



(21) 申请号 201780078578.0

(22) 申请日 2017.12.18

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110062782 A

(43) 申请公布日 2019.07.26

(30) 优先权数据  
16204942.3 2016.12.19 EP(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.06.19(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2017/083346 2017.12.18(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/114820 DE 2018.06.28(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.阿尔巴赫 P.文纳 S.林德纳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001  
专利代理师 张华 林毅斌

(51) Int.Cl.

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/71 (2006.01)

C08G 18/30 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08K 5/315 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1254730 A, 2000.05.31

CN 104093758 A, 2014.10.08

CN 101541846 A, 2009.09.23

CN 1113511 A, 1995.12.20

CN 1034734 A, 1989.08.16

CN 1300792 A, 2001.06.27

CN 103180400 A, 2013.06.26

CN 105849148 A, 2016.08.10

JP H0220532 A, 1990.01.24

US 3862150 A, 1975.01.21

CN 1180091 A, 1998.04.29

CN 105968319 A, 2016.09.28

审查员 李宗芯

权利要求书3页 说明书34页

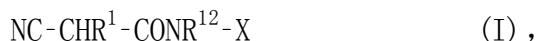
(54) 发明名称

降低聚氨酯泡沫的释放的方法

(57) 摘要

本发明涉及在一种或多种选自下述的化合物的存在下,通过具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物与二-和/或多异氰酸酯的反应制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法:NC-CHR<sup>1</sup>-CONR<sup>12</sup>-X (I), NC-CHR<sup>2</sup>-CONR<sup>3</sup>-芳基 (II), NC-CHR<sup>4</sup>-CO<sub>2</sub>H (III), [NC-CHR<sup>5</sup>-CO<sub>2</sub>]<sub>m</sub>Y<sup>m+</sup> (IV), 其中-X表示NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>、OR<sup>8</sup>、CONR<sup>9</sup>R<sup>10</sup>或COOR<sup>11</sup>, -R<sup>1</sup>至R<sup>12</sup>各自彼此独立地表示H、任选取代的C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>烷基或任选取代的芳基, -Y表示一价或二价阳离子, 和-m表示1或2。此外, 本发明涉及可由该方法得到的聚氨酯, 以及这种聚氨酯的用途, 例如在汽车的内部空间中。

1. 制备聚氨酯的方法,所述方法在一种或多种选自下述的化合物存在下通过具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物与二-和/或多异氰酸酯的反应进行:



其中

- X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ ,
- $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或任选取代的芳基。

2. 制备聚氨酯的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

A1 具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 15$ 至 $< 260$  mg KOH/g,

A2 任选的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

A3 水和/或物理发泡剂,

A4 任选的助剂和添加剂,

A5 一种或多种选自下述的化合物:



其中

- X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ ,
- $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或任选取代的芳基,

和

B 二-和/或多异氰酸酯。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中

- 化合物(I)的用量,基于1 kg的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物和二-和/或多异氰酸酯计,为1至100 g。

4. 根据权利要求2所述的制备聚氨酯的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

A1 基于组分A1至A4的重量份之和计,75至99.0重量份的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 15$ 至 $< 260$  mg KOH/g,

A2 基于组分A1至A4的重量份之和计,0至10重量份的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

A3 基于组分A1至A4的重量份之和计,0.5至24.5重量份的水和/或物理发泡剂,

A4 基于组分A1至A4的重量份之和计,0.5至10重量份的助剂和添加剂,

A5 1至100g每kg组分A1和B的一种或多种选自下述的化合物:



其中

- X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ ,
- $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或任选取代的芳基,

和

B 二-或多异氰酸酯,

其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100。

5. 根据权利要求2所述的制备聚氨酯的方法, 其中使下述A1-A5和B彼此反应:

A1 基于组分A1至A4的重量份之和计, 25至45重量份的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物, 其根据DIN 53240的OH值 $\geq 15$ 至 $< 260$  mg KOH/g,

A2 基于组分A1至A4的重量份之和计, 20至74重量份的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物, 其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

A3 基于组分A1至A4的重量份之和计, 0.5至25重量份的水和/或物理发泡剂,

A4 基于组分A1至A4的重量份之和计, 0.5至10重量份的助剂和添加剂,

A5 1至100g每kg组分A1和B的一种或多种选自下述的化合物:



其中

- X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ ,

-  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或任选取代的芳基, 和

B 二-或多异氰酸酯,

其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化, 使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100。

6. 一种或多种选自下述的化合物的用途:



其中

- X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ ,

-  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或任选取代的芳基,

- Y表示一价或二价阳离子, 和

- m表示1或2,

其在聚氨酯组合物中或在制备聚氨酯的方法中, 用于减少由此得到的聚氨酯的甲醛释放。

7. 根据权利要求1或2所述的方法, 其中在化合物(I)中,  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 和 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基。

8. 根据权利要求7所述的方法, 其中  $\text{R}^1$ 表示H。

9. 根据权利要求2所述的方法, 其中作为具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物A1使用具有至少两个羟基的聚醚, 任选地与具有至少两个羟基的聚酯混合。

10. 根据权利要求2所述的方法, 其中所述由具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物组成的组分A1含有至少30重量%的至少一种聚氧化烯共聚物, 所述聚氧化烯共聚物由起始剂、环氧丙烷和环氧乙烷和得自环氧乙烷的末端嵌段构成, 其中得自环氧乙烷的末端嵌段的总重量为平均3-20重量%, 基于所有聚氧化烯共聚物的总重量计。

11. 根据权利要求2所述的方法, 其中作为二-和/或多异氰酸酯组分B使用由下述构成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

a) 45至90重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和  
b) 10至55重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和  
c) 0至45重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯和/或基于2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于多苯基多亚甲基多异氰酸酯的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺类。

12. 根据权利要求2所述的方法, 其中作为二-和/或多异氰酸酯组分B使用由下述构成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

a) 35至45重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和  
b) 1至5重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和  
c) 50至64重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯和/或基于2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于多苯基多亚甲基多异氰酸酯的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺类。

13. 根据权利要求2的方法, 其中组分A5的用量, 基于1kg的组分A1和B计, 为1至100 g。

14. 根据权利要求1或2的方法, 其中所述聚氨酯是聚氨酯泡沫。

15. 根据权利要求1至5或7至12中任一项所述的方法获得的聚氨酯。

16. 根据权利要求15所述的聚氨酯, 其单位体积重量为4至600 kg/m<sup>3</sup>。

17. 根据权利要求15或16的聚氨酯, 其中所述聚氨酯是聚氨酯泡沫。

18. 根据权利要求15或16所述的聚氨酯用于制备家具缓冲垫层, 纺织品衬垫, 床垫, 汽车座椅, 头枕, 扶手, 海绵, 顶篷, 门侧衬里, 座椅接触面或结构元件的用途。

19. 根据权利要求18的用途, 其中所述聚氨酯是聚氨酯泡沫。

## 降低聚氨酯泡沫的释放的方法

[0001] 从现有技术中已知,聚氨酯泡沫可以释放醛,其中醛释放通常是不希望的。例如在根据VDA 275(烧瓶法,3小时60℃)或根据VDA 276(释放室检测,65℃)的测量中检测这些释放。

[0002] EP2138520和W02015082316描述了某些氰基乙酰胺可能合适用以减少由泡沫释放甲醛。此外,W02015082316描述了某些氰基乙酸和3-氧代羧酸的酯可适用于此。

[0003] 酰肼如乙酰胺同样被描述为用于减少甲醛的合适添加剂(EP 1674515)。可由肼与异氰酸酯的反应制备的聚亚肼基二羧酰胺(Polyhydrazodicarbonamide)也适用于此。然而,它们的缺点在于,作为颗粒存在并使泡沫硬化。对于软质泡沫,这是不希望的。在使用同样适用于减少由泡沫释放甲醛的聚脲分散体时出现同样的问题。

[0004] 本发明的目的是提供聚氨酯,优选聚氨酯泡沫,其具有比现有技术的聚氨酯和/或聚氨酯泡沫还更低的甲醛释放。所述目的可用下述方法得以实现:

[0005] 本发明的主题是在一种或多种选自下述的化合物的存在下,通过具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物与二-和/或多异氰酸酯的反应制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法:

[0006]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0007]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0008]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0009]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),

[0010] 其中

[0011] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 或 $\text{COOR}^{11}$ ,

[0012] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或任选取代的芳基,

[0013] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0014] - m表示1或2。

[0015] 本发明的主题也是可根据所述方法获得的聚氨酯和/或聚氨酯泡沫。

[0016] 本发明的主题特别是制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0017] A1 具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 15$ 至 $< 260$  mg KOH/g,

[0018] A2 任选的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值  $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0019] A3 水和/或物理发泡剂,

[0020] A4 任选的助剂和添加剂,如

[0021] a) 催化剂,

[0022] b) 表面活性添加剂,

[0023] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0024] A5 一种或多种选自下述的化合物:

[0025]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

- [0026]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),
- [0027]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),
- [0028]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),
- [0029] 其中
- [0030] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 或 $\text{COOR}^{11}$ ,
- [0031] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或任选取代的芳基,
- [0032] - Y表示一价或二价阳离子,和
- [0033] - m表示1或2,
- [0034] 和
- [0035] B 二-和/或多异氰酸酯。
- [0036] 基于1kg组分A1和B计,根据本发明的组分A5的使用量为1至100g,优选5至50g(所述数据1kg基于A1和B的总和计)。
- [0037] 非常特别优选(替代方案I)制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:
- [0038] A1 75至99.0重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 15$ 至 $<260 \text{ mg KOH/g}$ ,
- [0039] A2 0至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $<4000 \text{ mg KOH/g}$ ,
- [0040] A3 0.5至24.5重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,
- [0041] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如
- [0042] a) 催化剂,
- [0043] b) 表面活性添加剂,
- [0044] c) 颜料和/或阻燃剂,
- [0045] A5 1至100g每kg组分A1和B,优选5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和)的一种或多种选自下述的化合物:
- [0046]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),
- [0047]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),
- [0048]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),
- [0049]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),
- [0050] 其中
- [0051] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 或 $\text{COOR}^{11}$ ,
- [0052] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或任选取代的芳基,
- [0053] - Y表示一价或二价阳离子,和
- [0054] - m表示1或2,
- [0055] 和
- [0056] B 二-或多异氰酸酯,
- [0057] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100。
- [0058] 同样非常特别优选(替代方案II) 制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下

述A1-A5和B彼此反应:

[0059] A1 25至45重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 15$ 至 $< 260$  mg KOH/g,

[0060] A2 20至74重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0061] A3 0.5至25重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,

[0062] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如

[0063] d) 催化剂,

[0064] e) 表面活性添加剂,

[0065] f) 颜料和/或阻燃剂,

[0066] A5 1至100g每kg组分A1和B,优选5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和)的一种或多种选自下述的化合物:

[0067]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0068]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0069]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0070]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),

[0071] 其中

[0072] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 或 $\text{COOR}^{11}$ ,

[0073] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或任选取代的芳基,

[0074] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0075] - m表示1或2,

[0076] 和

[0077] B 二-或多异氰酸酯,

[0078] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100。

[0079] 已经发现,式(I)至(IV)的化合物(组分A5)比迄今已知的化合物更好地作为醛清除剂起作用。因此,本发明的另一主题是一种或多种式(I)至(IV)的化合物在聚氨酯组合物中或在制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法中用于减少由此得到的聚氨酯和/或聚氨酯泡沫的甲醛释放的用途。

[0080] 基于异氰酸酯的泡沫的制备本身是已知的,并且例如描述于DE-A 1 694 142、DE-A 1 694 215和DE-A 1 720 768中以及Kunststoff-Handbuch 卷VII, Polyurethanes, 编辑Vieweg和Höchtlein, Carl Hanser Verlag, 慕尼黑1966中以及该书的新版本,由G. Oertel编辑,Carl Hanser Verlag 慕尼黑,维也纳1993中。

[0081] 为制备基于异氰酸酯的泡沫,可以使用下文更具体描述的组分。

[0082] 组分A1

[0083] 组分A1的起始组分是具有至少两个异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 15$ 至 $< 260$  mg KOH/g,优选 $\geq 20$ 至 $\leq 150$  mg KOH/g,特别优选 $\geq 20$ 至 $\leq 50$  mg KOH/g,非常特别优选 $\geq 25$ 至 $\leq 40$  mg KOH/g。这些包括例如具有至少2个,通常2至8个,但优选2至6个羟基的聚醚和聚酯以及聚碳酸酯和聚酯酰胺,如其是本身已知的用于制备均

相和泡孔状聚氨酯的,并且如其例如记载在EP-A 0 007 502,第8-15页中。根据本发明,优选具有至少两个羟基的聚醚和聚酯。特别优选具有至少两个羟基的聚醚。

[0084] 聚醚多元醇的制备根据已知方法,优选通过烯化氧的碱催化加聚反应加到具有活性氢原子的多官能起始剂化合物例如醇或胺上进行。示例性可提及:乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、六亚甲基二醇、双酚A、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、山梨糖醇、粗糖、降解淀粉、水、甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、苯胺、苄胺、邻-和对甲苯胺、 $\alpha,\beta$ -萘胺、氨、乙二胺、丙二胺、1,4-丁二胺、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-和/或1,6-六亚甲基二胺、邻-、间-和对-苯二胺、2,4-、2,6-甲苯二胺、2,2'-、2,4-和4,4'-二氨基二苯基甲烷和二乙二胺。

[0085] 作为烯化氧优选使用环氧乙烷,环氧丙烷,环氧丁烷及其混合物。通过烷氧基化构建聚醚链可以仅用一种单体环氧化物来进行,但也可以用两种或三种不同的单体环氧化物以无规或嵌段方式进行。

[0086] 制备这种聚醚多元醇的方法描述于“Kunststoffhandbuch, 卷7, Polyurethane”中,“Reaction Polymers”中以及例如US-A 1 922 451、US-A 2 674 619、US-A 1 922 459、US-A 3 190 927和US-A 3 346 557中。

[0087] 加聚反应也可以例如以DMC催化方式进行。DMC催化剂及其用于制备聚醚多元醇的用途例如描述于US 3 404 109、US 3 829 505、US 3 941 849、US 5 158 922、US 5 470 813、EP-A 700 949、EP-A 743 093、EP-A 761 708、WO-A 97/40086、WO-A 98/16310和WO-A 00/47649中。

[0088] 在一个特别优选的实施方式中,组分A1含有至少30重量%的至少一种聚氧化烯聚合物,所述聚氧化烯聚合物由起始剂、环氧丙烷和任选的环氧乙烷和任选的得自环氧乙烷的末端嵌段组成,其中所述末端嵌段的总重量为平均3-20重量%,优选5-15,特别优选6-10重量%,基于所有聚氧化烯聚合物的总重量计。

[0089] 除了上述的“简单”聚醚多元醇之外,在根据本发明的方法中还可以使用聚醚碳酸酯多元醇。聚醚碳酸酯多元醇可例如通过在H-官能起始剂物质存在下环氧乙烷和环氧丙烷、任选的其它烯化氧和二氧化碳的催化反应获得(参见例如EP-A 2046861)。

[0090] 制备聚酯多元醇的方法同样是众所周知的,并且例如描述于上述两个文献位置中(“Kunststoffhandbuch,第7卷,Polyurethane”,“Reaction Polymers”)。聚酯多元醇尤其通过多官能羧酸或其衍生物(例如酰氯或酸酐)与多官能羟基化合物的缩聚来制备。

[0091] 作为多官能羧酸例如可使用:己二酸,邻苯二甲酸,间苯二甲酸,对苯二甲酸,草酸,琥珀酸,戊二酸,壬二酸,癸二酸,富马酸或马来酸。

[0092] 作为多官能羟基化合物例如可使用:乙二醇,二甘醇,三甘醇,1,2-丙二醇,二丙二醇,1,3-丁二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇,1,12-十二烷二醇,新戊二醇,三羟甲基丙烷,三乙醇丙烷或甘油。

[0093] 此外,聚酯多元醇的制备还可以通过用二醇和/或三醇作为起始剂的内酯(例如己内酯)的开环聚合来实现。

[0094] 作为组分A1的具有羟基的化合物也可以在组分A1中使用聚合物多元醇,PHD-多元醇和PIPA-多元醇。聚合物多元醇是含有固体聚合物成分的多元醇,所述固体聚合物是通过在基础多元醇中合适的单体如苯乙烯或丙烯腈的自由基聚合制备的。PHD (Polyharnstoffdispersion聚脲分散体)多元醇例如通过异氰酸酯或异氰酸酯混合物与二



胺和/或肼在多元醇,优选聚醚多元醇中的原位聚合来制备。优选地,PHD分散体通过75至85重量%的2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)和15至25重量%的2,6-甲苯二异氰酸酯(2,6-TDI)的异氰酸酯混合物与二胺和/或肼在聚醚多元醇,优选通过三官能起始剂(例如甘油和/或三羟甲基丙烷)的烷氧基化制备的聚醚多元醇中的反应来制备。制备PHD分散体的方法例如描述于US 4,089,835和US 4,260,530中。PIPA-多元醇是通过多异氰酸酯-加聚(Polyisocyanat-Polyaddition)用链烷醇胺改性的聚醚多元醇,其中所述聚醚多元醇具有2.5至4的官能度和 $\geq 3$  mg KOH/g至 $\leq 112$  mg KOH/g的羟值(数均分子量500至18 000)。PIPA多元醇详细记载在GB 2 072 204 A、DE 31 03 757 A1和US 4 374 209 A中。

[0095] 组分A2

[0096] 任选地,作为组分A2使用具有至少两个异氰酸酯反应性氢原子且根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,优选 $\geq 400$ 至 $\leq 3000$  mg KOH/g,特别优选 $\geq 1000$ 至 $\leq 2000$  mg KOH/g的化合物。

[0097] 将其理解为是指具有羟基和任选氨基、巯基或羧基的化合物,优选具有羟基和任选氨基的化合物。这些化合物优选具有2至8个,特别优选2至4个异氰酸酯反应性氢原子。

[0098] 这些可以是例如低分子量二醇(例如1,2-乙二醇,1,3-或1,2-丙二醇,1,4-丁二醇),三醇(例如甘油,三羟甲基丙烷),四醇(例如季戊四醇),六醇(例如山梨糖醇)或氨基醇(乙醇胺,二乙醇胺,三乙醇胺)。

