



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105579483 B

(45) 授权公告日 2021. 02. 05

(21) 申请号 201480053244.4	M • 哈姆斯
(22) 申请日 2014.07.25	(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 105579483 A	代理人 王媛 钟守期
(43) 申请公布日 2016.05.11	(51) Int.Cl.
(30) 优先权数据 13178203.9 2013.07.26 EP	C08G 18/00 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2016.03.25	C08G 18/76 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2014/066044 2014.07.25	C08G 18/48 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据 W02015/011269 DE 2015.01.29	C08G 18/18 (2006.01)
(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司 地址 德国路德维希港	C08G 18/20 (2006.01)
(72) 发明人 F • 普里索克 A • 卡姆	C08G 101/00 (2006.01)
	(56) 对比文件
	CN 1126134 A, 1996.07.10
	FR 1441565 A, 1966.06.10
	DE 2601927 A1, 1976.07.22
	审查员 段丽斌
	权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称
异氰酸酯-环氧化物泡沫体系

(57) 摘要
本发明涉及一种制备硬质泡沫的方法,其包括以下步骤:将至少一种多异氰酸酯与包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他的酸性氢化合物的混合物反应,所述反应在具有至少一个氮原子的无金属路易斯碱的存在下发生;涉及由此类方法得到的硬质泡沫;并涉及所述硬质泡沫用于生产保温材料、真空隔热板、冷冻设备、建筑构件、风轮叶片或用于造船和车辆构造的构件的用途。

1. 一种生产硬质泡沫的方法,其包括将至少一种多异氰酸酯与包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物反应,所述反应在具有至少一个氮原子的无金属的路易斯碱作为催化剂的存在下发生,

所述催化剂选自1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯、N-甲基-N'-(二甲基氨基甲基)哌嗪、五甲基二亚乙基三胺、甲基咪唑,及其混合物和衍生物,或为N,N-二甲基环己胺,

所述至少一种多异氰酸酯选自MDI、聚合的MDI和TDI,

所述至少一种多环氧化物选自双酚A环氧化物及其衍生物,

所述至少一种酸性氢化合物选自聚醚多元醇,

其中混合物的组分在室温下是液体。

2. 权利要求1的方法,其中所述组分在25℃下的粘度低于10000mPas。

3. 权利要求1或2的方法,所述多环氧化物的用量在5至70重量%范围以内,基于所用的多环氧化物和至少一种其他酸性氢化合物的总和计。

4. 权利要求1或2的方法,所述催化剂选自1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯及其衍生物。

5. 权利要求1或2的方法,所述催化剂的用量在0.01至2重量%范围以内,基于所用的多异氰酸酯和包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物的总和计。

6. 权利要求1或2的方法,所述至少一种多异氰酸酯与包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物的反应在<100℃的温度开始。

7. 权利要求1或2的方法,所述至少一种多异氰酸酯为NCO含量为6%至30%的预聚物。

8. 通过以下方法获得的硬质泡沫,所述方法包括将至少一种多异氰酸酯与包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物反应,所述反应在具有至少一个氮原子的无金属的路易斯碱作为催化剂的存在下发生,

所述催化剂选自1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯、N-甲基-N'-(二甲基氨基甲基)哌嗪、五甲基二亚乙基三胺、甲基咪唑,及其混合物和衍生物,或为N,N-二甲基环己胺,

所述至少一种多异氰酸酯选自MDI、聚合的MDI和TDI,

所述至少一种多环氧化物选自双酚A环氧化物及其衍生物,

所述至少一种酸性氢化合物选自聚醚多元醇,

其中混合物的组分在室温下是液体。

9. 权利要求8的硬质泡沫,所述多环氧化物的用量在5至70重量%的范围以内,基于所使用的多环氧化物和至少一种其他酸性氢化合物的总和计。

10. 通过权利要求1至7中任一项的方法获得的硬质泡沫或权利要求8或9的硬质泡沫用于生产保温材料、真空隔热板、制冷设备、建筑构件、风轮叶片或用于造船和车辆构造的构件的用途。

异氰酸酯-环氧化物泡沫体系

[0001] 本发明涉及生产硬质泡沫的方法,其包括将至少一种多异氰酸酯与包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物(hydrogen-acidic compound)的混合物反应,所述反应在具有至少一个氮原子的无金属路易斯碱的存在下发生;涉及由该方法可获得的硬质泡沫;并涉及本发明的硬质泡沫用于生产保温材料、真空隔热板、冷冻设备、建筑构件、风轮叶片或用于造船和车辆构造的构件的用途。

