



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117642446 A

(43) 申请公布日 2024.03.01

(21) 申请号 202280047219.X

(22) 申请日 2022.06.28

(30) 优先权数据

21183452.8 2021.07.02 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/067705 2022.06.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/275036 DE 2023.01.05

(71) 申请人 赢创运营有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 R·马夸特 R·胡贝尔

A·特海登 F·米尔豪斯

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

专利代理师 谭邦会

(51) Int.Cl.

C08G 18/24 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/18 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C07C 263/10 (2006.01)

权利要求书4页 说明书19页

(54) 发明名称

从PU解聚过程中回收二异氰酸酯和/或多异氰酸酯

(57) 摘要

本发明涉及一种制备芳族和/或脂族二异氰酸酯的方法,包括以下步骤:a)在优选低于200°C的温度下在碱和催化剂的存在下通过水解使聚氨酯解聚以产生二胺和/或多胺,所述催化剂选自含有具有(6)至(30)个碳原子的铵阳离子的季铵盐和含有至少(7)个碳原子的有机磺酸盐组成的组;b)通过萃取、蒸馏和/或其他分离方法从反应混合物中分离从步骤a)回收的二胺和/或多胺;c)将由步骤b)获得的二胺和/或多胺光气化以形成二和/或多异氰酸酯,其中在光气化步骤c)中,非源自方法步骤a)的二胺和/或多胺也任选地添加。

1. 一种生产芳族和/或脂族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯的方法,包括以下步骤:

a) 在优选低于200°C的温度下,在碱和选自含有包含6至30个碳原子的铵阳离子的季铵盐和含有至少7个碳原子的有机磺酸盐的催化剂存在下通过水解使聚氨酯解聚,以产生二胺和/或多胺,

b) 通过萃取、蒸馏和/或其他分离方法从反应混合物中分离从步骤a)获得的所述二胺和/或多胺,

c) 将从步骤b)获得的所述二胺和/或多胺进行光气化以得到二异氰酸酯和/或多异氰酸酯,其中非源自方法步骤a)的二胺或多胺也可任选地加入到光气化步骤c)中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所得二异氰酸酯和/或多异氰酸酯包含芳族和/或脂族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯,诸如特别是二苯基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯和/或异佛尔酮二异氰酸酯,特别是甲苯二异氰酸酯。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤a)中的所述聚氨酯的解聚使用在25°C下 pK_b 为1至10的碱,以及选自含有包含6至30个碳原子的铵阳离子的季铵盐和含有至少7个碳原子的有机磺酸盐的催化剂进行。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,步骤a)中的所述聚氨酯的解聚使用在25°C下 $pK_b < 1$ 的碱和选自季铵盐的催化剂进行,所述季铵盐在所述铵阳离子不包含苄基取代基时含有具有6至14个碳原子的铵阳离子,或者在所述铵阳离子确实含有苄基取代基时含有具有6至12个碳原子的铵阳离子。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其特征在于,要在步骤a)中解聚的所述聚氨酯包括聚氨酯泡沫,优选硬质PU泡沫、软质PU泡沫、热固化软质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PU泡沫和/或整体PU泡沫。

6. 通过根据权利要求1至5中任一项所述的方法能获得的二异氰酸酯和/或多异氰酸酯用于生产聚氨酯,特别是PU泡沫的用途。

7. 一种生产聚氨酯,特别是PU泡沫的方法,其通过使

(a) 至少一种多元醇组分,与

(b) 至少一种异氰酸酯组分

在

(c) 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一种或多种催化剂,

(d) 至少一种泡沫稳定剂,和

(e) 任选存在的一种或多种化学或物理发泡剂存在下反应来生产,

其特征在于,所述异氰酸酯组分包含通过根据权利要求1至5中任一项所述的方法获得的再生异氰酸酯。

8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,基于总异氰酸酯组分,所述异氰酸酯组分含有超过30重量%、优选超过50重量%、优选超过70重量%、更优选超过80重量%、特别是超过95重量%的再生异氰酸酯。

9. 根据权利要求7或8所述的方法,其特征在于,所述多元醇组分包含再生多元醇,特别是通过在碱和选自含有包含6至30个碳原子的铵阳离子的季铵盐和含有至少7个碳原子的有机磺酸盐的催化剂存在下通过水解使聚氨酯解聚而获得的再生多元醇。

10. 根据权利要求7至9中任一项所述的方法,其特征在于,所述泡沫稳定剂选自优选由式(1c)描述的包含碳原子的硅化合物,或两种或更多种这些化合物的混合物:

式(1c): $[R^1_2R^2SiO_{1/2}]_a [R^1_3SiO_{1/2}]_b [R^1_2SiO_{2/2}]_c [R^1R^2SiO_{2/2}]_d [R^3SiO_{3/2}]_e [SiO_{4/2}]_f G_g$ 其中

a=0至12、优选0至10、更优选0至8,

b=0至8、优选0至6、更优选0至2,

c=0至250、优选1至200、更优选1.5至150,

d=0至40、优选0至30、更优选0至20,

e=0至10、优选0至8、更优选0至6,

f=0至5、优选0至3、更优选0,

g=0至3、优选0至2.5、更优选0至2,

其中:

$a+b+c+d+e+f+g>3$,

$a+b\geq 2$,

G=由以下组成的独立地相同或不同的基团

$(O_{1/2})_n SiR^1_m -CH_2CHR^5 -R^4 -CHR^5CH_2 -SiR^1_m (O_{1/2})_n$,

$(O_{1/2})_n SiR^1_m -CH_2CHR^5 -R^4 -CR^5 =CH_2$,

$(O_{1/2})_n SiR^1_m -CH_2CHR^5 -R^4 -CR^5 =CR^5 -CH_3$,

R^4 =独立地相同或不同的二价有机基团,优选1至50个碳原子的二价有机基团,其任选地被醚、酯或酰胺基团间断并且任选地被OH基团或 $(-SiR^1_2O-)_x SiR^1_2$ 基团官能化,更优选2至30个碳原子的相同或不同的二价有机基团,其任选地被醚、酯或酰胺基团间断并且任选地被OH基团或 $(-SiR^1_2O-)_x SiR^1_2$ 基团官能化,

x=1至50、优选1至25、更优选1至10,

R^5 =独立地相同或不同的由1至16个碳原子组成的烷基、具有6至16个碳原子的芳基或氢,优选选自具有1至6个碳原子的烷基或具有6至10个碳原子的芳基或氢,更优选甲基或氢,

其中:

n=1或2,

m=1或2,

n+m=3,

R^1 =选自具有1-16个碳原子的饱和或不饱和烷基或具有6-16个碳原子的芳基或氢或 $-OR^6$ 的相同或不同的基团,优选甲基、乙基、辛基、十二烷基、苯基或氢,更优选甲基或苯基,

R^2 =独立地相同或不同的具有通式(2)的聚醚或对应于式(3)的有机基团,所述通式(2)的聚醚能通过环氧乙烷和/或环氧丙烷和/或其它环氧烷诸如环氧丁烷或氧化苯乙烯的聚合获得,

(2) $-(R^7)_h -O-[C_2H_4O]_i -[C_3H_6O]_j -[CR^8_2CR^8_2O]_k -R^9$,

(3) $-O_h -R^{10}$,

其中

h=0或1,

R^7 =二价有机基团,优选任选被 $-OR^6$ 取代的二价有机烷基或芳基,更优选 C_pH_{2p} 型的二价

有机基团,

$i=0$ 至150、优选0至100、更优选0至80,

$j=0$ 至150、优选0至100、更优选0至80,

$k=0$ 至80、优选0至40、更优选0,

$p=1-18$ 、优选1-10、更优选3或4,

其中

$i+j+k \geq 3$,

R^3 =选自可能被杂原子取代的饱和或不饱和烷基的相同或不同的基团,优选选自可能被卤素原子取代的具有1-16个碳原子的饱和或不饱和烷基或具有6-16个碳原子的芳基的相同或不不同的基团,更优选甲基、乙烯基、氯丙基或苯基,

R^6 =选自具有1-16个碳原子的饱和或不饱和烷基或具有6-16个碳原子的芳基或氢的相同或不同的基团,优选具有1-8个碳原子的饱和或不饱和烷基或氢,更优选甲基、乙基、异丙基或氢,

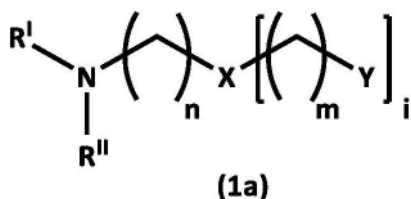
R^8 =选自可能被醚官能团取代并可能被杂原子诸如卤素原子取代的具有1-18个碳原子的烷基、可能被醚官能团取代的具有6-18个碳原子的芳基、或氢的相同或不同的基团,优选可能被醚官能团取代并可能被杂原子诸如卤素原子取代的具有1-12个碳原子的烷基或可能被醚官能团取代的具有6-12个碳原子的芳基、或氢,更优选甲基、乙基、苄基或氢,

R^9 =选自氢、饱和或不饱和的任选被杂原子取代的烷基、 $-C(O)-R^{11}$ 、 $-C(O)O-R^{11}$ 或 $-C(O)NHR^{11}$ 的相同或不同的基团,优选氢或具有1至8个碳原子的烷基或乙酰基,更优选氢、乙酰基、甲基或丁基,

R^{10} =选自可能被一个或多个OH、醚、环氧化物、酯、胺和/或卤素取代基取代的饱和或不饱和烷基或芳基的相同或不同的基团,优选任选被一个或多个OH、醚、环氧化物、酯、胺和/或卤素取代基取代的具有1-18个碳原子的饱和或不饱和烷基或具有6-18个碳原子的芳基,更优选被至少一个或多个OH、醚、环氧化物、酯、胺和/或卤素取代基取代的具有1-18个碳原子的饱和或不饱和烷基或具有6-18个碳原子的芳基,

