

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 18/48
C08G 65/26

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98802150.1

[43]公开日 2000 年 3 月 1 日

[11]公开号 CN 1246128A

[22]申请日 1998.1.12 [21]申请号 98802150.1
[30]优先权
[32]1997.1.30 [33]EP [31]97101408.9
[86]国际申请 PCT/EP98/00128 1998.1.12
[87]国际公布 WO98/33833 英 1998.8.6
[85]进入国家阶段日期 1999.7.29
[71]申请人 亨茨曼 ICI 化学品有限公司
地址 美国德拉华州
[72]发明人 A·帕芳德赖 P·G·H·J·查凡永
D·R·L·拉梅尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 魏金玺 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 新颖多元醇及其在制备聚氨基甲酸酯中的用途

[57]摘要

叙述了包含氧化丁烯基团的多元醇,及其预聚物及制备其软聚氨基甲酸酯泡沫塑料的方法。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种聚醚多元醇，其具有当量 500 至 10000、平均标称羟基官能度 2~8 及每聚合物链具有 AOR 嵌段与 EOR 嵌段，其中 AOR 嵌段含有 BOR 及任选的 POR，以及以 AOR 嵌段与 EOR 嵌段的重量计算，
 - 5 AOR 嵌段的量为 70~95%（重量），及 EOR 嵌段的量为 5~30%（重量），及其中 EOR 嵌段在聚合物链的末端。
 2. 根据权利要求 1 的多元醇，其中当量为 500~8000 及标称官能度为 3~6。
 3. 根据权利要求 2 的多元醇，其中当量为 750~5000 及标称官能度为 3~4。
 4. 根据权利要求 1 至 3 的多元醇，其中 AOR 嵌段的量为 75~90%（重量）及 EOR 嵌段的量为 10~25%（重量）。
 5. 根据权利要求 1 至 4 中多元醇，其中 AOR 嵌段含有 0~95%（重量）的 POR。
 - 15 6. 根据权利要求 1 至 5 的多元醇，其中 AOR 嵌段含有 20~80%（重量）的 POR。
 7. 根据权利要求 1 至 6 的多元醇，其中氧化丁烯至少 50%（重量）衍生自 1,2-环氧丁烷。
 8. 根据权利要求 1 至 7 的多元醇，其中氧化丁烯衍生自 1,2-环氧丁烷。
 - 20 9. 一种制备根据权利要求 1~8 的聚醚多元醇的方法，其包括：使具有对烯化氧有反应性的 2 至 8 个氢原子的化合物与 BO 和任选与 PO 反应，以及使如此获得的产物与 EO 反应，其中，BO 的种类、BO、任选的 PO、及 EO 的量为，使得当量、AOR 与 EOR 嵌段的量、在 AOR 嵌段中 POR 的量及 BOR 的种类的范围如权利要求 1 至 8 中的。
 - 25 10. 根据权利要求 1 至 8 的多元醇的应用，是用于制备聚氨基甲酸酯泡沫塑料。
 11. 一种制备软聚氨基甲酸酯泡沫塑料的方法，其包括：使聚异氰酸酯与包含根据权利要求 1 至 8 的多元醇的对异氰酸酯具有反应性的组合物反应，并使用发泡剂，所说的多元醇的量为至少 10%（重量）。
 - 30 12. 根据权利要求 11 的方法，其中该量为至少 25%（重量）。

13. 根据权利要求 11 至 12 的方法, 其中该发泡剂为水或与选自 CO_2 、空气及 N_2 的惰性气体在一起的水。

5 14. 根据权利要求 11 至 13 的方法, 其中水的量为 2 至 20 重量份, 以每 100 重量份的具有当量 500 或更多的对异氰酸酯具有反应性的化合物计。

15. 异氰酸酯封端的预聚物, 其是通过使过量的聚异氰酸酯与包含根据权利要求 1 至 8 的多元醇的多元醇组合物反应而获得者, 所说的多元醇的量至少为 10 % (重量)。

16. 根据权利要求 15 的预聚物, 其中该量为至少 25 % (重量)。

10 17. 可根据权利要求 9 的方法获得的多元醇。

18. 包含根据权利要求 1 至 8 的多元醇的多元醇混合物。

说明书

新颖多元醇及其在制备聚氨基甲酸酯中的用途

5 本发明涉及新颖多元醇，其制法及此种多元醇在制备聚氨基甲酸酯中的用途。

通过使聚异氰酸酯与多元醇反应制备聚氨基甲酸酯材料。在所使用的多元醇中，为具有较高分子量如 2000 ~ 6000 的聚醚多元醇。此种聚醚多元醇通常为聚氧化亚丙基多元醇及可以是嵌段共聚物或无规共聚物或其组合的聚氧化亚丙基聚氧化亚乙基共聚物多元醇。广泛使用的聚醚多元醇的种类为具有分子量 3000 ~ 6000、标称羟基官能度为 3、聚氧丙烯及聚氧乙烯嵌段的多元醇；其中聚氧乙烯嵌段是在聚合物的三个尾端，并且占聚合物的重量的 5 ~ 20 %（重量）；参见，例如，ICI 聚氨基甲酸酯手册（ICI Polyurethanes Book），G. Woods 著，1987 年，J. Wiley and sons 出版，ISBN 0471914266，第 35 ~ 41 页。

