



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104507993 B

(45)授权公告日 2016.09.21

(21)申请号 201380040300.6

L·舍恩 O·雅各布梅尔

(22)申请日 2013.05.29

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104507993 A

代理人 王媛 钟守期

(43)申请公布日 2015.04.08

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

12169980.5 2012.05.30 EP

C08G 18/40(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.01.29

(56)对比文件

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/061022 2013.05.29

JP 特开2005-307147 A,2005.11.04,

JP 特开2005-307143 A,2005.11.04,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/178657 DE 2013.12.05

CN 101257974 A,2008.09.03,

CN 101484548 A,2009.07.15,

CN 1235618 A,1999.11.17,

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

审查员 唐勇

(72)发明人 R·费比赛克 G·坎普夫

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

制备聚氨酯硬质泡沫的方法

(57)摘要

本发明涉及一种制备聚氨酯硬质泡沫的方法,其通过以下组分反应:A)一种或多种有机聚异氰酸酯,B)一种或多种聚酯多元醇,C)任选地一种或多种聚醚多元醇,D)阻燃剂混合物,E)另外的助剂或添加剂,F)一种或多种发泡剂,以及G)催化剂,其特征在于所述阻燃剂混合物D)包括d1)10至90重量%的沸点小于或等于220℃的阻燃剂,相对于阻燃剂混合物的量计,以及d2)10至90重量%的沸点为220℃以上的含磷阻燃剂,相对于阻燃剂混合物的量计,其中组分d1)和d2)总计为100重量%。

1. 一种制备硬质聚氨酯泡沫的方法,其通过以下组分反应:

- A) 一种或多种有机聚异氰酸酯,
- B) 一种或多种聚酯多元醇,
- C) 任选地一种或多种聚醚多元醇,
- D) 阻燃剂混合物,
- E) 其他的助剂或添加剂,
- F) 一种或多种发泡剂,以及
- G) 催化剂,

其中所述阻燃剂混合物D)包括

- d1) 10至90重量%的沸点至多为220℃的阻燃剂,基于阻燃剂混合物的量计,以及
 - d2) 10至90重量%的沸点为220℃以上的含磷阻燃剂,基于阻燃剂混合物的量计,
- 其中所述组分d1)和d2)总计100重量%,并且

其中所述聚酯多元醇B)包括至少一种聚醚酯多元醇,所述聚醚酯多元醇包含以下组分的酯化产物:

- b1) 10至70摩尔%的二羧酸组合物,其包括
 - b11) 50至100摩尔%的一种或多种芳族二羧酸或其衍生物,基于所述二羧酸组合物计,
 - b12) 0至50摩尔%的一种或多种脂族二羧酸或其衍生物,基于所述二羧酸组合物b1)计,
- b2) 2至30摩尔%的一种或多种脂肪酸或脂肪酸衍生物,
- b3) 10至70摩尔%的一种或多种具有2-18个碳原子的脂族或环脂族二醇或其烷氧基化物,
- b4) 2至50摩尔%的官能度至少为2的聚醚多元醇,其通过烷氧基化官能度至少为2的多元醇来制备,

全部基于组分b1)至b4)的总量,其中所述组分b1)至b4)总和为100摩尔%。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述沸点至多为220℃的阻燃剂d1)选自乙基膦酸二乙基酯、磷酸三乙基酯、丙基膦酸二甲基酯以及其混合物。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述沸点为220℃以上的阻燃剂d2)选自磷酸三(2-氯丙基)酯、磷酸二苯基甲苯酯、磷酸三苯酯及其混合物。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚酯多元醇B)只由权利要求1中定义的一种或多种聚醚酯多元醇构成。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚醚多元醇b4)的官能度>2。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚醚多元醇b4)通过烷氧基化一种选自山梨糖醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷、丙三醇、聚丙三醇以及其混合物的多元醇来制备。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚醚多元醇b4)通过与环氧乙烷的烷氧基化反应制备。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述组分b11)包括一种或多种选自对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、聚对苯二甲酸乙二酯、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐和间苯二甲酸的化合物。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中所述二羧酸组合物b1)不包括脂族二羧酸b12)。

10. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述脂肪酸或脂肪酸衍生物b2)选自蓖麻油、聚羟基脂肪酸、蓖麻油酸、羟基改性油、葡萄籽油、黑种草油、南瓜仁油、琉璃苣籽油、豆油、麦胚油、菜籽油、葵花油、花生油、杏仁油、开心果油、扁桃仁油、橄榄油、夏威夷果油、鳄梨油、沙棘油、芝麻油、麻油、榛果油、报春花油、野玫瑰油、红花油、核桃油和脂肪酸、羟基改性脂肪酸以及基于肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、油酸、十八碳烯酸、岩芹酸、顺式9-二十碳烯酸、顺式13-二十二碳烯酸、二十四碳烯酸、9,12-十八碳二烯酸、 α -和 γ -亚麻酸、十八碳四烯酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、4,7,11-二十二碳三烯-18-炔酸和二十二碳六烯酸的脂肪酸酯。

11. 根据权利要求10所述的方法, 其中所述脂肪酸或脂肪酸衍生物b2)选自油酸和油酸甲酯。

12. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述脂族或环脂族二醇b3)选自乙二醇、二甘醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇和3-甲基-1,5-戊二醇以及其烷氧基化物。

13. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述聚醚多元醇C)选自聚氧化丙烯多元醇和聚氧化乙烯多元醇。

14. 根据权利要求1所述的方法, 其中聚醚多元醇C)只使用聚乙二醇。

15. 根据权利要求1所述的方法, 其中组分A)与组分B)至E)的总量的质量比至少为1.3。

16. 根据权利要求1所述的方法得到的硬质聚氨酯泡沫。

17. 根据权利要求16的硬质聚氨酯泡沫用于制备具有刚性或柔性外层的夹层元件的用途。

18. 一种用于制备硬质聚氨酯泡沫的多元醇组分, 其包括权利要求1中定义的所述组分B)至G), 其中组分B)与组分C)的质量比至少为1。

制备聚氨酯硬质泡沫的方法

[0001] 本发明涉及制备硬质聚氨酯泡沫的方法。本发明还涉及由此获得的硬质泡沫本身以及涉及它们用于制备具有刚性或柔性外层的夹层元件的用途。本发明还涉及用于制备聚氨酯泡沫的多元醇组分。

[0002] 在聚氨酯催化剂、增链剂和/或交联剂、发泡剂以及助剂和添加剂的存在下,通过有机的或改性有机的二元或多元异氰酸酯与具有至少两个活性氢原子且分子量相对较高的化合物反应,特别是与聚醚多元醇(来自环氧烷烃的聚合反应)或聚酯多元醇(来自醇与二羧酸的缩聚反应)反应而制备硬质聚氨酯泡沫是已知的,并且已在许多专利和文献出版物中描述。例如W02007/025888描述了硬质聚氨酯泡沫的制备。

[0003] 硬质聚氨酯泡沫在按尺寸切割时经常显示出高脆性并伴随着严重的粉尘飞扬并显示出泡沫部分的高灵敏度。这会导致泡沫——特别是带有金属外层和聚异氰酸酯芯的复合元件——在锯开时破裂。在高的混合比例下,聚异氰脲酸酯(PIR)泡沫的脆度以及由此造成的开裂趋势增加。

