



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 116917366 B

(45) 授权公告日 2026. 09. 22

(21) 申请号 202280018124.5	(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 王世娜
(22) 申请日 2022.02.24	
(65) 同一申请的已公布的文献号 申请公布号 CN 116917366 A	(51) Int.Cl. C08G 18/18 (2006.01) C08K 9/10 (2006.01) C08K 9/04 (2006.01) C08K 5/3492 (2006.01) C08K 3/32 (2006.01) C08K 3/02 (2006.01) C08K 5/19 (2006.01) C08K 3/016 (2006.01) C08G 18/76 (2006.01) C08G 18/48 (2006.01) C08G 18/42 (2006.01) C08G 18/22 (2006.01)
(43) 申请公布日 2023.10.20	
(30) 优先权数据 21160166.1 2021.03.02 EP	
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2023.08.31	
(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/EP2022/054645 2022.02.24	
(87) PCT国际申请的公布数据 W02022/184543 DE 2022.09.09	
(73) 专利权人 赢创运营有限公司 地址 德国埃森	(56) 对比文件 JP 2020070411 A, 2020.05.07 审查员 张晨光
(72) 发明人 M·苏汉 J·芬茨默尔 J·克莱嫩 M·齐默尔曼	

权利要求书4页 说明书17页

(54) 发明名称

聚氨基甲酸酯泡沫的制备

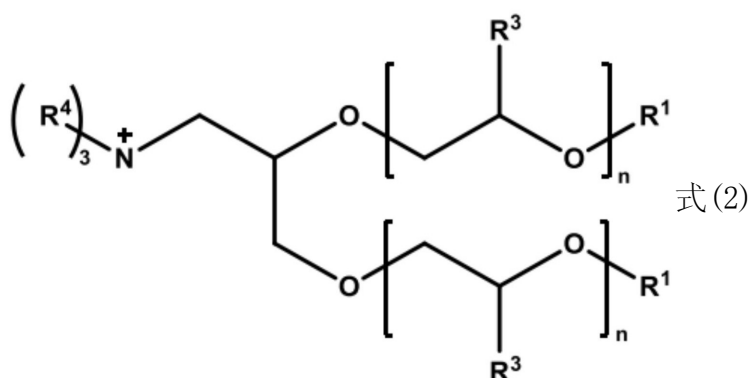
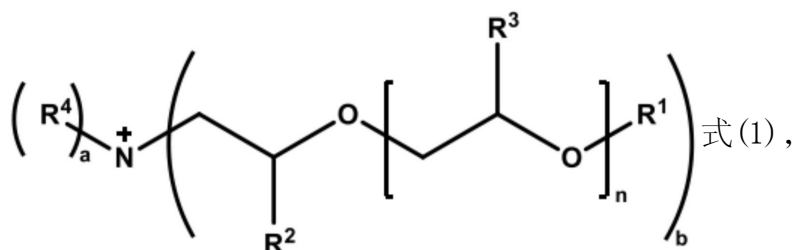
(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备硬质PU泡沫的组合物,其包含至少一种多异氰酸酯组分、发泡剂、固体阻燃剂、任选存在的催化氨基甲酸酯或异氰脲酸酯键形成的催化剂,该组合物包含至少一种基于季铵化合物的表面活性剂。

1. 用于制备硬质PU泡沫的组合物,其包含至少一种多异氰酸酯组分、至少一种多元醇组分、发泡剂、固体阻燃剂、任选存在的催化氨基甲酸酯或异氰脲酸酯键形成的催化剂,其特征在于所述组合物包含至少一种基于季铵化合物的表面活性剂,

所用的所述季铵化合物是至少一种式(1)或(2)的酯基季铵盐、式(3)的烷基季铵盐、式(4)的咪唑啉季铵盐、式(5)的酰胺胺季铵盐和/或氯化十六烷基吡啶,

其中



R^1 是链长为8至22个碳原子的饱和或单不饱和或多不饱和的直链或支链脂肪酸的酰基,或蓖麻油酸的酰基,或氢,

并且

条件是至少一个基团 R^1 必须是指定的酰基之一,

R^2 是具有1至6个碳原子的烷基或氢,

R^3 是具有1至6个碳原子的烷基或氢,

R^4 是具有1至6个碳原子的烷基或羟乙基或氢,

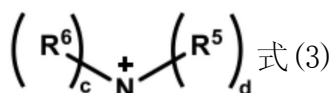
并且

$n=0$ 至20,

$a=1$ 至3且 $b=1$ 至3,

条件是 $a+b=4$,

和/或其中



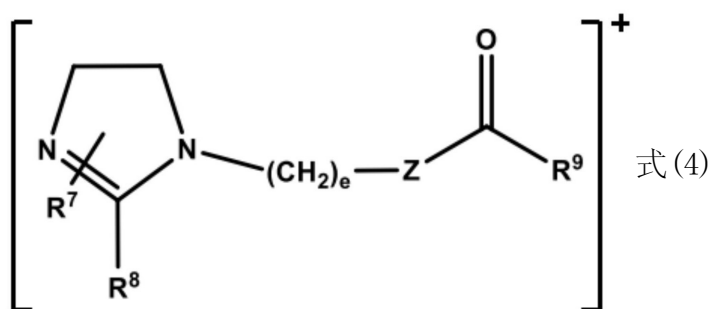
R^5 是链长为8至24个碳原子的饱和或单不饱和或多不饱和的直链或支链烷基,

R^6 是具有1至6个碳原子的烷基或羟乙基或苄基或氢,

并且

$c=1$ 至3且 $d=1$ 至3,

条件是 $c+d=4$,
和/或其中



R^7 是具有1至6个碳原子的烷基或羟乙基或氢,

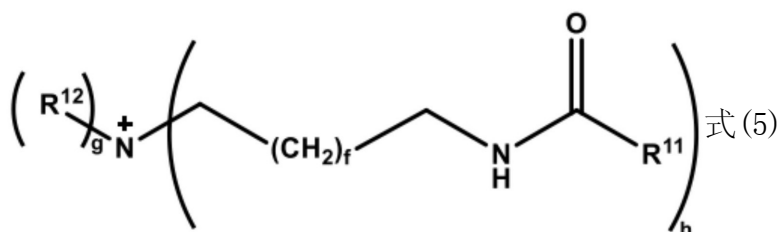
R^8 是具有8至22个碳原子的饱和或单不饱和或多不饱和的直链或支链的烷基或基团 $O(CO)R^{10}$,其中 R^{10} 是具有7至21个碳原子的饱和或单不饱和或多不饱和的直链或支链的脂族烷基,

R^9 是具有7至21个碳原子的饱和或单不饱和或多不饱和的直链或支链的脂族烷基,

Z是NH基团或氧,

其中e是1至4的整数,

和/或其中



R^{11} 是链长为7至21个碳原子的饱和或单不饱和或多不饱和的直链或支链烷基,

R^{12} 是具有1至6个碳原子的烷基或羟乙基或氢,

并且

f是0至5的整数,

h=1或2且g=2或3,

条件是 $h+g=4$ 。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中式(1)或(2)的化合物包含不同的基团 R^1 ,

和/或,式(1)或(2)的化合物包含不同的基团 R^4 ,

和/或,式(3)的化合物包含不同的基团 R^5 ,

和/或,式(3)的化合物包含不同的基团 R^6 ,

和/或,式(5)的化合物包含不同的基团 R^{12} 。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中 R^2 是氢、甲基、乙基、丙基或异丙基,

