



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110023365 B

(45) 授权公告日 2022.06.10

(21) 申请号 201780075092.1
 (22) 申请日 2017.12.04
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110023365 A
 (43) 申请公布日 2019.07.16
 (30) 优先权数据
 16202104.2 2016.12.05 EP
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2019.06.04
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/EP2017/081364 2017.12.04
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02018/104222 DE 2018.06.14
 (73) 专利权人 科思创德国股份有限公司
 地址 德国勒沃库森
 (72) 发明人 R.阿尔巴赫 H-D.阿尔恩茨
 P.文纳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
 专利代理师 邵长准 林毅斌
 (51) Int.Cl.
 C08G 18/48 (2006.01)
 C08G 18/66 (2006.01)
 C08G 18/76 (2006.01)
 C08G 18/81 (2006.01)
 C08G 18/32 (2006.01)
 (56) 对比文件
 JP 2012082288 A, 2012.04.26
 JP 2013087229 A, 2013.05.13
 JP 2013506722 A, 2013.02.28
 JP 2011246566 A, 2011.12.08
 JP H07236687 A, 1995.09.12
 WO 2015064084 A1, 2015.05.07
 审查员 张晨光

权利要求书5页 说明书15页

(54) 发明名称

丙烯酸酯和丙烯酰胺用于减少聚氨酯泡沫体的排放的用途

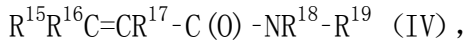
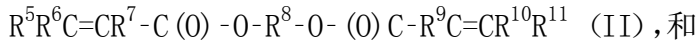
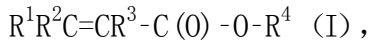
(57) 摘要

本发明涉及i) 一种或多种选自以下的化合物： $R^1R^2C=CR^3-C(O)-O-R^4$ (I.)， $R^5R^6C=CR^7-C(O)-O-R^8-O-(O)C-R^9C=CR^{10}R^{11}$ (II.)， $R^{12}R^{13}C=CR^{14}-C(O)-O-(O)C-R^{14}C=CR^{13}R^{12}$ (III.) 和 $R^{15}R^{16}C=CR^{17}-C(O)-NR^{18}-R^{19}$ (IV.)，其中 R^1 和 R^2 ， R^4 至 R^7 和 R^9 至 R^{19} 彼此独立地表示H，饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或芳族或芳脂族的、具有最多20个碳原子的基团，该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代，例如被异氰酸酯反应性基团取代，优选被OH基团取代， R^3 表示H，和 R^8 表示饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族的、二键合的、具有最多20个碳原子的基团，该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代，例如被异氰酸酯反应性基团取

代，优选被OH基团取代，或者ii) 聚酯多元醇，优选聚酯二醇，其可通过马来酸，富马酸，甲基丙烯酸或丙烯酸与低聚二醇如丁二醇，二乙二醇，丙二醇，1,3-丙二醇和/或三醇如甘油的缩聚反应获得，其中每个双键的分子量因子为150至3000，官能度为2至6，羟值为20至800和酸值为0至15，在制备聚氨酯，优选聚氨酯泡沫体的方法中用于减少所得聚氨酯或聚氨酯泡沫体的醛排放的用途，通过使用一种或多种式IV化合物制备聚氨酯，优选聚氨酯泡沫体的方法，以及由该方法可获得的聚氨酯。

1. 异氰酸酯反应性的 α, β -不饱和羧酸酯和/或 α, β -不饱和羧酰胺在制备聚氨酯的方法中的用途,用于减少所得聚氨酯的醛排放,其中所述异氰酸酯反应性的 α, β -不饱和羧酸酯或 α, β -不饱和羧酰胺是:

i) 一种或多种选自以下的化合物:



其中

R^1 和 R^2, R^5 至 R^7, R^9 至 R^{11} 和 R^{15} 至 R^{19} 彼此独立地表示H,饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或芳族或芳脂族的、具有最多20个碳原子的基团,该基团任选地含有杂原子并且任选地被异氰酸酯反应性基团取代,

R^3 表示H,

R^4 表示饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或芳族或芳脂族的、具有最多20个碳原子的基团,该基团任选地含有杂原子并且任选地被异氰酸酯反应性基团取代,

和

R^8 表示饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族的、二键合的、具有最多20个碳原子的基团,该基团任选地含有杂原子并且任选地被异氰酸酯反应性基团取代,

其中 R^1, R^2 和 R^4 中的至少一个和 R^5 至 R^{11} 中的至少一个被异氰酸酯反应性基团取代,

和其中 R^{18} 和 R^{19} 中的至少一个是H,或 R^{15} 至 R^{19} 中的至少一个被异氰酸酯反应性基团取代,

或者

ii) 聚酯多元醇,其通过马来酸或富马酸与低聚二醇和/或三醇的缩聚反应获得,其中每个双键的分子量因子为150至3000,官能度为2至6,羟值为20至800和酸值为0至15。

2. 根据权利要求1所述的用途,其中所述聚氨酯是聚氨酯泡沫体,其制备通过组分A和组分B与组分C的反应进行,组分A包含:

A1 含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 15 至 < 260 mg KOH/g,

A2 任选的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 260 至 < 4000 mg KOH/g,

A3 水和/或物理发泡剂,

A4 助剂和添加剂,

其中不包括自由基引发剂和催化乙烯基聚合的催化剂,

组分B是一种或多种选自(I)、(II)、(IV)和(ii)的化合物,

组分C是多异氰酸酯。

3. 根据权利要求1所述的用途,其中上述聚氨酯是聚氨酯泡沫体,其制备通过组分A和组分B与组分C的反应进行,组分A包含:

A1 基于组分A1至A4的重量份之和75至99.3重量份的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 15 至 < 260 mg KOH/g,

A2 基于组分A1至A4的重量份之和0至10重量份的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合

物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 260 至 < 4000 mg KOH/g,

A3 基于组分A1至A4的重量份之和0.5至24.8重量份的水和/或物理发泡剂,

A4 基于组分A1至A4的重量份之和0.2至10重量份的助剂和添加剂,

其中不包括自由基引发剂和催化乙烯基聚合的催化剂,

其中1至100g组分B/kg组分A1和C,组分B是一种或多种选自(I)、(II)、(IV)和(ii)的化合物,

组分C是多异氰酸酯,

其中将组分A1至A4的所有重量份数据标准化,使得组合物中组分A1+A2+A3+A4的重量份之和加起来为100。

4. 根据权利要求1所述的用途,其中所述聚氨酯是聚氨酯泡沫体,其制备通过组分A和组分B与组分C的反应进行,组分A包含:

A1 基于组分A1至A4的重量份之和25至45重量份的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH 值为 ≥ 15 至 < 260 mg KOH/g,

A2 基于组分A1至A4的重量份之和20至74.3重量份的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 260 至 < 4000 mg KOH/g,