[0099] 然而,它们也可以是短链聚醚多元醇,聚醚碳酸酯多元醇,聚酯多元醇,聚酯碳酸酯多元醇,聚硫醚多元醇,聚丙烯酸酯多元醇或聚碳酸酯多元醇。

[0100] 参考对A1的说明制备这些聚合物(反应物,方法)。

[0101] 组分A2的化合物的其它实例描述于EP-A 007 502,第16-17页中。

[0102] 组分A3

[0103] 作为组分A3,使用水和/或物理发泡剂。作为物理发泡剂使用例如二氧化碳和/或作为发泡剂的易挥发有机物质。

[0104] 组分A4

[0105] 作为组分A4使用下述助剂和添加剂如

[0106] a) 催化剂(活化剂),

[0107] b) 表面活性添加剂(表面活性剂),如乳化剂和泡沫稳定剂,特别是低释放的那些,例如Tegostab® LF系列的产品,

[0108] c) 添加剂如反应阻滞剂(例如酸性反应性物质,如盐酸或有机酰卤),泡孔调节剂(例如石蜡或脂肪醇或二甲基聚硅氧烷),颜料,染料,阻燃剂(例如磷酸邻三甲酚酯),抗老化和风化影响的稳定剂,增塑剂,抑制真菌和细菌的物质,填料(例如硫酸钡,硅藻土,炭黑-或白垩粉(Schlammkreide))和脱模剂。

[0109] 这些任选共用的助剂和添加剂例如描述于EP-A 0 000 389,第18-21页中。任选根据本发明共用的助剂和添加剂的另外的实例以及关于这些助剂和添加剂的使用方式和作用方式的细节描述于Kunststoff-Handbuch,第VII卷,由G.Oertel编辑,Carl-Hanser-Verlag,慕尼黑,1993年第3版,例如在第104-127页。

[0110] 作为催化剂优选脂族叔胺(例如三甲胺,四甲基丁二胺),脂环族叔胺(例如1,4-二氮杂(2.2.2)二环辛烷),脂族氨基醚(例如二甲基氨基乙基醚和N,N,N-三甲基-N-羟基乙基

双氨基乙基醚), 脂环族氨基醚(例如N-乙基吗啉), 脂族脒, 脂环族脒, 脲, 脲的衍生物(例如氨基烷基脲, 参见例如EP-A 0 176 013), 尤其是(3-二甲基氨基丙基胺)-脲)和锡催化剂(例如氧化二丁基锡, 二月桂酸二丁基锡, 辛酸锡)。

[0111] 作为催化剂特别优选a)脲, 脲的衍生物和/或b)上述胺和氨基醚, 其特征在于, 所述胺和氨基醚含有与异氰酸酯发生化学反应的官能团。所述官能团优选为羟基、伯或仲氨基。这些特别优选的催化剂具有的优点是, 它们具有强烈降低的迁移-和释放行为。作为特别优选的催化剂的实例可提及: (3-二甲基氨基丙基胺)-脲, 1,1'-((3-(二甲基氨基)丙基)亚氨基)双-2-丙醇, N-[2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙基]-N-甲基-1,3-丙二胺和3-二甲基氨基丙基胺。

[0112] 组分A5

[0113] 组分A5包含选自下述的化合物:

[0114]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0115]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0116]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0117]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),

[0118] 其中

[0119] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 或 $\text{COOR}^{11}$ ,

[0120] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或任选取代的芳基,

[0121] - Y表示一价或二价阳离子, 和

[0122] - m表示1或2。

[0123] 在一个优选的方案中, 基团 $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基。在一个特别优选的方案中, 基团 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 彼此独立地表示H, 基团 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^6$ 至 $\text{R}^{12}$ 彼此独立地表示H或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基。

[0124] 在化合物(I)至(IV)中, 化合物(I)和(II)可优选用于本发明的方法中。

[0125] 组分B

[0126] 作为组分B使用脂族、脂环族、芳脂族、芳族和杂环多异氰酸酯, 其例如由W.Siefken描述在Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 第75至136页中, 例如式(V)的那些

[0127]  $\text{Q(NCO)}_n$  (V)

[0128] 其中

[0129]  $n = 2 - 4$ , 优选 $2 - 3$ ,

[0130] 且

[0131] Q表示具有2-18个, 优选6-10个C原子的脂族烃基, 具有4-15个, 优选6-13个C原子的脂环烃基或具有8-15个, 优选8-13个C原子的芳脂族烃基。

[0132] 示例性地涉及如EP-A 0 007 502, 第7-8页中描述的那些多异氰酸酯。特别优选通常工业上易于获得的多异氰酸酯, 例如2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯, 以及这些异构体的任意混合物(“TDI”); 多苯基多亚甲基多异氰酸酯, 如其通过苯胺-甲醛缩合和随后的光气化来制备(“粗MDI”), 和具有碳二亚胺基团、氨基甲酸酯基团、脲基甲酸酯基团、异氰脲酸酯基团、脲基团或缩二脲基团的多异氰酸酯(“改性多异氰酸酯”), 尤其是那些衍生自2,4-和/或

2,6-甲苯二异氰酸酯或衍生自4,4'-和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的改性多异氰酸酯。作为组分B,优选使用至少一种选自下述的化合物:2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-和2,4'-和2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)。

[0133] 非常特别优选使用如下组成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物作为组分B

[0134] a) 45至90重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0135] b) 10至55重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0136] c) 0至45重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或基于2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于pMDI的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺类。

[0137] 在一个替代的非常特别优选的实施方式中,使用如下组成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物作为组分B

[0138] a) 35至45重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0139] b) 1至5重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0140] c) 50至64重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或基于2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于pMDI的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺类。

[0141] 进行制备聚氨酯泡沫的方法:

[0142] 使反应组分根据本身已知的一步法、预聚物法或半预聚物法进行反应,其中经常使用例如EP-A 355 000中描述的那些机械装置。关于根据本发明可使用的处理装置的细节描述于Kunststoff-Handbuch,第VII卷,由Vieweg和Höchtlen编辑,Carl-Hanser-Verlag,慕尼黑1993中,例如在第139至265页。

[0143] PUR泡沫可以作为模塑泡沫或作为块状泡沫来制备。

[0144] 模塑泡沫可以热固化或冷固化地来制备。

[0145] 因此,本发明的主题是制备聚氨酯泡沫的方法,根据该方法制备的聚氨酯泡沫及其在制备成型件或块料(Blockware)中的用途,以及所述成型件和/或块料本身。

[0146] 根据本发明可获得的聚氨酯泡沫可用于例如以下用途:家具缓冲垫层,纺织品衬垫,床垫,汽车座椅,头枕,扶手,海绵和结构元件,以及座椅-和仪表盘衬里(Armaturverkleidungen),并且具有70至130,优选80至120的特征数,单位体积重量为4至600 kg/m<sup>3</sup>,优选60至120 kg/m<sup>3</sup>(软质泡沫)或优选15至55 kg/m<sup>3</sup>(半硬质泡沫)。

[0147] 特征数(异氰酸酯指数)给出实际使用的异氰酸酯量与化学计量的,即计算的异氰酸酯基团(NCO)量的百分比:

[0148] 特征数 = [(异氰酸酯使用量) : (异氰酸酯计算量)] ● 100 (VI)

[0149] 在第一实施方式中,本发明涉及在一种或多种选自下述的化合物存在下通过具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物与二-和/或多异氰酸酯的反应制备聚氨酯的方法:

[0150] NC-CHR<sup>1</sup>-CONR<sup>12</sup>-X (I),

[0151] NC-CHR<sup>2</sup>-CONR<sup>3</sup>-芳基 (II),

[0152] NC-CHR<sup>4</sup>-CO<sub>2</sub>H (III),

[0153]  $[\text{NC}-\text{CHR}^5-\text{CO}_2]_m \text{Y}^{m+}$  (IV),

[0154] 其中

[0155] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 或 $\text{COOR}^{11}$ ,

[0156] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷基或任选取代的芳基,

[0157] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0158] - m表示1或2。

[0159] 在第二实施方式中,本发明涉及制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0160] A1 具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 15$ 至 $< 260$  mg KOH/g,

[0161] A2 任选的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0162] A3 水和/或物理发泡剂,

[0163] A4 任选的助剂和添加剂,如

[0164] a) 催化剂,

[0165] b) 表面活性添加剂,

[0166] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0167] A5 一种或多种选自下述的化合物:

[0168]  $\text{NC}-\text{CHR}^1-\text{CONR}^{12}-\text{X}$  (I),

[0169]  $\text{NC}-\text{CHR}^2-\text{CONR}^3$ -芳基 (II),

[0170]  $\text{NC}-\text{CHR}^4-\text{CO}_2\text{H}$  (III),

[0171]  $[\text{NC}-\text{CHR}^5-\text{CO}_2]_m \text{Y}^{m+}$  (IV),

[0172] 其中

[0173] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 或 $\text{COOR}^{11}$ ,

[0174] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷基或任选取代的芳基,

[0175] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0176] - m表示1或2,

[0177] 和

[0178] B 二-和/或多异氰酸酯。

[0179] 在本发明的第三实施方式中,本发明涉及根据实施方式1或2的方法,其中

[0180] 化合物(I)至(IV)的用量为,基于1 kg的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物和二-和/或多异氰酸酯计,1至100 g,优选5至50 g (权利要求1),和/或组分A5的用量为,基于1kg的组分A1和B计,1至100 g,优选5至50 g (权利要求2)。

[0181] 在本发明的第四实施方式中,本发明涉及根据实施方式2或3的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0182] A1 75至99.0重量份 (基于组分A1至A4的重量份之和计) 的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 15$ 至 $< 260$  mg KOH/g,

[0183] A2 0至10重量份 (基于组分A1至A4的重量份之和计) 的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0184] A3 0.5至24.5重量份（基于组分A1至A4的重量份之和计）的水和/或物理发泡剂，

