



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104245683 B

(45)授权公告日 2017.06.30

(21)申请号 201280065536.0

(22)申请日 2012.12.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104245683 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(30)优先权数据
61/581,323 2011.12.29 US
61/717,913 2012.10.24 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.06.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/072095 2012.12.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/102097 EN 2013.07.04

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州

(72)发明人 D.D.拉萨姆 P.S.阿西 S.W.金

(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事
务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(51)Int.Cl.

C07D 295/13(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

(56)对比文件

CN 101048366 A,2007.10.03,

CN 101048366 A,2007.10.03,

CN 1898289 A,2007.01.17,

Bazzicalupi et al..Reinforced
piperazine rings containing polyamines:
metal complex equilibria and structural
studies.《Inorganica Chimica acta》.1998,第
268卷(第1期),

Bazzicalupi et al..Reinforced
piperazine rings containing polyamines:
metal complex equilibria and structural
studies.《Inorganica Chimica acta》.1998,第
268卷(第1期),

审查员 王楠

权利要求书3页 说明书14页

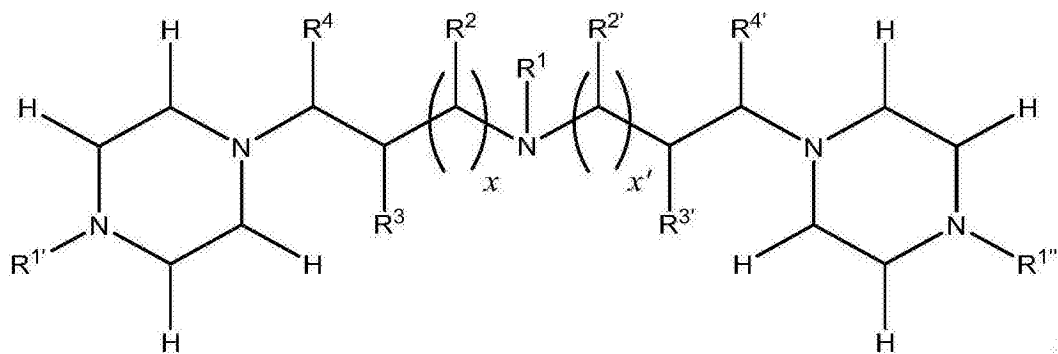
(54)发明名称

环胺化合物、组合物及由其制备的聚氨酯泡
沫体

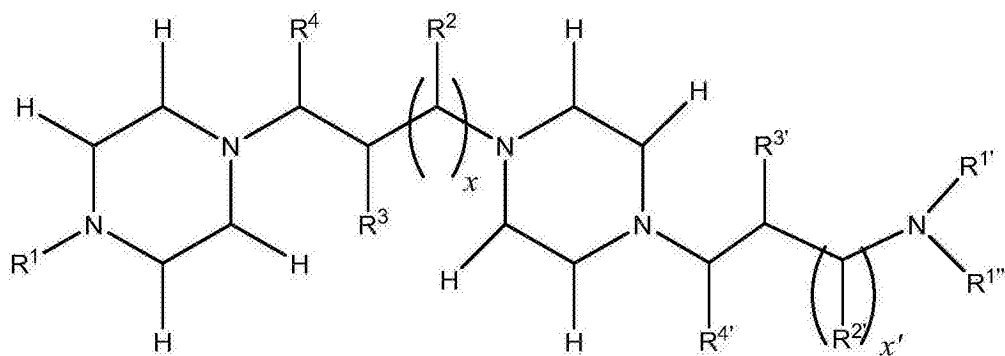
(57)摘要

本发明涉及环胺化合物,该化合物可用于形
成聚氨酯泡沫体组合物的催化剂。本发明的环胺
化合物基于其合乎需要的物理和催化性能,为反
应组合物、方法、和聚氨酯泡沫体提供了显著的
优点。

1. 一种组合物, 包含: (a) 式I或式II的环胺、或酸封闭的式I或式II的环胺:



式 I



式 II

其中, 式I和式II中:

(i) R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 独立选自氢和C1-C3烷基, 其中至少一个 R^1 、 $R^{1'}$ 或 $R^{1''}$ 是C1-C3烷基;

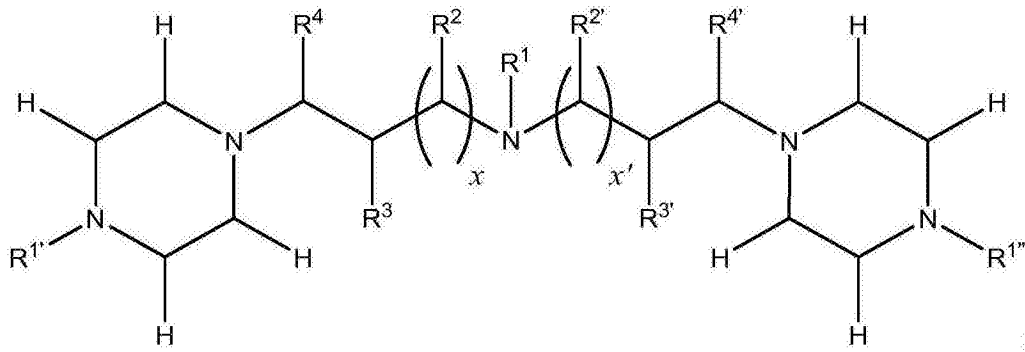
或 (ii) R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 独立选自 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$ 和 $-CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$;

其中 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 独立选自氢、 $-CH_3$ 和 $-CH_2CH_3$; x 和 x' 独立为0或1; 以及其中在该酸封闭的式I或式II的环胺中, 在式I或式II中的任意一个或多个氮带有正电荷, 并且通过酸阴离子静电封闭;

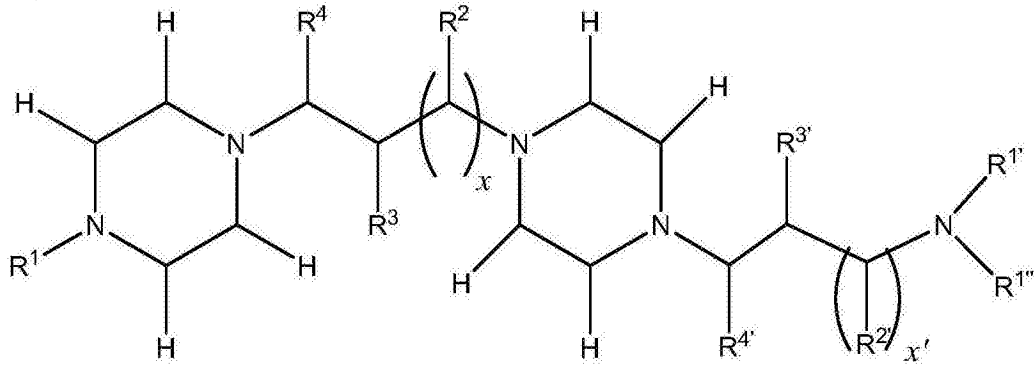
(b) 多元醇; 和 (c) 多异氰酸酯。

2. 权利要求1的组合物, 其进一步包含氢氟氯烷或氢氟烷。

3. 一种组合物, 包含: (a) 式I、或式II的环胺、或酸封闭的式I或式II的环胺:



式 I



式 II

其中,式I和式II中:

- (i) R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 独立选自氢和C1-C3烷基,其中至少一个 R^1 、 $R^{1'}$ 或 $R^{1''}$ 是C1-C3烷基;
 或 (ii) R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 独立选自 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$ 和 $-CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$;

其中 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 独立选自氢、 $-CH_3$ 和 $-CH_2CH_3$; x 和 x' 独立为0或1; 以及其中在该酸封闭的式I或式II的环胺中,式I或式II中的任意一个或多个氮带有正电荷,并且通过酸阴离子静电封闭; 以及

(b) 氢氟氯烷或氢氟烷。

4. 权利要求3的组合物,进一步包含 (c) 多元醇; 和 (d) 多异氰酸酯。

5. 前述权利要求1-4任意一项的组合物,其中在式I或式II中,至少一个 R^1 、 $R^{1'}$ 或 $R^{1''}$ 是C1烷基。

6. 权利要求2-4任意一项的组合物,其中在式I或式II中, R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 独立选自 $-CH_3$ 、 $-CH_2CH_3$ 、 $-CH_2CH_2CH_3$ 、 $-CH(CH_3)_2$ 、 $-CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)_2$ 和 $-CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3$ 。

