



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105992782 B

(45)授权公告日 2019.07.30

(21)申请号 201480065729.5

(22)申请日 2014.11.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105992782 A

(43)申请公布日 2016.10.05

(30)优先权数据
13195356.4 2013.12.02 EP(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.06.01(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/075387 2014.11.24(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/082242 DE 2015.06.11(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 I·奥特罗马丁内斯

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 周志明 钟守期

(51)Int.Cl.

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/50(2006.01)

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/72(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

C08G 18/79(2006.01)

C08G 18/28(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C08K 5/42(2006.01)

C08G 101/00(2006.01)

(56)对比文件

DE 10116757 A1, 2002.10.10, 说明书第
0044段, 实施例7.

DE 2615804 A1, 1977.10.20, 全文.

US 4758601, 1988.07.19, 全文.

CN 103351457 A, 2013.10.16, 全文.

US 2008/0275155 A1, 2008.11.06, 全文.

WO 2008/138482 A1, 2008.11.20, 全文.

CN 101824131 A, 2010.09.08, 全文.

审查员 李忠伦

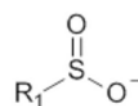
权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

具有醛释放减少的聚氨酯

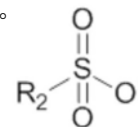
(57)摘要

本发明涉及用于制备聚氨酯的方法, 其中将 (a) 多异氰酸酯, (b) 具有对异氰酸酯呈反应性的基团的聚合化合物, (c) 催化剂, (d) 选自根据通式(I)的亚磺酸衍生物和/或根据通式(II)的磺酸衍生物的硫-碳化合物, 其中R₁和R₂可以相同或不同, 并且各自表示任何取代或未取代的烃基, 条件是与硫原子结合的碳原子为脂肪族碳原子, 以及任选地(e)发泡剂, (f)增链剂和/或交联剂, 和(g)助剂和/或添加剂混合成反应混合物, 并使该反应混合物完全反应成聚氨酯。本发明还涉及根据此方法制备的聚氨酯, 以及这种聚氨酯



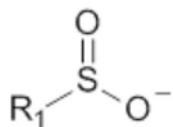
(I)

在运输工具内饰中的用途。



(II)

1. 一种用于制备聚氨酯的方法, 其中
将 (a) 多异氰酸酯,
(b) 具有对异氰酸酯呈反应性的基团的聚合化合物,
(c) 催化剂,
(d) 包含一个或多个选自通式 (I) 的亚磺酸衍生物的阴离子的硫-碳化合物,



(I)

其中R₁为2至10个碳原子的脂肪族残基, 条件是与硫原子结合的碳原子为脂肪族碳原子, 以及任选地

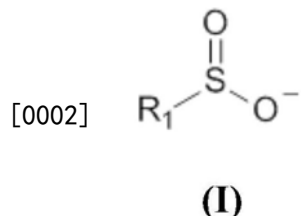
- (e) 发泡剂,
- (f) 增链剂和/或交联剂, 和
- (g) 助剂和/或添加剂

混合以生成反应混合物, 并使所述反应混合物完成反应以生成聚氨酯,
其中组分 (d) 的含量为0.01至2重量%, 基于组分 (a) 至 (f) 的总重量计。

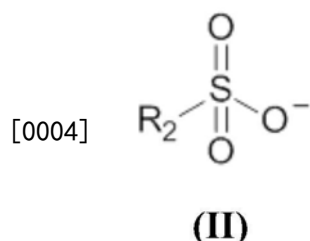
2. 如权利要求1所述的方法, 其中所述残基R₁为包含对异氰酸酯呈反应性的基团的残基。
3. 如权利要求1所述的方法, 其中所述残基R₁为包含酸基团或包含酸基团的衍生物的残基。
4. 如权利要求1或2所述的方法, 其中所述硫-碳化合物 (d) 包含选自碱金属、碱土金属和过渡金属的作为阳离子的金属离子M用于电荷平衡。
5. 如权利要求1或2所述的方法, 其中具有对异氰酸酯呈反应性的基团的聚合化合物 (b) 包括聚醚醇。
6. 如权利要求1或2所述的方法, 其中所述催化剂 (c) 包括可结合胺催化剂。
7. 如权利要求6所述的方法, 其中用作可结合催化剂的化合物除了具有对异氰酸酯呈反应性的基团之外, 还具有一个或多个脂肪族叔氨基。
8. 如权利要求6所述的方法, 其中至少一个叔氨基具有两个相对独立地选自甲基残基和乙基残基的残基, 并且还具有另一个有机残基。
9. 如权利要求1或2所述的方法, 其中所述聚氨酯为平均密度20至850g/L的聚氨酯泡沫。
10. 如权利要求1或2所述的方法, 其中所述聚氨酯为平均密度大于850g/L的致密聚氨酯。
11. 如权利要求10所述的方法, 其中所述聚氨酯为电缆护套。
12. 一种可通过如权利要求1至11中任一项所述的方法制备的聚氨酯。
13. 如权利要求12所述的聚氨酯在运输工具内饰中的用途。

