



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114075345 B

(45) 授权公告日 2026.02.13

(21) 申请号 202110953368.X

(22) 申请日 2021.08.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114075345 A

(43) 申请公布日 2022.02.22

(30) 优先权数据
20191881.0 2020.08.20 EP

(73) 专利权人 赢创运营有限公司
地址 德国埃森

(72) 发明人 M·瓦格纳 C·席勒 M·费伦茨
S·奥托 S·克默尔特

(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.

C08J 9/14 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08L 33/10 (2006.01)

C08F 220/28 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C08F 4/34 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1121085 A, 1996.04.24

CN 101784593 A, 2010.07.21

DE 3824355 A1, 1990.01.25

审查员 张铭倚

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

聚氨酯泡沫的生产

(57) 摘要

本发明描述了用于生产硬质聚氨酯泡沫的组合物,其包含至少一种异氰酸酯组分、多元醇组分、任选存在的催化氨基甲酸酯或异氰脲酸酯键的形成的催化剂,其特征在于所述组合物具有作为发泡剂的具有3、4或5个碳原子的烃;氢氟烃;氢氟烯烃(HFO);氢卤烯烃;含氧发泡剂和/或氢氯烃,并且还包含作为泡沫稳定剂的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物。

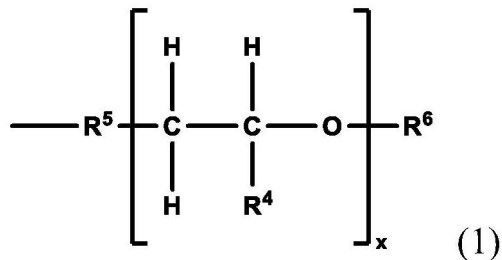
1. 用于生产硬质聚氨酯泡沫的组合物,其包含至少一种异氰酸酯组分、多元醇组分、任选存在的催化氨基甲酸酯或异氰脲酸酯键的形成的催化剂,其特征在于所述组合物具有作为发泡剂的具有3、4或5个碳原子的烃;氢氟烃;氢氟烯烃(HFO);氢卤烯烃;含氧发泡剂和/或氢氯烃,并且还包含作为泡沫稳定剂的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物,所述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物为在不使用过氧化二苯甲酰(BPO)作为引发剂的情况下制备的那些,

所述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物基于至少一种 $H_2C=CR^1-COOR^2$ 型的共聚单体和至少一种 $H_2C=CR^1-COOR^3$ 型的共聚单体,其中

R^1 各自独立地为-H或- CH_3 ,其中具有彼此不同的 R^1 取代基的不同共聚单体能存在于一个分子中,

R^2 各自独立地为选自具有1至25个碳原子的饱和或不饱和的线性、环状或支化的脂族或芳族烃的基团,其中具有彼此不同的 R^2 取代基的不同共聚单体能存在于一个分子中,

R^3 各自独立地为选自基于结构1的聚醚的基团,其中具有彼此不同的 R^3 取代基的不同共聚单体能存在于一个分子中,



其中

x 为3至500,

R^4 各自独立地为氢基团或选自具有1至12个碳原子的饱和或不饱和的线性、环状或支化的脂族或芳族烃的基团,其中在基团 R^3 中不同的 R^4 取代基以任何次序或顺序存在,

R^5 为- CH_2-O- 、- CH_2-CH_2-O- 、- $CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 、- $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 或- $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$,其中 R^5 也任选被省略,

R^6 各自独立地为氢基团、选自具有1至25个碳原子的饱和或不饱和的线性、环状或支化的脂族或芳族烃的基团、酰基基团、结构为- $CH_2-CH(OH)-CH_2OH$ 的基团或结构为- $CH_2-C(CH_2OH)_2-CH_2-CH_3$ 的基团,其中具有彼此不同的 R^6 取代基的不同共聚单体能存在于一个分子中,

其中,基于泡沫稳定剂的总量,含Si泡沫稳定剂以小于5重量%的程度存在。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中 R^2 各自独立地为甲基、乙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、异癸基、环己基、苜基、苜基、异冰片基或烯丙基,

x 大于5,

R^4 各自独立地为-H、甲基、乙基或苯乙烯基,

R^6 各自独立地为-H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中 x 是8至100。

4. 根据权利要求1或2中任一项所述的组合物,其特征在于所用的发泡剂为具有3、4或5个碳原子的烃;氢氟烃;全氟化合物;氢卤烯烃;水;含氧化合物;和/或氢氯烃。

5. 根据权利要求4所述的组合物,其中所述氢卤烯烃为氢氟烯烃。
6. 根据权利要求4所述的组合物,其特征在于所述具有3、4或5个碳原子的烃为环戊烷、异戊烷和/或正戊烷;所述氢氟烃为HFC 245fa、HFC 134a和HFC 365mfc;所述全氟化合物为全氟戊烷和全氟己烷和/或全氟己烯;所述氢卤烯烃为1234ze、1234yf、1224yd、1233zd (E)和/或1336mzz;所述含氧化合物为甲酸甲酯、丙酮和/或二甲氧基甲烷;所述氢氯烃为二氯甲烷和/或1,2-二氯乙烷。
7. 根据权利要求5所述的组合物,其中所述氢氟烯烃为1234ze、1234yf、1224yd、1233zd (E)和/或1336mzz。
8. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其特征在于所述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物具有在500-100 000g/mol的范围内的数均分子量Mn,所述数均分子量Mn根据DIN 55672-1:2016-03以THF作为洗脱液、以PMMA作为标准物通过凝胶渗透色谱法确定。
9. 根据权利要求8所述的组合物,其特征在于所述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物具有在1000-20 000g/mol的范围内的数均分子量Mn。
10. 根据权利要求8所述的组合物,其特征在于所述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物具有在1000-15 000g/mol的范围内的数均分子量Mn。
11. 根据权利要求1至3任一项所述的组合物,其特征在于,基于100质量份的多元醇组分,所述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物的总量的质量比例为0.1-10pphp。
12. 根据权利要求11所述的组合物,其特征在于,基于100质量份的多元醇组分,所述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物的总量的质量比例为0.5-5pphp。
13. 根据权利要求11所述的组合物,其特征在于,基于100质量份的多元醇组分,所述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物的总量的质量比例为1-4pphp。
14. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其特征在于所述组合物不含含锡催化剂。
15. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其特征在于所述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物已使用TBPEH,即过氧-2-乙基己酸叔丁酯,和/或APO,即过氧-2-乙基己酸叔戊酯,作为引发剂来生产。
16. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其特征在于所述丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物具有小于1%的残余单体含量。
17. 通过使一种或多种多元醇组分与一种或多种异氰酸酯组分反应生产硬质聚氨酯泡沫的方法,其特征在于所述反应使用根据权利要求1至16中任一项所述的组合物来进行。
18. 通过根据权利要求17所述的方法能获得的硬质聚氨酯泡沫。
19. 根据权利要求1至16中任一项所述的组合物用于提供具有改进的隔绝性能的硬质聚氨酯泡沫的用途。
20. 根据权利要求18所述的硬质聚氨酯泡沫的用途,其作为隔热板和/或隔绝材料。
21. 根据权利要求20所述的硬质聚氨酯泡沫的用途,其用于冷却设备。

