

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 65/02

C08G 18/48

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96111793.1

[45] 授权公告日 2001 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1075085C

[22] 申请日 1996. 7. 26
[21] 申请号 96111793.1
[30] 优先权
[32] 1995. 7. 26 [33] US [31] 507102
[73] 专利权人 阿科化学技术公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 S · L · 哈格 J · E · 莱特
G · F · 赫尔马 B · J · 阿根托
[56] 参考文献
DE4318120 1994. 12. 8 C08G65/28
EP322912 1989. 7. 5 C08G18/66
EP609982 1994. 8. 10 C08G18/48
US4451588 1984. 5. 29 C08G65/26
审查员 高胜华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 共引发固体多羟基引发剂水溶液制备适合
于柔性聚氨酯泡沫的聚醚多元醇

[57] 摘要

聚氧化烯聚醚多元醇适合于制备柔性聚氨酯泡沫, 在将水和引发剂都被烷氧基化的条件下, 通过对一种或多种多羟基的羟基官能化的固体引发剂的含水溶液进行熔氧基化来制备适合于柔性聚氨酯泡沫的聚氧化烯聚醚多元醇。这些多元醇计算的官能度约在 2.2 和 4.0 之间并且羟基数约在 10 至 180 的范围内。在低异氰酸酯指数下, 这些多元醇可以用于制备柔软的、高弹性的聚氨酯 柔性泡沫。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种适用于制备聚氨酯柔性泡沫的聚氧化烯聚醚多元醇，它包括一种或多种多羟基的羟基官能化的固体引发剂水溶液的烷氧基化产物，固体引发剂具有 3 或更大的标称官能度，其选自以下的物质：三羟甲基丙烷，季戊四醇，二季戊四醇，三季戊四醇，山梨醇， α -甲基葡萄糖苷， α -羟乙基葡萄糖苷和蔗糖，其中相对于所述水溶液的重量而言，所述水溶液的水含量在 12 重量百分数和 90 重量百分数之间，并且其中所述的聚氧化烯聚醚多元醇计算出的官能度为 2.2 和 4.0 之间以及羟基数在 10 和 180 之间。

2. 一种如权利要求 1 所要求的聚氧化烯聚醚多元醇，其特征在于所述的水含量是从 12 重量百分数至 50 重量百分数。

3. 一种如权利要求 2 所述的聚氧化烯聚醚多元醇，其特征在于所述的水含量是从 15 重量百分数至 40 重量百分数。

4. 一种如权利要求 1 所要求的聚氧化烯聚醚多元醇，其特征在于所述计算出的官能度在 2.2 和 3.7 之间并且所述的羟基数在 20 和 120 之间。

5. 一种如权利要求 4 所要求的聚氧化烯聚醚多元醇，其特征在于所述的羟基数在 20 和 80 之间。

6. 一种如权利要求 1 所要求的聚氧化烯聚醚多元醇，其特于所述的水溶液还包括液体共同引发剂，该液体共同引发剂提供少于 50mol 百分数的活性、可烷氧基化的官能化基团。

7. 一种适用于制备聚氨酯柔性泡沫的聚氧化烯聚醚多元醇的制备方法，它包括：

a) 提供一种含有一种或多种多羟基的羟基官能化的固体引发剂和以所述水溶液的重量为准，12 重量百分数至 90 重量百分数的水的水溶液，其中该固体引发剂选自以下的物质：三羟甲基丙烷，季戊四醇，二季戊四醇，三季戊四醇，山梨醇， α -甲基葡萄糖苷， α -羟乙基

葡萄糖苷和蔗糖;

b) 向所述的水溶液中, 加入一种起烷氧化有效量的一种或多种碱性烷氧化催化剂, 形成一种水的引发剂/催化剂混合物, 至少的一种或多种烷氧化催化剂对所述水溶液中的所述水起催化烷氧化作用;

c) 使用一种或多种烯化氧对所述引发剂/ 催化剂的含水混合物进行烷氧化, 直到所述烷氧化产生的烷氧化产物的羟基数在 10 和 180 之间;

d) 使所述的碱性烷氧化催化剂失活和/或将其除去; 和

e) 回收一种聚氧化烯聚醚多元醇, 它的计算出的官能度在 2.2 和 4.0 之间和羟基数在 10 和 180 之间。

8. 一种如权利要求 7 所要求的方法, 其特征在于所述的烷氧化发生在两个或多个阶段中, 所述的两个或多个阶段中的第一阶段是提供一种聚氧化烯聚醚多元醇的初级中间产物, 它的羟基数大于 180 至 700 的范围内, 并且至少在第二个阶段中, 将其中所述的聚氧化烯聚醚多元醇的初级中间产物进行进一步的烷氧化。