[0002] 获自异氰酸酯和酸性氢化合物(如醇或胺)的泡沫是在文献中很早记载的已知体系。混合适当的化合物得到基于聚氨酯、聚脲、聚异氰脲酸酯或这些物质的混合物的泡沫。

[0003] 环氧化物泡沫在文献中同样是已知的,但其表现出的缺点是不能达到聚氨酯泡沫的常规低于150g/l的低密度,且与聚氨酯泡沫相比操作时间非常长,因此,例如对于10mm厚度的环氧化物泡沫来说,操作时间大于1小时。但是该泡沫对环氧化物外层表现出非常好的粘附性、高硬度以及良好的抗性特性。

[0004] 一系列的专利已解决了异氰酸酯和环氧化物的结合的生产、加工和应用的问题。对于工业应用而言,使用该类物质是困难的,因为异氰酸酯和环氧化物的简单混合物即使在升高的温度下都非常难以反应。文献教导了噁唑烷酮可以在较高的温度下,更具体而言,在高于120℃的温度下,在相对长的时间后形成。竞争反应是由异氰酸酯形成聚异氰脲酸酯(PIR)。

[0005] 因此,US 4,699,931记载了一种生产噁唑烷酮改性的聚异氰脲酸酯泡沫的方法,其中多环氧化物和多异氰酸酯与胺类PIR催化剂和发泡剂反应以生产相应的泡沫。US 4,699,931的公开内容是该反应进行得极为快速,例如起始时间低于20秒。

[0006] EP 0 130 454A2公开了一种生产基于异氰酸酯和环氧化物的致密反应性树脂(compact reactive resins)的方法。EP 0 130 454 A2还教导了使用胺催化剂导致即使在低温下的短储存期。在EP 0 130 454 A2中公开的树脂体系具有的缺点是它们必须在高温下固化。

[0007] DE 36 00 764 A1记载了使用叔胺盐或季胺盐作为催化剂用于获得长的开放时间的体系。与在DE 36 00 764 A1中公开的方法相关的缺点是固化发生在高温下。DE 36 00 764 A1还公开了借助叔胺获得仅低于20分钟的开放时间的能力。对于相对大的组件和工业应用,这些时间和工作条件是不够的。

[0008] 相应地,在文献中还没有发现基于环氧化物和异氰酸酯的泡沫。

[0009] 因此,从现有技术的基础上出发,本发明的目的是提供生产基于异氰酸酯和环氧化物的硬质泡沫的方法,所述方法适于技术应用,以及提供合适的硬质泡沫体系。操作时间应足够长,且硬质泡沫应同时具有足够的强度和良好的抗性。

[0010] 根据本发明,该目的通过一种生产硬质泡沫的方法来实现,所述方法包括将至少一种多异氰酸酯与包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物反应,所述反应在具有至少一个氮原子的无金属的路易斯碱的存在下发生。

[0011] 根据本发明,其他酸性氢化合物可为,特别地,多元醇和多胺。因此,在其他的实施方案中,本发明涉及一种生产如上所述的硬质泡沫的方法,至少一种其他酸性氢化合物选

自多元醇和多胺。

[0012] 出人意料地已发现,在硬质泡沫体系中,大部分的酸性氢化合物——特别是多元醇组分——可被环氧化物取代,且在采用所述体系的情况下,存在适当的催化时,可以得到其反应特性和密度相当于水发泡聚氨酯和/或脲泡沫的硬质泡沫。

[0013] 该类泡沫——作为新的化合物类别——提供了通过使用环氧化物改性常规的聚氨酯和/或聚脲泡沫的可能性,并借助于附加的网络向泡沫引入提高的强度,从而改善抗压强度,温度稳定性和耐化学性。在环氧树脂和该类泡沫之间还存在高的相容性。

[0014] 在其他的实施方案中,本发明还涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法,所述方法至少包括以下步骤:

[0015] (i) 将至少一种多异氰酸酯、包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物和催化剂体系相互混合,以得到混合物(I);

[0016] (ii) 通过倾倒、喷涂或分布将混合物(I)输送至模具内或期望的反应区域;

[0017] (iii) 将混合物(I)加热至50至100℃温度范围以内,直到混合物固化。

[0018] 根据本发明,混合物(I)的组分是低粘度的,并且在室温下是液体,即在25℃下的粘度低于10000mPas。

[0019] 除了至少一种多异氰酸酯、包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物以及催化剂体系外,混合物(I)还可包含其他的组分,实例为溶剂、活性稀释剂、稳定剂、增稠剂、触变剂、添加剂、助粘剂、填料,以及特别是发泡剂。

