



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105008442 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201480012121. 6

C08G 18/08(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 03. 04

C08G 18/16(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 101/00(2006. 01)

61/773, 216 2013. 03. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/020100 2014. 03. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/137969 EN 2014. 09. 12

(71) 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 M. 范德皮伊 D. J. 威廉斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林 徐厚才

(51) Int. Cl.

C08J 9/06(2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

含有 1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯的存储稳定的可发泡组合物

(57) 摘要

在某些非限定的方面, 本发明涉及适用于聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体制备的多元醇的存储稳定的预混料, 其以适用于聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体制备的量至少具有 1, 1, 1, 4, 4, 4- 六氟 -2- 丁烯 (1336mzzm) 作为发泡剂和任选一种或多种额外添加剂和 / 或辅助发泡剂。

1. 形成泡沫体的方法,其包括:

(a) 在第一时间点形成用于制备泡沫体的存储稳定的预混料,所述存储稳定的预混料组合物包含:(i) 含有 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(1336mzzm)的发泡剂组合物、一种或多种多元醇、一种或多种表面活性剂和至少一种催化剂;

(b) 在所述第一时间点之后至少 7 天的第二时间点由所述存储稳定的预混料形成泡沫体,其中所述预混料在有效地确保在所述的至少 7 天时间在所述的 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(1336mzzm)和所述催化剂之间基本上没有发生反应的条件下而形成。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述发泡剂进一步包含选自如下的共发泡剂:水、碳氢化合物、碳氟化合物、碳氯化合物、碳氢氯氟化合物、碳氢氟化合物、卤代碳氢化合物、醚、酯、醇、醛、酮、有机酸、产生气体的材料及其组合。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述共发泡剂选自 1-氯-3,3,3-三氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、水、产生 CO₂和 / 或 CO 的有机酸、戊烷、丁烷、甲缩醛、甲酸甲酯、1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc);1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa);反式-1,2-二氯乙烯;1,1-二氟乙烷(HFC-152a);及其组合。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂包括胺催化剂。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂包括非胺催化剂。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述表面活性剂包括硅酮表面活性剂。

7. 权利要求 1 的方法,其中在所述第一时间点之后至少 14 天的第二时间点由所述存储稳定的预混料形成泡沫体,其中所述预混料在有效地确保在所述的至少 14 天时间在所述的 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(1336mzzm)和所述催化剂之间基本上没有发生反应的条件下而形成。

8. 权利要求 1 的方法,其中在所述第一时间点之后至少 30 天的第二时间点由所述存储稳定的预混料形成泡沫体,其中所述预混料在有效地确保在所述的至少 30 天时间在所述的 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(1336mzzm)和所述催化剂之间基本上没有发生反应的条件下而形成。

9. 形成泡沫体的方法,其包括:

(a) 在第一时间点形成用于制备泡沫体的存储稳定的预混料,所述存储稳定的预混料组合物包含:(i) 含有 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(1336mzzm)的发泡剂组合物、一种或多种多元醇、一种或多种表面活性剂和至少一种催化剂;

(b) 在所述第一时间点之后至少 7 天的第二时间点由所述存储稳定的预混料形成泡沫体,其中所述预混料在有效地确保在所述 7 天时间里所述预混料的反应性能基本上没有降低的条件下而形成。

10. 权利要求 9 的方法,进一步包含选自如下的共发泡剂:1-氯-3,3,3-三氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、水、产生 CO₂和 / 或 CO 的有机酸、戊烷、丁烷、甲缩醛、甲酸甲酯、1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc);1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)、1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa);反式-1,2-二氯乙烯;1,1-二氟乙烷(HFC-152a);及其组合。

含有 1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟-2-丁烯的存储稳定的可发泡组合 物

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请要求 2013 年 3 月 6 日提交的美国临时申请序列号为 61/773, 216 的优先权, 其内容通过引用完整并入本文。

技术领域

[0002] 本发明涉及泡沫体以及用于其制备的方法, 特别是涉及存储稳定的泡沫体和可发泡组合物及其制备方法。

背景技术

[0003] 以低密度、硬质至半硬质聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体已知的这类泡沫体在各种各样的隔离应用中具有实用性, 包括屋顶系统、建筑板、建筑围护隔离、喷涂施加的泡沫体、单和双组分泡沫体、冰箱和冰柜隔热和所谓的自结皮泡沫体用于缓冲和安全应用, 如方向盘等汽车或航空机舱部件、鞋底和游乐园骑乘限制。在许多硬质至半硬质聚氨酯泡沫体的大规模的商业成功的重要因素是这种泡沫体提供良好均衡的性能的能力。在一般情况下, 硬质聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体已知在相当低的密度提供出色的隔热、优异的耐火性能和优越的结构性能。自结皮泡沫体已知产生坚韧耐久外皮和多孔的缓冲芯。

[0004] 如所周知, 发泡剂用于形成这些泡沫体所需的多孔结构。已经普遍使用液态碳氟化合物的发泡剂, 因为它们易于使用和能够产生具有优异的机械和热绝缘性能的泡沫体。碳氟化合物不仅充当凭借它们的挥发性的发泡剂, 但也被封装或夹带在硬质泡沫体的闭孔结构中和通常主要提供硬质氨基甲酸酯泡沫体的导热系数低的特性。使用碳氟化合物作为在隔离泡沫应用中的优选的商购膨胀剂或发泡剂部分地基于与产生的泡沫体相关的所得 k - 因子。所述 k - 因子提供了泡沫体抵抗热传递通过泡沫材料的能力的量度。当 k - 因子减小时, 这说明该材料对热传递具有更好的抵抗力和因此是用于隔热目的的更好泡沫体。因此, 产生低 k - 因子泡沫体的材料是所希望的和有利的。

