

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 18/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410002985.8

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1320016C

[22] 申请日 2004.1.21

[21] 申请号 200410002985.8

[30] 优先权

[32] 2003.1.28 [33] US [31] 10/352614

[73] 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 S·L·哈格尔 U·C·阿希卡里

[56] 参考文献

US5011908 A 1991.4.30

US5605939 A 1997.2.25

US5677361 A 1997.10.14

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 范 赤 段晓玲

权利要求书 4 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

用于降低高支撑柔性泡沫的压破力的试剂

[57] 摘要

本发明提供高支撑(HS)和高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫,其通过一种或多种异氰酸酯指数为大约70到大约130的二-或者多异氰酸酯与:(a)聚亚氧烷基多元醇或者聚亚氧烷基多元醇共混物,其平均羟基重量为至少大约1000和平均伯羟基含量为至少大约25%;和(b)有效量的包括水的发泡剂,在基于100重量份的所述多元醇组分为大约0.01到大约0.5%重量份的包括大于50%的聚合的丁二烯的液态烃存在下,进行催化反应来制备。本发明的高支撑(HS)和高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫具有降低的压破力(FTC)。

1. 一种高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫,其通过一种或多种异氰酸酯指数为70到130的二-或者多异氰酸酯与:

(a)聚亚氧烷基多元醇或者聚亚氧烷基多元醇共混物,其平均羟基当量重量为至少1000和平均伯羟基含量为至少25%;

和

(b)有效量的包括水的发泡剂,

在基于100重量份的所述多元醇组分(a)为0.01到0.5重量份的包含聚丁二烯的液态烃存在下,进行催化反应来制备,其中该聚丁二烯中低于65%的不饱和度是1,2乙烯基类型的。

2. 权利要求1的高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫,其中所述液态烃为0.01到0.3重量份。

3. 权利要求1的高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫,其中所述多元醇组分(a)包括聚亚氧烷基多元醇,该聚亚氧烷基多元醇至少部分地在双金属氰化物配合物烷氧基化催化剂存在下制备。

4. 权利要求1的高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫,其中所述多元醇聚亚氧烷基共混物包括至少一种这样的多元醇,该多元醇包括至少部分地在双金属氰化物配合物烷氧基化催化剂存在下制备的聚亚氧烷基多元醇。

5. 权利要求1的高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫,其中所述多元醇共混物进一步包括一种或多种多元醇聚合物分散体,该分散体能有效地提供基于所述多元醇共混物的重量为3到50重量百分数的固体含量。

6. 权利要求1的高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫,其中所述异氰酸酯指数在80和120之间。

7. 权利要求1的高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫,其中所述异氰酸酯指数在90和115之间。

8. 权利要求1的高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫,其中所述发泡剂包括水,水量为1到7重量份每100份的所述多元醇组分(a)。

9. 权利要求1的高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫, 其中所述发泡剂包括水, 水量为1到5重量份每100份的所述多元醇组分(a)。

10. 权利要求1的高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫, 其中所述液态烃不含有异氰酸酯反应性的基团。

11. 权利要求1的高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫, 其中所述发泡剂进一步包括至少一种选自以下的物质: 二氯甲烷、二氟二氯甲烷、1,1-二氯-1-氟代乙烷、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、氢氟化碳(HFC)、全氟化碳(PFC)、低级链烷低分子量醚和酮、在压力下的空气和液体CO₂。

12. 权利要求1的高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫, 其中在所述聚丁二烯中低于50%的不饱和度是1,2乙烯基类型的。

13. 一种用于生产高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫的方法, 其包括使一种或多种指数为70到130的二-或者多异氰酸酯, 在催化剂存在下与:

(a) 聚亚氧烷基多元醇或者聚亚氧烷基多元醇共混物, 其平均羟基当量重量为至少1000和平均伯羟基含量为至少25%; 和

(b) 有效量的包括水的发泡剂,

在基于100重量份的所述多元醇组分(a)为0.01到0.5重量份的包含聚丁二烯的液态烃存在下, 进行反应, 其中该聚丁二烯中低于65%的不饱和度是1,2乙烯基类型的。

14. 权利要求13的方法, 其中所述多元醇组分(a)包括至少部分地在双金属氰化物配合物烷氧基化催化剂存在下制备的聚亚氧烷基多元醇。

15. 权利要求13的方法, 其中所述多元醇聚亚氧烷基共混物包括至少一种这样的多元醇, 该多元醇包括至少部分地在双金属氰化物配合物烷氧基化催化剂存在下制备的聚亚氧烷基多元醇。

16. 权利要求13的方法, 其中所述多元醇共混物进一步包括一种或多种多元醇聚合物分散体, 其能有效地提供基于所述多元醇共混物的重量为3重量百分数到50重量百分数的固体含量。

17. 权利要求13的方法, 其中所述异氰酸酯指数在80和120之

间。

18. 权利要求13的方法，其中所述异氰酸酯指数在90和115之间。

19. 权利要求13的方法，其中所述发泡剂包括其量为1到7重量份每100份的所述多元醇组分(a)的水。

20. 权利要求13的方法，其中所述发泡剂包括其量为1到5重量份每100份的所述多元醇组分(a)的水。

21. 权利要求13的方法，其中所述液态烃不含有异氰酸酯反应性的基团。

22. 权利要求13的方法，其中所述发泡剂进一步包括至少一种选自以下的物质：二氯甲烷、二氟二氯甲烷、1,1-二氯-1-氟代乙烷、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、氢氟化碳(HFC)、全氟化碳(PFC)、低级链烷低分子量醚和酮、在压力下的空气和液体CO₂。

23. 权利要求13的方法，其中在所述聚丁二烯中低于50%的不饱和度是1,2乙烯基类型的。

24. 降低高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫的压破力(FTC)的方法，其包括将以下成分混合：

a) 聚亚氧烷基多元醇或者聚亚氧烷基多元醇共混物，其平均羟基当量重量为至少1000和平均伯羟基含量为至少25%，

b) 有效量的包括水的发泡剂，

c) 基于100重量份的所述多元醇组分为0.01到0.5重量份的包括聚丁二烯的液态烃，其中该聚丁二烯中低于65%的不饱和度是1,2乙烯基类型的，和

使a)、b)和c)在催化剂存在下与一种或多种指数为70到130的二-或者多异氰酸酯反应，

其中得到的高支撑(HS)或者高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫具有降低的压破力(FTC)。

25. 权利要求24的方法，其中所述多元醇组分(a)包括至少部分地在双金属氰化物配合物烷氧基化催化剂存在下制备的聚亚氧烷基多元醇。

26. 权利要求24的方法，其中所述多元醇聚亚氧烷基共混物包括至少一种这样的多元醇，该多元醇包括至少部分地在双金属氰化物配

合物烷氧基化催化剂存在下制备的聚亚氧烷基多元醇。

27. 权利要求24的方法，其中所述多元醇共混物进一步包括一种或多种多元醇聚合物分散体，其能有效地提供基于所述多元醇共混物的重量为3重量百分数到50重量百分数的固体含量。

