

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08G 18/72

C08G 18/16

//C08G15/72,101:00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98115668.1

[43]公开日 1999 年 4 月 7 日

[11]公开号 CN 1212971A

[22]申请日 98.7.3 [21]申请号 98115668.1

[30]优先权

[32]97.7.4 [33]DE [31]19728543.0

[71]申请人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 G·格吕克 K·汉恩 U·罗特蒙德
O·沃克特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 生产具有低导热性的硬质聚氨酯泡沫

[57]摘要

导热性低的硬质聚氨酯泡沫通过使

a)有机和/或改性有机多异氰酸酯与

b)至少一种含有至少 2 个反应性氢原子的化合物在

如下组分存在下反应而生产:

c)发泡剂,

d)催化剂以及如果需要

e)助剂和/或添加剂,

其中石墨加到组分 a)和/或 b)中。

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

权 利 要 求 书

1.一种生产具有低导热性的硬质聚氨酯泡沫的方法，通过使

a)有机和/或改性的有机多异氰酸酯与

b)至少一种含有至少 2 个反应性氢原子的化合物

在如下组分存在下反应：

c)发泡剂，

d)催化剂以及如果需要

e)助剂和/或添加剂，

其中在组分 a)和/或 b)中加入石墨。

2.根据权利要求 1 的方法，其中泡沫中石墨含量至多为 20wt %。

3.根据权利要求 1 的方法，其中泡沫中石墨含量为 1 - 10wt %。

4.根据权利要求 1 的方法，其中至少 50 % 的石墨具有低于 20 μ m 的粒径。

5.一种由权利要求 1 - 4 中任一项的方法生产的硬质聚氨酯泡沫。

6.权利要求 5 所要求的硬质 PU 泡沫在复合元件中作为中间层和在制冷设备壳体或加热元件中用泡沫填充中空区域的用途。

说明书

生产具有低导热性的硬质聚氨酯泡沫

本发明涉及一种由本身已知的成形组分在石墨存在下生产硬质聚氨酯(下文简称 PU)泡沫的方法以及这些硬质 PU 泡沫在致冷设备或加热元件中用泡沫填充中空区域的用途,还涉及这些硬质 PU 泡沫作为复合元件的绝缘材料的用途。

生产由硬质 PU 泡沫和至少一层硬质或弹性材料如纸、塑料薄膜、金属片、玻璃无纺织物、碎料板等的覆盖层组成的复合或夹心元件是已知的。还已知在家用电器如致冷设备,例如冰箱或冷冻箱中用硬质 PU 泡沫作为绝缘材料对中空区域进行填充或用这类泡沫包覆热水储箱。为了避免在该泡沫中产生缺陷,可发泡 PU 反应混合物必须在短时间内导入待绝缘的中空区域。通常使用低压或优选高压机器来用泡沫填充这类制品的中空区域。

已知适于这一目的的隔热或隔冷硬质 PU 泡沫可通过使有机多异氰酸酯与一种或多种含有至少两个反应性氢原子的化合物,优选聚酯多元醇和/或聚醚多元醇在发泡剂、催化剂以及如果需要的话还有助剂和/或添加剂存在下反应而生产,通常还同时使用扩链剂和/或交联剂。若适当选取成形组分,则可以这种方式得到具有低导热性和良好机械性能的硬质 PU 泡沫。

生产硬质 PU 泡沫及其在复合元件中用作覆盖层或优选用作芯层以及其在冷却或加热工程中用作绝缘层的综述例如已在《聚氨酯》(Polyurethane), Kunststoff-Handbuch, 第 7 卷, 第 1 版, 1966, Dr. R. Vieweg 和 Dr. A. Höchtlen 编以及第 2 版, 1983, Dr. Günter Oertel 编, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna 中公开。

作为发泡剂在过去一直使用含氯氟烃(CFC),由于已知的臭氧问题,它们最近已由氢氯氟烃(HCFC)替代。因为甚至 HCFC 也有一定的臭氧降低潜力,因此使用无卤发泡剂正日益增加。这类物质的典型代

