



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102906145 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 24

(21) 申请号 201180026154. 2

C08G 18/63(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 05. 18

B01J 20/22(2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 20/26(2006. 01)

10164188. 4 2010. 05. 27 EP

C02F 1/00(2006. 01)

C02F 1/68(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 11. 27

(56) 对比文件

WO 2009/112576 A1, 2009. 09. 17,

WO 2005/074583 A2, 2005. 08. 18,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/058051 2011. 05. 18

审查员 段丽斌

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/147724 DE 2011. 12. 01

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 N·莫梅尔 R·弗里茨

B·布鲁赫曼 A·克里斯塔多罗

M·拉贝尔芬格 A·范德内特

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08G 18/40(2006. 01)

C08G 18/42(2006. 01)

C08G 18/44(2006. 01)

权利要求书5页 说明书19页

(54) 发明名称

具有良好机械性能的油吸收性聚氨酯海绵

(57) 摘要

本发明涉及一种吸附和/或吸收油的方法，根据该方法使具有优异机械性能的聚氨酯海绵与油接触。

1. 一种通过使疏水性液体与包含疏水性基团的聚氨酯海绵接触而吸收所述疏水性液体的方法,所述海绵的密度为 $70\text{--}300\text{g/dm}^3$,具有 $1\text{--}20$ 个泡孔/cm,回弹性大于 30% ,断裂伸长率大于 200% ,抗撕裂传播性大于 1.2N/mm ,压缩强度大于 4kPa 且拉伸强度大于 200kPa 。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述聚氨酯海绵经由如下组分的混合以得到反应混合物并使反应完全以得到聚氨酯海绵而得到:

a) 具有异氰酸酯基团且基于 a1)MDI 和任选基于 a2) 聚醚醇和 / 或 a3) 聚酯醇以及任选还有 a4) 扩链剂的化合物,其中官能度大于 2 的 MDI 的含量基于 MDI a1) 的总重量小于 30% ,

b) 具有对异氰酸酯呈反应性的基团的较高分子量化合物,其包括聚醚醇和 / 或聚酯醇,

c) 发泡剂,该发泡剂包括水,以及任选还有:

d) 扩链剂,

e) 催化剂,还有:

f) 其他助剂和 / 或添加剂

其中所述较高分子量化合物 b) 的摩尔质量大于 450g/mol 并且所用较高分子量化合物 b) 包括包含聚酯多元醇和超支化聚酯的混合物,其中所述超支化聚酯经由至少一种二羧酸或其衍生物与如下组分的反应而得到:

s1) 至少一种至少三官能醇 B_3 ,或

t1) 至少一种双官能醇 B_2 和至少一种具有不止两个 OH 基团的 x 官能醇 C_x ,其中 x 为大于 2 的数,并且其中所用醇的整个混合物的平均官能度为 $2.1\text{--}10$,

或者经由至少一种具有不止两个酸基的多羧酸 D_y 或其衍生物与如下组分的反应而得到,其中 y 为大于 2 的数:

s2) 至少一种至少双官能醇 B_2 ,或

t2) 至少一种双官能醇 B_2 和至少一种具有不止两个 OH 基团的 x 官能醇 C_x ,其中 x 为大于 2 的数,

其中

u) 所述 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应还任选包括基于 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至多 $50\text{mol}\%$ 的具有至少 8 个碳原子的疏水性长链单官能醇 E_1 ,以及

v) 任选存在与具有至少 8 个碳原子的长链疏水性单羧酸的随后反应,

其中满足下列条件中的一个或多个:

i) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为平均具有至少 1 个且至多 100 个氧亚烷基单元 / 起始剂分子且具有双官能、三官能或 x 官能起始剂分子的基于氧化丙烯、氧化丁烯或氧化苯乙烯的疏水性烷氧基化物;

ii) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别包含至少 $20\text{mol}\%$ 的具有至少 8 个碳原子的长链二醇或多元醇;

iii) 所述二羧酸为具有至少 8 个碳原子的疏水性长链脂族二羧酸或芳族或脂环族二羧酸并且具有不止两个酸基的羧酸 D_y 为具有至少 9 个碳原子的疏水性长链脂族多羧酸或芳族或脂环族多羧酸;

iv) 所述 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应还包括基于 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应的醇 B_3 、

B₂和 / 或 C_x为至少 10mol% 且至多 90mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链一元醇 E₁;

v) 随后反应使用基于该超支化聚酯的 OH 基团的平均数为 10-100mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性单羧酸进行。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中在 u) 中具有至少 8 个碳原子的疏水性长链单官能醇 E₁ 基于 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应的醇 B₃、B₂和 / 或 C_x为至多 40mol%。

4. 根据权利要求 3 的方法, 其中在 u) 中具有至少 8 个碳原子的疏水性长链单官能醇 E₁ 基于 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应的醇 B₃、B₂和 / 或 C_x为至多 30mol%。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其中在 u) 中具有至少 8 个碳原子的疏水性长链单官能醇 E₁ 基于 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应的醇 B₃、B₂和 / 或 C_x为至多 20mol%。

6. 根据权利要求 2 的方法, 其中在 ii) 中醇 B₃和 B₂和 / 或 C_x分别包含至少 30mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链二醇或多元醇。

7. 根据权利要求 6 的方法, 其中在 ii) 中醇 B₃和 B₂和 / 或 C_x分别包含至少 40mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链二醇或多元醇。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中在 ii) 中醇 B₃和 B₂和 / 或 C_x分别包含至少 50mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链二醇或多元醇。

9. 根据权利要求 2 的方法, 其中在 iv) 中具有至少 8 个碳原子的长链一元醇 E₁ 基于 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应的醇 B₃、B₂和 / 或 C_x为至多 70mol%。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其中在 iv) 中具有至少 8 个碳原子的长链一元醇 E₁ 基于 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应的醇 B₃、B₂和 / 或 C_x为至多 50mol%。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中在 iv) 中具有至少 8 个碳原子的长链一元醇 E₁ 基于 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应的醇 B₃、B₂和 / 或 C_x为至多 30mol%。

12. 根据权利要求 2 的方法, 其中在 v) 中随后反应使用基于该超支化聚酯的 OH 基团的平均数为 10-80mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性单羧酸进行。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中在 v) 中随后反应使用基于该超支化聚酯的 OH 基团的平均数为 20-80mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性单羧酸进行。

14. 根据权利要求 13 的方法, 其中在 v) 中随后反应使用基于该超支化聚酯的 OH 基团的平均数为 20-60mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性单羧酸进行。

15. 根据权利要求 2 的方法, 其中

i) 醇 B₃和 B₂和 / 或 C_x分别为基于氧化丙烯或氧化丁烯且平均具有 1-15 个氧亚烷基单元 /OH 基团的疏水性烷氧基化物, 以及

iii) 使 B₃、B₂或 C_x与具有至少 8 个碳原子的疏水性长链脂族二羧酸、芳族或脂环族二羧酸反应, 或与具有不止两个酸基和至少 9 个碳原子的疏水性长链脂族多羧酸或芳族或脂环族多羧酸 D_y反应。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其中使用具有至少 8 个碳原子的长链脂族二羧酸或具有至少 9 个碳原子的疏水性长链脂族多羧酸进行权利要求 2 的 iii) 中的反应。

17. 根据权利要求 2 的方法, 其中

i) 醇 B₃和 B₂和 / 或 C_x分别为基于氧化丙烯或氧化丁烯且平均具有 1-15 个氧亚烷基单元 /OH 基团的疏水性烷氧基化物, 以及

iv) 所述 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应包括基于 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应的醇 B₃、B₂

和 / 或 C_x 为至少 10mol% 且至多 90mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链一元醇。

18. 根据权利要求 2 的方法, 其中

i) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为基于氧化丙烯或氧化丁烯且平均具有 1-15 个氧亚烷基单元 / OH 基团的疏水性烷氧基化物, 以及

v) 然后使 s1) 和 t1) 以及 s2) 和 t2) 的反应产物分别与基于超支化聚酯的 OH 基团的平均数为 10-100mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性单羧酸 F 反应。

19. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述聚氨酯海绵经由如下组分的混合以得到反应混合物并使反应完全以得到聚氨酯海绵而得到:

a) 具有异氰酸酯基团且基于 a1) MDI 和任选 a2) 聚醚醇和 / 或 a3) 聚酯醇以及任选还有 a4) 扩链剂的化合物, 其中官能度大于 2 的 MDI 的含量基于 MDI a1) 的总重量小于 30 重量%,

b) 具有对异氰酸酯呈反应性的基团的较高分子量化合物, 其包括聚醚醇和 / 或聚酯醇,

c) 发泡剂, 其包括水, 以及任选还有:

d) 扩链剂,

e) 催化剂, 还有:

f) 其他助剂和 / 或添加剂

其中所述较高分子量化合物 b) 的摩尔质量大于 450g/mol 并且其中所用较高分子量化合物 b) 包括包含聚酯多元醇和超支化聚碳酸酯的混合物, 其中所述超支化聚碳酸酯经由至少一种碳酸酯 A_2 或其衍生物与如下组分的反应而得到:

l) 至少一种至少三官能醇 B_3 , 或

m) 至少一种双官能醇 B_2 和至少一种具有不止两个 OH 基团的 x 官能醇 C_x , 其中 x 为大于 2 的数, 并且其中所用醇的整个混合物的平均官能度为 2.1-10,

其中

n) 所述 l) 和 m) 中反应还任选包括基于在 l) 和 m) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至多 50mol% 的具有至少 8 个碳原子的疏水性长链单官能醇 E_1 , 以及

o) 任选存在与长链疏水性 OH 反应性化合物 F 的随后反应,

p) 任选存在与氧化丙烯和 / 或氧化丁烯的随后反应,

其中满足下列条件中的一个或多个:

I) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为平均具有至少 1 个且至多 100 个氧亚烷基单元 / 起始剂分子且具有双官能、三官能或 x 官能起始剂分子的基于氧化丙烯、氧化丁烯或氧化苯乙烯的疏水性烷氧基化物;

II) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别包含至少 20mol% 具有至少 8 个碳原子的长链二醇或多元醇;

III) 所述 l) 和 m) 中反应包括基于在 l) 和 m) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至少 10mol% 且至多 90mol% 具有至少 8 个碳原子的长链一元醇;

IV) 随后反应使用基于超支化聚碳酸酯的 OH 基团的平均数为 10-100mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性 OH 反应性化合物 F 进行;

V) 存在与每当量超支化聚碳酸酯的 OH 基团为 1-60 当量氧化丙烯或氧化丁烯或氧化丙

烯和氧化丁烯的随后反应。

20. 根据权利要求 19 的方法, 其中在 n) 中具有至少 8 个碳原子的疏水性长链单官能醇 E_1 基于在 1) 和 m) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至多 40mol%。

21. 根据权利要求 20 的方法, 其中在 n) 中具有至少 8 个碳原子的疏水性长链单官能醇 E_1 基于在 1) 和 m) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至多 30mol%。

22. 根据权利要求 21 的方法, 其中在 n) 中具有至少 8 个碳原子的疏水性长链单官能醇 E_1 基于在 1) 和 m) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至多 20mol%。

23. 根据权利要求 19 的方法, 其中在 II) 中醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别包含至少 30mol% 具有至少 8 个碳原子的长链二醇或多元醇。

