

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 65/26

C08G 18/48 C08G 18/50

C08G 18/32



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00806197.1

[45] 授权公告日 2004 年 4 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1144835C

[22] 申请日 2000.4.3 [21] 申请号 00806197.1

[30] 优先权

[32] 1999.4.14 [33] DE [31] 19916647.1

[86] 国际申请 PCT/EP2000/002964 2000.4.3

[87] 国际公布 WO00/63276 德 2000.10.26

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.12

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 K·W·迪特里希 T·海尼曼

M·迪特里希

审查员 李 丽

[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 刘 玥

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 制备硬质聚氨酯泡沫的多羟基化合物的混合物

[57] 摘要

本发明涉及多羟基化合物的混合物，所述混合物适用于制备硬质聚氨酯泡沫，包含环氧烷加至芳族二胺或多元胺的加成产物。本发明还涉及用所述多羟基化合物的混合物制成的硬质泡沫。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 多羟基化合物的混合物，包含
 - a) 基于 a) + b) 的总重量，5-60 wt.% 的烯化氧在芳族二胺或多元胺上的加成产物，烯化氧与同二胺或多元胺的氮键合的氢原子的摩尔比小于 1:1，和
 - b) 基于 a) + b) 的总重量，40-95 wt.% 的羟值为 250-500 的聚醚多羟基化合物和/或聚酯多羟基化合物。
2. 根据权利要求 1 的多羟基化合物的混合物，其中，基于 a) 的总重量，含有 30-70 wt.% 的在 25℃ 时粘度低于 3000 mPas 的多羟基化合物。
3. 根据权利要求 2 的多羟基化合物的混合物，其中，基于多羟基化合物混合物的总重量计，包含最多 20wt.% 的邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯或己二酸酯，其羟值为 200-400。
4. 根据权利要求 1 的多羟基化合物的混合物，其中，基于多羟基化合物混合物的总重量计，包含最多 20wt.% 的邻苯二甲酸酯、对苯二甲酸酯或己二酸酯，其羟值为 200-400。
5. 根据权利要求 3 的多羟基化合物的混合物，其中，基于多羟基化合物混合物的总重量计，包含最多 20wt.% 的羟值为 100-300 的聚丙二醇。
6. 根据权利要求 1 的多羟基化合物的混合物，其中，基于多羟基化合物混合物的总重量计，包含最多 20wt.% 的羟值为 100-300 的聚丙二醇。
7. 根据权利要求 5 的多羟基化合物的混合物，其中烯化氧是环氧丙烷。
8. 根据权利要求 1 的多羟基化合物的混合物，其中烯化氧是环氧丙烷。
9. 根据权利要求 8 的多羟基化合物的混合物，其中芳族二胺或多元胺是邻甲苯二胺。
10. 根据权利要求 1 的多羟基化合物的混合物，其中芳族二胺或多元胺是邻甲苯二胺。
11. 根据权利要求 8 的多羟基化合物的混合物，其中芳族二胺或多元胺是二苯基甲烷二胺。

12. 根据权利要求1的多羟基化合物的混合物，其中芳族二胺或多元胺是二苯基甲烷二胺。

13. 根据权利要求8的多羟基化合物的混合物，其中芳族二胺或多元胺是1,8-萘二胺。

5 14. 根据权利要求1的多羟基化合物的混合物，其中芳族二胺或多元胺是1,8-萘二胺。

15. 在发泡剂的存在下，通过权利要求1的多羟基化合物的混合物与二异氰酸酯或多异氰酸酯反应制得的硬质聚氨酯泡沫。

制备硬质聚氨酯泡沫的多羟基化合物的混合物

5 本发明涉及多羟基化合物的混合物以及用该混合物制备的硬质泡沫，所述混合物适用制备硬质聚氨酯泡沫并且包括烯化氧加至芳族二或多元胺上的加成产物。

通常，在 25℃ 下，聚醚-多羟基化合物硬质泡沫的粘度是 2,000 至 15,000mPas，在特殊情况下也发现 25℃ 下粘度最高达 40,000mPas 的多羟基化合物。通常使用的多羟基化合物羟值为 350-500。在制备
10 中，有活泼氢原子的起始剂例如多元醇如蔗糖或山梨醇或伯胺或仲胺如乙二胺或甲苯二胺与烷基氧化物反应，其中共用碱性催化剂。在使用胺的情况下，通常接着这样一个步骤，其中每个胺上的 NH 首先加上一个烯化氧。然后只有在添加碱性催化剂如 KOH 后，才加入更多的烯化氧。结果使整个反应变得复杂并且缓慢。在使用工业化的环氧丙烷-聚醚和芳基胺作为起始剂的情况下，这种缺点尤其明显。所述的
15 聚醚对热导率、强度、固化剂和发泡剂（烷烃）溶解性有非常好的作用。

