1200rpm 将各组分混合 30 秒。加入表中所示的量的异氰酸酯,在 1500rpm 进行最终混合 5-7 秒。然后将发泡混合物分配到金属箱中,在该金属箱中泡沫在 90-300 秒的时间内上升。将所得的泡沫块脱模并且在环境条件下固化 24 小时。然后将泡沫切成片并且根据 ASTM D 3574-03 中概述的制备和测试步骤进行测试。

[0105] 实施例 1-8 以及比较样品 A 和 B:

[0106] 使用表 1 中所示的物质根据“工艺 A”制备实施例 1-8 以及比较样品 A 和 B。

[0107] 表 1:实施例 1-8 与对比样品 A 和 B

[0108]

	CS A	CS B	EX 1	EX 2	EX 3	EX 4	EX 5	EX 6	EX 7	EX 8
PEPO-1	95	95	45	45	45	45	43	45	45	45
PEPO-2	5	5	5	5	5	5	7	5	5	5
NOPO-1	0	0	50	50	50	50	50	50	50	50
水	1.25	1.25	1.25	1.25	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
MoD-1	1.1	1.1	1	1	1	1	1	1	1	1
MOD-3	0	0	0	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
CAT-1	0.15	0.15	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18	0.25
CAT-3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
CAT-4	0.03	0.03	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.05	0.03

NCO-1 (指数)	90	92	90	90	90	90	90	90	87	90
放气时间 (秒)	165	156	150	141	128	141	150	143	132	132
气流量 ft <sup>3</sup> /min	0.157	0.297	0.64	0.59	0.68	0.63	0.558	0.59	0.66	0.61
气流量 l/min	4.45	8.41	18.12	16.71	19.26	17.84	15.80	16.71	18.69	17.27
气流量 l/s	0.07	0.14	0.30	0.28	0.32	0.30	0.26	0.28	0.31	0.29
密度： ASTM lbm/cu_ft	4.174	4.133	4.262	3.958	3.708	4.058	3.758	3.824	3.643	3.839
密度 Kg/m <sup>3</sup>	66.861	66.204	68.271	63.401	59.396	65.003	60.197	61.255	58.355	61.495
落球回弹率%	3	5	14	14	14	15	13	14	13	14.2
抗拉强度  psi	5.9	8.3	5.9	5.8	6.3	5.8	5.7	5.9	5.9	6.1
抗拉强度 kPa	40.7	57.2	40.7	40.0	43.4	40.0	39.3	40.7	40.7	42.1
极限伸长率 %	110.5	131.94	101.67	114.68	121.75	106.57	115.85	107.41	116.35	116.12
撕裂强度 lbf/in	0.82	1	0.64	0.67	0.72	0.66	0.79	0.65	0.79	0.72
撕裂强度 N/m	143.60	175.13	112.08	117.33	128.09	115.58	138.35	113.83	138.35	126.09
在 25%变形的 载荷, lbf	3.78	3.79	4.2	3.63	3.3	3.89	2.99	3.32	2.98	3.02
在 25%变形的 载荷, N	16.81	16.86	18.68	16.15	14.68	17.30	13.30	14.77	13.26	13.43
在 65%变形的 载荷, lbf	8.35	8.25	10.26	8.6	8.1	9.65	6.67	7.62	7.18	7.23
在 65%变形的 载荷, N	37.14	36.70	45.64	38.26	36.03	42.93	29.67	33.90	31.94	32.16
	CS A	CS B	EX 1	EX 2	EX 3	EX 4	EX 5	EX 6	EX 7	EX 8
在 75%变形的 载荷, lbf	15.82	15.71	19.57	16.2	15.16	18.37	12.29	14.38	13.34	13.54
在 75%变形的 载荷, N	70.37	69.88	67.06	72.06	67.44	81.72	54.67	63.97	59.34	60.23
支撑系数%	2.21	2.18	2.44	2.37	2.46	2.48	2.23	2.3	2.41	2.39
恢复时间 秒	5	6	6	6	5	5	6	5	6	5

