



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104685021 B

(45)授权公告日 2018.04.13

(21)申请号 201380049718.3

(22)申请日 2013.09.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104685021 A

(43)申请公布日 2015.06.03

(30)优先权数据

61/704,626 2012.09.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/060510 2013.09.19

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2014/047230 EN 2014.03.27

(73)专利权人 阿科玛股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 B·B·陈 J·S·科斯塔

L·阿巴斯 S·R·瑟沙德瑞

G·S·史密斯

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

代理人 郭辉 项丹

(51)Int.Cl.

C09K 3/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102498237 A, 2012.06.13,

CN 102575046 A, 2012.07.11,

US 2012/0238655 A1, 2012.09.20,

WO 2011/137033 A1, 2011.11.03,

审查员 霍艳丽

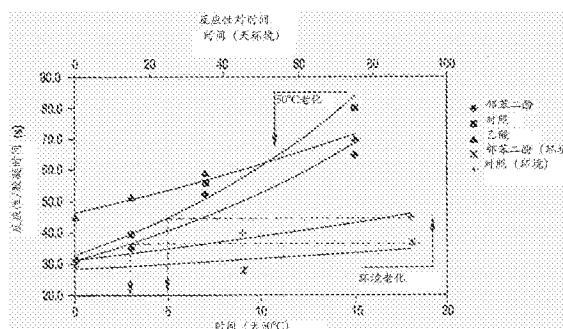
权利要求书3页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

包含卤代烯烃发泡剂的聚氨酯多元醇共混物的改善的稳定性

(57)摘要

多元醇预混合物组合物包含具有卤代的氢烯烃的发泡剂、多元醇、催化剂组合物、以及抗氧化剂。该抗氧化剂可以为,例如,苯二酚或苯三酚或其他多羟基取代的芳族化合物,该芳族化合物被一个或多个取代基(例如烷基)任选地取代。用于产生热固性泡沫共混物的两部分系统包括(a)多异氰酸酯和,任选地,一种或多种异氰酸酯相容的原料;以及(b)该多元醇预混合物组合物。用于生产热固性泡沫共混物的方法包括使以下各项进行组合:(a)多异氰酸酯;以及(b)该多元醇预混合物组合物。



1. 多元醇预混合物组合物,该组合物包括含卤代的氢烯烃的发泡剂、多元醇、包括胺的催化剂、非胺催化剂或它们的催化剂混合物的催化剂组合物、以及抗氧化剂,所述抗氧化剂选自多羟基取代的芳族化合物,该芳族化合物在芳环上包含至少两个羟基,以及任选地包含一个或多个除了羟基以外的取代基,其中该抗氧化剂包含至少一种主要抗氧化剂或至少一种主和至少一种次级抗氧化剂。

2. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,其中,该至少一种主要抗氧化剂选自取代的和未取代的苯二酚类和苯三酚类。

3. 如权利要求2所述的多元醇预混合物组合物,其中,该至少一种主要抗氧化剂选自取代的和未取代的1,2-苯二酚、1,3-苯二酚以及1,4-苯二酚。

4. 如权利要求2所述的多元醇预混合物组合物,其中,该至少一种主要抗氧化剂选自取代的和未取代的1,2,3-苯三酚、1,2,4-苯三酚以及1,3,5-苯三酚。

5. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,其中,该抗氧化剂是以基于该多元醇预混合物组合物的总重量范围从0.01wt%到20wt%的抗氧化剂的量存在的。

6. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,其中,该至少一种次级抗氧化剂选自苯二胺、亚磷酸酯、硫化物、亚硫酸酯(盐)和硫醇化物。

7. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,其中,该催化剂组合物包括含氧胺催化剂。

8. 如权利要求7所述的多元醇预混合物组合物,其中,该含氧胺催化剂是烷醇胺、醚胺、或含吗啉基团的催化剂。

9. 如权利要求7所述的多元醇预混合物组合物,其中,该含氧胺催化剂是具有以下化学结构的化合物:



其中:

R^1 和 R^2 是相同的或不同的并且各自是 C_1 - C_6 的烷基基团和/或链烷醇基团,

X 是 $O(CH_2)_2Y$ 、 OH 、或 $NR^3(CH_2)_2Y$,其中 R^3 是 C_1 - C_6 烷基基团或链烷醇基团,并且

Y 是 OH 或 NR^4R^5 ,其中 R^4 和 R^5 是相同的或不同的并且各自是 C_1 - C_6 的烷基基团或链烷醇基团,这服从以下条件,即该化合物包含至少一个醚和/或羟基基团。

10. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,其中,该催化剂组合物包含非含氧胺催化剂。

11. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,其中,该催化剂组合物进一步包含非胺催化剂。

12. 如权利要求11所述的多元醇预混合物组合物,其中,该非胺催化剂包括锡(Sn)或铅(Pb)的有机金属盐或它们的混合物。

13. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,其中,该发泡剂额外地包括一种或多种氢氟烷类(HFC)、氢氟醚类(HFE)、烃类、醇类、醛类、酮类、醚类/二醚类、或产生 CO_2 的材料、或它们的组合。

14. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,其中,该发泡剂包含选自下组的卤代的氢烯烃,该组由以下各项组成:氢氟烯烃类(HFO)、氢氯氟烯烃类(HCFO)、和它们的混合物、以及任选地一种或多种氢氟烷类(HFC)、氢氟醚类(HFE)、烃类、醇类、醛类、酮类、醚类/

二醚类、酯类、或产生二氧化碳的材料。

15. 如权利要求14所述的多元醇预混合物组合物,其中,所述烃类选自由正戊烷、异戊烷、环戊烷、新戊烷和丁烷组成的组。

16. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,进一步包括表面活性剂。

17. 如权利要求16所述的多元醇预混合物组合物,其中,该表面活性剂包括聚硅氧烷聚氧化烯嵌段共聚物有机硅表面活性剂。

18. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,其中,该预混合物组合物由基于该多元醇预混合物组合物的总重量从约0.3至约5重量百分数的一种或多种金属的羧酸盐、乙酰丙酮化物、以及醇化物组成。

19. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,进一步包括金属盐。

20. 如权利要求19所述的多元醇预混合物组合物,其中,该金属盐包括金属的羧酸盐、醇化物和/或脒基物,该金属选自由Zn、Co、Ca、Mg、Bi、K和Sn组成的组。

21. 如权利要求19所述的多元醇预混合物组合物,其中,该金属盐包括C1-C21羧酸或醇的羧酸盐、醇化物和/或脒基物。

22. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,其中,该金属盐包括C1-C21直链或支链的脂肪族一元酸或一元醇的羧酸盐、醇化物和/或脒基物。

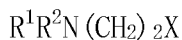
23. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,其中,该金属盐选自由甲酸镁、辛酸锌、辛酸钙、辛酸钴、辛酸镁、辛酸铋、辛酸钾、以及辛酸亚锡、乙酰丙酮化镁、乙酰丙酮化锌、乙酰丙酮化钙、乙酰丙酮化钴、乙酰丙酮化铋、乙酰丙酮化钾和乙酰丙酮化锡以及它们的混合物组成的组。

24. 如权利要求1所述的多元醇预混合物组合物,进一步包含至少一种阻燃剂或消焰剂。

25. 用于生产热固性泡沫共混物的方法,该方法包括使以下各项组合:(a) 多异氰酸酯和,任选地,一种或多种异氰酸酯相容的原料;以及(b) 多元醇预混合物组合物,该组合物包括含卤代的氢烯烃的发泡剂、多元醇、包括胺催化剂、非胺催化剂或它们的混合物的催化剂组合物、以及抗氧化剂,所述抗氧化剂选自多羟基取代的芳族化合物,该芳族化合物在芳环上包含至少两个羟基,以及任选地包含一个或多个除了羟基以外的取代基,其中该抗氧化剂包含至少一种主要抗氧化剂或至少一种主和至少一种次级抗氧化剂。

26. 如权利要求25所述的方法,其中,该催化剂组合物包括含氧胺催化剂。

27. 如权利要求25所述方法,其中,该含氧胺催化剂是具有以下化学结构的化合物:



其中:

R^1 和 R^2 是相同的或不同的并且各自是C₁-C₆的烷基基团和/或链烷醇基团,

X是O(CH₂)₂Y、OH、或NR³(CH₂)₂Y,其中R³是C₁-C₆烷基基团或链烷醇基团,并且

Y是OH或NR⁴R⁵,其中R⁴和R⁵是相同的或不同的并且各自是C₁-C₆的烷基基团或链烷醇基团,这服从以下条件,即该化合物包含至少一个醚和/或羟基基团。

28. 如权利要求25所述方法,其中,该催化剂组合物包括非含氧胺催化剂。

29. 如权利要求25所述方法,其中,非胺催化剂组合物包括锡(Sn)或铅(Pb)的有机金属盐或它们的混合物。

30. 如权利要求25所述的方法, 其中, 该发泡剂包括选自下组的卤代的氢烯烃, 该组由以下各项组成: 氢氟烯烃类 (HFO)、氢氯氟烯烃类 (HCFO)、和它们的混合物、以及, 任选地, 一种或多种氢氟烷类 (HFC)、氢氟醚类 (HFE)、烃类、醇类、醛类、酮类、醚类/二醚类、酯类、或产生CO₂的材料、或它们的组合。