和/或, R^3 是氢、甲基、乙基、丙基或异丙基,

和/或, R^4 是甲基、乙基、丙基或异丙基,

和/或, R^6 是甲基、乙基、丙基、异丙基或苄基,

和/或, R^7 是甲基、乙基、丙基或异丙基,

和/或, R^{12} 是甲基、乙基、丙基或异丙基。

4. 根据权利要求1所述的组合物,其中 R^2 是氢或甲基,
和/或, R^3 是甲基或氢,
和/或, R^4 是乙基或甲基,
和/或, R^6 是乙基或甲基,
和/或, R^7 是乙基或甲基,
和/或, R^{12} 是乙基或甲基。
5. 根据权利要求1所述的组合物,其中 R^4 是甲基,
和/或, R^6 是甲基,
和/或, R^7 是甲基
和/或, R^{12} 是甲基。
6. 根据权利要求1所述的组合物,其中 $n=0$ 至10。
7. 根据权利要求1所述的组合物,其中 $n=0$ 。
8. 根据权利要求1所述的组合物,其中 $h=2$ 的式(5)化合物具有不同的 f 值并包含不同的基团 R^{11} 。
9. 根据权利要求1所述的组合物,其中当 R^4 、 R^6 、 R^7 或 R^{12} 包含羟乙基时,它们是烷氧基化的。
10. 根据权利要求9所述的组合物,其中所述烷氧基化的羟乙基包含基于环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或氧化苯乙烯的重复单元,并且包含1-15个重复单元。
11. 根据权利要求10所述的组合物,其中,所述烷氧基化的羟乙基包含1-10个重复单元。
12. 根据权利要求1所述的组合物,其特征在于,在式(1)和/或式(2)中, R^1 选自酸的酰基,所述酸选自下组:油酸、异硬脂酸、月桂酸、棕榈酸、反油酸、异油酸、二十碳烯酸、二十二碳烯酸、亚油酸、十八碳三烯酸、石榴油酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、鳕油酸和/或二十二碳六烯酸。
13. 根据权利要求12所述的组合物,其中所述酸选自下组:鳕油酸、芥酸、 α -亚麻酸、 γ -亚麻酸、 α -桐酸、和/或 β -桐酸。
14. 根据权利要求1至13中任一项所述的组合物,其特征在于,在式(1)中, $a=b=2$ 和/或在式(5)中, $h=1$ 且 $g=3$ 。
15. 根据权利要求1至13中任一项所述的组合物,其还包含至少一种对通式(1)、(2)、(3)、(4)和/或(5)化合物的抗衡负离子,所述抗衡负离子选自包含以下的组:氯离子、溴离子、碘离子、烷基硫酸根、烷基磺酸根、三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、磷酸根、硫酸根、硫酸氢根、乳酸根、乙醇酸根、乙酸根和/或柠檬酸根。
16. 根据权利要求15所述的组合物,其中所述烷基硫酸根是甲基硫酸根或乙基硫酸根,和/或所述烷基磺酸根是甲基磺酸根。
17. 根据权利要求1至13中任一项所述的组合物,其特征在于,所述基于季铵化合物的表面活性剂存在的总量为0.1至10份。
18. 根据权利要求17所述的组合物,其中所述基于季铵化合物的表面活性剂存在的总量为0.1至5份。
19. 根据权利要求17所述的组合物,其中所述基于季铵化合物的表面活性剂存在的总

量为0.1至4份。

20. 根据权利要求1至13中任一项所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含以下物质作为固体阻燃剂:聚磷酸铵、三聚氰胺、三聚氰胺氰脲酸酯和/或红磷。

21. 根据权利要求20所述的组合物,其中所述组合物包含聚磷酸铵作为固体阻燃剂。

22. 根据权利要求1至13中任一项所述的组合物,其特征在于,所述组合物包含以下物质作为固体阻燃剂:聚磷酸铵和三聚氰胺,或涂有三聚氰胺或包裹在三聚氰胺中的聚磷酸铵,或用三聚氰胺或用三聚氰胺-甲醛树脂微囊化的聚磷酸铵。

23. 根据权利要求1至13中任一项所述的组合物,其特征在于,基于100份多元醇,所述固体阻燃剂存在的总量为1至60份。

24. 根据权利要求23所述的组合物,其中基于100份多元醇,所述固体阻燃剂存在的总量为5至50份。

25. 根据权利要求23所述的组合物,其中基于100份多元醇,所述固体阻燃剂存在的总量为8至30份。

26. 根据权利要求1至13中任一项所述的组合物,其特征在于,所述组合物还包含至少一种泡沫稳定剂,基于100份多元醇,所述泡沫稳定剂的量为0.5至4份。

27. 根据权利要求26所述的组合物,其中所述泡沫稳定剂是聚醚硅氧烷的泡沫稳定剂。

28. 基于可发泡反应混合物制备硬质PU泡沫的方法,所述反应混合物包含多异氰酸酯、至少一种多元醇组分、发泡剂、固体阻燃剂、任选存在的催化剂和任选存在的其它添加剂,其特征在于使用至少一种根据权利要求1至16中任一项中所定义的基于季铵化合物的表面活性剂。

29. 基于可发泡反应混合物制备硬质PU泡沫的方法,所述反应混合物包含多异氰酸酯、至少一种多元醇组分、发泡剂、固体阻燃剂、任选存在的催化剂和任选存在的其它添加剂,其特征在于使用至少一种基于季铵化合物的表面活性剂,其中使用根据权利要求1至27中任一项所定义的组合物。

30. 根据权利要求28或29所述的方法制备的硬质PU泡沫。

31. 根据权利要求30所述的硬质PU泡沫作为绝缘材料和/或作为建筑材料的用途,作为吸音泡沫,作为包装泡沫,作为汽车的顶衬里或管道的管套。

32. 根据权利要求30所述的硬质PU泡沫作为绝缘材料和/或作为建筑材料的用途,其用于建筑应用中。

33. 根据权利要求30所述的硬质PU泡沫作为绝缘材料和/或作为建筑材料的用途,其用于喷涂泡沫或制冷领域中。

34. 基于季铵化合物的表面活性剂的用途,所述基于季铵化合物的表面活性剂是根据权利要求1至16中任一项中所定义的基于季铵化合物的表面活性剂,作为分散添加剂在制备包含固体阻燃剂的硬质PU泡沫中的用途。

35. 基于季铵化合物的表面活性剂的用途,其作为分散添加剂在制备包含固体阻燃剂的硬质PU泡沫中的用途,其中使用根据权利要求1至27中任一项所述的组合物。

36. 基于季铵化合物的表面活性剂用于改进固体阻燃剂在用于制备硬质PU泡沫的组合物中的分散性、再分散性和/或沉降稳定性的用途,其是根据权利要求34或35所述的用途。

聚氨基甲酸酯泡沫的制备

[0001] 本发明涉及聚氨基甲酸酯领域,特别是聚氨基甲酸酯泡沫领域。更具体地,本发明涉及使用固体阻燃剂和基于季铵化合物(诸如酯基季铵盐(quat)和/或烷基季铵盐)的表面活性剂制备硬质聚氨基甲酸酯泡沫,涉及用于制备这种泡沫的组合物,还涉及所述泡沫的用途。聚氨基甲酸酯泡沫在此是硬质聚氨基甲酸酯泡沫。

[0002] 在本发明的上下文中,聚氨基甲酸酯(PU)特别理解为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。除了聚氨基甲酸酯之外,还可以在反应中形成其它官能团,例如脲二酮、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,为了本发明的目的,PU被理解为不仅指聚氨基甲酸酯,而且还指聚异氰脲酸酯、聚脲和含有脲二酮、碳二亚胺、脲基甲酸酯、缩二脲和脲酮亚胺基团的多异氰酸酯反应产物。在本发明的上下文中,聚氨基甲酸酯泡沫(PU泡沫)被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而获得的泡沫。除了同名的聚氨基甲酸酯之外,这里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、异氰脲酸酯或脲酮亚胺。

[0003] 与提供PU泡沫(特别是硬质PU泡沫)相关的一个特别重要的目的是制备具有良好阻燃性能的PU泡沫。由于这个原因,使用了阻燃剂。阻燃剂是本身已知的用于限制、减缓或防止火灾蔓延的物质。在已知的现有技术中,描述了相应的阻燃剂,其具有阻燃性能并且适用于PU泡沫领域。