7. 权利要求6的组合物,其中在式I或式II中, R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 为 $-CH_3$ 。

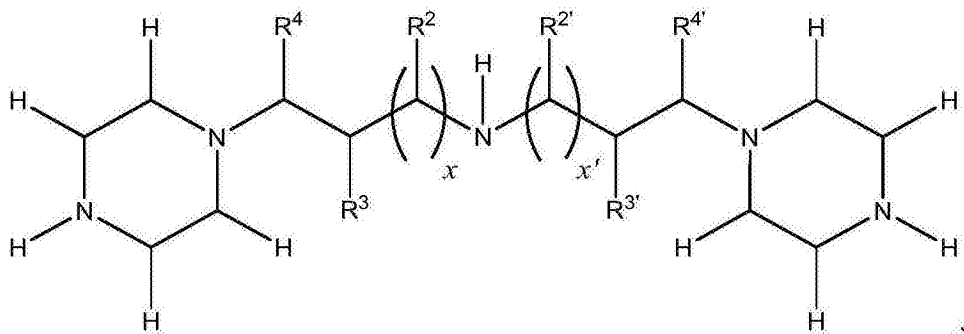
8. 权利要求2-4和7任意一项的组合物,其中氢氟氯烷或氢氟烷选自一氯二氟甲烷; 1-氯-1,1-二氟乙烷; 1,1-二氟乙烷; 1,2-二氟乙烷; 1,1,1,2-四氟乙烷; 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷; 1,2,2-三氟乙烷; 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷; 1,1,1,3,3-五氟丙烷; 1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烷; 1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷; 1-氯-3,3,3-三氟丙烷; 顺式-1,3,3,3-四氟丙烷; 1,2,2,3,3-五氟丙烷; 1,1,1,3,3-五氟丁烷; 和1,1,2,2-四氟乙基甲醚。

9. 权利要求8的组合物,其中该氢氟氯烷是1-氯-3,3,3-三氟丙烷。

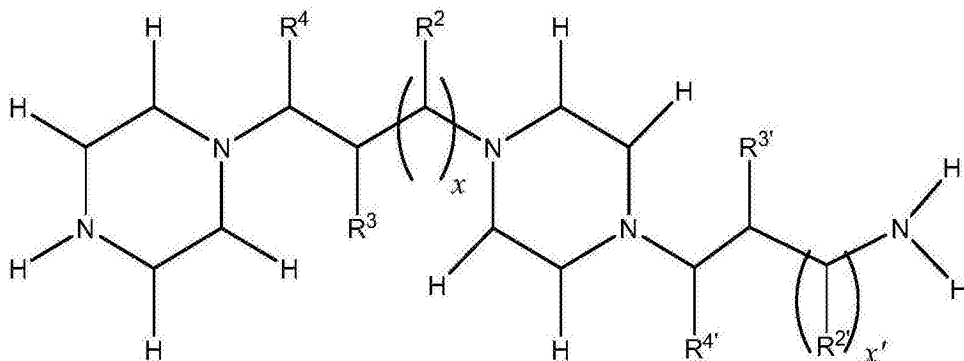
10. 一种聚氨酯泡沫体,其得自前述权利要求任意一项的组合物。

11. 一种制备聚氨酯泡沫体的方法,其包含以下步骤:在权利要求1的式I或式II的环胺或酸封闭的式I或式II的环胺存在下,使多元醇和多异氰酸酯反应。

12. 一种制备权利要求1的式I或式II化合物的方法,其包含以下步骤:在包含氢和加氢催化剂的还原剂存在下,使式III的化合物或IV的化合物与C1-8醛或C3-8酮反应:



式III的化合物



式IV的化合物

其中,式III或IV中, R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 独立选自氢、 $-CH_3$ 和 $-CH_2CH_3$; x 和 x' 独立为0或1。

13. 权利要求12的方法,其中该醛选自甲醛、乙醛、丙醛、2-乙基己醛;或该酮选自丙酮和甲基异丁基酮。

14. 权利要求1-4任意一项的组合物,其中式I的环胺为甲基-二-[2-(4-甲基-哌嗪-1-基)-乙基]-胺(meBPEA),或式II的环胺为二甲基-(2-[4-[2-(4-甲基-哌嗪-1-基)-乙基]-哌嗪-1-基]-乙基)-胺。

15. 权利要求12的方法,其中所述加氢催化剂包含镍。

16. 权利要求12的方法,其中在包含甲醇的溶剂的存在下进行所述反应。

17. 权利要求10的泡沫体,其中式I的环胺为甲基-二-[2-(4-甲基-哌嗪-1-基)-乙基]-胺(meBPEA),或式II的环胺为二甲基-(2-[4-[2-(4-甲基-哌嗪-1-基)-乙基]-哌嗪-1-基]-乙基)-胺。

18. 权利要求11-13、15或16的方法,其中式I的环胺为甲基-二-[2-(4-甲基-哌嗪-1-基)-乙基]-胺(meBPEA),或式II的环胺为二甲基-(2-[4-[2-(4-甲基-哌嗪-1-基)-乙基]-哌嗪-1-基]-乙基)-胺。

环胺化合物、组合物及其制备的聚氨酯泡沫体

[0001] 优先权声明

[0002] 本申请要求2011年12月29日提交的、标题为“由环状多胺化合物形成高分子量环状多胺化合物”的美国临时申请61/581,323以及2012年10月24日提交的、标题为“环胺化合物、组合物以及由其制备的聚氨酯泡沫体”的美国临时申请61/717,913的权益,这些申请在此全部引入作为参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及环胺和包含环胺的组合物,以及由环胺制备的聚氨酯泡沫体。

背景技术

[0004] 在发泡剂存在下,通常使用水作为发泡剂,通过多元醇和异氰酸酯反应制备聚氨酯泡沫体。导致聚氨酯泡沫体形成的反应通常由氨基甲酸乙酯反应(凝胶)和脲反应(发泡)组成,其与二氧化碳的产生相关。催化剂以及其它助剂,例如交联剂、发泡剂、扩链剂、表面活性剂、稳定剂和抗氧化剂通常与多元醇和异氰酸酯组分一起包含在组合物中。在泡沫体生产期间,催化剂可以通过控制和平衡凝胶和发泡反应确保所需泡沫体的性能而起着重要的作用。催化剂还对泡沫体的模塑性能和固化速度具有影响。

[0005] 叔胺和有机金属盐已经用于聚氨酯泡沫体的催化剂领域。然而,通常使用叔胺催化剂产生一些问题,特别是在柔性、半硬性以及硬质泡沫体应用中。使用这些催化剂制备的泡沫体通常具有胺的气味,并且由于挥发性产物的散发导致雾化增加。

[0006] 在聚氨酯产品中存在或形成的叔胺催化剂蒸汽对暴露在其上的乙烯基薄膜或聚碳酸酯片材有害。特别是,存在于聚氨酯泡沫体中的叔胺催化剂与乙烯基薄膜的污染和聚碳酸酯片材的分解有关。这些PVC的污染和聚碳酸酯的分解问题尤其普遍存在长时间的高温环境中,例如汽车内部。

[0007] 本申请的发明人已经认识到,在生产所需消费和工业应用的聚氨酯泡沫体产品中存在许多困难,并且制备和确定聚氨酯泡沫体所需的胺催化剂仍然是具有挑战的领域。例如,虽然声称一些催化剂(例如参见4,517,313)相对于使用标准的三亚乙基二胺催化剂可以降低气味和乙烯基污染,但是令人遗憾的是它们提供较弱的催化活性,并且没有达到常规催化剂的标准。改变胺催化剂的化学结构而不对其催化活性产生不利影响具有挑战性。有些情况下在聚氨酯配制物中需要以高含量使用催化剂以补偿其在反应期间缺少的催化活性或流动性。