28. 权利要求24的方法，其中所述异氰酸酯指数在80和120之间。

29. 权利要求24的方法，其中所述异氰酸酯指数在90和115之间。

30. 权利要求24的方法，其中所述发泡剂包括其量为1到7重量份每100份的所述多元醇组分(a)的水。

31. 权利要求24的方法，其中所述发泡剂包括其量为1到5重量份每100份的所述多元醇组分(a)的水。

32. 权利要求24的方法，其中所述液态烃不含有异氰酸酯反应性的基团。

33. 权利要求24的方法，其中在所述聚丁二烯中低于50%的不饱和度是1,2乙烯基类型的。

34. 权利要求24的方法，其中所述发泡剂进一步包括至少一种选自以下的物质：二氯甲烷、二氯二氯甲烷、1,1-二氯-1-氟代乙烷、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、氢氟化碳(HFC)、全氟化碳(PFC)、低级链烷低分子量醚和酮、在压力下的空气和液体CO₂。

用于降低高支撑柔性泡沫的压破力的试剂

技术领域

本发明一般而言涉及高支撑(HS)和高支撑-高回弹(HS-HR)的具有氨基甲酸乙酯基团的柔性泡沫,和更具体地涉及用于生产具有降低的压破力(FTC)的HS和HS-HR聚氨酯泡沫的方法。本发明的HS和HS-HR泡沫包含低水平的含聚合的丁二烯的液态烃。

背景技术

柔性聚氨酯泡沫是众所周知的工业产品。两类最普通的柔性聚氨酯泡沫是常规的和高回弹(HR)类别,如ASTM D3770(现在已经终止)中阐述的。目前的ASTM D3453-01对三种缓冲级柔性聚氨酯多孔材料进行了规定,包括常规支撑(NS)、高支撑(HS)和高支撑-高回弹(HS-HR)。后面的命名包括前面的HR类别。柔性泡沫也可以用产生方法来区分,即模塑的或者自由-起发的。自由-起发泡沫通常以连续的块状料方法生产。模塑泡沫通常在具有希望的成品的形状的密封室内制造。HS和HS-HR泡沫可以由自由-起发和模塑方法两者制造。

HS和HS-HR泡沫广泛地用于家具、垫子、汽车和很多其他应用。HS和HS-HR泡沫与常规泡沫的区别在于较高的支撑因子。HS-HR泡沫还以较高的回弹性而著名。如ASTM标准规范D3453-01阐述的,HS泡沫具有最小2.3的支撑因子,而HS-HR泡沫具有最小2.4的支撑因子和最小55%的回弹。支撑因子是65% IFD与25% IFD的比率,而回弹是落球回弹百分数。25% IFD、65% IFD和落球回弹的测量在ASTM D3574-01中有阐述。

在这类泡沫中,通过使用更具反应性的多元醇和通常通过使用交联剂例如二乙醇胺、三乙醇胺、甘油、山梨糖醇等等,在发泡期间获得了高交联密度。较高官能度的异氰酸酯例如聚合的MDI也可以与交联剂一起使用或代替交联剂。提高的交联为起发的泡沫提供了稳定化,并且避免了对强稳定性聚硅氧烷表面活性剂的需要,该表面活性剂用于产生常规支撑(NS)泡沫。使用弱的聚硅氧烷或者不使用聚硅氧烷表面活性剂有助于生成具有较高支撑因子的泡沫。然而,这些泡沫类型

所固有的缺点是，在产生的时候大多数的泡孔窗保持完好无损或部分完好无损，因此需要压破工艺来提高空气流动和获得最终应用所需的缓冲和性能要求。对于非常具有反应性的系统，例如在模塑汽车坐具中遇到的那些，泡沫可能主要地具有闭孔结构，其需要立即进行热压破以避免部件收缩或者翘曲。通过连续块状料方法生产的自由-起发泡沫一般地不包含显著百分数的完全闭合的泡孔，并且在大多数情况下无须在冷却前压破。已经发现，用使用双金属氰化物(DMC)烷氧基化催化剂聚合的聚亚氧烷基多元醇制成的模塑的和自由-起发的柔性HS和HS-HR泡沫，具有提高的紧密性(美国专利5,605,939)，并且可能是尤其难以压破成开口的。

工艺宽容度是指公差极限，在该公差极限内可以偏离配方但仍然能保持工业上可接受的加工和泡沫性能要求。这些限制一方面通常由以下要素决定：例如差的泡沫固化、长的脱模时间、不稳定性和砂眼，而另一方面由泡沫收缩性、翘曲和不能将泡沫充分地压破成开口的以获得优良的缓冲性能决定。

当前用于模塑泡沫的泡孔开口和孔隙度提高的机械法通常涉及压缩压破、真空破裂或者时间压力释放。压缩压破可以通过从模具中除去部件和立即手工地或者在平板之间压制来完成，或更通常通过通过辊子来完成。

真空压破涉及对成品泡沫抽真空，使泡孔破裂。工业上有吸引力的泡孔开口方法是时间压力释放(TPR)，其需要在固化过程期间打开模具以释放内部压力和再闭合。内部产生的压力的突然释放导致泡孔窗破裂，从而产生充分开口的泡沫塑料而避免了收缩或者翘曲(美国专利6,136,876和4,579,700)。TPR可以通过随后的机械压破步骤来补充，以更完全地使泡孔窗开口并获得高空气流动。

如有必要，自由-起发HS和HS-HR泡沫可以热压破，但更通常是在冷却之后压破，因为这些泡沫一般生产时不具有显著的闭孔含量，因此在冷却期间不发生高的收缩或者翘曲。然而，在进行机械压破工艺以前，空气流动通常是非常低的。这通常涉及将大的块状料泡沫大块通过多级辊式压破机，其以逐渐增大的量压制泡沫大块。一般进行至少75%(25%的初始高度)和优选90%的压缩以获得完全压破的空气流动。另一个方法是将泡沫大块切割成较小的料块或者最终使用的部件

尺寸，然后单独地将它们压破。在某些其中泡沫容易被压破的情况下，如果在制造工艺期间或者最后使用中通过弯曲能充分地使泡沫开口，则可以避免使用独立的压破工艺。

在模塑和自由一起发泡HS和HS-HR泡沫产生中，泡沫压破可能引起许多问题。如果不能将泡沫充分地开口或者压破工艺使部件永久地变形或者撕裂泡沫，那么过高的压破力可能导致泡沫在预定应用中不能使用。在TPR工艺中，在泡沫对打开模具不能充分地反应的时间和其太紧密而难以通过该工艺压破的时间之间的时间窗可能是非常窄的。未被较好地压破的泡沫可能导致差的缓冲特性，和由于过度软化导致差的耐久性，和提高的永久变形倾向。因此，能够避免高的压破力和改进HS和HS-HR泡沫的压破性的化学试剂将受到欢迎的。

