



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121319302 A

(43) 申请公布日 2026.01.13

(21) 申请号 202510954416.5

(22) 申请日 2025.07.11

(30) 优先权数据

24188253.9 2024.07.12 EP

(71) 申请人 赢创运营有限公司

地址 德国埃森

(72) 发明人 M·格洛斯 M·苏汉

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

专利代理师 谭邦会

(51) Int. Cl.

C08G 18/28 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

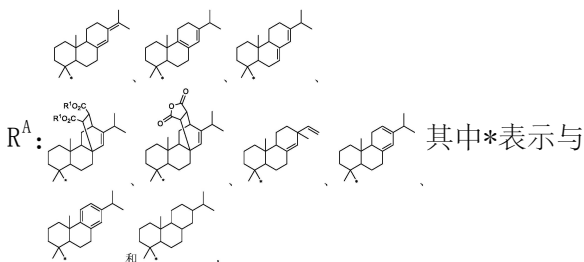
权利要求书5页 说明书21页

(54) 发明名称

聚氨酯泡沫的生产

(57) 摘要

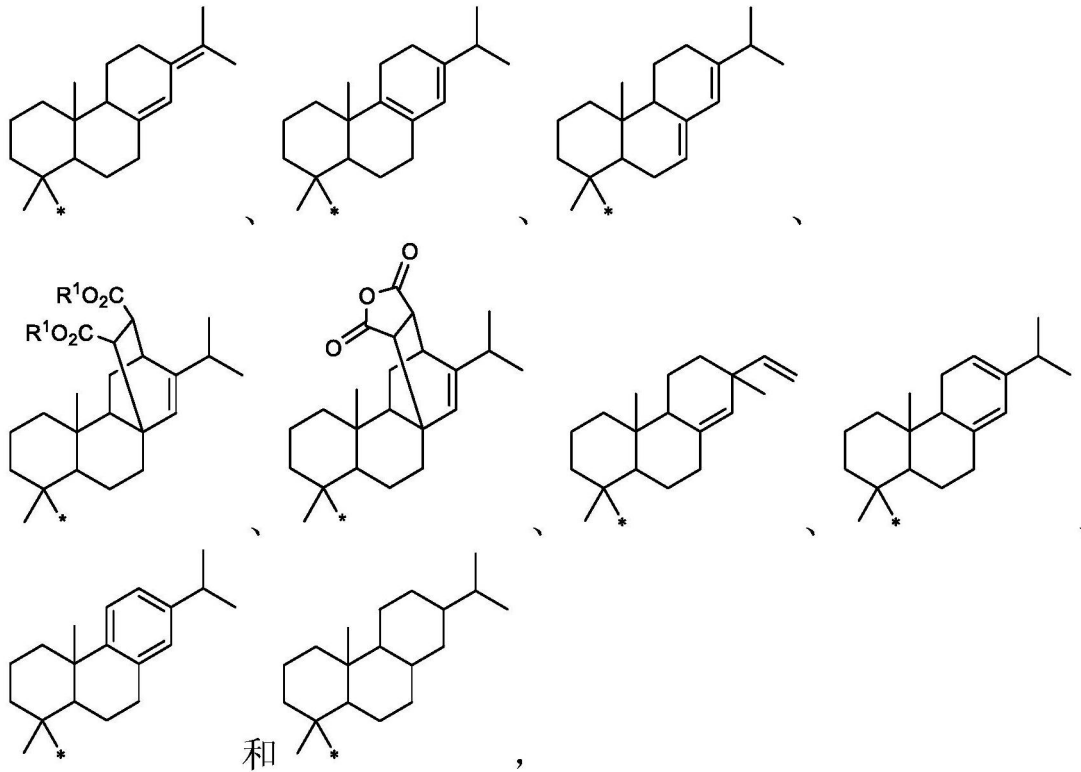
本发明描述了一种用于生产聚氨酯泡沫的组合物,其包含多异氰酸酯组分和多元醇组分,其中所述组合物另外包含至少一种有机化合物V,该有机化合物V包含至少一个选自以下的基团



所述有机化合物V的其余部分的键,并且其中R¹彼此独立地相同或不同,并选自H或具有1-30个碳原子的支链或直链烷基,所述支链或直链烷基也可以含有杂原子,例如优选O和/或N。

1. 用于生产聚氨酯泡沫的组合物,其包含多异氰酸酯组分、多元醇组分、任选存在的至少一种催化剂和任选存在的至少一种发泡剂,所述催化剂催化氨基甲酸酯或异氰尿酸酯键的形成,

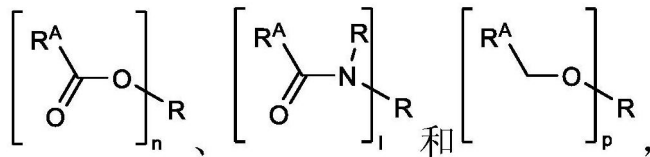
其特征在于,所述组合物另外包含至少一种有机化合物V,该有机化合物V包含至少一个选自以下的基团R^A:



其中*表示与所述有机化合物V的其余部分的键,并且其中

R¹彼此独立地相同或不同,并选自H或具有1-30个碳原子的支链或直链烷基,所述支链或直链烷基也可以含有杂原子,例如优选O和/或N。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,所述至少一种有机化合物V选自:



其中

n=1至5,

l=1至5,

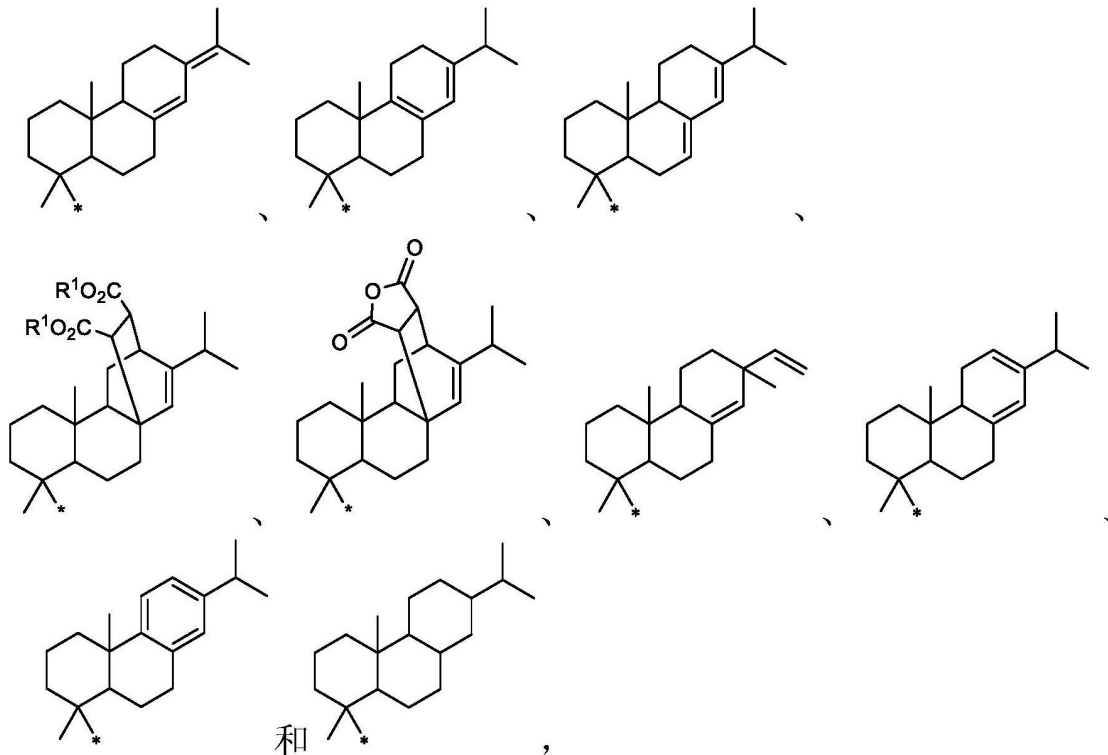
p=1至5,

R彼此独立地相同或不同,并选自H或具有1-30个碳原子的支链或直链烷基,所述支链或直链烷基也可以含有杂原子,例如优选O和/或N,

R^A是彼此独立地相同或不同的选自以下的基团:

其中

R^A 是彼此独立地相同或不同的选自以下的基团：



其中*表示与所述有机化合物V的其余部分的键,并且其中 $m=1$ 至 15 ,

$r=1$ 至 15 ,

$k=1$ 至 6 ,

R^1 彼此独立地相同或不同,并选自H或具有1-30个碳原子的支链或直链烷基,所述支链或直链烷基也可以含有杂原子,例如优选O和/或N,

其中非常特别优选二甘醇酯、三甘醇酯、聚甘油酯、松香醇、氢化松香醇和/或部分氢化的松香醇。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的组合物,其特征在于,所述至少一种有机化合物V的OH值小于 150mg KOH/g 、优选小于 100mg KOH/g 、特别是小于 50mg KOH/g 。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的组合物,其特征在于,其另外包含至少一种烃HC,所述烃HC优选具有10至24个碳原子,并且在 1.01325巴 的压力下的沸点 $>100^\circ\text{C}$,优选地 $>150^\circ\text{C}$,所述烃HC优选地选自癸烯、癸烷、异癸烷、异癸烯、十一碳烯、十一烷、异十一烷、异十一碳烯、十二碳烯、十二烷、异十二烷、异十二碳烯、十三烷、十三碳烯、异十三烷、异十三碳烯、十四烷、十四碳烯、异十四烷、异十四碳烯、十五烷、十五碳烯、异十五烷、异十五碳烯、十六烷、十六碳烯、异十六烷、异十六碳烯、十七烷、十七碳烯、异十七烷、异十七碳烯、十八烷、十八碳烯、异十八烷、异十八碳烯、十九烷、十九碳烯、异十九烷、异十九碳烯、二十烷、二十碳烯、异二十烷、异二十碳烯、三丁烯、三丁烷、四丁烯、四丁烷、具有至少10个碳原子的烷基苯、和羰基合成油,

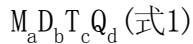
其中总体存在的烃HC与总体存在的有机化合物V的组合优选以 $1:5$ 至 $1:200$ 的质量比使用。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的组合物,其特征在于,其另外包含至少一种聚烷

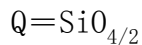
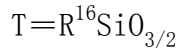
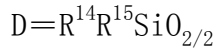
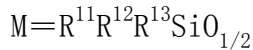
基硅氧烷PAS,其未进行聚醚改性,并且优选地含有小于20个、更优选小于15个、特别优选小于11个Si原子,

其中,基于总体使用的有机化合物V,总体使用的聚烷基硅氧烷PAS优选以1:4至1:200的质量比使用,且

所述至少一种聚烷基硅氧烷PAS优选地符合式1:



其中



其中

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 是彼此独立地相同或不同的具有1至12个碳原子、优选具有1至8个碳原子的烃基,其中所述烃基任选地被杂原子或H取代,特别是被苯基-、 CH_3 -、 CH_3CH_2 -、 $CH_2CH-ClCH_2CH_2CH_2$ -或H-取代,

