

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 65/26 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680048339.2

[43] 公开日 2009年1月7日

[11] 公开号 CN 101341189A

[22] 申请日 2006.12.18

[21] 申请号 200680048339.2

[30] 优先权

[32] 2005.12.22 [33] US [31] 11/315,667

[86] 国际申请 PCT/US2006/048039 2006.12.18

[87] 国际公布 WO2007/075482 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

S·J·罗德伯格 D·R·瓦格纳

J·R·利斯二世 B·J·巴克

[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

长链聚醚多元醇

[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 500 克/摩尔，可通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使含聚氧乙烯的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含聚氧乙烯的起始物螯合的阳离子。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 500 克/摩尔，通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使含聚氧乙烯的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含聚氧乙烯的起始物螯合的阳离子。

2.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，以所述长链聚醚多元醇的重量为基准计，由含聚氧乙烯的起始物提供的聚氧乙烯含量至少约为 0.5 重量%。

3.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，以所述长链聚醚多元醇的重量为基准计，由含聚氧乙烯的起始物提供的聚氧乙烯含量约为 1 重量%至 10 重量%。

4.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，以所述长链聚醚多元醇的重量为基准计，由含聚氧乙烯的起始物提供的聚氧乙烯含量约为 2 重量%至 7 重量%。

5.如权利要求 1 所述的长链聚醚多元醇，其特征在于，生产含聚氧乙烯的起始物所用的起始物选自： 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 -甲基葡萄糖苷、山梨糖醇、甘露醇、羟基甲基葡萄糖苷、羟基丙基葡萄糖苷、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。

7.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。

8.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。

9.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。

10.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 500 克/摩尔至 50,000 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，其数均分子量约为 1,000 克/摩尔至 30,000 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，其数均分子量约为 1,000 克/摩尔至 8,000 克/摩尔。

13.一种生产数均分子量约大于 500 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含聚氧乙烯的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含聚氧乙烯的起始物螯合的阳离子。

14.如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，以所述长链聚醚多元醇的重量为基准计，长链聚醚多元醇具有的由含聚氧乙烯的起始物提供的聚氧乙烯含量至少约为 0.5 重量%。

15.如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，以所述长链聚醚多元醇的重量为基准计，长链聚醚多元醇具有的由含聚氧乙烯的起始物提供的聚氧乙烯含量约为 1 重量%至 10 重量%。

16.如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，以所述长链聚醚多元醇的重量为基准计，长链聚醚多元醇具有的由含聚氧乙烯的起始物提供的聚氧乙烯含量约为 2 重量%至 7 重量%。

17.如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，生产含聚氧乙烯的起始物所用的起始物选自： 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 -甲基葡萄糖苷、山梨糖醇、甘露醇、羟基甲基葡萄糖苷、羟基丙基葡萄糖苷、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。

19.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。

20.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、氢氧化钡和氢氧化铯。

21.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。

22.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 500 克/摩尔至 50,000 克/摩尔。

23.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 1,000 克/摩尔至 30,000 克/摩尔。

24.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 1,000 克/摩尔至 8,000 克/摩尔。

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、其它交联剂、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 500 克/摩尔,通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使含聚氧乙烯的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含聚氧乙烯的起始物螯合的阳离子。

26.如权利要求 23 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-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。

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,以所述长链聚醚多元醇的重量为基准计,长链聚醚多元醇具有的由含聚氧乙烯的起始物提供的聚氧乙烯含量至少约为 0.5 重量%。

29.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料,其特征在于,以所述长链聚醚多元醇的重量为基准计,长链聚醚多元醇具有的由含聚氧乙烯的起始物提供的聚氧乙烯含量约为 1 重量%至 10 重量%。

30.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料,其特征在于,以所述长链聚醚多元醇的重量为基准计,长链聚醚多元醇具有的由含聚氧乙烯的起始物提供的聚氧乙烯含量约为 2 重量%至 7 重量%。

31.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料,其特征在于,生产含聚氧乙烯的起始物所用的起始物选自: 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 -甲基葡萄糖苷、山梨糖醇、甘露醇、羟基甲基葡萄糖苷、羟基丙基葡萄糖苷、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。

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。

33.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料,其特征在于,所述环氧烷是环氧丙烷,或环氧丙烷嵌段接着环氧乙烷嵌段。

