



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103429648 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 13

(21) 申请号 201180064284. 5

代理人 石克虎 万雪松

(22) 申请日 2011. 11. 04

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

102010060386. 4 2010. 11. 05 DE

C08J 9/12(2006. 01)

C08J 9/20(2006. 01)

C08K 5/01(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 07. 05

(56) 对比文件

CN 1370794 A, 2002. 09. 25,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/069382 2011. 11. 04

审查员 关跃

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/059567 DE 2012. 05. 10

(73) 专利权人 拜耳知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 S. 林德纳 W. 弗里德里希斯

R. 施特雷 E. 克哈佐瓦

T. 索特曼 D. 恩格伦

A. D. 查尔比

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

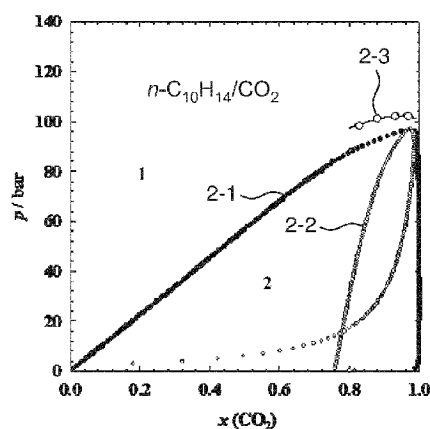
权利要求书2页 说明书16页 附图14页

(54) 发明名称

制造发泡材料的方法、其中所用的乳液状组合物和可由其获得的发泡材料

(57) 摘要

本发明涉及制造发泡材料的方法,其中对具有形成基质的组分、表面活性剂组分和近临界或超临界发泡剂组分的乳液状组合物施以减压。所述发泡剂组分此外包含疏水性共组分,其在 ≥ 150 巴的压力下可溶于超临界 CO_2 ,在 ≤ 40 巴的压力下不溶于亚临界 CO_2 并且不溶于形成基质的组分,此外以发泡剂组分的 ≥ 3 重量%至 ≤ 35 重量%的比例存在。其还涉及其中所用的乳液状组合物和可由本发明的方法获得的发泡材料。



1. 制造发泡材料的方法,其包含下述步骤:
 - 提供乳液状组合物,其包含:
 - A) 形成基质的组分,其中所形成的基质在室温下是固体,
 - B) 表面活性剂组分和
 - C) 在组分 A) 中乳化的发泡剂组分,其包含超临界或近临界 CO_2 ;和
 - 通过降低压力使发泡剂组分 C) 的 CO_2 转化到亚临界状态;其特征在于,
所述发泡剂组分 C) 此外包含疏水性共组分 D),
其在 ≥ 150 巴的压力下可溶于超临界 CO_2 ,在 ≤ 40 巴的压力下不溶于亚临界 CO_2 并且不溶于组分 A), 并且此外
所述共组分 D) 以发泡剂组分的 ≥ 3 重量 % 至 ≤ 35 重量 % 的比例存在,和
所述表面活性剂 B) 有助于发泡剂组分 C) 连同共组分 D) 在基质组分 A) 中的乳化。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述组分 A) 包含多异氰酸酯反应性化合物和多异氰酸酯。
3. 根据权利要求 2 的方法,其中所述多异氰酸酯反应性化合物是多元醇,且所述多元醇选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚酯多元醇、和 / 或聚丙烯酸酯多元醇,且其中此外所述多元醇的 OH 值为 $\geq 100 \text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 800 \text{ mg KOH/g}$,而所述多元醇的平均 OH 官能度 ≥ 2 。
4. 根据权利要求 1 的方法,其中所述组分 A) 包含丙烯酰胺、环氧化物和 / 或苯酚、三聚氰胺和 / 或脲 - 甲醛。
5. 根据权利要求 1 的方法,其中所述组分 A) 包含聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、热塑性聚氨酯、聚丙烯、聚乙烯和 / 或得自苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、乙酸乙烯酯的共聚物,和 / 或这些聚合物的共混物。
6. 根据权利要求 1 的方法,其中所述表面活性剂组分 B) 选自烷氧基化的链烷醇、烷氧基化的烷基苯酚、烷氧基化的脂肪酸、脂肪酸酯、多亚烷基胺、烷基硫酸盐 / 酯、烷基聚醚、烷基多聚葡萄糖苷、磷脂酰肌醇、氟化表面活性剂、包含聚硅氧烷基团的表面活性剂和 / 或磺基琥珀酸双(2-乙基-1-己基)酯。
7. 根据权利要求 1 的方法,其中所述共组分 D) 选自具有 ≥ 7 至 ≤ 20 个碳原子的烷烃、烯烃、芳烃、酯、醚、酮和 / 或具有 ≥ 3 至 ≤ 20 个 Si 原子的直链、支链或环状聚硅氧烷。
8. 根据权利要求 1 的方法,其中在 ≥ 50 巴至 ≤ 200 巴的压力和 $\geq 20^\circ\text{C}$ 至 $\leq 80^\circ\text{C}$ 的温度下制备所述乳液状组合物。
9. 根据权利要求 1 的方法,其中所述发泡剂组分 C) 的 CO_2 转化为亚临界状态的转化在闭模中进行,其中所述闭模不是混合装置的混合头的一部分并如此布置,使得在引入所述混合物后可通过外部作用改变其内部容积和 / 或在其内部主导的压力。
10. 根据权利要求 1 的方法,其中在所述乳液状组合物中,所述组分具有下列比例,其中重量比例的总和 ≤ 100 重量 %:
 - A) ≥ 60 重量 % 至 ≤ 95 重量 % 的 MDI 和 / 或 pMDI 与多元醇的反应性树脂混合物,所述多元醇具有 $\geq 250 \text{ mg KOH/g}$ 的平均羟值

- B) ≥ 4 重量 % 至 ≤ 30 重量 % 的包含聚硅氧烷基团的表面活性剂
- C) ≥ 5 重量 % 至 ≤ 30 重量 % 的 CO_2 和
- D) ≥ 0.3 重量 % 至 ≤ 10 重量 % 的十二烷。

11. 乳液状组合物, 其适用于制造发泡材料, 其包含:

- A) 形成基质的组分, 其中所形成的基质在室温下是固体,
 - B) 表面活性剂组分和
 - C) 在组分 A) 中乳化的发泡剂组分, 其包含超临界或近临界 CO_2 ;
- 其特征在于,

所述发泡剂组分 C) 此外包含疏水性共组分 D),

其在 ≥ 150 巴的压力下可溶于超临界 CO_2 , 在 ≤ 40 巴的压力下不溶于亚临界 CO_2 并且不溶于组分 A), 并且此外

所述共组分 D) 以发泡剂组分的 ≥ 3 重量 % 至 ≤ 35 重量 % 的比例存在, 和

所述表面活性剂 B) 有助于发泡剂组分 C) 连同共组分 D) 在基质组分 A) 中的乳化。

12. 可通过根据权利要求 1 至 10 之一的方法获得的发泡材料, 其包含固体基质和分布在所述基质中的气泡,

其特征在于,

在朝向气泡内部的一侧的基质与气泡之间的界面上排列着疏水性共组分 D), 其在 ≥ 150 巴的压力下可溶于超临界 CO_2 , 在 ≤ 40 巴的压力下不溶于亚临界 CO_2 并且不溶于组分 A)。

13. 根据权利要求 12 的发泡材料, 其具有 $\geq 10^7$ 孔 / 立方厘米至 $\leq 10^{18}$ 孔 / 立方厘米的孔密度。

14. 根据权利要求 12 的发泡材料, 其中所述固体基质包含聚氨酯聚合物。

15. 根据权利要求 14 的发泡材料, 其中所述材料可由具有下列比例的组分的乳液状组合物获得, 其中所述重量比例的总和 ≤ 100 重量 %:

- A) ≥ 60 重量 % 至 ≤ 95 重量 % 的 MDI 和 / 或 pMDI 与多元醇的反应性树脂混合物, 所述多元醇具有 $\geq 250 \text{ mg KOH/g}$ 的平均羟值
- B) ≥ 4 重量 % 至 ≤ 30 重量 % 的包含聚硅氧烷基团的表面活性剂
- C) ≥ 5 重量 % 至 ≤ 30 重量 % 的 CO_2 和
- D) ≥ 0.3 重量 % 至 ≤ 10 重量 % 的十二烷。

制造发泡材料的方法、其中所用的乳液状组合物和可由其获得的发泡材料

[0001] 本发明涉及制造发泡材料的方法，其中对具有形成基质的组分、表面活性剂组分和近临界或超临界发泡剂组分的乳液状组合物施以减压。此外，其涉及其中所用的乳液状组合物和可由本发明的方法获得的发泡材料。

[0002] 目前工业研究和开发的一个目标是生产纳米孔泡沫。纳米孔泡沫的应用领域之一是例如建筑物、管道和冰箱的隔热。为此可以利用克努森效应。如果泡沫的孔尺寸在气体分子的平均自由程范围内，热导率显著降低。为了隔热，优选应可制备大块泡沫。传统泡沫塑料通常含有 10^3 至 10^6 个气泡 / cm^3 。希望将气泡密度提高至 10^9cm^{-3} 以上。

[0003] 使用各种发泡剂制备聚合物泡沫。在此借助发泡剂使要发泡的聚合物、聚合物流体或可聚合混合物发泡。该发泡剂可以是气态的或可以通过聚合反应热或通过加热蒸发的高挥发性组分。

[0004] 该体系随后变得过饱和并有形成气泡的趋势。在这种状态下，该体系远离热力学平衡，要达到热力学平衡，需要气泡成核步骤。为了均相和异相成核，这种方法涉及为形成各个独立的气泡而必须克服的能障。所得泡沫是大孔的。

[0005] 微乳液的生产是已知的。为此，用表面活性剂，将水和油转化成宏观均匀的、热力学稳定的、纳米结构混合物。通过组成、压力和温度的适当选择，可以实现非常多样的结构。因此，在水包油 (O / W) 微乳液中，油为被表面活性剂薄膜覆盖的小油滴形式。但是，该油，通常是冷凝的长链烃，也可以被短链烃，如丙烷或被 CO_2 替代。

[0006] 制造纳米泡沫的一种可能的方法是 POSME 法。在此，POSME 表示“超临界微乳液膨胀原理”。这种方法的出发点是在常压下的水和表面活性剂的混合物，发泡气体位于其上。选择亲水相中的表面活性剂浓度以形成微乳液微滴。通过提高压力和温度至气体临界点以上 ($p > p_c; T > T_c$)，气体转化成超临界状态。如果在此期间气体达到类似于油的密度，则其可以通过与表面活性剂分子相互作用进入水相的微乳液微滴中。以此方式导致形成具有超临界流体的微乳液作为油组分，其具有微滴密度为每立方厘米 10^{16} – 10^{19} 个微滴且微滴半径为大约 5–50 纳米的合适结构。如果这随后在恒温下膨胀至常压，则微乳液微滴溶胀并形成纳米泡沫。这可通过亲水相中存在的单体的同时或预先聚合固定。

[0007] 通过使用超临界状态的气体，在等温膨胀时不经过两相区。在临界点以上，在等温膨胀时，密度降低，没有发生相变。这种方法对 POSME 法非常重要，因为沿连续等温线连续发生从液态向气态密度的转变。由此导致微乳液微滴的均匀溶胀，以确保该微乳液的微结构的高保持度。在临界温度以下，在等温膨胀时，必定存在气体成核。在这种情况下经过气体和液体彼此共存的两相区。在临界温度以下的膨胀中，因此存在密度的急剧提高，并因此破坏泡沫结构。

[0008] 在 DE10260815A1 中描述了 POSME 法。此专利申请公开了发泡材料和发泡材料的制备方法。据说要制备具有纳米级泡沫气泡的发泡材料，而不必克服在相变和成核法中常出现的能障。相关目标是可控制地制备发泡材料，其具有 10^{12} 至 $10^{18} / \text{cm}^3$ 的泡沫气泡数量密度和 10nm 至 $10 \mu\text{m}$ 的泡沫气泡平均直径。其基础是池 (pool) 形式的第二流体分散在

第一流体的基质中。在反应空间中,第一流体作为基质存在,第二流体在池中存在。通过改变压力和 / 或温度,使第二流体转变为密度接近液体的近临界或超临界状态。第二流体因此完全或几乎完全以池形式存在,其均匀分布在第一流体中。在除去压力时,第二流体恢复到气态密度状态,由此池膨胀形成纳米级泡沫气泡。不必克服能障,且发泡剂分子不必扩散到生长的气泡中。

[0009] 在这种情况下,可聚物质通常被提议作为第一流体。但是,仅明确提到聚合成聚丙烯酰胺的丙烯酰胺和聚合成三聚氰胺树脂的三聚氰胺。第二流体应选自烃物质,如甲烷或乙烷,以及链烷醇、氟氯烃或 CO_2 。此外,使用应具有至少一个倾向于第一流体的嵌段和至少一个倾向于第二流体的嵌段的两亲材料。

[0010] 通常,几乎不了解成核过程在技术应用中的细节,它们难以控制。改变时会造成产物在泡沫均匀性和性质方面的显著可变性。添加粒子或引入气泡以试图引发成核,但由此无法达到气泡的极高密度。此外,仍有异质粒子留在最终产物中。

[0011] 通过使用气态或超临界发泡剂,能出现快速气泡生长,这造成大孔径和空隙。在泡沫制造过程中可能出现老化过程,这导致泡沫结构变粗。通过等温膨胀,用超临界流体溶胀的乳液微滴溶胀,由此乳液微滴的体积和表面积都增加。但是,由于润湿微乳液微滴的表面活性剂膜的面积保持恒定,该表面活性剂膜在膨胀过程中撕裂并形成其中存在最初超临界流体、但随后逐渐气态的发泡剂与水之间的能量上不利接触的区域。这导致界面张力显著提高。

[0012] 界面张力描述在互相接触的两个相之间发生作用的力。其相当于为了将界面 A 改变规定的量而必须消耗的功。在恒定体积和恒定温度下,为形成额外界面而必须投入的功可设定为等于该系统的自由能 F 的改变: $dF = \sigma dA$ 。