表是正戊烷和环戊烷。由于技术上的原因，并不单独使用戊烷进行发泡，而是使用由 NCO 基团与水反应就地产生的 CO_2 作为助发泡剂。戊烷的缺点是与 CFC 相比其绝缘性能稍差。因此这种泡沫的导热性降低是一个重要问题。

泡沫的导热性由三部分贡献：气相的导热性，基体的导热性和辐射导热性。因发泡剂和基体是固定的，因此降低导热性的辐射性组分是实践中最重要的可能方法。

已知泡沫的导热性的辐射性组分可通过加入炭黑降低（JP 57147 - 510，DE 3629390，US 4 795 763，US 5 137 930，US 5 149 722，US 5 192607，JP 6 228 267，JP 7082402，US 5 397 808，US 5 565 497，EO - A - 338 131，WO94/13721，WO95/10558）。然而，在 PU 泡沫中的炭黑具有 2 个大缺点：a) 尤其是处理很细材料在起始组分中的分散液是困难的且要求复杂的预防措施和 b) 较硬的炭黑颗粒从长远来看对 PU 计量机器的混合头的精心磨光活塞具有磨损作用。

本发明的目的是降低硬质 PU 泡沫的导热性，同时克服使用炭黑所产生的缺点。

业已发现这一目的可通过使用石墨代替炭黑作添加剂而实现。这能更好地降低 PU 泡沫的导热性，且由于其物理性质，石墨不具有炭黑的上述不利加工性能。

因此本发明提供了一种通过使如下组分反应生产具有低导热性的硬质 PU 泡沫的方法：

- a) 有机和/或改性的有机多异氰酸酯，和
- b) 至少一种含有至少 2 个反应性氢原子的化合物，以及如果需要的话
- c) 发泡剂
- d) 催化剂，以及如果需要的话
- e) 助剂和/或添加剂，

其中该泡沫还包含石墨。

该 PU 泡沫的石墨含量优选为 1 - 20wt %，尤其是 1 - 10wt %，按该泡沫的重量计。较低含量不能充分降低导热性，而较高含量可能导

致损害泡沫骨架。

特别有利的是至少 50 % 的石墨具有低于 20 μ m 的粒径。

为了由本发明的方法生产硬质 PU 泡沫，使用本身已知的成形组分，有关其详情如下所述。

a)合适的有机多异氰酸酯是本身已知的脂族、环脂族、芳脂族和优选芳族多官能异氰酸酯。

具体实例为：在亚烷基链中具有 4 - 12 个碳原子的亚烷基二异氰酸酯，例如十二烷 - 1， 12 - 二异氰酸酯， 2 - 乙基四亚甲基 - 1， 4 - 二异氰酸酯， 2 - 甲基五亚甲基 - 1， 5 - 二异氰酸酯，四亚甲基 - 1， 4 - 二异氰酸酯和优选六亚甲基 - 1， 6 - 二异氰酸酯；环脂族二异氰酸酯如环己烷 - 1， 3 - 和 1， 4 - 二异氰酸酯以及这些异构体的任何混合物， 1 - 异氰酰基 - 3， 3， 5 - 三甲基 - 5 - 异氰酰基甲基环己烷（异佛尔酮二异氰酸酯），六氢甲苯 - 2， 4 - 和 2， 6 - 二异氰酸酯以及相应的异构体混合物，二环己基甲烷 - 4， 4' - 和 2， 2' - 二异氰酸酯以及相应的异构体混合物，优选芳族二异氰酸酯和多异氰酸酯如甲苯 - 2， 4 - 和 2， 6 - 二异氰酸酯及相应的异构体混合物，二苯甲烷 - 4， 4' - ， 2， 4' - 和 2， 2' - 二异氰酸酯及相应的异构体混合物，二苯甲烷 - 4， 4' - 和 2， 4' - 二异氰酸酯的混合物，多苯基多亚甲基多异氰酸酯，二苯甲烷 - 4， 4' - ， 2， 4' - 和 2， 2' - 二异氰酸酯及多苯基多亚甲基多异氰酸酯的混合物（粗 MDI）以及粗 MDI 与甲苯二异氰酸酯的混合物。有机二异氰酸酯和多异氰酸酯可以单独或混合使用。

