

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08G 65/26

C08G 18/72



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90107008.4

[45]授权公告日 1998 年 2 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1037446C

[22]申请日 90.7.19 [24]颁证日 97.11.29

[21]申请号 90107008.4

[30]优先权

[32]89.7.19 [33]JP[31]184588 / 89

[32]89.7.19 [33]JP[31]184585 / 89

[32]89.7.24 [33]JP[31]188837 / 89

[32]89.7.24 [33]JP[31]188838 / 89

[32]90.1.26 [33]JP[31]15002 / 90

[32]90.2.22 [33]JP[31]39806 / 90

[73]专利权人 三井东压化学株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 尾崎智 伊豆川作 川上晴比古

增田隆良 木村正幸 野沢俊夫

桥场正彦

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

[56]参考文献

US4248994 C08G18 / 32

US4442238 C08J11 / 04

US4487853 C08G18 / 14

US4789690 C08G18 / 58

US4841008 C08G18 / 80

审查员 44 20

权利要求书 2 页 说明书 38 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 多元醇的制备方法

[57]摘要

本发明涉及使用特定的多元醇、聚亚氧烷基多元醇、脂肪族胺和 / 或链烷醇胺作为原料, 并加入有机多元羧酸或其酸酐和烯化氧而制得的新型的多元醇; 由所说的新型多元醇和有机多异氰酸酯制得的聚氨酯树脂; 使用低公害的氢氯氟烃或氢氟烃发泡剂制得的硬质聚氨酯泡沫体; 以及用它制得的复合材料。

使用本发明的多元醇制备硬质聚氨酯泡沫体可在好的操作效率和低公害下进行。所获得的泡沫体的性能和使用通常的氯氟烃而制得的硬质聚氨酯泡沫体的性能相同。因此, 本发明的硬质聚氨酯泡沫体可用作绝热材料和结构隔热材料。

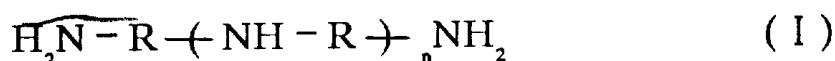
权 利 要 求 书

1. 一种用于硬质聚氨酯泡沫塑料的多元醇的制备方法, 它包括将至少一种在一个分子中至少有一个酯键合和/或酰氨键合的化合物加成烯化氧, 所说的化合物是由脂族有机多元羧酸或其酸酐和选自下列的一种或多种化合物进行反应而获得的:

(a) 在一个分子中含有 3-8 个羟基的脂族多元醇,

(b) 在一个分子中含有 3-8 个羟基的脂族聚亚氧烷基多元醇,
和

(c) 在一个分子中含有 2-6 个伯胺基和/或仲胺基, 并用下列通式 (I) 表示的脂族胺:



其中 R 是在一个分子中含 1-6 个碳原子的亚烷基, n 是 0 或 1-4 的整数。

2. 权利要求 1 的方法, 其中脂族有机多元羧酸或其酸酐, 相对于 (a) 和/或 (b) 中的每个羟基以 0.125-1.0 摩尔的量, 相对于 (c) 中的每个伯胺基和/或仲胺基以 0.166-1.0 摩尔的量进行反应, 生成所述的 (a), (b) 和 (c) 所成的反应产物。

3. 权利要求 1 的方法, 其中烯化氧的加成量, 相对于原料中的羟基、伯胺基和/或仲胺基以及羧基中每一个官能团为 1-3 摩尔。

4. 权利要求 1 的方法, 其中多元醇 (a), 聚亚氧烷基多元醇 (b) 和脂族胺 (c) 与有机多元羧酸或其酸酐的反应, 以及烯化氧与原料的加成反应, 是在通式 (IV) 或通式 (V) 的胺催化剂和/或金属氢氧化物催化剂存在下进行的:



其中 R_2 和 R_3 选自氢原子, 1-6 个碳原子的烷基, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$, 但是在通式 (IV) 中 R_2 和 R_3 不能同时为氢原子, m 是 1-6 的整数。

说明书

多元醇的制备方法

本发明涉及一种多元醇、聚氨酯树脂、硬质聚氨酯泡沫体，它们的制备方法以及所说的硬质聚氨酯泡沫体的复合材料。

更进一步地说，本发明的多元醇是制备一种在低公害的发泡剂，即氢氯氟烃（在下文简写成 HCFC ），和氢氟烃（在下文简写成 HFC ）中具有抗溶解性的聚氨酯树脂的原料。这种多元醇，通过使用上述的发泡剂可以提供硬质聚氨酯泡沫体及其复合材料。

上述获得的硬质聚氨酯泡沫体与通常使用氯氟烃（在下文中简写成 CFC ）发泡剂而获得的聚氨酯具有相同的优良性能。因此，本发明的硬质聚氨酯泡沫体常用作绝热材料或电冰箱、冷冻货物仓库、隔热板材、船舶和车辆的绝热结构材料。

在通常的聚氨酯泡沫体生产过程中，通常使用氟里昂，尤其是 $\text{CFC}-11$ （三氯氟甲烷）和 $\text{CFC}-12$ （二氯二氟甲烷）（它们均属于 CFC ）进行发泡。人们已经公认这些材料是一种有害的，破坏环境的材料，它分解了地球的臭氧层，增加了温室效应。因此，近来对这些物质的生产和使用已进行了限制。同时已集中注意到以 $\text{HCFC}-123$ （2，2—二氯—1，1，1—三氟乙烷）， $\text{HCFC}-141\text{b}$ （1，1—二氯—1—氟乙烷）以及辅助的 $\text{HFC}-134\text{a}$ （1，1，1，2—四氟乙烷）， $\text{HFC}-152\text{a}$ （1，1—二氟乙烷）为代用品来替代 $\text{CFC}-11$ 和 $\text{CFC}-12$ 。然而，这些代用品与 $\text{CFC}-11$ 和 $\text{CFC}-12$ 相比，对聚氨酯具有较大的溶解能力，因而易于显著地破坏聚氨酯泡沫体的性能（例如减少封闭气孔的含量和降低泡沫体的强度）。尤其是作为硬质聚氨酯

泡沫体特点的绝热性能大大地降低了。这是由于在发泡反应过程中上述的氟里昂溶解了泡沫体的封闭气孔壁之缘故。

因此，期望得到一种新颖的聚氨酯树脂。通常用作聚氨酯树脂原料的聚亚氧烷基多元醇，用增加烯化氧添加量的方法来降低其粘度。由此，在聚氨酯泡沫体生产过程中容易进行操作。但是，过量的烯化氧添加物导致聚氨酯树脂溶解在 $\text{HCFCl}-123$ 和 $\text{HCFCl}-141\text{b}$ 和 HFC 之中，因此使用这些发泡剂事实上变成不可能的，另一方面，当烯化氧添加量减少时，多元醇变成固体的或极粘滞的，难于进行操作。

日本专利发明特开昭57-151613(1982)和特开昭57-151614(1982)披露了如下一种方法，为降低胺基多元醇和芳香基聚酯多元醇混合物的粘度(后者未添加入烯化氧)，掺混入一种低分子量多元醇。

