(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104902995 A
(43)申请公布日 2015.09.09

(21)申请号 201480003930.0
(22)申请日 2014.01.03
(30)优先权数据
13150254.4 2013.01.04 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.07.03
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/050041 2014.01.03
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/106642 DE 2014.07.10
(71)申请人 赢创德固赛有限公司
地址 德国埃森
(72)发明人 S·施米茨 R·胡贝尔 T·京特
(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司 72002
代理人 于辉
(51)Int.Cl.
B01J 31/04(2006.01)
C08G 18/24(2006.01)

权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54)发明名称

新癸酸的锡盐在制备聚氨酯体系中的用途

(57)摘要

本发明涉及适于催化制备聚氨酯体系的催化剂体系，所述催化剂体系的特征在于，包含新癸酸的锡盐。

CN 104902995 A

1. 适于用在聚氨酯体系中的催化剂体系，其特征在于，所述催化剂体系包含新癸酸的锡盐。

2. 权利要求 1 所述的催化剂体系，其特征在于，所述催化剂体系仅包含新癸酸的锡盐，不包含任何其它锡盐或锡化合物。

3. 权利要求 1 或 2 所述的催化剂体系，其特征在于，所述催化剂体系还包含一种或多种其它有机溶剂。

4. 制备聚氨酯体系的方法，其特征在于，在聚氨酯涂料、聚氨酯粘合剂、聚氨酯密封剂、聚氨酯弹性体或聚氨酯泡沫的制备中采用权利要求 1-3 中任一项所述的催化剂体系。

5. 权利要求 4 所述的方法，其特征在于，所制备的聚氨酯体系是聚氨酯涂料、聚氨酯粘合剂、聚氨酯密封剂、聚氨酯弹性体或聚氨酯泡沫。

6. 权利要求 4 或 5 所述的方法，其特征在于，在反应之前或在反应过程中，将所述催化剂体系添加到反应混合物中。

7. 权利要求 4-6 中至少一项所述的方法，其特征在于，新癸酸锡的量为 0.04-1pphp，优选 0.08-0.9pphp，更优选 0.09-0.7pphp。

8. 聚氨酯体系，其特征在于，所述聚氨酯体系包含新癸酸或新癸酸盐。

9. 权利要求 8 所述的聚氨酯体系，其特征在于，根据权利要求 4-7 中任一项所述的方法可获得或者已经获得所述聚氨酯体系。

10. 权利要求 8 或 9 所述的聚氨酯体系，其特征在于，所述聚氨酯体系包含的羧酸仅为新癸酸或新癸酸盐。

11. 根据权利要求 8-10 中任一项所述的聚氨酯体系，其特征在于，新癸酸的锡盐的质量比例为 0.001 质量% -5 质量%，优选 0.001 质量% -2 质量%。

12. 权利要求 8-11 中至少一项所述的聚氨酯体系，其特征在于，所述聚氨酯体系是聚氨酯涂料、聚氨酯粘合剂、聚氨酯密封剂、聚氨酯弹性体、硬质聚氨酯泡沫、软质聚氨酯泡沫、粘弹性泡沫、HR 泡沫、半硬质聚氨酯泡沫、可热成型聚氨酯泡沫或整体泡沫。

13. 权利要求 8-12 中一项或多项所述的聚氨酯体系的用途，所述聚氨酯体系用作冰箱隔热材料、绝缘面板、夹层元件、管道绝缘材料、喷发泡沫塑料、单组分罐泡沫和 1.5 组分罐泡沫、木材仿造物、仿形泡沫、包装泡沫、垫子、家具减震材料、汽车座椅减震材料、头枕、仪表板、汽车内部装饰、车顶内衬、吸声材料、方向盘、鞋底、地毯背衬泡沫、过滤器泡沫、密封泡沫、密封剂和粘合剂，或用于制备相应的产品。

新癸酸的锡盐在制备聚氨酯体系中的用途

[0001] 本发明涉及新癸酸的锡盐及其溶液的用途，所述新癸酸的锡盐及其溶液用于涂料和油漆、粘合促进剂、密封剂和弹性体，以及用于制备聚氨酯体系 (PUR 体系）。

[0002] 聚氨酯体系包括，例如，聚氨酯涂料、聚氨酯粘合剂、聚氨酯密封剂、聚氨酯弹性体或聚氨酯泡沫。

[0003] 聚氨酯泡沫具有优异的机械和物理性能，因此广泛用于各种领域。汽车和家具行业是各种 PU 泡沫的特别重要的市场，PU 泡沫例如基于醚和酯多元醇传统的软质泡沫、冷固化泡沫（通常也叫作 HR 泡沫）、硬质泡沫、整体泡沫和微孔泡沫，以及性能介于这些分类之间的泡沫，例如半硬质体系。例如，硬质泡沫用作顶部内衬，酯泡沫用作内部门饰以及用于模切防晒板，冷固化和软质泡沫用于座椅体系以及垫子。

[0004] 适用于单组分湿气反应性聚氨酯组合物的催化剂通常包含锡化合物，例如羧酸锡，特别是辛酸锡（相应于 2- 乙基己酸锡），经常与叔胺组合。

[0005] 因此，辛酸锡用于制备基于聚醚醇的软质 PU 泡沫的用途描述在，例如，Steve Lee, Huntsman Polyurethanes, The Polyurethanes Book, Wiley publishers, 第 140 页，第 143-144 页，and Ron Herrington, Flexible Polyurethane Foams, Dow Chemical, 第 2.30 页。辛酸锡通过络合过渡态用作异氰酸酯与多元醇反应的催化剂（也叫做凝胶催化剂）。在发泡期间，辛酸锡发生水解并且释放出 2- 乙基己酸的盐和 2- 乙基己酸本身。这种分解是期望的，因为防止氨基甲酸酯键发生可逆反应得到起始原料，而且理想地不会导致释放具有潜在毒性的物质。专利文献也包括许多描述所述辛酸锡的用途的申请，例如，BE 779607、GB 1432281、GB1422056、GB 1382538、GB 1012653、GB 982280 中。在这些文件中，优选使用的催化剂体系是包括辛酸锡的那些。

