



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105829385 B

(45)授权公告日 2020.03.31

(21)申请号 201480060657.5

P.海因茨

(22)申请日 2014.11.07

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65)同一申请的已公布的文献号

代理人 刘维升 林森

申请公布号 CN 105829385 A

(51)Int.Cl.

C08G 18/80(2006.01)

(43)申请公布日 2016.08.03

C08J 9/12(2006.01)

(30)优先权数据

C08J 9/14(2006.01)

13192109.0 2013.11.08 EP

C08G 18/28(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 18/38(2006.01)

2016.05.05

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 1596273 A, 2005.03.16, 说明书第5页第9段至第6页第6段, 第12页倒数第1段.

PCT/EP2014/074038 2014.11.07

CN 1596273 A, 2005.03.16, 说明书第5页第9段至第6页第6段, 第12页倒数第1段.

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 103492468 A, 2014.01.01, 说明书第21

W02015/067751 DE 2015.05.14

段, 第23段, 第35, 63段, 第71段, 第74, 75段.

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司

审查员 郑新艺

地址 德国勒沃库森

权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(72)发明人 S.林德纳 W.弗里德里希斯

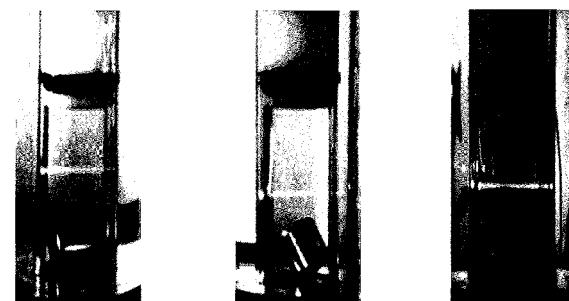
实施例4

M.尼斯滕 R.施特里 T.佐特曼

实施例5

N.贝克 A.查尔比 D.恩格伦

实施例6



B

聚氨酯泡沫、聚异氰脲酸酯或聚脲泡沫由包

含如下组分的混合物的反应可得:A)异氰酸酯反

应性化合物(“NCO反应性化合物”);B)发泡剂,其

选自线性、支化或环状的C₁-C₆烃、线性、支化或

环状的C₁-C₆含氟烃、N₂、O₂、氩气和/或CO₂,其中

发泡剂B)处于超临界或近临界状态;C)多异氰酸

酯;D)两亲性异氰酸酯;和E)任选的表面活性剂

和F)任选的其它助剂和添加剂。本发明进一步涉

及此类聚氨酯泡沫的制备,其中所述发泡剂在含

有两亲性异氰酸酯的异氰酸酯组分中乳化。

1. 纳米泡孔的聚氨酯、聚异氰脲酸酯或聚脲泡沫，其由包含如下组分的混合物的反应可得：

A) 异氰酸酯反应性化合物；

B) 发泡剂，其选自线性、支化或环状的C1-C6烃、线性、支化或环状的C1-C6含氟烃、N₂、O₂、氩气和/或CO₂，其中所述发泡剂B) 处于超临界或近临界状态；

C) 多异氰酸酯；

D) 两亲性异氰酸酯，其中所述两亲性异氰酸酯具有3-16的HLB值，其中所述两亲性异氰酸酯的疏水性部分是选自包含具有至少4个碳原子的饱和或不饱和烃链的一元醇的醇的基团和其中所述两亲性异氰酸酯的亲水性部分是选自单官能聚氧化烯的醇的基团；和

E) 任选的表面活性剂；和

F) 任选的其它助剂和添加剂，

其中所述发泡剂B) 使用组分D) 在微乳液中稳定化。

2. 如权利要求1所述的聚氨酯、聚异氰脲酸酯或聚脲泡沫，其中所述两亲性异氰酸酯的含量基于整个组合物重量计为5-70重量%。

3. 如权利要求1所述的聚氨酯、聚异氰脲酸酯或聚脲泡沫，其中所述A) -F) 在整个组合物中以下面的重量百分率(重量%)存在：

A) 10-60重量%

B) 2-40重量%，

C+D) 20-70重量%，其中C) :D) 的重量百分率之比为1:99-75:25，

E) 0-20重量%，

F) 0-10重量%，

其中全部含量之和为100重量%。

4. 如权利要求1-3中任一项所述的聚氨酯、聚异氰脲酸酯或聚脲泡沫，其中组分A) 仅或部分含有组分A2)，组分A2) 包含疏水性部分和亲水性部分并具有大于1的平均羟基官能度，

其中所述疏水性部分包含具有至少6个碳原子的饱和或不饱和烃链，且

其中所述亲水性部分包含氧化烯单元和/或酯单元。

5. 如权利要求1-3中任一项所述的聚氨酯、聚异氰脲酸酯或聚脲泡沫，其中所述多异氰酸酯组分C) 包含单体和/或聚合的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。

6. 如权利要求1-3中任一项所述的聚氨酯、聚异氰脲酸酯或聚脲泡沫，其具有 $\geq 20\text{kg/m}^3$ 至 $\leq 160\text{kg/m}^3$ 的表观密度。

7. 用于制备如权利要求1-6中任一项所述的聚氨酯、聚异氰脲酸酯或聚脲泡沫的方法，其包括如下步骤：

-将包含组分A)、B)、C)、D) 和任选的E) 和任选的F) 的混合物引入闭合模具中，其中设置所述闭合模具以使得其内部体积和/或其内部主导的压力在引入所述混合物之后可通过外部影响来改变；

-使包含组分A)、B)、C)、D) 和任选的E) 和任选的F) 的混合物在所述闭合模具中停留 ≥ 0 秒的预定时间；和

-通过外部影响增加所述闭合模具的内部体积和/或降低所述闭合模具内部主导的压力。

8. 用于制备如权利要求1-6中任一项所述的聚氨酯、聚异氰脲酸酯或聚脲泡沫的方法，其包括如下步骤：

-在升高的压力下提供如权利要求1-5中任一项所述的化合物A)、B)、C)、D) 和任选的E) 和任选的F) 的混合物；和

-排出所述混合物，其中在排出过程中在混合物中主导的压力降低至大气压。

9. 如权利要求7或8所述的方法，其中将组分B) 全部或部分地预先放置在两亲性异氰酸酯D) 中或在异氰酸酯组分C) 和D) 的混合物中。

10. 如权利要求9所述的方法，其中将一部分的组分B) 预先放置在包含组分A2) 的NCO反应性化合物A) 中。

聚氨酯泡沫及其制备方法

[0001] 本发明涉及聚氨酯泡沫，其由包含如下组分的混合物的反应可得：A) 异氰酸酯反应性化合物；B) 发泡剂，其选自线性、支化或环状的C₁-C₆烃、线性、支化或环状的C₁-C₆含氟烃、N₂、O₂、氩气和/或CO₂，其中所述发泡剂B) 处于超临界或近临界状态；C) 多异氰酸酯，D) 两亲性异氰酸酯和任选的E) 表面活性剂和任选的F) 其它助剂和添加剂。