[0004] 最近,固体阻燃剂诸如聚磷酸铵(APP)也越来越多地用于硬质聚氨基甲酸酯泡沫的制备,因为与液体(通常含卤素)阻燃剂诸如磷酸三(2-氯异丙基)酯(TCCP)相比,这些阻燃剂具有生态学和毒理学优势。然而,液体阻燃剂更容易使用。固体的使用在液体原料中的分散和加工方面产生了相当大的问题。这些尤其包括沉降、沉降后的再分散、在硬质PU泡沫中的不均匀分布,特别是由此产生的PU泡沫中的不均匀性能分布。人们一直在努力使用分散添加剂来克服这些问题,但到目前为止还没有真正令人信服的结果。其中,分散添加剂的使用每次都伴随着组分粘度的急剧增加,使得处理变得更加困难甚至不可能。

[0005] 在此背景下,本发明解决的具体问题是使得可以提供包含固体阻燃剂的硬质PU泡沫,但克服上述沉降、沉降后再分散和在泡沫中不均匀分布的问题,特别是避免组分粘度的过度增加。

[0006] 在这方面,令人惊讶地发现,在本发明的上下文中,使用基于季铵化合物(诸如酯基季铵盐和/或烷基季铵盐)的表面活性剂,可以在再分散和沉降稳定性方面获得所需的显著改善,并在泡沫中获得更均匀的性能分布。在此,组分的粘度仅在明显较小的程度上受到影响。

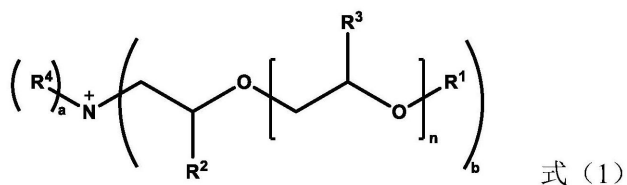
[0007] 本发明的主题解决了上述问题。本发明提供一种用于制备硬质PU泡沫的组合物,其包含至少一种多异氰酸酯组分、至少一种多元醇组分、发泡剂、固体阻燃剂、任选存在的催化氨基甲酸酯或异氰脲酸酯键形成的催化剂,其中该组合物包含至少一种基于季铵化合物(诸如酯基季铵盐或烷基季铵盐或酰胺胺(amidoamine)季铵盐或咪唑啉季铵盐)的表面活性剂。

[0008] 本发明的主题与各种优点相关联。例如,其可以提供具有良好阻燃性能的硬质PU泡沫。有利的是,这可以在不对泡沫的其它性能(特别是其机械性能)产生不利影响的情况下实现。关于硬质PU泡沫的提供,还使得特别微孔的、均匀的和低缺陷的泡沫结构成为可能。因此,可以提供具有特别好的使用性能和均匀性能分布的相应PU泡沫。本发明使得固体阻燃剂在聚氨基甲酸酯泡沫中特别均匀的分布成为可能。如果需要,还可以向聚氨基甲酸酯泡沫中加入特别大量的固体阻燃剂。本发明总体上使固体阻燃剂在泡沫制备过程中容易处理成为可能。固体阻燃剂可以以非常直接的方式与基于季铵化合物的表面活性剂(诸如优选酯基季铵盐和/或烷基季铵盐)一起引入到反应混合物中,例如通过两种反应组分(多元醇组分或多异氰酸酯组分)中的一种。优选通过多元醇组分引入。通过本发明可以显著减少或甚至避免在反应组分和固体的分散体的储存过程中的沉降问题。本发明还允许固体在长时间储存后沉降的情况下具有非常好的再分散性,这意味着例如在储存期间不再需要持续搅拌或混合。本发明还允许固体在聚氨基甲酸酯泡沫中更均匀的分布,这导致更均匀的性能特性。

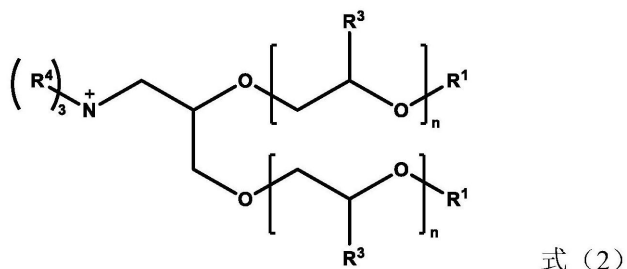
[0009] 基于季铵化合物的表面活性剂(诸如酯基季铵盐、酰胺胺季铵盐、咪唑啉季铵盐、氯化十六烷基吡啶和/或烷基季铵盐,本身是本领域技术人员已知的。例如,酯基季铵盐和烷基季铵盐是基于具有至少一个长烃基的季铵化合物的表面活性剂。烷基季铵盐通常是四烷基铵盐,而酯基季铵盐通常是基于用至少一种脂肪酸酯化的三乙醇基甲基季铵化合物或二乙醇基二甲基季铵化合物。

[0010] 烷基季铵盐和酯基季铵盐早已用于化妆品或洗涤剂和清洁剂,诸如织物柔软剂,并且其制备早已为本领域技术人员所知。烷基季铵盐可以例如通过相应的胺与甲基化剂如氯甲烷或硫酸二甲酯反应来制备。酯基季铵盐可以例如通过甲基二乙醇胺或三乙醇胺与脂肪酸的酯化,然后例如用硫酸二甲酯或氯甲烷进行季铵化来制备。

[0011] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,所用的基于季铵化合物的表面活性剂优选为至少一种式(1)或(2)的酯基季铵盐、式(3)的烷基季铵盐、式(4)的咪唑啉季铵盐、式(5)的酰胺胺季铵盐和/或氯化十六烷基吡啶,其中



[0012]



[0013] R^1 是链长为8至22个碳原子的饱和或单不饱和或多不饱和的直链或支链脂肪酸的酰基,或蓖麻油酸的酰基,或氢,

[0014] 式(1)或(2)的化合物可以包含不同的基团 R^1 ,并且

[0015] 条件是至少一个基团 R^1 必须是指定的酰基之一,

[0016] R^2 是具有1至6个碳原子的烷基或氢,优选氢、甲基、乙基、丙基或异丙基,更优选氢或甲基,

[0017] R^3 是具有1至6个碳原子的烷基或氢,优选氢、甲基、乙基、丙基或异丙基,更优选甲基或氢,

[0018] R^4 是具有1至6个碳原子的烷基或羟乙基或氢,优选甲基、乙基、丙基或异丙基,更优选乙基或甲基,非常特别优选甲基,

[0019] 式(1)或(2)的化合物可以包含不同的基团 R^4 ,并且

[0020] $n=0$ 至20,优选0至10,更优选0,

[0021] $a=1$ 至3且 $b=1$ 至3,

[0022] 条件是 $a+b=4$,

[0023] 和/或其中

[0024] $\left(\begin{array}{c} R^6 \\ | \\ \text{---} \text{N}^+ \text{---} \\ | \\ R^5 \end{array} \right)_c \left(\begin{array}{c} R^5 \\ | \\ \text{---} \text{N}^+ \text{---} \\ | \\ R^6 \end{array} \right)_d$ 式(3)

[0025] R^5 是链长为8至24个碳原子的饱和或单不饱和或多不饱和的直链或支链烷基,

[0026] 式(3)的化合物可以包含不同的基团 R^5 ,

[0027] R^6 是具有1至6个碳原子的烷基或羟乙基或苄基或氢,优选甲基、乙基、丙基、异丙基或苄基,更优选乙基或甲基,非常特别优选甲基,

[0028] 式(3)的化合物可以包含不同的基团 R^6 ,并且

[0029] $c=1$ 至3且 $d=1$ 至3,

[0030] 条件是 $c+d=4$;

[0031] 和/或其中

[0032] $\left[\begin{array}{c} \text{---} \text{N}^+ \text{---} \\ | \\ \text{---} \text{N} \text{---} \\ | \\ R^7 \\ | \\ R^8 \end{array} \right] \text{---} (\text{CH}_2)_e \text{---} \text{Z} \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} R^9$ 式(4)