31. 如权利要求25所述的方法, 其中, 所述烃类选自由正戊烷、异戊烷、环戊烷、新戊烷和丁烷组成的组。

32. 如权利要求25所述方法, 其中, 该多元醇预混合物组合物进一步包含表面活性剂。

33. 如权利要求32所述的方法, 其中, 该表面活性剂包括聚硅氧烷聚氧化烯嵌段共聚物有机硅表面活性剂。

34. 如权利要求25所述方法, 其中, 该至少一种主要抗氧化剂选自取代的和未取代的苯二酚类和苯三酚类。

35. 如权利要求34所述方法, 其中, 该至少一种主要抗氧化剂选自取代的和未取代的1, 2-苯二酚、1, 3-苯二酚以及1, 4-苯二酚。

36. 如权利要求34所述方法, 其中, 该至少一种主要抗氧化剂选自取代的和未取代的1, 2, 3-苯三酚、1, 2, 4-苯三酚以及1, 3, 5-苯三酚。

37. 如权利要求25所述的方法, 其中, 该抗氧化剂是以基于该多元醇预混合物组合物的总重量从1wt%到10wt%的抗氧化剂的量存在的。

38. 如权利要求25所述的方法, 其中, 该至少一种次级抗氧化剂选自苯二胺、亚磷酸酯、硫化物、亚硫酸酯(盐)和硫醇化物。

39. 如权利要求25所述方法, 其中, 该多元醇预混合物组合物进一步包含金属盐。

40. 如权利要求25所述方法, 其中, 该多元醇预混合物组合物进一步包含阻燃剂或消焰剂。

41. 如权利要求25所述方法, 其中, 该至少一种主要抗氧化剂选自一羟基取代的芳族化合物, 该芳族化合物在芳环上包含一个羟基, 并且任选地包含一个或多个除了羟基以外的取代基。

42. 适用于提供具有均匀的、带有很少的或不带有泡沫坍塌的孔结构的聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的混合物, 其中该混合物包含: (a) 多异氰酸酯和, 任选地, 一种或多种异氰酸酯相容的原料; 以及 (b) 多元醇预混合物组合物, 该多元醇预混合物组合物包含含卤代的氢烯烃的发泡剂多元醇、包括胺催化剂、非胺催化剂或它们的混合物的催化剂组合物、以及抗氧化剂, 所述抗氧化剂选自多羟基取代的芳族化合物, 该芳族化合物在芳环上包含至少两个羟基, 以及任选地包含一个或多个除了羟基以外的取代基, 其中该抗氧化剂包含至少一种主要抗氧化剂或至少一种主和至少一种次级抗氧化剂。

包含卤代烯烃发泡剂的聚氨酯多元醇共混物的改善的稳定性

发明领域

[0001] 本发明涉及用于稳定热固性泡沫共混物的方法,这些共混物包括卤代烯烃发泡剂,例如氢氯氟烯烃(HCFO) HCFO-1233zd。更具体地,本发明涉及使用多元醇预混合物组合物来稳定热固性泡沫共混物的方法,该预混合物组合物包括一种或多种抗氧化剂。本发明进一步涉及该稳定的预共混的配制品和得到的聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫。

[0002] 相关技术的背景

[0003] 用于臭氧层保护的蒙特利尔议定书命令逐步淘汰氯氟碳类(CFC)的使用。对臭氧层更“友好”的材料,像氢氟烷类(HFC),如HFC-134a,替代了氯氟碳类。后者的化合物已证明是温室气体,引起了全球变暖,并且受关于气候变化的京都议定书所管辖。所出现的替代材料,氢氟丙烯类,表明是环境可接受的,即他们具有零臭氧消耗潜势(ODP)以及可接受的低全球变暖潜势(GWP)。

[0004] 当前用于热固性泡沫的发泡剂包括HFC-134a、HFC-245fa、HFC-365mfc(具有相对高的全球变暖潜势),以及烃类例如戊烷异构体类(可燃的并且具有低能量效率)。因此,正在寻找新的可替代的发泡剂。已对卤代的氢烯烃类材料(例如氢氟丙烯类和/或氢氯氟丙烯类)作为HFC的代替物产生了兴趣。这些材料在低层大气中的固有的化学不稳定性提供了所希望的低的全球变暖潜势以及零或接近零的臭氧消耗特性。

[0005] 在许多应用中,对于聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫而言提供处于预先共混的配制品中的这些组分是方便的。最典型地,该泡沫配制品是被预先共混成两种组分。这些聚异氰酸酯和任选的异氰酸酯相容的原料构成该第一组分,通常被称为A-方面组分。多元醇或多元醇的混合物、表面活性剂、催化剂、发泡剂、以及其他异氰酸酯反应的和非反应的组分构成该第二组分,通常被称为B-方面组分。相应地,聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫易于通过以下方式来制备:将A-与B-方面的组分结合到一起,结合是通过手动混合(针对小型制备)和,优选地,机械混合技术之一来进行以形成块,板,层压物,原位倾倒面板(pour-in-place panel)以及其他物件,喷洒施用的泡沫、泡沫体、以及类似物。

[0006] 然而,已经发现二组分系统具有减少的B-方面组合物(尤其是那些使用某些氢卤代烯烃例如HF0-1234ze和HCFO-1233zd的系统)的保质期。通常,当泡沫是通过将A与B方面的组分结合到一起而产生的时,就会获得良好的泡沫。然而,如果在用多异氰酸酯进行处理前将该多元醇预混合物组合物老化,那么这些泡沫是具有较低的品质并且甚至在该泡沫的形成过程中可能会坍塌。该差的泡沫结构归因于某些催化剂与某些氢卤代烯烃(包括HF0-1234ze和HCFO-1233zd)的反应,该反应导致该发泡剂的部分分解以及,随后地,这些聚合物有机硅表面活性剂的不希望的改性。

[0007] 克服这个问题的一种方式,例如,是通过将发泡剂、表面活性剂、和催化剂分离开,并且使用与A-或B-方面的组分的分开的流来引导它们。然而,优选的解决方案将不会要求这样的再制或工艺变化。更可取的方法可以是稳定多元醇预混合物组合物以帮助防止发泡剂的分解。由于现在已知某些催化剂对卤代烯烃发泡剂有不利的影

固性泡沫共混物的方法、所得的稳定的预混合物共混物配制品,以及环境友好的具有良好的泡沫结构的聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫仍然是高度希望的。

[0008] 发明简述

[0009] 现在已经发现抗氧化剂可以起到稳定包含催化剂和发泡剂的多元醇预混合物组合物的作用。具体地,现在已经发现抗氧化剂可以有利地用于稳定包含卤代氢烯烃发泡剂的多元醇预混合物B方面。发现这种稳定方法延长了该预混合物的保质期并且增强了通过将该多元醇预混合物组合物与多异氰酸酯组合获得的泡沫的泡沫特征。

[0010] 因此,这些包含抗氧化剂的多元醇预混合物组合物是传统的多元醇预混合物的有利的代替品,发现这些传统的多元醇预混合物在该催化剂(例如胺催化剂)与该卤代氢烯烃之间有负相互作用。在不限于任何理论的情况下,这些抗氧化剂被认为是保护该卤代氢烯烃使其免受该催化剂(例如胺催化剂)的攻击,并且还可以防止胺卤代氢烯烃中间体的形成,这进而形成了胺卤代氢烯烃自由基。在用于稳定热固性泡沫共混物的方法中,以及在该获得的聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫中,这些抗氧化剂可以用作多元醇预混合物共混物的稳定组分。发现本发明的方法出人意料地稳定了该多元醇预混合物组合物,由此提供更长的保质期。即,根据本发明的多元醇预混合物组合物能够被储存持续长的时间周期而对它们的特征或特性有很少的或没有不利的影响。发现通过使本发明的多元醇预混合物组合物与包含多异氰酸酯的A方面组分发生反应产生的泡沫具有增强的泡沫特征并且可以被用于满足低的或零臭氧消耗潜势,更低的全球变暖潜势,低VOC含量,以及低的毒性的需求,由此使得它们是环境友好的。

[0011] 在一个实施例中,本发明提供了多元醇预混合物组合物,该预混合物组合物包含发泡剂、多元醇、催化剂组合物,以及抗氧化剂。该催化剂组合物可以包括胺催化剂、非胺催化剂或它们的混合物。该发泡剂可以包括卤代的氢烯烃和,任选地,氢氟烷类(HFC)、氢氟醚类(HFE)、烃类、醇类、醛类、酮类、醚类/二醚类、酯类、或产生CO₂的材料、或它们的组合。在至少一个实施例中,所述烃类选自由正戊烷、异戊烷、环戊烷、新戊烷和丁烷组成的组。该多元醇预混合物组合物可以进一步包含表面活性剂,该表面活性剂可以是有机硅或非有机硅表面活性剂。该多元醇预混合物组合物可以进一步包含阻燃剂或消焰剂(suppressor)。

[0012] 在另一个实施例中,本发明提供用于生产热固性泡沫共混物的两部分系统,其中该系统包括:(a)作为第一部分,多异氰酸酯和,任选地,一种或多种异氰酸酯兼容的原料;以及(b)作为第二部分,多元醇预混合物组合物,该预混合物组合物包含发泡剂、多元醇、催化剂组合物、以及抗氧化剂。该催化剂组合物可以包含胺催化剂、非胺催化剂、或它们的混合物,以及还可以包含表面活性剂和/或阻燃剂或消焰剂。

