(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119452007 A
(43)申请公布日 2025.02.14

(21)申请号 202380045386.5
(22)申请日 2023.06.02
(30)优先权数据
PCT/EP2022/065519 2022.06.08 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2023/064765 2023.06.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/237418 DE 2023.12.14
(71)申请人 赢创运营有限公司
地址 德国埃森
(72)发明人 M·苏汉 C·席勒
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
专利代理师 谭邦会
(51)Int.Cl.
C08G 18/32(2006.01)
C08G 18/36(2006.01)
C08G 18/40(2006.01)
C08G 18/42(2006.01)
C08G 18/50(2006.01)
C08G 18/66(2006.01)
C08G 18/76(2006.01)
C08K 3/016(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

阻燃聚氨酯泡沫的生产

(57)摘要

用于生产PU泡沫、优选硬质PU泡沫的组合物,其包含-至少一种不含卤素的聚酯多元醇和至少一种卤化多元醇,-至少一种物理发泡剂,-至少一种选自:(a)磷酸酯的组,优选TCPP、TEP和/或TCEP,尤其是TCPP和/或TEP,和/或(b)膦酸酯的组,优选DMMP和/或DMPP的阻燃剂,-红磷,和至少一种多异氰酸酯组分,其中所述组合物具有至少200的指数。

CN 119452007 A

1.一种用于生产PU泡沫、优选硬质PU泡沫的组合物,其包含

-至少一种不含卤素的聚酯多元醇和至少一种卤化多元醇,

-至少一种物理发泡剂,

-至少一种选自以下的阻燃剂

(a)磷酸酯的组,优选磷酸三(1-氯-2-丙基)酯、磷酸三乙酯和/或磷酸三(2-氯乙基)酯,尤其是磷酸三(1-氯-2-丙基)酯和/或磷酸三乙酯,

和/或

(b)膦酸酯的组,优选甲基膦酸二甲酯和/或丙基膦酸二甲酯,

-红磷,

和至少一种多异氰酸酯组分,其中所述组合物具有至少200的指数。

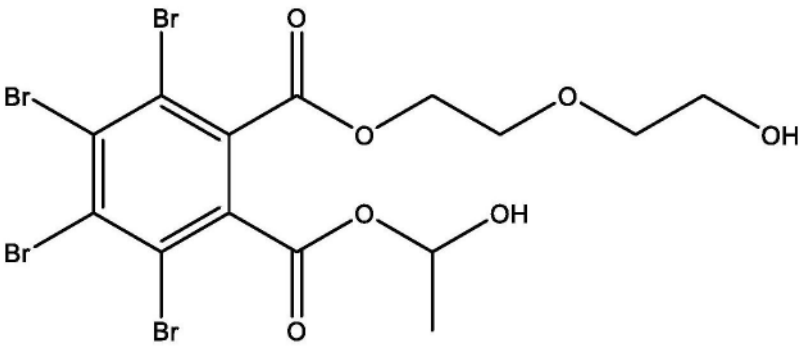
2.根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,其另外含有至少一种防烟剂,所述防烟剂优选选自由三氧化二锑、锡酸锌、羟基锡酸锌、硼酸锌、硼酸钙、焦磷酸锌、正磷酸铝和次膦酸铝组成的组,其中三氧化二锑和/或硼酸锌是最优选的。

3.根据权利要求1和2中任一项所述的组合物,其特征在于,所述至少一种卤化多元醇选自由以下组成的组:

(i)溴化和/或氯化的脂族或芳族聚醚二醇和/或聚醚三醇,优选溴化的脂族或芳族聚醚二醇和/或聚醚三醇,

和

(ii)基于四溴邻苯二甲酸酯的聚酯多元醇,优选化合物1



化合物1(CAS 77098-07-8),

其中化合物1是最优选的。

4.根据前述权利要求中任一项所述的组合物,其特征在于,其含有化合物1和磷酸三(1-氯-2-丙基)酯和/或磷酸三乙酯,还有另外含有三氧化二锑和/或硼酸锌。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的组合物,其特征在于,其含有至少一种催化剂,优选至少一种三聚催化剂,尤其选自由2-乙基己酸、甲酸、乙酸、丙酸、新癸酸和新戊酸的铵盐和金属盐组成的组。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的组合物,其特征在于,所述至少一种物理发泡剂选自由二甲氧基甲烷、甲酸甲酯、HFC-245fa、1233zd、1336mzz、环戊烷、异戊烷和正戊烷组成的组,特别优选选自由HFC-245fa、1233zd、环戊烷、异戊烷和正戊烷组成的组。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的组合物,其特征在于,基于100重量份的全部的不含卤素的多元醇组分,存在

-总量为1至80重量份、优选1.5至50重量份、特别优选2至40重量份的卤化多元醇，

-总量为2至60重量份、优选5至50重量份、特别优选5至40重量份的阻燃剂，其选自(a)磷酸酯的组，优选磷酸三(1-氯-2-丙基)酯、磷酸三乙酯和/或磷酸三(2-氯乙基)酯，和/或选自(b)膦酸酯的组，优选甲基膦酸二甲酯和/或丙基膦酸二甲酯，

