



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118434796 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 02

(21) 申请号 202280072813.4

P · 库特尼克 M · 斯里尼瓦桑

(22) 申请日 2022.08.31

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(30) 优先权数据

11105

202111039327 2021.08.31 IN

专利代理师 凌志军

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(51) Int.Cl.

2024.04.28

C08J 9/00 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08G 18/00 (2006.01)

PCT/US2022/042112 2022.08.31

C08K 5/13 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C08K 5/16 (2006.01)

W02023/034354 EN 2023.03.09

C08K 5/36 (2006.01)

C08K 5/49 (2006.01)

(71) 申请人 迈图高新材料公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 马艳 J · 考斯图布

G · 卡拉佩蒂安 K · 拉金德兰

K · 西瓦苏布拉马尼安

权利要求书14页 说明书45页

(54) 发明名称

用于聚氨酯泡沫的组合物、由其制备的泡沫及其方法

(57) 摘要

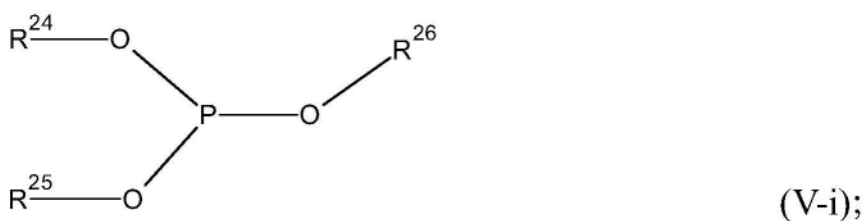
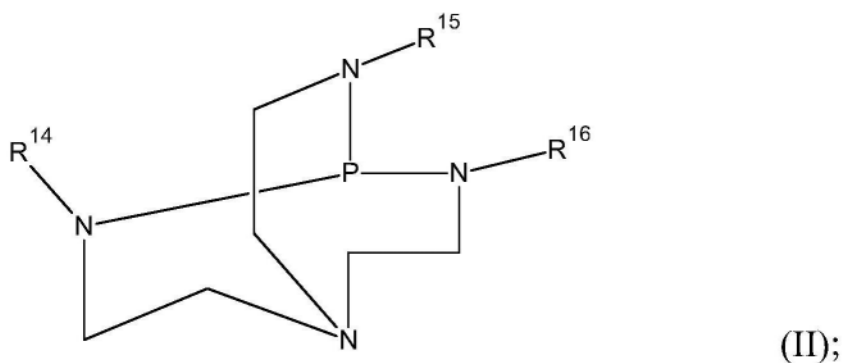
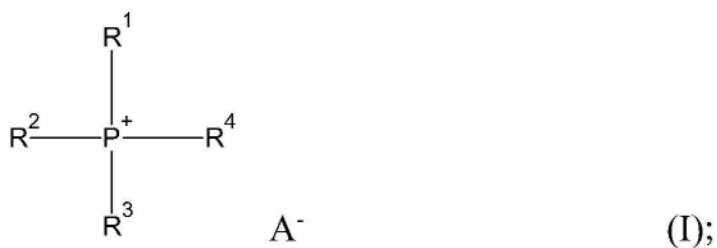
用于制备聚氨酯泡沫的组合物和方法。所述组合物包含至少一种排放控制剂。在实施方式中,所述组合物包含至少一种选自以下的排放控制剂:(i) 含磷基团;(ii) 硫代氨基甲酸盐/酯;(iii) 含氮化合物;(iv) 酚类抗氧化剂;或其两种或更多种的组合。本发明还涉及控制在泡沫组合物中使用的原材料中、或者可在泡沫形成、或泡沫固化、或泡沫老化过程期间产生的原材料中至少一种醛物种的排放的方法。

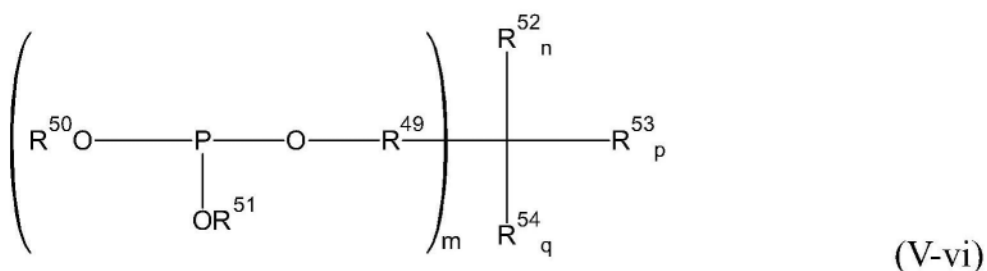
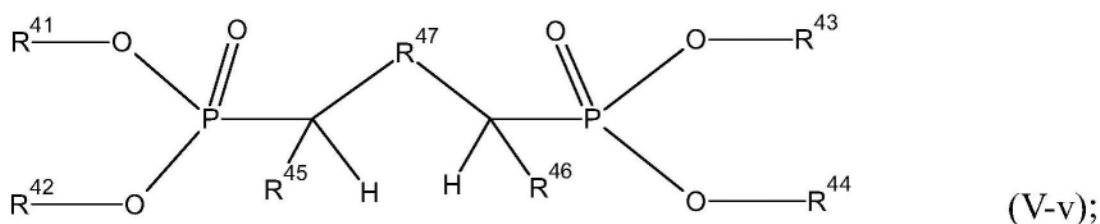
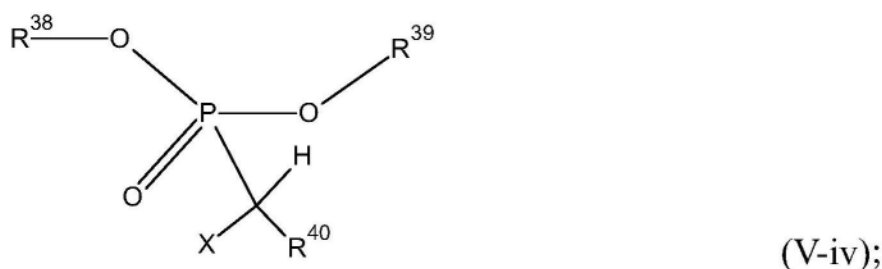
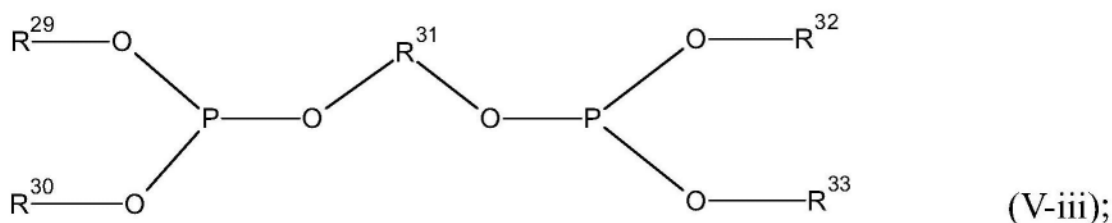
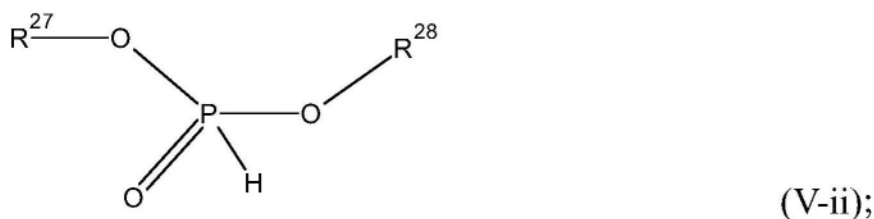
1. 组合物, 包含:

- a) 至少一种泡沫反应物,
- b) 至少一种排放控制剂, 其选自 (i) 含磷基团; (ii) 硫代氨基甲酸盐/酯; (iii) 含氮化合物; (iv) 酚类抗氧化剂; 或其两种或更多种的组合; 和
- c) 催化剂。

2. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述至少一种排放控制剂包含选自以下的含磷基团 (i): 亚磷酸三酯、二有机亚磷酸酯、有机二亚磷酸酯、具有亚磷酸根取代基的聚烯烃、具有连接至磷的CH或CH₂部分的膦酸酯、磷化合物、磷腈。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物, 其中所述至少一种排放控制剂选自式 (I)、式 (II)、(V-i)、(V-ii)、(V-iii); (V-iv)、(V-v)、和/或式 (V-vi) 的化合物中的一种或多种:





其中 R^1 选自C6-C30芳基、或 $-N(R^5)R^6$ ，其中 R^5 和 R^6 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团（例如，包含氮、氧、磷、硅、或硫，呈如下形式：优选通过碳原子键合并且不含酸官能团例如羧酸类或磺酸类的基团或部分）、及其组合，或者 R^5 和 R^6 可一起形成5-10元环；

R^2 选自C6-C30芳基、 $-N(R^5)R^6$ 和 $-OR^7$ ，其中 R^5 和 R^6 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团（例如，包含氮、氧、磷、硅、或硫，呈如下形式：优选通过碳原子键合并且不含酸官能团例如羧酸类或磺酸类的基团或部分）、及其组合，或者 R^5 和 R^6 可一起形成5-10元环，并且 R^7 选自C1-C10烷基；

R^3 选自C6-C30芳基、 $-N(R^5)R^6$ 和 $-OR^8$,其中 R^5 和 R^6 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团(例如,包含氮、氧、磷、硅或硫,呈如下形式:优选通过碳原子键合并且不含酸官能团例如羧酸类或磷酸类的基团或部分)、及其组合,或者 R^5 和 R^6 可一起形成5-10元环,并且 R^8 选自C1-C10烷基;

R^4 选自 $-\text{CH}_2-R^9$ 或 $=N-R^{10}$,其中 R^9 选自 $-\text{C}(O)-O_xR^{11}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-R^{12}\text{CN}$ 、或 $-R^{13}-\text{CH}_2-\text{PR}^1R^2R^3$,其中 R^{11} 为H、C1-C10烷基、C1-C10醇、或C1-C10烷氧基; R^{12} 和 R^{13} 各自选自C1-C10烷基或C6-C30芳基, x 为0或1,且 R^1 、 R^2 和 R^3 如上所述;且 R^{10} 选自C1-C10烷基或C6-C30芳基;

A^- 选自有机或无机阴离子,条件是当 R^4 为 $=N-R^{10}$ 时,式(I)中的P原子为五价的并且不具有正电荷且不具有抗衡 A^- ;

其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团、及其组合;

其中 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{50} 、和 R^{51} 各自独立地选自单价的C1-C30烷基、包含一个或多个不饱和点的C2-C30烯烃、C4-C30环烷基、C2-C30醚基、C2-C30亚烷基二醇、C2-C30聚亚烷基二醇、C6-C30芳基、C7-C30芳基烷基和C7-C30烷基芳基;

R^{31} 、 R^{47} 和 R^{49} 各自独立地选自C1-C30亚烷基、C4-C30亚环烷基、C6-C30亚芳基、C7-C30芳基亚烷基和C7-C30烷基亚芳基;

R^{40} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{52} 、 R^{53} 、和 R^{54} 各自独立地选自氢、单价的C1-C30烷基、包含一个或多个不饱和点的C2-C30烯烃、C4-C30环烷基、C2-C30醚基、C6-C30芳基、C7-C30芳基烷基和C7-C30烷基芳基;和

X 为任选地被氰基、OH取代的 $\text{C}(O)-R^{48}$ 、C1-C30烷基、C6-C30芳基,其中 R^{48} 选自C1-C30烷基。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述排放控制剂选自式(I)的化合物,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自C6-C30芳基,并且 R^4 选自 $-\text{CH}_2-R^9$; $=N-R^{10}$;其中 R^9 选自 $-\text{C}(O)-O_xR^{11}$ 、 $-\text{CN}$ 或 $-R^{12}\text{CN}$; R^{11} 为C1-C10烷基、C1-C10醇、或C1-C10烷氧基; R^{12} 选自C1-C10烷基或C6-C30芳基;且 x 为0或1。

5. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述排放控制剂选自式(I)的化合物,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自 $-N(R^5)R^6$,其中 R^5 和 R^6 各自独立地为C1-C10烷基;并且 R^4 选自 $=N-R^{10}$,其中 R^{10} 选自C1-C10烷基或C6-C30芳基。

6. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述排放控制剂选自式(I)的化合物,其中 R^1 为 R^2 为 $-OR^7$; R^3 为 $-OR^8$;其中 R^7 和 R^8 各自独立地为C1-C10烷基; R^4 为 $-\text{CH}_2-R^9$,其中 R^9 选自 $-\text{C}(O)-O_xR^{11}$,其中 R^{11} 为H、C1-C10烷基、C1-C10醇、或C1-C10烷氧基。

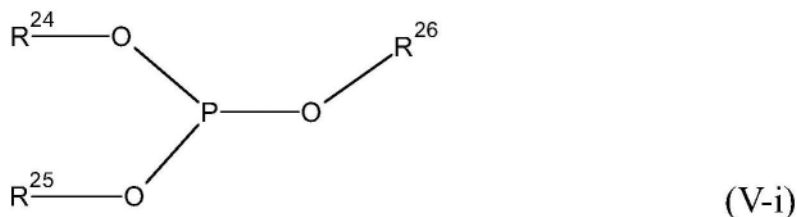
7. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述排放控制剂选自式(II)的化合物,并且其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自选自C1-C10烷基。

8. 根据权利要求7所述的组合物,其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自为甲基。

9. 根据权利要求1-3任一项所述的组合物,其中所述排放控制剂选自以下的一种或多种: (氰基甲基)-三苯基磷氯化物、(甲氧基羰基甲基)-三苯基磷溴化物、叔丁基亚氨基-三(二甲基氨基)磷烯(磷腈碱 $\text{P}_1\text{-t-Bu}$)、叔丁基亚氨基-三(吡咯烷基)磷烷[磷腈碱 $\text{P}_1\text{-t-Bu}$ -三(四亚甲基)]、叔辛基亚氨基-三(二甲基氨基)磷烷(磷腈碱 $\text{P}_1\text{-t-Oct}$)、2,8,9-三甲基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷、2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环

[3.3.3]十一烷-2,8,9-三异丁基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷、3,9-双(十八烷氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷、4,4'-双(二乙基磷酰基(phosphono)甲基)联苯、二乙基-4-氰基苄基磷酸酯、N-甲氧基-N-甲基(三苯基亚磷烷基(phosphoranylidene))乙酰胺、二甲基(2-氧代丙基)磷酸酯、二乙基(2-氧代丙基)磷酸酯、二甲基(2-氧代庚基)磷酸酯、二乙基(2-氧代庚基)磷酸酯、二乙基羧基甲基磷酸酯、二乙基(2-氧代-2-苯基乙基)磷酸酯、二乙基(甲硫基甲基)磷酸酯、(三苯基亚磷烷基)乙酸甲酯、二乙基磷酰基乙酸、和9,10-二氢-9-氧代-10-磷杂菲-10-氧化物。

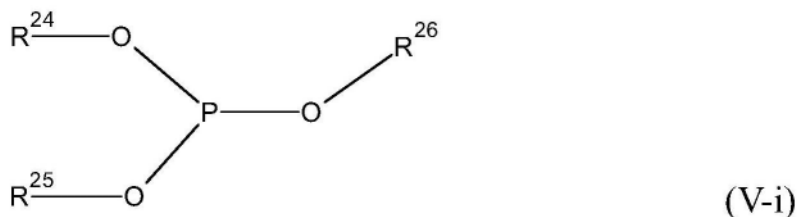
10. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述排放控制剂包含下式的亚磷酸三酯:



其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 各自为C1-C30烷基。

11. 根据权利要求10所述的组合物,其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、异己基、庚基、异庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、异癸基、十二烷基、异十二烷基、十三烷基、异十三烷基、月桂基和2-乙基己基。

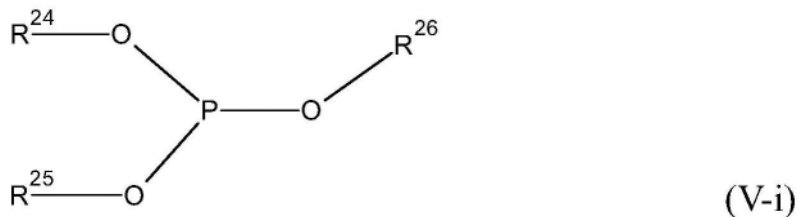
12. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述排放控制剂包含下式的亚磷酸酯:



其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 各自为C6-C30芳基、C7-C30芳基烷基、或C7-C30烷基芳基。

13. 根据权利要求12所述的组合物,其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 选自苯基、甲苯磺酰基、甲基苯基、6-叔丁基-3-甲基苯基。

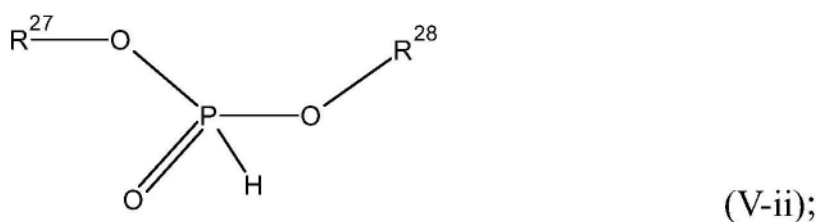
14. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述排放控制剂包含下式的亚磷酸三酯:



其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 各自为C2-C30亚烷基二醇或C2-C30聚亚烷基二醇。

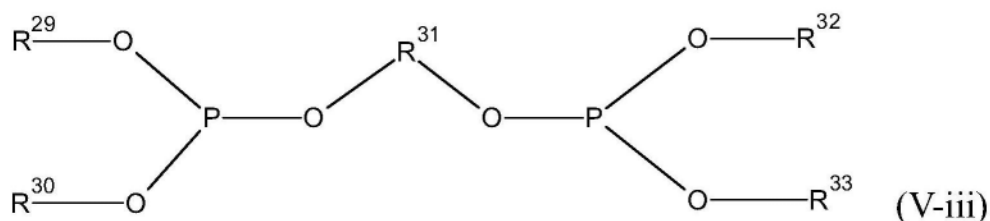
15. 根据权利要求14所述的组合物,其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 各自选自乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、二缩三乙二醇、或二缩三丙二醇。

16. 根据权利要求3所述的组合物,其中所述排放控制剂包含式(V-ii)的二有机亚磷酸酯或其互变异构形式(R^{27}O)P(OH)(OR^{28}):



其中 R^{27} 和 R^{26} 各自独立地选自C1-C10烷基和C6-C30芳基。

17. 根据权利要求3所述的组合物, 其中所述排放控制剂包含式(V-iii)的有机二亚磷酸酯:



其中 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{32} 和 R^{33} 选自单价的C1-C30烷基、或C2-C30醚基、包含一个或多个不饱和点的C2-C30烯烃、C6-C30芳基、C7-C30芳基烷基和C7-C30烷基芳基; 和

R^{31} 选自C1-C30亚烷基、含二价的C2-C30醚的基团、C4-C30亚环烷基、C6-C30亚芳基、C7-C30芳基亚烷基和C7-C30烷基亚芳基。

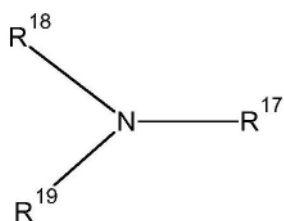
18. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述排放控制剂选自烷基酚二异癸基亚磷酸酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸三苯酯、异癸基二苯基亚磷酸酯、2-乙基己基二苯基亚磷酸酯、二异癸基苯基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、四苯基一缩二丙二醇二磷酸酯、聚(一缩二丙二醇)苯基亚磷酸酯、亚磷酸三异辛酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三异癸酯、三-十三烷基亚磷酸酯、三异十三烷基亚磷酸酯、磷酸二-9-十八烯-1-基酯、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯基双十三烷基亚磷酸酯)、三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯、和二异癸基苯基亚磷酸酯、或其两种或更多种的组合。

19. 根据权利要求1所述的组合物, 其中所述排放控制剂包含硫代氨基甲酸盐/酯。

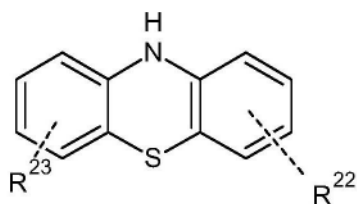
20. 根据权利要求19所述的组合物, 其中所述硫代氨基甲酸盐/酯选自二硫化四甲基秋兰姆, 二硫化四乙基秋兰姆, 二硫化四丙基秋兰姆, 二硫化四丁基秋兰姆, 二硫化四癸基秋兰姆, 二硫化四-十六烷基秋兰姆, 二硫化四二十烷基秋兰姆, 二硫化1-甲基-1-丙基-6-丁基-6-甲基秋兰姆, 二硫化1-丙基-1-丁基-6-甲基-6-叔丁基秋兰姆, 二硫化双六亚甲基秋兰姆, 二硫化二五亚甲基秋兰姆, 二硫化四苄基秋兰姆, 哌啶鎓五亚甲基二硫代氨基甲酸盐/酯, 哌啶鎓二丁基二硫代氨基甲酸盐/酯, 哌啶鎓二环己基二硫代氨基甲酸盐/酯, 哌啶鎓二(3-氧基环己基)二硫代氨基甲酸盐/酯, 二丙基二硫代氨基甲酸铵, 金属硫代氨基甲酸盐, 例如二丙基二硫代氨基甲酸镍、二丁基二硫代氨基甲酸镍、二癸基二硫代氨基甲酸镍、二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二己基二硫代氨基甲酸锌、二苄基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二乙基二硫代氨基甲酸钠、二丁基二硫代氨基甲酸钠、二苄基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸铜、二丁基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸铜、二戊基二硫代氨基甲酸铜、双十八烷基二硫代氨基甲酸铜、二苯基二硫代氨基甲酸铜、二苄基二硫代氨基甲酸铜、二(邻甲苯基氨基乙基)二硫代氨基甲酸铜、二环己基二硫代氨基甲酸铜、二己基二硫代氨基甲酸钾、二

己基二硫代氨基甲酸钙、二乙基二硫代氨基甲酸锆、二乙基二硫代氨基甲酸碲、二丁基二硫代氨基甲酸钴、二丁基二硫代氨基甲酸铋、二甲基二硫代氨基甲酸铋、二甲基二硫代氨基甲酸铅、二丁基二硫代氨基甲酸锡、二环戊基二硫代氨基甲酸铜、1-丁基-1-环己基-7-丁基-7-环己基二硫代氨基甲酸铜、二(3-氧杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-氧杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(3-硫代环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-氮杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、1-丁基-1-(3-氧杂环己基)-7-丁基-7-(3-氧杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-吡啶基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-N,N-二甲基苯胺基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-茴香基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-硫代茴香基)二硫代氨基甲酸铜和二(3-呋喃基)二硫代氨基甲酸铜。

21. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述排放控制剂为选自以下的氮化合物:式(III)、式(IV)的化合物,选自以下中的一者或多者的含氮化合物:-OH、-NH或-NH₂官能化的吡咯烷,-OH、-NH或-NH₂官能化的吡唑烷,-OH、-NH或-NH₂官能化的咪唑烷,-OH、-NH或-NH₂官能化的咪唑烷酮,和/或-OH、-NH或-NH₂四氢嘧啶酮,或其两种或更多种的组合:



(III);



和

(IV);

其中R¹⁷、R¹⁸和R¹⁹各自独立地选自H、任选地被一个或多个羟基取代的C1-C20烷基、-R²⁰-OH、或-R²¹-C(O)OH,其中R²⁰和R²¹各自独立地选自二价的C1-C20烃基团、C4-C30环状烃基团和二价的C6-C30芳基,其可各自任选地被含杂原子的基团取代;或者R¹⁷、R¹⁸和R¹⁹中的两者可形成5-12元环,所述环可任选地在环中包括一个或多个杂原子例如N、O,并且所述环可被羟基官能团取代,条件是所述化合物包括至少一个-OH或至少一个-C(O)OH官能团;和

其中R²²为氢或者线型或支化的C1-C24烷基、芳基、杂烷基或烷基芳基,且R²³为氢或者线型或支化的C1-C24烷基、杂烷基或烷基芳基。

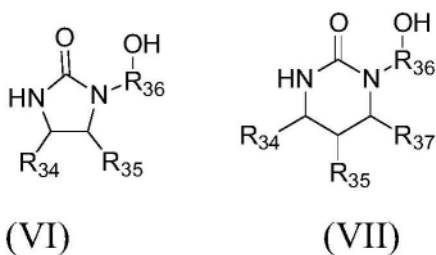
22. 根据权利要求21所述的组合物,其中所述排放控制剂选自式(III)的化合物,并且R¹⁷为-R²¹-C(O)OH,其中R²⁰和R²¹独立地选自二价的C1-C20烃基团、C4-C30环状烃基团和二价的C6-C30芳基,其可各自任选地被含杂原子的基团取代。