A3 基于组分A1至A4的重量份之和0.5至25重量份的水和/或物理发泡剂,

A4 基于组分A1至A4的重量份之和0.2至10重量份的助剂和添加剂,

其中不包括自由基引发剂和催化乙烯基聚合的催化剂,

其中1至100g组分B/kg组分A1和C,组分B是一种或多种选自(I)、(II)、(IV)和(ii)的化合物,

组分C是多异氰酸酯,

其中将组分A1至A4的所有重量份数据标准化,使得组合物中组分A1+A2+A3+A4的重量份之和加起来为100。

5. 根据权利要求2-4中任一项所述的用途,其中所述多异氰酸酯包括二异氰酸酯。

6. 根据权利要求2所述的用途,其中作为组分B使用

肉桂酸苄酯,丙烯酸羟乙酯,丙烯酸羟丙酯,3-(丙烯酰氧基)-2-羟丙基丙烯酸酯,(丙烯酰氧基)-2-羟丙基甲基丙烯酸酯,2-丙烯酸-1,4-丁二基双[氧基(2-羟基-3,1-丙二基)]酯;乙基丙烯酰胺;羟乙基丙烯酰胺;N-甲基-N-(1,3-二羟基丙基)丙烯酰胺;N-甲基-N-(2-羟乙基)丙烯酰胺;N-甲基-N-(2-羟丙基)丙烯酰胺;N-甲基-N-(2-羟基异丙基)丙烯酰胺;N-乙基-N-(2-羟乙基)丙烯酰胺,2-(N-甲基丙-2-烯酰胺基)乙酸和/或通过马来酸酐、1,3-丙二醇和二乙二醇以1:1:1的摩尔比的缩聚反应制备的 α, β -不饱和聚酯二醇。

7. 根据权利要求2所述的用途,其中作为组分A1使用含有至少两个羟基的聚醚,任选地以与含有至少两个羟基的聚酯的混合物的形式。

8. 根据权利要求2所述的用途,其中组分A1包含至少30重量%的至少一种由起始剂、环氧丙烷和环氧乙烷以及环氧乙烷末端嵌段组成的聚氧化烯共聚物,其中末端嵌段的总重量平均为3-20重量%,基于所有聚氧化烯共聚物的总重量。

9. 根据权利要求2所述的用途,其中作为组分C使用由下列组成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

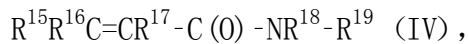
a) 45至90重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,和

b) 10至55重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,和
c) 0至45重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯和/或基于2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或基于pMDI的碳二亚胺、脲二酮或脲二酮亚胺。

10. 根据权利要求2所述的用途,其中作为组分C使用由下列组成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

a) 35至45重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,和
b) 1至5重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,和
c) 50至64重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯和/或基于2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或基于pMDI的碳二亚胺、脲二酮或脲二酮亚胺。

11. 制备聚氨酯的方法,该方法通过在异氰酸酯反应性的 α , β -不饱和羧酰胺存在下使含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物与多异氰酸酯反应进行,其中不包括自由基引发剂和催化乙烯基聚合的催化剂,并且其中作为异氰酸酯反应性的 α , β -不饱和羧酰胺使用一种或多种下式的化合物:



其中

R^{15} 至 R^{19} 彼此独立地表示H,饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或芳族或芳脂族的、具有最多20个碳原子的基团,该基团任选地含有杂原子并且任选地被异氰酸酯反应性基团取代,

和其中 R^{18} 和 R^{19} 中的至少一个是H,或 R^{15} 至 R^{19} 中的至少一个被异氰酸酯反应性基团取代。

12. 根据权利要求11所述的方法,用于制备聚氨酯泡沫体,其中使组分A和组分B与组分C反应,组分A包含

A1 含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 15 至 < 260 mg KOH/g,

A2 任选的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 260 至 < 4000 mg KOH/g,

A3 水和/或物理发泡剂,

A4 助剂和添加剂,

组分B是一种或多种式(IV)的化合物,

组分C是多异氰酸酯。

13. 根据权利要求11或12中任一项所述的方法,用于制备聚氨酯泡沫体,其中使组分A和组分B与组分C反应,组分A包含

A1 基于组分A1至A4的重量份之和75至99.3重量份的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 15 至 < 260 mg KOH/g,

A2 基于组分A1至A4的重量份之和0至10重量份的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 260 至 < 4000 mg KOH/g,

A3 基于组分A1至A4的重量份之和0.5至24.8重量份的水和/或物理发泡剂,

A4 基于组分A1至A4的重量份之和0.2至10重量份的助剂和添加剂,

其中不包括自由基引发剂和催化乙烯基聚合的催化剂,

其中1至100g组分B/kg组分A1和C,组分B是一种或多种式(IV)的化合物,组分C是多异氰酸酯,

其中将组分A1至A4的所有重量份数据标准化,使得组合物中组分A1+A2+A3+A4的重量份之和加起来为100。

14. 根据权利要求11或12中任一项所述的方法,用于制备聚氨酯泡沫体,其中使组分A和组分B与组分C反应,组分A包含

A1 基于组分A1至A4的重量份之和25至45重量份的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 15 至 < 260 mg KOH/g,

A2 基于组分A1至A4的重量份之和20至74.3重量份的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 260 至 < 4000 mg KOH/g,

A3 基于组分A1至A4的重量份之和0.5至25重量份的水和/或物理发泡剂,

A4 基于组分A1至A4的重量份之和0.2至10重量份的助剂和添加剂,

其中不包括自由基引发剂和催化乙烯基聚合的催化剂,

其中1至100g组分B/kg组分A1和C,组分B是一种或多种式(IV)的化合物,组分C是多异氰酸酯,

其中将组分A1至A4的所有重量份数据标准化,使得组合物中组分A1+A2+A3+A4的重量份之和加起来为100。

15. 根据权利要求12所述的方法,其中作为组分B使用

乙基丙烯酰胺;羟乙基丙烯酰胺;N-甲基-N-(1,3-二羟基丙基)丙烯酰胺;N-甲基-N-(2-羟乙基)丙烯酰胺;N-甲基-N-(2-羟丙基)丙烯酰胺;N-甲基-N-(2-羟基异丙基)丙烯酰胺和/或N-乙基-N-(2-羟乙基)丙烯酰胺。

16. 根据权利要求12所述的方法,其中作为组分A1使用含有至少两个羟基的聚醚,任选地以与含有至少两个羟基的聚酯的混合物的形式。

17. 根据权利要求12所述的方法,其中组分A1包含至少30重量%的至少一种由起始剂、环氧丙烷和环氧乙烷以及环氧乙烷末端嵌段组成的聚氧化烯共聚物,其中末端嵌段的总重量平均为3-20重量%,基于所有聚氧化烯共聚物的总重量。

18. 根据权利要求12所述的方法,其中作为组分C使用由下列组成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

a) 45至90重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,和

b) 10至55重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,和

c) 0至45重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯和/或基于2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或基于pMDI的碳二亚胺、脲二酮或脲二酮亚胺。

19. 根据权利要求12所述的方法,其中作为组分C使用由下列组成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

a) 35至45重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,和

b) 1至5重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,和

c) 50至64重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯和/或基于2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或基于pMDI的碳二亚胺、脲二酮或脲二酮亚胺。

20. 根据权利要求11或12所述的方法,其中所述多异氰酸酯包括二异氰酸酯。

21. 聚氨酯,其通过根据权利要求11至20中任一项所述的方法获得。
22. 根据权利要求21所述的聚氨酯,其密度为4至600kg/m³。
23. 根据权利要求21或22所述的聚氨酯,其中所述聚氨酯为聚氨酯泡沫体。
24. 根据权利要求11至20中任一项所述的方法获得的具有减少的醛排放的聚氨酯的用途,用于制造家具软垫,纺织品衬里,汽车座椅,头枕,扶手,海绵,顶篷,门饰,座椅套或结构元件。
25. 根据权利要求24所述的用途,其中所述聚氨酯为聚氨酯泡沫体。
26. 根据权利要求24或25所述的用途,用于制造床垫。

丙烯酸酯和丙烯酰胺用于减少聚氨酯泡沫体的排放的用途

[0001] 现有技术中已知聚氨酯泡沫体可以排放醛,其中这些醛排放通常是不希望的。例如,根据VDA 275(瓶法,60°C)或根据VDA 276(排放室测试,65°C)的测量来检测这些排放。

