

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 65/26

C08G 18/48

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99806705.9

[43] 公开日 2001 年 7 月 11 日

[11] 公开号 CN 1303402A

[22] 申请日 1999.3.31 [21] 申请号 99806705.9

[30] 优先权

[32] 1998.4.3 [33] US [31] 09/054,555

[86] 国际申请 PCT/EP99/02230 1999.3.31

[87] 国际公布 WO99/51661 英 1999.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2000.11.27

[71] 申请人 拜尔安特卫普有限公司

地址 比利时安特卫普

[72] 发明人 A·M·汤普森 W·施米德特

D·F·罗尔 J·R·雷瑟二世

M·R·金克拉尔 D·弗里克

T·P·法雷尔 陈超仁

R·W·贝斯纳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建 邵红

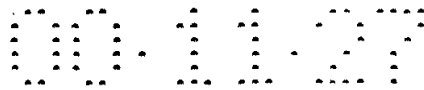
权利要求书 7 页 说明书 16 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 从双金属氰化物配合物催化的聚氧亚烷基多元醇制得的模塑和块料聚氨酯泡沫和适合制备它的多元醇

[57] 摘要

显示出与碱催化共聚物类似物和碱催化均聚氧亚丙基类似物相同的加工宽容度的共聚物 DMC 催化聚氧亚丙基多元醇,可通过环氧丙烷和环氧乙烷的混合物进行烷氧基化反应来制备,前提条件是对于烷氧基化过程的绝大部分时间而言,在烷氧基化反应器中保持有限的环氧乙烷含量,该聚氧亚丙基多元醇具有无规分布的氧化乙烯部分,后者占多元醇产物的 1.5wt% 或 1.5wt% 以上。

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



## 权 利 要 求 书

1. 包含氧化丙烯单元和与其无规共聚合的共聚单体单元的 DMC-催化多元醇, 该多元醇可通过用包含环氧丙烷和可与其共聚合的共聚单体的烷氧基化混合物, 将一种或多种引发剂加以烷氧基化来制备, 5 以使得:

· 至少 95 wt% 的聚合氧化丙烯单元是与共聚单体单元进行了无规共聚合的; 和

· 共聚合的共聚单体含量是至少 1.5 wt%.

2. 根据权利要求 1 的封端的 DMC-催化多元醇, 它包括

10 a) 可根据权利要求 1 定义而制备的共聚内部嵌段; 和

b) 选自以下的至少一种外部嵌段:

15 i) 聚氧亚烷基嵌段, 包含氧化乙烯部分、氧化丙烯部分或其混合物, 任选包括附加的共聚合的共聚单体, 前提条件是当该嵌段仅仅包括氧化丙烯部分或仅仅包括氧化丙烯和氧化乙烯部分的混合物, 且其中氧化乙烯含量低于 1.5wt% 时, 则该嵌段是在除 DMC 催化剂以外的催化剂存在下制备的; 和

ii) 基本上所有的聚氧亚丙基嵌段包括不多于 5wt% 的在 DMC 催化剂存在下制备的封端 DMC 催化多元醇。

20 3. 根据权利要求 1 或 2 的聚氧亚烷基封端的 DMC-催化多元醇, 其中聚氧亚烷基末端是通过在除 DMC 催化剂以外的催化剂存在下, 用环氧烷烃将 DMC 催化的多元醇进一步烷氧基化而制备的。

4. 根据前面权利要求中任一项所述的多元醇, 其中共聚单体包括环氧乙烷。

25 5. 根据前面权利要求中任一项所述的多元醇, 其中共聚单体包括取代或未取代的 C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> 环氧烷烃; 氧杂环丁烷; 甲基氧杂环丁烷; 可共聚合的内羧酸酯或内羧酸酐; 或它们的混合物。

6. 根据前面权利要求中任一项所述的多元醇, 其中有至少两种不同的共聚单体与氧化丙烯单元发生共聚合。

30 7. 根据前面权利要求中任一项所述的多元醇, 其中多元醇的当量为从 500Da 到 5000 Da, 如 800Da。

8. 根据前面权利要求 2-7 中任一项所述的多元醇, 其中在内部嵌段中共聚合的共聚单体含量是 1.5-20 wt%, 优选 2-15 wt%, 如 2

- 10 wt%.

9. 根据前面权利要求中任一项所述的多元醇，其中共聚合的共聚单体含量是 1.5 - 35 wt%，如 1.5 - 10 wt%，优选 2 - 8wt%，如 2 - 7 wt%。

5 10. 根据前面权利要求 1 - 9 中任一项所述的多元醇，其中共聚合的共聚单体含量是 12 - 35 wt%，优选 15 - 30 wt%。

11. 根据前面权利要求中任一项所述的多元醇，它在超临界泡沫试验 (SCFT) 中显示出低于 35% 的沉降率。

10 12. 根据前面权利要求中任一项所述的多元醇，其中不饱和度是 0.015 meq/g 或更低，如 0.010 meq/g。

13. 根据权利要求 2 或 3 或随后的权利要求中任一项所述的封端多元醇，其中除 DMC 催化剂以外的催化剂选自碱金属氢氧化物；碱土金属氧化物或氢氧化物；环烷酸金属盐；氨；或伯、仲或叔胺。

15 14. 根据权利要求 3 或随后的权利要求中任一项所述的封端多元醇，其中进一步的乙氧基化是用包含至少 50wt%、适宜 70wt% 的环氧乙烷、优选全部由环氧乙烷组成的烷氧基化混合物来进行的。

15. 根据前面权利要求中任一项所述的多元醇，它含有通过在该多元醇中一种或多种乙烯基单体就地聚合所制备的聚合物多元醇。

20 16. 根据前面权利要求中任一项所述的多元醇，其中引发剂的平均官能度为 1.5 - 8。

17. 制备根据前面权利要求中任一项所述的 DMC 催化多元醇的方法，该方法包括：

a) 将活化的 DMC 催化剂/引发剂混合物引入到反应器中；

25 b) 用含有环氧丙烷和可与其共聚合的共聚单体的烷氧基化混合物使所述引发剂聚烷氧基化，使得在烷氧基化过程中共聚单体的浓度在整个烷氧基化反应期间的至少 95% 的时间内高于 0；

c) 回收其中共聚合的共聚单体含量是至少 1.5 wt% 的多元醇。

30 18. 根据权利要求 17 的方法，其中在烷氧基化过程中共聚单体如环氧乙烷在烷氧基化混合物中的浓度被保持在至少 0.5 wt% 的水平。

19. 根据权利要求 17 或 18 的方法，它是连续方法，其中附加的引发剂分子是连续地或增量地加入到反应器中。

20. 根据权利要求 19 的方法, 其中附加的引发剂分子具有 100 Da 或更低的当量。

21. 根据权利要求 19 或 20 的方法, 其中附加的引发剂分子具有与在 DMC 催化剂/引发剂混合物中的引发剂分子相同的官能度。

5 22. 由二或多异氰酸酯与聚醚多元醇在常规的发泡剂、催化剂、增链剂、交联剂、表面活性剂、添加剂和助剂存在下反应制备聚氨酯块料泡沫或模塑泡沫的方法, 该方法包括:

10 选择根据权利要求 1-16 中任何一项的或由权利要求 17-21 中任何一项的方法制备的, 增宽了加工宽容度的 DMC 催化聚氧亚丙基多元醇, 作为所述多元醇组分的至少一部分; 和

