

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880009657.7

[51] Int. Cl.

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 65/26 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 2 月 3 日

[11] 公开号 CN 101641386A

[22] 申请日 2008.1.30

[21] 申请号 200880009657.7

[30] 优先权

[32] 2007.1.30 [33] US [31] 60/898,334

[86] 国际申请 PCT/US2008/052396 2008.1.30

[87] 国际公布 WO2008/094963 英 2008.8.7

[85] 进入国家阶段日期 2009.9.24

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 蒂莫西·A·莫利

弗朗索瓦·M·卡萨蒂

阿德里安·J·伯奇

戴维·A·芭布 查尔斯·A·马丁

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 吴培善

权利要求书 4 页 说明书 21 页

[54] 发明名称

顺式和/或反式 - 邻 - 环己二胺引发的多元醇
及其制备的硬质聚氨酯泡沫材料

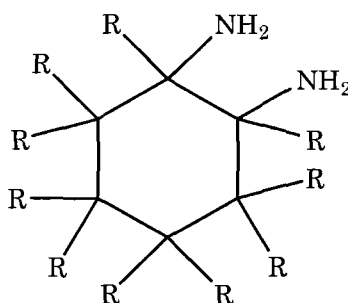
[57] 摘要

聚醚多元醇用邻环己二胺如 1,2-二氨基环己烷引发。所述多元醇用于制备硬质聚氨酯泡沫材料,特别是用于现场灌注应用的泡沫,其中得到低 k-因子和短脱模时间的良好组合。

1. 胺引发的多元醇, 所述多元醇的平均官能度大于 3.0 到至多 4.0, 所述多元醇为至少一种 C_2 - C_4 氧化烯与至少一种邻环己二胺引发剂化合物的反应产物。

2. 权利要求 1 的胺引发的多元醇, 所述多元醇的平均官能度为 3.3 ~ 4.0, 羟基当量为 75 ~ 560。

3. 权利要求 2 的胺引发的多元醇, 其中所述邻环己二胺引发剂化合物用以下结构表示:



其中每个 R 独立地为氢或 C_1 - C_4 烷基。

4. 权利要求 3 的胺引发的多元醇, 其中所述邻环己二胺化合物含有 90 ~ 100% 的反式-邻环己二胺异构体和 0 ~ 10% 的顺式-邻环己二胺异构体, 基于所述邻环己二胺引发剂化合物的重量。

5. 权利要求 4 的胺引发的多元醇, 其中所述邻环己二胺化合物含有 98 ~ 100% 的反式-1,2-环己二胺和 0 ~ 2% 的顺式-1,2-环己二胺, 基于所述邻环己二胺引发剂化合物的总重量。

6. 权利要求 3 的胺引发的多元醇, 其中所述邻环己二胺化合物为顺式-或反式-1,2-二氨基环己烷, 或其混合物。

7. 权利要求 3-6 中任一项的胺引发的多元醇, 所述多元醇的羟基官能度为 3.7 ~ 4.0, 羟基当量为 90 ~ 175。

8. 权利要求 3-7 中任一项的胺引发的多元醇, 其中所述氧化烯为环氧乙烷、环氧丙烷、或环氧乙烷与环氧丙烷的混合物。

9. 权利要求 3-8 中任一项的胺引发的多元醇, 所述多元醇的羟基官能度为 3.7 ~ 4.0, 羟基当量为 100 ~ 130。

10. 制备硬质聚氨酯泡沫材料的方法, 所述方法包括:

a) 形成含有至少以下物质的反应性混合物:

1) 权利要求 2 的胺引发的多元醇, 或其与至少一种其他多元醇的混合物, 前提是这种混合物含有至少 5%重量的权利要求 2 的胺引发的多元醇;

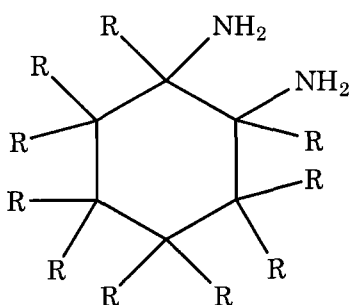
2) 至少一种发泡剂和

3) 至少一种多异氰酸酯; 和

b) 使所述反应性混合物经受使得所述反应性混合物膨胀并固化形成硬质聚氨酯泡沫材料的条件。

11. 权利要求 10 的方法, 其中所述反应性混合物包括水。

12. 权利要求 10 或 11 的方法, 其中所述邻环己二胺化合物用以下结构表示:



其中每个 R 独立地为氢或 C₁-C₄ 烷基。

13. 权利要求 12 的方法, 其中所述邻环己二胺化合物含有 90 ~ 100% 的反式-邻环己二胺异构体和 0 ~ 10% 的顺式-邻环己二胺异构体, 基于所述邻环己二胺化合物的重量。

14. 权利要求 13 的方法, 其中所述邻环己二胺化合物含有 98 ~ 100% 的反式-1,2-环己二胺和 0 ~ 2% 的顺式-1,2-环己二胺, 基于邻环己二胺化合物的总重量。

15. 权利要求 10 的方法, 其中所述胺引发的多元醇为顺式-或反式-1,2-二氨基环己烷或其混合物与 C₂-C₄ 氧化烯的反应产物。

16. 权利要求 10-15 中任一项的方法, 其中所述胺引发的多元醇的羟基官能度为 3.7 ~ 4.0, 羟基当量为 90 ~ 175。

17. 权利要求 16 的方法, 其中所述氧化烯为环氧乙烷、环氧丙烷、或环氧乙烷与环氧丙烷的混合物。

18. 权利要求 10 的方法, 其中所述反应混合物含有所述胺引发的多元醇与至少一种其他多元醇的混合物。

19. 权利要求 18 的方法, 其中所述反应混合物含有所述胺引发的多元醇与至少一种羟基官能度为 4.5 ~ 7 且羟基当量为 100 ~ 175 的至少一种聚醚多元醇的混合物。

20. 权利要求 19 的方法, 其中所述反应混合物进一步含有至少一种不同的平均羟基官能度为 2.0 ~ 4.0 且羟基当量为 100 ~ 225 的胺引发的多元醇。

21. 权利要求 20 的方法, 其中所述反应混合物进一步含有羟基官能度为 2.0 ~ 3.0 且羟基当量为 90 ~ 500 的非胺引发的多元醇。

22. 权利要求 18 的方法, 其中所述反应混合物含有所述胺引发的多元醇与至少一种羟基当量为 100 ~ 175 的聚酯多元醇的混合物。

23. 权利要求 13 或 14 的方法, 其中步骤(b)在闭式压模中进行, 在将所述反应混合物引入模具中之前或刚引入之后将模具中的压力降至 300 ~ 950 毫巴。

