



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107922606 A

(43)申请公布日 2018.04.17

(21)申请号 201680048139.0

(22)申请日 2016.06.20

(30)优先权数据

62/187130 2015.06.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.02.08

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2016/038427 2016.06.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/003749 EN 2017.01.05

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 J·P·梅西 D·A·巴布

I·阿米奇-克若提拉瓦

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

代理人 徐舒

(51)Int.Cl.

C08G 65/26(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

用于使用双金属氰化物催化剂制备环氧丙烷/环氧乙烷共聚物的方法和如此制备的共聚物

(57)摘要

通过在存在起始物和双金属氰化物催化剂络合物的情况下,使环氧丙烷和少量环氧乙烷的混合物聚合,并且随后进料环氧丙烷和环氧乙烷的混合物,同时将在所述混合物中的所述环氧乙烷浓度提高到至少90%,制备无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物。这产生适合于制备高回弹性聚氨基甲酸酯泡沫的多元醇,而不需要添加环氧乙烷封端。

1. 一种羟基当量为1500到3000的无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物,所述无规聚合物包含从羟基当量为最多175的含羟基起始物化合物的所述残基延伸的一个或多个聚醚链,其中(一种或多种)这类聚醚链包括i)内部环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段,以所述内部环氧丙烷-共-乙烷嵌段的重量计,所述内部环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段含有95重量%到99重量%聚合环氧丙烷、1重量%到5重量%聚合环氧乙烷和不大于2%的其它共聚单体,和ii)末端环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段,所述末端环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段含有30重量%到75重量%聚合环氧乙烷、25重量%到70重量%聚合1,2-环氧丙烷和不大于2%的其它共聚单体,其中:

所述一个或多个内部环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段占所述无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的41%到73%;

所述一个或多个外部环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段占所述无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的25%到49%;

所述内部和外部嵌段一起占所述无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的至少90%;

39%到60%的所述聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的羟基为伯羟基,并且聚合环氧乙烷占所述聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的10%到25%。

2. 根据权利要求1所述的无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物,其中所述内部嵌段占所述无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的50%到69%,所述外部嵌段占所述无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的30%到40%,所述起始物化合物的所述残基占所述无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的1%到10%,并且所述内部嵌段、外部嵌段和所述起始物化合物的所述残基一起占所述无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的100%。

3. 根据权利要求1或2所述的无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物,其中45%到55%的所述羟基为伯羟基。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物,羟基当量为1500到2200。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物,其中所述起始物化合物每分子具有2到4个羟基。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物,其中所述起始物化合物每分子具有3个羟基。

7. 一种用于制备根据ASTM D3574钢球回跳测试回弹性为至少50%并且泡沫密度为20到80kg/m³的聚氨基甲酸酯泡沫的方法,包含在一个或多个步骤中并且在存在用于羟基与异氰酸酯基的反应的至少一种泡沫稳定表面活性剂和至少一种催化剂的情况下,使包含羟基当量为至少1000g/mol的一种或多种多元醇、至少一种多异氰酸酯和水的聚氨基甲酸酯形成反应物反应,其中(I)羟基当量为至少1000g/mol的所述(一种或多种)多元醇占所述聚氨基甲酸酯形成反应物的至少55重量%,(II)至少20重量%的羟基当量为至少1000g/mol的所述(一种或多种)多元醇为根据权利要求1到6中任一项所述的一种或多种无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物。

8. 一种用于制备聚醚多元醇的方法,包含:

a) 在存在羟基当量为最多175的至少一种含羟基起始物和95重量%到99重量%1,2-环氧丙烷、1重量%到5重量%环氧乙烷和0到2重量%的其它可共聚单体的混合物的情况下,活化DMC催化剂络合物;

b) 在存在所述活化的DMC催化剂的情况下,将含有1,2-环氧丙烷和环氧乙烷的氧化物混合物聚合到所述(一种或多种)含羟基起始物上,以产生具有一个或多个末端羟基的聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物;其中

i) 在第一阶段中,引入到所述反应中的所述氧化物混合物含有95重量%到99重量%1,2-环氧丙烷、1重量%到5重量%环氧乙烷和0到2重量%的其它可共聚单体,直到所述氧化物混合物的所述总量的55%到75%聚合的时间,并且通过在聚合条件下将所述氧化物混合物的所述剩余部分作为氧化物进料进料到所述反应,其后在第二阶段中将所述氧化物混合物的所述剩余部分引入到反应中,其中在所述氧化物进料中的所述环氧乙烷的所述浓度连续或间歇地提高,直到以所述氧化物进料的重量计,所述氧化物进料含有90重量%到100重量%环氧乙烷、0到10重量%1,2-环氧丙烷和0到2重量%的其它可共聚单体,

ii) 在所述氧化物进料中的所述环氧乙烷的浓度达到90重量%之后但是在所述氧化物进料中的所述环氧乙烷的浓度达到100重量%之前或同时,停止所述氧化物进料,并且其后所述反应混合物被消化,并且进一步其中

iii) 所述聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的羟基当量为1500到3000,含有10重量%到25重量%聚合环氧乙烷,并且含有39%到60%伯羟基。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中在步骤b)的所述第一阶段中,所述氧化物混合物以足以将在所述反应容器中的未反应的氧化物水平维持为1重量%到6重量%的速率连续或间歇地进料到所述反应。

10. 根据权利要求8或9所述的方法,其中在步骤b)的所述第二阶段中,所述氧化物进料处于足以将在所述反应容器中的未反应的氧化物的水平维持为1重量%到6重量%的速率。

用于使用双金属氰化物催化剂制备环氧丙烷/环氧乙烷共聚物的方法和如此制备的共聚物

[0001] 本发明涉及用于制备环氧丙烷/环氧乙烷共聚物的方法。

[0002] 环氧丙烷/环氧乙烷共聚物以工业量制备。其广泛地用作用于制备聚氨基甲酸酯的原材料。在大多数情况下共聚物为大部分环氧丙烷和少量的环氧乙烷的共聚物。

[0003] 聚合的环氧乙烷对共聚物的特性具有两个主要影响。首先,其使共聚物更具亲水性。在一些情况下,这可为有益的,因为其可改进共聚物与聚氨基甲酸酯形成配制物的其它组分的相容性。

