

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101535364 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 200780042501. 4

C08G 64/34 (2006. 01)

(22) 申请日 2007. 11. 09

C08G 18/44 (2006. 01)

(30) 优先权数据

06124124. 6 2006. 11. 15 EP

(56) 对比文件

US 2003/0149232 A1, 2003. 08. 07, 说明书第 0048-0052, 0078, 0085-0086 段, 表 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009. 05. 15

EP 0222453 A2, 1987. 05. 20, 说明书第 4 页

第 48 行至第 5 页第 21 行, 实施例 8-9 和 11.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2007/062143 2007. 11. 09

审查员 胡新亮

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/058913 DE 2008. 05. 22

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 D · 米约洛维克 S · 鲍尔

S · 格特克

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08G 18/48 (2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 19 页

(54) 发明名称

生产软质聚氨酯泡沫的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过使 a) 多异氰酸酯与 b) 具有至少两个对异氰酸酯基团呈反应性的氢原子的化合物在 c) 发泡剂存在下反应而生产软质聚氨酯泡沫的方法, 其特征在于组分 b) 包含至少一种可以通过使用 DMC 催化剂使二氧化碳和氧化烯在 H- 官能起始剂物质上加成而制备的聚醚碳酸酯多元醇 bi), 所述聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的官能度至少为 2, 羟值为 10-500mgKOH/g 且以碳酸酯单元形式引入的二氧化碳含量至少为 2 重量%。

1. 一种通过使组分 a) 和 b) 在组分 c) 存在下反应而生产软质聚氨酯泡沫的方法：

a) 多异氰酸酯，

b) 具有至少两个对异氰酸酯基团呈反应性的氢原子的化合物，

c) 发泡剂，

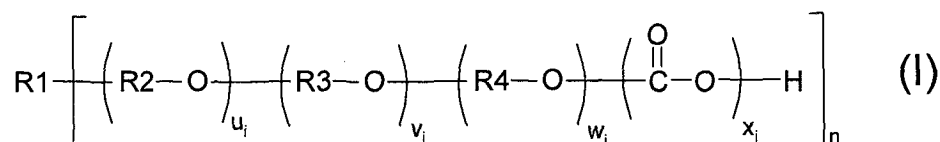
其中组分 b) 包含至少一种通过使用 DMC 催化剂使二氧化碳和氧化烯在 H- 官能起始剂物质上加成而制备的聚醚碳酸酯多元醇 bi)，所述聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的官能度至少为 2，羟值为 10-500mg KOH/g 且以碳酸酯单元形式引入的二氧化碳含量至少为 2 重量%并且在所述聚醚碳酸酯多元醇链的末端具有纯氧化烯单元的嵌段。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的官能度为 2-8。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中将二甘醇、二丙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、蓖麻油、羟基官能化脂肪和油和 / 或甘油用作制备所述聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的起始剂物质。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述聚醚碳酸酯多元醇 bi) 包含 2-25 重量%的二氧化碳，0-40 重量%的氧化乙烯和 35-98 重量%的氧化丙烯，每种情况下基于所述聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的重量。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述聚醚碳酸酯多元醇 bi) 具有通式 (I) 的结构：



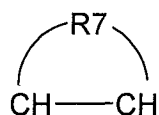
其中

R1 为没有在烷基化中具有活性的 H 原子的起始剂物质基团，

R2 为 $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ，

R3 为 $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)$ ，

R4 为 $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{R5})$ 、 $\text{CH}(\text{R6})\text{-CH}(\text{R6})$ 、 $\text{CH}_2\text{-C}(\text{R6})_2$ 、 $\text{C}(\text{R6})_2\text{-C}(\text{R6})_2$ ，



$\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2\text{-R8}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH-CH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2$ ，

单环氧化或多重环氧化脂肪或油的分子基团，或者单环氧化或多重环氧化脂肪酸或其 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 烷基酯的分子基团，

R5 为 $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 烷基或 $\text{C}_2\text{-C}_{24}$ 链烯基，

R6 为 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 烷基或 $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ 链烯基，排除 C_1 链烯基，

R7 为线性排列的 $\text{C}_3\text{-C}_6$ 烷基，

R8 为 OH、Cl、 OCH_3 、 $\text{OCH}_2\text{-CH}_3$ 、 $\text{O-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ 或 $\text{O-CH}=\text{CH}_2$ ，

和

u_i 、 v_i 、 w_i 为 0-400 的整数；其中指数 u_i 、 v_i 或 w_i 中的至少一个 ≥ 1 ；

x_i 为 1-100 的整数，其中此外在通式 (I) 的聚醚碳酸酯多元醇 bi) 中的链端既不出现在 $\text{-C}(=\text{O})\text{-O-C}(=\text{O})\text{-O-}$ 键也不出现 $\text{-C}(=\text{O})\text{-OH}$ 键；

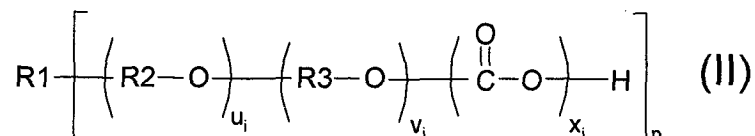
n 为 2-100 的整数；

i 为 1-n 的整数。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中所述单环氧化或多重环氧化脂肪或油为甘油单酯、甘油二酯或甘油三酯。

7. 根据权利要求 5 的方法,其中所述 R1 为如下物质的分子基团:多元醇,多官能胺,多元硫醇,多官能氨基醇,聚醚醇,聚酯醇,聚酯醚醇,聚碳酸酯,聚乙烯亚胺,超支化聚甘油,超支化聚碳酸酯多元醇,超支化聚酯醇,超支化聚氨酯多元醇, **PolyTHF[®]**,聚醚胺,聚四氢呋喃胺,聚醚硫醇或聚丙烯酸酯醇;或者如下物质的分子基团:蓖麻油,蓖麻油的甘油单酯或甘油二酯,脂肪酸的甘油单酯,或具有至少 2 个羟基 O 原子的脂肪酸甘油单酯、甘油二酯、甘油三酯或脂肪酸 C₁-C₂₄ 烷基酯。

8. 根据权利要求 1 的方法,其中所述聚醚碳酸酯多元醇 bi) 具有通式 (II) 的结构:



其中

R1 为没有在烷基化中具有活性的 H 原子的起始剂物质基团,

R2 为 CH₂-CH₂,

R3 为 CH₂-CH(CH₃), 和

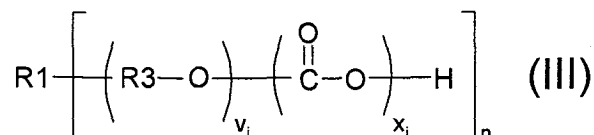
u_i、v_i 为 0-400 的整数;其中至少 u_i 或 v_i ≥ 1;

x_i 为 1-100 的整数,其中此外在通式 (II) 的聚醚碳酸酯多元醇 bi) 中的链端既不出 -C(=O)-O-C(=O)-O- 键也不出现 -C(=O)-OH 键;

n 为 2-100;

i 为 1-n 的整数。

9. 根据权利要求 1 的方法,其中所述聚醚碳酸酯多元醇 bi) 具有通式 (III) 的结构:



其中

R1 为没有在烷基化中具有活性的 H 原子的起始剂物质基团,

R3 为 CH₂-CH(CH₃), 和

v_i 为 4-400 的整数;

x_i 为 1-100 的整数,其中此外在通式 (III) 的聚醚碳酸酯多元醇 bi) 中的链端既不出 -C(=O)-O-C(=O)-O- 键也不出现 -C(=O)-OH 键;

n 为 2-100 的整数;

i 为 1-n 的整数。

10. 根据权利要求 5、8 和 9 中任一项的方法,其中 n 为 2-8 的整数。

11. 根据权利要求 5、8 和 9 中任一项的方法,其中 n 为 2-4 的整数。

12. 根据权利要求 5、8 和 9 中任一项的方法,其中 n 为 2 或 3。

13. 根据权利要求 1 的方法,其中将甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯或二苯基甲烷二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯的混合物用作多异氰酸酯 a)。

14. 一种根据权利要求 1-13 中任一项的方法生产的软质聚氨酯泡沫。

生产软质聚氨酯泡沫的方法

[0001] 本发明涉及一种生产尤其应具有降低的有机物质释放和良好的火焰层合能力的软质聚氨酯泡沫的方法。

[0002] 软质聚氨酯泡沫用于许多工业领域,尤其用于装璜或隔噪。它们通常通过使多异氰酸酯与具有至少两个对异氰酸酯基团呈反应性的氢原子的化合物在发泡剂以及合适的话催化剂和常规辅助剂和 / 或添加剂存在下反应而生产。

[0003] 大多数聚氨酯泡沫释放挥发性有机化合物。这些例如可以是催化剂、降解产物或未反应的挥发性原料。这些释放物被认为是软质聚氨酯泡沫的许多应用领域的质量缺陷,例如当将它们用于机动车内部或家具或垫子中时。

[0004] 因此市场日益要求低释放泡沫。汽车工业尤其在近年来要求泡沫中的挥发性有机化合物 (VOC) 和可冷凝化合物 (雾化或 FOG) 显著降低。

[0005] 过去已经对降低软质聚氨酯泡沫的释放倾向进行了许多尝试。

[0006] 在汽车工业中,许多应用领域要求对泡沫使用火焰层合层。火焰层合尤其使用软质聚酯块状泡沫,尤其是基于低雾化聚酯醇的泡沫 (例如由 BASF Aktiengesellschaft 以名称 **Lupraphen**[®] 8149 销售) 进行。该类泡沫的缺点是,首先衍生于二甘醇和己二酸的环状化合物仍然总是在释放测量中发现,并且聚酯块状泡沫的老化性能不能满足客户要求。