24. 权利要求 10 的方法, 其中步骤(b)在闭式压模中进行, 在将所述反应混合物引入模具中之前或刚引入之后将模具中的压力降至 300 ~ 950 毫巴。

25. 硬质聚氨酯泡沫材料, 所述泡沫依据权利要求 10-24 中任一项的方法制备。

26. 权利要求 20 的泡沫材料, 所述泡沫材料为设备绝热泡沫材料、层压板的层、管道绝热物或交通工具消音元件。

27. 多元醇混合物, 所述混合物包括:

a) 10 ~ 70% 的权利要求 2 的胺引发的多元醇, 基于组分 a) 和 b) 的总重量;

b) 30 ~ 90% 的平均羟基官能度为 4.7 ~ 7 且羟基当量为 100 ~ 175 的非胺引发的聚醚多元醇, 基于组分 a) 和 b) 的总重量。

28. 多元醇混合物, 所述混合物包括:

a) 10 ~ 50% 的权利要求 2 的胺引发的多元醇, 基于组分 a)、b)、c) 和 d) 的总重量;

b) 20 ~ 70% 的平均羟基官能度为 4.5 ~ 7 且羟基当量为 100 ~ 175 的非胺引发的聚醚多元醇, 基于组分 a)、b)、c) 和 d) 的总重量;

c) 2 ~ 20%的不同于组分 a)的另一种胺引发的多元醇, 基于组分 a)、b)、c)和 d)的总重量, 所述另一种胺引发的多元醇的平均羟基官能度为 2.0 ~ 4.0 且羟基当量为 100 ~ 225, 和

d) 0 ~ 15%的羟基官能度为 2.0 ~ 30 且羟基当量为 200 ~ 500 的非胺引发的多元醇, 基于组分 a)、b)、c)和 d)的总重量。

顺式和/或反式-邻-环己二胺引发的多元醇及由其制备的硬质聚氨酯泡沫材料

本申请要求 2007 年 1 月 30 日提交的美国临时申请 60/898,334 的权益。

本发明涉及可用于制备硬质聚氨酯泡沫材料的多元醇以及由那些多元醇制备的硬质泡沫。

硬质聚氨酯泡沫材料几十年来广泛用作各种设备(appliance)和其他应用中的绝热泡沫,以及各种其他应用。这些泡沫在多异氰酸酯与一种或多种多元醇、多元胺或氨基醇化合物的反应中制备。所述多元醇、多元胺或氨基醇化合物可表征为每个异氰酸酯-反应性基团的当量至多为约 300,和每个分子平均多于 3 个异氰酸酯-反应性基团。该反应在发泡剂存在下进行,随着反应的进行,产生气体。气体使起反应的混合物膨胀,赋予多孔结构。

最初,所选的发泡剂为“强效(hard)”氯氟烃(CFC)如三氯一氟甲烷或二氯二氟甲烷。这些 CFC 非常容易加工,产生绝热性能非常好的泡沫。但是,由于环境问题,CFC 发泡剂已被淘汰。

CFC 已被其他发泡剂代替,如氢氟烃、低沸点烃、氢氯氟烃、醚化合物、和水(其与异氰酸酯反应,产生二氧化碳)。比起它们的前任 CFC,这些可替代的发泡剂大部分为不太有效的绝热体。泡沫提供绝热的能力通常用“k-因子”表示,该因子度量每单位面积每单位时间通过该泡沫转移的热量,考虑泡沫厚度和横跨泡沫厚度的实际温度差。比起使用“强效”CFC 发泡剂产生的那些泡沫,使用可替代的发泡剂产生的泡沫往往具有较高的 k-因子。这样迫使硬质泡沫生产商采用其他方式改进他们的泡沫配制物来补偿由于发泡剂的更换而引起的绝热值的损失。这些改进中许多集中于降低泡沫的孔度。较小的孔度往往提供较好的绝热性能。

业已发现,对硬质泡沫配制物的改进(其改进 k-因子)往往以不期望的方式影响配制物的加工特性。配制物的固化特性重要,特别是在现场灌注(pour-in-place)应用如设备泡沫中。例如,电冰箱和冷冻柜通常采用以下方式绝热:部分装配外壳和内衬里,并使它们固定在适当的位置,使得在它们之间形成空腔。通常使用夹具或其他装置来实现这一点。将泡沫配制物

引入空腔内, 在这里泡沫配制物膨胀以填充空腔。泡沫提供绝热并为组装赋予结构强度。泡沫配制物的固化方式在至少两方面是重要的。首先, 泡沫配制物必须快速固化, 形成在尺寸上稳定的泡沫, 使得制成的柜体(cabinet)可从夹具中取下。该特性通常称为“脱模”时间, 其直接影响生产柜体的速率。

另外, 系统的固化特性影响称为“流动指数”或简称为“流动”的性能。如果允许克服最小约束而膨胀, 则泡沫配制物将膨胀至某一密度(称为‘自由起发密度(free rise density)’)。当配制物必须填充电冰箱或冷冻柜时, 其膨胀多少受到一些限制。泡沫必须在窄的空腔内主要在竖直(而不是水平)方向膨胀。结果是, 配制物必须克服显著量的其自身重量而膨胀。泡沫配制物还必须在角落处流动, 并流入腔壁的所有部分。另外, 空腔通常具有有限的出口或不具有出口, 因此空腔中的气氛对正在膨胀的泡沫施加额外的压力。由于这些约束, 比起单独从自由起发密度所预计的, 需要更大量的泡沫配制物来填充空腔。最低程度填充空腔所需的泡沫配制物的量可用最小填充密度(配制物的重量除以空腔体积)来表示。最小填充密度与自由起发密度的比率为流动指数。理想情况下, 流动指数为 1.0, 但工业实际配制物的流动指数通常大约为 1.5。所有其他的都相同的条件下优选较低的流动指数, 因为当需要较低重量的泡沫时原料成本较低。

对倾向低 k-因子的泡沫配制物的改进往往对脱模时间、流动指数或二者有不利的影 响。因此, 尽管已开发出 k-因子与基于 CFC 的常规配制物非常匹配的配制物, 因较低的生产率(由于较长的脱模时间)、较高的原料成本(由于较高的流动指数)或二者, 使用这些配制物的总体成本通常较高。

所期望的是提供具有低流动指数和短脱模时间的低 k-因子泡沫的硬质泡沫配制物。

本发明的一个方面为平均官能度大于 3.0 到至多 4.0 的胺引发的多元醇, 所述多元醇为至少一种 C_2 - C_4 氧化烯与邻-环己二胺引发剂化合物的反应产物。

本发明还涉及制备硬质聚氨酯泡沫材料的方法, 所述方法包括:

a) 形成含有至少以下物质的反应性混合物:

1) 羟基当量为 75 ~ 560 的依 据本发明的第一方面的胺引发的多元醇, 或其与至少一种其他多元醇的混合物, 前提是这种混合物含有至少 5%重量的所述第一方面的胺引发的多元醇;

2) 至少一种烃、氢氟烃、氢氯氟烃、氟烃、二烷基醚或氟取代的二烷基醚物理发泡剂；和

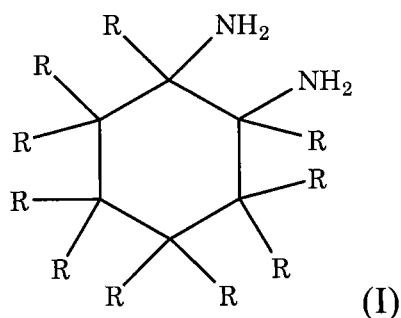
3) 至少一种多异氰酸酯；和

b) 使所述反应性混合物经受一定的条件，使得所述反应性混合物膨胀并固化，形成硬质聚氨酯泡沫材料。

在另一方面，本发明涉及依据前述方法制备的硬质泡沫。

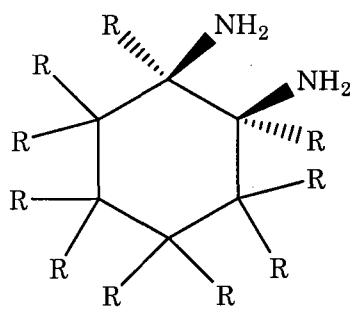
业已发现，包括本发明的多元醇的硬质泡沫配制物通常表现出期望的固化特性(如低于 1.8 的流动指数和短的脱模时间所示)，并固化形成具有优异绝热性能(即，低 k-因子)的泡沫。当在含有一种或多种羟基官能度为 4~8 且羟基当量为 75~200 的其他多元醇的混合物中使用本发明的胺引发的多元醇时，这些优点特别显著。

