



(10) 申请公布号 CN 117529512 A

(43) 申请公布日 2024.02.06

(21) 申请号 202280042775.8

(22) 申请日 2022.06.09

(30) 优先权数据

63/211,799 2021.06.17 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/065650 2022.06.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/263273 EN 2022.12.22

(71) 申请人 赢创运营有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 D·赫尔曼 R·博尔戈杰利

A·特海登

(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 王世娜

(51) Int.Cl.

C08G 18/24 (2006.01)

权利要求书4页 说明书29页

(54) 发明名称

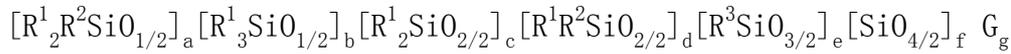
成型软质聚氨酯泡沫制品

(57) 摘要

本发明涉及一种成型软质热固化聚氨酯泡沫制品、优选床垫和/或垫子,其中所述软质聚氨酯泡沫是通过在至少一种发泡剂和一种或多种催化异氰酸酯-多元醇和/或异氰酸酯-水反应和/或异氰酸酯三聚的催化剂、泡沫稳定剂以及其他添加剂的存在下使至少一种多元醇组分与至少一种异氰酸酯组分反应而获得的,其特征在于所述泡沫稳定剂包含至少一种式(1)的化合物  
$$[R^1_2R^2SiO_{1/2}]_a [R^1_3SiO_{1/2}]_b [R^1_2SiO_{2/2}]_c [R^1R^2SiO_{2/2}]_d [R^3SiO_{3/2}]_e [SiO_{4/2}]_f G_g$$

1. 一种成型软质热固化聚氨酯泡沫制品、优选床垫和/或垫子,其中所述软质热固化聚氨酯泡沫是通过在至少一种发泡剂和一种或多种催化异氰酸酯-多元醇和/或异氰酸酯-水反应和/或异氰酸酯三聚的催化剂、泡沫稳定剂和任选存在的其他添加剂的存在下使至少一种多元醇组分与至少一种异氰酸酯组分反应而获得的,其特征在于所述泡沫稳定剂包含至少一种式(1)的化合物:

式(1)



其中

a为0至12,优选0至10,更优选0至8;

b为0至8,优选0至6,更优选0至2;

c为15至300,优选40至200,更优选45至120;

d为0至40,优选0至30,更优选2至20;

e为0至10,优选0至8,更优选0至6;

f为0至5,优选0至3,更优选0;

g为>0至3,优选0.1至2.5,更优选0.2至2;

其中:

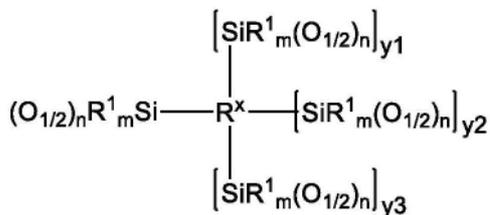
a+b+c+d+e+f+g>23,优选>40,更优选>50;

a+b≥2;

a+d≥1;

G独立地为相同或不同的根据式(2)的桥连基团

式(2)



其中

R<sup>x</sup>独立地为相同或不同的线性或支化的、饱和或不饱和的有机或含Si基团;

m独立地为1或2;

n独立地为1或2;

n+m=3;

y1、y2、y3独立地为0或1;

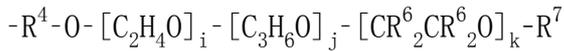
y1+y2+y3为>0至3,优选>0.25至3,更优选>0.5至3;

其中:

R<sup>1</sup>为相同或不同的基团,选自饱和或不饱和的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基或氢或-OR<sup>5</sup>,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<sup>2</sup>独立地为相同或不同的通式(3)的聚醚或根据式(4)的有机基团,所述通式(3)的聚醚可由环氧乙烷、环氧丙烷和/或诸如环氧丁烷的其他环氧烷或氧化苯乙烯的聚合获得;

式(3)



式(4)



其中

h为0或1;

i为0至150, 优选1至100, 更优选1至80;

j为0至150, 优选0至100, 更优选0至80;

k为0至80, 优选0至40, 更优选0;

p为1至18, 优选1至10, 更优选3或4;

其中

$$i+j+k \geq 3$$

$R^3$ 为相同或不同的基团, 选自饱和或不饱和的、未取代或被杂原子取代的烷基或芳基, 优选饱和或不饱和的、未取代或被卤素原子取代的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个原子的芳基, 更优选甲基、乙烯基、氯丙基或苯基;

$R^4$ 为二价有机基团, 优选任选地被 $-OR^5$ 取代的二价有机烷基或芳基, 更优选 $C_pH_{2p}$ 类型的二价有机基团;

$R^5$ 为相同或不同的基团, 选自饱和或不饱和的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基, 或氢, 优选饱和或不饱和的具有1-8个碳原子的烷基, 或氢, 更优选甲基、乙基、异丙基或氢;

$R^6$ 为相同或不同的基团, 选自具有1-18个碳原子且任选地带有醚官能团或被卤素原子取代的烷基, 或具有6-18个碳原子且任选地带有醚官能团的芳基, 或氢, 优选具有1-12个碳原子且任选地带有醚官能团或被卤素原子取代的烷基, 或具有6-12个碳原子且任选地带有醚官能团的芳基, 或氢, 更优选氢、甲基、乙基或苄基;

$R^7$ 为相同或不同的基团, 选自氢、烷基、 $-C(O)-R^9$ 、 $-C(O)OR^9$ 或 $-C(O)NHR^9$ , 其为饱和或不饱和的、任选被杂原子取代, 优选氢、具有1-8个碳原子的烷基、或乙酰基, 更优选氢、甲基、乙酰基或丁基;

$R^8$ 为相同或不同的基团, 选自饱和或不饱和的且任选地带有有一个或多个OH、醚、环氧化物、酯、胺或/和卤素取代基的烷基或芳基, 优选饱和或不饱和的且任选地带有有一个或多个OH、醚、环氧化物、酯、胺或/和卤素取代基的具有1-18个碳原子的烷基或具有6-18个碳原子的芳基, 更优选饱和或不饱和的且带有至少一个选自OH、醚、环氧化物、酯、胺或/和卤素取代基的具有1-18个碳原子的烷基或具有6-18个碳原子的芳基;

$R^9$ 为相同或不同的基团, 选自饱和或不饱和的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基, 优选饱和或不饱和的具有1-8个碳原子的烷基或具有6-12个碳原子的芳基, 更优选甲基、乙基、丁基或苯基。

2. 根据权利要求1所述的成型软质热固化聚氨酯泡沫制品, 其特征在于所述软质热固化聚氨酯泡沫为标准软质聚氨酯泡沫、粘弹性聚氨酯泡沫或超软聚氨酯泡沫。

3. 根据权利要求1或2所述的成型软质热固化聚氨酯泡沫制品、优选床垫和/或垫子, 其特征在于所述成型制品的高度为至少1cm至不大于50cm, 且其宽度为至少20cm至不大于300cm、优选至少70cm至不大于200cm, 以及其长度为至少20cm至不大于300cm、优选至少

150cm至不大于220cm。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的成型软质热固化聚氨酯泡沫制品、优选床垫和/或垫子,其特征在于,基于其起始体积,将成型软质聚氨酯泡沫制品压缩至少20%、优选至少30%、尤其是至少40%,并通过辅助装置、尤其是包装装置将其保持在压缩形式优选历时至少20小时。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的成型软质热固化聚氨酯泡沫制品、优选床垫和/或垫子,其特征在于,所述成型软质热固化聚氨酯泡沫制品处于压缩并且优选真空包装状态,尤其是为卷起型床垫。

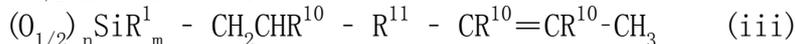
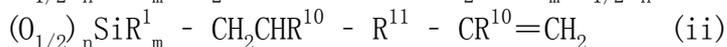
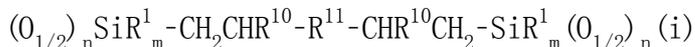
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的成型软质热固化聚氨酯泡沫制品、优选床垫和/或垫子,其特征在于,基于整个软质热固化聚氨酯泡沫,式(1)的化合物的含量总共为0.05重量%至3.0重量%、优选0.07重量%至2.5重量%、更优选0.10重量%至2.0重量%。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的成型软质热固化聚氨酯泡沫制品,其特征在于其通过另外使用回收的多元醇而获得。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的成型软质热固化聚氨酯泡沫制品,其特征在于,通过优选如实验部分中所描述的凝胶渗透色谱法测定,式(1)的硅氧烷含有的分子量 $\geq 100000\text{g/mol}$ 的高分子量产物级分的量至少为1重量%,特别优选分子量 $\geq 100000\text{g/mol}$ 的所述级分至少为3重量%、甚至更优选至少为5重量%。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的成型软质热固化聚氨酯泡沫制品,其特征在于,式(1)的硅氧烷通过含硅烷氢原子的硅氧烷与线性聚氧化烯聚醚的催化的、优选铂催化的加成反应来制备,其中线性链的一端被亚烷氧基封闭并且带有氢原子或已在另一端优选被烷氧基、芳烷氧基或酰氧基封端,其中优选另外使用桥连物质,所述桥连物质具有至少两个多重键,特别是选自己-1,5-二烯、辛-1,7-二烯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、二乙烯基苯、二乙烯基环己烷、1,4-丁二醇二乙烯基醚、二烯丙基醚、二烯丙基聚醚、二甲代烯丙基聚醚、1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷、 $\alpha, \omega$ -二乙烯基硅氧烷、二(十一碳烯酸)酯、二甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和/或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的成型软质热固化聚氨酯泡沫制品,其特征在于,所述桥连基团G包含通过有机或含Si基团连接的 $(\text{O}_{1/2})_n\text{SiR}_m^1$ 基团,并且在使用双官能交联剂的情况下,则G独立地由相同或不同的(i)、(ii)和(iii)型基团表示



条件是必须存在具有两个连接的 $(\text{O}_{1/2})_n\text{SiR}_m^1$ -基团的桥连基团,即基团(i),优选必须存在所有基团(i)、(ii)、(iii),

其中

$\text{R}^{10}$ 独立地为相同或不同的基团,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,或氢,优选选自具有1-6个碳原子的烷基或具有6-10个碳原子的芳基,或氢,更优选甲基或氢;

$\text{R}^{11}$ 独立地为相同或不同的二价有机基团,优选相同或不同的具有1-50个碳原子的二价

有机基团,任选地被醚、酯或酰胺基团中断且任选地带有OH官能团,或 $(-\text{SiR}_2^1\text{O}-)_x\text{SiR}_2^1$ 基团,更优选相同或不同的具有2-30个碳原子的二价有机基团,任选地被醚、酯或酰胺基团中断且任选地带有OH官能团,或 $(-\text{SiR}_2^1\text{O}-)_x\text{SiR}_2^1$ 基团;

x为1至50,优选1至25,更优选1至10。

11.至少一种如权利要求1所定义、优选含有如权利要求8、9和/或10所定义的特征的式(1)的化合物用于改善在将其压缩至少20小时后成型软质热固化聚氨酯泡沫制品的尺寸恢复的用途,其中所述成型软质热固化聚氨酯泡沫制品可通过在至少一种发泡剂和至少一种催化剂以及其他添加剂的存在下使至少一种多元醇组分与至少一种异氰酸酯组分反应而获得。

12.用于储存和/或运输成型软质热固化聚氨酯泡沫制品、优选床垫和/或垫子的方法,其中

(a)在第一步骤中,通过在至少一种发泡剂和至少一种催化剂以及其他添加剂的存在下使至少一种多元醇组分与至少一种异氰酸酯组分反应来提供成型软质热固化聚氨酯泡沫制品,

其中所述添加剂包括至少一种泡沫稳定剂,所述泡沫稳定剂为如权利要求1所定义的式(1)的化合物,优选地包含如权利要求8、9和/或10所定义的特征,

(b)在任选存在的后续步骤中,可以任选地对所获得的成型软质热固化聚氨酯泡沫制品进行进一步加工以准备用于应用,

(c)并且其中在最终步骤中,基于所述成型软质热固化聚氨酯泡沫制品的起始体积,将所述成型软质热固化聚氨酯泡沫制品(任选地准备用于所述应用)压缩至少20%、优选30%、尤其是40%,且任选地通过辅助装置、特别是包装装置进行真空包装并以压缩形式保存,并送去储存和/或运输。

13.根据权利要求12所述的方法,其特征在于将足量的如权利要求1所定义的式(1)的化合物添加到步骤(a)中,使得其在成品聚氨酯泡沫中的质量比例为0.05重量%至3.0重量%、优选0.07重量%至2.5重量%、更优选0.10重量%至2.0重量%,所述式(1)的化合物优选含有如权利要求8、9和/或10所定义的特征。

14.用于制备软质热固化聚氨酯泡沫的方法,所述方法通过在至少一种发泡剂和至少一种催化剂以及其他添加剂的存在下使至少一种多元醇组分与至少一种异氰酸酯组分反应来进行,其中所述添加剂包含至少一种泡沫稳定剂,所述泡沫稳定剂为如权利要求1所定义的式(1)的化合物,优选包含如权利要求8、9和/或10所定义的特征,优选另外使用回收的多元醇。

15.通过根据权利要求14所述的方法获得的软质热固化聚氨酯泡沫,优选标准软质聚氨酯泡沫、粘弹性聚氨酯泡沫或超软聚氨酯泡沫。

16.软质热固化聚氨酯泡沫在床垫和/或垫子、尤其是床垫中的用途,其中所述软质热固化聚氨酯泡沫是通过在一种或多种催化异氰酸酯-多元醇和/或异氰酸酯-水反应和/或异氰酸酯三聚的催化剂和其他添加剂的存在下使至少一种多元醇组分与至少一种异氰酸酯组分反应而获得的,其特征在于所述添加剂包括至少一种泡沫稳定剂,所述泡沫稳定剂为如权利要求1所定义的式(1)的化合物,优选包含如权利要求8、9和/或10所定义的特征,优选另外使用回收的多元醇。

## 成型软质聚氨酯泡沫制品

[0001] 本发明属于聚氨酯(PU)泡沫领域。本发明尤其是涉及提供成型热固化软质聚氨酯泡沫制品,例如床垫和/或垫子。

[0002] 成型软质聚氨酯泡沫制品例如包含软质聚氨酯泡沫的床垫和/或垫子早已从现有技术中已知并且在全世界范围内使用。不乏为了实现更大改进而进行的尝试。迄今为止,对优化的需求尚未完全满足。