[0004] 其次,当在聚合物链的末端聚合时,环氧乙烷形成伯羟基。当环氧丙烷添加到链的末端时,相较于形成主要仲羟基,伯羟基对于异氰酸酯基更具反应性。提高反应性通常为有益的并且在一些情况下,甚至为必需的。因此,非常常见类型的环氧丙烷/环氧乙烷共聚物具有通过均聚环氧乙烷封端的链末端以提供高伯羟基含量并且获得期望反应性。举例来说,用于制备高回弹性泡沫的聚醚多元醇通常为以10重量%到20重量%环氧乙烷封端的聚(环氧丙烷)聚合物。这些通常具有1200到3000的当量,并且70%或更多的羟基为伯羟基。

[0005] 环氧乙烷封端的聚合物几乎始终使用氢氧化钾或其它强碱作为聚合催化剂在阴离子聚合中制备。如众所周知,这些阴离子聚合方法存在显著缺点。一为在存在强碱的情况下环氧丙烷异构化产生丙烯醇和/或烯丙醇。这些醇充当单官能引发剂,并且因此聚醚产物为期望多官能化合物和单官能化合物的混合物。在阴离子聚合方法中制备的1500或更高当量的产物可含有25%或更多的单官能物质。

[0006] 阴离子聚合的第二个问题在于多元醇必须严格处理以去除催化剂残基。这为制造过程增添相当大的费用。

[0007] 这两个问题的可能解决方案是使用双金属氰化物催化剂(DMC)络合物产生聚醚。已知这些催化剂产生具有低水平的单官能杂质的聚醚。此外,催化剂残基可留在产物中,如此制造成本可能较低。

[0008] 不利的是,众所周知,DMC催化剂不能够产生除非常短封端以外的环氧乙烷封端的(一种或多种)聚(环氧丙烷),并且随后仅在限制的环境下。即使采用DMC催化剂技术制备聚(环氧丙烷)均聚物和一些环氧丙烷/环氧乙烷无规共聚物逐渐增多,但是此技术尚未发现用于生产具有末端环氧乙烷封端或高比例的伯羟基的聚醚的商用接受性。

[0009] 已经通过使用DMC催化剂形成嵌段共聚物作出一些尝试避开此问题。这些具有通过共聚合环氧丙烷和环氧乙烷制备的内部聚(环氧丙烷)均聚物链段和一个或多个外嵌段。这允许伯羟基的比例稍微提高。因此,例如在美国专利第5,648,559号中,700分子量聚(环氧丙烷)用最多约13%环氧乙烷和87%到100%环氧丙烷的混合物烷氧基化,并且随后用含有40%或更多环氧乙烷的环氧烷混合物封端。聚醚具有占聚合物的重量的稍微大于10%的最内聚(环氧丙烷)链段,具有0到13重量%聚合的环氧乙烷的中间链段,和含有40%或更多环氧乙烷的最外链段。最外链段可占聚合物重量的高达50%。然而,这产生具有至多约39%伯羟基的多元醇。

[0010] 美国专利第6,884,826号描述其中丙氧基化引发剂单独用环氧丙烷并且随后用环

氧乙烷和环氧丙烷的混合物烷氧基化的方法,其中随反应进行环氧乙烷的比例提高到100%。随后添加短环氧乙烷封端。因此产物具有均聚环氧丙烷的大内部嵌段,用共聚环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段并且最后均聚环氧乙烷的短嵌段封端。此专利报告约50%到68%的伯羟基含量。然而,在专利中的产物特征为“混浊”。此外,外部聚(氧化乙烯)封端致使产物粘度大大地提高,如在专利的表V中报告。在没有封端的情况下,美国专利第6,884,826号的方法仍然产生混浊产物,同时具有非常低的伯羟基含量。此混浊度和高粘度为显著的问题,尤其当聚合物用于制备聚氨酯甲酸酯时。混浊度指示出现一些结晶,这不利地影响储存稳定性和与在泡沫配制物中的其它材料的相容性。高粘度提高通过设备处理聚合物需要的能量并且也可对包括聚合物的配制物进行限制。此方法的附加缺点为需要在末端处执行环氧乙烷封端,这提高复杂度和成本。

[0011] US 2005/0096488描述另一方法,其避开使用DMC催化剂产生高伯羟基量的问题。在US 2005/0096488中,环氧丙烷使用DMC催化剂聚合,并且随后在阴离子聚合中使用常规氢氧化钾催化剂将环氧乙烷封端聚合到链的末端上。从工艺的观点,此方法起作用,但是重新引入在阴离子聚合步骤之后去除催化剂残基的需要,并且因此首先丢失使用DMC催化剂的许多优点。

[0012] 在一个方面,本发明为羟基当量为1500到3000的无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物,无规聚合物包含从羟基当量为最多175的含羟基起始物化合物的残基延伸的一个或多个聚醚链,其中(一个或多个)这类聚醚链包括i)内部环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段,以内部环氧丙烷-共-乙烯嵌段的重量计,其含有95重量%到99重量%聚合环氧丙烷、1重量%到5重量%聚合环氧乙烷和不大于2%的其它共聚单体,和ii)末端环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段,其含有30重量%到75重量%聚合环氧乙烷、25重量%到70重量%聚合1,2-环氧丙烷和不大于2%的其它共聚单体,其中:

[0013] 一个或多个内部环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段占无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的41%到73%;

[0014] 一个或多个外部环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段占无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的25%到49%;

[0015] 内部和外部嵌段一起占无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的至少90%;