-总量为1至45重量份、优选2至35重量份、特别优选5至30重量份的红磷，

总量为0至40重量份、优选1至35重量份、特别优选1.5至25重量份的任选存在的防烟剂，其优选选自由三氧化二锑、锡酸锌、羟基锡酸锌、硼酸锌、硼酸钙、焦磷酸锌、正磷酸铝和次膦酸铝组成的组。

8.根据前述权利要求中任一项所述的组合物，其特征在于，基于100重量份的全部的不含卤素的多元醇组分，存在

-总量为1至80重量份、优选1.5至50重量份、特别优选2至40重量份的化合物1，

-总量为2至60重量份、优选5至50重量份、特别优选5至40重量份的磷酸三(1-氯-2-丙基)酯和/或磷酸三乙酯，

-总量为1至45重量份、优选2至35重量份、特别优选5至30重量份的红磷，

-总量为1至40重量份、优选1.5至35重量份、特别优选1.5至25重量份的三氧化二锑和/或硼酸锌。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的组合物，其特征在于，其含有至少一种泡沫稳定剂，优选基于聚醚硅氧烷的泡沫稳定剂，尤其是基于100份的全部多元醇组分，其量为0.1至4份。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的组合物，其特征在于，其含有水和/或甲酸。

11.使用含有权利要求1至10中任一项所定义的组合物的可发泡反应混合物生产PU泡沫、优选硬质PU泡沫的方法。

12.通过权利要求11所述的方法生产的PU泡沫、优选硬质PU泡沫。

13.根据权利要求12所述的PU泡沫、优选硬质PU泡沫，作为绝缘材料和/或作为建筑材料的用途，尤其是在建筑应用中的用途，尤其是作为喷雾泡沫或在制冷行业中的用途，或作为管道的管道隔热材料的用途。

阻燃聚氨酯泡沫的生产

[0001] 本发明在聚氨酯、优选聚氨酯泡沫、尤其是硬质聚氨酯泡沫的领域。其特别地涉及使用协同活性成分的组合生产阻燃聚氨酯泡沫、优选阻燃硬质聚氨酯泡沫,以及用于生产此类泡沫的组合物并且还有这些泡沫的用途。

[0002] 本发明的上下文中的聚氨酯(PU)特别地被理解为意指可通过多异氰酸酯组分与多元醇组分或具有异氰酸酯反应性基团的化合物的反应获得的产物。除了聚氨酯之外,还可以在反应中形成其他官能团,例如异氰酸酯二聚体、碳二亚胺、二异氰酸酯三聚体、脲基甲酸酯、缩二脲、脲和/或脲酮亚胺(uretonimine)。因此,出于本发明的目的,PU不仅被理解为意指聚氨酯,而且还意指聚异氰脲酸酯、聚脲以及含有异氰酸酯二聚体、碳二亚胺、脲基甲酸酯、缩二脲和脲酮亚胺基团的多异氰酸酯反应产物。在本发明的上下文中,聚氨酯泡沫(PU泡沫)被理解为意指作为多异氰酸酯组分和多元醇组分或具有异氰酸酯反应性基团的化合物的反应产物获得的泡沫。除了同名的聚氨酯之外,这里同样可以形成其他官能团,实例是脲基甲酸酯、缩二脲、脲、碳二亚胺、异氰酸酯二聚体、二异氰酸酯三聚体或脲酮亚胺。

[0003] 硬质PU泡沫是一个既定的技术术语。软质泡沫和硬质泡沫之间的已知基本区别在于,软质泡沫显示出弹性特性,因此变形是可逆的。相比之下,硬质泡沫是永久变形的。

[0004] 与提供PU泡沫、尤其是硬质PU泡沫相关的特别重要的问题是提供具有良好阻燃性质的PU泡沫。由于这个原因,使用阻燃剂。阻燃剂是本身已知的用于限制、减缓或防止火灾蔓延的物质。在已知的现有技术中,例如在《塑料易燃性手册》(Plastics Flammability Handbook),Carl Hanser Verlag,第3版,2004年中,描述了具有阻燃性质并适用于PU泡沫的相应阻燃剂。

[0005] 由于大量的火灾事件,关于阻燃性,近年来,全球对建筑行业中的建筑材料、特别是对绝缘材料的要求急剧增加。这导致传统的硬质聚氨酯泡沫甚至不能再用于要求特别高的国家,例如日本或韩国,因为它们不符合现行的新标准。例如,根据KS F ISO 5660-1:2015-03,韩国规定锥形量热仪中不超过8MJ/m^2的总热释放和不超过200kW/m^2的热释放速率,因此那里对硬质聚氨酯泡沫的要求是世界上最严格的。