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

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

36.如权利要求 25 所述的软质聚氨酯泡沫材料,其特征在于,所述长链聚

醚多元醇的数均分子量约为 500 克/摩尔至 50,000 克/摩尔。

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

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

39.一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、其它交联剂、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 500 克/摩尔,通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使含聚氧乙烯的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含聚氧乙烯的起始物螯合的阳离子。

40.如权利要求 39 所述的方法,其特征在於,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。

41.如权利要求 39 所述的方法,其特征在於,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)。

42.如权利要求 39 所述的方法,其特征在於,以所述长链聚醚多元醇的重量为基准计,长链聚醚多元醇具有的由含聚氧乙烯的起始物提供的聚氧乙烯含量至少约为 0.5 重量%。

43.如权利要求 39 所述的方法,其特征在於,以所述长链聚醚多元醇的重

量为基准计，长链聚醚多元醇具有的由含聚氧乙烯的起始物提供的聚氧乙烯含量约为 1 重量%至 10 重量%。

44.如权利要求 39 所述的方法，其特征在于，以所述长链聚醚多元醇的重量为基准计，长链聚醚多元醇具有的由含聚氧乙烯的起始物提供的聚氧乙烯含量约为 2 重量%至 7 重量%。

45.如权利要求 39 所述的方法，其特征在于，生产含聚氧乙烯的起始物所用的起始物选自： 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 -甲基葡萄糖苷、山梨糖醇、甘露醇、羟基甲基葡萄糖苷、羟基丙基葡萄糖苷、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。

46.如权利要求 39 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、氧化环己烯、氧化苯乙烯、 $C_5 - C_{30}$ α -环氧烷和它们的混合物。

47.如权利要求 39 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。

48.如权利要求 39 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。

49.如权利要求 39 所述的方法，其特征在于，所述碱性催化剂是氢氧化钾。

50.如权利要求 39 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 500 克/摩尔至 50,000 克/摩尔。

51.如权利要求 39 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 1,000 克/摩尔至 30,000 克/摩尔。

52.如权利要求 39 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 1,000 克/摩尔至 8,000 克/摩尔。

长链聚醚多元醇

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用环氧烷使含聚氧乙烯的起始物进行烷氧基化反应制得的数均分子量约大于500 克/摩尔的长链聚醚多元醇,所述催化剂具有至少一个与含聚氧乙烯的起始物螯合的阳离子。

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,因为冠醚难以制备,并且昂贵和高毒性,它们从来没有获得广泛的工业应用。或许,因为首先发现了冠醚,所以本领域中的许多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。

使用聚乙二醇(“PEG”)加快长链多元醇的 KOH 催化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.)。

与本发明在同一天提交的共同转让的题为“在含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 polyoxyethylene-containing compounds)”的美国专利申请(代理人签号 PO8708, 美国序列号 11/315,517)揭示了一种含聚氧乙烯的添加剂在长链聚醚的碱催化

烷氧基化反应中用作螯合剂的分子量依赖性。

与本发明在同一天提交的第二共同转让的题为“在含非线性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性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。

最后, 也与本发明在同一天提交的第三共同转让的题为“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。

本发明在这些文献的基础上进一步推广, 使用含聚氧乙烯的起始物在长链聚醚多元醇的碱催化生产中作为螯合剂, 从而消除了加入含聚氧乙烯的添加剂的需要。

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 500 克/摩尔, 可通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使含聚氧乙烯的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含聚氧乙烯的起始物螯合的阳离子。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。

本发明提供一种长链聚醚多元醇，该长链聚醚多元醇的数均分子量大于 500 克/摩尔，可通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使含聚氧乙烯的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含聚氧乙烯的起始物螯合的阳离子。

本发明还提供一种生产数均分子量大于 500 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含聚氧乙烯的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含聚氧乙烯的起始物螯合的阳离子。

本发明还提供一种聚氨酯泡沫材料，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、其它交联剂、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，所述长链聚醚多元醇的数均分子量大于 500 克/摩尔，可通过在碱性催化剂存在下用环氧烷使含聚氧乙烯的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含聚氧乙烯的起始物螯合的阳离子。

本发明还提供一种生产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、其它交联剂、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，所述长链聚醚多元醇的数均分子量大于 500 克/摩尔，可通过在碱性催化剂存在下用环氧烷对含聚氧乙烯的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含聚氧乙烯的起始物螯合的阳离子。