具有醛释放减少的聚氨酯

[0001] 本发明涉及聚氨酯的制备, 其中将 (a) 多异氰酸酯, (b) 具有对异氰酸酯呈反应性的基团的聚合化合物, (c) 催化剂, (d) 包含一个或多个选自通式 (I) 的亚磺酸衍生物



[0003] 和/或通式 (II) 的磺酸衍生物的阴离子的硫-碳化合物,



[0005] 其中 R_1 和 R_2 可以相同或不同, 并且各自为任何所期望的取代或未取代的烃残基, 条件是与硫原子结合的碳原子为脂肪族碳原子, 以及任选地 (e) 发泡剂, (f) 增链剂和/或交联剂, 和 (g) 助剂和/或添加剂混合以生成反应混合物, 并使该反应混合物完成反应以生成聚氨酯。本发明还涉及通过此方法制备的聚氨酯, 以及这些聚氨酯在运输工具内饰中的用途。

[0006] 聚氨酯具有多种用途, 例如用作家具行业中的弹性座垫和用作刨花板的粘合剂, 用作建筑行业中的绝缘材料, 用作例如管道、热水箱和冰箱的保温材料, 以及用作例如车辆构造中的包层组件。特别地, 聚氨酯经常用于汽车构造中, 例如用于汽车的外包层中作为扰流器、车顶部件和弹簧元件, 以及用于汽车的内包层中作为车顶包层、地毯背衬泡沫、车门包层、方向盘、控制手柄和弹性座垫。

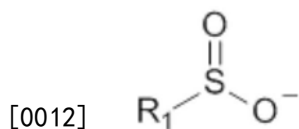
[0007] 在此背景下, 已知聚氨酯易于释放有机物质, 所述有机物质可引起不愉快的气味或者, 倘若浓度较高, 可造成健康相关问题。此处, 封闭的空间尤其受到影响, 例如建筑物或车辆例如汽车的内部。这些释放的实例为醛的释放。已进行了多种尝试以减少这些醛的释放: 例如EP 1428847声称通过加入具有伯氨基和/或仲氨基的聚合物能够减少醛的释放。

[0008] JP 2005-154599记载了聚氨酯泡沫中醛释放的减少, 其归因于加入了0.001至0.01重量%的选自硼氢化钠、氢化铝锂、硫代硫酸钠、亚硫酸钠、胂化合物、抗坏血酸和还原糖的还原剂。然而, 根据JP 2005-154599, 泡沫中的醛释放仍需改善。

[0009] US 2008/0281013记载了使用0.02至2重量%范围内的亚硫酸盐和/或亚硫酸氢盐用于减少醛的释放。

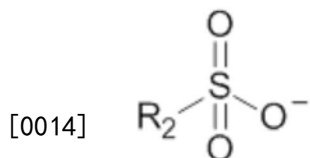
[0010] 本发明的目的是提供一种减少聚氨酯特别是聚氨酯泡沫中的醛释放的改进方法。此处意图特别地使用不昂贵且容易处理, 并且不损害聚氨酯制备的物质。

[0011] 出乎意料地, 本发明的目的已通过一种用于制备聚氨酯的方法而实现, 在所述方法中, 将 (a) 多异氰酸酯, (b) 具有对异氰酸酯呈反应性的基团的聚合化合物, (c) 催化剂, (d) 包含一个或多个选自通式 (I) 的亚磺酸衍生物



(I)

[0013] 和/或通式 (II) 的磺酸衍生物的阴离子的硫-碳化合物,



(II)

[0015] 其中 R_1 和 R_2 可以相同或不同,并且各自为任何所期望的取代或未取代的烃残基,条件是硫原子结合的碳原子为脂肪族碳原子,以及任选地(e)发泡剂,(f)增链剂和/或交联剂,和(g)助剂和/或添加剂混合以生成反应混合物,并使得该反应混合物完成反应以生成聚氨酯。