基于芳香胺的聚醚可以由一步法制备，其中每个 NH 基上最多加一个烯化氧，主要优选的烯化氧是环氧丙烷。尽管这种方法容易达到
20 并且经济，但是所述产品迄今为止工业应用低，因为所述产品粘度太高或是室温下是固体的。

EP-A826708 中披露了多羟基化合物混合物，其中包含烯化氧加至包含伯或仲氨基的二或多元胺上的加成产物和蓖麻油和/或上述加成产物与蓖麻油的反应产物。加成产物的羟值至少是 500。另外，多
25 羟基化合物的混合物也可以包含至少有两个氢原子的其它化合物，所述化合物对异氰酸酯是有反应性的并且分子量为 200-12,500g/mol，如聚醚-多羟基化合物或聚酯-多羟基化合物。

已经发现，烯化氧加在伯和仲二和多元胺上的加成产物，其中每个 NH 最多加上一个烯化氧分子，如果将这些加成产物与羟值为 250
30 -500 的其它聚醚-或聚酯-多羟基化合物混合，有非常好的加工性能。这里加成产物与低粘度的多羟基化合物在制备前、制备中或是制备后混合。尤其令人惊奇的是，这些短链氨基多羟基化合物对固化产

生出人意料的可利作用，并且因此即使在低浓度下对泡沫的模具停留时间产生出人意料的可利作用。

本发明提供多羟基化合物混合物，其中包括 a) 5 - 60wt%、优选为 10 - 30wt% 的一种或多种的、烯化氧加至芳族二或多元胺上的加成产物，其中在加成产物中烯化氧与芳族二或多胺中与氮结合的氢原子的摩尔比最大为 1: 1；和 b) 40 - 95wt%、优选为 70 - 90wt% 的羟值为 250 - 500 的多羟基化合物。

优选使用的羟值为 250 - 500 的多羟基化合物为聚醚 - 多羟基化合物（特别是聚（氧化烯）多羟基化合物）和聚酯 - 多羟基化合物。

10 聚醚 - 多羟基化合物用已知的方法制备，优选通过碱催化的、烯化氧对包含活泼氢原子的多官能起始剂化合物如乙醇或胺的加聚反应进行。可提及的例子有：乙二醇，二甘醇，1, 2-丙二醇，1, 4-顺丁二醇，1, 6-己二醇，双酚 A，三羟甲基丙烷，甘油，季戊四醇，山梨醇，蔗糖，降解淀粉，水，甲胺，乙胺，丙胺，丁胺，苯胺，苜胺，
15 邻和对甲苯胺， α , β -萘胺，氨，乙二胺，丙二胺，1, 4-丁二胺，1, 2-、1, 3-、1, 4-、1, 5-和/或 1, 6-己二胺，邻、间和对苯二胺，2, 4-和 2, 6-甲苯二胺，2, 2'-、2, 4-和 4, 4'-二氨基二苯甲烷和二亚乙基二胺。

使用的烯化氧优选是环氧乙烷，环氧丙烷，环氧丁烷和它们的混合物。通过烷基化建构聚醚链的反应可以通过仅一种单体环氧化物进行，也可以用两种或三种不同的单体环氧化物无规地或嵌段地进行。

20 制备所述聚醚 - 多羟基化合物的方法在“Kunststoffhandbuch, 7 卷，聚氨酯”，“反应聚合物”和 US - A1922451, US - A2674619, US - A1922459, US - A3190927 和 US - A3346557 中有记载。

制备聚酯 - 多羟基化合物的方法也是熟知的并且例如在上述两篇参考文献中被描述（“Kunststoffhandbuch, 7 卷，聚氨酯”，“反应聚合物”）。聚酯 - 多羟基化合物通常是通过多官能羧酸或其衍生物，如酰氯或酸酐与多官能羟基化合物缩聚反应制备。