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 500 克/摩尔、优选为 500-50,000 克/摩尔、更优选为 1,000-30,000 克/摩尔、最优选为 1,000-8,000 克/摩尔的聚醚多元醇。本发明的长链聚醚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。

可用于本发明的含聚氧乙烯的起始物是分子量小于 500 克/摩尔的通过烷氧化(用环氧乙烷或含环氧乙烷的环氧烷混合物)任何本领域技术人员已知可用作聚醚多元醇起始物的低分子量醇、胺、二醇、二胺、多元醇或多胺而制备的含聚氧乙烯的聚醚多元醇。这些起始物包括例如 C₁-C₃₀ 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 -甲基葡萄糖苷、山梨糖醇、甘露醇、羟基甲基葡萄糖苷、羟基丙基葡萄糖苷、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。

可用于本发明的含聚氧乙烯的起始物优选以与现在用于制备多元醇的起始物相同的分子量生成。因此，将含聚氧乙烯的加速剂直接加入起始物中。该方法消除了上述三篇共同转让的申请中所述的在烷氧化之前加入含聚氧乙烯的添加剂的需要。这些起始物含有足够的聚氧乙烯，结果得到以长链聚醚的重量为基准计，聚氧化乙烯含量为 0.5-20 重量%、更优选 1-10 重量%、最优选 2-7 重量%的长链聚醚多元醇。含聚氧乙烯的起始物的含量应使得由该起始物提供的最终聚氧乙烯含量在所述这些数值的任意组合之间，包括所述的这些数值。

可用于使起始物进行烷氧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 C₅ - C₃₀ 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、催化剂和填料中的一种或多种存在下反应，生产软质聚氨酯泡沫材料。

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性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性剂。

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。

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。以下物质用于实施例中：

- 多元醇 A: 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 B: 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；
- 多元醇 C: 含聚氧乙烯的聚醚多元醇起始物，其羟值约为 350 毫克 KOH/克，通过用每摩尔丙三醇约 8.8 摩尔环氧乙烷使丙三醇进行乙氧基化制备，含有 4 重量%的 KOH；
- 多元醇 D: 含聚氧乙烯的聚醚多元醇起始物，其羟值约为 350 毫克 KOH/克，通过首先用环氧乙烷(每摩尔丙三醇约 4.4 摩尔环

氧乙烷)使丙三醇进行乙氧基化,然后用环氧丙烷(每摩尔丙三醇约 3.4 摩尔环氧丙烷)使丙三醇进行丙氧基化制备,含有 4 重量%的 KOH。

本发明的原理被应用到环氧乙烷封端的模塑泡沫材料的三醇(丙三醇-山梨糖醇基聚醚,羟值约为 31.5 毫克 KOH/克,含有 16%的环氧乙烷封端)的合成中。

实施例 C-1

在本对比例中,由 60 %多元醇 A (120 克)和 40 %多元醇 B (80 克)制备羟值为 290 毫克 KOH/克的起始混合物。将该混合物加入 1 升聚醚多元醇反应器中,分两阶段使其丙氧基化至最终的羟值 37 毫克 KOH/克。在第一阶段中,在真空下(~0.5 psia)在 105°C 加热 200 克起始混合物,同时使氮气流过反应器。在 30 分钟后,停止通入氮气,关闭真空阀,这样封闭反应器中的真空。将环氧丙烷(400 克)以足以将反应器压力保持在 40 psia 的速率加入反应器中。测量完成 400 克进料所需的时间,用于计算该第一阶段丙氧基化反应的进料速率(克/分钟)。

将反应混合物在 105°C 继续搅拌,直到环氧丙烷消耗,表现为压力达到稳态的值。取出反应器中的物料,将 200 克的该产物加回到反应器中。在第二阶段中,确定在上述相同温度和压力条件下向该物料中加入 322 克环氧丙烷使羟值从 97 毫克 KOH/克下降到 37 毫克 KOH/克所需的时间,同样用于确定环氧丙烷进料速率。

实施例 2 和 3

依据上述实施例 C-1 的步骤制备实施例 2 和 3 的长链聚醚,不同的是用多元醇 C(实施例 2)或多元醇 D(实施例 3)代替起始混合物的多元醇 A。

将含有这些含聚氧乙烯的起始物的起始物混合物的丙氧基化速率与标准起始混合物(实施例 C-1)的丙氧基化速率比较。在 105°C 确定丙氧基化的两个阶段的丙氧基化速率。在各阶段结束时各样品的聚氧乙烯含量,以及

