



(10) 授权公告号 CN 111655749 B

(45) 授权公告日 2023.03.03

(21) 申请号 201980010363.4

(22) 申请日 2019.01.23

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111655749 A

(43) 申请公布日 2020.09.11

(30) 优先权数据  
18154960.1 2018.02.02 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2020.07.27

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2019/051568 2019.01.23

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02019/149583 DE 2019.08.08

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司  
地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 Z·托莫维奇 S·扎巴克史  
I·奥特罗马丁内斯

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285  
专利代理师 侯婧 周志明

(51) Int.Cl.  
C08G 18/48 (2006.01)  
C08G 18/72 (2006.01)  
C08G 18/76 (2006.01)  
C08G 18/79 (2006.01)  
C08G 18/32 (2006.01)  
C08G 18/40 (2006.01)  
C08G 18/42 (2006.01)  
C08G 101/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 105764946 A, 2016.07.13  
CN 1043944 A, 1990.07.18  
DE 3609361 A1, 1987.03.05  
WO 2017207687 A1, 2017.12.07

审查员 范洁

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

低有机化合物释放的聚氨酯

(57) 摘要

本发明涉及一种制备聚氨酯的方法,其中将(a)多异氰酸酯、(b)具有对异氰酸酯呈反应性的基团的聚合化合物、(c)催化剂和任选地(d)发泡剂、(e)扩链剂和/或交联剂以及(f)助剂和/或添加剂混合以得到反应混合物,并使所述反应混合物反应以得到聚氨酯,其中所述聚合化合物(b)包括可通过酸组分与醇组分的缩聚反应而获得的聚酯醇(b1),其中所述酸组分包含丙二酸和/或其衍生物,并且所述醇组分包含具有4至12个碳原子的脂族二元醇。本发明还涉及可通过所述方法获得的聚氨酯及其在封闭空间中的用途。

1. 一种制备聚氨酯的方法,包括将以下组分混合:

- (a) 多异氰酸酯,
- (b) 具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物,
- (c) 催化剂,
- (d) 含水的发泡剂,和任选地
- (e) 扩链剂和/或交联剂,以及
- (f) 辅助和/或添加剂物质

以得到反应混合物,并使所述反应混合物反应以得到聚氨酯,

其中所述聚合化合物(b)包括至少一种可由酸组分与醇组分的缩聚反应而获得的聚酯醇(b1),其中所述酸组分包含丙二酸和/或其衍生物,并且所述醇组分包含1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇或1,10-癸二醇;

其中丙二酸和/或丙二酸衍生物的含量,基于酸组分的总含量计,为20至100摩尔%;

其中聚酯醇(b1)的重量分数,基于具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(b)的总重量计,为0.1重量%至50重量%。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中除了丙二酸和/或其衍生物,所述酸组分还包含一种或多种具有6至12个碳原子的其他二元羧酸或其衍生物。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述聚酯醇(b1)的数均分子量大于750g/mol。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述聚酯醇(b1)的平均官能度为1至8。

5. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述聚酯醇(b1)的羟值为10至300mg KOH/g。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(b)包括聚醚醇。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述催化剂(c)包括可结合胺催化剂,所述可结合胺催化剂除一个或多个异氰酸酯反应性基团以外还包含一个或多个脂族叔氨基。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述聚氨酯是包含聚氨酯所要粘结的塑料的复合元件的一部分,其中所述复合元件可通过将根据权利要求1至2中任一项所述的反应混合物施加至塑料上并使之反应以在塑料上得到聚氨酯而获得。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述塑料为热塑性塑料。

10. 一种制备聚氨酯的方法,包括使正在反应的聚氨酯与聚酯醇(b1)接触,其中所述聚酯醇(b1)是可由酸组分与醇组分的缩聚反应而获得的,其中所述酸组分包含丙二酸和/或其衍生物,并且所述醇组分包含1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇或1,10-癸二醇;

所述正在反应的聚氨酯包括含水的发泡剂;

其中丙二酸和/或丙二酸衍生物的含量,基于酸组分的总含量计,为20至100摩尔%;

其中聚酯醇(b1)的重量分数,基于具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(b)的总重量计,为0.1重量%至50重量%。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法获得的聚氨酯。

12. 根据权利要求11所述的聚氨酯,其中所述聚氨酯为汽车内饰部件。

13. 根据权利要求11或12所述的聚氨酯的用途,用于封闭空间的内饰中。

## 低有机化合物释放的聚氨酯

[0001] 本发明涉及一种制备聚氨酯的方法,包括将(a)多异氰酸酯、(b)具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物、(c)催化剂和任选地(d)发泡剂、(e)扩链剂和/或交联剂以及(f)助剂和/或添加剂混合以得到反应混合物,并使该反应混合物反应以得到聚氨酯,其中聚合化合物(b)聚酯醇(b1)可通过酸组分与醇组分的缩聚反应而获得,其中所述酸组分包含丙二酸和/或其衍生物,并且所述醇组分包含具有4至12个碳原子的脂族二元醇。本发明还涉及可通过所述方法获得的聚氨酯及其在封闭空间例如在交通工具内饰中的用途。

[0002] 聚氨酯具有众多应用,例如在家具行业中作为座垫或作为刨花板的粘合剂,在建筑行业中作为隔热材料(作为例如管道、热水储罐或冰箱的隔热材料),以及例如在汽车制造业中作为装饰件。聚氨酯常常用于特别是汽车制造中,例如在汽车外饰中作为扰流板、车顶元件、悬架元件,以及在汽车内饰中作为车顶内衬、泡沫地毯背衬、门饰、方向盘、排挡手柄和座垫。

[0003] 已知聚氨酯具有释放有机物质的倾向,其可引起难闻的气味或在高浓度的情况下引起不适。封闭空间特别会受到影响,例如在建筑物或车辆(例如汽车)的内饰中。这种释放的一个实例为醛的释放。已经存在不同的减少醛释放的方法。

[0004] 因此,例如EP 1428847记载了通过随后添加具有伯氨基和/或仲氨基的聚合物物质可减少醛的释放。释放减少的原因是聚合物中的胺基。由于这些聚合物中的胺基是异氰酸酯反应性的,并且通过与异氰酸酯反应而极大地失活,所以聚合活性物质应施用于先前制备的泡沫。此处不利的是包括附加的泡沫后处理步骤的繁琐工艺。在致密体系或闭孔泡沫中无法使用。

