[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98115094.2

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1103790C

[22] 申请日 1998.5.21 [21] 申请号 98115094.2

[30] 优先权

[32] 1997. 5.21 [33] US [31] 861138

[71] 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 L·A·梅尔坎多 M·J·基莫克
M·L·利斯特曼 M·路易

[56] 参考文献

US4007140	1977.02.08	C08G18/18
US4094827	1978.06.13	C08G18/16
US4194069	1980.03.18	C08G18/20
US4310632	1982.01.12	C08G18/32
US4330656	1982.05.18	C08G18/32
US4644017	1987.02.17	C08G18/14

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 齐曾度

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 改进发泡性能的聚氨酯催化剂组合物

[57] 摘要

一种聚氨酯催化剂组合物包括 N，N’－双(3－二甲基氨基丙基)脲和 3－二甲基氨基丙基脲，可以改变 N，N’－双(3－二甲基氨基丙基)脲对 3－二甲基氨基丙基脲的比率以系统地控制柔性泡沫的流动性、气流性(airflow)和受力－破碎(force－to－cruch)物理性质以增强可加工性。提高 N，N’－双(3－二甲基氨基丙基)脲对 3－二甲基氨基丙基脲的比率，可以提高泡沫的空气流动，并降低受力－破碎值，而降低 N，N’－双(3－二甲基氨基丙基)脲对 3－二甲基氨基丙基脲的比率，可以改进发泡组合物的流动性。

ISSN1008-4274

1. 一种通过在有发泡剂、气室稳定剂和催化剂组合物存在的条件下使有机多异氰酸酯与多元醇反应制备柔性聚氨酯泡沫的方法，其改进在于控制泡沫组合物加工宽容性，包括使用基本上由>0 至<100 摩尔%的 3-二甲基氨基丙基脲和>0 至<100 摩尔%的 N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲组成的催化剂组合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中催化剂组合物包括 50-95 摩尔%的 3-二甲基氨基丙基脲和 5-50 摩尔%N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲。

3. 权利要求 1 的方法，该方法改进了柔性聚氨酯泡沫流动性，包括使用包括 80-95 摩尔%的3-二甲基氨基丙基脲和5-20 摩尔%N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲的催化剂组合物。

4. 权利要求 1 的方法，该方法改进了柔性聚氨酯泡沫气流性并降低受力-破碎值，包括使用包括 5-20 摩尔%的 3-二甲基氨基丙基脲和 80-95 摩尔%N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲的催化剂组合物。

5. 权利要求 1 的方法，其中催化剂组合物与其它叔胺、有机锡、或羧酸盐脲烷化催化剂混合使用。

6. 权利要求 2 的方法，其中催化剂组合物与其它叔胺、有机锡、或羧酸盐脲烷化催化剂混合使用。

7. 权利要求 3 的方法，其中催化剂组合物与其它叔胺、有机锡、或羧酸盐脲烷化催化剂混合使用。

8. 权利要求 4 的方法，其中催化剂组合物与其它叔胺、有机锡、或羧酸盐脲烷化催化剂混合使用。

9. 一种柔性聚氨酯泡沫组合物，具有 1-3 lb/ft^3(16-48kg/m^3)的密度，包括以重量份计(pbw)的如下组分：

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
催化剂组合物	0.5-2

异氰酸酯 指数(index) 70-115

其改进包括催化剂组合物包括>0 至<100 摩尔%的3-二甲基氨基丙基脲和>0至<100 摩尔%的 N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲。

10. 权利要求 9 的柔性泡沫组合物，其中催化剂组合物包括 50-95 摩尔%的 3-二甲基氨基丙基脲和 5-50 摩尔%N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲。

11. 权利要求 9 的柔性泡沫组合物，其中催化剂组合物包括 80-95 摩尔%的 3-二甲基氨基丙基脲和 5-20 摩尔%N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲。

12. 权利要求 9 的柔性泡沫组合物，其中催化剂组合物包括 5-20 摩尔%的3-二甲基氨基丙基脲和 80-95 摩尔%N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲。

