



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91101050.5

[51]Int.Cl⁶

C08G 18/08

[45]授权公告日 1996 年 7 月 3 日

[24]颁证日 96.3.23

[21]申请号 91101050.5

[22]申请日 91.2.20

[30]优先权

[32]90.2.20 [33]JP[31]37370/90

[73]专利权人 株式会社日立制作所

地址 日本东京都

[72]发明人 黑石-义 中礼司 小林勋

田中孝介 后藤胜彦

C08G 18/32

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

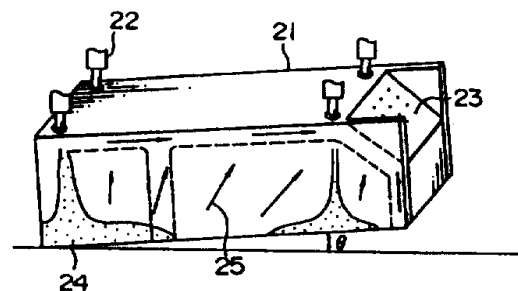
代理人 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 刚性聚氨酯泡沫塑料及其制备方法

[57]摘要

通过在包含水和至少一种选自 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟乙烷与 2, 2-二氯-2-氟乙烷的化合物的发泡剂存在下, 使特殊的多元醇组分与异氰酸酯组分发泡制得的刚性聚氨酯泡沫塑料具有优异均衡的性能, 无表面空洞, 且成型后仅表现出轻微的膨胀。因此, 它可有效地用作为热绝缘件, 特别是用水冰箱的热绝缘体。



权 利 要 求 书

1、一种刚性聚氨酯泡沫塑料，通过在包含水及至少一种选自含1，1—二氯—2，2，2—三氟乙烷及2，2—二氯—2—氟乙烷的化合物的发泡剂存在下，使多元醇组分与异氰酸酯组分反应而制备，所述多元醇组分为一种混合的多元醇组合物，它包括：

(A) 48—52% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷和环氧乙烷加入甲苯二胺中而制得，

(B) 10—14% (重量) 的多元醇，通过将环氧乙烷加入双酚中而制得，

(C) 13—17% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷加入三羟甲基丙烷而制得，

(D) 9—13% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷加入蔗糖中而制得，

(E) 10—14% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷和环氧乙烷加入二乙醇胺中而制得，所述异氰酸酯组分为一种混合的异氰酸酯组合物，它包括：

(a) 60—90% (重量) 的多亚甲基多苯基二异氰酸酯，

(b) 10—40% (重量) 的蔗糖甲苯二异氰酸酯预聚物。

2、按照权利要求1的刚性聚氨酯泡沫塑料，其中所述混合多元醇组合物的平均OH值为440~470，而所述混合异氰酸酯组合物的平均NCO%为31~33。

3、按照权利要求1的刚性聚氨酯泡沫塑料，其中所述异氰酸酯组分的NCO与所述多元醇组分的OH的比值，NCO/OH为1.00~1.20。

4、按照权利要求 1 的刚性聚氨酯泡沫塑料，其中使用至少一种选自 1，1-二氯-2，2，2-三氟乙烷和 2，2-二氯-2-氟乙烷的化合物和水作为所述发泡剂，所述化合物和水的用量分别为每 100 份（重量）多元醇组分 20-70 份（重量）和 1-2.5 份（重量）。

5、一种制备刚性聚氨酯泡沫塑料的方法，它包括在发泡剂、反应催化剂和定泡剂存在下使多元醇组分与异氰酸酯组分反应，所述发泡剂包含水及至少一种选自 1，1-二氯-2，2，2-三氟乙烷和 2，2-二氯-2-氟乙烷的化合物，所述多元醇组分为混合多元醇组合物，它包含

(A) 48-52%（重量）的多元醇，通过将环氧丙烷和环氧乙烷加入甲苯二胺中而制得，

(B) 10-14%（重量）的多元醇，通过将环氧乙烷加入双酚中而制得，

(C) 13-17%（重量）的多元醇，通过将环氧丙烷加入三羟甲基丙烷中而制得，

(D) 9-13%（重量）的多元醇，通过将环氧丙烷加入蔗糖中而制得，和

(E) 10-14%（重量）的多元醇，通过将环氧丙烷和环氧乙烷加入二乙醇胺中而制得，所述异氰酸酯组分为混合异氰酸酯组合物，它包含

(a) 60-90%（重量）的多亚甲基多苯基二异氰酸酯，和

(b) 10-40%（重量）的蔗糖甲苯二异氰酸酯预聚物。

6、按照权利要求 5 的方法，其中所述混合多元醇组合物的平

均 OH 值为 440 ~ 470 , 而所述多异氰酸酯组合物的平均 NCO% 为 31 ~ 33 。

7、按照权利要求 5 的方法, 其中使用至少一种选自 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟乙烷和 2, 2-二氯-2-氟乙烷的化合物和水作为所述发泡剂, 所述化合物和水的用量分别为每 100 份(重量)多元醇组分 20-70 份(重量)和 1-2.5 份(重量)。