[0005] US 20130203880记载了聚亚胍基二甲酰胺(polyhydrazodicarbonamide)作为用于使聚氨酯泡沫中的醛释放减少的物质的用途。然而,只有在向多元醇组分中加入2重量%至5.5重量%的大量的聚亚胍基二甲酰胺时,才能实现醛的显著减少。由于聚亚胍基二甲酰胺同样具有催化特性,因此以这种比例添加该物质会改变反应曲线。此外,即使当使用大量的聚亚胍基二甲酰胺时,实现醛的减少也需要进一步改进。

[0006] US 2006/0141236记载了胍化合物在聚氨酯中作为醛清除剂的用途。将活性物质直接添加到多元醇组分中。实施例记载了乙酰胍、碳酰胍和己二酸二酰胍的用途。这实现了将醛释放减少60%至70%。

[0007] WO 2015082316记载了通式 $R^1-CH_2-R^2$ 的CH-酸性化合物与可结合催化剂结合用于减少甲醛释放的用途,其中 $R^1$ 和 $R^2$ 彼此独立地代表吸电子基团。这可有效地减少甲醛,但泡沫试样仍显示出高的挥发性有机物质释放,从而产生根据VDA 277的高TVOC值。

[0008] WO 2016188675记载了CH-酸性物质的用途,例如可通过使聚醚醇与乙酰乙酸甲酯酯化而获得的化合物的用途。此处也可有效地减少甲醛释放,但保持了高的其他有机化合物释放(例如根据VDA 277的高TVOC值),特别是在例如在泡沫的制备中所达到的相对较高的温度下。

[0009] WO 2017207687记载了丙二酰胍用于减少有机物质释放的用途。这些物质的缺点是它们仅微溶并且不能完全溶解于常用的多元醇组分中,并且这些化合物的成本高。

[0010] 本发明的一个目的是提供具有减少的有机物质例如醛(特别是甲醛和乙醛)释放的聚氨酯,特别是聚氨酯泡沫。特别地,引起醛释放减少的物质应具有持久的有效性,并且不应产生聚氨酯的任何额外释放。此外,低释放聚氨酯泡沫应通过简单的方法制备,其中可将引起醛释放减少的物质直接添加到用于制备聚氨酯的反应混合物中。特别地,应使用不损害聚氨酯的制备的便宜且易于处理的物质。

[0011] 本发明的目的通过一种制备聚氨酯的方法而实现,所述方法包括将(a)多异氰酸酯、(b)具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物、(c)催化剂和任选地(d)发泡剂、(e)扩链剂和/或交联剂以及(f)助剂和/或添加剂混合以得到反应混合物,并使该反应混合物反应以得到聚氨酯,其中聚合化合物(b)聚酯醇(b1)可通过酸组分与醇组分的缩聚反应而获得,其中所述酸组分包含丙二酸和/或其衍生物,并且所述醇组分包含具有4至12个碳原子的脂族二元醇。此外,本发明的目的通过可通过本发明的方法获得的聚氨酯而实现。本发明还提供本发明的聚氨酯在封闭空间例如在交通工具中的用途。

[0012] 在本发明的上下文中,“聚氨酯”包括所有已知的多异氰酸酯加聚产物。这些包括异氰酸酯和醇的加成产物以及可包含异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、脲、碳二亚胺、脲酮亚胺和缩二脲结构的改性聚氨酯,以及其他异氰酸酯加成产物。根据本发明,这些聚氨酯特别包括固体多异氰酸酯加聚产物(例如硬质体(duromer))和基于多异氰酸酯加聚产物的泡沫(例如软质泡沫、半硬质泡沫、硬质泡沫或整体泡沫)以及聚氨酯涂料和粘合剂。“聚氨酯”还应理解为是指包含聚氨酯和其他聚合物的聚合物共混物,以及由这些聚合物共混物制成的泡沫。本发明的聚氨酯优选为聚氨酯泡沫或固体聚氨酯(solid polyurethanes),其不包括除下文说明的聚氨酯单元(a)至(f)以外的其他聚合物。

[0013] 在本发明的上下文中,“聚氨酯泡沫”应理解为是指根据DIN 7726的泡沫。本发明的软质聚氨酯泡沫根据DIN 53 421/DIN EN ISO 604在10%压缩下的压缩应力/压缩强度为15kPa或更小、优选1至14kPa且特别是4至14kPa。本发明的半硬质聚氨酯泡沫根据DIN 53 421/DIN EN ISO 604在10%压缩下的压缩应力为大于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含量为优选大于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更多细节可见于“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版1993,第5章中。

[0014] 本发明的硬质聚氨酯泡沫在10%压缩下具有的压缩应力不小于80kPa、优选不小于120kPa、特别优选不小于150kPa。此外,根据DIN ISO 4590,硬质聚氨酯泡沫的闭孔含量为大于80%、优选大于90%。关于本发明的硬质聚氨酯泡沫的更多细节可见于“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版1993,第6章中。

[0015] 在本发明的上下文中,“弹性聚氨酯泡沫”应被理解为是指根据DIN 7726的聚氨酯泡沫,其在根据DIN 53 577短暂变形其厚度的50%之后,在10分钟后不显示出超过其起始厚度的2%的持久变形。可以考虑硬质聚氨酯泡沫、半硬质聚氨酯泡沫或软质聚氨酯泡沫。

[0016] “整体聚氨酯泡沫”应理解为是指根据DIN 7726的具有边缘区的聚氨酯泡沫,所述边缘区由于成型工艺而具有比芯更高的密度。芯和边缘区平均后的整体表观密度为优选大于100g/L。在本发明的上下文中,整体聚氨酯泡沫还可为硬质聚氨酯泡沫、半硬质聚氨酯泡

沫或软质聚氨酯泡沫。关于本发明的整体聚氨酯泡沫的更多细节可见于“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版1993,第7章中。

[0017] 本发明的聚氨酯通过将多异氰酸酯(a)、具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(b)、催化剂(c)和任选地发泡剂(d)、扩链剂和/或交联剂(f)以及助剂和/或添加剂(f)混合以得到反应混合物,并使该反应混合物反应以得到聚氨酯来获得,其中聚合化合物(b)聚酯醇(b1)可通过酸组分与醇组分的缩聚反应而获得,其中所述酸组分包含丙二酸和/或其衍生物,并且所述醇组分包含具有4至12个碳原子的脂族二元醇。

