[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480003523.6

[51] Int. Cl.
C08G 18/50 (2006.01)
C08J 9/14 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1307230C

[22] 申请日 2004.2.5
[21] 申请号 200480003523.6
[30] 优先权
[32] 2003. 2. 6 [33] JP [31] 29407/2003
[86] 国际申请 PCT/JP2004/001196 2004.2.5
[87] 国际公布 WO2004/069891 日 2004.8.19
[85] 进入国家阶段日期 2005.8.4
[73] 专利权人 东洋橡胶工业株式会社
地址 日本国大阪府
[72] 发明人 安乐夏子 神野昌洋 城尾记生
安西弘行 柴沼俊
[56] 参考文献
CN1142513A 1997.2.12
US6080799A 2000.6.27
CN1244878A 2000.2.16
US6043291A 2000.3.28
审查员 汤冬梅
[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司
代理人 徐 谦 经志强

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物以及硬质聚氨酯泡沫的制造方法

[57] 摘要

本发明提供了使用 HFC－245fa 作为发泡剂，同时抑制了其蒸气压的硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物以及硬质聚氨酯泡沫的制造方法。 硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物中，发泡剂成分为 1，1，1，3，3－五氟丙烷(HFC－245fa)，并且含有乙酸二甘醇—乙醚酯，多元醇化合物包含具有叔氨基团的多元醇化合物，并且基于叔氨基团的氮为多元醇化合物中的 0.5～9 重量%。 作为发泡剂成分，优选并用 HFC－365mfc 或 HFE－254pc。

1.一种硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物，其至少含有多元醇化合物、发泡剂、整泡剂、催化剂，并且通过与含有异氰酸酯化合物的异氰酸酯成分混合，并使之发泡固化而形成硬质聚氨酯泡沫，其特征在于，

上述发泡剂的主要成分的第1发泡剂为1,1,1,3,3-五氟丙烷，作为蒸气压下降剂，含有乙酸二甘醇一乙醚酯，并且上述 1,1,1,3,3-五氟丙烷/乙酸二甘醇一乙醚酯=95/5~60/40 重量比，

上述多元醇化合物，包含具有叔胺基团的多元醇化合物，并且基于上述叔胺基团的氮为多元醇化合物中的0.5~9重量%。

2. 按照权利要求1记载的硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物，其特征在于，进一步含有作为第2发泡剂的1,1,1,3,3-五氟丁烷，并且1,1,1,3,3-五氟丙烷/1,1,1,3,3-五氟丁烷≥60/40、（1,1,1,3,3-五氟丙烷+1,1,1,3,3-五氟丁烷）/ 乙酸二甘醇一乙醚酯=95/5~60/40 重量比。

3. 按照权利要求1记载的硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物，其特征在于，进一步含有作为第3发泡剂的四氟化甲氧基乙烷，并且1,1,1,3,3-五氟丙烷/四氟化甲氧基乙烷≥50/50、（1,1,1,3,3-五氟丙烷+四氟化甲氧基乙烷）/ 乙酸二甘醇一乙醚酯=95/5~60/40 重量比。

4. 一种硬质聚氨酯泡沫的制造方法，其将异氰酸酯成分与多元醇组合物混合，并使之发泡、固化而成为硬质聚氨酯泡沫，其特征在于，作为多元醇组合物，使用权利要求1~3中的任一项记载的硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物。

硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物以及硬质聚氨酯泡沫的制造方法

技术领域

本发明涉及一种含有 1,1,1,3,3-五氟丙烷（HFC-245fa）作为发泡剂的必须主成分的硬质聚氨酯泡沫多元醇组合物以及使用 HFC-245fa 作为发泡剂的主要成分的硬质聚氨酯泡沫的制造方法。

背景技术

作为优异的隔热材料的硬质聚氨酯泡沫的发泡剂，现在使用的是臭氧层破环系数小的 1,1-二氯-1-氟乙烷（HCFC-141b）。HCFC-141b 虽然臭氧层破坏系数小，但并不是零，从地球环境保护的观点考虑，在 2003 年末被完全废止。

作为替代 HCFC-141b 的发泡剂，现在正在研究正戊烷或环戊烷等低沸点的烃、作为不含氯的低沸点卤化烃化合物的 HFC-245fa 或 HFC-365mfc、还有地球温暖化系数更小的 HFE-254pc。

