

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

*C08J 9/00 (2006.01)*  
*C08G 18/18 (2006.01)*  
*C08K 5/109 (2006.01)*

专利号 ZL 01810231.X

[45] 授权公告日 2007年9月12日

[11] 授权公告号 CN 100336851C

[22] 申请日 2001.5.3 [21] 申请号 01810231.X

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 2 [33] US [31] 09/586,392

[32] 2001. 2. 26 [33] US [31] 09/795,066

[86] 国际申请 PCT/US2001/014328 2001. 5. 3

[87] 国际公布 WO2001/094455 英 2001. 12. 13

[85] 进入国家阶段日期 2002. 11. 27

[73] 专利权人 美利肯公司

地址 美国南卡罗来纳州

[72] 发明人 M·E·拉格斯代尔

S·G·贝卢埃

[56] 参考文献

WO 9854239 1998. 12. 3

JP 61031415A 1986. 2. 13

US 3968061A 1976. 7. 6

EP 0900811A1 1999. 3. 10

CN 1201472A 1998. 12. 9

US 4757095 1988. 7. 12

审查员 刘 磊

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

代理人 龙 淳

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

聚氨酯泡沫的烧焦抑制组合物

[57] 摘要

本发明提供了新的、有用的和意外有效的在使用非常流行的叔胺催化剂的聚氨酯泡沫生产方法中使用的抗焦组合物。这种组合物要求存在标称和有效数量的有机环酯材料。这些材料的环系统似乎在接触热的期间(在固化加工期间)打开,并释放羧酸至固化形成。叔胺被羧酸淬灭,因而不表现出热去稳定作用。所得的泡沫表现出极少,可能没有过度加热的区域(即烧焦),因而基本上整体着色均匀。这些方法和所得的泡沫也考虑在本发明的范围内。

1. 一种聚氨酯块状泡沫制品，所述制品包含至少一种多元醇与至少一种异氰酸酯的聚合反应产物，还包含至少一些基于胺的催化剂的残留物，和任选的一种着色剂，其中所述制品还包括至少一种选自己内酯、戊内酯、丁内酯的内酯和它们的任意混合物，并且其中内酯的量相对于总多元醇含量为 0.001-3.0%。

2. 如权利要求 1 所述的聚氨酯块状泡沫制品，其中所述至少一种内酯是己内酯。

3. 一种聚氨酯块状泡沫制品的生产方法，所述方法包括步骤：

a) 提供一种任选包含着色剂的多元醇组合物；

b) 提供一种任选包含着色剂的异氰酸酯组合物；

c) 将包含相对于总多元醇含量至多为 3.0% 的至少一种选自丁内酯、己内酯、戊内酯的内酯和它们的任意混合物加到上述步骤“a”的组合物中，以形成组合配方；和

d) 使来自步骤“b”和“c”的所有组合物在基于胺的催化剂存在下一起反应。

4. 一种聚氨酯块状泡沫制品的生产方法，所述方法包括步骤：

a) 提供一种任选包含着色剂的多元醇组合物；

b) 提供一种任选包含着色剂的异氰酸酯组合物；

c) 将包含相对于总多元醇含量至多为 3.0% 的至少一种选自丁内酯、己内酯、戊内酯的内酯和它们的任意混合物加到上述步骤“b”的组合物中，以形成组合配方；和

d) 使来自步骤“a”和“c”的所有组合物在基于胺的催化剂存在下一起反应。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的方法，其中所述至少一种内酯是己内酯。

6. 如权利要求 5 所述的方法，其中所述己内酯存在的数量为 0.55 至 2.0%。

- 
7. 一种液体组合物，其包括：
- (a) 至少一种多元醇组分，
  - (b) 至少一种选自丁内酯、己内酯、戊内酯及它们的任意混合物的内酯组分，其中所述至少一种内酯组分在所述组合物中的存在量相对于总多元醇含量为 0.001-3.0%。
8. 如权利要求 7 所述的液体组合物，其中所述内酯组分包括己内酯。

