

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410100010.9

[51] Int. Cl.

C08G 18/32 (2006.01)

C08J 9/02 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1293112C

[22] 申请日 2004.11.30

[21] 申请号 200410100010.9

[30] 优先权

[32] 2004.1.8 [33] KR [31] 2004-0001036

[32] 2004.5.14 [33] KR [31] 2004-0034455

[73] 专利权人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 石祥祚 金俸丘 安长洙 金孝燮

梁大成 安盛浩 金洪起 李锡兆

金贞焄

[56] 参考文献

DE44440026 1996.5.23 B29C67/20

US4661531 1987.4.28 C08G18/14

US5488070 1996.1.30 C08J9/34

CN1086226 1994.5.4 C08J9/00

WO9748757 1997.12.24 C08J9/14

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 柳春琦

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称

刚性聚氨酯泡沫塑料的生产方法

[57] 摘要

一种生产刚性聚氨酯泡沫塑料的方法，它包括：将成核剂和多元醇及泡沫稳定剂混合来乳化成核剂；在下列时间之一混和水、催化剂和发泡剂来制备多元醇混合物：乳化前、乳化过程中及乳化后；以及将多元醇混合物和多异氰酸酯反应。

1. 一种生产刚性聚氨酯泡沫塑料的方法，它包括：
用多元醇总量的预定部分和泡沫稳定剂总量的预定部分乳化成核剂，形成多元醇混合物；
将水、催化剂、多元醇总量的剩余部分、泡沫稳定剂的剩余部分、及发泡剂与多元醇混合物混合；以及
将混合的多元醇混合物与多异氰酸酯反应。
2. 权利要求1所述的方法，其中多元醇总量的预定部分是多元醇总量的10~30重量份。
3. 权利要求1所述的方法，其中成核剂包括全氟化链烯烃，该全氟化链烯烃至少包含6个碳原子。
4. 权利要求1所述的方法，其中成核剂具有的沸点为20~80℃。
5. 权利要求1所述的方法，其中相对于每100重量份多元醇总量，成核剂的量是0.5~5重量份。
6. 权利要求1所述的方法，其中多元醇总量中含有聚芳烃多元醇，相对于每100重量份总多元醇，聚芳烃多元醇为15~70重量份。
7. 权利要求6所述的方法，其中聚芳烃多元醇包括甲苯二胺基多元醇。
8. 权利要求1所述的方法，其中发泡剂是烃。
9. 权利要求8所述的方法，其中烃是环戊烷。
10. 权利要求1所述的方法，其中成核剂的乳化是由均相混合机在1000~6000rpm的转速下完成的。

刚性聚氨酯泡沫塑料的生产方法

相关申请的交叉参考

本申请要求分别于2004年1月8日和2004年5月14向韩国知识产权局提交的韩国专利申请2004-0001036和2004-0034455的权益，其公开内容通过引用结合在此。

发明背景

本发明涉及制备刚性聚氨酯泡沫塑料的方法，具体而言，涉及通过使用乳化的成核剂来制备具有改进绝热性能的刚性聚氨酯泡沫塑料的方法。

为了得到刚性聚氨酯泡沫塑料，通常使用CFCs(含氯氟烃)如三氯氟代甲烷或二氯氟代甲烷作发泡剂。然而，因为CFCs破坏臭氧层或引起温室效应，其被认为是对环境有破坏作用的物质。因此，目前已经禁止生产和使用CFCs，并正在被其他取代物替代。

作为CFCs的取代物，已经使用HCFCs(含氢氯氟烃)来作发泡剂。与CFCs比较，HCFCs对臭氧层的破坏较小。使用HCFCs形成的刚性聚氨酯泡沫塑料的闭孔尺寸为200~300 μm ，这要大于使用CFCs形成的刚性聚氨酯泡沫塑料的闭孔尺寸。但由于HCFCs的气体绝热指数(绝热指数：0.0094mW/mk)低，使用HCFCs的刚性聚氨酯泡沫塑料具有出色的绝热性能(绝热指数：0.0144mW/mk)。然而因为HCFCs在某种程度上也会破坏臭氧层，它们的使用也逐渐减少。

同时，目前建议使用不破坏臭氧层的烃类发泡剂如环戊烷。

然而，因为使用环戊烷形成的刚性聚氨酯泡沫塑料具有大的200~300 μm 的闭孔尺寸，且环戊烷的绝热指数为0.012mW/mk，高于CFCs和HCFCs的绝热指数，这种刚性聚氨酯泡沫塑料的绝热性能是无效的(绝热指数：0.0165mW/mk)。因此，为了获得与使用CFCs和HCFCs形成的刚性聚氨酯泡沫