[0016] 39%到60%的聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的羟基为伯羟基,并且

[0017] 聚合环氧乙烷占聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的10%到25%。

[0018] 另外,本发明为用于制备根据ASTM D3574钢球回跳测试回弹性为至少50%并且泡沫密度为20到80kg/m³的聚氨酯甲酸酯泡沫的方法,包含在一个或多个步骤中并且在存在用于羟基与异氰酸酯基的反应的至少一种泡沫稳定表面活性剂和至少一种催化剂的情况下,使包含羟基当量为至少1000g/mol的一种或多种多元醇、至少一种多异氰酸酯和水的聚氨酯甲酸酯形成反应物反应,其中(I)羟基当量为至少1000g/mol的(一种或多种)多元醇占聚氨酯甲酸酯形成反应物的至少55重量%,和(II)至少20重量%的羟基当量为至少1000g/mol的所述(一种或多种)多元醇为本发明的第一方面的一种或多种无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物。

[0019] 另外,本发明为用于制备聚醚多元醇的方法,包含:

[0020] a) 在存在羟基当量为最多175的至少一种含羟基起始物和95重量%到99重量%1,2-环氧丙烷、1重量%到5重量%环氧乙烷和0到2重量%的其它可共聚单体的混合物的情况下,活化DMC催化剂络合物;

[0021] b) 在存在活化的DMC催化剂的情况下,将含有1,2-环氧丙烷和环氧乙烷的氧化物混合物聚合到(一种或多种)含羟基起始物上,以产生具有一个或多个末端羟基的聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物;其中

[0022] i) 在第一阶段中,引入到反应中的氧化物混合物含有95重量%到99重量%1,2-环氧丙烷、1重量%到5重量%环氧乙烷和0到2重量%的其它可共聚单体,直到氧化物混合物的总量的55%到75%聚合的时间,并且通过在聚合条件下将氧化物混合物的剩余部分作为氧化物进料进料到反应,其后在第二阶段中将氧化物混合物的剩余部分引入到反应中,其中在氧化物进料中的环氧乙烷的浓度连续或间歇地提高,直到以氧化物进料的重量计,氧化物进料含有90重量%到100重量%环氧乙烷、0到10重量%1,2-环氧丙烷和0到2重量%的其它可共聚单体。

[0023] ii) 在氧化物进料中的环氧乙烷的浓度达到90重量%之后但是在氧化物进料中的环氧乙烷的浓度达到100重量%之前或同时,停止氧化物进料,并且其后反应混合物被消化,并且进一步其中

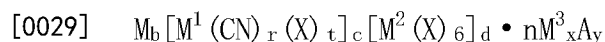
[0024] iii) 聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的羟基当量为1500到3000,含有10重量%到25重量%聚合环氧乙烷,并且含有39%到60%伯羟基。

[0025] 本发明的无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物具有出人意料低的混浊度和低粘度。即使其中等伯羟基含量,但是其在板状和模制发泡方法两者中产生良好质量高回弹性泡沫。制备多元醇的方法允许人们获得双金属氰化物催化的益处,包括短循环次数和避免昂贵催化剂去除步骤的能力。用环氧乙烷封端不是必需的,并且因此避免与环氧乙烷封端相关联的方法步骤和产物缺点(如浑浊度和高粘度)。

[0026] 首先将描述用于制造本发明的无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物方法。

[0027] 在此方法中,DMC催化剂络合物在存在至少一种含羟基起始物和95重量%到99重量%1,2-环氧丙烷、1重量%到5重量%环氧乙烷和0到2%的附加可共聚单体的混合物的情况下活化。

[0028] 合适的双金属氰化物催化剂包括例如在美国专利第3,278,457号、第3,278,458号、第3,278,459号、第3,404,109号、第3,427,256号、第3,427,334号、第3,427,335号和第5,470,813号中描述的那些。一些合适的DMC催化剂可由下式表示



[0030] 其中M和M³各自为金属;M¹为与M不同的过渡金属,每个X表示除氰离子之外的与M¹离子配位的基团;M²为过渡金属;A表示阴离子;b、c和d为反映静电中性络合物的数字;r为4到6;t为0到2;x和y为使金属盐M³_xA_y中电荷平衡的整数,并且n为零或正整数。前述式不反映中性络合剂的存在,如常常存在于DMC催化剂络合物中的叔丁醇。

[0031] M和M³各自优选地为独立地选自以下组成的组的金属离子:Zn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Mo⁴⁺、Mo⁶⁺、Al³⁺、V⁴⁺、V⁵⁺、Sr²⁺、W⁴⁺、W⁶⁺、Mn²⁺、Sn²⁺、Sn⁴⁺、Pb²⁺、Cu²⁺、La³⁺和Cr³⁺,其中Zn²⁺为优选的。

[0032] M¹和M²优选地为Fe³⁺、Fe²⁺、Co³⁺、Co²⁺、Cr²⁺、Cr³⁺、Mn²⁺、Mn³⁺、Ir³⁺、Ni²⁺、Rh³⁺、Ru²⁺、V⁴⁺、

V^{5+} 、 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 和 Pt^{2+} 。在前述当中,作为 M^1 和 M^2 金属,处于正三氧化态的那些金属为更优选的。 Co^{+3} 和 Fe^{+3} 为甚至更优选的,并且 Co^{+3} 为最优选的。

[0033] 合适的阴离子A包括(但不限于)卤离子,如氯离子、溴离子和碘离子;硝酸根;硫酸根;碳酸根;氰离子;乙二酸根;硫氰酸根;异氰酸根;过氯酸根;异硫氰酸根;烷磺酸根,如甲磺酸根;芳基磺酸根,如对甲苯磺酸根;三氟甲烷磺酸根(三氟甲磺酸根)以及 C_{1-4} 羧酸根。氯离子为尤其优选的。

[0034] r优选地为4、5或6,优选地4或6,并且最优选地6;t优选地为0或1,最优选地0。在大多数情况下,r+t将等于六。

[0035] 合适的DMC催化剂类型为如例如在美国专利第3,278,457号、第3,278,458号、第3,278,459号、第3,404,109号、第3,427,256号、第3,427,334号、第3,427,335号和第5,470,813号任一专利中所描述的六氰钴酸锌催化剂络合物。尤其优选的DMC催化剂类型与叔丁醇络合。