[0033] R^7 是具有1至6个碳原子的烷基或羟乙基或氢,优选甲基、乙基、丙基或异丙基,更优选乙基或甲基,非常特别优选甲基,

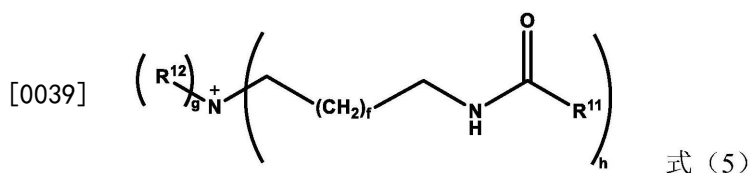
[0034] R^8 是具有8至22个碳原子的饱和或单不饱和或多不饱和的直链或支链的烷基或基团 $\text{O}(\text{C})\text{R}^{10}$,其中 R^{10} 是具有7至21个碳原子的饱和或单不饱和或多不饱和的直链或支链的脂族烷基,

[0035] R^9 是具有7至21个碳原子的饱和或单不饱和或多不饱和的直链或支链的脂族烷基,

[0036] Z是NH基团或氧,

[0037] e可以是1至4的整数,

[0038] 和/或其中



[0040] R^{11} 是链长为7至21个碳原子的饱和或单不饱和或多不饱和的直链或支链烷基,

[0041] R^{12} 是具有1至6个碳原子的烷基或羟乙基或氢, 优选甲基、乙基、丙基或异丙基, 更优选乙基或甲基, 非常特别优选甲基,

[0042] 式 (5) 的化合物可以包含不同的基团 R^{12} , 并且

[0043] f 可以是0至5的整数,

[0044] $h=1$ 或 2 且 $g=2$ 或 3 ,

[0045] 条件是 $h+g=4$,

[0046] 其中 $h=2$ 的式 (5) 化合物可以具有不同的 f 值并包含不同的基团 R^{11} ;

[0047] 当 R_4 、 R_6 、 R_7 或 R_{12} 包含羟乙基时, 它们也可以是烷氧基化的, 并且所述任选地烷氧基化的羟乙基可以包含基于环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和/或环氧苯乙烷的重复单元, 并且包含1-15个重复单元, 优选1-10个重复单元。

[0048] 就本发明的上述优点而言, 包含相应季铵化合物的相应组合物显示出特别有利的结果。

[0049] 本发明进一步特别优选的实施方案是当在式 (1) 和/或式 (2) 中, R^1 选自以下酸的酰基: 油酸、异硬脂酸、月桂酸、棕榈酸、反油酸 (elaidic acid)、异油酸 (vaccenic acid)、鳕油酸、二十碳烯酸、二十二烯酸、芥酸、神经酸、亚油酸、 α -亚麻酸、 γ -亚麻酸、十八碳三烯酸、石榴油酸、 α -桐酸、 β -桐酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、鳕油酸 (clupanodonic acid) 和/或二十二碳六烯酸 (cervonic acid)。

[0050] 进一步优选的是, 在式 (1) 中, $a=b=2$ 和/或在式 (5) 中, $h=1$ 且 $g=3$ 。这同样对应于本发明的另一个特别优选的实施方案。

[0051] 本发明的组合物包含至少一种通式 (1)、(2)、(3)、(4) 和/或 (5) 化合物的抗衡负离子, 所述抗衡负离子选自包含以下的组: 氯离子、溴离子、碘离子、烷基硫酸根如甲基硫酸根、乙基硫酸根、烷基磺酸根如甲基磺酸根、三氟甲磺酸根、甲苯磺酸根、磷酸根、硫酸根、硫酸氢根、乳酸根、乙醇酸根、乙酸根和/或柠檬酸根, 这对应于本发明的另一个特别优选的实施方案。

[0052] 本发明的另一个特别优选的实施方案是, 基于100份多元醇, 基于季铵化合物的表面活性剂在本发明的组合物中存在的总量为0.1至10份, 优选0.1至5份, 更优选0.1至4份。

[0053] 本发明的组合物必须包含至少一种固体阻燃剂。可用于硬质PU泡沫的固体阻燃剂本身同样是已知的, 并且本发明在固体阻燃剂的选择上也不受限制。然而, 当在本发明的组合物中使用某些固体阻燃剂时, 它确实对应于本发明的优选实施方案, 这种组合物优选包含三聚氰胺、三聚氰胺氰脲酸酯和/或磷基阻燃剂如聚磷酸铵或红磷。特别优选使用聚磷酸铵 (APP) [CAS:68333-79-9]。

[0054] 另外特别优选的是, 本发明的组合物包含作为固体阻燃剂的聚磷酸铵和三聚氰胺的混合物, 或涂有三聚氰胺或包裹在三聚氰胺中的聚磷酸铵, 或用三聚氰胺或用三聚氰胺-甲醛树脂微囊化的聚磷酸铵。

[0055] 在本发明的另一优选实施方案中,基于100份多元醇,固体阻燃剂在本发明的组合物中存在的总量为1至60份,优选5至50份,更优选8至30份。

[0056] 另外特别优选的是,本发明的组合物另外包含至少一种泡沫稳定剂,优选基于聚醚硅氧烷的泡沫稳定剂,基于100份多元醇,其量为0.5至4份。泡沫稳定剂,优选基于聚醚硅氧烷,本身是已知的。合适的泡沫稳定剂在下文中描述。

[0057] 本发明还提供一种基于可发泡反应混合物制备硬质PU泡沫的方法,所述反应混合物包含多异氰酸酯、至少一种多元醇组分、发泡剂、固体阻燃剂、任选存在的催化剂和任选存在的其它添加剂,其中使用至少一种基于季铵化合物的表面活性剂,优选如上所述,优选使用如上所述的本发明的组合物,特别是在优选实施方案中更详细描述。

[0058] 本发明的制备PU泡沫的方法可以通过已知的方法进行,例如通过手动混合或优选通过发泡机。如果通过使用发泡机进行该过程,则可以使用高压或低压机。本发明的方法可以间歇或连续进行。

[0059] 用于本发明目的的特别优选的硬质PU泡沫制剂给出5至900kg/m³的泡沫密度,并具有表1中所示的组成,其对应于本发明的特别优选的实施方案:

[0060] 表1:优选的硬质PU泡沫配方的组成

[0061]	组分	重量比例
	多元醇	>0 至 99.9
	基于季铵化合物的表面活性剂, 优选根据式 (1)、(2)、(3)、(4) 和/或 (5)	0.1 至 10
	固体阻燃剂	1 至 60
	胺催化剂	0 至 5
	金属催化剂	0 至 10
	泡沫稳定剂, 优选聚醚硅氧烷	0 至 5
	水	0 至 20
	发泡剂	>0 至 40
	其他添加剂	0 至 300
	异氰酸酯指数: 10 至 1000	

[0062] 对于本发明方法的进一步优选的实施方案和配置,还参考上面已经给出的与本发明的组合物有关的细节。

[0063] 本发明还提供了通过上述本发明的方法、特别是使用本发明的组合物制备的硬质PU泡沫。

[0064] 当本发明的PU泡沫(特别是硬质PU泡沫)的泡沫密度为5至900kg/m³、优选3至350kg/m³、特别是10至200kg/m³时,这是本发明的优选实施方案。

[0065] 本发明还涉及如上所述的本发明的硬质PU泡沫作为绝缘材料和/或作为建筑材料的用途,特别是在建筑应用中,特别是在喷涂泡沫或制冷领域中,作为吸音泡沫,作为包装泡沫,作为汽车的顶衬里或管道的管套。

[0066] 本发明还提供了基于季铵化合物的表面活性剂(特别是如上式(1)、(2)、(3)、(4)和/或(5)所定义)在制备包含固体阻燃剂的硬质PU泡沫中的用途,特别是当使用本发明的

