[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 65/02 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680048304.9

[43] 公开日 2009 年 1 月 7 日

[11] 公开号 CN 101341187A

[22] 申请日 2006.12.18
[21] 申请号 200680048304.9
[30] 优先权
[32] 2005.12.22 [33] US [31] 11/315,517
[86] 国际申请 PCT/US2006/048035 2006.12.18
[87] 国际公布 WO2007/075480 英 2007.7.5
[85] 进入国家阶段日期 2008.6.20
[71] 申请人 拜尔材料科学有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州
[72] 发明人 K·W·海德 J·F·帕左斯
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 沙永生
权利要求书 6 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

在含聚氧乙烯的化合物存在下的碱催化的烷氧基化反应

[57] 摘要

本发明提供一种长链聚醚多元醇，该长链聚醚多元醇的数均分子量约大于 1,200 克/摩尔，可通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使起始物进行烷氧基化反应生产，所述碱性催化剂具有至少一个与约 0.5－20重量％的分子量约小于10,000克/摩尔的含聚氧乙烯的化合物螯合的阳离子，其中所述重量百分数以长链聚醚多元醇的重量为基准计。 本发明的长链聚醚多元醇可用于提供软质聚氨酯泡沫材料和非微孔聚氨酯。

1.一种长链聚醚多元醇，其数均分子量约大于 1,200 克/摩尔，通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使起始物进行烷氧基化反应制得，所述碱性催化剂具有至少一个与约0.5－20重量%的分子量约小于10,000克/摩尔的含聚氧乙烯的化合物螯合的阳离子，其中所述重量百分数以长链聚醚多元醇的重量为基准计。

2.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，其数均分子量约为 1,200 克/摩尔至 50,000 克/摩尔。

3.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，其数均分子量约为 1,200 克/摩尔至 30,000 克/摩尔。

4.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，其数均分子量约为 1,200 克/摩尔至 8,000 克/摩尔。

5.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，所述起始物选自：C_1–C_{30} 单醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、1,3-丙二醇、双丙甘醇、三丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、α-甲基葡糖苷、山梨糖醇、甘露醇、羟基甲基葡糖苷、羟基丙基葡糖苷、蔗糖、N,N,N',N'-四[2-羟基乙基或 2-羟基丙基]乙二胺、1,4-环己二醇、环己烷二甲醇、氢醌、间苯二酚和它们的混合物。

6.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，所述碱性催化剂选自氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钡和氢氧化铯。

7.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，所述碱性催化剂是氢氧化钾。

8.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，所述环氧烷选自环氧乙烷、环氧丙烷、氧杂环丁烷、1,2-和 2,3-环氧丁烷、1,1-二甲基环氧乙烷、表氯醇、氧化环己烯、氧化苯乙烯、C_5 - C_{30} α-环氧烷和它们的混合物。

9.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，所述环氧烷是环氧丙烷，或环氧丙烷嵌段接着环氧乙烷嵌段。

10.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，所述含聚氧乙烯的化合物的分子量约从小于 10,000 克/摩尔至 100 克/摩尔。

11.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，所述含聚氧乙烯的化合物的分子量约为 300 克/摩尔至 1000 克/摩尔。

12.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，所述碱性催化剂的至少一个阳离子与约 3 重量%至 9 重量%的含聚氧乙烯的化合物螯合。

13.一种生产数均分子量至少约为 1,200 克/摩尔的长链聚醚多元醇的方法，该方法包括：

在碱性催化剂存在下用环氧烷使起始物进行烷氧基化反应，所述碱性催化剂具有至少一个与约0.5－20重量%的分子量约小于10,000克/摩尔的含聚氧乙烯的化合物螯合的阳离子，其中所述重量百分数以长链聚醚多元醇的重量为基准计。

14.如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述长链聚醚多元醇的数均分子量约为 1,200 克/摩尔至 50,000 克/摩尔。

15.如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述长链聚醚多元醇的数均分子量约为 1,200 克/摩尔至 30,000 克/摩尔。

16.如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述长链聚醚多元醇的数均分子量约为 1,200 克/摩尔至 8,000 克/摩尔。

17.如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述起始物选自：C_1–C_{30} 单醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、1,3-丙二醇、双丙甘醇、三丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、α-甲基葡糖苷、山梨糖醇、甘露醇、羟基甲基葡糖苷、羟基丙基葡糖苷、蔗糖、N,N,N',N'-四[2-羟基乙基或 2-羟基丙基]乙二胺、1,4-环己二醇、环己烷二甲醇、氢醌、间苯二酚和它们的混合物。

18.如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述碱性催化剂选自氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化铯和氢氧化铯。