[0013] 由于界面张力始终为正并且在界面减少 ($dA < 0$) 时自由能 dF 降低 ($dF < 0$),这具有天然的降低趋势。油和水之间的界面张力在 $\sigma = 50 \text{ mNm}^{-1}$ 的范围内,但由于表面活性剂分子吸附在界面上,其可降低至 $\sigma = 10^{-4} \text{ mNm}^{-1}$ 。由于表面活性剂膜中的撕裂导致界面张力回到其原始的较高值。通过老化过程,该系统现在试图将其界面和因此其能量减至最小。

[0014] 老化的一种可能性是凝结及随后聚结。凝结过程包括各个分散的泡沫气泡附聚 (Zusammenballung),同时各气泡保持其特性。凝结因此是引发步骤,其导致进一步老化过程。当两个泡沫气泡以这样的方式集中在一起时,发生聚结:两个小气泡合并成大泡沫气泡。在泡沫气泡的凝结和聚结的情况下,它们可以在体积保持恒定的同时将它们的界面和因此它们的能量减至最小。

[0015] 除聚结外,老化的另一可能性是奥斯特瓦尔德熟化。在此,气体分子从一个泡沫气泡扩散到另一个中。这是动态过程,其中这两个气泡互相交换分子。但是,在具有不同半径 R 的泡沫气泡的情况下,由于气泡内部较高的拉普拉斯压力 $A_p = |p_{\text{内}} - p_{\text{外}}| = 2\sigma/R$,在能量上有利于从小向大泡沫气泡的分子扩散。因此通过分子扩散,较大泡沫气泡以牺牲较小泡沫气泡为代价不断生长。

[0016] 因此,本发明的目的在于提供可用于制造纳米孔泡沫的技术上可行的方法,其中不出现或不再在显著范围出现老化过程的上述问题。

[0017] 根据本发明,通过用于制造发泡材料的方法解决达成该目的,其包含下述步骤:

[0018] - 提供乳液状组合物,其包含:

[0019] A) 形成基质的组分,其中所形成的基质在室温下是固体,

[0020] B) 表面活性剂组分和

[0021] C) 在组分 A) 中乳化的发泡剂组分,其包含超临界或近临界 CO_2 ;和

[0022] - 通过降低压力使发泡剂组分 C) 的 CO_2 转入亚临界状态;

[0023] 其中该方法的特征在于,发泡剂组分 C) 此外包含疏水性共组分 D),其在 ≥ 150 巴的压力下可溶于超临界 CO_2 中,在 ≤ 40 巴的压力下不溶于亚临界 CO_2 中并且不溶于组分 A) 中,且此外该共组分 D) 以发泡剂组分的 ≥ 3 重量%至 ≤ 35 重量%的比例存在。

[0024] 不为理论所确定,但假定,该乳液状组合物可以以微乳液形式存在。这些微乳液在所谓的临界组合物下包含由发泡剂和共组分(也称作“油”,不限于此)的体系作为非极性组分。由于其疏水性,所述油在发泡剂中有富集倾向。浓度因此对应于临界或近临界组合物,其在膨胀过程中发生旋节线脱混(spinodal entmischung)并因此降低亚相中的界面张力。

[0025] 在上述气体-微乳液中,油在膨胀过程中形成的泡沫中发挥稳定功能,因此是“防老剂”(AAA)。随着压力降低,微乳液的微乳液微滴溶胀,以致它们的表面积显著增大。表面活性剂膜不再足以覆盖界面,因此在失稳的微乳液中,在气体和液体之间形成新界面。

[0026] 此外,由于气体的密度降低,其与表面活性剂的相互作用变弱,且界面张力因此提高。为了再次降低由于界面张力提高造成的自由能提高,发生上述老化过程。但是,如果根据本发明将防老剂溶解在气体-亚相中,其在膨胀过程中沉淀在微乳液微滴的内壁上。在微乳液微滴内与发泡剂的相分离在此由旋节线脱混控制进行并且没有能量障碍。

[0027] 在此,稳定效应的原因在于界面张力降低,因为防止了超临界流体或气体与极性相之间的直接接触。防老剂的密度高于气体,并因此可以更好地与表面活性剂的疏水基团相互作用。

[0028] 界面张力在此处非常类似于微乳液。在另一侧上,在气体与防老剂之间形成界面。但是,由于该系统处于近临界状态,界面张力在此也小。

[0029] 简言之,本发明包括临界组合物的超临界流体和疏水添加剂的混合物的预成形小微滴在亲水基质中的膨胀。可以通过微乳液的公知可调节参数在宽范围内自由选择微滴的数密度。

[0030] 由于临界组合物的该混合物发生旋节线脱混,没有发生成核步骤且微乳液微滴不断变大。在空间上瞬时扩大的参数压力和微乳液的相同的组成使得大块材料的生产与空间上均匀的气泡分布的组合成为可能。

[0031] 可以施加低压和小的压力差并通过连续的可控膨胀生成气泡。可以有针对性地进行减压。可以在宽范围内自由地选择参数温度,条件是其值必须高于发泡剂的临界温度。通过选择表面活性剂/-混合物、超临界流体/-混合物和防老剂,待发泡的微乳液的配制存在着大的灵活性。

[0032] 在该方法的第一步骤中,制备乳液状组合物。在此不排除也存在固体成分,例如填料。优选的是,发泡剂组分 C) 连同共组分 D) 在基质组分 A) 中借助于表面活性剂 B) 乳化。该制备可以例如在高压混合装置的混合头中进行。

[0033] 在本发明的方法的条件下,形成基质的组分 A) 应首先是液体,以使发泡剂可在其中乳化。通过反应和/或冷却,获得在室温(是指 20°C)下是固体并因此可为工业应用所

用的材料。这样的组分 A) 的实例是熔融的热塑性聚合物以及一种或多种单体的反应混合物,它们聚合并由此使所得泡沫定形。这种组分 A) 当然可含有其它助剂和添加剂。

[0034] 表面活性剂组分 B) 可以是单一表面活性剂或不同表面活性剂的混合物。对其应优选选择,以能期待在相关体系中形成微乳液。这可以通过预试验来确定。

[0035] 该乳液状组合物的另一组分是发泡剂组分 C)。其包含近临界或超临界二氧化碳。优选 CO_2 是唯一的发泡剂。可以从外部添加 CO_2 。但是,也可以在反应生成聚氨酯泡沫的过程中,例如通过异氰酸酯与水或与酸的反应,形成二氧化碳。

[0036] 在本发明范围内,在满足下列条件时存在近临界条件: $(T_c - T) / T \leq 0.4$ (开氏温度) 和 / 或 $(p_c - p) / p \leq 0.4$ 。在此, T 是该方法中存在的温度, T_c 是 CO_2 的临界温度 (31°C), p 是该方法中存在的压力,而 p_c 是 CO_2 的临界压力 (73.7 巴)。优选地,在 $(T_c - T) / T \leq 0.3$ 和 / 或 $(p_c - p) / p \leq 0.3$, 且尤其优选 $(T_c - T) / T \leq 0.2$ 和 / 或 $(p_c - p) / p \leq 0.2$ 时,存在近临界条件。

[0037] 该发泡剂可以以例如 $\geq 1\text{nm}$ 至 $\leq 100\text{nm}$ 的微滴尺寸存在。微滴尺寸也可以为 $\geq 3\text{nm}$ 至 $\leq 30\text{nm}$ 。其可以例如借助动态光散射或小角度中子散射测定,并被理解为是微滴尺寸的平均值。特别在本发明的反应混合物为微乳液形式时达到这些微滴尺寸。小的微滴尺寸是有利的,因为在该组合物进一步加工成聚合物泡沫时,其在所得泡沫中产生小的泡孔尺寸。

[0038] 本发明的方法中的另一步骤是通过降低压力使发泡剂组分 C) 的 CO_2 转入亚临界状态。这非常优选通过在 CO_2 的临界温度以上降低压力来进行。

[0039] 根据本发明提供,发泡剂组分 C) 此外包含疏水性共组分 D)。该共组分可以是一种化合物或不同化合物的混合物。实例是长链烷烃、芳烃、聚硅氧烷 (“硅酮油”) 和长链有机醚、酯和酮。

[0040] 在此如此定义 “疏水性”,即是指在标准条件下,共组分 D) 在正辛醇 / 水 - 体系中的分配系数 $\log K_{ow} \geq 2$, 优选 ≥ 4 , 且尤其优选 ≥ 5 。

[0041] 该共组分不同于表面活性剂组分。其不充当表面活性剂,尽管根据本发明仍可能作为消泡剂。特别地,可以如此定义这种性质,即在非离子共组分 D) 的情况下,其 HLB 值 ≤ 1 , 且优选为 0。HLB 值 (亲水 - 亲脂 - 平衡) 描述主要非离子型表面活性剂的亲水和亲脂份额。可以如下计算非离子表面活性剂的 HLB 值: $\text{HLB} = 20 \cdot (1 - M_h / M)$, 其中 M_h 是分子的疏水性部分的分子量,且 M 是整个分子的分子量。

[0042] 此外提供,在 ≥ 150 巴的压力下,共组分 D) 可溶于超临界 CO_2 中和在 ≤ 40 巴的压力下不溶于亚临界 CO_2 中。其优选在 ≥ 140 巴的压力下可溶于超临界 CO_2 中和在 ≤ 60 巴的压力下不溶于亚临界 CO_2 中。其尤其优选在 ≥ 120 巴的压力下可溶于超临界 CO_2 中和在 ≤ 70 巴的压力下不溶于亚临界 CO_2 中。“可溶”和“不溶”在这种情况下是指在根据本发明给定的发泡剂组分 C) 中,并且尤其是在 CO_2 中的共组分 D) 的重量比例下,获得单相或两相体系。

[0043] 此外,共组分 D) 优选并非完全可溶或不溶于组分 A), 由此在脱混后,其可积聚在发泡剂乳液微滴的里面。“可溶”和“不溶”在这种情况下是指在根据本发明给定的组分 A) 中的共组分 D) 的重量比例下,获得单相或两相体系。

[0044] 如果通过反应性混合物的反应获得形成基质的组分 A), 则所述防老剂优选不含可与该反应性混合物反应的基团,因为这会导致该反应性混合物溶解度提高。

[0045] 共组分 D) 优选以发泡剂组分的 ≥ 4 重量%至 ≤ 20 重量%的比例,尤其优选以 ≥ 5 重量%至 ≤ 15 重量%的比例存在,以提供具有 ≥ 4 重量%至 ≤ 20 重量% D) 和 ≥ 80 重量%至 ≤ 96 重量% CO_2 ,尤其优选 ≥ 85 重量%至 ≤ 95 重量% CO_2 的发泡剂组分,其中所述重量比例总和 ≤ 100 重量%。

[0046] 例如,在该乳液状组合物中,组分 A)、B)、C) 和 D) 可以以下列量的比例存在,其中数值合计始终 ≤ 100 重量%:

[0047] A) ≥ 60 重量%至 ≤ 95 重量%,优选 ≥ 65 重量%至 ≤ 85 重量%,更优选 ≥ 70 重量%至 ≤ 80 重量%;

[0048] B) ≥ 4 重量%至 ≤ 30 重量%,优选 ≥ 6 重量%至 ≤ 20 重量%,更优选 ≥ 8 重量%至 ≤ 16 重量%;

[0049] C) ≥ 5 重量%至 ≤ 30 重量%,优选 ≥ 8 重量%至 ≤ 20 重量%,更优选 ≥ 10 重量%至 ≤ 15 重量%;和

[0050] D) ≥ 0.3 重量%至 ≤ 10 重量%,优选 ≥ 0.5 重量%至 ≤ 5 重量%,更优选 ≥ 0.8 重量%至 ≤ 3 重量%。

[0051] 下面描述本发明的方法的实施方式,其中除非文中清楚地反对,这些实施方式可以彼此自由组合。

[0052] 在本发明的方法的一个实施方式中,组分 A) 包含多异氰酸酯反应性化合物和多异氰酸酯。合适的异氰酸酯反应性化合物特别是多元醇、多胺、多氨基醇和多硫醇。

[0053] 多胺的实例是乙二胺、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-甲基五亚甲基二胺、二亚乙基三胺、1,3-和 1,4-苯二甲胺、 $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -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'-二氯二苯基甲烷 (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。此外合适的是聚合的多胺,如聚氧化烯胺。

[0054] 氨基醇的实例是 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。

[0055] 多硫醇的实例是二(2-巯基乙基)醚、季戊四醇四(巯基乙酸酯)、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。

[0056] 多元醇优选选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚酯多元醇和/或聚丙烯酸酯多元醇,且其中此外该多元醇的 OH 值为 $\geq 100\text{mg KOH/g}$ 至 $\leq 800\text{mg KOH/g}$,尤其优选 $\geq 350\text{mg KOH/g}$ 至 $\leq 650\text{mg KOH/g}$,且该多元醇的平均 OH 官能度 ≥ 2 。

[0057] 可根据本发明使用的多元醇例如具有 $\geq 60\text{g/mol}$ 至 $\leq 8000\text{g/mol}$,优选 $\geq 90\text{g/mol}$ 至 $\leq 5000\text{g/mol}$,更优选 $\geq 92\text{g/mol}$ 至 $\leq 1000\text{g/mol}$ 的数均分子量 M_n 。在加入单一多元醇的情况下,该 OH 值是指其 OH 值。在混合物的情况下,给出平均 OH 值。根据 DIN53240 测定这种值。所述多元醇的平均 OH 官能度 ≥ 2 ,例如为 ≥ 2 至 ≤ 6 ,优选 ≥ 2.1 至 ≤ 4 ,更优选 ≥ 2.2 至 ≤ 3 。

[0058] 可根据本发明使用的聚醚多元醇是例如可通过四氢呋喃的聚合(通过阳离子开环)获得的聚丁二醇聚醚。

[0059] 其它合适的聚醚多元醇是氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或表氯

醇加成到二-或多官能引发剂分子上的产物。

[0060] 合适的引发剂分子是例如水、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-己二醇和所述多元醇与二羧酸的低分子含羟基酯。

[0061] 根据本发明可用的聚酯多元醇尤其包括二-以及三-和四醇与二-以及三-和四羧酸或羟基羧酸或内酯的缩聚物。相应的多元羧酸酐或低碳醇的相应的聚羧酸酯也可代替游离多元羧酸用于制备聚酯。

