



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103459448 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201180064297. 2

代理人 石克虎 林森

(22) 申请日 2011. 11. 03

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 18/08(2006. 01)

102010060390. 2 2010. 11. 05 DE

C08J 9/12(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2013. 07. 05

CN 101190963 A , 2008. 06. 04,

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 102686628 A , 2012. 09. 19,

PCT/EP2011/069343 2011. 11. 03

CN 1437622 A , 2003. 08. 20,

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1487006 A , 2004. 04. 07,

W02012/059547 DE 2012. 05. 10

US 2006127663 A1 , 2006. 06. 15,

(73) 专利权人 拜耳知识产权有限责任公司

审查员 陈涛

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 W. 弗里德里希斯 S. 林德纳

R. 施特雷 T. 佐特曼 E. 克哈索瓦

L. 克拉默 V. 达尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(54) 发明名称

乳液形式的反应混合物和由该类反应混合物
制备聚氨酯泡沫体的方法

(57) 摘要

本发明涉及适合于进一步反应成聚氨酯的乳液形式的反应混合物, 所述混合物包含在乳液中的第一相和第二相且另外包含下列组分: A) 多元醇; B) 发泡剂; C) 表面活性剂; 和 D) 异氰酸酯, 其中所述异氰酸酯反应性化合物 A) 存在于乳液的第一相中, 而发泡剂 B) 存在于第二相中。所述发泡剂 B) 以近临界或超临界状态存在, 和所述异氰酸酯 D) 在第二相中以在组合物中异氰酸酯 D) 总量的 ≥ 10 重量 % 的比例存在。本发明进一步涉及通过提供这样的反应混合物制备聚氨酯泡沫体的方法, 其中在多元醇相和发泡剂相之间新形成的界面处进行聚合反应, 涉及这样的反应混合物用于制备聚氨酯泡沫体的用途以及涉及由此获得的聚氨酯泡沫体。

1. 适合于进一步反应成聚氨酯的乳液形式的反应混合物，所述混合物包含在乳液中的第一相和第二相且另外包含下列组分：

A) 异氰酸酯反应性化合物，选自多元醇，其中另外该组分 A) 的 OH 值为 $\geq 100\text{mg KOH/g}$ 至 $\leq 800\text{mg KOH/g}$ ，和该组分 A) 的平均 OH 官能度为 ≥ 2 ；

B) 发泡剂，选自直链、支链或环状 $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-}$ 烷烃，直链、支链或环状 $\text{C}_1\text{-C}_5\text{-}$ 氟代烷烃和 / 或 CO_2 ；

C) 表面活性剂，选自烷氧基化的链烷醇、烷氧基化的烷基苯酚、烷氧基化的脂肪酸、脂肪酸酯、聚亚烷基胺、烷基硫酸盐、烷基聚醚、烷基多聚葡萄糖酐、磷脂酰肌醇、氟化表面活性剂、包含硅氧烷基团的表面活性剂，和 / 或磺基琥珀酸双 (2- 乙基 -1- 己基) 酯；和

D) 具有 NCO 官能度为 ≥ 2 的异氰酸酯；

其中所述异氰酸酯反应性化合物 A) 存在于乳液的第一相中，而发泡剂 B) 存在于第二相中，

其特征在于

所述发泡剂 B) 以近临界或超临界状态存在和另外所述异氰酸酯 D) 在第二相中以在组合中异氰酸酯 D) 总量的 ≥ 10 重量 % 的比例存在。

2. 根据权利要求 1 的反应混合物，其中所述多元醇是聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚酯多元醇，和 / 或聚丙烯酸酯多元醇。

3. 根据权利要求 1 的反应混合物，其中所述异氰酸酯 D) 包括二苯基甲烷 4, 4' - 二异氰酸酯以及甲苯二异氰酸酯。

4. 根据权利要求 1 的反应混合物，其中所述异氰酸酯 D) 在发泡剂 B) 中溶解存在。

5. 根据权利要求 1 的反应混合物，其中反应混合物处于 $\geq 30\text{bar}$ 至 $\leq 300\text{bar}$ 的压力和 $\geq 0^\circ\text{C}$ 至 $\leq 100^\circ\text{C}$ 的温度。

6. 根据权利要求 1 的反应混合物，其中所述异氰酸酯反应性组分 A) 包括具有 OH 值为 $\geq 240\text{mg KOH/g}$ 至 $\leq 340\text{mg KOH/g}$ 的二官能聚酯多元醇。

7. 根据权利要求 1 的反应混合物，其中所述表面活性剂组分 B) 包括具有低聚二甲基硅氧烷端基的聚环氧乙烷聚醚，其中二甲基硅氧烷单元数 ≤ 5 。

8. 根据权利要求 1 的反应混合物，其中各组分以下列比例存在和其中各个组分的重量比例之和分别为 ≤ 100 重量 %：

- 具有 OH 值为 $\geq 290\text{mg KOH/g}$ 至 $\leq 320\text{mg KOH/g}$ 的二官能聚酯多元醇与甘油的混合物，在混合物中比例为 ≥ 20 重量 % 至 ≤ 45 重量 %；

- CO_2 ，比例为 ≥ 4 重量 % 至 ≤ 20 重量 %；

- 硅氧烷 - 聚环氧乙烷共聚物，比例为 ≥ 5 重量 % 至 ≤ 25 重量 %；和

- 二苯基甲烷 4, 4' - 二异氰酸酯 + 异构体和更高官能的同系物与 2, 4- 和 2, 6- 甲苯二异氰酸酯的混合物，比例为 ≥ 20 重量 % 至 ≤ 40 重量 %。

9. 制备聚氨酯泡沫体的方法，包括如下步骤：

- 提供异氰酸酯反应性化合物 A)、发泡剂 B)、表面活性剂 C) 和异氰酸酯 D)，其中各组分具有根据权利要求 1 的含义，和其中所述发泡剂处于近临界或超临界状态；和

- 降低所获得的组合物的压力，使得发泡剂转变为气态，

所述异氰酸酯反应性化合物 A) 存在于乳液的第一相中，所述发泡剂 B) 存在于第二相

中,和所述异氰酸酯 D)在第二相中以在组合物中异氰酸酯 D)总量的 ≥ 10 重量%的比例存在。

10. 根据权利要求9的方法,其中包含发泡剂的组合物保持在 $\geq 1\text{bar}$ 至 $\leq 300\text{bar}$ 的压力和 $\geq 0^\circ\text{C}$ 至 $\leq 100^\circ\text{C}$ 的温度。

11. 根据权利要求9的方法,其中在闭模中使发泡剂组分B)转化为亚临界状态,其中所述闭模不是混合装置的混合头的一部分并布置成可通过外部作用改变引入所述混合物后的其内部体积和/或其内主导的压力。

12. 制备聚氨酯泡沫体的方法,包括如下步骤:

- 提供一种包括根据权利要求1的异氰酸酯反应性化合物A)和表面活性剂C)的组合物;

- 提供一种包含根据权利要求1的发泡剂B)和异氰酸酯D)的组合物,其中所述发泡剂处于近临界或超临界状态和其中所述异氰酸酯D)存在于发泡剂B)中;

- 将两种组合物混合;

- 降低所获得的组合物混合物的压力,使得发泡剂转变为气态。

13. 通过根据权利要求9或12的方法获得的聚氨酯泡沫体。

14. 根据权利要求13的聚氨酯泡沫体,为平均孔直径 $\geq 10\text{nm}$ 至 $\leq 10\,000\text{nm}$ 的泡沫体形式。

15. 根据权利要求13的聚氨酯泡沫体,具有孔密度为 $\geq 10^7\text{孔}/\text{cm}^3$ 至 $\leq 10^{18}\text{孔}/\text{cm}^3$ 。

16. 根据权利要求1的反应混合物用于制备聚氨酯泡沫体的用途。

乳液形式的反应混合物和由该类反应混合物制备聚氨酯泡沫体的方法

[0001] 本发明涉及适合于进一步反应成聚氨酯的乳液形式的反应混合物，所述混合物包含乳液中的第一相和第二相且另外包含多元醇、发泡剂、表面活性剂和异氰酸酯。本发明进一步涉及通过提供该类反应混合物制备聚氨酯泡沫的方法，涉及该反应混合物用于制备聚氨酯泡沫的方法以及获得的聚氨酯泡沫。

[0002] 目前工业研究和开发的一个目标是生产纳米孔泡沫。纳米孔泡沫的应用领域之一是例如建筑物、管道和冰箱的隔热。为此可以利用克努森效应。如果泡沫的内部结构在气体分子的平均自由程范围内，热导率显著降低。为了隔热，优选应可制备大块泡沫。传统泡沫塑料通常含有 10^3 至 10^6 个气泡 / cm^{-3} 。希望将气泡密度提高至 10^9cm^{-3} 以上。

[0003] 使用各种发泡剂制备聚合物泡沫。在此借助发泡剂使要发泡的聚合物、聚合物流体或可聚合混合物发泡。该发泡剂可以是气态的或可以通过聚合反应热或通过加热蒸发的高挥发性组分。