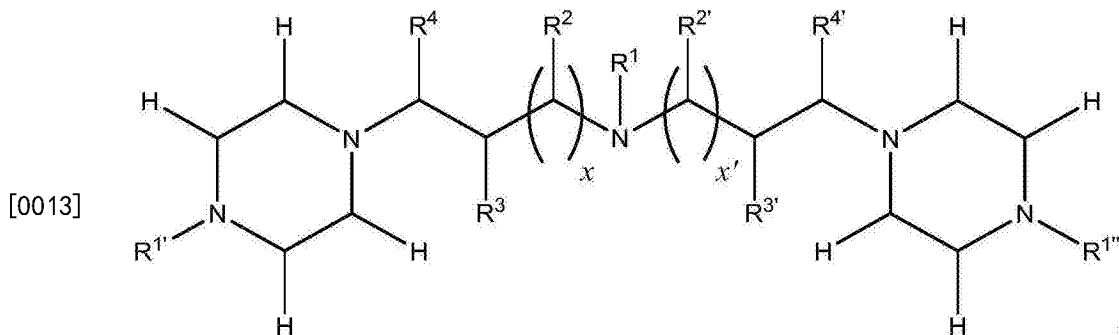
[0008] 另一个问题涉及包括泡沫体形成组分的组合物的稳定性。组合物中的预反应组分可以显示出预凝胶倾向或具有较差的储存稳定性。另一个问题是一些促进快速凝胶的催化剂产生泡沫体加工和泡沫体性能的问题。例如,由于较高含量的交联,将对撕裂强度和断裂伸长率产生不利影响。此外,当一些催化剂经受高温(如通常会在汽车内部遇到的)时,它们将在泡沫体内部迁移。

[0009] 本申请提供了化合物、组合物和基于使用环胺化合物形成聚氨酯泡沫体的方法。

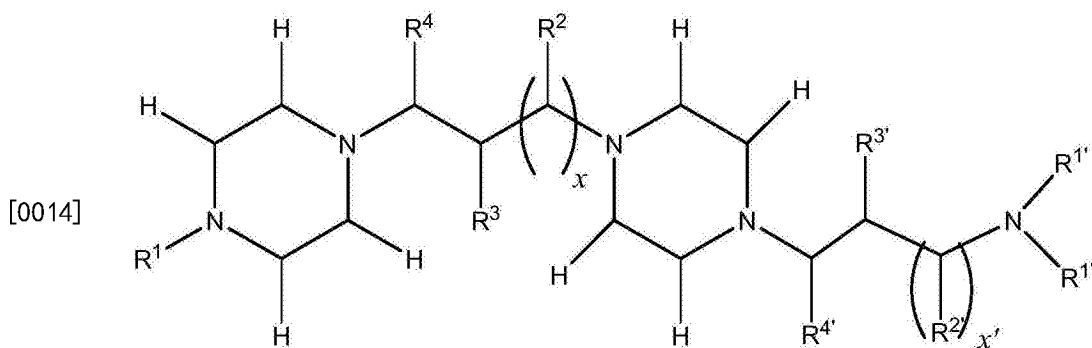
[0010] 发明概述

[0011] 本发明提供了包括环胺化合物的组合物以及包括使用环胺化合物制备聚氨酯泡沫体的组合物。本发明还提供了制备本发明环胺化合物的方法。

[0012] 使用式I或式II的环胺制备该组合物和聚氨酯泡沫体：



式 I



式 II

[0015] 式I或式II中, R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 独立选自氢和C1-C8烷基, 其中至少一种 R^1 、 $R^{1'}$ 或 $R^{1''}$ 是C1-C8烷基。 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 独立选自氢、-CH₃和-CH₂CH₃。同样, 在式I或式II中, x 和 x' 独立为0 (共价键) 或1。本发明的环胺还包括酸封闭的衍生物, 其中在式I或式II中任意一个或多个氮原子带有正电荷, 并且是通过酸阴离子静电封闭 (electrostatically block)。

[0016] 式I或式II的示范性化合物的 x 和 x' 为0 (共价键); R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 独立选自-CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂、-CH₂CH₂CH₂CH₃、-CH₂CH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃、和-CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)₂; 和 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 为氢。式I和式II化合物的化学种类包括: N-甲基-2-(4-甲基哌嗪-1-基)-N-(2-(4-甲基哌嗪-1-基)乙基)乙胺 (甲基-BPEA; meBPEA)、N-乙基-2-(4-乙基哌嗪-1-基)-N-(2-(4-乙基哌嗪-1-基)乙基)乙胺 (乙基BPEA; eBPEA)、N,N-二(2-(4-异丙基哌嗪-1-基)乙基)丙-2-胺 (异丙基-BPEA; iBPEA)、2-乙基-N,N-二(2-(4-(2-乙基己基)哌嗪-1-基)乙基)己-1-胺 (2-乙基己基-BPEA; 2-ehBPEA)、N,N-二甲基-2-(4-(2-(4-甲基哌嗪-1-基)乙基)哌嗪-1-基)乙胺、N,N-二乙基-2-(4-(2-(4-乙基哌嗪-1-基)乙基)哌嗪-1-基)乙胺、N-异丙基-N-(2-(4-(2-(4-异丙基哌嗪-1-基)乙基)哌嗪-1-基)乙基)丙-2-胺和2-乙基-N-(2-乙基己基)-N-(2-(4-(2-(4-(2-乙基己基)哌嗪-1-基)乙基)哌嗪-1-基)乙基)己-1-胺。

[0017] 酸封闭的式I和式II环胺可以通过以下方式形成, 通过质子化式I或式II化合物的任意一个或多个氮原子, 从而产生季铵阳离子, 其通过酸的阴离子基团进行静电封闭。在示

范性的实施方式中,氮的位置: R^1-N 、 $R^{1'}$ -N或 $R^{1''}$ -N带有正电荷,并且通过酸阴离子进行静电封闭。

[0018] 包括酸封闭种类的式I和式II的化合物在环胺领域提供了明显的优势,包括用于含有泡沫体形成试剂的组合物,例如聚氨酯泡沫体形成试剂。由meBPEA、eBPEA、iBPEA和2-ehBPEA代表的化合物具有用于生产聚氨酯泡沫体所需的物理和催化性能。

[0019] 例如,这些化合物具有一项或多项下列性能:(a) 在室温下为液态;(b) 高沸点(环境压力下 $>250^{\circ}\text{C}$),从而提供了低挥发分的有机化合物(VOC)分布;(c) 合乎需要的粘度;(d) 良好的颜色;(e) 没有不合乎需要的气味;(f) 合乎需要的催化活性;和(g) 在其他泡沫体形成试剂存在下稳定性增强的性能。使用这些化合物可以给反应组合物、方法和聚氨酯泡沫体提供显著的利益。

[0020] 在催化活性方面,式I和式II的化合物具有对水的螯合有利的结构,进而促进更高的催化(例如发泡)活性。式I和式II的化合物(例如:meBPEA)具有的结构有利于在多个构象体中通过氢键螯合水。随后,该改善的催化活性可以产生更具有所需最终性能的聚氨酯泡沫体。

[0021] 式I和式II环胺化合物的液态和粘度性能可以确保其在泡沫体形成组合物中更好地混合。与更具挥发性的胺或固态胺,或可为粘性的胺加合物环氧化物(胺和环氧基的反应)相比,式I和式II的环胺化合物还更易于运输。由于泡沫体形成反应的放热性质和高温反应,许多具有挥发性的已知胺催化剂引起了不合乎需要的气味的释放。此外,本发明环胺化合物合乎需要的粘度使得分子流动性更好,其中使用增强的泡沫体形成反应可以导致该化合物更加充分完全地分布,并最终可以提供具有改善性能的泡沫体。

[0022] 还发现式I或式II的化合物可用于增强包括发泡剂例如氢氟氯烷或氢氟烷的组合物的稳定性。发泡剂在通过发泡法产生多孔结构中起着重要的作用,并且当泡沫体形成材料是液态时通常使用发泡剂。陷入泡沫体泡孔中的氢氟氯烷或氢氟烷发泡剂可以降低泡沫体密度,并且提供改善的热和隔音性能。已经发现与一些传统的胺发泡催化剂相比较,式I或式II的环胺化合物可以增强组合物的稳定性(例如通过防止由于组合物的不相容引起的浑浊),组合物包括氢氟氯烷或氢氟烷发泡剂,例如1-氯-3,3,3三氟丙烯。

[0023] 作为另一个优点,式I或式II的环胺具有优良的色泽,并且没有不合乎需要的气味。这些合乎需要的性能可以继续带入由环胺制成的产品例如聚氨酯泡沫体中。例如,具有优良色泽的聚氨酯泡沫体可以是无色或基本上无色的,并且可以用于制备防污制品等,其进而具有更高的消费价值。没有任何不良气味的聚氨酯泡沫体产品同样具有较高的消费价值。