## 聚氨酯泡沫的烧焦抑制组合物

### 发明领域

本发明涉及意外有效的在使用非常流行的叔胺催化剂的聚氨酯泡沫生产方法中使用的抗焦组合物。这种组合物要求存在标称和有效数量的有机环酯材料。这些材料的环系统似乎在接触热的期间(在固化加工期间)打开,并释放羧酸至固化形成。叔胺被羧酸淬灭,因而不表现出热去稳定作用。所得的泡沫表现出极少,可能没有过度加热的区域(即烧焦),因而基本上整体着色均匀。这些方法和所得的泡沫也考虑在本发明的范围内。

### 背景技术

聚氨酯产品,如泡沫、树脂等传统上由颜料、聚合着色剂和染料着色。一般地,这些着色在泡沫、树脂等形成期间现场完成。例如,已在块状泡沫生产过程中将聚合着色剂(即聚氧化亚烷基化着色剂),如在 Cross 等人的美国专利 4,284,279 中描述的聚合着色剂引入多元醇组合物。然后“着色”多元醇与异氰酸酯组合物在可能的催化剂存在下反应形成目标着色的泡沫。过去也将色素加到多元醇物流中以形成相同种类的着色泡沫产品,最显著的是固体、糊或粉末形式。这些泡沫产品要求存在至少一种催化剂以完成多元醇和异氰酸酯组分之间的目标反应。由于生产、使用和处理成本的原因而最流行的催化剂是基于叔胺的化合物。这些催化剂包括羟基封端的种类,如整个工业中使用的最流行的种类、DMEA(二甲基胆胺)、DABCO TL 催化剂(三亚乙基二胺和 2-[[2-(二甲基氨基)乙基]甲基氨基]乙醇的混合物)和 Texacat ZF10(N,N,N'-三甲基-N'-羟基乙基-双(氨基乙基)醚)。不幸的是这些催化剂表现出扩大所得泡沫内某些问题的能力,最明显的是烧焦变色和/或降解。烧焦在放热泡沫生产反应中经常发生,特别是当泡沫生产方法中的气流最小化的时候。显然,聚氨酯和/或着色剂和/或其它存在的添加剂内反应性羟

基导致这种催化剂容易地与自由异氰酸酯反应。具体地，CFC 型发泡剂(它在使用时在高温放热反应过程中放热)的避免导致这种反应性明显。事实上，现在在整个工业中使用的泡沫发泡剂在固化加工过程中没有有效地消散极高的温度。这些高温似乎使形成的芳香胺与自由基和在固化加工中产生的氢过氧化物反应而将该芳香胺氧化。这些化合物容易地与泡沫产品中的硬聚氨酯部分容易地反应形成醌型，因而导致发色体的形成。因此这些所得的发色体由于总是具有不同于目标泡沫产品的颜色而在最终的泡沫产品中产生变色。显然，这种高温变色和降解在泡沫形成(泡沫生产组合物的胶凝和发泡期间)发生后大约 30-60 分钟更容易发生。在这些放热氧化反应过程中，泡沫便由于高温而“焦化”，从而在所得的泡沫制品中产生非常不理想的脱色区域。这种烧焦还可能导致泡沫的“焦化”部分降解到受影响的区域表现出与未受影响的泡沫极为不同的物理性能的程度。在这种情况下，一般而言，烧焦部分将变得比正确形成的泡沫更脆弱(并更易于断裂或破碎)。

缓解这些具体问题的尝试包括在固化加工中加入较为昂贵的、潜在的对环境不利的和潜在有毒的抗氧化剂，如 2,6-二-叔丁基-4-甲基酚(BHT)、十八烷基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯(Irganox®1076, 购自 Ciba Geigy)和辛基-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯(Irganox® 1135)。这已证明勉强有效；但是同样由于需要昂贵和大量这样的抗氧化剂化合物，以及它们在泡沫内的大量残留(由于环境和安全的忧虑而可能是麻烦的)，因此必须尽可能避免这种方法。由于存在 15-30 分钟窗口机会控制高温接触，过去一些泡沫生产商实施强制空气冷却泡沫生产组合物来减少烧焦问题。但不幸的是，提供必需程度的重气流(尤其沿特定的方向)所涉及的成本是高得惊人的。使用两种方法所涉及的成本导致成本转嫁到泡沫购买者和最终使用者身上。性质上更为简单或更为廉价的替代方法在工业中尚未来临。结果这种方式的显著改进在聚氨酯泡沫生产工业中是非常重要的。而且目前在相关的现有技术中没有公开显著或有帮助的改进或进展。

