



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104053693 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 17

(21) 申请号 201280065959. 2

代理人 王媛 钟守期

(22) 申请日 2012. 12. 12

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 18/48 (2006. 01)

12150081. 3 2012. 01. 03 EP

C08G 18/66 (2006. 01)

C08J 9/00 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08K 5/00 (2006. 01)

2014. 07. 03

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/075138 2012. 12. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/102535 DE 2013. 07. 11

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 I · 奥特罗马丁内斯

J · M · 洛佩斯洛佩斯

F · 安缇克莫罗斯

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称

阻燃性聚氨酯泡沫

(57) 摘要

本发明涉及一种制备密度为 5 至 50g/L 的阻燃性聚氨酯泡沫的方法,其中,将 (a) 有机多异氰酸酯与 (b) 含有至少两个对异氰酸酯有反应活性的氢原子的高分子化合物、任选地 (c) 增链剂和 / 或交联剂、(d) 阻燃剂、(e) 推进剂、(f) 催化剂以及任选地 (g) 助剂和添加剂混合以形成反应混合物并将所述反应混合物放置反应,其中阻燃剂 (d) 包含膨胀石墨和低聚有机磷阻燃剂。本发明还涉及可通过本发明方法制备的阻燃性聚氨酯泡沫及其在车辆中用于隔音的用途。

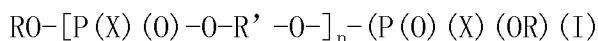
1. 一种制备密度为 5 至 50g/L 的阻燃性聚氨酯泡沫的方法,通过以下步骤进行:
将

- (a) 有机多异氰酸酯与
- (b) 含有至少两个对异氰酸酯有反应活性的氢原子的高分子化合物,
- (c) 任选地增链剂和 / 或交联剂,
- (d) 阻燃剂,
- (e) 发泡剂,
- (f) 催化剂,以及任选地
- (g) 助剂和添加剂

混合以得到反应混合物并使所述反应混合物完全反应,其中所述阻燃剂 (d) 包含可膨胀石墨和低聚有机磷阻燃剂。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述低聚有机磷阻燃剂包含至少 3 个磷酸单元和至少 5 重量%的磷,基于低聚有机磷阻燃剂的总重量计。

3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中所述低聚有机磷阻燃剂具有通式 (I):



其中, n 为 2 至 25 的自然数, -X 相互独立地为 -OR 或 -R, -R 相互独立地为选自含有 1 至 10 个碳原子的烷基和含有 1 至 10 个碳原子的羟基烷基的有机部分,且 R' 为含有 1 至 10 个碳原子的亚烷基基团。

4. 权利要求 3 的方法,其中 X 为 -OR。

5. 权利要求 3 或 4 的方法,其中 -R 为乙基部分且 -R' 为亚乙基部分。

6. 权利要求 3 至 5 中任一项的方法,其中所述低聚有机磷阻燃剂为由两种以上的式 (I) 化合物组成的混合物,所述式 (I) 化合物的区别在于不同的 n 值。

7. 权利要求 1 至 6 中任一项的方法,其中可膨胀石墨的比例为 1 至 15 重量%,且低聚有机磷阻燃剂的比例为 0.1 至 10 重量%,各自基于组分 (a) 至 (g) 的总重量计。

8. 权利要求 1 至 7 中任一项的方法,其中所述含有至少两个对异氰酸酯有反应活性的氢原子的高分子化合物 (b) 包括聚醚醇。

9. 权利要求 1 至 8 中任一项的方法,其中所述有机多异氰酸酯 (a) 包括二苯基甲烷二异氰酸酯与多苯基多亚甲基多异氰酸酯的混合物。

10. 权利要求 1 至 9 中任一项的方法,其中所述发泡剂 (e) 为水。

11. 由权利要求 1 至 10 中任一项的方法获得的阻燃性聚氨酯泡沫。

12. 权利要求 11 的聚氨酯泡沫在车辆中用于隔壁、车门和车顶的隔音或在引擎室中的用途。

阻燃性聚氨酯泡沫

[0001] 一种制备密度为 5 至 50g/L 的阻燃性聚氨酯泡沫的方法,通过以下步骤进行:将 (a) 有机多异氰酸酯与 (b) 含有至少两个对异氰酸酯有反应活性的氢原子的高分子化合物、(c) 任选地增链剂和 / 或交联剂、(d) 阻燃剂, (e) 发泡剂、(f) 催化剂以及任选地 (g) 助剂和添加剂混合以得到反应混合物并使所述反应混合物反应完全,其中阻燃剂 (d) 包含可膨胀石墨和低聚有机磷阻燃剂。本发明还涉及一种可通过本发明方法制备的阻燃性聚氨酯泡沫,以及该泡沫在车辆中用于隔音的用途。

[0002] 聚氨酯泡沫适用于众多应用,例如缓冲材料、保温材料、包装、汽车仪表板或建筑材料。其中许多应用要求有效的阻燃性。因此,先前已经就聚氨酯描述了各种各样的阻燃剂。有效阻燃剂的使用尤其对于低密度聚氨酯泡沫而言是非常重要的,因为这些聚氨酯泡沫的大的表面积使其特别容易着火。

[0003] 例如,卤代化合物因此可用作阻燃剂。然而,由于毒理学、环境和监管的原因,卤代阻燃剂特别是溴代阻燃剂是不理想的。然而,在发生火灾的情况下,卤代阻燃剂还导致烟密度增加。此外,热操作,例如可塑性变形聚氨酯泡沫 (plastically deformable polyurethane foam) 的热成型,可产生不想要的卤化氢的释放。

