



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99812892.9

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1123586C

[22] 申请日 1999. 11. 2 [21] 申请号 99812892. 9
[30] 优先权
[32] 1998. 11. 6 [33] US [31] 09/187,869
[86] 国际申请 PCT/EP99/08356 1999. 11. 2
[87] 国际公布 WO00/27898 英 2000. 5. 18
[85] 进入国家阶段日期 2001. 4. 29
[71] 专利权人 拜尔安特卫普有限公司
地址 比利时安特卫普
[72] 发明人 M · J · 佩里 J · L · 兰巴克
F · E · 克里奇菲尔德
审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 具有高回复率的能量调节聚氨酯硬质泡沫

[57] 摘要

能量吸收刚性聚氨酯泡沫具有高能量吸收效率以及在变形后突出的回复率, 使它们可用于可见能量吸收构件, 尤其运输车辆工业中。该泡沫通过将一种或多种二或多异氰酸酯与含有高和低分子量多元醇的多元醇组分, 以及任选的交联剂、增链剂和其它添加剂反应来制备, 其中至少一种多元醇是使得泡沫的乙烯基聚合物固体总含量高于 15wt% 的聚合物多元醇。

1. 一种密度为 $30\text{kg/m}^3 - 270\text{kg/m}^3$ ，在 40% 的压缩率下能量吸收效率高于 70%，在 80% 的压缩率后回复率高于 80%，和效率/回复率因子高于 150 的刚性能量调节泡沫，其中所述泡沫是一种或多种二和/或多异氰酸酯与包括以下组分的多元醇组合物在异氰酸酯指数为 90 - 130 时的发泡反应产物：

a) 标称官能度为 2.5-8 和数均分子量 3000-8000Da 的第一种多元醇组分；

- b) 标称官能度为 3.0 - 6.0 和羟基数为 160 - 800 的第二种多元醇组分，所述第二种多元醇组分占总多元醇量 1-40wt%；

所述多元醇组合物含有足够的乙烯基聚合物多元醇固体，以产生相对于所述泡沫的总重量 15-30 wt% 的总乙烯基固体含量，其中 a) 具有 20-50 wt% 的乙烯基聚合物固体含量，b) 具有 10-60 wt% 的乙烯基聚合物固体含量，所述乙烯基聚合物固体具有高于 1 的平均苯乙烯对丙烯腈的比率。

2. 权利要求 1 的能量调节泡沫，其中所述泡沫由一步法制备。

3. 权利要求 1 的能量调节泡沫，其中所述二或多异氰酸酯包括从甲苯二异氰酸酯和它的各种异构体、亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和它的各种异构体，聚亚甲基聚亚苯基多异氰酸酯，和这些异氰酸酯的脲烷、脲、缩二脲、碳化二亚胺、脲基甲酸酯、脲酮亚胺、脲二酮和异氰脲酸酯改性产物中选择的一种或多种异氰酸酯。

4. 权利要求 3 的能量调节泡沫，其中所述二或多异氰酸酯没有异氰酸酯终端的预聚物。

5. 权利要求 1 的能量调节泡沫，其中所述效率/回复率因子高于 170。

6. 权利要求 1 的能量调节泡沫，其中乙烯基固体总含量为 20-30 wt%。

7. 权利要求 1 的能量调节泡沫，其中乙烯基固体总含量为 25-30 wt%。

8. 一种含有能量调节泡沫的制造组件，其改进之处包括选择权利要求 1 的能量调节泡沫作为所述能量调节泡沫。

9. 一种含有能量调节泡沫的制造组件，其改进之处包括选择权利

要求 2 的能量调节泡沫作为所述能量调节泡沫。

10. 一种含有能量调节泡沫的制造组件，其改进之处包括选择权利要求 3 的能量调节泡沫作为所述能量调节泡沫。

11. 一种含有能量调节泡沫的制造组件，其改进之处包括选择权利要求 4 的能量调节泡沫作为所述能量调节泡沫。

12. 一种含有能量调节泡沫的制造组件，其改进之处包括选择权利要求 5 的能量调节泡沫作为所述能量调节泡沫。

13. 一种含有能量调节泡沫的制造组件，其改进之处包括选择权利要求 6 的能量调节泡沫作为所述能量调节泡沫。

10 14. 一种含有能量调节泡沫的制造组件，其改进之处包括选择权利要求 7 的能量调节泡沫作为所述能量调节泡沫。

15 15. 权利要求 8 的组件，其中所述能量调节泡沫是一种或多种二或多异氰酸酯与包括第一种多元醇组分和第二种低分子量多元醇的多元醇组合物的发泡反应产物，第一种多元醇包括具有 20-50wt% 乙烯基聚合物固体作为被分散的相和数均分子量为 3000Da-8000Da 的聚合物多元醇，第二种低分子量多元醇具有 200-800Da 的羟基数，并具有 10-60 wt% 的乙烯基聚合物固体含量，其中所述泡沫的乙烯基聚合物固体的总含量为 25-30 wt%。

