[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[7]
C08G 18/16

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95102043.9

[45]授权公告日 2000 年 3 月 1 日

[11]授权公告号 CN 1049902C

[22]申请日 1995.2.17 [24]颁证日 1999.11.27
[21]申请号 95102043.9
[30]优先权
[32]1994.2.18 [33]US [31]198,925
[73]专利权人 气体产品与化学公司
地址 美国宾夕法尼亚州
[72]发明人 H·C·克洛茨 K·R·拉西拉
M·L·里斯特曼 K·E·明尼奇
A·C·L·沙沃卡
[56]参考文献

DE3918510	1990.12.13	B05D1/04
US4005155	1977. 1.25	C08F8/14
US4368320	1983. 1.11	C08G63/08
WO9315849	1993. 8.19	B05D5/06

审查员 唐少华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 魏金玺

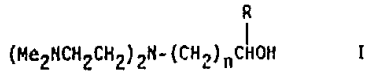
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 羟基官能三胺催化剂组合物及其应用

[57]摘要

用于制备聚氨酯泡沫的方法，包括使有机多异氰酸酯和多元醇，在发泡剂、泡孔稳定剂和基本上由下式Ⅰ化合物构成的催化剂组合物存在的条件下起反应：其中R是氢、C_1-C_4烷基、C_5-C_8芳基或C_7-C_9芳烷基，以及n是1到8。

