

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

C08J 9/04 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

专利号 ZL 02127554.8

[45] 授权公告日 2006年3月15日

[11] 授权公告号 CN 1245442C

[22] 申请日 2002.7.16 [21] 申请号 02127554.8

[30] 优先权

[32] 2001.7.18 [33] JP [31] 2001-218644

[71] 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 堀田浩通 佐藤寿 黑木忠信

盐冶源市郎

审查员 苏玉峰

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈剑华

权利要求书1页 说明书13页

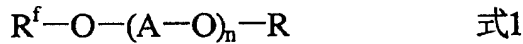
[54] 发明名称

硬质发泡合成树脂的制造方法

[57] 摘要

提供尺寸稳定性优良、尤其即使在高温高湿时尺寸稳定性也优良的独立气泡的硬质聚氨酯泡沫。硬质发泡合成树脂的制造方法，其特征在于，在制造硬质发泡合成树脂的方法中，在水、催化剂和以式1表示的含氟化合物的存在下，使多元醇与聚异氰酸酯发生反应。 $R^f - O - (A - O)_n - R$ 式1(式1中， R^f 是碳原子数2~27的多氟烷基， n 是1~100的整数。A是键间直链部分的碳原子数为2~4的亚烷基，在 n 是2~100时的式中的A，各自可以相同，也可以不同。R是氢原子、碳原子数1~18的烷基、或者碳原子数1~18的酰基)。

1. 硬质发泡合成树脂的制造方法，其特征在于，仅使用水作为发泡剂，在催化剂和式1表示的含氟化合物的存在下，使多元醇与聚异氰酸酯化合物发生反应，相对于100质量份的多元醇，水的使用量为4~16质量份，



- 式中， R^f 是碳原子数为2~27的含氟有机基， n 是1~100的整数， A 是键之间的直链部分的碳原子数为2~4的亚烷基，当 n 为2~100时，式中的各 A 可以相同，也可以不同， R 表示氢原子、碳原子数为1~18的烷基或碳原子数为1~18的酰基。

2. 根据权利要求1所述的方法，其中，所述 R 为氢原子。
 3. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，所述 n 为2~100。
 4. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，所述 R^f 表示碳原子数为2~27的多氟烷基。
 5. 根据权利要求1所述的方法，其中，所述含氟化合物是式1a表示的化合物，



- 式中， R^f 是碳原子数为2~27的含氟有机基， k 、 m 各自独立地表示1~99的整数， $k+m$ 为2~100。
 6. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，相对于100质量份的多元醇与聚异氰酸酯化合物之和，含氟化合物的使用量为0.01~1质量份。
 7. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，所述多元醇是使烯化氧与2价~8价的引发剂反应而得到的羟价200~500mgKOH/g的聚醚多元醇。
 8. 根据权利要求1或2所述的方法，其中，所述聚异氰酸酯化合物是芳香族聚异氰酸酯或其改性体。

硬质发泡合成树脂的制造方法

5 技术领域

本发明是关于制造硬质聚氨酯泡沫等硬质发泡合成树脂的方法，是关于作为主要的发泡剂使用水的独立气泡的硬质发泡合成树脂的制造。

现有技术

正在广泛实行在发泡剂或催化剂等存在下，使多羟基化合物与异氰酸酯化合物发生反应来制造硬质发泡合成树脂。作为所得到的硬质发泡合成树脂，有
10 硬质聚氨酯泡沫、硬质三聚异氰酸酯泡沫等。

硬质发泡合成树脂的独立气泡的发泡体的气泡，一个一个的气泡被密闭，能够封入卤代烃等导热率低的发泡剂，具有优良的绝热性能。

作为用于制造发泡合成树脂的发泡剂，已知有各种化合物，但主要使用是
15 氟氯烃的一种的HCFC-141b。

作为发泡剂使用的氟氯烃，其一部分泄漏到大气中，被看作成为臭氧层破坏的原因，因此作为其替代方案，提出了多半使用水作为发泡剂。

到目前为止，在硬质聚氨酯泡沫中作为重要的副发泡剂使用水，但以能够取代作为硬质聚氨酯泡沫的主发泡剂使用的HCFC-141b的高比率使用是困难的。
20 作为其理由，多半使用水的独立气泡的硬质发泡合成树脂，所生成的二氧化碳的气泡膜透过速度大，因而如果长时间放置，就有泡内部相对大气压成为负压，而慢慢收缩，发生变形的问题。尤其在高温高湿条件下会显著地出现该现象。作为其对策，有所谓的破坏泡膜的连通型硬质发泡合成树脂，但是其绝热性差，不适用于绝热材料。