[0062] 合适的二醇的实例是乙二醇、丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚烷撑二醇，如聚乙二醇，以及1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、丁二醇(1,3)、丁二醇(1,4)、己二醇(1,6)和异构体、新戊二醇或羟基特戊酸新戊二醇酯。此外，也可以使用多元醇，如三羟甲基丙烷、甘油、赤藻糖醇、季戊四醇、三羟甲基苯或异氰脲酸三羟乙酯。

[0063] 可用的多元羧酸是例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、环己二甲酸、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-甲基琥珀酸、3,3-二乙基戊二酸、2,2-二甲基琥珀酸、十二烷二酸、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸、二聚脂肪酸、三聚脂肪酸、柠檬酸或偏苯三酸。也可以使用相应的酐作为酸源。

[0064] 只要酯化的多元醇的平均官能度 ≥ 2 ，还可以使用单羧酸，如苯甲酸和己酸。

[0065] 在含有端羟基的聚酯多元醇的制备中可共同用作反应参与物的羟基羧酸是例如羟基己酸、羟基丁酸、羟基癸酸、羟基硬脂酸等。合适的内酯尤其包括己内酯、丁内酯和同系物。

[0066] 可根据本发明使用的聚碳酸酯多元醇是含羟基的聚碳酸酯，例如聚碳酸酯二醇。这些可通过碳酸衍生物，如碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或光气与多元醇，优选二醇的反应获得。

[0067] 所述二醇的实例是乙二醇、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-双羟甲基环己烷、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊二醇-1,3、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。

[0068] 代替或除了纯聚碳酸酯二醇外，还可以使用聚醚-聚碳酸酯二醇。

[0069] 可根据本发明使用的聚醚酯多元醇是含有醚基团、酯基团和OH基团的所述化合物。具有最多12个碳原子的有机二羧酸适用于制备聚醚酯多元醇，优选为具有 ≥ 4 至 ≤ 6 个碳原子的脂族二羧酸或芳族二羧酸，它们可以独立或混合使用。例如，可以提到辛二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、丙二酸、邻苯二甲酸、庚二酸和癸二酸，尤其是戊二酸、富马酸、丁二酸、己二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸。可用的这些酸的衍生物是例如它们的酐和它们与具有 ≥ 1 至 ≤ 4 个碳原子的低分子单官能醇的酯和半酯。

[0070] 作为用于制备聚醚酯多元醇的另一组分，使用通过引发剂分子，如多元醇的烷氧基化获得的聚醚多元醇。该引发剂分子是至少双官能的，但任选还含有一定比例的更高官能，尤其是三官能的引发剂分子。可通过使多元羧酸酐与二醇反应和所得化合物的随后烷氧基化获得聚醚酯多元醇。

[0071] 引发剂分子是例如具有伯OH基团和优选 $\geq 18\text{g/mol}$ 至 $\leq 400\text{g/mol}$ 或 $\geq 62\text{g/mol}$ 至 $\leq 200\text{g/mol}$ 的数均分子量 M_n 的二醇，如1,2-乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、

1,5-戊烯二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、辛二醇-1,8,1,10-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,如二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丁二醇、三丁二醇、四丁二醇、二己二醇、三己二醇、四己二醇,和烷撑二醇如二乙二醇的低聚混合物。

[0072] 除二醇外,也可以使用数均官能度 >2 至 ≤ 8 或 ≥ 3 至 ≤ 4 的多元醇,例如1,1,1-三羟甲基丙烷、三乙醇胺、甘油、山梨糖醇酐和季戊四醇和具有数均分子量优选为 $\geq 18\text{g/mol}$ 至 $\leq 400\text{g/mol}$ 或 $\geq 62\text{g/mol}$ 至 $\leq 200\text{g/mol}$ 的在三醇或四醇上引发的聚环氧乙烷多元醇。甘油是优选的。

[0073] 聚丙烯酸酯多元醇可通过含羟基的烯键式不饱和单体的自由基聚合或通过含羟基的烯键式不饱和单体任选与其它烯键式不饱和单体的自由基共聚获得。实例是丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异冰片酯、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、甲基丙烯酸异冰片酯、苯乙烯、丙烯酸、丙烯腈和/或甲基丙烯腈。合适的含羟基的烯键式不饱和单体特别是丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、可通过环氧丙烷加成到丙烯酸上获得的丙烯酸羟丙酯异构体的混合物和可通过环氧丙烷加成到甲基丙烯酸上获得的甲基丙烯酸羟丙酯异构体的混合物。末端羟基也可以以被保护形式存在。合适的自由基引发剂是来自偶氮化合物类,例如偶氮双异丁腈(AIBN),或过氧化物类,例如过氧化二叔丁基的那些。

[0074] 合适的多异氰酸酯的实例是1,4-丁二异氰酸酯、1,5-戊二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,2,4-和/或2,4,4-三甲基-己二异氰酸酯、异构的双(4,4'-异氰酸根合环己基)甲烷或其任意异构含量的混合物、1,4-环己二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、1,5-萘二异氰酸酯、2,2'-和/或2,4'-和/或4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)或更高级同系物(聚合MDI、pMDI)、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)和含有 C_1 至 C_6 烷基的2,6-二异氰酸根合己酸烷基酯(赖氨酸二异氰酸酯)。MDI和pMDI的混合物尤其优选。

[0075] 除上述多异氰酸酯外,还可以以合适的比例使用具有脲二酮、异氰脲酸酯、氨基甲酸酯、碳二亚胺、脲酮亚胺、脲基甲酸酯、缩二脲、酰胺、亚氨基噁二嗪二酮和/或噁二嗪三酮结构的改性二异氰酸酯和每分子含有多于2个NCO基团的未改性多异氰酸酯,例如4-异氰酸根合甲基-1,8-辛烷二异氰酸酯(壬烷三异氰酸酯)或三苯甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯。

[0076] 在该反应混合物中,异氰酸酯中的NCO基团数和可与异氰酸酯反应的基团数可以互相为 $\geq 70:100$ 至 $\leq 500:100$ 的数值比。这一特征也可以为 $\geq 180:100$ 至 $\leq 330:100$,或 $\geq 90:100$ 至 $\leq 140:100$ 。

[0077] 在本发明的方法的另一实施方式中,组分A)包含丙烯酰胺、环氧化物和/或苯酚、三聚氰胺和/或脲-甲醛。在这种情况下,可以得到聚丙烯酰胺、环氧泡沫、酚醛树脂泡沫、三聚氰胺树脂泡沫或脲泡沫。

[0078] 在本发明的方法的另一实施方式中,组分A)包含聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯、热塑性聚氨酯(TPU)、聚丙烯、聚乙烯

和 / 或得自苯乙烯、丁二烯、丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯和 / 或乙酸乙烯酯的共聚物,例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯 (ABS)、苯乙烯-丙烯腈 (SAN)、苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸酯 (SBM)、乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA) 和 / 或这些聚合物的共混物。

[0079] 在本发明的方法的另一实施方式中,表面活性剂组分 B) 选自烷氧基化链烷醇、烷氧基化烷基酚、烷氧基化脂肪酸、脂肪酸酯、多亚烷基胺、烷基硫酸盐、烷基聚醚、烷基多聚葡萄糖苷、磷脂酰肌醇、氟化表面活性剂、含聚硅氧烷基团的表面活性剂和 / 或双(2-乙基-1-己基)磺基丁二酸酯。

[0080] 可根据本发明用作表面活性剂的烷氧基化链烷醇是例如具有 ≥ 10 至 ≤ 30 个碳原子的直链或支链链烷醇与具有 ≥ 2 至 ≤ 100 个环氧烷单元的聚烷撑二醇的醚。例如它们可以是具有 ≥ 15 至 ≤ 20 个碳原子的直链链烷醇与具有 ≥ 5 至 ≤ 30 个环氧乙烷单元的聚烷撑二醇的醚。

[0081] 氟化表面活性剂可以是全氟化或部分氟化的。实例是部分氟化的乙氧基化链烷醇或羧酸,如全氟辛酸。

[0082] 包含聚硅氧烷基团的表面活性剂可以例如是硅氧烷封端的聚环氧烷-聚醚。这些表面活性剂可具有直链或支链结构。根据本发明使用的这种表面活性剂可以例如通过用带有 Si-H 基团的聚硅氧烷将不饱和化合物氢化硅烷化获得。该不饱和化合物尤其可以是烯丙醇与环氧乙烷或环氧丙烷的反应产物。

[0083] 例如,也可以通过使聚醚醇与带有 Si-Cl 基团的聚硅氧烷反应获得表面活性剂。在聚醚中,所有端基都可以被硅氧烷封端。也可以存在混合端基,因此存在硅氧烷端基和 OH 端基或通过反应官能化的 OH 端基,如甲氧基。硅氧烷末端可以是单硅氧烷基团 R_3Si-O- 或低聚或聚硅氧烷基团 $R_3Si-O-[R_2Si-O]_n-[AO]$, 其中例如 $n \geq 1$ 至 ≤ 100 。在支链表面活性剂的情况下,硅氧烷末端也可以根据 $R_3Si-O-RSi[AO]-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$ 构造, 其中例如 $m \geq 0$ 至 ≤ 10 , 或作为根据 $R_3Si-O-[RSi[AO]]_n-O-[R_2Si-O]_m-O-SiR_3$ 的梳形聚合物, 其中 $m+n \geq 0$ 至 ≤ 250 。在这些情况下,残基 R 优选是烷基,尤其是甲基。基团 [AO] 代表聚环氧烷残基,优选聚环氧乙烷和 / 或聚环氧丙烷。基团 [AO] 也可以经由连接基,例如 C_3H_6 连接到硅氧烷上。

[0084] 在本发明的方法的另一实施方式中,共组分 D) 选自烷烃、烯烃、芳烃、酯、醚、具有 ≥ 7 至 ≤ 20 个碳原子,优选 ≥ 8 至 ≤ 18 个碳原子,尤其优选 ≥ 10 至 ≤ 16 个碳原子的酮和 / 或具有 ≥ 3 至 ≤ 20 个 Si 原子,优选 ≥ 4 至 ≤ 12 个 Si 原子,尤其优选 ≥ 5 至 ≤ 8 个 Si 原子的直链、支链或环状聚硅氧烷。

[0085] 酯的实例是单-、二-、三-和四羧酸与一元醇、二元醇和三元醇的缩合产物。一元醇和单羧酸是优选的。一元醇可以是例如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五烷醇、十六烷醇、十七烷醇或十八烷醇。

[0086] 二醇的实例可以是乙二醇、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、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊二醇-1,3、二丙二醇。

[0087] 单羧酸的实例可以是甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、十二烷酸、十三烷酸、十四烷酸、十五烷酸、十六烷酸、十七烷酸、十八烷酸。

[0088] 作为多元羧酸可以使用例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲

酸、六氢邻苯二甲酸、环己二甲酸、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-甲基琥珀酸、3,3-二乙基戊二酸、2,2-二甲基琥珀酸。脂肪酸是优选的。

[0089] 合适的芳烃的实例是烷基化的苯衍生物。

[0090] 合适的烯烃的实例是具有通用结构式 $[R-CH=CH-R']$ 的那些,其中 R 和 R' 是有机残基,优选烷基或苯基。

[0091] 合适的醚的实例是具有通用结构式 $[R-O-R']$ 的那些,其中 R 和 R' 是有机残基,优选烷基或苯基。醚也可以是二醇、三醇和四醇与一元醇的反应产物。

[0092] 合适的酮的实例是具有通用结构式 $[R-(C=O)-R']$ 的那些,其中 R 和 R' 是有机残基,优选烷基或苯基。

[0093] 合适的聚硅氧烷的实例是具有通用结构式 $[RR' Si-O]_n$ 的那些,其中 R 和 R' 是有机残基,优选甲基或苯基。

[0094] 优选的是正癸烷、正十二烷、正十四烷、正十六烷、脂肪酸的甲酯,如癸酸甲酯、十二烷酸甲酯、十四烷酸甲酯、十六烷酸甲酯和环状硅氧烷,如六甲基环三硅氧烷("D3")、八甲基环四硅氧烷("D4")、十甲基环五硅氧烷("D5")和十二甲基环六硅氧烷("D6")或线性硅氧烷,如八甲基三硅氧烷("MDM")、十甲基四硅氧烷("MD2M")、十二甲基五硅氧烷("MD3M")、十四甲基六硅氧烷("MD4M")和十六甲基七硅氧烷("MD5M")和支化硅氧烷,如苯基-三(三甲基甲硅烷氧基)硅烷。

[0095] 这种共组分 D) 优选不含可与异氰酸酯反应的基团。

[0096] 在本发明的方法的另一实施方式中,在 ≥ 50 巴至 ≤ 200 巴,优选 ≥ 70 巴至 ≤ 120 巴,尤其优选 ≥ 80 巴至 ≤ 100 巴的压力和 $\geq 20^\circ\text{C}$ 至 $\leq 80^\circ\text{C}$,优选 $\geq 30^\circ\text{C}$ 至 $\leq 70^\circ\text{C}$ 的温度下制备该乳液状组合物。

[0097] 在本发明的方法的另一实施方式中,在闭模中使发泡剂组分 C) 的 CO_2 转化为亚临界状态,其中所述闭模不是混合装置的混合头的一部分并如此布置,使得在引入所述混合物后可通过外部作用改变其内部容积和 / 或在其内部主导的压力。

[0098] 该闭模不是混合装置的混合头特别意味着这不是指混合室或在一端可密封的混合头的出口。

[0099] 优选地,在保持发泡剂的超临界或近临界条件的情况下,将该乳液状组合物引入闭模中。发泡剂组分 C) 在引入过程中和之后处于超临界或近临界状态。在此,将闭模特别理解为是在其中可形成相对于大气压过压的模具。在最简单的情况中,经由气密进料口将反应混合物引入模具中。通过该闭模可防止发泡剂的亚临界条件过早再占优势。

[0100] 如此布置该模具,以使得在引入该乳液状组合物后可通过外部作用改变其内部体积和 / 或其内主导的压力。这意味着不仅该组合物的引入和随后的发泡反应改变该模具的内部体积和压力。相反,该模具还具有另外的可能性,以从外部并因此也有控制地实现这一点。