[0002] 本发明进一步涉及用于制备此类聚氨酯泡沫的方法。

[0003] 在本申请上下文中，名称“聚氨酯泡沫”也包括聚脲和聚异氰脲酸酯泡沫。

[0004] 纳米泡孔或纳米多孔的聚合物泡沫材料基于理论考虑是特别良好的绝热材料。这是因为该泡沫结构的内部尺寸位于气体分子平均自由路程长度的范围。这样可以减少用于热传递的气体的含量。聚氨酯是绝热中常用的一类聚合物。

[0005] 聚氨酯泡沫通过多元醇组分(其中也可含有发泡剂)与异氰酸酯的反应制备。异氰酸酯与水的反应形成二氧化碳，二氧化碳也可充当发泡剂。

[0006] 对于泡沫形成并因此对于后来的固化泡沫的泡孔尺寸来说的决定性步骤是发泡剂的成核，因为泡沫中的每个泡孔均由气泡产生。对此可观察到，成核后通常没有新的气泡产生，而是发泡剂扩散进入已经存在的气泡中。

[0007] 加入稳定剂辅助了不同组分的乳化，影响成核并防止成长的气泡聚结。它们也影响泡孔打开。在开孔泡沫中，成长的孔的膜是开放的，留下孔的支撑体(Steg)。

[0008] 一个可能的方法是将超临界的发泡剂在所述反应混合物中乳化并接着在减压之后使该泡沫固化。已知POSME法(超临界微乳液膨胀原理)为其变体。其中，发泡剂以微乳液的形式存在。微乳液在尤其取决于乳化剂浓度和温度的特定条件下形成。微乳液的特征在于，其具有稳定性且非极性相，即在此情况下的发泡剂可以以非常小的微滴形式存在于极性相内。此类微滴的直径可以为1-100 nm。

[0009] DE 102 60 815 A1公开了发泡的材料和所述发泡材料的制备方法。据说可产生具有纳米级泡孔的发泡材料，而不必克服在相转变和成核过程中常出现的能量壁垒。与此相关的目标是可控地产生具有10¹²至10¹⁸/cm³的泡沫气泡数量密度和10 nm至10μm的泡沫气泡平均直径的发泡材料。基础是使第二流体以池(Pool)的形式分散在第一流体的基质中。反应空间中存在作为基质的第一流体和池形式的第二流体。通过改变压力和/或温度，使第二流体转变为具有接近液体的密度的近临界或超临界状态。第二流体因此完全或几乎完全以池形式存在，其均匀分布在整个第一流体中。减压使得第二流体恢复到气态密度状态，由此池膨胀形成纳米级泡孔。不必克服能量壁垒，且发泡剂分子不必扩散至生长的气泡。

[0010] 在此，通常建议可聚合的物质用作第一流体。但是，仅明确提到聚合形成聚丙烯酰胺的丙烯酰胺和聚合形成三聚氰胺树脂的三聚氰胺。第二流体应选自包含烃的物质种类如甲烷或乙烷，以及烷醇、氟氯烃或CO₂。此外使用应具有至少一个亲和第一流体的嵌段和至少一个亲和第二流体的嵌段的两亲性材料。

[0011] WO 2012/146568公开了一种聚氨酯泡沫，其可由包含如下组分的混合物的反应获得：A) 异氰酸酯反应性化合物；B) 发泡剂，其选自线性、支化或环状的C₁-C₆烃、线性、支化或

环状的C₁-C₆含氟烃、N₂、O₂、氩气和/或CO₂,其中所述发泡剂B) 处于超临界或近临界状态;和C) 多异氰酸酯。

[0012] 所述异氰酸酯反应性化合物A) 包含疏水性部分并具有亲水性部分和大于1的平均羟基官能度。所述疏水性部分包含具有至少6个碳原子的饱和或不饱和的烃链,且所述亲水性部分包含氧化烯单元和/或酯单元。

[0013] 本发明的目的在于提供纳米泡孔的聚氨酯泡沫,其可通过W0 2012/146568中所述方法的替代方法制备,但是其中发泡剂同样是在微乳液中稳定化的。

[0014] 根据本发明,该目的通过由包含如下组分的混合物的反应可得的聚氨酯泡沫来实现:

[0015] A) 异氰酸酯反应性化合物(“NCO反应性化合物”);

[0016] B) 发泡剂,其选自线性、支化或环状的C₁-C₆烃、线性、支化或环状的C₁-C₆含氟烃、N₂、O₂、氩气和/或CO₂,其中所述发泡剂C) 处于超临界或近临界状态;

[0017] C) 多异氰酸酯;

[0018] D) 两亲性异氰酸酯;和

[0019] E) 任选的表面活性剂;和

[0020] F) 任选的其它助剂和添加剂。

[0021] 令人惊讶地发现了,通过使用两亲性异氰酸酯D) 也可以制备发泡剂的,特别是CO₂的微乳液,该微乳液可进一步加工成为聚氨酯泡沫。因此,所述发泡剂细分散在自己的相中,由此可以制备特别细孔的泡沫。在使用超临界或近临界状态的发泡剂混合物时,不需要成核步骤。因此可以制备细孔的泡沫。

[0022] 组分D),两亲性异氰酸酯,是由极性(亲水性)部分和非极性(疏水性/亲脂性)部分构成的化合物。组分D) 由此可以一方面被认为是表面活性剂,另一方面被认为是聚氨酯制备中的反应物。

[0023] 表面活性剂可以用HLB值(亲水-亲脂平衡)表征,其通过亲水性部分与亲脂性部分的质量比测定。非离子表面活性剂的HLB值可以如下计算:HLB = 20 x (1-Mh/M),其中Mh是分子的疏水性部分的摩尔质量,M是整个分子的摩尔质量。两亲性异氰酸酯的HLB值可以例如为1-18,优选2-17,特别优选3-16。

[0024] 两亲性异氰酸酯D) 可以通过多异氰酸酯与带有泽列维季诺夫活性氢原子(例如OH、NH) 和由此对于异氰酸酯反应性的极性或非极性化合物的反应来制备。下面将来自该种类的化合物单独或共同称为“OH组分”。

