



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103748149 B

(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201280041369.6

(22)申请日 2012.08.22

(30)优先权数据

102011081621.6 2011.08.26 DE

12155275.6 2012.02.14 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.02.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/066330 2012.08.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/030061 EN 2013.03.07

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

(72)发明人 R.阿尔贝尔斯 T.海内曼

S.福格尔 T.海德爾曼 F.奥托

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林 万雪松

(51)Int.Cl.

C08J 9/28(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

C08J 9/14(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

C08G 18/40(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/50(2006.01)

C08L 71/00(2006.01)

C08G 18/10(2006.01)

(56)对比文件

CN 1217349 A,1999.05.26,

CN 1221433 A,1999.06.30,

JP 特開2003042653 A,2003.02.13,

审查员 程星光

权利要求书3页 说明书12页

(54)发明名称

乳液和它们在制备基于异氰酸酯的泡沫中的用途

(57)摘要

本发明涉及用于制备基于异氰酸酯的泡沫的稳定的乳液,包含至少三种多元醇A1a、A1b和A1c和至少一种物理发泡剂T,其中A1a是通过将环氧化物加成到选自碳水化合物和二官能或更高官能的醇的起始化合物上获得的聚醚多元醇,A1b是在芳族胺上起始的聚醚多元醇,A1c是通过将环氧化物加成到芳族二羧酸衍生物和二官能或更高官能的醇的酯化产物上获得的聚酯聚醚多元醇。本发明进一步涉及通过这些乳液与异氰酸酯的反应制备泡沫的方法和可以以这种方式获得的泡沫以及它们用于绝热目的的用途。

1. 乳液,其包含:

(I)异氰酸酯-反应性组合物A,含有由至少三种多元醇A1a、A1b和A1c组成的多元醇混合物A1作为连续相,

和

(II)至少一种物理发泡剂T作为分散相,

其中:

(i)A1a是一种聚醚多元醇,具有15mg KOH/g至550mg KOH/g羟值和1.5-6.0的官能度,其通过将环氧化物加成到一种或多种选自碳水化合物和二官能或更高官能醇的起始化合物上获得;

(ii)A1b是一种聚醚多元醇,具有100mg KOH/g至550mg KOH/g的羟值和1.5-5.0的官能度,其通过将环氧化物加成到芳族胺上获得;

(iii)A1c是一种聚酯聚醚多元醇,具有100mg KOH/g至450mg KOH/g的羟值和1.5-3.5的官能度,其通过将环氧化物加成到芳族二羧酸衍生物和二官能或更高官能醇的酯化产物上获得。

2. 根据权利要求1的乳液,其中物理发泡剂T的液滴的平均尺寸为 $\geq 0.1\mu\text{m}$ 至 $\leq 20\mu\text{m}$,液滴尺寸通过使用在明场透射模式下操作的光学显微镜测定。

3. 根据权利要求1的乳液,其中物理发泡剂T的液滴的平均尺寸为 $\geq 0.1\mu\text{m}$ 至 $\leq 15\mu\text{m}$,液滴尺寸通过使用在明场透射模式下操作的光学显微镜测定。

4. 根据权利要求1的乳液,其中聚醚多元醇A1a是由蔗糖,蔗糖和丙二醇的混合物,蔗糖和乙二醇的混合物,蔗糖、丙二醇和乙二醇的混合物,山梨糖醇或山梨糖醇和甘油的混合物起始的聚醚多元醇。

5. 根据权利要求1的乳液,其中聚醚多元醇A1b是由邻-、间-或对-甲苯二胺或同分异构的甲苯二胺的混合物起始的聚醚多元醇。

6. 根据权利要求5的乳液,其中聚酯聚醚多元醇A1c是通过将环氧化物加成到邻苯二甲酸衍生物与二官能或更高官能醇的酯化产物获得的聚酯聚醚多元醇,所述二官能或更高官能醇选自:

1,2-丙二醇、二丙二醇及其更高级的同系物、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷基二醇、1,12-十二烷基二醇,包括其更高的同系物、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、甘油、季戊四醇、1,1,1-三羟甲基丙烷和具有5-12个碳原子的碳水化合物。

7. 根据权利要求1的乳液,其中多元醇混合物A1另外包含:

(iv)聚醚多元醇A1d,其由脂族胺或多元醇起始并且具有500mg KOH/g至1000mg KOH/g的羟值和1.5-5.0的官能度。

8. 根据权利要求1的乳液,其中多元醇混合物A1另外包含:

(v)二官能或四官能胺类型的或醇类的扩链剂或交联剂。

9. 根据权利要求1的乳液,其中物理发泡剂T选自以下的至少一种:

烃、卤化醚和具有1-8个碳原子的全氟烃。

10. 根据权利要求1的乳液,其中异氰酸酯-反应性组合物A另外包含:

(vi)水A2;

(vii)至少一种泡沫稳定剂A3,选自聚醚-聚二甲基硅氧烷共聚物;

和

(viii)至少一种催化剂A4,选自:

三亚乙基二胺、N,N-二甲基环己胺、二环己基-甲基胺、四甲撑二胺、1-甲基-4-二甲基氨基乙基哌嗪、三乙基胺、三丁基胺、二甲基苄胺、N,N',N''-三-(二甲基氨基丙基)六氢化三嗪、三-(二甲基氨基丙基)胺、三(二甲基氨基乙基)苯酚、二甲基氨基丙基甲酰胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、四甲基己二胺、五甲基二亚乙基三胺、五甲基二亚丙基三胺、四甲基二氨基乙基醚、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂双环[3.3.0]辛烷、二-(二甲基氨基丙基)脲、N-甲基吗啡啉、N-乙基吗啡啉、钠-N-[(2-羟基-5-壬基苯基)甲基]-N-甲基氨基乙酸盐、N-环己基吗啡啉、2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢化嘧啶、三乙醇胺、二乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺和二甲基乙醇胺。

