



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103772634 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201310506715. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 24

C08G 18/32 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 18/34 (2006. 01)

61/717, 690 2012. 10. 24 US

C08G 18/67 (2006. 01)

13/951, 958 2013. 07. 26 US

C08G 18/18 (2006. 01)

C08J 9/14 (2006. 01)

(71) 申请人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 J·J·伯德纽克 J·L·文森特

安江匡生 T·J·米勒 R·J·科勒

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

用于提高具有含卤素发泡剂的聚氨酯体系稳定性的延迟作用催化剂

(57) 摘要

公开了用于绝缘聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫生产中的催化剂组合物。催化剂组合物对催化剂、含卤素的发泡剂和多元醇的混合物提供了提高的稳定性。这些催化剂组合物包括胺/酸盐, 具有<7.0的pH, 其可以结合叔胺催化剂和基于金属的或基于铵的三聚催化剂以及至少一种基于金属的凝胶催化剂和任选一种或多种(1)或(2)中所述的其他催化剂一起使用。这些改进的催化剂可以与任何卤代发泡剂一起使用, 并且使用氢氟烯烃和氢氟氯烯烃, 以提供实质性的稳定性益处。在示例性实施方式中, 该方法包括提供预混物, 其含有有机羧酸二元酸、三元酸或多元酸组分, 并且将含有异氰酸酯反应性基团的叔胺和/或四烷基胍接触预混物中的酸组分, 以形成四烷基胍盐或叔胺盐或其组合的混合物。

1. 一种多元醇预混物组合物,其包含至少一种卤代发泡剂、至少一种多元醇、水、至少一种包含选自二元酸、三元酸或多元酸的至少一种的有机羧酸组分,和选自含有异氰酸酯反应性基团的叔胺和四烷基胍的至少一种,其中所述叔胺和四烷基胍是与有机羧酸组分反应性的。

2. 权利要求1的多元醇预混物组合物,其中所述卤代发泡剂含有氢卤烯烃。

3. 权利要求1或2的多元醇预混物,其中所述氢卤烯烃发泡剂包含反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯。

4. 权利要求1至3任一项的预混物组合物,其中所述具有异氰酸酯反应性基团的胺包含选自N,N-双(3-二甲基氨基丙基)-N-异丙醇胺、N,N-二甲基氨基乙基-N'-甲基乙醇胺、N,N,N'-三甲基氨基丙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二甲基-N',N'-2-羟基(丙基)-1,3-丙二胺、二甲基氨基丙胺、(N,N-二甲基氨基乙氧基)乙醇、甲基-羟基-乙基-哌嗪、双(N,N-二甲基-3-氨基丙基)胺、N,N-二甲基氨基丙基胍、N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)胍、双(二甲基氨基)-2-丙醇、N-(3-氨基丙基)咪唑、N-(2-羟丙基)咪唑和N-(2-羟乙基)咪唑、2-[N-(二甲基氨基乙氧基乙基)-N-甲基氨基]乙醇、N,N-二甲基氨基乙基-N'-甲基-N'-乙醇、二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基-N'-3-氨基丙基-双(氨基乙基)醚及其组合中的至少一种。

5. 权利要求1至4的任一项的预混物组合物,其进一步包含选自如下的至少一种:至少一种溶剂、至少一种泡孔稳定剂、至少一种交联剂、至少一种扩链剂及其两种或更多种组合。

6. 权利要求5的预混物组合物,其中所述溶剂包含选自甘醇、水和多元醇中的至少一种。

7. 权利要求1至6的任一项的预混物组合物,其中所述四烷基胍包含四甲基胍。

8. 权利要求1至7的任一项的预混物组合物,其中所述有机酸包含选自琥珀酸、戊二酸、己二酸和其他二元或多元酸中的至少一种。

9. 权利要求1至7的任一项的预混物组合物,其中所述有机酸包含选自丙二酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘糠酸、酞酸、异酞酸、对苯二酸、聚丙烯酸和聚磺酸中的至少一种。

10. 一种催化剂组合物,其具有约10至约50%TMG、约10至约50%琥珀酸、和约0至约50%的水或甘醇稀释剂中的至少一种,其中所述组合物的pH<7。

11. 一种多元醇预混物组合物,其含有至少一种多元醇和接触产物,所述接触产物获自至少一种包含选自二元酸、三元酸或多元酸中至少一种的有机羧酸组分和选自含有异氰酸酯反应性基团的叔胺和四烷基胍中的至少一种,其中所述叔胺和四烷基胍是与有机羧酸组分反应性的。

12. 一种多元醇预混物组合物,其含有至少一种多元醇,和至少一种有机羧酸组分与选自含有异氰酸酯反应性基团的叔胺和四烷基胍中的至少一种的盐,其中所述叔胺和四烷基胍是与有机羧酸组分反应性的,所述有机羧酸组分含有选自二元酸、三元酸或多元酸中的至少一种。

13. 用于制备泡沫的方法,其包括将权利要求1至9、11和12的任一项的预混物组合物与至少一种异氰酸酯接触。

14. 通过权利要求 13 的方法获得的泡沫。

用于提高具有含卤素发泡剂的聚氨酯体系稳定性的延迟作用催化剂

[0001] 相关申请交叉参考

[0002] 本申请要求 2012 年 10 月 24 日提交的 U. S. 申请 No. 61/717690 的权益。所述申请 No. 61/717690 的公开内容通过引用并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 本发明的领域是用于生产用含卤素的发泡剂生产的绝缘聚氨酯泡沫的催化剂的组合物和应用。

[0005] 聚氨酯泡沫组合物通常通过将异氰酸酯和预混物反应来制备,所述预混物由异氰酸酯反应性组分(例如,多元醇)组成。预混物任选还含有其他组分,例如水、阻燃剂、发泡剂、泡沫稳定表面活性剂和催化剂,所述催化剂促进异氰酸酯与多元醇反应来制备尿烷,与水反应来制备 CO₂ 和脲,并且与过量异氰酸酯反应来制备异氰脲酸酯(三聚体)。预混物中的发泡剂通常是具有足够低的沸点以通过聚合反应过程中释放的热来蒸发的液体或气体。可用于生产绝缘聚氨酯泡沫的发泡剂的实例包括但不限于氢氟碳、氢氟烯烃、氢氟氯烯烃、氢氯氟碳、甲酸酯和烃。预混物中的组分以及异氰酸酯的正确选择和组合可以用于喷雾施用的、现场浇筑的聚氨酯泡沫的生产,并用于诸如冰箱、制冷器、热水加热器、隔热板、车库门、入口门和其他需要隔绝的各种应用的应用中。对于这些应用中的一些,在预混物与异氰酸酯反应产生聚氨酯泡沫之前,将其储存一天至长达一年。这在喷雾泡沫应用中是常见的,其中将预混物和异氰酸酯的鼓形圆桶运输至用于就地应用的现场点。因此,希望绝缘泡沫制剂的预混物在化学和物理上是稳定的。然而,用于促进聚氨酯反应的催化剂也可以参与或诱发的与预混物中存在的发泡剂的不需要的反应,该反应导致存储稳定性降低。这些不需要的反应在含有卤素的发泡剂中是普遍的,并且在含有不饱和烯属碳的卤代发泡剂中尤其是个问题。可用于生产聚氨酯泡沫的常用胺催化剂包括叔胺,例如

[0006] N, N, N', N'', N'''- 五甲基二乙撑三胺(从 Air Products 作为 Polycat[®] -5 可获得)或 1, 4- 二氮杂二环 [2. 2. 2] 辛烷(以溶液从 Air Products 作为 Dabco[®] 33LX 可获得),已知其加速尿烷反应,促进聚氨酯聚合物的形成。然而,还已知叔胺与含卤素的有机化合物反应,引起叔胺催化剂的失活,导致聚合过程动力学的净降低。当卤素原子连接烯属碳时,因为卤素取代的烯烃易于受到叔胺的亲核性攻击,叔胺和含卤素的有机化合物之间的反应更快速发生。这导致了叔胺催化剂的快速失活,使得预混物对与异氰酸酯反应的活性不够。叔胺通过与含卤素化合物的反应失活也可通过形成季胺盐或脱卤化氢作用(两条途径都导致叔胺失活)发生在含卤素的脂族化合物中。

[0007] U. S. 专利 No. 3, 280, 214 (其在此以其全部通过引用并入)描述了一种有机聚硅氧烷共聚物和用于制备该有机聚硅氧烷共聚物的方法。所述方法包括生产宽范围有机聚硅氧烷的特异性嵌段共聚物的单个步骤。具体地,该方法使用四甲基胍辛酸盐来固化嵌段共聚物,并且产生对铝具有良好粘附性的物质。四甲基胍辛酸盐是一种脂族盐,并且在用于固化弹性体聚氨酯聚合物时,具有温度依赖性的缺陷。

[0008] U. S. 专利 No. 3, 663, 258 (其在此以其全部通过引用并入)描述了在 pH 不高于 3

的惰性粘合剂的溶液中含有染料和四甲基胍三氯醋酸盐的涂层组合物。将四甲基胍三氯醋酸盐的酸性溶液溶解于最小量的水中,并且将该溶液加入染料和粘合剂在水混溶性有机溶剂中的溶液中。酸是非常强的有机单酸,并且具有相当多地减缓反应的缺陷。

[0009] U. S. 专利 No. 3, 391, 113 (其在此以其全部通过引用并入)描述了可热固化的树脂混合物,其包括具有多个 1, 2- 环氧基团的环氧树脂。将四烷基胍用于加速粉末形式的二氰胺- 环氧树脂混合物的固化,所述粉末通过将二氰胺和四烷基胍一起研磨来制备。该方法具有需要研磨固体,和所述组合物需要二氰胺来加速环氧树脂固化的缺陷。

