



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101268110 B

(45) 授权公告日 2011. 01. 26

(21) 申请号 200680034062. 8

(22) 申请日 2006. 04. 12

(30) 优先权数据

60/717, 508 2005. 09. 15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 03. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/013781 2006. 04. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02007/040617 EN 2007. 04. 12

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 H·莱科维克 F·V·比约托

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

公司 11314

代理人 程伟

(51) Int. Cl.

C08G 18/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 3313747 , 1967. 04. 11, 权利要求 1.

DT 2551631 A1, 1976. 05. 26, 权利要求 1.

US 4022721 A, 1977. 05. 10, 权利要求 1.

EP 0374932 A1, 1990. 06. 27, 权利要求 1.

审查员 朱颖

权利要求书 2 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

包含噁唑烷酮基团的、附着的高反应性硬聚  
氨酯泡沫

(57) 摘要

制备聚氨酯泡沫并且将其附着于具有开口腔的底物上,但是使聚异氰酸酯组分和多元醇组分在发泡剂的存在下反应。该聚异氰酸酯组分包括至少一种异氰酸酯封端的、含噁唑烷酮的中间体。该方法提供能够非常快固化、优质的、粘着的泡沫,所述泡沫是在例如车辆部件和组件上生产的,用于声音或振动减振和用于结构增强。

1. 一种形成附着于底物开口腔内的硬聚氨酯泡沫的方法,其包括在包括至少一个链烷醇胺的氨基甲酸酯的发泡剂和至少一种用于多元醇与多异氰酸酯反应的催化剂的存在下,混合多异氰酸酯组分与多元醇组分,将所得的混合物分配到底物的空腔内并且使该混合物经受足以使其固化的条件以形成堆积密度为  $24\text{--}640\text{kg/m}^3$  的泡沫,所述泡沫附着在底物上,其中

(a) 多异氰酸酯组分包含多异氰酸酯化合物或其混合物,其包括至少一个含有噁唑烷酮基团和自由异氰酸酯基团的中间体,

(b) 多元醇组分包含异氰酸酯反应性材料,该材料具有至少 2.0 的平均官能度和包括至少一个含叔胺的多元醇,和

(c) 多异氰酸酯组分中异氰酸酯基团与多元醇组分中的异氰酸酯反应性基团数目的比值是 0.7 : 1 至 1.5 : 1。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中多异氰酸酯组分具有 150 至 400 的异氰酸酯当量。

3. 一种形成附着于底物开口腔内的硬聚氨酯泡沫的方法,其包括在包括至少一个链烷醇胺的氨基甲酸酯的发泡剂和至少一种用于多元醇与多异氰酸酯反应的催化剂的存在下,混合多异氰酸酯组分与多元醇组分,将所得的混合物分配到底物的空腔内并且使该混合物经受足以使其固化的条件以形成堆积密度为  $24\text{--}640\text{kg/m}^3$  的泡沫,所述泡沫附着在底物上,其中

(a) 多异氰酸酯组分包含多异氰酸酯化合物或其混合物,其包括至少一个含有噁唑烷酮基团和自由异氰酸酯基团的中间体,

(b) 多元醇组分包含异氰酸酯反应性材料,该材料具有至少 2.0 的平均官能度和包括至少一个胺官能化合物,和

(c) 多异氰酸酯组分中异氰酸酯基团与多元醇组分中的异氰酸酯反应性基团数目的比值是 0.7 : 1 至 1.5 : 1。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中多异氰酸酯组分具有 150 至 400 的异氰酸酯当量。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的方法,其中多异氰酸酯化合物或其混合物每一异氰酸酯基团包含 0.05 至 0.33 的噁唑烷酮基团。

6. 根据权利要求 1-4 任一项所述的方法,其中多异氰酸酯化合物或其混合物每当量异氰酸酯基团包含 0 至 0.025 当量的异氰脲酸酯基团。

7. 根据权利要求 1-4 任一项所述的方法,其中多异氰酸酯化合物或其混合物每当量异氰酸酯基团包含 0 到 0.01 当量的异氰脲酸酯基团。

8. 根据权利要求 1-4 任一项所述的方法,其中在多元醇组分中异氰酸酯反应性材料具有至少 2.5 的平均官能度。

9. 根据权利要求 1-4 任一项所述的方法,其中混合物基本上不含用于使异氰酸酯基团反应形成异氰脲酸酯基团的催化剂。

10. 一种硬聚氨酯泡沫,其是包括含噁唑烷酮、异氰酸酯封端的中间体、多元醇组分和至少一种发泡剂的反应混合物的反应产物,其中所述多元醇组分包括含叔胺的多元醇,所述发泡剂包括至少一个链烷醇胺的氨基甲酸酯。

11. 一种硬聚氨酯泡沫,其是包括含噁唑烷酮、异氰酸酯封端的中间体、多元醇组分和至少一种发泡剂的反应混合物的反应产物,其中所述多元醇组分包括胺官能化合物,所述

发泡剂包括至少一个链烷醇胺的氨基甲酸酯。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的泡沫,其中反应混合物中的异氰酸酯官能化合物每一异氰酸酯基团包含平均 0.05 至 0.33 的噁唑烷酮基团。

13. 根据权利要求 12 所述的泡沫,其中所述泡沫具有 24-640kg/m<sup>3</sup> 的密度。

## 包含噁唑烷酮基团的、附着的高反应性硬聚氨酯泡沫

[0001] 本申请要求 2005 年 9 月 15 日提交的美国临时申请 60/717, 508 的权利。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及硬聚氨酯泡沫 (polyurethane foam), 尤其是可用作增强材料的硬聚氨酯泡沫, 如用于汽车工业。