15 已使用此种多元醇制造聚氨基甲酸酯材料，特别是良好品质的弹性体与软泡沫塑料。然而需要进一步改性。特别是，尚需改善此种材料诸如对水解的稳定性以及弹性与压缩形变性。

20 EP - 344540 提示一种聚环氧丙烷多元醇与聚环氧丁烷多元醇的共混物，其可为与环氧乙烷、环氧丙烷及环氧戊烷的共聚物。该共混物用于制造使用在密封剂及涂料组合物的预聚物。共聚物可为无规或嵌段，共单体的量可高至 60 %（重量）。

US 4,701,520 揭示聚环氧丁烷的制备。

25 US 4,465,663 揭示具有分子量为至少 1200 及氧乙烯含量为 45 ~ 85 %（重量）的聚氧化丁烯 - 聚氧乙烯嵌段共聚物的水凝胶。其用于局部施用的化妆品和药品组合物。

30 WO 95/16721 一种非硅酮聚醚表面活性剂在制备聚氨基甲酸酯、聚异三聚氰酸酯与聚脲泡沫塑料的用途。在广义上揭示了可使用表面活性剂制备弹性体、硬泡沫塑料或软泡沫塑料。更准确地说，曾揭示表面活性剂作为聚异氰酸酯与其他配方成分的相容剂，及作为绝缘与硬泡沫塑料中的定泡剂。在实例中制造了聚异三聚氰酸酯硬泡沫塑料。非硅酮聚醚表面活性剂为基本上不包含氧丙烯单元、包含 10-90 %（重量）氧乙

烯单元及 10~90 %（重量）具有至少 4 个碳（如：环氧丁烷）的氧化烯单元

的聚合物。最佳的氧乙烯/氧化丁烯的比为 1.5 : 2 至 2.0 : 1.5 (重量/重量, w/w)。表面活性剂可为封端或未封端, 可具有 2~8 的官能度, 其用量为每 100 重量份包含活性氢的化合物 0.25~20 重量份。在实例中已使用的表面活性剂不变地具有标称官能度 1 或 2。

- 5 GB 1063278 揭示一种使用包含 10~50 及优选为 35~50 % (重量) 氧乙烯单元的环氧乙烷与 1,2 -、2,3 -、或 1,1 - 二甲基环氧乙烷的共聚物制备弹性体的方法。所使用的共聚物为无规共聚物。

EP 383544 揭示包含氧化异丁烯与单取代或未经取代的烯化氧的聚醚多元醇的用途。仅环氧丙烷封端的共聚物被使用。

- 10 US 4301110 揭示聚(氧化丁烯氧乙烯)二醇类在制备改良热畸变与撕裂性质的反应注塑弹性体的应用。所使用的二醇类具有无规氧化丁烯/氧乙烯嵌段。

JP 57000118 揭示环氧乙烷与另一种烯化氧(如: 环氧丁烷)的共聚物在制备硬聚氨酯甲酸酯泡沫塑料的应用。该共聚物具有低当量。

- 15 WO 92/06846 揭示一种作为涂覆材料的包含氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯聚合物的可固化液体树脂组合物。其中包括该聚合物自包含环氧乙烷及 1,2 - 环氧丁烷的多元醇制得。这样已使用共聚合的二醇作为此种多元醇。

- 20 美国石油化学学会 (Journal of the American Oil Chem. Soc.) 第 72 卷 No. 1 (1995) 第 89 - 95 页记载了非离子表面活性剂, 如: 具有官能度为 2 的环氧丁烷/环氧乙烷嵌段共聚物。

- 25 共同未决的专利申请 EP - 781791 揭示自环氧丁烷制得的聚醚多元醇在制备弹性体、密封剂及粘合剂的应用。根据该记载, 可使用自环氧丁烷所制得的广范围的多元醇。在实例中, 其似乎有使用具有官能度为 2 及中等量的环氧乙烷的多元醇、或具有官能度为 3 及少量的环氧乙烷的多元醇的倾向; 所使用的多元醇总是具有环氧丁烷与环氧乙烷的混合物的中间嵌段。多元醇在起始剂与环氧丁烷之间应具有氧丙烯嵌段。

下文中将使用以下缩写:

EO	表示	环氧乙烷
EOR	表示	氧乙烯基团
PO	表示	1,2 - 环氧丙烷

POR	表示	1,2 - 氧丙烯基团
BO	表示	除了 1,4 - 环氧丁烷之外的环氧丁烷
BOR	表示	除了 1,4 - 氧化丁烯基团之外的氧化丁烯基团
1,2 - BO	表示	1,2 - 环氧丁烷
2,3 - BP	表示	2,3 - 环氧丁烷
ios - BO	表示	1,1 - 二甲基环氧乙烷
AO	表示	具有 3 或更多个碳原子且优选为 3 或 4 个碳原子的烯化氧
AOR	表示	具有 3 或更多碳原子且优选为 3 或 4 个碳原子的氧化烯基

令人讶异的是，我们发现含有 BOR 的新颖多元醇的使用能改善软聚氨酯甲酸酯泡沫塑料的抗水解性及其弹性及压缩形变性。除此之外，此种多元醇的不饱和程度较具有 POR 但非 BOR 的多元醇低。

5 因此本发明涉及具有当量 500 ~ 10000、平均标称羟基官能度 2 ~ 8 及每一聚合物链具有 AOR 嵌段及 EOR 嵌段的聚醚多元醇，其中 AOR 嵌段含有 BOR 及任选 POR，且 AOR 嵌段的量为 70 ~ 95 %（重量）及 EOR 嵌段的量为 5 ~ 30 %（重量），二者均以 AOR 嵌段及 EOR 嵌段的重量为准计算的，并且其中 EOR 嵌段是在聚合物链的终端。

10 本发明进一步涉及制备此种聚醚多元醇的方法，该方法包括：使具有 2 至 8 个氢原子（其对烯化氧具有反应性）的化合物（下文称为“起始剂”）与 BO 及任选的 PO 反应，及使如此所得的产物与 EO 反应，其中 BO、任选的 PO、及 EO 的量为使得就 AOR 与 EOR 嵌段的当量和量而论符合上述的范围。

15 在本申请文中，下列词语具有下列意义：

1) 异氰酸酯指数或 NCO 指数或指数：

以百分比表示 NCO - 基对配方中存在的对异氰酸酯具有反应性的氢原子的比：

$$20 \quad \frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{活性氢}]} \quad (\%)$$

换言之，NCO - 指数表示配方中实际上所使用的异氰酸酯相对于理论上用于与配方中所用的对异氰酸酯具有反应性的氢的量进行反应所需要的异氰酸酯的量的百分比。

应当注意到，从与异氰酸酯成份及对异氰酸酯具有反应性的成份有关的实际发泡方法的观点，来考虑本文所使用的异氰酸酯指数。在制造半预聚物或其他改性聚异氰酸酯的预步骤中所消耗的任何异氰酸酯基，或与异氰酸酯反应以制造改性多元醇或多胺的任何活性氢，均未列入异氰酸酯指数的计算中。只有在实际发泡阶段存在的游离异氰酸酯基及游离的对异氰酸酯具有反应性的氢（包括水的氢），才列入考虑。

2) 本文为了计算异氰酸酯指数所使用的“对异氰酸酯具有反应性的氢原子”的术语表达，是指在以多元醇、多胺和/或水的形式存在于反应性组合物中的全部羟基及胺的氢原子；此意谓，为了计算在实际发泡方法中的异氰酸酯指数，一个羟基是被认为包含一个反应性氢，及一个水分子是被认为包含两个活性氢。

3) 反应系统：成分的组合，其中聚异氰酸酯成分是保持在与对聚异氰酸酯具有反应性的组分分开的容器中。

4) 本文所使用的术语表达“聚氨基甲酸酯泡沫塑料”一般是指如通过使聚异氰酸酯与含有对异氰酸酯具反应性的氢的化合物反应、使用发泡剂所得的微孔产物，及特别包括以水作为反应性发泡剂所得的微孔产物（包括水与异氰酸酯基团反应生成脰键与二氧化碳并产生聚脰-氨基甲酸酯泡沫塑料）。

5) 本文所使用的“平均标称羟基官能度”术语是指多元醇组合物的数均官能度（每一分子的羟基数目），假设此为在其制备中所使用的起始剂的数均官能度（每个分子活性氢原子的数目），虽然实际上，因为某些终端不饱和现象故而通常较小一些。术语“当量”指分子中对应于每一个对异氰酸酯具有反应性的氢原子的分子量。

6) “平均”的这个词是指数目平均。

按照本发明的多元醇的当量优选为 500 ~ 8000，及更佳为 750 ~ 5000；标称官能度优选为 3 ~ 6，及更佳为 3 ~ 4。AOR 嵌段中的 POR 量可为 0 ~ 95 %（重量），及优选为 20 ~ 80 %（重量）。以 AOR 及 EOR 嵌段的总重量计算，AOR 与 EOR 嵌段的量优选各为 75 ~ 92 与 8 ~ 25 %（重量）。

