



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102686628 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201080060810. 6

(22) 申请日 2010. 11. 03

(30) 优先权数据

102009053224. 2 2009. 11. 06 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 07. 06

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/066738 2010. 11. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/054868 DE 2011. 05. 12

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 S. 林德纳 W. 弗里德里希斯

R. 施特雷 T. 佐特曼 E. 卡佐瓦

L. 克拉默 V. 达尔 A. 夏尔比

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C08G 18/42(2006. 01)

C08G 18/66(2006. 01)

C08J 9/12(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2004054022 A1, 2004. 03. 18,

EP 0353061 A2, 1990. 01. 31,

WO 0198389 A1, 2001. 12. 27,

CN 101080444 A, 2007. 11. 28,

审查员 廖杨

权利要求书1页 说明书12页 附图4页

(54) 发明名称

制造聚氨酯泡沫的方法和能由其获得的聚氨酯泡沫

(57) 摘要

制造具有双峰孔尺寸分布的聚氨酯泡沫的方法, 包括以下步骤: - 在混合头中提供混合物, 其中该混合物包含: A) 对异氰酸酯呈反应性的组分; B) 表面活性剂组分; C) 发泡剂组分, 选自直链、支化或环状 C₁-至 C₆- 烷烃, 直链、支化或环状 C₁-至 C₆- 氟代烷烃, N₂, O₂, 氩气和 / 或 CO₂, 其中发泡剂组分 c) 以超临界或近临界状态存在; D) 多异氰酸酯组分; - 从混合头中排出包含组分 A)、B)、C) 和 D) 的混合物, 其中在排出混合物期间, 将混合物中占主导的压力降低至大气压。

1. 制造具有双峰孔尺寸分布的聚氨酯泡沫的方法,包括以下步骤:
 - 在混合头中提供混合物,其中该混合物包含:
 - A) ≥ 25 重量%至 ≤ 35 重量%的对异氰酸酯呈反应性的组分;
 - B) ≥ 4 重量%至 ≤ 15 重量%的表面活性剂组分;
 - C) 发泡剂组分,选自直链、支化或环状 C_1 -至 C_6 -烷烃,直链、支化或环状 C_1 -至 C_6 -氟代烷烃, N_2 , O_2 , 氩气和/或 CO_2 ,
其中发泡剂组分 C) 以超临界或近临界状态存在;
 - D) ≥ 30 重量%至 ≤ 60 重量%的多异氰酸酯组分;
 - 从该混合头中排出包含组分 A)、B)、C) 和 D) 的混合物,其中在排出所述混合物期间,将该混合物中占主导的压力降低至大气压,
 - 其中混合组分 A)、B)、C) 和 D) 之后占主导的压力为 ≥ 73.7 bar 至 ≤ 150 bar,其中组分 C) 在包含组分 A)、B)、C) 和 D) 的反应混合物中的比例为 ≥ 4 重量%至 ≤ 40 重量%,
 - 其中温度为 $\geq 20^\circ\text{C}$ 至 $\leq 80^\circ\text{C}$,
 - 其中在包含组分 A)、B) 和 C) 的混合物中表面活性剂组分 B) 占整个组合物的相对重量份额 γ 为 ≥ 0.05 至 ≤ 0.3 。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中已经在所述混合头中安装机构,以提高排出包含组分 A)、B)、C) 和 D) 的混合物期间的流动阻力。
3. 根据权利要求 1 的方法,其中组分 A) 包括羟值 ≥ 200 mg KOH/g 至 ≤ 600 mg KOH/g 的聚酯多元醇,和羟值 ≥ 800 mg KOH/g 的具有 ≥ 2 至 ≤ 6 个碳原子的多元醇。
4. 根据权利要求 1 的方法,其中表面活性剂组分 B) 为具有低聚二甲基硅氧烷端基的聚环氧乙烷-聚醚,其中二甲基硅氧烷单元的数目 ≤ 5 。
5. 根据权利要求 1 的方法,其中所述表面活性剂组分的 HLB 值为 ≥ 10 至 ≤ 18 。
6. 根据权利要求 1 的方法,其中表面活性剂组分 B) 以与对异氰酸酯呈反应性的化合物或多异氰酸酯共价键合的形式存在。
7. 根据权利要求 1 的方法,其中多异氰酸酯组分 D) 包括单体和/或聚合的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。
8. 能由根据权利要求 1 的方法获得的聚氨酯泡沫。
9. 根据权利要求 8 的聚氨酯泡沫,以平均孔径 ≥ 10 nm 至 ≤ 10000 nm 的泡沫形式存在。
10. 根据权利要求 9 的聚氨酯泡沫,具有双峰孔尺寸分布,其中孔尺寸分布的一个最大值处于 ≥ 10 nm 至 ≤ 500 nm 的范围,孔尺寸分布的另一个最大值处于 ≥ 1 μm 至 ≤ 500 μm 的范围。
11. 根据权利要求 9 的聚氨酯泡沫,具有 $\geq 10^9$ 个孔/ cm^3 至 $\leq 10^{18}$ 个孔/ cm^3 的孔隙密度。
12. 根据权利要求 9 的聚氨酯泡沫,具有 ≥ 6 mW/m K 至 ≤ 30 mW/m K 的热导率。

制造聚氨酯泡沫的方法和能由其获得的聚氨酯泡沫

[0001] 本发明涉及一种制造聚氨酯泡沫的方法。本发明进一步涉及能由本发明的方法获得的聚氨酯泡沫。这些泡沫可以特别具有双峰孔尺寸分布 (Zellgrößenverteilung)。

[0002] 基于理论研究, 纳米泡孔或纳米多孔聚合物泡沫是特别好的绝热材料。这些泡沫结构的内部尺寸为气体分子的平均自由程长度范围。可以以此方式降低气体在传热中的份额。聚氨酯是一种经常用于绝热的聚合物组。

[0003] 当制造聚氨酯泡沫时, 多元醇组分 (其中还包括发泡剂) 与异氰酸酯反应。异氰酸酯与水的反应产生二氧化碳, 其也用作发泡剂。

[0004] 形成泡沫和因此后续的硬化泡沫的孔尺寸的决定性步骤为由发泡剂的成核, 因为已经由气泡在泡沫中产生各个泡孔。这里观察到在成核作用之后, 通常不产生新的气泡, 而是代之以发泡剂扩散进入已经存在的气泡中。

[0005] 添加稳定剂促进各组分的乳化, 影响成核作用, 和抑制正生长的气泡的聚结。此外, 它们也影响开孔。在开孔泡沫中, 正生长的孔隙的膜敞开, 并保留孔壁 (Steg)。

[0006] 一种可能的措施为将反应混合物中的超临界发泡剂乳化, 然后在减压之后使泡沫硬化。作为其一种变型已知 POSME 法 (超临界微乳液膨胀的原理)。所述方法中的发泡剂采用微乳液的形式。微乳液在特定条件下形成, 特别取决于乳化剂的浓度和温度。微乳液的特征为它们稳定并且为非极性相, 即在这种情况下, 发泡剂可以以微细液滴的形式存在于极性相中。这些液滴的直径可以为 1 至 100 纳米。

[0007] DE 102 60 815 A1 公开发泡材料和该发泡材料的制造方法。据信, 在无须克服通常在相变时和成核过程中出现的能垒的基础上, 制造具有纳米尺度气泡 (Schaumblasen) 的发泡材料。与此有关的目的为可控地制造气泡的数值密度为 10^{12} 至 $10^{18}/\text{cm}^3$, 以及气泡的平均直径为 10 nm 至 10 μm 的发泡材料。其是基于将第二种流体以坑 (Pool) 的形式分散在第一种流体的基质内。第一种流体以基质的形式存在于反应空间中, 第二种流体以坑的形式存在。通过改变压力和 / 或温度, 将第二种流体变为密度接近液体的近临界或超临界状态。第二种流体因此完全或几乎完全存在于均匀分布在第一个流体内的坑中。减压引起第二种流体回复到具有气体密度的状态, 其中坑膨胀产生纳米尺度的气泡。不必克服任何能垒, 也不需要使发泡剂分子扩散至正生长的泡。

[0008] 这里一般性建议可聚物质作为第一种流体。但是, 仅明确提及聚合产生聚丙烯酰胺的丙烯酰胺, 和聚合产生三聚氰胺树脂的三聚氰胺。第二种流体应选自烃, 例如甲烷或乙烷, 还有链烷醇, 氯氟烃或 CO_2 的物质组。也使用两亲性材料, 并且其应具有至少一个对第一种流体具有亲合性的嵌段, 和至少一个对第二种流体具有亲合性的嵌段。