### 背景技术

[0003] 已经在汽车及其它工业中将聚氨酯泡沫用于许多目的。例如, 已经将硬质泡沫用于结构增强以防止腐蚀和减振声音和振动。这些泡沫一般是通过将反应性泡沫配方施加到一个部件, 然后使该配方现场发泡而形成的。当施加泡沫时该部件往往已经装配在车辆上。这意味着泡沫配方必须容易混合和分配, 在其流出部件之前必须迅速固化, 并且优选在温和的温度下引发固化。为了使工人最小暴露于化学品下, 优选配方的挥发性有机化合物含量低, 尤其是挥发性的异氰酸酯和胺。优选单独组分在室温下是持续储藏稳定的。

[0004] 这些应用的一个发泡体系 (foaming system) 是以 Rizk 等人在美国专利 No. 5, 817, 860 中描述的预聚物为基础。在该专利中描述的预聚物是通过异氰酸酯与单官能醇和多元醇反应制得的。由该预聚物通过与水反应制成泡沫。虽然可以使用该方法生产优质的硬质泡沫, 但是其具有几个缺陷。第一, 因为该预聚物是用水流固化的, 反应物 (预聚物与水) 的体积比往往十分高, 如 15 : 1 或更高。许多市场上可买到的分配设备不能处理如此高的组分比值。第二, 为了使该体系获得足够快的反应, 通常将组分预热到 80°C 或以上的温度是必须的。这会增加能源成本, 使工人暴露于高温反应物且降低体系的粘度, 由此促进溢出。

[0005] 在 WO 02/079340A1、WO 03/037948A1、和美国专利 6, 541, 534 和 6, 423, 755 中描述了用于改善或改进美国专利 No. 5, 817, 860 体系的方法。这些方法包括通过使用特殊的丙烯酸酯 - 或甲基丙烯酸酯 - 官能材料来提供较低的固化温度, 和通过使用空心微球来平衡密度和压缩强度。

[0006] 另一个方法是从环氧树脂制备泡沫。环氧树脂具有优良的热性质的优势。然而, 环氧树脂存在几个问题, 包括固化慢、放热量大和易断。因此, 环氧树脂泡沫在许多应用中不适用, 尤其是车辆增强应用。

[0007] 因为在许多这些应用中快速固化是需要的, 因此继续期望进一步增加泡沫体系的固化速度。较快的固化允许使用较低粘度的组分, 因为在将泡沫配方施加到底物时, 快速固化会在其有时间溢流之前引起凝结。较低粘度的组分往往更容易混合, 并且需要较少的能量和往往需要较少的稳固设备来分散。然而, 较快固化的获得不能以损失所希望的泡沫密度和必需的物理特性为代价。

[0008] 可以通过增加催化剂的量和 / 或使用高反应性的组分来获得非常快的固化。使用这些方法的问题是它们扰乱了发泡 (blowing) 和凝胶反应的顺序。这导致泡沫具有比希望密度高的密度、差的物理特性和有时不完全的固化。

[0009] 因此所希望的是提供一种硬聚氨酯体系,其可以非常迅速地固化成优质的、硬的形态,尤其是提供一种可以较低的体积比应用并且可以在温和的操作温度下应用的硬聚氨酯体系。

## 发明内容

[0010] 一方面,本发明提供一种形成附着于底物开口腔内的硬聚氨酯泡沫的方法,其包括在发泡剂和至少一种用于多元醇与聚异氰酸酯反应的催化剂的存在下,混合聚异氰酸酯组分与多元醇组分,将所得的混合物分配到底物的空腔内,并且使该混合物经受足以使其固化的条件,以形成堆积密度为 1.5 至 40 磅 / 立方英尺 (24-640kg/m<sup>3</sup>) 的泡沫,所述泡沫附着在底物上,其中

[0011] (a) 聚异氰酸酯组分包含含有噁唑烷酮基团和自由异氰酸酯基团的预聚物,

[0012] (b) 多元醇组分包含异氰酸酯反应材料,所述材料具有至少约 2.0 的平均官能度和包括至少一个多元醇,和

[0013] (c) 聚异氰酸酯组分中异氰酸酯基团与多元醇组分中的异氰酸酯反应基团数目的比值是约 0.7 : 1 至约 1.5 : 1。

[0014] 另一方面,本发明提供一种硬聚氨酯泡沫,所述硬聚氨酯泡沫是包括含噁唑烷酮的异氰酸酯封端的预聚物、多元醇组分和至少一种发泡剂的反应混合物的反应产物,其中聚异氰酸酯组分中的异氰酸酯基团与多元醇组分中的异氰酸酯反应基团数目的比值是约 0.7 : 1 至约 1.5 : 1,和进一步地其中所述硬质泡沫基本上不含异氰脲酸酯基团。

[0015] 又一方面,本发明提供一种硬聚氨酯泡沫,所述硬聚氨酯泡沫是包括含噁唑烷酮的异氰酸酯封端的预聚物、多元醇组分和至少一种发泡剂的反应混合物的反应产物,其中所述发泡剂包括至少一个链烷醇胺的氨基甲酸酯。

[0016] 再一方面,本发明提供一种制备硬聚氨酯泡沫的方法,其包括在发泡剂和至少一种用于多元醇与聚异氰酸酯反应的催化剂的存在下,混合聚异氰酸酯组分与多元醇组分,并使该混合物经受足以使其固化的条件以形成堆积密度为 1.5 至 40 磅 / 立方英尺 (24-640kg/m<sup>3</sup>) 的泡沫,其中 (1) 聚异氰酸酯组分包括含噁唑烷酮的异氰酸酯封端的预聚物,所述预聚物基本上不含异氰脲酸酯基团, (2) 聚异氰酸酯组分内的异氰酸酯基团与多元醇组分内的异氰酸酯反应基团数目的比值是约 0.7 : 1 至约 1.5 : 1,和 (3) 该混合物基本上不含用于形成异氰脲酸酯基团的催化剂。

