

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/36

C08G 18/66



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00803737.X

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1176965C

[22] 申请日 2000.2.1 [21] 申请号 00803737.X

[30] 优先权

[32] 1999. 2. 13 [33] DE [31] 19905989.6

[86] 国际申请 PCT/EP2000/000783 2000.2.1

[87] 国际公布 WO2000/047647 德 2000.8.17

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.13

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 T·海尼曼 W·克莱恩

审查员 叶楠

[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 姜建成

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 微孔水吹塑刚性聚氨酯泡沫

[57] 摘要

本发明涉及通过使多异氰酸酯与乳液形式的多元醇组分反应生产含有氨基甲酸酯基团和/或异氰酸酯基团的水吹塑微孔刚性泡沫的方法。本发明还涉及可在模具中发泡的开孔聚氨酯泡沫。

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

1. 通过使下列物质反应生产小孔刚性聚氨酯和/或多异氰酸酯泡沫的方法:

- a) NCO 含量为 20-48 wt% 的多异氰酸酯,
- 5 b) 乳液形式的多元醇组分, 其平均具有至少两个可与异氰酸酯反应的基团, 并且含有
 - 1) a) 5-99 重量份的一种与水不混溶的多元醇, 其官能度至少为 2, 而其数均分子量为 150-12,500 g/mol,
 - b) 5-90 重量份的一种聚酯多元醇或聚醚酯多元醇, 其数
 - 10 均分子量为 100-30,000g/mol,
 - 2) 0.1-10 重量份的水,
 - 3) 0.5-10 重量份的催化剂,
 - 4) 0-10 重量份的辅助和添加物质;
 - c) 0.5-2 重量份乙氧基化脂肪醇的硫酸钠盐。

15 2. 通过使下列物质反应生产小孔刚性聚氨酯和/或多异氰酸酯泡沫的方法:

- a) NCO 含量为 20-48 wt% 的多异氰酸酯,
- b) 乳液形式的多元醇组分, 其平均具有至少两个可与异氰酸酯反应的基团, 并且含有
 - 20 1) a) 5-99 重量份的一种与水不混溶的多元醇, 其具有至少一个可与异氰酸酯反应并含有氢原子的官能团, 而其数均分子量为 150-12,500 g/mol,
 - b) 5-90 重量份的一种聚酯多元醇或聚醚酯多元醇, 其数均分子量为 100-30,000g/mol,
 - 25 c) 10-95 重量份的一种聚醚多元醇, 其官能度至少为 2, 而其数均分子量为 150-12,500 g/mol,
 - 2) 0.1-10 重量份的水,
 - 3) 0.5-10 重量份的催化剂,
 - 4) 0-10 重量份的辅助和添加物质;
 - 30 c) 0.5-2 重量份乙氧基化脂肪醇的硫酸钠盐。

3. 通过权利要求 1 或 2 的方法生产的小孔刚性聚氨酯和/或多异氰酸酯泡沫。

4. 一种复合材料，其包含顶层、底层和至少一个中间层，其中至少一个中间层是由权利要求3的泡沫构成的。

5. 一种真空绝缘板，其具有一种包含权利要求3的泡沫的填充物质。

5 6. 一种用于冷藏设备的绝缘材料，其包含权利要求3的泡沫。

7. 一种聚氨酯或多异氰酸酯泡沫，其开孔比例 $>85\%$ ，以最小填充量为基准压缩度 $>3\%$ ，它是由权利要求1或2的方法生产的。

微孔水吹塑刚性聚氨酯泡沫

本发明涉及通过使多异氰酸酯与乳液形式的多元醇组分反应生产
5 含有氨基甲酸酯基团和/或异氰酸酯基团的水吹塑微孔(fine cell)刚性泡沫的方法。本发明还涉及可在模具中发泡的开孔聚氨酯泡沫。

根据现有技术，刚性聚氨酯泡沫是由每分子中平均含有至少三个羟基基团的多元醇、至少为双官能团的异氰酸酯、催化剂、吹塑剂和聚硅氧烷-聚氧化烯嵌段共混聚合物及任选地常规添加剂生产的。