R^{11} =选自具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基的相同或不同的基团,优选具有1-8个碳原子的饱和或不饱和的烷基或有6至12个碳原子的芳基,更优选甲基、乙基、丁基或苯基。

11. 根据权利要求7至10中任一项所述的方法,其特征在于,用于生产PU泡沫的所述催化剂选自三亚乙基二胺、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷-2-甲醇、二乙醇胺、N-[2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙基]-N-甲基-1,3-丙二胺、2-[[2-(2-(二甲基氨基)乙氧基)乙基]甲基氨基]乙醇、1,1'-[(3-{双[3-(二甲基氨基)丙基]氨基}丙基)亚氨基]二丙-2-醇、[3-(二甲基氨基)丙基]脒、1,3-双[3-(二甲基氨基)丙基]脒和/或具有一般结构(1a)和/或结构(1b)的胺催化剂:



X包含氧、氮、羟基、具有结构(NR^{III}或NR^{III}R^{IV})的胺、或脲基(N(R^V)C(O)N(R^{VI})或N(R^{VII})C(O)NR^{VI}R^{VII})，

Y包含胺NR^{VIII}R^{IX}或醚OR^{IX}，

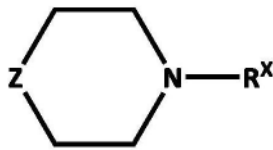
R^{I,II}包含相同或不同的、具有1-8个碳原子的直链或环状的、脂族或芳族烃，其任选地被OH基团官能化和/或包含氢，

R^{III-IX}包含相同或不同的、具有1-8个碳原子的直链或环状的、脂族或芳族烃，其任选地被OH基团、NH基团或NH₂基团官能化和/或包含氢，

m=0至4、优选2或3，

n=2至6、优选2或3，

i=0至3、优选0至2，



(1b)

R^X包含由氢和/或具有1-18个碳原子的直链、支链或环状脂族或芳族烃组成的相同或不同的基团，其可以被0-1个羟基和0-1个NH₂基团取代，

Z包含氧、N-R^X或CH₂，

和/或

金属化合物，包括金属Sn、Bi、Zn、Al或K，特别是Sn或Bi的有机金属金属盐、有机金属盐、无机金属盐以及有机金属化合物，或它们的混合物。

12. 一种适用于生产聚氨酯泡沫的组合物，其包含至少一种多元醇组分、至少一种异氰酸酯组分、催化剂、泡沫稳定剂、发泡剂和任选存在的助剂，其特征在于，所述异氰酸酯组分包含通过根据权利要求1至5中任一项所述的方法获得的再生异氰酸酯。

13. 聚氨酯泡沫，优选硬质PU泡沫、软质PU泡沫、热固化软质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PU泡沫或整体PU泡沫，优选热固化软质PU泡沫、HR PU泡沫、超柔PU泡沫或粘弹性PU泡沫，最优选热固化软质PU泡沫，其特征在于，其通过根据权利要求7至10中任一项所述的方法获得。

14. 根据权利要求13所述的PU泡沫用作冰箱隔热材料、隔热板、夹层元件、管道保温材料、喷涂泡沫、1-组分和1.5-组分罐装泡沫、仿木、造型泡沫、包装泡沫、床垫、家具垫、汽车座垫、头枕、仪表板、汽车内饰、汽车顶盖内衬、吸音材料、方向盘、鞋底、地毯背衬泡沫、过滤泡沫、密封泡沫、密封剂和粘合剂、涂料，或者用于生产相应产品的用途。

从PU解聚过程中回收二异氰酸酯和/或多异氰酸酯

[0001] 本发明属于二异氰酸酯和/或多异氰酸酯、聚氨酯和聚氨酯回收领域。特别地,描述了一种生产芳族和/或脂族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯的方法,该方法源自通过水解使聚氨酯解聚。

[0002] 由于它们特殊的机械和物理性质,聚氨酯可用于各种各样的领域。各种各样的聚氨酯的一个特别重要的市场是聚氨酯泡沫领域。出于本发明的目的,聚氨酯(PU)是衍生自异氰酸酯(特别是多异氰酸酯)和适当的异氰酸酯反应性分子的所有反应产物。它们还包括多异氰脲酸酯、聚脲和含有脲基甲酸酯、缩二脲、脲二酮(uretdiones)、脲酮亚胺或碳二亚胺的异氰酸酯或多异氰酸酯反应产物。

[0003] 聚氨酯现在在世界范围内是如此广泛,以致于回收对这些材料也变得越来越重要。因此,现有技术中已经存在用于回收聚氨酯废料的各种分解方法。已知的化学方法诸如水解(如例如在US 5,208,379中所述的)、糖酵解、酸解、氨解、氢解、溶剂分解和类似的方法寻求在分子水平上实现解聚。这样的聚氨酯分解过程也产生胺。

[0004] 存在优化地回收由聚氨酯分解过程产生的这种胺的基本需要。关键产品特别的是由聚氨酯生产期间使用的二异氰酸酯和/或多异氰酸酯产生的二胺和/或多胺(例如,在由甲苯二异氰酸酯生产PU的情况下为甲苯二胺),它们将通过后处理和转化为异氰酸酯而再循环到价值循环中。使用这样的二胺和/或多胺来获得具有足够高品质以允许在再生的聚氨酯生产中重复使用的芳族和/或脂族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯是一种特别的愿望。实现这一点是本发明的目的。

[0005] 该目的通过本发明的主题来实现。本发明提供了一种生产芳族和/或脂族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯的方法,包括以下步骤:

[0006] a) 在优选低于200°C的温度下,在碱和选自含有包含6至30个碳原子的铵阳离子的季铵盐和含有至少7个碳原子的有机磺酸盐的催化剂存在下通过水解使聚氨酯解聚,以产生二胺和/或多胺,优选包含甲苯二胺,

[0007] b) 通过萃取、蒸馏和/或其他分离方法从反应混合物中分离从步骤a)获得的二胺和/或多胺,优选包含甲苯二胺,

[0008] c) 将从步骤b)获得的二胺和/或多胺进行光气化以得到二异氰酸酯和/或多异氰酸酯,其中非源自方法步骤a)的二胺或多胺也可任选地加入到光气化步骤c)中。

[0009] 该方法可以提供芳族和/或脂族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯,诸如特别是甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯,它们反过来可用于聚氨酯泡沫的再生生产,事实上与标准PU泡沫相比,二氯苯含量降低。避免了通常为获得例如甲苯2,4-异氰酸酯所必需的苯的能量密集的烷基化、硝化和氢化。此外,本发明开发了聚氨酯废料作为二异氰酸酯和/或多异氰酸酯的可再生原料来源。

[0010] 常规的异氰酸酯是大量生产的,并且主要用作生产聚氨酯的起始材料。它们的生产通常通过相应胺(可通过石化原料的改质获得)与光气的反应进行,其中光气以化学计量过量使用。胺与光气的反应可以在气相或液相中进行,并且反应可以间断或连续进行(W.Siefken,Liebigs Ann.562,75-106(1949))。在现有技术中已经广泛描述了由伯胺和光

气生产有机异氰酸酯的方法,参见例如Ullmanns **Encyklopädie** der technischen Chemie, 4th Ed. (1977), Volume 13, pp.351 to 353 和 G. Wegener et al. Applied Catalysis A: General 221 (2001), pp.303-335, Elsevier Science B.V. 在世界范围内使用的异氰酸酯不仅包括芳族异氰酸酯,例如二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI-“单体MDI”)、多亚甲基多苯基多异氰酸酯(polymethylene polyphenylene polyisocyanate, MDI和高级同系物的混合物, PMDI, “聚合MDI”)或甲苯二异氰酸酯(TDI),还包括脂族异氰酸酯,例如六亚甲基二异氰酸酯(HDI)或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。

[0011] 在本发明的优选实施方案中,所得异氰酸酯包含芳族和/或脂族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯,例如二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI-“单体MDI”)、多亚甲基多苯基多异氰酸酯(MDI和高级同系物的混合物, PMDI, “聚合MDI”)、甲苯二异氰酸酯(TDI)和/或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),特别是2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯,和/或多苯基多亚甲基多异氰酸酯(polyphenyl polymethylene polyisocyanate, 粗MDI)和/或2,4-甲苯二异氰酸酯和/或2,6-甲苯二异氰酸酯。2,4-甲苯二异氰酸酯和/或2,6-甲苯二异氰酸酯是最优选的。

[0012] 本发明包括在优选低于200°C的温度下,在碱和选自含有包含6至30个碳原子的铵阳离子的季铵盐和含有至少7个碳原子的有机磺酸盐的催化剂存在下通过水解使聚氨酯解聚,以产生二胺和/或多胺。

[0013] PU材料的相应和优选的水解方法例如描述于申请号20192354.7或20192364.6下的尚未公开的欧洲专利申请中。

[0014] 下面描述通过水解的解聚的特别优选的变体,这里称为优选的变体1。

[0015] 特别地,优选的是当步骤a)中的聚氨酯的解聚使用在25°C下 pK_b 为1至10、优选1至8、更优选1至7、特别是1.5至6的碱,以及选自(i)含有包含6至30个碳原子的铵阳离子的季铵盐和(ii)含有至少7个碳原子的有机磺酸盐的催化剂进行时。这是本发明的一个优选实施方案。

[0016] 优选的碱含有碱金属阳离子和/或铵阳离子。优选的碱是碱金属磷酸盐、碱金属磷酸氢盐、碱金属碳酸盐、碱金属硅酸盐、碱金属碳酸氢盐、碱金属乙酸盐、碱金属亚硫酸盐、氢氧化铵或上述的混合物。优选的碱金属是Na、K或Li或上述的混合物,特别是Na或K或其混合物;优选的铵阳离子是 NH_4^+ 。