还经常使用改性的多官能异氰酸酯，即通过有机二异氰酸酯和/或多异氰酸酯的部分化学反应得到的产物。可提及的实例是含有酯、脲、缩二脲、脲基甲酸酯、碳化二亚胺、异氰脲酸酯和/或氨基甲酸乙酯基团的二异氰酸酯和/或多异氰酸酯。具体实例为：含有氨基甲酸乙酯基团且 NCO 含量基于总重量为 33.6 - 15wt %，优选 31 - 21wt % 的有机，优选芳族多异氰酸酯，用低分子量二醇、三醇、二亚烷基二元醇、三亚基二元醇或分子量至多 1500 的聚氧化烯二元醇改性的二苯甲烷 - 4， 4' - 二异氰酸酯或甲苯 - 2， 4 - 或 2， 6 - 二异氰酸酯，其中可以单独

或混合使用的二亚烷基或聚氧化烯二元醇的实例为：二甘醇、二丙二醇、聚氧乙烯、聚氧丙烯和聚氧乙烯-聚氧丙烯二元醇或三醇。还合适的是含 NCO 基团且 NCO 含量基于总重量为 25 - 9wt %，优选 21 - 14wt % 的预聚物，该预聚物由下述聚酯多元醇和/或优选聚醚多元醇和二苯甲烷-4, 4'-二异氰酸酯，甲苯-2, 4-和/或 2, 6-二异氰酸酯或粗 MDI 制备。业已发现有用的其他改性异氰酸酯为含有碳化二亚胺基团和/或异氰脲酸酯环且 NCO 含量基于总重量为 33.6 - 15wt %，优选 31 - 21wt % 的液态多异氰酸酯，例如基于二苯甲烷-4, 4'-, 2, 4'-和/或 2, 2'-二异氰酸酯和/或甲苯-2, 4-和/或 2, 6-二异氰酸酯的那些。

如果需要，改性的多异氰酸酯可相互或与未改性的有机多异氰酸酯如二苯甲烷-2, 2'-和/或 4, 4'-二异氰酸酯，粗 MDI，甲苯-2, 4-和/或 2, 6-二异氰酸酯混合。

业已发现特别有用的且因此优选用于生产硬质 PU 泡沫的有机多异氰酸酯为：甲苯二异氰酸酯和粗 MDI 的混合物，或含有氨基甲酸乙酯基团且 NCO 含量为 33.6 - 15wt % 的改性有机多异氰酸酯混合物，特别是基于甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷-4, 4'-二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯异构体混合物或粗 MDI 的那些，尤其是二苯甲烷二异氰酸酯异构体含量为 30 - 80wt %，优选 30 - 55wt % 的粗 MDI。

b)含有至少两个反应性氢原子的合适化合物(b)优选为官能度为 2 - 8，优选 3 - 8，且羟基数为 150 - 850，优选 350 - 800 的多羟基化合物，且如果需要的话还有扩链剂和/或交联剂。

可提及的多羟基化合物实例为聚硫醚多元醇，聚酯酰胺，含羟基聚缩醛，含羟基脂族聚碳酸酯且优选聚酯多元醇和聚醚多元醇。也可使用至少两种上述多羟基化合物的混合物，只要它们具有上述范围内的平均羟基数。

合适的聚酯多元醇例如可由具有 2 - 12 个碳原子的有机二元羧酸，优选具有 4 - 6 个碳原子的脂族二元羧酸和多元醇，优选具有 2 - 12 个碳原子，优选 2 - 6 个碳原子的二醇制备。合适的二元羧酸实例为丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、马