所述胺引发的多元醇为由邻-环己二胺引发剂化合物制备的聚醚，术语“邻”是指氨基与环己烷环上的相邻碳原子结合。这种引发剂化合物可用结构式 I 表示：

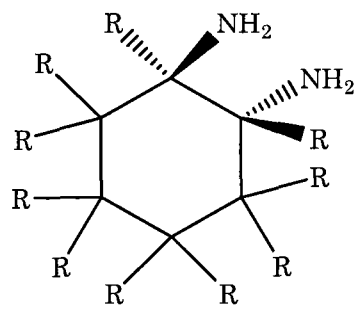


其中每个 R 独立地为氢或 C₁-C₄ 烷基。每个 R 优选为氢或甲基。每个 R 最优选为氢，使得所述引发剂化合物为 1,2-二氨基环己烷。可使用对应于前述结构的两种或更多种引发剂化合物的混合物。

由于氨基可为顺式-构型(其中各氨基位于环的同侧，如结构式 II 所示)或反式-构型(其中各氨基位于环的对侧，如结构式 III 所示)，前述结构的引发剂存在两种或更多种非对映异构形式。另外，当 R 基团不全相同时，其他非对映结构是可能的。在这种情形下，可使用任何非对映异构形式，或任何两种或更多种非对映异构形式的混合物。结构式 II 和 III 为：



(II)



(III)

在结构式 II 和 III 中 R 具有与以上关于结构式 I 所述相同的含义。邻-环己二胺化合物可基本上均为顺式-异构体，即，90%或以上，优选 95%或以上的邻-环己二胺以顺式-异构体形式存在。或者，邻-环己二胺化合物可基本上均为反式-异构体，即，90%或以上，优选 95%或以上，甚至更优选 98%或以上的邻-环己二胺以反式-异构体形式存在。业已发现，由基本上全部含有反式-异构体的混合物制备的多元醇往往比采用其他方式如使用顺式-与反式-邻-环己二胺的混合物制备的其他多元醇具有明显更高的粘度。出于成本的考虑，当需要低粘度产物时，通常适宜的是使用顺式-与反式-邻-环己二胺的混合物。该混合物可含有 10~90%的顺式-异构体，优选 20~80%，尤其是 20~50%的顺式-异构体，基于邻-环己二胺的总重量。

市售可得的邻-环己二胺化合物往往含有少量(通常低于 3%重量)的杂质，这些杂质往往主要是其他胺或二胺化合物。这些商品原料适于用作本发明中的引发剂。

使引发剂化合物与至少一种 C₂-C₄ 氧化烯反应，产生本发明的胺引发的多元醇。所述氧化烯可为环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-或 2,3-环氧丁烷、四氢呋喃、或其中的两种或更多种的组合。如果使用两种或更多种氧化烯，可将它们同时(形成无规共聚物)或依次(形成嵌段共聚物)加到引发剂化合物中。通常不太优选环氧丁烷和四氢呋喃。更优选环氧乙烷、环氧丙烷、及其混合物。环氧乙烷与环氧丙烷的混合物可含有任何比例的氧化物。例如，环氧乙烷与环氧丙烷的混合物可含有 10~90%摩尔的环氧乙烷，优选 30~70%摩尔环氧乙烷或 40~60%摩尔环氧乙烷。

将足够的氧化烯加到引发剂中，产生每个分子具有平均官能度大于 3.0，至多 4.0 个羟基的多元醇。多元醇的优选的平均官能度为 3.3~4.0，更优选的平均官能度为 3.7~4.0。可用于制备硬质聚氨酯泡沫材料的本发明的多元醇的羟基当量适宜为 75~560。对于硬质泡沫生产而言优选的羟基当量为 90~175，对于硬质泡沫生产而言更优选的羟基当量为 100~130。

通过形成氧化烯与引发剂化合物的混合物，并使该混合物经受高温和超大气压的条件，方便地进行烷氧基化反应。聚合反应温度可例如为 110 ~ 170 °C，压力可例如为 2 ~ 10 bar (200 ~ 1000 kPa)。可使用催化剂，特别是如果在引发剂化合物上每当量胺氢待加入多于 1 摩尔氧化烯时。适宜的烷氧基化催化剂包括强碱如碱金属氢氧化物(例如，氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铯)和叔胺，以及所谓的双金属氰化物催化剂(其中六氰基钴酸锌络合物最有名)。该反应可在两步或更多步中进行，其中第一步不使用催化剂，每当量胺氢向引发剂中加入 0.5 ~ 1.0 摩尔氧化烯，接着进行一个或多个随后的步骤，其中如上所述在催化剂存在下加入另外的氧化烯。反应完成后，可将催化剂失活和/或除去。可将碱金属氢氧化物催化剂除去、留在产物中、或用酸中和并将残余物留在产物中。双金属氰化物催化剂的残余物可留在产物中，但是如果需要，可将其除去。

优选的胺引发的多元醇为(a) 1,2-二氨基环己烷与环氧乙烷的反应产物；(b) 1,2-二氨基环己烷与环氧丙烷的反应产物；和(c) 1,2-二氨基环己烷与 30 ~ 70%摩尔环氧乙烷与 70 ~ 30%摩尔环氧丙烷的混合物的反应产物，在每一种情形下，官能度为 3.3 ~ 4.0，特别是 3.7 ~ 4.0，羟基当量为 90 ~ 175，特别是 100 ~ 130。在前述每一种情形下，1,2-二氨基环己烷最优选为具有 25 ~ 75%的顺式-和 75 ~ 25%的反式-非对映异构体的混合物，或 90 ~ 100%的顺式-或反式-异构体的顺式-与反式-非对映异构体的混合物。

本发明的胺引发的多元醇可用于制备硬质聚氨酯泡沫材料，特别是当其羟基当量为 75 ~ 560 时。硬质聚氨酯泡沫材料由形成聚氨酯的组合物制备，所述组合物含有至少以下物质：(1) 胺引发的多元醇，任选地与一种或多种其他多元醇组合，(2) 至少一种有机多异氰酸酯，和(3) 下面将更充分地描述的至少一种物理发泡剂。

本发明的胺引发的多元醇适宜占存在于形成聚氨酯的组合物中的所有多元醇的至少 5%重量。低于该含量，使用所述多元醇的益处轻微。本发明的胺引发的多元醇可为形成聚氨酯的组合物中的唯一的多元醇。但是，预期在大多数情形下，将使用含有至少一种其他多元醇的混合物，且本发明的胺引发的多元醇将占多元醇混合物的约 5 ~ 约 75%重量。例如，本发明的胺引发的多元醇可占多元醇混合物的 10 ~ 约 60%重量，或多元醇混合物的约 10 ~ 约 50%重量。

当使用多元醇的混合物时,优选多元醇混合物每个分子平均具有 3.5 ~ 约 7 个羟基,平均羟基当量为约 90 ~ 约 175。混合物内的任何单独的多元醇可具有那些范围以外的官能度和/或当量,只要该混合物满足这些参数要求即可。在确定多元醇混合物的官能度或当量时不考虑水。

对于多元醇混合物而言更优选的平均羟基官能度为每个分子约 3.8 ~ 约 6 个羟基。对于多元醇混合物而言甚至更优选的平均羟基官能度为每个分子约 3.8 ~ 约 5 个羟基。对于多元醇混合物而言更优选的平均羟基当量为约 110 ~ 约 130。

可与本发明的胺引发的多元醇结合使用的适宜多元醇包括聚醚多元醇,其通过使氧化烯在具有多个活性氢原子的引发剂化合物(或多种引发剂化合物的混合物)上聚合方便地制备。所述引发剂化合物可包括亚烷基二醇(例如,乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇等)、二醇醚(如一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇等)、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、葡萄糖、果糖或其他糖,等等。部分引发剂化合物可含有伯和/或仲氨基,如乙二胺、己二胺、二乙醇胺、单乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、哌嗪、氨基乙基哌嗪、二异丙醇胺、单异丙醇胺、甲醇胺、二甲醇胺、甲苯二胺(全部异构体)等。这些类型的胺引发的多元醇往往多少有点自催化性。用来制备其他多元醇的氧化烯如以上关于本发明的胺引发的多元醇所述。所选氧化烯为环氧丙烷,或环氧丙烷与环氧乙烷的混合物。