[0036] DMC催化剂络合物的量一般来说根据每百万重量份的产物在催化剂中的金属重量份表达。合适的量为例如百万分之5到500,尤其百万分之5到200,百万分之5到100或百万分之5到50。

[0037] 如果需要,DMC催化的聚合可在存在如在WO 2012/091968中所描述的MG3-15LA化合物的情况下执行。

[0038] 含羟基起始物为每分子具有至少两个,优选地2到4个羟基并且羟基当量为最多175的一种或多种化合物。起始物可为(例如)乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、季戊四醇、赤藻糖醇等中的一种或多种。起始物可为具有2到4个羟基并且羟基当量为最多175的聚醚多元醇,包括在前述语句中提到的任何起始物的丙氧基化物和/或乙氧基化物。尤其优选的起始物为在前述语句中提到的任何起始物的丙氧基化物,尤其羟基当量为100到175,尤其120到160的丙三醇或三羟甲基丙烷。

[0039] DMC催化剂在存在起始物和95重量%到99重量%1,2-环氧丙烷和1重量%到5重量%环氧乙烷的混合物的情况下活化。如果任何其它可共聚单体存在于此步骤中,那么其占有所有单体的组合重量的2%或更少。这类其它单体优选地存在量为0.5重量%或更少,并且最优选地在此步骤期间不存在。通过在聚合步骤的第一阶段中添加待聚合单体中的一些或所有并且在存在那些单体的情况下活化催化剂,活化步骤可与聚合步骤的第一阶段组合。替代地,其可作为单独的步骤完成。在后一种情况下,在活化步骤期间添加的单体可占例如产物的重量的0.5%到5%。

[0040] 在活化步骤中,DMC催化剂与起始物和通常如刚刚描述的少量的氧化物混合物组合,并且组合经历聚合条件直到聚合开始的时间。通常,存在不活泼的一段时间,在此期间看到极少或没有聚合。这随后开始快速聚合并且消耗氧化物混合物。因为活化步骤在存在环氧丙烷和环氧乙烷的混合物的情况下执行,所以可避免形成均聚环氧丙烷的大嵌段。

[0041] 一旦DMC催化剂被活化,氧化物混合物就聚合到起始物上。这在两个阶段中完成。在第一阶段中,氧化物混合物含有95重量%到99重量%1,2-环氧丙烷和1重量%到5重量%环氧乙烷。此氧化物混合物可含有以如关于活化步骤所描述的量的一种或多种其它单体,但是这些单体优选地不存在。此氧化物混合物占产物的总重量的41%到73%,优选地50%

到73%，并且更优选50%到69%。产物的总重量被视为(一种或多种)起始化合物的重量加在活化和后续聚合步骤期间聚合到起始物上的所有环氧烷的总重量。

[0042] 在此第一阶段中添加和聚合的氧化物混合物可一次性全部添加到反应容器。一般来说优选的是在聚合条件下，在聚合的此步骤期间连续或间歇地进料氧化物混合物，以控制内部反应器压力和将在反应容器中的未反应的氧化物的水平控制到合理的水平，如最多10重量%，优选地1重量%到6重量%并且更优选地1重量%到4重量%。通过在氧化物混合物消耗时将其引入，氧化物混合物可在此第一阶段期间按需进料，以在此阶段期间产生恒定反应器压力。

[0043] 一旦前述氧化物混合物已聚合，就通过将剩余量的氧化物混合物进料到反应执行第二阶段。在进料此剩余氧化物混合物时，在进料中环氧乙烷的浓度连续或间歇地提高，直到进料含有90重量%到100重量%环氧乙烷、0到10重量%1,2-环氧丙烷和0到2%的附加可共聚单体。优选的是将在进料中环氧乙烷的浓度提高到至少95重量%，并且更优选到至少98重量%。

[0044] 聚合的第二阶段的氧化物进料在聚合条件下完成。在此步骤期间添加的氧化物可含有少量的如上所述的其它可共聚单体，但是如前所述其优选地不含这类附加单体。

[0045] 在第二阶段的氧化物进料中环氧乙烷的浓度可随时间线性或逐步提高。如果逐步提高，那么其可在至少两个、至少三个、至少4个或至少5个步骤中或任何更大数目的增量提高。各种增量不需要在持续时间或在每个步骤期间的氧化物进料的量方面相等。如果在氧化物进料中环氧乙烷的浓度随时间线性提高，那么在氧化物进料期间的任何时间，在氧化物进料中环氧乙烷的浓度可在在这类时间将已经实现的浓度的30%内，在20%内或在10%内。

[0046] 在聚合的第二阶段期间进料环氧乙烷的平均浓度可为(例如)在第二阶段期间进料的所有单体的组合重量的30%到75%或30%到60%。在此第二阶段期间添加的1,2-环氧丙烷的平均浓度可占在第二阶段期间进料的所有单体的组合重量的25%到70%或40%到60%。

[0047] 如前所述，在聚合的此第二阶段期间的进料速率优选地使得在反应容器中的未反应的氧化物的水平控制到合理的水平，如最多10重量%，优选地1重量%到6重量%，并且更优选地1重量%到4重量%。如前所述，通过在单体消耗时将其引入，在此第二阶段期间单体可按需进料，以维持在此步骤期间恒定反应器压力。

[0048] 当在进料中的环氧乙烷浓度为至少90重量%，但是不迟于在进料中的环氧乙烷浓度达到100重量%的时间时，停止氧化物进料。其可在进料中的环氧乙烷浓度达到90重量%时和其达到100重量%的时间之间的任何时间停止。在提高环氧乙烷浓度的此步骤中完成氧化物进料(并且将环氧乙烷提高到其最终浓度)所需要的时间可为(例如)30分钟到5小时，优选地1到3.5小时并且尤其1.25到3.5小时。