[0025] 取决于多异氰酸酯和OH组分的选择,所述OH组分在两亲性异氰酸酯中可以是疏水性(亲脂性)或亲水性部分。

[0026] 在两亲性异氰酸酯中何种分子部分是“亲水性”或“疏脂性”的,这不通过相应分子部分的绝对极性值来确定,而是通过何种分子部分对于较大极性的物质具有更大亲和性来确定。两亲性由此通过分子部分的相对极性差异来确定。

[0027] 例如,在使用选自一种或多种如下化合物的OH组分:包含具有至少4个碳原子的饱和或不饱和的烃链的一元和多元醇、脂肪醇、胺和氨基醇时,在两亲性异氰酸酯中的OH组分形成疏水性部分且多异氰酸酯形成亲水性部分。

[0028] 例如,在使用具有高含量的环氧乙烷的单官能或多官能聚氧化烯作为OH组分时,

其在两亲性异氰酸酯中形成亲水性部分且多异氰酸酯形成疏水性部分。

[0029] 两亲性异氰酸酯D)通常通过OH组分的异氰酸酯反应性基团与多异氰酸酯的NCO基团的反应制备。在此,例如经由氨基甲酸酯基团或脲基团将多异氰酸酯和OH组分相互键合。反应混合物中过量的异氰酸酯基团确保获得NCO官能的并含氨基甲酸酯-和/或脲基团的两亲性异氰酸酯。

[0030] 用于制备所述两亲性异氰酸酯的多异氰酸酯是具有 ≥ 2 的平均NCO官能度的异氰酸酯。

[0031] 此类合适的多异氰酸酯的实例包括1,4-丁二异氰酸酯、1,5-戊二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯、异构双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷或其具有任意异构体含量的混合物、1,4-环己二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,5-萘二异氰酸酯、2,2'-和/或2,4'-和/或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和/或更高级同系物(聚合MDI)、1,3-和/或1,4-双(2-异氰酸根合-丙-2-基)-苯(TMXDI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)苯(XDI)以及含有C1至C6烷基的2,6-二异氰酸根合己酸烷基酯(赖氨酸二异氰酸酯)。其中优选来自二苯基甲烷二异氰酸酯系列的异氰酸酯。

[0032] 除上述多异氰酸酯外,还可以使用一定含量的具有脲二酮、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、碳二亚胺、脲酮亚胺、脲基甲酸酯、缩二脲、酰胺、亚氨代噁二嗪二酮和/或噁二嗪三酮结构的改性二异氰酸酯以及每分子含有多于2个NCO基团的未改性多异氰酸酯例如4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(壬烷三异氰酸酯)或三苯甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯。

[0033] 可用作OH组分的化合物具有羟基和/或氨类官能。

[0034] 此类化合物的实例包括具有包含至少4个碳原子的饱和或不饱和烃链的一元或多羟醇或脂肪醇,例如烷醇的异构化合物如丁醇、己醇、辛醇、癸醇、十三烷醇和十六烷醇,以及2-乙基-1-己醇、12-羟基硬脂醇、油醇、瓢儿菜醇、亚油醇、亚麻醇、花生醇、鳕烯醇、瓢儿菜醇和二十二碳烯醇。

[0035] 优选丁醇,特别是1-丁醇,己醇,辛醇,特别是2-乙基-1-己醇,癸醇,十六烷醇,12-羟基硬脂醇和油醇。

[0036] 多元醇的实例包括链烷二醇的异构化合物,例如丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇和具有9-18个碳原子的更高分子量 α , ω -链烷二醇,特别是2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇以及多元醇如1,2,6-己三醇、1,1,1-三羟甲基丙烷、2,2-(双(羟甲基)-1,3-丙二醇、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、双(三羟甲基丙烷)、季戊四醇、甘露醇、甲基糖苷、二聚体二醇(=二聚体脂肪酸甲酯的氢化产物)和蓖麻油。优选丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇和辛二醇,特别是2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇和2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇和1,2,6-己三醇、1,1,1-三羟甲基丙烷、2,2-(双(羟甲基)-1,3-丙二醇、1,2,4-丁三醇、1,2,6-己三醇、二聚体二醇和蓖麻油。

[0037] 其它优选的醇是单官能或多官能的聚氧化烯,其具有的OH值为10-600,优选20-112,其可以具有50-100摩尔%,优选60-100摩尔%的环氧乙烷含量,基于所含的氧化烯基团,尤其例如甲氧基(聚氧化乙烯)的总量计。

[0038] 适用于两亲性异氰酸酯的胺是具有至少4个碳原子的单官能或多官能的胺。实例包括伯单胺,例如1-丁胺、1-己胺、2-乙基己胺、1-辛胺、1-癸胺、1-十二胺、1-十八胺;氨基

乙基吡啶和聚醚胺(例如来自Huntsman Corp.的Jeffamine® M系列,例如Jeffamine® M-600或Jeffamine® M-1000,和/或包含伯和/或仲氨基的二胺(例如1,4-二氨基丁烷、1,2-双(甲基氨基)乙烷、1,3-二氨基戊烷、1,6-二氨基己烷、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷,聚醚二胺例如Jeffamine® D系列聚醚二胺,例如Jeffamine® D-230、Jeffamine® D-400、Jeffamine® D-2000、Jeffamine® D-4000;包含伯和/或仲氨基的脂族三胺,例如三氨基壬烷(4-氨基甲基-1,8-辛二胺);聚醚胺,例如Jeffamine® T系列聚醚胺,例如Jeffamine® T-403、Jeffamine® T-3000、Jeffamine® T-5000)。

[0039] 两亲性异氰酸酯也可以使用氨基醇制备。优选氨基-1-丁醇;4-氨基-1-丁醇和双(2-羟丙基)胺。

[0040] 也可以使用上面提及的化合物和化合物种类的混合物作为OH组分。

[0041] 所述两亲性异氰酸酯在包含A)-F)的整个反应混合物中的含量可以为5-70重量%,优选7-60重量%和特别优选8.5-50重量%。

[0042] 多异氰酸酯组分中的异氰酸酯基团与OH组分中的异氰酸酯反应性基团之比对于制备两亲性异氰酸酯而言为1:0.001-1:0.8,优选1:0.05-1:0.6和特别优选为1:0.08-1:0.5。

[0043] 多异氰酸酯与OH组分提供两亲性异氰酸酯的反应可以在氨基甲酸酯化催化剂如锡化合物、锌化合物、胺、胍或脒存在下或在脲基甲酸酯化催化剂如锌化合物存在下进行。该反应通常在25°C-140°C,优选60°C-100°C下进行。

