



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1478111 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 17

(21) 申请号 01819938.0

(22) 申请日 2001. 10. 29

(30) 优先权数据

09/709, 966 2000. 11. 10 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2003. 06. 02

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2001/050779 2001. 10. 29

(87) PCT申请的公布数据

W002/48229 EN 2002. 06. 20

(73) 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 H·艾尔戈巴利 L·穆勒

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 陈季壮

(51) Int. Cl.

C08G 18/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

DE 19529412 A1, 1997. 02. 13, 全文.

WO 9402525 A1, 1994. 02. 03, 实施例 1、2.

US 3896158 A, 1975. 07. 22, 权利要求 1、实
施例、表 1.

DE 19512479 A1, 1996. 10. 10, 权利要求书.

US 4007140 A, 1977. 02. 08, 全文.

CN 1245507 A, 2000. 02. 23, 全文.

审查员 张成龙

权利要求书 2 页 说明书 18 页

(54) 发明名称

改进聚氨酯泡沫体性能的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种增强聚氨酯泡沫体性能的改进方法。通过聚异氰酸酯与含活性氢组分间的反应而制备聚氨酯泡沫体,其中在催化剂存在下进行所述反应,而催化剂由至少一种特定的叔胺型氨基甲酸酯(通过反应性叔胺与聚异氰酸酯反应而形成)和任选地,该特定的叔胺型氨基甲酸酯和羟基-和/或氯代-羧酸间反应形成的盐组成。本发明中特定的叔胺型氨基甲酸酯是氨基甲酸二甲基氨基乙氧基乙酯、氨基甲酸双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙酯、氨基甲酸二甲基氨基乙酯及其混合物。

1. 一种制造聚氨酯泡沫体的方法,其包括在发泡剂和非必要的添加剂,以及催化有效量的催化剂体系存在下,使有机多官能团化合物与有机多异氰酸酯反应,所述催化剂体系包括至少一种选自氨基甲酸二甲基氨基乙氧基乙酯、氨基甲酸双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙酯及其混合物中的叔胺型氨基甲酸酯。

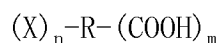
2. 权利要求1的方法,其中催化剂体系进一步包括任何一种或更多种所述叔胺型氨基甲酸酯的至少一种羟基和/或卤代羧酸的盐。

3. 权利要求1的方法,其中叔胺是二甲基氨基乙氧基乙醇。

4. 权利要求1的方法,其中叔胺是双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙醇。

5. 权利要求1的方法,其中叔胺是二甲基氨基乙氧基乙醇和双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙醇的混合物。

6. 权利要求2的方法,其中在催化有效量的催化剂体系存在下,使有机多异氰酸酯与有机多官能团化合物反应的步骤包括催化剂体系,其中的羧酸盐是所述叔胺型氨基甲酸酯与具有下式的羧酸的反应产物:



其中R为至少二价烃基部分;X独立地为氯、溴、氟或羟基;m和n各自独立地为数值至少为1的整数,前提是R中没有单个碳原子具有多于2个X取代基。

7. 权利要求2的方法,其中在催化有效量的催化剂体系存在下,使有机多异氰酸酯与有机多官能团化合物反应的步骤包括催化剂体系,其中羧酸选自二苯乙醇酸、羟基苯甲酸、二羟基苯甲酸、三羟基苯甲酸、葡萄糖酸、柠檬酸、乙醇酸、二羟甲基丙酸、苹果酸、乳酸、酒石酸、2-羟甲基丙酸、羟基丁酸、氯代丙酸、溴代丙酸、二氯代丙酸、二溴代丙酸、氯乙酸、二氯乙酸、溴乙酸、二溴乙酸、溴代丁酸、溴代异丁酸、二氯苯乙酸、溴代丙二酸、二溴代琥珀酸、3-氯-2-羟基丙酸、二氯邻苯二甲酸、氯代马来酸、氟代苯甲酸、氯代苯甲酸、溴代苯甲酸、二氟代苯甲酸、二氯代苯甲酸、二溴代苯甲酸、二溴代水杨酸、2-溴辛酸、2-溴十六烷酸、2,2-二氯-1-甲基丙酸及其混合物。

8. 权利要求1的方法,其中发泡剂是反应性和/或物理发泡剂。

9. 权利要求8的方法,其中反应性发泡剂是水。

10. 权利要求8的方法,其中物理发泡剂选自挥发性烃、卤代烃、非反应性气体及其混合物。

11. 权利要求1的方法,其中非必要的添加剂选自其它催化剂、交联剂、表面活性剂及其混合物。

12. 权利要求11的方法,其中非必要的其它催化剂选自叔胺、有机锡化合物、氨基甲酸羧酸酯催化剂及其混合物。

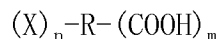
13. 权利要求1的方法,其中原位制备催化剂体系。

14. 一种聚氨酯泡沫体,其重复单元得自在发泡剂和非必要地至少一种添加剂和催化剂体系存在下,有机多官能团化合物与有机多异氰酸酯的反应,其中所述催化剂体系包括至少一种选自下述的催化剂:

选自氨基甲酸二甲基氨基乙氧基乙酯、氨基甲酸双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙酯及其混合物中的叔胺型氨基甲酸酯;和

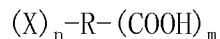
通过使该叔胺型氨基甲酸酯组分与至少一种下式的羧酸的反应性混合而获得的平衡

反应产物：



其中 R 为至少二价烃基部分；X 独立地为氯、溴、氟或羟基；m 和 n 各自独立地为数值至少为 1 的整数，前提是 R 中没有单个碳原子具有多于 2 个 X 取代基。

15. 权利要求 14 的聚氨酯泡沫体，其中催化剂体系包括所述叔胺型氨基甲酸酯与具有下式的羧酸的平衡反应产物：



其中 R 为至少二价烃基部分；X 独立地为氯、溴、氟或羟基；m 和 n 各自独立地为数值至少为 1 的整数，前提是 R 中没有单个碳原子具有多于 2 个 X 取代基。

16. 权利要求 15 的聚氨酯泡沫体，其中羧酸选自二苯乙醇酸、羟基苯甲酸、二羟基苯甲酸、三羟基苯甲酸、葡萄糖酸、柠檬酸、乙醇酸、二羟基甲基丙酸、苹果酸、乳酸、酒石酸、2-羟基丙酸、羟基丁酸、氯代丙酸、溴代丙酸、二氯代丙酸、二溴代丙酸、氯乙酸、二氯乙酸、溴乙酸、二溴乙酸、溴代丁酸、溴代异丁酸、二氯苯乙酸、溴代丙二酸、二溴代琥珀酸、3-氯-2-羟基丙酸、二氯邻苯二甲酸、氯代马来酸、氟代苯甲酸、氯代苯甲酸、溴代苯甲酸、二氟代苯甲酸、二氯代苯甲酸、二溴代苯甲酸、二溴代水杨酸、2-溴辛酸、2-溴十六烷酸、2,2-二氯-1-甲基丙酸及其混合物。