[0006] 为了改进聚氨酯泡沫、特别是硬质聚氨酯泡沫的阻燃性质,通常的做法是增加所用阻燃剂的量。然而,由此可实现的效果和最大可能的使用量受到阻燃剂对泡沫的整体性质具有负面影响(例如其机械强度和/或聚氨酯泡沫的加工和生产)的事实的限制。例如,使用磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)或磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)通常具有很强的塑化作用,这降低了机械承载能力并且因此限制了使用量。其他阻燃剂,首先是用作固体的那些,在液体起始材料中的分散方面会带来相当大的问题,并导致粘度增加,这使得加工明显更加困难或甚至不可能。由于许多阻燃剂也有生态和毒物学缺点,因此人们试图在满足所有要求的同时使其使用降到最低限度。

[0007] 在此背景下,本发明的具体目的是能够提供满足阻燃性的增加要求、优选根据KS F ISO 5660-1:2015-03的PU泡沫、尤其是硬质PU泡沫,即优选在50kW/m^2的加热速率和600秒的测试持续时间下,总热释放不超过8MJ/m^2且热释放速率不超过200kW/m^2,但对加工和泡沫性质仅具有很小影响(如果有的话)。

[0008] 在这方面,出人意料发现,在本发明的上下文中,在用于生产PU泡沫、优选硬质PU泡沫、尤其是具有大于200的指数的硬质PU泡沫的组合物中使用如权利要求1所述的化合物的特定组合可以实现所述目的。加工和泡沫性质仅在很小的程度上受到影响(如果有的话)。

[0009] 上述目的通过本发明的主题实现。本发明的主题是用于生产PU泡沫、优选硬质PU泡沫的组合物,其包含

[0010] • 至少一种不含卤素的聚酯多元醇和至少一种卤化多元醇,

[0011] • 至少一种物理发泡剂,

[0012] • 至少一种选自以下的阻燃剂

[0013] (a)磷酸酯的组,优选磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)、磷酸三乙酯(TEP)和/或磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP),尤其是TCPP和/或TEP,

[0014] 和/或

[0015] (b)膦酸酯的组,优选甲基膦酸二甲酯(DMMP)和/或丙基膦酸二甲酯(DMPP),

[0016] • 红磷,

[0017] 和至少一种多异氰酸酯组分,其中所述组合物具有至少200的指数。指数的上限例如可以优选为1000、优选500。

[0018] 本发明的主题与各种各样的优点相关联。例如,它能够提供PU泡沫、优选硬质PU泡沫,所述PU泡沫在阻燃性方面满足特别高的要求,尤其是如KS F ISO 5660-1:2015-03中所定义的。有利地,这是可能的,而不会对泡沫的其他性质产生不利影响,特别是其机械性质。在提供PU泡沫、优选硬质PU泡沫方面,还使得特别细孔、均匀和低缺陷的泡沫结构成为可能。因此,实现了提供具有特别好的使用性质的相应PU泡沫。总的说来,本发明能够在泡沫生产的背景下进行简单的加工。

[0019] 当根据本发明使用的红磷(CAS号:7723-14-0)被微胶囊化时,这是本发明的一个特别优选的实施方案。红磷的微胶囊化从现有技术中是众所周知的。例如,在EP 1 262 453 A2中描述了一种可能的变体。

[0020] 当根据本发明的组合物另外含有至少一种防烟剂时,这是本发明的一个特别优选的实施方案,所述防烟剂优选选自由三氧化二锑、锡酸锌、羟基锡酸锌、硼酸锌、硼酸钙、焦磷酸锌、正磷酸铝和次膦酸铝组成的组,其中三氧化二锑和/或硼酸锌是最优选的。

[0021] 出于本发明的目的,当一种组分或至少一种组分,例如化学化合物,选自由两种或更多种组分,例如两种或更多种化学化合物“组成”的组时,这出于本发明的目的意味着可以选择所提及的该组组分中的每种单独的组分,或者可以来自选择该组的混合物。使用前面提及的防烟剂作为实例,这意味着可以选择例如锡酸锌或例如三氧化二锑等,或者可以选择例如三氧化二锑和羟基锡酸锌或例如其他混合物。

[0022] 所使用的固体阻燃剂,例如红磷或防烟剂,可以例如借助两种反应组分之一(即,借助多元醇组分或借助多异氰酸酯组分)引入反应混合物中。在这种情况下,优选借助多元醇组分引入。

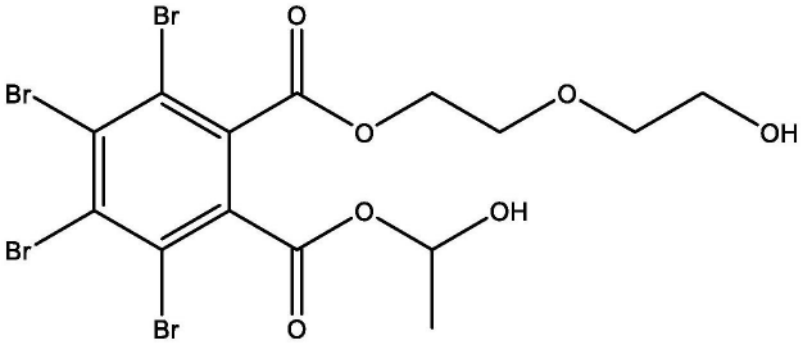
[0023] 当在本发明的组合物中,至少一种卤化多元醇选自由以下组成的组时,这是本发明的一个特别优选的实施方案:

[0024] (i)溴化和/或氯化的脂族或芳族聚醚二醇和/或聚醚三醇,优选溴化的脂族或芳

族聚醚二醇和/或聚醚三醇，

[0025] 和

[0026] (ii)基于四溴邻苯二甲酸酯的聚酯多元醇，优选化合物1

[0027] 

[0028] 化合物1(CAS 77098-07-8)，

[0029] 其中化合物1是最优选的。

[0030] 当根据本发明的组合物含有化合物1和TCPP和/或TEP以及另外的三氧化二锑和/或硼酸锌时，这是本发明的另一个特别优选的实施方案。

[0031] 根据本发明的组合物进一步优选含有至少一种催化剂，优选至少一种三聚催化剂，尤其选自由2-乙基己酸、甲酸、乙酸、丙酸、新癸酸和新戊酸的铵盐和金属盐组成的组。这也对应于本发明的另一个特别优选的实施方案。

[0032] 至少一种物理发泡剂同样优选选自由二甲氧基甲烷、甲酸甲酯、HFC-245fa、1233zd、1336mzz、环戊烷、异戊烷和正戊烷组成的组，特别优选选自由HFC-245fa、1233zd、环戊烷、异戊烷和正戊烷组成的组。这同样对应于本发明的另一个特别优选的实施方案。

[0033] 当根据本发明的组合物具有以下特定特征时，这同样是本发明的一个特别优选的实施方案：基于100重量份的全部的不含卤素的多元醇组分，存在

[0034] • 总量为1至80重量份、优选1.5至50重量份、特别优选2至40重量份的卤化多元醇，

[0035] • 总量为2至60重量份、优选5至50重量份、特别优选5至40重量份的阻燃剂，其选自(a)磷酸酯的组，优选TCPP、TEP和/或TCEP，和/或选自(b)膦酸酯的组，优选DMMP和/或DMPP，

[0036] • 总量为1至45重量份、优选2至35重量份、特别优选5至30重量份的红磷，

[0037] • 总量为0至40重量份、优选1至35重量份、特别优选1.5至25重量份的任选存在的防烟剂，其优选选自由三氧化二锑、锡酸锌、羟基锡酸锌、硼酸锌、硼酸钙、焦磷酸锌、正磷酸铝和次膦酸铝组成的组。

[0038] 当根据本发明的组合物具有以下特定特征时，这是本发明的另一个特别优选的实施方案：基于100重量份的全部的不含卤素的多元醇组分，存在

[0039] • 总量为1至80重量份、优选1.5至50重量份、特别优选2至40重量份的化合物1，

[0040] • 总量为2至60重量份、优选5至50重量份、特别优选5至40重量份的TCPP和/或TEP，

[0041] • 总量为1至45重量份、优选2至35重量份、特别优选5至30重量份的红磷，

[0042] • 总量为1至40重量份、优选1.5至35重量份、特别优选1.5至25重量份的三氧化二

锑和/或硼酸锌。

[0043] 另外,根据本发明的组合物特别优选另外含有至少一种泡沫稳定剂、优选基于聚醚硅氧烷的泡沫稳定剂,尤其是基于100份的全部的多元醇组分,其量为0.1至4份。这对应于本发明的一个特别优选的实施方案。可用于生产PU泡沫的泡沫稳定剂,优选基于聚醚硅氧烷的泡沫稳定剂本身是已知的。下文还描述了合适的泡沫稳定剂。

[0044] 当根据本发明的组合物含有水和/或甲酸时,这是本发明的另一个特别优选的实施方案。

[0045] 当然,如果需要,根据本发明的组合物还可以含有其他任选存在的添加剂,如从与生产聚氨酯、尤其是PU泡沫有关的现有技术中通常使用和已知的。

[0046] 本发明进一步提供了一种使用含有根据本发明的组合物、尤其是如权利要求1至10中任一项所定义的、或如上所述的,尤其是在优选的实施方案中所述的组合物的可发泡反应混合物生产PU泡沫,优选硬质PU泡沫的方法。可发泡反应混合物也可以优选由根据本发明所述的组合物组成。

[0047] 在本发明的上下文中,特别优选的PU泡沫制剂,尤其是硬质PU泡沫制剂具有表1中给出的组成:

[0048] 表1:优选的硬质聚氨酯泡沫制剂的组成

[0049]

组分	**重量份**
多元醇组分(不含卤素)	>0 至 100
卤化多元醇	1 至 50
胺催化剂	0 至 5
三聚催化剂	0 至 10
泡沫稳定剂、优选聚醚硅氧烷	0 至 5
水	0 至 20
物理发泡剂	>0 至 50
来自(a)磷酸酯的组和/或(b)膦酸酯的组的阻燃剂	1 至 50
红磷	1 至 50
防烟剂	0 至 50
其他添加剂	0 至 300
异氰酸酯指数	200 至 1000