可是，正戊烷或环戊烷等低沸点的烃是可燃性高的化合物，在含有这些化合物作为发泡剂的多元醇组合物的制造工序、使用该多元醇组合物的硬质聚氨酯泡沫的制造工序以及粉碎处理该硬质聚氨酯泡沫的废弃物的废弃物处理工序等中，存在必须有严重的火灾防止对策、在以往的硬质聚氨酯泡沫的制造工厂等有必要进行更新设备，而且设备费用非常巨大这样的问题。另外，使用戊烷类作为发泡剂的硬质聚氨酯泡沫与以往使用 HCFC-141b 作为发泡剂的产品相比，阻燃性不良，对作为要求阻燃性的建筑材料的用途，原封不动地使用是很困难的。

HFC-365mfc，按照日本的消防法，虽然没有被确认为易燃性，但以德国标准，闪点被确认在-27℃，含有其作为发泡剂的多元醇组合物，根据其组成也有成为符合在消防法中规定的危险物第 4 类第 1 石油类的例子，并且作为危险物，存在与将 HCFC-141b 作为发泡剂的多元醇组合物

同等的不能处理、贮存这样的问题。另外，HFC-365mfc 还存在与作为多元醇组合物的主要成分的多元醇的相溶性差这样的问题。

HFE-254pc 虽然还是处于开发阶段的发泡剂，没有进行充分的研究，但作为危险物，是与 HFC-365mfc 相近的物质，也存在同样的问题。

与此相对，HFC-245fa 没有着火的危险性，是没有必要作为危险物处理的发泡剂，但其沸点为 15℃，在常温下的蒸气压高。因此，如果将 HFC-245fa 作为发泡剂使用，装有多元醇组合物的汽油灌或石油罐等容器，特别是在夏季将会产生膨胀这样的问题以及在开栓时由于发泡剂的气化而使多元醇组合物原液喷出或发泡剂挥发扩散，从而使其含有量减少，不能得到规定密度的发泡体等问题。

发明内容

本发明的目的在于提供一种使用 HFC-245fa 作为发泡剂，并且其蒸气压得到抑制的硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物以及硬质聚氨酯泡沫的制造方法。

本发明的硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物，至少含有多元醇化合物、发泡剂、整泡剂、催化剂，并且通过与含有异氰酸酯化合物的异氰酸酯成分混合，并使之发泡固化而可以形成硬质聚氨酯泡沫，其特征在于，

上述发泡剂的主要成分的第 1 发泡剂为 1,1,1,3,3-五氟丙烷（HFC-245fa），作为蒸气压下降剂，含有乙酸二甘醇一乙醚酯，并且上述 HFC-245fa/乙酸二甘醇一乙醚酯=95/5~60/40（重量比）、

上述多元醇化合物，包含具有叔氨基团的多元醇化合物，并且基于上述叔氨基团的氮为多元醇化合物中的 0.5~9 重量%。

通过作成上述组成的硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物，可以达成本发明的目的。

即，通过使用 HFC-245fa 作为发泡剂，同时添加乙酸二甘醇一乙醚酯（以下，简写为 CAc（乙酸卡必醇酯的简称）），保持了发泡特性或得到的硬质聚氨酯泡沫的物理特性、隔热性等，并且可以抑制 HFC-245fa

的蒸气压。

如果 HFC-245fa/CAc 重量比超过 95/5，则不能充分发挥蒸气压降低效果，使硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物的蒸气压变高。另外，在 HFC-245fa/CAc 重量比不足 60/40 时，CAc 的比率过多，产生泡沫的物理特性降低的情况。

另外，由于含有叔氨基团的多元醇化合物与 HFC-245fa 的相溶性比其他的多元醇化合物优异，通过并用含有叔氨基团的多元醇化合物，可以得到更加优异的 HFC-245fa 的蒸气压降低效果。通过并用含有叔氨基团的多元醇化合物，还可以同时获得使多元醇组合物的反应活性变高、得到的硬质聚氨酯泡沫的气泡的均一性变高、与面材的粘接强度变高这样的效果。在基于叔氨基团的氮不足多元醇化合物中的 0.5 时，不能充分改善蒸气压降低效果、气泡的均一性、与面材的粘接强度，如果超过 9 重量%，则得到的硬质聚氨酯泡沫的尺寸稳定性降低。