来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。二元羧酸可以单独使用或相互混合使用。代替游离二元羧酸，也可以使用相应的二元羧酸衍生物如具有 1 - 4 个碳原子的醇的二元羧酸单酯或二酯或二元羧酸酐。优选使用重量比为例如 20 - 35: 35 - 50: 20 - 32 的丁二酸、戊二酸和己二酸的二元羧酸混合物，特别是己二酸。二元醇和多元醇，特别是二醇的实例为：乙二醇，二甘醇，1, 2 - 或 1, 3 - 丙二醇，二丙二醇，1, 4 - 丁二醇，1, 5 - 戊二醇，1, 6 - 己二醇，1, 10 - 癸二醇，甘油和三羟甲基丙烷。优选使用乙二醇，二甘醇，1, 4 - 丁二醇，1, 5 - 戊二醇，1, 6 - 己二醇或至少两种上述二醇的混合物，尤其是 1, 4 - 丁二醇，1, 5 - 戊二醇和 1, 6 - 己二醇的混合物。还可以使用由内酯，例如 ϵ - 己内酯，或羟基羧酸，例如 ω - 羟基己酸衍生而来的聚酯多元醇。

为了制备聚酯多元醇，可将有机，例如芳族和优选脂族，多元羧酸和/或衍生物和多元醇在无催化剂存在下或优选在酯化催化剂存在下缩聚，有利的是在惰性气体如氮气、二氧化碳、氦、氩等气氛中在 150 - 250 °C，优选 180 - 220 °C 的熔体中在大气压至低于大气压的压力下缩聚至所需酸值，该酸值有利的是低于 10，优选低于 2。根据一个优选实施方案，该酯化混合物在上述温度下缩聚至 80 - 30，优选至 40 - 30 的酸值，该缩聚在大气压下且然后在低于 500mbar，优选 50 - 150mbar 的压力下进行。合适的酯化催化剂实例是金属、金属氧化物或金属盐形式的铁、镉、钴、铅、锌、铈、镁、钛和锡催化剂。然而，缩聚也可在稀释剂和/或用于共沸蒸馏出缩聚水的共沸剂如苯、甲苯、二甲苯或氯苯存在下在液相中进行。

为了制备聚酯多元醇，有利的是以 1: 1 - 1.8，优选 1: 1.05 - 1.2 的摩尔比缩聚有机多元羧酸和/或衍生物和多元醇。

所得聚酯多元醇优选具有 2 - 3 的官能度和 150 - 400，特别是 200 - 300 的羟基数。

然而，所用多羟基化合物特别优选为由已知方法制备的聚醚多元醇，例如由一种或多种在亚烷基中具有 2 - 4 个碳原子的氧化烯使用碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾或碱金属醇盐如甲醇钠、乙醇钠、

乙醇钾或异丙醇钾作催化剂和至少一种以键合方式含有 2 - 8 个、优选 3 - 8 个反应性氢原子的引发剂分子通过阴离子聚合或使用路易斯酸如五氯化锑、氟化硼乙醚配合物等或漂白土作催化剂通过阳离子聚合制备。

合适的氧化烯例如是四氢呋喃, 1, 3 - 环氧丙烷, 1, 2 - 或 2, 3 - 环氧丁烷, 氧化苯乙烯以及优选环氧乙烷和 1, 2 - 环氧丙烷。氧化烯可以单独使用, 或者依次或以混合物形式使用。合适的引发剂分子的实例为: 水, 有机二元羧酸如丁二酸、己二酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸, 脂族和芳族的、未烷基化的、N - 单烷基化的、N, N - 和 N, N' - 二烷基化的二胺, 该二胺在烷基中具有 1 - 4 个碳原子, 例如未烷基化的、单烷基化的和二烷基化的乙二胺、二亚乙基三胺, 三亚乙基四胺、1, 3 - 丙二胺、1, 2 - 或 1, 4 - 丁二胺、1, 2 - 、1, 3 - 、1, 4 - 、1, 5 - 和 1, 6 - 己二胺、苯二胺、2, 3 - 、2, 4 - 和 2, 6 - 甲苯二胺以及 4, 4' - 、2, 4' - 和 2, 2' - 二氨基二苯甲烷。

其他合适的引发剂分子为: 链烷醇胺如乙醇胺, 二乙醇胺, N - 甲基乙醇胺和 N - 乙基乙醇胺, N - 甲基二乙醇胺和 N - 乙基二乙醇胺以及三乙醇胺, 和氨。

