



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113265035 A

(43) 申请公布日 2021.08.17

(21) 申请号 202110180314.4 *C08G 18/48* (2006.01)
(22) 申请日 2021.02.09 *C08J 9/04* (2006.01)
(30) 优先权数据 *C08G 101/00* (2006.01)
20157313.6 2020.02.14 EP

(71) 申请人 赢创运营有限公司
地址 德国埃森

(72) 发明人 I·D·韦塞利 A·特海登
R·兰德斯 R·胡贝尔
W·克诺特 D·温德拜尔
H·杜齐克

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002
代理人 柴丽敏

(51) Int. Cl.
C08G 18/61 (2006.01)

权利要求书3页 说明书26页

(54) 发明名称
PU泡沫的制备

(57) 摘要

本发明公开了一种制备PU泡沫的方法,其通过在一种或多种催化异氰酸酯-多元醇和/或异氰酸酯-水和/或异氰酸酯三聚反应的催化剂存在下,以及任选的一种或多种化学或物理发泡剂存在下,使用具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物,使至少一种多元醇组分与至少一种异氰酸酯组分反应,所述共聚物可通过聚醚二醇与平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷反应获得,其中加入足够量的具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物,以使所述组分基于成品PU泡沫的质量比例为0.0001重量%至10重量%,优选0.01重量%至6重量%,特别是0.05重量%至5重量%。

1. 制备PU泡沫的方法,其通过在(c)和(d)存在下,使用(e),使(a)与(b)反应:

(a) 至少一种多元醇组分,

(b) 至少一种异氰酸酯组分,

(c) 一种或多种催化剂,其催化异氰酸酯-多元醇和/或异氰酸酯-水和/或异氰酸酯三聚反应,

(d) 任选存在的一种或多种化学或物理发泡剂,

(e) 具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物,其可通过聚醚二醇与平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷反应获得,

其中加入足够量的具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物,以使得所述组分(e)基于成品PU泡沫的质量比例为0.0001重量%至10重量%,优选0.01重量%至6重量%,特别是0.05重量%至5重量%。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述PU泡沫是硬质PU泡沫、软质PU泡沫、粘弹性PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫、半硬质PU泡沫、可热成型的PU泡沫或整体PU泡沫,优选软质PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫或粘弹性PU泡沫,尤其是粘弹性PU泡沫。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述反应通过使用以下物质进行:

f) 水,和/或

g) 一种或多种有机溶剂,和/或

h) 一种或多种抗氧化降解的稳定剂,尤其是抗氧化剂,和/或

i) 一种或多种阻燃剂,和/或

j) 除组分(e)以外的泡沫稳定剂,其优选地基于硅氧烷和/或聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯共聚物,

和/或

k) 一种或多种其他添加剂,优选地选自表面活性剂、杀生物剂、染料、颜料、填料、抗静电添加剂、交联剂、扩链剂、开孔剂和/或香料。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,所述具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物的每个硅氧烷嵌段(A) $(-R)_2SiO-$ 的重均分子量为600g/mol至6100g/mol,其中R=各自相同或不同的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基,优选甲基、乙基、苯基、辛基、十二烷基或H,尤其是甲基。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其特征在于,所述SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物的聚氧化烯嵌段(B) $(C_nH_{(2n-m)}R_m^1O-)_x$ 包含混合的氧乙烯和氧丙烯单元,其中基于所述嵌段中氧化烯单元的总含量,氧乙烯的比例为30重量%至70重量%,氧丙烯的比例为70重量%至30重量%,其中 R^1 =相同或不同的具有1至18个碳原子的烷基,其任选地具有醚官能团,或具有6至18个碳原子的芳基,其任选地具有醚官能团,优选为甲基、乙基和苄基,尤其是甲基。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于,所述SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物的每个聚氧化烯嵌段(B) $(C_nH_{(2n-m)}R_m^1O-)_x$ 的重均分子量在600g/mol至10,000g/mol之间,其中 R^1 =相同或不同的具有1至18个碳原子的烷基,其任选地具有醚官能团,或具有6至18个碳原子的芳基,其任选地具有醚官能团,优选为甲基、乙基和苄基,尤其是甲基。

7. 根据权利要求1至6所述的方法,其特征在在于,在所述整个SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物中,所述硅氧烷嵌段A的比例在15重量%至50重量%之间,优选在20重量%至40重量%之间。

8. 根据权利要求1至7所述的方法,其特征在在于,所述SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物的重均分子量为10,000g/mol至200,000g/mol,优选25,000g/mol至180,000g/mol,尤其是60,000g/mol至120,000g/mol。

9. 用于制备PU泡沫、优选软质PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫或粘弹性PU泡沫,特别是粘弹性PU泡沫的组合物,其特征在在于其包含具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物,所述共聚物可通过聚醚二醇与平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷的反应获得,尤其根据权利要求4至8中所述,

且优选地包含载体介质,尤其是二醇,例如单乙二醇(MEG)、一缩二乙二醇(DEG)、丙二醇(PG)或一缩二丙二醇(DPG)、烷氧基化物或合成和/或天然来源的油。

10. 聚氨酯泡沫,优选硬质PU泡沫、软质PU泡沫、粘弹性PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫、半硬质PU泡沫、可热成型的PU泡沫或整体PU泡沫,优选软质PU泡沫、HR PU泡沫或粘弹性PU泡沫,尤其是粘弹性PU泡沫,其特征在在于其可通过根据权利要求1至8中任一项所述的方法和/或使用根据权利要求9所述的组合物获得。

11. 根据权利要求10所述的PU泡沫作为以下物品的用途:冰箱隔热材料、隔热板、夹层元件、管道隔热材料、喷涂泡沫、1-和1.5-组分罐泡沫、仿木、造型泡沫、包装泡沫、床垫、家具垫子、汽车座垫、头枕、仪表板、汽车内饰、汽车车顶内衬、吸音材料、方向盘、鞋底、地毯底衬泡沫、过滤泡沫、密封泡沫、密封剂和粘合剂、涂层,或用于制备相应产品的用途。

12. 具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物用于改善PU泡沫的排放特征和气味中性的用途,所述共聚物可通过聚醚二醇与平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷反应获得,所述PU泡沫优选为软质PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫或粘弹性PU泡沫、尤其是粘弹性PU泡沫。

13. 具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物用于减少PU泡沫的VOC排放的用途,所述共聚物可通过聚醚二醇与平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷反应获得,所述PU泡沫优选为软质PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫或粘弹性PU泡沫、尤其是粘弹性PU泡沫。

14. 床垫和/或垫子,其包含PU泡沫,特别是粘弹性PU泡沫,所述泡沫使用具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物制备,所述共聚物可通过聚醚二醇与平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷反应获得,

优选通过根据权利要求1至8中任一项所述的方法和/或使用根据权利要求9所述的组合物获得,

其中,在粘弹性PU泡沫的情况下,其优选具有:-20°C至+15°C之间的玻璃化转变温度,和/或0.1-5.0kPa、特别是0.5-3.0kPa的根据DIN EN ISO 3386-1:2015-10的硬度CLD 40%;和/或根据DIN EN ISO 8307:2008-03测量的<10%的回弹性,和/或30-130kg/m³的泡沫密度,和/或1-250mm、尤其1-50mm水柱的孔隙率(优选在对泡沫施压后)。

15. 根据权利要求14所述的床垫和/或垫子,其特征在在于其高度为至少1cm至不超过50cm,并且宽度为至少20cm至不超过300cm,优选为至少70cm至不超过200cm,且长度为至少

20cm至不超过300cm,优选为至少150cm至不超过220cm。

PU泡沫的制备

[0001] 本发明属于PU泡沫领域。具体而言,本发明涉及一种使用某些具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物来制备PU泡沫的方法。

[0002] 聚氨酯泡沫(PU泡沫)本身是已知的。它们是多孔和/或微孔聚氨酯材料。它们可以分成几类,包括闭孔或部分闭孔的硬质PU泡沫,以及开孔或部分开孔的软质PU泡沫。硬质PU泡沫主要作为隔热材料用于例如冰箱系统或建筑物隔热中。软质PU泡沫用于工业和家居领域中的大量技术应用中,例如用于隔音、生产床垫或用于给家具减震。例如汽车行业就是各种类型的PU泡沫的尤其重要的市场,例如基于醚或酯多元醇的常规软质泡沫、冷固化软质泡沫(下文也称为冷固化泡沫,通常也称为“高回弹”(HR)泡沫)、粘弹性软质泡沫和硬质泡沫,以及具有介于这两种分类之间的性能的泡沫。这里,例如可以使用硬质泡沫作为内顶衬,用酯泡沫作为内门饰板(interior door trim)以及用于模切遮阳板,以及将冷固化和软质泡沫用于座椅系统。另一个尤其重要的市场涉及家居、办公室等中的床垫和座椅系统。关于软质泡沫,这里还可以在冷固化软质泡沫和热固化软质泡沫之间作个区分,例如EP 2042 534A1中所述,本文对其做全文引用。

[0003] 一类特殊的软质聚氨酯泡沫是粘弹性泡沫。它们的特征在于既具有低回弹性(优选小于10%,而常规软质PU泡沫的回弹性为35-45%),又能在压缩后逐渐缓慢恢复形状(恢复时间优选为2-10秒)。这种材料在现有技术中是众所周知的,并且由于其吸收能量和吸音特性而受到高度重视。粘弹性泡沫材料作为隔音和/或减振材料、或者作为防冲击材料在许多用于减震的领域中(例如用在垫子、座套、床垫等中)都遇到过。与标准软质醚聚氨酯泡沫相比,典型的粘弹性泡沫具有较低的孔隙度和高的密度。密度通常为30-50kg/m³的垫子处于粘弹性泡沫的典型密度标度的下端,而床垫的密度通常在50-130kg/m³的范围内。

[0004] 大多数常规聚氨酯泡沫是嵌段共聚物,其具有具有较高和较低玻璃化转变温度(TG)的不同相的在空间上分开的区域。玻璃化转变温度将低于其的脆性能量弹性区(=玻璃态区)与高于其的柔性熵弹性区(=弹性态区)分开。这类材料的DMA(“动态机械分析”)光谱的典型特征为在不同玻璃化转变之间具有相对平坦的区域(“模量平台”)。玻璃化转变温度低的区域(通常也称为“软嵌段”)通常来自液体或具有低熔融温度的低聚树脂,例如聚醚多元醇和聚酯多元醇。在聚合期间,由于氨基甲酸酯单元的缔合形成,高玻璃化转变温度的相形成。

[0005] 在常规聚氨酯中,硬质相(高玻璃化转变温度)和软质相(低玻璃化转变温度)在聚合过程中彼此结合,然后自发分离。在这方面,化学粘弹性聚氨酯泡沫是一种特殊情形,其中上述相分离仅不完全地发生或根本不发生。粘弹性泡沫的玻璃化转变温度优选在-20℃至+15℃之间,而标准软质聚氨酯泡沫的玻璃化转变温度通常低于-35℃。

[0006] 一般情况下,粘弹性聚氨酯泡沫比常规的软质PU泡沫更难以商业规模生产。发泡本身和所得泡沫的固化对扰动非常敏感。组成中的微小波动(例如由于催化剂负载的波动)或过程控制中的微小波动会立刻产生废品。在制备粘弹性PU泡沫的情况下,水的量通常小于3pphp(相对于每100份多元醇的份数),该量小于常规软质PU泡沫中的水的量。这一事实再结合使用特定的多元醇,使得制备粘弹性PU泡沫变得更加困难。

[0007] 除了在制备粘弹性PU泡沫中存在的上述问题之外,众所周知,开孔是制备这种泡沫的特别关键的步骤。特别是当将TDI T80用作异氰酸酯组分时,由于开孔不足经常出现严重的收缩,进而使得过程控制更加困难。此外,总体趋势是趋向产生更高的泡沫密度。但是,更高的密度需要更低的水含量,因此在泡沫配制物中需要较低含量的化学发泡剂。水含量减少导致形成更少量的尿素,进而导致具有更低孔隙度的泡沫。为了补偿这种程度的封闭的泡孔,在此类配制物中使用开孔剂。

[0008] 在现有技术中已知用于在软质聚氨酯泡沫中打开封闭的泡孔的各种其他选择。

[0009] 例如,可以通过脱模后弯曲相应的模制品,通过机械途径打开软质聚氨酯泡沫中的孔。该方法虽然常见,但是既费时又耗能,并且仅可用于模制品的生产。

[0010] 此外,可通过使用具有高含量、优选至少50重量%的环氧乙烷的至少一种聚醚醇和与这些聚醚醇不相容并且具有高含量、优选至少90重量%的环氧丙烷的至少一种聚醚醇的混合物作为具有至少两个与异氰酸酯基具有反应性的氢原子的化合物来提高粘弹性聚氨酯泡沫的开孔含量,例如在专利文献US 2004/0254256和EP 1 240 228中所述。尽管使用富含环氧乙烷的聚醚醇增加了泡沫的开孔含量,但是增加了泡沫的亲水性则是不利的。结果,这些泡沫与水接触后溶胀高达40体积%。这种溶胀行为是不可接受的,特别是对于在潮湿环境中的应用而言。