10 关于现有技术、所用原材料和相关方法的总结可见 G.Oertel(编)的“Kunststoffhandbuch”，VII 卷，C.Hanser Verlag, Munich, 1983；见 Houben-Weyl 的“有机化学方法”，E20 卷，Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, 1561-1757；和见“Ullmann 化工百科全书”，A21 卷，VCH, Weinheim, 第 4 版，1992, 665-715。

15 一般使用聚醚多元醇或聚酯多元醇或其混合物；在所用多元醇混合物中每分子中平均存在至少三个羟基基团并且所用多元醇混合物的羟值为 100-900。

所形成的刚性聚氨酯泡沫的大部分主要是闭孔的。其本体密度为 5-950 kg.m⁻³，多数为 10-350 kg.m⁻³，20-70 kg.m⁻³ 的本体密度是特别经常使用的。
20

刚性聚氨酯泡沫领域的最新发展涉及用作例如真空面板中的绝缘材料的主要为开孔聚氨酯改性的或多异氰酸酯改性的刚性聚氨酯泡沫的特殊控制生产方法。当将上述开孔刚性泡沫用于真空面板时，尽可能小的孔直径是特别重要的，因为它决定着绝缘效率。孔的直径越小，
25 越不必太抽空以获得特殊绝缘效果。通过现有技术获得的水吹塑刚性聚氨酯泡沫的平均孔直径一般大于 150 μm；具有如此孔直径的泡沫一般不适于真空用途。

原则上开孔刚性聚氨酯泡沫的生产方法是已知的。因此 US-A 5 350 777 描述了长链脂肪酸的碱土金属盐作为开孔剂的应用。

30 EP-A 498 628 描述了通过使用热激活吹塑剂生产开孔刚性泡沫的方法。该方法的缺点是在发泡过程中只有超出最低温度时泡沫才能开孔，因此所得泡沫在由泡沫填充的整个体积中没有均匀的开孔比例。

DE-A 43 03 809 公开了一种利用液体聚烯烃添加剂的开孔性能来生产具有提高开孔比例的刚性泡沫的方法。该方法具有应用领域窄的缺点以及随着聚烯烃添加剂量增加孔迅速粗糙的另一个缺点。

在 US-A 5 250 579 和 US-A 5 312 846 中公开开孔物质具有小于 23 mJ.m⁻² 的表面张力。它们的缺点是含有有机键接的卤素。

本发明的目的是寻找生产水吹塑微孔且任选地开孔的刚性聚氨酯泡沫的方法，其中根据本发明的刚性聚氨酯泡沫即使是在模具中发泡期间也保持了所需的最终性能——开孔和微孔含量。

已经发现当多异氰酸酯与乳液形式的含水多元醇配方一起发泡时可获得微孔且任选地开孔的刚性聚氨酯泡沫。

因此，本发明提供了一种通过使下列物质反应生产小孔刚性聚氨酯和/或多异氰酸酯泡沫的方法：

- a) NCO 含量为 20-48 wt % 的多异氰酸酯，
- b) 乳液形式的多元醇组分，其平均具有至少两个可与异氰酸酯反应的基团，并且含有
 - 1) a) 5-99 重量份的一种与水不混溶的多元醇，其官能度至少为 2，而其数均分子量为 150-12,500 g/mol，
 - b) 5-90 重量份的一种聚酯多元醇或聚醚酯多元醇，其数均分子量为 100-30,000 g/mol，
- 2) 0.1-10 重量份的水，
- 3) 0.5-10 重量份的催化剂，
- 4) 0-10 重量份的辅助和添加物质；
- c) 0.5-2 重量份乙氧基化脂肪醇的硫酸钠盐。

本发明还提供了一种通过使下列物质反应生产小孔刚性聚氨酯和/或多异氰酸酯泡沫的方法：

- a) NCO 含量为 20-48 wt % 的多异氰酸酯，
- b) 乳液形式的多元醇组分，其平均具有至少两个可与异氰酸酯反应的基团，并且含有
 - 1) a) 5-99 重量份的一种与水不混溶的多元醇，其具有至少一个可与异氰酸酯反应并含有氢原子的官能团，而其数均分子量为 150-12,500 g/mol，
 - b) 5-90 重量份的一种聚酯多元醇或聚醚酯多元醇，其数均