CS 75% . 平行 -CT%	2.724	2.1023	3.2199	6.1125	8.2097	4.5416	6.6799	6.3462	9.2898	7.1251
CS 90% . 平行 -CT%	1.4382	2.3404	3.8243	7.5136	10.4229	4.2738	9.8344	9.02941	6.2617	10.6627

[0109] 除了异氰酸酯以作为异氰酸酯指数表示的当量列出之外, 各组分量以份 /100 重量份全部多元醇计。来自英制单位的换算值在含有英制单位的一行的下面。

[0110] 表 1 中的数据阐述了用 NOPO-1 代替常规聚醚多元醇的影响, 其中几种配制物变化。贯穿指数、水含量和催化剂余量的变化, 含有 50% NOPO-1 的泡沫保持了比不含天然油衍生的多元醇的对照泡沫高的气流量。另外, 在观察到回弹率和舒适系数 (comfort factor) 增加的同时, 保持了恢复时间和泡沫硬度。

[0111] 实施例 9-12 和比较例 C:

[0112] 使用表 2 中所示的物质根据“工艺 B”制备实施例 9-12 和比较样品 C。

[0113] 表 2 本发明的泡沫的性能与由聚醚多元醇制成的泡沫的性能的比较

[0114]

	CS C	EX 9	EX 10	EX 11	EX 12
PEPO-4	92	50	50	50	50
NOPO-1	-	50	50	50	50
PEPO-3	8	-	-	-	-
水	1.33	1.33	1.4	1.4	1.4
MeCl <sub>2</sub>	1.1	1.1	-	-	3
MOD 2	0	0	0.75	0.75	0.75
MOD 4	1.1	1.1	0	0	0
MOD 5	1.1	1.1	0.38	0.38	0.38
CAT 5	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
CAT 1	0	0	0.10	0.10	0.10
CAT 6	0.42	0.42	0.25	0.2	0.2
MOD 6	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
CAT 4	0.25	0.25	0.20	0.20	0.20
NCO-1	32.2	30	30.7	32.5	31.2

指数	84	88	88	93	90
密度, kg/m <sup>3</sup>	56.8	56.7	55.4	51.4	42.5
气流量, scfm	0.8	0.7	1	1	0.7
气流量 l/s	0.376	0.329	0.47	0.47	0.329
抗拉强度, psi	3.5	4.2	3.6	6.5	4.4
抗拉强度, kPa	24	29	25	45	30
伸长率, %	201	193	196	200	221
撕裂强度, lbf/in	1.0	1.0	0.9	1.2	0.9
撕裂强度, N/m	167	171	151	209	164
回弹率, %	3	5	7	4	3
IFD, 65%, lbf	11.2	16.4	16.0	20.5	11.9
IFD, 65%, N	50	73	71	91	53

[0115] 在表 2 中,除了异氰酸酯以作为异氰酸酯指数表示的当量列出之外,量以份 / 每 100 重量份多元醇计。所有泡沫是粘弹性的。C. S. C 是来自本领域公知的用于一定目的多元醇的粘弹性泡沫,该多元醇包括用于提高气流量的目的的共聚物多元醇 (PEPO-3)。

[0116] 表 2 阐述了用天然油衍生的多元醇代替 50% 的常规聚醚的结果。泡沫的指数可以增加,使得气味减少,同时保持了机械性能并且使得气流量改善。特别地,观察到 IFD 测量的泡沫硬度显著增加同时泡沫密度降低 10% (实施例 11),或相同的泡沫硬度观察到泡沫密度降低 25% (实施例 12),或者在除了完全排除共聚物多元醇 PEPO-3 和用 NOPO-1 代替全部多元醇组分的 50% 之外的相同配方条件下在相同密度获得泡沫硬度增加 50% (与 CSC 相比的实施例 9)。

[0117] 实施例 13-16:

[0118] 使用表 3 中所示的物质根据“工艺 B”制备实施例 13-16。

[0119] 表 3:实施例 13-16

[0120]