9. 一种如权利要求 8 所要求的方法, 其特征在于所述聚氧化烯聚醚多元醇初级中间产物的羟基数在 300 至 450 的范围内。

10. 一种如权利要求 8 所要求的方法, 其特征在于所述两个或多个烷氧化阶段中的所述第一阶段产生一种基本上不含水的聚氧化烯聚醚产物。

11. 一种如权利要求 8 所要求的方法, 其特征在于所述的一种或多种烯化氧选自以下的物质: 环氧乙烷, 环氧丙烷, 1,2-环氧丁烷, 2,3-环氧丁烷和它们的混合物。

12. 一种如权利要求 11 所述的方法, 其特征在于首先与环氧丙烷或一种环氧丙烷和环氧乙烷的混合物进行所述的烷氧化, 然后与几乎全部的环氧乙烷或几乎全部的环氧丙烷进行烷氧化。

13. 一种如权利要求 8 所要求的方法, 其特征在于在有效催化量

的一种或多种双金属氟化物配合物烷氧化催化剂存在下，所述的聚氧化烯聚醚产物进一步与环氧丙烷或一种环氧丙烷和环氧乙烷的混合物进行烷氧化。

说 明 书

共引发固体多羟基引发剂水溶液制备 适合于柔性聚氨酯泡沫的聚醚多元醇

本发明涉及适合于制备柔性聚氨酯的乙酯泡沫可被共同引发的聚氧化烯聚醚多元醇,以及由其制备的聚氨酯泡沫。更具体地说,本发明主要涉及通过将一种多羟基的羟基官能化的固体引发剂分子烷氧基化制得的可被共同引发的聚氧化烯聚醚多元醇。该聚醚多元醇特别适用于制备所有水发泡的聚氨酯泡沫的板材 (slabstock)。

在物理或化学发泡剂存在下,将二或聚异氰酸酯与异氰酸酯活性部分反应来制备聚氨酯泡沫。一般来说,需要用一种或多种表面活性剂来稳定泡沫,从而产生出一种均匀的孔状结构并防止泡沫破裂。这种反应一般是用以锡为主和 / 或以胺为主的催化剂催化进行的。在POLYURETHANE HANDBOOK, Gunter Oertel, Ed., Hanser Publishers, Munich, Germany, © 1985 和 POLYURETHANES: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, J. H. Sanders 和 K. C. Frisch, Interscience Publishers, New York, 1963 中,可以找到关于聚氨酯泡沫,用于制备它们的组分,和适合的发泡剂,表面活性剂,催化剂,添加剂以及辅助剂的一般性论述。

在本领域中,聚氨酯柔性泡沫已经是一个独立的分支。在刚性聚氨酯泡沫中,将异氰酸酯成分与带有高官能度和高羟基数(低当量)的活性异氰酸酯多元醇反应,从而产生一种硬化和刚性以及一般是闭孔的产品。这种产品可用作绝缘泡沫,并且在高密度的范围内用作结构成分。用水作为一种反应发泡剂与过量的异氰酸酯反应,产生二氧化碳并形成脲键和尿烷键来完成泡沫的发泡。但泡沫的发泡更多的是利用诸如R-22, HCFC-123, HCFC-141b, 戊烷这样的挥发性物理发泡剂或其它发泡剂来进行的,有时与较少量的水共同进行。由于环境的因素已经大量禁止使用氯氟烃(CFCS)。

相反,柔性聚氨酯泡沫柔软而有弹性,并且主要是开孔的产品,它们是由低

官能度,低羟基数的多元醇制成的,且通常都由水发泡或用水和一种非 CFC 物理发泡剂发泡。柔性的泡沫需要使用聚醚多元醇和相对低较的官能度和较低的羟基数的多元醇混合物。此处参照美国专利4950694号,从中可以找到有关常规和高弹的柔性聚氨酯泡沫的物理特性的论述。产生可接受的柔性泡沫所必需的多元醇官能度的使用范围在约1.8和3.5之间,羟基数的范围在10至180之间,更常用的中间范围是20和80之间。

由于这些原因,在上述羟基数范围内标称三官能化的聚醚多元醇已经成为聚氨酯柔性泡沫工业生产的主要支柱。把三官能化的引发剂如丙三醇或三羟甲基丙烷的烷氧基化用来制备这样的聚醚多元醇,特别是在一种碱性烷氧基化催化剂存在下,与环氧丙烷和环氧乙烷的生成物。在开始进行烷氧基化前,常通过一种反萃取操作除去引发剂中含有的或由催化剂引入的少量残余的水,从而保证最终多元醇产品的一种适当的和可再现的官能度。在与氧化丙烯进行烷氧基化的过程中,伴随着后者重排形成烯丙醇和随后将其烷氧基化形成低于总官能度的聚氧化烯单体。参见 BLOCK AND GRAFT POLYMERIZATION, Vol. 2, Ceresa, Ed, John Wiley & Sons, PP.17-21.一般来说,测定的官能度的范围在2.2至约2.8之间是最常见的。为了提高或降低官能度,有必要制备具有较高或较低官能度引发剂的共同引发剂混合物或者混合由各个不同官能度的引发剂制备的多元醇。如美国专利4316991中所述,用于提高官能度的另外一种可替换的方法是在烷氧基化过程中加入一种环氧树脂。