24. 根据权利要求 23 的方法, 其中在 II) 中醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别包含至少 40mol% 具有至少 8 个碳原子的长链二醇或多元醇。

25. 根据权利要求 24 的方法, 其中在 II) 中醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别包含至少 50mol% 具有至少 8 个碳原子的长链二醇或多元醇。

26. 根据权利要求 19 的方法, 其中在 III) 中具有至少 8 个碳原子的长链一元醇基于在 1) 和 m) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至多 70mol%。

27. 根据权利要求 26 的方法, 其中在 III) 中具有至少 8 个碳原子的长链一元醇基于在 1) 和 m) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至多 50mol%。

28. 根据权利要求 27 的方法, 其中在 III) 中具有至少 8 个碳原子的长链一元醇基于在 1) 和 m) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至多 30mol%。

29. 根据权利要求 19 的方法, 其中在 IV) 中随后反应使用基于超支化聚碳酸酯的 OH 基团的平均数为 10-80mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性 OH 反应性化合物 F 进行。

30. 根据权利要求 29 的方法, 其中在 IV) 中随后反应使用基于超支化聚碳酸酯的 OH 基团的平均数为 20-80mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性 OH 反应性化合物 F 进行。

31. 根据权利要求 30 的方法, 其中在 IV) 中随后反应使用基于超支化聚碳酸酯的 OH 基团的平均数为 20-60mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性 OH 反应性化合物 F 进行。

32. 根据权利要求 19 的方法, 其中在 V) 中存在与每当量超支化聚碳酸酯的 OH 基团为 2-50 当量氧化丙烯或氧化丁烯或氧化丙烯和氧化丁烯的随后反应。

33. 根据权利要求 32 的方法, 其中在 V) 中存在与每当量超支化聚碳酸酯的 OH 基团为 3-40 当量氧化丙烯或氧化丁烯或氧化丙烯和氧化丁烯的随后反应。

34. 根据权利要求 33 的方法, 其中在 V) 中存在与每当量超支化聚碳酸酯的 OH 基团为 3-30 当量氧化丙烯或氧化丁烯或氧化丙烯和氧化丁烯的随后反应。

35. 根据权利要求 19 的方法, 其中 o) 中长链疏水性 OH 反应性化合物 F 为具有至少 8 个碳原子的单羧酸或单异氰酸酯。

36. 根据权利要求 19 的方法, 其中

I) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为基于氧化丙烯或氧化丁烯且平均具有 1-15 个氧亚烷基单元 / OH 基团的疏水性烷氧基化物。

37. 根据权利要求 19 的方法, 其中

I) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为为基于氧化丙烯或氧化丁烯且平均具有 1-15 个氧亚烷基单元 / OH 基团的疏水性烷氧基化物, 以及

III) 所述 1) 和 m) 中反应包括基于在 1) 和 m) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至少 10mol% 且至多 50mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链一元醇 E_1 。

38. 根据权利要求 19 的方法, 其中

I) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为基于氧化丙烯或氧化丁烯且平均具有 1-15 个氧亚烷基单元 /OH 基团的疏水性烷氧基化物, 以及

IV) 随后使 1) 和 m) 的反应产物与基于超支化聚酯的 OH 基团的平均数为 10-100mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性 OH 反应性化合物 F_1 反应。

39. 根据权利要求 2-38 中任一项的方法, 其中所用多异氰酸酯 a) 包括基于 a1) MDI 和 a3) 聚酯醇的化合物。

40. 根据权利要求 2-38 中任一项的方法, 其中所用具有对异氰酸酯呈反应性的基团的较高分子量化合物的摩尔质量大于 450g/mol 且除了所述超支化聚酯或所述超支化聚碳酸酯外仅包括一种或多种聚酯醇。

41. 根据权利要求 1-38 中任一项的方法, 其中所述疏水性液体为原油。

42. 根据权利要求 1-38 中任一项的方法, 其中将所述聚氨酯海绵加入油污染的水体中。

43. 权利要求 1-42 中任一项中的聚氨酯海绵作为阻油层的用途。

44. 权利要求 1-42 中任一项中的聚氨酯海绵作为储油层的用途。

具有良好机械性能的油吸收性聚氨酯海绵

[0001] 本发明涉及一种通过使油与具有优异机械性能的聚氨酯海绵接触而吸附和 / 或吸收油的方法。

[0002] 已知特殊开孔聚氨酯海绵适合吸附疏水性液体。例如, Angewandte Makromolekulare Chemie, 78(1979), 第67-74页描述了将聚氨酯泡沫用作由疏水性和亲水性液体的混合物分离疏水性液体的过滤器材料。所述文章确实公开了由疏水性液体选择性置换包含在泡沫泡孔内的水的可能性。此时聚氨酯表面的疏水性显著影响聚氨酯泡沫的吸附性或吸收性。该疏水性例如可以通过将具有长烃基的单体掺入聚氨酯的主结构中实现。

[0003] DE 2738268 描述了用于吸附油的聚氨酯泡沫, 其中这些经由将亲油性化合物如脂肪酸加入聚氨酯的常规结构组分中而得到。实施例中所用亲油性组分基于多元醇组分包含 43.3 重量份油酸和二乙醇胺的反应产物。

[0004] 已知疏水性聚氨酯泡沫所具有的显著问题是它们具有不良机械稳定性。因此, 这类泡沫仅可在过滤器中用作插入材料。由于这些材料缺乏必要的机械稳定性, 它们不能用于净化水体, 如河流、湖泊或海水。波浪作用导致该泡沫破裂, 并且回弹性不足与压缩强度不足相结合的结果是油的不希望释放—甚至在暴露于小的应力时, 例如由水中取出该泡沫时。已知泡沫的细孔性质也阻止了具有低粘度的那些以外的油的吸收。

[0005] 然而, 另一问题是聚氨酯材料通常受到油的侵袭, 例如使该材料溶胀, 结果使机械性能剧烈受损。

[0006] WO 2008043545 描述了通过使用基于双官能脂肪酸的聚酯作为对异氰酸酯呈反应性的化合物而得到的油吸收性聚氨酯泡沫。该产物在这里为呈现一定程度的机械稳定性且不能仅由波浪作用损坏的泡沫。所述泡沫的平均泡孔尺寸优选为约 1mm, 并且因此可以在较高粘度下开始吸收油。然而, 该聚氨酯泡沫的机械稳定性, 尤其是回弹性、拉伸强度和抗撕裂传播性对于在开放水体, 如河流、湖泊和海洋环境中的应用仍不令人满意。

[0007] WO 2005074583 公开了一种油吸附性聚氨酯泡沫, 其表面涂敷有疏水性聚氨酯材料。尽管该方法允许将任何具有已知机械性能的所需聚氨酯泡沫用于油吸附, 额外的涂敷步骤使得该生产方法复杂且昂贵。

[0008] 因此, 本发明的目的是提供一种不具有所述缺点的吸收疏水性液体的方法。

[0009] 本发明的目的由一种其中使疏水性液体与具有优异机械性能的油吸收性聚氨酯泡沫接触的方法实现。

[0010] 本发明的聚氨酯泡沫具有 70-300g/dm³ 的密度, 1-20 个泡孔 /cm, 回弹性大于 30%, 断裂伸长率大于 200%, 抗撕裂传播性大于 1.2N/mm, 压缩强度大于 4kPa 且拉伸强度大于 200kPa。此外, 本发明聚氨酯泡沫根据 DIN ISO 4590 的开孔因子为至少 50%, 优选 70-99.9%, 特别优选 85-99%, 尤其是 90-98%。这类聚氨酯泡沫描述于 WO 2009/112576 中。疏水性基团在这里用于改进油吸收性。所述疏水性基团随后可以以涂层形式施用于该泡沫或者优选事先包含在生产聚氨酯的组分中。

[0011] 本发明的聚氨酯泡沫可以通过各种方法生产。这类方法描述于 WO2009/112576

中。所述泡沫可以任选随后通过已知的现有技术方法疏水化。一种施加疏水性涂层的方法例如描述于 WO 2005/074583 中。优选本发明聚氨酯泡沫的聚氨酯不要求进一步处理以具有对油吸收足够的疏水性。这例如在生产聚氨酯的组分具有至少一个疏水性基团,例如一个具有至少 8 个碳原子的脂族、芳脂族、脂环族或芳族烃基时实现。生产不要求进一步处理以具有对油吸收足够的疏水性的本发明聚氨酯泡沫的方法经由下述实施方案描述。

[0012] 在第一实施方案中,本发明的开孔聚氨酯泡沫经由如下一种方法得到,其中将 a) 具有异氰酸酯基团且基于 a1)MDI 和任选 a2) 聚醚醇和 / 或 a3) 聚酯醇的化合物 (其中官能度大于 2 的 MDI 的含量基于 MDI a1) 的总重量小于 30 重量 %)、b) 包括聚醚醇和 / 或聚酯醇的具有对异氰酸酯呈反应性的基团的较高分子量化合物、c) 包括水的发泡剂以及任选还有 d) 扩链剂、e) 催化剂和 f) 其他助剂和 / 或添加剂混合以得到反应混合物并使反应完全而得到聚氨酯泡沫,其中所用较高分子量化合物 b) 包括包含聚酯多元醇和疏水性超支化聚酯的混合物。

[0013] 在第二实施方案中,本发明的开孔聚氨酯泡沫经由如下一种方法得到,其中将 a) 具有异氰酸酯基团且基于 a1)MDI 和任选 a2) 聚醚醇和 / 或 a3) 聚酯醇的化合物 (其中官能度大于 2 的 MDI 的含量基于 MDI a1) 的总重量小于 30 重量 %)、b) 包括聚醚醇和 / 或聚酯醇的具有对异氰酸酯呈反应性的基团的较高分子量化合物、c) 包括水的发泡剂以及任选还有 d) 扩链剂、e) 催化剂和 f) 其他助剂和 / 或添加剂混合以得到反应混合物并使反应完全而得到聚氨酯泡沫,其中所用较高分子量化合物 b) 包括包含聚酯多元醇和疏水性超支化聚碳酸酯的混合物。

[0014] 用于生产本发明的聚氨酯泡沫且具有异氰酸酯基团的化合物包括基于 a1) 二苯基甲烷二异氰酸酯 (下文称为 MDI) 的化合物,其中官能度大于 2 的 MDI 的含量基于 MDI 的总重量小于 30 重量 %, 优选小于 20 重量 %, 尤其小于 10 重量 %。实例是二苯基甲烷 -4, 4' - 二异氰酸酯、二苯基甲烷 -2, 4' - 二异氰酸酯以及单体二苯基甲烷二异氰酸酯和具有更高数目的环的二苯基甲烷二异氰酸酯同系物 (聚合物 MDI) 的混合物。优选使用 4, 4' -MDI。优选使用的 4, 4' -MDI 可以包含 0-20 重量 % 2, 4' -MDI 和少量,至多约 10 重量 % 脲基甲酸酯 -、碳二亚胺 - 或二氮杂环丁酮亚胺 (uretonimine) 改性的 MDI。还可以使用少量多亚苯基多亚甲基多异氰酸酯 (聚合物 MDI)。该材料除了 MDI 外还可以任选少量包含其他异氰酸酯,其中实例是甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或六亚甲基二异氰酸酯。优选该材料不包含 MDI 及其衍生物以外的异氰酸酯。