聚酯多元醇也可用作另外的多元醇,但由于它们往往具有较低的官能度,因此通常不太优选。聚酯多元醇包括多元醇(优选二醇)与多元羧酸或其酸酐(优选二羧酸或二羧酸酐)的反应产物。所述多元羧酸或酸酐可为脂族、脂环族、芳族和/或杂环的,且可被例如卤素原子取代。所述多元羧酸可为不饱和的。这些多元羧酸的实例包括丁二酸、己二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、1,2,4-苯三酸酐、邻苯二甲酸酐、马来酸、马来酸酐和富马酸。用于制备聚酯多元醇的多元醇包括乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,4-和 2,3-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇、2-甲基-1,3-丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露糖醇、山梨糖醇、甲基糖苷、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、三缩四乙二醇、一缩二丙二醇、一缩二丁二醇等。

在优选的实施方式中，本发明的胺引发的多元醇以与至少一种每个分子平均官能度为 4.5 ~ 7 个羟基且羟基当量为 100 ~ 175 的其他聚醚多元醇的混合物形式使用。所述其他聚醚多元醇可例如为山梨糖醇引发的或蔗糖/甘油引发的聚醚。在这种情形下，本发明的胺引发的多元醇可占混合物重量的 10 ~ 70%。可使用的适宜的山梨糖醇引发的或蔗糖/甘油引发的聚醚的实例包括 Voranol® 360、Voranol® RN411、Voranol® RN490、Voranol® 370、Voranol® 446、Voranol® 520、Voranol® 550 和 Voranol® 482 多元醇，均得自 Dow Chemical。

在另一优选的实施方式中，本发明的胺引发的多元醇用于还含有至少一种平均官能度为每个分子 4.5 ~ 7 个羟基且羟基当量为 100 ~ 175 且不是胺引发的其他聚醚多元醇和至少一种平均官能度为 2.0 ~ 4.0 (优选 3.0 ~ 4.0) 且羟基当量为 100 ~ 225 的胺引发的其他多元醇的多元醇混合物中。所述胺引发的其他多元醇可用以下物质引发，例如，氨、乙二胺、己二胺、二乙醇胺、单乙醇胺、N-甲基二乙醇胺、哌嗪、氨基乙基哌嗪、二异丙醇胺、单异丙醇胺、甲醇胺、二甲醇胺、甲苯二胺(全部异构体)等。在这种情形下，优选乙二胺引发的和甲苯二胺引发的多元醇。多元醇混合物可含有 5 ~ 50% 重量的本发明的胺引发的多元醇；20 ~ 70% 重量的非胺引发的多元醇；和 2 ~ 20% 重量的胺引发的其他多元醇。多元醇混合物可含有至多 15% 重量的另一种多元醇，其不是胺引发的且羟基官能度为 2.0 ~ 3.0，羟基当量为 90 ~ 500，优选 200 ~ 500。刚才所述的多元醇混合物的具体实例包括 5 ~ 50% 重量的本发明的胺引发的多元醇、20 ~ 70% 的每个分子平均官能度为 4.5 ~ 7 个羟基且羟基当量为 100 ~ 175 的山梨糖醇引发的或蔗糖/甘油引发的聚醚多元醇、2 ~ 20% 重量的当量为 100 ~ 225 的乙二胺引发的多元醇、以及 0 ~ 15% 重量的官能度为 2.0 ~ 3.0 且羟基当量为 200 ~ 500 的非胺引发的多元醇的混合物。

所述多元醇混合物可通过单独制得各多元醇组分然后将它们共混在一起而制备。或者，多元醇混合物可通过形成各自引发剂化合物的混合物，然后使引发剂混合物烷氧基化直接形成多元醇混合物而制备。这种“共引发的”多元醇可通过使用氨基环己烷烷基胺和另一种胺作为引发剂形成胺引发的多元醇的共混物而制备。也可使用这些方法的组合。

形成聚氨酯的组合物含有至少一种有机多异氰酸酯。所述有机多异氰

酸酯或其混合物有利地含有每个分子平均至少 2.5 个异氰酸酯基团。优选的异氰酸酯官能度为每个分子约 2.5 ~ 约 3.6 个或约 2.6 ~ 约 3.3 个异氰酸酯基团。多异氰酸酯或其混合物的异氰酸酯当量有利地为约 130 ~ 200。该异氰酸酯当量优选为 130 ~ 185, 更优选为 130 ~ 170。这些官能团和当量值不必适用混合物中的任何单个多异氰酸酯, 前提是该混合物作为一个整体满足这些值。

适宜的多异氰酸酯包括芳族、脂族和脂环族多异氰酸酯。通常优选芳族多异氰酸酯。示例性的多异氰酸酯包括, 例如, 间亚苯基二异氰酸酯、2,4-和/或 2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的各种异构体、六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、四亚甲基-1,4-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、六氢甲苯二异氰酸酯、氢化 MDI (H_{12} MDI)、萘-1,5-二异氰酸酯、甲氧基苯基-2,4-二异氰酸酯、4,4'-二亚苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷二异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基异氰酸酯、氢化聚亚甲基聚苯基多异氰酸酯、甲苯-2,4,6-三异氰酸酯和 4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯。优选的多异氰酸酯为所谓的聚合 MDI 产物, 其为单体 MDI 中的聚亚甲基聚亚苯基多异氰酸酯的混合物。特别适宜的聚合 MDI 产物的游离 MDI 含量为 5 ~ 50%重量, 更优选 10 ~ 40%重量。这些聚合 MDI 产物得自 The Dow Chemical Company, 商品名为 PAPI®和 Voranate®。

特别优选的多异氰酸酯为平均异氰酸酯官能度为每个分子 2.6 ~ 3.3 个异氰酸酯基团且异氰酸酯当量为 130 ~ 170 的聚合 MDI 产物。该类型的适宜的市售可得的产品包括 PAPI™ 27、Voranate™ M229、Voranate™ 220、Voranate™ 290、Voranate™ M595 和 Voranate™ M600, 均得自 Dow Chemical。

还可使用异氰酸酯封端的预聚物和准预聚物(预聚物与未反应的多异氰酸酯化合物的混合物)。这些预聚物和准预聚物通过使化学计量过量的有机多异氰酸酯与多元醇(如上述多元醇)反应来制备。制备这些预聚物的适宜的方法为众所周知的。优选这种预聚物或准预聚物的异氰酸酯官能度为 2.5 ~ 3.6, 异氰酸酯当量为 130 ~ 200。

多异氰酸酯的用量足以提供 80 ~ 600 的异氰酸酯指数。异氰酸酯指数通过将多异氰酸酯组分提供的反应性异氰酸酯基团数除以在形成聚氨酯的组合物中的异氰酸酯-反应性基团数(包括异氰酸酯-反应性发泡剂如水所含

有的那些)并乘以 100 来计算。就计算异氰酸酯指数的目的而言,认为水每个分子具有 2 个异氰酸酯-反应性基团。优选的异氰酸酯指数为 90~400,更优选的异氰酸酯指数为 100~150。

在形成聚氨酯的组合物中所用的发泡剂包括至少一种物理发泡剂,所述物理发泡剂为烃、氢氟烃、氢氯氟烃、氟烃、二烷基醚或氟取代的二烷基醚、或其中的两种或更多种的混合物。这些类型的发泡剂包括,例如,丙烷、异戊烷、正戊烷、正丁烷、异丁烯、异丁烯、环戊烷、二甲基醚、1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b)、一氯二氟甲烷(HCFC-22)、1-氯-1,1-二氟乙烷(HCFC-142b)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1,3,3-五氟丁烷(HFC-365mfc)、1,1-二氟乙烷(HFC-152a)、1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(HFC-227ea)和 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)。优选烃和氢氟烃发泡剂。除了物理发泡剂以外,通常优选配制物中还包括水。