使用的多官能羧酸有，例如：己二酸，邻苯二甲酸，间苯二甲酸，对苯二甲酸，草酸，琥珀酸，戊二酸，壬二酸，癸二酸，富马酸或马来酸。

30 使用的多官能羟基化合物有，例如：乙二醇，二甘醇，三甘醇，1, 2-丙二醇，一缩二丙二醇，1, 3-丁二醇，1, 4-丁二醇，1, 6-己二醇，

1, 12-十二烷二醇, 新戊二醇, 三羟甲基丙烷, 三羟乙基丙烷或甘油。

另外, 聚酯-多羟基化合物的制备也可以通过内酯(如己内酯)和作为起始剂的二醇和/或三醇开环聚合进行。

根据本发明的多羟基化合物混合物优选包含基于烯化氧加至芳族二或多元胺上的加成物总重量的 30-70wt.%, 更优选 40-60wt. %的多羟基化合物, 该多羟基化合物粘度低于 3,000mPas (25℃), 优选低于 2,000mPas (25℃)。

在本发明另一个优选的实施方案中, 本发明的多羟基化合物混合物包含, 基于多羟基化合物混合物总量计, 最多 20wt.%, 优选最多 10wt. %的邻苯二甲酸酯, 对苯二甲酸酯或己二酸酯, 该酯的羟值为 200-400, 优选为 250-300。

从实验证明, 所述聚酯对热导率有非常有利的影 响, 但是另一方面, 它们的加入通常导致泡沫的固化延迟。因为本发明的多羟基化合物混合物就固化而论具有高的储备量, 所以能共用所述浓度的芳香酯, 而不会对泡沫的模具停留时间有不利的影响。

在本发明的又一个优选实施方案中, 本发明的多羟基化合物混合物包含, 基于多羟基化合物混合物总量计, 最多 20wt.%, 优选最多 10wt. %的聚丙二醇, 其羟值为 100-300。

例如, 环氧乙烷(EO), 环氧丙烷(PO), 环氧丁烷, 十二烷基氧化物, 或氧化苯乙烯可用作烯化氧来制备加成产物; 优选使用环氧丙烷。

制备加成产物用的起始剂是包含伯氨基或仲氨基的芳族二或多元胺, 如苯二胺, 甲苯二胺(2,3-甲苯二胺, 3,4-甲苯二胺, 2,4-甲苯二胺, 2,5-甲苯二胺, 2,6-甲苯二胺或上述异构体的混合物), 二氨基二苯甲烷(2,2'-二氨基二苯甲烷, 2,4'-二氨基二苯甲烷, 4,4'-二氨基二苯甲烷或这些异构体的混合物)和其高级同系物, 或者萘二胺, 如 1,8-萘二胺。优选邻甲苯二胺(2,3-甲苯二胺和 3,4-甲苯二胺的混合物), 二苯甲烷二胺或其高级同系物以及 1,8-萘二胺。

本发明多羟基化合物混合物的制备可以是在反应容器中先加入低粘度的多羟基化合物, 再加入胺, 然后混合物与烯化氧反应。低粘度的多羟基化合物也可以在容器中反应结束后直接加入, 或者在转移操作中, 将仍温热的加成物与羟值在 250-500 的多羟基化合物经混

合站混合在一起。

本发明也提供硬质聚氨酯泡沫，所述泡沫是通过本发明的多羟基化合物混合物与二和/或多异氰酸酯、发泡剂和任选地泡沫稳定剂、活化剂和其他泡沫添加剂反应制备。

- 5 可用的二或多异氰酸酯是脂肪族多异氰酸酯，环脂族多异氰酸酯，芳脂族多异氰酸酯，芳香族多异氰酸酯和杂环多异氰酸酯，如记载于 Justus Liebigs Annalen der Chemie 562 (1949)75, 例如下式的那些：



10 其中

n 表示 2-4 的整数，优选为 2，

- Q 表示具有 2-18 个碳原子、优选 6-10 个碳原子的脂族烷基，具有 4-15 个碳原子、优选 5-10 个碳原子的环脂族烷基，具有 6-15 个碳原子、优选 6-13 个碳原子的芳族烷基，或具有 8-15 个碳原子、优选为 8-13 个碳原子的芳脂族烷基。