11. 根据权利要求1的乳液,其中A1:T的质量比为 $\geq 5:1$ 至 $\leq 12:1$ 。

12. 根据权利要求1的乳液,其中多元醇组分A1根据EN ISO 3219在25℃具有 $\geq 1000\text{mPas}$ 至 $\leq 18000\text{mPas}$ 的粘度。

13. 制备含有聚氨酯的聚合物C的方法,其中使异氰酸酯组分B与根据权利要求1-12之一的乳液反应。

14. 根据权利要求13的方法,其中异氰酸酯组分B为

a)至少一种异氰酸酯B1,选自

甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、多苯基多亚甲基多异氰酸酯、对苯二亚甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二异氰酸根二环己基甲烷和异佛尔酮二异氰酸酯,

或

b)一种异氰酸酯-封端的预聚物B2,其由至少一种多异氰酸酯B1和至少一种异氰酸酯反应性化合物制备,所述至少一种异氰酸酯-反应性化合物选自以下多元醇中的至少一种

b.1)聚醚多元醇(A1a),具有15mg KOH/g至550mg KOH/g的羟值和1.5-6.0的官能度,其通过将环氧化物加成到一种或多种选自碳水化合物和二官能或更高官能醇的起始化合物上获得;

b.2)聚醚多元醇(A1b),具有100mg KOH/g至550mg KOH/g的羟值和1.5-5.0的官能度,其通过将环氧化物加成到芳族胺上获得;

b.3)聚酯聚醚多元醇(A1c),具有100mg KOH/g至450mg KOH/g的羟值和1.5-3.5的官能度,其通过将环氧化物加成到芳族二羧酸衍生物和二官能或更高官能醇的酯化产物上获得;

b.4)聚醚多元醇(A1d),具有500mg KOH/g至1000mg KOH/g的羟值和1.5-5.0的官能度;

b.5)聚醚碳酸酯多元醇(A1f),具有 ≥ 1.0 至8.0的官能度,和400g/mol至10000g/mol的数均摩尔质量,

或

c)B1和B2的混合物。

15. 根据权利要求13或14的方法,其中异氰酸酯组分B与乳液的反应在95-130的异氰酸酯指数下进行。

-
16. 含有聚氨酯的聚合物C,其通过根据权利要求13-15任一项的方法获得。
 17. 根据权利要求16的含有聚氨酯的聚合物C作为绝热材料的用途。

乳液和它们在制备基于异氰酸酯的泡沫中的用途

[0001] 本发明涉及用于制备基于异氰酸酯的泡沫的稳定的乳液,包含至少三种多元醇A1a、A1b和A1c和至少一种物理发泡剂T,其中A1a是通过将环氧化物加成到选自碳水化合物和二官能或更高官能的醇的起始化合物上获得的聚醚多元醇,A1b是在芳族胺上起始的聚醚多元醇,A1c是通过将环氧化物加成到芳族二羧酸衍生物和二官能或更高官能的醇的酯化产物上获得的聚酯聚醚多元醇。本发明进一步涉及通过这些乳液与异氰酸酯的反应制备泡沫的方法和以这种方式可获得的泡沫以及它们用于绝热目的的用途。

[0002] 已知在使用物理发泡剂由异氰酸酯组分和包含多元醇的异氰酸酯反应性组分制备泡沫中,如果物理发泡剂在异氰酸酯反应性组合中以细小液滴的形式乳化,那么其对于待制备的泡沫的绝热效果具有正面的影响。该对于待制备的泡沫的绝热效果的正面的影响由以下事实导致:形成的乳液液滴对于后续发泡过程起成核剂的作用。存在的液滴更多和这些液滴更细小,那么在随后的泡沫中存在更多的孔(cell)并且最重要的是这些孔越小。该事实对于以这种方式获得的泡沫的绝热性能具有直接的影响,因为形成的发泡孔越小,这些性能就越好。良好的绝热性能反映在低热导率上。然而制造和加工这些乳液的难点是它们的稳定性。该稳定性通过在数小时至数天的时段内没有另外的外部负载的普通条件下简单储存该乳液,直至通过温度影响和增加的压力和剪切力的影响的负载下,多元醇配方和物理发泡剂不分离来定义。因此,只有至少在普通条件下但优选也在涉及温度变化、压力变化和/或剪切力的条件下准确提供这种稳定性的乳液才由此在工业上有实用性。这些熟化过程通常通过将粘度急剧升高至液体多元醇相的粘度的二倍来抵消。然而,由于在任何情况下乳液非牛顿行为会使它们的加工变得更加困难,粘度上过度上升是不合乎人意的。

[0003] EP0905160A1描述了稳定的乳液,其含有发泡剂并且在多元醇组分中混合了具有大于1.5的官能度和10-100mgKOH/g的羟值的聚醚醇作为反应性乳液稳定剂(参见[0014]段),用于制备基于异氰酸酯的硬质泡沫(参见[0001]段)。该乳液含有聚醚醇,其通过将低级环氧烷,优选环氧乙烷和/或环氧丙烷加成到OH-和/或NH-官能的起始物质,例如糖醇和芳族胺上制备(参见[0025]段)。优选地将由多官能的羧酸和多官能醇制备的聚酯醇也加入到聚醚醇中(参见[0026]段)。所述发泡剂在多元醇混合物中乳化并且获得了稳定的乳液(参见[0021]段)。然而也可以将发泡剂在混合头中或紧接在混合头前加入到多元醇混合物中。然而在该文献中未公开在引言中提及的三种多元醇A1a、A1b和A1c的具体组合。特别是,没有公开聚酯聚醚多元醇。