在本领域中周知，聚醚多元醇一般是通过使能够与烯化氧反应的具有至少 2 个氢原子的起始剂与此种烯化氧反应制得。在仅使用一种烯化氧时，则形成均聚物。当使用二种或更多种烯化氧时，则形成共聚物。此种共聚物可为嵌段共聚物或无规共聚物或其组合。当使不同的烯化氧以连续次序反应时，则获得嵌段共聚物。当使用不同的烯化氧混合物时，则形成无规共聚物。聚合是自所有键合在起始剂的活性氢发生。因此，最终的聚醚多元醇的聚合物尾的数目与键合在起始剂的反应性氢的原来数目相一致。一般此种聚醚多元醇是通过填装所需量的起始剂及任选填加增强烷氧基化的催化剂至容器中而制得。然后如上述以混合形式或以接续次序或其组合添加 烯化氧，并使其反应。一般在惰性气体氛围下、压力 1 ~ 5 巴（绝对压力）及温度 50 ~ 130 °C 下进行反应。所使用的烯化氧的量将视所需的分子量而定。工艺操作的持续时间视其他工艺操作条件如热交换、所希望的分子量及所使用的烯化氧种类而定；一般，反应时间自数小时至数天不等。

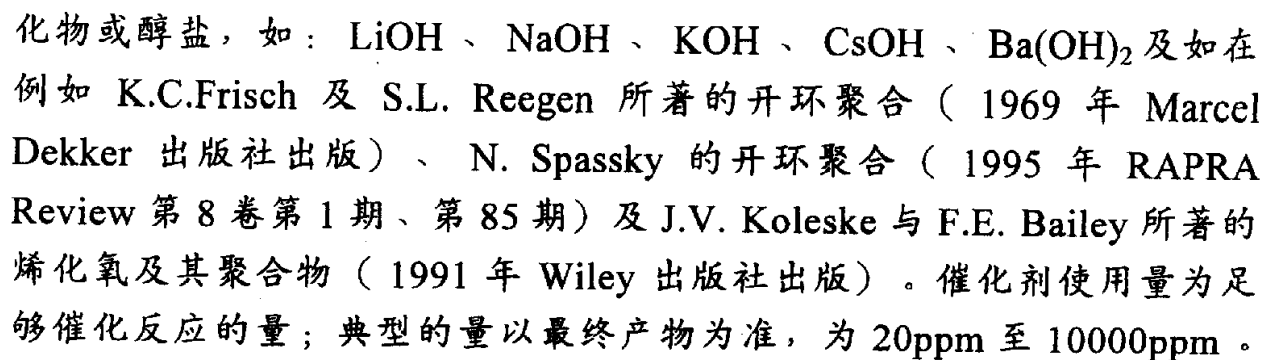
制备按照本发明的多元醇的方法与上述的一般方法没有实质上的不同。BO 反应性倾向于较 PO 为小，因此反应时间可稍长些。若使用 PO 形成 AOR 嵌段，则其可以与 BO 的混合物或任何接续次序或其组合的形式进行。

BO 与 PO 的添加次序优选为使得所获得的多元醇在起始剂与 BOR 之间不具有 POR 嵌段，其 POR 嵌段组成最终多元醇中全部氧化烯基重量的 20 %（重量）以上。最佳为，起始剂与烯化氧的反应从 BO 与 PO 的混合物开始，接着与 EO 进行反应。

可使用的起始剂为在本领域中已知者，如：水、丁二醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、而缩三乙二醇、二丙二醇、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、苯基二胺、二苯基甲烷二胺、1,2 乙二胺、环己烷二胺、环己烷二甲醇、间苯二酚、双酚 A、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6 - 己三醇、季戊四醇、山梨糖醇及蔗糖。亦可使用起始剂混合物。

可使用 1,2 - 环氧丁烷、2,3 - 环氧丁烷、1,1 - 二甲基环氧乙烷或其混合物作为 BO。优选使用的 BO 为包含至少 50 %（重量）的 1,2 - BO 及最佳为 1,2 - BO。

可使用的催化剂为本领域中已知增强烷氧基化者，如：碱金属氢氧



本发明进一步涉及按照本发明的聚醚多元醇在制备软聚氨基甲酸酯泡沫塑料的应用，其制备方法包括：使聚异氰酸酯与按照本发明的多元醇反应及使用发泡剂。

本领域中周知制备软聚氨酯甲酸酯泡沫塑料的方法。此等方法包括聚异氰酸酯及具有较高分子量的多元醇的反应以及发泡剂的使用, 任选使用催化剂、扩链剂、交联剂和/或添加剂。可使用此等方法以制备自由发泡泡沫塑料、厚块状泡沫塑料、及在密闭模具中的泡沫塑料。可按照所谓的一步法、半预聚物法或预聚物方法, 进行该方法。按照一步法, 将具有较高分子量(即, 当量 500 ~ 10000)的所有多元醇与聚异氰酸酯混合及使其在发泡剂的存在下反应。根据半预聚物方法, 在泡沫形成之前, 使部分的此多元醇与全部的或部分的聚异氰酸酯预反应, 而按照预聚物方法, 在泡沫形成之前, 使全部的此多元醇与全部的或部分的聚异氰酸酯预反应。