[0020] 因此,根据一个优选的实施方案,本发明涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法,所述混合物(I)包含发泡剂。

[0021] 在步骤(ii)中,输送所得的混合物(I)。就本发明而言,输送可以以任何合适的方式,特别是通过倾倒、喷涂或分布进行。合适的技术本身为技术人员所已知。

[0022] 然后,根据步骤(iii),存在温度处理。根据本发明,完全固化仅发生在加热时,优选发生在加热至低于100℃的温度,更优选发生在加热至50至100℃的温度范围。根据本发明,加热可以通过放热反应过程中释放的反应热来进行。但是,根据本发明,加热还可以借助合适的技术来发生。

[0023] 因此,在其他的实施方案中,本发明涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法,所述反应在低于100℃的温度开始。

[0024] 根据本发明,进行加热直到混合物固化。在本发明的上下文中,混合物的固化意指达到至少20%,优选50%,且更优选75%的最终硬度。

[0025] 加热可以以技术人员已知的任意合适的方式来进行——优选通过电、油或水加热模具、阵列感应(induction arrays)、热空气,或IR辐射硬质泡沫表面。

[0026] 根据本发明,至少一种多异氰酸酯和包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物的反应在具有至少一个氮原子的无金属路易斯碱作为催化剂的存在下发生。该催化剂以合适的量来使用从而催化反应。催化剂的用量,例如在0.0001至3重量%范围内。

[0027] 根据本发明,催化剂体系的用量为0.001至2重量%,基于所用的多异氰酸酯和包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物的总和计。优选催化剂体系的用量为0.005至1.5重量%,基于所用的多异氰酸酯和包含至少一种多环氧化物、水

和至少一种其他酸性氢化合物的混合物的总和计,更优选的用量0.01至1.0重量%,基于所用的多异氰酸酯和包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物的总和计。

[0028] 因此,在其他的实施方案中,本发明涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法,催化剂的用量在0.01至2重量%范围内,基于所用的多异氰酸酯和包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物的总和计。

[0029] 根据本发明,用作催化剂的为具有至少一个氮原子的无金属的路易斯碱。根据本发明,催化剂本身不反应。合适的具有至少一个氮原子的无金属的路易斯碱本身为技术人员所已知。例如,无金属的路易斯碱可为叔胺。因此,在其他的实施方案中,本发明涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法,所述催化剂为叔胺。

[0030] 在本发明的方法中,优选使用的是基于至少一种具有至少一个氮原子的无金属的路易斯碱的催化剂体系,所述催化剂选自1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯、N-甲基-N'-(二甲基氨基甲基)哌嗪、五甲基二亚乙基三胺、甲基咪唑,及其混合物和衍生物,更特别地选自1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯及其衍生物。

[0031] 因此,在其他的实施方案中,本发明涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法,所述催化剂选自1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯、N-甲基-N'-(二甲基氨基甲基)哌嗪、五甲基二亚乙基三胺、甲基咪唑,及其混合物和衍生物。此外,在其他的实施方案中,本发明涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法,所述催化剂选自1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯及其衍生物。

[0032] 所述催化剂体系优选为无金属的催化剂体系——换言之,不使用其他含金属的催化剂。因此,在其他的实施方案中,本发明涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法,所述催化剂体系为无金属的催化剂体系。

[0033] 就本发明而言特别有利地是,所述无金属的路易斯碱为1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯的衍生物,更优选嵌段的1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯,更优选苯酚嵌段的1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯。例如,无金属的路易斯碱为1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯的衍生物或1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯和酸性组分的混合物,所述酸性组分例如苯酚或酸。该产品以一系列的商品名而销售,例如,Polycat SA 1/10、Toyocat DB 30、Toyocat DB 41、Toyocat DB 42,或Toyocat DB 60。特别优选使用1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯或苯酚嵌段的1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯。

[0034] 在本发明的其他实施方案中,可有利的是与本发明优选使用的1,8-二氮杂环-5,4,0-十一碳-7-烯一起,加入其他的叔胺作为催化剂。在这种情况下,优选存在过量的1,8-二氮杂环-5,4,0-十一碳-7-烯。1,8-二氮杂环-5,4,0-十一碳-7-烯和其他的叔胺的优选比值为按照1:5至5:1、优选2:5至5:2的比例。