19.如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述碱性催化剂是氢氧化钾。

20.如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述环氧烷选自环氧乙烷、

环氧丙烷、氧杂环丁烷、1,2-和2,3-环氧丁烷、1,1-二甲基环氧乙烷、表氯醇、氧化环已烯、氧化苯乙烯、C_5 - C_{30} α-环氧烷和它们的混合物。

21.如权利要求13所述的方法，其特征在于，所述环氧烷是环氧丙烷，或环氧丙烷嵌段接着环氧乙烷嵌段。

22.如权利要求13所述的方法，其特征在于，所述含聚氧乙烯的化合物的分子量约从小于10,000克/摩尔至100克/摩尔。

23.如权利要求13所述的方法，其特征在于，所述含聚氧乙烯的化合物的分子量约为300克/摩尔至1000克/摩尔。

24.如权利要求13所述的方法，其特征在于，所述碱性催化剂的至少一个阳离子与约3重量%至9重量%的含聚氧乙烯的化合物螯合。

25.一种软质聚氨酯泡沫材料，其包含：任选地在发泡剂、表面活性剂、交联剂、增量剂、颜料、阻燃剂、催化剂和填料中的至少一种存在下，至少一种多异氰酸酯与至少一种长链聚醚多元醇的反应产物，

所述长链聚醚多元醇的数均分子量约大于 1,200 克/摩尔，通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使起始物进行烷氧基化反应制得，所述碱性催化剂具有至少一个与约0.5－20重量%的分子量约小于10,000克/摩尔的含聚氧乙烯的化合物螯合的阳离子，

其中所述重量百分数以长链聚醚多元醇的重量为基准计。

26.如权利要求25所述的软质聚氨酯泡沫材料，其特征在于，所述至少一种多异氰酸酯选自：1,2-乙二异氰酸酯、1,4-丁二异氰酸酯、1,6-已二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环已烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环已烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、2,4-和 2,6-六氢甲苯二异氰酸酯、二环已基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(氢化的 MDI 或 HMDI)、1,3-和 1,4-苯二异氰酸酯、2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷-2,4'-和/或-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(PMDI)、1,5-萘二异氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯、多苯基-多亚甲基-多异氰酸酯(粗 MDI)、降冰片烷二异氰酸酯、间-和对-异氰酸基苯基磺酰基异氰酸酯、全氯化芳基多异氰酸酯、碳二亚胺改性的多异氰酸酯、氨基甲酸酯改性的多异氰酸酯、脲基甲酸酯改性的多异氰酸酯、异氰脲酸酯改性的多异氰酸酯、脲改

性的多异氰酸酯、含缩二脲的多异氰酸酯、异氰酸酯封端的预聚物和它们的混合物。

27.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料，其特征在于，所述至少一种多异氰酸酯选自 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯和它们的混合物(TDI)。

28.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料，其特征在于，所述起始物选自：C_1–C_{30} 单醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、1,3-丙二醇、双丙甘醇、三丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、α-甲基葡糖苷、山梨糖醇、甘露醇、羟基甲基葡糖苷、羟基丙基葡糖苷、蔗糖、N,N,N',N'-四[2-羟基乙基或 2-羟基丙基]乙二胺、1,4-环己二醇、环己烷二甲醇、氢醌、间苯二酚和它们的混合物。

29.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料，其特征在于，所述碱性催化剂选自氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钡和氢氧化铯。

30.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料，其特征在于，所述碱性催化剂是氢氧化钾。

31.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料，其特征在于，所述含聚氧乙烯的化合物的分子量约从小于 10,000 克/摩尔至 100 克/摩尔。

32.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料，其特征在于，所述含聚氧乙烯的化合物的分子量约为 300 克/摩尔至 1,000 克/摩尔。

33.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料，其特征在于，所述长链聚醚多元醇的数均分子量约为 1,200 克/摩尔至 50,000 克/摩尔。

34.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料，其特征在于，所述长链聚醚多元醇的数均分子量约为 1,200 克/摩尔至 30,000 克/摩尔。

35.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料，其特征在于，所述长链聚醚多元醇的数均分子量约为 1,200 克/摩尔至 8,000 克/摩尔。

36.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料，其特征在于，所述碱性催化剂的至少一个阳离子与约 3 重量%至 9 重量%的含聚氧乙烯的化合物螯合。

37.一种生产软质聚氨酯泡沫材料的方法，其包括：任选地在发泡剂、表面活性剂、交联剂、增量剂、颜料、阻燃剂、催化剂和填料中的至少一种存在

下，使至少一种多异氰酸酯与至少一种长链聚醚多元醇反应，

所述长链聚醚多元醇的数均分子量约大于 1,200 克/摩尔，通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使起始物进行烷氧基化反应制得，所述碱性催化剂具有至少一个与约0.5－20重量%的分子量约小于10,000克/摩尔的含聚氧乙烯的化合物螯合的阳离子，