将聚异氰酸酯、对异氰酸酯具有反应性的成份、发泡剂及添加剂混合使其反应及发泡，以制备软泡沫塑料。可预混合对异氰酸酯具有反应性的成份、发泡剂及添加剂。在指数 40 ~ 120，优选为 50 ~ 110 下进行形成发泡反应。

只要至少 10 % (重量) 及优选至少 25 % (重量) 的习用的具有较高当量的多元醇被根据本发明的多元醇取代, 即可按照这些已知的方法进行如本发明的制造软聚氨基甲酸酯泡沫塑料的方法。因此, 本发明涉及通过使聚异氰酸酯与包含其量至少为 10 % (重量) (以组合物为准) 的按照本发明的多元醇的对异氰酸酯具有反应性的组合物反应并使用发泡剂而制备软聚氨基甲酸酯泡沫塑料的方法。

可使用的聚异氰酸酯可选自脂族、环脂族、及芳脂族聚异氰酸酯，尤其是二异氰酸酯如：六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、以及间与

对四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯，以及特别是芳族聚异氰酸酯如：甲苯二异氰酸酯（TDI）、亚苯基二异氰酸酯、及最佳为 MDI 可选自纯 4,4'-MDI、4,4'-MDI 与 2,4'-MDI 及低于 10 %（重量）2,2'-MDI 的异构混合物、异氰酸酯官能基为 2 以上的粗及聚合 MDI、及含有
 5 碳化二亚胺、脲亚胺（uretonimine）、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、脲基甲酸酯、脲或缩二脲基的其改性变体。最佳的任选包含具有异氰酸酯官能度为 3 或更多的同系物的二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）为纯 4,4'-MDI、与任选含有多至 50 %（重量）聚合 MDI 及脲亚胺的 2,4'-MDI 和/或具有 NCO 含量为至少 25 %（重量）的碳化二亚胺改性的 MDI
 10 及通过使过量 MDI 与低分子量多元醇（MW 少于 1000）反应所得的及具有 NCO 含量至少 25 %（重量）的氨基甲酸酯改性的 MDI 的异构混合物。若有需要，可使用具有多至 25 %（重量）的上述其他聚异氰酸酯的 MDI 混合物。

聚异氰酸酯可含有以常用的方式，例如：通过添加少量的异佛尔酮二胺至聚异氰酸酯中制备的分散的脲颗粒和/或氨基甲酸酯颗粒。
 15

用于制备软泡沫塑料的高分子量多元醇可选自聚酯、聚酯酰胺、聚硫醚、聚碳酸酯、聚缩醛、聚烯烃、聚硅氧烷及，尤其是，聚醚。可使用的聚醚多元醇包括通过使环氧乙烷和/或环氧丙烷，在需要时在多官能基起始剂的存在下，聚合而获得的产物。适合的起始剂化合物含有多
 20 个活性氢原子及包括水、丁二醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、二缩三乙二醇、二丙二醇、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、苯基二胺、二苯基甲烷二胺、1,2-乙二胺、环己烷二胺、环己烷二甲醇、间苯二酚、双酚 A、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、季戊四醇、山梨糖醇及蔗糖。可使用起始剂的混合物。尤其有用的聚醚多元醇包括聚氧丙烯二醇及三醇及通过，如现有技术完整记载的，同时或接续将环氧乙烷与环氧丙烷加成至二或三官能基起始剂而获得的聚（氧乙烯-氧丙烯）二醇及三醇。可述及具有氧乙烯含量为 10 至 80 % 的无规共聚物、具有氧乙烯含量至多 25 % 的嵌段共聚物、及具有氧乙烯含量至多 50 % 的无规/嵌段共聚物，以氧化烯单元的总重量为准计，特别是那些在聚合物链的末端具有至少部份氧乙烯基团者。该二
 25 醇及三醇的混合物特别有用。可使用的聚酯多元醇包括下述物料的以羟基为终端的反应产物，即多元醇如：乙二醇、丙二醇、二甘醇、1,4-
 30

丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇或聚醚多元醇或上述多元醇的混合物，及多羧酸，尤其是二羧酸或其形成酯的衍生物，例如：琥珀酸、戊二酸和己二酸或其二甲酯、癸二酸、邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、或对苯二甲酸二甲酯或其混合物。亦可使用通过使内酯例如：己内酯，连同多元醇一起聚合、或使羟基羧酸如羟基己酸的聚合而获得的聚酯。可通过在聚酯化混合物中包含氨基醇如乙醇胺而获得聚酯酰胺。可使用的聚硫醚多元醇包括通过将硫代二醇单独或与其他二醇、烯化氧、二羧酸、甲醛、氨基醇或氨基羧酸缩合而获得的产物。可使用的聚碳酸酯多元醇包括通过使二醇如1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二甘醇或四甘醇与碳酸二芳酯例如碳酸二苯酯或与光气反应所得的产物。