[0010] U. S. 专利 No. 4, 025, 466 (其在此以其全部通过引用并入)描述了用于制备聚氨酯泡沫的方法。该方法包括在含有化学结构 =N-C=N- 的催化剂和金属羧酸盐的存在下,将多异氰酸酯和多元醇反应。将四甲基胍用作催化剂,用于与羧酸盐,例如甲酸钠和醋酸钾一起制备聚氨酯泡沫。该方法具有甲酸盐和 / 或醋酸盐明显减缓发泡过程的缺点,特别是在喷雾泡沫的应用中,引起混合物在应用过程中的流挂。

[0011] 本领域中需要不具有上述一种或多种缺陷的方法、聚氨酯组合物、聚氨酯产品、生产催化剂组合物的方法和催化剂。

[0012] 发明简述

[0013] 在示例性的实施方式中,一种方法包括提供包含至少一种有机二元羧酸、三元羧酸或多元羧酸组分的预混物,并且将含有异氰酸酯反应性基团的叔胺和四烷基胍中的至少一种与预混物中的有机羧酸组分接触,由此形成相应羧酸的盐,其中预混物含有发泡剂氢氟碳、氢氯碳、氢氯烯烃、氢氟烯烃、氢氟氯烯烃、氟烯烃、氯烯烃、氢氯氟碳中的至少一种。

[0014] 在另一个示例性实施方式中,聚氨酯组合物包含至少一种多元醇组分、催化剂组合物和至少一种异氰酸酯组分。催化剂组合物包含有机二元羧酸、三元羧酸或多元羧酸与含异氰酸酯反应性基团的叔胺和 / 或四烷基胍催化剂形成的至少一种盐。

[0015] 在另一个示例性实施方式中,聚氨酯产品包含通过有机二元羧酸、三元羧酸或多元羧酸与含异氰酸酯反应性基团的叔胺和 / 或四烷基胍催化剂形成的盐和异氰酸酯组分。

[0016] 在另一个示例性实施方式中,一种生产催化剂组合物的方法,其包括将有机二元羧酸、三元羧酸或多元羧酸组分与含异氰酸酯反应性基团的叔胺和 / 或四烷基胍催化剂接触,以形成相应的盐。

[0017] 在另一个示例性实施方式中,催化剂包含有机二元羧酸、三元羧酸或多元羧酸组分与含异氰酸酯反应性基团的叔胺和 / 或四烷基胍催化剂的至少一种盐。

[0018] 本发明的一个方面涉及多元醇预混物组合物,其包含至少一种卤代发泡剂、至少一种多元醇、水、至少一种包含选自二元酸、三元酸或多元酸的至少一种的有机羧酸组分和选自含异氰酸酯反应性基团的叔胺和四烷基胍的至少一种,其中所述叔胺和四烷基胍是与有机羧酸组分反应性的。

[0019] 本发明的一个方面涉及多元醇预混物组合物,其中卤代发泡剂含有氢卤烯烃(hydrohaloolefin)。

[0020] 本发明的一个方面涉及前述方面的任一个,其中氢卤烯烃发泡剂包含反-1- 氯-3, 3, 3- 三氟丙烯。

[0021] 本发明的一个方面涉及前述方面的任一个,其中具有异氰酸酯反应性基团的胺包含选自 N, N- 双(3- 二甲基氨基丙基)-N- 异丙醇胺、N, N- 二甲基氨基乙基-N'- 甲基乙醇

胺、N, N, N' - 三甲基氨基丙基乙醇胺、N, N- 二甲基乙醇胺、N, N- 二甲基 -N', N' -2- 羟基(丙基)-1, 3- 丙二胺、二甲基氨基丙胺、(N, N- 二甲基氨基乙氧基) 乙醇、甲基 - 羟基 - 乙基 - 哌嗪、双(N, N- 二甲基 -3- 氨基丙基) 胺、N, N- 二甲基氨基丙基脒、N, N' - 双(3- 二甲基氨基丙基) 脒、双(二甲基氨基)-2- 丙醇、N-(3- 氨基丙基) 咪唑、N-(2- 羟丙基) 咪唑和 N-(2- 羟乙基) 咪唑、2-[N-(二甲基氨基乙氧基乙基)-N- 甲基氨基] 乙醇、N, N- 二甲基氨基乙基 -N' - 甲基 -N' - 乙醇、二甲基氨基乙氧基乙醇、N, N, N' - 三甲基 -N' -3- 氨基丙基 - 双(氨基乙基) 醚, 或其组合中的至少一种。

[0022] 本发明的一个方面涉及前述方面的任一个, 其进一步包含至少一种溶剂。

[0023] 本发明的再一个方面涉及前述方面的任一个, 其中溶剂包含选自甘醇、水和多元醇中的至少一种。

[0024] 在本发明的一个方面中, 涉及前述方面的任一个, 其中四烷基脒包含四甲基脒。

[0025] 本发明的一个方面涉及前述方面的任一个, 其中有机酸包含选自琥珀酸、戊二酸、己二酸和其他二元 - 或多元酸中的至少一种。

[0026] 本发明的另一个方面涉及前述方面的任一个, 其中有机酸包含选自丙二酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘糠酸、酞酸、异酞酸、对苯二酸、聚丙烯酸和聚磺酸中的至少一种。

[0027] 本发明的另一个方面涉及前述方面的任一个, 进一步包含至少一种泡孔稳定剂。

[0028] 本发明的另一个方面涉及前述方面的任一个, 进一步包含至少一种交联剂。

[0029] 本发明的另一个方面涉及前述方面的任一个, 进一步包含至少一种扩链剂。

[0030] 本发明的再一个方面涉及前述方面的任一个, 包含约 10 至约 50%TMG, 约 10 至约 50% 琥珀酸和约 0 至约 50% 水或甘醇稀释剂中的至少一种的催化剂组合物, 其中组合物的 pH<7。

[0031] 本发明的一个方面涉及前述方面的任一个和多元醇预混物组合物, 其包含至少一种多元醇和接触产物, 所述接触产物获自至少一种包含选自二元酸、三元酸或多元酸中的至少一种的有机羧酸组分和选自含异氰酸酯反应性基团的叔胺和四烷基脒中的至少一种, 其中所述叔胺和四烷基脒是与有机羧酸组分反应性的。

[0032] 本发明的另一个方面涉及前述方面的任一个和多元醇预混物组合物, 其包含至少一种多元醇, 以及至少一种包含选自二元酸、三元酸或多元酸中的至少一种的有机羧酸组分与选自含异氰酸酯反应性基团的叔胺和四烷基脒中的至少一种的盐, 其中所述叔胺和四烷基脒是与有机羧酸组分反应性的。

[0033] 本发明的一个方面涉及用于制备泡沫的方法, 包括将前述方面任一个的预混组合物与至少一种异氰酸酯接触。

[0034] 本发明的再一个方面涉及通过前述的方法或前述方面的任一个获得的泡沫。

[0035] 从下面优选方面或实施方式的更详细描述, 连同通过举例说明本发明原理的随附实施例, 本发明的其他特征和优点将是明显的。

[0036] 发明详述

[0037] 提供了一种示例性方法、聚氨酯组合物、聚氨酯产品、用于制备聚氨酯泡沫的方法、生产催化剂组合物的方法和催化剂。本公开的实施方式通过最小化含卤素发泡剂的分解来提高预混物的稳定性, 降低由这种分解过程引起的催化剂失活同时提供足够的催化剂

活性,从而提供实际使用可接受的泡沫上升速度以及具有最佳物理特性的最终产品。“稳定性”意思是含有可发泡组合物除了异氰酸酯外的所有组分的预混物,在设定为 50℃ 的烘箱中热老化数天和数周后,在老化后对产生泡沫将是足够活性的。在老化过程中,氢氟烯烃(HFO)发泡剂的分解可能发生,由此引起预混物失去其活性。可以使用标准 FOMAT 设备并测量泡沫上升速率曲线来测量这种失活,所述泡沫上升速率曲线由聚合工艺过程中记录的高度相对于时间以及泡沫上升速度相对于时间组成。测量失活的一种合适方式是通过监控老化工艺过程中不同时间阶段下达到最大泡沫上升速度($V_{\text{最大}}$)的以秒计的时间变化。然后通过记录变化 $\Delta V_{\text{最大}} = V_{\text{最大}} - V_{\text{最大-最终}} - V_{\text{最大-最初}}$ 可以测量催化剂性能的提高。因此,当比较催化剂组合物时,需要较小的 $\Delta V_{\text{最大}}$ 变化,因为这样较小的变化与老化工艺过程中较低的活性损失相关。较小的 $\Delta V_{\text{最大}}$ 变化意味着例如合适的喷雾泡沫制剂在老化后仍可以产生泡沫,而不需要将额外的新鲜催化剂加入预混物中来防止应用过程中反应混合物的流挂。

[0038] 本发明的催化剂可以用于生产任何刚性隔绝泡沫,并且特别用于喷雾施用的泡沫、电器绝缘、隔绝建筑板和含闭孔刚性聚氨酯泡沫的各种其他隔绝产品。本发明包括具有约 70 至约 500,约 90 至约 270 和通常约 100 至约 150 的异氰酸酯指数的泡沫。本发明中所述的催化剂可以与任何含卤发泡剂结合使用,以提高的体系稳定性,但它们特别可用于提高含氢卤烯烃发泡剂的体系的稳定性,所述氢卤烯烃发泡剂例如是 HFCO-1234ze (反-1,3,3,3-四氟丙-1-烯)和 HFCO-1233zd (1-丙烯,1-氯-3,3,3-三氟)以及其他 HFO 中的至少一种。