[0013] 在另外的实施例中,本发明是用于生产热固性泡沫共混物的方法,该方法包括使以下各项进行组合:(a)多异氰酸酯和,任选地,一种或多种异氰酸酯兼容的原料;以及(b)多元醇预混合物组合物,该预混合物组合物包含发泡剂、多元醇、催化剂组合物以及抗氧化剂。该催化剂组合物可以包含胺催化剂、非胺催化剂或它们的混合物。该多元醇预混合物组合物可以进一步包含表面活性剂,该表面活性剂可以是有机硅或非有机硅表面活性剂。该多元醇预混合物组合物还可以进一步包含阻燃剂或消焰剂。

[0014] 在又一个实施例中,本发明提供了混合物,该混合物适用于提供具有均匀的带有很少的或不带有泡沫坍塌的孔结构的聚氨酯或聚异氰尿酸酯泡沫,其中该混合物包含:

(a) 多异氰酸酯和, 任选地, 一种或多种异氰酸酯相容的原料; 以及 (b) 多元醇预混合物组合物, 该预混合物组合物包含发泡剂、多元醇、催化剂组合物以及抗氧化剂。该催化剂组合物可以包含胺催化剂、非胺催化剂或它们的混合物。该多元醇预混合物组合物可以进一步包含表面活性剂和/或阻燃剂或消焰剂相应地, 聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫易于通过以下方式制备: 将A-与B-方面的组分结合到一起, 结合是通过手动混合 (针对小型制备) 和, 优选地, 机械混合技术来进行以形成块, 板, 层压物, 原位倾倒面板以及其他物件, 喷洒施用的泡沫、泡沫体、以及类似物。

[0015] 已经出乎意料地发现抗氧化剂通过抵消氢卤代烯烃的分解而起到稳定多元醇预混合物组合物的作用。在多元醇预混合物共混物组合物中使用一种或多种抗氧化剂出人意料地产生了热固性共混物组合物, 该共混物组合物具有改善的保质期稳定性。

[0016] 附图简要说明

[0017] 图1示出了新制备时和老化之后的包含发泡剂和催化剂的溶液。

[0018] 图2示出了图1中所示的组合物随时间推移的反应性。

[0019] 本发明的某些实施例的详细说明

[0020] 通过使用卤代烯烃例如氢氯氟烯烃1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (通常被称为HCF0-1233zd) 来研究聚氨酯发泡。用于聚氨酯泡沫的共混物包含多元醇、催化剂、卤代烯烃发泡剂、以及抗氧化剂。现在出人意料地发现在本发明中使用的该抗氧化剂导致这些泡沫共混物随时间推移的改善的稳定性。此外, 出人意料地发现这些得到的泡沫具有均匀的带有很少的或不带有泡沫坍塌的孔结构。

[0021] 在不限于该理论的情况下, 据信这些二组分系统 (尤其是使用HCF0-1233zd的那些) 的降低的保质期稳定性问题与该卤代烯烃和该催化剂 (例如胺催化剂) 的反应有关。该反应产生了中间体, 这进而形成氧化基团。随后的反应产生了氢氟酸 (HF), 该氢氟酸原位侵蚀该有机硅表面活性剂。这种副反应由氢的、氟的、和硅的核磁共振 (NMR) 光谱和气相色谱-质谱法 (GC-MS) 得到了证实。这种作用可以概述为该催化剂 (例如胺催化剂) 对该HCF0-1233zd卤代烯烃的C1的亲核攻击。因此, 本发明的实施例通过降低该卤代烯烃与该催化剂的反应性而降低了这样的不利的相互作用。在不限于任何理论的情况下, 认为由该催化剂引起的烯烃的降解的降低与这些抗氧化剂起到保护该卤代烯烃发泡剂的作用有关。这些主要抗氧化剂的这种保护功能防止了该催化剂与卤代烯烃 (例如HCF0-1233zd) 的不利相互作用, 以及随后产生HF。次级抗氧化剂也可以用于分解过氧化物。据信, 当使用非胺催化剂时, 这些抗氧化剂可以为发泡剂提供至少部分保护。

[0022] 总体来说, 使用了对以下各项有效的一种或多种抗氧化剂的量: 改善该多元醇预混合物组合物的稳定性超过在同样的组合物中不存在任何抗氧化剂的情况下观察到的稳定性, 和/或如与不存在任何抗氧化剂的情况下获得的泡沫品质相比, 改善通过将该多元醇预混合物组合物与由多异氰酸酯构成的A方面进行组合而获得的泡沫的品质。这样的量可以依据具体的配制品的详细情况而改变, 这些详细情况包括, 例如以下各项的类型和量: 发泡剂、催化剂、和/或使用的表面活性剂以及选择的这种或这些具体的抗氧化剂, 但是这样的量可以容易地由常规实验来确定。然而, 典型地, 基于该多元醇预混合物组合物的总重量, 至少约0.01wt%的主要抗氧化剂的量将会是适合的。总体来说, 没有必要使用基于该多元醇预混合物组合物的总重量, 大于约20wt%的主要抗氧化剂的含量。例如, 该多元醇预

混合物组合物基于该多元醇预混合物组合物的总重量可以包含约0.01wt%至约20wt%的主要抗氧化剂。

[0023] 本发明因此提供了多元醇预混合物组合物,该预混合物组合物包含发泡剂、多元醇、催化剂组合物、以及抗氧化剂。该预混合物组合物可以进一步包含表面活性剂和/或金属盐。该催化剂组合物可以包括胺催化剂、非胺催化剂或它们的混合物。

[0024] 在另一个实施例中,本发明提供了稳定的热固性泡沫共混物,该泡沫共混物包含:(a)多异氰酸酯和,任选地,异氰酸酯相容的原料;以及(b)多元醇预混合物组合物,该预混合物组合物包括发泡剂、多元醇、催化剂组合物、以及抗氧化剂。该预混合物组合物可以进一步包括表面活性剂和/或金属盐该催化剂组合物可以包括胺催化剂、非胺催化剂或它们的混合物。

[0025] 在又一个实施例中,本发明是用于稳定热固性泡沫共混物的方法,该方法包括使以下各项进行组合:(a)多异氰酸酯和,任选地,异氰酸酯相容的原料;以及(b)多元醇预混合物组合物,该预混合物组合物包含发泡剂、多元醇、催化剂组合物、以及抗氧化剂。该预混合物组合物可以进一步包含表面活性剂和/或金属盐。该催化剂组合物可以包括胺催化剂、非胺催化剂或它们的混合物。根据这种方法的混合物产生了稳定的可起泡的热固性组合物,该热固性组合物可以用于形成聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫。

[0026] 在至少一个实施例中,该抗氧化剂是限制发泡剂与催化剂之间反应的主要抗氧化剂。在至少一个实施例中,该主要抗氧化剂是一羟基取代的芳族化合物或多羟基取代的芳族化合物,例如,包含至少一个芳环的化合物,其中该芳环上的氢原子被两个或多个羟基,以及任选地一个或多个除了羟基以外的取代基取代。根据至少一个实施例,该主要抗氧化剂选自苯二酚类和三酚类。该苯二酚类和三酚类可以是取代的(例如,该芳环可以被一个或多个除了氢和羟基以外的基团取代)或未取代的(例如,该芳环不具有除了氢和羟基以外的任何取代基)。取代基可以包括,例如,烷基(直链和支链以及环烷基),例如甲基、乙基、丙基和丁基(例如,正丁基、仲丁基、叔丁基),连同其他类型的取代基,例如,芳基、芳氧基、取代的羰基、烷芳基、卤素、烷氧基或氰基等。

[0027] 根据至少一个实施例,该主要抗氧化剂选自取代的或未取代的1,2-苯二酚类、1,3-苯二酚类、1,4-苯二酚类、以及它们的混合物。在至少一个实施例中,该主要抗氧化剂选自取代的或未取代的1,2-苯二酚类以及1,4-苯二酚类。在至少一个另外的实施例中,该主要抗氧化剂包括取代的或未取代的1,2-苯二酚。

[0028] 在至少一个实施例中,该主要抗氧化剂选自苯三酚类,苯三酚类可以任选地被至少一个烷基取代。根据至少一个实施例,该苯三酚类可以选自1,2,4-苯三酚类、1,2,3-苯二酚类以及1,3,5-苯二酚类的取代的或未取代的化合物。

[0029] 适用于本发明的说明性的多羟基取代的芳族化合物的实例包括,但不限于,1,2-苯二酚(邻苯二酚)、1,4-苯二酚(对苯二酚)、1,3-苯二酚(间苯二酚)、萘并对苯二酚、蒽并对苯二酚、儿茶素、烷基取代的酚类等。

[0030] 在至少一个实施例中,该多元醇预混合物组合物包含基于该多元醇预混合物组合物的总重量0.01wt%至20wt%的主要抗氧化剂。在其他的实施例中,该多元醇预混合物组合物包含基于该多元醇预混合物组合物的总重量至少0.01wt%的主要抗氧化剂,例如,基于该多元醇预混合物组合物的总重量,至少0.1wt%、至少0.5wt%、至少1wt%或至少2wt%

的主要抗氧化剂。在某些实施例中,该多元醇预混合物组合物包含基于该多元醇预混合物组合物的总重量不大于20wt%的主要抗氧化剂,例如,基于该多元醇预混合物组合物的总重量,不大于15wt%、不大于10wt%、不大于7wt%、不大于6wt%、或不大于5wt%的主要抗氧化剂。

