[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B29C 44/02
//(B29K75: 00,10
5: 04)

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95106551.3

[45]授权公告日 2001 年 6 月 6 日

[11]授权公告号 CN 1066670C

[22]申请日 1995.6.12 [24]颁证日 2001.2.3
[21]申请号 95106551.3
[30]优先权
[32]1994.6.15 [33]US [31]268,082
[73]专利权人 通用电气公司
地址 美国纽约州
[72]发明人 M·A·费雷罗-赫里迪亚 J·代小·G·L·盖恩斯
[56]参考文献

US4277571	1981. 7. 7	C08G
US5143945	1992. 9. 1	C08J900
US5254600	1993.10.19	C08G
US5308883	1994. 5. 3	C08J

审查员 何 文

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘元金 齐曾度

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 低导热率的聚氨酯泡沫塑料的制备方法

[57]摘要

可用于冰箱等的保温材料的闭孔聚氨酯泡沫塑料是通过将多异氰酸酯、多元醇 和至少一种固体碱性试剂(优选氢氧化钠)在具有适宜粘度的载液中的悬浮液 共混而制成的。优选的载液包括多环氧化合物和聚氧亚烷基二胺。碱性试剂 与用作发泡剂的二氧化碳反应并将其除去,因此降低了泡沫塑料的导热率。

ISSN1008-4274

权　利　要　求　书

1. 一种制备高保温性的闭孔聚氨酯泡沫塑料的方法，该方法包括同时共混三种分开的物流，其中第一种物流包括至少一种多异氰酸酯，第二种物流包括至少一种多元醇，第三种物流包括至少一种固体碱性试剂在载液中的悬浮液，该载液在25℃下的粘度约为100－1000厘泊，它能有效地保持所述的碱性试剂在其中稳定地悬浮，与闭孔聚氨酯泡沫塑料相容且碱性试剂与其接触后的贮存寿命至少为约15天；在至少含有部分二氧化碳的发泡剂存在下将所得共混物发泡.

2. 按照权利要求1的方法，其中二氧化碳是通过水与二异氰酸酯的反应就地生成的.

3. 按照权利要求2的方法，其中发泡剂还包括至少一种卤代化合物.

4. 按照权利要求3的方法，其中卤代化合物是至少一种卤化碳或卤代烃.

5. 按照权利要求3的方法，其中卤代化合物是1,1-二氯-1-氟乙烷.

6. 按照权利要求4的方法，其中二氧化碳占发泡剂总量的2-50%（体积）.

7. 按照权利要求6的方法，其中二氧化碳占发泡剂总量的5-25%（体积）.

8. 按照权利要求4的方法，其中碱性试剂是氢氧化钠.

9. 按照权利要求8的方法，其中所述碱性试剂与理论二氧化碳的摩尔比为约1－3：1.

10. 根据权利要求 9 的方法，其中所述碱性试剂与理论二氧化碳的摩尔比为约 1.4－1.8:1。

11. 根据权利要求 9 的方法，其中二氧化碳占发泡剂总量的约 5－25%(重量)。

12. 根据权利要求 4 的方法，其中与载液接触的所述碱性试剂的贮存寿命至少约为 30 天。

13. 根据权利要求 4 的方法，其中载液是至少一种多环氧化合物和用作发泡剂的卤代化合物的组合物。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中载液含有至少约 10% 多环氧化合物。