综上所述，为了保持在 $\text{HCFCl}-123$ ， $\text{HCFCl}-141\text{b}$ 和 HFC 中的抗溶解性，聚氨酯泡沫体生产的操作效率必然大受损失。迄今尚未找到一种具有适于发泡操作的粘度，并在 $\text{HCFCl}-123$ 、 $\text{HCFCl}-141\text{b}$ 和 HFC 中的混合和分散能力优良的聚亚氧烷基多元醇。

本发明涉及一种新颖的多元醇，它是通过使用一种特定的多元醇，聚亚氧烷基多元醇，脂肪族胺和/或链烷醇胺为原料，并添加一种有机多元羧酸或其酸酐以及烯化氧而得到的；一种聚氨酯树脂，它是通过上述新型的多元醇和有机多异氰酸酯而制得的；一种硬质聚氨酯泡沫体，它是通过使用一种低公害的氢氯氟烃或氢氟烃发泡剂而制得的；以及使用它们制得的一种复合材料。

使用本发明多元醇制备硬质聚氨酯泡沫体的生产过程能实现高的操作效率和低的公害。另外，由此制得的泡沫体的性能与使用通常的氯氟烃而制得的硬质聚氨酯泡沫体的性能是相同的。因此，本发明的硬质聚氨酯泡沫体对于绝热材料和结构绝热材料是很有用的。

本发明的首要目的，具体来说就是在硬质聚氨酯泡沫体生产过程中提供一种下述的多元醇，它和使用常规氯氟烃的相比，尽管使用了低公害的氢氯氟烃和/或氢氟烃，它仍给出相同的聚氨酯发泡操作效率和综合的发泡体性能。

为了达到上述目的，本发明者进行了充分的调查研究而完成了本发明。

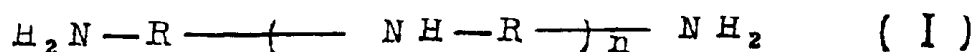
本发明从以下(1)至(5)几个方面进行说明。

(1)一种多元醇，其制备过程包括使用在一个分子中具有至少一个酯键合和/或酰胺键合的化合物或者它们的混合物作为原料，并且进一步添加一种烯化氧，所说的化合物是由一种有机多元羧酸或其酸酐和选自下列一组化合物中的单个化合物或其混合物进行反应而获得的：

(a) 在一个分子中含有3—8个羟基的一种多元醇，

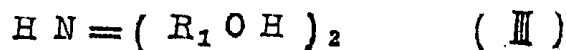
(b) 在一个分子中含有3—8个羟基的聚亚氧烷基多元醇，

(c) 在一个分子中含有2—6个伯胺基和/或仲胺基，并用下列通式(I)表示的一种脂肪族胺：



其中R为在一个分子中含1—6个碳原子的亚烷基，n是0或1—4的整数，和

(d) 一种如通式 (II) 或通式 (III) 所示的链烷醇胺 :



其中 R_1 为具有 1—6 个碳原子的亚烷基。

(2) 一种聚氨酯树脂, 它是由一种多元醇和一种有机多异氰酸酯混合和反应而获得的, 它包括部分使用或全部使用上述 (1) 中所述多元醇。

(3) 一种硬质聚氨酯泡沫体, 它是由一种有机多异氰酸酯和一种含有多元醇、发泡剂、催化剂、泡调整剂及其它添加剂的树脂预混物进行混合和反应而获得的, 它包括部分使用或全部使用上述 (1) 中所述的多元醇, 而所说的发泡剂是选自由氢氯氟烃、氢氟烃组成的一组中的单个发泡剂或混合发泡剂, 或者含有其它发泡剂, 如果需要的话, 或由它们和一种助发泡剂 (水和/或低沸点化合物) 组成的混合发泡剂,

(4) 一种制备硬质聚氨酯泡沫体的方法, 它是将一种有机多异氰酸酯和一种含有多元醇、发泡剂、催化剂、泡调整剂及其它添加剂的树脂预混物进行混合和反应的, 它包括部分使用或全部使用上述 (1) 中所述的多元醇, 而所说的发泡剂是选自由氢氯氟烃, 氢氟烃组成的一组中的单个发泡剂或混合发泡剂, 或者含有其它发泡剂, 如果需要的话, 或由它们和一种助发泡剂 (水和/或低沸点化合物) 组成的混合发泡剂。

(5) 一种制备硬质聚氨酯泡沫体复合材料的方法, 它是将一种有机多异氰酸酯和一种含有多元醇、发泡剂、催化剂、泡调整剂及其

它添加剂的树脂预混物进行混合，并使所述的硬质聚氨酯泡沫体在一种面材上或者一个由多面面材围成的阴模内成型，构成所述的复合材料，它包括部分使用或全部使用上述(1)中所述的多元醇，而所说的发泡剂是选自由氢氯氟烃、氢氟烃组成的一组中的单个发泡剂或混合发泡剂，或者含有其它发泡剂，如果需要的话，或由它们和一种助发泡剂(水和/或低沸点化合物)组成的混合发泡剂。

在本发明的方法中使用的多元醇(a)或聚亚氧烷基多元醇，每个分子中有3—8个羟基，该羟基与有机多元羧酸或其酸酐反应生成一种至少有一个酯键合的化合物作为原料。接着加入烯化氧进一步与该化合物反应生成一种至少有一个酯骨架的多元醇。

在本发明方法中使用的典型多元醇(a)包括甘油，三羟甲基丙烷，1, 2, 6—己三醇，三乙醇胺，季戊四醇，四羟甲基环己烷，甲基葡萄糖苷，2, 2, 2, 6—四(羟基)环己醇，山梨糖醇，甘露糖醇和半乳糖醇。聚亚氧烷基多元醇(b)能够通过把烯化氧添加到上述多元醇中而获得。这些化合物可单独使用或者混合使用。

有机多元羧酸及其酸酐的典型例子包括琥珀酸，邻苯二酸，苯偏三酸，苯均四酸，甲基四氢化邻苯二酸，马来酸以及这些多元羧酸的酸酐。这些化合物可以单独使用也可以混合使用。

本发明中使用的烯化氧包括如：环氧乙烷，环氧丙烷和环氧丁烷。这些环氧化物可以单独使用也可以混合使用，可以同时加入也可以逐次地加入。

本发明中使用的多元醇正如上所述，是通过如下的加成反应获得的，即在一个分子中含有3—8个羟基的多元醇(a)和/或聚亚氧烷基多元醇(b)中，相对于每一个羟基，先与0.125—1.0摩尔的

有机多元羧酸或其酸酐反应，然后再与 1.0—3.0 摩尔的烯化氧反应而制得的。

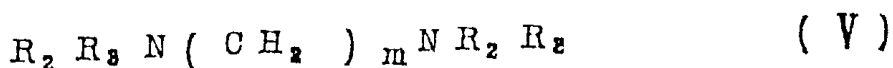
当在一个分子中的羟基数小于 3 时，所生成的聚氨酯泡沫体趋向低的泡沫强度。另一方面，当在一个分子中的羟基数超过 8 时，产生了太多的酯键合，多元醇的粘度太高，因而发泡操作中的操作效率很低。

当相对于多元醇 (a) 和/或聚亚氧烷基多元醇 (b) 中每一个羟基的有机多元羧酸或其酸酐的添加量小于 0.125 摩尔时，通过与多异氰酸酯反应而得到的硬质聚氨酯泡沫体在氟里昂中的溶解度增加了，其物理性能受损失，尽管它与 HCFCl_3 及 HFC_2 的混合和分散能力与通常的多元醇一样。相反地，当有机多元羧酸或其酸酐超过 1.0 摩尔时，产生高粘度的多元醇，它在 HCFCl_3 和 HFC_2 中的混合和分散能力变差，因而产生了使聚氨酯泡沫体变脆的毛病。