并且其中

$$a = 2 \text{ 至 } 6$$

$$b = 0 \text{ 至 } 8$$

$$c = 0 \text{ 至 } 4$$

$$d = 0 \text{ 至 } 2,$$

条件是 $a+b+c+d < 20$,优选地 < 15 ,尤其优选地 < 11 ,

其中特别优选地,

R^{16} 与 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 不同,

和/或 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 不同。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的组合物,其特征在于,基于100质量份的总多元醇组分,总体使用的有机化合物V的用量为0.1至10质量份,优选0.5至5质量份,特别优选1至3质量份。

8. 根据权利要求5至7中任一项所述的组合物,其特征在于,基于100质量份的总多元醇组分,总体使用的烃HC、总体使用的有机化合物V和任选地总体使用的聚烷基硅氧烷PAS的用量为0.1至10质量份,优选0.5至5质量份,特别优选1至3质量份。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的组合物,其特征在于,其另外包含至少一种聚醚改性的硅氧烷,基于100质量份的总多元醇组分,所述聚醚改性的硅氧烷的总量优选为0.1至10质量份,优选0.5至5质量份,特别优选1至3质量份。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的组合物,其特征在于,总体使用的多异氰酸酯组分和总体使用的多元醇组分的比例以配制物的指数表示,即异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的化学计量比乘以100,在150至550的范围内,特别优选在200至500的范围内。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的组合物,其特征在于,总体使用的多元醇组分包含至少一种聚酯多元醇,优选其熔点低于 $30^\circ C$,其中基于100质量份的总多元醇组分,总体使用的聚酯多元醇的用量优选为20至100质量份,优选40至99质量份,特别优选70至98质

量份。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含至少一种发泡剂,优选地包含具有4或5个碳原子、特别是具有5个碳原子的至少一种烃作为发泡剂,其中所述组合物优选地不包含卤代发泡剂。

13. 通过使多元醇组分与多异氰酸酯组分反应来生产聚氨酯泡沫的方法,其特征在于,在至少一种权利要求1至4中任一项限定的有机化合物V存在下进行所述反应,特别是使用根据权利要求1至12中任一项所述的组合物。

14. 通过根据权利要求13所述的方法能够获得的聚氨酯泡沫。

15. 根据权利要求14所述的聚氨酯泡沫用于隔热目的用途,优选地作为隔热面板和/或隔热体,尤其是用于制冷设备。

16. 根据权利要求1至4任一项中限定的至少一种有机化合物V在生产聚氨酯泡沫中的用途,所述至少一种有机化合物V优选地与权利要求5中限定的至少一种烃HC和任选存在的权利要求6或7中限定的至少一种聚烷基硅氧烷PAS组合,优选地作为泡沫稳定剂,优选地用于改善聚氨酯泡沫的隔热性能,特别优选地使用根据权利要求1至12中任一项所述的组合物,尤其是用于提供 λ 值小于 $25\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 、小于 $24\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 或小于 $23\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 的聚氨酯泡沫。

聚氨酯泡沫的生产

[0001] 本发明涉及聚氨酯领域,特别是聚氨酯泡沫领域。本发明尤其涉及用于生产聚氨酯泡沫的组合物、生产聚氨酯泡沫的方法以及由所述方法生产的聚氨酯泡沫及其用途。

[0002] 本发明上下文中的聚氨酯(PU)特别理解为是指可通过多异氰酸酯和多元醇或具有异氰酸酯反应性基团的化合物的反应获得的产物。除了聚氨酯之外,这里还可以形成另外的官能团,例如脲二酮、碳二亚胺、异氰尿酸酯、脲基甲酸酯、缩二脲、脲和/或脲酮亚胺。因此,出于本发明的目的,将PU理解为不仅意指聚氨酯,而且还包括聚异氰尿酸酯、聚脲和含有脲二酮、碳二亚胺、脲基甲酸酯、缩二脲和/或脲酮亚胺基团的多异氰酸酯反应产物。在本发明的上下文中,聚氨酯泡沫(PU泡沫)尤其理解为意指作为基于多异氰酸酯和多元醇或具有异氰酸酯反应性基团的化合物的反应产物获得的泡沫。不仅可以形成同名聚氨酯而且还可以形成另外的官能团,例如脲基甲酸酯、缩二脲、脲、碳二亚胺、脲二酮、异氰尿酸酯和/或脲亚胺,其中异氰尿酸酯是特别优选的。

[0003] 聚氨酯泡沫的生产通常可以采用泡孔稳定添加剂以确保细孔、均匀且低缺陷的泡沫结构,并且因此对泡沫的性能特性特别是隔热能力施加基本上积极的影响。在现有技术中通常描述的是聚醚改性的硅氧烷(PES),特别是对于硬质泡沫应用。然而,在现有技术中也描述了使用无Si表面活性剂。

[0004] 与含Si表面活性剂相比,尤其是与聚醚改性的硅氧烷(PES)相比,无Si表面活性剂可潜在地导致泡沫质量降低。特别地,当PU泡沫要实现良好的隔热性能即低 λ 值时,含Si表面活性剂,即尤其是聚醚改性的硅氧烷(PES),与无Si表面活性剂相比通常具有优势。

[0005] 然而,使用含Si表面活性剂,特别是聚醚改性的硅氧烷(PES)也可能具有缺点。它们可能例如损害发泡剂(例如戊烷)在多元醇中的溶解度。当PES例如具有高硅氧烷含量并且因此强烈疏水时,这可能特别明显。此外,含Si表面活性剂通常不是基于可再生原料,因此由于可持续性原因而是不利的。

[0006] EP2511328A2描述了使用氨基甲酸酯作为表面活性剂用于泡沫稳定化。

[0007] DE1020011007479A1描述了酰胺与PES的混合物,用作硬质PU泡沫中的泡沫稳定剂。

[0008] EP1985642A1使用基于羧酸和聚乙烯-或聚丙烯胺(例如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或四亚乙基五胺)的酰胺基胺和咪唑作为用于生产PU泡沫的添加剂。

[0009] US3746663描述了使用基于N-乙基吡咯烷酮的结构用作PU泡沫生产中的表面活性剂。

[0010] DE3724716C1描述了使用基于酚醛清漆的乙氧基化物作为PU泡沫生产中的稳定剂。

[0011] W095/16721A1描述了使用聚环氧烷生产PU泡沫,其中所述聚环氧烷优选使用10-90%环氧丁烷形成。

[0012] EP1985642A1描述了一种用于生产PU泡沫的组合物,其使用基于C1-C36羧酸的酰胺基酰胺和/或咪唑。

[0013] US5236961描述了使用烷基酚乙氧基化物作为泡沫稳定剂生产聚氨酯泡沫。

[0014] DE2244350A1描述了使用优选由N-乙基吡咯烷酮和马来酸酯生产的共聚物用于生产聚氨酯泡沫。

[0015] 因此,在PU泡沫中使用无Si表面活性剂是现有技术已知的。

[0016] 然而,仍然需要另外的无Si表面活性剂。特别期望的是,例如,具有基于可再生原料的无Si表面活性剂,其中这些原料优选地在食品领域中没有应用以防止任何竞争情形。

[0017] 大部分上述无Si表面活性剂基于动物或植物来源的脂肪酸,例如:猪油、牛油、鹅油、鸭油、鸡油、马油、鲸油、鱼油、棕榈油、橄榄油、鳄梨油、种子油、椰子油、棕榈仁油、可可脂、棉籽油、南瓜籽油、玉米胚芽油、葵花籽油、小麦胚芽油、葡萄籽油、芝麻油、亚麻籽油、大豆油。化学上,这些是具有不同链长的直链、部分不饱和的羧酸,其以非常广泛的方式衍生。

[0018] 除了在PU泡沫中使用无Si表面活性剂之外,在PU泡沫中使用烃也是众所周知的。因此,烃通常用于PU泡沫中例如作为发泡剂。可以使用具有至多7个,尤其是3-7个碳原子的化合物,因为它们的沸点在适当的温度范围内,结果是它们在发泡过程中蒸发,因此有助于增大体积,即泡沫形成。这些发泡剂随后作为泡孔气体保留在成品泡沫中。在许多文献中描述了这些烃的使用。

[0019] US2011/0218259A1描述了在硬质PU泡沫体系中使用环戊烷,所述PU泡沫体系具有改善的流动性,例如在制冷设备或面板(panels)的生产中所需要的流动性。

[0020] DE3933335A1描述了使用环戊烷及其与环己烷和沸点小于35°C的具有至多4个碳的各种烃和醚和氟代烷烃的混合物。因此,DE3933335A1使用在PU发泡期间全部蒸发并因此用作发泡剂的烃。

[0021] W02016/202912A1描述了各种烃以及醚、酮、酯、缩醛和氟代烷烃作为发泡剂,其中沸点优选低于50°C。

[0022] CN101880452A描述了使用具有14至21个碳的烷烃作为相变材料,其以每100份多元醇10至30份的量用作填料。这里没有描述由其生产的PU泡沫在热导率方面的任何质量影响。

[0023] JPH09165427A描述了使用具有9至12个碳的烷烃,其用于改善多元醇混合物的储存稳定性,特别是对于戊烷用作发泡剂的情况。基于100份多元醇,JPH09165427A使用1-10份烷烃。这里没有描述由其生产的PU泡沫在热导率方面的任何质量影响。

[0024] US20070066697A1描述了软质PU泡沫,其通过使用具有10至70个碳原子的烃来实现更好的压缩强度,其中烃优选以0.01至100pphp(pphp=份/百份多元醇)的量添加。

[0025] JPH0418431A描述了使用非反应性组分,例如链烷烃或其他烃,其以0.1至10pphp的量添加在硬质PU泡沫中,并且据说改善泡沫在 λ 值方面的老化。JPH0418431A的实施例显示在添加石蜡后初始 λ 值受损。

[0026] EP3677610A1描述了使用特定烃与聚醚改性的硅氧烷的组合作为表面活性剂以获得具有改善的性能的硬质PU泡沫。这种组合被公开为必须的。EP3677610A1没有描述用例如下面更精确地限定的有机化合物V实现硬质PU泡沫的改善的性质的任何选择。

[0027] 使用来自现有技术的聚烷基硅氧烷也是已知的,如例如在W02020/144003A1中所述。

[0028] 本发明的具体目的是能够使用另外的无Si表面活性剂提供PU泡沫。

[0029] 在本发明的上下文中,令人惊讶地发现,可以通过使用至少一种如下更精确限定的有机化合物V来实现该目的。

[0030] 如下更精确限定的此类有机化合物V优选包括松香酸(abietic acid)和/或其某些衍生物。

[0031] 松香酸是一种树脂酸。它可以例如从树脂获得。松香(酸)衍生物是现有技术已知的。现有技术描述了使用松香(酸)衍生物生产聚酯多元醇。

[0032] US4758379描述了松香酸酯的生产,优选使用DEG、TEG、EG、PG或甚至季戊四醇。然而,在US4758379中没有描述所获得的酯的用途。

[0033] W02019/006431A1描述了具有低色数(colour number)的树脂酸酯的生产及其在道路标记和粘合剂组合物中的用途。特别地,W02019/006431A1描述了用于生产具有浅色的松香的方法和用于生产具有浅色的松香酯的方法。

[0034] CN110387027A描述了基于可再生原料生产喷涂泡沫,所述可再生原料尤其采用松香酯多元醇作为多元醇组分。

[0035] W02019/177903A1描述了通过采用增粘剂和无物理发泡剂来生产具有较长恢复时间的软质泡沫。W02019/177903A1中的泡沫是开孔软质泡沫。