[0004] 基于芳族羧酸或芳族羧酸衍生物(如对苯二甲酸或邻苯二甲酸酐)的聚酯多元醇的另一个缺点通常是它们的高粘度,因而使其与异氰酸酯组分的混合明显更加困难。

[0005] 此外,在制备硬质PU泡沫的特定系统中,例如当使用丙三醇作为具有相对高的官能度的醇类聚酯组分时,会产生令人失望的尺寸稳定性的问题,比如,在从模具上去除后或当使用双带方法处理时在加压部分后泡沫产品出现明显的扭曲。

[0006] 硬质PU泡沫在火灾发生时的表现问题迄今也没有在所有系统中得到满意的解决。例如,当使用三羟甲基丙烷(TMP)作为具有相对高的官能度的醇类聚酯组分时,火灾发生时会产生有毒化合物。

[0007] 在硬质泡沫的制备过程中的一般问题是形成表面缺陷,特别是在与金属外层的界面。这些泡沫表面缺陷导致夹层元件中的金属表面的不平并因此通常导致视觉上不可接受的产品。在泡沫表面上的改进减少了这些表面缺陷的发生率并因此导致了夹层元件表面的视觉上的改进。

[0008] 一般而言,为了使催化剂的使用量最小,还需要提供具有非常高的自发反应性(self-reactivity)的系统。

[0009] 本发明的目的是提供一种具有高自发反应性的多元醇组分。为此目的,本发明还提供了具有低脆度且在锯开复合元件时不容易破裂的硬质PU泡沫。此外,硬质PU泡沫显示出改进的固化特性。

[0010] 在制备硬质PU泡沫的过程中,为了易于测量和混合,使用的组分以及由它们产生的混合物还将具有低粘度。此外,发泡剂的溶解性,例如戊烷在多元醇组分中的溶解性,应非常好。

[0011] 本发明的另一个目的是提高硬质PU泡沫的尺寸稳定性。在火灾发生时,产生的有毒化合物也会非常少。此外,也会减少表面缺陷的形成。

[0012] 我们已发现,该目的通过通过一种制备硬质聚氨酯泡沫的方法而实现,该方法通过以下组分反应:

[0013] A)一种或多种有机聚异氰酸酯,

[0014] B)一种或多种聚酯多元醇,

[0015] C)任选地一种或多种聚醚多元醇,

[0016] D)阻燃剂混合物,

[0017] E)其他的助剂或添加剂,

[0018] F)一种或多种发泡剂,以及

[0019] G)催化剂,

[0020] 其中所述阻燃剂混合物D)包括

[0021] d1)10至90重量%的沸点至多为220℃的阻燃剂,基于阻燃剂混合物的量计,以及

[0022] d2)10至90重量%的沸点为220℃以上的含磷阻燃剂,基于阻燃剂混合物的量计,

[0023] 其中所述组分d1)和d2)总计为100重量%。

[0024] 本发明还提供了包括前述组分B)至G)的多元醇组分。一般而言,聚酯多元醇B)与聚醚多元醇C)的质量比至少为1。

[0025] 本发明还提供通过本发明的方法获得的硬质聚氨酯泡沫以及它们用于制备具有刚性或柔性外层的夹层元件的用途。硬质聚氨酯泡沫还包括硬质聚异氰脲酸酯泡沫。这些是硬质聚氨酯泡沫的具体形式。

[0026] 现在将更详细的阐明本发明。

[0027] 组分B

[0028] 在本说明书中,术语“聚酯多元醇(polyester polyol)”和“聚酯醇(polyesterol)”可交换使用,“聚醚多元醇(polyether polyol)”和“聚醚醇(polyetherol)”也可交换使用。

[0029] 适合的聚酯多元醇B)例如可由具有2至12个碳原子的二羧酸(优选芳族二羧酸或芳族和脂族二羧酸的混合物)和具有2至12个碳原子,优选2至6个碳原子的多元醇(优选二元醇)得到。

[0030] 具体而言,可能的二羧酸为:琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。这些二羧酸或者单独使用或者与彼此混合使用。也可能使用这些二羧酸的衍生物,例如诸如对苯二甲酸二甲酯。也可能使用相应的二羧酸衍生物一如具有1至4个碳原子的醇的二羧酸酯或二羧酸酐—代替游离的二羧酸。作为芳族二羧酸,优选单独或混合使用邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸和/或间苯二甲酸。作为脂肪族二羧酸,优选以例如20-35:35-50:20-32重量份数的重量比使用琥珀酸、戊二酸和己二酸的二羧酸混合物,特别是己二酸。二元醇和多元醇——特别是二元醇——的实例为:乙二醇、二甘醇、1,2-或1,3-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷和季戊四醇。优选使用乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇或所提及的二元醇中的至少两种的混合物,特别是1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和1,6-己二醇的混合物。也可能使用从内酯(如 ϵ -己内酯)或羟基羧酸(如 ω -羟基己酸)衍生的聚酯多元醇。

[0031] 为制备其他的聚酯多元醇B),生物起始材料和/或它们的衍生物也是合适的,例如,蓖麻油、聚羟基脂肪酸、蓖麻油酸、羟基改性油、葡萄籽油、黑种草油、南瓜仁油、琉璃苣籽油、豆油、麦胚油、菜籽油、葵花油、花生油、杏仁油、开心果油(pistachio oil)、扁桃仁油

(almond oil)、橄榄油、夏威夷果油(macadamia nut oil)、鳄梨油、沙棘油(sea buckthorn oil)、芝麻油、麻油(hemp oil)、榛果油(hazelnut oil)、报春花油(primula oil)、野玫瑰油、红花油、核桃油、脂肪酸、羟基改性脂肪酸以及基于肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、油酸、十八碳烯酸、岩芹酸、顺式9-二十碳烯酸、顺式13-二十二碳烯酸、二十四碳烯酸、9,12-十八碳二烯酸、 α -和 γ -亚麻酸、十八碳四烯酸(stearidonic acid)、花生四烯酸、二十碳五烯酸、4,7,11-二十二碳三烯-18-炔酸以及二十二碳六烯酸(cervonic acid)的脂肪酸酯。

[0032] 优选地,聚醚组分B)包括至少一种聚醚酯多元醇,所述聚醚酯多元醇包括以下组分的酯化产物:

[0033] b1)10至70摩尔%的二羧酸组合物,其包括

[0034] b11)50至100摩尔%的一种或多种芳族二羧酸或其衍生物,基于二羧酸组合物计,

[0035] b12)0至50摩尔%的一种或多种脂族二羧酸或其衍生物,基于所述二羧酸组合物b1)计,

[0036] b2)2至30摩尔%的一种或多种脂肪酸和/或脂肪酸衍生物,

[0037] b3)10至70摩尔%的一种或多种具有2-18个碳原子的脂族或环脂族二醇或其烷氧基化合物,

[0038] b4)2至50摩尔%的官能度至少为2的聚醚多元醇,其通过烷氧基化官能度至少为2的多元醇来制备,

[0039] 全部基于组分b1)至b4)的总量,其中所述组分b1)至b4)总和为100摩尔%。

[0040] 优选地,组分b11)包括至少一种选自对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯(DMT)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐(PA)和间苯二甲酸的化合物。更优选地,组分b11)包括至少一种选自对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯(DMT)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和邻苯二甲酸酐(PA)的化合物。甚至更优选地,组分b11)包括邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸或其混合物。组分b11)中的芳族二羧酸或它们的衍生物更优选分别选自前述的芳族二羧酸和二羧酸衍生物,并且特别选自对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯(DMT)。组分b11)中的对苯二甲酸和/或DMT导致具有特别好的防火性能的聚醚酯多元醇B)。

