



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107428905 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(21)申请号 201680012283.9

(22)申请日 2016.02.25

(30)优先权数据

15157034.8 2015.02.27 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.08.25

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/054014 2016.02.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/135259 DE 2016.09.01

(71)申请人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

(72)发明人 L.布拉扎特 R.波利希

H-G.皮克尔

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 刘维升 万雪松

(51)Int.Cl.

C08G 18/76(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/44(2006.01)

C08G 18/40(2006.01)

C08G 18/24(2006.01)

C08G 18/18(2006.01)

C08G 18/16(2006.01)

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

聚醚碳酸酯多元醇用于制造颜色稳定的聚氨酯泡沫材料的用途

(57)摘要

本发明涉及组分A用于制造颜色稳定的聚氨酯泡沫材料的用途,所述组分A含有A1 \geq 50至 \leq 100重量份的至少一种具有 \geq 20mgKOH/g至 \leq 300mgKOH/g的根据DIN 53240的羟基值的聚醚碳酸酯多元醇,A2 \leq 50至 \geq 0重量份的至少一种具有 \geq 20mgKOH/g至 \leq 250mgKOH/g的根据DIN 53240的羟基值的聚醚多元醇,其中所述聚醚多元醇不含碳酸酯单元,A3基于组分A1和A2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和A2的重量份之和计,0至10重量份的至少一种抗氧化剂,A5基于组分A1和A2的重量份之和计,0至10重量份的辅助剂和添加剂,其中将组分A1至A5的所有重量份数据标准化,以使所述组合物中的重量份A1+A2之和为100。本发明还涉及随后制成的颜色稳定的聚氨酯泡沫材料用于制造家具软垫、织物嵌入物、床垫、汽车座、头枕、扶手、海绵、用于汽车部件,如车顶内

衬、门饰板、座椅套和结构元件的泡沫材料薄膜的用途,以及包含基于多元醇组分计 \geq 50至 \leq 100重量%的至少一种具有 \geq 20mgKOH/g至 \leq 300mgKOH/g的根据DIN 53240的羟基值的聚醚碳酸酯多元醇A1的多元醇组分用于制造颜色稳定的聚氨酯泡沫材料的用途。

1. 包含基于多元醇组分计 ≥ 50 至 ≤ 100 重量%的至少一种具有 ≥ 20 mg KOH/g 至 ≤ 300 mg KOH/g 的根据 DIN 53240 的羟基值的聚醚碳酸酯多元醇 A1 的多元醇组分用于制造颜色稳定的聚氨酯泡沫材料的用途。

2. 组分 A 用于制造颜色稳定的聚氨酯泡沫材料的用途, 所述组分 A 含有

A1 ≥ 50 至 ≤ 100 重量份的至少一种具有 ≥ 20 mg KOH/g 至 ≤ 300 mg KOH/g 的根据 DIN 53240 的羟基值的聚醚碳酸酯多元醇,

A2 ≤ 50 至 ≥ 0 重量份的至少一种具有 ≥ 20 mg KOH/g 至 ≤ 250 mg KOH/g 的根据 DIN 53240 的羟基值的聚醚多元醇, 其中所述聚醚多元醇不含碳酸酯单元,

A3 基于组分 A1 和 A2 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 和 A2 的重量份之和计, 0 至 10 重量份的至少一种抗氧化剂,

A5 基于组分 A1 和 A2 的重量份之和计, 0 至 10 重量份的辅助剂和添加剂,

其中将组分 A1 至 A5 的所有重量份数据标准化, 以使所述组合物中的重量份 A1 + A2 之和为 100。

3. 根据权利要求 2 的用途, 其特征在于使组分 A 与组分 B 在 70 至 130 的异氰酸酯指数下反应以制造颜色稳定的聚氨酯泡沫材料, 所述组分 B 含有

B 二-和/或多异氰酸酯。

4. 根据权利要求 2 或 3 的用途, 其特征在于组分 A 含有 ≥ 55 至 ≤ 100 重量份的聚醚碳酸酯多元醇 A1 和 ≤ 45 至 ≥ 0 重量份的聚醚多元醇 A2, 特别是 ≥ 60 至 ≤ 100 重量份的聚醚碳酸酯多元醇 A1 和 ≤ 40 至 ≥ 0 重量份的聚醚多元醇 A2。

5. 根据权利要求 2 至 4 任一项的用途, 其特征在于使用 100 重量份的 A1、0 重量份的 A2, 并且除 A1 外不使用其它有机多元醇来制造颜色稳定的聚氨酯泡沫材料。

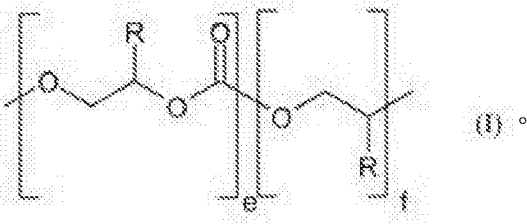
6. 根据前述权利要求任一项的用途, 其特征在于所述聚醚碳酸酯多元醇 A1 具有 ≥ 24 mg KOH/g 至 ≤ 280 mg KOH/g, 更优选 ≥ 40 mg KOH/g 至 ≤ 280 mg KOH/g 的根据 DIN 53240 的羟基值。

7. 根据前述权利要求任一项的用途, 其特征在于所述聚醚碳酸酯多元醇 A1 具有 2.3 至 3.5, 特别是 2.5 至 3.3, 优选 2.7 至 3.1, 特别优选 2.8 至 3.0 的平均 OH 官能度。

8. 根据前述权利要求任一项的用途, 其特征在于所述聚醚碳酸酯多元醇 A1 可通过 ≥ 2 重量%至 ≤ 30 重量%的二氧化碳和 ≥ 70 重量%至 ≤ 98 重量%的一种或多种氧化烯在一种或多种具有 ≥ 1 至 ≤ 6 , 优选 ≥ 1 至 ≤ 4 , 特别优选 ≥ 2 至 ≤ 3 的平均官能度的 H-官能起始剂分子存在下的共聚获得, 其中所述聚醚碳酸酯多元醇 A1 特别可使用多金属氰化物催化剂或双金属氰化物催化剂获得。

9. 根据前述权利要求任一项的用途, 其特征在于所述聚醚碳酸酯多元醇 A1 可以使用环氧乙烷和/或环氧丙烷, 特别使用环氧丙烷获得。

10. 根据前述权利要求任一项的用途, 其特征在于所述聚醚碳酸酯多元醇 A1 具有 e/f 比为 2:1 至 1:20, 特别是 1.5:1 至 1:10 的根据式 (I) 的嵌段



11. 根据权利要求2至10任一项的用途,其特征在于组分A4含有基于组分A1和A2的重量份之和计0.02 - 5.0重量份的无氨基的抗氧化剂作为组分A4.1和基于组分A1和A2的重量份之和计0.02 - 5.0重量份的包含至少一种具有一个或多个氨基的化合物的抗氧化剂作为组分A4.2,其中组分A4的总含量基于组分A1和A2的重量份之和计特别是0.04 - 10.0重量份。

12. 根据权利要求11的用途,其特征在于所述抗氧化剂A4.1包括

i) 酚衍生物,

ii) 内酯,

iii) 磷衍生物,

和这些化合物的任何混合物,

且所述抗氧化剂A4.2包含

至少一种具有一个或多个仲氨基的化合物。

13. 根据权利要求2至12任一项的用途,其特征在于组分B包含2,4-、2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、4,4'-、2,4'-、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和/或多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多核MDI”)或由它们构成。

14. 根据权利要求2至13任一项的用途,其特征在于矩形或正方形试样形式的颜色稳定的聚氨酯泡沫材料在20℃和40%相对空气湿度下90天储存时间后在其平坦面中至少一个的中心处具有比参比聚氨酯泡沫小至少5°的在HSI模型中的颜色角位移,该参比聚氨酯泡沫以与所述颜色稳定的聚氨酯泡沫材料相同的方式制造和储存,其中参比聚氨酯泡沫和所述颜色稳定的聚氨酯泡沫材料之间的唯一区别在于使用基本相同量的无碳酸酯单元但具有基本相同的根据DIN 53240的羟基值的聚醚多元醇代替聚醚碳酸酯多元醇A1制造所述参比聚氨酯泡沫,其中在HSI模型中的颜色角位移特别为至少8°,优选至少10°,特别优选至少15°。