[0035] 本发明的方法使用包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物。此处,至少一种多环氧化物和至少一种其他酸性氢化合物的混合比可在宽范围内变化,条件是确保在该混合物与至少一种多异氰酸酯的反应中形成泡沫。此处,根据本发明,多环氧氧化物的用量,例如,在5至70重量%的范围以内,基于所用的多环氧化物和至少一种其他酸性氢化合物的总和计;优选在10至60重量%范围以内,基于所用的多环氧化物和至少一种其他酸性氢化合物的总和计;更优选在20至60重量%的范围以内,基于所用的多

环氧化物和至少一种其他酸性氢化化合物的总和计。

[0036] 因此,根据其他的实施方案,本发明涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法,多环氧化物的用量在5至70重量%范围以内,基于所用的多环氧化物和至少一种其他酸性氢化化合物的总和计。

[0037] 根据本发明,使用包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化化合物的混合物。根据本发明,该混合物通常包含最高达5重量%的水,基于所用的多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化化合物的总和计;优选用量在0.2至4.0重量%范围以内,基于所用的多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化化合物的总和计;更优选在1.0至2.5重量%的范围以内,基于所用的多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化化合物的总和计。

[0038] 就本发明而言的至少一种其他酸性氢化合物优选选自多元醇和多胺。原则上,合适的多元醇和多胺为技术人员所已知。合适的多元醇记载于,例如,“Kunststoffhandbuch,第7卷,Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993,第3.1节中。就本发明而言特别优选地,酸性氢化合物选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇和多胺。

[0039] 因此,根据其他的实施方案,本发明涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法,至少一种其他酸性氢化合物选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或多胺。

[0040] 就本发明而言使用的多环氧化物可为任意期望的化合物。这些多环氧化物包含至少一个环氧基团,但优选两个或更多个环氧基团。合适的多环氧化物为技术人员从文献中,例如Handbook of Epoxy Resins (H.Lee,K.Neville,McGraw-Hill Book Company)中已知。可提供的单官能环氧化物的实例为例如异丙基缩水甘油醚、叔丁基缩水甘油醚或乙基己基缩水甘油醚。已证明特别适于本发明方法的是基于以下物质的环氧化物:表氯醇和双酚A、双酚F、双酚K、双酚S、双酚、氢醌、间苯二酚、四溴双酚A、苯酚甲醛树脂 (phenol-formaldehyde novolac resins);例如邻苯二甲酸或对苯二甲酸的多缩水甘油醚、二缩水甘油酯及其衍生物,以及脂族二-或三环氧化物及其混合物。该类产品被多家制造商以以下商品名所销售: **Araldite®**、**D.E.R.®**、**Epilox®**或**Baxxores®**。特别优选双酚A环氧化物及其衍生物,特别是缩水甘油醚,例如双酚A的二缩水甘油醚,以及与上述脂族二-或三环氧化物的混合物。

[0041] 因此,在其他的实施方案中,本发明涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法,至少一种多环氧化物选自双酚A环氧化物、双酚F环氧化物、其衍生物、脂族二-或三环氧化物,及其两种或更多种的混合物。

[0042] 根据本发明,还可以使用不同的多环氧化物的混合物。

[0043] 根据本发明,可使用纯形式的多环氧化物或包含多环氧化物和至少一种稀释剂的组合物形式的多环氧化物。技术人员已知的合适的稀释剂的实例为非活性溶剂,例如乙酸乙酯、甲基乙基酮、烃;活性稀释剂,例如低粘度的直链二-或三环氧化物;增塑剂,例如邻苯二甲酸酯或柠檬酸酯。下列还应理解为就本发明而言的稀释剂:低粘度的活性稀释剂,例如,基于短链二醇或三醇的单缩水甘油醚或二缩水甘油醚,所述短链二醇或三醇例如1,4-丁二醇、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷、1,4-环己烷二甲醇或聚氧亚丙基二醇 (polyoxypropylene glycol)。

[0044] 作为多异氰酸酯,可以使用脂族、脂环族、芳脂族和/或芳族二异氰酸酯。具体的实例包括下列芳族异氰酸酯:2,4-甲苯二异氰酸酯、2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯的混合物、4,

4'-、2,4'-和/或2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、2,4'-和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物、氨基甲酸乙酯改性的液态的4,4'-和/或2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸基二苯基乙烷、单体甲烷二苯基二异氰酸酯和甲烷二苯基二异氰酸酯更高的多环同系物(聚合的MDI)的混合物、1,2-和1,5-亚萘基二异氰酸酯。