23. 根据权利要求22所述的组合物,其中所述排放控制剂选自烟酸、精氨酸、天冬酰胺、半胱氨酸、谷氨酰胺、组氨酸、甲硫氨酸、丝氨酸、苏氨酸、赖氨酸、3-氨基吡嗪-2-羧酸、色氨酸和酪氨酸中的一种或多种。

24. 根据权利要求21所述的组合物,其中所述-OH、-NH或NH₂官能化的吡咯烷、吡唑烷、咪唑烷、或咪唑烷酮包括直接地或通过连接基团键合到氮原子之一的醇、伯胺、仲胺、或羧酸官能团。

25. 根据权利要求21所述的组合物,其中所述排放控制剂为-OH官能的咪唑烷酮或嘧啶

酮,其选自式(VI)的N-取代的-(羟基烷基)咪唑烷酮或式(VII)的N-取代的-(羟基烷基官能化的)四氢-2-嘧啶酮:



其中 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{37} 各自独立地选自氢或者线型或支化的C1-C24烷基、C4-C30环烷基、C6-C30芳基、C1-C24杂烷基、C7-C30烷基芳基、或C7-C30芳基烷基;且 R^{36} 选自C1-C24亚烷基、C4-C30亚环烷基、C6-C30亚芳基、C1-C24亚杂烷基、C7-C30烷基亚芳基、或C7-C30芳基亚烷基。

26. 根据权利要求23-25任一项所述的组合物,其中所述排放控制剂选自1-(羟基甲基)咪唑烷酮、1-(2-羟基乙基)咪唑烷酮、1-(2-羟基丙基)咪唑烷酮、和1-(2-羟基乙基)-2-咪唑烷酮、四氢-1-(2-羟基乙基)-2(1H)-嘧啶酮中的一种或多种。

27. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述排放控制剂选自烷基酚硫酯的碱土金属盐、硫化的烷基酚、硫化的烷基酚的金属盐、非硫化的烷基酚的金属盐、油溶性酚盐和硫化的酚盐。

28. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述排放控制剂包含选自以下的烷基化的吩噻嗪:单十四烷基吩噻嗪、双十四烷基吩噻嗪、单癸基吩噻嗪、二癸基吩噻嗪、单壬基吩噻嗪、二壬基吩噻嗪、单辛基吩噻嗪、二辛基吩噻嗪、单丁基吩噻嗪、二丁基吩噻嗪、单苯乙烯基吩噻嗪、二苯乙烯基吩噻嗪、丁基辛基吩噻嗪和苯乙烯基辛基吩噻嗪。

29. 根据权利要求1-28任一项所述的组合物,其中所述排放控制剂以约0.05份/100份多元醇至约10份/100份多元醇的量存在。

30. 根据权利要求1-29任一项所述的组合物,其中所述排放控制剂作为单独的组分提供。

31. 根据权利要求1-30任一项所述的组合物,其中所述排放控制剂作为与所述催化剂、水、增塑剂、天然油脂、二醇、扩链剂、烷氧基化的一元醇的混合物提供。

32. 根据权利要求1-31任一项所述的组合物,其中所述至少一种泡沫反应物选自(i)异氰酸酯和(ii)聚醚多元醇、聚酯多元醇、多胺、聚醚胺。

33. 根据权利要求29或32任一项所述的组合物,其中所述排放控制剂作为与所述异氰酸酯的混合物、和/或作为与所述聚醚多元醇、多胺和/或聚酯多元醇的混合物提供。

34. 由根据权利要求1-33任一项所述的组合物制备聚氨酯泡沫的方法,包括使所述至少一种泡沫反应物与所述排放控制剂接触。

35. 聚氨酯泡沫,其由权利要求34所述的方法形成。

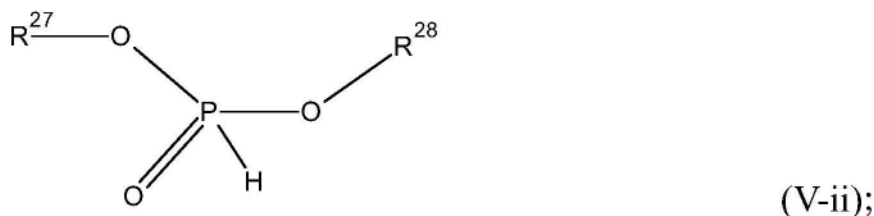
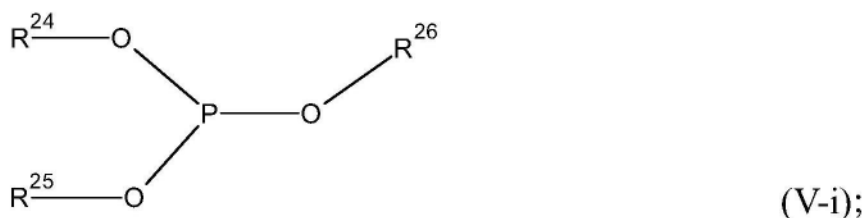
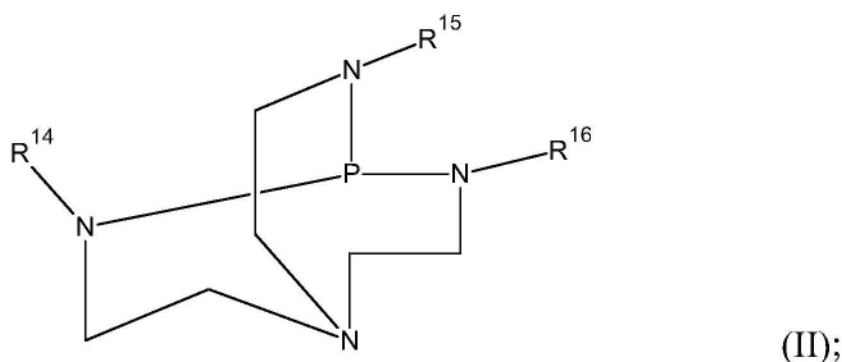
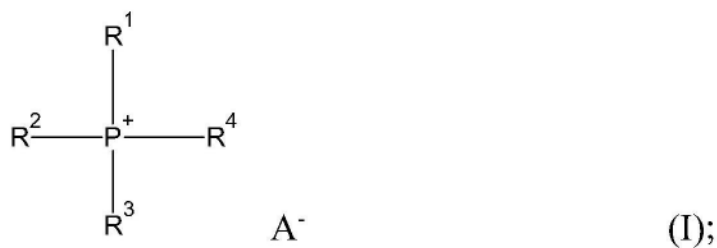
36. 根据权利要求35所述的聚氨酯泡沫,其中所述泡沫的至少一种醛物种的浓度比在没有所述排放控制剂的情况下由相同组合物形成的泡沫的至少一种醛物种的浓度低至少10%至99.5%。

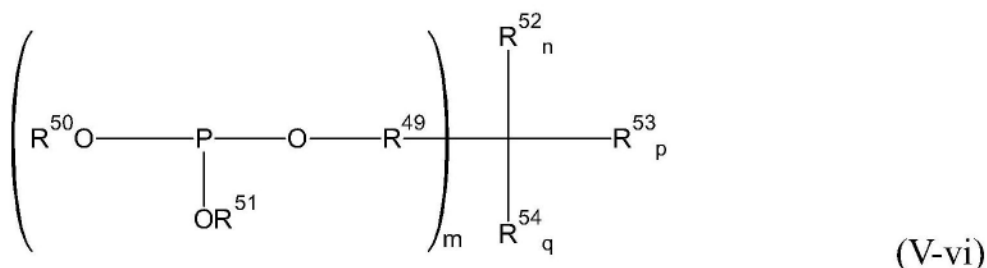
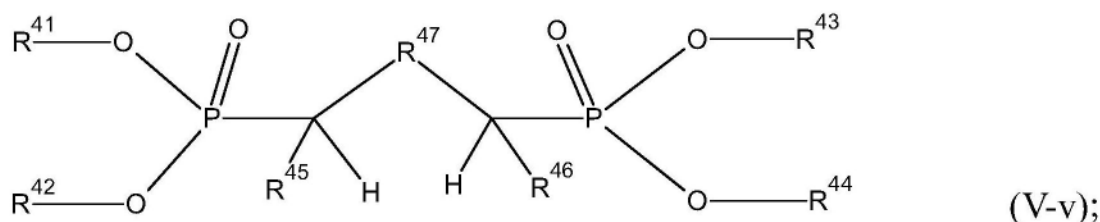
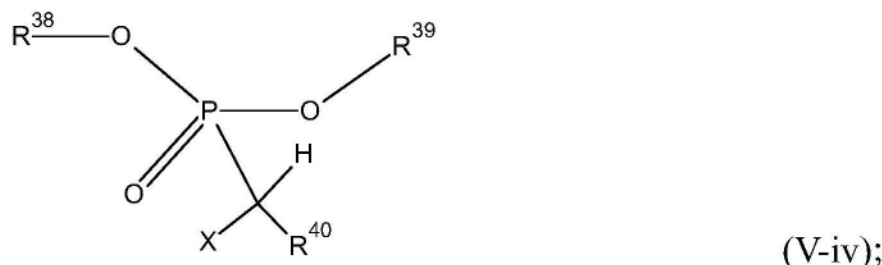
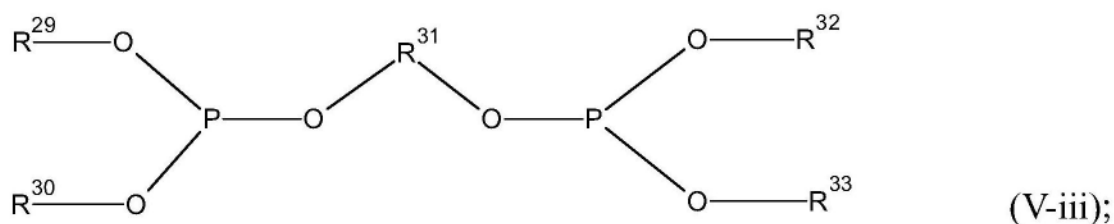
37. 根据权利要求35或36所述的聚氨酯泡沫,其中至少一种醛物种以小于相同组合物在不存在所述排放控制剂的情况下的浓度的浓度存在。

38. 用于减少聚氨酯泡沫的排放的方法,所述方法包括使至少一种泡沫反应物与选自以下的至少一种排放控制剂接触:(i) 含磷基团;(ii) 硫代氨基甲酸盐/酯;(iii) 含氮化合物;(iv) 酚类抗氧化剂;或其两种或更多种的组合。

39. 根据权利要求38所述的方法,其中所述至少一种排放控制剂包含选自以下的含磷基团(i):亚磷酸三酯、二有机亚磷酸酯、有机二亚磷酸酯、具有亚磷酸根取代基的聚烯烃、具有连接至磷的CH或CH₂部分的膦酸酯、磷化合物、磷腈。

40. 根据权利要求38或39所述的方法,其中所述至少一种排放控制剂选自式(I)、式(II)、(V-i)、(V-ii)、(V-iii)、(V-iv)、(V-v)和/或式(V-vi)的化合物中的一种或多种:





其中 R^1 选自C6-C30芳基或 $-N(R^5)R^6$,其中 R^5 和 R^6 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团(例如,包含氮、氧、磷、硅、或硫,呈如下形式:优选通过碳原子键合并且不含酸官能团例如羧酸类或磺酸类的基团或部分)、及其组合,或者 R^5 和 R^6 可一起形成5-10元环;

R^2 选自C6-C30芳基、 $-N(R^5)R^6$ 和 $-OR^7$,其中 R^5 和 R^6 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团(例如,包含氮、氧、磷、硅、或硫,呈如下形式:优选通过碳原子键合并且不含酸官能团例如羧酸类或磺酸类的基团或部分)、及其组合,或者 R^5 和 R^6 可一起形成5-10元环,并且 R^7 选自C1-C10烷基;

R^3 选自C6-C30芳基、 $-N(R^5)R^6$ 和 $-OR^8$,其中 R^5 和 R^6 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团(例如,包含氮、氧、磷、硅或硫,呈如下形式:优选通过碳原子键合并且不含酸官能团例如羧酸类或磺酸类的基团或部分)、及其组合,或者 R^5 和 R^6 可一起形成5-10元环,并且 R^8 选自C1-C10烷基;

R^4 选自 $-\text{CH}_2-R^9$ 或 $=N-R^{10}$,其中 R^9 选自 $-\text{C}(O)-O_xR^{11}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-R^{12}\text{CN}$ 、或 $-R^{13}-\text{CH}_2-\text{PR}^1R^2R^3$,其中 R^{11} 为H、C1-C10烷基、C1-C10醇、或C1-C10烷氧基; R^{12} 和 R^{13} 各自选自C1-C10烷基或C6-C30芳

基, x 为 0 或 1, 且 R^1 、 R^2 和 R^3 如上所述; 且 R^{10} 选自 C1-C10 烷基或 C6-C30 芳基;

A^- 选自有机或无机阴离子, 条件是当 R^4 为 $=N-R^{10}$ 时, 式 (I) 中的 P 原子为五价的并且不具有正电荷且不具有抗衡 A^- ;

其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团、及其组合;

其中 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{50} 、和 R^{51} 各自独立地选自单价的 C1-C30 烷基、包含一个或多个不饱和点的 C2-C30 烯烃、C4-C30 环烷基、C2-C30 醚基、C2-C30 亚烷基二醇、C2-C30 聚亚烷基二醇、C6-C30 芳基、C7-C30 芳基烷基、和 C7-C30 烷基芳基;

R^{31} 、 R^{47} 和 R^{49} 各自独立地选自 C1-C30 亚烷基、C4-C30 亚环烷基、C6-C30 亚芳基、C7-C30 芳基亚烷基和 C7-C30 烷基亚芳基;

R^{40} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{52} 、 R^{53} 、和 R^{54} 各自独立地选自氢、单价的 C1-C30 烷基、包含一个或多个不饱和点的 C2-C30 烯烃、C4-C30 环烷基、C2-C30 醚基、C6-C30 芳基、C7-C30 芳基烷基和 C7-C30 烷基芳基; 和

X 为任选地被氰基、OH 取代的 $C(O)-R^{48}$ 、C1-C30 烷基、C6-C30 芳基, 其中 R^{48} 选自 C1-C30 烷基。

41. 根据权利要求 40 所述的方法, 其中所述排放控制剂选自式 (I) 的化合物, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自 C6-C30 芳基, 并且 R^4 选自 $-CH_2-R^9$; $=N-R^{10}$; 其中 R^9 选自 $-C(O)-O_xR^{11}$ 、 $-CN$ 或 $-R^{12}CN$; R^{11} 为 C1-C10 烷基、C1-C10 醇、或 C1-C10 烷氧基; R^{12} 选自 C1-C10 烷基或 C6-C30 芳基; 且 x 为 0 或 1。

42. 根据权利要求 40 所述的方法, 其中所述排放控制剂选自式 (I) 的化合物, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自 $-N(R^5)R^6$, 其中 R^5 和 R^6 各自独立地为 C1-C10 烷基; 并且 R^4 选自 $=N-R^{10}$, 其中 R^{10} 选自 C1-C10 烷基或 C6-C30 芳基。

43. 根据权利要求 40 所述的方法, 其中所述排放控制剂选自式 (I) 的化合物, 其中 R^1 为 $-OR^7$; R^3 为 $-OR^8$; 其中 R^7 和 R^8 各自独立地为 C1-C10 烷基; R^4 为 $-CH_2-R^9$, 其中 R^9 选自 $-C(O)-O_xR^{11}$, 其中 R^{11} 为 H、C1-C10 烷基、C1-C10 醇、或 C1-C10 烷氧基。

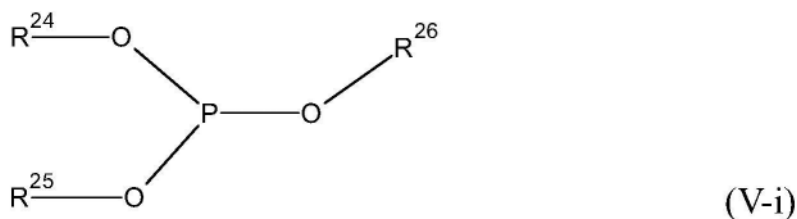
44. 根据权利要求 40 所述的方法, 其中所述排放控制剂选自式 (II) 的化合物, 并且其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自选自 C1-C10 烷基。

45. 根据权利要求 44 所述的方法, 其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自为甲基。

46. 根据权利要求 38-40 任一项所述的方法, 其中所述排放控制剂选自以下的一种或多种: (氰基甲基)-三苯基磷氯化物、(甲氧基羰基甲基)-三苯基磷溴化物、叔丁基亚氨基-三(二甲基氨基)磷烯(磷腈碱 P_1-t-Bu)、叔丁基亚氨基-三(吡咯烷基)磷烷[磷腈碱 P_1-t-Bu -三(四亚甲基)]、叔辛基亚氨基-三(二甲基氨基)磷烷(磷腈碱 $P_1-t-Oct$)、2,8,9-三甲基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷、2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷、2,8,9-三异丁基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷、3,9-双(十八烷氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷、4,4'-双(二乙基膦酰基甲基)联苯、二乙基-4-氰基苄基膦酸酯、N-甲氧基-N-甲基(三苯基亚膦烷基)乙酰胺、二甲基(2-氧代丙基)膦酸酯、二乙基(2-氧代丙基)膦酸酯、二甲基(2-氧代庚基)膦酸酯、二乙基(2-氧代庚基)膦酸酯、二乙基羧基甲基膦酸酯、二乙基(2-氧代-2-苯基乙基)膦酸酯、二乙基(甲硫基甲基)膦酸酯、(三苯基亚膦烷基)乙酸甲酯、二乙基膦酰基乙酸、和 9,10-二氢-9-氧代-

10-磷杂菲-10-氧化物。

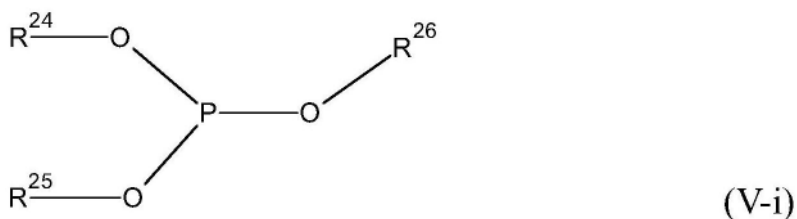
47. 根据权利要求40所述的方法, 其中所述排放控制剂包含下式的亚磷酸三酯:



其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 各自为C1-C30烷基。

48. 根据权利要求47所述的方法, 其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、异己基、庚基、异庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、异癸基、十二烷基、异十二烷基、十三烷基、异十三烷基、月桂基和2-乙基己基。

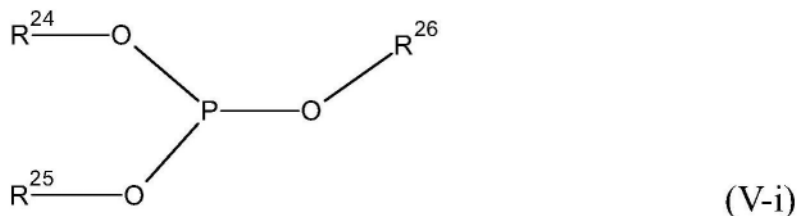
49. 根据权利要求40所述的方法, 其中所述排放控制剂包含下式的亚磷酸酯:



其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 各自为C6-C30芳基、C7-C30芳基烷基、或C7-C30烷基芳基。

50. 根据权利要求49所述的方法, 其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 选自苯基、甲苯磺酰基、甲基苯基、6-叔丁基-3-甲基苯基。

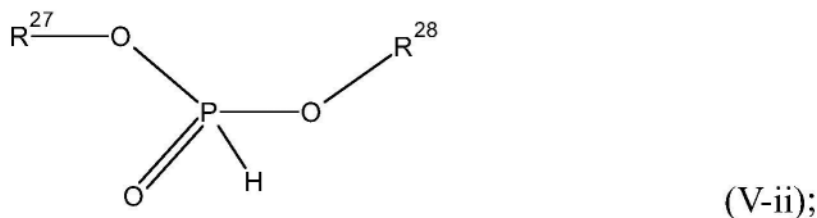
51. 根据权利要求40所述的组合物, 其中所述排放控制剂包含下式的亚磷酸三酯:



其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 各自为C2-C30亚烷基二醇或C2-C30聚亚烷基二醇。

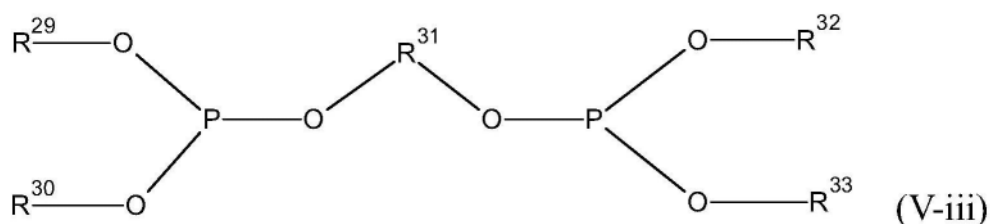
52. 根据权利要求51所述的组合物, 其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 各自选自乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、二缩三乙二醇、或二缩三丙二醇。

53. 根据权利要求40所述的方法, 其中所述排放控制剂包含式(V-ii)的二有机亚磷酸酯或其互变异构形式 $(\text{R}^{27}\text{O})\text{P}(\text{OH})(\text{OR}^{28})$:



其中 R^{27} 和 R^{28} 各自独立地选自C1-C10烷基和C6-C30芳基。

54. 根据权利要求40所述的方法, 其中所述排放控制剂包含式(V-iii)的有机二亚磷酸酯:



其中 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{32} 和 R^{33} 选自单价的C1-C30烷基、或C2-C30醚基、包含一个或多个不饱和点的C2-C30烯烃、C6-C30芳基、C7-C30芳基烷基和C7-C30烷基芳基；和

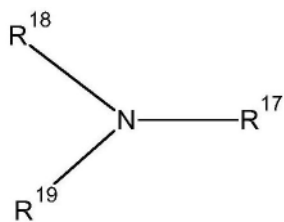
R^{31} 选自C1-C30亚烷基、含二价的C2-C30醚的基团、C4-C30亚环烷基、C6-C30亚芳基、C7-C30芳基亚烷基和C7-C30烷基亚芳基。

55. 根据权利要求40所述的方法，其中所述排放控制剂选自烷基酚二异癸基亚磷酸酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸三苯酯、异癸基二苯基亚磷酸酯、2-乙基己基二苯基亚磷酸酯、二异癸基苯基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、四苯基一缩二丙二醇二磷酸酯、聚(一缩二丙二醇)苯基亚磷酸酯、亚磷酸三异辛酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三异癸酯、三-十三烷基亚磷酸酯、三异十三烷基亚磷酸酯、磷酸二-9-十八烯-1-基酯、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯基双十三烷基亚磷酸酯)、三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯、和二异癸基苯基亚磷酸酯、或其两种或更多种的组合。