[0039] 在一个实施方式中,本发明包括生产组合物的方法,所述组合物包含至少一种有机二元、三元或多元羧酸(例如,丙二酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘糠酸、酞酸、异酞酸、对苯二酸、聚丙烯酸、聚磺酸等)的盐。在一个实施方式中,本发明提供了生产组合物的方法,所述组合物包含将含异氰酸酯反应性基团的叔胺和四烷基胍催化剂中的至少一种与至少一种有机二元、三元或多元羧酸组分(例如,丙二酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘糠酸、酞酸、异酞酸、对苯二酸、聚丙烯酸、聚磺酸等,或其组合)结合的接触产物。如果羧酸盐是固体或半固体产物或不含溶剂的多元醇组分(例如,如果将有机酸羧酸组分用于形成液体产品),有机羧酸可以包含溶剂或稀释剂。在一个实施方式中,如果有机羧酸组分是芳族羧酸,那么苯基可以是取代的苯基。羧酸比四烷基胍和叔胺的当量比范围为约 0.2 至约 2.0、约 0.3 至约 2.0、约 0.4 至约 2.0、约 0.5 至约 1.5,并且在一些情况中,约 0.7 至约 1.0。可以通过使用任何合适的条件来形成盐,例如将酸溶解于合适的溶剂中,例如水、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、MP-二醇及其混合物,接着加入四烷基胍或叔胺或它们的混合物,并且可以在大气温度和压力下或在较高温度和压力(如果需要)下在任何具有机械搅拌机的合适设备、例如玻璃或不锈钢反应器中进行。

[0040] 本发明的接触产物可以具有低于 7.0、约 2.0 至约 7.0、约 3.0 至约 7.0、并且通常为约 4.0 至约 7.0 的 pH。除了别的组分,接触产物可以包含盐、盐和可以影响 pH 的残余成盐物质。

[0041] 在一个实施方式中,预混物包含多元醇组分、至少一种表面活性剂组分、至少一种发泡剂组分和至少一种交联剂组分。多元醇组分包含一种或多种标准多元醇、一种或多种天然油多元醇、一种或多种聚酯多元醇、一种或多种曼尼希(Mannich)多元醇或其组合。可

以通过以下物质的缩合反应来获得曼尼希碱：1) 羰基化合物，2) 伯胺或仲胺和 3) 具有可烯醇化的酸性氢的有机化合物，例如酚类、酮类，但最常用的是苯酚和取代的苯酚。曼尼希碱可以用作用于与环氧乙烷和环氧丙烷的烷氧基化反应的引发剂，获得含胺的聚醚多元醇，称为曼尼希多元醇。表面活性剂的量可以为约 0.10pphp 至约 10pphp、约 0.20pphp 至约 8.0pphp、并且在一些情况中，约 0.5pphp 至约 3.0pphp。发泡剂组分可以为约 1pphp 至约 30pphp、约 5pphp 至约 20pphp、并且在一些情况中，约 8pphp 至约 15pphp。交联剂组分可以为约 0.20pphp 至约 10pphp、约 0.5pphp 至约 5pphp、并且在一些情况中，约 0.5pphp 至约 3.0pphp。可以通过使用任何合适的条件来形成预混物，例如在装备有机械搅拌器的反应容器中混合所有组分、或在鼓中简单混合所有预混物组分并且在密封前在鼓中机械搅拌所述组分。

[0042] 在一个实施方式中，单独使用标准多元醇，包括聚醚多元醇。在一个实施方式中，以约 0pphp 至约 100pphp、约 0pphp 至约 80pphp、在一些情况中约 20pphp 至约 60pphp 的范围来使用标准多元醇。在一个实施方式中，天然油多元醇的量以高于约 0 至约 40pphp、高于约 0 至约 20pphp、并且在一些情况中高于约 0pphp 至约 10pphp。在一个实施方式中，单独使用标准多元醇，并且其是聚酯多元醇。在一个实施方式中，以约 0pphp 至 100pphp、约 10pphp 至约 80pphp 和在一些情况中约 20pphp 至约 60pphp 的量来使用聚酯多元醇。在一个实施方式中，曼尼希多元醇结合其他多元醇来使用，并且范围为 0pphp 至 80pphp、约 0pphp 至约 50pphp、和在一些情况中约 0pphp 至约 20pphp。

[0043] 在一个实施方式中，预混物进一步包含水、泡孔稳定剂、扩链剂、颜料、填料、阻燃剂、辅助尿烷胶凝催化剂、辅助尿烷发泡催化剂、过渡金属催化剂或其组合中的至少一种。如以下进一步中所述的，在一些实施方式中，预混物还包括通过任何合适的程序(包括以前描述的那些)和 / 或在方法的任何合适的部分工艺组合的更多组分。

[0044] 合适的泡孔稳定剂包括，但不限于，硅氧烷表面活性剂、阴离子表面活性剂，或其组合。在一个实施方式中，泡孔稳定剂是硅氧烷表面活性剂，例如聚烷基硅氧烷、聚烷氧烷多元醇修饰的二甲基聚硅氧烷、烷撑二醇修饰的二甲基聚硅氧烷，或其组合。在一个实施方式中，泡孔稳定剂是阴离子表面活性剂，例如脂肪酸的盐、硫酸酯的盐、磷酸酯的盐、磺酸的盐，或其组合。在一个实施方式中，预混物包括合适的预定量的泡孔稳定剂。合适的阳离子表面活性剂包括，但不限于，季铵盐(pH 依赖性的或永久带电的)，例如十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基氯化吡啶鎓、聚乙氧基化牛脂胺、苯扎氯铵、苜索氯铵等。合适的两性离子或两性表面活性剂包括但不限于磺基甜菜碱(sultaine)、氨基酸、亚氨基酸、甜菜碱和磷酸酯。合适的非离子表面活性剂包括但不限于脂肪醇、聚氧乙烯甘醇烷基醚、聚氧丙烯甘醇烷基醚、糖苷(例如，癸基、月桂基和辛基糖苷)、聚氧乙烯甘醇烷基酚醚、甘醇烷基酯等。合适的预定量包括，但不限于，约 0.1pphp 至约 20pphp，0.1pphp 至约 10pphp，0.1pphp 至约 5pphp，或其任何合适的组合或子组合。

[0045] 合适的交联剂(形成部分或全部交联)包括，但不限于，含有至少两个异氰酸酯反应性部分例如羟基、伯氨基、仲氨基、其他与异氰酸酯基团反应的含活性氢的基团，或其组合的低分子量化合物。在一个实施方式中，交联剂是多元醇(例如，三元醇，如甘油或三羟甲基丙烷)、多胺，或其组合。在交联剂是多胺的一个实施方式中，交联剂是二乙基甲苯二胺、氯二氨基苯、二乙醇胺、二异丙醇胺、三乙醇胺、三丙醇胺、1,6-己烷二胺，或其组合。在交联

剂是二胺的一个实施方式中,交联剂包括十二个或更少的碳原子、七个碳原子,或少于七个碳原子。交联剂的量可以为约 0.20pphp 至约 10pphp、约 0.5pphp 至约 5pphp、并且在一些情况中约 0.5pphp 至约 3.0pphp。

[0046] 合适的扩链剂包括,但不限于,具有羟基或氨基官能团的化合物,例如甘醇类、胺、二醇、水,或其组合。在一个实施方式中,扩链剂是乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、乙氧基化氢醌、1,4-环己二醇、N-甲基乙醇胺、N-甲基异丙醇胺、4-氨基环己醇、1,2-二氨基乙烷、2,4-甲苯二胺,或其组合。扩链剂的含量为约 0.20pphp 至约 10pphp、约 0.5pphp 至约 5pphp、并且在一些情况中约 0.5pphp 至约 3.0pphp。

[0047] 合适的颜料包括,但不限于,有机颜料、无机颜料,或其组合。颜料可以着色(例如,以匹配色级)、遮掩(例如,用于遮掩发黄),或其组合。在颜料为有机颜料的实施方式中,颜料是偶氮/二偶氮染料、酞菁染料、二噁嗪、碳黑,或其组合。在颜料为无机颜料的实施方式中,颜料是二氧化钛、氧化铁、氧化铬,或其组合。颜料的量为约 0pphp 至约 10pphp、约 0pphp 至约 5pphp、且在一些情况中约 0.1pphp 至约 3.0pphp。

[0048] 合适的填充剂提高聚氨酯泡沫的密度和负荷性质。在一个实施方式中,填充剂是硫酸钡、碳酸钙,或其组合。填充剂的量可以为约 0pphp 至约 20pphp、约 0pphp 至约 10pphp、并且在一些情况中约 1.0pphp 至约 5.0pphp。

[0049] 合适的阻燃剂降低聚氨酯泡沫的可燃性。在一个实施方式中,阻燃剂是氯化磷酸酯、氯化石蜡、三聚氰胺粉末,或其组合。在一个实施方式中,预混物包括任何合适量的阻燃剂。合适量包括,但不限于,约 0pphp 至约 30pphp、约 0pphp 至约 20pphp、约 0pphp 至约 10pphp、约 1pphp 至约 20pphp、约 1pphp 至约 10pphp、约 1pphp 至约 5pphp、或其任何合适的组合或子组合。

[0050] 制备本发明催化剂的方法包括将具有异氰酸酯反应性基团的叔胺和/或四烷基胍与预混物中的有机二元羧酸、三元羧酸或多元羧酸组分接触,由此形成有机二元羧酸、三元羧酸或多元羧酸的相应盐。通过任何合适的程序将具有异氰酸酯反应性基团的叔胺和/或四烷基胍接触预混物中的有机二元羧酸、三元羧酸或多元羧酸组分。可以通过在用盐制得的泡沫的速度或上升曲线中观察到相对于未盐化的叔胺和/或四烷基胍的延迟来证实盐的存在。还可以通过使用常规光谱技术,例如 NMR 和 IR,来证实盐的存在。

[0051] 在一个实施方式中,用预定的混合器(例如,机械混合器),在预定的叶片旋转速度(例如,约 5000 转/分钟)下,在预定的温度范围内(例如,约 21℃至约 25℃),或其组合下,将具有异氰酸酯反应性基团的叔胺和/或四烷基胍和有机二元羧酸、三元羧酸和多元羧酸组分混合预定的比例和持续时间(例如,约 10 分钟)。混合形成了中间混合物,其包括能够作为催化剂组合物的有机二元羧酸、三元羧酸或多元羧酸的具有异氰酸酯反应性基团的叔胺和/或四甲基胍盐。