[0016] 为了本发明的目的,术语聚氨酯包括所有已知的多异氰酸酯加聚产物。这些包括异氰酸酯与醇的加合物,并且还包括可包含异氰脲酸酯结构、脲基甲酸酯结构、脲结构、碳二亚胺结构、脲酮亚胺结构、缩二脲结构的改性聚氨酯,以及其它异氰酸酯加合物。特别是,本发明的这些聚氨酯包括致密多异氰酸酯加聚产物,例如热固性材料,和基于多异氰酸酯加聚产物的泡沫,例如软质泡沫、半刚性泡沫、刚性泡沫和整体泡沫,以及聚氨酯涂料和粘合剂。为了本发明的目的,术语聚氨酯还包括包含聚氨酯和其它聚合物的共混聚合物,以及由所述共混聚合物制成的泡沫。优选地,本发明的聚氨酯为除下文说明的聚氨酯单元(a)至(g)以外不包含聚合物的聚氨酯泡沫或致密聚氨酯。

[0017] 为了本发明的目的,术语聚氨酯泡沫使用根据DIN 7726的泡沫。此处,本发明的软质聚氨酯泡沫根据DIN 53 421/DIN EN ISO 604在10%压缩下的压缩应力值或压缩强度为15kPa以下,优选为1至14kPa,并且特别地为4至14kPa。本发明的半刚性聚氨酯泡沫根据DIN 53 421/DIN EN ISO 604在10%压缩下的压缩应力值为大于15kPa至小于80kPa。本发明的半刚性聚氨酯泡沫和软质聚氨酯泡沫根据DIN ISO 4590的开孔因子优选大于85%,特别优选大于90%。关于本发明的软质聚氨酯泡沫和半刚性聚氨酯泡沫的进一步细节可以在“Kunststoffhandbuch[Plastics handbook],卷7,Polyurethane[Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993,第5章中找到。

[0018] 本发明的刚性聚氨酯泡沫在10%压缩下的压缩应力值为大于或等于80kPa,优选为大于或等于120kPa,特别优选为大于或等于150kPa。并且,该刚性聚氨酯泡沫根据DIN ISO 4590的闭孔因子大于80%,优选大于90%。关于本发明的刚性聚氨酯泡沫的进一步细节可以在“Kunststoffhandbuch[Plastics handbook],卷7,Polyurethane[Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993,第6章中找到。

[0019] 为了本发明的目的,术语弹性体聚氨酯泡沫表示根据DIN 7726的聚氨酯泡沫,该聚氨酯泡沫在根据DIN 53 577短暂变形50%厚度10分钟后,显示出不超过其初始厚度的

2%的残余变形。这可以适用于刚性聚氨酯泡沫、半刚性聚氨酯泡沫或软质聚氨酯泡沫。

[0020] 整体聚氨酯泡沫为根据DIN 7726的具有边缘区的聚氨酯泡沫,所述边缘区因成型工艺而具有高于核心的密度。此处,在核心和边缘区上取平均的整体表观密度优选大于100g/L。此外,用于本发明目的的整体聚氨酯泡沫可以是刚性聚氨酯泡沫、半刚性聚氨酯泡沫或软质聚氨酯泡沫。关于本发明的整体聚氨酯泡沫的进一步细节可以在“Kunststoffhandbuch[Plastics handbook],卷7,Polyurethane[Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993,第7章中找到。

[0021] 本发明的聚氨酯此处如下获得:将多异氰酸酯(a)与具有对异氰酸酯呈反应性的基团的聚合化合物(b)、任选地催化剂(c)、硫-碳化合物(d),和任选地发泡剂(e)、增链剂(f),以及其他助剂和添加剂(g)混合以生成反应混合物,并使反应完成。

[0022] 在优选的实施方案中,本发明的聚氨酯此处为具有20至850g/L的平均密度的聚氨酯泡沫,优选为半刚性聚氨酯泡沫,或软质聚氨酯泡沫,或刚性聚氨酯泡沫,特别优选为弹性体软质聚氨酯泡沫、半刚性聚氨酯泡沫或弹性体整体聚氨酯泡沫。优选地,所述弹性体整体聚氨酯泡沫在核心和边缘区上取平均的密度为150至500g/L。优选地,所述软质聚氨酯泡沫的平均密度为10至100g/L。优选地,所述半刚性聚氨酯泡沫的平均密度为70至150g/L。