优选发泡剂的用量使得所述配制物固化时形成模制密度(molded density)为 $16 \sim 160 \text{ kg/m}^3$, 优选 $16 \sim 64 \text{ kg/m}^3$, 尤其是 $20 \sim 48 \text{ kg/m}^3$ 的泡沫。为了获得这些密度,烃或氢氟烃发泡剂的用量适宜为每 100 重量份多元醇约 10~约 40, 优选约 12~约 35 重量份范围。水与异氰酸酯基团反应产生二氧化碳,二氧化碳充当膨胀气体。水的适宜用量在每 100 重量份多元醇 0.5~3.5, 优选 1.5~3.0 重量份范围内。

形成聚氨酯的组合物通常包括至少一种用于多元醇和/或水与多异氰酸酯反应的催化剂。适宜的形成氨基甲酸酯的催化剂包括在美国专利 4,390,645 和 WO 02/079340 中所描述的那些,将两者并入作为参考。代表性的催化剂包括叔胺和磷化合物,各种金属的螯合物,强酸的酸性金属盐;强碱,各种金属的醇化物和酚盐,有机酸与各种金属的盐,四价锡、三价和五价 As、Sb 和 Bi 的有机金属衍生物,以及铁和钴的金属羰基化合物。

通常优选叔胺催化剂。在各种叔胺催化剂中,有二甲基苄基胺(如得自 Rhine Chemie 的 Desmorapid® DB)、1,8-二氮杂(5,4,0)十一烷-7 (如得自 Air Products 的 Polycat® SA-1)、五甲基二亚乙基三胺(如得自 Air Products 的 Polycat® 5)、二甲基环己基胺(如得自 Air Products 的 Polycat® 8)、三亚乙基二胺(如得自 Air Products 的 Dabco® 33LV)、二甲基乙基胺、N-乙基吗啉、N-烷基二甲基胺化合物如 N-乙基 N,N-二甲基胺和 N-十六烷基 N,N-二甲基胺、N-烷基吗啉化合物如 N-乙基吗啉和 N-椰油吗啉,等等。可用的其他叔

胺催化剂包括 Air Products 所售商品名为 Dabco® NE1060、Dabco® NE1070、Dabco® NE500、Dabco® TMR-2、Dabco® TMR 30、Polycat® 1058、Polycat® 11、Polycat 15、Polycat® 33、Polycat® 41 和 Dabco® MD45 的那些，以及 Huntsman 所售商品名为 ZR 50 和 ZR 70 的那些。另外，某些胺引发的多元醇在本文中可用作催化剂材料，包括在 WO 01/58976 A 中所描述的那些。可使用前述两种或更多种的混合物。

催化剂以催化足够量使用。对于优选的叔胺催化剂而言，催化剂的适宜量为每 100 重量份多元醇约 1 ~ 约 4 份，尤其是约 1.5 ~ 约 3 份叔胺催化剂。

还优选形成聚氨酯的组合物含有至少一种表面活性剂，表面活性剂有助于当气体放出形成气泡并使泡沫膨胀时稳定组合物的泡孔。适宜的表面活性剂的实例包括脂肪酸的碱金属盐和胺盐，如油酸钠、硬脂酸钠、蓖麻油酸钠、二乙醇胺油酸盐、二乙醇胺硬脂酸盐、二乙醇胺蓖麻油酸盐，等等：磺酸(如十二烷基苯磺酸和二萘基甲烷二磺酸)的碱金属盐和胺盐；蓖麻油酸；硅氧烷-氧化烯烃聚合物或共聚物和其他有机聚硅氧烷；乙氧基化烷基苯酚(如 Tergitol NP9 和 Triton X100，得自 The Dow Chemical Company)；乙氧基化脂肪醇(如 Tergitol 15-S-9，得自 The Dow Chemical Company)；石蜡油；蓖麻油；蓖麻油酸酯；土耳其红油；花生油；石蜡；脂肪醇；二甲基聚硅氧烷和含有聚氧化烯烃和氟烷基侧基的低聚丙烯酸酯。通常这些表面活性剂的用量为 0.01 ~ 6 重量份，基于 100 重量份多元醇。

有机硅氧烷表面活性剂通常为优选的类型。各种各样的这些有机硅氧烷表面活性剂是市售可得的，包括 Goldschmidt 所售名称为 Tegostab®的那些(如 Tegostab B-8462、B8427、B8433 和 B-8404 表面活性剂)，OSi Specialties 所售名称为 Niox®的那些(如 Niox® L6900 和 L6988 表面活性剂)，以及市售可得自 Air Products and Chemicals 的各种表面活性剂产品，如 LK-221E、LK-443E、DC-193、DC-198、DC-5000、DC-5043 和 DC-5098 表面活性剂。

除了前述组分以外，形成聚氨酯的组合物可包括各种辅助组分，如填料、着色剂、气味掩蔽剂、阻燃剂、生物杀灭剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、抗静电剂、粘度改进剂，等等。

适宜的阻燃剂的实例包括磷化合物、含卤素的化合物和三聚氰胺。

填料和颜料的实例包括碳酸钙、二氧化钛、氧化铁、三氧化二铬、偶氮/重氮染料、酞菁、二噁嗪、再生的硬质聚氨酯泡沫材料和炭黑。

UV 稳定剂的实例包括羟基苯并三唑、二丁基硫代氨基甲酸锌、2,6-二叔丁基邻苯二酚、羟基二苯甲酮、受阻胺和亚磷酸盐。

除了填料以外，前述添加剂通常用量少，如各自为聚氨酯配制物的 0.01%~3%重量。填料的用量可高达聚氨酯配制物重量的 50%。

形成聚氨酯的组合物采用以下方式制备，在使多元醇与异氰酸酯反应的条件使各种组分合并在一起，发泡剂产生气体，组合物膨胀并固化。可将除多异氰酸酯以外的所有组分(或其任何亚组合)预共混为配制的多元醇组合物，如果需要，然后在制备泡沫时与多异氰酸酯混合。在需要时可将各种组分预热，但通常不必要，可在约室温(~22℃)下使各种组分在一起进行反应。通常不必要对组合物施加热量以驱动固化，但如果希望的话，也可以这么做。

本发明在所谓的“现场灌注”应用中特别有用，在该应用中将形成聚氨酯的组合物分配在空腔内并在空腔内发泡进行填充，为组装件提供结构和/或绝热特征。术语“现场灌注”是指泡沫在所需的位置产生，而不是先在一个步骤中产生并稍后在单独的制备步骤中装配到适当的位置。现场灌注方法通常用来制备设备产品如电冰箱、冷冻机和冷却机以及具有含绝热泡沫的壁类似产物。在形成聚氨酯的组合物中胺引发的多元醇的存在往往提供具有良好流动和短脱模时间，同时产生低 k-因子泡沫的配制物。

设备如电冰箱、冷冻机和冷却机的壁最适宜依据本发明如下进行绝热：首先将外壳和内衬里装配在一起，使得在壳和衬里之间形成空腔。该空腔限定了待绝热的空间以及产生的泡沫的尺寸和形状。通常，在引入泡沫配制物之前，将壳和衬里以某种方式连接在一起，例如通过焊接、熔体连接或通过使用某种粘合剂(或这些方法的某种组合)。可使用夹具或其他装置支撑壳和衬里或使其固定在正确的相对位置。为空腔提供一个或多个入口，通过这些入口可引入泡沫配制物。通常，提供一个或多个出口，使得当空腔被泡沫配制物填充且泡沫配制物膨胀时空腔内的空气能逸出。