[0006] 然而，由于用于制备这种锡催化剂的反应物（特别是配体）的毒性问题，这种锡催化剂最近在使用物方面承受更大的压力。因此，越来越需要毒理学安全的替代物。

[0007] 为了帮助汽车和家具行业以及他们的泡沫供应商符合近年来越来越严格的排放和毒性要求，已经开发出基于较低毒性的配体的催化剂体系，所述配体通过聚合变成泡沫结构的一部分。这种体系例如描述在 EP 1013704 中。这些体系的缺点是它们的用量大，由低的锡含量引起的成本，以及配体明显遮蔽活性锡。迄今为止，这些体系是广泛使用的辛酸锡催化剂体系 (2- 乙基己酸的锡 (II) 盐）或有机锡化合物，例如二月桂酸二丁基锡的少数替代物之一。上述体系中的后者涉及排放物的毒性问题。在发泡过程中和发泡后排放的 2- 乙基己酸，例如，对胎儿产生可能的（致畸）风险。

[0008] EP 2 289 960 描述了不仅仅含有单个乙基或正丙基支链的枝化羧酸的锡盐的用途。这些酸的盐的用途其优点在于可以明显减少酸成分的排放。得到的泡沫的特点是与辛酸锡和丙基庚酸锡相比具有高的开孔含量。

[0009] 本发明要解决的问题是提供适于制备闭孔泡沫并且没有前述一种或多种缺点的催化剂体系。

[0010] 现在已经令人惊奇地发现，本发明权利要求 1 所述的催化剂体系解决了这个问题。

[0011] 本发明因此提供适于催化制备聚氨酯体系的催化剂体系，其特征在于，催化剂体系包含至少一种新癸酸的锡盐。本发明还提供了这种催化剂体系在制备聚氨酯体系中的用途，以及相应的聚氨酯体系，特别是聚氨酯泡沫，以及它们的用途。

[0012] 根据本发明的催化剂体系的优点是，基于锡盐中的锡，即使采用可比的摩尔量（例如，与辛酸锡或异壬酸锡相比），可以产生具有明显更大程度的闭孔的泡沫。

[0013] 另一个优点是，对于制备具有可比的密度的开孔泡沫，与使用现有技术已知的异壬酸锡或辛酸锡催化剂的情况相比，需要明显更少量的锡盐。该优点可以归因于新癸酸锡的另一个优点，即，与异壬酸锡和辛酸锡相比，以相对低的锡含量具有令人惊奇的高活性。

[0014] 根据本发明的催化剂体系不仅可用于制备基于醚和酯多元醇的软质泡沫，还可制备硬质泡沫，以及性能介于这两类之间的泡沫，例如半硬质泡沫。特别有利的用途是用于制备闭孔泡沫，特别是气密封和水密封的那些泡沫。为了测试这些性能，例如，可以采用 GM 测试（通用汽车工程标准 GM 6086M）或 Ford 测试（Ford 实验室测试方法 BO-11203）。这两种测试方法都详细描述在专利 US6,747,068B2（实施例 61）中。在本发明的上下文中，"水密封"理解为是指压缩 50％的泡沫保持 25mm 的水柱 90 分钟而不渗透水（根据 US 6,747,068B2 的实施例 61B 详细说明的 GM 测试测定）。在所述实例中，采用该 GM 测试来研究泡沫性能。

[0015] 随后通过举例的方式来描述根据本发明的催化剂体系、制备聚氨酯泡沫的方法以及聚氨酯泡沫本身，但没有任何意图来将本发明限于这些例示性实施方式。当提及范围、化合物的通式或类别时，它们不仅包括明确提到的相应范围或化合物组，而且包括可通过提取单个值（范围）或化合物得到的子范围或化合物的子组。当在本说明书的上下文中引用文献时，这些文献的全部内容，特别是被引用文献的上下文的实质性内容，形成本发明的公开内容的一部分。

[0016] 根据本发明适于催化制备聚氨酯泡沫的催化剂体系的特征是，所述催化剂体系包含新癸酸的锡盐，优选新癸酸的锡（II）盐。

[0017] 根据本发明优选的催化剂体系是不包含任何其它锡盐和／或锡化合物的那些。

[0018] 催化剂体系可仅包含锡盐或者锡盐与溶剂的组合，溶剂例如水或一种或多种有机溶剂。优选地，单独使用锡盐（以未溶解的形式）。如果以溶解的形式或以与溶剂的组合来使用锡盐，催化剂体系优选包含有机疏质子溶剂。如果催化剂体系包含有机溶剂，有机溶剂优选选自二醇，优选单乙二醇（MEG 或 EG）、1,3- 丙二醇（PDO）、1,4- 丁二醇（BDO）、二甘醇（DEG）、丙二醇（PG 或 PEG）、二丙二醇（DPG）、三乙二醇、丁基二甘醇（BDG）、新戊二醇或 2- 甲基 1,3- 丙二醇；多元醇，优选聚酯多元醇、聚醚多元醇、天然油基多元醇（NOPs）或甘油；酯，优选脂肪酸酯，更优选豆蔻酸异丙酯、矿物油、烃，优选矿物油、己烷、戊烷、庚烷、癸烷或饱和烃的混合物，例如得自 Sonneborn 的 Kaydol 产品；聚醚，优选基于聚醚中的氧化烯单元，氧化丙烯单元的比例大于 20 摩尔％的那些；聚酯，优选聚碳酸酯，邻苯二甲酸酯，优选邻苯二甲酸二丁酯（DBP）、邻苯二甲酸二辛酯（DNOP）、邻苯二甲酸二乙基己基酯（DEHP）、邻苯二甲酸二异壬酯（DINP）、邻苯二甲酸二甲酯（DMP）、邻苯二甲酸二乙酯（DEP）；环己酸酯，优选环己酸二异壬酯（DINCH）；封端的聚醚，优选具有丁基／甲基、甲基／甲基或丁基／丁基作为烷基的二烷基聚醚，优选可由得自二醇的聚醚、烯烃、内酰胺和内酯得到的那些。如果以溶解的形式或与溶剂组合的形式使用锡盐，锡盐与溶剂的质量比优选为 100:1 至 1:2，更优选 50:1 至 1:1，特别优选 25:1 至 2:1。

[0019] 除了一种或多种锡盐以及一种或多种溶剂，催化剂体系还可以包括其它组分，例如一种或多种叔胺，一种或多种聚硅氧烷稳定剂和任选存在的一种或多种乳化剂。然而，优选为单独或溶解的形式。