改进聚氨酯泡沫体性能的方法

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及生产聚氨酯泡沫体用的叔胺型氨基甲酸酯催化剂。本发明特别适用于使用一步发泡法、半预聚物法或预聚物法制造聚氨酯泡沫体。本发明具体地涉及聚氨酯催化,其中催化剂由(1)特定的叔胺型氨基甲酸酯(通过使反应性叔胺和二异氰酸酯反应形成的),和任选地(2)由该特定的叔胺型氨基甲酸酯与羟基-和/或卤代-羧酸之间的反应形成的盐组成。主题发明中的特定的叔胺型氨基甲酸酯是氨基甲酸二甲基氨基乙氧基乙酯、氨基甲酸双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙酯、氨基甲酸二甲基氨基乙酯及其混合物。

[0003] 通常在发泡剂、催化剂、硅氧烷-基表面活性剂和其它助剂存在下,通过使二异氰酸酯或聚异氰酸酯与含两个或更多个活性氢的化合物反应生产聚氨酯泡沫体。含活性氢的化合物典型地为多元醇、伯多胺和仲多胺以及水。在聚氨酯泡沫体的制备、胶凝和发泡过程中,通过催化剂促进在反应物当中的两种主要反应。为了得到所需物理特征的聚氨酯泡沫体,在制备过程中,必须同时且在竞争地平衡的速率下进行这些反应。

[0004] 异氰酸酯与多元醇或多胺间的反应(通常被称为胶凝反应)导致形成高分子量的聚合物。在仅用低沸点有机化合物吹制泡沫的过程中,这一反应是主导的。这一反应的进程增加混合物的粘度和通常有助于与多官能团多元醇的交联形成。第二个主要反应发生在异氰酸酯与水之间。这一反应增加聚氨酯聚合物的生长,且对产生促进发泡的二氧化碳气体来说是重要的。结果,这一反应常被称为发泡反应。发泡反应对避免或降低助发泡剂的使用是必要的。

[0005] 在部分或全部用就地形成的二氧化碳气体吹制泡沫的过程中既发生胶凝反应,又发生发泡反应。事实上,通过发泡反应就地生成的二氧化碳在水-吹制的聚氨酯泡沫体的“一步”制备中扮演重要作用。通过模塑的和块料泡沫体工艺二者生产水-吹制的聚氨酯泡沫体,特别是软质泡沫体。

[0006] 如上所述,为了获得良好的聚氨酯泡沫结构体,必须同时且在最佳平衡速率下进行胶凝和发泡反应。例如,若与生成二氧化碳的发泡反应相比,二氧化碳放出太快则泡沫的上升受到限制,这导致高密度的泡沫体。此外,不良平衡的交联反应将负面地影响泡沫稳定性。在实践中,通过促进剂和催化剂的本性,通常是在该工艺中使用的胺和/或有机金属化合物来控制这两个反应间的平衡。

[0007] 软质和硬质泡沫体配方通常包括例如多元醇、聚异氰酸酯、水、任选的发泡剂(低沸点有机化合物或惰性气体如二氧化碳)、硅氧烷型表面活性剂和催化剂。软质泡沫体通常是开孔材料,而硬质泡沫体通常具有高比例的闭孔。

[0008] 历史上,生产聚氨酯用的催化剂分为两大类:叔胺(单和多)以及有机-锡化合物。有机金属锡催化剂主要有利于胶凝反应,而胺催化剂显示出发泡/胶凝平衡的更加可变范围。在软质泡沫配方中使用锡催化剂也增加闭孔量,而闭孔有助于泡沫体的致密度。叔胺作为增链反应应用催化剂也是有效的和其可与有机锡催化剂结合使用。例如,在软质块状泡沫体的制备中,使用“一步”法,其中使用三亚乙基二胺促进水-异氰酸酯的反应和交联反应,而在协同复合促进增链反应中使用有机锡化合物。

[0009] 制造模塑泡沫体的方法典型地包括用聚氨酯泡沫体生产机混合起始材料,和当反应混合物流出混合-机头时,将它灌入模具内。软质的模塑聚氨酯泡沫体的主要应用是例如汽车座位、汽车头靠和扶手以及家具垫。半-软质的模塑泡沫体的一些应用包括例如汽车仪表板、能量消耗泡沫体和吸音泡沫体。

[0010] 现代的模塑软质和半-软质聚氨酯泡沫体的生产工艺经历了显著的增长。诸如在 Just-in-Time (JIT) 供应厂中使用的那些工艺增加了对快速脱模系统,即模塑时间尽可能短的系统的需求。生产率和/或降低的零件成本的实现来自于降低的时间周期。快速固化的高回弹性 (HR) 模塑软质聚氨酯泡沫体典型地达到了 3-5 分钟的脱模时间。这是通过使用一种或更多种下述条件而实现的:较高的模塑温度、反应性更高的中间体(多元醇和/或异氰酸酯)或增加的催化剂量和/或催化剂活性。

[0011] 从聚氨酯泡沫体中胺的释放已成为尤其在汽车内部应用中的主要议题,和一些汽车制造商要求降低所有的 VOC(挥发性有机化合物)。从软质的模塑泡沫体中蒸发的 VOC 的主要组分之一是胺催化剂。为了降低这种释放,应当使用具有低蒸汽压的催化剂。或者若催化剂具有反应性羟基或胺基,则可将它们连接到聚合物网络上。如果这样的话,在成雾试验中将检测到轻微的胺蒸汽。然而,反应性胺的试验不是没有困难。已知反应性胺使一些疲劳性能如湿态老化的压缩形变降解,促进链终止,从而降低能参与催化的胺量和未键接的胺仍然有助于 VOC 的释放。

[0012] 然而,高反应性的模塑聚氨酯体系产生许多问题。快的引发时间要求反应的化学物质应当快速灌料到模具内。在一些情况下,上升的泡沫的粘度快速增加,引起其流动性的劣化和可在模塑零件中导致缺陷。另外,快速上升的泡沫在盖板来得及闭合之前可到达模腔的分模线,这导致泡沫体中的瘪泡区域。在这种情况下,可使用潜在地具有长引发时间的催化剂,即延迟作用的催化剂,以改进起始的体系流动和有充足的时间闭模。此处所使用的术语“延迟作用的催化剂”拟指显示所需性能的催化剂,该催化剂具有缓慢的启动,接着具有增加的活性。亦即,延迟作用的催化剂首先将显示出缓慢的活性,接着在随后的时间里具有增加的活性。显示出高催化活性,接着活化的催化剂是特别有用的。为了实现良好的固化而增加反应性催化剂(或高分子量催化剂)的含量通常导致恶化所生产零件的疲劳性能。

[0013] 在生产模塑的泡沫体中所遇到的另一难点是泡沫体的致密度,这一难点在快速固化的发泡配方情况下通常更糟糕。在模塑的泡沫体零件从模具中取出的时刻,高比例的闭孔引起泡沫体变得致密。若让其在该状态下冷却,则泡沫体零件通常不可逆地收缩。若泡沫体具有所需的高回弹性,则要求高比例的开孔。因此,必须要么通过压瘪模塑零件,要么通过将其插入真空室中,使泡孔物理地开放。已提出许多策略,既有化学的,又有机械的,以使脱模时闭孔量最小。