[0036] CN103709357A描述了OH值为400至460mg KOH/g的松香酸多元醇。这些高OH数对于用作多元醇是必需的。CN103709357中没有描述作为表面活性剂的用途。

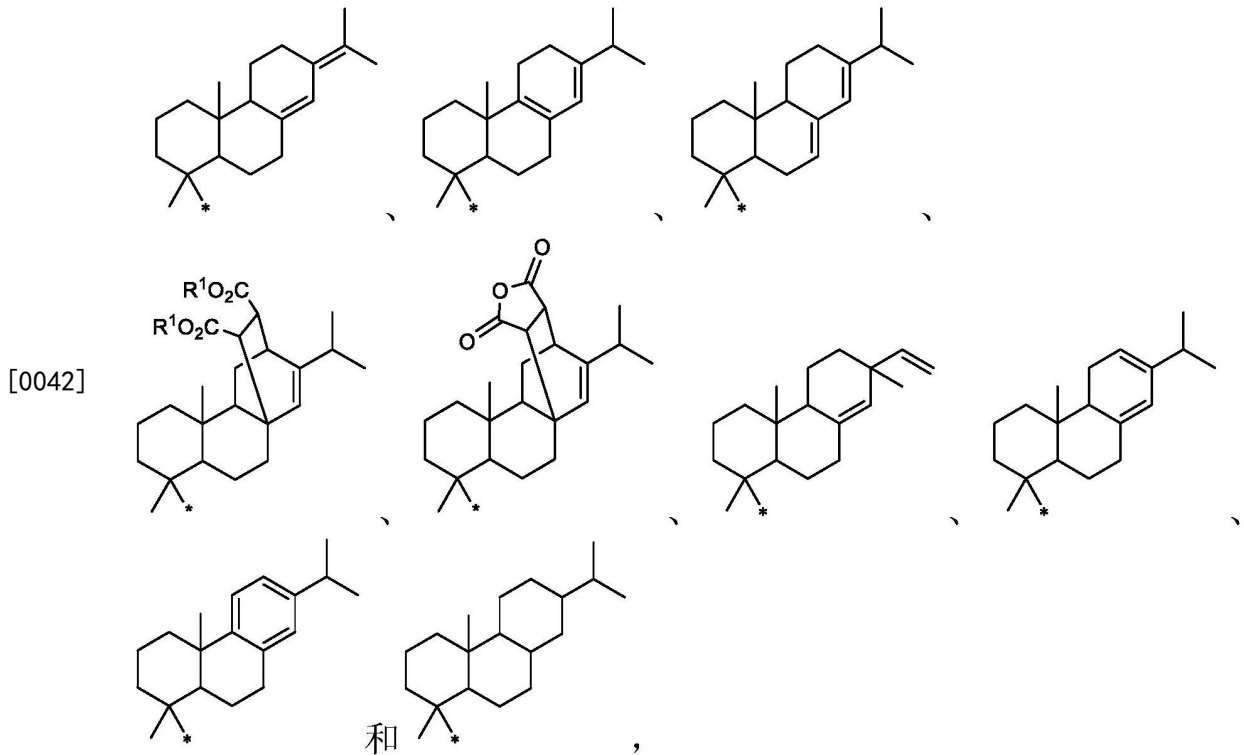
[0037] EP2677030A1还描述了基于妥尔油/松香酸的多元醇,其通过用DEA酰胺化或用TEA酯化而制备。EP2677030A1也没有描述作为表面活性剂的用途。

[0038] CN101045785也描述了OH值为250至500mg KOH/g的基于松香酸的多元醇。CN101045785中没有描述作为表面活性剂的用途。

[0039] CN101029124描述了基于二聚体松香酸或苯酚松香酸的基于松香酸的多元醇。CN101029124中没有描述作为表面活性剂的用途。

[0040] 本发明的具体目的是通过本发明的主题实现的。本发明提供了一种用于生产聚氨酯泡沫的组合物,其包含多异氰酸酯组分、多元醇组分、任选存在的至少一种催化剂和任选存在的至少一种发泡剂,所述催化剂催化氨基甲酸酯或异氰尿酸酯键的形成,

[0041] 其中所述组合物另外包含至少一种有机化合物V,该有机化合物V包含至少一个选自以下的基团R^A:



[0043] 其中*表示与所述有机化合物V的其余部分的键,

[0044] 并且其中

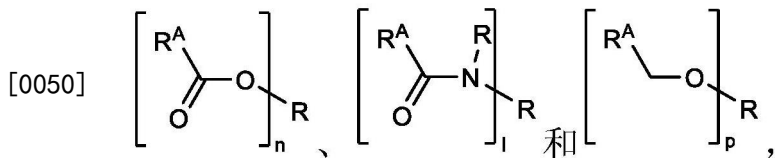
[0045] R¹彼此独立地相同或不同,并选自H或具有1-30个碳原子的支链或直链烷基,所述支链或直链烷基也可以含有杂原子,例如优选O和/或N。

[0046] 因此,本发明使得可以提供PU泡沫,尤其是硬质PU泡沫。令人惊讶地发现,使用至少一种有机化合物V使得可以进一步扩大可用于生产PU泡沫的无Si表面活性剂的范围或谱系。因此,本发明还可以有利地有助于生产基于PU泡沫的产品,例如隔热面板 (insulation panels) 或制冷设备。

[0047] 本发明的另一个优点是例如优选还可以组合使用至少一种有机化合物V与其他表面活性剂,例如与聚醚改性的硅氧烷和/或其他无Si表面活性剂组合。

[0048] 本发明有利地使得可以获得例如在孔结构方面和/或例如在隔热性能方面具有至少足够或有利的质量的PU泡沫。

[0049] 特别优选地,所述至少一种有机化合物V选自



[0051] 其中

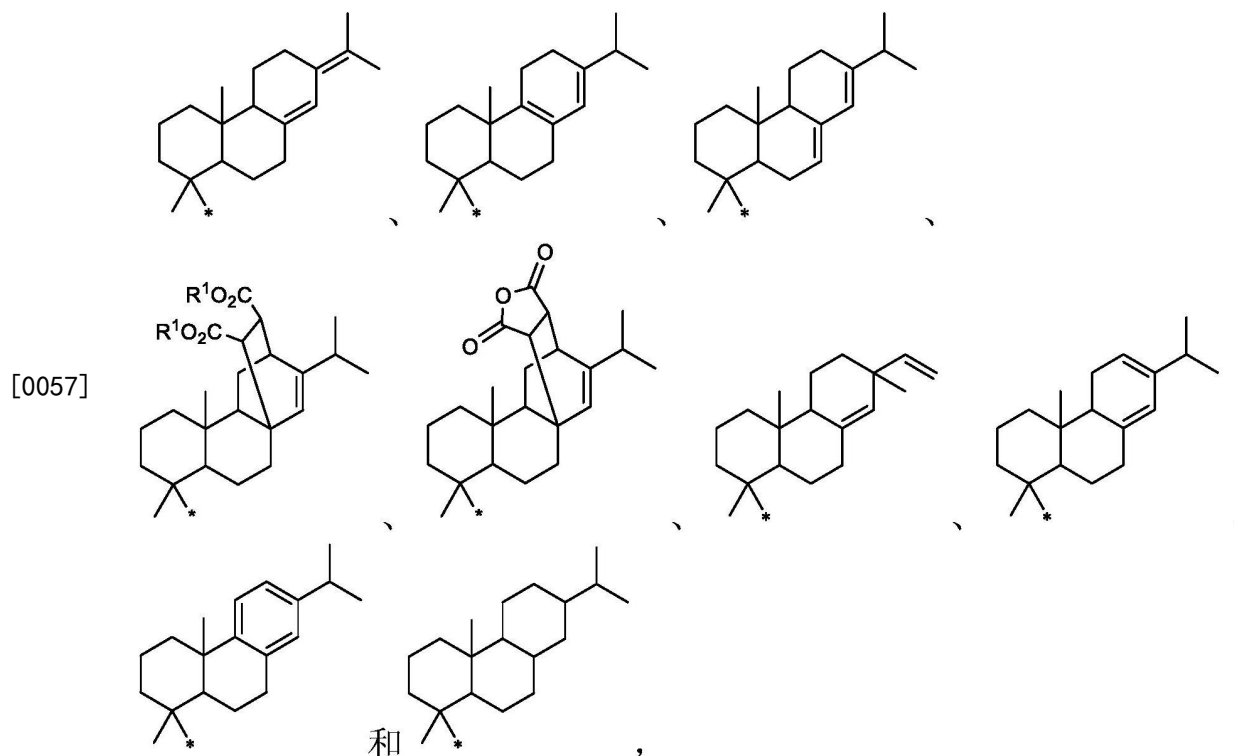
[0052] n=1至5,

[0053] l=1至5,

[0054] p=1至5,

[0055] R彼此独立地相同或不同,并选自H或具有1-30个碳原子的支链或直链烷基,所述支链或直链烷基也可以含有杂原子,例如优选O和/或N,

[0056] R^A 是彼此独立地相同或不同的选自以下的基团：

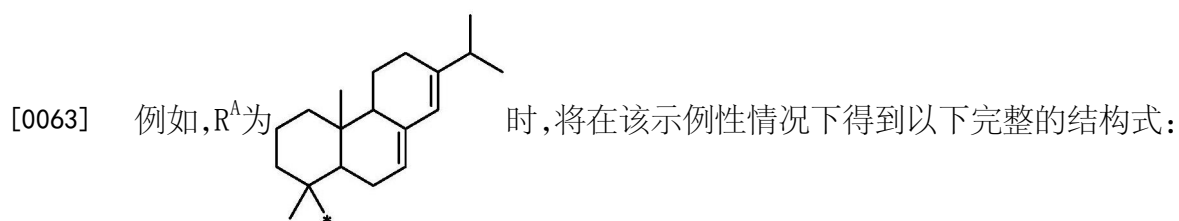
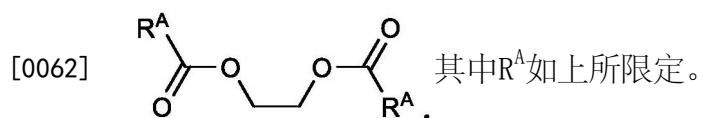