$(Me_2NCH_2CH_2)_2N-(CH_2)_nCHOH$ （Ⅰ）



Ⅰ

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种基本上由下式 I 的化合物组成的催化剂组合物：

$$(Me_2NCH_2CH_2)_2N-(CH_2)_nCH(R)OH \qquad I$$

其中 R 是 C_1—C_4 烷基、C_6—C_8 芳基或 C_7—C_9 芳烷基，以及

n 是 1 到 8。

2. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中 n 是 2 或 3。

3. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中 R 是甲基且 n 是 1 至 3。

4. 权利要求 3 的催化剂组合物，其中 n 是 2 或 3。

5. 权利要求 3 的催化剂组合物，其中 n 是 2。

6. 权利要求 1 的催化剂组合物，其中催化剂组合物还含有一种叔胺、有机锡或氨基甲酸酯羧化物催化剂。

7. 权利要求 3 的催化剂组合物，其中催化剂组合物还含有叔胺、有机锡或氨基甲酸酯羧化物催化剂。

8. 权利要求 4 的催化剂组合物，其中催化剂组合物还含有叔胺、有机锡或氨基甲酸酯羧化物催化剂。

9. 权利要求 5 的催化剂组合物，其中催化剂组合物还含有叔胺、有机锡或氨基甲酸酯羧化物催化剂。

10. 一种权利要求 1 的催化剂组合物的用途，用于催化异氰酸酯三聚和/或其与一种含活泼氢化合物反应。

11. 权利要求 10 的用途，其中 R 是甲基。

12. 权利要求 10 的用途，其中 n 是 2 或 3。

13. 权利要求 11 的用途，其中 n 是 1 至 3。

14. 权利要求 11 的用途，其中 n 是 2 或 3。

15. 权利要求 10 的用途，其中催化剂组合物是与一种叔胺、有机锡或氨

基甲酸酯羧化物催化剂联合使用的。

16. 一种权利要求 16 的催化剂合物的用途，用于制备聚氨酯泡沫，包括使有机多异氰酸酯和多元醇在作为发泡剂的水、泡孔稳定剂和该催化剂组合物的存在下起反应。

17. 权利要求 16 的用途，其中 R 是甲基。

18. 权利要求 16 的用途，其中 n 是 2 或 3。

19. 权利要求 17 的用途，其中 n 是 1 至 3。

20. 权利要求 17 的用途，其中 n 是 2 或 3。

21. 权利要求 16 的用途，其中催化剂组合物是与另一种叔胺、有机锡或氨基甲酸酯羧化物催化剂联合使用的。

22. 权利要求 20 的用途，其中催化剂组合物是与另一种叔胺、有机锡或氨基甲酸酯羧化物催化剂联合使用的。

说　明　书

羟基官能三胺催化剂组合物及其应用

本发明涉及采用含羟基的叔胺作为催化剂生产聚氨酯。

聚氨酯泡沫是众所周知的，可用于机动车、住房及其他工业领域。此类泡沫材料的生产系通过多异氰酸酯在各种添加剂存在下与多元醇反应实现的。这类添加剂之一是一种含氯氟烃（CFC）发泡剂，它靠反应放热而蒸发，使聚合物料形成泡沫体。CFC破坏同温层臭氧的发现导致强制要求减少CFC的使用。因而，利用水和多异氰酸酯反应所产生的CO_2来发泡生产水发泡泡沫体变得日益受到重视。人们典型地采用叔胺催化剂来加快发泡（水和异氰酸酯反应生成CO_2）和胶凝作用（多元醇与异氰酸酯反应）。

在选择用于生产特定聚氨酯泡沫的催化剂时，叔胺催化剂选择性促进发泡或胶凝的能力是一项重要考虑因素。假如一种催化剂过分地促进了发泡反应，则在异氰酸酯尚未与多元醇充分反应时就有大量CO_2放出，于是CO_2会冲出配料体系，造成泡沫的塌陷。这样便生成劣质泡沫。相反地，假如催化剂过分强烈地促进胶凝反应，则相当大一部分CO_2会在聚合已进行到很高程度后才放出。同样地，会生成劣质泡沫，此时其特征是高密度、破裂或边界不清晰的泡孔以及其他不良特性。

通常，叔胺催化剂具有恶臭而令人厌恶，且许多因分子量低而具有高挥发性。在泡沫加工过程中释放出叔胺可能造成很大的安全和中

毒事故，而从生产的消费品中放出残留胺一般是不希望的。

与对应的不含伯和/或仲羟基官能结构相比，含有羟基官能的胺催化剂典型地具有较低的挥发性和较小的气味。此外，含有反应期间与尿烷化学键合的羟基的催化剂，不会从最终制品中释放出去。体现此种规律的催化剂结构典型地具有低到中等活性，且在不同程度上对发泡（水－异氰酸酯）和胶凝（多元醇－异氰酸酯）反应均有促进作用。此种结构的实例见诸于下列参考文献：美国专利4，957，944、5，071，809 和 5，091，583。

在此种结构中，仲醇较好，因为这些催化剂呈现出促进活泼氢－异氰酸酯反应和其本身与异氰酸酯反应之间的理想的平衡。相比之下，含伯醇的催化剂与异氰酸酯反应迅速，故而需要用量高。虽然含有叔羟基的催化剂同异氰酸酯反应速率慢，但是生成的叔羟基聚氨酯热稳定性差。这些聚氨酯可能在远低于泡沫本身的分解温度下降解并释放出催化剂。随后游离出来的胺又会加剧泡沫的分解。

强烈促进水－异氰酸酯（发泡）反应的催化剂，对于制造多种聚氨酯泡沫是有利的。此类催化剂包括β－（N，N－二甲基氨基）烷基醚，尤其是二（二甲基氨基）乙基醚。美国专利4，338，408 和 4，433，170描述了结构上与二（二甲基氨基）乙基醚相关的低气味、高活性催化剂。尤其值得提出，2－［N－（二甲基氨基乙氧基乙基）－N－甲基氨基］乙醇，Texacat® ZF -10催化剂，是一种有效的发泡催化剂，尽管比二（二甲基氨基）乙基醚效果稍差。

线型、高甲基化二、三及多胺类也已知同样能促进水－异氰酸酯反应。

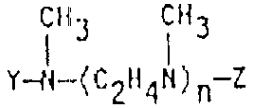
美国专利3，836，488披露采用三［2－（二甲基氨基）乙基］

一胺作为催化剂，通过多异氰酸酯与含活泼氢的化合物反应制取聚氨酯。

美国专利4，143，003披露一种聚氨酯泡沫树脂的生产方法，其中使用了含有至少4个叔氮原子的线型多胺为催化剂。这种催化剂包括六甲基三亚乙基四胺和七甲基四亚乙基五胺。