组合物时,特别是如权利要求中任一项所定义的组合物时。优选使用基于季铵化合物(诸如酯基季铵盐或烷基季铵盐)的表面活性剂,作为制备包含固体阻燃剂的硬质PU泡沫的分散添加剂,特别是为了改进固体阻燃剂在用于制备硬质PU泡沫的组合物中的分散性、再分散性和/或沉降稳定性。

[0067] 本发明的优选组合物包含以下成分:

[0068] a) 基于季铵化合物的表面活性剂,特别是如上式(1)、(2)、(3)、(4)和/或(5)所定义的

[0069] b) 异氰酸酯反应性组分,特别是多元醇

[0070] c) 至少一种多异氰酸酯和/或多异氰酸酯预聚物

[0071] d) 加速/控制多元醇b)与异氰酸酯c)的反应的催化剂

[0072] e) 任选存在的泡沫稳定剂

[0073] f) 一种或多种发泡剂

[0074] g) 固体阻燃剂

[0075] h) 任选存在的其它添加剂、填料、液体阻燃剂等。

[0076] 对于本发明的目的,适合作为异氰酸酯-活性组分/多元醇组分b)的多元醇是具有两个或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。优选的多元醇是所有聚醚多元醇和/或聚酯多元醇和/或含羟基的脂族聚碳酸酯,特别是聚醚聚碳酸酯多元醇,和/或天然来源的多元醇,称为“天然油基多元醇”(NOP),其通常用于制备聚氨基甲酸酯体系,特别是聚氨基甲酸酯涂料、聚氨基甲酸酯弹性体或特别是PU泡沫。多元醇的官能度通常为1.8至8,数均分子量为500至15000。通常使用OH值为10至1200mg KOH/g的多元醇。

[0077] 对于硬质PU泡沫的制备,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,至少90重量份的多元醇的OH值大于100,优选大于150,特别是大于200。软质泡沫和硬质泡沫之间的基本区别在于软质泡沫表现出弹性行为并且可逆变形。当柔性泡沫通过施加力而变形时,一旦力停止,它就会恢复到其初始形状。相比之下,硬质泡沫是永久变形的。在本发明的上下文中,硬质PU泡沫应理解为特别是指根据DIN 7726:1982-05的泡沫,其根据DIN 53 421/DIN EN ISO 604:2003-12的压缩强度有利地 $\geq 20\text{kPa}$,优选 $\geq 80\text{kPa}$,更优选 $\geq 100\text{kPa}$,进一步优选 $\geq 150\text{kPa}$,特别优选 $\geq 180\text{kPa}$ 。此外,根据DIN EN ISO 4590:2016-12的硬质PU泡沫有利地具有大于50%、优选大于80%、更优选大于90%的闭孔含量。

[0078] 聚醚多元醇可以通过已知方法制备,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并加入优选含有2或3个连接的活性氢原子的至少一种起始剂分子,使环氧化物(alkylene oxide)进行阴离子聚合,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使环氧化物进行阳离子聚合,或者通过双金属氰化物催化。合适的环氧化物在亚烷基中含有2至4个碳原子。实例是四氢呋喃、1,2-环氧丙烷和1,2-或2,3-环氧丁烷;优选使用环氧乙烷和1,2-环氧丙烷。环氧化物可以单独使用、累积使用、嵌段使用、交替使用或作为混合物使用。所使用的起始分子可以特别是在分子中具有至少2个、优选2至8个羟基,或具有至少两个伯氨基的化合物。所用的起始分子可以是例如水,二元醇、三元醇或四元醇,如乙二醇、丙烷-1,2-二醇和丙烷-1,3-二醇、二甘醇、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、山梨醇、甘露醇和蔗糖,多元酚,甲阶酚醛树脂(resols),例如苯酚和甲醛的低聚缩合物和苯酚、

甲醛和二烷醇胺以及三聚氰胺或胺(如苯胺、EDA、TDA、MDA和PMDA,更优选TDA和PMDA)的曼尼希缩合物(Mannich condensates)。合适的起始剂分子的选择取决于所得聚醚多元醇在聚氨基甲酸酯制备中的各自应用领域。

[0079] 聚酯多元醇基于优选具有2至12个碳原子的多元脂族或芳族羧酸的酯。脂族羧酸的实例是琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、马来酸和富马酸。芳族羧酸的实例是邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和异构萘二甲酸。聚酯多元醇通过这些多元羧酸与多元醇的缩合而获得,优选与具有2至12个、更优选2至6个碳原子的二醇或三醇、优选三羟甲基丙烷和甘油的缩合而获得。

[0080] 聚醚聚碳酸酯多元醇是含有以碳酸酯形式结合的二氧化碳的多元醇。由于在化学工业的许多工艺中,二氧化碳作为副产物大量形成,因此从商业角度看,在烷氧化物聚合中使用二氧化碳作为共聚单体是特别令人感兴趣的。用二氧化碳部分替代多元醇中的烷氧化物具有明显降低多元醇制备成本的潜力。此外,使用CO₂作为共聚单体在环境上是非常有利的,因为该反应构成了温室气体向聚合物的转化。通过使用催化剂将烷氧化物和二氧化碳加成到H-官能起始物质上来制备聚醚聚碳酸酯多元醇早已为人所知。这里可以使用各种催化剂体系:第一代是非均相锌或铝盐,例如在US-A3900424或US-A 3953383中所述。此外,单核和双核金属络合物已成功用于CO₂和烷氧化物的共聚(WO 2010/028362、WO 2009/130470、WO 2013/022932或WO 2011/163133)。用于二氧化碳和烷氧化物共聚的最重要的一类催化剂体系是双金属氰化物催化剂,也称为DMC催化剂(US-A4500704、WO 2008/058913)。合适的烷氧化物和H-官能起始物质是也用于制备如上所述的不含碳酸酯的聚醚多元醇的那些。

[0081] 鉴于对化石资源(即石油、煤和天然气)的可用性的长期限制,以及在原油价格上涨的背景下,基于天然油基多元醇(NOP)的多元醇作为用于制备PU泡沫的可再生原料日益受到关注,并且已经在此类申请(WO 2005/033167;US2006/0293400、WO 2006/094227、WO 2004/096882、US 2002/0103091、WO 2006/116456和EP 1678232)多次描述。许多这些多元醇现在可从不同的制造商商购(WO 2004/020497、US2006/0229375、WO 2009/058367)。根据基础原料(例如大豆油、棕榈油或蓖麻油)和后续加工,可获得具有不同性质的多元醇。在此可以基本上区分两组:a)基于可再生原料的多元醇,其被改性使得它们可以100%用于制备聚氨基甲酸酯(WO 2004/020497、US2006/0229375);b)基于可再生原料的多元醇,由于其加工和性能,其仅能以一定比例替代石化基多元醇(WO 2009/058367)。

[0082] 另一类可用的多元醇是“填充多元醇”(聚合物多元醇)。它们的特征在于它们含有固体含量高达40%或更高的分散的固体有机填料。可使用的多元醇包括SAN、PUD和PIPA多元醇。SAN多元醇是含有基于苯乙烯-丙烯腈(SAN)的分散共聚物的高反应性多元醇。PUD多元醇是含有同样以分散形式存在的聚脲的高反应性多元醇。PIPA多元醇是含有分散的聚氨基甲酸酯的高反应性多元醇,例如通过异氰酸酯与链烷醇胺在常规多元醇中的原位反应形成。

[0083] 另一类可使用的多元醇是通过多元醇与异氰酸酯以优选100:1至5:1、更优选50:1至10:1的摩尔比反应而作为预聚物获得的多元醇。这种预聚物优选以聚合物溶液的形式制成,多元醇优选对应于用于制备预聚物的多元醇。

[0084] 另一类可使用的多元醇是所谓的再循环多元醇,即由再循环聚氨基甲酸酯获得的

多元醇。再循环多元醇本身是已知的。例如,聚氨基甲酸酯可以通过溶剂分解而裂解,从而使其成为可溶形式。几乎所有用于聚氨基甲酸酯的化学回收方法均采用这样的反应,例如糖酵解、水解、酸解或氨解,现有技术中存在大量已知的方法变体。再循环多元醇的使用代表了本发明的优选实施方案。