在两阶段的烷氧基化的各阶段中丙氧基化的速率总结在下表 I 中。

从表 I 可知，在第一部分烷氧基化中，含聚氧乙烯的起始物、多元醇 C(实施例 2)和多元醇 D(实施例 3)对比样具有更高的丙氧基化速率。在最引入注目的实施例中，对于实施例 2 中由多元醇 C 制备的长链聚醚多元醇(在该进料结束时聚氧乙烯的总含量为 14.7%)，丙氧基化的速率从 2.39 克/分钟(实施例 C-1)增加到 3.57 克/分钟。在使用多元醇 D 的实施例 3 中起始物中环氧乙烷的含量较低时(在该进料结束时聚氧乙烯的含量约为 7%)，进料速率为 3.03 克/分钟，仍然明显高于对比样的 2.39 克/分钟的进料速率。

实施例 C4, C5, 6 和 7

以较大的规模对含聚氧乙烯的聚醚多元醇起始物(多元醇 C 和 D)作为起始物进行评价。在 5 加仑聚醚多元醇反应器中，由 60 %多元醇 A 和 40 %多元醇 B 制备起始混合物。将该混合物(羟值为 290 毫克 KOH/克)在真空下(~0.5 psia)在 105°C 进行汽提，同时使氮气流过反应器。在 30 分钟后，停止通入氮气，关闭真空阀，这样封闭反应器中的真空。将混合物在 105°C 在单个阶段中丙氧基化至最终羟值为 37 毫克 KOH/克。将环氧丙烷以足以提供 7 小时进料(实施例 C-4)或 5 小时进料(实施例 C-5)的恒定速率进料。在丙氧基化过程中，控制反应器的压力，记录峰值压力。

在丙氧基化后，在第二步中将多元醇乙氧基化(117°C)至理论羟值 31.5 毫克 KOH/克。使用 5 小时进料时间用类似的步骤制备本发明的长链聚醚多元醇，其中起始混合物中的多元醇 A 被多元醇 C(实施例 6)或多元醇 D(实施例 7)代替。观察到的压力是丙氧基化过程中游离环氧丙烷浓度的指示，在相同的进料时间下较低的压力对应于较低的环氧丙烷浓度，表明较高的反应性。在 5 小时进料时间下，含聚氧乙烯的起始物(多元醇 C 和 D)给出的压力值在 5 小时(实施例 C-5)和 7 小时(实施例 C-4)对比试验观察到的压力值之间，表明其反应性比在起始混合物中不存在含聚氧乙烯的起始物的对比的高。在丙氧基化反应之后，按照类似于 C-4 和 C-5 所用的步骤使长链多元醇进行乙氧基化至羟值为 31.5 毫克 KOH/克。

各多元醇的物理性质总结在表 II 中。没有迹象表明使用含聚氧乙烯的

起始物制备的长链聚醚多元醇具有对它们用于模塑聚氨酯泡沫材料造成不利影响的性质。

表 I

实施例号	起始物说明	在 97 和 37OH 值时聚氧乙烯的含量(重量%)	从 290 OH 至 97 OH 的 PO 进料速率 (克/分钟)	从 290 OH 至 97 OH 的相对 PO 进料速率	从 97 OH 至 37 OH 的相对 PO 进料速率
C-1	60% 多元醇 A: 40% 多元醇 B	0; 0	2.39	1.00	1.00
2	60% 多元醇 C: 40% 多元醇 B	14.7; 5.6	3.57	1.49	1.02
3	60% 多元醇 D: 40% 多元醇 B	7.4; 2.8	3.03	1.27	1.01

表 II

实施例号	说明	进料时间 (小时)	OH 值 (实验值)	最大压力 (psia)	粘度 (cks)	不饱和度 (meq/g)	浊点 (°C)
C-4	60% 多元醇 A: 40% 多元醇 B	7	33.4	57	1043	0.059	53.6
C-5	60% 多元醇 A: 40% 多元醇 B	5	40.1	70	847	0.047	52.3
6	60% 多元醇 C: 40% 多元醇 B	5	32.9	65	984	0.045	55
7	60% 多元醇 D: 40% 多元醇 B	5	35.1	62	825	0.042	52.8

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。