20 16. 权利要求 1 的能量调节泡沫在织物、乙烯基聚合物或皮革的美化装饰层内形成泡沫中的应用。

具有高回复率的能量调节聚氨酯硬质泡沫

技术领域

- 5 本发明涉及表现高能量调节效率和高回复率的硬质聚氨酯能量调节泡沫，和涉及适合制备它们的反应体系。

背景技术

- 10 能量调节泡沫一般被认为是受到冲击后压缩以便在相对长的时间内吸收较大的冲击能量的泡沫。这种泡沫在运输车辆的乘坐室中已经显得日益重要，和可以在臂靠、头靠、立柱、车顶纵梁、仪表板、膝垫、侧垫、缓冲器等中找到。以乙烯基聚合物、织物或皮革修饰材料覆盖的这些部件中的大多数和对乘客来说是可见的。

调节能量，即 EM，是达到 40% 的压缩率限度的力 (F) 对挠曲度

$$EM = \int_0^d F(x) dx$$

曲线的积分：

- 15 其中 d = 在 40% 的压缩率下的挠曲度。

能量调节泡沫还必须是有效率的。能量调节效率，即 E，反映在理想方波能量、力和挠曲度的乘积，和所调节的能量之间的区别。E (%) 定义为：

$$E = \frac{\int_0^d F(x) dx}{F(d) \cdot d} \cdot 100$$

$E = [EM(d) / F(d) \cdot d] \cdot 100$ ，或

- 20 柔性泡沫不是有效率能量吸收体，实际上，在车辆内部所有能量调节应用都使用刚性聚氨酯泡沫。用于生产这种泡沫的配制料的典型是美国专利 5,143,941；5,167,941；5,187,204；5,248,703；

5,248,704; 和 5,453,455, 以及这里列举的专利。例如, 美国专利 5,143,941 公开了属于水发泡的和表现相对恒定的抗压碎强度的刚性聚氨酯泡沫。虽然这种泡沫是优异的能量吸收泡沫, 但它们的能量吸收归因于在压缩的过程中使泡沫孔壁不可逆地变形和破碎。因此, 在冲击后, 这种泡沫不能回复它们的初始形状。更重要的是, 压碎的泡沫不能再次提供能量调节。如果以后发生严重的冲击, 该缺点是至关重要的。应该强调的是, 能量调节能力的损失可以仅由偶然或轻微的重复接触引起。

在前述专利中, 典型的配制料需要由甲苯二胺或乙二胺的烷氧基化产生的特殊多元醇, 或在美国专利 5,453,455 的情况下, 需要使用锂盐或甲酸(二者有对环境不利的嫌疑)。在这些参考文献中多少一致地公开了聚合物多元醇以任何浓度都不适宜, 在这一点可参见例如美国专利 5,143,941 和 5,167,941。

美国专利 5,216,041 涉及其中包括占次要量的聚合物多元醇以及胺型多元醇的类似能量吸收泡沫组合物。然而, 该专利表明, 当使用高于 30wt% 的聚合物多元醇时, 该泡沫不能成为能量吸收泡沫。对于所使用的聚合物多元醇(40%固体), 30% 聚合物多元醇对应于在总配制料中低于 10wt% 的总固体上限。

美国专利 4,116,893 和 4,212,954 公开了在能量吸收效率上温度相关性降低的能量调节泡沫。这两篇专利使用聚合物多元醇与相对大量的(按当量计)低分子量交联剂如乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、三羟甲基丙烷等等。前一篇'893 专利采用预聚物方法, 由于制备异氰酸酯终端的预聚物需要额外的费用而不是最理想的。相对大的摩尔当量的低分子量增链剂的使用增加了异氰酸酯的需求量, 这进一步增加了成本。遵循美国专利 5,143,941; 5,167,941; 和 5,216,041 的教导, 在两篇专利中的总聚合物固体是非常有限的。在美国专利 4,116,893 中, 典型的配制料使用约 8wt% 聚合物固体, 而在美国专利 4,212,954, 使用约 10.8wt% 聚合物固体。