[0015] 具有异氰酸酯基团的化合物 (a) 优选以多异氰酸酯预聚物形式使用。所述多异氰酸酯预聚物可以通过使上述 MDI (a-1) 与聚醚醇 (a2) 和 / 或聚酯醇 (a3) 例如在 30-100° C, 优选约 80° C 的温度下反应以得到预聚物而得到。所用聚醚醇 (a2) 和聚酯醇 (a3) 优选包含在 b) 下所述的聚醚醇和聚酯醇。这里可以使用的材料不仅包括基于聚醚的多异氰酸酯预聚物以及基于聚酯的多异氰酸酯预聚物及这些的混合物,而且包括基于聚醚和聚酯的多异氰酸酯预聚物以及这些与上述多异氰酸酯预聚物的混合物。具有异氰酸酯基团的所用化合物 a) 优选包括基于聚醚的多异氰酸酯预聚物,或基于聚醚的多异氰酸酯预聚物和基于聚酯的多异氰酸酯预聚物的混合物。该预聚物的 NCO 含量此时优选为 6-30 重量 %, 特别优选 10-28 重量 %, 尤其是 13-25 重量 %。

[0016] 在生产异氰酸酯预聚物的过程中任选将常规扩链剂 (a4) 加入所述多元醇中。这

些物质下文在 d) 下描述。

[0017] 所用多异氰酸酯 a) 优选包含基于 a1)MDI 和 a2) 聚酯醇的化合物。所用多异氰酸酯 a) 特别优选包含基于 a1)MDI 和 a2) 聚醚醇的化合物且包含基于 a1)MDI 和 a2) 聚酯醇的化合物。基于 a1)MDI 和 a2) 聚醚醇的化合物与基于 a1)MDI 和 a3) 聚酯醇的化合物的重量比在这里优选为 35:65-70:30。

[0018] 所使用的包括聚醚醇和 / 或聚酯醇的具有对异氰酸酯呈反应性的基团的较高分子量化合物 b) 可以包括摩尔质量大于 450g/mol 且具有对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物。优选使用聚醚醇和 / 或聚酯醇。

[0019] 聚醚醇由已知方法生产,例如经由使用碱金属氢氧化物或碱金属醇盐作为催化剂并加入至少一种大多数情况下包含 2-3 个反应性氢原子的起始剂分子的阴离子聚合或者经由使用路易斯酸如五氯化锑或醚合三氟化硼由一种或多种在亚烷基中具有 2-4 个碳原子的氧化烯开始的阳离子聚合。合适氧化烯的实例是四氢呋喃、1,3- 氧化丙烯、1,2- 或 2,3- 氧化丁烯,以及优选氧化乙烯和 1,2- 氧化丙烯。也可以使用的其他催化剂是已知为 DMC 催化剂的多金属氧化物。氧化烯可以单独使用、交替依次使用或者以混合物形式使用。优选聚醚多元醇包含至少 75% 氧化丙烯。若将聚醚多元醇用于生产多异氰酸酯预聚物,则优选氧化丙烯为用于生产聚醚多元醇的唯一氧化烯。

[0020] 可以使用的起始剂分子包含水或二官能和三官能醇,如乙二醇、1,2- 和 1,3- 丙二醇、二甘醇、二丙二醇、1,4- 丁二醇、甘油或三羟甲基丙烷。

[0021] 聚醚多元醇,优选聚氧丙烯聚氧乙烯多元醇的官能度优选小于 4,优选 1.7-3,特别优选 2-2.7,而它们的摩尔质量为 450-12000g/mol,优选 500-12000g/mol,特别优选 700-8000g/mol,尤其是 900-3000g/mol。

[0022] 例如,聚酯多元醇可以由具有 2-12 个碳原子的有机二羧酸,优选具有 4-6 个碳原子的脂族二羧酸,以及具有 2-12 个碳原子,优选 2-6 个碳原子的多官能醇,优选二醇生产。可以使用的二羧酸实例是琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二甲酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。二羧酸在这里可以单独使用或者以相互间的混合物使用。代替游离二羧酸,还可以使用对应的二羧酸衍生物,例如具有 1-4 个碳原子的醇的二羧酸酯或二羧酸酐。优选使用由定量比例例如为 20-35:35-50:20-32 重量份的琥珀酸、戊二酸和己二酸构成的二羧酸混合物,尤其是己二酸。双官能和多官能醇,尤其是二醇的实例是乙二醇、二甘醇、1,2- 或 1,3- 丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇、3,3- 二甲基-1,5- 戊二醇、1,6- 己二醇、1,10- 癸二醇、甘油和三羟甲基丙烷。优选使用乙二醇、二甘醇、1,4- 丁二醇、1,5- 戊二醇和 1,6- 己二醇。还可以使用衍生于内酯如 ϵ - 己内酯,或羟基羧酸如 ω - 羟基己酸的聚酯多元醇。

[0023] 特别优选通过使用己二酸,选自单乙二醇、二甘醇和丁二醇或选自这些的混合物的二醇以及任选甘油和 / 或三羟甲基丙烷生产聚酯醇,其中二醇的摩尔量大于三醇的摩尔量。

[0024] 为了生产聚酯多元醇,可以在没有催化剂下或优选在酯化催化剂存在下,有利地在由惰性气体,例如氮气、一氧化碳、氦气、氩气等构成的气氛中,在 150-250° C,优选 180-220° C 的温度下在熔体中,任选在低于 1 大气压下使有机,例如芳族和优选脂族多羧酸和 / 或其衍生物与多官能醇缩聚,直到达到优选小于 10,特别优选小于 2 的所需酸值。在

一个优选实施方案中,将酯化混合物在大气压力和上述温度下缩聚,直到达到 80-30,优选 40-30 的酸值,然后在小于 500 毫巴,优选 50-150 毫巴的压力下缩聚。可以使用的酯化催化剂实例是铁催化剂、镉催化剂、钴催化剂、铅催化剂、锌催化剂、铋催化剂、镁催化剂、钛催化剂和锡催化剂,它们呈金属或金属氧化物或金属盐形式。然而,缩聚反应也可以在液相中在稀释剂和 / 或夹带剂如苯、甲苯、二甲苯或氯苯存在下进行,以通过蒸馏共沸除去缩合水。为了生产聚酯多元醇,有利地缩聚的有机多羧酸和 / 或其衍生物与多官能醇的摩尔比为 1:1-1.8,优选 1:1.05-1.2。还任选可以在缩合反应过程中加入常规一元酸作为链终止剂。所得聚酯多元醇的官能度优选为 1.8-4,尤其是 2-3,而它们的摩尔质量为 480-3000g/mol,优选 1000-3000g/mol。

[0025] 其他合适的具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的氢原子的较高分子量化合物 b) 是聚合物改性的多元醇,优选聚合物改性的聚酯醇或聚醚醇,特别优选接枝聚醚醇或接枝聚酯醇,尤其是接枝聚醚醇。这些已知为聚合物多元醇,通常含有 5-60 重量 %,优选 10-55 重量 %,特别优选 30-55 重量 %,尤其是 40-50 重量 % 优选为热塑性的聚合物。这些聚合物聚酯醇例如描述于 WO 05/098763 和 EP-A 250 351 中且通常经由合适的烯属单体如苯乙烯、丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸和 / 或丙烯酰胺在用作接枝基质的聚酯醇中自由基聚合而生产。侧链通常经由自由基由生长的聚合物链转移到聚酯醇或聚醚醇上而产生。除了接枝共聚物外,聚合物多元醇主要包含分散在未改变的聚酯醇或聚醚醇中的烯烃均聚物。

[0026] 在一个优选实施方案中,所用单体包括丙烯腈、苯乙烯或丙烯腈和苯乙烯,特别优选苯乙烯过量。单体任选在其他单体、大分子单体和调节剂存在下使用自由基引发剂(大多数情况下为偶氮化合物或过氧化物)在作为连续相的聚酯醇或聚醚醇中聚合。该方法例如描述于 DE 111394、US 3304273、US 3383351、US 3523093、DE 1152536 和 DE 1152537 中。

[0027] 在自由基聚合反应过程中,大分子单体同时掺入共聚物链中。由此形成具有聚酯嵌段或聚醚嵌段和聚丙烯腈-苯乙烯嵌段的嵌段共聚物,其在连续相和分散相之间的界面处用作相容剂并抑制聚合物聚酯醇颗粒的附聚。大分子单体的比例基于用于生产聚合物多元醇的单体总重量通常为 1-20 重量 %。

[0028] 若较高分子量化合物 b) 包括聚合物多元醇,则这优选与其他多元醇如聚醚醇、聚酯醇或聚醚醇和聚酯醇的混合物一起存在。例如,该材料可以包含基于组分(b)的总重量为 7-90 重量 % 或 11-80 重量 % 的聚合物多元醇。聚合物多元醇特别优选为聚合物聚酯醇或聚合物聚醚醇。

[0029] 较高分子量化合物 b) 还可以以分散形式包括脲及其聚合物衍生物。

[0030] 除了超支化聚酯醇或超支化聚碳酸酯外,所用较高分子量化合物 b) 优选主要且特别优选仅包含一种或多种聚酯醇。

[0031] 化合物 a2)、a3) 和 b) 的平均官能度小于 2.4,优选小于 2.3,特别优选 1.7-2.2。

[0032] 此外,在聚氨酯泡沫的生产过程中存在包括水的发泡剂(c)。可以使用的发泡剂(c)不仅包括水,而且还包括众所周知的具有化学和 / 或物理作用的化合物。化学发泡剂是通过与异氰酸酯反应形成气态产物的化合物,实例是水或甲酸。物理发泡剂是已经乳化或溶解在聚氨酯生产用原料中且在聚氨酯形成条件下汽化的化合物。例如,这些为烃类,卤代烃类和其他化合物,例如全氟化链烷烃,如全氟己烷,氟氯代烃类,以及醚、酯、酮和缩醛,还

有在加热时释放氮气的无机和有机化合物,或其混合物,例如具有 4-8 个碳原子的(环)脂族烃类,或氟代烃如来自 Solvay Fluorides LLC 的 **Solkane**[®] 365mfc。在一个优选实施方案中,所用发泡剂包括包含所述发泡剂中至少一种和水的混合物,或者尤其包括水作为唯一发泡剂。

[0033] 发泡剂在这里的用量应使得本发明聚氨酯泡沫的密度为 70-300g/dm³。若将水用作唯一发泡剂,则水的含量基于组分 (b)-(f) 的总重量通常为 0.4-2 重量%,优选 0.6-1.8 重量%,特别优选 0.8-1.5 重量%。

[0034] 所用扩链剂 (d) 包括摩尔质量优选小于 450g/mol,特别优选 60-400g/mol 的物质,并且扩链剂在这里具有 2 个对异氰酸酯呈反应性的氢原子。这些可以单独使用或者以混合物形式使用。优选使用分子量小于 400,特别优选 60-300,尤其是 60-150 的二醇。可以使用的化合物实例是具有 2-14 个,优选 2-10 个碳原子的脂族、脂环族和 / 或芳脂族二醇,例如乙二醇,1,3-丙二醇,戊二醇,三丙二醇,1,10-癸二醇,1,2-、1,3-或 1,4-二羟基环己烷,二甘醇、二丙二醇,和优选 1,4-丁二醇、1,6-己二醇和二(2-羟乙基)氢醌,以及含有羟基且基于氧化乙烯和 / 或 1,2-氧化丙烯以及上述二醇作为起始剂分子的低分子量聚氧化烯。特别优选使用的扩链剂 (d) 包括单乙二醇、1,4-丁二醇或其混合物。