[0011] 在现有技术中,仍将各种添加剂用作开孔剂。例如,固体颗粒经常用于给聚氨酯泡沫开孔。例如, CaCO_3 是PU工业中的标准填料。但是,碳酸钙的开孔性能对于粘弹性应用而言通常太低。

[0012] 使水发泡聚氨酯泡沫开孔的标准方法是使用称为消泡剂的不相容的液体。它们与多元醇/异氰酸酯反应混合物不混溶,但可在相界面处作用于反应混合物中的硅酮稳定剂,从而促进开孔。通常,为此目的使用二甲基硅氧烷(硅油)。使用硅油的一个已知问题是,它们在泡沫形成的极早期就会促进开孔,从而使泡沫不稳定。使用硅油作为开孔剂的另一个缺点是加工窗口非常窄,并且所得泡沫通常具有非常粗糙的孔结构。此外,也可以使用矿物油作为不相容的液体。尽管这些是有效的开孔剂,但它们会导致油性表面并因此导致泡沫具有不期望的触感。但是还有不相容的液体仍然适合作为开孔剂。用不相容液体作开孔剂经常遇到的一个问题是难闻的气味和不利的排放特征,例如,通过基于DIN标准DIN EN ISO 16000-9:2008-04的测试室方法在装载测试室后24小时所测定。

[0013] 另一种方法是使用由聚二烷基硅氧烷嵌段和聚醚嵌段[(聚醚)(聚二烷基硅氧烷)]_n组成的线性嵌段共聚物,如专利说明书US 3836560和DE 10 2006 061 351 A1中所述。这些A(BA)_n结构能够通过防止气泡聚结而在形成阶段中稳定泡沫。在泡沫形成反应结束时,它们则促进开孔。低于30,000g/mol时,A(BA)_n共聚物仅具有较小的稳定作用,这就是为什么最小平均摩尔质量通常为30,000g/mol,优选在60,000g/mol和120,000g/mol之间。然而,问题在于这些结构在水的存在下倾向于形成水凝胶,这在很大程度上限制了其使用领域。这种A(BA)_n结构的第二个问题是在制备过程中对分子量的控制并不简单,这使过程控制变得复杂。而且,这种结构的高分子量意味着它们通常是高粘性的,这会使得进行发泡时难以处理。这类物质的另一个问题是产生大量挥发性有机化合物(VOC),VOC既源于所使用的原材料也是过程控制的结果,从而导致在所制备的PU泡沫中排放值过高且气味强烈。

[0014] PU泡沫的制备,特别是粘弹性聚氨酯泡沫的制备,仍然需要进一步改善产品质量,

特别是在制备低气味PU泡沫和/或制备低排放PU泡沫方面。因此,本发明解决的具体问题是提供气味低和/或在挥发性有机化合物(VOC)的排放方面具有低排放的PU泡沫,特别是粘弹性聚氨酯泡沫。

[0015] 令人惊讶地发现,使用某些具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物制备PU泡沫的方法解决了这一问题。

[0016] 在这种背景下,本发明提供了制备PU泡沫的方法,其通过在(c)和(d)存在下,使用(e),使(a)与(b)反应:

[0017] (a)至少一种多元醇组分,

[0018] (b)至少一种异氰酸酯组分,

[0019] (c)一种或多种催化剂,其催化异氰酸酯-多元醇和/或异氰酸酯-水和/或异氰酸酯三聚反应,

[0020] (d)任选存在的一种或多种化学或物理发泡剂,

[0021] (e)具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物,其可通过聚醚二醇与平衡的、优选末端平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷反应获得,

[0022] 其中加入足够量的具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物(e),以使得所述组分(e)基于成品PU泡沫的质量比例为0.0001重量%至10重量%,优选0.01重量%至6重量%,特别是0.05重量%至5重量%。

[0023] 组分(a)至(d)本身是已知的;它们在下文中进行更详细地描述。用于本发明目的的组分(e)是具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物,其可通过聚醚二醇与平衡的、优选末端平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷反应获得。

[0024] 可使用的组分(e)及其供给的选项在尚未公开的文件参考号为18189072.4的欧洲专利申请案中进行了详细说明。组分(e)及其供给也在本说明书下文中进行了详细描述。在尚未公开的文件参考号为18189072.4的欧洲专利申请案的内容以全文引用的方式并入本文中。

[0025] 有利地,本发明能够提供低气味和/或低排放的PU泡沫,特别是低气味和/或低排放的粘弹性PU泡沫,如在实施例中证实现。这里“低气味”的意思是,与以其他可比较的方式、只是使用了根据现有技术的开孔和/或稳定添加剂制备的泡沫相比,由于使用组分(e),所获得的PU泡沫具有更少的产品气味,这尤其可以通过受过气味评估训练的成员小组进行嗅觉测试来验证。在实施例部分中详细阐明了出于本发明目选择的测定方法。

[0026] “低排放(low-emissions)”与挥发性有机化合物(VOC)的排放有关。它们通过基于DIN标准DIN EN ISO 16000-9:2008-04的测试室(TC)测试在装载测试室后24小时进行测试来确定,如在实施例部分所详细阐明。这里“低排放(low in emissions)”的意思是,与以其他可比较的方式、只是使用了根据现有技术的开孔和/或稳定添加剂制备的泡沫相比,由于使用组分(e),所获得的PU泡沫尤其是粘弹性PU泡沫具有更低的VOC排放,这尤其可以通过根据本发明的测试室(TC)测试来验证。另一个优点是,所涉及的PU泡沫(例如热固化软质PU泡沫)也能够满足排放规范,例如CertiPUR。根据CertiPUR,低排放意味着挥发性有机物的总排放量(TVOC)小于 $500\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。有关CertiPUR标准(第1版,2017年7月)要求的更多技术细节可以在以下网址找到:https://www.europur.org/images/CertiPUR_Technical_Paper_-20_Full_Version_-_2017.pdf。后述文档(第1版,2017年7月)也可以直接从

EUROPUR, Avenue de Cortenbergh 71, B-1000 Brussels, Belgium 订购。

[0027] 另一个优点是,就低分子量线性和环状硅氧烷的排放而言,所涉及的PU泡沫(例如热固化软质PU泡沫)排放特别低。就本发明的目的而言,对于低分子量硅氧烷,“低排放”更具体而言是指,通过根据DIN标准DIN EN ISO 16000-9:2008-04的测试室方法在装载测试室24小时后适当测定,根据本发明获得的PU泡沫的硅氧烷排放量为 $\geq 0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 至 $\leq 500\mu\text{g}/\text{m}^3$,优选 $\leq 200\mu\text{g}/\text{m}^3$,更优选 $\leq 100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在EP 3205680A1中,特别是在段落[0070]中清晰地描述了该方法,该案通过引用的方式并入本文中。

[0028] 下文通过举例的方式描述了本发明的主题,而无意将本发明限制于这些说明性实施方案。在下文说明的化合物的范围、通式或类别中,这些不仅涵盖明确提及的化合物的相应范围或群组,而且还涵盖可以通过去除个别值(范围)或化合物而获得的化合物的所有子范围和子群组。在本说明书的上下文中引用文献的情况下,其全部内容,特别是关于形成引用该文献的上下文的主题的内容,旨在构成本发明的公开内容的一部分。除非另有说明,百分比是重量百分比。除非另有说明,否则在下文给出平均值时,所涉及的值均为重均值。除非另有说明,否则在下文中给出了通过测量确定的参数时,测量是在25°C的温度和101325Pa的压力下进行的。

[0029] 在本发明的上下文中,聚氨酯(PU)尤其应理解是指可通过聚异氰酸酯与多元醇或具有异氰酸酯反应性基团的化合物反应获得的产物。除聚氨酯外,还可在反应中形成其他官能团,例如脲二酮、碳二亚胺、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲类和/或脲酮亚胺。因此,就本发明的目的而言,PU应理解为不仅表示聚氨酯,还表示聚异氰脲酸酯、聚脲和含有脲二酮、碳二亚胺、脲基甲酸酯、缩二脲和脲酮亚胺基团的聚异氰酸酯反应产物。在本发明的上下文中,聚氨酯泡沫(PU泡沫)应理解是指作为基于聚异氰酸酯与多元醇或具有异氰酸酯反应性基团的化合物的反应产物所获得的泡沫。除了同名的聚氨酯外,在此还可以形成其他官能团,例如脲基甲酸酯、缩二脲、脲类、碳二亚胺、脲二酮、异氰脲酸酯或脲酮亚胺。因此,就本发明的目的而言,PU泡沫应理解是指PU泡沫(PUR泡沫)和聚异氰脲酸酯泡沫(PIR泡沫)两者。优选的PU泡沫是软质PU泡沫、硬质PU泡沫和整体PU泡沫(integral PU foam)。在此特别优选的是基于醚或酯多元醇的常规软质PU泡沫,高回弹冷固化聚氨酯泡沫(下文也称为“高回弹”即HR PU泡沫),粘弹性PU泡沫、超软PU泡沫、半硬质PU泡沫和硬质PU泡沫,以及具有介于这些分类之间的中间特性且用于汽车工业的PU泡沫。更具体而言,本发明涵盖所有上述PU泡沫类型。然而,在本发明的上下文中,最优选粘弹性PU泡沫。

[0030] 很明显,寻求制备不同PU泡沫类型(例如热固化、冷固化或酯类软质PU泡沫或硬质PU泡沫)的本领域技术人员,将适当地选择在各种情形下满足目的所必需的物质(例如异氰酸酯、多元醇、稳定剂、表面活性剂等),以获得所需的聚氨酯类型,特别是PU泡沫类型。

[0031] 在本发明的PU泡沫的制备中,优选使至少一种多元醇组分和至少一种异氰酸酯组分彼此反应,反应任选地在水、物理或化学发泡剂、阻燃剂、催化剂和/或其他添加剂的存在下进行,同时还使用具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物,其在本发明的上下文中称为组分(e)。

[0032] 可用的起始材料、催化剂以及助剂和添加剂的更多细节也可以参见Kunststoffhandbuch[塑料手册],第7卷,Polyurethane [Polyurethanes], Carl-Hanser-Verlag Munich, 1966年第1版, 1983年第2版, 1993年第3版。下文的化合物、组分和添加剂可

优先使用。

[0033] 所用的异氰酸酯组分优选为具有两个或更多个异氰酸酯官能团的一种或多种有机聚异氰酸酯。所用的多元醇组分优选是具有两个或更多个异氰酸酯反应性基团的一种或多种多元醇。

[0034] 出于本发明目的适用作异氰酸酯组分的异氰酸酯是含有至少两个异氰酸酯基团的所有异氰酸酯。通常可以使用本身已知的所有脂族、脂环族、芳基脂族、优选芳族的多官能异氰酸酯。相对于消耗异氰酸酯的组分的总量,优选使用60摩尔%至350摩尔%、更优选使用60摩尔%至140摩尔%范围内的异氰酸酯。

[0035] 实例包括在亚烷基中具有4至12个碳原子的亚烷基二异氰酸酯,例如,十二烷1,12-二异氰酸酯、2-乙基四亚甲基1,4-二异氰酸酯、2-甲基五亚甲基1,5-二异氰酸酯、四亚甲基1,4-二异氰酸酯,优选六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HMDI);脂环族二异氰酸酯,例如,环己烷1,3-和1,4-二异氰酸酯以及这些异构体的任何混合物、1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或简称为IPDI)、六氢甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯以及相应的异构体混合物,优选芳族二异氰酸酯和聚异氰酸酯,例如,甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯(TDI)和相应的异构体混合物,二苯基甲烷2,4'-和2,2'-二异氰酸酯(MDI)和聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯(粗MDI)的混合物,以及粗MDI和甲苯二异氰酸酯(TDI)的混合物。有机二异氰酸酯和聚异氰酸酯可以单独或以其混合物的形式使用。

[0036] 也可以使用通过掺入氨基甲酸酯、脲二酮、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯和其他基团而改性的异氰酸酯,它们被称为改性异氰酸酯。