美国专利6,136,876公开了聚氨酯柔性泡沫，其包含有机多异氰酸酯和多元醇，其中存在有催化剂组合物、发泡剂、任选地聚硅氧烷表面活性剂泡孔稳定剂和被用作泡孔开口试剂的包含活性亚甲基-或者次甲基基团的化合物。该泡孔开口试剂特征为属于弱的Brønsted酸。'876专利方法的缺点是，该弱酸倾向于降低异氰酸酯与活性氢组分的反应活性。为了补偿，其通常必需提高催化剂水平，从而增加了成本和潜在地导致较高的压破力。此外，如果与其他“B”方组分共混，如在模塑泡沫加工中通常进行的，这些泡孔开口剂可能不是化学稳定的。许多HS和HS-HR级块状料和模塑泡沫具有很高的FTC(压破力)值，并且在用标准方法压破时不能充分地开口。因此，传统的泡孔开口方法，例如使用较少凝胶化催化剂和较少的稳定化聚硅氧烷，在克服这一问题中仅仅获得了有限的成功。一般这类泡孔开口方法仅仅在降低其他泡沫加工和泡沫性能的同时降低FTC。

在制备模塑聚氨酯和聚脲制品中使用液体聚丁二烯作为脱模剂公开于美国专利5,079,270。该专利涉及制造弹性的或者微孔的没有表面缺陷的弹性制品，其借助于RIM工艺生产。其中没有提到生产具有改进的压破性的柔性泡沫，并且没有给出生产低密度柔性聚氨酯泡沫的实施例。公开了液体聚丁二烯占反应组分总重量的0.5%到5%。基于其中列举的组合物和典型的配方，'270专利的0.5%相当于每一百份的多元醇至少0.7份的液体聚丁二烯。

美国专利5,614,566公开了液体的较高分子量烃、例如聚丁二烯和

聚亚辛烯基在生产具有充分开孔结构的硬质泡沫中的用途。'566专利的硬质泡沫与本发明的柔性泡沫的不同之处在于泡沫的性能和用于其生产的组分，特别是高羟值多元醇组分，其在'566专利中在100和800之间(羟基当量重量在70和561之间)。柔性泡沫多元醇的羟值通常大大低于100。

日本Kokais JP 74-57325和JP 92-57873也公开了液体聚丁二烯作为收缩抑制剂在硬质泡沫生产中的用途。

因此，现有技术没有提供液体聚丁二烯对柔性泡沫压破力的影响的认识，因为硬质泡沫不能在永久变形的情况下进行压破工艺。

因此，本发明涉及用于高支撑(HS)和高支撑-高回弹(HS-HR)柔性泡沫的化学试剂，其能以低的用量降低FTC并且对泡沫加工、泡沫气味和其他泡沫性能具有极小的影响。

发明内容

本发明提供高支撑(HS)和高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫，其通过一种或多种二-或者多异氰酸酯在异氰酸酯指数为大约70到大约130下与：

a. 平均羟基当量重量为至少大约1000和平均伯羟基含量为至少大约25%的聚亚氧烷基多元醇或者聚亚氧烷基多元醇共混物；

b. 有效量的含水发泡剂；

在基于100重量份的所述多元醇组分为大约0.01到大约0.5重量份的包含大于50%的聚合的丁二烯的液态烃存在下进行催化反应来制备。

发明详述

本发明的高支撑(HS)和高支撑-高回弹(HS-HR)柔性聚氨酯泡沫通过在作为反应性发泡剂的水存在下，此外在一种或多种催化剂、泡沫稳定性表面活性剂和任选地其他常规的添加剂和助剂、例如扩链剂/交联剂、物理发泡剂、着色剂、填料、阻燃剂等等的存在下，使异氰酸酯组分与多元醇组分反应来制备。适合的异氰酸酯、催化剂、添加剂和助剂的例子可见于：美国专利5,171,759，其全部在此引为参考，J. H. Saunders 和 K. C. Frisch，聚氨酯：化学和技术

(Polyurethanes: Chemistry and Technology), Interscience Publishers, NY, 1963, 和聚氨酯手册(Polyurethane Handbook), Gunter Oertel主编, Hanser Publications, Munich, 1985。

本发明的异氰酸酯组分可以是一种或多种二-或者多异氰酸酯,包括但不限于脂肪族、脂环族和芳香族异氰酸酯。优选的异氰酸酯包括市售可得的2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)的混合物,一般地以80/20或者65/35异构体共混物提供。亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(MDI)也可用于本发明。2,2'-、2,4'-和4,4'-亚甲基二亚苯基二异氰酸酯的工业混合物是适合的,优选包含相当量的4,4'-异构体的。官能度大于2的多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(聚合的MDI)也是适合的,同样适合的是TDI、MDI和/或聚合的MDI的混合物。改性的异氰酸酯,例如脲-、氨基甲酸乙酯-、缩二脲和碳二亚胺-改性的异氰酸酯作为非限制性例子,也是适合的。异氰酸酯优选的存在量应足以提供为大约70到大约130、更优选大约80到大约120和最优选大约90到大约115的异氰酸酯指数。

水优选是单独的发泡剂。然而,另外的反应性或者非反应性的发泡剂可以与水一起使用。这类发泡剂的例子包括,但是不局限于,二氯甲烷、二氟二氯甲烷、1,1-二氯-1-氟乙烷、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、氢氟化碳(HFC)、全氟化碳(PFC)、低级链烷例如丁烷、异丁烷、戊烷、环戊烷、各种低分子量醚和酮等等。也可以使用发泡剂例如在压力下的空气或者其他气体和在压力下的液体CO₂。水,如上所述,是优选的,并且优选用量为大约1到大约7份每百份多元醇和更优选大约1到大约5份每百份多元醇。

可用于本发明的液体烃优选包含大于50%的聚合的丁二烯和任选地可以包含少量的其他共聚单体。优选的液态烃聚合物仅仅包含聚合的丁二烯并且包含低于大约65%的1,2(乙烯基)双键,基于存在的全部双键的百分数。最优选的是包含低于大约50%1,2(乙烯基)双键的丁二烯聚合物。

在本发明中,通过单独的丁二烯或者与其他单体一起在碱金属或者有机碱金属催化剂存在下聚合制备的丁二烯聚合物和共聚物是优选的。为了调节分子量,从而生产不含有凝胶的液体聚合物,活性聚合优选在四氢呋喃介质中或者链转移聚合中进行,其中加入醚例如二氧

六环和醇例如异丙醇，并且芳香族烃例如甲苯和二甲苯起链转移剂以及溶剂的作用。也可以使用其他聚合技术，如本领域已知的那些。

可用于本发明的共聚物的例子包括，但是不局限于，包含与作为共聚单体的不同于丁二烯的共轭二烯烃例如异戊二烯、2,3-二甲基丁二烯和间戊二烯或者与作为共聚单体的乙烯基取代的芳族化合物例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯和二乙烯基苯聚合的丁二烯的那些。共聚单体可以在整个聚合过程中加入或者在反应的特定阶段集中加入，例如在最后，以形成封端产品。可以使用包含低于50重量%的所述共聚单体和更优选包含低于30重量%的所述共聚单体的丁二烯共聚物。