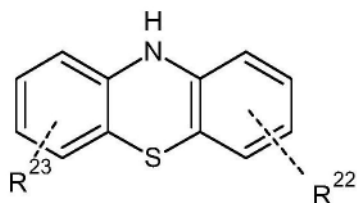
56. 根据权利要求40所述的方法，其中所述排放控制剂包含硫代氨基甲酸盐/酯。

57. 根据权利要求56所述的方法，其中所述硫代氨基甲酸盐/酯选自二硫化四甲基秋兰姆，二硫化四乙基秋兰姆，二硫化四丙基秋兰姆，二硫化四丁基秋兰姆，二硫化四癸基秋兰姆，二硫化四-十六烷基秋兰姆，二硫化四二十烷基秋兰姆，二硫化1-甲基-1-丙基-6-丁基-6-甲基秋兰姆，二硫化1-丙基-1-丁基-6-甲基-6-叔丁基秋兰姆，二硫化双六亚甲基秋兰姆，二硫化二五亚甲基秋兰姆，二硫化四苄基秋兰姆，哌啶鎓五亚甲基二硫代氨基甲酸盐/酯，哌啶鎓二丁基二硫代氨基甲酸盐/酯，哌啶鎓二环己基二硫代氨基甲酸盐/酯，哌啶鎓二(3-氧基环己基)二硫代氨基甲酸盐/酯，二丙基二硫代氨基甲酸铵，金属硫代氨基甲酸盐，例如二丙基二硫代氨基甲酸镍、二丁基二硫代氨基甲酸镍、二癸基二硫代氨基甲酸镍、二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二己基二硫代氨基甲酸锌、二苄基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二乙基二硫代氨基甲酸钠、二丁基二硫代氨基甲酸钠、二苄基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸铜、二丁基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸铜、二戊基二硫代氨基甲酸铜、双十八烷基二硫代氨基甲酸铜、二苯基二硫代氨基甲酸铜、二苄基二硫代氨基甲酸铜、二(邻甲苯基氨基乙基)二硫代氨基甲酸铜、二环己基二硫代氨基甲酸铜、二己基二硫代氨基甲酸铜、二己基二硫代氨基甲酸钙、二乙基二硫代氨基甲酸锆、二乙基二硫代氨基甲酸碲、二丁基二硫代氨基甲酸钴、二丁基二硫代氨基甲酸铟、二甲基二硫代氨基甲酸铟、二甲基二硫代氨基甲酸铅、二丁基二硫代氨基甲酸锡、二环戊基二硫代氨基甲酸铜、1-丁基-1-环己基-7-丁基-7-环己基二硫代氨基甲酸铜、二(3-氧杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-氧杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(3-硫代环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-氮杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、1-丁基-1-(3-氧杂环己基)-7-丁基-7-(3-氧杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-吡啶基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-N,N-二甲基苯胺基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-茴香基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-硫代茴香基)二硫代氨基甲酸铜和二(3-呋喃基)二硫代氨基甲酸铜。

58. 根据权利要求40所述的方法, 其中所述排放控制剂为选自以下的氮化合物: 式 (III)、式 (IV) 的化合物, 选自以下中的一者或多者的含氮化合物: -OH、-NH或-NH₂官能化的吡咯烷, -OH、-NH或-NH₂官能化的吡唑烷, -OH、-NH或-NH₂官能化的咪唑烷, -OH、-NH或-NH₂官能化的咪唑烷酮, 和/或-OH、-NH或-NH₂四氢嘧啶酮, 或其两种或更多种的组合:



(III);



和

(IV);

其中R¹⁷、R¹⁸和R¹⁹各自独立地选自H、任选地被一个或多个羟基取代的C1-C20烷基、-R²⁰-OH、或-R²¹-C(O)OH, 其中R²⁰和R²¹各自独立地选自二价的C1-C20烃基团、C4-C30环状烃基团和二价的C6-C30芳基, 其可各自任选地被含杂原子的基团取代; 或者R¹⁷、R¹⁸和R¹⁹中的两者可形成5-12元环, 所述环可任选地在环中包括一个或多个杂原子例如N、O, 并且所述环可被羟基官能团取代, 条件是所述化合物包括至少一个-OH或至少一个-C(O)OH官能团; 和

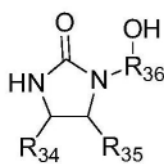
其中R²²为氢或者线型或支化的C1-C24烷基、芳基、杂烷基、或烷基芳基, 且R²³为氢或者线型或支化的C1-C24烷基、杂烷基、或烷基芳基。

59. 根据权利要求58所述的方法, 其中所述排放控制剂选自式 (III) 的化合物, 并且R¹⁷为-R²¹-C(O)OH, 其中R²⁰和R²¹独立地选自二价的C1-C20烃基团、C4-C30环状烃基团和二价的C6-C30芳基, 其可各自任选地被含杂原子的基团取代。

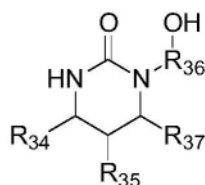
60. 根据权利要求59所述的方法, 其中所述排放控制剂选自烟酸、精氨酸、天冬酰胺、半胱氨酸、谷氨酰胺、组氨酸、甲硫氨酸、丝氨酸、苏氨酸、赖氨酸、3-氨基吡嗪-2-羧酸、色氨酸和酪氨酸中的一种或多种。

61. 根据权利要求58所述的方法, 其中所述-OH、-NH或NH₂官能化的吡咯烷、吡唑烷、咪唑烷、或咪唑烷酮包括直接地或通过连接基团键合到氮原子之一的醇、伯胺、仲胺、或羧酸官能团。

62. 根据权利要求58所述的方法, 其中所述排放控制剂为-OH官能的咪唑烷酮或嘧啶酮, 其选自式 (VI) 的N-取代的-(羟基烷基)咪唑烷酮或式 (VII) 的N-取代的-(羟基烷基官能化的)四氢-2-嘧啶酮:



(VI)



(VII)

其中 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{37} 各自独立地选自氢或者线型或支化的C1-C24烷基、C4-C30环烷基、C6-C30芳基、C1-C24杂烷基、C7-C30烷基芳基、或C7-C30芳基烷基；且 R^{36} 选自C1-C24亚烷基、C4-C30亚环烷基、C6-C30亚芳基、C1-C24亚杂烷基、C7-C30烷基亚芳基、或C7-C30芳基亚烷基。

63. 根据权利要求60-62任一项所述的方法，其中所述排放控制剂选自以下中的一种或多种：1-(羟基甲基)咪唑烷酮、1-(2-羟基乙基)咪唑烷酮、1-(2-羟基丙基)咪唑烷酮、和1-(2-羟基乙基)-2-咪唑烷酮、四氢-1-(2-羟基乙基)-2(IH)-嘧啶酮。

64. 根据权利要求40所述的方法，其中所述排放控制剂选自烷基酚硫酸酯的碱土金属盐、硫化的烷基酚、硫化的烷基酚的金属盐、非硫化的烷基酚的金属盐、油溶性酚盐、和硫化的酚盐。

65. 根据权利要求40所述的方法，其中所述排放控制剂包含选自单十四烷基吩噻嗪、双十四烷基吩噻嗪、单癸基吩噻嗪、二癸基吩噻嗪、单壬基吩噻嗪、二壬基吩噻嗪、单辛基吩噻嗪、二辛基吩噻嗪、单丁基吩噻嗪、二丁基吩噻嗪、单苯乙烯基吩噻嗪、二苯乙烯基吩噻嗪、丁基辛基吩噻嗪和苯乙烯基辛基吩噻嗪的烷基化的吩噻嗪。

用于聚氨酯泡沫的组合物、由其制备的泡沫及其方法

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2021年8月31日提交的印度临时申请No.202111039327的优先权和权益,其公开内容通过引用全部并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及用于聚氨酯泡沫(PU)的组合物、由所述组合物制备的聚氨酯泡沫和制备这样的泡沫的方法。特别地,本发明涉及聚氨酯泡沫的组合物,其提供减少的排放,且因此提供减少的不期望的气味。

背景技术

[0004] 聚氨酯泡沫因其广泛的应用而是为人熟知的。常规地,挥发性有机化合物(VOC)从这样的泡沫中释放,并且包括例如低分子量挥发性醛类和胺类,所述醛类和胺类存在于用于生产泡沫的原材料中、或者在发泡过程期间产生、或者由老化产生,并且可导致由这样的泡沫制备的消费品中的气味和排放特征。这种低分子量醛的实例包括甲醛、乙醛、丙醛和丙烯醛。

[0005] 过去已经尝试提供用作聚氨酯泡沫中的添加剂的材料,以除去对汽车客舱内部有贡献的挥发性化合物的排放。这样的材料可作为单独装置的一部分提供,例如车内部、家居、建筑物、燃烧加热器、行李、家具等中的空气净化装置。

发明内容

[0006] 以下呈现本公开内容的发明内容以提供关于来自一些PU泡沫组合物的VOC排放的一些方面的基本理解。本发明内容既不旨在标识重要或关键要素,也不旨在限定实施方式或权利要求的任意限制。此外,本发明内容可提供可在本公开内容的其它部分中更详细地描述的一些方面的简化概述。

[0007] 在一个方面,提供用于制备聚氨酯泡沫的组合物,所述组合物包含至少一种适于控制一种或多种挥发性化合物的排放的化合物。特别地,提供包含至少一种化合物的组合物,所述至少一种化合物可控制在泡沫组合物中使用的原材料中的至少一种醛物种、或者可在泡沫形成或泡沫固化或泡沫老化过程期间产生的至少一种醛物种的排放。

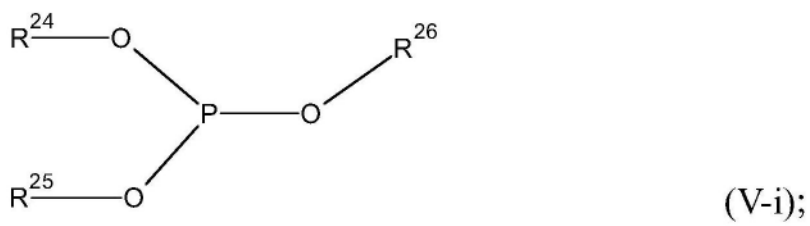
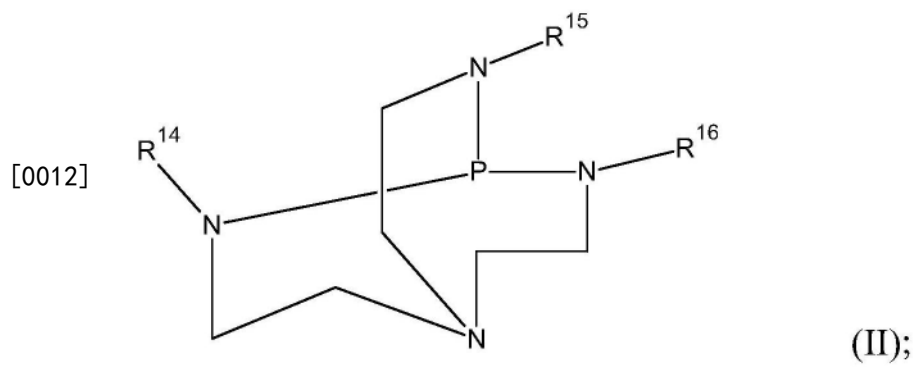
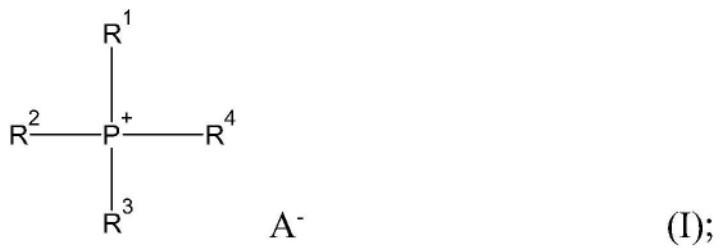
[0008] 在另一个方面,提供由该组合物制备聚氨酯泡沫的方法。

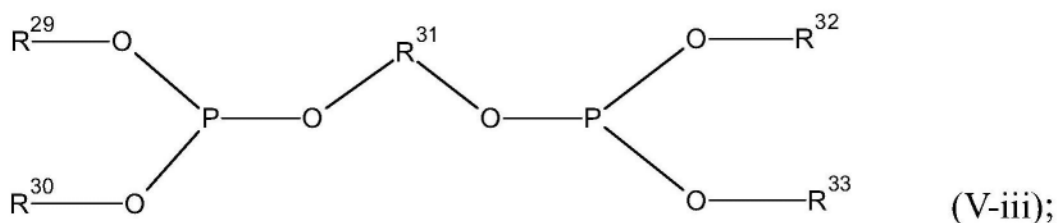
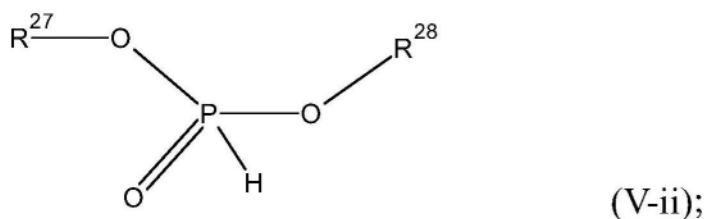
[0009] 在一个方面,提供包含以下的组合:(a)至少一种泡沫反应物,(b)至少一种排放控制剂,其选自(i)含磷基团;(ii)硫代氨基甲酸盐/酯;(iii)含氮化合物;(iv)酚类抗氧化剂;或其两种或更多种的组合;和(c)催化剂。

[0010] 在一种实施方式中,所述至少一种排放控制剂包含选自以下的含磷(phosphor containing)基团(i):亚磷酸三酯、二有机亚磷酸酯、有机二亚磷酸酯、具有亚磷酸根取代基的聚烯烃、具有连接至磷的CH或CH₂部分的磷酸酯、磷化合物、磷腈。

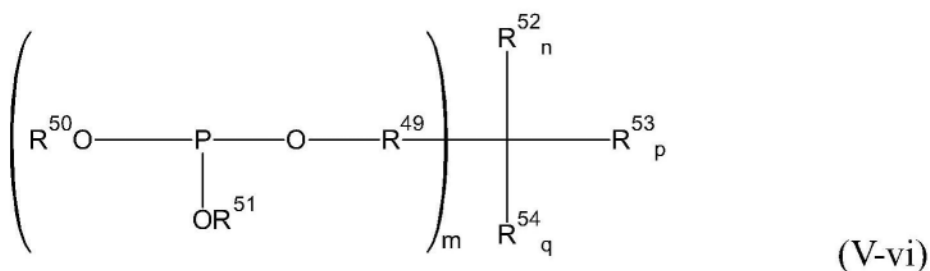
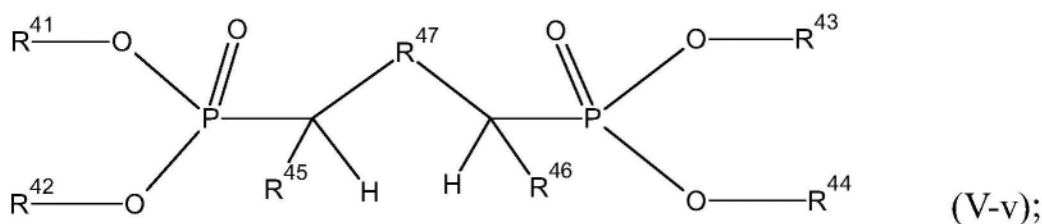
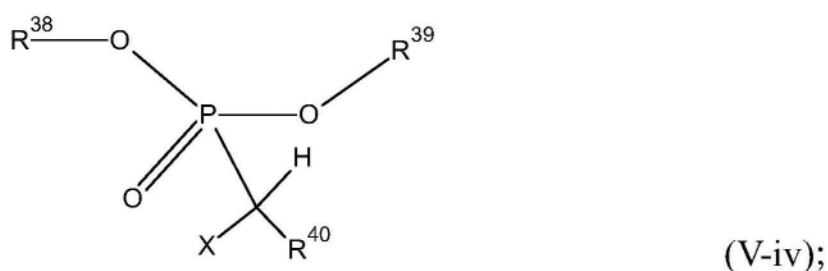
[0011] 在一种实施方式中,所述至少一种排放控制剂选自式(I)、式(II)、(V-i)、(V-ii)、

(V-iii)、(V-iv)、(V-v)、和/或式(V-vi)的化合物中的一种或多种:





[0013]



[0014] 其中 R^1 选自C6-C30芳基或 $-\text{N}(\text{R}^5)\text{R}^6$,其中 R^5 和 R^6 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团(例如,包含氮、氧、磷、硅、或硫,呈如下形式:优选通过碳原子键合并且不含酸官能团例如羧酸类或磺酸类的基团或部分)、及其组合,或者 R^5 和 R^6 可一起形成5-10元环;

[0015] R^2 选自C6-C30芳基、 $-\text{N}(\text{R}^5)\text{R}^6$ 和 $-\text{OR}^7$,其中 R^5 和 R^6 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团(例如,包含氮、氧、磷、硅、或硫,呈如下形式:优选通过碳原子键合并且不含酸官能团例如羧酸类或磺酸类的基团或部分)、及其组合,或者 R^5 和 R^6 可一起形成5-10元环,并且 R^7 选自C1-C10烷基;

[0016] R^3 选自C6-C30芳基、 $-N(R^5)R^6$ 和 $-OR^8$,其中 R^5 和 R^6 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团(例如,包含氮、氧、磷、硅或硫,呈如下形式:优选通过碳原子键合并并且不含酸官能团例如羧酸类或磺酸类的基团或部分)、及其组合,或者 R^5 和 R^6 可一起形成5-10元环,并且 R^8 选自C1-C10烷基;

[0017] R^4 选自 $-CH_2-R^9$ 或 $=N-R^{10}$,其中 R^9 选自 $-C(O)-O_xR^{11}$ 、 $-CN$ 、 $-R^{12}CN$ 、或 $-R^{13}-CH_2-PR^1R^2R^3$,其中 R^{11} 为H、C1-C10烷基、C1-C10醇、或C1-C10烷氧基; R^{12} 和 R^{13} 各自选自C1-C10烷基或C6-C30芳基, x 为0或1,且 R^1 、 R^2 和 R^3 如上所述;且 R^{10} 选自C1-C10烷基或C6-C30芳基;

[0018] A^- 选自有机或无机阴离子,条件是当 R^4 为 $=N-R^{10}$ 时,式(I)中的P原子为五价的并且不具有正电荷且不具有抗衡 A^- ;

[0019] 其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团、及其组合;

[0020] 其中 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{50} 、和 R^{51} 各自独立地选自单价的C1-C30烷基、包含一个或多个不饱和点的C2-C30烯烃、C4-C30环烷基、C2-C30醚基、C2-C30亚烷基二醇、C2-C30聚亚烷基二醇、C6-C30芳基、C7-C30芳基烷基、和C7-C30烷基芳基;

[0021] R^{31} 、 R^{47} 和 R^{49} 各自独立地选自C1-C30亚烷基、C4-C30亚环烷基、C6-C30亚芳基、C7-C30芳基亚烷基和C7-C30烷基亚芳基;

[0022] R^{40} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{52} 、 R^{53} 、和 R^{54} 各自独立地选自氢、单价的C1-C30烷基、包含一个或多个不饱和点的C2-C30烯烃、C4-C30环烷基、C2-C30醚基、C6-C30芳基、C7-C30芳基烷基和C7-C30烷基芳基;和

[0023] X为任选地被氰基、OH取代的 $C(O)-R^{48}$ 、C1-C30烷基、C6-C30芳基,其中 R^{48} 选自C1-C30烷基。

[0024] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自式(I)的化合物,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自C6-C30芳基,并且 R^4 选自 $-CH_2-R^9$; $=N-R^{10}$;其中 R^9 选自 $-C(O)-O_xR^{11}$ 、 $-CN$ 或 $-R^{12}CN$; R^{11} 为C1-C10烷基、C1-C10醇、或C1-C10烷氧基; R^{12} 选自C1-C10烷基或C6-C30芳基;且 x 为0或1。

[0025] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自式(I)的化合物,其中 R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立地选自 $-N(R^5)R^6$,其中 R^5 和 R^6 各自独立地为C1-C10烷基;并且 R^4 选自 $=N-R^{10}$,其中 R^{10} 选自C1-C10烷基或C6-C30芳基。

[0026] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自式(I)的化合物,其中 R^1 为 R^2 为 $-OR^7$; R^3 为 $-OR^8$;其中 R^7 和 R^8 各自独立地为C1-C10烷基; R^4 为 $-CH_2-R^9$,其中 R^9 选自 $-C(O)-O_xR^{11}$,其中 R^{11} 为H、C1-C10烷基、C1-C10醇、或C1-C10烷氧基。

[0027] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自式(II)的化合物,并且其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自选自C1-C10烷基。在一种实施方式中, R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自为甲基。

[0028] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自以下的一种或多种:(氰基甲基)-三苯基磷氯化物、(甲氧基羰基甲基)-三苯基磷溴化物、叔丁基亚氨基-三(二甲基氨基)磷烯(磷腈碱P1-t-Bu)、叔丁基亚氨基-三(吡咯烷基)磷烷[磷腈碱P1-t-Bu-三(四亚甲基)]、叔辛基亚氨基-三(二甲基氨基)磷烷(磷腈碱P1-t-Oct)、2,8,9-三甲基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷、2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷、2,8,9-三异丁基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷、3,9-双(十八烷氧基)-2,4,8,10-

四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷、4,4'-双(二乙基膦酰基甲基)联苯、二乙基-4-氰基苄基膦酸酯、N-甲氧基-N-甲基(三苯基亚膦烷基)乙酰胺、二甲基(2-氧代丙基)膦酸酯、二乙基(2-氧代丙基)膦酸酯、二甲基(2-氧代庚基)膦酸酯、二乙基(2-氧代庚基)膦酸酯、二乙基羧基甲基膦酸酯、二乙基(2-氧代-2-苯基乙基)膦酸酯、二乙基(甲硫基甲基)膦酸酯、(三苯基亚膦烷基)乙酸甲酯、二乙基膦酰基乙酸、和9,10-二氢-9-氧代-10-磷杂菲-10-氧化物。

[0029] 在一种实施方式中,所述排放控制剂包含式(V-i)的亚磷酸三酯,其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 各自为C1-C30烷基。在一种实施方式中, R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、异己基、庚基、异庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、异癸基、十二烷基、异十二烷基、十三烷基、异十三烷基、月桂基和2-乙基己基。

[0030] 在一种实施方式中,所述排放控制剂包含式(V-i)的亚磷酸酯,其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 各自为C6-C30芳基、C7-C30芳基烷基、或C7-C30烷基芳基。在一种实施方式中, R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 选自苯基、甲苯磺酰基、甲基苯基、6-叔丁基-3-甲基苯基。

[0031] 在一种实施方式中,所述排放控制剂包含式(V-i)的亚磷酸三酯,其中 R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 各自为C2-C30亚烷基二醇或C2-C30聚亚烷基二醇。在一种实施方式中, R^{24} 、 R^{25} 和 R^{26} 各自选自乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、二缩三乙二醇、或二缩三丙二醇。所述排放控制剂包含式(V-ii)的二有机亚磷酸酯或其互变异构形式 $(R^{27}O)P(OH)(OR^{28})$,其中 R^{27} 和 R^{28} 各自独立地选自C1-C10烷基和C6-C30芳基。

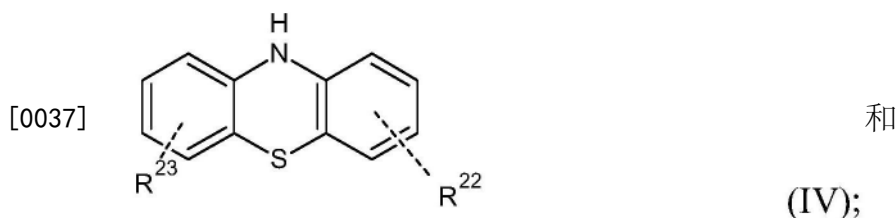
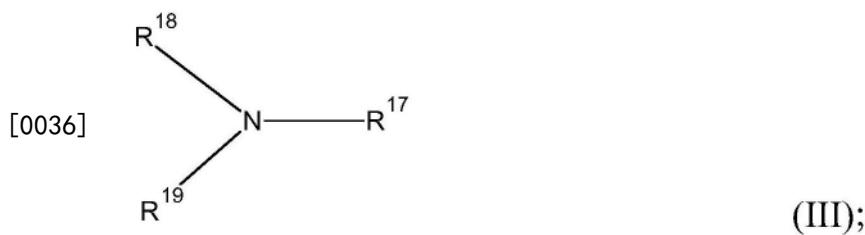
[0032] 在一种实施方式中,所述排放控制剂包含式(V-iii)的有机二磷酸酯,其中 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{32} 和 R^{33} 选自单价的C1-C30烷基、或C2-C30醚基、包含一个或多个不饱和点的C2-C30烯烃、C6-C30芳基、C7-C30芳基烷基和C7-C30烷基芳基;且 R^{31} 选自C1-C30亚烷基、含二价的C2-C30醚的基团、C4-C30亚环烷基、C6-C30亚芳基、C7-C30芳基亚烷基和C7-C30烷基亚芳基。

[0033] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自烷基酚二异癸基亚磷酸酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸三苯酯、异癸基二苯基亚磷酸酯、2-乙基己基二苯基亚磷酸酯、二异癸基苯基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、四苯基一缩二丙二醇二磷酸酯、聚(一缩二丙二醇)苯基亚磷酸酯、亚磷酸三异辛酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三异癸酯、三-十三烷基亚磷酸酯(tristridecyl phosphite)、三异十三烷基亚磷酸酯、膦酸二-9-十八烯-1-基酯、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯基二十三烷基(ditridecyl)亚磷酸酯)、三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯、和二异癸基苯基亚磷酸酯、或其两种或更多种的组合。