[0052] 在一个实施方式中,所产生的组合物是聚氨酯组合物。在这个实施方式中,该方法涉及将预混物与异氰酸酯反应来形成聚氨酯组合物,所述预混物具有有机二元羧酸、三元羧酸或多元羧酸的具有异氰酸酯反应性基团的叔胺和/或四甲基胍盐。聚氨酯组合物的形成包括将异氰酸酯组分与预混物合并。在预定的叶片旋转速度下(例如,约 6,000 转/分钟),合并进行预定的持续时间(例如,约 6 秒钟)或其组合。或者,聚氨酯组合物的形成包括

利用喷雾泡沫设备来合并异氰酸酯组分和预混物,其包括在高压下将所有组分在喷雾机的混合头中接触。

[0053] 在一个实施方式中,将异氰酸酯组分与预混物组合物以化学计算比或约化学计算比来合并。在一个实施方式中,化学计算比基于 NCO 指数。NCO 指数是异氰酸酯当量数除以活性氢的总当量数,乘以 100 (例如,基于 $[\text{NCO}/(\text{OH}+\text{NH})]*100$ 的 NCO 指数)。聚氨酯组合物包括在预定范围内的 NCO 指数。在一个实施方式中,预定范围为约 20 至约 500。在一个实施方式中,在将聚氨酯组合物用于产生喷雾泡沫应用的情况下,范围为约 20 至约 500。对于其他应用,NCO 指数可以为约 50 至约 300、约 80 至约 250、和约 90 至约 150。在一个实施方式中,聚氨酯组合物与三聚催化剂一起使用,以产生用于泡沫层压材料中的聚异氰酸酯泡沫,并且包括适于使用的范围。

[0054] 异氰酸酯组分包括任何合适的有机异氰酸酯化合物。合适的有机异氰酸酯化合物包括,但不限于,1,6- 亚己基二异氰酸酯(HDI)、亚苯基二异氰酸酯(PDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、异氟尔酮二-异氰酸酯(IPDI)、或其组合中的至少一种。在一个实施方式中,异氰酸酯组分包括 2,4-TDI、2,6-TDI,或其组合。

[0055] 在一个实施方式中,异氰酸酯组分包括,按重量计,约 80% 2,4-TDI 和约 20% 或剩余的 2,6-TDI。在一个实施方式中,异氰酸酯组分包括粗 MDI,例如,约 60% 的 4,4'-MDI 和 / 或化学计算量连同其他异构和类似的高级多异氰酸酯的混合物。U. S. 专利 No. 4,394,491 中显示和描述了其他合适的异氰酸酯,其在此以其全部通过引用并入。

[0056] 在一个实施方式中,预混物包括,按重量计,至少约 20% 的多元醇,约 0.5% 至约 10% 的表面活性剂,约 1% 至约 30% 发泡剂组分,约 0.5% 至约 4% 交联组分,约 0.25% 至约 15% 催化剂组合物,基于 NCO 指数为约 20 至约 500 的量的异氰酸酯组分。在进一步的实施方式中,多元醇组分包括聚醚多元醇、天然油多元醇和 / 或聚酯多元醇。在一个实施方式中,聚醚多元醇具有约 500 至约 20,000 的平均分子量和 / 或约 400 至约 10 的羟基数,更优选 2000 至 5000 的平均分子量和 / 或约 50 至约 20 的羟基数。

[0057] 在一个实施方式中,预混物包括约 100pphp 的多元醇组分(例如,约 70pphp 为聚醚多元醇和 / 或约 30pphp 为曼尼希多元醇),约 2.0pphp 的表面活性剂组分,约 1.5pphp 的水,和具有约 180 的 NCO 指数的异氰酸酯组分。预混物还包括本发明的催化剂组合物。在进一步的实施方式中,预混物包括约 30pphp 的阻燃剂(例如,三-(2-氯丙基)磷酸酯),20pphp 的发泡剂,1.0pphp 金属催化剂和 0.10pphp 至 10pphp 三聚催化剂。

[0058] 预混物中的基础多元醇与异氰酸酯反应,产生聚氨酯泡沫组合物。在一个实施方式中,基础多元醇是聚醚多元醇。W003/016373A1、W001/58976A1、W004/060956A1、W003/016372A1 和 W003/055930A1 中显示和描述了合适的聚醚多元醇,其每一篇在此以其全部通过引用并入。在一个实施方式中,聚醚多元醇是聚(环氧烷)聚合物,例如,聚(环氧乙烷)、聚(环氧丙烷)和 / 或具有源自多羟基化合物(例如,二醇和三醇)的端羟基的共聚物。在一个实施方式中,所用的二醇和三醇是乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、季戊四醇、丙三醇、双甘油、三羟甲基丙烷、其他合适的低分子量多元醇,或其组合。在一个实施方式中,聚醚多元醇是或包括多羟封端的缩醛树脂、羟基封端的胺、羟基封端的聚胺,或其组合。在一个实施方式中,基础多元醇是或包括基于聚碳酸亚烷基酯的多元醇、基于磷酸酯的多元醇、或其组合。

[0059] 在一个实施方式中,基础多元醇包含单一的高分子量聚醚多元醇。在另一个实施方式中,基础多元醇包含高分子量聚醚多元醇的混合物,所述高分子量聚醚多元醇各自具有不同的分子量或不同的化学组成。在这个实施方式中,基础多元醇包含双官能和三官能物质,例如,但不限于,聚乙二醇、聚丙二醇、基于甘油的聚醚三醇、基于三羟甲基丙烷的聚醚三醇、其他相似化合物或混合物,或其组合。

[0060] 在一个实施方式中,通过在起始多元醇的存在下,将二胺与二异氰酸酯反应,来形成聚脲修饰的多元醇。在这个实施方式中,聚脲修饰的多元醇包括聚脲分散体。在一个实施方式中,聚脲修饰的多元醇是或包括聚异氰酸酯加聚(PIPA)多元醇,例如,从异氰酸酯和烷醇胺在起始多元醇中的反应原位形成。

[0061] 在一个实施方式中,基础多元醇是或包括天然油多元醇。一般地,天然油多元醇是廉价的并且来自可再生资源,由此提供环境益处。天然油多元醇包括具有 12 至 24 个碳链长度的饱和和 / 或不饱和酸的甘油三酯。饱和酸是月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生四酸、二十四烷酸,或其组合。不饱和酸是单不饱和的(例如,棕榈油酸、油酸,或其组合)和 / 或多不饱和的(例如,亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸,或其组合)。一种天然油多元醇是蓖麻油,天然的蓖麻油酸甘油三酯,其通常用于制备聚氨酯泡沫,即使其具有特定的局限性,例如低羟基含量。其他天然油需要化学修饰来引入足够的羟基含量,以使其可用于生产聚氨酯聚合物。当尝试将天然油或脂肪修饰成有用的多元醇时,存在两个可以考虑的化学反应位点:1) 不饱和位点(双键);和 2) 酯官能团。可以通过环氧化作用,接着开环,或加氢甲酰化(hydroformylation),接着氢化,将油或脂肪中存在的不饱和位点羟基化。或者,也可以利用酯交换在天然油和脂肪中引入 OH 基团。使用环氧化途径制备天然多元醇的化学方法涉及需要环氧化的天然油的反应混合物、开环酸催化剂和开环剂。环氧化天然油包括环氧化的基于植物的油(环氧化植物油)和环氧化动物脂肪。环氧化天然油可以是完全或部分环氧化的,并且这些油包括大豆油、玉米油、向日葵油、橄榄油、芥花油(canola oil)、芝麻油、棕榈油、菜籽油、桐油、棉籽油、红花油、花生油、亚麻籽油及其组合。动物脂肪包括鱼、牛脂和猪油。这些天然油是具有 C12 至 C24 的各种链长的脂肪酸(其可以是饱和或不饱和的)的甘油三酯。这些酸可以是:1) 饱和的:月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生四酸、二十四烷酸;2) 单不饱和的:棕榈油酸、油酸,3) 多不饱和的:亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸。当将过氧酸在合适的反应条件下反应时,可以制备部分或完全环氧化天然油。油环氧化中所用的过氧酸实例已经描述于 W02006/116465 中;在此通过引用并入。可以使用醇、水和具有一个或多个亲核基团的其他化合物开环环氧化油。根据反应条件,还可以发生环氧化油的低聚。开环产生了可以用于制造聚氨酯产品的天然油多元醇。在加氢甲酰化 / 氢化工艺中,在合适的催化剂(通常是钴或铑)存在下,在装有氢 / 一氧化碳混合物的反应器中,将油加氢甲酰化,以形成醛,其在钴或镍催化剂的存在下氢化,以形成多元醇。或者,可以使用碱金属或碱土金属碱或盐作为酯交换催化剂,通过与合适的含多羟基物质酯交换,产生来自天然油和脂肪的多元醇。任何天然油或可选的任何部分氢化的油可以用于酯交换过程中。油的实例包括但不限于大豆油、玉米油、棉籽油、花生油、蓖麻油、向日葵油、芥花油、菜籽油、红花油、鱼油、海豹油、棕榈油、桐油、橄榄油或任何混合物。任何多官能羟基化合物也可以使用,例如乳糖、麦芽糖、棉籽糖、蔗糖、山梨糖醇、木糖醇、赤藓糖醇、甘露糖醇,或任何组合。

[0062] 在一个实施方式中,用作基础多元醇或用于基础多元醇中的天然油多元醇是蓖麻

油。蓖麻油是天然的具有低羟基含量的蓖麻油酸甘油三酯。

[0063] 在一个实施方式中,将天然油或脂肪进行修饰,以形成天然油多元醇。在这个实施方式中,将环氧化的天然油与开环酸催化剂和开环剂反应。环氧化天然油是基于植物的油,如环氧化植物油,和/或环氧化动物脂肪。基于植物的油的合适环氧化天然油包括,但不限于,大豆油、玉米油、向日葵油、橄榄油、芥花油、芝麻油、棕榈油、菜籽油、桐油、棉籽油、红花油、花生油、亚麻籽油,或其组合。其为环氧化动物脂肪的合适环氧化天然油是鱼脂肪、牛脂、猪油,或其组合。其他合适的环氧化天然油显示和描述于 W006/116456A1 中,其以其全部通过引用并入。