[0037] 因此特别优选使用的特别合适的有机聚异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯的各种异构体(甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯(TDI),其以纯净形式或作为不同组成的异构体混合物)、二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI)、“粗MDI”或“聚合MDI”(含有MDI的4,4'异构体以及2,4'和2,2'异构体以及具有多于两个环的产物),以及称为“纯MDI”且主要由2,4'和4,4'异构体混合物及由其衍生的预聚物组成的双环产物。特别合适的异氰酸酯的实例在例如EP 1712578、EP 1161474、WO 00/58383、US 2007/0072951、EP 1678232和WO 2005/085310中有详细说明,其全部通过引用的方式全部并入本文中。

[0038] 出于本发明目的适用作多元醇组分的多元醇是具有两个或更多个异氰酸酯反应性基团、优选OH基团的所有有机物质,以及由其组成的配制物。优选的多元醇包括所有通常用于制备聚氨酯体系、特别是PU泡沫的聚醚多元醇和/或聚酯多元醇和/或含羟基的脂族聚碳酸酯,尤其是聚醚聚碳酸酯多元醇和/或天然油基多元醇(NOP)。多元醇通常具有1.8至8的官能度,其数均分子量在500-15,000g/mol范围内。通常使用OH值在10-1200mg KOH/g范围内的多元醇。数均分子量通常通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定,尤其是使用聚丙二醇作为参照物质以及四氢呋喃(THF)作为洗脱剂。具体而言,OH值可以根据DIN标准DIN 53240:1971-12确定。

[0039] 可以优选使用的聚醚多元醇可以通过已知方法制备,例如通过环氧烷在作为催化剂的碱金属氢氧化物、碱金属醇盐或胺存在下,并且添加优选含有呈结合形式的2或3个反应性氢原子的至少一种起始分子而进行的阴离子聚合,或者通过环氧烷在例如五氯化锑或氟化硼醚化物等路易斯酸(Lewis acid)存在下的阳离子聚合,或者通过双金属氰化物催化。合适的环氧烷在亚烷基中含有2至4个碳原子。实例为四氢呋喃、1,3-环氧丙烷、1,2-环

氧丁烷和2,3-环氧丁烷;优选使用环氧乙烷和1,2-环氧丙烷。环氧烷可以单独、渐增、嵌段、交替或混合物的形式使用。所使用的起始剂分子尤其可以是在分子中具有至少2个、优选2至8个羟基或具有至少两个伯氨基的化合物。所用的起始剂分子可以例如为水、二元、三元或四元醇,例如,乙二醇、丙烷-1,2-二醇和丙烷-1,3-二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇,蓖麻油等;高级多官能多元醇,尤其是糖化合物,例如,葡萄糖、山梨糖醇、甘露醇和蔗糖;多元酚、甲阶酚醛树脂,例如,酚和甲醛的低聚缩合产物,以及酚、甲醛和二烷醇胺的Mannich缩合物;以及三聚氰胺,或胺,诸如苯胺、EDA、TDA、MDA和PMDA,更优选为TDA和PMDA。选择合适的起始剂分子决于在聚氨酯制备中所获得的聚醚多元醇的具体应用领域(例如,用于制备软质PU泡沫的多元醇不同于用于制备硬质PU泡沫的多元醇)。

[0040] 优选可使用的聚酯多元醇基于优选具有2至12个碳原子的多元脂族或芳族羧酸的酯。脂族羧酸的实例是琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸(sebacic acid)、癸烷二羧酸(decanedicarboxylic acid)、马来酸和富马酸。芳族羧酸的实例是邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和异构的萘二羧酸。聚酯多元醇是通过将这些多元羧酸与多元醇缩合而获得的,所述多元醇优选具有2至12个碳原子、更优选具有2至6个碳原子的二醇或三醇,优选三羟甲基丙烷和丙三醇。

[0041] 优选使用的聚醚聚碳酸酯多元醇是含有以碳酸酯形式结合的二氧化碳的多元醇。由于在化学工业的许多方法中形成了大量二氧化碳副产物,因此从商业角度出发,在环氧烷聚合中使用二氧化碳作为共聚单体尤其具吸引力。用二氧化碳部分取代多元醇中的环氧烷有显著降低多元醇的制备成本的潜力。而且,使用CO₂作为共聚单体非常环保,因为该反应构成了温室气体向聚合物的转化。通过使用催化剂将环氧烷和二氧化碳加成到氢官能的起始剂物质上来制备聚醚聚碳酸酯多元醇是众所周知的。这里可以使用各种催化剂体系:第一代是异质的锌盐或铝盐,例如在US-A3900424或US-A3953383中所述。此外,单核-和双核金属络合物已经成功用于CO₂和环氧烷的共聚(WO 2010/028362、WO 2009/130470、WO 2013/022932或WO 2011/163133)。用于二氧化碳和环氧烷的共聚的最重要的催化剂体系类别是双金属氰化物催化剂,也称为DMC催化剂(US-A 4500704、WO 2008/058913)。如上所述,合适的环氧烷和氢官能起始剂物质是也用于制备不含碳酸酯的聚醚多元醇的物质。

[0042] 在化石资源(即油、煤和气)的可利用性存在长期限制和原油价格上涨的背景下,优先使用以基于天然油的多元醇(NOP)为基础的多元醇作为制备PU泡沫的可再生原料日益受到关注,并且已经在此类申请中多次描述(WO 2005/033167、US 2006/0293400、WO 2006/094227、WO 2004/096882、US 2002/0103091、WO 2006/116456和EP 1678232)。现在,可在市场上获得来自各个生产厂商的大量的此类多元醇(WO2004/020497、US2006/0229375、WO2009/058367)。根据基础原料(例如大豆油、棕榈油或蓖麻油)和随后的后处理,获得具有变化的性能特征的多元醇。其基本上可以区分成两组:a)基于可再生原料的多元醇,这些多元醇经过改性后可在聚氨酯制备中得到100%程度的使用(WO2004/020497、US2006/0229375);b)基于可再生原料的多元醇,由于其加工和特性而只能至多以一定比例替代基于石油化工的多元醇(WO2009/058367)。

[0043] 优选使用的另一类多元醇是所谓的填充多元醇(聚合物多元醇)。其特征在于它们含有分散的固体有机填料,其固体含量高达40%或更高。可用的多元醇包括SAN、PUD和PIPA

多元醇。SAN多元醇是高反应性多元醇,其含有基于苯乙烯-丙烯腈(SAN)的分散型共聚物。PUD多元醇是含有同样为分散形式的聚脲的高反应性多元醇。PIPA多元醇是含有分散的聚氨酯的高反应性多元醇,其例如通过使异氰酸酯与常规多元醇中的链烷醇胺进行原位反应形成。

[0044] 根据应用,优选为基于多元醇的5%至40%之间的固体含量是开孔得到改善的原因,结果是尤其是在用TDI的情况下,使得多元醇可以以受控的方式发泡,没有发生泡沫收缩。因此,固体物质(solid content)充当必不可少的加工助剂。另一功能是通过固体含量控制硬度,因为较高的固体含量赋予泡沫较大的硬度。包含含有固体的多元醇的配制物显著降低了固有稳定性,因此往往不仅需要通过交联反应产生的化学稳定性,而且还需要额外的物理稳定性。取决于多元醇的固体含量,它们可以例如单独使用或例如与上述未填充的多元醇共混使用。

[0045] 优选可使用的另一类多元醇包含作为预聚物获得的多元醇,所述预聚物通过使多元醇与异氰酸酯以100:1至5:1、优选50:1至10:1的摩尔比反应获得。这样的预聚物优选以聚合物溶液的形式制成,其中多元醇优选对应于用于制备预聚物的多元醇。

[0046] 优选使用的另一类多元醇是所谓的自催化多元醇,尤其是自催化聚醚多元醇。这种多元醇例如基于聚醚嵌段,优选基于环氧乙烷和/或环氧丙烷嵌段,并且另外包括催化活性官能团,例如含氮官能团,尤其是氨基,优选叔胺官能团、脲基和/或含氮原子的杂环。通过在PU泡沫、优选软质PU泡沫的制备中使用这种自催化多元醇,可以根据应用减少额外使用的任何催化剂的所需量和/或将其调整成特定所需的泡沫性能。合适的多元醇描述在例如W00158976(A1)、W02005063841(A1)、W00222702(A1)、W02006055396(A1)、W003029320(A1)、W00158976(A1)、US6924321(B2)、US6762274(B2)、EP2104696(B1)、W02004060956(A1)和W02013102053(A1)中,且可例如从Dow以商品名Voractiv™和/或SpecFlex™ Activ获得。

[0047] 取决于所得泡沫的所需性能,可以有利地使用合适的多元醇,例如US 2007/0072951 A1、W0 2007/111828、US 2007/0238800、US 6359022和W0 96/12759中所述的那些。另外的多元醇是本领域技术人员已知的,并且可以参见EP-A-0380993或US-A-3346557,对其全文进行引用。

[0048] 在本发明的优选实施方案中,特别是用于制备模制的高弹性软质PU泡沫,使用二-和/或三官能聚醚醇,其中伯羟基的比例优选大于50%,更优选大于80%,特别是在链端具有环氧乙烷嵌段的聚醚醇。根据所需性能,在根据本发明的该优选实施方案中,特别是用于制备上述泡沫,优选不仅使用这里所述的聚醚醇,而且还使用具有伯羟基且主要基于环氧乙烷的其他聚醚醇,具体而言,其中环氧乙烷嵌段的比例>70%,优选>90%。为了该优选实施方案的目的而描述的所有聚醚醇的官能度优选为2至8,更优选为2至5,其数均分子量在2500至15,000、优选4500至12,000的范围内,典型OH值为5-80mg KOH/g,优选20-50mg KOH/g。

[0049] 在本发明的又一优选实施方案中,特别是用于制备软质块状PU泡沫,使用二-和/或三官能聚醚醇,其中仲羟基的比例优选大于50%,更优选大于90%,特别是在链端具有环氧丙烷嵌段或无规环氧丙烷和环氧乙烷嵌段的聚醚醇或仅基于环氧丙烷嵌段的聚醚醇。这种聚醚醇的官能度优选为2至8,更优选为2至4,其数均分子量为500-8000g/mol,优选为800-5000g/mol,更优选为2500-4500g/mol,并且OH值通常为10-100mg KOH/g、优选20-60mg

KOH/g的范围内。

[0050] 在本发明的另一个优选实施方案中,特别是用于制备PU泡沫、优选软质PU泡沫,优选用于制备模制的高弹性软质泡沫,使用如上所述的自催化多元醇。

[0051] 在本发明的另一优选实施方案中,特别是用于制备软质PU-聚酯泡沫,使用基于二醇和/或三醇、优选甘油和/或三羟甲基丙烷的聚酯醇,以及优选为己二酸、辛二酸、壬二酸和/或癸二酸的脂族羧酸。这种聚酯醇的官能度优选为2-4,更优选为2-3,其数均分子量为200-4000g/mol,优选为400-3000g/mol,更优选为600-2500g/mol,并且OH值通常为10-1000mg KOH/g、优选20-500mg KOH/g,且更优选30-300mg KOH/g。

[0052] 在本发明的另一个优选实施方案中,特别是用于制备硬质聚异氰脲酸酯(PIR)泡沫,使用基于二醇和/或三醇、优选单乙二醇的聚酯醇,和优选邻苯二甲酸和/或对苯二甲酸的芳族羧酸。这种聚酯醇的官能度优选为2-4,更优选为2-3,其数均分子量为200-1500g/mol,优选为300-1200g/mol,且更优选为400-1000g/mol,并且OH值通常为100-500mg KOH/g,优选150-300mg KOH/g,更优选180-250mg KOH/g。

[0053] 在本发明的又一优选实施方案中,特别是用于制备硬质PU泡沫,使用二至八官能聚醚醇,其中仲羟基的比例优选大于50%,更优选大于90%,特别是在链端具有环氧丙烷嵌段或无规环氧丙烷和环氧乙烷嵌段的聚醚醇,或仅基于环氧丙烷嵌段的聚醚醇。这种聚醚醇的官能度优选为2-8,更优选为3-8,其数均分子量为500-2000g/mol,优选为800-1200g/mol,典型OH值为100-1200mg KOH/g、优选120-700mg KOH/g,更优选为200-600mg KOH/g。取决于根据本发明的这些优选的泡沫的所需性能,除了本文所述的多元醇之外,还可以使用如上所述的具有相对较高的数均分子量和相对较低的OH值的聚醚醇和/或基于如上所述的芳族羧酸的另外的聚酯多元醇。

[0054] 在本发明的另一个优选实施方案中,特别是用于制备粘弹性PU泡沫,优选使用多种、优选两种或三种多官能聚酯醇和/或聚醚醇的混合物。这里使用的多元醇组合通常由高官能度(>3)的低分子量交联剂多元醇(例如硬质泡沫多元醇)和/或常规的高分子量软质块状泡沫或HR多元醇和/或超软聚醚多元醇组成,所述超软聚醚多元醇具有高比例的环氧乙烷嵌段并具有开孔性能。