[0017] 本发明提供一种能迅速地固化形成泡沫的硬聚氨酯泡沫配方,所述泡沫能够较好地附着到各种底物上,显示出最小的垂挂,不是极其易碎的,并且具有优良的耐热性。本发明尤其适合于生产现场发泡的增强物,或者声音减振或振动减振的泡沫,尤其用于汽车应用,因为其容易在需要增强的地方现场发泡。

[0018] 所述泡沫配方包括如下所述的聚异氰酸酯组分、多元醇组分和发泡剂。

[0019] 该聚异氰酸酯组分包括多异氰酸酯化合物或其混合物。至少一种多异氰酸酯化合物是包含自由异氰酸酯基团和噁唑烷酮基团的中间体。通常该中间体以与其它不含噁唑烷酮基团的多异氰酸酯化合物作为混合物的形式存在。一般多异氰酸酯化合物包含平均约 0.05 至约 1.0 的噁唑烷酮基团 / 异氰酸酯基团。该范围的高端值表示在一摩尔双环氧化合物与两摩尔二异氰酸酯化合物反应的情况。更典型地,在多异氰酸酯化合物中,每当量异

氰酸酯基团存在约 0.05 至约 0.33, 尤其约 0.05 至约 0.18 当量的噁唑烷酮基团。

[0020] 所述中间体便利地通过过量的多异氰酸酯化合物与聚环氧化合物反应而形成。聚环氧化合物与多异氰酸酯化合物的当量比通常是约 0.05 至约 0.5 : 1, 优选约 0.05 至约 0.25 : 1, 和更优选约 0.05 至约 0.15 : 1。该反应的产物是包含噁唑烷酮的中间体, 通常在与未反应的大量起始多异氰酸酯化合物的混合物中。

[0021] 聚环氧化合物与聚异氰酸酯反应形成包含噁唑烷酮的材料是公知的。在例如美国专利 Nos. 4, 022, 721、4, 766, 158 和 4, 568, 703 中描述了聚环氧化合物和聚异氰酸酯反应形成噁唑烷酮的合适条件。那些条件通常包括在适合的催化剂的存在下和在多至几个小时的时间内加热到高温, 例如从 40°C 至 200°C, 尤其从 70°C 至 150°C。优选进行该反应直到聚环氧化合物的环氧基团基本上全部消耗。该反应优选在惰性气氛如氮气或氩气下进行。

[0022] 优选选择该反应条件以最小化或避免在中间体中形成异氰脲酸酯基团。最容易通过从反应混合物中除去强的三聚催化剂来防止异氰脲酸酯的形成, 并且通过使用温和的反应温度使其达到较小的程度。该聚异氰酸酯组分优选每当量的异氰酸酯基团包含小于 0.05, 尤其小于 0.025, 和优选小于 0.01 当量的异氰脲酸酯基团。

[0023] 使用至少一种有机多异氰酸酯化合物制备中间体。所述有机聚异氰酸酯优选不含异氰脲酸酯键, 和更优选也不含氨基甲酸乙酯键。适合的多异氰酸酯化合物包括芳族、脂肪族和脂环族的聚异氰酸酯。根据成本、有效性和性质, 通常优选芳族聚异氰酸酯, 尽管在光稳定性重要的情况下脂肪族聚异氰酸酯是优选的。示例的多异氰酸酯化合物包括, 例如, m- 苯撑二异氰酸酯、2, 4- 和 / 或 2, 6- 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的各种异构体、所谓的聚合 MDI 产物 (其是聚亚甲基聚亚苯基异氰酸酯在单体 MDI 中的混合物)、碳二亚胺改性的 MDI 产物 (如所谓的“液体 MDI”产物, 其具有 135-170 的异氰酸酯当量)、1, 6- 己二异氰酸酯、四亚甲基-1, 4- 二异氰酸酯、1, 4- 己二异氰酸酯、六氢化甲苯二异氰酸酯、氢化 MDI ( $H_{12}$ MDI)、亚萘基-1, 5- 二异氰酸酯、甲氧基苯基-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'- 二苯基二异氰酸酯、3, 3'- 二甲基二苯基甲烷-4, 4'- 二异氰酸酯、4, 4', 4''- 三苯甲烷二异氰酸酯、氢化聚亚甲基聚苯基异氰酸酯、甲苯-2, 4, 6- 三异氰酸酯和 4, 4'- 二甲基联苯甲烷-2, 2', 5, 5'- 四异氰酸酯。尤其适合的聚合 MDI 产物具有约 5 至约 40 重量%, 更优选约 10 至约 25 重量%的自由 MDI 含量, 和具有约 2.7 至 4.0、更优选约 2.8 至约 3.4 的平均官能度 (每分子的异氰酸酯基团的数目)。上述聚合 MDI 产物购自陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 的商品 PAPI®。

[0024] 用于生产预聚物的聚环氧化合物每分子具有平均至少约 1.8, 优选至少约 2.0 个环氧基团。如果使用聚环氧化合物的混合物, 优选混合物中每个聚环氧化合物包含至少 1.8 个环氧基团 / 分子。

[0025] 聚环氧化合物在室温下可以是固体或液体。如果是固体, 优选该聚环氧化合物在约 50°C 和 150°C 之间的高温下是可加热软化的。可以使用固体和液体 (在室温下) 聚环氧化合物的混合物。