[0014] 商业上,以块料泡沫体形式或在模具中制备软质聚氨酯泡沫体。通过将混合的反应物灌入到大的盒子中,生产一些块料泡沫体(间歇法),而通过使反应混合物沉积在纸张-划线(paper-lined)的传送机上,以连续的方式制备其它泡沫体。随着传送机前进,泡沫上升并固化,和当其从发泡机中出来时,将泡沫体切割成大块料。软质块料的聚氨酯泡沫体的一些应用包括家具垫、床垫和地毯垫。

[0015] 在间歇法中,必须延迟反应的引发,使反应混合物均匀沉积和使反应物混合过程中夹入的过量空气逸出。否则,可能发生因这种夹气的延迟释放引起的泡沫体劈裂。在这

种情况下,可使用具有长引发时间的催化剂或延迟作用的催化剂,以实现所要求的反应性轮廓。采用块料泡沫体时,问题也可能是尖锐的,所述块料泡沫体是用短的传送机,在发泡机上通过连续法而生产的。在此情况下,为了充分固化,必须高度催化配方,当泡沫体到达切割锯时。因此延迟作用不仅对均匀沉积来说是必须的,而且一旦活化,快速催化作用是关键。

[0016] 硬质聚氨酯泡沫体的主要应用是例如冰箱领域、运输领域用的就地灌塑绝缘泡沫体和金属门以及板料和喷发绝缘。在硬质泡沫体领域中,延迟作用催化剂也可因与软质泡沫体模塑中需要的相同理由而得到使用,即延迟起始体系的反应性,同时提供快速生产周期所要求的短的固化时间。

[0017] 因此在聚氨酯工业中,仍然需要具有长引发时间的催化剂,以便延迟异氰酸酯-多元醇反应的开始和仍显示出良好的固化速率。最重要的是,这些催化剂应当结合有非常低的蒸汽压和所生产零件的优良的物理性能。

[0018] 公开的欧洲专利申请 Nos. EP1018525 和 EP1018526 披露了卤化羧酸和芳氧基羧酸的叔胺盐分别作为延迟作用的催化剂的应用。这种胺盐的应用导致具有改进硬度的高回弹性模塑泡沫体的生产。

[0019] EP 专利申请 93/01845 披露了异氰酸酯改性的胺催化剂,它是通过在反应条件下彻底混合在聚氨酯材料的制备中有用的反应性叔胺、多元醇和有机异氰酸酯化合物而制备的。

[0020] 发明概述

[0021] 本发明提供一种使用一步发泡法、半预聚物法或预聚物法制造聚氨酯泡沫体的方法。在发泡剂和任选的本领域技术人员已知的添加剂,以及催化有效量的催化剂体系存在下,通过使多官能团化合物与有机聚异氰酸酯反应生产泡沫体,所述催化剂体系包括 (a) 至少一种叔胺型氨基甲酸酯化合物,选自氨基甲酸二甲基氨基乙氧基乙酯、氨基甲酸双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙酯、氨基甲酸二甲基氨基乙酯及其混合物,和任选地 (b) 任何一种或更多种该叔胺型氨基甲酸酯化合物的至少一种羟基-和/或卤代-羧酸盐。

[0022] 此处所使用的术语“多官能团有机化合物”是指拥有至少两个与聚异氰酸酯反应的官能团的有机化合物。优选用于本发明的多官能团化合物包括多元醇和伯多胺以及仲多胺。

[0023] 氨基甲酸二甲基氨基乙酯作为催化剂体系的唯一催化剂的应用产生高回弹性(HR)的甲苯二异氰酸酯(TDI)基聚氨酯泡沫体,相对于 TDI 标准物或目前在美国和欧洲中使用的参考配方,其具有改进的 TDI 泡沫体硬度。

[0024] 在一步发泡技术中,本发明的叔胺型氨基甲酸酯和衍生的叔胺型氨基甲酸盐组合物的掺混物的应用出乎意料地导致产生软质聚氨酯泡沫体,相对于用相同叔胺获得的那些,其具有改进的耐用性,特别是湿态老化的压缩形变(HACS)。这一发现是令人惊奇的,因为本领域的技术人员公知叔胺的羧酸盐并不显著影响 HACS。此外,仅结合特定的叔胺型氨基甲酸酯及其混合物可实现 HACS 的显著改进。令人惊奇地,主要用羟基-和/或卤代-羧酸,实现各种泡沫体配方(例如不同的技术(TDI 和 MDI)和不同的泡沫体密度)的耐用性的显著改进。这种改进取决于特定的叔胺型氨基甲酸酯或叔胺型氨基甲酸盐的混合物、封端百分数和羟基-和/或卤代-羧酸的类型。

[0025] 例如通过使用这种催化剂,使从反应物混合到泡沫形成反应的引发所消耗的时间延长和改进加工性,从而控制聚氨酯的反应动力学。本发明催化剂的延迟催化作用的另一优点是改进的反应混合物流动和更多开孔的产生或更容易地使泡沫体开孔。通过降低的压瘪压力(force-to-crush)(FTC)证明了这一性质。更多开孔的产生或更容易地使泡沫体开孔导致显示较少收缩的泡沫体。该催化剂体系的进一步的优点是生产具有改进硬度的高回弹性模塑泡沫体。

[0026] 发明详述

[0027] 本发明广义地涉及制造软质和半-软质聚氨酯泡沫体的方法以及制造硬质聚氨酯泡沫体的方法。此处所使用的术语“聚氨酯”是指聚异氰酸酯与含有两个或更多个反应性氢的化合物,例如多元醇、伯多胺和仲多胺以及水的反应产物。本领域的技术人员通常将这些反应产物称为聚氨酯和聚氨酯(脲)。本发明特别适用于使用一步发泡法、半预聚物法或预聚物法制造软质、半-软质和硬质聚氨酯泡沫体。根据本发明,通过在发泡混合物中包括催化剂来部分地控制聚氨酯的反应动力学,其中催化剂包括(a)至少一种叔胺型氨基甲酸酯化合物,选自氨基甲酸二甲基氨基乙氧基乙酯、氨基甲酸双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙酯、氨基甲酸二甲基氨基乙酯及其混合物,和任选地(b)任何一种或更多种上述叔胺型氨基甲酸酯与羟基-和/或卤代-羧酸(即具有羟基官能度或卤素官能度或这两种官能度的羧酸)的反应产物。本发明的聚氨酯制造工艺典型地包括使例如多元醇(通常多元醇具有约15到约700的羟值)、有机聚异氰酸酯、发泡剂和任选的本领域技术人员已知的添加剂和一种或更多种催化剂反应,其中所述催化剂中的至少一种是本发明的叔胺型氨基甲酸酯,和任选地本发明的叔胺型氨基甲酸酯与羟基-和/或卤代-羧酸的反应产物(即本发明的叔胺型氨基甲酸酯和其盐)。作为发泡剂和任选的添加剂,软质和半-软质泡沫体配方(其后简称为软质泡沫体)也通常包括例如水、有机低沸点助发泡剂或任选的不-反应气体、硅氧烷表面活性剂、任选的催化剂和任选的交联剂。硬质泡沫体配方常既含有低沸点有机材料,又含有发泡用的水。

[0028] 此处所使用的术语“就地”是指在树脂中延迟催化剂体系或其氨基甲酸盐的形成,即在加入异氰酸酯之前,把羟基-和/或卤代-羧酸加入到由所有配方组分组成的树脂预混合物中。