15. 可根据权利要求2至14任一项获得的颜色稳定的聚氨酯泡沫材料用于制造家具软垫、织物嵌入物、床垫、汽车座、头枕、扶手、海绵、用于汽车部件,如车顶内衬、门饰板、座椅套和结构元件的泡沫材料薄膜的用途。

聚醚碳酸酯多元醇用于制造颜色稳定的聚氨酯泡沫材料的用途

[0001] 本发明涉及含有聚醚碳酸酯多元醇的多元醇组分用于制造颜色稳定的聚氨酯泡沫材料的用途。

[0002] 如现有技术中已知,聚氨酯泡沫材料主要由多元醇组分和多异氰酸酯组分制成。已知主要使用聚醚多元醇作为多元醇组分。此类多元醇以其羟基值或其OH官能度和分子量方面的不同设计在商业上易得。

[0003] 对于由聚醚多元醇制成的聚氨酯泡沫材料,泡沫材料在其制造后在几个月后就出现通过明显变色而视觉可见的老化现象对于某些用途而言被认为不利。另外,在由聚氨酯泡沫材料形成的部件的情况下在现存边缘上的变色显著得多,以致该变色还更显眼。

[0004] 从US 2005/065225 A1中获知紫外线稳定的聚氨酯泡沫。为此,使多异氰酸酯与聚醚碳酸酯多元醇反应。任选可以使用聚醚多元醇作为附加多元醇组分以改进该泡沫的柔性。该聚醚碳酸酯多元醇通过碳酸酯的酯交换获得并因此是相对昂贵的原材料。

[0005] 本发明的目的是提供能够制造具有更好颜色稳定性的聚氨酯泡沫材料的可能性。在此,应尽可能提供颜色稳定的聚氨酯硬质泡沫材料以及颜色稳定的聚氨酯软质泡沫材料。

[0006] 通过组分A用于制造颜色稳定的聚氨酯泡沫材料的用途实现这一目的,所述组分A含有

A1 ≥ 50 至 ≤ 100 重量份的至少一种具有 ≥ 20 mg KOH/g至 ≤ 300 mg KOH/g的根据DIN 53240的羟基值的聚醚碳酸酯多元醇,

A2 ≤ 50 至 ≥ 0 重量份的至少一种具有 ≥ 20 mg KOH/g至 ≤ 250 mg KOH/g的根据DIN 53240的羟基值的聚醚多元醇,其中所述聚醚多元醇不含碳酸酯单元,

A3 基于组分A1和A2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和A2的重量份之和计,0至10重量份的至少一种抗氧化剂,

A5 基于组分A1和A2的重量份之和计,0至10重量份的辅助剂和添加剂,

其中将组分A1至A5的所有重量份数据标准化,以使所述组合物中的重量份A1 + A2之和为100。

[0007] 本发明基于下述发现:与仅含无碳酸酯单元的聚醚多元醇的泡沫相比,通过使用50至100重量份的具有 ≥ 20 mg KOH/g至 ≤ 300 mg KOH/g的根据DIN 53240的羟基值的聚醚碳酸酯多元醇,可以获得由其制成的聚氨酯泡沫材料的颜色稳定性的明显改进。除改进的颜色稳定性外,根据本发明制成的聚氨酯泡沫还含有相对大量的二氧化碳,这在环境方面有利。

[0008] 因此,本发明的另一目的是包含基于多元醇组分计 ≥ 50 至 ≤ 100 重量%的至少一种具有 ≥ 20 mg KOH/g至 ≤ 300 mg KOH/g的根据DIN 53240的羟基值的聚醚碳酸酯多元醇A1的多元醇组分用于制造颜色稳定的聚氨酯泡沫材料的用途。换言之,用于制造聚氨酯泡沫材料的多元醇组分可以仅由上述聚醚碳酸酯多元醇A1构成,其中另外不使用除符合聚醚碳酸酯多元醇A1的定义的那些外的其它有机多元醇。

[0009] 此外,通过本发明的具有 ≥ 20 mg KOH/g至 ≤ 300 mg KOH/g的根据DIN 53240的羟基值的聚醚碳酸酯多元醇的用途,可以使制成的泡沫材料的硬度适配于各自的要求情况。因此,一方面可以制造聚氨酯硬质泡沫材料以及聚氨酯软质泡沫材料。通过具有 ≥ 150 mg KOH/g至 ≤ 300 mg KOH/g的根据DIN 53240的羟基值的聚醚碳酸酯多元醇的用途,甚至可以制造具有粘弹性质的聚氨酯软质泡沫材料。

[0010] 粘弹性聚氨酯泡沫材料或聚氨酯软质泡沫材料是指具有低的根据DIN EN ISO 8307:2007的球回跳弹性的泡沫。据此,使球从特定高度落在泡沫材料试样上并测量球与下落方向相反的再次跳高的高度。得出回弹高度与下落高度的百分比关系。低百分比值表明低回跳弹性。理想地,球在撞击后的跳高不再可测,这意味着球回跳弹性为0%。在本发明方法的一个有利的实施方案中,获得具有0%至20%,特别是0%至15%,优选0%至10%或甚至0%至8%的根据DIN EN ISO 8307:2007的球回跳弹性的粘弹性聚氨酯泡沫材料或聚氨酯软质泡沫材料。具有2%至20%,特别是2%至15%的根据DIN EN ISO 8307:2007的球回跳弹性的聚氨酯泡沫材料或聚氨酯软质泡沫材料也优选。

[0011] 颜色稳定的聚氨酯泡沫材料特别是指矩形或正方形试样形式的颜色稳定的聚氨酯泡沫材料在20°C和40%相对空气湿度下90天储存时间后在其平坦面中至少一个的中心处具有比参比聚氨酯泡沫小至少5°的在HSI模型中的颜色角位移,该参比聚氨酯泡沫以与该颜色稳定的聚氨酯泡沫材料相同的方式制造和储存,其中参比聚氨酯泡沫和该颜色稳定的聚氨酯泡沫材料之间的唯一区别在于使用基本相同量的无碳酸酯单元但具有基本相同的根据DIN 53240的羟基值的聚醚多元醇代替聚醚碳酸酯多元醇A1制造参比聚氨酯泡沫。由于老化现象在边缘上最严重并因此难以评估主表面的变色,该矩形或正方形试样不应具有短于0.5厘米的侧边。优选地,该颜色稳定的聚氨酯泡沫材料的试样在其平坦面中至少一个的中心处具有比参比聚氨酯泡沫的试样小至少8°,特别是至少10°或甚至至少15°的在HSI模型中的颜色角位移。应该理解的是,该聚氨酯泡沫对于这些测量而言不应含有染料或有色颜料,以便不会歪曲该测量。所有上文提到的颜色角位移的值涉及在暗处和在上述条件下的储存。当暴露在日光或紫外线辐射下时,该值可能还更高。

[0012] 在此,“较低的颜色角位移”通常是指从较高度数到较低度数的颜色角降低较不显著,即例如从浅绿色调(角度H = 120°)到浅黄色调(角度H = 60°)。

[0013] 如下测定颜色角:借助数码相机(Sony DSC-R1)拍摄放在一张白纸上的各试样,进行对照该白纸的白平衡,然后借助图像评估软件(AnalySIS)由HSI模型和由该照片测定色调作为颜色角。作为颜色环(0° = 红色,120° = 绿色,240° = 蓝色)上的颜色角H测定色调,其详细列出颜色的主波长,其中在蓝紫色和红色(240°和360°)之间的区域除外,在该区域处指示在紫线上的位置。用上述老化后的根据本发明制成的颜色稳定的聚氨酯泡沫和以相同方式老化的参比聚氨酯泡沫分别进行这一测量。将该颜色稳定的聚氨酯泡沫和参比聚氨酯泡沫的测得的颜色角相减并由此得出颜色稳定的聚氨酯泡沫的根据本发明的小至少5°的颜色角位移。