[0023] 在另一个优选的实施方案中,聚氨酯为具有优选大于850g/L,优选为900至1400g/L,并且特别优选为1000至1300g/L的密度的致密聚氨酯。此处,实质上在不加入发泡剂的情况下获得致密聚氨酯。由于制备过程而在多元醇中包含的少量发泡剂(例如水)此处并不视为发泡剂。优选地,用于制备致密聚氨酯的反应混合物包含少于0.2重量%的水,特别地少于0.1重量%,并且尤其少于0.05重量%。

[0024] 本发明的聚氨酯此处优选用于运输工具,例如轮船、飞机、卡车、轿车或公共汽车,特别是轿车或公共汽车,并且尤其是轿车的内饰中。下文中使用的术语汽车内饰为用于轿车和公共汽车的内饰。此处,可以使用软质聚氨酯泡沫作为弹性座垫,使用半刚性聚氨酯泡沫作为门侧部件或仪表面板的泡沫背衬,使用整体聚氨酯泡沫作为方向盘、控制手柄或头枕,以及使用致密聚氨酯作为例如电缆护套。

[0025] 用于制备本发明的聚氨酯的多异氰酸酯组分(a)包括任何已知用于聚氨酯制备的多异氰酸酯。这些多异氰酸酯包括由现有技术已知的脂肪族、脂环族和芳香族的双官能或多官能的异氰酸酯,以及其任何期望的混合物。实例为二苯甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯甲烷2,4'-二异氰酸酯和二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯,单体二苯甲烷二异氰酸酯与具有更多数量的环的二苯甲烷二异氰酸酯同系物(聚合物MDI)的混合物,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)及其低聚物,甲苯-2,4-二异氰酸酯和甲苯-2,6-二异氰酸酯(TDI)及其混合物,四亚甲基二异氰酸酯及其低聚物,六亚甲基二异氰酸酯(HDI)及其低聚物,萘二异氰酸酯(NDI),以及它们的混合物。

[0026] 优选使用甲苯-2,4-二异氰酸酯和/或甲苯-2,6-二异氰酸酯(TDI)及其混合物、单体二苯甲烷二异氰酸酯,和/或具有更多数量的环的二苯甲烷二异氰酸酯同系物(聚合物MDI),以及这些的混合物。其他可行的异氰酸酯例如在“Kunststoffhandbuch[Plastics handbook],卷7,Polyurethane[Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993,第3.2和3.3.2章中被提及。

[0027] 所使用的多异氰酸酯组分(a)可以采取多异氰酸酯预聚物的形式。这些多异氰酸

酯预聚物可通过使上述多异氰酸酯(成分(a-1))例如在30至100℃的温度下,优选在约80℃下过量地与具有对异氰酸酯呈反应性的基团的聚合化合物(b)(成分(a-2)),和/或与增链剂(c)(成分(a-3))反应以生成异氰酸酯预聚物而获得。

[0028] 具有对异氰酸酯呈反应性的基团的聚合化合物(a-2)和增链剂(a-3)已为本领域技术人员所知,并且记载于例如“Kunststoffhandbuch[Plastics handbook],卷7, Polyurethane[Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993,第3.1章中:例如,也可以使用(b)中所述的具有对异氰酸酯呈反应性的基团的聚合化合物作为具有对异氰酸酯呈反应性的基团的聚合化合物(a-2)。

[0029] 作为具有对异氰酸酯呈反应性的基团的聚合化合物(b),可以使用任何已知具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的氢原子的化合物,例如官能度为2至8且数均分子量为400至15000g/mol的那些:例如,可以使用选自聚醚多元醇、聚酯多元醇的化合物及其混合物。

[0030] 聚醚醇例如由环氧化物如环氧丙烷和/或环氧乙烷,或由四氢呋喃与表现出氢活性的起始化合物如脂肪醇、酚、胺、羧酸、水或基于天然物质的化合物如蔗糖、山梨糖醇或甘露糖醇,在使用催化剂的情况下制备。此处可提及的为如例如PCT/EP2005/010124、EP 90444或WO 05/090440中所记载的碱性催化剂和双金属氰化物催化剂。

[0031] 聚酯醇例如由脂肪族或芳香族二羧酸与多元醇、聚硫醚多元醇、聚酰胺酯、羟基化聚缩醛和/或羟基化脂肪族聚碳酸酯,优选在酯化催化剂的存在下制备。其他可行的多元醇例如在“Kunststoffhandbuch[Plastics handbook],卷7, Polyurethane [Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993,第3.1章中被提及。