[0018] 在一个优选的实施方案中,本发明的聚氨酯为具有10至850g/L的平均密度的聚氨酯泡沫,优选半硬质聚氨酯泡沫或软质聚氨酯泡沫或硬质聚氨酯泡沫,特别优选弹性体软质聚氨酯泡沫、半硬质聚氨酯泡沫或弹性体整体聚氨酯泡沫。优选弹性体整体聚氨酯泡沫的芯和边缘区平均后的密度为150g/L至500g/L。优选软质聚氨酯泡沫的平均密度为10至100g/L。优选半硬质聚氨酯泡沫的平均密度为70至180g/L。

[0019] 在另一个优选的实施方案中,聚氨酯为密度优选大于850g/L、优选900g/L至1400g/L且特别优选1000g/L至1300g/L的固体聚氨酯。固体聚氨酯在不添加发泡剂的情况下获得。由于制备而存在于多元醇中的少量发泡剂(例如水)在本发明中不应理解为构成发泡剂的添加。用于制备固体聚氨酯的反应混合物优选包含小于0.2重量%、特别优选小于0.1重量%且特别是小于0.05重量%的水。

[0020] 本发明的聚氨酯优选用于交通工具的内饰中,例如轮船、飞机、卡车、轿车或公共汽车,特别优选轿车或公共汽车,并且尤其是轿车。下文中轿车和公共汽车的内饰被称为汽车内饰部件。软质聚氨酯泡沫可用作座垫,半硬质聚氨酯泡沫用作门饰元件或仪表盘的泡沫背衬(back-foaming),整体聚氨酯泡沫用作方向盘、排挡手柄或头枕,以及固体聚氨酯用作例如电缆护套。

[0021] 用于制备本发明的聚氨酯的多异氰酸酯(a)包括所有已知用于制备聚氨酯的多异氰酸酯。这些多异氰酸酯包括由现有技术已知的脂族、环脂族和芳族二价或多价异氰酸酯及其任意所需的混合物。实例包括2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯;单体二苯基甲烷二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯的更高核同系物(聚合MDI)的混合物;异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或其低聚物;2,4-甲苯二异氰酸酯或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)或其混合物;四亚甲基二异氰酸酯或其低聚物;六亚甲基二异氰酸酯(HDI)或其低聚物;亚萘基二异氰酸酯(NDI);或它们的混合物。

[0022] 优选2,4-甲苯二异氰酸酯和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)或其混合物、单体二苯基甲烷二异氰酸酯和/或二苯基甲烷二异氰酸酯的更高核同系物(聚合MDI)及其混合物。其他可行的异氰酸酯列举于例如“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版1993,第3.2章和第3.3.2章中。

[0023] 多异氰酸酯(a)可以多异氰酸酯预聚物的形式使用。这些多异氰酸酯预聚物可通过这样获得:例如在20°C至100°C、优选在约80°C的温度下,使过量的上述多异氰酸酯(组分(a-1))与具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(b)(组分(a-2))和/或扩链剂(c)(组分(a-3))反应,以得到异氰酸酯预聚物。

[0024] 具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(a-2)和扩链剂(a3)是本领域技术人员已

知的,并且记载于例如“Kunststoffhandbuch[Plastics Handbook],第7卷,Polyurethane [Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,第3版1993,第3.1章中。因此,例如还可作为具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(a-2)使用的是下文(b)中所述的具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物。在一个优选的实施方案中,用作组分(a2)的具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物包括聚酯醇(b1),并且还可使用全部使用量的聚酯醇(b1)来制备预聚物。如果将异氰酸酯预聚物用作异氰酸酯(a),则其优选具有的异氰酸酯含量(NCO含量)为大于5重量%、更优选10重量%至50重量%、还更优选15重量%至40重量%、特别优选17重量%至35重量%且尤其是20重量%至30重量%。

[0025] 可使用的具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(b)包括所有已知的具有至少两个异氰酸酯反应性氢原子的化合物,例如官能度为1至8并且数均分子量为400至15000g/mol的那些,其中所有具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物平均后的平均官能度为至少2。因此,可以例如使用选自以下的化合物:聚醚多元醇(polyether polyols)、聚酯多元醇(polyester polyols)(也称为聚醚多元醇(polyether polyol)或聚醚醇(polyether alcohols)或聚酯多元醇(polyester polyol)或聚酯醇(polyester alcohols)),或其混合物。

[0026] 聚醚醇例如由环氧化物(例如环氧丙烷和/或环氧乙烷)或由四氢呋喃与活性氢起始剂化合物(例如脂族醇、酚、胺、羧酸、水)或天然化合物(例如蔗糖、山梨糖醇或甘露糖醇)通过使用催化剂而制备。本文中合适的催化剂包括碱性催化剂或双金属氰化物催化剂,例如PCT/EP2005/010124、EP 90444或WO 05/090440中所记载。

[0027] 聚酯醇例如可由包含脂族二羧酸或芳族二羧酸或其衍生物的酸组分和包含多元醇、聚硫醚多元醇、聚酯酰胺、含羟基聚缩醛和/或含羟基脂族聚碳酸酯的醇组分来制备,优选在酯化催化剂存在下。

[0028] 其他可行的多元醇列于例如“Kunststoffhandbuch,Band 7,Polyurethane”[Plastics Handbook,第7卷,Polyurethanes],Carl Hanser Verlag,第3版1993,第3.1章中。

[0029] 除所述聚醚醇和聚酯醇之外,还可使用含填料的聚醚醇和聚酯醇(也称为聚合物聚醚醇或聚合物聚酯醇)。所述化合物优选包含热塑性塑料的分散颗粒,所述热塑性塑料例如由烯烃单体如丙烯腈、苯乙烯、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸和/或丙烯酰胺构成。所述含填料的多元醇是已知的并且可商购获得。其制备例如记载于DE 111 394、US 3 304 273、US 3 383 351、US 3 523 093、DE 1 152 536、DE 1 152 537、WO 2008/055952和WO2009/128279中。

[0030] 本发明的具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(b)还包括至少一种可由酸组分与醇组分的缩聚反应而获得的聚酯醇(b1),其中所述酸组分包含丙二酸和/或其衍生物,并且所述醇组分包含具有4至12个碳原子的脂族二元醇。