[0035] 除了扩链剂外还可以任选使用的其他化合物是交联剂。这些为摩尔质量小于 450g/mol 且具有 3 个对异氰酸酯呈反应性的氢原子的物质,其中实例是三醇,如 1,2,4-和 1,3,5-三羟基环己烷、甘油以及三羟甲基丙烷,或含有羟基且基于氧化乙烯和 / 或 1,2-氧化丙烯以及上述三醇作为起始剂分子的低分子量聚氧化烯。优选在第二至第五实施方案中不使用交联剂。

[0036] 若使用扩链剂 (d),则可以有利地使用的这些的量基于组分 (b)-(f) 的重量为 1-60 重量%,优选 1.5-50 重量%,尤其是 2-40 重量%。

[0037] 用于生产聚氨酯泡沫的催化剂 (e) 优选包括显著加速包含羟基的化合物—组分 (b)、(c) 和任选 (d) 与具有异氰酸酯基团的化合物 (a) 的反应的化合物。可以提到的实例是脒类,如 2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶,叔胺如三乙胺、三丁胺、二甲基苄基胺, N-甲基-、N-乙基-或 N-环己基吗啉, N,N,N',N'-四甲基乙二胺, N,N,N',N'-四甲基丁二胺, N,N,N',N'-四甲基己二胺,五甲基二亚乙基三胺,四甲基二氨基乙基醚,脲,二(二甲氨基丙基)脲,二甲基哌嗪,1,2-二甲基咪唑,1-氮杂双环 [3.3.0] 辛烷,和优选 1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷,以及链烷醇胺化合物,如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基-和 N-乙基二乙醇胺以及二甲基乙醇胺。还可以使用有机金属化合物,优选有机锡化合物,如有机羧酸的亚锡盐,例如乙酸亚锡、辛酸亚锡、乙基己酸亚锡和月桂酸亚锡,以及有机羧酸的二烷基锡 (IV) 盐,例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡,还有羧酸铋,如新癸酸铋 (III)、2-乙基己酸铋和辛酸铋,或它们的混合物。有机金属化合物可以单独使用或者优选与强碱性胺组合使用。若组分 (b) 为酯,优选仅使用胺催化剂。

[0038] 优选基于组分 (b) 的重量使用 0.001-5 重量%,尤其是 0.05-2 重量% 催化剂或催化剂组合。

[0039] 用于生产聚氨酯泡沫的反应混合物还可以任选加入助剂和 / 或添加剂 (f)。例如可以提到表面活性剂、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、其他隔离剂、填料、染料、颜料、水解稳定剂、臭味吸收物质和真菌抑制和 / 或细菌抑制物质。

[0040] 可以使用的表面活性剂实例是用于促进原料均化并且任选也适合调节泡孔结构的化合物。可以提到的实例是乳化剂,如蓖麻油硫酸钠盐或脂肪酸钠盐,还有脂肪酸与胺的盐,如二乙基胺油酸盐、二乙醇胺硬脂酸盐、二乙醇胺蓖麻醇酸盐 (ricinolate),磺酸的盐,例如十二烷基苯磺酸或二萘基甲烷二磺酸的碱金属或铵盐,以及蓖麻油酸;泡沫稳定剂,如硅氧烷-氧化烯共聚物和其他有机聚硅氧烷,乙氧基化烷基酚,乙氧基化脂肪醇,石蜡油,蓖麻油酯或蓖麻油酸酯,土耳其红油和花生油,以及泡孔调节剂,如石蜡、脂肪醇和二甲基聚硅氧烷。为了改进乳化作用或泡孔结构和 / 或稳定泡沫,其他合适的物质是具有聚氧化烯和氟代链烷烃作为侧基的低聚丙烯酸酯。表面活性剂的常用量基于 100 重量份组分 (b) 为 0.01-5 重量份。

[0041] 可以提到的合适其他隔离剂实例是脂肪酸酯与多异氰酸酯的反应产物,衍生于包含氨基的聚硅氧烷和脂肪酸的盐,衍生于具有至少 8 个碳原子的饱和或不饱和 (环) 脂族羧酸和叔胺的盐,尤其还有内部润滑剂,如经由由褐煤酸和至少一种具有至少 10 个碳原子的脂族羧酸构成的混合物与例如如 EP 153 639 所公开的其摩尔质量为 60-400g/mol 的至少二元链烷醇胺、多元醇和 / 或多胺或与例如由 DE-A 36 07 447 所公开的由有机胺、硬脂酸金属盐和有机单-和 / 或二羧酸或其酸酐构成的混合物或例如由 US 4 764537 所公开的由亚氨基化合物、羧酸金属盐和任选羧酸构成的混合物酯化或酰胺化而生产的羧酸酯和 / 或羧酰胺。优选本发明的反应混合物不包含任何其他隔离剂。

[0042] 填料,尤其是增强填料是本身已知的常规有机和无机填料、增强剂、增重剂、涂敷剂等。例如可以提到的各种填料是无机填料,如火山岩,硅酸盐矿物,如页硅酸盐,例如叶蛇纹石、膨润土、蛇纹石、角闪石、闪石、纤蛇纹石和滑石,金属氧化物,例如高岭土、铝氧化物、钛氧化物、氧化锌和铁氧化物,金属盐,例如白垩和重晶石,以及无机颜料,例如硫化镉和硫化锌,还有玻璃等。优选使用高岭土 (陶土)、硅酸铝和由硫酸钡和硅酸铝制成的共沉淀物,或天然或合成纤维状类矿物材料,例如硅灰石,金属纤维以及尤其是可能已经任选用施胶剂处理的具有可变长度的玻璃纤维。可以使用的有机填料实例是碳黑、蜜胺、松香、环戊二烯基树脂和接枝聚合物,还有纤维素纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯腈纤维、聚氨酯纤维和聚酯纤维,其中这些基于芳族和 / 或脂族二羧酸酯,以及尤其是碳纤维。

[0043] 无机和有机填料可以单独使用或者以混合物形式使用,并且有利地加入反应混合物中的这些的量基于组分 (a)-(c) 的重量为 0.5-50 重量 %, 优选 1-40 重量 %。

[0044] 在这里对本发明必要的是本发明方法的各实施方案要满足特定条件。

[0045] 在第一实施方案中,所用较高分子量化合物 b) 包括包含聚酯多元醇和疏水性超支化聚酯的混合物。优选所用较高分子量化合物 b) 包括由聚酯多元醇和疏水性超支化聚酯构成的混合物,并且这里所用聚酯醇可以包括上述聚酯醇中的任一种。本发明的超支化聚酯可以经由至少一种二羧酸 (A_2) 或其衍生物与如下组分的反应而得到:

[0046] s1) 至少一种至少三官能醇 (B_3), 或

[0047] t1) 至少一种双官能醇 (B_2) 和至少一种具有不止两个 OH 基团的 x 官能醇 (C_x), 其中 x 为大于 2 的数, 并且其中所用醇的整个混合物的平均官能度为 2.1-10,

[0048] 或者经由至少一种具有不止两个酸基的多羧酸 (D_y) 或其衍生物与如下组分的反应而得到, 其中 y 为大于 2 的数:

[0049] s2) 至少一种至少双官能醇 (B_2), 或

[0050] t2) 至少一种双官能醇 (B_2) 和至少一种具有不止两个 OH 基团的 x 官能醇 (C_x), 其中 x 为大于 2 的数,

[0051] 其中

[0052] u) 该反应还可以包括基于 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至多 50mol%, 优选至多 40mol%, 特别优选至多 30mol%, 尤其优选至多 20mol% 的具有至少 8 个碳原子的疏水性长链单官能醇 E_1 , 以及

[0053] v) 任选存在与具有至少 8 个碳原子的长链疏水性单羧酸的随后反应, 其中满足下列条件中的一个或多个:

[0054] i) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为平均具有至少 1 个且至多 100 个氧亚烷基单元 / 起始剂分子且具有双官能 (对于 B_2)、三官能 (对于 B_3) 或 x 官能 (对于 C_x) 起始剂分子的基于氧化丙烯、氧化丁烯或氧化苯乙烯的疏水性烷氧基化物;

[0055] ii) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别包含至少 20mol%, 优选至少 30mol%, 特别优选至少 40mol%, 非常特别优选至少 50mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链二醇或多元醇;

[0056] iv) 该反应还包括基于 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至少 10mol% 且至多 90mol%, 优选至多 70mol%, 特别优选至多 50mol%, 尤其优选至多 30mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链一元醇;

[0057] v) 随后反应使用基于该超支化聚酯的 OH 基团的平均数为 10-100mol%, 优选 10-80mol%, 特别优选 20-80mol%, 尤其优选 20-60mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性单羧酸进行。

[0058] 对本发明而言, “超支化”是指支化度 (DB) 为 10-100%, 优选 10-99.9%, 特别优选 20-99%, 尤其是 20-95%。该术语也包括支化度为 100% 的树枝状聚合物 (dendrimer)。对于“支化度”的定义, 参见 H. Frey 等, Acta Polym. 1997, 48, 30。

[0059] A_xB_y 类型聚酯是分子 A 和 B 的缩合物, 其中分子 A 具有官能基团 funkt1) 且分子 B 具有官能基团 funkt2) 并且这些基团能够相互进行缩合反应。分子 A 的官能度此时等于 x 且分子 B 的官能度此时等于 y 。例如可以提到由己二酸作为分子 A (funkt1=COOH, $x=2$) 和甘油作为分子 B (funkt2=OH; $y=3$) 制成的聚酯。

[0060] 所用单元 A 和 B 当然还可以分别包含具有相同官能基团且具有相同和 / 或不同官能度的各种分子 A 的混合物以及具有相同官能基团且具有相同和 / 或不同官能度的各种分子 B 的混合物。该混合物的官能度 x 和 y 此时通过求平均值而得到。

[0061] 反应混合物中反应性基团的比例通常以使得 OH 基团与羧基或这些的衍生物的所得摩尔比为 5:1-1:5, 优选 4:1-1:4, 特别优选 3:1-1:3, 特别优选 2.8:1-1:2.8, 非常特别优选 2.5:1-1:2.5 的方式选择。

[0062] 在另一特别优选实施方案中, 在反应混合物内的两种组分之一, 用于合成超支化聚合物的羧酸组分或醇组分, 以摩尔过量使用。结果是形成特别优选的主要由 COOH 封端或主要由 OH 封端的超支化聚酯。已经证明有利的是 COOH 基团相对于 OH 基团的摩尔过量比或 OH 基团相对于 COOH 基团的过量为 1.1:1-3:1, 优选 1.3:1-2.8:1, 优选 1.5:1-2.6:1, 特别优选 1.7:1-2.4:1, 非常优选 1.8:1-2.4:1, 尤其优选 1.9:1-2.4:1。

[0063] 操作任选在溶剂存在下以及任选在无机、有机金属或低分子量有机催化剂或酶存在下进行。最廉价的生产方法—因为为优选的一利用本体反应, 即没有溶剂。所用催化剂