[0085] 异氰酸酯和多元醇的优选比例,以配方指数表示,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10至1000、优选40至400的范围内。指数100表示反应性基团的摩尔比为1:1。

[0086] 所用的异氰酸酯组分/多异氰酸酯组分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。所用的多元醇组分优选为一种或多种具有两个或多个异氰酸酯反应性基团、优选OH基团的多元醇。

[0087] 对于本发明的目的,适合作为异氰酸酯组分的异氰酸酯是含有至少两个异氰酸酯基团的所有异氰酸酯。通常可以使用本身已知的所有脂族、脂环族、芳脂族和优选芳族多官能异氰酸酯。特别优选使用相对于消耗异氰酸酯的组分的总量在40至400mol %范围内的异氰酸酯。

[0088] 这里可以提及的实例包括在亚烷基中具有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1,4-二异氰酸酯和优选六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HMDI),脂环族二异氰酸酯如环己烷1,3-和1,4-二异氰酸酯以及这些异构体的任何所需混合物,1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(简称异佛尔酮二异氰酸酯或IPDI)、六氢甲苯2,4-二异氰酸酯和六氢甲苯2,6-二异氰酸酯和相应的异构体混合物,以及优选芳族二异氰酸酯和多异氰酸酯,例如甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯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、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯(MDI)与多苯基多亚甲基多异氰酸酯(粗MDI)的混合物以及粗MDI与甲苯二异氰酸酯(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。

[0089] 还可以使用通过引入氨基甲酸酯、脲二酮、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯和其它基团改性的异氰酸酯,其被称为改性异氰酸酯。

[0090] 特别适合并因此特别优选使用的有机多异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯的各种异构体(甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI),以纯的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MDI”(包括MDI的4,4'异构体以及2,4'和2,2'异构体和具有两个以上环的产物)以及被称为“纯MDI”的双环产物,该双环产物主要由2,4'和4,4'异构体混合物以及由其衍生的预聚物组成。特别合适的异氰酸酯的实例详细描述于例如EP 1712578、EP 1161474、WO 00/58383、US 2007/0072951、EP 1678232和WO 2005/085310中,其通过引用完全并入本文。

[0091] d) 催化剂

[0092] 适用于本发明目的的催化剂d) 是能够加速异氰酸酯与OH官能团、NH官能团或其它异氰酸酯反应性基团的反应的所有化合物。这里可以使用现有技术中已知的常规催化剂,包括例如胺(环状的、非环状的;单胺、二胺、具有一个或多个氨基的低聚物)、铵化合物、金

属有机化合物和/或金属盐,优选锡、铁、铋、钾和/或锌的盐。特别地,可以使用多于一种组分的混合物作为催化剂。

[0093] 作为任选的组分e),可以使用泡沫稳定剂,特别是含表面活性硅的化合物。这些可以任选地用于进一步优化所需的泡孔结构和发泡过程。在本发明的上下文中,尤其可以使用促进泡沫产生(稳定、泡孔调节、泡孔开放等)的任何含硅化合物。这些化合物在现有技术中是充分公知的。特别优选使用至少一种基于聚醚硅氧烷的泡沫稳定剂。

[0094] 可用于本发明目的的相应硅氧烷结构例如在以下专利文献中描述,尽管这些文献描述了仅在常规PU泡沫中用作模制泡沫、床垫、绝缘材料、建筑泡沫等:

[0095] CN 103665385、CN 103657518、CN 103055759、CN 103044687、US 2008/0125503、US2015/0057384、EP 1520870 A1、EP 1211279、EP 0867464、EP 0867465、EP 0275563。上述文件通过引用并入本文,并被认为是本发明公开内容的一部分。

[0096] 发泡剂f)的使用原则上是可选的,优选是必须的,这取决于所使用的发泡方法。可以使用化学和物理发泡剂。在此,发泡剂的选择在很大程度上取决于系统的性质。

[0097] 根据所使用的发泡剂的量,制备具有高或低密度的泡沫。例如,可以制备密度为 5kg/m^3 至 900kg/m^3 的泡沫。优选的密度为5至350,更优选10至 200kg/m^3 ,特别是20至 150kg/m^3 。

[0098] 所用的物理发泡剂可以是具有合适沸点的合适化合物。同样可以使用与NCO基团反应以释放气体如水或甲酸的化学发泡剂。为了本发明的目的,特别优选的发泡剂包括具有3、4或5个碳原子的烃、氢氟烯烃(HFO)、氢卤代烯烃和/或水。

[0099] 固体阻燃剂g)已经在上文进行了描述。

[0100] 所用的任选添加剂h)(例如其它添加剂、填料、液体阻燃剂等)可以是现有技术中已知的特别用于制备聚氨基甲酸酯和PU泡沫的任何物质,例如交联剂和增链剂、抗氧化降解稳定剂(称为抗氧化剂)、液体阻燃剂、抗微生物剂、泡孔细化添加剂、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、香料和/或乳化剂等。

[0101] 包括在本发明组合物中的任选的液体阻燃剂可以是任何已知的适于制备聚氨基甲酸酯泡沫的液体阻燃剂。为了本发明的目的,合适的任选阻燃剂优选为液体有机磷化合物,诸如无卤素的有机磷酸酯,例如磷酸三乙酯(TEP),卤化磷酸酯,例如磷酸三(1-氯-2-丙基)酯(TCPP)和磷酸三(2-氯乙基)酯(TCEP),和/或有机膦酸酯,例如甲烷膦酸二甲酯(DMMP)或丙烷膦酸二甲酯(DMPP)。其它可任选使用的液体阻燃剂是卤代化合物,例如卤代多元醇。

[0102] 本发明的主题在下文中通过实施例进行描述,而不是将本发明限制于这些说明性的实施方案。当给出化合物的范围、通式或类别时,这些不仅包括明确提及的化合物的相应范围或组,而且包括可通过提取单个值(范围)或化合物而获得的化合物的所有子范围和亚组。当在本说明书的上下文中引用文献时,其全部内容,特别是关于形成引用该文献的上下文的主题,被完全并入本发明的公开内容中。除非另有说明,百分比是指重量百分比。除非另有说明,否则所述平均值均为重量平均值。其中规定了已经通过测量确定的参数,除非另有说明,否则测量是在 25°C 的温度和 $101\ 325\text{Pa}$ 的压力下进行的。

[0103] 以下实施例以示例的方式描述本发明,而不是将本发明的应用范围限制于实施例中指定的实施方案,本发明的应用范围从整个说明书和权利要求中是显而易见的。

实施例

[0104] 实施例1:沉降稳定性

[0105] 使用表2中所示的配方进行性能比较。为此,称出100g根据实施例的多元醇、催化剂、水和泡沫稳定剂,并用圆盘搅拌器(直径6cm)在1000rpm下混合30秒。然后加入本发明的化合物并用圆盘搅拌器(直径6cm)在2000rpm下混合30秒。对于参比实验,同样将相同的混合物(但不添加本发明的化合物)在2000rpm下进一步混合30秒。然后在圆盘搅拌器仍以2000rpm运行的情况下加入作为固体阻燃剂的聚磷酸铵,并进一步混合45秒。然后将制剂转移到玻璃容器中并密封,并测量直到完全沉降的时间。

[0106] 表2:制剂(组分以重量份计)

配方	1	2	3	4	5	6	7	8
[0107] 聚醚多元醇*	100	100						
聚酯多元醇 1**			100	100			100	100
聚酯多元醇 2***					100	100		
[0108] 聚磷酸铵	10	10	10	10	10	10	30	40
酯基季铵盐 EQ 1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	2.0
POLYCAT® 8 [#]		2						
POLYCAT® 5 [#]				0.5		0.5		
KOSMOS® 75 [#]				4		4		
TEGOSTAB® 8491 ^{##}		2.5		2.0		2		
水		2		0.8		0.8		