其中所述重量百分数以长链聚醚多元醇的重量为基准计。

38.如权利要求37所述的方法，其特征在于，所述至少一种多异氰酸酯选自：1,2-乙二异氰酸酯、1,4-丁二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯)、2,4-和2,6-六氢甲苯二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(氢化的MDI或HMDI)、1,3-和 1,4-苯二异氰酸酯、2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷-2,4'-和/或-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(PMDI)、1,5-萘二异氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯、多苯基-多亚甲基-多异氰酸酯(粗MDI)、降冰片烷二异氰酸酯、间-和对-异氰酸基苯基磺酰基异氰酸酯、全氯化芳基多异氰酸酯、碳二亚胺改性的多异氰酸酯、氨基甲酸酯改性的多异氰酸酯、脲基甲酸酯改性的多异氰酸酯、异氰脲酸酯改性的多异氰酸酯、脲改性的多异氰酸酯、含缩二脲的多异氰酸酯、异氰酸酯封端的预聚物和它们的混合物。

39.如权利要求37所述的方法，其特征在于，所述至少一种多异氰酸酯选自2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯和它们的混合物(TDI)。

40.如权利要求37所述的方法，其特征在于，所述起始物选自：C_1–C_{30}单醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、1,3-丙二醇、双丙甘醇、三丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、α-甲基葡糖苷、山梨糖醇、甘露醇、羟基甲基葡糖苷、羟基丙基葡糖苷、蔗糖、N,N,N',N'-四[2-羟基乙基或2-羟基丙基]乙二胺、1,4-环己二醇、环己烷二甲醇、氢醌、间苯二酚和它们的混合物。

41.如权利要求37所述的方法，其特征在于，所述碱性催化剂选自氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钡和氢氧化铯。

42.如权利要求 37 所述的方法，其特征在于，所述碱性催化剂是氢氧化钾。

43.如权利要求 37 所述的方法，其特征在于，所述长链聚醚多元醇的数均分子量约为 1,200 克/摩尔至 50,000 克/摩尔。

44.如权利要求 37 所述的方法，其特征在于，所述长链聚醚多元醇的数均分子量约为 1,200 克/摩尔至 30,000 克/摩尔。

45.如权利要求 37 所述的方法，其特征在于，所述长链聚醚多元醇的数均分子量约为 1,200 克/摩尔至 8,000 克/摩尔。

46.如权利要求 37 所述的方法，其特征在于，所述含聚氧乙烯的化合物的分子量约从小于 10,000 克/摩尔至 100 克/摩尔。

47.如权利要求 37 所述的方法，其特征在于，所述含聚氧乙烯的化合物的分子量约为 300 克/摩尔至 1,000 克/摩尔。

48.如权利要求 37 所述的方法，其特征在于，所述碱性催化剂的至少一个阳离子与约 3 重量％至 9 重量％的含聚氧乙烯的化合物螯合。

在含聚氧乙烯的化合物存在下的碱催化的烷氧基化反应

发明领域

本发明一般涉及聚醚多元醇，更具体地涉及通过在一种碱性催化剂存在下使起始物进行烷氧基化反应生产的数均分子量约大于 1,200 克/摩尔的长链聚醚多元醇，所述催化剂具有至少一个与约 0.5 重量%至 20 重量%的分子量约小于 10,000 克/摩尔的含聚氧乙烯的化合物螯合的阳离子。

发明背景

人们知道环醚与钾离子可以强配位已有多年。查尔斯彼德逊(Charles Pederson)在 20 世纪 60 年代发现了冠醚，他在 1987 年因为该成果获得诺贝尔奖。环醚与金属离子强配位的能力产生了许多科学著作。不幸的是，因为这些化合物合成困难、高成本和高毒性，冠醚从来没有获得广泛的工业应用。或许，因为首先发现了冠醚，所以本领域中的大多数技术人员忽视了非环状聚醚具有的强配位能力。非环状聚醚的优点是容易获得、低成本以及环氧乙烷的聚合物和低聚物无毒性到用作食品添加剂也是可以接受的程度。

与本发明在同一天提交的共同转让的题为“在含非线型聚氧乙烯的化合物存在下的碱催化的烷氧基化反应(Base-catalyzed alkoxylation in the presence of non-linear polyoxyethylene-containing compounds)”的美国专利申请(代理人签号 PO8709, 美国序列号 11/315,639)揭示了一种含有非线型至少三官能的聚氧乙烯的添加剂作为长链聚醚的碱催化的烷氧基化反应的螯合剂，对其所生产的软质泡沫材料没有不利影响。

