



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94194254.6

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1996年11月13日

C08J 9/14

[22]申请日 94.11.9

[30]优先权

[32]93.11.22[33]DE[31]P4339702.6

[86]国际申请 PCT/EP94/03688 94.11.9

[87]国际公布 WO95/14730 德 95.6.1

[85]进入国家阶段日期 96.5.22

[71]申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 N·艾森 W·克兰 F·奥托

J·汤姆森-科龙

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王景朝

C08J 9/12 // C08L75:04

权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 刚性聚氨基甲酸酯泡沫体的制备方法

[57]摘要

具有氨基甲酸酯基团的刚性泡沫体的制备是通过 a) 聚异氰酸酯同下列化合物反应: b) 这些化合物含至少两个活性向着异氰酸酯基团的活性氢原子, 其分子量为 92 至 10,000, 反应在以下物质存在下进行: c) 水和作为有机发泡剂的烷烃和 d) 增溶剂以及任选地存在以下物质: e) 其他已知的辅助物质和添加剂, 其特征是, 采用的增溶剂(d)为至少带有一个极性基团的化合物, 这种化合物选自下一组化合物:

d1) $R^1-O-CO-O-R^2$

其中 R^1 和 R^2 代表含 1 至 12 个碳原子的烷基或共同代表含 2 至 6 个碳原子的亚烷基,

$$d2) R^3-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-(CH_2)_n-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR^4$$

其中 R^3 和 R^4 代表含 1 至 12 个碳原子的烷基, n 是自 0 至 6 的一个数,

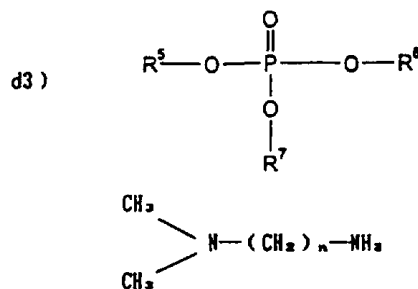
d3) (见上式)

其中 R^5 至 R^7 代表一个任选的含 1 至 12 个碳原子的卤代烷基, 一个含 5 至 10 个碳原子的环烷基或一个含 6 至 12 个碳原子的芳香基。

d4) (i) 总量为 2 摩尔的由至少一种任选的含 15 至 25 个碳原子组成的不饱和脂肪酸组分和(ii) 1 摩尔由至少一种通式如下的胍组分的反应产物, (见上式)

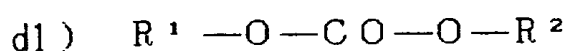
其中 $n=2$ 至 10, 和

d5) $NR^8R^9R^{10}R^{11}X^\ominus$, 其中 R^8-R^{11} 代表含 1 至 16 个碳原子的烷基和 $X^\ominus$ 代表硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐和卤化物。