让多元醇与二或多异氰酸酯反应, 以生产聚氨酯块料泡沫或模塑泡沫。

15 23. 在由二或多异氰酸酯与聚醚多元醇在常规的发泡剂、催化剂、增链剂、交联剂、表面活性剂、添加剂和助剂存在下反应制备聚氨酯块料泡沫或模塑泡沫的方法中, 改进之处包括:

20 选择标称官能度为 2 或 2 以上、无规氧化乙烯含量为约 1.5wt% 到低于 10wt% 的, 增宽加工宽容度的一种 DMC 催化的散布 EO 型聚氧亚丙基多元醇作为所述多元醇组分的至少一部分, 其中在制备所述散布 EO 型聚氧亚丙基多元醇所使用的整个 DMC 催化的烷氧化化时间内, 不多于 5wt% 的聚氧亚丙基多元醇是在没有环氧乙烷存在的情况下进行的。

24. 权利要求 23 的方法, 其中所述散布 EO 型聚氧亚丙基多元醇具有的氧化乙烯含量为 2wt% - 8wt%。

25 25. 权利要求 23 的方法, 其中所述散布 EO 型聚氧亚丙基多元醇在超临界泡沫体试验中显示出低于约 25% 的沉降率。

26. 制备一种当用于聚氨酯模塑和块料泡沫体系中时具有增宽的加工宽容度的 DMC 催化聚氧亚丙基多元醇的方法, 该方法包括:

a) 将活化的 DMC 催化剂/引发剂混合物加入到反应器中;

30 b) 用含有环氧丙烷和环氧乙烷的环氧烷烃混合物使引发剂聚烷氧化, 以使得该多元醇含有约 1.5wt% 到低于 10wt% 的无规氧化乙烯部分, 且在整个烷氧化化反应的最低 95% 的时间内, 在 DMC-催化的烷氧化化过程中环氧乙烷的浓度高于 0;

c) 回收散布 EO 型聚氧亚丙基多元醇。

27. 权利要求 26 的方法，其中所述散布 EO 型聚氧亚丙基多元醇显示低于约 35% 的沉降率。

28. 权利要求 26 的方法，其中在烷氧基化过程中，在环氧烷烃原料中环氧乙烷的浓度保持在 0.5wt% 或 0.5wt% 以上的水平。

29. 权利要求 26 的方法，其中所述散布 EO 型多元醇是聚氧亚丙基封端的，当用环氧丙烷将所述散布 EO 型多元醇封端的过程是在 DMC 催化剂存在下进行时，所述聚氧亚丙基末端占所述散布 EO 型聚氧亚丙基多元醇的 5wt% 以下。

30. 权利要求 26 的方法，其中氧化乙烯部分的重量百分数是大  
约 2wt% - 8wt%。

31. 权利要求 30 的方法，其中氧化乙烯部分的重量百分数是在 2wt% ~ 7wt% 之间。

32. 权利要求 26 的方法，其中所述方法是连续方法，其中附加的引发剂分子是连续地或增量地加入到反应器中。

33. 权利要求 32 的方法，其中所述附加的引发剂分子具有 100 Da 或更低的当量。

34. 权利要求 32 的方法，其中所述附加的引发剂分子具有与所述 DMC 催化剂/引发剂混合物中的引发剂分子同样的官能度。

35. 在聚氨酯模塑和块料泡沫体配方中显示出宽的加工宽容度的 DMC-催化聚氧亚丙基多元醇，所述多元醇通过具有两个或多个可烷氧基化的氢原子的引发剂分子或其混合物的烷氧基化反应制备，所述烷氧基化反应用环氧丙烷和环氧乙烷的混合物进行，以使得在整个 DMC 催化烷氧基化反应的不足约 5% 的时间内，环氧乙烷的浓度约为 0，该多元醇具有 1.5wt% 到低于 10wt% 的氧化乙烯含量。

36. 权利要求 35 的多元醇，其中所述多元醇具有约 2wt% - 8wt% 的氧化乙烯含量。

37. 权利要求 36 的多元醇，它显示出约 35% 或更低的百分沉降率。

38. 权利要求 35 的多元醇，其中所述多元醇具有不高于 0.010 meq/g 的不饱和度。

39. 封端的 DMC-催化聚氧亚丙基多元醇，它在聚氨酯模塑和块料

泡沫体配方中显示出宽的加工宽容度，该多元醇包括：

a) 通过用环氧丙烷和环氧乙烷的混合物将具有两个或多个可烷氧基化的氢原子的一种或多种引发剂分子进行烷氧基化，以制备第一共聚内部嵌段，以使得在烷氧基化反应的至少 95% 的时间内，环氧乙烷含量高于 0，所述第一内部嵌段的氧化乙烯含量是在 1.5wt% 到大约 20wt% 范围内；和

b) 选自以下的至少一种第二外部嵌段：

i) 聚氧亚烷基嵌段，包括氧化乙烯部分、氧化丙烯部分或其混合物，任选包括附加的  $C_4 - C_{12}$  取代和未取代环氧烷烃或氧杂环丁烷，前提条件是当使用环氧丙烷或含有低于 1.5wt% 环氧乙烷的仅仅是环氧丙烷和环氧乙烷的混合物时，该聚氧亚烷基嵌段的聚合反应是在除 DMC 催化剂以外的催化剂存在下进行的；和

ii) 基本上所有的聚氧亚丙基嵌段在 DMC 催化剂存在下聚合而成，该聚氧亚丙基嵌段 ii) 占该封端 DMC 催化多元醇的不足 5wt%。

40. 权利要求 39 的封端多元醇，其中所述外部聚氧亚烷基嵌段是通过在有封端效果的催化剂存在下，将环氧乙烷聚合到所述第一内部嵌段上所制备的聚氧亚乙基嵌段。

41. 权利要求 39 的封端多元醇，其中所述第一内部嵌段含有 2wt% 到约 15wt% 的氧化乙烯部分。

42. 权利要求 39 的封端多元醇，其中所述第一内部嵌段含有 2wt% 到约 10wt% 的氧化乙烯部分。

43. 权利要求 39 的封端多元醇，其中在所述外部嵌段的制备过程中使用的催化剂包括碱金属氢氧化物，碱土金属氧化物或氢氧化物，环烷酸金属盐，氨或有机胺中的一种或多种。

44. 权利要求 39 的封端 DMC-催化聚氧亚丙基多元醇，它在超临界泡沫试验中显示出低于约 35% 的百分沉降率。

45. 适合于生产具有增宽的加工宽容度的模塑高回弹性模塑泡沫体的 DMC-催化聚氧亚丙基多元醇，该多元醇包括用含有环氧丙烷和环氧乙烷的烷氧基化混合物对平均官能度为 1.5 或 1.5 以上的一种或多种引发剂分子进行 DMC 催化烷氧基化，以使得在整个 DMC 催化烷氧基化反应的最低 95% 的时间内，该烷氧基化混合物中的环氧乙烷含量高于 0，且其中该多元醇具有在至少 12wt% 和约 35wt% 范围内的总氧化