[0041] 包含在二羧酸组合物b1)中的脂族二羧酸或二羧酸衍生物(组分b12)的比例范围通常为0-30摩尔%,且优选范围0-10摩尔%。特别优选二羧酸组合物b1)中不包含脂族二羧酸或其衍生物,因而由100摩尔%的量的一种或多种芳族二羧酸或其衍生物构成,在该情况下,优选前述的芳族二羧酸或其衍生物。适合的衍生物通常为酯,优选C₁₋₆烷基酯,特别是二羧酸的甲基酯。

[0042] 组分b2)的使用量优选在3-20摩尔%范围内,更优选在5-18摩尔%范围内。

[0043] 组分b3)的使用量优选在20-60摩尔%范围内,更优选在25-55摩尔%范围内,最优选在30-45摩尔%范围内。

[0044] 组分b4)的使用量优选在2-40摩尔%范围内,更优选在8-35摩尔%范围内,甚至更优选在15-25摩尔%范围内。

[0045] 在本发明的一个优选实施方案中,用于制备组分b4)的胺催化剂选自二甲基乙醇胺(DMEOA)、咪唑和咪唑衍生物以及其混合物,更优选咪唑。

[0046] 在本发明的一个实施方案中,脂肪酸或脂肪酸衍生物b2)分别由脂肪酸或脂肪酸

混合物、一种或多种脂肪酸的丙三醇酯构成或者由脂肪酸混合物和/或一种或多种脂肪酸单酯(如生质柴油(biodiesel)或脂肪酸的甲酯)构成,并且特别优选组分b2)由脂肪酸或脂肪酸混合物和/或一种或多种脂肪酸单酯构成,更优选组分b2)由脂肪酸或脂肪酸混合物和/或生质柴油构成,最优选组分b2)由脂肪酸或脂肪酸混合物构成。

[0047] 在本发明的一个优选的实施方案中,脂肪酸或脂肪酸衍生物b2)选自蓖麻油、聚羟基脂肪酸、蓖麻油酸、羟基改性油、葡萄籽油、黑种草油、南瓜仁油、琉璃苣籽油、豆油、麦胚油、菜籽油、葵花油、花生油、杏仁油、开心果油、扁桃仁油、橄榄油、夏威夷果油、鳄梨油、沙棘油、芝麻油、麻油、榛果油、报春花油、野玫瑰油、红花油、核桃油、如牛脂之类的动物脂、脂肪酸、羟基改性脂肪酸以及基于肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、油酸、十八碳烯酸、岩芹酸、顺式9-二十碳烯酸、顺式13-二十二碳烯酸、二十四碳烯酸、9,12-十八碳二烯酸、 α -和 γ -亚麻酸、十八碳四烯酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、4,7,11-二十二碳三烯-18-炔酸以及二十二碳六烯酸的脂肪酸酯。

[0048] 在本发明的另一个优选实施方案中,脂肪酸或脂肪酸衍生物b2)为油酸、生质柴油、豆油、菜籽油或动物脂油,更优选油酸、豆油、菜籽油或牛脂,特别优选油酸。在制备聚氨酯泡沫的过程中,脂肪酸或脂肪酸衍生物还特别用于提高发泡剂的溶解性。组分b2)极特别优选不包含任何甘油三酯,特别是不包括油或脂肪。如上所述,通过酯化作用/酯基转移作用从甘油三酯中释放出来的丙三醇对硬质泡沫尺寸的稳定性具有不利的作用。因此,组分b2)中的脂肪酸或脂肪酸衍生物优选为脂肪酸本身和脂肪酸的烷基单酯或脂肪酸混合物的烷基单酯,特别是脂肪酸本身和/或生质柴油。

[0049] 优选地,脂族或环脂族二醇b3)选自乙二醇、二甘醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-甲基-1,3-丙二醇和3-甲基-1,5-戊二醇及其烷氧基化合物。脂族二醇b3)特别优选单乙二醇或二甘醇,特别是二甘醇。

[0050] 优选使用官能度为2以上的聚醚多元醇,其通过烷氧基化官能度至少为3的多元醇来制备。

[0051] 一般而言,聚醚多元醇b4)的官能度大于2。优选其官能度至少为2.7,特别优选至少为2.9。一般而言,其官能度至多为6,优选至多为5,更优选至多为4。

[0052] 在本发明的一个实施方案中,聚醚多元醇b4)可通过官能度大于2的多元醇与环氧乙烷和/或环氧丙烷(优选环氧乙烷)进行反应而得到。

[0053] 在另一个优选的实施方案中,聚醚多元醇b4)可通过烷氧基化、特别是乙氧基化多元醇得到,所述多元醇选自山梨糖醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷、丙三醇、聚丙三醇及其混合物,更优选所述多元醇选自三羟甲基丙烷和丙三醇。

[0054] 在一个特别优选的实施方案中,聚醚多元醇b4)通过环氧乙烷的烷氧基化反应得到,导致具有改进的防火性能的硬质聚氨酯泡沫。

[0055] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,组分b4)通过使用至少一种起始分子,通过在烷氧基化催化剂或胺类烷氧基化催化剂的存在下,环氧丙烷或环氧乙烷(优选环氧乙烷)的阴离子聚合而制备,所述烷氧基化催化剂例如为如氢氧化钠或氢氧化钾的碱金属氢氧化物或如甲醇钠、乙醇钠、乙醇钾或异丙醇钾的碱金属醇盐,所述胺类烷氧基化催化剂例如为二甲基乙醇胺(DMEA)、咪唑和咪唑衍生物以及其混合物。KOH和胺类烷氧基化催化剂是优选的烷氧基化催化剂。当KOH被用作烷氧基化催化剂时,在聚醚可作为组分b4)被用于

酯化之前,首先聚醚必须被中和,并且产生的钾盐必须被去除,因此优选使用胺类烷氧基化催化剂。优选的胺类烷氧基化催化剂包括二甲基乙醇胺(DMEA)、咪唑和咪唑衍生物及其混合物,更优选咪唑。

[0056] 在本发明的一个有利的实施方案中,聚醚多元醇b4)由丙三醇与环氧乙烷和/或环氧丙烷(优选环氧乙烷)的反应产物构成。因此,组分B)的储存稳定性特别高。

[0057] 在本发明的另一个有利的实施方案中,聚醚多元醇b4)由三羟甲基丙烷与环氧乙烷和/或环氧丙烷(优选环氧乙烷)的反应产物构成。同样,该结果极大的改进了组分B)的储存稳定性。

[0058] 优选地,聚醚多元醇b4)的OH值在150-1250mg KOH/g范围内,优选在300-950mg KOH/g范围内,更优选在500-800mg KOH/g范围内。

[0059] 在又一个优选实施方案中,每kg组分B)使用至少200mmol,优选至少400mmol,更优选至少600mmol,甚至更优选至少800mmol,最优选至少1000mmol的组分b4)。

[0060] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,聚醚多元醇b4)由三羟甲基丙烷或丙三醇(优选丙三醇)与环氧乙烷的反应产物构成,其中聚醚多元醇b4)的OH值在500-800mg KOH/g范围内,优选在500-650mg KOH/g范围内,且咪唑被用作烷氧基化催化剂。

