(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117580882 A
(43)申请公布日 2024.02.20

(21)申请号 202280042282.4
(22)申请日 2022.06.07
(30)优先权数据
21179329.4 2021.06.14 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.13
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2022/065391 2022.06.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/263229 DE 2022.12.22
(71)申请人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国莱茵河畔路德维希港
(72)发明人 Z·托莫维奇 M·乔斯特 A·M·海德尔 E·里斯托
(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
专利代理师 杨月 舒颖琦
(51)Int.Cl.
C08G 18/12(2006.01)

权利要求书2页 说明书12页

(54)发明名称

作为醛清除剂的聚合胺

(57)摘要

本发明涉及制备聚氨酯的方法,在该方法中:将(a)多异氰酸酯,(b)具有异氰酸酯反应性基团的聚合物,(c)任选的催化剂,(d)通式H_2N-W-NR-[W-NR]$_I$-[Q-NR]m-[S-NR]n-W-NH_2的聚合物胺,以及任选的(e)发泡剂、(f)扩链剂和/或交联剂和(g)助剂和/或添加剂混合以形成反应混合物,并使该反应混合物充分反应以形成聚氨酯;其中每个W独立地代表具有3至10个碳原子的直链或支链烃,每个Q代表亚乙基,每个S独立地代表取代的烃,每个R独立地代表氢或具有1至10个碳原子的烃基,H代表氢原子,且N代表氮原子,1代表0至100的值,m代表0至50的值,且n代表0至100的值;其中聚合物胺(d)的多分散度为1.2。本发明还涉及一种可以根据本发明的方法制备的聚氨酯,以及这种聚氨酯在封闭空间例如运输工具中的用途,并且涉及一种组合物,其包含:(b)具有异氰酸酯反应性基团的聚合物化合物、(c)催化剂和(d)通式H_2N-W-NR-[W-NR]$_I$-[Q-NR]m-[S-NR]n-W-NH_2的聚合物胺,以及发泡剂(含有水),其中聚合物胺(d)的多分散度为至少1.2。

CN 117580882 A

1.一种制备聚氨酯的方法,包括将以下组分混合:

(a)多异氰酸酯,

(b)具有异氰酸酯反应性基团的聚合物,

(c)任选的催化剂,

(d)通式H_2N-W-NR-[W-NR]$_l$-[Q-NR]$_m$-[S-NR]$_n$-W-NH_2的聚合胺,

以及任选的

(e)发泡剂,

(f)扩链剂和/或交联剂,和

(g)助剂和/或添加剂,

以形成反应混合物,并使该反应混合物反应以提供聚氨酯,

其中

每个W在每次出现时独立地代表具有3至10个碳原子的直链或支链烃,

每个Q代表亚乙基,

每个S在每次出现时独立地代表取代的烃,

每个R在每次出现时独立地代表氢或具有1至10个碳原子的烃基,

H代表氢原子且N代表氮原子,

l代表0至100的值,

m代表0至50的值,且

n代表0至100的值,

其中聚合胺(d)的多分散度为至少1.2。

2.根据权利要求1所述的方法,其中W代表亚丙基或亚丁基。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其中所述聚合胺(d)的通过GPC测得的数均分子量为300至5000g/mol。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中50%至100%的基团R代表氢。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中所述具有异氰酸酯反应性基团的聚合物(b)包含聚醚醇。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述催化剂(c)包含可结合的胺催化剂。

7.根据权利要求6所述的方法,其中所用的可结合的催化剂是这样的化合物:其除了异氰酸酯反应性基团之外还包含一个或多个脂族叔氨基。

8.根据权利要求7所述的方法,其中所述可结合的催化剂的至少一个叔氨基带有两个彼此独立的选自甲基和乙基的基团以及一个其他的有机基团。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中所述聚氨酯是平均密度为10g/L至850g/L的聚氨酯泡沫。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其中所述聚氨酯是平均密度大于850g/L的致密聚氨酯。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中所述聚氨酯是床垫或家具的一部分。

12.一种聚氨酯,其通过根据权利要求1至11中任一项所述的方法制备。

13.根据权利要求12的聚氨酯在封闭空间中的用途。

14.一种组合物,其包含(b)具有异氰酸酯反应性基团的聚合物、(c)催化剂和(d)通式H_2N-W-NR-[W-NR]$_l$-[Q-NR]$_m$-[S-NR]$_n$-W-NH_2的聚合胺,其中每个W在每次出现时独立地代表具有3至10个碳原子的直链或支链烃,每个Q代表亚乙基,每个S在每次出现时独立地代表取代的烃,每个R在每次出现时独立地代表氢或具有1至10个碳原子的烃基,H代表氢原子且N代表氮原子,l代表0至20的值,m代表0至10的值且n代表0至20的值,以及包含水的发泡剂,其中聚合胺(d)的多分散度为至少1.2。

作为醛清除剂的聚合胺

[0001] 本发明涉及制备聚氨酯的方法,其包括将(a)多异氰酸酯、(b)具有异氰酸酯反应性基团的聚合物、(c)任选的催化剂、(d)通式H_2N-W-NR-[W-NR]$_l$-[Q-NR]$_m$-[S-NR]$_n$-W-NH_2的聚合胺,以及任选的(e)发泡剂、(f)扩链剂和/或交联剂和(g)助剂和/或添加剂混合以形成反应混合物,并使该反应混合物反应以提供聚氨酯,其中每个W在每次出现时独立地代表具有3至10个碳原子的直链或支链烃,每个Q代表亚乙基,每个S在每次出现时独立地代表取代的烃,每个R在每次出现时独立地代表氢或具有1至10个碳原子的烃基,H代表氢原子且N代表氮原子,l代表0至100的值,m代表0至50的值且n代表0至100的值,其中所述聚合胺(d)的多分散度为至少1.2。本发明还涉及可通过本发明方法制备的聚氨酯以及这种聚氨酯在封闭空间例如运输工具中的用途,并且涉及一种组合物,其包含:(b)具有异氰酸酯反应性基团的聚合物、(c)催化剂和(d)通式H_2N-W-NR-[W-NR]$_l$-[Q-NR]$_m$-[S-NR]$_n$-W-NH_2的聚合胺和包含水的发泡剂,其中所述聚合胺(d)的多分散度为至少1.2。