[0034] 在一种实施方式中,所述排放控制剂包含硫代氨基甲酸盐/酯。在一种实施方式中,所述硫代氨基甲酸盐/酯选自二硫化四甲基秋兰姆,二硫化四乙基秋兰姆,二硫化四丙基秋兰姆,二硫化四丁基秋兰姆,二硫化四癸基秋兰姆,二硫化四-十六烷基秋兰姆,二硫化四二十烷基秋兰姆,二硫化1-甲基-1-丙基-6-丁基-6-甲基秋兰姆,二硫化1-丙基-1-丁基-6-甲基-6-叔丁基秋兰姆,二硫化双六亚甲基秋兰姆,二硫化二五亚甲基秋兰姆,二硫化四苄基秋兰姆,哌啶鎓五亚甲基二硫代氨基甲酸盐/酯,哌啶鎓二丁基二硫代氨基甲酸盐/酯,哌啶鎓二环己基二硫代氨基甲酸盐/酯,哌啶鎓二(3-氧基环己基)二硫代氨基甲酸盐/酯,二丙基二硫代氨基甲酸铵,金属硫代氨基甲酸盐,例如二丙基二硫代氨基甲酸镍、二丁基二硫代氨基甲酸镍、二癸基二硫代氨基甲酸镍、二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二己基二硫代氨基甲酸锌、二苄基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二乙基二硫代氨基甲酸钠、二丁基二硫代氨基甲酸钠、二苄基二

硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸铜、二丁基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫代氨基甲酸铜、二戊基二硫代氨基甲酸铜、双十八烷基二硫代氨基甲酸铜、二苯基二硫代氨基甲酸铜、二苄基二硫代氨基甲酸铜、二(邻甲苯基氨基乙基)二硫代氨基甲酸铜、二环己基二硫代氨基甲酸铜、二己基二硫代氨基甲酸铜、二己基二硫代氨基甲酸钙、二乙基二硫代氨基甲酸钙、二乙基二硫代氨基甲酸碲、二丁基二硫代氨基甲酸钴、二丁基二硫代氨基甲酸铈、二甲基二硫代氨基甲酸铈、二甲基二硫代氨基甲酸铅、二丁基二硫代氨基甲酸锡、二环戊基二硫代氨基甲酸铜、1-丁基-1-环己基-7-丁基-7-环己基二硫代氨基甲酸铜、二(3-氧杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-氧杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(3-硫代环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-氮杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、1-丁基-1-(3-氧杂环己基)-7-丁基-7-(3-氧杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-吡啶基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-N,N-二甲基苯胺基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-茴香基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-硫代茴香基)二硫代氨基甲酸铜和二(3-呋喃基)二硫代氨基甲酸铜。

[0035] 在一种实施方式中,所述排放控制剂为选自以下的氮化合物:式(III)、式(IV)的化合物,选自-OH、-NH或-NH₂官能化的吡咯烷、-OH、-NH或-NH₂官能化的吡唑烷、-OH、-NH或-NH₂官能化的咪唑烷、-OH、-NH或-NH₂官能化的咪唑烷酮、和/或-OH、-NH或-NH₂四氢嘧啶酮的含氮化合物,或其两种或更多种的组合:



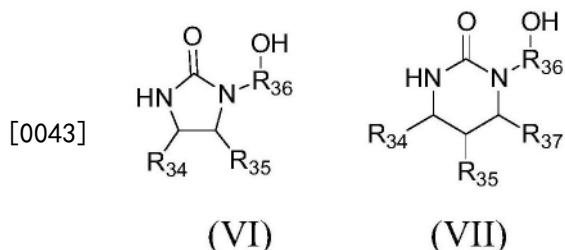
[0038] 其中R¹⁷、R¹⁸和R¹⁹各自独立地选自H、任选地被一个或多个羟基取代的C1-C20烷基、-R²⁰-OH、或-R²¹-C(O)OH,其中R²⁰和R²¹各自独立地选自二价的C1-C20烃基团、C4-C30环状烃基团和二价的C6-C30芳基,其可各自任选地被含杂原子的基团取代;或者R¹⁷、R¹⁸和R¹⁹中的两者可形成5-12元环,所述环可任选地在环中包括一个或多个杂原子例如N、O,并且所述环可被羟基官能团取代,条件是所述化合物包括至少一个-OH或至少一个-C(O)OH官能团;和其中R²²为氢或线型或支化的C1-C24烷基、芳基、杂烷基或烷基芳基,并且R²³为氢或线型或支化的C1-C24烷基、杂烷基或烷基芳基。

[0039] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自式(III)的化合物,并且R¹⁷为-R²¹-C(O)OH,其中R²⁰和R²¹独立地选自二价的C1-C20烃基团、C4-C30环状烃基团和二价的C6-C30芳基,其可各自任选地被含杂原子的基团取代。

[0040] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自烟酸、精氨酸、天冬酰胺、半胱氨酸、谷氨酰胺、组氨酸、甲硫氨酸、丝氨酸、苏氨酸、赖氨酸、3-氨基吡嗪-2-羧酸、色氨酸和酪氨酸中的一种或多种。

[0041] 在一种实施方式中,所述-OH、-NH或NH₂官能化的吡咯烷、吡唑烷、咪唑烷、或咪唑烷酮包括直接地或通过连接基团键合到氮原子之一的醇、伯胺、仲胺、或羧酸官能团。

[0042] 在一种实施方式中,所述排放控制剂为选自式(VI)的N-取代的-(羟基烷基)咪唑烷酮或式(VII)的N-取代的-(羟基烷基官能化的)四氢-2-嘧啶酮的-OH官能的咪唑烷酮或嘧啶酮:



[0044] 其中R³⁴、R³⁵和R³⁷各自独立地选自氢或线型或支化的C1-C24烷基、C4-C30环烷基、C6-C30芳基、C1-C24杂烷基、C7-C30烷基芳基、或C7-C30芳基烷基;且R³⁶选自C1-C24亚烷基、C4-C30亚环烷基、C6-C30亚芳基、C1-C24亚杂烷基、C7-C30烷基亚芳基、或C7-C30芳基亚烷基。

[0045] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自1-(羟基甲基)咪唑烷酮、1-(2-羟基乙基)咪唑烷酮、1-(2-羟基丙基)咪唑烷酮、和1-(2-羟基乙基)-2-咪唑烷酮、四氢-1-(2-羟基乙基)-2(1H)-嘧啶酮中的一种或多种。

[0046] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自烷基酚硫酯的碱土金属盐、硫化的烷基酚、硫化的烷基酚的金属盐、非硫化的烷基酚的金属盐、油性酚盐和硫化的酚盐。

[0047] 在一种实施方式中,所述排放控制剂包含选自单十四烷基吩噻嗪、双十四烷基吩噻嗪、单癸基吩噻嗪、二癸基吩噻嗪、单壬基吩噻嗪、二壬基吩噻嗪、单辛基吩噻嗪、二辛基吩噻嗪、单丁基吩噻嗪、二丁基吩噻嗪、单苯乙烯基吩噻嗪、二苯乙烯基吩噻嗪、丁基辛基吩噻嗪和苯乙烯基辛基吩噻嗪的烷基化的吩噻嗪。

[0048] 在根据任意前述实施方式所述的一种实施方式中,所述排放控制剂以约0.05份/100份多元醇至约10份/100份多元醇的量存在。

[0049] 在根据任意前述实施方式所述的一种实施方式中,所述排放控制剂作为单独的组分提供。

[0050] 在根据任意前述实施方式所述的一种实施方式中,所述排放控制剂作为与所述催化剂、水、增塑剂、天然油脂、二醇、扩链剂、烷氧基化的一元醇的混合物提供。

[0051] 在根据任意前述实施方式所述的一种实施方式中,所述至少一种泡沫反应物选自(i)异氰酸酯和(ii)聚醚多元醇、聚酯多元醇、多胺、聚醚胺。

[0052] 在根据任意前述实施方式所述的一种实施方式中,所述排放控制剂作为与所述异氰酸酯的混合物、和/或作为与所述聚醚多元醇、多胺和/或聚酯多元醇的混合物提供。

[0053] 在另一方面,提供了由声明1-32任一项所述的组合物制备聚氨酯泡沫的方法,所述方法包括使所述至少一种泡沫反应物与所述排放控制剂接触。

[0054] 在又一个方面,提供由所述方法形成的聚氨酯泡沫。在一种实施方式中,泡沫所具有的至少一种醛物种的浓度比由相同组合物在没有所述排放控制机的情况下形成的泡沫的浓度低至少10%至99.5%。

[0055] 在一种实施方式中,至少一种醛物种以小于相同组合物在不存在所述排放控制剂的情况下的浓度的浓度存在。

[0056] 在又一个方面,提供用于减少来自聚氨酯泡沫的排放的方法,所述方法包括使至少一种泡沫反应物与至少一种根据任意前述实施方式所述的排放控制剂接触,

[0057] 以下描述公开了多种说明性方面。一些改善和新颖方面可被明确地识别,而其他可从描述中明晰。

具体实施方式

[0058] 现在将介绍示例性实施方式。应当理解,可利用其他实施方式,并且可进行结构和功能改变。此外,多种实施方式的特征可组合或改变。因此,以下描述仅以说明的方式呈现,并且不应以任意方式限制可对所示实施方式进行的各种替代和修改。在本公开内容中,许多具体细节提供了对主题公开内容的透彻理解。应当理解,本公开内容的方面可用不一定包括本文中描述的所有方面等的其他实施方式来实践。

[0059] 如本文中使用的,术语“泡沫反应物”意指作为反应物参与生成聚氨酯泡沫的化合物。这样的泡沫反应物的实例包括有机异氰酸酯和选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、伯和仲多胺、或其混合物、或杂化物的异氰酸酯反应性化合物。

[0060] 如本文中使用的,术语“排放控制剂”意指能够控制造成气味的挥发物的排放的化合物。在一种实施方式中,术语“排放控制剂”指的是能够降低组合物中的醛物种的含量和/或在泡沫形成过程期间或在最终泡沫产品中阻碍醛物种形成的化合物。

[0061] 如本文中使用的,词语“实例”和“示例性的”意指例子或说明。词语“实例”或“示例性的”不指示重要的或优选的方面或实施方式。除非上下文另有说明,否则词语“或”旨在为包括性的而非排他性的。作为实例,短语“A采用B或C”包括任意包括性排列(例如,A采用B;A采用C;或A采用B和C二者)。另一方面,除非上下文另有说明,否则冠词“一个(种)(不定冠词“a”、“an”)”一般旨在表示“一个(种)或多个(种)”。

[0062] 术语“烷基”包括直的、支化的和环状的单价烃基团,其可被杂原子或含杂原子的基团取代。在实施方式中,术语烷基可包括C1-C30烷基。合适的烷基的实例包括但不限于甲基、乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基,仲丁基,叔丁基,正戊基,异戊基,新戊基,叔戊基,己基例如正己基、庚基例如正庚基,辛基例如正辛基、异辛基和2-乙基己基,壬基例如正壬基,和癸基例如正癸基等。

[0063] 如本文中使用的术语“烷氧基”意指-O-烷基的单价基团,其中烷基如上文所定义。

[0064] 术语“亚烷基”包括直的、支化的和环状的二价烃基团,其可被杂原子或含杂原子的基团取代。在实施方式中,术语亚烷基包括C1-C30亚烷基。亚烷基的实例包括但不限于亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚丁基、亚异丁基、亚叔丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基等。

[0065] 术语“芳基”包括任意单价的芳族烃或杂芳族基团,其可被杂原子或含杂原子的基团取代。该术语还包括含有芳族基团和具有通过键或连接基团连接的多个芳基的基团的耦合体系。在实施方式中,术语芳基包括C5-C30芳基、包含两个或更多个C5-C20芳基的耦合的芳基、和包含通过连接基团连接的两个或更多个C5-C20芳基的多芳基结构。芳基的说明性实例包括苯基、萘基、苄基、苄乙基、邻甲苯基、间甲苯基、和对甲苯基、和二甲苯基。

[0066] 术语“亚芳基”包括任意二价的芳族烃基团,其可被杂原子或含杂原子的基团取代。该术语还包括含有芳族基团的稠合体系。在实施方式中,术语芳基包括C5-C20亚芳基、包含两个或更多个C5-C20芳基的稠合的亚芳基、和包含通过连接基团连接的两个或更多个C5-C20芳基的多亚芳基结构。

[0067] 术语“芳基烷基”包括被芳基取代基取代的直的、支化的和环状的单价的烃基团。术语“亚芳基烷基”指的是二价的芳基烷基。

[0068] 术语“烷基芳基”包括被一个或多个烷基取代基取代的芳基。术语“亚烷基芳基”指的是二价的烷基芳基。

[0069] 如本文中使用的术语“环状的”指的是包括具有至少三个原子连接在一起以形成环(不包括苯环)的任意分子的化合物。术语“环的”或“环状的”包括单价的环状烃,并且包括游离的环状基团、双环基团、三环基团和高级环状结构,以及桥接的环状基团、稠合的环状基团、和含有至少一个桥接的环状基团的稠合的环状基团。所述环可为例如三元至十元环、特别是四元至八元环、更特别是四元、五元、六元、七元、或八元环。在实施方式中,环状烷基包括C3-C20环状烷基。合适的环状基团的实例包括但不限于环丙基、环戊基、环己基、壬基、双环[2.2.2]壬烷、金刚烷基、或四氢萘基(四氢化萘)。

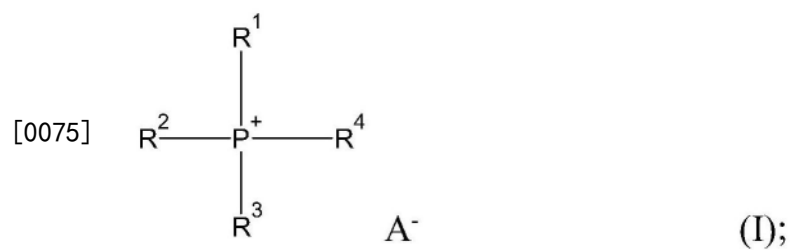
[0070] 术语“环的”或“环状的”亚烷基包括二价的环状烃,并且包括游离的环状基团、双环基团、三环基团和更高级的环状结构,以及桥接的环状基团、稠合的环状基团、和含有至少一个桥接的环状基团的稠合的环状基团。在实施方式中,环状亚烷基包括C3-C20环状亚烷基。

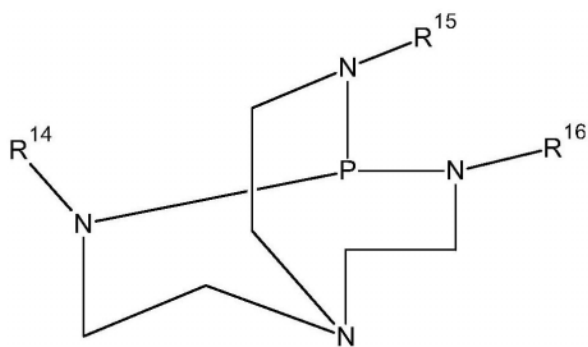
[0071] 术语“炔基”定义为在两个或更多个碳原子之间具有一个或多个三键的C₂₋₁₀支化的或直链的不饱和脂族烃基团。炔烃的实例包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基和壬炔基。

[0072] 术语“取代的”意指分子、分子的部分、或原子上的一個或多个氢被取代基替代,条件是不超过正常化合价。取代基可为杂原子。所使用的术语“杂(hetero)”指的是原子或与另一个基团结合,包括原子或含有例如氧、氮、硫、硅、磷、硼等的基团。合适的取代基的实例包括但不限于—OR、—NR' R、—C(O)R、—SR、—卤素、—CN、—NO₂、—SO₂、磷酰基、亚氨基、硫酯、碳环、芳基、杂芳基、烷基、烯基、双环和三环基团。当取代基为酮基(即, = O)时,则原子上的2个氢被替代。酮基取代基不存在于芳族部分上。术语R和R' 指的是可相同或不同的烷基。

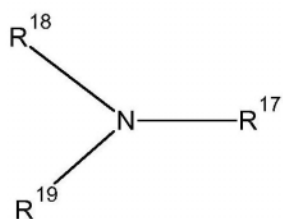
[0073] 提供组合物和用于减少来自聚氨酯泡沫的排放的方法。根据本技术,提供包含至少一种泡沫反应物、排放控制剂和催化剂的组合物。在一种实施方式中,所述排放控制剂选自(i)含磷化合物;(ii)硫代氨基甲酸盐/酯;(iii)含氮化合物;(iv)酚类抗氧化剂;或其两种或更多种的组合。合适的材料的非限制性实例包括但不限于氨基醇、氨基酸、烷基酚硫酯的碱土金属盐;硫化的烷基酚;硫化的烷基酚的金属盐;非硫化的烷基酚的金属盐;油性酚盐;硫化的酚盐;亚磷酸三酯(例如,具有P(OR)₃结构的化合物);二有机亚磷酸酯(例如,具有P(OR)₂OH或其互变异构(tautomeric)形式HP(OR)₂O结构的化合物);有机二亚磷酸酯[(OR)₂P-Z-P(OR)₂],硫代氨基甲酸盐/酯,-OH、-NH或-NH₂官能化的吡咯烷,-OH、-NH或-NH₂官能化的吡唑烷,-OH、-NH或-NH₂官能化的咪唑烷,和/或-OH、-NH或-NH₂四氢嘧啶酮,或其两种或更多种的组合。

[0074] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自来自以下的至少一种化合物:

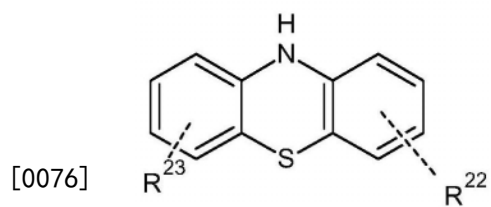




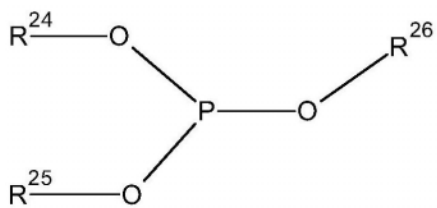
(II);



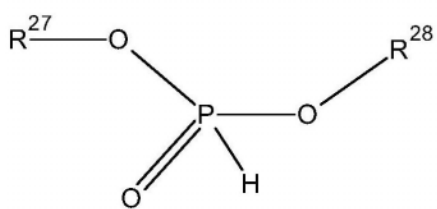
(III);



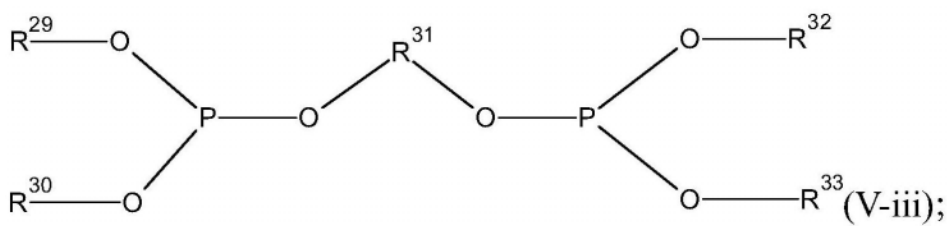
(IV); 和



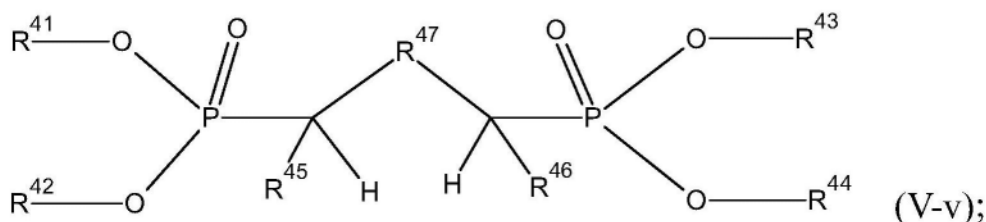
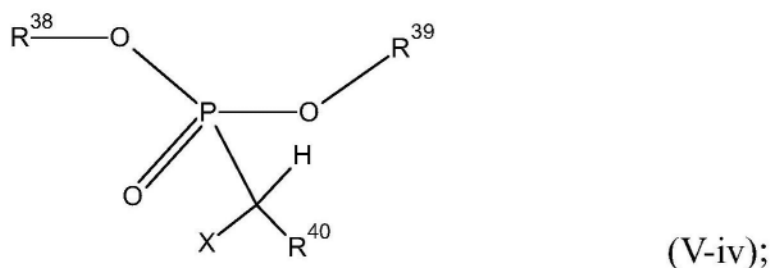
(V-i);



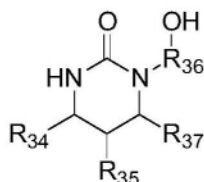
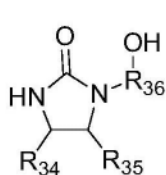
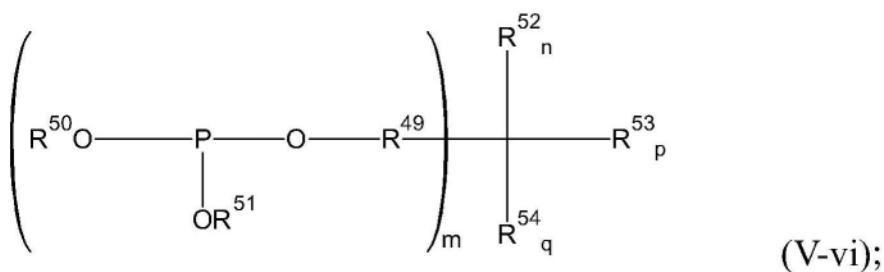
(V-ii);



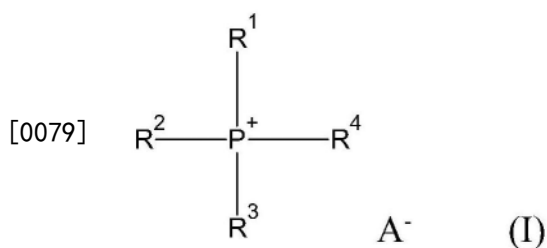
(V-iii);



[0077]



[0078] 在一种实施方式中,所述排放控制剂为选自式(I)的磷化合物的基于磷的材料:



[0080] 其中 R^1 选自C6-C30芳基或 $-\text{N}(\text{R}^5)\text{R}^6$,其中 R^5 和 R^6 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团(例如,包含氮、氧、磷、硅、或硫,呈如下形式:优选通过碳原子键合并并且不含酸官能团例如羧酸类或磺酸类的基团或部分)、及其组合,或者 R^5 和 R^6 可一起形成5-10元环;

[0081] R^2 选自C6-C30芳基、 $-\text{N}(\text{R}^5)\text{R}^6$ 和 $-\text{OR}^7$,其中 R^5 和 R^6 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团(例如,包含氮、氧、磷、硅、或硫,呈如下形式:优选通过碳原子键合并并且不含酸官能团例如羧酸类或磺酸类的基团或部分)、及其组合,或者 R^5 和 R^6 可一起形成5-

10元环,并且R⁷选自C1-C10烷基;

[0082] R³选自C6-C30芳基、-N(R⁵)R⁶和-OR⁸,其中R⁵和R⁶各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团(例如,包含氮、氧、磷、硅或硫,呈如下形式:优选通过碳原子键合并且不含酸官能团例如羧酸类或磺酸类的基团或部分)、及其组合,或者R⁵和R⁶可一起形成5-10元环,并且R⁸选自C1-C10烷基;

[0083] R⁴选自-CH₂-R⁹或=N-R¹⁰,其中R⁹选自-C(O)-O_xR¹¹、-CN、-R¹²CN、或-R¹³-CH₂-PR¹R²R³,其中R¹¹为C1-C10烷基、C1-C10醇、或C1-C10烷氧基;R¹²和R¹³各自选自C1-C10烷基或C6-C30芳基,x为0或1,且R¹、R²和R³如上所述;且R¹⁰选自C1-C10烷基或C6-C30芳基;和

[0084] A⁻选自具有抵消磷原子电荷的化合价的有机或无机阴离子。

[0085] 在一种实施方式中,R⁵和R⁶各自独立地选自H和C1-C10烷基或C6-C30芳基。

[0086] 将理解,取决于为R¹-R⁴基团选择的取代基,磷原子可具有正电荷。在磷原子具有正电荷的情况下,化合物可包括适当的抗衡离子(A⁻)以提供电中性化合物。抗衡离子没有特别限制并且可根据需要而选择。在实施方式中,抗衡离子选自有机或无机阴离子。合适的阴离子的实例包括卤根,例如F⁻、Cl⁻、I⁻、或Br⁻、氢氧根、碳酸根、硫酸根、羧酸根、乙酸根、甲磺酸根、甲苯磺酸根、醇化物、高氯酸根等。