[0050] 本发明还进一步提供了一种PU泡沫、优选硬质PU泡沫,其通过根据本发明的上述方法特别是使用根据本发明的组合物生产。

[0051] 当根据本发明的PU泡沫,尤其是硬质PU泡沫具有5至900kg/m^3、优选5至350kg/m^3、尤其是10至200kg/m^3的泡沫密度时,这是本发明的优选实施方案。

[0052] 如上所述,本发明进一步提供了根据本发明的PU泡沫、尤其是硬质PU泡沫作为绝缘材料和/或建筑材料的用途,尤其是在建筑应用中的用途,尤其是作为喷雾泡沫或在制冷行业中的用途,或作为管道的管道隔热材料的用途。

[0053] 因此,本发明已经详细描述并且本领域技术人员熟悉使用至少一种多元醇组分和至少一种多异氰酸酯组分生产PU、尤其是PU泡沫。

[0054] 根据本发明的一个特别优选的实施方案,根据本发明的组合物特别地含有以下成分:

[0055] a)多元醇组分,其包含至少一种不含卤素的聚酯多元醇和至少一种卤化多元醇,

[0056] b)多异氰酸酯组分(至少一种多异氰酸酯和/或多异氰酸酯预聚物)

[0057] c)催化剂,其催化异氰酸酯基团与OH基团、NH基团或其他异氰酸酯反应性基团的反应和/或催化异氰酸酯基团彼此的反应

[0058] d)任选存在的泡沫稳定剂

[0059] e)发泡剂

[0060] f)阻燃剂

[0061] g)任选存在的其他添加剂。

[0062] 所使用的多元醇组分(a)可以是一种或多种具有OH基团、SH基团、NH基团和/或NH_2基团的有机化合物,其具有1.8至8的官能度。多元醇组分包含至少一种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的有机化合物,所述异氰酸酯反应性基团选自OH基团、SH基团、NH基团和/或NH_2基团,尤其是OH基团。

[0063] 非整数的官能度,即,例如1.8,可能是由于至少一种具有相对高官能度(例如大于或等于2)的化合物与至少一种具有例如1的官能度的化合物混合而产生的。特别地当使用官能度大于2的多异氰酸酯组分(b)或额外的交联剂作为任选存在的添加剂(g)时,这可能会发生。

[0064] 生产PU时通常可能使用的适当化合物是本领域技术人员已知的,并且例如描述于"Kunststoffhandbuch,Band 7,Polyurethane[Plastics Handbook,volume 7,Polyurethanes]",Carl Hanser Verlag,3rd Edition 1993,Chapter 3.1中。通常使用OH值在10至1200mg KOH/g范围内的化合物。

[0065] 特别优选的化合物是通常用于生产聚氨酯体系、尤其是聚氨酯泡沫的所有聚醚多元醇和聚酯多元醇。

[0066] 聚醚多元醇可以通过已知方法制备,例如通过环氧烷,优选环氧乙烷、1,3-环氧丙烷、1,2-或2,3-环氧丁烷和/或四氢呋喃的聚合。

[0067] 优选的聚酯多元醇是基于优选具有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、癸烷二羧酸、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羧酸。优选的聚酯多元醇可以特别地通过这些多元羧酸与多元醇的缩合而获得,所述多元醇优选为具有2至12个碳原子,特别优选具有2至6个碳原子的二醇或三醇,优选三羟甲基丙烷、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇和/或甘油。

[0068] 此外,可以使用聚醚聚碳酸酯多元醇、基于天然油的多元醇(天然油基多元醇,NOP;描述于WO 2005/033167、US2006/0293400、WO 2006/094227、WO 2004/096882、US2002/

0103091、WO 2006/116456、EP 1678232)、填充多元醇、基于预聚物的多元醇和/或回收多元醇。

[0069] 回收多元醇是通过聚氨酯的化学回收,例如通过溶剂分解,例如糖酵解、水解、酸解或氨解获得的多元醇。使用回收多元醇构成了本发明的一个特别优选的实施方案。

[0070] 在本发明的上下文中,多元醇组分必须包含至少一种不含卤素的聚酯多元醇和至少一种卤化多元醇,如上文已经描述的。

[0071] 所用的多异氰酸酯组分(b)通常可以是一种或多种具有两个或更多个异氰酸酯基团的多异氰酸酯。用于本发明目的的合适多异氰酸酯是所有具有两个或更多个异氰酸酯基团的有机异氰酸酯,特别是本身已知的脂族、脂环族、芳基脂族和优选芳族多官能异氰酸酯。