[0004] 该体系随后变得过饱和并有形成气泡的趋势。在这种状态下，该体系远离热力学平衡，要达到热力学平衡，需要气泡成核步骤。为了均相和异相成核，这种方法涉及为形成各个独立的气泡而必须克服的能障。所得泡沫是大孔的。

[0005] 通常，几乎不了解成核过程在技术应用中的细节，它们难以控制。改变时会造成产物在泡沫均匀性和性质方面的显著可变性。添加粒子或引入气泡以试图引发成核，但由此无法达到气泡的极高密度。此外，仍有异质粒子留在最终产物中。

[0006] 微乳液提供了避免对极高压力的需求的途径。在微乳液中借助于表面活性剂将水和油转化为宏观均匀的热力学稳定的纳米级结构化的分散体。通过特定地选择组成、压力和温度可以实现非常多样的结构。因此，在水包油 (O/W) 微乳液中，油为被表面活性剂薄膜覆盖的纳米大小的油滴形式。但是，该油，通常是冷凝的烃，也可以被短链烃，如乙烷、丙烷等或被 CO_2 替代。尤其，逆向结构化的油包水或 CO_2 包水的微乳液在更新的技术文献中被描述。在这些类型的微乳液中，含水组分用作内相，而超临界流体用作外相。近来，也有关于由非水性的极性组分和甚至是由均聚物和两亲嵌段共聚物形成的微乳液的报道。

[0007] 在 POSME 方法（超临界微乳液膨胀原理）中，发泡剂以非常小的微滴形式存在于微乳液的极性相中。这种微滴的直径可以为 1-100nm。

[0008] 在 DE 102 60 815 A1 中描述了 POSME 法。此专利申请公开了发泡材料和发泡材料的制备方法。据说要制备具有纳米级泡沫气泡的发泡材料，而不必克服在相变和成核法中常出现的能障。相关目标是可控制地制备发泡材料，其具有 10^{12} 至 $10^{18}/\text{cm}^3$ 的泡沫气泡数量密度和 10nm 至 10 μm 的泡沫气泡平均直径。其基础是池 (pool) 形式的第二流体分散在第一流体的基质中。在反应空间中，第一流体作为基质存在，第二流体在池中存在。通过改变压力和 / 或温度，使第二流体转变为密度接近液体的近临界或超临界状态。第二流体因此完全或几乎完全以池形式存在，其均匀分布在第一流体中。在除去压力时，第二流体恢复到气态密度状态，由此池膨胀形成纳米级泡沫气泡。不必克服能障，且发泡剂分子不必扩散到生长的气泡中。

[0009] 在这种情况下,可聚物质通常被提议作为第一流体。但是,仅明确提到聚合成聚丙烯酰胺的丙烯酰胺和聚合成三聚氰胺树脂的三聚氰胺。第二流体应选自烃物质,如甲烷或乙烷,以及链烷醇、氟氯烃或 CO_2 。此外,使用应具有至少一个倾向于第一流体的嵌段和至少一个倾向于第二流体的嵌段的两亲材料。

[0010] 因此,在本申请中,用于形成聚合物所需的反应组分在乳液的相同相中存在。

[0011] 可聚合反应混合物在超临界溶剂中的另一个例子公开于 US 5,387,619 中。该专利涉及通过与超临界或近临界流体,特别是超临界二氧化碳混合抑制流体形式的反应性有机材料中的化学反应的方法。该方法包括使用超临界流体,优选二氧化碳,抑制在功能上相容的有机分子之间通常发生的化学反应的可能性。然后该反应可以在预定的但是与常规不同的时刻发生。因此特别描述了包含多元醇、二氧化碳、催化剂和 MDI 的体系。仅仅在压力降低到亚临界状态之后开始加成反应,正如借助混合物粘度快速增加所观察到的。

[0012] 如 EP0353061A2 中所述,在制备聚氨酯泡沫时可以将超临界二氧化碳溶解在 TDI 组分中并因此在发泡过程中用作发泡剂。然而没有关于微孔或纳米孔泡沫的内容的报告。

[0013] 制备聚合物的另一种方法是界面聚合法。将两种要形成聚合物的反应物在相界面处反应。一个为人熟知的实例是尼龙 6,10 的制备,其中使己二胺和癸二酰氯在分别的相互不混溶的合适溶剂中通过宏观界面发生反应。

[0014] 使用化学组分在两相中制备泡沫的一个实例公开于 WO 2004/050752 A1 中。该专利申请涉及了用于通过使用超临界流体制备高内相乳液(HIPE)泡沫和逆向高内相乳液(I-HIPE)泡沫的组合物和方法。这种泡沫尤其可以用于吸收性制品中。该方法包括将水相与超临界流体相结合,其中所述水相包含有效量的至少一种超吸收剂前体单体。将在所述超临界相或所述水相之一中的氧化引发剂与在所述超临界相和所述水相另一个中的还原引发剂结合。所述超临界相和所述水相形成乳液并在水相中发生所述至少一种超吸收剂前体单体的聚合反应。因此,总体上,在氧化引发剂和还原引发剂结合之后发生氧化还原反应,但不是在所述水相和所述超临界流体相之间的相界面处。

[0015] 根据上述清楚的是,持续存在着对制备具有较小泡孔尺寸的聚氨酯泡沫的替代制备方法以及在这些方法中使用的反应混合物的需求。

[0016] 我们已经发现该任务根据本发明通过适合于进一步反应成聚氨酯的乳液形式的反应混合物得以实现,所述混合物包含在乳液中的第一相和第二相且另外包含下列组分:

[0017] A) 异氰酸酯反应性化合物,选自多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚酯多元醇,和 / 或聚丙烯酸酯多元醇,其中另外该组分 A) 的 OH 值为 $\geq 100\text{mg KOH/g}$ 至 $\leq 800\text{mg KOH/g}$,优选地 $\geq 350\text{mg KOH/g}$ 至 $\leq 650\text{mg KOH/g}$,和该组分 A) 的平均 OH 官能度为 ≥ 2 ;

[0018] B) 发泡剂,选自直链、支链或环状 $\text{C}_1\text{-C}_5$ - 烷烃,直链、支链或环状 $\text{C}_1\text{-C}_5$ - 氟代烷烃和 / 或 CO_2 ;

[0019] C) 表面活性剂,选自烷氧基化的链烷醇、烷氧基化的烷基苯酚、烷氧基化的脂肪酸、脂肪酸酯、聚亚烷基胺、烷基硫酸盐、烷基聚醚、烷基多聚葡萄糖酐、磷脂酰肌醇、氟化表面活性剂、包含硅氧烷基团的表面活性剂,和 / 或磺基琥珀酸双(2-乙基-1-己基)酯;和

[0020] D) 具有 NCO 官能度为 ≥ 2 的异氰酸酯;

[0021] 其中所述异氰酸酯反应性化合物 A) 存在于乳液的第一相中,而发泡剂 B) 存在于

第二相中。

[0022] 本发明的组合物的特征在于

[0023] 所述发泡剂 B) 以近临界或超临界状态存在和另外所述异氰酸酯 D) 在第二相中以在组合物中异氰酸酯 D) 总量的 ≥ 10 重量 % 的比例存在。

[0024] 因此, 在本发明的反应混合物中并排存在两个至少部分地相互不混溶的相, 其中第一相包括多元醇和第二相包括发泡剂和异氰酸酯。第二相优选地作为内相存在, 即例如以微滴形式存在于第一相中。发泡剂以超临界状态存在; 即所处的条件高于临界温度 T_c 和临界压力 p_c 。然而, 发泡剂也可以以近临界状态存在。这将被理解为在温度 T 情况下, 发泡剂的临界温度 T_c 满足条件 $(T_c - T)/T \leq 0.4$ 。该条件也可以为 $(T_c - T)/T \leq 0.3$ 或 $(T_c - T)/T \leq 0.2$ 。

[0025] 该发泡剂可以以例如 $\geq 1\text{nm}$ 至 $\leq 100\text{nm}$ 的微滴尺寸存在。微滴尺寸也可以为 $\geq 3\text{nm}$ 至 $\leq 30\text{nm}$ 。其可以例如借助动态光散射或小角度中子散射测定, 并被理解为是微滴尺寸的平均值。特别在本发明的反应混合物为微乳液形式时达到这些微滴尺寸。小微滴尺寸有利, 因为在该组合物进一步加工成聚合物泡沫时, 这在所得泡沫中产生小孔隙尺寸。

[0026] 进一步提供了所述异氰酸酯在第二相中以在组合物中异氰酸酯总量的 ≥ 10 总量 % 的比例存在。然而, 该比例还可以更高, 例如 ≥ 80 总量 % 或 ≥ 90 总量 %。所述异氰酸酯可以在发泡剂相中以溶解的、悬浮的、乳化的或任何其它的形式存在。

[0027] 形成反应混合物后, 可以建立亚临界状态以使乳化的发泡剂转变为气相和由此形成微孔或纳米孔泡沫。同时, 所述异氰酸酯可以提供用于与多元醇的界面聚合反应, 由此使泡沫的泡孔壁硬化。不希望受限于任何理论, 据信所述表面活性剂数量不再足以将所述多元醇和所述多异氰酸酯相互分离开。这里的界面聚合反应也将被理解为多元醇和多异氰酸酯的界面加聚反应。