[0007] 聚醚块状泡沫在使用添加剂时同样可以用于火焰层合。聚醚醇与聚酯醇相比的优点是更好的老化性能,但泡沫和纺织品之间的粘合通常并不令人满意。

[0008] 预计将来在汽车结构中的总释放限度将会显著降低并且胺的释放不再被接受,同时不允许聚氨酯的质量降低。此外,在机动车内部中的聚氨酯情况下雾化应最小化。术语雾化指随后可以在机动车内部例如在挡风玻璃上冷凝的化合物的释放。雾化也被认为是质量缺陷。

[0009] 按照 VDA 278 测量释放。市场要求下列限制值:1. 挥发分释放 (VOC) 不超过 100ppm 和 2. 可冷凝物释放 (FOG) 不超过 250ppm。

[0010] 本发明的目的是提供一种在火焰层合中具有可接受的粘合性能、良好的老化性能和最小释放的聚氨酯块状泡沫。

[0011] 该目的通过使用由氧化烯和二氧化碳在 DMC 催化剂存在下在 H- 官能起始剂物质上聚加成制备的多元醇生产软质聚氨酯泡沫而实现。

[0012] 因此,本发明提供了一种通过使如下组分 a) 和 b) 在组分 c) 存在下反应而生产软质聚氨酯泡沫的方法:

[0013] a) 多异氰酸酯,

[0014] b) 具有至少两个对异氰酸酯基团呈反应性的氢原子的化合物,

[0015] c) 发泡剂,

[0016] 其中组分 b) 包含至少一种可以通过使用 DMC 催化剂使二氧化碳和氧化烯在 H- 官能起始剂物质上加成而制备的聚醚碳酸酯多元醇 bi), 所述聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的官能度至少为 2, 羟值为 10-500mg KOH/g 且以碳酸酯单元形式引入的二氧化碳含量至少为 2 重量%。

[0017] 这里引入的二氧化碳含量基于相应聚醚碳酸酯多元醇 bi) 中由反应形成的分子部分, 不包括起始剂物质。

[0018] 对于根据本发明使用的聚醚碳酸酯多元醇 bi) 及其制备, 可以应用下列说明:

[0019] 聚醚碳酸酯多元醇 bi) 通常通过使氧化烯和二氧化碳在 H- 官能起始剂物质上催化加成而制备。

[0020] 作为氧化烯可以使用纯氧化烯、氧化烯混合物或工业可得萃余液料流的氧化物混合物。通常可以将具有 2-24 个碳原子的氧化烯用于本发明方法。例如可以提到下列化合物: 氧化乙烯、氧化丙烯、1- 氧化丁烯、2,3- 氧化丁烯、2- 甲基 -1,2- 氧化丙烯 (氧化异丁烯)、1- 氧化戊烯、2,3- 氧化戊烯、2- 甲基 -1,2- 氧化丁烯、3- 甲基 -1,2- 氧化丁烯、1- 氧化己烯、2,3- 氧化己烯、3,4- 氧化己烯、2- 甲基 -1,2- 氧化戊烯、4- 甲基 -1,2- 氧化戊烯、2- 乙基 -1,2- 氧化丁烯、1- 氧化庚烯、1- 氧化辛烯、1- 氧化壬烯、1- 氧化癸烯、1- 氧化十一碳烯、1- 氧化十二碳烯、4- 甲基 -1,2- 氧化戊烯、丁二烯一氧化物、异戊二烯一氧化物、氧化环戊烯、氧化环己烯、氧化环庚烯、氧化环辛烯、氧化苯乙烯、氧化甲基苯乙烯。在本发明的特殊实施方案中, 可以将单环氧化或多重环氧化脂肪和油如甘油单酯、甘油二酯和甘油三酯或环氧化脂肪酸或其 C_1 - C_{24} 酯用作氧化烯。在另一特殊实施方案中, 可以将表氯醇、缩水甘油或缩水甘油衍生物如甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚用作氧化烯。尤其将氧化乙烯和 / 或氧化丙烯, 特别是氧化丙烯用作制备本发明聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的氧化烯。

[0021] 本发明所用聚醚碳酸酯多元醇 bi) 如前所述具有的官能度至少为 2, 优选 2-8, 特别优选 2-4, 尤其是 2-3 且具有的羟值为 10-500mg KOH/g。

[0022] 为了制备本发明所用聚醚碳酸酯多元醇 bi), 将氧化烯和二氧化碳加成到 H- 官能起始剂物质上。作为合适的起始剂物质, 可以使用所有具有在烷氧基化中呈活性的 H 原子的化合物。带有在烷氧基化中具有活性的活性 H 原子的基团为 -OH、-NH、-SH 和 CO_2H , 优选 -OH 和 -NH, 尤其是 -OH。作为合适的起始剂物质, 可以使用例如多元醇, 多官能胺, 多元硫醇, 多官能氨基醇, 多官能硫醇, 聚醚多元醇, 聚酯多元醇, 聚酯醚多元醇, 聚碳酸酯多元醇, 聚乙烯亚胺, 超支化聚甘油, 超支化聚碳酸酯多元醇, 超支化聚酯多元醇, 超支化聚氨酯多元醇, **PolyTHF[®]**, 聚醚胺 (例如 Jeffamines, BASF 产品聚醚胺 D230、D400、D200、T403、T5000), 聚四氢呋喃胺 (BASF 产品聚四氢呋喃胺 1700), 聚醚硫醇和聚丙烯酸酯醇 (polyacrylatol)。在特殊实施方案中, 可以将蓖麻油、蓖麻油酸的甘油单酯或甘油二酯或脂肪酸的甘油单酯用作起始剂物质。此外, 可以使用化学改性的脂肪酸的甘油单酯、甘油二酯、甘油三酯或脂肪酸 C_1 - C_{24} 烷基酯, 其中已经化学引入每分子平均至少 2 个 OH 基团。将 OH 基团引入脂肪、油及其衍生物中的化学改性对本领域熟练技术人员是已知的。在脂肪酸的甘油单酯、甘油二酯、甘油三酯或脂肪酸 C_1 - C_{24} 烷基酯上引入 OH 基团的化学改性实例是例如如 DE 27 11 002 中所述的环氧化脂肪和油衍生物的开环, 或如 WO 2004/096882 或 WO 2004/096883 中所述的脂肪和油衍生物的加氢甲酰化, 或 WO 2004/020497、US 2003/143910 或 US 2003/191274 中所述的其他改性。这里可以提到的实例是 Lupranol **Balance[®]** (BASFAG), **Merginol[®]** 品级 (Hobum Oleochemicals GmbH), **Sovermol[®]** 品级 (Cognis Deutschland GmbH&Co. KG) 和 Soyol[™] 品级 (USSC Co.)。所有

所述化合物可以单独的物质或以所述化合物中至少两种的混合物用作起始剂物质。

[0023] 适合作为起始剂物质的多元醇例如为二元醇如乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇；三元醇：三羟甲基丙烷、甘油、蓖麻油；四元醇：季戊四醇；多醇：山梨醇、己糖醇、蔗糖、淀粉、淀粉水解物、纤维素、纤维素水解物、羟基官能化脂肪和油，尤其是蓖麻油。作为根据本发明制备聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的起始剂物质，特别优选作为单一物质或以至少两种所述醇的混合物使用官能度为 2-8 的醇。优选将双官能和 / 或三官能醇用作起始剂物质。当将羟基官能化脂肪和油，尤其是蓖麻油用作起始剂物质时，可以将较大量二氧化碳引入聚醚碳酸酯多元醇链中。

[0024] 适合作为起始剂物质的多官能胺例如为氨、甲胺、乙胺、直链或支化 C_3-C_{18} 单胺、乙二胺、三乙基四胺、四亚乙基五胺、丙二胺、 $M_n = 300-5000\text{g/mol}$ 的聚乙烯亚胺、甲苯二胺的异构体、聚醚胺如 Jeffamines 或二氨基二苯基甲烷的异构体。优选乙二胺和甲苯二胺的异构体。

[0025] 起始剂物质还可以选自聚醚多元醇，尤其是分子量 M_n 为 62-10 000g/mol 的那些。作为聚醚多元醇使用至少 2 官能，优选 2-8 官能，特别优选 2 和 3 官能聚醚多元醇。优选由氧化乙烯和氧化丙烯重复单元组成的聚醚多元醇，优选其中氧化丙烯单元的比例为 35-100%，特别优选氧化丙烯单元的比例为 50-100%。这些可以是氧化乙烯和氧化丙烯的无规共聚物、梯度共聚物、交替共聚物或嵌段共聚物。由氧化丙烯和 / 或氧化乙烯重复单元组成的合适聚醚多元醇例如为 BASF AG 的 **Lupranol[®]** 品级。其他合适的均聚氧化乙烯例如为 BASF AG 的 **Pluriol[®]** E 品级，合适的均聚氧化丙烯例如为 BASF AG 的 **Pluriol[®]** P 品级且氧化乙烯和氧化丙烯的合适混合共聚物例如为 BASF AG 的 **Pluriol[®]** PE 或 **Pluriol[®]** RPE 品级。