[0087] 将理解,当R⁴为=N-R¹⁰时,式(I)中的P原子将为五价的并且不具有正电荷,使得不需要抗衡阴离子A⁻。

[0088] 在一种实施方式中,R¹-R³各自为C6-C30芳基,且R⁴为-CH₂-R⁹,其中R⁹为-CN。在一种实施方式中,R¹-R³各自为苯基。

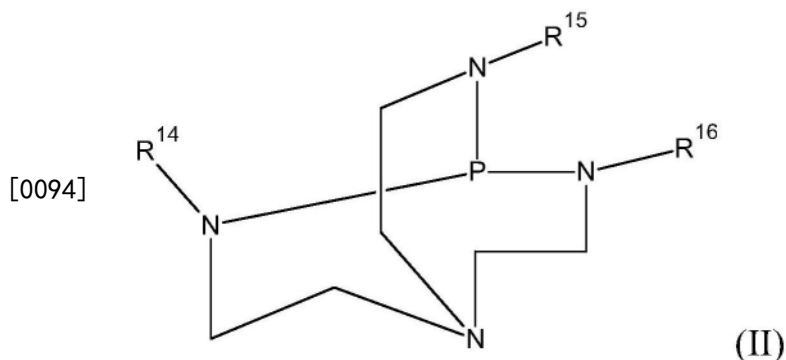
[0089] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自式(I)的化合物,其中R¹、R²和R³各自独立地选自C6-C30芳基,且R⁴选自-CH₂-R⁹;=N-R¹⁰;其中R⁹选自-C(O)-O_xR¹¹、-CN、或-R¹²CN;R¹¹为C1-C10烷基、C1-C10醇、或C1-C10烷氧基;R¹²选自C1-C10烷基或C6-C30芳基;且x为0或1。

[0090] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自式(I)的化合物,其中R¹、R²和R³各自独立地选自-N(R⁵)R⁶,其中R⁵和R⁶各自独立地为C1-C10烷基;并且R⁴选自=N-R¹⁰,其中R¹⁰选自C1-C10烷基或C6-C30芳基。

[0091] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自式(I)的化合物,其中R¹为R²为-OR⁷;R³为-OR⁸;其中R⁷和R⁸各自独立地为C1-C10烷基;R⁴为-CH₂-R⁹,其中R⁹选自-C(O)-O_xR¹¹,其中R¹¹为H、C1-C10烷基、C1-C10醇、或C1-C10烷氧基。

[0092] 将理解,在式(I)的化合物中的磷原子处于四配位状态的情况下,磷原子将具有正电荷,并且所述化合物将提供有适当的阴离子以平衡电荷。阴离子可为特定目的或预期应用所需的任意阴离子。合适的阴离子的实例包括氯离子、溴离子、碘离子、六氟磷酸根、乙酸根等。

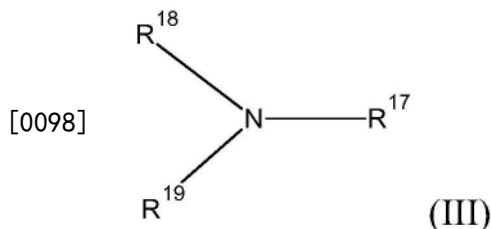
[0093] 在另一种实施方式中,基于磷的化合物为式(II)的磷腈化合物:



[0095] 其中 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 各自独立地选自氢、单价的有机基团、单价的杂有机基团(例如, 包含氮、氧、磷、硅或硫, 呈如下形式: 优选通过碳原子键合并并且不含酸官能团例如羧酸类或磺酸类的基团或部分)、及其组合(较不优选氢)。有机和杂有机基团优选具有1至约20个碳原子(更优选地, 1至约10个碳原子; 最优选地, 1至约6个碳原子)。

[0096] 用于排放控制剂的合适的基于磷的化合物的实例包括但不限于(氰基甲基)-三苯基磷氯化物、(甲氧基羰基甲基)-三苯基磷溴化物、叔丁基亚氨基-三(二甲基氨基)磷烯(磷腈碱 P_1 -t-Bu)、叔丁基亚氨基-三(吡咯烷基)磷烷[磷腈碱 P_1 -t-Bu-三(四亚甲基)]、叔辛基亚氨基-三(二甲基氨基)磷烷(磷腈碱 P_1 -t-Oct)、2,8,9-三甲基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷、2,8,9-三异丙基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷、2,8,9-三异丁基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷、3,9-双(十八烷氧基)-2,4,8,10-四氧杂-3,9-二磷杂螺[5.5]十一烷、4,4'-双(二乙基磷酰基甲基)联苯、二乙基-4-氰基苄基磷酸酯、N-甲氧基-N-甲基(三苯基亚磷烷基)乙酰胺、二甲基(2-氧代丙基)磷酸酯、二乙基(2-氧代丙基)磷酸酯、二甲基(2-氧代庚基)磷酸酯、二乙基(2-氧代庚基)磷酸酯、二乙基羧基甲基磷酸酯、二乙基(2-氧代-2-苯基乙基)磷酸酯、二乙基(甲硫基甲基)磷酸酯、(三苯基亚磷烷基)乙酸甲酯、二乙基磷酰基乙酸、和9,10-二氢-9-氧代-10-磷杂菲-10-氧化物等。

[0097] 氨基醇化合物也可称为烷醇胺, 并且可选自包含羟基的伯、仲和/或叔环状胺(即, 醇)官能。氨基酸化合物为除了一个氨基和一个羧基($-C(O)OH$)之外还包括其他官能团例如巯基($-SH$, 如半胱氨酸)、 $-SR$ (如甲硫氨酸)、酰胺($-C(O)NH_2$, 如天冬酰胺)、伯氨基(如赖氨酸)、杂环基团(如组氨酸、色氨酸)、酚基(如酪氨酸)的那些氨基官能的化合物。适合用作所述排放控制剂的基于氨基的化合物包括但不限于式(III)的那些:



[0099] 其中 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地选自H、任选地被一个或多个羟基取代的C1-C20烷基、 $-R^{20}-OH$ 、或 $-R^{21}-C(O)OH$, 其中 R^{20} 和 R^{21} 各自独立地选自二价的C1-C20烃基团、C4-C30环状烃基团和二价的C6-C30芳基, 其可各自任选地被含杂原子的基团(例如氨基)取代; 其中化合物(III)不选自二乙醇胺或三乙醇胺。或者 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 中的两者可形成5-12元环, 所述环可任选地在环中包括一个或多个杂原子例如N、O, 并且所述环可被羟基官能团取代, 条件是

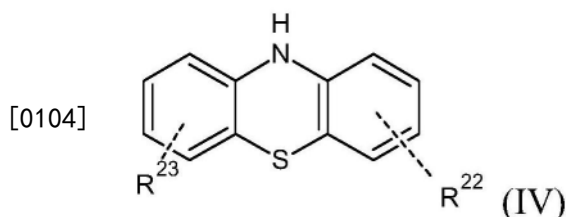
所述化合物包括至少一个-OH或至少一个-C(O)OH官能团。

[0100] 合适的氨基醇或氨基酸的实例包括但不限于2-羟基吡啶、氨基甲酚、2,4-喹啉二醇、3-吡啶甲醇水合物、4-(2-羟基乙基)吗啉、2-(2-羟基乙基)吡啶、1-(2-羟基乙基)哌嗪、1-[2-(2-羟基乙氧基)乙基]哌嗪、哌啶甲醇、哌啶乙醇、1-(2-羟基乙基)吡咯烷、1-(2-羟基乙基)-2-吡咯烷酮、3-哌啶基-1,2-丙二醇、3-吡咯烷基-1,2-丙二醇、8-羟基久洛里定(8-hydroxyjulolidine)、3-奎宁环醇、3-托品醇、1-甲基-2-吡咯烷乙醇、1-氮丙啶乙醇、N-(2-羟基乙基)邻苯二甲酰亚胺、N-(2-羟基乙基)异烟酰胺、2-(1-哌啶基)乙醇、2-(4-氨基-1-哌啶基)乙醇、2-哌啶甲醇等，

[0101] 合适的氨基酸化合物的实例包括但不限于烟酸、精氨酸、天冬酰胺、半胱氨酸、谷氨酰胺、组氨酸、甲硫氨酸、丝氨酸、苏氨酸、赖氨酸、3-氨基吡嗪-2-羧酸、色氨酸和酪氨酸等。

[0102] 适合用作排放控制剂的其它化合物可选自多种材料，包括但不限于硫化的受阻酚，具有C₅-C₁₂烷基侧链的烷基酚硫酸酯的碱土金属盐，硫化的烷基酚，硫化的或非硫化的烷基酚的金属盐例如壬基酚硫化钙，油溶性酚盐和硫化的酚盐，磷硫化的或硫化的烃，磷酯，和硫代氨基甲酸盐/酯。

[0103] 在一种实施方式中，所述排放控制剂选自具有化学式(IV)的吩噻嗪或烷基化的吩噻嗪：



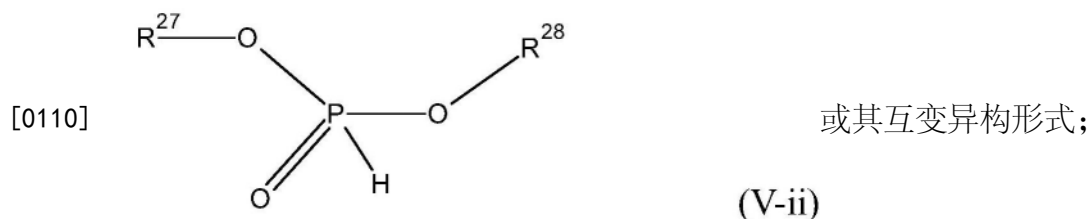
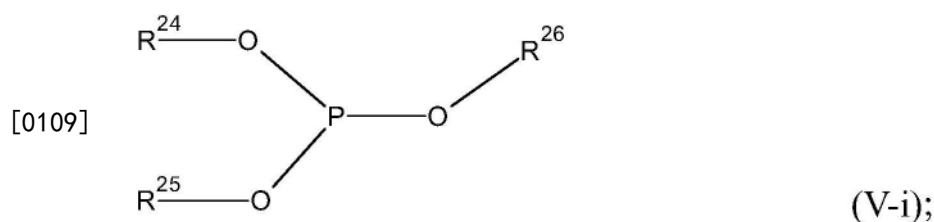
[0105] 其中R²²为氢、或者线型或支化的C1-C24烷基、芳基、杂烷基、或烷基芳基，且R²³为氢、或者线型或支化的C1-C24烷基、杂烷基或烷基芳基。烷基化的吩噻嗪可选自单十四烷基吩噻嗪、双十四烷基吩噻嗪、单癸基吩噻嗪、二癸基吩噻嗪、单壬基吩噻嗪、二壬基吩噻嗪、单辛基吩噻嗪、二辛基吩噻嗪、单丁基吩噻嗪、二丁基吩噻嗪、单苯乙基吩噻嗪、二苯乙基吩噻嗪、丁基辛基吩噻嗪和苯乙基辛基吩噻嗪。

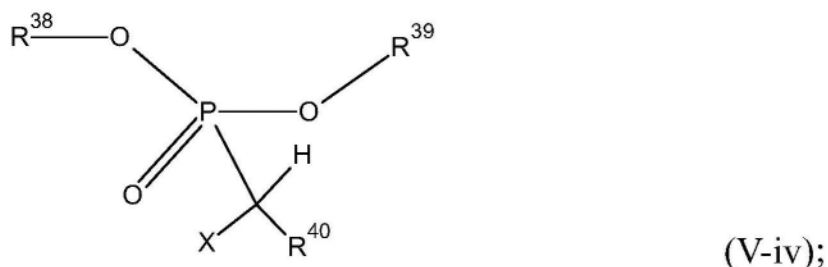
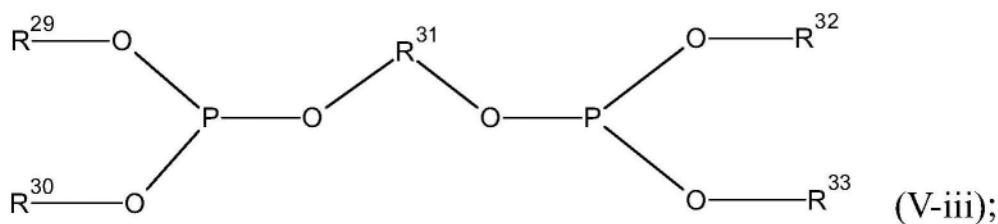
[0106] 在一种实施方式中，所述排放控制剂为选自硫代氨基甲酸盐/酯的材料。合适的硫代氨基甲酸盐/酯的实例包括但不限于二硫化四甲基秋兰姆，二硫化四乙基秋兰姆，二硫化四丙基秋兰姆，二硫化四丁基秋兰姆，二硫化四癸基秋兰姆，二硫化四-十六烷基秋兰姆，二硫化四二十烷基秋兰姆，二硫化1-甲基-1-丙基-6-丁基-6-甲基秋兰姆，二硫化1-丙基-1-丁基-6-甲基-6-叔丁基秋兰姆，二硫化双六亚甲基秋兰姆，二硫化二五亚甲基秋兰姆，二硫化四苄基秋兰姆，哌啶鎓五亚甲基二硫代氨基甲酸盐/酯，哌啶鎓二丁基二硫代氨基甲酸盐/酯，哌啶鎓二环己基二硫代氨基甲酸盐/酯，哌啶鎓二(3-氧基环己基)二硫代氨基甲酸盐/酯，二丙基二硫代氨基甲酸铵，金属硫代氨基甲酸盐，例如二丙基二硫代氨基甲酸镍、二丁基二硫代氨基甲酸镍、二癸基二硫代氨基甲酸镍、二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸锌、二丁基二硫代氨基甲酸锌、二己基二硫代氨基甲酸锌、二苄基二硫代氨基甲酸锌、二甲基二硫代氨基甲酸钠、二乙基二硫代氨基甲酸钠、二丁基二硫代氨基甲酸钠、二苄基二硫代氨基甲酸钠、二甲基二硫代氨基甲酸铜、二丁基二硫代氨基甲酸铜、二乙基二硫

代氨基甲酸铜、二戊基二硫代氨基甲酸铜、双十八烷基二硫代氨基甲酸铜、二苯基二硫代氨基甲酸铜、二苄基二硫代氨基甲酸铜、二(邻甲苯基氨基乙基)二硫代氨基甲酸铜、二环己基二硫代氨基甲酸铜、二己基二硫代氨基甲酸钾、二己基二硫代氨基甲酸钙、二乙基二硫代氨基甲酸钴、二乙基二硫代氨基甲酸碲、二丁基二硫代氨基甲酸钴、二丁基二硫代氨基甲酸铟、二甲基二硫代氨基甲酸铋、二甲基二硫代氨基甲酸铅、二丁基二硫代氨基甲酸锡、二环戊基二硫代氨基甲酸铜、1-丁基-1-环己基-7-丁基-7-环己基二硫代氨基甲酸铜、二(3-氧杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-氧杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(3-硫代环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-氮杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、1-丁基-1-(3-氧杂环己基)-7-丁基-7-(3-氧杂环己基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-吡啶基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-N,N-二甲基苯胺基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-茴香基)二硫代氨基甲酸铜、二(4-硫代茴香基)二硫代氨基甲酸铜和二(3-呋喃基)二硫代氨基甲酸铜。

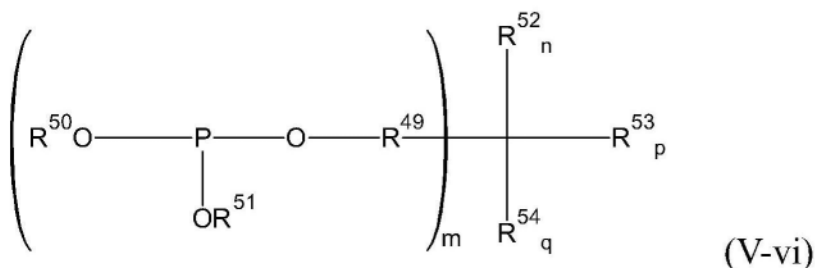
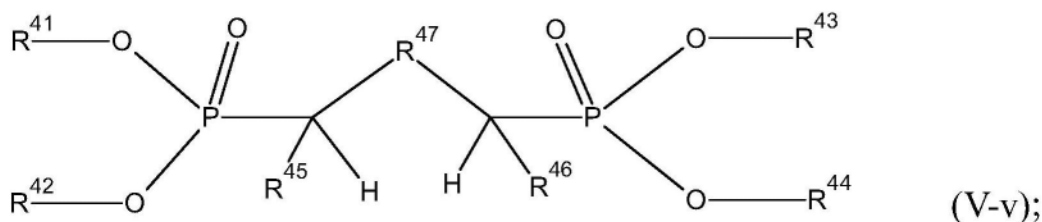
[0107] 所述排放控制剂还可选自亚磷酸酯或膦酸酯。在一种实施方式中,所述亚磷酸酯选自亚磷酸三酯、二有机亚磷酸酯、有机二亚磷酸酯、或亚磷酸酯取代的聚合物。将理解,二有机亚磷酸酯可为互变异构化合物,其可具有通式 $\text{HP}(\text{OR})_2\text{O}$ 和互变异构形式 $\text{P}(\text{OR})_2\text{OH}$ 。在一种实施方式中,膦酸酯可选自具有连接至磷原子的 CH 或 CH_2 部分的膦酸酯。

[0108] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自式(V-i)、(V-ii)、(V-iii)、(V-iv)、(V-v)、和/或(V-vi)的化合物:





[0111]



[0112] 其中 R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^{44} 、 R^{50} 、和 R^{51} 各自独立地选自单价的C1-C30烷基、包含一个或多个不饱和点的C2-C30烯烃、C4-C30环烷基、C2-C30醚基、C2-C30亚烷基二醇、C2-C30聚亚烷基二醇、C6-C30芳基、C7-C30芳基烷基、和C7-C30烷基芳基；

[0113] R^{31} 、 R^{47} 和 R^{49} 各自独立地选自C1-C30亚烷基、C4-C30亚环烷基、C6-C30亚芳基、C7-C30芳基亚烷基和C7-C30烷基亚芳基；

[0114] R^{40} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{52} 、 R^{53} 、和 R^{54} 各自独立地选自氢、单价的C1-C30烷基、包含一个或多个不饱和点的C2-C30烯烃、C4-C30环烷基、C2-C30醚基、C6-C30芳基、C7-C30芳基烷基和C7-C30烷基芳基；

[0115] X为任选地被氰基、OH取代的C(O)- R^{48} 、C1-C30烷基、C6-C30芳基，其中 R^{48} 选自C1-C30烷基。在化合物(V-i)、(V-ii)、(V-iii)、(V-iv)和(V-v)中，各个R基团可彼此相同或不同。在一种实施方式中，亚磷酸酯中的R基团各自相同。在一种实施方式中，亚磷酸酯中的两者R基团相同。在另一种实施方式中，亚磷酸酯中的R基团各自是不同的。将理解，烷基和烯基团可为线型或支化的。它们还可在链中任选地含有一个或多个杂原子，并且可包括官

能团,例如OH、胺、-SH等。另外,环烷基和芳基的碳原子可指环结构中的原子的数量,或者它可指化合物中的碳的总数,即它可包括环的尺寸和连接到环的基团。环烷基和芳基还可包括官能团,例如OH、胺、-SH等;

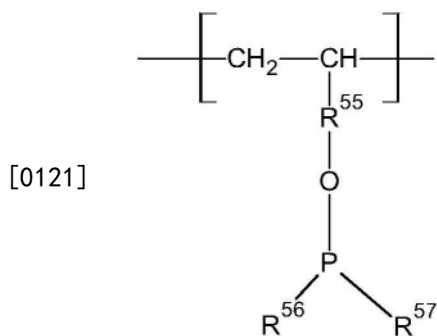
[0116] m为1-4、2-3,并且在一种实施方式中为2;n为0-3,p为0-3,且q为0-3;其中m+n+p+q为4;且n+p+q为0-3。

[0117] R^{24} 、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} 、 R^{32} 、 R^{33} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、和 R^{44} 的合适基团的实例包括但不限于甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、异戊基、己基、异己基、庚基、异庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、异癸基、十二烷基、异十二烷基、十三烷基、异十三烷基、月桂基、2-乙基己基、苯基、甲苯磺酰基、甲基苯基、6-叔丁基-3-甲基苯基、乙二醇、丙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、二缩三乙二醇、二缩三丙二醇等。

[0118] 合适的亚磷酸酯的一些实例包括但不限于烷基酚二异癸基亚磷酸酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸三苯酯、异癸基二苯基亚磷酸酯、2-乙基己基二苯基亚磷酸酯、二异癸基苯基亚磷酸酯、三(壬基苯基)亚磷酸酯、四苯基一缩二丙二醇二磷酸酯、聚(一缩二丙二醇)苯基亚磷酸酯、亚磷酸三异辛酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三异癸酯、三-十三烷基亚磷酸酯、三异十三烷基亚磷酸酯、磷酸二-9-十八烯-1-基酯、4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯基双十三烷基亚磷酸酯)、三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯和二异癸基苯基亚磷酸酯。

[0119] 合适的膦酸酯的实例包括但不限于膦酸(2-氧基丙基)二甲酯、膦酸二甲基(2-氧代乙基)酯、二乙基(2-氧代丙基)膦酸酯、二乙基(4-氰基苄基)膦酸酯和4,4'-双(二乙基磷甲基)联苯。

[0120] 在一种实施方式中,亚磷酸酯可作为被亚磷酸根基团取代的聚合物提供。例如,聚合物可为聚烯烃聚合物,其中碳上的一个或多个氢原子被亚磷酸根基团替代。聚合物可为具有亚磷酸根取代基的无规或嵌段共聚物。实例包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯等。被亚磷酸根取代的聚合物的非限制性实例将为具有以下重复单元的聚合物:

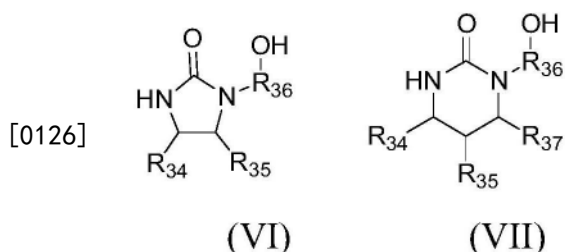


[0122] 其中 R^{55} 为键、C1-C30亚烷基、C4-C30亚环烷基、C6-C30亚芳基、C7-C30芳基亚烷基和C7-C30烷基亚芳基;且 R^{56} 和 R^{57} 独立地选自单价的C1-C30烷基、包含一个或多个不饱和点的C2-C30烯烃、C4-C30环烷基、C2-C30醚基、C6-C30芳基、C7-C30芳基烷基和C7-C30烷基芳基。

[0123] 所述排放控制化合物还可选自吡咯烷、吡唑烷、咪唑烷、咪唑烷酮、嘧啶酮等,其中所述化合物包括醇、羧酸官能团、-NH基团或-NH₂基团,优选直接地或通过连接基团键合到氮原子之一。这样的化合物的非限制性实例包括例如1-(羟基甲基)咪唑烷酮、1-(2-羟基乙基)咪唑烷酮、1-(2-羟基丙基)咪唑烷酮、1-(2-羟基乙基)-2-咪唑烷酮等。

[0124] 在一种实施方式中,所述排放控制剂选自-OH、-NH或-NH₂官能化的吡咯烷,-OH、-NH或-NH₂官能化的吡唑烷,-OH、-NH或-NH₂官能化的咪唑烷,-OH、-NH或-NH₂官能化的咪唑烷酮,和/或-OH、-NH或-NH₂四氢嘧啶酮。

[0125] 在一种实施方式中,所述排放控制剂为-OH官能的咪唑烷酮或嘧啶酮,其选自式(VI)的N-取代的-(羟基烷基)咪唑烷酮或式(VII)的N-取代的-(羟基烷基官能化的)四氢-2-嘧啶酮:



[0127] 其中R³⁴、R³⁵和R³⁷各自独立地选自氢或线型或支化的C1-C24烷基、C4-C30环烷基、C6-C30芳基、C1-C24杂烷基、C7-C30烷基芳基、或C7-C30芳基烷基;且R³⁶选自C1-C24亚烷基、C4-C30亚环烷基、C6-C30亚芳基、C1-C24亚杂烷基、C7-C30烷基亚芳基、或C7-C30芳基亚烷基。

[0128] 典型地,所述排放控制剂为用于发泡的组合物的组分。所述排放控制剂在用于发泡的组合物的多元醇部分中,或者其在用于发泡的组合物的异氰酸酯部分中,或者其存在于多元醇或异氰酸酯的混合物中,或者与催化剂一起沿着添加。替代地,在发泡过程期间,将所述排放控制剂单独添加到用于发泡的组合物中。典型地,所述排放控制剂以约0.05至约10份/100份多元醇(pphp)、约0.1至约7.5pphp、约0.5至约5pphp、或约1至约3pphp的量使用。

[0129] 用于制备聚氨酯泡沫的组合物没有特别限制,并且可根据特定目的或预期应用的需要进行选择。可利用的各种组合物包括但不限于高回弹性泡沫、柔性泡沫、粘弹性泡沫、微孔泡沫、硬质泡沫等。高回弹性聚氨酯泡沫体通过如下制备:使异氰酸酯与含有两个或更多个反应性位点的异氰酸酯反应性化合物反应,一般在发泡剂、催化剂、表面活性剂和其它辅助添加剂的存在下。异氰酸酯反应性化合物典型地为聚醚多元醇、聚酯多元醇、伯和仲多胺、或水。在聚氨酯泡沫制备期间使用的催化剂促进了反应物之间的两种主要反应,胶凝和发泡。这些反应必须同时进行,并且在工艺期间以竞争性平衡的速率进行,以产生具有期望的物理性质的聚氨酯泡沫。柔性模塑聚氨酯模塑泡沫需要具有一定程度的开孔,这可能需要额外的加工,例如压碎泡沫,以达到期望的开孔度。

[0130] 用于制备聚氨酯泡沫的合适的多元醇的实例为具有每分子至少2个羟基且典型地每分子约2至约3.5个羟基的平均数量的那些。有用的多元醇包括聚醚二醇和三元醇、聚酯二醇和三元醇、以及羟基封端的聚烯烃多元醇例如聚丁二烯二醇。其它有用的多元醇包括接枝到主要的多元醇链上的聚合物材料的共聚物,例如接枝到聚醚多元醇(惯常称为共聚物多元醇)上的SAN(苯乙烯/丙烯腈)或AN(丙烯腈),衍生自天然存在的材料例如蓖麻油、化学改性的大豆油、或其他化学改性的脂肪酸油的多元醇,以及由天然存在的材料例如蓖麻油和大豆油的烷氧基化产生的多元醇。

[0131] 示例性的多元醇为聚醚二醇和三元醇、特别是衍生自一种或多种烷氧化物、苯基取

代的烷氧化物、苯基取代的烷氧化物、和/或使环状醚例如环氧乙烷、环氧丙烷、氧化苯乙烯、四氢呋喃等开环的那些,有利地具有1000-6000的数均分子量和优选2500-4000的重均分子量。

[0132] 用于制备聚氨酯泡沫的多异氰酸酯的实例包括但不限于甲苯二异氰酸酯(TDI),包括由TDI与多元醇或其它芳族或脂族异氰酸酯的反应制备的TDI的2,4和2,6异构体和异氰酸酯预聚物,并且泡沫的指数典型地为60至130。根据本发明的一种实施方式,多异氰酸酯可为烃二异氰酸酯(例如亚烷基二异氰酸酯和亚芳基二异氰酸酯),例如甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷异氰酸酯,包括聚合物形式,及其组合。在本发明的另一种实施方式中,多异氰酸酯可为上述的异构体,例如亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)和2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI),以及已知的三异氰酸酯和多亚甲基聚(亚苯基异氰酸酯),也称为聚合物型或粗MDI,及其组合。2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯的异构体的非限制性实例包括MondurTM TD80、或PapiTM 27、及其组合。MondurTM为Covestro的注册商标。PapiTM为Dow Chemical Company的注册商标。

[0133] 本发明的组合物可另外含有表面活性剂。组合物中通常使用的表面活性剂没有特别限制,并且可根据特定目的或预期应用的需要进行选择。表面活性剂的实例包括但不限于,表面活性剂包括聚乙二醇、聚丙二醇、乙氧基化的蓖麻油、油酸乙氧基化物、烷基酚乙氧基化物、环氧乙烷(E0)和环氧丙烷(P0)的共聚物、以及硅酮和聚醚的共聚物(硅酮聚醚共聚物)、硅酮的共聚物、二甲基硅油、以及环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物、及其混合物。合适的表面活性剂的实例包括从Momentive Performance Materials Inc以商品名NIAxTM可得的那些。

[0134] 用于本发明的组合物中的催化剂没有特别限制,并且可根据特定目的或预期应用的需要进行选择。合适的催化剂的实例包括短链叔胺或含有至少一个氧的叔胺,例如但不限于1-[双[3-(二甲基氨基)丙基]氨基]-2-丙醇、2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙醇、2-[2-(二甲基氨基)乙基-甲基-氨基]乙醇、3,3'-亚氨基双(N,N-二甲基丙基胺)、二甲基氨基乙醇、3-(二甲基氨基)-1-丙胺、3-(二乙基氨基)-1-丙胺、2-[2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙基-甲基氨基]乙醇、3-{[3-(二甲基氨基)丙基]-甲基氨基}丙醇、2-{[3-(二甲基氨基)丙基]-甲基-氨基}乙醇、2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙醇、1-[双[3-(二甲基氨基)丙基]氨基]-2-丙醇、2-{[2-(二甲基氨基)乙基]-甲基氨基}乙醇、双-(2-二甲基氨基乙基)醚;五甲基二亚乙基三胺、三乙胺、三丁胺、N,N-二甲基氨基丙胺、二甲基乙醇胺、N,N,N',N'-四甲基亚乙基二胺、或脲。合适的催化剂的其它实例包括但不限于脒、有机金属化合物、及其组合。这些可包括但不限于脒例如1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯和2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶、及其盐。

[0135] 有机金属化合物可包括有机锡化合物,例如但不限于有机羧酸的锡(II)盐,例如,二乙酸锡(II)、二辛酸锡(II)、二乙基己酸锡(II)和二月桂酸锡(II),以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,例如,二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡。也可选择有机羧酸的铋盐,例如辛酸铋。可选择有机金属化合物单独使用或组合使用,或者在一些实施方式中,与上文列出的高碱性胺的一种或多种组合使用。

[0136] 能够促进发泡反应和固化反应的催化剂的实例为含有几个氮原子的环状叔胺或长链胺,例如二甲基苄胺,N-甲基-、N-乙基-和N-环己基吗啉,N,N,N',N'-四甲基丁二胺和

N,N,N',N'-四甲基己二胺,双(二甲基氨基-丙基)脲,二甲基哌嗪,二甲基环己胺,1,2-二甲基咪唑,1-氮杂-双环[3.3.0]辛烷,三亚乙基二胺(TEDA)。在一种实施方式中,使用1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(TEDA)。

[0137] 用于发泡和固化反应的另一类催化剂为烷醇胺化合物,例如三乙醇胺,三异丙醇胺,N-甲基二乙醇胺和N-乙基二乙醇胺,也可选择二甲基乙醇胺。也可有效地使用上述任意的组合。这些催化剂中的一些在它们含有多于一个反应性氢时还充当交联剂。例如三乙醇胺就是这种情况。

[0138] 合适的催化剂的实例包括可从Momentive Performance Materials Inc以商品名NIAXTM出售的那些。

[0139] 本发明的组合物可另外含有许多属性增强剂。在用于制备聚氨酯泡沫的组合物中使用的这样的属性增强剂的实例包括但不限于发泡剂、有机阻燃剂;抗臭氧剂、抗氧化剂;热或热氧化降解抑制剂、UV稳定剂、UV吸收剂,或当添加到泡沫形成组合物时将防止或抑制所得泡沫的热、光和/或化学降解的任意这样的试剂。在此还考虑用于本发明的组合物的为任意已知的和常规的生物抑制剂、抗微生物剂和气体褪色抑制剂。

[0140] 发泡剂可为物理和/或化学类型的。典型的物理发泡剂包括二氯甲烷、氢氟烯烃、氢氟烃、氯氟烃、烷烃、或CO₂,其用于在发泡过程中提供膨胀。典型的化学发泡剂为水,其与泡沫中的异氰酸酯反应,形成反应混合物以产生二氧化碳气体。

[0141] 可用于制备本发明组合物的其它任选的组分是本领域中已知的,且包括填料,例如,无机填料或填料的组合。填料可包括用于密度改性、物理性质改善例如机械性质或吸声性、阻燃性或其它益处的那些,包括可涉及改善的经济性的那些例如碳酸钙(石灰石),或降低制造的泡沫的成本的其它填料,三水合铝或其它阻燃填料,硫酸钡(重晶石)或用于吸声的其它高密度填料,材料例如玻璃或也可进一步降低泡沫密度的聚合物的微球。用于改性机械性质例如泡沫刚度或挠曲模量的高纵横比填料,其将包括:人造纤维例如磨碎的玻璃纤维或石墨纤维;天然矿物纤维例如硅灰石;天然动物纤维例如羊毛、或植物纤维例如棉;人造板状填料例如破碎的玻璃;天然矿物板状填料例如云母;可能添加任意颜料、调色剂或着色剂。

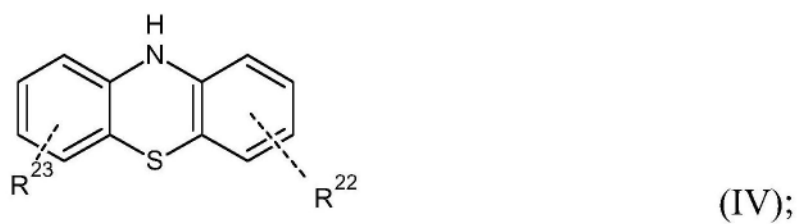
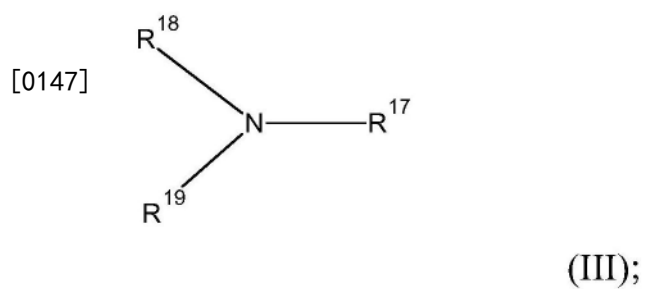
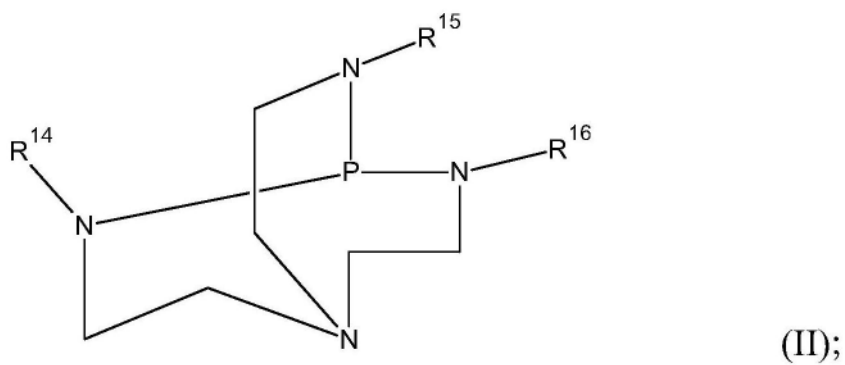
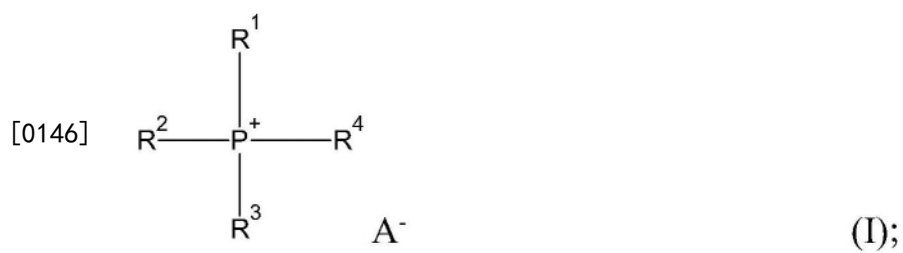
[0142] 这种任选的组分包括其它多羟基封端的材料,例如具有每分子2至8个羟基基团和62至500的分子量的那些,其起到交联剂或扩链剂的作用。具有两个羟基的有用的扩链剂的实例包括一缩二丙二醇、一缩二乙二醇、1,4-丁二醇、乙二醇、2,3-丁二醇、和新戊二醇。具有3至8个羟基的交联剂包括甘油、二乙醇胺、季戊四醇、甘露醇等。

[0143] 泡沫可通过使泡沫反应物在适当的条件下反应以制备泡沫来制备。

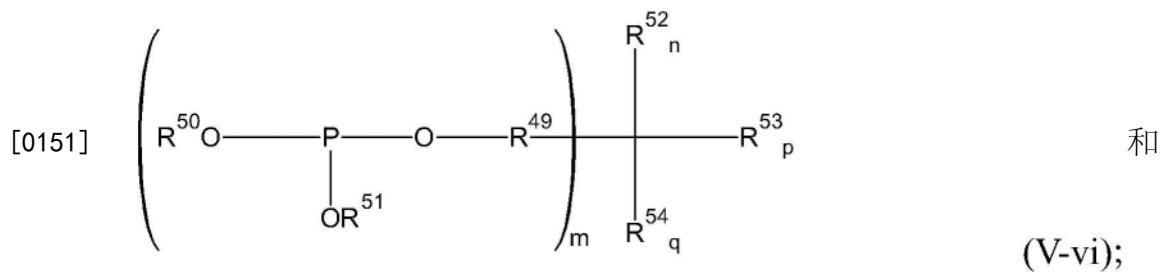
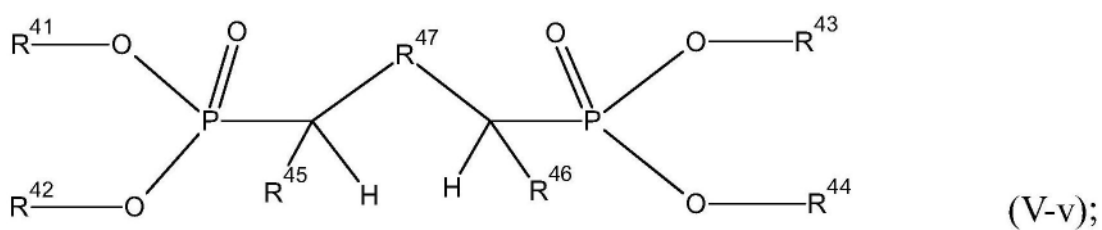
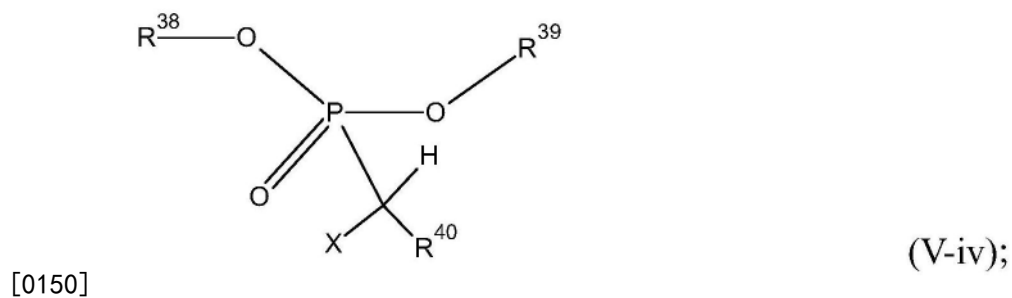
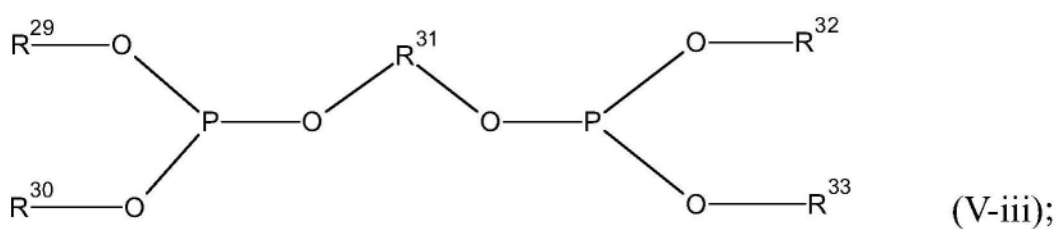
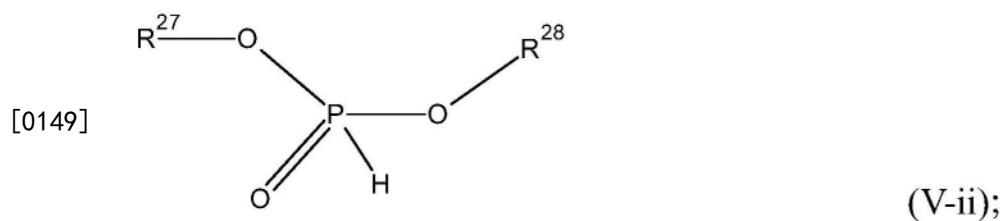
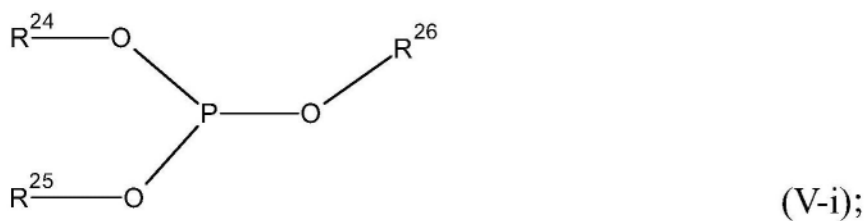
[0144] 据推测,所述排放控制剂除去排放引起剂。这样的排放引起剂的实例包括挥发物,所述挥发物包括但不限于甲醛、乙醛、丙醛、丙烯醛等。所述排放控制剂可添加到泡沫反应物的混合物中。替代地,可将所述排放控制剂添加到单独的组合物,所述单独的组合物包含一种或多种将在制备泡沫的组合物中使用的组分。在一种实施方式中,在与组合物的其余组分共混或混合之前,将所述排放控制剂添加到多元醇、表面活性剂、扩链剂、交联剂和催化剂的混合物。

[0145] 在另一种实施方式中,本发明提供了用于控制聚氨酯泡沫的排放的方法。所述方法可包括使至少一种泡沫反应物与包括上文中描述的任意排放控制剂的一种或多种的排

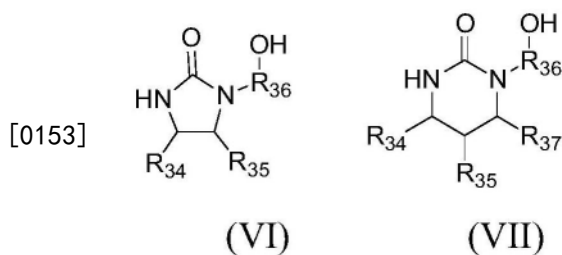
放控制剂接触。在一种实施方式中,所述方法包括使至少一种泡沫反应物与选自以下的排放控制剂接触:



[0148] 式(V-i)、(V-ii)、(V-iii)、(V-iv)、(V-v)、和/或(V-vi)的亚磷酸酯



[0152] 式(VI)的N-取代的-(羟基烷基)咪唑烷酮、或式(VII)的N-取代的-(羟基烷基官能化的)四氢-2-嘧啶酮:



[0154] 其中各个R基团如本文中描述的。

[0155] 包含所述排放控制剂的组合物相对于相同组合物在没有所述排放控制剂的情况下而言具有减少的醛含量。对于本技术的目的,组合物具有减少的醛含量,条件是至少一种醛物种相对于在没有所述排放控制剂的情况下的组合物减少。此外,将理解,泡沫组合物的醛含量可根据其中产生或使用泡沫的地区或区域而变化,基于在不同地区/国家中可使用或接受的原材料的不同规格。无论起始材料的规格如何,本发明的组合物相对于相同组合物在没有所述排放控制剂的情况下提供一种或多种醛物种的减少。

[0156] 在一种实施方式中,组合物和/或由这样的组合物制成的泡沫具有的至少一种醛物种的浓度比相同组合物在没有排放控制剂的情况下的浓度低至少5%、低至少10%、低至少15%、低至少20%、低至少25%、低至少30%、低至少40%、低至少50%、低至少60%、低至少70%、低至少75%、低至少80%、低至少90%、甚至低至少95%。在一种实施方式中,所述组合物和/或由所述组合物制成的泡沫具有的至少一种醛物种的浓度比相同组合物在没有排放控制剂的情况下的浓度低约5%至约95%、低约10%至约90%、低约20%至约80%、低约25%至约75%、低约30%至约60%、或低约40%至约50%。在一种实施方式中,所述组合物或由本发明的组合物制成的泡沫的至少的甲醛含量比不含排放控制剂的相同组合物的甲醛含量更低。

[0157] 此外,将理解,如果本发明的组合物相对于不含所述排放控制剂的组合物或由不含所述排放控制剂的组合物形成的泡沫减少了一种或多种醛物种的浓度,则即使一种或多种其它醛物种在浓度上没有减少或甚至在浓度上可能增加,也可认为本发明的组合物是有效的。

[0158] 另外,将理解,所述排放控制剂可继续有效地减少或至少防止最终泡沫产品中的一种或多种醛物种的增加。

[0159] 参考以下实施例进一步理解本技术的方面和实施方式。

[0160] 实施例

[0161] 将以下多元醇共混物A、B和C与排放控制剂组合使用以制备本发明的组合物。

[0162] CARADOL SA34-05为基于环氧丙烷和环氧乙烷的聚醚三醇,用于生产柔性聚氨酯泡沫例如高回弹性板料(slabstock)或冷固化成型。

组分	量	
	多元醇共混物 A	多元醇共混物 B
Caradol SA34-05	100.0 g	100.0 g
水	3.5 g	3.5 g
A-1	1.0 g	
2,(2-二甲基氨基)乙氧基乙醇		1.0 g
Niax™ Silicone L-3639	1.0 g	1.0 g
总计	105.5 g	105.5 g

[0164] 0.5至5.0pphp的排放控制剂添加到10克多元醇共混物A或B,并将混合物气密封闭,并在油浴中加热至150℃持续30分钟。然后使样品冷却至室温,随后注入3ml的2,4-二硝基苯肼磷酸溶液(浓度0.2M,Sigma Aldrich,Cas号125038-14-4)。将样品加热至50℃持续30分钟,随后通过HPLC分析残留的醛的存在。

[0165] 在没有排放控制剂的情况下进行对照实验。多元醇共混物中存在的醛的量为约10ppm的甲醛、20ppm的乙醛和500ppm的丙醛。

[0166] 在测试之前,将排放控制剂溶解在合适的溶剂中。使用多元醇共混物A,将排放控制剂的功效与市售可得的样品Jeffadd™ AS-53(可从Huntsman Polyurethanes Shanghai China Ltd.获得)和Milliguard™ AS-88(可从Milliken Shanghai China获得)进行比较。表1显示了排放控制剂相对于没有这样的试剂的对照的效率。

[0167] 表1

ECA	pphp	ppm		
		HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO
多元醇共混物 A (没有 ECA)		10	20	500
Jeffadd™ AS-53	0.5	0.1	19	490
	1	0.1	15	410
	5	0.1	10	365
Milliguard™ AS-88	0.5	4	12	435
	1	1	9	320
	5	7	7	420

[0169] 实施例1-16

[0170] (2,8,9-三甲基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷)(CAS RN:120666-13-9)购自Sigma Aldrich。