乙烯含量和约 800Da - 约 5000 Da 的当量。

46. 权利要求 45 的多元醇，其中所述总氧化乙烯含量是约 15wt% - 约 35wt%。

47. 权利要求 45 的多元醇，其中所述烷氧基化混合物始终包括  
5 最低 1wt% 的环氧乙烷。

48. 权利要求 45 的多元醇，进一步包括在非 DMC 催化剂存在下  
进一步烷氧基化反应制备的末端部分。

49. 权利要求 48 的多元醇，其中所述的进一步烷氧基化反应是  
用含有约 50wt% 或更多的环氧乙烷的混合物进行的。

10 50. 权利要求 48 的多元醇，其中所述的进一步烷氧基化反应是  
用含有最低 70wt% 环氧乙烷的混合物进行的。

51. 权利要求 48 的多元醇，其中所述的进一步烷氧基化反应是  
用环氧乙烷进行的。

52. 用于块料或模塑聚氨酯泡沫体系时具有良好的加工宽容度的  
15 DMC-催化聚氧亚丙基多元醇，所述多元醇包括用含有环氧丙烷和有效  
量的改进稳定性的共聚单体的烷氧基化混合物将起始剂分子进行烷  
氧基化所制备的 DMC 催化烷氧基化产物，所述多元醇具有低于约  
0.015 meq/g 的固有不饱和度、约 1.5 至约 8 的平均官能度和约 800Da  
至约 5000Da 的当量。

20 53. 权利要求 52 的 DMC-催化聚氧亚丙基多元醇，它在超临界泡  
沫试验中显示出低于 35% 的百分沉降率。

54. 权利要求 52 的多元醇，其中所述的改进稳定性的共聚单体  
选自 1,2-环氧丁烷，2,3-环氧丁烷，氧杂环丁烷，甲基氧杂环丁烷，  
己内酯，马来酸酐，邻苯二甲酸酐，C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> α-氧化烯烃，和卤化的环  
25 氧烷烃。

55. 权利要求 51 的多元醇，进一步包括用量为约 1.5wt% 到约  
35wt% 的环氧乙烷作为第三共聚单体。

56. 权利要求 52 的多元醇，其中环氧乙烷或所述的改进稳定性  
的共聚单体当中至少一种在所述烷氧基化反应的至少 95% 过程中是存  
30 在的。

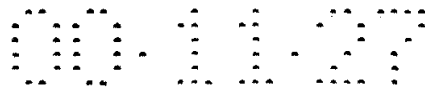
57. 含有 DMC-催化的碱性多元醇的聚合物多元醇，它在聚氨酯块  
料和模塑泡沫体中不会造成过分的泡沫稳定化或瘪泡，该聚合物多元

醇是通过一种或多种乙烯基单体在包括 DMC-催化烷氧基化产物的碱性多元醇中就地聚合制备的，该烷氧基化产物是通过用含有有效的改进稳定性量的环氧乙烷、改进稳定性的共聚单体或环氧乙烷和改进稳定性共聚单体的混合物的一种环氧丙烷混合物，将具有约 1.5-约 8 的平均官能度的起始剂分子进行烷氧基化所制备的，在烷氧基化过程中的至少 95%时间中存在所述的改进稳定性量，所述碱性多元醇具有低于约 0.015 meq/g 的固有饱和度和大约 800 Da 到大约 5000 Da 的当量。

58. 权利要求 57 的聚合物多元醇，其中所述碱性多元醇具有大约 1.5wt% - 大约 35wt% 的氧化乙烯含量。

59. 具有宽加工宽容度的 DMC-催化聚醚多元醇，该多元醇包括聚氧亚乙基封端的 DMC-催化聚丙氧基化产物，该聚丙氧基化产物是通过用含有平均 1.5wt% 或 1.5wt% 以上环氧乙烷的一种环氧丙烷混合物将具有 2 - 约 8 个可烷氧基化氢原子的一种或多种起始剂分子进行烷氧基化所获得的，使得该 DMC-催化聚丙氧基化产物中的不超过 5wt% 是在环氧丙烷的混合物中环氧乙烷含量约为 0 的时间内形成的，该聚氧亚乙基末端是通过在非 DMC 聚烷氧基化催化剂存在下，用环氧乙烷将所述 DMC 催化聚丙氧基化产物进一步进行乙氧基化到大约 500 Da 至大约 5000 Da 的当量和高于 40mol% 的伯羟基含量而制得的。

60. 包括氧化丙烯单元和与其无规共聚合的共聚单体单元的 DMC-催化多元醇在聚氨酯块料泡沫体或模塑泡沫体的制备中的应用。



## 说明书

从双金属氰化物配合物催化的聚氧亚烷基多元醇制得的模塑和块料聚氨酯泡沫和适合制备它的多元醇

### 5 技术领域

本发明涉及从双金属氰化物配合物催化的聚醚多元醇制得的显示出增强的加工宽容度的聚氨酯模塑和块料泡沫体。本发明进一步涉及由氧化烯烃混合物经双金属氰化物配合物(DMC)催化的聚合反应制备的聚氧亚烷基多元醇,结果形成的聚氧亚丙基聚醚多元醇具有加工  
10 的宽容度-即提高了在制备聚氨酯模塑和块料泡沫的适用性能。

### 相关现有技术的描述

聚氨酯聚合物是通过二-或多异氰酸酯与多官能的对异氰酸酯具备反应活性的化合物、尤其是羟基官能化聚醚多醇进行反应来制备。已经存在许多种现有技术领域中认可的聚氨酯聚合物,例如浇铸弹性  
15 体、聚氨酯 RIM、微孔弹性体,和聚氨酯模塑和块料泡沫。这些类型的聚氨酯中,每一种都在配方和加工上存在特殊的问题。

最高体积类型的聚氨酯聚合物中的两种是聚氨酯模塑和块料泡沫。对于模塑泡沫体,反应活性成分被提供到封闭的模具中并发泡,而对于块料泡沫体,反应活性成分提供到移动式输送带,或视情况而定地提供到非连续式开放式模具中,让其自由发泡。所获得的泡沫体  
20 块料,常常 6-8 英尺(2-2.6m)宽和高,可刨切成薄片,用作座垫、地毯衬垫和其它应用。模塑的泡沫体可用于有波纹外形的泡沫部件,例如汽车座位的缓冲垫。

过去,用于块料和模塑泡沫体应用的聚氧亚丙基聚醚多醇是通过  
25 合适羟基引发剂如丙二醇、甘油、山梨糖醇等的碱催化丙氧基化作用得到各自的聚氧亚丙基二醇、三醇和六醇来制备的。正如文献中早已提到的,在碱催化的丙氧基化反应中,环氧丙烷重排成烯丙基醇。单官能的、不饱和的烯丙醇携带可烷氧基化的羟基,和它的继续衍生化和丙氧基化作用将产生更大量的具有宽分子量分布的不饱和聚氧亚  
30 丙基一元醇。结果,所生产的聚醚多元醇的实际官能度明显低于“标称”或“理论”官能度。而且,一元醇衍生物对所获得的分子量设置了较低的实际限制。例如,碱催化 4000 Da(道尔顿)分子量(2000Da

当量)二醇可具有 0.05 meq/g 的测量不饱和度, 并因此含有 30mol% 的不饱和聚氧亚丙基一元醇物质。所获得的实际官能度将仅仅是 1.7 而不是对于聚氧亚丙基二醇所预计的“标称”官能度 2。随着分子量的增加这一问题更加突出, 当量重量高于约 2200 - 2300 Da 的聚氧亚丙基多元醇的制备若使用普通的碱催化方法是不现实的。

数年来人们进行了各种尝试以减少聚氧亚丙基多元醇中的一元醇含量。低温和低压的使用会带来一些改进, 如欧洲专利公开说明书 EP 0 677 543 A1 中所说明的那样。然而, 一元醇含量仅仅降低到 10 - 15mol% 的范围, 但反应速率降低到由于延长的反应时间而使成本急剧提高的一种程度。供选择的另一种催化剂如环烷酸钙(任选与叔胺助催化剂相结合)的使用将得到不饱和度为大约 0.02 - 0.04 meq/g(再次对应于 10 - 20mol% 的不饱和一元醇)的多元醇。