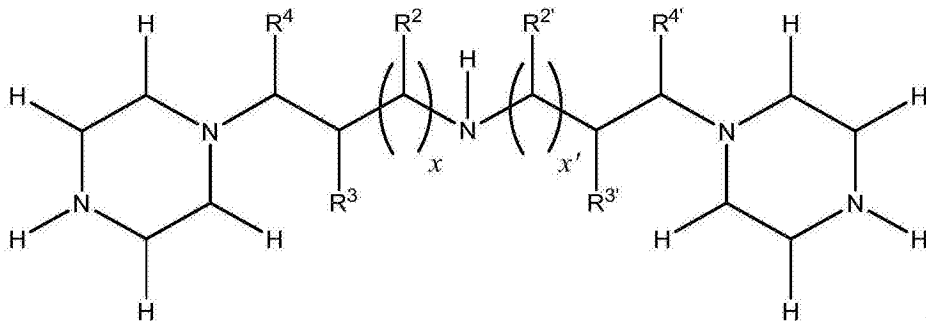
[0024] 一方面,本发明提供了一种组合物,其包含:(a) 式I或式II的环胺或其酸封闭衍生物,(b) 多元醇,和(c) 多异氰酸酯。

[0025] 另一方面,本发明提供了一种组合物,其包含:(a) 式I或式II的环胺或其酸封闭衍生物,(b) 氢氟氯烷或氢氟烷。该组合物可以进一步包括聚氨酯泡沫体形成组分例如多元醇和多异氰酸酯。

[0026] 本发明还提供了使用式I或式II的环胺或其酸封闭衍生物制得的聚氨酯泡沫体。使用式I或式II的环胺或其酸封闭衍生物制得的泡沫体可以包括发泡剂例如氢氟氯烷或氢氟烷,其可以提供具有一种或更多种所需性能例如绝缘性能的泡沫体。

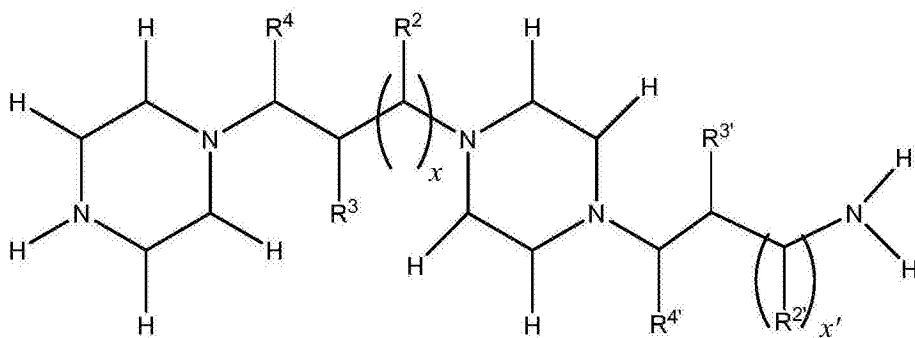
[0027] 使用式I或式II环胺化合物或其酸封闭衍生物形成的包括柔性或刚性泡沫体在内的聚氨酯泡沫体可以用于多种应用。这些应用包括用于商业和家用的家具和床垫 (bedding); 商务和个人用车, 例如座位和内部面板; 冰箱和冷冻柜; 建筑材料、服装、衣服和鞋类; 包装材料; 以及电子设备和工业设备等。

[0028] 本发明还提供了一种制备式I或式II化合物的方法。该方法包括在还原剂存在下使式III或式IV的化合物与C1-C8醛或C3-C8酮反应的步骤, 其中式III为



式IV为:

[0029]



[0030] 在式III或IV中, R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 独立选自氢、 $-CH_3$ -和 $-CH_2CH_3$; 以及 x 和 x' 独立为0 (共价键) 或1。

[0031] 详细说明

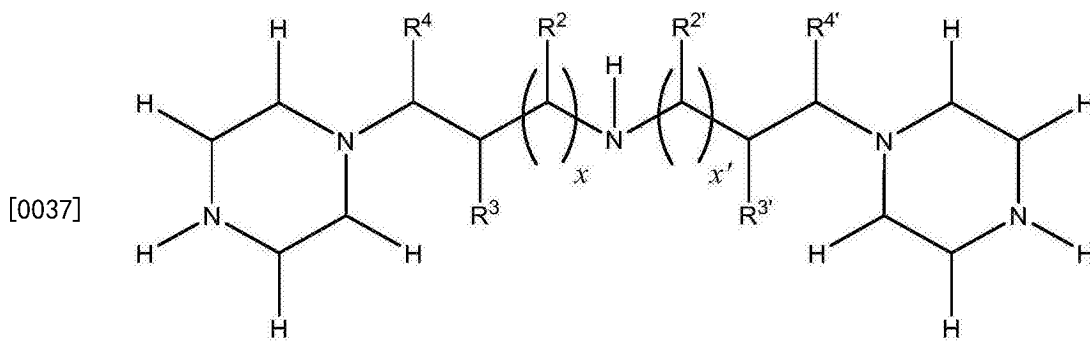
[0032] 详细说明本发明的代表性实施方式。虽然将通过结合列举的实施方式描述本发明, 但是应当清楚其并不意图将本发明限定到那些实施方式中。相反, 本发明意图是涵盖可以包括在权利要求所定义的本发明范围之内内的所有选择、改进和等价物。

[0033] 本领域技术人员将认识到, 本文描述的内容相似或等同的方法和材料, 其可以用于本发明的实践并且在本发明的实践范围内。本发明并不局限于本文描述的方法、材料和组合物。

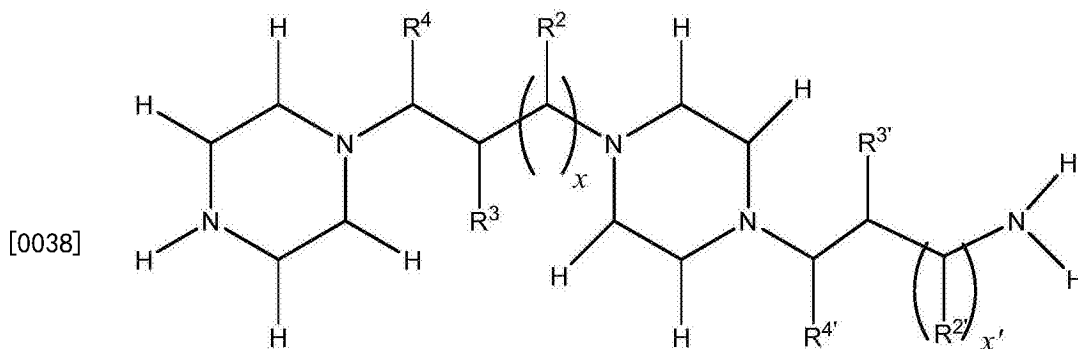
[0034] 除非另有定义, 本文描述的技术和科学术语与本领域技术人员通常理解的具有相同的意思。尽管与本文描述的相似或等价物的任意方法、设备和材料都可以用于实践或测试本发明, 但是现在只描述优选的方法、设备和材料。

[0035] 式I和式II的化合物可以通过化合物例如二(2-(哌嗪-1-基)乙基)胺 (BPEA) 的还原性烷基化作用形成。在普通转让的2011年12月29日 (King) 提交的、名称为“由环状多胺化合物形成的较高分子量的环状多胺化合物”的系列号为61/581, 323的美国临时专利申请中, 公开了制备BPEA和其它具有二哌嗪基胺结构的环胺。

[0036] 通过如下所示的式III或IV化合物的还原性烷基化作用,可以制备式I或式II的化合物。在式III或式IV中:



(式 III)



(式 IV)

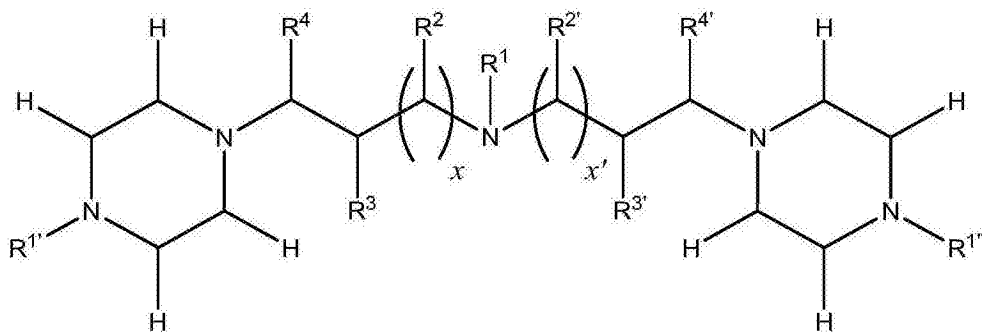
[0039] R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 独立选自氢、 $-CH_3$ -和 $-CH_2CH_3$;以及 x 和 x' 独立为0(共价键)或1。