[0032] 除了所述聚醚醇和聚酯醇,还可使用的其他材料为也被称作聚合物聚醚醇或聚合物聚酯醇的且包含填料的聚醚醇和聚酯醇。这些化合物优选包含由热塑性材料制成的分散颗粒,所述热塑性材料例如由烯属单体如丙烯腈、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸和/或丙烯酰胺组成。这些包含填料多元醇是已知并且可购得的。它们的制备方法记载于例如DE 111 394、US 3 304 273、US 3 383 351、US 3 523 093、DE 1 152 536、DE 1 152 537、WO 2008/055952和WO 2009/128279中。

[0033] 在本发明的特别优选的实施方案中,组分(b)包含聚醚醇,并且更优选不包含聚酯醇。

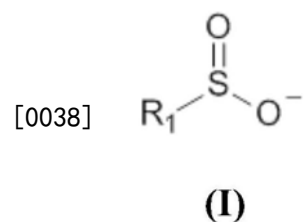
[0034] 催化剂(c)极大地加速多元醇(b)和任选地增链剂和交联剂(f)以及化学发泡剂(e)与有机的、任选改性的多异氰酸酯(a)的反应。此处,所述催化剂(c)包括可结合(incorporable)胺催化剂。这些催化剂具有至少一个,优选1至8个,并且特别优选1至2个对异氰酸酯呈反应性的基团,例如伯胺基、仲胺基、羟基、酰胺基或脲基,优选伯胺基、仲胺基或羟基。可结合胺催化剂主要用于在汽车内饰领域中特别应用的低释放聚氨酯(其)的制备。这些催化剂是已知的并且记载于例如EP 1888664中。这些催化剂包括除了对异氰酸酯呈反应性的基团还优选包含一个或多个叔氨基的化合物。优选地,所述可结合催化剂的至少一个叔氨基带有至少两个脂肪族的烃残基,优选每个残基具有1至10个碳原子,特别优选每个残基具有1至6个碳原子。特别优选地,所述叔氨基带有两个相互独立地选自甲基残基和乙基残基的残基,并且还带有另一个有机残基。可使用的可结合催化剂的实例为:双(二甲基氨基丙基)脲、双(N,N-二甲基氨基乙氧基乙基)氨基甲酸酯、二甲基氨基丙基脲、N,N,N-三甲基-N-羟基乙基双(氨基丙基醚)、N,N,N-三甲基-N-羟基乙基双(氨基乙基醚)、二乙

基乙醇胺、双(N,N-二甲基-3-氨基丙基)胺、二甲基氨基丙基胺、3-二甲基氨基丙基-N,N-二甲基丙烷-1,3-二胺、二甲基-2-(2-氨基乙氧基乙醇),和1,3-双(二甲基氨基)丙-2-醇、N,N-双(3-二甲基氨基丙基)-N-异丙醇胺、双(二甲基氨基丙基)-2-羟基乙基胺、N,N,N-三甲基-N-(3-氨基丙基)双(氨基乙基醚)、3-二甲基氨基异丙基二异丙醇胺,以及它们的混合物。

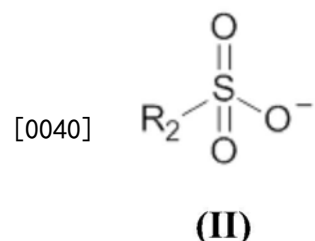
[0035] 除了可结合胺催化剂,也可以使用常规的催化剂来制备聚氨酯。可提及的例如脒,例如2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶;叔胺,例如三乙胺、三丁胺、二甲基苄胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉和N-环己基吗啉,N,N,N',N'-四甲基乙二胺,N,N,N',N'-四甲基丁二胺,N,N,N',N'-四甲基己二胺,五甲基二亚乙基三胺,四甲基二氨基乙基醚,双(二甲基氨基丙基)脒,二甲基哌嗪,1,2-二甲基咪唑,1-氮杂双环[3.3.0]辛烷(优选1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷);以及烷醇胺化合物,例如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺和N-乙基二乙醇胺以及二甲基乙醇胺。还可以使用有机金属化合物,优选有机锡化合物,例如有机羧酸的锡(II)盐如乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II),和有机羧酸的二烷基锡(IV)盐如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡,以及铋羧酸盐,例如新十二酸铋(III)、2-乙基己酸铋和辛酸铋,或者它们的混合物。所述有机金属化合物可以单独使用或优选与强碱性胺组合使用。如果组分(b)包含酯,则优选仅使用胺催化剂。在特别优选的实施方案中,所使用的催化剂(c)仅包含可结合催化剂。