[0003] 与成型软质聚氨酯泡沫制品有关的一个问题是其运输和储存。例如床垫的成型软质聚氨酯泡沫制品的体积非常大,因此出于空间考虑常常将其压缩、尤其是压缩和真空包装以用于储存和运输。大经销商越来越多地以压缩和卷起(rolled-up)的形式运输某些床垫。

[0004] 此类包装特别是广泛地用于床垫。在真空包装中,将床垫放置在例如由塑料膜制成的袋子中。然后将如此预先包装好的床垫放入压机中并在袋子一端打开的情况下进行压缩。空气逸出。然后将袋子的开口端以气密方式熔接。然后将由此获得的真空包装卷起并放入外袋内。床垫无法重新展开,因为外袋将其保持在卷起的形式。

[0005] 取决于床垫,在成卷(rolling)期间将床垫压平至机器到达的程度例如需要40000至250000N之间的力。这相当于4至25吨重物所施加的重量。

[0006] 非常显而易见的是,与成型软质聚氨酯泡沫制品的压缩相关的这种力可能导致材料疲劳。提供在长期压缩之后能够恢复其原始尺寸的成型软质聚氨酯泡沫制品是一个非常相关的问题。

[0007] 在此背景下,本发明的具体目的是提供成型软质聚氨酯泡沫制品,例如特别是包含软质聚氨酯泡沫的床垫和/或垫子,其在压缩至少20小时的时间后仍具有良好的恢复其原始形状的能力。

[0008] 在本发明的上下文中,现已令人意外地发现该目的可以通过本发明的主题来实现。

[0009] 本发明提供了一种成型软质热固化聚氨酯泡沫制品、优选床垫和/或垫子,其中所述热固化软质聚氨酯泡沫是通过在至少一种发泡剂和一种或多种催化异氰酸酯-多元醇和/或异氰酸酯-水反应和/或异氰酸酯三聚的催化剂、泡沫稳定剂和任选存在的其他添加剂的存在下使至少一种多元醇组分与至少一种异氰酸酯组分反应而获得的,其特征在于所述泡沫稳定剂包含至少一种式(1)的化合物:

[0010] 式(1)

[0011]  $[R^1_2R^2SiO_{1/2}]_a [R^1_3SiO_{1/2}]_b [R^1_2SiO_{2/2}]_c [R^1R^2SiO_{2/2}]_d [R^3SiO_{3/2}]_e [SiO_{4/2}]_f G_g$

[0012] 其中

[0013] a为0至12,优选0至10,更优选0至8;

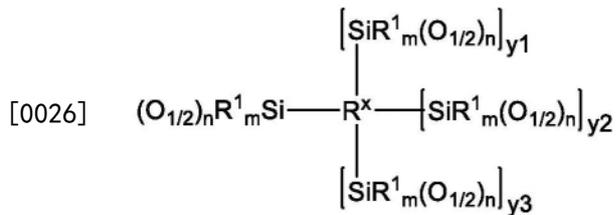
[0014] b为0至8,优选0至6,更优选0至2;

[0015] c为15至300,优选40至200,更优选45至120;

[0016] d为0至40,优选0至30,更优选2至20;

[0017] e为0至10,优选0至8,更优选0至6;

- [0018] f为0至5,优选0至3,更优选0;  
 [0019] g为>0至3,优选0.1至2.5,更优选0.2至2;  
 [0020] 其中:  
 [0021] a+b+c+d+e+f+g>23,优选>40,更优选>50;  
 [0022] a+b≥2;  
 [0023] a+d≥1;  
 [0024] G独立地为相同或不同的根据式(2)的桥连基团  
 [0025] 式(2)



- [0027] 其中  
 [0028] R<sup>x</sup>独立地为相同或不同的线形或支化、饱和或不饱和的有机或含Si基团;  
 [0029] m独立地为1或2;  
 [0030] n独立地为1或2;  
 [0031] n+m=3;  
 [0032] y<sub>1</sub>、y<sub>2</sub>、y<sub>3</sub>独立地为0或1;  
 [0033] y<sub>1</sub>+y<sub>2</sub>+y<sub>3</sub>为>0至3,优选>0.25至3,更优选>0.5至3;  
 [0034] 其中:  
 [0035] R<sup>1</sup>为相同或不同的基团,选自饱和或不饱和的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基或氢或-OR<sup>5</sup>,优选甲基、乙基、辛基、十二烷基、苯基或氢,更优选甲基或苯基;  
 [0036] R<sup>2</sup>独立地为相同或不同的通式(3)的聚醚或根据式(4)的有机基团,通式(3)的聚醚可由环氧乙烷、环氧丙烷和/或诸如环氧丁烷的其他环氧烷或氧化苯乙烯的聚合获得式(3)  
 [0037]  $-\text{R}^4-\text{O}-[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_i-[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_j-[\text{CR}^6_2\text{CR}^6_2\text{O}]_k-\text{R}^7$   
 [0038] 式(4)  
 [0039]  $-\text{O}_h-\text{R}^8$   
 [0040] 其中  
 [0041] h为0或1;  
 [0042] i为0至150,优选1至100,更优选1至80;  
 [0043] j为0至150,优选0至100,更优选0至80;  
 [0044] k为0至80,优选0至40,更优选0;  
 [0045] p为1至18,优选1至10,更优选3或4;  
 [0046] 其中  
 [0047] i+j+k≥3  
 [0048] R<sup>3</sup>为相同或不同的基团,选自饱和或不饱和、未取代或被杂原子取代的烷基或芳

基,优选饱和或不饱和、未取代或被卤素原子取代的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个原子的芳基,更优选甲基、乙烯基、氯丙基或苯基;

[0049]  $R^4$ 为二价有机基团,优选任选地被 $-OR^5$ 取代的二价有机烷基或芳基,更优选 $C_pH_{2p}$ 类型的二价有机基团;

[0050]  $R^5$ 为相同或不同的基团,选自饱和或不饱和的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基,或氢,优选饱和或不饱和的具有1-8个碳原子的烷基,或氢,更优选甲基、乙基、异丙基或氢;

[0051]  $R^6$ 为相同或不同的基团,选自具有1-18个碳原子且任选地带有醚官能团或被卤素原子取代的烷基,或具有6-18个碳原子且任选地带有醚官能团的芳基,或氢,优选具有1-12个碳原子且任选地带有醚官能团或被卤素原子取代的烷基,或具有6-12个碳原子且任选地带有醚官能团的芳基,或氢,更优选氢、甲基、乙基或苄基;

[0052]  $R^7$ 为相同或不同的基团,选自氢、烷基、 $-C(O)-R^9$ 、 $-C(O)OR^9$ 或 $-C(O)NHR^9$ ,其是饱和或不饱和、任选被杂原子取代,优选氢、具有1-8个碳原子的烷基、或乙酰基,更优选氢、甲基、乙酰基或丁基;

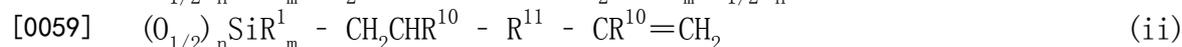
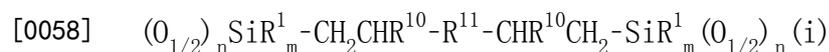
[0053]  $R^8$ 为相同或不同的基团,选自饱和或不饱和的且任选地带有有一个或多个OH、醚、环氧化物、酯、胺或/和卤素取代基的烷基或芳基,优选饱和或不饱和的且任选地带有有一个或多个OH、醚、环氧化物、酯、胺或/和卤素取代基的具有1-18个碳原子的烷基或具有6-18个碳原子的芳基,更优选饱和或不饱和的且带有至少一个选自OH、醚、环氧化物、酯、胺或/和卤素取代基的具有1-18个碳原子的烷基或具有6-18个碳原子的芳基;

[0054]  $R^9$ 为相同或不同的基团,选自饱和或不饱和的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基,优选饱和或不饱和的具有1-8个碳原子的烷基或具有6-12个碳原子的芳基,更优选甲基、乙基、丁基或苯基。

[0055] 对于硅氧烷的描述,此处选择与以下文献类似的标记:Walter Noll, Chemistry and Technology of Silicones, Verlag Chemie GmbH, 第2版, 1968。根据本发明的聚醚硅氧烷具有不同的硅氧烷单元,这些硅氧烷单元可以在分子中以不同的方式相互结合。考虑以下事实来计算硅氧烷单元的组成:在每种情况下每个氧原子优选充当两个硅原子之间的桥联成员,因此每个硅原子仅算一半。各种硅氧烷单元通过2个半氧原子( $-O_{1/2}O_{1/2}-$ )基团彼此连接,结果表示为氧桥( $-O-$ )。

[0056] 对于本领域技术人员来说显而易见的是,平均通式(1)的连接硅氧烷嵌段聚合物以混合物的形式存在。它始终是不同结构的分布,因此所有指示的指数,例如a、b、c、d、e、f和g仅代表平均值。尤其是 $y_1$ 、 $y_2$ 和 $y_3$ 表示混合物中存在的不同结构的平均值,因此该平均值可以是0至1之间的非整数。

[0057] 在根据式(1)的聚醚硅氧烷的制备中使用提供至少两个重键的交联分子产生式(1)中由G表示的结构单元。桥连基团包含通过有机基团或含Si基团连接的 $(O_{1/2})_nSiR_m^1$ -基团。在使用双官能交联剂的情况下,则G优选独立地由(i)、(ii)和(iii)类型的相同或不同基团表示



[0061] 条件是必须存在具有两个连接的  $(O_{1/2})_n SiR_m^1$  - 基团的桥连基团, 即基团 (i), 优选必须存在所有基团 (i)、(ii)、(iii),

[0062] 并且

[0063]  $R^{10}$  独立地为相同或不同的基团, 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, 或氢, 优选选自具有 1-6 个碳原子的烷基或具有 6-10 个碳原子的芳基, 或氢, 更优选甲基或氢;

[0064]  $R^{11}$  独立地为相同或不同的二价有机基团, 优选相同或不同的具有 1-50 个碳原子的二价有机基团, 任选地被醚、酯或酰胺基团中断且任选地带有 OH 官能团, 或  $(-SiR_2^1O-)_x SiR_2^1$  基团, 更优选相同或不同的具有 2-30 个碳原子的二价有机基团, 任选地被醚、酯或酰胺基团中断且任选地带有 OH 官能团, 或  $(-SiR_2^1O-)_x SiR_2^1$  基团;

[0065]  $x$  为 1 至 50, 优选 1 至 25, 更优选 1 至 10。

[0066] 当然, 三官能和四官能交联剂也可以用作桥连基团。

[0067] 软质热固化聚氨酯泡沫的制备中使用至少一种式 (1) 的化合物能够改善该成型热固化聚氨酯泡沫制品在压缩之后、尤其是在压缩和抽真空之后的尺寸恢复。

[0068] 任选地, 还可以有利地另外使用其他常规添加剂、活性物质和助剂。在本发明的上下文中, 床垫是非常特别优选的。这有利地也适用于本发明的所有优选的实施方案。

[0069] 因此, 有利的是, 使用本发明的式 (1) 的化合物提供的成型热固化软质聚氨酯泡沫制品甚至在经过至少 20 小时的长时间压缩后、尤其是在压缩后和抽真空后具有良好的恢复其原始形状的能力。

[0070] 另一个优点是所讨论的成型热固化软质聚氨酯泡沫制品的挥发性有机化合物的排放特别低。在本发明的上下文中, “低排放” 更具体地是指根据本发明产生的软质聚氨酯泡沫优选具有  $\geq 0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  至  $\leq 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 更优选  $\leq 200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 甚至更优选  $\leq 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  的排放, 在测试室加载后 24 小时通过基于 DIN 标准 DIN EN ISO 16000-9:2008-04 的测试室方法适当地确定。该方法在 EP 3205680A1、具体地在第 [0070] 段中有精确描述, 该专利通过引用并入本文。

[0071] 另一个优点是, 所讨论的成型热固化软质聚氨酯泡沫制品还可以满足排放规范诸如 CertiPur 和/或 VDA 278。这里的根据 CertiPur 的低排放意味着挥发性有机物质 (TVOCs) 的总排放优选小于  $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , 根据 ISO 16000-9 和 ISO 16000-11 方法确定。有关 CertiPUR 标准 (2017 年 7 月第 1 版) 要求的更多技术细节请参见 [https://www.europur.org/images/CertiPUR\\_Technical\\_Paper\\_-\\_Full\\_Version\\_-\\_2017.pdf](https://www.europur.org/images/CertiPUR_Technical_Paper_-_Full_Version_-_2017.pdf)。该后一文献 (2017 年 7 月第 1 版) 也可以直接在 EUROPUR, Avenue de Cortenbergh 71, B-1000 Brussels, Belgium 订购。根据 VDA 278 的“低排放”应理解为是指聚氨酯泡沫满足 Daimler Chrysler PB VWL 709 方法的规范。VDA 278 方法和规范也在实施例中有描述。

[0072] 聚氨酯泡沫 (聚氨酯泡沫) 及其制备对于本领域技术人员来说是公知的, 并且不需要对其本身进一步说明。

[0073] 根据本发明使用的根据式 (1) 的聚硅氧烷的制备本身是已知的。例如, 其可以如 EP0867462B1、尤其是段落 [0029] 至 [0034] 以及 EP3219738B1、尤其是段落 [0139] 至 [0144] 中所描述来实现。在此明确参考 EP0867462B1 和 EP3219738B1, 并且尤其参考其涉及根据该发明使用的聚硅氧烷的制备的公开内容。根据本发明使用的聚硅氧烷通常可以通过含硅烷

氢原子的硅氧烷与线性聚氧化烯聚醚 (polyoxyalkylene oxide polyether) 的铂催化加成反应来制备, 其中线形链的一端被亚烷氧基 (诸如烯丙氧基或乙烯基氧基) 封闭并且带有氢原子或已在另一端例如被烷氧基、芳烷氧基或酰氧基封端。有利地, 使用桥接物质, 该桥接物质同样可以在铂催化的加成反应中与含有硅烷氢原子的硅氧烷反应。这些值得注意的原因是它们至少有两个多重键。