[0040] 可以还原烷基化的式III环胺的实例包括二(2-(哌嗪-1-基)乙基)胺(BPEA)、二(3-(哌嗪-1-基)丙基)胺、二(1-(哌嗪-1-基)丙-2-基)胺和二(2-(哌嗪-1-基)丙基)胺。

[0041] 可以还原烷基化的式IV环胺的实例包括2-(4-(2-(哌嗪-1-基)乙基)哌嗪-1-基)乙胺、3-(4-(3-(哌嗪-1-基)丙基)哌嗪-1-基)丙基-1-胺、1-(4-(1-(哌嗪-1-基)丙-2-基)哌嗪-1-基)丙-2-胺和2-(4-(2-(哌嗪-1-基)丙基)哌嗪-1-基)丙-1-胺。

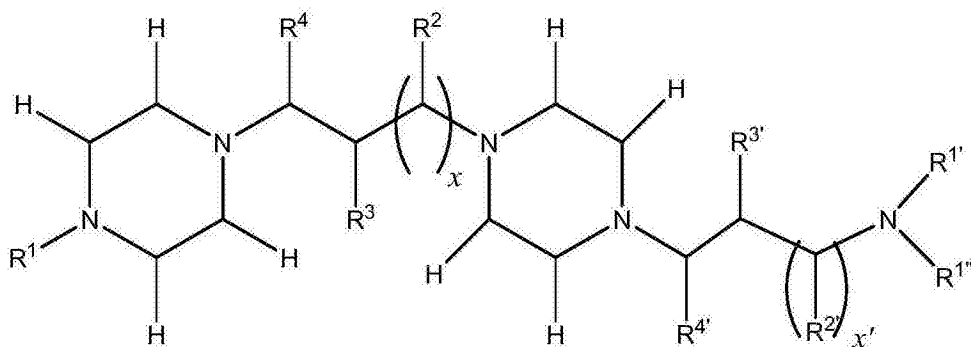
[0042] 还原性烷基化作用是使用醛和酮由伯胺和仲胺合成仲胺和叔胺的有效方法。在还原剂存在下,通过式III或IV的化合物与C1-C8醛或C3-C8酮反应进行还原性烷基化作用。示范性的醛包括甲醛、乙醛、丙醛、丁醛和2-乙基己醛。示范性的酮包括丙酮、2-丁酮、3-戊酮和甲基异丁酮。使用所需量的式III或IV的化合物与醛或酮可以进行反应,从而提供部分或完全烷基化的产品(式I或式II)。使用相对于式III或IV化合物上的氮的摩尔当量较小的酮或醛的摩尔当量(例如对于3个NH官能团,2摩尔当量或1摩尔当量)可以进行部分烷基化作用。使用相对于NH官能团当量等摩尔当量或更大摩尔当量的酮或醛进行全烷基化作用。在高温下,在氢和加氢催化剂例如镍基催化剂存在下,并且在合适的溶剂例如甲醇中,可以进行还原性烷基化作用。

[0043] 部分或完全还原性烷基化作用可以提供式I或式II的环胺化合物:



(式 I)

[0044]



(式 II)

[0045] 式I或式II中, R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 独立选自氢和C1-C8烷基, 其中至少一种 R^1 、 $R^{1'}$ 或 $R^{1''}$ 是C1-C8烷基。 R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 独立选自氢、-CH₃和-CH₂CH₃。同样, 在式I或式II中, x 和 x' 独立为0 (共价键) 或1。

[0046] 本文提到的烃基是取代或未取代的、线性、支化或环状的烃基, 例如烷基、芳基、芳烷基等。

[0047] 更具体地, 有时式I或式II中, 至少一种 R^1 、 $R^{1'}$ 、或 $R^{1''}$ 是C1-C3烷基。例如, 如果 R^1 、 $R^{1'}$ 和/或 $R^{1''}$ 中的一个或两个是C1-C3烷基, 则 R^1 、 $R^{1'}$ 和/或 $R^{1''}$ 中的非C1-C3烷基可以是氢。在这种情况下, 式I或式II的化合物可以是部分烷基化的。在其它情况下, 在式I或式II中, 所有 R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 独立选自C1-C3烷基, 其可以相同或不同。在这种情况下, 式I或式II的化合物可以是完全烷基化的。

[0048] 在完全烷基化的情况下, 所有 R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 独立选自 -CH₃、-CH₂CH₃、-CH₂CH₂CH₃、-CH(CH₃)₂、-CH₂CH₂CH₂CH₃、-CH₂CH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃、和 -CH(CH₃)CH₂CH(CH₃)₂。在更具体的完全烷基化的情况下, 所有 R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 是 -CH₃。

[0049] 式I和式II化合物的化学种类包括: N-甲基-2-(4-甲基哌嗪-1-基)-N-(2-(4-甲基哌嗪-1-基)乙基)乙胺 (甲基-BPEA; meBPEA)、N-乙基-2-(4-乙基哌嗪-1-基)-N-(2-(4-乙基哌嗪-1-基)乙基)乙胺 (乙基BPEA; eBPEA)、N,N-二(2-(4-异丙基哌嗪-1-基)乙基)丙-2-胺 (异丙基-BPEA; iBPEA)、2-乙基-N,N-二(2-(4-(2-乙基己基)哌嗪-1-基)乙基)己-1-胺 (2-乙基己基-BPEA; 2-ehBPEA)、N,N-二甲基-2-(4-(2-(4-甲基哌嗪-1-基)乙基)哌嗪-1-基)乙胺、N,N-二乙基-2-(4-(2-(4-乙基哌嗪-1-基)乙基)哌嗪-1-基)乙胺、N-异丙基-N-(2-(4-(2-(4-异丙基哌嗪-1-基)乙基)哌嗪-1-基)乙基)丙-2-胺和2-乙基-N-(2-乙基己基)-N-

(2-(4-(2-(4-(2-乙基己基)哌嗪-1-基)乙基)哌嗪-1-基)乙基)己-1-胺。

[0050] 在一些实施方式中,本发明提供了式I或式II的环胺衍生物,其中环胺衍生物中任意一个或多个氮带有正电荷,并且通过酸阴离子静电封闭。该酸封闭环胺衍生物可以通过以下方式形成,通过质子化式I或式II化合物的任意一个或多个氮原子,从而产生季铵阳离子,其通过酸的阴离子基团进行静电封闭。如本文使用的“衍生物”是指酸封闭的式I和式II物质。

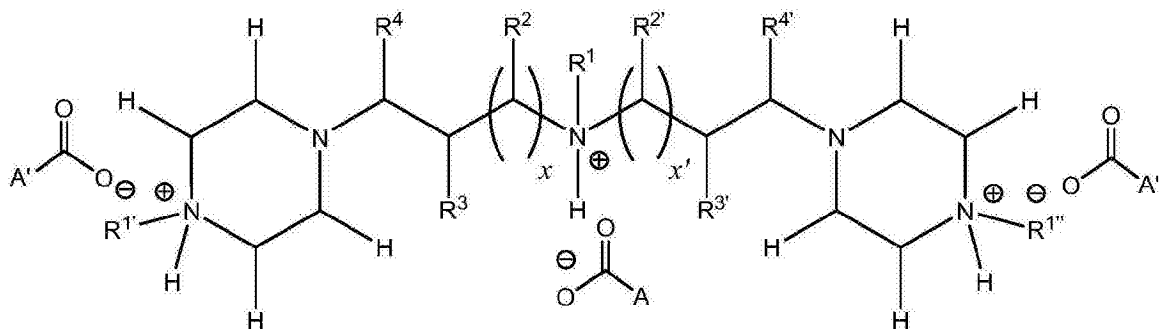
[0051] 酸封闭的示范性方法包括将非酸封闭的式I或式II化合物与所需酸或酸的组合在溶液中混合。可以使用的溶剂包括水、乙二醇、二甘醇、一缩二丙二醇、或丁二醇,或其混合物。示范性催化剂的量在溶剂中的重量比范围为10-80%。将非酸封闭的式I或式II化合物与酸混合,从而在水溶液中提供7.0或更大的pH值。EP0989146 (Kometani 等人) 公开了使用二羧酸进行酸封闭的技术。

[0052] 示范性的酸封闭化合物包括饱和二羧酸的阴离子,该酸为例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、癸烷-二羧酸、1,11-十一烷-二羧酸、1,12-十二烷-二羧酸和十六烷二酸。