令人惊奇地，基本上通过部分氧化丁二烯聚合物进行改性的丁二烯聚合物或者共聚物在本发明中被认为是无效的。此外，包含可能与异氰酸酯部分反应的活性氢的丁二烯聚合物和共聚物，例如羟基-封端的聚丁二烯同样也是无效的。高分子量聚丁二烯或者丁二烯共聚物，如通常通过乳液聚合工艺生产的，也是无效的。

如商业上销售的，液体丁二烯聚合物通常包含杂质，其使加入了这些聚合物的产品具有“橡胶”化学品气味。因此，为了避免在柔性泡沫中产生气味，希望保持丁二烯聚合物的量低于大约0.5份每百份(php)和更优选低于大约0.3php。

多元醇组分可以优选是聚亚氧烷基多元醇组分，其任选地与其他异氰酸酯反应性聚合物例如羟基-官能的聚丁二烯、聚酯多元醇、氨基-封端的聚醚多元醇等等混合。在可以使用的聚亚氧烷基多元醇中有各种适合的引发剂分子的烯化氧加成物。例子包括，但是不局限于，二元引发剂例如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、新戊二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇、氢醌、氢醌双(2-羟基-乙基)醚，各种双酚，尤其是双酚A和双酚F和其双(羟烷基)醚衍生物，苯胺，各种N-N-双(羟烷基)苯胺，伯烷基胺和各种N-N-双(羟烷基)胺；三元引发剂例如甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、各种链烷醇胺例如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、丙醇胺、二丙醇胺和三丙醇胺；四元引发剂例如季戊四醇、乙二胺、N,N,N',N'-四[2-羟基-烷基]乙二胺，甲苯二胺和N,N,N',N'-四[羟基-烷基]甲苯二胺；五元引发剂例如各种烷基葡萄糖

苷，尤其是 α -甲基葡糖苷；六元引发剂例如山梨糖醇、甘露醇、羟乙基葡糖苷和羟丙基葡糖甙；八元引发剂例如蔗糖；和更高级官能度的引发剂例如各种淀粉和部分水解淀粉-基产品，和包含羟甲基的树脂和酚醛清漆树脂，例如从醛、优选甲醛与苯酚、甲酚或者其他芳香族含羟基化合物的反应制备的那些。

用于生产本发明的HS和HS-HR泡沫的优选的聚亚氧烷基多元醇是二醇、甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、山梨糖醇和蔗糖的环氧丙烷-环氧乙烷加成物，其具有至少大约1000的数均当量重量和至少大约25%的伯羟基百分数。

用于聚合这类多元醇的最普通的方法是碱催化的氧化物单体对多元引发剂的活性氢基团和随后对低聚多元醇部分的加成。氢氧化钾和氢氧化钠是最通常使用的碱性催化剂。通过该方法生产的多元醇可以包含显著量的不饱和一元醇，其由反应条件下的环氧丙烷单体到烯丙醇的异构化产生。该单官能醇可以起活性氢位点的作用用于进一步氧化物加成。

在本发明中，非常优选类别的聚亚氧烷基多元醇是用双金属氰化物(DMC)催化剂制造的低不饱和度(低一元醇)聚(环氧丙烷/环氧乙烷)多元醇。在此使用的聚(环氧丙烷/环氧乙烷)低不饱和度多元醇通过用环氧丙烷和环氧乙烷在双金属氰化物催化剂存在下对适合的含氢引发剂化合物烷氧基化来制备。优选使用双金属氰化物配位催化剂，例如公开于美国专利5,158,922和5,470,813中的那些，其全部内容在此引为参考，优选用于获得大于大约1000Da的当量重量和更优选用于获得大约1500Da或者更高的当量重量。在此以道尔顿(Da)表示的当量重量和分子量是数均当量重量和分子量，除非另外指出。具有低不饱和度的无规聚(环氧丙烷/环氧乙烷)多元醇，如美国专利5,605,939所描述的，是尤其优选的。优选，环氧乙烷在环氧乙烷/环氧丙烷混合物中的量在聚合的后期增加，以提高多元醇的伯羟基含量。可选择地，低不饱和度多元醇可以利用非DMC催化剂用环氧乙烷封端。

如果烷氧基化在双金属氰化物(DMC)催化剂存在下进行，优选避免使用包含强碱性基团的引发剂分子例如伯和仲胺。此外，如果使用双金属氰化物配位催化剂，一般地希望对包含预先烷氧基化的“单体的”引发剂分子的低聚物进行烷氧基化。已经发现，特别是对于邻位的羟

基基团，DMC烷氧基化最初是缓慢的，并且可能首先是相当长的“诱导期”，其中基本上不发生烷氧基化。已经发现，使用具有大约90Da到大约1000Da、优选大约90Da到大约500Da当量重量的聚亚氧烷基低聚物将缓和这一作用。聚亚氧烷基低聚引发剂可以通过在传统的碱性催化剂例如氢氧化钠或者氢氧化钾或者其他非DMC催化剂存在下对“单体的”引发剂进行烷氧基化进行制备。通常在DMC催化剂的加成和引发之前必需中和和/或除去那些碱性催化剂。

多元醇聚合物分散体表示用于生产HS和HS-HR泡沫的特别优选类别的聚亚氧烷基多元醇组合物。多元醇聚合物分散体是聚合物固体在多元醇中的分散体。可用于本发明的多元醇聚合物分散体包括，但是不局限于，PHD和PIPA聚合物改性的多元醇以及苯乙烯-丙烯腈(SAN)聚合物多元醇。PHD多元醇包括聚脲在聚醚多元醇中的分散体，其通过二胺和异氰酸酯的聚合就地形成，而PIPA(多异氰酸酯加聚)多元醇包括通过链烷醇胺与异氰酸酯的反应形成的聚合物分散体。理论上，本领域已知的任何原料多元醇均适用于生产聚合物多元醇分散体，然而前面描述的聚亚氧烷基多元醇在本发明中是优选的。

SAN聚合物多元醇通常通过一种或多种乙烯基单体、优选丙烯腈和苯乙烯在多元醇、优选聚亚氧烷基多元醇中进行原地聚合制备，所述多元醇具有少量的天然的或者诱导的不饱和度。制备SAN聚合物多元醇的方法描述于例如美国专利3,304,273；3,383,351；3,523,093；3,652,639；3,823,201；4,104,236；4,111,865；4,119,586；4,125,505；4,148,840和4,172,825；4,524,157；4,690,956；Re-28715和Re-29118。

可用于本发明的SAN聚合物多元醇优选具有基于SAN聚合物多元醇总重量为大约3到大约60wt.%、更优选大约5到大约50wt.%的聚合物固体含量。如以上提到的，SAN聚合物多元醇通常通过丙烯腈和苯乙烯在多元醇中的混合物的原地聚合制备。当使用时，在多元醇中就地聚合的苯乙烯与丙烯腈的比率通常在大约100:0到大约0:100重量份范围内，基于苯乙烯/丙烯腈混合物的总重量，和优选为大约80:20到大约0:100重量份。