然而,在聚氧化烯聚醚多元醇的生产中最常用的引发剂丙三醇已经变成一种成本相当高的原材料,而具有相似功能的低成本替换材料还没有出现。另外,残余水量反萃取和混入引发剂或多元醇或者加入环氧树脂来控制多元醇的官能度,这些都导致更为复杂和耗费更大的生产步骤。

通过对许多多羟基引发剂进行烷氧基化,已经制备出适合于刚性聚氨酯泡沫的高官能度聚醚多元醇(刚性多元醇),其中这些多羟基引发剂含有四个或多个活泼氢,诸如:亚乙基二胺,各种甲苯二胺和二苯氨基甲烷,季戊四醇以及糖类和二糖,诸如蔗糖, α -甲基葡萄糖苷,山梨醇,以及各种以淀粉为主的产品。在这些应用中,使用的官能度是从4至8和更高。

由于诸如糖类,二糖和它们的化学改良衍生物这样的多羟基羟基官能化的引发剂多数是具有高熔点的固体,所以将其烷基化产生刚性多元醇,是比较困难

的。在许多情况下，熔点是在用环氧丙烷进行烷氧基化所需的温度之上，多数的环氧乙烷可用于制备适于聚氨酯应用的聚醚多元醇。在许多情况下，甚至当熔点较低时，仅获得脱色产物。因此，人们已经常把这种引发剂溶于一种不反应的有机溶剂，这种有机溶剂是预先分批制备的聚醚多元醇的剩余物，或者溶解在一种活性液体引发剂中，诸如：1, 2-亚乙基二醇、丙二醇、或丙三醇。然而，使用预先制备的多元醇作溶剂可导致多元醇含有高分子量和低羟基数的副产物，而使用丙二醇或其它羟基官能化的液体引发剂可产生一种含有低官能度的多元醇混合物。在后一种情况中，二醇或三醇的量必须严格加以限定，另外，将平均官能度和羟基数降低至用于刚性聚氨酯泡沫的范围以下。例如，美国专利5045623号指出，一种多元醇具有的平均官能度是4.77。羟基数是490，它用一种山梨醇(官能度是6)和丙二醇的混合物来引发，其中山梨醇和丙二醇的重量比是92:8。

如美国专利5306798号所述山梨醇本身已经用作一种引发剂，或与其它糖类或诸如蔗糖这样的二糖一起作为一种共同引发剂/共熔剂来制备高官能度、高羟基数的刚性多元醇，熔点相对较低的山梨醇(93-95°C)利于这种应用。然而，因为这样应用的山梨醇必须是在无水的状态下得到。所以增加了产品的成本。美国专利4820810号指出，在脲存在的情况下，从浓缩的含有10至20(重量百分数)水的蔗糖水溶液(糖浆)中制备高官能度、高羟基数的多元醇。进行两步烷氧基化，其中在第一步烷氧基化后将未反应的水进行反萃取，使水含量为8-10(重量百分比)或更少的。在第二步烷氧基化后，再除去未反应的水。得到的刚性多元醇的羟基数范围是550至750。值得注意的是该产品含有烯化氧和脲的不同反应产物。

美国专利4166172号中公开了一种用于对多羟基引发剂的水溶液(尤其是蔗糖)进行烷氧基化的方法，其中氨气用作烷氧基化的催化剂，在该方法中，对氨进行烷氧基化形成烷氧基链烷醇酰胺，它在后面的聚氨酯形成的反应中也起着催化作用。所述方法生产的聚醚多元醇的羟基数在500-600的范围。当使用美国专利4820810号中所述该方法时，表明水的存在很难进行反应，所以为了确保高官能度应当含有最少量的二醇。

美国专利5272183号公开了由刚性多元醇制备刚性聚氨酯泡沫，刚性多元醇分别由具有4至8的平均官能度的引发剂制备，或者与其它诸如丙三醇或水这

样的引发剂一起制备。这些多元醇羟基数在 200 和 650 之间,表明它们适合于低 K 系数的用 HCFC-123 或 HCFC-141b 发泡的泡沫。

如上述确定的参考文献中所指出的,制备的高官能度、高羟基数的刚性多元醇是不适合于制备柔性聚氨酯泡沫。此外,将诸如脲和氨这样的物质引入烷氧基化过程中,可以产生复杂的混合物。这些混合物常含有催化活性物质,它们可以干扰板状柔性泡沫和其它商品规格的柔性泡沫的生产。