[0026] 聚环氧化合物或其混合物合适地具有 150 至 800, 尤其 170 至 400 和更优选 170 至 250 的平均环氧当量。包括在混合物内的单独的聚环氧化合物可以具有超出该范围的当量。

[0027] 可以使用多种的聚环氧化合物,如脂环族的环氧化物、环氧化的酚醛清漆树脂、环氧化的双酚 A 或双酚 F 树脂、丁二醇聚缩水甘油醚、新戊二醇聚缩水甘油醚或柔性聚环氧化合物,但是根据成本和有效性,通常优选的是双酚的液体或固体缩水甘油醚,如双酚 A 或双酚 F。如果需要,可以使用卤代的、尤其溴代的聚环氧化合物以赋予阻燃剂的性质。尤其有利的聚环氧化合物是具有环氧当量为约 1500 至约 800 的双酚 A 或双酚 F 的聚缩水甘油醚。一个或多个双酚 A 或双酚 F 的聚缩水甘油醚与环氧封端的聚环氧烷,尤其环氧封端的聚(环氧丙烷)的掺合物是尤其有利的。如果期望为了赋予耐火性,该环氧树脂可以是卤代的(尤其是溴代的)。

[0028] 适合的聚环氧化合物是市场上可买到的。其中这些聚环氧化合物是液体聚环氧化合物,如 D. E. R. 317, D. E. R. 330, D. E. R. 331, D. E. R. 332, D. E. R. 336, D. E. R. 337 和 D. E. R. 383, 固体聚环氧化合物如 D. E. R. 642U, D. E. R. 661, D. E. R. 662, D. E. R. 663, D. E. R. 671, D. E. R. 672U, D. E. R. 692, D. E. R. 6155, D. E. R. 666E, D. E. R. 667-20, D. E. R. 667E, D. E. R. 668-20, D. E. R. 669-60, D. E. R. 669E 和 D. E. R. 6225, 溴代聚环氧化合物如 D. E. R. 542, D. E. R. 560 和 D. E. R. 593, 聚乙二醇二环氧化物如 D. E. R. 732, D. E. R. 736, D. E. R. 750 和 D. E. R. 755, 和环氧酚醛清漆树脂如 D. E. N. 425, D. E. N. 431, D. E. N. 438 和 D. E. N. 439, 全部购自陶氏化学公司。

[0029] 聚环氧化合物和聚异氰酸酯的反应通常需要催化剂。各种用于该反应的催化剂是公知的,包括如在美国专利 No. 3, 313, 747 中描述的季铵卤化物,如 Sandler 在 J. Polymer Science A-1 第 5 卷,1481(1967) 中所描述的某些路易斯酸类,如 Gulbins 等人在 Chem. Ber. 93,1975(1960) 中和 Dileone 在 J. Polymer Science A-1 第 8 卷,609(1970) 中所描述的某些锂化合物;路易斯酸/路易斯碱配合物,其中路易斯碱是醚、硫醚、胺、内酰胺、N-烷基内酰胺、N-烷基酰胺或某些磷或硫化合物,如在美国专利 No. 4, 022, 721 中所述;和某些铈配合物,包括三苯铈/碘配合物。催化剂的用量足以提供适当的反应速度和环氧基团向噁唑烷酮基团的高度转化,而具有最小或没有多异氰酸酯化化合物的三聚。

[0030] 总的来说,在聚异氰酸酯组分中的含聚异氰酸酯的材料有利地具有约 150、优选约 175、至约 500, 优选至约 350, 更优选至约 250 的平均异氰酸酯当量。这些异氰酸酯当量相当于约 28-8.4 重量%, 优选 24-12 重量%, 更优选约 24-16.8 重量%的 -NCO 含量。

[0031] 聚异氰酸酯组分可以包含增塑剂。增塑剂也可以在生产预聚物之后添加或可以在其形成期间存在。增塑剂可以完成几种作用,如降低粘度以便容易地加工和处理聚异氰酸酯组分,改进发泡反应的速率、或软化或否则改进所得聚氨酯泡沫的物理特性。增塑剂通常不含有与泡沫配方的其它组分反应的基团。增塑剂的例子包括邻苯二甲酸酯(例如,邻苯二甲酸二辛酯,邻苯二甲酸二异辛酯,邻苯二甲酸二甲酯,邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸酯的混合物,如由巴斯夫公司(BASF Corporation), Mt Olive, NJ 出售的商品 PLATINOL™(如 Platinol™79P)), 磷酸酯(例如,磷酸三丁酯,磷酸三苯酯和磷酸甲苯·联苯酯)、氯化联苯、和芳香油如 VYCUL™U-V(由 Crowley Chemicals 出售) 和 Jayflex™ L9P(由 Exxon Chemicals 出售)。当使用时增塑剂的用量可以在较宽的范围内变化,这取决于所希望的泡沫性质。通常当存在时,增塑剂占聚异氰酸酯组分的约 1% 到至多约 50, 优选约 15 到约 45 重量%。

[0032] 还可以在表面活性剂的存在下来制备该预聚物,如美国专利 No. 4, 390, 645 所描

述的那些。如果希望促进与用于生产该预聚物的其它组分的相容性,一般使用表面活性剂。另外,在由预聚物形成泡沫的过程中表面活性剂可起着有利的作用。表面活性剂的例子包括非离子型表面活性剂和润湿剂,如通过连续地在丙二醇内添加环氧丙烷、然后添加环氧乙烷而制备的那些,固体或液体有机硅氧烷,长链醇的聚乙二醇醚,长链烷基酸式硫酸酯的叔胺或醇胺盐、烷基磺酸酯和烷基磺酸。优选通过连续地向丙二醇中加入环氧丙烷、然后添加环氧乙烷而制备的表面活性剂,如固体或液体有机硅氧烷。更优选不可水解的液体有机硅氧烷。当使用表面活性剂时,其一般以预聚物组分的约 0.0015 到约 1 重量%的量存在。