[0029] 形成此处有用的树脂而加入的添加剂顺序不是关键的。即可以按任何顺序将特定的叔胺型氨基甲酸酯与羟基-和/或卤代-羧酸混合。因此,通过以任何添加顺序混合有机多元醇和/或多胺、发泡剂、任选的添加剂、特定的叔胺型氨基甲酸酯和羟基-和/或卤代-羧酸,从而制备树脂预混合物。通过常规的实验确定任何具体应用中的优选添加顺序。

[0030] 制造聚氨酯泡沫体用的“一步发泡法”是一步工艺,其中生产发泡的聚氨酯产品需要(或所需)的所有成分简单地混合在一起,将其灌料到移动的传送机上或灌料到合适结构的模具内并固化,其中所述成分包括聚异氰酸酯、有机多元醇、水、催化剂、表面活性剂、任选的发泡剂等。一步法与预聚物法相反,在预聚物法中,首先在不存在任何泡沫-生成组分的情况下,制备液体预聚物(聚异氰酸酯与通常具有异氰酸酯端基的多元醇的加合物),然后在第二步中,在催化剂存在下,使预聚物与水反应,形成固体聚氨酯聚合物。

[0031] 例如通过使反应性叔胺和二异氰酸酯反应制备叔胺型氨基甲酸酯。反应性叔胺是具有反应性氢且可以是-OH或-NH的叔胺。具有羟基官能团的反应性叔胺与二异氰酸酯反

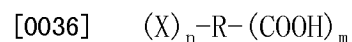
应,形成叔胺型氨基甲酸酯。具有伯或仲胺官能团的反应性叔胺与二异氰酸酯反应,形成叔胺型脬。

[0032] 为了制备本发明的叔胺型氨基甲酸酯,可使用的特定反应性叔胺是二甲基氨基乙醇、二甲基氨基乙醇、双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙醇及其混合物。为了制备本发明的叔胺型氨基甲酸酯,可使用的异氰酸酯是脂族、脂环族和芳族多官能团异氰酸酯,尤其是具有2-18个碳原子,优选介于4至14个碳原子的双官能团异氰酸酯,例如二异氰酸1,6-六亚甲基酯、二异氰酸1,4-四亚甲基酯、二异氰酸亚乙基酯和二异氰酸1,12-十二烷酯、5-异氰酸基-1-(异氰酸甲酯基)-1,3,3-三甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯、异构体的混合物)、1,3-双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯、环己烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯及其混合物、4,4'-和2,4-二异氰酸基二环己基甲烷和1,3-和1,4-苯二异氰酸酯及其混合物。为了制备本发明的叔胺型氨基甲酸酯,可使用的优选的异氰酸酯是5-异氰酸基-1-(异氰酸甲酯基)-1,3,3-三甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯、异构体的混合物)、1,3-双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯、脂族异氰酸酯如二异氰酸六亚甲基酯及其混合物。

[0033] 此处所使用的术语“氨基甲酸酯”是指特定的叔胺和聚异氰酸酯的任何反应产物,其中所有的异氰酸酯基与胺反应,形成氨基甲酸酯基。即,反应产物具有至少两个氨基甲酸酯基。

[0034] 此处所使用的术语“氨基甲酸酯混合物”是指要么叔氨基甲酸酯基的物理混合物(其中各分子具有至少两个相同的叔胺型氨基甲酸酯);要么具有无规分布的叔胺型氨基甲酸酯基的混合物,即混合物是聚异氰酸酯与两个或更多个不同的本发明的反应性叔胺同时反应,形成二-或多-叔胺型氨基甲酸酯的结果。

[0035] 根据本发明,制备任选的叔胺型氨基甲酸盐催化剂所使用的羧酸具有下述通式:



[0037] 其中R为至少一种二价烃基部分,典型地为至少一种二价直链或支链脂族烃部分和/或至少一种二价脂环族或芳族烃部分;X独立地为氯、溴、氟或羟基;n是数值至少为1的整数和使得在烃部分上卤素和/或羟基能单和多取代,以及m是数值至少为1的整数和使得在烃部分上羧基能单和多取代,前提是没有单个碳原子具有多于2个X取代基。一般地,m和n独立地具有1-4的数值。

[0038] “至少一种二价烃基部分”可以是1-20个碳原子的饱和或不饱和的烃部分,包括直链脂族烃部分、支链脂族烃部分、脂环族烃部分、或芳族烃部分。除非特别说明,R可以是例如1-20个碳原子的直链或支链亚烷基、4-10个碳原子的环状亚烷基或6-20个碳原子的亚芳基、亚烷基或亚芳烷基。通常优选2-10个碳的亚烷基和6碳亚芳基。合适的烃部分的具体非限制性实例是亚甲基、亚乙基、1,1-亚丙基、1,3-亚丙基、1,2-亚丙基、1,4-亚丁基、亚丁基、1,1-亚戊基(amylenes)、1,1-亚癸基、2-乙基、1,1-亚戊基(pentylene)、2-乙基亚己基、邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、乙基-对亚苯基、2,5-亚萘基、p,p'-亚联苯基、环亚戊基、环亚庚基、二甲苯、1,4-二亚甲基亚苯基等。本领域的技术人员可容易地理解各种可获得的烃部分。尽管上述基团具有两个可获得的取代位置,其中至少一个位置是羧基用的和一个羟基或卤素用的,但应理解可用进一步的卤素和/或羟基和/或羧基取代烃上的其余氢。

[0039] 下述羟基-和卤代-酸是适用于实施本发明的例举的化合物：水杨酸、二苯乙醇酸、羟基苯甲酸、二羟基苯甲酸、三羟基苯甲酸、葡萄糖酸、柠檬酸、乙醇酸、二羟甲基丙酸、马来酸、乳酸、酒石酸、2-羟甲基丙酸、羟基丁酸、氯代丙酸、溴代丙酸、二氯代丙酸、二溴代丙酸、氯乙酸、二氯乙酸、溴乙酸、二溴乙酸、溴代丁酸、溴代异丁酸、二氯苯乙酸、溴代丙二酸、二溴琥珀酸、3-氯-2-羟基丙酸、二氯邻苯二甲酸、氯代马来酸、氟代苯甲酸、氯代苯甲酸、溴代苯甲酸、二氟代苯甲酸、二氯代苯甲酸、二溴代苯甲酸、二溴代水杨酸、2-溴辛酸、2-溴十六烷酸、2,2-二氯-1-甲基丙酸及其混合物。在本发明实践中使用的羟基-和卤代-酸通常具有低于约 300, 和优选低于约 200 的分子量。

[0040] 与上述羟基-和卤代-酸形成反应产物所使用的叔胺型氨基甲酸酯是氨基甲酸二甲基氨基乙氧基乙酯、氨基甲酸双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙酯、氨基甲酸二甲基氨基乙酯及其混合物。