优选使用多元、特别是三元和/或更多元的醇如乙二醇、1, 2 - 和 1, 3 - 丙二醇、二甘醇、二丙二醇、1, 4 - 丁二醇、1, 6 - 己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇和蔗糖。

聚醚多元醇具有优选 3 - 8, 特别是 3 - 6 的官能度以及优选 300 - 850, 特别是 350 - 800 的羟基数。

其他合适的聚醚多元醇是如 EP - A - 23987 (US - A - 4293657) 所述的密胺 - 聚醚多元醇分散液, 如 DE 29 43689 (US 4305861) 所述由聚环氧化物和环氧树脂硬化剂在聚醚多元醇存在下制备的聚合物 - 聚醚多元醇分散液, 如 EP - A - 62204 (US - A - 4 435 537) 或 DE - A - 3300474 所述的芳族聚酯在多羟基化合物中的分散液, 如 EP - A - 11751 (US 42 43755) 所述的有机和/或无机填料在多羟基化合物中的分散液, 如 DE - A - 31 25 402 所述的聚脲 - 聚醚多元醇分散液, 如 EP - A - 136 571 (US 4 514 526) 所述的异氰脲酸三

(羟烷基)酯-聚醚多元醇分散液以及如 DE - A - 33 42 176 和 DE - A - 33 42 177 (US 4560708) 所述的晶粒悬浮液, 其中在上述专利出版物中的公开内容引入本专利说明书供参考。

与聚酯多元醇一样, 聚醚多元醇可以单独或以混合物形式使用。它们也可以与上述分散液、悬浮液或聚酯多元醇混合并可与含羟基聚酯酰胺、聚缩醛和/或聚碳酸酯混合。

合适的含羟基聚缩醛例如是可由二元醇如二甘醇、三甘醇、4, 4' - 二羟基乙氧基 - 二苯基二甲基甲烷或己二醇和甲醛制备的化合物。合适的聚缩醛也可通过环状缩醛的聚合制备。

合适的含羟基聚碳酸酯是本身已知的那些, 它们可通过使二醇如 1, 3 - 丙二醇、1, 4 - 丁二醇和/或 1, 6 - 己二醇、二甘醇、三甘醇或四甘醇与碳酸二芳基酯, 例如碳酸二苯酯, 或光气反应而制备。

聚酯酰胺包括例如由多元饱和和/或不饱和羧酸或其酐与氨基醇或多官能醇与氨基醇和/或多胺的混合物得到的主要呈线性的缩合产物。

该硬质 PU 泡沫可使用或不使用扩链剂和/或交联剂制备。然而, 加入扩链剂、交联剂或需要的话加入其混合物已证明对改变机械性能是有利的。所用扩链剂和/或交联剂优选为链烷醇胺且尤其为分子量低于 400, 优选为 60 - 300 的二醇和/或三醇。合适扩链剂和/或交联剂的实例为链烷醇胺如乙醇胺和/或异丙醇胺, 二链烷醇胺如二乙醇胺、N - 甲基二乙醇胺、N - 乙基二乙醇胺、二异丙醇胺, 三链烷醇胺如三乙醇胺、三异丙醇胺和环氧乙烷或 1, 2 - 环氧丙烷与亚烷基中具有 2 - 6 个碳原子的亚烷基二胺的加成产物, 如 N, N' - 四(2 - 羟乙基)乙二胺和 N, N' - 四(2 - 羟丙基)乙二胺, 具有 2 - 14 个、优选 4 - 10 个碳原子的脂族、环脂族和/或芳脂族二醇, 如乙二醇、1, 3 - 丙二醇、1, 10 - 癸二醇、邻 -、间 -、对 - 二羟基环己烷、二甘醇、二丙二醇以及优选 1, 4 - 丁二醇、1, 6 - 己二醇和双(2 - 羟乙基)氢醌, 三醇如 1, 2, 4 - 或 1, 3, 5 - 三羟基环己烷, 甘油和三羟甲基丙烷以及基于环氧乙烷和/或 1, 2 - 环氧丙烷的低分子量含羟基聚氧化烯, 和芳族二胺如甲苯二胺和/或二氨基二苯基甲烷, 还有作为引发剂分子的上述链烷醇胺, 二醇和/或三醇。