[0031] 在至少一个实施例中,该多元醇预混合物组合物包含基于该多元醇预混合物组合物的总重量从0.01wt%至约40wt%的抗氧化剂的总量。在至少一个实施例中,该多元醇预混合物组合物包含基于该多元醇预混合物组合物的总重量至少0.01wt%的总抗氧化剂,例如,基于该多元醇预混合物组合物的总重量,至少0.1wt%、至少0.5wt%、至少1wt%或至少2wt%的总抗氧化剂。在某些实施例中,该多元醇预混合物组合物包含基于该多元醇预混合物组合物的总重量不大于20wt%的总抗氧化剂,例如,基于该多元醇预混合物组合物的总重量,不大于15wt%、不大于10wt%、不大于8wt%、不大于7wt%、不大于6wt%、或不大于5wt%的总抗氧化剂。

[0032] 根据本发明的多元醇预混合物组合物可以进一步包含次级抗氧化剂。该次级抗氧化剂可以分解该组合物中的过氧化物。根据本发明中可以使用的次级抗氧化剂的非限制性实例包括:呋喃、糠醇、糠胺、2,5-二甲基呋喃、N-甲基糠胺、丙二酸单叔丁酯、N,N-二乙基乙酰胺、N,N-二乙基乙酰胺、乙二醇二甲醚、N,N-二乙基羟胺、N,N-二乙基羟胺、N,N-二乙基羟胺、亚硫酸钠、三乙基亚磷酸酯、三苯基亚磷酸酯、亚硫酸乙烯酯、 α -甲基苯乙烯、碳酸胍、三(2-氯乙基)亚磷酸酯、三(2,4-二叔丁苯基)亚磷酸酯、二甲基乙酰胺、tempo (2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基)、4-羟基-tempo、DMDO (3,6-二氧-1,8-二氧杂辛烷)、叔丁醇、2-(叔丁氨基)乙醇、亚硫酸二甲酯、亚磷酸三甲酯、三苯基膦、二苯硫醚、乙基苯基硫醚、丁硫醚、二辛基硫醚、硼酸、硼酸三异丙酯、硼酸三乙酯、三甲氧基环硼氧烷、异丙基硼酸、1,2-硫基二乙醇、DMSO (二甲基亚砷)、三丁基膦、苯硼酸、N-丙基没食子酸酯、N,N,N',N'-四甲基对苯二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,3-苯二胺、1,3-苯二胺、N,N-二甲基对苯二胺、没食子酸、N-甲基-1,2-苯二胺、亚硝基苯、对苯二胺、2-甲基-2-亚硝基丙烷、没食子酸月桂基酯、没食子酸辛酯。在至少一个实施例中,该次级抗氧化剂选自苯二胺、亚磷酸酯、硫化物、亚硫酸酯(盐)和硫醇化物。

[0033] 在至少一个实施例中,该多元醇预混合物组合物包含基于该多元醇预混合物组合物的总重量0.01wt%至20wt%的次级抗氧化剂。在其他实施例中,该多元醇预混合物组合物包含基于该多元醇预混合物组合物的总重量至少0.01wt%的次级抗氧化剂,例如,基于该多元醇预混合物组合物的总重量,至少0.1wt%、至少0.5wt%、至少1wt%或至少2wt%的次级抗氧化剂。在某些实施例中,该多元醇预混合物组合物包含基于该多元醇预混合物组合物的总重量不大于20wt%的次级抗氧化剂,例如,基于该多元醇预混合物组合物的总重量,不大于15wt%、不大于10wt%、不大于8wt%、不大于7wt%、不大于6wt%、或不大于5wt%的次级抗氧化剂。

[0034] 在本发明的至少一个实施例中,该多元醇预混合物组合物包含至少一种主要和次级抗氧化剂。在至少另一个实施例中,该多元醇预混合物组合物包含至少一种主要抗氧化剂,但是无次级抗氧化剂。

[0035] 该抗氧化剂可以被直接加入到多元醇共混物中,或者它可以被溶于溶剂中,例如水、醇、聚醚多元醇、酯、聚酯多元醇、醚、酮、烃,例如,异、正、环和新戊烷、丁烷、发泡剂、有

机硅或非有机硅表面活性剂、叔胺催化剂、金属催化剂以及阻燃剂或消焰剂,然后配制成b-方面共混物。在至少一个实施例中,该抗氧化剂被溶于选自乙二醇、二或三乙二醇、戊烷类、HF0-1233zd以及多元醇类的溶剂中。

[0036] 可以在包含多种胺催化剂的多元醇预混合物组合物中使用本发明的抗氧化剂。传统的胺催化剂已经是叔胺,例如三亚乙基二胺 (TEDA)、二甲基环己胺 (DMCHA)、和二甲基乙醇胺 (DMEA)。对于胺催化剂的选择总体上是基于它们是否推动胶凝反应或发泡反应。在该胶凝反应中,多官能的异氰酸酯与多元醇反应以形成聚氨酯。在该发泡反应中,该异氰酸酯与水反应以形成聚脲和二氧化碳。胺催化剂还可以推动异氰酸酯三聚反应。这些反应以不同的速度进行;反应速度取决于温度、催化剂水平、催化剂类型和多种其他的因素。然而,为了生产高品质的泡沫,竞争的胶凝反应和发泡反应的速度必须是适当平衡的。如果该发泡反应比该胶凝反应发生的更快,由该反应产生的气体可能在该聚合物足够强以容纳它之前膨胀并且可能发生内部分裂或泡沫坍塌。相比之下,如果该胶凝反应比该发泡反应发生的更快,这些泡沫孔将保持闭合,从而导致当它冷却时,该泡沫收缩。分子结构对该催化剂的强度和选择性给出了一些暗示。发泡催化剂总体上具有与叔氮相隔两个碳原子的醚键。强的凝胶催化剂可以包含烷基取代的氮,而更弱的凝胶催化剂可以包含环取代的氮。三聚催化剂可以包含该三嗪结构,或是季铵盐。还可以使用包含羟基基团或活性氨基氢的催化剂。

[0037] 对胺催化剂的选择总体上是基于它们是否推动该凝胶催化(或聚合)反应,其中多官能异氰酸酯与多元醇反应以形成聚氨酯,或该发泡催化(或产生气体)反应,其中该异氰酸酯与水反应以形成聚脲和二氧化碳。胺催化剂还可以推动异氰酸酯三聚反应。由于一些胺催化剂在一定程度将推动所有的三种反应,对它们的选择通常是基于它们有利于一种反应超过另一种多少。如上所述,催化剂起控制并且平衡该胶凝反应与发泡反应的作用。叔胺催化剂具有它们自己的特异的催化特征例如胶凝、发泡、和交联活性。如由本领域具有普通技术的人员将会理解的,这些催化剂活性与所得的泡沫的发起特征曲线(rise profile)、发泡效率、可模制性、生产率、以及其他的特性具有强的关系。因此,本发明的多元醇预混合物组合物除了多种胺催化剂之外还包含抗氧化剂以平衡该发泡反应、胶凝反应、以及三聚催化剂反应并且产生具有所希望的特性的泡沫。例如,本发明的多元醇预混合物组合物可以包含与一种或多种含氧胺催化剂组合的一种或多种抗氧化剂。本发明的多元醇预混合物组合物可以替代地或额外地包含一种或多种非含氧胺催化剂和/或非胺催化剂。

[0038] 在本发明中可以使用的含氧胺催化剂包括含有醚和/或羟基基团的那些胺。例如,该含氧胺催化剂可以是醇胺、醚胺或含吗啉基团的催化剂例如N-烷基取代的吗啉。这种催化剂可以包含处于胺官能团形式的一个、两个、三个或更多个氮原子。在一个实施例中,存在于该催化剂分子中的所有的胺基团都是叔胺基团。在一个实施例中,这种催化剂可以包含两个、三个或更多个氧原子;这些氧原子能够以醚基团、羟基基团或醚基团和羟基基团二者的形式存在。适合的含氧胺催化剂包括对应于以下化学结构的化合物:



[0040] 其中 R^1R^2 是相同的或不同的并且各自是 C_1 - C_6 烷基基团,例如甲基,和/或链烷醇基团,例如 $-CH_2CH_2OH$ 或 $CH_2CH(CH_3)OH$;X是 $O(CH_2)_2Y$ 、 OH 或 $NR^3(CH_2)_2Y$,其中 R^3 是 C_1 - C_6 烷基基团,例如甲基,或链烷醇基团,例如 $-CH_2CH_2OH$ 或 $CH_2CH(CH_3)OH$;并且Y是 OH 或 NR_4R_5 ,其中 R_4 和 R_5 是相同的或不同的并且各自是 C_1 - C_6 烷基基团,例如甲基,和/或链烷醇基团,例如 $-CH_2CH_2OH$ 或

CH₂CH(CH₃)OH;这服从以下条件,即该化合物包含至少一个醚和/或羟基基团。

[0041] 示例性含氧胺催化剂包括:

[0042] 二-(2-二甲基氨基乙基)醚;

[0043] N,N-二甲基乙醇胺;

[0044] N-乙基吗啉;

[0045] N-甲基吗啉;

[0046] N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基-二氨基乙醚;

[0047] N-(3-二甲基氨基丙基)-N,N-二异丙醇胺;