15. 根据权利要求 14 的方法，其中载液含有至少约 20% 多环氧化合物。

16. 根据权利要求 13 的方法，其中多环氧化合物是双酚二缩水甘油醚。

17. 根据权利要求 16 的方法，其中多环氧化合物是双酚 A 二缩水甘油醚。

18. 根据权利要求 13 的方法，其中多环氧化合物是环氧酚醛清漆树脂。

19. 根据权利要求 4 的方法，其中载液是聚环氧亚烷基二胺。

20. 根据权利要求 4 的方法，其中共混是在发泡混合头中进行的。

说　明　书

低导热率的聚氨酯泡沫塑料的制备方法

本发明涉及保温泡沫塑料，更具体地说，涉及具有极低导热率的聚氨酯泡沫塑料。

保温聚氨酯泡沫塑料是许多冰箱和类似的冷却装置不可缺少的部分。由于联帮政府日趋严格的能源保护标准，所以开发比目前的泡沫塑料导热率更低的泡沫塑料受到人们的关注。

常规的保温聚氨酯泡沫塑料通常由至少一种多元醇和至少一种二异氰酸酯在适宜的催化剂、表面活性剂和发泡剂存在下反应制得的。所用发泡剂有卤化物，它们可以是卤化碳类(如－氟三氯甲烷)和/或卤代烃类(如1，1－二氯－1－氟乙烷)。在发泡以后，它们留在泡沫塑料的泡孔内，因为它们的导热率很低，所以它们的存在有利于提高泡沫塑料的保温性。

反应混合物中通常还存在水，水至少有三个作用。首先，少量水可以有效地改善混合物的流动性能。其次，它与少量二异氰酸酯反应生成二氧化碳，这也是一种有效的发泡剂。第三，它可反应形成取代的脲交联体，从而稳定得到的泡沫塑料。

显然，水的存在有许多有利的作用。但是水的存在也有缺点，即由此产生并留在泡沫塑料的泡孔内的二氧化碳导热率较高。因此，用含二氧化碳15%和50%(体积)的复合发泡剂制备的泡沫塑料的导热率分别约为5%和15%，高于不用二氧化碳制备的泡沫塑料的导热率。

共同未决的共有申请08/37,841公开了一种制备保温泡沫塑料的方法,该方法采用二氧化碳作发泡剂,但所得的泡沫塑料不含二氧化碳或仅含极少量的二氧化碳。所述的方法包括用至少含有部分二氧化碳的发泡剂在固体碱性试剂如氢氧化钠或碱石灰（将它们加入所述的泡沫塑料中能除去二氧化碳）存在下使聚氨酯发泡。按照所公开的优选方法，将纯的或用聚合物或其它封装剂封装的碱性试剂与一部分多元醇混合形成淤浆，然后与其它形成聚氨酯的物质共混形成闭孔泡沫塑料。

当用常规的发泡喷嘴进行混合时，用纯的碱性试剂会出现一些问题。在这些条件下，苛性碱（如氢氧化钠）与多元醇反应产生交联并使多元醇失活。这伴随着淤浆粘度的急剧升高,使得在通常操作压力下难以将淤浆注入混合头。

本发明提供了一种制备低导热率的闭孔聚氨酯泡沫塑料的方法，该方法包括通过与固体碱性试剂反应除去用作发泡剂的二氧化碳。该方法可以维持制备聚氨酯的三个反应物物流之一的粘度在一个适当的水平,从而可以采用常规的混合喷嘴进行物料的均匀混合,并且可以不用诸如碱性试剂的封装一类的复杂工序而制得低导热率的泡沫塑料。

本发明涉及一种具有高保温性的闭孔聚氨酯泡沫塑料的制备方法,该方法包括同时将至少一种多异氰酸酯、至少一种多元醇和至少一种固体碱性试剂在载液中的悬浮液共混，该载液在25℃下的粘度约为100－1000厘泊，它能有效地保持所述的碱性试剂在其中稳定地悬浮，与闭孔聚氨酯泡沫塑料相容且碱性试剂与其接触后的贮存寿命至少为约15天;在至少含有部分二氧化碳的发泡剂存在下将所

得共混物发泡。

本发明所用的形成聚氨酯的试剂都是常规的且在本领域内众所周知，所以这里不需详述。通常，所说的试剂包括至少一种多元醇(典型的有聚(环氧亚烷基)多醇)和至少一种二异氰酸酯(如甲苯二异氰酸酯)，所用的比例应有效地制备所需的聚氨酯反应产物。该试剂通常还包括催化剂，如胺类和有机锡化合物，其实例有二甲基环己胺和二月桂酸二丁基锡；以及表面活性剂，通常为聚硅氧烷化合物。