美国专利 5，039，713披露一种基本上由25－80%（重量）五甲基二亚乙基三胺和20－75%（重量）二（二甲基氨基丙基）甲基胺组成的发泡催化剂。

美国专利 4，026，840披露，异氰酸与多元醇反应生成聚氨酯以及其聚合成多异氰尿酸酯均被对应于下式 的某些羟烷基叔胺催化剂所促进：

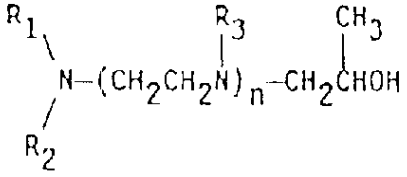


其中　Y是CH_3或Z

Z是$-CH_2-CH_2OH$，以及

n是1或2。

欧洲专利0，469，545 A2 (U. S. 5，229，430)披露了一种用于生产聚氨酯的胺催化剂，含有下列通式的化合物：



其中　R_1、R_2和R_3分别独立地代表具有1－3个碳原子的烷基，

并且

n是0－3的整数。

该胺催化剂在分子中含有仲羟基，且据说在聚氨酯树脂内不流失。

多胺的烯化氧加合物也用作生产聚氨酯的多元醇。

美国专利5，064，957披露作为含吗啉的聚氨酯催化剂前体的三（2－氨基乙基）胺的六环氧丙烷加合物，但是并未提及环氧丙烷加合物本身具有催化活性。

N. Malwitz等人，《J. Cell. Plastics》，1987，卷23，461－502页，比较了 $Me_2NCH_2CH_2N(Me)CH_2CH_2OH$ 和 $Me_2NCH_2CH_2N(Me)CH_2CH_2CH_2OH$，并发现，羟丙基的存在使选择性偏向胶凝作用移动。

本发明提供一种对于异氰酸酯三聚反应和异氰酸酯与含活泼氢的化合物之间的反应（比如发泡反应和制造聚氨酯的氨基甲酸酯反应）有催化作用的组合物。该催化剂组合物主要含有下式Ⅰ的化合物：

$$(Me_2NCH_2CH_2)_2N\text{-}(CH_2)_n\overset{\displaystyle R}{\underset{\displaystyle |}{C}}HOH \qquad \text{Ⅰ}$$

其中　R是氢、C_1－C_4烷基、C_6－C_8芳基或C_7－C_9芳烷基；以及

n是1－8的整数。

这类催化剂的优点在于，其活性和选择性为可变且按照规则的方式变化。发泡选择性随着羟基和中心氮原子之间碳原子数目的增加而提高，这使得可以针对具体的用途较容易地对催化剂特性进行优化。基于这种结构特征的选择性变化规律，以前尚未被注意到。而且，羟丙基衍生物（n＝1，R＝Me）的活性显著高于先有技术的端基丙

氧基化高甲基二亚乙基三胺异构体。这项技术启示，可以通过减少催化剂中醇的活性或增加叔氮原子数目来达到改变官能叔胺催化剂的活性。因此上述两种异构体活性上的差距是出乎意料的。

按照本发明的催化剂组合物能催化如下反应：

（1）异氰酸酯官能团与含活泼氢的化合物即醇、多元醇、胺或水之间的反应，特别是多元醇的众多羟基与异氰酸酯之间生成聚氨酯的氨基甲酸酯（凝胶）反应及水和异氰酸酯之间放出二氧化碳用来制造泡沫聚氨酯的发泡反应，和/或