PHD聚合物改性多元醇通常通过异氰酸酯混合物与二胺和/或肼在多元醇、优选聚醚多元醇中的原地聚合制备。用于制备PHD聚合物多元

醇的方法描述于例如美国专利4,089,835和4,260,530。PIPA聚合物改性多元醇通常通过异氰酸酯混合物与二醇和/或二醇胺在多元醇中的原地聚合制备。

可用于本发明的PHD和PIPA聚合物改性多元醇优选具有基于PHD或者PIPA聚合物改性多元醇的总重量为大约3到大约30wt.%、更优选大约5到大约25wt.%的聚合物固体含量。如以上提到的,本发明的PHD和PIPA聚合物改性多元醇可以通过异氰酸酯混合物例如由基于异氰酸酯混合物总重量为大约80重量份的2,4-甲苯二异氰酸酯和基于异氰酸酯混合物总重量为大约20重量份的2,6-甲苯二异氰酸酯组成的混合物在多元醇、优选聚亚氧烷基多元醇中的原地聚合制备。

可用于本发明的PHD和PIPA聚合物改性多元醇优选具有大约15到大约50、更优选大约20到大约40的羟值。用于制备本发明的PHD和PIPA聚合物多元醇的多元醇优选是基于环氧丙烷、环氧乙烷或者其混合物的三醇。

在此术语“聚亚氧烷基多元醇或者聚亚氧烷基多元醇共混物”是指所有聚亚氧烷基聚醚多元醇的综合,无论不包含聚合物分散体的聚亚氧烷基聚醚多元醇还是一种或多种聚合物分散体的原料多元醇。例如,在包括40重量份的聚合物多元醇和60重量份的聚亚氧烷基不含聚合物的多元醇的异氰酸酯-反应性多元醇中,其中所述聚合物多元醇包含分散在聚亚氧烷基聚醚原料多元醇中的30重量百分数乙烯基聚合物固体,聚亚氧烷基多元醇组分重量将是88重量份,即 $[60份+40份的(100-30)\%]=88份$ 。

本发明的高支撑(HS)和高支撑-高回弹(HS-HR)柔性泡沫通过将一种或多种异氰酸酯与多元醇、聚合物多元醇分散体、水、催化剂、表面活性剂、包含聚合的丁二烯的液态烃和任选地各种其他成分、包括二醇或者二醇胺改性剂、阻燃剂、物理发泡剂、着色剂、填料和本领域已知的其他添加剂混合在一起来制备。在混合之后,所述泡沫混合物可以放置在开口容器中或者连续地放置到移动式输送带上,并且自由地起发(自由-起发方法)。开口容器或者输送带可以装入一室中,以便使泡沫在真空或者提高的压力下起发(变压发泡过程)。可选择地,发泡混合物可以放置在模具中,其随后密闭,从而强制泡沫具有模具的形状(模塑方法)。

因此,本发明的一种可能的HS-HR发泡配方可以包含以下组分:

a) 80/20异构体比率的2,4/2,6甲苯二异氰酸酯,其存在水平使得相对于配方中异氰酸酯反应性组分产生103的化学计量指数;

b) 100重量份的多元醇-聚合物多元醇共混物,其包含

1) 67%的28羟基、低不饱和度多元醇,其包含聚合到甘油上的环氧丙烷-环氧乙烷,产生总环氧乙烷含量为21%的标称三醇,其中三分之一的环氧乙烷被无规地引入所述多元醇的内部和三分之二在聚合的最后阶段通过进料70/30比率的EO/PO来加入,

2) 33%的聚合物多元醇,其包含分散在75%的反应性多元醇中的25%SAN共聚物,该多元醇通过甘油用环氧丙烷进行KOH催化烷氧基化和用17%环氧乙烷封端来生产;所述反应性多元醇具有32的羟值、2.9的标称官能度和大约85%的伯羟值;

c) 水,其量为3.3份每百份的b);

d) 包含聚合的丁二烯的液态烃,其量在0.01和0.5php之间;

e) 二乙醇胺,其量为2.5php;

f) 适合量的共混的叔胺催化剂,例如NIAX "C-183,和任选地“凝胶化”催化剂例如二丁基锡二月桂酸盐,

g) HS或者HS-HR泡沫表面活性剂,例如NIAX "L-5309聚醚-聚硅氧烷共聚物,其量为1.0php;和

h) 根据需要的其他标准添加剂。

组分b)到h)可以预混合和作为混合物流加入,如在A-方、B-方模塑方法中进行的,或者单独地或者以不同组合方式加入,如通常在连续自由-起发方法中进行的。可以注入成核气体或者将其溶入一种或多种组分,以有助于泡孔尺寸控制和提高泡孔开口。可以加入物理发泡剂例如二氯甲烷、丙酮或者戊烷,以降低泡沫密度和软化泡沫。优选的物理发泡剂是二氧化碳,其可以作为加压液体加入,如用于这类方法的设备的厂家规定的[NOAVFLEX (Hennecke Machinery), Cardio (Cannon Viking Limited), 和CO-2 (Beamech)]。

以下实施例进一步举例说明本发明的细节。上述公开的本发明,其精神或者范围不受这些实施例的限制。本领域技术人员易于理解,可以使用以下过程的条件的已知变化。除非另有说明,所有温度以摄氏温度给出和所有份和百分数是重量份和百分数。

具体实施方式

实施例

在本申请的工作实施例中使用了以下组分：

多元醇：

多元醇A：DMC-生产的聚(环氧乙烷-环氧丙烷)多元醇，其羟值为大约28、标称官能度为3和总共聚合的EO含量为21%，其中7%的环氧乙烷在反应初期进料和其余14%在最后的末端阶段以70/30EO/PO重量比进料。伯羟基含量为~44%。

多元醇B：DMC-生产的聚(环氧乙烷-环氧丙烷)多元醇，其羟值为大约28、标称官能度为3、总共聚合EO含量为20%，其中10%的环氧乙烷在反应的初期进料和其余10%在最后的末端阶段以50/50EO/PO重量比进料。伯羟基含量是~25%。

多元醇C：DMC-生产聚(环氧乙烷-环氧丙烷)多元醇，其羟值为大约24、标称官能度为3和总共聚合EO含量为18%，其中所有环氧乙烷在聚合的最后末端阶段以50/50EO/PO重量比进料。伯羟基含量是~30%。

多元醇D：混合DMC-KOH聚(环氧乙烷-环氧丙烷)多元醇，其羟值为大约25、标称官能度为2.6和总共聚合EO含量为20%，其中5%的环氧乙烷在反应的初始DMC-催化阶段进料，和其余15%在最后的KOH封端阶段以100%EO进料。伯羟基含量是~88%。

聚合物多元醇：

PP-1：苯乙烯-丙烯腈在反应性原料多元醇共混物中的28%分散体。原料多元醇通过PO对起始原料的KOH-催化加成和用100%EO封端来生产。所述多元醇共混物的平均羟值是36、标称官能度是2.9，所述多元醇中的%EO是19%，和伯羟基含量是~85%。

PP-2：苯乙烯-丙烯腈在反应性原料多元醇共混物中的25%分散体。原料多元醇通过PO对起始原料的KOH-催化加成和用100%EO封端来生产。所述多元醇共混物的平均羟值是32、标称官能度是2.9，所述多元醇中的%EO是17%，和伯羟基含量是~85%。