塑料所获得的绝热效果同样的绝热效果，需要更大体积的使用环戊烷形成的刚性聚氨酯泡沫塑料。

为解决上述和/或其他问题，已经在反应中使用一种成核剂如全氟化链烯烃。然而因为这种成核剂使反应体系不稳定，结果是所得到的刚性聚氨酯泡沫塑料显示的绝热性能差。

发明概述

因此本发明的一个方面是提供了一种生产具有出色绝热性能的刚性聚氨酯泡沫塑料的方法。

本发明的另一些方面和/或优点将在下文的叙述中阐明，通过说明这些方面和/或优点将是显而易见的，或可通过本发明的实践来了解。

本发明上述和/或其他方面将通过提供生产刚性聚氨酯泡沫塑料的方法来达到，这种方法包括：将成核剂和多元醇及泡沫稳定剂混合来乳化成核剂，在乳化前、乳化过程中或在乳化后将水、催化剂及发泡剂和多元醇混合物混合制备多元醇混合物，以及将多元醇混合物和多异氰酸酯反应。

根据本发明的一个方面，多元醇混合物的制备进一步包括在乳化前、乳化过程中或乳化后混合至少一种附加多元醇和附加泡沫稳定剂。

根据本发明的一个方面，成核剂包括全氟化链烯烃，此全氟化链烯烃至少包含6个碳原子。

根据本发明的一个方面，成核剂的沸点为20~80°C。

根据本发明的一个方面，相对于每100重量份含有多元醇和附加多元醇的总多元醇，成核剂的量是0.5~5重量份。

根据本发明的一个方面，含有多元醇和附加多元醇的总多元醇中，包含15~70重量份的聚芳烃多元醇。

根据本发明的一个方面，聚芳烃多元醇包括甲苯二胺基多元醇。

根据本发明的一个方面，发泡剂是烃。

根据本发明的一个方面，烃是环戊烷。

根据本发明的一个方面，由均相混合机以大约1000~6000rpm的转速

进行乳化成核剂的搅动。

附图简述

通过下文结合附图对实施方案的说明，使本发明的这些和/或其他方面和优点变得清晰且更加容易理解。附图为：

图1表示根据本发明方法的一个实施方案的操作流程图。

图2表示根据本发明方法的另一个实施方案的操作流程图。

实施方案详述

现在将详细地叙述本发明实施方案，其实例将通过附图举例说明，其中同样的参考数字贯穿全文代表相同的基本参数。下文参考图表来描述的实施方案将对本发明加以说明。

下文将更详细地说明本发明。

一种根据本发明实施方案制备刚性聚氨酯泡沫塑料的方法，这种方法使用乳化的成核剂，成核剂被包含在多元醇混合物中并与多异氰酸酯反应。

通常，绝热性能由下列等式(1)表示：

$$\lambda_{\text{总}} = \lambda_{\text{气}} + \lambda_{\text{固}} + \lambda_{\text{辐射}}$$

等式(1)中， $\lambda_{\text{气}}$ 是存在于刚性聚氨酯泡沫塑料闭孔中的发泡剂的绝热指数，相当于总绝热指数($\lambda_{\text{总}}$)的74%。此外，发泡剂的组成将影响刚性聚氨酯泡沫塑料的绝热性能。这样，增加发泡剂的量使得刚性聚氨酯泡沫塑料具有低的绝热指数，可获得进一步改进的绝热性能。 $\lambda_{\text{固}}$ 是包括刚性聚氨酯泡沫塑料的聚氨酯树脂的绝热指数，相当于 $\lambda_{\text{总}}$ 的10%。刚性聚氨酯泡沫塑料的密度可能会影响此绝热指数。但大多数刚性聚氨酯泡沫塑料几乎不受密度的影响。通常，密度为30~40kg/m³的刚性聚氨酯泡沫塑料呈现出极有效的绝热性能。 $\lambda_{\text{辐射}}$ 是刚性聚氨酯泡沫塑料闭孔之间存在辐射时的绝热指数，相当于 $\lambda_{\text{总}}$ 的16%。此外，刚性聚氨酯泡沫塑料的闭孔尺寸也影响其绝热性能，它与闭孔尺寸成正比。

因此，如果使用具有高绝热指数的环戊烷作发泡剂，应该降低等式(1)