[0002] 聚氨酯具有多种应用,例如在家具行业中用作座椅缓冲件或用作颗粒板的粘合剂,用作建筑行业中的隔热材料,用作例如管道、热水储罐或冰箱的隔热材料,以及用作装饰件,例如汽车制造中的装饰件。聚氨酯通常特别用于汽车制造中,例如在汽车外部装饰中作为扰流板、车顶元件、悬架元件以及在汽车内部装饰中作为车顶内衬、泡沫地毯背衬、车门装饰、方向盘、齿轮旋钮和座椅缓冲件。

[0003] 已知聚氨酯具有释放有机物质的倾向,这些有机物质会引起难闻的气味,或者在高浓度的情况下会引起不适。特别是封闭空间(例如建筑物或车辆(例如汽车)的内部)尤其受到影响。此类排放的一个实例是醛的排放。已经存在不同的用于减少醛排放的方法。

[0004] 因此,例如EP 1428847描述了可通过后续添加具有伯氨基和/或仲氨基的聚合物质来减少醛排放。聚合物中的胺基团有助于减少排放。具体提及了聚乙烯胺、聚乙烯亚胺和聚酰胺胺。使用聚乙烯胺的缺点是,例如,由于生产过程,该物质可能包含杂质,从而导致容器和设备的腐蚀。虽然聚乙烯亚胺可作为甲醛清除剂,但它会导致乙醛排放量增加。

[0005] US20130203880描述了聚肼基二甲酰胺(polyhydrazodicarbinamid)作为减少聚氨酯泡沫中醛排放的物质的用途。然而,只有在多元醇组分中添加大量聚肼基二甲酰胺——2重量%至5.5重量%——时,才能实现醛的显著减少。由于聚肼基二甲酰胺同样具有催化性能,因此以这种规模添加该物质会改变反应曲线。此外,即使当使用大量聚肼基二甲酰胺时,所实现的醛减少仍需要进一步改进。

[0006] WO 2015082316描述了通式R^1-CH_2-R^2的CH-酸性化合物用于与可结合的催化剂一起减少甲醛排放的用途,其中R^1和R^2彼此独立地代表吸电子基团。这可以有效减少甲醛,但泡沫样品仍然表现出挥发性有机物质(VOC)的大量排放。

[0007] EP 3310824描述了一种制备聚氨酯的方法,其中多异氰酸酯和多元醇在醛清除剂的存在下反应,所述醛清除剂选自1-苄基-1,3-丙二胺、异十三烷氧基丙基-1,3-二氨基丙烷、十二烷氧基丙基-1,3-二氨基丙烷和己氧基丙基-1,3-二氨基丙烷。EP 3310824中所描述的醛清除剂的缺点是这些较低分子量的胺通常倾向于表现出较高的毒性。

[0008] 因此,本发明的一个目的是提供聚氨酯,特别是聚氨酯泡沫,其具有改善的排放特

性,特别是醛(例如甲醛)的排放特性,并且其还表现出其他化合物的优异排放特性,例如含氮排放和气味排放。

[0009] 本发明的目的通过一种可通过包括以下步骤的方法制备的聚氨酯来实现:将(a)多异氰酸酯、(b)具有异氰酸酯反应性基团的聚合物、(c)任选的催化剂、(d)通式H_2N-W-NR-[W-NR]$_1$-[Q-NR]$_m$-[S-NR]$_n$-W-NH_2的聚合胺、以及任选的(e)发泡剂、(f)扩链剂和/或交联剂和(g)助剂和/或添加剂混合以形成反应混合物,并使反应混合物反应以提供聚氨酯,其中每个W在每次出现时独立地代表具有3至10个碳原子的直链或支链烃,每个Q代表亚乙基,每个S在每次出现时独立地代表取代的烃,每个R在每次出现时独立地代表氢或具有1至10个碳原子的烃基,H代表氢原子且N代表氮原子,1代表0至100的值,m代表0至50的值且n代表0至100的值,其中所述聚合胺(d)的多分散度为至少1.2。本发明还涉及可通过本发明方法制备的聚氨酯以及这种聚氨酯在封闭空间例如运输工具中的用途,并且涉及一种组合物,其包含:(b)具有异氰酸酯反应性基团的聚合物、(c)催化剂和(d)通式H_2N-W-NR-[W-NR]$_1$-[Q-NR]$_m$-[S-NR]$_n$-W-NH_2的聚合胺和包含水的发泡剂,其中所述聚合胺(d)的多分散度为至少1.2。

[0010] 为了本发明的目的,术语“聚氨酯”包含所有已知的多异氰酸酯加聚产物。这些包含衍生自异氰酸酯和醇的加成产物,并且还包含改性的聚氨酯,其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、缩二脲结构和其他异氰酸酯加成产物。根据本发明的这些聚氨酯特别包含固体多异氰酸酯加聚产物(例如硬质体),和基于多异氰酸酯加聚产物的泡沫(例如软质泡沫、半硬质泡沫、硬质泡沫或整体式泡沫)以及聚氨酯涂料和粘合剂。根据本发明的聚氨酯优选是聚氨酯泡沫或固体聚氨酯,其除了下文阐述的聚氨酯单元(a)至(g)之外不包含其他聚合物。