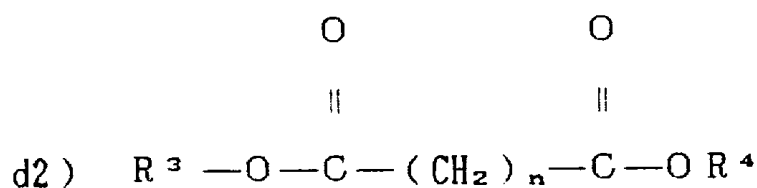


权利要求书

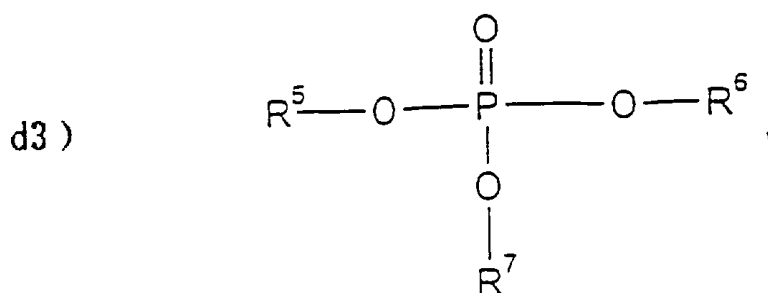
1. 制备具有氨基甲酸甲乙酯基团的刚性泡沫体的方法是通过
- a) 聚异氰酸酯同下列化合物 反应
 - b) 这些化合物含至少两个活性向着异氰酸酯基团的活性氢原子，其分子量为92至10,000，反应在以下物质存在下进行
 - c) 水和作为发泡剂的烷烃和
 - d) 增溶剂以及任选地存在以下物质
 - e) 其他已知的辅助物质和添加剂，
- 其特征是，所采用的增溶剂 (d) 是至少带有一个极性基团的化合物，这种化合物选自以下一组化合物：



其中 R^1 和 R^2 代表含 1 至 12 个碳原子的烷基或共同代表含 2 至 6 个碳原子的亚烷基，

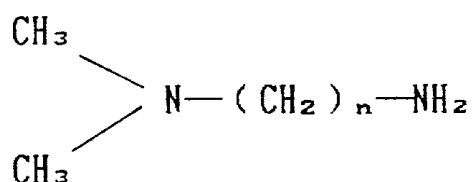


其中 R^3 和 R^4 代表含 1 至 12 个碳原子的烷基， n 是 0 至 6 的一个数，

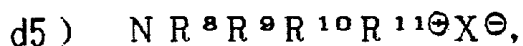


其中 R^5 至 R^7 代表一个任选的含 1 至 12 个碳原子的卤代烷基，一个含 5 至 10 个碳原子的环烷基或一个含 6 至 12 个碳原子的芳香基。

d4) (i) 总量为 2 摩尔的由至少一种任选的含 15 至 25 个碳原子组成的不饱和脂肪酸组分和 (ii) 1 摩尔由至少一种分子式为的胍组分的反应产物，



其中 $n = 2$ 至 10，和



其中 $\text{R}^8 - \text{R}^{11}$ 代表含有 1 至 16 个碳原子的烷基和 X^- 代表硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐和卤化物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征是，作为增溶剂是碳酸二乙酯。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征是,所用增溶剂是磷酸三丁酯。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所用的增溶剂是2摩尔妥尔油脂肪酸和1摩尔3-二甲基氨基丙胺的反应产物。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所用的增溶剂是甲基三辛基氯化铵。

6. 根据权利要求1至5所述的方法,其特征在于,增溶剂采用的量相对100份(重量)组分b)而言为1-10份(重量),最好为3份-5份(重量)。

7. 根据权利要求1至6所述的方法,其特征在于,采用的发泡剂是环戊烷。

8. 根据权利要求1至6所述的方法,其特征在于,采用的发泡剂是异戊烷。

9. 根据权利要求1至6所述的方法,其特征在于,采用的发泡剂是正戊烷。

说明书

刚性聚氨基甲酸乙酯泡沫体的制备方法

本发明涉及具有氨基甲酸乙酯基团但不使用含氯氟烃来制备的刚性泡沫体。

由于闭孔聚氨基甲酸乙酯刚性泡沫体具有突出的热绝缘性，因此在冷藏和冷冻设备、工业装置、罐槽、管道系统、船舶制造和建筑行业以及许多绝热应用中已经被采用了许多年。

具有大量闭孔的聚氨基甲酸乙酯刚性泡沫体的导热性，在很大程度上取决于发泡剂或孔室气体的种类。已经证实全卤化的含氯氟烃（FCKW）特别适合这种用途，尤其是三氯氟甲烷（R 11）具有特别低的导热性。这些物质是化学惰性的，因此是非毒性的和不可燃的。但是全卤化的含氯氟烃可以上升到同温层，由于它的稳定性强和含有氯，所以它将促进臭氧的分解。

这些报导出现在（例如，Mario J. Molina und F. S. Rowland, Nature 249 (1974) p. 810 和 Bundestag-Enquete-Kommission “Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre”（保护地球大气层的措施）2. 11. 1988, Deutscher Bundestag, Referat Öffentlichkeitsarbeit, Bonn）的中期报告中。

