[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
C08G 18/00
C08G 18/72
C08G 18/32

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91111180.8

[45]授权公告日 1999 年 11 月 10 日

[11]授权公告号 CN 1046295C

[22]申请日 91.11.27 [24]颁证日 99.8.21

[21]申请号 91111180.8

[30]优先权

[32]90.11.27 [33]JP [31]326696/90

[32]91.5.10 [33]JP [31]105674/91

[32]91.5.10 [33]JP [31]105675/91

[32]91.5.10 [33]JP [31]105676/91

[32]91.5.10 [33]JP [31]105677/91

[73]专利权人 花王株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 原田升一郎 谏山康敏 福岛哲朗 森井正芳 北川洋 安倍裕

审查员 唐少华

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 44 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 聚氨酯及其制备方法和制备聚氨酯泡沫体的方法

[57]摘要

公开了聚氨酯，硬质聚氨酯泡沫体，软质聚氨酯泡沫体及喷制型硬质聚氨酯泡 沫体的制备方法。

在这些方法中，采用一种特殊的叔氨基醇作多元醇组分和催化剂。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1．一种聚氨酯的制备方法，它包括将多异氰酸酯组分与多元醇组分反应的工序，该多元醇组分的全部或一部分由式（Ⅰ）的混合叔氨基醇组成：

$$HO-[-R_1-\underset{\displaystyle R_2}{\overset{|}{N}}-]_n-R_1-OH \qquad (I)$$

其中R_1分别是有2到24个碳原子的直链或支链亚烷基，有3到24个碳原子的环亚烷基，有4到24个碳原子并在亚烷基上带1到6个碳原子的脂肪族环亚烷基，有6到24个碳原子的亚芳基，有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳亚烷基，或者是－（CH_2CH_2O）p－（CH_2CH_2）q－基，p是零或正数，q是正数，R_2分别有1到24个碳原子的直链或支链烷基，有6到24个碳原子的芳基或有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳烷基，n的平均值为2到50。

2．权利要求1的方法，其中R_1分别是有6到9个碳原子的直链或支链或支链亚烷基，R_2分别是有1到4个碳原子的直链或支链烷基，和n的平均值为2到30。

3．权利要求1的方法，其中多元醇组分含有1－50％（重量）的式（Ⅰ）的混合叔氨基醇。

4．权利要求1的方法，其中下面通式（Ⅱ）的叔氨基醇可作为第三组分用于多异氰酸酯与多元醇的反应工序

$$HO-[-R_3-\overset{R_4}{\underset{|}{N}}-]_n-R_4 \qquad (II)$$

其中R_3分别是有2到24个碳原子的直链或支链亚烷基，有3到24个碳原子的环亚烷基，有3到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的脂肪族环亚烷基，有6到24个碳原子的亚芳基，有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳亚烷基，或者是－（CH_2CH_2O）p－（CH_2CH_2）q－基，p是0或正数，q是正数，R_4分别是有1到24个碳原子的直链或支链烷基，有6到24个碳原子的芳基或有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳烷基，m的平均值为2到18。

5．权利要求4的方法，其中式（II）的第三组分用量等于或小于30%（重量）(以式(I)的混合叔氨基醇和式(II)叔氨基醇的总量为基准）。

6．权利要求4的方法，其中R_3分别是有6到9个碳原子的直链或支链亚烷基，R_4分别是有1到4个碳原子的直链或支链烷基，n是1到30的正数。

说　　明　　书

聚氨酯及其制备方法和制备聚氨酯泡沫体的方法

本发明涉及一种新型聚氨酯及其制备方法，和一种制备聚氨酯泡沫体的方法。具体地说，本发明涉及以下几个方面：一种制备聚氨酯的方法，该方法使聚氨酯在充模中具有优异的成型性而基本上不需要使用通常用于制备聚氨酯的催化剂组分；用该方法制备的一种聚氨酯；具有优异的充模成型性、绝热性和低温尺寸稳定性的硬质聚氨酯泡沫体的制备方法，包括喷制工序的制备力学性能和粘合性能优异的（依靠多元醇与异氰酸能在低温下充分进行的反应来实现）硬质聚氨酯泡沫体的方法；以及可用于家俱和汽车减震垫的在模内发泡的软质聚氨酯泡沫体的制备方法。更具体地说，本发明涉及制备软质聚氨酯泡沫体的一种方法，该方法采用特定的含叔氨基醇的聚氨酯原料在注模发泡期间有优异的高温模制性。

聚氨酯由于它们容易控制模制品密度，制品硬度和各种性能以及它们具有优异的模制性而被用于各种工业领域，诸如弹性体，硬质泡沫体，半硬质泡沫体，软质泡沫体和微孔泡沫体。在制备这些聚氨酯时，通常的方法是除了多异氰酸酯组分和多元醇组分外还使用叔胺或有机金属催化剂作制造聚氨酯的催化剂以促使固化或发泡，从而使聚氨酯可以按工业规模生产。

在制造聚氨酯的催化剂中，叔胺由于其对调节反应的平衡有用而被广泛使用。然而，在许多情况下，它们有强烈的刺激气味和使

皮肤发炎，因此有工作环境问题和由于其气味降低制品价值的缺陷。

因此本发明人曾建议使用通式（o）所示的叔氨基醇作为制备聚氨酯的催化剂和原料（参见美国专利申请号563712）

$$HO-[-R_a-N(R_b)-]_l-R_a-OH \qquad (o)$$

其中Ra是C_2到C_{24}的直链或支链亚烷基，脂环族亚烷基，芳族亚烷基或－（CH_2 CH_2 O）p－（CH_2 CH_2）q－（其中p是0或正整数和q是正整数），Rb是C_1到C_{24}的直链或支链烷基或芳烷基和l是2到50的正整数。

此外，在通过发泡模制用于冰箱或镶板的硬质聚氨酯泡沫体时；要求在充模时改进模具内树脂的流动性，因而在本技术领域希望找到一种在高产率时降低密度的方法。

近年来，用氯氟烃作发泡剂受到保护臭氧层立法的很大限制，至今用于制备硬质聚氨酯泡沫体的三氯氟甲烷（R－11）属于受必须减少三氯氟甲烷的使用的法规限制的物质之列。在本技术领域建议的减少方法的例子包括一种是增加水的用量以降低三氯氟甲烷的用量（所谓的稀氯氟烃配方）和使用对臭氧层破坏系数（ODP）小于三氯氟甲烷的1，1－二氯－2，2，2－三氟乙烷（R－123）或2，2－二氯－2－氟乙烷（R－141b）。

稀氯氟烃配方中作为发泡剂的水的用量被增加，水量的增加必

然加速水与多异氰酸酯的反应。这就会导致由释出的二氧化碳形成的脲键量的增加，因而失去了发泡反应和树脂化反应之间的平衡，进而导致聚氨酯泡沫体充模显著降低。使用1，1－二氯－2，2，2－三氟乙烷或2，2－二氯－2－氟乙烷代替三氯氟甲烷由于 . 降低了低温尺寸稳定性，压缩强度和充模性，必须增加水的用量，然而，这导致了充模性的进一步降低。

包括喷制工序制备的硬质聚氨酯泡沫体（以下称喷制型硬质聚氨酯泡沫体）主要用于房子内墙和天花板的绝热性和容器的绝热性。采用一种特殊的发泡机供喷制型硬质聚氨酯泡沫体的发泡。空气喷制发泡机是其中将压缩空气引入混合枪的一种系统，而无空气发泡机则是其中将原料经轻便型压缩机引入混合枪然后喷制的一种系统。借助使用上述的发泡机将由多元醇组分和异氰酸酯组分组成的液体混合物喷涂在物件的表面，通过利用混合物的急剧增稠性，发泡和形成高分子量聚合物，在该表面上形成由硬质聚氨酯泡沫体组成的绝热层。

上述有用的喷制型硬质聚氨酯泡沫体已得到越来越广泛的应用，其使用量的增加带来了各种问题。问题之一是泡沫体和粘附体之间的粘合强度是如此的差，以致随时间的流逝泡沫体剥离或脱落下来损害了绝热效果，因而易于发生结露。

此外，控制使用氯氟烃如三氯氟甲烷往往导致在发泡剂中水用量的增加，从而进一步恶化了上述问题。具体地说，当用量受控制的氯氟烃含量由于用水量的增加而下降时，由水与异氰酸酯反应生成的脲键而引起的附聚急剧发生，此外聚氨酯泡沫体和粘附体或泡