[0017] 特别优选的碱是 K_2CO_3 、 Na_2SiO_3 、 NH_4OH 、 K_3PO_4 、或 $KOAc$ 。

[0018] 碱优选以饱和碱性水溶液使用,其中饱和碱性溶液与PU的重量比优选在0.5至25、优选0.5至15、更优选1至10、特别是2至7的范围内。

[0019] 优选的季铵盐具有一般结构: $R_1 R_2 R_3 R_4 NX$

[0020] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是选自烷基、芳基和/或芳基烷基的相同或不同的烃基,其中 R_1 至 R_4 优选被选择为使得季铵阳离子中的碳原子之和为6至14、优选7至14、特别是8至13。

[0021] X选自卤离子(优选氯离子和/或溴离子)、硫酸氢根、烷基硫酸根(优选甲基硫酸根或乙基硫酸根)、碳酸根、碳酸氢根或羧酸根(优选乙酸根)、或氢氧根。

[0022] 非常特别优选的季铵盐是三丁基甲基氯化铵、四丁基硫酸氢铵、苄基三甲基氯化铵、三丁基甲基氯化铵和/或三辛基甲基甲基硫酸铵。

[0023] 同样可用作催化剂的含有至少7个碳原子的有机磺酸盐优选包含烷基芳基磺酸

盐、 α -烯烴磺酸盐、石油磺酸盐和/或萘磺酸盐。

[0024] 解聚的优选温度为80℃至200℃、优选90℃至180℃、更优选95℃至170℃、特别是100℃至160℃。

[0025] 解聚的优选反应时间为1分钟至14小时、优选10分钟至12小时、优选20分钟至11小时、特别是30分钟至10小时。

[0026] 解聚优选使用基于聚氨酯的重量为至少0.5重量%、优选0.5重量%至15重量%、更优选1重量%至10重量%、还更优选1重量%至8重量%、还更优选1重量%至7重量%、特别是2重量%至6重量%的催化剂进行。

[0027] 碱与聚氨酯的优选重量比在0.01至50、优选0.1至25、特别是0.5至20的范围内。

[0028] 这与解聚的优选变体1有关。

[0029] 下面描述通过水解的解聚的另一个特别优选的变体,这里称为优选的变体2。

[0030] 在本发明的另一优选实施方案中,步骤a)中的聚氨酯的解聚使用在25℃下pKb为<1、优选0.5至-2、优选0.25至-1.5、特别是0至-1的碱和选自季铵盐的催化剂进行,所述季铵盐在铵阳离子不包含苄基取代基时含有具有6至14个碳原子的铵阳离子,或者在铵阳离子含有苄基取代基时含有具有6至12个碳原子的铵阳离子。

[0031] 优选的碱是碱金属氢氧化物、碱金属氧化物、碱土金属氢氧化物,碱金属氧化物或其混合物。优选的碱金属是Na、K或Li或上述的混合物,特别是Na或K或其混合物;优选的碱土金属是Be、Mg、Ca、Sr或Ba或其混合物,优选Mg或Ca或其混合物。非常特别优选的碱是NaOH。

[0032] 优选的季铵盐具有一般结构: $R_1 R_2 R_3 R_4 NX$

[0033] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 是选自烷基、芳基和芳基烷基的相同或不同的烃基。

[0034] X选自卤离子(优选氯离子和/或溴离子)、硫酸氢根、烷基硫酸根(优选甲基硫酸根或乙基硫酸根)、碳酸根、碳酸氢根、羧酸根(优选乙酸根)、或氢氧根。

[0035] 特别优选的季铵盐是苄基三甲基氯化铵或三丁基甲基氯化铵。

[0036] 解聚的优选温度为80℃至200℃、优选90℃至180℃、更优选95℃至170℃、特别是100℃至160℃。

[0037] 解聚的优选反应时间为1分钟至14小时、优选10分钟至12小时、优选20分钟至11小时、特别是30分钟至10小时。

[0038] 解聚优选使用基于聚氨酯的重量为至少0.5重量%、优选0.5重量%至15重量%、更优选1重量%至10重量%、还更优选1重量%至8重量%、还更优选1重量%至7重量%、特别是2重量%至6重量%的催化剂进行。

[0039] 碱与聚氨酯的优选重量比在0.01至25、优选0.1至15、优选0.2至10、特别是0.5至5的范围内。

[0040] 优选使用包含碱和水的碱性溶液,其中基于碱性溶液的重量,碱浓度为优选大于5重量%、优选5重量%至70重量%、优选5重量%至60重量%、更优选10重量%至50重量%、还更优选15重量%至40重量%、特别是20重量%至40重量%。

[0041] 这与解聚的优选变体2有关。

[0042] 要在PU解聚过程中回收的PU可以是任何PU产品,特别地包括聚氨酯泡沫,优选硬质PU泡沫、软质PU泡沫、热固化软质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PU泡沫和/或整体PU泡沫(integral PU foam)。

[0043] 所述的聚氨酯在碱和选自含有包含6至30个碳原子的铵阳离子的季铵盐和含有至少7个碳原子的有机磷酸盐的催化剂存在下在优选200℃以下的温度下通过水解的解聚因此使得可以产生二胺和/或多胺,所述二胺和/或多胺任选地在分离其它解聚产物和用于解聚和任选的预先纯化的试剂之后可以通过光气化转化为二异氰酸酯和/或多异氰酸酯。

[0044] 相关二胺和/或多胺的分离和任选纯化可以从经由解聚(其可以任选地通过预先过滤、水相分离和/或挥发性组分的蒸馏进行预处理)获得的反应混合物按如下进行:a)通过蒸馏,优选在0.01毫巴至500毫巴、优选0.05毫巴至350毫巴、更优选0.1毫巴至200毫巴、特别优选0.5毫巴至100毫巴范围内的减压下的蒸馏,或b)通过用常见有机溶剂例如甲苯、二甲苯、氯苯、二氯苯、环己烷、二氯甲烷、四氢呋喃、庚烷或辛烷进行萃取。

[0045] 在该方法中可获得的优选的芳族二胺和多胺包含作为异构体或作为异构体混合物的亚甲基二苯基二胺(MDA,也就是二苯基甲烷系列的二胺)、多亚甲基多苯基多胺(poly methylenepolyphenylenepolyamine, PMDA,也就是二苯基甲烷系列的多胺)、亚甲基二苯基二胺和多亚甲基多苯基多胺(MDA,也就是二苯基甲烷系列的二胺和多胺)的混合物、作为异构体2,4-甲苯二胺和2,6-甲苯二胺的纯异构体或异构体混合物的甲苯二胺(TDA)、苯二甲胺(XDA)的异构体、二氨基苯的异构体、2,6-二甲基苯胺、1,5-萘二胺(1,5-NDA),特别优选作为异构体混合物的亚甲基二苯基二胺(MDA,也就是二苯基甲烷系列的二胺)、多甲基多苯基多胺(PMDA,也就是二苯基甲烷系列的多胺)、亚甲基二苯基二胺和多亚甲基多苯基多胺(MDA,也就是二苯基甲烷系列的二胺和多胺)的混合物、作为异构体2,4-甲苯二胺和2,6-甲苯二胺的纯异构体或异构体混合物的甲苯二胺(TDA),尤其优选作为异构体2,4-甲苯二胺和2,6-甲苯二胺的纯异构体或异构体混合物的甲苯二胺(TDA)。

[0046] 优选可获得的基于具有2至18个碳原子的脂族或脂环族烃的二胺和/或三胺包含例如1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷(HDA)、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、2,2-二甲基-1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,5-戊二胺(MPDA)、2,4,4-(或2,2,4-)三甲基-1,6-二氨基己烷(TMDA)、1,3-和1,4-二氨基环己烷、1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基环己烷(IPDA)、2,4-或2,6-二氨基-1-甲基环己烷(H6-TDA)、1-氨基-1-甲基-4(3)-氨基甲基环己烷(AMCA)、1,3-(和/或1,4)-双(氨基甲基)环己烷、双(氨基甲基)降冰片烷(NBDA)、4,4'-(和/或2,4'-)二氨基二环己基甲烷、具有至多22个碳原子的(环)脂族三胺,例如三氨基环己烷、三(氨基甲基)环己烷、三氨基甲基环己烷、1,8-二氨基-4-(氨基甲基)辛烷、1,6,1-十一烷三胺、1,7-二氨基-4-(3-氨基丙基)庚烷、1,6-二氨基-3-(氨基甲基)己烷和/或1,3,5-三(氨基甲基)环己烷。

[0047] 胺的光气化以得到异氰酸酯本身是已知的。它可以优选地如先前与气态光气一起在约300-400℃的温度下引入气相中的胺的气相光气化那样进行,以形成气体状态的异氰酸酯。过量的光气总是必需的,以防止在形成的异氰酸酯和用作起始材料的胺之间形成不希望的次级反应。气相光气化通常以连续过程进行。绝热气相光气化的进展,例如在EP 1 616 857 A1中所述的,使得相对于传统的光气化方法可以节省大量的能量。气相光气化也可能是液相工艺方案(液相光气化),尽管这由于所需大量溶剂而具有缺点。

[0048] 因此,本发明可以提供基于如上所述的聚氨酯解聚方法的芳族和/或脂族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯。

[0049] 通过根据本发明的方法可获得的优选的再生芳族二异氰酸酯和多异氰酸酯包括作为异构体或异构体混合物的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI,也就是二苯基甲烷系列的二异氰酸酯)、多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PMDI,也就是二苯基甲烷系列的多异氰酸酯)、二苯基甲烷二异氰酸酯和多亚甲基多苯基多异氰酸酯的混合物、作为异构体2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)和2,6-甲苯二异氰酸酯(2,6-TDI)的纯异构体或混合物的甲苯二异氰酸酯(TDI)、苯二甲基二异氰酸酯(XDI)的异构体、二异氰酸基苯(diisocyanatobenzene)的异构体、2,6-二甲苯异氰酸酯(2,6-xylene isocyanate)和/或1,5-萘二异氰酸酯(1,5-NDI),