可使用的聚缩醛多元醇包括那些通过使二醇类如二甘醇、二缩三乙二醇或己二醇与甲醛反应所制得者。适合的聚缩醛亦可通过将环状缩醛聚合而制得。适合的聚烯烃多元醇包括以羟基为终端的丁二烯均聚物与共聚物，及适合的聚硅氧烷多元醇包括聚二甲基硅氧烷二醇及三醇。

高分子量多元醇的数均当量优选为500~8000，及最佳为750~5000，平均标称羟基官能度优选为2~6，及更佳为2~4。如前所述，所使用的高分子量多元醇的至少10%（重量）应为按照本发明的多元醇；优选此量为至少25%（重量）。在制备此种泡沫塑料中可任选使用的扩链剂与交联剂可选自含有2~8及优选为2~4个胺和/或羟基的胺与多元醇，如：乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二醇、二甘醇、二缩三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、具有当量小于500的聚乙二醇、甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、环己烷二胺、苯基二胺、二苯基甲烷二胺、烷基化二苯基甲烷二胺、及1,2-乙二胺。若使用扩链剂与交联剂，则其量为每100重量份高分子量多元醇，为多至25、优选为多至10重量份。发泡剂可选自物理发泡剂如：氟氯化物、氢氟氯化物、氢氟碳化物，但优选自化学发泡剂，尤其是在泡沫形成的条件下与聚异氰酸酯反应而导致CO₂释放者。最佳使用水作为发泡剂；若需要，可与水一起使用惰性气体如CO₂、空气或N₂。水量为，每100重量份的具有数均当量为500或更多的对异氰酸酯具有反应性的化合物，可为2~20、优选为2~15重量份。

其中可使用的辅助剂及添加剂为增强脲与氨基甲酸酯的形成的催化剂（如叔胺、咪唑及锡化合物）、表面活性剂、稳定剂、阻燃剂、填料及抗氧化剂。可在这些材料与聚异氰酸酯反应以制备泡沫塑料之前，将其与对异氰酸酯具有反应性的材料预先混合。

5 本发明进一步涉及通过使过量的聚异氰酸酯与含有至少 10 %（重量）及优选为至少 25 %（重量）的按照本发明的多元醇的多元醇组合物反应而获得的以异氰酸酯终端的预聚物。可使用那些前述者作为聚异氰酸酯及多元醇。预聚物的 NCO 含量范围可为 2 至 40 %（重量）。若使用 MDI 或聚合 MDI 作为聚异氰酸酯，则 NCO 含量优选为 5 ~ 30 %
10 （重量）。预聚物是通过组合及混合聚异氰酸酯及多元醇并使其在 60 ~ 100 °C 的温度下进行反应而制得的；可使用催化剂，但通常不必要。聚异氰酸酯与多元醇的相对量视所使用的聚异氰酸酯及多元醇的种类及所欲的 NCO 含量而定；对于本领域的技术人员而言，决定该相对量是例行的工作。

15 按照本发明的软泡沫塑料一般具有密度 15 ~ 80kg/m³，可用作为诸如家具座位、汽车座位及床垫的弹性垫层。

进一步通过下列实例说明本发明。

实例 1

20 将 2038g 甘油与 KOH 水溶液（439.4g/450g KOH/水）装至用氮气吹扫、加热至 120 °C 及干燥至水含量为 0.02 %（重量）的反应器中。将反应器冷却至 110 °C，及自真空开始在 70 分钟内添加 8110g 1,2 - 环氧丁烷。使批料反应 2 小时，同时维持温度在 110 °C。排放 8060g 多元醇（中间体 1）。自真空开始在 70 分钟内添加 8000g 1,2 - 环氧丁
25 烷至残留物中。使批料反应 4 1/2 小时，同时维持温度在 110 °C。然后排放 7744g 多元醇（中间体 2）。自真空开始在 70 分钟内在 110 °C 下添加 6240g 1,2 - 环氧丁烷至残留物中。使批料反应 7 1/2 小时，同时维持温度在 110 °C，及在 120 °C 真空汽提 2 小时。然后以 N₂ 将反应器加压至 2 巴（绝对压力），及在 45 分钟内在 120 °C 下添加 1571g 环氧
30 乙烷。使批料反应达 1 小时及真空汽提 1/2 小时，同时维持温度在 120 °C。然后将批料冷却至 85 °C，以己二酸水溶液（25.3g/250g 己二酸/水）中和，并在真空下 120 °C 脱水 4 1/2 小时；添加剂 1 %（重量）硅酸镁