分子量为 100-30,000g/mol,

c) 10-95 重量份的一种聚醚多元醇, 其官能度至少为 2, 而其数均分子量为 150-12,500 g/mol,

2) 0.1-10 重量份的水,

5 3) 0.5-10 重量份的催化剂,

4) 0-10 重量份的辅助和添加物质;

c) 0.5-2 重量份乙氧基化脂肪醇的硫酸钠盐。

本发明还提供了一种在模具中生产的聚氨酯或多异氰酸酯泡沫, 根据 DIN ISO 4590-92 测定的其开孔比例>85%, 优选>90%, 压缩度>3%,
10 以最小填充量为基准计。该泡沫可根据本发明方法生产。

根据本发明的多元醇配方包含至少一种聚合物, 该聚合物与水不混溶, 含有至少一个可与异氰酸酯反应的官能团并含有氢原子, 且数均分子量为 150-12,500 g/mol, 优选为 200-1500 g/mol。其实例为: 甘油三酯, 例如蓖麻油或通过酯交换/酰胺化反应用单羟基或多羟基醇或胺改性的蓖麻油,
15 或脂肪酸如硬脂酸、油酸、亚油酸或蓖麻油酸。多元醇配方包含 5-99 重量份, 优选 20-80 重量份这种组分。与水不混溶的聚合物优选为一种至少双官能团的多元醇。

为了具有发泡所必需的官能团, 根据本发明的多元醇配方要包含至少一种多元醇, 该多元醇带有至少两个可与异氰酸酯反应的氢原子
20 且数均分子量为 150-12,500 g/mol, 优选为 200-1500 g/mol。这种多

元醇可通过氧化烯烃与起始化合物的加聚反应获得, 所述氧化烯烃为例如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯、氧化十二烯或氧化苯乙烯, 优选氧化丙烯或氧化乙烯, 所述起始化合物为例如水或多羟基醇如蔗糖、山梨糖醇、季戊四醇、三羟甲基丙烷、甘油、丙二醇、乙二醇、二甘醇以及上述起始化合物的混合物。所用起始化合物也可含或带有至少一个伯、仲或叔氨基基团的化合物, 例如脂族胺如乙二胺、乙二胺低聚物(例如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或五亚乙基六胺)、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N-甲基-或N-乙基-二乙醇胺、1,3-丙二胺、1,3-或1,4-丁二胺、1,2-己二胺、1,3-己二胺、1,4-己二胺、1,5-己二胺或1,6-己二胺, 芳族胺如苯二胺、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)、2,2'-二氨基二苯基甲烷、2,4'-二氨基二苯基甲烷、4,4'-二氨基二苯基甲烷或这些异构体的混合物。多元醇配方包含0-95重量份, 优选10-40重量份这种组分。

根据本发明的多元醇配方还可包含数均分子量为100-30,000 g/mol, 优选为150-10,000 g/mol, 特别优选200-600 g/mol的聚酯多元醇, 可由芳族和/或脂族二羧酸与含有至少两个羟基基团的多元醇制备。二羧酸的实例为邻苯二甲酸、富马酸、马来酸、壬二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、癸二酸、丙二酸、戊二酸和琥珀酸。可以使用单一的二羧酸或不同二羧酸的任意混合物, 替代游离二羧酸, 还可使用相应的二羧酸衍生物如二羧酸的含有1-4个碳原子的醇的单或二酯, 或二羧酸酐。下列化合物优选用作酯化反应的醇组分: 乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、甘油、三羟甲基丙烷或这些物质的混合物。根据本发明的多元醇配方还可包含聚醚酯, 如通过例如EP-A 250 967所述的使邻苯二甲酸酐与乙二醇反应并随后与氧化乙烯反应而获得的。多元醇配方可包含0-90重量份, 优选5-30重量份聚酯多元醇。