包含本领域熟练技术人员已知用于酯化反应的常规催化剂,例如在 WO 2008/071622 中所描述的那些。

[0064] 对本发明而言,超支化聚酯具有分子和结构不均匀性。它们与树枝状聚合物的不同在于具有分子不均匀性且因此生产起来显著更为廉价。

[0065] 具有 8 个或多个碳原子的合适疏水性长链二羧酸实例是辛二酸(辛烷二酸)、壬二酸、癸二酸(癸烷二酸)、十二烷二酸和十四烷二酸。长链二羧酸尤其是具有长链烷基或链烯基取代基的那些,其中实例是具有 C_8 - C_{24} 链烯基,优选 C_{12} - C_{18} 链烯基的链烯基琥珀酸。

[0066] 长链二羧酸尤其是经由将疏水性基团加到碳-碳双键上的反应疏水化的 α , β -不饱和羧酸或其衍生物。这里所用 α , β -不饱和羧酸及其衍生物优选包括马来酸、马来酸酐和富马酸,特别优选马来酸酐。该疏水化方法可以在与醇反应得到聚酯之后或者优选之前进行。可以使用的疏水化试剂包括包含至少一个碳-碳双键的疏水性化合物,例如线性或支化烯烃、分别平均具有 8-160 个碳原子的线性或支化聚异丁烯、聚丁二烯或聚异戊二烯。

[0067] 长链二羧酸也为不饱和脂肪酸及其衍生物,还有二聚脂肪酸(例如通过烯属单元二聚的油酸)。

[0068] 合适脂环族二羧酸的实例是顺式-和反式-环己烷-1,2-二羧酸、顺式-和反式-环己烷-1,3-二羧酸以及顺式-和反式-环己烷-1,4-二羧酸,其中上述二羧酸可以被取代。

[0069] 合适芳族二羧酸的实例是邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。

[0070] 还可以使用上述化合物中两种或更多种的任何混合物。

[0071] 二羧酸可以直接使用或者以其衍生物形式使用。

[0072] 衍生物优选为:

[0073] - 单体形式或聚合物形式的相关酸酐,

[0074] - 单-或二烷基酯,优选单-或二甲基酯,或相应的单-或二乙基酯,或源自更高级醇的单-和二烷基酯,所述更高级醇例如为正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、正戊醇、正己醇,以及

[0075] - 单-和二乙烯基酯,以及

[0076] - 混合酯,优选甲基乙基酯。

[0077] 还可以使用二羧酸与一种或多种其衍生物的混合物。同样可以使用一种或多种二羧酸的多种不同衍生物的混合物。

[0078] 可以反应的三羧酸或多羧酸(D_3)实例是乌头酸、1,3,5-环己烷三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸(1,2,4,5-苯四酸),还有苯六甲酸和低分子量聚丙烯酸。

[0079] 三羧酸或多羧酸(D_3)可以直接使用或者以衍生物形式使用。

[0080] 还可以使用三-或多羧酸与一种或多种其衍生物的混合物,例如 1,2,4,5-苯四酸和 1,2,4,5-苯四酸二酐的混合物。同样可以使用一种或多种三-或多羧酸的多种不同衍生物的混合物,例如 1,3,5-环己烷三甲酸和 1,2,4,5-苯四酸二酐的混合物。

[0081] 三羧酸或多羧酸可以直接或以衍生物形式用于本发明的反应中。

[0082] 还可以使用三-或多羧酸与一种或多种其衍生物的混合物。对本发明而言,同样

可以使用一种或多种三-或多羧酸的多种不同衍生物的混合物来获得超支化聚酯。

[0083] 所用二醇 (B_2) 的实例是乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,3-戊二醇、2,4-戊二醇、1,2-己二醇、1,3-己二醇、1,4-己二醇、1,5-己二醇、1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,2-庚二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,2-辛二醇、1,9-壬二醇、1,2-癸二醇、1,10-癸二醇、1,2-十二烷二醇、1,12-十二烷二醇、1,5-己二烯-3,4-二醇、1,2-和1,3-环戊烷二醇、1,2-、1,3-和1,4-环己烷二醇、1,1-、1,2-、1,3-和1,4-二(羟甲基)环己烷、1,1-、1,2-、1,3-和1,4-二(羟乙基)环己烷、新戊二醇、(2)-甲基-2,4-戊二醇、2,4-二甲基-2,4-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,5-二甲基-2,5-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、频哪醇、二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇、聚乙二醇 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ 或聚丙二醇 $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, 其中 n 为整数且 $n \geq 4$, 聚乙二醇/聚丙二醇, 其中氧化乙烯单元或氧化丙烯单元的序列可以呈嵌段或无规类型, 聚四亚甲基二醇, 优选摩尔质量至多为 5000g/mol, 聚-1,3-丙二醇, 优选摩尔质量至多为 5000g/mol, 聚己内酯, 或上述化合物中两种或更多种代表的混合物。上述二醇中的一个或两个羟基可以被 SH 基团替代。优选使用的二醇是乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,2-、1,3-和1,4-环己二醇、1,3-和1,4-二(羟甲基)环己烷, 还有二甘醇、三甘醇、二丙二醇、三丙二醇, 聚乙二醇 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$ 或聚丙二醇 $\text{HO}(\text{CH}[\text{CH}_3]\text{CH}_2\text{O})_n\text{-H}$, 其中 n 为整数且 $n \geq 4$, 聚乙二醇/聚丙二醇, 其中氧化乙烯单元和氧化丙烯单元的序列可以呈嵌段或无规类型, 或聚四亚甲基二醇, 优选摩尔质量至多为 5000g/mol。

[0084] 双官能醇 B_2 还可以任选包含其他官能团, 例如羰基、羧基、烷氧羰基或磺酰基官能团, 其中实例是二羟甲基丙酸或二羟甲基丁酸, 还有其 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基酯, 甘油单硬脂酸酯或甘油单油酸酯。

[0085] 具有至少 8 个碳原子的合适长链二醇 B_2 实例是 1,8-辛二醇、1,2-辛二醇、1,9-壬二醇、1,2-癸二醇、1,10-癸二醇、1,2-十二烷二醇、1,12-十二烷二醇, 还有三醇的单脂肪酸酯, 尤其是甘油的单脂肪酸酯, 例如甘油单硬脂酸酯、甘油单油酸酯和甘油单棕榈酸酯。

[0086] 至少三官能醇 (B_3 和 C_x) 包括甘油、三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、1,2,4-丁烷三醇、三(羟甲基)胺、三(羟乙基)胺、三(羟丙基)胺、季戊四醇、双甘油、三甘油以及甘油的高级缩合物、二(三羟甲基丙烷)、二(季戊四醇)、异氰脲酸三羟甲基酯、异氰脲酸三(羟乙基)酯 (THEIC)、异氰脲酸三(羟丙基)酯、肌醇、糖类, 例如葡萄糖、果糖或蔗糖, 糖醇, 例如山梨醇、甘露糖醇、苏糖醇、赤藓糖醇、阿拉伯糖醇(核糖醇)、阿拉伯糖醇(阿糖醇)、木糖醇、卫矛醇(半乳糖醇)、麦芽糖醇、异麦芽糖醇, 以及基于三官能或更高官能度醇和氧化丙烯和/或氧化丁烯的三官能或更高官能度聚醚醇。

[0087] 在此特别优选甘油、双甘油、三甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、二(三羟甲基丙烷)、1,2,4-丁烷三醇、季戊四醇、二(季戊四醇)、异氰脲酸三(羟乙基)酯, 还有这些的基于氧化丙烯的聚醚醇。

[0088] 至少三官能醇 B_3 任选还可以包含其他官能团, 例如羰基官能团、羧基官能团、烷氧羰基官能团或磺酰基官能团, 其中实例是没食子酸及其衍生物。

[0089] 合适的疏水性长链脂族单羧酸 F 的实例是辛酸、癸酸、十二烷酸、十四烷酸, 以及脂肪酸, 如硬脂酸、油酸、月桂酸、棕榈酸、亚油酸和亚麻酸。

[0090] 在本发明的一个实施方案 i) 中, 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为平均具有至少 1 个且至多 100 个氧亚烷基单元 / 起始剂分子, 优选至多 50 个氧亚烷基单元 / 起始剂分子的基于氧化丙烯或氧化丁烯的疏水性烷氧基化物。优选的醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为单乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇或蔗糖的丙氧基化物, 其中这些平均具有 1-30 个氧化丙烯单元 / OH 基团, 尤其是 1-20 个氧化丙烯单元 / OH 基团。

[0091] 在本发明的另一实施方案 ii) 中, 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别包含至少 20mol%, 优选至少 30mol%, 尤其是 40mol%, 非常特别的是至少 50mol% 具有至少 8 个碳原子, 优选至少 10 个碳原子, 特别优选至少 12 个碳原子的长链二醇或多元醇。特别优选的具有至少 8 个碳原子的二醇或多元醇是辛二醇、壬二醇、癸二醇、十二烷二醇、十四烷二醇、十六烷二醇、十八烷二醇、二羟甲基环己烷和二羟甲基苯的异构体。

[0092] 在本发明的另一实施方案 iii) 中, 二羧酸为具有至少 8 个碳原子的疏水性长链脂族二羧酸或芳族或脂环族二羧酸。优选使脂族长链二羧酸反应。这些优选具有至少 10 个, 尤其是至少 12 个碳原子。它们通常具有至多 100 个碳原子, 优选至多 50 个碳原子。除了这些以外, 可以同时使用基于二羧酸的总量为至多 90mol%, 优选至多 70mol%, 特别优选至多 50mol% 的较短链二羧酸。

[0093] 优选的长链脂族二羧酸是辛二酸 (辛烷二酸)、壬二酸、癸二酸 (癸烷二酸)、十二烷二酸和十四烷二酸; 链烯基琥珀酸, 尤其是具有 C_8 - C_{24} 链烯基, 优选具有 C_{12} - C_{18} 链烯基, 尤其优选 C_{16} - C_{18} 链烯基的那些, 其中进一步优选偶数链烯基而不是奇数链烯基; 平均具有 8-160 个碳原子的线性或支化聚异丁烯、聚丁二烯、聚异戊二烯在 α , β - 不饱和羧酸, 尤其是马来酸或富马酸上的加合物; 脂肪酸和这些的衍生物, 以及二聚脂肪酸。

[0094] 具有不止两个酸基的多羧酸 D_y 优选包括疏水性长链以及还有环状、脂族和芳族多羧酸。特别优选乌头酸, 还有环己烷三甲酸、苯三甲酸和具有至少 3 个且至多 10 个酸基的低聚聚丙烯酸的异构体。

[0095] 在本发明的另一实施方案 iv) 中, 该反应包括基于 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至少 10mol% 且至多 90mol%, 优选至多 70mol%, 特别优选至多 50mol%, 尤其优选至多 30mol% 的具有至少 8 个碳原子, 优选至少 10 个碳原子的长链一元醇。优选的长链一元醇是辛醇、癸醇、十二烷醇、十四烷醇、 C_{16} 醇和 C_{18} 醇。