## 发明目的

因此本发明的一个目的是提供一种较廉价和简单的在使用基于胺的催化剂的聚氨酯泡沫生产方法中提供抗焦作用的方法。另一个目的是提供一种容易加入的液体组合物引入聚氨酯泡沫生产过程中，从而有效地减少和/或消除与基于胺的催化剂有关的烧焦问题。本发明的另一个目的是在不需要加入适量的抗氧化剂或显著增加泡沫生产过程中的气流的情况下提供一种基本上不表现出烧焦变色的着色的聚氨酯泡沫产品。

## 发明概述

因此，本发明涉及一种聚氨酯泡沫制品的生产方法，所述方法包括步骤：a) 提供一种多元醇组合物；b) 提供一种异氰酸酯组合物；c) 将包含至多 3.0% 的有机环酯的组合物加到上述步骤“a”和“b”之一或两种组合物，以形成所得的配方；和 d) 使来自步骤“a”、“b”和“c”的所有组合物在基于胺的催化剂存在下一起反应。本发明还包括相同的方法，其中将至少一种着色剂(如颜料、聚合着色剂、染料、色料(dyestuff)等等)加到步骤“a”或“b”的任何组合物中。包括有机环酯和任选至少一种着色剂的来自这些步骤的这些具体的组合物也考虑在本发明的范围内。虽然在某些实施方案中优选着色剂，但白色泡沫也由于烧焦而表现出这些成问题的变色。令人惊奇的是，本发明使用特定比例的有机环酯也为非着色的泡沫产品在变色方面提供相同的改进。而且，由这些方法生产的聚氨酯泡沫制品也考虑在本发明的范围内。

一般地，通过多元醇和异氰酸酯的反应产物的催化聚合而生产聚氨酯泡沫。这种反应在聚氨酯工业中是已知的并已实施多年。本发明中使用的多元醇的可能数目和种类是丰富的。这种化合物定义为包含至少两个醇部分，优选至少三个醇部分。这些游离羰基与异氰酸酯良好地反应形成尿烷组分，然后将尿烷组分聚合形成目标聚氨酯。聚合反应步骤中存在的发泡剂提供必需的泡沫制造能力。因此优选的多元醇包含 3-6 个醇部分，包括 1-6 个碳原子/醇部分。最优选标准醚三醇，如购自 Lyondell 的 F3022 多元醇。

异氰酸酯和最优选的二异氰酸酯是这种聚氨酯泡沫的已知组分，它包括任何具有至少一个自由氰酸酯反应基团的化合物。优选这些化合物包含多于一个的这种自由氰酸酯反应基团，最优选包含两个的这种自由氰酸酯反应基团，但是还可以使用更大数量氰酸酯反应基团的化合物。这些优选的二异氰酸酯性质上也可以是脂肪族或芳香族的。最常用的异氰酸酯，即本发明最优选的种类是甲苯二异氰酸酯和亚甲基二异氰酸酯。一般地，多元醇与少量过量的异氰酸酯(比率为 1:1.04-1:1.2)反应以生产弹性泡沫产品；异氰酸酯较高的过量生产更为坚硬的泡沫。实际上，在胶凝和发泡催化剂和发泡剂存在下将两种分离的液体物流(一种为多元醇，另一种异氰酸酯)混合在一起以生产目标聚氨酯泡沫产品。

术语“基于叔胺的催化剂”意指包括在包含至少一种胺组分的聚氨酯生产中使用的任何聚合反应/发泡催化剂。如上述，在这些具体的泡沫生产方法中广泛地使用基于胺的催化剂，更具体为叔胺催化剂。具体地，两种催化剂，DABCO TL 系列和 DMEA 是用于此目的的优良的聚合反应催化剂；但是，它们似乎在异氰酸酯基团存在下极具反应性。如上述，由胺引发的氧化在接触高温时容易发生，因而形成不期望的烧焦泡沫部分。虽然任何胺表现这种反应性(氧化)问题，且因此考虑在本发明的范围之内，但已发现反应性较高的(羟基封端的)叔胺表现出对最终泡沫产品的变色和降解的最大威胁。完成目标尿烷聚合反应所需的基于胺的催化剂的数量极低，为整个泡沫制造组合物的 0.05% 至大约 1.00%；更具体地，这种范围为大约 0.07% 至大约 0.60%。即使可用的自由胺的数量非常低，但它们通过氧化着色剂、多元醇和其它添加剂而有害地影响最终泡沫产品的能力在聚合反应期间接触高温时是显著的。