[0014] 如上文解释,根据本发明制成的颜色稳定的聚氨酯泡沫和参比聚氨酯泡沫之间的唯一区别在于在参比聚氨酯泡沫中使用基本相同量的无碳酸酯单元但具有基本相同的根据DIN 53240的羟基值的聚醚多元醇代替聚醚碳酸酯多元醇A1。这是指例如具有150 mg/KOH的根据DIN 53240的羟基值的聚醚多元醇而非具有150 mg/KOH的根据DIN 53240的羟基

值的聚醚碳酸酯多元醇A1。适宜地,各自测量10个相同的样品并形成其平均值。

[0015] 为了制造聚氨酯泡沫材料,根据本身已知的一步法使反应组分反应,其中通常使用例如EP-A 355 000中描述的机械装置。在Kunststoff-Handbuch, 第VII卷, Vieweg和Hoechtlen编辑, Carl-Hanser-Verlag, München 1993中,例如在139至265页上描述了根据本发明也适用的加工装置的细节。

[0016] 在本发明的用途的一个优选实施方案中,使组分A与组分B在70至130的异氰酸酯指数下反应以制造颜色稳定的聚氨酯泡沫材料,所述组分B含有

B 二-和/或多异氰酸酯。

[0017] 用本发明的方法制成的聚氨酯泡沫材料可作为模制泡沫材料或块状泡沫材料,优选作为块状泡沫材料制备。就此而言,本发明的另一目的是本发明的颜色稳定的聚氨酯泡沫材料用于制造模制件的用途以及模制件本身。

[0018] 可通过本发明的方法获得的特别优选的聚氨酯泡沫材料或聚氨酯软质泡沫材料是使用具有 $> 250 \text{ mg KOH / g}$ 至 $\leq 300 \text{ mg KOH / g}$ 的根据DIN 53240的羟基值的聚醚碳酸酯多元醇A1制造的那些。除良好的颜色稳定性外,此类聚氨酯泡沫材料或聚氨酯软质泡沫材料以特别好的粘弹性质,即特别低的根据DIN EN ISO 8307:2007的球回跳弹性为特征。所用聚醚碳酸酯多元醇A1特别具有2.3至3.5,特别是2.5至3.3,优选2.7至3.1,特别优选2.8至3.0的平均OH官能度。

[0019] 不定冠词“一”通常是指在“一个/种或多个/种”的意义上的“至少一个/种”。视情况而定,技术人员会理解,不是指不定冠词而是在“1”的意义上的定冠词“一个/种”,或在一个实施方案中,不定冠词“一”也包括定冠词“一个/种”(1)。

[0020] 下面更详细描述本发明的方法中使用的组分。

[0021] 组分A1

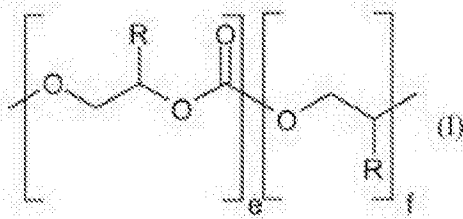
组分A1包含具有 $\geq 20 \text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 300 \text{ mg KOH/g}$,优选 $\geq 24 \text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 280 \text{ mg KOH/g}$,更优选 $\geq 40 \text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 280 \text{ mg KOH/g}$ 的根据DIN 53240的羟基值(OH值)的聚醚碳酸酯多元醇。尤其对于粘弹性泡沫的制造,聚醚碳酸酯多元醇A1优选具有 $\geq 150 \text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 300 \text{ mg KOH/g}$,特别是 $\geq 180 \text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 300 \text{ mg KOH/g}$,更优选 $> 250 \text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 280 \text{ mg KOH/g}$ 的根据DIN 53240的羟基值。

[0022] 上述聚醚碳酸酯多元醇可以例如通过 ≥ 2 重量%至 ≤ 30 重量%的二氧化碳和 ≥ 70 重量%至 ≤ 98 重量%的一种或多种氧化烯在一种或多种具有 ≥ 1 至 ≤ 6 ,优选 ≥ 1 和 ≤ 4 ,特别优选 ≥ 2 和 ≤ 3 的平均官能度的H-官能起始剂分子存在下的共聚获得。在所述共聚中,优选使用 ≥ 10 重量%至 ≤ 27 重量%的二氧化碳,特别优选 ≥ 15 重量%至 ≤ 25 重量%。“H-官能”在本发明的意义上是指具有相对于烷氧化而言活性氢原子的起始剂化合物。例如,三羟甲基丙烷、甘油和/或丙二醇和/或山梨糖醇可用作羟基官能起始剂分子。可以根据DIN 53240测定羟基值。

[0023] 二氧化碳和一种或多种氧化烯的共聚优选在至少一种多金属氰化物催化剂或双金属氰化物催化剂(DMC催化剂)存在下进行。

[0024] 根据本发明使用的聚醚碳酸酯多元醇优选还具有在碳酸酯基团之间的醚基团,这示意性显示在式(I)中。在根据式(I)的图式中,R是有机基团,如烷基、烷基芳基或芳基,其还可含有杂原子,如O、S、Si等,其中e和f是整数。根据式(I)的图式所示的聚醚碳酸酯多

元醇仅是指在聚醚碳酸酯多元醇中原则上可发现具有所示结构的嵌段,但嵌段的次序、数量和长度可变并且不限于式(I)中所示的聚醚碳酸酯多元醇。就式(I)而言,这是指e/f比优选为2:1至1:20,尤其优选1.5:1至1:10。



[0025] 可以由¹H NMR谱中的特征信号的评估测定聚醚碳酸酯多元醇中的并入CO₂(“源自二氧化碳的单元”)的含量。下列实例例示在由1,8-辛二醇起始的CO₂/环氧丙烷-聚醚碳酸酯多元醇中的源自二氧化碳的单元的含量测定。

[0026] 可以通过¹H NMR(合适的仪器来自Bruker公司, DPX 400, 400 MHz;脉冲程序zg30,等待时间d1: 10s,64次扫描)测定并入聚醚碳酸酯多元醇中的CO₂含量以及碳酸亚丙酯与聚醚碳酸酯多元醇的比率。将各样品溶解在氘化氯仿中。¹H-NMR中的相关共振(基于TMS = 0 ppm)如下:

具有在4.5 ppm的共振的环状碳酸酯(其作为副产物形成);具有在5.1至4.8 ppm的共振的由并入聚醚碳酸酯多元醇中的二氧化碳产生的碳酸酯;具有在2.4 ppm的共振的未反应的环氧丙烷(PO);具有在1.2至1.0 ppm的共振的聚醚多元醇(即没有并入的二氧化碳);具有在1.6至1.52 ppm的共振的作为起始剂分子并入的1,8-辛二醇(如果存在)。

[0027] 根据式(II)如下计算反应混合物中的并入聚合物中的碳酸酯的摩尔含量,其中使用下列缩写:

F(4.5) = 环状碳酸酯在4.5 ppm的共振面积(对应于一个H原子)

F(5.1-4.8) = 聚醚碳酸酯多元醇和环状碳酸酯的一个H原子在5.1-4.8 ppm的共振面积

F(2.4) = 游离的未反应的PO在2.4 ppm的共振面积

F(1.2-1.0) = 聚醚多元醇在1.2-1.0 ppm的共振面积

F(1.6-1.52) = 1,8辛二醇(起始剂)(如果存在)在1.6至1.52 ppm的共振面积。

[0028] 在将相对强度计入考虑时,将反应混合物中的聚合键合的碳酸酯(“线性碳酸酯”LC)通过下式(II)换算成摩尔%:

$$LC = \frac{F(5.1-4.8) - F(4.5)}{F(5.1-4.8) + F(2.4) + 0.33 * F(1.2-1.0) + 0.25 * F(1.6-1.52)} * 100 \quad (II)$$

根据式(III)计算反应混合物中的聚合键合的碳酸酯(LC')的重量含量(重量%):

$$LC' = \frac{[F(5.1-4.8) - F(4.5)] * 102}{N} * 100\% \quad (III)$$

其中根据式(IV)如下得出N(“分母”N)的值:

$$N = [F(5.1-4.8) - F(4.5)] * 102 + F(4.5) * 102 + F(2.4) * 58 + 0.33 * F(1.2-1.0) * 58 + 0.25 * F(1.6-1.52) * 146 \quad (IV)$$