[0020] 根据本发明的催化剂体系可用于制备任何聚氨酯体系。更具体地，根据本发明的催化剂体系用于根据本发明的制备聚氨酯体系的方法中。

[0021] 根据本发明的制备聚氨酯体系的方法，其特征在于采用根据本发明的催化剂体系。根据本发明的方法优选用于制备聚氨酯涂料、聚氨酯粘合剂、聚氨酯密封剂、聚氨酯弹性体或聚氨酯泡沫，优选用于制备聚氨酯泡沫。优选在反应前或反应过程中，优选借助于搅拌头，可以将根据本发明的催化剂体系添加到反应混合物中。

[0022] 如前所述，催化剂体系可以包括其它组分，例如水、叔胺、聚硅氧烷稳定剂和任选存在的乳化剂。催化剂的这种溶液常称作活化剂溶液。然而，优选地，单独添加催化剂体系。

[0023] 在根据本发明的方法中，优选直接计量添加仅包含一种或多种锡盐的催化剂体系。如果所述锡盐的粘度太高或者所述锡盐是固体，因此不能这样操作的话，将锡盐直接以溶液的形式计量加入。

[0024] 作为直接发泡的替代，也可以以稀释的形式计量加入催化剂体系。无水溶液在这里也是优选的，因为锡盐对于水解仅具有有限的稳定性。

[0025] 根据本发明的催化剂体系可在用于制备聚氨酯体系的标准配制物中用作催化剂，所述聚氨酯体系特别是聚氨酯泡沫，包含或优选由以下物质构成：一种或多种具有两个或多个异氰酸酯反应性基团的有机异氰酸酯，一种或多种具有两个或多个异氰酸酯反应性基团的多元醇，任选存在的用于异氰酸酯-多元醇和/或异氰酸酯-水反应和/或异氰酸酯三聚的其它催化剂，水，任选存在的物理发泡剂，任选存在的阻燃剂和任选存在的其它添加剂。

[0026] 适用于本发明目的的异氰酸酯优选包括任何多官能的有机异氰酸酯，例如4,4′-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)，甲苯二异氰酸酯(TDI)，六亚甲基二异氰酸酯(HMDI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)。MDI与平均官能度为2-4更加高度缩合的类似物的混合物，也称作粗MDI(“聚合MDI”)，以及纯的TDI的各种异构体或异构体混合物都是特别适合的。

[0027] 适用于本发明目的的多元醇优选所有具有多个异氰酸酯-反应性基团的有机物质，以及它们的的制品。典型地用于制备聚氨酯体系(特别是聚氨酯泡沫)的所有聚醚多元醇和聚酯多元醇均是优选的多元醇。通过使多官能醇或多官能胺与氧化烯烃反应来获得聚醚多元醇。聚酯多元醇基于多元羧酸(其可以是脂肪族的，例如己二酸；或者芳香族的，例如邻苯二甲酸或对苯二甲酸)与多元醇(通常是二醇)的酯。也可使用基于多元醇的天然油(NOPs)。这些多元醇得自天然油(例如大豆油或棕榈油)，并且可以改性或未改性的状态使用。

[0028] 异氰酸酯与多元醇的合适比例，表示为配制物的指标，优选为10-1000，优选40-350。该指标描述了实际使用的异氰酸酯与计算的异氰酸酯(对于与多元醇的化学计量反应)的比例。指标为100代表反应性基团的摩尔比为1:1。

[0029] 适用于本发明目的的其它催化剂是催化凝胶反应(异氰酸酯-多元醇)，发泡反应异氰酸酯-水)或异氰酸酯的二聚或三聚的物质。典型实例是胺，例如三乙胺、二甲基环己胺、四甲基乙二胺，四甲基己烷二胺，五甲基二亚乙基三胺，五甲基二亚丙基三胺，三乙二

胺，二甲基哌嗪，1,2- 二甲基咪唑，N- 乙基吗啉，三（二甲基氨基丙基）六氢 -1,3,5- 三嗪，二甲基胺基乙醇，二甲基胺基乙氧基乙醇和双（二甲基氨基乙基）醚，铋化合物或铋盐和钾盐例如乙酸钾。优选所使用的其它催化剂不包含锡化合物，特别是不包含二月桂酸二丁基锡。

[0030] 其它催化剂适合的使用量取决于催化剂的类型，典型地，所述其它催化剂适合的使用量为 0.01-5pphp（＝基于 100 重量份多元醇的重量份），或对于钾盐为 0.1-10pphp。

[0031] 在根据本发明的方法中，新癸酸锡的用量优选为 0.02-1pphp，更优选 0.04-1pphp，特别优选 0.08-0.9pphp，特别优选 0.09-0.7pphp。

[0032] 用于本发明目的的合适的水含量取决于除了水之外是否还使用物理发泡剂。对于纯的水 - 发泡的泡沫，水含量典型地为 1-20pphp ；当还使用其它发泡剂时，水的用量典型地减少到 0 或 0.1-5pphp 的范围。为了实现高的泡沫密度，既不使用水也不使用任何其它发泡剂。

[0033] 用于本发明目的的适合的物理发泡剂是气体，例如液化的 CO_2；和挥发性液体，例如具有 4 或 5 个碳原子的烃，优选环戊烷、异戊烷和正戊烷 ；氢氟烷，优选 HFC 245fa，HFC 134a 和 HFC 365mfc ；氢氯氟烷，优选 HCFC 141b ；含氧化合物，例如甲酸甲酯和二甲氧基甲烷，或氢氯烷，优选二氯甲烷和 1,2- 二氯乙烷。合适的发泡剂还包括酮（例如丙酮）或醛（例如甲缩醛）。

[0034] 除了水和任意的物理发泡剂之外，还可以使用其它化学发泡剂，所述化学发泡剂与异氰酸酯反应放出气体，化学发泡剂的实例是甲酸或碳酸酯。

[0035] 用于本发明目的的适合的阻燃剂优选液态有机磷化合物，例如无卤有机磷酸酯，例如磷酸三乙酯 (TEP) ；卤代磷酸酯，例如三 (1- 氯 -2- 丙基）磷酸酯 (TCPP) 和三 (2- 氯乙基）磷酸酯 (TCEP) ；和有机膦酸酯，例如二甲基甲烷膦酸酯 (DMMP)，二甲基丙烷膦酸酯 (DMPP) ；或者固体例如多磷酸铵 (APP) 和红磷。合适阻燃剂还包括卤代化合物，例如卤代多元醇，以及固体例如可膨胀石墨和三聚氰胺。