[0044] 可用的NCO反应性化合物A)特别包括多元醇、多胺、多元氨基醇(Polyaminoalkohol)和多元硫醇。

[0045] 多胺的实例包括乙二胺、1,2-和1,3-二氨基丙烷、1,4-二氨基丁烷、1,6-二氨基己烷、异佛尔酮二胺、2,2,4-和2,4,4-三甲基六亚甲基二胺的异构体混合物、2-甲基五亚甲基二胺、二乙三胺、1,3-和1,4-苯二甲胺、 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -四甲基-1,3-和-1,4-苯二甲胺和4,4'-二氨基二环己基甲烷、二乙基甲基苯二胺(DETDA)、4,4'-二氨基-3,3'-二氯二苯基甲烷(MOCA)、二甲基乙二胺、1,4-双(氨基甲基)环己烷、4,4'-二氨基-3,3'-二甲基二环己基甲烷和4,4'-二氨基-3,5-二乙基-3',5'-二异丙基二环己基甲烷。还合适的是聚合多胺如聚氧化烯胺(Polyoxyalkylenamin)。

[0046] 氨基醇的实例包括N-氨基乙基乙醇胺、乙醇胺、3-氨基丙醇、新戊醇胺和二乙醇胺。

[0047] 多元硫醇的实例包括二(2-巯基乙基)醚、季戊四醇四巯基乙酸酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)和1,2-双((2-巯基乙基)硫基)-3-巯基丙烷。

[0048] 在本发明的反应体系的一个优选实施方案中,化合物A)具有针对异氰酸酯的官能度为1.8-6.0,特别是 ≥ 2.0 。

[0049] 所述多元醇可以具有的数均分子量Mn例如为 $\geq 62 \text{ g/mol}$ 至 $\leq 8000 \text{ g/mol}$,优选 $\geq 90 \text{ g/mol}$ 至 $\leq 5000 \text{ g/mol}$ 和更优选 $\geq 92 \text{ g/mol}$ 至 $\leq 1000 \text{ g/mol}$ 。在加入单种多元醇的情况下,组分A)的OH值表示所述多元醇的OH值。在混合物的情况下,表示平均OH值。此值可以根据DIN 53240确定。所述多元醇的平均OH官能度例如 ≥ 2 ,例如为 ≥ 2 至 ≤ 6 ,优选 ≥ 2.1 至 ≤ 4 ,且更优选 ≥ 2.2 至 ≤ 3 。

[0050] 可以使用的聚醚多元醇包括例如通过四氢呋喃的阳离子开环聚合可得的聚四亚甲基二醇聚醚。

[0051] 同样合适的聚醚多元醇是氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或表氯醇在二-或多官能起始剂分子上的加成产物。

[0052] 合适的起始剂分子是例如水、乙二醇、二乙二醇、丁基二甘醇、甘油、二乙二醇、三羟甲基丙烷、丙二醇、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、乙二胺、甲苯二胺、三乙醇胺、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和该类多元醇与二羧酸的含羟基的低分子量酯。

[0053] 合适的聚酯多元醇尤其包括二-以及三-和四醇与二-以及三-和四羧酸或羟基羧酸或内酯的缩聚物。代替所述游离多羧酸，还可以使用相应的多羧酸酐或相应的低级醇多羧酸酯来制备所述聚酯。

[0054] 合适的二醇的实例包括乙二醇、丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚烷撑二醇如聚乙二醇，以及1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇(1,3)、丁二醇(1,4)、己二醇(1,6)和异构体、新戊二醇或羟基特戊酸新戊二醇酯。此外，还可以使用多元醇如三羟甲基丙烷、甘油、赤藓醇、季戊四醇、三羟甲基苯或三羟乙基异氰脲酸酯。

[0055] 可用的多羧酸包括例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、环己二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸、四氯邻苯二甲酸、马来酸、富马酸、衣康酸、丙二酸、辛二酸、琥珀酸、2-甲基琥珀酸、3,3-二乙基戊二酸、2,2-二甲基琥珀酸、十二烷二酸、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸、二聚体脂肪酸、三聚体脂肪酸、柠檬酸或偏苯三酸。也可以使用相应的酸酐作为酸源。

[0056] 如果待酯化的多元醇的平均官能度 ≥ 2 ，还可以使用单羧酸，如苯甲酸和己烷甲酸。

[0057] 在含有端羟基的聚酯多元醇的制备中可一同用作反应物的羟基羧酸的实例包括羟基己酸、羟基丁酸、羟基癸酸、羟基硬脂酸等。合适的内酯尤其包括己内酯、丁内酯和同系物。

[0058] 可以使用的聚碳酸酯多元醇是含羟基的聚碳酸酯，例如聚碳酸酯二醇。它们可通过碳酸衍生物，如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光气与多元醇，优选二醇的反应获得，或可通过氧化烯例如环氧丙烷与CO₂的共聚反应获得。

[0059] 这类二醇的例子包括乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、1,3-和1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-二羟甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊-1,3-二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、双酚A和内酯改性的上述类型的二醇。

[0060] 代替或者除了纯的聚碳酸酯二醇之外，也可以使用聚醚聚碳酸酯二醇。

[0061] 可以使用的聚醚酯多元醇是含有醚基团、酯基团和OH基团的化合物。具有最多12个碳原子的有机二羧酸适用于制备所述聚醚酯多元醇，优选单独或混合使用的具有 ≥ 4 至 ≤ 6 个碳原子的脂族二羧酸或芳族二羧酸。实例包括辛二酸、壬二酸、癸烷二甲酸、马来酸、丙二酸、邻苯二甲酸、庚二酸和癸二酸，尤其是戊二酸、富马酸、琥珀酸、己二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸。可用的这些酸的衍生物包括例如它们的酸酐和它们与具有 ≥ 1 至 ≤ 4 个碳原子的低分子量单官能醇的酯和半酯。

[0062] 通过起始剂分子如多元醇的烷氧基化得到的聚醚多元醇用作制备所述聚醚酯多元醇的另外组分。该起始剂分子是至少双官能的，但是也可以任选地含有一定含量的更高

官能的,特别是三官能的起始剂分子。

[0063] 起始剂分子包括例如具有优选 $\geq 18\text{ g/mol}$ 至 $\leq 400\text{ g/mol}$ 或 $\geq 62\text{ g/mol}$ 至 $\leq 200\text{ g/mol}$ 的数均分子量Mn的二醇,如1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊烯二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-丁烯-1,4-二醇和2-丁炔-1,4-二醇,醚二醇,如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丁二醇、三丁二醇、四丁二醇、二己二醇、三己二醇、四己二醇,和烷撑二醇如二乙二醇的低聚混合物。