8、权利要求 1 的刚性聚氨酯泡沫塑料作为热绝缘体的应用。

9、权利要求 1 的刚性聚氨酯泡沫塑料在冰箱上的应用。

刚性聚氨酯泡沫塑料及其制备方法

本发明涉及一种刚性聚氨酯泡沫塑料，它具有优异的物理性能，特别是不含表面空洞并且成型后仅表现出轻微的膨胀；本发明还涉及这样一种刚性聚氨酯泡沫塑料的制备方法；以及应用这样一种刚性聚氨酯泡沫塑料而得到的产物。

刚性聚氨酯泡沫塑料通常在发泡剂、反应催化剂和定泡剂存在下使多元醇组分与异氰酸酯组分反应而制得。一般讲，为了制备高产率具有优异绝热性能的闭孔刚性聚氨酯，常常使用具有优异特性的三氯氟甲烷作为上述发泡剂，例如，其特征在于它提供非常低的气体导热率，具有低发泡点，常温下为液体，不易燃且毒性低。作为涉及这种刚性聚氨酯泡沫塑料的制备方法的先有技术参考，已知，例如日本专利未审查的公报 NO. 59-84913。

常用作发泡剂的三氯氟甲烷 (CCl_3F) 是一种难分解的 CFC (含氯氟烃的缩写；以氯和氟为取代基的取代烃)。据认为当这样的难分解 CFC 释放到大气中后，它会破坏同温层中的臭氧层或由于所谓的温室效应导致地球表面温度上升。这样近年来其应用已经提出全球环境污染问题。将来会逐步限制难分解 CFC 的生产与消费，减少其应用的方法是一个严重的问题。因此全世界正在选择难分解 CFC 的替代物。作为有希望的替代物，已建议用 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟乙烷和 2, 2-二氯-2-氟乙烷，它们是易分解的 HCFC (氢氯氟化碳)。虽然已经研究了使用这些化合物制备的各种刚性聚氨酯泡沫塑料，然而还没有得到具有良好均衡的物理性能的刚性聚氨酯泡沫塑料，特别是这样一种没有表面空洞和成型后仅表现出轻微膨胀的聚氨酯泡沫塑料。

本发明的一个目的是提供一种用 HCFC 作为发泡剂的刚性聚氨酯泡沫塑料，它具有优良均衡的物理性能，特别是无表面空洞并且成型后仅表现出轻微的膨胀。

本发明的另一个目的是提供一种制备这种刚性聚氨酯泡沫塑料的方法，以及使用这种聚氨酯泡沫塑料的方法，例如作为热绝缘体或用于冰箱。

本发明提供一种刚性聚氨酯泡沫塑料，它是在包含水和 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟乙烷和/或 2, 2-二氯-2-氟乙烷的发泡剂存在下，使多元醇组分与异氰酸酯组分反应而制得的，所述多元醇组分是一种混合的多元醇组合物，它包括：

(A) 48—52% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷和环氧乙烷加入甲苯二胺中而制得，

(B) 10—14% (重量) 的多元醇，通过将环氧乙烷加入双酚中而制得，

(C) 13—17% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷加入三羟甲基丙烷中而制得，

(D) 9—13% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷加入到蔗糖中而制得，

(E) 10—14% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷和环氧乙烷加入二乙醇胺中而制得，所述异氰酸酯组合物是一种混合的异氰酸酯组合物，它包括：

(a) 60—90% (重量) 的多亚甲基多苯基二异氰酸酯，

(b) 10—40% (重量) 的蔗糖甲苯二异氰酸酯预聚物。

本发明还提供了一种制备刚性聚氨酯泡沫塑料的方法，该方法包括

在发泡剂、反应催化剂和定泡剂存在下，使多元醇组分与异氰酸酯组分反应，所述发泡剂包含水和至少一种选自 1，1-二氯-2，2，2-三氟乙烷和 2，2-二氯-2-氟乙烷的化合物，所述多元醇组分是一种混合的多元醇组合物，它包括：