（2）异氰酸酯官能团三聚生成聚异氰脲酸酯的反应。

可用任何在先有技术中公知的适当有机多异氰酸酯来制备聚氨酯产品，包括例如六亚甲基二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯（TDI）和4，4′－二苯甲烷二异氰酸酯（MDI）。特别是2，4－TDI和2，6－TDI分别单独使用或市售的它们的混合物都是合适的。在商业上已知叫“粗MDI”的混合二异氰酸酯，也称为PAPI的是另一些合适的异氰酸酯，它含有大约60%的4，4′－二苯甲烷二异氰酸酯，同时还含有其它异构的类似的高级多异氰酸酯。含有多异氰酸酯与聚醚多元醇或与聚酯多元醇的部分预反应混合物的这些多异氰酸酯的预聚物也是合适的。

作为此聚氨酯组合物一个组分的多元醇的适当例子有聚亚烷基醚多元醇和聚酯多元醇。聚亚烷基醚多元醇包括聚氧化亚烷基聚合物（如环氧乙烷聚合物和环氧丙烷聚合物）和由多羟基化合物得到的具有端羟基的共聚物，该多羟基化合物包括二元醇和三元醇，例如特别是乙二醇、丙二醇、1，3－丁二醇、1，4－丁二醇、1，6－己二醇、新戊二醇、二甘醇、二丙二醇、季戊四醇、甘油、双甘油、三羟

甲基丙烷和类似的低分子量多元醇。

在实施本发明时，可以使用单一的高分子量聚醚多元醇，也可使用高分子量聚醚多元醇的混合物，如二官能及三官能材料的混合物和或具有不同分子量或不同化学组成材料的混合物。

可用的聚酯多元醇包括由二元羧酸与过量的二元醇反应得到的聚酯（如己二酸与乙二醇或丁二醇）、或内酯与过量二元醇反应得到的聚酯（如己内酯与丙二醇）。

除了这些聚醚和聚酯多元醇以外，该母料或者叫预混组合物常常含有聚合物多元醇。在聚氨酯泡沫中使用聚合物多元醇为的是提高其抗变形性能，即增大泡沫的负荷性能。目前使用两种不同类型的聚合物多元醇来改善其负荷性能。第一种是接枝多元醇，包括与乙烯基单体进行接枝共聚的三元醇。苯乙烯和丙烯腈是经常选用的单体。第二种是聚脲改性的多元醇，这是一种含有通过二胺与TDI反应形成的含有聚脲分散体的多元醇。因为使用的TDI过量，一些TDI可以既同多元醇反应又同聚脲反应。这种第二类聚合物多元醇有一种称作PIPA多元醇的变体，它是由TDI和烷基胺在多元醇中就地聚合而形成的。根据所需承担负荷的不同，聚合物多元醇的含量可占母料中多元醇部分的20－80%。

在聚氨酯泡沫配方中存在的其它种类的典型试剂包括链增长剂（如乙二醇和丁二醇）、交联剂（如二乙醇胺、二异丙醇胺、三乙醇胺和三丙醇胺）、发泡剂（如水、二氯甲烷、一氟三氯甲烷等）以及泡孔稳定剂（如聚硅氧烷）。

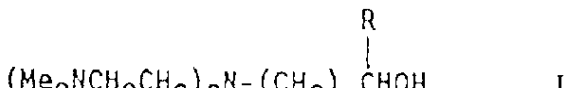
密度为1－3磅/英尺^3（16－48kg/m^3）（例如汽车座垫）、含有诸如三亚乙基二胺（TEDA）胶凝催化剂以及诸如按本发明

催化剂组合物的发泡催化剂的弹性聚氨酯泡沫的一般配方，将包括下列成分（重量份数）（pbw）：

弹性泡沫配方	pbw
多元醇	20－100
聚合物多元醇	80－ 0
硅氧烷表面活性剂	1 －2.5
发泡剂	2 －4.5
交联剂	0.5－ 2
催化剂	0.5－ 2