当相对于原料中每一个羟基和/或羧基的烯化氧添加量小于 1.0 摩尔时，该多元醇含有许多残留在分子中的游离羟基和/或羧基，所生成的聚氨酯的物理性能很差。相反地，当相对于每一个羟基的烯化氧添加量超过 3.0 摩尔时，所生成的聚氨酯泡沫体在氟里昂中的溶解度增加了，其物理性能受损失，尽管多元醇具有低的粘度和在 HCFCl_3 和 HFC_2 中具有很好的混合和分散能力。

用于本发明中的有机多元羧酸或其酸酐和烯化氧和多元醇 (a) 和/或聚亚氧烷基多元醇 (b) 中的羟基间加成反应的催化剂为通式 (IV) 或通式 (V) 表示的胺化合物：





其中 R_2 和 R_3 是氢原子或选自1—6个碳原子的烷基， $-CH_2CH_2OH$ 和 $-CH_2CH(CH_3)OH$ 中的一个基团，但是在通式(IV)中， R_2 和 R_3 不能同时为氢原子， m 是1—6的整数。

典型的胺化合物包括：二丁胺，乙二胺，四亚甲基二胺，一乙醇胺，二乙醇胺，三乙醇胺，异丙醇胺，三乙胺，三正丙胺，二正丙胺，正丙胺，正戊胺，N，N—二甲基乙醇胺，异丁胺，异戊胺和甲基二乙胺。

金属氢氧化物也可用作上述加成反应的催化剂。碱金属氢氧化物的典型例子包括氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙和氢氧化钡。

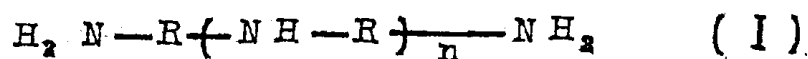
上述的胺和金属氢氧化物催化剂能单独使用或混合使用。

用于本发明的上述催化剂，相对于每100重量份的多元醇(a)和/或聚亚氧烷基多元醇(b)，其量为0.1—2.0重量份。

本发明的多元醇按如下方法获得，即将多元醇(a)和/或聚亚氧烷基多元醇(b)，有机多元羧酸或其酸酐和催化剂加入高压釜中，使这些原料进行反应，然后逐渐地加入烯化氧使之进行加成反应。优选的反应温度为90—130℃，温度低于90℃，反应难以进行。相反地，温度超过130℃，易于产生副反应。

用于本发明的脂肪族胺为伯胺和/或仲胺基团。在一个分子中这两种基团的总数为2—6，这些胺基与有机羧酸或其酸酐反应。烯化氧进一步与所生成的中间体反应生成具有酰胺基和酯骨架的多元醇(该骨架是由羧基和烯化氧反应而生成的)。

本发明中用作另一种原料的脂肪族胺 (c) 如通式 (I) 所示：



其中R是1—6个碳原子的亚烷基，n是0或1—4的整数。

上述适用的典型脂肪族胺 (c) 包括：乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺和五亚乙基六胺。这些脂肪族胺可单独使用或混合使用。

如上所述，用于本发明的另一种多元醇按如下方法制得，即在一个分子中含有2—6个伯胺基和/或仲胺基的每一个脂肪族胺 (c) 中，添加入0.166—1.0摩尔的有机多元羧酸或其酸酐，然后再添加1.0—3.0摩尔的烯化氧而得到。

当一个分子中的伯胺和/或仲胺基团数小于2时，所生成的聚氨酯泡沫体的泡沫强度低。反之，在一个分子中的胺基数超过6时，酰胺基和酯的键合增加，因而生成的多元醇的粘度增大，在发泡操作中在操作效率方面产生了相反的效果。

当相对于每一个伯胺和/或仲胺基团，和其反应的有机多元羧酸或其酸酐的量小于0.166摩尔时，所生成的聚氨酯泡沫体的性能易于受损坏，尽管其在HCFCl—123、HCFCl—141b和HFC中的混合和分散能力和通常的聚亚烷基多元醇相同。反之，当有机多元羧酸或其酸酐的量超过1.0摩尔时，导致多元醇粘度增大，在HCFCl中混合和分散能力降低以及所生成的聚氨酯泡沫体变脆等缺点。

当相对于每一个伯胺和/或仲胺基团，和其反应的烯化氧的量小于1.0摩尔时，反应之后残留有未反应的胺基和羧基，并且它与有

机多异氰酸酯的反应性变坏。反之，其量超过3.0摩尔时，聚亚氧烷基多元醇的粘度降低，所生成的聚氨酯泡沫体的性能变坏，尽管它在H C F O—1 2 3，H C F O—1 4 1 b和H F O中混合和分散能力得到改善。

用于本发明中的有机多元羧酸或其酸酐和烯化氧对脂肪族胺(c)进行加成反应的催化剂与上述的多元醇(a)和/或聚亚氧烷基多元醇(b)的反应中所用的催化剂相同。

用于制备多元醇的反应温度和其它反应条件也和上述的相同。

除了伯胺基和/或仲胺基外，还具有羟基的、并用下列通式(II)和通式(III)表示的链烷醇胺(d)也可用于本发明的方法中：



其中R₁是1—6个碳原子的亚烷基。

适用于本发明的典型的链烷醇胺(d)包括：一乙醇胺、二乙醇胺、一异丙醇胺、一丁醇胺和二己醇胺。

链烷醇胺(d)可以单独与有机多元羧酸或其酸酐反应，也可以与选自多元醇(a)、聚亚氧烷基多元醇(b)和脂肪族胺(c)中的单个化合物或多个化合物混合之后再与有机多元羧酸或其酸酐反应而制得原料。在上述的原料中加入烯化氧并与之反应而得到多元醇。

本发明的多元醇可单独使用也可与其它多元醇混合使用。

被混合使用的其它多元醇，相对于每100重量份的总的多元醇，其量为0—70重量份。

适用的典型的其它多元醇有羟基值为200—800 mg KOH/g

的聚醚多元醇，它是由烯化氧和多元醇和/或多羟基化合物（如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、1, 3, 6-己三醇、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、双酚A、酚醛清漆、羟基化的1, 2-聚丁二烯和羟基化的1, 4-聚丁二烯）；链烷醇胺（如二乙醇胺和三乙醇胺）；胺类（如乙二胺、二亚乙基三胺、氨、苯胺、甲苯二胺、二甲苯二胺、二胺基二苯基甲烷）以及其它含有至少两个活泼氢原子的化合物进行加成聚合而制得的。适用于制备这些聚亚氧烷基多元醇的烯化氧有环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷和苯乙烯氧化物。聚四亚甲基醚二醇、聚酯多元醇（由多元醇和有机多元羧酸或其酸酐制得）以及聚己内酯共聚酯多元醇也可使用。