[0050] 特别优选作为异构体或异构体混合物的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI,也就是二苯基甲烷系列的二异氰酸酯)、多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PMDI,也就是二苯基甲烷系列的多异氰酸酯)、二苯基甲烷二异氰酸酯和多亚甲基多苯基多异氰酸酯的混合物、和/或作为异构体2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)和2,6-甲苯二异氰酸酯(2,6-TDI)的纯异构体或混合物的甲苯二异氰酸酯(TDI),尤其优选异构体2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)和2,6-甲苯二异氰酸酯(2,6-TDI)的纯异构体形式或作为混合物的甲苯二异氰酸酯(TDI)。

[0051] 通过根据本发明的方法可获得的优选的再生脂族或脂环族二异氰酸酯或多异氰酸酯含有2至18个碳原子,并且包含1,4-丁烷二异氰酸酯、1,5-戊烷二异氰酸酯、1,6-己烷二异氰酸酯(HDI)、1,8-辛烷二异氰酸酯、1,9-壬烷二异氰酸酯、1,10-癸烷二异氰酸酯、2,2-二甲基戊烷-1,5-二异氰酸酯、2-甲基-1,5-戊烷二异氰酸酯(MPDI)、2,4,4-(或2,2,4-)三甲基-1,6-己烷二异氰酸酯(TMDI)、1,3-和1,4-环己烷二异氰酸酯、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基环己烷(IPDI)、2,4-或2,6-二异氰酸基-1-甲基环己烷(H6-TDI)、1-异氰酸基-1-甲基-4(3)-异氰酸基甲基环己烷(AMCI)、1,3-(和/或1,4-)双(异氰酸基甲基)环己烷、双(异氰酸基甲基)降冰片烷(NBDI)、4,4'-(和/或2,4'-)二异氰酸基二环己基甲烷、具有至多22个碳原子的(环)脂族三异氰酸酯,例如三异氰酸基环己烷、三(异氰酸基甲基)环己烷、三异氰酸基甲基环己烷、1,8-二异氰酸基-4-(异氰酸基甲基)辛烷、1,6,1-十一烷三异氰酸酯、1,7-二异氰酸基4-(3-异氰酸基丙基)庚烷、1,6-二异氰酸基-3-(异氰酸基甲基)己烷和/或1,3,5-三(异氰酸基甲基)环己烷。

[0052] 所得的二异氰酸酯和/或多异氰酸酯可反过来用于由其生产新的聚氨酯。

[0053] 因此,本发明进一步提供了通过如上文所述的根据本发明的方法获得的二异氰酸酯和/或多异氰酸酯用于生产聚氨酯,特别是PU泡沫的用途。出于本发明的目的,通过如上文所述的根据本发明的方法获得的这种二异氰酸酯和/或多异氰酸酯也被称为再生异氰酸酯。

[0054] 本发明还可以使用与由传统生产的异氰酸酯制成的泡沫相比,泡沫质量仅微不足道降低(如果有的话)的大量的相应的再生异氰酸酯。

[0055] 在本发明的优选实施方案中,基于总异氰酸酯组分,存在超过30重量%、优选超过50重量%、优选超过70重量%、更优选超过80重量%、特别是超过95重量%的通过如上文所述的根据本发明的方法获得的再生异氰酸酯。

[0056] 因此,本发明进一步提供了一种通过使

[0057] (a) 至少一种多元醇组分,与

[0058] (b) 至少一种异氰酸酯组分

[0059] 在

[0060] (c) 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一种或多种催化剂,

[0061] (d) 至少一种泡沫稳定剂,和

[0062] (e) 任选存在的一种或多种化学或物理发泡剂存在下

[0063] 反应来生产聚氨酯,特别是PU泡沫的方法,

[0064] 其中所述异氰酸酯组分包含通过如上文所述的根据本发明的方法获得的再生异氰酸酯。

[0065] 在本发明的优选实施方案中,基于总异氰酸酯组分,根据本发明的再生异氰酸酯的比例超过30重量%、优选超过50重量%、优选超过70重量%、更优选超过80重量%、特别是超过95重量%。

[0066] 在本发明的另一个优选实施方案中,多元醇组分同样包含再生多元醇,特别是如上所述通过在碱和选自含有包含6至30个碳原子的铵阳离子的季铵盐和含有至少7个碳原子的有机磺酸盐的催化剂存在下通过水解使聚氨酯解聚而获得的再生多元醇。

[0067] 根据本发明的使用再生异氰酸酯的方法可以提供所有已知的PU泡沫类型。在本发明的优选实施方案中,PU泡沫是硬质PU泡沫、软质PU泡沫、热固化软质PU泡沫(标准泡沫)、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PU泡沫或整体PU泡沫,优选热固化软质PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫或粘弹性PU泡沫。热固化软质PU泡沫是最优选的。

[0068] 在本发明的优选实施方案中,特别是对于生产模塑泡沫和高弹性软质PU泡沫,所用的异氰酸酯组分优选为作为2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯的异构体混合物的甲苯二异氰酸酯(TDI),和/或作为4,4'-、2,4'-和2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯的异构体混合物的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),和/或多苯基多亚甲基多异氰酸酯(粗MDI或聚合MDI)。

[0069] 特别优选使用异构体比为80比20(2,4-TDI比2,6-TDI)的TDI,和/或作为4,4'-、2,4'-和2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯的异构体混合物的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),和/或多苯基多亚甲基多异氰酸酯(粗MDI或聚合MDI)。

[0070] 在涉及生产热固化软质泡沫(标准泡沫)的本发明的另一优选实施方案中,所使用的异氰酸酯组分优选为作为2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯的异构体混合物的甲苯二异氰酸酯(TDI)。特别优选使用异构体比为80比20(2,4-TDI比2,6-TDI)的TDI。

[0071] 本发明的另一个优选实施方案是生产粘弹性泡沫(也称为粘性泡沫)。对于粘弹性聚氨酯泡沫,所用的异氰酸酯组分优选为作为2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯的异构体混合物的甲苯二异氰酸酯(TDI),和/或作为4,4'-、2,4'-和2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯的异构体混合物的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),和/或多苯基多亚甲基多异氰酸酯(粗MDI或聚合MDI)。特别优选使用异构体比为80比20(2,4-TDI比2,6-TDI)和/或异构体比为65比35(2,4-TDI比2,6-TDI)的TDI,和/或作为4,4'-、2,4'-和2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物的二苯基甲烷二异氰酸酯,和多苯基多亚甲基多异氰酸酯。所提及的芳族多异氰酸酯可以单独使用或以其混合物的形式使用。为了生产粘弹性聚氨酯泡沫,优选使用异构体比为80比20(2,4-TDI比2,6-TDI)的TDI和异构体比为65比35(2,4-TDI比2,6-TDI)的TDI的混合物,或异构体比为80比20(2,4-TDI比2,6-TDI)的TDI和作为4,4'-、2,4'-和2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物的二苯基甲烷二异氰酸酯和多苯基多亚甲基多异氰酸酯的混合物。

[0072] PU泡沫的生产原则上可以按常规方式和现有技术中所述进行。这对于本领域的技术人员来说是众所周知的。全面概述可见于例如G.Oertel, Polyurethane Handbook, 2nd edition, Hanser/Gardner Publications Inc., Cincinnati, Ohio, 1994, pp.177-247中。可以使用的起始材料、催化剂、助剂和添加剂的更多细节可以例如见于Kunststoffhandbuch [Plastics Handbook], volume 7, Polyurethane [Polyurethanes], Carl-Hanser-Verlag Munich, 1st edition 1966, 2nd edition 1983 and 3rd edition 1993中。

[0073] 在本发明的另一个优选实施方案中,根据本发明的PU泡沫的生产使用

[0074] f) 水,

[0075] g) 一种或多种有机溶剂,

[0076] h) 一种或多种抗氧化降解的稳定剂、特别是抗氧化剂,

[0077] i) 一种或多种阻燃剂,和/或

[0078] j) 优选选自表面活性剂、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、香料、扩孔剂、增塑剂、硬化促进剂、醛清除剂、用于PU泡沫抗水解的添加剂、相容剂(乳化剂)、粘合促进剂、疏水化添加剂、火焰层压添加剂(flame-lamination additives)、用于防止冷流的添加剂、降低压缩永久变形的添加剂、用于调节玻璃化转变温度的添加剂、温度控制添加剂和/或气味减少剂的一种或多种另外的添加剂进行。

[0079] 本发明进一步提供了一种适用于生产聚氨酯泡沫的组合物,该组合物包含至少一种多元醇组分、至少一种异氰酸酯组分、催化剂、泡沫稳定剂、发泡剂、任选存在的助剂,其中所述异氰酸酯组分包含如上文所述的再生异氰酸酯。

[0080] 优选的任选存在的助剂包含表面活性剂、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(如例如EP 2998333A1中所述)、香料、扩孔剂(如例如EP 2986661B1中所示)、增塑剂、硬化促进剂、用于防止冷流的添加剂(如例如DE 2507161C3、WO 2017029054A1中所述)、醛清除剂(如例如WO 2021/013607A1中所述)、用于PU泡沫抗水解的添加剂(如例如US2015/0148438A1中所述)、相容剂(乳化剂)、粘合促进剂、疏水化添加剂、火焰层压添加剂(如例如EP 2292677A1中所述)、降低压缩永久变形的添加剂、用于调节玻璃化转变温度的添加剂、温度控制添加剂和/或气味减少剂。