[0004] US2002/0169228A1要求保护一种相稳定的多元醇混合物,包含由蔗糖和二丙烯共起始的环氧丙烷-聚醚多元醇,聚酯多元醇和具有4-6个碳原子的烃作为发泡剂,其在至少24小时内是相稳定的(参见权利要求1)。也可以另外地将由甲苯二胺起始的具有3.5-4.5之间的OH官能度的环氧丙烷-聚醚多元醇添加到混合物中(参见[0020]段)。聚酯多元醇由邻苯二甲酸酐起始(参见权利要求3)并且优选为STEPANPOL 2352,其是基于邻苯二甲酸酐和二乙二醇的(参见[0022]段)。可以将环戊烷用作发泡剂(参见[0029]段),其在多元醇混合物中以微乳液的形式存在(参见[0006]段),紧接在混合头之前添加到多元醇混合物中或作

为独立的料流进料到混合头中(参见[0027]段)。该多元醇混合物与有机聚异氰酸酯反应形成聚氨酯泡沫(参见权利要求17)。在该申请的涵义内术语“微乳液”意味着发泡剂溶解在多元醇混合物中,参见[0006]段。在[0013]段中这也变得明显,其中其公开了如果多元醇混合物具有“浑浊的外观”那么其不再归类为相稳定的。多元醇组合物必须保持相稳定至少24小时(参见[0006]段)的陈述表明术语“微乳液”在该申请中被错误的使用。真微乳液是热力学最小态并且因而是无限期稳定的,条件是组成和温度不变化。不像这种微乳液,乳液首先是温度敏感的,而且是物质敏感的。加热并且随后将它们冷却至起始温度通常导致分散结构中不可逆的变化,其可以导致乳液破坏。因此保持如本发明中的“真正”乳液的稳定性比在“微乳液”的情况下困难的多。

[0005] 申请US2002/0169228A1一致地涉及在多元醇混合物中发泡剂的溶液。根据该文献所有不利影响发泡剂的溶解性的因素均应当避免,这就是为什么在制备聚醚多元醇中仅使用了环氧丙烷(参见[0018]段)。

[0006] W000/24813A1描述了用于例如冰箱的绝热的刚性聚氨酯泡沫的制备(第1页,第3-5行)。该泡沫由有机聚异氰酸酯,包含聚醚和/或聚酯多元醇的多元醇混合物,发泡剂和其它助剂和添加剂组成(参见权利要求1)。由环戊烷和水组成的发泡剂分散在多元醇混合物中(参见权利要求1)。聚醚多元醇通过多羟基醇与聚环氧乙烷和/或环氧丙烷的加成聚合制备(第4页,第11-15行)并且优选具有3-6个OH基团(第5页,第13-15行)。例如可以使用甘油、山梨糖醇、蔗糖和芳族胺作为多羟基醇(第5页,第1-3行和6-7行)。可以由二羧酸酐(例如邻苯二甲酸酐)和二醇(例如二乙二醇)(第5页,第16-31行)制备聚酯多元醇并且优选具有两个官能团(第6页,第4-6行)。由芳族胺起始的聚醚多元醇在该文献中在对比实施例中(“多元醇K”)公开。在这些对比实施例中,戊烷溶解而不是乳化在多元醇组分中(参见第13页上的表1)。多元醇K的含量相对高,相对于所有存在的多元醇,分别为40%(对比实施例1)和50%(对比实施例2)。

[0007] 前述现有技术文献均未公开异氰酸酯反应性组合物,其中物理发泡剂T分散在包含在引言中提及的多元醇A1a、A1b和A1c的混合物中使得获得稳定的乳液(区别于溶液和微乳液),并且异氰酸酯反应性组合物的粘度与普通完全溶解的异氰酸酯反应性组合物相比增加不太大。

[0008] 考虑到以上所记载的信息,本发明提供了一种乳液,其包含:

[0009] (I) 异氰酸酯-反应性组合物A,含有由至少三种多元醇A1a、A1b和A1c组成的多元醇混合物A1作为连续相,

[0010] 和

[0011] (II) 至少一种,优选正好一种,物理发泡剂T作为分散相,

[0012] 其中:

[0013] (i) A1a是一种聚醚多元醇,具有15mg KOH/g至550mg KOH/g羟值,优选50mg KOH/g至500mg KOH/g,特别优选100 mgKOH/g至450mg KOH/g的羟值,并且具有1.5-6.0,优选2.0-5.5,特别优选2.5-5.0的官能度,其通过将环氧化物加成到一种或多种选自碳水化合物和二官能或更高官能醇,优选具有邻位羟基的二官能或更高官能醇,的起始化合物上获得。

[0014] (ii) A1b是一种聚醚多元醇,具有100mg KOH/g至550mg KOH/g,优选200 mg KOH/g

g至500mg KOH/g,特别优选350mg KOH/g至470mg KOH/g的羟值并且具有1.5-5.0,优选2.0-4.5,特别优选2.5-4.0的官能度,其通过将环氧化物加成到芳族胺上获得。

[0015] (iii) A1c是一种聚酯聚醚多元醇,具有100mg KOH/g至450mg KOH/g,优选150 mg KOH/g至400mg KOH/g,特别优选200mg KOH/g至400mg KOH/g的羟值,并且具有1.5-3.5,优选1.5-3.0,特别优选1.8-2.8的官能度,其通过将环氧化物加成到芳族二羧酸衍生物和二官能或更高官能醇的酯化产物上获得。