因数102获自CO₂(摩尔质量44 g/mol)和环氧丙烷(摩尔质量58 g/mol)的摩尔质量总

和,因数58获自环氧丙烷的摩尔质量,因数146获自所用起始剂1,8-辛二醇(如果存在)的摩尔质量。

[0029] 根据式(V)计算反应混合物中的环状碳酸酯(CC')的重量含量(重量%):

$$CC' = \frac{F(4.5) \times 102}{N} \times 100\% \quad (V)$$

其中根据式(IV)计算N的值。

[0030] 为了由反应混合物的组成值计算基于聚合物成分(由聚醚多元醇(其在无CO₂条件下进行的活化步骤过程中由起始剂和环氧丙烷制成)和聚醚碳酸酯多元醇(其在CO₂存在下进行的活化步骤过程中和在共聚过程中由起始剂、环氧丙烷和二氧化碳制成)构成)的组成,通过计算消除该反应混合物的非聚合物成分(即环状碳酸亚丙酯和可能存在的未反应的环氧丙烷)。使用因数F=44/(44+58)将聚醚碳酸酯多元醇中的碳酸酯重复单元的重量含量换算成二氧化碳的重量含量。将聚醚碳酸酯多元醇中的CO₂含量数据标准化成在共聚过程中和可能在CO₂存在下的活化步骤过程中形成的聚醚碳酸酯多元醇分子的含量(即在此不考虑由起始剂(1,8-辛二醇,如果存在)和由起始剂与在无CO₂条件下添加的环氧化物的反应产生的聚醚碳酸酯多元醇分子的含量)。

[0031] 例如,根据A1的聚醚碳酸酯多元醇的制造包含:

(a) 最初装载H-官能起始剂物质或至少两种H-官能起始剂物质的混合物并任选通过升高的温度和/或减压除去水和/或其它易挥发化合物(“干燥”),其中在干燥之前或之后将DMC催化剂添加到H-官能起始剂物质或至少两种H-官能起始剂物质的混合物中,

(b) 将部分量(基于用于活化和共聚的氧化烯量的总量计)的一种或多种氧化烯添加到获自步骤(a)的混合物中以实现活化,其中这种部分量的氧化烯的添加任选可以在CO₂存在下进行,并且其中随后分别等待由于后续放热化学反应而出现的温度峰值(“热点”)和/或反应器中的压降,并且其中活化步骤(b)也可以进行多次,

(c) 将氧化烯的一种或多种和二氧化碳添加到获自步骤(b)的混合物中,其中步骤(b)中所用的氧化烯可以与步骤(c)中所用的氧化烯相同或不同。

[0032] 通常,可以使用具有2至24个碳原子的氧化烯(环氧化物)制造聚醚碳酸酯多元醇A1。具有2至24个碳原子的氧化烯是例如选自环氧乙烷、环氧丙烷、1-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、2-甲基-1,2-环氧丙烷(环氧异丁烷)、1-环氧戊烷、2,3-环氧戊烷、2-甲基-1,2-环氧丁烷、3-甲基-1,2-环氧丁烷、1-环氧己烷、2,3-环氧己烷、3,4-环氧己烷、2-甲基-1,2-环氧戊烷、4-甲基-1,2-环氧戊烷、2-乙基-1,2-环氧丁烷、1-环氧庚烷、1-环氧辛烷、1-环氧壬烷、1-环氧癸烷、1-环氧十一烷、1-环氧十二烷、4-甲基-1,2-环氧戊烷、丁二烯单氧化物、异戊二烯单氧化物、环氧环戊烷、环氧环己烷、环氧环庚烷、环氧环辛烷、氧化苯乙烯、氧化甲基苯乙烯、氧化蒎烯、单-、二-和三-甘油酯形式的单-或多-环氧化脂肪、环氧化脂肪酸、环氧化脂肪酸的C₁-C₂₄酯、表氯醇、缩水甘油和缩水甘油衍生物,如甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯以及环氧官能的烷氧基硅烷,如3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三丙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基乙基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三异丙氧基硅烷的一种或多种化合物。优选使用环氧乙烷和/或环氧丙烷和/或1,2-环氧丁烷作为氧化烯,特别优选使用环氧丙烷。

[0033] 在本发明的一个优选实施方案中,所用环氧丙烷和环氧乙烷的总量中的环氧乙烷含量为 ≥ 0 和 ≤ 90 重量%,优选 ≥ 0 和 ≤ 50 重量%,特别优选不含环氧乙烷。

[0034] 具有对于烷氧基化而言活性氢原子的化合物可用作合适的H-官能起始剂物质。具有活性氢原子的对于烷氧基化而言活性的基团是例如-OH、-NH₂(伯胺)、-NH-(仲胺)、-SH和-CO₂H,优选-OH和-NH₂,特别优选-OH。例如,选自水、一元或多元醇、多胺、多元硫醇、氨基醇、含硫醇(Thioalkohole)、羟基酯、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚酯醚多元醇、聚醚碳酸酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚碳酸酯、聚乙烯亚胺、聚醚胺(例如来自Huntsman的所谓的Jeffamine[®],如D-230、D-400、D-2000、T-403、T-3000、T-5000或来自BASF的相应产品,如聚醚胺D230、D400、D200、T403、T5000)、聚四氢呋喃(例如来自BASF的PolyTHF[®],如PolyTHF[®] 250、650S、1000、1000S、1400、1800、2000)、聚四氢呋喃胺(BASF产品聚四氢呋喃胺1700)、聚醚硫醇、聚丙烯酸酯多元醇、蓖麻油、蓖麻油酸的单-或二甘油酯、脂肪酸的单甘油酯、脂肪酸的化学改性的单-、二-和/或三甘油酯,和每分子含有平均至少2个OH基团的脂肪酸C₁-C₂₄烷基酯的一种或多种化合物用作H-官能起始剂物质。每分子平均含有至少2个OH基团的脂肪酸C₁-C₂₄烷基酯是例如如Lupranol Balance[®](BASF AG)、Merginol[®]类型(Hobum Oleochemicals GmbH)、Sovermol[®]类型(Cognis Deutschland GmbH & Co. KG)和Soyol[®]TM类型(USSC Co.)之类的商品。

[0035] 适合作为H-官能起始剂物质的多元醇是例如二元醇(如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-丁烯二醇、1,4-丁炔二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、甲基戊二醇(如3-甲基-1,5-戊二醇)、1,6-己二醇;1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、双(羟甲基)环己烷(如1,4-双(羟甲基)环己烷)、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇和聚丁二醇);三元醇(如三羟甲基丙烷、甘油、异氰脲酸三羟乙酯、蓖麻油);四元醇(如季戊四醇);多元醇(如山梨糖醇、己糖醇、蔗糖、淀粉、淀粉水解产物、纤维素、纤维素水解产物、羟基官能化脂肪和油,特别是蓖麻油)以及上述醇与不同量的 ϵ -己内酯的所有改性产物。在H-官能起始剂的混合物中也可以使用三元醇,如三羟甲基丙烷、甘油、异氰脲酸三羟乙酯和蓖麻油。

[0036] 该H-官能起始剂物质也可选自聚醚多元醇物质类别,特别是分子量M_n为100至4000 g/mol,优选250至2000 g/mol的那些。由重复环氧乙烷和环氧丙烷单元构成的聚醚多元醇是优选的,其优选具有35至100%环氧丙烷单元含量,特别优选具有50至100%环氧丙烷单元含量。这些可以是环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物、梯度共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。合适的由重复环氧丙烷和/或环氧乙烷单元构成的聚醚多元醇是例如来自Bayer MaterialScience AG的Desmophen[®]-、Acclaim[®]-、Arcol[®]-、Baycoll[®]-、Bayfill[®]-、Bayflex[®]-、Baygal[®]-、PET[®]-和聚醚-多元醇(如Desmophen[®] 3600Z、Desmophen[®] 1900U、Acclaim[®] Polyol 2200、Acclaim[®] Polyol 4000I、Arcol[®] Polyol 1004、Arcol[®] Polyol 1010、Arcol[®] Polyol 1030、Arcol[®] Polyol 1070、Baycoll[®] BD 1110、Bayfill[®] VPPU 0789、Baygal[®] K55、PET[®] 1004、Polyether[®] S180)。其它的合适的均聚氧化乙烯是例如来自BASF SE的Pluriol[®] E品牌,合适的均聚氧化丙烯是例如来自BASF SE的Pluriol[®] P品牌,环氧乙烷和环氧丙烷的合适的混合共聚物是例如来自BASF SE的Pluronic[®] PE或Pluriol[®] RPE品牌。