[0053] 示范性的酸封闭化合物还包括饱和一元羧酸的阴离子,该酸为例如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、辛酸、己酸、2-乙基己酸和2-氰基乙酸。示范性的酸封闭化合物也可以由脂肪酸酸酐的开环获得。

[0054] 酸封闭的程度可以由例如式I或式II化合物的化学结构和用于封闭的酸试剂的量和类型来确定。酸封闭的环胺衍生物可以包括部分封闭的环胺衍生物和完全封闭的环胺衍生物。具有一个阴离子基团的一元酸能够封闭质子化胺的一个阳离子基团,而具有两个阴离子基团的二酸能够在例如相同或不同的环胺化合物上封闭两个阳离子基团。在质子化胺 R^1-N 、 $R^{1'}$ -N或 $R^{1''}$ -N上显示酸封闭的示范性酸封闭的环胺衍生物包括式V的物质:

[0055]



[0056] 在式V中, R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 独立选自氢和C2-C8烷基。任选地, R^1 、 $R^{1'}$ 和 $R^{1''}$ 中的至少一个或多个是C1-C8烷基。在式V中, R^2 、 $R^{2'}$ 、 R^3 、 $R^{3'}$ 、 R^4 和 $R^{4'}$ 独立选自氢、-CH₃和-CH₂CH₃。同样,式V中, x 和 x' 独立为0(共价键)或1。 A 、 A' 和 A'' 独立选自- R^5R^6 ,其中 R^5 是线性、支化或环状的C2-C14烷基, R^6 是-H或-C(=O)O-。对于本文说明的质子化胺的完全封闭,当酸封闭化合物是一元羧酸时,式V显示环胺对酸的摩尔比为1:3。然而,如果酸封闭化合物是二羧酸,对于完全封闭,环胺对酸的摩尔比为2:3(没有显示其它环胺)。

[0057] 在加入组合物例如聚氨酯泡沫体形成组合物之前,式I或式II的化合物可以通过本领域任意已知的方法分离(提纯)。纯化或分离的方法包括使用隔离壁柱的常规蒸馏技术、薄膜分离、熔体结晶和反应性蒸馏。

[0058] 式I或式II的化合物可以“纯净”的形式使用,例如作为液体而没有溶剂存在。例如N-甲基-2-(4-甲基哌嗪-1-基)-N-(2-(4-甲基哌嗪-1-基)乙基)乙胺(甲基-BPEA;meBPEA)在室温下(~25℃)为液体,并且沸点(760托)为338℃。或者,式I或式II的化合物可以与溶剂或混合溶剂一起使用。合乎需要地,该溶剂不能与式I或式II的环胺产品过度反应。一些可以与环胺混合的溶剂的实例包括饱和烃例如戊烷、己烷、辛烷、壬烷、癸烷等;芳香烃例如甲苯、苯、二甲苯、醚,及其组合等。

[0059] 根据分子量也可以描述式I或式II的环胺化合物。式I或式II示范性环胺化合物的分子量为约255Da至约690Da,约269Da至约600Da,或约283Da至约578Da。

[0060] 式I或式II的化合物、其酸封闭的环胺衍生物或式I或式II的化合物或其酸封闭衍生物的混合物可以与用于制备泡沫体的组分存在于组合物中。例如,本发明的其他方面涉及用于制备聚氨酯泡沫体的组合物、制备聚氨酯泡沫体的方法、以及使用式I或式II的环胺或其酸封闭衍生物的聚氨酯泡沫体。在一些实践模式中,式I或式II的环胺化合物或其酸封闭衍生物可以用于组合物中,从而在泡沫体形成反应期间提供催化活性。与(a)环胺或酸封闭衍生物一起包括在组合物中的是(b)多元醇化合物和(c)多异氰酸酯。

[0061] 式I或式II的环胺化合物或其酸封闭衍生物可以所需浓度用于组合物中,从而在泡沫体形成反应期间提供催化活性。式I或式II的环胺化合物或其酸封闭衍生物的示范性浓度可以不同量用于柔性或硬质泡沫体中。对于柔性泡沫体,环胺或其衍生物示范性浓度的范围为多元醇的约0.02wt.%至约1.5wt.%,0.05wt.%至约1wt.%,或0.1wt.%至约0.8wt.%。对于硬质泡沫体,环胺或其衍生物示范性浓度的范围为多元醇的约0.1wt.%至约3wt.%,0.2wt.%至约2wt.%,或0.5wt.%至约1.5wt.%。

[0062] 一种或多种不同于式I或式II的环胺或其酸封闭衍生物的催化剂可以与环胺或衍生物用于组合物中。任选可以与环胺或其衍生物结合使用的示范性凝胶催化剂包括但是不局限于N,N-二(3-二甲基氨基-丙基)-N-异丙醇-胺;N,N-二甲基氨基乙基-N'-甲基乙醇胺;N,N,N'-三甲基氨基丙基乙醇胺;N,N-二甲基乙醇胺;N,N-二甲基-N',N'-2-羟基(丙基)-1,3-丙二胺;二甲基氨基丙基胺;(N,N-二甲基氨基乙氧基)乙醇;甲基羟乙基哌嗪,二(N,N-二甲基-3-氨基丙基)胺;N,N-二甲基-氨基丙基脒;N,N'-二(3-二甲基氨基丙基);二(二甲基氨基)-2-丙醇;N-(3-氨基丙基)咪唑;N-(2-羟丙基)咪唑;以及N-(2-羟乙基)咪唑。基于以下因素例如泡沫体形成组合物的组分和形成的泡沫体的所需性能可以选择任选的凝胶催化剂的类型和含量。

[0063] 任选可以与环胺或其衍生物结合使用的示范性发泡剂包括非挥发性(non-fugitive)发泡剂,其包括但是不局限于2-[N-(二甲基氨基丙氧基-乙基)-N-甲基氨基]乙醇;二甲基氨基乙氧基-乙醇;N,N,N'-三甲基-N'-3-氨基-丙基-二(氨乙基)醚;以及N,N,N'-三甲基-N'-氨基丙基-二(氨乙基)醚。基于以下因素例如泡沫体形成组合物的组分和形成的泡沫体的所需性能可以选择任选的发泡催化剂的类型和含量。

[0064] 可用于生产聚氨酯材料的示范性多元醇和式I或式II的环胺催化剂包括本领域已知的那些物质。该物质包括本文描述的多元醇,可商购的多元醇以及文献中描述的多元醇。可以用于聚氨酯泡沫体形成组合物中的通用类型的多元醇包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、多羟基封端的缩醛树脂、羟基封端的胺以及多胺(参见例如美国专利4,394,491)。其它多元醇的种类包括基于聚亚烷基碳酸酯的多元醇和基于聚磷酸酯的多元醇。通过接枝方法学制备

的一些共聚物多元醇包括苯乙烯/丙烯腈 (SAN) 共聚物多元醇、多异氰酸酯多加成的 (PIPA) 多元醇和polyharnstoff分散体 (PHD) 共聚物多元醇。共聚物多元醇可以包括除去多元醇部分之外的聚合物链段,从而将所需性能引入共聚物多元醇中,例如硬度。示范性的多元醇也公开于聚氨酯手册 (Polyurethane Handbook) (G.Oertel, Hanser publishers)。聚氨酯泡沫体形成组合物任选包括一种或多种不同多元醇,例如两种不同的选自多元醇均聚物和多元醇共聚物的多元醇混合物。

[0065] 可以用于泡沫体形成组合物的示范性多元醇包括由产生多元醇单体例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其组合制成的基于氧化烯的多元醇。基于氧化烯的多元醇可以由单体引发剂和活性氢原子例如具有两个或更多个羟基或胺基的物质制成。在一些多元醇的制备中,单体引发剂具有2至8个,更具体地为2至6个活性氢原子。示范性单体引发剂包括有机二羧酸例如琥珀酸、己二酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸,多元醇尤其是二元至八元醇或二亚烷烷二醇,例如乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、二甘醇、一缩二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇,或其混合物。其它引发剂包括线性和环状化合物,其包含胺例如N-甲基二乙醇胺、三乙醇胺,以及甲苯二胺的多种异构体。