[0055] 异氰酸酯与多元醇的优选比例以配制物的指数表示,即以异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团(例如OH基团,NH基团)的化学计量比乘以100表示,其在10-1000的范围内,优选40-350,更优选70-140。指数为100表示反应性基团的摩尔比为1:1。

[0056] 在本发明的上下文中使用的催化剂可以是例如用于以下反应的任何催化剂:异氰酸酯-多元醇(形成氨基甲酸酯)和/或异氰酸酯-水(形成胺和二氧化碳)和/或异氰酸酯二聚反应(形成脲二酮)、异氰酸酯三聚反应(形成异氰脲酸酯)、消除CO₂的异氰酸酯-异氰酸酯反应(形成碳化二亚胺)和/或异氰酸酯-胺(形成脲)反应和/或“次级”交联反应,诸如异氰酸酯-氨基甲酸酯(形成脲基甲酸酯)和/或异氰酸酯-脲(形成缩二脲)和/或异氰酸酯-碳二亚胺(形成脲酮亚胺)。

[0057] 适用于本发明目的的催化剂的实例是催化上述反应之一的物质,特别是催化胶凝反应(异氰酸酯-多元醇)、发泡反应(异氰酸酯-水)和/或异氰酸酯二聚或三聚反应的物质。这种催化剂优选为含氮化合物,尤其是胺和铵盐,和/或金属化合物。

[0058] 出于本发明目的,适用作催化剂的含氮化合物(在下文中也称为含氮催化剂)是催

化上述异氰酸酯反应之一和/或可用于制备聚氨酯、尤其是聚氨酯泡沫的根据现有技术的所有含氮化合物。

[0059] 出于本发明目的,适用作催化剂的另外的含氮化合物的实例是胺,三乙胺、三乙醇胺、二乙醇胺、N,N-二甲基环己胺、N,N-二环己基甲胺、N,N-二甲氨基乙胺、N,N,N',N'-四甲基乙烷-1,2-二胺、N,N,N',N'-四甲基丙烷-1,3-二胺、N,N,N',N'-四甲基丁烷-1,4-二胺、N,N,N',N'-四甲基己烷-1,6-二胺、N-[2-(二甲氨基)乙基]-N,N',N'-三甲基-1,2-乙二胺、2-[[2-(二甲氨基)乙基]甲氨基]乙醇、N',N'-二甲基丙烷-1,3-二胺、N',N'-二乙基丙烷-1,3-二胺、1-(2-氨基乙基)吡咯烷、1-(3-氨基丙基)吡咯烷、1-[3-(二甲氨基)丙基-(2-羟丙基)氨基]丙-2-醇、2-[[3-(二甲氨基)丙基]甲氨基]乙醇、3-((2-二甲氨基)乙氧基)丙胺、N-[3-(二甲氨基)丙基]-N',N'-二甲基丙烷-1,3-二胺、N'-[3-(二甲氨基)丙基]-N,N,N'-三甲基丙烷-1,3-二胺、1-[双[3-(二甲氨基)丙基]氨基]-2-丙醇、N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]-N',N'-二甲基丙烷-1,3-二胺、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷-2-甲醇、1,2-二甲基咪唑、N-(2-羟丙基)咪唑、2-甲基-1-(2-甲基丙基)咪唑、N-(3-氨基丙基)咪唑、N-甲基咪唑、1-(3-氨基丙基)-2-甲基-1H-咪唑、N-乙基吗啉、N-甲基吗啉、2,2,4-三甲基-2-硅吗啉、N-乙基-2,2-二甲基-2-硅吗啉、N-(2-氨基乙基)吗啉、N-(2-羟乙基)吗啉、2,2'-二吗啉二乙醚、N,N-二甲基哌嗪、N-(2-羟乙基)哌嗪、N-(2-氨基乙基)哌嗪、N,N-二甲基苄胺、N,N-(二甲氨基)乙醇、N,N-(二乙氨基)乙醇、1-(2-羟乙基)吡咯烷、3-二甲氨基-1-丙醇、1-(3-羟丙基)吡咯烷、2-[2-(二甲氨基)乙氧基]乙醇、2-[2-(二乙氨基)乙氧基]乙醇、双(2-二甲氨基乙基)醚、2-[[2-(2-(二甲氨基)乙氧基)乙基]甲氨基]乙醇、N-[2-[2-(二甲氨基)乙氧基]乙基]-N-甲基-1,3-丙二胺、1,3,5-三[3-(二甲氨基)丙基]六氢-1,3,5-三嗪、1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬-5-烯、1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、N-甲基-1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸-5-烯、1,4,6-三氮杂双环[3.3.0]辛-4-烯、1,1,3,3-四甲基胍、2-叔丁基-1,1,3,3-四甲基胍、胍、1,1'-[(3-{双[3-(二甲氨基)丙基]氨基}丙基)亚氨基]二丙-2-醇、(3-氨基丙基)双[3-(二甲氨基)丙基]胺、3-(二甲氨基)丙基脲、1,3-双[3-(二甲氨基)丙基]脲、3-二甲氨基-N,N-二甲基丙酰胺、6-(二甲氨基)己-1-醇和2,4,6-三[(二甲氨基)甲基]苯酚。

[0060] 这类催化剂和/或混合物可商购,例如以如下商品名提供: Jeffcat[®] ZF-10、Lupragen[®] DMEA、Lupragen[®] API、Toyocat[®] RX 20和Toyocat[®] RX 21、DABCO[®] RP 202、DABCO[®] RP 204、DABCO[®] NE 300、DABCO[®] NE 310、DABCO[®] NE 400、DABCO[®] NE 500、DABCO[®] NE 600、DABCO[®] NE 650、DABCO[®] NE 660、DABCO[®] NE 740、DABCO[®] NE 750、DABCO[®] NE 1060、DABCO[®] NE 1080、DABCO[®] NE 1082以及DABCO[®] NE 2039和Tegoamin[®] ZE 1。现有技术已知的合适的含氮催化剂可以例如从Evonik获得,其商品名为TEGOAMIN[®]和DABCO[®]。

[0061] 根据应用,在本发明的聚氨酯泡沫制备中,优选使用季铵化和/或质子化的含氮催化剂,特别是季铵化和/或质子化的叔胺。

[0062] 为了使含氮催化剂季铵化,可以使用已知为季铵化试剂的任何试剂。作为季铵化剂,优选使用烷基化剂,例如硫酸二甲酯、甲基氯或苄基氯,优选甲基化剂,例如特别是硫酸

二甲酯。季铵化同样可以使用环氧烷,例如环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷进行,优选随后用无机酸或有机酸中和。

[0063] 含氮催化剂如果进行季铵化,其可以进行单季铵化或多季铵化。优选地,含氮催化剂仅进行单季铵化。如果进行单季铵化,则含氮催化剂优选在叔氮原子上进行季铵化。

[0064] 含氮催化剂可通过与有机酸或无机酸反应转化为相应的质子化化合物。当要实现减慢的聚氨酯反应或当反应混合物在使用中需要增强流动性时,例如优选这些质子化的化合物。

[0065] 所使用的有机酸例如可以是下文提到的任何有机酸,例如具有1-36个碳原子的羧酸(芳族或脂族,直链或支链),例如甲酸、乳酸、2-乙基己酸、水杨酸和新癸酸;或者聚合酸,例如聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸。所使用的无机酸可以是例如磷酸、硫酸或硼酸。

[0066] 然而,出于本发明的目的,特别优选使用还未季铵化或未质子化的含氮催化剂。

[0067] 出于本发明而言,合适用作催化剂的金属化合物(在下文中也称为含金属催化剂)是催化上述异氰酸酯反应之一和/或可用于制备聚氨酯、尤其是聚氨酯泡沫的根据现有技术的所有金属化合物。它们可以选自例如金属-有机或有机金属化合物、金属-有机或有机金属盐、有机金属盐、无机金属盐;以及选自带电或不带电的金属配位化合物,特别是金属螯合物络合物。

[0068] 出于本发明的目的,表述“金属有机或有机金属化合物”具体涵盖使用具有直接的碳-金属键的金属化合物,这里也称为金属有机基(例如锡有机基)或有机金属(organometallic/organometal)化合物(例如有机锡化合物)。出于本发明的目的,表述“有机金属或金属有机盐”具体涵盖使用具有盐特征的金属有机或有机金属化合物,即其中阴离子或阳离子本质上是金属有机的离子化合物(例如,有机锡氧化物、有机锡氯化物或有机锡羧酸盐)。出于本发明的目的,表述“有机金属盐”具体涵盖使用不具有任何直接碳-金属键但同时是金属盐的金属化合物(例如羧酸锡(II)),其中阴离子或阳离子是有机化合物。出于本发明的目的,表述“无机金属盐”具体涵盖使用其中无论阴离子还是阳离子都不是有机化合物的金属化合物或金属盐,例如,金属氯化物(例如氯化锡(II))、纯金属氧化物(例如氧化锡)或混合金属氧化物(即含有多种金属)和/或金属硅酸盐或铝硅酸盐。出于本发明的目的,表述“配位化合物”具体涵盖使用由一种或多种中心颗粒和一种或多种配体形成的金属化合物,所述中心颗粒为带电或不带电的金属(例如金属-或锡-胺络合物)。出于本发明的目的,表述“金属螯合物络合物”具体涵盖使用具有配体的金属配位化合物,所述配体含有至少两个与金属中心配位或键合的位点(例如金属/锡多胺络合物或金属/锡聚醚络合物)。

[0069] 出于本发明的目的,可用作催化剂的特别是如上定义的适合的金属化合物可以选自例如含有下列金属的所有金属化合物:锂、钠、钾、镁、钙、钪、钇、钛、锆、钒、铌、铬、钼、钨、锰、钴、镍、铜、锌、汞、铝、镓、铟、锗、锡、铅和/或铋,尤其是钠、钾、镁、钙、钛、锆、钼、钨、锌、铝、锡和/或铋,更优选锡、铋、锌和/或钾。

[0070] 出于本发明的目的,可用作催化剂的特别是如上定义的适合的有机金属盐(organometallic salts或organic metal salts)例如为:有机锡、锡、锌、铋和钾的盐,特别是相应的金属羧酸盐、醇盐、硫醇盐和巯基乙酸盐,例如,二乙酸二丁基锡、二月桂酸二甲基锡、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、二月桂酸二辛基锡(DOTDL)、二新癸酸二甲基锡、二新癸

酸二丁基锡、二新癸酸二辛基锡、二油酸二丁基锡、二丁基锡双(正十二烷基硫醇酯)、二甲基锡双(正十二烷基硫醇酯)、单甲基锡三(2-乙基己基巯基乙酸酯)、二甲基锡双(2-乙基己基巯基乙酸酯)、二丁基锡双(2-乙基己基巯基乙酸酯)、二辛基锡双(异辛基巯基乙酸酯)、乙酸锡(II)、2-乙基己酸锡(II)(辛酸锡(II))、异壬酸锡(II)(3,5,5-三甲基己酸锡(II))、新癸酸锡(II)、蓖麻油酸锡(II)、油酸锡(II)、乙酸锌(II)、2-乙基己酸锌(II)(辛酸锌(II))、异壬酸锌(II)(3,5,5-三甲基己酸锌(II))、新癸酸锌(II)、蓖麻油酸锌(II)、乙酸铋、2-乙基己酸铋、辛酸铋、异壬酸铋、新癸酸铋、甲酸钾、乙酸钾、2-乙基己酸钾(辛酸钾)、异壬酸钾、新癸酸钾和/或蓖麻油酸钾。

[0071] 在本发明的聚氨酯泡沫的制备中,可优选排除使用有机金属盐,例如二月桂酸二丁基锡。

[0072] 通常,优选选择合适的可行的含金属催化剂,以使其没有任何令人讨厌的固有气味,并且基本上在毒理学上是安全的,并且使得所得的聚氨酯体系、尤其聚氨酯泡沫与催化剂有关的排放程度尽可能最低。

[0073] 在本发明的聚氨酯泡沫的制备中,根据应用类型,可优选使用可结合的/反应性的或高分子量的催化剂。这种催化剂例如可以选自金属化合物,优选地选自锡、锌、铋和/或钾的化合物,特别是选自上述金属的金属羧酸盐,例如异壬酸、新癸酸、蓖麻油酸和/或油酸的锡、锌、铋和/或钾盐,和/或选自氮化合物,特别是选自低排放胺和/或含有一个或多个叔胺基的低排放化合物。