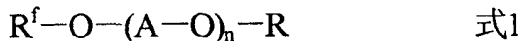
25 发明要解决的课题

本发明的目的在于提供，作为主要发泡剂使用水，尺寸变化小、尤其在高温高湿条件下的尺寸变化小的硬质发泡合成树脂的制造方法。

用于解决课题的手段

本发明是为了解决上述的问题而完成的，通过使用特定的含氟化合物，发
30 现能够解决上述课题，从而达到完成本发明。

即，本发明提供硬质发泡合成树脂的制造方法，其特征在于，仅使用水作为发泡剂，在催化剂、及以式1表示的含氟化合物的存在下，使多元醇与聚异氰酸酯化合物发生反应，相对于100质量份的多元醇，水的使用量为4-16质量份。



5 (式1中， R^f 是碳原子数2~27的含氟有机基， n 是1~100的整数。A是键间直链部分的碳原子数为2~4的亚烷基，在 n 是2~100时的式中的A，各自可以相同，也可以不同。R是氢原子、碳原子数1~18的烷基、或者碳原子数1~18的酰基。)

另外，本发明提供硬质发泡合成树脂的制造方法，其特征在于，在上述硬质发泡合成树脂的制造方法中，上述式1中的R是氢原子， n 是2~100。

10 另外，本发明提供硬质发泡合成树脂的制造方法，其特征在于，在上述硬质发泡合成树脂的制造方法中，相对100质量份数的多元醇和聚异氰酸酯化合物的合计量，含氟化合物的使用量是0.01~1质量份数。

此外，本发明提供硬质发泡合成树脂的制造方法，其特征在于，在上述硬质发泡合成树脂的制造方法中，相对100质量份数多元醇，水的使用量是4~16质量份数。

实施发明的方式

作为本发明中的多元醇没有特别的限制，而作为硬质聚氨酯发泡合成树脂的原料，可以使用通常使用的原料。尤其最好是以水、乙二醇、丙二醇、丙三醇、
20 三羟甲基丙烷、季戊四醇、乙二胺、三烯二胺、山梨糖醇或蔗糖等2价~8价的含有活性氢化合物作为引发剂，使环氧乙烷、1,2-环氧丙烷等1种以上的环氧化物发生反应的聚醚多元醇。也可以任意地使用聚酯多元醇等。可以使用1种多元醇，也可以使用2种以上的混合物。

多元醇的羟价是200~500mgKOH/g，尤其最好是250~500mgKOH/g。

25 作为聚异氰酸酯化合物，有具有2个以上异氰酸酯基的芳香族系、脂环族系、或者脂肪族系的聚异氰酸酯及其改性得到的改性聚异氰酸酯。以芳香族系的聚异氰酸酯及其改性体为最佳。

具体地说，例如有甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基聚异氰酸酯（通称聚合MDI）、苯二甲撑二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,6
30 一己二异氰酸酯等聚异氰酸酯或其聚氨酯改性体、脲基甲酸酯改性体、尿素改性

体、碳化二亚胺改性体等。可以使用1种聚异氰酸酯化合物，也可以使用2种以上的混合物。

以多元醇和水等活性氢化合物的合计活性羟基数作为100，在以相对的异氰酸酯基的数(异氰酸酯指数)表示相对多元醇的聚异氰酸酯化合物的使用量时，异氰酸酯指数较好是50~300，更好是80~200，尤其最好是90~150。

以式1表示含氟化合物。 R^f 基是碳原子数为2~27的含氟有机基。作为含氟有机基，以碳原子数2~27的多氟烷基或者在该多氟烷基的碳—碳键间包含氧原子或者氮原子的基(以下，这些基记作 R^{f0})为佳，以前者为最佳。

R^{f0} 基由可以具有氧原子或者氮原子的碳原子数1~22的多氟烷基(以下，记作 R^{fb})(B部分)和直链或者支链亚烷基(C部分)构成。 R^{fb} 基是烷基中的2个以上的氢原子被氟原子取代的基或者在该基的碳—碳键间包含氧原子或者氮原子的基，以前者为佳。 R^{fb} 基的碳原子数较好是1~16，更好是4~16，尤其最好是6~14。 R^{fb} 基中的氟原子数，在以 $(R^{fb}$ 基的氟原子数)/(对应于 R^{fb} 基的同一碳原子数的烷基中的氢原子数) $\times 100$ (%)表示时，较好是60%以上，尤其最好是80%以上。另外， R^{fb} 基以直链结构或者支链结构为佳，尤其以支链结构为最佳。在是支链结构时，支链部分是碳原子数1~3左右的短链，而且最好存在于 R^{fb} 基的末端部分。