[0011] 在本发明的上下文中,“聚氨酯泡沫”应理解为意指根据DIN 7726的泡沫。根据本发明的软质聚氨酯泡沫具有根据DIN 53 421/DIN EN ISO604在10%压缩/抗压强度下的压缩应力为15 kPa或更小,优选1至14kPa,且特别是4至14 kPa。根据本发明的半硬质聚氨酯泡沫具有根据DIN 53 421/DIN EN ISO 604在10%压缩下的压缩应力为大于15至小于80 kPa。根据DIN ISO 4590,根据本发明的半硬质聚氨酯泡沫和软质聚氨酯泡沫具有优选大于85%、特别优选大于90%的开孔含量。关于根据本发明的软质聚氨酯泡沫和半硬质聚氨酯泡沫的进一步细节可在“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993年,第5章中找到。

[0012] 根据本发明的硬质聚氨酯泡沫表现出在10%压缩下的压缩应力不小于80 kPa,优选不小于120 kPa,特别优选不小于150 kPa。此外,根据DIN ISO 4590,硬质聚氨酯泡沫具有大于80%、优选大于90%的闭孔含量。关于根据本发明的硬质聚氨酯泡沫的进一步细节可在“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993年,第6章中找到。

[0013] 在本发明的上下文中,“弹性聚氨酯泡沫”应理解为意指根据DIN7726的聚氨酯泡沫,在根据DIN 53 577其厚度的50%的短暂变形之后,其在10分钟后没有表现出高于2%的其起始厚度的持久变形。可以涉及硬质聚氨酯泡沫、半硬质聚氨酯泡沫或软质聚氨酯泡沫。

[0014] 整体式聚氨酯泡沫是根据DIN 7726的聚氨酯泡沫,其边界区域由于成型过程而具有比芯更高的密度。芯和边缘区域上的平均总表观密度优选大于100g/L。在本发明的上下

文中,整体式聚氨酯泡沫还可以是硬质聚氨酯泡沫、半硬质聚氨酯泡沫或软质聚氨酯泡沫。关于根据本发明的整体式聚氨酯泡沫的进一步细节可在“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,1993年第3版,第7章中找到。

[0015] 在一个优选的实施方案中,根据本发明的聚氨酯是平均密度为10至850g/L的聚氨酯泡沫,优选半硬质聚氨酯泡沫或软质聚氨酯泡沫或硬质聚氨酯泡沫,特别优选弹性软质聚氨酯泡沫、半硬质聚氨酯泡沫或弹性整体式聚氨酯泡沫。弹性整体式聚氨酯泡沫在芯和边缘区域上的平均密度优选为150g/L至500g/L。软质聚氨酯泡沫的平均密度优选为10至100g/L。半硬质聚氨酯泡沫的平均密度优选为70至150g/L。

[0016] 在另一个优选的实施方案中,聚氨酯是固体聚氨酯,其密度优选为大于850g/L,优选为900至1400g/L,且特别优选为1000至1300g/L。这提供了不添加发泡剂的固体聚氨酯。在本发明的上下文中,因制备而存在于多元醇中的少量发泡剂(例如水),不应被解释为构成发泡剂的添加。用于制备致密聚氨酯的反应混合物优选包含小于0.2重量%、特别优选小于0.1重量%且特别是小于0.05重量%的水。

[0017] 根据本发明的聚氨酯优选用于运输工具的内部,例如轮船、飞机、卡车、客车或公共汽车,特别优选客车或公共汽车并且尤其是客车。客车和公共汽车的内部在下文中被称为汽车内饰部件。软质聚氨酯泡沫可用作座垫,半硬质聚氨酯泡沫可用作车门装饰元件或仪表板的背衬泡沫,整体式聚氨酯泡沫可用作方向盘、齿轮旋钮或头枕,且固体聚氨酯可用作例如电缆护套。

[0018] 用于制备根据本发明的聚氨酯的多异氰酸酯组分(a)包含已知用于制备聚氨酯的所有多异氰酸酯。这些包含现有技术已知的脂族、脂环族和芳族二价或多价异氰酸酯及其任何所需的混合物。实例为二苯甲烷2,2’-、2,4’-和4,4’-二异氰酸酯、单体二苯甲烷二异氰酸酯与具有更多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-或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)及其混合物。

[0019] 优选使用2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)或其混合物、单体二苯甲烷二异氰酸酯和/或二苯甲烷二异氰酸酯的高级核同系物(聚合物MDI)及其混合物。其他可能的异氰酸酯描述在例如“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993年,第3.2和3.3.2章中。

[0020] 多异氰酸酯组分(a)可以以多异氰酸酯预聚物的形式使用。这些多异氰酸酯预聚物可通过以下来获得:使过量的上述多异氰酸酯(成分(a-1))与具有异氰酸酯反应性基团的聚合物(b)(成分(a-2))和/或扩链剂(f)(成分(a-3)),例如在30℃至100℃、优选约80℃的温度下反应,以提供异氰酸酯预聚物。

[0021] 具有异氰酸酯反应性基团的聚合物(a-2)和扩链剂(a3)是本领域技术人员已知的,并且描述在例如“Kunststoffhandbuch[Plastics Handbook],7,Polyurethane[Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993年,第3.1章中。因此,也可作为具有异氰酸酯反应性基团的聚合物(a-2)使用的是例如以下在(b)下描述的具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物。

[0022] 可使用的具有异氰酸酯反应性基团的聚合物(b)包括所有已知的具有至少两个异氰酸酯反应性氢原子的化合物,例如具有2至8个官能度且数均分子量为400至15000g/mol

的那些。因此可以使用例如选自聚醚多元醇、聚酯多元醇及其混合物的化合物。

[0023] 聚醚醇例如这样制得:使用催化剂,由环氧化物(如环氧丙烷和/或环氧乙烷),或由四氢呋喃与活性氢起始剂化合物(例如脂族醇、酚、胺、羧酸、水)和基于天然物质的化合物(例如蔗糖、山梨醇或甘露醇)。这些可以包括碱性催化剂或双金属氰化物催化剂,例如PCT/EP2005/010124、EP 90444或WO 05/090440中所述。