[0031] 所述酸组分包含丙二酸或其衍生物。在本发明的上下文中,“酸衍生物”应理解是指所有能够与醇反应得到酯的酸的衍生物。所述衍生物包括例如酰基氯、酸酐或酯,如甲酯或乙酯。除丙二酸或其衍生物之外,所述酸组分还可包含一种或多种其他的二元羧酸或多元羧酸或其衍生物,优选具有2至12个、优选6至12个碳原子的二元酸。优选的实例为丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间

苯二甲酸和对苯二甲酸。如果所述酸组分还包含除丙二酸或其衍生物以外的其他二元羧酸或多元羧酸或其衍生物,则这些特别优选包含脂族二元酸或其衍生物,并且尤其是己二酸。在一个特别优选的实施方案中,仅丙二酸和己二酸——在每种情况下任选地还以其衍生物的形式——用作酸组分。

[0032] 所述酸组分优选包含20至100摩尔%、更优选60至100摩尔%且特别是80至100摩尔%的丙二酸或其衍生物。

[0033] 所述醇组分包含具有4至12个碳原子的脂族二元醇,例如丁二醇、戊二醇、己二醇或癸二醇,优选戊二醇和/或己二醇,特别是己二醇。除这些醇之外,醇组分中还可存在其他一元醇、二元醇或多元醇,例如分子量为62至400g/mol的那些。实例为单乙二醇、1,2-丙二醇或1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、丙三醇、季戊四醇或三羟甲基丙烷。

[0034] 这些具有4至12个碳原子的二元醇优选具有末端OH基团。当醇组分包含1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇或1,10-癸二醇(特别是1,6-己二醇)时,是特别优选的。基于醇组分计,具有4至12个碳原子的二元醇的比例为优选50至100摩尔%、特别优选70至100摩尔%且特别是80至98摩尔%。一个特别优选的实施方案不仅使用具有4至12个碳原子的二元醇,而且还使用官能度为3或更大的醇,例如三元醇(如丙三醇或三羟甲基丙烷)或四元醇(如季戊四醇),以建立大于2的聚醚(b1)官能度。

[0035] 聚酯醇(b1)优选具有的羟值为10至300、特别优选15至250、更优选20至200、还更优选30至150、还更优选40至100且特别是50至80。聚酯醇(b1)的数均分子量为优选大于750g/mol,并且更优选850至5000g/mol、特别优选1000至3000g/mol且尤其是1000至2500g/mol。

[0036] 聚酯醇(b1)的平均官能度为优选1至8、更优选2至6、特别优选2至4、更优选2至3、还更优选2.1至2.8且特别是2.3至2.7。官能度的调节是已知的。因此官能度可通过酸组分中具有大于2的官能度的酸的比例和醇组分中具有大于2的官能度的醇的比例进行调节。

[0037] 基于具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(b)的总重量计,聚酯醇(b1)的重量分数为优选0.1重量%至50重量%、特别优选1重量%至30重量%、更优选2重量%至25重量%、还更优选3重量%至20重量%、还更优选4重量%至15重量%且尤其是5重量%至10重量%。在本发明的一个特别优选的实施方案中,组分(b)包含聚酯醇,并且在另一个优选的实施方案中,不含除聚酯醇(b1)以外的其他聚酯醇。

[0038] 在一个特别优选的实施方案中,基于具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(b)的总重量计,式 $-O-C(O)-CH_2-C(O)-O-$ 的丙二酸基团的含量为0.01重量%至30重量%、更优选0.1重量%至20重量%、特别优选0.5重量%至15重量%且特别是1重量%至10重量%。

[0039] 催化剂(c)极大地促进了多元醇(b)和任选地扩链剂和交联剂(e)以及化学发泡剂(d)与有机、任选改性的多异氰酸酯(a)的反应。催化剂(c)优选包括可结合胺催化剂。

[0040] 可用于制备聚氨酯的典型催化剂包括例如脒,例如2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶;叔胺,例如三乙胺、三丁胺、二甲基苄胺、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'-四甲基己二胺、五甲基二亚乙基三胺、四甲基二氨基乙基醚、双-(二甲基氨基丙基)脒、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂双环[3.3.0]辛烷且优选1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷;和烷醇胺化合物,例如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺和N-乙基二乙醇胺以及二甲基乙醇胺。同样预期的为有机

金属化合物,优选有机锡化合物,例如有机羧酸的锡(II)盐,例如乙酸亚锡(II)、辛酸亚锡(II)、乙基己酸亚锡(II)和月桂酸亚锡(II);以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡;以及羧酸铋,例如新癸酸铋(III)、2-乙基己酸铋和辛酸铋,或其混合物。有机金属化合物可以单独使用或优选与强碱性胺结合使用。如果组分(b)为酯,则优选仅使用胺催化剂。

[0041] 可结合胺催化剂具有至少一个、优选1至8个且特别优选1至2个对异氰酸酯呈反应性的基团,例如伯胺基、仲胺基、羟基、酰胺或脲基,优选伯胺基、仲胺基、羟基。可结合胺催化剂主要用于低释放聚氨酯的制备,所述低释放聚氨酯特别是用于汽车内饰。所述催化剂是已知的并且记载于例如EP1888664中。这些包括这样的化合物,其除异氰酸酯反应性基团以外还优选包含一个或多个叔氨基。可结合催化剂中至少一个叔氨基优选带有至少两个脂族烃基团,优选每个基团具有1至10个碳原子,特别优选每个基团具有1至6个碳原子。当叔氨基带有两个独立地选自甲基和乙基的基团以及另一个有机基团时,是特别优选的。可使用的可结合催化剂的实例为双-(二甲基氨基丙基)脲、双(N,N-二甲基氨基乙氧基乙基)氨基甲酸酯、二甲基氨基丙基脲、N,N,N-三甲基-N-羟乙基双(氨基丙基醚)、N,N,N-三甲基-N-羟乙基双(氨基乙基醚)、二乙基乙醇胺、双(N,N-二甲基-3-氨基丙基)胺、二甲基氨基丙胺、3-二甲基氨基丙基-N,N-二甲基丙烷-1,3-二胺、二甲基-2-(2-氨基乙氧基乙醇)、(1,3-双(二甲基氨基)丙-2-醇)、N,N-双(3-二甲基氨基丙基)-N-异丙醇胺、双(二甲基氨基丙基)-2-羟乙胺、N,N,N-三甲基-N-(3-氨基丙基)-双(氨基乙基醚)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷-2-甲醇和3-二甲基氨基异丙基二异丙醇胺或其混合物。