[0171] (氰基甲基)三苯基磷氯化物(CAS RN:4336-70-3)购自TCI Chemicals。

[0172] 甲氧基羰基甲基)三苯基磷溴化物(CAS RN:1779-58-4)购自TCI Chemicals。

[0173] 叔丁基亚氨基-三(二甲基氨基)膦烷(CAS RN:81675-81-2)购自Sigma Aldrich。

[0174] 4,4-双(二乙基膦酰基甲基)联苯(BEDP)(CAS RN:17919-34-5)购自TCI Chemicals。

[0175] 二甲基(2-氧代丙基)膦酸酯(CAS RN:4202-14-6)购自TCI Chemicals。

[0176] 二乙基(4-氰基苄基)膦酸酯(CAS RN:1552-41-6)购自TCI Chemicals。

[0177] 二乙基(2-氧代丙基)膦酸酯(CAS RN 1067-71-6)购自Sigma Aldrich。

- [0178] 二乙基膦酰基乙酸 (CAS RN:3095-95-2) 购自Sigma Aldrich。
- [0179] 二甲基2-氧代庚基膦酸酯 (CAS RN:36969-89-8) 购自Sigma Aldrich
- [0180] 亚磷酸二甲酯 (Cas Nr:868-85-9) 购自Sigma Aldrich。
- [0181] 亚磷酸二苯酯 (Cas Nr:4712-55-4) 购自Sigma Aldrich。
- [0182] 亚磷酸三乙酯 (Cas Nr:122-52-1) 购自Sigma Aldrich。
- [0183] 亚磷酸三苯酯 (Cas Nr:101-02-0) 购自Sigma Aldrich。
- [0184] 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲10-氧化物 (CAS RN.35948-25-5) (DOP0) 购自TCI Chemicals。
- [0185] 亚磷酸三(二丙二醇)酯 (CAS RN 36788-39-3) 可从Momentive Performance Materials获得。
- [0186] Doverphos™ LGP-11为可从Dover Chemical Corporation获得的专有的高分子量亚磷酸酯。
- [0187] Doverphos™ LGP-12LV为可从Dover Chemical Corporation获得的高分子量亚磷酸酯。
- [0188] Doverphos™ DP-253为可从Dover Chemical Corporation获得的二油基氢亚磷酸酯 (CAS RN.64051-29-2)。
- [0189] Doverphos™ 374为可从Dover Chemical Corporation获得的亚磷酸烷基二异癸基酯。
- [0190] L-赖氨酸 (CAS RN:56-87-1) 购自Sigma Aldrich。
- [0191] 2-哌啶甲醇 (CAS RN:3433-37-2) 购自Sigma Aldrich。
- [0192] 1-(2-羟基乙基)-2-咪唑烷酮 (CAS RN 3699-54-5) 和氰基乙酰乙酰胺 (CAS RN 107-91-5) 购自Sigma Aldrich。
- [0193] 1-(2-羟基乙基)吡咯烷 (CAS RN:3699-54-5) 购自Sigma Aldrich。
- [0194] 二乙基-二硫代-氨基甲酸铜 (CAS RN:13681-87-3) 购自TCI Chemicals。
- [0195] 10H-吩噻嗪 (CAS RN:92-84-2) 购自Sigma Aldrich。
- [0196] L-(+)-精氨酸 (CAS RN:74-79-3)、L-半胱氨酸 (CAS RN:52-90-4)、L-谷氨酰胺 (CAS RN:56-85-9)、L-丝氨酸 (CAS RN:56-45-1)、L-(-)-酪氨酸 (CASRN:60-18-4) 购自TCI Chemicals。
- [0197] 使用多元醇共混物A和基于磷的材料作为排放控制剂制备实施例1至5的组合物。结果提供在表2A中。多元醇共混物A中存在的醛的量为10ppm甲醛、20ppm乙醛和500ppm丙醛。在测试的组合物中,含有(2,8,9-三甲基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双环[3.3.3]十一烷)和氰基甲基三苯基磷氯化物作为排放控制剂的组合物减少了至少HCHO和CH₃CHO的排放。含有甲氧基羰基甲基三苯基磷溴化物的组合物对HCHO显示出良好的排放控制,而4,4双(二乙基膦酰基甲基)联苯 (BEDP) 分别对HCHO和CH₃CHO显示出最高达4.1ppm和13.1ppm的效率。
- [0198] 表2A

[0199]

ECA	pphp	ppm		
		HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO
没有 ECA 的多元醇共混物 A		10.0	20.0	500.0
实施例 1 (2,8,9-三甲基-2,5,8,9-四氮杂-1-磷杂双 环[3.3.3]十一烷)	1.0	1.0	1.4	500.0
实施例 2 (氰基甲基)三苯基磷氯化物	0.5	0.4	8.4	430.0
实施例 3 (甲氧基羰基甲基)三苯基磷溴化物	0.5	2.8	14.2	500.0
实施例 4 叔丁基亚氨基-三(二甲基氨基)膦烷	5.0	10.0	11.8	375.0
实施例 5 4,4 双(二乙基磷酰基甲基)联苯(BEDP)	0.5	4.1	13.1	465.0

[0200] 此外,使用多元醇共混物B和基于磷的附加材料作为排放控制剂制备实施例6至10的组合物。结果提供在表2B中。多元醇共混物B中存在的醛的量为约9ppm甲醛、15ppm乙醛和489ppm丙醛。如从对比例6至10中明晰的,所测试的基于磷的添加剂倾向于减少醛的水平。

[0201] 表2B

[0202]

ECA	pphp	ppm		
		HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO
没有 ECA 的多元醇共混物		9.3	15.2	489.0
实施例 6 二甲基(2-氧代丙基)膦酸酯	0.5	5.7	7.1	454.7
实施例 7 二乙基(4-氰基苄基)膦酸酯	1.0	8.8	7.4	449.8
实施例 8 二乙基(2-氧代丙基)膦酸酯	0.5	5.3	15.2	469.4
实施例 9 二乙基磷酰基乙酸	0.5	3.5	12.7	489
实施例 10 二甲基 2-氧代庚基膦酸酯	0.5	8.0	15.2	449.8

[0203] 如从对比例10A至10D明晰的,测试的三取代和二取代的亚磷酸酯添加剂倾向于减少醛的水平。使用多元醇共混物A作为排放控制剂制备具有实施例10A、10B(二有机亚磷酸酯)、和10C、10D(亚磷酸三酯)的组合物。结果提供在表2C中。与空白样品(不含ECA的多元醇共混物A)相比,用实施例10A、10B二有机亚磷酸酯、和实施例10C、10D亚磷酸三酯测试的多元醇共混物A均表现为排放控制剂并且减少乙醛且尤其是甲醛的水平。

[0204] 表2C

ECA	pphp	Ppm		
		HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO
没有 ECA 的多元醇共混物 A		8.4	15.9	499.8
实施例 10A 亚磷酸二甲酯	1.0	4.3	13.3	500.0
实施例 10B 亚磷酸二苯酯	1.0	0.1	13.9	459.8
实施例 10C 亚磷酸三乙酯	1.0	0.3	12.4	464.8
实施例 10D 亚磷酸三苯酯	1.0	3.6	5.1	454.8

[0206] 使用多元醇共混物A作为排放控制剂制备实施例10E的具有9,10-二氢-9-氧代-10-磷杂菲-10-氧化物的组合物。多元醇共混物A中存在的醛的检测量为11.2ppm甲醛、17.8ppm乙醛和522.4ppm丙醛。与空白样品(没有ECA的多元醇共混物A)相比,表现为排放控制剂的实施例10E减少了丙醛且尤其是甲醛、乙醛的水平。结果提供在表2D中。

[0207] 表2D

ECA	pphp	Ppm		
		HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO
没有 ECA 的多元醇共混物 A		11.2	17.8	522.4
实施例 10E 9,10-二氢-9-氧代-10-磷杂菲-10-氧化物 (DOPO)	1.0	6.0	5.5	397.0

[0209] 将0.1至1.0pphp的三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯(排放控制剂)添加到10克多元醇共混物(表4A)中,并将混合物气密密封,并在振荡器中保持30分钟,随后在油浴中在150°C下加热30分钟。然后将样品冷却至室温,随后注入3ml DNPH磷酸溶液(在实验室中制备的0.1M DNPH浓度)。将样品加热至50°C持续60分钟,并通过HPLC分析残留的醛的存在。在没有排放控制剂的情况下进行对照实验。多元醇共混物中存在的醛的量为约31ppm甲醛(表2E)、16ppm乙醛和197ppm丙醛。

[0210] 使用多元醇共混物C和亚磷酸三(二丙二醇)酯作为排放控制剂制备实施例10F的组合物。结果提供在表2E中。

[0211] 表2E

ECA	pphp	ppm		
		HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO
没有 ECA 的多元醇共混物 C		30.9	15.8	196.6
实施例 10F 三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯	0.1	18.1	11.8	191.7
实施例 10F 三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯	0.5	10.2	10.5	191.9
实施例 10F 三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯	1.00	4.1	10.8	197

[0213] 在多元醇共混物C中测试的0.1、0.5和1.0pphp的三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯的不

同组合物中,与对照样品相比,含有0.5和1.0pphp的三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯作为排放控制剂的组合物提供了甲醛的显著减少和乙醛水平的部分减少。

[0214] 实施例10G-I

[0215] 将1.0pphp的Doverphos™材料(排放控制剂)添加到10克多元醇共混物C,并将混合物气密密封,并在振荡器中保持30分钟,随后在油浴中在150℃下加热30分钟。然后将样品冷却至室温,随后注入3ml DNPH磷酸溶液(在实验室中制备的0.1M DNPH浓度)。将样品加热至50℃持续60分钟,并通过HPLC分析残留的醛的存在。在没有排放控制剂的情况下进行对照实验。多元醇共混物中存在的醛的量为约6.3ppm甲醛、7.3ppm乙醛和187.2ppm丙醛。

[0216] 使用多元醇共混物C作为排放控制剂制备实施例10G-I的组合物。结果提供在表2F中。

[0217] 表2F

ECA	pphp	ppm		
		HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO
没有 ECA 的多元醇共混物 C		6.3	7.3	187.2
实施例 10G Doverphos™ LGP11	1.0	1.6	5.6	179.6
实施例 10H Doverphos™ LGP12LV	1.0	0.5	6.7	177.8
实施例 10I Doverphos™ DP253	1.0	3.7	8.7	178.5

[0219] 在多元醇混合物C中检测到的醛的量为6.3ppm甲醛、7.3ppm乙醛和187.2ppm丙醛。在多元醇共混物C中测试的Doverphos™材料中,Doverphos™ LGP-11 (10G) 和Doverphos™ LGP-12LV (10H) 分别提供1.6和0.5ppm的甲醛显著减少。Doverphos™ DP253 (10I) 证明甲醛水平减少最高达3.7ppm。

[0220] 还使用多元醇共混物A测试含有氨基酸、氨基醇和羟基官能化的咪唑烷酮的组合物(实施例11-14)的排放。所得结果显示在表3中。在测试的组合物中,含有L-赖氨酸、2-哌啶甲醇、1-(2-羟基乙基)-2-咪唑烷酮和1-(2-羟基乙基)吡咯烷作为ECA的组合物显示出良好的甲醛排放功效(分别为1.3、6.7、2.6和3.0ppm)。含有L-赖氨酸或2-哌啶甲醇的组合物也显示出对乙醛排放的良好控制(分别为5.4和6.0ppm)。所有测试的添加剂(实施例11-14)将丙醛的水平从500ppm减少到340-390ppm。

[0221] 表3

ECA	pphp	ppm		
		HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO
没有 ECA 的多元醇共混物 A		10	20	500
实施例 11: L-赖氨酸	0.5	1.3	5.4	340
实施例 12: 2-吡啶甲醇	0.5	6.7	6.0	390
实施例 13: 1-(2-羟基乙基)-2-咪唑烷酮溶液(HEI)	0.5	2.6	20	385
实施例 14: 1-(2-羟基乙基)吡咯烷	0.5	3.0	20	385

[0223] 含有铜盐和基于吩噻嗪的衍生物作为ECA的组合物(实施例15-16)。由这些组合物获得的结果显示在表4中。在测试的组合物中,含有二乙基二硫代氨基甲酸铜(II)的那些组合物显示出良好的甲醛排放控制(0.1ppm)。有趣的是,二乙基二硫代氨基甲酸铜(II)对乙醛(2.4ppm)和丙醛(150ppm)减少显示出良好的效率。10H-吩噻嗪也令人惊讶地减少了甲醛、乙醛和丙醛的水平。

[0224] 表4

ECA	pphp	ppm		
		HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO
没有 ECA 的多元醇共混物 A		10	20	500
实施例 15: 二乙基二硫代氨基甲酸铜(II)	0.5	0.1	2.4	150
实施例 16: 10H-吩噻嗪	0.5	5.3	11.2	360

[0226] 实施例17A-17G

[0227] 将以下多元醇共混物C与排放控制剂组合使用以制备本发明的组合物。

[0228] 表4A

	多元醇共混物C
组分	量
Konix FA 703	70.00g
Konix FA 3630	30.00g
水	3.00g
二乙醇胺	1.50g
Ni ^{ax} TM EF-100	0.15g
Ni ^{ax} TM EF-600	0.80g
Ni ^{ax} TM Silicone L-3641	1.00g
总计	106.45g

[0230] 将0.5至1.0pphp的氨基酸(排放控制剂)溶解在0.5ml至1.0ml的水中。将溶解的或部分溶解的氨基酸添加到10克的多元醇共混物C,并将混合物气密密封,并在振荡器中保持30分钟,然后在150°C下在油浴中加热30分钟。然后将样品冷却至室温,随后注入3ml DNPH磷酸溶液(在实验室中制备的0.1M DNPH浓度)。将样品加热至50°C持续60分钟,并通过HPLC分析残留的醛的存在。在没有排放控制剂的情况下进行对照实验。在多元醇共混物中存在

的醛的量约为10ppm甲醛、10ppm乙醛和300ppm丙醛。

[0231] 使用多元醇共混物C和基于氨基酸的材料或Doverphos™ 374作为排放控制剂制备实施例17A至17F、和17G的组合物。结果提供在表4B中。

[0232] 表4B

ECA	pphp	ppm		
		HCHO	CH ₃ CHO	CH ₃ CH ₂ CHO
没有 ECA 的多元醇共混物 C		9.6	9.6	300.0
实施例 17A L-(+)-精氨酸	1.00	6.0	8.9	225.2
实施例 17B L-半胱氨酸	1.00	0.2	28.8	232.5
实施例 17C L-谷氨酰胺	1.00	6.2	9.1	243.4
实施例 17D L-赖氨酸	1.00	0.9	9.4	244.0
实施例 17E L-丝氨酸	1.00	3.6	9.8	241.2
实施例 17F L-(-)-酪氨酸	1.00	1.1	9.6	239.0
实施例 17G Doverphos 374	1.00	2	7	291.0

[0234] 多元醇共混物中存在的醛的量约为10ppm甲醛、10ppm乙醛和300ppm丙醛。在针对氨基酸的不同活性位点测试的组合物中,与对照样品相比,含有L-半胱氨酸(17B)、L-赖氨酸(17D)、L-(-)-酪氨酸(17F)作为排放控制剂的组合物记录到甲醛水平的显著减少。此外,与参比样品相比,含有L-(+)-精氨酸(17A)、L-谷氨酰胺(17C)和L-丝氨酸(17E)的组合物适度减少了甲醛的水平。Doverphos™ 374(烷基芳基亚磷酸酯)作为排放控制剂,并且记录了最少的HCHO排放。

[0235] 聚氨酯泡沫评价

[0236] 在以下实施例中,根据表5至14中汇总的配方制备聚氨酯泡沫。

[0237] KONIX FA-703为购自KPX Chemical(Nanjing)Co.,Ltd.的甘油引发的基础聚醚多元醇,分子量Mw为5,100。

[0238] KONIX FA-3630S为购自KPX Chemical(Nanjing)Co.,Ltd.的具有30%固含量的聚合物多元醇。

[0239] Hyperlite™ E-833多元醇为购自Covestro LLC的基础聚醚多元醇。

[0240] Hyperlite™ E-852多元醇为购自Covestro LLC的共聚物多元醇。

[0241] DEOA为二乙醇胺(CAS RN.111-42-2)的缩写,并且其在室温下为粘稠液体化学品(纯度≥99.0%,通过过冷技术生产),购自Shanghai Lingfeng Chemical Reagent Co.,Ltd.。因此,将其直接添加到配制物中。

[0242] Niox™ DEOA-LF为可从Momentive Performance Materials Inc获得的二乙醇胺的85重量%的水溶液。

[0243] Niax™ Catalyst A-1为可从Momentive Performance Materials Inc获得的传统的发泡催化剂。

[0244] Niax™ Catalyst A-33为可从Momentive Performance Materials Inc获得的凝胶催化剂。

[0245] Niax™ Catalyst DMEE为可从Momentive Performance Materials Inc获得的反应性PU催化剂。

[0246] Niax™ Catalyst EF-150为可从Momentive Performance Materials Inc获得的低排放发泡催化剂。

[0247] Niax™ Catalyst EF-100为可从Momentive Performance Materials Inc获得的减少排放的发泡催化剂(blow catalyst)。

[0248] Niax™ Catalyst EF-600为可从Momentive Performance Materials Inc获得的低气味的减少排放的平衡催化剂。

[0249] Jeffcat™ Catalyst ZR-50为可从Huntsman Polyurethane(China)Ltd获得的反应性减少排放的凝胶催化剂。

[0250] Niax™ Silicone L-3641为适于可从Momentive Performance Materials Inc获得的适用于TM配制物的高效硅酮表面活性剂。

[0251] Niax™ Silicone L-3185为适用于可从Momentive Performance Materials Inc获得的TM或TDI配制物的高效硅酮表面活性剂。

[0252] TM20 (TDI 80%,MDI 20%,NCO%44.89) 为具有80重量%Lupranat T80(购自BASF)和20重量%Desmodur™ 44V20L(购自Covestro AG)的自共混异氰酸酯。

[0253] Mondur™ TD 80grade A甲苯二异氰酸酯(TDI)的80/20(w/w)的比例的2,4-和2,6-异构体的混合物,其可从Covestro LLC获得。

[0254] MT30 (TDI 30%,MDI 70%,NCO%37.36) 为具有30重量%Lupranat™ T80(购自BASF)和70重量%Desmodur™ 3133(购自Covestro AG)的自共混的异氰酸酯。

[0255] 一缩二丙二醇(DPG,CAS RN.25265-71-8)购自Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co.,Ltd.。

[0256] 一缩二乙二醇(DEG,CAS RN.111-46-6)购自Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co.,Ltd.。

[0257] 9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲10-氧化物(CAS RN.35948-25-5)(DOP0)购自Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co.,Ltd.,并作为DEG中的溶液使用。

[0258] 二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物(SDETC)(CAS RN.20624-25-3)购自Shanghai Macklin Biochemical Co.,Ltd.,并用作DPG中的溶液。

[0259] 二乙基二硫代氨基甲酸铜(II)(CDEDTC)(CAS RN.13681-87-3)购自Shanghai Aladdin Biochemical Technology Co.,Ltd.,并用作DPG中的溶液。

[0260] 根据以下程序制备聚氨酯泡沫。对于每个表中呈现的每个泡沫系列,首先,根据表中给出的比例制备基础聚醚多元醇和聚合物多元醇的预混物,例如表5-13中的KONIX FA-703/KONIX FA-3630S,和表14中的Hyperlite E-833/Hyperlite E-852,交联剂Niax™ DEOA or Niax™ DEOA-LF,硅酮稳定剂Niax™ Silicone L-3641或Niax™ L-3185。使用Pendraulik Dissolver LR75将预混物在4,000rpm下混合5分钟。接下来,通过如下混合特

定量水和相应的胺催化剂来制备专用的催化剂-水催化剂共混物:a)水/NiaxTM Catalyst A-1/NiaxTM Catalyst A-33[C-1、C-2、C-4、C-5、C-9、C-13D、实施例18-21、26、30-31、33G], b)水/NiaxTM Catalyst EF-150/NiaxTM Catalyst A-33[C-3、C-13B、实施例22-25、33B、33C], c)水/NiaxTM Catalyst DMEE/NiaxTM Catalyst A-33[C-6、C-7、C-8、C-10、C-11、和实施例27-29、32], d)水/Niax EF-100/Jeffcat ZR-50[C-12、C-13、和实施例33], e)水/NiaxTM EF-150/NiaxTM EF-600[C-13、实施例33D-33F], 和f)水/NiaxTM EF-100/NiaxTM EF-600[C-14、实施例34-35]。在表5-14中汇总的计算之后,将指定量的多元醇预混物转移到塑料容器中,随后添加指定量的水/胺混合物,并使用Pendraulik混合机以4,000rpm混合所得混合物45秒。随后,将指定量的排放控制剂(ECA)或ECA溶液添加到共混物,再混合30秒。最后,添加指定量的异氰酸酯(表5-12中的TM20,或表13中的MT30,或表14中的TDI),并将所得混合物另混合4秒。然后将混合物倒入到30cm×30cm×10cm温控(65°C)铝模具中,然后将其关闭。模具的盖在每个角处装配有4个排气孔(1mm直径)。混合物膨胀并填充模具的腔以产生模塑的泡沫试样。添加TM20后计算5分钟,打开模具,将具有30cm×30cm×10cm的尺寸的方形PU泡沫垫脱模,并用于表中描述的物理评价中。评价了泡沫的以下加工和物理特性。排出时间是从混合多元醇共混物和异氰酸酯结束到泡沫从排气孔之一第一次挤出所记录的时间。

[0261] 压碎力(Force-to-crush, FTC)是用直径为203mm的标准扁平圆形压头在脱模后1分钟内将泡沫垫偏转(deflect)至其原始厚度的50%(FTC-50)或75%(FTC-75)所需的峰值力。其使用与用于泡沫硬度测量的设置相同的设置用载荷测试机测量。使用200mm/分钟的载荷测试仪十字头速度。FTC值为泡沫的泡孔开放度特征的良好相对量度,即值越低,泡沫越开放。

[0262] 在脱模后3分钟内,在用于FTC测量的相同垫上测量热压痕载荷偏转(Hot ILD)。在FTC测量之后,在进行Hot-ILD-50%(在50%压缩下)或Hot-ILD-75%(在75%压缩下)的测量之前,通过机械破碎机将泡沫垫完全破碎。Hot ILD值为在脱模后3分钟时泡沫固化度的良好相对量度。Hot ILD值越高,泡沫的固化度越高。

[0263] 压痕力偏转(IFD-25%)为提供关于泡沫坚度的信息的参数。IFD值越高,泡沫越坚固。IFD的详细测试程序描述于ASTM D3574 Test B1中。

[0264] 聚氨酯泡沫中的醛排放结果根据Toyota TSM0508G的建议测量:使用取样袋的挥发性组分测量方法。聚氨酯泡沫应在测试前14天内生产,并且需要在切割成特定的立方30克测试试样之前压碎至开孔。在称重试样后,将其放置在选定的10L Tedlar气袋(来自GL Science的SMAETBAG)中,所述气袋先前已通过热洗涤方法进行预处理,并且通过了空白值限制要求。将具有泡沫样品的袋密封,然后填充约5L氮气。通过抽吸除去氮气作为下一步骤以检查可能的泄漏。随后,通过用气体流量计精确地测量量而用5L氮气填充袋,并关闭连接到Tedlar袋的截止阀。将装有泡沫试样的袋放置在已保持在65°C下的恒温烘箱中。在该条件下,将袋在65°C下保持2小时,然后将气体泵出通过300mg 2,4-二硝基苯肼(DNPH)试剂盒(cartridge)以捕获羰基化合物。使用乙腈作为溶剂提取DNPH试剂盒中取样的气体。使用配备有UV/vis检测器(G1315 B DAB, 360nm)的Agilent HPLC 1200分析提取的乙腈溶液。在Agilent Poroshell 120EC-C18 75x4.6 mm, 2.7μm色谱柱上的注入体积为5μL,使用乙腈:水梯度洗脱,以定量各DNPH-腈。

[0265] 对比例和实施例各自的甲醛、乙醛和丙醛的排放列于表5-12中。每个表中的实验

泡沫系列在同一天进行,并且泡沫以相同的方式处理以提供代表性趋势。

[0266] 表5

	实施例 C-1 (参考)	实施例 18	实施例 19	实施例 20
原材料	pphp	pphp	pphp	pphp
KONIX FA-703	70.00	70.00	70.00	70.00
KONIX FA-3630S	30.00	30.00	30.00	30.00
水	3.50	3.50	3.50	3.50
DEOA	1.50	1.50	1.50	1.50
Niax™ Catalyst A-1	0.09	0.09	0.09	0.09
Niax™ Catalyst A-33	0.37	0.37	0.37	0.37
Niax™ Silicone L-3641	1.00	1.00	1.00	1.00
二乙基(2-氧代丙基)膦酸酯		0.10	0.50	1.00
TM20 (NCO% 44.89)	46.89	46.89	46.89	46.89
指标	102	102	102	102
PU 泡沫的加工参数				
逸出时间(Exit Time)[秒]	34	34	34	34
FTC-75% [N]	2073	2203	2100	2145
Hot ILD-75% [N]	622	662	613	651
IFD-25%[N]	129	135	134	128
垫重量[g]	397	397	398	400
泡沫垫的密度[kg/m ³]	0.44	0.44	0.44	0.44
PU 泡沫醛排放				
甲醛[mg/m ³]	0.045	0.023	0.016	0.013
乙醛[mg/m ³]	0.030	0.028	0.034	0.030
丙醛[mg/m ³]	0.096	0.085	0.085	0.087