若将扩链剂、交联剂或其混合物用于生产硬质 PU 泡沫, 则它们有利地以基于含有至少两个反应性氢原子的化合物重量为 0 - 20wt %, 优选 2 - 5wt % 的量使用。

c) 所用发泡剂为常用物理发泡剂如链烷烃、链烯烃、环烷烃、酯类、醚类、酮类、缩醛、氟代链烷烃、氢氟氟代链烷烃等。具体实例为: 丁烷、正戊烷、异戊烷、环戊烷、环己烷、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲乙醚、二乙醚、丙酮、甲醛缩二甲醇、四氟乙烷、二氟一氯甲烷或 1, 1, 1 - 二氟一氯乙烷。当然, 物理发泡剂也可混合使用。物理发泡剂与水, 即水与异氰酸酯反应生成的 CO_2 的组合是有利和优选的。

d) 所用催化剂(d) 尤其为能大大加速组分(b) 的含羟基化合物与多异氰酸酯的反应的化合物。合适的催化剂是有机金属化合物, 优选有机锡化合物如有机羧酸的锡(II) 盐, 如乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II) 和月桂酸锡(II), 以及有机羧酸的二烷基锡(IV) 盐, 例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡。有机金属化合物单独使用或优选与强碱性胺一起使用。可提到的实例是脒类, 如 2, 3 - 二甲基 - 3, 4, 5, 6 - 四氢嘧啶, 叔胺如三乙胺、三丁胺、二甲基苄胺、N - 甲基吗啉、N - 乙基吗啉、N - 环己基吗啉、N, N, N', N' - 四甲基乙二胺、N, N, N', N' - 四甲基丁二胺或 N, N, N', N' - 四甲基己二胺, 五甲基二亚乙基三胺、双(二甲氨基乙基) 醚、双(二甲氨基丙基) 脲、二甲基哌嗪、1, 2 - 二甲基咪唑、1 - 氮杂双环[3.3.0]辛烷以及优选 1, 4 - 二氮杂双环[2.2.2]辛烷和链烷醇胺化合物如三乙醇胺、三异丙醇胺、N - 甲基二乙醇胺和 N - 乙基二乙醇胺以及二甲基乙醇胺。

其他合适的催化剂为: 三(二烷氨基烷基) - s - 六氢三嗪, 尤其是三(N, N - 二甲氨基丙基) - s - 六氢三嗪, 四烷基氢氧化铵如四甲基氢氧化铵, 碱金属氢氧化物如氢氧化钠以及碱金属醇盐如甲醇钠和异丙醇钾, 还有具有 10 - 20 个碳原子且可能带有 OH 侧基的长链脂肪酸的碱金属盐。优选使用 0.001 - 5wt %, 特别是 0.05 - 2wt % 的催化剂或催化剂组合, 以组分(b) 的重量为基准计。

e)如果需要,也可将助剂和/或添加剂掺入生产硬质 PU 泡沫的反应混合物中。可提到的实例是表面活性物质、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、水解抑制剂、抗真菌物质和抗细菌物质。

合适的表面活性物质例如是用来帮助均化原料且也可适于调节泡孔结构的化合物。可提到的实例是乳化剂如蓖麻油硫酸或脂肪酸的钠盐,还有脂肪酸的胺盐,如油酸二乙基胺、硬脂酸二乙醇胺、蓖麻醇酸二乙醇胺,磺酸盐,如十二烷基苯-或二萘基甲烷二磺酸和蓖麻油酸的碱金属或铵盐;泡沫稳定剂如硅氧烷-氧化烯共聚物和其他有机聚硅氧烷,乙氧基化烷基酚,乙氧基化脂肪醇,石蜡油,蓖麻油或蓖麻油酸酯,土耳其红油以及花生油和泡孔调节剂如石蜡、脂肪醇和二甲基聚硅氧烷。具有聚氧化烯和氧代链烷烃基团作侧基的低聚聚丙烯酸酯也适于改进乳化作用,泡孔结构和/或稳定泡沫。表面活性物质通常的用量基于每 100 重量份组分 (b) 为 0.01 - 5 重量份。