[0096] 在本发明的另一实施方案 v) 中, 然后使分别由组分 s1) 和 t1) 以及 s2) 和 t2) 得到的反应产物与基于超支化聚酯的 OH 基团的平均数为 10-100mol%, 优选 20-100mol%, 特别优选 20-80mol%, 尤其优选 20-60mol% 的具有至少 8 个碳原子, 优选至少 10 个碳原子, 尤其具有至少 12 个碳原子的长链疏水性单羧酸反应。优选的长链单羧酸是辛酸、癸酸、十二烷酸、十四烷酸, 以及脂肪酸如硬脂酸和油酸。

[0097] 特别优选的疏水性超支化聚酯在如下条件下得到:

[0098] i) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为平均具有 1-15 个氧亚烷基单元 / OH 基团的基于氧化丙烯或氧化丁烯的疏水性烷氧基化物, 以及

[0099] iii) 使其与具有至少 8 个碳原子的疏水性长链脂族二羧酸、芳族或脂环族二羧酸反应, 尤其与具有至少 8 个碳原子的长链脂族二羧酸反应, 或与具有不止两个酸基和至少 9 个碳原子的疏水性长链脂族多羧酸或芳族或脂环族多羧酸 D_y 反应,

[0100] 或者

[0101] i) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为平均具有 1-15 个氧亚烷基单元 /OH 基团的基于氧化丙烯或氧化丁烯的疏水性烷氧基化物, 以及

[0102] iii) 使其与具有至少 8 个碳原子的疏水性长链脂族二羧酸、芳族或脂环族二羧酸反应, 尤其与具有至少 8 个碳原子的长链脂族二羧酸反应, 或与具有不止两个酸基和至少 9 个碳原子的疏水性长链脂族多羧酸或芳族或脂环族多羧酸 D_y 反应,

[0103] 其中在用于合成该超支化聚酯的反应混合物内的两种组分之一, 羧酸组分或醇组分, 以摩尔过量使用, 并且 COOH 基团相对于 OH 基团的摩尔过量比或 OH 基团相对于 COOH 基团的过量为 1.1:1-3:1, 优选 1.3:1-2.8:1, 优选 1.5:1-2.6:1, 特别优选 1.7:1-2.4:1, 非常优选 1.8:1-2.4:1, 尤其优选 1.9:1-2.4:1, 以及尤其以摩尔过量使用羧酸组分并且 COOH 基团相对于 OH 基团的摩尔过量比为 1.1:1-3:1, 优选 1.3:1-2.8:1, 优选 1.5:1-2.6:1, 特别优选 1.7:1-2.4:1, 非常优选 1.8:1-2.4:1, 尤其优选 1.9:1-2.4:1,

[0104] 或者

[0105] i) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为平均具有 1-15 个氧亚烷基单元 /OH 基团的基于氧化丙烯或氧化丁烯的疏水性烷氧基化物, 以及

[0106] iv) 该反应包括基于 s1)、s2)、t1) 和 t2) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至少 10mol% 且至多 90mol%, 优选至多 70mol%, 特别优选至多 50mol%, 尤其优选至多 30mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链一元醇,

[0107] 或者

[0108] i) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为平均具有 1-15 个氧亚烷基单元 /OH 基团的基于氧化丙烯或氧化丁烯的疏水性烷氧基化物, 以及

[0109] v) 然后使分别来自 s1) 和 t1) 以及 s2) 和 t2) 的反应产物与基于超支化聚酯的 OH 基团的平均数为 10-100mol%, 优选 20-100mol%, 特别优选 20-80mol%, 尤其优选 20-60mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性单羧酸反应。

[0110] 本发明所用疏水性超支化聚酯的数均摩尔质量 M_n 通常为 700-15000g/mol, 优选 1000-12000g/mol, 尤其是 1500-10000g/mol, 由 GPC 测量并用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 标准校准。

[0111] 本发明所用疏水性超支化聚酯根据 DIN 53240 的 OH 值通常为 0-500mg KOH/g 聚酯, 优选 0-400mg KOH/g 聚酯, 尤其是 0-300mg KOH/g 聚酯。

[0112] 本发明所用疏水性超支化聚酯根据 DIN 53240 第 2 部分的酸值通常为 0-300mg KOH/g, 优选 0-200mg KOH/g, 优选 1-150mg KOH/g, 特别优选 1-125mg KOH/g, 优选 5-125mg KOH/g, 尤其是 10-125mg KOH/g。

[0113] 本发明所用疏水性超支化聚酯的玻璃化转变温度 (使用 DSC 通过 ASTM 方法 D3418-03 测量) 通常为 -60°C 至 100°C , 优选 -40°C 至 80°C 。

[0114] 该疏水性超支化聚酯的生产例如描述于 WO 2009112576 中。

[0115] 该疏水性超支化聚酯的通常用量基于较高分子量化合物 b) 和疏水性超支化聚酯的总和为 0.2-40 重量%, 优选 1-30 重量%, 特别优选 2-20 重量%, 尤其是 2.5-7.5 重量%。少至 3 重量%疏水性超支化聚酯的量通常足以产生该材料的所需开孔和粗孔性质并因此对聚氨酯泡沫提供非常好的抗撕裂传播性。

[0116] 在第二实施方案中,所用较高分子量化合物 b) 包括包含聚酯多元醇和疏水性超支化聚碳酸酯的混合物。所用较高分子量化合物 b) 优选包括由聚酯多元醇和疏水性超支化聚酯构成的混合物。这里所用聚酯醇可以包括在 b) 下所述聚酯醇中的任一种。本发明的超支化聚碳酸酯可以经由至少一种碳酸酯 (A_2) 或其衍生物与如下组分的反应而得到:

[0117] 1) 至少一种至少三官能醇 (B_3), 或

[0118] m) 至少一种双官能醇 (B_2) 和至少一种具有不止两个 OH 基团的 x 官能醇 (C_x), 其中 x 为大于 2 的数, 并且其中所用醇的整个混合物的平均官能度为 2.1-10,

[0119] 其中

[0120] n) 该反应还可以包括基于在 a) 和 b) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至多 50mol%, 优选至多 40mol%, 特别优选至多 30mol%, 尤其优选至多 20mol% 的具有至少 8 个碳原子的疏水性长链单官能醇 E_1 , 以及

[0121] o) 任选存在与长链疏水性 OH 反应性化合物 F, 例如具有至少 8 个碳原子的单羧酸或单异氰酸酯的随后反应,

[0122] p) 任选存在与氧化丙烯和 / 或氧化丁烯的随后反应,

[0123] 其中满足下列条件中的一个或多个:

[0124] I) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为平均具有至少 1 个且至多 100 个氧亚烷基单元 / 起始剂分子且具有双官能 (对于 B_2)、三官能 (对于 B_3) 或 x 官能 (对于 C_x) 起始剂分子的基于氧化丙烯、氧化丁烯或氧化苯乙烯的疏水性烷氧基化物;

[0125] II) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别包含至少 20mol%, 优选至少 30mol%, 特别优选至少 40mol%, 非常特别优选至少 50mol% 具有至少 8 个碳原子的长链二醇或多元醇;

[0126] III) 该反应包括基于在 1) 和 m) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至少 10mol% 且至多 90mol%, 优选至多 70mol%, 特别优选至多 50mol%, 尤其优选至多 30mol% 具有至少 8 个碳原子的长链一元醇;

[0127] IV) 随后反应使用基于超支化聚碳酸酯的 OH 基团的平均数为 10-100mol%, 优选 10-80mol%, 特别优选 20-80mol%, 尤其优选 20-60mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性 OH 反应性化合物 F 进行;

[0128] V) 存在于与每当量超支化聚碳酸酯的 OH 基团为 1-60 当量, 优选 2-50 当量, 特别优选 3-40 当量, 尤其优选 3-30 当量氧化丙烯或氧化丁烯或氧化丙烯和氧化丁烯的随后反应。

[0129] A_xB_y 类型聚酯是分子 A 和 B 的缩合物, 其中分子 A 具有官能基团 funkt1) 且分子 B 具有官能基团 funkt2) 并且这些官能基团能够相互进行缩合反应。分子 A 的官能度此时等于 x 且分子 B 的官能度此时等于 y。例如可以提到由碳酸二乙酯作为分子 A (funkt1=C00Et, x=2) 和丙氧基化甘油作为分子 B (funkt2=OH; y=3) 制成的聚碳酸酯。超支化聚碳酸酯例如描述于 WO 2005/026234 中。

[0130] 所用单元 A 和 B 当然还可以分别包含具有相同官能基团且具有相同和 / 或不同官能度的各种分子 A 的混合物以及具有相同官能基团且具有相同和 / 或不同官能度的各种分子 B 的混合物。该混合物的官能度 x 和 y 此时通过求平均值而得到。

[0131] 合适的超支化聚碳酸酯例如可以经由如下反应生产:

[0132] 1.) 使至少一种通式 $R^aOC(=O)OR^b$ 的有机碳酸酯与至少一种具有至少 3 个 OH 基团

的脂族醇 (B_3 或 C_x) 反应,同时消除醇 R^aOH 或 R^bOH 而得到一种或多种缩合物 (K),其中 R^a 和 R^b 各自相互独立地选自直链或支化烷基、芳烷基、环烷基和芳基,并且 R^a 和 R^b 在这里还可以与它们所键合的 $-OC(=O)O-$ 基团一起为环状碳酸酯,

[0133] 2.) 使光气、双光气或三光气与在 1.) 下所述醇 (B_3 或 C_x) 反应,同时消除氯化氢而得到缩合物 K,和

[0134] 3.) 缩合物 (K) 发生分子间反应,得到高官能度、超支化聚碳酸酯,其中以使得缩合物 (K) 平均具有一个碳酸酯基团和一个以上 OH 基团或者具有一个 OH 基团和一个以上碳酸酯基团的方式选择反应混合物中 OH 基团与碳酸酯的定量比。

[0135] 基团 R^a 和 R^b 可以相同或不同。在一个具体实施方案中, R^a 和 R^b 相同。优选 R^a 和 R^b 选自如引言中所定义的 C_1 - C_{20} 烷基、 C_5 - C_7 环烷基、 C_6 - C_{10} 芳基和 C_6 - C_{10} 芳基- C_1 - C_{20} 烷基。 R^a 和 R^b 也可以一起为 C_2 - C_6 亚烷基。特别优选 R^a 和 R^b 选自如 WO 2005/026234 中所定义的直链和支化 C_1 - C_5 烷基。

[0136] 例如,碳酸二烷基或二芳基酯还可以由脂族、芳脂族或芳族醇,优选一元醇,与光气的反应生产。它们也可以通过借助 CO 在贵金属、氧气或 NO_x 存在下氧化羰基化醇或酚而生产。就碳酸二烷基或二芳基酯的生产方法而言,还参考“Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry”,第 6 版,2000 年电子版,Verlag Wiley-VCH。

[0137] 合适碳酸酯的实例包括脂族或芳族碳酸酯,如碳酸亚乙酯、碳酸 1, 2- 或 1, 3- 亚丙酯、碳酸二苯基酯、碳酸二 - 甲苯基酯、碳酸二 - 二甲苯基酯、碳酸二萘基酯、碳酸乙基 - 苯基酯、碳酸二苄基酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯、碳酸二异丁酯、碳酸二戊酯、碳酸二己酯、碳酸二环己基酯、碳酸二庚酯、碳酸二辛酯、碳酸二癸酯或碳酸二 - 十二烷基酯。