沫体表面之间的界面遭受一些儿累积的反应热之害，它导致诸如自粘合强度这一喷制型硬质聚氨酯泡沫体重要性能的不足并助长了易碎性。这种倾向在比较低的温度（5℃或更低）下进行喷涂时更为显著。

软质热模泡沫体可通过将聚醚多元醇，多异氰酸酯，发泡剂，聚硅氧烷发泡稳定剂和催化剂共混并彼此充份混合，再将混合物浇注入模具，并加热到使反应进行来制备。在这种情况下，在模具温度被调节到35到45℃后，将聚氨酯原料浇注入模具进行发泡并在160到200℃的炉内固化，将固化后的泡沫体脱模。模温控制在35到45℃的理由在于当温度低于35℃，泡沫体密度增加且易于发生泡沫体固化不充分，并会延长从浇注到脱模的时间，影响泡沫体的制备。当模温超过45℃，泡沫体内发生龟裂，不能获得良好的制品。虽然三氯氟甲烷可用于制备低密度和低硬度的泡沫体，由于上述原因，希望减少或中止三氯氟甲烷的使用。

因此，如果良好的泡沫体能始终如一地在等于或高于45℃制备，那么在生产线上泡沫体脱模后显然可省去模具冷却工序，这有助于节能。此外，在较高模具温度下制得的泡沫体由于提高了发泡效率而使其密度较低。在达到普通模温下制备的泡沫体相同密度的条件下、发泡剂用量可减少，由此可减少或中止受控制的含氯氟烃的使用。

为解决上述问题，本发明人进行了深入的研究，结果发现在由多异氰酸酯组分和多元醇组分制备聚氨酯和聚氨酯泡沫体中，通式（Ⅰ）所示的叔氨基醇可用作多元醇组分的一部分或全部

$$HO-[-R_1-\overset{R_2}{\underset{|}{N}}-]_n-R_1-OH \qquad (I)$$

其中R_1分别是有2到24个碳原子的直链或支链亚烷基，有3到24个碳原子的环亚烷基，有4到24个碳原子并在亚烷基上带1到6个碳原子的脂肪环亚烷基，有6到24个碳原子的亚芳基，有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳亚烷基或$-(CH_2CH_2O)_p-(CH_2CH_2)_q-$，p是零或正数，q是正数，$R_2$分别是有1到24个碳原子的直链或支链烷基，有6到24个碳原子的芳基或有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳烷基和n是1到50的正数，由此制备聚氨酯和聚氨酯泡沫体而基本上不需要使用诸如叔胺之类的催化剂，制得的聚氨酯和聚氨酯泡沫体在充模性，绝热性，低温尺寸稳定性等方面均有改进，从而导致本发明的完成。

因此，本发明的第一个目的是提供一种制备聚氨酯的方法，它包括使多异氰酸酯组分与多元醇组分反应的工序，所有的多元醇组分或其中一部分由式（Ⅰ）叔氨基醇组成：

$$HO-[-R_1-\overset{R_2}{\underset{|}{N}}-]_n-R_1-OH \qquad (I)$$

其中R_1分别是有2到24个碳原子的直链或支链亚烷基，有3到24个碳原子的环亚烷基，有4到24个碳原子并在亚烷基上带1到6个碳原子的脂肪环亚烷基，有6到24个碳原子的亚芳基，有

7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳亚烷基或$-(CH_2CH_2O)_p-(CH_2CH_2)_q-$，p是零或正数，q是正数，$R_2$分别是有1到24个碳原子的直链或支链烷基，有6到24个碳原子的芳基或有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳烷基和n是1到50的正数。

式（Ⅰ）中的n宜是2到50的正数。

在式（Ⅰ）中优选的R_1分别是6到9个碳原子的直链或支链亚烷基，R_2分别是有1到4个碳原子的直链或支链烷基，n是2到18的整数。

另外，宜使用式（Ⅱ）的叔氨基醇作多异氰酸酯组分与多元醇组分反应工序中的第三组分：

$$HO-[-R_3-\overset{R_4}{\underset{|}{N}}-]_m-R_4 \qquad (II)$$

其中R_3分别是有2到24个碳原子的直链或支链亚烷基，有3到24个碳原子的环亚烷基，有3到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的脂肪环亚烷基，有6到24个碳原子的亚芳基，有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳亚烷基或$-(CH_2CH_2O)_p-(CH_2CH_2)_q-$，p是0或正数，q是正数，$R_4$是有1到24个碳原子的直链或支链烷基，有6到24个碳原子的芳基或有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳烷基和m是1到50的正数。

式（Ⅱ）作第三组分时的用量宜占式（Ⅰ）的叔氨基醇和式（Ⅱ）

的叔氨基醇总重量的30%和更小。

多元醇组分宜包括1到50%（重量）的式（Ⅰ）叔氨基醇。

优选的R_1分别是－（CH_2 CH_2 O）p-（CH_2CH_2）q-，p是0到15，q是1到15，和／或优选的R_3分别是－（CH_2 CH_2 O）p－（CH_2 CH_2）q－，p是0到15，q是1到15。

当使用第三组分时，在式（Ⅰ）中也可优选R_1分别是6到9个碳原子的直链或支链亚烷基，R_2分别是1到4个碳原子的直链或支链烷基，n是1到30，和／或在式（Ⅱ）中，优选R_3分别是6到9个碳原子的直链或支链亚烷基，R_4分别是1到4个碳原子的直链或支链烷基，和m是1到30。

本发明的第二个目的是提供用上述方法制备的一种聚氨酯。

本发明的第三个目的是提供制备聚氨酯泡沫体的一种方法，它包括使多异氰酸酯同共存发泡剂的多元醇反应的工序，该多元醇组分的全部或一部分为式（Ⅰ）的叔氨基醇：

$$HO-[-R_1-\underset{\displaystyle R_2}{\overset{|}{N}}-]_n-R_1-OH \qquad (I)$$

其中R_1分别是有2到24个碳原子的直链或支链亚烷基，有3到24个碳原子的环亚烷基，有4到24个碳原子并在亚烷基上带1到6个碳原子的脂肪环亚烷基，有6到24个碳原子的亚芳基，有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳亚烷基或－（CH_2 CH_2 O）p－（CH_2 CH_2）q－，p是零或正

数，q是正数，R_2 分别是有1到24个碳原子的直链或支链烷基，有6到24个碳原子的芳基或有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳烷基和n是1到50的正数。

式（Ⅰ）的n宜为2到50的整数。

另外，在多异氰酸酯组分与多元醇组分的反应工序中，优选使用式（Ⅱ）的叔氨基醇作第三组分。

$$HO-[-R_3-\overset{R_4}{\underset{|}{N}}-]_m-R_4 \qquad (II)$$

其中R_3 分别是有2到24个碳原子的直链或支链亚烷基，有3到24个碳原子的环亚烷基，有3到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的脂肪环亚烷基，有6到24个碳原子的亚芳基，有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳亚烷基或$-(CH_2CH_2O)_p-(CH_2CH_2)_q-$，p是0或正数，q是正数，$R_4$ 是有1到24个碳原子的直链或支链烷基，有6到24个碳原子的芳基或有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳烷基和m是1到50的正数。

当使用第三组分时，式（Ⅱ）第三组分的用量宜占式（Ⅰ）叔氨基醇和式（Ⅱ）叔氨基醇总重量的30%和更小。

优选的R_1 分别是$-(CH_2CH_2O)_p-(CH_2CH_2)_q-$，p是0到15，q是1到15，和／或优选的$R_3$ 分别是$-(CH_2CH_2O)_p-(CH_2CH_2)_q-$，p是0到15，q是1到15

当使用第三组分时，在式（Ⅰ）中也可优选R 分别是6到9个碳原子的直链或支链亚烷基，R 分别是1到4个碳原子的直链或支链烷基，n是1到30，和／或在式（Ⅱ）中，优选R 分别是6到9个碳原子的直链或支链亚烷基，R 分别是1到4个碳原子的直链或支链烷基，和m是1到30。