[0036] 可以根据本领域技术人员已知的任何方法来加工配制物以得到硬质泡沫，例如通过手工混合或优选通过高压发泡机器。这里可以采用间歇方法，例如在制备模塑 (moulded) 泡沫、冰箱和面板时 ；或者采用连续方法，例如在隔热板、金属复合元件、厚平板 (slabs) 的情况下，或在喷雾方法的情况下。

[0037] 通过根据本发明的方法，可以使用聚氨酯体系，特别是聚氨酯泡沫，其特征在于包含至少新癸酸或新癸酸的锡盐。优选地，根据本发明的聚氨酯体系，更优选聚氨酯泡沫，主要包含（大于 98％，基于存在的羧酸或羧酸的锡盐），优选仅包含羧酸或羧酸的锡盐的形式的新癸酸或新癸酸的锡盐。

[0038] 根据本发明优选的聚氨酯体系，特别是聚氨酯泡沫，其特征在于，基于所有泡沫的重量，新癸酸或新癸酸的盐的质量比例为 0.001 质量％ -5 质量％，优选 0.005 质量％ -1.5 质量％。

[0039] 根据本发明的聚氨酯体系例如可以是聚氨酯涂料、聚氨酯粘合剂、聚氨酯密封剂、聚氨酯弹性体或聚氨酯泡沫，特别是软质聚氨酯泡沫、硬质聚氨酯泡沫、粘弹性泡沫、HR 泡沫、半硬质聚氨酯泡沫、可热成型聚氨酯泡沫或整体泡沫。本文中的术语聚氨酯应理解为是从二异氰酸酯或聚异氰酸酯和多元醇或其它异氰酸酯 - 反应性物质（例如胺）得到的任何

聚合物的上位概念，其中氨基甲酸酯 (urethane) 键不需要是唯一的或主要类型的键。也明确包括聚异氰尿酸酯和聚脲。

[0040] 根据本发明的聚氨酯体系，特别是聚氨酯泡沫，优选闭孔聚氨酯泡沫，可以用作例如冰箱隔热材料、绝缘面板、夹层元件、管道绝缘材料、喷发泡沫塑料 (spray foam)、单组分罐泡沫和 1.5 组分罐泡沫 (1-and 1.5-component can foam)、木材仿造物、仿形泡沫 (modelling foam)、包装泡沫、垫子、家具减震材料、汽车座椅减震材料、头枕、仪表板、汽车内部装饰、车顶内衬、吸声材料、方向盘、鞋底、地毯背衬泡沫、过滤器泡沫 (filter foam)、密封泡沫、密封剂和粘合剂。闭孔聚氨酯泡沫在本发明的上下文中理解为是指空气渗透率或孔隙率大于 30mm 的那些，所述空气渗透率或孔隙率通过实施例具体描述的方法测定。根据本发明特别优选的聚氨酯体系，优选聚氨酯泡沫，是具有上述定义的水密封的。

[0041] 参考附图，即图 1，详细说明本发明，但是并没有任何意图来将本发明的主题限制于此。

[0042] 图 1 显示了实施例 41 的结果的图表，其中各催化剂体系中的锡量 (单位为 mmol) 表示在 X 轴上，得到的泡沫的液体酸 (LA) 的孔隙率 (单位为 mm) 表示在 Y 轴上。

[0043] 在以下列举的实施例中示例性地说明本发明，但是没有任何意图来将本发明限于实施例中涉及的实施方式，本发明的范围通过整个说明书和权利要求书来确定。

实施例

[0044] 实施例 1-41: 聚氨酯泡沫的制备

[0045] 以下配制物用于制备聚氨酯泡沫 :100 重量份聚醚醇 (polyetherol，羟值＝47mg KOH/g，11-12 % EO)，4 重量份水，1 重量份 TEGOSTAB® BF 2370(得自 Evonik Industries AG 的聚硅氧烷稳定剂)，0.1 重量份叔胺 (TEGOAMIN® 33(胺催化剂，Evonik Industries AG)，50.6 重量份 T 80 甲苯二异氰酸酯 (指标为 110)，和可变量的 KOSMOS® 29(辛酸锡，Evonik Industries AG) 或待测试的羧酸锡。为了比较而选出的非本发明的化合物是与新癸酸锡 (新癸酸的锡盐) 具有基本结构关系的分子，其形式为 2- 乙基己酸，2- 乙基丁酸，2- 丙基庚酸和 3,5,5- 三甲基庚酸。

[0046] 在发泡操作中，使用 400g 多元醇 ;相应地调整其他配制物组分。表 1 概述了实施例泡沫 1-35 的配制物的可变组分。

[0047] 为了实现发泡，在搅拌下充分混合多元醇、水、胺、锡催化剂和聚硅氧烷稳定剂。在添加异氰酸酯之后，用搅拌器在 3000rpm 搅拌混合物 7 秒。将得到的混合物倒入具有衬纸的木制盒子中 (底面积为 27cm x27cm)。结果是经过下述性能测试的经发泡的材料。

[0048] 表 1 :实施例泡沫 1-41 的配制物的可变组分。

[0049]

实施例编号	本发明的	盐 [1]	催化剂 [重量份]
1	否	a)	0.15
2	否	a)	0.20

3	否	a)	0.25
4	否	a)	0.30
5	否	a)	0.35
6	否	b)	0.17
7	否	b)	0.23
8	否	b)	0.285
9	否	b)	0.34
10	否	b)	0.40
11	否	c)	0.16
12	否	c)	0.215
13	否	c)	0.27
14	否	c)	0.33
15	否	c)	0.38
16	否	d)	0.30
17	否	d)	0.40
18	否	d)	0.50
19	否	d)	0.60
20	否	d)	0.70
21	否	e)	0.137
22	否	e)	0.18
23	否	e)	0.228
24	否	e)	0.274
25	否	e)	0.32
26	否	f)	0.128

27	否	f)	0.17
28	否	f)	0.213
29	否	f)	0.256
30	否	f)	0.299
31	否	g)	0.16
32	否	g)	0.21
33	否	g)	0.267
34	否	g)	0.32
35	否	g)	0.374
36	是	h)	0.113
37	是	h)	0.17
38	是	h)	0.228
39	是	h)	0.285
40	是	h)	0.34
41	是	h)	0.398

[0050] [1]a) = 2- 乙基己酸的锡 (II) 盐

[0051] b) = 2- 丙基庚酸的锡 (II) 盐

[0052] c) =异壬酸的锡 (II) 盐

[0053] d) =正辛酸的锡 (II) 盐 (50 重量%,混合在 DPG 中)