[0045] 所用的脂族二异氰酸酯为常规的脂族和/或脂环族二异氰酸酯,实例为三-、四-、五-、六-、七-、和/或八亚甲基二异氰酸酯、2-甲基五亚甲基1,5-二异氰酸酯、2-乙基亚丁基1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲酯基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI)、1,4-和/或1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷(HXDI)、1,4-环己烷二异氰酸酯、1-甲基-2,4-和/或-2,6-环己烷二异氰酸酯、4,4'-、2,4'-和/或2,2'-二环己基甲烷二异氰酸酯。

[0046] 多异氰酸酯预聚物是通过在30至100℃的温度,例如,优选在约80℃,将过量的上述多异氰酸酯与多元醇反应得到预聚物而获得。为了制备本发明中有用的预聚物,优选使用多异氰酸酯和市售的多元醇,所述多元醇是基于聚酯的,例如始于己二酸;或基于聚醚的,例如始于环氧乙烷和/或环氧丙烷。

[0047] 多元醇是技术人员所已知的,并记载于例如“Kunststoffhandbuch,第7卷,Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993,第3.1节中。在本上下文中优选使用的多元醇为上述具有对异氰酸酯呈反应性的氢原子的聚合物。特别优选用作多元醇的为聚醚醇。

[0048] 在异氰酸酯预聚物的制备中,将常规的扩链剂或交联剂任选地加入所述多元醇中。这种物质本身是技术人员已知的。特别优选用作扩链剂的是1,4-丁二醇、二丙二醇和/或三丙二醇。在该情况下,优选选择有机多异氰酸酯与多元醇和扩链剂的比值,使得异氰酸酯预聚物的NCO含量为2%至30%,优选6%至28%,更优选10%至24%。

[0049] 特别优选的多异氰酸酯选自MDI、聚合的MDI和TDI,及其衍生物或这些多异氰酸酯的预聚物。

[0050] 因此,在其他的实施方案中,本发明涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法,至少一种多异氰酸酯选自芳族、芳脂族和脂族多异氰酸酯。根据另一实施方案,本发明涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法,至少一种多异氰酸酯为NCO含量为6%至30%的预聚物。

[0051] 根据本发明,多异氰酸酯可以以纯形式或组合物的形式来使用,例如,异氰酸酯预聚物。在其他的实施方案中,可使用包含多异氰酸酯和至少一种溶剂或稀释剂的混合物。合适的溶剂是技术人员所已知的。

[0052] 多异氰酸酯和包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物的反应比值优选应设置为使多异氰酸酯与包含多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物的当量比在例如,0.25:1至5000:1,更优选0.35:1至500:1,非常优选0.5:1至100:1,且更特别地0.75:1至50:1范围以内,进一步优选在0.8:1至5:1范围以内。

[0053] 根据本发明,可以添加常规的助剂。可提及的实例包括发泡剂、表面活性物质、填料、其他阻燃剂、成核剂、氧化稳定剂、润滑助剂和脱模助剂、染料和颜料、任选的稳定剂(例如,对于水解、光、热或变色)、无机和/或有机填料、增强剂和增塑剂。合适的助剂和佐剂可见于,例如,Kunststoffhandbuch,第VII卷,由Vieweg和Höchtlen编辑,Carl

HanserVerlag, Munich 1966 (第103-113页) 中。

[0054] 出人意料地已发现, 固化硬质泡沫的潮湿储存能实现机械性能的进一步改进。该效果可以在水蒸气环境下, 即使在相对短的储存下也可达到。储存在水 (盐水、自来水、脱盐水) 中, 在升高的温度 ($>50^{\circ}\text{C}$) 下也可以观察到该效果。

[0055] 因此, 根据其他的实施方案, 本发明涉及一种如上所述的生产硬质泡沫的方法, 在反应中得到的完全反应的硬质泡沫在反应后储存于潮湿的条件下。

[0056] 本发明还涉及具有至少一个氮原子的无金属的路易斯碱作为催化剂用于至少一种多异氰酸酯与包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物的反应的用途。更具体而言, 本发明涉及1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯及其衍生物作为催化剂用于至少一种多异氰酸酯与至少一种多环氧化物的反应的用途, 更优选1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯及其衍生物作为催化剂用于双酚A环氧化物及其衍生物与至少一种多异氰酸酯的反应的用途。

[0057] 本发明同样还涉及通过本发明的方法可获得或获得的硬质泡沫以及可由这种硬质泡沫获得的模制品。

[0058] 因此, 同样, 本发明涉及通过以下方法获得或可获得的硬质泡沫: 所述方法包括将至少一种多异氰酸酯与包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物反应, 所述反应在具有至少一个氮原子的无金属的路易斯碱的存在下发生。