[0072] 可以在这里提及的实例是在亚烷基中具有4至12个碳原子的亚烷基二异氰酸酯,例如十二烷-1,12-二异氰酸酯、2-乙基四亚甲基1,4-二异氰酸酯、2-甲基五亚甲基1,5-二异氰酸酯、四亚甲基1,4-二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯(PDI)以及优选的六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HMDI),脂环族二异氰酸酯诸如环已烷1,3-和1,4-二异氰酸酯以及相应的异构体混合物、亚甲基二环已基4,4'-二异氰酸酯(H12MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、甲基环已基2,4-和2,6-二异氰酸酯以及相应的异构体混合物,以及优选的芳族二异氰酸酯和多异氰酸酯诸如甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯(TDI)和相应的异构体混合物、萘二异氰酸酯、二乙基甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷4,4'-或2,2'-或2,4'-二异氰酸酯(MDI)与多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PMDI,“聚合MDI”)。有机多异氰酸酯可以单独使用或以其混合物的形式使用。同样可以使用二异氰酸酯的相应“低聚物”,诸如基于二异氰酸酯三聚体、缩二脲或异氰酸酯二聚体的IPDI三聚体。此外,可以使用基于上述异氰酸酯的预聚物。MDI和平均官能度为2至4的更高度缩合的类似物的混合物(其被称为聚合MDI)(也称为“粗MDI”)以及纯形式的TDI的各种异构体或异构体混合物,都是特别合适的。也可以使用通过并入氨基甲酸酯、异氰酸酯二聚体、二异氰酸酯三聚体、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)。特别合适的异氰酸酯的实例也详述于例如EP 1712578、EP 1161474、WO 00/58383、US2007/0072951、EP 1678232和WO 2005/085310中,它们通过引用全部并入本文。

[0073] 全部多异氰酸酯组分和全部多元醇组分的优选比率,表示为配制物的指数,即异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团(例如OH基团、NH基团)的化学计量比乘以100,在200至1000且优选200至500的范围内。指数100表示1:1的反应性基团的摩尔比。根据本发明,所要求保护的组合物具有至少200的指数。

[0074] 可用于生产聚氨酯,特别是PU泡沫的合适催化剂(c)是本领域技术人员从现有技术中已知的。在本发明的上下文中,可用的化合物是能够催化异氰酸酯基团与OH基团、NH基团或其他异氰酸酯反应性基团的反应和/或异氰酸酯基团彼此的反应的所有化合物。催化异氰酸酯基团彼此反应,特别是三聚反应的化合物也被本领域技术人员称为三聚催化剂,并且描述于例如EP 1 745 847 A1中。

[0075] 这里可以使用现有技术已知的常规催化剂,包括例如胺(环状、无环;单胺、二胺、具有一个或多个氨基的低聚物)、铵化合物、有机金属化合物和/或金属盐,优选锡、铁、铋、钾和/或锌的那些。特别地,所使用的催化剂可以是两种或更多种此类化合物的混合物。

[0076] 泡沫稳定剂(d)及其在生产PU泡沫中的用途是本领域技术人员已知的。泡沫稳定

剂的使用是任选的;优选使用一种或多种泡沫稳定剂。可使用的泡沫稳定剂特别地是表面活性化合物(表面活性剂)。优选在PU泡沫的生产中使用泡沫稳定剂。它们可用于优化所需的泡孔结构和发泡过程。在本发明的上下文中,特别地可以使用一种或多种辅助泡沫产生(稳定化、泡孔调节、泡孔打开等)的已知含Si化合物。这些化合物是从现有技术中充分熟知的。特别优选可以使用至少一种基于聚醚硅氧烷的泡沫稳定剂。可用于本发明的上下文中的相应硅氧烷结构例如在以下专利文献中进行了描述,尽管这些文献描述了仅在常规PU泡沫中的使用(例如,用作模塑泡沫、床垫、绝缘材料、建筑泡沫等):CN 103665385、CN 103657518、CN 103055759、CN 103044687、US2008/0125503、US2015/0057384、EP 1520870 A1、EP 1211279、EP 0867464、EP 0867465、EP 0275563。除了表面活性的含硅化合物外,还可以使用不含Si的表面活性剂。例如,EP2295485 A1描述了使用卵磷脂,US 3746663描述了使用基于乙烯基吡咯烷酮的结构作为泡沫稳定剂用于生产硬质PU泡沫。其他不含Si的泡沫稳定剂描述于例如EP 2511328B1、DE 1020011007479A1、DE 3724716 C1、EP 0734404、EP 1985642、DE 2244350和US 5236961中。

[0077] 发泡剂(e)及其在生产PU泡沫中的用途是本领域技术人员已知的。发泡剂(e)或两种或更多种发泡剂(e)的组合的使用原则上取决于所用发泡方法的性质、体系的性质和所获得的PU泡沫的用途。根据本发明,使用至少一种物理发泡剂。还可以另外使用化学发泡剂。根据所使用的发泡剂的量,生产具有高密度或低密度的泡沫。例如,可以生产密度为5kg/m^3至900kg/m^3、优选5至350kg/m^3、特别优选8至200kg/m^3、尤其是8至150kg/m^3的泡沫。