在多异氰酸酯组分与多元醇组分反应的工序中，优选使用选自脂肪胺和芳香胺的化合物。

作为选自脂肪胺和芳香胺的化合物，优选使用一种式多种选自三乙醇胺，甲苯二胺和用通式（Ⅲ）表示的二胺化合物：

$$H_2N-R_5-NH_2 \quad (Ⅲ)$$

其中R_5是有2到8个碳原子的直链或支链亚烷基。

选自脂肪胺和芳香胺的这类化合物的用量宜为1到30份（重量）（以100份重量的多元醇组分总量为基准）。

多元醇组分宜包括1到50%（重量）的式（Ⅰ）叔氨基醇。

与式（Ⅰ）叔氨基醇和选自脂肪胺和芳香胺的这类化合物一起用于多异氰酸酯组分与多元醇组分反应工序的多元醇组分优选使用OH值等于和高于1000的多元醇。

优选使用1种或多种选自H_2O（水），1，1－二氯－2，2，2－三氟乙烷和2－二氯－2－三氟乙烷的化合物作发泡剂。

当聚氨酯泡沫体是硬质聚氨酯泡沫体时，式（Ⅰ）优选的R_1

是有3到9个碳原子的直链或支链的亚烷基，R_2 是有1到4个碳原子的直链或支链烷基，n是2到18的整数。

另外，当聚氨酯泡沫体是硬质聚氨酯泡沫体时，与叔氨基醇一起使用的多元醇组分，优选的是OH值等于和大于1000的多元醇。

作为OH值等于和大于1000的多元醇，乙二醇和丙三醇是最好的。

当聚氨酯泡沫体是硬质聚氨泡沫体时，作为与式（Ⅰ）叔氨基醇一起使用的多元醇组分，优选的是OH值等于和大于1000的多元醇，式（Ⅰ）叔氨基醇的用量占多元醇组分总重量的1到50%，OH值等于和大于1000的多元醇的用量占多元醇组分总重量的1－50%。

当聚氨酯泡沫体是硬质聚氨酯泡沫体是，也可优选用平均OH值等于和大于300的多元醇组分。

当聚氨酯泡沫体是软质聚氨酯泡沫体时，式（Ⅰ）中优选的 R_1 分别为有2到20个碳原子的直链或支链亚烷基，有4到20个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的脂肪族环亚烷基，有7到20个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳亚烷基，或者是$-(CH_2CH_2O)_p-(CH_2CH_2)_q-$基，p是0或正数，q是正数，$R_2$ 分别是有1到24个碳原子的直链或支链烷基，或有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳烷基，n是2到50的整数。

当聚氨酯泡沫体是软质聚氨酯泡沫体时，式（Ⅰ）中也可优选

的是，R_1 分别为有6到9个碳原子的直链或支链亚烷基，R_2 分别为有1到4个碳原子的直链或支链的烷基，n为2到18的整数。

当聚氨酯泡沫体是软质聚氨酯泡沫体时，多元醇组分优选的平均OH值为等于和小于200。

当聚氨酯泡沫体是软质聚氨酯泡沫体时，优选使用水作作发泡剂，其用量以100份（重量）多元醇组分总量作基准为2到8份（重量）。

本发明的第四个目的是提供一种用喷涂法制备聚氨酯泡沫体的方法，它包括喷涂含反应原料和发泡剂的混合物的工序和使多异氰酸酯组分与共存发泡剂的多元醇组分反应的工序，该多元醇组分的全部或一部分由式（Ⅰ）叔氨基醇组成：

$$HO-[-R_1-\underset{\displaystyle R_2}{\overset{|}{N}}-]_n-R_1-OH \qquad (I)$$

其中R_1 分别是有2到24个碳原子的直链或支链亚烷基，有3到24个碳原子的环亚烷基，有4到24个碳原子并在亚烷基上带1到6个碳原子的脂肪环亚烷基，有6到24个碳原子的亚芳基，有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳亚烷基或$-(CH_2CH_2O)_p-(CH_2CH_2)_q-$，p是零或正数，q是正数，$R_2$ 分别是有1到24个碳原子的直链或支链烷基，有6到24个碳原子的芳基或有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳烷基和n是1到50的正数。用作发泡剂

的水用量以100份（重量）多元醇组分总量作基准为2到8份（重量）。

式（I）中，R_1 宜分别是有2到20个碳原子的直链或支链亚烷基，有4到20个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳亚烷基，或者是－（CH_2CH_2O）p－（CH_2CH_2）q－基，p是0或正数，q是正数，R_2 宜分别是有1到20个碳原子的直链或支链烷基，有7到20个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳烷基，n是2到50的整数。

式（I）中，也可优选的R_1 分别是有6到9个碳原子的直链或支链亚烷基，R_2 分别是有1到4个碳原子的直链或支链烷基，n是2到18的整数。

此外，优选使用式（II）的叔氨基醇作多异氰酸酯组分与多元醇组分反应工序中的第三组分，

$$HO-[-R_3-\overset{R_4}{\underset{|}{N}}-]_a-R_4 \qquad (II)$$

其中R_3 分别是有2到24个碳原子的直链或支链亚烷基，有3到24个碳原子的环亚烷基，有3到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的脂肪环亚烷基，有6到24个碳原子的亚芳基，有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳亚烷基或－（CH_2CH_2O）p－（CH_2CH_2）q－，p是0或正数，q是正数，R_4 是有1到24个碳原子的直链或支链烷基，有6到24个碳原子的芳基或有7到24个碳原子且在亚烷基上带1

到6个碳原子的芳烷基和m是1到50的正数。

当使用第三组分时，式（Ⅱ）第三组分的用量以式（Ⅰ）叔氨基醇和式（Ⅱ）氨基醇的总量作基准宜等于和小于30%（重量）。

优选的R_1分别是$-(CH_2CH_2O)_p-(CH_2CH_2)_q-$，p是0到15，q是1到15，和/或$R_3$分别是$-(CH_2CH_2O)_p-(CH_2CH_2)_q-$，p是0到15，q是1到15。

当使用第三组分时，也可在式（Ⅰ）中优选用R_1是有6到9个碳原子的直链或支链亚烷基，R_2是有1到4个碳原子的直链或支链烷基，和n是1到30的正数，和/或在式（Ⅱ）中R_3分别是有6到9个碳原子的直链或支链亚烷基，R_4分别是有1到4个碳原子的直链或支链烷基，和m是1到30的正数。

由式（Ⅰ）和式（Ⅱ）表示的叔氨基醇有下列特征：由于其分子骨架中存在叔氨基，因而它们在多异氰酸酯化合物与活性氢化合物反应中显示出催化活性。此外，由于端羟基的存在，该叔氨基醇本身与异氰酸酯基反应而被引入聚氨酯树脂主链。还有，因为通式（Ⅰ）所示的叔氨基醇是二元醇，它既不会抑制聚氨酯树脂的分子量增长也不会恶化最终产品。因此，不像常规的叔胺催化剂，通式（Ⅰ）和通式（Ⅱ）所示的叔氨基醇，由于它带有端羟基并达到一定大小的分子量，因此本身不大容易散发怪味。所以虽然它们被引入了聚氨酯树脂主链，无论聚氨酯树脂还是聚氨酯泡沫体都不散发怪味，因而不会降低产品的商业价值。

在硬质聚氨酯泡沫体生产中，反应期间气体释放的速率和树脂固化速率之间的平衡对改进充模性是重要的。当气体释放速率高于树脂固化速率，树脂未能捕获足够量的气体而达不到必需的泡沫体积，使充模性变差。另一方面，当树脂固化速率高于气体释放速率时，树脂的粘度变高而使所谓的“液体流动”降低，进而导致硬质聚氨酯泡沫体充模性降低。

当使用常规比例的水和三氯氟甲烷作发泡剂时。为改进生产率等从改变多元醇，催化剂等的比例来提高树脂固化速度也会导致失去对充模所必须的气体释放速率和树脂固化速率之间的平衡，从而降低硬质聚氨酯泡沫体的充模性。相反，使用式（Ⅰ）叔氨基醇作全部或部分多元醇组分，或同时使用式（Ⅱ）的叔氨基醇与式（Ⅰ）的叔氨基醇，可促进反应初期的树脂化和三氯氟甲烷的气化，因而可保持对充模所必需的气体释放速率和树脂固化速率之间的平衡而使充模性得到改进。