[0004] 含磷化合物,其中包括有机磷化合物,被广泛地用作阻燃剂。有机磷阻燃剂大多数是基于磷酸酯、膦酸酯或亚磷酸酯。已知的含磷阻燃剂,例如磷酸三乙酯 (TEP) 或乙基膦酸二乙酯 (DEEP),例如有助于从塑料中的排放,从而使这些阻燃剂产生令人不愉快的气味。这阻碍了所述阻燃剂在制备旨在用于密闭空间 (例如汽车的乘客舱) 的聚氨酯泡沫中的使用。此外,许多已知的含磷化合物对聚氨酯泡沫制备过程中的发泡反应具有不利影响,并且还泡沫的性能具有不利影响,例如机械性能。例如,尤其在制备密度为 50g/L 以下的低密度聚氨酯泡沫的过程中,所述阻燃剂的使用导致泡沫塌陷和收缩。这特别影响更加柔性的泡沫和开孔泡沫类型。已知的液体阻燃剂也常常起到增塑剂的作用。

[0005] 通常使用不同阻燃剂的混合物以改善阻燃性能,并且用以减小各个阻燃剂的缺陷。可膨胀石墨已经被证实为所述阻燃剂混合物的特别有效的组分。

[0006] 例如,DE19702760 记载了在聚氨酯泡沫的制备中可膨胀石墨与多种不同的含卤素磷酸酯和不含卤素磷酸酯 (例如磷酸三烷基酯) 的结合。

[0007] W00046283 记载了可膨胀石墨和磷化合物以及常用的膦酸酯和磷酸酯的不同结合,所述磷化合物例如 Exolit (多磷酸铵)、磷酸三 (2- 氯异丙基) 酯 (TCPP)。W001025324 也记载了可膨胀石墨与磷酸酯、膦酸酯或氧化膦的结合,特别是与具有芳族取代基的那些的结合,用于制备阻燃性聚氨酯泡沫。

[0008] 尽管可膨胀石墨与基于磷的阻燃剂的结合在减少各个组分的必需用量上带来了改善,但包含所述阻燃剂结合物的聚氨酯泡沫仍然持续表现出已知的缺点,例如气味。所述阻燃剂结合物还表现出对发泡反应的不利影响 (特别是在密度为 50g/L 以下的低密度泡沫的情况下) 以及对泡沫的机械性能的不利影响。最终,对于给定用量的阻燃剂而言,阻燃剂作用还存在进一步改善的空间。

[0009] W02002079315 记载了由有机磷阻燃剂、苯并呋喃 -2- 酮稳定剂和单体磷酸酯增容

剂的混合物组成的阻燃添加剂,其旨在减少聚氨酯泡沫的核芯变色(此效应被称为“硫化(scorch)”)。低聚多磷酸酯阻燃剂在这里可用作有机磷阻燃剂。

[0010] 本发明的一个目的是使用阻燃剂以提供低密度阻燃性聚氨酯泡沫,所述聚氨酯泡沫应表现出低排放水平和低气味、良好的机械性能和优异的耐火性能。另一个目的是提供制备所述聚氨酯泡沫的方法,同时避免泡沫在其制备过程中的收缩。

[0011] 本发明的目的通过密度为 5 至 50g/L 的阻燃性聚氨酯泡沫以及相应的制备方法来实现,所述阻燃性聚氨酯泡沫可通过以下方法制备:将 (a) 有机多异氰酸酯与 (b) 含有至少两个对异氰酸酯有反应活性的氢原子的高分子化合物、(c) 任选地增链剂和 / 或交联剂、(d) 阻燃剂、(e) 发泡剂、(f) 催化剂以及任选地 (g) 助剂和添加剂混合以得到反应混合物并使所述反应混合物完全反应,其中阻燃剂 (d) 包含可膨胀石墨和低聚有机磷阻燃剂。

[0012] 就本发明而言,聚氨酯泡沫可理解为根据 DIN 7726 的泡沫。本发明的这些阻燃性聚氨酯泡沫的密度为 5 至 50g/L,特别优选为 5 至 30g/L,特别为 5 至 20g/L。本发明的阻燃性聚氨酯泡沫包括软质聚氨酯泡沫、半硬质聚氨酯泡沫和硬质聚氨酯泡沫。根据 DIN 53 421/DIN EN ISO 604,本发明的软质聚氨酯泡沫在 10% 的压缩应变或压缩强度下的压缩应力值为 15kPa 以下,优选 1 至 14kPa,特别为 4 至 14kPa。根据 DIN 53 421/DIN EN ISO 604,本发明的半硬质聚氨酯泡沫在 10% 的压缩应变下的压缩应力值为大于 15 至小于 80kPa。根据 DIN ISO 4590,本发明的半硬质聚氨酯泡沫和软质聚氨酯泡沫的开孔因子为优选大于 85%,特别优选大于 90%。关于本发明的软质聚氨酯泡沫和半硬质聚氨酯泡沫的进一步细节见于“Kunststoffhandbuch, Band7, Polyurethane”[塑料手册,第 7 卷,聚氨酯], Carl Hanser Verlag, 第三版 1993, 第 5 章。