(A) 48—52% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷和环氧乙烷加入甲苯二胺中而制得，

(B) 10—14% (重量) 的多元醇，通过将环氧乙烷加入双酚中而制得，

(C) 13—17% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷加入三羟甲基丙烷中而制得，

(D) 9—13% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷加入蔗糖中而制得，

(E) 10—14% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷和环氧乙烷加入二乙醇胺中而制得，所述混合的多元醇组合物的平均 OH 值为 440—470，所述异氰酸酯组分是一种混合的异氰酸酯组合物，它包括：

(a) 60—90% (重量) 的多亚甲基多苯基二异氰酸酯，

(b) 10—40% (重量) 的蔗糖甲苯二异氰酸酯预聚物，所述混合异氰酸酯组合物的平均 NCO% 为 31~33。

本发明还提供了一种使用所述刚性聚氨酯泡沫塑料的方法，例如，作为热绝缘体或用于冰箱。

图 1 (a) 和 (b) 是示意剖面图，表明本发明实例 7 中所例举的一种热绝缘体的制备。

图 2 为透视图，表明在本发明的实例 8 中描述的该刚性聚氨酯泡沫塑料用于冰箱外壳的一个应用实例。

本发明的特征在于使用水和至少一种选自 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟乙烷和 2, 2-二氯-2-氟乙烷的化合物作为发泡剂代替三氯氟甲烷，以及特殊混合的多元醇组合物和特殊混合的异氰酸酯组合物的组合。通过这些组合物的组合使用而制得的刚性聚氨酯泡沫塑料的密度以自由泡沫塑料密度表示为 $20-23 \text{ kg/m}^3$ ，其导热率可保持在 $62.8 \times 10^{-3} \text{ kJ/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ ($15.0 \times 10^{-3} \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$) 或更小，最好为 $(54.4 \sim 58.6 \times 10^{-3} \text{ kJ/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C})$ ($13.0 \sim 14.0 \times 10^{-3} \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)。其压缩强度可保持在 0.8 kg/cm^2 或更高，最好为 0.9 kg/cm^2 或更高，其低温尺寸变化率在 -20°C 为 1% 或更小，脱模时间为 6 分钟或更短，最好是 5 分钟或更短。此外，根据本发明，可以达到决不低于常规的优良刚性聚氨酯泡沫塑料的物理性能，并且可以提供一种无表面空洞及成型后仅表现出轻微膨胀的刚性聚氨酯泡沫塑料。

本发明所用的混合多元醇组合物包含下列组分：

(A) 48—52% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷和环氧乙烷加入甲苯二胺中而制得，

(B) 10—14% (重量) 的多元醇，通过将环氧乙烷加入双酚中而制得，

(C) 13—17% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷加入三羟甲基丙烷中而制得，

(D) 9—13% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷加入蔗糖中而制得，

(E) 10—14% (重量) 的多元醇, 通过将环氧丙烷和环氧乙烷加入二乙醇胺中而制得。

所述混合多元醇组合物的平均 OH 值最好为 440—470。

在该混合多元醇组合物中, 各个多元醇组分似乎具有下列作用:

组分(A)的作用在于保持导热率。

组分(B)的作用在于使泡沫变细。

组分(C)的作用在于改善导热率及低温尺寸稳定性。

组分(D)的作用在于改善低温尺寸稳定性、压缩强度及脱模性能。

组分(E)的作用在于改善流动性。

该混合多元醇组合物的平均 OH 值最好为 440—470。若该值小于 440, 则低温尺寸稳定性降低。若该值超过 470 时, 则会发生酥脆。超出上述优选范围的 OH 值会导致残次产品并因此降低生产率。对于制备稳定的刚性聚氨酯泡沫塑料, 平均 OH 值最好为 440—470。

另一方面, 要与所述混合多元醇组合物反应的混合异氰酸酯组合物包含下列组分:

(a) 60—90% (重量) 的多亚甲基多苯基二异氰酸酯, 和

(b) 10—40% (重量) 的蔗糖甲苯二异氰酸酯预聚物。

所述混合异氰酸酯组合物的平均 NCO 百分比最好为 31~33%。

在该混合异氰酸酯组合物中, 组分(a)的作用在于改善脱模性, 而组分(b)的作用在于改善压缩强度及低温尺寸稳定性。特别当用 1, 1—二氯—2, 2, 2—三氟乙烷或 2, 2—二氯—2—氟乙烷或二者作为发泡剂时, 泡沫塑料表面的固化性能劣于用常规的三氯氟甲烷所得到的该性能, 因此脱模性能及压缩强度变差。使用包含上述比例

的组分 (a) 和 (b) 的混合异氰酸酯, 可制得一种刚性聚氨酯泡沫塑料, 它具有与常规的聚氨酯泡沫塑料同样优良的压缩强度及低温尺寸稳定性, 而不会降低脱模性。若该混合异氰酸酯组合物的 NCO 百分比小于 31% 时, 则流动性降低。若该百分比超过 33%, 则低温尺寸稳定性趋于变差。因此, 为了制备一种稳定的刚性聚氨酯泡沫塑料, NCO 百分比最好是 31~33%。