	EX 13	EX14	EX 15	EX16
PEPO-4	-	-	50	50
PEPO-1	45	45	-	-

NOPO-1	50	50	50	50
PEPO-2	5	5	-	-
水	1.25	1.25	1.4	1
MOD-2	-	0.2	0.7	0.6
MOD-1	1	0.8	0.3	0.3
CAT-2	0	0	0.40	0.40
CAT-3	0.30	0.30	0	0
CAT-1	0.18	0.18	0.1	0.1
CAT-4	0.05	0.05	0.15	0.1
NCo-1/ 指数	28/90	28/90	30/90	26.7/90
密度, kg/m <sup>3</sup>	59.2	59.6	49.1	62.4
气流量, scfm	2.2	1.2	0.8	0.8
气流量 l/s	1.03	0.56	0.37	0.37
抗拉强度, kPa	33	32	37	27
抗拉强度, psi	4.8	4.6	5.4	3.9
伸长率, %	149	145	205	166
撕裂强度, N/m	223	223	223	191
撕裂强度, lbf/in	1.3	1.3	1.3	1.1
回弹率, %	18	17	6	7
IFD, 65% N	147	138	94	120
IFD, 65%, lbf	33	31	21	27
压缩变定, 90%, %	3.2	3.3	5	3

[0121] 在表 3 中,除了异氰酸酯以作为异氰酸酯指数表示的当量列出之外,量以份 / 每 100 重量份多元醇计。所有泡沫是粘弹性的。

[0122] 表 3 阐述了含有天然油衍生的多元醇 NOPO-1 的、用于制备粘弹性泡沫的四种

不同配制物。制得的泡沫的密度为  $49\text{kg/m}^3$  ( $3.11\text{lb/ft}^3$ )– $62\text{kg/m}^3$  ( $3.881\text{lb/ft}^3$ )，气流量为  $2.2\text{scfm}$ – $0.8\text{scfm}$  ( $1.04$ – $0.381/\text{s}$ )。

[0123] 实施例 17-20：

[0124] 使用表 4 中所示的物质根据“工艺 B”制备实施例 17-20。

[0125] 表 4 使用大于 50wt%天然油衍生的多元醇的粘弹性泡沫的实施例

[0126] 配制物	EX 17	EX 18	EX19	EX 20
[0127] PEPO-4	50	40	25	15
[0128] NOPO-1	50	60	60	70
[0129] PEPO-3	0	0	15	15
[0130] 水	1.40	1.40	1.40	1.40
[0131] MOD 2	0.60	0.60	0.60	0.60
[0132] MOD 1	0.20	0.20	0.20	0.20
[0133] CAT 2	0.40	0.40	0.40	0.40
[0134] CAT 1	0.10	0.10	0.10	0.10
[0135] CAT 4	0.15	0.15	0.15	0.15
[0136] NCO-1	30	29	26.3	25.2
[0137] 指数	90	90	90	90
[0138] 密度, $\text{kg/m}^3$	49.1	48.4	48.8	49.6
[0139] 气流量, (scfm)	0.8	0.8	0.9	0.9
[0140] 气流量, (l/s)	0.38	0.38	0.42	0.42
[0141] 抗拉强度, psi	5.4	4.2	5.1	5.4
[0142] 抗拉强度, kPa	37	29	35	37
[0143] 伸长率, %	205	145	156	137
[0144] 撕裂强度, lbf/in	1.3	0.9	1.0	1.0
[0145] 撕裂强度, N/m	223	150	182	172
[0146] 回弹率, %	6	6	9	11
[0147] IFD, 65%, psi	21.1	24.3	28.1	26.5
[0148] IFD, 65%, N	94	108	125	118
[0149] 压缩变定, 90%, %	5	4	5	5