[0185] A4 0.5至10重量份（基于组分A1至A4的重量份之和计）的助剂和添加剂如

[0186] a) 催化剂，

[0187] b) 表面活性添加剂，

[0188] c) 颜料和/或阻燃剂，

[0189] A5 1至100g每kg组分A1和B，优选5至50g每kg组分A1和B的一种或多种选自下述的化合物：

[0190]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I)，

[0191]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II)，

[0192]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III)，

[0193]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV)，

[0194] 其中

[0195] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$  或 $\text{COOR}^{11}$ ，

[0196] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或任选取代的芳基，

[0197] - Y表示一价或二价阳离子，和

[0198] - m表示1或2，

[0199] 和

[0200] B 二-或多异氰酸酯，

[0201] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化，使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100。

[0202] 在本发明的第五实施方式中，本发明涉及根据实施方式2或3的制备聚氨酯，优选聚氨酯泡沫的方法，其中使下述A1-A5和B彼此反应：

[0203] A1 25至45重量份（基于组分A1至A4的重量份之和计）的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物，其根据DIN 53240的OH值 $\geq 15$ 至 $< 260$  mg KOH/g，

[0204] A2 20至74重量份（基于组分A1至A4的重量份之和计）的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物，其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g，

[0205] A3 0.5至25重量份（基于组分A1至A4的重量份之和计）的水和/或物理发泡剂，

[0206] A4 0.5至10重量份（基于组分A1至A4的重量份之和计）的助剂和添加剂，如

[0207] a) 催化剂，

[0208] b) 表面活性添加剂，

[0209] c) 颜料和/或阻燃剂，

[0210] A5 1至100g每kg组分A1和B，优选5至50g每kg组分A1和B（A1和B的总和）的一种或多种选自下述的化合物：

[0211]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I)，

[0212]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II)，

[0213]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III)，

[0214]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV)，

[0215] 其中

- [0216] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 或 $\text{COOR}^{11}$ ，
- [0217] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷基或任选取代的芳基，
- [0218] - Y表示一价或二价阳离子，和
- [0219] - m表示1或2，
- [0220] 和
- [0221] B 二-或多异氰酸酯，
- [0222] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化，使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100。
- [0223] 在本发明的第六实施方式中，本发明涉及一种或多种选自下述的化合物：
- [0224]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I)，
- [0225]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II)，
- [0226]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III)，
- [0227]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV)，
- [0228] 其中
- [0229] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 或 $\text{COOR}^{11}$ ，
- [0230] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷基或任选取代的芳基，
- [0231] - Y表示一价或二价阳离子，和
- [0232] - m表示1或2，
- [0233] 在聚氨酯组合物中或在制备聚氨酯，优选聚氨酯泡沫的方法中，用于减少由此得到的聚氨酯和/或聚氨酯泡沫的甲醛释放的用途。
- [0234] 在本发明的第七实施方式中，本发明涉及根据实施方式1至6中任一项的方法或用途，其中在化合物(I)至(IV)中， $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 烷基。
- [0235] 在本发明的第八实施方式中，本发明涉及根据实施方式7的方法或用途，其中  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 彼此独立地表示H。
- [0236] 在本发明的第九实施方式中，本发明涉及根据实施方式1至5、7或8中任一项的方法，其中作为具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物(组分A1)，使用具有至少两个羟基的聚醚，任选地与具有至少两个羟基的聚酯混合。
- [0237] 在本发明的第十实施方式中，本发明涉及根据实施方式1至5、7至9中任一项的方法，其中所述由具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物组成的组分(组分A1)含有至少30重量%的至少一种聚氧化烯共聚物，所述聚氧化烯共聚物由起始剂、环氧丙烷和环氧乙烷和得自环氧乙烷的末端嵌段构成，其中得自EO的末端嵌段的总重量为平均3-20%，优选5-15，特别优选6-10重量%，基于所有聚氧化烯共聚物的总重量计。
- [0238] 在本发明的第十一实施方式中，本发明涉及根据实施方式1至5或7至10中任一项的方法，其中作为二-和/或多异氰酸酯组分(组分B)使用由下述构成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物：
- [0239] a) 45至90重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和
- [0240] b) 10至55重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和
- [0241] c) 0至45重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或基于2,2'-、2,

4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于pMDI的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺类。

[0242] 在本发明的第十二实施方式中,本发明涉及根据实施方式1至5或7至10中任一項的方法,其中作为二-和/或多异氰酸酯组分(组分B)使用由下述构成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

[0243] a) 35至45重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0244] b) 1至5重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0245] c) 50至64重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或基于2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于pMDI的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺类。

[0246] 在本发明的第十三实施方式中,本发明涉及根据实施方式4、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0247] A1 75至99.0重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$ 至 $\leq 150$  mg KOH/g,

[0248] A2 0至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0249] A3 0.5至24.5重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,

[0250] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的助剂和添加剂,如

[0251] a) 催化剂,

[0252] b) 表面活性添加剂,

[0253] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0254] A5 5至50g每kg组分A1和B(A1和B的总和)的一种或多种选自下述的化合物:

[0255]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0256]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0257]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0258]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),

[0259] 其中

[0260] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$ 或 $\text{COOR}^{11}$ ,

[0261] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1\text{-C}_8$ 烷基或任选取代的芳基,

[0262] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0263] - m表示1或2,

[0264] 和

[0265] B 二-或多异氰酸酯,

[0266] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100。

[0267] 在本发明的第十四实施方式中,本发明涉及根据实施方式4、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0268] A1 75至99.0重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$ 至 $\leq 150$  mg KOH/g,

[0269] A2 0至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0270] A3 0.5至24.5重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,

[0271] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如

[0272] a) 催化剂,

[0273] b) 表面活性添加剂,

[0274] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0275] A5 5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和) 的一种或多种选自下述的化合物:

[0276]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0277]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0278]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0279]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),

[0280] 其中

[0281] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$  或 $\text{COOR}^{11}$ ,

[0282] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H或 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基,

[0283] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0284] - m表示1或2,

[0285] 和

[0286] B 二-或多异氰酸酯,

[0287] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100。

[0288] 在本发明的第十五实施方式中,本发明涉及根据实施方式4、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0289] A1 75至99.0重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$ 至 $\leq 150$  mg KOH/g,

[0290] A2 0至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0291] A3 0.5至24.5重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,

[0292] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如

[0293] a) 催化剂,

[0294] b) 表面活性添加剂,

[0295] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0296] A5 5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和) 的一种或多种选自下述的化合物:

[0297]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0298]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0299]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0300]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),



[0301] 其中

[0302] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$  或  $\text{COOR}^{11}$ ,

[0303] -  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 各自彼此独立地表示H并且 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^6$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H或 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基,

[0304] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0305] - m表示1或2,

[0306] 和

[0307] B 二-或多异氰酸酯,

[0308] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100。

[0309] 在本发明的第十六实施方式中,本发明涉及根据实施方式4、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0310] A1 75至99.0重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$  至  $\leq 150$  mg KOH/g,

[0311] A2 0至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0312] A3 0.5至24.5重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,

[0313] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如

[0314] a) 催化剂,

[0315] b) 表面活性添加剂,

[0316] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0317] A5 5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和) 的一种或多种选自下述的化合物:

[0318]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0319]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0320]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0321]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),

[0322] 其中

[0323] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$  或  $\text{COOR}^{11}$ ,

[0324] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H或 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基,

[0325] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0326] - m表示1或2,

[0327] 和

[0328] B 二-或多异氰酸酯,

[0329] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100,并且作为组分B使用由下述构成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

[0330] a) 45至90重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0331] b) 10至55重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0332] c) 0至45重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或基于2,2’-、2,4’-、4,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于pMDI的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺类。

[0333] 在本发明的第十七实施方式中,本发明涉及根据实施方式4、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0334] A1 75至99.0重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$ 至 $\leq 150$  mg KOH/g,

[0335] A2 0至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0336] A3 0.5至24.5重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,

[0337] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的助剂和添加剂,如

[0338] a) 催化剂,

[0339] b) 表面活性添加剂,

[0340] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0341] A5 5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和) 的一种或多种选自下述的化合物:

[0342]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0343]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0344]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0345]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m \text{Y}^{m+}$  (IV),

[0346] 其中

[0347] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$  或 $\text{COOR}^{11}$ ,

[0348] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H或 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基,

[0349] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0350] - m表示1或2,

[0351] 和

[0352] B 二-或多异氰酸酯,

[0353] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100,并且作为组分B使用由下述构成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

[0354] a) 35至45重量%的4,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0355] b) 1至5重量%的2,2’-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0356] c) 50至64重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或基于2,2’-、2,4’-、4,4’-二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于pMDI的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺类。

[0357] 在本发明的第十八实施方式中,本发明涉及根据实施方式4、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0358] A1 75至99.0重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$ 至 $\leq 150$  mg KOH/g,

[0359] A2 0至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0360] A3 0.5至24.5重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,

[0361] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如

[0362] a) 催化剂,

[0363] b) 表面活性添加剂,

[0364] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0365] A5 5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和) 的一种或多种选自下述的化合物:

[0366]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0367]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0368]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0369]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),

[0370] 其中

[0371] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$  或 $\text{COOR}^{11}$ ,

[0372] -  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 各自彼此独立地表示H并且 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^6$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H或 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基,

[0373] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0374] - m表示1或2,

[0375] 和

[0376] B 二-或多异氰酸酯,

[0377] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100,并且作为组分B使用由下述构成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

[0378] a) 45至90重量%的4,4' -二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0379] b) 10至55重量%的2,2' -二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4' -二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0380] c) 0至45重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或基于2,2' -、2,4' -、4,4' -二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于pMDI的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺类。