[0005] 在现有技术中已知如下产生硬质至半硬质聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体: 通过使用一种或多种多异氰酸酯与一种或多种多元醇在一种或多种发泡剂、一种或多种催化剂和一种或多种表面活性剂的存在下反应。在这些体系中, 水通常用作发泡剂。其它常用的发泡剂包括碳氢化合物、碳氟化合物、碳氯化合物、碳氯氟化合物、碳氢氯氟化合物、卤代碳氢化合物、醚、酯、醛、醇、酮、有机酸或产生气体(最常见为 CO_2) 的材料。当多异氰酸酯与多元醇反应时产生热, 这些热可以使包含在液体混合物中的发泡剂挥发, 从而在发泡反应进行时在其中形成气泡。对于产生气体的材料, 通过热分解或者与一种或多种用于产生聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体的成分的反应而产生气体物质。当聚合反应进行时, 液体混合物变成多孔固体, 在它们形成时使发泡剂嵌入泡孔中。

[0006] 在可发泡组合物中的表面活性剂的目的是有助于确保多孔结构的形成, 这会产生好的隔热性能。当液体可发泡混合物固化时, 一种或多种表面活性剂能够使发泡剂保留在

泡沫体中,且因此有助于形成细小的、更规则的泡孔。如果在发泡组合物中没有使用表面活性剂,气泡会容易地穿过液体混合物而没有形成泡沫体或形成具有不希望地大的和不规则的泡孔的泡沫体。

[0007] 除了上述的重要性能特性之外,对于用在可发泡组合物中的一种或多种发泡剂越来越重要的是,它们具有低的全球变暖潜能。前面的应用说明了氢卤代烯烃(HFO)作为理想的发泡剂的用途,尤其是反式-1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze(E))和反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFO-1233zd(E))。反式-1,3,3,3-四氟丙烯的制备方法公开于美国专利7,230,146和7,189,884。反式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的制备方法公开于美国专利6,844,475和6,403,847。

[0008] 在许多应用中方便的是在预共混的配方中提供用于聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体的组分。最常见地,使泡沫体配方预共混成双组分。与多异氰酸酯和任选的异氰酸酯相容的原料(包括但不限于特定的一种或多种发泡剂和非反应性表面活性剂)包含于通常称为“A”组分或“A侧”的第一组分。多元醇或多元醇的混合物、一种或多种表面活性剂、一种或多种催化剂、一种或多种发泡剂和任选的一种或多种其它组分(包括但不限于阻燃剂、着色剂、增容剂和增溶剂)包含在通常称为“B”组分或“B侧”的第二组分。因此,聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体通过使A侧和B侧组分手动混合在一起(对于少量制备)和优选使用机械混合技术混合在一起而容易地制备,以形成块、砖、层压板、就地浇注面板和其它项、喷涂施加的泡沫、泡沫(froths)等。任选地,可以向混合头或者反应处添加其它成分,例如阻燃剂、着色剂、辅助发泡剂和其它多元醇。然而,最方便的是,它们都可以并入到一个B组分中。

[0009] 发明概述

当用作发泡剂时,上述的氢卤代烯烃具有许多有利的特点和特性;而本申请人认识到,使用这些氢卤代烯烃中的某些的特定泡沫体体系存在潜在的严重缺陷。更具体地,本申请人已经发现,当氢氟烯烃和特别是某些氢氟烯烃,例如HFO-1234ze(E)和HCFO-1233zd(E)用作发泡剂时,可能出现可发泡体系的长期稳定性和因此保存寿命的问题。

[0010] 如上面所述,已经惯例地将一种或多种发泡剂、催化剂和表面活性剂一起放置到可发泡体系的B侧。本申请人已经发现,特别是HFO-1234ze(E)和HCFO-1233zd(E)的氢氟烯烃当存在特定催化剂(特别是含胺的催化剂,它们通常用在许多B侧配方中)时可以在特定条件下随着时间在很不利的程度上分解或者反应。本申请人已经发现,会发生很不利的分解的一种这样的情况是当在组合物中存在通常用于这类发泡剂体系的量的水。

[0011] 因此,本申请人认识到,在特定的情况和/或体系中,特别是当在该体系或发泡剂组合物中作为添加剂存在水或其它极性溶剂时组合物的长期稳定性会显著地和在很不利的程度上降低。尽管本申请人不希望一定要受限于操作理论,但是可以认为,当水以常见的共发泡剂的量存在时,基本上增加了分解反应的速率。因此,添加的水的存在(例如以大于B侧组合物的约1重量%的量)会很大程度上加剧由于氢氟烯烃和催化剂有效量的含胺催化剂的共同存在而产生的稳定性问题。

[0012] 此外,本申请人也已经发现,氢卤代烯烃和胺之间的上述相互作用会对在这些组合物中存在的表面活性剂,特别是含硅酮的表面活性剂的性能产生不利的作用。再者,虽然本申请人不会受限于任何特定的操作理论,但是可以认为,分解反应产生氟离子作为副产物,且表面活性剂化合物,特别是硅酮表面活性剂化合物暴露于这些氟离子会随着时间而