为此，建议采用未取代的烃（烷烃）作为泡沫体包括聚氨基甲酸乙酯泡沫体的发泡剂来取代全卤化的含氯氟烃。

烷烃不含氯原子，因此它的ODP（臭氧贫化势）等于零（作为对比：R 11的ODP 为 1）。

作为发泡剂的一种有典型代表性的烷烃，除了异戊烷和正戊烷，还有环戊烷。

由于烃的化学结构使其具有很强的非极性，因此，它们不能很好地同用于生产刚性泡沫体的多元醇和异氰酸酯相混合。然而，对于惯用的生产方法来说，这是很重要的先决条件。在惯用方法中，多元醇和异氰酸酯组分是用机械法相互混合的。

多元醇组分含有除了活性的聚醚—或聚酯—多元醇外，也含有发泡剂和辅助物质，例如以溶解形式存在的活化剂、乳化剂和稳定剂。因此，就多元醇组分而言，是以单相混合物的形式存在的。当惯用的发泡剂，例如 R 11 在等摩尔基础上替代成对环境有益的商品形式的化合物（如烷烃）时，烃的低溶解度经常导致两相的形成，它们不能再用惯用的方法处理了。

因此，本发明的目的就是增加烃在多元醇中的溶解度，以致当例如 R 11 被等摩尔量的这些烃所替代时，能获得单相的多元醇组分。

人们惊奇地发现，当加入专门的增溶剂时，烃在多元醇中的溶解度会显著增加，这种专门的增溶剂将在后面详细论述。

本发明提供一种制备含氨基甲酸乙酯基团的刚性泡沫体的方法，它通过

a) 聚异氰酸酯同

b) 含至少两个活性向着异氰酸酯的氢原子的化合物反应，该化合物的分子量为 92 至 10,000，反应是在以下物质存在下进行的：

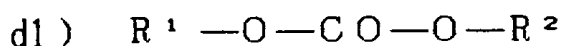
c) 水和作为发泡剂的烷烃和

d) 增溶剂和任选地存在有：

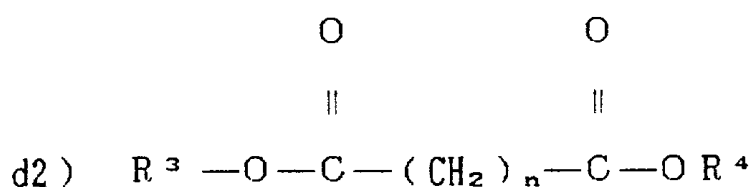
e) 其他辅助物质和本来已知的添加剂。

其中采用的增溶剂（d）是至少带有一个极性基团的化合物，选

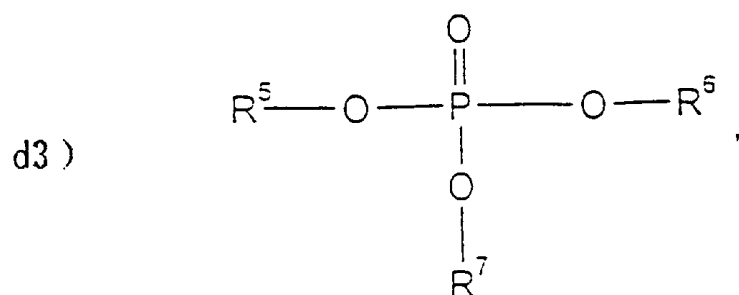
自以下一组化合物：



其中 R^1 和 R^2 代表含 1 至 12 个碳原子的烷基或共同代表含 2 至 6 个碳原子的亚烷基，

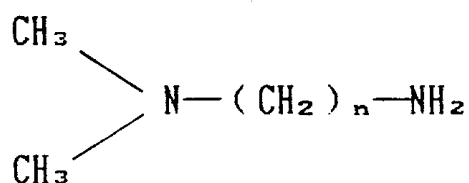


其中 R^3 和 R^4 代表含有 1 至 12 个碳原子的烷基， n 是从 0 至 6 的一个数，

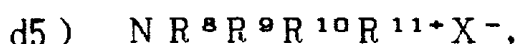


其中 R^5 至 R^7 代表一种任选的含 1 至 12 个碳原子的卤代烷基，一种含 5 至 10 个碳原子的环烷基或含 6 至 12 个碳原子的芳基。

d4) 为 (i) 总量为 2 摩尔的由至少一种任选的含 15 至 25 个碳原子组成的不饱和脂肪酸组分与 (ii) 1 摩尔由至少一种下式的胍组分的反应产物，



其中 $n = 2$ 至 10 ，和