令人惊奇的是，这种烧焦变色和降解通过非常简单地在泡沫制造过程中加入非常少量的有机环酯而基本上减少且可能消除。这种化合物在接触高泡沫生产温度时必须易于开环，从而在相同的过程中作为羧酸存在。在不拘泥于任何具体的科学理论的情况下认为，这种羧酸更容易与催化剂的自由反应性胺反应，从而终止泡沫生产组合物中其它组分的氧化，所有这些不影响聚合反应的速率。适用

于此目的的具体有机环酯包括但不限于内酯、环碳酸酯和基本上任何以下的环式化合物：这种化合物在接触大约 50°C 至大约 110°C，优选大约 56°C 至大约 95°C，优选大约 90°C 至大约 94°C 的热时表现出开环。然后该开环结构作为羧酸存在。还可以使用这种化合物的任意混合物。但是最重要的是，似乎必需在泡沫制造组合物中引入较少量的一种这样的化合物（或多种化合物）。因此，在多元醇物流中加入相对于总多元醇含量为 0.001%-3.0% 数量的这种化合物。优选此水平为大约 0.20-3.0%；更优选为大约 0.35 至大约 2.5%；最优选为大约 0.55 至大约 2.0%。优选的有机环酯包括己内酯、 $\gamma$ -戊内酯、 $\sigma$ -戊内酯、丁内酯、碳酸异丙烯酯和它们的混合物。最优选己内酯和丁内酯。

也可以在反应和/或聚合反应之前在不同的物流中加入着色剂。这些着色剂在工业中已知用于生产各种颜色和暗色调的着色的聚氨酯泡沫制品。因此，术语“着色剂”意指包含任何颜料、色素分散体、聚合着色剂、染料、色料(dyestuff)、它们的任意混合物等等，这些着色剂给目标聚氨酯泡沫制品提供理想的着色。一般地，多元醇物流中这些着色剂加入（在与异氰酸酯反应前）的数量范围为大约 0.001% 至大约 10%。较高的颜色装载可能不利地影响泡沫性能。用于本发明的适宜的颜料包括但不限于碳黑、灯黑、二氧化钛、酞菁染料等等。用于此目的的适宜的聚合着色剂公开在 Cross 等人的美国专利 4,284,279 中，它们同样不是限定的，而仅仅作为举例。适宜的染料和色料(dyestuff)包括偶氮、三苯基甲烷、次甲基、苯并噻唑、亚硝基等、发色团。

虽然优选着色泡沫，但注意到这种现象也在未着色的泡沫中起作用是很重要的，因为烧焦问题也在这些未着色的产品中的芳香胺氧化时发生。因此，着色剂在本发明不烧焦组合物和/或最终的泡沫制品中不是必需的。

其它添加剂或溶剂也可以在该泡沫制造组合物中存在。需要助发泡剂（用于补充上述的催化剂）提供必需的泡沫发泡能力。这些化合物包括二氯甲烷、丙酮、二氧化碳等等，且其存在数量为整个泡沫制造组合物的大约 1.0%-10%。还可以加入较少量（即大约 1 至

大约 7%；最优选大约 3 至 5%) 的水以提供满意的发泡同时不担心燃烧。可以加入硅氧烷以提供气泡形成稳定性，且它的存在数量为多元醇含量的大约 0.1 至 5%，优选大约 1 至大约 2%。