[0064] 除二醇外,也可以一同使用数均官能度 >2 至 ≤ 8 或 ≥ 3 至 ≤ 4 的多元醇,例如1,1,1-三羟甲基丙烷、三乙醇胺、甘油、脱水山梨糖醇和季戊四醇以及具有平均分子量优选为 $\geq 62\text{ g/mol}$ 至 $\leq 400\text{ g/mol}$ 或 $\geq 92\text{ g/mol}$ 至 $\leq 200\text{ g/mol}$ 的由三醇或四醇起始的聚氧化乙烯多元醇。

[0065] 聚醚酯多元醇也可通过由有机二羧酸与二醇的反应得到的反应产物的烷氧基化来制备。可以使用的这些酸的衍生物包括例如它们的酸酐,例如邻苯二甲酸酐。

[0066] 聚丙烯酸酯多元醇可通过含羟基的烯类不饱和单体的自由基聚合或通过含羟基的烯类不饱和单体任选与其它烯类不饱和单体的自由基共聚合来获得。其实例包括丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸环己酯、甲基丙烯酸异冰片酯、苯乙烯、丙烯酸、丙烯腈和/或甲基丙烯腈。合适的含羟基的烯类不饱和单体特别是丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基乙酯、可通过环氧丙烷加成到丙烯酸上获得的丙烯酸羟丙酯异构体混合物和可通过环氧丙烷加成到甲基丙烯酸上获得的甲基丙烯酸羟丙酯异构体混合物。端羟基也可以为被保护的形式。合适的自由基引发剂选自偶氮化合物,例如偶氮异丁腈(AIBN),或选自过氧化物例如过氧化二叔丁基。

[0067] 在另一个实施方案中,所述异氰酸酯反应性组分A)包含具有 $\geq 200\text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 600\text{ mg KOH/g}$ 的羟基值的聚醚酯多元醇和具有 $\geq 800\text{ mg KOH/g}$ 羟基值的短链多元醇。合适的聚醚酯多元醇尤其是双官能聚醚酯多元醇,其通过氧化烯尤其是环氧乙烷加成到邻苯二甲酸酐、二乙二醇和乙二胺的混合物上得到并具有 $\geq 275\text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 325\text{ mg KOH/g}$ 的OH值。此类产品由Bayer MaterialScience AG 以商品名Desmophen® VP.PU 1431可得。所述聚酯多元醇也可以具有 $\geq 290\text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 320\text{ mg KOH/g}$ 的OH值。短链多元醇特别是具有 ≥ 2 至 ≤ 6 个碳原子的多元醇。甘油是优选的。此化合物具有 1827 mg KOH/g 的OH值。加入短链多元醇使得可以有利地增加多元醇相的极性。

[0068] 在一个实施方案中,组分A)完全或部分地由同样包含疏水性部分和亲水性部分且具有大于1的平均羟基官能度的异氰酸酯反应性化合物A2)构成。这些化合物A2)同样可提供表面活性剂功能。化合物A2)的疏水性部分包含具有至少6个碳原子的饱和或不饱和的烃链,且其中所述亲水性部分包含氧化烯单元和/或酯单元。化合物A2)的实例描述在W0 2012/146568中。

[0069] 化合物B2)的实例包括烷氧基化的烷醇、烷氧基化的烷基酚、烷氧基化的脂肪酸、用二醇或三醇酯化的脂肪酸酯。

[0070] 化合物A2)具有4-18,优选8-16和特别优选10-15的HLB值。所述疏水性部分包含具

有至少6个碳原子,优选至少8个碳原子,优选至少12个碳原子和特别优选至少14个碳原子的饱和或不饱和的烃链。

[0071] 异氰酸酯反应性化合物A2)的饱和烃链例如可通过多元醇用饱和脂肪酸的酯化得到。合适的饱和脂肪酸的一个实例是2-乙基己酸。当然,不饱和的烃链除了-(H)C=C(H)-形式的单元之外也可以含有饱和单元-CH₂-。这可以通过用不饱和脂肪酸酯化来实现。合适的不饱和脂肪酸的一个实例是油酸((Z)-9-十八碳烯酸)。也可以使用由天然油如大豆油或菜籽油得到的脂肪酸的混合物。

[0072] 所述异氰酸酯反应性化合物A2)优选是在20°C下液态的化合物,其优选具有小于15 000 mPas,更优选小于5000 mPas的粘度。粘度可以例如根据 DIN 53019测定。

[0073] 异氰酸酯反应性化合物A2)的亲水性区域优选包含环氧乙烷单元-[-CH₂-CH₂-O-]和/或羧酸酯单元。化合物A2)可以例如通过至少三官能的多元醇的部分烷氧基化得到,以使所述多元醇的OH基团可用于用脂肪酸的酯化。化合物A2)另外可以例如通过油酸与己二酸、三羟甲基丙烷和/或二乙二醇的酯化得到。异氰酸酯反应性化合物A2)优选每分子具有的平均OH基团数为1.5-5,特别优选为1.8-3.5和2.5-3.5。

[0074] 在另一个实施方案中,异氰酸酯反应性化合物A2)具有≥ 50 mg KOH/g至≤ 500 mg KOH/g的羟基值。此值可以根据DIN 53240确定。OH值的优选范围为≥ 70 mg KOH/g至≤ 400 mg KOH/g和特别优选为50 mg KOH/g至≤ 100 mg KOH/g和≥ 100 mg KOH/g至≤ 300 mg KOH/g。在混合物的情况下,这是指平均OH值。

[0075] 这些实施方案可以任意相互组合。尤其优选具有≥ 50 mg KOH/g至≤ 100 mg KOH/g的羟基值和每分子的平均OH基团数为1.8-3.5的异氰酸酯反应性化合物A2)。

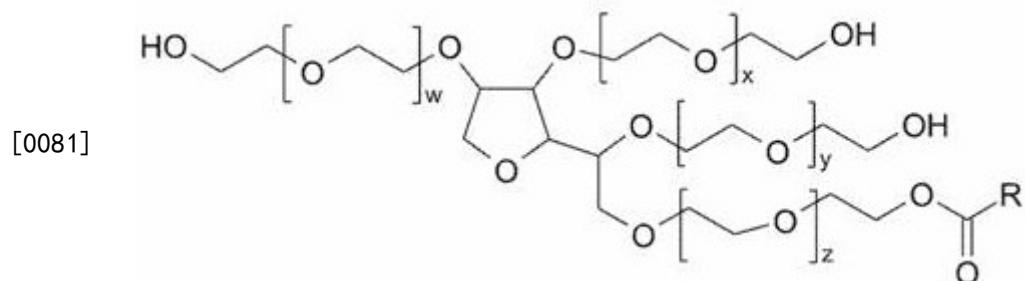
[0076] 在另一个实施方案中,所述异氰酸酯反应性化合物A2)的含量基于该混合物的总重量计为≥ 0.5重量%至≤ 40重量%。所述含量优选为≥ 2重量%至≤ 30重量%和更优选≥ 5重量%至≤ 20重量%。