[0081] 根据本发明使用的化合物、其生产、用于生产PU泡沫的化合物的用途以及PU泡沫本身在下文中以实例的方式进行描述,而无意将本发明限制于这些示例性实施方案。在以下指定范围、通式或化合物类别的情况下,这些不仅旨在包括明确提及的化合物的相应范围或组,而且还包括可以通过去除各个值(范围)或化合物而获得的化合物的所有子范围和子组。在本说明书的上下文中引用文献的情况下,其内容应完全构成本发明公开内容的一部分,特别是关于所引用的事项。在下文以百分比报告数字的情况下,除非另有说明,否则这些百分比均为重量百分比。除非另有说明,以下规定的平均值均为数字平均值。在下文中提及材料的性质(例如粘度等)的情况下,除非另有说明,否则这些是材料在25°C下的性质。在本发明中使用化学(经验)式的情况下,规定的下标不仅可以是绝对数,而且还可以是平均值。对于聚合物化合物,下标优选表示平均值。

[0082] 根据本发明的方法可以获得任何PU泡沫。出于本发明的目的,优选的PU泡沫是软质PU泡沫和硬质PU泡沫。软质PU泡沫和硬质PU泡沫是既定的技术术语。软质泡沫和硬质泡沫之间的已知基本区别在于,软质泡沫显示出弹性行为,因此变形是可逆的。相比之下,硬

质泡沫经历永久变形。下文更详细地描述在本发明的上下文中优选的各种泡沫亚组。

[0083] 在本发明的上下文中,硬质聚氨酯泡沫特别地理解为指根据DIN 7726:1982-05的泡沫,其具有有利地 $\geq 20\text{kPa}$ 、优选 $\geq 80\text{kPa}$ 、优选 $\geq 100\text{kPa}$ 、更优选 $\geq 150\text{kPa}$ 、特别优选 $\geq 180\text{kPa}$ 的根据DIN 53421:1984-06的压缩强度。此外,根据DIN EN ISO 4590:2016-12的硬质聚氨酯泡沫有利地具有大于50%、优选大于80%、更优选大于90%的闭孔含量。硬质PU泡沫主要用于绝缘目的。

[0084] 软质PU泡沫是弹性和可变形的,并且通常是开孔的。这意味着空气在压缩时可以容易地逸出。这里的总称“软质PU泡沫”特别地包括本领域技术人员已知的以下泡沫类型,即热固化软质PU泡沫(标准PU泡沫)、冷固化PU泡沫(也是高弹性或高回弹性泡沫)、超软PU泡沫、粘弹性软质PU泡沫和酯型PU泡沫(来自聚酯多元醇)。不同的软质PU泡沫类型在下文中更具体地相互阐明和界定。

[0085] 热固化软质PU泡沫和冷固化PU泡沫之间的关键区别在于不同的机械性质。可以区分软质热固化PU泡沫和软质冷固化PU泡沫,特别是经由回弹弹性,也称为球回弹(BR)或回弹性进行区分。例如在DIN EN ISO 8307:2008-03中描述了一种用于确定回弹弹性的方法。在这种方法中,允许具有固定质量的钢球从规定的高度落在试样上,然后测量回弹高度占下落高度的百分比。热固化软质PU泡沫具有优选1%至不超过50%的回弹值。在冷固化软质PU泡沫的情况下,回弹高度优选在 $>50\%$ 的范围内。冷固化软质PU泡沫的高回弹性是由相对不规则的孔尺寸分布引起的。另一个机械标准是垂沉或舒适因子(sag or comfort factor)。这里,泡沫样品是根据DIN EN ISO 2439:2009-05压缩的,并测量65%和25%压缩下的压缩应力比。热固化软质PU泡沫具有优选 <2.5 的舒适因子。在冷固化软质PU泡沫的情况下,舒适因子优选地 >2.5 。冷固化软质PU泡沫的生产特别使用对异氰酸酯具有高度反应性并且具有高比例伯羟基和 $>4000\text{g/mol}$ 的数均摩尔质量的聚醚多元醇。相比之下,热固化软质PU泡沫通常主要使用具有仲OH基团和 $<4000\text{g/mol}$ 的平均摩尔质量的反应性较低多元醇。除了冷固化块状PU泡沫外,例如用于汽车座垫的模塑的冷固化PU泡沫代表了冷固化PU泡沫的核心用途。

[0086] 根据本发明同样优选的是超软PU泡沫,其代表软质PU泡沫的子类别。超软PU泡沫具有优选 $<2.0\text{kPa}$ 的根据DIN EN ISO 3386-1:1997+A1:2010测定的压缩应力,并且表现出优选 $<80\text{N}$ 的根据DIN EN ISO 2439:2009-05测定的压痕硬度。超软PU泡沫可以通过各种已知的方法生产:通过将所谓的超软多元醇与所谓的标准多元醇组合使用,和/或通过在发泡期间加入二氧化碳的特殊生产方法。由于明显的开孔结构,超软PU泡沫具有高透气性,促进应用产品中的水分传递,并有助于避免热量积聚。用于生产超软PU泡沫的超软多元醇具有超过60%的非常高比例的伯OH基团的特殊特征。

[0087] 一种特殊类别的软质PU泡沫是粘弹性PU泡沫(粘性泡沫),其同样是根据本发明优选的。这些也被称为“记忆泡沫”,并且特征在于优选 $<15\%$ 的根据DIN EN ISO 8307:2008-03的低回弹性和压缩之后的缓慢、逐渐的恢复(恢复时间优选2-13秒)。与玻璃化转变温度低于 -32°C 的热固化软质PU泡沫和冷固化软质PU泡相比,对于粘弹性PU泡沫,玻璃化转变温度优选移到 -20 至 $+15^\circ\text{C}$ 范围内。在基本上基于聚合物的玻璃化转变温度的开孔粘弹性PU泡沫(也称为化学粘性泡沫)的情况下,这种“结构粘弹性”应该与气动效应区分开来。在后一种情况下,泡孔结构是相对封闭的(低孔隙率)。低透气性意味着空气在压缩后仅逐渐流回,

这导致缓慢的恢复(也称为气动粘性泡沫)。在许多情况下,这两种效应在粘性泡沫中相结合。PU粘性泡沫由于其能量和吸声性质而备受推崇。

[0088] 一类对汽车行业的应用特别重要并且具有介于硬质和软质泡沫之间的性质的PU泡沫是半硬质(半软质)PU泡沫。根据本发明,这些也是优选的。像大多数PU泡沫系统一样,半软质泡沫系统也利用异氰酸酯/水反应和释放的CO₂作为发泡剂来形成泡沫。回弹弹性通常低于传统的软质泡沫,尤其是冷固化泡沫。半软质泡沫具有比传统软质泡沫更高的硬度。半软质泡沫的一个特征是它们的高开孔含量(优选>90%的孔)。半软质泡沫的密度可以明显高于软质和硬质泡沫的密度。

[0089] 所用的多元醇组分优选是一种或多种具有两个或更多个OH基团的多元醇。优选的可用多元醇包括用于生产聚氨酯体系,特别是聚氨酯泡沫体系的所有聚醚多元醇和聚酯多元醇。

[0090] 聚醚多元醇可通过例如使多官能醇或胺与环氧烷反应而获得。聚酯多元醇优选基于多元羧酸与多元醇(通常为二醇)的酯。多元羧酸可以是脂族的(例如己二酸)或芳族的(例如邻苯二甲酸或对苯二甲酸)。

[0091] 从天然油诸如棕榈油或大豆油中可获得的一类重要的可任选使用的多元醇被称为“基于天然油的多元醇”(NOP),并且可以在可再生原料的基础上获得。鉴于对化石资源(石油、煤炭和天然气)的可用性的长期限制和针对原油价格上涨的背景,NOP对PU泡沫的更加可持续生产越来越有兴趣,并且已经在聚氨酯泡沫的生产中被描述了许多次(WO 2005/033167;US 2006/0293400、WO 2006/094227、WO 2004/096882、US2002/0103091、WO 2006/116456和EP 1678232)。现在许多这样的多元醇可从不同的制造商商购获得(WO 2004/020497、US2006/0229375和WO 2009/058367)。根据基础原料(例如豆油、棕榈油或蓖麻油)和随后的后处理,获得了具有不同性质特性的多元醇。这里可以基本上区分两个组:a)基于可再生原料的多元醇,其经改性使得它们可以100%的程度用于生产聚氨酯(WO2004/020497、US2006/0229375);b)基于可再生原料的多元醇,由于它们的加工和性质,其仅能够以一定比例替代基于石油化学品的多元醇(WO 2009/058367)。由再生多元醇与NOP一起生产聚氨酯泡沫代表了本发明的优选应用形式。

[0092] 另一类可任选使用的多元醇包括通过多元醇与异氰酸酯以100:1至5:1、优选50:1至10:1的摩尔比反应作为预聚物获得的多元醇。

[0093] 另一类可任选使用的多元醇包含所谓的填充多元醇(聚合物多元醇)。这些含有高达40重量%或更多的固体含量的分散的固体有机填料。可使用的多元醇例如并且尤其包括:

[0094] SAN多元醇:这些是含有基于苯乙烯-丙烯腈(SAN)的分散共聚物的高反应性多元醇。

[0095] PUD多元醇:这些是含有分散形式的聚脲颗粒的高反应性多元醇。

[0096] PIPA多元醇:这些是例如通过异氰酸酯与常规多元醇中的烷醇胺的原位反应制备的含有分散形式的聚氨酯颗粒的高反应性多元醇。

[0097] 任选的填充多元醇中的固体含量(其取决于应用,基于多元醇,可以优选在5重量%和>40重量%之间)是开孔改善的原因,结果是多元醇变得可控制地发泡,特别是在TDI情况下,并且不发生泡沫的收缩。因此,固体含量起着重要的加工助剂的作用。另一个功能