[0381] 在本发明的第十九实施方式中,本发明涉及根据实施方式4、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0382] A1 75至99.0重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$  至  $\leq 150$  mg KOH/g,

[0383] A2 0至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0384] A3 0.5至24.5重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,

[0385] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如

[0386] a) 催化剂,

[0387] b) 表面活性添加剂,

- [0388] c) 颜料和/或阻燃剂,
- [0389] A5 5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和) 的一种或多种选自下述的化合物:
- [0390]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),
- [0391]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),
- [0392]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),
- [0393]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),
- [0394] 其中
- [0395] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$  或 $\text{COOR}^{11}$ ,
- [0396] -  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 各自彼此独立地表示H并且 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^6$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H或 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基,
- [0397] - Y表示一价或二价阳离子,和
- [0398] - m表示1或2,
- [0399] 和
- [0400] B 二-或多异氰酸酯,
- [0401] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100,并且作为组分B使用由下述构成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:
- [0402] a) 35至45重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和
- [0403] b) 1至5重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和
- [0404] c) 50至64重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或基于2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于pMDI的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺类。
- [0405] 在本发明的第二十实施方式中,本发明涉及根据实施方式5、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:
- [0406] A1 25至45重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$  至  $\leq 150$  mg KOH/g,
- [0407] A2 20至74重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,
- [0408] A3 0.5至25重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,
- [0409] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如
- [0410] a) 催化剂,
- [0411] b) 表面活性添加剂,
- [0412] c) 颜料和/或阻燃剂,
- [0413] A5 5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和) 的一种或多种选自下述的化合物:
- [0414]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),
- [0415]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),
- [0416]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),
- [0417]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),

[0418] 其中

[0419] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$  或  $\text{COOR}^{11}$ ,

[0420] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H、任选取代的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 烷基或任选取代的芳基,

[0421] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0422] - m表示1或2,

[0423] 和

[0424] B 二-或多异氰酸酯,

[0425] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100。

[0426] 在本发明的第二十一实施方式中,本发明涉及根据实施方式5、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0427] A1 25至45重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$ 至 $\leq 150$  mg KOH/g,

[0428] A2 20至74重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0429] A3 0.5至25重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,

[0430] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如

[0431] a) 催化剂,

[0432] b) 表面活性添加剂,

[0433] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0434] A5 5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和) 的一种或多种选自下述的化合物:

[0435]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0436]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0437]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0438]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),

[0439] 其中

[0440] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$  或  $\text{COOR}^{11}$ ,

[0441] -  $\text{R}^1$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H或各自彼此独立地表示H或 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$  烷基,

[0442] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0443] - m表示1或2,

[0444] 和

[0445] B 二-或多异氰酸酯,

[0446] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100。

[0447] 在本发明的第二十二实施方式中,本发明涉及根据实施方式5、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0448] A1 25至45重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$ 至 $\leq 150$  mg KOH/g,

[0449] A2 20至74重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原

子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0450] A3 0.5至25重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,

[0451] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如

[0452] a) 催化剂,

[0453] b) 表面活性添加剂,

[0454] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0455] A5 5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和) 的一种或多种选自下述的化合物:

[0456]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0457]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0458]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0459]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),

[0460] 其中

[0461] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$  或 $\text{COOR}^{11}$ ,

[0462] -  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 各自彼此独立地表示H并且 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^6$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H或 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基,

[0463] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0464] - m表示1或2,

[0465] 和

[0466] B 二-或多异氰酸酯,

[0467] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100。

[0468] 在本发明的第二十三实施方式中,本发明涉及根据实施方式5、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0469] A1 25至45重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$  至  $\leq 150$  mg KOH/g,

[0470] A2 20至74重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0471] A3 0.5至25重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,

[0472] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如

[0473] a) 催化剂,

[0474] b) 表面活性添加剂,

[0475] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0476] A5 5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和) 的一种或多种选自下述的化合物:

[0477]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0478]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0479]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0480]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),

[0481] 其中

[0482] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$  或 $\text{COOR}^{11}$ ,

- [0483] -  $R^1$ 至 $R^{12}$ 各自彼此独立地表示H或各自彼此独立地表示H或 $C_1-C_6$  烷基,
- [0484] - Y表示一价或二价阳离子,和
- [0485] - m表示1或2,
- [0486] 和
- [0487] B 二-或多异氰酸酯,
- [0488] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100,并且作为组分B使用由下述构成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:
- [0489] a) 45至90重量%的4,4' -二苯基甲烷二异氰酸酯和
- [0490] b) 10至55重量%的2,2' -二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4' -二苯基甲烷二异氰酸酯和
- [0491] c) 0至45重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或基于2,2' -、2,4' -、4,4' -二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于pMDI的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺类。
- [0492] 在本发明的第二十四实施方式中,本发明涉及根据实施方式5、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:
- [0493] A1 25至45重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$  至  $\leq 150$  mg KOH/g,
- [0494] A2 20至74重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,
- [0495] A3 0.5至25重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,
- [0496] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如
- [0497] a) 催化剂,
- [0498] b) 表面活性添加剂,
- [0499] c) 颜料和/或阻燃剂,
- [0500] A5 5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和) 的一种或多种选自下述的化合物:
- [0501]  $NC-CHR^1-CONR^{12}-X$  (I),
- [0502]  $NC-CHR^2-CONR^3-$ 芳基 (II),
- [0503]  $NC-CHR^4-CO_2H$  (III),
- [0504]  $[NC-CHR^5-CO_2]_m Y^{m+}$  (IV),
- [0505] 其中
- [0506] - X表示 $NR^6R^7$ 、 $OR^8$ 、 $CONR^9R^{10}$  或 $COOR^{11}$ ,
- [0507] -  $R^1$ 至 $R^{12}$ 各自彼此独立地表示H或各自彼此独立地表示H或 $C_1-C_6$  烷基,
- [0508] - Y表示一价或二价阳离子,和
- [0509] - m表示1或2,
- [0510] 和
- [0511] B 二-或多异氰酸酯,
- [0512] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100,并且作为组分B使用由下述构成的二苯基甲烷二异氰

酸酯混合物：

[0513] a) 35至45重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0514] b) 1至5重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0515] c) 50至64重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或基于2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于pMDI的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺类。

[0516] 在本发明的第二十五实施方式中,本发明涉及根据实施方式5、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0517] A1 25至45重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$ 至 $\leq 150$  mg KOH/g,

[0518] A2 20至74重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0519] A3 0.5至25重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,

[0520] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如

[0521] a) 催化剂,

[0522] b) 表面活性添加剂,

[0523] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0524] A5 5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和) 的一种或多种选自下述的化合物:

[0525]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0526]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0527]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0528]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m \text{Y}^{m+}$  (IV),

[0529] 其中

[0530] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$  或 $\text{COOR}^{11}$ ,

[0531] -  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 各自彼此独立地表示H并且 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^6$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H或 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基,

[0532] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0533] - m表示1或2,

[0534] 和

[0535] B 二-或多异氰酸酯,

[0536] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100,并且作为组分B使用由下述构成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

[0537] a) 45至90重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0538] b) 10至55重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0539] c) 0至45重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或基于2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于pMDI的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺



类。

[0540] 在本发明的第二十六实施方式中,本发明涉及根据实施方式5、9或10的制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫的方法,其中使下述A1-A5和B彼此反应:

[0541] A1 25至45重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 20$ 至 $\leq 150$  mg KOH/g,

[0542] A2 20至74重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值 $\geq 260$ 至 $< 4000$  mg KOH/g,

[0543] A3 0.5至25重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计)的水和/或物理发泡剂,

[0544] A4 0.5至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和计))的助剂和添加剂,如

[0545] a) 催化剂,

[0546] b) 表面活性添加剂,

[0547] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0548] A5 5至50g每kg组分A1和B (A1和B的总和) 的一种或多种选自下述的化合物:

[0549]  $\text{NC-CHR}^1\text{-CONR}^{12}\text{-X}$  (I),

[0550]  $\text{NC-CHR}^2\text{-CONR}^3\text{-芳基}$  (II),

[0551]  $\text{NC-CHR}^4\text{-CO}_2\text{H}$  (III),

[0552]  $[\text{NC-CHR}^5\text{-CO}_2]_m\text{Y}^{m+}$  (IV),

[0553] 其中

[0554] - X表示 $\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $\text{OR}^8$ 、 $\text{CONR}^9\text{R}^{10}$  或 $\text{COOR}^{11}$ ,

[0555] -  $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 和 $\text{R}^5$ 各自彼此独立地表示H并且 $\text{R}^3$ 和 $\text{R}^6$ 至 $\text{R}^{12}$ 各自彼此独立地表示H或 $\text{C}_1\text{-C}_6$  烷基,

[0556] - Y表示一价或二价阳离子,和

[0557] - m表示1或2,

[0558] 和

[0559] B 二-或多异氰酸酯,

[0560] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据如此归一化,使得组合物中组分A1 + A2 + A3 + A4的重量份的总和共计为100,并且作为组分B使用由下述构成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

[0561] a) 35至45重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0562] b) 1至5重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和

[0563] c) 50至64重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或基于2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的和/或基于pMDI的碳二亚胺类、脲二酮类或脲二酮亚胺类。