[0074] 根据应用,在本发明的聚氨酯泡沫制备中,优选使用一种或多种含氮和/或含金属的催化剂。当使用多于一种的催化剂时,这些催化剂可彼此以任何所需的混合物的形式使用。在此可以在发泡操作过程中单独地使用催化剂,例如以在混合头中预加料的方式和/或以预混合的催化剂组合的形式。

[0075] 出于本发明的目的,表述“预混合的催化剂组合”,其在下文中也称为催化剂组合,具体涵盖含金属的催化剂和/或含氮催化剂和/或相应的质子化和/或季铵化的含氮催化剂的预先制备的混合物,以及任选存在的其他成分或添加剂,例如水、有机溶剂、用于阻断胺的酸、乳化剂、表面活性剂、发泡剂、抗氧化剂、阻燃剂、稳定剂和/或硅氧烷,优选聚醚硅氧烷,这些成分或添加剂在发泡之前本身已存在,不需要在发泡操作期间作为单独的组分添加。

[0076] 取决于应用,当所使用的所有含氮催化剂的总和相对于含金属催化剂(特别是钾、锌和/或锡催化剂)的总和的摩尔比为1:0.05至0.05:1、优选1:0.07至0.07:1、且更优选1:0.1至0.1:1时,是优选的。

[0077] 为了防止各组分相互之间的任何反应,特别是防止含氮催化剂与含金属催化剂(特别是钾、锌和/或锡催化剂)的反应,优选将这些组分彼此分开储存,然后再同时或相继加入异氰酸酯和多元醇反应混合物。

[0078] 要使用的催化剂的适合的量取决于催化剂的类型,并且对于钾盐而言,优选在0.005-10.0pphp,更优选为0.01-5.00pphp(=以100重量份的多元醇计的重量份)的范围内,或0.10-10.0pphp。

[0079] 除了可任选使用的任何水以外,在根据本发明的方法中优选的水含量取决于是否使用物理发泡剂。在全部为水发泡的泡沫的情况下,该值通常优选在1-20pphp的范围内;当

另外使用其他发泡剂时,水的用量通常减少到例如0或例如0.1-5pphp。为了获得高的泡沫密度,优选既不使用水也不使用任何其他发泡剂。

[0080] 出于本发明的目的,任选可用的合适的物理发泡剂是:气体,例如,液化的CO₂;和挥发性液体,例如,具有4或5个碳原子的烃;含氧化合物,例如,甲酸甲酯和二甲氧基甲烷;或氯化烃,优选二氯甲烷和1,2-二氯乙烷。合适的发泡剂还包括酮类(例如丙酮)或醛类(例如甲缩醛)。

[0081] 除了或代替任何水和物理发泡剂,还可以使用与异氰酸酯反应同时有气体逸出的其他化学发泡剂,例如,甲酸、氨基甲酸盐或碳酸盐。

[0082] 合适的抗氧化降解的稳定剂,称为抗氧化剂,其优选包括所有常见的自由基清除剂、过氧化物清除剂、UV吸收剂、光稳定剂、金属离子杂质的络合剂(金属钝化剂)。优选使用以下物质类别的化合物或含有以下官能团的物质类别的化合物,在各自母体分子上的取代基特别优选是带有对异氰酸酯具有反应性的基团的取代基:2-(2'-羟苯基)苯并三唑、2-羟基二苯甲酮、苯甲酸和苯甲酸酯、酚,尤其是在芳环上具有叔丁基和/或甲基取代基的酚、苯并咪唑酮、二芳基胺、三嗪、2,2,6,6-四甲基哌啶、羟胺、烷基和芳基亚磷酸酯、硫化物、羧酸锌、二酮。所用的酚可以是例如基于3-(4-羟苯基)丙酸的酯,例如,三甘醇双[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基)丙酸酯]、3-(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八酯;或亚甲基二酚,例如,4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基酚)。优选的2-(2'-羟苯基)苯并三唑的实例是2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑或2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)苯并三唑。优选的2-羟基二苯甲酮的实例是2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮或2,4-二羟基二苯甲酮。优选的苯甲酸酯的实例是3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷基酯或单宁酸。

[0083] 出于本发明的目的,适合的阻燃剂是根据现有技术认为适合于此目的的所有物质。优选的阻燃剂的实例是液态有机磷化合物,例如,不含卤素的有机磷酸酯,例如磷酸三乙酯(TEP);卤代磷酸酯,例如磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)和磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCPP);以及有机膦酸酯,例如二甲基甲烷膦酸酯(DMMP)和二甲基丙烷膦酸酯(DMPP);或固体,例如聚磷酸铵(APP)和红磷。合适的阻燃剂还包括卤代化合物,例如卤代多元醇;以及固体,例如可膨胀石墨和三聚氰胺。

[0084] 所使用的杀生物剂可以例如是商业产品,例如氯酚、苯并异噻唑啉酮、六氢-1,3,5-三(羟乙基-均三嗪)、氯甲基异噻唑啉酮、甲基异噻唑啉酮或1,6-二羟基-2,5-二氧己烷,已知它们的商品名分别为BIT 10、Nipacide BCP、Acticide MBS、Nipacide BK、Nipacide CI、Nipacide FC。

[0085] PU泡沫的泡沫性能在其制备过程中尤其可以通过使用硅氧烷或有机改性的硅氧烷加以影响;这可以使用现有技术中提到的物质来实现。优选使用尤其适合于各PU泡沫类型(硬质PU泡沫、热固化软质PU泡沫、粘弹性PU泡沫、酯型PU泡沫、冷固化软质PU泡沫(HR PU泡沫)、半硬质PU泡沫)的化合物。合适的(有机改性的)硅氧烷描述于例如以下文献中:EP 0839852、EP 1544235、DE 102004001408、EP 0839852、WO 2005/118668、US 20070072951、DE 2533074、EP 1537159、EP 533202、US 3933695、EP 0780414、DE 4239054、DE 4229402、EP 867465。这些化合物可以如现有技术中所述制备。合适的实例描述于例如US 4147847、EP 0493836和US 4855379中。

[0086] 根据本发明要使用的组分(e)用作泡沫稳定剂和开孔剂。

[0087] 所用的另外的泡沫稳定剂可以是现有技术中已知的任何稳定剂。因此,下面首先说明另外可用的泡沫稳定剂,对其的使用是任选的:

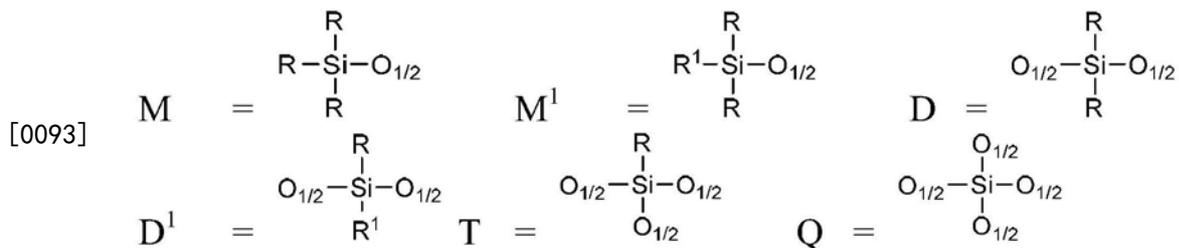
[0088] 优选使用氨基甲酸酯泡沫制备中常用的基于聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯共聚物的化合物作为另外的泡沫稳定剂。这些化合物的结构优选使得例如环氧乙烷和环氧丙烷的长链共聚物连接至聚二甲基硅氧烷基。聚二烷基硅氧烷和聚醚部分之间的键合可以通过SiC键或Si-O-C键。在结构上,聚醚或不同的聚醚可以在末端或横向位置连接至聚二烷基硅氧烷。这里的烷基或各种烷基可以是脂族、脂环族或芳族的。甲基是极其有利的。聚二烷基硅氧烷可以是直链的或含有支链。合适的泡沫稳定剂描述于例如以下文献中:EP 0839852、EP 1544235、DE 102004001408、WO 2005/118668、US 2007/0072951、DE 2533074、EP 1537159、EP 533202、US 3933695、EP 0780414、DE 4239054、DE 4229402、EP 867465。相应的硅化合物可以如现有技术中所述制备。合适的实例描述于例如US 4147847、EP 0493836和US 4855379中。合适的稳定剂可从Evonik Industries AG以商品名 **TEGOSTAB[®]** 获得。

[0089] 可以另外使用的合适的硅氧烷尤其具有以下结构:

[0090] $M_a M_b^1 D_c D_d^1 T_e Q_f$

[0091] 式(I)

[0092] 其中



[0094] $a=0-20$, 优选 $0-10$, 尤其是 0 和 2 ,

[0095] $b=0-20$, 优选 $0-10$, 尤其是 $0-7$,

[0096] $c=3-450$, 优选 $5-350$, 尤其是 $10-250$,

[0097] $d=0-40$, 优选 $1-30$, 尤其是 $1.5-20$,

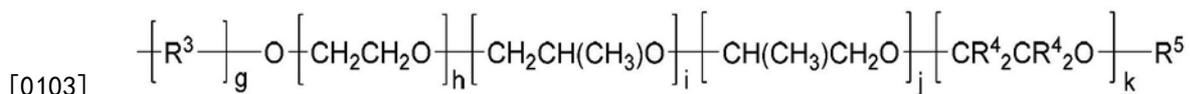
[0098] $e=0-20$, 优选 $0-10$, 尤其是 0 ,

[0099] $f=0-20$, 优选 $0-10$, 尤其是 0 ,

[0100] 其中 $a+b \geq 2$ 且 $N=a+b+c+d+e+f \geq 11$ 且 ≤ 500 , $b+d \geq 1$,

[0101] R =各自相同或不同的具有 $1-16$ 个碳原子的烷基或具有 $6-16$ 个碳原子的芳基或H或 $-OR^2$, 优选为甲基、乙基、苯基、辛基、十二烷基或H, 尤其是甲基,

[0102] R^1 =各自相同或不同的聚醚基, 优选通式(II)的相同或不同的聚醚基



式(II)

[0104] R^2 =各自相同或不同的具有 $1-16$ 个碳原子的烷基或具有 $6-16$ 个碳原子的芳基或H,

[0105] R^3 =相同或不同的具有 $1-18$ 个碳原子的烃基, 优选 $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 或 $-CH_2-CH(CH_3)-$

CH₂-,

[0106] R⁴=相同或不同的具有1至18个碳原子的烷基,其任选地具有醚官能团,或具有6至18个碳原子的芳基,其任选地具有醚官能团,或H,优选为H、乙基和苄基,

[0107] R⁵=相同或不同的选自R³和-C(O)R³的基团,优选为甲基、丁基、H或-C(O)Me,

[0108] g=0或1

[0109] h=0-100,优选0-80,尤其优选3-50,

[0110] i=0-100,优选0-80,尤其优选0-50,

[0111] j=0-100,优选0-80,尤其优选0-50,

[0112] k=0-80,优选0-40,尤其优选0,

[0113] 前提是h+i+j+k≥3。

[0114] 对硅氧烷的描述,其注释类似于以下文献:这里选择了Walter Noll,Chemie und Technologie der Silicone[Chemistry and Technology of the Silicones],Verlag Chemie GmbH,第二版,1968。本发明的聚醚硅氧烷具有不同的硅氧烷单元,它们可以以不同的方式在分子内彼此组合。硅氧烷单元的组成的计算基于以下事实:在每种情况下每个氧原子均优选充当两个硅原子之间的桥连单元,因此每个硅原子仅需计为半数。各种硅氧烷单元通过2个半氧原子(-O_{1/2}O_{1/2}-)基团相互连接,从而形成氧桥(-O-)。

[0115] 式(I)的硅氧烷可以通过已知方法来制备,例如,使含有双键的化合物与适当的氢硅氧烷进行贵金属催化的氢化硅烷化反应,例如在EP 1520870中所述。文献EP 1520870通过引用的方式并入本文中,并且视为构成本发明的公开内容的一部分。

[0116] 在上一节中介绍了可以额外使用的泡沫稳定剂,对其使用是任选的。

[0117] 根据本发明的方法使用具有(AB)_n重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物执行,所述共聚物可通过聚醚二醇与平衡的、优选末端平衡的α,ω-二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷反应获得。在文件参考号为18189072.4的尚未公开的欧洲专利申请中包括用于提供组分(e)的相应反应的确切描述。该反应通过添加固体、液体或气体碱来进行,任选地使用惰性溶剂。