[0009] WO 2007/094780 A1 公开一种与聚氨酯泡沫有关的树脂组合物, 其具有多元醇、由短链化合物起始的乙氧基化 / 丙氧基化表面活性剂以及作为发泡剂的烃类。通过乙氧基化 / 丙氧基化表面活性剂提高烃类发泡剂的溶解性和 / 或相容性, 并改善树脂组合物的相稳定性。该树脂组合物适合于与多官能有机异氰酸酯反应, 以产生泡孔状聚氨酯泡沫和泡孔状聚异氰脲酯泡沫。

[0010] 该表面活性剂经由环氧乙烷和环氧丙烷与来自具有环氧烷 - 活性氢原子和 C_1 至

C₆脂肪族或脂环族烃基的化合物、具有环氧烷-活性氢原子和 C₆至 C₁₀芳基或烷基芳基烃基的化合物,或其组合的引发剂反应获得。引发剂优选选自 C₁至 C₆脂肪族或脂环族醇,酚, C₁至 C₄烷基酚及其组合。

[0011] 提及丁醇引发的环氧丙烷/环氧乙烷表面活性剂作为实例。作为替代,表面活性剂也可以包含烷氧基化甘油三酯加合物或脱水山梨糖醇酯的乙氧基化衍生物。发泡剂可以为 C₄至 C₇脂肪族烃, C₄至 C₇脂环族烃或其组合。提及戊烷作为实例。

[0012] 但是,所述实例并未公开任何多元醇组合物,其中表面活性剂的选择导致存在微乳液形式的发泡剂。

[0013] US 2005/0131090 A1 中特别致力于特殊的硅酮表面活性剂。这里,公开了一种方法,经由在氨基甲酸酯化催化剂存在下,多异氰酸酯和多元醇,发泡剂,任选的水和硅酮表面活性剂的反应制备聚氨酯硬质泡沫。使用的发泡剂为 C₄-或 C₅-烃类,或这些的混合物。发泡剂的平均分子量 ≤ 72 g/mol,它们的沸点为 27.8 至 50℃。硅酮表面活性剂包括由以下通式表示的聚醚-聚硅氧烷共聚物: (CH₃)₃-Si-O-(Si(CH₃)₂-O)_x-(Si(CH₃)(R)O)_y-Si(CH₃)₃, 其中:

[0014] R = (CH₂)₃-O-(-CH₂-CH₂-O)_a-(CH₂-CH(CH₃)-O)_b-R', 和其中 R' 为 H, (CH₂)₂CH₃或 C(O)CH₃。此外满足: x+y+2 为 60-130, x/y 为 5-14, 和 z 为 0-4。基于上式,表面活性剂的总分子量为 7000 至 30000 g/mol。硅氧烷在表面活性剂中的重量份额为 32 至 70 重量%, 聚醚部份的平均分子量 BAMW(共混物平均分子量) 为 450 至 1000 g/mol, 以 mol% 表示的聚醚部份中的环氧乙烷含量为 70 至 100 mol%。但是,所述公开并未涉及处于超临界状态的任何微乳液或发泡剂。确切说来,硅酮表面活性剂用作泡孔稳定剂。

[0015] GB 2 365 013 A 公开稳定的聚酯多元醇组合物的环氧烷改性硅酮二醇。聚酯多元醇组合物包括邻苯二甲酸酐引发的聚酯多元醇, C₄-C₆-烃类发泡剂和具有约 5 至约 8 的 HLB 值的环氧烷改性硅酮二醇增容剂。发泡剂可溶于多元醇组合物,与此类发泡剂在制造聚合物硬质泡沫产品中有关的风险因此降低。提供了具有优良的尺寸稳定性和改善的绝热性能的硬质泡沫。也公开异氰酸酯-改性硅酮二醇增容剂。

[0016] 所述专利申请说明在有些情况下,特定的发泡剂与多元醇和其它组分一起形成微乳液。但是,没有公开在此是否为对于发泡剂占主导(herrschend)的超临界条件。确切说来,有关微乳液的信息涉及用于测定多元醇组合物的存储稳定性的测试。在所述测试中,将多元醇组合物和发泡剂在具有盖子的玻璃瓶中混合和摇振,并在室温下存储五天。如果不发生相分离,发现发泡剂可溶于多元醇组合物,并发现该组合物存储稳定。但是,不能预期在室温下在具有盖子的玻璃瓶中的存储提供 C₄-C₆-烃类以超临界状态存在的任何条件。

[0017] 所述专利申请另外提及在泡沫制造过程中,可以在 15℃至 90℃, 优选 20℃至 35℃ 下将起始材料引入开启或关闭的模具中。占主导(herrschen)的压力可以高于大气压。可以通过搅拌或在高压下通过注射将异氰酸酯与包括溶解的发泡剂的多元醇组合物混合。模具的温度可以为 20℃至 110℃, 优选为 30℃至 60℃, 和特别为 45℃至 50℃。同样,没有暗示对于发泡剂占主导的超临界状态。

[0018] WO 2001/98389 A1 描述含 CO₂的反应混合物的迅速减压。该专利申请涉及一种制造聚氨酯块状泡沫(Blockschaum)的方法,其中将含二氧化碳的聚氨酯反应性混合物从高于二氧化碳平衡溶解压力的压力突然减压至常压。液态聚氨酯反应性混合物由于溶解的

二氧化碳的释放而发泡,将该发泡的混合物施加至基材,然后硬化产生块状泡沫。二氧化碳最初在显著高于平衡溶解压力的压力下完全溶于反应混合物或多元醇和异氰酸酯组分的至少一种。压力然后降低到接近平衡溶解压力的压力,其中在此期间,压力低于平衡溶解压力,释放少量的二氧化碳,形成气泡-微分散体,任选地,将各组分混合,和在释放的二氧化碳完全再溶解之前,将压力突然降低至常压。但是,该文献并未暗示纳米泡孔泡沫或发泡剂的超临界条件。

[0019] 与相同聚合物组成,但具有通常均匀的孔尺寸分布的常规泡沫相比,具有多峰孔尺寸分布的泡沫(多峰泡沫)提供性能优势,例如韧性更高和绝热能力改善。具有双峰孔尺寸分布的泡沫(双峰泡沫)是一种多峰泡沫。

[0020] 过去描述的用于制造多峰泡沫的方法使含水的可发泡聚合物组合物膨胀。当水与卤代阻燃剂反应时,往往产生腐蚀酸。腐蚀酸是不希望有的,因为其会腐蚀工艺设备。WO 2002/034823 A1 描述一种制造多峰泡沫方法,其不需要水和优选环境友好的发泡剂。

[0021] 该专利申请涉及一种制造多峰热塑性聚合物泡沫的方法,其包括以下顺序步骤:(a) 在初始压力下将发泡剂稳定剂和发泡剂分散进入热-增塑的热塑性聚合物树脂中,形成可发泡组合物,和(b) 在基本无水的情况上和低于所述初始压力的压力下使所述可发泡聚合物组合物膨胀,制造多峰热塑性泡沫。

[0022] 但是,缺点是仅可以加工可热增塑的热塑性塑料。所述方法例如不包括热固性聚氨酯聚合物。但是理想的是用于制造具有特别是双峰孔尺寸分布的聚氨酯泡沫的方法,其使用超临界发泡剂来获得小孔尺寸。

[0023] 根据本发明,因此建议一种制造聚氨酯泡沫的方法,包括以下步骤:

[0024] - 在混合头中提供混合物,其中该混合物包含:

[0025] A) 对异氰酸酯呈反应性的组分;

[0026] B) 表面活性剂组分;

[0027] C) 发泡剂组分,选自直链、支化或环状 C_1 -至 C_6 -烷烃,直链、支化或环状 C_1 -至 C_6 -氟代烷烃, N_2 , O_2 , 氩气和/或 CO_2 ,

[0028] 其中发泡剂组分 C) 以超临界或近临界状态存在;

[0029] D) 多异氰酸酯组分;