[0013] 本发明的硬质聚氨酯泡沫在 10% 的压缩应变下的压缩应力值为大于或等于 80kPa,优选大于或等于 150kPa,特别优选大于或等于 180kPa。根据 DIN ISO 4590,所述硬质聚氨酯泡沫的闭孔因子通常为大于 85%,优选大于 90%。关于本发明的硬质聚氨酯泡沫的进一步细节见于“Kunststoffhandbuch, Band7, Polyurethane”[塑料手册,第 7 卷,聚氨酯], Carl Hanser Verlag, 第三版 1993, 第 5 章。

[0014] 特别优选地,本发明的阻燃性聚氨酯泡沫为可塑性变形硬质聚氨酯泡沫或半硬质聚氨酯泡沫,该阻燃性聚氨酯泡沫优选用于车辆的乘客舱或引擎室内的隔音材料。这类塑性可变形硬质聚氨酯泡沫或半硬质聚氨酯泡沫具有高开孔因子,根据 DIN ISO 4590 测定的开孔因子优选大于 50%,特别优选大于 80%,且特别是大于 90%。塑性可变形硬质聚氨酯泡沫或半硬质聚氨酯泡沫及其作为机动车的内覆层(internal cladding)的用途已知且描述于例如“Kunststoffhandbuch, Band7, Polyurethane”[塑料手册,第 7 卷,聚氨酯], Carl Hanser Verlag, 第三版 1993, 第 6.5.4.1 章,或 W02009203764 中。

[0015] 本发明的塑性可变形硬质聚氨酯泡沫或半硬质聚氨酯泡沫可优选地在 80 至 180°C,特别优选 100 至 150°C 的模具温度下塑性变形。

[0016] 所用的有机多异氰酸酯 a) 优选为工业上容易获得的芳族多异氰酸酯,特别优选为二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和多苯基多亚甲基多异氰酸酯的混合物,这些混合物被称为粗 MDI,其有利地具有含量为 30 至 65 重量%的单体 MDI,特别优选 35 至 60 重量%,且特别为 35 至 55 重量%。

[0017] 多异氰酸酯 a) 可以多异氰酸酯预聚物的形成使用。所述多异氰酸酯预聚物可通

过使上述过量的多异氰酸酯（成分 (a-1)）例如在 30 至 100℃，优选在约 80℃ 的温度下与多元醇（成分 (a-2)）反应以生成所述预聚物而获得。为此目的，优选使用以下 b) 中描述的多元醇。任选地还可以将增链剂 (a-3) 加入至反应中以得到多异氰酸酯预聚物。所用的增链剂 (a-3) 可为以下 c) 中描述的任意增链剂。此处优选以这样的方式对有机多异氰酸酯 (a-1) 与多元醇 (a-2) 和增链剂 (a-3) 的比例进行选择，使得异氰酸酯预聚物的 NCO 含量为 10 至 28%，特别为 14 至 24%。

[0018] 适合作为有机多异氰酸酯 a) 的其他材料为包含异氰脲酸酯基团、缩二脲基团、碳二亚胺基团和 / 或优选地氨基甲酸酯基团的改性粗 MDI 材料。对于特定的应用领域还可以有利地向粗 MDI 中加入支配量 (subordinate amount) 例如至多最高达 10 重量% 的甲苯二异氰酸酯异构体混合物和 / 或任选地缩二脲基团改性的、碳二亚胺基团改性的、和 / 或氨基甲酸酯基团改性的 4,4'-和 / 或 2,4'-MDI。

[0019] 所用的分子量至少为 500g/mol 且含有至少两个对异氰酸酯基团有反应活性的氢原子的高分子化合物 (b) 可为已知用于聚氨酯制备的含有至少两个反应活性的氢原子且分子量至少为 500g/mol 的任何化合物。这些高分子化合物的官能度例如为 2 至 8，其分子量为 400 至 12 000。例如，因此可使用聚醚多胺和 / 或选自聚醚多元醇和聚酯多元醇或其混合物的多元醇。

[0020] 优选使用的多元醇为聚醚醇和 / 或聚酯醇，其分子量在 500 至 12 000 之间，优选 500 至 6000，特别为 500 至低于 3000，且平均官能度优选为 2 至 6，优选 2 至 4。

[0021] 本发明中可使用的聚醚醇通过已知方法制备。例如，它们可通过使用碱金属氢氧化物（例如氢氧化钠或氢氧化钾）或使用碱金属醇盐（例如甲醇钠、乙醇钠或乙醇钾，或异丙醇钾）作为催化剂并加入至少一种含有 2 至 8、优选 2 至 6 个反应活性氢原子的起始分子的阴离子聚合而制备；或通过使用路易斯酸（例如五氯化锑、三氟化硼乙醚配合物等）或漂白粘土作为催化剂的阳离子聚合而制备。聚醚多元醇还可以通过双金属氰化物催化由一种或多种在亚烷基部分含有 2 至 4 个碳原子的环氧烷烃制备。还可以使用叔胺作为催化剂，其实例为三乙胺、三丁胺、三甲胺、二甲基乙醇胺、咪唑或二甲基环己胺。对于特定的预期用途，还可以将单官能起始物并入聚醚结构中。

[0022] 环氧烷烃的适当实例为四氢呋喃、1,3-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷或 2,3-环氧丁烷、氧化苯乙烯，且优选环氧乙烷和 1,2-环氧丙烷。所述环氧烷烃可单独地使用，依次轮流使用或以混合物的形式地使用。