[0061] 在本发明的一个尤其优选的实施方案中,聚醚多元醇b4)由三羟甲基丙烷或丙三醇(优选丙三醇)与环氧乙烷的反应产物构成,其中聚醚多元醇b4)的OH值在500-800mg KOH/g范围内,优选在500-650mg KOH/g范围内,咪唑被用作烷氧基化催化剂,并且脂族或环脂族二醇b3)为二甘醇,脂肪酸或脂肪酸衍生物b2)为油酸。

[0062] 优选地,聚醚多元醇B)的重均平均官能度至少为2,优选大于2,更优选大于2.2,特别优选大于2.3,导致以其制备的聚氨酯部分具有更高的交联密度,因而聚氨酯泡沫部分具有更好的机械性能。

[0063] 为制备聚醚多元醇B),在不存在催化剂下或优选在酯化催化剂的存在下,有利地在如氮气的惰性气体气氛下,在150-280℃,优选180-260℃温度的熔融下,任选地在减压下,脂族和芳族多元羧酸和/或衍生物可与多元醇缩聚以使所需酸值有利地少于10,优选少于2。在一个优选的实施方案中,在上述温度下,在大气压下以及随后在小于500mbar、优选40-400mbar的压力下,酯化混合物被缩聚以使酸值为80至20,优选40至20。可能的酯化催化剂为,例如,以金属、金属氧化物或金属盐的形式存在的铁、镉、钴、铅、锌、镉、镁、钛和锡催化剂。然而,缩聚还可以在液相中在稀释剂和/或夹带剂(如苯、甲苯、二甲苯或氯苯)的存在下进行,以作为共沸物蒸馏出缩合的水分。

[0064] 为了制备聚醚多元醇,有机多元羧酸和/或衍生物与多元醇在1:1-2.2、优选1:1.05-2.1,特别优选1:1.1-2.0的摩尔比下有利地缩聚。

[0065] 得到的聚醚多元醇的数均分子量通常在300至3000范围内,优选在400至1000范围内,且特别是在450至800范围内。

[0066] 聚酯多元醇B)的比例通常至少为10重量%,优选至少20重量%,更优选至少40重量%且特别优选至少50重量%,基于组分B)至G)的总量。

[0067] 除了上述描述的具体的聚酯多元醇(聚醚多元醇),通过本发明的方法制备的硬质聚氨酯泡沫使用具有传统结构的组分,下面将提供关于这些组分的描述。

[0068] 除了聚醚多元醇,还可存在其他聚酯多元醇。一般而言,聚醚多元醇与其他聚

酯多元醇的质量比至少为0.1,优选至少为0.25,更优选至少为0.5且特别优选至少为0.8。在一个特别优选的实施方案中,聚醚酯多元醇只从被用作组分B)的组分b1)至b4)中得到。

[0069] 组分A

[0070] 用于本发明的聚异氰酸酯可以理解为是指每分子包含至少两个反应性的异氰酸酯基团(即官能度至少为2)的有机化合物。当使用的聚异氰酸酯或两种或多种聚异氰酸酯的混合物不具有单一的官能度时,使用的组分A)的数均官能度至少为2。

[0071] 本身已知的脂族的、环脂族的、芳脂族的(araliphatic)多官能的异氰酸酯以及优选的芳族多官能的异氰酸酯被考虑用作聚异氰酸酯A)。该类型的多官能的异氰酸酯本身是已知的或由本身已知的方法得到。更具体而言,多官能的异氰酸酯也可以混合物的形式使用,在该情况下,组分A)相应地包括各种多官能的异氰酸酯。考虑用作聚异氰酸酯的多官能的异氰酸酯每分子具有两个(下文称作二异氰酸酯)或两个以上的异氰酸酯基团。

[0072] 具体的实例为“在亚烷基中具有4-12个碳原子的亚烷基二异氰酸酯,如十二烷1,12-二异氰酸酯、2-乙基四亚甲基1,4-二异氰酸酯、2-甲基戊亚甲基1,5-二异氰酸酯、四亚甲基1,4-二异氰酸酯并优选己亚甲基1,6-二异氰酸酯;环脂族二异氰酸酯,如环己烷1,3-和1,4-二异氰酸酯以及这些同分异构体的任何的混合物、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲基环己烷(IPDI)、六氢甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯以及相应的异构体混合物、二环己基甲烷4,4'-、2,2'-和2,4'-二异氰酸酯以及相应的异构体混合物并优选芳族聚异氰酸酯,比如甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯以及相应的异构体混合物、二苯基甲烷4,4'-、2,4'-和2,2'-二异氰酸酯以及相应的异构体混合物、二苯基甲烷4,4'-和2,2'-二异氰酸酯的混合物、聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯、二苯基甲烷4,4'-、2,4'-和2,2'-二异氰酸酯与聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯的混合物(粗MDI)以及粗MDI和甲苯二异氰酸酯的混合物。

[0073] 特别适用的是2,4'-、2,2'-和/或4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,5-萘基二异氰酸酯(NDI)、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、3,3'-二甲基联苯二异氰酸酯、1,2-二苯乙烷二异氰酸酯和/或对亚苯基二异氰酸酯(PPDI)、三、四、五、六、七和/或八亚甲基二异氰酸酯、2-甲基戊亚甲基1,5-二异氰酸酯、2-乙基丁烯1,4-二异氰酸酯、五亚甲基1,5-二异氰酸酯、丁烯1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、1,4-和/或1,3-二(异氰酸酯甲基)环己烷(HXDI)、1,4-环己烷二异氰酸酯、1-甲基-2,4-和/或-2,6-环己烷二异氰酸酯和4,4'-、2,4'-和/或2,2'-二环己基甲烷二异氰酸酯。

[0074] 还经常使用改性的聚异氰酸酯,例如,通过有机聚异氰酸酯的化学反应获得的且每分子具有至少两个反应性的异氰酸酯基团的产物。可特别提及包括酯、脲、缩二脲、脲基甲酸酯、碳化二亚胺、异氰脲酸酯、脲二酮(uretdione)、氨基甲酸酯和/或尿烷基团的聚异氰酸酯。

[0075] 下述实施方案特别优选用作组分A)的聚异氰酸酯:

[0076] i)基于甲苯二异氰酸酯(TDI),尤其是2,4-TDI或2,6-TDI或2,4-TDI和2,6-TDI的混合物的多官能的异氰酸酯;

[0077] ii)基于二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的多官能的异氰酸酯,二苯基甲烷二异氰酸酯特别是2,2'-MDI或2,4'-MDI或4,4'-MDI或低聚MDI(也称作聚苯基聚亚甲基异氰酸酯),或两种或三种上述二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物,或粗MDI(产生于MDI的制备过程中),

或至少一种MDI低聚物与至少一种上述低分子量MDI衍生物的混合物；

[0078] iii)实施方案i)中的至少一种芳族异氰酸酯和实施方案ii)中的至少一种芳族异氰酸酯的混合物。

[0079] 非常特别优选使用聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯作为聚异氰酸酯。聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(下文称作聚合MDI)是由两核的MDI和低聚缩合产物以及二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的衍生物的混合物。聚异氰酸酯也可优选由单聚芳族二异氰酸酯和多聚MDI的混合物构成。