[0564] 在本发明的第二十七实施方式中,本发明涉及根据实施方式1至5或7至26中任一一项的方法可获得的聚氨酯和/或聚氨酯泡沫。

[0565] 在本发明的第二十八实施方式中,本发明涉及根据实施方式27的聚氨酯和/或聚氨酯泡沫,其单位体积重量为4至600  $\text{kg/m}^3$  (聚氨酯软质泡沫和/或半硬质泡沫),优选60至120  $\text{kg/m}^3$  (聚氨酯软质泡沫)或优选15至55  $\text{kg/m}^3$  (半硬质泡沫)。

[0566] 在本发明的第二十九实施方式中,本发明涉及根据实施方式27或28的聚氨酯和/或聚氨酯泡沫用于制备家具缓冲垫层,纺织品衬垫,床垫,汽车座椅,头枕,扶手,海绵,顶篷,门侧衬里(Türseitenverkleidung),座椅接触面(Sitzauflage)或结构元件的用途。

## 实施例

### [0567] 测试方法:

[0568] 根据DIN EN ISO 3386-1,在起泡方向上测定泡沫的压硬、阻尼和粗密度。试样的体积为 $5*5*5\text{ cm}^3$ 。建立了2kPa的预加载(Vorkraft)。推进速度为50 mm/min。

[0569] 羟值根据DIN 53240来测定。

[0570] 用型号AccuPyc 1330的气体置换比重计测量开孔率。

[0571] 根据DIN EN ISO 6721-2 B(扭转摆法)给出 $\tan\delta$ 的最大值作为玻璃化转变。

[0572] 测定醛-释放:

[0573] VDA 275是Verband Deutscher Automobilhersteller(VDA)的标准化测试方法。此处使用了申请时有效的版本。

[0574] a) 测量方法1(根据VDA 275的瓶法):

[0575] 将50毫升水装入1升体积的玻璃瓶中。将尺寸为 $40*10*2\text{ cm}^3$ 的泡沫板自由悬挂固定在盖子上,使得泡沫不与瓶底部的水溶液接触。将瓶关闭并在循环空气干燥箱中在 $60^\circ\text{C}$ 下储存3小时。使瓶冷却至室温,取出泡沫。将水溶液的试样与 $0.3\text{ mmol/l}$ 二硝基苯肼(DNPH)在3mM磷酸酸化(phosphorsaurem)的乙腈中的溶液反应。根据下面给出的醛的腙通过LC-MS/MS分析水溶液的组成。对于每种泡沫品质,检查三个瓶。对于每个实验进程,一起检查三个没有泡沫的瓶。从测量值中减去平均空白值。在此基础上推断出每千克泡沫各自的醛的释放。以mg醛每kg泡沫给出。

[0576] b) 测量方法2(修改的瓶法):

[0577] 将25毫升水和25毫升 $0.3\text{ mmol/l}$ 二硝基苯肼(DNPH)在3mM磷酸酸化(phosphorsaurem)的乙腈中的溶液装入1升体积的玻璃瓶中。DNPH的含量为 $7.5\text{ }\mu\text{mol}$ 每瓶。将尺寸为 $40*10*4\text{ cm}^3$ 的泡沫板自由悬挂固定在盖子上,使得泡沫不与瓶底部的水溶液接触。将瓶关闭并在循环空气干燥箱中在 $65^\circ\text{C}$ 下储存3小时。使瓶冷却至室温,取出泡沫,并根据下面给出的醛的腙通过LC-MS/MS分析水溶液的组成。对于每种泡沫品质,检查三个瓶。对于每个实验进程,一起检查三个没有泡沫的瓶。从测量值中减去平均空白值。在此基础上推断出每千克泡沫各自的醛的释放。以mg醛每kg泡沫给出。

### [0578] 实验说明

[0579] 聚氨酯泡沫的制备通过混合多元醇制剂A和异氰酸酯组分B来进行。

[0580] 给出的OH值根据申请时有效版本的DIN 53240获得。

[0581] 实验系列1: 例如用于吸音的软质模塑泡沫

### [0582] 原料说明

[0583] A1-1: 由甘油起始的聚环氧烷(分子量为 $4.8\text{ kg/mol}$ ,OH值为 $35\text{ mg KOH/g}$ ,并且环氧乙烷的含量 $< 50$ 重量%) and 丙二醇-起始的聚环氧烷(分子量为 $4\text{ kg/mol}$ 和OH值为 $28\text{ mg KOH/g}$ )以55:45的重量比构成的聚醚混合物。

[0584] A2-1: 三乙醇胺

[0585] A3-1: 水

[0586] A4-1: 黑色糊Isopur N,公司的商业产品

[0587] A4-2: 泡沫稳定剂Tegostab B8734 LF2,Evonik Nutrition & Care, Essen公司的商业产品

[0588] A4-3: 用作泡孔开孔剂的甘油起始的聚环氧烷,其OH值为37 mg KOH/g,并且环氧乙烷的含量  $\geq$  50重量%

[0589] A4-4: 由Jeffcat® DPA (Huntsman公司的商业产品)和Dabco® NE 300 (Air Products公司的商业产品)以6:1 (根据重量)构成的催化剂混合物

[0590] A5-1: 氰基乙酸67%的在DEG(二甘醇)中

[0591] B-1: MDI异构体和同系物的混合物,密度为1.24 kg/l,异氰酸酯含量为 323 g/kg,粘度为0.05 Pa\*s。4,4'-MDI的含量为55重量%。2,2'-MDI、2,4'-MDI和4,4'-MDI的总和为70重量%。

#### 多元醇制剂 A

	比较	根据本发明
	90V	90A
聚醚混合物 (A1-1)	91.7	87.8
泡孔开孔剂(A4-3)	1.5	1.5
[0592] 色浆(A4-1)	0.2	0.2
泡沫稳定剂 (A4-2)	0.8	0.7
交联剂 (A2-1)	0.6	0.6
发泡剂 (A3-1)	3.8	3.7
催化剂 (A4-4)	1.4	2.6
氰基乙酸 67%的在 DEG 中 (A5-1)	-	2.9

[0593] 制备泡沫:

[0594] 将异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的比率的100倍称为特征数。在以下实验中,总是将使用相同特征数制备的泡沫彼此比较。在两个实验系列中,设定了一个低于100的特征数(异氰酸酯反应性基团过量)和一个高于100的特征数。

	特征数 90	多元醇组分用量	异氰酸酯用量	异氰酸酯用量
		克	克	克
[0595]	泡沫 90V	100	59	
	泡沫 90A	100		61

特征数 105	多元醇组分用量	异氰酸酯用量	异氰酸酯用量
	克	克	克
[0596] 泡沫 105V	100	69	
泡沫 105A	100		71

[0597] 为了制备泡沫,将所需量的多元醇预先装入具有金属片底部的纸烧杯(体积:约850ml)中,并用具有标准搅拌盘( $d = 64\text{mm}$ )的搅拌装置(Pendraulik公司)在4200转/min下加载空气45秒时长。

[0598] 将异氰酸酯/异氰酸酯混合物/预聚物称入合适的烧杯中并再次倒空(流出时间:3秒)。确定该内壁仍润湿的烧杯的皮重并又填充所给出的异氰酸酯量。将异氰酸酯加入多元醇制剂中(流出时间:3秒)。用搅拌装置(Pendraulik公司)将混合物强烈混合5秒。在混合开始时启动秒表,从中读取特征反应时间。将约93g反应混合物倒入体积为 $1.6\text{ dm}^3$ 的 $23^\circ\text{C}$ 温热的用特氟龙薄膜衬里的铝制箱型模具中。将模具关闭并锁定。六分钟后,将锁定打开,减压,并通过模具盖被成型件推开的高度(Aufdrückhöhe) [mm]定性评估模具压力。对脱模的泡沫垫在完全反应以及皮肤-和孔结构方面进行定性评估。

[0599] 在烧杯中在残余反应混合物上测定反应动力学。

[0600] 当可观察到混合物的膨胀时,则到达起始时间。

[0601] 当用木制刮刀(Holzsiedestäbchen)可以从上升的泡沫表面通过拈起(Auftupfen)拉出丝线时,则达到凝固时间。或者,在木制刮刀上形成小团块。

[0602] 当泡沫最终停止膨胀时,则达到上升时间。这里应该注意的是,一些体系倾向于下沉一块,然后再一次继续上升。

反应动力学		90V	90A	105V
		比较	根据本发明	比较
[0603]	起始时间 秒	10	8	10
	凝固时间 秒	50	55	52
	上升时间 秒	69	80	80

[0604] 调整泡沫:

[0605] 制备后,将所有泡沫保存在通风橱中在 $20-23^\circ\text{C}$ 下7天。

[0606] 在测量醛释放之前,将一部分泡沫包装在铝箔中在 $90^\circ\text{C}$ 下储存在循环空气干燥箱中。这些泡沫被称为“老化的”。

[0607] 泡沫的机械表征

[0608] 平行于起泡方向在40%压缩下测量压硬。在此设定2kPa的预加载。推进速度为50 mm/min。

	粗密度	90V	105V	90A	
		比较	比较	根据本发明	
[0609]	老化前	49	50	48	Kg/m <sup>3</sup>
	110°C 下 7 天后	49	50	49	Kg/m <sup>3</sup>
	在 40% 压缩下的压硬	90V	105 V	90A	
		比较	比较	根据本发明	
[0610]	老化前	8.4	11.7	8.7	kPa
	110°C 下 7 天后	8.2	11.7	8.6	kPa
	在 40% 压缩下的阻尼	90V	105 V	90A	
		比较	比较	根据本发明	
[0611]	老化前	0.42	0.47	0.38	
	110°C 下 7 天后	0.41	0.47	0.39	