[0059] 合适的酸性氢化合物、多环氧化物、多异氰酸酯和催化剂体系已在上文中描述。

[0060] 因此, 根据另一实施方案, 本发明涉及如上所述的硬质泡沫, 多环氧化物的用量在5至70重量%的范围以内, 基于所用的多环氧化物和至少一种其他酸性氢化合物的总和计。

[0061] 根据其他的实施方案, 使用预聚物作为多异氰酸酯。如果没有使用其他的佐剂 (例如, 增塑剂), 则通过改变预聚物中异氰酸酯的比例, 可以设置额外的特性, 例如硬度。

[0062] 因此, 在其他的实施方案中, 本发明涉及如上所述的硬质泡沫, 至少一种多环氧化物选自双酚A环氧化物、双酚F环氧化物、其衍生物、脂族二-或三环氧化物, 及其两种或更多种的混合物。

[0063] 此外, 在其他的实施方案中, 本发明涉及如上所述的硬质泡沫, 至少一种多异氰酸酯选自芳族、芳脂族和脂族多异氰酸酯。

[0064] 已发现, 在形态特性方面, 例如闭孔含量和导热性方面, 相对于不含环氧化物的泡沫没有差别和损害; 本发明泡沫的某些机械性能与不添加环氧化物的对比泡沫的机械性能类似, 而其他的特性显著地改进, 例如抗压强度和3点弯曲强度 (3-point bending strength), 以及拉伸强度。

[0065] 本发明的硬质泡沫表现出高的温度稳定性、对环境影响和化学品的高耐受性, 以及良好的粘附性和与环氧树脂的相容性。

[0066] 除了硬质、半硬质和热固性聚氨酯泡沫的常规应用 (例如保温、区域供暖、夹层构件、建筑应用、减少步行交通噪声、冷冻设备、货车车体和建筑材料) 之外, 本发明泡沫的合适的应用领域包括其用于风轮叶片、造船和车辆构造, 以及其用作建筑材料, 特别是与环氧树脂或聚酯树脂结合使用。

[0067] 因此, 本发明还涉及通过本发明的方法获得或可获得的硬质泡沫或本发明的硬质泡沫用于生产保温材料、真空隔热板、冷冻设备、建筑构件、风轮叶片或造船和车辆构造的

构件的用途。

[0068] 本发明的其他实施方案通过权利要求书和实施例将显而易见。应理解,本发明的主题/方法/用途特征,如上下文所述,在不偏离本发明的范围的情况下不仅可以用于所述的特定组合中,也可以用于其他组合中。因此,还暗示性地包括,例如,优选特征与更优选特征的组合,或另外尚未表征的特征与非常优选的特征等的组合,即使该组合没有明确地提及。

[0069] 下文列出的是本发明的示例性实施方案,其没有限制本发明。特别地,本发明还包括由下文所述的从属引用关系产生的实施方案以及其组合的实施方案。

[0070] 1. 一种生产硬质泡沫的方法,其包括将至少一种多异氰酸酯与包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物反应,所述反应在具有至少一个氮原子的无金属的路易斯碱的存在下发生。

[0071] 2. 实施方案1的方法,所述至少一种其他酸性氢化合物选自多元醇和多胺。

[0072] 3. 实施方案1和2中任一项的方法,所述多环氧化物的用量在5至70重量%范围以内,基于所用的多环氧化物和至少一种其他酸性氢化合物的总和计。

[0073] 4. 实施方案1至3中任一项的方法,所述催化剂为叔胺。

[0074] 5. 实施方案1至4中任一项的方法,所述催化剂选自1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯、N-甲基-N'-(二甲基氨基甲基)哌嗪、五甲基二亚乙基三胺、甲基咪唑,及其混合物和衍生物。

[0075] 6. 实施方案1至5中任一项的方法,所述催化剂的用量在0.01至2重量%范围以内,基于所用的多异氰酸酯和包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物的总和计。

[0076] 7. 实施方案1至6中任一项的方法,所述至少一种多异氰酸酯与包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物的反应在<100℃的温度下开始。

[0077] 8. 实施方案1至7中任一项的方法,所述至少一种其他酸性氢化合物选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇或多胺。

[0078] 9. 实施方案1至8中任一项的方法,所述至少一种多环氧化物选自双酚A环氧化物、双酚F环氧化物、其衍生物、脂族二-或三环氧化物,及其两种或更多种的混合物。