[0066] 基于以下因素例如所需聚氨酯泡沫体性能和/或泡沫体产品具体的最终用途,可以选择特定多元醇或多元醇混合物以及用于聚氨酯泡沫体形成组合物中的多元醇的用量。可以选择多元醇的性能例如分子量或羟值,以提供选自如下的泡沫体性能:低密度、高密度、常规、高弹性的、热模制、冷压模制、柔性、和刚性及其所需组合,。对于一些应用或泡沫体性质,多元醇羟值的范围为约15至约800,对于柔性泡沫体的优选羟值范围为约20至约60,对于柔性泡沫体的优选羟值为约200至约800。

[0067] 用于生产柔性聚氨酯泡沫体的组合物通常包括聚醚多醇和/或聚酯多元醇。该多元醇通常具有的平均官能度范围为2至5,优选为2至4,羟值范围为20至100mg KOH/g,优选为20至70mg KOH/g (参见例如美国专利7,361,695)。

[0068] 对于柔性泡沫体,基础多元醇的羟值范围为约20至约60,具有环氧乙烷 (EO) 封端,而对于块状泡沫体,其羟值范围为约25至约75 (参见例如美国专利7,361,695)。

[0069] 聚氨酯泡沫体形成组合物还包括多异氰酸酯,例如选自脂肪族、环脂族、芳脂族和芳族多异氰酸酯的多异氰酸酯。优选芳族多异氰酸酯用于生产柔性泡沫体。

[0070] 示范性的多异氰酸酯包括二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的4,4'-、2,4' 和2,2'-异构体,及其共混物;聚合MDI和单体MDI的共混物;甲苯-2,4-和2,6-二异氰酸酯 (TDI),及其共混物;缩二脲改性的TDI、TDI/MDI共混物;聚合的异氰酸酯、间-和对-亚苯基二异氰酸酯、氯代亚苯基-2,4-二异氰酸酯、二亚苯基-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯-3,3'-二甲基二苯基、3-甲基二苯基-甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基醚二异氰酸酯、2,4,6-三异氰酸基甲苯和2,4,4'-三异氰酸基二苯基醚 (参见例如美国专利7,361,695)。

[0071] 脂肪族多异氰酸酯的实例包括亚乙基二异氰酸酯、1,6-亚己基二异氰酸酯、异氰尔酮二异氰酸酯、环己烷1,4-二异氰酸酯、4,4'-二环己甲烷二异氰酸酯、上述芳族异氰酸酯的饱和和类似物,及其组合物。

[0072] 通过过量的多异氰酸酯和多元醇反应制备异氰酸酯封端的预聚物,该多元醇包括胺基化的多元醇或其亚胺/烯胺,或多胺 (参见例如US7361695)。

[0073] 对于一些泡沫体产品例如柔性聚氨酯泡沫体,水可以任选作为发泡剂。水的示范

性含量范围为约0.5至约10重量份,更具体地为约1至约6重量份,其基于100重量份的多元醇。羧酸或盐也可以任选用作发泡剂。

[0074] 除了任选可以使用水之外,还任选可以使用气体或液体二氧化碳作为助发泡剂。在泡沫体形成期间,如美国专利5,194,453中所述,可以调整气压,可以采用起泡或其组合,从而改变泡沫体密度。

[0075] 对于一些热绝缘聚合物泡沫体的制备而言,可以使用低传导性气体例如氢氯氟碳(HCFC)或氢氟烷(HFC)作为发泡剂。使用HCFC或HFC可以制备聚氨酯绝缘泡沫体,从而提供聚氨酯闭孔发泡绝缘材料。高耐热性的HCFC或HFC可以提供具有R-值的聚氨酯绝缘材料,通常该值的范围为约R-6/英寸至约R-8/英寸。R-值是耐热性的量度,其是跨过绝缘物的温差和通过其的热通量(每单位面积的传热)的比值。

[0076] “氢氯氟碳”(HCFC)是指具有碳、氢、氯和氟原子的化合物;“氢氟烷”(HFC)是指具有碳、氢和氟基团的化合物。典型的HCFC和HFC衍生自甲烷、乙烷、丙烷和丁烷。示范性的氢氟氯烷和氢氟烷选自一氯二氟甲烷;1-氯-1,1-二氟乙烷;1,1-二氟乙烷;1,2-二氟乙烷;1,1,1,2-四氟乙烷;2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷;1,2,2-三氟乙烷;1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷;1,1,1,3,3-五氟丙烷;1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烷;1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷;1-氯-3,3,3-三氟丙烷;顺式-1,3,3,3-四氟丙烯;1,2,2,3,3-五氟丙烷;1,1,1,3,3-五氟丁烷;和1,1,2,2-四氟乙基甲醚。

[0077] 在一些制备中,HCFC和HFC发泡剂的量的范围为约1至约40重量份,约4至约35重量份,更具体地为约6至约30重量份,其基于100重量份的多元醇。也可以使用发泡剂的混合物。例如,发泡剂可以包含两种或更多种HCFC和/或HFC发泡剂的混合物,该混合物可以包含一种或多种HCFC或HFC发泡剂和非卤代烃发泡剂例如丁烷、戊烷或环戊烷的混合物。

[0078] 除了式I或式II的环胺或其酸封闭衍生物以及泡沫体形成试剂(多元醇和多异氰酸酯组分)之外,可以使用其他组分。这些其它组分包括但是不局限于表面活性剂、防腐剂、阻燃剂、着色剂、抗氧化剂、补强剂、稳定剂和填料。

[0079] 在制备聚氨酯泡沫体中,通常优选使用一定量的表面活性剂以稳定发泡的反应混合物直到其固化。在一些配方中,组合物包括液体或固体的有机硅表面活性剂。其它表面活性剂包括长链醇的聚乙二醇醚、长链烷基酸式硫酸酯的叔胺或链烷醇胺盐、烷基磺酸酯和烷基芳基磺酸。表面活性剂可以足够量使用,从而稳定发泡的反应混合物防止其坍塌,并形成所需泡孔结构。表面活性剂的示范性量的范围为约0.2至约3份表面活性剂/100重量份的全部多元醇。可以使用表面活性剂的混合物。

[0080] 在一些配方中,该组合物可以包括有机金属催化剂以促进多元醇和多异氰酸酯的反应。示范性的有机金属催化剂包括有机汞、有机铅、有机铁和有机锡催化剂。示范性的锡催化剂包括氯化亚锡、羧酸的锡盐例如二月桂酸二丁基锡,以及例如公开于美国专利2,846,408中公开的其它有机金属化合物。用于多异氰酸酯三聚作用而形成聚异氰脲酸酯的催化剂例如碱金属醇盐也可以任选用于泡沫体形成组合物。任选的有机金属催化剂的示范性量的范围为组合物的约0.001至约1%。

[0081] 任选可以加至泡沫体形成组合物中的其他组分包括交联剂和增链剂。示范性的交联剂和增链剂包括低分子量的多元醇例如乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇和丙三醇;低分子量的胺多元醇例如二乙醇胺和三乙醇胺;二胺例如乙二胺、二甲苯二胺;和亚甲基-二(邻氯苯

胺)。这种交联剂或增链剂的使用是现有技术中已知的,例如公开于美国专利4,863,979和4,963,399以及EP549,120中。

[0082] 在一些实践模式中,聚氨酯泡沫体形成组合物包括(a)式I或式II的化合物或其酸封闭衍生物;(b) HCFC或HFC;(c)多元醇;和(d)多异氰酸酯,该组合物用于喷涂或现场发泡应用。可以将使用包括这些组分的组合物形成的低密度泡沫体喷涂到所需区域,并迅速扩大以密封和填充空腔。喷涂或现场发泡组合物的示范性用途包括居住和商业建筑的绝缘材料。

[0083] 使用式I或式II的化合物或其酸封闭衍生物生产的泡沫体可以用于工业中已知的应用。例如,发现柔性泡沫体用于如下应用中:例如车辆部件,例如座位、扶手、仪表盘或仪表盘板、遮光板、车门衬里、在地毯下的隔音部件或汽车内部或者发动机机舱的其它部件,以及许多家庭应用例如鞋底、布中间衬片、用具、家具和床。

[0084] 用于生产聚氨酯产品的方法为本领域已知的方法。通常聚氨酯形成反应混合物的组分可以任意常规方法混合在一起,例如使用现有技术中公开的针对此目的的任意混合设备,如Polyurethane Handbook(聚氨酯手册)(G.Oertel,Hanser publisher)中公开的内容。

[0085] 通过注射、倾注、喷涂、浇铸、压延等可以连续或不连续地生产聚氨酯产品。泡沫体可以在自由起发或模制条件下,在大气压力下,在减少或增加的气压下,在有或没有脱模剂存在下,在模制涂布内,或任意插入或装入模具的表面内制备。柔性模制的泡沫体可以是单面硬质或双面硬质。