[0026] 起始剂物质还可以选自聚酯多元醇，尤其是分子量 M_n 为 200-10 000g/mol 的那些。作为聚酯多元醇，使用至少双官能聚酯多元醇。聚酯多元醇优选包含交替的酸和醇单元。作为酸组分，优选使用琥珀酸、己二酸、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸或所述酸和 / 或酸酐的混合物。所用醇组分为乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二甘醇、二丙二醇或所述醇的混合物。若将二元或多元聚醚多元醇用作醇组分，则这些导致聚酯多元醇同样可以用作制备聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的起始剂物质。优选使用 $M_n = 150-2000\text{g/mol}$ 的聚醚多元醇来制备聚酯多元醇。除非另有指明，多元醇的分子量为数均分子量 M_n 。

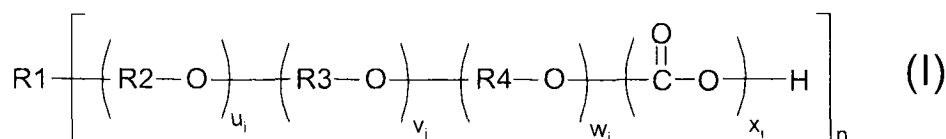
[0027] 可以使用的其他起始剂物质是聚碳酸酯，尤其是分子量 M_n 为 150-10 000g/mol 且例如通过光气、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸二苯酯和 2 官能醇或聚酯多元醇或聚醚多元醇的反应制备的那些。聚碳酸酯的实例例如可以在专利申请 EP 1 359 177 中找到。

[0028] 优选使用二甘醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、蓖麻油、山梨醇、甘油和由聚氧化烯重复单元组成的聚醚多元醇作为 H- 官能起始剂物质。特别优选二甘醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、由氧化丙烯或氧化丙烯和氧化乙烯组成的 2-4 官能聚醚多元醇。聚醚多元醇优选具有的分子量 M_n 为 62-10 000g/mol，官能度为 2-4 且粘度为 200-10 000mPa·s，尤其是分子量 M_n 为 62-5000g/mol，官能度为 2-3 且粘度为 300-2000mPa·s。优选的起始剂物质以单一物质或至少两种所述物质的混合物使用。

[0029] 聚醚碳酸酯多元醇 bi) 通过将二氧化碳和氧化烯催化加成于具有在烷氧基化中呈活性的 H 原子的起始剂物质上而制备。所用催化剂是多金属氰化物, 也称为 DMC 催化剂。作为氧化烯优选如前所述以单一物质或以混合物使用氧化乙烯和氧化丙烯。聚醚碳酸酯多元醇 bi) 优选包含 2-25 重量%碳酸酯单元形式的二氧化碳, 0-40 重量%氧化乙烯和 35-98 重量%氧化丙烯。这里各数字指相应聚醚碳酸酯多元醇 bi) 中由反应形成的分子部分, 不包括起始剂物质。非常特别优选仅将氧化丙烯用作氧化烯。所制备的聚醚碳酸酯多元醇 bi) 此时非常特别优选包含 2-25 重量%碳酸酯单元形式的二氧化碳和 75-98 重量%氧化丙烯, 基于相应聚醚碳酸酯多元醇 bi) 中由反应形成的分子部分, 不包括起始剂物质。

[0030] 本发明所述聚醚碳酸酯多元醇 bi) 优选具有可以由通式 (I) 描述的结构:

[0031]



[0032] 其中

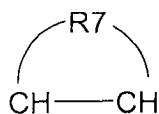
[0033] R1 为没有在烷基化中具有活性的 H 原子的起始剂物质基团, 例如如下物质的分子基团: 多元醇, 多官能胺, 多元硫醇, 多官能氨基醇, 多元硫醇, 聚醚醇, 聚酯醇, 聚酯醚醇, 聚碳酸酯, 聚乙烯亚胺, 超支化聚甘油, 超支化聚碳酸酯多元醇, 超支化聚酯醇, 超支化聚氨酯多元醇, **PolyTHF[®]**, 聚醚胺 (即 Jeffamines, BASF 产品聚醚胺 D230、D400、D200、T403、T5000), 聚四氢呋喃胺 (BASF 产品聚四氢呋喃胺 1700), 聚醚硫醇, 聚丙烯酸酯醇; 还有如下物质的分子基团: 蓖麻油, 蓖麻油的甘油单酯或甘油二酯, 脂肪酸的甘油单酯, 具有至少 2 个羟基 O 原子的脂肪酸甘油单酯、甘油二酯、甘油三酯或脂肪酸 C₁-C₂₄ 烷基酯, 其羟基已经事先通过本领域熟练技术人员已知的化学改性引入;

[0034] R2 为 CH₂-CH₂,

[0035] R3 为 CH₂-CH(CH₃),

[0036] R4 为 CH₂-CH(R5)、CH(R6)-CH(R6)、CH₂-C(R6)₂、C(R6)₂-C(R6)₂,

[0037]



[0038] CH₂-CH-CH₂-R8、C₆H₅-CH-CH₂、C₆H₅-C(CH₃)-CH₂,

[0039] 呈甘油单酯、甘油二酯和甘油三酯的单环氧化或多重环氧化脂肪或油的分子基团, 单环氧化或多重环氧化脂肪酸或其 C₁-C₂₄ 烷基酯的分子基团,

[0040] R5 为 C₂-C₂₄ 烷基、可以为线性或支化的链烯基,

[0041] R6 为 C₁-C₂₄ 烷基、可以为线性或支化的链烯基,

[0042] R7 为线性排列的 C₃-C₆ 烷基,

[0043] R8 为 OH、Cl、OCH₃、OCH₂-CH₃、O-CH₂-CH=CH₂、O-CH=CH₂。

[0044] 本领域熟练技术人员将知道具有就烷氧基化而言呈反应性的其他基团的氧化烯的反应可能在聚合物链中引起支化点。因此, 当将缩水甘油用作氧化烯时, 缩水甘油的 OH 基团可能产生另一聚合物链, 在该链上可以加成氧化烯单元。类似的情形在使用多重环氧

化脂肪或油衍生物时适用。

[0045] 此外,

[0046] u_i 、 v_i 、 w_i 为 0-400 的整数;其中指数 u_i 、 v_i 或 w_i 中的至少一个 ≥ 1 ;

[0047] x_i 为 1-100 的整数,其中此外在通式 (I) 的聚醚碳酸酯多元醇 bi) 中的链端既不出现 $-C(=O)-O-C(=O)-O-$ 键(碳酸酯-碳酸酯键)也不出现 $-C(=O)-OH$ 键;

[0048] n 为 2-100,优选 2-8,特别优选 2-4 的整数,尤其是 2 或 3;

[0049] i 为 1- n 的整数。

[0050] 此外,在通式 (I) 中优选适用下列关系:

$$[0051] \quad \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = \mathbf{0.02-0.25}$$

$$[0052] \quad \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = \mathbf{0-0.4}$$

$$[0053] \quad \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = \mathbf{0-0.98}$$

$$[0054] \quad \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{w_i}{u_i + v_i + w_i + x_i} = \mathbf{0-0.4}$$

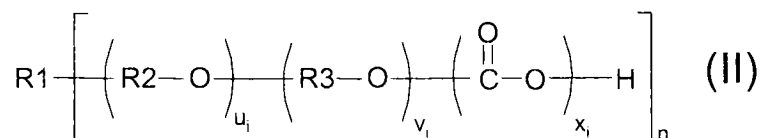
[0055] 单体结构单元可以任何顺序存在于各聚合物链 1- n 中,但既没有在聚合物链内出现 $-C(=O)-O-C(=O)-O-$ 键(碳酸酯-碳酸酯键)也没有在各聚合物链的链端出现 $-C(=O)-OH$ 键。此外,聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的 n 根聚合物链可能具有相互独立的组成。此外,并不是所有 n 根聚合物链或 n 根聚合物链中仅一根可以在加成反应过程中借助烷氧基化生长。

[0056] 若使用起始剂物质的混合物,则可能并排存在不同结构的通式 (I) 的聚醚碳酸酯多元醇 bi)。

[0057] 若在通式 (I) 中 u 、 v 、 $w \neq 0$ 或 u 、 $v \neq 0$ 且同时 $w = 0$,则各结构单元 (R2-O)、(R3-O) 和 (R4-O) 或 (R2-O) 和 (R3-O) 可以独立于 $C(=O)-O$ 单元以嵌段形式、严格交替、无规或以梯度形式相互键合。

[0058] 优选由起始剂物质、氧化乙烯、氧化丙烯和 CO_2 构成的聚醚碳酸酯多元醇 bi)。这些可以由通式 (II) 描述:

[0059]



[0060] 其中 R1、R2 和 R3 如式 (I) 中所定义,和

[0061] u_i 、 v_i 为 0-400 的整数;其中至少 u_i 或 $v_i \geq 1$;

[0062] x_i 为 1-100 的整数,其中此外在通式 (II) 的聚醚碳酸酯多元醇 bi) 中的链端既不出现 $-C(=O)-O-C(=O)-O-$ 键(碳酸酯-碳酸酯键)也不出现 $-C(=O)-OH$ 键;

[0063] n 为 2-100,优选 2-8,特别优选 2-4 的整数,尤其是 2 或 3;

[0064] i 为 1- n 的整数。

[0065] 此外,下列关系优选适用于通式 (II):

$$[0066] \quad \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{u_i + v_i + x_i} = \mathbf{0.02-0.25}$$

$$[0067] \quad \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{u_i}{u_i + v_i + x_i} = \mathbf{0-0.4}$$

$$[0068] \quad \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{u_i + v_i + x_i} = \mathbf{0.35-0.98.}$$