[0028] 可根据本发明使用的多元醇例如具有 $\geq 62\text{g/mol}$ 至 $\leq 8000\text{g/mol}$, 优选 $\geq 90\text{g/mol}$ 至 $\leq 5000\text{g/mol}$, 更优选 $\geq 92\text{g/mol}$ 至 $\leq 1000\text{g/mol}$ 的数均分子量 M_n 。在加入单一多元醇的情况下, 组分 A) 的 OH 值是指其 OH 值。在混合物的情况下, 给出平均 OH 值。根据 DIN 53240 测定这种值。所述多元醇的平均 OH 官能度 ≥ 2 , 例如为 ≥ 2 至 ≤ 6 , 优选 ≥ 2.1 至 ≤ 5 , 更优选 ≥ 2.2 至 ≤ 4 。

[0029] 可根据本发明使用的聚醚多元醇是例如可通过四氢呋喃的聚合 (通过阳离子开环) 获得的聚丁二醇聚醚。

[0030] 其它合适的聚醚多元醇是氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和 / 或表氯醇加成到二 - 或多官能引发剂分子上的产物。

[0031] 合适的引发剂分子是例如水、乙二醇、二乙二醇、丁基二甘醇、甘油、二乙二醇、三羟甲基丙烷、丙二醇、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、乙二胺、甲苯二胺、三乙醇胺、1, 4- 丁二醇、1, 6- 己二醇和所述多元醇与二羧酸的低分子含羟基酯。

[0032] 根据本发明可用的聚酯多元醇尤其包括二 - 以及三 - 和四醇与二 - 以及三 - 和四羧酸或羟基羧酸或内酯的缩聚物。相应的聚羧酸酐或低碳醇的相应的多聚羧酸酯也可代替游离多聚羧酸用于制备聚酯。

[0033] 合适的二醇的实例是乙二醇、丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚烷撑二醇, 如聚乙二醇, 以及 1, 2- 丙二醇、1, 3- 丙二醇、丁二醇 (1, 3)、丁二醇 (1, 4)、己二醇 (1, 6) 和异构体、新

戊二醇或羟基特戊酸新戊二醇酯。此外,也可以使用多元醇,如三羟甲基丙烷、甘油、赤藻糖醇、季戊四醇、三羟甲基苯或异氰脲酸三羟乙酯。

[0034] 可用的多羧酸是例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、环己二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯邻苯二甲酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸、琥珀酸、2-甲基琥珀酸、3,3-二乙基戊二酸、2,2-二甲基琥珀酸、十二烷二酸、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸、二聚脂肪酸、三聚脂肪酸、柠檬酸或偏苯三酸。也可以使用相应的酐作为酸源。

[0035] 只要要酯化的多元醇的平均官能度 ≥ 2 ,还可以使用单羧酸,如苯甲酸和己酸。

[0036] 在含有端羟基的聚酯多元醇的制备中可共同用作反应物的羟基羧酸是例如羟基己酸、羟基丁酸、羟基癸酸、羟基硬脂酸等。合适的内酯尤其包括己内酯、丁内酯和同系物。

[0037] 可根据本发明使用的聚碳酸酯多元醇是含羟基的聚碳酸酯,例如聚碳酸酯二醇。这些可通过碳酸衍生物,如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光气与多元醇,优选二醇的反应获得,或可通过环氧化物如环氧丙烷与二氧化碳反应获得。

[0038] 所述二醇的实例是乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,3-和1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-双羟甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊二醇-1,3、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、双酚A和上述类型的内酯改性二醇。

[0039] 代替或除了纯聚碳酸酯二醇外,还可以使用聚醚-聚碳酸酯二醇。

[0040] 可根据本发明使用的聚醚酯多元醇是含有醚基团、酯基团和OH基团的所述化合物。具有最多12个碳原子的有机二羧酸适用于制备聚醚酯多元醇,优选为具有 ≥ 4 至 ≤ 6 个碳原子的脂族二羧酸或芳族二羧酸,它们可以独立或混合使用。例如,可以提到辛二酸、壬二酸、癸烷二羧酸、马来酸、丙二酸、邻苯二甲酸、庚二酸和癸二酸,尤其是戊二酸、反丁烯二酸、丁二酸、己二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸。可用的这些酸的衍生物是例如它们的酐和它们与具有 ≥ 1 至 ≤ 4 个碳原子的低分子单官能醇的酯和半酯。

[0041] 作为用于制备聚醚酯多元醇的另一组分,使用通过引发剂分子,如多元醇的烷氧基化获得的聚醚多元醇。该引发剂分子是至少双官能的,但任选还含有一定比例的更高官能,尤其是三官能的引发剂分子。

[0042] 引发剂分子是例如具有伯OH基团和优选 $\geq 18\text{g/mol}$ 至 $\leq 400\text{g/mol}$ 或 $\geq 62\text{g/mol}$ 至 $\leq 200\text{g/mol}$ 的数均分子量 M_n 的二醇,如1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊烯二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、辛二醇-1,8、1,10-癸二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-丁烯-1,4-二醇和2-丁炔-1,4-二醇、醚二醇,如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丁二醇、三丁二醇、四丁二醇、二己二醇、三己二醇、四己二醇,和烷撑二醇如二乙二醇的低聚混合物。

[0043] 除二醇外,也可以使用数均官能度 >2 至 ≤ 8 或 ≥ 3 至 ≤ 4 的多元醇,例如1,1,1-三羟甲基丙烷、三乙醇胺、甘油、山梨糖醇酐和季戊四醇和具有数均分子量优选为 $\geq 18\text{g/mol}$ 至 $\leq 400\text{g/mol}$ 或 $\geq 62\text{g/mol}$ 至 $\leq 200\text{g/mol}$ 的在三醇或四醇上引发的聚环氧乙烷多元醇。

[0044] 聚丙烯酸酯多元醇可通过含羟基的烯键式不饱和单体的自由基聚合或通过含羟基的烯键式不饱和单体任选与其它烯键式不饱和单体的自由基共聚获得。实例是丙烯酸乙

酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、苯乙烯、丙烯酸、丙烯腈和 / 或甲基丙烯腈。合适的含羟基的烯键式不饱和单体特别是丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯、可通过环氧丙烷加成到丙烯酸上获得的丙烯酸羟丙酯异构体的混合物和可通过环氧丙烷加成到甲基丙烯酸上获得的甲基丙烯酸羟丙酯异构体的混合物。末端羟基也可以以被保护形式存在。合适的自由基引发剂是来自偶氮化合物类,例如偶氮双异丁腈(AIBN),或过氧化物类,例如过氧化二叔丁基的那些。

[0045] 根据本发明可以使用的发泡剂 B) 可以以近临界或超临界状态使用。因此例如可以使用超临界二氧化碳。所述二氧化碳可以是已经从外部引入的,或已经通过水与异氰酸酯基团反应形成的。其它发泡剂的实例是直链 C_1-C_5 -烷烃、支链的 C_4-C_5 -烷烃和环状 C_3-C_5 -烷烃。发泡剂的具体实例有甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷和 / 或环戊烷。其它实例有甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷和 / 或环戊烷部分或全氟化的衍生物。

[0046] 可根据本发明用作表面活性剂组分 C) 的烷氧基化链烷醇是例如具有 ≥ 6 至 ≤ 30 个碳原子的直链或支链链烷醇与具有 ≥ 1 至 ≤ 100 个环氧烷单元的聚烷撑二醇的醚。例如它们可以是具有 ≥ 15 至 ≤ 20 个碳原子的直链链烷醇与具有 ≥ 5 至 ≤ 30 个环氧乙烷单元的聚烷撑二醇的醚。

[0047] 另外可以使用烷氧基化烷基酚、烷氧基化脂肪酸、脂肪酸酯、多亚烷基胺、烷基硫酸盐、烷基聚醚、烷基多聚葡萄糖苷、磷脂酰肌醇、氟化表面活性剂、含聚硅氧烷基团的表面活性剂和 / 或磺基琥珀酸双(2-乙基-1-己基)酯。

[0048] 氟化表面活性剂可以是全氟化或部分氟化的。实例是部分氟化的乙氧基化链烷醇或羧酸,如全氟辛酸。

[0049] 包含聚硅氧烷基团的表面活性剂可以例如是硅氧烷封端的聚环氧烷-聚醚。这些表面活性剂可具有直链或支链结构。根据本发明使用的这种表面活性剂可以例如通过用带有 Si-H 基团的聚硅氧烷将不饱和化合物氢化硅烷化获得。该不饱和化合物尤其可以是烯丙醇与环氧乙烷或环氧丙烷的反应产物。