用于本发明目的的填料,特别是增强填料例如为本身已知的常规的有机或无机填料,增强材料,增重剂,改进漆、涂层的磨耗性能的试剂等。具体实例为:无机填料如硅质矿物,例如片状硅酸盐如叶蛇纹石、蛇纹石、角闪石、闪石、纤蛇纹石、滑石;金属氧化物如高岭土、氧化铝、硅酸铝、二氧化钛和铁氧化物,金属盐如白垩、重晶石和无机颜料如硫化镉、硫化锡,还有玻璃颗粒。合适有机填料的实例为:密胺、松香、环戊二烯基树脂和接枝聚合物。

无机和有机填料可单独或混合使用,且有利的是基于组分(a)和(b)的重量以 0.5 - 50wt %, 优选 1 - 40wt % 的量掺入反应混合物中。

合适的阻燃剂例如是磷酸三甲苯酯,磷酸三(2-氯乙基)酯,磷酸三(2-氯丙基)酯,磷酸三(1,3-二氯丙基)酯,磷酸三(2,3-二溴丙基)酯和二磷酸四-顺-(2-氯乙基)乙烯酯。

除上述卤代磷酸酯外,还可以使用无机阻燃剂如红磷、水合氧化铝、三氧化铋、五氧化二砷、多磷酸铵和硫酸钙或氰尿酸衍生物如密胺或至少两种阻燃剂如多磷酸铵和密胺以及如果需要还有淀粉的混合物来使根据本发明生产的硬质 PU 泡沫具有阻燃性。通常,业已发现有利的是对每 100 重量份组分(a)-(c)使用 5 - 50 重量份,优选 5 - 25 重量份上述阻

燃剂或混合物。

有关上述其他常规助剂和添加剂的其他细节可在专业文献中找到，例如 J.H. Saunders 和 K. C. Frisch 的专论：“高聚物 (High Polymers)”，第 XVI 卷，聚氨酯，第 1 和第 2 部分，Interscience Publishers, 1962 或 1964，或 Kunststoff-Handbuch，聚氨酯，第 VII 卷，Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna，第 1 版，第 2 和 3 版，1966，1983 和 1993。

根据本发明，使用石墨作为降低导热性的添加剂。基于泡沫，石墨的加入量至多 20wt %，优选 1 - 10wt %。特别有用的石墨形式是细磨的石墨颗粒，其粒子分布为至少 50 % 低于 20 μ m，优选低于 10 μ m。

有利的是在通过混合各组分生产泡沫之前在搅拌下将石墨分散在成形组分(a)和/或成形组分(b)中。

为了生产硬质 PU 泡沫，有机未改性或改性的多异氰酸酯(a)、较高分子量的含至少两个反应性氢原子的化合物以及如果需要的话扩链剂和/或交联剂(b)以如下用量反应，其用量使多异氰酸酯(a)的 NCO 基团与组分(b)的反应性氢原子总和的当量比为 0.85 - 1.25 : 1，优选 0.95 - 1.15 : 1，特别是约 1.0 - 1.10 : 1。若含有氨基甲酸乙酯基的泡沫通过形成异氰脲酸酯基团来改性，例如以增加阻燃性，则通常使用的多异氰酸酯(a)的 NCO 基团与组分(b)的反应性氢原子总和之比为 1.5 - 10 : 1，优选 1.5 - 6 : 1。

硬质 PU 泡沫可以通过预聚物方法或优选通过一步法借助已知混合设备间歇或连续生产。

业已发现特别有利的是使用双组分方法且混合成形组分(b)、(c)、(d)和(e)（如果使用的话）作多元醇组分（A 组分），使用有机多异氰酸酯和如果需要的话发泡剂(c)作组分（B）。