[0049] 在环氧烷到反应的所有添加结束时(包括催化剂活化、聚合步骤的第一和第二阶段)，添加到方法中的环氧乙烷的总量为产物的总重量，即，所有单体加起始物的组合重量的10%到25%，优选地10%到22%，并且更优选地13%到20%。在方法中添加的环氧丙烷的总量为产物的总重量的65%到88%，优选地68%到88%，并且更优选地70%到84%。起始物优选地占产物的总重量的2%到10%。其它可共聚单体优选地占如在之前指示的量，如果根

本存在的话。

[0050] 在氧化物进料完成之后,反应混合物被消化以完成环氧烷的反应。在消化步骤期间或之后不执行环氧烷的另外添加。消化包括在存在DMC催化剂络合物的情况下将反应混合物继续暴露于聚合条件以聚合大多数或所有剩余环氧烷。在此步骤中未反应的环氧烷的量可降低到例如小于2重量%、小于1重量%或小于0.5重量%。

[0051] 如果需要所得产物可通过分离未反应的氧化物和杂质处理。如果需要,催化剂残基可从产物去除,但是优选地将其随产物留下。

[0052] 聚合条件包括高温。聚合温度通常为至少80°C到约180°C。优选的温度为120°C到160°C。聚合反应通常在超大气压力下进行,但可在大气压压力或甚至低于大气压压力下进行。在所有氧化物已经进料到反应器之后,在活化步骤、第一和第二聚合阶段期间和在消化期间维持聚合条件。只要维持聚合条件,贯穿这些时间段中的每个,反应条件不需要相同。

[0053] 在前述方法中聚合足够的氧化物混合物以产生羟基当量为1500到3000的聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物。

[0054] 在一些实施例中,本发明的聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的羟基当量为1500到2500,并且在其它实施例中羟基当量为1500到2200。

[0055] 无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的羟基当量为1500到3000。所述无规聚合物包含从羟基当量为最多175的含羟基起始物化合物的残基延伸的一个或多个聚醚链。以内部环氧丙烷-共-乙烯嵌段的重量计,这类聚醚链包括含有95重量%到99重量%聚合环氧丙烷、1重量%到5重量%聚合环氧乙烷和不大于2%的其它共聚单体的内部环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段。这类聚醚链进一步包括含有30重量%到75重量%,优选地30重量%到60重量%聚合环氧乙烷,25重量%到70重量%,优选地40重量%到70重量%聚合1,2-环氧丙烷和不大于2%的其它共聚单体的末端环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段。

[0056] 一个或多个内部环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段占无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的41%到73%,优选地50%到73%并且更优选地50%到69%。

[0057] 一个或多个外部环氧丙烷-共-环氧乙烷嵌段占无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的25%到49%,优选地25%到40%并且更优选地30%到40%。

[0058] 内部和外部嵌段一起占无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的重量的至少90%,优选地91%到98%。由引发剂的残基构成重量的剩余部分。残基为在去除羟基氢原子之后引发剂化合物所剩余的。

[0059] 39%到60%,优选地40%到55%的聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的羟基为伯羟基。

[0060] 无规聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物含有10重量%到25重量%,优选地10重量%到22重量%并且更优选地13重量%到20重量%聚合环氧乙烷。环氧乙烷无规聚合,通过其仅意指环氧乙烷在聚合期间作为与环氧丙烷的混合物存在,因此环氧乙烷的聚合和环氧丙烷的聚合同时进行。将环氧乙烷和环氧丙烷并入到聚合物链中可不是统计上无规的。

[0061] 聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物的标称羟基官能度等于每个(一种或多种)起始物化合物的分子的羟基的平均数。众所周知,由于在聚合过程期间发生某些副反应,聚醚多元醇的实际官能度(即,每分子羟基的实际平均数)低于标称官能度。当环氧丙烷聚合时,影响官能度的主要副反应为环氧丙烷异构化成丙烯醇或烯丙醇。随后丙烯醇或烯丙醇充当

环氧丙烷和环氧乙烷可聚合到其上的单官能引发剂,以形成其存在降低产物的平均官能度的单官能物质。因为这些单官能物质具有不饱和的末端丙烯基或烯丙基,所以在产物中的不饱和物质的量可测量为单官能物质的量的指示。本发明的无规共聚物具有每克的共聚物不大于0.01毫当量的不饱和基团。末端不饱和基团的量可为最多0.007meq/g或最多0.005meq/g。

[0062] 在本发明中,聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物适用作在用于制备高回弹性聚氨酯甲酸酯泡沫方法中的起始物质。方法一般来说特征为在存在表面活性剂、发泡剂和催化剂的情况下使聚氨酯甲酸酯形成反应物反应。“聚氨酯甲酸酯形成反应物”为在固化步骤中所有异氰酸酯化合物和与异氰酸酯化合物反应的所有其它化合物。聚氨酯甲酸酯形成反应物包括羟基当量为至少1000g/mol的一种或多种多元醇、至少一种交联剂、至少一种多异氰酸酯和水。羟基当量为至少1000的(一种或多种)多元醇占聚氨酯甲酸酯形成反应物的至少55重量%,并且本发明的聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物占羟基当量为至少1000的所述(一种或多种)多元醇的20重量%。

[0063] 本发明的聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物,或两种或多种这类多元醇的混合物可占羟基当量为至少1000的(一种或多种)多元醇的至少30重量%、至少40重量%、至少50重量%或至少60重量%。聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物可占其最多100重量%、最多95重量%、最多90重量%、最多80重量%、最多75重量%、最多70重量%或最多65重量%。

[0064] 羟基当量为至少1000的一种或多种附加多元醇(即,羟基当量为至少1000但是不同于本发明的无规共聚物的一种或多种多元醇)可包括在聚氨酯甲酸酯形成反应物中。这类附加多元醇的羟基当量可为1000到5000,优选地1000到3000。这类附加多元醇可为(例如)一种或多种聚醚多元醇、聚酯多元醇、羟基封端的聚丁二烯聚合物、羟基封端的丙烯酸酯聚合物等。这类多元醇的具体实例包括,例如:

[0065] a) 环氧乙烷或至少50重量%环氧乙烷和最多50重量%1,2-环氧丙烷的混合物的均聚物。这类多元醇的数均分子量优选地为3000到12000,并且平均标称官能度为2到8,优选地2到4。如果存在,其优选地占羟基当量为至少1000的多元醇的总重量的0.5%到5%。这种类型的多元醇通常包括在柔性聚氨酯甲酸酯泡沫配制物中以帮助产生开孔泡沫;和

[0066] b) 至少70重量%1,2-环氧丙烷和最多30重量%环氧乙烷的一种或多种聚合物,其中至少50%,优选地至少70%的羟基为伯羟基。这种类型的多元醇的数均分子量可为3000到8000,优选地4500到6000,并且平均标称官能团可为2到8,优选地3到6。(一种或多种)这类多元醇可含有大于0.010毫当量的末端不饱和基团,并且可使用氢氧化钾聚合催化剂产生。如果存在,一种或多种这种类型的多元醇可占当量为至少1000的多元醇的总重量的最多80%、最多75%、最多60%或最多50%。在一些实施例中,这类多元醇占当量为至少1000的多元醇的总重量的至少10%、至少25%、或至少40%。

[0067] 当量为至少1000的任何多元醇可含有分散的聚合物颗粒。分散的聚合物颗粒可为(例如)聚氨酯甲酸酯、聚氨酯甲酸酯-脲、聚酰肼、聚脲、聚苯乙烯和/或苯乙烯-丙烯腈颗粒。出于计算这类聚合物分散体的当量的目的,忽略任何这类分散的聚合物颗粒的重量。

[0068] 聚氨酯甲酸酯形成反应物可包括至少一种交联剂,通过其意指具有至少三个羟基和/或胺氢原子,并且每个羟基和/或胺氢原子的当量为最多150,优选地最多100,并且更优选地最多75的一种或多种化合物。交联剂的当量为数均分子量除以羟基和胺氢原子的总

数。交联剂的实例包括三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、丙三醇、赤藻糖醇、季戊四醇、三乙醇胺、二乙醇胺、单乙醇胺、当量为最多150的其它氨基醇、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基五胺、异佛尔酮二胺、环己二胺、当量为最多150的其它脂肪族二胺、亚苯基二胺、二乙基甲苯二胺和当量为最多150的其它芳香族二胺。交联剂一般来说以少量使用，如每100重量份的当量为至少1000的(一种或多种)多元醇，0.1到2重量份，优选地0.2到0.5重量份。

[0069] 水优选地存在量为每100重量份的当量为至少1000的(一种或多种)多元醇，1到5，优选地1.1到4.5并且更优选地1.2到4份。

[0070] 多异氰酸酯每分子含有至少2个异氰酸酯基。(一种或多种)多异氰酸酯化合物每分子可具有例如平均2到4个或2.3到3.5个异氰酸酯基。多异氰酸酯的异氰酸酯当量优选地为80到250，更优选地80到200，并且再更优选地80到150。异氰酸酯基可为脂肪族、环脂族或芳香族，但是一般来说芳香族多异氰酸酯为优选的。

[0071] 在适用的芳香族多异氰酸酯化合物中，间亚苯基二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、亚萘基-1,5-二异氰酸酯、甲氧苯基-2,4-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-联二苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联二苯二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,4',4''-联三苯甲烷三异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基异氰酸酯(PMDI)、甲苯-2,4,6-三异氰酸酯和4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯。含有通过异氰酸酯基的反应形成的氨基甲酸酯、脲、缩二脲、碳化二亚胺、脲酮亚胺、脲基甲酸酯或其它基团的经改性的芳香族多异氰酸酯也适用。优选的芳香族多异氰酸酯是MDI或PMDI(或其混合物，通常称为“聚合MDI”，和所谓的“液体MDI”产物，所述产物为具有缩二脲键、碳化二亚胺键、脲酮亚胺键或脲基甲酸酯键的MDI和MDI衍生物的混合物。另一种优选的芳香族多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯(TDI)，具体地说60%到90%的2,4-异构体和10%到40%的2,6-异构体的混合物。

[0072] 脂肪族和环脂族多异氰酸酯的实例包括环己烷二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸酯基甲基)环己烷和/或1,4-双(异氰酸酯基甲基)环己烷、1-甲基-环己烷-2,4-二异氰酸酯、1-甲基-环己烷-2,6-二异氰酸酯、亚甲基二环己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和六亚甲基二异氰酸酯。

[0073] 在一些情况下，结合其它成分的量选择多异氰酸酯的量，使得泡沫具有2重量%到45%重量的硬链段含量。出于本发明的目的，泡沫的硬链段含量如下基于聚氨基甲酸酯形成反应物的重量计算：

$$[0074] \quad HS\% = \frac{wt_{iso} + wt_{lmw}}{wt_{tot}} \times 100\%$$

[0075] 其中HS%为硬链段的重量百分比， wt_{iso} 为(一种或多种)多异氰酸酯的重量， wt_{lmw} 为在当量为150或低于150的反应混合物中的所有异氰酸酯反应性组分(包括交联剂但不包括水)的总重量，并且 wt_{tot} 为除了水的所有聚氨基甲酸酯形成反应物的总重量。优选的硬链段含量为25重量%到45重量%，并且更优选的硬链段为30重量%到45重量%或30重量%到40重量%。

[0076] 此外，优选地选择多异氰酸酯的量以提供60到140，更优选地70到130，并且甚至更优选地80到120的异氰酸酯指数异氰酸酯指数为100乘以异氰酸酯基与通过聚氨基甲酸酯