至批料中，接着在 120 °C 下过滤 1 小时。将如此获得的多元醇（多元醇 1）冷却至周围条件。其物理性质示于表 1。

实例 2

5 将 3080g 在实例 1 中所得的中间体 2 加至用 N₂ 吹扫三次及加热至 110 °C 的反应器中。自真空开始在 1 小时内添加 5424g 1,2 - 环氧丁烷及使反应进行 6 1/2 小时，同时维持温度在 110 °C，接着在 120 °C 真空汽提 1 小时。

10 然后以 N₂ 将反应器加压至 2 巴（绝对压力），及在 60 分钟内在 120 °C 下添加 1509g 环氧乙烷。使批料反应 1 小时及真空汽提 1/2 小时，同时维持温度在 120 °C。然后将批料冷却至 85 °C，以己二酸水溶液（32g/250g 己二酸/水）中和，及在真空下 120 °C 脱水达 6 小时，接着在 120 °C 下过滤 1 小时。将如此获得的多元醇（多元醇 2）冷却至周围条件。其物理性质示于表 1。

15

实例 3

将 2945g 在实例 1 中所得的中间体 2 加至用 N₂ 吹扫三次并加热至 110 °C 的反应器中。自真空开始在 1 小时内添加 5185g 1,2 - 环氧丁烷并使反应进行 7 小时，同时维持温度在 110 °C，接着在 120 °C 真空汽提达 1 小时。

20 然后以 N₂ 将反应器加压至 2 巴（绝对压力），及在 90 分钟内在 120 °C 下添加 1970g 环氧乙烷。使批料反应 3 小时及真空汽提 1/2 小时，同时维持温度在 120 °C。然后将批料冷却至 85 °C，以己二酸水溶液（28g/250g 己二酸/水）中和，及在真空下 120 °C 脱水 6 小时，接着在 25 120 °C 下过滤 1 小时。将如此获得的多元醇（多元醇 3）冷却至周围条件。其物理性质示于表 1。

30

表 1

*为比较例，具有分子量 6000 的自甘油、环氧丙烷与环氧乙烷（均为头端（tipped））制得的市售多元醇。

性质	多元醇			
	1	2	3	4*
当量（GPC 分析）	2,300	2,000	2,100	2,000
OH 值，mg KOH/g （ASTM D4274）	24.4	27.8	26.4	28
不饱和程度，meg/g （ASTM D4661）	0.01	0.01	0.01	0.07
在 25 °C 的粘度，mPa.s （Brookfield）	4,030	2,260	2,470	1,170
以 BOR+EOR 总量为准的 EOR 总量(%W)(在装载时计算)	15	15	20	15
BOR 嵌段及 EOR 嵌段的存在 （在头端的 EOR）	是	是	是	否
酸值，mg KOH/g （ASTM D4462）	0.08	0.06	0.06	0.05
水含量，%（重量） （ASTM D4672）	0.04	0.01	0.01	0.03
Na 含量，ppm	<1	<1	<1	<1
K 含量，ppm	2	2.7	2.2	2

5 实例 4

通过使相对量为 75/25(w/w)的多元醇 1 至 4 与含有 10 %（重量）2,4'-异构体的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯反应，制得预聚物。在 50 °C 下预加热多元醇与聚异氰酸酯，并在 85 °C 进行反应 3.5 小时。

预聚物性质如下：

*为比较例

表 2

预聚物	1	2	3	4*
多元醇	1	2	3	4*
NCO - 含量, % w (ASTM D2572)	7.1	6.8	6.7	6.8
在 25 °C 的粘度, mPa.s (Brookfield)	4359	4300	5685	5500

注意到预聚物 1 至 3 的粘度类似于或低于预聚物 4，然而对多元醇而言并非如此（参见表 1）。

5

实例 5

在预聚物 2 与 4* 中，添加含有 20 %（重量）的 2,4'-异构体的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯，以制备 NCO 含量均为 12 %（重量）的预聚物 5 与 6*。

10 二种预聚物的粘度均为 1300mPas。

*为比较例

实例 6

15 在塑胶杯中在剧烈搅拌（3500rpm）6 秒钟下，通过将下列均预先调节至 45 °C 的聚异氰酸酯预聚物及聚异氰酸酯和多元醇组合物（表 3 中的量为重量份，pbw）混合，制得软聚氨基甲酸酯泡沫塑料。将混合物倒至直径 195mm 的圆筒形金属模具中，以制备自由起发的泡沫塑料及测量反应性。通过将混合物倒入在 45 °C 下加热的铝四方形模具（40 × 40 × 10cm）中，重复类似的发泡实验。在 6 分钟后，将泡沫塑料脱模，在室温下贮存 7 天，进行物理试验（表 4）。