13. 权利要求 9 的柔性泡沫组合物，其中催化剂组合物与其它叔胺、有机锡、或羧酸盐脲烷化催化剂混合使用。

14. 权利要求 10 的柔性泡沫组合物，其中催化剂组合物与其它叔胺、有机锡、或羧酸盐脲烷化催化剂混合使用。

15. 权利要求 11 的柔性泡沫组合物，其中催化剂组合物与其它叔胺、有机锡、或羧酸盐脲烷化催化剂混合使用。

16. 权利要求 12 的柔性泡沫组合物，其中催化剂组合物与其它叔胺、有机锡、或羧酸盐脲烷化催化剂混合使用。

改进发泡性能的聚氨酯催化剂组合物

本发明涉及一种生产聚氨酯泡沫的叔胺催化剂。

聚氨酯泡沫广泛用于汽车、建筑和其它工业中。这些泡沫是通过多异氰酸酯与多元醇在有各种催化剂存在的条件下反应生产的。一种这样的添加剂是氯氟烃(CFC)发泡剂，它由于放热反应而蒸发，使聚合物质形成泡沫。发现 CFC 破坏大气层的臭氧层，因此强制减少 CFC 的使用。用水发泡的泡沫生产变得越来越重要，在这种泡沫的生产中，发泡是通过水与多异氰酸酯反应产生的 CO_2 来完成的。叔胺催化剂通常用来促进发泡(水与异氰酸酯反应产生 CO_2)和凝胶化(多元醇与异氰酸酯反应)。

在选择催化剂来生产特定聚氨酯泡沫时，叔胺催化剂在选择促进发泡或凝胶化方面的能力是一重要的条件。如果催化剂将发泡反应促进到太高的程度，在异氰酸酯还未与多元醇发生充分反应之前放出大量 CO_2，则 CO_2 会涌出组合物，导致泡沫塌陷，从而生产出低质量的泡沫。与此相反，如果对凝胶化的促进作用太强，大部分 CO_2 会在聚合进行到相当程度后才放出。也将得到低质量的泡沫，泡沫的密度高，气室不完整或划分不清晰，或具有其它不希望的特征。

叔胺催化剂通常具有恶臭，是令人生厌的，由于分子量低，具有较高的挥发性。在发泡过程中叔胺的释放是严重的安全和毒性问题。从消费品中释放出残留的胺通常也是所不希望的。

含有脲官能团(如 RNHCONHR')的胺催化剂分子量提高了，并具有氢键，与不含这一官能团的相应催化剂相比，挥发性和臭味降低了。进一步说，含有脲官能团的催化剂在反应过程中化学地键合到脲烷中，不会从最终产品中释放出来。体现这一概念的催化剂结构通常具有低至中等的活性，在不同程度上既促进发泡(水—异氰酸酯)也促进凝胶化(多元醇—异氰酸酯)。

US 4,644,017 公开了在多异氰酸酯加成产品生产中使用某些具有三氨基的扩散稳定氨基烷基尿，该产品不褪色，不改变周围物质的组成。说明书中指出，催化剂 A 和催化剂 D 是二甲基氨基丙基胺与脲反应的产物。

US4,007,140 公开了使用 N,N'-双(3-甲基氨基丙基)脲作为生产聚氨酯的低臭催

化剂。

US 4,194,069 公开了使用 N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-(3-吗啉代丙基)脲、N,N'-双(3-二甲基氨基丙基脲和)和 N,N'-双(3-吗啉代丙基)脲作为生产聚氨酯泡沫的催化剂。

US 4,094,827 公开了使用包括 N,N-双(3-二甲基氨基丙基)脲在内的某些烷基取代脲辅助生产聚氨酯泡沫，这些脲臭味少，在泡沫反应中起延迟作用。

US 4,330,656 公开了使用 N-烷基脲作为 1,5-亚萘基二异氰酸酯与多元醇反应的催化剂，或基于 1,5-亚萘基二异氰酸酯的预聚物的链延长催化剂，而不加速空气氧化。