[0023] 可使用的起始分子的实例为：水、任选地被 N-单烷基、N,N-二烷基或 N,N'-二烷基取代的在烷基部分含有 1 至 4 个碳原子的脂族二胺和芳族二胺，例如任选地被单烷基取代和二烷基取代的乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、1,3-亚丙基二胺、1,3-亚丁基二胺或 1,4-亚丁基二胺、1,2-、1,3-、1,4-、1,5-和 1,6-六亚甲基二胺、苯二胺、2,3-、2,4-和 2,6-甲苯二胺 (TDA)，和 4,4'-、2,4'-和 2,2'-二氨基二苯基甲烷 (MDA)，和聚合 MDA。其他可使用的起始分子为：链烷醇胺（例如乙醇胺、N-甲基乙醇胺和 N-乙基乙醇胺）、二乙醇胺（例如二乙醇胺、N-甲基二乙醇胺和 N-乙基二乙醇胺）、三烷醇胺（例如三乙醇胺）以及氨水。优选使用多元醇，例如乙二醇、1,2-丙二醇和 2,3-丙二醇、二甘醇、二丙甘醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、三羟甲基丙烷；季戊四醇、山梨醇和蔗糖，以及它们的混合物。所述聚醚多元醇可单独地使用或以混合物的形式使用。

[0024] 聚酯多元醇可例如由链烷二羧酸和多元醇、聚硫醚多元醇 (polythioetherpolyol)、聚酯酰胺、羟基化聚缩醛和 / 或羟基化脂族聚碳酸酯, 优选在酯化催化剂的存在下制备。其他可能的多元醇例如在 "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane" [塑料手册, 第 7 卷, 聚氨酯], Carl Hanser Verlag, 第三版 1993, 第 3.1 章中给出。

[0025] 优选使用的聚酯醇可例如由含有 2 至 12 个碳原子, 优选 4 至 6 个碳原子的二元羧酸和多元醇制备。可使用的二元羧酸的实例有: 脂族二羧酸, 例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸, 以及芳族二羧酸, 例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。所述二元羧酸可单独使用或以混合物形式使用, 例如以琥珀酸、戊二酸和己二酸的混合物的形式使用。任选地, 为了制备聚酯醇, 可代替二元羧酸而使用相应的二元羧酸衍生物, 例如在醇部分含有 1 至 4 个碳原子的二羧酸酯、二羧酸酐或二酰基氯。所述多元醇的实例为含有 2 至 10 个、优选 2 至 6 个碳原子的醇, 例如乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,3-丙二醇和二丙甘醇; 含有 3 至 6 个碳原子的三元醇, 例如甘油和三羟甲基丙烷; 以及作为更高官能度的醇, 季戊四醇。所述多元醇可根据所需特性单独使用或任选地彼此混合使用。

[0026] 可使用的增链剂和 / 或交联剂 c) 为摩尔质量优选小于 500g/mol、特别优选为 60 至 400g/mol 的物质, 其中所述增链剂含有 2 个对异氰酸酯有反应活性的氢原子, 所述交联剂含有 3 个对异氰酸酯有反应活性的氢原子。它们可以单独地或优选以混合物的形式使用。优选使用分子量小于 500、特别为 60 至 400、特别为 60 至 350 的二元醇和 / 或三元醇。可使用的实例为, 含有 2 至 14 个、优选 2 至 10 个碳原子的脂族、脂环族和 / 或芳脂族二元醇, 例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇, 和二(2-羟基乙基)对苯二酚、1,2-、1,3-和 1,4-二羟基环己烷、二甘醇、二丙甘醇、三丙甘醇; 三元醇, 例如 1,2,4-三羟基环己烷或 1,3,5-三羟基环己烷、甘油和三羟甲基丙烷; 以及基于环氧乙烷和 / 或 1,2-环氧丙烷和上述二元醇和 / 或三元醇作为起始分子的低分子量羟基化聚环氧烷烃。特别优选使用基于环氧乙烷和 / 或 1,2-环氧丙烷, 特别优选基于环氧乙烷和三官能起始物 (特别是甘油) 的低分子量羟基化聚环氧烷烃作为交联剂 (c)。

[0027] 所述增链剂和 / 或交联剂 c) ——如果它们存在的话——基于组分 b) 至 f) 的总重量计优选为 1 至 60 重量%、特别优选 3 至 40 重量%以及特别为 4 至 15 重量%。

[0028] 如果本发明的阻燃性聚氨酯泡沫为可塑性变形的硬质聚氨酯泡沫或半硬质聚氨酯泡沫, 则优选使用聚醚醇作为含有至少两个对异氰酸酯有反应活性的氢原子的高分子化合物 (b)。特别优选地, 这些包含至少一种二官能至三官能的聚氧化烯多元醇 (b1), 其具有 20 至 40 的羟基值且具有大于 70% 的比例的伯羟基。所述聚氧化烯多元醇 (b1) 优选包含至少 50 重量%的环氧丙烷, 特别优选至少 80 重量%。

[0029] 特别地, 为了制备可塑性变形的半硬质聚氨酯泡沫, 除了聚氧化烯多元醇 (b1) 之外, 还可以使用聚氧化烯多元醇 (b2), 其具有 2 至 4 的官能度、25 至 60 的羟基值、大于 70%、优选大于 80% 的比例的伯 OH 基团 (各自基于 OH 基团的总数计), 以及优选至少 50 重量%, 特别优选 60% 重量至 95 重量%的环氧乙烷含量。