[0042] 基于组分(b)的重量计,催化剂(c)可以例如以0.001至5重量%、特别是0.05至2重量%的浓度作为催化剂/催化剂组合使用。在一个特别优选的实施方案中,仅可结合催化剂用作催化剂(c)。

[0043] 当本发明的聚氨酯为聚氨酯泡沫形式时,本发明的反应混合物还包含发泡剂(d)。可使用任何已知用于制备聚氨酯的发泡剂。这些发泡剂可包括化学发泡剂和/或物理发泡剂。所述发泡剂记载于例如“Kunststoffhandbuch[Plastics Handbook],第7卷,Polyurethane[Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,第3版1993,第3.4.5章中。“化学发泡剂”应理解为是指通过与异氰酸酯反应形成气态产物的化合物。这种发泡剂的实例为水或羧酸。“物理发泡剂”应理解为是指在聚氨酯制备的原料中溶解或乳化并在聚氨酯形成条件下蒸发的化合物。其实例包括烃、卤代烃和其他化合物,例如全氟烷烃(如全氟己烷)、氯氟烃和醚、酯、酮、缩醛和/或液态二氧化碳。发泡剂可以任意所需量使用。发泡剂优选以这样的量使用,使得所得聚氨酯泡沫的密度为10至850g/L、特别优选20至800g/L且特别是25至500g/L。特别优选使用含水的发泡剂。

[0044] 可使用的扩链剂和交联剂(e)包括具有至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量小于400g/mol的化合物,其中具有两个异氰酸酯反应性氢原子的分子称为扩链剂,并且具有多于两个异氰酸酯反应性氢的分子称为交联剂。然而,也可省略扩链剂或交联剂。但是,为了改进机械性能(例如硬度),添加扩链剂、交联剂或任选地还有其混合物可能是有利的。

[0045] 当使用扩链剂和/或交联剂时,在每种情况下基于组分(b)至(e)的总重量计,其用量通常为0.5重量%至60重量%、优选1重量%至40重量%且特别优选1.5重量%至20重量%。

[0046] 当使用扩链剂和/或交联剂(e)时,可使用聚氨酯制备中熟悉的扩链剂和/或交联剂。这些扩链剂和/或交联剂优选为具有异氰酸酯反应性官能团的低分子量化合物,例如丙三醇、三羟甲基丙烷、乙二醇和二胺。其他可行的低分子量扩链剂和/或交联剂列举于例如“Kunststoffhandbuch,第7卷,Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版1993,第3.2章和第3.3.2章中。

[0047] 还可使用助剂和/或添加剂(f)。可以使用任何已知用于制备聚氨酯的助剂和添加剂物质。实例包括表面活性物质、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、脱模剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、水解稳定剂、抑制真菌和抑制细菌物质以及抗氧化剂。所述物质是已知的并且记载于例如“Kunststoffhandbuch,第7卷,Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版1993,第3.4.4章和第3.4.6至3.4.11章中。

[0048] 尤其是聚酯醇(b1)和抗氧化剂的组合引起有机物质(例如醛)释放的进一步减少。抗氧化剂的实例为酚类物质(例如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚)、苯丙醇酸、3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-C7-C9支链烷基酯、胺类抗氧化剂(例如N,N'-二异丙基对苯二胺)、硫代协同剂(例如5-硫代二丙酸二月桂酯)、亚磷酸酯和亚膦酸酯(例如亚磷酸三苯酯、亚磷酸二苯基烷基酯)、苯并咪唑酮和吡啶酮;其他抗氧化剂,例如O-苄基化合物、N-苄基化合物和S-苄基化合物、三嗪化合物、 $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸的酰胺、取代和未取代的苯甲酸的酯、镍化合物和 $\beta$ -10-硫代二丙酸的酯,或两种或更多种这些抗氧化剂的混合物。所述抗氧化剂记载于例如W02017125291中,并且可例如以商品名Irganox 1076、Irganox 245、Irganox 2000、Irganox E201(维生素E)、Irganox 5057或Irgafos 38商购获得。

[0049] 本发明的聚氨酯的制备通常包括将(a)多异氰酸酯、(b)具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物、(c)催化剂和任选地(d)发泡剂、(e)扩链剂和/或交联剂以及(f)助剂和/或添加剂混合以得到反应混合物,并使该反应混合物反应以得到聚氨酯。使组分(a)至(c)和任选地(d)至(f)以这样的量反应,使得多异氰酸酯(a)的NCO基团与组分(b)、(c)、(d)以及任选地(e)和(f)的反应性氢原子总和的当量比为0.75至1.5:1、优选0.8至1.25:1。如果泡沫塑料(cellular plastic)至少部分地包含异氰脲酸酯基团,则通常使用的多异氰酸酯(a)的NCO基团与组分(b)、(c)、(d)以及任选地(e)和(f)的反应性氢原子总和的比例为1.5至20:1、优选1.5至8:1。比例1:1对应于异氰酸酯指数100。

[0050] 通常使用两组分方法,其中将多元醇组分(A)和异氰酸酯组分(B)混合并反应。将异氰酸酯组分(B)和多元醇组分(A)各自预混合。异氰酸酯组分(B)包含多异氰酸酯(a),并且多元醇组分(A)通常包含具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(b)、催化剂(c)和任选地发泡剂(d)、扩链剂和/或交联剂(e)以及助剂和/或添加剂(f)。如果预聚物用作异氰酸酯组分(B),则还可将部分异氰酸酯反应性组分(例如选自具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(b)和/或扩链剂和/或交联剂(e))与化合物(a-1)混合以得到多异氰酸酯聚合物。所述多异氰酸酯预聚物在多异氰酸酯(a)中进行描述。在本发明的一个实施方案中,聚酯醇(b1)用于制备异氰酸酯组分(B),使得多元醇组分(A)不包含聚酯醇(b1)。在本发明的另一个实施方案中,聚酯醇(b1)部分或优选完全包含在多元醇组分(A)中。