[0074] 在本发明的一个尤其优选的实施方案中, 使用己-1,5-二烯、辛-1,7-二烯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚、三羟甲基丙烷三烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、二乙烯基苯、二乙烯基环己烷、丁-1,4-二醇二乙烯基醚、二烯丙基醚、二烯丙基聚醚、二甲代烯丙基聚醚、1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷、 $\alpha, \omega$ -二乙烯基硅氧烷、二(十一碳烯酸)酯、二甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯和/或三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0075] 所得结构单元在式(1)中由G表示。尤其优选使用三羟甲基丙烷二烯丙基醚、丁-1,4-二醇二乙烯基醚、二烯丙基聚醚、二甲代烯丙基聚醚和/或1,3-二乙烯基四甲基二硅氧烷作为化合物, 提供至少两个多重键。在实验部分中还示出了根据式(1)的聚硅氧烷的制备。

[0076] 在本发明的一个优选的实施方案中, 通过优选如实验部分中所描述的凝胶渗透色谱法测定, 式(1)的硅氧烷含有的分子量 $\geq 100000\text{g/mol}$ 的高分子量产物级分的量至少为1重量%。在本发明的一个特别优选的实施方案中, 分子量 $\geq 100000\text{g/mol}$ 的级分至少为3重量%, 并且在另外的实施方案中至少为5重量%。

[0077] 在本发明上下文中的成型制品是具有不同形状的成型体。在本发明的上下文中, 优选的形状例如是诸如球形、长方体、圆柱体等的几何形状。因此, 在本发明的上下文中, 成型热固化聚氨酯泡沫制品是由聚氨酯泡沫制成的成型体。在本发明的上下文中, 特别优选的成型软质热固化聚氨酯泡沫制品通常是床垫和/或垫子以及泡沫块。

[0078] 床垫本身及其制备是已知的。床垫通常由床垫芯(例如包括泡沫、乳胶、天然产品和/或弹簧芯)和围绕床垫的罩组成。相应的情况也适用于垫子。在本申请的上下文中, 术语床垫和/或垫子应理解为表示至少一个由软质热固化聚氨酯泡沫制成的部分存在于床垫和/或垫子中。这优选意味着床垫和/或垫子的至少一部分由软质热固化聚氨酯泡沫构成。基于床垫和/或垫子的总重量, 该部分可以占至少1重量%或至少5重量%或至少25重量%, 优选至少50重量%, 特别是至少75重量%。除了罩之外, 床垫和/或垫子也可以完全由软质热固化聚氨酯泡沫组成。

[0079] 聚氨酯泡沫的制备通常本身是已知的。聚氨酯泡沫通过在加聚反应中在至少一种发泡剂(例如水)存在下至少一种多元醇组分与至少一种异氰酸酯组分的经过尝试和测试的反应来形成。对于本发明来说必需的是泡沫是软质聚氨酯泡沫并且其制造在至少一种式(1)的化合物的存在下进行。

[0080] 根据本发明的聚氨酯泡沫是热固化软质聚氨酯泡沫, 或者使用这些软质聚氨酯泡沫的组合, 例如这些软质聚氨酯泡沫中的两种。术语“软质热固化聚氨酯泡沫”本身是本领域技术人员已知的; 这是一个专业领域中相应地明确的固定技术术语, 但仍将在这里简要说明。

[0081] 软质聚氨酯泡沫具有弹性和可变形性并且通常具有开放泡孔。因此, 在压缩时空气很容易逸出。此外, 还有一些无弹性且通常具有闭孔的刚性聚氨酯泡沫, 其用于隔热目的并且不属于本发明的重点。

[0082] 软质聚氨酯泡沫的种类繁多。例如,本领域技术人员特别地知道酯泡沫(由聚酯多元醇制成)、软质热固化聚氨酯泡沫和冷固化聚氨酯泡沫。粘弹性软质聚氨酯泡沫是一种较新的类型,可算作热固化软质聚氨酯泡沫。

[0083] 在一个优选的实施方案中,成型软质聚氨酯泡沫制品的特征在于,热固化软质聚氨酯泡沫为标准软质聚氨酯泡沫、粘弹性聚氨酯泡沫或超软聚氨酯泡沫。优选地,热固化软质聚氨酯泡沫为标准软质聚氨酯泡沫。

[0084] 软质热固化聚氨酯泡沫和冷固化聚氨酯泡沫之间的关键区别在于机械性能不同。特别是可以通过回弹性(rebound resilience)(也称为球回弹(BR)或回弹力)来区分软质热固化聚氨酯泡沫和软质冷固化聚氨酯泡沫。例如,在DIN EN ISO 8307:2008-03中描述了确定回弹性的方法。这里,使具有固定质量的钢球从特定高度落到测试样本上,然后测量回弹高度(以落下高度的%表示)。冷固化软质聚氨酯泡沫的所讨论值优选在>50%的范围内。因此,冷固化软质聚氨酯泡沫通常也称为HR泡沫(HR:高回弹)。相比之下,热固化软质聚氨酯泡沫的回弹值优选为1%至不大于50%。因此,在本发明的一个优选的实施方案的上下文中,根据本发明的热固化软质聚氨酯泡沫具有优选1%至不大于50%的回弹值,其可根据DIN EN ISO 8307:2008-03确定。另一个机械标准是下垂或适形系数。在这种情况下,根据DIN EN ISO 2439压缩泡沫样品,并测定65%和25%压缩时的压缩应力比。这里冷固化软质聚氨酯泡沫的下垂或适形系数优选>2.5。热固化软质聚氨酯泡沫的值优选<2.5。因此,在本发明的一个优选的实施方案中,本发明的热固化软质聚氨酯泡沫具有优选<2.5的下垂或适形系数,其可如上文规定来确定。

[0085] 性能的精确定义也可例如参见来自the Fachverband Schaumkunststoffe und Polyurethane e.V.[Specialist Association Foamed Plastics and Polyurethanes], Reference KAL20160323,最后更新于2016年3月23日的数据表(<https://www.fsk-vsv.de/wp-content/uploads/2017/03/Produktbeschreibung-PUR-Kaltschaum.pdf>)。该数据表也可以直接从Fachverband Schaumkunststoffe und Polyurethane e.V.(FSK),邮政地址:Stammheimerstr.35,D-70435Stuttgart订购。

[0086] 热固化软质聚氨酯泡沫和冷固化软质聚氨酯泡沫这两个名称是根据聚氨酯技术的历史发展来解释的,并不一定意味着发泡过程中会出现不同的温度。

[0087] 热固化聚氨酯泡沫和冷固化聚氨酯泡沫的机械性能不同是由于用于制备泡沫的配方的差异造成的。在冷固化软质聚氨酯泡沫的情况下,通常主要使用具有伯OH基团且平均摩尔质量>4000g/mol的高反应性多元醇。任选地,还使用低分子量交联剂,并且交联剂的功能也可以由更高官能度的异氰酸酯承担。在热固化软质聚氨酯泡沫的情况下,优选使用具有仲OH基团且平均摩尔质量<4000g/mol的相对主要为非反应性的多元醇。在冷固化软质聚氨酯泡沫的情况下,异氰酸酯基团与羟基的反应因此早在泡沫的膨胀阶段(由-NCO和H<sub>2</sub>O形成CO<sub>2</sub>)就发生了。由于粘度增加,这种快速的聚氨酯反应通常导致泡沫在发泡过程期间具有相对较高的内在稳定性。

[0088] 冷固化软质聚氨酯泡沫通常是高弹性泡沫。由于内在稳定性高,泡孔通常在发泡操作结束时尚未充分打开并且泡孔结构还必须另外通过机械破碎来打开。相比之下,在热固化软质聚氨酯泡沫的情况下,这通常是不必要的。高活性稳定剂由式(1)和(5)定义。在根据本发明的热固化软质聚氨酯泡沫的情况下,在制备中使用式(1)的有机硅化合物。另外,

可以任选地使用式(6)的有机硅化合物。

[0089] 开孔热固化软质聚氨酯泡沫优选具有在0.5至6.5scfm范围内的透气率(也称为“孔隙率”)。这根据ASTM D 3574(2011-00)施加压差并测量流过的空气体积来测定的。该方法在实施例中详细阐述(参见通过本文的流动法确定的孔隙率)。Scfm(标准立方英尺每分钟)是在标准条件(23°C,100kPa)下测定的。

[0090] 根据应用,热固化软质聚氨酯泡沫优选具有8至80kg/m<sup>3</sup>之间的泡沫密度。尤其是当这种热固化软质聚氨酯泡沫用作床垫、床垫组成部分和/或垫子时,所述泡沫根据消费者的区域需要、要求和偏好而不同。用于床垫应用的优选的热固化软质聚氨酯泡沫的泡沫密度优选为20至40kg/m<sup>3</sup>。

[0091] 一类具体的热固化软质聚氨酯泡沫是粘弹性聚氨酯泡沫。这些也称为“记忆泡沫”并且表现出低回弹性(优选<10%)和压缩后缓慢、逐渐的恢复(恢复时间优选2-10秒)。此类材料在现有技术中是众所周知的并且还特别地由于它们的能量和声音吸收性能而受到高度重视。与其他热固化软质聚氨酯泡沫相比,典型的粘弹性软质泡沫通常具有较低的孔隙率和高密度(即高泡沫密度(FD))。垫子的泡沫密度优选为30-50g/m<sup>3</sup>,因此处于粘弹性泡沫典型的密度范围的下限,而用于床垫的粘弹性聚氨酯泡沫优选地具有在50-130kg/m<sup>3</sup>范围内的密度。

[0092] 在热固化软质聚氨酯泡沫中,硬链段和软链段(低玻璃化转变温度)在反应期间相对于彼此取向,并且随后自发地彼此分离以在“本体聚合物”内形成形态上不同的相。此类材料也称为“相分离”材料。在粘弹性泡沫的情况下,玻璃化转变温度优选在-20°C和+15°C之间。相比之下,其他热固化软质聚氨酯泡沫和冷固化软质聚氨酯泡沫的玻璃化转变温度通常低于-35°C。在主要基于聚合物的玻璃化转变温度的开孔粘弹性热固化软质聚氨酯泡沫的情形下的“结构粘弹性应与气动效应区分开来。在后一种情况下,泡孔结构相对封闭(孔隙率低)。由于透气性低,压缩后空气只能逐渐回流,导致恢复缓慢。

[0093] 各种热固化软质聚氨酯泡沫不仅根据泡沫密度进行分类,而且通常还根据针对特定应用的压缩强度(也称为承载能力)进行分类。例如,根据DIN EN ISO 3386-1:2015-10,热固化软质聚氨酯泡沫的40%压缩强度CLD(压缩载荷变形)优选在0.5-8.0kPa的范围内;粘弹性聚氨酯泡沫优选具有0.1-5.0kPa、尤其是0.5-2.5kPa的值。超软聚氨酯泡沫可以算在热固化软质聚氨酯泡沫类型中并且优选具有0.1-3.0kPa、尤其是0.5-2.0kPa的值。

[0094] 在本发明的一个优选的实施方式中,根据本发明使用的软质热固化聚氨酯泡沫在回弹性、泡沫密度和/或孔隙率方面具有以下优选的性能,即1%至50%的回弹性(根据DIN EN ISO 8307:2008-03测定)和/或5至150kg/m<sup>3</sup>的泡沫密度和/或0.5至6scfm、优选1.0至6.0scfm的孔隙率。特别优选如上所述关于回弹性、泡沫密度和/或孔隙率的所有3个标准均得到满足。特别地,根据本发明使用的软质聚氨酯泡沫具有0.1至8.0kPa的40%压缩强度CLD,根据DIN EN ISO 3386-1:2015-10测定。

[0095] 热固化软质聚氨酯泡沫及其制备本身是已知的。为了本发明的目的,优选的热固化软质聚氨酯泡沫特别是具有0.5-8.0kPa的40%压缩强度CLD,根据DIN EN ISO 3386-1:2015-10测定;和/或1-50%的回弹性,根据DIN EN ISO 8307:2008-03测定;和/或8至80kg/m<sup>3</sup>的泡沫密度和/或0.5至6scfm、优选1.0至1.0的孔隙率。一种可能的制备方法例如描述于EP 2481770或EP 2182020。为了本发明的目的,一种优选的粘弹性软质聚氨酯泡沫特别是

具有-20℃至+15℃之间的玻璃化转变温度;和/或0.1至5.0kPa、特别是0.5-3.0kPa的40%压缩强度CLD,根据DIN EN ISO 3386-1:2015-10测定;和/或<10%的回弹率,根据DIN EN ISO 8307:2008-03测定;和/或30至130kg/m<sup>3</sup>的泡沫密度;和/或0.5至6.0scfm、优选1.0至6.0scfm的孔隙率(粉碎泡沫后)。例如在EP2822982中描述了一种可能的制备方法。玻璃化转变温度可以通过动态机械分析(DMA)(DIN 53513:1990-03)或通过差示量热法(DSC)(ISO 11357-2:2013)测定。严格来说,它是在一定温度范围内的玻璃化转变范围。报告的玻璃化转变温度是平均值。

[0096] 在本发明的一个优选的实施方案,根据本发明的成型软质聚氨酯泡沫制品、尤其是根据本发明的床垫具有至少1cm至不大于50cm的高度、至少20cm至不大于300cm的宽度、至少20cm至不大于300cm的长度。优选的尺寸例如是在5cm至40cm范围内的高度、在70cm至200cm范围内的宽度、在150cm至220cm范围内的长度。在本发明的一个优选的实施方案中,根据本发明的成型聚氨酯泡沫制品、尤其是根据本发明的垫子还可以具有至少1cm至不大于40cm的高度、至少15cm至不大于200cm的宽度、至少15cm至不大于200cm的长度,优选的尺寸的实例为在2cm至30cm范围内的高度、在15cm至50cm范围内的宽度、在15cm至50cm范围内的长度。

[0097] 在本发明的其他优选的实施方案中,成型软质聚氨酯泡沫制品采用床垫的形式,并且优选采用多区域床垫的形式。不同的区域特别是在各自的硬度方面有所不同。这种多区域床垫及其制备本身是已知的。它们在商业上广泛销售。特别是,床垫具有至多七个不同硬度的区域,这些区域在床垫的纵向方向上延伸并且被赋予适当的宽度。当床垫具有分布在其区域上的各种硬度区域时,这些硬度区域特别是由床垫中的切口和/或中空空间形成,这构成了本发明的其他优选的实施方案。

[0098] 在本发明的其他优选的实施方案中,成型软质聚氨酯泡沫制品还可以是冷固化软质聚氨酯泡沫床垫、粘弹性软质聚氨酯泡沫床垫、热固化软质聚氨酯泡沫床垫、聚氨酯凝胶泡沫床垫、乳胶床垫或盘簧床垫,各自包含至少一个由根据本发明的软质热固化聚氨酯泡沫制成的部分。这些类型的床垫本身是本领域技术人员已知的并且也以这些名称在全世界销售。市场上通常将仅由软质聚氨酯泡沫制成的床垫简称为泡沫床垫。用于本发明目的的术语“床垫”还涵盖相应的床垫覆盖物和衬垫。