从美学观点来看, 现有技术的刚性能量调节泡沫的不可逆压碎的结果是门板、仪表板等的表面将出现永久的凹陷或变形。许多这种部件例如仪表板若要替换是非常昂贵的。对于被包封在车门内的侧垫, 冲击性破坏对乘坐者来说是不可见的。然而, 在更换在事故中损坏的

门板时，一般在工厂就地浇筑的侧垫很有可能没有被更换。因此，修复的车辆不再满足安全需要，这对车主来说是不知道的。还有，必须强调的是，没有高回复率的泡沫甚至能够被相对低的冲击压碎，损害了泡沫在严重冲击下吸收能量的能力。

5 发明内容

本发明涉及不仅表现优异能量吸收效率，而且表现优异回复率的改进能量调节泡沫。本发明能量调节泡沫通过将特定的聚合物多元醇与异氰酸酯组分反应以产生刚性聚氨酯泡沫来制备，其中配制料的总聚合物固体含量超过 15wt %。

10 本发明提供了一种密度为 $30\text{kg/m}^3 - 270\text{kg/m}^3$ ，在 40 % 的压缩率下能量吸收效率高于 70 %，在 80 % 的压缩率后回复率高于 80 %，和效率/回复率因子高于 150 的刚性能量调节泡沫，其中所述泡沫是一种或多种二和/或多异氰酸酯与包括以下组分的多元醇组合物在异氰酸酯指数为 90 - 130 时的发泡反应产物：

15 a) 标称官能度为 2.5-8 和数均分子量 3000-8000Da 的第一种多元醇组分；

b) 标称官能度为 3.0 - 6.0 和羟基数为 160 - 800 的第二种多元醇组分，所述第二种多元醇组分占总多元醇量 1-40wt %；

20 所述多元醇组合物含有足够的乙烯基聚合物多元醇固体，以产生相对于所述泡沫的总重量 15-30 wt % 的总乙烯基固体含量，其中 a) 具有 20-50 wt % 的乙烯基聚合物固体含量，b) 具有 10-60 wt % 的乙烯基聚合物固体含量，所述乙烯基聚合物固体具有高于 1 的平均苯乙烯对丙烯腈的比率。

25 所述泡沫优选由一步法制备。所述二或多异氰酸酯优选包括从甲苯二异氰酸酯和它的各种异构体、亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和它的各种异构体，聚亚甲基聚亚苯基多异氰酸酯，和这些异氰酸酯的脲烷、脲、缩二脲、碳化二亚胺、脲基甲酸酯、脲酮亚胺、脲二酮和异氰脲酸酯改性产物中选择的一种或多种异氰酸酯。所述二或多异氰酸酯优选没有异氰酸酯终端的预聚物。所述效率/回复率因子优选高于 170。

30 在本发明的一个实施方案中，乙烯基固体总含量为 20-30 wt %，优选 25-30 wt %。

本发明还提供了一种含有能量调节泡沫的制造组件，其改进之处

包括上述能量调节泡沫作为所述能量调节泡沫，优选其中所述能量调节泡沫是一种或多种二或多异氰酸酯与包括第一种多元醇组分和第二种低分子量多元醇的多元醇组合物的发泡反应产物，第一种多元醇包括具有 20-50wt% 乙烯基聚合物固体作为被分散的相和数均分子量为 3000Da-8000Da 的聚合物多元醇，第二种低分子量多元醇具有 200-800Da 的羟基数，并具有 10-60 wt% 的乙烯基聚合物固体含量，其中所述泡沫的乙烯基聚合物固体的总含量为 25-30 wt%。

本发明还进一步提供了上述能量调节泡沫在织物、乙烯基聚合物或皮革的美化装饰层内形成泡沫中的应用。

具体实施方式

本发明的能量调节泡沫是刚性的，主要是型芯密度为约 30Kg/m^3 - 约 270Kg/m^3 的开孔泡沫。在某些情况下，型芯密度低于 30Kg/m^3 的能量调节泡沫也是有效的。然而，本发明的能量调节泡沫的能量调节依赖于高的密度，其中低密度泡沫仅有相对低的能量调节，虽然仍可保持高的效率。