也与本发明在同一天提交的第二共同转让的题为“用于硬质聚氨酯泡沫材料的短链聚醚多元醇 (Short chain polyether polyols for rigid polyurethane foam) ”的美国专利申请(代理人签号 PO8707, 美国序列号 11/315,531)揭示了一种含聚氧乙烯的添加剂在短链聚醚的烷氧基化反应中作为螯合剂。

最后，也与本发明在同一天提交的第三共同转让的题为“长链聚醚多元醇

(Long-chain polyether polyols)”的美国专利申请(代理人签号 PO8706，美国序列号 11/315667)揭示了含聚氧乙烯的起始物在长链聚醚的烷氧基化反应中作为螯合剂。

尽管使用线型聚乙二醇(“PEG”)加快长链多元醇的 KOH 催化的烷氧基化反应的速率的原理在本领域中是已知的(参见 “用配位抗衡离子的用于软质聚氨酯泡沫材料的聚醚多元醇的合成(Synthesis of Polyether Polyols for Flexible Polyurethane Foams with Complexed Counter-Ion)”，作者 Mihail Ionescu, Viorica Zugravu, Ioana Mihalache 和 Ion Vasile, Cellular Polymers IV, 国际会议(International Conference), 第 4 届, 什鲁斯伯里(Shrewsbury), 英国, 6 月 5 日到 6 日, 1997 论文 8, 1-8. 编辑: Buist, J. M.)，但是没有发表描述 PEG 分子量对其加快长链聚醚多元醇的碱催化烷氧基化反应的能力以及所得长链聚醚多元醇的质量的影响的报导。

因此，希望提供含聚氧乙烯的添加剂作为反应加速剂对于通过碱催化的烷氧基化反应生产长链聚醚多元醇的效果的分子量依赖性的描述，以及这些添加剂的分子量对所得长链聚醚多元醇的产品质量的影响的描述。

发明概述

因此，本发明提供一种长链聚醚多元醇，该长链聚醚多元醇的数均分子量约大于 1,200 克/摩尔，可通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使起始物进行烷氧基化反应生产，所述碱性催化剂具有至少一个与约 0.5－20 重量%的分子量约小于 10,000 克/摩尔的含聚氧乙烯的化合物螯合的阳离子，其中所述重量百分数以长链聚醚多元醇的重量为基准计。本发明的多元醇可用于提供软质聚氨酯泡沫材和非微孔聚氨酯。

通过以下本发明的详细描述可以更清楚地了解本发明的这些和其它优点和益处。

发明详述

现在，为了说明而非限制的目的描述本发明。除非在操作实施例中或者另有说明，说明书中使用的所有表示数量、百分量、OH 值、官能度等的数字

应理解为在所有情况中前有词“约”修饰。除非另有说明，文中给出的当量重量和分子量分别是数均当量重量和数均分子量。

本发明提供了一种长链聚醚多元醇，该聚醚多元醇的数均分子量约大于 1,200 克/摩尔，通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使起始物进行烷氧基化反应生产，所述碱性催化剂具有至少一个与 0.5－20 重量%的分子量约小于 10,000 克/摩尔的含聚氧乙烯的化合物螯合的阳离子，其中重量百分数以长链聚醚多元醇的重量为基准计。

本发明还提供一种生产数均分子量约大于 1,200 克/摩尔的长链聚醚多元醇的方法，该方法包括在碱性催化剂存在下用环氧烷使起始物进行烷氧基化反应，所述碱性催化剂具有至少一个与 0.5－20 重量%的分子量小于 10,000 克/摩尔的含聚氧乙烯的化合物螯合的阳离子，其中重量百分数以长链聚醚多元醇的重量为基准计。

本发明还提供一种软质聚氨酯泡沫材料，该材料由至少一种多异氰酸酯和至少一种长链聚醚多元醇任选地在发泡剂、表面活性剂、交联剂、增量剂(extending agents)、颜料、阻燃剂、催化剂和填料中的至少一种存在下反应的产物制得，所述聚醚多元醇的数均分子量约大于 1,200 克/摩尔，通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使起始物进行烷氧基化反应制得，所述碱性催化剂具有至少一个与0.5－20重量%的分子量小于10,000克/摩尔的含聚氧乙烯的化合物螯合的阳离子，其中重量百分数以长链聚醚多元醇的重量为基准计。