R^{fb} 基是全氟烷基或者在该基的碳—碳键间包含氧原子或者氮原子的基(以下，这些基记作 R^{fB} 基)，以前者为最佳。另外，以直链结构为最佳。 R^{fB} 基是氢原子实质上完全被氟原子取代的基。 R^{fB} 基的碳原子数较好是1~16，尤其最好是6~14。 R^{fB} 基最好是以 $F(CF_2)_m-$ (m 是1~18的整数)表示的直链结构的基。 m 较好是4~16，尤其最好是6~14。

利用 C_2F_3I 的四氟乙烯的调聚物化得到直链结构的 R^{fB} 基。另外，通过使用 KF 、 CsF 等催化剂使四氟乙烯或六氟丙烯等含氟单体低聚物化得到支链结构的 R^{fB} 基。通过六氟1,2-环氧丙烷的开环聚合等得到包含氧原子的 R^{fB} 基。

含氟化合物可以是 R^{fb} 基的碳原子数不同的2种以上的化合物的混合物。尤其，以 R^{fb} 基的碳原子数是6~14的含氟化合物作为主成分，以 R^{fb} 基的平均碳原子数是8~10的混合物为佳。

R^{f0} 基中的C部分是碳原子数1~5的直链或者支链亚烷基。C部分的碳原子数较好是2、3或者4，尤其最好是3或者4。C部分尤其最好是碳原子数为3的亚烷基

。C部分是碳原子数为3的亚烷基的含氟化合物是化学稳定性和耐热性优良的化合物。

作为C部分,例如可举出乙烯基、三亚甲基、四亚甲基、丙烯基(—CH₂CH(CH₃)—)、丁烯基(—CH(CH₃)CH₂CH₂—、—CH₂CH(CH₃)CH₂—、—CH(CH₃)CH(CH₃)—)等。

含氟化合物中的n表示1~100的整数,较好是2~50,尤其最好是2~15。本发明的含氟化合物可以是n不同的2种以上的化合物的混合物,即使在此场合,n的平均值较好是1~50的范围,更好是2~30的范围,尤其最好是2~15的范围。

含氟化合物(式1)中的A是键间直链部分的碳原子数为2~4的亚烷基,该亚烷基的氢原子可以被芳香族烃基或者烷氧基取代。所谓键间直链部分的碳原子数是指在两端具有键的碳原子,包含该2个碳原子的直链结构部分的碳原子数。

作为A,可举出乙烯基、丙烯基、1,2-丁烯基、2,3-丁烯基、四亚甲基、—CH(C₆H₅)CH₂—、—CH(CH₂OR¹)CH₂—等。以碳原子数为2~4的亚烷基为佳,尤其以乙烯基、丙烯基或者四亚甲基为最佳。但R¹是表示碳原子数1~10的烷基,作为R¹最好是甲基、丁基或者2-乙基己基。

在n是2~100的情况下,式1中的A各自可以相同,也可以不同。在不同的情况下,A以是2种或者3种为佳,尤其以是2种为最佳。含氟化合物中的A以存在1种或者2种为佳,尤其最好存在乙烯基和丙烯基的2种。

式1中的(A—O)_n部分,最好是使后述的环醚进行开环加成反应而形成的结构,可举出氧化乙烯、氧化丙烯、氧化(1,2-丁烯)、氧化(2,3-丁烯)、氧化(异丁烯)、氧化(三亚甲基)、氧化(1或者2-甲基三亚甲基)、氧化(1或者2-苯氧基甲基亚乙基)、氧化(四亚甲基)、氧化(1或者2-氧化苯基亚乙基)、氧化(1或者2-烷氧基亚乙基)等,以及将2个以上的选自这些中的1种以上连接成的结构。在这些之中,式1中的(A—O)_n部分,以氧化烯基或者聚氧化烯基为佳,特别以聚氧化烯基为更佳,尤其以聚氧化乙烯基或者聚氧化丙烯基为最佳。而且,式1中的(A—O)_n部分最好是1个以上的氧化乙烯基和1个以上的氧化丙烯基连接成块状或者无规则状的结构。