[0150] 在表 4 中,除了异氰酸酯以作为异氰酸酯指数表示的当量列出之外,量以份 / 每 100 重量份多元醇计。所有泡沫是粘弹性的。

[0151] 表 4 中的数据阐述了将配制物中 NOPO-1 的含量从多元醇的 50wt%增至多元醇的 70wt%的结果。观察到由 IFD 测量的泡沫硬度显著增加,同时保持了所希望的性能例如气流量、良好的抗拉强度、低的压缩形变和低的回弹率。

[0152] 本发明的实施方案包括以下：

[0153] 1. 一种粘弹性聚氨酯泡沫,其是至少一种天然油衍生的多元醇和至少一种具有多于一个异氰酸酯基团的芳族化合物的反应产物。

[0154] 2. 一种粘弹性聚氨酯泡沫,其气流量至少约为 0.5、0.6、0.8、1.0 或 1.21/s 中的任一个,其中该泡沫在基本不存在共聚物多元醇下形成并且没有机械成网,或者在成网之前

进行测量,优选地其中至少一种天然油衍生的多元醇用于制备该泡沫,优选地其中该泡沫的由 65% IFD 表示的硬度至少约为 30N、45N、60N、75N 或 90N 中的任一个,更优选在密度为约 40-约 85kg/m<sup>3</sup> 时;或者该泡沫的硬度至少约为 40N、50N、67N、80N 或 90N 中的任一个,更优选在密度为至少约 50kg/m<sup>3</sup> 至至多约 56kg/m<sup>3</sup> 时,或者用 TDI 在 NCO 指数为约 90 时制成,更优选两者。

[0155] 3. 一种制备粘弹性泡沫的方法,其包括:

[0156] A) 形成包括至少一种多元醇、至少一种多异氰酸酯、水、至少一种催化剂的反应混合物,其中该多元醇包括至少一种天然油衍生的多元醇,

[0157] B) 使该反应混合物经受足以使得反应混合物膨胀和固化的条件,从而形成粘弹性聚氨酯泡沫。

[0158] 4. 一种包括实施方案 1 或 2 的泡沫、通过实施方案 3 的方法制备的泡沫或其组合的制品。

[0159] 5. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中该泡沫至少具有较高的气流量,优选也具有由 IFD 表示的较高的硬度,与由除了天然油衍生的多元醇被至少一种常规聚醚多元醇代替之外的相同配制物形成的泡沫相比,所述常规聚醚多元醇具有类似或相同的当量值、平均官能度和伯羟基与全部羟基的比例,优选其中聚醚多元醇的这些值中的至少 1 个,优选 2 个,最优选 3 个至少处于所述天然油多元醇的那些值的约 50%、25% 或 10% 中的任一个的范围内。

[0160] 6. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中至少一种天然油衍生的多元醇选自以下的至少一种:(a) 引发的脂肪酸聚酯醇、(b) 蓖麻和大豆环氧化物产物、(c) 仲醇烷氧基化产物、(d) 其他的烷氧基化天然油化合物或者 (e) (a)、(b)、(c) 和 (d) 的任意选择或组合。

[0161] 7. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中天然油衍生的多元醇是通过脂肪酸衍生物与至少一种多元醇、多胺、氨基醇或其组合(优选选自甘油、蔗糖或甘油与蔗糖的组合中的至少一种)中的至少一种反应形成的聚酯。

[0162] 8. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中天然油衍生的多元醇是烷氧基化的天然油多元醇,其中烷氧化试剂是环氧烷烃,优选选自环氧乙烷、环氧丙烷或环氧乙烷与环氧丙烷的组合。

[0163] 9. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中至少一种天然油衍生的多元醇具有以下特性中的至少 1 个,优选 2 个,更优选 3 个:

[0164] (a) 每分子平均具有至少约 2.0、2.4、2.7 或 3 个羟基中的任一个至至多约为 6、8 或 12 个羟基中的任一个;

[0165] (b) 当量至少约为 200、300 或 500 的任一个至至多约为 1000、1500 或 2000 的任一个;或

[0166] (c) 分子量为至少约 400 或 600 至至多约 800 或 1000。

[0167] 10. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中另外使用至少一种不同于天然油衍生的多元醇的常规聚醚多元醇。