引起表面活性剂的分子量的降低,这进而负面地影响了表面活性剂促进合适的泡孔形成的能力。

[0013] 然而,申请人意外地和未预料到地发现,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(1336mzzm)没有分解或者经历上述的相互作用。因此,在本发明的一个方面,本申请人提供了存储稳定的形成泡沫体的组合物、体系以及方法,其中至少包含1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(1336mzzm)作为发泡剂。在特定而非限定性的方面,本发明涉及适用于聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体制备的多元醇的存储稳定的预混料,其至少具有1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(1336mzzm)作为发泡剂和任选一种或多种额外添加剂和/或辅助发泡剂,其中所用量适用于聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体的制备。

[0014] 就这一点,在一个特定优选的方面中,本发明涉及存储稳定的可发泡组合物和泡沫体预混料,其至少包含1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(1336mzzm)作为发泡剂、一种或多种多元醇、一种或多种表面活性剂和催化剂体系。

[0015] 根据其它方面,本发明涉及形成硬质至半硬质的聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫体的方法,其中的泡沫体的特征在于细小均匀的泡孔结构和弱或者没有泡沫塌陷。所述泡沫体优选由有机多异氰酸酯和多元醇预混料组合物产生,其中多元醇预混料组合物包含含有1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(1336mzzm)的发泡剂、多元醇、表面活性剂和催化剂体系的组合。

[0016] 如本文使用的,术语“存储稳定的”或“存储稳定的预混料”是指,在环境条件下存储多于一周,在特定方面中多于两周和在进一步的方面中多于一个月之后,泡沫体成分的反应性能基本上不存在任何本质上有影响。为了确定的目的,“泡沫体成分的反应性能的本质上有影响”是指,降低泡沫体成分的反应性从而在任何下列中产生至少10%的增加:膏化时间、凝胶时间和上升时间。

[0017] 如本文使用的,术语“膏化时间”是异氰酸酯和多元醇之间的发泡反应的开始的量度。其特点通常在于当开始上升时液体颜色的变化。也就是说,其测量从混合形成泡沫的组分直到该混合物开始改变颜色。如本文使用的,术语“凝胶时间”是将多元醇和异氰酸酯混合在一起以及形成非流动性的、半固体的、类似胶状物的体系之间的时间间隔。如本文使用的,术语“上升时间”是将多元醇和异氰酸酯混合在一起以及泡沫体膨胀停止的时刻之间的时间间隔。因此,这涉及到从形成泡沫的组分的混合开始到发泡上升停止结束的时间段。在ASTM D7487中可以找到膏化时间、凝胶时间和上升时间中每一个的标准化说明,其内容经引用并入本文。

[0018] 基于本文提供的公开,本领域技术人员会很容易理解本发明的其它方面、实施方案和优点。

[0019] 优选实施方案的具体描述

本发明优选的方面提供了存储稳定的多元醇预混料组合物,其包含发泡剂、一种或多种多元醇、一种或多种硅酮表面活性剂和催化剂的组合,其中所述发泡剂包含1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(1336mzzm)和任选的碳氢化合物、碳氟化合物、碳氯化合物、碳氢氯氟化合物、碳氢氟化合物、卤代碳氢化合物、醚、酯、醇、醛、酮、有机酸、产生气体的材料或其组合。

[0020] 本发明另一优选的实施方案提供了制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体的方法,其

包括使有机多异氰酸酯与多元醇预混料组合物反应和任选添加作为第三化学组分的水。

[0021] 本发明在特定方面提供了发泡剂组合物,其包含 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(1336mzzm)。如本文使用的,术语“1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯”或“1336mzzm”一般性地是指 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯,无论其是顺式还是反式。在本文中,术语“顺式-1336mzzm”和“反式-1336mzzm”分别用于描述顺式和反式形式的 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯。术语“1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯”或“1336mzzm”因此在其范围内包括顺式-1336mzzm、反式-1336mzzm 和这些的混合物的所有组合。在特定方面,顺式-1336mzzm 和反式-1336mzzm 的共混物以如下的量提供:1-99 重量%顺式-1336mzzm 和 1-99 重量%反式-1336 mzzm;在进一步的方面在大约 10-90 重量%顺式-1336mzzm 和 10-90 重量%反式-1336 mzzm 之间;在进一步的实施方案中 20-80 重量%顺式-1336mzzm 和 20-80 重量%反式-1336 mzzm。

[0022] 所述发泡剂组合物可以包含一种或多种额外的发泡剂或共发泡剂、其包括碳氢化合物、碳氟化合物、碳氯化合物、碳氟氯化合物、卤代碳氢化合物、醚、氟化醚、酯、醇、醛、酮、有机酸、产生气体的材料的至少一种或其组合。

[0023] 优选的发泡剂组合物的全球变暖潜能 (GWP) 不大于 150,更优选不大于 100 和甚至更优选不大于 75。如本文所使用的,“GWP”是相对于二氧化碳并且跨 100 年的时间范围而测量的,其定义在“The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, a report of the World Meteorological Association’s Global Ozone Research and Monitoring Project”,其通过引用并入本文。优选的发泡剂组合物的臭氧消耗潜能 (ODP) 也优选不大于 0.05,更优选不大于 0.02 和甚至更优选大约零。如本文所使用的,“ODP”定义在“The Scientific Assessment of Ozone Depletion, 2002, A report of the World Meteorological Association’s Global Ozone Research and Monitoring Project,”,其通过引用并入本文。