- 多异氰酸酯如记载于 DE-OS 2832253 的为优选。工业上易得的多异氰酸酯尤其优选，如 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯和这些异构体 (“TDI”) 的任意的混合物，多苯基多亚甲基多异氰酸酯，如通过苯胺-甲醛缩合反应然后光气化制备的那些 (“粗 MDI”) 和包含碳二亚胺基团、脲烷基团、脲基甲酸酯基团、异氰脲酸酯基团、脲基团或缩二脲基团的多异氰酸酯 (“改性的多异氰酸酯”)，尤其是从 2,4-和/或 2,6-甲苯二异氰酸酯或 4,4'-和/或 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯衍生的改性的多异氰酸酯。

- 根据本发明可使用的发泡剂例子有：水，烷烃如正戊烷，异戊烷，正戊烷和异戊烷的混合物，环戊烷，环己烷，丁烷异构体的混合物和所提及的烷烃；二烷基醚例如二甲基醚或甲基丁基醚；环亚烷基醚如咪喃；部分卤化的氟氯代烃如 1,1,1-二氯氟乙烷 (R 141b)；部分氟化的烃如四氟乙烷 (R 134 或 R 134a)，1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 (R 356) 或 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (R 245fa) 和六氟化硫。发泡剂的其它例子和有关发泡剂的使用细节描述于：Vieweg und Höchtlen(ed.):Kunststoff-Handbuch, 7 卷, Carl-Hanser-Verlag, 慕尼黑 1966, P.108 及其后, p.453 及其后和 p.507 及其后。

使用的泡沫稳定剂，首先是聚醚-硅氧烷，尤其水溶性的代表。通常这些化合物的结构可以使环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物与聚二甲基硅氧烷基团结合。所述泡沫稳定剂在例如 US-A2834748, US-A2917480 和 US-A3629308 中描述。尤其令人感兴趣的是，根据 DE-
5 A2558523，通过脲基甲酸酯基团分支多次的聚硅氧烷-聚氧化亚烷基共聚物。

合适的催化剂的例子是有机锡化合物如有机羧酸锡(II)盐，如乙酸锡(II)，辛酸锡(II)，乙基己酸锡(II)，月桂酸锡(II)和二烷基锡(IV)盐如二乙酸二丁基锡，二月桂酸二丁基锡，马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡。合适的催化剂另外的例子有三亚乙基二胺，N,N-二甲基环己胺，三亚甲基二胺，1-甲基-4-二甲氨基乙基哌嗪，三乙胺，三丁胺，二甲基苄胺，N,N',N''-三(二甲氨基丙基)六氢三嗪，二甲氨基丙基甲酰胺，N,N,N',N''-四甲基乙二胺，N,N,N',N''-四甲基丁二胺，四甲基己二胺，五甲基二亚乙基三胺，四
15 甲基二氨基乙基醚，二甲氨基哌嗪，1,2-二甲氨基咪唑，1-氮杂双环[3.3.0]辛烷，双-(二甲氨基丙基)-脲，N-甲基吗啉，N-乙基吗啉，N-环己基吗啉，2,3-二甲氨基-3,4,5,6-四氢嘧啶，三乙醇胺，二乙醇胺，三异丙醇胺，N-甲基二乙醇胺，N-乙基二乙醇胺，二甲氨基乙醇胺，三-(N,N-二甲氨基丙基)-s-六氢三嗪，氢氧化四甲基铵，乙酸钾，乙酸
20 钠，氢氧化钠或上述物质或相似的催化剂的混合物。

在 Vieweg und Höchtlen(ed.):Kunststoff-Handbuch, 7 卷, Carl-Hanser-Verlag, 慕尼黑 1966, p.103-113 中记载了另外一些可以任选地共用的添加剂的例子和有关这些添加剂的使用模式及作用的详细描述。所述添加剂为表明活性剂，泡沫稳定剂，以及孔调节剂，
25 反应抑止剂，稳定剂，阻燃物质，增塑剂，着色剂，填料，抑制真菌和细菌的活性物质。

为了制备硬质聚氨酯泡沫，反应组分通过熟知的一步法、预聚法和半预聚法反应，其中，优选使用记载在 US-A2764565 中的设备。可用于此方法的加工设备的细节记载在 Vieweg und
30 Höchtlen(ed.):Kunststoff-Handbuch, 7 卷, Carl-Hanse-Verlag, 慕尼黑 1966, p.121-205 中。