(A—O)_n部分,最好是使环醚进行开环加成反应而形成的。作为该环醚,较好是包含在环内具有1个氧原子的3~5节环醚基的化合物,尤其最好是具有1个3

节环醚的化合物（单环氧化物）。而且，作为环醚，最好是碳原子数为2、3或者4的烯化氧。

作为环醚的具体例子，可举出环氧乙烷、1, 2-环氧丙烷、1, 2-环氧丁烷、2, 3-环氧丁烷、异环氧丁烷、氧杂环丁烷、甲基氧杂环丁烷、苯基缩水甘油醚、四氢呋喃、氧化苯乙烯及烷基缩水甘油醚等。作为烷基缩水甘油醚，可举出甲基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚、(2-乙己基)缩水甘油醚等。

最佳的环醚是环氧化乙烷、1, 2-环氧丙烷及四氢呋喃。四氢呋喃开环而形成的A是四亚甲基。可以使用1种以上的环醚，最好使用2种以上。在使用2种以上的环醚的情况下，可以在反应中同时使用2种以上的环醚的混合物，也可以在反应中依次使用2种以上的环醚。

含氟化合物中的R表示氢原子、碳原子数1~18的烷基、或者碳原子数1~18的酰基。作为烷基最好是碳原子数1~5的烷基，尤其最好是甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基。作为酰基，较好是碳原子数1~10的酰基，尤其最好是碳原子数1~6的酰基。作为R，以氢原子或者甲基为佳，尤其以氢原子为最佳。

作为以式1表示的含氟化合物，最好是R是氢原子，n是2~100，而且A是碳原子数2~4的亚烷基。此外，作为以式表示的含氟化合物，最好是以式1a表示的化合物。



但，式1a中的符号表示以下的含意，(CH₂CH₂O)和(CH₂CH(CH₃)O)的连接方面可以是块环状，也可以是无规则状，最好是块环状。

R^f:是和式1中的含意相同的含意。

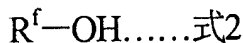
k、m各自独立地是1~99的整数，k+m是2~100。

k、m各自独立地较好是1~30，尤其最好是2~10。k+m较好是2~60，尤其最好是4~20。并且最好k≥m。

作为含氟化合物（式1）的具体例子，可举出下述的化合物，但不限于这些化合物。但是，在下述化合物中，相当于R^{FB}基的部分可以是直链结构，也可以是支链结构，以直链结构为最好。另外，在存在含有2种以上的氧化烯基的聚氧化烯链时，这些链的连接可是嵌段状，也可以是无规则状。(C₃H₆O)部分表示氧化丙烯基，表示是(CH(CH₃)CH₂O)或者(CH₂CH(CH₃)O)。另外，(C₄H₆O)部分表示是四氢呋喃的开环物的(CH₂CH₂CH₂CH₂O)。

本发明中的含氟化合物，可以各自单独使用，也可以2种以上组合使用。
 $C_8F_{17}C_2H_4O(C_3H_6O)_{10}H$ 、 $C_8F_{17}C_2H_4O(C_3H_6O)_4(C_2H_4O)_6H$ 、 $C_8F_{17}C_2H_4O(C_2H_4O)_{13}H$
 、 $C_8F_{17}C_2H_4O(C_4H_8O)_3(C_2H_4O)_{10}H$ 、 $C_8F_{17}C_3H_6O(C_3H_6O)_{10}H$ 、
 $C_8F_{17}C_3H_6O(C_3H_6O)_4(C_2H_4O)_8H$ 、 $C_8F_{17}C_3H_6O(C_2H_4O)_{13}H$ 、
 5 $C_8F_{17}C_3H_6O(C_4H_8O)_3(C_2H_4O)_{10}H$ 、 $C_8F_{17}C_4H_8O(C_3H_6O)_{10}H$ 、
 $C_8F_{17}C_4H_8O(C_3H_6O)_4(C_2H_4O)_8H$ 、 $C_8F_{17}C_4H_8O(C_2H_4O)_{13}H$ 、
 $C_8F_{17}C_4H_8O(C_4H_8O)_3(C_2H_4O)_{10}H$ 、 $C_8F_{17}C_4H_8O(CH(C_6H_5)CH_2O)_2(CH(CH_2OCH_3)CH_2O)_4H$ 、
 $C_8F_{17}C_4H_8O(C_3H_6O)_4(C_2H_4O)_9CH_3$ 、
 $C_8F_{17}C_4H_8O(C_3H_6O)_4(C_2H_4O)_8COC_{18}H_{37}$ 。

- 10 本发明的含氟化合物，最好是在以式2表示的含氟羟基化合物中使环醚进行开环加成反应而合成的含氟化合物。



(式2中， R^f 和式中的含意相同。)