[0168] 11. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中至少一种常规聚醚多元醇选自聚醚多元醇、聚酯多元醇或聚醚多元醇与聚酯多元醇的组合。

[0169] 12. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中常规多元醇有利地具有以下特性中的至少一个,优选 2 个,更优选 3 个:

[0170] (a) 每分子约 2.5- 约 6 个羟基的官能度;

[0171] (b) 约 200- 约 1000 的当量;或

[0172] (c) 分子量为约 600 或 650 中的任一个至约 3000 或 4500。

[0173] 13. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中至少一种多元醇(优选天然油衍生的多元醇)具有伯羟基,更优选至少为 20%、50%或 100%中任一个的伯羟基。

[0174] 14. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中至少一种第一多元醇具有约 3- 约 6 个官能团和约 3000- 约 4500 的分子量,和第二多元醇具有约 2- 约 3 个羟基的官能度和约 450- 约 800 的分子量,并且其中第一或第二多元醇中的至少一种是天然油衍生的多元醇。

[0175] 15. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中使用至少一种天然油衍生的多元醇,其具有至少约 3 个羟基的官能度和至少约 1000 的分子量的。

[0176] 16. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中天然油衍生的多元醇或其组合为用于制备泡沫的全部多元醇(也称为合并的多元醇组分的重量)的约 1、10、20、30 或 50wt%的任一个至约 70、75、80、90 或 100wt%的任一个。

[0177] 17. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中异氰酸酯选自甲苯二异氰酸酯的异构体、二苯基甲烷二异氰酸酯、聚二苯基甲烷二异氰酸酯或它们的组合。

[0178] 18. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中异氰酸酯每分子具有平均至少约 1.8 或 1.9 个至约 4、3.5 或 2.5 个中的任一个的异氰酸酯基团或它们的组合。

[0179] 19. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中异氰酸酯是约 80wt%的 2,4TDI 和 20wt%的 2,6TDI 的混合物。

[0180] 20. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中使用水制备泡沫,其量约为 0.5、0.6、0.8、1.0pphp 的任一个至约 1.5、1.8、2.0、2.5pphp 的任一个,基于全部合并的多元醇组分的重量。

[0181] 21. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中异氰酸酯或其组合的用量对应于当异氰酸酯选自 TDI 的异构体、MDI 或它们的组合时,异氰酸酯指数为 70、75、80 或 85 的任一个至约 90、96、100、105 或 110 的任一个,优选约为 80、85 或 90 的任一个至约 100、105 或 110 的任一个,或者优选当异氰酸酯是 PMDI 或其组合时异氰酸酯指数优选约为 65、70、80 或 85 的任一个至约 90、95 或 100 的任一个。

[0182] 22. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中该泡沫在至少一种胶凝催化剂和至少一种发泡催化剂存在下形成。

[0183] 23. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中催化剂选自胺和锡催化剂,优选其中锡催化剂是辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡或辛酸亚锡与二月桂酸二丁基锡的组合,在一种实施方案中更优选为二月桂酸二丁基锡,在另一实施方案中更优选为辛酸亚锡;优选其中仅使用一种胺催化剂。

[0184] 24. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中该泡沫在至少一种表面活性剂或相容剂存在下形成。

[0185] 25. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中基本不存在或者避免使用增

链剂或交联剂,优选基本不存在或者避免使用增链剂和交联剂两者。

[0186] 26. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中水是唯一使用的发泡剂。

[0187] 27. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中不使用除了水之外的发泡剂,或者除了水之外的发泡剂的存在量少于有意的量,优选少于约 0.5pphp。

[0188] 28. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中水与至少一种其它发泡剂一起使用。

[0189] 29. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中该泡沫有利地具有以下特性中的至少一个,优选至少 2 个,更优选至少 3 个,最优选 4 个:

[0190] (a) 气流量为至少约 0.5、0.6、0.8、1.0 或 1.2l/s 的任一个,优选地其中该泡沫在基本没有共聚酯多元醇的存在下形成并且没有机械成网(或者在其机械成网之前进行测量);