异氰酸酯指数　　70－115

发泡催化剂组合物基本上由式Ⅰ的化合物构成。



其中　R是氢、C_1－C_4烷基、C_5－C_8芳基或C_7－C_9芳烷基，n为1至8；R较好是氢或烷基，且尤其是甲基；n较好为1－3，更好是2或3。

式Ⅰ的化合物是一般是通过N，N，N″，N″－四甲基二亚乙基三胺与氧化烯或与适当的内酯反应，再将羰基还原来制备。

在聚氨酯配方中，加入有效催化数量的催化剂组合物。具体地说，催化剂组合物在聚氨酯配方中的适当用量可以从约0.01到10份／100份多元醇（phpp）。

催化剂组合物可以同聚氨酯技术所熟知的其他叔胺、有机锡及氨基甲酸酯羧化物催化剂联合使用。

本发明催化剂组合物意外地表现出发泡选择性，随中心氮原子和羟基之间亚甲基数目的增加而提高。这就为满足具体用途的要求而优化催化剂特性，提供了方便的手段。而且，羟丙基衍生物（n＝1，R＝Me）的活性明显高于先有技术的端基丙氧基化的高甲基二亚乙基三胺异构体。两种异构体的活性差异是出乎意料的。

实例1

N，N，N″，N″－四甲基二亚乙基三胺（TMDETA）

在2升不锈钢高压釜内，加入Raney® 2800镍催化剂（28.22克）、水（20.7克）以及N，N－二甲基亚乙基二胺（DMEDA，445.9克，即5.058克分子）。将反应器密封，检查压力并以氮和氢实行三次加压放空循环。用氢把反应器充压至500磅／英寸²（psi，3447千帕）并将反应混合物加热至120℃。把氢压升高到750psi（5171千帕），并借助一台HPLC泵，以1.5毫升／分的流量加入蒸馏过的N，N－二甲基氨基乙腈（DMAAcN），直至向反应器内加完415克（4.933克分子）。总加料时间为5小时。在加完腈之后，继续保持氢压4小时。产物的凝胶色谱（GC）分析表明，N，N，N″，N″－四甲基二亚乙基三胺占产物的20%；其余是N，N－二甲基亚乙基二胺（66%）及其他副产物（12%）。

第二个实验以相似的方式进行，只是反应压力为1200psi（8274千帕）。一俟加完腈之后，立即停止氢保压。凝胶色谱分析表明，反应产物含32%N，N，N″，N″－四甲基二亚乙基三胺（基于DMAAcN的选择性为64%）、63%N，N－二甲基亚乙基二胺，以

及1%其他副产物。

将上述两种反应产物（1415克）一起放入3升圆底烧瓶，并通过一只40英寸（102厘米）×1英寸（2.54厘米）内径的Propack® 柱蒸馏。在20托（2.67千帕）和49℃下，驱除DMEDA和低沸点杂质（837克）。约有150克经泵损失掉。把剩余物料（409克）转移到一只1升烧瓶并在100托（13.3千帕）下蒸馏。N,N,N″,N″－四甲基二亚乙基三胺在128℃下沸腾。总共收集到271克。产物成分借助^{1}H和^{13}C核磁共振（NMR）做了鉴定。

实例2

N,N,N″,N″－四甲基－N′－2－羟丙基二亚乙基三胺（TMHPDETA）

在50毫升高压釜内，加入N,N,N″,N″－四甲基二亚乙基三胺（TMDETA，24.96克，157.2毫克分子）及环氧丙烷（PO，9.1克，157.0毫克分子）。将反应器密封，以氮气置换内容空气，用氮将反应器充压至100psi（689千帕），随后将物料加热至120℃。6和22小时后的取样分析表明，头6小时后组成几乎没有变化。22小时后，将反应混合物冷却至室温并取出产物。该粗产物经凝胶色谱分析表明，其中含有4.8%未反应TMDETA和82.3%TMHPDETA。

第二次实验使用14.88克（93.7毫克分子）TMDETA及8.28（142.9毫克分子）PO。23小时后的凝胶色谱分析表明，反应混合物含有10.4%未反应TMDETA和82.2%TMHPDETA。合并的粗产物用Vigreux柱进行真空蒸馏提纯。未反应原料胺在82℃（0.24托，0.032千帕）下沸腾；N,N,N″,N″－四甲基－N′－（2－羟丙基）二亚乙基三胺在110℃（0.125托，0.0167千帕）下沸腾。TMHPDETA利用^{1}H和