本发明的能量调节泡沫以高效率及高回复率为特征。效率和回复率的总和高于 150（当二者以百分数表示时）。优选的是，回复率高于 80%，更优选高于 90%，最优选 95% 或 95% 以上。效率一般高于 75%，优选高于 80%。

本发明的聚氨酯泡沫通过将异氰酸酯组分与多元醇组分反应来制备。虽然可以使用其中所有或部分多元醇首先与异氰酸酯反应以形成异氰酸酯终端的预聚物的预聚物工艺，但优选使用一步法加工。因此，尽管不是优选的，在接下来的多元醇和异氰酸酯的论述中，部分或全部多元醇组分可以与异氰酸酯反应以形成异氰酸酯终端的预聚物，该预聚物然后可与其余多元醇和/或增链剂、交联剂等，以及作为发泡剂的水反应。

本发明聚氨酯泡沫的多元醇组分至少是双组成的，至少具有一种高分子量部分和一种低分子量部分。该多元醇组分还必须含有充分分散的聚丙烯腈/苯乙烯聚合物多元醇固体，以便在泡沫中得到最低约 15wt% 的乙烯基聚合物固体，优选 20wt% 或 20wt% 以上，更优选 25wt% 或 25wt% 以上，其中 25-30wt% 是尤其有效的。“术语”聚合物多元醇是指具有稳定分散在其中的乙烯基聚合物固体颗粒的聚氧化亚烷

基聚醚多元醇。这些聚合物多元醇可通过技术人员所熟悉的方法，一般通过在多元醇中乙烯基单体的就地聚合来制备。优选的乙烯基单体是丙烯腈和苯乙烯。其它单体包括氯乙烯、1,1-二氯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、对甲基苯乙烯等等。

- 5 双组成多元醇组分优选通过掺混两种具有不同分子量和/或官能度的聚合物多元醇组分来制备。第一种多元醇组分具有约 2.5 的最低平均标称官能度和使得最低数均分子量为约 3000Da 的当量重量。请注意，除非另有说明，这里表示的所有分子量均为数均分子量。第一种多元醇一般是通过使丙烯腈和苯乙烯以高于 50/50 的苯乙烯/丙烯腈
- 10 比率就地聚合来制备的聚合物多元醇。优选的是，分散的乙烯基聚合物固体含量是约 20wt % 或 20wt % 以上，更优选至少 30wt %，和最优选在 35 - 50wt % 的范围内。对于这里所用的第二种和其它多元醇的情况也是如此，第一种多元醇组分的聚醚多元醇可以通过碱催化方法制备的常规多元醇，或可以是使固有（不可避免的）不饱和度减少到
- 15 低于 0.040meq/g, 更优选低于 0.020meq/g, 和最优选低于 0.010meq/g 的通过本技术领域已知的催化方法制备的低不饱和多元醇。用于产生低水平不饱和度的催化剂的实例是双金属氰化物络合物催化剂。

- 第一种多元醇组分具有约 2.5 或 2.5 以上的标称官能度。“标称官能度”是指通过引发剂（起始剂）分子的烷氧基化得到的理论官能度，没有固有饱和度的形成。例如，甘油（官能度 3.0）的聚烷氧基化会得到标称官能度为 3 的多元醇。在实际中，除非使用产生低饱和度的催化剂，实际（测量的）的官能度明显减少。例如，在作为烷氧基化催化剂的氢氧化钾的存在下，通过将甘油进行丙氧基化所制备的 6000Da 分子量聚氧化丙烯三醇，通常获得 2.5 - 2.7 范围内的实际
- 20 官能度。然而，标称官能度还是 3。

- 如所述的那样，第一种多元醇的标称官能度最低是 2.5，这可以通过使用二官能和三官能引发剂的混合物来获得。另外，第一种多元醇可通过掺混两种或多种多元醇，例如聚丙氧基化二醇（标称官能度 2）和聚氧化烷基化三醇（标称官能度 3）来生产。二和四官能多元醇的共混物以及其它共混物也是适合的。这种共混物优选不含有标称官能度为 1 的有目的加入的多元醇，因为这些多元醇在聚氨酯形成的过程中可起链终止剂的作用，限制了分子量和交联密度。第一种多元醇组分
- 30