[0041] 可在合适的有机溶剂(例如二元醇和烷氧基二元醇)或含水溶剂,特别是水中,通过以任何顺序混合胺和氨基甲酸酯,简单地制备叔胺型氨基甲酸酯与羟基-和/或卤代-酸的反应产物。也可将羟基-和/或卤代-酸“就地”加入到树脂预混合物中,该预混合物由所有配方组分组成,其中包括叔胺型氨基甲酸酯,但不包括聚异氰酸酯。通过羟基-和/或卤代-酸中和树脂预混合物中的叔胺型氨基甲酸酯是快速法。形成各种封端配对的酸与胺的平衡产物也是有用的。向树脂配方中加入叔胺型氨基甲酸酯与羟基-和/或卤代-羧酸的反应产物可导致溶液或稳定的分散液。

[0042] 在聚氨酯的生产工艺中,本发明的催化剂(叔胺型氨基甲酸酯和任选地其盐)可作为唯一的催化剂或与一种或更多种本发明的叔胺型氨基甲酸酯结合使用。也可与一种或更多种生产聚氨酯泡沫体有用的其它催化剂(例如叔胺、有机金属催化剂如有机锡催化剂、金属盐催化剂如碱金属或碱土金属羧酸盐催化剂,其它延迟作用的催化剂或其它抑制的聚氨酯催化剂)结合使用。取决于配方中所使用的叔胺型氨基甲酸酯,可调节与胺型氨基甲酸酯反应的羟基-和/或卤代-羧酸量,以便在聚氨酯形成过程中,改进 HACS 和实现所需的反应性,如引发延迟和反应性轮廓。

[0043] 视所需,催化剂组合物可既含有游离的胺型氨基甲酸酯,又含有键合的胺型氨基甲酸酯,在胺型氨基甲酸酯与羟基-和/或卤代-羧酸的反应产物的形成中。若存在不止一种胺型氨基甲酸酯,则认为会发生酸交换平衡。因此,这些催化剂体系中游离的胺型氨基甲酸酯和键合的胺型氨基甲酸酯的总量将随体系平衡的变化而变化。在配方中,基于酸-基当量,胺型氨基甲酸酯的酸反应产物量通常是总的胺型氨基甲酸酯当量的约 2% 至约 80% 之间。在树脂配方中,以反应产物(胺型氨基甲酸盐)形式存在的胺型氨基甲酸酯的优选量是总的叔胺型氨基甲酸酯含量的约 2% 至约 50% 之间,以当量为基础,和优选约 2 至约 40% 之间。

[0044] 通过在聚氨酯反应混合物中包括本发明的催化剂体系,延迟发泡反应的引发。然而,充分固化的时间没有受到负面影响。此外,特别当使用一步发泡法,使用所公开的胺型氨基甲酸酯催化剂用于制造软质泡沫体时,获得令人惊奇的结果。在使用本发明的催化剂体系时的出乎意料的优点是生产具有改进 HACS 的软质泡沫体。

[0045] 除了 HACS 改进之外,使用所公开的改性催化剂相对于碱性叔胺的其它优点包括例如 (1) 更多开孔或更容易地开孔的泡孔结构(例如通过机械压瘪使软质泡沫体的泡孔开

放所要求的压力显著降低), (2) 降低的泡沫体收缩和 (3) 改进的 HR TDI 模塑泡沫体硬度。

[0046] 可用于生产聚氨酯的催化剂除了本发明所公开的催化剂之外, 还包括在聚氨酯领域中公知的催化剂, 例如不 - 反应的叔胺和反应型叔胺二者、有机锡或氨基甲酸羧酸酯催化剂。

[0047] 有机金属催化剂或金属盐催化剂也可且常用于聚氨酯泡沫体配方中。例如对于软质块料泡沫体来说, 通常优选的金属盐和有机金属催化剂分别是辛酸锡和二丁基锡二月桂酸酯。对于软质模塑泡沫体来说, 通常优选的有机金属催化剂是二丁基锡二月桂酸酯和二丁基锡二烷基硫醇盐。对于硬质泡沫体来说, 最常优选的金属盐和有机金属催化剂分别是乙酸钾、辛酸钾和二丁基锡二月桂酸酯。在聚氨酯配方中, 通常少量地使用金属盐或有机金属催化剂, 典型地约 0.001phpp 到约 0.5phpp。

[0048] 在制造聚氨酯, 尤其通过一步发泡法制造聚氨酯的本发明方法中使用的多元醇是制备软质块料泡沫体、软质模塑泡沫体、半 - 软质泡沫体和硬质泡沫体的领域中目前所使用的任何类型的多元醇。这种多元醇在环境温度和压力下典型地为液体和包括聚醚多元醇和聚酯多元醇, 其羟值在约 15 到约 700 范围内。对于软质泡沫体, 羟值优选介于约 20 至 60, 对于半 - 软质泡沫体, 羟值介于约 100 至约 300, 和对于硬质泡沫体, 羟值介于约 250 至约 700。

[0049] 对于软质泡沫体来说, 多元醇的优选官能度, 即每个多元醇分子中的平均羟基数为约 2 到约 4, 和最优选约 2.3 到约 3.5。对于硬质泡沫体来说, 优选官能度为约 2 到约 8 和最优选约 3 到约 5。

[0050] 在多胺和二胺当中, 例如优选哌嗪、2,5- 二甲基哌嗪、双 (4- 氨基苯基) 醚、1,3- 亚苯基二胺和六亚甲基二胺。

[0051] 可单独地或作为共聚物的混合物形式在本发明方法中使用的多官能团有机化合物可以是任何下述非限制类的化合物:

[0052] a) 聚醚多元醇, 其衍生于聚羟基烷烃与一种或更多种环氧烷如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应;

[0053] b) 聚醚多元醇, 其衍生于视所需地与低官能度醇和 / 或胺混合的高官能度醇、糖醇、糖类和 / 或高官能度胺与环氧烷如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应;

[0054] c) 聚醚多元醇, 其衍生于磷和多聚磷酸与环氧烷如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应;

[0055] d) 聚醚多元醇, 其衍生于聚芳族醇与环氧烷如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应;

[0056] e) 聚醚多元醇, 其衍生于氨和 / 或胺与环氧烷如环氧乙烷、环氧丙烷等的反应;

[0057] f) 聚酯多元醇, 其衍生于多官能团引发剂二元醇与羟基羧酸或其内酯如羟基己酸或 ϵ - 己内酯的反应;

[0058] g) 聚草氨酸酯多元醇, 其衍生于直接在聚醚多元醇中, 草氨酸酯与二胺如肼、乙二胺等的反应,

[0059] h) 聚脲多元醇, 其衍生于直接在聚醚多元醇中, 二异氰酸酯与二胺如肼、乙二胺等的反应。

[0060] 对于软质泡沫体, 聚羟基烷烃的环氧烷加合物的优选类型是脂族三元醇如甘油、三羟甲基丙烷等的环氧乙烷与环氧丙烷加合物。对于硬质泡沫体, 环氧烷加合物的优选类

型是氨、甲苯二胺、蔗糖的环氧乙烷与环氧丙烷加合物和苯酚-甲醛-胺树脂(曼尼希碱)。

[0061] 接枝多元醇或聚合物多元醇广泛用于生产软质泡沫体,和与标准多元醇一起是本发明方法中使用的优选类多元醇之一。聚合物多元醇是含有聚合物的稳定分散液的多元醇,例如在以上 a)-e) 的多元醇和更优选 a) 类的多元醇。在本发明方法中使用的其它聚合物多元醇是聚脲多元醇和聚草氨酸酯多元醇。