在稀氯氟烃的配方中，其中因为水的使用量增加，而降低了三氯氟甲烷的使用量，快速发泡的固化反应降低了聚氨酯泡沫体的充模性。在这样的配方中，使用本发明的叔氨基醇使得该发明无须使常规催化剂组分，而且由于本发明叔氨基醇的特性又抑制了水与异氰酸酯基的反应，因而使聚氨酯泡沫体的充模性不受损害。

当用1，1－二氯－2，2，2－三氟乙烷或2，2－二氯－2－氟己烷代替三氯氟甲烷时，由于这些物质与三氯氟甲烷之间的沸点不同，以及因其在树脂中的溶解性并伴随氯氟烃气体的延迟释出，造成树脂化反应速度的降低，诸如此类缺点造成充摸性降低。

相反，按照本发明使用叔氨基醇可提高树脂化反应速率以防止聚氨酯泡沫体充模性的降低。

在制备喷制型聚氨酯泡沫体中，含通式（Ⅰ）所示叔氨基醇的多元醇组分与异氰酸酯的反应或通式（Ⅰ）和式（Ⅱ）所示的叔氨基醇与异氰酸酯的反应，可通过与加入的叔氨基醇量成正比提高反应速率来使反应完成，且反应可在低于或等于5℃进行。由于反应可在如此低的温度下充份进行，因而可保持聚氨酯泡沫体所必须的力学性能和粘合强度，而使喷制后的绝热层既不会从粘附体上剥离也不会脱落。

此外，在喷制型聚氨酯泡沫体配方中，减少了受法规限制的氯氟烃如三氯氟烃的使用量并使用大量的水作发泡剂也可达到合乎要求的粘合强度，即使反应在5℃或更低的温度进行，既不会发生剥离也不会发生脱落现象。

此外，已经发现在软质聚氨酯泡沫体的制备中，使用通式式（Ⅰ）所示叔氨基醇或同时使用通式（Ⅰ）叔氨基醇和通式（Ⅱ）所示的氨基醇，并使用特定量的水作发泡剂，在高模温下制备软质热模聚氨酯泡沫体，可制得无任何龟裂的优质泡沫体。

在本发明中，通过改变二元醇和伯胺原料，通式（Ⅰ）和（Ⅱ）所示的叔氨基醇可有各种结构和分子量。用作制备叔氨基醇的二元醇为2到24个碳原子的二元醇，其例子包括1，3－丁二醇，1，4－丁二醇，1，5－戊二醇，1，6－己二醇，1，9－壬二醇，1，10－癸二醇；二甘醇，三甘醇，四甘醇，1，4－环己烷二甲醇，2－乙基－1，3－己二醇，3－甲基－1，5

一戊二醇和1，4－氢酰。伯胺是含1到24个碳原子的直链或支链的脂肪族伯胺或芳烷基伯胺。其例子包括甲胺，丙胺，异丙胺，丁胺，2－乙基己胺，庚胺，辛胺，癸胺，十二烷胺，十六烷十八烷胺，二十二烷胺，油胺，苄胺，苯乙胺和苯胺。

下面详细说明本发明的叔氨基醇的制备方法。

在二元醇与伯胺反应生成叔氨基醇的反应中，催化剂主要由铜－贵金属构成例如使用铜－镍－Ⅷ族铂元素，铜－铬－Ⅷ族铂元素，铜－锌－Ⅷ族铂元素，铜－锰－Ⅷ族铂元素，铜－铁－Ⅷ族铂元素和铜－钴－Ⅷ族铂元素。反应系统在150°到250℃和常压或高压下搅拌反应，同时连续或间歇地将在上述催化剂存在下反应生成的水排出反应系统外。

在这种情况下二元醇在反应期间可连续加入，或初始给料或以特定量分批加入。

当伯胺是气体时，在反应期间可连续或间歇地鼓入。预定量的伯胺也可在加压下一次给料。另外当伯胺是液体时，可以连续加料或按其预定量初始加料。

胺与二元醇的摩尔比应等于或大于0．7，优选等于或大于1。在气态胺的情况下，过量体积的气态胺与氢气一起加料，它们可以被回收和循环使用。

在制备本发明的通式（Ⅰ）所示叔氨基醇的方法中，优选将二元醇与伯胺反应生成的水排出反应系统外。如果生成的水不排出反应系统，那么催化剂活性和生成的叔氨基醇的选择性常常会降低。例如当不除去生成的水进行反应时，所要的叔氨基醇的产率会由于

歧化产品量的增加而降低。

通式（Ⅱ）的叔氨基醇作为通式（Ⅰ）所示叔氨基醇的歧化产品而生成，也可使用含式（Ⅰ）和式（Ⅱ）叔氨基醇的混合物。因此不是总是必须除去生成的水，当用含式（Ⅰ）和式（Ⅱ）叔氨基醇的混合物制备聚氨酯时，只要生成的水量使作为式（Ⅰ）叔氨基醇的歧化产品的式（Ⅱ）叔氨基醇的量在所需要的聚氨酯限定的范围内即可。

虽然生成的水在反应期间可间歇或连续地除去，但也可以随时除去生成的水以使反应系统中长时间不存在生成的水。优选的是连续除去生成的水。更具体地说，通常在反应期间将适当量的氢气导入反应系统使生成的水随氢气一起蒸出。也可借助冷凝器浓缩和分离生成的水，并使氢气循环再次使用。另外，可在反应期间加入适宜的溶剂使生成的水与该溶剂以共沸物形式蒸出。为降低反应产品系统的粘度也可加入惰性溶剂。

在本发明中，虽然可以使用预先用氢气还原的催化剂，当被反应的胺是气态时，宜将催化剂在还原前与二元醇原料一起加入反应器并升高反应温度同时引入氢气或氢气与气态胺的混合物，使催化剂还原。

用于本发明中的叔氨基醇有如通式（Ⅰ）所示的结构。如上所述，根据反应条件的不同，叔氨基醇可以制成通式（Ⅰ）所示的二元醇与通式（Ⅱ）所示的一元醇的混合物。通常，所得二元醇和一元醇的摩尔比在７０／３０到１００／０的范围。

在通式（Ⅰ）中，R_1 分别是有２到２４个碳原子的直链或支

链亚烷基，有3到24个碳原子的环亚烷基，有4到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的脂肪族环亚烷基，有6到24个碳原子的亚芳基，有7到24个碳原子且在亚烷基上有1到6个碳原子的芳亚烷基，或者是－（CH_2CH_2O）p-（CH_2CH_2）q－基，p是0或正数，q是正数，优选的是有6到9个碳原子的直链或支链亚烷基。R_2分别是有1到24个碳原子的直链或支链烷基，有6到24个碳原子的芳基或有7到24个碳原子且在亚烷基上带1到6个碳原子的芳基。术语“芳烷基”在这里用来指有一个芳环的烷基如苄基或苯乙基。上述的芳亚烷基是指从芳烷基上脱除一个氢原子而形成的二价基。优选的R_3分别是有1到4个碳原子的直链或支链烷基，特别优选的是甲基。

当R_1分别是－（CH_2CH_2O）p-（CH_2CH_2）q－时，优选的p是0到15和／或q是1到15，又以p是0到10和／或q是1到10为更佳。

当R_1是脂肪族环亚烷基或芳亚烷基，在脂肪族环亚烷基或芳亚烷基中的亚烷基优选有1到3个碳原子。在脂肪族环亚烷基上的脂环基和在芳亚烷基上的芳基可被低级烷基诸如甲基和乙基等所取代。

当R_1分别是环亚烷基或亚芳基时，，可以用诸如甲基和乙基此类低级烷基取代。

当R_2分别是芳烷基时，较好的是芳烷基中的亚烷基含1至3个碳原子，芳烷基中的芳基可以用诸如甲基和乙基此类的低级烷基取代。

当R_2分别是芳基时，它可以用低级烷基如甲基和乙基等取代。

平均聚合度n是1到50，优选的是1到30，特别好的是2到18。

当R_1中的碳原子数超过24，并且n大于50时，随R_2的碳原子数和结构的不同，生成的叔氨醇的分子量和粘度将有不同程度的增加，另一方面，当R_1的碳原子数小于2且n小于1时，分子主链中的叔氨基含量变得如此的低，使得无法达到预期的催化性能。