基于叔氨基团的氮更加优选为多元醇化合物中的 1.5~8.5 重量%。

上述硬质聚氨酯用多元醇组合物还优选含有 1,1,1,3,3-五氟丁烷（HFC-365mfc）作为第 2 发泡剂，并且 HFC-245fa/HFC-365mfc≥60/40、(HFC-245fa＋HFC-365mfc)/CAc=95/5~60/40（重量比）。

HFC-365mfc 与 HFC-245fa 的相溶性好，并且与 HFC-245fa 相比是高沸点（40.2℃）的化合物，因此，通过并用 HFC-365mfc，保持了发泡特性或得到的硬质聚氨酯泡沫的物理特性、隔热性等，还可以抑制 HFC-245fa 的蒸气压。

HFC-245fa/HFC-365mfc 重量比不足 60/40 时，HFC-365mfc 的含有率变高，结果使得闪点降低，多元醇组合物即使是在危险物第 4 类之中，也产生被认定为易燃性高的石油类的情况。另外，(HFC-245fa＋HFC-365mfc)/CAc 重量比如果超过 95/5，CAc 的比率过少，则变得不能充分地发挥其添加效果，该重量比如果为不足 60/40，CAc 的比率过多，则产生泡沫的物理特性降低的情况。

(HFC-245fa＋HFC-365mfc)/CAc 重量比优选 93/7~70/30。

上述硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物还优选含有四氟化甲氧基乙烷（HFE-254pc）作为第 3 发泡剂，并且 HFC-245fa/ HFE-254pc ≥50/50、(HFC-245fa＋HFE-254pc)/CAc=95/5~60/40（重量比）。

通过并用与 HFC-245fa 的相溶性好、并且比 HFC-245fa 沸点高的 HFE-254pc，保持了发泡特性或得到的硬质聚氨酯泡沫的物理特性、隔热性等，还可以抑制 HFC-245fa 的蒸气压，并且对地球温暖化的防止也是有效的。

HFC-245fa/HFE-254pc 重量比不足 50/50 时，HFE-254pc 的含有率变高，结果使得闪点降低，多元醇组合物即使是在危险物第 4 类之中，也产生被认定为易燃性高的石油类的情况。另外，(HFC-245fa＋HFE-254pc)/CAc 重量比如果超过 95/5，CAc 的比率过少，则变得不能充分地发挥其添加效果，该重量比如果为不足 60/40，CAc 的比率过多，则产生泡沫的物理特性降低的情况。

(HFC-245fa＋HFE-254pc)/CAc 重量比优选 93/7~70/30。

CAc 可以与 HFC-245fa、以及 HFC-365mfc 或 HFE-254pc 预先混合作为发泡剂组合物与多元醇化合物混合，也可以分别地添加各种成分，只要结果是使得它们在多元醇组合物中共存，就不问其添加顺序、形态。

我们知道，通过将 CAc 作为多元醇组合物的 1 种成分使用，也提高了硬质聚氨酯泡沫与面材等的粘接强度。其理由虽然还不清楚，但在只将 HFC-245fa、或将 HFC-245fa 与 HFC-365mfc 或 HFE-254pc 作为发泡剂时，由于发泡剂与多元醇成分的相溶性不好，混合了异氰酸酯成分和多元醇组合物的发泡原液组合物与面材等接触时，接触面的温度降低，HFC-245fa 起霜直到固化反应开始，然后引起发泡反应，界面附近的泡沫的气泡杂乱无章，可以推测其结果为，与面材的粘合性降低。CAc 由于具有改善 HFC-245fa 与多元醇化合物的相溶性的作用，可以认为是提高硬质聚氨酯泡沫与面材等的粘接强度的物质。

另外，本发明是混合异氰酸酯成分和多元醇组合物并使之发泡、固化而成为硬质聚氨酯泡沫的硬质聚氨酯泡沫的制造方法，其特征在于，作为多元醇组合物，使用权利要求 1~3 中的任一项记载的硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物。