[0064] 在一个实施方式中,通过在不饱和位点处和/或在酯官能团处的化学反应增加羟基含量来修饰天然油或脂肪。例如,在一个实施方式中,通过环氧化/开环和/或加氢甲酰化/氢化,将不饱和位点羟基化。在一个实施方式中,环氧化天然油的开环是使用醇、水和具有一个或多个亲核基团的其他化合物。在进一步的实施方式中,环氧化天然油还是低聚的。在一个实施方式中,环氧化天然油的加氢甲酰化/氢化是在装有氢/一氧化碳混合物的反应器(未显示)中,在合适的催化剂(例如,钴、铑,或其组合)存在下,以形成醛,其在钴催化剂或镍催化剂的存在下,氢化形成多元醇。

[0065] 在一个实施方式中,通过酯交换来修饰合适反应物中的酯官能团,以引入羟基。在这个实施方式中,合适的含多羟基的物质和酯交换催化剂(例如,碱金属或碱土金属碱或盐)产生天然油或脂肪的多元醇。酯交换包括任何合适的天然油或部分氢化油。合适的天然油包括,但不限于,大豆油、玉米油、棉籽油、花生油、蓖麻油、向日葵油、芥花油、菜籽油、红花油、鱼油、海豹油、棕榈油、桐油、橄榄油,或其组合。合适的多官能羟基化合物包括,但不限于,乳糖、麦芽糖、棉籽糖、蔗糖、山梨糖醇、木糖醇、赤藓糖醇、甘露糖醇,或其组合。

[0066] 在一个实施方式中,多元醇组分包括通常用于制备刚性 PIR/PUR(聚异氰脲酸酯和/或聚氨酯)泡沫的多元醇。这样的多元醇包括,但不限于,聚烷撑醚和聚酯多元醇。在一个实施方式中,聚烷撑醚包括聚(环氧烷)聚合物,例如,聚(环氧乙烷)聚合物和聚(环氧丙烷)聚合物,以及具有源自多羟基化合物的端羟基的共聚物,所述多羟基化合物包括二醇和三醇,例如,其中,乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、二丙二醇、季戊四醇、丙三醇、双甘油、三羟甲基丙烷、环己二醇,糖,例如蔗糖等低分子量多元醇,或其组合。在另一个实施方式中,多元醇组分包括胺聚醚多元醇,其可以在胺,例如乙二胺、二亚乙基三胺、甲苯二胺、二苯基甲烷二胺、三乙醇胺等与环氧乙烷或环氧丙烷反应时制备。在涉及喷雾泡沫制剂的一个实施方式中,多元醇组分包括聚醚多元醇,由此提高聚氨酯组合物的反应性。在一个实施方式中,通过在含羟基的胺(例如二乙醇胺、乙醇胺等)的存在下,苯酚与甲醛的缩合来制备聚醚多元醇。

[0067] 在一个实施方式中,多元醇组分包括单个高分子量聚醚多元醇。另外地或可选地,在一个实施方式中,多元醇组分中包括高分子量聚醚多元醇的混合物,例如不同多官能材料和/或不同分子量或不同化学组成的混合物。

[0068] 在一个实施方式中,多元醇组分包括在二羧酸与过量的二醇(例如,己二酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐与乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇或丁二醇)反应时或在内酯与过量二醇(例如,己内酯与丙二醇)反应时产生的聚酯多元醇。

[0069] 多元醇(包括其混合物)的总量可以为预混物的约 10% 至约 80%,约 20% 至约 60%

和约 30% 至约 50%wt。

[0070] 在一个实施方式中,聚氨酯组合物包括当预混物老化或热老化时,提高的泡沫动力学(例如,通过使预混物静置一段时间并且定期监控活性,以测定活性损失,例如,通过测量达到最大泡沫速度($V_{\max}$)的以秒计的时间增加,或通过将预混物放入 50℃ 的加热和调节的烘箱中热老化一段时间并且以相同方式定期测量反应性损失。这样的特性包括,但不限于,预混物在 50℃ 的烘箱中老化时,最大泡沫上升速度的最小时间变化(例如,没有老化时,最大泡沫上升速度的时间为 2.7 秒,一周老化后达到 3.1 秒,2 周老化后达到 3.3 秒,如实施例 8 中所示),预混物在 50℃ 的烘箱中老化时,乳白时间的最小变化(例如,乳白时间从没有老化的 1.1 秒变化至老化一周后的 1.3 秒和变化至老化两周后的 1.5 秒,如实施例 8 中所示),预混物在 50℃ 老化时胶凝时间的最小变化至无变化(例如,无老化的 4 秒的胶凝时间至老化一周后的 5 秒胶凝时间至老化 2 周后的 4 秒胶凝时间,如实施例 8 中所示)。

[0071] 在一个实施方式中,聚氨酯组合物包括当预混物老化或热老化时提高泡沫动力学。这样的特性包括,但不限于,预混物在 50℃ 的烘箱中老化时,最大泡沫上升速度的最小时间变化(例如,没有老化时,最大泡沫上升速度的时间为 4.1 秒,至老化一周后 4.4 秒,至老化 2 周后 4.8 秒,如实施例 9 中所示),预混物在 50℃ 的烘箱中老化时,乳白时间的最小变化(例如,乳白时间从没有老化的 2.0 秒至老化一周后的 1.9 秒至老化两周后的 2.1 秒,如实施例 9 中所示),预混物在 50℃ 老化时胶凝时间的最小变化至无变化(例如,无老化的 7 秒的胶凝时间至老化一周后的 9 秒胶凝时间至老化 2 周后的 13 秒胶凝时间,如实施例 9 中所示)。

[0072] 在一个实施方式中,催化剂组合物包含有机二元羧酸、三元羧酸和多元羧酸的四烷基胍盐,所述酸例如丙二酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘糠酸、酞酸、异酞酸、对苯二酸、聚丙烯酸、聚磺酸等,或其组合。

[0073] 在一个实施方式中,催化剂组合物包含有机二元羧酸、三元羧酸和多元羧酸的叔胺盐,所述酸例如丙二酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘糠酸、酞酸、异酞酸、对苯二酸、聚丙烯酸等,或其组合。

[0074] 在另一个实施方式中,催化剂组合物包括有机二元羧酸、三元羧酸和多元羧酸与四烷基胍和叔胺催化剂组分的组合的盐,所述酸例如丙二酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘糠酸、酞酸、异酞酸、对苯二酸、聚丙烯酸等,或其组合。叔胺催化剂组分包括或不包括异氰酸酯反应性基团。

[0075] 催化剂盐组合物可以包含约 0.1pphp 至约、约 30pphp 至约 15pphp 和约 5pphp 至约 1pphp 的预混组合物。

[0076] 叔胺催化剂组分是或包括 N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)-N-异丙醇胺、N,N'-二甲基氨基乙基-N'-甲基乙醇胺、N,N'-二甲基氨基丙基-N'-甲基乙醇胺、N,N,N'-三甲基氨基丙基乙醇胺、N,N'-二甲基乙醇胺、N,N'-二甲基-N',N'-2-羟基(丙基)-1,3-丙二胺、二甲基氨基丙胺、(N,N'-二甲基氨基乙氧基)乙醇、甲基-羟基-乙基-哌嗪、双(N,N'-二甲基-3-氨基丙基)胺、N,N'-二甲基氨基丙基脒、N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脒、双(二甲基氨基)-2-丙醇、N-(3-氨基丙基)咪唑、N-(2-羟基丙基)咪唑和 N-(2-羟基乙基)咪唑,或其组合。另外地或可选地,在一个实施方式中,叔胺催化剂组分是或包括发泡催化剂组分。例如,在一个实施方式中,叔胺催化剂组分是或包括 2-[N-(二甲基氨基乙氧基乙

基)-N-甲基氨基]乙醇、N,N-二甲基氨基乙基-N'-甲基-N'-乙醇、二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基-N'-3-氨基丙基-双(氨基乙基)醚,或其组合。

[0077] 在一个实施方式中,叔胺催化剂组分是高挥发性的,并且不是异氰酸酯反应性的。例如,在一个实施方式中,叔胺催化剂组分是挥发性胶凝催化剂,并且是或包括重氮二环辛烷(三亚乙基二胺)、1,8-二氮杂双环十一-7-烯、三(二甲基氨基丙基)胺、1,3,5-三(二甲基氨基丙基)六氢三嗪、N-甲基二环己胺、五甲基二亚丙基三胺、三丁胺、二甲基氨基环己胺、双(二甲基氨基丙基)-N-甲胺,或其组合。另外地或可选地,在一个实施方式中,叔胺催化剂组分是或包括挥发性发泡催化剂,并且是或包括双-二甲基氨基乙醚、五甲基二亚乙基三胺、六甲基三亚乙基四胺、七甲基四亚乙基五胺和相关的组合物、高级全甲基化多胺、2-[N-(二甲基氨基乙氧基乙基)-N-甲基氨基]乙醇和相关的结构、烷氧基化的多胺、咪唑-硼组合物、氨基丙基-双(氨基-乙基)醚组合物,或其组合。

[0078] 在一个实施方式中,将叔胺催化剂组分与过渡金属催化剂一起结合使用。例如,在一个实施方式中,将叔胺催化剂组分与有机锡化合物、锡(II)羧酸盐、铋(III)羧酸盐或其组合一起使用。过渡金属催化剂的实例,例如有机锡化合物或羧酸铋,可以包含选自以下的至少一种:二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二甲基锡、二醋酸二甲基锡、二醋酸二丁基锡、二月桂基硫醇二甲基锡、二月桂基硫醇二丁基锡、二异辛基马来酸二甲基锡、二异辛基马来酸二丁基锡、二(2-乙基己基巯基乙酸)二甲基锡、二(2-乙基己基巯基乙酸)二丁基锡、辛酸亚锡,其他合适的有机锡催化剂,或其组合。也可以包括其他金属,例如,铋(Bi)。合适的铋羧酸盐包括戊酸、新戊酸、己酸、2-乙基己基羧酸、新己酸、辛酸、新辛酸、庚酸、新庚酸、壬酸、新壬酸、癸酸、新癸酸、十一酸、新十一酸、十二酸、新十二酸,和其他合适的羧酸的盐。还可以包括铅(Pb)、铁(Fe)、锌(Zn)的过渡金属与戊酸、新戊酸、己酸、2-乙基己基羧酸、辛酸、新辛酸、新庚酸、新癸酸、新十一酸、新十二酸和其他合适的羧酸的盐。在不含叔胺催化剂组分的实施方式中,使用具有芳族羧酸的四烷基胍盐的催化剂组合物,含有或不含有这些过渡金属催化剂。在其中使用不含叔胺催化剂组分或过渡金属催化剂的催化剂组合物的实施方式中,芳族羧酸的四烷基胍盐是预定量的,例如,每百万份约0.1至约30份(ppm),约0.1至约15ppm,约0.1至约5.0ppm,或其任何合适的组合或其子组合。