在通式（Ⅱ）中，R_3分别是直链或支链的，含2到24个碳原子的亚烷基；含3到24个碳原子的环亚烷基；含4到24个碳原子的脂环亚烷基，其中的亚烷基还有1至6个碳原子；含6至24个碳原子的亚芳基；含7至24个碳原子的芳亚烷基，其中的亚烷基带有1至6个碳原子；或者是－（CH_2CH_2O）p－（CH_2CH_2）q－基，p是零或正数，q是正数；优选的是含6至9个碳原子的直链或支链亚烷基。R_4分别是含1至24个碳原子的直链或支链烷基；含6至24个碳原子的芳基或含7至24个碳原子的芳亚烷基，其中的亚烷基带有1至6个碳原子，优选的R_4分别为含1到4个碳原子的直链或支链烷基，最好为甲基。

当R_3分别是－（CH_2CH_2O）q-（CH_2CH_2）q－基时，优选的p是0到15和／或q是1到15，最好的p是0到10和／或q是1到10。

当R_3分别是脂环亚烷基或芳亚烷基时，脂环亚烷基或亚芳烷

基中的亚烷基最好含1到3个碳原子。脂环亚烷基中的脂环基和芳亚烷基中的芳基可以用诸如甲基和乙基此类低级烷基取代。

当R_3分别是环亚烷基或亚芳基时，它可以用诸如甲基和乙基此类低级烷基取代。

当R_3分别是芳烷基时，优选的是芳烷基中的亚烷基含1到3个碳原子。芳烷基中的芳基可以用诸如甲基和乙基此类低级烷基取代。

当R_4分别是芳基时，它可以用诸如甲基和乙基此类低级烷基取代。

平均聚合度m为1到50，优选的是1到30，最好是2到18。

当R_3中的碳原子数超过24和m大于50时，生成的叔氨基醇随R_4的碳原子数和结构的不同，其分子量和粘度将有不同程度的增加。另一方面，当R_3的碳原子数小于2，n小于1时，在分子主链中的叔氨基含量变得如此低，致使达不到所期望的催化性能。

因此，在满足多元醇特性要求的范围内，选择分子主链中叔氨基的含量，分子量及侧链的分子量和结构，使通式（Ⅰ）所示的叔氨基醇具有符合所需反应性的各种催化性能，从而可以完全不需用任何催化组分来制备具有不同性能的硬质聚氨酯泡沫体。

选择分子主链中叔氨基的含量，分子量及侧链的分子量与结构使得通式（Ⅱ）所示的叔氨醇具有与所需反应性一致的各种催化性能，从而可以完全不需用任何催化组分来制备具有不同性能的硬质

聚氨酯泡沫体。

在本发明中，所用的通式（Ⅰ）所示的叔氨基醇可以是含有两种或多种通式（Ⅰ）叔氨基醇的混合物，并且所用的通式（Ⅱ）的叔氨基醇同样也可以是含有两种或多种通式（Ⅱ）的叔氨基醇的混合物。

在本发明中，通式（Ⅰ）所示的叔氨基醇可以按任意比例与其它的多元醇一起用作多元醇组分。通常已知的用于制备聚氨酯泡沫体的聚酯多醇、聚醚多醇等都可以与通式（Ⅰ）的叔氨基醇一起用做多元醇组分。其例子包括常见的由二元酸和多元醇制得的聚酯多醇，及将环氧乙烷和／或1，2－环氧丙烷加入以下化合物制得的聚醚多醇，这些化合物有诸如乙二醇或α－丙二醇此类二元醇，多元醇如丙三醇、季戊四醇，三羟甲基丙烷，山梨醇、或蔗糖，以及氨，三乙醇胺和苯胺，或多胺如乙二胺，二亚乙基三胺，氨基乙基哌嗪，三亚乙基二胺，1，3－丙二胺或异佛尔酮二胺。上述多元醇可以单独使用，亦能以它们的两种或多种混合物的形式使用。

将一种从羟值在1000或更大的多元醇中选出的作为多元醇组分的化合物与一种从脂族胺和芳族胺中选出的化合物混合使用，来制得充模性及绝热性和低温尺寸稳定性都佳的硬质聚氨酯泡沫体。

多元醇的实例包括芳族胺多醇，糖型聚醚多醇和甘油型聚醚多醇，最好是乙二醇和丙三醇。多官能醇的用量最好是基于多元醇总量的1到50％（重量）。

在本发明中，通式（Ⅰ）所示的叔氨基醇部分或全部被用作多

元醇组分，可以与其它多元醇以任选比例混合使用。叔氨基醇的用量较好的是基于多元醇组分总量的1到50%（重量），最好是1到30%（重量）。

能够用于本发明的多异氰酸酯化合物的实例包括芳族的，脂肪族的和脂环族的，具有两个或多个异氰酸酯基的多异氰酸酯；两种或多种它们的混合物以及用这些化合物改性制备的改性异氰酸酯。其更具体一些的实例包括多异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯，二苯基甲烷二异氰酸酯，多亚甲基多苯多异氰酸酯（MDI粗产物），二甲苯二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯，以及它们的改性多异氰酸酯，例如：改性碳化二亚胺产品，改性缩二脲产品，二聚体或三聚体，另外还有从上述多异氰酸酯同某种含活性氢的化合物制得的，端基为异氰酸酯的预聚体。

发泡剂最好是至少一种选自下列一组的物质：水，三氯氟代甲烷，1，1－二氯－2，2，2－三氟乙烷和2，2－二氯－2－氟乙烷，特别是在制备软质聚氨酯泡沫体的情况下，通常用水做发泡剂。如果需要的活。也可将二氯甲烷、戊烷、正己烷等与发泡剂混合使用，以达到减少三氯氟甲烷用量的目的。

本发明中，除了上述的多异氰酸酯组分和多元醇组分外，根据需要，还可使用催化剂、表面活性剂和／或稳泡剂、着色剂、阻燃剂和稳定剂。添加剂的加入量和种类均是本技术领域所熟知的。

虽然作为全部或至少部分多元醇组分的本发明式（Ⅰ）叔氨基醇使得基本上不需要使用催化组分，但根据不同用途也可以使用传统催化剂，以达到进一步增加模制性和可加工性的目的。为此目的

对所用的催化剂没有什么特别的限制，传统的胺催化剂和金属催化剂都可以使用。这些催化剂可单独或以二种或多种它们的混合物的形式与通式（Ⅰ）所示的叔氨基醇混合使用。

另外，本发明中，按照需要也可以使用交联剂。交联剂的实例包括单体、二醇类如乙二醇、丙二醇、二甘醇和1，4－丁二醇；链烷醇胺类如二乙醇胺和三乙醇胺；脂肪族多胺类如乙二胺和二亚乙基三胺；芳族二胺类如4，4－二苯甲烷二胺。

按照本发明，在聚氨酯的制备方法中，将含有上述主组分多元醇组分的混合物A与含有上述主组分多异氰酸酯组分的混合物B混合并反应。除了多元醇组分和异氰酸酯组分以外的其它组分也可包含在混合物A或混合物B中，反应条件不限。

按照本发明，在制备聚氨酯泡沫体的方法中，将含有上述主组分多元醇组分的混合物A与含有上述主组分多异氰酸酯组分的混合物B混合并反应。发泡剂包含在混合物A或混合物B中，最好在混合物A中。除了多元醇组分和异氰酸酯组分以外的其它组分也包含在混合物A或混合物B中，反应条件不限。

按照本发明，在制备喷制型硬质聚氨酯泡沫体的方法中，将含有上述主组分多元醇组分的混合物A与含有上述主组分多异氰酸酯的混合物B混合，喷涂并反应。发泡剂包含在混合物A或混合物B中，最好包含在混合物A中，除了多元醇组分和异氰酸酯组分以外的其它组分也可包含在混合物A或混合物B中，反应条件不限。

附图的简要说明

图1所表示的是实施例1制得的聚氨酯的红外吸收光谱的谱图。

实施例

参照下列实施例，本发明将得到进一步详细的说明，但本发明不仅仅局限于这些实施例。实施例中，除非特别注明，“份数”以重量表示。

＜叔氨基醇的制备实施例＞

参考实施例A

向一个装有冷凝器和水分离器的1升烧瓶中加入160g1，6－己二醇和24g（占二醇重量的4%）Cu／Ni／Pd催化剂，用氮气吹洗同时搅拌，并开始加热。当系统温度达到100℃时，将氢气以101／小时的流速（用流量计测量）鼓泡通入系统中，然后将温度升至180℃，在此温度下，将一甲胺和氢的混合气以401／hr的流速鼓泡通入系统。反应进程用胺值或羟值来跟踪，反应进行4小时，在反应结束后，将催化剂过滤分离，得到一浅棕色粘稠液体。