[0016] 与根据本发明的组分例如某些多元醇一起使用词语“一”在本申请的含义内不应当被理解为数值。只有在明确说明了的时候,例如“一种多元醇”或类似的表述才表示“正好一种(=1)多元醇”。可以想到的是例如存在两种A1a类型的多元醇。

[0017] 在本发明的上下文中的“乳液”被理解为两种液体的细分散的混合物,其中一种液体(即物理发泡剂T)以微细液滴的形式分散在另一种液体中(即多元醇混合物A1),所述微细液滴显示 $\geq 0.1\mu\text{m}$ 至 $\leq 20\mu\text{m}$ 的平均尺寸,液滴尺寸通过使用在明场透射模式下操作的光学显微镜测定。这种乳液与真溶液和微乳液不同。微乳液具有如此细分离的分散相以致光线不再折射。因此这种微乳液在可见光范围内表观为清澈透明,而在本发明的含义内的乳液表观为浑浊的并且显示出强烈的光折射。此外,微乳液可以仅在乳化助剂的帮助下制备,而虽然原则上不排除在根据本发明的乳液的制备中使用乳化助剂,但其不是绝对必要的并且因此不是优选的。根据本发明,发泡剂T的液滴尺寸优选 $\geq 0.1\mu\text{m}$ 至 $\leq 15\mu\text{m}$ 并且更优选 $\geq 1\mu\text{m}$ 至 $\leq 15\mu\text{m}$ 。该尺寸通过使用明场透射显微方法的光学显微镜测定。试样的光学检测的合适的层厚度为 $20\mu\text{m}$ 至 $40\mu\text{m}$ 。

[0018] 在本发明的上下文中的“物理发泡剂”被理解为凭借它们的物理性能为高度挥发性的并且不与异氰酸酯组分反应的化合物。

[0019] “羟值”表示与通过一克物质的乙酰化结合的乙酸量等同的以微克计的氢氧化钾的量。在本发明的上下文中,其根据1971年12月版本的标准DIN53240测定。

[0020] 在本发明的上下文中“官能度”是指由使用的已知物质和其比例计算的理论官能度。

[0021] 本发明还提供了制备含有聚氨酯的聚合物C的方法,其中使异氰酸酯组分B与根据本发明的乳液反应。

[0022] 这里“含有聚氨酯的聚合物C”被理解为表示仅含有聚氨酯基团(PUR基团)的聚合物和另外含有脲基和/或聚异氰脲酸酯基团(PIR基团)的聚合物二者。

[0023] 本发明还提供了以这种方式可获得的聚氨酯聚合物C和它们用于绝热目的的用途。

[0024] 令人惊讶地,已经发现通过根据本发明的多元醇A1a、A1b和A1c的组合,相比于与物理发泡剂形成溶液的现有技术的异氰酸酯-反应性组合物(多元醇混合物),异氰酸酯-反应性组合物的总粘度和由此乳液的总粘度可以被降低。此外已经发现通过优化某些参数(例如所使用的多元醇中氧乙烯基的含量)可以显著增加根据本发明的乳液的稳定性。此外,可以通过优化的多元醇乳液与合适的NCO-封端的预聚物的正确组合来改善获得的热导率值。

[0025] 这些和其它发现通过参考本发明的多个实施方案和实施例描述如下,其中单独的实施方案可以彼此自由组合,条件是上下文没有明确地表示反对。

[0026] 原则上可根据本发明使用的多元醇A1a至A1c(和任选地另外的多元醇,参见以下)的制备对本领域技术人员来说是已知的,并且已经多次描述。聚酯多元醇通过将二羧酸等同物和低分子量的多元醇缩聚获得。聚醚多元醇通过将环氧化物加聚(阴离子或阳离子)到合适的起始化合物获得。将环氧化物加成到聚酯多元醇形成了根据本发明的聚酯聚醚多元醇。聚合反应,如果必要,在本领域技术人员已知的合适的催化剂的存在下进行。

[0027] 在优选的实施方案中,聚醚多元醇A1a由蔗糖,蔗糖和丙二醇的混合物,蔗糖和乙二醇的混合物,蔗糖、丙二醇和乙二醇的混合物,山梨糖醇或山梨糖醇和甘油的混合物起始。优选的环氧化物为1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、环氧乙烷和环氧丙烷,单独或以混合物形式。环氧乙烷和环氧丙烷是特别优选的,可以单独或二者一起使用,其中在后者情况下,衍生自环氧乙烷和环氧丙烷的氧化烯单元的无规分布和选择制备特定结构的嵌段共聚物均是可以想到的。蔗糖、丙二醇和乙二醇的混合物特别优选作为起始物。特别优选使用仅环氧丙烷作为环氧化物。A1a的羟值特别优选为100mgKOH/g至450mg KOH/g且官能度为2.5-5。

[0028] 在优选的实施方案中,聚醚多元醇A1b由邻-、间-或对-甲苯二胺或同分异构的甲苯二胺的混合物起始。邻-甲苯二胺特别优选用作起始物。其可以是以2,3-和3,4-异构体的混合物的形式。然而,原则上使用其它芳族胺也是可以想到的,例如苯二胺(所有异构体)或亚甲基二苯基二胺(所有异构体)。优选的环氧化物为1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、环氧乙烷和环氧丙烷,单独或以混合物形式。环氧乙烷和环氧丙烷是特别优选的,可以单独或二者一起使用,其中在后者情况下,衍生自环氧乙烷和环氧丙烷的氧化烯单元的无规分布和选择制备特定结构的嵌段共聚物均是可以想到的。环氧丙烷是特别优选使用的,单独或以与环氧乙烷的混合物。在后者情况下环氧丙烷与环氧乙烷的质量比为0.25:1至4:1,更特别优选0.5:1至2:1。在嵌段共聚物的情况下,它们优选用环氧丙烷封端。