[0062] 在本发明的聚氨酯泡沫体形成方法中使用的聚异氰酸酯是含有至少两个异氰酸酯基的有机化合物,它通常是任何已知的芳族或脂族聚异氰酸酯。合适的有机聚异氰酸酯包括,例如烃类二异氰酸酯(如二异氰酸亚烷基酯和二异氰酸亚芳基酯)如二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)和2,4-与2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)以及已知的三异氰酸酯和亦称为聚合物或粗MDI的多亚甲基多(亚苯基异氰酸酯)。对于软质和半-软质泡沫体,优选的异氰酸酯通常是例如重量比例分别为约80%和约20%以及约65%和约35%的2,4-甲苯二异氰酸酯与2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)的混合物;TDI与聚合物MDI的混合物,其优选重量比例为约80%TDI和约20%的粗聚合物MDI到约50%TDI和约50%的粗聚合物MDI;和所有MDI类的聚异氰酸酯。对于硬质泡沫体,优选的异氰酸酯是例MDI类的聚异氰酸酯和优选粗聚合物MDI。

[0063] 相对于配方中所使用的其它材料,包括在泡沫体配方中的聚异氰酸酯量用术语“异氰酸酯指数”描述。“异氰酸酯指数”是指所使用的聚异氰酸酯的实际量除以与反应混合物中所有的活性氢反应所要求的聚异氰酸酯的理论要求的化学计量量再乘以100[参见Oertel, Polyurethane Handbook, Hanser Publishers, New York, NY (1985)]。在本发明方法中使用的反应混合物的异氰酸酯指数通常介于60至140。更通常地,对于软质TDI泡沫体,异氰酸酯指数典型地介于85至120,对于模塑的TDI泡沫体,通常介于90至105,对于模塑的MDI泡沫体,最通常介于70至90;和对于硬质MDI泡沫体,通常介于90至130。以高达250-400的指数生产聚异氰脲酸酯的一些实例。

[0064] 水通常在软质和硬质泡沫体二者中用作反应型发泡剂。在软质块料泡沫体的生产中,通常以例如介于2-6.5份/100重量份多元醇的浓度(phpp)使用水,和更通常介于3.5-5.5phpp。TDI模塑泡沫体中的水含量范围通常是例如3-4.5phpp。对于MDI模塑泡沫体,水含量例如更通常介于2.5-5phpp。硬质泡沫体的水含量范围例如是0.5-5份,和更通常为0.5-1phpp。根据本发明,也可在聚氨酯泡沫体的生产中使用物理发泡剂,如基于挥发性烃或卤代烃和其它不-反应气体的发泡剂。所生产的大部分比例的硬质绝缘泡沫体用挥发性烃或卤代烃发泡,和优选的发泡剂是氟氯烃(HCFC)和挥发性烃戊烷和环戊烷。在软质块料泡沫体的生产中,水是主要的发泡剂;然而,其它发泡剂可用作助发泡剂。对于软质块料泡沫体来说,优选的助发泡剂是二氧化碳和二氯甲烷。也可使用其它发泡剂如含氯氟烃(CFC)、三氯氟甲烷(CFC-11)。

[0065] 软质模塑泡沫体典型地不使用惰性的助发泡剂,和在任何情况下,在块料泡沫体内掺入较少的助发泡剂。然而,在一些模塑技术中对使用二氧化碳饶有兴趣。在亚洲和在一些发展中国家中,MDI模塑泡沫体使用二氯甲烷、CFC-11和其它发泡剂。发泡剂的用量随所需的泡沫体密度和泡沫体硬度而变化,这是本领域技术人员熟知的。当使用时,烃-类发泡剂的用量例如从痕量变化到最多约50份/100份多元醇(phpp)和二氧化碳从例如约1变化到约10%。

[0066] 也可在聚氨酯泡沫体的生产中使用交联剂。交联剂典型地为小分子,其分子量通常小于 350,其含有与异氰酸酯反应的活性氢。交联剂的官能度大于 3 和优选介于 3 至 5。所使用的交联剂量可在约 0.1phpp 至约 20phpp 之间变化,和调节所使用的用量,以实现所要求的泡沫稳定性或泡沫体硬度。交联剂的实例包括甘油、二乙醇胺、三乙醇胺和四羟乙基乙二胺。

[0067] 可在本发明方法中使用的硅氧烷表面活性剂包括例如“可水解的”聚硅氧烷-聚氧亚烷基嵌段共聚物、“不可水解的”聚硅氧烷-聚氧亚烷基嵌段共聚物、氰烷基聚硅氧烷、烷基聚硅氧烷和聚二甲基硅氧烷油。所使用的硅氧烷表面活性剂类型和所要求的用量取决于所生产的泡沫体类型,这是本领域技术人员熟知的。可照原样使用硅氧烷表面活性剂或可将其溶解在溶剂如甘油中。对于软质块料泡沫体来说,反应混合物通常含有约 0.1 到约 6phpp 的硅氧烷表面活性剂,和更通常约 0.7 到约 2.5phpp。对于软质模塑泡沫体来说,反应混合物通常含有约 0.1 到约 5phpp 的硅氧烷表面活性剂,和更通常约 0.5 到约 2.5phpp。对于硬质泡沫体来说,反应混合物通常含有约 0.1 到约 5phpp 的硅氧烷表面活性剂,和更通常约 0.5 到约 3.5phpp。调节所使用的用量,以实现所要求的泡沫体的泡孔结构和泡沫的稳定。

[0068] 生产聚氨酯所使用的温度随泡沫体的类型和生产所使用的具体工艺的变化而变化,这是本领域的技术人员理解的。通常在约 20℃至 40℃的环境温度下,通常通过混合反应物生产软质块料泡沫体。传送机(泡沫在其上上升和固化)基本上处在环境温度下,该温度可随制造泡沫体的地理区域和一年的季节的变化而显著变化。通常在约 20℃至 30℃的环境温度下,更通常在约 20℃至 25℃之间,通过混合反应物生产软质模塑泡沫体。通过灌料将混合的起始材料喂入模具内。优选将模具加热到约 20 至 70℃之间的温度,和更通常在约 40℃至 65℃之间。在环境温度下混合并喷射喷发的硬质泡沫体起始材料。在约 20℃到约 35℃范围的温度下混合模塑的硬质泡沫体起始材料。根据本发明,生产软质块料泡沫体、模塑泡沫体和硬质泡沫体所使用的优选方法是一步法,其中一步混合并使起始材料反应。

[0069] 混合反应物和制备实验室泡沫板所使用的基本步骤如下,其中所述实验室泡沫板用于评价泡沫体性能:

[0070] 1. 在制备过程中,称取配方成分,并按序加入到适当的混合容器内(纸杯);

[0071] 2. 在适当的容器内制备水、催化剂和二乙醇胺(DEOA)的预混合物;

[0072] 3. 在 2000rpm 下,使用穿孔机在纸杯中彻底混合多元醇、泡孔扩张剂(用于 MDI 配方)、预混合物和硅氧烷表面活性剂;

[0073] 4. 加入异氰酸酯并与其它反应物成分混合;

[0074] 5. 将反应混合物灌入 30×30×10cm 的铝模内;通过热水循环控制的恒温箱,控制模具温度为 60℃(TDI)或 50℃(MDI),模具盖在四个角上具有排气口。