[0048] N,N-二(3-二甲基氨基丙基)-N-异丙醇胺;

[0049] 2-(2-二甲基氨基乙氧基)乙醇;

[0050] N,N,N'-三甲基氨基乙基-乙醇胺;以及

[0051] 2,2'-二吗啉代二乙醚,和其混合物。

[0052] 示例性不含氧胺催化剂包括:1,3-丙二胺、N'-(3-二甲基氨基)丙基-N,N-二甲基-、三亚乙基二胺、1,2-二甲基咪唑、N,N,N',N'-四甲基己二胺、N,N'',N''-三甲基氨基乙基哌嗪、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N-二甲基环己胺(DMCHA)、1,4-二氮杂二环[2,2,2]辛烷(DABCO)、N,N',N''-三(3-二甲基氨基-丙基)六氢三嗪、N,N-二甲基苄胺、N,N,N',N'',N''-五甲基二亚丙基三胺、N,N'-二乙基哌嗪、二环己基甲胺、乙基二异丙胺、二甲基环己胺、二甲基异丙胺、甲基异丙基苄胺、甲基环戊基苄胺、异丙基-仲丁基-三氟乙胺、二乙基-(α -苄基)胺、三正丙胺、二环己胺、叔丁基异丙胺、二叔丁胺、环己基-叔丁胺、二仲丁胺、二环戊胺、二-(α -三氟甲基乙基)胺、二-(α -苄基)胺、三苯基甲胺、五甲基二亚乙基三胺(PMDETA)以及1,1-二乙基-正丙胺。

[0053] 示例性非胺催化剂包括含有以下各项的有机金属化合物:铋、铅、锡、锑、镉、钴、铁、钽、铝、汞、锌、镍、铈、钼、钛、钒、铜、锰、锆、镁、钙、钠、钾、锂或它们的组合例如辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、硫醇二丁基锡、丙酸苯基汞、辛酸铅、醋酸钾/辛酸钾、醋酸镁、草酸氧钛、草酸钛氧钾、甲酸季铵、和乙酰丙酮化铁、以及它们的组合。

[0054] 由于对汞和铅催化剂以及催化的材料(如在美国的有害废物)的处理的毒性和必要性,可以优先于基于汞和铅的催化剂更有利地使用铋羧酸盐和锌羧酸盐,然而,这些盐可能在适用期和在某些天气条件或应用中具有缺点。烷基锡羧酸盐、氧化物和硫醇化物用于所有类型的聚氨酯应用中。有机金属催化剂在二组分聚氨酯系统中是有用的。与该异氰酸酯-水反应相比,这些催化剂被设计为是朝向该异氰酸酯-羟基反应高度选择的,从而避免在低的湿度水平下产生气泡。

[0055] 如由本领域具有普通技术的人员将会理解的,基于不同的因素例如温度,可以选择本发明的这些催化剂以产生平衡的胶凝反应速度和发泡反应速度。使这两种竞争的反应平衡将产生高品质的泡沫结构。普通的熟练技工将会进一步理解,可以单独或与有机金属催化剂组合在一起使用本发明的这些催化剂以实现所得的泡沫结构的所希望的功能特性和特征。这包括,但不限于,其他的具有胶凝反应功能性或发泡反应功能性的催化剂。

[0056] 在本发明的一个实施例中在该热固性泡沫共混物中的发泡剂包括不饱和的卤代的氢烯烃例如氢氟烯烃(HFO)、氢氯氟烯烃(HCFO)、或它们的混合物、以及任选地一种或多种氢氟烷类(HFC)、氢氟醚类(HFE)、烃类、醇类、醛类、酮类、醚类/二醚类或产生二氧化碳的

材料。在本发明的热固性泡沫共混物中优选的发泡剂是单独的或处于组合中的氢氟烯烃 (HF0) 或氢氯氟烯烃 (HCF0)。优选的氢氟烯烃 (HF0) 发泡剂包含 3、4、5 或 6 个碳, 并且包括但不限于五氟丙烯, 例如 1,2,3,3,3-五氟丙烯 (HF0-1225ye); 四氟丙烯, 例如 1,3,3,3-四氟丙烯 (HF0-1234ze, E 和 Z 异构体)、2,3,3,3-四氟丙烯 (HF0-1234yf)、以及 1,2,3,3-四氟丙烯 (HF0-1234ye); 三氟丙烯, 例如 3,3,3-三氟丙烯 (HF0-1243zf); 四氟丁烯, 例如 (HF0-1345); 五氟丁烯异构体, 例如 (HF0-1345); 六氟丁烯异构体, 例如 (HF0-1336); 七氟丁烯异构体, 例如 (HF0-1327); 七氟戊烯异构体, 例如 (HF0-1447); 八氟戊烯异构体, 例如 (HF0-1438); 九氟戊烯异构体, 例如 (HF0-1429); 以及氢氯氟烯烃, 例如 1-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233zd) (E 和 Z 异构体), 2-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCF0-1233xf), HCF0-1223, 1,2-二氯-1,2-二氟乙烯 (E 和 Z 异构体), 3,3-二氯-3-氟丙烯, 2-氯-1,1,1,4,4,4-六氟丁烯-2 (E 和 Z 异构体), 以及 2-氯-1,1,1,3,4,4,4-七氟丁烯-2 (E 和 Z 异构体)。在本发明的热固性泡沫共混物中优选的发泡剂包括具有小于约 60°C 的标准沸点的不饱和的卤代的氢烯烃。优选的氢氯氟烯烃和氢氟烯烃发泡剂包括但不限于, 1-氯-3,3,3-三氟丙烯; E 和/或 Z HCF0-1233zd; 1,3,3,3-四氟丙烯 E 和/或 Z HF0-1234ze; 以及 HF0-1336, 顺式和反式异构体。

[0057] 在至少一个实施例中, 该发泡剂选自 HF0-1233、HF0-1234、HF0-1354 和 HF0-1336 的所有异构体。

[0058] 可以单独或与其他发泡剂组合在一起在本发明的热固性泡沫共混物中使用这些卤代烯烃发泡剂, 这些其他发泡剂包括但不限于:

[0059] (a) 氢氟烷类, 这些氢氟烷包括但不限于二氟甲烷 (HFC32); 1,1,1,2,2-五氟乙烷 (HFC125); 1,1,1-三氟乙烷 (HFC143a); 1,1,2,2-四氟乙烷 (HFC134); 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC134a); 1,1-二氟乙烷 (HFC152a); 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (HFC227ea); 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC245fa); 1,1,1,3,3-五氟丁烷 (HFC365mfc) 以及 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-十氟戊烷 (HFC4310mee),

[0060] (b) 烃类, 这些烃包括但不限于戊烷异构体和丁烷异构体;

[0061] (c) 氢氟醚类 (HFE), 例如, C₄F₉OCH₃ (HFE-7100)、C₄F₉OC₂H₅ (HFE-7200)、CF₃CF₂OCH₃ (HFE-245cb2)、CF₃CH₂CHF₂ (HFE-245fa)、CF₃CH₂OCF₃ (HFE-236fa)、C₃F₇OCH₃ (HFE-7000)、2-三氟甲基-3-乙氧基十二氟己烷 (HFE 7500)、1,1,1,2,3-六氟-4-(1,1,2,3,3,3-六氟丙氧基)-戊烷 (HFE-7600)、1,1,1,2,2,3,5,5,5-十氟-3-甲氧基-4-(三氟甲基) 戊烷 (HFE-7300)、乙基九氟异丁基醚/乙基九氟丁基醚 (HFE 8200)、CHF₂OCHF₂、CHF₂-OCH₂F、CH₂F-OCH₂F、CH₂F-O-CH₃、环-CF₂CH₂CF₂-O、环-CF₂CF₂CH₂-O、CHF₂-CF₂CHF₂、CF₃CF₂-OCH₂F、CHF₂-O-CHFCF₃、CHF₂-OCF₂CHF₂、CH₂F-O-CF₂CHF₂、CF₃-O-CF₂CH₃、CHF₂CHF-O-CHF₂、CF₃-O-CHFCH₂F、CF₃CHF-O-CH₂F、CF₃-O-CH₂CHF₂、CHF₂-O-CH₂CF₃、CH₂FCF₂-O-CH₂F、CHF₂-O-CF₂CH₃、CHF₂CF₂-O-CH₃ (HFE254pc)、CH₂F-O-CHFCH₂F、CHF₂-CHF-O-CH₂F、CF₃-O-CHFCH₃、CF₃CHF-O-CH₃、CHF₂-O-CH₂CHF₂、CF₃-O-CH₂CH₂F、CF₃CH₂-O-CH₂F、CF₂HCF₂CF₂-O-CH₃、CF₃CHFCF₂-O-CH₃、CHF₂CF₂CF₂-O-CH₃、CHF₂CF₂CH₂-OCHF₂、CF₃CF₂CH₂-O-CH₃、CHF₂CF₂-O-CH₂CH₃、(CF₃)₂CF-O-CH₃、(CF₃)₂CH-O-CHF₂、以及 (CF₃)₂CH-O-CH₃, 以及它们的混合物; 以及

[0062] (d) C1 到 C5 醇类、C1 到 C4 醛类、C1 到 C4 酮类、C1 到 C4 醚类和二醚类以及产生二氧化碳的材料。

[0063] 本发明的热固性泡沫共混物包括一种或多种能够形成具有总体上蜂窝状结构的

组分,以及一种或多种发泡剂。热固性组合物的实例包括聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫组合物,优选低密度泡沫,柔性的或刚性的。