本发明还提供一种生产软质聚氨酯泡沫材料的方法，该方法包括使至少一种多异氰酸酯与至少一种长链聚醚多元醇任选地在发泡剂、表面活性剂、交联剂、增量剂、颜料、阻燃剂、催化剂和填料中的至少一种存在下反应，所述聚醚多元醇的数均分子量约大于 1,200 克/摩尔，通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使起始物进行烷氧基化反应制得，所述碱性催化剂具有至少一个与 0.5－20 重量%的分子量小于 10,000 克/摩尔的含聚氧乙烯的化合物螯合的阳离子，其中重量百分数以长链聚醚多元醇的重量为基准计。

本发明人在文中所述的“长链聚醚多元醇”指数均分子量大于 1,200 克/摩尔、优选为 1,200-50,000 克/摩尔、更优选为 1,200-30,000 克/摩尔、最优选为 1,200-8,000 克/摩尔的聚醚多元醇。本发明的多元醇的分子量可以是这些数值

的任意组合之间的数值，包括所述的这些数值。

本发明的长链聚醚多元醇可通过碱性催化制得，碱性催化的一般条件是本领域技术人员熟悉的。碱性催化剂可以是本领域已知的任何碱性催化剂，更优选碱性催化剂是氢氧化钾、氢氧化钠、氢氧化钡和氢氧化铯中的一种；最优选的碱性催化剂是氢氧化钾。

合适的起始化合物(或起始剂)包括但不限于：C_1–C_{30} 单醇、乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、1,3-丙二醇、双丙甘醇、三丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,2-丁二醇、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、α-甲基葡糖苷、山梨糖醇、甘露醇、羟基甲基葡糖苷、羟基丙基葡糖苷、蔗糖、N,N,N',N'-四[2-羟基乙基或 2-羟基丙基]乙二胺、1,4-环己二醇、环己烷二甲醇、氢醌、间苯二酚等。标称起始物官能度为 1-8，或更优选为 1-6，更优选为 2-4。可用于本发明的起始物的官能度可以是这些数值的任意组合之间的数值，包括所述的这些数值。还可以使用单体起始物或它们的烷氧基化低聚物的任何混合物。

在本发明的长链聚醚多元醇的生产方法中的烷氧基化过程中，可以加入含聚氧乙烯的化合物(例如聚乙二醇)，与碱性催化剂的至少一个阳离子螯合。或者，含聚氧乙烯的化合物的羟基官能团可以用烷基、优选甲基、本领域技术人员已知的基团封端。以长链聚醚多元醇的重量为基准计，含聚氧乙烯的化合物加入到起始物中的量为 0.5-20 重量%，更优选为 3 重量%至 9 重量%。该含聚氧乙烯的化合物的分子量优选小于 10,000，更优选小于 10,000 至 100，最优选为 300-1,000 克/摩尔。含聚氧乙烯的化合物的分子量可以是这些数值的任意组合之间的数值，包括所述的这些数值。

可用于使起始物进行烷氧基化以生产本发明的长链聚醚多元醇的环氧烷包括但不限于：环氧乙烷、环氧丙烷、氧杂环丁烷、1,2-和 2,3-环氧丁烷、1,1-二甲基环氧乙烷、表氯醇、氧化环己烯、氧化苯乙烯和高级环氧烷如 C_5 - C_{30} α-环氧烷。优选的是环氧丙烷本身或环氧丙烷与环氧乙烷或其它环氧烷的混合物。也可以使用其它可聚合的单体，例如美国专利第 3,404,109、3,538,043 和 5,145,883 号揭示的酸酐和其它单体，这些专利文献的全部内容通过参考结合于此。

本发明的长链聚醚多元醇优选与多异氰酸酯任选地在发泡剂、表面活性剂、交联剂、增量剂、颜料、阻燃剂、催化剂和填料存在下反应，生产软质聚氨酯泡沫材料或非微孔聚氨酯。

合适的多异氰酸酯是本领域技术人员已知的，包括未改性的异氰酸酯、改性的多异氰酸酯和异氰酸酯预聚物。这类有机多异氰酸酯包括例如 W. Siefken 在 Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 第 75-136 页中所述类型的脂族、脂环族、芳脂族、芳族和杂环族多异氰酸酯。这些异氰酸酯的例子包括用通式 $Q(NCO)_n$ 表示的那些异氰酸酯，其中 n 是 2-5、优选 2-3 的数字，Q 是脂族烃基；脂环族烃基；芳脂族烃基；或者芳族烃基。