[0024] 优选任选的发泡剂非排他性地包括水、产生 CO₂和 / 或 CO 的有机酸、碳氢化合物;醚、卤化的醚;酯、醇、醛、酮、五氟丁烷;五氟丙烷;六氟丙烷;七氟丙烷;反式-1,2-二氯乙烯;甲缩醛、甲酸甲酯;1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124);1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b);1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a);1,1,2,2-四氟乙烷 (HFC-134);1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b);1,1,1,3,3-五氟丁烷 (HFC-365mfc);1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea);三氯氟甲烷 (CFC-11);二氯二氟甲烷 (CFC-12);二氯氟甲烷 (HCFC-22);1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 (HFC-236fa);1,1,1,2,3,3-六氟丙烷 (HFC-236e);1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea)、二氟甲烷 (HFC-32);1,1-二氟乙烷 (HFC-152a);1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa);丁烷;异丁烷;常用戊烷;异戊烷;环戊烷、1,3,3,3-四氟丙烯 (HFO-1234ze)、1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233zd) 或其组合。在某些实施方案中,一种或多种共发泡剂包括水和 / 或常用戊烷、异戊烷或环戊烷的一种或者组合,其可以提供有 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (1336mzzm)。

[0025] 所述发泡剂组分通常在多元醇预混料组合物中以大约 1 重量%至大约 30 重量%,优选大约 3 重量%至大约 25 重量%和更优选大约 5 重量%至大约 25 重量%的量存在,基于所述多元醇预混料组合物的重量计。当 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (1336mzzm) 和任选的发泡剂都存在时,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (1336mzzm) 组分优选在发泡剂组分中以大约 5 重量%至大约 90 重量%,优选大约 7 重量%至大约 80 重量%和更优选大约 10 重

量 % 至大约 70 重量 % 的量存在,基于发泡剂组分的重量计;和所述任选的发泡剂通常在发泡剂组分中以大约 95 重量 % 至大约 10 重量 %,优选大约 93 重量 % 至大约 20 重量 % 和更优选大约 90 重量 % 至大约 30 重量 % 的量存在,基于所述发泡剂组分的重量计。

[0026] 可以包含多元醇混合物的多元醇组分可以是任何以已知方式与异氰酸酯反应而制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体的多元醇。常用的多元醇包括一种或多种包含蔗糖的多元醇;苯酚,包含苯酚甲醛的多元醇;包含葡萄糖的多元醇;包含山梨醇的多元醇;包含甲基葡萄糖苷的多元醇;芳族的聚酯多元醇;丙三醇;乙二醇;二乙二醇;丙二醇;聚醚多元醇与乙烯基聚合物的接枝共聚物;聚醚多元醇与聚脲的共聚物;一种或多种的与一种或多种的 (b) 缩合的 (a): (a) 丙三醇、乙二醇、二乙二醇、三羟甲基丙烷、乙二胺、季戊四醇、大豆油、卵磷脂、妥尔油、棕榈油、蓖麻油; (b) 环氧乙烷、环氧丙烷、环氧乙烷和环氧丙烷的混合物;或其组合。所述多元醇组分优选在多元醇预混料组合物中以大约 60 重量 % 至大约 95 重量 %,优选大约 65 重量 % 至大约 95 重量 % 和更优选大约 70 重量 % 至大约 90 重量 % 的量存在,基于所述多元醇预混料组合物的重量计。

[0027] 所述多元醇预混料组合物也可以包含至少一种含硅酮的表面活性剂。使用该含硅酮的表面活性剂有助于由所述混合物形成泡沫体,以及控制泡沫体的气泡的大小从而获得具有希望的泡孔结构的泡沫体。优选地,具有均匀大小的小气泡或者泡孔的泡沫体是所希望的,因为其具有最希望的物理性能,例如抗压强度和导热性。也就是说,关键是获得具有稳定泡孔的泡沫体,这些泡孔在形成之前或者在泡沫上升期间没有塌陷。

[0028] 用于聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体的制备中的硅酮表面活性剂可以以本领域技术人员已知的许多商品名而获得。这些材料已经被证明可以广泛应用于各种配方,这些配方可以形成均匀的泡孔并且嵌入最多的气体以得到非常低密度的泡沫结构。优选的硅酮表面活性剂包含聚硅氧烷聚氧基烯烴嵌段共聚物。对于本发明有用的一些代表性的硅酮表面活性剂是 Momentive 的 L-5130、L-5180、L-5340、L-5440、L-6100、L-6900、L-6980 和 L-6988; Air Products DC-193、DC-197、DC-5582 和 DC-5598; 和 B-8404、B-8407、B-8409 和 B-8462 (Goldschmidt AG, Essen, Germany)。还有的公开在美国专利 2,834,748; 2,917,480; 2,846,458 和 4,147,847。所述硅酮表面活性剂组分可以在多元醇预混料组合物中以大约 0.5 重量 % 至大约 5.0 重量 %,优选大约 1.0 重量 % 至大约 4.0 重量 % 和更优选大约 1.5 重量 % 至大约 3.0 重量 % 的量存在,基于多元醇预混料组合物的重量计。

[0029] 所述多元醇预混料组合物也可以(或者替代性地)包含非硅酮表面活性剂,例如非硅酮、非离子的表面活性剂。这些可以包括氧乙基化的烷基酚、氧乙基化的脂肪醇、石蜡油、蓖麻油酯、蓖麻油酸酯、土耳其红油、花生油、石蜡和脂肪醇。优选的非硅酮、非离子的表面活性剂是 LK-443,其可商购于 Air Products Corporation。当使用非硅酮、非离子的表面活性剂,其通常在多元醇预混料组合物中以大约 0.25 重量 % 至大约 3.0 重量 %,优选大约 0.5 重量 % 至大约 2.5 重量 % 和更优选大约 0.75 重量 % 至大约 2.0 重量 % 的量存在,基于多元醇预混料组合物的重量计。