[0079] 在一个实施方式中,催化剂组合物包括预定量的叔胺催化剂组分以及有机二元羧酸、三元羧酸和多元羧酸的四烷基胍盐,所述酸例如丙二酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘糠酸、酞酸、异酞酸、对苯二酸、聚丙烯酸等,或其组合。

[0080] 在一个实施方式中,催化剂组合物包括与琥珀酸结合使用的四烷基胍,四烷基胍/琥珀酸的摩尔比为1.0/0.5和1.0/0.6,如实施例6中所示。

[0081] 在一个实施方式中,如果需要,可以将四甲基胍/琥珀酸盐增溶于载体溶剂中,例如水、乙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、MP-二醇、聚醚多元醇,及其混合物。载体的量足以完全溶解固体盐,并且其可以为约5%至约80%、约10%至约70%、并且在一些情况中约20%至约50%。

[0082] 在另一个实施方式中,催化剂是在有机二元羧酸、三元羧酸和多元羧酸存在下的含有异氰酸酯反应性基团的叔胺催化剂,所述异氰酸酯反应性基团例如伯-OH基团、仲-OH基团、伯胺、仲胺、酰胺、脲、尿烷、亚胺,所述有机羧酸例如丙二酸、马来酸、琥珀酸、戊二

酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、戊烯二酸、愈伤酸、粘糠酸、酞酸、异酞酸、对苯二酸、聚丙烯酸等,或其组合。具有异氰酸酯反应性基团的催化剂的实例包括N,N-双(3-二甲基氨基丙基)-N-异丙醇胺、N,N-二甲基氨基乙基-N'-甲基乙醇胺、N,N,N'-三甲基氨基丙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二甲基-N',N'-2-羟基(丙基)-1,3-丙二胺、二甲基氨基丙胺、(N,N-二甲基氨基乙氧基)乙醇、甲基-羟基-乙基-哌嗪、双(N,N-二甲基-3-氨基丙基)胺、N,N-二甲基氨基丙基脒、N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脒、双(二甲基氨基)-2-丙醇、N-(3-氨基丙基)咪唑、N-(2-羟丙基)咪唑和N-(2-羟乙基)咪唑,或其组合。另外地或可选地,在一个实施方式中,叔胺催化剂组分是或包括发泡催化剂组分。例如,在一个实施方式中,叔胺催化剂组分是或包括2-[N-(二甲基氨基乙氧基乙基)-N-甲基氨基]乙醇、N,N-二甲基氨基乙基-N'-甲基-N'-乙醇、二甲基氨基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基-N'-3-氨基丙基-双(氨基乙基)醚,或其组合。

[0083] 在一个实施方式中,反应性催化剂是N,N-二甲基氨基乙基-N'-甲基乙醇胺(从Air Products&Chemicals,作为DABCO®-T可购得),以DABCO®-T/琥珀酸1.0/0.5和1.0/0.6的摩尔比,与琥珀酸一起结合使用,如实施例7中所示。

[0084] 在一个实施方式中,反应性催化剂是N,N-二甲基氨基乙基-N'-甲基乙醇胺(从Air Products&Chemicals,作为DABCO®-T可购得),以DABCO®-T/戊二酸1.0/0.5、1.0/0.6、1.0/0.8和1.0/1.0的摩尔比,与戊二酸一起结合使用,如实施例8中所示。

[0085] 在一个实施方式中,反应性催化剂是N,N-二甲基氨基乙基-N'-甲基乙醇胺(从Air Products&Chemicals,作为DABCO®-T可购得)与戊二酸以DABCO®-T/戊二酸1.0/1.0的摩尔比结合使用,其通过将1.0mol的DABCO®-T和1.0mol的戊二酸增溶于足量的乙二醇中以获得DABCO®-T/戊二酸盐的80%溶液来制备,与四甲基脒/琥珀酸盐(通过将1mol四甲基脒与0.6mol琥珀酸在足量的乙二醇溶剂中混合来制备,以产生乙二醇中的65%溶液)结合,如实施例9中所示。

[0086] 在本发明的再一个方面中,本发明的预混物和泡沫制备方法基本上不含伯胺。“基本上不含伯胺”意思是预混物和发泡过程含有低于约0.5pphp,低于约0.2和通常为0pphp或约0pphp至低于约0.5pphp的选自以下的任何组分:含异氰酸酯反应性基团的胺例如N,N-双(3-二甲基氨基丙基)-N-异丙醇胺、N,N-二甲基氨基乙基-N'-甲基乙醇胺(DABCO®-T)、N,N,N'-三甲基氨基丙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N-二甲基-N',N'-2-羟基(丙基)-1,3-丙二胺、二甲基氨基丙胺、(N,N-二甲基氨基乙氧基)乙醇、甲基-羟基-乙基-哌嗪、双(N,N-二甲基-3-氨基丙基)胺、N,N-二甲基氨基丙基脒、N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脒、双(二甲基氨基)-2-丙醇、N-(3-氨基丙基)咪唑、N-(2-羟丙基)咪唑和N-(2-羟乙基)咪唑,或其组合。另外地或可选地,在一个实施方式中,本发明的预混物和泡沫制备方法基本上不含是或包括发泡催化剂组分的叔胺催化剂组分。例如,在一个实施方式中,本发明的预混物和泡沫制备方法基本上不含是或包括2-[N-(二甲基氨基乙氧基乙基)-N-甲基氨基]乙醇、N,N-二甲基氨基乙基-N'-甲基-N'-乙醇、二甲基氨基乙氧基乙醇或N,N,N'-三甲基-N'-3-氨基丙基-双(氨基乙基)醚的叔胺催化剂组分。

[0087] 提供以下实施例来说明本发明的特定实施方式,并且没有限制所附权利要求的范

围。

[0088] 实施例 1 :在作为发泡剂的反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的 HF0 的存在下评价含常规胺催化剂的制剂

[0089] 可以根据本领域已知的方法,使用常规的聚氨酯制剂,来制备泡沫,所述聚氨酯制剂中已经加入了含有一种或多种烷基叔胺的尿烷催化剂。根据本发明的聚氨酯制剂中所用的聚异氰酸酯的量没有限制,但通常将在本领域技术人员已知的那些范围内。表中给出了示例性范围,通过参考“NCO 指数”(异氰酸酯指数)来表示。如本领域已知的,将 NCO 指数定义为异氰酸酯当量数除以活性氢总当量数,乘以 100。通过以下公式来表示 NCO 指数。

[0090] $\text{NCO 指数} = [\text{NCO} / (\text{OH} + \text{NH})] \times 100$ 。

[0091] 在本发明的一些实施方式中,可以将催化剂组合物与一种或多种聚酯多元醇,并任选与一种或多种发泡剂和 / 或聚氨酯形成中常用的其他添加剂结合至包(package)中。之前已经列出这些其他任选组分的实例,并且它们不影响本发明的基本特性。这样的混合物随后可以再次任选在本领域已知的其他添加剂的存在下与有机异氰酸酯混合来形成聚氨酯泡沫。除了制备刚性喷雾泡沫,本发明还可以用于制备通常用于许多工业应用(例如器械、用于建筑和隔绝的层压板)的其他刚性泡沫。

[0092] 表 1- 喷雾刚性泡沫制剂 A

[0093]

制剂 A	PPHP
¹ 聚酯多元醇	50
² 聚醚多元醇	50
阻燃剂 (2-氯丙基磷酸酯)	20
³ Dabco® PM300	3.00
³ Dabco® DC193	0.64

[0094]

⁴ Dabco® LK443	0
催化剂	可变
水	3.0
发泡剂	10

[0095] ¹ 标准可购得的聚酯多元醇,具有 184 的平均当量;2.2 的平均官能度和 305 的 OH#;² 标准可购得的壬基酚引发的曼尼希多元醇,具有大约 400 的 MW,470 的 OH#,3.3 的平均官能度;³ DABCO® PM300 和 DABCO® DC193,是二甲基聚硅氧烷(聚氧乙二醇)硅氧烷共聚物表面活性剂,可从 Air Products & Chemicals 购得;⁴ DABCO® LK443,是 65% 聚丙二醇中的 35% 的二丁基马来酸酯 N-乙烯基-2-吡咯烷酮-共聚物,是从 Air Products & Chemicals Inc 可购得的有机表面活性剂。

[0096] 以上的表 1 显示了用于评价不同催化剂的典型的刚性喷雾泡沫制剂-A。将表 1 中除了异氰酸酯的所有组分混合,并允许冷却至约 5℃,然后与相应量的异氰酸酯混合。将大约 25g 的上述预混物与 25g 的异氰酸酯(MDI)在机械搅拌器中在两升塑料容器中混合。将不包括异氰酸酯的组分混合物的样品置于密闭容器中并且在 50℃的烘箱中老化。在 1 天、7 天和 14 天后,取出样品,用于泡沫制备。使样品在室温下达到平衡,然后与相应量的异氰酸酯在约 6000rpm 的机械混合叶片提供的强烈机械搅拌下混合。在声纳检测设备(FOMAT 型号 V3.5 以及与 FOMAT 设备一起包括的标准软件)下测量泡沫上升,并且记录每个情况的选择时间。以秒测量选择时间,其表示各发泡质量达到全部高度的 80% 需要的时间。下表提供了在 1 天(T1)、7 天(T2)和 14 天(T3)后,对于标准催化剂 DABCO® 33LX 和 POLYCAT®-5 以秒计的泡沫选择时间。选择时间是自由上升泡沫达到其全部高度的 80% 需要的时间。