[0002] W02015082316描述了某些氰基乙酰胺可适用于减少泡沫体中甲醛的排放。此外,W02015082316描述了氰基乙酸和3-氧代羧酸的某些酯可适用于此。

[0003] JP 2004129926描述了用于吸收甲醛的聚合丙烯酸酯树脂(基本上不含饱和双键)。这采用了乙酰乙酸酯的已知作用(W02015082316),发明人将乙酰乙酸酯连接到丙烯酸酯树脂。

[0004] DE 199 19 826描述了某些添加剂,例如 α,β -不饱和羧酸衍生物在制备聚氨酯泡沫体中的用途,用于减少伯芳族胺的含量。没有公开在聚氨酯制备中使用这些化合物以减少所得聚氨酯的醛排放。

[0005] 本发明的目的是提供聚氨酯,优选聚氨酯泡沫体,其表现出比现有技术的聚氨酯或聚氨酯泡沫体更低的醛排放(甲醛和乙醛)。

[0006] 该目的通过在聚氨酯的制备中使用异氰酸酯反应性的丙烯酸酯和丙烯酰胺及其衍生物来实现。

[0007] 因此,本发明的主题是 α,β -不饱和羧酸酯和/或羧酰胺在制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫体的方法中的用途,用于减少所得聚氨酯或聚氨酯泡沫体的醛排放。

[0008] 本发明的一个优选主题是

[0009] i) 一种或多种选自以下的化合物:

[0010] $R^1R^2C=CR^3-C(O)-O-R^4$ (I.),

[0011] $R^5R^6C=CR^7-C(O)-O-R^8-O-(O)C-R^9C=CR^{10}R^{11}$ (II.),

[0012] $R^{12}R^{13}C=CR^{14}-C(O)-O-(O)C-R^{14}C=CR^{13}R^{12}$ (III.), 和

[0013] $R^{15}R^{16}C=CR^{17}-C(O)-NR^{18}-R^{19}$ (IV.),

[0014] 其中

[0015] R^1 和 R^2 , R^4 至 R^7 和 R^9 至 R^{19} 彼此独立地表示H,饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或芳族或芳脂族的、具有最多20个碳原子的基团,该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代,例如被异氰酸酯反应性基团取代,优选被OH基团取代,

[0016] R^3 表示H,

[0017] 和

[0018] R^8 表示饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族的、二键合的、具有最多20个碳原子的基团,该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代,例如被异氰酸酯反应性基团取代,优选被OH基团取代,

[0019] 和/或

[0020] ii) 聚酯多元醇,优选聚酯二醇,其可通过马来酸,富马酸,甲基丙烯酸或丙烯酸与低聚二醇如丁二醇,二乙二醇,丙二醇,1,3-丙二醇和/或三醇如甘油的缩聚反应获得,其中每个双键的分子量因子为150至3000,官能度为2至6,羟值为20至800和酸值为0至15,

[0021] 在制备聚氨酯,优选聚氨酯泡沫体的方法中的用途,用于减少所得聚氨酯或聚氨

酯泡沫体的醛排放。

[0022] 如果化合物既符合组分(ii)的定义也符合组分(II)的定义,则应将这些化合物归属到组分(ii)。

[0023] 本发明的一个特别优选主题是

[0024] i) 一种或多种选自以下的化合物:

[0025] $R^1R^2C=CR^3-C(O)-O-R^4$ (I.),

[0026] $R^5R^6C=CR^7-C(O)-O-R^8-O-(O)C-R^9C=CR^{10}R^{11}$ (II.),

[0027] $R^{12}R^{13}C=CR^{14}-C(O)-O-(O)C-R^{14}C=CR^{13}R^{12}$ (III.), 和

[0028] $R^{15}R^{16}C=CR^{17}-C(O)-NR^{18}-R^{19}$ (IV.),

[0029] 其中

[0030] R^1 和 R^2 , R^4 至 R^7 和 R^9 至 R^{19} 彼此独立地表示H, 饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或芳族或芳脂族的、具有最多20个碳原子的基团, 该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代, 例如被异氰酸酯反应性基团取代, 优选被OH基团取代,

[0031] R^3 表示H,

[0032] R^8 表示饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族的、二键合的、具有最多20个碳原子的基团, 该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代, 例如被异氰酸酯反应性基团取代, 优选被OH基团取代,

[0033] 和/或

[0034] ii) 聚酯多元醇, 优选聚酯二醇, 其可通过马来酸, 富马酸, 甲基丙烯酸或丙烯酸与低聚二醇如丁二醇, 二乙二醇, 丙二醇, 1,3-丙二醇和/或三醇如甘油的缩聚反应获得, 其中每个双键的分子量因子为150至3000, 官能度为2至6, 羟值为20至800和酸值为0至15,

[0035] 在制备聚氨酯泡沫体的方法中的用途, 用于减少所得聚氨酯泡沫体的醛排放, 其中聚氨酯泡沫体的制备通过组分A和组分B与组分C的反应进行, 组分A包含:

[0036] A1 含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物, 其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 15 至 < 260 mg KOH/g,

[0037] A2 任选的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物, 其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 260 至 < 4000 mg KOH/g,

[0038] A3 水和/或物理发泡剂,

[0039] A4 助剂和添加剂, 例如

[0040] a) 催化剂,

[0041] b) 表面活性添加剂,

[0042] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0043] 其中不包括自由基引发剂和催化乙烯基聚合的催化剂,

[0044] 组分B是一种或多种选自(I)至(IV)或(ii)的化合物,

[0045] 组分C是二-和/或多异氰酸酯。

[0046] 基于1kg的组分A1和C, 本发明组分B的使用量为1至100g, 优选5至50g (1kg的值是指A1和C之和)。

[0047] 组分B不进行乙烯基聚合。

[0048] 本发明的一个非常特别优选主题(替代方案I)是

[0049] i) 一种或多种选自以下的化合物:

[0050] $R^1R^2C=CR^3-C(O)-O-R^4$ (I.),

[0051] $R^5R^6C=CR^7-C(O)-O-R^8-O-(O)C-R^9C=CR^{10}R^{11}$ (II.),

[0052] $R^{12}R^{13}C=CR^{14}-C(O)-O-(O)C-R^{14}C=CR^{13}R^{12}$ (III.), 和

[0053] $R^{15}R^{16}C=CR^{17}-C(O)-NR^{18}-R^{19}$ (IV.),

[0054] 其中

[0055] R^1 和 R^2 , R^4 至 R^7 和 R^9 至 R^{19} 彼此独立地表示H, 饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或芳族或芳脂族的、具有最多20个碳原子的基团, 该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代, 例如被异氰酸酯反应性基团取代, 优选被OH基团取代,

[0056] R^3 表示H,

[0057] R^8 表示饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族的、二键合的、具有最多20个碳原子的基团, 该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代, 例如被异氰酸酯反应性基团取代, 优选被OH基团取代,

[0058] 和/或

[0059] ii) 聚酯多元醇, 优选聚酯二醇, 其可通过马来酸, 富马酸, 甲基丙烯酸或丙烯酸与低聚二醇如丁二醇, 二乙二醇, 丙二醇, 1,3-丙二醇和/或三醇如甘油的缩聚反应获得, 其中每个双键的分子量因子为150至3000, 官能度为2至6, 羟值为20至800和酸值为0至15,

[0060] 在制备聚氨酯泡沫体的方法中的用途, 用于减少所得聚氨酯泡沫体的醛排放, 其中聚氨酯泡沫体的制备通过组分A和组分B与组分C的反应进行, 组分A包含:

[0061] A1 75至99.3重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物, 其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 15 至 < 260 mg KOH/g,

[0062] A2 0至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物, 其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 260 至 < 4000 mg KOH/g,

[0063] A3 0.5至24.8重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的水和/或物理发泡剂,

[0064] A4 0.2至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的助剂和添加剂, 例如

[0065] a) 催化剂,

[0066] b) 表面活性添加剂,

[0067] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0068] 其中不包括自由基引发剂和催化乙烯基聚合的催化剂,

[0069] 其中1至100g组分B/kg组分A1和C, 优选5至50g组分B/kg组分A1和C, 组分B是一种或多种选自(I)至(IV)或(ii)的化合物,

[0070] 组分C是二-和/或多异氰酸酯,

[0071] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据标准化, 使得组合物中组分A1+A2+A3+A4的重量份之和加起来为100。

[0072] 同样非常特别优选(替代方案II)的是

[0073] i) 一种或多种选自以下的化合物:

[0074] $R^1R^2C=CR^3-C(O)-O-R^4$ (I.),

[0075] $R^5R^6C=CR^7-C(O)-O-R^8-O-(O)C-R^9C=CR^{10}R^{11}$ (II.),

[0076] $R^{12}R^{13}C=CR^{14}-C(O)-O-(O)C-R^{14}C=CR^{13}R^{12}$ (III.), 和

[0077] $R^{15}R^{16}C=CR^{17}-C(O)-NR^{18}-R^{19}$ (IV.),

[0078] 其中

[0079] R^1 和 R^2 , R^4 至 R^7 和 R^9 至 R^{19} 彼此独立地表示H, 饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或芳族或芳脂族的、具有最多20个碳原子的基团, 该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代, 例如被异氰酸酯反应性基团取代, 优选被OH基团取代,

[0080] R^3 表示H,

[0081] R^8 表示饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族的、二键合的、具有最多20个碳原子的基团, 该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代, 例如被异氰酸酯反应性基团取代, 优选被OH基团取代,

[0082] 和/或

[0083] ii) 聚酯多元醇, 优选聚酯二醇, 其可通过马来酸, 富马酸, 甲基丙烯酸或丙烯酸与低聚二醇如丁二醇, 二乙二醇, 丙二醇, 1,3-丙二醇和/或三醇如甘油的缩聚反应获得, 其中每个双键的分子量因子为150至3000, 官能度为2至6, 羟值为20至800和酸值为0至15,

[0084] 在制备聚氨酯泡沫体的方法中的用途, 用于减少所得聚氨酯泡沫体的醛排放, 其中聚氨酯泡沫体的制备通过组分A和组分B与组分C的反应进行, 组分A包含:

[0085] A1 25至45重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物, 其根据DIN 53240的OH 值为 ≥ 15 至 < 260 mg KOH/g,

[0086] A2 20至74.3重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物, 其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 260 至 < 4000 mg KOH/g,

[0087] A3 0.5至25重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的水和/或物理发泡剂,

[0088] A4 0.2至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的助剂和添加剂, 例如

[0089] a) 催化剂,

[0090] b) 表面活性添加剂,

[0091] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0092] 其中不包括自由基引发剂和催化乙烯基聚合的催化剂,

[0093] 其中1至100g组分B/kg组分A1和C, 优选5至50g组分B/kg组分A1和C, 组分B是一种或多种选自(I)至(IV)或(ii)的化合物,

[0094] 组分C是二-和/或多异氰酸酯,

[0095] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据标准化, 使得组合物中组分A1+A2+A3+A4的重量份之和加起来为100。

[0096] 此外, 本发明的主题是一种制备聚氨酯, 优选聚氨酯泡沫体的方法, 该方法通过在 α, β -不饱和羧酰胺存在下使含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物与二-和/或多异氰酸酯反应。

[0097] 本发明的一个优选主题是一种制备聚氨酯, 优选聚氨酯泡沫体的方法, 该方法通过在一种或多种下式化合物存在下使含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物与二-和/或多异氰酸酯反应:

[0098] $R^{15}R^{16}C=CR^{17}-C(O)-NR^{18}-R^{19}$ (IV.),

[0099] 其中

[0100] R^{15} 至 R^{19} 彼此独立地表示H, 饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或芳族

或芳脂族的、具有最多20个碳原子的基团,该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代,例如被异氰酸酯反应性基团取代,优选被OH基团取代。

[0101] 本发明的主题还是根据所述方法可获得的聚氨酯或聚氨酯泡沫体。

[0102] 本发明的主题特别是一种制备聚氨酯泡沫体的方法,其中使组分A和组分B与组分C反应,组分A包含

[0103] A1 含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 15 至 < 260 mg KOH/g,

[0104] A2 任选的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 260 至 < 4000 mg KOH/g,

[0105] A3 水和/或物理发泡剂,

[0106] A4 助剂和添加剂,例如

[0107] a) 催化剂,

[0108] b) 表面活性添加剂,

[0109] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0110] 其中不包括自由基引发剂和催化乙烯基聚合的催化剂,

[0111] 组分B是一种或多种下式的化合物:

[0112] $R^{15}R^{16}C=CR^{17}-C(O)-NR^{18}-R^{19}$ (IV.),

[0113] 其中

[0114] R^{15} 至 R^{19} 彼此独立地表示H,饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或任选取代的芳族或芳脂族的、具有最多20个碳原子的基团,该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代,例如被异氰酸酯反应性基团取代,优选被OH基团取代,

[0115] 组分C是二-和/或多异氰酸酯。

[0116] 基于1kg的组分A1和C,本发明组分B的使用量为1至100g,优选5至50g(1kg的值是指A1和C之和)。

[0117] 非常特别优选(替代方案I)的是一种制备聚氨酯泡沫体的方法,其中使组分A和组分B与组分C反应,组分A包含

[0118] A1 75至99.3重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 15 至 < 260 mg KOH/g,

[0119] A2 0至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 260 至 < 4000 mg KOH/g,

[0120] A3 0.5至24.8重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的水和/或物理发泡剂,

[0121] A4 0.2至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的助剂和添加剂,例如

[0122] a) 催化剂,

[0123] b) 表面活性添加剂,

[0124] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0125] 其中不包括自由基引发剂和催化乙烯基聚合的催化剂,

[0126] 其中1至100g组分B/kg组分A1和C,优选5至50g组分B/kg组分A1和C,组分B是一种或多种下式的化合物:

[0127] $R^{15}R^{16}C=CR^{17}-C(O)-NR^{18}-R^{19}$ (IV.),

[0128] 其中

[0129] R^{15} 至 R^{19} 彼此独立地表示H,饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或任选取代的芳族或芳脂族的、具有最多20个碳原子的基团,该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代,例如被异氰酸酯反应性基团取代,优选被OH基团取代,

[0130] 组分C是二-和/或多异氰酸酯,

[0131] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据标准化,使得组合物中组分A1+A2+A3+A4的重量份之和加起来为100。

[0132] 同样非常特别优选(替代方案II)的是一种制备聚氨酯泡沫体的方法,其中使组分A1-A4和组分B与组分C反应:

[0133] A1 25至45重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 15 至 < 260 mg KOH/g,

[0134] A2 20至74.3重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的含有异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 260 至 < 4000 mg KOH/g,

[0135] A3 0.5至25重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的水和/或物理发泡剂,优选2至7重量份的水,