[0030] 本发明的多元醇预混料组合物优选包含催化剂或催化剂体系。在某些方面,所述催化剂体系包含胺催化剂。所述胺催化剂可以包括任何一种或多种包含氨基并且展现出本文提供的催化活性的化合物。这些化合物可以是直链或环状的非芳族或芳族的性质。在本发明的某些方面,有用的是伯胺、仲胺或叔胺催化剂。有用的叔胺催化剂非排他性地包括

N, N, N', N'', N'''- 五甲基二乙基三胺 (Polycat 5 - Air Product and Chemicals, Inc.)、N, N- 二环己基甲基胺 ;N, N- 乙基二异丙基胺 ;N, N- 二甲基环己基胺 ;N, N- 二甲基异丙基胺 ;N- 甲基 -N- 异丙基苯甲基胺 ;N- 甲基 -N- 环戊基苯甲基胺 ;N- 异丙基 -N- 仲丁基 - 三氟乙基胺 ;N, N- 二乙基 - (α - 苯基乙基) 胺、N, N, N- 三 - 正丙基胺或其组合。有用的仲胺催化剂非排他性地包括二环己基胺 ;叔丁基异丙基胺 ;二 - 叔丁基胺 ;环己基 - 叔丁基胺 ;二 - 仲丁基胺、二环戊基胺 ;二 - (α - 三氟甲基乙基) 胺 ;二 - (α - 苯基乙基) 胺 ;或其组合。

[0031] 有用的伯胺催化剂非排他性地包括三苯基甲基胺和 1, 1- 二乙基 - 正丙基胺。

[0032] 其它有用的胺包括吗啉类、咪唑类、含醚化合物等。这些包括

二吗啉代二乙基醚

N- 乙基吗啉

N- 甲基吗啉

双 (二甲基氨基乙基) 醚

咪唑

N- 甲基咪唑

1, 2- 二甲基咪唑

二吗啉代二甲基醚

N, N, N', N'', N'''- 五甲基二亚乙基三胺

N, N, N', N'', N'''- 五乙基二亚乙基三胺

N, N, N', N'', N'''- 五甲基二亚丙基三胺

双 (二乙基氨基乙基) 醚

双 (二甲基氨基丙基) 醚。

[0033] 在某些优选的实施方案中,所述一种或多种胺催化剂在多元醇预混料组合物中以大约 0.001 重量 % 至大约 5.0 重量 %, 0.01 重量 % 至大约 3.0 重量 %, 优选大约 0.3 重量 % 至大约 2.5 重量 % 和更优选大约 0.35 重量 % 至大约 2.0 重量 % 的量存在,基于所述多元醇预混料组合物的重量计。当这些是常规的量时,前述催化剂的定量的量可以在很宽的范围内变化,并且本领域技术人员可以容易地确定合适的量。

[0034] 除了(或者在某些实施方案中取代)胺催化剂,本发明的催化剂体系还包含至少一种非胺催化剂。在某些实施方案中,该非胺催化剂是无机或有机金属化合物。有用的无机或有机金属化合物包括但不限于任何金属的有机盐、路易斯酸卤化物等,这些金属包括但不限于过渡金属、后过渡(弱)金属、稀土金属(例如镧系)、类金属、碱金属、碱土金属等。根据本发明的某些宽泛方面,所述金属包括但不限于铋、铅、锡、锌、铬、钴、铜、铁、锰、镁、钾、钠、钛、汞、铈、镱、铈、镱、钽、铝、镍、钪、钼、钒、锆或其组合。这些无机或有机金属催化剂的非排他性的实例包括但不限于硝酸铋、2- 乙基己酸铅、苯甲酸铅、环烷酸铅、氯化铁、三氯化铋、乙醇酸铋、羧酸锡盐、羧酸二烷基锡盐、乙酸钾、辛酸钾、2- 乙基己酸钾、羧酸钾盐、羧酸锌盐、2- 乙基己酸锌、甘氨酸盐、碱金属羧酸盐、N-(2- 羟基 -5- 壬基苯酚) 甲基 -N- 甲基甘氨酸钠、2- 乙基己酸锡(II)、二月桂酸二丁基锡或其组合。在某些优选的实施方案中,所述催化剂在多元醇预混料组合物中以大约 0.001 重量 % 至大约 5.0 重量 %, 0.01 重量 % 至大约 3.0 重量 %, 优选大约 0.3 重量 % 至大约 2.5 重量 % 和更优选大约 0.35 重量 % 至大约

2.0 重量 % 的量存在,基于所述多元醇预混料组合物的重量计。当这些是常规的量时,前述催化剂的定量的量可以在很宽的范围内变化,并且本领域技术人员可以容易地确定合适的量。

[0035] 在本发明的另一实施方案中,所述非胺催化剂是季铵羧酸盐。有用的季铵羧酸盐包括但不限于:(2-羟基丙基)三甲基铵 2-乙基己酸盐 (TMR[®], Air Products and Chemicals) 和 (2-羟基丙基)三甲基铵甲酸盐 (TMR-2[®], Air Products and Chemicals)。这些季铵羧酸盐催化剂通常在多元醇预混料组合物中以大约 0.25 重量 % 至大约 3.0 重量 %, 优选大约 0.3 重量 % 至大约 2.5 重量 % 和更优选大约 0.35 重量 % 至大约 2.0 重量 % 的量存在,基于所述多元醇预混料组合物的重量计。当这些是常规的量时,催化剂的定量的量可以在很宽的范围内变化,并且本领域技术人员可以容易地确定合适的量。