[0109] *Daltolac® R 471, 获自Huntsman,

[0110] **Stepanpol® PS 3152, 获自Stepan,

[0111] ***Isoexter® 4973, 获自Coim,

[0112] [#]催化剂, 获自Evonik Operations GmbH

[0113] ^{##}聚醚硅氧烷基泡沫稳定剂, 获自Evonik Operations GmbH

[0114] 作为本发明的化合物, 使用可通过使二异丙醇甲胺与异硬脂酸和油酸反应并随后用硫酸二甲酯甲基化获得的酯基季铵盐(EQ 1)。

[0115] 表3:沉降稳定性

[0116]

配方	沉降稳定性以 h 计 无 EQ 1 (参比)	沉降稳定性以 h 计 有 EQ 1
1	15	24
2	12	18
3	48	72
4	24	32
5	48	72
6	24	32
7	24	72
8	72	> 120

[0117] 在所有情况下,与不含酯基季铵盐的配方相比,沉降稳定性得到了明显改善。

[0118] 实施例2:再分散性

[0119] 对于性能比较,检查实施例1中描述的制剂可以再分散的程度。这是通过将所有制剂在室温下直立储存14天,直到所有情况下的固体完全沉降来完成的。然后将所有样品重新分散,并根据1至3的等级进行评估。在该等级中,1分表示通过手动摇动玻璃容器30秒,样品已经可以重新分散。2分意味着,尽管不可能通过手动摇动,但可以使用实验室电动搅拌器(500rpm,60s)重新分散样品。如果样品中形成了无法通过上述两种方法重新分散的非常细小、致密的沉积物,则得分为3分。

[0120] 表4:再分散性

[0121]

配方	再分散性 无 EQ 1 (参比)	再分散性 有 EQ 1
1	2	1
2	2	1
3	3	1
4	2	1
5	3	1
6	2	1
7	3	1
8	3	1

[0122] 在所有研究的情况下,本发明的化合物在再分散性方面获得了明显的改善。特别地,聚酯多元醇的使用避免了固体致密沉积物的形成。

[0123] 因此,本发明允许固体在长时间储存后沉降的情况下具有非常好的再分散性,这意味着例如在储存期间不再需要持续搅拌或混合。

[0124] 实施例3:粘度

[0125] 对于加工性的性能比较,研究了对本发明化合物的粘度的影响。选择的基础多元醇是来自Stepan的聚酯多元醇(Stepanpol® PS2352)。表5中描述的配方以类似于实施例1中所述的方式制备。所选的酯基季铵盐是实施例1中描述的本发明化合物EQ 1。所选的用于分散的参比添加剂是TEGO® Dispers 1010(获自Evonik Operations GmbH)。使用Anton Paar

MCR 302流变仪(50mm板-板,0.5mm间隙)在25℃下测量不同剪切速率下的粘度。

[0126] 表5:粘度(基于100份多元醇的APP和EQ 1份数)

[0127]	配方	剪切速率为 0.2 1/s 时的粘度	剪切速率为 100 1/s 时的粘度
	多元醇	3200 mPa*s	3180 mPa*s
	多元醇+50 份 APP	12 700 mPa*s	6400 mPa*s
	多元醇+50 份 APP +2.5 pphp 参比添加剂	68 000 mPa*s	6700 mPa*s
	多元醇+50 份 APP +0.5 份 EQ 1	24 000 mPa*s	3260 mPa*s

[0128] 本发明的酯基季铵盐的使用仅适度地增加了低剪切速率下的粘度,而常规的分散添加剂带来了粘度的显著增加。在较高的剪切速率下,与常规的分散添加剂相比,可以实现粘度的明显降低。在本实施例中,粘度实际上达到了基础多元醇的水平。就工艺技术要求而言,这在加工和储存方面带来了明显的优势。

[0129] 实施例4:硬质PIR泡沫(PIR=聚异氰脲酸酯)

[0130] 以下泡沫配方用于性能比较:

[0131] 表6:硬质PIR泡沫配方

[0132]	组分	重量比例
	聚酯多元醇*	100
	胺催化剂**	0.6
	钾三聚催化剂***	3
	表面活性剂****	2
	水	0.8
	酯基季铵盐EQ 1	0或0.5
	APP	10或15
	环戊烷/异戊烷70:30	18
	MDI*****	273

[0133] *Stepanpol®PS 3152,获自Stepan,0H值315mg KOH/g

[0134] **POLYCAT®5,获自Evonik Operations GmbH

[0135] ***KOSMOS®75,获自Evonik Operations GmbH

[0136] ****TEGOSTAB®B 84504,获自Evonik Operations GmbH

[0137] *****聚合MDI,200MPa*s,31.5% NCO,官能度2.7。

[0138] 通过手动混合进行对比发泡。为此,将多元醇、催化剂、水、泡沫稳定剂、任选存在的酯基季铵盐EQ 1、聚磷酸铵和发泡剂称重到烧杯中,并用圆盘搅拌器(直径6cm)在1000rpm下混合30秒(批量500g)。将烧杯再次称重,以测定在混合操作过程中蒸发的发泡剂的量,并将其补充。然后加入MDI,并用所述搅拌器在3000rpm下搅拌反应混合物5秒,并立即转移到衬有聚乙烯膜的25cm×50cm×7cm铝模具中,并恒温至60℃。

[0139] 10分钟后,将泡沫脱模。发泡一天后,对泡沫进行分析。表面和内部缺陷以1至10的等级进行主观评价,其中10代表(理想化的)无缺陷泡沫,1代表非常明显有缺陷的泡沫。根据标准EN12667:2001的规范,使用Hesto Lambda Control型仪器(型号HLC X206),在平均温度为10℃下,在2.5cm厚的圆盘上测量导热系数(λ 值,mW/m·K)。根据DIN 4102-1:1998-05,通过小型燃烧器试验(B2)测定燃烧性能。

[0140] 结果如下表所示:

[0141] 表7:硬质PIR泡沫

配方	10 pphp APP	10 pphp APP	15 pphp APP	15 pphp APP
	0 pphp EQ 1	0.5 pphp EQ 1	0 pphp EQ 1	0.5 pphp EQ 1
密度, kg/m ³	38.0	38.1	38.9	38.8
λ 值, mW/m·K	23.2	23.1	23.6	23.7
表面	6.5	7.5	6.0	7.5
内部缺陷	7.0	8.0	6.5	7.5
火焰高度, mm (B2)	138	135	120	120
乳白时间 (Cream time), s	35	33	31	30
凝胶时间, s	83	81	79	80
上升时间, s	105	102	101	97
表干时间, s	173	173	172	170

[0144] 结果表明,本发明的化合物对相关泡沫性能的影响可以忽略不计或根本没有影响。此外,通过使用本发明的化合物,可以实现固体阻燃剂在泡沫中更均匀的分布,这表现为表面以及孔结构/内部缺陷的显著改善。

[0145] 实施例5:本发明其它化合物的行为

[0146] 以类似于实施例1-4中所述方法的方式,将本发明的其它化合物与非本发明化合物进行比较。

[0147] 使用表8中所示的配方进行性能比较。

[0148] 表8:硬质PIR泡沫配方

组分	重量比例
聚酯多元醇*	100
胺催化剂**	0.6
钾三聚催化剂***	5
表面活性剂****	2
水	0.8
根据本发明的化合物	0.5
APP	10
环戊烷/异戊烷70:30	18

MDI*****	286

[0150] *Stepanpol®PS 3152, 获自Stepan, OH值315mg KOH/g

[0151] **POLYCAT®5, 获自Evonik Operations GmbH

[0152] ***DABCO®TMR 12, 获自Evonik Operations GmbH

[0153] ****TEGOSTAB®B 84504, 获自Evonik Operations GmbH

[0154] *****聚合MDI, 200MPa*s, 31.5% NCO, 官能度2.7。

[0155] 对表9中所示的化合物进行了研究。

[0156] 表9: 所研究的化合物

[0157]