[0138] 优选使用脂族碳酸酯,尤其是其中基团包含 1-5 个碳原子的那些,例如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯或碳酸二异丁酯。

[0139] 使有机碳酸酯与具有至少 3 个 OH 基团的至少一种脂族醇 (B_3 或 C_x) 或与这些醇中两种或更多种的混合物反应。

[0140] 至少三官能醇 (B_3 和 C_x) 的定义已经在上文中在第四实施方案中下给出并且它们可以如上所定义那样使用。

[0141] 所述多官能醇也可以与双官能醇 (B_2) 的混合物使用,条件是有所用醇一起的平均 OH 官能度大于 2。定义同样在上文对双官能醇 (B_2) 给出并且这些可以如上所定义那样使用。

[0142] 1.) 中碳酸酯与醇或醇混合物反应得到超支化聚碳酸酯在同时由碳酸酯分子消除单官能醇或苯酚下进行。

[0143] 2.) 中光气或光气衍生物与醇或醇混合物反应得到超支化聚碳酸酯在同时消除氯化氢下进行。

[0144] 所形成的超支化聚碳酸酯在反应之后由羟基和 / 或碳酸酯基团封端,即不进行进一步改性。

[0145] 超支化聚碳酸酯是一种除了形成该聚合物主结构的碳酸酯基团外还具有至少 4 个,优选至少 8 个端或侧官能基团的产物。官能基团是碳酸酯基团和 / 或 OH 基团。对于端或侧官能基团的数目原则上没有上限,但具有非常大数目官能基团的产物可能具有不希望

的性能,例如高粘度或不良溶解性。本发明的高官能度聚碳酸酯大多数具有不超过 500 个,优选不超过 200 个,尤其是不超过 100 个端或侧官能基团。

[0146] 对本发明而言,超支化聚碳酸酯具有分子和结构不均匀性。它们与树枝状聚合物的不同在于具有分子不均匀性且因此生产起来显著更为廉价。

[0147] 疏水性超支化聚碳酸酯的生产例如描述于 WO 2009112576 中。

[0148] 除了经由该反应固有地获得的官能基团外,聚碳酸酯还可以获得其他官能基团。该官能化可以在分子量增加的过程中进行,或者随后,即在实际缩聚反应结束之后进行。

[0149] 随后的官能化可以通过使所得高官能度、超支化聚碳酸酯与可以与聚碳酸酯的 OH 和 / 或碳酸酯基团反应的合适官能化试剂反应而获得。

[0150] 包含羟基的高官能度、超支化聚碳酸酯例如可以通过加入包含酸基或包含异氰酸酯基团的分子 F 而改性。例如,聚碳酸酯可以经由与单羧酸或单异氰酸酯反应而疏水改性。

[0151] 合适的疏水性长链脂族羧酸的实例是辛酸、癸酸、十二烷酸、十四烷酸,以及脂肪酸如硬脂酸、油酸、月桂酸、棕榈酸、亚油酸和亚麻酸。

[0152] 包含羟基的高官能度聚碳酸酯也可以经由与氧化丙烯和 / 或氧化丁烯的反应转化成疏水性超支化聚碳酸酯聚醚多元醇。

[0153] 在本发明的一个实施方案 I) 中,醇 B₃和 B₂和 / 或 C_x分别为平均具有至少 1 个且至多 100 个氧亚烷基单元 / 起始剂分子,优选至多 50 个氧亚烷基单元 / 起始剂分子的基于氧化丙烯或氧化丁烯的疏水性烷氧基化物。优选的醇 B₃和 B₂和 / 或 C_x分别为单乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇或蔗糖的丙氧基化物,其中这些平均具有 1-30 个氧化丙烯单元 / OH 基团,尤其是 1-20 个氧化丙烯单元 / OH 基团。

[0154] 在本发明的另一实施方案 II) 中,醇 B₃和 B₂和 / 或 C_x分别包含至少 20mol%, 优选至少 30mol%, 特别是 40mol%, 非常特别的是至少 50mol% 具有至少 8 个碳原子,优选至少 10 个碳原子,特别优选至少 12 个碳原子的长链二醇或多元醇。特别优选的具有至少 8 个碳原子的二醇或多元醇是辛二醇、壬二醇、癸二醇、十二烷二醇、十四烷二醇、十六烷二醇、十八烷二醇、二羟甲基环己烷和二羟甲基苯的异构体。

[0155] 在本发明的另一实施方案 III) 中,该反应包括基于 a) 和 b) 中反应的醇 B₃、B₂和 / 或 C_x为至少 10mol% 且至多 90mol%, 优选至多 70mol%, 特别优选至多 50mol%, 尤其优选至多 30mol% 的具有至少 8 个碳原子,优选至少 10 个碳原子的长链一元醇 E₁。优选的长链一元醇是辛醇、癸醇、十二烷醇、十四烷醇、C₁₆醇和 C₁₈醇。

[0156] 在本发明的另一实施方案 IV) 中,随后使由组分 a) 和 b) 得到的反应产物与基于超支化聚碳酸酯的 OH 基团的平均数为 10-100mol%, 优选 20-100mol%, 特别优选 20-80mol%, 尤其优选 20-60mol% 的具有至少 8 个碳原子,优选至少 10 个碳原子,尤其是至少 12 个碳原子的长链疏水性 OH 反应性化合物 F,如单羧酸或单异氰酸酯反应。优选的长链单羧酸 F 为辛酸、癸酸、十二烷酸、十四烷酸,以及脂肪酸如硬脂酸和油酸。优选的长链单异氰酸酯 F 为辛烷异氰酸酯、癸烷异氰酸酯、十二烷异氰酸酯、十四烷异氰酸酯,以及脂肪酸的单异氰酸酯,例如硬脂基异氰酸酯和油基异氰酸酯。

[0157] 特别优选的疏水性超支化聚碳酸酯在如下条件下得到:

[0158] I) 醇 B₃和 B₂和 / 或 C_x分别为基于氧化丙烯或氧化丁烯且平均具有 1-15 个氧亚

烷基单元 /OH 基团的疏水性烷氧基化物；

[0159] 或

[0160] I) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为基于氧化丙烯或氧化丁烯且平均具有 1-15 个氧亚烷基单元 /OH 基团的疏水性烷氧基化物, 以及

[0161] 在用于合成超支化聚碳酸酯的反应混合物内的两种组分之一, 碳酸酯组分或醇组分以摩尔过量使用, 并且 (CO)OR 基团相对于 OH 基团的摩尔比和 OH 基团相对于 (CO)OR 基团的过量分别为 1.1:1-3:1, 优选 1.3:1-2.8:1, 优选 1.5:1-2.6:1, 特别优选 1.7:1-2.4:1, 非常优选 1.8:1-2.2:1, 尤其优选 1.9:1-2.1:1,

[0162] 或

[0163] I) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为为基于氧化丙烯或氧化丁烯且平均具有 1-15 个氧亚烷基单元 /OH 基团的疏水性烷氧基化物, 以及

[0164] III) 该反应包括基于在 a) 和 b) 中反应的醇 B_3 、 B_2 和 / 或 C_x 为至少 10mol% 且至多 90mol%, 优选至多 70mol%, 特别优选至多 50mol%, 尤其优选至多 30mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链一元醇 E_1 ,

[0165] 或

[0166] I) 醇 B_3 和 B_2 和 / 或 C_x 分别为基于氧化丙烯或氧化丁烯且平均具有 1-15 个氧亚烷基单元 /OH 基团的疏水性烷氧基化物, 以及

[0167] IV) 随后使来自 a) 和 b) 的反应产物与基于超支化聚碳酸酯的 OH 基团的平均数为 10-100mol%, 优选 20-100mol%, 特别优选 20-80mol%, 尤其优选 20-60mol% 的具有至少 8 个碳原子的长链疏水性 OH 反应性化合物 F_1 , 如单羧酸或单异氰酸酯反应。

[0168] 本发明所用疏水性超支化聚碳酸酯的数均摩尔质量 M_n 通常为 800-40000g/mol, 优选 1000-30000g/mol, 尤其是 1500-20000g/mol, 由 GPC 测量并用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 标准校准。

[0169] 已经发现由 GPC 测量且使用聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 标准校准的特别有利重均摩尔质量 M_w 为 2000-50000g/mol, 优选 3000-40000g/mol, 特别优选 4000-35000g/mol, 尤其优选 5000-30000g/mol。

[0170] 本发明所用疏水性超支化聚碳酸酯根据 DIN 53240 的 OH 值通常为 0-600mg KOH/g 聚碳酸酯, 优选 0-500mg KOH/g 聚碳酸酯, 尤其是 0-400mg KOH/g 聚碳酸酯。

[0171] 此外, 本发明所用疏水性超支化聚碳酸酯的玻璃化转变温度 (使用 DSC 通过 ASTM 方法 D3418-03 测量) 通常为 -80° C 至 100° C, 优选 -60° C 至 60° C。

[0172] 一旦生产超支化聚碳酸酯的反应结束, 则可以容易地分离超支化聚碳酸酯, 例如通过过滤以除去催化剂以及一种浓缩方法, 其中该浓缩方法通常在减压下进行。其他具有良好适用性的后处理方法是加入水或其中超支化聚碳酸酯在其中不溶的另一溶剂之后沉淀并随后洗涤和干燥。

[0173] 若超支化聚碳酸酯在没有加入溶剂和仅加入少量催化剂下生产, 则在紧临反应结束之后的反应产物呈分离的超支化聚碳酸酯形式并且通常可以在没有任何其他提纯步骤下使用。

[0174] 疏水性超支化聚碳酸酯的常用量基于较高分子量化合物 b) 和疏水性超支化聚碳酸酯的总和为 0.2-40 重量 %, 优选 1-30 重量 %, 特别优选 2-20 重量 %, 尤其是 2.5-7.5 重

量%。少至3重量%疏水性超支化聚碳酸酯的量通常足以产生该材料的所需开孔和粗孔性质并因此对聚氨酯泡沫提供非常好的抗撕裂传播性。

[0175] 在生产本发明聚氨酯泡沫的第一和第二实施方案中组分(a)-(f)相互混合的量分别应使得多异氰酸酯(a)的NCO基团与组分(b)、(c)和(d)的全部反应性氢原子的当量比为1:0.7-1:1.25,优选1:0.85-1:1.15。

[0176] 本发明的聚氨酯泡沫优选使用低压技术或高压技术通过一步法生产。此时的反应混合物可以加入任选温控的开放或密闭模具中。模具通常由金属如铝或钢制成,或者由纸板或木材制成。这些程序例如由Piechota和Röhr描述于“Integralschaumstoff”[整体泡沫], Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1975 中或描述于“Kunststoffhandbuch”, Band 7, Polyurethane[塑料手册,第7卷,聚氨酯],第3版,1993,第7章中。特别优选经由不受限的发泡方法获得本发明的聚氨酯泡沫。因此,例如可以将反应混合物加入连续运行的带中并硬化。

[0177] 引入模具中的反应混合物量以使得所得泡沫模制品的密度为70-300g/dm³,优选80-300g/dm³,特别优选90-300g/dm³,尤其是100-250g/dm³的方式判断。