其中 $\text{R}^8 - \text{R}^{11}$ 代表含有 1 至 16 个碳原子的烷基， $\text{X}^\ominus$ 代表硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐或卤化物。

用于生产刚性聚氨基甲酸乙酯泡沫体的起始组分是

a) 脂肪族的、环脂肪族的、芳脂族的、芳香族的和杂环的聚异氰酸酯，例如 W. Siefken 在 Justns Liebig's Annalen der Chemie, 562, p75-136 中叙述的那样，例如那些分子式为：



其中 n 是 2 至 4 ，最好是 2 至 3 ，和 Q 代表含 2 至 18 个，最好含 6 至 10 个碳原子的脂肪族烃基，含 4 至 15 个，最好含 5 至 10 个碳原子的环脂族烃基，含 6 至 15 个，最好含 6 至 13 个碳原子的芳香烃基或含 8 至 15 个，最好含 8 至 13 个碳原子的芳脂族的烃基。

例如在 DE-OS 2832253, p10-11 中叙述的聚异氰酸酯。

容易被工业上接受的聚异氰酸酯。一般优先选用例如 $2,4$ -和 $2,6$ -甲代亚苯基二异氰酸酯和这些异构体的任一混合物（“TDT”），聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯，例如由苯胺/甲醛缩合和随后经光气作

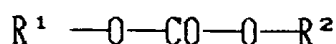
用而产生的（“粗的 MDI”），和具有碳化二亚胺、氨基甲酸乙酯、脲基甲酸酯、异氰酸酯、脲或缩二脲基团（改进的聚异氰酸酯）的聚异氰酸酯，特别是这些改进过的聚异氰酸酯，它们是从2,4和/或2,6-甲代亚苯基二异氰酸酯或从4,4'和/或2,4'-二甲苯二异氰酸酯中得到的。

初始组分也是含至少两个能与异氰酸酯反应的氢原子的化合物，而且分子量一般在92至10,000。分子量是从官能度和OH值中算出来的。含氢原子并能同异氰酸酯反应的化合物组分被认为是含氨基、硫羟基或羧基的化合物。比较好的是含羟基，特别是含2至8个羟基的化合物。较好的那些化合物其分子量在200至1,200，最好的那些分子量在250至500。例如，含至少2个，一般含2至8个最好含2至6个羟基的聚醚或聚酯类，像本来就知道的制备均相的和蜂窝状的聚氨基甲酸乙酯和那些例如在DE-OS 2832253, p11-18 中叙述的化合物。

c) 所用的发泡剂是水和易挥发的烃（烷烃），最好是环戊烷和/或戊烷和/或异戊烷。

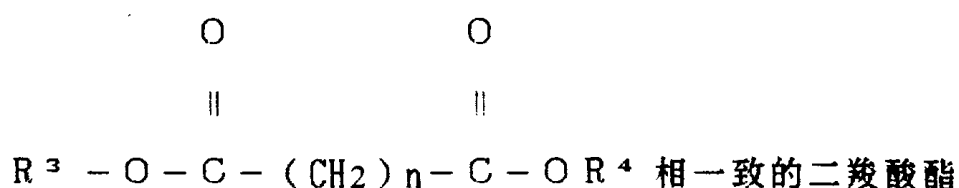
d) 增溶剂可以考虑用

d1) 碳酸二烷基酯，分子式为



其中 R^1 和 R^2 代表含1至12个碳原子的烷基，或含2至6个碳原子的亚烷基。可提及的实例是：作为开链化合物的碳酸二乙酯和碳酸二丙酯，以及作为环状碳酸酯和碳酸亚乙酯和碳酸亚丙酯；最好的是碳酸二乙酯。