^{13}C核磁共振和质谱鉴定。

实例3

N，N，N″，N″－四甲基－N′－3－羟丁基二亚乙基三胺

（TMHBDETA）

向盛有TMDETA（10.0克，65.5毫克分子）并加热至100℃的烧瓶内，以1.2毫升／时流量加入β－丁内酯（5.28克，61.4毫克分子）。定时抽取试样做凝胶色谱分析。5小时后，N，N，N″，N″－四甲基二亚乙基三胺－N′－3－羟基丁酰胺的浓度已达70%。终止反应，采用短路真空蒸馏（沸点145℃，0.2托，0.0267千帕）分离产物。用凝胶色谱－质谱方法（GCMS）鉴定此种酰胺。

在经氮吹扫，烘干的烧瓶中加入氢化铝锂（26毫升，1M在THF（四氢呋喃）中的溶液，26毫克分子）。向加热至63℃的$LiAlH_4$溶液中加入上述丁酰胺（6.38克，25.9毫克分子）在THF（25毫升）中的溶液，控制加料速率在0.37毫升／分。加料完毕后，再搅拌溶液15分钟，继之通过相继加入水（1.12克）、15%NaOH（1.14克）和水（3.42克）使$LiAlH_4$钝化。用真空过滤去除产生的固体，并用Kugelrohr蒸馏法在94℃和85毫托（0.0113千帕）下，从滤液中提取胺（1.83克）。TMHBDETA用核磁共振和质谱法鉴定。

实例4

N，N，N″，N″－四甲基－N′－4－羟戊基二亚乙基三胺

（TMHADETA）

把TMDETA（10.0克，63.0毫克分子）、γ－戊内酯（63.4毫克分子）和异丙氧基钛（IV）（2.13克，7.5毫克分子）经称重后加入100毫升烧瓶内。此烧瓶装有氮气进口、回流冷凝器和温度计；把内

含物加热到100℃。定时取样进行凝胶色谱分析，结果表明，反应在24小时后已完成。将反应混合物冷却并通过向反应器内加入水（5毫升）和乙醚（10毫升）使催化剂失活。驱除醚，并通过Kugelrohr蒸馏（沸点162℃，0.4托，0.053千帕），把酰胺（3.2克）从生成的固体中分离出来。产物用GCMS鉴定。

此种酰胺还可换另一种下述的方法制备：向盛有水（6.46克，359毫克分子）和γ－戊内酯（35.9克，359毫克分子）的烧瓶内滴加TMDETA（37.2克，234毫克分子）。将反应混合物在100℃下加热18小时。凝胶色谱分析表明，酰胺的浓度不再有明显改变。用短路蒸馏除去未反应TMDETA和内酯。经Kugelrohr蒸馏（沸点140℃，0.3托，0.040千帕），得到9.7克纯度为79%的酰胺。

向盛于经烘干、氮吹扫烧瓶内并加热至63℃的$LiAlH_4$（11毫升，1M THF溶液，11毫克分子）溶液中，用注射管在约1小时间隔内加入酰胺（2.79克，10.8毫克分子）在THF（15毫升）中的溶液。加料完毕后，小心加入水（0.47克），15%NaOH（0.47克），再加水（1.28克），使$LiAlH_4$失活。用真空过滤除掉所形成的固体，再蒸馏滤液而获得TMHADETA（沸点120℃，0.33托即0.044千帕）。产物用核磁共振和质谱法鉴别。

对比实例1

N－（2－羟丙基）－N,N,N″,N″－四甲基二亚乙基三胺

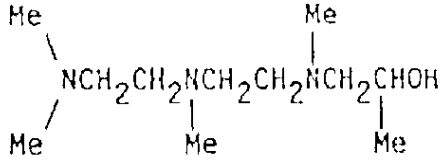
（Me_4 DETA-PO）

将二亚乙基三胺（1000克，9.695克分子）在1升圆底烧瓶内加热至60℃。烧瓶装有温度计和回流冷凝器。用泵将环氧丙烷（510毫升，7.288克分子）按每次25%（摩尔）分次加入。用凝胶色谱