[0037] 该H-官能起始剂物质也可选自聚酯多元醇物质类别,特别是分子量M_n为200至4500 g/mol,优选400至2500 g/mol的那些。使用至少双官能的聚酯作为聚酯多元醇。聚酯

多元醇优选由交替的酸和醇单元构成。例如,使用琥珀酸、马来酸、马来酸酐、己二酸、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、或所述酸和/或酸酐的混合物作为酸组分。例如,使用乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-双(羟甲基)环己烷、二乙二醇、二丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇或所述醇的混合物作为醇组分。如果使用二元或多元的聚醚多元醇作为醇组分,获得也可充当用于制造聚醚碳酸酯多元醇的起始剂物质的聚醚多元醇。如果使用聚醚多元醇制造聚醚多元醇,具有150至2000 g/mol的数均分子量 M_n 的聚醚多元醇是优选的。

[0038] 此外,可以使用例如通过光气、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸二苯酯和双官能和/或多官能的醇或聚醚多元醇或聚醚多元醇的反应制成的聚碳酸酯多元醇(如聚碳酸酯二醇)作为H-官能起始剂物质,特别是分子量 M_n 为150至4500 g/mol,优选500至2500的那些。聚碳酸酯多元醇的实例可见于例如EP-A 1359177。例如,可以使用来自Bayer MaterialScience AG的Desmophen[®] C类型,例如Desmophen[®] C 1100或Desmophen[®] C 2200作为聚碳酸酯二醇。

[0039] 也可以使用聚醚碳酸酯多元醇作为H-官能起始剂物质。特别使用根据上述方法制成的聚醚碳酸酯多元醇。为此,预先在单独反应步骤中制造用作H-官能起始剂物质的这些聚醚碳酸酯多元醇。

[0040] 优选的H-官能起始剂物质是通式(VI)的醇



其中x是1至20的数,优选2至20的偶数。根据式(V)的醇的实例是乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇和1,12-十二烷二醇。另外优选的H-官能起始剂物质是新戊二醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、根据式(V)的醇与 ϵ -己内酯的反应产物,例如三羟甲基丙烷与 ϵ -己内酯的反应产物、甘油与 ϵ -己内酯的反应产物以及季戊四醇与 ϵ -己内酯的反应产物。也优选使用水、二乙二醇、二丙二醇、蓖麻油、山梨糖醇和由重复聚氧化烯单元构成的聚醚多元醇作为H-官能起始剂物质。

[0041] 所述H-官能起始剂物质特别优选是选自乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基丙-1,3-二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、二-和三-官能聚醚多元醇(其中该聚醚多元醇由二-或三-H-官能起始剂物质和环氧丙烷或由二-或三-H-官能起始剂物质、环氧丙烷和环氧乙烷构成)的一种或多种化合物。该聚醚多元醇优选具有62至6000 g/mol的数均分子量 M_n ,特别是350至4500 g/mol的数均分子量 M_n ,特别优选500至4000 g/mol的分子量。该聚醚多元醇优选具有 ≥ 2 至 ≤ 3 的官能度。

[0042] 在本发明的一个优选实施方案中,可通过使用多金属氰化物催化剂或双金属氰化物催化剂(DMC催化剂)使二氧化碳和氧化烯加成到H-官能起始剂物质上来获得聚醚碳酸酯多元醇A1。通过使用DMC催化剂使氧化烯和 CO_2 加成到H-官能起始剂物质上来制造聚醚碳酸酯多元醇是例如EP-A 0222453、WO-A 2008/013731和EP-A 2115032中已知的。

[0043] 原则上,DMC催化剂在现有技术中已知用于环氧化物的均聚(参见例如US-A 3 404 109、US-A 3 829 505、US-A 3 941 849和US-A 5 158 922)。例如US-A 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

中描述的DMC催化剂在环氧化物均聚中具有极高活性并能在极低催化剂浓度(25 ppm或更低)下制造聚醚多元醇和/或聚醚碳酸酯多元醇。典型实例是EP-A 700 949中描述的高活性DMC催化剂,其除双金属氰化物化合物(例如六氰钴(III)酸锌)和有机络合配体(例如叔丁醇)外还含有数均分子量 M_n 大于500 g/mol的聚醚。

[0044] DMC催化剂大多以 ≤ 1 重量%的量,优选以 ≤ 0.5 重量%的量,特别优选以 ≤ 500 ppm的量,特别以 ≤ 300 ppm的量使用,分别基于聚醚碳酸酯多元醇的重量计。

[0045] 在本发明的一个优选实施方案中,聚醚碳酸酯多元醇A1具有 ≥ 2.0 和 ≤ 30.0 重量%,优选 ≥ 5.0 和 ≤ 28.0 重量%,特别优选 ≥ 10.0 和 ≤ 26.0 重量%,再更优选 ≥ 15.0 和 ≤ 25.0 %的作为CO₂计算的碳酸酯基团(“源自二氧化碳的单元”)含量。

[0046] 在本发明的另一个实施方案中,所述根据A1的一种或多种聚醚碳酸酯多元醇具有 ≥ 20 mg KOH/g至 ≤ 300 mg KOH/g的羟基值并可通过 ≥ 2.0 重量%至 ≤ 30.0 重量%的二氧化碳和 ≥ 70 重量%至 ≤ 98 重量%的环氧丙烷在羟基官能起始剂分子,如三羟甲基丙烷和/或甘油和/或丙二醇和/或山梨糖醇存在下的共聚获得。可以根据DIN 53240测定羟基值。

[0047] 根据本发明的另一个优选实施方案,使用具有e/f比为2 : 1至1 : 20,特别是1.5 : 1至1 : 10的根据式(I)的嵌段的聚醚碳酸酯多元醇A1。

[0048] 在本发明的范围内,组分A优选含有 ≥ 55 至 ≤ 100 重量份的聚醚碳酸酯多元醇A1和 ≤ 45 至 ≥ 0 重量份的聚醚多元醇A2,特别是 ≥ 60 至 ≤ 100 重量份的聚醚碳酸酯多元醇A1和 ≤ 40 至 ≥ 0 重量份的聚醚多元醇A2。

[0049] 在本发明的另一个实施方案中,使用100重量份的组分A1、0重量份的组分A2,并且除A1外不使用其它有机多元醇。

[0050] 在本发明的范围内,聚醚碳酸酯多元醇A1特别优选具有2.3至3.5,特别是2.5至3.3,优选2.7至3.1,特别优选2.8至3.0的平均OH官能度。

[0051] 组分A2

组分A2包含具有 ≥ 20 mg KOH/g至 ≤ 250 mg KOH/g,优选 ≥ 20 mg KOH/g至 ≤ 112 mg KOH/g,特别优选 ≥ 20 mg KOH/g至 ≤ 80 mg KOH/g的根据DIN 53240的羟基值的聚醚多元醇并且不含碳酸酯单元。可以通过一种或多种氧化烯催化加成到H-官能起始剂化合物上制造根据A2的化合物。