聚氨酯泡沫的生产

技术领域

[0001] 本发明属于聚氨酯泡沫领域。特别地,本发明涉及使用特定发泡剂以及作为泡沫稳定剂的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物的硬质聚氨酯泡沫的生产。本发明还涉及相应的组合物,以及根据本发明生产的泡沫的用途。所述聚氨酯泡沫尤其是硬质聚氨酯泡沫。

背景技术

[0002] 本发明的上下文中的聚氨酯(PU)尤其理解为是指可通过多异氰酸酯与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,还可以在反应中形成其他官能团,例如脲二酮(uretdione)、碳二亚胺、异氰脲酸酯、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,PU应理解为不仅是指聚氨酯,还指含有脲二酮、碳二亚胺、脲基甲酸酯、缩二脲和脲酮亚胺基团的聚异氰脲酸酯、聚脲和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)理解为是指作为基于多异氰酸酯与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。除了同名的聚氨酯之外,还可以形成其他官能团,例如脲基甲酸酯、缩二脲、脲、碳二亚胺、脲二酮、异氰脲酸酯或脲酮亚胺。本发明的上下文中最优选的泡沫是硬质聚氨酯泡沫。

[0003] 聚氨酯和聚异氰脲酸酯泡沫,尤其是相应的硬质泡沫,使用稳定泡孔或稳定泡沫的添加剂来生产以确保细孔、均匀且少缺陷的泡沫结构,从而对性能特征产生实质上积极的影响,例如特别是硬质泡沫的隔热性能。基于聚醚改性硅氧烷的表面活性剂特别有效,因此代表了优选的泡沫稳定剂类型。

[0004] 与使用基于硅氧烷的添加剂有关的各种出版物已经出版。通常在这使用聚醚硅氧烷泡沫稳定剂(PES)。

[0005] EP 0570174 B1描述了适用于使用有机发泡剂、特别是氯氟烃诸如CFC-11生产硬质聚氨酯泡沫的聚醚硅氧烷。

[0006] EP 0 533 202 A1描述了带有SiC-键合的聚氧化烯基团并且在使用氢氯氟烃例如HCFC-123的情况下适合作为发泡剂的聚醚硅氧烷。

[0007] EP 0 877 045 B1描述了用于该生产方法的类似结构,这些结构与之前的泡沫稳定剂的不同之处在于它们具有相对较高的分子量并且在硅氧烷链上具有两个聚醚取代基的组合。

[0008] EP1544235描述了用于硬质PU泡沫应用的典型的聚醚改性的硅氧烷。在此使用具有60至130个硅原子和不同的聚醚取代基R的硅氧烷,其混合摩尔质量为450至1000g/mol且其环氧乙烷含量为70至100mol%。

[0009] CN103055759描述了带来改进的泡孔开口的聚醚改性的硅氧烷。在硅氧烷中至少存在18个硅单元,并使用各种类型的侧链来改性。

[0010] EP 1873209描述了用于生产具有改进的防火性能的硬质PU泡沫的聚醚改性的硅氧烷。在此硅氧烷中有10至45个硅原子,且聚醚侧链在至少90%的程度上由环氧乙烷单元组成。

[0011] EP 2465891 A1描述了聚醚改性的硅氧烷,其中一些聚醚侧链带有OH基团。在此硅氧烷含有至少10个硅原子。

[0012] EP 2465892 A1描述了聚醚改性的硅氧烷,其中聚醚侧链主要带有仲OH端基,其中硅氧烷在此还含有至少10个硅原子。

[0013] DE 3234462描述了用于软质泡沫、尤其是模制软质泡沫的硅氧烷。在此描述了聚醚改性硅氧烷(PES)和聚二甲基硅氧烷的组合,其中PES含有4至15个硅单元。

[0014] 尽管如此,仍然需要其他泡沫稳定剂用于PU泡沫、优选用于硬质PU泡沫、尤其是根本上能够实现无硅氧烷泡沫的稳定的那些泡沫稳定剂。

[0015] 因此,本发明的具体目的是能够提供硬质PU泡沫,其中所述泡沫根本上可以实现无硅氧烷泡沫稳定。

发明内容

[0016] 令人意外的是,现在已经发现,通过组合使用特定的发泡剂和作为泡沫稳定剂的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物,可以生产质量无可挑剔的硬质PU泡沫。根据本发明可以使用的发泡剂是具有3、4或5个碳原子的烃;氢氟烃;氢氟烯烃(HFO);氢卤烯烃;含氧发泡剂和/或氢氯烃。

[0017] 发泡剂和作为泡沫稳定剂的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物的根据本发明的组合根本上能够实现无硅氧烷泡沫的稳定,即该组合能够完全免除基于硅氧烷的添加剂(诸如已知的聚醚硅氧烷泡沫稳定剂)。然而,它们还允许与现有技术已知的含硅氧烷的稳定剂联合使用。两者都涵盖在本发明中。

[0018] 在该背景下,本发明涉及一种用于生产硬质聚氨酯泡沫的组合物,其包含至少一种异氰酸酯组分、多元醇组分、任选存在的催化氨基甲酸酯或异氰脲酸酯键的形成的催化剂,其中所述组合物具有作为发泡剂的具有3、4或5个碳原子的烃;氢氟烃;氢氟烯烃(HFO);氢卤烯烃;含氧发泡剂和/或氢氯烃,并且还包含作为泡沫稳定剂的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物。

[0019] 本发明的主题能够提供硬质PU泡沫,免除了已知的含硅氧烷的稳定剂。尽管如此,所得PU泡沫满足了已知的要求。它们有利地是尺寸稳定的、水解稳定的并且具有优异的长期特性。它们有利地具有非常好的隔绝性能、非常高的隔绝能力、高机械强度、高刚度和高压缩强度。本发明的主题还能够提供与现有技术已知的含硅氧烷的稳定剂联合使用的硬质PU泡沫。

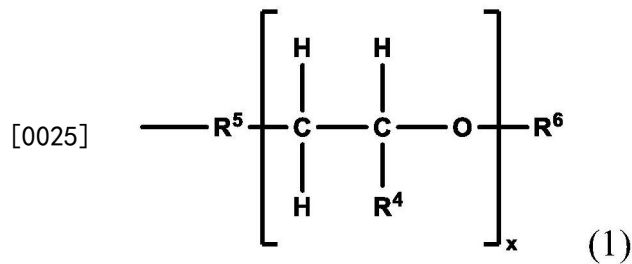
[0020] 丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物已经从现有技术中已知。

[0021] 如果根据本发明使用的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物基于至少一种 $H_2C=CR^1-COOR^2$ 型的共聚单体和至少一种 $H_2C=CR^1-COOR^3$ 型共聚单体,其中

[0022] R^1 可以为-H或- CH_3 ,其中具有彼此不同的 R^1 取代基的不同共聚单体可以存在于一个分子中,

[0023] R^2 可以各自独立地为选自具有1至25个碳原子的饱和或不饱和的线性、环状或支化的脂族或芳族烃的基团,优选甲基、乙基、正丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基己基、异癸基、环己基、苜基、苯基、异冰片基或烯丙基,其中具有彼此不同的 R^2 取代基的不同共聚单体可以存在于一个分子中,