[0030] - 从混合头中排出包含组分 A)、B)、C) 和 D) 的混合物,其中在排出混合物期间,将混合物中占主导的压力降低至大气压。

[0031] 本发明的方法可以产生具有极小孔径的聚氨酯泡沫,以及具有双峰孔尺寸分布的泡沫。例如,孔尺寸分布的一个最大值可以处于 ≥ 10 nm 至 ≤ 500 nm 的范围,孔尺寸分布的另一个最大值可以处于 ≥ 1 μ m 至 ≤ 500 μ m 的范围。

[0032] 该方法使用超临界或近临界发泡剂。在本发明的范围内,当符合以下条件时,出现近临界状态: $(T_c - T)/T \leq 0.4$ 和/或 $(p_c - p)/p \leq 0.4$ 。T 表示方法中占主导的温度, T_c 表示发泡剂或发泡剂混合物的临界温度, p 表示方法中占主导的压力,和 p_c 表示发泡剂或发泡剂混合物的临界压力。优选的是符合以下条件时,出现近临界状态: $(T_c - T)/T \leq 0.3$ 和/或 $(p_c - p)/p \leq 0.3$, 和特别优选的是符合以下条件时,出现近临界状态: $(T_c - T)/T \leq 0.2$ 和/或 $(p_c - p)/p \leq 0.2$ 。不被某一理论束缚,假设合适的表面活性剂组分的选择导致在具有对异氰酸酯呈反应性的组分的相中形成超临界或近临界发泡剂的乳

液或微乳液。

[0033] 包含组分 A)、B)、C) 和 D) 的混合物可以例如通过在对于发泡剂超临界或近临界的条件下,在高压混合头中使用除多异氰酸酯组分之外的所有组分作为初始进料,然后与多异氰酸酯 D) 混合来获得。

[0034] 在从混合头排出混合物过程中,混合物中占主导的压力降低至大气压。大气压特别表示从 ≥ 0.9 bar 至 ≤ 1.1 bar 的压力。发泡剂转化成次临界状态,和优选转化成气态。例如,可以简单地将反应混合物从混合头引入开口模具中,或可以例如通过自由发泡系统或双传送带系统,将反应混合物连续用于制造板材。

[0035] 当样本横截面积 (repräsentative) 对孔尺寸作图的曲线具有两个最大值时,则存在本发明意义上的具有双峰孔尺寸分布的泡沫。“样本横截面积”是给定尺寸的泡孔数目和该泡孔横截面积的乘积。样本横截面积相当于扫描电子显微照片中由给定尺寸的泡孔占据了多大的面积。孔尺寸基于泡孔直径,两个术语在此可互换。

[0036] 使用泡沫的横截面的扫描电子显微照片 (SEM) 来收集关于泡沫的泡孔直径和样本横截面积的数据。SEM 照片的放大率应足以提供泡沫中的孔尺寸的样本分布。对 SEM 照片中的每个泡孔测量孔直径。各缺陷,例如“喷孔”,并不认为是泡孔。泡孔是泡沫内界定的空间,其穿透多个泡孔壁和泡孔支撑 (Zellstrebe),并且在其内部存在大量残留的泡孔壁碎片和残留的泡孔支撑碎片。泡孔壁是两个泡孔之间的聚合物膜。泡孔支撑是其中涉及三个或更多个泡孔的聚合物支撑。

[0037] 通过假定为圆形截面,计算每个泡孔的横截面积。因此按照非圆形的泡孔横截面估算近似直径,并且将产生近似横截面积 (例如,对于椭圆形泡孔,直径使用最大和最小直径之间的平均值)。通过假定每个泡孔具有圆形截面,使用泡孔直径来计算每个泡孔的横截面积 (横截面积 = $1/2 \times \pi \times (\text{直径}/2)^2$)。

[0038] 由数字扫描照片测量泡孔直径和计算横截面积的适宜程序为 United States National Institutes of Health (NIH) 的 Public Domain NIH 图像软件 (可从互联网 <http://rsb.info.nih.gov/nih-image/> 获得)。通过将给定尺寸的泡孔的横截面积和 SEM 照片中所述尺寸的泡孔的数目相乘,计算样本横截面积。泡孔尺寸以 nm 或 μm 测量,并四舍五入至两位有效数字。

[0039] 为了测定孔尺寸分布,用 X 轴上的孔尺寸, Y 轴上的样本面积,作出曲线。显示对应于最小孔尺寸的峰值 (“小峰”) 的泡孔为 “小泡孔”。显示对应于最大孔尺寸的峰值 (“大峰”) 的泡孔为 “大泡孔”。“中等泡孔”显示小峰和大峰之间的 “中等峰值”。类似地,当小峰和大峰部分重叠时,显示该重叠范围的泡孔为中等泡孔。中等泡孔可以具有类似于大泡孔或小泡孔的性能,或可以具有大泡孔和小泡孔的任何组合的性能。

[0040] “峰”为具有至少一个点的曲线上的一点,沿着曲线的 X 轴前进,在其之前和之后具有较小的 Y 轴值 (在出现具有更大的 Y 轴值的点之前)。一个峰可以包含多于一个具有相同 Y 轴值的点 (平台),条件是在平台两侧上的点 (沿着曲线的 X 轴前进) 比构成平台的点显示更小的 Y 轴值。

[0041] 适合于实施本发明方法的压力可以为例如 ≥ 40 bar 至 ≤ 300 bar。合适的温度的实例为 $\geq 10^\circ\text{C}$ 至 $\leq 80^\circ\text{C}$ 和优选为 $\geq 25^\circ\text{C}$ 至 $\leq 60^\circ\text{C}$ 。优选压力和温度高于 CO_2 的临界点,即 ≥ 73.7 bar 和 $\geq 31^\circ\text{C}$ 。

[0042] 对异氰酸酯呈反应性的合适的组分 A) 特别为多元醇, 多胺, 多氨基醇和多硫醇。

[0043] 多胺的实例为乙二胺, 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- 甲基戊二胺, 二亚乙基三胺, 1, 3- 和 1, 4- 苯二甲胺, α , α , α' , α' - 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。此外, 聚合多胺, 例如聚氧化烯胺, 是合适的。

[0044] 氨基醇的实例为 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。

[0045] 多硫醇的实例为二 (2- 巯基乙基) 醚, 季戊四醇四硫代乙酸酯, 季戊四醇四 (3- 巯基丙酸) 酯和 1, 2- 双 ((2- 巯基乙基) 硫代)-3- 巯基丙烷。

[0046] 可以根据本发明使用的多元醇的数均分子量 M_n 可以例如为 ≥ 62 g/mol 至 ≤ 8000 g/mol, 优选为 ≥ 90 g/mol 至 ≤ 5000 g/mol 和更优选为 ≥ 92 g/mol 至 ≤ 1000 g/mol。如果添加单一的多元醇, 组分 A) 的 OH 数为所述多元醇的 OH 数。在混合物的情况下, 规定了平均 OH 数。该值可以参考 DIN 53240 测定。所述多元醇的平均 OH 官能度为例如 ≥ 2 , 例如为 ≥ 2 至 ≤ 6 , 优选为 ≥ 2.1 至 ≤ 4 和更优选为 ≥ 2.2 至 ≤ 3 。

[0047] 可以根据本发明使用的聚醚多元醇的实例为聚丁二醇聚醚, 其可通过四氢呋喃借助于阳离子开环聚合来获得。

[0048] 同样合适的聚醚多元醇为氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和 / 或表氯醇在二 - 或多官能起始物分子上的加成产物。

[0049] 合适的起始物分子的实例为水, 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, 以及此类多元醇与二羧酸的含羟基的低分子量酯。

[0050] 可以根据本发明使用的聚酯多元醇特别为二 - 和三 - 和四醇, 与二 - 和三 - 和四羧酸的缩聚物, 或羟基羧酸或内酯的缩聚物。也可使用相应的多羧酸酐, 或相应的低级醇的多羧酸酯来代替游离多羧酸制造聚酯。

[0051] 合适的二醇的实例为乙二醇, 丁二醇, 二乙二醇, 三甘醇, 聚亚烷基二醇, 例如聚乙二醇, 以及 1, 2- 丙二醇, 1, 3- 丙二醇, 1, 3- 丁二醇, 1, 4- 丁二醇, 1, 6- 己二醇, 和异构体, 新戊二醇或羟基新戊酸新戊二醇酯。此外还可以使用多元醇例如三羟甲基丙烷, 甘油, 赤藓醇, 季戊四醇, 三羟甲基苯或三羟基乙基异氰脲酸酯。