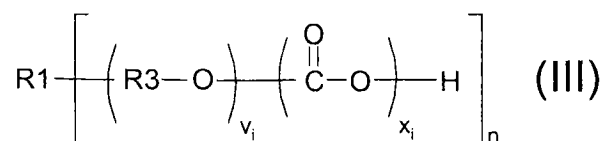
[0069] 单体结构单元可以任何顺序存在于各聚合物链 1-n 中,但既没有在聚合物链内出现 $-C(=O)-O-C(=O)-O-$ 键(碳酸酯-碳酸酯键)也没有在各聚合物链的链端出现 $-C(=O)-OH$ 键。此外,聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的 n 根聚合物链可能具有相互独立的组成。此外,并不是所有 n 根聚合物链或 n 根聚合物链中仅一根可以在加成反应过程中借助烷氧基化生长。

[0070] 若使用起始剂物质的混合物,则可能并排存在不同结构的通式 (II) 的聚醚碳酸酯多元醇 bi)。

[0071] 若在通式 (II) 中 u_i 、 $v_i \neq 0$,则各结构单元 (R2-O) 和 (R3-O) 可以独立于 $C(=O)-O$ 单元以嵌段形式、严格交替、无规或以梯度形式相互键合。

[0072] 特别优选由起始剂物质、氧化丙烯和 CO_2 组成的聚醚碳酸酯多元醇 bi)。这些可以由通式 (III) 描述:

[0073]



[0074] 其中 R1 和 R3 如式 (I) 中所定义,和

[0075] v_i 为 4-400 的整数;

[0076] x_i 为 1-100 的整数,其中此外在通式 (III) 的聚醚碳酸酯多元醇 bi) 中的链端既不出现 $-C(=O)-O-C(=O)-O-$ 键(碳酸酯-碳酸酯键)也不出现 $-C(=O)-OH$ 键;

[0077] n 为 2-100,优选 2-8,特别优选 2-4 的整数,尤其是 2 或 3;

[0078] i 为 1-n 的整数。

[0079] 此外,下列关系优选适用于通式 (III):

$$[0080] \quad \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{v_i + x_i} = \mathbf{0.02-0.25}$$

$$[0081] \quad \frac{1}{n} * \sum_{i=1}^n \frac{v_i}{v_i + x_i} = \mathbf{0.75-0.98}$$

[0082] 单体结构单元可以任何顺序存在于各聚合物链 1-n 中,但既没有在聚合物链内出现 $-C(=O)-O-C(=O)-O-$ 键(碳酸酯-碳酸酯键)也没有在各聚合物链的链端出现 $-C(=O)-OH$ 键。此外,聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的 n 根聚合物链可能具有相互独立的组成。此外,并不是所有 n 根聚合物链或 n 根聚合物链中仅一根可以在加成反应过程中借助烷氧基化生长。

[0083] 若使用起始剂物质的混合物,则可能并排存在不同结构的通式 (III) 的聚醚碳酸酯多元醇 bi)。

[0084] 通过在多金属氰化物催化剂存在下聚合二氧化碳和氧化烯而制备聚醚碳酸酯多元醇 bi) 是已知的。

[0085] 制备聚醚碳酸酯多元醇的特别优选方法如下所述。

[0086] 通式 (I)、(II) 或 (III) 的聚醚碳酸酯多元醇 bi) 如前所述通过氧化烯和二氧化碳在 H- 官能起始剂物质上的催化加成而制备。为了进行该反应, 将起始剂物质或至少两种起始剂物质的混合物置于反应容器中并且必要的话除去水和 / 或其他挥发性化合物。例如这通过在减压下用氮气汽提或通过减压和 50-200 °C, 优选 80-160 °C, 特别优选 100-130 °C 的温度下蒸馏而进行。在这里所述的本发明方法中在减压和 100-130 °C 的温度下蒸馏是优选的。起始剂物质或起始剂物质混合物的该预处理下文简单地称为干燥。

[0087] 催化剂可能已经与起始剂物质或至少两种起始剂物质的混合物一起放置在反应容器中, 但还可以仅在干燥起始剂物质或起始剂物质混合物之后加入催化剂。催化剂可以以固体形式或作为在起始剂物质中的浓缩悬浮液加入。催化剂优选作为在起始剂物质中的悬浮液加入, 特别优选作为在预先置于反应容器中的相同起始剂物质或起始剂物质混合物中的悬浮液加入。若以悬浮液加入催化剂, 则这优选在干燥起始剂物质之前加入。催化剂悬浮液的典型浓度为 2-50 重量%, 优选 2-25 重量%, 特别优选 2-10 重量%。

[0088] 在引入氧化烯和二氧化碳之前, 可以借助保护性气体如氮气使反应器呈惰性或抽空。反应器优选通过在引入氧化烯和二氧化碳之前重复、交替施加真空并随后用氮气冲洗而呈惰性, 以避免氧化烯与氧气的不需要反应。

[0089] 本领域熟练技术人员知道将起始剂物质和聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的合适特征性性能用于计算氧化烯和二氧化碳的用量。例如, 若使用多官能醇, 则其羟值和要用其合成的聚醚碳酸酯多元醇 bi) 上的所需羟值用作计算氧化烯和二氧化碳的量的基础。若将胺用作起始剂物质, 则胺值用作基础, 在酸的情况下则为对应的酸值。为了测定羟值、胺值或酸值, 必须知道所测量物质的官能度。此外, 众所周知的是所用起始剂物质或多种起始剂物质的混合物的官能度决定了借助其烷氧基化制备的多元醇的官能度。在这里这同样用于本发明的聚醚碳酸酯多元醇 bi)。三官能起始剂物质, 例如甘油, 因此产生三官能聚醚碳酸酯多元醇 bi)。此外, 已知杂质如水可能影响官能度。

[0090] 在该优选方法中, 必须在整个加成过程中监测液相中未反应氧化烯的量。该量在下文称为游离氧化烯的浓度。游离氧化烯浓度例如可以借助 ATR-FTIR 传感器、密度测量、GC、GC/MS、HPLC 或其他直接或间接方法测量。发现游离氧化烯的有利浓度范围是 0-40 重量%, 特别优选 0-25 重量%, 尤其是 0-15 重量%, 非常特别优选 0-10 重量%。

[0091] 一种或多种氧化烯和二氧化碳的引入在任选干燥起始剂物质或多种起始剂物质的混合物并在干燥之前或之后以固体或悬浮液形式加入多金属氰化物催化剂之后进行。一种或多种氧化烯和二氧化碳的引入原则上可以多种方式进行。引入的开始可以由减压进行或在预先选择的初始压力下进行。初始压力优选通过引入惰性气体如氮气而设定, 其中将压力设定为 10 毫巴 -5 巴, 优选 100 毫巴 -3 巴, 更优选 500 毫巴 -2 巴。

[0092] 原则上可以同时或依次引入一种或多种氧化烯和二氧化碳, 其中全部量的二氧化碳能够一次加入或在反应时间内计量加入。优选计量加入二氧化碳。一种或多种氧化烯的引入与二氧化碳的引入同时或在其之后进行。若将多种氧化烯用于合成聚醚碳酸酯多元醇 bi), 则它们可以经由单独的进料流或经由一个或多个进料流同时或依次引入, 其中至少两

种氧化烯以混合物供入。改变引入氧化烯和二氧化碳的方式可以合成出无规、交替、嵌段或梯度聚醚碳酸酯多元醇 bi)。在本发明方法中,重要的是在整个加料时间过程中一种或多种游离氧化烯的浓度基于液相质量为 0-40 重量%,特别优选 0-25 重量%,尤其是 0-15 重量%,非常特别优选 0-10 重量%。

[0093] 二氧化碳在合成聚醚碳酸酯多元醇 bi) 时的用量由所用起始剂物质的上述特征性性能、产物的羟值和聚醚碳酸酯多元醇 bi) 中需要引入的二氧化碳量计算。二氧化碳的用量可以偏离该计算量。优选使用过量二氧化碳;二氧化碳的量尤其经由反应条件下的总压力确定。由于二氧化碳反应所具有的惰性,二氧化碳过量是有利的。此外,在本发明方法中已经发现在 60-150℃,优选 70-140℃,特别优选 80-130℃和 0-20 巴,优选 1-15 巴,特别优选 3-10 巴的压力下反应得到所需聚醚碳酸酯多元醇 bi)。若设定低于 60℃的温度,则反应停止。在温度高于 150℃下,不希望的副产物大增。

[0094] 在已经将起始剂物质或多种起始剂物质的混合物与多金属氰化物催化剂一起干燥并呈惰性之后,可以由减压或在设定的初始压力下,优选由减压引入一种或多种氧化烯和二氧化碳。二氧化碳可以在加入氧化烯之前、之后或与其同时进行。这里可以加入计算量的二氧化碳、过量于计算量的二氧化碳或产生特定反应器压力的量的二氧化碳。二氧化碳的引入优选在开始引入一种或多种氧化烯之后进行。在本发明的特殊实施方案中,首先将全部量的一种或多种氧化烯中的一部分加入一种或多种起始剂物质和催化剂的混合物中,以活化该体系。仅此时才将二氧化碳供入反应混合物中。该部分量基于要引入的氧化烯总量可以是 0.1-20%,优选 0.5-10%,特别优选 1-5%。