[0077] 在另一个实施方案中,所述异氰酸酯反应性化合物A2)的亲水性部分包含开始酯化(eingeestert)的脂肪酸,且所述开始酯化的脂肪酸的含量基于所述混合物的总重量计为≥ 0.5重量%至≤ 25重量%。优选的含量是≥ 2重量%至≤ 15重量%,特别优选为≥ 4重量%至≤ 10重量%。

[0078] 在另一个实施方案中,所述异氰酸酯反应性化合物A2)由部分烷氧基化的多元醇与脂肪酸的反应可得。

[0079] 优选的是所述异氰酸酯反应性化合物A2)包含烷氧基化的脱水山梨糖醇的羧酸酯。

[0080] 进一步优选,所述异氰酸酯反应性化合物A2)是通式(I)的酯:

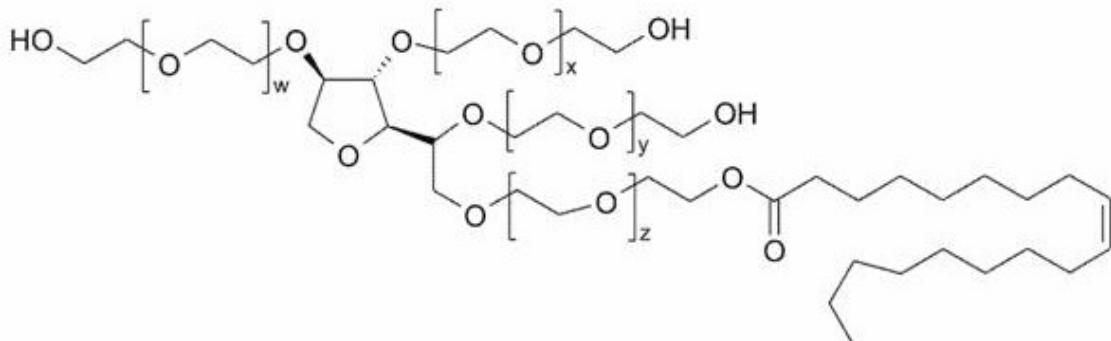


[0082] (I)

[0083] 其中 $w+x+y+z \geq 16$ 至 ≤ 22 且 R 是具有 ≥ 12 至 ≤ 18 个碳原子的饱和或不饱和的烃基。

[0084] 一个特别优选的实例是式 (II) 描述的聚山梨醇酯 80:

[0085]



[0086] (II)

[0087] 其中 $w+x+y+z = 20$ 。

[0088] 在一个实施方案中所述混合物额外包含其它表面活性剂组分 E)。

[0089] 合适的表面活性剂 E) 的选择开始并不受限制。有利地, 所述表面活性剂允许发泡剂在异氰酸酯反应性相中形成乳液或微乳液。特别合适的表面活性剂包括例如烷氧基化的烷醇如具有 ≥ 6 至 ≤ 30 个碳原子的线性或支化的烷醇与具有 ≥ 5 至 ≤ 100 个氧化烯单元的聚烷撑二醇的醚、烷氧基化的烷基酚、烷氧基化的脂肪酸、烷氧基化的脱水山梨糖醇的羧酸酯(尤其是聚山梨醇酯 80)、脂肪酸酯、聚亚烷基胺、硫酸烷基酯、磷脂酰肌醇、氟化的表面活性剂、包含聚硅氧烷基团的表面活性剂如聚硅氧烷-聚氧化烯共聚物和/或碘基琥珀酸双(2-乙基-1-己基)酯。该类表面活性剂的实例包括硫酸烷基酯或碘基琥珀酸双(2-乙基-1-己基)酯。所述表面活性剂组分 E) 优选是在 20°C 下液态的化合物, 其优选具有小于 15 000 mPas, 更优选小于 5000 mPas 的粘度。粘度可以例如根据 DIN 53019 测定。

[0090] 所述表面活性剂组分 E) 可以具有的数均分子量 Mn 例如为 ≥ 100 g/mol 至 ≤ 8000 g/mol, 优选 ≥ 200 g/mol 至 ≤ 5000 g/mol 和更优选 ≥ 500 g/mol 至 ≤ 2500 g/mol。

[0091] 在一个实施方案中, 所述表面活性剂组分 E) 的疏水性部分包含具有至少 4 个碳原子, 优选至少 6 个碳原子, 优选至少 12 个碳原子和特别优选至少 14 个碳原子的饱和或不饱和的烃链。表面活性剂组分 B) 的饱和或不饱和的烃链可以例如通过脂肪酸醇 (Fettäurealkohol) 或脂肪酸用环氧乙烷或环氧丙烷的烷氧基化制得。

[0092] 聚氨酯泡沫的制备使用超临界或近临界的发泡剂 B)。在本发明中, 当满足下面的条件时, 存在近临界的条件: $(T_c - T) / T \leq 0.4$ 和/或 $(p_c - p) / p \leq 0.4$ 。这里, T 是该方法中主导的温度, T_c 是发泡剂或发泡剂混合物的临界温度, p 是该方法中主导的压力且 p_c 是发泡剂或发泡剂混合物的临界压力。当如下情况时, 优选存在近临界的条件: $(T_c - T) / T \leq 0.3$ 和/或 $(p_c - p) / p \leq 0.3$, 特别优选 $(T_c - T) / T \leq 0.2$ 和/或 $(p_c - p) / p \leq 0.2$ 。不受理论的束缚而认为, 通过选择合适的表面活性剂组分, 在包含异氰酸酯反应性组分的相中形成超临界或近临界的发泡剂的乳液或微乳液。

[0093] 所述发泡剂优选可以在反应混合物中形成自己的相。例如可以使用超临界二氧化碳。二氧化碳可以在形成聚氨酯泡沫的反应过程中形成, 例如通过异氰酸酯与水或与酸反