PP-3：苯乙烯-丙烯腈在反应性原料多元醇共混物中的26%分散体。原料多元醇通过PO对起始原料的KOH-催化加成和用100%EO封端来生产。所述多元醇共混物的平均羟值是32、标称官能度是3.3，所述多元醇中的%EO是16%，和伯羟基含量是~85%。

PP-4: 苯乙烯-丙烯腈在反应性原料多元醇中的43%分散体。原料多元醇通过P0对起始原料的KOH-催化加成和用100%E0封端来生产。所述多元醇共混物的平均羟值是36、标称官能度是2.9, 所述多元醇中的%E0是19%, 和伯羟基含量是~85%。

PP-5: 苯乙烯-丙烯腈在反应性原料多元醇共混物中的8%分散体。原料多元醇通过P0对起始原料的KOH-催化加成和用100%E0封端来生产。所述多元醇共混物的平均羟值是34、标称官能度是4.4, 所述多元醇中的%E0是17%, 和伯羟基含量是85%。

PP-6: 苯乙烯-丙烯腈在反应性原料多元醇共混物中的9%分散体。原料多元醇通过P0对起始原料的KOH-催化加成和用100%E0封端来生产。所述多元醇共混物的平均羟值是33、标称官能度是3.2, 所述多元醇中的%E0是17%, 和伯羟基含量是~85%。

添加剂:

- | | |
|-----------|---|
| DEOA | 二乙醇胺; |
| C-183 | 胺催化剂共混物, 可以从Witco获得; |
| C-267 | 胺催化剂共混物, 可以从Witco获得; |
| T-9 | 辛酸亚锡催化剂, 可以从Air Products获得; |
| T-120 | 锡(IV)催化剂, 可以从Air Products获得; |
| B-8707 | 高回弹(HR)聚硅氧烷表面活性剂, 可以从Goldschmidt获得; |
| L-5309 | 高回弹(HR)聚硅氧烷表面活性剂, 可以从Witco获得; |
| U-2000 | 高回弹(HR)聚硅氧烷表面活性剂, 可以从Witco获得; |
| Y-10366 | 高回弹(HR)聚硅氧烷表面活性剂, 可以从OSi Specialties获得; 和 |
| DE-60F-SP | 包含溴代芳族化合物和有机基(氯代磷酸酯)的阻燃剂, 可以从Great Lakes Chemical Co. 获得。 |

以下实施例表明了包含聚合的丁二烯的液态烃在降低高支撑(HS)和高支撑-高回弹(HS-HR)聚氨酯泡沫的压破力(FTC)中的有效性。实验室规模的自由-起泡沫通过将除异氰酸酯和亚锡辛酸盐(如果使用的话)之外的所有成分一起称重到二分之一加仑(1.9L)的带有金属隔离

插套的纸罐中，然后在2400rpm下混合60s来制备。将该树脂混合物静置15s，在此期间加入亚锡辛酸盐(如果使用的话)。继续混合15s，在该混合阶段中用七秒加入异氰酸酯。将该完全的混合物迅速地倾倒入14英寸x 14英寸x 6英寸(35.6cm x 35.6cm x 15.2cm)蛋糕箱中进行起发。利用带有计算机数据采集的声呐装置记录泡沫起发形式、“吹除”和沉降五分钟。将泡沫大块和箱子置于125℃下的强制通风烘箱中五分钟，以固化表层。在从烘箱中移走之后，将泡沫在环境条件下固化至少16小时。记录收缩的指征，并从泡沫大块的中心切割12英寸x 12英寸x 4英寸(30.5cm x 30.5cm x 10.2cm)的固化泡沫样品用于压破力(FTC)和物理性能测量。

压破力(FTC)在未压破的12英寸x 12英寸x 4英寸(30.5cm x 30.5cm x 10.2cm)的样品上测定，其中利用了标准IFD测试仪和50平方英寸(322.6平方厘米)压针脚。泡沫高度通过缓慢地降低针脚直到检测到0.5磅(226.8g)的阻力来测定。接下来将针脚以20英寸/分钟(50.8cm/min)压入泡沫，达到25%的测量高度(75%压缩)，并且立即记录所施加的力。将针脚立即返回到起始泡沫高度，然后开始第二个压缩循环和力测量。该过程重复第三次以完成测量。这样，在每个样品上获得第一次循环(FTC1)、第二次循环(FTC2)、第三次循环(FTC3)的力。第一次测量提供最初压破泡沫需要的力的指示，而第二次(FTC2)和第三次(FTC3)值之间的差别表明初始压破循环在使泡沫开口的过程中的有效性。

在物理和机械性能测定之前，通过将完整的试块通过实验室辊式压破机(87.5%压缩)三次来压破试块，并且老化至少16小时，在标准恒定温度(25℃)和相对湿度(50%)条件下。按照ASTM D3574中阐述的标准试验方法测定密度、回弹、IFD、撕裂强度、90%干压缩永久变形和75%湿老化压缩永久变形(条件J1)。拉伸强度和伸长率过程类似于ASTM D3574中的描述，除了使用夹钳分离方法，而不是工作台标记。空气流动利用AMSCOR Model 1377泡沫孔隙度仪器在2英寸x 2英寸x 1英寸(5.1cm x 5.1cm x 2.5cm)样品上测定。50%湿永久变形过程与ASTM压缩永久变形过程相似，除了样品在潮湿条件下压缩和保持(在50℃和95%相对湿度下50%压缩22小时)。高度损失在从烘箱和平板中移出30分钟之后测定。

模塑泡沫制造和测试程序与用于自由-起发方法中的那些相似,除了将泡沫混合物倾倒入标准铝试验衬垫模具中,该模具尺寸为15英寸x 15英寸x 4英寸(38.1cm x 38.1cm x 10.2cm),并被预热到~55℃。在5分钟之后将样品从模塑中移走,并且立即在样品上进行FTC测量。在完全压破泡沫和进行性能测试以前将样品老化一周。

泡沫实施例1-7

测定了在实施例1-7中制备的泡沫的FTC和物理性能并汇总于下表1中。

如可以通过参考表1看到的,自由-起发泡沫实施例2、3、4说明,0.5php的在25℃下粘度分别为3500、700和4000cps和1,2-乙烯基百分数分别为18、24和20的三种不同的液体丁二烯均聚物(PB-A、PB-B、PB-C),可以有效地将FTC1从420磅(对比实施例1)分别降低到231、170和198磅。压破效率也得到提高,如由第二次和第三次循环FTC值之间差从27分别降低到7、5和5所证明的。实施例2、3和4中的泡沫的物理性能(也列于表1中)相对于对比实施例1基本上不变。实施例5、6和7表明,0.5php的具有高1,2-乙烯基含量的液体丁二烯均聚物使泡沫不稳定,引起陷缩。用于实施例1-7中的多元醇组合物包含67%的DMC-催化的三醇(多元醇A)和33%的在通过KOH催化生产的反应性原料多元醇中包含28%SAN固体的聚合物多元醇。