以异氰酸酯的 NCO 与多元醇的 OH 的比值即 NCO/OH 表示, 异氰酸酯组分与多元醇组分的反应比 为 1.00—1.20 较好, 更好为 1.10。当 NCO/OH 小于 1.00 时, 仍留有未反应的 OH, 所以树脂强度会急剧降低以引起收缩。当 NCO/OH 大于 1.20 时, 仍留有大量未反应的 NCO, 所以树脂会变脆。

当所述多元醇组合物和要与此反应的所述异氰酸酯组合物的任一组分超出上述规定的比例范围时, 不能达到本发明的目的。

考虑刚性聚氨酯泡沫塑料的性能, 例如密度、导热率、压缩强度、低温尺寸稳定性及脱模性, 下列多元醇组合与异氰酸酯组合物的组合是最好的。

多元醇组合物:

(A) 50% (重量) 的多元醇, 通过将环氧丙烷和环氧乙烷加入甲苯二胺中而制得,

(B) 12% (重量) 的多元醇, 通过将环氧乙烷加入双酚中而制得,

(C) 15% (重量) 的多元醇, 通过将环氧丙烷加入三羟甲基丙烷中而制得,

(D) 11% (重量) 的多元醇, 通过将环氧丙烷加入蔗糖中而

制得，

(E) 12% (重量) 的多元醇，通过将环氧丙烷和环氧乙烷加入二乙醇胺中而制得，该多元醇组合物的平均OH值为450。

异氰酸酯组合物：

(a) 80% (重量) 的多亚甲基多苯基二异氰酸酯和

(b) 20% (重量) 的蔗糖甲苯二异氰酸酯预聚物，该异氰酸酯组合物的平均NCO百分比为32%。

本发明的刚性聚氨酯泡沫塑料可通过在发泡剂、反应催化剂和定泡剂存在下，使作为基本原料的所述多元醇组分与异氰酸酯组分反应而制得。

本发明中，作为发泡剂，水的用量最好为每100份(重量)多元醇组分用1~2.5份(重量)。与水组合使用一种有机发泡剂，该有机发泡剂包含至少一种选自1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷和2,2-二氯-2-氟乙烷的化合物。该有机发泡剂的用量最好为每100份(重量)多元醇组分用20~70份(重量)。当水的用量低于每100份(重量)多元醇组分用1份(重量)时，压缩强度和低温尺寸稳定性较低。当超过2.5份(重量)时，导热率会明显变差。

作为本发明所用的反应催化剂，可适当地使用叔胺，其典型的实例如四甲基1,6-己二胺、三甲氨基乙基哌啶、五甲基二亚乙基三胺和三亚乙基二胺。有机锡化合物等可以与叔胺一起使用。该反应催化剂的用量较好为每100份(重量)多元醇组分用1~7份(重量)，更好为2~5份(重量)。

作为定泡剂，可以使用常用的有机硅化合物、含氟化合物等。定泡剂的用量较好为每100份(重量)多元醇组分用0.5~5份(重

量)，更好为 1.5—3 份（重量）。

如果需要，制备刚性聚氨酯泡沫塑料的组合物还可包含常用的添加剂，例如阻燃剂、填料、增强纤维、染料等。

本发明的刚性聚氨酯泡沫塑料可以用各种常规的方法制备，例如一步发泡法、半预聚体法、预聚体法、喷涂法等，其中，一步发泡法最好。

制备该聚氨酯泡沫塑料的发泡可以用在先有技术中使用的常规发泡机例如由 Promat AG 制造的 PU—30 型进行。虽然根据发泡机的种类发泡条件略有变化，但较好的发泡条件通常如下：液体温度：18—30℃，灌料压力：80—150 kg/cm²，灌料量：15—30 kg/min，模温：35—45℃。更好的发泡条件如下：液体温度 25℃，灌料压力：100 kg/cm²，灌料量：25 kg/min，模温：40℃。