构造壳和衬里的材料不是特别关键，只要它们能承受泡沫配制物的固化和膨胀反应的条件。在大多数情形下，依据最终产品所期望的具体性能特征来选择构造材料。金属如钢通常用作壳，特别是在较大设备如冷冻机

或电冰箱中。更常使用塑料如聚碳酸酯、聚丙烯、聚乙烯、苯乙烯-丙烯腈树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯树脂或高抗冲聚苯乙烯来制备较小设备(如冷却机)的壳或其中低重量十分重要的那些设备。衬里可为金属,但如刚才所述的,更通常为塑料。

然后将泡沫配制物引入空腔中。将泡沫配制物的各种组分混合在一起,并将混合物快速引入空腔内,在空腔内各种组分反应并膨胀。通常将多元醇与水和发泡剂(以及通常还有催化剂和/或表面活性剂)预混合在一起,产生配制的多元醇。可将配制的多元醇存放起来,直至到制备泡沫的时候,这时将其与多异氰酸酯混合,并引入空腔。通常在将各种组分引入空腔内之前不需要对其加热,通常也不需要加热空腔内的配制物以驱动固化,但如果需要的话,可进行其中的任一步或这两步。在某些情形下,壳和衬里可用作受热器(heat sink),并从起反应的泡沫配制物除去热量。如果需要,可将壳和/或衬里稍微加热(如至多 50℃,更通常为 35-40℃)来降低该受热器的影响或驱动固化。

引入足够的泡沫配制物,使得在其膨胀后,所得泡沫填充空腔内需要泡沫的那些部分。最通常,基本上整个空腔被泡沫填充。通常优选稍微“过量填充(overpack)”空腔,通过引入比填充空腔所需的最少量更多的泡沫配制物,由此稍微提高泡沫密度。过量填充提供各种益处,如泡沫的尺寸稳定性更好,特别是在脱模之后的阶段。一般来说,将空腔过量填充 4~20%重量。对于大多数设备应用,最终的泡沫密度优选为 28~40 kg/m³ 范围内。

在泡沫配制物已膨胀并固化至足够尺寸稳定后,通过将其从用来保持壳和衬里在其正确的相对位置的夹具或其他支撑中取出,可将所得组装件“脱模”。对于设备工业而言短脱模时间是重要的,因为较短的脱模时间使得单位时间在给定的制备装置上可生产更多设备。

脱模时间可如下进行评价:将涂有脱模剂的28升“庞大的”Brett模具调理至温度为45℃。将896 g ± 4 g泡沫配制物注射至模具中,以便得到32 kg/m³密度的泡沫。6分钟后,将泡沫从模具中取出,并测量泡沫的厚度。再过24小时后,再次测量泡沫厚度。24小时后的厚度和初始厚度之间的差值说明泡沫的脱模后膨胀。如果在该测试中脱模后膨胀不大于4 mm,则认为脱模时间足够长。

如所提到的, 流动是泡沫配制物的另一个重要的特征。就本发明的目的而言, 使用尺寸为 200 cm×20 cm×5 cm (~6'6"×8"×2")的矩形"Brett"模具来评价流动。形成聚氨酯的组合物一经形成, 立即将其注射至 Brett 模具, 该模具竖直定位(即, 在 200 cm 方向竖直定位)并预热至 $45 \pm 5^\circ\text{C}$ 。允许组合物克服其自身重量膨胀并在模具内固化。选择形成聚氨酯的组合物量使得所得泡沫恰好充满模具。随后测量所得泡沫的密度, 并与由相同配制物制成的自由上升的泡沫(通过将配制物注射至塑料袋或敞口纸板箱中, 其中配制物可以在竖直和水平方向克服大气压自由膨胀)的密度相比较。认为 Brett 模具泡沫密度与自由上升泡沫密度的比率代表配制物的“流动指数”。根据本发明, 流动指数值通常低于 1.8, 优选为 1.2~1.5。

聚氨酯泡沫材料有利地表现出低 k-因子。泡沫的 k-因子可取决于几个变量, 其中密度是一个重要的变量。对于许多应用而言, 密度为 $28.8 \sim 40 \text{ kg/m}^3$ (1.8~2.5 磅/立方英尺)的硬质聚氨酯泡沫材料表现出物理性能、尺寸稳定性和成本的良好组合。具有该范围内的密度的本发明的泡沫优选表现出 10°C k-因子不大于 22, 优选不大于 20, 更优选不大于 $19.5 \text{ mW/m}^\circ\text{K}$ 。较高密度的泡沫可表现出稍高的 k-因子。

除了上述设备和绝热泡沫以外, 本发明还用于生产交通工具噪音消音泡沫、层压板的一层或多层、管道绝热物和其他泡沫产品。在泡沫中当需要快速固化, 和/或需要良好绝热性能时, 本发明特别重要。

如果期望的话, 本发明的方法可结合例如在 WO 07/058793 中所述的真空辅助注射(VAI)方法来实施, 其中将反应混合物注射至处于减压下的闭式压模空腔中。在 VAI 方法中, 在将形成泡沫的组合物装入模具之前或刚装入之后, 将模具压力降至 300~950 毫巴, 优选 400~900 毫巴, 甚至更优选 500~850 毫巴。另外, 填充因子(模塑泡沫的密度除以其自由发泡密度的比率)应为 1.03~1.9。

配制物的粘度较高在 VAI 方法中通常是有益的, 因为较高的粘度有助于防止泡孔破裂和坍塌, 直至泡沫配制物已固化。因此, 优选本发明的邻环己二胺引发的多元醇在 50°C 的粘度至少为 10,000 cps。更优选邻环己二胺引发的多元醇在 50°C 的粘度至少为 25,000 或至少 40,000。邻环己二胺引发的多元醇在 50°C 的粘度可高达 100,000 cps。由于其较高的粘度, 用于 VAI 方法的特别优选的邻环己二胺多元醇基本上全部以反式-异构体形式(即, 反

式-异构体占有所有邻-环己二胺化合物重量的 90%或以上, 优选 95%或以上, 更优选 98%或以上)引发。用于 VAI 方法的最优选的多元醇为用至少 90%, 更优选至少 95%, 甚至更优选至少 98%的反式-1,2-环己二胺和 0~10%, 优选 0~5%, 更优选 0~2%的顺式-环己二胺引发的多元醇。

提供以下实施例来说明本发明, 但不试图限制本发明的范围。除非另有说明, 所有份数和百分数以重量计。

实施例 1

将 1,2-二氨基环己烷的顺式-和反式-非对映异构体的混合物(~30%顺式-异构体, Dytek® DCH-99, 得自 Invista Textiles, Redcar, England) (50 kg, 438 mol)加入到用氮气吹扫的反应器中, 并加热至 125℃。用环氧丙烷将反应器加压, 保持压力, 直至共加入 96.5 kg (1662 mol)环氧丙烷。随后使反应混合物在 125℃蒸煮(digest)2 小时, 之后加入 0.545 kg 45%的氢氧化钾水溶液。于 115℃、真空下除去水, 并将反应器再次加热至 125℃。将更多的环氧丙烷加入到反应器中, 直至又加入 55.9 kg (963 mol)环氧丙烷。随后使反应混合物再次蒸煮 4 小时, 此时加入 70%的乙酸水溶液。所得多元醇的羟值为 485 mg KOH/g (对应于羟基当量为约 116, 或在引发剂上每当量胺氢加入约 1.5 摩尔环氧丙烷), 羟基官能度接近 4.0。该多元醇于 50℃的粘度为 10140 MPa·s。

实施例 2

重复实施例 1 的步骤, 不同之处在于在第二次加入步骤期间加入更多的环氧丙烷, 直至在引发剂上每当量胺氢共加入约 2.0 摩尔环氧丙烷。产物的羟值为 392, 对应于当量为约 143。产物的羟基官能度接近 4.0。