[0024] 聚酯醇例如这样制得:由脂族或芳族二羧酸和多元醇、聚硫醚多元醇、聚酯酰胺、羟基化聚缩醛和/或羟基化脂族聚碳酸酯,优选在酯化催化剂存在下。其他可能的多元醇描述在例如“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993年,第3.1章。

[0025] 除了所描述的聚醚醇和聚酯醇之外,还可使用含填料的聚醚醇和聚酯醇,也称为聚合物聚醚醇或聚合物聚酯醇。这类化合物优选包含热塑性塑料的分散颗粒,例如由烯属单体构成的,例如丙烯腈、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸和/或丙烯酰胺。这种含填料的多元醇是已知的并且是可商购的。其制备描述在例如DE 111 394、US 3 304 273、US 3 383351、US 3 523 093、DE 1 152 536、DE 1 152 537、WO 2008/055952和WO2009/128279中。还可以使用至少一种可通过酸组分与醇组分缩聚获得的聚酯醇作为根据本发明的具有异氰酸酯反应性基团的聚合物(b),其中所述酸组分是丙二酸和/或其衍生物且所述醇组分是具有4至12个碳原子的脂肪族二醇。其制备描述在例如WO 2019/149583中。

[0026] 在本发明的一个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。

[0027] 通式H_2N-W-NR-[W-NR]$_1$-[Q-NR]$_m$-[S-NR]$_n$-W-NH_2的化合物(d)的催化作用使得可以减少另外的聚氨酯催化剂的使用。如果使用其他催化剂(c),则可以使用所有常规的聚氨酯催化剂。如果使用,则催化剂(c)优选包含可结合的胺催化剂,特别优选由可结合的胺催化剂组成。

[0028] 可用于制备聚氨酯的典型催化剂包括,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-、N-乙基-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)脲、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂双环[3.3.0]辛烷且优选1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷,以及链烷醇胺化合物,例如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基-和N-乙基二乙醇胺和二甲基乙醇胺。还考虑有机金属化合物,优选有机锡化合物,例如有机羧酸的锡(II)盐,例如乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II),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,以及羧酸铋,例如新癸酸铋(III)、2-乙基己酸铋和辛酸铋,或其混合物。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)是酯,则优选仅使用胺催化剂。

[0029] 可结合的胺催化剂具有至少一个、优选1至8个且特别优选1至2个异氰酸酯反应性基团,例如伯胺基、仲胺基、羟基、酰胺或脲基,优选伯胺基、仲胺基、羟基。可结合的胺催化剂主要用于制备低排放聚氨酯,尤其适用于汽车内饰。这类催化剂是已知的并且描述在例如EP1888664中。这些包含这样的化合物:除了异氰酸酯反应性基团之外还优选包含一个或多个叔氨基。优选所述可结合催化剂中的至少一个叔氨基带有至少两个脂肪族烃基,优选

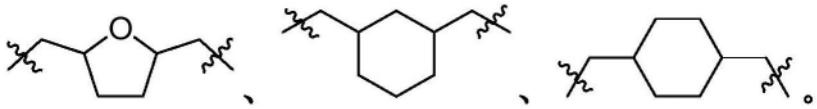
每个基团具有1至10个碳原子,特别优选每个基团具有1至6个碳原子。特别优选叔氨基带有两个彼此独立地选自甲基和乙基的基团以及其他的有机基团。可以使用的可结合催化剂的实例是双(二甲基氨基丙基)脲、双(N,N-二甲基氨基乙氧基乙基)氨基甲酸酯、二甲基氨基丙基脲、N,N,N-三甲基-N-羟乙基双(氨基丙基醚)、N,N,N-三甲基-N-羟乙基双(氨基乙基醚)、二乙基乙醇胺、双(N,N-二甲基-3-氨基丙基)胺、1-(3-氨基丙基)吡咯烷、二甲基氨基丙胺、3-二甲基氨基丙基-N,N-二甲基丙烷-1,3-二胺、二甲基-2-(2-氨基乙氧基乙醇)、(1,3-双(二甲基氨基)丙-2-醇)、N,N-双(3-二甲基氨基丙基)-N-异丙醇胺、双(二甲基氨基丙基)-2-羟基乙胺、N,N,N-三甲基-N-(3氨基丙基)双(氨基乙基醚)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷-2-甲醇和3-二甲基氨基异丙基二异丙醇胺或其混合物。

[0030] 当使用催化剂(c)时,它们可以例如以0.001重量%至5重量%、特别是0.05重量%至2重量%的浓度作为催化剂/催化剂组合物来使用,基于组分(b)的总重量计。

[0031] 合适的聚合胺(d)包括通式H_2N-W-NR-[W-NR]$_l$-[Q-NR]$_m$-[S-NR]$_n$-W-NH_2的化合物,其中聚合胺(d)的多分散度为至少1.2。H代表氢原子且N代表氮原子。

[0032] 每个W在每次出现时独立地代表具有3至10个碳原子的直链或支链烃,优选亚丙基或亚丁基,且特别是亚丙基。

[0033] 每个Q代表亚乙基。每个S在每次出现时独立地代表取代的烃,例如卤素取代的或氧取代的亚烷基或环状基团。实例包括CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-基团或下式的基团

[0034] 

[0035] 每个R在每次出现时独立地代表氢或具有1至10个碳原子的烃基。优选每个R代表氢原子、甲基、乙基或丙基,特别优选甲基或氢。特别优选至少50%、特别优选至少75%且特别是100%的R基团代表氢原子。