在六十年代, 双金属氟化物催化剂如六氟基钴酸锌配合物被发现是丙氧基化反应的催化剂。然而, 它们的高成本连同它们的中等活性和从聚醚产物中除去大量的催化剂残留物的困难阻止了工业化应用。然而, 由这些催化剂生产的聚氧亚丙基多元醇的不饱和度被发现是低的, 大约 0.018 meq/g。在二十世纪八十年代, 催化活性和催化剂除去方法上的改进使得 DMC-催化的多元醇得以暂时的工业化。然而, 在经济上最多仅仅是可以接受的, 由于低的一元醇含量和不饱和度所预计到的改进并没有实现。

最近正如 US 专利 5, 470, 813、5, 482, 908 和 5, 545, 601 中所指出的, ARCO 化学公司的研究人员已经生产出具有特别高的活性的 DMC 催化剂, 这导致将不饱和度降低到在 0.002 到 0.007 meq/g 范围内的空前水平。如此制得的聚氧亚丙基多元醇被发现在某些应用(主要是浇铸弹性体和微孔泡沫体)中的以一种数量上不同于现有“低”不饱和度多元醇的方式进行反应。

尽管它们有人们认同的优点, 但在模塑和块料泡沫配方中此类多元醇代替碱催化的类似物常常导致灾祸性故障。对于模塑泡沫体, 例如, 泡沫致密度提高到这样一种程度: 在模塑之后泡沫体的必要的破碎操作已证明很困难, 如果不是不可能的话。对于模塑泡沫体和块料泡沫体两者, 常常发生瘪泡, 使得不能生产出这样的泡沫体。即使此类多元醇的实际高官能度有意通过添加低官能度多元醇来降低, 使之

达到与碱催化多元醇类似的实际官能度，这些不利的结果照样会产生。

DMC 催化的聚氧亚丙基多元醇具有特别窄的分子量分布，这可从多元醇样品的凝胶渗透色谱图看出。分子量分布常常比类似的碱催化多元醇(尤其在较高当量范围内)窄得多。一般获得低于 1.5 的多分散性，在 1.05 至 1.15 范围内的多分散性是常见的。鉴于低不饱和度和低的多分散性，令人惊讶的是，DMC -催化的多元醇在聚氨酯泡沫体应用中，不是简单地代替碱催化的多元醇。因为用时新的 DMC 催化剂的丙氧基化反应是高效的，非常希望获得 DMC-催化的聚氧亚丙基多元醇，它能够在块料和模塑聚氨酯泡沫体应用中直接替换普通的多元醇。

碱催化的和 DMC 催化的多元醇的凝胶渗透色谱图的对比揭示了一些差异，而这在以前没有被认识是与多元醇性能有关的结果。例如，如图 1 中曲线 A 所示，碱催化的多元醇在主分子量峰之前显示了低分子量低聚物和聚氧亚丙基一元醇的明显“引导”部分。经过该峰之后，较高分子量物质的重量百分数将急剧下降。在图 1 的曲线 B 中，DMC 催化的多元醇的类似色谱图显示了一个对称峰，它有很小的低分子量“引导”部分，但具有小部分的较高分子量物质，称作“高分子量拖尾部”。由于高分子量拖尾部的浓度低，通常低于总量的 2 - 3wt%，多分散性仍保持较低水平。两曲线都是为了说明的目的。

### 发明概述

现在惊奇地发现，如果在进行丙氧基化反应时，少量但有效量的本文所定义的环氧乙烷或其它合适的环氧烷烃在丙氧基化的最大一部分时间中进行共聚合，从而得到无规共聚物多元醇(优选无规聚氧亚丙基/聚氧亚乙基共聚物多元醇)，则获得了一种模仿碱催化类似物行为的 DMC 催化的聚氧亚丙基多元醇。这些多元醇已经发现同时适合于模塑和块料泡沫应用，并显示出与它们的碱催化类似物相似的加工宽容度。

### 附图简述

图 1 列出了普通碱催化多元醇(曲线 A)和 DMC-催化多元醇(曲线 B)的推测分子量分布曲线。

### 发明详述

深入的研究揭示了在 DMC 催化的丙氧基化反应中，不可避免地获得的高分子量物质(尽管它们的低浓度)是 DMC 催化多元醇在聚氨酯模塑和块料泡沫应用中的异常性能的主要原因。可以推测，这些高分子量物质发挥了表面活性剂一样的作用，改变了在异氰酸酯-多元醇反  
5 应中正在生长的聚氨酯聚合物的溶解性和相过渡( phase-out)。

迄今还没有发现在使用 DMC 催化剂的聚丙氧基化反应中完全有效地避免高分子量组分产生的方法。本发明人推测，普通的多元醇和 DMC 催化的多元醇的不同加工性能归因于这些多元醇在它们的低和高分子量物质的含量上所显示的差异。因为在聚氨酯聚合过程中硬和软链段的复杂相过渡已知受到多元醇分子量的影响，这一相过渡被确认为  
10 导致加工性能差异的可能起因的一个方面。现已惊奇地发现，在 DMC 催化的烷氧基化过程的主要时间中，从含有最少有效量的可共聚单体(优选环氧乙烷)的混合物制备聚氧亚丙基多元醇的方法将能够制备出一种多元醇，它能够以与它们的碱催化聚氧亚丙基多元醇对应者同  
15 样的方式用于模塑和块料泡沫应用中，而与此同时保持了与 DMC 催化的均聚的聚氧亚丙基多元醇基本相同的分子量分布。可以假设，环氧乙烷的引入改变了在聚氨酯聚合过程中所述多元醇的高分子量级分的相容性，因此也就改变了硬和软链段的相过渡。

最令人惊讶的是，在 DMC 催化的多元醇型的块料泡沫配方中曾发生  
20 生过瘪泡(去稳定化)，而与此同时在模塑泡沫中又会发生致密化(过分稳定)。本发明人意外发现，将以上所讨论的环氧乙烷随机地引入到 DMC 催化的聚氧亚丙基多元醇内部，将同时解决在模塑泡沫中的过分致密化和在块料泡沫中的瘪泡。这些非常不同的加工困难性同时被解决的事实是最令人惊奇的。

即使通过这里所定义的制备 DMC 催化的聚氧亚丙基多元醇的方法  
25 可避免过分泡沫致密化和瘪泡，高分子量拖尾部的量认为没有显著改变，因此由共聚合的产物显示出的出乎意外的和有价值的效果必须归因于一些其它原因。可以相信，所产生的高分子量物质也是共聚物，更亲水的氧化乙烯结构部分或立体化学上不同的结构部分如环氧丁  
30 烷等在这些级分中的存在将改变这些物质与在聚氨酯聚合过程中正在生长的聚合物链的硬和软链段的相容性。这一变化的机理是未知的。它可能由例如高分子量级分的亲水/亲油平衡值(HLB)的变化引

起，可能产生聚氨酯硬和软链段的聚醚等同物，或者可能改变结晶性或立构规整性，这在任何情况下可以被定义为高分子量拖尾部的“表面活性”的变化，因为这一效果据信与表面有关。