[0080] 除了两核MDI之外,聚合MDI还包括一种或多种官能度大于2,特别是3或4或5的多核MDI的缩聚产物。聚合MDI是已知的并通常指的是聚苯基聚亚甲基异氰酸酯或低聚MDI。聚合MDI通常由具有不同官能度的基于MDI的异氰酸酯的混合物构成。聚合MDI通常与单体的MDI混合使用。

[0081] 包含聚合MDI的聚异氰酸酯的(平均)官能度可在约2.2至约5,更优选2.3至4,最优选2.4至3.5的范围内变化。这种具有不同官能度的基于MDI的多官能的异氰酸酯的混合物特别为在MDI的制备中作为中间体得到的粗MDI。

[0082] 多官能的异氰酸酯或基于MDI的两种或多种多官能的异氰酸酯的混合物是已知的并例如由BASF Polyurethanes GmbH以**Lupranat®**的名字市售。

[0083] 组分A)的官能度优选至少为2,更优选至少为2.2,特别是至少为2.4。组分A)的官能度优选在2.2-4,更优选在2.4-3范围内。

[0084] 组分A)中的异氰酸酯基团的含量优选在5-10mmol/g范围内,更优选在6-9mmol/g范围内,特别是在7-8.5mmol/g范围内。本技术领域技术人员了解以mmol/g和以所谓的当量重量即g/当量表示的异氰酸酯基团的含量是可以互换的。以mmol/g表示的异氰酸酯基团的含量根据ASTM D-5155-96A由以重量%表示的含量推断。

[0085] 在一个特别优选实施方案中,组分A)由至少一种选自4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和低聚二苯基甲烷二异氰酸酯的多官能的异氰酸酯构成。在该优选的实施方案的情况下,组分(a1)优选包括低聚二苯基甲烷二异氰酸酯,即所谓的“聚合物-MDI”,其官能度至少为2.4。

[0086] 使用的组分A)的粘度可在宽范围内变动。组分A)的粘度优选在100至3000mPa.s范围内,更优选在200-2500mPa.s范围内。

[0087] 组分C

[0088] 还可共同使用通过已知方法得到的聚醚多元醇C),所述方法例如通过使用至少一种包含2-8、优选2-6个呈键合形式的反应性氢原子的起始分子,通过一种或多种具有2-4个碳原子的氧化烯与碱金属氢氧化物(如氢氧化钠或氢氧化钾)、碱金属醇盐(如甲醇钠、乙醇钠、乙醇钾或异丙醇钾)或胺类烷氧基化催化剂(如二甲基乙醇胺(DMEA)、咪唑和/或咪唑衍生物)的阴离子聚合而进行;或者通过与路易斯酸(如五氯化锑、三氟化硼乙醚或漂白粘土)的阳离子聚合而进行。

[0089] 合适的氧化烯为,例如,四氢呋喃、1,3-氧化丙烯、1,2-或2,3-氧化丁烯、氧化苯乙烯以及优选的氧化乙烯和1,2-氧化丙烯。氧化烯可单独使用,也可连续使用或以混合物的形式使用。优选的氧化烯为氧化丙烯和氧化乙烯,特别优选氧化乙烯。

[0090] 可能的起始剂为,例如:水、有机二羧酸(如琥珀酸、己二酸、邻苯二甲酸和对苯二

甲酸)、脂族的和芳族的,任选地在烷基中具有1-4个碳原子的N-单烷基-、N,N-二烷基-和N,N'-二烷基-取代的二胺,如任选地单烷基-和二烷基-取代的乙二胺、二乙三胺、三乙四胺、1,3-丙二胺、1,3-或1,4-丁二胺、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-和1,6-六亚甲基二胺、亚苯基二胺、2,3-、2,4-和2,6-甲苯基二胺和4,4'-、2,4'-和2,2'-二胺基二苯基甲烷。特别优选所述二伯胺,例如,乙二胺。

[0091] 更可能的起始剂为:链烷醇胺,如乙醇胺、N-甲基乙醇胺和N-乙基乙醇胺;二烷醇胺,如二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺和N-乙基二乙醇胺;和三烷醇胺,如三乙醇胺;和氨。

[0092] 优选使用二元或多元醇,如乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、二甘醇(DEG)、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇和蔗糖。

[0093] 聚醚多元醇C),优选聚氧丙烯多元醇和聚氧乙烯多元醇,更优选聚氧乙烯多元醇,其官能度优选2-6,更优选2-4,尤其是2-3,特别是2,其数均分子量为150-3000g/mol,优选200-2000g/mol,特别是250-1000g/mol。

[0094] 本发明的一个优选的实施方案使用烷氧基化二醇,优选乙氧基化二醇,例如乙氧基化乙二醇作为聚醚多元醇C);优选涉及聚乙二醇。

[0095] 在本发明的一个有利的实施方案中,聚醚醇组分C)只由数均分子量优选为250-1000g/mol的聚乙二醇构成。

[0096] 聚醚多元醇C)的比例通常为0-11重量%,优选2-9重量%,更优选4-8重量%,基于组分B)至G)的总量。

[0097] 组分B)与组分C)的质量比,如果存在,通常至少为1,优选3,更优选4,尤其是5,特别是7。

[0098] 组分B与组分C)的质量比,如果存在,通常小于80,优选小于40,更优选小于30,甚至更优选小于20,甚至还更优选小于16,特别小于13。

[0099] 组分D

[0100] 组分D是阻燃剂混合物,其特征在于:它由至少10重量%且至多90重量%的沸点至多为220℃的阻燃剂d1)和至少10重量%且至多90重量%的沸点大于220℃的一种或多种含磷阻燃剂d2)构成,基于阻燃剂混合物的量计。

[0101] 适合的阻燃剂d1)包括磷酸酯和膦酸酯,例如乙基膦酸二乙基酯(DEEP)、磷酸三乙基酯(TEP)和丙基膦酸二甲基酯(DMPP)。

[0102] 适合的阻燃剂d2)包括例如溴化酯、溴化醚(1xol)或溴化醇,如二溴新戊醇、三溴新戊醇、四溴邻苯二甲酸二醇(DP 54)和PHT-4-二醇,以及氯化磷酸酯,比如磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2-氯丙基)酯(TCPP)、磷酸三(1,3-二氯丙基)酯、磷酸三甲苯酯、磷酸甲苯二苯基酯(diphenyl cresyl phosphate,DPK)、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯、四(2-氯乙基)亚乙基二磷酸酯、甲烷膦酸二甲基酯、二乙醇氨基甲基膦酸二乙基酯以及市售的卤化阻燃剂多元醇。

[0103] 沸点为220℃以下的适合的阻燃剂d1)不具有异氰酸酯反应性基团。该阻燃剂优选为含磷的,更优选为无卤素的,并且更特别地选自乙基膦酸二乙基酯(DEEP)和磷酸三乙基酯(TEP)和丙基膦酸二甲基酯(DMPP)及其混合物。

[0104] 沸点为220℃以上的优选的阻燃剂d2)不具有异氰酸酯反应性基团。该阻燃剂优选室温下为液体,特别优选的含磷阻燃剂选自磷酸三(2-氯丙基)酯(TCPP)、磷酸二苯基甲苯

酯(diphenylcresyl phosphate, DPC)、磷酸三苯酯(TPP)及其混合物。特别优选无卤素阻燃剂。

[0105] 优选地,组分D)由10-70重量%的一种或多种沸点至多为220℃的阻燃剂d1)和30-90重量%的一种或多种沸点大于220℃的含磷阻燃剂d2)构成。