[0086] 聚氨酯泡沫体可以任选通过一种或多种泡沫体性能进行描述,该性能包括但不限于气流、密度、呈锯齿状应力偏转(IFD)、陷下因素(sag factor)、回收率、导向因素、压缩载荷偏转(CLD)、压缩变定百分比(%)、拉伸强度、伸长率、撕裂性、渗透性、冲击回弹性和厚度。

[0087] 密度是每单位体积的重量(重量/体积),通常表示为 lbs/ft^3 (pcf,磅/立方英尺)或 g/L 。示范性的泡沫体密度的范围为约 $0.4\text{lbs}/\text{ft}^3$ 至约 $50\text{lbs}/\text{ft}^3$,约 $0.5\text{lbs}/\text{ft}^3$ 至约 $30\text{lbs}/\text{ft}^3$,约 $1\text{lbs}/\text{ft}^3$ 至约 $10\text{lbs}/\text{ft}^3$,约 $1.5\text{lbs}/\text{ft}^3$ 至约 $5\text{lbs}/\text{ft}^3$,更具体为约 $1.75\text{lbs}/\text{ft}^3$ 至约 $3\text{lbs}/\text{ft}^3$ 。

[0088] 压缩力偏转(CFD),例如通过ISO3386/1标准测量,是设计成测量泡沫体压缩应力/应变(在一定压缩百分数下,载荷除以样品的表面积)性质的测试标准。在给定的百分数偏转下,CFD也是硬性(firmness)的量度,表示为千帕斯卡(kPa)或磅/平方英寸(psi)。可以制备泡沫体组合物从而提供具有所需CFD或所需范围内CFD的泡沫体。

[0089] 压缩变定百分数(CS),例如通过ISO1856标准测定,其是泡沫体永久变形的量度,在控制的时间周期和温度条件下,将该泡沫体压缩在两块金属板之间压制之后测量。标准条件是 70°C (158°F)22个小时。示范性的压缩变定值小于20%,小于10%,更具体地小于5%。

[0090] 拉伸强度是将泡沫体撕开时破坏一个区域所需的力的量度,并且其通常表示为磅/平方英寸(psi)。示范性的拉伸强度值为大于约10psi,更具体地为大于约14psi。

[0091] 冲击回弹性(落球回弹性),例如通过ASTM D-3574-H标准测量,其是泡沫体的弹性、回弹性或弹力(springness)的量度,并且表示为返回百分数和回弹性百分数。可以制备

泡沫体组合物从而提供具有所需回弹性或所需范围内回弹性的泡沫体。

[0092] 实施例1

[0093] meBPEA的制备

[0094] 将溶解于80mL甲醇的27.3g (0.11mol) 二(2-(哌嗪-1-基)乙基)胺(BPEA)装入300mL的3颈烧瓶中。在氮气下搅拌,在冷却状态下,将23.7g (0.43mol) 甲基甲缩醛(55%甲缩醛)缓慢加至烧瓶中,同时将温度保持在<40°C下,从而获得浅黄色的着色溶液。使用另外100mL甲醇稀释该物质,并加至加压反应器中,该反应器中含有10.1g **Raney®** Ni等级R³111 (Grace Davison) 催化剂,其已使用甲醇冲洗3次。使用氮气将反应器冲洗和排空3次,接着使用氢气进行3次。在室温下,将氢气加至反应器中使得初压为约500psig。加入另外的氢气使得反应器的压力保持在360-580psig一小时。然后,将反应器的温度加热至70°C,并在此温度下保持约2.5小时。冷却该反应器,将内容物经真空过滤,并将滤液收集到旋转蒸发器(rotovap)上,从而得到31g (100%)的N-甲基-2-(4-甲基哌嗪-1-基)-N-(2-(4-甲基哌嗪-1-基)乙基)乙胺(甲基化BPEA)的黄色油。

[0095] 实施例2-4

[0096] 聚氨酯泡沫体的制备

[0097] 在实验室的试验台上,通过预共混表1所示类型和含量的多元醇、表面活性剂、催化剂和水来制备实施例2-4的泡沫体。将该预共混物保持在25°C。将也调适至25°C的异氰酸酯加至预共混物中,并在2800RPM下搅拌5秒钟。在混合结束后,将反应物倒入到30x30x10cm的加热到50°C的铝模具上,接着将其封闭。在使用之前,使用脱模剂喷涂模具。6分钟之后,将固化的泡沫体部分手工脱模,并且允许在23°C、在50%的相对湿度下放置7天。然后,测试该泡沫体的性能。测试该泡沫体的多种性能,并在表2中显示。

[0098] 表1

[0099]

	实施例 2	实施例 3	实施例 4
多元醇 A	100	100	100
多元醇 B	3	3	3
H2O	3.8	3.8	3.8
表面活性剂	1.35	1.35	1.35
催化剂 A	0.196	—	0.196
催化剂 B	0.075	0.075	—
催化剂 C	—	0.165	0.109
指数	100	100	100
多异氰酸酯	62.2	62.2	62.2

[0100]

组分	商品名	说明
多元醇 A	VORANOL™ CP 6001	环氧乙烷封端的多元醇, 其官能度为 3, OH 值为 27.5。
多元醇 B	VORANOL™ CP 1421	聚醚多醇, 其官能度为 3, OH 值为 33.5, HEW 为 1675 gm / mol(Dow)。
表面活性剂	Tegostab B4113	用于 HR MDI 泡沫体的表面活性剂(Evonik)。
催化剂 A	Dabco 33LV	发泡剂, 包含 33%三亚乙基二胺和 67%一缩二丙二醇(Air Products)。
催化剂 B	Niax A1	发泡催化剂, 包含 70%二(2-二甲基氨基乙基)醚, 其使用 30 wt%的一缩二丙二醇稀释 (Momentive)。
催化剂 C		mBPEA
多异氰酸酯	PAPI™ 94	聚合物 MDI, NCO 含量为 31.9%, 官能度为 2.3(Dow)。

[0101] 表2

[0102]

LIMS Ref		实施例 2	实施例 3	实施例 4	
气流-dm ³ /s	平均标准偏差 % COV	3.03 0.04 1.20%	3.348 0.02 0.63%	3.383 0.12 3.45%	cu_ft/min % %
CFD ISO-3386	25% CFD 1 40% CFD 1 65% CFD 1 滞后 % 1	7.35 9.68 25.55 41.46%	7.22 9.59 26.56 44.72%	6.62 9.31 25.1 41.83%	kPa kPa kPa %
CS 75% ISO, 初始, 平行	CT CT 的标准偏差 CT 的% COV	9.17% 0.2752 3.00%	9.57% 0.1954 2.04%	8.19% 0.2152 2.63%	% % %
密度: ASTM	密度平均值 密度的标准偏差 密度的% COV	2.614 0.02 0.83%	2.685 0 0.04%	2.607 0.01 0.28%	lbm/cu_ft % %
回弹性测试: ASTM D-3574-H 落球回弹	平均回弹性 标准偏差 % COV	46.40% 1.34 2.89%	45.40% 0.89 1.96%	43.40% 0.55 1.27%	% % %
拉伸: (D3574)	拉伸强度平均值 拉伸强度(标准偏差) 拉伸强度 COV, % 断裂伸长率(平均值), % 断裂伸长率(标准偏差) %断裂伸长率(%COV)	15.255 2.32 15.21% 52.72% 9.702 18.40%	17.077 0.401 2.35% 61.44% 5.547 9.03%	16.96 0.86 5.07% 55.12% 4.348 7.89%	psi % % % %

[0103] 实施例5

[0104] 1-氯-3,3,3-三氟丙烯的meBPEA稳定作用

[0105] 使用38.4g 1-氯-3,3,3-三氟-1-丙烯和3g Polycat™5 (五甲基化的二亚乙基三胺; Air Products) 或meBPEA分别填充2个100mL的广口瓶中。将两个广口瓶密封,并用手晃动30秒。Polycat™5溶液几乎立刻产生了云状的白色沉淀物,这反映出Polycat™5胺催化剂和混合物中的氢氯氟碳不相容。meBPEA在最初的2.5h保持清澈。在室温静置过夜后,Polycat™5溶液实际上变得颜色更深了,在广口瓶/溶液界面的表面周围形成黑色的环,而meBPEA仅在外观上有白色云状物,反映出混合物中meBPEA催化剂和氢氯氟碳的相容性。