[0099] 在本发明的一个优选的实施方案中,成型软质聚氨酯泡沫制品、优选床垫具有以下特征:基于其起始体积,将成型软质聚氨酯泡沫制品压缩至少20%、优选至少30%、特别是至少40%,并通过辅助装置、特别是包装装置将其保持在压缩形式历时至少20小时。

[0100] 合适的辅助装置、特别是包装装置是袋和/或膜,诸如例如从卷起型床垫领域已知的袋和/或膜。袋和/或膜可以通过任何所期望的方式密封,诸如通过夹子、或通过胶带或通过熔接。辅助装置的功能是维持压缩形状,直到成型软质聚氨酯泡沫制品的最终用户希望以正常方式再次使用所述成型制品为止。在去除辅助装置、特别是包装装置之后,经压缩的成型制品再次膨胀并且在最佳情况下恢复其原始形状和尺寸。本发明使得其可以改善在压缩至少20小时后的尺寸恢复。

[0101] 在其他优选的实施方案中,成型软质聚氨酯泡沫制品处于压缩和真空包装状态,并且特别是处于真空包装和压缩状态的卷起型床垫。

[0102] 可用于本发明的情形的各种软质聚氨酯泡沫的提供本身是已知的,并且可以利用

所有已证明的方法,条件是软质聚氨酯泡沫是在至少一种式(1)的化合物的存在下制备的。

[0103] 在一个优选的实施方案中,本发明的成型软质聚氨酯泡沫制品的特征在于,基于整个软质聚氨酯泡沫,式(1)的化合物的含量总计为0.05重量%至3.0重量%、优选0.07重量%至2.5重量%、更优选0.10重量%至2.0重量%。

[0104] 在其他优选的实施方案中,本发明的成型软质聚氨酯泡沫制品通过另外使用回收的多元醇获得。

[0105] 原则上不需要对相应软质聚氨酯泡沫的制备作出进一步解释,但用于本发明目的的聚氨酯泡沫的制备的一些优选细节如下给出。下面将通过实施例的方式描述本发明的主题,但无意将本发明限制于这些说明性实施方案。当下文规定了范围、化合物的通式或类别时,这些旨在不仅涵盖明确提及的相应范围或化合物类别,而且涵盖可通过去除个别值(范围)或化合物而获得的所有子范围和化合物亚组。当在本说明书的上下文中引用了文献时,其全部内容、特别是关于形成引用该文献的上下文的主题旨在形成本发明的公开内容的一部分。除非另有说明,否则百分比是重量百分比。当下文中记录平均值时,除非另有说明,否则所讨论的值是重量平均值。当通过测量确定的参数记录如下时,除非另有说明,否则测定是在23°C的温度和100kPa的压力下进行。除非另有说明,否则在本发明的上下文中泡沫的压缩是指基于其起始体积,特别是在至少20小时的时间内泡沫优选被压缩至少20%。

[0106] 为了本发明的目的,聚氨酯都是衍生自异氰酸酯、特别是多异氰酸酯与适当的异氰酸酯反应性分子的反应产物。这些包括聚异氰脲酸酯、聚脲以及含有脲基甲酸酯、缩二脲、脲二酮、脲酮亚胺或碳二亚胺的异氰酸酯或多异氰酸酯反应产物。显然,寻求制备不同类型软质聚氨酯泡沫(例如热固化软质聚氨酯泡沫)的本领域技术人员将针对每个相应目的适当地选择所需物质,诸如异氰酸酯、多元醇、稳定剂、表面活性剂等,以获得每种情况下所需的聚氨酯类型、尤其是聚氨酯泡沫类型。可用的原材料、催化剂和助剂以及添加剂的进一步细节例如可参见Kunststoffhandbuch[塑料手册],第7卷,聚氨酯[Polyurethane], Carl-Hanser-Verlag, 慕尼黑,1966年第1版,1983年第2版和1993年第3版。下面的化合物、组分和添加剂仅以举例的方式提及并且可以用本领域技术人员已知的其他物质替代和/或补充。

[0107] 使用的异氰酸酯组分优选为一种或多种具有两个或更多个异氰酸酯官能团的有机多异氰酸酯。使用的多元醇组分优选为一种或多种具有两个或更多个异氰酸酯反应性基团、优选OH-基团的多元醇。

[0108] 适合作为用于本发明目的的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。一般而言,可以使用本身已知的所有脂族、环脂族、芳脂族且优选芳族多官能异氰酸酯。优选地,相对于消耗异氰酸酯的组分的总量,异氰酸酯的用量在60至350摩尔%的范围内,更优选在60至140摩尔%的范围内。

[0109] 具体实例为亚烷基中具有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,并且优选六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HMDI)、脂环族二异氰酸酯诸如环己烷1,3-和1,4-二异氰酸酯以及这些异构体的任何混合物、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或简称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多异氰酸酯,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) 和多苯基多亚甲基多异氰酸酯的混合物 (粗MDI) 以及粗MDI和甲苯二异氰酸酯 (TDI) 的混合物。有机二异氰酸酯和多异氰酸酯可以单独使用或以其混合物的形式使用。还可以使用通过引入氨基甲酸酯、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,称为改性异氰酸酯。

[0110] 因此,特别优选使用的特别合适的有机多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),以纯形式或作为各种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“聚合型MDI”(包含MDI的该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)以及还有该双环产物,该双环产物被称为“纯MDI”并且主要由2,4'和4,4'异构体混合物组成,以及由此衍生的预聚物。特别合适的异氰酸酯的实例例如详述于EP1712578、EP1161474、EP1770117和EP1678232,这些文献在此通过引用全文并入。

[0111] 适合作为用于本发明目的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及其制剂。优选的多元醇是通常用于制备聚氨酯体系、特别是聚氨酯泡沫的所有聚醚多元醇和/或含羟基的脂族聚碳酸酯,特别是聚醚聚碳酸酯多元醇和/或含有分散形式的固体含量最高达45%或更高的固体有机填料的填充的多元醇 (聚合物多元醇) 诸如SAN、PHD和PIPA多元醇,和/或含有催化活性官能团 (特别是氨基) 的自催化多元醇,和/或称为“基于天然油的多元醇”的天然来源的多元醇 (NOPs)。用于热固化软质聚氨酯泡沫的多元醇优选具有1.8至8的官能度和在500至4000g/mol的范围内的数均分子量。优选使用OH值在25至400mgKOH/g范围内的多元醇。数均分子量优选通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定,尤其是使用聚丙二醇作为参考物且四氢呋喃 (THF) 作为洗脱剂。OH值特别是可以根据DIN标准DIN 53240:1971-12确定。

[0112] 取决于所得泡沫的所需性能,可以使用合适的多元醇,例如在EP1770117、W02007111828或US20070238800中描述的多元醇。其他多元醇是本领域技术人员已知的并且例如可以在EP0380993或US3346557中找到。

[0113] 优选的聚醚多元醇可通过将环氧烷加成至起始分子而获得,所述起始分子优选含有2至8个活性氢原子。现有技术中可以找到的方法例如是在作为催化剂的碱金属氢氧化物、碱金属醇盐或胺的存在下环氧烷的阴离子聚合,或在路易斯酸例如五氯化锑或三氟化硼乙醚合物的存在下环氧烷的阳离子聚合,或使用双金属氰化物催化剂的聚合。合适的环氧烷在亚烷基中优选含有2至4个碳原子。实例是环氧乙烷、1,2-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。还可使用包含更多个碳原子的氧化烯,例如氧化苯乙烯。环氧烷可以单独地、累积地以嵌段、交替方式或作为混合物使用。所用起始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。所用起始分子例如可以是水;二元、三元或四元醇诸如乙二醇、丙-1,2-二醇和丙-1,3-二醇、二乙二醇、二丙二醇、甘油、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,例如苯酚和甲醛的低聚缩合产物以及苯酚、甲醛和二烷醇胺的曼尼希缩合物;以及三聚氰胺;或胺诸如苯胺、EDA、TDA、MDA和PMDA,更优选TDA和PMDA。合适的起始分子的选择取决于所得聚醚多元醇在聚氨酯泡沫制备中的特定应用。例如,用于制备软质聚氨酯泡沫的多元醇不同于用

于制备刚性聚氨酯泡沫的多元醇。

[0114] 在本发明的一个优选的实施方案中,尤其是对于热固化软质块状泡沫的制备,使用仲羟基的量优选高于50%、更优选高于90%的聚醚醇,尤其是在链端处具有环氧丙烷嵌段或无规环氧丙烷和环氧乙烷嵌段的那些,或仅基于环氧丙烷嵌段的那些。此类聚醚醇优选具有2至8、更优选2至4的官能度,在500至4000g/mol、优选800至4000g/mol、更优选2500至4000g/mol的范围内的数均分子量,以及通常在20至100mg KOH/g、优选40至60mg KOH/g的范围内的OH值。

[0115] 在本发明的另外的实施方案中,另外还使用包含优选高于50%、更优选高于80%的伯羟基的二官能和/或三官能聚醚醇,特别是在链端处具有环氧乙烷嵌段的那些。如果摩尔质量同时>4000g/mol,则用于冷固化软质聚氨酯泡沫的多元醇(“HR多元醇”)形成该种类的一部分。基于根据本发明优选的该实施方案的所需性能,尤其是对于上述热固化软质聚氨酯泡沫的制备,优选不仅使用本文所述的聚醚醇,而且还使用带有伯羟基且主要基于环氧乙烷的其他聚醚醇,特别是环氧乙烷嵌段的比例>70%、优选>90%(“超软多元醇”)。在该优选的实施方案的上下文中描述的所有聚醚醇优选具有2至8、更优选2至5的官能度,在500至8000g/mol、优选500至7000g/mol的范围内的数均分子量,以及通常在5至100mg KOH/g、优选20至60mg KOH/g的范围内的OH值。在一个优选的实施方案中,在本发明的热固化软质聚氨酯泡沫的情况下,此处具有伯OH官能团的多元醇不是单独使用而是与具有仲OH基团的多元醇组合使用。在一个优选的实施方案中,具有伯OH官能团的多元醇在此以仅达到<50%的程度的组合形式使用。

[0116] 在本发明的另外的实施方案中,尤其是对于粘弹性软质聚氨酯泡沫的制备,优选使用多种、优选两种或三种多官能聚醚醇的混合物。这里使用的多元醇组合优选由具有高官能度、优选具有100至400mg KOH/g的OH值的低分子量“交联剂”多元醇和/或常规高分子量软质块状泡沫多元醇或HR多元醇和/或具有高比例的环氧乙烷并且具有开孔性能的优选具有20至40mg KOH/g的OH值的“超软”聚醚多元醇组成。如果HR多元醇也用于粘弹性泡沫制剂中,则其在多元醇混合物中的质量比例优选<50%。

[0117] 在本发明的另外的实施方案中,使用回收的多元醇。另外使用回收的多元醇获得的成型软质聚氨酯泡沫制品对应于本发明的一个优选的实施方案。使用回收的多元醇通常会导致成卷后形状恢复的问题。在本发明的上下文中,令人意外地发现,使用(如本说明书中详细阐明的)至少一种式(1)的化合物能够缓解该问题。

[0118] 回收的多元醇是从聚氨酯泡沫废料中获得的多元醇。这可能是来自软质聚氨酯泡沫制备过程的废物,也可能是消费者使用后产生的软质聚氨酯泡沫废物(例如旧床垫)。在这两种情况下,聚氨酯泡沫都是通过化学过程液化的。这里可使用各种方法,例如糖酵解、水解或酸解。获得的液体回收的多元醇可以重新用于制备软质聚氨酯泡沫。然而,这种软质聚氨酯泡沫通常具有明显不利的机械性能,诸如抗卷起压缩性。关于软质聚氨酯泡沫中回收的多元醇的使用的更多信息的来源之一是以下BMBF研究报告:[https://www.cleaner-production.de/fileadmin/assets/bilder/BMBF-Projekte/01RI05070-075\\_-\\_Abschlussbericht.pdf](https://www.cleaner-production.de/fileadmin/assets/bilder/BMBF-Projekte/01RI05070-075_-_Abschlussbericht.pdf)。

[0119] 在本发明的上下文中回收的多元醇的另外使用对应于对于所要求保护的主题的每一项优选的本发明的实施方案。

[0120] 优选可使用的聚酯多元醇基于优选具有2至12个碳原子的脂族或芳族多元羧酸的酯。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、癸烷二甲酸、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甲酸。聚酯多元醇通过这些多元羧酸与多元醇(优选具有2至12个、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甘油)缩合而获得。

[0121] 优选可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。由于二氧化碳在化学工业的许多工艺中作为副产品大量形成,因此从商业角度来看,在环氧烷聚合中使用二氧化碳作为共聚单体是特别令人感兴趣的。用二氧化碳部分置换多元醇中的环氧烷有可能显著降低多元醇的制备成本。此外,使用CO<sub>2</sub>作为共聚单体在环境方面是非常有利的,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起始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。第一代是多相锌盐或铝盐,例如如US 3900424或US 3953383中所述。此外,单核和双核金属络合物已成功用于CO<sub>2</sub>与环氧烷的共聚(EP 2337809、EP 2285490, EP 2741855或W02011163133)。用于二氧化碳与环氧烷的共聚的最重要的一类催化剂体系是双金属氰化物催化剂,也称为DMC催化剂(US 4500704、EP 2091990)。合适的环氧烷和氢官能起始物质与如上所述用于制备不含碳酸酯的聚醚多元醇的那些相同。

[0122] 考虑到化石资源(即石油、煤和天然气)在长期可得性方面的限制以及针对原油价格上涨的背景,基于可再生原材料、基于天然油的多元醇(NOPs)的优选可使用的多元醇在聚氨酯泡沫制备中越来越受到关注,并且已经多次在此类申请(US8293808、US8133930、US9045581、EP1620483、US20020103091、EP1888666和EP1678232)中描述。现在这些多元醇中的许多可从不同制造商处获得(EP1537159、EP1712576、US20100240860)。取决于基础原材料(例如大豆油、棕榈油或蓖麻油)和随后的处理,在聚氨酯泡沫的制备中多元醇对性能具有不同的影响。通常,可以将其分为两组:a)以可以100%的程度用于制备聚氨酯的方式改性的基于可再生原材料的多元醇(EP1537159、EP1712576);b)由于最终聚氨酯泡沫的加工和性能,只能以一定比例置换基于石油化学品的多元醇的基于可再生原材料的多元醇(US20100240860)。