是经由固体含量来控制硬度,因为更高的固体含量导致泡沫的更高硬度。

[0098] 包含含有固体的多元醇的配制物具有显著降低的固有稳定性,因此倾向于不仅需要通过交联反应进行化学稳定,而且需要额外的物理稳定。

[0099] 其它可任选使用的多元醇是已知的开孔剂多元醇。这些是基于环氧烷含量具有高环氧乙烷含量,特别是优选至少40重量%、特别是50重量%至100重量%的含量的聚醚多元醇。

[0100] 在本发明的上下文中是优选的并且表示为指数的异氰酸酯组分与多元醇组分的比例在10至1000、优选40至350的范围内。该指数描述了乘以100的、实际使用的异氰酸酯的量与异氰酸酯对于异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团(例如OH基团、NH基团)的化学计量比在理论上所需量的比率。指数100表示1:1的反应性基团的摩尔比。

[0101] 异氰酸酯组分必须含有通过如上文所述的根据本发明的方法获得的再生异氰酸酯。在本发明的上下文中,术语“再生异氰酸酯”包括通过如上文所述的根据本发明的方法获得的二异氰酸酯和/或多异氰酸酯。

[0102] 在本发明的优选实施方案中,基于所用的总异氰酸酯组分,再生异氰酸酯的比例超过30重量%、优选超过50重量%、优选超过70重量%、更优选超过80重量%、特别是超过95重量%。

[0103] 所用的异氰酸酯组分优选为一种或多种包含两种或更多种异氰酸酯官能团的异氰酸酯,其中异氰酸酯组分包含可根据本发明获得的再生二异氰酸酯。在根据本发明的方法中,任选另外使用的异氰酸酯可以是任何异氰酸酯,特别是本身已知的脂族、脂环族、芳脂族和优选的芳族多官能异氰酸酯。用于本发明目的的合适的异氰酸酯具有两个或更多个异氰酸酯官能团。

[0104] 用于本发明目的的合适的异氰酸酯优选为任何多官能有机异氰酸酯,例如二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、甲苯二异氰酸酯(TDI)、六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)和/或异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。同样优选使用称为“聚合MDI”(“粗MDI”或多苯基多亚甲基多异氰酸酯)的混合物,该混合物由MDI和具有平均官能度为2至4的较高缩合水平的类似物组成。

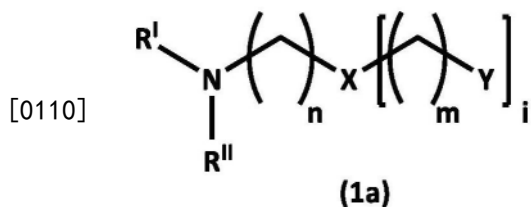
[0105] 特别优选使用二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和/或二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯和/或多苯基多亚甲基多异氰酸酯(粗MDI)和/或甲苯2,4-二异氰酸酯和/或甲苯2,6-二异氰酸酯或其混合物。

[0106] MDI预聚物优选也是特别合适的。特别合适的异氰酸酯的实例详述于例如EP 1712578、EP 1161474、WO 00/58383、US2007/0072951、EP 1678232和WO 2005/085310中,这些专利通过引用完全并入。

[0107] 在本发明的用于生产PU泡沫的方法中可能使用的合适的催化剂优选是催化凝胶反应(异氰酸酯-多元醇)、发泡反应(异氰酸酯-水)或异氰酸酯的二聚或三聚的物质。

[0108] 在本发明的优选实施方案中,所用的催化剂选自

[0109] 三亚乙基二胺、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷-2-甲醇、二乙醇胺、N-[2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙基]-N-甲基-1,3-丙二胺、2-[[2-(2-(二甲基氨基)乙氧基)乙基]甲基氨基]乙醇、1,1'-[(3-{双[3-(二甲基氨基)丙基]氨基}丙基)亚氨基]二丙-2-醇、[3-(二甲基氨基)丙基]脒、1,3-双[3-(二甲基氨基)丙基]脒和/或具有一般结构(1a)和/或结构(1b)的胺催化剂:



[0111] X包含氧、氮、羟基、具有结构(NR^{III}或NR^{III}R^{IV})的胺、或脲基(N(R^V)C(O)N(R^{VI})或N(R^{VII})C(O)NR^{VI}R^{VII})，

[0112] Y包含胺NR^{VIII}R^{IX}或醚OR^{IX}，

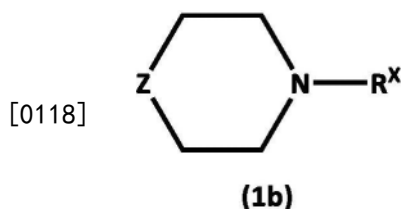
[0113] R^{I,II}包含相同或不同的、具有1-8个碳原子的直链或环状的、脂族或芳族烃，其任选地被OH基团官能化和/或包含氢，

[0114] R^{III-IX}包含相同或不同的、具有1-8个碳原子的直链或环状的、脂族或芳族烃，其任选地被OH基团、NH基团或NH₂基团官能化和/或包含氢，

[0115] m=0至4、优选2或3，

[0116] n=2至6、优选2或3，

[0117] i=0至3、优选0至2，



[0119] R^X包含由氢和/或具有1-18个碳原子的直链、支链或环状脂族或芳族烃组成的相同或不同的基团，其可以被0-1个羟基和0-1个NH₂基团取代，

[0120] Z包含氧、N-R^X或CH₂。

[0121] 可以优选用于根据本发明的方法的另一类合适的催化剂是金属Sn、Bi、Zn、Al或K，特别是Sn、Zn或Bi的金属化合物。金属化合物可分为有机金属化合物、有机金属盐、有机金属盐 and 无机金属盐的亚组，下文将对此进行解释。

[0122] 出于本发明的目的，表述“金属有机或有机金属化合物”特别地涵盖使用具有直接碳-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/有机金属化合物(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”特别地涵盖使用具有盐特性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有机金属性的离子化合物(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”特别地涵盖使用不具有任何直接碳-金属键并且同时是金属盐的金属化合物，其中阴离子或阳离子是有机化合物(例如羧酸锡(II))。出于本发明的目的，表述“无机金属盐”特别地涵盖使用其中阴离子或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))。

[0123] 适合使用的有机和有机金属金属盐优选含有烷醇盐、硫醇盐或羧酸盐阴离子，诸如乙酸盐、2-乙基己酸盐、辛酸盐、异壬酸盐、癸酸盐、新癸酸盐、蓖麻油酸盐、月桂酸盐和/或油酸盐，特别优选2-乙基己酸盐、蓖麻油酸盐、新癸酸盐或异壬酸盐。

[0124] 作为一般规则，优选选择适合使用的含金属催化剂，使得它们不具有任何麻烦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，尤其是聚氨酯泡

沫,具有最低可能程度的催化剂相关排放物。

[0125] 优选将一种或多种金属化合物与一种或多种式(1a)和/或(1b)的胺催化剂组合。

[0126] 在本发明的聚氨酯泡沫生产中,可能优选排除使用有机金属盐,例如二月桂酸二丁基锡。

[0127] 在根据本发明的方法中,催化剂的合适用量取决于催化剂的类型,并且在钾盐的情况下优选在0.01至5pphp(=基于100重量份的多元醇的重量份),或0.1至10pphp的范围内。

[0128] 本发明的方法中合适的水含量取决于除了水之外是否使用物理发泡剂。在纯水发泡泡沫的情况下,值优选在1至20pphp的范围内;当另外使用其它发泡剂时,所用的水量通常减少到例如0,或例如0.1至5pphp。为了实现高泡沫密度,优选既不使用水也不使用任何其它发泡剂。

[0129] 任选适合用于本发明目的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,优选环戊烷、异戊烷和正戊烷,氢氟烃,优选HFC 245fa、HFC 134a和HFC 365mfc,但也有烯属氢氟烃诸如HHO 1233zd或HHO1336mzzZ,氯氟烃,优选HCFC 141b,含氧化合物诸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。合适的发泡剂进一步包括酮(例如丙酮)或醛(例如甲缩醛)。

[0130] 除了或代替水和任何物理发泡剂,本发明的添加剂组合物还可以包括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。

[0131] 可以使用的泡沫稳定剂(出于本发明的目的称为稳定剂)包括现有技术中提及的物质。本发明的组合物可以有利地含有一种或多种稳定剂。它们特别地是含有碳原子的硅化合物,优选选自聚硅氧烷、聚二甲基硅氧烷、有机改性聚硅氧烷、聚醚改性聚硅氧烷和聚醚-聚硅氧烷共聚物。优选的硅化合物由式(1c)描述

[0132] 式(1c): $[R^1_2R^2SiO_{1/2}]_a[R^1_3SiO_{1/2}]_b[R^1_2SiO_{2/2}]_c[R^1R^2SiO_{2/2}]_d[R^3SiO_{3/2}]_e[SiO_{4/2}]_fG_g$
其中

[0133] a=0至12、优选0至10、更优选0至8,

[0134] b=0至8、优选0至6、更优选0至2,

[0135] c=0至250、优选1至200、更优选1.5至150,

[0136] d=0至40、优选0至30、更优选0至20,

[0137] e=0至10、优选0至8、更优选0至6,

[0138] f=0至5、优选0至3、更优选0,

[0139] g=0至3、优选0至2.5、更优选0至2,

[0140] 其中:

[0141] a+b+c+d+e+f+g>3,

[0142] a+b≥2,

[0143] G=由以下组成的独立地相同或不同的基团

[0144] $(O_{1/2})_nSiR^1_m-CH_2CHR^5-R^4-CHR^5CH_2-SiR^1_m(O_{1/2})_n$,

[0145] $(O_{1/2})_nSiR^1_m-CH_2CHR^5-R^4-CR^5=CH_2$,

[0146] $(O_{1/2})_nSiR^1_m-CH_2CHR^5-R^4-CR^5=CR^5-CH_3$,

[0147] R⁴=独立地相同或不同的二价有机基团,优选由1至50个碳原子组成的二价有机

基团,其任选地被醚、酯或酰胺基团间断并且任选地被OH基团或 $(-\text{SiR}^1_2\text{O}-)_x\text{SiR}^1_2$ 基团官能化,更优选由2至30个碳原子组成的相同或不同的二价有机基团,其任选地被醚、酯或酰胺基团间断并且任选地被OH基团或 $(-\text{SiR}^1_2\text{O}-)_x\text{SiR}^1_2$ 基团官能化,

[0148] $x=1$ 至50、优选1至25、更优选1至10,

[0149] R^5 =独立地相同或不同的由1至16个碳原子组成的烷基、具有6至16个碳原子的芳基或氢,优选选自具有1至6个碳原子的烷基或具有6至10个碳原子的芳基或氢,更优选甲基或氢,

[0150] 其中:

[0151] $n=1$ 或2,

[0152] $m=1$ 或2,

[0153] $n+m=3$,

[0154] R^1 =选自具有1至16个碳原子的饱和或不饱和烷基或具有6至16个碳原子的芳基或氢或 $-\text{OR}^6$ 的相同或不同的基团,优选甲基、乙基、辛基、十二烷基、苯基或氢,更优选甲基或苯基,

[0155] R^2 =独立地相同或不同的具有通式(2)的聚醚或对应于式(3)的有机基团,所述通式(2)的聚醚可通过环氧乙烷和/或环氧丙烷和/或其它环氧烷诸如环氧丁烷或氧化苯乙烯的聚合获得

[0156] (2) $(\text{R}^7)_h-\text{O}-[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_i-[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_j-[\text{CR}^8_2\text{CR}^8_2\text{O}]_k-\text{R}^9$,

[0157] (3) $-\text{O}_h-\text{R}^{10}$,

[0158] 其中

[0159] $h=0$ 或1,

[0160] R^7 =二价有机基团,优选任选被 $-\text{OR}^6$ 取代的二价有机烷基或芳基,更优选 C_pH_{2p} 型的二价有机基团,

[0161] $i=0$ 至150、优选0至100、更优选0至80,

[0162] $j=0$ 至150、优选0至100、更优选0至80,

[0163] $k=0$ 至80、优选0至40、更优选0,

[0164] $p=1-18$ 、优选1-10、更优选3或4,

[0165] 其中

[0166] $i+j+k \geq 3$,

[0167] R^3 =选自可能被杂原子取代的饱和或不饱和烷基的相同或不同的基团,优选选自可能被卤素原子取代的具有1-16个碳原子的饱和或不饱和烷基或具有6-16个碳原子的芳基的相同或不不同的基团,更优选甲基、乙烯基、氯丙基或苯基,

[0168] R^6 =选自具有1-16个碳原子的饱和或不饱和烷基或具有6-16个碳原子的芳基或氢的相同或不同的基团,优选具有1-8个碳原子的饱和或不饱和烷基或氢,更优选甲基、乙基、异丙基或氢,

[0169] R^8 =选自可能被醚官能团取代并可能被杂原子诸如卤素原子取代的具有1-18个碳原子的烷基、可能被醚官能取代的具有6-18个碳原子的芳基、或氢的相同或不同的基团,优选可能被醚官能团取代并可能被杂原子诸如卤素原子取代的具有1-12个碳原子的烷基或可能被醚官能取代的具有6-12个碳原子的芳基、或氢,更优选甲基、乙基、苄基或氢,

[0170] R^9 = 选自氢、饱和或不饱和的任选被杂原子取代的烷基、 $-C(O)-R^{11}$ 、 $-C(O)O-R^{11}$ 或 $-C(O)NHR^{11}$ 的相同或不同的基团, 优选氢或具有1至8个碳原子的烷基或乙酰基, 更优选氢、乙酰基、甲基或丁基,

[0171] R^{10} = 选自可能被一个或多个OH、醚、环氧化物、酯、胺和/或卤素取代基取代的饱和或不饱和烷基或芳基的相同或不同的基团, 优选任选被一个或多个OH、醚、环氧化物、酯、胺和/或卤素取代基取代的具有1-18个碳原子的饱和或不饱和烷基或具有6-18个碳原子的芳基, 更优选被至少一个OH、醚、环氧化物、酯、胺和/或卤素取代基取代的具有1-18个碳原子的饱和或不饱和烷基或具有6-18个碳原子的芳基,

[0172] R^{11} = 选自具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基的相同或不同的基团, 优选具有1-8个碳原子的饱和或不饱和的烷基或有6至12个碳原子的芳基, 更优选甲基、乙基、丁基或苯基。

[0173] 式(1c)的泡沫稳定剂可以优选在有机溶剂(例如在PU体系中共混的二丙二醇、聚醚醇或聚醚二醇)中使用。

[0174] 在式(1c)的稳定剂的混合物的情况下, 另外优选可以使用相容剂。该相容剂可以选自脂族或芳族烃, 更优选脂族聚醚或聚酯。

[0175] 可使用的具有一个或多个碳原子的硅化合物优选包括现有技术中提及的物质。优选使用特别适合于特定类型泡沫的那些硅化合物。合适的硅氧烷描述于例如以下文献中: EP 0839852、EP 1544235、DE 102004001408、WO 2005/118668、US2007/0072951、DE 2533074、EP 1537159、EP 533202、US 3933695、EP 0780414、DE 4239054、DE 4229402、EP 867465。硅化合物可以如现有技术中所描述的那样生产。合适的实例描述于例如US 4147847、EP 0493836和US 4855379中。

[0176] 可以优选使用每100质量份的多元醇组分从0.00001至20质量份的泡沫稳定剂, 特别是硅化合物。

[0177] 所用的任选存在的添加剂可以是用于生产聚氨酯, 特别是聚氨酯泡沫的现有技术中已知的所有物质, 实例是发泡剂, 优选用于形成 CO_2 的水, 以及如果必要的话, 其他物理发泡剂、阻燃剂、缓冲物质、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(如例如EP 2998333A1中所述)、成核剂、增稠剂、香料、扩孔剂(如例如EP 2986661B1中所示)、增塑剂、硬化促进剂、用于防止冷流的添加剂(如例如DE 2507161C3、WO 2017029054A1中所述)、醛清除剂(如例如WO 2021/013607A1中所述)、用于PU泡沫抗水解的添加剂(如例如US 2015/0148438A1中所述)、相容剂(乳化剂)、粘合促进剂、疏水化添加剂、火焰层压添加剂(如例如EP 2292677B1中所述)、降低压缩永久变形的添加剂、气味减少剂和/或另外的催化活性物质, 特别是如上所定义的。

[0178] 可任选使用的交联剂和可任选使用的扩链剂是对异氰酸酯有反应性的低分子量多官能化合物。合适的化合物的实例是羟基-或胺封端的物质, 诸如甘油、新戊二醇、二丙二醇、糖化合物、2-甲基丙烷-1,3-二醇、三乙醇胺(TEOA)、二乙醇胺(DEOA)和三羟甲基丙烷。可用的交联剂同样包括数均分子量低于1500g/mol的聚乙氧基化和/或聚丙氧基化甘油或糖化合物。基于100份多元醇, 任选的使用浓度优选在0.1份和5份之间, 但也可以根据配方偏离该浓度。当将粗MDI用于原位发泡时, 它同样具有交联功能。因此, 低分子量交联剂的含量可以随着粗MDI的量的增加而相应地降低。

[0179] 合适的任选存在的抗氧化降解的稳定剂,也称为抗氧化剂,优选包括所有常用的自由基清除剂、过氧化物清除剂、UV吸收剂、光稳定剂、用于金属离子污染物的络合剂(金属钝化剂)。优选可用的化合物是以下物质类别或含有以下官能团的物质类别的化合物:2-(2'-羟基苯基)苯并三唑、2-羟基二苯甲酮、苯甲酸和苯甲酸酯、酚(特别是在芳族实体上包含叔丁基和/或甲基取代基的酚)、苯并呋喃酮、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(phosphite)、硫化物、羧酸锌、二酮。

[0180] 用于本发明目的的合适的任选存在的阻燃剂是根据现有技术被认为适合于该目的的所有物质。优选的阻燃剂的实例是液体有机磷化合物,诸如无卤有机磷酸酯,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)、磷酸三(1,3-二氯异丙基)酯(TDCPP)和磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP),以及有机磷酯,例如甲基磷酸二甲酯(DMMP)、丙烷磷酸二甲酯(DMPP)或低聚磷酸乙基-亚乙基酯,或固体诸如多磷酸铵(APP)和红磷。合适的阻燃剂进一步包括卤化化合物,例如卤化多元醇,以及固体,诸如可膨胀石墨和三聚氰胺。

[0181] 根据本发明的方法使得生产任何种类的聚氨酯泡沫成为可能。出于本发明的目的,术语“聚氨酯”特别地被理解为由二异氰酸酯或多异氰酸酯和多元醇或其他异氰酸酯反应性物质(例如胺)生产的聚合物的通用术语,其中氨基甲酸酯键不一定是唯一或主要的键类型。多异氰脲酸酯和聚脲也明确包括在内。

[0182] 根据本发明的聚氨酯泡沫的生产可以通过本领域技术人员熟悉的任何方法进行,例如通过手动混合或优选借助于高压或低压发泡机。本发明的方法可以连续地或分批地执行。该方法的分批执行在生产模塑泡沫、冰箱、鞋底或面板中是优选的。连续方法优选用于生产隔热板、金属复合元件、平板或用于喷涂方法。