20

表 3

泡沫塑料配方	1*	2	3*	4	5*	6
预聚物 4	85	-	-	-	-	-
预聚物 2	-	85	-	-	-	-
预聚物 6	-	-	81	-	-	-
预聚物 5	-	-	-	81	-	-
聚异氰酸酯 1	-	-	-	-	70	70
聚异氰酸酯 2	15	15	-	-	-	-
聚异氰酸酯 3	-	-	19	19	-	-
多元醇组合物						
多元醇 4	-	-	65	65	65	-
多元醇 2	-	-	-	-	-	65
多元醇 5	-	-	-	-	35	35
多元醇 6	-	-	-	-	20	20
多元醇 7	4	4	3	3	-	-
聚乙二醇; Mw = 600	-	-	-	-	4	4
三乙醇胺	-	-	3	3	-	-
水	3.6	3.6	3	3	4	4
D33LV	-	-	-	-	0.28	0.28
D8154	0.4	0.4	0.5	0.5	0.6	0.6
Al	0.01	0.01	0.05	0.05	0.05	0.05
DMEA	-	-	-	-	0.35	0.35
DMI	0.8	0.8	-	-	-	-
NCO 指数	59	59	87	87	92	92

聚异氰酸酯 1：具有 NCO 含量为 27.9 %（重量）的预聚物，其制备方法包括：使 61.6pbw 的含有 30 %（重量）2,4 - MDI 的 4,4' - MDI 与 13.4pbw 具有分子量为 4000 和氧乙烯含量为 75 %（重量）（无规）的甘油起始的聚氧乙烯聚氧化亚丙基多元醇（多元醇 5）反应，及添加 25pbw 具有 NCO 含量为 30.7 %（重量）及二异氰酸酯含量为 39 %（重量）的聚合 MDI（聚异氰酸酯 2）至此反应产物中。

聚异氰酸酯 2 : 上述聚合 MDI

聚异氰酸酯 3 : 重量比为 98:2 的聚异氰酸酯 2 与多元醇 5 (上述) 的反应产物。NCO 值为 30 % (重量)。

多元醇 5 : 上述的多元醇 5。

5 多元醇 6 : 具有 OH 值为 30mg KOH/g 及氧乙烯含量为 16 % (重量)(头端)的二丙二醇起始的聚氧化亚乙基聚氧化亚丙基多元醇。

多元醇 7 : 山梨糖醇起始的具有 OH 值为 190mg KOH/g 的聚氧乙烯多元醇。

10 D33LV : 空气产物公司 (Air products) 的 Dabco™ 催化剂

D8154 : Goldschmidt 公司的 Tegostab™ 表面活性剂

Al : Witco 公司的 Niax™ 催化剂

DMEA : 二甲基乙醇胺

DMI : 1,2 - 二甲基咪唑

15 表 4

泡沫塑料配方	1	2	3	4	5	6
起发结束 (秒)					66	72
自由起发密度, kg/m ³ (ISO 1855)					38	43
模制密度, kg/m ³	37	42	56	57	48	48
CLD-40 %, kPa (ISO 3386)	3.3	3.7	4.3	4.8	4.6	4.3
弹性, % (ISO 4638)	57	64	64	69	56	59
压缩形变-75 % 干, % -75%湿, % (ISO 1856)	6.2 8.2	3.1 4.5	3 4.5	2.1 5.2	6.4 8.1	5.1 6.3
撕裂强度, N/m (ISO 8067)	145	98	115	106	230	165
拉伸强度, kPa (ISO 1798)	72	66	62	68	100	100
伸长率, % (ISO 1798)	66	64	79	74	92	83

泡沫塑料配方 2、4 及 6 是根据本发明，其使用含有 BOR 的多元醇或预聚物。配方 1、3 及 5 为使用含有 POR 而非 BOR 的多元醇及预聚物的比较例。根据本发明的泡沫塑料呈现改善的弹性、抗蠕变性、动态疲劳、及压缩形变，而几乎不影响密度、硬度、及拉伸性质。

- 5 根据本发明的多元醇具有较低的不饱和度及在聚氨基甲酸酯配合物中显示改善的相分离性能，其提高了泡沫塑料的质量，并使可取得的密度/硬度范围增宽。

实例 7

- 10 如先前实例中所述的类似方式，通过使环氧丙烷与环氧丁烷的 50/50 w/w 混合物与起始剂反应，接着与适量的环氧乙烷反应以获得具有氧乙烯的量为 14 % (重量) (均为头端) 的多元醇，而制得具有 OH 值为 27mg KOH/g 的甘油起始的多元醇。使 100 重量份的此多元醇与具有 NCO 值为 32.6 及包含约 25 % (重量) 2,4'-MDI、指数为 88
- 15 的聚合 MDI，以及 0.7pbw D 8154、0.1pbw Niax A₁、1pbw Goldschmidt 公司的 TegostabTM B 4113 表面活性剂、3.4pbw 水、0.4pbw D33LV、0.6pbw 三乙醇胺及 4.5pbw 多元醇 (OH 值 = 187mg KOH/g；以蔗糖为基础；100 % EO) 反应。所得的泡沫塑料具有自由起发密度为 38kg/m³ 及 20 % 的滞后。