[0054] e) =环己烷羧酸的锡 (II) 盐

[0055] f) = 3,3- 二甲基丁酸的锡 (II) 盐

[0056] g) =正壬酸的锡 (II) 盐

[0057] h) =新癸酸的锡 (II) 盐

[0058] 泡沫的物理性能 :

[0059] 基于以下基于物理性能来评价所制备的泡沫 :

[0060] a) 在发泡阶段结束后的泡沫沉降 (=回落 (fall-back)) :

[0061] 从直接发出泡沫之后与发出泡沫 3 分钟后的泡沫高度的差异发现回落或者再次发泡。通过固定到厘米规模的针,在泡沫顶峰中部的最大值处来测量泡沫高度。

[0062] b) 泡沫高度 :

[0063] 通过从发出泡沫之后的泡沫高度减去沉降或加上后发泡,来测定泡沫的最终高度

是。

[0064] c) 泡沫密度 (FD) :

[0065] 如 ASTM D 3574 - 08 的测试 A 下所述,通过测量核密度来测定。

[0066] d) 空气渗透率 / 孔隙率

[0067] e) 压缩负载偏差 CLD,40%

[0068] f) 在 70℃压缩 90%持续 22 小时的压缩变形

[0069] g) 回弹力 (球回弹测试)

[0070] 根据 ASTM D 1564-71 进行测试 e)-g)。

[0071] 如下进行测试 d) :

[0072] 方法 :

[0073] 通过在泡沫上测量动态压力来测定泡沫的空气渗透率 / 孔隙率。以 mm 酒精 (alcohol) 柱来记录测量的动态压力,较低的动态压力值表征更多的开孔泡沫。在 0-300mm 的范围内测量值。

[0074] 仪器 :

[0075] 向测量仪器提供并连接内部氮气供应,测量仪器由彼此相连的以下部件构成 :

[0076] 带有压力计的减压阀,

[0077] 流量调节螺栓,

[0078] 洗涤瓶,

[0079] 流量计,

[0080] T 型片,

[0081] 喷嘴头,

[0082] 填充有酒精的刻度玻璃瓶。

[0083] 只有在仪器不是从内部供应而是直接与直接与工业级瓶装气体相连时,洗涤瓶才是必须的。

[0084] 在首次操作之前,应该根据生厂商的说明,采用所提供校准曲线校准流量计,并且应该以 8l/min = 480l/h 标注。

[0085] 喷嘴头的规格是边缘长度为 100x100mm,重量为 800-1000g,流出口的内径为 5mm,并且底盖环 (lower head ring) 的内径为 30mm。

[0086] 可以将测量流体 (工业级酒精 (乙醇)) 着色以提高视觉对比度。

[0087] 测量操作 :

[0088] 通过减压阀将氮气供应压力调节为 1 巴。通过流量调节螺栓将流速调节为相应的 480l/ 小时。采用酒精调节刻度玻璃管中的液体量的程度,使得没有产生压差或者不能快速读出压差。对于测试样品的实际分析,进行五个单独的测量,其中四个测量在测试样品的四个角落,一个测量在测试样品的中间位置。为此目的,设置喷嘴头使其适合于边缘 ;估计测试样品的中间位置。一旦实现恒定的动态压力,很快可以读出动态压力。

[0089] 评价 :

[0090] 所述方法的测量上限是 300mm 液柱 (LC)。为了记录,在不同的情况下制造差别 :

[0091] 1. 所有五个值均低于 LC。在此情况下,形成和记录算术平均值。

[0092] 2. 所有五个值均高于或等于 300mm LC。在此情况下,应该记录 >300 或等于 300

的值。

[0093] 3. 对于五个测量，a) 可以明确测定值，b) 值大于或等于 300 ：从五个值形成算术平均值，对于每个 b) 测量均采用 300。由平均值加斜线来分别记录大于或等于 300 的数值。

[0094] 实例 ：

[0095] 四个测量对应于 180、210、118 和 200mm LC ；一个测量 >300mm LC，给出 (180+210+118+200+300)/5。记录词条 ：202/1。

[0096] 在表 2 中概括结果。

[0097] 表 2: 物理性能的测定结果

[0098]

实施例编号	发泡时间[s]	回落[cm]	高度[cm]	密度[kg/m^3]	孔隙率[mm]	CLD 40%[kPa]	压缩形变	回弹[cm]
1	112	-0.2	31.8	24.6	9	4.5	6	39
2	99	-0.2	33.4	23.9	33	5.2	9	42
3	92	+0.5	34.1	23.2	201	5.9	34	44
4	84	+1.2	35.3	25.8	300	7.1	72	42
5	80	+1.7	36.2	收缩	-	-	-	-
6	119	+0.1	30.1	24.9	10	4.0	5	41
7	104	-0.2	30.9	25.0	17	4.5	8	41
8	95	-0.1	32.0	24.3	56	4.9	12	44
9	90	+0.4	32.7	23.0	300	5.3	74	41
10	86	+0.8	-	收缩	-	-	-	-
11	131	+0.2	30.4	24.7	6	3.6	5	43
12	111	±0.0	30.6	24.7	7	4.0	5	42
13	100	-0.1	31.2	24.7	10	4.4	6	41
14	90	±0.0	32.1	24.3	43	4.9	9	40
15	85	+0.3	32.8	23.6	126	5.2	70	36
16	126	+1.1	30.3	24.1	8	3.5	5	46
17	107	-0.1	31.1	24.5	10	3.8	4	44
18	95	-0.1	31.6	24.6	13	4.2	4	42
19	87	-0.1	32.4	24.3	22	4.7	6	37
20	80	+0.1	32.7	24.0	104	5.0	7	40
21	120	+0.1	30.6	24.6	8	3.6	4	43
22	104	-0.1	31.1	24.6	10	4.0	5	42
23	92	-0.2	31.8	24.6	11	4.6	6	42
24	85	±0.0	32.6	24.0	78	5.1	9	42
25	82	+0.6	33.5	22.8	300	5.6	81	46
26	111	±0.0	30.8	24.7	8	3.9	4	43
27	95	-0.2	31.8	24.7	11	4.3	5	42
28	86	-0.2	32.7	24.2	44	4.8	7	32
29	79	+0.2	33.6	23.3	145	5.2	61	41
30	80	+0.6	-	收缩	-	-	-	-
31	131	+0.2	31.0	26.1	8	2.9	6	43
32	115	+1.3	31.2	23.4	16	2.8	6	41
33	100	-0.1	31.4	24.3	16	3.2	6	41
34	88	-0.2	31.8	24.4	22	3.4	8	41
35	77	+0.1	32.4	23.9	87	3.8	25	37
36	117	0	29.7	25.6	11	3.2	7	41
37	112	+0.1	30.4	24.9	52	3.4	14	37
38	96	+0.3	31.3	24.0	177	4.0	81	21
39	93	+0.7	33.0	22.6	300	4.6	83	23
40	93	+1.1	34.4	22.5	300	6.1	80	29
41	85	+1.2	35.1	收缩	-	-	-	-