[0123] 另一类优选可使用的多元醇是所谓的填充多元醇(聚合物多元醇)。这些多元醇的一个特点是它们含有分散的固体有机填料,其固体含量最高达45%或更高。发现SAN、PHD和PIPA多元醇为典型的多元醇类型。SAN多元醇是通过用基于苯乙烯-丙烯腈(SAN)的共聚物接枝而制备的。PHD(Poly-harnstoff分散体)多元醇是含有聚脲颗粒的高反应性多元醇。PIPA(多异氰酸酯加成聚合)多元醇是含有聚氨酯颗粒的高反应性多元醇,例如通过异氰酸酯与烷醇胺在常规多元醇中的原位反应形成。

[0124] 基于多元醇,优选在5%和45%之间的固体含量例如有助于改善泡孔开放,因此多元醇可以受控方式(尤其是使用TDI)发泡,并且不发生泡沫收缩。因此,固体含量起到了必需的加工辅助者的作用。另一个功能是控制并增加聚氨酯泡沫的硬度,因为使用填充的多元醇能够获得硬度增加的泡沫,其效果取决于最终制剂中的固体含量。具有含固体多元醇的制剂的自稳定性明显较差,因此除了来自交联反应的化学稳定外,往往还需要物理稳定。含有固体的多元醇可以在制剂中单独使用或与如上所述的未填充的多元醇组合使用。

[0125] 另一类优选可使用的多元醇是通过摩尔过量的多元醇与异氰酸酯的反应(产生

NCO官能的预聚物)作为预聚物获得的那些。此类预聚物优选作为溶液使用以获得例如在对应于用于制备预聚物的多元醇的多元醇的粘度降低。

[0126] 另一类优选可使用的多元醇是所谓的自催化多元醇、尤其是自催化聚醚多元醇。这种类型的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,并且额外地包含催化活性的官能团,例如含氮官能团、尤其是氨基,优选叔胺官能团、脲基团和/或含有氮原子的杂环。通过用自催化多元醇、优选软质聚氨酯泡沫部分替代在聚氨酯泡沫制备中使用的多元醇,可以减少所需的另外使用的催化剂的量和/或获得特定的期望的泡沫性能。合适的多元醇例如描述于EP1268598、EP1699842、EP1319034、EP1817356、EP1442070、EP1268598、US6924321、US6762274、EP2104696、EP1576026或EP2797903,并且可以例如以商品名Voractiv™或Lupranol®购买。

[0127] 异氰酸酯与多元醇的优选比率,表示为配方指数,即异氰酸酯基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,在50至140的范围内、优选70至135、更优选85至125。指数100表示反应基团摩尔比为1:1。

[0128] 根据本发明的热固化软质聚氨酯泡沫也可以使用催化剂来制备。出于本发明的目的,表述“催化剂”包括现有技术中已知的能够催化异氰酸酯反应和/或在多异氰酸酯反应产物、特别是聚氨酯泡沫的制备中用作催化剂、助催化剂或活化剂的所有化合物。

[0129] 本发明的上下文中使用的催化剂例如可以是用于以下反应的任何催化剂:异氰酸酯与多元醇反应(形成氨基甲酸酯)和/或异氰酸酯与水反应(形成胺和二氧化碳)和/或异氰酸酯二聚反应(形成脲二酮)和/或异氰酸酯三聚反应(形成异氰脲酸酯)和/或异氰酸酯与异氰酸酯反应并消除CO<sub>2</sub>(形成碳二亚胺)和/或异氰酸酯与胺反应(形成脲)和/或“二次”交联反应,诸如异氰酸酯与氨基甲酸酯反应(形成脲基甲酸酯)和/或异氰酸酯与脲反应(形成缩二脲)和/或异氰酸酯与碳二亚胺反应(形成脲酮亚胺)。

[0130] 用于本发明目的的合适催化剂例如是催化上述反应之一的物质,上述反应尤其是胶凝反应(异氰酸酯与多元醇反应)、发泡反应(异氰酸酯与水反应)和/或异氰酸酯二聚或三聚。这样的催化剂优选是氮化合物,尤其是胺和铵盐,和/或金属化合物。

[0131] 出于本发明的目的,适合作为催化剂的氮化合物(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/或根据现有技术的可用于制备聚氨酯、尤其是聚氨酯泡沫的所有氮化合物。

[0132] 用于本发明目的的适合作为催化剂的含氮化合物的实例优选为胺,尤其是叔胺或含有一个或多个叔胺基团的化合物,包括以下胺:三乙胺、三乙醇胺、二乙醇胺、N,N-二甲氨基环己胺、N,N-二环己基甲胺、N,N-二甲氨基乙胺、N,N,N',N'-四甲基亚乙基-1,2-二胺、N,N,N',N'-四甲基丙-1,3-二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、N,N,N',N",N"-五甲基二亚乙基三胺、N,N,N'-三甲氨基乙基乙醇胺、N,N-二甲氨基丙胺、N,N-二乙氨基丙胺、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]2-丙醇、2-[3-(二甲氨基)丙基]甲基氨基乙醇、3-(2-二甲氨基)乙氧基丙胺、N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]胺、N,N,N',N",N"-五甲基二亚丙基三胺、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-1,3-二胺、三亚乙基二胺、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷-2-基甲醇、N,N'-二甲基哌嗪、1,2-二甲氨基咪唑、N-(2-羟丙基)咪唑、1-异丁基-2-甲基咪唑、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、双(2-吗啉代乙基)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、N,N-二甲氨基乙氧基乙醇、N,N-二乙氨基乙氧基乙醇、双(2-二甲氨基乙基)醚、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)双(2-氨基乙基)醚、N,N,N'-三甲基-N'-3-氨基丙基双氨基乙基醚、三(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、3-二甲氨基丙基脒、1,3-双[3-(二甲氨基)丙基]脒、双-N,N-(二甲氨基乙氧基乙基)异佛尔酮二氨基甲酸酯、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。合适的根据现有技术的含氮催化剂可以例如从Evonik以商品名TEGOAMIN<sup>®</sup>和DABCO<sup>®</sup>购买。

[0133] 根据本申请,在本发明的聚氨酯泡沫的制备中,可以优选使用季铵化和/或质子化的含氮催化剂、尤其是季铵化和/或质子化的叔胺。

[0134] 关于含氮催化剂可能的季铵化,可以使用已知为季铵化试剂的任何试剂。优选使用烷基化剂诸如硫酸二甲酯、氯甲烷或苄基氯,优选甲基化剂诸如特别是硫酸二甲酯作为季铵化剂。同样可以使用环氧烷诸如环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷进行季铵化,优选随后使用无机或有机酸进行中和。

[0135] 含氮催化剂,如果季铵化的话,可以被单季化或多季化。优选地,含氮催化剂仅被单季铵化。在单季铵化的情况下,含氮催化剂优选在叔氮原子上季铵化。

[0136] 可通过与有机或无机酸反应将含氮催化剂转化为相应的质子化化合物。当例如要实现缓慢的聚氨酯反应时或当在使用中反应混合物需要具有增强的流动行为时,这些质子化化合物会是优选的。

[0137] 所用有机酸例如可以是以下提及的任何有机酸,例如具有1至36个碳原子的羧酸(芳族或脂族的、线性或支化的),诸如甲酸、乳酸、2-乙基己酸、水杨酸和新癸酸,或者聚合型酸诸如聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸。所用无机酸例如可以是基于磷的酸、基于硫的酸或基于硼的酸。

[0138] 然而,在本发明的上下文中特别优选使用未经季铵化或未经质子化的含氮催化剂。

[0139] 出于本发明的目的,作为催化剂的合适的金属化合物,下文也称为金属催化剂,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。它们例如可以选自金属-有机或有机金属化合物、金属-有机或有机金属盐(organometallic salt)、有机金属盐(organic metal salt)、无机金属盐,以及选自带电或不带电的金属配位化合物,尤其是金属螯合络合物。

[0140] 在本发明的上下文中,表述“金属-有机或有机金属化合物”尤其包括使用具有直接碳-金属键的金属化合物,这里也称为金属有机物(metal organyl)(例如有机锡(tinorganyls))或有机金属化合物(例如有机锡化合物)。本发明的上下文中,表述“有机金



醚、N,N,N'-三甲基-N'-3-氨基丙基双氨基乙基醚、N,N-双[3-(二甲氨基)丙基]丙烷-1,3-二胺、1,1'-[(3-{双[3-(二甲氨基)丙基]-氨基}丙基)亚氨基]二丙烷-2-醇、(3-氨基丙基)双[3-(二甲氨基)丙基]胺、双(N,N-二甲氨基丙基)胺、6-二甲氨基乙基-1-己醇、N-(2-羟丙基)咪唑、N-(3-氨基丙基)咪唑、氨基丙基-2-甲基咪唑、N,N,N'-三甲基氨基乙基乙醇胺、2-(2-(N,N-二甲氨基乙氧基)乙醇)-N-(二甲基-3-氨基丙基)脲衍生物和烷基氨基草酰胺,诸如双(N-(N',N'-二甲氨基丙基))草酰胺、双(N-(N',N'-二甲氨基乙基))草酰胺、双(N-(N',N'-咪唑烷基丙基)草酰胺、双(N-(N',N'-二乙氨基乙基))草酰胺、双(N-(N',N'-二乙氨基丙基)草酰胺、双(N-(N',N'-二乙氨基乙基))草酰胺、双(N-(N',N'-二乙基亚氨基-1-甲基丙基)草酰胺、双(N-(3-吗啉代丙基)草酰胺及其与环氧烷的反应产物,优选具有在160和500g/mol之间的范围的摩尔质量

[0146] 优选的本发明的方法的特征在于,所述一种或多种催化剂选自含氮化合物,优选胺,尤其是叔胺或含有一个或多个叔胺基团的化合物,包括三亚乙基二胺、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷-2-基-甲醇、二乙醇胺和通式(5)的化合物

[0147] 式(5)



[0149] 其中

[0150] X'表示氧、氮、羟基、胺(NR<sup>3'</sup>或NR<sup>3'</sup>R<sup>4'</sup>)或脲(N(R<sup>5'</sup>)C(O)N(R<sup>6'</sup>))或N(R<sup>5'</sup>)C(O)NR<sup>6'</sup>R<sup>7'</sup>)

[0151] Y'表示胺NR<sup>8'</sup>R<sup>9'</sup>或醚OR<sup>9'</sup>

[0152] R<sup>1'</sup>、R<sup>2'</sup>表示相同或不同的具有1-8个碳原子且任选地带有OH基团的脂族或芳族线性或环状的烃基,或表示氢;

[0153] R<sup>3'</sup>至R<sup>9'</sup>表示相同或不同的具有1-8个碳原子且任选地带有OH或NH或NH<sub>2</sub>基团的脂族或芳族线性或环状烃基,或表示氢;

[0154] m'为0至4,优选2或3;

[0155] n'为2至6,优选2或3;

[0156] i'为0至3,优选0至2;

[0157] 优选地,条件是基团X'、Y'或R<sup>1'</sup>至R<sup>9'</sup>中的至少一个带有对聚氨酯基质具有反应性的官能团,优选异氰酸酯反应性官能团,更优选NH或NH<sub>2</sub>或OH。

[0158] 如果一种或多种催化剂选自低排放胺和/或含有一个或多个叔胺基团的低排放化合物,优选具有160和500g/mol之间的摩尔质量和/或带有与聚氨酯基质反应的官能团,优选异氰酸酯反应性官能团,尤其优选NH或NH<sub>2</sub>或OH,则其对应于本发明的一个优选的实施方案。

[0159] 如果一种或多种催化剂选自金属-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,尤其是金属螯合络合物,更优选选自可结合/反应性或高分子量金属催化剂,进一步优选选自锡、锌、铋和/或钾化合物,尤其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/或油酸的锡盐、锌盐、铋盐和/或钾盐,则其对应于本发明的一个优选的实施方案。

[0160] 此类催化剂和/或混合物例如以下列名称市售供应: Jeffcat<sup>®</sup> ZF-10、Lupragen<sup>®</sup>

DMEA、Lupragen<sup>®</sup> API、Toyocat<sup>®</sup> RX 20 and Toyocat<sup>®</sup> RX 21、DABCO<sup>®</sup> RP 202、DABCO<sup>®</sup> RP 204、DABCO<sup>®</sup> NE 300、DABCO<sup>®</sup> NE 310、DABCO<sup>®</sup> NE 400、DABCO<sup>®</sup> NE 500、DABCO<sup>®</sup> NE 600、DABCO<sup>®</sup> NE 650、DABCO<sup>®</sup> NE 660、DABCO<sup>®</sup> NE 740、DABCO<sup>®</sup> NE 750、DABCO<sup>®</sup> NE 1060、DABCO<sup>®</sup> NE 1080、DABCO<sup>®</sup> NE 1082 and DABCO<sup>®</sup> NE 2039、DABCO<sup>®</sup> NE 1050、DABCO<sup>®</sup> NE 1070、DABCO<sup>®</sup> NE 1065；DABCO<sup>®</sup> T、POLYCAT<sup>®</sup> 15；Niax<sup>®</sup> EF 860、Niax<sup>®</sup> EF 890、Niax<sup>®</sup> EF 700、Niax<sup>®</sup> EF 705、Niax<sup>®</sup> EF 708、Niax<sup>®</sup> EF 600、Niax<sup>®</sup> EF 602、KOSMOS<sup>®</sup> 54、KOSMOS<sup>®</sup> EF和TEGOAMIN<sup>®</sup> ZE 1。

[0161] 根据应用,可以优选的是,在本发明的聚氨酯泡沫的制备中,使用一种或多种含氮和/或金属催化剂。当使用多于一种催化剂时,催化剂可以任何所需的彼此的混合物形式使用。在此可以在发泡操作期间单独使用催化剂,例如以混合头中的初步剂量的方式,和/或以预混合的催化剂组合的形式。

[0162] 出于本发明的目的,表述“预混合的催化剂组合”,在下文中也称为催化剂组合,尤其包括金属催化剂和/或含氮催化剂和/或相应的质子化和/或季铵化含氮催化剂的现成混合物,以及任选地还包括其他成分或添加剂,例如水、有机溶剂、用于封闭胺的酸、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),它们在发泡之前已经原样存在并且因此在发泡操作期间不作为单独的组分添加。

[0163] 根据应用,当所用的所有含氮催化剂的总和相对于金属催化剂尤其是钾、锌和/或锡催化剂总和的摩尔比率为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,则可以是优选的。