DE 30 27 796 A1 公开了使用高分子量的二烷基氨基烷基脲作为生产聚氨酯泡沫的低味催化剂。

本发明提供了一种制备柔性聚氨酯泡沫的催化剂组合物。催化剂组合物包括 3-二甲基氨基丙基脲和 N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲，即 3-二甲基氨基丙基胺的单脲和双脲。使用这些包括单和双烷基取代脲混合物的催化剂组合物改进了聚氨酯泡沫的性能，其中单脲的量>0 至<100 摩尔，双脲>0 至<100 摩尔%。

可以改变两种脲的比率以系统地控制柔性泡沫的流动性、气流性(airflow)和受力一破碎(force-to-cruch)物理性质以增强可加工性。提高 N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲对 3-二甲基氨基丙基脲的比率，可以提高泡沫的空气流动，并降低受力一破碎值，而降低 N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲对 3-二甲基氨基丙基脲的比率，可以改进发泡组合物的流动性。这些催化剂的另一优点是它们含有脲基，脲基可以与异氰酸酯反应并在反应期间化学地键合到脲烷上；因此，催化剂不会从最终泡沫产品中释放出来。

本发明的催化剂能催化异氰酸酯官能团和含活性氢的化合物，即醇、多元醇、胺或水之间的反应，特别是多元醇的羟基与异氰酸酯的脲烷(凝胶化)反应以制备聚氨酯，以及水与异氰酸酯之间的反应释放出二氧化碳以制备发泡聚氨酯。

柔性聚氨酯泡沫产品，如板和模制品，是使用现有技术中已知的任何合适的有机多异氰酸酯制备的，例如，六亚甲基二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、亚甲苯基二异氰酸酯(“TDI”)和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(“MDI”)，特别是特别合适的是 2,4-和 2,6- TDI 的单一产物或其可从市场上购得的混合物。其它合适的异氰酸酯是工业上已知的二异氰酸酯混合物，如 Dow chemical 以 PAPI 商标出售的

“粗 MDI”，它含有 60%的 4,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯以及其它异构体和类似的高级多异氰酸酯。含有多异氰酸酯与聚醚或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。

作为聚氨酯组合物组分的合适多元醇的例子是聚亚烷基醚和聚酯多元醇。聚亚烷基醚多元醇包括聚(烯化氧)聚合物，如带有羟基端基的聚环氧乙烷和聚环氧丙烷聚合物和共聚物，羟基端基来自包括二元醇和三元醇多羟基化合物；以及乙二醇、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(dipropylene glycol)、季戊四醇、甘油、双甘油、三羟甲基丙烷以及类似低分子量多元醇。

在本发明的实施中，可以使用单一高分子量聚醚多元醇。此外，也可以使用高分子量聚醚多元醇的混合物，如二-和三官能物质和/或不同分子量或不同化学组成物质的混合物。

有用的聚酯多元醇包括二元羧酸与过量二元醇反应，例如，己二酸与乙二醇或丁二醇反应得到的产物，或内酯与过量二元醇反应，如己内酯与丙二醇反应得到的产物。

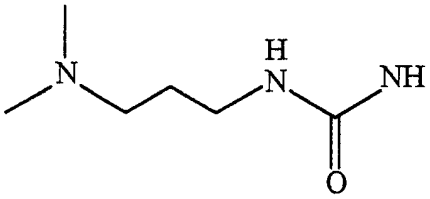
除聚醚和聚酯多元醇外，母料(masterbatchs)或预混合组合物中通常含有聚合物多元醇。在聚氨酯泡沫中使用聚合物多元醇能提高泡沫的抗形变强度，即提高泡沫的承载性能。目前，使用两种不同聚合物多元醇以改进承载性能。第一种由三元醇组成，称之为接枝多元醇，其中乙烯单体是接枝共聚。通常选择苯乙烯和丙烯腈作为单体。第二种，聚脲改进的多元醇，是由二胺与 TDI 反应形成的含有聚脲分散体(polyurea dispersion)的多元醇。因为 TDI 过量使用，某些 TDI 既与多元醇反应也与聚脲反应。第二种聚合物多元醇有一变种，称之为 PIPA 多元醇，是由 TDI 与链烷醇胺在多元醇中现场聚合形成的。根据承载的需要，聚合物多元醇可以含有 20-80%的母料多元醇部分。