如此制得的刚性聚氨酯泡沫塑料的密度以自由泡沫塑料密度表示为 20—23 kg/m³，其导热率可保持在 62.8×10^{-3} kJ/m.hr.℃ (15.0×10^{-3} kcal/m.hr.℃) 或更低，特别是 $54.4 \sim 58.6 \times 10^{-3}$ kJ/m.hr.℃ ($13.0 \sim 14.0 \times 10^{-3}$ kcal/m.hr.℃)。其压缩强度可保持在 0.8 kg/cm² 或更高，特别是 0.9 kg/cm²，其低温尺寸变化率在 -20℃ 为 1% 或更小，而脱模时间为 6 分钟或更短，特别是 5 分钟或更短。此外，所述刚性聚氨酯泡沫塑料无表面空洞，且成型后仅表现出轻微膨胀。因此，作为用于冰箱的热绝缘体，它们是非常好的。它们也可以有效地用作其它电器、建筑结构、运输工具等的热绝缘体，或用作绝热模塑制品。此外，它们还可以利用其低比重和刚性的优点而有效地用作漂浮制品，例如渔业救生用具的材料。

下面通过表示本发明的实例并与对比例进行比例来进一步详细地说明本发明。在实例和对比例中，除非另外指明，份数和百分比均以

重量计。

首先，下面参考对比例进行说明。

对比例 1—3

使用下列组分进行发泡及固化：100份列于表1中的平均OH值为450—480的多元醇组分（PO=环氧丙烷，EO=环氧乙烷）；

1. 5份水和46份三氯氟甲烷（R-11，商品名，由Asahi Glass Co., Ltd. 制造）54份1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟乙烷（R-123，商品名，由Asahi Glass Co., Ltd. 制造）或37份2, 2-二氯-2-氟乙烷（R-141b，商品名，由Asahi Glass Co., Ltd. 制造）作为发泡剂；2. 5份比例为2:1的四甲基1, 6-己二胺（Kao Lizer NO. 1，商品名，由Kao Corp. 制造）和三甲氨基乙基哌啶（Kao Lizer NO. 8，商品名，由Kao Corp. 制造）的混合物作为催化剂；1. 5份有机硅化合物（L-5340，由Nippon Unika Co. 制造）作为定泡剂；以及必需量的列于表1中的异氰酸酯组分，其平均NCO%为31（NCO/OH=1.10）。

实例 1—6 及对比例 4—7

使用下列组分进行发泡及固化：100份列于表1中的平均OH值为440—470的多元醇组分；0.5—3.0份水和34—58份1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟乙烷或2, 2-二氯-2-氟乙烷作为发泡剂，0.7—1.8份五甲基二亚乙基三胺（Kao Lizer NO. 3，商品名，由Kao Corp. 制造）和2.7份N-取代咪唑（Minico R-9000，商品名，由Katsuzai Chemical Co., Ltd. 制造）作为催化剂，2份有机硅化合物（SZ-6628，商品名，由Nippon Unika Co. 制造）。

Co. 制造)，以及必需量的列于表 1 中的异氰酸酯组分，其平均 NCO% 为 31—33% ($\text{NCO}/\text{OH} = 1.10$)。

所得结果列于表 1 中“性能”部分。在表 1 中，其性能如下测定。

(1) 自由泡沫塑料密度：

在一个由胶合板制的内部尺寸为 $200 \times 200 \times 200 \text{ mm}$ 的模具中，通过发泡制备的每个泡沫塑料的密度 (kg/m^3)。

(2) 泡沫塑料板密度：

在一个由 Al 制的宽 400 mm 、长 600 mm 及厚 35 mm (内部尺寸) 的模具中在 40°C 的模温下通过发泡制备的每个泡沫塑料的密度 (kg/m^3)。

(3) 导热率：

用 Anacon 88 型在 23.9°C 的平均温度下测定一个宽 200 mm 、长 200 mm 及厚 50 mm 的泡沫塑料板的导热率。

(4) 压缩强度：

将直径 50 mm 及厚 35 mm 的泡沫塑料压缩 10% 时的泡沫塑料强度。

(5) 低温尺寸变化率：

在 -20°C 保持 24 小时后，一个 400 mm 宽、 600 mm 长及 35 mm 厚的泡沫塑料板在厚度方向上的变化率。

(6) 脱模时间：

从开始向模具中灌注液体组合物直到从模具中取出所得的泡沫塑料的时间。

(7) 表面空洞：

发泡后在每个泡沫塑料的表面或者形成直径为 $20 - 50 \text{ mm}$ 的空洞，或者可用肉眼观察。

○ 基本上没有

△ 几个空洞

× 不少空洞

(8)泡沫塑料膨胀:

发泡后,用 5 分钟脱模时间从模具中取出所得的泡沫塑料,此后立即测量泡沫塑料中部最大厚度与原始厚度间的差,作为膨胀(板尺寸: 400mm 宽、600mm 长及 50mm 厚)。