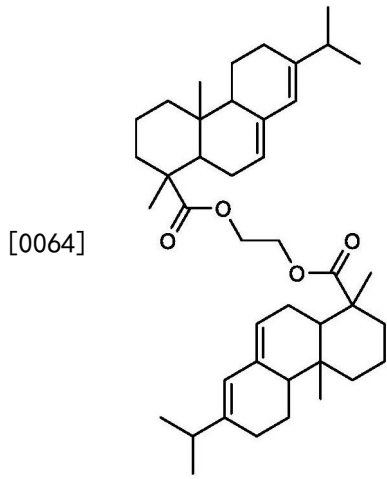
[0058] 其中*表示与所述有机化合物V的其余部分的键，

[0059] 并且其中

[0060] R^1 彼此独立地相同或不同，并选自H或具有1-30个碳原子的支链或直链烷基，所述支链或直链烷基也可以含有杂原子，例如优选O和/或N。

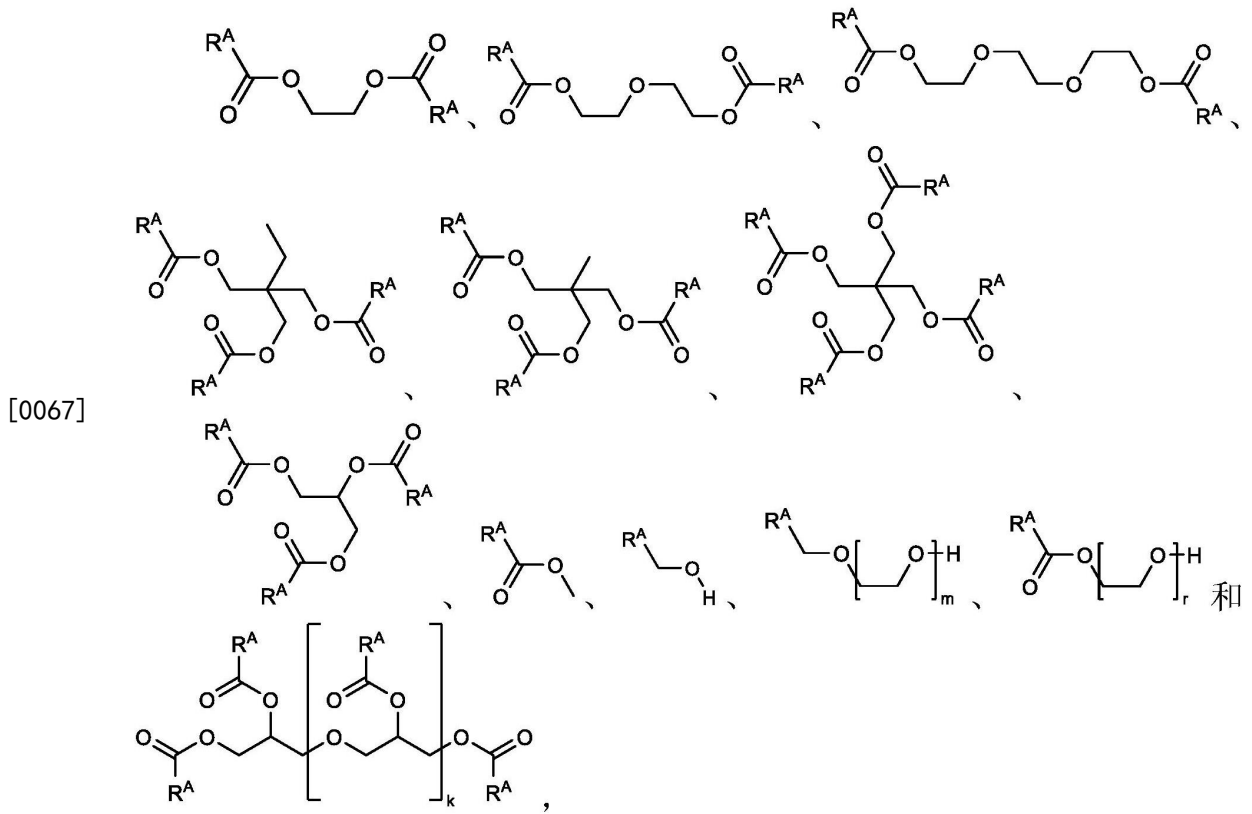
[0061] 这里还进一步阐明，作为可能的有机化合物V的一个可能的实例是单乙二醇的二酯，





[0065] 这示出了例如结构R^A如何被整合到有机化合物V中。

[0066] 特别优选地,所述至少一种有机化合物V选自



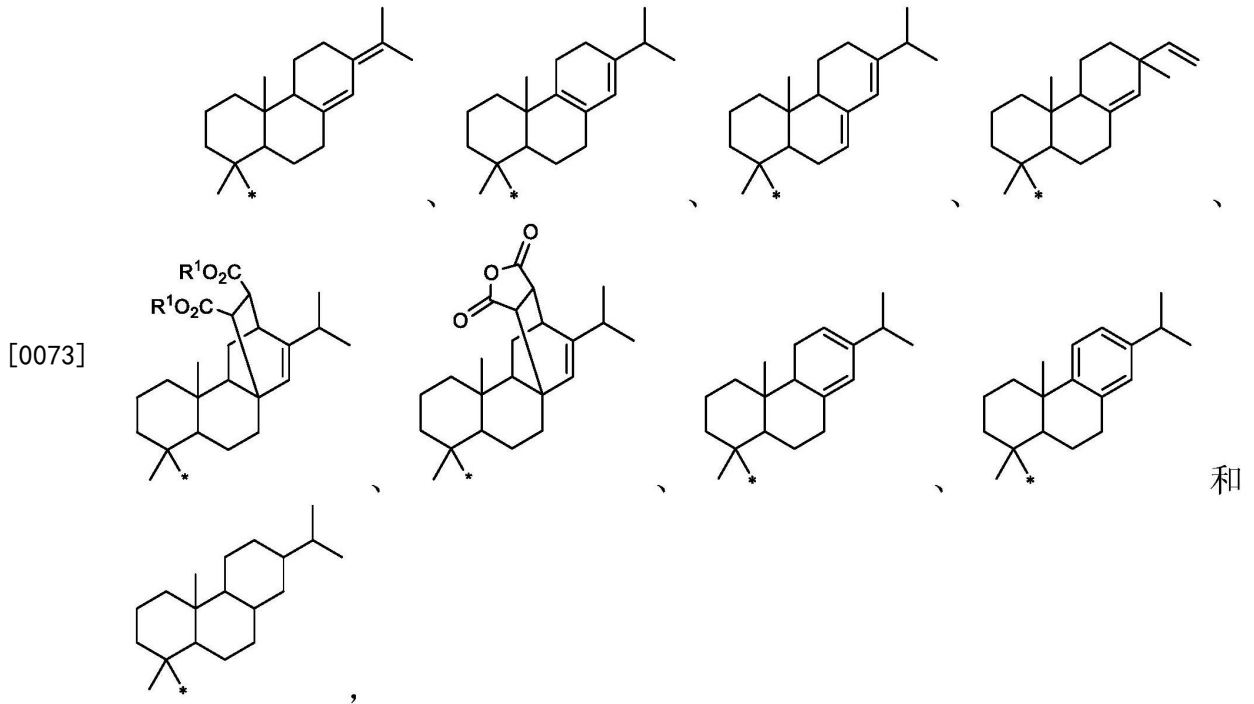
[0068] 其中

[0069] m=1至15,

[0070] r=1至15,

[0071] k=1至6,

[0072] R^A是彼此独立地相同或不同的选自以下的基团:

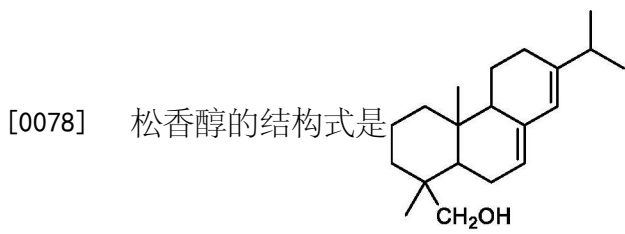


[0074] 其中*表示与所述有机化合物V的其余部分的键，

[0075] 并且其中

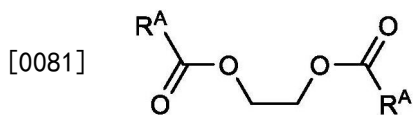
[0076] R¹彼此独立地相同或不同，并选自H或具有1-30个碳原子的支链或直链烷基，所述支链或直链烷基也可以含有杂原子，例如优选O和/或N，

[0077] 其中非常特别优选二甘醇酯、三甘醇酯、聚甘油酯、松香醇、氢化松香醇和/或部分氢化的松香醇。

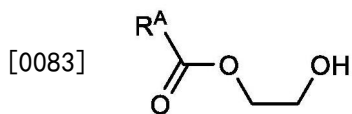


[0079] 所述至少一种有机化合物V的OH值优选小于150mg KOH/g、优选小于100mg KOH/g、特别优选小于50mg KOH/g。

[0080] 因此，优选地，在生产有机化合物V期间产生的可具有较高OH值的任何第二组分优选地仅以相应小的比例存在，如果有的话。特别优选地，根本不存在这样的第二组分。例如，单乙二醇酯的生产可能产生



[0082] 作为第二组分，单酯具有下式

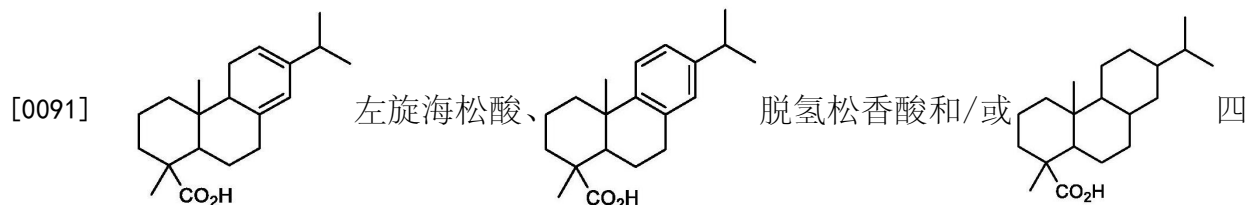
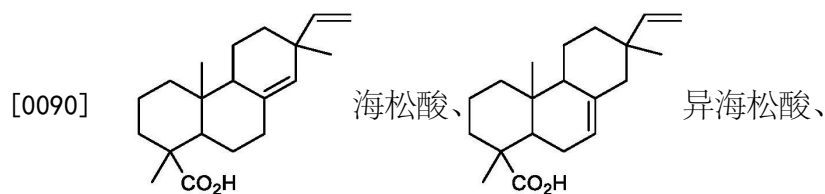
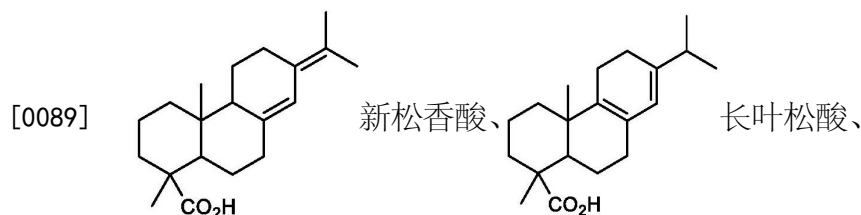
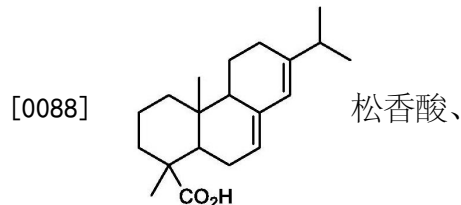


[0084] 其OH值根据该式计算为162mg KOH/g。

[0085] 因此,为了实现小于150mg KOH/g的优选OH值,优选地,在有机化合物V的生产过程中产生的相应的带OH官能团的第二组分仅以相应的低比例存在,如果有的话。优选地,根本不存在这些第二组分。

[0086] 特别优选的有机化合物V的生产可以例如基于例如二醇、甘油、聚甘油和/或季戊四醇与通式 $R^A\text{CO}_2\text{H}$ 的羧酸的酯化来进行,其中优选小心以确保反应以优选非常少的游离OH基团保留在产物中的方式操作,使得产物因此优选具有相应的低OH值。