[0106] 阻燃剂D)的比例通常在2-50重量%范围内,优选在9-45重量%范围内,更优选在15-36重量%范围内,甚至优选在20-30重量%范围内,基于组分B)至G)的总量。

[0107] 组分E

[0108] 其他助剂和/或添加剂E可任选地被加入至用于制备硬质聚氨酯泡沫的反应混合物中。可以提及例如表面活性物质、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、填料、染料、颜料、水解抑制剂、抑制真菌物质和抑制细菌物质。

[0109] 可能的表面活性物质为,例如,用于帮助起始原料匀化并且还可适用于调节聚合物的泡孔结构的化合物。可以提及例如乳化剂,如蓖麻油硫酸钠盐或脂肪酸钠盐,以及脂肪酸和胺的盐如二乙胺油酸盐、二乙醇胺硬脂酸盐、二乙醇胺蓖麻醇酸盐,磺酸盐如十二烷基苯磺酸或二萘基甲烷二磺酸和蓖麻油酸的碱金属盐或铵盐;泡沫稳定剂,如硅氧烷-氧化烯共聚物和其他有机聚硅氧烷、乙氧基化烷基酚、乙氧基化脂肪醇、石蜡油、蓖麻油酯或蓖麻油酸酯、土耳其红油和花生油;以及泡孔调节剂,如石蜡、脂肪醇和二甲基聚硅氧烷。上述具有聚氧化烯和氟化烷烃基团作为侧基的低聚丙烯酸酯还适于改进乳化活性、泡孔结构和/或用于稳定泡沫。表面活性物质通常用量为0.01至10重量份,基于(例如,计算)100重量份的组分B)计。

[0110] 为本发明的目的,填料,特别是增强填料为本身已知的常用的有机和无机填料、增强材料、增重剂、用于改进油漆中磨损行为的试剂、涂料组合物等。具体的实例为:无机填料,例如含硅矿物质,如片状硅酸盐,如叶蛇纹石、蛇纹石、角闪石、闪石、硅镁石和滑石;金属氧化物,如高岭土、铝氧化物、钛氧化物和铁氧化物;金属盐,如白垩、重晶石;和无机颜料,如硫化镉、硫化锌;以及玻璃等。优选使用高岭土(陶土)、硅酸铝,和硫酸钡与硅酸铝的共沉淀物,以及天然和合成的纤维状矿物质,如硅灰石、金属纤维以及特别是具有各种长度的任选被上浆剂涂覆的玻璃纤维。可能的有机填料有,例如:碳、三聚氰胺、松香、环戊二烯树脂和接枝聚合物,以及基于芳族和/或脂族二羧酸酯的纤维素纤维、聚酰胺、聚丙烯腈、聚氨酯、聚酯纤维,特别是碳纤维。

[0111] 无机和有机填料可以单独使用或作为混合物使用,并且有利地以基于组分A)至G)总量的0.5至50重量%、优选1至40重量%的用量被加入至反应混合物中,虽然天然和合成纤维的垫、非织造布和织造织物的含量可以达到最高基于组分A)至G)总量的80重量%。

[0112] 关于上述其他常用助剂和添加剂的进一步信息可在技术文献例如:J.H.Saunders和K.C.Frisch的专著“High Polymers”,Volume XVI, Polyurethanes, Parts 1 and 2, Interscience Publishers 1962 and 1964, 或者Kunststoff-Handbuch, Polyurethane, Volume VII, Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1st and 2nd Editions, 1966 and 1983中找到。

[0113] 组分F

[0114] 用于制备硬质聚氨酯泡沫的发泡剂F)优选包括水、甲酸及其混合物。它们和异氰酸酯基团反应形成二氧化碳,并且在甲酸的情况下形成二氧化碳和一氧化碳。这些发泡剂

通过与异氰酸酯基团的化学反应释放气体,因而它们被称为化学发泡剂。另外,还可使用如低沸点烃的物理发泡剂。合适的物理发泡剂特别是对于聚异氰酸酯A)呈惰性的液体,且其在大气压下的沸点低于100℃、优选低于50℃,以使其在放热的加成聚合反应的条件下蒸发。优选使用的这些液体的实例为烷烃(如庚烷、己烷、正戊烷和异戊烷,优选正戊烷和异戊烷的工业混合物,正丁烷和异丁烷和丙烷的工业混合物)、环烷烃(如环戊烷和/或环己烷)、醚(如呋喃、二甲醚和二乙醚)、酮(如丙酮和甲基乙基酮)、烷基羧酸酯(如甲酸甲酯、草酸二甲酯和乙酸乙酯)以及卤代烃(如二氯甲烷、二氯单氟甲烷、二氟甲烷、三氟甲烷、二氟乙烷、四氟乙烷、氯二氟乙烷、1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷、2,2-二氯-2-氟乙烷和七氟丙烷)。还可使用这些低沸点液体彼此的混合物和/或与其他取代的或未取代的烃的混合物。有机羧酸如甲酸、乙酸、草酸、蓖麻油酸和含羧基的化合物也是适用的。

[0115] 优选使用任何卤代烃作发泡剂。水、甲酸-水混合物或甲酸优选用作化学发泡剂,甲酸-水混合物或甲酸是特别优选的化学发泡剂。优选使用戊烷异构体或戊烷异构体的混合物作为物理发泡剂。

[0116] 化学发泡剂可单独使用,即不添加物理发泡剂,或者化学发泡剂可与物理发泡剂一起使用。化学发泡剂优选和物理发泡剂一起使用,在该情况下,优选甲酸-水混合物或纯甲酸与戊烷异构体或戊烷异构体的混合物一起使用。

[0117] 发泡剂或者是全部或者是部分溶于多元醇组分(即B+C+D+E+F+G)或通过静态混合器引入后立刻发泡多元醇组分。水、甲酸-水混合物或甲酸通常全部或者部分地溶于多元醇组分并且物理发泡剂(如戊烷)和化学发泡剂的任何残余物被“在线”引进。

[0118] 多元醇组分原位地与戊烷、可能的化学发泡剂中的一些以及与催化剂中的全部或一些混合。助剂和添加剂以及阻燃剂已经被包含在多元醇混合物中。

[0119] 使用的发泡剂或发泡剂混合物的量在1-45重量%范围内,优选在1-30重量%范围内,且更优选在1.5-20重量%范围内,全部基于组分B)至G)总量。

[0120] 当水、甲酸或甲酸-水混合物用作发泡剂时,其优选以基于组分B)的0.2至10重量%的量被加入至多元醇组分(B+C+D+E+F)中。水、甲酸或甲酸-水混合物可结合使用所述的其他发泡剂而添加。优选使用甲酸或甲酸-水混合物结合戊烷。

[0121] 组分G

[0122] 用于制备硬质聚氨酯泡沫的催化剂为特别是能强烈促进组分B)至G)化合物与聚异氰酸酯A)反应的化合物,组分B)至G)化合物包含反应性氢原子,特别是羟基。