[0029] 在优选的实施方案中,在制备多元醇A1c中使用的芳族二羧酸衍生物是邻苯二甲酸衍生物,特别优选为邻苯二甲酸酐。

[0030] 在制备多元醇A1c中所使用的优选的二官能或更高官能的醇是乙二醇和二乙二醇,包括其更高级的同系物,1,2-丙二醇、二丙二醇及其更高级的同系物,1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷基二醇、1,12-十二烷基二醇,包括其更高的同系物,2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇,3-甲基-1,5-戊二醇、甘油、季戊四醇、1,1,1-三羟甲基丙烷和具有5-12个碳原子的碳水化合物(例如异山梨醇)。乙二醇和二乙二醇是最特别优选的。

[0031] 在制备多元醇A1c中优选使用的环氧化物是环氧乙烷和环氧丙烷。这些以使得氧乙烯的含量为5质量%至50质量%,优选10质量%至40质量%,特别优选15质量%至30质量%的量使用,相对于多元醇A1c的总质量。

[0032] 在某些实施方案中,多元醇混合物A1还含有另外的多元醇。因此还可以存在(iv)短链聚醚多元醇A1d,其由脂族胺或多元醇起始并且具有500mg KOH/g至1000mg KOH/g的羟值,优选600mg KOH/g至950mg KOH/g,特别优选700mg KOH/g至900mg KOH/g并且具有1.5-5.0的官能度,优选2.0-4.5,特别优选2.5-4.0。A1d特别优选通过将环氧化物加成到乙二胺或三羟甲基丙烷获得。优选的环氧化物为环氧乙烷和环氧丙烷,特别优选环氧丙烷。

[0033] 此外,多元醇混合物A1还可以含有(v)二官能或四官能胺类型的或醇类的

(alcoholic)扩链剂或交联剂A1e。A1e优选选自甘油、丁二醇、乙二醇、二乙二醇、丙二醇、乙二醇胺、三乙醇胺、三羟甲基丙烷和季戊四醇。

[0034] 聚醚碳酸酯多元醇A1f,例如可以例如通过环氧化物和二氧化碳在H-官能起始物质的存在下的催化反应获得(参见例如EP2046861A1),也可以另外地用于多元醇混合物A1中。这些聚醚碳酸酯多元醇通常具有大于或等于1.0,优选2.0-8.0,特别优选2.0-7.0和最特别优选2.0-6.0的官能度。数均摩尔质量优选为400g/mol至10000g/mol并且特别优选为500g/mol至6000g/mol。

[0035] 在本发明的上下文中,数均摩尔质量Mn根据2007年8月的DIN55672-1通过凝胶渗透色谱法测定。

[0036] 原则上物理发泡剂T不受限制,条件是其在普通的边界条件下(温度,压力)在多元醇混合物A1中是不可溶的(因为由此将不能制备乳液)。根据本发明使用的物理发泡剂优选选自烃(例如,正戊烷、异戊烷、环戊烷、丁烷、异丁烷)、醚(例如甲缩醛)、卤化醚、具有1-8个碳原子的全氟烃(例如全氟己烷)和其与彼此的混合物。在特别优选的实施方案中,戊烷异构体或多种戊烷异构体的混合物被用作物理发泡剂T。环戊烷格外特别优选用作发泡剂T。

[0037] 在特别优选的实施方案中,根据本发明的乳液含有多元醇A1a、A1b和A1c各自正好一种并且,如果存在每一种,则存在多元醇A1d、A1e和A1f各自正好一种。此外优选除了A1a、A1b和A1c和(如果存在)A1d、A1e和A1f之外,不存在另外的多元醇,换句话说在优选的实施方案中多元醇混合物A1由最多六种多元醇组成。

[0038] 对于异氰酸酯-反应性组合物A来说通常有利的是除了包含A1的多元醇混合物以外还含有另外的组分。这些组分原则上对本领域技术人员来说是已知的并且例如包括水、泡沫稳定剂、催化剂、阻燃剂和任选地另外的辅助物质和添加剂。在特别优选的实施方案中,异氰酸酯反应性组合物A另外包含:

[0039] (vi) 水A2;

[0040] (vii) 至少一种泡沫稳定剂A3,选自聚醚-聚二甲基硅氧烷共聚物,优选含有环氧丙烷和/或环氧乙烷的聚醚侧链官能化的共聚物;

[0041] 和

[0042] (viii) 至少一种催化剂A4,选自:

[0043] 三亚乙基二胺、N,N-二甲基环己胺、二环己基甲基胺、四甲撑二胺、1-甲基-4-二甲氨基乙基哌嗪、三乙基胺、三丁基胺、二甲基苄胺、N,N',N''-三-(二甲基氨基丙基)六氢化三嗪、三-(二甲基氨基丙基)胺、三(二甲基氨基乙基)苯酚、二甲基氨基丙基甲酰胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、四甲基己二胺、五甲基二亚乙基三胺、五甲基二亚丙基三胺、四甲基二氨基乙基醚、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂双环[3.3.0]辛烷、二-(二甲基氨基丙基)脲、N-甲基吗啡啉、N-乙基吗啡啉、钠-N-[(2-羟基-5-壬基苯基)甲基]-N-甲基氨基乙酸盐、N-环己基吗啡啉、2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢化嘧啶、三乙醇胺、二乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、二甲基乙醇胺,

[0044] 当需要时(如果期望高异氰酸酯含量)与至少一种选自以下的催化剂一起:

[0045] 乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)、月桂酸锡(II)、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、三-(N,N-二甲基氨基丙基)-s-六氢化三嗪、四甲基氢氧化铵、乙酸钠、辛酸钠、乙酸钾、辛酸钾、氢氧化钠。

[0046] 水履行化学助发泡剂的功能,即与异氰酸酯基团的反应释放了二氧化碳,除了T之外其起到了发泡剂的作用。

[0047] 为了建立稳定的乳液,此外有利的是将某些比例的发泡剂粘附到多元醇组合物A1。在优选的实施方案中,本发明由此涉及一种乳液,其中A1:T的质量比优选为 $\geq 5:1$ 至 $\leq 12:1$,更优选 $\geq 10:1$ 至 $\leq 5:1$,最优选 $\geq 9:1$ 至 $\leq 6:1$ 。

[0048] 在根据本发明的乳液的优选实施方案中,异氰酸酯-反应性组合物A的组分以以下质量百分数存在,在每种情况下相对于异氰酸酯-反应性组合物A的总质量:

[0049] 多元醇A1a,5质量%至60质量%,优选15质量%至50质量%,

[0050] 多元醇A1b,5质量%至60质量%,优选10质量%至50质量%,

[0051] 多元醇A1c,5质量%至60质量%,优选15质量%至50质量%,

[0052] 多元醇A1d,0质量%至20质量%,优选0质量%至15质量%,

[0053] 多元醇A1e,0质量%至20质量%,优选0质量%至15质量%,

[0054] 多元醇A1f,0质量%至20质量%,优选0质量%至15质量%,

[0055] 水A2,0质量%至5质量%,优选0.5质量%至3质量%,

[0056] 泡沫稳定剂A3,1质量%至10质量%,优选1.5质量%至8质量%,

[0057] 催化剂A4,0.5质量%至5质量%,优选1质量%至4质量%。

[0058] 根据本发明的乳液优选含有80质量%至90质量%的质量百分数的多元醇混合物和10质量%至20质量%的质量百分数的物理发泡剂,每一种情况下相对于乳液的总质量。

[0059] 如果存在某种组分的几种代表(例如两种物理发泡剂,T1和T2,的混合物T),前述质量百分数适用于组分的代表的和(即在以上两种物理发泡剂T的实例中,在乳液中T1和T2的质量百分数之和为10质量%至20质量%)。

[0060] 在特别优选的实施方案中,不存在另外的组分,换句话说乳液特别优选最多由A1a、A1b、A1c、A1d、A1e、A1f、A2、A3、A4和T组成。乳液格外特别优选由A1a、A1b、A1c、A2、A3、A4和T组成。

[0061] 根据本发明的乳液的制备优选以这样一种方式进行,使得多元醇混合物A1的单独组分(即至少多元醇A1a、A1b和A1c,任选地如以上所定义的另外的多元醇和任选地辅助物质和添加剂)以任何顺序通常在大气压力和温度下混合在一起,然后将发泡剂T添加到由此获得的多元醇混合物A1中。

[0062] 乳液可以通过以任意的顺序混合A的组分,通常在室温和环境压力下,然后添加发泡剂T制备。乳化可以使用高剪切混合器,例如喷射解胶器(jet dispergator)或转子解胶器(rotor dispergator)进行。代表性的实例包括在Schubert, H. (编辑); Emulgiertechnik; R. Behr's Verlag, Hamburg, 2005中公布的那些。

[0063] 根据本发明的乳液的特征为高稳定性,其不必以过度增加的粘度为代价来获得。这里“稳定”被理解为是指在室温和普通压力下乳液可以存储至少2小时,优选至少1天,特别优选至少3天,最特别优选至少5天,而没有多元醇混合物A1和发泡剂T的相分离发生。在25°C下根据本发明的多元醇混合物A1的粘度为 $\geq 1000\text{mPas}$ 至 $\leq 18000\text{mPas}$,特别优选 $\geq 1500\text{mPas}$ 至 $\leq 12000\text{mPas}$ 和最特别优选 $\geq 2000\text{mPas}$ 至 $\leq 12000\text{mPas}$ 。根据1994年10月版本的EN ISO 3219测定粘度。

[0064] 本发明还提供了制备含有聚氨酯的聚合物C的方法,其中使异氰酸酯组分B与根据

本发明的包含多元醇混合物A1和物理发泡剂T的乳液反应。由异氰酸酯组分和异氰酸酯-反应性组分在发泡剂和任选地另外的辅助物质和添加剂的存在下制备含聚氨酯聚合物原则上对于本领域技术人员来说是已知的,并且已经描述多次。含有聚氨酯的聚合物C优选通过本领域技术人员已知的方法制备。实例描述在US 2,764,565、G. Oertel (Ed.) "Kunststoff-Handbuch", 第VII卷, Carl Hanser Verlag, 第三版, Munich 1993, 第267-354页和K. Uhlig (Ed.) "Polyurethan Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, 第二版, Vienna 2001, 第83-102页中。使组分发泡以形成含有聚氨酯的聚合物C原则上可以以从作为举例引用的现有技术已知的方式进行。

[0065] 在根据本发明的方法的优选实施方案中,异氰酸酯组分B为:

[0066] a) 至少一种异氰酸酯B1,选自

[0067] 甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、多苯基多亚甲基多异氰酸酯(PMDI)、对苯二亚甲基二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、二异氰酸根二环己基甲烷和异佛尔酮二异氰酸酯,

[0068] 或

[0069] b) 一种异氰酸酯-封端的预聚物B2,其由至少一种多异氰酸酯B1和至少一种异氰酸酯反应性化合物制备,所述至少一种异氰酸酯反应性化合物选自多元醇A1a、A1b、A1c、A1d和A1f中的至少一种,