[0052] 可以使用的多羧酸的实例为邻苯二甲酸, 间苯二甲酸, 对苯二甲酸, 四氢邻苯二甲酸, 六氢邻苯二甲酸, 环己烷二羧酸, 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- 甲基丁二酸, 3, 3- 二乙基戊二酸, 2, 2- 二甲基丁二酸, 十二烷二酸, 内亚甲基四氢邻苯二甲酸, 二聚脂肪酸, 三聚脂肪酸, 柠檬酸, 或苯偏三酸。也可使用相应的酸酐作为酸源。

[0053] 如果待酯化的多元醇的平均官能度 ≥ 2 , 也可另外一起使用单羧酸, 例如苯甲酸和庚酸。

[0054] 在具有末端羟基的聚酯多元醇制造过程中可以一起用作反应参与物的羟基羧酸的实例为羟基己酸, 羟基丁酸, 羟基癸酸, 羟基硬脂酸等。合适的内酯特别为己内酯, 丁内酯

和同系物。

[0055] 可以根据本发明使用的聚碳酸酯多元醇为含羟基聚碳酸酯,例如聚碳酸酯二醇。这些可通过碳酸衍生物,例如碳酸二苯酯、碳酸二甲基酯或光气与多元醇,优选二醇反应,或通过环氧烷,例如环氧丙烷,与 CO_2 共聚获得。

[0056] 此类二醇的实例为乙二醇,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-双羟基甲基环己烷,2-甲基-1,3-丙二醇,2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇,二丙二醇,聚丙二醇,二丁二醇,聚丁二醇,双酚 A 和上述类型的内酯-改性二醇。

[0057] 代替纯的聚碳酸酯二醇或除了纯的聚碳酸酯二醇之外,也可使用聚醚聚碳酸酯二醇。

[0058] 可以根据本发明使用的聚醚酯多元醇为包含醚基,酯基和 OH 基的化合物。用于制造聚醚酯多元醇的合适的为具有至多 12 个碳原子的有机二羧酸,优选具有 ≥ 4 至 ≤ 6 个碳原子的脂肪族二羧酸,或芳香族二羧酸,其中这些单独使用或以混合物的形式使用。可以提及的实例为辛酸,壬二酸,癸二酸,马来酸,丙二酸,邻苯二甲酸,庚二酸和癸二酸,以及特别是戊二酸,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。可以使用的所述酸的衍生物的实例为它们的酸酐,以及它们的酯和与具有 ≥ 1 至 ≤ 4 个碳原子的低分子量一元醇的半酯。

[0059] 用于制造聚醚酯多元醇的另外的组分为聚醚多元醇,其中这些通过起始物分子,例如多元醇的烷氧基化获得。起始物分子是至少双官能的,但是也可以任选包含具有更高官能度,特别是三官能的起始物分子的成分。

[0060] 起始物分子的实例为具有伯 OH 基和数均摩尔质量 M_n 为优选 ≥ 18 g/mol 至 ≤ 400 g/mol 或 ≥ 62 g/mol 至 ≤ 200 g/mol 的二醇,例如 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 (Pentendiol),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,例如二乙二醇,三甘醇,四甘醇,二丁二醇,三丁二醇,四丁二醇,二己二醇,三己二醇,四己二醇,和亚烷基二醇,例如二乙二醇的低聚物混合物。

[0061] 除了二醇之外,数均官能度为 > 2 至 < 8 , 或 ≥ 3 至 ≤ 4 的多元醇也可以一起被使用,实例为 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,以及平均分子量优选为 ≥ 62 g/mol 至 ≤ 400 g/mol 或 ≥ 92 g/mol 至 ≤ 200 g/mol 的聚环氧乙烷多元醇,其中这些使用三醇或四醇作为起始物。

[0062] 聚醚酯多元醇也可以通过有机二羧酸与二醇反应获得的反应产物的烷氧基化来制造。可以使用的所述酸的衍生物的实例为它们的酸酐,实例为邻苯二甲酸酐。

[0063] 聚丙烯酸酯多元醇可以通过含羟基烯属不饱和单体的自由基聚合,或含羟基烯属不饱和单体与任选的其它烯属不饱和单体的自由基共聚来获得。用于此的实例为丙烯酸乙酯,丙烯酸丁酯,丙烯酸 2-乙基己酯,丙烯酸异冰片基酯,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,甲基丙烯酸异冰片基酯,苯乙烯,丙烯酸,丙烯腈和/或甲基丙烯腈。特别合适的含羟基烯属不饱和单体为丙烯酸 2-羟乙基酯,甲基丙烯酸 2-羟乙基酯,可通过环氧丙烷与丙烯酸的加成反应获得的丙烯酸羟丙酯异构体混合物,以

及可通过环氧丙烷与甲基丙烯酸酯的加成反应获得的甲基丙烯酸羟丙酯异构体混合物。末端羟基也可以以受保护的形式存在。合适的自由基引发剂为选自偶氮化合物类,例如偶氮二异丁腈(AIBN),或过氧化物类,例如过氧化二叔丁基的那些。

[0064] 适合于本发明方法的表面活性剂首先在其选择方面不受任何限制。表面活性剂有利地允许发泡剂在对异氰酸酯呈反应性的相中形成乳液或微乳液。表面活性剂的实例为烷氧基化烷醇,例如具有 ≥ 6 至 ≤ 30 个碳原子的直链或支化烷醇与具有 ≥ 5 至 ≤ 100 个环氧单元单元的聚亚烷基二醇的醚,烷氧基化烷基酚,烷氧基化脂肪酸,脂肪酸酯,聚亚烷基胺,烷基硫酸盐,磷脂酰环己六醇,氟化表面活性剂,包括聚硅氧烷基团的表面活性剂和/或双(2-乙基-1-己基)磺基琥珀酸酯。氟化表面活性剂可以为全氟化或部分氟化的。用于此的实例为部分氟化乙氧基化烷醇或羧酸。

[0065] 表面活性剂组分B)优选包括硅氧烷-封端的聚环氧烷聚醚。这些表面活性剂的结构可以是直链或支化的。根据本发明使用的此类表面活性剂可以例如通过不饱和化合物与带有Si-H基团的聚硅氧烷的氢化硅烷化来获得。不饱和化合物可以特别为烯丙醇与环氧乙烷或环氧丙烷的反应产物。

[0066] 表面活性剂也可以例如通过聚醚醇与带有Si-Cl基团的聚硅氧烷反应来获得。聚醚中的所有端基可以为硅氧烷封端的。也可能的是存在混合的端基,即存在硅氧烷端基和OH端基或通过反应官能化的OH端基,例如甲氧基。硅氧烷端基可以为单硅氧烷基团 R_3Si-O- 或低聚或多聚硅氧烷基团 $R_3Si-O-[R_2Si-O]_n-[AO]$,其中例如n为 ≥ 1 至 ≤ 100 。在支化表面活性剂的情况下,硅氧烷端基也可以具有结构 $R_3Si-O-RSi[AO]-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$,其中例如m为 ≥ 0 至 ≤ 10 ,或可以具有梳形聚合物结构 $R_3Si-O-[RSi[AO]]_n-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$,其中 $m+n \geq 0$ 至 ≤ 250 。在提及的情况下,优选的是基团R为烷基,特别是甲基。基团[AO]为聚环氧烷残基,优选聚环氧乙烷和/或聚环氧丙烷。基团[AO]也可以具有经由连接基团,例如 C_3H_6 ,键合至硅氧烷。

[0067] 可以根据本发明使用的发泡剂C)以超临界或近临界状态存在,即高于临界温度和高于临界压力。发泡剂可以在反应混合物中形成特有相。例如,可以使用超临界二氧化碳。可能的是例如通过异氰酸酯与水或酸的反应,在至聚氨酯泡沫的反应过程中形成二氧化碳。其它发泡剂的实例为直链 C_1-C_6 -烷烃,支化 C_4-C_6 -烷烃和环状 C_3-C_6 -烷烃。发泡剂的特殊实例为甲烷,乙烷,丙烷,正丁烷,异丁烷,正戊烷,环戊烷,异己烷和/或环己烷。其它实例为甲烷,乙烷,丙烷,正丁烷,异丁烷,正戊烷,环戊烷,己烷,异己烷,2,3-二甲基丁烷和/或环己烷的部分氟化或全氟化衍生物。