[0033] 完整配制的聚异氰酸酯组分有利地具有从约 150、优选约从 175、至约 750、优选至约 500、更优选至约 400 的异氰酸酯当量。该异氰酸酯官能度(不算非反应性的材料如增塑剂、表面活性剂等等)有利地是每分子平均至少约 2.0、优选至少 2.5、至约 4.0、优选至约 3.5、更优选至约 3.2 个异氰酸酯基团。

[0034] 聚异氰酸酯组分还可以包含小于 25%,更优选小于约 15%,尤其 5 重量%或更少的、具有分子量为 300 或更小的含异氰酸酯的化合物。具有上述低的单体异氰酸酯含量基本上可以降低聚异氰酸酯吸入曝光(inhalation exposure)的风险,从而可以基本上降低或潜在地消除昂贵的工程控制,如倒风(downdraft ventilation)。

[0035] 多元醇组分包括多元醇或多元醇的混合物。多元醇组分最典型地包括两个或两个以上不同的多元醇的掺合物。多元醇组分(包括多元醇、水(如果存在)和如下所述的胺官能化合物,但是不包括非异氰酸酯反应材料(如果存在))的官能度(每分子的异氰酸酯反应基团的平均数)是至少约 2.0,优选至少 2.3 和更优选至少 2.5。

[0036] 适合的多元醇是每分子具有至少两个异氰酸酯反应羟基的化合物,条件是该多元醇组分具有至少约 2.0,优选至少 2.3 和更优选至少约 2.5,至约 6.0,优选至约 4.0 的平均官能度。单个多元醇的官能度的范围优选为约 2 至约 12,更优选约 2 至约 8。单独多元醇的羟基当量可以是约 31 至约 2000 或更多。优选地,单个多元醇的羟基当量是约 31 至约 500,更优选约 31 至约 250,甚至更优选约 31 至约 200。

[0037] 适合的多元醇包括化合物如烷撑二醇(例如,乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇等等),乙二醇醚(如二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、三丙二醇等等),甘油,三羟甲基丙烷,含叔胺的多元醇如三乙醇胺、三异丙醇胺,乙二胺、甲苯二胺等等的环氧乙烷和/或环氧丙烷加合物,聚醚多元醇,聚酯多元醇等等。其中适合的聚醚多元醇是环氧烷(如环氧乙烷、环氧丙烷和 1,2-环氧丁烷)或上述环氧烷混合物的聚合物。优选的聚醚是聚环氧丙烷或环氧丙烷与少量(至多约 12 重量%)环氧乙烷混合物的聚合物。这些优选的聚醚可以用至多约 30 重量%的环氧乙烷封端。

[0038] 聚酯多元醇也是适合的。这些聚酯多元醇包括多元醇,优选二醇,与聚羧酸或它们的酐,优选与二羧酸类或二羧酸酐的反应产物。所述聚羧酸或酐可以是脂肪族的、脂环族的、芳族和/或杂环的,并且可以是取代的,如用卤原子取代。聚羧酸可以是不饱和的。这些聚羧酸的例子包括琥珀酸、己二酸、对酞酸、间苯二酸、偏苯三酸酐、酞酐、马来酸、马来酸酐和反丁烯二酸。用于制备聚酯多元醇的多元醇优选具有约 150 或更少的当量,并且包括乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,4-和 2,3-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇、2-甲基-1,3-丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、三



羟甲基乙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露醇、山梨醇、甲基苷、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、二丁二醇等等。还可以使用聚己酸内酯多元醇,如陶氏化学公司出售的商品“Tone”。

[0039] 优选多元醇组分包括含叔胺的多元醇和/或胺官能化合物。这些材料的存在有助于在其与聚异氰酸酯组分反应的早期阶段增加多元醇组分的反应性。当首先混合,然后在没有过度减少膏化时间(cream time)的情况下应用时,这也促进反应混合物更快速的构建粘度,由此降低溢出或渗漏。

[0040] 上述含叔胺的多元醇包括,例如,三异丙醇胺、三乙醇胺和乙二胺、甲苯二胺或具有分子量至多为约800,优选至多为约400的氨乙基哌嗪的环氧乙烷和/或环氧丙烷的加合物。也有利的是所谓的“Mannich”多元醇,其是苯酚、甲醛和仲胺的烷氧基化的反应产物。当存在时,含叔胺的多元醇可以构成多元醇组分的次要或主要组分(在本发明中,“主要”或“重要”量或“主要”或“重要”组分是总体上占多元醇组分的至少50重量%)。例如,含叔胺的多元醇可以占该多元醇组分的约1至约80重量%或50-80重量%。

[0041] 胺官能化合物是具有至少两个异氰酸酯反应基团的化合物,其中至少一个是伯或仲胺基团。其中它们是单乙醇胺、二乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺等等,和脂肪族多胺如氨乙基哌嗪、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺和四亚乙基五胺。其中这些化合物还包括所谓的胺化聚醚,其中聚醚多醇的全部或部分羟基转变成伯或仲胺基团。适合的上述胺化聚醚是Huntsman Chemicals出售的商品JEFFAMINE®。这些市售材料的羟基到胺基的典型转化率是约70-95%,因此这些市售产品除了胺基团之外包含一些残余的羟基。其中优选的胺化聚醚是那些每一异氰酸酯反应基团具有约100至1700道尔顿(dalton),尤其约100至250道尔顿重量并且每一分子具有2到4个异氰酸酯反应基团的胺化聚醚。