[0095] 若将不止一种氧化烯用于合成聚醚碳酸酯多元醇 bi),则氧化烯可以单独或作为混合物引入。对本领域熟练技术人员不言而喻的是单独进料流对于形成嵌段结构是必要的。无规结构可以通过各氧化烯的单独进料流实现或通过引入氧化烯的混合物实现。此外,在一种聚醚碳酸酯多元醇 bi) 中不同结构类型的组合可能受以单独进料流引入或作为混合物引入的方式以及加料的时间顺序影响。此外,可以在聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的合成中根据何时以及在何种反应器压力下二氧化碳存在于该体系中来控制二氧化碳的引入。例如可以在反应过程中暂时停止所有加料,允许反应器中存在的量的氧化烯和二氧化碳反应或通过施加真空除去它们并随后继续引入仅一种氧化烯、多种氧化烯或多种氧化烯的混合物而不供入另外的二氧化碳。例如可以使用 $M_n = 600 \text{ g/mol}$ 的聚丙二醇作为起始剂物质并使其首先与氧化丙烯和二氧化碳在催化剂存在下反应。在引入特定量的氧化丙烯和二氧化碳之后,停止引入二氧化碳,将该体系暂时抽空并随后仅供入氧化丙烯。这得到在分子中部包含醇聚丙烯嵌段、在分子各侧包含由无规分布的丙二醇和碳酸酯单元构成的链且具有另外的纯丙二醇单元作为端嵌段的聚醚碳酸酯多元醇 bi)。

[0096] 在本发明的优选实施方案中,聚醚碳酸酯多元醇 bi) 在链端具有纯氧化烯单元,尤其是纯氧化丙烯单元的嵌段。

[0097] 优选将起始剂物质或多种起始剂物质的混合物与催化剂一起干燥,惰性化并随后抽空反应器。然后引入部分量的一种或多种氧化烯以活化该体系。该部分量基于要引入的氧化烯总量可以是 0.1-20%,优选 0.5-10%,特别优选 1-5%。加入进行活化的该部分量可以仅由一种氧化烯、多种单独引入的氧化烯或至少两种氧化烯的混合物组成。该部分量优选由一种氧化烯或至少两种氧化烯的混合物,特别优选一种氧化烯,尤其是氧化丙烯组成。

该体系的活化由放热反应和 / 或反应器中压力降低显示。

[0098] 在起始剂 / 催化剂体系活化之后, 供入二氧化碳, 其中可以一次加入要使用的全量或在设定的流速下以调节方式加入二氧化碳。在另一实施方案中, 二氧化碳经由调节阀在设定的压力下引入。若反应器压力下降到设定压力以下, 则引入二氧化碳直到再次达到设定压力。全部用量的二氧化碳优选大于由聚醚碳酸酯多元醇 bi) 中引入的所需量二氧化碳计算的量。二氧化碳优选以设定的流速或借助设定的压力, 特别优选借助设定的压力引入。对本领域熟练技术人员不言而喻的是特定量的二氧化碳将在取决于反应器体积、反应器填充高度、液相的性能、气相的组成和其他参数而预设的压力和设定的温度下存在于反应器中。这意味着在恒定压力和恒定温度下二氧化碳的可用量在反应过程中不同, 因为其他参数在反应过程中变化。

[0099] 在该优选方法中, 已经发现在 60-150 °C, 优选 70-140 °C, 特别优选 80-130 °C 和 0-20 巴, 优选 1-15 巴, 特别优选 3-10 巴的压力下反应得到所需聚醚碳酸酯多元醇 bi)。这里温度和压力均可在反应过程中保持恒定或在所示限度内变化。可以实现其中温度和 / 或压力可以在反应过程中逐步或连续降低或升高的温度和 / 或压力曲线。同样可以在反应过程中改变一种或多种氧化烯和二氧化碳的一次或多次加料, 其中可以开启、关闭进料流或提高或降低加料速率。这是重要的, 因为尤其惊人地发现可以通过考虑反应过程中游离氧化烯的含量而合成本发明的聚醚碳酸酯多元醇 bi), 其以碳酸酯单元形式引入的二氧化碳含量基于由反应形成的不包括起始剂物质的分子部分为 2-25 重量%, 优选 3-20 重量%, 特别优选 5-15 重量%, 并且环状碳酸酯形式的副产物含量特别低。这意味着必须确保不超过游离氧化烯的所示上限。惊人地发现游离氧化烯浓度太高产生更高比例的不希望副产物。这可能意味着氧化烯的进料流必须暂时降低或完全关闭或反应器温度必须在加料过程中提高以避免氧化烯的进一步积累。环状副产物的形成也可以通过在链端引入纯氧化烯嵌段而降低。

[0100] 若环状副产物的形成在聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的制备中发生, 则它们必须在加工生产聚氨酯泡沫之前除去。这例如可以通过蒸馏进行。

[0101] 在反应过程中调节二氧化碳的引入导致更好地控制反应且反应并不停止。这里更大量的二氧化碳产生更高的压力和更慢的反应, 而更少量的二氧化碳产生低压和更快的反应。

[0102] 用于制备聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的多金属氰化物催化剂优选具有通式 (IV) :

[0103] $M^1_a [M^2 (CN)_b (A)_c]_d \cdot f M^1 g X_n \cdot h (H_2O) \cdot e L (IV)$

[0104] 其中

[0105] M^1 为选自 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{6+} 、 Al^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Sr^{2+} 、 W^{4+} 、 W^{6+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 的金属离子,

[0106] M^2 为选自 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Ir^{3+} 的金属离子,

[0107] 并且 M^1 和 M^2 相同或不同,

[0108] A 为选自卤离子、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰根、硫氰酸根、异氰酸根、氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根的阴离子,

[0109] X 为选自卤离子、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰根、硫氰酸根、异氰酸根、氰酸根、羧酸

根、草酸根和硝酸根的阴离子，

[0110] L 为选自醇、醛、酮、醚、聚醚、酯、脲、酰胺、腈和硫化物的水溶混性配体，和

[0111] a、b、c、d、g 和 n 的选择应使该化合物呈电中性，以及

[0112] e 为配体的配位数，

[0113] f 为大于或等于 0 的分数或整数，

[0114] h 为大于或等于 0 的分数或整数。

[0115] 这些化合物通过通常已知的方法制备，通过将水溶性金属盐的水溶液与六氰基金属化合物，尤其是盐或酸的水溶液合并并在合并溶液的同时或合并之后向该混合物中加入水溶性配体而制备。为了制备本发明的聚醚醇，优选使用多金属氰化物催化剂，其中所用六氰基金属化合物为对应的酸。

[0116] 该催化剂通常以小于 1 重量%，优选小于 0.5 重量%，特别优选小于 500ppm，尤其小于 100ppm 的量使用，每种情况下基于聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的重量。

[0117] 在优选实施方案中，在制备之后将聚醚碳酸酯多元醇 bi) 与对抗热氧化降解的稳定剂混合。

[0118] 特别优选使用不含胺的稳定剂以对抗热氧化降解，优选选自如下的稳定剂：

[0119] i) 位阻酚类，

[0120] ii) 内酯，尤其是苯并呋喃-2-酮衍生物

[0121] iii) 不消除苯酚的其他不含胺抗氧化剂，例如位阻亚磷酸酯，

[0122] 以及这些化合物相互之间的任何混合物。

[0123] 空间位阻酚 i) 的实例是 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸)十八烷基酯 (CIBA 的 **Irganox**[®] 1076)、3,5-二(1,1-二甲基乙基-4-羟基-C₇-C₉烷基)-支化酯 (CIBA 的 **Irganox**[®] 1135)、二(3-(5-叔丁基羟基-4-甲苯基)丙酸)亚乙基(二氧基亚乙基)酯 (CIBA 的 **Irganox**[®] 245)。

[0124] 内酯 ii)，尤其是苯并呋喃-2-酮衍生物的实例描述于 EP 1 291 384 和 DE 196 18 786 中。

[0125] 不消除苯酚的不含胺抗氧化剂 iii) 的实例例如描述于 EP 905 180 中，例如亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯。

[0126] 如上所述，使聚醚碳酸酯多元醇 bi) 与多异氰酸酯反应生产聚氨酯泡沫，尤其是软质聚氨酯泡沫。这里可以单独使用本发明的聚醚碳酸酯多元醇 bi)，以至少两种本发明的聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的混合物使用或与具有至少两个活性氢原子的其他化合物混合使用。本发明的聚醚碳酸酯多元醇 bi) 优选在组分 b) 中以 10-100 重量%，尤其是 50-100 重量%，非常优选 80-100 重量%的比例使用。

[0127] 作为多异氰酸酯 a)，这里使用所有在分子中具有两个或更多个异氰酸酯基团的异氰酸酯。可以使用脂族异氰酸酯如六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 或异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 或优选芳族异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 或二苯基甲烷二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯的混合物 (粗 MDI)。还可以使用已经通过引入氨基甲酸酯、二氮杂环丁二酮、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯、二氮杂环丁酮亚胺和其他基团改性的异氰酸酯，它们已知为改性异氰酸酯。

[0128] 在本发明方法中特别优选使用甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 或二苯基甲烷二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯的混合物。

[0129] 作为可以与本发明所用聚醚碳酸酯多元醇 bi) 一起使用的具有至少两个活性氢原子的化合物 b), 尤其可以使用聚酯多元醇和优选聚醚多元醇, 其官能度为 2-8, 尤其是 2-4, 优选 2-3 且分子量 M_n 为 400-8500g/mol, 优选 1000-6000g/mol。聚醚多元醇可以通过已知方法制备, 通常通过氧化烯, 尤其是氧化乙烯和 / 或氧化丙烯在 H- 官能起始剂物质上的催化加成或通过四氢呋喃的缩合。所用 H- 官能起始剂物质尤其为多官能醇和 / 或胺。优选的醇是二元醇, 例如乙二醇、丙二醇或丁二醇, 三元醇, 例如甘油、三羟甲基丙烷或蓖麻油或季戊四醇, 还有更高官能度的醇如糖醇, 例如蔗糖、葡萄糖或山梨醇。优选的胺是具有至多 10 个碳原子的脂族胺, 例如乙二胺、二亚乙基三胺、丙二胺, 芳族胺, 例如甲苯二胺或二氨基二苯基甲烷, 以及氨基醇如乙醇胺或二乙醇胺。