通过此制造方法，不需要大幅地改造防火对策，而使用与使用 HCFC-141b 作为发泡剂的场合同样的制造装置，就可以制造硬质聚氨酯泡沫。

具体实施方式

本发明的硬质聚氨酯用多元醇组合物，除发泡剂以外，还至少含有多元醇化合物、整泡剂和催化剂。多元醇化合物含有具有叔氨基团的多元醇化合物。

作为多元醇化合物，没有限定，可以使用已知的硬质聚氨酯泡沫用多元醇化合物。作为这样的多元醇化合物，可以举出含有叔氨基团的多元醇化合物、脂肪族多元醇、芳香族多元醇等。

含有叔氨基团的多元醇化合物是以伯胺或仲胺作为引发剂使环氧化物，具体地，环氧丙烷（PO）、环氧乙烷（EO）、苯基环氧乙烷（SO）、四氢呋喃等的 1 种或更多种进行开环加成聚合而得到的多官能性的多元醇。

作为含有叔氨基团的多元醇化合物的引发剂的伯胺或仲胺引发剂，可以举出氨、甲胺、乙胺等脂肪族伯胺或仲一元胺类、乙二胺、六亚甲基二胺、N,N'-二甲基乙二胺等脂肪族伯或仲多元胺、苯胺、二苯胺、甲苯二胺、二苯甲烷二胺、N-甲基苯胺等芳香族伯或仲一元或多元胺类、一乙醇胺、二乙醇胺等烷醇胺类。

脂肪族多元醇是以多元醇作为引发剂，在脂肪族或脂环族多官能性活泼氢化合物中，使环氧化物，具体地，环氧丙烷（PO）、环氧乙烷（EO）、苯基环氧乙烷（SO）、四氢呋喃等环醚的 1 种或更多种进行开环加成聚合而得到的多官能性低聚物。

作为脂肪族多元醇的多元醇引发剂，可以举出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇等二醇类、三羟甲基丙烷、丙三醇等三醇类、季戊四醇等4官能醇类、山梨糖醇、蔗糖等多元醇类、水等。

作为芳香族多元醇可举出，在分子内具有芳香环的多官能性的活泼氢化合物中通过加成上述的环氧化物的方法而得到的多元醇化合物、属于芳香族多元酸和多元醇的酯的多元醇化合物等。

作为在多官能性活泼氢化合物中加成上述的环氧化物而得到的多元醇化合物，可以具体地举出在氢醌、双酚A等中开环加成了PO、EO、SO的至少一种而得到的化合物。

作为芳香族多元酸和多元醇的酯，可以具体地举出对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸等与乙二醇、二乙二醇等的羟基末端的酯多元醇。

上述的多元醇化合物，优选羟值200~600mgKOH/g。在这些多元醇化合物中，如果使用含有叔氨基团的多元醇化合物、脂肪族多元醇，可以得到使多元醇组合物的粘度降低的效果。

作为在本发明的硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物中使用的催化剂，没有限定，可以使用硬质聚氨酯泡沫用的已知的催化剂。具体地，作为氨基甲酸酯化反应催化剂，可以举出三亚乙基二胺、N-甲替吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基六亚甲基二胺、DBU等叔胺类、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、辛酸锡等金属类催化剂。

所谓硬质聚氨酯泡沫，形成聚合物的异氰酸酯基团可以只是尿烷键，也可以存在脲键或异氰尿酸酯键。

作为发泡剂，使用少量的水而改善得到的硬质聚氨酯泡沫的特性是优选的方式。

在聚氨酯分子的结构中，优选使用形成有助于提高阻燃性的异氰尿酸酯键的催化剂，可以举出，例如醋酸钾、辛酸钾。上述的叔胺催化剂中也有促进异氰尿酸酯环形成反应的物质。并用促进异氰尿酸酯键生成

的催化剂和促进尿烷键生成的催化剂也没有问题。

作为整泡剂，没有限定，可以使用硬质聚氨酯泡沫用的已知的整泡剂。作为整泡剂，通常使用聚二甲基硅氧烷以及聚二甲基硅氧烷与聚环氧化物的接枝共聚物或嵌段共聚物。作为聚环氧化物，可以使用平均分子量 5000~8000 的聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、环氧乙烷和环氧丙烷的无规共聚物或嵌段共聚物。

在本发明的硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物中，还可以使用本领域的技术人员已知的阻燃剂、着色剂、抗氧剂、抗焦剂等。