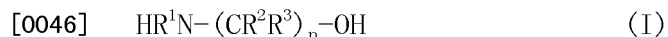
[0042] 这些胺官能化合物有利地占多元醇组分总重量的不大于约30重量%,优选从约0.25至约15重量%,尤其约1至约5重量%。

[0043] 为了赋予泡沫韧性,也可以将少量的高(即,800或更高,优选约1500-3000)当量多元醇添加到多元醇组分中。该高当量多元醇优选是每一分子具有两个到三个羟基的聚醚多醇。更优选的是用至多30%(以多元醇的重量计)的聚(环氧乙烷)末端封盖的聚(环氧丙烷)。该高当量多元醇可以包含分散的聚合物颗粒。这些材料商业上是公知的,并且通称为“聚合物多元醇”(或,有时称为“共聚物多元醇”)。分散的聚合物颗粒可以是例如,乙烯基单体(如苯乙烯、丙烯腈或苯乙烯-丙烯腈颗粒)的聚合物、聚脲颗粒或聚氨酯颗粒。包含约2至约50重量%或更多分散的聚合物颗粒的聚合物或共聚物多元醇是适合的。当使用时,该聚合物或共聚物多元醇可以占多元醇组分内所有异氰酸酯反应材料重量的至多约45%,优选从约5至约40%。

[0044] 聚异氰酸酯和多元醇组分是在至少一种发泡剂的存在下反应的。可以使用各种发泡剂,包括水、各种烃、各种氢氟烃(hydrofluorocarbons)、各种在发泡反应条件下产生氮气或二氧化碳的化学发泡剂,等等。

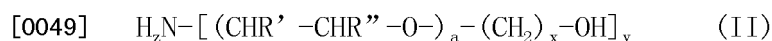
[0045] 优选地,发泡剂包括含有至少一个羟基的胺的氨基甲酸酯。该胺优选每一分子还包含至少一个、优选一或两个醚基团。适合的氨基甲酸酯便利地通过链烷醇胺与二氧化碳反应来制备,如在美国专利Nos. 4,735,970、5,464,880、5,587,117和5,859,285中所描述。有利的链烷醇胺包括,例如,N-甲基-2-氨基乙醇、N-乙基-2-氨基乙醇、2-(2-N-甲

基-氨基乙基)-1,2-乙二醇、N,N'-双-(β-羟乙基)-乙二胺、N,N'-双-(β-羟丙基)乙二胺、N,N'-双-(β-羟乙基)-1,2-丙二胺、N,N'-双-(β-羟丙基)-1,3-丙二胺、N,N'-双-(β-羟乙基)-1-甲基-2,4-和-2,6-二氨基环己烷、N,N'-双-(β-羟丙基)-对亚二甲苯基二胺、N-(β-羟乙基)-N'-(β-羟丙基)乙二胺或三-(β-羟乙基)-1,6,11三氨基十一烷。其它的适合链烷醇胺具有通用结构



[0047] 其中  $\text{R}^1$  是氢、 $\text{C}_1\text{-C}_5$  烷基或具有结构  $(\text{CR}^2\text{R}^3)_n$  的基团,  $\text{R}^2$  每次独立地是氢或  $\text{C}_1\text{-C}_5$  烷基和  $n$  是 2 至 6 的整数。

[0048] 尤其优选的链烷醇胺具有结构



[0050] 其中  $y$  是至少 1,  $z+y$  等于 3,  $\text{R}'$  和  $\text{R}''$  独立地是氢、乙基或甲基,  $x$  是 1 至 4 的数字, 和  $a$  是 1 或 2, 条件是  $a$  乘以  $y$  不大于 2。尤其优选的这类链烷醇胺是 2-(2-氨基乙氧基)乙醇和 2-(2-(2-氨基乙氧基)乙氧基)乙醇。

[0051] 为了使其粘度降低到所希望的值, 便利地该氨基甲酸酯包含在无水的液体介质中。就“无水”而言, 其是指液体介质包含小于 0.5 重量%的水, 优选小于 0.2 重量%的水。液体介质可以是质子惰性的或质子材料。对本发明来说, 质子材料是那些包含异氰酸酯反应基团, 尤其一个或多个羟基的材料。优选二醇和二醇液体介质, 如烷撑二醇或二醇, 聚氧化烯二醇或二醇如聚(氧化乙烯)二醇或二醇或聚(氧化丙烯)二醇或二醇。该二醇或二醇优选具有约 31 至约 1000, 优选 31 至 600 和更优选 31 至约 400 的分子量。适合的二醇和二醇的例子包括乙二醇、1,2 或 1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,2-、1,3- 或 1,4-丁二醇、甘油、二乙二醇、二丙二醇、和所有这些物质的环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷加合物。液体介质可以占介质和氨基甲酸酯总重量的 5 至 95%, 优选约 25-75%, 和更优选约 40-60%。

[0052] 可以使用在美国专利 Nos. 4, 735, 970、5, 464, 880、5, 587, 117 和 5, 859, 285 中描述的方法来制备氨基甲酸酯。通常二氧化碳与胺在大气压或超过大气压的压力下, 在 0-100°C 的温度下, 在液体介质 (如果存在的话) 的存在下结合。优选 0-40°C 的温度。由于反应通常是放热的, 冷却或其它温度控制措施可用于缓和温度。可以使用至多化学计量的二氧化碳。然而, 可以使用小于化学计量水平的二氧化碳, 在该情况下一些未反应的胺可保留在氨基甲酸酯混合物中。

[0053] 合适的市售氨基甲酸酯混合物是 Sepcflex™ NR 566, 购自陶氏化学公司。此产品包含上述结构 II 的链烷醇胺的氨基甲酸酯, 和包含约 45% 的乙二醇液体介质。