生产所需的泡沫塑料还必须使用至少一种发泡剂。所用发泡剂中至少含有一部分二氧化碳。它通常是通过二异氰酸酯与作为流动控制剂的水反应而就地产生的。水的用量通常提供的二氧化碳量占发泡剂总量的约1－60%，优选约2－50%，更优选约5－25%。

在多数情况下，所用的第二种发泡剂是卤代化合物。它可以是至少一种卤化碳，例如氯氟烃，特别是一氟三氯甲烷，和/或至少一种卤代烃，例如1，1－二氯－1－氟乙烷。其用量通常为反应物、催化剂和表面活性剂的总重量的约15－25%。如前所述，它们滞留在泡沫塑料的泡孔内，减少了泡沫塑料的导热率，改善了其保温性能。

本发明的另一个主要特点是使用至少一种固体碱性试剂，加入泡沫塑料中的该试剂能够除去二氧化碳。虽然较大颗粒的粒料(最大颗粒直径可至约2mm)也是有效的，但最好还是用细粉料。经过一段时间，碱性试剂通过与泡沫塑料的泡孔内的二氧化碳反应而将其除去。除去二氧化碳所需的时间通常为1－2个月左右。

适用的碱性试剂包括碱金属和碱土金属的氧化物和氢氧化物，例如氢氧化锂、氢氧化钠、氧化钙和氢氧化钙及氧化钡和氢氧化钡。也可使用这些试剂的混合物。一个例子是碱石灰，它是氧化钙与约

5－20%氢氧化钠的混合物，该混合物通常还含有约6－18%水。通常优选氢氧化钠，因为它在不封装的情况下特别有效。

本发明的关键是将固体碱性试剂加到载液中使用，载液可以是单一化合物，也可是化合物的混合物。载液具有四个基本性能。

首先，载液在25℃下的粘度必须在约100－1000厘泊的范围内。这个特点再加上它的高极性使其能与碱性试剂形成较稳定的淤浆。

第二，载液必须能有效地保持该碱性试剂在其中稳定地悬浮。例如可通过向其中加入至少一种高极性的成分来达到这一目的，该成分的量一般为载液总重量的至少约10%，优越至少约20%。高极性通常由至少一种含有带有至少一个自由电子对的化学结合的氧或氮原子的组分提供。

第三，载液必须与所制的闭孔聚氨酯泡沫塑料相容。这排除了与聚氨酯不相容的聚合物溶液，如那些将泡沫塑料转变成开孔泡沫塑料的溶液。

第四，载液必须是这样一种物质，当碱性试剂与其接触时具有至少约15天、优选至少约30天的贮存寿命。因此，该载液可与碱性试剂反应，但是任何这种反应要足够慢以使碱性试剂首先进入泡沫塑料中与其中存在的二氧化碳进行反应。

具有适宜的高极性和其它优点的物质的实例是多环氧化合物，特别是双酚(尤其是双酚A)二缩水甘油醚和环氧酚醛清漆树脂，具体例是Dow化学公司商品名分别为“D. E. R.”和“D. E. N.”的市售品，以及聚环氧亚烷基二胺，如Texaco化学公司所售的商品名为JEFFAMINE的聚环氧亚丙基二胺。纯的多环氧化合物一般太粘而不

能单独使用，所以最好将它们溶于基本惰性的低粘度液体中，优选将其溶于一部分作为发泡剂成分之一的卤代化合物中。用这种方法可以很容易地制备所需粘度的溶液。聚环氧亚烷基二胺通常具有需要的粘度而不需要溶解。

在多环氧化合物中，通常优选环氧酚醛清漆树脂，因为它们基本上不含活性氢。双酚衍生的多环氧化合物通常包括其结构中含有由环氧基开环而形成的羟基的缩合产物，其中的活性氢原子会与碱性试剂反应而减少组合物的贮存寿命。