中的 $\lambda_{\text{辐射}}$ 来改善绝热性能。 $\lambda_{\text{辐射}}$ 可通过减小闭孔尺寸来降低。

为了通过减小闭孔尺寸来改善刚性聚氨酯泡沫塑料的绝热指数，本发明采用了液相成核剂。将成核剂加入反应，在反应的起始阶段产生无数的微泡核。此微泡核甚至在反应的末尾阶段仍维持它们的状态，这样闭孔的尺寸就小。

然而，在制备刚性聚氨酯泡沫塑料的常规反应体系中，加入成核剂会使反应体系变得不稳定，因为高密度的成核剂很容易引起相分离。这样，小尺寸闭孔的维持是困难的。

为了解决上述问题，本发明的一个实施方案在乳化状态使用成核剂。在用乳化的成核剂制备刚性聚氨酯泡沫塑料的反应体系中，当全部组分混合时，微泡核通常在反应的起始阶段产生。混合后，由于化学反应和发泡剂的膨胀，反应物体积增大，然后接着进行聚氨酯反应。在闭孔尺寸小于150 μm 时终止发泡，此反应物固化。

尤其是，通过加入乳化的成核剂，因为极性多元醇和非极性成核剂之间的不相容性，在反应起始阶段会产生无数的微泡核。此反应物由于成核剂的不相容性而维持在乳化状态，乳化状态防止闭孔由于降低闭孔表面张力而增长。这样从反应开始到结束多数微泡核得以保持，使固化的刚性聚氨酯泡沫塑料的闭孔尺寸最小化。

将通过本发明乳化成核剂方法的实施方案，对本发明加以更详细地说明。通常，通过多异氰酸酯和多元醇混合物的反应制备刚性聚氨酯泡沫塑料，多元醇混合物含有水、泡沫稳定剂、发泡剂、催化剂、多元醇和成核剂。

将成核剂、泡沫稳定剂和多元醇混合得到乳化的成核剂。在得到乳化成核剂的过程中，可加入全部反应使用总量的全部或部分的水、催化剂及发泡剂。在得到乳化成核剂的过程中，泡沫稳定剂和多元醇的量，尤其多元醇的量可以是全部反应使用总量的一部分。即例如，成核剂由泡沫稳定剂和多元醇乳化后，其中多元醇的量是总多元醇的30%，与附加多元醇、附加泡沫稳定剂、水、催化剂和发泡剂混合可获得多元醇混合物。用部分的总多元醇乳化成核剂比用总多元醇乳化成核剂更有效。在本发明的一个方面中，可用

10~30重量份的总多元醇乳化成核剂。

此外,可用多种方法获得带有乳化成核剂的多元醇混合物。例如,用泡沫稳定剂和多元醇使成核剂乳化,随后加入(及混合)水和催化剂,然后加入(及混合)发泡剂,就能够获得带有乳化成核剂的多元醇混合物。还有,搅动多元醇混合物本身也可获得带有乳化成核剂的多元醇混合物。

即,在用乳化成核剂制备多元醇混合物时,多元醇、泡沫稳定剂和成核剂的混合是基本的,这里有水、催化剂、发泡剂、可能使用的附加多元醇及附加泡沫稳定剂的各种结合。

在本发明的一个方面中,成核剂可包括全氟化链烯烃,此全氟化链烯烃含有至少6个碳原子,沸点为20-80°C。如果成核剂的沸点低于20°C,这种成核剂可以在反应发生前蒸发。相反如果成核剂沸点高于80°C,这种成核剂即使在反应终点也不蒸发。本发明的一个方面中,相对于每100重量份含有多元醇和附加多元醇的总多元醇,成核剂的量可以是0.5~5重量份。如果成核剂的量低于0.5重量份,生成的刚性聚氨酯泡沫塑料的绝热性能几乎没有改善。相反,如果成核剂的量高于5重量份,生成的刚性聚氨酯泡沫塑料的绝热性能几乎不再进一步改进,这样是不经济的。

总多元醇可包括聚芳烃多元醇。聚芳烃多元醇可以包括但不限于甲苯二胺基多元醇、亚甲基二苯二胺基多元醇及双酚-A基多元醇。聚芳烃多元醇可以仅包含甲苯二胺基多元醇。除了聚芳烃多元醇,多元醇还可以是聚醚多元醇。聚芳烃多元醇稳定乳化成核剂,这样改善了刚性聚氨酯泡沫塑料的性能。