[0054] 氨基甲酸酯可以是唯一的发泡剂。在这样的情况下, 使用足够的氨基甲酸酯以提供具有所需密度的泡沫。当用作唯一发泡剂时, 可以容易地制备约 10 至约 40 磅/立方英尺 (160-640kg/m<sup>3</sup>) 的泡沫密度。当氨基甲酸酯是唯一发泡剂时, 优选的泡沫密度是约 10 至约 25 磅/立方英尺 (192-400kg/m<sup>3</sup>)。在净基础上 (即, 排除可存在的任何液体介质), 氨基甲酸酯的合适量是每 100 重量份多元醇组分中约 0.5 至约 10 重量份。更合适的范围是每 100 重量份多元醇组分中约 0.75 至约 5 重量份。

[0055] 可以将如前所述的其它发泡剂与氨基甲酸酯化合物一起使用。由于其与预聚物上的异氰酸酯基团反应产生二氧化碳并且使聚合物交联, 因此水是有效的辅助发泡剂。当使用辅助发泡剂时, 可以获得稍低的、低至 1.5 磅/立方英尺或更低、优选低至 3 磅/立方英

尺的泡沫密度。当多元醇与聚异氰酸酯组分混合时,为了获得快速反应的体系,优选使用上述的氨基甲酸酯发泡剂用量,甚至当另外的发泡剂存在时。

[0056] 用于多元醇与异氰酸酯反应的催化剂在大多数情况下可用于本发明的方法。最典型地,将此催化剂引入多元醇组分中,但在一些情况下可以混入聚异氰酸酯组分或作为单独的物流加入。

[0057] 适合的催化剂包括那些在美国专利 No. 4, 390, 645 中描述的催化剂。典型的催化剂包括:

[0058] (a) 叔胺,如三甲胺、三乙胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、N,N-二甲基派啶、1,4-重氮基二环-2,2,2-辛烷、双(二甲基氨基乙基)醚、双(2-二甲基氨基乙基)醚、吗啉、4,4'-(氧基二-2,1-乙二基)双和三亚乙基二胺;

[0059] (b) 叔膦,如三烷基膦和二烷基苄基膦;

[0060] (c) 各种金属的螯合物,如那些可从乙酰丙酮、苯酰丙酮、三氟乙酰丙酮、乙酰醋酸乙酯等等与金属如 Be、Mg、Zn、Cd、Pd、Ti、Zr、Sn、As、Bi、Cr、Mo、Mn、Fe、Co 和 Ni 中获得的螯合物;

[0061] (d) 强酸的酸式金属盐,如氯化铁、氯化锡、氯化亚锡、三氯化铈、硝酸铋和氯化铋;

[0062] (e) 强碱,如碱金属和碱土金属氢氧化物、醇盐和酚盐;

[0063] (f) 各种金属的醇化物和酚盐,如  $Ti(OR)_4$ 、 $Sn(OR)_4$  和  $Al(OR)_3$ , 其中 R 是烷基或芳基,和该醇化物与羧酸、 $\beta$ -二酮和 2-(N,N-二烷基氨基)醇的反应产物;

[0064] (g) 有机酸与各种金属的盐,如碱金属、碱土金属、Al、Sn、Pb、Mn、Co、Ni 和 Cu 包括,例如,乙酸钠、二价锡的辛酸盐、二价锡的油酸盐、辛酸铅、金属干燥剂,如环烷酸锰和环烷酸钴;和

[0065] (h) 四价锡、三价和五价 As、Sb 和 Bi 的有机金属衍生物与铁和钴的羰基金属。

[0066] 优选叔胺催化剂,并且尤其优选所谓的、包含羟基或伯或仲胺基团的“反应性”胺催化剂,其可以与异氰酸酯反应以化学键合入泡沫内。其中特别优选的催化剂是 N,N,N-三甲基-N-羟乙基-双(氨基乙基)醚(从 Huntsman Chemical 购得的商品 ZF-10)和二甲基-1-2-(2-氨基乙氧基)乙醇(从 Nitrol-Europe 购得的商品 NP-70),和 Air Products 销售的那些商品 Dabco™ 8154 和 Dabco™ T。

[0067] 如前所述,强烈促进异氰脲酸酯基团在该泡沫中形成的催化剂是更不想要的并且优选是不使用的。

[0068] 选择与其它组分结合的催化剂的量以提供所需的反应性。为了获得更快的膏化时间,一般优选配制泡沫配方。膏化时间,即在聚异氰酸酯和多元醇组分混合之后在发生可见反应之前所经历的时间,优选是 2 秒或更少,更优选 1.5 秒或更少、和甚至更优选 1 秒或更少。需要的催化剂量一定程度上取决于特定的催化剂和配方中其它组分的性质。例如使用的催化剂的总量可以是约 0.0015 至约 5、优选约 0.01 至约 1 重量%。

[0069] 此外,多元醇组分和/或预聚物组分可以包含如可用于制备硬质泡沫的各种辅助组分,如表面活性剂、填料、着色剂、气味掩蔽剂、阻燃剂、杀虫剂、抗氧化剂、紫外(UV)稳定剂、抗静电剂、触变剂和泡孔扩张剂(cell opener)。

[0070] 合适的表面活性剂包括市售的聚硅氧烷 / 聚醚共聚物如 Tegostab (Goldschmidt Chemical Corp. 的商标) B-8462 和 B-8404, 和 DC-198 和 DC-5043 表面活性剂, 购自 Dow Corning。