[0068] 发泡剂在包含组分A)、B)和C),但不包括D)的反应混合物中的比例可以例如为 ≥ 5 重量%至 ≤ 60 重量%。发泡剂在包含组分A)、B)、C)和D)的反应混合物中的比例可以为例如 ≥ 3 重量%至 ≤ 60 重量%,优选为 ≥ 4 重量%至 ≤ 40 重量%和特别优选为 ≥ 5 重量%至 ≤ 30 重量%。

[0069] 组分D)为多异氰酸酯,即NCO官能度 ≥ 2 的异氰酸酯。因此提供能够反应产生聚氨酯泡沫,或产生聚异氰脲酯泡沫的反应混合物。所述反应混合物可以在混合头中直接制造。

[0070] 这些合适的多异氰酸酯的实例为亚丁基1,4-二异氰酸酯,戊烷1,5-二异氰酸酯,六亚甲基1,6-二异氰酸酯(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,双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷异构体或它们的任意异构体含量的混合物,亚环己基1,4-二异氰酸酯,亚苯基1,4-二异氰酸酯,甲苯2,4-和/或2,6-二异氰酸酯(TDI),萘1,5-二异氰酸酯,二苯基甲烷-2,2'-和/或-2,4'-和/或-4,4'-二异氰酸酯(MDI)和/或高级同系物(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),以及具有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)。这里优选异氰酸酯来自二苯甲烷二异氰酸酯组。

[0071] 除了上述多异氰酸酯之外,还可按比例使用具有下面结构的改性二异氰酸酯:脲二酮结构、异氰脲酸酯结构、氨基甲酸酯结构、碳二亚胺结构、脲酮亚胺结构、脲基甲酸酯结构、缩二脲结构、酰胺结构、亚氨基噁二噁二酮结构和/或噁二噁三酮结构改性的二异氰酸酯,或另外每分子具有多于2个NCO基团的未改性的多异氰酸酯,例如4-异氰酸根合甲基辛烷1,8-二异氰酸酯(壬烷三异氰酸酯)或三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯。

[0072] 可能的是异氰酸酯为可通过NCO官能度 ≥ 2 的异氰酸酯与分子量 ≥ 62 g/mol至 ≤ 8000 g/mol和OH官能度 ≥ 1.5 至 ≤ 6 的多元醇反应获得的预聚物。

[0073] 当然在聚氨酯泡沫制造中也可使用其它常规助剂和添加剂,例如催化剂、阻燃剂、脱模剂、填料等。

[0074] 多异氰酸酯组分D)中的NCO基团的数目和对异氰酸酯呈反应性的组分A)中的基团的数目的比率可以例如为 $\geq 50:100$ 至 $\leq 500:100$ 。所述指数也可以为 $\geq 160:100$ 至 $\leq 330:100$ 或 $\geq 80:100$ 至 $\leq 140:100$ 。

[0075] 在一个本发明方法的实施方案中,混合组分A)、B)、C)和D)之后占主导的压力为 ≥ 40 bar至 ≤ 150 bar。这一状态可特别是在混合头中和混合头之后占主导。压力也可以为 ≥ 80 bar至 ≤ 120 bar。在这种压力下,有可能保持使用的发泡剂的超临界或近临界状态。

[0076] 在本发明方法的另一个实施方案中,已经在混合头中安装机构(Mittel),以提高排出包含组分A)、B)、C)和D)的混合物期间的流动阻力。这些机构可以为例如沿着流动方向观察,在混合头的混合室之后安装的网格(Gitter),条栅(Spaltgitter),和/或筛网。流动阻力提高可以有针对性地影响在从混合头排出之前的反应混合物的压力。由此调整的压力可以低于混合反应混合物的各组分期间的压力。以此方式,可影响发泡剂液滴或发泡剂的小泡的形成和膨胀。此类机构例如在WO 2001/98389 A1中描述。

[0077] 在本发明方法的另一个实施方案中,组分A)包括羟值 ≥ 200 mg KOH/g至 ≤ 600 mg KOH/g的聚酯多元醇,和羟值 ≥ 800 mg KOH/g的短链多元醇。合适的聚酯多元醇特别为可获自Bayer MaterialScience AG的商标为Desmophen® VP.PU 1431的产品。聚酯多元醇的OH值也可以为 ≥ 290 mg KOH/g至 ≤ 320 mg KOH/g。短链多元醇特别为具有 ≥ 2 至 ≤ 6 个碳原子的多元醇。甘油是优选的。其OH值为1827 mg KOH/g。添加短链多元醇可以有利地提高多元醇相的极性。

[0078] 在本发明的方法的另一个实施方案中,表面活性剂组分B)包括具有低聚二甲基硅氧烷端基的聚环氧乙烷聚醚,其中二甲基硅氧烷单元的数目 ≤ 5 。此类聚醚可以例如由以下理想式 $R'O-[CH_2CH_2O]_o-X-SiR(O-SiR_3)_p((O-SiR_2)_pR)$ 表示,其中 $R=CH_3$,和 $R'=H$, CH_3 或 $COCH_3$ 。这里X可以为任意的连接基团,例如烷基- α 或 ω -二基,o为 >1 至 <100 ,优选为 >5 至 <30 和更优选为 >10 至 <20 和p为 ≤ 2 。基团X可以例如为 $-CH_2-CH_2-$

CH₂-。优选的表面活性剂为 3-(聚氧乙烯)丙基七甲基三硅氧烷。其可以商标 Q2-5211® 商购自 Dow Corning。

[0079] 在本发明的方法的另一个实施方案中,表面活性剂组分 B) 的 HLB 值为 ≥ 10 至 ≤ 18 。该指数也可以为 ≥ 11 至 ≤ 16 或 ≥ 12 至 ≤ 14 。HLB 值(亲水性-亲油性-平衡值)描述主要是非离子表面活性剂的亲水性和亲油性份额。非离子表面活性剂的 HLB 值可以如下计算: $HLB = 20 \times (1 - M_h/M)$, 其中 M_h 为分子的疏水性部分的摩尔质量, M 为整个分子的摩尔质量。

[0080] 在本发明的方法的另一个实施方案中,表面活性剂组分 B) 以与对异氰酸酯呈反应性的化合物或多异氰酸酯共价键合的形式存在。键合优选通过表面活性剂的游离 OH 基进行。在聚酯多元醇的情况下,与多元醇的共价键合可以例如通过与多元醇的酸端基的酯化反应来进行。与多异氰酸酯的键合通过 NCO 基与表面活性剂的游离 OH 基的反应来进行。表面活性剂与聚氨酯基质组分的共价键合使表面活性剂固定化,并因此可以抑制从所得聚氨酯泡沫中离开。

[0081] 在本发明的方法的另一个实施方案中,多异氰酸酯组分 D) 包括单体和/或聚合的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯。此类多异氰酸酯可以商标 Desmodur® 44V70L,以二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(MDI)与异构体和与更高官能同系物的混合物的形式,商得自 Bayer MaterialScience。

[0082] 在本发明的方法的另一个实施方案中,表面活性剂组分 B) 在包含组分 A)、B) 和 C) 的混合物中的相对重量份额 γ 为 ≥ 0.05 至 ≤ 0.3 , 基于整个组合物。所述混合物也可以包含其它常规助剂和其它常规添加剂。措词“包含 A)、B) 和 C) 的混合物”表示在添加多异氰酸酯之前的备用配制料。此外优选的是混合物的温度为 $\geq 20^\circ\text{C}$ 至 $\leq 80^\circ\text{C}$ 。在这些条件下,可以预计最少的表面活性剂投入获得发泡剂在多元醇相中的微乳液。 γ 值也可以为 ≥ 0.10 至 ≤ 0.26 或另外为 ≥ 0.15 至 ≤ 0.20 。温度可以为 $\geq 20^\circ\text{C}$ 至 $\leq 80^\circ\text{C}$ 。

[0083] 在本发明的方法的另一个实施方案中,组分 A)、B)、C) 和 D) 的存在量如下:

[0084] A) ≥ 25 重量% 至 ≤ 35 重量%

[0085] B) ≥ 4 重量% 至 ≤ 15 重量%

[0086] C) ≥ 5 重量% 至 ≤ 40 重量%

[0087] D) ≥ 30 重量% 至 ≤ 60 重量%。

[0088] 在此,重量%数据的总和 ≤ 100 重量%。各组分的优选量为:

[0089] A) ≥ 29 重量% 至 ≤ 31 重量%

[0090] B) ≥ 8 重量% 至 ≤ 12 重量%

[0091] C) ≥ 8 重量% 至 ≤ 20 重量%

[0092] D) ≥ 40 重量% 至 ≤ 50 重量%。

[0093] 本发明进一步提供可通过本发明方法获得的聚氨酯泡沫。对于该方法的细节,参考以上描述。根据 DIN EN 1602,本发明的泡沫的表观密度可以例如为 $\geq 10 \text{ kg/m}^3$ 至 $\leq 300 \text{ kg/m}^3$, 和优选为 $\geq 20 \text{ kg/m}^3$ 至 $\leq 100 \text{ kg/m}^3$ 。本发明的泡沫与优选用于绝热方面。

[0094] 在本发明的聚氨酯泡沫的一个实施方案中,其为平均孔径 $\geq 10 \text{ nm}$ 至 $\leq 10000 \text{ nm}$ 的泡沫形式。孔径也可以为 $\geq 20 \text{ nm}$ 至 $\leq 1000 \text{ nm}$, 和为 $\geq 40 \text{ nm}$ 至 $\leq 800 \text{ nm}$ 。孔径优选通过电子显微术和孔的测量来测定。替代的方法为通过压汞法(DIN 66133)和氮吸附法(DIN

66134) 来测定。

[0095] 在本发明的聚氨酯泡沫的另一个实施方案中,其具有双峰孔尺寸分布,孔尺寸分布的一个最大值位于 $\geq 10\text{ nm}$ 至 $\leq 500\text{ nm}$ 的范围,孔尺寸分布的另一个最大值处于 $\geq 1\text{ }\mu\text{m}$ 至 $\leq 500\text{ }\mu\text{m}$ 的范围。优选的是最大值分别处于 $\geq 20\text{ nm}$ 至 $\leq 200\text{ nm}$ 和 $\geq 10\text{ }\mu\text{m}$ 至 $\leq 200\text{ }\mu\text{m}$ 的范围,更优选的是它们分别处于 $\geq 30\text{ nm}$ 至 $\leq 100\text{ nm}$ 和 $\geq 20\text{ }\mu\text{m}$ 至 $\leq 100\text{ }\mu\text{m}$ 的范围。

[0096] 在本发明的聚氨酯泡沫的另一个实施方案中,其具有 $\geq 10^9$ 个孔/ cm^3 至 $\leq 10^{18}$ 个孔/ cm^3 的孔密度。如上所述,孔密度是借助于电子显微术,将每单位面积的孔的数目推算到体积的基。孔隙密度也可以为 $\geq 10^{12}$ 个孔/ cm^3 至 $\leq 10^{17}$ 个孔/ cm^3 ,和优选为 $\geq 10^{14}$ 个孔/ cm^3 至 $\leq 10^{16}$ 个孔/ cm^3 。

[0097] 在本发明的聚氨酯泡沫的另一个实施方案中,泡沫的热导率为 $\geq 6\text{ mW/m K}$ 至 $\leq 30\text{ mW/m K}$ 。该热导率可以通过 DIN 52616 测定,也可以为 $\geq 8\text{ mW/m K}$ 至 $\leq 25\text{ mW/m K}$ 和优选为 $\geq 10\text{ mW/m K}$ 至 $\leq 20\text{ mW/m K}$ 。优选的是所述泡沫为完全用 CO_2 发泡的泡沫。换言之,用来制造所述泡沫的发泡剂组分为 CO_2 。

[0098] 以下实施例,和附图一起,提供本发明的进一步说明:

[0099] 图 1 显示针对实施例 1 中表征的体系的表面活性剂含量 γ 绘制的温度 T 的曲线。

[0100] 图 2 显示针对实施例 2 中表征的体系的表面活性剂含量 γ 绘制的温度 T 的曲线。

[0101] 图 3 和 4 显示实施例 3 中获得的泡沫的扫描电子显微照片。

[0102] 实施例和附图中的值 α 给出多元醇/发泡剂混合物中的发泡剂,即非极性相的相对重量比。值 Ψ 表示极性相中的各个组分的质量分数。值 γ 表示表面活性剂组分占整个组合物的相对重量份额。附图中的参考标记 1 表示其中存在微乳液的单相区域,2 表示其中表面活性剂溶于极性相的双相区域,和 3 表示其中表面活性剂溶于非极性相的双相区域。

[0103] 各实施例分别涉及特定的多元醇/发泡剂/表面活性剂体系。在实施例中,各配方已经用发泡剂的各种份额 α 更详细地表征。对于每个恒定份额 α ,改变表面活性剂组分的份额 γ 。表面活性剂组分本身的组成在每个实施例中保持恒定。记录体系的温度,在测量点之间插入连接线,以确定单-、两-和三相区域之间的边界。以此方式得到可与 Kahlweit-Fisch 曲线图 (M.Kahlweit, R.Strey, Angewandte Chemie International Edition, 28 卷 (8), 654 页 (1985)) 比较的曲线图。连接线的交点对于体系的表征具有特殊的重要性。一旦知道了坐标系 γ 和 T 中的交点的位置,可以预计在略微更高的表面活性剂的比例 γ 处存在微乳液。

[0104] 实施例中使用的物质名称具有以下含义:

[0105] Desmophen® VP. PU 1431:双官能聚酯多元醇,得自 Bayer MaterialScience AG, OH 值为 310 mg KOH/g

[0106] TCPP:三(2-氯异丙基)磷酸酯

[0107] Q2-5211®:烷氧基化聚环氧乙烷聚醚,得自 Dow Corning,3-(聚氧乙烯)丙基七甲基三硅氧烷,端基:OH 和七甲基三硅氧烷,32% 的硅氧烷基团,68% 的环氧乙烷单元,E0 部分的 HLB 值:11.5

[0108] Desmorapid® 726b:催化剂,得自 Bayer MaterialScience AG

[0109] Desmodur® 44V70L :二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI) 与异构体和更高官能同系物的混合物,得自 Bayer MaterialScience AG

[0110] Desmodur® 85/25 :二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯 (MDI) 与异构体和更高官能同系物的混合物,得自 Bayer MaterialScience AG。

[0111] 实施例 1

[0112] 在该实施例中,Q2-5211®用于表面活性剂组分。超临界 CO₂ (scCO₂) 用作发泡剂。多元醇组分为 80 重量份的 Desmophen® VP. PU 1431,15 重量份的甘油和 15 重量份的 TCPP 的混合物。这相当于以下质量分数: $\Psi_{VP, PU 1431} = 0.728$, $\Psi_{甘油} = 0.136$ 和 $\Psi_{TCPP} = 0.136$ 。将配制料以 $\alpha = 0.15$ 和 $\alpha = 0.30$ 混合。本实施例中的压力为 220 bar。图 1 给出结果。在相位图中的连接线交点处确定的参数如下:

[0113]	α 值	γ 值	交点处的温度
[0114]	0.15	0.22	48°C
[0115]	0.30	0.29	58°C。

[0116] 实施例 2

[0117] 使用的体系与实施例 1 相同,即 Q2-5211®,超临界 CO₂和作为多元醇组分,80 重量份的 Desmophen® VP. PU 1431,15 重量份的甘油和 15 重量份的 TCPP。这同样相当于以下质量分数: $\Psi_{VP, PU 1431} = 0.728$, $\Psi_{甘油} = 0.136$ 和 $\Psi_{TCPP} = 0.136$ 。在 α 值为 0.15 情况下改变压力。图 2 给出结果。从该实施例中,可以得出结论,微乳液区域的位置可以通过改变压力加以适当调整。在相位图中的连接线交点处确定的参数如下:

[0118]	压力	γ 值	交点处的温度
[0119]	260 bar	0.22	48°C
[0120]	220 bar	0.23	48°C
[0121]	180 bar	0.23	48°C
[0122]	140 bar	0.25	48°C
[0123]	100 bar	0.25	48°C
[0124]	80 bar	0.26	48°C。

[0125] 实施例 3

[0126] 使微乳液反应产生聚氨酯泡沫。将 CO₂与多元醇、TCPP 和表面活性剂的混合物在 58°C 和 170 bar 的压力下混合。不限于任何理论,假设在多元醇相中形成 scCO₂液滴的微乳液。将多异氰酸酯与所述乳液在高压混合头中混合。然后将反应混合物引入开口烧杯中。获得自由泡沫。