聚氨酯泡沫配方中另一些典型的试剂包括链延长剂，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、CFC、HCFC、HFC、戊烷等；以及气室稳定剂，如硅氧烷。

通常，含有催化剂—如本发明催化剂组合物—的密度为 1-3 lb/ft^3(16-48kg/m^3)的聚氨酯柔性泡沫配方(汽车座位)包括如下组分(以重量份计(pbw))：

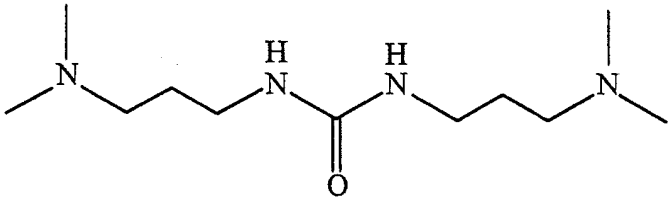
柔性泡沫配方	pbw
多元醇	20-100
聚合物多元醇	80-0
硅氧烷表面活性剂	1-2.5
泡剂	2-4.5
交联剂	0.5-2
催化剂	0.5-2
异氰酸酯 指数(index)	70-115

催化剂组合物包括任何比率的通式 I 和通式 II 代表的化合物，优选 50-95 摩尔%的单脲(I)以成本有效地控制加工宽容性(latitude)。摩尔%是以单脲(I)和双脲(II)的摩尔数为基础的。为了改进发泡组合物的流动性，催化剂组合物应含有 80-95 摩尔%的单脲(I)和 5-20%摩尔的双脲(II)。为了提高柔性泡沫的气流性和降低受力一破碎值，催化剂组合物应含有 5-20 摩尔%的单脲(I)和 80-95%摩尔的双脲(II)。此外，作为制备过程的结果，以化合物(I)和(II)的重量为基准，催化剂组合物可以含有多至 20 wt%的未反应脲(III)。



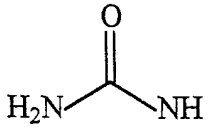
I

3-二甲基氨基丙基脲



II

N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲



III

脲

化合物 I 和 II 是通过 N,N-二甲基氨基丙基胺与脲在惰性气氛中在提高的温度

下按适当的摩尔比率反应制备的。化合物 I 和 II 可以用合成领域中已知的色谱技术分离。

在聚氨酯配方中使用催化有效量的催化剂组合物。更具体地说，相对于聚氨酯配方中 100 重量份多元醇，适当量的催化剂组合物可以是约 0.01-10 份(pphp)，优选 0.05-1 pphp。

催化剂组合物可以与聚氨酯领域中已知的其它叔胺、有机锡、或羧酸盐脲烷化催化剂混合使用，也就是说催化剂组合物中可以含有这些物质。

实施例 1

合成 3-二甲基氨基丙基脲(I)

用 1 升的三颈园底烧瓶制备摩尔比为 94:6 的 3-二甲基氨基丙基脲(I)和 N,N'-双(二甲基氨基丙基)脲(II)混合物，其中烧瓶上安装有机械搅拌器、回流冷凝器、氮气鼓泡器和控温加热罩。在烧瓶中加入 176.3 g 的脲[CH_4N_2O]和 300.0 g 的 N,N-二甲基氨基丙基胺[$(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$]。混合物以恒定的速率搅拌，同时缓慢地加热到 120℃。反应控制在 120℃直到没有 NH_3 放出(由鼓泡 N_2 的释放装置所证实)。浅黄色液体冷却到 80℃，盛有液体的烧瓶用真空泵抽真空，并充入三次 N_2 以除去任何残留的挥发性物质。定量 ^{13}C NMR 分析表明最终产品含有 86 摩尔%的 3-二甲基氨基丙基脲(I)、5 摩尔%的 N,N'-双(二甲基氨基丙基)脲(II)和 9 摩尔%的未反应脲。单双脲摩尔比率为 17.2:1，或 94:6。