[0164] 为了防止组分彼此之间的任何反应,尤其是含氮催化剂与金属催化剂尤其是钾、锌和/或锡催化剂的反应,可优选将这些组分彼此分开储存,然后同时或相继进料到异氰酸酯和多元醇反应混合物中。

[0165] 催化剂的合适用量取决于催化剂的类型,并且对于钾盐,优选在0.005至10.0pphp的范围内,更优选在0.01至5.00pphp的范围内(pphp=基于100重量份多元醇的重量份)或0.10至10.0pphp。

[0166] 所用的任选存在的添加剂可以是根据现有技术已知的并且可用于制备聚氨酯、尤其是热固化软质聚氨酯泡沫的所有物质,例如发泡剂,优选用于形成CO<sub>2</sub>的水,并且如果需要的话,其他物理发泡剂、交联剂和扩链剂、抗氧化降解的稳定剂(称为抗氧化剂)、阻燃剂、表面活性剂、杀生物剂、泡孔细化或粗化添加剂、泡孔开放剂、固体填料、抗静电添加剂、成核剂、增稠剂、染料、颜料、色浆、香料、乳化剂、缓冲物质和/或催化活性物质(尤其是如上所定义的催化活性物质)。

[0167] 在热固化软质聚氨酯泡沫塑料的制备中通常使用水作为发泡剂。优选使用的水量使得水浓度为0.10至10.0pphp(pphp=基于100重量份多元醇的重量份)。

[0168] 还可以使用合适的物理发泡剂。这些物理发泡剂例如是液化CO<sub>2</sub>和挥发性液体,例如具有3、4或5个碳原子的烃,优选环戊烷、异戊烷和正戊烷,含氧化合物诸如甲酸甲酯、丙酮和二甲氧基甲烷,或氯化烃优选二氯甲烷和1,2-二氯乙烷。

[0169] 除了水和物理发泡剂之外,还可以使用与异氰酸酯反应放出气体的其他化学发泡剂,例如甲酸。

[0170] 为了稳定上升的泡沫混合物并且为了影响聚氨酯泡沫的泡沫性能,优选在不同类型的聚氨酯泡沫的制备中使用有机改性的硅氧烷。适合于此目的的(有机改性的)硅氧烷例如描述于以下文献中:EP 0839852、EP 0780414、EP 0867465、EP 1544235、EP 1553127、EP 0533202、US 3933695、EP 1753799、US20070072951、DE 2533074。这些化合物可以如现有技术所述来进行制备。合适的实例例如描述于US 4147847、EP 0493836、EP 1520870、EP 0600261、EP 0585771、EP 0415208和US 3532732中。

[0171] 用于制备热固化软质聚氨酯泡沫的泡沫稳定剂的特征优选地在于优选具有多于50个Si单元和侧链聚醚的大硅氧烷结构。这些泡沫稳定剂也称为聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯共聚物。这些化合物的结构优选例如使得环氧乙烷和环氧丙烷的长链共聚物与聚二甲基硅氧烷基团键合。聚二烷基硅氧烷和聚醚部分之间的连接可以通过SiC或Si-OC链接来进行。在一个优选的实施方案中,聚醚部分由以嵌段或无规分布的单体环氧丙烷、环氧乙烷、环氧丁烷和/或氧化苯乙烯构建,并且可以是羟基官能的或由甲基醚官能团或乙酰氧基官能团封端。聚醚部分的分子量优选在150至8000g/mol的范围内。在结构方面,聚醚或不同的聚醚可以在末端或侧悬位置键合至聚二烷基硅氧烷。硅氧烷的烷基可以是脂族、脂环族或芳族的。甲基是非常特别有利的。有机改性的聚二烷基硅氧烷可以是线性的或者含有分支。合适的稳定剂、尤其是泡沫稳定剂特别地描述于US2834748、US2917480和US 3629308中。泡沫稳定剂的作用是确保发泡反应混合物的稳定性。这里对泡沫稳定化的贡献与硅氧烷链长度相关。如果没有泡沫稳定剂,则会观察到塌陷,因此无法获得均匀的泡沫。在一些具有更高的稳定性并因此具有更低塌陷倾向的非根据本发明的软质聚氨酯泡沫类型的情况下,也可以使用低分子量聚醚硅氧烷。这些软质聚氨酯泡沫的硅氧烷链长则远远小于50。例如,在冷固化软质聚氨酯泡沫或酯泡沫的情况下,使用未改性或改性的短链硅氧烷。相比之下,当使用长链并因此更有效的硅氧烷稳定剂时,在此类泡沫类型中观察到过度的稳定化并因此在泡沫产生后出现收缩。

[0172] 如上所述的本发明的式(1)的化合物是泡沫稳定剂。在一个优选的实施方案中,可以另外使用不同于式(1)的化合物的根据式(6)的其他泡沫稳定剂。在另一个优选的实施方案中,不使用不同于式(1)的化合物的其他泡沫稳定剂。任选存在的根据式(6)的泡沫稳定剂具有以下结构:

[0173] 式(6)

[0174]  $[R^{1''}R^{2''}SiO_{1/2}]_a'' [R^{1''}SiO_{1/2}]_b'' [R^{1''}SiO_{2/2}]_c'' [R^{1''}R^{2''}SiO_{2/2}]_d'' [R^{3''}SiO_{3/2}]_e'' [SiO_{4/2}]_f''$

[0175] 其中

[0176] a'' 为0至12,优选0至10,更优选0至8;

[0177] b'' 为0至8,优选0至6,更优选0至2;

[0178] c'' 为15至300,优选40至200,更优选45至120;

[0179] d'' 为0至40,优选0至30,更优选2至20;

[0180] e'' 为0至10,优选0至8,更优选0至6;

[0181] f'' 为0至5,优选0至3,更优选0;

[0182] 其中:

[0183] a''+b''+c''+d''+e''+f''>23,优选>40,更优选>50;

[0184] a''+b''≥2;

[0185]  $a''+d'' \geq 1$ ;

[0186]  $R^{1''}$  为相同或不同的基团,选自具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基或氢或 $-OR^{5''}$ ,其为饱和或不饱和的,优选甲基、乙基,辛基、十二烷基、苯基或氢,更优选甲基或苯基;

[0187]  $R^{2''}$  独立地为相同或不同的通式(7)的聚醚或根据式(8)的有机基团,其可由环氧乙烷、环氧丙烷和/或诸如环氧丁烷的其他环氧烷或氧化苯乙烯的聚合获得式(7)

[0188]  $-(R^{4''})_g''-O-[C_2H_4O]_h''-[C_3H_6O]_i''-[CR^{6''}_2CR^{6''}_2O]_j''-R^{7''}$

[0189] 式(8)

[0190]  $-O_g''-R^{8''}$

[0191] 其中

[0192]  $g''$  为0或1;

[0193]  $h''$  为0至150,优选1至100,更优选1至80;

[0194]  $i''$  为0至150,优选0至100,更优选0至80;

[0195]  $j''$  为0至80,优选0至40,更优选0;

[0196]  $k''$  为1至18,优选1至10,更优选3或4;

[0197] 其中

[0198]  $h''+i''+j'' \geq 3$ ;

[0199]  $R^{3''}$  为相同或不同的基团,选自饱和或不饱和、未取代或被杂原子取代的烷基或芳基,优选饱和或不饱和、未取代或被卤素原子取代的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个原子的芳基,更优选甲基、乙烯基、氯丙基或苯基;

[0200]  $R^{4''}$  为二价有机基团,优选为任选地被 $-OR^{5''}$ 取代的二价有机烷基或芳基,更优选 $C_k''H_{2k''}$ 类型的二价有机基团;

[0201]  $R^{5''}$  为相同或不同的基团,选自饱和或不饱和的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基,或氢,优选饱和或不饱和的具有1-8个碳原子的烷基,或氢,更优选甲基、乙基、异丙基或氢;

[0202]  $R^{6''}$  为相同或不同的基团,选自具有1-18个碳原子且任选地带有醚官能团或被卤素原子取代的烷基,或具有6-18个碳原子且任选地带有醚官能团的芳基,或氢,优选具有1-12个碳原子并且任选地带有醚官能团或被卤素原子取代的烷基,或具有6-12个碳原子并且任选地带有醚官能团的芳基,或氢,更优选氢、甲基、乙基或苄基;

[0203]  $R^{7''}$  为相同或不同的基团,选自氢、烷基、 $-C(O)-R^{9''}$ 、 $-C(O)OR^{9''}$ 或 $-C(O)NHR^{9''}$ ,其是饱和或不饱和的、任选被杂原子取代,优选氢、具有1-8个碳原子的烷基、或乙酰基,更优选氢、甲基、乙酰基或丁基;

[0204]  $R^{8''}$  为相同或不同的基团,选自饱和或不饱和且任选地带有有一个或多个OH、醚、环氧化物、酯、胺或/和卤素取代基的烷基或芳基,优选饱和或不饱和且任选地带有有一个或多个OH、醚、环氧化物、酯、胺或/和卤素取代基的具有1-18个碳原子的烷基或具有6-18个碳原子的芳基,更优选饱和或不饱和且带有至少一个选自OH、醚、环氧化物、酯、胺或/和卤素取代基的具有1-18个碳原子的烷基或具有6-18个碳原子的芳基,或具有6-12个碳原子的芳基;

[0205]  $R^{9''}$  为相同或不同的基团,选自饱和或不饱和的具有1-16个碳原子的烷基或具有6-16个碳原子的芳基,优选饱和或不饱和的具有1-8个碳原子的烷基,更优选甲基、乙基、丁基

或苯基。

[0206] 在本发明的一个优选的实施方案中,式(1)的硅氧烷和另外的根据式(6)的泡沫稳定剂可以含有少量的环状硅氧烷,这意味着环四硅氧烷(D<sub>4</sub>)、环五硅氧烷(D<sub>5</sub>)和环六硅氧烷(D<sub>6</sub>)的总含量不高于0.1%重量。在本发明的一个特别优选的实施方案中,D<sub>4</sub>、D<sub>5</sub>和D<sub>6</sub>的总含量不高于0.07%重量。还可以将式(1)和式(6)的硅氧烷作为与例如合适的溶剂和/或其他添加剂的共混物使用。

[0207] 作为任选存在的溶剂,可以使用现有技术中已知的所有合适的物质。取决于应用,可以使用非质子非极性、非质子极性和质子溶剂。合适的非质子非极性溶剂例如可以选自以下物质类别或含有以下官能团的物质类别:芳族烃、脂族烃(烷烃(链烷烃)和烯烃)、羧酸酯(例如肉豆蔻酸异丙酯、丙二醇二油酸酯、椰油酸癸酯或其他脂肪酸酯)和具有低极性的聚酯、(聚)醚和/或卤代烃。合适的非质子极性溶剂例如可以选自以下物质类别或含有以下官能团的物质类别:酮、内酯、内酰胺、腈、甲酰胺、亚砷和/或砷。合适的质子溶剂例如可以选自以下物质类别或含有以下官能团的物质类别:醇、多元醇、(聚)亚烷基二醇、胺、羧酸,特别是脂肪酸和/或伯和仲酰胺。特别优选可容易地用于发泡操作并且不会不利地影响泡沫性能的溶剂。例如,异氰酸酯反应性化合物是合适的,因为它们通过反应结合到聚合物基质中并且不会在泡沫中产生任何排放物。实例是OH-官能化合物诸如(聚)亚烷基二醇,优选单乙二醇(MEG或EG)、二甘醇(DEG)、三甘醇(TEG)、1,2-丙二醇(PG)、二丙二醇(DPG)、三亚甲基二醇(丙-1,3-二醇,PDO)、四亚甲基二醇(丁二醇,BDO)、丁基二甘醇(BDG)、新戊二醇、2-甲基丙-1,3-二醇(ORTEGOL® CXT)及其高级同系物,例如,平均分子量为在200g/mol和3000g/mol之间的聚乙二醇(PEG)。特别优选的OH-官能化合物还包括平均分子量为200g/mol至4500g/mol、尤其是400g/mol至2000g/mol的聚醚,其中优选水引发、烯丙基引发、丁基引发或壬基引发的聚醚,特别是基于环氧丙烷(PO)和/或环氧乙烷(EO)的那些。

[0208] 任选存在的交联剂和任选存在的扩链剂是对异氰酸酯具有反应性的低分子量多官能化合物。合适的化合物例如为羟基或胺封端的物质诸如甘油、新戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、三乙醇胺(TEOA)、二乙醇胺(DEOA)和三羟甲基丙烷。基于100份多元醇,可以优选使用的浓度通常在0.1至5份的范围内,但也可以根据制剂而有偏差。

[0209] 合适的任选存在的抗氧化降解的稳定剂(称为抗氧化剂)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,或包含以下官能团的物质类别,其中相应母体分子上的取代基优选特别是具有异氰酸酯反应性的基团的取代基: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)、苯并呋喃酮、二芳基胺、三嗪、2,2,6,6-四甲基哌啶、羟胺、亚磷酸烷基酯和芳基酯、硫化物、羧酸锌、二酮。例如,酚可以是基于3-(4-羟基苯基)丙酸的酯,诸如三乙二醇双(3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酸酯、3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷酯,或亚甲基二酚诸如4,4'-亚丁基双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)。优选的2-(2'-羟基苯基)苯并三唑例如是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-羟基二苯甲酮例如是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。优选的苯甲酸酯例如是3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷酯或单宁。

[0210] 在本发明的上下文中,合适的任选存在的阻燃剂是根据现有技术被认为适用于该目的的所有物质。优选的阻燃剂例如是液体有机磷化合物,诸如无卤素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-丙酯)(TCPP)和磷酸三(2-氯乙酯)(TCEP);以及有机膦酸酯,例如甲基膦酸二甲酯(DMMP)、丙基膦酸二甲酯(DMPP);或固体诸如多聚磷酸铵(APP)和红磷。合适的阻燃剂还包括卤化化合物,例如卤化多元醇,以及固体诸如可膨胀石墨和三聚氰胺。

[0211] 例如,所用的杀生物剂可以是市售产品诸如氯酚、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-2,5-二氧杂环己烷(1,6-dihydroxy-2,5-dioxohexane),以商品名BIT 10、Nipacide BCP、Acticide MBS、Nipacide BK、Nipacide CI、Nipacide FC为人所知。

[0212] 根据本发明的热固化软质聚氨酯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发泡机、尤其是低压或高压发泡机。这里可以使用间歇法或连续法。