[0099] 以锡含量在待比较的体系中是等摩尔的方式，来计算各催化剂的重量份。例如，当异壬酸锡的用量增加时，泡沫的开孔含量仅从 6 减小至 126mm 动态压力水柱，在正辛酸的情况下，仅从 8 变至 104mm。在对比中，明显更少量的新癸酸锡已经导致闭孔非常多的泡沫（实施例 37-40 ：mm>50）.

[0100] 实施例 42-56：聚氨酯泡沫的制备

[0101] 配制物和程序与实施例 1-41 类似。

[0102] 以下配制物用于制备聚氨酯泡沫：100 重量份聚醚醇（羟值＝ 47mg KOH/g，11-12％ EO)，4 重量份水，1 重量份TEGOSTAB® BF 2370（得自 Evonik Industries AG 的聚硅氧烷稳定剂)，0.10 重量份叔胺，50.6 重量份 T 80 甲苯二异氰酸酯（指标为 110)，和可变量的KOSMOS® 29（辛酸锡，Evonik Industries AG) 或待测试的羧酸锡。为了比较而选出的非本发明的化合物是与新癸酸锡（新癸酸的锡盐）具有基本结构关系的分子和新癸酸锡（在各种有机溶剂中）的混合物，其形式为 2- 乙基己酸和 3,5,5- 三甲基庚酸。

[0103] 在发泡操作中，使用 400g 多元醇；相应地调整其他配制物组分。表 3 概述了实施例泡沫 42-56 的配制物的可变组分。

[0104] 为了实现发泡，在搅拌下充分混合多元醇、水、胺、锡催化剂和聚硅氧烷稳定剂。在添加异氰酸酯之后，在 2500rpm 再搅拌混合物 7 秒。将得到的混合物倒入具有衬纸的木制盒子中（底面积为 27cm x27cm)。结果是经过下述或上述性能测试的经发泡的材料。

[0105] 表 3：实施例泡沫 42-55 的配制物的可变组分。

[0106]

实施例编号	本发明的	盐 [1]	催化剂［重量份］
42	否	a)	0.20
43	否	b)	0.20
44	否	b)	0.215
45	否	b)	0.30
46	是	c)	0.20
47	是	c)	0.228
48	是	d)	0.20
49	是	d)	0.228
50	是	d)	0.25
51	是	d)	0.28
52	是	e)	0.20
53	是	e)	0.228
54	是	e)	0.25

55	是	e)	0.28

[0107] [1]a) = 2-乙基己酸锡的(II)盐

[0108] b) =异壬酸的锡(II)盐

[0109] c) =新癸酸的锡(II)盐

[0110] d) =新癸酸的锡(II)盐(80重量%,混合在豆蔻酸异丙酯中)

[0111] e) =新癸酸的锡(II)盐(80重量%,混合在二丙二醇(DPG)中)

[0112] 泡沫的物理性能:

[0113] 与实施例泡沫1-41类似地评价所制备的泡沫的物理性能。结果概括在表4中。

[0114] 表4:物理性能的测定结果

[0115]

实施例编号	发泡时间[s]	回落[cm]	高度[cm]	密度[kg/m³]	孔隙率[mm]	CLD 40%[kPa]	压缩形变	回弹[cm]
42	99	-0.10	30.8	24.90	12	4.2	24	44
43	161	+2.70	32.0	未检测到	8	未检测到	未检测到	未检测到
44	118	+0.30	29.9	24.40	6	3.7	6	45
45	151	-0.20	30.2	24.30	8	3.5	6	47
46	106	+0.30	30.2	24.80	98	4.6	77	27
47	101	+0.20	31.5	23.70	185	4.6	79	36
48	115	+0.10	30.4	24.10	27	3.9	26	43
49	108	±0.0	30.8	24.90	106	4.6	73	37
50	104	±0.0	30.4	24.40	97	4.5	75	33
51	100	+0.20	32.0	23.90	199	4.7	77	38
52	116	-0.10	29.7	24.80	18	3.9	47	45
53	109	±0.0	31.1	25.00	46	4.5	72	41
54	109	+0.10	30.9	24.90	227	4.8	71	32
55	103	+0.20	31.2	23.80	196	4.6	80	40

[0116] 实施例56-66:聚氨酯泡沫的制备

[0117] 以下配制物用于制备聚氨酯泡沫:100重量份聚醚醇(羟值= 47mg KOH/g,11-12% EO),4重量份水,2.50重量份二氯甲烷,1重量份TEGOSTAB® BF 2370(得自Evonik Industries AG的聚硅氧烷稳定剂),0.12重量份叔胺,52.5重量份T80甲苯二异氰酸酯(指标为112),和可变量的KOSMOS® 29(辛酸锡,Evonik Industries AG)或待测试的羧酸锡。为了比较而选出的非本发明的化合物是与新癸酸锡(新癸酸的锡盐)具有基本结构关系的分子和新癸酸锡(在有机溶剂中)的混合物,其形式为2-乙基己酸和3,5,5-三甲基庚酸。

[0118] 在发泡操作中,使用400g多元醇;相应地调整其他配制物组分。表3概述了实施例泡沫56-66的配制物的可变组分。

[0119] 为了实现发泡,在搅拌下充分混合多元醇、水、胺、锡催化剂和聚硅氧烷稳定剂。添加二氯甲烷,用搅拌器在1000rpm搅拌化合物15秒。在添加异氰酸酯之后,在2500rpm再搅拌混合物7秒。将得到的混合物倒入具有衬纸的木制盒子中(底面积为27cm x27cm)。

结果是经过下述性能测试的经发泡的材料。

[0120] 表 5 实施例泡沫 56-66 的配制物的可变组分。

[0121]