[0097]

催化剂	使用水平 (PPHP)	T1 (秒)	T2 (秒)	T3 (秒)	ΔT (T3-t1)
-----	----------------	-----------	-----------	-----------	---------------

[0098]

	)				
POLYCAT®-5 (五 甲基二亚乙基三 胺)	2.83	12	17	22	10
DABCO®-33LX (三亚乙基二胺在 MP-二醇中的33% 溶液)	0.93	33	49	48	15

[0099] 在 50℃存储的预混混合物的老化导致催化活性的显著损失,如通过较高的选择时间所证实。

[0100] 实施例 2:在 HF0 发泡剂反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯存在下评价含有位阻型胺催化剂和具有 NCO 反应性基团的官能化叔胺催化剂的制剂

[0101] 在这个实施例中,对 Polycat®-12 (典型的位阻型叔胺)的评价用来说明使用喷雾刚性泡沫制剂 B 的这类化合物的益处和短处。此外,在该实施例中,将 DABCO®-T 的性能显示为常用于喷雾泡沫应用中的具有 OH 基团(NCO 反应性基团)的典型叔胺的实例。

[0102] 表 2- 喷雾刚性泡沫制剂 B

[0103]

组分	重量份 (pphp)
¹ 聚酯多元醇	70
² 曼尼希多元醇	30
³ 表面活性剂 (LK443)	2.0
⁴ 发泡剂	20
水	1.5
胺催化剂	可变
⁵ 金属催化剂	1.0
⁶ 三聚催化剂 (TMR7)	0.1-10
阻燃剂 (2- 氯丙基磷酸酯)	30.0
聚合 MDI (%NCO=30.6)	160
异氰酸酯指数 (NCO 指数)	150-200

[0104]

[0105] ¹ 标准可购得的聚酯多元醇, 具有 2 的官能度和 315 的 OH#; ² 标准可购得的壬基酚引发的曼尼希多元醇, 具有大约 400 的 MW, 470 的 OH#, 3.3 的平均官能度; ³ DABCO® LK443, 是从 Air Products & Chemicals Inc 可购得的有机表面活性剂; ⁴ 发泡剂是 1- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯; ⁵ 金属催化剂是 DABCO® MB20, 可从 Air Products & Chemicals 购得的基于铋的羧酸盐; ⁶ DABCO® TMR-7, 是用于 PUR 和 PIR 泡沫中的基于胺的三聚催化剂, 可从 Air Products & Chemicals 购得。

[0106] 将具有 Polycat® -12 和 DABCO® -T 的预混物混合物存储在 50°C, 并且每七天取样来测定老化的预混物产生聚氨酯泡沫的能力和动力学。测量老化的预混物的动力学和聚合参数, 并且与来自未老化的预混物的数据进行比较。将大约 25g 的上述混合物与 25g 的异氰酸酯 (MDI) 在机械搅拌器中在两升塑料容器中混合。将不包括异氰酸酯的组分混合物的样品置于密闭容器中并且在 50°C 的烘箱中老化。在 1 天、7 天和 14 天后, 取出样品, 用于泡沫制备。使样品在室温下达到平衡, 然后与相应量的异氰酸酯在约 6000rpm 的机械混合叶片提供的强烈机械搅拌下混合。在声纳检测设备 (FOMAT 设备) 下测量泡沫上升, 并且记录每个情况的选择时间。以秒测量选择时间, 并且其表示各发泡质量达到全部高度的 80% 需要的时间。FOMAT 设备还可以提供达到最大高度的 98% 和最大高度时的时间。

[0107]

催化剂	使用水平 (PPHP)	选择时间 (80%H) (秒)	上升时间 (98%H) (秒)	最大高 度(秒)
PC-12	2.0	9.5	19.3	42.3
DABCO®T	4.0	6.6	20.3	29.8

[0108]

PC-12	2.0	9.5	19.3	42.3
DABCO®T	4.0	6.6	20.3	29.8

[0109] 测量了未老化(初始)的最大上升速度(时间 V_{max})的时间和胶凝时间:

[0110]

催化剂	使用水平 (PPHP)	乳白时间 (秒)	时间 V_{max} (秒)	胶凝时间 (秒)
PC-12	2.0	3.1	5.6	16
DABCO®T	4.0	1.6	3.3	9

[0111] 一周老化后,对于两种催化剂测量 V_{max} 时间和上升时间的增加,但较差的情况对应于 DABCO®-T 催化剂。然而,Polycat®-12 也显示出活性的显著减慢,如通过 Δ 上升时间的增加所证实。

[0112]

催化剂	使用 水平	初始 时间 V_{max}	1周 时间 V_{max}	ΔV_{max}	初始 上升 时间	1 周 上升 时间	Δ 上 升时 间
PC-12	2.0	5.6	6.8	1.2	19.3	30.5	11.2
DABCO®T	4.0	3.3	8.7	5.4	20.3	>120	>100

[0113] 实施例 3:使用 HF0 作为发泡剂反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯,在标准有机单羧酸存在下,评价含位阻型胺催化剂和具有 NCO 反应性基团的官能化叔胺催化剂的制剂

[0114] 在这个实施例中,在有机单羧酸的存在下,评价了位阻型叔胺催化剂 Polycat®-12 和含 OH 的叔胺催化剂 DABCO®-T。

[0115]

催化剂/酸	使用水平 (PPHP)	催化剂 /酸 摩尔比	选择时间 (80%高 度) (秒)	上升时 间 (98% 高度) (秒)	最大高 度(秒)
PC-12 (N-甲 基-二环己胺)	2.0	-	9.5	19.3	42.3
DABCO®T/ 新戊酸	6.79	1/1	13.1	30.7	39.4
DABCO®T/ 新戊酸	9.59	1/2	15.4	39.0	53.9
DABCO®T/ 戊酸	9.59	1/2	23.4	41.0	53.5
DABCO®T/2 -EHA	11.89	1/2	50.9	73.4	92.0
DABCO®T/ 癸酸	13.42	1/2	28.1	45.8	57.0

[0116]

催化剂	使用水 平 (PPHP)	催化 剂/酸 摩尔 比	乳白时 间(秒)	时间 V_{max} (秒)	胶凝时 间(秒)
-----	-------------------------	----------------------	---------------	--------------------------	---------------

[0117]

PC-12 (N-甲基- 二环己胺)	2.0	-	3.1	5.6	16
DABCO®T/新戊 酸	6.79	1/1	2.6	5.0	14
DABCO®T/新戊 酸	9.59	1/2	3.0	5.6	18
DABCO®T/戊酸	9.59	1/2	3.2	5.8	15
DABCO®T/2-EHA	11.89	1/2	3.7	6.4	15
DABCO®T/癸酸	13.42	1/2	3.0	6.0	16

[0118] 将具有 Polycat®-12 和 DABCO®-T 以及酸的预混物混合物存储在 50℃ 下, 并且每七天取样来测定老化预混物 B 产生聚氨酯泡沫的能力和动力学。测量老化的预混物的动力学和聚合参数, 并与来自未老化的预混物的数据进行比较。数据表明 DABCO®-T 与单羧酸结合相对于游离的 DABCO®-T 有助于提高稳定性。然而, 体系稳定性受到影响, 如通过 Δ 上升时间的增加所证实。

[0119]

催化剂	使用 水平	初 始 时 间 V_{max}	1 周 时 间 V_{max}	ΔV_{max}	初 始 上 升 时 间	1 周 上 升 时 间	Δ 上 升 时 间
PC-12 (N-甲基- 二环己胺)	2.0	5.6	6.8	1.2	19.3	30.5	11.2
DABCO®T/新戊 酸 (1/1)	6.79	5.0	6.4	1.4	30.7	60.3	29.6

[0120]

DABCO®T/新戊酸 (1/2)	9.59	5.6	6.4	0.8	39.0	51.0	12.0
DABCO®T/戊酸	9.59	5.8	6.6	0.8	41.0	50.8	9.8
DABCO®T/2-EHA	11.89	6.4	7.0	0.6	73.4	92.0	18.6
DABCO®T/癸酸	13.42	6.0	6.8	0.8	45.8	53.5	7.7

[0121] 实施例 4 :在 HF0 作为发泡剂反 -1- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯存在下评价含强有机碱 (TMG) 的制剂

[0122] 该实施例显示出 TMG 作为主要的非金属催化剂的性能及其在促进反应的前段中的作用。

[0123]

催化 剂	使用水平 (PPHP)	选择时间 (80% 高度) (秒)	上升时间 (98%高度) (秒)	最大高度 (秒)
TMG	2.0	5.0	12.3	14.9

[0124]

催化 剂	使用水平 (PPHP)	乳白时间 (秒)	时间 V_{max} (秒)	胶凝时间 (秒)
TMG	2.0	1.8	3.3	6

[0125] 下表显示了当预混物混合物 B 随着时间老化时获得的结果。该结果表明反应速度的明显衰退,表明尽管 TMG 能够提供快速的初始动力学,但其也促进了含有 HF0 发泡剂的预混物混合物的分解,导致聚合速度的长期衰退。

[0126]

催化 剂	使 用 水 平	初始时 间 V_{max}	2周时 间 V_{max}	ΔV_{max}	初始上 升时间	2周上 升时 间	Δ 上升 时间
TMG	2.0	3.3	10.4	7.1	12.3	24.5	12.2

[0127] 实施例 5 :使用 HF0 作为发泡剂反 -1- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯,在常规有机羧酸的存在下,评价含强有机碱 (TMG) 和 / 或官能化叔胺催化剂的制剂

[0128] 该实施例显示了与标准有机单羧酸甲酸(FA)结合使用时 TMG 的性能。

[0129]