[0191] (b) 与由除了天然油衍生的多元醇被至少一种常规聚醚多元醇代替之外的相同配制物形成的泡沫的气流量相比,气流量至少约大 50%、100%或 200%中的任一个,其中所述常规聚醚多元醇具有类似或相同的当量值、平均官能度和伯羟基与全部羟基的比例,优选其中聚醚多元醇的这些值中的至少 1 个,优选 2 个,最优选 3 个至少处于所述天然油多元醇的那些值的约 50%、25%或 10%中的任一个的范围内;

[0192] (c) 与由除了天然油衍生的多元醇被至少一种常规聚醚多元醇代替之外的相同配制物形成的泡沫的硬度相比,硬度较大,其中所述常规聚醚多元醇具有类似或相同的当量值、平均官能度和伯羟基与全部羟基的比例,优选其中聚醚多元醇的这些值中的至少 1 个,优选 2 个,最优选 3 个至少处于所述天然油多元醇的那些值的约 50%、25%或 10%中的任一个的范围内;

[0193] (d) 由 65% IFD 表示的硬度至少约为 30N、45N、60N、75N 或 90N 中的任一个,更优选在密度为约 40-约 85kg/m<sup>3</sup> 时;或者硬度至少约为 40N、50N、67N、80N 或 90N 中的任一个,更优选在密度为至少约 50kg/m<sup>3</sup> 至至多约 56kg/m<sup>3</sup> 时,或者用 TDI 在 NCO 指数为约 90 时制成,更优选两者。

[0194] 30. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中该泡沫通过包括以下步骤的方法形成:(a) 形成包含至少一种天然油衍生的多元醇和水的天然油衍生的多元醇组合物;(b) 将至少一种胶凝催化剂和至少一种发泡催化剂与所述天然油衍生的多元醇组合物混合,形成催化剂多元醇混合物;(c) 提供异氰酸酯,其量对应于 pMDI 的异氰酸酯指数为至少约 65 并且至多约 95,或者当异氰酸酯是 TDI 或 MDI 或 TDI 与 MDI 的组合时为异氰酸酯指数至少约 80 并且至多约 105;和 (d) 将异氰酸酯与催化剂多元醇混合物混合。

[0195] 31. 前述实施方案的任一项的泡沫、方法或制品,其中该泡沫用于舒适应用、床垫、枕垫、座位、吸音、减振、减轻高频振动 (harshness dampening)、包装、缓冲防震垫、运动设备、医疗设备、安全设备、头盔衬里、飞行员座位、耳塞、减轻噪音或其组合。