[0051] 当本发明的待制备的聚氨酯为热塑性聚氨酯、软质泡沫、半硬质泡沫、硬质泡沫或整体泡沫时,用于制备本发明的聚氨酯的特定起始物质(a)至(f)在每种情况下在用量和性质上仅存在微小差异。因此,例如,固体聚氨酯的制备不使用发泡剂,而热塑性聚氨酯的制

备则使用主要为严格的双官能的起始物质。此外,本发明的聚氨酯的弹性和硬度例如可通过具有至少两个反应性氢原子的较高分子量化合物的官能度和链长来改变。这样的改性是本领域技术人员已知的。

[0052] 用于制备固体聚氨酯的反应物记载于例如EP 0989146或EP 1460094中;用于制备软质泡沫的反应物记载于例如PCT/EP2005/010124和EP 1529792中;用于制备半硬质泡沫的反应物记载于例如“Kunststoffhandbuch,第7卷,Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版1993,第5.4章中;用于制备硬质泡沫的反应物记载于例如PCT/EP2005/010955中;以及热塑性可成型硬质泡沫记载于例如EP 2247636中;以及用于制备整体泡沫的反应物记载于例如EP 364854、US 5506275或EP 897402中。记载于这些文献中的一部分多元醇被聚酯醇(b1)代替。

[0053] 除了本发明的方法之外,本发明还提供可通过本发明的方法获得的聚氨酯。

[0054] 来自聚氨酯的有机物质的释放还可通过使已反应的或正在反应的聚氨酯与聚酯醇(b1)接触而实现。聚氨酯可以任何所需的方式制备,并且不需要使用聚酯醇(b1)进行制备。该制备是本领域技术人员已知的并且记载于所引用的文献中。然后将由此制备的聚氨酯用聚酯醇(b1)例如通过喷涂聚酯醇本身或含聚酯醇(b1)的溶液(例如含水溶液)润湿。聚酯醇(b1)还可用作脱模剂的一部分,并且可在涂布模具后直接施用于所得聚氨酯上。聚酯醇(b1)的施用量通常为0.1重量%至20重量%、特别优选1重量%至15重量%、更优选1.5重量%至10重量%、还更优选2重量%至6重量%,在每种情况下均基于不含聚酯醇(b1)的聚氨酯的总重量计。本发明还提供这种聚氨酯。

[0055] 本发明的聚氨酯优选用于封闭空间内,例如在住宅建筑中作为隔热材料(例如用于管道和冰箱的隔热材料),在家具结构中例如作为装饰元件或作为座垫、作为床垫,以及在车辆内部(例如在汽车内饰中)例如作为方向盘、仪表板、门饰、地毯泡沫背衬、消音泡沫(例如车顶内衬)以及头枕或排挡手柄。对于本发明的聚氨酯而言,甲醛和乙醛的释放不仅与不含添加剂的参比产品相比显著减少,而且与用于醛减少的现有技术添加剂相比也显著减少。本发明的聚氨酯还仅释放非常少量的根据VDA 278的挥发性有机化合物(VOC)和根据VDA 277的TVOC。化合物(b1)是热稳定的。因此,即使在某些聚氨酯泡沫的制备中可能发生的最高达200℃的反应温度下,该化合物也不会失去活性。聚酯醇(b1)还是储存稳定的,尤其是在常规多元醇组分中,所述多元醇组分可通常不仅包含具有异氰酸酯反应性基团的聚合化合物(b),还包含催化剂(c)以及——如果存在的话——还包含发泡剂、特别是含水发泡剂(d)、扩链剂和/或交联剂(e)以及助剂和/或添加剂(f)。在本发明的上下文中,储存稳定性应理解为是指在室温下储存在密闭容器中后,在室温下烧杯试验中的成乳(cream)和起发(rise)时间与混合得到多元醇组分的时间相比变化不大于50%、优选30%且特别是20%。储存稳定性优选大于1周、特别优选大于4周并且尤其是大于3个月。

[0056] 聚酯醇(b1)还可用作粘合促进剂,以改善本发明的聚氨酯对塑料的粘附性。因此,本发明还涉及一种包含本发明的聚氨酯与其粘结的塑料的复合元件,其中该复合元件可通过将本发明的聚氨酯反应混合物施加至塑料上并使之反应以在塑料上得到聚氨酯而获得。

[0057] 根据本发明,包含本发明的聚氨酯和塑料的复合元件可包括例如热固性塑料或热塑性塑料作为塑料。优选使用热塑性塑料。常规的热塑性塑料包括例如聚苯醚(PPO)、聚氯乙烯(PVC)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、丙烯腈苯乙烯丙烯酸酯

(ASA)、聚碳酸酯(PC)、热塑性聚氨酯(TPU)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)。复合元件优选包括作为塑料(i)的热塑性聚烯烃(TPO),例如聚乙烯和/或聚丙烯、聚氯乙烯(PVC)、苯乙烯马来酸酐(SMA)和/或聚碳酸酯/苯乙烯-丙烯腈/丙烯腈-丁二烯共混物(PC/ABS),优选以膜、片材或电缆材料的形式。

[0058] 塑料(i)可以常规材料的形式(例如以片材或膜形式)用于制备复合元件,其通常具有的厚度为0.2至2mm。

[0059] 所述膜可商购获得并且其制备是众所周知的。所述膜优选具有0.2至2mm的厚度。还可用作(i)的是包含至少两层的膜,其中例如一层包含ASA和/或聚碳酸酯材料。

[0060] 塑料还包括通常用于电导体绝缘的所有常规塑料基材料。这些材料包括聚氯乙烯(PVC)、热塑性聚氨酯(TPU)、聚丙烯(PP)和乙烯四氟乙烯(ETFE)。

[0061] 由苯乙烯马来酸酐(SMA)和/或聚碳酸酯/苯乙烯-丙烯腈/丙烯腈-丁二烯共混物(PC/ABS)组成的塑料可以常规材料的形式用于制备复合元件,例如作为硬挺部件用于仪表板或门饰部件。用于所述应用的蒙皮材料通常由热塑性聚烯烃(TPO)和聚氯乙烯(PVC)制成。

[0062] 当用作粘合促进剂时,聚酯(b1)优选具有的羟值为30至100mg KOH/g、优选40至90mg KOH/g且特别优选50至75mg KOH/g。粘合促进剂的比例为优选0.1重量%至15重量%、特别优选0.5重量%至10重量%且特别是1重量%至5重量%,基于具有异氰酸酯反应性基团的化合物(b)的总重量计。