作为阻燃剂，可以举出含有卤素的化合物、有机磷酸酯类、三氧化锑、氢氧化铝等金属化合物。

这些阻燃剂，例如有机磷酸酯，如果过量添加，则得到的硬质聚氨酯泡沫的物理特性有时降低，另外，如果过量地添加三氧化锑等金属化合物粉末，则存在产生对泡沫的发泡行为表现出影响等问题，其添加量限制在不产生这样的问题的范围内。

在本发明的硬质聚氨酯泡沫中，视需要适宜使用增塑剂。这样的增塑剂也优选有助于阻燃性的物质，可以使用磷酸的卤化烷基酯、烷基磷酸酯或芳基磷酸酯、膦酸酯等，具体地，可以举出磷酸三（2-氯乙酯）（CLP，大八化学制）、磷酸三（β-氯丙酯）（TMCPP，大八化学制）、磷酸三（丁氧基乙酯）（TBXP，大八化学制）、磷酸三丁酯、磷酸三乙酯、苯基磷酸甲苯基酯、甲基膦酸二甲酯等，可以使用这些的 1 种或更多种。增塑剂的添加量，相对于多元醇成分 100 重量份，优选 5~30 重量份。如果超过此范围，则发生不能得到充分的增塑效果，或产生泡沫的物理特性降低等问题。

作为与多元醇组合物混合、反应而形成硬质聚氨酯泡沫的多异氰酸酯化合物，从操作的容易性、反应的迅速程度、得到的硬质聚氨酯泡沫的物理特性优异性、低成本等来看，使用液状 MDI。作为液状 MDI，可以使用未提炼（粗制）MDI（c-MDI）（44V-10，44V-20 等（Sumitomo

Bayer Urethane Co., Ltd 制))、含有ウレトンイミン的 MDI（Millionate MTL；日本聚氨酯工业制）等。这些多异氰酸酯化合物中，从形成的硬质聚氨酯泡沫的机械强度等物理特性优异，并且低价格这些方面看，特别优选使用未提炼（粗制）MDI。

除了液状 MDI 以外，还可以并用其他的多异氰酸酯化合物。作为这样的多异氰酸酯化合物，没有限定，可以使用在聚氨酯的技术领域内已知的二或多异氰酸酯化合物。

本发明的硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物，可以用于平板支座（スラブストック）泡沫、分层板等的连续生产的硬质聚氨酯泡沫、注射成形的硬质聚氨酯泡沫分层板、喷涂泡沫（スプレーフォーム）等的制造。

（实施例）

以下，对具体地显示本发明的构成和效果的实施例进行说明。

多元醇组合物的构成材料示于表 1 中。

表 1

成分		供应厂商	内容
多元醇	A	东邦理化	苯二甲酸类聚酯多醇（羟值=250）
	B	三井武田化学	乙二胺类聚醚多醇（羟值=760）
	C	旭硝子	乙二胺类聚醚多醇（羟值=450）
	D	旭硝子	双酚 A 类聚醚多醇（羟值=280）
整泡剂	SH-193	Dow Coring Toray Co., Ltd	硅类表面活性剂
阻燃剂	TMCPP	大八化学工业	磷酸酯类阻燃剂
催化剂	BELCAT9540	Perron 公司	辛酸钾
	Dabco-33LV	Air Products Japan	胺类催化剂(三亚乙基二胺 33%DPG 溶液)
异氰酸酯	44V-20	Sumitomo Bayer Urethane	粗制 MDI（NCO=31.0 重量%）

多元醇组合物的组成以及发泡剂组合物的添加量（重量份）记载在表 2～4 中。调整发泡剂组合物的添加量以使自由发泡时的硬质聚氨酯泡沫的密度达到 25kg/m^3。发泡剂组合物是在作为发泡剂的 HFC-245fa、

HFC-365mfc、HFE-254pc 中预先添加了作为降低发泡剂的蒸气压的添加剂的乙酸卡必醇酯（CAc）的组合物。

硬质聚氨酯泡沫按照通常的方法制造。即，在表 1 记载的组成中，混合搅拌除了异氰酸酯成分以外的成分和发泡剂组合物，并调整多元醇组合物，温度调整为 20℃，然后将温度调整为 20℃的多元醇成分和异氰酸酯成分按规定的比例混合搅拌，并使之发泡固化得到硬质聚氨酯泡沫。