[0052] 可以使用具有2至24个碳原子的氧化烯作为氧化烯(环氧化物)。具有2至24个碳原子的氧化烯是例如选自环氧乙烷、环氧丙烷、1-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、2-甲基-1,2-环氧丙烷(环氧异丁烷)、1-环氧戊烷、2,3-环氧戊烷、2-甲基-1,2-环氧丁烷、3-甲基-1,2-环氧丁烷、1-环氧己烷、2,3-环氧己烷、3,4-环氧己烷、2-甲基-1,2-环氧戊烷、4-甲基-1,2-环氧戊烷、2-乙基-1,2-环氧丁烷、1-环氧庚烷、1-环氧辛烷、1-环氧壬烷、1-环氧癸烷、1-环氧十一烷、1-环氧十二烷、4-甲基-1,2-环氧戊烷、丁二烯单氧化物、异戊二烯单氧化物、环氧环戊烷、环氧环己烷、环氧环庚烷、环氧环辛烷、氧化苯乙烯、氧化甲基苯乙烯、氧化蒎烯、单-、二-和三-甘油酯形式的单-或多-环氧化脂肪、环氧化脂肪酸、环氧化脂肪酸的C₁-C₂₄酯、表氯醇、缩水甘油和缩水甘油衍生物,如甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯以及环氧官能的烷氧基硅烷,如3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三丙氧基

硅烷、3-环氧丙氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基乙基二乙氧基硅烷、3-环氧丙氧基丙基三异丙氧基硅烷的一种或多种化合物。优选使用环氧乙烷和/或环氧丙烷和/或1,2-环氧丁烷作为氧化烯。特别优选使用过量环氧丙烷和/或1,2-环氧丁烷。这些氧化烯可以单独、在混合物中或相继添加到反应混合物中。其可以是无规或嵌段共聚物。如果相继计量加入氧化烯,制成的产物(聚醚多元醇)含有具有嵌段结构的聚醚链。

[0053] 该H-官能起始剂化合物具有 ≥ 2 至 ≤ 6 的官能度并优选是羟基官能(OH官能)的。羟基官能的起始剂化合物的实例是丙二醇、乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、己二醇、戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,12-十二烷二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三乙醇胺、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、氢醌、邻苯二酚、间苯二酚、双酚F、双酚A、1,3,5-三羟基苯、甲醛和苯酚或三聚氰胺或脲的含羟甲基的缩合产物。优选使用1,2-丙二醇和/或甘油和/或三羟甲基丙烷和/或山梨糖醇作为起始剂化合物。

[0054] 根据A2的聚醚多元醇优选具有 ≥ 0 至 ≤ 40 重量%,特别优选 ≥ 0 至 ≤ 25 重量%的环氧乙烷含量。

[0055] 组分A3

使用基于组分A1和A2的重量份之和计0.5至25重量份,优选1.0至15重量份,特别优选1.5至10重量份的水和/或物理发泡剂作为组分A3。作为物理发泡剂,例如使用二氧化碳和/或易挥发有机物质作为发泡剂。优选使用水作为组分A3。

[0056] 组分A4

可用于制造聚氨酯软质泡沫材料的抗氧化剂是本领域技术人员本身已知的。此类化合物例如描述在EP-A 1874853、G. Oertel (发表): "Kunststoff-Handbuch", 第VII卷, Carl-Hanser-Verlag, München, Wien 1993, 第3.4.8章或Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Peter P. Klemchuck, 2012, 第4卷, 第162页及其后, Wiley VCH-Verlag中。

[0057] 根据本发明的一个优选实施方案,组分A4包含不含具有氨基的化合物的抗氧化剂A4.1和包含至少一种具有一个或多个氨基的化合物的抗氧化剂A4.2。

[0058] 在本发明的进一步有利的实施方案中,组分A4含有基于组分A1和A2的重量份之和计0.02 - 5.0重量份的无氨基的抗氧化剂作为组分A4.1和基于组分A1和A2的重量份之和计0.02 - 5.0重量份的包含至少一种具有一个或多个氨基的化合物的抗氧化剂作为组分A4.2,其中组分A4的总含量基于组分A1和A2的重量份之和计特别是0.04 - 10.0重量份。

[0059] 在本发明中,还可以各自以基于组分A1和A2的重量份之和计0.05 - 1.5重量份的量包含抗氧化剂A4.1和A4.2,其中组分A4的总含量特别是0.1 - 3.0重量份,基于组分A1和A2的重量份之和计。

[0060] 无氨基的抗氧化剂A4.1包含包括下列物质的化合物

- i) 酚衍生物
 - ii) 内酯,特别是苯并呋喃-2-酮衍生物
 - iii) 磷衍生物,
- 和这些化合物的任何混合物。

[0061] 包括酚衍生物i)的化合物是例如2,6-二-(叔丁基)-对甲酚(BHT)、四[亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷、2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,6-

二-叔丁基-4-甲基苯酚、N,N'-1,6-六亚甲基-双-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酰胺、3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基丙酸)烷基酯(其中烷基包括具有C1至C24,优选C1至C20,特别优选C1至C18的烃基(Kohlenstoffrest))、亚乙基-(双氧化乙烯)双-(3, (5-叔丁基羟基-4-甲基)-丙酸酯、4,4'-亚丁基双-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)和/或生育酚,如 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚及其混合物(维生素E),优选的是2,6-二-(叔丁基)-对甲酚(BHT)、四[亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷、3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基丙酸)烷基酯(其中烷基包括具有C1至C24,优选C1至C20,特别优选C1至C18的烃基)、3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基丙酸)十八烷基酯、 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚和/或 δ -生育酚。

[0062] 无胺的内酯ii),特别是苯并呋喃酮例如描述在EP-A 1291384和DE-A 19618786中。优选的苯并呋喃酮是例如5,7-二-叔丁基-3-苯基-苯并呋喃-2-酮、5,7-二-叔丁基-3-(3,4-二甲基苯基)-苯并呋喃-2-酮、5,7-二-叔丁基-3-(2,3-二甲基苯基)-苯并呋喃-2-酮和/或5-叔辛基-3-(2-乙酰基-5-叔辛基苯基)-苯并呋喃-2-酮。

[0063] 抗氧化剂iii)是例如亚磷酸酯和亚膦酸酯。它们例如描述在EP-A 905180和EP-A 1874853中,如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯、亚磷酸苯基二烷基酯、亚磷酸三(壬基苯基)酯、亚磷酸三月桂酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、二硬脂基季戊四醇-二亚磷酸酯、亚磷酸三(2,4-二-叔丁基苯基)酯、二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)-季戊四醇-二亚磷酸酯、双异癸氧基季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、双(2,4,6-三-叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯、三硬脂基山梨糖醇-三亚磷酸酯、四(2,4-二-叔丁基苯基)4,4'-亚联苯基二亚膦酸盐、6-异辛氧基-2,4,8,10-四-叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环(dioxaphosphocin)、6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基二苯并[d,g]-1,3,2-二氧磷杂八环、亚磷酸双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)甲基酯和/或亚磷酸双(2,4-二-叔丁基-6-甲基苯基)乙基酯。

[0064] 包含至少一种具有一个或多个氨基的化合物的抗氧化剂A4.2通常是式(VII)的仲胺



其中R1是C1-C18烷基、苯基-C1-C4-烷基、C-5-C12-环烷基、苯基、萘基、各自被C1-C12烷基或C1-C12烷氧基取代的苯基或萘基、或苄基、或 α,α -二甲基苄基,且R2是苯基、萘基、各自被C1-C12烷基或C1-C12烷氧基取代的苯基或萘基、或苄基、或 α,α -二甲基苄基。

[0065] 合适的抗氧化剂A4.2是例如N,N'-二-异丙基-对苯二胺、N,N'-二-仲丁基-对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基(oenty1))-对苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N'-二环己基-对苯二胺、N,N'-二苯基-对苯二胺、N,N'-双(2-萘基)-对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺、N-环己基-N'-苯基-对苯二胺、4-(对甲苯氨磺酰基)二苯基胺、N,N'-二甲基-N,N'-二-仲丁基-对苯二胺、二苯基胺、N-烯丙基二苯基胺、4-异丙氧基二苯基胺、N-苯基-1-萘基胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘基胺、N-苯基-2-萘基胺、辛基化二苯基胺,例如对,对'-二-叔辛基二苯基胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二烷酰基氨基苯酚、4-十八烷酰基氨基苯酚、双(4-甲氧基

苯基)胺、2,6-二-叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚、2,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,2-双[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,2-双(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基化N-苯基-1-萘基胺、单-和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的壬基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的十二烷基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的异丙基/异己基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的叔丁基二苯基胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、单-和二烷基化的叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物、单-和二烷基化的叔辛基-吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪和/或N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯,优选是单-和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的壬基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的十二烷基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的异丙基/异己基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的叔丁基二苯基胺的混合物。