催化剂	使用水平 (PPH P)	选择时间(80% H)(秒)	上升时间 (98%H)(秒)	最大高度 (秒)
TMG/F A	8.8	10.2	22.0	32.7

[0130]

催化剂	使用水平 (PPH P)	乳白时间(秒)	时间 V_{max} (秒)	胶凝时间 (秒)
TMG/F A	8.8	3.0	5.6	10

[0131] 下表显示了预混物混合物 B 随着时间老化时获得的结果,显示出衰退已经最小化,但在反应前段显著减缓作为代价,如通过 5.6 的较高 V_{max} 时间相比于不存在酸时用 TMG 获得的 V_{max} ($V_{max}=3.3$ 秒)所证实。

[0132]

催化剂	使用水平	初始时间 V_{max}	1周时间 V_{max}	ΔV_{max}	初始上升时间	1周上升时间	Δ 上升时间
TMG/FA	8.8	5.6	7.3	1.7	22.0	22.2	0.2

[0133] 实施例 6 :使用 HF0 作为发泡剂反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯,在有机二元羧酸琥珀酸的存在下,评价含强有机碱(TMG)的制剂

[0134] 该实施例显示了与各种水平的有机二元羧酸琥珀酸(SA)结合使用时 TMG 的性能。

[0135]

催化 剂	TMG/SA 摩尔比	PPHP	选择时间 (80%高 度) (秒)	上升时间 (98%高 度) (秒)	最大高度(秒)
6-1	1.0/0.5	9.08	6.8	12.0	15.1
6-2	1.0/0.6	9.69	8.4	12.3	18.2

[0136] 如之前所述将制剂 B 的样品老化,并且在 t=0 (初始)以及在 7 天后和 14 天后进行测量。

[0137]	老化时间	0天		7天		14天	
	催化剂	6-1	6-2	6-1	6-2	6-1	6-2
	乳白时间 (S)	1.4	1.1	2.3	1.3	2.9	1.5
	时间 V_{max} (秒)	2.9	2.7	5.0	3.1	6.4	3.3
	胶凝时间(秒)	4	4	7	5	9	4

[0138] 以下老化数据强调了对应于实施例 6-2 的结果,这基本上显示了在一周、两周和三周老化后 V_{max} 的非常小的变化,表明了用 HF0 发泡剂对体系稳定性获得的最佳情形。

[0139]	催化 剂	使用水平 (PPHP)	老化时 间(天)	乳白时 间(秒)	时间 V_{max} (秒)	V_{max}	胶凝时 间(秒)
	6-2	9.69	0	1.1	2.7	0.0	4
	6-2	9.69	7	1.3	3.1	0.4	5
	6-2	9.69	14	1.5	3.3	0.2	4

[0140] 实施例 7 :使用 HF0 作为发泡剂反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯,在有机二元羧酸琥珀酸存在下,评价含有具有 NCO 反应性基团的官能化叔胺催化剂的制剂

[0141] 该实施例显示了与不同水平的有机二元羧酸琥珀酸(SA)结合使用时的 DABCO®-T 性能。

[0142]

催化剂	DABCO®-T/SA摩尔比	PPHP	选择时间 (80%高度) (秒)	上升时间(98%高度) (秒)	最大高度 (秒)
7-1	1.0/0.5	11.23	14.7	22.9	28.8
7-2	1.0/0.6	11.88	15.8	24.9	31.1

[0143] 如之前所述将样品老化,并且在 t=0 (初始) 和 7 天后和 14 天后进行测量。

[0144]

老化时间	0天		7天		14天	
催化剂	7-1	7-2	7-1	7-2	7-1	7-2

[0145]

乳白时间 (S)	1.2	1.2	1.9	1.8	4.6	2.9
时间 V_{max} (秒)	2.9	2.9	4.6	4.1	12.8	11.0
胶凝时间 (秒)	6	6	11	12	17	16

[0146] 以下老化数据强调了对应于实施例 7-2 的结果,这基本上表明了在一周、两周和四周老化后 V_{max} 的非常小的变化。尽管 SA 提供了改进,但将预混物混合物 B 老化两周时间段时, V_{max} 的提高仍然非常显著。

[0147]

催化 剂	使用水平 (PPHP)	老化时 间(天)	乳白时间 (秒)	时间 V_{max} (秒)	胶凝时 间(秒)
7-2	11.88	0	1.2	2.9	6
7-2	11.88	7	1.8	4.1	12
7-2	11.88	14	2.9	11.0	16

[0148] 实施例 8 :使用 HF0 作为发泡剂反 -1- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯,在有机二元羧酸存在下,评价含有具有 NCO 反应性基团的官能化叔胺催化剂的制剂

[0149] 该实施例显示了与各种量的有机二元羧酸戊二酸(GA)结合使用时的 DABCO® -T

性能。根据 EG 中的各种摩尔比将胺与 GA 结合时,制备了 DABCO®-T/GA 盐。

[0150]	催化 剂	DABCO®-T /GA摩尔比	P PHP	选择时 间 (80% 高度) (秒)	上升时间 (98%高 度) (秒)	最大高 度 (秒)
	8-1	1.0/0.5	8.71	14.4	25.3	35.2
	8-2	1.0/0.6	9.25	15.4	26.2	36.5
	8-3	1.0/0.8	10.34	16.0	28.5	38.2

[0151]	8-4	1.0/1.0	11.42	16.1	29.6	39.7
--------	-----	---------	-------	------	------	------

[0152]

老化时间	0天				7天				14天			
催化剂	8-1	8-2	8-3	8-4	8-1	8-2	8-3	8-4	8-1	8-2	8-3	8-4
乳白时间 (S)	1.7	1.9	1.9	2.0	2.4	2.1	1.9	1.9	4.3	3.4	2.2	2.1
时间 V_{max} (秒)	3.7	3.9	4.1	4.1	5.4	4.6	3.9	4.4	11.8	11.2	10.2	4.8
胶凝时间 (秒)	7.0	7.0	7.0	7.0	11	11	10	9.0	18	16	14	13

[0153] 以下老化数据强调了对应于实施例 8-4 的结果,其令人惊讶地显示了预混物混合物 B 在一周老化后 V_{max} 基本上无变化。

[0154]	催化 剂	使用水平 (P PHP)	老化时 间 (天)	乳白时间 (秒)	时间 V_{max} (秒)	胶凝时间 (秒)
	8-4	6.0	0	2.0	4.1	7.0
	8-4	6.0	7	1.9	4.4	9.0
	8-4	6.0	14	2.1	4.8	13

[0155] 实施例 9 :在 HF0 作为发泡剂反-1-氯-3,3,3-三氟丙烯的存在下,评价含有催化剂 DABCO®-T/GA 和 TMG/SA 混合物的制剂

[0156] 该实施例显示了在使用 HF0 作为发泡剂的制剂中不同比例的 DABCO®-T/GA 和 TMG/SA 组合的性能。通过将 1mol DABCO®-T 和 1mol 戊二酸溶解于足量 EG 中,以获得 EG 中 80% 的 DABCO®-T/GA 盐溶液,来制备 DABCO®-T/GA 溶液。相似地,通过将 1mol TMG 与 0.6mol SA 在足量 EG 中混合,以获得 EG 中 65% 的 TMG/SA 盐溶液,来制备 TMG/SA 溶液。

[0157]

催化剂 TMG-SA /DABCO®-T-GA % 比	催 化 剂#	使用水平 (PPHP)	选择时间 (80%H) (秒)	上升时间 (98%H) (秒)	最大高 度(秒)
100/0	10-1	6.0	5.2	13.9	20.9
75/25	10-2	6.0	5.8	15.3	22.8
50/50	10-3	6.0	6.6	18.0	23.4
25/75	10-4	6.0	8.6	30.9	39.0
0/100	10-5	6.0	11.4	33.4	48.1

[0158] 下表显示了预混物混合物 B 随着时间老化时获得的结果,显示了与标准位阻胺(如 PC-12) 相比时,衰退已经最小化。结果表明使用 Polycat®-12 比任何选定的胺-酸组合获得了高得多的 $\Delta V_{\max}$ 。将异氰酸酯以外的组分混合物的样品置于密闭容器中,并且在 50℃ 的烘箱中老化。在 0 天和 7 天后,取出样品,用于泡沫制备。使样品在室温下达到平衡,然后与相应量的异氰酸酯在约 6000rpm 的由机械混合叶片提供的强烈机械搅拌下混合。在声纳检测设备(之前所述的 FOMAT 设备)下测量泡沫上升,并且记录各情况的选择时间。

[0159]

老化时间	0天						7天					
催化剂	PC12	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	PC12	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5
乳白时间 (s)	3.1	1.6	1.6	1.8	1.7	1.9	---	1.9	1.9	1.8	1.9	2.1
时间 V_{max} (秒)	5.6	3.5	3.5	3.7	3.9	4.4	6.8	3.7	3.9	4.1	4.4	4.4
ΔV_{max} (秒)	---	---	---	---	---	---	1.2	0.2	0.4	0.4	0.5	0

[0160]

胶凝时间 (秒)	16	5	6	6	7	8	---	6	8	8	11	13
-------------	----	---	---	---	---	---	-----	---	---	---	----	----

[0161] 下表显示了预混物混合物 B 随着时间老化时获得的结果, 显示了与标准位阻胺 (如 PC-12) 相比时, 衰退已经最小化。结果表明使用 Polycat[®]-12 比任何选定的胺-酸组合获得了高得多的 ΔV_{max} 。

[0162] 尽管已经参照特定的方面描述了本发明, 本领域技术人员将理解可以进行各种改变, 并且对于其元素可以用等价物替代, 而不会脱离本发明的范围。本文中公开的各个方面可以单独或彼此单个或多个结合使用。此外, 可以进行许多改变, 使得特定的情况或材料适用于本发明的教导, 而不会脱离其实质性的范围。因此, 本发明不旨在限于作为构思用于实施本发明的最佳方式公开的特定实施方式, 但本发明将包括落入所附权利要求范围内的所有实施方式及其组合。