[0087] 优选的有机化合物V是例如符合通式 $R^A\text{CO}_2\text{H}$ 的以下羧酸,



氢松香酸,

[0092] 并且优选这些羧酸的反应产物,例如在与二醇、甘油、聚甘油和/或季戊四醇酯化的情形中,或例如在酰胺化的情形中。特别优选反应以得到例如酯、酰胺、酰亚胺、咪唑啉和/或噁唑啉。

[0093] 优选的有机化合物V是例如相应的乙二醇羧酸酯、二甘醇羧酸酯、三甘醇羧酸酯、甘油羧酸酯、季戊四醇羧酸酯、三羟甲基乙烷羧酸酯、三羟甲基丙烷羧酸酯、蔗糖羧酸酯、脱水山梨糖醇羧酸酯和/或聚甘油羧酸酯,其中羧酸酯在此应理解为意指通式 $\text{IR}^A\text{CO}_2\text{H}$ 的羧酸的相应酯。

[0094] 可以使用不同的醇用于酯化,例如丁二醇、乙二醇和/或其他一元醇,以及具有多个OH官能团的物质,例如聚甘油、蔗糖、山梨糖醇、丙二醇、二丙二醇和/或聚亚烷基二醇。

[0095] 所使用的至少一种有机化合物V优选地选自醇烷氧基化物,优选松香醇烷氧基化物,例如通过环氧烷与松香醇的反应制备。优选松香醇的乙氧基化物和/或丙氧基化物。合适的醇烷氧基化物在下面更具体地描述。

[0096] 还可以使用例如羧酸酰胺作为至少一种有机化合物V。此类酰胺例如可基于胺类，且优选基于上述通式 $R^A CO_2H$ 的羧酸来制备。

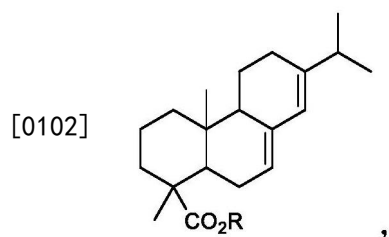
[0097] 可能合适的胺包括例如具有用于酰胺化的至少一个伯胺或仲胺官能团并且可以任选地含有一个或多个羟基的胺。因此，合适的胺包括例如：乙二胺、二亚乙基三胺 (DETA)、三亚乙基四胺 (TETA)、四亚乙基五胺 (TEPA)、二亚丙基三胺、三亚丙基四胺、四亚丙基五胺、五亚丙基六胺、六亚丙基七胺，以及基于乙二胺或丙二胺的高级同系物、1,2-丙二胺、4,4'-二氨基二环己基甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、4,4'-亚甲基二亚苯基二胺、异佛尔酮二胺、三甲基己基亚甲基二胺、新戊二胺、辛二胺、聚醚胺诸如聚醚胺D 2000 (BASF)、聚醚胺D 230 (BASF)、聚醚胺T 403 (BASF)、聚醚胺T5000 (BASF) 或来自Huntsman的相应Jeffamine类型、哌嗪、氨基乙基哌嗪、双(氨基乙基)哌嗪、1,3-二氨基丙烷、3-(环己基氨基)丙胺、3-(甲基氨基)丙胺、二甲基氨基丙胺 (DMAPA)、N,N-双(3-氨基丙基)甲胺、(3-(2-氨基乙基氨基)丙胺)、二亚丙基三胺和/或N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺。

[0098] 具有至少一个OH官能团的合适的羟胺可包括例如：乙醇胺、丙醇胺、烷基乙醇胺、芳基乙醇胺、烷基丙醇胺，例如二乙醇胺、单乙醇胺、二异丙醇胺、异丙醇胺、甲基异丙醇胺、二甘醇胺(2-(2-氨基乙氧基)乙醇)、二甲基乙醇胺、N-(2-羟乙基)苯胺、1-(2-羟乙基)哌嗪、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、3-氨基-1-丙醇、5-氨基-1-戊醇、丁基乙醇胺、乙基乙醇胺、N-甲基乙醇胺、氨基丙基单甲基乙醇胺、2-氨基-2-甲基丙醇、三羟甲基氨基甲烷 (THMAM或TRIS)、N-(2-氨基乙基)乙醇胺(AEEA)。还可以使用相应的烷氧基化物，尤其是胺的乙氧基化物和/或丙氧基化物，例如具有羟乙基或羟丙基单元的烷基胺，或例如N-羟乙基环己基二胺、N-羟乙基异佛尔酮二胺、N-羟乙基哌嗪和/或双(羟乙基)甲苯二胺。

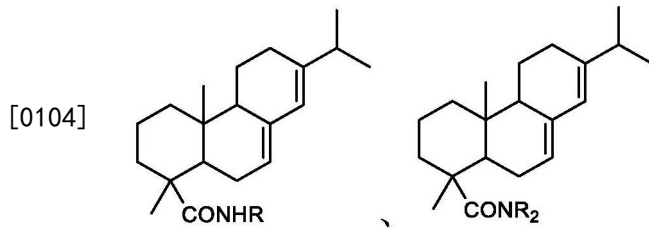
[0099] 优选地还可以例如使用醇烷氧基化物作为至少一种有机化合物V。生产醇烷氧基化物的方法为本领域技术人员所熟知。醇烷氧基化物可以优选地通过使松香醇与环氧烷反应来获得。例如，可通过松香醇与环氧烷反应制得的松香醇烷氧基化物可能是优选的。环氧烷通过开环加成到醇上。环氧烷优选地选自环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)、环氧丁烷(BO)和氧化苯乙烯(SO)。环氧烷可以以纯形式单独添加，以任何计量添加顺序交替连续添加，或以混合形式同时添加。这决定了在形成的聚醚链中作为重复单元的氧化烯单元或亚烷基氧基单元的顺序。通过该方法，可以构建在结构和摩尔质量方面具有受控和可再现制备性的特征的聚醚链。重复单元的顺序可以在宽范围内通过添加环氧烷的顺序来改变。醇烷氧基化物的生产优选包括使选自环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)、环氧丁烷(BO)和氧化苯乙烯(SO)的环氧烷单元反应，其中优选地，相对于醇的每个羟基使用平均3至150个环氧烷单元。

[0100] 优选地，所述至少一种有机化合物V选自酯、酰胺、酰亚胺、咪唑啉、噁唑啉和聚醚化合物。优选的聚醚化合物具有至少2个，优选2-100个，特别是3-50个醚基团。

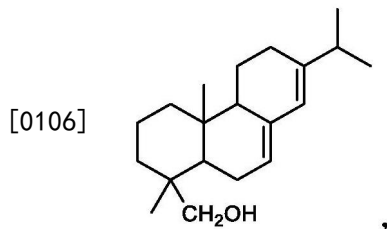
[0101] 优选地，可采用的有机化合物V可以是例如松香酸的衍生物，例如松香酸的酯



[0103] 例如松香酸的酰胺：



[0105] 例如,松香醇



[0107] 其中

[0108] R彼此独立地相同或不同,并选自H或具有1-30个碳原子的支链或直链烷基,所述支链或直链烷基也可以含有杂原子,例如优选O和/或N。

[0109] 根据本发明的组合物可以优选地包含另外的组分。因此,优选地,根据本发明的组合物另外包含至少一种烃HC,所述烃HC优选具有10-24个碳原子,并且在1.01325巴(标准压力)的压力下的沸点 $>100^{\circ}\text{C}$,优选 $>150^{\circ}\text{C}$,所述烃HC特别优选地选自癸烯、癸烷、异癸烷、异癸烯、十一碳烯、十一烷、异十一烷、异十一碳烯、十二碳烯、十二烷、异十二烷、异十二碳烯、十三烷、十三碳烯、异十三烷、异十三碳烯、十四烷、十四碳烯、异十四烷、异十四碳烯、十五烷、十五碳烯、异十五烷、异十五碳烯、十六烷、十六碳烯、异十六烷、异十六碳烯、十七烷、十七碳烯、异十七烷、异十七碳烯、十八烷、十八碳烯、异十八烷、异十八碳烯、十九烷、十九碳烯、异十九烷、异十九碳烯、二十烷、二十碳烯、异二十烷、异二十碳烯、三丁烯、三丁烷、四丁烯、四丁烷、具有至少10个碳原子的烷基苯、和羰基合成油(oxo oils),其中总体存在的烃HC与总体存在的有机化合物V组合优选以1:5至1:200的质量比使用。

[0110] 已经发现,在本发明的上下文中,另外使用至少一种烃HC可以得到PU泡沫的进一步改善的性能。

[0111] 特别优选地,在标准压力下(即在1.01325巴的压力下),根据本发明可采用的烃HC的沸点低于 400°C ,优选低于 350°C 。因此,优选地,在标准压力(1.01325巴)下,可采用的烃HC的沸点优选地为 $>100^{\circ}\text{C}$ 至 $<400^{\circ}\text{C}$,尤其是在 $>100^{\circ}\text{C}$ 至 $<350^{\circ}\text{C}$ 的范围内。烃HC由碳原子、氢原子和任选存在的至多3个杂原子组成,所述杂原子选自氧、氮和硫原子。优选地,如果烃HC含有杂原子,则仅包含氧原子作为杂原子。优选地,烃HC具有一个杂原子或不具有杂原子,其中当具有一个杂原子时,所述杂原子为氧原子。然而,更优选地,烃HC不具有任何杂原子。因此,特别优选地,烃HC仅由碳原子和氢原子组成。饱和和不饱和烃HC都可以优选使用。优选可使用脂族或芳族烃HC。烃HC可以是支化或非支化的。它们可以是环状或非环状烃HC。

[0112] 特别优选的烃HC是烯烃、链烷烃、异链烷烃和/或烷基苯。这样的材料例如可以从Sasol以下列商品名获得: HF[®]1000、LINPAR[®]、SASOLAB[®]、PARAFOL[®]。

[0113] 根据本发明优选可使用的烃HC优选为具有10至24个碳原子的烃(支化或非支化的、饱和或不饱和的、环状或非环状的、脂族的)。这些可例如通过如例如US4647707、

DE102008007081A1或DE102013212481A1中所述的烯烃低聚生产。

[0114] 同样也可以例如采用在羰基合成醇(oxo alcohol)的生产中产生的相应材料流,例如如US4647707、EP1515934B1或EP2947064A1中所述。这产生被称为羰基合成油的中间体或副产物。这里优选含有链烷烃和烯烃的蒸馏馏分,例如所谓的轻质羰基合成馏分(light oxo fraction),例如如US4647707中所述。

[0115] 根据本发明可采用的非常特别优选的烃HC选自癸烯、癸烷、异癸烷、异癸烯、十一碳烯、十一烷、异十一烷、异十一碳烯、十二碳烯、十二烷、异十二烷、异十二碳烯、十三烷、十三碳烯、异十三烷、异十三碳烯、十四烷、十四碳烯、异十四烷、异十四碳烯、十五烷、十五碳烯、异十五碳烯、十六碳烯、十六碳烯、异十六烷、异十六碳烯、十七烷、十七碳烯、异十七烷、异十七碳烯、十八烷、十八碳烯、异十八烷、异十八碳烯、十九烷、十九碳烯、异十九烷、异十九碳烯、二十烷、二十碳烯、异二十烷、异二十碳烯、三丁烯、三丁烷、四丁烯、四丁烷、具有至少10个碳原子的烷基苯、和羰基合成油。