适用于本发明方法中的有机多异氰酸酯没有作特别的强行限制。

通常公知的有机多异氰酸酯，例如芳族的、脂族的和脂环族的多异氰酸酯及其改性的产品均可使用。适用的典型的多异氰酸酯包括：苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、粗的二苯甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、粗的甲苯二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化二苯甲烷二异氰酸酯、氢化甲苯二异氰酸酯、三苯甲烷三异氰酸酯、甲苯三异氰酸酯、多亚甲基一多苯基多异氰酸酯、改性的多异氰酸酯（如碳化二亚胺改性的二苯甲烷二异氰酸酯）以及以异氰酸酯封端的预聚物（它可由上述的多异氰酸酯和聚亚氧烷基多元醇或聚合物多元醇以NCO/活泼氢的当量比为2—20进行反应而制得的，其异氰酸酯含量为5—35%（重量））。

这些多异氰酸酯可以单独使用或混合使用。

该多异氰酸酯相对树脂预混物中羟基的当量比在0.8—5.0

范围内。当量比超过5.0导致未反应的多异氰酸酯的残留。反之，当量比小于0.8导致未反应的聚亚氧烷基多元醇的残留。因此上述的范围是最可取的。

用于本发明的发泡剂为氢氯氟烃和氢氟烃。

典型的氢氯氟烃包括：2, 2—二氯—1, 1, 1—三氟乙烷 ($\text{HCFCl}-123$)、1, 1—二氯—1—氟乙烷 ($\text{HCFCl}-141\text{b}$) 和一氯二氟甲烷。代表性的氢氟烃包括：1, 1, 1, 2—四氟乙烷和1, 1—二氟乙烷。这些发泡剂可以单独使用或混合使用。当需要时可以结合使用水和/或低沸点化合物及其它的助发泡剂。

相对于每100重量份的树脂预混物，水的用量通常为0.5—5.0重量份。典型的低沸点化合物包括：二氯甲烷和其它低沸点的烃（沸点为10—50℃）以及它们的混合物。通用的氯氟烃也可以结合使用。

在本发明的硬质聚氨酯泡沫体制备中可以使用的催化剂包括如：胺催化剂，例如三乙胺、三丙胺、三异丙胺、三丁胺、三辛胺、十六烷基二甲胺、N—甲基吗啉、N—乙基吗啉、N—十八烷基吗啉、一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N—甲基二乙醇胺、N, N—二甲基乙醇胺、二亚乙基三胺、N, N, N', N'—四甲基亚乙基二胺、N, N, N', N'—四甲基亚丙基二胺、N, N, N', N'—四甲基—1, 3—丁烷二胺、N, N, N', N'—四甲基—1, 3—丁烷二胺、N, N, N', N'—四甲基六亚甲基二胺、双〔2—(N, N—二甲基胺基)乙基〕醚、N, N—二甲基苄胺、N, N—二甲基环己胺、N, N, N', N'—五甲基二亚乙基三胺、三亚乙基二胺、伯胺和仲胺的三亚乙基二胺氧化烯加成物的甲酸和其它酸的盐，氮杂环化合物

(如N, N—二烷基哌嗪)和各种各样的N, N', N''—三烷基胺基烷基六氢化三嗪, 例如 β —胺基羰基催化剂(在日本特开昭52—043517(1977)中透露的)和 β —胺基腈催化剂(在日本特开昭53—014279(1978)中透露的); 以及有机金属催化剂, 例如乙酸锡、辛酸亚锡、油酸亚锡、月桂酸亚锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二氯化二丁基锡、辛酸铅、环烷酸铅、环烷酸镍以及环烷酸钴。

这些催化剂可以单独使用或结合使用。催化剂使用量在0.0001—10.0重量份范围内(相对于100重量份的多元醇)。

用于本发明中的泡调整剂为通常公知的有机硅氧烷表面活性剂。典型的泡调节剂包括日本的Unicar Co., Ltd. 的产品: L—520、L—540、L—5340、L—5410、L—5420、L—5710和L—5720; Toray Silicone Co., Ltd. 的产品: SH—190、SH—192、SH—193、SH—194和SH—195; Shinetsu Silicone Co., Ltd. 的产品: F—305、F—306、F—317、F—341和F—345以及Toshiba Silicone Co., Ltd. 的产品: TFA—4200。

所用泡调节剂的量在0.1—20重量份范围内(相对于100重量份的多元醇和有机多异氰酸酯的总和)。

可用的阻燃剂有三(2—氯代乙基)磷酸酯、三(二氯代丙基)磷酸酯、三(二溴代丙基)磷酸酯、Daihachi Chemical Co., Ltd. 的产品: OR—505和OR—507, 和Akzo Japan Co., Ltd. 的产品: Pyrol—6。

如果需要的话，其它的在聚氨酯中通常使用的添加剂，例如增塑剂、填料、抗氧剂、稳定剂、紫外线吸收剂及吸热剂也可以加入。

为了实施本发明，将多元醇、催化剂、泡调节剂、阻燃剂、发泡剂（如 1, 1—二氯—1—氟乙烷（ $\text{HCFCl}-141\text{b}$ ）、1, 1—二氯—2, 2, 2—三氟乙烷（ $\text{HCFCl}-123$ ）、1, 1, 1, 2—四氟乙烷、1, 1—二氟乙烷、一氯二氟甲烷及其它添加剂按上述量混合成泡沫预混物。

使用聚氨酯调和机器，使树脂预混物迅速而连续地与有机多异氰酸酯按恒定比混合，其条件是 $\text{NCO}/\text{活泼氢}$ 当量比为 0.8—5.0。

将制得的混合物连续地注入阴模或模具内。注入之后，硬质聚氨酯泡沫体的液态原料在几分钟之内发泡、固化。

本发明的硬质聚氨酯泡沫体可用于绝热材料或电冰箱、隔热板材、船舶和车辆的结构材料。

实施例 1

将 120 克乙二胺和 200 克琥珀酸酐加入到一个 2 升的高压釜中。用氮气替换高压釜内的空气。将混合物加热到 120°C ，加入 1.7 克的三乙胺并进行混合，然后逐渐加入 232 克的环氧丙烷。反应 3 个小时后，从反应体系中除去未反应的环氧丙烷。由此获得 521 克的多元醇，其羟值为 586 mg KOH/g ，粘度为 $35000\text{ 厘泊}/25^\circ\text{C}$ ，酸值为 0.1 mg KOH/g （在表 2 中为多元醇 No. 1）。其结果列于表 2 中。

（聚氨酯树脂的制备）

将所制得的 12.00 克多元醇、有机多异氰酸酯（MDI—CR, $\text{NCO}\%$ 为 31.0, Mitsui Toatsu Chemicals

I n o. 的产品) 和 0. 1 2 克的 Kaolizer N o. 1 (胺催化剂, Kao Co. , L t d. 的产品) 按表 3、表 7 和表 8 中所列的配比, 在室温下进行反应, 并测量出所制得的聚氨酯树脂对氟里昂的吸收率。其结果列于同一表中。

(硬质聚氨酯泡沫体的制备)

将 1. 0 克水, 1. 5 克硅氧烷表面活性剂 L—5 4 2 0 (Nippon Unicar Co. , L t d. 的产品), 3. 0 克 Kaolizer N o. 1 (Kao Co. , L t d. 的产品) 以及在表 4 和表 9 中所列举的相应量的氟里昂加入到所制得的 1 0 0 克多元醇中, 进行混合, 制得预混物。将所制得的预混物和同一表中所列举的相应量的多异氰酸酯 (M D I—C R, 粗二苯甲烷二异氰酸酯, Mitsui Toatsu Chemicals , I n c. 的产品), 在室温下混合, 并进行反应, 然后注入到模具中, 制得硬质聚氨酯泡沫体。