[0071] 合适的阻燃剂的例子包括磷化合物、含卤素的化合物和蜜胺。

[0072] 填料和颜料的例子包括碳酸钙、二氧化钛、氧化铁、氧化铬、偶氮 / 重氮染料、酞菁染料、二恶嗪和炭黑。

[0073] 紫外稳定剂的例子包括羟基苯并三唑、二丁基硫代氨基甲酸锌、2,6-二叔丁基邻苯二酚、羟基二苯甲酮、受阻胺和亚磷酸酯。

[0074] 泡孔扩张剂的例子包括硅基消泡剂、蜡、细微分散固体、液体全氟化碳、石蜡油类和长链脂肪酸。

[0075] 以上添加剂通常以少量使用, 如是聚异氰酸酯组分的约 0.01 重量%至约 1 重量%。

[0076] 本发明的泡沫可以由如下方式制备: 在催化剂和氨基甲酸酯 (和其它任选组分) 的存在下, 混合多元醇和聚异氰酸酯组分, 并使反应物反应和形成泡沫。尽管本发明不限于任何理论, 但是应该相信, 氨基甲酸酯非常快地与异氰酸酯基团反应, 在形成与异氰酸酯基团结合的脲键的同时释放出 CO<sub>2</sub>。由于单一反应引起胶凝化和发泡, 排序这些反应不再是显著的问题。由于异氰酸酯基团与从氨基甲酸酯分离出的胺基团反应, 初始粘度构建得非常快。这允许产生的气体在反应混合物中夹带并由此引起膨胀。

[0077] 本发明的另一个优点在于可以获得这些非常快的膏化时间, 甚至在将组分在环境温度至缓和升高的温度, 如约 20°C 至约 75°C, 优选约 20°C 至 60°C 下混合时。这简化了对泡沫的处理和应用。

[0078] 另外泡沫配方优选具有小于 20 秒、优选小于 15 秒、和更优选约 9-12 秒的不粘手时间。

[0079] 泡沫配方固化, 通常不进一步施加用于固化的额外热量或能量, 尽管如果需要, 可以使用加热加速固化。通常不必须施加热量来影响完全膨胀和固化。

[0080] 有利地选择聚异氰酸酯和多元醇组分的比例以提供约 0.7, 优选约 0.85, 更优选约 0.95, 至约 1.5、优选至约 1.35、更优选至约 1.25 的异氰酸酯指数 (NCO 与异氰酸酯反应基团的比例)。优选将多元醇组分和异氰酸酯组分采用 5 : 1-1 : 5, 优选 4 : 1-1 : 4, 更优选约 2 : 1-1 : 2, 和甚至更优选约 1.5 : 1-1 : 1.5 的体积比混合。因此优选确定多元醇与异氰酸酯组分的当量以便同时满足所希望的异氰酸酯指数和体积比。

[0081] 优选选择发泡反应的条件以最小化或避免在发泡反应期间异氰脲酸酯基团的形成。

[0082] 在本发明的一个特别有利的方面, 将该聚氨酯泡沫配方分配到一个具有开口腔的底物上, “开口腔”是指随着泡沫反应、膨胀和固化, 聚氨酯泡沫配方被分配到底物的部分是对大气开放的。术语“空腔”不是意欲隐含任何特别的形状或结构, 除对大气开放以外。“空腔”可以是基本上平坦的区域、曲线的区域、在该部分内的空地、或其它适合的形状。由于其形状或取向, 该空腔可以是不能保留液体的空腔。

[0083] 有利的底物是任何希望附着粘附聚氨酯泡沫的部件或组件。特别有利的是车辆部件和组件, 尤其是希望获得结构增强、振动减振或声音减振的汽车和卡车部件和组件。上述

车辆部件的例子包括柱、摇杆、底梁、帆、通风盖、风室、接缝、框架横梁、车辆辅助组件、液压部件、交叉汽车游梁和引擎支持物。当应用该泡沫配方并且起泡时,可以将这些部件装配在车辆或车辆框架上。

[0084] 提供如下实施例以说明本发明,但是不希望限制其范围。除非另外说明,所有份数和百分比以重量计。

## 具体实施方式

### [0085] 实施例 1

[0086] 含噁唑烷酮的异氰酸酯组分通过以下方式制备:将 100 重量份 (0.7eq.) 具有 143 当量的、碳二亚胺改性的 MDI (Isonate® 143L, 购自陶氏化学)、13 重量份 (0.07eq.) 的具有环氧当量为 ~ 180 的聚环氧化合物 (双酚 A 的缩水甘油醚, 以 D. E. R. 331™ 购自陶氏化学)、1.5 份的三苯锑和 0.5 份的碘混合。将该混合物在 50 分钟内加热到 100°C 以产生约 23 份的具有噁唑烷酮基团的异氰酸酯封端的中间体与约 90 份的未反应的起始聚异氰酸酯 (除催化剂残余物之外) 的混合物。所得的聚异氰酸酯组分具有约 182 当量的异氰酸酯。

[0087] 多元醇组分是通过混合 80 份 (0.55eq.) 的、用甲苯二胺引发的、具有羟基数为 391 的聚醚 (Voranol™ 391, 购自陶氏化学)、11.5 份 (0.16eq.) 的、胺引发的、具有羟基数为 800 的聚醚多元醇 (Voranol™ 800, 购自陶氏化学)、4 份含约 45 重量% 乙二醇的氨基甲酸酯 / 乙二醇混合物 (Specflex NR 566, 购自陶氏化学)、0.5 份硅氧烷表面活性剂, 和 2.5 份 (0.28eq.) 的水来制备的。该多元醇组分具有约 100 的当量。

[0088] 异氰酸酯和多元醇组分是以 42/17 的重量比混合的, 从而提供 120 的异氰酸酯指数, 将其倒入杯子自由地上涨和固化。

[0089] 该混合物发泡形成密度为约 2 磅 / 立方英尺 (32kg/m³) 的泡沫。