⊙: 小于 2.5mm

○: 2.5 — 3.0mm

×: 大于 3.0mm

表 1

		比较例			
		1	2	3	4
多元醇	(A) 甲苯二胺 + PO/EO (%)	65	65	65	50
	(B) 双酚 + EO (%)	-		-	11
	(C) 三羟甲基丙烷 + PO (%)	-		-	15
	(D) 蔗糖 + PO (%)	14	14	14	11
	(E) 乙二醇胺 + PO/EO (%)	6	6	6	12
	(F) 丙二醇 + PO/EO (%)	15	15	15	-
异氰酸酯	(a) 多亚甲基多苯基二异氰酸酯 (%)	100	100	100	100
	(b) 蔗糖 甲苯二异氰酸酯预聚物 (%)	-	-	-	-

—待续—

表 1 (续)

发泡剂	水	(份)	1.5	1.5	1.5	1.5
	三氯氟甲烷	(份)	46	-	-	-
	1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟乙烷	(份)	-	54	-	52
	2, 2-二氯-2-氟乙烷	(份)	-	-	37	-
性能	自由泡沫塑料密度	(kg/m ³)	21.5	21.3	21.4	21.6
	泡沫塑料板密度	(kg/m ³)	29.2	30.9	30.8	30.3
	导热率(10 ⁻³ kJ/m.hr. °C(10 ⁻³ kcal/m ² h ² °C))		56.5 (13.5)	63.2 (15.1)	64.1 (15.3)	56.9 (13.6)
	压缩强度	(kg/cm ²)	0.9	0.6	0.7	0.7
	低温尺寸变化	(%)	-0.5	-3.4	-2.9	-2.0
	脱模时间	(min)	5	7	7	6
	表面空洞		○	×	×	○
	泡沫塑料膨胀		▽	×	×	○

表 1 (续)

	实 例							对 比 例	
	1	2	3	4	5	6		6	7
5									
50	50	50	50	50	50	50		50	50
12	12	12	12	12	12	12		12	12
15	15	15	15	15	15	15		15	15
11	11	11	11	11	11	11		11	11
12	12	12	12	12	12	12		12	12
-	-	-	-	-	-	-		-	-
50	60	70	80	90	80	80		80	80
50	40	30	20	10	20	20		20	20

- 待 续 -

表 1 (续)

1.5	1.5	1.0	1.5	2.0	1.5	1.5	0.5	3.0
-	-	-	-	-	-	-	-	-
50	50	54	50	45	-	30	58	37
-	-	-	-	-	34	14	-	-
21.4	21.5	21.7	21.8	22.0	21.6	21.8	22.0	22.0
29.8	30.0	30.5	30.5	30.7	30.5	30.6	31.0	30.8
13.7	13.5	13.0	13.2	13.9	13.5	13.4	13.0	15.5
1.0	0.9	0.8	0.9	0.9	0.9	0.9	0.7	1.0
-0.4	-0.4	-0.9	-0.5	-0.5	-0.5	-0.6	-3.2	-0.4
8	6	6	5	5	5	5	7	5
○	○	○	○	○	○	○	Δ	○
z	○	○	⊙	⊙	⊙	⊙	z	⊙

如表 1 表明，对比例 1 是常规聚氨酯泡沫塑料的一个典型实例，其中使用水和三氯氟甲烷作为发泡剂并加入常规多元醇组合物中。

在对比例 2 和 3 中，使用了与对比例 1 相同的常规多元醇和异氰酸酯组合物，而仅改变了发泡剂，也就是分别使用与本发明中相同的化合物即，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。在这两种情况下，与其中使用常规化合物三氯氟甲烷作为发泡剂的对比例 1 相比，导热率较高，压缩强度及低温尺寸变化率降低，而脱模时间较长。因此，可以看出，其性能大大降低。

对比例 4 和 5 是不理想的情况，其中所用的多元醇组合物和发泡剂与本发明中所用的相同，但异氰酸酯组分 (a) 和 (b) 却超出了本发明中规定的组成范围。在这两种情况下，导热率改善为与常规聚氨酯泡沫塑料的导热率一样高，但在对比例 4 中，未使用组分 (b)，压缩强度为 0.7 kg/cm^2 且低温尺寸变化率高达 -2.0% 。在对比例 5 中，组分 (b) 的用量超出本发明所规定的范围，脱模时间长达 8 分钟。因此，两种情况都是不理想的。

相反，在实例 1-6 中，组合使用本发明中定义的混合多元醇组合物与混合异氰酸酯组合物，用水和至少或是 1，1-二氯-2，2，2-三氟乙烷或是 2，2-二氯-2-氟乙烷作为发泡剂，导热率为 $54.4 \sim 58.2 \times 10^{-3} \text{ kJ/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ ($13.0 \sim 13.9 \times 10^{-3} \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)，该导热率基本上与使用常规化合物三氯氟甲烷作为发泡剂的对比例 1 中的相同。而且可以看到，实例 1-6 中制得的产品在其它性能方面例如压缩强度、尺寸变化及脱模时间也毫不低于常规产品。然而，正如