[0612] 醛释放

[0613] 测量方法1（根据VDA 275的瓶法）：

	VDA275	90 V	105V	90 A	
		比较	比较	根据本发明。	
[0614]	甲醛	mg/kg 4.2	3.6	3.8	

[0615] 发现特征数的增加降低醛释放的已知效果。在相同的特征数下，根据本发明的泡沫显示出温和的至明显降低的醛释放。

[0616] 测试方法2（修改的瓶法）：

	甲醛	90 V	105V	90 A	
		比较	比较	根据本发明。	
[0617]	老化前	mg/kg 7.0	6.1	5.3	
	90°C 下 7 天后	mg/kg 8.8	9.8	7.8	

[0618] 修改的方法增强了甲醛的可见性。令人惊讶地，老化导致较高特征数的初始积极作用的逆转。

[0619] 在老化之前和之后，添加氰基乙酸对甲醛释放具有积极作用。

[0620] 实验系列2：例如用于噪音吸收的半硬质块状泡沫

[0621] （确定与EP 1674515的界限）

[0622] 原料说明

[0623] (A1/A2) -1：由甘油/山梨糖醇-共同起始的聚环氧烷（当量为1.8kg / mol和OH值为31 mg KOH/g）、甘油起始的聚环氧烷（当量为0.1 kg/mol和OH值为560 mg KOH/g）和丙二醇-起始的聚环氧烷（当量为0.2kg / mol和OH值为280 mg KOH/g）以38:50:12的重量比构

成的聚醚混合物。

[0624] A2-2: 甘油

[0625] A3-1: 水

[0626] A4-5: 聚醚-聚二甲基硅氧烷-泡沫稳定剂

[0627] A4-6: 催化剂: 油酸和二甲基氨基丙胺(1:1摩尔)的反应产物

[0628] A5-2: 乙酰肼

[0629] A5-3: 氰基乙酰肼

[0630] A5-4: DHBH: 水合肼与环状异丙二醇碳酸酯(1:2摩尔)的反应产物

[0631] A5-5: CMPA: 2-氰基-N-甲基-N-苯基乙酰胺

[0632] A5-6: KCA: 氰基乙酸钾

[0633] B-2: 由MDI异构体和同系物构成的混合物,密度为1.22 kg/l,异氰酸酯含量为322 g/kg,粘度为0.05Pa\*s。4,4'-MDI的含量为47重量%。2,2'-MDI、2,4'-MDI和4,4'-MDI的总和为70%。

		在多元醇制剂 中的重量%							
	聚醚混合物 (A1/A2)-1	82.0							
[0634]	聚醚聚二甲基硅氧烷泡沫稳定剂 A4-5	1.5							
	交联剂 A2-2	7.0							
	发泡剂 A3-1	6.5							
	催化剂 A4-6	3.0							
[0635]	多元醇制剂中的添加剂A5:								
		90 V2	90 V3	90 C	90 D	90 V4	90 V5	90 E	90 F
		比较		根据本发明		比较		根据本发明	
	类型	CH <sub>3</sub> -CO-NH-NH <sub>2</sub>		NC-CH <sub>2</sub> -CO-NH-CO-NH <sub>2</sub>		DHBH		CMPA	
		A5-2		A5-3		A5-4		A5-5	
	含量, 以	7.1	7.1	7.7	7.1	7.7	-	7.7	7.7
[0636]	g/kg 给出								
	含量, 以	96	96	61	56	33	-	44	63
	mmol/kg								
	给出								
	添加作为	发泡剂中	交联剂中	固体		交联剂中		固体	发泡剂
		的溶液	的溶液			的悬浮液			中的溶液

[0637] 含量以重量%给出。DHBH是水合肼和环状异丙二醇碳酸酯(1:2摩尔)的反应产物。KCA是氰基乙酸钾  $K^+[NC-CH_2-CO_2]^-$ 。CMPA是2-氰基-N-甲基-N-苯基乙酰胺  $NC-CH_2-CO-N(CH_3)(C_6H_5)$ 。

[0638] 所有泡沫均在特征数90下来制备。

[0639] 泡沫的机械表征

		90 V2	90 V3	90 B	90 C	90 V4	90 V5	90D	90 E	
		比较		根据本发明		比较		根据本发明		
[0640]	密度	Kg/m <sup>3</sup>	26	24	24	25	24	21	27	22
	ε		6.6%	6.1%	7.0%	7.4%	5.2%	5.4%	5.3%	3.2%
	模量	kPa	103	91	112	122	112	94	122	79
	最大力	kPa	82	79	93	101	92	82	124	

[0641] 压硬平行于起泡方向在10%压缩下测量。

[0642] 与使用乙酰肼相比,根据本发明的实施例显示出在略微更好的弹性下高20%的硬度。这在用作夹层部件(如汽车中的顶篷)中的芯层的情况下是有利的。

[0643] 用型号AccuPyc 1330的气体置换比重计测量开孔率。

		比较		根据本发明		比较		根据本发明	
		90 V2	90 V3	90 B	90 C	90 V4	90 V5	90 D	90 E
[0644]	平均值	88%	89%	90%	92%	89%	87%	88%	90%

[0645] 与使用乙酰肼相比,根据本发明的实施例显示出略高的开孔率。这对于在吸音应用中使用而言是有利的。

[0646] 根据测试方法2 (修改的瓶法)的释放

		比较		根据本发明		比较		根据本发明		
		90 V2	90 V3	90 B	90 C	90 V4	90 V5	90 D	90 E	
[0647]	甲醛	mg/kg	3.7	3.6	0.7	0.3	4.8	4.4	2.2	1.3
	与标准相比		-16%	-18%	-84%	-93%			-50%	-70%
	的偏差									
	ΔFA/添加剂	mmol/ mol	-7	-8	-61	-73			-49	-49

[0648] 结果证实了文献:乙酰肼原则上适用于减少由泡沫释放甲醛。然而,氰基乙酰脲和氰基乙酸的其他衍生物显著更有效。

[0649] 在实验90D和90E中,乙醛释放从0.6 mg/kg (比较 90V5)降至0.5和0.3 mg/kg。

[0650] 实验系列3: 例如用于顶篷的半硬质块状泡沫

[0651] (确定与EP2138520的界限)

[0652] 原料说明

[0653] (A1/A2) -2: 由甘油/山梨糖醇-共同起始的聚环氧烷(当量为1.8kg / mol和OH值为31 mg KOH/g)、甘油起始的聚环氧烷(当量为0.1 kg/mol和OH值为560 mg KOH/g)和丙二醇-起始的聚环氧烷(当量为0.2kg / mol和OH值为280 mg KOH/g)以39:49:12的重量比构成的聚醚混合物。

[0654] A2-2: 甘油

[0655] A3-1: 水

[0656] A4-5: 硅氧烷泡沫稳定剂

[0657] A4-6: 油酸和二甲基氨基丙胺(1:1摩尔)的反应产物

[0658] A5-3: 氰基乙酰肼

[0659] A5-7: 氰基乙酰胺

[0660] B2-2: 由MDI异构体和同系物构成的混合物,密度为1.22 kg/1,异氰酸酯含量为322 g/kg,粘度为0.05Pa\*s。4,4'-MDI的含量为47重量%。2,2'-MDI、2,4'-MDI和4,4'-MDI的总和为70%。

在多元醇制剂中的重量%

	聚醚混合物 (A1/A2)-2	82.75
	硅氧烷泡沫稳定剂 A4-5	0.75
[0661]	交联剂 A2-2	7.00
	发泡剂 A3-1	6.50
	催化剂 A4-6	3.00

[0662] 氰基乙酰胺已知为泡孔开孔剂。因此,含有氰基乙酰胺的泡沫不稳定并且在一种情况下坍塌是不足为奇的。在泡沫80V2、90V6和100V2的情况中,发泡剂含量增加0.5重量份,并且加入1.5重量份的Jeffcat DPA,以获得大致相当的粗密度。

[0663] 添加剂 A5的用量:

[0664] 在比较实验中,80 V1、90 V6、110 V1和110 V1没有使用添加剂。

	80 V2	90 V7	110 V2	80 A	90 F	100 A	110 A
添加剂	氰基乙酰胺			氰基乙酰肼 (根据本发明)A5-3			
[0665]	(比较)A5-7						
g/kg 泡沫	8.3	7.7	7.2	8.0	7.4	6.9	6.5
mmol/kg 泡沫	98	92	86	80	75	70	66

[0666] 泡沫的动力学表征

起始时间 (秒)		特征数	80	90	100	110
		名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1
添加剂	无	比较	35	27	25	43
[0667]		名称	80 V2	90 V7	100 V2	
添加剂	氰基乙酰胺	比较	22	24	23	
		名称	80 A	90 F	100 A	110 A
添加剂	氰基乙酰肼	本发明	22	25	25	28



[0668]	凝固时间 (秒)		特征值	80	90	100	110	
			名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1	
	添加剂	无	比较	170	170	175	215	
			名称	80 V2		100 V2		
	添加剂	氰基乙酰胺	比较	290		255		
			名称	80 A	90 F	100 A	110 A	
	添加剂	氰基乙酰肼	本发明	180	200	210	225	
					上升时间 (秒)	特征值	80	90
			名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1	
	[0669]	添加剂	无	比较	225	267	285	277
名称				80 V2	90 V7	100 V2		
添加剂		氰基乙酰胺	比较	330	275	300		
			名称	80 A	90 F	100 A	110 A	
添加剂		氰基乙酰肼	本发明	246	250	255	305	
					上升时间 (秒)	特征值	80	90
		名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1		