在本发明的一个方面中,相对于每100重量份总多元醇,聚芳烃多元醇的量可为15~70重量份。如果聚芳烃多元醇的量低于15重量份,生成的刚性聚氨酯泡沫塑料的绝热性能几乎没有改进。相反如果聚芳烃多元醇的量高于70重量份,则生成的刚性聚氨酯泡沫塑料变脆。

在本发明的一个方面中,总多元醇可包含15~70重量份OH值为350~550的甲苯二胺基多元醇、10~30重量份OH值为360~490的蔗糖甘油基多元醇、5~15重量份OH值为350~450的三羟甲基丙烷基多元醇、以及5~15重量

份OH值为168~670的甘油基多元醇。

根据对CFCs和HCFCs的限制，烃可用作发泡剂。在本发明的一个方面中，烃可以是环戊烷。所生成的包含此发泡剂的刚性聚氨酯泡沫塑料具有差的气体绝热指数，但由于闭孔尺寸的降低，它具有有效的绝热性能。

使用大约1000~6000rpm转速的均相混合机比使用静态混合机更便于成核剂的乳化。在不使总多元醇混合物乳化的实例中，即当成核剂被部分总多元醇混合物乳化时，可单独混合此总多元醇混合物。

将借助于各实施例对本发明进行更详细的说明，这些实施例应该不被认为是对本发明范围的限制。

为了获得下列表1的结果，由垂直模具(1100mm×300mm×50mm)及高压泡沫发生器生产刚性聚氨酯泡沫塑料的试验样品。全部组分的用量以100重量份总多元醇为基础计算。全部组分在发泡前的温度都被调整到20°C。

表1

		实施例		比较例				
		1	2	1	2	3	4	5
多元醇	多元醇 ¹	60	60	60	10	10	10	10
	多元醇 ²	20	20	20	35	35	35	35
	多元醇 ³	10	10	10	-	-	-	-
	多元醇 ⁴	10	10	10	20	20	20	20
	多元醇 ⁵	-	-	-	35	35	35	35
催化剂		2.3	2.3	2.3	2.6	2.6	2.6	2.6
泡沫稳定剂		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
水		1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75	1.75
成核剂 ⁶		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0.3	0.3
发泡剂 ⁷		16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
混合比 ⁸ (多元醇/ 多异氰酸酯)		100/112	100/112	100/112	100/114	100/114	100/114	100/114
闭孔尺寸(μm)		100~ 150	100~ 150	200~ 250	150~ 200	150~ 200	200~ 250	200~ 250
K-因子 ⁹		0.0143	0.0144	0.0155	0.0146	0.0147	0.0154	0.0155
稳定时间 ¹⁰ (天)		7	6	0.25	2	1	3	2
乳化方法 ¹¹		均相混 合机	静态混 合机	-	均相混 合机	静态混 合机	均相混 合机	静态混 合机

- 1 : 甲苯二胺基多元醇(OH值: 350~550)
- 2 : 蔗糖甘油基多元醇(OH值: 360~490)
- 3 : 三羟甲基丙烷基多元醇(OH值: 350~450)
- 4 : 甘油基多元醇(OH值: 168~670)
- 5 : 山梨醇基多元醇(OH值: 400~500)
- 6 : 成核剂(全氟化链烯烃(PFA)): 得自3M公司
- 7 : 环戊烷
- 8 : 混合比(除了多异氰酸酯外, 所有组分与多元醇混合, 设定基数为100)
- 9 : kcal/m. h. °C (绝热指数的单位)
- 10 : 稳定时间(成核剂开始与多元醇分离并下沉时的时间)
- 11: 乳化方法(混合成核剂和预混物的方法, 预混物含有泡沫稳定剂、催化剂、水、多元醇等)

这里使用的术语“OH值”表示羟基值, 其单位是mg KOH/g, 即它是用mg测定的用于中和1g多元醇乙酰化和水解得到的醋酸所消耗的KOH的量。全氟化链烯烃(PFA)是混合物, 其主要成分是全氟化己烯。

混合除了多异氰酸酯和发泡剂外的全部组分来制备预混物。用30%预混物制备乳化的成核剂; 然后, 乳化的成核剂与剩余的预混物混合。接着将发泡剂加到有乳化的成核剂的预混物中制成多元醇混合物。通过多元醇混合物和多异氰酸酯反应制备刚性聚氨酯泡沫塑料。

实施例1和2显示了长的稳定时间即6天和7天, 这表示成核剂能稳定地存在于多元醇混合物中。此外, 它们显示了相对小的100~150 μ m的闭孔尺寸, 这样它们具有有效的绝热指数, 为0.0143或0.0144 kcal/m. h. °C。