[0036] 如果使用催化剂(c),则这些催化剂可以例如以0.001至5重量%,特别是0.05至2重量%的浓度分别用作催化剂或催化剂组合,基于组分(b)的重量计。

[0037] 硫-碳化合物(d)包含一个或多个选自通式(I)的亚磺酸衍生物



[0039] 和/或通式(II)的磺酸衍生物的阴离子。



[0041] 此处,每种所述化合物可以单独地或以混合物的形式来使用。任何所期望的金属离子可以用作反离子,实例为选自碱金属离子、碱土金属离子和过渡金属离子的金属离子。优选地,所述反离子为碱金属离子,例如钠离子或钾离子。残基R₁和R₂可以相同或不同,并且各自为任何所期望的取代或未取代的烃残基。此处对于本发明必须的是,残基R_{1/2}通过碳-硫键而与硫原子相结合,其中碳原子为脂肪族碳原子的。为了本发明的目的,脂肪族碳原子为不属于任何芳香族体系的碳原子。与硫原子结合的脂肪族碳原子优选为sp³杂化。

[0042] 在特别优选的实施方案中,残基R₁和/或R₂包含1至15个碳原子,优选2至10个碳原子,并且特别优选2至6个碳原子。并且,所述残基R₁和/或R₂可以带有取代或未取代的芳香族

基团和/或官能团,例如羧酸基团或羧酸基团衍生物。此处,用于本发明目的的羧酸基团衍生物优选为羧酸基团的酯(例如脂肪族酯)或盐(例如碱金属盐,优选钠盐)。其它可行的官能团的实例为伯、仲和/或叔胺基以及羟基。在特别优选的实施方案中,残基R₁和/或R₂包含一个或多个对异氰酸酯呈反应性的基团,优选OH、NH或NH₂基团。特别地,所述残基R₁和/或R₂包含对异氰酸酯呈反应性的基团,优选OH基团。特别优选为2-羟基-2-亚磺酸乙酸二钠、2-羟基乙磺酸钠、2-羟基苯基羟基甲基亚磺酸钠、4-甲氧基苯基羟基甲基亚磺酸钠、2-羟基-2-亚磺酸乙酸锌、2-羟基-2-亚磺酸丙酸二钠和2-羟基-2-亚磺酸丙酸二钠的乙基酯。

[0043] 用于本发明目的的组分(d)的量优选为0.01至2重量%,特别优选为0.02至1重量%,并且尤其为0.05至0.2重量%,基于组分(a)至(f)的总重量计。

[0044] 如果意图本发明的聚氨酯采用聚氨酯泡沫的形式,则本发明的反应混合物还包含发泡剂(e)。此处,可以使用任何已知用于聚氨酯制备的发泡剂。这些发泡剂可以包括化学和/或物理发泡剂。这些发泡剂记载于例如“Kunststoffhandbuch[Plastics handbook],卷7,Polyurethane[Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993,第3.4.5章中。此处,术语化学发泡剂是指通过与异氰酸酯反应而形成气态产物的化合物。这些发泡剂的实例为水和羧酸。术语物理发泡剂是指在用于聚氨酯制备反应的起始材料中已溶解或乳化并且在聚氨酯形成条件下蒸发的化合物。这些发泡剂例如为烃、卤代烃和其它化合物,实例为全氟化烷烃如全氟己烷、氯氟化碳以及醚、酯、酮、缩醛和/或液态二氧化碳。此处,可以使用任何所期望的量的发泡剂。所述发泡剂的使用量优选为使得获得的聚氨酯泡沫的密度为10至850g/L,优选为20至800g/L,并且特别为25至500g/L。特别优选使用包含水的发泡剂。

[0045] 此处使用的增链剂和交联剂(f)可以为具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的摩尔质量小于400g/mol的化合物,此处使用的术语增链剂为用于具有两个对异氰酸酯呈反应性的氢原子的分子,并且此处使用的术语交联剂为用于具有多于两个对异氰酸酯呈反应性的氢原子的分子。然而,此处也可以省略所述增链剂或交联剂。无论如何,增链剂、交联剂或任选地它们的混合物能够证实对机械性能例如硬度的改性是有利的。

[0046] 如果使用增链剂和/或交联剂(f),则可以利用在聚氨酯制备中已知的增链剂和/或交联剂。这些增链剂和/或交联剂优选为具有对异氰酸酯呈反应性的官能团的低分子量化合物,例如丙三醇、三羟甲基丙烷、乙二醇和二胺。其他可行的低分子量的增链剂和/或交联剂例如在“Kunststoffhandbuch[Plastics handbook],卷7,Polyurethane[Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993,第3.2和3.3.2章中被提及。