在制备树脂预混物中, 观察氟里昂和多元醇间的混合和分散能力 (操作效率), 并测量硬质聚氨酯泡沫体的密闭微孔的含量。其结果列于同一表中。

在比较实施例中所用的多元醇的组分和性能列于表 1 中。

表 1

多元醇 N o.	(1')	(2')
多元醇	甘油	甘油 蔗糖
烯化氧	环氧丙烷	环氧丙烷
羟值 (m g K O H / g)	4 5 0	4 5 0
粘度 (厘泊 / 2 5 ° C)	4 8 0	8 5 0 0

实施例 2—7 8 和比较实施例 1—2 4

按实施例 1 所述的相同步骤来制备多元醇。

当使用金属氢氧化物催化剂时，用酸中和反应了的物料。

根据原料体积的大小选用 2—4 升的高压釜。

实施例 2—3 3，比较例 1~1 2 (表 2—4) 涉及的是由脂肪族胺 (c) 制得的多元醇，实施例 3 4~7 8，比较实施例 1 3~2 4 (表 5~1 0) 涉及的是由多元醇 (a) 或聚亚氧烷基多元醇 (b) 制得的多元醇。

由表 1 到表 1 0 中可以看出，根据本发明的方法所制得的多元醇，甚至在使用氢氯氟烃 (如 $\text{HCFCl}-123$ 、 $\text{HCFCl}-141b$) 或氢氟烃 (如 $\text{HFC}-134b$) 作为发泡剂的发泡体系中，也能保持预混物制备中的操作效率并和使用氯氟烃的通常聚氨酯发泡体系的具有相同的硬质聚氨酯泡沫体性能。

表 2

	实 施 例											比 较 实 施 例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4
多元醇 N O.	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(3')	(4')	(5')	(6')
脂肪族胺 (g)															
乙二胺	120														
二亚乙基三胺		206	206	206					103	206	206	206	206	206	206
三亚乙基四胺					292	292									
五亚乙基六胺							464	464							
P C A A (g)															
琥珀酸酐	200	200	200	200	200	200	200	200	300	200		200	500	60	200
邻苯二甲酸酐											296				
催化剂 (g)															
三乙胺	1.7	2.3	3.3	2.2	2.8	2.8		3.0	1.4	2.8	3.6	1.6	3.6	1.8	2.7
二甲基乙醇胺 K O H				2.2		2.8	4.1		1.4						2.7
烯化氧 (g)															
环氧丙烷	232	348	696	1044	464	1392	696	1392	522		696	116	116	348	1392
环氧乙烷										528					
产量	521	710	1047	1380	883	1780	1293	1874	898	870	1070	512	897	547	1620

注：P C A A 多元羧酸酐

表 3 (聚氮脂树脂)

	实 施 例											比较实施例			
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	5	6	7	8
多元醇	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
羟值 (mg KOH/g)	586	555	382	291	587	284	545	373	170	451	351	681	297	709	215
粘度 (厘泊/25°C)	35000	33000	28000	15000	38000	850	39000	11000	5600	9800	34000	7300	180000	13100	5300
酸值 (mg KOH/g)	0.1	0.2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.2	0.2	101	57	0.0	0.0
树脂配方 (g)															
多元醇	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00
M D I - C R	17.07	16.17	11.13	8.48	17.09	8.27	15.87	10.86	4.95	13.14	10.22	22.78	10.31	20.05	6.26
Kaolizer NO. 1	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12
氟里昂的吸收率															
O F C - 1 1															
0 小时	29.19	28.29	23.25	20.60	29.21	20.39	27.99	22.98	17.07	25.26	22.34	34.90	22.43	32.17	18.38
2 4 小时	29.19	28.29	23.25	20.60	29.21	20.39	27.99	22.98	17.07	25.26	22.34	34.90	22.43	32.17	18.38
吸收率 (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1
H C F C - 1 2 3															
0 小时	29.19	28.29	23.25	20.60	29.21	20.39	27.99	22.98	17.07	25.26	22.34	34.90	22.43	32.17	18.38
2 4 小时	29.20	28.29	23.27	20.60	29.21	20.40	27.99	22.98	17.09	25.26	22.35	34.90	22.43	32.85	18.63
吸收率 (%)	0.03	0.0	0.1	0.0	0.0	0.05	0.0	0.0	0.1	0.0	0.04	0.04	0.04	2.1	1.4
H C F C - 1 4 1 b															
0 小时	29.19	28.29	23.25	20.60	29.21	20.39	27.99	22.98	17.07	25.26	22.34	34.90	22.43	32.17	18.38
2 4 小时	29.20	28.29	23.26	20.60	29.22	20.40	28.01	22.98	17.08	25.27	22.36	34.90	22.43	32.50	18.62
吸收率 (%)	0.03	0.0	0.04	0.0	0.03	0.05	0.07	0.0	0.06	0.04	0.09	0.04	0.04	1.0	1.3

注：* 所获得树脂是脆的，不能得到数据。

羟值：J I S K I 5 5 7

粘度：J I S K I 5 5 7

酸值：J I S K I 5 5 7

Kaolizer NO. 1：胺基催化剂 (Kao) 公司产品)

氟里昂吸收率：将 10 g 树脂浸入 100 g 氟里昂中，在 24 小时后，所测出的树脂重量的增加量。

M D I - C R：粗的二苯甲烷二异氰酸酯 (Mitsui

Toatsu Chemicals Inc. 的产品)

表4 (聚氨基醇泡沫体)

实 施 例															比 较 实 施 例				
	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	9	10	11	12				
多元醇	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(3')	(4')	(5')	(6')				
羟值 (mg KOH/g)	536	555	382	291	587	224	545	373	170	451	351	681	297	709	215				
粘度 (CP/25°C)	35000	33000	28000	15000	38000	850	39000	11000	5600	9800	34000	7300	189000	13100	5300				
酸值 (mg KOH/g)	0.1	0.2	0.0	0.0	0.2	0.0	0.1	0.0	0.0	0.2	0.2	101	57	0.0	0.0				
泡沫体配方 (g)																			
多元醇	100.0																		
H ₂ O	1.0																		
L-5420	1.5																		
Kaolizer No. 1	3.0																		
氟里昂	33	31	26	23	33	23	31	26	19	28	25	36	23	36	21				
MDI-CR	171	162	117	93	171	91	160	115	61	135	109	196	95	203	73				
操作效率	都很好																		
OPC-11																			
HOPC-123																			
HOPC-141b																			
封闭微孔含量 (%)																			
OPC-11	88.5	88.8	88.2	88.6	88.6	88.5	87.9	89.5	88.5	87.5	89.1	不可测量							
HOPC-123	85.9	85.1	85.4	85.6	85.7	86.2	85.1	86.4	84.2	84.0	87.5								
HOPC-141b	86.1	86.7	86.5	85.1	86.9	87.5	85.8	86.9	85.3	86.1	88.2								

注：L-5420 硅的泡调节剂 (Nihon-Unicar Ltd. 的产品)
 封闭微孔含量：贝克曼气体比较比重计 (TOSHIBA Comp. 制造)。ASTM D-2856)