[0066] 在本发明的一个优选实施方案中,无氨基的抗氧化剂A4.1包含包括下列物质的化合物

i) 酚衍生物,

ii) 内酯,

iii) 磷衍生物,

和这些化合物的任何混合物,并且

抗氧化剂A4.2包含至少一种具有一个或多个仲氨基的化合物。

[0067] 还可以设定,抗氧化剂A4.1包含至少一种酚衍生物i)且抗氧化剂A4.2包含至少一种下式的化合物

HNRR_1R_2

(VII)

其中R₁是C₁-C₁₈烷基、苯基-C₁-C₄-烷基、C₅-C₁₂-环烷基、苯基、萘基、各自被C₁-C₁₂烷基或C₁-C₁₂烷氧基取代的苯基或萘基、或苄基或 α,α -二甲基苄基,且R₂是苯基、萘基、各自被C₁-C₁₂烷基或C₁-C₁₂烷氧基取代的苯基或萘基,或苄基或 α,α -二甲基苄基。

[0068] 在另一个实施方案中,抗氧化剂A4.1以基于组分A1和A2的重量份之和计0.02 - 3.0重量份,优选0.04 - 2.0重量份,特别优选0.05 - 1.5重量份的量使用,且抗氧化剂A4.2以基于组分A1和A2的重量份之和计0.02 - 3.0重量份,优选0.04 - 2.0重量份,特别优选0.05 - 1.5重量份的量使用。

[0069] 在另一个实施方案中,本发明的方法在下列物质存在下进行

A4.1 基于组分A1和A2的重量份之和计0.02 - 3.0重量份,优选0.04 - 2.0重量份,特别优选0.05 - 1.5重量份的选自2,6-二-(叔丁基)-对甲酚(BHT)、四[亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷、2,2'-亚甲基双-(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚、N,N'-1,6-六亚甲基-双-3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酰胺、3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基丙酸)烷基酯(其中烷基包括具有C₁至C₂₄,优选C₁至C₂₀,特别优选C₁至C₁₈的烃基)、亚乙基-(双氧化乙烯)双-(3,(5-叔丁基羟基-4-甲苯基)-丙酸酯、4,4'-亚丁基双-(6-叔丁基-3-甲基苯酚)和/或生育酚,如 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚及其混合物(维生素E)的至少一种化合物,

和

A4.2基于组分A1和A2的重量份之和计0.02 - 3.0重量份,优选0.04 - 2.0重量份,特

别优选0.05 - 1.5重量份的选自N,N'-二-异丙基-对苯二胺、N,N'-二-仲丁基-对苯二胺、N,N'-双(1,4-二甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-乙基-3-甲基戊基)-对苯二胺、N,N'-双(1-甲基庚基)-对苯二胺、N,N'-二环己基-对苯二胺、N,N'-二苯基-对苯二胺、N,N'-双(2-萘基)-对苯二胺、N-异丙基-N'-苯基-对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-对苯二胺、N-(1-甲基庚基)-N'-苯基-对苯二胺、N-环己基-N'-苯基-对苯二胺、4-(对甲苯氨磺酰基)二苯基胺、N,N'-二甲基-N,N'-二-仲丁基-对苯二胺、二苯基胺、N-烯丙基二苯基胺、4-异丙氧基二苯基胺、N-苯基-1-萘基胺、N-(4-叔辛基苯基)-1-萘基胺、N-苯基-2-萘基胺、辛基化二苯基胺,例如对,对'-二-叔辛基二苯基胺、4-正丁基氨基苯酚、4-丁酰基氨基苯酚、4-壬酰基氨基苯酚、4-十二烷酰基氨基苯酚、4-十八烷酰基氨基苯酚、双(4-甲氧基苯基)胺、2,6-二-叔丁基-4-二甲基氨基甲基苯酚、2,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷、N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、1,2-双[(2-甲基苯基)氨基]乙烷、1,2-双(苯基氨基)丙烷、(邻甲苯基)双胍、双[4-(1',3'-二甲基丁基)苯基]胺、叔辛基化N-苯基-1-萘基胺、单-和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的壬基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的十二烷基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的异丙基/异己基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的叔丁基二苯基胺的混合物、2,3-二氢-3,3-二甲基-4H-1,4-苯并噻嗪、吩噻嗪、单-和二烷基化的叔丁基/叔辛基吩噻嗪的混合物、单-和二烷基化的叔辛基-吩噻嗪的混合物、N-烯丙基吩噻嗪和/或N,N,N',N'-四苯基-1,4-二氨基丁-2-烯的至少一种化合物。

[0070] 在另一个实施方案中,本发明的方法在下列物质存在下进行

A4.1基于组分A1和A2的重量份之和计0.02 - 3.0重量份,优选0.04 - 2.0重量份,特别优选0.05 - 1.5重量份的选自2,6-二-(叔丁基)-对甲酚(BHT)、四[亚甲基(3,5-二-叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]-甲烷、3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基丙酸)烷基酯(其中烷基包括具有C1至C18的烃基)、3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基丙酸)十八烷基酯、 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚和/或 δ -生育酚的至少一种化合物,

和

A4.2基于组分A1和A2的重量份之和计0.02 - 3.0重量份,优选0.04 - 2.0重量份,特别优选0.05 - 1.5重量份的选自单-和二烷基化的叔丁基/叔辛基二苯基胺、单-和二烷基化的壬基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的十二烷基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的异丙基/异己基二苯基胺的混合物、单-和二烷基化的叔丁基二苯基胺的混合物的至少一种化合物。

[0071] 组分A5

作为组分A5,使用0至10重量份的辅助剂和添加剂,特别是0.1至8.0重量份,优选0.1至7.5重量份,特别优选0.15至7.0重量份,分别基于组分A1和A2的重量份之和计。例如,可以单独或以任何组合的形式使用的下列组分可考虑作为本发明方法的意义上的辅助剂或添加剂:

- a) 催化剂,
- b) 表面活性添加剂,如乳化剂和泡沫稳定剂,特别是具有低排放的那些,如Tegostab® LF系列的产品,
- c) 添加剂,如反应延缓剂(例如酸性反应的试剂,如盐酸或有机酰基卤)、泡孔调节剂

(如石蜡或脂肪醇或二甲基聚硅氧烷)、颜料、染料、固体阻燃剂(如三聚氰胺和/或多聚磷酸铵)、液体阻燃剂(例如含卤素的,如磷酸三(2-氯丙基)酯,或无卤素的,例如基于如例如EP 2687534和US 4382042中描述的低聚物磷酸酯)、其它抗老化和气候影响的稳定剂、增塑剂、具有抑制真菌和抑制细菌作用的物质、填料(如硫酸钡、硅藻土、炭黑或白垩粉)和脱模剂。

[0072] 例如在EP-A 0 000 389,第18 - 21页中描述了这些任选一起使用的辅助剂和添加剂。在Kunststoff-Handbuch, 第VII卷, G. Oertel发表, Carl-Hanser-Verlag, München, 第3版, 1993中, 例如在104-127页中描述了任选根据本发明一起使用的辅助剂和添加剂的其它实例以及关于这些辅助剂和添加剂的使用和作用方式的细节。

[0073] 优选使用脂族叔胺(如三甲基胺、三乙基胺、四甲基丁二胺)、脂环族叔胺(如1,4-二氮杂[2.2.2]双环辛烷)、脂族氨基醚(如二甲基氨基乙基醚和N,N,N-三甲基-N-羟乙基双氨基乙基醚)、脂环族氨基醚(如N-乙基吗啉)、脂族脘、脂环族脘、脘、脘的衍生物(如氨基烷基脘,参见例如EP-A 0 176 013,特别是(3-二甲基氨基丙基胺)脘)和锡催化剂(如氧化二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、乙基己酸锡(II)、蓖麻油酸锡)作为催化剂。

[0074] 组分B

合适的二-和/或多异氰酸酯是如例如W. Siefken在Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 第75至136页中描述的脂族、脂环族、芳脂族、芳族和杂环的多异氰酸酯,例如式(VIII)的那些