在柔性聚氨酯泡沫的生产中,理想的是提供具有适合作为主要多元醇的羟基数和官能度的氧化烯多元醇而不使用相对昂贵的诸如丙三醇这样的引发剂。在生产这样的多元醇过程中,更理想的是减少或除去少量残余水的反萃取。这些水是引发剂中含有的或通过加入烷氧基化催化剂而引入引发剂中的。

更理想的是从单一引发剂起始物中生产具有官能度变化较宽的多元醇,而不是制备多种引发剂成分的混合物或者混合由各种官能度引发剂制得的多元醇。

更理想的是提供聚氨酯柔性泡沫的工业化生产,可以使用常用的三官能化的聚醚多元醇经济替换物的官能度和羟基数的聚氧化烯聚醚多元醇。

更理想的是提供聚氧化烯聚醚多元醇组合物,该组合物能够在较宽的加工和配方范围内提供聚氨酯柔性泡沫,并且该泡沫具有增强的物理性质。

现在我们意外地发现通过对一种或多种固体多羟基的羟基官能化的引发剂水溶液进行烷氧基化来制备聚氧化烯聚醚多元醇,直到它的羟基数达到约 180 或低于 180 时,所制备的聚氧化烯聚醚多元醇最适合于生产高质量的柔性聚氨酯泡沫。使用常规碱的催化作用,将存在相对大量的水进行烷氧基化,从而生产一种可被共同引发的低官能度的二醇和高官能度的多元醇的混合物。该混合物的平均官能度在适于柔性泡沫生产的范围内,它们基本上可以直接替换丙三醇引发多元醇。由于各个多元醇的制备非常不同,所以用水共同引发的多元醇替代丙三醇引发的多元醇的这种能力是令人惊奇和意外的,后者标称是三官能化的,而本发明的多元醇是双官能化和三官能化的混合物,优选四至八或更高官能化的多元醇。尤其令人惊奇和意外的是这些多元醇在柔性聚氨酯泡沫生产中可以提供较宽的配方和加工范围,并且可以不借助使用物理发泡剂而能生产更柔软的泡沫。优选所述的液体共同引发剂提供少于 50ml 百分数的活性、可烷氧基化的官能化基团。

本发明聚氧化烯聚醚多元醇的计算的平均官能度是从约 2.2 至约 4.0, 如 2.2 和 3.7 之间, 羟基数在约 10 和约 180 之间, 如 20 和 120 之间, 并且能在一种或多种适合的烷氧化化催化剂存在下, 将一种水和一种或多种多羟基的羟基官能化的固体引发的水溶液进行烷氧化化来制得。这些引发剂具有标称的官能度大于或等于 3, 优选 4 或更高, 其中所用催化剂对水和固体引发剂均可使用。该多元醇产品通常含 50mol 百分数或更多的聚氧化烯二醇。

适合的多羟基的羟基官能化的固体引发剂是那些具有标称官能度是 3 或更高的固体引发剂, 优选 4 或更高, 它们在水中溶解至所需要的程度, 来制备一种具有适当平均官能度的聚氧化烯聚醚多元醇, 即, 所计算出的官能度从约 2.2 至约 4.0, 优选从约 2.3 至约 3.7, 最优选从约 2.4 至约 3.5. 术语“固体”指的是在 25℃ 纯态下或通常所需要的环境温度下的固体。然而, 对于水溶性的程度, 指的是不是环境下的溶解性, 而是在所需烷氧化化反应温度, 即, 从约 70℃ 至 150℃, 优选 90℃ - 120℃ 下的溶解性。术语“平均官能度”指的是以引发剂电荷为主计算的官能度。实际上, 由于单体含量, 例如在 1.8 至约 3.3 的范围内所以测定的官能度一般较低。

例如, 计算含有重量比是 70/30 的山梨醇/水的多元醇官能度是:

$$\text{官能度} = \frac{(\text{摩尔山梨醇}) \times 6 + (\text{摩尔水}) \times 2}{(\text{摩尔山梨醇} + \text{摩尔水})}$$

$$\text{官能度} = \frac{70 \times 6 / 182 + 30 \times 2 / 18}{(70 / 182 + 30 / 18)} = 2.75$$