[0101] 在引入该组合物时可以在模具内形成反压力,并且在该混合物在模具中停留预定长时间期间可以保持这种反压力。通过该反压力,可以影响发泡剂的膨胀和因此影响泡孔尺寸。该反压力可高于所用发泡剂的临界压力。因此,该反压力可以为例如 ≥ 40 巴至 ≤ 150 巴或 ≥ 70 巴至 ≤ 120 巴。模具内的温度也可以在发泡剂的临界温度以上。这可以通过外

部加热实现。但是,由于聚氨酯形成的反应热,无需进一步辅助也可以实现这样的温度。可以由聚氨酯高压装置提供这些组分。

[0102] 在将该组合物引入模具后,其在此停留 ≥ 0 秒的预定时间。在该组合物在模具中停留期间,优选也保持提高的压力。反压力可以高于发泡剂的临界压力或以近临界条件为主导。因此,该反压力可以例如 ≥ 40 巴至 ≤ 150 巴或 ≥ 70 巴至 ≤ 120 巴。在模具中停留期间,也可以以高于各自的发泡剂的临界温度的温度为主导或具有近临界的境况。该停留优选进行 ≥ 1 秒至 ≤ 20 分钟。该停留时间也可以为 ≥ 1 分钟至 ≤ 12 分钟。在该停留时间期间,所得泡沫发生交联而泡沫中没有意外提高泡孔尺寸的气泡膨胀。

[0103] 然后通过外部作用降低闭模中的压力或提高闭模中的体积。在最简单的情况中,这包括打开模具。根据停留时间和反应进程,缓慢而又控制的压降可以控制泡沫中的泡孔形成。

[0104] 在本发明的方法的另一实施方式中,在该乳液状组合物中,所述组分具有下列比例,其中重量比例的总和 ≤ 100 重量%:

[0105] A) ≥ 60 重量%至 ≤ 95 重量%,优选 ≥ 65 重量%至 ≤ 85 重量%,更优选 ≥ 70 重量%至 ≤ 80 重量%的MDI和/或pMDI与多元醇的反应性树脂混合物,所述多元醇具有 $\geq 250\text{mgKOH/g}$ 的平均羟值;

[0106] B) ≥ 4 重量%至 ≤ 30 重量%,优选 ≥ 6 重量%至 ≤ 20 重量%,更优选 ≥ 8 重量%至 ≤ 16 重量%的包含聚硅氧烷基团的表面活性剂;

[0107] C) ≥ 5 重量%至 ≤ 30 重量%,优选 ≥ 8 重量%至 ≤ 20 重量%,更优选 ≥ 10 重量%至 ≤ 15 重量%的 CO_2 ;和

[0108] D) ≥ 0.3 重量%至 ≤ 10 重量%,优选 ≥ 0.5 重量%至 ≤ 5 重量%,更优选 ≥ 0.8 重量%至 ≤ 3 重量%的十二烷。

[0109] 在此,根据DIN53240测定多元醇的羟值。

[0110] 本发明的另一主题是适用于制造发泡材料的乳液状组合物,其包含:

[0111] A) 形成基质的组分,其中所形成的基质在室温下是固体,

[0112] B) 表面活性剂组分和

[0113] C) 在组分A)中乳化的发泡剂组分,其包含超临界或近临界 CO_2 ;

[0114] 其中其特征不在于,所述发泡剂组分C)此外包含疏水性共组分D),其在 ≥ 150 巴的压力下可溶于超临界 CO_2 ,在 ≤ 40 巴的压力下不溶于亚临界 CO_2 并且不溶于组分A),并且此外共组分D)以发泡剂组分的 ≥ 3 重量%至 ≤ 35 重量%的比例存在。

[0115] 已结合本发明的方法描述了关于各组分的细节,因此为避免重复请参见本发明的方法的描述。

[0116] 本发明还涉及可通过本发明的方法获得的发泡材料,其包含固体基质和分布在所述基质中的气泡,其中其特征不在于,在朝向气泡内部一侧上的基质与气泡之间的界面上排列着疏水性共组分D),其在 ≥ 150 巴的压力下可溶于超临界 CO_2 ,在 ≤ 40 巴的压力下不溶于亚临界 CO_2 并且不溶于组分A)。

[0117] 已结合本发明的方法描述了尤其关于组分D)的细节,因此为避免重复请参见本发明的方法的描述。

[0118] 该泡沫优选具有 ≥ 10 纳米至 ≤ 10000 纳米的平均孔径。该孔径也可以 ≥ 20 纳米

至 ≤ 1000 纳米和 ≥ 40 纳米至 ≤ 800 纳米。优选借助电子显微术和孔的测量测定孔径。替代方法是通过压汞法 (DIN66133) 和氮气吸附 (DIN66134) 测定。

[0119] 此外,该泡沫优选具有 $\geq 10^7$ 孔 / 立方厘米至 $\leq 10^{18}$ 孔 / 立方厘米的孔密度。通过电子显微术测定该孔密度。其中,在该泡沫的代表性横截面上,测定每单位面积的孔数并外推至体积。该孔密度也可以在 $\geq 10^9$ 孔 / 立方厘米至 $\leq 10^{16}$ 孔 / 立方厘米,并优选 $\geq 10^{12}$ 孔 / 立方厘米至 $\leq 10^{14}$ 孔 / 立方厘米的范围。

[0120] 此外,该泡沫优选具有 $\geq 10\text{kg} / \text{m}^3$ 至 $\leq 300\text{kg} / \text{m}^3$ 的表观密度。该表观密度也可以在 $\geq 20\text{kg} / \text{m}^3$ 至 $\leq 200\text{kg} / \text{m}^3$,且优选 $\geq 25\text{kg} / \text{m}^3$ 至 $\leq 120\text{kg} / \text{m}^3$ 的范围。

[0121] 此外,该泡沫优选具有 $\geq 6\text{mW} / \text{m K}$ 至 $\leq 30\text{mW} / \text{m K}$ 的热导率。这可以借助于 DIN52616 测定,且也可以在 $\geq 8\text{mW} / \text{m K}$ 至 $\leq 25\text{mW} / \text{m K}$,和优选 $\geq 10\text{mW} / \text{m K}$ 至 $\leq 20\text{mW} / \text{m K}$ 的范围。

[0122] 在本发明的发泡材料的一个实施方式中,所述固体基质包含聚氨酯聚合物。这一术语还包括 PIR- 和 PUR / PIR- 聚合物。这里也参见本发明的方法的描述。

[0123] 在本发明的发泡材料的另一实施方式中,该材料可由具有下列比例的组分的乳液状组合物获得,其中重量比例的总和 ≤ 100 重量%:

[0124] A) ≥ 60 重量%至 ≤ 95 重量%,优选 ≥ 65 重量%至 ≤ 85 重量%,更优选 ≥ 70 重量%至 ≤ 80 重量%的 MDI 和 / 或 pMDI 与多元醇的反应性树脂混合物,所述多元醇具有 $\geq 250\text{mgKOH} / \text{g}$ 的平均羟值;

[0125] B) ≥ 4 重量%至 ≤ 30 重量%,优选 ≥ 6 重量%至 ≤ 20 重量%,更优选 ≥ 8 重量%至 ≤ 16 重量%的包含聚硅氧烷基团的表面活性剂;

[0126] C) ≥ 5 重量%至 ≤ 30 重量%,优选 ≥ 8 重量%至 ≤ 20 重量%,更优选 ≥ 10 重量%至 ≤ 15 重量%的 CO_2 ;和

[0127] D) ≥ 0.3 重量%至 ≤ 10 重量%,优选 ≥ 0.5 重量%至 ≤ 5 重量%,更优选 ≥ 0.8 重量%至 ≤ 3 重量%的十二烷。

[0128] 在本发明的发泡材料的另一实施方式中,孔密度在 $\geq 10^7$ 孔 / 立方厘米范围。

[0129] 借助于下列附图和实施例进一步详细解释本发明,但不限于此。其中:

[0130] 图 1 显示二元体系的压力依赖性相图

[0131] 图 2 显示正癸烷 / CO_2 体系的压力依赖性相图

[0132] 图 3 显示八甲基环四硅氧烷 / CO_2 体系的压力依赖性相图

[0133] 图 4 显示含正十二烷的体系的相特性

[0134] 图 5 显示其它含正十二烷的体系的相特性

[0135] 图 6 显示其它含正十二烷的体系的相特性

[0136] 图 7 显示含八甲基环四硅氧烷的体系的相特性

[0137] 图 8 至 10 显示可根据本发明使用的闭模

[0138] 图 11 至 15 显示所得泡沫的显微照片。

[0139] 所使用的物质名称具有下列含义:

[0140] D4 :八甲基环四硅氧烷

[0141] Desmophen® VP. PU1431 :来自 Bayer MaterialScience AG 公司的双官能聚酯多元醇,OH 值 $310\text{mgKOH} / \text{g}$

[0142] Desmophen® VP. PU20AP95 :来自 Bayer MaterialScience AG 公司的基于蔗糖的聚醚多元醇, OH 值 450mg KOH / g

[0143] Desmodur® 44V20L :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 TCPP :三(2-氯异丙基)磷酸酯

[0144] Q2-5211®:来自 Dow Corning 公司的硅氧烷基化聚环氧乙烷聚醚,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%硅氧烷基团,68%环氧乙烷单元;EO 部分的 HLB 值:11.5

[0145] Emuldac® AS-11 :C₁₆-C₁₈-醇-聚乙二醇醚 (11EO)

[0146] Emuldac® AS-25 :C₁₆-C₁₈-醇-聚乙二醇醚 (25EO)

[0147] Zonyl® FSN-100 :乙氧基化非离子含氟表面活性剂, CAS 号 65545-80-4

[0148] DABCO :1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷

[0149] DBTL :二丁基二月桂酸锡

[0150] Silwet® L-7607 :来自 Momentive 公司的硅氧烷聚环氧烷共聚物。

[0151] 图 1 示意性显示二元体系的压力依赖性相图,其中 CO₂是该体系的两种组分之一。x-轴表示该体系中的 CO₂的相对比例。在高压下,这两种组分可完全互相混溶,因此在此存在单相区。这被标作“1”。

[0152] 通过降低压力,引发相分离。两相区“2”被作为实线绘制的所谓双结点曲线包围。但是,在该区域内还存在作为虚线绘制的旋节线包围的另一区域。

[0153] 这两个区域之间的区别在于其稳定性。如果在恒定组成下通过膨胀而从单相区进入双结点曲线下方的两相区,则通过成核发生相分离。该区域也被称作亚稳的,因为为了成核,必须克服能量障碍。

[0154] 但是,如果样品通过膨胀而从单相区直接进入旋节线下方的不稳定区,则该混合物必须具有临界(或几乎临界的)组成。在这种情况下,临界点是双结点曲线的最大值。在此发生自发脱混,而毋须超过能量障碍并因此不使用成核步骤。由浓度的局部正弦波动引发脱混。所谓的旋节线脱混具有特征相形态。

[0155] 图 2 显示作为共组分 D) 的长链烷烃的一个实例的正癸烷 / CO₂体系的压力依赖性的二元相特性。单相和两相区标作“1”和“2”。数据点 2-1 代表该体系的计算出的双结点曲线。相应地,数据点 2-2 代表计算出的旋节线。数据点 2-3 标明实验测定的双结点曲线。该体系的临界点测得为 x(CO₂)=0.94 和 p=102 巴。

[0156] 也用更高级同系物正十二烷、正十四烷和正十六烷进行对比实验。在这种情况下,随着链烷的链长提高,观察到双结点曲线的最大值的提高。

[0157] 图 3 显示作为共组分 D) 的硅氧烷的一个实例的八甲基环四硅氧烷 (D4) / CO₂体系的压力依赖性的二元相特性。单相和两相区标作“1”和“2”。数据点 3-1 标明实验测定的双结点曲线。该体系的临界点测得为 x(CO₂)=0.96 和 p=101 巴。

[0158] 在下列实施例和相关附图中,值 α 表示发泡剂,即非极性相在多元醇 / 发泡剂混合物中的相对重量比例。值 Ψ 是指极性相中的各组分的质量分数。值 β 描述非极性相内的组成,即发泡剂组分。值 γ 是指表面活性剂组分在整个组合物中的相对重量比例。类似地,值 δ 是指表面活性剂组分的组成。在这些图中,标号 1 是指单相区,在其中出现微乳液,2是指表面活性剂溶解在极性相中的两相区,且 $\bar{2}$ 是指表面活性剂溶解在非极性相中的

两相区。

[0159] 各实施例分别涉及某种多元醇 / 发泡剂 / 表面活性剂体系。在各自的比例 α 恒定的情况下,通过添加共组分 D) 来改变非极性相的组成。记录该体系的温度并在测量点之间插入连接线以确定单相、两相和三相区之间的边界。由此获得与 Kahlweit-Fisch 图可比较的图 (M. Kahlweit, R. Strey, Angewandte Chemie International Edition, 卷 28(8), 第 654 页 (1985))。连接线的交点对该体系的表征特别有意义。借助该交点在 γ 和 T 的坐标系中的已知位置,在略大的表面活性剂比例 γ 下,可预期获得微乳液。

[0160] 图 4 显示具有 Desmophen® VP. PU1431、甘油、TCPP、Q2-5211®、正十二烷和超临界 CO₂ 的体系的相特性。该极性相如下组成: $\Psi(1431)=0.814$; $\Psi(\text{甘油})=0.136$; $\Psi(\text{TCPP})=0.050$ 。使用一次无其它共组分 (三角形) 和含有 5 重量% (基于发泡剂组分计) 正十二烷作为共组分 (矩形) 的超临界 CO₂。

[0161] 图 5 显示具有 Desmophen® VP. PU1431、甘油、TCPP、Q2-5211®、正十二烷和超临界 CO₂ 的另一体系的相特性。该极性相如下组成: $\Psi(1431)=0.728$; $\Psi(\text{甘油})=0.136$; $\Psi(\text{TCPP})=0.136$ 。使用无其它共组分 (圆形)、含有 16 重量% (基于发泡剂组分计) 正十二烷作为共组分 (实心圆形) 和含有 32 重量% (基于发泡剂组分计) 正十二烷作为共组分 (三角形) 的超临界 CO₂。