实施例编号	本发明的	盐[1]	催化剂 [重量份]
56	否	a)	0.20
57	否	b)	0.20
58	否	b)	0.23
59	是	c)	0.20
60	是	c)	0.22
61	是	d)	0.30
62	是	e)	0.20
63	是	e)	0.24
64	是	f)	0.20(0.20TA DMEA)
65	是	f)	0.20(0.30TA DMEA)
66	是	f)	0.20(0.20TA DMEA/0.04BDE100)

[0122] [1]a) = 2- 乙基己酸的锡 (II) 盐

[0123] b) =异壬酸的锡 (II) 盐

[0124] c) =新癸酸的锡 (II) 盐

[0125] d) =新癸酸的锡 (II) 盐 (75 重量%,混合在豆蔻酸异丙酯中)

[0126] e) =新癸酸的锡 (II) 盐 (80 重量%,混合在豆蔻酸异丙酯中)

[0127] f) =新癸酸的锡 (II) 盐 (80 重量%,混合在二丙二醇 (DPG) 中)

[0128] TA DMEA =TEGOAMIN® DMEA(N,N- 二甲基乙醇胺)

[0129] 泡沫的物理性能 :

[0130] 与实施例泡沫 1-41 类似地评价所制备的泡沫的物理性能。结果概括在表 6 中。

[0131] 表 6 :物理性能的测定结果

[0132]

实施例编号	发泡时间[s]	回落[cm]	高度[cm]	密度[kg/m^3]	孔隙率[mm]	CLD 40%[kPa]	回弹[cm]
56	97	-0.15	34.01	22.42	14	3.6	41
57	105	-0.63	34.82	22.84	7	3.2	45
58	104	-0.60	35.03	22.22	11	3.5	42
59	98	-0.25	34.86	22.82	41	3.6	36
60	92	-0.10	35.05	22.86	97	3.9	21
61	99	-0.10	33.80	22.30	56	3.7	30
62	107	-0.27	34.50	22.8	10	3.1	41
63	96	-0.20	34.56	22.2	11	3.5	41
64	122	-0.21	34.37	22.0	12	3.0	44
65	113	-0.21	34.61	22.6	10	3.3	43
66	102	-0.67	34.55	22.2	12	3.0	43

[0133] 实施例 56（辛酸锡）与实施例 59 和 60（纯新癸酸锡）和实施例 63(4:1 混合物）的比较显示，辛酸锡得到开孔泡沫，但纯新癸酸锡以类似的发泡时间得到闭孔泡沫，尽管纯新癸酸锡与辛酸盐相比，催化剂中的锡的有效量更低。新癸酸盐的混合物 (4:1) 实现了与辛酸锡可比的发泡时间。还很显然的是，与实施例 59 和 60（纯）相比，改善了泡沫的开孔含量，同时降低了锡的有效量。

[0134] 排放的测量

[0135] 基于 Mercedes-Benz 测试方法 PB VWT 709 来测定酸排放。

[0136] 然后描述了随后采用气相色谱 - 质谱联用 (GC-MS) 的热解吸程序。

[0137] a) 测量技术：

[0138] 采用得自 Gerstel，Mülheim 的带有自动取样器的 "TDS2" 热解吸器，与 Hewlett Packard HP6890/HP5973GC/MSD 体系相连，来进行热解吸。

[0139] b) 测量条件：

[0140]

热解吸	Gerstel TDS 2
解吸温度	90℃
解吸时间	30min
流速	60ml/min
转移线	280℃
低温调节 (Cryofocusing)	HP 6890PTV
内衬 (Liner)	带有硅烷化玻璃丝的玻璃蒸发器
温度	-150℃

[0141]

GC	毛细GC HP 6890
注射器	PTV 分割1:50
温度程序	-150°C; 3 min; ⇗ 720°C/min; 280°C
柱	60 m * 0.25 mm Optima 5 MS FT 0.5 µm
流速	1 ml/min 恒定流动
温度程序	50°C; 5 min; ⇗ 3°C/min; 92°C; ⇗ 5°C/min; 160°C; ⇗ 10°C/min; 280°C; 20 min
探测器	HP MSD 5973
模式:	Scan 29-350 amu 2.3 scans/sec
评价	评价整个离子流动色谱 计算2-乙基己酸峰作为甲苯等价物

[0142] c) 校准

[0143] 为了校准，将 1 µ l 甲苯和十六烷在戊烷中的混合物（各为 0.6mg/ml）引入经清洁的填充有 Tenax TA（筛目 35/60）的吸附管并且分析（解吸 5min ;280℃）。

[0144] d) 制备样品

[0145] 将 10mg 在三个样品中的泡沫推入热解吸管中。在此过程中，确保泡沫不被压缩。

[0146] e) 评价

[0147] 为了量化酸排放，通过峰面积来测定通过质谱识别为例如 2- 乙基己酸的峰，由校准得到的甲苯响应因子为 ppm 甲苯等价物。

[0148] 表 7 概述了所选实施例的酸排放结果。

[0149] 表 7: 排放测定结果

[0150]

编号	本发明的	酸	锡催化剂 [份]	总排放 [µg/g]	酸排放 [µg/g]	总排放比例[]
2	否	2-乙基己酸	0.2	830	613	74
12	否	异壬酸	0.215	770	512	66
7	否	2-丙基庚酸	0.23	1190	805	68
17[2]	否	正辛酸	0.2	500	202	40
32	否	正壬酸	0.215	380	119	31
37	是	新癸酸	0.228	690	400	58

[0151] [2] 不混合在 DPG 中

[0152] 从结果清楚可见，通过采用不含有 2- 乙基或 2- 丙基支链的酸，例如新癸酸、异壬酸、正辛酸或正壬酸，显著降低排放。

[0153] 催化剂含量（锡含量）对泡沫孔隙率的影响的测定

[0154] 如实施例 1-41 所述来制备泡沫，其中催化剂体系的浓度变化。采用的以下酸的锡

盐来制备泡沫：2- 乙基己酸、3,3- 二甲基丁酸、2- 丙基庚酸、环己烷羧酸、异壬酸、新癸酸、正壬酸和正辛酸。检测得到的泡沫的孔隙率。这些检测的结果示于图 1。