[0078] 可使用的物理发泡剂是一种或多种具有合适沸点的合适化合物及其混合物。已经提到了可以优选使用的物理发泡剂。

[0079] 所用的化学发泡剂可以是一种或多种与NCO基团反应并释放气体的化合物,例如水或甲酸,或者在反应期间由于温度升高而释放气体的化合物,例如碳酸氢钠。当除了物理发泡剂之外,根据本发明的组合物还含有水和/或甲酸作为化学发泡剂时,这是本发明的一个特别优选的实施方案。

[0080] 作为阻燃剂(f),如前所述,优选至少一种来自磷酸酯的组的化合物,优选TCPP、TEP和/或TCEP,和/或来自膦酸酯的组的化合物,优选DMMP和/或DMPP,和另外的红磷,优选微胶囊化红磷。

[0081] 作为任选的添加剂(g),可以使用现有技术中已知并且用于生产聚氨酯,尤其是PU泡沫的一种或多种物质,例如交联剂、扩链剂、抗氧化降解的稳定剂(称为抗氧化剂)、灭微生物剂、泡孔细化(cell-refining)添加剂、成核剂、开孔剂、固体填充剂、抗静电添加剂、增稠剂、染料、颜料、色浆、香料和/或乳化剂等。

[0082] 根据本发明的组合物另外任选地包含所谓的防烟剂。已经提到了可以优选使用的防烟剂。这些有利地具有特定的特征,即它们单独使用不会对阻燃性产生任何直接影响,但在某些情况下会显著增强其他阻燃剂的效果和/或减少烟雾的产生。防烟剂是本领域技术人员已知的并且例如包括三氧化二锑、羟基锡酸锌、锡酸锌、硼酸锌、硼酸钙或五氧化二锑。这些也描述于例如Weil,Edward D.Levchik,Sergei V.(2016)Flame Retardants for Plastics and Textiles-Practical Applications(2nd Edition);Carl Hanser Verlag, chapter 4或WO 2009109318 A1或Su et al.,Polymer degradation and stability, 2012;97(11):2128-2135或Horrocks et al.,Journal of Fire Sciences,2010;28(3):

217-248中。

[0083] 除非从该描述中看出明显相反的情况,否则可以将本发明的任何优选或特别优选的实施方案与本发明的一个或多个其他优选或特别优选的实施方案相结合。

[0084] 根据本发明的用于生产PU泡沫的方法可以通过任何已知方法进行,例如通过手动混合或优选借助于发泡机进行。如果所述方法使用发泡机进行,则可以使用高压或低压机。根据本发明的方法可以间歇或连续地进行,并且可以例如使用如EP3717538 A1、US7776934 B2、EP1400547 B1或EP2780384B2中描述的1K、1.5K或2K体系。

[0085] 在下文以实例的方式描述了本发明的主题,而无意将本发明限制到这些示例性实施方案,本发明的应用范围从整个说明书和权利要求书是显而易见的。

[0086] 在指定化合物的范围、通式或类别的情况下,这些不仅旨在包括明确提及的化合物的相应范围或组,而且还包括可以通过去除单独值(范围)或化合物而获得的化合物的所有子范围和子组。在本说明书的上下文中引用文献的情况下,其全部内容、特别是关于形成该文献所引用的上下文的主题,旨在形成本发明公开内容的一部分。除非另有说明,否则百分比是按重量百分数计。在陈述平均值的情况下,除非另有说明,否则这些为数值平均值。除非另有说明,否则在陈述已通过测量确定的参数的情况下,该测量已在23℃的温度和标准压力下进行。

实施例:

[0087] 使用表2和表3中所示的配制物进行性能比较。通过手动混合进行对比发泡操作。为此,将多元醇组分、催化剂、水、泡沫稳定剂、阻燃剂、物理发泡剂和任选存在的其他添加剂称重到烧杯中,并借助于盘式搅拌器(直径6cm)在1000rpm下混合30秒(批量大小500g)。将烧杯重新称重,以确定在混合操作期间蒸发的发泡剂的量,并对其进行补充。然后加入pMDI(“聚合MDI”),并用所述搅拌器在3000rpm下搅拌混合物5秒,并立即转移到内衬有聚乙烯薄的25cm x 50cm x 7cm铝模具中,并恒温至60℃。10分钟后,将泡沫脱模。发泡一天后,对泡沫进行分析。按1至10的等级主观评估上侧和下侧的表面以及内部缺陷,其中10表示(理想化的)无缺陷泡沫,1表示非常明显有缺陷的泡沫。

[0088] 根据KS F ISO 5660-1:2015-03,使用锥形量热仪测定防火特性。为此,从每个泡沫中切下3个试样(每个测量10x 10x 5cm),测量600秒内的总热释放(THR,MJ/m^2)、600秒内的峰值热释放速率(PHRR,kW/m^2)、燃烧时间期间的质量损失(%)和燃烧时间(s),更确切地说,火焰点火和熄灭之间的时间。加热速率为$50kW/m^2$。算术平均值由3个试样的值确定。当实现THR<$8MJ/m^2$和PHRR<$200kW/m^2$时,认为测试通过。结果如表4和表5所示。