〈评价〉

（蒸气压评价）

将 50g 调整为规定配合比率的多元醇组合物原液装入到容量 100ml 的 SUS 制容器中，使容器处于完全密闭的状态，通过液氮进行冷冻脱气后，静置于 40℃的恒温槽中，测定绝对蒸气压 P。减压率通过以下的式子计算。P0 为发泡剂只使用 245fa（比较例 2）的蒸气压。

减压率（%）=100（P0-P）/P0

（压缩强度）

在容器中由自由发泡的泡沫切出 50mm×50mm×50mm 的立方体，按照 JIS A 9511（发泡塑料保温材料）基准进行测定。

（尺寸稳定性）

在容器中由自由发泡的泡沫切出 100mm×100mm×100mm 的立方体，在-30℃的氛围下放置 24 小时，测定尺寸变化量。评价结果表示为尺寸变化率（△%）。

（粘接性）

在牛皮纸面材上作成自由发泡的泡沫，然后将与泡沫粘接的面材从里面引入宽 5cm 的凹口。然后剥离端部，使用弹簧秤拉伸，测定粘接强度（gf/5cm）。

（气泡稳定性）

通过目视观察在容器中自由发泡的泡沫。评价结果按以下的标准表示。

○ 孔均一且细密，与 HCFC-141b 等同。

△ 存在孔溃散，比 HCFC-141b 稍差。

× 孔溃散严重，为发泡不良。

〈评价结果〉

评价结果示于表 2~4 的下段。表 2 所示的发泡剂组合物是预先混合了 HFC-245fa 和蒸气压降低剂 CAc 的组合物，表 3 所示的发泡剂组合物是由预先混合了 HFC-245fa、HFC-365mfc 以及 CAc 的 3 成分、表 4 所示的发泡剂组合物是由预先混合了 HFC-245fa、HFE-254pc 以及 CAc 的 3 成分构成的组合物。从这些表的结果，通过作成本发明的发泡剂组合物，发泡剂的蒸气压大幅降低，并且与以往的使用了 HCFC-141b 的多元醇组合物同等的操作成为可能，同时，还改善了与面材的粘接性、气泡稳定性。但是，对于比较例，得到了以下的看法。对于尺寸稳定性，使用了 HCFC-141b 作为发泡剂的泡沫为－17.0%，将此作为基准进行判断。

a) 在 HFC-245fa/CAc 为 55/45 时，CAc 过多，其结果，尺寸稳定性比使用 HCFC-141b 作为发泡剂的泡沫低（比较例 3）。

b) HFC-245fa/HFC-365mfc 为 50/50 时（比较例 4）、HFC-245fa/HFE-254pc 为 40/60 时（比较例 7），HFC-365mfc 或 HFE-254pc 的添加量过多，其结果，尺寸稳定性比使用 HCFC-141b 作为发泡剂的泡沫低。

c) 发泡剂组成即使在本发明的范围内，当多元醇化合物总量中的基于叔氨基团的氮浓度不足 0.5 重量%时，气泡稳定性降低，与面材的粘接强度也降低（比较例 5、8）。如果基于叔氨基团的氮浓度超过 9 重量%，得到的硬质聚氨酯泡沫的尺寸稳定性降低（比较例 6、9）。

表2

			实施例			比较例		
			1	2	3	1	2	3
多元醇化合物		A	45	45	45	50	50	50
		B	45	45	45	40	40	40
		C						
		D	10	10	10	10	10	10
发泡剂		HFC-245fa	50.0	55.0	59.0		50.0	62.0
		HFC-365mfc						
		HCFC-141b				46.0		
蒸气压下降剂		CAc	5.6	14.3	25.3	—	—	50.7
催化剂		Perron 9540	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
		Dabco-33LV	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
阻燃剂		TMCPP	15	15	15	15	15	15
整泡剂		SH-193	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
多元醇化合物中的氮 (wt%)			4.3	4.3	4.3	3.8	3.8	3.8
[HFC总量]/[CAc]			90/10	80/20	70/30	—	100/0	55/45
蒸气压评价结果	绝对蒸气压	(kPa at 40℃)	186	177	165		203	158
	减压率	(%)	8	13	19		0	21
泡沫评价结果	尺寸稳定性	(Δ%)	-1.1	-3.4	-7.4	-17.0	-2.0	-21.3
	压缩强度	(kPa)	162	157	156	145	186	139
	粘结强度	(gf/5cm)	1600	1500	1550	1800	400	1500
	气泡稳定性		○~△	○	○	○	×	○