[0063] 本发明的复合元件的制备通过使用于制备本发明的聚氨酯的反应混合物与塑料在通常不使用其他产生粘合力材料(例如粘合剂)的情况下接触而进行。优选使塑料和用于制备本发明的聚氨酯的反应混合物例如在模具中彼此接触。聚氨酯的制备,例如软质泡沫、半硬质泡沫或整体泡沫的制备,特别优选半硬质泡沫和整体泡沫的制备,在其他方面根据众所周知的方法(例如一步法(one-shot process))使用众所周知的工具、模具、混合设备和计量装置进行。

[0064] 由于使用聚酯多元醇(b1),本发明的复合元件在塑料和聚氨酯之间特别具有显著改善的粘附性。该粘附性可以不同的方式例如通过测量分离塑料所需的力而确定。在片状粘结的复合材料的情况下,在新状态下以及在热储存和热/湿储存之后,塑料和聚氨酯之间的剥离力根据DIN 53289或53530优选达到2.5N/cm或更大。粘合力还可根据主观评估标准来确定。在电缆护套和索环中,只有在塑料和聚氨酯之间存在粘合力时才能确保纵向水密性。例如,根据DELPHI(REI-WDP 1)的内部规范、Ford(WSS-M15P45-A:FLTM-BI 104-01)的内部规范或根据PSA-Peugeot-Citroen(B217050)的标准进行测试。将水柱置于索环的一侧;如果在索环的另一侧可测量到水分,则试样失效(F)。此外,电缆护套的渗透性有时通过在升高的气压下进行测试并测量压力降来评估。

[0065] 本发明的复合元件优选用作车辆或飞机制造或建筑物结构中的组件,例如作为仪表板、门饰、包裹架、控制台、扶手或后视镜。本发明的复合元件还用于电导体的护套中。这不仅包括尺寸稳定的发泡电缆套件的制备,还包括索环、连接器和继电器灌封(relay potting)的制备。聚氨酯在车辆或飞机制造和建筑结构中的产品中以及在电导体的绝缘材料中优选以泡沫形式存在。在连接器和继电器灌封的情况下,聚氨酯优选为致密形式。

[0066] 下文将参照实施例来说明本发明。

[0067] 原料:

[0068] 多元醇A:基于环氧乙烷和环氧丙烷的丙三醇起始的聚醚多元醇,其平均OH值为28mg KOH/g,官能度为2.7,并且基于聚醚的总重量计的环氧丙烷含量为84重量%。

[0069] 多元醇B:基于多元醇A(35重量%)、环氧丙烷(45重量%)和二甲氨基丙胺(20重量%)的OH值为250mg KOH/g且官能度为2.0的聚醚多元醇。

[0070] 多元醇C:基于蔗糖、丙三醇和环氧丙烷的OH值为490mg KOH/g且官能度为4.3的聚醚醇,蔗糖含量为20重量%,丙三醇含量为13重量%,并且环氧丙烷含量为67重量%。

[0071] 异氰酸酯A:85重量%的碳二亚胺改性的4,4'-MDI和15重量%的NCO含量为29.8重量%的聚合二苯基甲烷二异氰酸酯(PMDI)的混合物。

[0072] TEOA:三乙醇胺

[0073] Isopur SU-12021:购自ISL-Chemie的黑色膏体

[0074] Jeffcat DPA:购自Huntsman的催化剂

[0075] Jeffcat ZF10:购自Huntsman的催化剂

[0076] 添加剂:

[0077] V1:三羟甲基丙烷三乙酰乙酸酯

[0078] V2:丙二酸与二乙二醇的反应产物(2:3, Mw 458g/mol)

[0079] V3:1摩尔多元醇C与4摩尔乙酰乙酸甲酯的酯化产物

[0080] V4:由己二酸、1,4-丁二醇、间苯二甲酸、单乙二醇组成的平均OH值为55mg KOH/g的聚酯多元醇。

[0081] A1:由丙二酸二乙酯、己二酸(摩尔比为4:1)、1,6-己二醇和丙三醇组成的平均OH值为70mg KOH/g的聚酯多元醇。

[0082] A2:由丙二酸二乙酯、1,6-己二醇和丙三醇组成的平均OH值为71mgKOH/g的聚酯多元醇。

[0083] A3:由丙二酸二乙酯、己二酸(摩尔比为4:1)和1,6-己二醇组成的平均OH值为58mg KOH/g的聚酯多元醇。

[0084] A4:由丙二酸二乙酯和1,6-己二醇组成的平均OH值为56mg KOH/g的聚酯多元醇。

[0085] 添加剂A1至A4的合成

[0086] A1的合成:

[0087] 向装配有温度计、氮气入口、加热套、蒸馏塔和搅拌器的4升圆颈烧瓶中初始装入142.29g己二酸、0.01g TTB(丁醇钛(IV) CAS:5593-70-4)、23.02g丙三醇和604.87g 1,6-己二醇,并加热至120℃。当酸完全融化时,将温度逐步升高至240℃,并在数小时内于240℃下蒸馏出水。4小时后,酸值为0.1mg KOH/g,并将反应混合物冷却至150℃。加入623.79g丙二酸二乙酯,并将反应温度逐步升高至180℃。8小时后,再加入19g丙二酸二乙酯,并将该批料在180℃下再搅拌6小时。再加入6.9g丙二酸二乙酯,并在另外的2小时内于180℃下蒸馏出乙醇。将该批料冷却并用1.5g Irganox 1076稳定。获得在25℃下羟值为70.3mg KOH/g、酸值<0.1mg KOH/g且粘度为5118mPas的无色聚酯多元醇。

[0088] A2的合成:

[0089] 向装配有温度计、氮气入口、加热套、蒸馏塔和搅拌器的4升圆颈烧瓶中初始装入855.74g丙二酸二乙酯、630.87g 1,6-己二醇、23.02g丙三醇和0.01g TTB(丁醇钛(IV) CAS:

5593-70-4)。将温度逐步升高至160℃。在7小时内于160℃下蒸馏出乙醇。随后再加入50g丙二酸二乙酯,并将反应混合物在160℃下煮沸7小时。将产物用1.5g Irganox 1076稳定。获得在25℃下羟值为71mg KOH/g、酸值<0.1mg KOH/g且粘度为3114mPas的无色聚酯多元醇。