实施例 3

将 1,2-二氨基环己烷的顺式-和反式-非对映异构体的混合物(~30%顺式-异构体, Dytek® DCH-99, 得自 Invista Textiles, Redcar, England) (65 kg, 569 mol)加入到用氮气吹扫的反应器中, 并加热至 125℃。用环氧丙烷与环氧乙烷的等摩尔混合物将反应器加压, 保持压力, 直至共加入 62.7 kg (1081 mol)环氧丙烷和 47.6 kg (1081 mol)环氧乙烷。随后使反应混合物于 125℃蒸

煮 2 小时，之后加入 0.78 kg 45%的氢氧化钾水溶液。于 115℃、真空下除去水，并将反应器再次加热至 125℃。将更多的环氧丙烷/环氧乙烷的等摩尔混合物加入到反应器中，直至又加入 73.8 kg (1071 mol)环氧丙烷和 55.9 kg (1071 mol)环氧乙烷。随后使反应混合物再次蒸煮 4 小时，此时加入 70%的乙酸水溶液。所得多元醇的羟值为 502 mg KOH/g (对应于羟基当量为约 112)，羟基官能度接近 4.0。该多元醇于 50℃的粘度为 1591 MPa·s。

实施例 4

将 1,2-二氨基环己烷的顺式-和反式-非对映异构体的混合物(~30%顺式-异构体，Dytek® DCH-99，得自 Invista Textiles, Redcar, England) (243 mol) 加入到用氮气吹扫的反应器中，并加热至 125℃。用环氧丙烷与环氧乙烷的等摩尔混合物将反应器加压，保持压力，直至共加入 515 摩尔环氧丙烷和 515 摩尔环氧乙烷。随后使反应混合物于 125℃蒸煮 2 小时，之后加入 0.545 kg 45%的氢氧化钾水溶液。于 115℃、真空下除去水，并将反应器再次加热至 125℃。将更多的环氧丙烷/环氧乙烷的等摩尔混合物加入到反应器中，直至又加入 708 摩尔环氧丙烷和 708 摩尔环氧乙烷。随后使反应混合物再次蒸煮 4 小时，此时加入 70%的乙酸水溶液。所得多元醇的羟值为 406 mg KOH/g (对应于羟基当量为约 156，或在引发剂上每当量胺氢加入约 2.5 摩尔环氧丙烷)，羟基官能度接近 4.0。该多元醇于 50℃的粘度为 312 MPa·s。

实施例 5

将 1,2-二氨基环己烷的顺式-和反式-非对映异构体的混合物(~30%顺式-异构体，Dytek® DCH-99，得自 Invista Textiles, Redcar, England) (50 kg, 438 mol) 加入到用氮气吹扫的反应器中，并加热至 125℃。用 3:1 摩尔比的环氧丙烷与环氧乙烷的混合物将反应器加压，保持压力，直至共加入 72.4 kg (1248 mol)环氧丙烷和 18.3 kg (416 mol)环氧乙烷。随后使反应混合物于 125℃蒸煮 2 小时，之后加入 0.545 kg 45%的氢氧化钾水溶液。于 115℃、真空下除去水，并将反应器再次加热至 125℃。将更多的环氧丙烷/环氧乙烷混合物加入到反应器中，直至又加入 74.9 kg (1291 mol)环氧丙烷和 19.0 kg (430 mol)环氧乙烷。随后使反应混合物再次蒸煮 4 小时，此时加入 70%的乙酸水溶液。所得多元醇的羟值为 409 mg KOH/g (对应于羟基当量为约

137, 或在引发剂上每当量胺氢加入约 2.0 摩尔环氧丙烷), 羟基官能度接近 4.0。该多元醇于 50℃ 的粘度为 1084 MPa·s。

实施例 6

由表 1 所述的各种组分制备硬质聚氨酯泡沫材料。使用 Cannon HE-60 高压机器进行泡沫加工。将泡沫配制物注射至袋中(测量自由起发密度)和预热至 45℃ 的竖直 Brett 模具中。混合前组分的温度为~21℃。

表 1

组分	重量份
山梨糖醇-引发的多元醇 ¹	50.0
实施例 1 的多元醇	50.0
水	1.92
胺催化剂	2.0
表面活性剂	2.5
HFC-245fa	33.2
聚合 MDI ² (指数)	134.3 (110 指数)

¹ 羟值为 482 的 6.0 官能聚(环氧丙烷), 市售可得自 Dow Chemical 的 Voranol® RN 482 多元醇。² PAPI® 27 聚合 MDI, 得自 Dow Chemical。

该组合物的凝胶时间为 39 秒, 消粘时间为 42 秒。自由起发密度为 21.3 kg/m³, 最小填充密度为 28.3 kg/m³。因此, 流动指数为 1.33。

在 Brett 模具中制成的泡沫的密度为 35.4 kg/m³ (约 2.2 磅/立方英尺, 14% 过量填充)。该泡沫的最小压缩强度为 17.6 psi (~120 kPa), 最大压缩强度为 21.15 psi (~145 kPa)。

使用 Laser Comp Fox 200 装置, 在 8"×1"×1" (20×2.5×2.5 cm) 14% 过量填充泡沫的样品上测量 K-因子, 上部冷板温度为 10℃, 下部热板温度为 38℃, 实测值为 0.134-0.135 btu-in/ft²-hr-°F (19.3-19.5 mW/m-°K)。

实施例 7

由表 2 所述的各种组分制备硬质聚氨酯泡沫材料。使用以 175-225 g/s 生产量运行的 Hi-Tech CS-50 高压机器进行泡沫加工。将泡沫配制物注射至袋中(测量自由起发密度)和预热至 45℃ 的竖直 Brett 模具中。混合前组分的温度为~21℃。

表 2

组分	重量份
山梨糖醇-引发的多元醇 ¹	57.0
实施例 1 的多元醇	15.6
乙二胺引发的多元醇 ²	11.0
聚(环氧丙烷)二醇 ³	10.0
水	2.4
表面活性剂	2.0
胺催化剂	2.0
环戊烷	14.0
聚合 MDI ⁴ (指数)	155 (115 指数)

¹ 参见表 1 的注 1。 ² 羟值为 500 的 EDA 引发的聚(环氧丙烷)。 ³ 分子量为约 400 的二醇。

⁴ Voranate M229 聚合 MDI, 得自 Dow Chemical。

该组合物的白化时间为 3 秒, 凝胶时间为 30 秒, 消粘时间为 39 秒。自由起发密度为 23.35 kg/m³, 最小填充密度为 32.56 kg/m³。因此, 流动指数为 1.457。

在 Brett 模具中制成的泡沫的密度为 36.4 kg/m³ (约 2.3 磅/立方英尺, 15% 过量填充)。该泡沫的平均压缩强度为 147 kPa。

使用 Laser Comp Fox 200 装置, 在 8"×1"×1" (20×2.5×2.5 cm) 15% 过量填充泡沫的样品上测定 K-因子, 上部冷板温度为 10℃, 下部热板温度为 38℃, 实测值为 18.9 mW/m·°K。

实施例 8

由表 3 所述的各种组分制备硬质聚氨酯泡沫材料。使用 Cannon HE-60 高压机器进行泡沫加工。将泡沫配制物注射至袋中(测量自由起发密度)和预热至 45℃ 的竖直 Brett 模具中。混合前组分的温度为~21℃。

表 3

组分	重量份
山梨糖醇-引发的多元醇 ¹	50.0
实施例 2 的多元醇	50.0
水	1.92
胺催化剂	2.0
表面活性剂	2.5
HFC-245fa	33.2
聚合 MDI ² (指数)	130.56 (110 指数)