聚氨酯化学中环碳酸酯和环内酯的使用是已知的。美国专利 3, 883, 466 描述使用环式碳酸亚烃酯作为液体改性剂以调节在刚性、密实、快速定型的聚氨酯过程中羟基组分和聚异氰酸酯之间的反应放热。美国专利 4, 709, 002 和 4, 731, 427 描述在刚性 RIM 聚异氰酸酯和尿烷改性的聚异氰酸酯部分的生产过程中使用环式碳酸亚烃酯。这两篇参考资料没有指出为什么使用环式碳酸亚烃酯，但表明可以将碳酸酯加到异氰酸酯物流中以降低它的粘度。美国专利 5, 028, 635 和 5, 149, 458 报道两种聚脲环碳酸酯 RIM 系统具有改进的流动性能。欧洲专利 0, 350, 644 和美国专利 5, 442, 034 分别报道关于环碳酸酯在 RIM 弹性体和喷雾聚脲弹性中的类似应用。美国专利 4, 812, 523 描述高固体热固性涂料组合物，含有环碳酸酯作为降低粘度的反应稀释剂。环碳酸酯和环内酯还用作芳香聚酯多元醇和聚醚多元醇的粘度降低试剂 (EP 0, 276, 452)。但是没有讨论或清楚地建议加入这些少量的有机环酯以在聚氨酯泡沫制造过程中接触高温时将基于胺的催化剂淬火。

### 优选实施方案的描述

首先生产标准聚氨酯泡沫制品以研究任何烧焦变色和/或降解。这种泡沫通过以下组分的反应生产：

表 1

<u>组分</u>	<u>数量(多元醇含量的%)</u>
F3022 多元醇	100 份
水	5.3
DABCO 33 LV (催化剂)	0.31
DABCO T1 (催化剂)	0.48
L520 硅氧烷	1.5
二氯甲烷	5.4
82/20 甲苯二异氰酸酯	55

在反应容器中混合时，反应产生“健康”泡沫(表明满意的胶凝和起泡平衡)，然后使容器接触 180℃(在微波炉内产生以模仿工业生产水平上遇到的实际温度)，持续大约 10 分钟。随后将所得的泡沫胶块切成两半并进行经验分析。立即注意到清楚的变色在胶块中心并向各个方向延伸大约 4 英寸。而且，相同的区域表现出具有完全不同于正确着色泡沫部分的脆性泡沫加工特性。这种泡沫认为是不合格的因而需要处理。

以与上述相同的比例和种类的组分生产另外三种泡沫胶块。但是，额外加入以下物质生产这些另外的泡沫胶块：a) 大约 2.0% 己内酯，b) 大约 0.55% 丁内酯，和 c) 大约 2.0% 碳酸异丙烯酯。所得的胶块在变色(整个泡沫胶块中没有观察到明显的颜色差别)和泡沫降解(没有观察到任何泡沫部分的脆化)方面各自表现出明显的改进。因此，这些泡沫是可以接受的。

进行另一组处理以检验变色和降解的减少。使用以下组合物生产基本泡沫：

表 2

<u>组分</u>	<u>数量(多元醇含量的%)</u>
F3022 多元醇	100 份
水	4.53
DABCO TL (催化剂)	0.15
DABCO T10 (催化剂)	0.30
L520 硅氧烷	1.0
82/20 甲苯二异氰酸	43.6
REACTINT® Black X77	1.0

在反应容器中混合时，反应产生“健康”泡沫，然后使容器接触 180℃(在微波炉内产生以模仿工业生产水平上遇到的实际温度)持续大约 10 分钟。随后将所得的泡沫胶块切成两半并进行经验分析。立即注意到清楚的变色在胶块中心并向各个方向延伸大约 4 英寸。而且，相同的区域表现出具有完全不同于正确着色泡沫部分的

脆性泡沫加工特性。这种泡沫认为是不合格的因而需要处理。

以与上述相同的比例和种类的组分生产另外三种泡沫胶块。但是，额外加入以下物质生产这些另外的泡沫胶块：a) 大约 2.0% 己内酯，b) 大约 0.55% 丁内酯，和 c) 大约 2.0% 碳酸异丙烯酯。所得的胶块在变色(整个泡沫胶块中没有观察到明显的颜色差别)和泡沫降解(没有观察到任何泡沫部分的脆化)方面各自表现出明显的改进。因此，这些泡沫是可以接受的。

虽然联系某些优选的实施方案和实践描述并公开了本发明，但不意在将本发明限定到这些具体的实施方案，而是意在覆盖由所附的权利要求的范围及其等同范围定义的等同的结构和所有可选择的实施方案和修改方案。