表 5

实 施 例																	
	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48		
	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)		
多元醇 原料																	
甘油基多元醇 (A)	731	531	376	281					632	765				185			
山梨醇基多元醇						1124											
蔗糖基多元醇							1233	804									
三乙醇胺					526												
甘油基多元醇 (B)											369		195	255			
芳族胺基多元醇															50		
二乙醇胺												421	213	(多元醇 No. 22)	50		
P C A A (B)																	
琥珀酸酐	487	354	251	564	355	238	169	441		510							
邻苯二甲酸酐									624		297	297	297	297			
催化剂 (B)																	
三乙醇胺	2.2	4.5	2.2	2.2	2.2	2.2		2.2	2.2	2.2	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5		
二甲基乙醇胺							2.2										
K O H	2.2		2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2							
烯化氧 (B)																	
环氧丙烷	2538	616	872	654	618	828	784	1024	976		834	782	810	718			
环氧乙烷										672							
产量 (g)	3721	1475	1481	1463	1479	2050	2090	2110	2150	1890	1472	1475	1471	1432			

注：P C A A：多元羧酸酐。

表 6

	比 较 实 施 例			
	1 3	1 4	1 5	1 6
多元醇 N o.	(7')	(8')	(9')	(10')
原料 (g)				
甘油基多元醇 (A)	8 0 6	4 4 3	1 0 3 2	2 6 2
山梨醇基多元醇				
蔗糖基多元醇				
三乙醇胺				
甘油基多元醇 (B)				
芳族胺基多元醇				
二乙醇胺				
P C A A (g)				
琥珀酸酐	5 3 8	8 8 6	6 9	1 7 5
邻苯二酸酐				
催化剂 (g)				
三乙胺	4 . 5	4 . 5	4 . 5	2 . 2
二甲基乙醇胺				
K O H				2 . 2
烯化氧 (g)				
环氧丙烷	1 5 6	1 7 1	3 9 9	1 0 6 3
环氧乙烷				
产量 (g)	1 4 6 1	1 4 8 8	1 4 7 0	1 4 6 9

注：P C A A：多元羧酸酐。

表 7 (聚氮酯树脂)

实 施 例																
	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	
	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)	
多元醇 No.	397	363	236	202	365	366	347	255	357	440	451	478	450	461	460	
羟值 (mg KOH/g)	1400	810	630	17300	17000	21000	22000	36000	11000	1000	5100	5080	6200	8000	10000	
粘度 (厘泊 / 25°C)	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
酸值 (mg KOH/g)																
树脂配方 (g)																
多元醇	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	12.00	
MDI—OR	12.72	10.57	6.87	5.88	10.63	11.73	11.12	8.17	11.44	14.10	14.45	15.31	14.42	14.77	14.73	
Kaolizer No. 1	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	0.12	
氟里昂吸收率																
OPC—11																
0 小时	24.84	22.69	18.99	18.00	22.75	23.85	23.24	20.29	23.56	26.22	26.57	27.43	26.54	26.89	26.86	
24 小时	24.84	22.69	18.99	18.01	22.75	23.85	23.24	20.29	23.56	26.22	26.57	27.43	26.54	26.80	26.86	
吸收率 (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
HOPC—123																
0 小时	24.84	22.69	18.99	18.00	22.75	23.85	23.24	20.29	23.56	26.22	26.57	27.43	26.54	26.80	26.86	
24 小时	24.84	22.69	19.00	18.01	22.75	23.85	23.24	20.29	23.56	26.22	26.59	27.46	26.55	26.90	26.88	
吸收率 (%)	0.0	0.0	0.05	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.08	0.11	0.04	0.04	0.07	
HOPC—141D																
0 小时	24.84	22.69	18.99	18.00	22.75	23.85	23.24	20.29	23.56	26.22	26.57	27.43	26.54	26.89	26.86	
24 小时	24.84	22.69	18.99	18.00	22.75	23.85	23.24	20.29	23.56	26.22	26.59	27.45	26.55	26.91	26.87	
吸收率 (%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.08	0.07	0.04	0.07	0.04	

表8 (聚氨酯树脂)

	比 较 实 施 例			
	17	18	19	20
多元醇 No.	(7')	(8')	(9')	(10')
羟值 (mg KOH/g)	321	155	685	171
粘度 (厘泊 / 25℃)	2100	7160	980	480
酸值 (mg KOH/g)	256	186	0.0	0.0
树脂配方 (g)				
多元醇	12.00	12.00	12.00	12.00
MDI—CR	16.81	9.93	19.95	4.98
Kaolizer No. 1	0.12	0.12	0.12	0.12
氟里昂吸收率				
CFC—11				
0 小时	28.93	22.05	32.07	17.10
24 小时	≠	≠	32.09	17.10
吸收率 (%)	≠	≠	0.1	0.0
HCFCl—123				
0 小时	28.93	22.05	32.07	17.10
24 小时	≠	≠	32.89	17.86
吸收率 (%)	≠	≠	2.6	4.4
HCFCl—141b				
0 小时	28.93	22.05	32.07	17.10
24 小时	≠	≠	32.55	17.60
吸收率 (%)	≠	≠	1.5	2.9

注：≠制得的树脂溶于氟里昂中，未得到数据。

表9 (聚氨酯泡沫体)

实 施 例															
多元醇	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78
N o.	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)	(26)
羟值 (mg KOH/g)	397	363	236	202	365	366	347	255	357	440	451	478	450	461	460
粘度 (CP / 25°C)	1100	810	630	17300	17000	21000	22000	36000	11000	1000	5100	5080	6200	8000	10000
酸值 (mg KOH/g)	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
泡沫体配方 (g)															
多元醇	100.0														
H ₂ O	1.0														
L-5420	1.5														
Kaolizer No. 1	3.0														
氟里昂	27	25	21	20	25	26	25	22	25	28	28	29	28	29	28
MDI-CR	121	112	78	70	112	113	108	83	110	132	135	142	135	138	137
操作效率	都 很 好														
CFC-111															
HFC-123															
HFC-141b															
封闭微孔 (%)															
CFC-111	88.6	88.5	87.9	88.3	88.2	88.1	87.6	89.8	88.9	87.3	89.0	88.7	88.1	87.9	87.2
HFC-123	85.6	85.2	85.6	84.6	85.1	85.3	84.2	85.0	83.2	84.3	88.7	88.5	87.8	87.5	87.1
HFC-141b	86.3	86.1	86.5	85.0	86.2	86.4	85.0	86.3	84.5	85.9	88.6	88.4	87.9	87.6	87.0

表 10 (聚氨酯泡沫体)

	比 较 实 施 例			
	2 1	2 2	2 3	2 4
多元醇 No.	(7')	(8')	(9')	(10')
羟值 (mg KOH/g)	3 2 1	1 5 5	6 8 5	1 7 1
粘度 (CP / 25°C)	2 1 0 0	7 1 6 0	9 8 0	4 8 0
酸值 (mg KOH/g)	2 5 6	1 8 6	0. 0	0. 0
泡沫体配方 (g)				
多元醇	1 0 0. 0			
H ₂ O	1. 0			
L—5 4 2 0	1. 5			
Kaolizer No. 1	3. 0			
氟里昂	2 4	1 9	3 6	1 9
M D I—C R	1 0 1	5 7	1 9 7	6 1
操作效率	都很好			
C F C—1 1				
H C F C—1 2 3				
H C F C—1 4 1 b				
封闭微孔含量 (%)	不可测量			
C F C—1 1				
H C F C—1 2 3				
H C F C—1 4 1 b				