合适的异氰酸酯的例子包括 1,2-乙二异氰酸酯；1,4-丁二异氰酸酯；1,6-己二异氰酸酯；1,12-十二烷二异氰酸酯；环丁烷-1,3-二异氰酸酯；环己烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯，以及这些异构体的混合物；1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯，德国专利申请(German Auslegeschrift)1,202,785 和美国专利 3,401,190)；2,4-和 2,6-六氢甲苯二异氰酸酯和这些异构体的混合物；二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(氢化 MDI 或 HMDI)；1,3-和 1,4-苯二异氰酸酯；2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯和这些异构体的混合物(“TDI”)；二苯基甲烷-2,4'-和/或-4,4'-二异氰酸酯(“MDI”)；聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(PMDI)；1,5-萘二异氰酸酯；三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯；可通过苯胺与甲醛缩合，然后再进行光气化反应得到的多苯基-多亚甲基-多异氰酸酯(粗 MDI)类，在例如 GB 878,430 和 GB 848,671 中进行了描述；降冰片烷二异氰酸酯，诸如美国专利 3,492,330 中所描述的；美国专利 3,454,606 中描述的间-和对-异氰酸基苯基磺酰基异氰酸酯类；例如美国专利 3,227,138 中描述的全氯化芳基多异氰酸酯类；美国专利 3,152,162 中描述的含有碳二亚胺基的改性多异氰酸酯类；例如美国专利 3,394,164 和 3,644,457 中描述的含有氨基甲酸酯基的改性多异氰酸酯类；例如 GB 994,890、BE761,616 和 NL 7,102,524 中描述的含有脲基甲酸酯基的改性多异氰酸酯类；例如美国专利 3,002,973、德国专利(German Patentschrift)1,022,789、1,222,067 和 1,027,394 以及德国公开说明书(German Offenlegungsschriften)1,919,034 和 2,004,048 中描述的含有异氰脲酸酯基的改性多异氰酸酯类；德国专利 1,230,778 中描述的含有脲基的改性多

异氰酸酯类；例如德国专利 1,101,394、美国专利 3,124,605 和 3,201,372 以及 GB 889,050 中描述的含有缩二脲基的多异氰酸酯类；例如美国专利 3,654,106 中描述的通过调聚反应得到的多异氰酸酯类；例如 GB 965,474 和 GB 1,072,956、美国专利 3,567,763 和德国专利 1,231,688 中描述的含有酯基的多异氰酸酯类；德国专利 1,072,385 中描述的上述异氰酸酯与缩醛的反应产物；以及美国专利 3,455,883 中描述的含有聚合脂肪酸基团的多异氰酸酯类。也可以使用在异氰酸酯工业规模生产中所累积的含异氰酸酯的蒸馏残渣，所述含异氰酸酯的蒸馏残渣任选以上述一种或多种多异氰酸酯溶液的形式存在。本领域技术人员将会认识到也可以使用上述这些多异氰酸酯的混合物。在本发明的聚氨酯泡沫材料中特别优选的是 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯和这些异构体的混合物(TDI)。

预聚物也可以用于制备本发明的泡沫材料。预聚物可通过使过量的有机多异氰酸酯或它们的混合物与少量的含活性氢的化合物反应来制备，含活性氢的化合物由众所周知的泽瓦夫(Zerewitinoff)测试来确定，如 Kohler 在“美国化学学会杂志(Journal of the American Chemical Society)”，49，3181(1927)中所描述的。这些化合物及其制备方法是本领域技术人员已知的。使用任何一种具体的活性氢化合物不是至关重要的；任何这样的化合物可以被用于本发明的实施中。

任选地包含在本发明的聚氨酯泡沫材料形成配方中的合适的添加剂包括例如稳定剂、催化剂、泡孔调节剂、反应抑制剂、增塑剂、填料、交联剂或增量剂、发泡剂等。

认为适用于本发明的泡沫材料形成工艺的稳定剂包括例如聚醚硅氧烷，优选是那些不溶于水的聚醚硅氧烷。象这些的化合物通常具有这样的结构：环氧乙烷和环氧丙烷的较短链共聚物与聚二甲基硅氧烷残基相连。例如，在美国专利第 2,834,748、2,917,480 和 3,629,308 号中描述了这类稳定剂。

适用于本发明的泡沫材料形成工艺的催化剂包括本领域技术人员已知的那些催化剂。这些催化剂包括例如叔胺，例如三乙胺、三丁胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、五甲基二亚乙基三胺和高级同系物(例如 DE-A 2,624,527 和 2,624,528 所描述的)、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、N-甲基

-N'-二甲基-氨基乙基哌嗪、二-(二甲基氨基烷基)哌嗪、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基环己胺、N,N-二乙基苄胺、二-(N,N-二乙基氨基乙基)己二酸酯、N,N,N'N'-四甲基-1,3-丁二胺、N,N-二甲基-β-苯基乙基胺、1,2-二甲基咪唑、2-甲基咪唑、单环和双环胺以及二-(二烷基氨基)烷基醚，例如 2,2-二-(二甲基氨基乙基)醚。