[0036] 标记l和n代表0至100的值,m代表0至50的值。选择所述标记以使得聚合胺(d)的数均分子量优选为300至5000g/mol,特别优选为400至3000g/mol,且特别是600至1500g/mol。由于聚合胺(d)具有分子量分布,因此l、m和n的值通过平均来获得,并且因此可以认为是分数数值。数均分子量可以通过例如GPC测定。在本发明的上下文中,使用三个柱的组合进行GPC测量:HFIP-LG Guard、PL HFIPGEL和PL HFIPGel。用六氟异丙醇和0.05重量%三氟乙酸钾以1ml/min的恒定流量输送洗脱液。将注入的样品泵送通过Millipore Millex FG预过滤器(0.2μm)。注入50μL,以1.5mg/ml的浓度(经洗脱液稀释)。使用DRI Agilent 1100UV检测器在λ=230和280nm处测量柱输出。使用摩尔质量为800至2200 000g/mol的PMMA标准品(PSS,Mainz,德国)进行校准。外推校准范围之外的值。由重均分子量与数均分子量的商计算的多分散度优选为至少1.2,特别优选1.3至10,且特别是1.5至5。

[0037] 单元-W-NR-、-Q-NR-和-S-NR-在分子中可具有任何所需的排列,例如交替、嵌段或无规则,优选无规则,只要确保H_2N-W-作为末端基团存在。

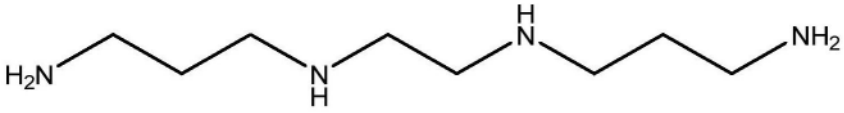
[0038] 聚合胺(d)可以通过多氨基交换来制备。可作为用于制备聚合胺(d)的起始物质的伯胺优选具有丙烯胺基团作为端基。除了含丙烯胺的二胺之外,还可以使用其他伯二胺。它们包括直链、支链或环状脂肪族二胺。这类其他二胺的实例为乙二胺、丁二胺(例如1,4-丁二胺或1,2-丁二胺)、二氨基戊烷(例如1,5-二氨基戊烷或1,2-二氨基戊烷)、二氨基己烷

(例如1,6-二氨基已烷、1,2-二氨基已烷或1,5-二氨基-2-甲基戊烷)、二氨基庚烷(例如1,7-二氨基庚烷或1,2-二氨基庚烷)、二氨基辛烷(例如1,8二氨基辛烷或1,2-二氨基辛烷)、二氨基壬烷(例如1,9-二氨基壬烷或1,2-二氨基壬烷)、二氨基癸烷(例如1,10-二氨基癸烷或1,2-二氨基癸烷)、二氨基十一烷(例如1,11-二氨基十一烷或1,2-二氨基十一烷)、二氨基十二烷(例如1,12-二氨基十二烷或1,2-二氨基十二烷),其中相应的α,ω-二胺优于其1,2-异构体、3,3'-二甲基-4,4'二氨基二环已基甲烷、4,4'-二氨基二环已基甲烷、异佛尔酮二胺、2,2二甲基丙烷-1,3-二胺、4,7,10-三氧十三烷-1,13-二胺、4,9-二氧杂十二烷-1,12-二胺、聚醚胺和3-(甲基氨基)丙胺。优选乙二胺和1,4-丁二胺。控制反应以获得以下基团作为端基:丙烯胺基、丁烯胺基、戊烯胺基、已烯胺基、庚烯胺基、辛烯胺基、壬烯胺基和/或癸烯胺基,优选丙烯胺和/或丁烯胺基。这可以例如通过将起始化合物添加到反应混合物中的顺序来控制。

[0039] 用于多氨基交换的合适催化剂尤其包括包含一种或多种选自以下的过渡金属的多相催化剂:Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir和Pt,优选选自Co、Ni、Ru、Cu和Pd,特别优选选自Co、Ni和Cu。

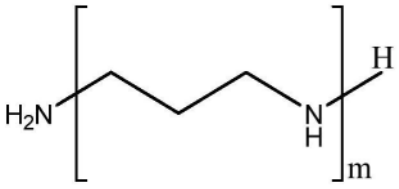
[0040] 多氨基交换在氢气存在下,例如在1至400巴、优选1至200巴且最优选1至100巴的氢气分压下,以及在50℃至200℃、优选90℃至180℃且最优选130℃至170℃的反应器温度下进行。

[0041] 在一个特别优选的实施方案中,根据本发明的聚合胺(d)通过单体(A)、任选的单体(B)和/或任选的单体(C)的多氨基交换获得,其中单体(A)可以由下式描述:

[0042] 

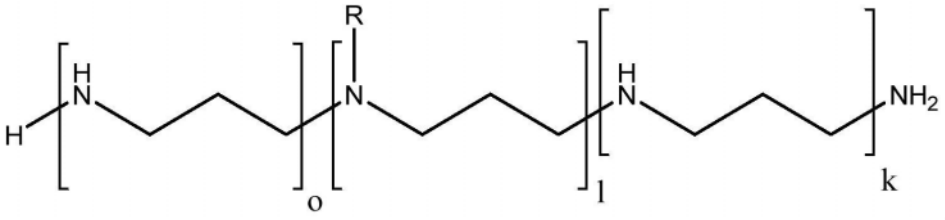
，单体(A)

[0043] 单体(B)可由下式描述:

[0044] 

，单体(B)

[0045] 且单体(C)可由下式描述:

[0046] 

，单体(C)

[0047] 其中k为0至1,l为1至3,m为1至4,o为0和至1,且R描述了C1至C18的烷基链。

[0048] 单体(A)是N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺(N4-胺),其作为纯物质或作为粗混合物通过将约两当量的丙烯腈加成到1,3-丙二胺(1,3-PDA)上并随后还原而获得。优选所使用的N4-胺的纯度为>80重量%、特别优选>90重量%且特别为>97重量%。

[0049] 单体(A)的一个重要特性是带有C2间隔基的二取代仲二胺,其避免在典型的氨基

交换反应条件下环化成6元环和7元环形式的哌嗪单元(例如哌嗪或高哌嗪),从而形成具有高纯度的较高分子量聚合物。

[0050] 单体(B)的实例是1,3-PDA(m＝1)及其低聚物,例如N1-(3-氨基丙基)丙烷-1,3-二胺(m＝2)、N1,N1'-(丙烷-1,3-二基)双(丙烷-1,3-二胺)(m＝3)和N1-(3-氨基丙基)-N3-(3-((3-氨基丙基)氨基)丙基)丙烷-1,3-二胺(m＝4)或其混合物。特别合适的单体(B)是1,3-PDA。