对比例 6 和 7 中表明的，当用于发泡剂的水量超出本发明中规定的有效范围 1.0—2.5 份时，即使以本发明中所定义的范围使用多元醇和异氰酸酯组合物也不能得到理想的物理性能。也就是说，在对比例 6 中，水的用量为每 100 份多元醇组合物用 0.5 份，即小于 1.0 份，则低温尺寸变化率高达 -3.2%。在对比例 7 中，水的用量超过 2.5 份，则导热率很高，达 $64.9 \times 10^{-3} \text{ kJ/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ ($15.5 \times 10^{-3} \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)。因此，对比例 6 和 7 都是不理想的。

特别可以看到，如实例 3 中所示，当使用包括 50% 组分 (A)、12% 组分 (B)、15% 组分 (C)、11% 组分 (D)、12% 组分 (E) 的混合多元醇组合物作为多元醇组分与包括 80% 组分 (a) 和 20% 组分 (b) 的混合异氰酸酯组合物作为异氰酸酯组分的组合，用水量为每 100 份多元醇组分 1.5 份的水和 1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷作为发泡剂，可制得一种刚性聚氨酯泡沫塑料，它具有最佳均衡的性能、无表面空洞且只表现出轻微膨胀，所述性能是例如泡沫塑料密度（包括自由泡沫塑料密度和泡沫塑料板密度）、导热率、压缩强度、低温尺寸稳定性和脱模性。

如实例 1—6 中所示，通过用预定量的水和至少一种选自 1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷和 2,2-二氯-2-氟乙烷的三氟氟甲烷的替代物的混合物作为发泡剂，并且进一步使用上述所示的混合多元醇和异氰酸酯组合物的组合，可制备优异的刚性聚氨酯泡沫塑料，其密度以自由泡沫塑料密度表示为 $21-22 \text{ kg/m}^3$ ，导热率为 $62.8 \times 10^{-3} \text{ kJ/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ ($15.0 \times 10^{-3} \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)，特别是 $54.4-58.6 \times 10^{-3} \text{ kJ/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$ ($13.0-14.0 \times 10^{-3} \text{ kcal/m} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$)。并且，这种刚性聚氨酯泡沫塑料在性能要求方面（压缩强度为 0.8 kg/cm^2 或更高，特别是 0.9 kg/cm^2

或更高，低温尺寸变化率为 1 % 或更低，脱模时间为 6 分钟或更短，特别是 5 分钟或更短) 可与常规产品相比。因此，它可以有效地用作为各种热绝缘体，并具有 100 % 降低 CFC 的使用的作用，该 CFC 包括在为防止空气污染而控制使用的化合物之列。

实例 7

图 1 说明本发明刚性聚氨酯泡沫塑料作为用于构造建筑物墙壁、冰箱外壳等的热绝缘体的一个应用实例。如图 1 (a) 所示，将含有例如实例 1 — 6 中所用的制备刚性聚氨酯泡沫塑料的起始组分原料的混合溶液从灌料头 2 灌入由金属板如铝板制成的平板中空壳体 1 中，然后用与实例 1 — 6 中相同的方法发泡并固化，以形成具有图 1 (b) 中所示剖面形状的保温壳体。图 1 (b) 表示该壳体沿图 1 (a) 的 A — A' 线剖面时呈现的剖面。在图 1 (b) 中，壳体的中空部分装有通过发泡和固化而形成的刚性聚氨酯泡沫塑料 4。在将所述混合溶液灌入中空壳体 1 中时，尽管在图中未表明，将许多相似的中空壳体并排放在一个保持在 35 — 45 °C 的恒温室中，将定量的所述混合溶液灌入每个壳体后，关闭灌料头 2。在将该混合溶液灌入壳体的过程中，开口 3 是排气口。在发泡及固化操作过程中它也作为排气口。如此制得的热绝缘壳体可有效地用作为建筑物如房屋的墙壁材料、包括冰箱外壁的热绝缘体等，以及通常使用刚性聚氨酯泡沫塑料的其它用途。

实例 8

图 2 说明本发明的刚性聚氨酯泡沫塑料作为填充在冰箱外壳中的热绝缘体的一个应用实例。也就是说，图 2 是为了说明，并且图示表明用刚性聚氨酯泡沫塑料 2 4 填充冰箱外壳 2 1 的中空部分的方法。