[0036] 使用本文所述的组合物制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体可以按照本领域技术人员已知的任何方法进行,参见 Saunder 和 Frisch, Volumes I 和 II 聚氨酯化学和技术, 1962, John Wiley and Son, New York, N.Y. 或者 Gum, Reese, Ulrich, Reaction Polymers, 1992, Oxford University Press, New York, N.Y. 或者 Klempner 和 Sendijarevic, Polymeric Foams and Foam Technology, 2004, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, OH。通常,聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体的制备是通过合并异氰酸酯、多元醇预混料组合物和其它材料,例如任选的阻燃剂、着色剂或其它添加剂。这些泡沫体可以是硬质的、柔性的或者半硬质的,并且可以具有闭合的泡孔结构、开放的泡孔结构或者开放和闭合的泡孔的混合。

[0037] 在许多应用中方便的是在预共混的配方中提供用于聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体的组分。最常见地,使泡沫配方预共混成双组分。与多异氰酸酯和任选其它的异氰酸酯相容的原料(包括但不限于发泡剂和特定的硅酮表面活性剂)包含于通常称为“A”组分的第一组分。多元醇混合物组合物(包括表面活性剂、催化剂、发泡剂和任选的其它成分)包含于通常称为“B”组分的第二组分。在任何给出的应用中,“B”组分可以不包含所有上述列出的组分,例如如果阻燃性不是所需的泡沫特性,一些配方删除了阻燃剂。因此,聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体通过使 A 侧和 B 侧组分手动混合在一起(对于少量制备)和优选使用机械混合技术混合在一起而容易地制备,以形成块、砖、层压板、就地浇注面板和其它项、喷涂施加的泡沫、泡沫等。任选地,作为一个料流可以向混合头或者反应处添加其它成分,例如阻燃剂、着色剂、辅助发泡剂、水和甚至其它多元醇。然而,最方便的是,除了水之外,如上述地它们都可以并入到一个 B 组分中。

[0038] 适用于形成聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体的可发泡组合物可以如上述地通过使用有机多异氰酸酯和多元醇预混料组合物反应而形成。任何有机多异氰酸酯可以用于聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体的合成,包括脂族的和芳族的多异氰酸酯。合适的有机多异氰酸酯包括脂族的、环脂族的、芳脂族的、芳族的和杂环的异氰酸酯,这些在聚氨酯化学领域中众所周知。这些例如描述在美国专利 4,868,224 ;3,401,190 ;3,454,606 ;3,277,138 ;3,492,330 ;3,001,973 ;3,394,164 ;3,124,605 和 3,201,372。优选的一类是芳族的多异氰酸酯。

[0039] 代表性的有机多异氰酸酯的化学式为:



其中 R 是多价有机基团,其为脂族的、芳烷基、芳族的或其混合物和 z 为对应于 R 的价态的整数并且至少为 2。本文所指的有机多异氰酸酯的代表物包括例如芳族的二异氰酸酯例如 2,4- 甲苯二异氰酸酯、2,6- 甲苯二异氰酸酯、2,4- 和 2,6- 甲苯二异氰酸酯的混合物、粗制甲苯二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯、粗制亚甲基二苯基二异氰酸酯等;芳族的三异氰酸酯例如 4,4',4''- 三苯基甲烷三异氰酸酯、2,4,6- 甲苯三异氰酸酯;芳族的四异氰酸酯例如 4,4'- 二甲基二苯基甲烷-2,2'5,5'- 四异氰酸酯等;芳基烷基多异氰酸酯例如亚二甲苯基二异氰酸酯;脂族的多异氰酸酯例如六亚甲基-1,6- 二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯甲基酯等;及其混合物。其它的有机多异氰酸酯包括多亚甲基多苯基异氰酸酯、氢化的亚甲基二苯基异氰酸酯、间-亚苯基二异氰酸酯、亚萘基-1,5- 二异氰酸酯、1- 甲氧基亚苯基-2,4- 二异氰酸酯、4,4'- 亚联苯基二异氰酸酯、3,3'- 二甲氧基-4,4'- 联苯二异氰酸酯、3,3'- 二甲基-4,4'- 联苯二异氰酸酯和 3,3'- 二甲基二苯基甲烷-4,4'- 二异氰酸酯;典型的脂族的多异氰酸酯是亚烷基二异氰酸酯例如三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、4,4'- 亚甲基双(环己基异氰酸酯)等;典型的芳族的多异氰酸酯包括间-和对-亚苯基二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯、2,4- 和 2,6- 甲苯二异氰酸酯、邻联茴香胺二异氰酸酯、二亚甲苯基(bitoylene)异氰酸酯、亚萘基-1,4- 二异氰酸酯、双(4- 异氰酸根合苯基)甲烷、双(2- 甲基-4- 异氰酸根合苯基)甲烷等。优选的多异氰酸酯是多亚甲基多苯基异氰酸酯,特别是包含大约 30 至大约 85 重量%的亚甲基双(苯基异氰酸酯)的混合物,其中混合物的剩余部分包含官能度大于 2 的多亚甲基多苯基多异氰酸酯。这些多异氰酸酯通过本领域技术人员已知的常规方法制备。在本发明中,所述多异氰酸酯和多元醇以一定量使用,从而产生 NCO/OH 的化学计量比为大约 0.9 至大约 5.0。在本发明中,NCO/OH 的当量比优选大约 1.0 或更高和大约 3.0 或更低,理想的范围是大约 1.1 至大约 2.5。特别地,合适的有机多异氰酸酯包括多亚甲基多苯基异氰酸酯、亚甲基双(苯基异氰酸酯)、甲苯二异氰酸酯或其组合。