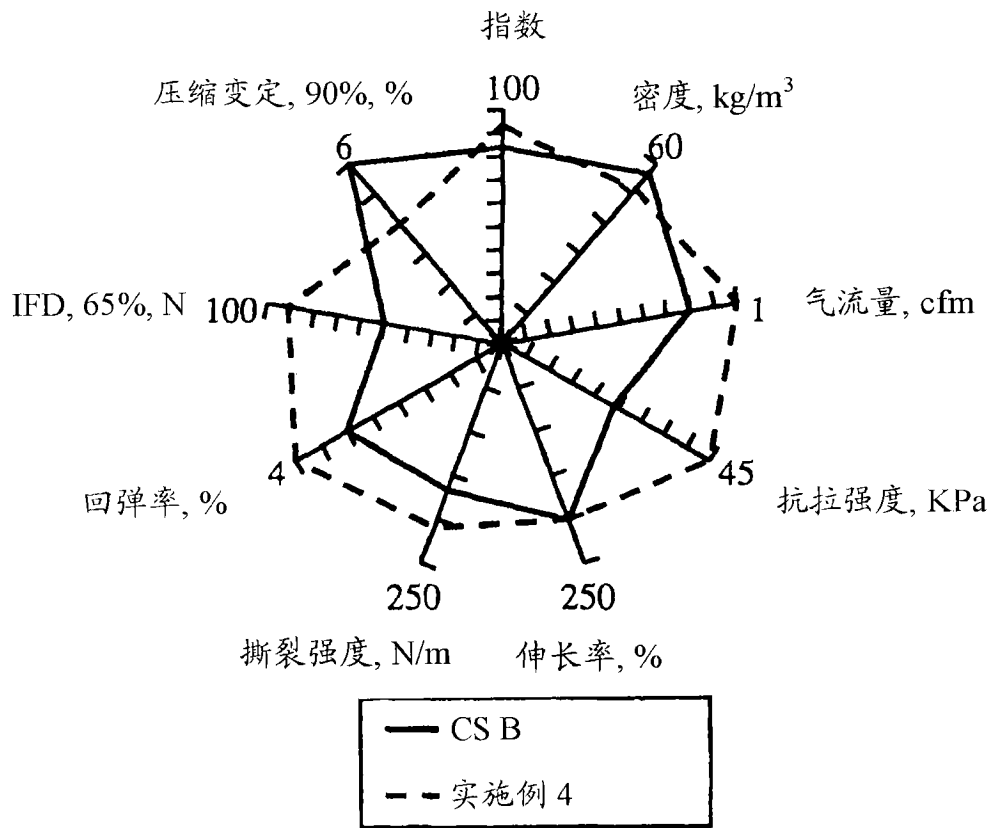


图 1

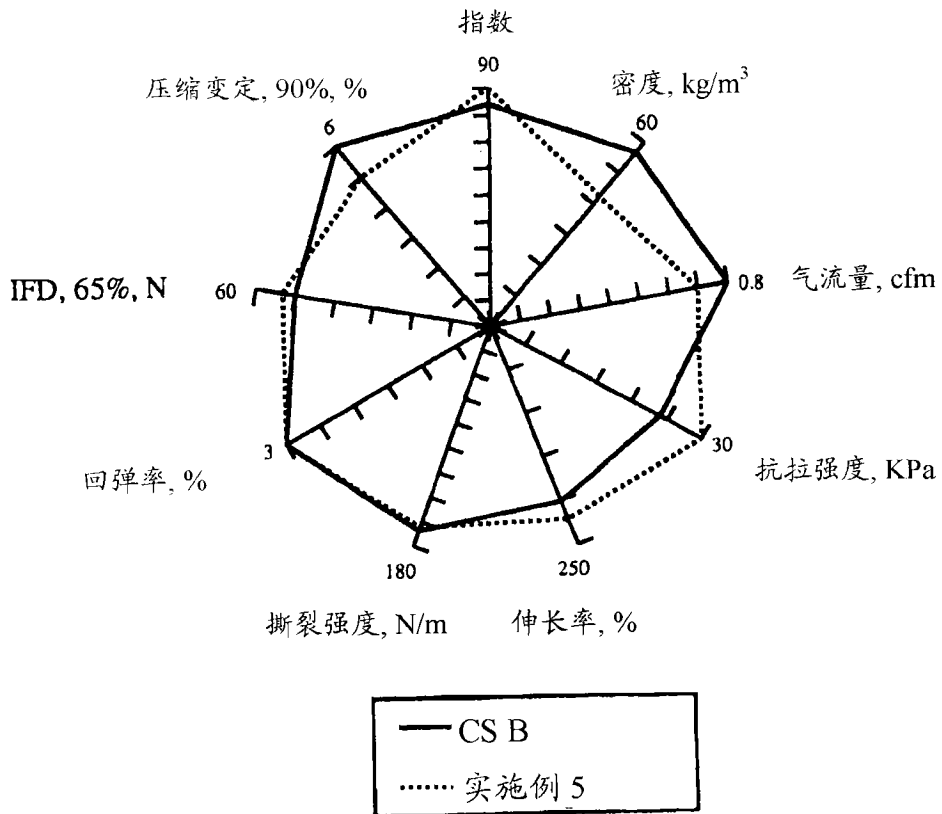


图 2