应。其它发泡剂的实例是线性C₁–C₆–烃、支化的C₄–C₆–烃和环状C₃–C₆–烃。发泡剂的特别实例有甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、环戊烷、异己烷和/或环己烷。另外的实例有甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、异戊烷、环戊烷、己烷、异己烷、2,3-二甲基丁烷和/或环己烷的部分或全氟化的衍生物。优选使用二氧化碳或具有的二氧化碳含量大于30重量%、优选大于50重量%和更优选大于70重量%的发泡剂混合物。

[0094] 所述发泡剂在包含全部异氰酸酯反应性组分的反应混合物中的含量基于所述异氰酸酯反应性组分计可以为例如≥ 5重量%至≤ 60重量%。所述发泡剂在包含组分A)、B)、C)、D)、E) 和F) 的反应混合物中的含量可以为例如≥ 3重量%至≤ 60重量%，优选≥ 4重量%至≤ 40重量%和特别优选≥ 5重量%至≤ 30重量%。

[0095] 组分C) 是多异氰酸酯，即具有≥ 2的NCO官能度的异氰酸酯。因此，存在的反应混合物可以反应得到聚氨酯、聚脲或聚异氰脲酸酯泡沫。

[0096] 此反应混合物可以例如直接在混合头中产生。

[0097] 此类合适的多异氰酸酯的实例包括1,4-丁二异氰酸酯、1,5-戊二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基-六亚甲基二异氰酸酯、异构双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷或其具有任意异构体含量的混合物、1,4-环己二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,5-萘二异氰酸酯、2,2'-和/或2,4'-和/或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI) 和/或更高级同系物(聚合MDI)、1,3-和/或1,4-双(2-异氰酸根合丙-2-基)-苯(TMXDI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)苯(XDI)以及含有C1至C6烷基的2,6-二异氰酸根合己酸烷基酯(赖氨酸二异氰酸酯)。在此情况下优选来自二苯基甲烷二异氰酸酯系列的异氰酸酯。

[0098] 除上述多异氰酸酯外，还可以一同使用一定含量的具有脲二酮、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、碳二亚胺、脲酮亚胺、脲基甲酸酯、缩二脲、酰胺、亚氨基代噁二嗪二酮和/或噁二嗪三酮结构的改性二异氰酸酯以及每分子含有多个NCO基团的未改性多异氰酸酯例如4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(壬烷三异氰酸酯)或三苯基甲烷-4,4',4"-三异氰酸酯。

[0099] 所述异氰酸酯可以是通过具有≥ 2的NCO官能度的异氰酸酯与具有≥ 62 g/mol至≤ 8000 g/mol的分子量和≥ 1.5至≤ 6的OH官能度的多元醇的反应可得的预聚物。

[0100] 当然还可以使用其它的常规助剂和添加剂F) 例如催化剂、阻燃剂、脱模剂、填料等以制备聚氨酯泡沫。

[0101] 所述组分A)、B)、C)、D) 和任选的E) 以及任选的F) 优选以如下的量存在：

[0102] A) 0–60重量%，特别是10–60重量%，优选15–50 重量%

[0103] B) 2–40重量%，优选4–15重量%

[0104] C+D) 的含量之和为20–70重量%，优选30–60重量%，其中C) :D) 的重量百分率之比为0:100–90:10，优选为1:99–75:25。

[0105] E) 0–20重量%，优选1–20重量%，特别优选1–15重量%

[0106] F) 0–10重量%，优选0.001–10重量%。

[0107] 重量百分率(“重量%”)在每种情况下基于整个反应混合物的组合物计，除非另外说明。在整个组合物中全部百分率之和为100重量%。

[0108] 在组分A的含量不为0的情况下，所述多异氰酸酯组分C) 和两亲性异氰酸酯D) 中的

NCO基团数和组分A)的异氰酸酯反应性基团数相对于彼此可以例如为 $\geq 50:100$ 至 $\leq 500:100$ 的数量比。该参数也可以为 $\geq 160:100$ 至 $\leq 330:100$ 或 $\geq 80:100$ 至 $\leq 140:100$ 。

[0109] 根据本发明,将发泡剂B)与两亲性异氰酸酯D)混合,其中使发泡剂处于超临界或近临界的状态。组分B)也可以预先放置在组分C)与D)的混合物中。

[0110] 将组分B)完全或部分地在两亲性异氰酸酯D)或在异氰酸酯组分C)与D)的混合物中乳化。一部分的组分B)也可以在包含组分A2)的NCO反应性化合物A)中乳化。

[0111] 包含组分A)、B)、C)、D)和任选的E)和任选的F)的聚氨酯体系然后可以通过将组分A)和任选除了异氰酸酯组分C)和D)之外的其它组分与两亲性异氰酸酯和多异氰酸酯例如在高压混合头中混合得到,其中至少所述两亲性异氰酸酯D)或所述两亲性异氰酸酯和多异氰酸酯C)的混合物含有发泡剂,该发泡剂处于对于发泡剂为超临界或近临界的状态且混合头中的条件对于发泡剂为超临界或近临界的。

[0112] 在一个实施方案中,组分A) (其任选含有其它组分)同样可以含有超临界或近临界状态的发泡剂。当组分A)含有可以提供表面活性剂功能的NCO反应性化合物A2)时或者当额外存在组分E)时,这是可能的。

[0113] 用于制备所述聚氨酯泡沫的合适压力可以为例如 ≥ 40 bar至 ≤ 300 bar。合适的温度例如为 $\geq 10^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 110^{\circ}\text{C}$,优选 $\geq 25^{\circ}\text{C}$ 至 $\leq 80^{\circ}\text{C}$ 。特别优选 CO_2 临界点以上的压力和温度,即 ≥ 73.7 bar和 $\geq 31^{\circ}\text{C}$ 。

[0114] 在另一个实施方案中,所述多异氰酸酯组分C)包含单体和/或聚合的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。此类多异氰酸酯例如由Bayer MaterialScience作为二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)与异构体和更高官能的同系物的混合物以商品名Desmodur® 44V70L可得。

[0115] 在另一个实施方案中,所述聚氨酯泡沫具有 ≥ 20 kg/m³至 ≤ 160 kg/m³的表观密度。表观密度可以根据DIN EN 1602测定并且优选为 ≥ 30 kg/m³至 ≤ 120 kg/m³和更优选 ≥ 30 kg/m³至 ≤ 80 kg/m³。对于本发明的泡沫而言优选的应用是绝热,例如用于制造绝缘板、金属复合板或用于冰箱绝热。

[0116] 本发明进一步提供了用于制备聚氨酯泡沫的方法,其包括如下步骤:

[0117] -将包含组分A)、B)、C)、D)和任选的E)和任选的F)的混合物引入闭合的模具中,其中设置所述闭合模具以使其内部体积和/或其内部主导的压力在引入混合物之后可通过外部影响来改变。

[0118] -使包含组分A)、B)、C)、D)和任选的E)和任选的F)的混合物在所述闭合模具中停留 ≥ 0 秒的预定时间;和

[0119] -通过外部影响增加所述闭合模具的内部体积和/或降低所述闭合模具内部主导的压力。

[0120] 本发明的方法的一个实施方案由如下步骤组成:

[0121] -在升高的压力下,例如在混合头中提供化合物A)、B)、C)、D)和任选的E)和任选的F)的混合物;和

[0122] -例如从混合头中排出所述混合物,其中在排出过程中在混合物中主导的压力降低至大气压。

[0123] 在从混合头中排出所述混合物的过程中,在混合物中主导的压力降低至大气压。

本文中大气压应当理解为特别是指 ≥ 0.9 bar至 ≤ 1.1 bar的压力。这将发泡剂转变为亚临界状态和优选转变为气态。例如，反应混合物可以简单地从混合头引入到开放模具中或者可以连续地用于制造板材，例如通过自由发泡设备或双输送设备进行。根据本发明清楚地包括，在所述反应混合物离开混合头和释压至大气压之间还设置中间站，其中主导的压力处于混合头中的压力与大气压之间。

[0124] 在本发明的方法的一个实施方案中，在提供化合物A)、B)、C)、D)和任选的E)和任选的F)的混合物之后， ≥ 40 bar至 ≤ 200 bar的压力，优选 ≥ 60 bar至 ≤ 150 bar的压力，特别优选 ≥ 70 bar至 ≤ 120 bar的压力占主导。在混合头中和混合头的下游特别可存在此状态。所述压力也可以为 ≥ 80 bar至 ≤ 120 bar。在此类压力下，可保持对于所用发泡剂超临界或近临界的条件。

[0125] 在本发明的方法的另一个实施方案中，在混合头中或在混合头的下游设置装置，以提高排出包含组分A)、B)、C)和D)和任选的E)和任选的F)的混合物的过程中的流阻。此类装置的实例可以包括孔板、网格、缝隙网格和/或筛，从流动方向上看其设置在混合头混合室的下游。流阻的提高可以有针对性地影响反应混合物在从混合头排出之前所具有的压力。如此设定的压力可以低于反应混合物的组分混合过程中的压力。这使得可以影响发泡剂微滴或发泡剂小泡的形成和膨胀。此类装置例如描述于WO 2001/98389 A1。

[0126] 上文所述的实施方案旨在描述本发明，本发明并不局限于此。所述实施方案可以任意组合，除非由上下文中明显为相反的。

[0127] 词汇表：

[0128] Desmodur® PU 1806：二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)的混合物，Bayer MaterialScience AG

[0129] 间苯二酰氯，CAS号99-63-8，由Fluka可得

[0130] 甲氧基聚乙二醇350，CAS号9004-74-4，由Fluka可得

[0131] 乙基己醇，CAS号104-76-7，由Fluka可得。

[0132] 两亲性多异氰酸酯的制备

[0133] 实施例1

[0134] 预先放置412.5 g的Desmodur® PU1806和1.1 g间苯二酰氯并加热到40°C。在20分钟内在搅拌下滴加137.5 g甲氧基聚乙二醇350。然后将温度增加到80°C并进一步搅拌2小时。得到551.2 g两亲性多异氰酸酯(NCO含量22.05 %)。

[0135] 实施例2

[0136] 预先放置355.6 g的Desmodur® PU1806和1.1 g间苯二酰氯并加热到40°C。在20分钟内在搅拌下滴加192.5 g甲氧基聚乙二醇350。然后将温度增加到80°C并进一步搅拌2小时。得到552.10 g两亲性多异氰酸酯(NCO含量17.18 %)。

[0137] 实施例3

[0138] 预先放置223.95 g的Desmodur® PU1806和1.19 g间苯二酰氯并加热到40°C。在20分钟内在搅拌下滴加74.85 g乙基己醇。然后将温度增加到80°C并进一步搅拌2小时。得到300 g两亲性多异氰酸酯(NCO含量16.74 %)。

[0139] 实施例4：

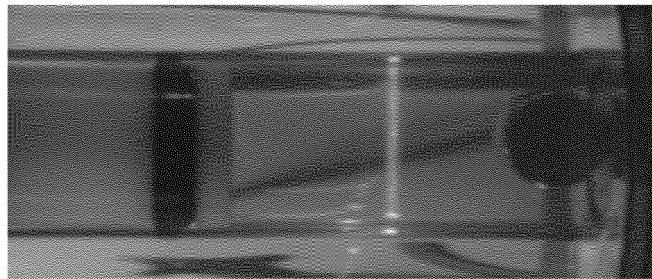
[0140] 将实施例1的两亲性异氰酸酯与10重量%的CO₂(基于所述两亲性异氰酸酯计)在50

°C 和 p=130 bar 下混合。这提供了一种混合物，其用眼睛看起来为单相，但是借助激光束的光散射可证实为微乳液（通过混合物的结构造成光的散射，且激光束在该相中是可见的，参见图1）。

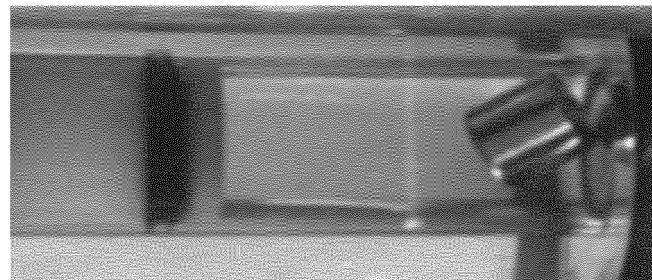
[0141] 实施例5和6：

[0142] 使用实施例2和3的两亲性异氰酸酯重复实施例4，在每种情况下得到相同的结果（参见图1）。

实施例6



实施例5



实施例4

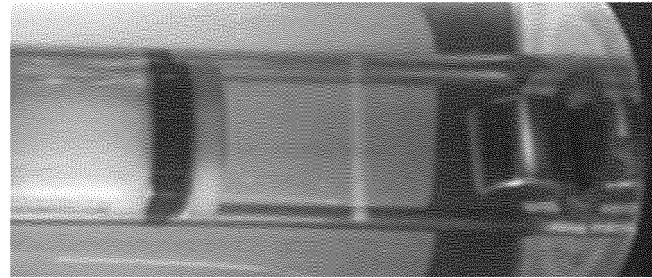


图 1