〔硬质聚氨酯泡沫体的制备(表11—14)〕

按下述步骤制备硬质聚氨酯泡沫体,并检验其物理性能。

按表11—14所列配比各自制备树脂预混物。然后与上述表中
所列的有机多异氰酸酯的规定量,在5000转/分的速率下迅速混
合6秒钟。所得的混合物立即注入立式木盒中,其尺寸分别为
200×200×200 mm和300×300×35 mm(厚度)。

将前一盒中硬质聚氨酯泡沫体用于测量其密度、抗压强度和尺寸
稳定性,而将后一盒中的泡沫体用于测量其导热性。

预聚物的制备:

多元醇N_{o.} 1': 将环氧丙烷加入甘油中而获得聚亚氧烷基多
元醇,其羟值为450 mg KOH/g,粘度为480厘泊/25°C。

TRC—90A: 粗的甲苯二异氰酸酯,其NCO含量为
39.0%(重量)。

混合预聚物的制备:

将890克的TRC—90A和110克的多元醇N_{o.} 1'混
合物在80°C下加热2个小时,然后冷却至室温。将所得的反应混合
物与1000克MDI—CR混合制得混合的预聚物,其NCO含量
为31.0%。

表 11 实施例和比较实施例

	比较 实施例		实 施 例		比较 实施例		实 施 例		比较 实施例		实 施 例		比较 实施例		实 施 例		比较 实施例		实 施 例	
	25	79	80	26	81	82	27	83	84	28	85	86	29	87	88					
配 方																				
MDI—C R	172																			
多元醇(2)(表2)	181																			
多元醇(5)(表2)	100																			
多元醇(7)(表2)	100																			
多元醇(10)(表2)	100																			
多元醇(11)(表2)	100																			
H ₂ O	1.5																			
L—5420	1.5																			
Kaolizer NO.1	0.2																			
发泡剂																				
OPC—11	11			42			41			37			33							
HFC—141b		35			37			35			32			28						
HFC—123			40			51			40			44			32					
HFC—134a																				
异戊烷																				
泡沫体性能																				
密发·自由发泡 (kg/m ³)	25.5	25.8	25.9	25.3	25.5	25.8	25.0	24.8	25.2	25.5	25.1	25.5	24.4	24.5	25.5					
抗压强度 ψ (kg/cm ²)	1.43	1.05	1.00	1.51	1.45	1.44	1.70	1.65	1.62	1.50	1.30	1.25	1.81	1.61	1.65					
尺寸稳定性 (%, -30°C×24小时)	0.4	-0.9	-1.5	-0.6	-1.8	-1.8	-0.4	-0.9	-1.3	-0.2	-0.4	-1.0	-0.2	-0.8	-0.7					
导热性 λ (4, 184kJ/m.hr.°C)	0.059	0.063	0.061	0.065	0.067	0.068	0.061	0.063	0.063	0.063	0.065	0.067	0.060	0.061	0.064					

注: 1) 根据 JIS A 9514 2) 根据 JIS A 1412

表 1 2 实施例和比较实施例

	比较 实施例			实施例			比较 实施例			实施例			比较 实施例			实施例		
	3 0	8 9	9 0	3 1	9 1	9 2	3 2	9 3	9 4	3 3	9 5	9 6	3 3	9 4	3 3	9 5	9 6	
配 方	(E)																	
M D I - C R					150				145				115					
混合预聚物				145														
多元醇 (2)																		
多元醇 (5)																		
多元醇 (7)																		
多元醇 (10)				100				100			100					100		
多元醇 (11)																		
多元醇 (23) (表 5)					100													
H ₂ O				1.5				1.5			1.5					1.5		
L-5 4 2 0				1.5				1.5			1.5					1.5		
Kaolizer N O. 1				0.2				0.2			0.2					0.2		
发泡剂																		
G F C - I 1	37						38				37				37			
H C F C - I 4 I b				32				33			32					32		
H C F C - I 2 3						41				45				40			40	
H F C - I 3 4 a														3				
异戊烷																	4	
泡沫体性能																		
密度,自由发泡 (kg/m ³)	24.5	24.8	25.2	24.8	25.3	25.5	24.8	25.3	25.5	25.0	25.1	25.3	25.0	25.1	25.0	25.1	25.2	
抗压强度 (kg/m ²)	1.51	1.32	1.36	1.50	1.32	1.27	1.50	1.32	1.27	1.50	1.30	1.34	1.50	1.30	1.50	1.30	1.20	
尺寸稳定性 (% , - 3 0 °C × 2 4 小时)	-0.1	-0.3	-0.8	-0.2	-0.3	-0.5	-0.2	-0.3	-0.5	-0.2	-0.4	-1.0	-0.2	-0.4	-0.2	-0.4	-1.0	
导热性 (4.184kJ/m ² ·hr·°C	0.9153	0.9159	0.9161	0.9160	0.9162	0.9164	0.9160	0.9162	0.9164	0.9163	0.9165	0.9167	0.9163	0.9165	0.9163	0.9165	0.9167	

表 13 实施例和比较实施例

	比较 实施例		实施例		比较 实施例		实施例		比较 实施例		实施例		比较 实施例		实施例		比较 实施例		实施例	
	34	97	98	35	99	100	36	101	102	37	103	104	38	105	106					
配 方 (B)																				
M D I - C R	161																			
混合预聚物																				
多元醇 (12) (表 5)	100																			
多元醇 (16) (表 5)																				
多元醇 (17) (表 5)	100																			
多元醇 (18) (表 5)																				
多元醇 (20) (表 5)																				
多元醇 (21) (表 5)																				
H ₂ O	1.5																			
L-5420	1.5																			
Kaolizer No. 1	1.8																			
发泡剂																				
CFC-11	39			33			33			32			33							
HFC-141b		33			28			28			28			28					28	
HFC-123			47			40			40			39								39
泡沫性能																				
密度,自由发泡(kg/m ³)	25.0	25.3	25.4	24.8	25.0	25.1	25.0	25.0	25.2	24.6	24.7	25.2	24.4	24.5	25.0					
抗压强度 (kg/m ²)	1.55	1.38	1.30	1.30	1.15	1.18	1.65	1.40	1.38	1.50	1.25	1.19	1.51	1.21	1.20					
尺寸稳定性 (%,-30°C × 24小时)	-0.2	-1.5	-0.8	-0.6	-1.8	-2.0	-0.4	-1.0	-1.5	-0.2	-0.8	-1.0	-0.2	-0.7	-0.6					
导热性 (4.184kJ/m ² ·h·°C)	0.0161	0.0165	0.0163	0.0168	0.0170	0.0171	0.0163	0.0165	0.0165	0.0165	0.0168	0.0170	0.0161	0.0162	0.0165					

表 1 3 实施例和比较实施例 (续)

配方	比较实施例	实施例		比较实施例	实施例	
		3 9	1 0 7		1 0 8	1 0 9
(g)						
M D I - C R			1 4 0			
混合预聚物					1 1 9	
多元醇 (1 2) (表 5)						
多元醇 (1 6) (表 5)						
多元醇 (1 7) (表 5)						
多元醇 (1 8) (表 5)						
多元醇 (2 0) (表 5)					1 0 0	
多元醇 (2 1) (表 5)			1 0 0			
H ₂ O			1. 5		1. 5	
L - 5 4 2 0			1. 5		1. 5	
Kaolizer No. 1			1. 6		1. 6	
发泡剂						