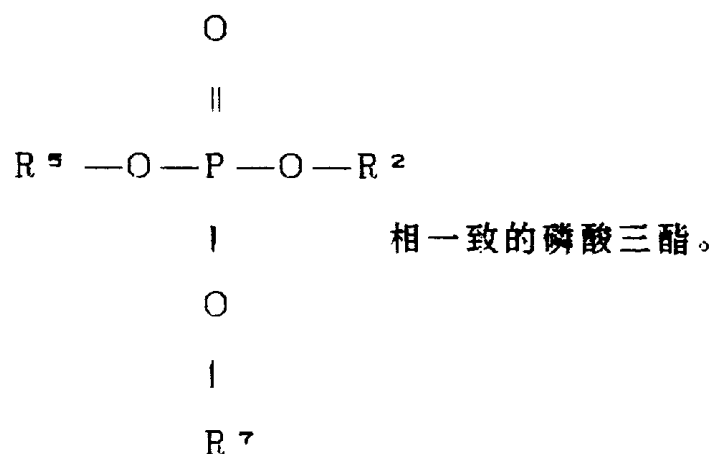
d2) 与分子式



其中 R^3 和 R^4 代表含 1 至 12 个碳原子的烷基， n 是从 0 至 6 的一个数。

可提及的实例是草酸二乙酯、琥珀酸二丁酯、己二酸二辛酯。

d3) 与分子式



其中 R^5 至 R^7 代表一种任选的卤代的

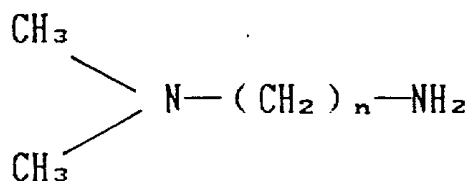
—含 1 至 12 个碳原子的烷基；

—含 5 至 12 个碳原子的环烷基；或

—含 6 至 12 个碳原子的芳香基。

可以提及的实例是：磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三甲苯酯；最好的是磷酸三丁酯。

d4) (i) 总量为 2 摩尔的由至少一种任选的含 15 至 25 个碳原子组成的不饱和脂肪酸组分和 (ii) 1 摩尔由至少一种分子式为的胍组分的反应产物，



其中 $n = 2$ 至 10 。可以提及的脂肪酸是棕榈酸、硬脂酸、油酸、亚油酸和亚麻酸，但是也有各种脂肪酸的混合物，像通过将动物和植物的油和脂肪的酸皂化获得，例如妥尔油脂肪酸。最好是 2 摩尔妥尔油脂肪酸和 1 摩尔 3-二甲基氨基丙胺-1 的反应产物。和

d5) 分子式为 $\text{NR}^8\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}\oplus\text{X}^\ominus$ 的全烷基化铵盐，其中 R^8 至 R^{11} 代表含 1 至 16 个碳原子的烷基， $\text{X}^\ominus$ 代表硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐或卤化物。可提及的实例是：

四甲基氯化铵；

甲基三辛基溴化铵和

甲基三辛基氯化铵。

最好是甲基三辛基氯化铵。

根据本发明，上述增溶剂使用量在 1 - 10 份（重量），最好是 2 - 5 份（重量），这是以组分（b）的 100 份（重量）为参照的。

e) 进而所任选的是早已知道的辅助物质和添加剂，像阻燃剂、催化剂和泡沫稳定剂。

采用的早已知道的阻燃剂最好是在 20°C 下呈液体状态的产品。

合适的泡沫稳定剂主要是聚醚硅氧烷，特别是水溶性的产品。这类化合物一般是通过环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物与一个聚二甲基硅氧烷单元相结合而形成。例如，在 US-PS-2834748、2917480 和 3629308 叙述过的泡沫稳定剂。