（ＧＣ）监测反应进程，以获得最高单丙氧基化物收率。未反应原料通过蒸馏（顶部温度８５℃，２托（0.267千帕））驱除。单丙氧基化产物在顶部温度125℃，２托（0.267千帕）下蒸出。该单丙氧基化产物为比例４：１的端部与内部单丙氧基化二亚乙基三胺的不可分离的混合物。

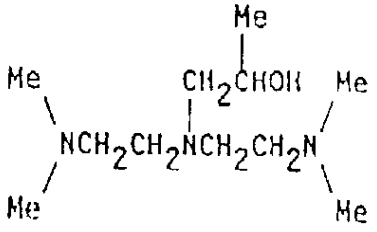
在１升不锈钢高压釜反应器内加入单丙氧基化二亚乙基三胺（150克）、碳载钯（8.02克）和水（100克）。将反应器密封后，用氮气和氢气先后各吹扫三次。在５０psi（344.7千帕）氢压下将反应器加热至８０℃。当温度达到８０℃时，打开氢气进口阀使压力升至800psi（5516千帕）。起动HPLC泵并将之与反应器相连。用此泵以３毫升／分流量向反应器加入Formalin® 试剂（270克，３７%甲醛水溶液）。当加入等当量甲醛后，氢气停止摄入，这表明反应已臻完全。反应完成之后，用泵向反应器加水以冲洗进料管内的甲醛。关掉氢气进料，将反应器冷却。然后放压并用氮气吹扫。通过Celite® 助滤剂把催化剂滤除。

在常压下驱除滤液中的水。经１英尺（30.5cm）填料塔（塔顶温度８５℃，压力２托（0.267千帕））蒸馏，获得产品。该产品是比例为７８：２２的高甲基化、端部与内部单丙氧基化物的不可分离的混合物（主成分Me_4 DETA - PO）。



78 份

Me_4DETA-PO



22 份

TMHPDETA

实例 5

本实例采用了催化剂活性和选择性常用定量测定方法。采用类似于实例 6 但含有单官能团反应物的配方，测定了异氰酸酯消耗速率随时间的变化。将指定时间抽出的反应试样用二丁基胺骤冷，并做液相色谱分析。根据对应于实际泡沫中0.35pphp DABCO® 33LV催化剂（33%（重量）三亚乙基二胺溶于二（羟丙基）醚(二丙二醇)中）用量的等分子原则（如实例 6 所示），对催化剂做了比较。

相对催化活性可以通过比较NCO%转化率数据确定。催化剂选择性定义为，正规化发泡（生成尿素）量与正规化胶凝（生成氨基甲酸酯）量之比。选择性为1.0，表示在反应的那一点，正规化发泡量与正规化胶凝量相等。低于1.0的选择性，例如0.3左右，就表明是一个强胶凝催化剂。高于1.0的选择性表明是一种强发泡催化剂。事实上，发泡催化剂的功能是抵消象三亚乙基二胺（TEDA）这样一种强胶凝催化剂的活性。故而，从实际的观点来看，任何具有显著高于0.3的选择性的催化剂，都可作为抵消象TEDA这样的强胶凝催化剂的发泡催化剂。

表 1 所载结果表明，这些新型催化剂表现出发泡对胶凝选择性方面明显的差异。使羟基离开中心氮原子更远一些，会改善发泡选择性，尤其在反应初期阶段。这种结构上的敏感性以前尚未发现，故而是出