[0079] 10. 实施方案1至9中任一项的方法,所述至少一种多异氰酸酯选自芳族、芳脂族和脂族多异氰酸酯。

[0080] 11. 实施方案1至9中任一项的方法,所述至少一种多异氰酸酯为NCO含量为6%至30%的预聚物。

[0081] 12. 通过以下方法获得或可获得的硬质泡沫:所述方法包括将至少一种多异氰酸酯与包含至少一种多环氧化物、水和至少一种其他酸性氢化合物的混合物反应,所述反应在具有至少一个氮原子的无金属的路易斯碱的存在下发生。

[0082] 13. 实施方案12的硬质泡沫,所述多环氧化物的用量在5至70重量%的范围以内,基于所使用的多环氧化物和至少一种其他酸性氢化合物的总和计。

[0083] 14. 实施方案12或13的硬质泡沫,所述至少一种多环氧化物选自双酚A环氧化物、双酚F环氧化物、其衍生物、脂族二-或三环氧化物,及其两种或更多种的混合物。

[0084] 15. 实施方案12至14中任一项的硬质泡沫,所述至少一种多异氰酸酯选自芳族、芳

脂族和脂族多异氰酸酯。

[0085] 16.通过实施方案1至11中任一项的方法获得或可获得的硬质泡沫或实施方案12至15中任一项的硬质泡沫用于生产保温材料、真空隔热板、冷冻设备、建筑构件、风轮叶片或用于造船和车辆构造的构件的用途。

[0086] 17.实施方案1至4中任一项的方法,所述催化剂选自1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯及其衍生物。

[0087] 以下实施例用于说明本发明,但不以任何方式限制本发明的主题。

实施例

[0088] 所使用的起始材料如下:

[0089] 多元醇1 始于丙三醇的聚丙二醇,其平均分子量(MW)为420g/mol且官能度为约2.99

[0090] 多元醇2 始于蔗糖/丙三醇的聚丙二醇,其平均分子量(MW)为500g/mol且官能度为约4.34

[0091] 多元醇3 始于TMP的聚丙二醇,其平均分子量(MW)为1040g/mol且官能度为约2.96

[0092] 多元醇4 始于丙二醇的聚丙二醇,其平均分子量(MW)为1070g/mol且官能度为约1.99

[0093] 稳定剂1 聚醚-聚二甲基硅氧烷

[0094] 稳定剂2 硅酮-乙二醇共聚物

[0095] 环氧化物 基于双酚A环氧化物和活性稀释剂的环氧化物混合物

[0096] 催化剂1 N,N-二甲基环己胺

[0097] 催化剂2 1-甲基咪唑

[0098] 催化剂3 N-甲基-N-(二甲基氨基甲基)哌嗪

[0099] 催化剂4 五甲基二亚乙基三胺

[0100] 催化剂5 1,8-二氮杂双环-5,4,0-十一碳-7-烯

[0101] 异氰酸酯 NCO含量为31.5%的聚合的MDI

[0102] 1.制备实施例

[0103] 除异氰酸酯之外按照表1中的比例一起称出配方成分,使该混合物均质。用实验室台式搅拌器(bench top mixer)将238.1g该A组分与301.9g异氰酸酯剧烈搅拌10秒。随后将该批料倒入11L金属模具中,所述模具用盖子密封。在超过5分钟的固化时间后,泡沫立方体可脱模,其边长度为22.2x 22.2x 22.2cm。

[0104] 实施例4是例外。在引入模具13分钟后,将该立方体置于90℃的加热箱中,并在箱中保持以进行后固化16小时。

[0105] 对比实施例标记为“对比例”。

[0106] 表1:组成

[0107]

物质	对比例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
多元醇1	7.48	6.95	6.10	5.16	5.16	4.65
多元醇2	22.86	21.27	18.67	15.77	15.77	14.23
多元醇3	2.20	2.05	1.80	1.52	1.52	1.37

多元醇4	6.64	6.18	5.43	4.58	4.58	4.14
自来水	1.45	1.35	1.19	1.00	1.00	0.90
稳定剂1	0.46	0.42	0.37	0.32	0.32	0.28
稳定剂2	0.17	0.15	0.14	0.11	0.11	0.10
环氧化物	0.00	3.86	10.17	17.19	17.19	15.51
催化剂1	0.19	0.17	0.15	0.13	0.13	0.12
催化剂2	0.08	0.08	0.07	0.06	0.06	0.05
催化剂3	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
催化剂4	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01
催化剂5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
异氰酸酯	58.47	57.49	55.90	54.12	54.12	58.60