[0116] 优选可采用的烃HC可用作例如C4低聚物,如三丁烯、四丁烷和/或四丁烯。优选可采用的烃HC是例如以下市售产品,其指定为中间体和副产物:来自Evonik Performance Intermediates的羰基合成油HS 9(oxo oil HS 9)、羰基合成油LS 9(oxo oil LS 9)和/或羰基合成油LS13(oxo oil LS13)。

[0117] 同样可以例如采用由可再生原料生产的烃HC,例如来自Global Bioenergies(法国Evry Courcouronnes)的异十二烷,其可以例如通过W02021/228824中描述的方法生产。

[0118] 优选地,可采用的烃HC包括例如不具有芳族单元,并且由9至21个碳原子组成的那些。

[0119] 优选地,根据本发明的组合物另外包含至少一种聚烷基硅氧烷PAS,所述聚烷基硅氧烷PAS未进行聚醚改性,并且优选地含有小于20个、更优选小于15个、特别优选小于11个Si原子。

[0120] 其中基于总体使用的有机化合物V,总体使用的聚烷基硅氧烷PAS优选以1:4至1:200的质量比使用。优选地,所述至少一种聚烷基硅氧烷PAS具有至少2个Si原子。

[0121] 当在本发明的上下文中提及“聚烷基硅氧烷PAS”时,这总是指未进行聚醚改性的聚烷基硅氧烷或聚烷基硅氧烷PAS。

[0122] 优选地,至少一种聚烷基硅氧烷PAS符合式1:

[0123] $M_a D_b T_c Q_d$ (式1)

[0124] 其中

[0125] $M = R^{11}R^{12}R^{13}SiO_{1/2}$

[0126] $D = R^{14}R^{15}SiO_{2/2}$

[0127] $T = R^{16}SiO_{3/2}$

[0128] $Q = SiO_{4/2}$

[0129] 其中

[0130] R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 是彼此独立地相同或不同的具有1至

[0131] 12个碳原子、优选具有1至8个碳原子的烃基,其中所述烃基任选地被杂原子或H取代,特别是被苯基-、 CH_3 -、 CH_3CH_2 -、 CH_2CH -

[0132] $C1CH_2CH_2CH_2$ -或H-取代,

[0133] 并且其中

[0134] a=2至6

[0135] b=0至8

[0136] c=0至4

[0137] d=0至2,

[0138] 条件是 $a+b+c+d < 20$, 优选地 < 15 , 尤其优选地 < 11 ,

[0139] 其中特别优选地,

[0140] R^{16} 与 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 不同,

[0141] 和/或 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 不同。

[0142] 进一步优选地, 基于100质量份的总多元醇组分, 总体使用的有机化合物V以0.1至10质量份、优选0.5至5质量份、特别优选1至3质量份的总量使用。

[0143] 优选使用至少一种烃HC、至少一种聚烷基硅氧烷PAS和至少一种有机化合物V的混合物, 特别优选与载体介质一起使用。任选存在的载体介质的实例包括例如合成和/或天然来源的二醇、烷氧基化物和/或油。

[0144] 优选地, 基于最终的聚氨酯泡沫, 最终聚氨酯泡沫中有机化合物V、任选存在的烃HC和任选存在的聚烷基硅氧烷PAS的总质量分数为0.01重量%至10重量%, 优选0.1重量%至3重量%。

[0145] 优选地, 至少一种有机化合物V与至少一种聚烷基硅氧烷PAS和/或至少一种烃HC一起使用。优选地, 根据本发明的组合物中使用的烃HC和/或聚烷基硅氧烷PAS与有机化合物V以1:4至1:200的质量比组合使用。所述质量比是根据本发明的组合物中全部烃HC和/或聚烷基硅氧烷PAS的整体的质量与所有有机化合物V的整体的质量的比例。

[0146] 仅基于有机化合物V、任选存在的烃HC和/或任选存在的聚烷基硅氧烷PAS相对于彼此的比例, 优选的数量比可以例如如下:

[0147] 总体使用的有机化合物V: 80至99.5重量份,

[0148] 总体任选使用的烃HC: 0.5至20重量份,

[0149] 总体任选使用的聚烷基硅氧烷PAS: 0.5至20重量份,

[0150] 其中对于该示例性考虑, 总体使用的有机化合物V、总体使用的烃HC、总体使用的聚烷基硅氧烷PAS的重量份之和为100重量份。

[0151] 如上所述, 根据本发明的组合物可含有至少一种烃HC。当存在烃HC时, 优选地, 基于100质量份的总多元醇组分, 总体使用的烃HC、总体使用的有机化合物V和任选地总体使用的聚烷基硅氧烷PAS的总量优选为0.1至10质量份, 优选0.5至5质量份, 特别优选1至3质量份。

[0152] 根据本发明的组合物可优选地进一步包括至少一种聚醚改性的硅氧烷(PES)。当存在聚醚改性的硅氧烷(PES)时, 优选地, 基于100质量份的总多元醇组分, 至少一种聚醚改性的硅氧烷优选以0.1至10质量份、优选0.5至5质量份、特别优选1至3质量份的总量使用。

[0153] 如上所述, 用于生产聚氨酯泡沫的根据本发明的组合物包含多异氰酸酯组分、多元醇组分、任选存在的至少一种催化剂和任选存在的至少一种发泡剂, 所述催化剂催化氨基甲酸酯或异氰尿酸酯键的形成, 其中所述组合物另外包含至少一种如上所述的有机化合物V。

[0154] 优选地,根据本发明的组合物是用于生产硬质PU泡沫、优选闭孔硬质PU泡沫的组合物。

[0155] 优选地,总体使用的多异氰酸酯组分和总体使用的多元醇组分的比例以配制物(formulation)的指数表示,即异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的化学计量比乘以100,在150至550的范围内,特别优选200至500的范围内。

[0156] 优选地,总体使用的多元醇组分包含至少一种聚酯多元醇,优选具有低于30°C的熔点,其中基于100质量份的总多元醇组分,总体使用的聚酯多元醇的用量优选为20至100质量份,优选40至99质量份,特别优选70至98质量份。

[0157] 优选地,根据本发明的组合物包含至少一种发泡剂,优选包含至少一种具有4或5个碳原子、特别是具有5个碳原子的烃作为发泡剂,其中所述组合物优选地不包含卤代发泡剂。

[0158] 根据本发明的特别优选的组合物包含以下成分:

[0159] • 多元醇组分,

[0160] • 多异氰酸酯组分,

[0161] • 至少一种有机化合物V,

[0162] • 任选存在的至少一种催化剂,

[0163] • 任选存在的至少一种发泡剂,

[0164] • 任选存在的其他添加剂,优选地选自填料和阻燃剂。

[0165] 如上所述,根据本发明的特别优选的组合物可以优选进一步包含至少一种烃HC、至少一种聚烷基硅氧烷PAS和/或至少一种聚醚改性的硅氧烷(PES)。

[0166] 优选地,基于100质量份的总多元醇组分,至少一种有机化合物V、至少一种烃HC、任选存在的至少一种聚烷基硅氧烷PAS和任选存在的至少一种聚醚改性的硅氧烷(PES)的总用量之和优选为0.1至10质量份、优选0.5至5质量份、特别优选1至3质量份。

[0167] 多元醇组分由至少一种多元醇和任选存在的至少一种含有至少两个异氰酸酯反应性基团的有机化合物组成,所述异氰酸酯反应性基团优选地选自OH、NH和NH₂基团。多元醇是含有至少两个羟基(-OH)的有机化合物。如果多元醇组分的上述有机化合物之一含有至少两个OH基团,则为了本发明的目的,将其专门归类为多元醇。这意味着如果多元醇组分的有机化合物可以被评估为即是多元醇又是含有至少两个异氰酸酯反应性基团的有机化合物,所述异氰酸酯反应性基团优选地选自OH、NH和NH₂基团,则出于本发明的目的将其专门归类为多元醇。基于其总重量,多元醇组分优选含有至少50重量%的仅含有羟基(-OH)作为异氰酸酯反应性基团的那些多元醇。

[0168] 基于多元醇组分中异氰酸酯反应性基团的总数,优选其中至少50%为羟基(-OH)。

[0169] 生产PU时通常可以使用的合适的化合物是本领域技术人员已知的,并且例如在“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane [Plastics Handbook, 第7卷, Polyurethanes]”, Carl Hanser Verlag, 1993年第三版, 第3.1章中描述。通常使用OH值优选为10-1200mg KOH/g的化合物。特别优选的化合物是通常用于生产聚氨酯体系,尤其是聚氨酯泡沫的聚醚多元醇和聚酯多元醇。聚醚多元醇可优选通过使多官能醇或胺与环氧烷反应来获得。聚酯多元醇优选基于多元羧酸(其可以是脂族的,如在己二酸的情况下,或芳族的,如在邻苯二甲酸或对苯二甲酸的情况下)与多元醇(优选二醇)的酯。

[0170] 此外还可采用例如聚醚聚碳酸酯多元醇、基于天然油的多元醇(基于天然油的多元醇、NOP,例如在W02005/033167、US2006/0293400、W02006/094227、W02004/096882、US2002/0103091、W02006/116456、EP1678232中描述)、填充多元醇、基于预聚物的多元醇和/或回收多元醇。

[0171] 回收多元醇是由聚氨酯的化学回收获得的多元醇,例如通过溶剂分解,例如糖醇解、水解、酸解或氨解。

[0172] 通常可采用的多元醇是OH值优选为10至1200mg KOH/g的化合物。OH值优选根据标准DIN EN ISO4629-1:2016-12(无催化剂)或根据标准DIN EN ISO4629-2:2016-12(用催化剂)确定。

[0173] 优选地,多元醇或多元醇组分具有500-15000g/mol的数均分子量。数均分子量可以例如通过凝胶渗透色谱法(GPC),优选根据标准DIN EN ISO13885-1:2021-11(THF作为洗脱液),根据标准DIN EN ISO13885-2:2021-11(丙烯酰胺作为洗脱液)或根据标准ISO13885-3:2020-07(水作为洗脱液),特别优选根据DIN EN ISO13885-1:2021-11(THF作为洗脱液)来确定。