[0213] 可以使用本领域技术人员已知的任何方法来制备热固化软质聚氨酯泡沫。例如,发泡操作可以在间歇式成套设备或连续式成套设备中在水平方向或垂直方向上进行。根据本发明使用的组合物可以类似地用于CO<sub>2</sub>技术。可以在低压和高压机器中使用,其中待加工的组合物能够直接计量进入混合室或者甚至在混合室之前与然后进入混合室的组分之一混合。也可以在原料罐中进行混合。

[0214] 用于本发明目的的一种特别优选的热固化软质聚氨酯泡沫尤其具有以下组成:

组分	重量比例
多元醇	100
水	0 至 <10, 优选 0.5 至 6
(胺)催化剂	0.05 至 5
锡催化剂	0 至 5, 优选 0.01 至 2
至少一种式(1)的化合物	0.07 至 6.0, 优选 0.10 至 5.0
[0215] 物理发泡剂	0 至 130
阻燃剂	0 至 70
填料	0 至 150
其他泡沫稳定剂*	0 至 6.0, 优选 0 至 5.0
其他添加剂	0 至 20
异氰酸酯指数:	75 至 130

[0216] \*泡沫稳定剂≠式(1)

[0217] 本发明的另一个主题是用于储存和/或运输成型热固化软质聚氨酯泡沫制品、优选床垫和/或垫子的方法,

[0218] 其中

[0219] (a) 在第一步中,通过在至少一种发泡剂和至少一种催化剂以及其他添加剂的存在下至少一种多元醇组分与至少一种异氰酸酯组分的反应来提供成型热固化软质聚氨酯泡沫制品,

[0220] 其中所述添加剂包含至少一种泡沫稳定剂,所述泡沫稳定剂为如权利要求1所定义的式(1)的化合物,

[0221] (b) 在任选存在的后续步骤中,可以任选地对所获得的成型热固化软质聚氨酯泡沫制品进行进一步加工以将其准备用于应用,

[0222] (c) 并且其中在最后步骤中,基于其起始体积,将成型热固化软质聚氨酯泡沫制品(任选地准备用于应用)压缩至少20%、优选30%、尤其是40%,且任选地将其真空包装并通过辅助手段、特别是包装手段保持在压缩形式并送去储存和/或运输。

[0223] 在一个优选的实施方案中,所述方法的特征在于,在步骤(a)中添加足量的如权利要求1所定义的本发明的式(1)的化合物,使得其在成品聚氨酯泡沫中的质量比例为0.05重量%至3.0重量%、优选0.07重量%至2.5重量%、更优选0.10重量%至2.0重量%。

[0224] 本发明的另一个主题是一种在至少一种发泡剂和至少一种催化剂以及其他添加剂的存在下通过至少一种多元醇组分与至少一种异氰酸酯组分的反应来制备软质热固化聚氨酯泡沫的方法,其中所述添加剂包含至少一种泡沫稳定剂,所述泡沫稳定剂为如权利要求1所定义的式(1)的化合物,优选另外使用回收的多元醇。

[0225] 在本发明的一个优选的实施方案中,所述方法的特征在于,软质热固化聚氨酯泡沫是标准软质聚氨酯泡沫、粘弹性聚氨酯泡沫或超软聚氨酯泡沫。

[0226] 在本发明的一个优选的实施方案中,制备本发明的热固化软质聚氨酯泡沫的反应使用以下物质来进行:

[0227] • 水,和/或

[0228] • 一种或多种有机溶剂,和/或

[0229] • 一种或多种抗氧化降解的稳定剂,尤其是抗氧化剂,和/或

[0230] • 一种或多种阻燃剂,和/或

[0231] • 一种或多种基于聚二烷基硅氧烷-聚氧化烯共聚物的泡沫稳定剂,和/或

[0232] • 一种或多种其他助剂,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、泡孔开放剂和/或香料。

[0233] 本发明还提供一种可通过上述方法获得的软质热固化聚氨酯泡沫,优选标准软质聚氨酯泡沫、粘弹性聚氨酯泡沫或超软聚氨酯泡沫。

[0234] 本发明的软质热固化聚氨酯泡沫,其中所述泡沫具有1-50%的回弹性,根据DIN EN ISO 8307:2008-03测定,和/或5至150kg/m<sup>3</sup>的泡沫密度,和/或任选地在压碎泡沫之后0.5至6scfm、优选1.0至6.0scfm的孔隙率,对应于本发明的一个优选的实施方案。

[0235] 本发明还提供了本发明的热固化软质聚氨酯泡沫作为包装泡沫、床垫、家具垫、汽车座垫、头枕、仪表板、汽车内饰、车顶衬里、吸音材料的用途,或用于制备相应产品的用途。

[0236] 本发明还提供了至少一种如权利要求1中所定义的式(1)的化合物用于改进在历时至少20小时的压缩后热固化成型软质聚氨酯泡沫制品的尺寸恢复的用途,其中所述成型软质聚氨酯泡沫制品可通过在至少一种发泡剂和至少一种催化剂以及其他添加剂的存在下至少一种多元醇组分与至少一种异氰酸酯组分的反应获得。

[0237] 本发明还提供软质聚氨酯泡沫在床垫和/或垫子、尤其是床垫中的用途,其中所述软质热固化聚氨酯泡沫通过在一种或多种催化异氰酸酯-多元醇和/或异氰酸酯-水反应和/或异氰酸酯三聚的催化剂以及其他添加剂的存在下至少一种多元醇组分与至少一种异氰酸酯组分的反应获得,其特征在于所述添加剂包含至少一种泡沫稳定剂,所述泡沫稳定剂为如权利要求1中定义的式(1)的化合物,优选另外使用回收的多元醇。

**实施例：**

[0238] 泡沫稳定剂的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定

[0239] 基于ISO 13885-1:2020通过凝胶渗透色谱法 (GPC) 在以下条件下确定非本发明泡沫稳定剂和本发明泡沫稳定剂的多分散性以及平均摩尔质量 $M_n$ 和 $M_w$ : 分离柱组合SDV 1000/10000 Å, 带前置柱 (长度:65cm, 柱温:30℃), THF作为流动相, 流速:1ml/min, 样品浓度:10g/L, 注射体积20μl, 折光指数 (RI) 检测器 (30℃), 用聚苯乙烯 (162-2520000g/mol) 校准。获得的值是聚苯乙烯摩尔质量当量。

[0240] 软质聚氨酯泡沫的物理性能:

[0241] 根据以下物理性能a) 至g) 来评估制备的软质聚氨酯泡沫:

[0242] a) 上升时间:反应各组分混合结束与聚氨酯发泡终止之间的时段。

[0243] b) 上升高度或泡沫高度:3分钟后形成的自由上升泡沫的高度。泡沫高度以厘米 (cm) 为单位记录。

[0244] c) 上升阶段结束时泡沫的沉降:沉降由刚发泡终止后和发泡终止3分钟后的泡沫高度差计算。泡沫高度借助于固定在厘米刻度上的针在泡沫顶部中间的最大值处测定。此处负值描述发泡终止后泡沫的沉降;正值相应地描述泡沫的进一步上升。

[0245] d) 每厘米的泡孔数 (泡孔计数):这在切割表面上目测确定 (根据DIN EN 15702测定)。

[0246] e) 泡沫密度 (FD):按照ASTM D 3574-11的测试A中所描述通过测定芯密度来确定。泡沫密度以 $\text{kg/m}^3$ 记录。

[0247] f) 由气流法确定的孔隙率:在根据ASTM D 3574 (2011-00) 的气流法中,确定在施加压差时在特定时间段内流过规定的泡沫样品的空气体积。为此目的,横向于泡沫上升方向从每个成品泡沫中切出12个尺寸为5cm×5cm×2.5cm的测试样品,并依次插入为此方法构建的分析仪器中。该仪器的构造在ASTM D 3574 (2011-00) 中有描述。分析仪器在仪器内部和周围大气之间产生125Pa的气压差,做法是将恰好足够的空气吸入并通过测试样品以使压差保持恒定。因此,通过测试样品的气流是泡沫孔隙率的量度。测得在0-6.5scfm (标准立方英尺/分钟) 范围内的值,在该区间内较低的值表征更紧密的泡沫,较高的值表征更开放的泡沫。

[0248] g) 成卷测试的结果:该具体测试在下文中详细描述。

[0249] 为完整起见,下文还阐述了DIN EN ISO 16000-9:2008-04的测量原理。

[0250] 在此,在从其以气体形式释放的有机物质的类型和量方面来表征各种材料。该分析方法用于确定家具和床垫中使用的材料的排放。这通过使用测试室测定排放来完成。

[0251] 分析:

[0252] 测试样品:样品制备、取样和样品尺寸:

[0253] 将反应混合物引入顶部开口的PE塑料袋中。在泡沫上升并停止发泡后,在停止发泡3分钟后将PE袋封闭。为了确保完全反应但也同时也为了防止VOC过早逸出,泡沫以这种方式在室温下储存12小时。随后,打开PE袋,从泡沫块中心取出7cm x7cm x 7cm的立方体并立即包裹在铝箔中并气密地密封在PE袋中。然后将其运送到分析实验室,并将泡沫立方体引入清洁的30升玻璃测试室。测试室中的条件是受控的气候条件 (温度21℃, 空气湿度50%)。每小时更换一半的测试室体积。24小时后,从测试室空气中取样。Tenax吸附管用于

吸收VOC。然后加热Tenax管,在惰性气流的帮助下,释放的挥发性物质在可程序控制温度的蒸发器的冷阱中进行低温聚焦(cryofocused)。加热阶段结束后,将冷阱迅速加热至280℃。在该过程中聚焦的物质气化。随后它们在气相色谱分离柱中分离并通过质谱法检测。使用参考物质校准允许对排放进行半定量评估,以“ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ”表示。用于VOC分析(VOC值)的定量参考物质是甲苯。可以使用物质的质谱和保留指数将信号峰指派给物质。以下设备用于分析:Gerstel,D-45473Mühlheim an der Ruhr,Eberhard-Gerstel-Platz 1,德国,TDS-3/KAS-4,Tenax<sup>®</sup>解吸管,Agilent Technologies 7890A(GC)/5975C(MS),柱:HP Ultra2(50m,0.32mm,0.52 $\mu\text{m}$ ),载气:氦气。可以从DIN EN ISO 16000-9:2008-04中获取更具体的程序说明。

[0254] 为完整起见,VDA 278的分析原理也在下文中描述。

[0255] VDA 278分析原理:

[0256] 在从其以气体形式释放的有机物质的类型和量方面来表征各种材料。为此,确定了两个半定量经验值来估算挥发性有机化合物的排放(VOC值)以及可冷凝物质的比例(雾化值)。排放物的各个物质也被确定。在该分析中,对样品进行热提取并且排放物通过气相色谱法分离并通过质谱法检测。由此获得的VOC级分的总浓度通过算术方式转换为甲苯当量,并作为结果提供VOC值;FOG级分以十六烷当量表示并提供FOG值。

[0257] 该分析方法用于确定用于机动车辆中模制部件的非金属材料的排放;它们还包括泡沫。

[0258] 在热解吸分析(TDS)中,将少量材料在解吸管中以限定的方式加热,加热期间放出的挥发性物质借助于惰性气体流在可程序控制温度的蒸发器的冷阱中进行低温聚焦。加热阶段结束后,冷阱迅速加热至280℃。聚焦的物质在该过程中气化。它们随后在气相色谱分离柱中分离并通过质谱法检测。用参考物质校准允许对排放进行半定量估计,以“ $\mu\text{g}/\text{g}$ ”表示。使用的定量参考物质对于VOC分析(VOC值)是甲苯而对于雾化值是正十六烷。可以使用物质的质谱和保留指数将信号峰指派给物质。资料来源:VDA278/10.2011,www.vda.de。

[0259] 下面描述的是成卷变形测试,该测试使得在本发明的上下文中测试压缩后的尺寸恢复成为可能。

[0260] 成卷变形测试(简称“成卷测试”)

[0261] 目的:

[0262] 测试目的是在实验室中模拟成卷床垫的条件。由于对此没有有用的行业标准,因此开发了一种新测试,该测试在小规模上模拟了床垫泡沫的卷起。

[0263] 样品制备:

[0264] 例如使用带锯从通过手动发泡获得的软质聚氨酯泡沫块切取尺寸为12cm(宽)、16cm(长)和2.5cm(厚)的测试样品。选择来自手动发泡的泡沫块中的中心位置。切割测试样品,使得在制备期间泡沫的上升方向与测试样品的长度和宽度成直角。用毡笔标记测试样品。

[0265] 测试程序:

[0266] 用直径为5-8mm的细金属棒(例如金属圆珠笔)在12cm边缘处压缩测试样品。然后用手将泡沫测试样品围绕该金属棒卷起。这显著压缩泡沫,形成直径约为3-4cm的卷。该卷被手动保持在这种压缩状态并将其完全推入纸板管中。纸板管的内径为4cm,长度至少为

13cm。一旦卷起的泡沫完全插入管中,则将金属棒移除。为了使移除期间的摩擦最小化,可以在卷泡沫之前给金属棒轻轻涂上油脂。然后泡沫填充了管体积。在中心泡沫的压缩比在管边缘严重得多。然后将该卷在受控、恒定的条件(温度:21℃,大气湿度:60%)下储存7天。168小时后,手动将泡沫从管中取出并放置在平坦的表面上,观察泡沫的展开。不得干扰或影响泡沫的膨胀。

[0267] 评估:

[0268] 让成型软质聚氨酯泡沫制品膨胀10分钟。然后评估测试样品。最重要的标准是泡沫是完全恢复了其原始厚度,还是仍然有压缩区,尤其是在压缩更严重的边缘处。在某些情况下,测试样品表面上还会出现明显的压缩造成的凹槽。非常差的测试样品在一端仍然卷起。膨胀后测试样品的轻微弯曲是正常的并且在评估中不予考虑。在评估中使用以下等级:

[0269] +++:测试样品完全展开,没有任何明显的压缩线或压缩,膨胀迅速地发生并且在5分钟后已经完成。

[0270] ++:测试样品在所有部位都恢复了2.5cm的厚度。10分钟后,在表面处(特别是在压缩更严重端)看不到压痕和凹槽。

[0271] +:测试样品在所有部位都恢复了2.5cm的厚度。然而,在表面处(特别是在压缩更严重端)仍然可以看到轻微的压痕和凹槽。

[0272] 0:测试样品在压缩更严重端表现出轻微压缩。那里的厚度大于2.0cm但小于2.5cm。压痕在该端清晰可见。

[0273] -:测试样品在压缩更严重端表现出轻微压缩。那里样品的厚度大于1cm但仍明显小于2.0cm。

[0274] --:测试样品在压缩更严重端表现出严重压缩。那里样品的厚度小于1cm。样品在该端仍部分卷起。

[0275] ---:测试样品在压缩更严重端保持卷起和被压缩。

[0276] 评估优选由至少两个人进行。将结果记录在案。在本发明的上下文中,评估由得出一致结果的四个人进行。

[0277] 测试的不足和限制:

[0278] 测试中必须保证测试样品的尺寸正确、成卷均匀。泡沫测试样品必须具有恒定的泡孔结构参数,即特别是恒定的泡孔尺寸和恒定的透气率。金属棒不得涂有过多的油脂,以免油脂渗入样品中。必须保持恒定的储存条件。必须保留给出各种评估等级的测试样品以供比较。

[0279] 测试精度:

[0280] 由两个或更多个评估人有规律地进行测试产生了一致的评估。此外,在重复测定中有规律地证实了相同的结果。因此,证明该测试是可靠的。

[0281] 热固化软质聚氨酯泡沫-发泡实施例:

[0282] 实施例1:热固化软质聚氨酯泡沫(软质块状泡沫)的制备

[0283] 为了测试本发明的式(1)的化合物的性能,使用表1中指定的热固化软质聚氨酯泡沫配方。

[0284] 表1:用于热固化软质聚氨酯泡沫制备的配方1。

	配方 1	质量份(pphp)
	多元醇 1 <sup>1)</sup>	100
	水	4.00
[0285]	锡催化剂 <sup>2)</sup>	0.20-0.28
	TEGOAMIN <sup>®</sup> DMEA <sup>3)</sup>	0.15
	泡沫稳定剂 <sup>4)</sup>	0.45
	Desmodur <sup>®</sup> T 80 <sup>5)</sup>	50.0

[0286] <sup>1)</sup>多元醇1: Voranol<sup>®</sup>CP 3322, 可得自Dow Chemical, 这是一种基于甘油的聚醚多元醇, 其OH值为48mg KOH/g并且主要为仲OH基团, 平均摩尔质量为3500g/mol。

[0287] <sup>2)</sup>KOSMOS<sup>®</sup>T9, 可得自Evonik Industries: 2-乙基己酸锡(II)盐。

[0288] <sup>3)</sup>TEGOAMIN<sup>®</sup>DMEA: 二甲基乙醇胺, 可得自Evonik Industries. 用于制备聚氨酯泡沫的胺催化剂。

[0289] <sup>4)</sup>泡沫稳定剂: 非本发明的聚醚改性聚硅氧烷或本发明的根据式(1)的聚醚改性聚硅氧烷。聚醚改性聚硅氧烷通过以下合成程序获得:

[0290] 泡沫稳定剂1(本发明):

[0291] 首先向具有夹套盘管冷凝器和精密玻璃搅拌器的1L三颈烧瓶中加入225g通式 $[\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{SiMe}_2\text{O}_{2/2}]_{70}[\text{SiMeHO}_{2/2}]_4$ 的硅氧烷连同289g通式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-O-}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{37}\text{-}[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_{38}\text{-Me}$ 的烯丙基官能的聚醚以及87g通式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-O-}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{14}\text{-Me}$ 的烯丙基聚醚。将混合物搅拌并加热至90°C。然后添加0.3g Karstedt催化剂的甲苯溶液(w(Pt) = 2%)。开始放热反应。然后将反应混合物在90°C下搅拌四小时。在该反应时间后, SiH官能团已完全被转化。

[0292] GPC结果

[0293]  $M_n$ : 6197g/mol,  $M_w$ : 16690g/mol,  $M_w/M_n$ : 2.69, 内容物(RI) < 100 000g/mol: 99.9%。

[0294] 泡沫稳定剂2(本发明):

[0295] 首先向具有夹套盘管冷凝器和精密玻璃搅拌器的1L三颈烧瓶中加入238g通式 $[\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{SiMe}_2\text{O}_{2/2}]_{70}[\text{SiMeHO}_{2/2}]_4$ 的硅氧烷连同278g通式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-O-}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{37}\text{-}[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_{38}\text{-Me}$ 的烯丙基官能的聚醚、82g通式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-O-}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{14}\text{-Me}$ 的烯丙基聚醚和1.2g 1,7-辛二烯。将混合物搅拌并加热至90°C。然后添加0.3g Karstedt催化剂的甲苯溶液(w(Pt) = 2%)。开始放热反应。然后将反应混合物在90°C下搅拌四小时。在该反应时间后, SiH官能团已完全被转化。

[0296] GPC结果

[0297]  $M_n$ : 6298g/mol,  $M_w$ : 25216g/mol,  $M_w/M_n$ : 4.00, 内容物(RI) < 100 000g/mol: 95.2%。

[0298] 泡沫稳定剂3(本发明):

[0299] 首先向具有夹套盘管冷凝器和精密玻璃搅拌器的1L三颈烧瓶中加入238g通式 $[\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}]_2[\text{SiMe}_2\text{O}_{2/2}]_{70}[\text{SiMeHO}_{2/2}]_4$ 的硅氧烷连同278g通式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-O-}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{37}\text{-}[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_{38}\text{-Me}$ 的烯丙基官能的聚醚、82g通式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{-O-}[\text{C}_2\text{H}_4\text{O}]_{14}\text{-Me}$ 的烯丙基聚醚和2.3g来自Perstorp的三羟甲基丙烷二烯丙基醚90(CAS号: 682-09-7)。将混合物搅拌并加热至90°C。然后添加0.3g Karstedt催化剂的甲苯溶液(w(Pt) = 2%)。开始放热反应。然后将反应混合物在90°C下搅拌四小时。在该反应时间后, SiH官能团已完全被转化。

[0300] GPC结果

[0301]  $M_n$ :6341g/mol,  $M_w$ :20887g/mol,  $M_w/M_n$ :3.29, 内容物 (RI) <100 000g/mol:98.0%。

[0302] 泡沫稳定剂4(本发明):

[0303] 首先向具有夹套盘管冷凝器和精密玻璃搅拌器的1L三颈烧瓶中加入238g通式  $[Me_3SiO_{1/2}]_2[SiMe_2O_{2/2}]_{70}[SiMeHO_{2/2}]_4$  的硅氧烷连同278g通式  $CH_2=CHCH_2-O-[C_2H_4O]_{37}-[C_3H_6O]_{38}-Me$  的烯丙基官能的聚醚、82g通式  $CH_2=CHCH_2-O-[C_2H_4O]_{14}-Me$  的烯丙基聚醚和2.0g 1,1,3,3-四甲基-1,3-二乙烯基-二硅氧烷(CAS编号:2627-95-4)。将混合物搅拌并加热至90°C。然后添加0.3g Karstedt催化剂的甲苯溶液(w(Pt)=2%)。开始放热反应。然后将反应混合物在90°C下搅拌四小时。在该反应时间后, SiH官能团已完全被转化。

[0304] GPC结果

[0305]  $M_n$ :6373g/mol,  $M_w$ :24371g/mol,  $M_w/M_n$ :3.82, 内容物 (RI) <100 000g/mol:95.7%。

[0306] <sup>5</sup> 甲苯二异氰酸酯T80(80%2,4-异构体,20%2,6-异构体),来自Covestro,3mPa·s,48%NCO,官能度为2。

[0307] 在每次发泡操作使用400g多元醇;相应地重新计算了其他配方成分。例如,1.00份某组分表示每100g多元醇含1.00g该物质。

[0308] 发泡通过所谓的手动混合来进行。使用如表1中规定的配方1。为此,将多元醇、相应的胺催化剂混合物、锡催化剂即2-乙基己酸锡(II)、水和泡沫稳定剂装入纸杯中,用盘式搅拌器以1000rpm将内容物混合60秒。第一次搅拌后,将异氰酸酯(TDI)添加至反应混合物中并以2500rpm搅拌7秒,然后立即转移到带纸衬里的盒(底面积为30cm x 30cm且高为30cm)中。倒入后,泡沫在发泡盒内升起。在理想情况下,泡沫在达到最大上升高度时停止发泡并然后略微回落。这打开了泡沫气泡的泡孔膜并且获得了泡沫的开孔泡孔结构。为了评估性能,确定了以下特征参数:上升时间、上升高度和上升阶段结束后泡沫的沉降。

[0309] 从所得热固化软质聚氨酯泡沫块中切取规定的泡沫体并进行进一步分析。对测试样品进行以下物理性质测定:泡孔计数、通过气流法的孔隙率、泡沫密度(FD)和室温下的辊压变形。

[0310] 根据本发明的化合物对所得热固化软质聚氨酯泡沫的发泡和物理性质的影响结果汇总在下表中。使用标准软质泡沫稳定剂(泡沫稳定剂1)和本发明的软质泡沫稳定剂2、3和4制备热固化软质聚氨酯泡沫。

[0311] 表2:参考泡沫(使用泡沫稳定剂1获得)和使用泡沫稳定剂2获得的泡沫。

[0312] 

	#1	#2	#3	#4	#5	#6
--	----	----	----	----	----	----

	泡沫稳定剂 1(非本发明)	泡沫稳定剂 1(非本发明)	泡沫稳定剂 1(非本发明)	泡沫稳定剂 2	泡沫稳定剂 2	泡沫稳定剂 2
[0313] Sn 催化剂用量	0.20 pphp	0.24 pphp	0.28 pphp	0.20 pphp	0.24 pphp	0.28 pphp
稳定剂用量	0.45 pphp	0.45 pphp	0.45 pphp	0.45 pphp	0.45 pphp	0.45 pphp
上升时间(秒)	108	99	91	109	99	92
上升高度(cm)	33.8	34.4	36.8	34.3	34.4	35.2
沉降(cm)	-0.5	-0.2	0.0	-0.2	-0.1	0.0
泡孔(每cm)	13	13	13	13	13	13
密度(kg/m <sup>3</sup> )	23.6	23.1	22.8	23.4	23.1	22.5
孔隙率(SCFM)	3.58	2.23	1.37	3.12	2.01	1.67
成卷变形(7天, 21°C)	+	--	---	+++	+	-

[0314] 表3:使用泡沫稳定剂3和4的泡沫。

	#7	#8	#9	#10	#11	#12
	泡沫稳定剂 3	泡沫稳定剂 3	泡沫稳定剂 3	泡沫稳定剂 4	泡沫稳定剂 4	泡沫稳定剂 4
[0315] Sn 催化剂用量	0.20 pphp	0.24 pphp	0.28 pphp	0.20 pphp	0.24 pphp	0.28 pphp
稳定剂用量	0.45 pphp					
上升时间(秒)	108	99	92	108	98	92
上升高度(cm)	33.5	34.9	36.2	34.1	34.3	35.6
沉降(cm)	-0.2	0.0	0.0	-0.2	-0.1	0.0
泡孔(每cm)	13	13	13	13	13	13
密度(kg/m <sup>3</sup> )	23.5	23.2	22.9	23.1	23.0	22.4
孔隙率(SCFM)	3.20	2.12	1.45	3.35	2.08	1.75
成卷变形(7天, 21°C)	+++	0	-	+++	0	0

[0316] 在评估结果时,必须考虑成卷测试的结果明显地取决于泡沫的孔隙率。与具有开孔结构的泡沫相比,具有更闭合的泡孔结构的泡沫通常获得更差的结果。为了获得关于本发明的泡沫稳定剂的成卷变形测试性能的完整信息,在将泡沫孔隙率调节至不同水平之后

进行筛选。这通过在0.20至0.28pphp之间改变锡催化剂(KOSMOS®T9)的使用水平来实现。将使用相同使用水平的锡催化剂获得的泡沫互相进行比较。

[0317] 尽管与非本发明的泡沫稳定剂1相比,本发明的泡沫稳定剂2、3和4的使用并未表现出对如孔隙率、泡孔结构或硬度的一般泡沫性能的任何显著影响,但令人意外地发现,如通过成卷测试所测试,使用本发明的泡沫稳定剂获得的泡沫在整个所研究的孔隙率范围内在压缩后恢复方面表现出显著改善的结果。当比较具有相似孔隙率的泡沫时,在成卷变形后测试样品的原始形状的恢复得到了相当关键程度的改善:例如,泡沫#1和泡沫#4都是使用0.20pphp KOSMOS®T9获得的并且表现出相当的泡沫性能,但是,尽管泡沫#1(使用非本发明的泡沫稳定剂1)在成卷测试中被评为+级(恢复原始样品高度,但10分钟后仍保留压痕和凹槽),但使用本发明的泡沫稳定剂2的泡沫#4却令人意外地被评级为明显更好的+++ (不到5分钟后完全恢复)。该改进意味着卷起并压缩的泡沫样品的恢复明显更好。还发现了使用更高水平的KOSMOS®T9获得的更紧密的泡沫以及使用泡沫稳定剂3和4获得的泡沫有同样的显著改进。

[0318] 还发现根据本发明的热固化软质聚氨酯泡沫具有低排放。这可以从根据DIN EN ISO 16000-9:2008-04的VOC测试中看出。在此发现,在低排放配方中,总排放远低于TVOC的典型极限值 $500\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。根据本发明的热固化软质聚氨酯泡沫还适合于满足根据VDA278的VOC和FOG测试的要求。在此发现,在低排放配方中,与参考泡沫相比,VOC和FOG中发现的总排放没有增加并且远低于VOC和FOG值的典型极限值(分别为 $100\mu\text{g}/\text{g}$ 和 $250\mu\text{g}/\text{g}$ )。

[0319] 因此,泡沫稳定剂2、3和4也非常适合用于低排放配方。结果总结于表4中。

[0320] 表4:根据DIN EN ISO 16000-9:2008-04和VDA278对使用泡沫稳定剂1获得的参考热固化软质聚氨酯泡沫和基于低排放的使用本发明的泡沫稳定剂2的泡沫进行室测试的结果。

	方法	泡沫稳定剂	TVOC
	DIN EN ISO 16000-9:2008-04	泡沫稳定剂 1(非本发明)	$20\mu\text{g}/\text{m}^3$
		泡沫稳定剂 2	$21\mu\text{g}/\text{m}^3$
[0321]	VDA 278(VOC)	泡沫稳定剂 1(非本发明)	$<10\mu\text{g}/\text{g}$
		泡沫稳定剂 2	$<10\mu\text{g}/\text{g}$
	VDA 278(FOG)	泡沫稳定剂 1(非本发明)	$22\mu\text{g}/\text{g}$
		泡沫稳定剂 2	$17\mu\text{g}/\text{g}$

[0322] 在粘弹性和超软软质泡沫的情况下,本发明的总体优点也已得到证明。