[0064] 本发明还涉及从热固性泡沫配制品中制备的泡沫,并且优选闭孔泡沫,已经在该配制品中加入了稳定量的酯。当使用酯时,形成和/或添加到可起泡的组合物中的本发明的发泡剂和酯的组合的顺序和方式总体上不会影响本发明的可操作性。例如,在聚氨酯泡沫的情况下,有可能该发泡剂和酯的组合的不同组分不在引入发泡设备之前混合,或者甚至这些组分不加入该发泡设备中的同一位置。因此,在某些实施例中,所希望的可以是以这样的方式引入该发泡剂和酯的组合的一种或多种组分即这些组分将一起进入该发泡设备。尽管如此,在某些实施例中,使该发泡剂和酯的组合的组分提前组合,并且一起引入该可起泡组合物中(直接地或作为预混合物的一部分),该预混合物然后进一步加入该可起泡组合物的其他部分。

[0065] 在某些实施例中,在聚氨酯多元醇泡沫的制备中,该B方面多元醇预混合物组合物可以包括多元醇、基于有机硅或非有机硅的表面活性剂、催化剂、阻燃剂或消焰剂、酸清除剂、自由基清除剂、填充剂金属盐以及其他的稳定剂或抑制剂。

[0066] 该多元醇组分(可以包括多元醇混合物)可以是任何多元醇,该多元醇以已知的方式与异氰酸酯在制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫过程中发生反应。示例性多元醇包括:基于甘油的聚醚型多元醇例如 **Carpol®** GP-700、GP-725、GP-4000、GP-4520;基于胺的聚醚型多元醇例如 **Carpol®** TEAP-265和EDAP-770、**Jeffol®** AD-310;基于蔗糖的聚醚型多元醇,例如 **Jeffol®** SD-360、SG-361和SD-522、**Voranol®** 490和**Carpol®** SPA-357;基于曼尼希的聚醚型多元醇例如 **Jeffol®** R-425X和R-470X;基于山梨糖醇的聚醚型多元醇例如 **Jeffol®** S-490;以及芳香族的聚酯型多元醇例如 **Terate®** 2541和3510、**Stepanpol®** PS-2352和**Terol®** TR-925。

[0067] 该多元醇预混合物组合物还可以包含表面活性剂。将该表面活性剂用于从该混合物中形成泡沫以及用于控制该泡沫的泡的尺寸以便获得具有所希望的孔结构的泡沫。优选地,所希望的是其中带有均匀尺寸的小泡或单元的泡沫,因为它具有最希望的物理特性例如压缩强度和导热系数。此外,关键的是获得泡沫,该泡沫具有稳定的、起泡前或泡沫发起的过程中不会坍塌的单元。用于在聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫制备中使用的有机硅表面活性剂是以多个本领域普通技术人员已知的商品名可获得的。已经发现这样的材料在大范围的配制品范围内是可应用的,这些配制品允许均匀的单元形成以及最大的气体截留以实现非常低密度的泡沫结构。

[0068] 示例性有机硅表面活性剂包括聚硅氧烷聚氧化烯嵌段共聚物例如从高德斯密特公司(Goldschmidt)可获得的B8404、B8407、B8409、B8462和B8465。从空气产品公司(Air Products)可获得的DC-193、DC-197、DC-5582和DC-5598。以及从Momentive可获得的L-5130、L5180、L-5340、L-5440、L-6100、L-6900、L-6980和L6988。示例性非有机硅表面活性剂包括磺酸盐、脂肪酸的碱金属盐、脂肪酸的铵盐、油酸、硬脂酸、十二烷基苯二磺酸、二萘基甲烷二磺酸、蓖麻油酸、乙氧基化烷基酚、乙氧基化脂肪醇、石蜡油、连铸机油酯(caster oil ester)、蓖麻油酸酯、土耳其红油、花生油、石蜡脂肪醇、或它们的组合。表面活性剂的

典型的使用水平是从多元醇预混合物的约0.4wt%至6wt%，优选从约0.8wt%至4.5wt%，并且更优选从约1wt%至3wt%。

[0069] 示例性阻燃剂包括磷酸三氯丙酯(TCPP)、磷酸三乙酯(TEP)、二乙基乙基磷酸酯(DEEP)、二乙基二(2-羟乙基)氨基甲基膦酸酯、基于溴化酸酐的酯、二溴代新戊二醇、溴化聚醚型多元醇、三聚氰胺、多磷酸铵、铝三水合物(ATH)、三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、三(2-氯异丙基)磷酸酯、氯烷基磷酸酯/低聚膦酸酯、低聚氯烷基磷酸酯、基于五溴二苯醚的溴化阻燃剂、二甲基甲基膦酸酯、二乙基N,N二(2-羟乙基)氨基甲基膦酸酯、低聚膦酸酯、以及它们的衍生物。

[0070] 在至少一个实施例中，该多元醇预混合物组合物包含至少一种金属盐，例如金属羧酸盐、金属乙酰丙酮化物、金属醇化物、金属脒基物，例如，美国专利No.7,485,729中公开的那些(以引用的方式并入本文中)，例如，碱土金属羧酸盐、碱土金属乙酰丙酮化物和醇化物、碱金属羧酸盐、碱金属乙酰丙酮化物和醇化物、以及以下各项的羧酸盐、乙酰丙酮化物和醇化物：锌(Zn)、钴(Co)、锡(Sn)、铈(Ce)、镧(La)、铝(Al)、钒(V)、锰(Mn)、铜(Cu)、镍(Ni)、铁(Fe)、钛(Ti)、锆(Zr)、铬(Cr)、钪(Sc)、钙(Ca)、镁(Mg)、锶(Sr)、和钡(Ba)、铋(Bi)。例如，可以使用具有一个或多个功能性的羧基基团的金属羧酸盐。该金属羧酸盐可以包括C1-C21羧酸的金属盐。例如，该金属羧酸盐可以包括C1-C21直链或支链脂肪族一元酸的金属盐。类似地，可以使用金属醇化物例如，像包括C1-C21醇的金属盐的金属醇化物。该金属醇化物可以包括C1-C21直链或支链脂肪醇的金属盐。适合的羧酸包括，但不限于，甲酸、辛酸、2-乙基己酸等。适合的醇包括甲醇、乙醇、异丙醇等。在一个实施例中，该金属羧酸盐包括金属的羧酸盐，该金属选自Zn、Co、Ca、Mg、Bi、K和Sn组成的组。适合的金属羧酸盐可以包括，例如，甲酸镁、苯甲酸镁、辛酸镁、甲酸钙、辛酸钙、辛酸锌、辛酸钴、辛酸亚锡、辛酸铋、辛酸钾、乙酰丙酮化锌、乙酰丙酮化钴、乙酰丙酮化镁、乙酰丙酮化铋、乙酰丙酮化钾、乙酰丙酮化锡以及乙酰丙酮化钙。

[0071] 在某些实施例中，在该预混合物中包括酸清除剂、自由基清除剂、和/或其他的稳定剂/抑制剂。示例性稳定剂/抑制剂包括1,2-环氧丁烷；缩水甘油基甲醚；环萜烯例如消旋莰烯、左旋莰烯、右旋莰烯；1,2-环氧-2,2-甲基丙烷；硝基甲烷；二乙基羟基胺； α -甲基苯乙烯；异戊二烯；对甲氧基苯酚；间甲氧基苯酚；消旋莰烯氧化物；肼；2,6-二-叔丁基苯酚；对苯二酚；有机酸例如羧酸、二羧酸、膦酸、磺酸、氨基磺酸、异羟肟酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、己酸、异己酸、2-乙基己酸、辛酸、氰乙酸、丙酮酸、苯甲酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、己二酸、壬二酸、三氟乙酸、甲磺酸、苯磺酸、以及它们的组合。还可以包括其他的添加剂例如粘合促进剂、抗静电剂、抗氧化剂、填充剂、水解试剂、润滑剂、抗菌剂、颜料、粘度改性剂、抗UV剂。这些添加剂的实例包括：空间位阻酚；二苯胺；苯并呋喃酮衍生物；丁羟甲苯(BHT)；碳酸钙；硫酸钡；玻璃纤维；碳纤维；微球体；硅石；三聚氰胺；炭黑；蜡和皂；锑、铜和砷的有机金属衍生物；二氧化钛；氧化铬；氧化铁；乙二醇醚；二甲基AGS酯；碳酸亚丙酯；以及二苯甲酮和苯并三唑化合物。

[0072] 在本发明的一些实施例中，可以将酯加入到热固性泡沫共混物中。出人意料地发现酯的添加进一步改善了该共混物随着时间的推移的稳定性，如在延长该预混合物的保质期，和增强获得的泡沫的特性方面。在本发明中有用的酯可以具有化学式 $R-C(O)-O-R'$ (其中R和R'可以是 $C_aH_c-bG_b$ ，其中G是卤素例如F、Cl、Br、I， $a=0$ 至15、 $b=0$ 至31、并且 $c=1$ 至