[0050] 例如,也可以通过使聚醚醇与带有 Si-Cl 基团的聚硅氧烷反应获得表面活性剂。在聚醚中,所有端基都可以被硅氧烷封端。也可以存在混合端基,因此存在硅氧烷端基和 OH 端基或通过反应官能化的 OH 端基,如甲氧基。硅氧烷末端可以是单硅氧烷基团 R_3Si-O- 或低聚或聚硅氧烷基团 $R_3Si-O-[R_2Si-O]_n-[AO]$, 其中例如 $n \geq 1$ 至 ≤ 100 。在支链表面活性剂的情况下,硅氧烷末端也可以根据 $R_3Si-O-RSi[AO]-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$ 构造,其中例如 $m \geq 0$ 至 ≤ 10 , 或作为根据 $R_3Si-O-[RSi[AO]]_n-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$ 的梳形聚合物,其中 $m+n \geq 0$ 至 ≤ 250 。在这些情况下,残基 R 优选是烷基,尤其是甲基。基团 [AO] 代表聚环氧烷残基,优选聚环氧乙烷和 / 或聚环氧丙烷。基团 [AO] 也可以经由连接基,例如 C_3H_6 连接到硅氧烷上。

[0051] 本发明的组合物进一步包括作为组分 D) 的具有 NCO 官能度为 ≥ 2 的异氰酸酯。这种异氰酸酯也可以称为多异氰酸酯。因此,现在存在可以反应形成聚氨酯泡沫或聚异氰尿酸酯泡沫体的反应混合物。

[0052] 合适的多异氰酸酯的实例是 1,4-丁二异氰酸酯、1,5-戊二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2,4-和 / 或 2,4,4-三甲基-己二异氰酸酯、

异构双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷或具有任何异构体含量的其混合物、1,4-环己二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,5-萘二异氰酸酯、2,2'-和/或2,4'-和/或4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)或更高级同系物(聚合MDI)、1,3-和/或1,4-双(2-异氰酸根合丙-2-基)-苯(TMXDI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)苯(XDI)和含有C₁至C₆烷基的2,6-二异氰酸根合己酸烷基酯(赖氨酸二异氰酸酯)。

[0053] 除上述多异氰酸酯外,还可以以合适的比例使用具有脲二酮、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、碳二亚胺、脲酮亚胺、脲基甲酸酯、缩二脲、亚氨基噁二嗪二酮和/或噁二嗪三酮结构的改性二异氰酸酯和每分子含有多于2个NCO基团的未改性多异氰酸酯,例如4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(壬烷三异氰酸酯)或三苯甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯。

[0054] 在该反应混合物中,异氰酸酯中的NCO基团数和组分A)的可与异氰酸酯反应的基团数可以互相为 $\geq 70:100$ 至 $\leq 500:100$ 的数值比。这一特征也可以为 $\geq 180:100$ 至 $\leq 330:100$,或 $\geq 90:100$ 至 $\leq 140:100$ 。

[0055] 例如,组分A)、B)、C)和D)在本发明的反应混合物中出现的比例可以具有如下的用量说明,其中它们总是相加为 ≤ 100 重量%:

[0056] 组分A) ≥ 5 重量%至 ≤ 70 重量%,优选 ≥ 10 重量%至 ≤ 60 重量%,更优选 ≥ 20 重量%至 ≤ 50 重量%;

[0057] 组分B) ≥ 1 重量%至 ≤ 30 重量%,优选 ≥ 2 重量%至 ≤ 20 重量%,更优选 ≥ 3 重量%至 ≤ 15 重量%;

[0058] 组分C) ≥ 1 重量%至 ≤ 50 重量%,优选 ≥ 3 重量%至 ≤ 30 重量%,更优选 ≥ 5 重量%至 ≤ 25 重量%;和

[0059] 组分D) ≥ 5 重量%至 ≤ 80 重量%,优选 ≥ 20 重量%至 ≤ 70 重量%,更优选 ≥ 30 重量%至 ≤ 60 重量%。

[0060] 本发明的实施方案在下面进行描述,其中这些实施方案可以相互自由组合,只要在上下文中没有明确的相反情况。

[0061] 在根据本发明的反应混合物的一个实施方案中,所述异氰酸酯D)包括二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯以及甲苯二异氰酸酯。

[0062] 令人意外地,发现来自二苯基甲烷二异氰酸酯系列(2,2'-和/或2,4'-和/或4,4'-MDI或聚合物MDI)的异氰酸酯与一定比例的CO₂至少可溶性的异氰酸酯的组合形成了明显更细小的泡沫体。

[0063] 这里优选的是来自二苯基甲烷二异氰酸酯系列的异氰酸酯与TDI(优选2,4-和/或2,6-TDI)组合。

[0064] 在根据本发明的反应混合物的另一个实施方案中,所述异氰酸酯D)在第二相中存在的比例为在组合物中异氰酸酯D)总量的 ≥ 90 重量%至 ≤ 100 重量%。即,所述异氰酸酯优选地完全或基本上完全地存在于发泡剂相中。异氰酸酯的比例也可以处于范围 ≥ 95 重量%至 ≤ 100 重量%或 ≥ 98 重量%至 ≤ 100 重量%。溶解在发泡剂相中的异氰酸酯的比例越大和相应地溶解在多元醇相中的异氰酸酯的比例越小,相界面处进行聚合反应的效果越大。

[0065] 有利地,在本发明的反应混合物中,所述异氰酸酯D)溶解在发泡剂B)中。这里也包括不同异氰酸酯的混合物。

[0066] 在根据本发明的反应混合物的进一步实施方案中,反应混合物处于 $\geq 30\text{bar}$ 至 $\leq 300\text{bar}$ 的压力和 $\geq 0^\circ\text{C}$ 至 $\leq 100^\circ\text{C}$ 的温度。所述压力也可以处于范围 $\geq 40\text{bar}$ 至 $\leq 150\text{bar}$ 或 $\geq 60\text{bar}$ 至 $\leq 100\text{bar}$ 。所述温度也可以处于范围 $\geq 10^\circ\text{C}$ 至 $\leq 80^\circ\text{C}$ 或 $\geq 20^\circ\text{C}$ 至 $\leq 60^\circ\text{C}$ 。

[0067] 在根据本发明的反应混合物的进一步实施方案中,所述异氰酸酯反应性组分 A)包括具有 OH 值为 $\geq 240\text{mg KOH/g}$ 至 $\leq 340\text{mg KOH/g}$ 的二官能聚酯多元醇。

[0068] 在根据本发明方法的进一步实施方案中,所述表面活性剂组分 B)包括具有低聚二甲基硅氧烷端基的聚环氧乙烷聚醚,其中二甲基硅氧烷单元数 ≤ 5 。这种类型的聚醚例如可以通过理想化的通式 $\text{R}'\text{O}-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_o-\text{X}-\text{SiR}(\text{O}-\text{SiR}_3)((\text{O}-\text{SiR}_2)_p\text{R})$ 表示,其中 $\text{R}=\text{CH}_3$ 和 $\text{R}'=\text{H}, \text{CH}_3$ 或 COCH_3 。这里 X 可以是任选的连接基团,例如烷基- α 或 ω -二基, o 是 ≥ 1 至 ≤ 100 ,优选 ≥ 5 至 ≤ 30 和更优选 ≥ 10 至 ≤ 20 和 p 是 ≤ 2 。例如基团 X 可以是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 。3-(聚氧亚乙基)丙基七甲基三硅氧烷是优选的表面活性剂。它可以从 Dow Corning 以商品名称 Q2-5211[®]获得。

[0069] 在本发明的反应混合物的另一实施方案中,各组分以下列比例存在,其中各组分的重量比例总和 ≤ 100 重量%:

[0070] - 具有 OH 值(DIN53240)为 $\geq 290\text{mg KOH/g}$ 至 $\leq 320\text{mg KOH/g}$ 的二官能聚酯多元醇与甘油的混合物,在混合物中比例为 ≥ 20 重量%至 ≤ 45 重量%;

[0071] $-\text{CO}_2$, 比例为 ≥ 4 重量%至 ≤ 20 重量%;

[0072] - 硅氧烷-聚环氧乙烷共聚物,比例为 ≥ 5 重量%至 ≤ 25 重量%;和

[0073] - 二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯+异构体和更高官能的同系物与 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物,比例为 ≥ 20 重量%至 ≤ 40 重量%。

[0074] 本发明进一步提供了制备聚氨酯泡沫体的方法,包括如下步骤:

[0075] - 提供异氰酸酯反应性化合物 A)、发泡剂 B)、表面活性剂 C) 和异氰酸酯 D),其中各组分具有根据上述定义的含义,和其中所述发泡剂处于近临界或超临界状态;和

[0076] - 降低所获得的组合物的压力,使得发泡剂转变为气态。

[0077] 所述异氰酸酯至少部分地存在于发泡剂相中。优选地在其中以溶解状态存在。只要处于近临界或超临界的条件,在发泡剂中的所述异氰酸酯不与多元醇反应。当发泡剂膨胀时,所述异氰酸酯和多元醇直接接触和能够发生界面聚合反应。

[0078] 该方法优选地包括如下步骤:

[0079] - 提供一种包括根据本发明的异氰酸酯反应性化合物 A)、发泡剂 B)和表面活性剂 C)的组合物,其中所述发泡剂处于近临界或超临界状态;和

[0080] - 添加根据本发明的异氰酸酯 D),其中所述异氰酸酯 D)转移到发泡剂 B)中;和

[0081] - 降低所获得的组合物的压力,使得发泡剂转变为气态。

[0082] 在该方案变型中首先产生包含多元醇相和发泡剂相的乳液或微乳液。随后加入的异氰酸酯至少部分地存在于发泡剂相中。优选地在其中以溶解状态存在。只要处于近临界或超临界的条件,在发泡剂中的所述异氰酸酯不与多元醇反应。当发泡剂膨胀时,所述异氰酸酯和多元醇直接接触和能够发生界面聚合反应。

[0083] 在该方法的一个实施方案中,包含发泡剂的混合物处于 $\geq 1\text{bar}$ 至 $\leq 300\text{bar}$ 的压力和 $\geq 0^\circ\text{C}$ 至 $\leq 100^\circ\text{C}$ 的温度。所述压力也可以处于范围 $\geq 10\text{bar}$ 至 $\leq 180\text{bar}$ 或 $\geq 20\text{bar}$

至 $\leq 150\text{bar}$ 。所述温度也可以处于范围 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 80^{\circ}\text{C}$ 或 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 60^{\circ}\text{C}$ 。

[0084] 在该方法的另一实施方案中,在闭模中使发泡剂组分 B) 转化为亚临界状态,其中所述闭模不是混合装置的混合头的一部分并布置成可通过外部作用改变引入所述混合物后的其内部体积和 / 或其内主导的压力。

[0085] 本发明进一步提供了制备聚氨酯泡沫体的方法,包括如下步骤:

[0086] - 提供一种包括根据本发明的异氰酸酯反应性化合物 A) 和表面活性剂 C) 的组合物;

[0087] - 提供一种包括根据本发明的发泡剂 B) 和异氰酸酯 D) 的组合物,其中所述发泡剂处于近临界或超临界状态和其中所述异氰酸酯 D) 存在于发泡剂 B) 中;

[0088] - 将两种组合物混合;

[0089] - 降低所获得的组合物混合物的压力,使得发泡剂转变为气态。

[0090] 在这种方案变型中,所述异氰酸酯在与所述多元醇相合并之前已经在近临界或超临界的发泡剂中存在。所述异氰酸酯优选地溶解在发泡剂中。进一步优选的是在所述多元醇相和所述发泡剂相进行混合后将获得的组合物进一步保持在其中所述发泡剂处于近临界或超临界的条件下。

[0091] 在该方法的一个实施方案中,包含发泡剂的组合物保持在 $\geq 1\text{bar}$ 至 $\leq 300\text{bar}$ 的压力和 $\geq 0^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 100^{\circ}\text{C}$ 的温度。所述压力也可以处于范围 $\geq 10\text{bar}$ 至 $\leq 180\text{bar}$ 或 $\geq 20\text{bar}$ 至 $\leq 150\text{bar}$ 。所述温度也可以处于范围 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 80^{\circ}\text{C}$ 或 $\geq 20^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 60^{\circ}\text{C}$ 。

[0092] 本发明还涉及通过上述方法获得的聚氨酯泡沫体。

[0093] 本发明的聚氨酯泡沫体例如可以是平均孔直径为 $\geq 10\text{nm}$ 至 $\leq 10\,000\text{nm}$ 的泡沫体。与此无关,本发明的聚氨酯泡沫体的孔密度也可以为 $\geq 10^7\text{孔}/\text{cm}^3$ 至 $\leq 10^{18}\text{孔}/\text{cm}^3$ 。

[0094] 本发明还提供根据本发明的反应混合物用于制备聚氨酯泡沫体的用途。

[0095] 根据本发明的方法的原理参考下面的图 1-3 进行图示说明,其中

[0096] 图 1 含有反应物的近临界或超临界发泡剂在含有另一种反应物的外相中的乳液,

[0097] 图 2 压力降低后图 1 乳液的状态,

[0098] 图 3 反应物反应期间相界面的放大图

[0099] 图 4-8 聚氨酯泡沫体的显微镜图。

[0100] 图 1 示意了含有溶解的反应物的近临界或超临界发泡剂在含有溶解的另一种反应物的外相中的乳液。所述乳液(也可以为微乳液)包括外相 1 和微滴状内相 2。在极性的外相 1 中的反应物是图示示意的多元醇 3。该外相 1 可以是不含溶剂的或含有水、极性溶剂、挥发性溶剂和其混合物作为另外的溶剂。除了多元醇 3,所述外相 1 另外可以含有聚合物以及添加剂例如 H_2O ,阻燃剂例如 TCP 或盐等。

[0101] 所述非极性的外相 2 含有近临界或超临界的发泡剂,例如 CO_2 、甲烷、乙烷、丙烷或其混合物。所述外相 2 进一步含有图示示意的具有 2 个 NCO 基团的官能度的异氰酸酯 4。所述异氰酸酯 4 在外相 2 中和因此在发泡剂中以溶解的、悬浮的、乳化的形式或任何其它形式存在。内相 2 和外相 1 之间的分离是表面活性剂分子 5 实现的,该表面活性剂分子其亲水性头部指向外相 1 的方向而其亲水性尾部指向内相 2 的方向。

[0102] 图 2 示意了压力降低后即内相 2 中的所述近临界或超临界流体转变成气态后的图 1 乳液的状态。流体微滴在该过程中膨胀。结果,表面活性剂分子 5 的量不再足以实现内

相 2 和外相 1 之间的分离。因此,这两个相直接接触。相界面这用相界面 6 示意。由于在内相 2 中的液体现在处于气态,其将异氰酸酯 4 溶解、悬浮、乳化或其它情况下吸收的能力降低。因此,在溶液情况下,所述异氰酸酯 4 将会沉淀。在相界面 6 处的沉淀的异氰酸酯 4 没有被表面活性剂分子 5 与极性相分离开,而是与多元醇 3 直接接触。因此,这些反应物相互反应。

[0103] 图 3 示意了反应物反应期间相界面的放大图。内相 2 中进一步膨胀的气泡相遇,从而在内相 2 的一个气泡边缘处的异氰酸酯分子 4 可以与外相 1 中的多元醇分子 3 反应并可以通过多元醇分子 3 的一个自由官能团与另一个气泡的异氰酸酯分子 4 进一步反应。以此方式将获得的泡沫体的泡孔壁稳定,由此可以获得泡沫体。

[0104] 下面的实施例用于解释本发明。

[0105] 词汇表

[0106] Desmodur® 44V20L: 二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (MDI) 与异构体和具有 31.4 重量 % 的 NCO 含量的更高官能度的同系物的混合物, Bayer MaterialScience AG

[0107] Desmodur® 44V70L: 二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (MDI) 与异构体和具有 30.9 重量 % 的 NCO 含量的更高官能度的同系物的混合物, Bayer MaterialScience AG

[0108] Desmodur® VP.PU 1806: 二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (MDI) 和二苯基甲烷 2,4'-二异氰酸酯的混合物, Bayer MaterialScience AG

[0109] Desmodur® T 80:2,4- 和 2,6- 甲苯二异氰酸酯 (TDI), 比例为 80:20, Bayer MaterialScience AG

[0110] Desmophen® VP.PU 1431: 二官能聚酯多元醇, Bayer MaterialScience AG, OH 值 310 mg KOH/g

[0111] DABCO:1,4- 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷

[0112] DBTL: 二月桂酸二丁基锡

[0113] Silwet® L-7607: 硅氧烷 - 聚环氧烷共聚物, 来自 Momentive。

[0114] 测试发泡剂中不同异氰酸酯的溶解性, 以确定合适的异氰酸酯。

[0115] 通过将等体积的异氰酸酯和丙烷在 25℃ 温度和 220bar 压力下预混合, 确定单体 MDI (Desmodur® VP.PU 1806)、Desmodur® 44V70L 和 TDI (Desmodur® T 80) 在丙烷中的溶解性。在此过程中表明, VP.PU 1806 和 Desmodur 44V70L 形成了两个相, 其中大约 20% 的丙烷在各种情况下溶解在底相 (异氰酸酯) 中。相反, Desmodur® T 80 与丙烷可完全混溶, 即形成单相。

[0116] 通过将等体积的异氰酸酯和 CO₂ 在 25℃ 温度和 220bar 压力下预混合, 确定单体 MDI (Desmodur® VP.PU 1806)、Desmodur® 44V70L 和 TDI (Desmodur® T 80) 在 CO₂ 中的溶解性。在此过程中表明, VP.PU 1806 形成了两个相, 其中大约 50% 的丙烷溶解在底相 (异氰酸酯) 中, Desmodur 44V70L 形成了两个相, 其中大约 50% 的丙烷溶解在底相 (异氰酸酯) 中。相反, Desmodur T 80 与 CO₂ 可完全混溶, 即形成单相。

[0117] 确定在含有 CO₂ 的混合物中的临界点:

[0118] 测试 Desmodur T 80 和六亚甲基二异氰酸酯在含有 CO₂ 的混合物中的临界参数, 以确保所述发泡剂是超临界或近临界的。在此过程中表明, 对于 HDI 来说, 在 323K 的温度时的临界点处于 $x_c=0.94$ 的摩尔分数 (Molenbruch) 和 $p_c=165\text{bar}$ 的压力。对于 Desmodur T

80 来说,在 323K 的温度时的临界点处于 $x_c=0.90$ 的摩尔分数和 $p_c=159\text{bar}$ 的压力。

[0119] 将根据上述教导可获得的微乳液转变为聚氨酯泡沫体。为此,将多元醇和催化剂 (DBTDL 和 DABCO) 以及表面活性剂的混合物在 34℃ 和 170bar 的压力下与 CO_2 混合。不希望限于任何理论,认为在该过程中形成了 scCO_2 微滴在多元醇相中的微乳液。将该乳液在高压混合头中与多异氰酸酯混合。然后,将反应混合物引入到具有一定反压的模具中。因此,在本发明实施例中,针对 CO_2 在模具中一直还存在着超临界条件。仅仅在将材料已经引入到调温到 35℃ 的模具中和允许一定停留时间后将压力降低到常压。对每一种泡沫体优化停留时间。实施例中报告的重量为重量份。各种情况下整个注射重量为 120g。

[0120]

组分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例 5
Desmophen® VP.PU 1431	95.00	95.00	95.00	95.00	95.00
甘油	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
Silwet L-7607	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00
Dabco	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
DBTDL	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
CO_2	25.40	25.5	17.00	15.70	17.30
Desmodur® 44V20L	104.19	104.19	104.19	48.07	122.0
Desmodur® T80	11.58	11.58	11.58	48.07	0
指数	90	90	90	90	90
异氰酸酯温度[℃]	34	34	35	34	34
多元醇温度[℃]	35	34	34	35	34
混合时间[秒]	2	2	2	2	2
反压[bar]	100	100	100	100	30
停留时间	20 分钟	34 秒	32 秒	32 秒	32 秒
脱模时间[分钟]	30	30	30	30	30