例如, 适当的多羟基的羟基官能化的固体引发剂是: 三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 二季戊四醇, 三季戊四醇, 聚甘油; 诸如葡萄糖, 山梨醇, 乳糖, 甘露糖, 半乳糖和果糖这样的糖类, 诸如蔗糖这样的多糖类; 各种低分子量的水解淀粉; 糖类和多糖类衍生物, 诸如 α -甲基葡萄糖苷和 α -羟乙基葡萄糖苷及诸如此类。优选山梨醇和蔗糖, 特别优选的是前者。

多羟基的羟基官能化的固体引发剂优选由生物源衍生的如果可能的话, 也

可以由浓缩糖浆来提供。如果作为纯固体或固体混合物提供,那么在烷氧基化作用之前,固体引发剂要溶解在适量的水中。由于在所用的反应条件下水也被烷氧基化,所以水的存在是必需的。

水的适当用量是使得的聚氧化烯聚醚多元醇产物的计算的平均官能度在预先精确测定的范围内。反之,在烷氧基化过程中,存在的水量要视所需平均官能度以及固体引发剂或固体引发剂混合物的羟基当量而定。多元醇产物的羟基数约为10至约180,优选10至约150,更优选从20至120,最优选20至约80。

例如,如果使用山梨醇作为一种单一固体引发剂,当56个羟基被烷氧基化时,含有c.a.70%山梨醇和30%(按重量计)的含水糖浆将会产生一种具有平均计算出的官能度约为2.75的产物。其它具有的羟基当量在c.a.30Da的范围内的己糖应表现出类似的功能。蔗糖的官能度比山梨醇高,蔗糖是8,山梨醇的是6。然而蔗糖的分子量明显大于山梨醇,且羟基当量是c.a.43Da。因为平均官能度相同,所以,比起山梨醇糖浆来说,必须将蔗糖糖浆称加浓缩。季戊四醇具有的羟基当量在山梨醇和蔗糖的羟基当量之间。一般来说,水分在约90(重量百分数)和12(重量百分数)之间是适合的,更优选在50(重量百分数)和12(重量百分数)之间,最优选在40(重量百分数)和15(重量百分数)之间。就优选的固体引发剂山梨醇来说,非常适合的是水含量在50(重量百分数)和12(重量百分数)之间,更优选在40(重量百分数)和12(重量百分数)之间。

如果以糖浆形式提供,那么在烷氧基化作用之前,特别是在减压条件下,通过添加水或通过蒸馏或反萃取除去水,来调节水的含量。这就提供了一种简易和方便的方法生产不同官能度多元醇,而不需要混合引发剂或不同官能度的多醇。可以加入附加的固体引发剂,并且如果需要,也可以加入液体共同引发剂,例如,1,2-亚乙基二醇,丙二醇,或丙三醇。

使用常规的烯化氧可以对含有固体引发剂的水溶液进行烷氧基化,所有烯化氧诸如环氧乙烷,环氧化丙烷,1,2和2,3-环氧丁烷以及诸如此类。优选使用环氧化丙烷和环氧乙烷或其混合物。当将多种烯化氧用于烷氧基化时,把烯化氧连续反应形成块状聚氧化烯聚醚多元醇,特别是用一种或多种氧化烯基团作为端基进行封端的聚氧化烯聚醚多元醇,烯化氧混合物可形成一种无规则的氧化烯共聚物;或者这些方法的附加变化可导致无规则的,块状的,块状无规则的,或

其它的聚氧化烯链的,而这些都是本领域技术人员所公知的。对于高弹性(HR)的泡沫来说,(理想的是的含量相对较高的伯羟基多元醇封端的聚氧化烯。而对于普通的柔性泡沫来说,优选用仲羟基封端。)

5 烷氧基化作用优选在常规条件下使用,例如碱金属氢氧化物或醇盐,氢氧化钡,氢氧化铯以及诸如此类碱性催化剂进行这些催化剂能够作为固体加入或者作为一种水溶液加入,如作为固体加入,这些催化剂很容易溶解在含水的引发剂溶液中,烷氧基化作用很容易中断,从而得到一种高羟基数的初产物,接着进行进一步的烷氧基化作用。当反应器的体积受到限制时或由于一个大反应器中开始的装载物的体积小而不能充分搅拌时,这种方法特别适用。第一阶段这些中
10 间产物的羟基数一般在180以上,优选在200以上,更优选大于300,最优选在400至700范围内,优选在300至450范围内。因此,所述的烷氧基化发生在两个或多个阶段中,所述的两个或多个阶段中的第一阶段是提供一种聚氧化烯聚醚多元醇的初级中间产物,它的羟基数大于180至700的范围内,并且至少在第二阶段中,将其中所述的聚氧化烯聚醚多元醇的初级中间产物进行进一步的烷氧基化。这些中间产物的烷氧基化可以使用含有相同的催化剂持续进行,可以加入附加的碱性烷氧基化催化剂,或者可以除去该催化剂,并且使用一种选择性催化剂进行进一步的烷氧基化,例如使用一种双金属氧化物的配合物。
15