[0024] R^3 可以各自独立地为选自基于结构1的聚醚的基团,其中具有彼此不同的 R^3 取代基的不同共聚单体可以存在于一个分子中,



[0026] 其中

[0027] x 为3至500,优选大于5,尤其是8至100,

[0028] R^4 可以各自独立地为氢基团或选自具有1至12个碳原子的饱和或不饱和的线性、环状或支化的脂族或芳族烃的基团,特别优选-H、甲基、乙基或苯乙烯基,其中在基团 R^3 中不同的 R^4 取代基可以任何次序或顺序存在,

[0029] R^5 为 $-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$,其中 R^5 也可以省略,

[0030] R^6 可以各自独立地为氢基团、选自具有1至25个碳原子的饱和或不饱和的线性、环状或支化的脂族或芳族烃的基团、酰基基团、结构为 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$ 的基团或结构为 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 的基团,特别优选-H、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基或叔丁基,其中具有彼此不同的 R^6 取代基的不同共聚单体可以存在于一个分子中,

[0031] 则这是本发明的一个特别优选的实施方案。

[0032] 如果根据本发明使用的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物具有在500-100 000g/mol、特别优选1000-20 000g/mol的范围内的数均分子量 M_n ,该数均分子量 M_n 根据DIN 55672-1:2016-03通过凝胶渗透色谱法确定(洗脱液:THF;标准物:PMMA),则这是本发明的另一个特别优选的实施方案。

[0033] 在本发明的上下文中可用的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单体也可商购,例如以商品名VISIOMER从Evonik Operations GmbH获得。

[0034] 这些的实例有但不限于(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸乙基己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苜酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯乙酯、(甲基)丙烯酸3,3,5-三甲基环己酯、(甲基)丙烯酸羟烷酯(诸如甲基丙烯酸3-羟丙酯、甲基丙烯酸3,4-二羟丁酯、甲基丙烯酸2-羟乙酯、甲基丙烯酸2-羟丙酯)、2,5-二甲基-1,6-己二醇(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇(甲基)丙烯酸酯、二醇二甲基丙烯酸酯诸如1,4-丁二醇甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙氧基甲酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、醚醇的甲基丙烯酸酯诸如甲基丙烯酸四氢糠酯、甲基丙烯酸乙烯氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸1-丁氧基丙酯、甲基丙烯酸1-甲基-(2-乙氧基)乙酯、甲基丙烯酸环己氧基甲酯、甲基丙烯酸甲氧基甲氧基乙酯、甲基丙烯酸苜氧基甲酯、甲基丙烯酸糠酯、甲基丙烯酸2-丁氧基乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙氧基甲酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸烯丙氧基甲酯、甲基丙烯酸1-乙氧基丁酯、甲基丙烯酸甲

氧基甲酯、甲基丙烯酸1-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸乙氧基甲酯和优选具有1至20个、尤其是2至8个乙氧基或丙氧基的乙氧基化或丙氧基化的(甲基)丙烯酸酯。

[0035] 表述“(甲基)丙烯酸酯”在此是指甲基丙烯酸酯(例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯等)和丙烯酸酯(例如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯等)二者以及这二者的混合物。

[0036] 此外,用于制备可用的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物的方法为现有技术已知的并且例如描述于EP1070730或US9349500 B2中。

[0037] 原则上,可以使用在聚合条件下分解成自由基的化合物作为引发剂,例如过氧化物、氢过氧化物、过氧化氢、过硫酸盐、偶氮化合物和所谓的氧化还原引发剂。在一些情况下,使用不同引发剂的混合物也可能是有利的,例如过氧化氢和过二硫酸钠或过二硫酸钠的混合物。有机过氧化物例如为过氧化乙酰丙酮、过氧化甲乙酮、氢过氧化叔丁基、氢过氧化枯烯、过氧化叔戊基新戊酸酯(*tert*-amyl perpivalate)、过氧化叔丁基新戊酸酯(*tert*-butyl perpivalate)、过氧化新己酸叔丁酯(*tert*-butyl perneohexanoate)、过氧化异丁酸叔丁酯(*tert*-butyl perisobutyrate)、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧化异壬酸叔丁酯(*tert*-butyl perisononanoate)、过氧化马来酸叔丁酯(*tert*-butyl permaleate)、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧二碳酸二(2-乙基己酯)、过氧二碳酸二环己酯、过氧二碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧二碳酸二肉豆蔻酯、过氧二碳酸二乙酰酯(*diacetyl peroxydicarbonate*)、烯丙基过氧化酯(*allyl peresters*)、过氧新壬酸枯基酯、过-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化乙酰环己基磺酰、过氧化二月桂酰和过氧-2-乙基己酸叔戊酯。其他引发剂为偶氮化合物,例如2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)和2,2'-偶氮二(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)。

[0038] 令人意外地,在本发明的上下文中已经发现,根据本发明的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物应该优选使用过氧-2-乙基己酸叔丁酯(TBPEH)或过氧-2-乙基己酸叔戊酯(APO)或TBPEH和APO的组合作为引发剂来制备,因为在根据本发明寻求的结果方面甚至可以实现更好的结果。然而,特别是,使用过氧化二苯甲酰(BPO)作为引发剂生产的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物经证明就本发明的关注点而言为非常有害并且非常不适合的。因此,当根据本发明使用的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物为未使用BPO作为引发剂生产的那些时,其对应于本发明的一个特别优选的实施方案。

[0039] 此外,当丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物具有小于1%的残余单体含量时,其对应于本发明的一个特别优选的实施方案。残余单体含量可以通过常规方法测定;特别是,可以经由固体含量或通过GC或HPLC来确定。合适的组合物能够实现特别有利的根据本发明的泡沫,该泡沫在排放方面也特别低。

[0040] 除了根据本发明用作泡沫稳定剂的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物之外,根据本发明使用的特别发泡剂还包括具有3、4或5个碳原子的烃;氢氟烃;氢氟烯烃(HFO);氢卤烯烃;含氧发泡剂和/或氢氯烃。

[0041] 进而,本发明的另一个特别优选的实施方案是:所用发泡剂为具有3、4或5个碳原子的烃,优选环戊烷、异戊烷和/或正戊烷;氢氟烃,优选HFC 245fa、HFC 134a和HFC 365mfc;全氟化合物,诸如全氟戊烷、全氟己烷和/或全氟己烯;氢氟烯烃或氢卤烯烃,优选1234ze、1234yf、1224yd、1233zd(E)和/或1336mzz;含氧化合物,诸如甲酸甲酯、丙酮和/或二甲氧基甲烷;和/或氢氯烃,优选二氯甲烷和/或1,2-二氯乙烷。

[0042] 基于100质量份的多元醇组分,如果丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物的总量的质量比例为0.1至10pphp、优选0.5至5pphp且特别优选1至4pphp,则这又是本发明的一个优选的实施方案。

[0043] 本发明可以免除含Si泡沫稳定剂。在这种情况下,基于泡沫稳定剂的总量,包含小于15重量%、优选小于10重量%、进一步优选小于5重量%、更优选小于3重量%、甚至更优选小于1重量%、尤其是小于0.5重量%的程度的含硅泡沫稳定剂(如果有的话)的根据本发明的组合物为本发明的一个优选的实施方案。

[0044] 如上所述,本发明还额外地使含Si泡沫稳定剂的并行使用成为可能。在这种情况下,基于泡沫稳定剂的总量,包含超过1重量%、优选超过10重量%、尤其是超过20重量%的程度的含Si泡沫稳定剂的根据本发明的组合物为本发明的一个优选的实施方案。在这样的实施方案的情况下,例如50重量%:50重量%的混合物也为可能的;即,组合物将包含等份的根据本发明使用的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物以及含Si泡沫稳定剂。事实上,令人意外地发现,根据本发明使用的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物改进了含Si泡沫稳定剂的乳化能力。