[0121] 图 4 显示了在实施例 1 中获得的聚氨酯泡沫体的电子显微镜图。表明平均孔尺寸明显地小于 500nm。

[0122] 图 5 显示了在实施例 2 中获得的聚氨酯泡沫体的光学显微镜图。这表明了孔尺寸明显小于 50 μm 。

[0123] 图 6 显示了在实施例 3 中获得的聚氨酯泡沫体的光学显微镜图。这表明了孔尺寸明显小于 80 μm 。

[0124] 图 7 显示了在实施例 4 中获得的聚氨酯泡沫体的光学显微镜图。这表明了孔尺寸明显小于 60 μm 。

[0125] 图 8 显示了在对比例 5 中获得的聚氨酯泡沫体的光学显微镜图。这表明了孔尺寸明显大于 100 μm 。

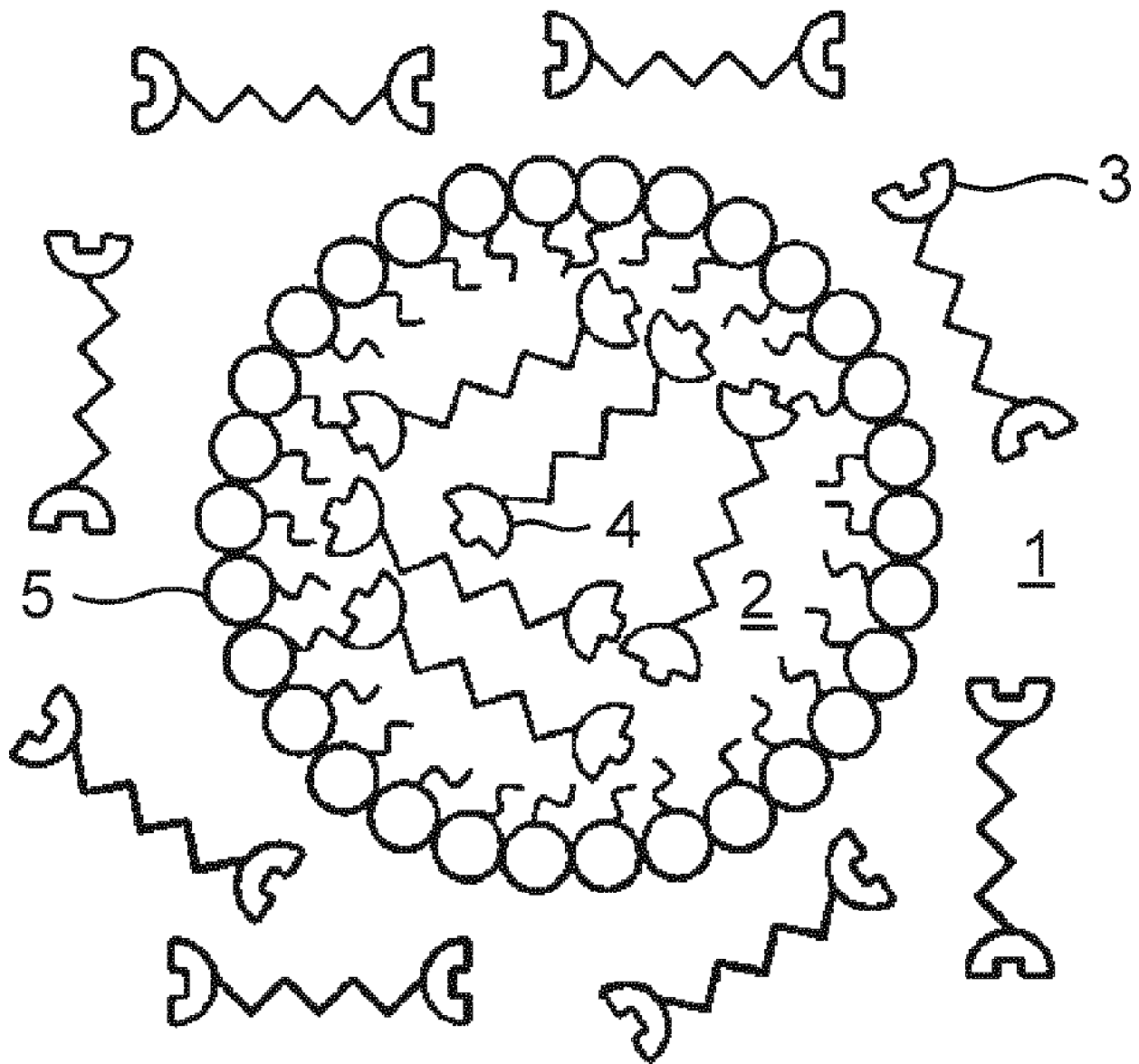