[0155] 很明显，特别是在采用基于正辛酸盐和异壬酸盐的催化剂体系的情况下，只有在显著更高的浓度下才观察到孔隙率的降低。因此，与新癸酸的锡盐相比，在制备开孔和闭孔泡沫时，相应的催化剂体系需要显著更高的用量。而对于上述使用的配制物中的 2- 乙基己酸的锡 (II) 盐，为了获得开孔泡沫，至少需要使用 0.37mmol 锡催化剂，在采用新癸酸的锡 (II) 盐的情况下，可以将浓度降低 32%，降低至 0.25mmol。因此，在使用本发明的新癸酸锡的情况下，可以显著降低需要的锡催化剂，由此可制得具有较低锡含量的聚氨酯体系，特别是聚氨酯泡沫。

[0156] 水渗透率的测定

[0157] 基于 GM 测试方法测定水渗透率 / 水密封性 (通用汽车工程标准 GM6086M)，如 US 6,747,068B2 实施例 61B 所述。

[0158] 表 8 给出了测试中使用的泡沫的配制物和水渗透率的结果。

[0159] 表 8: 水渗透率的测定结果

[0160]

编号	42	43	44	45	46	47
	[pphp]	[pphp]	[pphp]	[pphp]	[pphp]	[pphp]
多元醇[1]	100	100	100	100	100	100
B 8870	2	2	2	2	2	2
水	3	3	3	3	3	3
TA 33[2]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
K 29[3]	0.09	0.11	0.11	-	-	-
新癸酸锡	-	-	-	0.09	0.11	0.11
TDI	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6
指标	105	105	105	105	105	105
孔隙率 [mm 柱]	3	15	14	12	31	38
水的程度[cm]	25	25	76	25	25	25
渗透时间 [min]	73	97	46	94	120	93
穿过	否	是	否	是	是	是

[0161] [1] 聚醚三醇，羟值 56，M_w = 3100g/mol，基于 EO/PO

[0162] [2] TEGOSTAB® B8870 (得自 Evonik Industries AG 的聚硅氧烷稳定剂，用于制备疏水泡沫)

[0163] [3] TEGOAMIN® 33 (胺催化剂，Evonik Industries AG)

[0164] [4] KOSMOS® 29 (辛酸锡，Evonik Industries AG)

[0165] 由表 8 可以推断出，借助于新癸酸锡制得的泡沫具有更高程度的闭孔，这使得可以制备在水渗透率方面优化的密封泡沫，并且可以没有任何问题地通过 GM 测试。此外，基于相同用量的催化剂，可以降低锡的量，因为尽管锡含量较低，新癸酸锡比辛酸锡更加催化活泼。

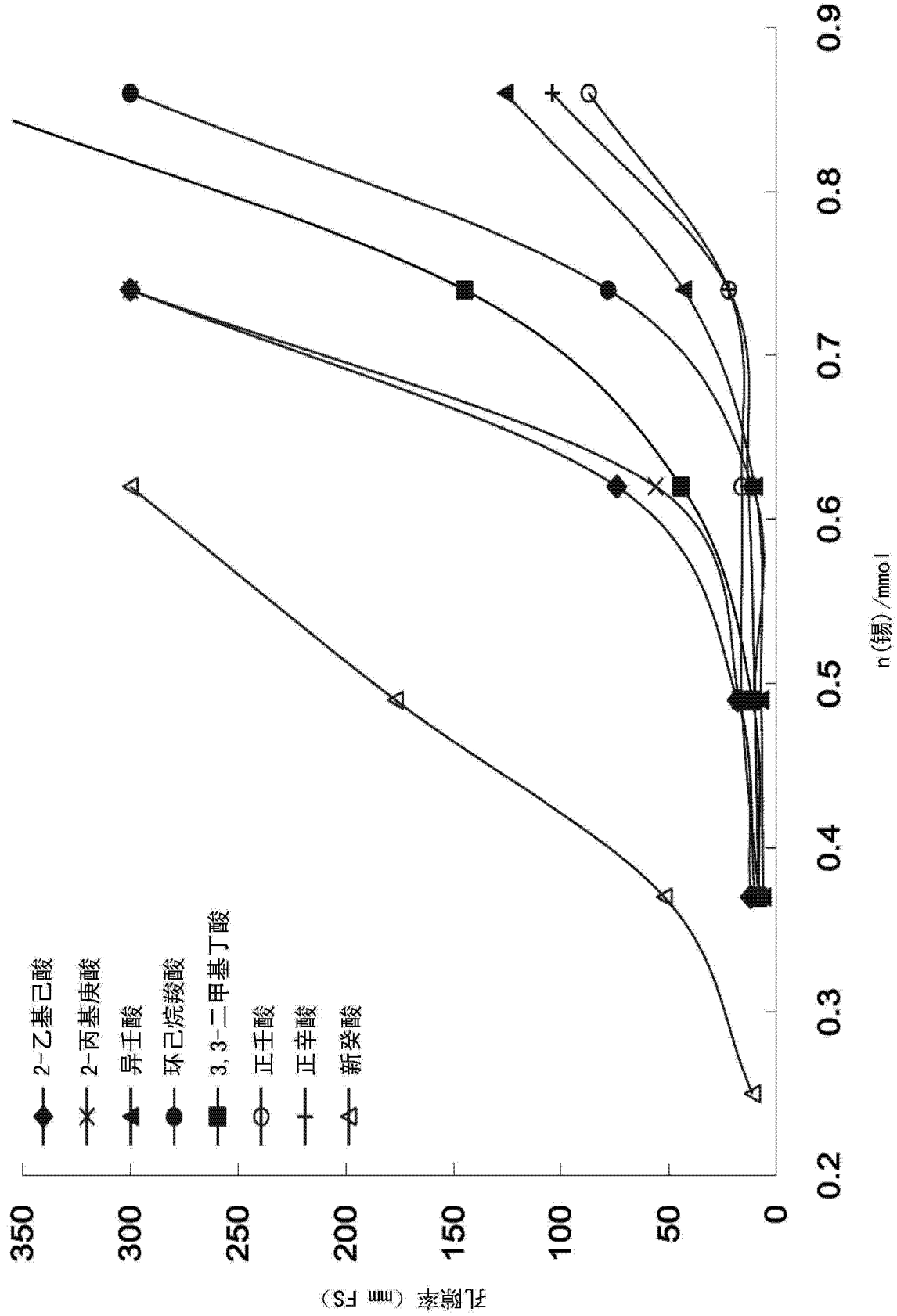

孔隙率（mm FS）
350
300
250
200
150
100
50
0
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
n(锡)/mmol
2-乙基己酸
2-丙基庚酸
异壬酸
环己烷羧酸
3,3-二甲基丁酸
正壬酸
正辛酸
新癸酸

图 1