[0070] 或

[0071] c) B1和B2的混合物

[0072] 异氰酸酯组分B与乳液A的反应优选在95-180的异氰酸酯指数下进行,优选95-150,特别优选100-130。“异氰酸酯指数”被理解为实际使用的异氰酸酯基团的量[mol]与所有异氰酸酯-反应性基团完全反应所需的化学计量的异氰酸酯基团的量[mol]的商,乘以100。因为对于一摩尔异氰酸酯-反应性基团的反应要求一摩尔的异氰酸酯基团,所以

[0073] 异氰酸酯指数=(异氰酸酯基团的摩尔数/异氰酸酯-反应性基团的摩尔数)*100。

[0074] 本发明还提供了可通过上述根据本发明的方法获得的含有聚氨酯的聚合物C。这种含有聚氨酯的聚合物C可以通过连续和不连续的加工方法制备并且特别适合用作绝热材料。

[0075] 不连续制备的含有聚氨酯的聚合物C是成型的(moulded)泡沫,其被装饰层在顶部和底部二者限定。金属、塑料、木材和纸尤其适于作为装饰层。对于这种不连续制备的PUR复合材料元件,可以提及的应用领域为特别是装置(如冰箱、冰柜、组合冰箱-冰柜和水加热器、冷却容器和冷却箱和管)的工业绝热。

[0076] 连续制备的含有聚氨酯的聚合物C是具有限定宽度和可变厚度的连续制备的PUR泡沫块,其优选被装饰层在顶部和底部二者限定。然而,在某些应用领域(例如在建筑中),也可以完全省掉装饰层。金属、金属箔、塑料、木材和纸首选适合用作装饰层。对于这种连续制备的含有聚氨酯的聚合物C可以提及的应用领域是冷冻仓库的工业绝热物和建筑领域的隔热。

[0077] 原则上在这些领域中使用含有聚氨酯的聚合物对本领域技术人员是已知的并且已经描述了多次。根据本发明的含有聚氨酯的聚合物C格外适合用于这些目的,因为它们的特征是低热导率值,且不存在任何由于过高的粘度造成的在制备泡沫或将它们施加在合适

的基材(例如电冰箱外壳或管)上时的加工问题的风险。

实施例

[0078] 本发明旨在通过以下实施例来更详尽地阐明。

[0079] 使用的材料

[0080] 多元醇1: 聚醚多元醇,具有450mg KOH/g的羟值,4.7的理论官能度和在25℃下15000mPas的粘度;

[0081] 多元醇2: 聚醚多元醇,具有460mg KOH/g的羟值,4.0的理论官能度和在25℃下8000mPas的粘度;

[0082] 多元醇3: 芳族聚醚酯多元醇,具有300mg KOH/g的羟值,2.0的理论官能度和在25℃下6500mPas的粘度;通过邻苯二甲酸酐与二乙二醇的反应和随后的乙氧基化制备;

[0083] 多元醇4: 聚醚多元醇,具有550mg KOH/g的羟值,3.0的理论官能度和在25℃下505mPas的粘度;通过三官能的起始物混合物与环氧乙烷的反应制备;

[0084] 多元醇5: 聚醚多元醇,具有380mg KOH/g的羟值,4.6的理论官能度和在25℃下5350mPas的粘度;

[0085] 多元醇6: 聚醚多元醇,具有400mg KOH/g的羟值,4.0的理论官能度和在25℃下26500mPas的粘度;

[0086] 多元醇7: 聚醚多元醇,具有112mg KOH/g的羟值,2.0的理论官能度和在25℃下140mPas的粘度;

[0087] Tegostab B 8491: 基于聚醚-聚二甲基硅氧烷共聚物的泡沫稳定剂(Evonik)

[0088] Tegostab B 8476: 基于聚醚-聚二甲基硅氧烷共聚物的泡沫稳定剂(Evonik)

[0089] Desmorapid 726b: 胺催化剂(Bayer MaterialScience AG)

[0090] Desmorapid PV: 胺催化剂(Bayer MaterialScience AG)

[0091] Polycat 41: 胺催化剂(Air Products)

[0092] 异氰酸酯1: Desmodur® 44 V 20 L,4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)与更高官能的同系物(PMDI)的混合物,在25℃下粘度为 $\geq 160\text{mPas}$ 至 $\leq 300\text{mPas}$;Bayer MaterialScience AG.

[0093] 异氰酸酯2: 基于Desmodur® 44 V 20 L和多元醇3的NCO预聚物,残留NCO含量为28.9%和在25℃下粘度为550mPas。

[0094] 性能和实验分析

[0095] 根据相应的配方(参见表1)将多元醇置于反应容器中。单独称重所需的添加剂(如水、催化剂和稳定剂)量。最终将环戊烷作为发泡剂称入,并且将所有的组分使用标准实验室搅拌器在4200rpm下均质化60s。

[0096] 在制备后立即由专家操作者评价乳液的质量。为此目的,将一滴乳液施加到载玻片上并且用盖玻片覆盖。由操作者对着背光评价乳液的透射。液滴尺寸更细它们的尺寸分布越均质化和越窄,那么对头背光检验的样品就更加透明。所有根据本发明的样品可以无

疑地识别为乳液;没有观察到如在真溶液或微乳液中的完全透明。

[0097] 仅新鲜制备的乳液(实施例2-13)和溶液(实施例1,对比)被加工以制备含有PUR的聚合物(刚性PUR泡沫)。在制备乳液和其加工之间存在小于1小时的时差。将如以上所述获得的乳液和溶液使用标准实验室搅拌器在4200rpm下混合在一起,反应并且引入到模具中。包括发泡剂T的异氰酸酯-反应性组合物A和异氰酸酯组分B的原材料温度为20℃;模具温度为40℃。对于以这种方式制备的成型的泡沫,分析它们的芯部密度和热导率。