[0130] 聚醚多元醇通常通过将氧化烯, 尤其是氧化乙烯和 / 或氧化丙烯催化加成于 H- 官能起始剂物质上而制备。作为催化剂, 优选使用碱性化合物, 尤其是碱金属氢氧化物。近来通常还使用也称为 DMC 催化剂的多金属氧化物。

[0131] 作为聚醚多元醇, 还可以使用聚合物改性的聚醚多元醇。这些通常通过烯属不饱和和单体, 尤其是丙烯腈和 / 或苯乙烯在聚醚多元醇中的就地聚合制备。聚合物改性的聚醚多元醇还包括包含聚脲分散体的聚醚多元醇。

[0132] 聚合物改性的聚醚多元醇优选具有的羟值为 10-100mg KOH/g, 更优选 15-60mg KOH/g 且固体含量优选为 2-60 重量%, 更优选 5-50 重量%。

[0133] 对于特殊应用领域, 可能有利的是除了在软质聚氨酯泡沫生产中提到的多羟基化合物外还使用扩链剂和 / 或交联剂。可能的这类试剂是分子量 M_n 为 62-600g/mol, 优选 62-300g/mol 的多官能, 尤其是双官能和三官能化合物。所用化合物的实例是二链烷醇胺和三链烷醇胺, 如二乙醇胺和三乙醇胺, 脂族和芳族二胺如乙二胺、丁二胺、1,4- 丁二胺、1,6- 己二胺、4,4' - 二氨基二苯基甲烷、3,3' - 二烷基取代的 4,4' - 二氨基二苯基甲烷、2,4- 和 2,6- 甲苯二胺以及优选具有 2-6 个碳原子的脂族二醇和三元醇, 例如乙二醇、丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、甘油和三羟甲基丙烷。

[0134] 若使用扩链剂或交联剂, 则它们以 1-20 重量份, 优选 3-10 重量份 / 100 重量份多羟基组分的量使用。

[0135] 该反应通常在发泡剂、催化剂和辅助剂和 / 或添加剂存在下进行。

[0136] 作为本发明方法的发泡剂, 通常使用与异氰酸酯基团反应形成二氧化碳的水。有利地使用的水量取决于泡沫的所需密度基于 100 重量份组分 b) 为 0.1-8 重量份, 优选 1.5-5 重量份。

[0137] 合适的话还可以使用与水混合的起物理作用的气泡剂。这些为对配方成分呈惰性且在大气压力下沸点小于 100°C, 优选小于 50°C, 尤其为 -50°C 至 30°C 的液体, 从而使得它们在放热聚加成反应的影响下蒸发。这类优选液体的实例是烃类如戊烷、正丁烷和异丁烷以及丙烷, 醚类如二甲醚和乙醚, 酮类如丙酮和甲基乙基酮, 乙酸乙酯以及优选卤代烃类如二氯甲烷、三氯一氟甲烷、二氯二氟甲烷、二氯一氟甲烷、二氯四氟乙烷和 1,1,2- 三氯 -1,2,2- 三氟乙烷。还可以使用这些低沸点液体相互间和 / 或其他取代或未取代烃的混合物。

[0138] 还可以使用二氧化碳作为发泡剂并且这优选作为气体溶于起始组分中。

[0139] 优选使用水和 / 或二氧化碳作为发泡剂。

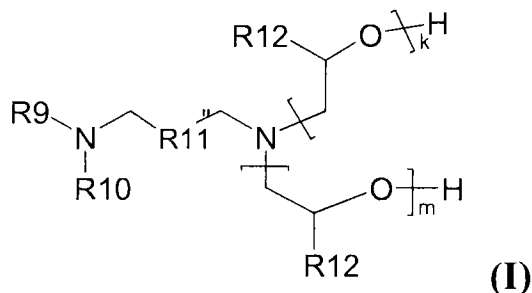
[0140] 除了水外,所要求的起物理作用的发泡剂的量可以简单方式由所需泡沫密度确定且为 0-50 重量份,优选 0-20 重量份 /100 重量份多羟基化合物。

[0141] 还可以将辅助剂和 / 或添加剂掺入反应混合物中。例如可以提到外部和内部脱模剂、泡沫稳定剂、水解抑制剂、孔调节剂、真菌抑制和细菌抑制物质、染料、颜料、填料、表面活性物质和阻燃剂以及在火焰层合中改进结合强度的化合物。

[0142] 作为在火焰层合中改进结合强度的化合物,例如可以提到含磷阻燃剂和具有芳族结构单元的多元醇。优选使用可引入或高分子量阻燃剂如 AKZO 的 Fyrol PNX 和 Clariant 的 Exolit OP 560,还有双酚 A 烷氧基化物。当使用聚醚碳酸酯多元醇 bi) 时,可以省略使用在火焰层合中用于改进粘合的添加剂。

[0143] 作为生产软质块状泡沫的催化剂,优选使用可掺混或高分子量催化剂如有机金属化合物,尤其是蓖麻油酸的锡 (II) 和锌盐、二甲氨基乙醇、N,N- 二甲基 -N', N' - 二 (2- 羟基丙基) -1,3- 二氨基丙烷、N,N- 二甲氨基丙基胺、N,N- 二甲基 -N- 羟乙基氨基乙基 N'- 甲基氨基乙基醚、6- 二甲氨基乙基 -1- 己醇、N-(2- 羟基丙基) 咪唑、N-(3- 氨基丙基) 咪唑、氨基丙基 -2- 甲基咪唑、N,N,N' - 三甲基氨基乙醇胺、2-(2-(N,N- 二甲基氨基) 乙氧基) 乙醇、N-(二甲基 -3- 氨基丙基) 脲衍生物和烷基氨基草酰胺如二 -(N-(N', N' - 二甲基氨基丙基)) 草酰胺、二 (N-(N', N' - 二甲基氨基乙基)) 草酰胺、二 (N-(N', N' - 咪唑烷基丙基) 草酰胺、二 (N-(N', N' - 二乙基氨基乙基)) 草酰胺、二 (N-(N', N' - 二乙基氨基丙基) 草酰胺、二 (N-(N', N' - 二乙基氨基乙基) 草酰胺、二 (N-(N', N' - 二乙基亚氨基 -1- 甲基丙基) 草酰胺、二 (N-(3- 吗啉基丙基) 草酰胺及其与氧化烯的反应产物,优选分子量为 160-500g/mol 的产物,还有如下通式的化合物:

[0144]



[0145] 其中

[0146] R9、R10 对于无环基团为 $-C_aH_{2a+1}$, 其中 a 为 1-4,

[0147] R9-R10 对于环状基团为 $-C_bH_cN_d-$, 其中 b = 3-7, c = 6-14, d = 0-2,

[0148] R11 = $C_eH_fO_g$, 其中 e = 0-4, f = 0-8, g = 0-2,

[0149] R12 = -H、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$,

[0150] k、m = 相同或不同且为 1-5。

[0151] 这些可以单独使用或以相互之间的任何混合物使用。

[0152] 该类催化剂和 / 或混合物例如以名称 **Lupragen[®]** DMEA、**Lupragen[®]** API、**Toyocat[®]** RX 20 和 **Toyocat[®]** RX 21、**DABCO[®]** NE 400、**DABCO[®]** NE500、

DABCO[®] NE 600、**DABCO**[®] NE 1060 和 **DABCO**[®] NE 2039、**Niax**[®] EF860、**Niax**[®] EF 890、**Niax**[®] EF 700、**Niax**[®] EF 705、**Niax**[®] EF 708、**Niax**[®] EF600、**Niax**[®] EF 602、**Kosmos**[®] 54、**Kosmos**[®] EF 和 **Tegoamin**[®] ZE 1 市购。

[0153] 在聚氨酯泡沫的工业生产中,通常在反应之前将具有至少两个活性氢原子的化合物与其他原料以及辅助剂和 / 或添加剂结合以形成多元醇组分。

[0154] 有关所用原料的其他信息例如可以在 *Kunststoffhandbuch*, 第 7 卷, 聚氨酯, Günter Oertel 编辑, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 第 3 版, 1993 中找到。

[0155] 为了生产本发明聚氨酯,使有机多异氰酸酯与具有至少两个活性氢原子的化合物在上述发泡剂、催化剂和辅助剂和 / 或添加剂(优选与具有至少两个活性氢原子的化合物合并形成多元醇组分)存在下反应。

[0156] 在本发明聚氨酯的生产中,异氰酸酯和多元醇组分以使得指数优选为 50-200,更优选 70-150,尤其是 80-120 的量合并。

[0157] 聚氨酯泡沫优选通过一步法,例如借助高压或低压技术生产。泡沫可以在敞开或密闭的金属模具中或通过将反应混合物连续施加到输送带上以生产块状泡沫生产。

[0158] 特别有利的是使用双组分方法,其中如上所述生产多元醇组分和异氰酸酯组分并使其发泡。各组分优选在 15-120°C,优选 20-80°C 的温度下混合并引入模具中或施加于输送带上。模具中的温度通常为 15-120°C,优选 30-80°C。

[0159] 由本发明方法生产的软质聚氨酯泡沫如前所述具有非常低的释放(VOC 和 FOG)以及市场所要求的机械性能和老化性能。按照 VDA 278 测定的 VOC 释放值不超过 100ppm,而按照 VDA 278 测定的 FOG 释放值不超过 250ppm。