[0045] 除了根据本发明使用的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物之外,原则上还可以使用根据现有技术已知的所有泡沫稳定组分。

[0046] 根据本发明使用的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物可以纯净形式或在溶剂中使用。在这种情况下,可以使用所有可用于生产PU泡沫的合适物质。所用溶剂优选为已用于标准制剂中的物质,例如OH-官能化合物、多元醇、阻燃剂等。

[0047] 根据本发明的优选的组合物包含以下成分:

[0048] a) 如上所述的根据本发明的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物,

[0049] b) 至少一种多元醇组分,

[0050] c) 至少一种多异氰酸酯和/或多异氰酸酯预聚物,

[0051] d) 任选存在的催化剂,其加速或控制多元醇b)与异氰酸酯c)的反应,

[0052] e) 任选存在的其他泡沫稳定剂,尤其是相应的含硅化合物,

[0053] f) 如上所述的根据本发明的发泡剂,

[0054] g) 任选存在的其他添加剂、填料、阻燃剂等。

[0055] 在此优选的是,组分d)为必须的。

[0056] 在本发明的一个优选的实施方案中,除了根据本发明的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物和根据本发明的发泡剂之外,还使用具有至少2个异氰酸酯反应性基团的组分(优选多元醇组分)、催化剂和多异氰酸酯和/或多异氰酸酯预聚物来制备聚氨酯泡沫。催化剂在此尤其地经由多元醇组分引入。合适的多元醇组分、催化剂和多异氰酸酯和/或多异氰酸酯预聚物为本领域技术人员所公知,但在下文中更详细地描述。

[0057] 出于本发明的目的,适合作为多元醇组分b)的多元醇为具有两个或更多个异氰酸酯反应性基团、优选OH基团的所有有机物质,及其制剂。优选的多元醇为所有聚醚多元醇和/或聚酯多元醇和/或含羟基的脂族聚碳酸酯,尤其是聚醚聚碳酸酯多元醇,和/或被称为“天然油基多元醇”(Natural Oil-based Polyol, NOP)的天然来源的多元醇,它们通常用于生产聚氨酯体系,尤其是聚氨酯涂料、聚氨酯弹性体或泡沫。多元醇通常具有1.8至8的官能度和500至15000范围内的数均分子量。通常使用具有10-1200mgKOH/g范围内的OH值的多元

醇。

[0058] 对于硬质PU泡沫的生产,可以优选使用多元醇或其混合物,条件是,基于100重量份的多元醇组分,存在的至少90重量份的多元醇具有大于100、优选大于150、尤其是大于200的OH值。软质泡沫与硬质泡沫的根本区别在于软质泡沫表现出弹性特性并且可以可逆地变形。当软质泡沫因受力而变形时,一旦受力停止则会恢复到其起始形状。相比之下,硬质泡沫永久地变形。这是本领域技术人员众所周知的。

[0059] 聚醚多元醇可通过已知方法获得,例如通过在作为催化剂的碱金属氢氧化物、碱金属醇盐或胺的存在下通过环氧烷的阴离子聚合,和通过添加至少一种优选含有2或3个以键合形式的反应性氢原子的起始剂分子,或者通过在路易斯酸(例如五氯化锑或三氟化硼醚合物)的存在下通过环氧烷的阳离子聚合,或者通过双金属氰化物催化。合适的环氧烷在亚烷基中含有2至4个碳原子。实例为四氢呋喃、1,3-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷和2,3-环氧丁烷;优选使用环氧乙烷和1,2-环氧丙烷。环氧烷可以单独地、累加地以嵌段、交替形式或作为混合物使用。苯乙烯氧化物也为合适的。所用起始剂分子尤其可以为在分子中具有至少2个、优选2至8个羟基或具有至少两个伯氨基的化合物。所用起始剂分子可以例如为水;二元醇/三元醇或四元醇诸如乙二醇、1,2-丙二醇和1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、蓖麻油等;高级多官能多元醇,尤其是糖化合物,例如葡萄糖、山梨糖醇、甘露醇和蔗糖;多元酚;甲阶酚醛树脂,例如苯酚和甲醛的低聚缩合产物以及苯酚、甲醛和二烷醇胺以及三聚氰胺的Mannich缩合物;或胺诸如苯胺、EDA、TDA、MDA和PMDA,更优选TDA和PMDA。合适的起始剂分子的选择取决于所得聚醚多元醇在聚氨酯生产中的相应应用领域。

[0060] 聚酯多元醇基于优选具有2-12个碳原子的脂族或芳族多元羧酸的酯。脂族羧酸的实例为琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二甲酸、马来酸和富马酸。芳族羧酸的实例为邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和异构的萘二甲酸。聚酯多元醇通过这些多元羧酸与多元醇的缩合而获得,所述多元醇优选具有2至12个、更优选具有2至6个碳原子的二醇或三醇,优选乙二醇、二乙二醇、三羟甲基丙烷和甘油。

[0061] 聚醚聚碳酸酯多元醇为含有以碳酸酯的键合形式的二氧化碳的多元醇。由于二氧化碳在化学工业的许多工艺中大量地作为副产物形成,因此从工业角度来看,在环氧烷聚合中使用二氧化碳作为共聚单体特别令人感兴趣。用二氧化碳部分替代多元醇中的环氧烷有可能显著降低多元醇的生产成本。此外,使用CO₂作为共聚单体对环境非常有利,因为该反应构成了温室气体向聚合物的转化。通过使用催化剂将环氧烷和二氧化碳加成到H-官能的起始物质中来制备聚醚聚碳酸酯多元醇早已为人所知。此处可使用各种催化剂体系:第一代为多相锌盐或铝盐,例如如US-A3900424或US-A3953383中所述。此外,单核和双核金属络合物已成功地用于CO₂和环氧烷的共聚(WO 2010/028362、WO 2009/130470、WO 2013/022932或WO 2011/163133)。用于二氧化碳和环氧烷的共聚的最重要的一类催化剂体系为双金属氰化物催化剂体系,也称为DMC催化剂(US-A 4500704、WO 2008/058913)。合适的环氧烷和H-官能的起始物质为也如上所述的用于制备无碳酸酯的聚醚多元醇的那些。

[0062] 考虑到化石资源(即石油、煤炭和天然气)长期可得性限制并针对原油价格上涨的背景,用于生产聚氨酯泡沫的基于可再生原料的多元醇、基于天然油的多元醇(NOP)越来越被关注,并且已经在此类应用中多次描述(WO 2005/033167、US 2006/0293400、WO 2006/

094227、WO 2004/096882、US 2002/0103091、WO 2006/116456和EP 1678232)。现在许多这样的多元醇可在市场上从不同的制造商处获得(WO2004/020497、US2006/0229375和WO2009/058367)。取决于基础原料(例如大豆油、棕榈油或蓖麻油)和后续处理,获得了具有不同性质的多元醇。基本上可以区为两组:a)基于可再生原料的多元醇,其经过改性使得其可以100%的程度用于聚氨酯的生产(WO2004/020497、US2006/0229375);b)基于可再生原料的多元醇,由于其加工和性能,只能至多以一定比例置换基于石油化学品的多元醇(WO2009/058367)。