- 15 例如，式2的 R^f 中的 R^{fb} 基是 R^{fb} 基，作为C部分的碳原子数是1时的含氟羟基化合物($R^{fb}CH_2OH$)的合成方法，可举出在以上述调聚物化得到的全氟烷基碘($R^{fb}I$)中加成乙烯进行碱处理而形成全氟烷基乙烯($R^{fb}CH=OH_2$)，接着使全氟烷基乙烯氧化，形成全氟链烷羧酸($R^{fb}COOH$)，再用 $NaBH_4$ 等将全氟链烷羧酸还原而得到的方法。

- 20 式2的 R^f 中的 R^{fb} 基是 R^{fb} 基，作为C部分的碳原子数是2时的含氟羟基化合物($R^{fb}(CH_2)_2OH$)的合成方法，可举出在上述 $R^{fb}I$ 中插入乙烯，形成 $R^{fb}(CH_2)_2I$ 后，将末端碘原子与羟基置换的方法。

式2的 R^f 中的 R^{fb} 基是 R^{fb} 基，作为C部分的碳原子数是3时的含氟羟基化合物($R^{fb}(CH_2)_3OH$)的合成方法，可举出在上述 $R^{fb}I$ 中加成烯丙醇，形成 $R^{fb}CH_2CHICH_2OH$ 后，用还原剂将碘原子置换成氢的方法。

- 25 式2的 R^f 中的 R^{fb} 基是 R^{fb} 基，作为C部分的碳原子数是4时的含氟羟基化合物($R^{fb}(CH_2)_4OH$)的合成方法，可举出在上述 $R^{fb}I$ 中加成3-丁烯-1-醇，形成($R^{fb}CH_2CHI(CH_2)_2OH$)后，用还原剂将碘原子置换成氢的方法。

- 30 另外，作为C部分的碳原子数是4时的含氟羟基化合物($R^{fb}(CH_2)_4OH$)的异构体的 $R^{fb}CH_2CH_2CH_2(OH)CH_3$ 的合成方法，可举出在大量的乙醇溶剂中加入规定的自由基引发剂，一边加热一边搅拌，在自由基加成反应中进行乙醇

加成而得到上述 $R^{FB}CH=CH_2$ 的方法等。作为C部分的碳原子数是5时的 $R^{FB}(CH_2)_5OH$ 的合成法法，可举出在 $R^{FB}I$ 中加成4-戊烯-1-醇，形成($R^{FB}CH_2CHI(CH_2)_3OH$)后，用还原剂将碘原子置换成氢的方法等。

接着，在以上述方法得到的含氟羟基化合物(式2)中使环醚进行开环加成
5 反应。对于使2种以上环醚发生开环加成反应来说，可以将它们混合进行反应，也可以顺序地进行反应。在仅使用1种环醚时、使用2种以上环醚时都可以汇总装入，也可以循序地加入反应系中。

含氟羟基化合物(式2)的装入量，随环醚化合物的加成量不同而异，但考虑反应器的搅拌条件等，最好装入反应器的容量的1/10以上。尤其如果考虑容
10 积效率，在将环醚加成后，按容积率，希望成为80~95%。

最好在催化剂存在下实施开环加成反应。作为催化剂以碱金属催化剂、酸
催化剂、金属配位化合物催化剂为佳，尤其以酸催化剂、金属配位化合物催化
剂为最佳。作为碱金属催化剂，可举出KOH、NaOH、CsOH、由 $NaBH_4/NaI/I_2$
构成的三元催化剂等。作为酸催化剂，可举出 BF_3 。作为金属配位化合物催化剂，
15 可举出六氰合钴酸锌的醚和/或醇配位化合物催化剂等的复合金属氰化物配位化
合物。

如果在强碱条件下实施开环加成反应，在 R^f 部分往往发生HF脱离的副反应，
因此在使用碱金属催化剂时，最好使用是温和的碱催化剂的 $NaBH_4/NaI/I_2$ 构成的
三元催化剂。另外，在使用酸催化剂时，如果催化剂的酸性过强，在 R^f 部分往
20 往发生HF脱离的副反应，因此为了抑制该脱HF反应，最好根据需要使用稀释溶
剂。作为稀释溶剂，可例示出甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、及
甲基-叔丁醚等醚系溶剂。

环醚的开环加成反应的反应温度，较好是 $-20\sim 180^\circ C$ ，尤其最好是 $0\sim 130$
 $^\circ C$ 。在使用稀释溶剂的情况下，该稀释溶剂是低沸点的稀释溶剂时，考虑内部
25 的压力上升，最好在比(溶剂的沸点 $+20^\circ C$)低的温度进行反应。