图 1

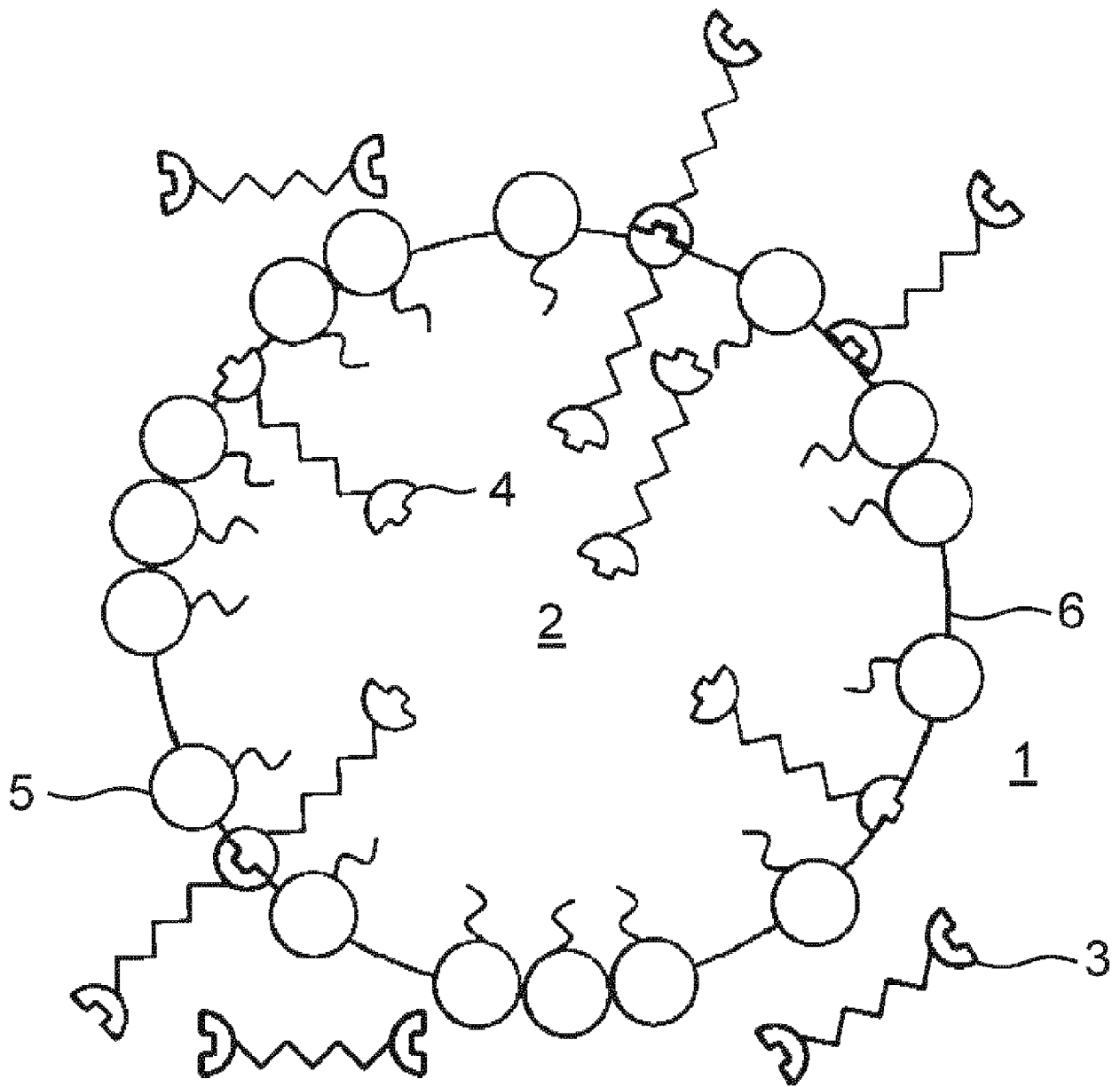


图 2

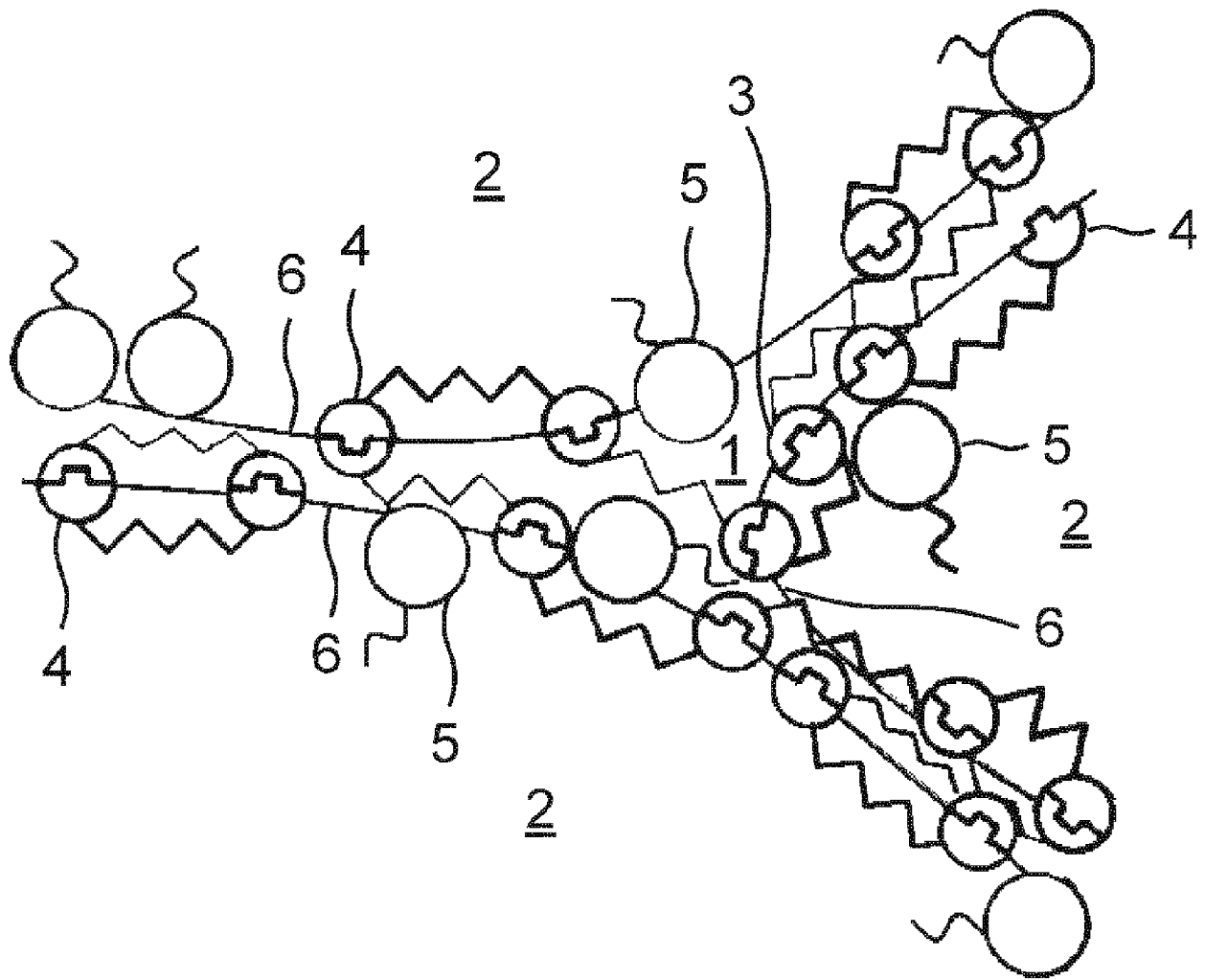


图 3

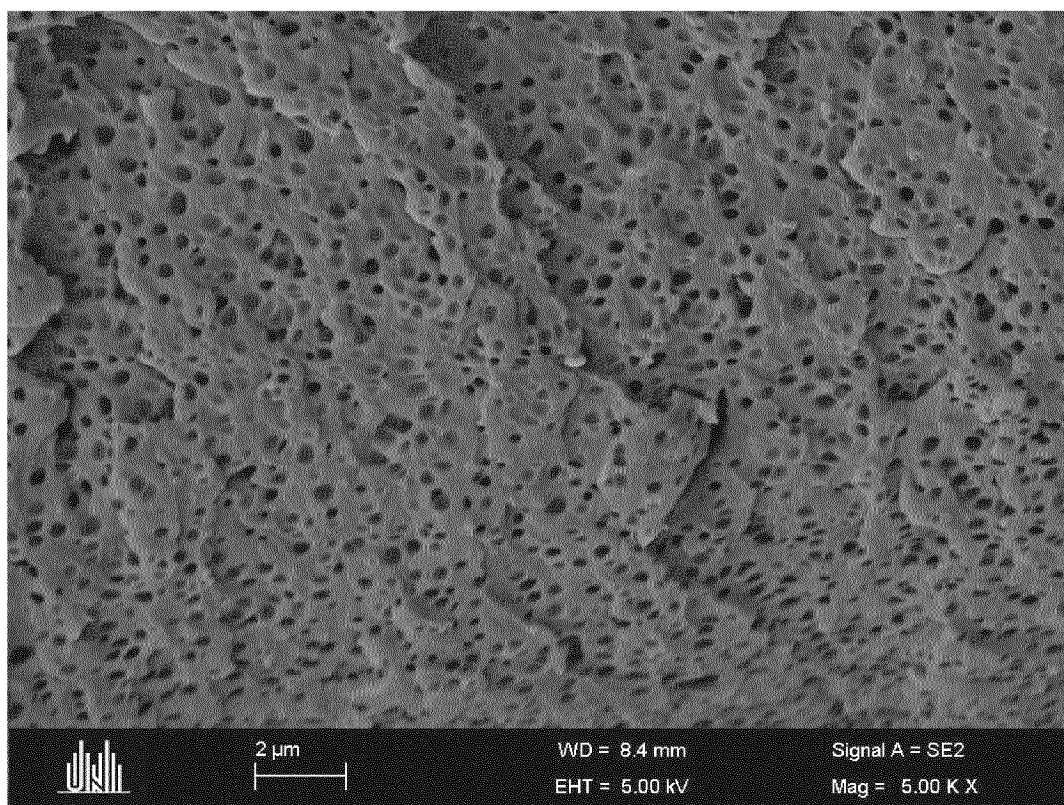


图 4

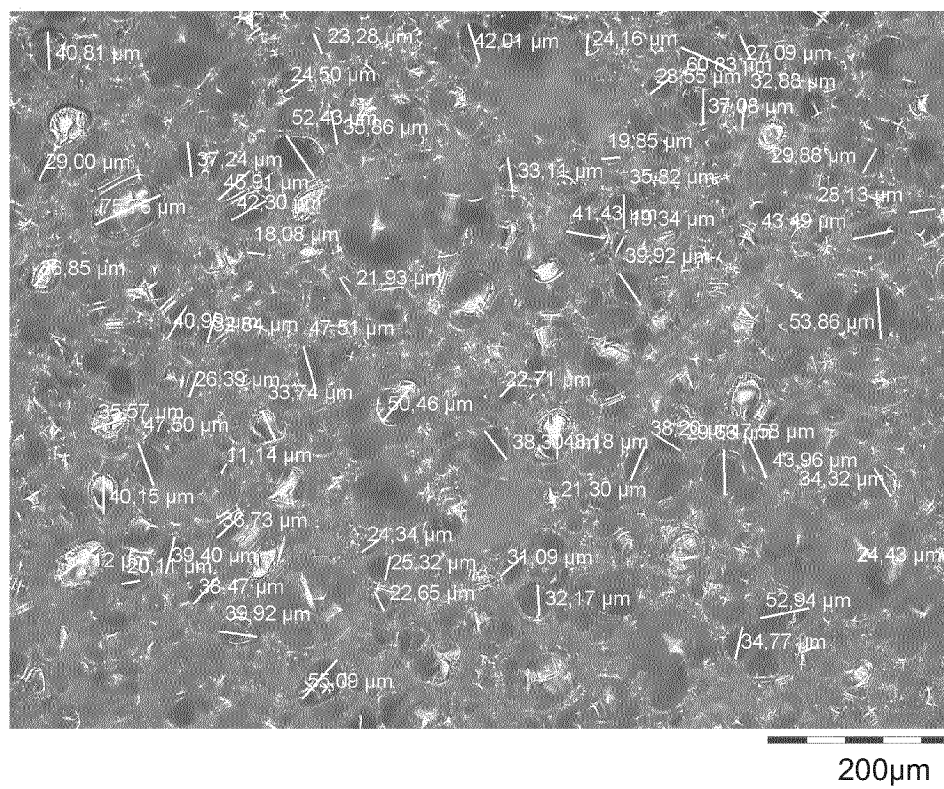


图 5

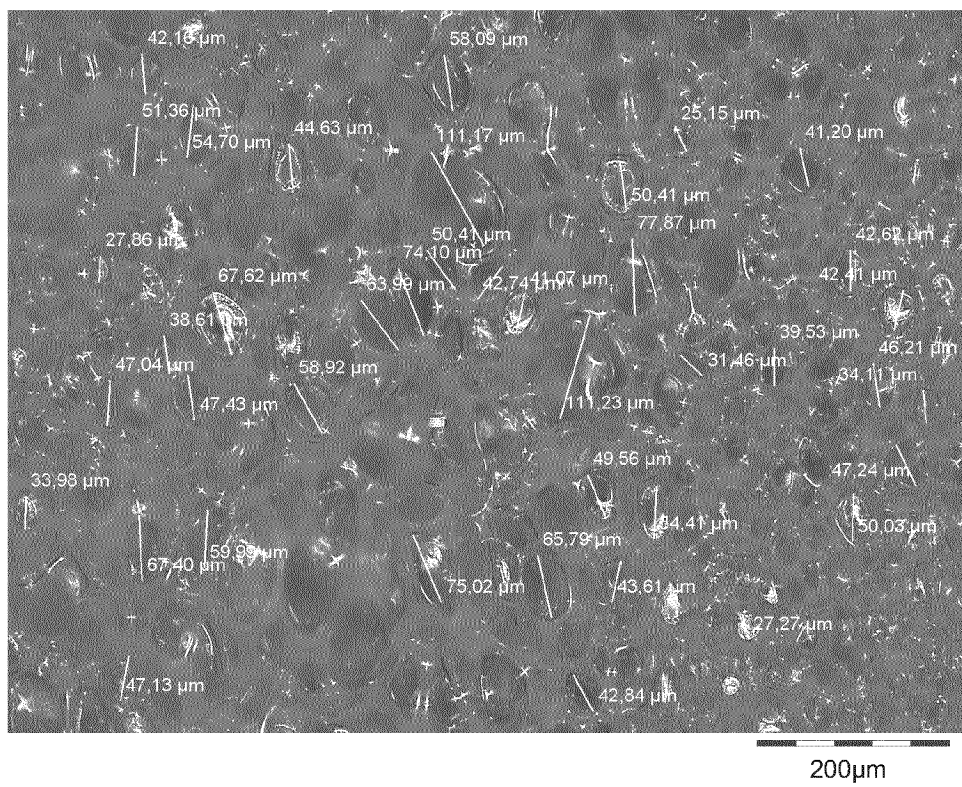


图 6

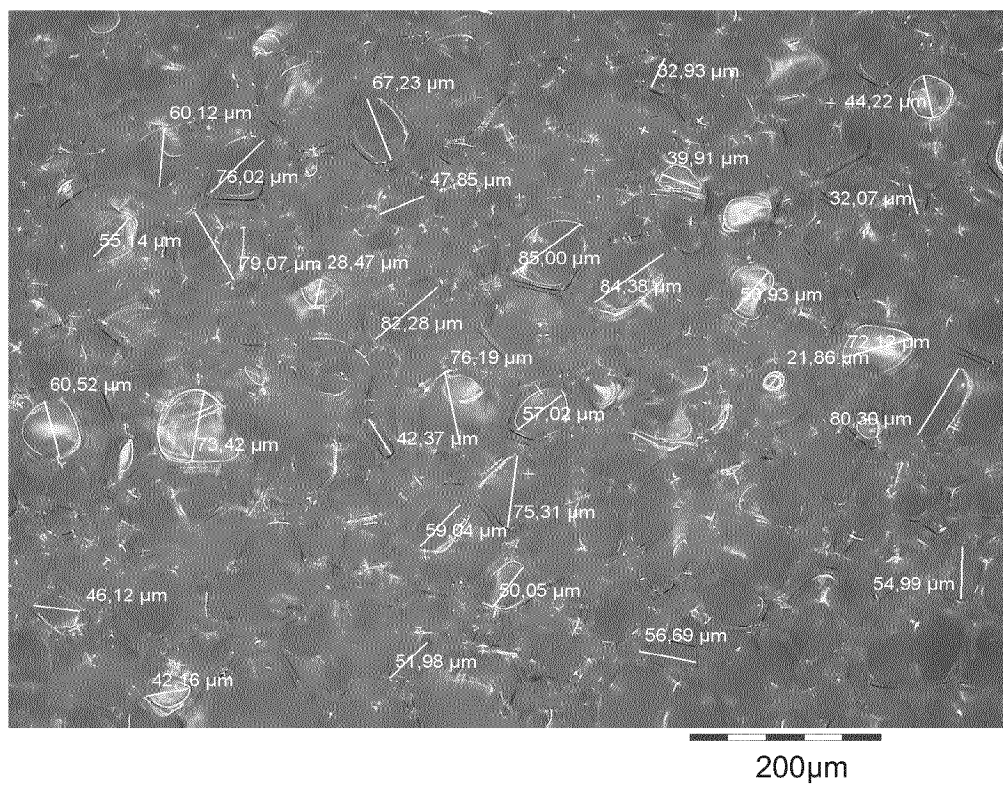


图 7

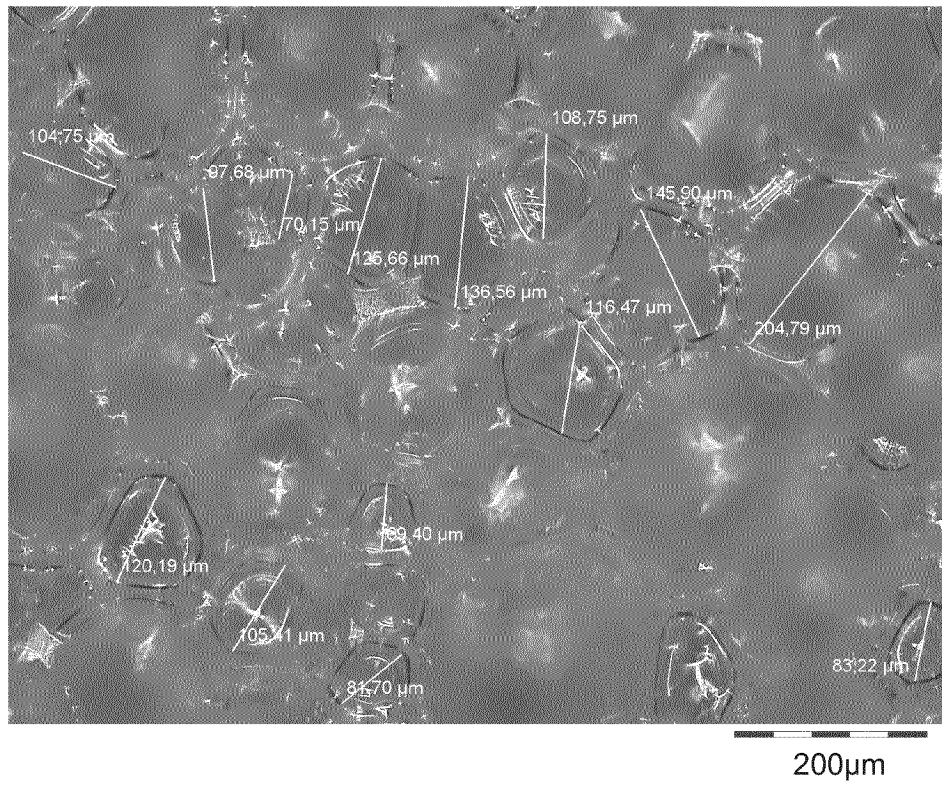


图 8