31), 并且包括是通过以下各项的酯化获得的产物的酯: 二羧酸、次膦酸、膦酸、磺酸、氨基磺酸、异羟肟酸或它们的组合。优选的酯是通过使用醇(例如甲醇、乙醇、乙二醇、二乙二醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、戊醇、异戊醇以及它们的混合物); 与酸(例如甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、己酸、异己酸、2-乙基己酸、辛酸、氰基乙酸、丙酮酸、苯甲酸、草酸、三氟乙酸、草酸、丙二酸、丁二酸、己二酸、壬二酸、三氟乙酸、甲磺酸、苯磺酸和它们的混合物)的酯化获得的产物。更优选的酯是己酸烯丙酯、乙酸苄酯、甲酸苄酯、乙酸龙脑酯、丁酸丁酯、乙酸乙酯、丁酸乙酯、己酸乙酯、肉桂酸乙酯, 甲酸乙酯, 庚酸乙酯, 异戊酸乙酯, 乳酸乙酯, 壬酸乙酯, 戊酸乙酯, 乙酸香叶酯, 丁酸香叶酯, 戊酸香叶酯, 乙酸异丁酯, 甲酸异丁酯, 乙酸异戊酯, 乙酸异丙酯, 乙酸芳樟酯, 丁酸芳樟酯, 甲酸芳樟酯, 乙酸甲酯, 邻氨基苯甲酸甲酯, 苯甲酸甲酯, 丁酸甲酯, 肉桂酸甲酯, 甲酸甲酯, 戊酸甲酯, 丙酸甲酯, 苯乙酸甲酯, 水杨酸甲酯, 辛酸壬酯, 乙酸辛酯, 丁酸辛酯, 乙酸戊酯/乙酸戊酯(amy1 acetate/pentyl acetate), 丁酸戊酯/丁酸戊酯(pentyl butyrate/amy1 butyrate), 己酸戊酯/己酸戊酯(pentyl hexanoate/amy1 caproate), 戊酸戊酯/戊酸戊酯(pentyl pentanoate/amy1 valerate), 醋酸丙酯、异丁酸丙酯, 丁酸萜烯酯和它们的混合物。最优选的酯是甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、以及乙酸乙酯, 以及它们的混合物。

[0073] 可以通过本领域已知的不同的手段将该酯与该发泡剂组合在一起进行添加, 或可以与该发泡剂分开添加到该热固性泡沫共混物中。酯的典型量是从热固性泡沫共混物的约0.1wt%至10wt%, 酯的优选量是从热固性泡沫共混物的约0.2wt%至7wt%, 并且酯的更优选量是从热固性泡沫共混物的约0.3wt%至5wt%。

[0074] 使用在此所述的组合物制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫可以按照在本领域中熟知的可以使用的方法中的任何, 参见Saunders和Frisch, 卷I和II, 聚氨酯化学与技术, 1962, John Wiley和Sons, 纽约, N.Y.或Gum, Reese, Ulrich, 反应聚合物, 1992, 牛津大学出版社, 纽约, N.Y.或Klempner和Sendjarevic, 聚合物泡沫和泡沫技术, 2004, Hanser Gardner出版, 辛辛那提, 俄亥俄州(see Saunders and Frisch, Volumes I and II Polyurethanes Chemistry and technology, 1962, John Wiley and Sons, New York, N.Y. or Gum, Reese, Ulrich, Reaction Polymers, 1992, Oxford University Press, New York, N.Y. or Klempner and Sendjarevic, Polymeric Foams and Foam Technology, 2004, Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio)。总体上, 聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫是通过组合异氰酸酯、该多元醇预混合物组合物、以及其他的材料例如任选的阻燃剂、着色剂、或其他的添加剂而制备的。这些泡沫可以是刚性的、柔性的、或半刚性的, 并且可以具有闭孔结构、开孔结构或开孔和闭孔的混合物。

[0075] 在许多应用中, 对于聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫而言提供处于预先共混的配制品中的这些组分是方便的。最典型地, 该泡沫配制品是被预先共混成两种组分。这种异氰酸酯和任选地其他多种异氰酸酯相容的原料构成该第一组分, 通常被称为A-方面组分。该多元醇混合物组合物, 包括催化剂、发泡剂、抗氧化剂以及任选的其他成分构成该第二组分, 常被称为B-方面组分。在任何给定的应用中, 该B-方面组分可以不包含所有的以上列出的组分, 例如一些配制品省去了该阻燃剂如果该特征不是要求的泡沫特性。相应地, 聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫易于通过以下方式制备: 将A-与B-方面的组分结合到一起, 结合是通过手动混合(针对小型制备)和, 优选地, 机械混合技术之一来进行以形成块, 板, 层压物, 原位

倾倒面板以及其他物件,喷洒施用的泡沫、泡沫体、以及类似物。任选地,可以将其他的成分例如阻燃剂、着色剂、发泡助剂、水、以及甚至其他多元醇类作为流束而添加至该混合头或反应位点。然而,最便利地是将它们都掺入如上所述的B方面组分之中。在一些情况下,可以将A和B方面物配制并混合进一种其中已经将水移除了的组分中。当对该一元组分混合物进行放料并使其暴露于空气时,聚合反应发生。例如,对于包含一元组分泡沫混合物用于简单应用的泡沫喷雾罐来说,这是典型的。

[0076] 适用于形成聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的可起泡的组合物可以通过使有机多异氰酸酯与上述的该多元醇预混合物组合物反应来形成。在聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫合成中可以使用任何有机多异氰酸酯包括脂肪族的或芳香族的多异氰酸酯在内。适合的有机多异氰酸酯包括脂肪族的、脂环族的、芳代脂肪族的、芳香族的、以及杂环的异氰酸酯,这些异氰酸酯是聚氨酯化学领域中所熟知的。

[0077] 实例

[0078] 通过参见以下这些实例来进一步展示本发明。实例示出了由使用给予该多元醇预混合物组合物稳定性的抗氧化剂(例如,1,2-苯二酚)所给予的改善的稳定性。

[0079] 表1A-1F列出了对比实例和实例1-5的组合物。对比实例和实例1包含 **PolyCat® 5** (购自空气产品和化学品公司 (Air Products and Chemicals, Inc.)), 它包含五甲基二亚乙基三胺。**PolyCat® 5** 不包含至少一个醚基和/或至少一个羟基。

[0080] 实例2-5包含 **JEFFCAT®** 胺催化剂(购自亨茨曼公司 (Huntsman Corp.)), **JEFFCAT® Z-110** 包含N,N,N'-三甲基氨基乙基乙二胺。**JEFFCAT® ZR-70** 包含2-(2-二甲氨基乙氧基)乙醇。**JEFFCAT® ZF-10** 包含N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基-双氨乙基醚。**JEFFCAT® ZF-20** 包含双(2-二甲氨基乙基)醚。

[0081] 表1A对比实例的组合物

[0082]

组分	总B-方面的wt%
Voranol 490	26.40
Jeffol R-425-X	30.00
Stepan 2352	13.90
Polycat 5	0.96
Polycat 8	0.24
Tegostab B8465	3.00
水	1.10
HCF01233zd	24.40
A-方面/B-方面	1.01

[0083] 表1B实例1的组合物

[0084]

组分	总B-方面的wt%
Voranol 490	26.05

[0085]

Jeffol R-425-X	29.60
Stepan 2352	13.71
Polycat 5	0.96
1,2-苯二酚	1.00
Polycat 8	0.24
Tegostab B8465	2.96
水	1.08
HCF01233zd	24.40
A-方面/B-方面	1.01

[0086] 表1C实例2的组合物

[0087]

组分	总B-方面的wt%
Voranol 490	25.38
Jeffol R-425-X	28.84
Stepan 2352	13.36
Z-110	1.92
1,2-苯二酚	1.92
Polycat 8	0.23
Tegostab B8465	2.88
水	1.05
HCF01233zd	24.40
A-方面/B-方面	1.01

[0088] 表1D实例3的组合物

[0089]

组分	总B-方面的wt%
Voranol 490	25.26
Jeffol R-425-X	28.71
Stepan 2352	13.30
ZR-70	2.08

[0090]

1,2-苯二酚	2.08
Polycat 8	0.23
Tegostab B8465	2.87
水	1.05
HCF01233zd	24.40
A-方面/B-方面	1.01

[0091] 表1E实例4的组合物

[0092]

组分	总B-方面的wt%
Voranol 490	26.17
Jeffol R-425-X	29.74
Stepan 2352	13.78
ZF-20	0.80
1,2-苯二酚	0.80
Polycat 8	0.24
Tegostab B8465	2.97
水	1.09
HCF01233zd	24.40
A-方面/B-方面	1.01

[0093] 表1F实例5的组合物

[0094]

组分	总B-方面的wt%
Voranol 490	25.53
Jeffol R-425-X	29.01
Stepan 2352	13.44
ZF-10	1.70
1,2-苯二酚	1.70
Polycat 8	0.23
Tegostab B8465	2.90

[0095]

水	1.06
HCF01233zd	24.40
A-方面/B-方面	1.01

[0096] 初始稳定性

[0097] 表2示出了制备所述组合物后即刻各示例性组合物的乳剂化时间(cream time)、胶凝时间以及消粘时间(“TFT”)。

[0098] 表2.制备后的即刻反应时间

[0099]

	乳剂化时间(s)	胶凝时间(s)	TFT(s)
对比实例	7.0	35.0	44.0
实例1	6.0	32.5	40.5
实例2	6.0	28.0	37.0
实例3	6.5	27.5	37.5
实例4	5.5	34.0	41.5
实例5	5.0	31.0	39.0