[0118] 获得组分(e)的方式原则上在文件参考号为18189072.4的尚未公开的欧洲专利申请中进行了描述,并且在下文中也出于本发明的目的进行了确切说明。以下部分因此涉及组分(e)的提供。在文件参考号为18189072.4的尚未公开的欧洲专利申请中发现,三氟甲磺酸酸化的平衡的α,ω-二乙酰氧基硅氧烷可以通过硅氧烷环(D₄和/或D₅)与乙酸酐在三氟甲磺酸存在下反应制备,如在文件参考号为EP18189075.7和EP18189074.0的尚未公开的欧洲专利申请的教导中所公开的那样。在文件参考号为18189072.4的尚未公开的欧洲专利申请中,已确定尤其是EP18189075.7和EP18189074.0中所述的三氟甲磺酸酸化的平衡的α,ω-二乙酰氧基硅氧烷具有足够高的反应性,从而确保其与α,ω-聚醚二醇的反应提供具有挑战性的高分子量的SiOC连接的(A(BA)_n)_n结构。当用三氟甲磺酸作为催化剂使环状硅氧烷、特别是包含D₄和/或D₅的环状硅氧烷与乙酸酐反应时,可获得三氟甲磺酸酸化的平衡的α,ω-二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷。基于由乙酸酐和环状硅氧烷组成的反应基质,三氟甲磺酸的使用量优选为0.1-0.3质量%。该反应优选在140℃至160℃的温度下并且优选在4至8小时的时间内进行。然后通过添加固体、液体或气态碱,任选地使用惰性溶剂,使所得的平衡的、优选末端平衡的α,ω-二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷与聚醚二醇反应。该反应得到具有

(AB) 重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物。这样的反应产物可以在本发明的上下文中用作组分(e)。可以使用的优选的简单碱的实例是碱金属和/或碱土金属的碳酸盐和/或碳酸氢盐和/或气态氨和/或胺。考虑到已知乙酰氧基硅氧烷有缩合趋势,这里特别优选那些由于其化学组成而不会将任何水引入反应体系中的碱。因此,无水碳酸盐优于碳酸氢盐,并且不含水合水的碱优于含水合水的碱。鉴于在反应体系中碱金属/碱土金属的碳酸盐和/或碳酸氢盐的溶解性较差,因此选择相对较高的过量是有利的,所述过量优选对应于在 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷中存在的三氟甲磺酸的至少2000倍的化学计量当量。非常特别优选使用气态氨作为碱,以使反应过程中释放的乙酸以乙酸铵的形式被结合。优选判断引入反应体系中的固体、液体或气态碱的量不仅足以中和在体系中仍存在的任何三氟甲磺酸,而且足以使以盐的形式与硅氧烷连接的乙酸根沉淀,并且足以沉淀仍然存在于反应体系中的乙酸酐和任何游离乙酸。反应有利地在 20°C - 120°C 、优选 20°C - 70°C 的温度下进行1-10小时,优选至少进行1-3小时。首先可以在 $<25^{\circ}\text{C}$ 的温度下向任选地三氟甲磺酸酸化的平衡的、优选末端平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷中加入聚醚二醇,然后引入氨。通过大量添加氨进行的这种变换不仅结合任何三氟甲磺酸,而且将仍存在于反应体系中的乙酸酐和任何游离乙酸结合成为乙酸铵。该反应优选在 20°C - 70°C 的温度下并且优选在1-3小时的时间内进行。在特别优选的实施方案中,在与聚醚二醇反应之前,用碱、特别是用氨进一步处理任选地三氟甲磺酸酸化的平衡的、优选末端平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷。在用碱、优选用氨进行该后处理之后,根据定义, α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷不再含有任何源于三氟甲磺酸的酸度,并且仅在此之后它们才在固体、液体或气体碱的存在下,任选地使用惰性溶剂,与聚醚二醇反应,以提供具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物(即组分(e)),在本发明的上下文中特别优选将基于使用用碱进行相应后处理的平衡的、优选末端平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷的完全相同的反应产物用作组分(e)。通常已证明在获得高分子量的SiOC连接的A(BA)_n聚醚硅氧烷结构方面相当重要的另一个因素是所使用的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷的质量。确保在 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷中实现理想平衡的结果强烈有助于形成高分子量的SiOC连接的A(BA)_n聚醚硅氧烷结构。因此,术语“末端平衡的”应理解为是指指在 23°C 和 1013.25hPa 下建立的平衡。达到上述平衡的点由通过气相色谱法所测定的总环含量表示,总环含量定义为基于硅氧烷基质的D₄、D₅和D₆含量之和,并在 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷衍化成相应的 α, ω -二异丙氧基聚二烷基硅氧烷之后测定。为了防止在气相色谱分析的条件下可能发生的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷的热诱导逆向裂解反应,在此特意选择将其衍生为 α, ω -二异丙氧基聚二烷基硅氧烷(有关逆向裂解反应的信息,尤其参见J.Pola等人,Collect.Czech.Chem.Commun.1974,39(5),1169-1176以及W.Simmler,Houben-Weyl,Methods of Organic Chemistry,第VI/2卷,第4版,0-Metal Derivates of Organic Hydroxy Compounds,第162页及以下)。因此,其中存在的总环含量定义为基于硅氧烷基质,包含D₄、D₅和D₆的环状硅氧烷的含量分数之和应优选小于13重量%,更优选小于12重量%的由 α, ω -二异丙氧基聚二烷基硅氧烷组成的硅氧烷基质。通过使硅氧烷环(特别是包含D₄和/或D₅)与乙酸酐在三氟甲磺酸和乙酸存在下反应,可以非常有利地,即在非常短的反应时间之后,制备这种质量的平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷,即末端平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷。优选地,基于由乙酸酐和环状硅氧

烷组成的反应基质,以0.4-3.5重量%、优选0.5-3重量%、更优选0.8-1.8重量%、特别优选1.0-1.5重量%的量添加乙酸。提供因此可用的末端平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷在文件参考号为18189072.4的尚未公开的欧洲专利申请案的实施例1中进行了举例说明。由于线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物的聚合度对质量起决定作用,特别是对其在聚氨酯醚泡沫中的表面活性剂活性而言,因此反应监测起重要作用。已证明对于该目的有用的方法是在反应过程中收集反应基质的样品,然后例如通过 ^{29}Si -NMR和/或 ^{13}C -NMR光谱法对其进行分析。对乙酰氧基二甲基硅氧基- $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCH}_3$ 存在的信号特征所求的积分随着 $\text{A}(\text{BA})_n$ 结构化共聚物的摩尔质量的预期增加而随之下降,并且是所达到的反应转化率的可靠指标。

[0119] 前一部分解释了组分(e)的提供,也就是说,通过聚醚二醇与平衡的、优选末端平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷反应可获得具有(AB)重复单元的 SiOC 连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物。如所述,该反应通过添加固体、液体或气体碱来进行,任选地使用惰性溶剂。该方法允许获得在本发明的上下文中用作组分(e)的结构。

[0120] 在优选实施方案中,用于提供组分(e)的惰性溶剂是烷烃、环烷烃、烷芳烃、封端的聚醚和/或润肤酯,例如衍生自月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、油酸、异硬脂酸、蓖麻油酸和山萘酸与十六烷醇、硬脂醇、异硬脂醇、油醇、辛基十二烷醇、肉豆蔻醇和山萘醇或甘油的酯,优选肉豆蔻酸肉豆蔻酯。

[0121] 在本发明的优选实施方案中,嵌段共聚物(即组分(e))的硅氧烷嵌段(A)是线性硅氧烷聚合物或包含可以由式 $(-\text{R})_2\text{SiO}-$ 表示的重复的硅氧烷单元的链,其中 $\text{R}=\text{各自相同或不同的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基}$,优选甲基、乙基、苯基、辛基、十二烷基或H,尤其是甲基。

[0122] 在本发明的优选实施方案中,线性嵌段共聚物(即组分(e))的聚氧化烯嵌段(B)是含有重复氧化烯单元(这里尤其是氧乙烯和丙烯氧基单元)的氧化烯聚合物。

[0123] 在优选实施方案中,线性嵌段共聚物(即组分(e))的每个硅氧烷嵌段(A)的重均分子量为650-6500g/mol,优选700-2500g/mol,更优选900-1500g/mol。

[0124] 在优选实施方案中,每个硅氧烷嵌段(A)的重均分子量为650-6500g/mol,优选为700-2500g/mol,更优选为900-1500g/mol。

[0125] 在优选实施方案中,由此产生的共聚物的每个聚氧化烯嵌段的重均分子量在600g/mol至10,000g/mol之间,优选在1000g/mol至5000g/mol之间。

[0126] 各个氧化烯单元或硅氧烷嵌段的尺寸不一定是均一的,而是可以在规定的限制内自由变化。

[0127] 在本发明的优选实施方案中,各个聚氧化烯单元是选自环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、四氢呋喃中的至少一种氧化烯单体的加成产物,优选由至少两个单体单元组成的混合产物,尤其是环氧乙烷和环氧丙烷组成的混合产物。

[0128] 在优选实施方案中,聚氧化烯嵌段基本上由氧乙烯单元或氧丙烯单元组成,优选混合的氧乙烯和氧丙烯单元,其中基于嵌段中氧化烯单元的总含量,氧乙烯的比例为30-70重量%,且氧丙烯的比例为70-30重量%。

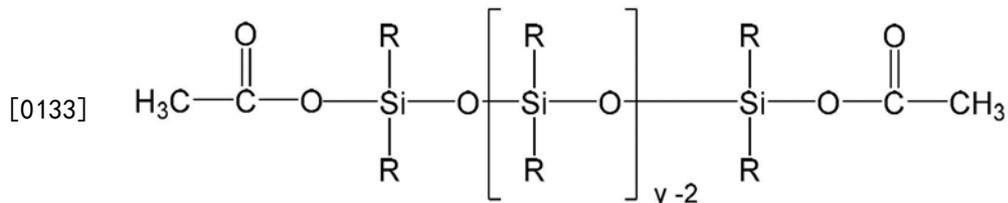
[0129] 在优选实施方案中,共聚物中硅氧烷嵌段(A)的总比例在15重量%和50重量%之间,优选为20-40重量%,聚氧化烯嵌段的比例在80重量%和50重量%之间。在优选实施方

案中,嵌段共聚物的平均重均分子量 M_w 为至少10,000g/mol至约200,000g/mol,优选25,000g/mol至约180,000g/mol,特别是60,000g/mol至约120,000g/mol。

[0130] 平均分子量的测定基于已知的GPC分析方法,使用聚苯乙烯为标准物。

[0131] 在优选实施方案中, α, ω -二乙酰氧基硅氧烷与聚醚二醇的摩尔比在0.90至1.10的范围内,优选在0.95至1.05的范围内,更优选在0.99至1.01的范围内。对于本领域技术人员而言显而易见的是,可实现的聚合度与实现反应物的实际上理想的化学计量有关。

[0132] 在优选实施方案中,通过平衡的、优选末端平衡的含乙酰氧基-Si单元的聚有机硅氧烷的反应提供组分(e),所述聚有机硅氧烷具有通式(III)



[0134] 其中:

[0135] R=各自相同或不同的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基,优选甲基、乙基、苯基、辛基、十二烷基或H,尤其是甲基,

[0136] $y=8$ 至80,优选10至50,更优选10至25,

[0137] 至少一种醇选自通式(IV)的聚醚二醇,



[0139] 其中

[0140] R^1 =相同或不同的具有1至18个碳原子的烷基,其任选地具有醚官能团,或具有6至18个碳原子的芳基,其任选地具有醚官能团,优选为甲基、乙基和苄基,尤其是甲基,

[0141] $n=2$ 至4,

[0142] $m=0$ 或1,

[0143] x =表示1至200、优选10至100、尤其是35至60的值,其中氧化烯醚基团中的氧化烯链段 $-(\text{C}_n\text{H}_{(2n-m)}\text{R}_m^1\text{O}-)$ 可以彼此不同,而且各个链段 $-(\text{C}_n\text{H}_{(2n-m)}\text{R}_m^1\text{O}-)$ 的顺序可以自由选择,并且尤其包含嵌段共聚物、无规聚合物及其组合。

[0144] 根据本发明,优选其中存在环氧乙烷(EO)和环氧丙烷(PO)的聚醚二醇作为共聚物。特别优选具有嵌段型结构并且EO含量基于氧化烯单元的总含量为30重量%至70重量%的EO/PO共聚物。

[0145] 这些SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物(组分(e))的制备可以在使用或不使用合适的溶剂的情况下进行,但是在所有情况下都必须添加固体、液体或气体碱。如果寻求高分子量及因此高粘度的SiOC连接的共聚物,则为了易于在合成期间和之后进行处理,可以方便地通过将各聚醚二醇与各 α, ω -乙酰氧基硅氧烷在合适的溶剂中反应来制备它们。合适的溶剂是烷烃、环烷烃、烷基芳族化合物、封端的聚醚,还有润肤酯,例如肉豆蔻酸肉豆蔻酯等,特别优选沸点 $>120^\circ\text{C}$ 的高沸点溶剂。