乎意料的。

表　　1

催化剂		时间（分）									
		0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
TMHPOETA (n=1)	转化率	12.1	25.1	34.9	45.5	58.3	67.7	74.1	84.7	89.7	91.5
	选择性	0.64	0.68	0.71	0.73	0.75	0.75	0.72	0.66	0.69	0.74
TMHBDETA (n=2)	转化率	13.3	24.7	34.9	44.1	54.5	61.7	66.4	69.6	71.8	73.4
	选择性	0.68	0.72	0.73	0.73	0.72	0.69	0.67	0.68	0.67	0.67
TMHADETA (n=3)	转化率	13.3	24.1	33.8	42.0	54.9	62.7	67.7	71.1	73.4	75.6
	选择性	0.80	0.83	0.84	0.82	0.81	0.78	0.76	0.74	0.74	0.73

实例 6

本实例中，用传统的方法制备了一种聚氨酯泡沫。以重量份数表示的聚氨酯配方如下：

组分	份数
E－648	60
E－519	40
DC－5043	1.5
二乙醇胺	1.49
水	3.5
TDI 80	105（指数）

E－648——Arco公司销售的普通环氧乙烷封端的聚醚多元醇

E－519——Arco公司销售的苯乙烯－丙烯腈共聚物充填的聚醚多元醇

DABCO DC－5043——Air Products and Chemicals公司销售的硅氧烷表面活性剂

TDI 80——一种含80%（重量）2，4－TDI和20%（重量）2，6－TDI的混合物。

以0.60克TMHPDETA（纯度99%，2.75毫克分子）或者0.73克TMHADETA（纯度95%，2.75毫克分子）作为催化剂，测定了泡沫反应性。对于每一种泡沫，催化剂（如表2所规定）均被加入到盛于直径5英寸（12.7厘米），高10英寸（25.4厘米）的纸筒内的85.2克上述预混物中，然后将配料充分混合20秒钟。加入足量的TDI 80以制成指数为105的泡沫［指数＝（NCO克分子数／活泼氢克分子数）×100］并充分混合4秒钟。任配料自由发起，同时监测泡沫高度和CO_2释放量随时间的变化。表2给出条件和测量结果。

表　2

	TMHPDETA	TMHADETA	TMHPDETA	TMHADETA
时间（秒）	CO_2 释放（克）		泡沫高度（毫米）	
13	2.77	3.90	4.3	6.2
19	3.95	5.33	6.5	8.6
31	5.30	6.31	9.3	10.9
43	5.90	6.92	10.5	11.6
49	6.13	7.06	10.8	11.8
67	6.49	7.18	11.3	12.1
85	6.70	7.37	11.6	12.0
103	6.85	7.36	11.7	12.0
121	6.94	7.42	11.7	12.0
139	7.00	7.43	11.8	11.9
157	7.05	7.43	11.7	11.8
175	7.08	7.57	11.7	11.8

这些数据表明，TMHADETA泡沫表现出较TMHPDETA泡沫多的CO_2释放量及较大的体积（以泡沫高度表示）。这个结果与表1是一致的，这表明TMHADETA 比 TMHPDETA有更高的发泡选择性。

实例7

采用实例5的方法，就先有技术Me_4 DETA - PO 催化剂和纯的内部丙氧基化材料TMHPDETA的相对活性做了比较。如同实例5中所提到的，催化剂的相对活性可以通过比较其各自的NCO百分转化率数据加以判定。

表3给出的Me_4 DETA - PO 与 TMHPDETA相对活性的对比表明，该新型的内部丙氧基化材料具有显著高于先有技术催化剂的活性。按照先有技术的理论，两种异构体竟会有如此不同的性能是预料不到的。

表 3

催化剂		时间（分） 0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0
Me_4DETA-PO	转化率	9.0	19.8	27.1	34.1	47.5	56.5	--	66.4	--	72.1
比较例1	选择性	0.72	0.77	0.79	0.79	0.79	0.77	--	0.76	--	0.78
TMHPDETA	转化率	12.1	25.1	34.9	45.5	58.3	67.7	74.1	84.7	89.7	91.5
(n=1)	选择性	0.64	0.68	0.71	0.73	0.75	0.75	0.72	0.66	0.69	0.74