形成反应物提供的异氰酸酯反应性基团的比率。水和伯胺基各自被视为具有两个异氰酸酯反应性基团。

[0077] 除了前述聚氨基甲酸酯形成反应物之外,可包括其它异氰酸酯反应性化合物,如扩链剂和当量大于150最多到1000的多元醇。如果存在,这些材料优选地仅以少量存在,如当量为至少1000的(一种或多种)多元醇的最多10重量%,更优选地最多5重量%。

[0078] 为了产生泡沫,在一个或多个步骤中,在存在用于羟基与异氰酸酯基反应的至少一种泡沫稳定表面活性剂和至少一种催化剂的情况下,聚氨基甲酸酯形成反应物反应。

[0079] 泡沫稳定表面活性剂帮助使在发泡过程期间产生的气泡稳定直到聚合物已固化。如在制备聚氨基甲酸酯泡沫中常用的多种多样的硅氧烷表面活性剂可用于用本发明的聚合物多元醇或分散体制备泡沫。这些硅氧烷表面活性剂的实例可以商品名称Tegostab™(赢创(Evonik))、Niax™(迈图(Momentive)) 和Dabco™(空气化工产品公司(Air Products and Chemicals)) 商购获得。

[0080] 合适的催化剂包括例如叔胺、环脘、叔膦、各种金属螯合物、酸式金属盐、强碱、各种金属醇化物和酚盐以及有机酸的金属盐。用于醇-异氰酸酯反应的大多数催化剂另外或多或少催化在水和异氰酸酯基之间的反应。优选的是使用有效地催化羟基-异氰酸酯和水-异氰酸酯反应两者一种或多种催化剂,或对于醇-异氰酸酯反应有效的至少一种催化剂和对于水-异氰酸酯反应有效的至少一种其它催化剂。

[0081] 催化剂可为或包括一种或多种锡催化剂,如氯化锡、氯化亚锡、辛酸亚锡、油酸亚锡、二月桂酸二甲基锡、二月桂酸二丁基锡、蓖麻油酸锡以及式 $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$ 的其它锡化合物,其中R为烷基或芳基并且n为0到18,等。其它适用的锡催化剂包括硫醇二烷基锡,如硫醇二辛基锡、硫醇二丁基锡以及硫醇二丁基锡。

[0082] 其它含金属的催化剂的实例为铋盐、钴盐和锌盐。

[0083] 叔胺催化剂的实例包括:三甲胺、三乙胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N,N-二甲基苯甲胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、N,N-二甲基哌嗪、1,4-二氮双环-2,2,2-辛烷、双(二甲基氨基乙基)醚(DMEE)、三亚乙基二胺和二甲基烷基胺,其中烷基含有4到18个碳原子。适用的脘催化剂包括1,8-二氮杂双环[5.4.0]-十一碳-7-烯。胺催化剂可为含有一个或多个异氰酸酯反应性氨基或羟基的非发光类型,如以商品名Dabco™ RP202、Dabco™ NE1070、Dabco™ NE1909等由空气产品公司(Air Products)出售的那些。

[0084] 在一些实施例中,泡沫配制物的多元醇组分可为胺引发的,在此情况下,在多元醇中的叔胺残基可充当催化剂。在这类情况下,多元醇充当在聚氨基甲酸酯形成反应中的催化剂以及反应物。

[0085] 除了前述成分之外,泡沫形成反应可在存在一种或多种任选的成分,如着色剂、杀生物剂、抗氧化剂、防腐剂、阻燃剂、填充剂颗粒、增强纤维、物理发泡剂、其它化学发泡剂等的情况下执行。这些中的任何或全部可不存在于反应混合物中。具体来说,优选的是使用水作为唯一发泡剂。

[0086] 聚氨基甲酸酯形成反应物的反应一般通过简单地混合起始材料并且使其反应进行。在大多数情况下,反应甚至在室温下自发地进行,并且在一些实施例中,异氰酸酯反应性成分与多异氰酸酯的混合在存在各种成分的情况下在大约室温如15°C到35°C下执行,并且随后允许所得反应混合物在无附加加热的情况下反应。替代地,各种成分中的一种或多

种可在与其它成分组合之前预加热到例如35℃到80℃的温度,以产生泡沫。在其它实施例中,反应混合物在其形成之后加热到例如35℃到80℃的温度,以帮助驱动固化。在再其它实施例中,反应混合物引入到预加热到35℃到80℃的温度的模具中,并且允许在无另外施用热量的情况下在模具中固化。

[0087] 泡沫可以自由发起(板状)方法或模制方法制备。在自由发起方法中,反应混合物引入到开放容器中并且在没有约束或仅最小约束下(如聚合膜的重量)允许在至少垂直方向上膨胀。在工业板状泡沫方法中,通过单独地或以各种子组合将各种成分引入到混合头连续形成反应混合物,其中其连续混合并且分配到其中反应混合物膨胀和固化的槽中。

[0088] 在模制方法中,各种成分或其各种子组合混合并且引入到模具中并且在闭合模具中固化。引入到模具中的反应混合物的量使得在膨胀和固化时,填充模具并且产生的泡沫的密度为20到80kg/m³。可预加热模具以避免散热影响。在所谓的“冷模制”方法中,模具任选地预加热到35℃到80℃,优选地40℃到60℃,并且在无模具的另外加热的情况下在模具中进行固化。在热模制方法中,模具可或可不预加热,并且在引入反应混合物之后,将模具外部加热(如在烘箱中)到35℃到80℃,优选地50℃到80℃,直到反应混合物固化至少足以形成在无永久损坏的情况下可脱模的稳定泡沫。

[0089] 所得泡沫的特征在于根据ASTM D3574钢球回跳测试的回弹性为至少50%并且泡沫密度为20到80kg/m³。回弹可为例如至少55%。本发明的板状泡沫的泡沫密度更通常为25到55kg/m³,而本发明的模制的泡沫的泡沫密度更通常为40到80kg/m³或40到60kg/m³。泡沫密度为根据ISO 845-88测量的芯泡沫密度。