[0030] 用于制备所述可塑性变形硬质聚氨酯泡沫或半硬质聚氨酯泡沫的另一材料为至少一种二官能至四官能的聚氧化烯多元醇 (c1), 其具有 150 至 650 的羟基值、大于 80% 的比例的伯羟基, 其中多羟基化合物 (c1) 优选包含至少 30 重量%的环氧乙烷, 特别优选至少

50 重量%。优选地,除了组分 c1,还可使用另一组分 (c2),其具有的官能度为 3 且摩尔质量优选小于 200g/mol,且特别优选小于 150g/mol。

[0031] 这里组分 (b1)、(b2)、(c1) 和 (c2) 的比例基于组分 (b) 和 (c) 的总重量计优选大于 60 重量%,特别优选大于 80 重量%,且特别大于 90 重量%。这里组分 (b1)、(b2)、(c1) 和 (c2) 的比例基于所述组分的总重量计为 25 至 50 重量%的 (b1),15 至 30 重量%的 (b2),25 至 50 重量%的 (c1),以及 0 至 10 重量%的 (c2)。

[0032] 使用的阻燃剂 (d) 为包含可膨胀石墨且包含低聚有机磷阻燃剂的阻燃剂。

[0033] 可膨胀石墨是众所周知的。其包括一种或多种可膨胀材料,使得在存在火的条件下发生相当程度的膨胀。可膨胀石墨通过已知方法制备。这里常用的方法始于用氧化剂(例如硝酸盐、铬酸盐或过氧化物)或通过电解对石墨改性以打开晶体层,随后将硝酸盐或硫酸盐嵌入石墨中,并在给定的条件下可产生膨胀。

[0034] 在本发明的阻燃性聚氨酯泡沫中可膨胀石墨的用量通常小于 20 重量%,基于组分 (a) 至 (g) 的总重量计。优选使用 1 至 15 重量%的可膨胀石墨,特别为 2 至 10 重量%,特别为 4 至 9 重量%,基于组分 (a) 至 (g) 的重量计。

[0035] 所述低聚有机磷阻燃剂优选包含不低于 5 重量%的磷含量,在优选的实施方案中存在至少 3 个磷酸酯 (phosphate ester) 单元。这里“磷酸酯单元 (phosphorus ester unit)”包含磷酸酯单元和麟酸酯单元。因此,本发明中的低聚有机磷阻燃剂包含具有纯的麟酸酯单元的结构、具有纯的磷酸酯单元的结构,以及具有麟酸酯单元和磷酸酯单元的结构。

[0036] 本文中使用的术语“低聚物”意指排除包含仅一个或仅两个磷酸酯单元的有机磷阻燃剂。这种有机磷阻燃剂非常宽泛地记载于 US4,382,042 中。这里优选不包含卤素原子的有机磷阻燃剂。所述优选的有机磷低聚物可通过五氧化二磷与所选择的磷酸三烷基酯例如与磷酸三乙酯的反应制备,由此形成包含 P-O-P 键的多磷酸酯,该多磷酸酯随后与环氧化物例如与环氧乙烷反应以形成所需产物。所述优选的低聚有机磷阻燃剂具有式 (I) :

[0037]
$$RO-[P(X)(O)-O-R'-O-]_n-(P(O)(X)(OR)(I))$$

[0038] 其中,n 为 2 至 25 的自然数,优选 2 至 20,X 相互独立地为 -R 或 -OR,优选只为 -OR,且 R 相互独立地为选自含有 1 至 10 个碳原子的烷基和含有 1 至 10 个碳原子的羟基烷基的有机部分,且 R' 为含有 1 至 10 个碳原子的亚烷基基团。此处优选使用具有不同 n 值的低聚有机磷阻燃剂,且此处特别优选 n 的数字平均值为 2 至 20。

[0039] 特别优选的低聚磷酸酯包含乙基和亚乙基基团作为烷基和亚烷基部分,其具有不超过 30mg KOH/g 的羟基官能度,不超过约 2.5mg KOH/g 的酸值,约 15 至约 25 重量%的磷含量。这些低聚磷酸酯在下文中被称为“PEEOP”(或“聚(乙基亚乙基氧基)磷酸酯”)。低聚有机磷阻燃剂的一个市售实例为购自 Akzo Nobel Chemicals Inc. 的 **FYROL®** 51,其由甲基麟酸二甲酯、五氧化二磷、乙二醇和环氧乙烷通过多阶段方法制备。另一种优选的市售可得低聚有机磷阻燃剂为 **FYROL®** PNX。其为式 $RO-[P(OR)(O)-O-R'-O-]_n-(P(O)(OR)_2)$ 的低聚磷酸酯,其中 n 的数字平均值在约 2 至 20 的范围内,R 为乙基且 R' 为亚乙基。其优选具有约 19 重量%的磷含量,其在 25℃ 下的粘度约为 2000mPas。

[0040] 低聚有机磷阻燃剂的含量基于组分 (a) 至 (g) 的总重量计优选为 0.1 至 10 重量%,特别优选 0.5 至 8 重量%,且特别为 1 至 5 重量%。