[0108] 续表1:

物质	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	对比例 2
多元醇 1	6.06	6.10	5.54	5.53	6.09	6.09
多元醇 2	18.52	18.66	16.94	16.92	18.61	18.62
多元醇 3	1.78	1.80	1.63	1.63	1.79	1.79
多元醇 4	5.38	5.42	4.92	4.92	5.41	5.41
自来水	1.18	1.19	1.08	1.08	1.18	1.18
稳定剂 1	0.37	0.37	0.34	0.34	0.37	0.37
稳定剂 2	0.13	0.14	0.12	0.12	0.14	0.14
环氧化物	10.09	10.17	13.23	13.21	10.14	10.14
催化剂 1	0.15	0.15	0.00	0.20	0.15	0.00
催化剂 2	0.07	0.07	0.10	0.00	0.07	0.00
催化剂 3	0.02	0.00	0.08	0.09	0.08	0.00
催化剂 4	0.01	0.00	0.04	0.04	0.04	0.00

[0110]

催化剂 5	0.36	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
异氰酸酯	55.89	55.91	55.99	55.93	55.93	55.75

[0111] 2. 泡沫的性能

[0112] 如表2中所列,测试所制备的所有硬质泡沫的物理性能。

[0113] 表2:特性

[0114]

	对比例1	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
抗压强度	0.26	0.264	0.28	0.306	0.31	0.345
压缩性	5.3	5.4	4.9	4.6	5.4	5
压缩弹性模量	7.95	7.98	9.27	10.27	9.44	10.39
孔密度	37.8	39.2	44.3	50.1	45.8	55.2
闭孔含量	87	87	86	85	85	86

拉伸强度	0.33	0.31	0.34	0.32	0.35	0.38
断裂位置	S,S,S	S,S,S	S,S,S	S,S,S	S,S,S	S,S,S
拉伸弹性模量	17.1	15.5	16	14.8	17.3	18.6
点弯曲强度	0.27	0.26	0.27	0.32	0.32	0.35
凹陷	13.5	14.8	12.5	11.2	12.3	11.3
火焰高度B2	>25.0	>25.0	>25.0	>25.0	>25.0	>25.0
导热率	25.5	25	26	25.9	26.6	26.1

[0115] 续表2:

	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	对比例 2
抗压强度	0.307	0.29	0.293	0.345	0.305	无
压缩	4.8	4.6	4.5	4.3	5.5	通过固化
压缩弹性模量	10.48	10.19	10.57	12.24	10.83	-
孔密度	47.3	46.9	48.5	49.3	46.9	-
闭孔含量	88	89	87	90	89	-
拉伸强度	0.34	0.31	0.24	0.35	0.34	-
断裂位置	S,S,S	S,S,S	S,S,S	S,S,S	S,S,S	-
拉伸弹性模量	13.3	12.5	9	16	13.3	-
点弯曲强度	0.42	0.43	0.43	0.42	0.37	-

[0116]

凹陷	14.1	12.9	10.4	9.6	14.4	-
火焰高度 B2	>18.0	>18.0	<18.0	>18.0	>18.0	-
导热率	23.6	23.6	23.9	24	23.2	-

[0117]

[0118] 本发明的泡沫在抗压强度、压缩弹性模量和点弯曲强度中表现出优势。

[0119] 3. 测试方案

[0120] 样品的特性根据以下测试方案进行测定:

[0121] 以N/mm²为单位的抗压强度按照DIN 53421/DIN EN ISO 604

[0122] 以%计的压缩按照DIN 53421/DIN EN ISO 604

[0123] 以N/mm²为单位的压缩弹性模量按照DIN 53421/DIN EN ISO 604

[0124] 以kg/m³为单位的孔密度

[0125] 以%计的闭孔含量按照DIN ISO 4590

[0126] 以N/mm²为单位的拉伸强度按照DIN 53292/DIN EN ISO 527-1

[0127] 断裂位置按照DIN 53292/DIN EN ISO 527-1

[0128] 以N/mm²为单位的拉伸弹性模量按照DIN 53292/DIN EN ISO 527-1

[0129] 以N/mm²为单位的3-点弯曲强度按照DIN 53423

[0130] 以mm为单位的凹陷按照DIN 53423

[0131] 以cm为单位的火焰高度按照DIN 4102B2

[0132] 以mW/mK为单位的导热性按照Hesto A50