包括分子量高于 3000Da 而不管官能度如何的所有多元醇。平均标称官能度应该高于 2.5, 优选 3.0 或 3.0 以上, 和优选低于 8, 更优选低于 6。

5 最优选的是, 在第一种多元醇组分中含有的各种多元醇中的至少一种是聚合物多元醇。第一种多元醇组分的非限制性实例是 1) 双丙甘醇和山梨醇的当量重量为 2000Da 聚烷氧基化混合物; 2) 甘油引发、KOH 催化的分子量为 6300Da 和不饱和度为 0.06meq/g 的聚氧化丙烯三醇, 含有 43wt% 的作为分散相的 50/50 丙烯腈/苯乙烯聚合物; 3) 40mol% 的含有 30wt% 乙烯基聚合物固体的聚氧化丙烯二醇聚合物多元醇和 10 60mol% 的含有 43wt% 的乙烯基聚合物固体的聚氧化丙烯三醇的共混物。

第一种多元醇组分的多元醇优选基本上是聚氧化丙烯多元醇, 即按总的氧化烯部分计, 它们含有超过 50mol% 的氧化丙烯部分。在非氧化丙烯当中, 其余优选基本上是存在于内部或端部的氧化乙烯部分。15 可用但由于成本高而一般不优选的其它氧化烯部分是从 1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、氧杂环丁烷、四氢呋喃、氢化烯化氧、环己烯氧化物、苯乙烯氧化物等衍生的那些。最优选的是, 本发明所有多元醇是作为均聚物, 或嵌段、无规、或嵌段与无规共存方式的通过用氧化丙烯、氧化乙烯或它们的混合物使适合的引发剂被烷氧基化来制备的 20 均聚物或共聚物。具有均聚氧化丙烯或无规聚(氧化丙烯/氧化乙烯)的内嵌段和外聚氧化乙烯末端的聚氧化丙烯多元醇是最优选的。

聚合物多元醇应含有具有 50% 或 50% 以上苯乙烯衍生的结构部分的乙烯基聚合物固体。可以使用具有高丙烯腈含量, 即 67/33 丙烯腈/苯乙烯比率的聚合物多元醇, 条件是乙烯基聚合物固体总体上满足高 25 于 50/50 苯乙烯/丙烯腈比率。对于含有从其它乙烯基单体, 例如甲基丙烯酸甲酯、1,1-二氯乙烯等衍生的结构部分的聚合物多元醇, 它们可作为苯乙烯计算。

第二种多元醇组分是羟基数为约 160-800 和标称官能度为 3.0-6.0, 优选羟基数为 240 至约 600 的低分子量聚烯化氧多元醇。第二 30 种多元醇可具有第一种多元醇的烯化氧结构类型和分布, 以及与第一种多元醇一样, 优选是含有至多 50-60wt% 乙烯基聚合物固体, 最优选 10-45wt% 聚合物固体, 和更优选约 20wt% 乙烯基聚合物固体的聚合

物多元醇。象第一种多元醇组分一样，第二种多元醇组分可包括两种或多种独立多元醇的共混物。第二种多元醇组分包括在总的多元醇组分中羟基数在 160-800 范围内和官能度为 3.0-6.0 的所有多元醇。

第一种和第二种多元醇组分可以掺混在一起以形成单一多元醇组分，或实际上通过如延迟共引发等方法来一起制备。例如，当使用碱催化法时，让丙二醇和甘油引发剂的共混物进行丙氧基化到中到高分子量，然后加入其它甘油，进行进一步的烷氧基化。因为由碱催化的烷氧基化基本上是非优先的，生产的双组成多元醇在由 GPC 分析后，显示多元醇种类分布与通过掺混单独制备的第一种多元醇和第二种多元醇获得的那些相似。这种多元醇的高分子量级分 ($\geq 3000\text{Da}$) 构成这里所要求的第一种多元醇组分，而官能度为 3.0-6.0 的低分子量组分构成第二种多元醇组分。

在一步法中，第一种和第二种多元醇在与异氰酸酯反应之前一起共混或作为单独物流使用。以总多元醇为基准计，第二种多元醇组分以约 1wt% - 约 40wt%，更优选 3wt% - 30wt%，和最优选约 5wt% - 约 20wt% 的范围存在。