[0268] 如表5中所示的对比例C1与实施例18-20的数据,可看出,当添加0.1pphp的二乙基(2-氧代丙基)膦酸酯时,甲醛排放从0.045减少到0.023mg/m³,并且使用1.0pphp的二乙基(2-氧代丙基)膦酸酯作为排放控制剂实现了甲醛排放量的最显著的减少:0.013mg/m³。同时,模塑的泡沫评价参数例如逸出时间、FTC、Hot-ILD和IFD-25%结果显示,二乙基(2-氧代丙基)膦酸酯对发泡过程和泡沫机械性质均没有负面影响。

[0269] 表6

	实施例 C-2 (参考)	实施例 21
原材料	pphp	pphp
KONIX FA-703	70.00	70.00
KONIX FA-3630S	30.00	30.00
水	3.50	3.50

[0271]

DEOA	1.50	1.50
Niax TM Catalyst A-1	0.09	0.09
Niax TM Catalyst A-33	0.37	0.37
Niax TM Silicone L-3641	1.00	1.00
二甲基(2-氧代庚基)膦酸酯		0.10
TM20 (NCO% 44.89)	46.89	46.89
指标	102	102
PU 泡沫的加工参数		
逸出时间[秒]	36	38
FTC-75% [N]	1352	988
Hot ILD-75% [N]	562	494
IFD-25%[N]	131	132
垫重量[g]	396	395
泡沫垫的密度[kg/m ³]	0.44	0.44
PU 泡沫甲醛排放		
甲醛[mg/m ³]	0.0634	0.0336
乙醛[mg/m ³]	0.0485	0.0589
丙醛[mg/m ³]	0.0175	0.0191

[0272] 表6显示了与参比样品相比,二甲基(2-氧代庚基)膦酸酯充当排放控制剂从而将甲醛排放从0.0634减少至0.0336mg/m³,其中对发泡过程仅具有轻微的有害影响,并且对泡沫机械性质没有影响,这导致与参比样品相比,FTC-75%值减少且IFD-25%值相当。

[0273] 表7

[0274]

	实施例 C-3 (参考)	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25
原材料	pphp	pphp	pphp	pphp	pphp
KONIX FA-703	70.00	70.00	70.00	70.00	70.00
KONIX FA-3630S	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
水	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
DEOA	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
Niax TM Catalyst EF-150	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
Niax TM Catalyst A-33	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
Niax TM Silicone L-3641	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
4,4-双(二乙基磷酰基甲基) 联苯溶液		0.50		2.50	
γ-丁内酯			0.40		2.00
TM20 (NCO% 44.89)	52.19	52.19	52.19	52.19	52.19
指标	102	102	102	102	102
PU 泡沫的加工参数					
逸出时间[秒]	33	33	33	33	34
FTC-75% [N]	1270	1061	1274	1386	1374

[0275]

Hot ILD-75% [N]	545	521	545	507	515
IFD-25%[N]	144	142	143	128	125
垫重量[g]	370	372	370	372	372
泡沫垫的密度[kg/m ³]	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41
PU 泡沫醛排放					
甲醛[mg/m ³]	0.0533	0.0210	0.0517	0.0221	0.0517
乙醛[mg/m ³]	0.0267	0.0267	0.0267	0.0292	0.0308
丙醛[mg/m ³]	0.0133	0.0125	0.0125	0.0125	0.0133

[0276] 将4,4-双(二乙基膦酰基甲基)联苯作为20重量% γ -丁内酯溶液用于配制物中。

[0277] 如表7中列出的数据可见,4,4-双(二乙基膦酰基甲基)联苯在模塑的TM20聚氨酯泡沫应用中提供有效的甲醛排放控制性能,提供从0.0533至0.0210mg/m³的甲醛排放减少。此外,显示4,4-双-(二乙基膦酰基甲基)-联苯对逸出时间、FTC-75%值、Hot-ILD-75%和IFD-25%没有影响,表明对发泡性质和泡沫机械性质没有负面影响。

[0278] 我们发现,与US2016/0304686 A1中描述的氰基乙酰乙酰胺和丙二酸二乙酯不同,基于磷的排放控制剂有益地对令人不快的泡沫气味没有贡献。

[0279] 表8

[0280]

	实施例 C-4 (参考)	实施例 26	实施例 C-5 (对比)
原材料	pphp	pphp	pphp
KONIX FA-703	70.00	70.00	70.00
KONIX FA-3630S	30.00	30.00	30.00
水	3.50	3.33	0.67
DEOA	1.50	1.50	1.50
Niax TM Catalyst A-1	0.09	0.09	0.09
Niax TM Catalyst A-33	0.37	0.37	0.37
Niax TM Silicone L-3641	1.00	1.00	1.00
75 重量% 1-(2-羟基乙基)-2-咪唑烷酮水溶液		0.67	
15 重量% 氰基乙酰乙酰胺水溶液			3.33
TM20 (NCO% 44.89)	46.89	46.89	46.89
指标	102	102	102
PU 泡沫的加工参数			
逸出时间[秒]	40	40	泡沫塌陷
FTC-75% [N]	1059	617	
Hot ILD-75% [N]	541	634	
IFD-25%[N]	161	142	
垫重量[g]	411	410	
泡沫垫的密度[kg/m ³]	0.46	0.46	

[0281]

PU 泡沫醛排放			
甲醛[mg/m ³]	0.0462	0.0186	
乙醛[mg/m ³]	0.0384	0.0372	
丙醛[mg/m ³]	0.0106	0.0099	

[0282] 将1-(2-羟基乙基)-2-咪唑烷酮作为75重量%水溶液用于泡沫配制物中。表8显示,与参比样品相比,1-(2-羟基乙基)-2-咪唑烷酮提供从0.0462至0.0186mg/m³的甲醛排放减少。我们观察到对发泡过程的轻微负面影响,并且对泡沫机械性质没有影响(与参比样

品相比,FTC-75%值减少且IFD-25%值相当)。实施例C-5为添加在US 2016/0304686 A1中描述的氰基乙酰乙酰胺的对比例。如表8中所示,氰基乙酰乙酰胺对发泡过程具有显著的负面影响,并且氰基乙酰乙酰胺(作为15重量%水溶液)的添加导致总泡沫塌陷(实施例C-5)。

[0283] 表9

	实施例 C-6 (参考)	实施例 C-7 (参考)	实施例 27	实施例 28
原材料	pphp	pphp	pphp	pphp
KONIX FA-703	70.00	70.00	70.00	70.00
KONIX FA-3630S	30.00	30.00	30.00	30.00
水	3.50	3.50	3.50	3.50
DEOA	1.50	1.50	1.50	1.50
Niax TM Catalyst DMEE	0.36	0.36		
Niax TM Catalyst A-33	0.37	0.37	0.37	0.37
Niax TM Silicone L-3641	1.00	1.00	1.00	1.00
(氰基甲基)三苯基磷氯化物溶液			0.41	0.41
TM20 (NCO% 44.89)	47.19	47.19	47.19	47.19
指标	102	102	102	102
PU 泡沫的加工参数				
逸出时间[秒]	34	35	35	34
FTC-50% [N]	887	859	776	767
Hot ILD-50% [N]	197	189	186	181
垫重量[g]	400	401	396	397
泡沫垫的密度[kg/m ³]	0.44	0.44	0.44	0.44
PU 泡沫醛排放				
甲醛[mg/m ³]	0.1090	0.0976	0.0894	0.0874
乙醛[mg/m ³]	0.0990	0.0951	0.0757	0.0705
丙烯醛[mg/m ³]	0.0793	0.0799	0.0634	0.0668
丙醛[mg/m ³]	0.0378	0.0362	0.0357	0.0359

[0285] 将(氰基甲基)三苯基磷氯化物作为DMEE中的2.12重量%的液使用。在配制物C-6、C-7、实施例27和28中的DMEE的剂量是恒定的。所得的(氰基甲基)三苯基磷氯化物在泡沫配制物中的计算使用水平为0.05pphp。如表9中所示,对该对比例进行了重复实验。与参考实施例C-6和C-7相比,(氰基甲基)三苯基磷氯化物的添加导致泡沫样品的甲醛、乙醛和丙烯醛排放减少。如表9中所示,逸出时间、FTC-50%、Hot ILD-50%和垫重量表明对发泡性质和发泡过程没有显著影响,提供了优于当前技术的另外的改进。

[0286] 表10

[0287]

	实施例 C-8 (参考)	实施例 29
原材料	pphp	pphp
KONIX FA-703	70.00	70.00
KONIX FA-3630S	30.00	30.00
水	3.50	3.50
DEOA	1.50	1.50
Niax TM Catalyst DMEE	0.36	
Niax TM Catalyst A-33	0.37	0.37
Niax TM Silicone L-3641	1.00	1.00
(甲氧基羰基甲基)三苯基磷溴化物溶液		0.387
TM20 (NCO% 44.89)	47.19	47.19
指标	102	102
PU 泡沫的加工参数		
逸出时间[秒]	35	35
FTC-50% [N]	873	743
Hot ILD-50% [N]	193	188
垫重量[g]	401	398
泡沫垫的密度[kg/m ³]	0.45	0.44
PU 泡沫醛排放		
甲醛[mg/m ³]	0.1030	0.0417
乙醛[mg/m ³]	0.0870	0.0550
丙烯醛[mg/m ³]	0.0796	0.0685
丙醛[mg/m ³]	0.0370	0.0281

[0288] 将(甲氧基羰基甲基)三苯基磷溴化物也用作DMEE溶液(5.21重量%)。在配制物C-8和实施例29中,DMEE的使用水平是恒定的。配制物中(甲氧基羰基甲基)三苯基磷溴化物的计算剂量为0.027pphp。如本发明实施例29和参比样品C-8(表10)的比较所显示的,(甲氧基羰基甲基)三苯基磷溴化物将甲醛和乙醛排放分别从0.1030减少至0.0417,和从0.0870减少至0.0550mg/m³。当与参比样品相比时,还观察到来自泡沫试样的丙烯醛和丙醛排放的减少。逸出时间、FTC-50%和Hot ILD-50%结果表明,(甲氧基羰基甲基)三苯基磷溴化物对发泡过程和泡沫体性质具有轻微的有害影响。

[0289] 表11

[0290]

	实施例 C-9 (参考)	实施例 30	实施例 31
原材料	pphp	pphp	pphp
KONIX FA-703	70.00	70.00	70.00
KONIX FA-3630S	30.00	30.00	30.00
水	3.50	3.50	3.50
DEOA	1.50	1.50	1.50
Niax TM Catalyst A-1	0.09	0.09	0.09
Niax TM Catalyst A-33	0.37	0.37	0.37
Niax TM Silicone L-3641	1.00	1.00	1.00
二甲基(2-氧代丙基)膦酸酯		0.1	0.5
TM20 (NCO% 44.89)	46.89	46.89	46.89
指标	102	102	102
PU 泡沫的加工参数			
逸出时间[秒]	34	34	34
FTC-50% [N]	360	223	65
Hot ILD-50% [N]	148	118	76
垫重量[g]	393	394	392
泡沫垫的密度[kg/m ³]	0.44	0.44	0.44
PU 泡沫醛排放			
甲醛[mg/m ³]	0.0937	0.0790	0.0723
乙醛[mg/m ³]	0.1270	0.1350	0.236
丙烯醛[mg/m ³]	0.0977	0.1640	0.325
丙醛[mg/m ³]	0.0628	0.0512	0.237

[0291] 膦酸二甲基2-氧代丙基酯为液体,因此直接在配制物中以纯净形式施用。表11中的数据将实施例C-9与实施例30-31进行比较,显示当将0.5pphp膦酸二甲基2-氧代丙基酯添加到配制物时甲醛排放的减少。表1显示用膦酸二甲基2-氧代丙基酯制备的泡沫样品中FTC和Hot-ILD值减少,表明对发泡过程的不期望的干扰。

[0292] 表12

[0293]

	实施例 C-10 (参考)	实施例 C-11 (参考)	实施例 32
原材料	pphp	pphp	pphp

[0294]

KONIX FA-703	70.00	70.00	70.00
KONIX FA-3630S	30.00	30.00	30.00
水	3.50	3.50	3.50
DEOA	1.50	1.50	1.50
Niax TM Catalyst DMEE	0.36	0.36	0.36
Niax TM Catalyst A-33	0.37	0.37	0.37
Niax TM Silicone L-3641	1.00	1.00	1.00
碳酸亚丙酯(PC)		0.90	
二乙基(4-氰基苄基)膦酸酯溶液			1.00
TM20 (NCO% 44.89)	46.89	46.89	46.89
指标	102	102	102
PU 泡沫的加工参数			
逸出时间[秒]	35	35	35
FTC-50% [N]	873	898	871
Hot ILD-50% [N]	193	182	191
垫重量[g]	401	402	402
泡沫垫的密度[kg/m ³]			
PU 泡沫醛排放			
甲醛[mg/m ³]	0.1030	0.1030	0.0844
乙醛[mg/m ³]	0.0870	0.0770	0.0718
丙烯醛[mg/m ³]	0.0796	0.0876	0.0789
丙醛[mg/m ³]	0.0370	0.0313	0.0327

[0295] 将二乙基(4-氰基苄基)膦酸酯作为碳酸亚丙酯(PC)中的溶液(9.82重量%)施加,并以0.1pphp用于泡沫配制物中。如表12中所示的数据,与参比样品C-10和C-11相比,二乙基(4-氰基苄基)膦酸酯减少了TM20模塑聚氨酯泡沫配制物中的甲醛排放。此外,在用二乙基(4-氰基苄基)膦酸酯制备的泡沫样品中没有观察到对发泡过程的负面影响。

[0296] 表13A

[0297]

	实施例 C-12 (参考)	实施例 C-13 (参考)	实施例 33
原材料	pphp	pphp	pphp
KONIX FA-703	70.00	70.00	70.00
KONIX FA-3630S	30.00	30.00	30.00
水	3.60	3.60	3.60
DEOA	1.20	1.20	1.20
Niax TM Catalyst EF-100	0.16	0.16	0.16
Jeffcat TM Catalyst ZR-50	0.45	0.45	0.45
Niax TM Surfactant L-3641	0.80	0.80	0.80
一缩二乙二醇(DEG)		0.90	
9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲 10-氧化物溶液(10 重量%在 DEG 中)			1.00

[0298]

MT30 (NCO% 37.36)	52.80	52.80	52.80
指标	95	95	95
PU 泡沫物理性质			
逸出时间[秒]	41	41	43
FTC-50% [N]	2416	2147	1566
Hot ILD-50% [N]	628	608	568
IFD-25% [N]	160	151	147
垫重量[g]	420	425	425
泡沫垫的密度[kg/m ³]	47	47	47
PU 泡沫醛排放			
甲醛[mg/m ³]	0.1550	0.2074	0.1742
乙醛[mg/m ³]	0.0934	0.0896	0.0875
丙烯醛[mg/m ³]	0.0588	0.0617	0.0600
丙醛[mg/m ³]	0.0560	0.0565	0.0544

[0299] 将9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲10-氧化物作为在一缩二乙二醇 (DEG) 中的溶液 (10重量%) 使用。如表13A中所示的对比例C-13与实施例33的数据,可看出,9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲10-氧化物在MT30模塑的聚氨酯应用中提供甲醛排放控制性能,当在最终配制物中以1.0pphp使用9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲10-氧化物溶液 (计算的9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲10-氧化物剂量0.1pphp) 时,这导致甲醛排放从0.2074减少至0.1742mg/m³。同时,模塑的泡沫评价参数例如逸出时间、FTC、Hot-ILD和IFD-25%结果显示,9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲10-氧化物对发泡过程和泡沫机械性质没有不利影响。

[0300] 7-[2-(2-羟基甲基乙氧基)甲基乙氧基]四甲基-3,6,8,11-四氧杂-7-磷杂十三烷-1,13-二醇 (CAS RN.36788-39-3) 为液体,并且因此以0.1和0.5pphp的量直接在配制物中以纯形式施加 (表13B)。

[0301] 表13B

[0302]

	实施例 C-13B (参考)	实施例 33B	实施例 33C
原材料	pphp	pphp	pphp
KONIX FA-703	70.00	70.00	70.00
KONIX FA-3630S	30.00	30.00	30.00
水	4.0	4.0	4.0
DEOA	1.50	1.50	1.50
Niax TM Catalyst EF-150	0.22	0.22	0.22
Niax TM Catalyst A-33	0.45	0.45	0.45
Niax TM Surfactant L-3641	1.00	1.00	1.00
三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯		0.10	0.50

[0303]

(CAS RN. 36788-39-3)			
TM20 (NCO% 44.89)	52.19	52.19	52.19
指标	102	102	102
PU 泡沫的加工参数			
逸出时间[秒]	30	31	31
FTC-75% [N]	1056.0	1294.0	1358.0
Hot ILD-75% [N]	482.0	559.0	518.0
垫重量[g]	366.1	368.4	370.2
泡沫垫的密度[kg/m ³]	40.67	40.92	41.10
PU 泡沫的醛排放			
甲醛[mg/m ³]	0.0442	0.0292	0.0258
乙醛[mg/m ³]	0.0383	0.0318	0.0310
丙醛[mg/m ³]	0.0117	0.0142	0.0183

[0304] 如表13B中的实施例33B和参比样品C-13B的比较所示,添加0.1pphp三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯(CAS RN.36788-39-3)将甲醛排放从0.0442减少至0.0292,以及从0.0383减少至0.0258mg/m³。将添加剂的量从0.1增加至0.5pphp,甲醛水平甚至减少至0.0258mg/m³。同时,逸出时间不受影响,而FTC和Hot ILD结果表明,三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯有助于增加FTC和hot ILD值。

[0305] 在另外的一系列实验(表13C,实施例33D和33E)中,发现添加亚磷酸酯DoverphosTM DP 253和DoverphosTM LGP11适度地将对比泡沫的甲醛水平从0.1620减少至0.1439和0.1133mg/m³。添加三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯显著地将甲醛的水平从0.1620减少至0.0435mg/m³。

[0306] 表13C

[0307]

	实施例 C-13C (参考)	实施例 33D	实施例 33E	实施例 33F
原材料	pphp	pphp	pphp	pphp
KONIX FA-703	70.00	70.00	70.00	70.00
KONIX FA-3630S	30.00	30.00	30.00	30.00
水(添加的)	3.38	3.38	3.38	3.38
DEOA-LF	1.20	1.20	1.20	1.20
Niax TM Catalyst EF-150	0.22	0.22	0.22	0.22
Niax TM Catalyst EF-600	1.20	1.20	1.20	1.20
Niax TM Surfactant L-3641	1.00	1.00	1.00	1.00
Doverphos TM DP253		0.50		
Doverphos TM LGP11			0.50	
亚磷酸三(一缩二丙二醇)酯 (CAS RN. 36788-39-3)				0.50

[0308]

TM20 (NCO% 44.89)	46.59	46.49	46.59	46.59
指标	102	102	102	102
PU 泡沫的加工参数				
逸出时间[秒]	31	31	30	30
FTC-75% [N]	2102	1842	2653	2212
Hot ILD-75% [N]	521	512	676	520
IFD-25% [N]	139	141	137	142
垫重量[g]	368.0	369.3	371.1	367.5
泡沫垫的密度[kg/m ³]	40.89	41.03	41.23	40.83
PU 泡沫的醛排放				
甲醛[mg/m ³]	0.1620	0.1439	0.1133	0.0435
乙醛[mg/m ³]	0.0428	0.0432	0.0568	0.0406
丙醛[mg/m ³]	0.0195	0.0256	0.0423	0.0316

[0309] 通过表13D中所示的对比实验也观察到三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯的有益影响, 其中添加三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯(实施例33G)将甲醛的水平从0.0556mg/m³减少至检测不到的范围0mg/m³。通过将乙醛的排放从0.0561减少至0.0400mg/m³, 也观察到乙醛的排放控制。

[0310] 表13D

[0311]

	实施例 C-13D (参考)	实施例 33G
原材料	pphp	pphp
KONIX FA-703	70.00	70.00
KONIX FA-3630S	30.00	30.00
水(添加的)	3.39	3.39
DEOA-LF	1.41	1.41
Niax TM Catalyst A-1	0.09	0.09
Niax TM Catalyst A-33	0.35	0.35
Niax TM Surfactant L-3636	0.80	0.80
三(一缩二丙二醇)亚磷酸酯(CAS RN. 36788-39-3) (CAS RN. 36788-39-3)		0.50
MT30 (NCO% 37.36)	52.84	52.84
指标	95	95
PU 泡沫的加工参数		
逸出时间[秒]	41	42
FTC-75% [N]	2146	2275
Hot ILD-75% [N]	560	625
IFD-25% [N]	173	172
垫重量[g]	419.4	421.6
泡沫垫的密度[kg/m ³]	46.60	46.84
PU 泡沫的醛排放		
甲醛[mg/m ³]	0.0556	0

[0312]

乙醛[mg/m ³]	0.0561	0.0400
丙醛[mg/m ³]	0.0331	0.0577

[0313] 二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物(SDETC)和二乙基二硫代氨基甲酸铜(II)

(CDEDTC) 为固体,并且在室温下在搅拌下溶解于DPG中,以分别获得在DPG中1.22和2.54重量%的浓度。在配制物中的SDETC和CDEDTC的计算剂量为0.012和0.025pphp,对应于最终泡沫试样中的100ppm。

[0314] 表14

	实施例 C-14 (参考)	实施例 34	实施例 35
原材料	pphp	pphp	pphp
Hyperlite E-833 Polyol	90.00	90.00	90.00
Hyperlite E-852 Polyol	10.00	10.00	10.00
水 (添加的)	3.06	3.05	3.06
Niax TM DEOA-LF	1.65	1.65	1.65
Niax TM Catalyst EF-100	0.25	0.25	0.25
Niax TM Catalyst EF-600	0.98	0.98	0.98
Niax TM Surfactant L-3185	1.00	1.00	1.00
二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物溶液(在 DPG 中 1.22 重量%)		1.00	
二乙基二硫代氨基甲酸铜(II)溶液(在 DPG 中 2.54 重量%)			1.00
Mondur TD 80 Grade A (NCO% 约 48)	41.47	41.38	41.47
指标	105	105	105
PU 泡沫物理性质			
逸出时间[秒]	50	48	54
FTC-75% [N]	1579	1838	1580
Hot ILD-75% [N]	148	166	154
垫重量[g]	518	522	516
泡沫垫的密度[kg/m ³]	35	35	35
PU 泡沫醛排放			
甲醛[mg/m ³]	0.0980	0.0718	0.0428
乙醛[mg/m ³]	0.0829	0.0993	0.1215
丙烯醛[mg/m ³]	0.0428	0.0642	0.0633
丙醛[mg/m ³]	0.0290	0.0314	0.0303

[0316] 如通过比较表14中的实施例34、35和参比样品C-14所示,SDETC和CDEDTC二者分别将甲醛排放从0.0980显著减少至0.0718,和从0.0980显著减少至0.0428mg/m³。同时,逸出时间、FTC和Hot ILD结果表明,SDETC和CDEDTC均对发泡过程和泡沫性质没有不利影响。

[0317] 上面已经描述的内容包括本说明书的实施例。当然,不可能为了描述本说明书的目的而描述组分或方法的每一个可想到的组合,但本领域普通技术人员可认识到,本说明书的许多进一步的组合和排列是可能的。因此,本说明书旨在涵盖落入所附权利要求书的精神和范围内的所有这样的改变、修改和变化。此外,就术语“包括”在具体实施方式或权利要求书中使用的程度而言,当在权利要求中用作过渡词时,这样的术语旨在以类似于术语“包含”的方式解释为包括性的。

[0318] 前面的描述确定了处理含有一种或多种醛物种的组合物以减少所述一种或多种

醛物种中的至少一种的浓度的方法的多种非限制性实施方式。本领域技术人员以及可能制造和使用本发明的人员可想到修改。所公开的实施方式仅用于说明性目的,而不旨在限制本发明的范围或权利要求书中阐述的主题。