已经发现，与环氧丙烷共聚合的环氧乙烷或其它可共聚单体的最低量相对于全部单体原料必须是大约 1.5wt%。例如，1wt%或更低用量的环氧乙烷将使产物显示出基本上与 DMC 催化的均聚氧亚丙基多元醇相同的性能。可用于实现本发明的有益效果的除环氧乙烷以外的单体包括在 DMC 催化条件下与环氧丙烷共聚合的或可与环氧丙烷和环氧乙烷的混合物共聚合的那些单体。这样的单体包括，但是不限于，取代的（例如卤素取代的）或未被取代的  $C_5 - C_{20}$ 、尤其  $C_4 - C_{12}$  环氧烷烃，如 1,2-环氧丁烷，2,3-环氧丁烷，（其中  $\alpha$ -烯烃是优选的）；氧杂环丁烷，甲基氧杂环丁烷如 3-甲基氧杂环丁烷，己内酯，马来酸酐，邻苯二甲酸酐，卤化环氧丙烷和环氧丁烷，和  $\alpha$  氧化烯烃。在适合用于块料泡沫中的多元醇的制备中，此类单体的有效量能够容易地由目标多元醇的合成和其在超临界泡沫试验（如下文中所述）中的性能的评价来决定。通常，该用量类似于环氧乙烷的用量，基于摩尔与摩尔的对比。然而，引起高分子量级分的多元醇结构有较大变化的可共聚合单体可以更少的量使用。此类单体的混合物也可以使用，尤其与环氧乙烷混合使用。在本文中这类单体被称作改进稳定性的共聚单体。尽管在后面的讨论中使用的是环氧乙烷，但是这些讨论同样适用于改进稳定性的共聚单体，除非另有说明。

能够成功使用的环氧乙烷的最高量将取决于预期的最终用途。随着环氧乙烷的量的增加，多元醇逐渐变成亲水的，伯羟基含量提高。当在多元醇的最外面部分中含有超过 10wt% 的环氧乙烷时，所获得的多元醇将在自由发泡机中明显变得不易加工。在如下情况下较高水平的伯羟基含量是可能的，即当随后制备环氧乙烷 (EO) 封端的多元醇时，或当在聚合的最后阶段中使用高 EO/PO 比率，例如有目的地提高伯羟基含量以便在一步法制得的模塑泡沫和高回弹性的块料泡沫中使用。在此情况下，可使用较大量的内部氧化乙烯部分，例如占总原料的高达 15 - 20wt%。然而，当考虑低的伯羟基含量的聚氧亚丙基均聚物模仿物时，总的氧化乙烯含量应该低于 10wt%，更优选低于 9wt%，还更优选低于 8wt%，和最优选在大约 2wt% - 大约 7wt% 范围内。当除

环氧乙烷以外的可共聚单体与环氧乙烷一起使用时，该多元醇可含有用量大体上高于 8-10% 的环氧乙烷。

因此，本发明的多元醇基本上最低含有约 1.5wt% 的氧化乙烯或其它改进稳定性的共聚单体结构部分的聚氧亚丙基多元醇，这些多元醇是以这样一种方式生产的：全部丙氧基化反应中的不超过 5% 是用环氧丙烷单独进行的。这些多元醇可称作“散布 EO 多元醇”，因为作为优选的共聚单体的氧化乙烯结构部分是“散布的”，或无规分布在由 DMC 催化的烷氧基化反应制备的多元醇部分中。本发明的多元醇进一步包括在有封端效果的催化剂存在下，或对于聚氧亚丙基封端的情况下，在非 DMC 催化剂存在下，用环氧烷烃或环氧烷烃混合物封端的一种封端散布 EO 多元醇。散布 EO 多元醇和封端散布 EO 多元醇还包括如下面所述通过在 DMC 催化剂存在下，将使用非 DMC 催化剂的烷氧基化反应制备的聚氧亚丙基低聚物另外进行烷氧基化所制得的多元醇。

令人惊讶地，重要的不是氧化乙烯的总含量。更确切些，重要的是在 DMC 催化剂存在下发生的聚烷氧基化过程中，最大部分是环氧乙烷存在下进行的。尽管加入到聚烷氧基化反应器中的环氧乙烷偶然可以中断，但在中断期间环氧乙烷仍然以少量但逐渐减少的量存在。在这一点上，术语“最大部分”是指当在 DMC 催化过程中环氧丙烷加入到反应器中时，在不多于总烷氧基化反应时间的 5% 时间中，优选不多于这一总时间的 3% 时间中，和尤其不多于这一总时间的 1% 时间中，环氧乙烷不存在，即，在聚烷氧基化反应器中具有浓度为 0wt%。因此，所获得多元醇的至少 95% 的聚氧亚烷基部分将含有无规分布的氧化乙烯结构部分，最低的总氧化乙烯含量是约 1.5wt%。任何均聚氧亚丙基“末端”将因此占共聚物的 5wt% 以下，优选 3% 以下，和最优选 1% 或 1% 以下。

在烷氧基化过程中，原料的环氧乙烷含量可从 0 到稍高的值周期变化。有简短间隔的这一降低到 0 的周期变化，即使重复，也不影响本发明的目的，因为在反应器中环氧乙烷含量保持有限，尽管在短时间内该环氧乙烷原料是 0。在分析本发明的范围时，应该强调的是本发明的原则，即使用基本上全部环氧丙烷的烷氧基化反应的时间应该减到最小限度；事实上，优选烷氧基化反应混合物在整个时间内包含

至少 1wt% 环氧乙烷。

5 以上讨论的烷氧基化时间仅仅反映了在 DMC 催化剂存在下进行的一部分烷氧基化反应，并优选包括活化时间(诱导时间)，当 DMC 催化剂需要活化时。通常，DMC 催化剂在烷氧基化速率较小或为零时显示  
10 出一段初始诱导时间。这在间歇型方法中最明显，在该方法中在向引发剂中添加催化剂之后，加入环氧烷烃使反应器增压和压力实施监控。当环氧丙烷压力降低时，诱导期可以认为已经结束。这一压降常常是相当快速的，并且活化的催化剂显示出高的烷氧基化速率。优选的是在诱导期同样可以存在环氧乙烷或其它改性共聚物。然而，当确定需要存在环氧乙烷的那一部分的 DMC 催化烷氧基化过程时，不考虑诱导期。

15 有时候需要生产封端的聚氧亚烷基多元醇。对于碱催化的多元醇，封端一般是通过中止环氧丙烷或环氧丙烷/环氧乙烷混合物的进料和只用环氧乙烷继续来进行。这一程序生产出具有聚氧亚乙基末端的多元醇，导致了可提高多元醇反应活性的高伯羟基含量。对于某些  
20 碱催化的共聚物多元醇，用全部环氧丙烷的“结束阶段”可用于生产具有高的仲羟基含量的多元醇，即伯羟基含量低于约 3mol%。对于 DMC 催化的多元醇，进行封端既可生产较低的又可生产较高的伯羟基含量的多元醇，但环氧乙烷封端一般不是使用 DMC 催化剂来进行。尽管后一种催化剂可用来制备聚氧亚丙基末端，但是该末端必须低于 5wt%，  
25 优选的是当使用 DMC 催化剂制备末端时它不存在。当使用 5wt% 以上的 DMC 催化聚氧亚丙基末端时，该多元醇在模塑和块料泡沫配方中是不合适的，会引起瘪泡。如果 DMC 催化的多元醇的伯羟基含量需要降低，用环氧丙烷的封端可用非 DMC 催化剂来进行，例如传统碱性催化剂如氢氧化钾或诸如环烷酸钙的催化剂。

然而，伯羟基含量的提高常常可以是希望的。在此情况下，聚氧亚乙基末端可在一种催化剂存在下由乙氧基化反应制备，该催化剂可有效地封端，但不产生大量的基本均聚的聚氧亚乙基聚合物。目前，非 DMC 催化剂必须用于这一目的。如以上所指出，DMC 催化的乙氧基  
30 化迄今是不切实际的，因为单独使用环氧乙烷或用含有大约 70wt% 以上的环氧乙烷的环氧烷烃混合物的烷氧基化反应一般导致形成较大量的不清楚的聚合物，后者据信是基本均聚或近于均聚的聚氧亚乙基