[0040] 在聚异氰脲酸酯泡沫体的制备中,使用三聚催化剂用于将具有过量 A 组分的共混物转化为聚异氰脲酸酯-聚氨酯泡沫体。所使用的三聚催化剂可以是本领域技术人员已知的任何催化剂,包括但不限于甘氨酸盐、叔胺三聚催化剂、季铵羧酸盐、碱金属羧酸盐和各种类型催化剂的混合物。在这些类型中的优选物质是乙酸钾、辛酸钾和 N-(2- 羟基-5- 壬基苯酚)甲基-N- 甲基甘氨酸盐。

[0041] 也可以并入常规的阻燃剂,优选以不大于反应物的大约 20 重量%的量使用。任选的阻燃剂包括三(2- 氯乙基)磷酸酯、三(2- 氯丙基)磷酸酯、三(2,3- 二溴丙基)磷酸酯、三(1,3- 二氯丙基)磷酸酯、三(2- 氯异丙基)磷酸酯、三甲苯基磷酸酯、三(2,2- 二氯异丙基)磷酸酯、二乙基 N,N- 双(2- 羟基乙基)氨基甲基膦酸酯、二甲基甲基膦酸酯、三(2,3- 二溴丙基)磷酸酯、三(1,3- 二氯丙基)磷酸酯和四-(2- 氯乙基)亚乙基二磷酸酯、三乙基磷酸酯、二铵磷酸盐、各种卤化的芳族化合物、氧化锑、氢氧化铝、聚氯乙烯、三聚氰胺等。其它任选的成分可以包括 0 至大约 7% 的水,其与异氰酸酯发生化学反应而生成二氧化碳。该二氧化碳充当辅助发泡剂。在本发明的情况中,不能将水添加到多元醇共混物中,但是如果使用了,可以将其作为一个单独的化学料流添加。也可以使用甲酸通过与异氰酸酯的反应而产生二氧化碳,并且任选地添加到“B”组分。

[0042] 除了上述的成分,在泡沫体的制备中也可以包括其它成分,例如染料、填料、颜料

等。可以将分散剂和泡孔稳定剂并入到本发明的共混物中。可用于本发明的常规填料例如包括硅酸铝、硅酸钙、硅酸镁、碳酸钙、硫酸钡、硫酸钙、玻璃纤维、炭黑和二氧化硅。如果使用,填料通常以每 100 重量份多元醇的大约 5 重量份至 100 重量份的量存在。可用于本发明的颜料可以是任何常规的颜料,例如二氧化钛、氧化锌、氧化铁、氧化锑、铬绿、铬黄、铁蓝、黄土、铝橙红和有机颜料如对位红、联苯胺黄、甲苯胺红、调色剂和酞菁。

[0043] 所产生的聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫体的密度可以在如下范围内变化:大约 0.5 磅/立方尺至大约 60 磅/立方尺,优选大约 1.0 至 20.0 磅/立方尺和最优选大约 1.5 至 6.0 磅/立方尺。所得到的密度随着本发明中公开的发泡剂或者发泡剂混合物的量以及辅助发泡剂的量而变化,例如水或其它共发泡剂存在于 A 和/或 B 组分中,或者替换地在制备泡沫体的时候添加。这些泡沫体可以是硬质的、柔性的或者半硬质的泡沫体,并且可以具有闭合的泡孔结构、开放的泡孔结构或者开放和闭合的泡孔的混合。这些泡沫体可以用于各种已知的应用中,包括但不限于隔热、缓冲、浮选、包装、吸附剂、填充、工艺与装饰以及减震。

[0044] 下面非限制性的实施例用于说明本发明。

实施例

[0045] 实施例 1 (对比例)

所有多元醇共混物根据下面表 1 的配方制备。起始的反应性通过使多元醇共混物 (50 °F) 与等重量的异氰酸酯 Lupranate M20S (70 °F) 反应而记录,得到的指数为 107。为了加速老化过程,将多元醇共混物装入 Fisher Porter 管中并且在炉中在 54°C (130 °F) 加热 14 天。在 62 小时、5 天、7 天和 14 天评价管的稳定性情况,结果在下面的表 2 中给出。

[0046] 表 1. 配方

VORANOL®490-多元醇	50
VORANOL®270-多元醇	50
Niax L6900	1.5
Polycat 5 - 催化剂	1.2
水	1.5
1233zd(E)	8
总计	112.2