根据本发明的多元醇配方还可包含至少一种用量为0-10重量份, 优选0.5-5重量份的催化剂。根据本发明可以使用聚氨酯化学中的常规催化剂。这种催化剂的实例为: 三亚乙基二胺、N,N-二甲基环己胺、丁二胺、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、四甲基二氨基乙基醚、二甲基哌嗪、1, 2-二甲基咪唑、1-氮杂双环[3. 3. 0]辛烷、双(二甲氨基丙基)脌、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N-环己基吗啉、2, 3-二甲基-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、二甲基乙醇胺、乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)、月桂酸锡(II)、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、三(N, N-二甲氨基丙基)-s-六氢三嗪、四甲基氢氧化铵、乙酸钾、乙酸钠、氢氧化钠或其混合物或类似的催化剂。

根据本发明，离子型和非离子型乳化剂也可以 0-10 重量份，优选 0.5-2 重量份的量一起使用。这种乳化剂描述于例如“Römpf Chemie Lexikon”，2 卷，Thieme Verlag, Stuttgart, 第 9 版，1991，第 1156 页及其后各页中。

根据本发明的多元醇组分含有 0.1-10 重量份，优选 0.5-5 重量份水。

多元醇组分以乳液形式使用对于根据本发明的方法是必需的。这意谓着多元醇组分中至少有一种组分不必与配方中的其余组分相混溶；即，通常包含至少一种化合物，该化合物是水不溶性的或不与水混溶的，含有可与异氰酸酯反应的氢原子。已经发现使用乳液形式的多元醇组分可得到孔度小得多的泡沫。

作为异氰酸酯组分可使用芳族多异氰酸酯，如 Justus Liebigs Annalen der Chemie 562(1949) 75 中所述的类型，例如对应于下式者：

$$Q(NCO)_n,$$

其中

n 可具有 2-4 的值，优选 2，并且

Q 代表含有 2-18、优选 6-10 个碳原子的脂族烃基团，含有 4-15、优选 5-10 个碳原子的环脂族烃基团，含有 8-15、优选 8-13 个碳原子的芳族烃基团。

优选如 DE-OS 28 32 253 中所述类型的多异氰酸酯。通常技术上易得的多异氰酸酯是特别优选的，例如，甲苯 2, 4-和 2, 6-二异氰酸酯

及这些异构体的任意混合物(“TDI”),通过苯胺-甲醛缩合并随后进行光气化作用而制备的多苯基多亚甲基多异氰酸酯(“粗MDI”)以及含有碳化二亚胺基团、氨基甲酸酯基团、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(“改性多异氰酸酯”),特别是衍生自甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯或二苯基甲烷4,4'-和/或2,4'-二异氰酸酯的改性多异氰酸酯。

还可以使用上述异氰酸酯与含有至少一个羟基基团的化合物的预聚物。例如,可提到的是含有1-4个羟基基团且(数均)分子量为60-1,400的多元醇-或聚酯。

可一起使用的其它物质为石蜡或脂肪醇或二甲基聚硅氧烷及颜料或染料、以及防老化和气候影响的稳定剂、增塑剂及抑制真菌和细菌的物质、以及填料诸如硫酸钡、硅藻土、炭黑或沉淀的白垩等。它们通常以0-10重量份,优选0-5重量份的量加入到多元醇组分中。

任选地一起使用的表面活性剂和泡沫稳定剂以及调节剂、反应抑制剂、稳定剂、阻燃剂、染料和填料、以及抑制真菌和细菌的物质的其它实例及这些添加剂的使用方法和作用模式的细节在Vieweg/Höchtlen(编)的“Kunststoff-Handbuch”,VII卷,Carl Hanser Verlag, München 1966, 121-205页和G.Oertel(编)的“Kunststoffhandbuch”,VII卷,Carl Hanser Verlag,第2版,München, 1983中给出。

根据DIN ISO 4590-92测定的本发明的聚氨酯或多异氰酸酯模制泡沫的开孔比例>85%,优选>90%,压缩度>3%,以最小填充量为基准计。模塑品的最小填充量为刚好填充模具所必需的最终反应的刚性聚氨酯泡沫的量。