制造聚氨酯泡沫塑料时碱性试剂的用量应足以如上所述在发泡后约 1－2 月的期间内有效地除去泡沫塑料内的大部分、通常至少约 70%二氧化碳。为此目的的适用量取决于所用试剂、它的粒径和其它条件，但通过简单的试验可容易地确定。通常，碱性试剂对理论二氧化碳的摩尔比为约 1－3: 1，优选约 1.4－1.8: 1。这些比例一般相应于碱性试剂在泡沫塑料中的重量分数为约 1.5－4.5%、优选约 2.1－2.7%。这样便可确定相应比例（相对于多元醇和二异氰酸酯）的悬浮液的用量。

在本发明的典型的制备泡沫塑料的操作中，二异氰酸酯是一个反应物流；多元醇、卤化碳或卤代烃、催化剂、表面活性剂和水是第二反应物流；第二反应物流是碱性试剂的悬浮液。这三个物流可在常规的发泡喷嘴或混合头中混合。

碱性试剂在其与载液的组合物中的比例通常为约 20－80%（重量），优选约为 40－70%（重量）。

碱性试剂与载液的组合物中也可含有其它成分。例如，可加入滑石粉作防结块剂，其用量通常约为 5－15%（重量）。也可加入目测指

示剂(如碳黑)以监测碱性试剂在泡沫塑料中的分散情况，其用量通常约为1－5%(重量)。

下面通过实施例进一步说明本发明，所有的份数和百分数均按重量计。

实施例1

制备由等量的1,1－二氯－1－氟乙烷和"D.E.R.331"(一种主要由双酚A二缩水甘油醚组成的多环氧化合物，环氧当量为182－192)组成的溶液，将72份此溶液与20份滑石粉、5份碳黑和100份干的细粉碎的氢氧化钠在干燥氮气氛下配合形成碱性悬浮液。

由68.54份聚(氧亚烷基)多醇共混物、1.37份环己基二甲胺、0.15份二月桂酸二丁基锡、0.34份聚硅氧烷表面活性剂和0.6份水制备母料。将该分散体作为第一物流与由82.9份甲苯二异氰酸酯和29份1，1－二氯－1－氟乙烷的混合物构成的第二物流和由碱性悬浮液构成的第三物流(其量使泡沫塑料组合物中的氢氧化钠占2.18%)在混合头中混合。得到的反应混合物所含的发泡剂为86.5%1,1－二氯－1－氟乙烷和13.5%二氧化碳，将其制成闭孔的泡沫塑料板。

45天后，按本发明方法制造的泡沫塑料仅含0.6%二氧化碳，而对照产物则含18.2%二氧化碳，均按发泡剂总量计。此时本发明的泡沫塑料和对照泡沫塑料的导热率分别是1.79×10^{-2}和1.92×10^{-2} W/m°K，用本发明方法制得的泡沫塑料的导热率降低了6.8%。

实施例2

重复实施例1的步骤，但用100份氢氧化钠在90份1:4的1,

1－二氯－1－氟乙烷与“D. E. N. 431”的混合溶液中的悬浮液代替碱性悬浮液，其中“D. E. N. 431”为平均每个分子含2.2个环氧基的环氧酚醛清漆树脂。将所述悬浮液以2.2%氢氧化钠的量加入泡沫塑料组合物中。

18天后，泡沫塑料产物和对照物的导热率分别为1.70×10^{-2}和1.81×10^{-2}W/m°K，用本发明方法制得的泡沫塑料的导热率降低了6.3%。

实施例3

重复实施例1的步骤，但用100份氢氧化钠在60份“Jeffamine D－2000”(分子量约为2000的聚环氧亚丙基二胺)中的悬浮液代替碱性悬浮液。将该悬浮液以2.7%氢氧化钠的量加入泡沫塑料组合物中。30天后，本发明的泡沫塑料和对照泡沫塑料中二氧化碳的百分含量（以发泡剂总量计）分别为1%和17%。其导热率分别为1.71×10^{-2}和1.84×10^{-2}W/m°K。本发明方法的泡沫塑料的导热率降低了7%。