[0041] 除了低聚有机磷阻燃剂和可膨胀石墨之外,可以使用通常使用的一种或多种任意

的阻燃剂用于聚氨酯。这些阻燃剂包括被卤素取代的磷酸酯,例如,磷酸三甲苯酯、磷酸三(2-氯乙基)酯、磷酸三(2-氯丙基)酯、磷酸三(1,3-二氯丙基)酯、磷酸三(2,3-二溴丙基)酯以及二磷酸四(2-氯乙基)亚乙基酯,和/或无机阻燃剂,例如红磷、氧化铝水合物、三氧化锑、氧化砷、多磷酸铵和硫酸钙,和/或三聚氰酸衍生物例如三聚氰胺。

[0042] 优选地,阻燃剂(d)不包含含有卤素基团的化合物。特别优选地,除了低聚有机磷阻燃剂和可膨胀石墨之外,阻燃剂(d)包含低于30重量%、特别优选低于10重量%的其他阻燃剂,各自基于阻燃剂(d)的总重量计。特别地,阻燃剂(d)除了低聚有机磷阻燃剂和可膨胀石墨之外不包含其他阻燃剂。

[0043] 使用的发泡剂优选包括含有水的发泡剂。使用的发泡剂(e)除水之外还可以包含众所周知的具有化学和/物理效果的化合物。化学发泡剂为通过与异氰酸酯反应形成气态产物的化合物,例如水或甲酸。物理发泡剂为在用于聚氨酯制备的原料中已经溶解或乳化并在聚氨酯形成的条件下蒸发的化合物。例如,这些发泡剂为烃、卤代烃和其他化合物,例如全氟代烷烃(例如全氟代己烷)、氟氯烃和醚、酯、酮和/或缩醛,实例为含有4至8个碳原子的脂(环)族烃,或碳氟化合物例如购自Solvay Fluorides LLC的**Solkane**[®] 365mfc。

在一个优选的实施方案中,水作为唯一的发泡剂用作发泡剂(e)。

[0044] 在一个优选的实施方案中,水的含量为1至10重量%,优选2至9重量%,特别优选3至7重量%,基于组分(b)至(f)的总重量计。

[0045] 催化剂(f)包括加速有机多异氰酸酯(a)与含有反应活性氢原子(特别是羟基)的多羟基化合物(b)以及化学发泡剂之间的反应的化合物。可使用有机金属化合物,优选有机锡化合物,例如有机羧酸的锡(II)盐,如乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)、月桂酸(II)锡;以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡;以及叔胺,如三乙胺、三丁胺、二甲基环己基胺、二甲基苄基胺、N-甲基咪唑、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉和N-环己基吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、五甲基二亚乙基三胺、四甲基二氨基乙基醚、二(二甲基氨基丙基)脲、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂双环[3.3.0]辛烷、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷;以及链烷醇胺化合物,如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺和二甲基乙醇胺。其他可使用的催化剂为:三(二烷基氨基)-s-六氢化三嗪(特别是三(N,N-二甲基氨基)-s-六氢化三嗪)、四烷基铵盐(如N,N,N-三甲基-N-(2-羟基丙基)甲酸盐、N,N,N-三甲基-N-(2-羟基丙基)2-乙基己酸盐)、氢氧化四烷基铵(例如氢氧化四甲基铵)、碱金属氢氧化物(如氢氧化钠)、碱金属醇盐(例如甲醇钠和异丙醇钾),以及含有1至20个碳原子并任选地含有侧OH基团的脂肪酸的碱金属盐或碱土金属盐。

[0046] 可使用的催化剂(e)的实例为对异氰酸酯有反应活性的叔胺,例如N,N-二甲基氨基丙基胺、二(二甲基氨基丙基)胺、N,N-二甲基氨基丙基-N'-甲基乙醇胺、二甲基氨基乙氧基乙醇、二(二甲基氨基丙基)氨基-2-丙醇、N,N-二甲基氨基丙基二丙醇胺、N,N,N'-三甲基-N'-羟基乙基二氨基乙基醚、N,N-二甲基氨基丙基脲、N-(2-羟基丙基)咪唑、N-(2-羟基乙基)咪唑、N-(2-氨基丙基)咪唑,和/或记载于EP-A0629607中由乙酰乙酸乙酯和聚醚多元醇以及1-(二甲基氨基)-3-氨基丙烷形成的反应产物。

[0047] 可使用的助剂和添加剂(g)包含泡沫稳定剂、开孔剂、表面活性剂、反应延迟剂、

老化作用和风化作用稳定剂、增塑剂、抑制真菌物质和抑制细菌物质、颜料和染料,以及本身已知的常规的有机和无机填料。

[0048] 使用的泡沫稳定剂优选包含基于硅的泡沫稳定剂。使用的泡沫稳定剂还可以包含硅氧烷-聚氧化烯共聚物、有机聚硅氧烷、乙氧基化脂肪醇、烷基酚,以及分别的蓖麻油酯和蓖麻油酸酯。