[0136] A4 0.2至10重量份(基于组分A1至A4的重量份之和)的助剂和添加剂,例如

[0137] a) 催化剂,

[0138] b) 表面活性添加剂,

[0139] c) 颜料和/或阻燃剂,

[0140] 其中不包括自由基引发剂和催化乙烯基聚合的催化剂,

[0141] 其中1至100g组分B/kg组分A1和C,优选5至50g组分B/kg组分A1和C,组分B是一种或多种下式的化合物:

[0142] $R^{15}R^{16}C=CR^{17}-C(O)-NR^{18}-R^{19}$ (IV.),

[0143] 其中

[0144] R^{15} 至 R^{19} 彼此独立地表示H,饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或任选取代的芳族或芳脂族的、具有最多20个碳原子的基团,该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代,例如被异氰酸酯反应性基团取代,优选被OH基团取代,

[0145] 组分C是二-和/或多异氰酸酯,

[0146] 其中将组分A1至A4的所有重量份数据标准化,使得组合物中组分A1+A2+A3+A4的重量份之和加起来为100。

[0147] 基于异氰酸酯的泡沫体的制备本身是已知的,并且描述于例如DE-A 1 694 142, DE-A 1 694 215和DE-A 1 720 768以及Kunststoff-Handbuch Band VII, Polyurethane, Vieweg和Höchtlein编辑, Carl Hanser Verlag Munich 1966, 以及该书的新版本, 由G. Oertel编辑, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna 1993。

[0148] 对于基于异氰酸酯的泡沫体的制备可以使用下文更具体描述的各组分。

[0149] 组分A1

[0150] 根据组分A1的起始组分是含有至少两个异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 15 至 < 260 mg KOH/g。

[0151] 这应理解为不仅意指具有氨基、巯基或羧基的化合物,还优选具有羟基的化合物,

特别是具有2-8个羟基的化合物,特别是根据DIN 53240的OH值为 ≥ 20 至 ≤ 150 mg KOH/g,优选 ≥ 20 至 ≤ 50 mg KOH/g,非常特别优选 ≥ 25 至 ≤ 45 mg KOH/g的那些化合物,例如含有至少2个,通常2至8个,但优选2至6个羟基的聚醚和聚酯以及聚碳酸酯和聚酯酰胺,如对于制备均匀和泡孔状的聚氨酯本身已知的,并且例如描述于EP-A 0 007 502,第8-15页。含有至少两个羟基的聚醚和聚酯是根据本发明优选的。特别优选含有至少两个羟基的聚醚。

[0152] 聚醚多元醇的制备通过已知方法进行,优选通过环氧烷在含有活性氢原子的多官能起始剂化合物(例如醇或胺)上的碱催化加聚反应。实例包括:乙二醇,二乙二醇,1,2-丙二醇,1,4-丁二醇,六亚甲基二醇,双酚A,三羟甲基丙烷,甘油,季戊四醇,山梨糖醇,蔗糖,降解淀粉,水,甲胺,乙胺,丙胺,丁胺,苯胺,苄胺,邻-和对甲苯胺, α , β -萘胺,氨,乙二胺,丙二胺,1,4-丁二胺,1,2-、1,3-、1,4-、1,5-和/或1,6-己二胺,邻-、间-和对-苯二胺,2,4-、2,6-甲苯二胺,2,2'-、2,4-和4,4'-二氨基二苯基甲烷和二乙二胺。

[0153] 作为环氧烷优选使用环氧乙烷,环氧丙烷,环氧丁烷及其混合物。通过烷氧基化构建聚醚链可以仅用一种单体环氧化物进行,但也可以以无规或嵌段方式用两种或三种不同的单体环氧化物进行。

[0154] 制备这种聚醚多元醇的方法描述于“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”,“Reaction Polymers”和例如US-A 1 922 451,US-A 2 674 619,US-A 1 922 459,US-A 3 190 927和US-A 3 346 557。

[0155] 加聚反应也可以用例如DMC催化进行。DMC催化剂及其用于制备聚醚多元醇的用途描述于例如US 3 404 109,US 3 829 505,US 3 941 849,US 5 158 922,US 5 470 813,EP-A 700 949,EP-A 743 093,EP-A 761 708,WO-A 97/40086,WO-A 98/16310和WO-A 00/47649。

[0156] 在一个特别优选的实施方案中,组分A1包含至少30重量%的至少一种聚氧化烯聚合物,所述聚氧化烯聚合物由起始剂、环氧丙烷和任选的环氧乙烷和任选的环氧乙烷末端嵌段组成,其中末端嵌段的总重量平均为3-20重量%,优选5-15重量%,特别优选6-10重量%,基于所有聚氧化烯聚合物的总重量。

[0157] 除了上述“简单”聚醚多元醇之外,在本发明方法中还可以使用聚醚碳酸酯多元醇。聚醚碳酸酯多元醇可例如通过环氧乙烷和环氧丙烷、任选的其他环氧烷和二氧化碳在H-官能起始剂物质存在下的催化反应获得(参见例如EP-A 2046861)。

[0158] 制备聚酯多元醇的方法同样是众所周知的,并且描述于例如上述两个引用文献(“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”,“Reaction Polymers”)。聚酯多元醇尤其通过多官能羧酸或其衍生物(例如酰氯或酸酐)与多官能羟基化合物的缩聚反应制备。

[0159] 作为多官能羧酸可以使用例如:己二酸,邻苯二甲酸,间苯二甲酸,对苯二甲酸,草酸,琥珀酸,戊二酸,壬二酸,癸二酸,富马酸或马来酸。

[0160] 作为多官能羟基化合物可以使用例如:乙二醇,二乙二醇,三乙二醇,1,2-丙二醇,二丙二醇,1,3-丁二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇,1,12-十二烷二醇,新戊二醇,三羟甲基丙烷,三羟乙基丙烷或甘油。

[0161] 此外,聚酯多元醇的制备还可以通过内酯(例如己内酯)与二醇和/或三醇作为起始剂的开环聚合来进行。

[0162] 作为组分A1的含有羟基的化合物,也可以在组分A1中使用聚合物多元醇、PHD多元

醇和PIPA多元醇。聚合物多元醇是含有一定比例固体聚合物的多元醇,该固体聚合物是通过合适的单体如苯乙烯或丙烯腈在基础多元醇中的自由基聚合而产生的。PHD (Polyharnstoffdispersion) 多元醇例如通过异氰酸酯或异氰酸酯混合物与二胺和/或脒在多元醇,优选聚醚多元醇中的原位聚合而制备。PHD分散体优选通过75至85重量%的2,4-甲苯二异氰酸酯(2,4-TDI)和15至25重量%的2,6-甲苯二异氰酸酯(2,6-TDI)的异氰酸酯混合物与二胺和/或脒在聚醚多元醇(优选通过三官能起始剂(例如甘油和/或三羟甲基丙烷)的烷氧基化制备的聚醚多元醇)中的反应而制备。制备PHD分散体的方法例如描述于US 4,089,835和US 4,260,530。PIPA多元醇是指通过多异氰酸酯-加聚反应用链烷醇胺改性的聚醚多元醇,其中聚醚多元醇具有2.5-4的官能度和 $\geq 3\text{mg KOH/g}$ 至 $\leq 112\text{mg KOH/g}$ 的羟值(分子量为500至18 000)。PIPA多元醇具体描述于GB 2 072 204 A,DE 31 03 757 A1和US 4 374 209 A。

[0163] 组分A2

[0164] 任选地,作为组分A2使用含有至少两个异氰酸酯反应性氢原子的化合物,其根据DIN 53240的OH值为 ≥ 260 至 $< 4000\text{mg KOH/g}$,优选 ≥ 400 至 $\leq 3000\text{mg KOH/g}$,特别优选 ≥ 1000 至 $\leq 2000\text{mg KOH/g}$ 。