[0100] 如在表2中所示,该抗氧化剂的存在稳定了该催化剂,即使制备后立即使用该组合

物。

[0101] 老化3天

[0102] 表3示出了所述组合物老化3天后各组合物的乳剂化时间(cream time)、胶凝时间以及消粘时间(“TFT”)。

[0103] 表3. 老化3天后的反应时间

[0104]

	乳剂化时间(s)	胶凝时间(s)	TFT(s)
对比实例	7.5	42.0	61.5
实例1	7.0	35.5	53.0
实例2	6.0	32.0	45.5
实例3	6.0	30.5	40.5
实例4	7.0	38.5	51.0
实例5	6.0	32.0	42.0

[0105] 如表3中所示,相对于不含有抗氧化剂的对比实例,根据本发明的包含抗氧化剂的组合物显示出较小反应时间的增加。

[0106] 老化7天

[0107] 表4示出了所述组合物老化7天后各组合物的乳剂化时间(cream time)、胶凝时间以及消粘时间(“TFT”)。

[0108] 表4. 老化7天后的反应时间

[0109]

	乳剂化时间(s)	胶凝时间(s)	TFT(s)
对比实例	9.5	53.0	85.0
实例1	7.5	46.0	69.5
实例2	6.5	35.0	48.5
实例3	7.0	32.5	42.5
实例4	8.5	51.0	72.5
实例5	7.0	38.5	51.0

[0110] 在老化该组合物7天之后,相对于不含有抗氧化剂的对比实例,根据本发明的包含抗氧化剂的组合物显示出改善的反应时间。

[0111] 显色分析

[0112] 还视觉观察了该抗氧化剂的稳定效果。制备包含催化剂和发泡剂的对照物并将其置于瓶中。与第一瓶类似制备第二瓶,其中加入乙酸。与第一瓶类似制备第三瓶,其中加入1,2-苯二酚。

[0113] 所有新鲜的溶液基本无色。老化之后,第一瓶明显变暗。含有乙酸的第二瓶也变暗,但是不到第一瓶的程度。含有抗氧化剂的第三瓶显示出老化之后很小至没有变色。图1显示了所述瓶在它们的新鲜和老化状态。

[0114] 随时间推移的反应性

[0115] 图2示出了图1中所示的溶液随时间推移的反应性。明显的是,相对于抗氧化剂稳定溶液,对照物随时间推移显著降解。在50℃下老化增加了催化剂的降解。

[0116] 虽然在此参照特定的实施例对本发明进行了展示和说明,但无意将本发明限制于所示的细节。相反,在本权利要求书的等效物的范围和程度之内并且不背离本发明的情况下可以在细节上做出不同的修改。

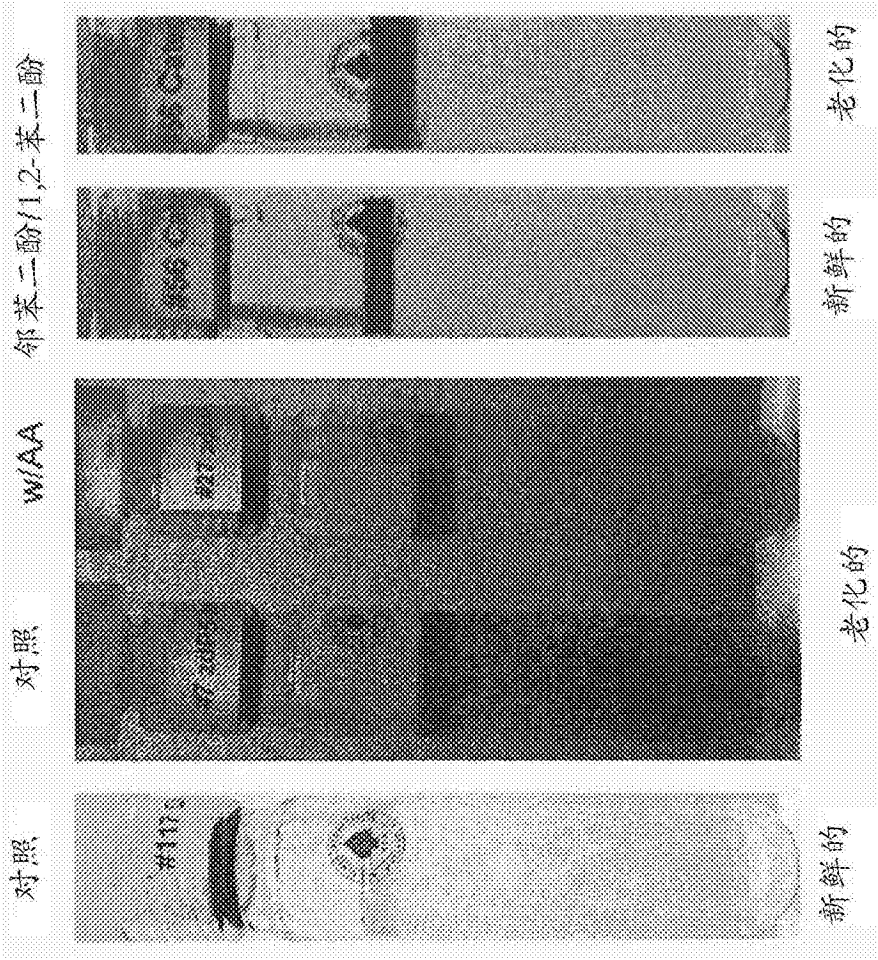


图1

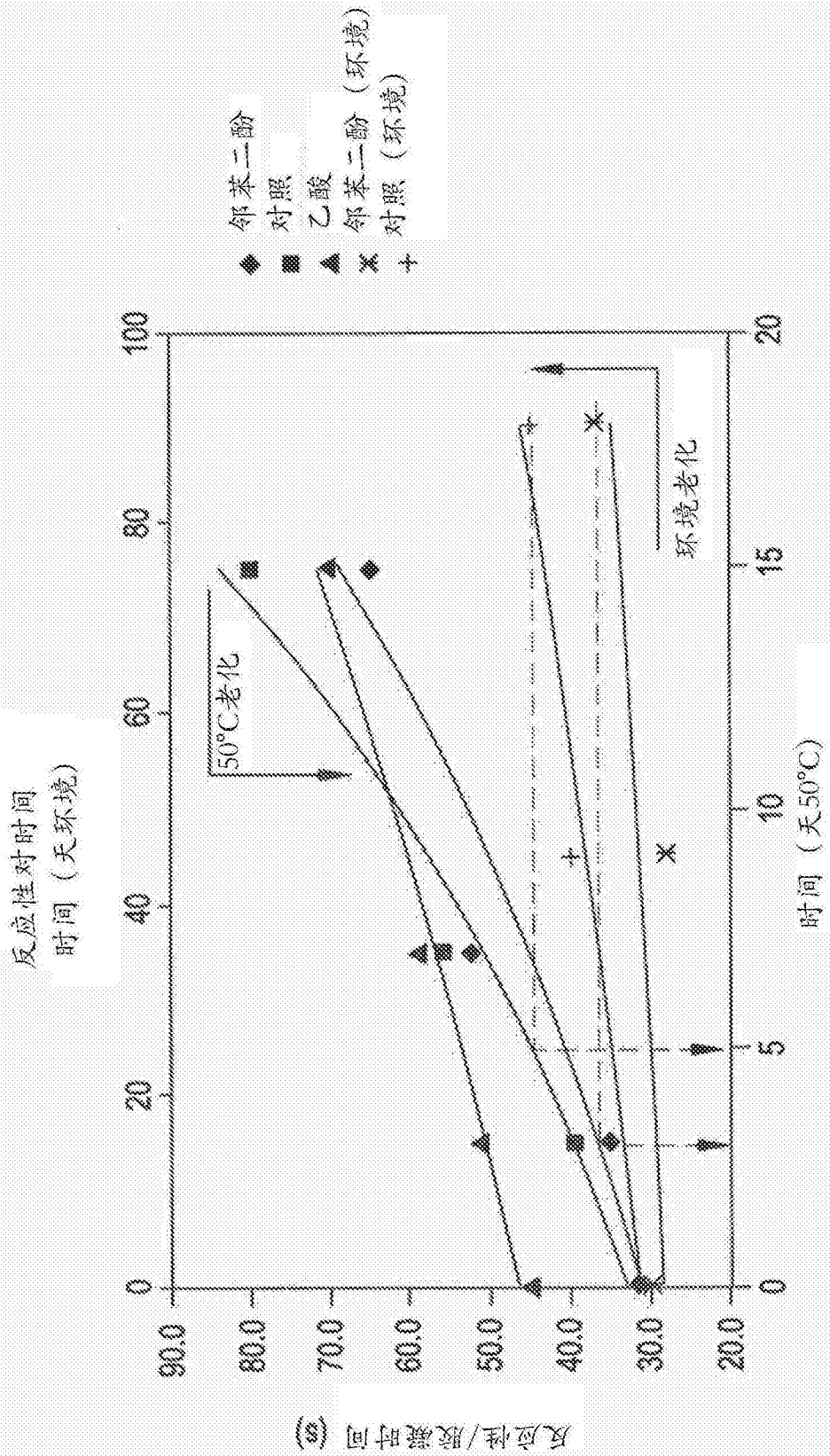


图2