二醇。对于术语“有封端效果的催化剂”是指高效地将 DMC 催化的多元醇封端，但没有产生较大量的聚氧亚乙基二醇和/或其它聚氧亚乙基聚合物的一种催化剂。对于环氧丙烷，“有封端效果的”催化剂是可使环氧丙烷进行烷氧基化但不产生高分子量拖尾部的一种催化剂。碱性催化剂如 NaOH, KOH, 钡和锶的氢氧化物和氧化物，和胺催化剂都适合作为“有封端效果的”催化剂。最令人惊奇的是，甚至具有高聚氧亚乙基末端的多元醇仍显示出加工困难，除非基础多元醇含有无规的内部的氧化乙烯部分。

为了用环氧丙烷或环氧乙烷将 DMC 催化的多元醇封端，DMC 催化剂必须首先除去、破坏或失活。最方便的是通过添加氨，有机胺，或优选碱金属氢氧化物来进行。当后者，例如 KOH，过量添加时，DMC 催化剂的催化活性受到破坏，多余的 KOH 用作封端用的普通碱性催化剂。这里使用的术语“封端的多元醇”是包括 DMC 催化的多元醇在内，后者在非 DMC 催化剂或“有封端效果”催化剂存在下进一步烷氧基化。该术语不包括 DMC 催化的 PO/EO 无规共聚物，它随后在 DMC 催化剂存在下与全部环氧丙烷反应；该多元醇必须满足较早公开的限制条件，即整个末端不会包括 5% 以上的仅仅聚丙氧基化，最优选不多于 1%。

尽管这里描述的散布 EO 多元醇适合于块料泡沫和一些模塑泡沫配方，但后者中有许多可方便地利用较高的氧化乙烯含量，即，无规的处在内部的氧化乙烯含量在 12wt% - 大约 35wt%、优选 15 - 35wt 范围内%，其中不包括由主要量的环氧乙烷的烷氧基化反应形成的任何末端。含有以上所述的内部嵌段以及用一种含有超过 70wt% 环氧乙烷和最优选超过 80 - 90wt% 环氧乙烷的混合物在非 DMC 催化剂存在下进行聚氧亚乙基封端的封端多元醇是非常有用的。

散布 EO 多元醇和封端的散布 EO 多元醇的合成可通过使用在美国专利 5,470,813、5,482,908、5,545,601 和 5,689,012 以及待审查的申请序列号 08/597,781 (引入本文供参考) 中一般性列出的催化剂和方法来进行。通常，任何 DMC 催化剂可用作烷氧基化催化剂，包括前面的美国专利和专利申请，以及另外的美国专利 5,100,997, 5,158,922 和 4,472,560 中公开的那些。如所公开的那样，DMC 催化剂的活化是通过添加环氧丙烷来进行，优选有少量的环氧乙烷或其它改进稳定性的可共聚单体。

在普通的间歇式处理时，DMC 催化剂与所需量的引发剂一起被引入反应器中，它一般是当量在 200 - 700Da 范围内的低聚物。所使用的一种或多种引发剂可以具有至少 1.5 个、优选 2-8 个可烷氧基化的氢原子的平均官能度。较大量的单体起始剂如丙二醇和甘油倾向于延迟催化剂活化和可防止完全活化，或随着反应的进行可使催化剂减活。低聚的起始剂可通过碱催化的丙氧基化或通过 DMC 催化来制备。在后一种情况，诱导期几乎应该在大约 1.5wt% 或更多的环氧乙烷存在下进行。催化剂活化的诱导期优选也包括环氧乙烷。

反应器被加热到例如 110℃，将环氧丙烷或含有少量环氧乙烷的环氧丙烷的混合物加入反应器中使之增压，一般提高至大约 10 磅/平方英寸（表压）。压力的快速下降表明诱导期已结束，且催化剂是活性的。然后添加环氧乙烷和环氧丙烷的混合原料，直至获得所需分子量为止。如果需要，在反应过程中可改变 PO/EO 比率。

在普通的连续方法中，预先活化的起始剂/催化剂混合物被连续加入到连续式反应器如连续搅拌釜反应器（CSTR）或管式反应器中。在间歇方法中描述的催化剂/引发剂约束条件在这里同样适用。环氧丙烷和环氧乙烷的共混原料被引入到反应器中，产物不间断地排出。

在起始剂连续添加的过程中，间歇操作或连续操作都可采用。在间歇方法中，催化剂和 DMC 催化剂与常规的间歇方法中一样被活化。然而，相对于产物的摩尔数，使用较小摩尔量的低聚物起始剂，优选在 PO/EO 原料中逐渐供应不足摩尔数的起始剂，作为低分子量起始剂如丙二醇、二丙甘醇、甘油等逐渐补充的。

在连续添加起始剂的方法中，与普通的间歇式方法一样或与使用预活化的起始剂的普通连续方法中一样来进行初始活化。然而，在活化之后，单体起始剂的连续加料伴随 PO/EO 进料。产物排放是连续的。优选地，从反应器中排出的料流用于活化其它 DMC 催化剂。以这种方式，在初始阶段过后，可获得了一种产物，它完全由无规 PO/EO 组成，其中 EO 散布在整个分子中。

用于制备散布 EO 多元醇的起始剂分子与该方法的性质有关。在间歇方法中，低聚物起始剂是优选的。这些包括碱催化法制备的均聚和非均聚的 PO/EO 多元醇，它优选具有 200Da - 700Da 的当量，或 DMC-催化的 PO/EO 共聚多元醇，它是通过在除诱导期以外的绝大部分的烷

氧基化过程中，使用环氧丙烷和环氧乙烷的共混原料制备的。应该指出的是，除非另有说明，以 Da (道尔顿) 为单位的分子量和当量是数均分子量和当量。

在连续添加起始剂过程中，不管是间歇的还是连续的，起始剂可与以上描述的那些相同；可以是低分子量的低聚物、单体引发剂分子如非限制性地有丙二醇、二丙甘醇、甘油、山梨糖醇或此类单体引发剂的混合物；或可包括单体和低聚的引发剂的混合物，任选与来自该方法本身的再循环液流一起，这一再循环液流包含目标分子量的多元醇或优选相对于分子量而言属于低聚物的多元醇。与间歇方法不同，在连续添加起始剂的过程中，引发剂原料可包括较低比例 (即低于总引发剂分子的 20mol% 和优选低于 10mol%) 的 DMC-催化低聚物起始剂，它是均聚的聚氧亚丙基低聚多元醇。此外，有关散布 EO 多元醇制备的细节可参考本文中给出的实际实施例。

本发明的多元醇所具有的官能度、分子量和羟值使之适用于模塑和块料泡沫体。标称官能度一般是 2-6。通常，多元醇共混物的平均官能度是大约 2.5-4.0。当多元醇的不饱和度低于 0.02 meq/g 时，多元醇当量通常稍低于 1000 Da 到约 5000 Da。不饱和度优选是 0.015 meq/g 或更低，和更优选在 0.002 至大约 0.008 meq/g 之间。羟值可在 10-约 60 范围内，其中在 24-56 范围内的羟值是更优选的。共混物当然可包含较低和较高的官能度、当量和羟值的多元醇。任何共混物优选不含有超过 20wt% 的非散布 EO 多元醇，例如 DMC-催化的均聚聚氧亚丙基多元醇或 DMC-催化的聚氧亚丙基/聚氧亚乙基共聚物多元醇，它们具有超过 5wt% 的处在内部的全氧化丙烯嵌段或 5wt% 的 DMC-催化的聚氧亚丙基末端。