[0090] 高回弹性泡沫适用于各种缓冲应用,如在床垫、座椅、枕头、包装应用中等。

[0091] 提供以下实例说明本发明,但不旨在限制其范围。除非另外指示,否则所有份数和百分比均按重量计。

[0092] 实例1-5和比较多元醇A-C

[0093] 聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物实例1和2以以下方式制备:

[0094] 将691g的450分子量(150当量)丙氧基化丙三醇和225mg的六氰钴酸锌催化剂络合物引入到10升反应器中。将反应器加热到160℃并且用氮气加压。将77g的98%1,2-环氧丙烷(P0)和2%环氧乙烷(E0)的共混物进料到反应器。监测反应器压力,并且当压力下降时,指示催化剂已变得活化,在185分钟的时间段内将4316g的98%P0和2%E0的混合物进料到反应器。随后,进料再继续105分钟,同时在进料中的E0浓度线性提高到100%,直到添加附加1232g的E0和1184g的P0。当环氧乙烷浓度达到100%时停止进料,并且反应器内容物消化20-30分钟以消耗残余单体。

[0095] 所得聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物各自含有17.6%聚合环氧乙烷。每种聚合物含有由通过引发剂贡献的短聚(环氧丙烷)链段、具有2%聚合环氧乙烷和98%聚合环氧丙烷的内部嵌段和含有平均51重量%聚合环氧乙烷的外部嵌段组成的聚醚链。内部嵌段占聚合物的重量的约58.6%。外部嵌段占聚合物的重量的约32.2%。引发剂的残基占聚醚的重量的约9.2%。

[0096] 实例1的羟基数为34.5,其对应于羟基当量为1626。其含有50.4%伯羟基。在25℃下其布氏粘度为1000cps。在60℃下其在外观上略微混浊。

[0097] 实例2的羟基数为34.9,其对应于羟基当量为1607。其含有42.3%伯羟基。在25℃

下其粘度为1010cps。在60℃下其在外观上略微混浊。

[0098] 比较多元醇A以与实例1和2相同的方式制备,不同之处在于在消化步骤之后,将占环氧烷的总重量的1.7%的纯环氧乙烷进料到反应器,随后第二消化步骤。这产生羟基数为35.9的多元醇,其对应于羟基当量为1563。比较多元醇A含有48.4%伯羟基。在25℃下其粘度为1190cps,这比实例1和2中的任一个大几乎20%。比较多元醇A在60℃下具有高度浑浊外观。

[0099] 实例3-6以与实例1和2相同的一般方式制备,不同之处在于在98%PO和2%E0的初始进料完成之后,在190分钟的时间段内更缓慢添加环氧烷的剩余部分,在所述时间期间环氧乙烷浓度同样线性提高。

[0100] 实例3-6的羟基数为34.1到35.6,其对应于羟基当量为1573到1635。其含有40.3%到42.8%伯羟基。在25℃下粘度仅为942-967cps。相较于实例1和2,在60℃下其在外观上甚至更不混浊。

[0101] 比较多元醇B以与实例3-6相同的方式制备,不同之处在于在消化步骤之后,将占环氧烷的总重量的3%的纯环氧乙烷进料到反应器,随后第二消化步骤。这产生羟基数为35.1的多元醇,其对应于羟基当量为1598。比较多元醇B含有51%伯羟基。在25℃下其粘度为1210cps,比实例3-6大约25%。比较多元醇B在60℃下在外观上非常浑浊。

[0102] 比较多元醇C以与比较多元醇B相同的方式制备,除了占环氧烷的总重量的1.7%的纯环氧乙烷进料到反应器。这产生羟基数为35的多元醇,其对应于羟基当量为1603。比较多元醇C含有50%伯羟基。在25℃下其粘度为1210cps,比实例3-6大约25%,并且在60℃下在外观上非常浑浊。

[0103] 高回弹性聚氨基甲酸酯泡沫使用聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物实例1、2和5制备。比较泡沫F-A不含有本发明的聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物,相反排他性地用为阴离子聚合的产物的环氧乙烷封端的多元醇制备。通过在室温下通过低压发泡设备混合在表1中列出的成分并且将所得反应混合物分配到开放容器中制备泡沫,其中其克服其自身重量发起以形成高回弹性板状聚氨基甲酸酯泡沫。固化泡沫的芯密度根据ISO 845-88测量,并且泡沫回弹性根据ASTM D3574测量。

[0104] 多元醇A为在阴离子聚合方法中用氢氧化钾催化剂制备的羟基当量为2000g/mol标称三官能环氧乙烷封端的聚(环氧丙烷)。

[0105] 开孔剂为大量的环氧乙烷和少量的环氧丙烷的标称三官能共聚物。其羟基当量为1680g/mol,并且在阴离子聚合中用氢氧化钾催化剂制备。

[0106] 催化剂混合物为三亚乙基二胺、(2-二甲氨基乙基)醚和辛酸亚锡的市售溶液的混合物。

[0107] 交联剂为二乙醇胺和由赢创以Ortego1™ 204出售的市售产品的混合物。

[0108] 表1

[0109]

	F-A*	泡沫 1	泡沫 2	泡沫 3	泡沫 4
成分	重量份				
多元醇 A	95	75	75	45	75
开孔剂	5	5	5	5	5
多元醇实例 1	0	20	0	0	0
多元醇实例 2	0	0	20	50	0
多元醇实例 5	0	0	0	0	20
交联剂	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
催化剂混合物	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
硅氧烷表面活性剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
甲苯二胺 (80% 2,4-异构体) (到 100 指数)	41.17	41.34	41.34	41.60	41.36
泡沫密度, kg/m ³	31.2	32.7	32.3	31.9	33.8
回弹性, %	51	53	50	51	55

[0110] *不是本发明的实例。

[0111] 当在此配制物中用本发明的聚(环氧丙烷-共-环氧乙烷)聚合物代替高达50%的多元醇时,获得具有与对照基本上不变的特性的良好质量的泡沫。