在含氟羟基化合物(式2)中使环醚进行开环加成反应而得到的化合物，是
末端是羟基(R是氢原子)时的含氟化合物(式1)，通过将末端的羟基改性(例
如酯化或者烷基化等)，就能够调节各种特性。

最好通过使有机羧酸、有机羧酸酯或者有机羧酸酐发生反应来实施酯化。
30 作为有机羧酸，可举出乙酸、丙酸、丁酸、2-乙基己酸(辛酸)、3, 5, 5-三

甲基己酸（异壬酸）、油酸、或者硬脂酸等1元羧酸。作为有机羧酸酯，可举出上述1元羧酸和低沸点醇的酯等。作为有机羧酸酐，可举出乙酸酐、丙酸酐、丁酸酐、n-酪酸酐等1元羧酸酐等。

最好在末端是羟基（R是氢原子）时的含氟化合物（式1）中加入上述的有机羧酸、有机羧酸酯或者有机羧酸酐，在无催化剂或者在催化剂存在下，边加热边搅拌后，通过脱水、脱醇或者去除未反应的酸来实施酯化。作为催化剂最好是对甲苯磺酸或硫酸等的微量酸催化剂、氢氧化钾或氢氧化钠等碱催化剂。

烷基化有在强碱条件下与一卤代烷基反应的方法、使用二烷基硫酸的方法等，但在能够抑制HF的脱离反应这点上，最好是使用烷基硫酸等烷基化剂的反应。

以上述的种种反应得到的含氟化合物（式1），根据需要，最好通过使用硫酸、磷酸等的酸处理，或使用合成硅酸镁、活性白土、活性碳等的吸附处理，进行纯化而预先达到高纯度。

相对100质量份数的多元醇和聚异氰酸酯化合物的合计量，含氟化合物的添加量较好是0.01~1质量份数，尤其最好是0.01~0.4质量份数。

在本发明中，水是主要的发泡剂。相对100质量份数多元醇，水的使用量较好是4~16质量份数，尤其最好是6~12质量份数。另外，在本发明中，更好是使用以水作为单独的发泡剂。但是，根据目的，作为辅助的发泡剂，也可以同时使用以往的低沸点卤代烃。

作为低沸点卤代烃，没有特别的限制，可举出含有1, 1-二氯-1-氟代乙烷（HCFC-141b）、氯二氟代甲烷（HCFC-22）、1, 1, 1, 2-四氟代乙烷（HFC-134a）、1-氯-1, 1-二氟代乙烷（HCFC-142b）、1, 1-二氯-2, 2, 3, 3-五氟代丙烷（HCFC-225ca）、1, 3-二氯-1, 1, 2, 2, 3-五氟代丙烷（HCFC-225cb）、五氟代乙烷（HFC-125）、1, 1, 2-三氟代乙烷（HFC-143）、1, 1, 1-三氟代乙烷（HFC-143a）、1, 1, 1, 2, 3, 3-六氟代丙烷（HFC-263ea）及其异构体、1, 1, 2, 2, 3-五氟代丙烷（HFC-245ca）及其异构体、1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟代丁烷（HFC-356mff）、1, 1, 1, 3, 3-五氟代丙烷（HFC-245fa）、1, 1, 1, 3, 3-五氟代丁烷（HFC-365mfc）等的氟原子的卤代烃。除此之外，不含二氯甲烷等的氟的低沸点卤代烃也可以作为发泡剂并用。作为发泡剂使用卤代烃，如果考虑上述的环境问题，则是不合适的，但按照本

发明的技术，不降低发泡合成树脂的性能，增加水的使用量，能够大幅度地削减卤代烃的使用份数。

在作为发泡剂并用低沸点卤代烃时，相对100质量份数水，低沸点卤代烃的使用比例最好是0.1~500质量份数。

- 5 除此之外，丁烷、戊烷、环戊烷、己烷等烃、空气或氮气等惰性气体也可以作为发泡剂并用。在作为发泡剂使用惰性气体时，相对100质量份数水，惰性气体的使用比例最好是0.1~500质量份数。

本发明中的催化剂，可以使用通常使用的氨基甲酸乙酯反应促进催化剂。作为通常使用的氨基甲酸乙酯反应促进催化剂，可举出有机锡化合物等金属化合物系催化剂或三亚乙基二胺、N, N, N', N' -四甲基代六甲撑二胺等叔胺
10 催化剂。另外，根据目的也可以使用使羧酸金属盐等异氰酸盐基相互间发生反应的多量化催化剂等。可以适宜地选定催化剂的使用量，但相对100质量份数多元醇，最好是0.1~10质量份数。