对于低羟基数的高分子量产物来说,不管是第一阶段还是第二阶段可以在中间分子量时特别容易地中止常规的碱催化基化作用,并且可以与诸如环烷酸
20 钙这样的加有或不加的叔胺协同催化剂或与双金属氧化物络合物催化剂持续进行进一步的烷氧基化作用,在EP-A-0654302和美国专利5158922号中指出了合适的双金属氧化物络合物催化剂。

用常规的方法把本发明的聚氧化烯聚醚多元醇用来制备聚氨基酯柔性泡沫,异氰酸酯指数最好是从130至70,优选125至85,最优选120至90。异氰酸
25 酯可以是任意的有机二或聚异氰酸酯,例如:甲苯二异氰酸酯(TDI),亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(MDI),高官能度的聚合MDI(即大于2至约3.4),或,源于将上述异氰酸酯与它们本身或与单或低聚二醇或多元醇反应来形成尿烷,脲,碳化二亚胺,尿基甲酸酯,尿丁亚胺(uretonimine)的改性异氰酸酯或其它改性的异氰酸酯。优选TDI和MDI或它们的混合物,连同锡和胺或两者之一的催化剂。

30 以上一般性地介绍了本发明,如需进一步理解本发明需通过参见某些特殊

的实施例,本文中提供的实施例除非另有特殊说明,仅用于解释本发明而不用来限定本发明。

实施例 1

使用山梨醇/水是 70/30(重量百分数)的糖浆作为引发剂,以两个阶段来制备聚氧化烯聚醚多元醇,其中该引发剂算出的平均官能度为 2.75。在 120℃时,加入片形的氢氧化钾烷氧基化催化剂所用量使得第一级产物含有 0.25(重量百分数)的 KOH。在加热之前,向体系提供 c. a. 1-3 磅/吋² 的真空。在 c. a. 117℃时,加入环氧丙烷和烷氧基化的引发剂混合物,以形成一种 c. a. 255 羟基数的中间产物,即第一阶段的产物。

在第二次烷氧基化作用前,一部分向第一阶段的产物中加入另外的 KOH,从而将 KOH 浓度提高至 0.34(重量百分数,以终产物的重量为准)。在 105℃时,用环氧丙烷和环氧乙烷的混合物(86/14)进行烷氧基化,从而形成一种具有的羟基数是 c. a. 56,并且测定的官能度是 2.5 的终产物。用常规处理法除去碱性催化剂残余物。向聚醚多元醇产物中加入一种常用的抗氧化稳定剂包。在 25℃时,该产物的 APHA 颜色是 25,且粘度是 c. a. 440CKS。这种多元醇标称为“多元醇 A”。

实施例 2

重复进行实施例 1 的步骤,但在烷氧基化之前,将引发剂混合物中山梨醇的浓度升高,从而得到重量比是 88/12 的山梨醇/水。多元醇产物算出的官能度为 3.7。估计的官能度是 3.2 左右,且羟基数是 56。这种多元醇被命名为“多元醇 B”。

实施例 3 至 8 和对比实施例 3C 至 8C

在小型发泡试验中,使用固定含量的锡和胺催化剂制备一系列标称为 1.8pcf 的聚氨酯柔性泡沫。锡催化剂 T-9(二丁锡二月桂酸酯)它在每 100 份多元醇中占 0.2 份,在每 100 份多元醇中胺催化剂 A-133(双(2-二甲胺基乙基)醚,活性成分)占 0.15 份。多元醇 A 是实施 1 的多元醇并且含有 0.01 份水。多元醇 C 是公知技术,丙三醇引发的羟基数是 56,测定的官能度是 2.7,且无规内环氧乙烷的含量是 c. a. 8.5(重量百分数)的多元醇。多元醇 C 含有 0.08(重量百分数)的水。在每 100 份多元醇中,每种泡沫的配比每 100 份多元醇都含有 3.8 份的水(不包括在多元醇中含有的水),并且使用 0.600 份的泡沫稳定化硅氧烷表面活性剂 L-620 它可自 OSi Chemicals 中得到。通过将上述多元醇成分与异氰酸酯