[0165] 这应理解为意指含有羟基和任选的氨基、巯基或羧基的化合物,优选含有羟基和任选的氨基的化合物。这些化合物优选具有2至8个,特别优选2至4个异氰酸酯反应性氢原子。这些可以是例如低分子量二醇(例如1,2-乙二醇,1,3-或1,2-丙二醇,1,4-丁二醇),三醇(例如甘油,三羟甲基丙烷),四醇(例如季戊四醇),六醇(例如山梨糖醇)或氨基醇(乙醇胺,二乙醇胺,三乙醇胺)。

[0166] 然而,也可以是短链聚醚多元醇,聚醚碳酸酯多元醇,聚酯多元醇,聚酯碳酸酯多元醇,聚硫醚多元醇,聚丙烯酸酯多元醇或聚碳酸酯多元醇。

[0167] 对于制备这些聚合物(反应物,方法),参考上面关于组分A1所述的内容。

[0168] 根据组分A2的化合物的其他实例描述于EP-A 0 007 502,第16-17页。

[0169] 组分A3

[0170] 作为组分A3使用水和/或物理发泡剂。作为物理发泡剂例如使用二氧化碳和/或易挥发的有机物质作为发泡剂。

[0171] 组分A4

[0172] 作为组分A4使用任选的助剂和添加剂,例如

[0173] a) 催化剂(活化剂),

[0174] b) 表面活性添加剂(表面活性剂),例如乳化剂和泡沫稳定剂,特别是具有低排放的那些,例如Tegostab® LF系列产品,

[0175] c) 添加剂,例如反应阻滞剂(例如酸反应的物质,如盐酸或有机酰卤),泡孔调节剂(例如石蜡或脂肪醇或二甲基聚硅氧烷),颜料,染料,阻燃剂(例如磷酸三甲酚酯),抗老化-和风化作用的稳定剂,增塑剂,抑制真菌和抑制细菌的物质,填料(例如硫酸钡,硅藻土,炭黑-或白垩粉)和脱模剂。

[0176] 任选伴随使用的这些助剂和添加剂例如描述于EP-A 0 000 389,第18-21页。任选根据本发明伴随使用的助剂和添加剂的其他实例以及关于这些助剂和添加剂的使用方式和作用方式的细节描述于Kunststoff-Handbuch, Band VII, G. Oertel编辑, Carl-

Hanser-Verlag, Munich, 第三版, 1993, 例如第104-127页。

[0177] 作为催化剂, 优选脂族叔胺(例如三乙胺, 四甲基丁二胺), 脂环族叔胺(例如1,4-二氮杂[2.2.2]双环辛烷), 脂族氨基醚(例如二甲基氨基乙基醚和N,N,N-三甲基-N-羟乙基双氨基乙基醚), 脂环族氨基醚(例如N-乙基吗啉), 脂族脘, 脂环族脘, 脲, 脲的衍生物(例如氨基烷基脲, 参见例如EP-A 0 176 013), 尤其是(3-二甲基氨基丙胺)-脲)和锡催化剂(例如二丁基氧化锡, 二月桂酸二丁基锡, 辛酸锡)。

[0178] 作为催化剂, 特别优选a)脲、脲的衍生物和/或b)上述的胺和氨基醚, 其特征不在于, 所述胺和氨基醚包含与异氰酸酯发生化学反应的官能团。优选地, 该官能团是羟基、伯或仲氨基。这些特别优选的催化剂的优点是它们表现出显著降低的迁移-和排放特性。特别优选的催化剂的实例包括:(3-二甲基氨基丙胺)-脲, 1,1'-((3-(二甲基氨基)丙基)亚氨基)双-2-丙醇, N-[2-(2-(二甲基氨基)乙氧基)乙基]-N-甲基-1,3-丙二胺和3-二甲基氨基丙胺。

[0179] 组分A4不包括自由基引发剂和催化乙烯基聚合的催化剂。

[0180] 组分B

[0181] 组分B包括

[0182] i)选自以下的化合物:

[0183] $R^1R^2C=CR^3-C(O)-O-R^4$ (I.),

[0184] $R^5R^6C=CR^7-C(O)-O-R^8-O-(O)C-R^9C=CR^{10}R^{11}$ (II.),

[0185] $R^{12}R^{13}C=CR^{14}-C(O)-O-(O)C-R^{14}C=CR^{13}R^{12}$ (III.), 和

[0186] $R^{15}R^{16}C=CR^{17}-C(O)-NR^{18}-R^{19}$ (IV.),

[0187] 其中

[0188] R^1 和 R^2 , R^4 至 R^7 和 R^9 至 R^{19} 彼此独立地表示H, 饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或芳族或芳脂族的、具有最多20个碳原子的基团, 该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代, 例如被异氰酸酯反应性基团取代, 优选被OH基团取代,

[0189] R^3 表示H,

[0190] 和

[0191] R^8 表示饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族的、二键合的、具有最多20个碳原子的基团, 该基团可以任选地含有杂原子如N、S或O并且可以任选地被取代, 例如被异氰酸酯反应性基团取代, 优选被OH基团取代,

[0192] 和

[0193] ii) 聚酯多元醇, 优选聚酯二醇, 其可通过马来酸, 富马酸, 甲基丙烯酸或丙烯酸与低聚二醇如丁二醇, 二乙二醇, 丙二醇, 1,3-丙二醇和/或三醇如甘油的缩聚反应获得, 其中每个双键的分子量因子为150至3000, 官能度为2至6, 羟值为20至800和酸值为0至15。

[0194] 在i)中优选地, 基团 R^1 和 R^2 , R^4 至 R^{19} 彼此独立地表示H, 饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族或脂环族或芳族或芳脂族的、具有最多12个碳原子的基团, 该基团可以任选地含有氧原子作为杂原子并且可以任选地被取代, 例如被异氰酸酯反应性基团取代, 优选被OH基团取代,

[0195] R^3 表示H,

[0196] 和

[0197] R^8 表示饱和或不饱和的、直链或支化的、脂族的、二键合的、具有最多12个碳原子

的基团,该基团可以任选地含有氧原子作为杂原子并且可以任选地被取代,例如被异氰酸酯反应性基团取代,优选被OH基团取代。

[0198] 在i)中特别优选

[0199] 基团R₄表示-(C1-C12-烷基);-(C1-C12-烷基)-Ph或-(C1-C12-烷基)-X,其中X = NCO-反应性基团,优选OH基团,

[0200] 基团R₈表示-(C1-C12-烷基)或-(C1-C12-烷基)-X,其中X = NCO-反应性基团,优选OH基团,和

[0201] 基团R¹⁸和/或R¹⁹表示-(C1-C12-烷基)或-(C1-C12-烷基)-X,其中X = NCO-反应性基团,优选OH基团。

[0202] 下面仅示例性地列举组分(I)至(IV)和(ii)的化合物:肉桂酸苄酯,羟乙基丙烯酸酯(HEA),羟丙基丙烯酸酯(HPA),3-(丙烯酰氧基)-2-羟丙基丙烯酸酯,(丙烯酰氧基)-2-羟丙基甲基丙烯酸酯,巴豆酸酐,2-丙酸-1,4-丁二基双[氧基(2-羟基-3,1-丙二基)]酯;乙基丙烯酰胺;羟乙基丙烯酰胺;N-甲基-N-(1,3-二羟基丙基)丙烯酰胺;N-甲基-N-(2-羟乙基)丙烯酰胺;N-甲基-N-(2-羟丙基)丙烯酰胺;N-甲基-N-(2-羟基异丙基)丙烯酰胺;N-乙基-N-(2-羟乙基)丙烯酰胺,2-(N-甲基丙-2-烯酰胺基)乙酸和/或通过马来酸酐、1,3-丙二醇和二乙二醇以1:1:1的摩尔比的缩聚反应制备的 α,β -不饱和聚酯二醇。