参考实施例B

除了通入的氢气和一甲胺与氢气混合气的流速分别是5l／hr和301／hr以外，使反应在与参考实施例A相同的条件

下。进行4小时。

参考实施例C

在与参考实施例B同样的条件下，使反应进行40小时，只是所用的胺为正丁胺，反应温度为185℃且正丁胺是被滴加入反应体系。

参考实施例D

在与参考实施例B同样的条件下使反应进行30小时，只是所用胺为苄胺并被一次加到反应体系中。

参考实施例E

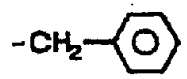
在与参考实施例B同样条件下，使反应进行8小时，只是其中的反应温度为210℃，所用醇为1，9－壬二醇，催化剂用量为2%（重量）。

参考实施例F

在与参考实施例B同样条件下使反应进行8小时，只是其中的反应温度为210℃，且所用醇为三甘醇。

参考实施例A到F制得的叔氨基醇的性能列于表1

表 I

			A	B	C	D	E	F
叔氨基醇	$-R_1-$, $-R_3-$ *		$-C_6H_{12}-$				$-C_8H_{10}-$	$-(C_2H_4O)_2(C_2H_4)-$
	$-R_2$, $-R_4$ *		$-CH_3$		$-C_4H_9$		$-CH_3$	do.
	式 (I)	n	4.1	3.8	9.2	3.9	13.5	3.3
		平均分子量	580	550	1550	850	2260	560
	式 (II)	m	—	3.5	8.0	3.5	11.5	3.0
		平均分子量	—	430	1320	770	1750	430
	(I)/(II)摩尔比		100/0	90/10	95/5	90/10	98/2	90/10

注：* R_1，R_2，R_3，R_4 为式（Ⅰ）或式（Ⅱ）所示叔氨基醇的那些基团。分子量的值是用常规的凝胶渗透色谱法测得。

实施例1至8和对照实施例1和2

采用下列方法测定本发明的叔氨醇A至E的反应性，以及供对照的通用多元醇及它与本发明的叔氨基醇的混合物的反应性。

将表1列出的各叔氨基醇的0.1533mol／l苯溶液50ml和TDI－100（NCO／OH摩尔比：1.05）（Mitsui Toatsu化学株式会社制造）的0.1533mol／l苯溶液50ml放入一个装有玻璃磨塞的200ml锥形瓶中，锥形瓶被放置于一个30℃的恒温槽中进行反应。反应以反应体系中异氰酸酯基浓度的降低百分率来指示，反应开始后每一小时用20ml移液管取样，反应进行4小时，将反应混合物加入5ml 25g／l的正丁胺－二噁烷溶液，使混合物充分振摇后用0.2N盐酸－乙醇溶液滴定，残留在反应混合物中的异氰酸酯基的浓度用其所消耗的盐酸量与在5ml空白溶液中所消耗的盐酸量之差来确定。

在这种情况下，由于反应降低的异氰酸酯基的浓度用Y来表示，1／Y与反应时间t成正比，在反应开始后2小时的1／Y值列在表2。

实施例1制得的叔氨基醇的红外吸收谱图列于图1

表 2

			实施例号								对照实施例号	
			1	2	3	4	5	6	7	8	1	2
组分（重量份数）	叔氨醇	A	100	50	10							
		B				100						
		C					100					
		C						100				
		D							100			
		E								100		
	通用醇 *1			50	90						100	100
	催化剂 *2											2
1/Y			158	80	25	160	40	30	135	80	14	22

注）*1：Exenol 2020，Asahi Glass Co.，Ltd的产品

*2：N，N，N，N—四甲六亚甲基二胺（Kao Lizer No. 1），Kao Corp.的产品

实施例9至16和对照实施例3和4

当使用本发明的各种叔氨基醇A至F和通用的多元醇A模制聚氨酯泡沫体时，其模板充模性用下列方法测量。

将用于制备聚氨酯泡沫体的原料，按表3所列的配方混合，且聚氨酯的发泡按通常方法进行。具体地说，将每种多元醇，水，表面活性剂，催化剂（N，N，N，N－四甲基六亚甲基二胺，Kao Lizer No.1），发泡剂和多异氰酸酯，在20℃时相互混合，搅拌混合物，并将其浇注到用以测定模制聚氨酯泡沫体模板充模性的模板中。

通用的多元醇A采用下列多醇混合物：

芳族聚醚多醇（羟值OHV：450）　　70份

（Asahi Olin 公司产品）

糖类聚醚多醇（羟值OHV：530）　　20份

（Sumitomo Bayer Urethane Co., Ltd，产品）

甘油聚醚多醇（羟值OHV：235）　　10份

（Mitsui Toatsu化学株式会社产品）

将一块倒L型模板的温度调节到40℃后使用，该模板的尺寸为450×500×35mm（垂直部分），和450×450×35mm（水平部分）。

聚氨酯泡沫体模制的膏化期（以下简称为“CT”）和凝胶期（以下简称“GT”）以及泡沫体的摸板充模性被加以评估。这里

所用的术语“CT”用来指从开始搅拌到开始发泡反应的时间，而术语“GT”则是指将尖形材料的尖端与聚氨酯泡沫体表面接触然后与其分离时树脂以拉丝型伸长所用的时间。

当将给定量（350g）的聚氨酯原料搅拌着浇注入模板时，用模制品的长度（cm）来表示其模板充模性。

得到的结果列于表3。

表 3

			实施例号								对照实施例号	
			9	10	11	12	13	14	15	16	3	4
组分（重量份数）	叔氨基醇	A	20	10	5							
		B				10						
		C					10					
		D						10				
		E							10			
		F								10		
	多元醇		80	90	95	90	90	90	90	90	100	100
	水		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	R-123*1		50	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	L-5340*2		2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	催化剂		-	-	-	-	-	-	-	-	3	4
	C-MDI*3		index 105	-	-	-	-	-	-	-	-	-
反应性	CT		7	9	18	9	11	13	13	10	12	9
	GT		35	40	52	38	46	54	55	52	57	45
	模板条充模性		76	76	76	76	75	76	76	78	71	69

注：*1：聚硅氧烷表面活性剂（以产品）

*2：1，1，1－三氟二氯乙烷。

*3：MDI粗产品，Mitsui Toatsu Chemicals, Ine 的产品。

实施例17至27和对照实施例5至9

制备硬质聚氨酯泡沫体并评估它们的发泡性。将详列于表4的每种配方和其它组分（稳泡剂和多异氰酸酯组分）混合，用常规方法进行聚氨酯发泡，这种情况下用1.5份L－5340（Nippin Unicar Co，Ltd产品）作稳泡剂，同时用四甲基六次甲基二胺（Kao Lizer No.1 Kao Corp.产品）与五甲基二亚乙基三胺（Kao Lizer No.3）按重量比3：1的混合物作催化剂。用TR－50BX（异氰酸酯的重量百分数：30.7）按NCO与OH摩尔比为1.05作多异氰酸酯组分。

自由密度和充模性的测定用下列方法进行：

（1）自由密度：在一个内尺寸为150×150×200mm的薄片木板模具中进行发泡时，所达到的密度，kg／m 。

（2）充模性：将350g原料倒入一个温度被调至40℃的倒L－型铝模具中，所制得的模制品的长度，cm／350g。

得到的结果列于表4。

表 4

配方		对照实施例号					实施例号										
		5	6	7	8	9	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
多元醇A		100	100	100	100	100	90	80	90	60	70	90	80	90	90	90	90
叔氨基醇	A						10	20									
	B								10								
	C									40							
	D										30						
	E											10					
	F			*									20				
发泡剂	水	1.5	1.5	4.0	2.7	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	4.0	1.5	2.7	1.5
	R-11*	40	40	20			40	40	40	40	40	40	40	20			
	R-123				40										48	40	
	R-141b**					35											35
催化剂		2	1.8	2	3	2											
自由密度 (kg/m³)		22.5	21.0	23.2	22.1	22.5	22.6	22.0	22.8	22.7	22.9	22.0	23.0	23.9	22.3	21.8	22.0
充模性 (cm)		80	84	75	70	70	85	88	86	84	84	85	87	79	81	78	75