[0127] 配方如下:

[0128]	组分	OH值	重量份	重量 %
[0129]	Desmophen® VP. PU 1431	310 mg KOH/g	80	29.93%
[0130]	Glycerol	1827 mg KOH/g	15	4.86%
[0131]	TCPP	0	15	4.86%
[0132]	Q2-5211®	未测定	45	14.59%
[0133]	Desmorapid ® 726b	0	0.30	0.10%
[0134]	CO ₂	0	19.4	6.29%

[0135] Desmodur® 44V70L (NCO 含量 30.9 重量 %) 133.7 43.37%。

[0136] 反应参数：

[0137] 异氰酸酯温度：58℃

[0138] 多元醇温度：59℃

[0139] 混合时间：2 秒。

[0140] 已经连异氰酸酯在内计算 α 和 γ 值。总注塑重量 (Schussgewicht) 为 120 克。通过扫描电子显微术分析所得泡沫。图 3 和 4 显示不同比例尺的扫描电子显微照片。观察到在所得泡沫的空隙（这是球面几何学中的术语，表示由两个大圆限定的点集）中已形成直径明显小于 100 nm 的孔隙。平均孔半径为 15 ± 6.8 nm。孔隙的平均数值密度为 4.7×10^{14} 。

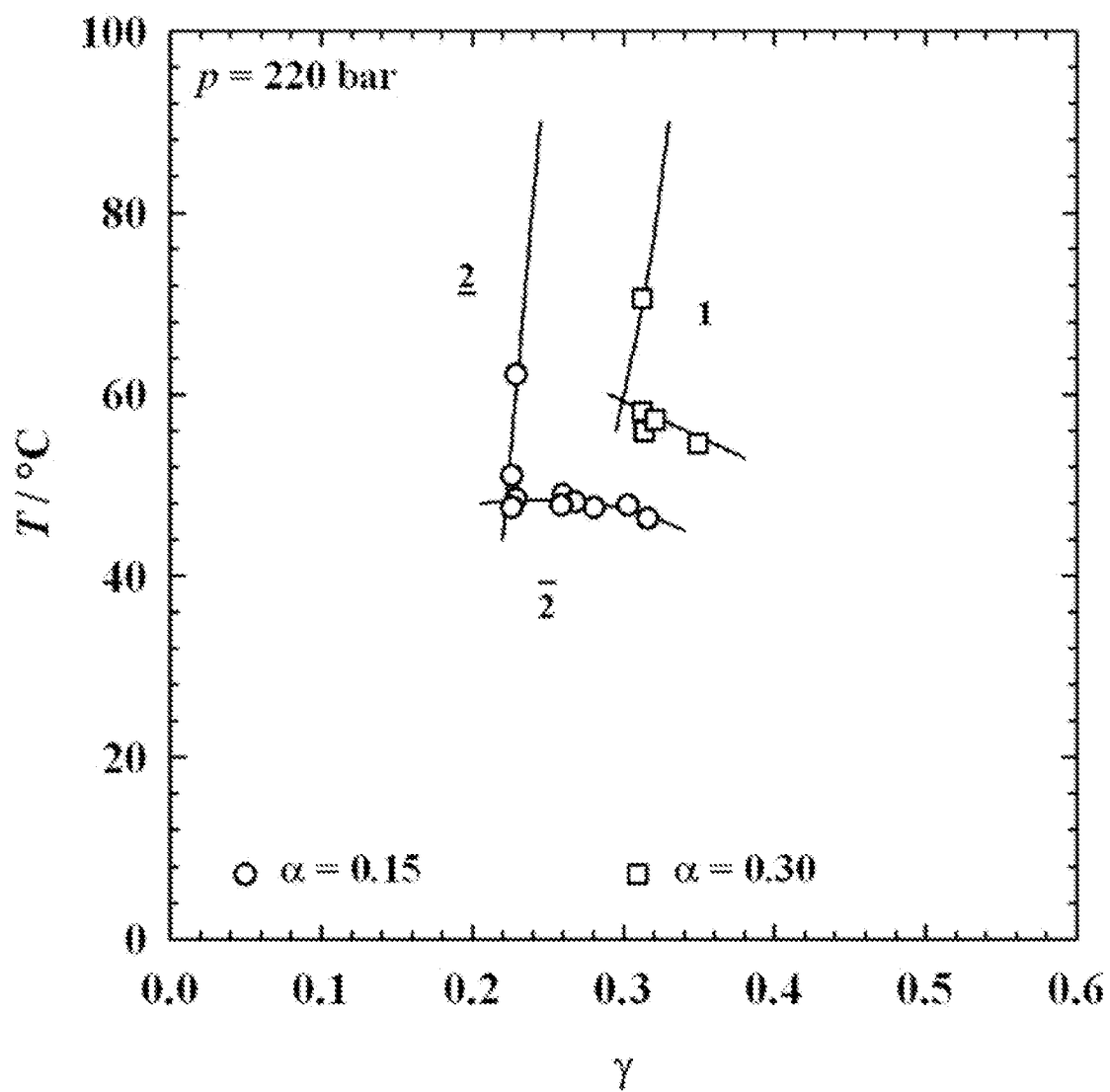


图 1

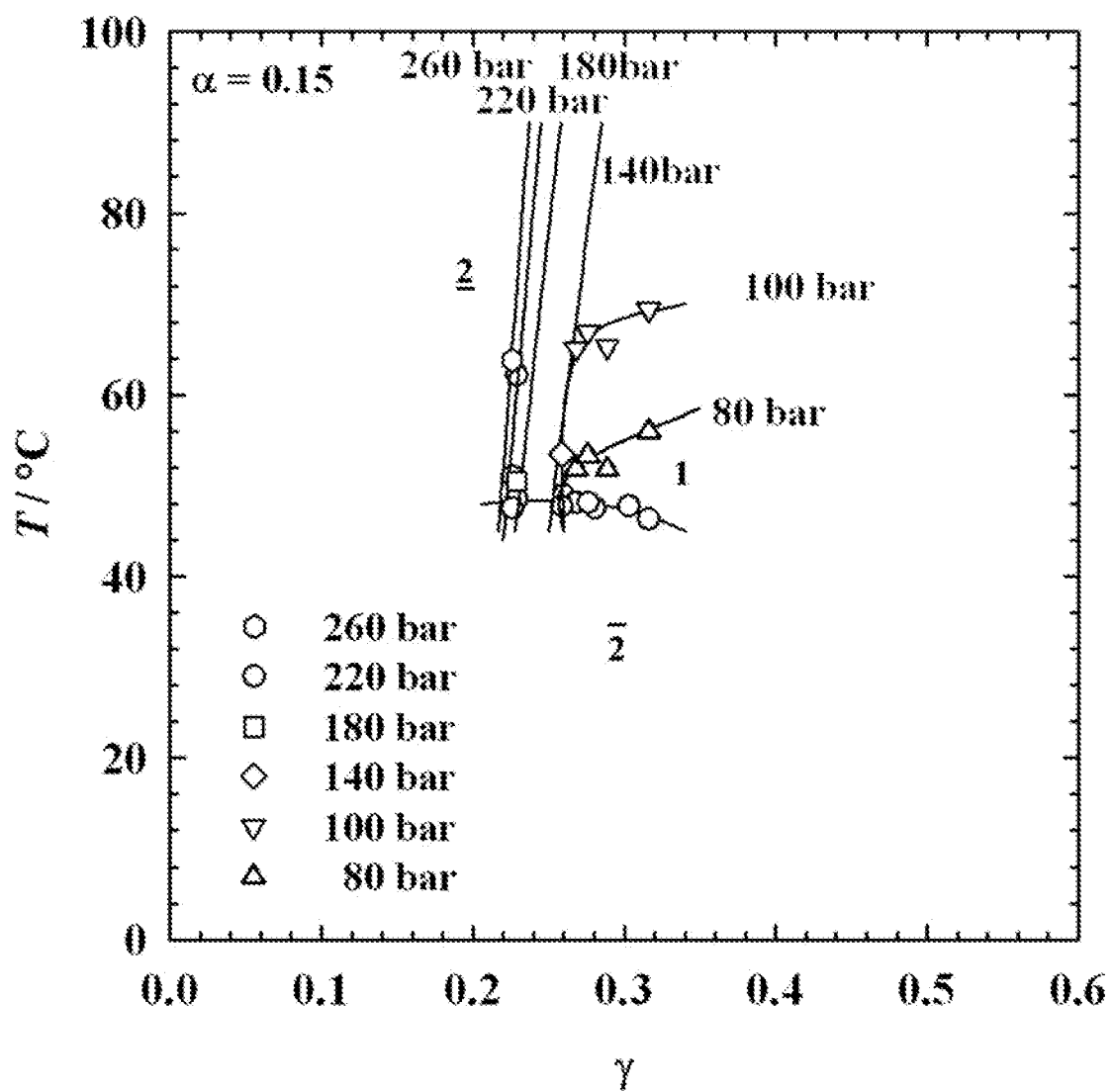


图 2

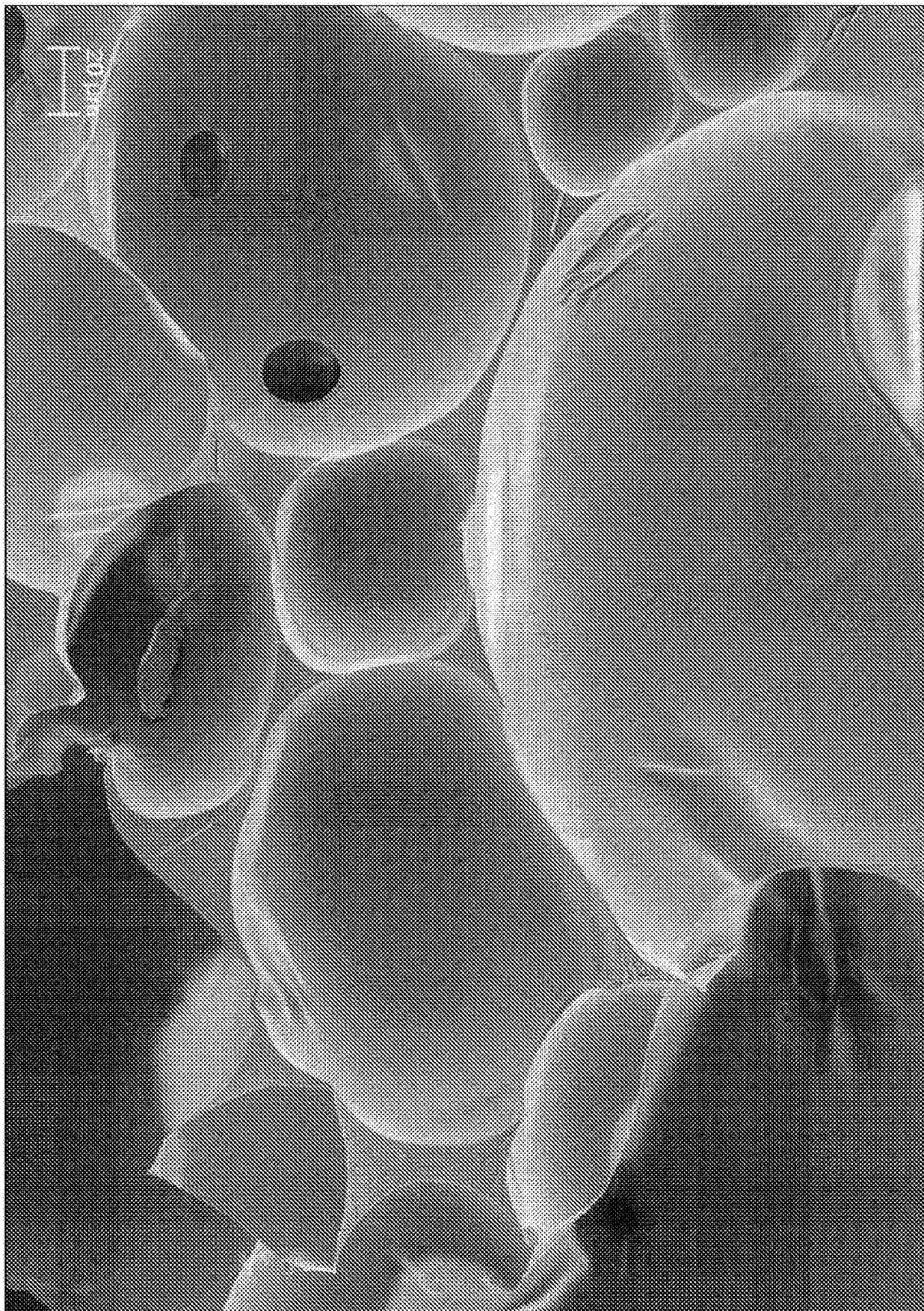


图 3

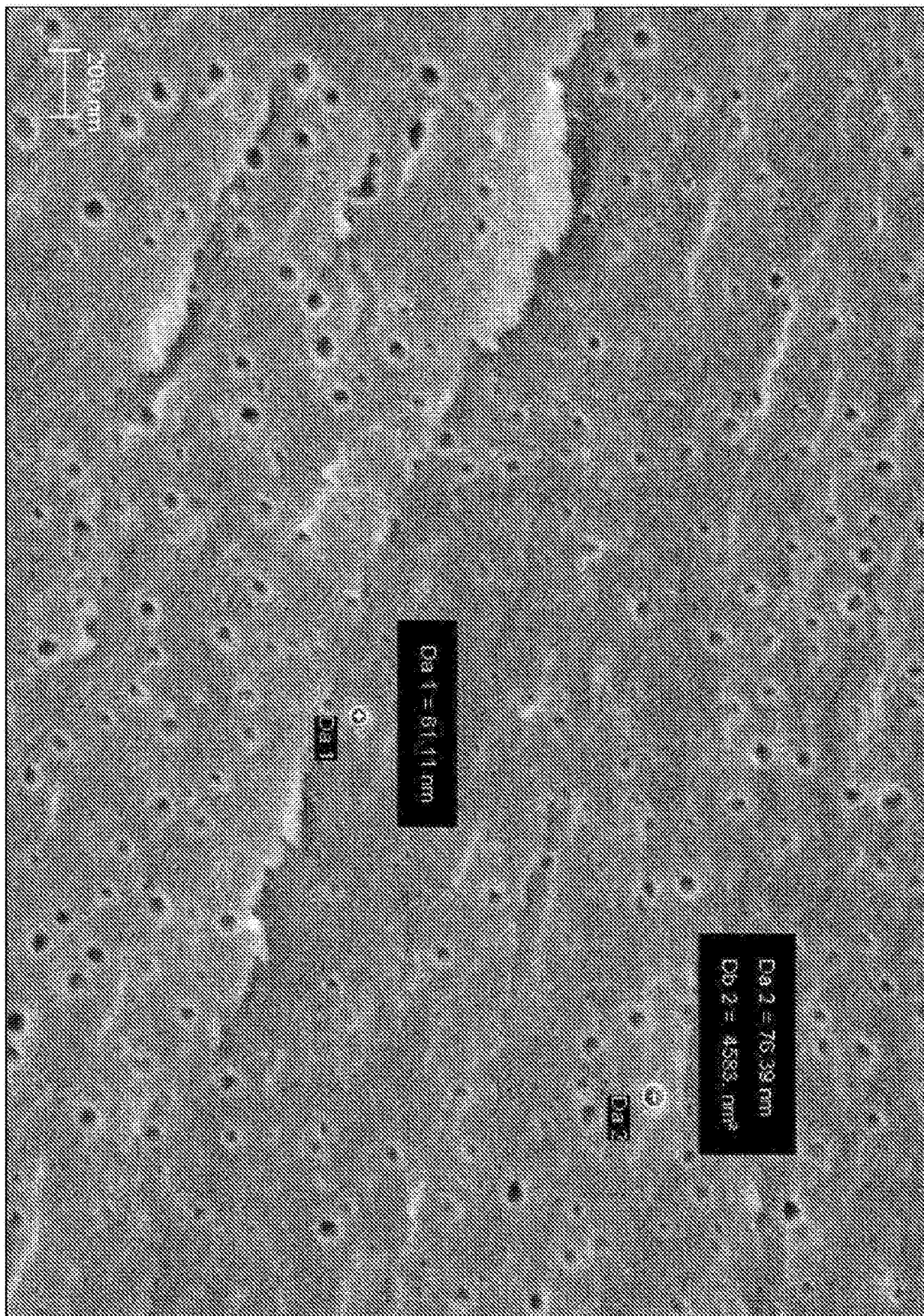


图 4