可用于生产本发明的聚氨酯泡沫材料的其它合适的催化剂包括例如有机金属化合物，特别是有机锡化合物。认为合适的有机锡化合物包括含有硫的有机锡化合物。这类催化剂包括例如如硫醇二正辛基锡。其它类型的合适的有机锡催化剂包括优选的羧酸的锡(II)盐，例如乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)和/或月桂酸锡(II)；以及锡(IV)化合物，例如氧化二丁基锡、二氯化二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和/或二乙酸二辛基锡。

水优选用作依据本发明制备的泡沫材料中的唯一的发泡剂，但是可以使用辅助发泡剂，例如二氧化碳。水通过与异氰酸酯组分反应起到发泡作用，化学形成二氧化碳气体和胺部分，胺部分进一步与多异氰酸酯反应，形成脲主链基。水的用量可以高达 10 重量%。较佳地，以异氰酸酯-活性混合物的总重量为基准计，本发明中水的用量优选为 1-8 重量%，更优选为 1-5 重量%。

可以任选地包含在本发明的软质聚氨酯泡沫材料中的合适的添加剂的其它例子可见例如 *Kunststoff-Handbuch*, 第 VII 卷, 编辑 Vieweg & Hochtlen, Carl Hanser Verlag, Munich 1993, 第三版, 第 104-127 页。关于这些添加剂的使用和作用方式的相关细节在该文献中进行了陈述。

实施例

通过以下实施例进一步说明本发明，但本发明不限于以下实施例。除非另有说明，所有以“份数“和“百分数”给出的量应理解为是以重量计的。对于以下总结的实施例，使用以下物质：

多元醇 A： 聚醚多元醇，基于丙氧基化的丙三醇，其羟值为 240 毫克 KOH/克，

多元醇 B： 聚醚多元醇起始物，基于丙氧基化的丙三醇，其羟值为 350 毫克 KOH/克，含有 4 重量%的 KOH；

多元醇 C： 聚醚多元醇起始物，基于丙氧基化的山梨糖醇，其羟值为 200 毫克 KOH/克，含有 2.2 重量%的 KOH；

PEG-400： 二羟基封端的 400 MW 聚乙二醇 (奥尔德里奇化学公司 (Aldrich Chemical Co.))；

PEG-1000： 二羟基封端的 1000 MW 聚乙二醇 (奥尔德里奇化学公司)；

PEG-10000： 二羟基封端的 10,000 MW 聚乙二醇 (奥尔德里奇化学公司)；

PEG-100000： 二羟基封端的 100,000 MW 聚乙二醇 (奥尔德里奇化学公司)；

PEG-500 二甲醚： 二甲氧基封端的 500 MW 聚乙二醇 (奥尔德里奇化学公司)；和

PEG-1000 二甲醚： 二甲氧基封端的 1000 MW 聚乙二醇 (奥尔德里奇化学公司)。

实施例 C-1

在本对比例中，将多元醇 A (190 克)和 50 %的 KOH 水溶液(4.74 克)加入 1 升聚醚多元醇反应器中。在真空下(~0.5 psia)，在 110℃用氮气吹扫对混合物汽提 30 分钟，除去水。停止氮气吹扫，关闭反应器的真空阀，这样封闭反应器中的真空(0.5 psia)。使用压力反馈回路将环氧丙烷(300 克)加入反应器中，以控制进料速率，从而将反应器中的压力在整个试验过程中维持在 50 psia。记录加入环氧丙烷所需的时间，用来确定绝对进料速率(克/分钟)。

实施例 2-4

将多元醇 A (加入重量见表 I)、50 %的 KOH 水溶液(4.68 克)和 PEG-400(加入重量见表 I)加入 1 升聚醚多元醇反应器中。在真空下(~0.5 psia)，在 110℃用氮气吹扫对混合物汽提 30 分钟，除去水。停止氮气吹扫，

关闭反应器的真空阀，这样封闭反应器中的真空(0.5 psia)。使用压力反馈回路将环氧丙烷(300 克)加入反应器中，以控制进料速率，从而将反应器中的压力在整个试验过程中维持在 50 psia。记录加入环氧丙烷所需的时间，用来确定绝对进料速率(克/分钟)。

依据本发明的用含聚氧乙烯的添加剂制备的实施例(实施例 2-4)的进料速率和对比例 C-1(在不使用含聚氧乙烯的添加剂的情况下制备的)的进料速率一起示于表 I。从表 I 可知，发现通过加入约 9 重量%的 PEG-400 可以将在 110℃进行的 KOH 催化的丙氧基化反应的速率加快约 45-50%，而加入约 3 重量%的 PEG-400 可以将该速率加快约 15-20%。