注） * 三氯氟甲烷

** 2，2－二氯－2－氟乙烷

实施例２８至５５和对比实施例１０至１７

制备硬质聚氨酯泡沫体并评估它们的性能，将制备聚氨酯泡沫体的原料。（各配方详列于表5和6）同多异氰酸酯组分ＴＲ－５０ＢＸ（异氰酸酯的重量百分数：３０．７）混合，用常规方法进行聚氨酯的发泡，具体地说就是将多元醇组分，起泡剂，稳泡剂，催化剂同多异氰酸酯相互混合，搅拌并将其浇注到一个尺寸为２０×２０×５ｃｍ温度保持在４０℃的模具中，在浇模１０分钟后进行脱模，以制得硬质聚氨酯泡沫体，用其作样品供各种评估。

将这样制得的每种硬聚氨酯泡沫体在－３０℃放置２４小时以测定尺寸变化的百分率。此外，泡沫塑料被切成尺寸为１８×１８×２．５ｃｍ以测定热传导率。在表5和6中，作为粘合性一种度量的树脂破损量是指用下述的方法在易碎性测定中测出的树脂的量。在搅拌下将硬聚氨酯泡沫体原料倒入上述温度保持在４０℃的模具中，在浇模5分钟后脱模，测定粘着在模具上的树脂量，将其定义为树脂破损量，得到的结果列于表5和6。

在这种情况下，所用的通用多元醇与表3中的相同，用１．５份Ｌ－５３４０（Ｎｉｐｐｏｎ　Ｕｎｉｃａｒ　Ｃｏ．，Ｌｔｄ的产品）作发泡剂，而用四甲基六次甲基二胺（Ｋａｏ　Ｌｉｚｅｒ　Ｎｏ．１）（Ｋａｏ　Ｃｏｒｐ产品）按照列于表5和6规定的量作催化剂，用ＴＲ－５０ＢＸ（异氰酸酯的重量百分数：３０．７）（Ｍｉｔｓｕｉ　Ｔｏａｔｓｕ　化学株式会社产品）按ＮＣＯ与ＯＨ摩尔比为１．０５作多异氰酸酯组分，用作多

元醇组分的甘油是一种精制产品（羟值OHV：１８３０）（Ｋａｏ　Ｃｏｒｐ．产品），用作芳胺的甲苯二胺，是Ｍｉｔｓｕｉ　Ｔｏａｔｓｕ化学株式会社的产品，用作脂族胺的三乙醇胺是Ｍｉｔｓｕｉ　Ｔｏａｔｓｕ化学株式会社的产品。

表 5

			对照实施例号				实施例号													
			10	11	12	13	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
原料组分（重量份数）	叔氨基醇	A			10		10	20						10	60	10	10	10	10	10
		B							10											
		C								15										
		D									30									
		E										40								
		F											50							
	多元醇A		100	100	90	90	80	70	80	75	60	50	40	70	30	50	80	85	80	80
	甘油					10	10	10	10	10	10	10	10	20	10	40	5			5
	甲苯二胺																5	5		
	三乙醇胺																		10	5
	Kao Lizer No.1		3	3																
	发泡剂(L-5340)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	R－11		40																	
	R－123			48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
泡沫体性能	密度(kg/m^3)		38.0	39.1	39.2	39.3	39.0	40.0	39.5	39.9	39.1	38.0	39.7	39.5	39.0	38.8	39.0	38.8	39.1	39.9
	热传导率×1.16×10^{-4}(w/m℃)		130	145	140	141	135	134	135	135	133	134	133	133	133	132	133	134	133	133
	低温尺寸稳定性(%; -30℃,24hr)		-1.5	-38.4	-43.1	-1.0	-1.5	-1.8	-1.3	-1.9	-2.0	-2.2	-2.4	-0.5	-3.5	-0.4	-2.0	-2.9	-3.1	-2.5
	树脂破损量(g; 40℃, 5min)		0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.4	0.0	1.0	1.0	1.1	0.5	0.6

表 6

			对照实施例号				实施例号													
			14	15	16	17	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55
原料组分（重量份数）	叔氨基醇	A			10		10	20						10	60	10	10	10	10	10
		B							10											
		C								15										
		D									30									
		E										40								
		F											50							
	多元醇 A		100	100	90	90	80	70	80	75	60	50	40	70	30	50	80	85	80	80
	甘油					10	10	10	10	10	10	10	10	20	10	40	5			5
	甲苯二胺																5	5		
	三乙醇胺																		10	5
	Kao Lizer No.1		3	3																
	发泡剂(L-5340)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	水		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	R－11		40																	
	R－123			48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
泡沫体性能	密度(kg/m^3)		24.0	24.1	24.3	23.5	24.1	25.1	24.1	24.3	24.0	23.7	23.9	24.4	24.8	24.3	23.9	24.3	24.1	24.0
	热传导率×1.16×10^{-4}(w/m℃)		137	153	148	146	141	140	141	140	139	139	138	139	138	139	140	141	141	139
	低温尺寸稳定性(%; -30℃,24hr)		-0.6	-23.0	-28.1	-0.5	-0.7	-0.9	-0.9	-1.1	-1.2	-1.4	-1.5	-0.3	-1.9	-0.3	-2.0	-3.0	-3.5	-2.0
	树脂破损量(g; 40℃, 5min)		0.5	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5	0.5	0.4	0.3	0.2	0.8	0.1	2.9	2.4	2.0	0.8	0.9

实施例５６至６１

将制备聚氨酯泡沫体的原料各配方详列于表７同多异氰酸酯组分ＴＲ－５０ＢＸ（异氰酸酯重量百分数：３０．７）混合，用与上述制造硬质聚氨酯泡沫体同样的方法进行聚氨酯发泡，将每种硬质氨酯泡沫体用做各种评估样品，得到的结果列于表７。

在表７中，多元醇Ａ和Ｌ－５３４０与上面所述相同，用做多元醇组分的乙二醇是Ｋａｔａｙａｍａ化学株式会社公司的一级试剂（羟值ＯＨＶ：１８１０）。１，６－己二胺是Ｋａｔａｙｍａ化学株式会社的一级试剂。用ＴＲ－５０ＢＸ（异氰酸酯重量百分数：３０．７）按ＮＣＯ与ＯＨ为１．０５的比例作多异氰酸酯组分，它是Ｍｉｔｓｕｉ　Ｔｏａｔｓｕ化学株式会社的产品。

表　7

			实施例编号					
			56	57	58	59	60	61
原料组成(重量份数)	叔氨基醇	A	10		10	10		
		B		10				
		C			10			
		D				10		
		E					20	
		F						30
	多元醇 A		80	75	65	65	65	57
	乙二醇		10	10	10	10	10	10
	1,6-一己二胺		0	5	5	5	5	3
	发泡剂(L-5340)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	水		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	R－123		48	48	48	48	48	48
泡沫体性能	密度(kg/m^3)		24.2	24.9	24.8	24.3	24.3	25.5
	热传导率 × 1.16 × 10^{-4} (w/m ℃)		141	141	140	142	141	141
	低温尺寸稳定性(%; -30 ℃, 24hr)		-1.3	-1.4	-2.0	-2.1	-0.5	-0.7
	树脂破损量(g; 40 ℃, 5min)		0.3	0.4	0.3	0.4	0.4	0.4

对照实施例18和19

按照详列于表8的各配方制备的常规喷制型硬质聚氨酯泡沫体。其发泡反应按下列方法进行。

在掺混列于表8的原料中，除粗制MDI外其它原料先初步混合并保持在5℃，将调节至5℃的粗制MDI通过手工混合发泡与预定量的初步混合组分（除粗制MDI外的原料混合物）反应，以测定反应速度（CT，GT和RT）和所得泡沫体的力学性能。

按照JISA9526所述方法测定自粘接强度，具体地说，样品的制备是将除了粗制MDI以外的原料初步互相混合，并保持混合物温度为5℃，使温度调节至5℃的粗制MDI同规定量的初步混合组分进行手工混合，将液体混合物涂覆在保持5℃的板坯上，让得到的涂层发泡固化，在发泡过程中环境温度维持在5℃。