名称	类型	组成
酯基季铵盐 EQ 1	酯基季铵盐	参见实施例 1
酯基季铵盐 EQ 2	酯基季铵盐	甲基, 羟乙基, 二羟乙基油酸酯季铵盐 (甲基硫酸盐)
酯基季铵盐 EQ 3	酯基季铵盐	甲基, 羟乙基, 二羟乙基牛脂脂肪酸酯 (tallowate ester) 季铵盐 (甲基硫酸盐)
酯基季铵盐 EQ 4	酯基季铵盐	甲基, 羟乙基, 二羟乙基棕榈酸酯季铵盐 (甲基硫酸盐)
酯基季铵盐 EQ 5	酯基季铵盐	二甲基, 二羟乙基牛脂脂肪酸酯季铵盐 (氯化物)
烷基季铵盐 AQ 1	烷基季铵盐	山嵛基 (C22) 三甲基氯化铵
烷基季铵盐 AQ 2	烷基季铵盐	二硬脂基二甲基氯化铵
烷基季铵盐 AQ3	烷基季铵盐	乙基双 (聚乙二醇) 牛油基 (tallyl) 乙基硫酸铵 (共 10 个 EO 单元)
烷基季铵盐 AQ 4	烷基季铵盐	甲基双 (聚环氧乙烷) 椰油基氯化铵 (共 15 个 EO 单元)
烷基季铵盐 AQ5	烷基季铵盐	甲基双 (聚环氧乙烷) 椰油甲基硫酸铵 (共 5 个 EO 单元)
咪唑啉季铵盐 IQ 1	咪唑啉季铵盐	二油基咪唑啉季铵盐 (甲基硫酸盐, R^7 = 甲基, $e=2$, $Z=N$)
咪唑啉季铵盐 IQ 2	咪唑啉季铵盐	二棕榈基咪唑啉季铵盐 (甲基硫酸盐, R^7 = 甲基, $e=2$, $Z=N$)

[0158]

酰胺胺季铵盐 AmQ1	酰胺胺季铵盐	甲基，聚环氧乙烷，二棕榈硬脂酰胺胺季铵盐 (f=0, 3.5 EO, 甲基硫酸盐)
酰胺胺季铵盐 AmQ2	酰胺胺季铵盐	甲基，聚环氧乙烷，二异硬脂酰胺胺季铵盐 (f=0, 3.0 EO, 甲基硫酸盐)
氯化十六烷基吡啶	-	-
TEGOPREN® 6921	硅酮季铵盐	非本发明
TEGOTEX® 8080	硅酮季铵盐	非本发明
TEGO® Dispers 652	基于妥尔油的改性衍生物	非本发明
Thixatrol® ST	基于蓖麻油的改性衍生物	非本发明

[0159] 将本发明的化合物与市售的非本发明的表面活性剂 (TEGOPREN®6921、TEGOTEX®8080、TEGO®Dispers 652、Thixatrol®ST) 进行比较。

[0160] 以类似于实施例4中所述程序的方式获得表10中所示的泡沫性能结果。

[0161] 表10:硬质PIR泡沫的泡沫性能

[0162]

化合物	密度, kg/m ³	λ 值, mW/m·K	泡孔结构 (表面/ 内部缺陷)	火焰高度, mm (B2)
无分散添加剂	37.8	23.0	6.5 / 7.0	130
酯基季铵盐 EQ 1	38.0	22.9	7.5 / 7.5	125
酯基季铵盐 EQ 2	37.9	23.2	7.0 / 7.5	130
酯基季铵盐 EQ 3	37.8	23.1	8.0 / 8.0	135
酯基季铵盐 EQ 4	38.1	23.0	7.5 / 7.5	130
酯基季铵盐 EQ 5	37.7	22.9	7.0 / 7.5	130
烷基季铵盐 AQ 1	37.9	23.3	7.0 / 7.0	130
烷基季铵盐 AQ 2	37.6	23.1	7.5 / 8.0	130
烷基季铵盐 AQ 3	38.2	23.1	6.5 / 7.5	125

[0163]

烷基季铵盐 AQ 4	37.4	23.0	7.0 / 7.0	130
烷基季铵盐 AQ 5	37.8	22.8	7.5 / 7.5	135
咪唑啉季铵盐 IQ 1	37.9	23.0	7.0 / 7.5	130
咪唑啉季铵盐 IQ 2	38.0	22.9	6.5 / 7.5	130
酰胺胺季铵盐 AmQ1	38.1	23.2	7.0 / 7.5	128
酰胺胺季铵盐 AmQ2	37.9	23.2	7.0 / 7.5	125
氯化十六烷基吡啶	38.0	23.0	6.5 / 6.5	130
TEGOPREN® 6921	-	-	3.0 / 2.0 (受到非常不利的影响)	-
TEGOTEX® 8080	-	-	塌陷	-
TEGO® Dispers 652	38.0	23.2	6.0 / 6.0	140
Thixatrol® ST	38.4	23.6	6.0 / 6.0	140

[0164] 结果表明,本发明的化合物对相关泡沫性能的影响可以忽略不计或根本没有影响。此外,通过使用本发明的化合物,可以实现固体阻燃剂在泡沫中更均匀的分布,这表现为表面以及孔结构/内部缺陷的显著改善。另一方面,非本发明化合物导致泡沫严重粗化(TEGOPREN® 6921)、塌陷(TEGOTEX® 8080)或泡沫结构没有改善(TEGO® Dispers 652、Thixatrol®ST)。

[0165] 表11中所示的沉降稳定性、再分散性和粘度的结果是以与实施例1至3中所述的程序类似的方式获得的。使用表8中所述的配方(不含MDI,不含环/异戊烷)测定沉降稳定性和再分散性。为了测定粘度,如实施例1所述,制备由10份APP、0.5份分散添加剂和100份聚酯多元醇(Stepanpol®PS 3152)组成的制剂。以类似于实施例3的方式测定粘度。

[0166] 表11:分散行为

[0167]

化合物	沉降稳定性	再分散性	0.2 1/s 时的粘度 Pa*s	100 1/s 时的粘度 Pa*s
无分散添加剂	24 h	2	6.2	3.3
酯基季铵盐 EQ 1	32 h	1	2.8	2.6

[0168]

酯基季铵盐 EQ 2	32 h	1	8.2	2.9
酯基季铵盐 EQ 3	48 h	1	4.3	3.2
酯基季铵盐 EQ 4	48 h	1	4.5	3.4
酯基季铵盐 EQ 5	72 h	1	6.5	3.5
烷基季铵盐 AQ 1	32 h	1	4.4	3.1
烷基季铵盐 AQ 2	32 h	1	4.6	3.4
烷基季铵盐 AQ3	32 h	1	4.0	2.9
烷基季铵盐 AQ 4	32 h	1	4.6	3.2
烷基季铵盐 AQ5	32 h	1	4.3	2.8
咪唑啉季铵盐 IQ 1	48 h	1	6.8	3.4
咪唑啉季铵盐 IQ 2	32 h	1	6.7	3.5
酰胺季铵盐 AmQ1	72 h	1	4.5	3.4
酰胺季铵盐 AmQ2	32 h	1	6.4	3.1
氯化十六烷基吡啶	32 h	1	3.6	3.1
TEGOPREN® 6921	未测试, 因为泡沫受到了非常不利的影响			
TEGOTEX® 8080	未测试, 因为泡沫受到了非常不利的影响			
TEGO® Dispers 652	24 h	1	6.9	3.4
Thixatrol® ST	18 h	2	9.1	3.5

[0169] 在所研究的所有情况下,与不含本发明化合物的制剂相比,以及与非本发明表面活性剂相比,均实现了沉降稳定性和再分散性的改善。

[0170] 特别是,聚酯多元醇的使用使得避免了固体致密沉积物的形成。

[0171] 使用本发明的化合物仅适度地增加低剪切速率下的粘度,而非本发明的化合物引起粘度的显著增加,因此使加工更加困难。