[0047] 表 2

样品	通用多元醇 Std.- 起始	通用多元醇 Std.-老化 62hr@ 130F	通用多元醇 Std.-老化 5 天@ 130F	通用多元醇 Std.-老化 7 天@ 130F	通用多元醇 Std.- 老化 14 天@ 130F
Voranol 490-多元醇	50	50	50	50	50
Voranol 270-多元醇	50	50	50	50	50
水	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Niax L6900	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Polycat 5- 催化剂	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
1233zd(E)	8	8	8	8	8
总计 B	112.2	112.2	112.2	112.2	112.2
M20S ISO (I10 Index)	120	120	120	120	120
POLY/ISO TEMP	50/70	50/70	50/70	50/70	50/70
反应性 - 膏化 / 凝胶 / 无 粘性 - 以秒计	im ⁺ /95/184	im ⁺ /125/247	im ⁺ /135/275	im ⁺ /145/340	NA ⁺⁺
压力管装量 (70g)poly/BA	65/5	65/5	65/5	65/5	65/5
评价	通用多元醇 Std.- 起 始。多元醇 呈非常透明 的浅黄色。 泡沫体正 常，没有泡 孔塌陷并且 具有细泡孔 结构。	通用多元醇 Std.- 老化 62 小时。多元 醇呈透明的 较深黄色。 泡沫体正 常，没有泡 孔塌陷并且 具有细泡孔 结构。	通用多元醇 Std.- 老化 5 天。多元醇 呈透明的较 深黄色。泡 沫体正常， 没有泡孔塌 陷并且具有 细泡孔结 构。	通用多元醇 Std.- 老化 7 天。多元醇 呈透明的深 黄色。泡沫 体呈现轻微 的聚结，并 且具有较粗 糙的泡孔结 构。估计 30-50%的泡 孔塌陷。	通用多元醇 Std.- 老化 14 天。多元醇 呈透明的深黄 色。泡沫体完全塌 陷。
im ⁺ - 立即					
NA ⁺⁺ - 由于泡沫体完全塌陷而没有测量					

[0048] 实施例 2 (泡沫体测试)

所有多元醇共混物根据下面表 3 的配方制备。起始的反应性通过使多元醇共混物 (50 °F) 与等重量的异氰酸酯 Lupranate M20S (70 °F) 反应而记录,得到的指数为 107。为了加速老化过程,将多元醇共混物装入Fisher Porter管中并且在炉中在 54°C (130 °F) 加热 19 天。在 7、9、12、14 和 19 天评价管的稳定性情况,结果在下面的表 4 中给出。

[0049] 表 3. 配方

VORANOL® 490- 多元醇	50
VORANOL® 270- 多元醇	50
Niax L6900	1.5
Polycat 5 - 催化剂	1.2
水	1.5

1336mzzm	8
总计	112.2

[0050] 表 4

样品	通用多元醇 1336-起始	通用多元醇 1336-7 天 130°F	通用多元醇 1336-9 天 130°F	通用多元醇 1336-12 天 130°F	通用多元醇 1336-14 天 130°F	通用多元醇 1336-19 天 130°F
Voranol 490-多元醇	50	50	50	50	50	50
Voranol 270-多元醇	50	50	50	50	50	50
水	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Nisax L6900	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Polycat 5- 催化剂	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
1336mzzm	8	8	8	8	8	8
总计 B	112.2	112.2	112.2	112.2	112.2	112.2
M20S ISO (110 Index)	120	120	120	120	120	120
POLY/ISO TEMP	50/70	50/70	50/70	50/70	50/70	50/70
反应性 - 膏化 / 凝胶 / 无粘性 - 以秒计	im ² /85/120	im ² /87/128	im ² /87/131	im ² /105/165	im ² /103/164	im ² /102/159
压力管装裁 (70g)poly/BA	70	70	70	70	70	70
注释 -zd(E)在同样的实验在 7 天之后产生 50% 的泡孔塌陷和显著的反应性变化。	多元醇呈透明的浅黄色。泡沫体具有正常的细胞孔。	多元醇呈透明的浅黄色，等同于起始。泡沫体具有正常的细胞孔，等同于起始	多元醇呈透明的浅黄色，等同于起始。泡沫体具有正常的细胞孔，等同于起始	多元醇呈透明的浅黄色，比起始非常轻微地较深。泡沫体具有正常的细胞孔，等同于起始	多元醇呈透明的浅黄色，比起始非常轻微地较深。颜色等同于 12 天的颜色。泡沫体具有正常的细胞孔，等同于起始	多元醇呈透明的浅黄色，比起始非常轻微地较深。颜色等同于 12 天的颜色。泡沫体具有正常的细胞孔，等同于起始
im ² - 立即						

[0051] 如上表 2 和 4 所说明的，当老化实验开始后含 1223zd (E) 的树脂立即变较深色，在 7 天加热之后新鲜树脂的浅黄色变成深黄色。相反地，含有 1336mzzm 的树脂在老化测试中基本上保持浅黄色(在 12 天加热后非常轻微地较深，之后没有观察到进一步的变化)。

[0052] 含 1233zd (E) 的树脂的凝胶时间经过 62 小时老化之后增加 30% 以上。当将树脂在 130 °F 加热 7 天时，发泡反应就慢得多，凝胶时间增加 50% 以上。经过 2 周的老化之后，

发泡反应变得非常缓慢,泡沫体完全塌陷。而含 1336mzzm 的树脂在 9 天加速老化之后仍然保持相同的反应性。在 12 天加热之后,凝胶时间仅增加大约 20%,并且甚至老化测试继续也没有进一步增加。

[0053] 稳定得多的包含 1336mzzm 的体系进一步通过泡沫体泡孔结构得到证实。虽然凝胶时间在 9 到 12 天之间略有增加,但在此之后它似乎已经稳定化并且保持在商业上可以接受的水平。即使加速老化树脂,所有泡沫体都表现出细泡孔结构。没有观察到如 1233zd (E) 的情况的粗糙泡孔或者塌陷。