表 I

	C-1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
多元醇 A	190	169	140	140
PEG-400 (克)	-	14	42.8	42.8
环氧丙烷 (克)	300	300	300	300
PEG-400 (重量%)	-	2.9	8.8	8.8
PO 加料时间(分钟)	211	180	140	143
PO 加料速率(克/分钟)	1.43	1.67	2.14	2.10
相对速率 PO 加料	1.0	1.17	1.50	1.47

基于这些结果，本发明的原理延伸到用于制备模塑泡沫材料应用的聚醚多元醇的典型的起始混合物。评价了具有羟基或甲氧基端基的不同分子量的 PEG 添加剂的效果，结果示于下表 II 中。

实施例 C-5

在本对比例中，由 60 %多元醇 B (120 克)和 40 %多元醇 C (80 克)制备羟值为 290 mg KOH/g 的起始混合物。将该混合物加入 1 升不锈钢聚醚多元醇反应器中。将起始混合物在真空下(~0.5 psia)在 105℃加热，同时使氮气流过该反应器。在 30 分钟后，停止氮气进料，关闭反应器的真空阀，这样封闭反应器中的真空(0.5 psia)。以足以将反应器压力保持在 40 psia 的速率将环氧丙烷(400 克)加入到反应器中。测量完成 PO 进料所需的时间，用来计算标准丙氧基化反应的进料速率(克/分钟)。

实施例 6-10 和 C-11

制备类似于实施例 C-5 的起始混合物，不同的是用所示的含聚氧乙烯的化合物替代一部分多元醇 B(参见表 II，单位为克)。以 50%的水性混合物(3.76 克)的形式加入足够的 KOH，使总 KOH 含量与实施例 C-5 的相同。将该混合物加入 1 升不锈钢聚醚多元醇反应器中。将起始混合物在真空下(~0.5 psia)在 105℃加热，同时使氮气流过该反应器。在 30 分钟后，停止氮气进料，关闭真空阀，这样封闭反应器中的真空度。以足以将反应器压力保持在 40 psia 的速率将环氧丙烷(400 克)加入到反应器中。测量完成 400 克进料所需的时间，用来计算进料速率(克/分钟)。

实施例 C-5(无含聚氧乙烯的添加剂)和用具有不同分子量和端基的各种含聚氧乙烯的化合物进行的实施例 6-10 和 C-11 的数据总结在下表 II 中。

表 II

	C-5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	C- 11
多元醇 B	120	73	73	73	73	73	73
多元醇 C	80	80	80	80	80	80	80
PEG-400 (g)		47					
PEG-500 二甲醚			47				
PEG-1000 (g)				47			
PEG 1000 二甲醚					47		
PEG 10,000						47	
PEG 100,000							47
环氧丙烷(克)	400	400	400	400	400	400	400
PEG (重量%)	-	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
PO 加料时间(分钟)	167	125	136	131	132	143	195
PO 加料速率(克/分钟)	2.39	3.20	2.94	3.05	3.03	2.80	2.05
相对速率 PO 加料	1.00	1.34	1.23	1.28	1.27	1.17	0.86
产物外观	澄清液体	澄清液体	澄清液体	澄清液体	澄清液体	含有固体	含有固体

从表 II 可知，与端基的类型(羟基或甲氧基)无关，分子量为 400-10,000 克/摩尔的含聚氧乙烯的添加剂可以提高 KOH 催化的丙氧基化反应的速率。有趣的是，在与其它 PEG 含量相同的情况下，PEG -100,000 (实施例 C-11)添加剂降低了丙氧基化反应的速率。

尽管不希望局限于任何特定的理论，本发明人推测高分子量 PEG 存在于分离的相中，并且携带了一些 KOH 催化剂，结果导致丙氧基化速率总体上减慢。在丙氧基化完成后观察产品表明含有 PEG-10,000 (实施例 10)和 PEG-100,000 (实施例 C-11)的产品含有固体。分子量为 1,000 或更低的 PEG 在所研究的含量下给出无任何固体迹象的液体产品。不含有固体的液体聚醚多元醇通常容易加工为聚氨酯，并且通常被认为具有较高的质量。这种聚醚质量对 PEG 添加剂的分子量的依赖性以及较高分子量 PEG 对加快丙氧基化反应速率的效果下降的现象，就本发明人所知至今在本领域中还没有相关描述。

为了说明而非限制，给出本发明的上述实施例。对本领域技术人员显而易见的是在不偏离本发明的精神和范围的情况下可以各种方式调整或修改本文所述的实施方式。本发明的范围由所附权利要求书限定。