为块料泡沫配方指定的散布 EO 多元醇和封端的散布 EO 多元醇的使用性能可通过在“超临界泡沫测试 (SCFT)” (特意用于放大多元醇性能上的差别的一种试验) 中测试这些多元醇来进行分析。通过这一试验的多元醇已经被发现在工业应用中很好地发挥作用，没有瘪泡。相反，当多元醇用普通配方测试时，实验台上的试验常常不能指示多元醇之间的差异，而在工业生产中这一差异是相当明显的。

在 SCFT 中，如果在喷射 (blow-off) 之后泡沫体表面出现凸面，则从给定的多元醇制备的泡沫被记录为“沉降”，而如果在喷射之后

泡沫体表面是凹陷的，则记录为瘪泡。瘪泡的量能够通过计算在横穿泡沫体的横截面积中的百分变化率，以相对定量方式来记录。泡沫配方如下：多元醇，100份；水，6.5份；二氯甲烷，15份；Niax<sup>®</sup> A-1胺类催化剂，0.10份；T-9锡催化剂，0.34份；L-550硅氧烷表面活性剂，0.5份。泡沫是与异氰酸酯指数为110的80/20 2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物反应。泡沫可方便地倾倒在标准1立方英尺蛋糕盒中，或标准1加仑冰淇淋容器中。在这一配方中，通常制备的即碱催化的多元醇引起泡沫沉降大约15%±3%，而从具有超过多元醇总重量的5wt%的均聚氧亚丙基嵌段的DMC催化剂制备的多元醇引起泡沫体瘪泡大约35-70%。没有均聚氧亚丙基嵌段的本发明多元醇在性能上大体类似于KOH-催化的多元醇。

在一般性描述本发明之后，通过参考一些特定的实施例能够加深理解，这些实施例仅仅为了说明而非限制的目的(除非另有说明)。

#### 实施例 1- 5 和比较实施例 C1-C3

这些实施例说明了在碱催化的，DMC催化的均聚氧亚丙基多元醇，和散布EO多元醇之间的显著的和令人惊讶的差异。碱催化的多元醇是ARCOL<sup>®</sup> 5603，羟值56，一种甘油引发的均聚聚氧亚丙基多元醇，它通常使用KOH催化制备。较低的当量导致一元醇含量在大约8.2摩尔%，实际官能度为2.83。从含有甘油和丙二醇的引发剂制备DMC催化的多元醇，以便获得与碱催化的对照物的实际官能度接近的实际官能度，为的是使多元醇加工的对比尽可能精确。起始剂的间歇和连续加料方法用于制造DMC-催化的多元醇，后一种方法在表1中标明为“连续”。该多元醇用于以上描述的SCFT中并就百分沉降率与对照物进行对比。因为SCFT对环境条件敏感，所以在同一天进行对照泡沫体的生产。数据列于表1中。

表 1

实施例 <sup>1</sup>	C1	C2	C3	C4	C5	1	2	3	4	5
多元醇类 型	KOH 催化	DMC 间歇	DMC 连续	DMC 间歇	DMC 间歇	DMC 间歇	DMC 连续	DMC 间歇	DMC 间歇	DMC 连续
%散布 E0	0	0	0	0.5	1.0	1.75	2.4	5.0	6.0	6.4
羟值	57.5	56.6	56.5	56 <sup>4</sup>	56 <sup>4</sup>	56.5	56.3	56 <sup>4</sup>	56 <sup>4</sup>	56 <sup>4</sup>
不饱和度 (meq/g)	0.029	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
官能度	2.83	2.78	2.87	NA	NA	2.76	2.88	NA	NA	NA
SCFT(沉 降%) <sup>2</sup>	15±3%	32%	36%	43%	40%	19%	12%	20%	14%	15%

<sup>1</sup> 前面有 C 的实施例，例如“C1”是对比实施例。

<sup>2</sup> KOH 催化的对照物反复获得 15±3% 的沉降率。

<sup>3</sup> NA=无法获得。

<sup>4</sup> 标称 OH#。



表 2

实施例:	C6	C7
多元醇类型	KOH 催化	DMC 间歇
% 无规 EO	8.5	8.5
PO 末端, %	6.5	6.5
羟值	56	56
不饱和度 (meq/g)	0.037	0.005
官能度	2.79	NA <sup>1</sup>
SCFT (沉降率%)	11%	40%

<sup>1</sup> 估计在 2.80±0.08

在表 2 中给出的结果显示, 尽管 KOH-催化的环氧丙烷封端的聚氧亚丙基/聚氧亚乙基无规共聚物多元醇在泡沫体测试中表现良好, 但是, 它们的 DMC-催化的类似物显示出非常高的沉降率。制备 6.5wt% 的均聚氧亚丙基末端需要较长一段时间的没有环氧乙烷共聚合的丙氧基化反应, 即高于整个烷氧基化反应的 5wt%。

对比实施例 C8-C10

从含有 75 份基础多元醇、25 份 ARCOL® E849 多元醇、1.5 份二乙醇胺、0.1 份 NIAX® A-1 催化剂、0.3 份 NIAX® A-33 催化剂和 1.0 份 DC5043 硅氧烷表面活性剂的配方, 用 4.25 份水作为发泡剂, 与异氰酸酯指数为 100 的 TDI 进行反应, 来制备模塑泡沫体。从与此类似但有 20% 固体的配方来测量抽气瘪泡。三种多元醇作为基础多元醇。在对比实施例 C8 中, 基础多元醇是普通碱催化的、羟值 28 的聚氧亚丙基三醇, 它有 15% 氧化乙烯末端以提供高的伯羟基含量。在对比实施例 C9 中, 基础多元醇是使用 KOH 催化用环氧乙烷封端的一种羟值 28 的 DMC 催化的聚氧亚丙基三醇。多元醇不含内部的氧化乙烯结构部分。一步法模塑的泡沫体试验的结果列于下面的表 3 中。

表 3

实施例	C8	C9
多元醇类型	KOH 催化	DMC 催化
压碎的力量 <sup>1</sup>	312/92/56	107/43/34
排气瘪泡	19.1	全部

以上的结果说明, EO-封端的多元醇显示出与它们的未封端类似

物一样的发泡问题。碱催化的多元醇显示典型的泡沫特性。然而，DMC-催化的多元醇(对比实施例 C9)显示全部的排气瘪泡。将 DMC-催化的多元醇压碎的力量是极低，通常是理想的特性。然而，这一低值归因于特别大的泡孔，泡孔尺寸为 4-6mm，远远大于较细泡孔的从 KOH 催化多元醇获得的泡沫体。

实施 6 和对比实施例 C10 和 C11

使用 ARCOL® E785 多元醇、羟值 28，的 EO-封端多元醇作为对照物，制备一系列自由发泡的泡沫体(对比实施例 C10)。以该对照物为基础，试验不含内部 EO 但有类似 EO 末端的羟值 25 的 DMC-催化的类似物(对比实施例 C11)，和含有 5%无规的内部 EO 和 KOH 催化的 15%EO 末端的本发明的羟值 28 的多元醇(实施例 6)。结果表示在表 4 中。泡沫密度是  $2.90 \pm 0.04$  磅/英尺<sup>3</sup>。