此外，在本发明中，最好使用用于形成良好的气泡的整泡剂。作为整泡剂，
15 最好是硅系整泡剂。可以适宜地选定整泡剂的使用量，但相对100质量份数多元醇，最好是0.1~10质量份数。除此之外，作为在原料中能够任意地使用的配合剂，例如有填充剂、稳定剂、着色剂、阻燃剂等。阻燃剂可以是通常使用的氨基甲酸乙酯用阻燃剂，相对100质量份数多元醇，其配合量最好是5~30质量份数。

- 20 本发明的反应温度条件没有特别的限制，但作为原料的温度，通常较好是0~50°C的范围，尤其最好是15~40°C的范围。

按照本发明，在作为发泡剂使用水来制造硬质发泡合成树脂的方法中，能够容易得到长期的尺寸稳定性优良、并且尤其即使在高温高湿时尺寸稳定性也优良的独立气泡的硬质聚氨酯泡沫等硬质发泡合成树脂。

25 实施例

以下，根据实施例具体地说明本发明，但本发明并不受这些实施例的任何限制。在实施例和比较例中，份数意味着质量份数。

实施例1~3

在表1所示份数的聚异氰酸酯化合物和多元醇的组合中，在液温20°C，混合
30 表1所示份数的含氟化合物、水、通用的硅整泡剂、阻燃剂和胺催化剂，投入加

热至40℃的400×400×50mm的铝制金属模中，发泡成总密度为36~39kg/m³。异氰酸酯基:活性氢基=1.1:1（异氰酸酯指数110）。

所得到的聚氨酯泡沫的密度（kg/m³）、压缩强度（MPa）、尺寸稳定性结果和独立气泡率示于表1中。

5 物性的测定方法，按照以下的方法进行。

（1）压缩强度的测定方法

以JIS K7220为标准进行。

（2）尺寸稳定性的测定方法

以JIS A9511为标准进行。

10 压缩强度和尺寸稳定性中的X、Y意味着横向，T意味着厚度方向。

（3）独立气泡率的测定方法

使用以气相置换法测定树脂体积和独立气泡体积的高精度自动体积计（Estic公司生产的 VM-100）进行测定。

表1

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
聚异氰酸酯化合物	聚合MDI	252	239	225	252	252
多元醇	多元醇A	100			100	100
	多元醇B		100			
	多元醇C			100		
含氟化合物	F1	0.2	0.2	0.2		
	F2				0.2	
	F3					0.2
阻燃剂		10	10	10	10	10
发泡剂	水	8	8	8	8	8
整泡剂		5	5	5	5	5
催化剂		1.8	1.5	0.9	1.8	1.8
反应速度	水浆时间(秒)	10	10	12	<u>10</u>	<u>10</u>
	凝胶时间(秒)	58	62	58	<u>57</u>	<u>57</u>
	无胶粘性时间 (秒)	82	87	82	<u>81</u>	<u>80</u>
密度	总密度(kg/m ³)	36	38	39	<u>35.9</u>	<u>35.7</u>
压缩强度(MPa)	X	0.171	0.188	0.195	<u>0.170</u>	<u>0.170</u>
	Y	0.213	0.213	0.216	<u>0.210</u>	<u>0.212</u>
	T	0.100	0.120	0.126	<u>0.115</u>	<u>0.120</u>
-30℃、48小时 尺寸稳定性(%)	X	-1.5	-0.1	-0.2	<u>-1.2</u>	<u>-1.0</u>
	Y	-0.0	-0.0	-0.0	<u>-0.1</u>	<u>-0.1</u>
	T	-0.7	-0.9	-0.6	<u>-0.5</u>	<u>-0.8</u>
70℃、48小时 尺寸稳定性(%)	X	-0.0	0.0	-0.0	<u>-0.0</u>	<u>-0.0</u>
	Y	-0.7	-0.3	-0.4	<u>-0.5</u>	<u>-0.7</u>
	T	-0.7	-0.8	-0.6	<u>-0.6</u>	<u>-0.5</u>
70℃、48小时 相对湿度95% 尺寸稳定性(%)	X	-0.1	-0.1	-0.1	<u>-0.1</u>	<u>-0.1</u>
	Y	-0.1	-0.1	-0.1	<u>-0.2</u>	<u>-0.1</u>
	T	-0.9	-1.6	-1.9	<u>-0.8</u>	<u>-0.7</u>
独立气泡率(%)		>90	>90	>90	>90	>90