合适的催化剂是从聚氨基甲酸乙酯化学中早已知道的催化剂，像叔-胺和/或有机金属化合物。

也可以使用反应阻止剂，例如酸性物质，像盐酸或有机的卤化酰基；和本来已知的孔调节剂，像链烷烃或脂肪醇或二甲基聚硅氧烷；以及颜料的染料；和对老化和风化有影响的稳定剂；增塑剂(plasticers)和防霉剂和抑菌剂；以及填料，像硫酸钡、硅藻土、炭黑和处理过的白垩。

其他任选使用的添加剂和泡沫稳定剂以及孔调节剂、反应阻止剂、稳定剂、阻燃物质、染料和填料以及根据本发明可以使用的防霉剂和抑菌物质的实例，和这些添加剂应用和反应方式的细节在由Vieweg和Höchtlen, Carl Hanser Verlag编写的Kunststoff-Handbuch, Vol. VII, München 1966, p 121-205中作不叙述。

根据本发明，采用的NCO 值在100 至300 的范围内，最好是100至130。

在生产泡沫体时，根据本发明在密闭的模型中进行发泡。在这种情况下，将反应混合物加到模型中。合适的模型材料是金属的，例如，铝或塑料的，例如环氧树脂。可发泡的反应混合物在模型中发泡，并且成为模制的产品。在这种情况下，模物发泡可以以这样的方式进行，即模制的产品表面有蜂窝状结构。然后，它也能以另一种方式进行，即模制的产品有坚实的表面和蜂窝状核心。根据本发明，在第一种情况下，使用的方法是将足够的可膨胀的反应混合物加入模具中，使形成的泡沫体恰好填满模型。在后一种情况下，工作的方法是将比要求用泡沫体填满模型内部的量更多的反应混合物加入模型中。因此，后一种情况是利用“超荷载”的方法。该方法出自US-PS 317849 和 03182104。

根据本发明的方法，最好的应用是将泡沫体填充于冷藏和冷冻设备中。

然而，很明显，泡沫体也能通过封闭发泡或本来就知道的双运输带来方法来制造。

用本发明获得的刚性泡沫体可以用于例如建筑和结构业以及用于远距离如热管道和容器的绝热上。

实施例：

为了论证按本发明的增溶剂的效果，将环戊烷加到100g多元醇混合物和5g本发明的增溶剂中，直至出现相的分离。用这种方法确定的环戊烷的量被称作溶解度的极限浓度。该多元醇混合物含有95g带官能团的多羟基聚酯，它是蔗糖、丙二醇和作为起动剂的水的丙氧基化产物，它的平均分子量为850g/mol，它的OH值是380。该多元醇混合物还含有1g活化剂（二甲基环己胺）和2g稳定剂B8421[®]（来自Goldschmidt AG）以及2g水。采用的增溶剂是：

1. 碳酸二乙酯
2. 磷酸三丁酯
3. 2摩尔妥尔油酸和1摩尔3-二甲基氨基丙胺-1的反应产物
4. 甲基三辛基氯化铵。

表1给出了所确定的极限浓度。

表 1 环戊烷的溶解度 (g)

	参照实例	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4
	不含增	含增溶	含增溶	含增溶	含增溶
	溶剂	剂 1	剂 2	剂 3	剂 4
在100g多元醇混合					
物中环戊烷的极限	12	15	19	20	17
浓度 (g)					

按照本发明的实例 1 至实例 4 清楚地表示溶解在多元醇混合物中的环戊烷的量同参照实验相比有所上升。

多元醇混合物中环戊烷的量越高，在小室中产生的刚性泡沫体的小室气体的比例就越高，而且它的导热系数就越小。