[0075] 表 2-6 提供泡沫体性能的测量,以比较反应性、泡沫体开孔和 HACS。测量实施例中所生产的泡沫体物理特征所使用的试验方法见下表 1:

[0076] 表 1

[0077]

物理特征	试验方法
密度	ASTM D 3574 试验
流出时间	流出时间是以秒为单位，从将异氰酸酯加入到反应混合物中开始，直到从模具的四个排气口中首次出现泡沫体挤出时所消耗的时间
压痕压力 (Force-to-Crush)	压痕压力 (FTC) 是采用标准的 323cm^2 (50 英寸 ²) 压头，使泡沫板脱模后 1 分钟，偏转到其起始厚度的 50% 所要求的峰值压力。使用与测量泡沫体硬度所使用的相同装置，用负载测试机进行测量。使用 50.8cm/min 的负载测试机直角压出速度。FTC 值是泡沫体开孔程度的相对良好的量度，即数值越低，泡沫体的开孔越多
热的 ILD	在脱模后 3 分钟，在与 FTC 测量所使用的相同板上进行压痕负载偏转 (indentation load deflection) (ILD)。紧跟 FTC 测量之后，在 50% 压缩处的 ILD 测量进行之前，通过机械压碎机完全压碎泡沫板。
HACS	在湿态老化 (在 120°C 100% RH 下 5 小时，ISO2440) 之后的压缩形变 (在 70°C 下，75% 压缩 22 小时，ISO/DIS 1856)

[0078] 在说明书 (包括下述实施例) 中使用的术语和简称具有下述含义：

[0079]

术语或简称	含义
Polyol OH 28	反应性三元醇，其羟值为 28
Polyol OH 32	高反应性三元醇，其羟值为 32
Polyol OH 18.5	高反应性接枝三元醇，其羟值为 18.5
TDI80/20	80%2,4-甲苯二异氰酸酯与 20wt%2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物

[0080]

MDI	二苯基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯
DEOA	二乙醇胺
C1	二甲基氨基乙氧基乙醇与异佛尔酮二异氰酸酯的反应产物
C2	二甲基氨基乙氧基乙醇与二异氰酸六亚甲基酯的反应产物
C3	双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙醇与异佛尔酮二异氰酸酯的反应产物
C4	二甲基氨基乙氧基乙醇与 1, 3-双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯的反应产物
C5	二甲基氨基乙醇与异佛尔酮二异氰酸酯的反应产物
C6	N, N-二甲基氨基乙基 N'-甲基氨基乙醇与异佛尔酮二异氰酸酯的反应产物
C7	双(二甲基氨基丙基)胺与 1, 3-双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯的反应产物
C8	双(二甲基氨基丙基)胺与与异佛尔酮二异氰酸酯的反应产物
C9	二甲基氨基乙醇与 1, 3-双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯的反应产物
C10	二甲基氨基乙醇与二异氰酸六亚甲基酯的反应产物
Niax 催化剂 A-1	双(二甲基氨基乙基)醚
Niax 催化剂 A-	三乙氧基二胺
33	
g	克
mg	毫克
s	秒
min	分钟

[0081]

kg	千克
cm	厘米
%	重量百分数
phpp	份/100 重量份多元醇
C	摄氏度
N	牛顿
ILD	压痕负载偏转
FTC	压瘪压力(压瘪力)

[0082] 尽管通过所附的权利要求定义本发明的范围,但下述实施例阐述本发明的某些方面,和更特别地,描述评价方法。列出实施例用于阐述目的和不应解释为对本发明的限制。

[0083] 实施例 1

[0084] 向配备回流冷凝器、温度计和滴液漏斗的三颈圆底烧瓶中引入 257.46g(1.932mol) 二甲基氨基乙氧基乙醇。剧烈搅拌溶液且恒速加入 162.54g(0.966mol) 二异氰酸六亚甲酯(HDI)。控制反应混合物温度介于 65 至 70℃。在滴完 HDI 1 小时后,在剧烈搅拌下加入 280g 水并控制温度为 65℃。将均相溶液从烧瓶转移到聚乙烯瓶内。

[0085] 实施例 2

[0086] 应用与实施例 1 相同的步骤,所不同的是最后的稀释步骤。不是加入水作为溶剂,而是在剧烈搅拌下加入水和羧酸(如羟基-和/或卤代-酸)并控制 65℃ 的温度。用不同酸和用不同的酸含量进行数次相同的步骤,为了获得在不同比例下游离的六亚甲基双(二甲基氨基乙氧基乙基氨基甲酸酯)和作为盐的键合的六亚甲基双(二甲基氨基乙氧基乙基氨基甲酸酯)。

[0087] 实施例 3

[0088] 向配备回流冷凝器、温度计和滴液漏斗的三颈圆底烧瓶中引入 228.95g(1.719mol) 二甲基氨基乙氧基乙醇。剧烈搅拌溶液且恒速加入 191.05g(0.859mol) 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。控制反应混合物温度介于 65 至 70℃。在滴完 IPDI 1 小时后,在剧烈搅拌下加入 120g 水和 60g 水杨酸并控制温度为 65℃。将均相溶液从烧瓶转移到聚乙烯瓶内。

[0089] 实施例 4

[0090] 向配备回流冷凝器、温度计和滴液漏斗的三颈圆底烧瓶中引入 219.09g(1.644mol) 二甲基氨基乙氧基乙醇。剧烈搅拌溶液且恒速加入 200.91g(0.822mol) 1,3-双(1-异氰酸基-1-甲基乙基)苯(BIMEB)。控制反应混合物温度介于 65 至 70℃。在滴完 BIMEB 1 小时后,在剧烈搅拌下加入 120g 水和 60g 水杨酸并控制温度为 65℃。将均相溶液从烧瓶转移到聚乙烯瓶内。

[0091] 实施例 5

[0092] 向配备回流冷凝器、温度计和滴液漏斗的三颈圆底烧瓶中引入 247.65g(1.011mol) 双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙醇。剧烈搅拌溶液且恒速加入 112.35g(0.505mol) 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。控制反应混合物温度介于 65 至 70℃。

在滴完 IPDI 1 小时后,在剧烈搅拌下加入 192g 乙二醇和 48g 水杨酸并控制温度为 65℃。将均相溶液从烧瓶转移到聚乙烯瓶内。

[0093] 实施例 6-16 (表 2)

[0094] 表 2 示出了在 MDI 的模塑泡沫体中,由于向二甲基氨基乙氧基乙醇和 IPDI 或 HDI 的反应产物中加入羟基-和/或氯代-羧酸(实施例 6-12)导致 HACS 的改进。

[0095] 在 MDI 泡沫体中,用叔胺型氨基甲酸酯(其来自双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙醇和 IPDI (实施例 13) 的反应)获得的 HACS 与叔胺型氨基甲酸酯和其水杨酸盐和 2-氯丙酸盐(实施例 14、15 和 16)的 HACS 相比较。向上述叔胺型氨基甲酸酯中加入 2-氯丙酸和水杨酸改进 HACS。