[0098] 将新鲜制备的乳液在20℃下储存以评估它们的稳定性并且,每天肉眼检查相分离。在制备后立即通过测量液滴尺寸评价乳液的质量。为此,通过使用明场透射显微方法的光学显微镜在20μm至40μm的样品层厚度下检查乳液。使用的显微镜是Zeiss的Axioplan 2显微镜。由此测定的未老化的乳液的平均液滴尺寸为小于10μm。

[0099] 羟值(OH值)根据DIN53240(1972年12月)测定。

[0100] 粘度根据1994年10月版本的EN ISO 3219测定。

[0101] 热导率值根据2001年5月版本的DIN EN 12664测定并且除非另有说明在10℃的芯部温度下测量。

[0102] 在切口样品上测量特定芯部密度(specified core densities),以通过测定相应的质量根据2001年5月版本的DIN EN 12664计算热导率。

[0103] 结果

[0104] 配方在表1中列出。

[0105] 乳液和得到刚性PUR泡沫的分析在表2中总结。

[0106]

表 1

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
	(cmp)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)
多元醇 1	35	50	50	50	50	25	25	25	25	35	35	20	20
多元醇 2	0	25	25	25	25	25	25	25	25	20	20	20	20
多元醇 3	0	25	25	25	25	50	50	50	50	30	30	30	30
多元醇 4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	15	30	30
多元醇 5	35	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
多元醇 6	25	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
多元醇 7	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
水	2.4	2	2	1.5	1.5	2	2	1.5	1.5	2	1.5	1.5	1.5
Tegostab B8476	0	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Tegostab B8491	1.5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Desmorapid 726b	3.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.5	0.5	0.6	0.6	0.8	0.8	1.2	1.2
Polycat 41	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
Desmorapid PV	0.9	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
环戊烷	15.8	14.4	15.0	16.8	17.5	13.1	13.3	14.5	15.6	14.1	15.6	15.3	16.4
异氰酸酯 1	150	143	0	135	0	134	0	125	0	145	137	141	0
异氰酸酯 2	0	0	155	0	146	0	145	0	136	0	0	0	153
异氰酸酯指数	(NCO/OH)-100	115	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110

(cmp=对比试验, inv=根据本发明的试验)

[0107]

表 2		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
实施例		(cmp)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)	(inv)
粘度[a]	mPa s	5066	7050	7050	7352	7352	5793	5793	6547	6494	4571	4758	2848	2848
氧乙稀基团的含量 [b]	质量%	0	10.8	10.8	10.7	10.6	15.0	15.0	15.0	14.9	17.4	17.2	24.2	23.9
乳液的均匀性	定性[c]	6	2	2	2	2	1	1	1	1	2	2	2	2
乳液的稳定性	d	[d]	5	5	5	5	6	6	8	8	7	7	3	3
自由密度(free density)	kg/m ³	23	24	25	25	25	25	26	25	27	25	25	25	25
总密度	kg/m ³	29	32	33	32	33	32	32	32	32	32	33	32	33
热导率(在 10℃下)	mW m ⁻¹ K ⁻¹	20.1	18.9	18.3	18.3	18.5	18.3	18.5	18.5	18.4	19.1	18.9	19.1	19.1

[a]在 25℃下不含环戊烷的异氰酸酯-反应性组合物 A 例；[b]乳液的；[c]1=非常好，2=好，3=符合要求，4=尚可，5=不足，6=不符合要求；[d]不适用，因为发泡剂被溶解且未乳化。

[0108] 对比实施例1阐明了在例如冰箱的应用领域中满足目前绝热材料的要求的最新一代配方。其已经明确地被优化以获得低热导率值。其是可溶的配方，其中所使用的物理发泡

剂的量完全溶解于多元醇混合物中。因此在该对比中可以完全排除乳液对于液滴的成核效果的正面影响。然而当实施例1的反应曲线与后续乳液发泡的那些匹配时,该比较是可接收的。此外,在制备刚性PUR泡沫中使用了相当的密度水平。

[0109] 在所有其它根据本发明的实施例2至13中,用基于MDI的二异氰酸酯发泡了均质并且稳定的乳液。对比于实施例1,所有以这种方式制备的PUR泡沫具有低得多的热导率值。热导率被降低1至 $1.8 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。令人惊讶地,尽管芯部密度的同时升高最高为 4 kg/m^3 ,仍然获得了热导率的该明显改善。

[0110] 实施例3、5、7、9和13证实根据本发明的乳液与预聚物异氰酸酯2的发泡同样导致了热导率的改善,其与用异氰酸酯1获得的相当。在实施例3的情况下,通过用异氰酸酯2代替异氰酸酯1可以将热导率进一步提高 $0.6 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

[0111] 表1和2证实在乳液的帮助下PUR泡沫的热导率相比普通的可溶多元醇配方可以明显地改善。影响该改善程度的因素是在多元醇配方中的水含量、粘度和氧乙烯基团的含量。因此在实施例10-13中显示的乳液导致热导率降低仅 $1.0-1.2 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (尽管与粘度的降低相关,其是有利的),而在实施例3-9的情况下,热导率一致地降低 $1.6-1.8 \text{ mW m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。

[0112] 虽然与实施例1相比在实施例2-9中确实观察到了粘度的增加,但其仍然在可接受的限度内。如已经提及的,在现有技术中粘度的加倍并不罕见,而根据本发明的体系远离于此。

[0113] 这里列举的所有乳液均显示了良好至非常好的均匀性并且在普通条件下稳定数日。