[0049] 开孔剂的实例为石蜡、聚丁二烯、脂肪醇和二甲基聚硅氧烷。

[0050] 使用的老化作用和风化作用稳定剂主要包括抗氧化剂。例如,这些可为空间位阻酚、HALS 稳定剂(受阻胺光稳定剂)、三嗪类、二苯甲酮类和苯并三唑类。

[0051] 可使用的表面活性剂的实例为用于促进原料均质化并确保多元醇组分在长时间内的相稳定性的化合物。这些表面活性剂任选地也适合用于调节泡孔结构。可提及的实例为乳化剂,例如蓖麻油硫酸酯的钠盐或脂肪酸的钠盐、以及脂肪酸与胺的盐(如油酸二乙醇胺、硬脂酸二乙醇胺、蓖麻油酸二乙醇胺)、磺酸的盐(例如十二烷基苯磺酸或二萘基甲烷二磺酸的碱金属盐或铵盐),以及蓖麻油酸的盐;泡沫稳定剂,例如硅氧烷-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,分别的蓖麻油酯和蓖麻油酸酯、土耳其红油和花生油;以及泡孔调节剂,例如石蜡、脂肪醇和二甲基聚硅氧烷。用于改进乳化作用或泡孔结构和/或用于稳定泡沫的其他合适化合物为具有聚氧化烯基团和氟代烷基基团作为侧基的低聚聚丙烯酸酯。

[0052] 表面活性剂的常规用量基于多羟基化合物 b) 的总重量计通常为 0.01 至 5 重量%。

[0053] 可加入的填料,特别是增强填料,包含本身已知的作为常规有机和无机填料、增强剂以及增重剂的物质。具体而言,可提及的实例有:无机填料,例如硅酸盐矿物质,例如层状硅酸盐,如叶蛇纹石、蛇纹石、角闪石、闪石、温石棉、沸石、滑石;金属氧化物,例如高岭土、铝氧化物、硅酸铝、钛氧化物和铁氧化物;金属盐,例如白垩、重晶石,以及无机颜料,例如硫化镉、硫化锌,以及玻璃颗粒。可使用的有机填料的实例有:炭黑、三聚氰胺、松脂、环戊二烯树脂和聚合物改性的聚氧化烯多元醇。

[0054] 关于上述助剂和添加剂的使用方式和作用方式以及其他实例的进一步信息例如在“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”[塑料手册,第 7 卷,聚氨酯], Carl Hanser Verlag, 第三版 1993, 第 3.4 章中给出。

[0055] 有机多异氰酸酯(a)、含有至少两个对异氰酸酯有反应活性的氢原子的高分子化合物(b)、增链剂和/或交联剂(c)、阻燃剂(d)、发泡剂(e)、催化剂(f)和任选地助剂和添加剂(g)的反应量优选使得异氰酸酯指数在 60 至 400 的范围内,特别优选 80 至 150。在制备可塑性变形的聚氨酯泡沫过程中异氰酸酯指数优选为 95 至 130,特别优选 98 - 118。

[0056] 就本发明而言,所述异氰酸酯指数为异氰酸酯基团与对异氰酸酯有反应活性的基团的化学计量比乘以 100。此处对异氰酸酯有反应活性的基团为包括化学发泡剂在内的在反应混合物中存在的并对异氰酸酯有反应活性的任意基团,但不是异氰酸酯基团本身。

[0057] 本发明的阻燃性聚氨酯泡沫优选通过一步法以大泡沫板的形式制备,在平板泡沫体系中连续进行或在开放泡沫模具中间歇进行。如果使用具有多个入口喷嘴的混合室,则原料组分可单独引入并在混合室中充分混合。已证实,使用 2-组分法是特别有利的,该方法使用所谓的组分 A——由混合含有至少两个对异氰酸酯有反应活性的氢原子的高分子化

合物 (b)、增链剂和 / 或交联剂 (c)、阻燃剂 (d)、发泡剂 (e)、催化剂 (f) 和任选地助剂和添加剂 (g) 获得的混合物, 并使用所谓的组分 B——任选改性的有机多异氰酸酯 (a)。由于 A 和 B 组分具有极佳的贮藏寿命, 它们可容易地以这种形式运送, 于是加工之前需要的只是以适当用量进行充分混合。高压或低压加工体系可用于混合结构组分 (a) 至 (g), 或组分 (A) 至 (B)。

[0058] 所述阻燃性聚氨酯泡沫通过以下方法制备: 在约 15 至 60℃、优选 20 至 40℃ 的温度下将所述原料进行混合, 有利地以组分 A 和 B 的形式进行混合, 并随后使反应混合物在开放的任选温度受控制的模具中发泡或在连续操作的平板泡沫体系中发泡。

[0059] 所得聚氨酯泡沫的密度取决于发泡剂的用量且为 5 至 50g/L, 优选 5 至 30g/L, 且特别优选 5 至 20g/L。与此同时, 产品表现出极佳的耐水解性。

[0060] 如果需要, 可以由所得的聚氨酯泡沫板切割出按照待生产模制品尺寸的泡沫板, 并将其剖层以得到厚度为 4 至 50mm, 优选为 6 至 30mm 且特别为 6 至 20mm 的硬质 PU 泡沫片材。任意常规的工业剖层设备适用于此目的, 但实践中优选使用具有循环带式刀 (band knife) 的水平剖层系统。

[0061] 本发明的聚氨酯泡沫表现出有利的耐火性能且在加工中是稳定的, 即, 例如与常规的阻燃性结合物相比发生较少的收缩。低密度优选小于 50g/L、特别优选为 5 至 30g/L 且特别为 5 至 20g/L 的开孔半硬质聚氨酯泡沫或硬质聚氨酯泡沫尤其在制备过程中易于收缩。此处已出乎意料地发现, 当使用本发明的阻燃剂时所述泡沫较少收缩或完全不收缩。此外, 本发明的可塑性变形聚氨酯泡沫在热塑加工过程中基本上不释放卤化氢。