[0162] 图 6 显示具有 Desmophen® VP. PU1431、甘油、TCPP、Q2-5211®、Emuldac® AS-11、正十二烷和超临界 CO₂ 的另一体系的相特性。该极性相如下组成: $\Psi(1431)=0.728$; $\Psi(\text{甘油})=0.136$; $\Psi(\text{TCPP})=0.136$ 。在这些试验中,通过添加 Emuldac® AS-11,改性该表面活性剂组分。使用下列表面活性剂混合物 (基于表面活性剂组分计的重量%): Q2-5211®:Emuldac® AS-11=100 : 0 (三角形)、90 : 10 (矩形)、80 : 20 (圆形) 和 88 : 12 (六边形)。

[0163] 图 7 显示具有 Desmophen® VP. PU1431、甘油、TCPP、Q2-5211®、八甲基环四硅氧烷 (D4) 和超临界 CO₂ 的体系的相特性。该极性相如下组成: $\Psi(\text{VP. PU1431})=0.814$; $\Psi(\text{甘油})=0.136$; $\Psi(\text{TCPP})=0.050$ 。使用无其它共组分 (三角形)、含有 10 重量% (基于发泡剂组分计) D4 作为共组分 (矩形) 和含有 20 重量% (基于发泡剂组分计) D4 作为共组分 (旋转矩形) 的超临界 CO₂。

[0164] 图 8 显示可根据本发明使用的闭模。该模具具有外壳 10,其带有示意性示出的可通过关闭装置 20 封闭的进料口 30。将包含所需反应组分的混合物由此引入模具中。活塞状构造的密封条 40 可以在外壳 10 内移动。以此方式在模具内实现由密封条 40 界定的用于容纳反应混合物的容积。可以通过借助从外壳 10 中伸出的密封条 40 的杆形延伸部分的移动和因此通过机械压力获得密封条 40 在外壳内的位置。

[0165] 图 9 显示可根据本发明使用的另一闭模。这种模具也具有外壳 10,其带有示意性示出的可通过关闭装置 20 封闭的进料口 30。将包含所需反应组分的混合物由此引入模具中。通过经由另一阀装置 60 施加气体压力,对模具中的压力施加外部影响。这是示意性显示,并且在需要时其可以借助关闭装置 50 封闭。在本发明范围内同样可以想象,将进料口 30 和阀装置 60 彼此组合。例如,安装在进料口 30 上的混合头也可同时对模具施加气体压力。

[0166] 图 10 显示可根据本发明使用的另一闭模。该模具也具有外壳 10,其带有示意性

示出的可通过关闭装置 20 封闭的进料口 30。将包含所需反应组分的混合物由此引入模具中。在外壳 10 内存在可自由移动或也作为自由浮动的密封条 70。以此方式在模具内实现由密封条 40 界定的用于容纳反应混合物的容积（反应容积）。在密封条 70 的另一侧，获得在模具 10 内的另一容积，其在此被称作工作容积。

[0167] 与图 8 中所示的模具相反，不通过机械压力，而是通过气体压力来改变密封条的位置。经由阀装置 60 在工作容积中施加压力，在需要时可以借助关闭装置 50 封闭阀装置 60。以此方式可以使工作容积相对于反应容积变大或变小。这伴随着反应容积中的压力的变大或变小。当然，借助阀装置 60 不仅可以将气体引入工作容积中，也可以引入其它流体，例如液压液体。

[0168] 发泡试验 1:

[0169] 将以水和 NaCl 作为极性相和以 CO₂、正癸烷、Zonyl® FSN-100 和 Emuldac® AS-25 作为非极性相的体系从 90 巴的初始压力减压至 60 巴。该体系的其它参数为：T=50℃， $\gamma(a)=0.25$ ， $w(b)=0.205$ ， $\beta(\text{正癸烷})=0.15$ ， $\varepsilon=0.01$ 和 $\delta(\text{FSN-100})=0.60$ 。

[0170] 在此情况下该体系在大约 20 毫秒内变浑浊。这种观察与油组分的旋节线脱混相当一致。理论计算出的正癸烷和水的旋节线脱混速率为 30 毫秒。此外可观察到，单相微乳液的结构在膨胀过程中保持较长时间。这一方面体现为在保持透明度的同时快速开始变浑浊，另一方面体现为微乳液的体积增加。

[0171] 发泡试验 2:

[0172] 将以 Desmophen® VP. PU1431、Desmophen® VP. PU20AP95 和甘油作为极性相和以 CO₂、正癸烷和 Q2-5211®作为非极性相的体系从 110 巴的初始压力减压至 91 巴。该体系的其它参数为： $\Psi(\text{VP. PU1431})=0.742$ ； $\Psi(\text{甘油})=0.158$ ； $\Psi(\text{VP. PU20AP95})=0.100$ ，T=50℃， $\gamma(a)=0.30$ ， $w(b)=0.15$ 和 $\beta(\text{正癸烷})=0.15$ 。

[0173] 这里也观察到该体系变浑浊，并且此外发现在测量元件内微乳液的体积增加总计为 $\Delta V(\text{微乳液})=+14\%$ 。体积如此强地依赖于压力的唯一组分是 CO₂。所选用于发泡试验的样品的结构相当于在水中具有充气微乳液微滴的微乳液的结构。由于膨胀，超临界 CO₂ 从类似于液体的密度变成类似于气体的密度且体积增加。理论计算显示纯 CO₂ 的体积增加 $\Delta V(\text{CO}_2)=+16\%$ ，这在误差限内与观察到的体积增加一致。

[0174] 聚氨酯泡沫

[0175] 将可根据本发明的教导获得的微乳液转化成聚氨酯泡沫。在这种情况下，在 34℃ 和 170 巴的压力下将 CO₂ 添加到多元醇和催化剂（DBTDL 和 DABCO）和表面活性剂的混合物中。不受限于理论地认为，在这种情况下在多元醇相中形成 scCO₂ 微滴的微乳液。在高压混合头中将多异氰酸酯添加到这种乳液中。然后将反应混合物引入具有下表中所示出的给定的反压力的模具（根据图 10）中。因此，在本发明的实施例中，相对于 CO₂ 的超临界条件一直还在模具中占主导。直到引入预热至 35℃ 的模具和一定停留时间后才将压力降至常压。这些实施例中的重量数据以重量份给出。总注射重量在每种情况下为 120 克。

[0176]

组分	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	对比例 7
Desmophen® VP. PU	95.00	95.00	95.00	95.00	95.00

[0177]

1431					
甘油	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00
Silwet L-7607	45.00	45.00	45.00	45.00	45.00
DABCO	0.10	0.10	0.10	0.10	0.28
DBTDL	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
苯基-三 (三甲基甲 硅烷氧基) 硅烷	1.45	1.45	1.45	1.45	1.45
CO ₂	28.90	35.00	40.50	28.90	40.50
Desmodur® 44V20L	108.45	108.44	108.45	108.45	108.45
特征值	80.00	80.00	80.00	80.00	80.00
异氰酸酯 温度 [°C]	35	35	33	34	34
多元醇温 度 [°C]	33	34	35	35	35
混合时间 [s]	2	2	2	2	2
反压力 [bar]	100	100	100	80	30
停留时间	90 min	90 min	90 min	36 秒	90 min
脱模时间 [min]	90	90	90	30	90

。

[0178] 在对比例 7 中,其在 30 巴的反压力下引入。因此这里对 CO₂而言不存在超临界条件。与本发明的实施例不同,该试样不均匀并具有条痕。

[0179] 图 11 显示根据本发明的实施例 5 的发泡材料的光学显微照片。在此显示,平均孔径远小于 80 微米。此外,来自实施例 5 的发泡材料在图 12 中的电子显微照片 (SEM) 表明,大多数泡孔在数值上小于 500 纳米,因此在光学显微照片中不可见。

[0180] 图 13 显示对比例 7 的发泡材料的光学显微照片。在此显示,平均孔径远大于 100 微米。此外,来自实施例 7 的发泡材料在图 14 中的电子显微照片 (SEM) 表明,几乎没有形成任何小于 500 纳米的孔。

[0181] 图 15 显示根据本发明的实施例 6 的发泡材料的光学显微照片。在此显示,平均孔径远小于 80 微米。

[0182] 可由此总结如下结果:

[0183] 图 11 和图 12 表明,在实施例 5 中,平均孔径远小于 1 微米。形成极少的 20-100

微米范围的气泡。大多数孔小于 500 纳米。

[0184] 图 13 和 14 表明,不同于实施例 5,在对比例 7 中,孔径远大于 100 微米。

[0185] 图 15 表明,在实施例 6 中,以 38 秒的停留时间,获得小于 80 微米的孔径。

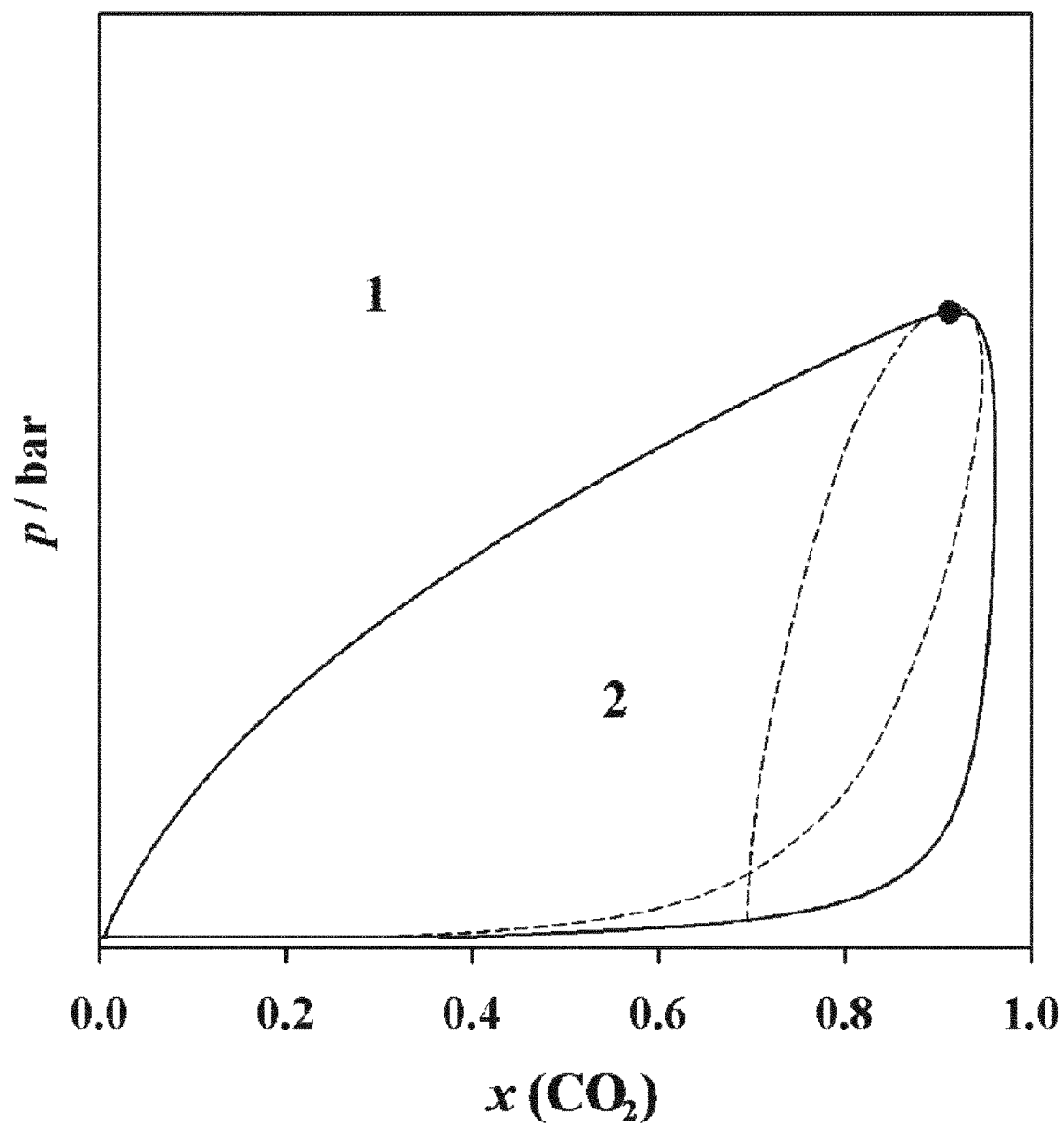


图 1

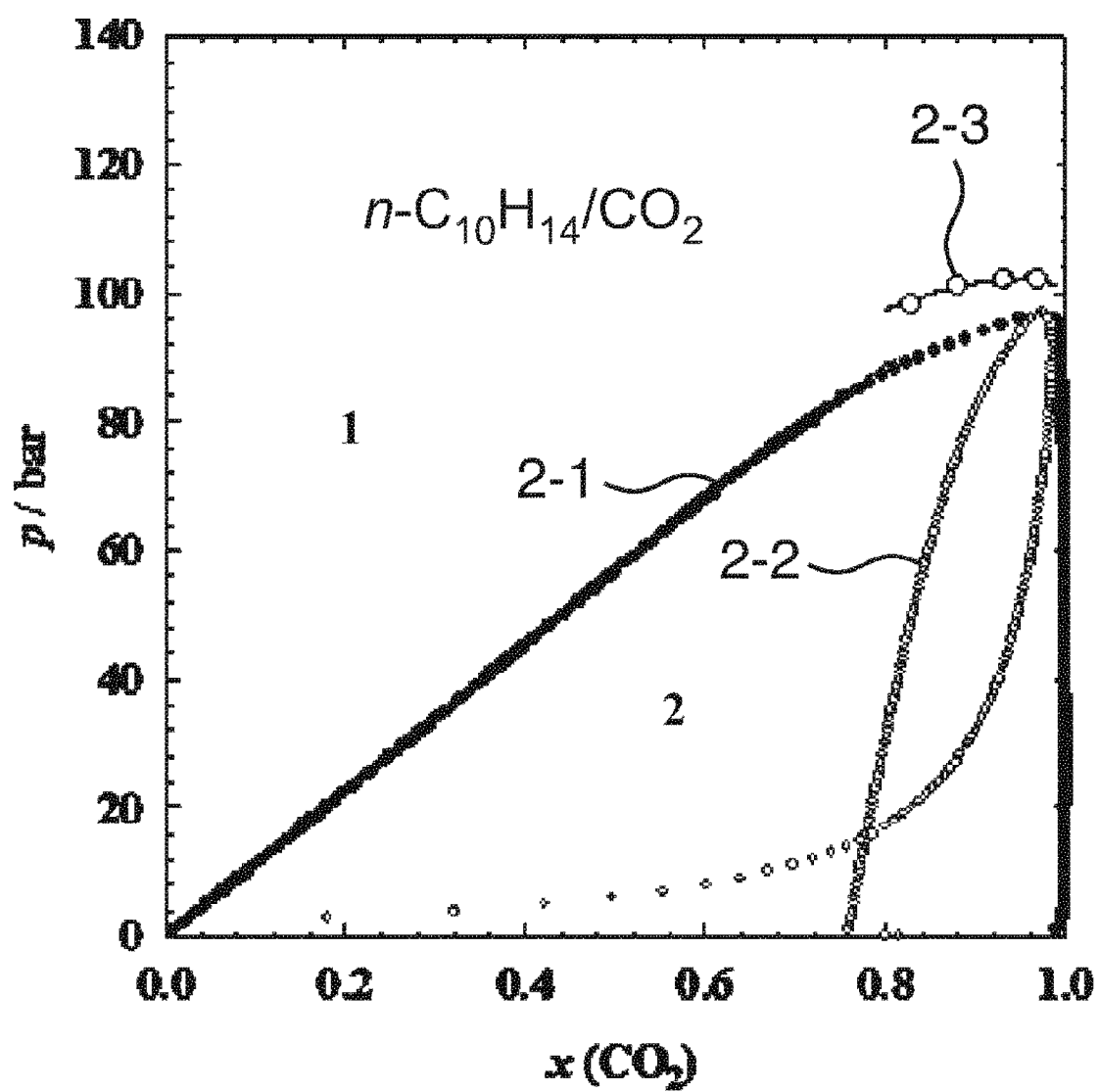


图 2

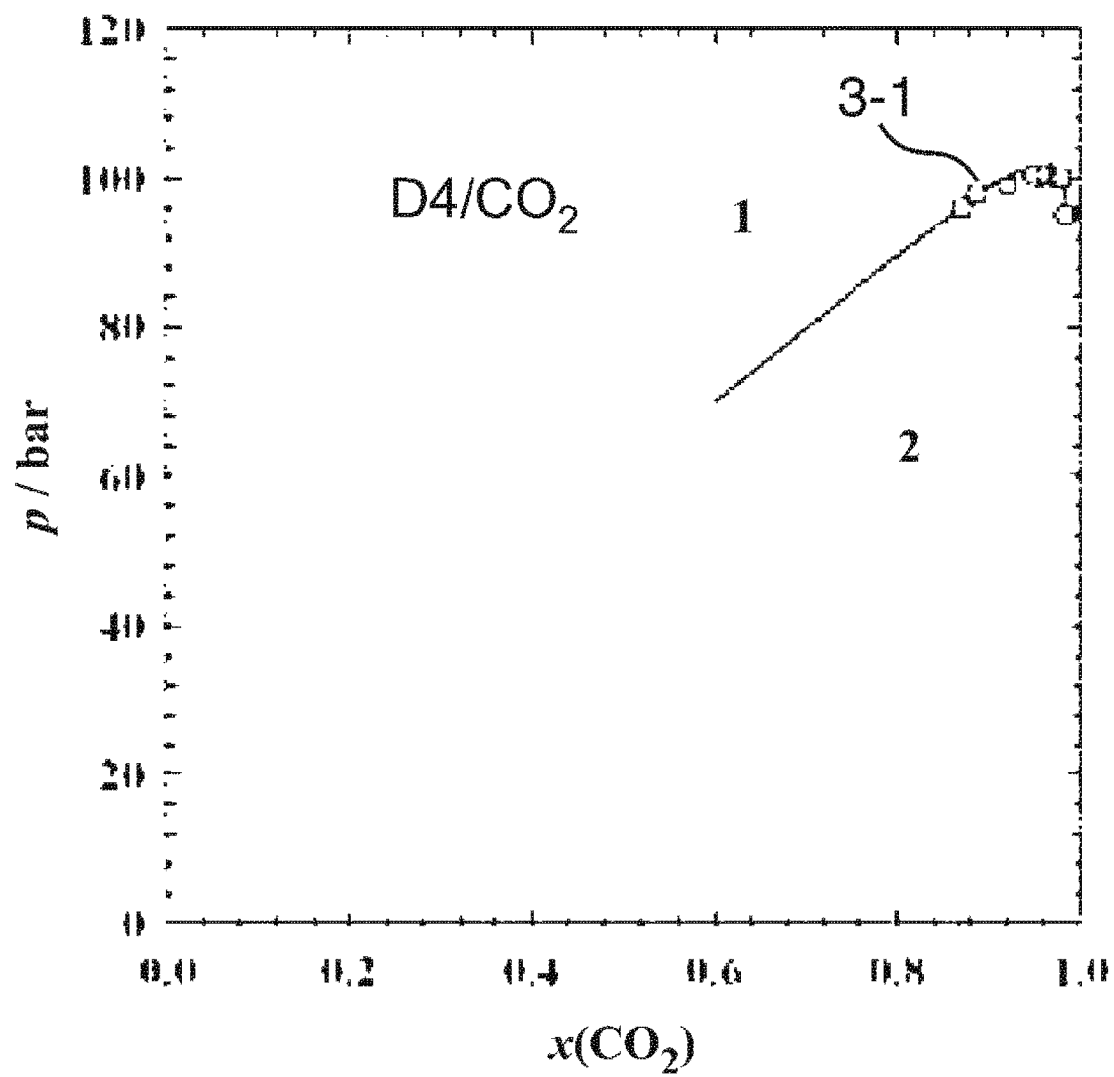