[0047] 此外,可以使用助剂和/或添加剂(g)。此处,可以使用已知用于聚氨酯制备的任何助剂和/或添加剂。可提及的例如为表面活性物质、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、脱模剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、水解稳定剂、抑制真菌物质和抑制细菌物质。这些物质是已知的,并记载于例如“Kunststoffhandbuch[Plastics handbook],卷7,Polyurethane[Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993,第3.4.4和3.4.6至3.4.11章中。

[0048] 在本发明的聚氨酯的制备中使用的多异氰酸酯(a)、多元醇(b)、硫-碳化合物(d)以及——如果使用——发泡剂(e)和增链剂和/或交联剂(f)的量通常为使得多异氰酸酯(a)的NCO基团与组分(b)、(c)、(d)以及任选地(e)和(f)的反应性氢原子的总数的当量比为0.75-1.5:1,优选为0.80-1.25:1。如果泡沫塑料包含至少一些异氰脲酸酯基团,则多异氰酸酯(a)的NCO基团与组分(b)、(c)、(d)以及任选地(e)和(f)的反应性氢原子的总数之比通

常为1.5-20:1,优选为1.5-8:1。此处,1:1的比例对应于异氰酸酯指数100。

[0049] 用于制备热塑性聚氨酯、软质泡沫、半刚性泡沫、刚性泡沫或整体泡沫形式的本发明的聚氨酯的各起始材料之间在用量和性质上的差异仅仅是微小的:例如,致密聚氨酯的制备不使用发泡剂,以及热塑性聚氨酯优选使用完全双官能的起始材料。此外,可以例如利用具有至少两个反应性氢原子的相对高分子量化合物的官能度和链长来改变本发明的聚氨酯的弹性和硬度。这些改性已经为本领域的技术人员所知。

[0050] 用于致密聚氨酯的制备的起始材料记载于例如EP 0989146或EP 1460094中,用于软质泡沫的制备的起始材料记载于例如PCT/EP2005/010124和EP 1529792中,用于半刚性泡沫的制备的起始材料记载于例如“Kunststoffhandbuch[Plastics handbook],卷7, Polyurethane[Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993,第5.4章中,用于刚性泡沫的制备的起始材料记载于PCT/EP2005/010955中,并且用于整体泡沫的制备的起始材料记载于EP 364854、US 5506275或EP 897402中。然后将硫-碳化合物(d)在每种情况下也加入至所述文献中记载的起始材料。

[0051] 聚氨酯经常通过二组分方法来制备。为此,将包含组分(a)的异氰酸酯组分与包含组分(b)、(c)、(d)以及——若需要——(e)、(f)和(g)的多元醇组分混合来制备聚氨酯。这种二组分方法操作相对简单。本发明的组分(d)的一大优点在于,其在多元醇组分中是可溶的:可以例如将组分(d)直接加入多元醇组分中,或将其溶解于水中然后与其它组分结合以生成多元醇组分。

[0052] 本发明不仅提供了本发明的方法,而且提供了可通过本发明的方法获得的聚氨酯。本发明的聚氨酯以低释放以及由此带来的低的气味释放为特征。特别地,本发明的聚氨酯以低的醛释放为特征。因此,本发明的聚氨酯优选用于封闭的空间中,例如在住宅建筑中作为隔热材料(例如用于管道和冰箱的隔热),在家具构造中例如作为装饰部件或作为弹性座垫,以及在汽车内饰中例如作为方向盘、仪表板、车门包层、地毯背衬泡沫、消音泡沫(如车顶内衬)以及头枕、座椅泡沫或控制按钮。此处,特别优选为具有一个或多个对异氰酸酯呈反应性的基团的硫-碳化合物。这些使得所述硫-碳化合物(d)能够连接至聚氨酯骨架,首先与不存在对异氰酸酯呈反应性的基团的情况相比产生了更长的有效时间,具体为在苛刻条件(例如高温或日晒)下更长的醛减少时间。其次,具有可结合基团的硫-碳化合物(d)产生的聚氨酯不仅表现出低的醛释放,而且表现出总体而言更低的挥发性有机化合物释放。

[0053] 以下将参照实施例来说明本发明。

[0054] 起始材料:

[0055] 多元醇A:基于环氧乙烷和环氧丙烷的羟基数28mg KOH/g且官能度2.7的聚醚醇,其中环氧丙烷含量84重量%且环氧乙烷含量14重量%

[0056] 多元醇B:基于多元醇A(35%)、环氧丙烷(45%)和二甲基氨基丙基胺(20%)的羟基数250mg KOH/g且官能度2.0的聚醚醇

[0057] TEOA:三乙醇胺

[0058] Isopur SU-12021:产自ISL-Chemie的黑色膏体

[0059] Jeffcat ZF10:产自Huntsman的催化剂

[0060] Jeffcat DPA:产自Huntsman的催化剂

[0061] 添加剂

- [0062] V1:亚硫酸钠
- [0063] V2:亚硫酸氢钠
- [0064] A1:2-羟基-2-亚磺酸乙酸二钠
- [0065] A2:羟基甲烷亚磺酸钠
- [0066] A3:羟基甲磺酸钠
- [0067] A4:2-羟基乙磺酸钠
- [0068] A5:1,2-二羟基乙烷-1,2-二磺酸二钠
- [0069] A6:1,2-二羟基戊烷-1,5-二磺酸二钠
- [0070] 异氰酸酯A:85份碳二亚胺改性4,4'-MDI和15份的聚合二苯甲烷二异氰酸酯(PMDI)的混合物,NC0含量为27.1
- [0071] 通过混合下面的组分,制备混合物A:
- [0072] 92.4重量份的多元醇A
- [0073] 3.0重量份的多元醇B
- [0074] 1.5重量份的TEOA
- [0075] 0.5重量份的Isopur SA-21050
- [0076] 1.9重量份的水
- [0077] 0.4重量份的Jeffcat DPA
- [0078] 0.2重量份的Jeffcat ZF10
- [0079] 0.1重量份的表1的化合物V1和V2以及分别地A1至A6
- [0080] 此处,添加剂V1和V2以及A1至A6以其水溶液的形式来使用。
- [0081] 将混合物A和异氰酸酯组分A以及表1的添加剂以100的异氰酸酯指数相互混合,并装填至闭式压模以生成平均密度为160g/L的模制品。
- [0082] 通过基于ASTM D5116-06的步骤来测定甲醛。腔室的尺寸为4.7升。所使用的聚氨酯样品为测量110mm×100mm×25mm的块体。当测试模制泡沫时,使用由该泡沫的内部制成的部分。试验期间,试验腔室的温度为65℃,并且相对湿度为50%。空气置换速率为每小时3.0升。将含有来自聚氨酯的挥发性甲醛的排气流在120分钟内通过装有涂布2,4-二硝基苯基肼的二氧化硅的盒子。然后将该DNPH盒用乙腈和水的混合物洗提。通过HPLC测定洗出液中甲醛的浓度。对于此设置的甲醛释放检测极限为 $\leq 11\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。
- [0083] 表1:对于在不加入添加剂的情况下(参照),以及在以各自浓度(以基于混合物A的总重量的重量份表述)加入各添加剂A1或A2的情况下获得的聚氨酯,在腔室内测定的甲醛值。
- [0084] 表1
- [0085]

	在A中的浓度	甲醛 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
参照	-	792
V1	0.10%	301
V2	0.10%	152
A1	0.10%	<11
A2	0.10%	<11

A3	0.10%	218
A4	0.10%	285
A5	0.10%	16
A6	0.10%	<11

[0086] 在室温下将添加剂V1、V2和A1至A6与所述多元醇和催化剂混合。通过观察沉降行为确定相稳定性。结果述于表2中。

[0087] 表2

[0088]

	在A中的浓度	沉降行为
V1	0.10%	2天后,白色沉淀物
V2	0.10%	2天后,白色沉淀物
A1	0.10%	3个月后,澄清混合物
A2	0.10%	6周后,澄清混合物
A3	0.10%	14天后,澄清混合物
A4	0.10%	14天后,澄清混合物
A5	0.10%	7天后,澄清混合物*
A6	0.10%	7天后,澄清混合物*

[0089] *然后形成分散体

[0090] 在另外的一系列实验中,将在加入添加剂V1、V2、A1和A2的情况下获得的A组分,在与异氰酸酯组分反应前于室温下静置7天。然后,通过搅拌而将A组分均化,如表1的实验中所述地制备泡沫样品,并测定这些样品的甲醛释放。与添加剂V1和V2相关的样品没有显示出甲醛释放的减少。当使用添加剂A1和A2时,如表1中的样品一样,测得泡沫样品的醛释放减少。