在制备泡沫时，根据本发明，发泡也可以在闭合模具中进行，在

此，将反应混合物加入一个模具中。模具的材料可以是金属如铝，或塑料如环氧树脂。在模具中可发泡的反应混合物发泡并且形成成形制品。发泡在模具中进行使得模塑体表面有泡孔结构。但是，也可以进行模具发泡使得模塑品有一个致密的表面和多孔的芯体。根据本发明，与此有关的步骤可以是，可发泡反应混合物以一定的量加入模具中使得形成的泡沫刚好充满模具。但是，也可以接着这样一个步骤，其中将比充满模具内部所需量更多的可发泡反应混合物加入模具中。在后一种情况中，所进行的步骤称为“过量加料”，这样的步骤从如 US - A3178490 和 US - A3182104 中的记载已知。

在模具发泡中，本身是已知的“外脱模剂”，如硅油，通常被共用。但是，所谓的“内部脱模剂”也可以使用，任选地作为与外脱模剂的混合物，例如，可以从 DE - OS2121670 和 DE - OS2307589 知道。

但是，泡沫当然也可以通过块状发泡或双传送带法制备，所述方法本身是已知的（见“Kunststoffhandbuch”，3 卷，Carl Hanser Verlag, Munich Vienna, 第三版 1993, p. 148）。

本发明也涉及本发明硬质泡沫用于绝热的应用。本发明的泡沫有利地用于所有绝热应用。根据本发明，优选作为冷冻设备的保温材料，这是由于好的绝热性、高强度、好的戊烷溶解性（发泡剂）和快速固化（短的模停留时间）的结合在此是特别适合的。本发明的硬质泡沫可用于，例如，作为复合部件的中间层或用于用泡沫填充冰箱和冷库的中空空间。而且它们也可以用于建筑工业或长距离加热管和容器的绝热材料。

实施例

多羟基化合物 A

将 9kg 的 2,3-和 3,4-甲苯二胺的异构体混合物加入一个 100 升的适于与环氧烷反应的反应器中，在用氮气充分吹扫容器后，加入 15kg 环氧丙烷（3.5mol/mol 甲苯二胺），在 110 - 125℃、2 - 3bar 氮气压力下反应 2 小时，2 小时的后反应时间后，冷却反应混合物。得到羟值为 605 的 24kg 聚醚。

多羟基化合物 B

通过 1,2-环氧丙烷对蔗糖、乙二醇和水的混合物进行阴离子加聚反应得到的平均分子量为 550g/mol 和羟值为 440 的聚醚。

多羟基化合物 C

通过 1,2-环氧丙烷对蔗糖、乙二醇和水的混合物进行阴离子加聚反应得到的平均分子量为 350g/mol 和羟值为 380 的聚醚。

多羟基化合物 D

- 5 平均分子量为 380g/mol 和羟值为 300 的聚酯 - 多羟基化合物, 其通过邻苯二甲酸酐和二甘醇缩聚制备。

泡沫制备

- 10 制备聚醚 A, B, C 和 D 重量比为 30: 40: 20: 10 的混合物。根据表 1 在高压机器 HK270 (Hennecke 公司生产) 在 20℃ 加工混合物制得硬质聚氨酯泡沫。泡沫的机械参数综述于表 2 中。

表 1

聚醚混合物 [重量份数]	100
硅氧烷稳定剂 [重量份数]	2
催化剂 1 [重量份数]	1
催化剂 2 [重量份数]	0.5
水 [重量份数]	2
环戊烷 [重量份数]	17
异氰酸酯 [重量份数]	156

催化剂 1: 二甲基环己基胺

催化剂 2: 五甲基二亚乙基三胺

硅氧烷稳定剂: 商业可得的硅氧烷稳定剂

- 15 (Tegostab® B 8443, Th. Goldschmidt AG, D-Essen)

异氰酸酯: 聚合的 MDI

(Desmodur® 44V20, Bayer AG, D-51368 Leverkusen)

表 2

自由堆密度 [kg/m ³]	21.4
核 (core) 堆密度 [kg/m ³]	32.0
根据 DIN52616 - 77 隔热 (mW/m · k)	19.8
根据 DIN52421 - 84 压缩强度 (MPa)	0.14
根据 DIN53431 - 77 尺寸稳定性 (3h, -30℃); 尺寸变化 %	0