得到的结果列于表9。

实施例62至65

用对照实施例18和19同样的方法，按表8载明的每种配方，通过采用本发明参考实施例制得的叔氨基醇A和B进行发泡，以测定聚氨酯泡沫体的各种性能。

得到的结果列于表9。

实施例66和对照实施例20

在低温下（0℃）进行发泡试验。进行发泡的条件与对照实施例18和实施例54相同，原料的温度保持在0℃，测定自粘合粘接强度的样品的温度和室温均保持在0℃，得到的结果列于表9。

表 8

	实施例号					对照实施例号		
	62	63	64	65	66	18	19	20
通用多元醇B	24	〃	〃	〃	〃	30	〃	〃
通用多元醇C	56	〃	〃	〃	〃	70	〃	〃
叔氨基醇A	20	〃	0	〃	20	0	〃	〃
叔氨基醇B	0	〃	20	〃	0	0	〃	〃
胺催化剂 (Kao Lizer № 1)	2	〃	〃	〃	〃	2	〃	〃
金属催化剂辛酸铅 (Pb：25%)	0.5	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
水	3	6	3	6	3	3	6	3
聚硅氧烷稳泡剂	1	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃
Flon—11	30	10	30	10	30	30	10	30
粗制MDI (NCO：31%)	指数 105	〃	〃	〃	〃	〃	〃	〃

注：通用多元醇B：氨基聚醚多醇（羟值：450）

通用多元醇C：蔗糖浆醚多醇（羟值：450）

表 9

		实施例号					对照实施例号		
		62	63	64	65	66	18	19	20
反应温度（℃）		5	-	-	-	0	5	-	0
反应性	CT（秒）	5	4	5	4	6	5	4	6
	GT（秒）	15	14	14	13	18	14	13	18
	RT（秒）	18	16	17	15	21	17	15	21
泡沫体密度（g／l）		24.3	24.2	24.1	24.3	24.7	24.1	24.3	24.7
自粘合粘接强度（Kg. f／cm²）		1.5	1.3	1.5	1.3	1.2	1.5	1.3	1.2
压缩强度（kg／cm²）		0.8	0.7	0.8	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7

实施例６７和６９

按照详列于表１０的每种配方，将甘油聚醚多醇、参考例制备的叔氨基醇、水及聚硅氧烷稳泡剂互相初步混合，调节混合物温度到２５℃。

然后，把辛酸亚锡加入其中，将混合物搅拌５秒，立即加入温度调节到２５℃的ＴＤＩ－８０（２，４－甲苯二异氰酸酯／２，６－甲苯二异氰酸酯：８０／２０），混合物再搅拌５秒，然后将其浇注到一个尺寸为３０×３０×７ｃｍ，温度保持在６０℃的铝制模具中。把模具放入１６０℃的烘箱，固化１０分钟，由此制得软质模制聚氨酯泡沫体，得到的结果列于表１０。

对照实施例２０

按照详列于表１０的配方，在与实施例５９相同的条件下进行发泡，只是其中单用甘油聚醚多醇作多元醇组分。得到的结果列于表１０。

表 10

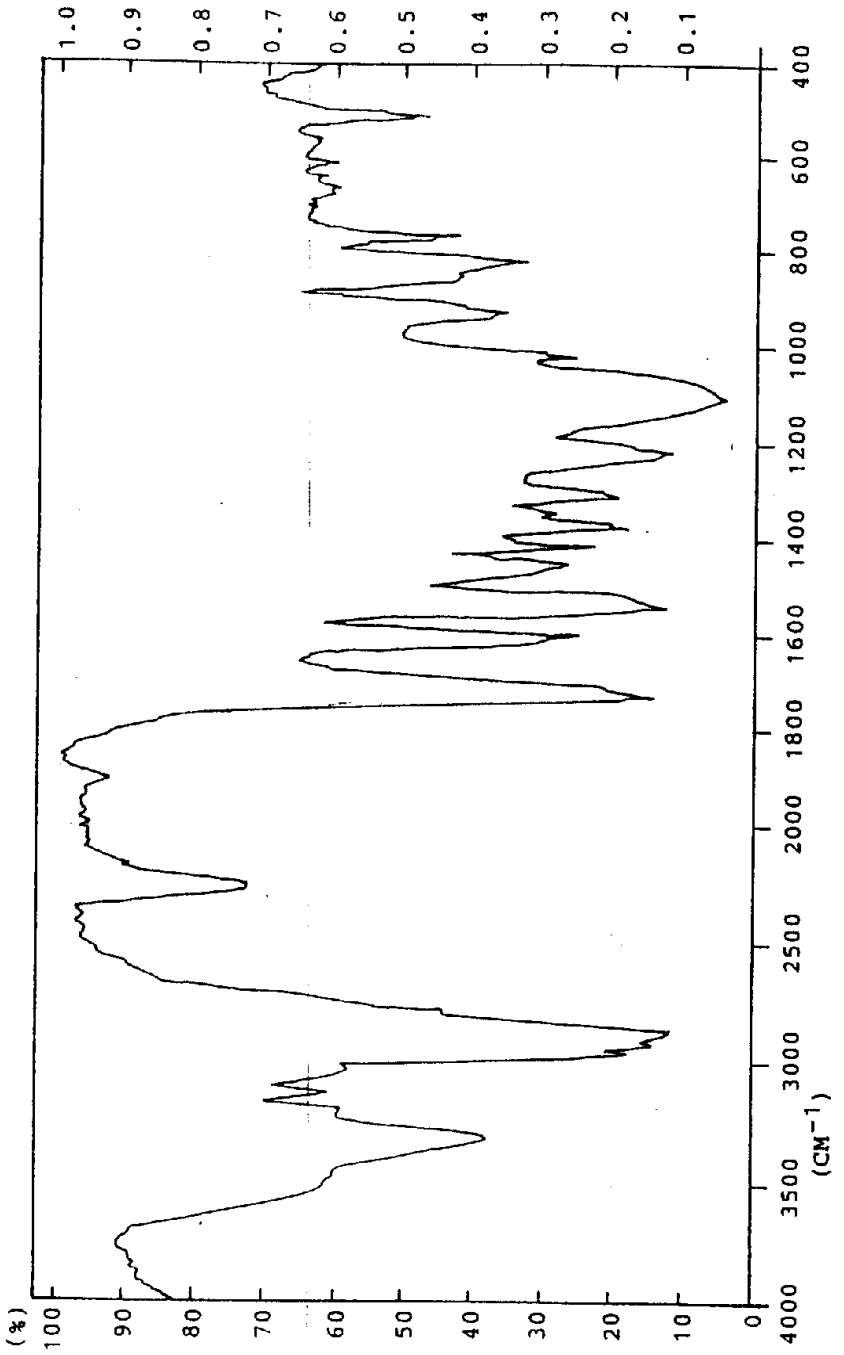
		实施例 67	实施例 68	实施例 69	对照实施例 20
配方（g）	甘油聚醚多醇	142.5	145.5	142.5	150
	叔氨基醇A	7.5	4.5	0	–
	叔氨基醇B	0	0	7.5	–
	水	6.8	6.8	6.8	6.8
	聚硅氧烷稳泡剂	2.3	1.5	2.3	1.5
	辛酸亚锡	0.1	0.1	0.1	0.1
	KL-31*1	–	–	–	0.4
	KL-21*2	–	–	–	0.4
	T-80 *3	指数 100	指数 100	指数 100	指数 100
注期间的模具温度（℃）		60	60	60	60
发泡状态	表面 中间	好 好	好 好	好 好	剥格 破裂
泡沫体性能	整体密度（g／l）	29.0	29.1	29.0	32.2
	硬度（F型）	67	64	66	67
	拉伸强度（kg／cm²）	1.62	1.58	1.57	1.52
	斯裂强度（kg／cm²）	0.75	0.78	0.76	0.75
	伸长率（%）	149	151	158	155
	永久压缩变定（50%, 70C×22hr）	4.9	4.8	4.8	4.5
	透气性（cc／cm²／sec）	16.7	15.3	16.0	11.6

注）*1：33%三亚乙基二胺的二丙二醇溶液

*2：N－乙基吗啉

*3：甲苯二异氰酸酯（2，4－／2，6－异构体：80／20）

说　明　书　附　图


1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2500
3000
3500
4000
(CM⁻¹)
(%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0