[0089] 表2:硬质PU泡沫配制物(按重量份的组成)

[0090]

配制物	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**
根据本发明						**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**
聚酯多元醇*	90	70	70	80	80	70	70	70	70	70	70
蓖麻油		11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
TEGOSTAB® B 84504**	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
POLYCAT® 5***	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
KOSMOS® 70 LO****	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
KOSMOS® 33****	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
TCPP	20			20	20	20	20	20	20	20	20
TEP											
红磷(微胶囊化)		9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
化合物 1	10	10				10	10	10	10	10	10
卤化多元醇 2*****			10								
三氧化二锑					10		10				
硼酸锌								10			
二乙基次膦酸铝									10		
正磷酸铝										10	
焦磷酸锌											10
HFC-245fa	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49
HFO-1233zd											
环戊烷											
pMDI (Voranate® M 229)	303	303	303	303	303	303	303	303	303	303	303

[0091] 表3:硬质PU泡沫配制物(按重量份的组成)

[0092]

配制物	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**
根据本发明	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**	**x**		
聚酯多元醇*	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
蓖麻油	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
TEGOSTAB® B 84504**	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
POLYCAT® 5***	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
KOSMOS® 70 LO****	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
KOSMOS® 33****	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
TCPP			20	20	20	20	20	20	20	20
TEP	20	20								
红磷(微胶囊化)	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
化合物 1	10	10			10	10	10	10	10	10
卤化多元醇 2*****			10	10						
三氧化二锑		10		10		10		10		10
硼酸锌										
二乙基次膦酸铝										
正磷酸铝										
焦磷酸锌										
HFC-245fa	49	49	49	49					28	28
HFO-1233zd					48	48				
环戊烷							19	19		
pMDI (Voranate M 229)	303	303	303	303	303	303	303	303	111	111

[0093] *具有315mg KOH/g的羟基值的基于二甘醇邻苯二甲酸酐的聚酯多元醇

[0094] **来自Evonik Operations GmbH的基于聚醚硅氧烷的泡沫稳定剂

[0095] ***来自Evonik Operations GmbH的胺催化剂

[0096] ****来自Evonik Operations GmbH的三聚催化剂

[0097] *****具有330mg KOH/g的羟基值和31.5重量%溴的溴化脂族聚醚三醇

[0098] 表4:物理性质和防火特性

[0099]

配制物	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
密度(kg/m^3)	39.7	38.4	38.1	40.6	41.2	39.1	40.8	40.6	40.5	41.2	39.8
上侧	6.5	6.0	6.5	6.0	6.0	6.0	5.5	6.5	6.0	6.0	6.0
下侧	6.0	5.5	5.5	5.5	5.0	5.5	5.5	5.5	5.0	5.5	5.5
内部缺陷	7.0	7.0	7.0	6.5	6.5	6.5	6.0	6.5	6.5	6.0	6.5
THR(MJ/m^2)	>8.0	>8.0	>8.0	>8.0	>8.0	6.3	4.9	6.1	4.2	4.5	4.9

PHHR(kW/m^2)	56.7	57.0	60.5	52.1	55.2	31.5	24.8	26.1	22.5	24.2	27.1
质量损失(%)	40.9	35.1	39.7	18.1	19.4	6.6	3.2	5.1	3.8	4.9	6.1
燃烧时间(s)	89	52	67	34	38	13	7	14	9	9	12

[0100] 表5:物理性质和防火特性

[0101]

配制物	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
密度(kg/m^3)	39.2	40.2	40.0	40.7	38.4	39.3	44.1	46.0	41.5	41.7
上侧	5.5	5.5	6.5	6.0	6.0	6.0	6.5	6.5	2.0	2.0
下侧	5.5	5.0	6.0	6.0	5.5	5.5	5.0	5.0	2.0	2.0
内部缺陷	6.5	6.5	7.0	7.0	6.5	6.5	7.0	7.0	2.0	2.0
THR(MJ/m^2)	6.2	5.4	6.4	5.5	6.4	4.8	7.8	7.6	-	-
PHHR(kW/m^2)	42.0	35.9	32.1	26.9	34.1	31.0	74.4	68.5	-	-
质量损失(%)	10.1	7.9	9.1	9.2	7.9	7.6	25.0	22.1	-	-
燃烧时间(s)	21	13	21	18	15	15	88	80	-	-

[0102] 结果表明,与未根据本发明的所选参考材料相比,基于根据本发明的组合物的泡沫满足阻燃性要求,并且由于使用根据本发明的组合物,对相关泡沫性质产生较小的影响(如果有的话)。根据本发明的组合物的显著减少的质量损失和更短的燃烧时间另外是显著减少的烟雾产生的指标,因为更少的材料进入气相。测试20和21产生了非常粗糙、无法使用的泡沫,因此无法进行燃烧测试。