除了第一种多元醇组分和第二种多元醇组分以外，反应混合物一般含有其它异氰酸酯反应活性物质。它们包括增链剂、交联剂、泡孔改性剂、非乙烯基聚合物颗粒等。

增链剂是分子量在 300Da 以下和当量重量在 70Da 以下的异氰酸酯反应活性分子。羟基官能化增链剂的实例包括乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、双丙甘醇、三丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、四-[羟烷基]亚烷基二胺如 N, N, N', N'-四[2-羟乙基或 2-羟丙基]乙二胺、二乙醇胺、三乙醇胺等。氨基官能化增链剂是不优选的，因为它们将脲基引入到泡沫中，这会减少回复率，并通常增加了硬度。氨基官能化增链剂的实例是 1,2-乙二胺、丙二胺、1,6-二氨基己烷等。芳族胺，尤其位阻二胺如各种乙基甲苯二胺，烷基取代的亚甲基二苯胺等是可使用的，以及电子减活化胺如亚甲基双(邻氯苯胺)。混合羟基胺如单乙醇胺和单丙醇胺也可使用。反应官能度高于 2 的增链剂一般被称为“交联剂”，而不是“增链剂”。该术语并非不同。在本申请中，二官能化反应物质被认为是增链剂，而三和三以上官能化物质(全是低分子量)被认为是交联剂。伯胺基被认为是用于这些目的的单官能

化基团。

该组合物一般还包括促进羟基和异氰酸酯基之间反应以形成脲烷键的催化剂，这里称为“聚氨酯催化剂”。普通催化剂一般包括锡化合物和有机金属化合物。这些催化剂是众所周知的，包括二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二乙基锡、辛酸锡等，乙酰丙酮酸镍（延迟作用催化剂）等。铋化合物是特定的活性催化剂。

叔胺也是有用的催化剂。除了催化成脲烷反应以外，叔胺催化剂还催化水与异氰酸酯的反应，即在水发泡体系中的“发泡”反应。叔胺催化剂的实例包括三亚乙基二胺和二亚乙基三胺。

可发泡的组合物一般是内在稳定的，因此不需要泡沫稳定表面活性剂。然而，开孔表面活性剂适合在这里使用，并且许多其它表面活性剂是可以得到的，并在本技术领域是众所周知的。通常使用硅氧烷表面活性剂，尤其聚氧化亚烷基硅氧烷共聚物表面活性剂。当使用一种时，优选表面活性剂是可从 Witco 得到的 L-3802 表面活性剂。

其它成分包括颜料、填料、流变控制添加剂、染料、增塑剂、有机（挥发性）发泡剂和对聚氨酯技术领域来说众所周知的其它添加剂。可以参考 Frisch, Saunders and, POLYURETHANES: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, Wiley Interscience, 和 THE POLYURETHANES HANDBOOK, Gunter Oertel, Ed., Springer Verlag.

异氰酸酯组分可以是通常使用的任何异氰酸酯，包括改性异氰酸酯，以及不优选的异氰酸酯官能化预聚物和准预聚物。适合的异氰酸酯列举在美国专利 5,216,041 中。优选的异氰酸酯是芳族二和多异氰酸酯和它们的脲-、uretonimine(脲酮亚胺)-、碳化二亚胺-、uretdione(脲二酮)-、脲基甲酸酯-、脲烷-、缩二脲-、和异氰脲酸酯-改性的类似物。优选使用的是 2,2'-、2,4'-和 4,4'-亚甲基二苯二异氰酸酯(MDI)和它们的混合物，以及聚亚苯基聚亚甲基多异氰酸酯(聚合MDI)，它一般由MDI的两个、三个、四个和四个以上的环类似物组成。在改性的异氰酸酯中，脲烷-和碳化二亚胺-改性MDI是优选的。可以使用脂族异氰酸酯，但不是优选的，这是由于它们的反应速度一般较低。也可使用可商购的异氰酸酯如 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯和它们的混合物，尤其 80:20 和 65:35 混合物，但不是优选的。