¹⁻² 参见表 1 的注 1-2。

该组合物的凝胶时间为 43 秒, 消粘时间为 46 秒。自由起发密度为 21.0

kg/m³，最小填充密度为 29.1 kg/m³。因此，流动指数为~1.39。

在 Brett 模具中制成的泡沫的密度为 33.1 kg/m³ (约 2.1 磅/立方英尺，13.5%过量填充)。该泡沫的最小压缩强度为 16.6 psi (~115 kPa)，最大压缩强度为 18.7 psi (~129 kPa)。

使用 Laser Comp Fox 200 装置，在 8"×1"×1" (20×2.5×2.5 cm) 13.5%过量填充泡沫的样品上测定 K-因子，上部冷板温度为 10℃，下部热板温度为 38℃，实测值为 0.137-0.138 btu-in/ft²-hr-°F (19.8-19.8 mW/m-°K)。

实施例 9

由表 4 所述的各种组分制备硬质聚氨酯泡沫材料。使用 Cannon HE-60 高压机器进行泡沫加工。将泡沫配制物注射至袋中(测量自由起发密度)和预热至 45℃的竖直 Brett 模具中。混合前组分的温度为~21℃。

表 4

组分	重量份
山梨糖醇-引发的多元醇 ¹	50.0
实施例 3 的多元醇	50.0
水	1.92
胺催化剂	2.0
表面活性剂	2.5
HFC-245fa	33.2
聚合 MDI ² (指数)	130.56 (110 指数)

¹⁻² 参见表 1 的注 1-2。

该组合物的凝胶时间为 24 秒，消粘时间为 27 秒。自由起发密度为 20.0 kg/m³，最小填充密度为 30.6 kg/m³。因此，流动指数为~1.53。

在 Brett 模具中制成的泡沫的密度为 34.4 kg/m³ (约 2.15 磅/立方英尺，12.5%过量填充)。该泡沫的最小压缩强度为 16.5 psi (~114 kPa)，最大压缩强度为 19.0 psi (~131 kPa)。

使用 Laser Comp Fox 200 装置，在 8"×1"×1" (20×2.5×2.5 cm) 12.5%过量填充泡沫的样品上测定 K-因子，上部冷板温度为 10℃，下部热板温度为 38℃，实测值为 0.132-0.134 btu-in/ft²-hr-°F (19.0-19.3 mW/m-°K)。

实施例 10

由表 5 所述的各种组分制备硬质聚氨酯泡沫材料。使用 Cannon HE-60 高压机器进行泡沫加工。将泡沫配制物注射至袋中(测量自由起发密度)和预热至 45℃的竖直 Brett 模具中。混合前组分的温度为~21℃。

表 5

组分	重量份
山梨糖醇-引发的多元醇 ¹	50.0
实施例 4 的多元醇	50.0
水	1.92
胺催化剂	2.0
表面活性剂	2.5
HFC-245fa	33.2
聚合 MDI ² (指数)	130.56 (110 指数)

¹⁻² 参见表 1 的注 1-2。

该组合物的凝胶时间为 36 秒, 消粘时间为 43 秒。自由起发密度为 20.5 kg/m³, 最小填充密度为 29.0 kg/m³。因此, 流动指数为~1.41。

在 Brett 模具中制成的泡沫的密度为 32.8 kg/m³ (约 2.05 磅/立方英尺, 12.7%过量填充)。该泡沫的最小压缩强度为 15.8 psi (~109kPa), 最大压缩强度为 17.6 psi (~121 kPa)。

使用 Laser Comp Fox 200 装置, 在 8"×1"×1" (20×2.5×2.5 cm) 12.7%过量填充泡沫的样品上测定 K-因子, 上部冷板温度为 10℃, 下部热板温度为 38℃, 实测值为 0.139-0.141 btu-in/ft²-hr-°F (20.0-20.3 mW/m-°K)。

实施例 11

由表 6 所述的各种组分制备硬质聚氨酯泡沫材料。使用 Cannon HE-60 高压机器进行泡沫加工。将泡沫配制物注射至袋中(测量自由起发密度)和预热至 45℃的竖直 Brett 模具中。混合前组分的温度为~21℃。

表 6

组分	重量份
山梨糖醇-引发的多元醇 ¹	50.0
实施例 5 的多元醇	50.0
水	1.92
胺催化剂	2.0
表面活性剂	2.5
HFC-245fa	33.2
聚合 MDI ² (指数)	130.56 (110 指数)

¹⁻² 参见表 1 的注 1-2。

该组合物的凝胶时间为 38 秒, 消粘时间为 42 秒。自由起发密度为 20.6 kg/m³, 最小填充密度为~28.2 kg/m³。因此, 流动指数为~1.36。

在 Brett 模具中制成的泡沫的密度为 31.5 kg/m³ (约 1.97 磅/立方英尺,

12.2%过量填充)。该泡沫的最小压缩强度为 14.1 psi (~97 kPa)，最大压缩强度为 16.3 psi (~112 kPa)。

使用 Laser Comp Fox 200 装置，在 8"×1"×1" (20×2.5×2.5 cm) 12.2%过量填充泡沫的样品上测定 K-因子，上部冷板温度为 10℃，下部热板温度为 38℃，实测值为 0.140-0.142 btu-in/ft²-hr-°F (20.2-20.5 mW/m-°K)。

实施例 12

将含有 99%的反式-异构体的 1,2-二氨基环己烷(4000 g, 35 mol)加入到用氮气吹扫的反应器中，并加热至 125℃。用环氧丙烷将反应器加压，保持压力，直至共加入 6105 g (105 mol)环氧丙烷。随后使反应混合物于 125℃蒸煮 2 小时，之后加入 82 kg 45%的氢氧化钾水溶液。于 115℃、真空下除去水，并将反应器再次加热至 125℃。将更多的环氧丙烷加入到反应器中，直至又加入 5065 g (87 mol)环氧丙烷。随后使反应混合物再次蒸煮 4 小时，此时加入 70%的乙酸水溶液。所得多元醇的羟值为 502 mg KOH/g (对应于羟基当量为约 112，或在引发剂上每当量胺氢加入约 1.5 摩尔环氧丙烷)，羟基官能度接近 4.0。该多元醇于 50℃的粘度为 37600 MPa·s。

实施例 13

由表 7 所述的各种组分制备硬质聚氨酯泡沫材料。使用以 175-225 g/s 生产量运行的 Hi-Tech CS-50 高压机器进行泡沫加工。将泡沫配制物注射至袋中(测量自由发泡密度)和预热至 45℃的竖直 Brett 模具中。混合前组分的温度为~21℃。

表 7

组分	重量份
山梨糖醇-引发的多元醇 ¹	57.0
实施例 12 的多元醇	15.6
乙二胺引发的多元醇 ²	11.0
聚(环氧丙烷)二醇 ³	10.0
水	2.4
表面活性剂	2.0
胺催化剂	2.0
环戊烷	14.0
聚合 MDI ⁴ (指数)	155 (115 指数)

¹ 参见表 1 的注 1。² 羟值为 500 的 EDA 引发的聚(环氧丙烷)。³ 分子量为约 400 的二醇。

⁴ Voranate M229 聚合 MDI，得自 Dow Chemical。

该组合物的白化时间为 3 秒，凝胶时间为 30 秒，消粘时间为 49 秒。自由起发密度为 22.89 kg/m^3 ，最小填充密度为 32.70 kg/m^3 。因此，流动指数为 1.432。

在 Brett 模具中制成的泡沫的密度为 36.5 kg/m^3 (约 2.3 磅/立方英尺, 15% 过量填充)。该泡沫的平均压缩强度为 145 kPa。

使用 Laser Comp Fox 200 装置，在 8"×1"×1" ($20 \times 2.5 \times 2.5 \text{ cm}$) 15% 过量填充泡沫的样品上测定 K-因子，上部冷板温度为 10°C ，下部热板温度为 38°C ，实测值为 $19.1 \text{ mW/m}^\circ\text{K}$ 。