表 4

实施例	C10	C11	6
多元醇类型	KOH 催化	DMC 催化	DMC 催化
OH 值	28	25	28
EO 含量(内部/末端)	0/15	0/15	5/15
泡沫体回弹率	71	58	71
通气量	2.95	0.55	1.83
泡沫体高度	8.75	7.0(沉降)	8.75 (一些收缩)
泡孔外观	正常	非常粗糙	正常
拉伸强度	21.86	12.97	18.5

从以上能够看出，没有内部 EO(散布 EO)的 DMC-催化的封端多元醇生产出粗糙泡孔的泡沫体，与碱催化的对照物相比，该泡沫体具有严重的瘪泡，差的通气量(泡沫体过度致密)，低的回弹率和低的拉伸强度。通过在封端之前在多元醇中引入 5wt%无规 EO，泡沫高度大体上得以保持，仅有少量的缩孔率和有相同的回弹率，具有细泡孔。拉伸强度和通气量仅仅稍低于 KOH 催化的对照物。

术语“改进的加工宽容度”和“加工宽容度增宽”和类似术语是

指，所述多元醇在超临界泡沫试验中显示出的性能优于由 DMC 催化的均聚氧亚丙基类似物所显示出的性能，其中百分沉降率低于 35%、优选低于 25%，最优选具有与对比的碱催化多元醇同样或更低的沉降率，或对于模塑泡沫体的情况而言显示出改进的压碎性和/或没有排气瘪泡。最优选地，这样的多元醇也显示泡沫空隙率(由通气量测量)几乎与对比的 KOH 催化的泡沫体相同。术语“体系”指具备反应活性的生产聚氨酯用的配制料。术语“固有饱和度”是指在烷氧基化过程中产生的饱和度，排除了通过共聚合不饱和的可共聚单体或通过多元醇与对其有反应活性的不饱和的可共聚单体反应有目的地引入的不饱和度，后一饱和度称作“诱发的饱和度”。

本发明的多元醇可用于制备不导致瘪泡或泡沫体过度稳定的聚合物多元醇。这样的聚合物多元醇是通过一种或多种乙烯基单体在碱性多元醇(它是本发明的多元醇)中就地聚合反应制备的。就地的乙烯基聚合反应是众所周知的方法，并可以使用预先形成的稳定剂或稳定剂前体。优选的乙烯基单体是苯乙烯，丙烯腈，甲基丙烯酸甲酯，偏氯乙烯等。制备后的固体含量优选是 30wt%至 50wt%或以上。

如果在本文中使用的話，术语“大部分”和“少量”是分别指 50%或 50%以上以及 50%以下，除非另有说明。术语“引发剂”和“起始剂”在本文中可互换使用并具有同样的意义，除非另有说明。在权利要求中的术语“a(一种)”或“an(一种)”是指一种或一种以上，除非有相反的指示。这里描述和提出权利要求的任何实施方案能够排除没有公开和/或提出权利要求的任何实施方案或特征，只要本发明所必需的特征还存在。本发明的必要特征包括在环氧乙烷或改进稳定性的单体存在下进行丙氧基化反应以达到最低 95%的 DMC 催化烷氧基化；最低氧化乙烯或改进稳定性单体的含量为 1.5wt%，这是相对于已排除了在有封端效果的催化剂(对于聚氧亚乙基末端)和非 DMC 催化剂(对于聚氧亚丙基末端)存在下引入的任何末端之后的多元醇的重量计算；和不超过 5wt%的在 DMC 催化剂存在下制备的聚氧亚丙基末端。这里分子量和当量是以道尔顿(Da)计的数均分子量和当量，除非另有说明。

现在充分描述本发明后，本技术领域普通技术人员将会了解，在没有脱离这里所列的本发明精神和范围的前提下能够进行许多变化和改进。

说明书附图

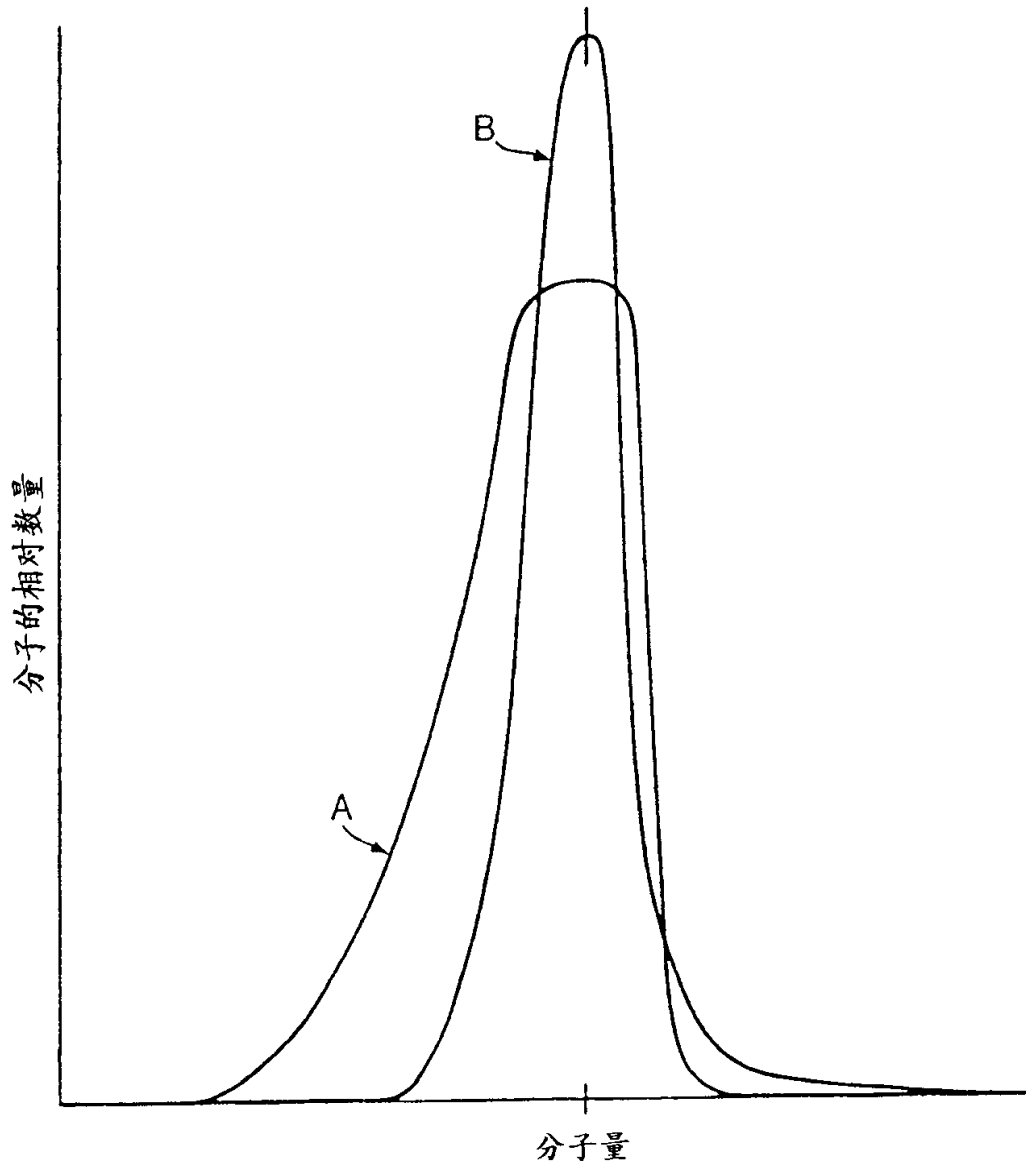


图 1