表 13 实施例和比较实施例 (续)

	比较实施例	实施例		比较实施例	实施例	
		107	108		109	110
	39			40		
CFC-11	36			33		
HFC-141b		31			28	
HFC-123			43			39
泡沫体性能						
密度, 自由发泡 (kg/m ³)	25.2	25.1	25.5	24.0	24.2	24.8
抗压强度 (kg/m ²)	1.61	1.40	1.38	1.51	1.20	1.20
尺寸稳定性						
(%, -30°C × 24小时)	-0.1	-1.0	-1.2	-0.1	-0.8	-0.8
导热性						
(4.184kJ/m.hr.°C)	0.0162	0.0164	0.0165	0.0159	0.0160	0.0161

表14 比较实施例

	4 1	4 2	4 3	4 4	4 5	4 6
配 方 (g)						
MDI-OR		1.44			1.44	
多元醇 (1') (表1)		1.00				
多元醇 (2') (表1)					1.00	
H ₂ O		1.5			1.5	
L-5420		1.5			1.5	
Kaolizer NO.1		3.0			2.8	
发泡剂						
OCFC-11	3.7			3.7		
HCFCl-141b		3.0			3.0	
HCFCl-123			4.4			4.4
泡沫体性能密度, 自由						
发泡 (Kg/m ³)	24.5	25.0	25.0	25.0	25.1	25.3
抗压强度 (Kg/m ²)	1.51	0.98	1.05	1.61	1.00	0.95
尺寸稳定性						
(%, -30°C × 24小时)	-0.5	-3.6	-5.8	-1.0	-4.8	-7.2
导热性						
(4,184kJ/m.hr.°C)	0.0168	0.0179	0.0182	0.0165	0.0180	0.0183

(1) 带有面料的硬质聚氨酯泡沫体复合材料的制备

根据上述的实施例进行本发明的带有面材的硬质聚氨酯泡沫体复合材料的制备。

在表1,表2和表5中所列举的实施例和比较实施例中的所制得的多元醇被用作硬质聚氨酯泡沫体的原料。

用于本发明的面材包括：波纹纸板，层压纸和其它纸制品；聚乙烯，聚丙烯，聚氯乙烯和其它合成树脂板；以及铝，钢及其它金属板。

1) 带有一面面材的聚氨酯泡沫体复合材料

按照表15中所列举的相同配方，在下述条件下，将其喷涂在一面板上而制得带有一面面材硬质聚氨酯泡沫体。

在表16中概括了所得产品的性能。

喷涂器：Model — F F Head D Gum

(Gusmer Co., Ltd. 的产品)

输出压力：50 kg/cm²

液体温度：40°C

面板： 波纹纸板

表 15

配方	实 施 例			比较实施例		
	111	112	113	47	48	49
M D I—C R	154	154	124	127	127	127
多元醇(2)(表2)	100	100	100			
多元醇(21)(表5)						
多元醇(1')(表1)				100	100	100
多元醇(2')(表1)						
T C E P	10	10	10	10	10	10
H ₂ O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
L—5420	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Kaolizer No. 1	1.5	1.5	3.0	5.0	5.0	5.0
L L—690D	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
C F C—11				19		
H C F C—141b	33				17	
H C F C—123		46	46			23

注：T C E P：阻燃剂，三(2-氯代乙基)磷酸酯，Dalhachi Chemical Co. 产品。

L L—690D：催化剂，在邻苯二甲酸二辛酯中含有40%(重量)的辛酸铅的溶液。

表 16

	实 施 例			比 较 实 施 例		
	111	112	113	47	48	49
反应活性						
不剥落时间(秒)	4~5	4~5	4~5	.5	5~6	5
下垂现象	无	无	无	无	有	有
表面状态	好	好	好	好	好	好
粘附性	好	好	好	好	好	好
泡沫体密度(kg/m^3)	36.5	37.0	37.0	38.0	39.0	39.0
抗压强度(kg/m^2)	3.33	3.35	3.25	3.25	3.10	2.95
导热性($4.184\text{kJ}/\text{m}\cdot\text{hr}\cdot^\circ\text{C}$)	0.0175	0.0172	0.0176	0.0180	0.0190	0.0188
可燃性						
燃烧时间(秒)	23	24	23	24	35	33
燃烧距离(mm)	18	17	18	19	20	21

注：下垂现象：它是这样的一种现象，当原料混合物喷涂到面板上进行发泡时，在其固化之前，原料沿垂直表面下垂或流下的现象。

可燃性（阻燃性）：根据 A S T M D 1 6 9 1 进行测量的。

2) 带有多面面板的硬质聚氨酯泡沫体的制备

在试验中，按表 1 7 中所列举的配方，在下述条件下，用连续加工的方法制备带有两面面板的硬质聚氨酯泡沫体复合材料板。

发泡机：高压泡沫涂布机 Model — M Q

(Hennecke Maschinen Bau 产品)

线速度：1 0 米/分

温 度：原料：3 0 — 4 0 °C，固化炉：5 5 °C

产 品：1 米宽 × 4 0 毫米厚

3 5 毫米泡沫层

面 材：顶面和底面均为层压纸。

产品的表面物理性能列于表 1 8 中。

表 17

		实 施 例			比 较 实 施 例		
		114	115	116	50	51	52
配方 (g)							
MDI—CR		145	145	118	144	144	144
多元醇 (10) (表2)		100	100				
多元醇 (11) (表2)				100			
多元醇 (1') (表1)					100	100	100
多元醇 (2') (表1)							
TCBP		10	10	10	10	10	10
H ₂ O		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
L—5420		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Kaolizer No. 1		0.2	0.2	0.3	3.0	3.0	2.8
CFC—11					37		
HFC—141b		32				30	
HFC—123			44	39			44

表 18

	实 施 例			比 较 实 施 例		
	114	115	116	50	51	52
配方 (表17)	114	115	116	50	51	52
面板和泡沫体之间的粘附性	好	好	好	好	好	好
泡沫体密度 (kg/m^3)	31.5	32.0	31.8	30.0	31.0	31.5
抗压强度 (kg/cm^2)	1.53	1.50	1.60	1.55	1.05	1.00
抗弯强度 (kg/cm^2)	2.40	2.30	2.35	2.45	1.95	1.85
导热性($4.184\text{kJ}/\text{m} \cdot \text{h} \cdot ^\circ\text{C}$)	0.0170	0.0172	0.0173	0.0170	0.0185	0.0186
可燃性						
燃烧时间 (秒)	22	21	21	23	30	31
燃烧距离 (mm)	16	14	15	16	21	20

由这些结果可以看出，本发明的多元醇具有合适的反应活性。因此，发泡组分的混合物即使被喷涂到垂直面材上时也不会产生下垂现象，并且在所用泡沫材料喷涂的表面上有好的表现。也能得到泡沫体对面材的好的粘附力。由此获得的硬质泡沫体具有优良的阻燃性和低的导热性，并提供了性能优良的复合材料板。

被用于制备硬质聚氨酯泡沫体复合材料的配方列于表15和表17中。但是，该配方不仅限于上述的实施例，应该理解为列于实施例1—110中的配方都可用于制备聚氨酯泡沫体复合材料。