[0183] 本发明进一步提供了通过上文所述的本发明的方法生产的聚氨酯泡沫,优选硬质PU泡沫、软质PU泡沫、热固化软质PU泡沫(标准泡沫)、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PU泡沫或整体PU泡沫,优选热固化软质PU泡沫、HR PU泡沫、超软PU泡沫或粘弹性PU泡沫。热固化软质PU泡沫是最优选的。

[0184] 出于本发明目的,非常特别优选的软质聚氨酯泡沫特别地具有以下组成:

组分	重量份(pphp)
多元醇	100
(胺)催化剂	0.01 至 5
锡催化剂	0 至 5、优选 0.001 至 2
[0185] 硅氧烷	0.1 至 15、优选 0.2 至 7
水	0 至 <15、优选 0.1 至 10
其它发泡剂	0 至 130
阻燃剂	0 至 70
填料	0 至 150

其他添加剂 0 至 20

[0186] 包含再生异氰酸酯的异氰酸酯

异氰酸酯指数: 大于 50

[0187] 根据本发明的聚氨酯泡沫可以例如用作冰箱隔热材料、隔热板、夹层元件、管道保温材料、喷涂泡沫、1-组分和1.5-组分罐装泡沫(1.5-组分罐装泡沫是通过破坏罐形式的容器而产生的)、仿木、造型泡沫、包装泡沫、床垫、家具垫、汽车座垫、头枕、仪表板、汽车内饰、汽车顶盖内衬、吸音材料、方向盘、鞋底、地毯背衬泡沫、过滤泡沫、密封泡沫、密封剂、粘合剂、粘结剂、油漆或用作涂料,或者用于生产相应产品。这对应于本发明的另一个主题。

实施例:

[0188] 本发明的再生甲苯二异氰酸酯的生产

[0189] 本发明的再生甲苯二异氰酸酯是通过在饱和 K_2CO_3 溶液和作为催化剂的四丁基硫酸氢铵的存在下水解聚氨酯并随后对分离的甲苯二胺混合物进行光气化而获得的。

[0190] 在来自Parr (Parr Instrumental Company) 的配备有PTFE内部容器和机械搅拌器的反应器中填充25g的压缩泡沫块(约1cm x 1cm)。所用的聚氨酯泡沫是根据下文规定的配方1生产的。然后加入75g的饱和 K_2CO_3 溶液(25°C下 pK_b 3.67)。然后以基于反应混合物的质量为5重量%的量加入催化剂四丁基甲基硫酸氢铵。关闭反应器,并将反应混合物加热至150°C的内部温度持续14小时。在14小时结束时,停止加热,并将反应混合物冷却至室温。打开反应器后,将反应混合物转移到圆底烧瓶中。通过旋转蒸发除去水,并用环己烷萃取残留的反应混合物并随后过滤。将滤出的固体用甲苯萃取,并将所得萃取溶液干燥。通过旋转蒸发除去甲苯,得到异构体混合物形式的甲苯二胺。为了转化为异氰酸酯,将24g甲苯二胺溶解在1.2L甲苯中。随后加入250mL的0.157摩尔的三光气在甲苯中的溶液。完全加入后,将反应混合物加热至110°C,并在此温度下回流搅拌2小时。然后将反应混合物冷却至室温并过滤。通过旋转蒸发除去溶剂,得到甲苯二异氰酸酯异构体混合物。重复该过程,以便为发泡实验提供足够大量的再生甲苯二异氰酸酯。

[0191] 软质PU泡沫的生产

[0192] 为了在其发泡性质及其对泡沫物理性质的影响方面测试再生甲苯二异氰酸酯,使用以下配方生产热固化软质泡沫。例如,1.0份(1.0pphp)的组分是指相对于每100g多元醇1g的该物质。

[0193] 表1:生产热固化软质PU泡沫的配方

配方 1	质量份(pphp)
多元醇 ¹⁾	100 pphp
水	4.00 pphp
[0194] KOSMOS® T9 ²⁾	0.20 pphp
DABCO® DMEA ³⁾	0.15 pphp
TEGOSTAB® BF2370 ⁴⁾	1.0 pphp
甲苯二异氰酸酯 T 80 ⁵⁾	变量, 指数 105

[0195] ¹⁾多元醇:可从Covestro获得的标准聚醚多元醇 **Arcol®1104**;这是一种OH值为56mg KOH/g且数均摩尔质量为3000g/mol的基于甘油的聚醚多元醇。

[0196] ²⁾ **KOSMOS®T9**,可从Evonik Industries获得:2-乙基己酸的锡(II)盐。

[0197] ³⁾ **DABCO®DMEA**:二甲基乙醇胺,可从Evonik Industries获得。用于生产聚氨酯泡沫的胺催化剂

[0198] ⁴⁾聚醚改性聚硅氧烷,可从Evonik Industries获得。

[0199] ⁵⁾甲苯二异氰酸酯:可从Covestro获得的常规甲苯二异氰酸酯 **Desmodur®T 80**;这是一种具有3mPa·s的粘度、48%的NCO和2的官能度的甲苯二异氰酸酯T 80(80%的2,4-异构体,20%的2,6-异构体),或本发明的再生甲苯异氰酸酯。

[0200] 生产热固化软质PU泡沫的一般程序

[0201] 聚氨酯泡沫是在实验室中以所谓的手工泡沫的形式生产的。泡沫的生产是如下所规定在22°C和762mmHg的空气压力下进行的。根据配方I的聚氨酯泡沫在每种情况下使用100g多元醇生产。对其他配方成分进行了相应调整。这意味着,例如,1.0份(1.0pphp)的组分是指相对于每100g多元醇1g所述物质。

[0202] 对于根据配方I的泡沫,首先在纸杯中加入锡催化剂2-乙基己酸锡(II)、多元醇、水、胺催化剂和相应的泡沫稳定剂,并用盘式搅拌器在1000rpm下将内容物混合60s。在第一次搅拌后,加入异氰酸酯,并用相同的搅拌器以2500rpm混合7秒,然后立即将反应转移到纸衬里箱(19cm×19cm底面积和19cm高)中。在泡沫倾倒进去后,其在发泡箱上升。在理想情况下,泡沫在达到最大上升高度时会放气,然后略微回落。这打开了泡沫泡的泡孔膜,获得了泡沫的开孔型泡孔结构。

[0203] 为了评估性能,确定了下一节中描述的特征参数。

[0204] 性能测试

[0205] 基于以下物理性质对所生产的泡沫进行评估:

[0206] a) 上升阶段结束时的泡沫沉降(=回落)。

[0207] 将沉降或进一步上升计算为放气后紧接着的泡沫高度与泡沫放气后3分钟后的泡沫高度之间的差。在该情况下,泡沫高度是通过固定在厘米刻度上的针在泡沫峰中心的最大值处测量的。这里的正值表示放气后泡沫的沉降;负值相应地描述了泡沫的进一步上升。

[0208] b) 泡沫高度是在3分钟后形成的自由上升的泡沫的高度。泡沫高度以厘米(cm)为单位报告。

[0209] c) 上升时间

[0210] 反应组分的混合结束与聚氨酯泡沫的放气之间的时间段。上升时间以秒(s)为单位报告。

[0211] d) 孔隙率

[0212] 基于DIN EN ISO 4638:1993-07,通过对泡沫进行动态压力测量来测定泡沫的透气性。以毫米水柱为单位报告所测量的动态压力,较低的动态压力值是更开放泡沫的特征。所述值在0至300mm水柱范围内测量。动态压力是通过包括氮气源、带压力表的减压阀、流量调节螺钉、洗瓶、流量计、T型件、涂布器喷嘴和装有水的带刻度玻璃管的设备测量的。涂布器喷嘴具有100×100mm的边缘长度,800g的重量,出口开口处的内径为5mm,下涂布器环处的内径为20mm和下涂布器环处的外径为30mm。

[0213] 通过调节减压阀将氮气进气压力设定为1bar,并将流速设定为480l/h来进行测量。设置带刻度玻璃管中的水量,以便不会形成压力差,并且不会读到任何压力差。为了在尺寸为150x 150x 50mm的试样上进行测量,将涂布器喷嘴应用于试样的角,与边缘齐平,并且也应用于试样(估计)的中心一次(在每种情况下都在具有最大表面积的一侧)。当建立了恒定的动态压力时,读取结果。评估是基于所获得的五个测量值的计算平均值。

[0214] e) 每厘米的泡孔数(泡孔计数):这是在切割面上目视测定的(根据DIN EN 15702:2009-04测量)。

[0215] 发泡实验的结果

[0216] 将本发明的再生甲苯二异氰酸酯与表1的配方I中的常规甲苯二异氰酸酯T 80进行比较测试。表2中报告了使用各种异氰酸酯的性能测试结果。表2:使用本发明的再生二异氰酸酯和来自Covestro的常规甲苯二异氰酸酯Desmodur T 80,根据表1的配方1生产的热固化软质PU泡沫的发泡结果。

泡沫试样	#1	#2
Desmodur® T 80	50 pphp	35 pphp
再生甲苯二异氰酸酯(本发明)		15 pphp
指数	105	105
上升时间(s)	115	114
泡沫高度(cm)	19.9	19.1
沉降(cm)	0.0	0.2
泡孔计数(cm ⁻¹)	12	11-12
孔隙率(mm 水柱)	14	16
附注	标准泡沫	标准泡沫

[0217] 表2中的结果表明,本发明的再生甲苯二异氰酸酯可以在30%的程度上用作异氰酸酯组分,其中观察到类似于当使用100%的常规甲苯二异氰酸酯Desmodur® T 80时所看到的可比发泡行为。尤其是上升时间几乎保持不变。泡沫#2的泡沫高度仅略低于使用Desmodur® T80的参考泡沫#1的泡沫高度。同样,所获得的泡沫体#1和#2在孔隙率和泡孔

数方面表现出可比的物理泡沫性质。