[0063] 另一类可用的多元醇为所谓的填充多元醇(聚合物多元醇)。这些填充多元醇的一个特点是其含有分散的固体有机填料,其固体含量高达40%或更多。可用的多元醇包括SAN、PUD和PIPA多元醇。SAN多元醇为含有基于苯乙烯-丙烯腈(SAN)的分散共聚物的高反应性多元醇。PUD多元醇为含有同样呈分散形式的聚脲的高反应性多元醇。PIPA多元醇为含有分散的聚氨酯的高反应性多元醇,例如通过异氰酸酯与常规多元醇中的烷醇胺的原位反应形成。

[0064] 另一类有用的多元醇为经由多元醇与异氰酸酯以优选为100:1至5:1、更优选为50:1至10:1的摩尔比反应作为预聚物获得的那些。这样的预聚物优选以在多元醇中的溶液形式制成,其中该多元醇优选对应于用于制备预聚物的多元醇。

[0065] 异氰酸酯与多元醇的优选比率,表示为制剂的系数,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,在本发明的情况下,在10至1000、优选40至500的范围内。这对应于本发明的一个优选的实施方案。系数为100表示反应性基团的摩尔比为1:1。

[0066] 所用异氰酸酯组分c)优选为一种或多种具有两个或更多个异氰酸酯官能团的有机多异氰酸酯。所用多元醇组分优选为一种或多种具有两个或更多个异氰酸酯反应性基团、优选OH基团的多元醇。

[0067] 出于本发明的目的,适合作为异氰酸酯组分的异氰酸酯为含有至少两个异氰酸酯基团的所有异氰酸酯。通常可以使用所有本身已知的脂族、脂环族、芳脂族且优选芳族的多官能异氰酸酯。相对于消耗异氰酸酯的组分的总和,更优选在60至200摩尔%的范围内使用异氰酸酯。

[0068] 具体实例为:亚烷基部分中具有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1,4-二异氰酸酯并且优选六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HMDI)、脂环族二异氰酸酯诸如环己烷1,3-和1,4-二异氰酸酯以及这些异构体的任何混合物、1-异氰酸-3,3,5-三甲基-5-异氰酸甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯或简称IPDI)、六氢甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯以及相应的异构体混合物,并且优选芳族二异氰酸酯和多异氰酸酯诸如甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯(TDI)和相应的异构体混合物、萘二异氰酸酯、二乙基甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷2,4'-和2,2'-二异氰酸酯(MDI)与多苯基多亚甲基多异氰酸酯的混合物(粗MDI)以及粗MDI和甲苯二异氰酸酯(TDI)的混合物。有机二异氰酸酯和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“低聚物”(基于异氰脲酸酯、缩二脲、脲二酮的IPDI三聚体)。此外,可以使用基于上述异氰酸酯的预聚物。

[0069] 也可以使用通过引入氨基甲酸酯、脲二酮、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯和其他基团而

改性的异氰酸酯,它们被称为改性的异氰酸酯。

[0070] 因此,特别优选使用的特别合适的有机多异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯的各种异构体(甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯(TDI),以纯形式或作为不同组成的异构体混合物)、二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI)、“粗MDI”或“聚合性MDI”(包含MDI的4,4'异构体以及2,4'和2,2'异构体以及具有多于两个环的产物)以及所述两个环的产物(其被称为“纯MDI”且主要由2,4'和4,4'异构体混合物组成),以及由此衍生的预聚物。特别合适的异氰酸酯的实例详述于例如EP 1712578、EP 1161474、WO 00/58383、US 2007/0072951、EP 1678232和WO 2005/085310中,这些专利通过引用完全并入。

[0071] 合适的任选的可用的催化剂d)在本发明的情况下为能够加速异氰酸酯与OH官能团、NH官能团或其他异氰酸酯反应性基团的反应的所有化合物。在此可以使用现有技术已知的常规催化剂,包括例如胺(环状、无环;单胺、二胺、具有一个或多个氨基的低聚物)、有机金属化合物和金属盐,优选铁、铋和锌的那些。特别地,可以使用多种组分的混合物作为催化剂。

[0072] 已经发现,已证明不包含含锡催化剂的根据本发明的组合物对于实现根据本发明所寻求的结果特别有利。因此,基本上不含含锡催化剂的根据本发明的组合物对应于本发明的一个特别优选的实施方案。这也适用于以下描述的用于生产硬质聚氨酯泡沫的方法。当基本上不使用含锡催化剂时,这也为本发明的一个优选的实施方案。

[0073] 组分e)为任选的可用的其他泡沫稳定剂,其不是根据本发明的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物。它们可以优选为用于进一步优化所需泡孔结构和发泡过程的表面活性的硅化合物。在本发明的情况下,可以使用任何促进泡沫产生(稳定、泡孔调节、泡孔打开等)的含硅化合物。这些化合物在现有技术中是众所周知的。表面活性的含硅化合物可以为任何已知的适用于生产PU泡沫的化合物。

[0074] 可用于本发明的情况下的这种类型的硅氧烷结构例如描述于专利文献CN 103665385、CN 103657518、CN 103055759、CN 103044687、US 2008/0125503、US 2015/0057384、EP 1520870 A1、EP 1211279、EP 0867464、EP 0867465、EP 0275563中,尽管这些专利文献描述了仅用于常规聚氨酯泡沫,如模塑泡沫、床垫、隔绝材料、建筑泡沫等。这些文献在此通过引用并入本文并且认为这些文献形成了本发明的公开内容的一部分。

[0075] 如上所解释,发泡剂f)的使用是必须的。必须使用至少一种根据本发明的发泡剂。必要时,还可额外地使用其他发泡剂。可以使用化学和物理发泡剂。

[0076] 根据所用发泡剂的总量,生产具有高或低密度的泡沫。例如,可以生产密度为 $5\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $900\text{kg}/\text{m}^3$ 的泡沫。优选的密度为 $8-800\text{kg}/\text{m}^3$ 、更优选 $10-600\text{kg}/\text{m}^3$ 、尤其是 $30-150\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0077] 原则上所用物理发泡剂可以为具有合适沸点的合适化合物。原则上同样可以使用与NCO基团反应并释放气体的化学发泡剂,例如水或甲酸。常规发泡剂的实例为液化 CO_2 、氮气、空气、高挥发性液体。

[0078] 可以使用的任选的添加剂g)包括现有技术中已知的并且可用于生产聚氨酯、优选PU泡沫、尤其是硬质聚氨酯泡沫的所有物质,例如交联剂和扩链剂、抗氧化降解的稳定剂(称为抗氧化剂)、阻燃剂、表面活性剂、杀生物剂、泡孔精细化添加剂(cell-refining additives)、泡孔开放剂、固体填料、抗静电添加剂、成核剂、增稠剂、染料、颜料、色浆、香料、乳化剂等。