实施例 2

合成 N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲(II)

一个一升的三颈烧瓶上安装有机械搅拌器、回流冷凝器、氮气鼓泡器和控温加热罩。在烧瓶中加入 83.96 g 的脲[CH_4N_2O]和 300 g 的 N,N-二甲基氨基丙基胺[$(CH_3)_2NCH_2CH_2CH_2NH_2$]。混合物以恒定的速率搅拌，同时缓慢地加热到 120℃。反应控制在 120℃下 1.5 小时，然后反应温度升高到 140℃、160℃，最后达到 180℃。在没有氨气放出后进行每次温度升高。通过蒸发除去过量的 N,N-二甲基氨基丙基胺。定量 ^{13}C NMR 分析表明产品含有 98 摩尔%的 N,N'-双(二甲基氨基丙基)脲(II)、2 摩尔%的 3-二甲基氨基丙基脲(I)。

实施例 3

合成摩尔比率为 53:47 的 3-二甲基氨基丙基脲(I)和 N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲(II)混合物

用21.6 g实施例1的催化剂和15.9 g实施例2的催化剂生产混合物，该混合物含有51摩尔%的I、44%摩尔的II和5摩尔%的未反应脲。

实施例4

在160°F(71℃)下，在12"×12"×3"(30.5×30.5×7.6 cm)的加热试验封闭模具中以常规方式制备聚氨酯柔性泡沫。以重量份表示的聚氨酯配方如下：

组分	pbw
E-648	60
E-519	40
DC-5043	0.6
DC-5169	0.2
二乙醇胺	1.49
水	3.5
TDI 80	105 指数

E-648–从Arco Chemical co. 购得的常规环氧乙烷聚醚多元醇

E-519–从Arco Chemical co. 购得的加有聚醚多元醇的苯乙烯-丙烯腈共聚物

DABCO®DC-5043–Air Products and Chemicals, Inc.出售的硅氧烷表面活性剂

DABCO®DC-5169 –Air Products and Chemicals, Inc.出售的硅氧烷表面活性剂

TDI 80–80wt% 2,4-TDI 和20wt% 2,6-TDI 的混合物

表1列出了使用实施例1-3的催化剂获得的物理性质。试验的泡沫满足ASTM D 3453-91中列出的标准规格，试验是用ASTM规定D 3574-95进行的。受力一破碎结果是使用配备有1000磅(454 kg)压力转换器的机械装置获得的，其中压力转换器安装在50平方英寸(323cm^3)的园形板和驱动轴之间。型号为4Z528的Dayton马达规格包括1/6马力(124J/S)，F/L rmp为1800，F/L扭矩为5.63 in-lb(6.36×10^4 Nm)。实际压力显示在数字显示器上。垫板压缩到原始厚度的50%，记录达到这一压缩所需的压力。一个循环花24秒来完成，泡沫实际在7-8秒内发生破碎。这一装置类似于ASTM D 3574，压痕压力挠曲试验，提供了脱模后1分钟的原始硬或软度值。

表I

	实施例1的催化剂	实施例2的催化剂	实施例3的催化剂
单/双比率	94:6	2:98	53:47
pphp[a]	1.17	1.17	1.17
密度(lb/ft^3; kg/m^3)	1.95; 31.2	1.91; 30.6	1.9; 30.4
气流性(SCFM; L/min)	3.3; 93.4	3.71; 105.1	3.62; 102.5
受力-破碎[b](lbf; N)	108; 479	65; 289	97; 431
25% ILD (lbf; N)	23: 102	22; 98	23; 102
65% ILD (lbf; N)	61; 271	62; 275	62; 275
25%R ILD (lbf; N)	19; 84	18; 80	19; 84
球反弹(%)	51	55	52
压缩50%的永久变形(%)	26	33	31
H.A.压缩50%的永久变形(%)	39	40	39
日本永久湿变形(%)	34	36	32