[0146] 已经发现,在碱(例如特别是氨)的存在下,实现了平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷与聚醚二醇的快速且完全的反应,同时避免了反应产物的变色。氨的使用对应于特别优选的实施方案。

[0147] 在根据本发明的另一个优选实施方案中,可能的情况是,在添加平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷之前,首先在搅拌下将碱加入为了偶联而提供的聚醚醇或聚醚醇混合物中。该反应优选在50°C至90°C的温度下并且优选在2至6小时的时间内进行。

[0148] 可以使用的优选的简单碱的实例是碱金属和/或碱土金属的碳酸盐和/或碳酸氢盐和/或气态氨和/或胺。考虑到已知乙酰氧基硅氧烷有缩合趋势,这里特别优选那些由于其化学组成而不会将任何水引入反应体系中的碱。因此,无水碳酸盐优于碳酸氢盐,并且不含水合水的碱优于含有水合水的碱。

[0149] 在优选实施方案中,制备本发明的共聚物(对应于组分(e))的反应温度应为20°C至120°C,优选20°C至70°C。

[0150] 关于组分(e)的上述考虑同样基于文件参考号为18189072.4的尚未公开的欧洲专利申请。具体而言,完全参考其中公开的实施例。

[0151] 本发明进一步提供了一种用于制备PU泡沫的组合物,所述PU泡沫优选为软质PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫或粘弹性PU泡沫,特别是粘弹性PU泡沫,所述组合物包含具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物,所述共聚物通过使聚醚二醇与平衡的、优选末端平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷反应制得,尤其根据本说明书中先前所述的内容。先前所述尤其适用于具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物。

[0152] 在本发明的上下文中,硅氧烷也可以用作具有不同载体介质的组合物的组分。合适的载体介质的实例是二醇,例如单乙二醇(MEG)、一缩乙二醇(DEG)、丙二醇(PG)或一缩二丙二醇(DPG)、烷氧基化物或合成和/或天然来源的油。

[0153] 在本发明的一个优选实施方案中,用于制备PU泡沫的上述组合物包括载体介质,尤其是如上所述的载体介质。

[0154] 优选通过添加足够量的硅氧烷来制备PU泡沫,使得基于所得聚氨酯泡沫,总硅氧烷的质量比例为0.0001重量%至10重量%,优选0.01重量%至6重量%,特别是0.05重量%至5重量%。

[0155] 在优选实施方案中,根据本发明或根据本发明制备的PU泡沫是开孔PU泡沫,尤其是软质PU泡沫,更优选为粘弹性PU泡沫。

[0156] 根据本发明,PU泡沫可以通过本领域技术人员熟悉的任何方法来制备,例如通过手动混合或优选借助于高压或低压发泡机来制备。根据本发明的方法可以连续或分批进行。在模制泡沫、冰箱、鞋底或面板的生产中,优选分批执行该方法。在生产隔热板、金属复合元件、厚板(slab)或在喷涂方法中优选连续方法。

[0157] 出于本发明的目的,用于制备聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫的特别优选的组合物的密度为优选5-800kg/m³,特别是5-300kg/m³,更优选5-150kg/m³,特别优选10-90kg/m³,且尤其具有以下组成:

组分	重量比
多元醇	100
(胺)催化剂	0.05 至 5
钾三聚催化剂	0 至 10
硅氧烷(总计)	0.01 至 25, 优选 0.1 至 20
[0158] 水	0 至 <25, 优选 0.1 至 15
发泡剂	0 至 130
阻燃剂	0 至 70
填料	0 至 150
其他添加剂	0 至 20
异氰酸酯指数:	大于 15

[0159] 在本发明的优选实施方案中,该方法的特征在于,PU泡沫是硬质PU泡沫、软质PU泡沫、粘弹性PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫、半硬质PU泡沫、可热成型的PU泡沫或整体PU泡沫,优选软质PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫或粘弹性PU泡沫,尤其是粘弹性PU泡沫。

[0160] 在本发明的优选实施方案中,使用以下各项进行反应以产生PU泡沫:

[0161] f) 水,和/或

[0162] g) 一种或多种有机溶剂,和/或

[0163] h) 一种或多种抗氧化降解的稳定剂,尤其是抗氧化剂,和/或

[0164] i) 一种或多种阻燃剂,和/或

[0165] j) 除组分(e)以外的其他泡沫稳定剂,其基于硅氧烷和/或聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯共聚物,

[0166] 和/或

[0167] k) 一种或多种其他添加剂,优选地选自表面活性剂、杀生物剂、染料、颜料、填料、抗静电添加剂、交联剂、扩链剂、开孔剂和/或香料。

[0168] 本发明进一步提供可通过上述方法获得的聚氨酯泡沫,优选硬质PU泡沫、软质PU泡沫、粘弹性PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫、半硬质PU泡沫、可热成型的PU泡沫或整体PU泡沫,优选软质PU泡沫、HR PU泡沫或粘弹性PU泡沫,尤其是粘弹性PU泡沫。

[0169] 本发明进一步提供床垫和/或垫子,其包含聚氨酯泡沫,特别是粘弹性的软质聚氨酯泡沫,所述泡沫使用具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物制备,所述共聚物可通过聚醚二醇与平衡的、优选末端平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷反应获得,

[0170] 优选在每种情况下均通过前述描述中阐明的方法和/或使用前述组合物获得,

[0171] 其中,在粘弹性软质聚氨酯泡沫的情况下,其优选具有-20℃至+15℃之间的玻璃化转变温度,和/或0.1-5.0kPa、特别是0.5-3.0kPa的根据DIN EN ISO 3386-1:2015-10的硬度CLD 40%;和/或根据DIN EN ISO 8307:2008-03测量的<10%的回弹性,和/或30-130kg/m³的泡沫密度,和/或1-250mm、尤其1-50mm水柱的孔隙率(优选在对泡沫施压后

(preferably after crushing the foam)。先前所述尤其适用于具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物。

[0172] 在优选实施方案中,根据本发明的床垫和/或垫子的高度为至少1cm至不超过50cm,并且宽度为至少20cm至不超过300cm,优选为至少70cm至不超过200cm,长度为至少20cm至不超过300cm,优选为至少150cm至不超过220cm。

[0173] 本发明进一步提供了如上所述的PU泡沫作为以下物品的用途:冰箱隔热材料、隔热板、夹层元件、管道隔热材料、喷涂泡沫、1-和1.5-组分罐泡沫、仿木、造型泡沫、花卉泡沫、包装泡沫、床垫、家具垫子、家具用的可模制泡沫、枕头、再粘合泡沫(rebonded foam)、海绵泡沫、汽车座垫、头枕、仪表板、汽车内饰、汽车车顶内衬、吸音材料、方向盘、鞋底、地毯底衬泡沫、过滤泡沫、密封泡沫、密封剂和粘合剂,或用于制备相应产品的用途。

[0174] 本发明进一步提供了具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物用于改善PU泡沫的排放特征和气味中性的用途,所述共聚物可通过聚醚二醇与平衡的、优选末端平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷反应获得,所述PU泡沫优选为软质PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫或粘弹性PU泡沫、尤其是粘弹性PU泡沫。

[0175] 本发明进一步提供了具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物用于减少PU泡沫的VOC排放的用途,所述共聚物可通过聚醚二醇与平衡的、优选末端平衡的 α, ω -二乙酰氧基聚二烷基硅氧烷反应获得,所述PU泡沫优选为软质PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫或粘弹性PU泡沫、尤其是粘弹性PU泡沫。

[0176] 也为了上述用途,先前所述尤其适用于具有(AB)重复单元的SiOC连接的线性聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯嵌段共聚物。

[0177] 以下实施例通过举例的方式描述本发明,但无意将本发明限制于实施例中详细说明的实施例,本发明的应用范围在整个说明书和权利要求书中是显而易见的。

实施例:

[0178] 添加剂的制备:

[0179] 实施例1(本发明):

[0180] 在配有精密玻璃搅拌器、接触式温度计和水分离器的250mL四颈烧瓶中,将56.1g(0.02mol)聚醚二醇与91.3g的甲苯混合,并在120°C下共沸干燥,所述聚醚二醇由环氧乙烷和环氧丙烷单元形成且其平均摩尔质量为约2800g/mol,并且环氧丙烷含量为40质量%。冷却后,加入35.2g(0.029mol)的平均链长为 $N=15$ (^{29}Si -NMR分析)的 α, ω -乙酰氧基硅氧烷,并在搅拌下引入适度的干燥氨流3小时。然后使用压滤机分离得到的盐。在底部温度为150°C且所施加真空小于1毫巴的旋转蒸发仪上将获得的澄清滤液浓缩至其原始体积的约75%,然后与91.3g丁醇起始的聚醚醇混合,所述聚醚醇仅由丙烯氧(propyleneoxy)单元组成且平均摩尔质量为700g/mol,之后在先前选择的条件下继续蒸馏直至不再有挥发物通过。冷却时,获得透明、无色、高粘度的材料。

[0181] 实施例2(非本发明)

[0182] 如EP1935922A2实施例1中所述进行合成。

[0183] 聚氨酯泡沫的制备:

[0184] 使用具有以下组成的用于粘弹性聚氨酯泡沫的两种典型配制物进行性能测试:

[0185] 表1:用于粘弹性TDI80软质块状泡沫应用的配制物I

配制物 I	质量份(pphp)
Voranol [®] CP 755 ¹⁾	70
Voranol [®] CP 3322 ²⁾	30
Voranol [®] CP 1421 ³⁾	15
Desmodur [®] T 80 ⁴⁾ 指数<85>	40.7
水	1.95
[0186] DABCO [®] 33 LV ⁵⁾	0.3
DABCO [®] BDE 11 ⁵⁾	0.2
DABCO [®] DMEA ⁵⁾	0.2
KOSMOS [®] T 9 ⁶⁾	0.07
稳定剂	变量
添加剂 ⁸⁾	变量

[0187] 1) 可从Dow Chemical获得;这是一种OH值为235mg KOH/g的基于甘油的聚醚多元醇。

[0188] 2) 可从Dow Chemical获得;这是一种OH值为48mg KOH/g的基于甘油的聚醚多元醇。

[0189] 3) 可从Dow Chemical获得;这是一种OH值为33mg KOH/g的聚醚多元醇。

[0190] 4) 甲苯二异氰酸酯T 80 (80%的2,4-异构体,20%的2,6-异构体),来自Bayer MaterialScience,3mPa·s,48%NCO,官能度为2。

[0191] 5) 胺催化剂,来自Evonik Industries AG。

[0192] 6) 锡催化剂,可从Evonik Industries AG获得:2-乙基己酸的锡(II)盐。

[0193] 8) 所用的开孔剂是实施例1中所述的本发明的添加剂、实施例2中所述的非本发明的添加剂,以及作为比较开孔剂的来自Momentive Performance Materials的 Nixax[®] L626。

[0194] 表2:

[0195] 配制物II,优化用于低排放、低气味的粘弹性TDI80软质块状泡沫应用

配制物 II	质量份(pphp)
[0196] Voranol [®] CP 755 ¹⁾	70
Voranol [®] CP 3322 ²⁾	30
Voranol [®] CP 1421 ³⁾	15
Desmodur [®] T 80 ⁴⁾ 指数<85>	40.7
水	1.95
DABCO [®] NE 750 ⁵⁾	0.33
[0197] DABCO [®] NE 300 ⁵⁾	0.22
DABCO [®] DMEA ⁵⁾	0.2
KOSMOS [®] EF ⁶⁾	0.19
稳定剂	可变
添加剂 ⁸⁾	可变

[0198] 1) 可从Dow Chemical获得;这是一种OH值为235mg KOH/g的基于甘油的聚醚多元

醇。

[0199] 2) 可从Dow Chemical获得;这是一种OH值为48mg KOH/g的基于甘油的聚醚多元醇。

[0200] 3) 可从Dow Chemical获得;这是一种OH值为33mg KOH/g的聚醚多元醇。

[0201] 4) 甲苯二异氰酸酯T 80 (80%的2,4-异构体,20%的2,6-异构体),来自Bayer MaterialScience,3mPa·s,48%NCO,官能度为2。

[0202] 5) 胺催化剂,来自Evonik Industries AG。

[0203] 6) 锡催化剂,可从Evonik Industries AG获得:2-乙基己酸的锡(II)盐。

[0204] 8) 所用的开孔剂是实施例1中所述的本发明的添加剂、实施例2中所述的非本发明的添加剂,以及作为比较开孔剂的来自Momentive Performance Materials的Niax®L626。