[0079] 包含在根据本发明的组合物中的阻燃剂可以为适合于生产聚氨酯泡沫的任何已知的阻燃剂。用于本发明目的的合适的阻燃剂优选为液体有机磷化合物诸如无卤素有机磷酸酯,例如磷酸三乙酯(TEP);卤代磷酸酯,例如磷酸三(1-氯-2-丙酯)(TCPP)和磷酸三(2-氯乙酯)(TCEP);以及有机膦酸酯,例如甲基膦酸二甲酯(DMMP)、丙基膦酸二甲酯(DMPP);或固体诸如多磷酸铵(APP)和红磷。此外,卤化化合物例如卤化多元醇和固体诸如可膨胀石墨、氧化铝、铈化合物和三聚氰胺适合作为阻燃剂。本发明的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物的使用使得能够使用非常大量的阻燃剂,尤其还有液体阻燃剂,例如TEP、TCPP、TCEP、DMMP,这通常导致相对不稳定的制剂。

[0080] 本发明还提供了一种通过使一种或多种多元醇组分与一种或多种异氰酸酯组分反应生产硬质聚氨酯泡沫的方法,其中所述反应在包括具有3、4或5个碳原子的烃;氢氟烃;氢氟烯烃(HFO);氢卤烯烃;含氧发泡剂和/或氢氯烃的发泡剂的存在下并且在作为泡沫稳定剂的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物的存在下发生,尤其是使用如上所述的根据本发明的组合物。为了避免重复,在这方面参考前面的文本。特别是关于本发明的优选的实施方案,请参考前述文本。根据本发明的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物用作泡沫稳定剂。

[0081] 根据本发明生产的硬质PU泡沫具有优选 $5\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $900\text{kg}/\text{m}^3$ 、更优选 $8-800\text{kg}/\text{m}^3$ 、特别优选 $10-600\text{kg}/\text{m}^3$ 、更特别是 $20-150\text{kg}/\text{m}^3$ 的密度。

[0082] 更特别地,可以获得闭孔硬质PU泡沫,其中闭孔含量有利地大于80%,优选大于90%。这是本发明的一个非常特别优选的实施方案。在本发明的情况下,闭孔含量优选根据DIN ISO 4590:2016-4590通过比重瓶测定。

[0083] 用于生产硬质PU泡沫的根据本发明的方法可以通过已知方法进行,例如通过手动混合或优选通过发泡机来进行。如果该方法使用发泡机来进行,则可以使用高压机器或低压机器。根据本发明的方法可以间歇或连续地进行。

[0084] 优选的根据本发明的硬质聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫制剂的泡沫密度为 $5-900\text{kg}/\text{m}^3$ 并且具有表1中所示的组成。

[0085] 表1: 优选的硬质聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫制剂的组成

组分	重量比例
本发明的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物	>0.5 至 5
多元醇	>0 至 99.9
胺催化剂	0 至 5
金属催化剂	0 至 10
聚醚硅氧烷	0 至 5
水	0.01 至 20
本发明的发泡剂	>0 至 40
其他添加剂(阻燃剂等)	0 至 300
异氰酸酯系数: 10 至 1000	

[0086] 对于根据本发明的方法的进一步优选的实施方案和配置,还参考上文关于根据本发明的组合物、尤其是关于在那规定的优选实施方案已经给出的细节。

[0088] 本发明还提供了可通过所述方法获得的硬质PU泡沫。

[0089] 根据本发明的其他优选的实施方案,硬质PU泡沫具有 5 至 $900\text{kg}/\text{m}^3$ 、优选 8 至

750kg/m³、特别优选10至350kg/m³、尤其是20至150kg/m³的泡沫密度,并且闭孔含量有利地大于80%、优选大于90%。

[0090] 有利的是,根据本发明的硬质聚氨酯泡沫的特征为它们包含至少一种根据本发明的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物,如上所述,并且可使用根据本发明的发泡剂、优选通过根据本发明的方法获得。

[0091] 根据本发明的PU泡沫(聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫)为硬质PU泡沫并且可以用作或用于生产隔绝材料,优选隔绝板、冰箱、隔绝泡沫、车辆座椅,尤其是汽车座椅、车顶衬里、床垫、过滤器泡沫、包装泡沫或喷雾泡沫。

[0092] 根据本发明的PU泡沫,尤其是硬质PU泡沫,可以有利地特别地用于冷藏仓库、制冷器具和家用器具行业中,例如用于生产用于屋顶和墙壁的隔绝板,作为冷冻货物的容器和仓库中的隔绝材料,以及用于冷藏和冷冻设备。

[0093] 进一步优选的使用领域为车辆构造,尤其是用于制造车辆内顶衬里、车身零件、内饰、冷却的车辆、大型容器、运输托盘、包装层压物,在家具行业中(例如用于家具零件、门、衬里),在电子应用中。

[0094] 根据本发明的冷却设备具有根据本发明的硬质PU泡沫(聚氨酯或聚异氰脲酸酯泡沫)作为隔绝材料。

[0095] 本发明还提供了硬质PU泡沫在制冷技术、制冷设备、建筑部门、汽车部门、造船部门和/或电子部门中作为隔绝材料;作为隔绝板;作为喷涂泡沫;作为单组分泡沫的用途。

[0096] 本发明还涉及包含如上所述的丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯共聚物作为泡沫稳定剂并且包含如上所述的根据本发明的发泡剂的根据本发明的组合物用于提供具有改善的隔绝性能的硬质聚氨酯泡沫的用途。

[0097] 本发明的主题通过上文或下文中的实例进行描述,而无意将本发明限制于这些说明性实施方案。当在上文或下文中规定了范围、通式或化合物类型时,这些旨在不仅包括明确提及的化合物的相应范围或集合,而且还包括可通过去除单个值(范围)获得的化合物的所有子范围和子集。当在本说明书的上下文中引用了文献时,该文献的全部内容、特别是关于形成引用该文件的上下文的主题的内容旨在形成本发明公开内容的一部分。除非另有说明,否则百分比均为重量百分比。除非另有说明,否则在上文或下文中以平均值记录时,这些值均为重量平均值。除非另有说明,否则在上文或下文给出了已通过测量确定的参数时,该测量已在25°C的温度和101325Pa的压力下进行。

[0098] 下面的实施例通过实例的方式描述了本发明,但无意于将本发明限定于实施例中规定的实施方案,本发明的应用范围由整个说明书和权利要求书清楚地得出。

具体实施方式

[0099] 实施例:

[0100] 实施例1:共聚物A至F的合成

[0101] 共聚物A:

[0102] 在配备有回流冷凝器和N₂管线、Sabre搅拌器(200rpm)和Pt100数字内部温度计的500mL四颈烧瓶中,最初装入30.01g乙酸正丁酯并将油浴加热至145°C。使用蠕动泵经4小时计量加入9.2g TBPEH(过氧-2-乙基己酸叔丁酯)、56.18g甲基丙烯酸异丁酯(i-BMA)、

67.29g MPEG500甲基丙烯酸酯(MPEG500MA)和2.21g 2-巯基乙醇的混合物。在该温度下将混合物再搅拌30分钟。将混合物冷却至80℃,计量加入溶解在10g乙酸正丁酯中的0.13g TBPEH用于补充反应并在80℃下将混合物再搅拌2小时。再加入5g乙酸正丁酯并不加热的情况下将混合物再搅拌30分钟。

[0103] GPC根据DIN 55672-1:2016-03进行(洗脱液:THF;标准物:PMMA): $M_w=5630\text{g/mol}$; $M_n=2560\text{g/mol}$;PDI=2.2。

[0104] 共聚物B:

[0105] 在配备有回流冷凝器和 N_2 管线、Sabre搅拌器(200rpm)和Pt100数字内部温度计的500mL四颈烧瓶中,最初装入30.01g乙酸正丁酯并将油浴加热至145℃。使用蠕动泵经4小时计量加入9.2g TBPEH、54.69g甲基丙烯酸异癸酯(IDMA)、68.77g MPEG500MA和2.21g 2-巯基乙醇的混合物。在该温度下将混合物再搅拌30分钟。将混合物冷却至80℃,计量加入溶解在10g乙酸正丁酯中的0.13g TBPEH用于补充反应并在80℃下将混合物再搅拌2小时。再加入5g乙酸正丁酯并不加热的情况下将混合物再搅拌30分钟。

[0106] GPC根据DIN 55672-1:2016-03进行(洗脱液:THF;标准物:PMMA): $M_w=5250\text{g/mol}$; $M_n=2410\text{g/mol}$;PDI=2.2。

[0107] 共聚物C:

[0108] 在配备有回流冷凝器和 N_2 管线、Sabre搅拌器(200rpm)和Pt100数字内部温度计的500mL四颈烧瓶中,最初装入30.01g乙酸正丁酯并将油浴加热至145℃。使用蠕动泵经4小时计量加入20.75g BP-50-FT(BPO)、50.92g iBMA、60.99g MPEG500MA和2.21g 2-巯基乙醇的混合物。在该温度下将混合物再搅拌30分钟。将混合物冷却至80℃,计量加入溶解在10g乙酸正丁酯中的0.13g BP-50-FT用于补充反应并在80℃下将混合物再搅拌2小时。再加入5g乙酸正丁酯并不加热的情况下将混合物再搅拌30分钟。

[0109] GPC根据DIN 55672-1:2016-03进行(洗脱液:THF;标准物:PMMA):

[0110] $M_w=6350\text{g/mol}$; $M_n=4080\text{g/mol}$;PDI=1.6。

[0111] 共聚物D:

[0112] 在配备有回流冷凝器和 N_2 管线、Sabre搅拌器(100rpm)和Pt100数字内部温度计的1000mL四颈烧瓶中,最初装入265.05g石油醚(沸点为100-120℃)和265.05g甲苯的混合物并将油浴加热至135℃。使用蠕动泵经5小时计量加入4.43g BP-50-FT、90.59g C17,4MA(甲基丙烯酸硬脂酯)、55.02g MPEG350MA(MPEG350甲基丙烯酸酯)和19.06g i-BMA的混合物。计量加入完成后,加入0.40g BP-50-FT用于补充反应并将混合物再搅拌2小时。将混合物冷却至室温并不搅拌的情况下在烧瓶中放置过夜。再次将油浴加热至130℃,再次加入0.40g BP-50-FT并将混合物搅拌3小时。

[0113] 将混合物在旋转蒸发器上浓缩并完全除去溶剂混合物。将150g无溶剂聚合物溶解在150g乙酸正丁酯中。

[0114] GPC根据DIN 55672-1:2016-03进行(洗脱液:THF;标准物:PMMA): $M_w=14\ 900\text{g/mol}$; $M_n=8610\text{g/mol}$;PDI=1.7。

[0115] 共聚物E:

[0116] 在装有回流冷凝器和 N_2 管线、滴液漏斗、KPG搅拌器(200rpm)和Pt100数字内部温度计的500mL四颈烧瓶中,最初装入29.9g乙酸正丁酯并将油浴加热至145℃。经4小时逐滴

加入9.8g APO、56.0g i-BMA、67.1g MPEG500MA和2.2g 2-巯基乙醇的混合物。在这种情况下，混合物最初以每4秒1滴的滴速滴加1.5小时，然后以每2秒1滴的滴速再滴加2.5小时且混合物在该温度下再搅拌30分钟。将混合物冷却至80℃并计量加入溶解在10g乙酸正丁酯中的0.14gAPO用于补充反应。加入另外的15g乙酸异丁酯并将混合物在不加热的情况下再搅拌30分钟。

[0117] GPC根据DIN 55672-1:2016-03进行(洗脱液:THF;标准物:PMMA): $M_w=8474\text{g/mol}$; $M_n=2426\text{g/mol}$;PDI=3.5。

[0118] 共聚物F:

[0119] 在装有回流冷凝器和N₂管线、滴液漏斗、KPG搅拌器(200rpm)和Pt100数字内部温度计的550mL四颈烧瓶中,最初装入29.9g乙酸正丁酯并将油浴加热至145℃。经4小时以每秒1滴的速度连续滴加9.8g APO、56.0g i-BMA、67.1g MPEG500MA和2.2g 2-巯基乙醇的混合物并且在该温度下再搅拌30分钟。将混合物冷却至80℃并计量加入溶解在10g乙酸正丁酯中的0.14g APO用于补充反应。加入另外的15g乙酸异丁酯并将混合物在不加热的情况下再搅拌30分钟。

[0120] GPC根据DIN 55672-1:2016-03进行(洗脱液:THF;标准物:PMMA): $M_w=6181\text{g/mol}$; $M_n=2276\text{g/mol}$;PDI=2.7。

[0121] 实施例2:硬质PUR泡沫

[0122] 以下泡沫制剂用于性能比较:

[0123]

组分	重量比例
聚醚多元醇*	100
催化剂**	2
表面活性剂***	2
水	1
环戊烷	14
MDI****	193

[0124] *Daltolac®R 471,得自Huntsman,OH值为470mg KOH/g

[0125] **POLYCAT®8,得自Evonik Operations GmbH

[0126] ***表面活性剂:****如实施例1中所述的共聚物或得自Evonik Operations GmbH的TEGOSTAB®B 8491

[0127] ****聚合性MDI,200mPa*s,31.5%NCO,官能度为2.7。

[0128] 通过手动混合进行对比发泡。为此目的,将多元醇、催化剂、水、泡沫稳定剂和发泡剂称取到烧杯中并通过盘式搅拌器(直径为6cm)以1000rpm混合30秒。通过重新称重,确定在混合操作中已蒸发的发泡剂的量并再次添加该量的发泡剂。现在加入MDI,用所述搅拌器以2500rpm将反应混合物搅拌7秒并立即转移到尺寸为27.5x14x14cm(W x H x D)的开口模具中。

[0129] 10分钟后,将泡沫脱模。发泡后一天对泡沫进行分析。以1至10级主观评估孔结构,其中10代表(理想化的)无瑕疵的非常细的泡沫,而1代表有明显缺陷的粗泡沫。

[0130] 结果汇总在下表中:

[0131]	表面活性剂	评分
	TEGOSTAB B 8491	7.0
	共聚物A	6.5
	共聚物B	7.5
	共聚物C	1.5
	共聚物D	泡沫塌陷
	共聚物E	7.0
	共聚物F	7.0

[0132] 结果表明,采用共聚物A、B以及E和F特别是在实现孔结构和泡沫质量方面与采用基于硅氧烷的泡孔稳定剂相比处于相同的水平或略好。

[0133] 根据本发明的共聚物对所有其他与应用相关的泡沫性质的影响如果有的话也仅是微不足道。

[0134] 实施例3:硬质PIR泡沫

[0135] 以下泡沫制剂用于性能比较:

[0136]	组分	重量比例
	聚酯多元醇*	100
	胺催化剂**	0.6
	钾三聚催化剂***	4
	表面活性剂****	2
	水	1
	环戊烷	16
	MDI*****	199