(VIII)

其中

$n = 2 - 4$, 优选 $2 - 3$,

且

Q是具有 $2 - 18$, 优选 $6 - 10$ 个C原子的脂族烃基、具有 $4 - 15$, 优选 $6 - 13$ 个C原子的脂环族烃基或具有 $8 - 15$, 优选 $8 - 13$ 个C原子的芳脂族烃基。

[0075] 例如,这些是如EP-A 0 007 502,第7-8页中描述的多异氰酸酯。优选通常使用技术上易得的多异氰酸酯,例如2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯,以及这些异构体的任何混合物(“TDI”);如通过苯胺-甲醛-缩合和随后光气化制成的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“粗制MDI”)和具有碳二亚胺基团、氨基甲酸酯基团、脘基甲酸酯基团、异氰脲酸酯基团、脘基团或缩二脘基团的多异氰酸酯(“改性多异氰酸酯”),特别是衍生自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。优选使用选自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(“多核MDI”)的一种或多种化合物作为多异氰酸酯。

[0076] 在本发明的另一个实施方案中,异氰酸酯组分B包含55至90重量% 2,4-TDI和10至45重量% 2,6-TDI的甲苯异氰酸酯异构体混合物。

[0077] 在本发明的另一个实施方案中,该指数为 ≥ 70 至 ≤ 130 ,优选 ≥ 85 至 ≤ 125 , ≥ 90 至 ≤ 120 特别优选。该指数指示实际使用的异氰酸酯量与化学计算量(即对于OH等价物的反应计算出的异氰酸酯基团(NCO)量)的百分比:

$$\text{指数} = [\text{异氰酸酯使用量}] : (\text{异氰酸酯计算量}) \cdot 100 \quad (\text{IX})$$

可根据本发明获得的聚氨酯泡沫材料例如用作:家具软垫、织物嵌入物、床垫、汽车座、头枕、扶手、海绵、用于汽车部件,如车顶内衬、门饰板、座椅套和结构元件的泡沫材料薄膜。

[0078] 根据本发明制成的聚氨酯硬质泡沫材料和聚氨酯软质泡沫材料通常在空气中以及也在光,特别是紫外线光影响下储存过程中表现出更低的变色倾向。

[0079] 下面通过实施例阐述本发明。

实施例

[0080] 所用化学品:

Arco1 Polyol 1108: 具有羟基值48 mg KOH/g的基于甘油的三官能聚醚多元醇,通过12重量%的环氧乙烷与88重量%的环氧丙烷的共聚获得

C02 Polyol类型10C: 具有羟基值50 mg KOH/g的基于甘油的三官能多元醇,通过20.5重量%的二氧化碳与79.5重量%的环氧丙烷的共聚获得

Tegostab BF 2370: 硅氧烷基泡沫材料稳定剂Tegostab[®] BF2370,来自Evonik Goldschmidt

Desmophen 41WB01: 具有OHZ 37的基于甘油的三官能多元醇,通过62重量%的E0和20重量%的P0的共聚获得,83%的伯OH基团

Addocat 108E: 在二丙二醇中的催化剂双(2-二甲基氨基乙基)醚,可作为Addocat[®] 108,Rheinchemie获得

Dabco T-9: 乙基己酸锡(II),可作为Dabco[®] T-9,Air Products获得

Desmodur T80: 80重量% 2,4-和20重量% 2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物

方法:

颜色角的测定:

如下测定颜色角:借助数码相机(Sony DSC-R1)拍摄放在一张白纸上的各试样,进行对照该白纸的白平衡,然后借助图像评估软件(AnalySIS)由HSI模型和由该照片作为颜色角测定色调。作为颜色环(0° = 红色,120° = 绿色,240° = 蓝色)上的颜色角H测定色调,其详细列出颜色的主波长,其中在蓝紫色和红色(240°和360°)之间的区域除外,在该区域处指示在紫线上的位置。用上述老化后的根据本发明制成的颜色稳定的聚氨酯泡沫和以相同方式老化的参比聚氨酯泡沫分别进行这一测量。将该颜色稳定的聚氨酯泡沫和参比聚氨酯泡沫的测得的颜色角相减并由此得出颜色稳定的聚氨酯泡沫的根据本发明的小至少5°的颜色角位移。测量的泡沫基本具有绿色,以使颜色角的绝对值在大约120°的数量级。

[0081] 根据下表1中所示的配方制造聚氨酯泡沫。以重量份列出组分的含量。

[0082] 根据DIN EN ISO 3386-1测定容积密度(Rohdichte)和压缩硬度。

[0083] 根据DIN EN ISO 1798测定拉伸强度和拉伸强度。

[0084] 根据DIN EN ISO 1856测定压缩永久变形。

组分	OHZ/水	V1 (本发明)	V2 (本发明)	V3 (对比)	V4 (对比)
Arcol Polyol 1108	48/0.04	30.00	30.00	100.00	100.00
CO2 Polyol 类型 10C	55	70.00	70.00		
水 (外加)	6228	3.80	3.80	3.80	3.80
Tegostab BF2370	0	1.20	1.20	1.20	1.20
Desmophen 41WB01	37		5.00		5.00
ADDOCAT 108 E	251	0.12	0.12	0.12	0.12
DABCO T-9	0	0.18	0.18	0.18	0.18
总计	g	105.30	110.30	105.30	110.30
	%NCO				
Desmodur T80	48.30	46.73	47.03	45.94	46.24
总计	g	152.03	157.33	151.24	156.54
指数		104.0	104.0	104.0	104.0

表1: 使用的组合物。

[0085] 由表1看出, 试验V1和V3以及V2和V4各自比较本发明的聚氨酯泡沫和相应的参比泡沫。

[0086] 所有泡沫V1至V4紧接着相继制造。在使泡沫冷却和完全反应后, 切割出具有4x10x10 cm的边长HxBxT的矩形试样。制成的试样随后在实验室中在日光条件下在20°C和40%相对空气湿度下在其平坦面之一上储存90天时间。平坦面是指面1(顶面)和面2(底面)。面3至5对应于三个侧面。未测量各自的第四个侧面, 因为在其上标记样品。本发明的样品V2以有规律的时间间隔从一个平坦面翻到另一平坦面, 以使两个平坦面在日光下暴露大致相同时间。样品V1、V3和V4不翻转。通过在测量外侧后在中心处切割试样并测定切割面中心点的颜色值, 在储存后测定空白值。由于试样的中心既没有暴露在光下也没有直接暴露在空气下, 这一值可用于比较泡沫从其制成起如何严重地变色。随后, 对试样施以上述的颜色角测定。结果概括在下表2和3和图1和2中。

面:	V1 [°]	V2 [°]	V3 [°]	V4 [°]
1	91.41	121.41	85.78	91.88
2	134.06	121.41	91.41	81.09
3	89.86	88.59	57.19	69.38
4	95.63	93.75	85.78	78.28
5	73.59	83.91	65.16	73.59
空白值	143.81	150.28	139.09	143.96

表2: 颜色角测量结果。

面	V3-V1 [°]	V4-V2 [°]
1	-5.63	-29.53
2	-42.66	-40.31
3	-31.88	-19.22
4	-9.84	-15.47
5	-8.44	-10.31

表3: 在本发明的样品和对比样品之间比较中的颜色角位移的测定。

[0087] 在颜色角中,较低的值显示泡沫的变色提高,存在黄化,即从淡绿色(120°)向黄色(90°)色调的位移。新制成的泡沫通常具有相同的浅绿色起始颜色,即在大约100至120°的范围内。

[0088] 结果表明,与仅基于聚醚多元醇的传统聚氨酯泡沫相比,通过聚醚碳酸酯多元醇用于制造聚氨酯泡沫的本发明用途可以获得颜色稳定性的显著改进。在各样品表面上,与直接的对比样品的颜色角位移差值大于5°,有时甚至几乎43°。特别在样品1的底面2上,可以确定比直接的对比样品3的底面2明显更低的颜色位移。样品2还表明,通过定期翻转试样,顶面1和底面2总体发生较低以及相同的颜色位移,其甚至明显低于直接的对比样品4的底面的颜色位移。