比较例1没有乳化成核剂, 尽管它与实施例1和2具有同样的组成。比较例1显示的稳定时间非常短, 即0.25天, 这表示成核剂不能稳定地在多元醇混合物中存在。这样比较例1具有相对大的闭孔尺寸和低效的绝热指数。

比较例2和3的多元醇组成与实施例中的组成不同, 即总多元醇中甲苯

二胺基多元醇的量小到只有10重量份。比较例2和3的稳定时间优于比较例1的，但劣于实施例。此外，比较例2和3的闭孔尺寸和绝热指数也比实施例的闭孔尺寸和绝热指数差。

比较例4和5中不仅甲苯二胺基多元醇的量小，且成核剂的量也小，只有0.3重量份。它们的性能在成核剂没有乳化的比较例1和甲苯二胺基多元醇量相对小的比较例2、3之间。然而由于成核剂的量相对小，比较例4和5的稳定时间比较例2和3的稳定时间长。

此外，使用均相混合机的乳化方法优于使用静态混合机的乳化方法。

如上所述，成核剂的乳化稳定了多元醇混合物中的成核剂，并改善了刚性聚氨酯泡沫塑料的性能。更进一步，聚芳烃多元醇在多元醇混合物中的量及成核剂的量在稳定成核剂和改善刚性聚氨酯泡沫塑料的性能中起着重要的作用。

根据本发明实施方案，使用稳定的成核剂，可获得具有尺寸相对小的隔离孔及出色绝热性能的刚性聚氨酯泡沫塑料。当发泡剂是烃时，本发明是特别有用的。

这样，如图1流程图所示，根据本发明方法的实施方案，生产刚性聚氨酯泡沫塑料的操作可包括：将成核剂与多元醇及泡沫稳定剂混合使成核剂乳化(102)；在下列时间之一通过混和水、催化剂和发泡剂来制备多元醇混合物：乳化前、乳化过程中或乳化后(104)；以及将多元醇混合物和多异氰酸酯反应(106)。如果需要，制备多元醇混合物可进一步包括：在下列时间之一混合至少一种附加多元醇和附加泡沫稳定剂：乳化前、乳化过程中或乳化后(108)。

图2是表示根据本发明方法另一个实施方案的操作流程图。在此实施方案中，生产刚性聚氨酯泡沫塑料的方法包括：用多元醇总量的预定部分及泡沫稳定剂总量的预定部分乳化成核剂，形成多元醇混合物(202)；将水、催化剂、多元醇总量的剩余部分、泡沫稳定剂的剩余部分、及发泡剂与此多元醇混合物混合(204)；及将混合的多元醇混合物与多异氰酸酯反应(206)。此多元醇总量的预定部分典型地是多元醇总量的10~30重量份。成核剂可包

含全氟化链烯烃,全氟化链烯烃至少含有6个碳原子,及其沸点可为20~80°C。相对于每100重量份多元醇总量,成核剂具体的量为0.5~5重量份。总量多元醇中典型地含有聚芳烃多元醇,相对于每100重量份总多元醇其量为15~70重量份,此聚芳烃多元醇可包括例如甲苯二胺基多元醇。发泡剂可以是例如烃类,如环戊烷。