表3

		实施例					比较例		
		4	5	6	7	8	4	5	6
多元醇化合物	A	60	60	50	45	15	45	73	
	B	20	20	40	45	85	45		100
	C							7	
	D	20	20	10	10		10	20	
发泡剂	HFC-245fa	40.0	49.9	38.0	32.4	43.2	27.5	43.0	43.0
	HFC-365mfc	10.0	12.5	16.2	21.6	10.8	27.5	10.8	10.8
	HCFC-141b								
蒸气压下降剂	CAc	5.6	41.6	6.0	6.0	13.5	6.1	13.5	13.5
催化剂	Perron 9540	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	Dabco-33LV	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
阻燃剂	TMCPP	15	15	15	15	15	15	15	15
整泡剂	SH-193	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
多元醇化合物中的氮 (wt%)		1.9	1.9	3.8	4.3	8.2	4.3	0.4	10.0
[HFC-245fa]/[HFC-365mfc]		80/20	80/20	70/30	60/40	80/20	50/50	80/20	80/20
[HFC总量]/[CAc]		90/10	60/40	90/10	90/10	80/20	90/10	80/20	80/20
蒸气压评价结果	绝对蒸气压 (kPa at 40℃)	165	134	155	156	158	148	168	159
	减压率 (%)	18	34	24	24	21	27	17	21
泡沫评价结果	尺寸稳定性 (Δ%)	-1.9	-10.9	-7.2	-10.6	-16.3	-20.6	-11.0	-25.6
	压缩强度 (kPa)	161	146	179	171	151	137	174	132
	粘结强度 (gf/5cm)	1200	1350	1200	1000	1700	800	500	1750
	气泡稳定性	○	○	○	○	○	△	×	○

表4

		实施例							比较例		
		9	10	11	12	13	14	15	7	8	9
多元醇化合物	A	45	45	45	60	60	50	50	50	73	
	B	45	45	45	20	20	40	40	40		100
	C									7	
	D	10	10	10	20	20	10	10	10	20	
发泡剂	HFC-245fa	48.6	50.0	40.0	35.0	38.0	30.0	25.0	20.0	40.0	40.0
	HFE-254pc	5.4	5.6	10.0	15.0	16.0	20.0	25.0	30.0	10.0	10.0
	HCFC-141b										
蒸气压下降剂	CAc	6.0	23.8	12.0	5.6	23.0	5.6	5.6	5.6	12.0	12.0
催化剂	Perron9540	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	Dabco-33LV	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
阻燃剂	TMCPP	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
整泡剂	SH-193	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
多元醇化合物中的氮(wt%)		4.3	4.3	4.3	1.9	1.9	3.8	3.8	3.8	0.4	10.0
[HFC-245fa]/[HFE-254pc]		90/10	90/10	80/20	70/30	70/30	60/40	50/50	40/60	80/20	80/20
[HFC-245fa+HFE-254pc]/[CAc]		90/10	70/30	80/20	90/10	70/30	90/10	90/10	90/10	80/20	80/20
蒸气压评价结果	绝对蒸气压 (kPa at 40℃)	178	162	159	167	148	153	147	139	160	158
	减压率 (%)	13	20	22	18	27	25	28	32	21	22
泡沫评价结果	尺寸稳定性 (Δ%)	-1.5	-2.2	-3.2	-5.4	-10.4	-17.0	-17.0	-22.8	-11.0	-26.3
	压缩强度 (kPa)	183	181	180	194	152	178	162	135	170	146
	粘结强度 (gf/5cm)	1200	1500	1300	1100	1300	1000	1000	1200	600	1750
	气泡稳定性	○~△	○	○~△	○~△	○~△	△	△	△	×	○

工业实用性

如以上说明，按照本发明的构成，提供了使用 HFC-245fa 作为发泡剂，同时抑制了其蒸气压的硬质聚氨酯泡沫用多元醇组合物以及硬质聚氨酯泡沫的制造方法。因此，本发明在工业上的意义重大。