[0062] 本发明的聚氨酯泡沫极好地适用于车辆、特别是用于汽车内饰作为隔壁 (bulkhead)、车门和车顶的包覆层或用于引擎室。本发明中优选的可塑性变形聚氨酯泡沫在此处表现出优异的消音性能。

[0063] 以下用实施例说明本发明。

[0064] 原料:

[0065] 多元醇 A: 具有 28mg KOH/g 的 OH 值和 2.7 的官能度、基于环氧乙烷和环氧丙烷的聚醚醇, 其具有 84% 的环氧丙烷含量和 14% 的环氧乙烷含量

[0066] 多元醇 B: 具有 535mg KOH/g 的 OH 值和 3 的官能度、基于环氧乙烷的聚醚醇

[0067] 多元醇 C: 具有 42mg KOH/g 的 OH 值和 2.7 的官能度、基于环氧乙烷的聚醚醇

[0068] DC198: 购自 Air Products 的 DABCO DC198 泡孔稳定剂

[0069] Kosmos29: 购自 Evonik 的催化剂

[0070] 阻燃剂

[0071] 可膨胀石墨: 购自 LUH 的可膨胀石墨

[0072] TEP: 购自 ICL Industrial Products 的磷酸三乙酯

[0073] **Reofos®** 50: 购自 Chemtura 的异丙基化三芳基磷酸酯

[0074] **Fyrol®** PNx: 购自 ICL Industrial Products 的低聚磷酸酯

[0075] 异氰酸酯: 60 份 Lupranat M20W (NCO 含量为 31.2 的聚合物 MDI) 和 40 份 Lupranat MI (NCO 含量为 33.2 的 2,4'-MDI 和 4,4'-MDI 的混合物)

[0076] 混合物 A 通过以下组分共混而制备:

[0077] 37.4 份多元醇 A

[0078] 35 份多元醇 B

[0079] 23 份多元醇 C

[0080] 4.6 份甘油

[0081] 将以下配方在 125 升箱中制备,并调节异氰酸酯指数至 104:

[0082]

	CE1	CE2	CE3	CE4	IE1	IE2
混合物 A	70.7	85.7	80.7	60.7	65.7	60.7
水	8	8	8	8	8	8
DC 198	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
Kosmos 29	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
阻燃剂						
可膨胀石墨	20	-	-	20	20	20
Reofos 50	-	-	-	10	-	-
Fyrol PNX	-	5	10	-	5	10
总量	100	100	100	100	100	100
异氰酸酯						
异氰酸酯	157	165	163	152	155	152
重量%	-	0.3	0.7	0.3	0.3	0.7
性能						
白化时间 (s)	40	40	40	33	38	38
纤维时间 (s)	74	100	99	68	80	84
密度 ¹ (g/L)	15.3	15.6	15.0	15.8	16.2	15.7
压缩强度 ² (kPa) 40%	29.2	-	-	32.0	33.2	33.1

[0083] ¹DIN EN ISO 845

[0084] ²DIN EN ISO 3386

[0085] 使用磷酸三乙酯作为阻燃剂的试验产生严重收缩。

[0086] 防火测试

[0087] ISO 3795

[0088]

	CE1	CE2	CE3	CE4	IE1	IE2
起始线的提前燃烧长度(mm)	28	254	35	15	11	12
	27	254	30	17	13	10
	29	254	56	19	15	10
	33	254	36	14	12	11
	38	254	27	24	16	8
平均值 (mm)	31	254	37	18	13	10

[0089] 加州测试 117

[0090]

	CE1	CE2	CE3	CE4	IE1	IE2
损坏长度(mm)	4	-	-	4	3	2
续燃时间 (s)	5	-	-	4	0	0
	10	-	-	0	0	0
	>10	-	-	3	0	0
	>10	-	-	7	0	0
	>10	-	-	5	0	0
平均值 (s)	>10	-	-	4	0	0

[0091] 此外,将实施例 CE1、CE4、IE1 和 IE2 的测试样品进行 Volkswagen 测试 PV3357。为此,在一次实验中,将测试片材水平放置,以使火焰施加发生在表面,在另一次实验中,将测试片材垂直放置,以使火焰施加发生在边缘。在火焰施加在表面的情况下,所施加的火焰为距本生灯 100mm 高的黄色旺盛火焰,且此处样品片材和本生灯气体出口之间的距离为 90mm。在火焰施加在边缘的情况下,所施加的火焰为距本生灯 40mm 高的黄色旺盛火焰,且此处样品片材和本生灯气体出口之间的距离为 30mm。此处所述的燃烧时间是指样品点火及其熄灭之间所经历的时间。

[0092]

	CE1	CE4	IE1	IE2
火焰施加在边缘 – 短暂(15 秒)				
燃烧时间(s)	14	15	10	10
受损区域的高度(mm)	160	110	100	70
火焰施加在边缘 – 长(10 分钟)				
燃烧时间(s)	39	28	26	16
受损区域的高度 (mm)	170	130	100	100
火焰施加在表面 – 短暂(15 秒)				
燃烧时间(s)	14	14	10	10
受损区域的 Ø (mm)	120	110	65	60
火焰施加在表面-长(10 分钟)				
燃烧时间(s)	15	19	7	8
受损区域的 Ø (mm)	130	90	80	90
平均值(mm)	145	110	86	80

[0093] Ø: 直径