[0178] 本发明的聚氨酯泡沫具有1-20个泡孔/cm,优选1-10个泡孔/cm。该泡沫显示出优异的机械性能,如断裂拉伸应变、抗撕裂传播性、断裂伸长率和回弹性。尤其当将本发明聚氨酯泡沫用于在水体表面吸附油时要求足够的回弹性能以及足够的压缩强度。结果是吸收的油在出现小的机械应力,例如由波浪作用引起的机械应力时不会释放到水体中。根据DIN 53573的回弹性优选为30%或更大,特别优选35%或更大,尤其是40%或更大。优选本发明的聚氨酯泡沫当其密度为125g/dm³时在老化24小时之后根据DIN EN ISO 1798的拉伸强度大于200kPa,特别优选大于230kPa,尤其大于250kPa,根据DIN EN ISO 1798的断裂伸长率大于200%,特别优选大于250%,根据ISO 34-1的抗撕裂传播性大于1.2N/mm,特别优选大于1.6N/mm,尤其大于2.0N/mm,以及对于40%压缩而言根据DIN EN ISO 3386的压缩强度大于4kPa,特别优选大于8kPa。

[0179] 本发明的聚氨酯泡沫对于吸附疏水性液体具有优异的适用性,因为表面具有一定疏水性且机械性能优异。为此,使本发明的聚氨酯泡沫与疏水性液体接触。然后通过例如借助压机、辊或压延机由聚氨酯泡沫挤出而回收疏水性液体。因此,还可以将本发明的聚氨酯泡沫反复用于吸收油。

[0180] 例如,可以通过将本发明的泡沫铺展到被油,例如原油污染的水体上而使该材料“发生接触”。为此,该泡沫可以呈任何所需形式。例如可以使用宽度为10cm至10m,厚度为1cm至2m且长度为10cm至100m的细长体。由于本发明泡沫的粗孔性质,可以吸收油和焦油残渣,甚至当这些高度粘稠时,例如在与油相关的事后。由于该泡沫具有优异机械性能,它还可以以牢固固定的阻油层形式安装。此时例如将泡沫放置并固定在港湾出口之前或要求在水体内保护的区域之前或邻近水的陆地之前。这里再次希望泡沫形式。因此,例如可以使用如上所述的细长泡沫体,或使用捆扎在一起的泡沫片,例如球体。

[0181] 本发明的聚氨酯海绵还可以例如经由擦拭或堵塞用于清洁油污染的制品和有机体。

[0182] 波浪作用并不破坏该泡沫且不会导致吸收的油不希望地释放。此外,容易回收包含油的泡沫,因为泡沫的良好机械性能使其难以撕裂,以及尤其是高回弹性与高压压缩强度

的组合防止了油在暴露于小机械负荷如当由水中回收包含油的泡沫时引起的那些时不希望地释放。

[0183] 本发明的泡沫还可以用作储油层,例如以机械装置。因此,可能的是由本发明聚氨酯泡沫模塑的模制品,例如齿轮被油饱和并作为例如呈金属齿轮形式的机械装置的一部分运行,此时包含在聚氨酯模制品内的油可以释放到金属齿轮上或其他机械装置上。

[0184] 下面使用实施例说明本发明:

[0185] 原料

[0186] 多元醇 1:基于己二酸、乙二醇 (0.66mol%) 和 1,4-丁二醇 (0.33mol%) 的聚酯多元醇,OH 值为 56mg KOH/g

[0187] 多元醇 2:超支化聚酯

[0188] 多元醇 3:超支化聚碳酸酯

[0189] 扩链剂 1:单乙二醇

[0190] 扩链剂 2:1,4-丁二醇

[0191] 催化剂:三亚乙基二胺

[0192] 抑制剂:二甘醇二氯甲酸酯

[0193] 泡沫稳定剂:来自 Dow Corning 的 DC **193**[®],基于聚硅氧烷

[0194] 发泡剂:水

[0195] 异氰酸酯:由 53.8 重量份二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (4,4'-MDI)、4.3 重量份碳二亚胺改性的 4,4'-MDI、31.2 重量份多元醇 1 和 10.7 重量份基于己二酸、乙二醇 (0.2mol%)、二甘醇 (0.75mol%) 和甘油 (0.05mol%) 的聚酯多元醇构成的预聚物,OH 值为 60mgKOH/g。

[0196] 碳二亚胺改性的 4,4'-MDI:NCO 含量=29.5 重量%,粘度=40mPas (25° C) 多元醇 2:包含羟基、羧基、聚醚基团和烷基作为官能单元的超支化聚酯:

[0197] 将 1914g (5.50mol, M=348g/mol) C₁₈ 链烯基琥珀酸 (来自 Trigon 的 Pentasize 8)、649.7g (1.51mol, M=430g/mol) 基于被 5 个氧化丙烯单元无规接枝的三羟甲基丙烷的聚醚醇和 0.2g 丁醇钛 (IV) 称入 4L 装有搅拌器、内部温度计和与真空连接的倾斜冷凝器的玻璃烧杯中并在搅拌下缓慢加热至 195° C,其中压力缓慢降至 70 毫巴。然后将反应混合物在 195° C 下搅拌 10 小时,此时在反应过程中产生的水通过蒸馏除去。

[0198] 有规则地监测酸值的降低,直到达到约 105mg KOH/g 的值。然后冷却并分析该产物。

[0199] 分析:

[0200] 酸值:102mg KOH/g

[0201] GPC:Mn=1000g/mol, Mw=6700g/mol (洗脱液:THF,校准:PMMA)

[0202] 多元醇 3:包含羟基、碳酸酯基团、聚醚基团和烷基作为官能单元的超支化聚碳酸酯:

[0203] 在大气压力和约 140° C 下在二月桂酸二丁基锡 (1.0g) 存在下使碳酸二乙酯 (144g, 1.22mol) 在低速氮气流下在装有搅拌器、内部温度计和回流冷凝器的 2L 烧瓶中与基于被 15 个氧化丙烯单元无规接枝的三羟甲基丙烷的三醇 (1149g, 1.11mol) 反应。在反应过程中乙醇作为在反应混合物内的冷凝液不断形成,并且反应混合物的沸点因此在 12 小

时内降至约 120° C。然后将回流冷凝器替换为由 20cm 填充塔、倾斜冷凝器和接收器构成的蒸馏设备,并取出在反应过程中形成的馏出液。一旦转移出约 85g 馏出液,将反应混合物冷却至 100° C,提供气体入口管并使用氮气将该体系在所述温度下汽提约 1 小时。该方法除去了乙醇和其他挥发性组分的其他残留。然后将该产物冷却并分析。

[0204] 分析:

[0205] OH 值 :85mg KOH/g

[0206] GPC :Mn=4200g/mol, Mw=14500g/mol (洗脱液 :二甲基乙酰胺,校准 :PMMA)

[0207] 多元醇 2 和 3 按如下分析:

[0208] 通过使用折射计作为检测器的凝胶渗透色谱法分析多元醇 2 和 3。所用移动相包含四氢呋喃 (THF) 或二甲基乙酰胺 (DMAc),并且用于分子量测定的标准包含聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)。根据 DIN 53240 第 2 部分测定 OH 值和酸值。

[0209] 所用多元醇组分 A 由 84.7 重量份多元醇 1、5 重量份多元醇 2、5 重量份扩链剂 1、3 重量份扩链剂 2、0.7 重量份催化剂、0.1 重量份抑制剂、0.1 重量份泡沫稳定剂和 1.4 重量份发泡剂构成。

[0210] 所用多元醇组分 B 由 85.8 重量份多元醇 1、4.5 重量份多元醇 3、4.4 重量份扩链剂 1、3 重量份扩链剂 2、0.7 重量份催化剂、0.1 重量份抑制剂、0.1 重量份泡沫稳定剂和 1.4 重量份发泡剂构成。

[0211] 试验操作:

[0212] 反应混合物 1 (RM1):

[0213] 使用低压机器将 100 重量份多元醇组分 A (45° C) 和 115 重量份异氰酸酯 (40° C) 相互混合,将该混合物排入塑料桶 (5L) 中,得到开孔和粗孔泡沫。

[0214] 反应混合物 2 (RM2):

[0215] 使用低压机器将 100 重量份多元醇组分 B (45° C) 和 117 重量份异氰酸酯 (40° C) 相互混合,将该混合物排入塑料桶 (5L) 中,得到开孔和粗孔泡沫。

[0216] 在老化 24 小时后根据 DIN EN ISO 1798, 3386, 53573, 53504, 53512 和 ISO 34-1 测定所得泡沫样品的机械性能,并将这些列于表 1 中。

[0217] 通过内部方法测定油吸收:

[0218] 测试三种不同的油 (燃料油,热解油和石脑油)。

[0219] 方法 1) “直接油吸收”

[0220] 将泡沫切成方块 (1.4g < 重量 < 2g),置于油 (100mL 油) 的表面上并在那里放置 24 小时。然后使用夹具从油中取出泡沫并允许 5 秒钟的滴落时间。然后测定重量增加百分数。表 1 给出了来自两次测定的平均值。

[0221] 重量增加 [g/g%]=[(重量_t-重量_o)/重量_o]×100

[0222] 在燃料油的情况下,进行另一试验以测定可以由该海绵挤出的油的重量百分数。为此,将包含油的泡沫方块置于陪替氏皿中并用夹具挤压。测定陪替氏皿中的油量。然后称重挤出的油。

[0223] 方法 2) 由水表面和由水 / 热解油混合物吸收油

[0224] 2a) 燃料油和石脑油

[0225] 将 100mL 水和 20mL 油置于 200mL 玻璃烧杯中。然后将泡沫方块 (1.4g < 重量 < 2g)

置于该液体表面上。1 分钟后通过上述方法测定已经吸收的液体量。然后挤压该泡沫并将液体放入量筒中。该液体甚至在 24 小时后也不显示出相分离。这表明挤出的液体完全由油构成。

[0226] 2b) 热解油

[0227] 所用热解油包含来自石脑油蒸馏的残渣。该油的密度为 $1.28\text{g}/\text{cm}^3$ 且粘度为 860mPas (23°C)。因为该热解油的密度 $>1\text{g}/\text{mL}$, 因此它在水 (100mL) 和油 (20mL) 的混合物内沉到容器底部。因此将泡沫方块用该水 / 油混合物振摇 1 分钟。然后测定已经吸收的液体量。

[0228] 表 1 :

[0229]

制备泡沫的材料	RM1
密度, g/dm^3	135
40% 压缩下的压缩强度, kPa	13
拉伸强度, kPa	297
断裂伸长率, %	303
抗撕裂传播性, N/mm	2.9
回弹性, %	43
泡孔结构	粗孔, 开孔
燃料油的吸收 (重量 %) (方法 1)	215
燃料油的可挤出量 (重量 %)	88%
热解油的吸收 (重量 %) (方法 1)	440
石脑油的吸收 (重量 %) (方法 1)	215
热解油 / 水混合物的液体吸收 (重量 %) (方法 2)	310
石脑油 / 水混合物的液体吸收 (重量 %) (方法 2a)	199
热解油 / 水混合物的液体吸收 (重量 %) (方法 2b)	310

[0230] 该表显示由本发明反应混合物生产的泡沫样品不仅具有开孔和粗孔结构, 而且具有非常好的机械性能。特别是高回弹性和高压缩强度的组合允许将该泡沫用作油吸收性介质。对于密度为 $135\text{g}/\text{dm}^3$, 此时在非常短的时间内吸收的油量可以大于该材料自身重量的 200%。