[0090] A3的合成:

[0091] 向装配有温度计、氮气入口、加热套、蒸馏塔和搅拌器的4升圆颈烧瓶中初始装入141.31g己二酸、0.01g TTB(丁醇钛(IV)CAS:5593-70-4)和630.45g 1,6-己二醇,并加热至120℃。当酸完全融化时,将温度逐步升高至240℃,并在数小时内于240℃下蒸馏出水。5小时后,酸值为0.1mg KOH/g,并将反应混合物冷却至150℃。加入619.50g丙二酸二乙酯,并将反应温度逐步升高至180℃。11小时后,再加入16.5g丙二酸二乙酯,并将该批料在180℃下再搅拌3小时。将该批料冷却并用1.50g Irganox 1076稳定。获得在25℃下羟值为57.7mg KOH/g、酸值<0.1mg KOH/g且粘度为4698mPas的无色聚酯多元醇。

[0092] A4的合成:

[0093] 向装配有温度计、氮气入口、加热套、蒸馏塔和搅拌器的4升圆颈烧瓶中初始装入809.37g丙二酸二乙酯、656.28g 1,6-己二醇和0.01g TTB(丁醇钛(IV)CAS:5593-70-4)。将温度逐步升高至160℃。在4小时内于160℃下蒸馏出乙醇。随后再加入50g丙二酸二乙酯,并将反应混合物在160℃下煮沸5小时。将产物用1.5g Irganox 1076稳定。获得在25℃下羟值为56.1mg KOH/g、酸值<0.1mg KOH/g且粘度为3338mPas的无色聚酯多元醇。

[0094] 方法:

[0095] 粘度测定:除非另有说明,多元醇的粘度根据DIN EN ISO 3219(1994)使用Rheotec RC 20旋转粘度计在25℃下进行测定,所述旋转粘度计使用CC 25 DIN主轴(主轴直径:12.5mm;测量气缸内径:13.56mm),剪切速率为501/s。

[0096] 羟值的测量:羟值通过DIN 53240(1971-12)的邻苯二甲酸酐方法进行测定,并以mg KOH/g记录。

[0097] 酸值的测量:酸值根据DIN EN 1241(1998-05)进行测定,并以mg KOH/g记录。

[0098] 甲醛通过类似于ASTM D-5116-06的步骤进行测定。腔室大小为4.7升。所使用的聚氨酯样品是来自泡沫内部的尺寸为110mm x 100mm x 25mm的块体。测量期间,测量腔室内的温度为65℃,相对湿度为50%。换气率为每小时3.0升。使含有来自聚氨酯的挥发性醛的排气料流在120分钟内通过含有2,4-二硝基苯肼涂布的二氧化硅的盒子。然后将DNPH盒用乙腈和水的混合物洗涤。通过HPLC测定洗脱液中甲醛的浓度。在该设置下,甲醛释放的检测极限为 $\leq 11\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

[0099] TVOC根据VDA 277的步骤进行测定。

[0100] 为了研究粘附性,如上所述制备试样,并将PVC膜(试验膜,0.42mm,Benecke-Kaliko,Germany)置于模具中。在制备后一小时,使用主观测试方法评估粘附性。这是通过将PVC膜从聚氨酯片材上剥离,并使用1至5的评估等级来评估粘附性而实现:

[0101] 5粘合破裂(adhesive fracture),无粘合

[0102] 4内聚破裂(cohesive fracture),PVC膜易于从聚氨酯片材上移除

[0103] 3内聚破裂,PVC膜可从聚氨酯片材上移除

[0104] 2内聚破裂,PVC膜难以从聚氨酯片材上移除

[0105] 1内聚破裂,PVC膜很难从聚氨酯片材上移除

- [0106] 1-2的评估通常对应于足以用于例如汽车应用的粘合力。
- [0107] 一般制备实施例
- [0108] 通过将以下组分混合来制备混合物A:
- [0109] 87.1重量份的多元醇A
- [0110] 3.0重量份的多元醇B
- [0111] 1.5重量份的TEOA
- [0112] 0.5重量份的Isopur SU-12021
- [0113] 2.3重量份的水
- [0114] 0.4重量份的Jeffcat DPA
- [0115] 0.2重量份的Jeffcat ZF10
- [0116] 0.5或5重量份的表1的化合物V1-V4和A1-A4
- [0117] 将混合物A和异氰酸酯A以及表1的添加剂以异氰酸酯指数为100彼此混合,并添加至封闭式模具中,以得到平均密度为160g/L的模制品。
- [0118] 性能
- [0119] 表1示出了根据VDA 277的TVOC值、甲醛释放量以及聚酯醇 (b1) 对储存后的反应时间以及粘附性的影响:

[0120] 表1

[0121]

	在 A 中的 重量份	VDA 277 TVOC (ppm)	甲醛 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	在 50°C下储存一周后的 成乳时间/完全起发时间		粘附性
参照	-	10	676	11	60	5
V1	0.5	123	64	11	60	5
V1	5	1754	n.m.	12	64	4
V2	0.5	15	198	13	70	5
V2	5	83	14	32	150	5
V3	0.5	104	105	12	60	4
V3	5	1603	n.m.	12	60	4
V4	5	8	660	10	60	1
A1	5	10	58	10	62	1
A2	5	n.m.	36	11	62	1
A3	5	9	62	11	60	1
A4	5	8	43	11	61	2

[0122] 表1显示出对比试验的添加剂VI至V3明显减少了甲醛释放,而相比之下,根据VDA 277的TVOC释放则明显高于参照(n.m.代表“未测量”)。化合物V4产生良好的粘附性并显示出根据VDA 277的低释放,但甲醛释放在参照范围内。相比之下,本发明的化合物A1至A4不仅显示出甲醛释放的明显减少,而且显示出根据VDA 277的释放的明显减少。这些小于20ppm的值低于汽车制造行业中所要求的最大值。同样,化合物A1至A4对混合物A在50°C下储存一周后的成乳和起发时间基本没有影响,而比较化合物V2特别引起其值明显升高。此外,使用本发明的聚酯醇 (b1) 的实施例显示出对PVC膜非常良好的粘附性。