表1

	实施例C-1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7
聚丁二烯(0.5php)	无	PB-A	PB-B	PB-C	PB-D	PB-E	PB-F
1,2-乙烯基%	-	18	24	20	70	70	90
MW	-	5500	2600	5000	1300	1800	3200
粘度@ 25°C (cps)	-	3500	700	4000	1600	6000	>10,000
泡沫加工	好	好	好	好	陷缩	陷缩	陷缩
FTC1	420	231	170	198			
FTC2	143	99	93	88			
FTC3	116	92	88	83			
FTC2-FTC3	27	7	5	5			
泡沫性能							
密度(pcf)	1.80	1.84	1.86	1.80			
回弹(%)	53	46	48	47			
空气流动(scfdpm)	1.75	1.19	5.30	2.81			
IFD-厚度(in.)	4.02	4.03	4.00	4.01			
25% IFD, lb./50 in. ²	19.6	19.3	21.4	19.3			
65% IFD, lb./50 in. ²	43.2	42.5	47.1	41.0			
65/25 回复值(%)	79.6	80.4	78.5	79.6			
65/25 IFD 比率	2.20	2.21	2.20	2.13			
拉伸强度(psi)	15.3	16.2	16.4	16.6			
伸长率(%)	151	154	172	165			
撕裂(pli)	1.53	1.55	1.54	1.68			
90%压缩永久变形(Cd)(%)	12.7	8.7	5.0	22.3			
75% HACS (Cd)(%)	12.1	13.6	12.3	13.6			
50% 湿永久变形(%)	33.4	31.7	32.4	31.3			

除记录的聚丁二烯均聚物外, 上述泡沫配方还包括: 67php的多元醇P-4; 32php的聚合物多元醇PP-4;

3. 3php的水; 2. 5php的DE0A; 0. 12php的C-267; 0. 13php的T-9; 1. 0php的L-5309; 和异氰酸酯指数

为103下的43. 6php的80/20TDI.

泡沫实施例8-13

测定了在实施例8-13中制备的泡沫的FTC和物理性能并汇总于下表2中。

如可以通过参考表2看到的，自由-起发泡沫实施例9和模塑泡沫实施例12表明，1php的液体丁二烯均聚物(PB-C)有效地使FTC1从384降低到187磅(自由-起发)和从299降低到199磅(模塑)。虽然在降低FTC中具有有效性，发现该含量的丁二烯均聚物使泡沫具有显著的橡胶化学品气味，其难以消散。自由-起发泡沫实施例10和模塑泡沫实施例13表明，高MW固体聚丁二烯均聚物(PB-G)，如通过乳液聚合方法生产的，在降低FTC中是无效的。因此，液体丁二烯聚合物看来是降低FTC所必需的。

表2

	实施例C-8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13
聚丁二烯	无	PB-C (1 php)	PB-G (0.6 php)	无	PB-C (1 php)	PB-G (1 php)
1,2-乙基基%	-	20	<20	-	20	<20
MW	-	5000	>50,000	-	5000	>50,000
粘度 @ 25°C (cps)	-	4000	固体	-	4000	固体
泡沫加工	好	好	好	好	好	好
FTC1	384	187	364	299	199	501
FTC2	147	106	140	119	79	246
FTC3	112	98	111	90	64	147
FTC2-FTC3	35	8	29	29	15	99
泡沫性能						
密度 (pcf)	1.58	1.85	1.64	2.02	2.03	1.97
回弹 (%)	47	46	50	57	51	56
空气流动 (scfpm)	0.89	1.23	0.96	0.60	0.47	0.91
IFD-厚度 (in.)	3.92	3.98	3.90	4.73	4.77	4.66
25% IFD, lb./50 in. ²	16.2	20.4	15.9	44.8	47.3	33.4
65% IFD, lb./50 in. ²	38.2	46.8	40.2	110.0	111.9	87.7
65/25 回复值 (%)	78.0	79.9	78.3	76.1	75.1	78.3
65/25 IFD 比率	2.35	2.30	2.54	2.46	2.37	2.62
拉伸强度 (psi)	16.1	15.7	15.5	20.1	21.0	18.5
伸长率 (%)	190	142	168	123	134	106
撕裂 (pli)	1.49	1.36	1.32	1.84	2.02	1.51
90%压缩永久变形(Cd)(%)	11.9	6.5	11.4	-	-	-
75% HACS (Cd) (%)	18.5	15.2	20.7	7.4	7.5	8.8
50% 湿永久变形 (%)	42.7	38.3	41.3	22.6	22.5	22.8

自由-起发泡沫 (实施例8-10) 进一步包括64php的多元醇P-2; 36php的聚合物多元醇PP-2; 3.2php的水; 2.6php的DEOA; 0.15php的C-183; 0.15php的T-9; 2.0php的B-8707; 和42.7php的异氰酸酯指数为103下的80/20TDI。模塑泡沫 (实施例11-13) 进一步包括42.5php的多元醇P-3; 57.5php的聚合物多元醇PP-3; 2.7php的水; 0.5php的DEOA; 0.5php的甘油; 0.4php的C-183; 0.05php的T-120; 1.0php的Y-10366; 和40.14php的异氰酸酯指数为100的80/20TDI。

泡沫实施例14-20

测定了在实施例14-20中制备的泡沫的FTC和物理性能并汇总于下表3中。

如可以通过参考表3看到的，自由-起发泡沫实施例14-20说明，尽管苯基-封端的聚丁二烯(实施例14和15)在降低初始FTC和提高压破效率中具有某些效果，但是羟基-封端聚丁二烯(实施例16)、丙烯酸酯-封端聚丁二烯(实施例17)和丁二烯和丙烯腈共聚物(实施例18)在降低初始FTC和提高压破效率中是无效的。聚异丁烯均聚物(实施例19)引起陷缩并且矿物油(实施例20)是无效的。这些结果表明，主要地基于聚合的丁二烯的烃在降低FTC同时保持其他泡沫性能中具有独特的有效性。

表 3

	实施例14 苯基-封端 丁二烯	实施例15 苯基-封端 丁二烯	实施例16 羟基-封端 丁二烯	实施例17 丙烯酸酯- 封端丁二烯	实施例18 丁二烯- 丙烯腈 共聚物	实施例19 聚异丁烯	实施例20 矿物油
聚合物添加剂 (0.5 php)							
1,2- 乙烯基%	45	35	20	-	-	-	-
MW	2600	1500	6200	13,000	2800	800	-32
粘度 @ 25°C (cps)	>10,000	3000	-	>10,000	-	>10,000	
泡沫加工	好	好	好	好	好	陷缩	好
FTC1	310	256	431	345	464	-	556
FTC2	102	20	226	110	134	-	131
FTC3	90	111	104	97	109	-	112
FTC2-FTC3	12	9	122	13	25	-	19
泡沫性能							
密度 (pcf)	1.81	1.77	1.81	1.78	1.80	-	1.92
回弹 (%)	51	44	52	51	52	-	53
空气流动 (scfpm)	3.49	0.79	2.56	2.67	1.70	-	1.50
IFD-厚度 (in.)	3.95	4.02	3.99	3.99	4.01	-	3.96
25% IFD, lb./50 in. ²	18.0	27.2	18.9	20.9	20.8	-	20.6
65% IFD, lb./50 in. ²	40.3	52.2	41.0	44.6	43.4	-	47.3
65/25 回复值 (%)	81.6	76.1	79.2	78.8	78.2	-	80.6
65/25 IFD 比率	2.24	1.92	2.17	2.14	2.09	-	2.30
拉伸强度 (psi)	15.8	15.9	16.0	16.7	15.1	-	16.4
伸长率 (%)	157	153	159	158	160	-	157
撕裂 (pli)	1.53	1.79	1.57	1.33	1.56	-	1.60
90%压缩永久变形(Cd)(%)	7.1	6.0	13.7	6.5	21.3	-	4.6
75% HACS (Cd) (%)	11.5	8.9	11.9	11.0	10.9	-	13.6
50% 湿永久变形 (%)	30.2	24.6	29.5	31.2	28.1	-	31.1