[0670] 使用氰基乙酰肼作为添加剂的实验在特征数100下时导致泡沫坍塌。未进行特征数为110的实验。

[0671] 泡沫的机械表征

[0672]	芯粗密度以 kg/m³给出		特征数	80	90	100	110
	老化前		名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1
	添加剂	无	比较	25	28	32	32
			名称	80 V2	90 V7	100 V2	
	添加剂	氰基乙酰胺	比较	31	31	坍塌	
			名称	80 A	90 F	100 A	110 A
	添加剂	氰基乙酰肼	本发明	26	30	30	29

[0673]	芯粗密度以 kg/m <sup>3</sup> 给出	特征数	80	90	100	110
	90°C 下 7 天后	名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1
	添加剂 无	比较	28	28	29	29
		名称	80 V2	90 V7	100 V2	
	添加剂 氰基乙酰胺	比较	28	30	坍塌	
		名称	80 A	90 F	100 A	110 A
[0674]	添加剂 氰基乙酰胺	本发明	25	28	28	31
	压缩弹性模量以 MPa 给出	特征数	80	90	100	110
		名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1
	添加剂 无	比较	0.11	0.13	0.17	0.17
		名称	80 V2	90 V7	100 V2	
	添加剂 氰基乙酰胺	比较	0.14	0.14	坍塌	
[0675]		名称	80 A	90 F	100 A	110 A
	添加剂 氰基乙酰胺	本发明	0.10	0.14	0.15	0.14
	压缩弹性模量以 MPa 给出	特征数	80	90	100	110
	90°C 下 7 天后	名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1
	添加剂 无	比较	0.14	0.13	0.16	0.15
		名称	80 V2	90 V7	100 V2	
[0676]	添加剂 氰基乙酰胺	比较	0.12	0.15	坍塌	
		名称	80 A	90 F	100 A	110 A
	添加剂 氰基乙酰胺	本发明	0.10	0.14	0.13	0.17
	开孔率以%给出	特征数	80	90	100	110
	气体置换比重计 AccuPyk 1330	名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1
	添加剂 无	比较	47	60	66	69
[0676]		名称	80 V2	90 V7	100 V2	
	添加剂 氰基乙酰胺	比较	81	88	坍塌	
		名称	80 A	90 F	100 A	110 A
	添加剂 氰基乙酰胺	本发明	60	52	47	43

[0677]	根据 DSC 的玻璃化转变， 以℃给出		特征数	80	90	100	110
			名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1
	添加剂 无		比较	244	204	202	229
			名称	80 V2	90 V7	100 V2	
	添加剂 氰基乙酰胺		比较	187	173	坍塌	
			名称	80 A	90 F	100 A	110 A
	添加剂 氰基乙酰肼		本发明		240	247	228
	[0678] 甲醛释放(所有数据以mg/kg泡沫给出)						
	老化前		特征数	80	90	100	110
	测试方法 1		名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1
[0679]	添加剂 无		比较	1.5	1.1	0.9	1.2
			名称	80 V2	90 V7	100 V2	
	添加剂 氰基乙酰胺		比较	0.4	0.3	坍塌	
			名称	80 A	90 F	100 A	110 A
	添加剂 氰基乙酰肼		本发明	0.2	0.5	0.3	0.2
	90℃ 下 7 天后		特征数	80	90	100	110
	测试方法 1		名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1
	添加剂 无		比较	3.6	3.2	3.4	3.2
			名称	80 V2	90 V7	100 V2	110 V3
	添加剂 氰基乙酰胺		比较	1.6	2.5	坍塌	
[0680]			名称	80 A	90 F	100 A	110 A
	添加剂 氰基乙酰肼		本发明	0.9	0.9	1.3	1.2

	老化前	特征数	80	90	100	110
	测试方法 2	名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1
	添加剂 无	比较	4.5	6.1	6.2	6.7
[0681]		名称	80 V2	90 V7	100 V2	
	添加剂 氰基乙酰胺	比较	0.3	0.5	坍塌	
		名称	80 A	90 F	100 A	110 A
	添加剂 氰基乙酰肼	本发明	0.5	0.8	0.7	0.6
	90°C 下 7 天后	特征数	80	90	100	110
	测试方法 2	名称	80 V1	90 V6	100 V1	110 V1
	添加剂 无	比较	15.0	13.6	18.0	13.9
[0682]		名称	80 V2	90 V7	100 V2	
	添加剂 氰基乙酰胺	比较	3.2	3.9	坍塌	
		名称	80 A	90 F	100 A	110 A
	添加剂 氰基乙酰肼	本发明	3.0	3.0	3.0	4.3
[0683]	甲醛减少 (所有数据以甲醛/mol 添加剂给出)					
	老化前, 测试方法 1	特征数	80	90	100	110
		名称	80 V2	90 V7	100 V2	
[0684]	添加剂 氰基乙酰胺	比较	11	9	坍塌	
		名称	80 A	90 F	100 A	110 A
	添加剂 氰基乙酰肼	本发明	16	8	9	15
	90°C 下 7 天后	特征数	80	90	100	110
	测试方法 1	名称	80 V2	90 V7	100 V2	110 V3
[0685]	添加剂 氰基乙酰胺	比较	20	8	坍塌	
		名称	80 A	90 F	100 A	110 A
	添加剂 氰基乙酰肼	本发明	34	31	30	30

[0686]	老化前, 测试方法 2		特征数	80	90	100	110
			名称	80 V2	90 V7	100 V2	
	添加剂 氰基乙酰胺		比较	43	61	坍塌	
			名称	80 A	90 F	100 A	110 A
	添加剂 氰基乙酰肼		本发明	50	71	79	92
	90°C 下 7 天后		特征数	80	90	100	110
[0687]	测试方法 2		名称	80 V2	90 V7	100 V2	
	添加剂 氰基乙酰胺		比较	120	105	坍塌	
			名称	80 A	90 F	100 A	110 A
	添加剂 氰基乙酰肼		本发明	150	141	214	145

[0688] 结果证实了文献: 氰基乙酰胺适用于减少甲醛释放。

[0689] 表明, 氰基乙酰肼不仅同样适用于减少甲醛释放。这尤其适用于老化之后。

[0690] 使用氰基乙酰肼还允许在更宽的特征数范围制备泡沫。这对于工业用途而言是非常有利的, 因为泡沫更容易匹配客户的需求。

[0691] 实验系列4: 软质模塑泡沫

[0692] (确定与EP2138520的界限)。

[0693] 原料说明

[0694] A1-2: 甘油起始的聚环氧烷, 分子量为6.1 kg/mol, OH值为28 mg KOH/g, 并且环氧乙烷的含量 < 50重量%。

[0695] A2-3: 二乙醇胺

[0696] A3-1: 水

[0697] A4-2: 泡沫稳定剂Tegostab® B8734 LF2, Evonik Nutrition & Care, Essen公司的商业产品

[0698] A4-3: 甘油起始的聚环氧烷, OH值为37 mg KOH/g, 并且环氧乙烷的含量 ≥ 50重量% (泡孔开孔剂)

[0699] A4-7: 由Jeffcat® ZR50 (Huntsman公司的商业产品) 和Dabco® NE 300 (Air Products公司的商业产品) 以4:1 (根据重量) 的比例构成的催化剂混合物

[0700] A5-3: 氰基乙酰肼

[0701] A5-7: 氰基乙酰胺

[0702] B1-3: 由MDI异构体和同系物构成的混合物, 密度为1.24 kg/l, 异氰酸酯含量为325 g/kg, 粘度为0.03Pa\*s。4,4'-MDI的含量为60重量%。2,2'-MDI、2,4'-MDI和4,4'-MDI的总和为83%。

[0703]		比较	比较	根据本发明	
		90V8	90V9	90G	
	聚醚A1-2	931	931	945	g/kg

泡孔开孔剂A4-3	19	19	19	g/kg
交联剂 A2-3	11	11	11	g/kg
发泡剂 A3-1	33	33	33	g/kg
催化剂 A4-7	5	5	5	g/kg
氰基乙酰胺 A5-7	0	1	0	g/kg
氰基乙酰胺 A5-3	0	0	1	g/kg

[0704] 使两种组分A和B以特征数100进行反应。

[0705] 氰基乙酰胺A5-7和氰基乙酰胺A5-3的用量为7.1和6.0 mmol/kg泡沫。

[0706] 根据一步法,以为在冷泡沫泡沫法中制备聚氨酯-软质模塑泡沫常规的加工方式,使实施例下列出的原料彼此反应。将24℃的温热的反应混合物引入到加热至60℃并预先涂有脱模剂(PURA E1429H NV (Chem-Trend))的金属模具(体积9.7 dm<sup>3</sup>)中。用量根据所需的粗密度和模具体积来使用。4分钟后,将成型件脱模并紧压。4小时后,将成型件密封在铝复合膜中。

[0707] 根据方法2确定甲醛释放。

	90V8 比较	90V9 比较	90G 根据本发明	
[0708] 甲醛	3.0	1.8	1.5	mg/kg
与没有添加剂的泡沫的不同	参照	1.2	1.5	mg/kg
具体减少	参照	5.6	8.3	mmol/mol

[0709] 在没有添加剂的情况下,乙醛释放为0.6mg/kg。两种添加剂均将乙醛释放降低至低于0.3mg/kg的检测限。

[0710] 在此也表明,氰基乙酰胺适合于减少甲醛的释放。

[0711] 在这里,氰乙酰胺甚至还有效。