[0123] 使用碱性聚氨酯催化剂是有利的,所述催化剂例如叔胺如三乙胺、三丁胺、二甲基苄胺、二环己基甲胺、二甲基环己胺、N,N,N',N'-四甲基二氨基二乙基醚、双(二甲基氨基丙基)脲、N-甲基吗啉或N-乙基吗啉、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-四甲基己烷-1,6-二胺、戊甲基二乙三胺、双(2-甲基氨基乙基)醚、二甲基哌嗪、N-二甲基氨基乙基哌啶、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂双环-[2.2.0]辛烷、1,4-二氮杂双环[2.2.0]辛烷(Dabco)以及烷醇胺化合物(如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺和N-乙基二乙醇胺)、二甲基氨基乙醇、2-(N,N-二甲基氨基乙氧基)乙醇、N,N',N''-三(二烷基氨基烷基)六氢三嗪,即N,N',N''-三(二甲基氨基丙基)-s-六氢三嗪、以及三乙二胺。然而,金属盐诸如氯化铁(II)、氯化锌、辛酸铅,优选锡盐(如二辛酸锡、二乙基己酸锡和二月桂酸二丁基锡)以及特别是叔胺和有机锡盐的混合物也是适合的。

[0124] 其他可行的催化剂是：脌(如2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶)、氢氧化四烷基铵(如氢氧化四甲基铵)、碱金属氢氧化物(如氢氧化钠)和碱金属醇盐(如甲醇钠和异丙醇钾)、碱金属羧酸盐以及具有10-20个碳原子和任选地侧OH基团的长链脂肪酸的碱金属盐。优选使用0.001-10重量份的催化剂或催化剂组合物,基于(即,计算)100重量份的组分B)。还可以在不加催化剂的情况下进行反应。在该情况下,利用胺引发的多元醇的催化活性。

[0125] 在发泡过程中,当使用的聚异氰酸酯大大过量时,用于过量NCO基团彼此之间的三聚反应的其他合适的催化剂为:形成异氰脲酸酯基团的催化剂,例如铵离子盐或碱金属盐,特别是铵或碱金属羧酸盐,其单独使用或与叔胺共同使用。异氰脲酸酯的形成导致阻燃PIR泡沫,该阻燃PIR泡沫优选用于工业硬质泡沫,例如在建筑和建造中用作隔热板或夹层元件。

[0126] 关于前述和其他起始材料的其他信息可以在技术文献,例如Kunststoffhandbuch,Volume VII, Polyurethane, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna, 1st, 2nd and 3rd Editions 1966, 1983 and 1993中找到。

[0127] 本发明还提供了一种用于制备包含上述组分B)至G)的硬质聚氨酯泡沫的多元醇组分。组分B)与组分C)的质量比优选至少为1。

[0128] 优选的多元醇组分包括

[0129] 10-90重量%的聚酯多元醇B),

[0130] 0-11重量%的聚醚多元醇C),

[0131] 2-50重量%的阻燃剂D),

[0132] 0.5-20重量%的其他助剂和添加剂E),

[0133] 1-45重量%的发泡剂F),以及

[0134] 0.5-10重量%的催化剂G),

[0135] 各自按上述定义且各自基于组分B)至G)的总重量计算,

[0136] 其中组分B)至G)的总量为100重量%,且其中组分B)与组分C)的质量比至少为4。

[0137] 特别优选的多元醇组分包括:

[0138] 40-90重量%的聚酯多元醇B),

[0139] 2-9重量%的聚醚多元醇C),

[0140] 9-45重量%的阻燃剂D),

[0141] 0.5-20重量%的其他助剂和添加剂E),

[0142] 1-30重量%的发泡剂F),以及

[0143] 0.5-10重量%的催化剂G),

[0144] 各自按上述定义且各自基于组分B)至G)的总重量计算,

[0145] 其中组分B)至G)的总量为100重量%,且其中组分B)与组分C)的质量比至少为5。

[0146] 根据本发明,本发明的多元醇组分中的组分B)与组分C)的质量比优选小于80,更优选小于40,甚至优选小于30,甚至更优选小于20,甚至还更优选小于16,特别小于13。

[0147] 本发明的组分A)与B)至E)的总量的质量比至少为1.3,优选至少为1.5,更优选至少为1.7,甚至更优选至少为1.8,甚至还更优选至少为2.0,特别至少为2.5。

[0148] 为制备本发明的硬质聚氨酯泡沫,任选改性的有机聚异氰酸酯A)、聚酯多元醇B)、任选地聚醚醇C)和其他组分D)至G)以如下的量混合:使聚异氰酸酯A)中的NCO基团与组分

B)以及D)至G)中的总的反应性氢原子的当量比在1-6:1范围内,优选在1.6:5.1范围内,且特别是在2.5-3.5:1范围内。

[0149] 本发明还提供硬质聚氨酯泡沫本身以及它们用于制备具有刚性或柔性外层的夹层元件的用途。这些夹层元件可以间歇法或连续法制备,优选以连续法制备。

[0150] 下述实施例阐明了本发明。

实施例

[0151] 使用下述聚酯多元醇(聚酯醇1,聚酯醇2):

[0152] 聚酯醇1:

[0153] 邻苯二甲酸酐(25摩尔%)、油酸(15摩尔%)、二甘醇(37摩尔%)和聚醚(23摩尔%)的酯化产物,其中聚醚的OH官能度为3,羟值为610mg KOH/g,其在烷氧基化催化剂咪唑的存在下基于三羟甲基丙烷和环氧乙烷而制备,并且聚醚不后处理就使用。该聚酯醇的羟基官能度为2.2且羟值为244mg KOH/g,并且该聚酯醇中油酸含量为24重量%。

[0154] 聚酯醇2:

[0155] 邻苯二甲酸酐(30摩尔%)、油酸(12摩尔%)、二甘醇(40摩尔%)和三羟甲基丙烷(18摩尔%)的酯化产物,该聚酯醇的羟基官能度为2.2、羟值为249mg KOH/g且油酸含量为25重量%。

[0156] 下述为使用的阻燃剂:

[0157] 沸点为244℃的磷酸三氯异丙基酯(TCPP),以及

[0158] 沸点为215℃的磷酸三乙基酯(TEP)。

[0159] 硬质聚氨酯泡沫的固化和脆度的测定

[0160] 使用螺钉试验(bolt test)测定固化。为此,将聚氨酯泡沫的组分在聚苯乙烯烧杯中混合后2.5、3、4和5分钟,将具有半径为10mm的球形帽的钢制螺钉通过拉伸/压缩测试机压入形成的蘑菇形的泡沫中,压入深度为10mm。所需要的最大的力为泡沫固化的量度,以N计。

[0161] 发泡后以主观的方式通过压缩泡沫直接测定硬质聚异氰酸脲酯泡沫的脆度,并将之分为1-7个等级,其中1代表几乎不碎的泡沫,7代表着高脆性的泡沫。脆度还可在螺钉测试中通过确定硬质泡沫表面显示出可见的破裂区域的时间而分级。

[0162] 聚氨酯体系的自发反应性的测定

[0163] 通过改变聚氨酯催化剂的浓度,将下述描述的聚氨酯体系调整为整体的纤维时间(unitary fiber time)。当体系需要越低浓度的催化剂时,这就意味着该体系具有越高的自发反应性。

[0164] 对比实施例1和2以及发明实施例1和2

[0165] 硬质聚氨酯泡沫的制备

[0166] 将异氰酸酯和异氰酸酯-反应性组分与发泡剂、催化剂以及所有其他添加剂以多元醇组分:异氰酸酯为100:250的恒定混合比一起发泡。

[0167] 对比实施例1

[0168] 通过混合以下起始物质而制备多元醇组分:

[0169] 43.9重量份的聚酯醇2,其羟值为249mg KOH/g且基于邻苯二甲酸酐、油酸、二甘醇

和三羟甲基丙烷的酯化产物,

[0170] 8重量份的来自乙氧基化乙二醇的聚醚醇,其羟基官能度为2且羟值为193mg KOH/g,

[0171] 43重量份的磷酸三氯异丙基酯(TCPP)阻燃剂,以及

[0172] 3.1重量份的85%甲酸水溶液,以及

[0173] 2重量份的含硅酮的泡沫稳定剂(购自Evonik的**Tegostab®**B8467)。

[0174] 在正戊烷(16重量份)、70%的双-2-二甲基氨基乙基醚的二丙二醇溶液(购自Momentive的**Niax®**A1/指定为表1中的催化剂1)和2.6重量%的36%甲酸钾的单乙二醇溶液的存在下,多元醇组分和250重量份的含有31.5重量%的NCO的聚合物MDI(购自BASF SE的**Lupranat®**M50,25℃下的粘度为约500mPas)反应。这些组分用实验室搅拌器剧烈混合。选择70%的双-2-二甲基氨基乙基醚的二丙二醇溶液(购自Momentive的**Niax®**A1)的量以使纤维时间为51秒。所得泡沫的密度为33kg/m³。

[0175] 对比实施例2:

[0176] 通过混合以下起始物质而制备多元醇组分:

[0177] 43.9重量份的聚酯醇1,其羟值为244mg KOH/g,基于邻苯二甲酸酐、油酸、二甘醇和聚醚的酯化产物,其中该聚醚基于三羟甲基丙烷和环氧乙烷,

[0178] 8重量份的来自乙氧基化乙二醇的聚醚醇,其羟基官能度为2且羟值为190mg KOH/g,

[0179] 43重量份的磷酸三氯异丙基酯(TCPP)阻燃剂,以及

[0180] 3.1重量份的85%甲酸水溶液,以及

[0181] 2重量份的含硅酮的泡沫稳定剂(购自Evonik的**Tegostab®**B8467)

[0182] 在正戊烷(16重量份)、70%的双-2-二甲基氨基乙基醚的二丙二醇溶液(购自Momentive的**Niax®**A1/指定为表1中的催化剂1)和2.6重量%的36%甲酸钾的单乙二醇溶液的存在下,多元醇组分和250重量份的含有31.5重量%的NCO的聚合物MDI(购自BASF SE的**Lupranat®**M50,25℃下的粘度为约500mPas)反应。这些组分用实验室搅拌器剧烈混合。选择70%的双-2-二甲基氨基乙基醚的二丙二醇溶液(购自Momentive的**Niax®**A1)的量以使纤维时间为51秒。所得泡沫的密度为33kg/m³。

[0183] 发明实施例1:

[0184] 通过混合以下起始物质而制备多元醇组分:

[0185] 43.9重量份的聚酯醇2,其羟值为249mg KOH/g,基于邻苯二甲酸酐、油酸、二甘醇和三羟甲基丙烷的酯化产物,

[0186] 8重量份的来自乙氧基化乙二醇的聚醚醇,其羟基官能度为2且羟值为190mg KOH/g,

[0187] 25重量份的磷酸三氯异丙基酯(TCPP)阻燃剂,以及

[0188] 18重量份的磷酸三乙基酯(TEP)阻燃剂,以及

[0189] 3.1重量份的85%甲酸水溶液,以及

[0190] 2重量份的含硅酮的泡沫稳定剂(购自Evonik的**Tegostab®**B8467)

[0191] 在正戊烷(16重量份)、70%的双-2-二甲基氨基乙基醚的二丙二醇溶液(购自Momentive的**Niax®**A1/指定为表1中的催化剂1)和2.6重量%的36%甲酸钾的单乙二醇溶液的存在下,多元醇组分和250重量份的含有31.5重量%的NCO的聚合物MDI(购自BASF SE的**Lupranat®**M50,25℃下的粘度为约500mPas)反应。这些组分用实验室搅拌器剧烈混合。选择70%的双-2-二甲基氨基乙基醚的二丙二醇溶液(购自Momentive的**Niax®**A1)的量以使纤维时间为51秒。所得泡沫的密度为33kg/m³。

[0192] 发明实施例2:

[0193] 通过混合以下起始物质而制备多元醇组分:

[0194] 43.9重量份的聚酯醇1,其羟值为244mg KOH/g且基于邻苯二甲酸酐、油酸、二甘醇和聚醚的酯化产物,该聚醚基于三羟甲基丙烷和环氧乙烷,

[0195] 8重量份的来自乙氧基化乙二醇的聚醚醇,其羟基官能度为2且羟值为190mg KOH/g,

[0196] 25重量份的磷酸三氯异丙基酯(TCPP)阻燃剂,以及

[0197] 18重量份的磷酸三乙基酯(TEP)阻燃剂,以及

[0198] 3.1重量份的85%甲酸水溶液,以及

[0199] 2重量份的含硅酮的泡沫稳定剂(购自Evonik的**Tegostab®**B8467)。

[0200] 在正戊烷(16重量份)、70%的双-2-二甲基氨基乙基醚的二丙二醇溶液(购自Momentive的**Niax®**A1/指定为表1中的催化剂1)和2.6重量%的36%甲酸钾的单乙二醇溶液的存在下,多元醇组分和250重量份的含有31.5重量%的NCO的聚合物MDI(购自BASF SE的**Lupranat®**M50,25℃下的粘度为约500mPas)反应。这些组分用实验室搅拌器剧烈混合。选择70%的双-2-二甲基氨基乙基醚的二丙二醇溶液(购自Momentive的**Niax®**A1)的量以使纤维时间为51秒。所得泡沫的密度为33kg/m³。

[0201] 结果总结于表1。

[0202] 表1:

	对比实施例 1	对比实施例 2	发明实施例 1	发明实施例 2
固化[N]				
2.5 分钟	47	50	52	62
3 分钟	54	58	63	73
4 分钟	71	70	80	85
5 分钟	75	65	89	86
总 (2.5、3、4 和 5 分钟)	247	243	284	306
主观脆度	7	7	6	3
螺钉测试中的破裂	4	4	4	6
催化剂 1	2.6	2.1	1.4	1.0
多元醇组分在 T=20℃ 时的粘度	618	297	182	106

[0204] 显而易见地,本发明的多元醇组分增加了体系的自发反应性。分别与对比实施例1和2中需要2.1重量份和2.6重量份的催化剂1相比,发明实施例1和2分别仅需要1.0重量份和1.4重量份的催化剂1。

[0205] 本发明的多元醇组分还导致改进的泡沫的固化。在2.5分钟、3分钟、4分钟和5分钟时检测结果的总值分别是306N或284N，因此明显大于对比实施例中相应值分别为247N和243N的结果。

[0206] 本发明还将多元醇组分20℃时的粘度从618和297mPas分别减小至182和106mPas。这导致多元醇组分和异氰酸酯的更好的混溶性。这减小了表面缺陷的发生率并导致了改进的泡沫表面。

[0207] 本发明的多元醇组分还减小了绝缘材料的脆度，因而减少了锯开具有聚异氰脲酸酯泡沫芯的复合元件时起粉和开裂趋势。发泡后在泡沫上使用指压法(finger pressure)主观测量的脆度和在固化测量中在破裂时间方面主观测量的脆度均减小。