用刚性聚氨酯泡沫塑料填充的方法包括下列步骤。

(1)将冰箱外壳 21 以 $10-20^{\circ}$ 的倾斜角适当地放置在一个已加热到 $35-45^{\circ}\text{C}$ 的发泡装置(未示出)中。

(2)将已调节到 $18-24^{\circ}\text{C}$ 的温度的刚性聚氨酯泡沫塑料原料溶液从灌料头 22 灌入壳体中。

(3)将灌入壳体的溶液发泡并充满冰箱外壳 21。

(4)在灌入及发泡原料溶液后,将该泡沫塑料后固化,然后,约 5 分钟后脱模。

在图 2 中,箭头 25 表示刚性聚氨酯原料溶液的流动方向,数字 23 表示排气孔。考虑到排气和刚性聚氨酯泡沫塑料原料溶液的流动方向,冰箱外壳 21 应保持倾斜 θ 角。这样,通过使用与实例 1-6 中所用的相同的刚性聚氨酯泡沫塑料原料溶液(混合溶液)和用与实例 1-6 中相同的方法进行发泡和固化,可以制得用刚性聚氨酯泡沫塑料填充的冰箱外壳,该泡沫塑料具有表 1 中所示的良好性能值。

正如上述详细描述,根据本发明,可以制备一种在性能如绝热性方面毫不低于常规产品的刚性聚氨酯泡沫塑料,其中不是使用至今仍用作主要发泡剂的三氯氟甲烷,而是使用易分解的 HCFC 与适量的水,所述 HCFC,即 1, 1-二氯-2, 2, 2-三氟乙烷或 2, 2-二氯-2-氟乙烷被认为,几乎没有什么破坏臭氧层的作用也未包括在控制使用的化合物之列。因此,可以得到应用所述刚性聚氨酯泡沫塑料而制备的所希望及关注的产品。此外,制备本发明的刚性聚氨酯泡沫塑料的方法具有 100% 地减少使用三氯氟甲烷的作用,该三氯氟甲烷为一种难分解的 CFC,它包括在为了防止空气污染而控制使用的化合物之列,并且该方法可得到在性能及质量方面与常规产品相等的产品。

图 1(a)

图 1(b)

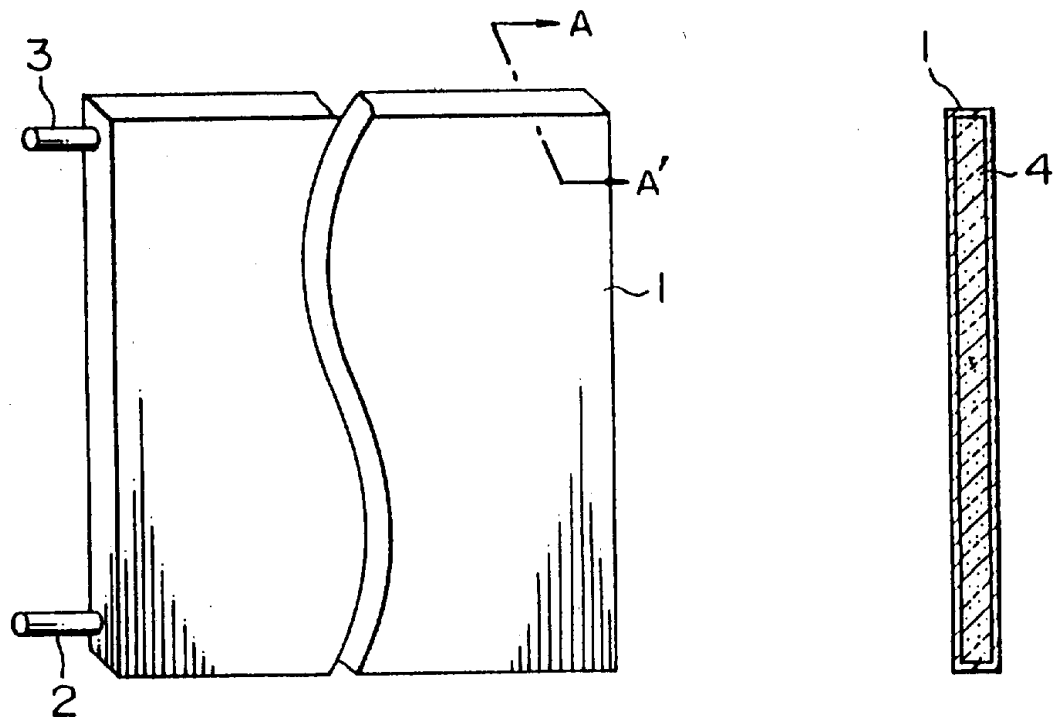


图 2