起始组分在 15 - 90 $^{\circ}$ C，优选 20 - 35 $^{\circ}$ C 下混合，并导入一开放的加热或不加热模具中，其中反应混合物在基本不加压下发泡以避免致密的表面区。为了形成复合元件，在覆盖层的一侧，有利的是反侧涂上可发泡反应混合物，例如通过浇注或喷雾，并将混合物发泡和固化得到硬质 PU 泡沫。

由本发明方法生产的硬质 PU 泡沫优选具有 20 - 50g/l 的密度。

该硬质 PU 泡沫优选用作复合元件中的绝热中间层且用于用泡沫填充致冷设备壳体的中空区，尤其用于冰箱和冷冻箱，以及用作热水储箱的外包层。该产品还适于绝缘加热的材料，作为发动机外罩和作为管的护套。

在所有实施例中，在尺寸为 $20 \times 20 \times 20\text{cm}$ 的木制模具中生产泡沫。为测量导热性，从泡沫块上锯下尺寸为 $20 \times 20 \times 5\text{cm}$ 的样品并以常规的试验仪器（型号：Lambda-Control，购自 Hesto/6070, Langen）测量。因为实际上泡沫的气相组成以及导热性因 CO_2 扩散出和空气扩散入而在储存时发生变化，因此在测量前在 70°C 下将样品加热 7 天。试验表明 CO_2 /空气交换在该时间后停止且得到恒定的导热值。在平行和垂直于发泡方向的两个方向上进行测量，因为自由发泡的 PU 泡沫通常显示各向异性且两个方向上的导热性不同。

使用下列 5 种石墨(制造商：Graphitewerk Kropfmühl AG)。

类型	制造商命名	% C (最小)	粒径分布 (50 % 值)
A	AF	96-97	8.5-11.0 μm
B	AFspez.	99.5	6.0-8.5
C	UF4	96-97	5.5-7.0
D	UF4	99.5	5.5-7.0
E	UF2	96-97	4.0-5.5

为生产泡沫，制备具有如下组成的多元醇预混物。

78 重量份聚醚多元醇，其羟基数为 400mg KOH/g ，由 1，2 - 环氧丙烷与蔗糖的阴离子加聚制备。

15 重量份聚醚多元醇，其羟基数为 105mg KOH/g ，由 1，2 - 环氧丙烷与二丙二醇的阴离子加聚制备

2.5 重量份基于聚硅氧烷的泡沫稳定剂（UCC 的 Polyurax[®] SR 321）

2.0 重量份 N，N - 二甲基环己基胺

将相应发泡剂加入多元醇预混物中并随后搅拌加入石墨。将所得分散液与 Lupranat[®]M20（二苯甲烷二异氰酸酯与多苯基多亚甲基多异氰

酸酯的混合物； NCO 含量为 31wt %) 混合并使其发泡。各实施例的反应混合物组成、 CO₂/空气交换完成后测得的导热值以及加入石墨所引起的导热性降低值示于下表中。

表 1

实施例	1 (对比)	2	3	4	5	6	7 (对比)	8
多元醇预混物	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5
水	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.5	2.5
正戊烷	-	-	-	-	-	-	11	11
环戊烷	9	9	9	9	9	9	-	-
石墨 A	-	3	-	-	-	-	-	3
石墨 B	-	-	3	-	-	-	-	-
石墨 C	-	-	-	3	-	-	-	-
石墨 D	-	-	-	-	3	-	-	-
石墨 E	-	-	-	-	-	3	-	-
泡沫密度 (g/l)	28.4	28.6	29.6	29.4	29.5	28.8	25.4	26.1
平行于发泡方向的 导热性 (mW/mK)	29.3	27.6	27.4	27.2	26.7	27.8	29.7	28.1
导热性降低 (mW/mK)	-	1.7	1.9	2.1	2.6	1.5	-	1.6
垂直于发泡方向的 导热性 (mW/mK)	21.8	21.0	21.0	21.1	20.6	21.3	22.1	21.5
导热性降低	-	0.8	0.8	0.7	1.2	0.5	-	0.6