[0203] 在i)中非常特别优选

[0204] 基团R₄表示-(C1-C12-烷基)-X,其中X = NCO-反应性基团,优选OH基团,

[0205] 基团R₈表示-(C1-C12-烷基)-X,其中X = NCO-反应性基团,优选OH基团,和

[0206] 基团R¹⁸和/或R¹⁹表示-(C1-C12-烷基)-X,其中X = NCO-反应性基团,优选OH基团。

[0207] 最优选的是羟乙基丙烯酸酯(HEA),羟丙基丙烯酸酯(HPA),3-(丙烯酰氧基)-2-羟丙基丙烯酸酯,2-丙酸-1,4-丁二基双[氧基(2-羟基-3,1-丙二基)]酯,羟乙基丙烯酰胺;N-甲基-N-(1,3-二羟基丙基)丙烯酰胺;N-甲基-N-(2-羟乙基)丙烯酰胺;N-甲基-N-(2-羟丙基)丙烯酰胺;N-甲基-N-(2-羟基异丙基)丙烯酰胺;N-乙基-N-(2-羟乙基)丙烯酰胺,2-(N-甲基丙-2-烯酰胺基)乙酸和通过马来酸酐、1,3-丙二醇和二乙二醇以1:1:1的摩尔比的缩聚反应制备的 α,β -不饱和聚酯二醇,其优选地具有336mg KOH/g的OH值,0.7的酸值和每个双键262的分子量因子。

[0208] 组分C

[0209] 作为组分C使用脂族的、脂环族的、芳脂族的、芳族的和杂环的多异氰酸酯,例如W. Siefken在Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, 第75-136页中描述的那些,例如具有式(V)的那些:

[0210] $Q(NCO)_n$ (V)

[0211] 其中

[0212] $n = 2-4$, 优选2-3,

[0213] 和

[0214] Q表示具有2-18个、优选6-10个碳原子的脂族烃基,具有4-15个、优选6-13个碳原子的脂环族烃基或具有8-15个、优选8-13个碳原子的芳脂族烃基。

[0215] 例如,这里涉及如在EP-A 0 007 502,第7-8页中描述的那些多异氰酸酯。特别优选通常在工业中容易获得的多异氰酸酯,例如2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯以及这些异构体

的任意混合物(“TDI”);多苯基多亚甲基多异氰酸酯,例如通过苯胺-甲醛缩合和随后的光气化制备(“粗MDI”),和含有碳二亚胺基团、氨基甲酸酯基团、脲基甲酸酯基团、异氰脲酸酯基团、脲二酮基团、脲二酮亚胺基团、脲基团或缩二脲基团的多异氰酸酯(“改性多异氰酸酯”),特别是那些衍生自2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯或4,4'-和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的改性多异氰酸酯。优选地,作为组分B使用至少一种选自如下的化合物:2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯,4,4'-和2,4'-和2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)。

[0216] 非常特别优选地,作为组分C使用由下列组成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

[0217] a) 45至90重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,和

[0218] b) 10至55重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,和

[0219] c) 0至45重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯-,和/或基于pMDI的碳二亚胺、脲二酮或脲二酮亚胺。

[0220] 在一个替代的非常特别优选的实施方案中,作为组分C使用由下列组成的二苯基甲烷二异氰酸酯混合物:

[0221] a) 35至45重量%的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,和

[0222] b) 1至5重量%的2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和/或2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,和

[0223] c) 50至64重量%的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“多环MDI”)和/或2,2'-、2,4'-、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯-,和/或基于pMDI的碳二亚胺,脲二酮或脲二酮亚胺。

[0224] 制备聚氨酯泡沫体的方法的实施:

[0225] 将各个反应组分根据本身已知的一步方法、预聚物方法或半预聚物方法反应,其中通常使用机械装置操作,例如EP-A 355 000中所述的那些。适用于本发明的加工装置的细节描述于Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg和Höchtlen编辑, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1993, 例如第139-265页。

[0226] 异氰酸酯反应性组分B可以例如首先与异氰酸酯组分C反应得到预聚物,随后用多元醇配制剂A发泡。另一种可行性是首先将异氰酸酯反应性组分B与多元醇配制剂A混合和随后用异氰酸酯组分C发泡。

[0227] 优选地,首先将异氰酸酯反应性组分B与异氰酸酯组分C反应得到预聚物和随后用多元醇配制剂A使该预聚物发泡。

[0228] PUR泡沫体可以作为模塑泡沫体或作为块状泡沫体制备。

[0229] 模塑泡沫体可以通过热固化或冷固化来制备。

[0230] 因此,本发明的主题是一种制备聚氨酯泡沫体的方法、根据该方法制备的聚氨酯泡沫体及其用于制备模制品或块料的用途,以及该模制品或块料本身。

[0231] 根据本发明可获得的聚氨酯泡沫体例如用于:家具软垫,纺织品衬里,床垫,汽车座椅,头枕,扶手,海绵和结构元件以及座椅-和仪表板饰件,并具有 70至130,优选80至120的指数和4至600kg/m³,优选60至120kg/m³(软质泡沫)或15至55(半硬质泡沫)的容重。

[0232] 指数(异氰酸酯指数)表示实际使用的异氰酸酯量与化学计量的(即计算的)异氰酸酯基团(NCO)量的百分比:

[0233] 指数= [(使用的异氰酸酯量) : (计算的异氰酸酯量)] ● 100 (VI)。

实施例

[0234] 泡沫体的制备:

[0235] 异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的比率乘以100被称为指数。在下面的试验中总是相互比较使用相同指数制备的泡沫体。在两个试验系列中,设定低于100的指数(过量的异氰酸酯反应性基团)和高于100的指数。

[0236] 为了制备泡沫体,首先将所需量的多元醇装入具有金属板底部的纸板杯(体积:约850ml)中,并使用装有标准搅拌盘($d = 64\text{mm}$)的搅拌装置(Pendraulik公司)在4200rpm下持续45秒加载空气。使用Pendraulik标准搅拌盘(直径64mm)进行均质化。

[0237] 将异氰酸酯/异氰酸酯混合物/预聚物称入合适的杯中并再次倒空(流出时间:3 s)。将内壁仍然润湿的该杯称皮重并再次填充所给出的异氰酸酯量。将异氰酸酯加入到多元醇配制剂中(流出时间:3 s)。使用搅拌装置(Pendraulik公司)将所述混合物剧烈混合5秒钟。在混合开始时启动秒表,从中读出特征反应时间。将约93克的反应混合物倒入体积为 1.6 dm^3 、温度为 23°C 、用特氟隆薄膜衬里的铝盒模具中。将该模具闭合并锁上。六分钟后,将模具解锁打开,减压,并通过模具盖借助模制品升高的高度[mm]定性评估模具压力。对脱模的泡沫垫的反应完整性以及皮肤-和孔隙结构进行定性评估。

[0238] 通过反应混合物在杯中的残余测定反应动力学。

[0239] ● 当可观察到混合物的第一发泡时,达到了起始时间。这表明异氰酸酯和水之间的反应开始。

[0240] ● 当使用小木铲(Holzsiestaebchen)在上升的泡沫表面上轻拍而可以拉出丝时,达到了凝固时间。替代地,在小木铲上形成小团块。

[0241] ● 当泡沫最终停止膨胀时,达到了上升时间。这里应该注意的是,一些体系倾向于下沉一些和然后再次继续上升。

[0242] 泡沫体的调理:

[0243] 将所有泡沫体在制备后在通风橱中在 $20-23^\circ\text{C}$ 下储存7天。

[0244] 将一部分泡沫体在测量醛排放之前包装在铝箔中并在 90°C 下在循环空气干燥箱中储存。这些泡沫体被称为“经老化的”。

[0245] 泡沫体的机械表征

[0246] 在尺寸为 $5 \times 5 \times 5\text{cm}^3$ 的试样上平行于发泡方向在40%压缩量下测量顶锻强度和阻尼。这里设定2kPa的预加力。推进速度为 $50\text{mm}/\text{min}$ 。

[0247] 羟值根据DIN 53240测定。

[0248] 测试方法:

[0249] 醛排放的测定:

[0250] a) 测量方法1(根据VDA 275的瓶法):

[0251] 将50毫升水装入1升体积的玻璃瓶中。将尺寸为 $40 \times 10 \times 2\text{cm}^3$ 的泡沫体板如此自由悬挂地固定在盖子上,使得泡沫体不与瓶底部的水溶液接触。将瓶闭合并并在 60°C 的循环空气干燥箱中储存3小时。将该瓶冷却至室温并取出泡沫体。将等份的水溶液与 $0.3\text{mmol}/\text{l}$ 二硝基苯肼(DNPH)在 3mM 磷酸酸化的乙腈中的溶液反应。通过LC-MS/MS分析水溶液的组成,

针对下述醛的腺。对于每种泡沫质量,分析三个瓶。对于每次试验,同时分析三个没有泡沫体的瓶。从测量值中减去平均空白值。在此基础上再计算出每千克泡沫体的各种醛的排放。数值表示为mg醛/kg泡沫体。

[0252] b) 测量方法2(改进的瓶法):

[0253] 将25毫升水和25毫升0.3mmol/l二硝基苯肼(DNPH)在3mM磷酸酸化的乙腈中的溶液装入1升体积的玻璃瓶中。DNPH的含量为每瓶7.5 μ mol。将尺寸为40 \times 10 \times 4cm³的泡沫体板如此自由悬挂地固定在盖子上,使得泡沫体不与瓶底部的水溶液接触。将瓶闭合并在65 $^{\circ}$ C的循环空气干燥箱中储存3小时。将该瓶冷却至室温,取出泡沫体,并通过LC-MS/MS分析水溶液的组成,针对下述醛的腺。对于每种泡沫质量,分析三个瓶。对于每次试验,同时分析三个没有泡沫体的瓶。从测量值中减去平均空白值。在此基础上再计算出每千克泡沫体的各种醛的排放。数值表示为mg醛/kg泡沫体。

[0254] 为了说明这些方法,标准多元醇配制剂与异氰酸酯B1组合的排放如下所示:

[0255] 甲醛

储存	指数	VDA275	VDA275 经改进		能见度的改进
[0256] 在 20-23 $^{\circ}$ C下 7天	90	4.0	7.5	mg/kg	88%
	105	3.5	5.6	mg/kg	60%
在 90 $^{\circ}$ C下 11天和 在 20-23 $^{\circ}$ C下 7天	90	3.7	7.6	mg/kg	105%
	105	3.9	9.4	mg/kg	141%

[0257] 乙醛

储存	指数	VDA275	VDA275 经改进		能见度的改进
[0258] 在 20-23 $^{\circ}$ C下 7天	90	0.5	1.1	mg/kg	120%
	105	0.3	0.8	mg/kg	167%
在 90 $^{\circ}$ C下 11天和 在 20-23 $^{\circ}$ C下 7天	90	0.6	1.5	mg/kg	150%
	105	0.6	1.8	mg/kg	200%

[0259] 原材料说明

[0260] 多元醇组分:

[0261] 作为多元醇组分使用如下聚醚混合物:甘油起始的、摩尔量为4.8kg/mol的聚氧化烯和丙二醇起始的、摩尔量为4kg/mol的聚氧化烯。这两种聚醚的重量比为55:45。

[0262] 此外,多元醇组分还包含各种添加剂。

[0263] ● 色浆是黑色浆料Isopur N(ISL-Chemie),

[0264] ● 泡沫稳定剂是Tegostab B8734LF2(Evonik),

[0265] ● 开孔剂是甘油起始的、OH值为37mg KOH/g的聚氧化烯,

[0266] ● 作为交联剂使用三乙醇胺,

[0267] ● 作为发泡剂使用水,

[0268] ● 作为催化剂使用来自Huntsman公司的Jeffcat DPA和来自Air Products公司的Dabco NE 300(重量比为6:1)的混合物。

多元醇组分中的重量%	
聚醚混合物	91.53
开孔剂	1.53
色浆	0.21
[0269] 泡沫稳定剂	0.77
交联剂	0.62
发泡剂	3.91
催化剂	1.44

[0270] 异氰酸酯:

[0271] B1(对比)	是市售的MDI异构体和同系物的混合物,其密度为1.24kg/l,异氰酸酯含量为323g/kg,粘度为0.05Pa·s,4'-MDI的含量为60重量%。
B2(对比)	由92.54重量%的异氰酸酯V和7.46重量%的97%甲基丙烯酸单乙二醇酯(Aldrich公司)组成。异氰酸酯含量为272g/kg,粘度为0.12Pa·s(25℃)。
B3(本发明)	由92.55重量%的异氰酸酯V和7.45重量%的95%丙烯酸羟丙酯(异构体混合物,Aldrich公司)组成。异氰酸酯含量为272g/kg,粘度为0.13Pa·s(25℃)。
B4(本发明)	由92.97重量%的异氰酸酯V和7.03重量%的96%丙烯酸羟乙酯(Aldrich公司)组成。异氰酸酯含量为272g/kg,粘度为0.12Pa·s(25℃)。

[0272] 结果

[0273] 指数90

[0274] 异氰酸酯		B2	B3	B4	B1	B1
		对比	本发明	本发明	本发明	对比
加入基础多元醇的添加物		无	无	无	50g HEAA/kg	无
起始时间	秒	12	12	12	12	10
凝固时间	秒	62	61	61	54	50
上升时间	秒	93	90	89	71	69
盖升程	mm	10	10	10	10	10
芯粗密度	kg/m ³	51	51	51	47	49
顶锻强度	kPa	11	7	7	8	9
阻尼	%	46	46	45	37	37
乙醛	mg/kg	1.1	0.6	0.5	0.6	1.1

[0275] HEAA是羟乙基丙烯酰胺(Aldrich公司)

[0276] 不同于使用异氰酸酯B3和B4,没有检测到异氰酸酯B2对乙醛排放的作用。

[0277] 指数105

[0278] 异氰酸酯		B2	B3	B4	B1	B1
		对比	本发明	本发明	本发明	对比
加入基础多元醇的添加物		无	无	无	50g HEAA/kg	无

起始时间	秒	13	12	12	12	10
凝固时间	秒	66	64	66	54	51
上升时间	秒	98	101	107	75	70
盖升程	mm	10	10	10	10	10
芯粗密度	kg/m ³	53	50	51	49	49
顶锻强度	kPa	13	11	12	15	14
阻尼	%	53	52	51	49	44
乙醛	mg/kg	0.9	0.6	0.7	0.6	0.8

[0279] 在较高的指数下,差异不太明显但仍然还可见。即使在升高的指数下,不同于使用异氰酸酯B3和B4,没有检测到异氰酸酯B2对乙醛排放的作用。