[0174] 多异氰酸酯组分由至少一种具有两个或更多个异氰酸酯基团的多异氰酸酯组成。用于本发明目的的合适的多异氰酸酯是具有两个或更多个异氰酸酯基团的所有有机异氰酸酯,特别是本身已知的脂族、脂环族、芳脂族异氰酸酯,优选芳族多官能异氰酸酯。可以在此提及的实例是在亚烷基中具有4至12个碳原子的亚烷基二异氰酸酯,例如十二烷1,12-二异氰酸酯、2-乙基四亚甲基1,4-二异氰酸酯、2-甲基五亚甲基1,5-二异氰酸酯、四亚甲基1,4-二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯(PDI),优选六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HMDI),脂环族二异氰酸酯例如环己烷1,3-和1,4-二异氰酸酯和相应的异构体混合物、亚甲基二环己基4,4'-二异氰酸酯(H12MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、甲基环己基2,4-和2,6-二异氰酸酯和相应的异构体混合物,优选芳族二异氰酸酯和多异氰酸酯例如甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯(TDI)和相应的异构体混合物、亚萘基二异氰酸酯、二乙基甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷4,4'-或2,2'-或2,4'-二异氰酸酯(MDI)和多亚甲基多苯基多异氰酸酯(PMDI,“聚合MDI”)。有机多异氰酸酯可以单独使用或以其混合物的形式使用。同样可以使用二异氰酸酯的相应的“低聚物”,例如基于异氰尿酸酯、缩二脲或脲二酮的IPDI三聚体。此外,使用基于上述异氰酸酯的预聚物是可能的。被称为聚合MDI的MDI与平均官能度为2-4的更高度缩合的类似物的混合物(也称为“粗MDI”)是特别合适的,纯形式的TDI的各种异构体或异构体混合物也是合适的。还可以使用已经通过并入氨基甲酸酯、脲二酮、异氰尿酸酯、脲基甲酸酯和其他基团而改性的异氰酸酯,称为改性异氰酸酯。特别合适的异氰酸酯的实例详述于例如EP1712578、EP1161474、W000/58383、US2007/0072951、EP1678232和W02005/085310中,这些文献据此全文以引用方式并入。

[0175] 多异氰酸酯组分和多元醇组分的优选比例,表示为配制物的指数(异氰酸酯指数),即异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团(例如OH基团、NH基团)的化学计量比乘以100,为10-1000,优选40-400。指数为100表示反应性基团的摩尔比为1:1。

[0176] 在本发明特别优选的实施方案中,配制物的指数优选为150-550,特别优选200-500。即,在特别优选的实施方案中,优选相对于异氰酸酯反应性基团,存在显著过量的异氰酸酯基团。这导致异氰酸酯的三聚反应,从而形成异氰尿酸酯。这些泡沫类型也可以被称为

聚异氰尿酸酯(PIR)泡沫,并且具有改进的防火特性(fire characteristics),即较差的燃烧。在本发明的上下文中,PIR泡沫涵盖在通用术语PU泡沫中,并且是特别优选的。特别优选地,多元醇组分包含一种或多种聚酯多元醇。

[0177] 根据本发明的组合物可任选地包含至少一种催化剂,其催化氨基甲酸酯或异氰尿酸酯键的形成。可用于生产聚氨酯、特别是PU泡沫的合适的催化剂是本领域技术人员从现有技术已知的。

[0178] 这些可以催化氨基甲酸酯或异氰尿酸酯键的形成或催化异氰酸酯-多元醇和/或异氰酸酯-水和/或异氰酸酯三聚反应。在本发明的上下文中可用的化合物优选是能够催化异氰酸酯基团与OH基团、NH基团或其他异氰酸酯反应性基团的反应和/或异氰酸酯基团彼此反应的所有化合物。优选使用从现有技术已知的常规催化剂,例如胺(环状、非环状;单胺、二胺、具有一个或多个氨基的低聚物)、铵化合物、有机金属化合物和/或金属盐,优选铁、铋、钾和/或锌的那些。特别地,所使用的催化剂可以是两种或更多种此类化合物的混合物。合适的用量取决于催化剂的类型,并且可以优选在0.05-5pphp(=重量份,基于100重量份多元醇)的范围内,例如在胺催化剂的情况下,或优选在0.1-10pphp的范围内,例如在钾盐的情况下。

[0179] 泡沫稳定剂及其在PU泡沫生产中的用途是本领域技术人员已知的,如上所述。根据本发明的组合物含有至少一种有机化合物V作为泡沫稳定剂。

[0180] 除了至少一种有机化合物V之外,优选可采用一种或多种另外的泡沫稳定剂,例如聚醚硅氧烷泡沫稳定剂,如例如CN103665385、CN103657518、CN103055759、CN103044687、US2008/0125503、US2015/0057384、EP1520870A1、EP1211279、EP0867464、EP0867465或EP0275563中所述,和/或例如其他无Si表面活性剂。例如,EP2295485A1描述了使用卵磷脂,例如US3746663描述了使用基于乙烯基吡咯烷酮的结构。另外的无Si泡沫稳定剂描述于例如EP2511328B1、DE1020011007479A1、DE3724716C1、EP0734404、EP1985642、DE2244350和US5236961中。

[0181] 还优选可采用烃HC、聚烷基硅氧烷PAS、无Si表面活性剂和/或任选存在的聚醚改性的硅氧烷(PES)。

[0182] 发泡剂及其在PU泡沫生产中的用途是本领域技术人员已知的,其中在本发明的上下文中使用它们是任选的,并且可以优选地使用至少一种发泡剂。发泡剂或两种或更多种发泡剂的组合的优选使用优选地取决于发泡方法的性质、体系的性质和所获得的PU泡沫的应用。可以使用化学和/或物理发泡剂,以及两者的组合。可以例如根据所采用的发泡剂的量生产相对高密度或相对低密度的泡沫。因此可以例如生产密度为 $5\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $900\text{kg}/\text{m}^3$ 、优选 $5\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $350\text{kg}/\text{m}^3$ 、特别优选 $8\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $200\text{kg}/\text{m}^3$ 、尤其是 $8\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $150\text{kg}/\text{m}^3$ 的泡沫。

[0183] 任选地可采用的物理发泡剂包括例如一种或多种具有适当沸点的合适化合物,例如具有3、4或5个碳原子的烃,优选环戊烷、异戊烷或正戊烷,氢氟烃(HFC),例如HFC245fa、HFC134a或HFC365mfc,氢氯氟烃(HCFC),例如HCFC141b,氢氟烯烃(HFO)或氢卤烯烃,优选1234ze、1234yf、1224yd、1233zd(E)或1336mzz,酯,优选甲酸甲酯,酮,优选丙酮,醚,优选二甲氧基甲烷,或氯化烃,例如二氯甲烷或1,2-二氯乙烷,以及它们的混合物。

[0184] 任选地可采用的化学发泡剂包括例如一种或多种化合物,其与NCO基团反应以释放气体,例如水或甲酸,或者在反应期间由于温度升高而释放气体,例如碳酸氢钠。

[0185] 特别优选地,根据本发明的组合物含有水与具有5个碳原子的烃、HFO、氢卤烯烃或HFC或其混合物的组合作为发泡剂。

[0186] 优选使用具有4或5个碳原子的烃。

[0187] 本发明上下文中合适的水含量优选地取决于除水之外是否使用一种或多种发泡剂。优选地,在纯水发泡泡沫中时,基于100质量份的多元醇,优选的值是例如1至20质量份的水。如果另外使用其他发泡剂,则基于100质量份多元醇,优选用量优选地减少至例如0.1至5质量份的水。

[0188] 作为任选存在的添加剂,例如可以使用一种或多种现有技术已知的、并且用于生产聚氨酯,尤其是PU泡沫的物质,例如交联剂、扩链剂、抗氧化降解的稳定剂(称为抗氧化剂)、阻燃剂、杀生物剂、泡孔细化添加剂、成核剂、开孔剂、固体填料、抗静电添加剂、增稠剂、染料、颜料、色浆、香料和/或乳化剂等。

[0189] 作为任选存在的阻燃剂,根据本发明的组合物可含有例如一种或多种适用于生产PU泡沫的已知阻燃剂,例如含卤素或无卤素的有机含磷化合物,例如磷酸三乙酯(TEP)、磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)、磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP)、甲基膦酸二甲酯(DMMP)、丙烷膦酸二甲酯(dimethyl propanephosphonate)(DMPP)、二乙基(羟甲基)膦酸酯、聚磷酸铵或红磷、含氮化合物,例如三聚氰胺、氰尿酸三聚氰胺或聚磷酸三聚氰胺,或卤代化合物,例如氯化物和/或溴化聚醚多元醇和/或聚酯多元醇。也可以使用不同阻燃剂的混合物。

[0190] 除非本说明书中明确显示相反情形,否则本发明的任何优选或特别优选的实施方案均可与本发明的一个或多个其他优选或特别优选的实施方案组合。

[0191] 本发明还提供了通过使多元醇组分与多异氰酸酯组分反应来生产聚氨酯泡沫的方法,其中该反应在至少一种如上所述的有机化合物V存在下进行,优选如权利要求1至4中任一项所限定,优选使用如上所述的组合物,特别优选使用根据权利要求1至12中任一项所述的组合物。

[0192] 根据本发明的用于生产PU泡沫的方法可以通过任何已知的方法进行,例如通过手动混合或优选使用发泡机。如果使用发泡机器执行该方法,则这些可以是高压或低压机器。根据本发明的方法可以不连续地或连续地进行,并且例如可以使用1K、1.5K或2K体系,如例如EP3717538A1、US7776934B2、EP1400547B1或EP2780384B2中所述。

[0193] 在本发明的上下文中,优选的聚氨酯泡沫配制物产生 $5\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $900\text{kg}/\text{m}^3$ 的泡沫密度,并且优选具有表1中所示的组成。

[0194] 表1: 优选的聚氨酯泡沫配制物的组成

	组分	重量份数
[0195]	多元醇	70 至 100
	胺催化剂	0 至 5
	金属催化剂	0 至 10
	有机化合物 V, 优选还有聚烷基-硅氧烷 PAS、烃 HC 和/或聚醚改性的硅氧烷(PES)	0.1 至 10
	水	0.01 至 20
	发泡剂	0.1 至 40
	其他添加剂(阻燃剂等)	0 至 40
	异氰酸酯指数: 70 至 600	

[0196] 对于根据本发明的方法的进一步优选实施方案和构型,还参考上文结合根据本发明的组合物给出的细节。这些细节优选地适用。

[0197] 本发明进一步提供可通过根据本发明的方法获得的聚氨酯泡沫。

[0198] 优选地,聚氨酯泡沫的泡沫密度为 $5\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $900\text{kg}/\text{m}^3$,更优选 $8\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $800\text{kg}/\text{m}^3$,还更优选 $10\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $600\text{kg}/\text{m}^3$,特别是 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $150\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0199] 优选地,聚氨酯泡沫的 λ 值小于 $25\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$,更优选小于 $24\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$,还更优选小于 $23\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$,特别是小于 $22\text{mW}/\text{m}\cdot\text{K}$ 。在尺寸为 $20\times 20\times 2.5\text{cm}$ 的样品上发泡后24小时测量 λ 值。根据DIN EN12667:2001-05在 10°C 的平均温度下测定 λ 值。

[0200] 根据本发明的聚氨酯泡沫(PU泡沫)优选为硬质聚氨酯泡沫(硬质PU泡沫),特别优选闭孔硬质PU泡沫。

[0201] “硬质聚氨酯泡沫”或“硬质PU泡沫”是既定的技术术语。软质泡沫与硬质泡沫之间的已知且基本的区别在于软质泡沫表现出弹性行为并且因此变形是可逆的。相比之下,硬质泡沫会发生永久变形。在本发明的上下文中,硬质聚氨酯泡沫优选被理解为意指根据DIN7726:1982-05的泡沫,其根据DIN53421:1984-06/DIN EN ISO844:2014-11的抗压强度优选地 $\geq 20\text{kPa}$,优选地 $\geq 80\text{kPa}$,更优选地 $\geq 100\text{kPa}$,还更优选地 $\geq 150\text{kPa}$,特别优选地 $\geq 180\text{kPa}$ 。硬质聚氨酯泡沫优选的闭孔含量大于50%、优选大于80%、特别优选大于90%,其中闭孔含量优选根据DIN ENISO 4590:2016-12测定。关于硬质聚氨酯泡沫的进一步细节也可见于“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane [Plastics Handbook, volume 7, Polyurethanes]”, Carl Hanser Verlag, 1993年第三版,第六章。