注) 表中的聚异氰酸酯化合物及其他的省略号表示以下的物质。

聚合MDI:日本聚氨酯工业公司制, MR-200, 异氰酸酯基含有比例31质量份数%

5 多元醇A:以蔗糖/丙三醇的混合物作为引发剂, 使1, 2-环氧丙烷加成而成

为羟价450mgKOH/g的多元醇。

多元醇B:以山梨糖醇作为引发剂,使1,2-环氧丙烷加成而成为羟价400mgKOH/g的多元醇。

多元醇C:以三烯二胺(TDA)作为引发剂,使1,2-环氧丙烷和环氧乙烷加
5 成而成为羟价350mgKOH/g的多元醇。

含氟化合物F1:在碳原子数12的含氟化合物 $C_8F_{17}CH_2CH_2CH(CH_3)OH$ 中使用复合金属氰化物配位化合物催化剂(六氟合钴酸锌/甘醇二甲醚配位化合物催化剂),使1,2-环氧丙烷和环氧乙烷的质量比为30比70的化合物开环加成聚合而形成平均分子量800的含氟化合物(在式1中,相当于 $n=$ 约6.5的化合物)

10 含氟化合物F2:在碳原子数12的含氟化合物 $C_8F_{17}CH_2CH_2CH(CH_3)OH$ 中使用复合金属氰化物配位化合物催化剂(六氟合钴酸锌/甘醇二甲醚配位化合物催化剂),使1,2-环氧丙烷和环氧乙烷的质量比为30比70的化合物开环加成聚合而形成平均分子量1000的含氟化合物(在式1中,相当于 $n=$ 约11的化合物)

15 含氟化合物F3:在碳原子数12的含氟化合物 $C_8F_{17}CH_2CH_2CH(CH_3)OH$ 中使用复合金属氰化物配位化合物催化剂(六氟合钴酸锌/甘醇二甲醚配位化合物催化剂),使1,2-环氧丙烷和环氧乙烷的质量比为50比50的化合物开环加成聚合而形成平均分子量1000的含氟化合物(在式1中,相当于 $n=$ 约10的化合物)

阻燃剂:三(β -氯苯基)磷酸酯

整泡剂:硅整泡剂,日本Unichikar公司制, SZ-1646

20 催化剂: N, N, N', N' -四甲基代六甲撑二胺,东曹公司制, TOYOCAT
-MR

比较例1~3

25 在表2所示份数的聚异氰酸酯化合物和多元醇的组合中不添加含氟化合物,在液温20℃,混合水、硅整泡剂、阻燃剂和胺催化剂,投入加热至40℃的400×400×50mm的铝制金属模中,发泡成总密度为36~39kg/m³。异氰酸酯基:活性氢基=1.1:1(异氰酸酯指数110)。

所得到的聚氨酯泡沫的密度(kg/m³)、压缩强度(MPa)、尺寸稳定性结果和独立气泡率示于表2中。

表2

		比较例1	比较例2	比较例3
聚异氰酸酯化合物	聚合MDI	252	239	225
多元醇	多元醇A	100		
	多元醇B		100	
	多元醇C			100
含氟化合物		无	无	无
阻燃剂		10	10	10
发泡剂	水	8	8	8
整泡剂		5	5	5
催化剂		1.8	1.5	0.9
反应速度	水浆时间(秒)	10	10	12
	凝胶时间(秒)	58	62	58
	无胶粘性时间(秒)	82	87	82
密度	总密度(kg/m ³)	37	39	39
压缩强度(MPa)	X	0.164	0.196	0.196
	Y	0.197	0.226	0.230
	T	0.089	0.110	0.124
-30℃、48小时 尺寸稳定性(%)	X	-0.0	-0.3	-0.2
	Y	-0.1	-0.0	-0.2
	T	-2.0	-0.5	-1.0
70℃、48小时 尺寸稳定性(%)	X	-0.2	0.2	-0.2
	Y	-0.3	-0.3	-0.3
	T	-0.8	-0.8	-0.6
70℃、48小时 相对湿度95% 尺寸稳定性(%)	X	-1.0	-0.8	-1.0
	Y	-0.1	-0.1	-0.2
	T	-3.9	-3.3	-5.0
独立气泡率(%)		>90	>90	>90

发明的效果

按照本发明，在作为发泡剂使用水制造硬质发泡合成树脂的方法中，能够容易得到尺寸稳定性优良、尤其即使在高温高湿时尺寸稳定性也优良的独立气泡的硬质聚氨酯泡沫等硬质发泡合成树脂。