[0205] 制备泡沫的一般程序:

[0206] 根据以下细节,在22°C和1013mbar的空气压力下制备泡沫。在每种情况下,使用230g多元醇制备聚氨酯泡沫,并适当调整配制物的其他成分。这意味着,例如,1.0份(1.0pphp)的组分是指每100g多元醇中1g所述物质。

[0207] 在纸杯中装入在特殊情况下使用的锡催化剂、三种多元醇、水、胺催化剂和各添加剂,然后用圆盘搅拌器在1000rpm下将以上内容物混合60秒。

[0208] 然后加入异氰酸酯,并使用相同的搅拌器在1500rpm下搅拌7秒。在此操作过程中,杯子中的混合物开始起泡。因此,搅拌结束后立即将其倒入发泡箱中。发泡箱的底面积为17×17cm,高度为30cm。其外部有5cm的PU泡沫隔热层,防止内容物过快冷却。箱子的内部衬有塑料膜,其允许随后去除固化的泡沫。泡沫倒入后,其在泡沫箱中上升。在理想情况下,泡沫在达到最大上升高度时会破裂,然后略微回缩。这伴随着泡沫气泡的孔膜打开,从而提供具有开孔的泡孔结构的泡沫。如果稳定作用不足,则PU泡沫在达到最大上升高度之前塌陷。如果过分稳定,则泡沫在延长的时间内继续上升并且没有破裂。在后一种情况下,非常封闭的孔结构意味着泡沫在随后的冷却过程中由于冷却气体体积的收缩而收缩。

[0209] 性能测试:

[0210] 根据以下物理性能评估所产生的泡沫:

[0211] a) 泡沫在上升阶段结束时的沉降(=回落):

[0212] 沉降或进一步的升高根据泡沫刚破裂后和泡沫破裂后3分钟后的泡沫高度之差计算得出。泡沫高度是通过固定至厘米刻度的针在泡沫峰中间的最大值处测量的。这里的负值表示泡沫破裂后的沉降;正值相应地说明了泡沫的进一步上升。

[0213] b) 泡沫高度:

[0214] 泡沫高度是形成自由上升的泡沫3分钟后的高度。泡沫高度以厘米(cm)为单位记录。

[0215] c) 上升时间:

[0216] 混合反应组分结束与聚氨酯泡沫破裂之间的时间段。

[0217] d) 泡沫密度:

[0218] 如DIN EN ISO 845:2009-10中所述,其通过测量表观密度来确定。泡沫密度以kg/m³记录。

[0219] e) 孔隙率:

[0220] 根据DIN EN ISO 4638:1993-07,通过对泡沫的动态压力测量来确定泡沫的透气性。以毫米水柱记录测得的动态压力,较低的动态压力值是泡沫具有更多开口的表征。所测量的值在0-300mm的范围内。使用由氮气源、带压力表的减压阀、流量调节螺杆、洗瓶、流量计、T型件、喷涂器喷嘴和装满水的刻度玻璃管组成的设备测量动态压力。喷涂器喷嘴的边缘长度为100×100mm,重量为800g,出口处的内径为5mm,下方喷涂器环的内径为20mm,下方喷涂器环的外径为30mm。

[0221] 通过调节减压阀将氮气入口压力设定为1巴并将流速设定为480l/h进行该测量。设置带刻度的玻璃管中的水量,以使压力差不会累积而无法读出。为了对尺寸为250×250×50mm的试样进行测量,将喷涂器喷嘴施加到试样的角上,与边缘齐平,并施加一次到试样的(估计)中间(在每种情况都在具有最大表面积的一侧上)。当建立了恒定的动态压力时,读取结果。

[0222] 评估基于获得的五个测量值的计算平均值。

[0223] f) 每厘米的泡孔数(泡孔计数):

[0224] 这是在切割表面上目视确定的(根据DIN EN 15702测量)。

[0225] g) 硬度CLD 40%,根据DIN EN ISO 3386-1:1997+A1:2010测定。

[0226] 测量值以千帕斯卡(kPa)记录。

[0227] h) 拉伸强度和断裂伸长率,根据ISO 1798:2008测定。

[0228] 拉伸强度的测量值以千帕斯卡(kPa)表示,断裂伸长率的测量值以百分比(%)表示。

[0229] i) 回弹性,根据DIN EN ISO 8307:2007。

[0230] 测量值以百分比(%)记录。

[0231] 通过测试室(TC)测试确定室温下的排放量:

[0232] 根据DIN方法DIN EN ISO 16000-9:2008-04,在室温下测定由配制物II获得的泡沫的排放。24小时后取样。为此,使2升的测试室空气以100毫升/分钟的流速通过装有**Tenax**[®]TA(目数35/60)的吸附管。下面给出了热解吸的步骤以及随后的气相色谱-质谱联用(GC-MS)的说明。

[0233] a) 测量技术:

[0234] 使用配有来自Gerstel,Mülheim的自动进样器的TDS2型热解吸仪进行热解吸,所述自动进样器与Agilent 7890/5975GC/MSD系统连接。

[0235] b) 测量条件示于表3和表4中。

[0236] 表3:用于测试室测量中热解吸的测量参数。

热解吸	Gerstel TDS2
解吸温度	280°C
解吸时间	5 分钟
流速	65 毫升/分钟
[0237] 传输线	280°C
低温富集	KAS 4
衬垫	含有硅烷化玻璃棉的玻璃蒸发管
温度	-150°C

[0238] 表4:用于测试室测量中气相色谱/质谱分析的测量参数。

GC	毛细管-GC Agilent 7890
温度程序	-150°C; 1 分钟; 10°C \varnothing /秒; 280°C
柱	Agilent 19091B-115, Ultra 2, 50 m * 0.32 mm FT 0.5 μ m
流速	1.3 毫升/分钟的恒定流速
[0239] 温度程序	50°C 2 分钟; \varnothing 3°C/分钟; 92°C; \varnothing 5°C/分钟; 160°C; \varnothing 10°C/分钟; 280°C, 20 分钟
探测器	Agilent MSD 5975
评估	通过以甲苯当量计算来评估总离子流色谱图

[0240] c) 为了校准,将甲苯和十六烷在甲醇中的2 μ L混合物(每种0.125mg/mL)引入装有 **Tenax[®]TA**(目数35/60)的干净的吸附管中并测量(解吸5分钟;280°C)。

[0241] 所得泡沫的气味测试:

[0242] 将根据配制物II制备的成品泡沫包装在气味中性的塑料袋中,并在气密条件下存储。为了评估泡沫的气味,切成10cm \times 10cm \times 10cm的立方体,并转移到容量为1L的广口瓶中,从中闻样品的气味。用螺帽将广口瓶密封。将广口瓶在22°C下存放24小时后进行气味测试。

[0243] 气味测试由8名经过训练的气味测试员组成的小组进行评估。对他们询问气味的强度,最小的气味评为1级,中等的气味评为2级,强烈的气味评为3级。对八个独立获得的结果取平均值,然后四舍五入为整数。

[0244] 发泡操作的结果:

[0245] 以下在配制物I和II中测试了来自实施例1的本发明的添加剂、实施例2中所述的非本发明的添加剂,以及作为比较开孔剂的来自Momentive Performance Materials的 **Niax[®]L 627**。

[0246] 表5和表6示出了对于各种配制物和所用添加剂的性能测试的结果。

[0247] 表5:根据配制物I使用各种开孔剂的发泡结果:

序号	1	2	3	4	5
TEGOSTAB [®] B 8002 ^{a)}	1.5	—	1.5	—	—
[0248] 添加剂	—	0.5 pphp Niax [®] L 626 ^{b)}	0.7 pphp 实施例 1 ^{c)}	2.5 pphp 实施例 2 ^{d)}	3.5 pphp 实施例 2 ^{d)}
上升时间[s]	> 300 ^{e)}	140	135	> 300 ^{e)}	165

[0249] 上升高度[cm]	—	28.8	26.5	—	29.8
沉降[cm]	—	0.3	0.9	—	0.8
孔隙率[mm 水柱]	—	12	28	—	260
密度[kg/m ³]	—	50.7	55.0	—	51.2
硬度(CLD 40%)[kPa]	—	1.2	1.3	—	1.3
泡孔计数[cm ⁻¹]	—	6	8	—	11
拉伸强度[kPa]	—	31.7	41.1	—	49.7

[0250] a) 聚醚改性的聚硅氧烷,可从Evonik Industries AG获得。

[0251] b) 比较开孔剂 **Niax[®]L 626**,来自Momentive Performance Materials。

[0252] c) 本发明的添加剂,根据实施例1制备。

[0253] d) 非本发明的添加剂,根据实施例2制备。

[0254] e) 泡沫上升并且没有破裂。相反,泡沫会继续上升延长一段时间(>2.5分钟)。在随后的冷却过程中,泡沫显著收缩。由于收缩,无法测量物理性能。

[0255] 表6:根据配制物II使用各种开孔剂的发泡效果:

序号	6	7	8	9
TEGOSTAB [®] B 8002 ^{a)}	1.5	–	2.0	–
添加剂	–	0.5 pphp Niax [®] L 626 ^{b)}	0.35 pphp 实施例 1 ^{c)}	4.0 pphp 实施例 2 ^{d)}
上升时间[s]	> 300 ^{e)}	200	215	210
上升高度[cm]	–	28.6	30.2	29.0
沉降[cm]	–	0.8	1.1	1.0
[0256] 孔隙率 [mm 水柱]	–	75	15	140
密度[kg/m ³]	–	50.0	47.6	49.8
硬度(CLD 40%)[kPa]	–	0.5	0.7	0.8
泡孔计数[cm ⁻¹]	–	10	5-6	11
拉伸强度[kPa]	–	23.8	29.2	34.4
VOC [μg/m ³]	–	1632	229	4760
气味 ^{f)}	–	2	1	3

[0257] a) 聚醚改性的聚硅氧烷,可从Evonik Industries AG获得。

[0258] b) 比较开孔剂Niax[®]L 626,来自Momentive Performance Materials。

[0259] c) 本发明的添加剂,根据实施例1制备。

[0260] d) 非本发明的添加剂,根据实施例2制备。

[0261] e) 泡沫上升并且没有破裂。相反,泡沫会继续上升延长一段时间(>2.5分钟)。在随后的冷却过程中,泡沫显著收缩。由于收缩,无法测量物理性能。

[0262] f) 如上所述,由8名受过训练的人员进行气味测试,该测试基于以下分级:1表示极少的气味,2表示中等气味,3表示强烈气味。

[0263] 如表5所示,当开孔添加剂未与配制物I一起使用时,获得严重收缩的泡沫(编号1)。通过使用0.5pphp的比较开孔剂Niax[®]L 626(编号2)或通过使用0.7pphp的实施例1中所述的本发明的添加剂(编号3),可以获得具有充分开口的泡孔结构的泡沫。另一方面,使用2.5pphp的实施例2中所述的非本发明的添加剂也导致泡沫严重收缩(编号4)。通过仅使用3.5pphp(对于开孔剂而言是非常大的量),就可以获得充分开口的泡孔结构,从而防止泡沫收缩(编号5)。然而,在260mm水柱处,所获得的泡沫仍被分类为几乎封闭的泡沫(从约300mm水柱处起将泡沫称为封闭泡沫)。

[0264] 如表6所示,当开孔剂未与配制物II一起使用时,再次获得严重收缩的泡沫(编号6)。与配制物I一样,当将比较开孔剂Niax[®]L 626与配制物II一起使用时(0.5pphp,编号7),再次获得充分开口的泡孔结构。即使使用4.0pphp的实施例2中所述的非本发明的添加剂(编号9),也再次得到稳定的泡沫。在实施例1中描述的本发明的添加剂的情况下(编号

8), 仅使用0.35pphp就足以产生稳定的开孔泡沫。

[0265] 配制物II描述了用于粘弹性聚氨酯泡沫的优化排放的配制物。使用该配制物确定了泡沫的排放负荷和气味强度两者。使用0.5pphp的Niax[®]L626(编号7)表征的泡沫具有非常高的排放值(1632 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)和强烈的气味。使用4.0pphp的非本发明的添加剂制备的泡沫同时具有极高的排放值(4760 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)和极强的气味(编号9)。另一方面,使用本发明的添加剂制备的泡沫具有非常低的排放值(229 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),并且被大多数测试者归类为气味中性(编号8)。测试人员将气味测试再重复两次,以相同的方式证实了上述结果。从结果清楚地看出,用本发明的添加剂处理的泡沫被测试人员评价为气味较弱。