[0202] 根据本发明的PU泡沫,尤其是硬质PU泡沫可优选地例如用作或用于生产隔热材料,优选隔热面板、冰箱、隔热泡沫、车顶内衬、包装泡沫或喷涂泡沫。

[0203] 因此,本发明进一步提供了根据本发明的聚氨酯泡沫作为隔热面板和/或隔热体(insulant)的用途,优选用于制冷设备。制冷设备优选地包括根据本发明的聚氨酯泡沫作为隔热材料。

[0204] 根据本发明的PU泡沫可以有利地尤其用于冷藏仓库、制冷设备和家用电器工业中,例如用于生产屋顶和墙壁的隔热面板,作为用于冷冻商品和冷藏和冷冻设备的容器和仓库中的隔热材料。

[0205] 进一步优选的应用领域是车辆制造,尤其是用于制造车辆车顶内衬、车身部件、内饰、冷藏车、大型集装箱、运输托盘、包装层压板,在家具行业中,例如用于家具部件、门、包

层(claddings),以及在电子应用中。

[0206] 根据本发明的PU泡沫优选可用作制冷设备的隔热材料。

[0207] 本发明进一步提供PU泡沫作为制冷技术中、制冷设备中、建筑领域中、汽车领域、造船领域和/或电子领域中的隔热材料的用途,作为隔热面板、作为喷涂泡沫和作为单组分泡沫。

[0208] 本发明还提供了至少一种如上所述的、优选权利要求1至4中任一项限定的有机化合物V在生产聚氨酯泡沫中的用途,所述有机化合物V优选地与至少一种如上所述的、优选权利要求5中限定的烃HC组合,并且任选地包含如上所述的、优选权利要求6或7中限定的至少一种聚烷基硅氧烷PAS,优选地作为泡沫稳定剂,优选地用于改善聚氨酯泡沫的隔热性能,特别优选地使用如上所述的根据本发明的组合物,优选根据权利要求1至12中任一项所述的本发明组合物,尤其是用于制备 λ 值小于 $25\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 、小于 $24\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 或小于 $23\text{mW/m}\cdot\text{K}$ 的聚氨酯泡沫。

[0209] 在报告化合物的范围、通式或类别时,这些旨在不仅涵盖明确提及的对应范围或化合物组,而且涵盖可通过选择个别值(范围)或化合物而获得的化合物的所有子范围和子组。当在本说明书的上下文中引用文献的情况下,其全部内容,特别是关于形成其中引用了文献的上下文的主题,旨在形成本发明的公开内容的一部分。除非另有说明,所报告的百分比是重量百分比。除非另有说明,否则报告的平均值是重量平均值。当报告通过测量确定的参数时,除非另有说明,测量均在 25°C 的温度下进行,优选在1.01325巴(标准压力)的压力下进行。

[0210] 以下实施例用于进一步示例性阐明本发明,但本发明不限于以下实施例。

实施例

[0211] 采用以下有机化合物V:

[0212] V1:松香酸的三甘醇酯,来自Eastman Chemical Company

[0213] V2:AbitolTM E:氢化松香醇,来自Eastman Chemical Company

[0214] V3: Hydrogral[®]:松香酸-轻度氢化,来自DRT (Les Dérives Résiniques et Terpséniques,30Rue Gambetta,40100Dayx,France)

[0215] V4:氢化松香酸的甲酯,来自DRT

[0216] V5:StaybeliteTM Ester 10-E:松香酸的甘油酯,来自Eastman Chemical Company

[0217] V6: Dertoline[®] DEG:松香酸的二甘醇酯,来自DRT

[0218] V7: Granolite[®] TEG:松香酸的三甘醇酯,来自DRT

[0219] 以下材料用作烃HC:

[0220] HC-A:来自Evonik Operations GmbH的羰基合成油LS13,羰基合成油LS13是富含C12-的烃混合物,其具有高烯烃含量,其在通过羰基合成醇方法生产异十三醇中作为高沸点馏分产生。

[0221] 以下材料用作聚烷基硅氧烷PAS:

[0222] PAS A:具有辛基侧链的三硅氧烷,对应于W02020/144003A1的式1, $M_a D_b T_c Q_d$,其中 $a=2$; $b=1$; $c=0$; $d=0$; R^{11} =甲基; R^{12} =甲基; R^{13} =甲基; R^{14} =辛基, R^{15} =甲基;在W02020/

144003A1中描述为PAS 5号。

[0223] 所采用的聚醚改性的硅氧烷 (PES) 是来自Evonik Operations GmbH的 **TEGOSTAB[®]B 84507**,以下也简称为B 84507。

[0224] 使用以下对比物质:

[0225] 油类 (Oleo) 1号:基于大豆油和二乙醇胺的二乙醇酰胺,如在DE102011007479A1中实施例1b中作为酰胺2制备。

[0226] 油类 2号:脱水山梨醇单月桂酸酯,可作为 **TEGO[®]SML** 商购自Evonik Operations GmbH。

[0227] 用于生产硬质PU泡沫的发泡实验采用有机化合物V,如表4中每种情况所示,例如还与烃HC A或聚烷基硅氧烷PAS A和/或与聚醚改性的硅氧烷 (PES) 一起混合。

[0228] 这使用表2中总结的以下混合物进行。

[0229] 表2:有机化合物V/PAS和V/HC混合物的说明

	有机化合物 V	V 重量%	HC A 重量%	PAS A 重量%
[0230] 混合物 1	V 1	90	10	
混合物 2	V 1	90		10
混合物 3	V 2	90	10	
混合物 4	V 3	90	10	
混合物 5	V 4	90	10	
混合物 6	V 5	90	10	
混合物 7	V 6	90	10	
混合物 8	V 7	90	10	

[0231] 使用以下原材料生产泡沫:

[0232] **Stepanol[®]PS2412**:聚酯多元醇,来自Stepan

[0233] TCPP:三(2-氯异丙基)磷酸酯(阻燃剂),来自Fyrol

[0234] **POLYCAT[®]5**,来自Evonik Operations GmbH,基于胺的催化剂

[0235] **Kosmos[®]70LO**,来自Evonik Operations GmbH,基于辛酸钾的催化剂MDI (44V20):来自Covestro的**Desmodur[®]44V20L**,具有异构体和更高官能度同系物的二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI)。

[0236] 通过手动混合进行发泡。为此,将除了多异氰酸酯(MDI)之外的根据表3的所有组分称量到烧杯中,并使用盘式搅拌器(直径6cm)以1000rpm混合30秒。重新称重烧杯以测定在混合操作期间蒸发的发泡剂的量,并补充。随后,加入多异氰酸酯(MDI),并使用所述搅拌器以3000rpm搅拌反应混合物5秒。

[0237] 对于目前采用的用于面板应用、例如建筑隔热的泡沫配制物,将混合物立即引入已被恒温至65°C的尺寸为50cm×25cm×7cm的铝模具中。

[0238] 泡沫配制物的用量使得该量足以用于模具的最小填充。10分钟后将泡沫脱模,然后在室温下储存24小时。

[0239] 使用泡沫中的切割面在1-10的等级视觉评估内部缺陷的程度和孔结构,其中10表

示无瑕疵的泡沫,1表示缺陷非常严重的泡沫。

[0240] 按照标准EN12667:2001-05中规定的,使用Hesto Lambda ControlHLC X206仪器,在平均温度为10℃下,在1天(1d)后和7天(7d)后对2.5cm厚的圆盘测量热导率系数(λ 值,以mW/m·K为单位)。

[0241] 表3总结了用于实施例的泡沫配制物。

[0242] 表3(以重量份计的数值)

	配制物	
	Stepanpol [®] PS 2412	100
	KOSMOS [®] 70 LO	3
	Polycat [®] 5	0.5
[0243]	含有 V、HC 或 PAS 和任选存在的 PES 的混合物, 或单独的 V	3
	TCP	15
	水	0.5
	异戊烷	4.5
	环戊烷	10.4
	MDI(44V20)	180

[0244] 发泡实验的结果总结在表4中。如上所述,制备面板,并且在1天和7天之后测量 λ 值(以mW/m·K为单位),并且在1-10的等级评估内部缺陷。 λ 值越低,隔热性能越好。

[0245] 表4:发泡实验的结果

泡沫 实施例	添加剂	重量份	PES	PES 重量份	λ -1d	λ -7d	内部缺陷
对比例 1			B 84507	3	21.1	23.7	7
对比例 2			B 84507	1	21.6	23.9	7
对比例 3	油类 1 号:	3			22.9	26.2	7.5
对比例 4	油类 2 号:	3			22.7	26.3	8
1	混合物 1 号	3			21.0	24.4	7
2	混合物 2 号	3			20.8	24.2	7
3	V 1	3			25.5	32.8	7
4	混合物 3 号	3			21.1	24.5	6.5
5	V 2	3			21.5	24.2	6.5
6	混合物 4 号	3			23.0	28.9	3
7	V 3	3			25.0	30.5	3
8	混合物 5 号	3			21.6	26.0	6
9	V 4	3			23.2	26.5	6
10	混合物 2 号	2	B 84507	1	19.9	22.7	7
11	V 1	2	B 84507	1	21.0	23.5	7
12	混合物 3 号	2	B 84507	1	20.0	23.2	7
13	V 2	2	B 84507	1	21.2	23.7	6.5
14	混合物 6 号	2	B 84507	1	20.9	26.0	7
15	V 5	2	B 84507	1	22.2	25.2	6
16	混合物 7 号	2	B 84507	1	20.7	24.1	6.5
17	V 6	2	B 84507	1	22.2	25.7	7
18	混合物 8 号	2	B 84507	1	20.3	24.3	7
19	V 7	2	B 84507	1	21.7	24.2	7
20	混合物 4 号	2	B 84507	1	20.2	25.9	6.5
21	V 3	2	B 84507	1	21.5	25.3	7
22	混合物 5 号	2	B 84507	1	20.3	23.7	6.5
23	V 4	2	B 84507	1	22.1	25.2	6.5

[0247] 从实验中明显看出,本发明的有机化合物V和含有V的混合物在一些情况下甚至产生与用油类表面活性剂或聚醚改性的硅氧烷(PES)产生的泡沫相当或更好的泡沫质量。

[0248] 因此,V2(实验5号)实现比油类候选物(oleo candidates)(对比实验3和4)更好的结果,即更低的 λ 值。与对比实验3和4相比,不添加HC或PAS的其他化合物V(实验3、7和9)记录了更高的 λ 值。

[0249] 具有HC或PAS和化合物V的混合物在一些情况下甚至显示出特别改善的泡沫性质。这从以下明显看出:

[0250] 实施例1和2与实施例3比较

[0251] 实施例6与实施例7比较

[0252] 实施例8与实施例9比较

[0253] 化合物V与PES、或V/HC或V/PAS与PES组合的实验表明,在大多数情况下,组合得到比单独的PES更好的 λ 值。因此,实验10、11、12、14、16、18、20和22在1天后获得比对比例1或对比例2更低的 λ 值。