通常由均相混合机以大约1000~6000rpm的转速进行成核剂的乳化。

虽然本发明仅说明及叙述了几个实施方案,本领域的技术人员将理解可在不偏离本发明的原则和精神下改变这些实施方案,本发明的范围已在权利要求书及其等效的要求中限定。

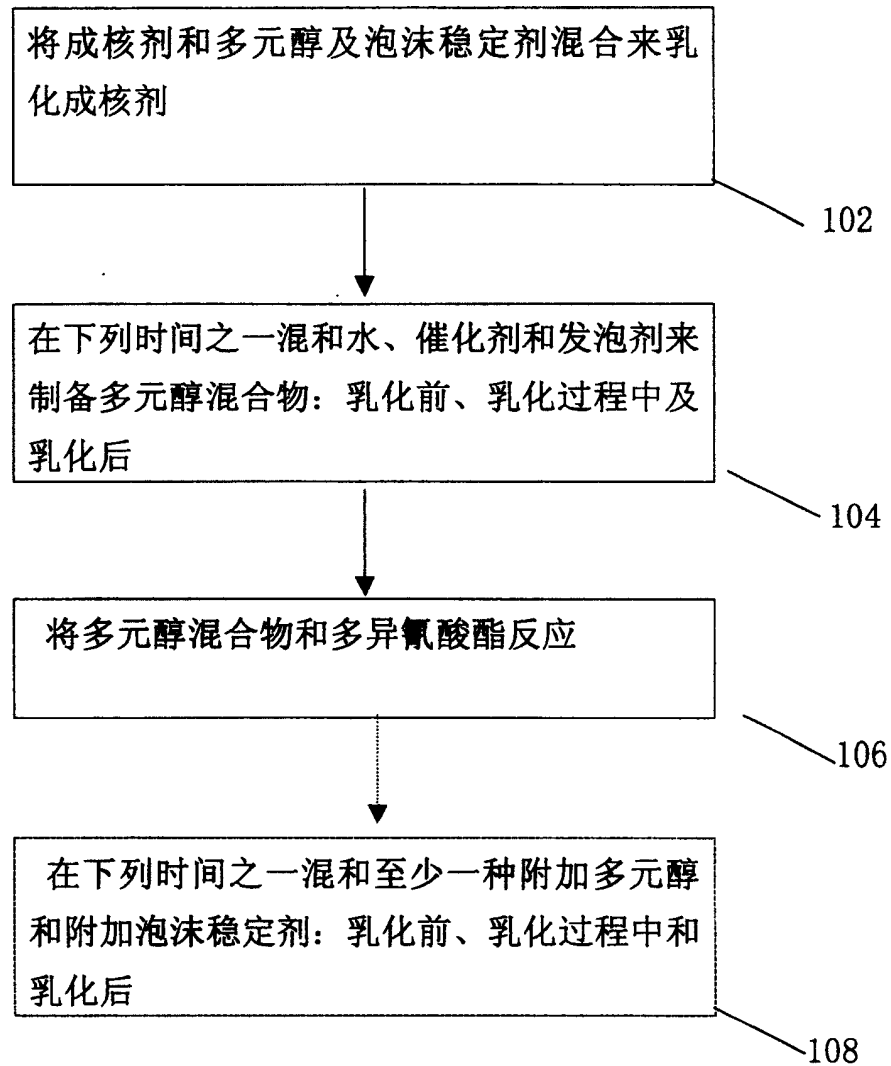


图1

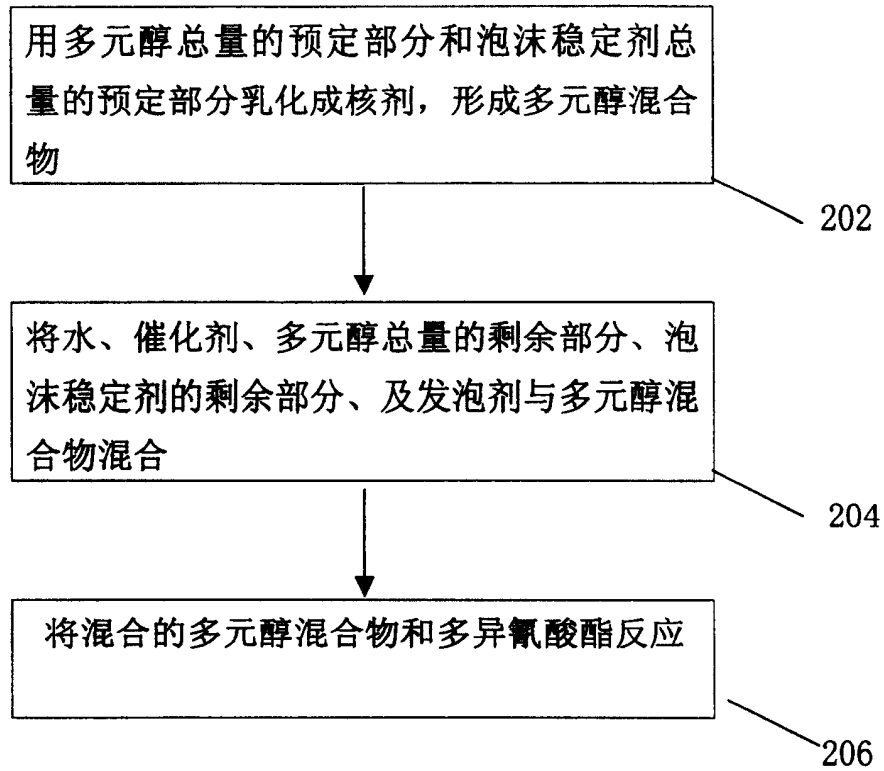


图2