当异氰酸酯以预聚物或准预聚物的形式使用时，异氰酸酯（过量）

与全部或部分异氰酸酯反应活性物质（不包括水）仅仅通过加热或借助聚氨酯催化剂来进行反应。

将多元醇、增链剂、添加剂、异氰酸酯等一起混合，并一般引入到开放或封闭的模具中。该混合完全在混合头中进行，即使用多物流、
5 高压混合头，或者异氰酸酯反应活性组分和异氰酸酯组分可被单独掺混到分别的 A(iso) 和 B(resin) 部分中，并在混合头中混合。水一般作为反应发泡剂被包括在内，例如相对于成分的总重量，为约 0.1wt % 或 0.1wt % 以下到约 2wt % 或 2wt % 以上的量。优选的是，水以约 0.1wt % - 约 2wt %，更优选 0.2wt % - 约 1.5wt % 的量使用。泡沫密
10 度优选是在 270Kg/m^3 - 约 30Kg/m^3 ，更优选 200Kg/m^3 - 50Kg/m^3 的范围内，和最优选约 65Kg/m^3 。

泡沫具有用于在能量吸收应用范围内的压缩强度，即约 50kPa - 约 2000kPa，优选 50kPa - 1500kPa，和更优选约 70kPa - 1000kPa。

泡沫的效率和回复率是影响泡沫性能的关键因素。因素如压缩强
15 度、调节能量、压缩率等根据 ASTM D-1621 "Standard Test Method For Compressive properties of Rigid Cellular Plastics" 的泡沫性能的测量方法来测量或计算。试验方法采用具有 100kN 测力传感器的 Instron Model 55R 112S。十字头速度是 2.54mm/min 每 25.4mm 的样品厚度。样品是标称 $101.6\text{mm} \times 101.6\text{mm} \times 25.4\text{mm}$ 。全部样品长度
20 和宽度尺寸可使用 Mitutoyo Digimatic™ 测径规测量三个有效数字，而厚度测量使用 Mitutoyo Digimatic™ Indicator 型号 IDF-150E 来进行。全部样品在测试前在标准实验室条件下在 23℃ 和 50% 相对湿度下至少调湿 40 小时。Instron 测试仪在挠曲的过程中不断收集力或负载数据，从而收集到与力 (N) 对应的挠曲度 (mm)。

25 压缩强度 (kPa) 由力除以样品横断面积来计算。压缩率 (%) 由挠曲度除以初始样品厚度再乘以 100 来计算。样品压缩持续到 80% 或直达到仪器的负载极限为止。报道压缩强度的参考值是 40% 压缩率。回复率 R (%) 是在压缩到 80% 后 5 分钟时测量的样品厚度除以初始样品厚度再乘以 100 来计算。

30 本发明的能量调节泡沫具有超过 80% 的百分回复率，同时具有高于 70% 的效率。因此，回复率和效率的总和（二者以按前面定义的百分数表示）高于 150，而回复率最低是 80。优选的是，回复率最低是

90, 并且效率和回复率的总和高于 170, 更优选接近 180 或 180 以上。

本发明可固化的泡沫组合物能以多种方式使用。例如汽车的侧垫可通过将可发泡的组合物引入到封套、管等中来制备, 随后用螺栓将它固定到车门内部。更经常的是, 可发泡的组合物被现场倾倒在适合接受它的门腔中。部件或组件如头靠、臂靠等可以通过用适合的装饰包覆材料如皮革状乙烯基聚合物、机织织物(即尼龙、聚丙烯、聚酯等), 或皮革给模具加衬里, 并将发泡用料倾倒入去(注入)和让它发泡来制备。另外, 可以将可发泡组合物引入到模具中并固化, 然后用装饰材料包覆, 接着脱模。该能量调节泡沫一般适合用于乘坐者预计在常规使用(即车辆装载的进和出口)中或在撞车的情况下会接触的任何制造组件。非限制性实例是仪表板、遮阳板、臂靠、门柱、头靠、中心控制台、膝垫、顶板等。

以上大概描述了本发明, 通过参照这里提供的某些具体实施例可以进一步理解本发明, 这些实施例仅用于说明的目的, 而不是用来限制, 除非另有规定。

实施例 1-5, 对比实施例 C1 和 C2

刚性、能量吸收泡沫通过在高压混合头中或用高速旋转搅拌器将各反应成分混合在一起, 然后将整个混合物流引入到模具中, 并让该混合物发泡来制备。随后彻底固化, 如前述那样, 从泡沫的中心切取试验板块, 并对能量吸收特性进行测试。

在下面的实施例中, 多元醇 A 是可从 Lyondell Chemical Co. 以 Flexure™ 3000 聚合物多元醇购得的具有 20wt% 聚氧化乙烯端部的 43% 固体、KOH 催化、甘油引发的多元醇。聚合物固体是就地聚合的 63:67 苯乙烯/聚丙烯腈。多元醇 A, 即羟基数为 35.7 的基础多元醇是本发明的高分子量多元醇。