[0096] 实施例 17-23 (表 3) 氨基甲酸酯的对比例

[0097] 该实施例证明由于向催化剂(通过 N,N-二甲基氨基乙基-N'-甲基氨基乙醇和 IPDI 的反应而形成)中加入水杨酸或 2-氯丙酸或甲酸或 2-乙基己酸导致 MDI 模塑泡沫体的 HACS 没有改进或没有显著改进。

[0098] 实施例 24-39 (表 4)

[0099] 实施例(24-39)证明向不同的叔胺型氨基甲酸酯(其来自二异氰酸酯(IPDI 和 BIMEB)与二甲基氨基乙氧基乙醇、二甲基氨基乙醇、双(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙醇及其混合物的反应)中加入水杨酸、D-葡萄糖酸或 2-氯丙酸显著改进 TDI 模塑泡沫体的 HACS。

[0100] 实施例 40-43 (表 5) UREA 催化剂的对比例

[0101] 向催化剂(通过双(二甲基氨基丙基)胺与二异氰酸酯反应而形成)中加入水杨酸没有改进 TDI 模塑泡沫体的 HACS。

[0102] 实施例 44-47 (表 6) 工业标准软质泡沫体催化剂的对比例

[0103] Niax 催化剂 A1 和 A33 是工业标准的软质泡沫体催化剂。测量压痕负载偏转(ILD),显示出在 TDI 模塑泡沫体配方中,使用本发明的催化剂获得的 TDI 泡沫体的改进。

[0104]

表 2

实施例	配方 phpp															
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16					
聚醚多元醇 (OH=28)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100					
泡孔扩张剂	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1					
水(总计)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4					
DEOA(98%)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1					
催化剂 C1	1.4	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
催化剂 C2	-	-	1.08	1.085	1.2	1.2	1.2	-	-	-	-					
催化剂 C3	-	-	-	-	-	-	-	1.2	1.44	1.44	1.56					
D-葡萄糖酸 (50%水)	-	-	-	0.465	0.8	-	-	-	-	-	-					
水杨酸	-	0.375	-	-	-	0.24	0.3	-	0.288	-	-					
2-氯丙酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
硅氧烷 L-3011	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1					
MDI (指数)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80					
流出时间, s	60	86	70	89	100	75	92	58	61	61	65					
FTC, N	461	152	472	285	283	346	164	512	218	417	163					
热 ILD, N	204	144	197	175	177	181	152	173	175	184	158					
密度, kg/m3	42.9	42.7	41.5	41.2	41.3	41.4	41.6	42.5	43.2	43.2	43.0					
HACS 75%	56.9	14.4	22.8	17.6	16.5	18.5	14.5	29.1	19.6	19.8	15.5					

[0105] 表 3

[0106]

配方, phpp							
实施例	17	18	19	20	21	22	23
聚醚多元醇(OH=28)	100	100	100	100	100	100	100
泡孔扩张剂	1	1	1	1	1	1	1
水(总计)	4	4	4	4	4	4	4
DEOA(98%)	1	1	1	1	1	1	1
催化剂 C6	1.19	1.4	1.4	1.44	1.44	1.44	1.44
水杨酸	-	0.2	-	0.36	-	-	-
2-氯丙酸	-	-	0.16	-	0.288	-	-
甲酸	-	-	-	-	-	0.24	-
2-乙基己酸	-	-	-	-	-	-	0.48
Niax 硅氧烷 L-3011	1	1	1	1	1	1	1
MDI(指数)	80	80	80	80	80	80	80
流出时间	58	61	65	75	85	85	65
FTC, N	425	374	347	314	221	259	169
热 ILD, N	189	188	184	178	172	199	162
密度, kg/m ³	41.4	42.0	41.7	42.5	42.4	41.2	41.6
HACS 75%	75.0	75.0	75.0	75.0	37.5	75.0	75.0

[0107]

表 4

配方 , phpp	实 施 例																
	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	
聚醚多元醇(OH32)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
聚醚多元醇(OH18.5)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
水(总计)	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
DEOA(98%)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
催化剂C1	1.19	1.33	1.32	1.33	1.05	0.56	0.56	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.28
催化剂C4	-	-	-	-	-	-	-	1.19	1.33	1.32	1.33	-	-	-	-	-	-
催化剂C3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.9	0.9	0.54	0.54	-	0.6
催化剂C5	-	-	-	-	-	0.72	0.72	-	-	-	-	-	-	0.48	0.48	-	-
水杨酸	-	0.19	-	-	-	-	0.04	-	0.19	-	-	-	0.132	-	-	-	-
D-葡萄糖酸 (50% 水)	-	-	0.88	-	-	-	-	-	-	0.88	-	-	-	-	-	-	-
2-氯丙酸	-	-	-	0.152	-	-	-	-	-	-	0.152	-	-	-	0.024	0.08	-
二苯乙醇酸	-	-	-	-	0.12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
硅氢烷 L-3355	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
TDI 80/20 (指数)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
流出时间 ,s	30	32	37	32	33	32	37	29	32	40	34	29	33	32	33	32	32
FTC, N	1241	630	956	897	420	770	413	1161	644	794	732	668	290	825	554	533	533
热 ILD, N	165	188	174	238	236	202	165	164	195	166	189	193	175	183	192	161	161
密度 , kg/m3	35.1	35.4	37.4	36.7	34.4	35.4	35.8	35.7	36.2	37.1	36.3	37.0	37.2	35.3	36.0	36.2	36.2
HACS 75%	53.6	28.2	29.7	26.0	22.0	40.7	24.0	53.4	26.6	26.6	24.1	52.9	23.6	44.4	24.3	22.5	22.5

[0108]

表 5

[0109]

实施例	配方, phpp			
	40	41	42	43
聚醚多元醇(OH 32)	50	50	50	50
聚合物多元醇(OH 18.5)	50	50	50	50
水(总计)	4	4	4	4
DEOA	1.2	1.2	1.2	1.2
催化剂 C7	1.08	1.2	-	-
催化剂 C8	-	-	1.08	1.2
水杨酸	-	0.2		0.2
L-3355	1.5	1.5	1.5	1.5
TDI 80/20(指数)	100	100	100	100
流出时间, s	31	36	31	35
FTC, N	1250	721	1103	547
热 ILD, N	211	151	191	149
密度, kg/m ³	36.0	36.9	36.2	36.5
HACS 75%	58.2	57.0	58.4	55.3

[0110] 表 6

[0111]

配方, php				
实施例	44	45	46	47
聚醚多元醇(OH 32)	50	50	50	50
聚醚多元醇(OH 18.5)	50	50	50	50
水(总计)	4	4	4	4
DEOA(98%)	1.2	1.2	1.2	1.2
Niax 催化剂 A-1	0.1	-	-	-
Niax 催化剂 A-33	0.2	-	-	-
催化剂 C5	-	1.44	-	-
催化剂 C9	-	-	1.5	-
催化剂 C10	-	-	-	1.28
Niax 硅氧烷 L-3355	1.5	1.5	1.5	1.5
TDI 80/20(指数)	100	100	100	100
流出时间, s	32	38	37	38
FTC, N	870	680	644	650
热 ILD, N	153	150	149	151
ILD, N	471	599	586	546
密度, kg/m ³	36.5	36.6	36	36.6
HACS 75%	24.40	24.2	25.4	25.10