本发明还涉及根据本发明的刚性泡沫作为复合材料元件中间层、作为真空绝缘板的填充物质以及用于冷藏室空腔发泡以及容器构造中的应用。

根据本发明的方法优选用于冷藏和冷冻设备的空腔发泡。它也可用于热绝缘,例如热水罐或长距离加热管的热绝缘。当然泡沫还可由块料发泡法或通过本身已知的双路运输法(见“Kunststoffhandbuch”,7卷:聚氨酯,Carl Hanser Verlag, München, Vienna,第3版,1993,148页)生产。

实施例

多元醇 A: 基于三羟甲基丙烷的聚环氧乙烷聚醚 ($M_n = 300$)

多元醇 B: 基于邻苯二甲酸酐、二甘醇和环氧乙烷的聚醚酯 ($M_n = 375$)

5 多元醇 C: 蓖麻油 [来自 Alberding+Boley, Krefeld]

异氰酸酯: 多苯基多亚甲基多异氰酸酯, NCO 含量为 31.5 wt %
(Desmodur® 44V20, Bayer AG)

稳定剂: 硅酮稳定剂 (Tegostab B 8404, Th. Goldschmidt AG, Essen)

10 乳化剂: 乙氧基化脂肪醇的硫酸钠盐, 30 wt % 在水中 (来自 Servo
公司, NL-Delden)

催化剂 1: 二甲基环己胺

催化剂 2: 乙酸钾 (在二甘醇中, 浓度 25 wt %)

发泡在来自 Hennecke 公司的高压机 HK 165 中进行。每种情况下
生产两个试验样片:

15 试验样片 1: 尺寸为 $50 \times 50 \times 40 \text{ cm}^3$ 的自由发泡块料

试验样片 2: 在模具中发泡; 试验样片的尺寸 $9 \times 40 \times 70 \text{ cm}^3$; 压缩
度 8 %

实施例 1 (对比例)

20 使 100 重量份包含 92 重量份多元醇 C、2.5 重量份催化剂 1、1
重量份催化剂 2、2.5 重量份水和 2 重量份稳定剂的混合物与 145 重
量份异氰酸酯反应。多元醇混合物为白色乳液。

试验样片 1: 本体密度 52 kg/m^3

开孔比例 (DIN ISO 4590-92): 95 %

来自显微照片的孔尺寸 (使用光学显微镜): $100 \mu\text{m}$

25 试验样片 2: 本体密度 75 kg/m^3

开孔比例 (DIN ISO 4590-92): 93 %

来自显微照片的孔尺寸 (使用光学显微镜): $90 \mu\text{m}$

实施例 2 (根据本发明)

30 使 100 重量份包含 19.2 重量份多元醇 A、19.7 重量份多元醇 B、
57.7 重量份多元醇 C、0.8 重量份催化剂 1、0.9 重量份催化剂 2、3.6
重量份乳化剂、0.9 重量份水和 1.4 重量份稳定剂的混合物与 127 重
量份异氰酸酯反应。多元醇混合物为白色乳液。

试验样片 1: 本体密度 46 kg/m^3
开孔比例 (DIN ISO 4590-92): 98%
来自显微照片的孔尺寸 (使用光学显微镜): $90 \text{ }\mu\text{m}$

5 试验样片 2: 本体密度 69 kg/m^3
开孔比例 (DIN ISO 4590-92): 96%
来自显微照片的孔尺寸 (使用光学显微镜): $80 \text{ }\mu\text{m}$

实施例 3 (对比例)

使 100 重量份包含 46.3 重量份多元醇 A、46.3 重量份多元醇 B、2.5 重量份催化剂 1、1 重量份催化剂 2、2 重量份水和 2 重量份稳定剂的
10 混合物与 127 重量份异氰酸酯反应。多元醇混合物为透明溶液。

试验样片 1: 本体密度 46 kg/m^3
开孔比例 (DIN ISO 4590-92): 9%
来自显微照片的孔尺寸 (使用光学显微镜): $160 \text{ }\mu\text{m}$

15 试验样片 2: 本体密度 69 kg/m^3
开孔比例 (DIN ISO 4590-92): 9%
来自显微照片的孔尺寸 (使用光学显微镜): $150 \text{ }\mu\text{m}$

实施例显示通过使用多元醇乳液得到了具有特别孔细度的刚性泡沫。