[0051] 单体(C)的实例为N1-甲基丙烷-1,3-二胺(o＝0,l＝1,k＝0,R＝CH3)、N1-(3-氨基丙基)-N1-甲基丙烷-1,3-二胺(o＝1,l＝1,k＝0,R＝CH3)、N1-(3-氨基丙基)-N3-甲基丙烷-1,3-二胺(o＝0,l＝1,k＝1,R＝CH3)、N,N-双(3-氨基丙基)甲胺(o＝1,l＝1,k＝1,R＝CH3)和具有o＝0-1、l＝1-3和k＝0-1变化的单体及其混合物。单体(C)的R基团选自C1-C18烷基,优选C1-C4且最优选甲基。特别合适的单体(C)是N,N-双(3-氨基丙基)甲胺(BAPMA)。

[0052] 为了制备根据本发明的聚合胺(d),将单体(A)、任选的单体(B)和/或任选的单体(C)优选以溶液的形式预混合并输送到反应器中。或者,将单体(A)、任选的单体(B)和/或任选的单体(C)(优选以溶液形式)彼此独立地泵送并恰好在反应器之前合并。

[0053] 化合物(d)的用量优选为0.001重量％至5重量％、特别优选为0.01重量％至2重量％、更优选为0.05重量％至1重量％且特别为0.1重量％至0.5重量％,在每种情况下均基于组分(b)的重量计。

[0054] 当根据本发明的聚氨酯为聚氨酯泡沫的形式时,根据本发明的反应混合物还包含发泡剂(e)。可以使用已知用于制备聚氨酯的任何发泡剂。这些可包含化学和/或物理发泡剂。这类发泡剂描述在例如“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,1993年第3版,第3.4.5章中。“化学发泡剂”应理解为意指通过与异氰酸酯反应形成气态产物的化合物。这类发泡剂的实例是水或羧酸。“物理发泡剂”应理解为意指溶解或乳化在聚氨酯制备的输入材料中并在聚氨酯形成条件下蒸发的化合物。其实例包括烃、卤代烃和其他化合物,例如全氟化烷烃(例如全氟己烷)、氯氟烃、以及醚、酯、酮、缩醛和/或液态二氧化碳。发泡剂可以以任何所需的量使用。发优选泡剂的用量以使所得聚氨酯泡沫的密度为10至850g/L、特别优选20至800g/且特别为25至500g/L。特别优选使用包含水的发泡剂。

[0055] 可用的扩链剂和交联剂(f)包括具有至少两个异氰酸酯反应性基团且分子量小于400g/mol的化合物,其中具有两个异氰酸酯反应性氢原子的分子被称为扩链剂,且具有两个以上异氰酸酯反应性氢原子的分子被称为交联剂。然而,也可以省去扩链剂或交联剂。然而,扩链剂、交联剂或任选的其混合物的添加可证实对于改变机械特性(例如硬度)是有利的。

[0056] 当使用扩链剂和/或交联剂时,它们的用量通常为0.5重量％至60重量％、优选为1重量％至40重量％且特别优选为1.5重量％至20重量％,在每种情况下基于组分(b)至(f)的总重量计。

[0057] 当使用扩链剂和/或交联剂(f)时,可以使用聚氨酯制备中常见的扩链剂和/或交联剂。这些优选是具有异氰酸酯反应性官能团的低分子量化合物,例如甘油、三羟甲基丙烷、二醇和二胺。其他可能的低分子量扩链剂和/或交联剂描述在例如“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,1993年第3版,第

3.2和3.3.2章中。

[0058] 还可以使用助剂和/或添加剂(g)。已知用于制备聚氨酯的所有辅助物质和添加剂物质都可以在此使用。实例包括表面活性物质、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、脱模剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、抗氧化剂、水解稳定剂、抑制真菌和抑制细菌的物质。这类物质是已知的并且描述在例如“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,1993年第3版,第3.4.4和3.4.6至3.4.11章中。

[0059] 尤其是化合物(d)和抗氧化剂的组合导致有机物质(例如醛)的排放进一步减少。抗氧化剂的实例是酚类物质,例如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、苯丙酸、3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-C7-C9支链烷基酯;胺类抗氧化剂,例如N,N’-二异丙基-对苯二胺;硫代增效剂,例如5-硫代二丙酸二月桂酯;亚磷酸酯和亚膦酸酯,例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯烷基酯、苯并呋喃酮和二氢吲哚酮;其他抗氧化剂,例如O-、N-和S-苄基化合物、三嗪化合物、β-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺、取代和未取代的苯甲酸的酯、镍化合物和β10-硫代二丙酸的酯,或者这些抗氧化剂中的两种或更多种的混合物。这些抗氧化剂描述在例如WO2017125291中并且可以例如以商品名Irganox 1076、Irganox 245、Irganox 2000、Irganox E201(维生素E)、Irganox 5057或Irgafos 38商购获得。

[0060] 一般而言,根据本发明的聚氨酯的制备包括使多异氰酸酯(a)、多元醇(b)、催化剂(c)、化合物(d)以及如果使用的话发泡剂(e)和扩链剂(f)和/或交联剂(g)反应,其量使得多异氰酸酯(a)的NCO基团与组分(b)、(c)、(d)以及任选的(e)、(f)和(g)的活性氢原子总和的当量比为0.75至1.5:1、优选为0.80至1.25:1。如果多孔塑料至少部分包含异氰脲酸酯基团,则通常使用多异氰酸酯(a)的NCO基团与组分(b)、(c)、(d)以及任选的(e)、(f)和(g)的反应性氢原子总和的比例为1.5至20:1、优选为1.5至8:1。1:1的比例对应于100的异氰酸酯指数。在一个优选的实施方案中,包含多异氰酸酯(a)的异氰酸酯组分与包含具有异氰酸酯反应性基团的聚合物(b)、催化剂(c)、聚合胺(d)和发泡剂(e)的多元醇组分反应。在一个特别优选的实施方案中,多元醇组分包含发泡剂水。