多元醇 B 是含有约 21% 的就地聚合的乙烯基聚合物固体和具有 245 的羟基数的聚合物多元醇。多元醇 B 可从 Lyondell Chemical Co. 以 Flexure™ 1000 聚合物多元醇购得。

多元醇 C 是含有 21wt% 的分散在用氧化乙烯封端的甘油引发的聚氧化丙烯三醇中的丙烯腈聚合物和羟基数为 28 的聚合物多元醇。

配方和试验结果在下面的表 1 中提供。

实施例	1	2	3	4	5	C1	C2
多元醇 A	90	90	80	80	60	—	—
多元醇 B	10	10	20	20	40	—	—
多元醇 C	—	—	—	—	—	100	100
乙二醇	—	—	—	—	—	7.0	7.0
二月桂酸二丁基锡	—	—	—	—	—	0.02	0.02
三亚乙基二胺	—	—	—	—	—	0.20	0.02
A-107	0.60	0.60	0.60	0.55	0.55	—	—
水	1.50	1.25	1.25	0.57	0.39	3.0	3.0
聚合 MDI (31.3-31.5% FNCO)	33.23	29.43	34.91	24.58	32.80	85.24	85.24
总固体%	28.2	29.1	26.4	28.7	24.03	10.8	10.8
型芯密度 (kg/m ³)	66.6	76.2	71.6	149.4	186.9	89.1	88.4
压缩强度 (kPa)	77.9	84.8	119.3	295.1	1055	288.2	301.3
调节能量(J)	6.7	7.0	9.2	23.7	48.9	26.1	27.5
效率 E (%)	83.4	81.4	85.6	75.6	79.4	84.3	84.4
回复率 R (%)	96.4	97.2	90.9	97.2	85.0	67.6	69.6
E+R	180	179	177	173	164	152	154

在表 1 中的结果显示, 本发明的能量调节泡沫在宽范围内的密度内表现了优异的能量吸收效率和回复率。对比实施例 C1 和 C2 模仿美国专利 4,212,954 的实施例 2、3 和 4。结果显示作为密度的函数, 后两种泡沫能够吸收大量的能量。然而, 吸收能量和效率是以牺牲回复率为代价的, 它们的回复率低于 70%。因为这种泡沫在它们的第一次冲击之后表现明显的压痕, 该泡沫不适合于可见的汽车组件, 并且在以后严重的冲击中无法用以设计的能量吸收能力来保护乘坐者。E + R 的总和平均 153, 但回复率又是不充分的。

本发明的泡沫全都表现了高于85%的回复率，其中回复率超过90%是通常的。同时，仍保持高效率。在各例中E+R的总和高于160，同时保持高于80%的回复率。大多数泡沫具有高于170的E+R值。

5 本发明可用满足必需成分要求的那些成分的任何个别结合来实施，排除其它成分，是否被命名或未命名的、和是否是所需这些成分组的任选或个别实例。必需成分是异氰酸酯、第一种多元醇组分、第二种多元醇组分，和15wt%或15wt%以上的总分散聚合物固体含量。如果需要，本发明例如可以不用增链剂、交联剂和其它多元醇来实施。

10 术语“效率/回复率因子”指按照这里测量和以百分数表示的效率/回复率因子的总和。效率/回复率因子以不用百分数符号的数字表示。术语“总乙烯基固体”和类似的术语是指作为这里所用聚合物多元醇的分散相存在的全部乙烯基聚合物颗粒的重量百分数，相对于可固化组合物的总重量，或相对于由该组合物生产的泡沫的总重量，二者基本上是相同的。关于预聚物和准预聚物的术语“异氰酸酯终端”
15 是指化学计量过量的二或多异氰酸酯与分子量高于300Da的二或二以上官能度聚醚多元醇或含有超过10wt%的更高分子量多元醇的该多元醇的反应产物。例如，定义清楚和低分子量的脲烷改性的MDI不是预聚物或准预聚物，因为那些术语可被本技术领域技术人员看明白。

20 在充分描述本发明之后，本领域的普通技术人员可以看出，在不背离本文所述的本发明宗旨和范围的情况下，能够作出许多变化和修改。