除表3中注明的0.5php的聚合物添加剂外，泡沫配方包括67php的多元醇P-1；32php的聚合物多元醇PP-1；3.3php的水；2.5php的DE0A；0.12php的C-267；0.13php的T-9；1.0php的L-5309；和43.6php的异氰酸酯指数为103的80/20TDI。

泡沫实施例21-24和25-28

测定了在实施例21-28中制备的泡沫的FTC和物理性能并汇总于下表4中。

如可以通过参考表4看到的，自由一起发泡沫实施例21-28表明，在1php直到大约0.03php的用量下，液体聚丁二烯在降低FTC和提高压破效率中是有效的。高的用量不比低的用量更好。在1php含量下具有显著的使人不愉快的橡胶化学品气味。泡沫物理性能基本上不变。实施例21-24中的泡沫用包含70%的反应性原料多元醇的聚合物多元醇共混物制成，该多元醇的芯部通过DMC催化生产，并且用EO利用KOH催化封端。这与30%的43%SAN固体的聚合物多元醇共混，其在KOH-催化的反应性多元醇中生产。将相同的多元醇用于实施例25-28，除了所述比率是80%的多元醇和20%的聚合物多元醇。

表4

	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25	实施例26	实施例27	实施例28
聚丁二烯 PB-A (php)	0	0.13	0.07	0.03	0	0.17	0.33	1
多元醇 P-4 (php)	70	70	70	70	80	80	80	80
聚合物多元醇 PP-4	30	30	30	30	20	20	20	20
泡沫加工	好	好	好	好	好	好	好	好
FTC1	319	178	189	186	351	222	192	268
FTC2	113	99	100	97	120	95	95	91
FTC3	105	27	97	94	109	92	92	88
FTC2-FTC3	8	2	3	3	11	3	3	3
泡沫性能								
密度 (pcf)	1.83	1.91	1.88	1.93	2.03	1.96	1.94	1.887
回弹 (%)	60	60	60	60	65	64	65	64
空气流动 (scfpm)	2.50	2.46	2.11	2.44	2.30	3.36	2.36	2.24
IFD-厚度 (in.)	3.96	4.03	3.99	4.02	4.04	4.02	4.01	4.05
25% IFD, lb./50 in. ²	20.1	20.6	20.5	19.6	21.9	22.8	22.2	22.5
65% IFD, lb./50 in. ²	46.7	47.8	47.5	45.9	51.0	51.3	50.6	50.9
65/25 回复值 (%)	80.4	81.2	81.1	80.7	83.8	84.3	83.8	82.2
65/25 IFD 比率	2.32	2.32	2.32	2.35	2.33	2.25	2.28	2.26
拉伸强度 (psi)	17.8	17.7	18.0	17.5	18.2	16.0	16.9	18.3
伸长率 (%)	156	132	158	153	144	135	156	138
撕裂 (pli)	1.73	1.74	1.86	2.00	-	1.4	1.48	1.60
90%压缩永久变形 (Cd) (%)	10.9	7.9	13.8	9.6	5.5	4.6	5.0	5.7
75% HACS (Cd) (%)	30.1	26.4	24.3	25.0	17.5	13.5	17.3	18.0
50% 湿永久变形 (%)	32.7	34.8	30.8	32.3	14.5	15.6	13.9	18.2

除表4中注明的聚丁二烯PB-A、多元醇P-4和聚合物多元醇PP-4的量外，泡沫配方21-24还包括3.3php的水；2.5php的DE0A；0.12php的C-183；0.13php的T-9；1.0php的U-2000；和43.6php的异氰酸酯指数为103的80/20TDI，而泡沫配方25-28还包括3.3php的水、2.5php的DE0A、0.15php的C-183、0.10php的T-9、1.0php的U-2000、2.0php的DE-60F和43.6php的异氰酸酯指数为103的80/20TDI。

泡沫实施例29-32

测定了在实施例21-28中制备的泡沫的FTC和物理性能并汇总于下表5中。

表5

	实施例C-29	实施例30	实施例C-31	实施例32
聚丁二烯 PB-A (php)	无	0.13	无	0.05
聚合物多元醇 PP-5	100	100	-	-
聚合物多元醇 PP-6	-	-	100	100
泡沫加工	好	好	好	好
FTC1	219	200	227	197
FTC2	120	110	103	103
FTC3	116	108	100	101
FTC2-FTC3	4	3	3	2
泡沫性能				
密度 (pcf)	1.92	1.90	1.87	1.94
回弹 (%)	58	61	61	61
空气流动 (scfpm)	3.21	5.01	3.37	3.70
IFD-厚度 (in.)	4.05	4.03	3.98	3.99
25% IFD, lb./50 in. ²	23.8	22.9	20.3	21.3
65% IFD, lb./50 in. ²	52.7	50.8	46.7	48.8
65/25 回复值 (%)	81.8	81.6	81.1	82.0
65/25 IFD 比率	2.21	2.21	2.30	2.29
拉伸强度 (psi)	13.4	13.1	15.8	15.8
伸长率 (%)	103	117	127	123
撕裂 (pli)	0.98	0.32	1.41	1.45
90%压缩永久变形 (Cd) (%)	6.0	5.0	7.7	6.7
75% HACS (Cd) (%)	8.9	8.8	41.8	8.4
50% 湿永久变形 (%)	15.9	15.9	24.8	22.2

除表5中注明的聚丁二烯PB-A、聚合物多元醇PP-5或者聚合物多元醇PP-6的量外,泡沫配方还包括3.3php的水;2.5php的DEOA;0.12php的C-183;0.13php的T-9;1.0php的U-2000;和44php的异氰酸酯指数为103的80/20TDI。

如可以通过参考表5看到的,自由一起发泡沫实施例29-32说明,液体聚丁二烯还能提高用仅仅包含用KOH催化生产的多元醇的聚合物多元醇生产的泡沫的FTC。由于不用聚丁二烯生产的对比泡沫(实施例C-29和C-31)具有较低的FTC,因此该效果相对较低。

虽然上文中为了说明的目的已经对本发明进行了详细描述,应当

理解这些细节仅仅为了说明的目的，并且本领域技术人员可以在不背离本发明精神和范围的情况下对其进行改变，除非这是被本发明权利要求限定的。