[0061] 当待制备的本发明的聚氨酯是热塑性聚氨酯、软质泡沫、半硬质泡沫、硬质泡沫或整体式泡沫时,用于制备根据本发明的聚氨酯的具体起始物质(a)至(g)在每种情况下在数量和质量上仅在很小程度上不同。因此,例如,固体聚氨酯的制备不使用发泡剂,而热塑性聚氨酯的制备主要使用严格的双官能起始物质。此外,例如可以通过具有至少两个反应性氢原子的较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。这样的修改是本领域技术人员已知的。

[0062] 用于制备固体聚氨酯的反应物描述在例如EP 0989146或EP 1460094中,用于制备软质泡沫的反应物描述在例如PCT/EP2005/010124和EP 1529792中,用于制备半硬质泡沫的反应物描述在例如“Kunststoffhandbuch,Band 7,Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,1993年第3版,第5.4章中,用于制备硬质泡沫的反应物描述在例如PCT/EP2005/010955中,并且用于制备整体式泡沫的反应物描述在例如EP 364854、US 5506275或EP 897402中。然后在每种情况下将化合物(d)添加至这些文献所描述的反应物中。

[0063] 本发明不仅提供本发明的方法,而且还提供通过本发明的方法可获得的聚氨酯。本发明的聚氨酯优选用于封闭空间,例如作为住宅建筑中的隔热材料,例如用于管道和冰箱的隔热,在家具结构中例如作为装饰元件或作为座垫、床垫,以及在车辆内部(例如汽车

内部),例如作为方向盘、仪表板、车门装饰、地毯泡沫背衬、隔音泡沫(例如车顶内衬)以及头枕或档位旋钮。不仅与没有添加剂的参考产品相比,而且与现有技术的含用于醛反应的添加剂的参考产品相比,对于根据本发明的聚氨酯,尤其是甲醛排放量显著减少。根据VDA 278和VDA 277,本发明的聚氨酯仅释放非常少量的挥发性有机化合物(VOC)。最后,根据本发明的聚氨酯表现出优异的老化性能和耐热性。

[0064] 下面结合实施例对本发明进行说明。

实施例:

[0065] 胺添加剂A1至A5的制备使用以下胺:

[0066] N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺(N4-胺)

[0067] N,N-双(3-氨基丙基)甲胺(BAPMA)

[0068] 1,3-丙二胺(1,3-PDA)

[0069] 胺添加剂A1:聚乙烯/丙烯共聚胺(聚(N4-共-PDA)共聚物)(A1)的合成

[0070] 将15NL/h的氢气与预混合的1,3-PDA和N4-胺(以3:1重量%的比例)一起连续泵送通过管式反应器,其填充有由金属钴组成的固定床催化剂,内径为10mm,且内部热电偶套管为3.17mm。反应压力为50巴且反应器温度为175℃。以0.2kg/LCAT*h的速率输送预混合的起始材料。直接获得所需的产物,其为澄清输出物形式,无需进一步的处理步骤。所得产物的重均分子量为3250g/mol。

[0071] 胺添加剂A2:聚乙烯/丙烯共聚胺(聚(N4-共-PDA)共聚物)(A2)的合成

[0072] 将15NL/h的氢气与预混合的1,3-PDA和N4-胺(以3:1重量%的比例)一起连续泵送通过管式反应器,其填充有由金属钴组成的固定床催化剂,内径为10mm,且内部热电偶套管为3.17mm。反应压力为50巴且反应器温度为167℃。以0.3kg/LCAT*h的速率输送预混合的起始材料。将输出物在50毫巴和60℃下蒸馏2小时,得到澄清输出物形式的产物。所得产物的重均分子量为702g/mol。

[0073] 胺添加剂A3:聚乙烯/丙烯共聚胺(聚N4-聚合物)(A3)的合成

[0074] 将N4-胺与15NL/h的氢气一起连续泵送通过管式反应器,其填充有由金属钴组成的固定床催化剂,内径为10mm,且内部热电偶套管为3.17mm。反应压力为50巴且反应器温度为170℃。以0.27kg/LCAT*h的速率输送预混合的起始材料。直接获得所需的产物,其为澄清输出物形式,无需进一步的处理步骤。所得产物的重均分子量为700g/mol。

[0075] 胺添加剂A4:聚丙烯/-2,5-双(氨甲基)四氢呋喃共聚胺(聚(PDA-共-2,5-双(氨甲基)四氢呋喃)共聚物)(A4)的合成

[0076] 将15NL/h的氢气与预混合的1,3-PDA和2,5-双(氨甲基)四氢呋喃(以3:1重量%的比例)一起连续泵送通过管式反应器,其填充有由金属钴组成的固定床催化剂,内径为10mm,且内部热电偶套管为3.17mm。反应压力为50巴且反应器温度为170℃。以0.28kg/LCAT*h的速率输送预混合的起始材料。直接获得所需的产物,其为澄清输出物,无需进一步的处理步骤。所得产物的重均分子量为1010g/mol。

[0077] 胺添加剂A5:聚乙烯/丙烯BAPMA共聚胺(聚(N4-共-PDA-共-BAPMA)共聚物)(A5)的合成

[0078] 将15NL/h的氢气与预混合的1,3-PDA与N4-胺和BAPMA(以4:3:3重量%的比例)一

起连续泵送通过管式反应器,其填充有由金属钴组成的固定床催化剂,内径为10mm,且内部热电偶套管为3.17mm。反应压力为50巴且反应器温度为170℃。以0.28kg/LCAT*h的速率输送预混合的起始材料。直接获得所需的产物,其为澄清输出物,无需进一步的处理步骤。所得产物的重均分子量为770g/mol。