图 3

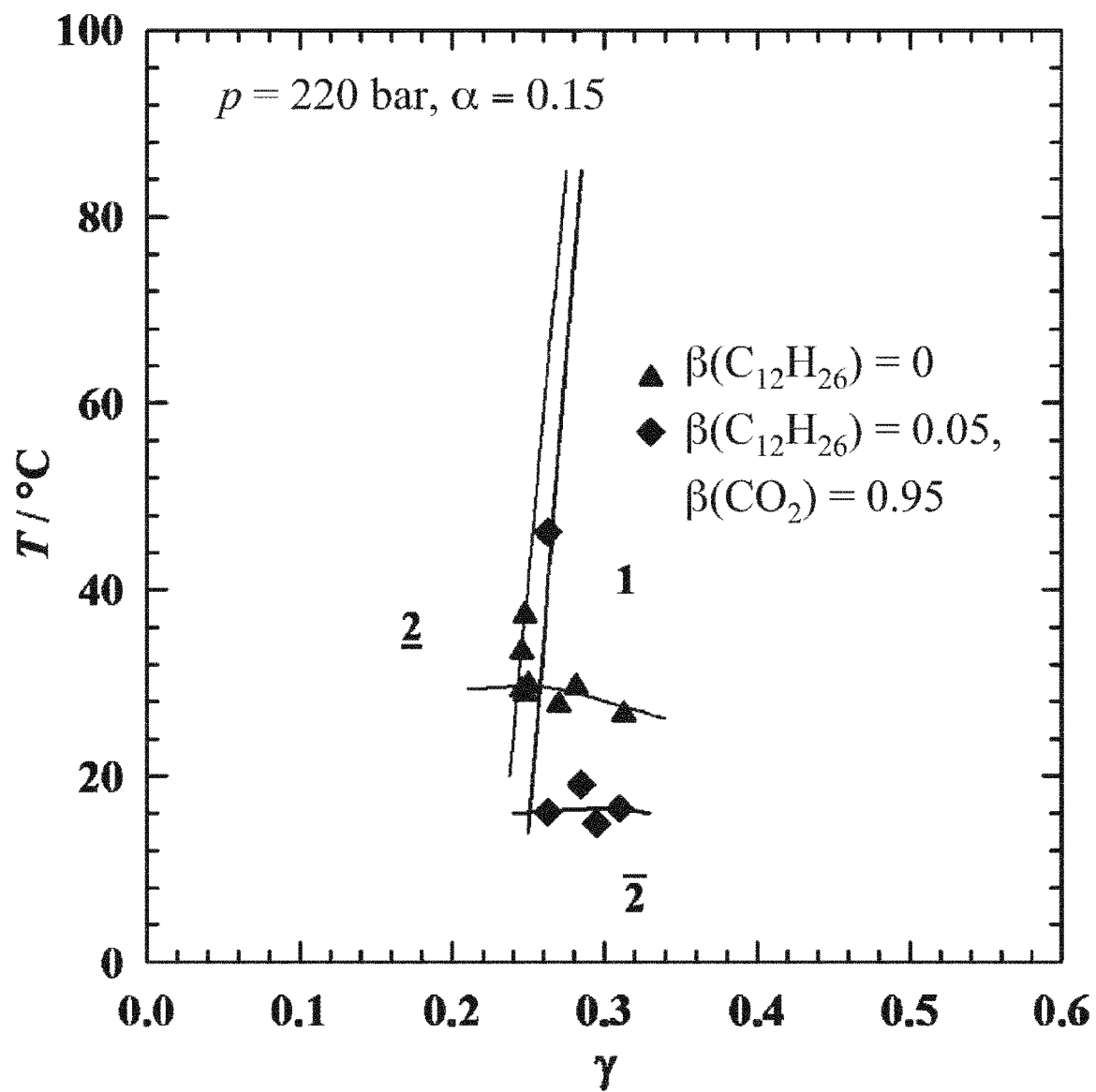


图 4

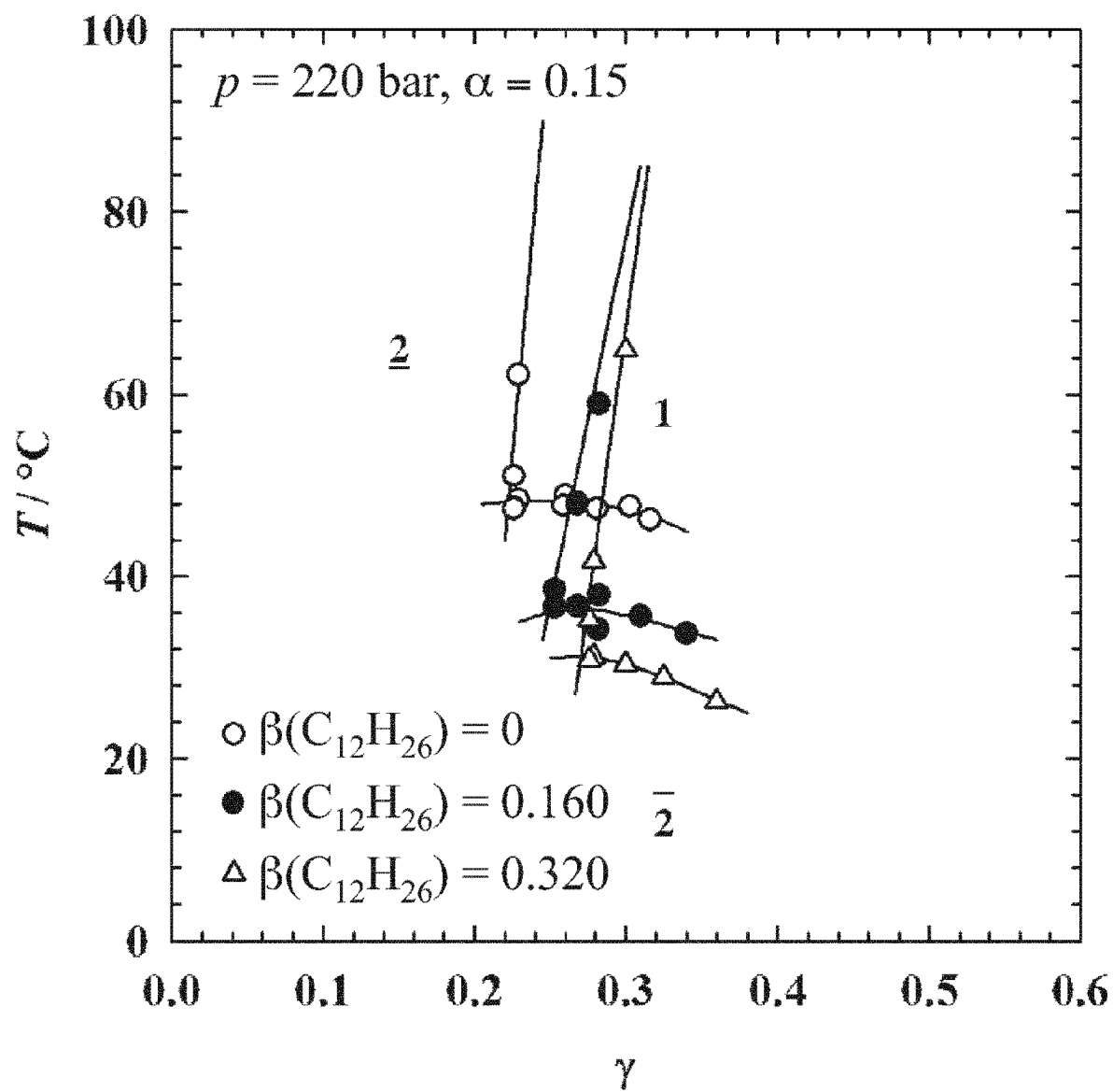


图 5

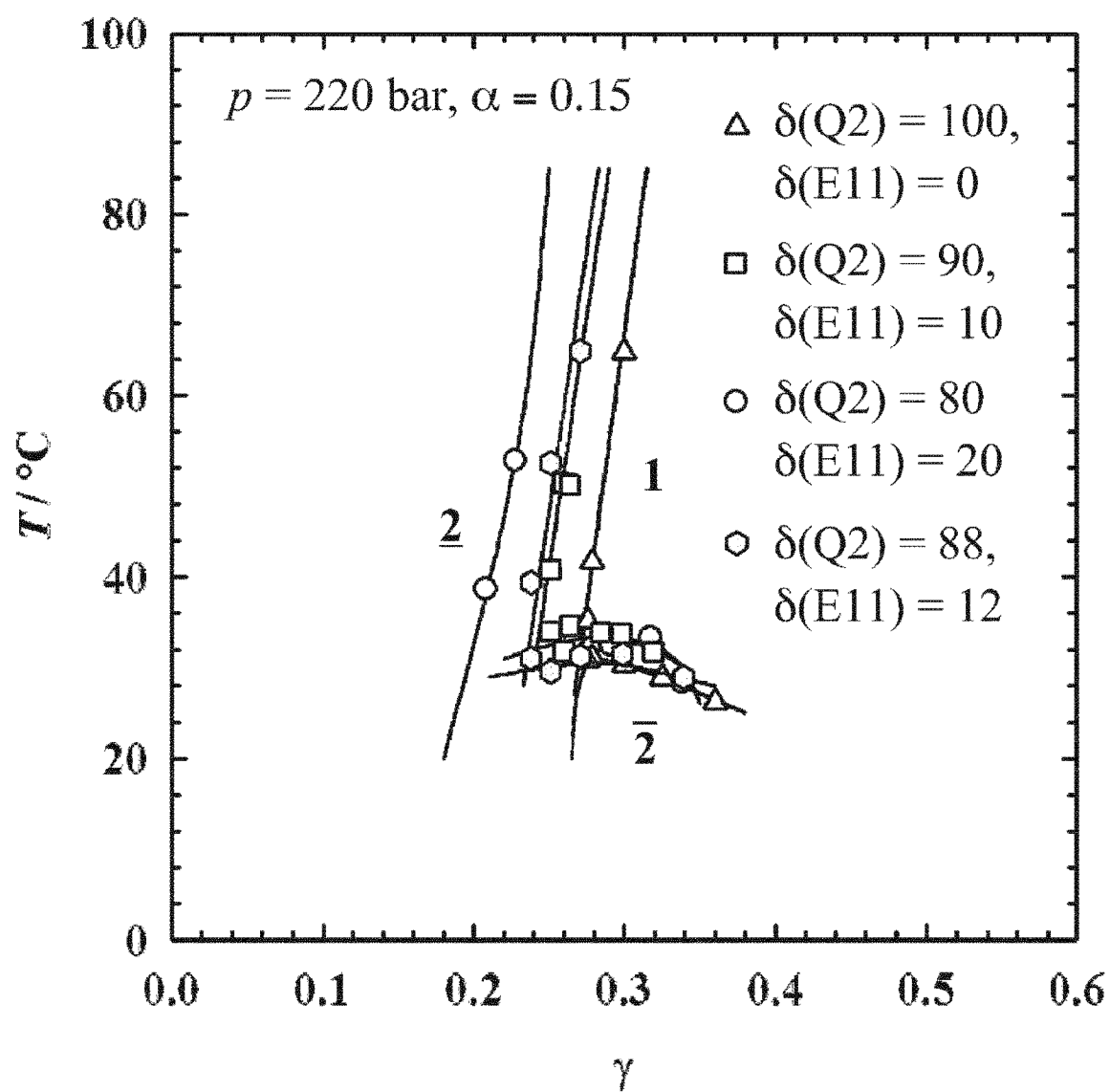


图 6

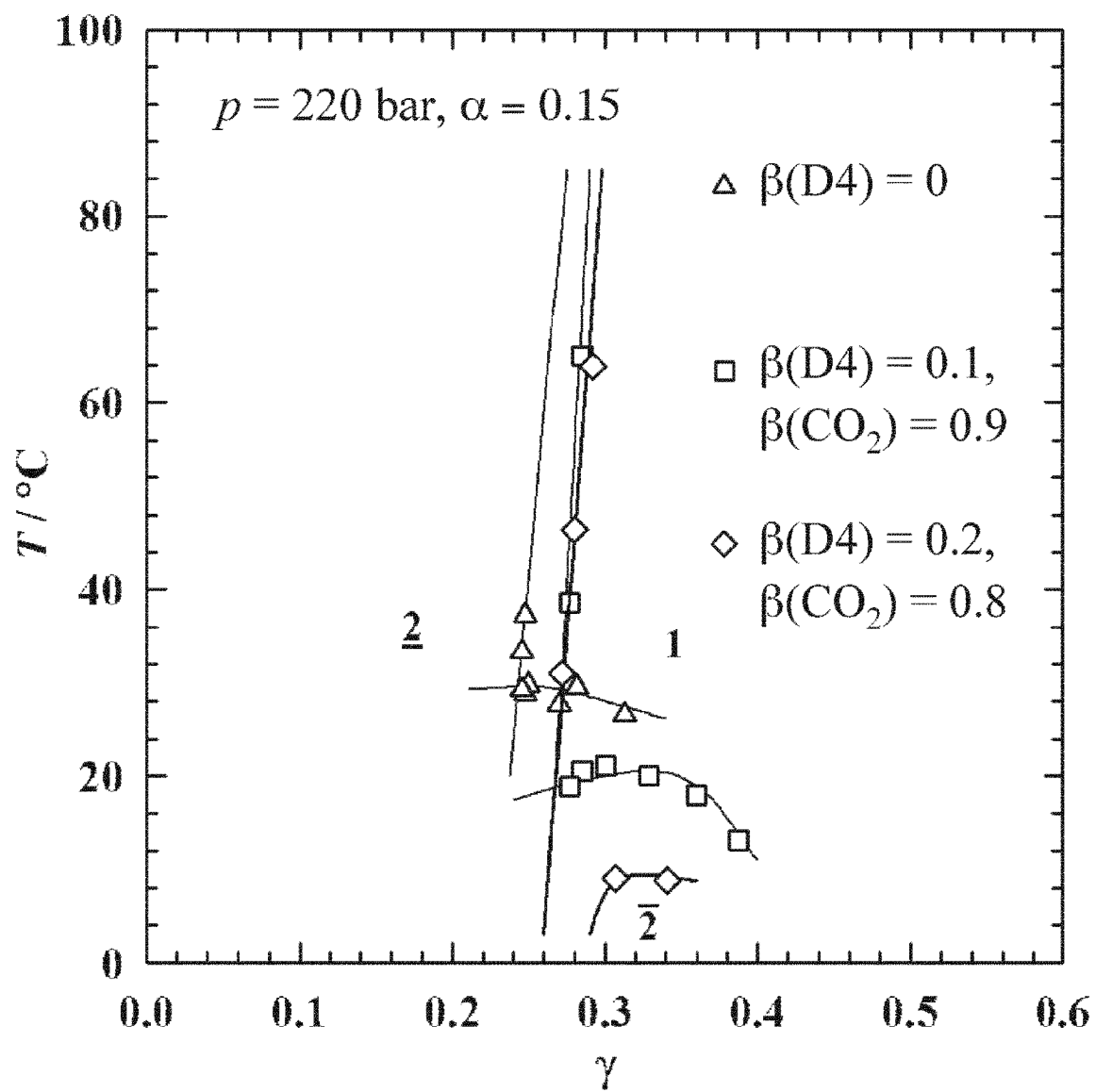


图 7

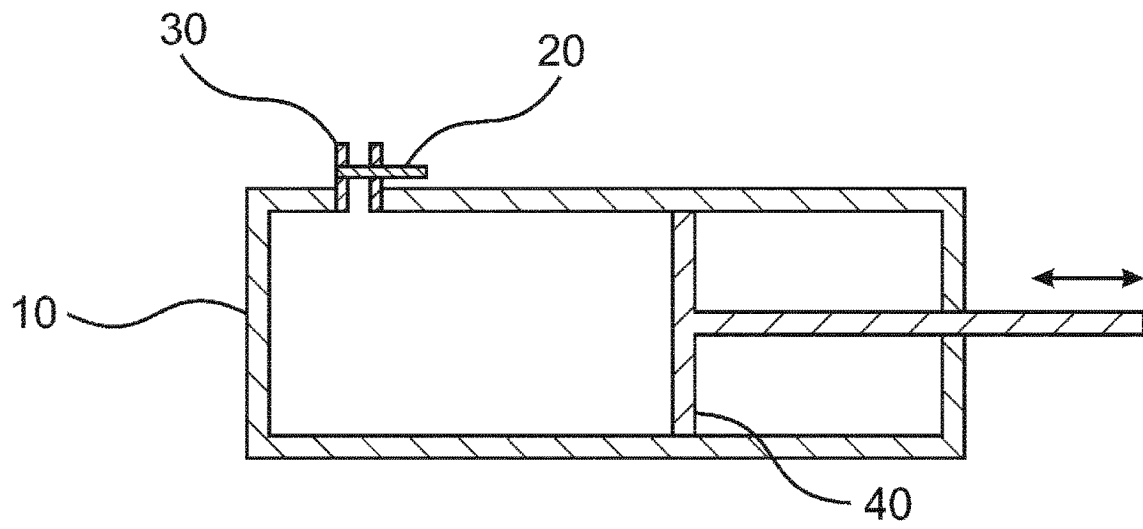


图 8

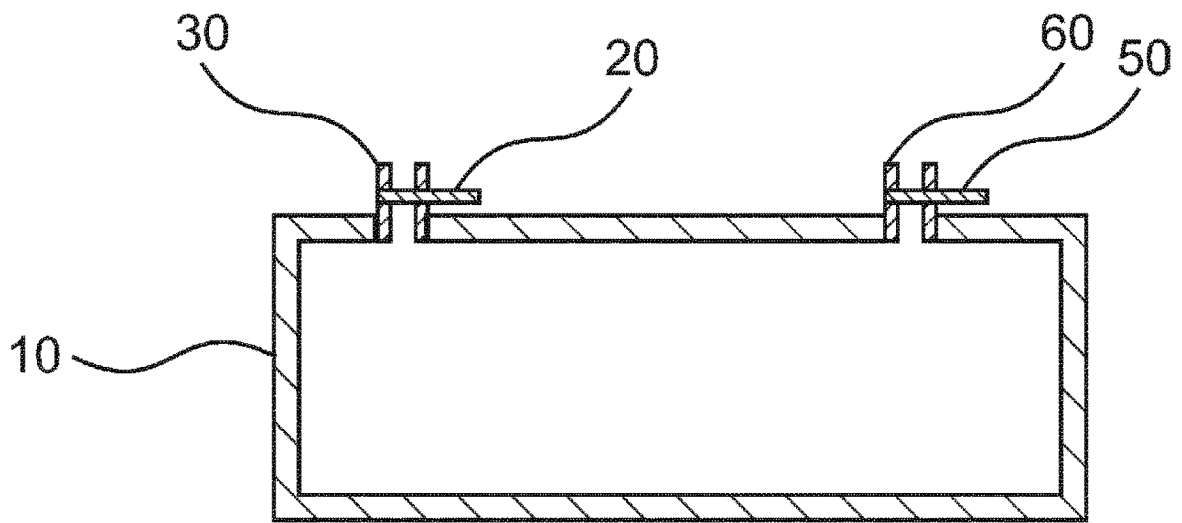


图 9