指数为从 110 至 85 时甲苯二异氰酸酯(TDI)反应来制备该泡沫, 结果见表 1。考虑到所有的水, 对于每种泡沫来说, 实际异氰酸酯的指数列在括号内。

5

10

15

20

25

30

35

表 1

实施例	3C	3	4C	4	5C	5
多元醇C	100.000		100.000		100.000	
多元醇A		100.000		100.000		100.000
TDI	49.970	49.970	45.430	45.430	43.150	43.150
指数	110.000 (108.2)	110.000 (109.8)	100.000 (98.3)	100.000 (99.8)	95.000 (93.4)	95.000 (94.8)
物 理 性 能						
密度	1.540	1.590	1.660	1.720	1.720	1.740
弹性	28.000	28.000	30.000	30.000	33.000	32.000
孔隙度	3.040	3.510	3.240	3.210	4.700	5.440
IFD_厚度	4.060	4.060	4.070	4.090	4.080	4.080
IFD_25%	47.550	45.670	44.470	44.550	38.700	36.080
IFD_65%	93.300	91.130	88.280	89.100	76.950	71.780
IFD_25%	33.750	32.850	33.080	33.220	29.630	27.750
回复值	70.980	71.920	74.370	74.580	76.550	76.920
IFD_65/25	1.960	2.000	1.980	2.000	1.990	1.990
张力	13.070	12.220	13.150	10.840	13.740	12.460
伸长	144.090	139.740	161.270	122.250	230.840	200.540
撕裂	1.140	1.070	1.330	1.140	1.800	2.560
COMP_90%	3.240	2.570	2.940	2.810	2.100	2.030
HA_COMP_75	4.590	4.40	3.230	4.000	2.190	3.120
WET_SET_50	2.480	2.740	2.200	2.350	.930	1.190

续表1

实施例	6C	6	7C	7	8C	8
多元醇C	100.000		100.000		100.000	
多元醇A		100.000		100.000		100.000
TDI	40.880	40.880	38.610	38.610	36.340	36.340
指数	90.000(88.5)	90.000(89.8)	85.000(83.6)	85.000(84.8)	80.000(78.7)	80.000(79.8)
物理性能						
密度	Split	1.740	Split	1.760	Split	Split
弹性		32.000		33.000		
孔隙度		4.990		5.290		
IFD_厚度		4.050		4.070		
IFD_25%		33.080		32.330		
IFD_65%		67.800		65.700		
IFD_25%		25.270		24.830		
回复值		76.420		76.800		
IFD_65/25		2.050		2.030		
张力		13.030		13.400		
伸长		213.660		239.660		
撕裂		1.890		1.790		
COMP_90%		1.690		2.570		
HA_COMP_75		3.450		3.440		
WET_SET_50		3.970		3.210		

表1表明,由本发明的山梨醇/水引发的多元醇(多元醇A)制备的水发泡制的聚氨酯泡沫物理性质意外的是与来源于一种类似的、由丙三醇引发的多元醇(多元醇C)十分类似, 尽管后者含有几乎所有的三官能化的物质(加上来自单体的环氧丙烷)。而除了单体之外,本发明的多元醇也是一种具有标称官能度为 2 和6的物质混合物,在表1列举的小规模试验中,不用裂解而在较低指数下进行配制的性能特别令人意外,并且它具有很少利用较昂贵的异氰酸酯成分的特点和/或可以表现出更宽的配方和加工范围。由山梨醇/水引发剂混合物制备的泡沫比起由丙三醇引发的多元醇制备的泡沫稍柔软(标记25%ILD)并且有稍微高的密度。在柔软性上的区别可以是由于山梨醇/水多元醇的平均(测定的)官能度较低(2.4比2.7)的缘故。

实施例9至13和对比实施例9C和13C

使用固定含量的胺催化剂和锡催化剂由异氰酸酯指数是105TDI制备水发泡的聚氨酯泡沫,每100份多元醇需催化剂的量在0.14至0.18份的范围。将多元醇A(实施例1)和多元醇B(实施例2)单独使用和混合使用。对比类似的由丙三醇引发的多元醇,多元醇C(上述)和多元醇D、丙三醇引发的、环氧树脂改性的多元醇,它具有的实际官能度约是3.2,羟基数是56,并含有无规则的氧亚丙基和氧亚乙基片断,两者之比是85/15。配比和物理性能列在表2中。很显然,在近似官能度的山梨醇/水引发的多元醇和丙三醇引发的多元醇之间有着惊人的相似。

表 2

实施例	9C	9	10	11	12	13	13C
多元醇B(88/12)		100	75	50	25		
多元醇A(70/30)			25	50	75	100	
多元醇C							100
多元醇D	100						
水	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
A-133	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
T-9	0.14	0.14	0.14	0.18	0.18	0.18	0.18
L-620	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
TDI	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7
指数	105	105	105	105	105	105	105
物理性能							
密度	1.69	1.78	1.74	1.67	1.7	1.59	1.63
弹性	30	32	30	32	34	37	33
气流	4.27	3.55	3.5	4.24	4.52	5.96	5.33
IFD_厚度	4.06	4.05	4.04	4.01	4.01	3.99	4.02
IFD_25%	48.07	49.79	48.96	43.13	40.88	32.55	32.17
IFD_65%	91.03	96.07	91.72	83.03	79.95	65.93	64.72
回复值	71.78	73.11	71.25	70.43	73.03	72.58	74.59
IFD_65/25	1.89	1.93	1.87	1.93	1.96	2.03	2.01
张力	11.48	9.4	10.62	10.96	7.52	12.3	12.23