[0079] 胺添加剂V1:三正丙烯四胺(TPTA)

[0080] 胺添加剂V2:N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺(N4-胺)

[0081] 胺添加剂V3:50重量%三正丙烯四胺和50重量%N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺的混合物

[0082] 聚氨酯泡沫的制备使用以下原材料:

[0083] 多元醇1:基于环氧乙烷和环氧丙烷的甘油起始的聚醚多元醇,其平均OH值为27mg KOH/g,平均官能度为2.5,且基于聚醚总重量计的环氧丙烷含量为78重量%。

[0084] 多元醇2:基于环氧乙烷和环氧丙烷的甘油起始的聚醚多元醇,其平均OH值为35mg KOH/g,平均官能度为2.7,且基于聚醚总重量计的环氧丙烷含量为85重量%。

[0085] 多元醇3:基于环氧乙烷和环氧丙烷的甘油起始的聚醚多元醇,其平均OH值为42mg KOH/g,平均官能度为2.7,且基于聚醚总重量计的环氧丙烷含量为25重量%。

[0086] 多元醇4:由己二酸、1,4-丁二醇、间苯二甲酸和单乙二醇形成的聚酯多元醇,其平均OH值为55mg KOH/g。

[0087] TEOA三乙醇胺

[0088] **Isopur®**SU-12021来自ISL-Chemie的黑色浆料

[0089] 乳化剂:马来酸-烯烃共聚物的半酯

[0090] **Jeffcat®**ZF10:来自Huntsman的胺催化剂

[0091] 异氰酸酯1:聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(PMDI),其NCO含量为31.5重量%且平均官能度为2.7。

[0092] 异氰酸酯2:亚甲基二苯基二异氰酸酯、二丙二醇和聚醚多元醇的预聚物,其平均OH值为250mg KOH/g,官能度为2,基于聚醚总重量计的环氧丙烷含量为83重量%,NCO含量为23重量%,且平均官能度为2。

[0093] 异氰酸酯3:亚甲基二苯基二异氰酸酯和相应的碳二亚胺的混合物,其NCO含量为29.5重量%,且平均官能度为2.2。

[0094] 多元醇组分通过混合以下组分来制备:

[0095] 50.0重量份的多元醇1

[0096] 34.3重量份的多元醇2

[0097] 2.0重量份的多元醇3

[0098] 6.0重量份的多元醇4

[0099] 0.5重量份的TEOA

[0100] 0.5重量份的乳化剂

[0101] 0.5重量份的**Isopur®**SU-12021

[0102] 2.9重量份的水

[0103] 0.3重量份的**Jeffcat®**ZF10

[0104] 0.1重量份的添加剂A1-A5或V1-V3。

[0105] 异氰酸酯组分通过混合以下组分来制备：

[0106] 30.0重量份的异氰酸酯1

[0107] 35.0重量份的异氰酸酯2

[0108] 35.0重量份的异氰酸酯3

[0109] 将多元醇组分和异氰酸酯组分以100的异氰酸酯指数混合并添加至封闭模具中以提供平均密度为120g/L的模制品。该模制品在制备后直接进行气密和不透光包装，并在制备后在25℃下储存3-10天，直至进行排放量测量。对于所获得的半硬质聚氨酯泡沫，下文称为实施例1至5和对比例1至3，随后按照以下测定排放值：

[0110] 通过类似于ASTM D-511606的程序测定甲醛和乙醛。腔室尺寸为4.7升。所用的聚氨酯样品是来自泡沫内部的尺寸为110mm×100mm×25mm的片材。测量时测量腔室中的温度为65℃，相对湿度50％。换气率为每小时3.0升。将包含来自聚氨酯的挥发性醛的废气流在120分钟内通过包含二氧化硅的套筒，所述二氧化硅涂覆有2,4-二硝基苯肼(DNPH)。然后用乙腈和水的混合物洗脱DNPH套筒。通过HPLC UV-Vis测定洗脱液中甲醛和乙醛的浓度。通过此设置，甲醛排放量的检测限(NG)为≤5μg/m^3，且乙醛排放量的检测限(NG)为≤6μg/m^3。

[0111] 表1:在以指定浓度添加相应的添加剂A1-A5和V1-V2后，半硬质泡沫的甲醛和乙醛排放量(在腔室内测定)以及VOC和FOG排放量(根据VDA 278测定)，在每种情况下以上述混合物A的重量％记录。

[0112] 表1

[0113]

	多元醇组分中添加剂的重量%	FA 排放量（μg/m^3）	AA 排放量（μg/m^3）
参考	---	677	257
+A1	0.1	<NG	261
+A2	0.1	<NG	219
+A3	0.1	<NG	210
+A4	0.1	<NG	230
+A5	0.1	<NG	255
+V1	0.1	31	462
+V2	0.1	<NG	451
+V3	0.1	18	472

[0114] 表1表明，在混合物A中使用本发明的添加剂A1-A5显著减少了甲醛排放量，而乙醛排放量保持不变或略有减少。添加剂V1-V3同样会导致甲醛排放量减少，但会导致乙醛排放量增加。

[0115] 表2:在指定浓度添加相应添加剂A5和V1-V3后，半硬质泡沫的VOC和FOG排放量(根据VDA 278测定)，在每种情况下以上述混合物A的重量％记录。

[0116] 表2

[0117]

具有添加剂的泡沫	多元醇组分中添加剂的重量%	VOC 排放量（μg/m³）	FOG 排放量（μg/m³）
+A5	0.1	27/26	104
+V1	0.1	32/36	182
+V2	0.1	37/39	296
+V3	0.1	46/43	307

[0118] 表2表明,在混合物A中使用本发明的添加剂具有这样的结果:VOC和FOG排放量均低于具有添加剂V1-V3的相应泡沫的水平。