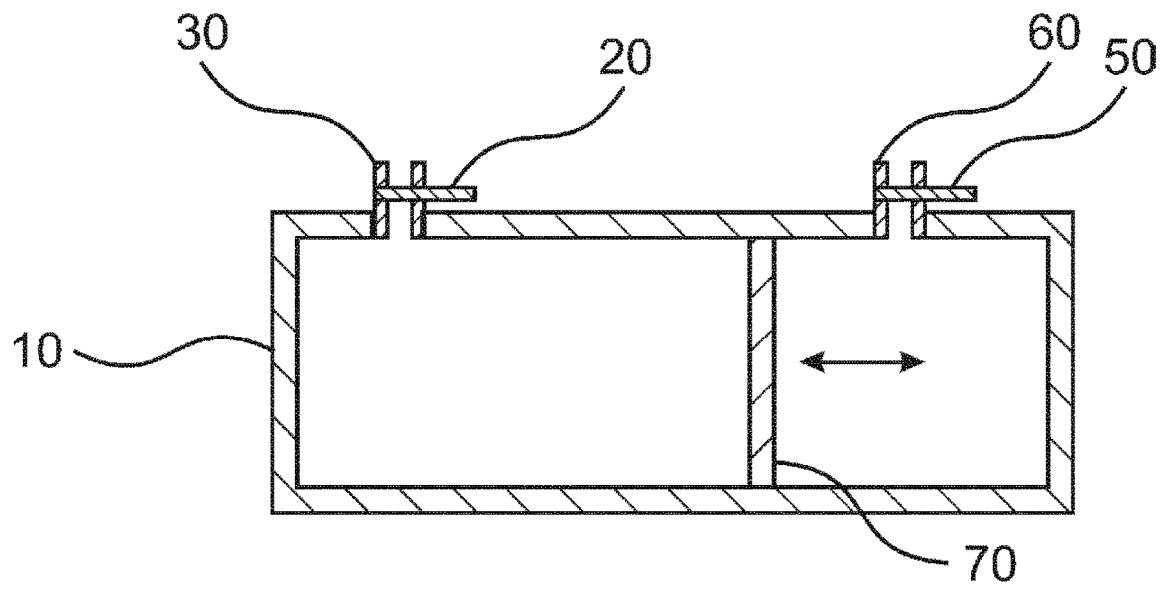


图 10

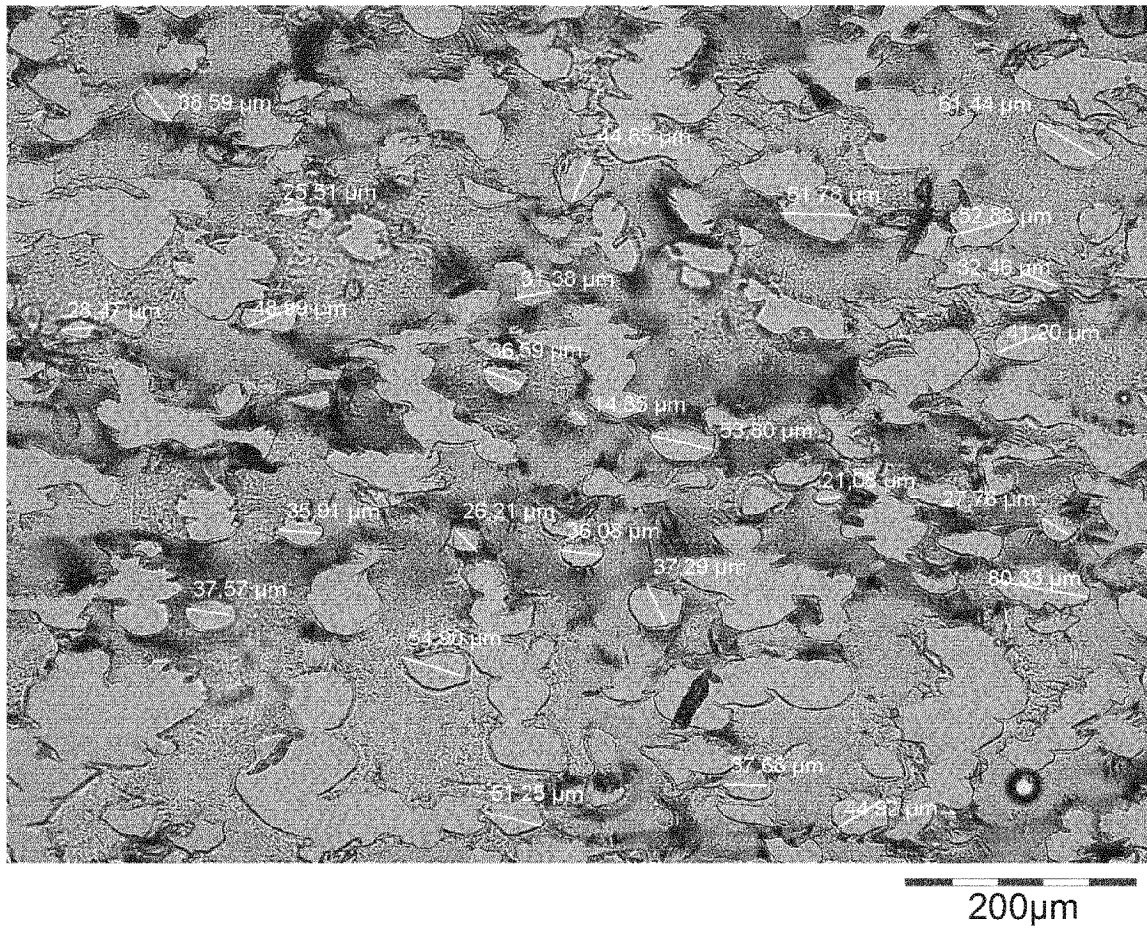


图 11

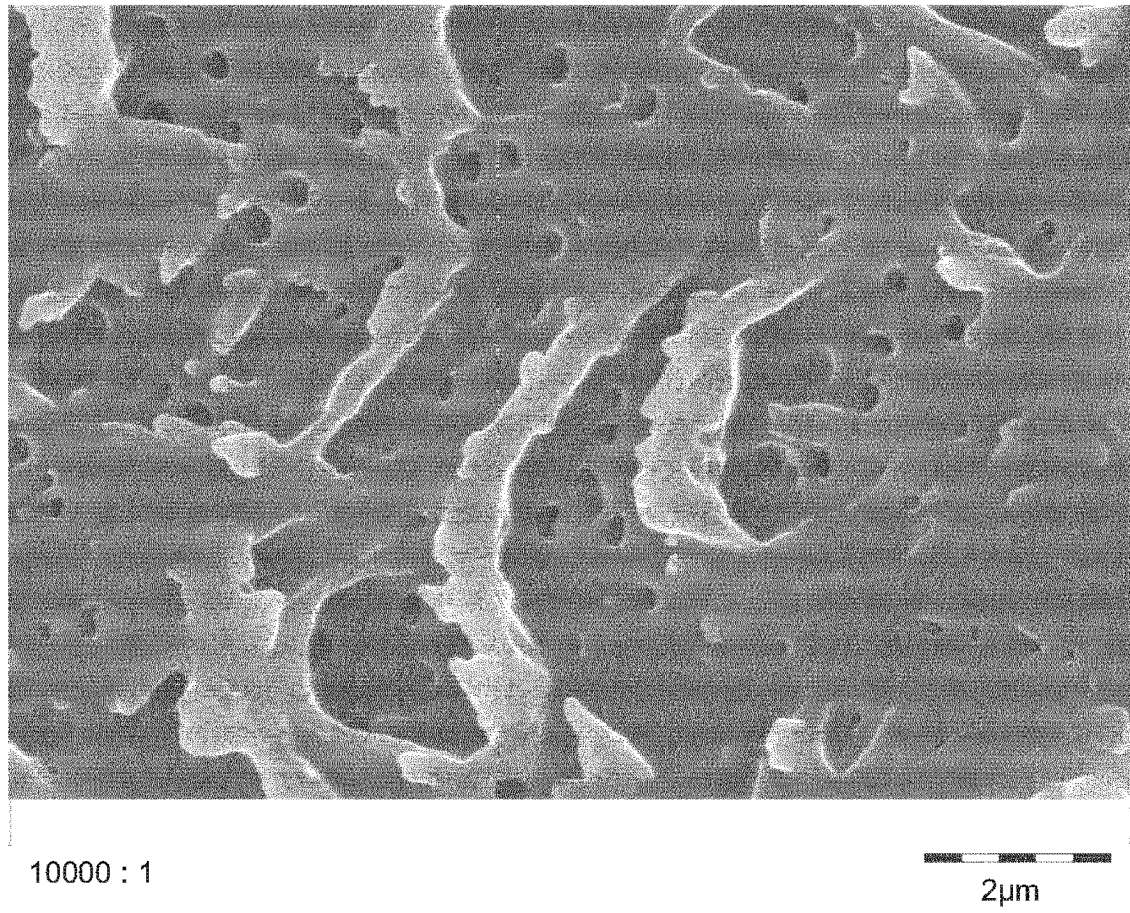


图 12

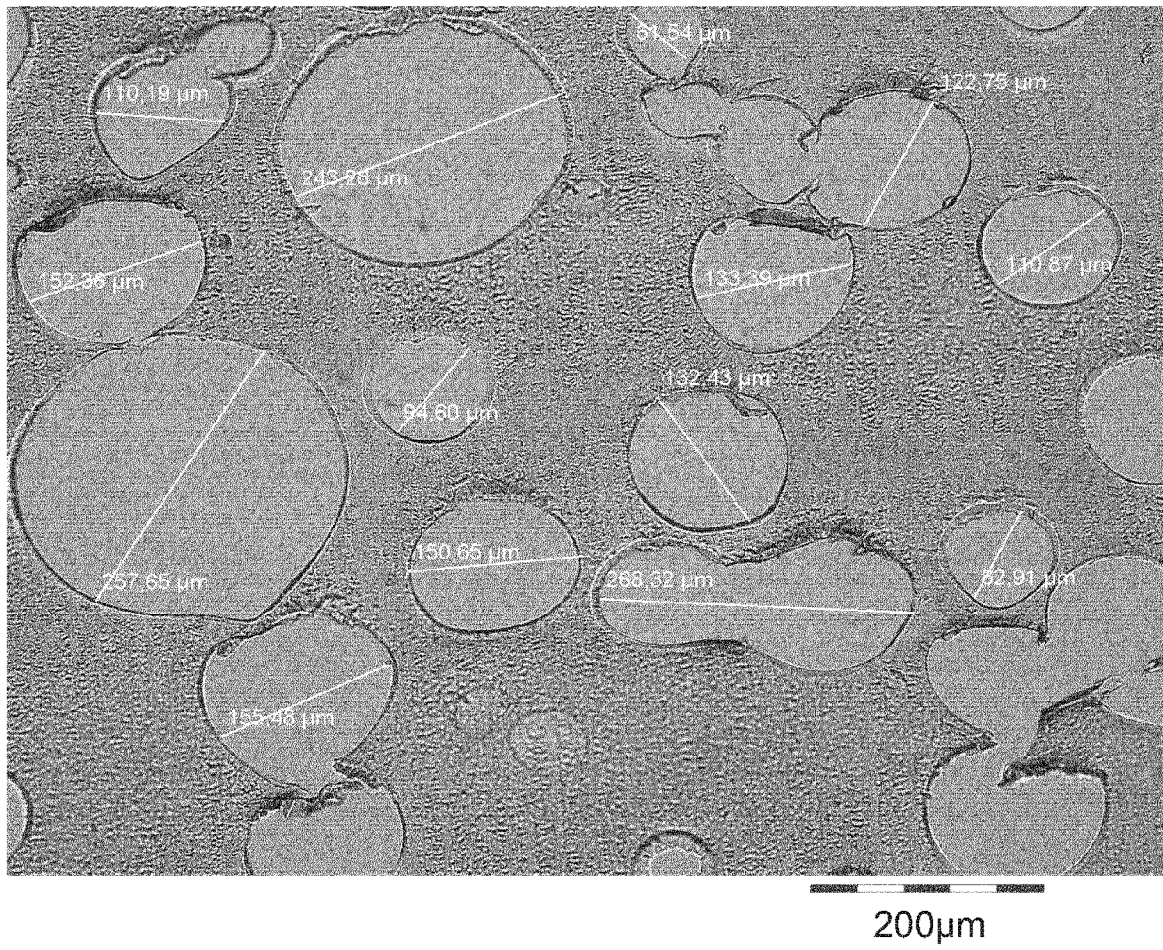
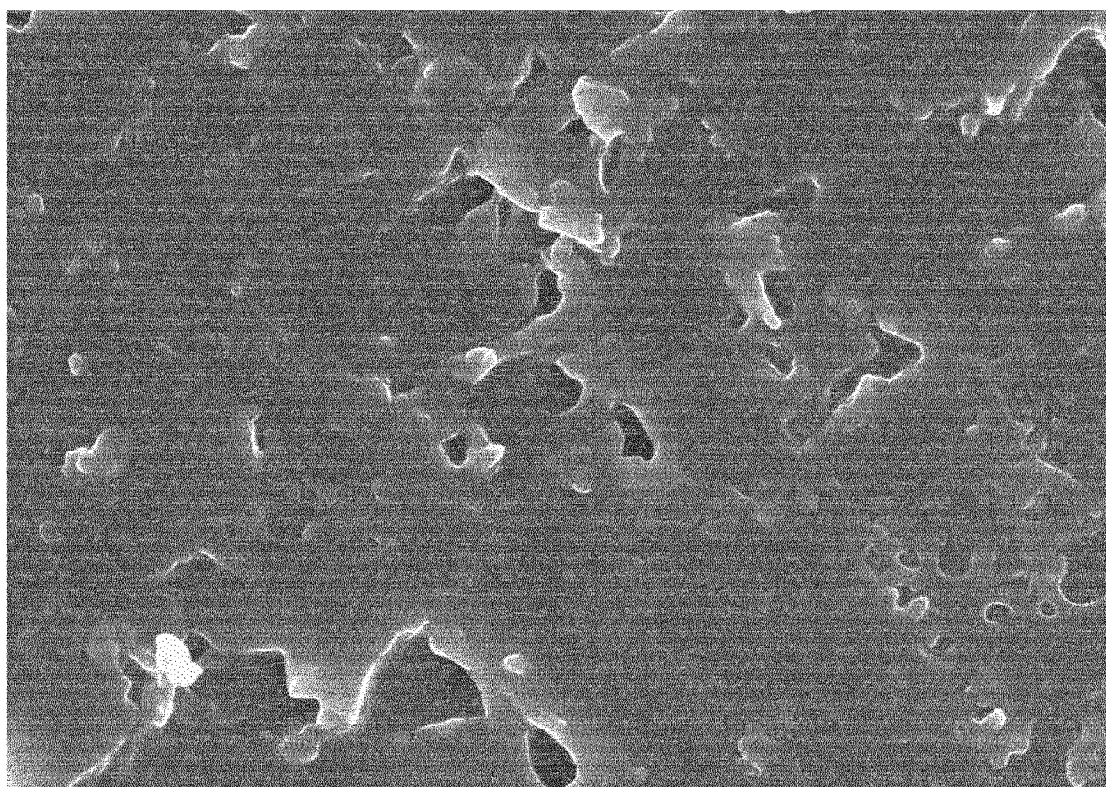


图 13



5001 : 1

5μm

图 14

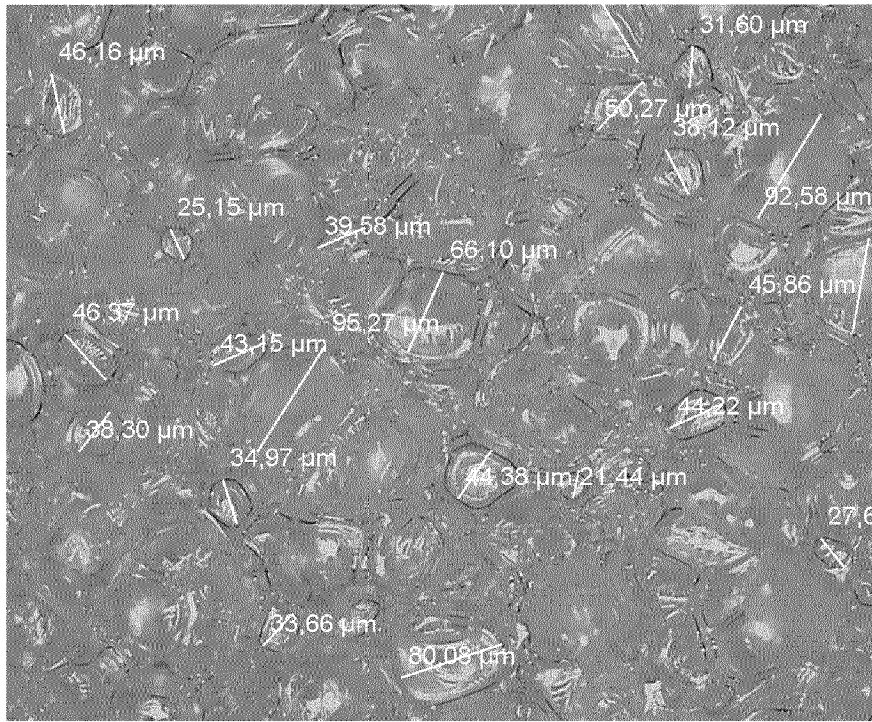


图 15