[a]催化剂混合物在二丙二醇(dipropylene glycol)中稀释至75wt%

[b]较低的受压力-破碎值表示泡沫更易压缩

实施例4说明提高N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲(II)的量提高了柔性泡沫的气流性，并降低了受力破碎物理性能。这改进了加工宽容性并降低了泡沫的收缩。

实施例5

使用实施例4中列出的配方以常规方式制备聚氨酯泡沫。催化剂(表II)加入到盛于32(951 ml)盎司的纸杯中的202 g预混合物里，使用带有直径为2英寸(5.1 cm)搅拌桨的架设搅拌器以5000 RPM的速度混合20秒。加入足够的TDI 80以使得到105指数的泡沫[指数=(摩尔NCO/摩尔活性氢)×100]，使用同一架设搅拌器将配方很好地混合5秒。32盎司(951 ml)的杯从放置在铁架台上的128盎司(3804 ml)的纸杯底部的孔中下落。该孔的大小与32盎司(951 ml)杯的边沿相匹配。泡沫容器的总体积为160盎司(4755 ml)。在泡沫形成过程结束时泡沫接近这一体积。在

160°F(71℃)下，使用加热试验封闭模具并在脱模后1分钟破碎泡沫得到表II的受力一破碎数据。

表II

催化剂	pphp	TOC1 (s)	TOC2 (s)	拉丝胶凝 (s)	完全上升 (s)	受力-破碎 (lbf;N)
实施例1	1.17	14.0	44.7	74.2	166.1	109; 484
实施例2	1.17	12.4	40.7	77.1	153.0	65; 289
实施例2	1.29	11.7	38.9	72.8	139.8	73; 324

所说的时间是从多元醇与异氰酸酯混合时开始计算。达到杯 1 顶部的时间(TOC1)表示泡沫充满32盎司(951 ml)的杯所需时间，表明反应已开始。达到杯2顶部的时间(TOC2)表示泡沫充满除上述32盎司(951 ml)的杯外再充满128盎司(3.8 L)的桶所需的时间，表示反应在进行。拉丝凝胶化时间和完全上升时间是对反应继续进行的一种度量，表示固化的某种程度。在实施例5中，选择催化剂用量以与拉丝凝化时间相匹配。实施例2的催化剂(II)在不同用量时的凝化时间与实施例1的催化剂(I)的凝化时间相当(bracketed)，都在实施例1催化剂(I)的拉丝凝胶时间的实验误差范围内。表2中的数据表明，实施例1的催化剂在反应开始时有一原始延迟(较长的TOC1)，在与实施例2的催化剂(II)相同的时间内固化.这一原始延迟允许泡沫具有较大的流动性，改进了加工宽容性。

US 4,644,017的表3中说明催化剂A和催化剂D具有相当于在背面衬PVC箔的半刚性泡沫的性能。因此，本领域内的技术人员可以使用催化剂(I)和(II)的混合物不会导致柔性泡沫的性能改进。然而，令人意外的是催化剂(I)和(II)的混合物在柔性泡沫中提供了性能改进。US 4,007,1406说明N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲(II)与对比例相比生产了具有高弹性的泡沫。而且，US 4,194,069说明与N-(3-二甲基氨基丙基)-N'-(3-马啉代丙基)脲相比 N,N'-双(3-二甲基氨基丙基)脲(II)生产的泡沫收缩小，过程气室小。因此，人们不会推测添加(II)能降低受力一破碎值。其优点是可以使用催化剂比率来系统地控制流动性、气流性和受力一破碎值，因此，在柔性泡沫的生产中提供了较大的加工宽容性。

本发明提供了生产柔性聚氨酯泡沫的催化剂组合物。