[0137] *Stepanpol®PS 2352,得自Stepan,0H值为250mg KOH/g

[0138] **POLYCAT® 5,得自Evonik Operations GmbH

[0139] ***KOSMOS®75,得自Evonik Operations GmbH

[0140] ****表面活性剂:****如实施例1中所述的共聚物或得自Evonik Operations GmbH的TEGOSTAB®B 8871

[0141] *****聚合性MDI,200mPa*s,31.5%NCO,官能度为2.7。

[0142] 通过手动混合进行对比发泡。为此目的,将多元醇、催化剂、水、泡沫稳定剂和发泡剂称取到烧杯中并通过盘式搅拌器(直径为6cm)以1000rpm混合30秒。通过重新称重,确定在混合操作中蒸发的发泡剂的量并再次添加该量的发泡剂。现在加入MDI,用所述搅拌器以3000rpm将反应混合物搅拌5秒并立即转移到尺寸为27.5x14x14cm(W x H x D)的开口模具中。

[0143] 10分钟后,将泡沫脱模。发泡后一天对泡沫进行分析。以1至10级主观评估孔结构,其中10代表(理想化的)无瑕疵的非常细的泡沫,而1代表有非常明显缺陷的粗泡沫。

[0144] 结果汇总在下表中:

[0145]	表面活性剂	评分
	TEGOSTAB B 8871	8.0
	共聚物A	7.5
	共聚物B	8.0
	共聚物C	4.5
	共聚物D	2.0
	共聚物E	8.0
	共聚物F	7.5

[0146] 结果表明,采用共聚物A、B以及E和F特别是在实现孔结构和泡沫质量方面与采用基于硅氧烷的泡孔稳定剂相比处于相同的水平或略好。

[0147] 根据本发明的共聚物对所有其他与应用相关的泡沫性质的影响如果有的话也仅是微不足道。

[0148] 实施例4:硬质PIR泡沫

[0149] 以下泡沫制剂用于性能比较:

[0150]	组分	重量比例
	聚酯多元醇*	100
	胺催化剂**	0.4
	钾三聚催化剂***	5
	表面活性剂****	2
	水	0.8
	环戊烷/异戊烷70:30	19.5
	TCPP	10
	MDI*****	220

[0151] *Stepanpol®PS 2412,得自Stepan,0H值为240mg KOH/g

[0152] **POLYCAT®5,得自Evonik Operations GmbH

[0153] ***KOSMOS®70L0,得自Evonik Operations GmbH

[0154] ****表面活性剂:****如实施例1中所述的共聚物或得自Evonik Operations GmbH的TEGOSTAB®B 8871

[0155] *****聚合性MDI,200mPa*s,31.5%NCO,官能度为2.7。

[0156] 通过手动混合进行对比发泡。为此目的,将多元醇、催化剂、水、泡沫稳定剂、阻燃剂和发泡剂称取到烧杯中并通过盘式搅拌器(直径为6cm)以1000rpm混合30秒。通过重新称重,确定在混合操作中蒸发的发泡剂的量并再次添加该量的发泡剂。现在加入MDI,并用所述搅拌器以3000rpm将反应混合物搅拌5秒并立即转移到衬有聚乙烯膜并恒温到60°C的25cm x50cm x 7cm的铝模具中。

[0157] 10分钟后,将泡沫脱模。发泡后一天对泡沫进行分析。以1至10级主观评估表面和内部缺陷,其中10代表(理想化的)无瑕疵的泡沫,而1代表有非常明显缺陷的泡沫。导热率系数(λ 值,单位为mW/m·K)根据标准EN12667:2001的规定在2.5cm厚的圆盘上使用Hesto Lambda Control类型的型号为HLC X206的设备在10°C的平均温度下测定。

[0158] 结果汇总在下表中:

	表面活性剂	密度 kg/m ³	导热率 mW/mK	正面表面	反面表面	内部缺陷	孔结构
[0159]	TEGOSTAB B 8871	37.5	22.3	6.5	7.0	7.0	7.0
	共聚物 A	36.7	22.6	6.5	6.5	6.0	5.5
	共聚物 B	37.4	22.2	7.0	7.5	7.0	6.5
	共聚物 D	33.4	38.7	3.0	4.0	3.5	3.0
	共聚物 F	38.1	23.5	6.0	6.0	7.0	7.0

[0160] 结果表明,采用共聚物A和B特别是在实现泡沫质量和导热率方面与采用基于硅氧烷的泡孔稳定剂相比处于相同的水平或略好。

[0161] 根据本发明的共聚物对所有其他与应用相关的泡沫性质的影响如果有的话也仅是微不足道。

[0162] 实施例5:硬质PIR泡沫

[0163] 以下泡沫制剂用于性能比较:

组分	重量比例
聚酯多元醇*	100
胺催化剂**	0.4
钾三聚催化剂***	5
表面活性剂****	2
水	0.8
环戊烷/异戊烷70:30	19.5
T CPP	10
MDI*****	199

[0165] *Isoexter 4973, 得自COIM, 0H值为210mg KOH/g

[0166] **POLYCAT®5, 得自Evonik Operations GmbH

[0167] ***KOSMOS®70L0, 得自Evonik Operations GmbH

[0168] ****表面活性剂:****如实施例1中所述的共聚物或得自Evonik Operations GmbH的TEGOSTAB®B 8871

[0169] *****聚合性MDI, 200mPa*s, 31.5%NCO, 官能度为2.7。

[0170] 通过手动混合进行对比发泡。为此目的,将多元醇、催化剂、水、泡沫稳定剂、阻燃剂和发泡剂称取到烧杯中,并通过盘式搅拌器(直径为6cm)以1000rpm混合30秒。通过重新称重,确定在混合操作中蒸发的发泡剂的量并再次添加该量的发泡剂。现在加入MDI,用所述搅拌器以3000rpm将反应混合物搅拌5秒并立即转移到衬有聚乙烯膜并恒温到60°C的25cm x 50cm x 7cm的铝模具中。

[0171] 10分钟后,将泡沫脱模。发泡后一天对泡沫进行分析。以1至10级主观评估表面和内部缺陷,其中10代表(理想化的)无瑕疵的泡沫,而1代表有非常明显缺陷的泡沫。导热率系数(λ 值,单位为mW/m·K)根据标准EN12667:2001的规定在2.5cm厚的圆盘上使用Hesto Lambda Control类型的型号为HLC X206的设备在10°C的平均温度下测定。

[0172] 结果汇总在下表中:

	表面活性剂	密度 kg/m ³	导热率 mW/mK	正面表面	反面表面	内部缺陷	孔结构
[0173]	TEGOSTAB B 8871	34.0	21.4	6.0	7.5	8.0	8.0
	共聚物 A	34.1	22.3	6.0	6.5	7.0	7.5
	共聚物 B	33.9	22.2	6.0	7.0	8.0	7.0
	共聚物 D	31.3	42.1	3.0	3.5	2.5	2.0
	共聚物 F	33.8	22.8	7.0	8.0	8.0	6.5

[0174] 结果表明,采用共聚物A和B特别是在实现泡沫质量和导热率方面与采用基于硅氧烷的泡孔稳定剂相比处于相同的水平。

[0175] 根据本发明的共聚物对所有其他与应用相关的泡沫性质的影响如果有的话也仅是微不足道。