接表 2

实施例	9C	9	10	11	12	13	13C
伸长	135.6	97.14	114.04	131.25	96.98	209.42	222.4
撕裂	0.99	0.67	0.76	1.07	1.17	1.52	2.3
COMP_90%	3.36	2.74	3.19	2.94	3.2	4.21	4.42
WET_SET_50	3.19	3.03	3.19	2.43	2.51	3.83	3.59

实施例14至19和对比实施例14C至19C

为了评价异氰酸酯指数是105时的生产范围,一系列密度标称是 1.7 Ib/ft^3 水发泡的聚氨酯泡沫是在不同含量的锡催化剂存在下,由实施例1的多元醇(多元醇A)和一种类似的丙三醇引发的多元醇(多元醇C)来制备的。由山梨醇/水引发多元醇制备的泡沫表现出极好的操作宽度而且一般具有良好的操作特性。该配方和物理性能见表3和4。

表 3

实施例	14	14C	15	15C	16	16C
多元醇A	100		100		100	
多元醇C		100		100		100
水	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
修正后的水	--	3.87	--	3.87	--	3.87
A-133	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
T-9	0.2	0.2	0.15	0.15	0.25	0.25
L-620	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
TDI	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7
指数	105	105	105	105	105	105
物理性能						
放气	116	115	130	135	109	104
沉降%	0.81	0.89	1.98	1.19	1.48	0.79
密度	1.65	1.57	1.61	1.54	1.57	1.47
修正后的密度	--	1.6	--	1.57	--	1.5
弹性	46	33	31	33	35	34
气流	4.23	3.14	6.11	6	3.34	2.07
IFD_厚度	4.07	4.08	4.15	4.1	4.09	4.11
IFD_25%	44.66	50.43	39.67	43.31	44.76	49.54
IFD_65%	86.73	93.03	77.39	82	83.25	89.7
回复值	72.26	68.45	71.52	68.64	69.29	67.52

续表3

实施例	14	14C	15	15C	16	16C
IFD_65/25	1.94	1.84	1.95	1.89	1.86	1.81
拉伸	11.57	12.1	11.31	12.04	13.14	14.32
伸长	117.68	113.55	135.09	130.68	148.13	147.83
撕裂	1.12	1.16	1.23	1.11	1.35	1.33
COMP_90%	2.57	2.56	2.58	1.98	3.21	3.4
HA_COMP_75	3.77	3.61	3.51	3.52	3.75	3.83
WET_SET_50	2.38	2.46	2.36	2.21	2.42	2.73

表4

实施例	17	17C	18	18C	19	19C
多元醇A	100		100		100	
多元醇C		100		100		100
水	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
修正后的水	--	3.87	--	3.8	--	3.8
A-133	0.15	0.15	0.2	0.2	0.2	0.2
T-9	0.2	0.2	0.14	0.14	0.18	0.18
L-620	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
TDI	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7	47.7
指数	105	105	105	105	105	105
物理性能						
放气			134	122	114	110
沉降%	0.56	0.17	0.64	0.4	0.13	0.46

续表4

实施例	17	17C	18	18C	19	19C
密度	1.67	1.59	1.74	1.68	1.74	1.63
修正后的密度	--	1.62	--	1.68	--	1.63
弹性	38	39	32	33	37	33
气流	2.7	3.07	6.14	5.95	5.96	5.33
IFD_厚度	4.07	4.06	4.05	4.05	3.99	4.02
IFD_25%	44.03	43.42	36.57	31.25	32.55	32.17
IFD_65%	89.18	85.05	71.93	64.27	65.93	64.72
回复值	72.91	74.27	72.08	72.06	72.58	74.59
IFD_65/25	2.03	1.96	1.97	2.06	2.03	2.01
张力	10.56	13.61	10.21	13.15	12.3	12.23
伸长	108.86	165.03	157.08	226.89	209.42	222.4
撕裂	10.9	1.22	1.13	1.75	1.52	2.3
COMP_90%	3.99	2.84	3.38	3.31	4.21	4.42
HA_COMP_75	4.48	3.77	--	--	--	--
WET_SET_50	2.34	2.51	2.73	3.83	3.83	3.59

以上完整地描述了本发明。很显然,对于本领域的一个普通技术人员来说,在不超出本文所公开的构思和范围的情况下是能够进行许多变化和改良的。