[0160] 在发泡过程中在至多 165°C 的块料或模具内部温度下,它们没有显示芯变色且显示出更好的光稳定性。

[0161] 它们例如用于机动车内部、家具、垫子、衬层、海绵、衣服和鞋子,优选用于机动车内部和用于生产家具和垫子。

[0162] 在火焰层合中,本发明的软质聚氨酯泡沫显示出至少 6N/50mm 的结合强度而不需同时使用在火焰层合中改进结合强度的化合物。

[0163] 本发明由下列实施例说明。

[0164] 分析:

[0165] 用于 IF 在线测量的 ATR-FTIR(衰减全反射)

[0166] 在反应过程中检测游离氧化丙烯含量(828cm⁻¹)、聚醚碳酸酯多元醇的碳酸酯含量(1745cm⁻¹)和碳酸亚丙酯的碳酸酯含量(1814cm⁻¹)。在所示波数下吸收的面积积分用于确定相应物质的质量含量。事先校正 ATR-FTIR 传感器。

[0167] 聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的碳酸酯含量的精确测定使用定量 ¹³C-NMR 进行。在 150-160mm 范围内的碳酸酯信号用作评价基础。评价给出聚醚碳酸酯多元醇和分离产物的碳酸亚丙酯的碳酸酯含量之和。

[0168] 借助额外的 GC 测量,可以测定碳酸亚丙酯含量并因此可以间接测定聚醚碳酸酯多元醇 bi) 的 CO₂ 含量。

[0169] 实施例 1:

[0170] 制备没有氧化丙烯端嵌段且官能度为 2.75 的聚醚碳酸酯多元醇 (110℃, 7.5 巴)

[0171] 在 20 升加压反应器中将 5755g 起始剂多元醇 (基于甘油 / 二甘醇 3/1 的聚醚多元醇, OHN = 139mg KOH/g) 和 262g 浓度为 6.6% 的 DMC 催化剂在起始剂多元醇中的悬浮液在 130℃ 和减压 (20 毫巴) 下干燥 2 小时。然后将混合物冷却至 110℃。然后以 1kg/h 的速率由减压计量加入 200g 氧化丙烯, 随后停止加料。在活化催化剂之后, 引入二氧化碳直到反应器压力在 10 分钟后升至 7.5 巴。40 分钟后计量加入另外的氧化丙烯。氧化丙烯的加料速率逐渐由 0.5g/h 升至 4.0kg/h, 借助 ATR-FTIR 确保游离氧化丙烯的浓度不超过 5%。在整个反应过程中借助将总压保持为 7.5 巴的调节阀引入二氧化碳。由此在 4.5 小时内引入 10 520g 氧化丙烯, 消耗 1950g 二氧化碳。在反应完成之后将反应器减压并取出粗产物样品。然后借助氮气在 150℃ /50 毫巴下汽提产物 3 小时。

[0172] 产物重量 :17.1kg

[0173] 产物数据 :

[0174] OHN = 50.1mg KOH/g

[0175] 粘度 (25℃) = 1869mPas

[0176] 聚醚碳酸酯多元醇的碳酸酯含量 :

[0177] a) 基于总分子 :6.8 重量%

[0178] b) 基于不包括起始剂多元醇的聚合部分 :10.6 重量%

[0179] GPC : $M_n = 3066\text{g/mol}$; $P_D = 1.98$

[0180] 粗产物的亚丙基含量可以由粗产物分析确定。

[0181] 碳酸亚丙酯含量 :4.9 重量%

[0182] 实施例 2 :

[0183] 制备具有氧化丙烯端嵌段且官能度为 2.75 的聚醚碳酸酯多元醇 (110℃, 7.5 巴)

[0184] 在 20 升加压反应器中将 5877g 起始剂多元醇 (基于甘油 / 二甘醇 3/1 的聚醚多元醇, OHN = 139mg KOH/g) 和 131g 浓度为 6.6% 的 DMC 催化剂在起始剂多元醇中的悬浮液在 130℃ 和减压 (20 毫巴) 下干燥 2 小时。然后将混合物冷却至 110℃。然后以 1kg/h 的速率由减压计量加入 150g 氧化丙烯。在活化催化剂之后, 平行引入二氧化碳直到反应器压力在 10 分钟后升至 7.5 巴。氧化丙烯的加料速率逐渐由 1.0g/h 升至 4.0kg/h, 借助 ATR-FTIR 确保游离氧化丙烯的浓度不超过 5%。借助将总压保持为 7.5 巴的调节阀引入二氧化碳。在计量加入 6500g 氧化丙烯之后, 停止引入二氧化碳但不中断氧化丙烯的引入。在 4 小时内总共引入 10 520g 氧化丙烯。二氧化碳的总量为 1253g。在反应完成之后将反应器减压。借助氮气在 150℃ /50 毫巴下汽提产物 3 小时。

[0185] 产物重量 :16.7kg

[0186] 产物数据 :

[0187] OHN = 49.6mg KOH/g

[0188] 粘度 (25℃) = 1280mPas

[0189] 聚醚碳酸酯多元醇的碳酸酯含量 :

[0190] a) 基于总分子 :5.3 重量%

[0191] b) 基于不包括起始剂多元醇的聚合部分 :8.4 重量%

[0192] GPC : $M_n = 2989\text{g/mol}$; $P_D = 1.58$

[0193] 粗产物的亚丙基含量可以由粗产物分析确定。

[0194] 碳酸亚丙酯含量 :3.3 重量%

[0195] 实施例 3 :

[0196] 制备具有氧化丙烯端嵌段且官能度为 2.75 的聚醚碳酸酯多元醇 (110℃, 4.0 巴)

[0197] 在 20 升加压反应器中将 5939g 起始剂多元醇 (基于甘油 / 二甘醇 3/1 的聚醚多元醇, OHN = 141mg KOH/g) 和 62g 浓度为 5.7% 的 DMC 催化剂在起始剂多元醇中的悬浮液在 130℃ 和减压 (20 毫巴) 下干燥 2 小时。然后将混合物冷却至 110℃。然后以 1kg/h 的速率由减压计量加入 450g 氧化丙烯, 随后停止加料。在活化催化剂之后, 引入二氧化碳直到反应器压力升至 4.0 巴 (5 分钟)。20 分钟后供入另外的氧化丙烯。氧化丙烯的加料速率逐渐由 1.0g/h 升至 3.5kg/h, 借助 ATR-FTIR 确保游离氧化丙烯的浓度不超过 5%。在整个反应过程中借助将总压保持为 4.0 巴的调节阀引入二氧化碳。在计量加入 8800g 氧化丙烯之后, 停止引入二氧化碳但不中断氧化丙烯的引入。在 5.5 小时内总共引入 10 463g 氧化丙烯。二氧化碳的总量为 670g。在反应完成之后将反应器减压。借助氮气在 160℃ /50 毫巴下汽提产物 3 小时。

[0198] 产物重量 :16.4kg

[0199] 产物数据 :

[0200] OHN = 47.0mg KOH/g

[0201] 粘度 (25℃) = 936mPas

[0202] 聚醚碳酸酯多元醇的含量碳酸酯 :

[0203] a) 基于总分子 :3.5 重量%

[0204] b) 基于不包含起始剂多元醇的聚合部分 :4.9 重量%

[0205] GPC : $M_n = 3851\text{g/mol}$; $P_D = 1.72$

[0206] 粗产物的亚丙基含量可以由粗产物分析确定。

[0207] 碳酸亚丙酯含量 :2.2 重量%

[0208] 实施例 4 :

[0209] 制备具有氧化丙烯端嵌段且官能度为 2.75 的聚醚碳酸酯多元醇 (110℃, 3.0-8.0 巴)

[0210] 在 20 升加压反应器中将 5939g 起始剂多元醇 (基于甘油 / 二甘醇 3/1 的聚醚多元醇, OHN = 141mg KOH/g) 和 61g 浓度为 5.7% 的 DMC 催化剂在起始剂多元醇中的悬浮液在 130℃ 和减压 (20 毫巴) 下干燥 2 小时。然后将混合物冷却至 110℃。然后以 1.5kg/h 的加料速率由减压计量加入 450g 氧化丙烯, 随后停止加料。在活化催化剂之后, 引入二氧化碳直到反应器压力升至 3.0 巴 (3 分钟)。15 分钟后供入另外的氧化丙烯。氧化丙烯的加料速率逐渐由 1.0g/h 升至 4.0kg/h, 借助 ATR-FTIR 确保游离氧化丙烯的浓度不超过 5%。同时通过借助二氧化碳调节阀引入二氧化碳而在 2.5 小时内将总压由 3.0 巴升至 8.0 巴。在计量加入 8600g 氧化丙烯之后, 停止引入二氧化碳但不中断氧化丙烯的引入。在 5.5 小时内总共引入 10 463g 氧化丙烯。二氧化碳的总量为 1391g。在反应完成之后将反应器减压。借助氮气在 120℃ /50 毫巴下汽提产物 2 小时。

[0211] 产物重量 :17.1kg

[0212] 产物数据 :

- [0213] OHN = 45.2mg KOH/g
- [0214] 粘度 (25℃) = 1534mPas
- [0215] 聚醚碳酸酯多元醇的碳酸酯含量：
- [0216] a) 基于总分子 :6.3 重量%
- [0217] b) 基于不包含起始剂多元醇的聚合部分 :9.1 重量%
- [0218] GPC : $M_n = 3543\text{g/mol}$; $P_d = 1.63$
- [0219] 粗产物的亚丙基含量可以由粗产物分析确定。
- [0220] 碳酸亚丙酯含量 :2.3 重量%
- [0221] 实施例 5 :制备具有氧化丙烯端嵌段且官能度为 2.0 的聚醚碳酸酯 (110℃, 3.0-8.0 巴)
- [0222] 在 20 升加压反应器中将 3732g 起始剂多元醇 (均聚氧化丙烯, OHN = 250mg KOH/g) 和 68g 浓度为 5.1% 的 DMC 催化剂在起始剂多元醇中的悬浮液在 130℃ 和减压 (20 毫巴) 下干燥 2 小时。然后将混合物冷却至 110℃。然后以 1.5kg/h 的加料速率由减压计量加入 500g 氧化丙烯, 然后停止加料。在活化催化剂之后, 引入二氧化碳直到反应器压力升至 3.0 巴 (3 分钟)。15 分钟之后, 供入进一步的氧化丙烯。氧化丙烯的加料速率逐渐由 1.0kg/h 升至 4.0kg/h, 借助 ATR-FTIR 确保游离氧化丙烯的浓度不超过 5%。同时总压力在 3 小时内通过借助二氧化碳调节阀引入二氧化碳而由 3.0 巴升至 8.0 巴。在计量加入 10 500g 氧化丙烯之后, 停止引入二氧化碳但不中断氧化丙烯的引入。在 4.5 小时内总共引入 11 876g 氧化丙烯。二氧化碳的总量为 1497g。在反应完成之后将反应器减压。借助氮气在 160℃ /50 毫巴下汽提产物 2 小时。
- [0223] 产物重量 :16.1kg
- [0224] 产物数据：
- [0225] OHN = 53.9mg KOH/g
- [0226] 粘度 (25℃) = 793mPas
- [0227] 聚醚碳酸酯多元醇的碳酸酯含量：
- [0228] a) 基于总分子 :6.9 重量%
- [0229] b) 基于不包含起始剂多元醇的聚合部分 :8.8 重量%
- [0230] GPC : $M_n = 2107\text{g/mol}$; $P_d = 1.60$
- [0231] 粗产物的亚丙基含量可以由粗产物分析确定。
- [0232] 碳酸亚丙酯含量 :2.6 重量%
- [0233] 生产软质聚氨酯泡沫
- [0234] 对比例 1 和实施例 6-8
- [0235] 使表 1 所列原料以表 1 所示比例反应。
- [0236] 首先通过强力混合将除异氰酸酯 **Lupranat**[®] T 80 A 之外的所有组分合并而形成多元醇组分。然后在搅拌下加入 **Lupranat**[®] T 80 A 并将反应混合物倾入敞开模具中, 在其中发泡而产生聚氨酯泡沫。所得泡沫的性能示于表 1 中。
- [0237] 下列性能按照所示标准、操作程序和测试方法测定：
- [0238] 泡沫密度 (kg/m³) DIN EN ISO 845

[0239]	透气性 (dm ³ /min)	DIN EN ISO 7231
[0240]	压缩强度, 40%变形 (kPa)	DIN EN ISO 2439
[0241]	耐压痕性, 40%变形	DIN EN ISO 2439
[0242]	伸长 (%)	DIN EN ISO 1798
[0243]	拉伸强度 (kPa)	DIN EN ISO 1798
[0244]	回弹性 (%)	DIN EN ISO 8307
[0245]	压缩变定 (%)	DIN EN ISO 3386
[0246]	热 / 湿储存	DIN EN ISO 2240
[0247]	湿压缩变定	2002 年 2 月 6 日的操作程序 AA
[0248]		U10-131-041
[0249]	FOG (ppm)	VDA 278
[0250]	VOC (ppm)	VDA 278

[0251] 湿压缩变定的测定按照 2002 年 2 月 6 日的操作程序 AA U10-131-041 进行：

[0252] 借助测径规或转换器测定尺寸为 50mm×50mm×25mm 的泡沫测试样品上预先标记位置的高度。然后将测试样品放置在两个压板之间并通过夹持装置借助高度为 7.5mm 的间隔物将其压缩至该高度。

[0253] 在夹入后立即开始在 50℃和 95%相对大气湿度下储存于气氛控制箱中。22 小时后将泡沫试样快速从夹持装置中取出并在标准气氛中于具有低导热性的表面（托盘）上储存 30 分钟，以允许它们松弛。然后使用相同的测量仪器测定标记位置的剩余高度。

[0254] 湿压缩变定基于形变并且按如下计算：

[0255] $\text{湿压缩变定}\% = (h_0 - h_R) * 100 / (h_0 - 7.5\text{mm})$

[0256] h_0 原始高度, mm

[0257] h_R 测试样品的剩余高度, mm

[0258] 结合强度按照 2002 年 1 月 31 日的操作程序 AA U10-131-039 测定。

[0259] 为了测定结合强度, 将对比例 1 和实施例 6-8 的泡沫样品 (1.5mm×100mm×5mm) 与聚酯织造织物片在实验室层合单元中火焰层压, 使用可调节层压速度、丙烷气棒状燃烧器 (Propangasbalkenbrenner) 以及用于空气 / 燃料气体混合物的混合和计量单元 (来自 Maria Heller, Labortechnik, 67112 Mutterstadt) 在类似条件下在一侧上熔融。层压速度在每种情况下为 15m/min。24 小时后按照操作程序 AA U-10-131-039 测量结合强度。

[0260] 该方法用于测定测试样品在涂敷聚氨酯泡沫, 例如用膜或织物涂敷的泡沫上的结合强度。结合强度用于评价复合层的剥离行为。在材料的每个方向上生产一个尺寸为 50mm 宽 × 300mm 长 × 最大 15mm 厚的测试样品。然后从窄侧剥离载体材料至长度为约 40mm。

[0261] 按照标准气氛 DIN 50014-23/50-2 进行储存和测试。

[0262] 程序

[0263] 装配用于测定结合强度的万能试验机, 即安装夹持装置。遵照合适的 Zwick 测试方法、配置横轴、核对 125mm/min 的测试速度。将泡沫测试样品夹入可移动横轴中并将剥离的材料夹入固定的横轴中。在至少 100mm 的距离上剥离上端材料。

[0264] 计算

[0265] 力的峰值的单个结果 (不考虑测试距离的最初 1/4) 借助 EDP 设备按照材料的方

向在测试报告中记录为一个小数位的测试结果 (N/50mm)。此外,断裂点的位置按如下记录:

[0266] • 在 100mm 距离之前断裂,即泡沫撕裂,=是

[0267] • 在 100mm 距离之前不断裂,即泡沫均匀与载体材料剥离

[0268]

组分	对比例 1	实施例 6	实施例 7	实施例 8
Lupranol [®] 2084	100.00			
实施例 1 的聚醚碳酸酯多元醇		100.00		
实施例 3 的聚醚碳酸酯多元醇			100.00	
实施例 4 的聚醚碳酸酯多元醇				100.00
Lupragen [®] N 201	0.075	0.075		
Lupragen [®] N 206	0.025	0.025		
DABCO [®] NE 500			0.32	0.32
Tegostab [®] B 4900	1.00	1.00	1.00	1.00
Kosmos 29	0.20	0.22		
Kosmos [®] EF/Kosmos [®] 54-3:1			0.60	0.60
水	3.80	3.80	2.30	2.30
B 组分				
Lupranat T 80 A-Index	113	113	110	110
发泡				
起始时间, s	14	21	20	21
凝胶时间, s	96	126	125	122
上升时间, s	113	136	132	133
描述	轻微发泡	很少发泡	轻微发泡	轻微发泡
力学数据				
耐压痕性 B 40%, N	203	189	156	166
泡沫密度, kg/m ³	28.5	29.5	38	38.2

[0269]

压缩强度 40%, kPa	5.6	6.0	4.1	4.3
压缩变定, %	2.7	2.2	4.3	4.2
热/湿储存后的压缩变定, %	6.2	7.7	7.1	9.2
湿压缩变定, %	7.1	8.3	8.3	11.3
拉伸强度, kPa	78	79	68	69
断裂伸长率, %	81	77	102	104
回弹性, %	43	36	30	28
透气性, dm ³ /min	91	108	90	70
火焰层合				
结合强度, N/50mm	不粘合	9.0	5.2	8.1
内聚断裂	否	是	否	是
释放				
FOG, ppm	109	118	112	124
VOC, ppm	448	76	68	87

[0270] 表中注释：

[0271] **Lupranol[®] 2084** Lupranol 2084 为 BASF AG 的聚醚多元醇, 基于甘油 / 二甘醇 (3/1), 主要具有仲羟基端基, 借助 DMC 催化制备且羟值为 48mg KOH/g 和在 25℃ 下的粘度为 600mPa · s。

[0272] **Lupragen[®] N201** : 在二丙二醇 (67 %) 中的 1,4- 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷 (33 %) (BASF AG)

[0273] **Lupragen[®] N206** : 在二丙二醇 (30 %) 中的二 (2- 二甲氨基乙基) 醚 (70 %) (BASF AG)

[0274] **DABCO[®] NE 500** 可掺混的胺催化剂 (Air Products)

[0275] **Kosmos[®] 29** : 乙基己酸锡 (II) (Degussa AG)

[0276] **Kosmos[®] EF 和 54** 可掺混的锡和锌催化剂 (Degussa AG)

[0277] **Tegostab[®] B 4900** : 聚硅氧烷稳定剂 (Degussa AG)

[0278] **Lupranat[®] T 80 A** : 比例为 80 : 20 的甲苯 -2,4-/2,6- 二异氰酸酯混合物 (BASFAG)