

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 18/00

C08J 9/14

//C08G18/00,101:00



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98107963.6

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1103789C

[22] 申请日 1998.5.8 [21] 申请号 98107963.6

[30] 优先权

[32] 1997.5.8 [33] US [31] 853136

[32] 1997.11.24 [33] US [31] 976979

[71] 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 J·A·曹纳基 K·A·沙布拉姆

[56] 参考文献

EP142689 1985.05.29 C08G18/14

US4751251 1988.06.14 C08G18/14

US5308881 1994.05.03 C08J9/00

US5426127 1995.06.20 C08J9/00

US5432206 1995.07.11 C08J9/00

US5461084 1995.10.24 C08G18/06

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王其灏

权利要求书 5 页 说明书 8 页

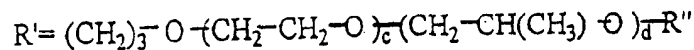
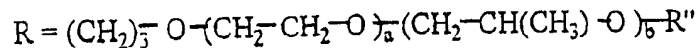
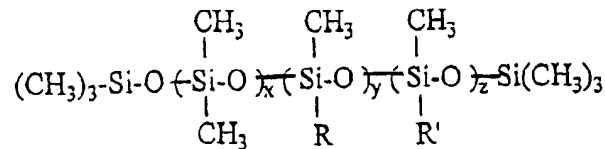
[54] 发明名称 用第三代发泡剂制造的硬质聚氨酯泡沫用的硅氧烷表面活性剂

[57] 摘要

一种通过在聚氨酯催化剂、发泡剂，和硅氧烷表面活性剂的存在下使多异氰酸酯与多元醇反应来制造硬质聚氨酯泡沫的方法，特征在于用 C1 - C4 HFC 或 HCFC，优选 HFC - 245fa 作为发泡剂，并且用聚醚 - 聚硅氧烷共聚物作为硅氧烷表面活性剂，聚醚 - 聚硅氧烷共聚物的总表面活性剂分子量是 12,000 - 100,000g/摩尔，表面活性剂中硅氧烷重量%是 10 - 40%，聚醚部分的分子量是 1200 - 6000g/摩尔，聚醚部分中氧化乙烯的重量%是 30 - 100%(重量)。

ISSN 1008-4274

1. 一种通过在氨酯化催化剂、发泡剂、任选的水，和硅氧烷表面活性剂的存在下使多异氰酸酯与多元醇反应来制造硬质聚氨酯泡沫的方法，其改进之处包括用分子量为 50 - 170g/摩尔、沸点为 -60°C - +50°C
- 5 的 C1 - C4 HFC，或 HCFC - 22 作为发泡剂，并且用下式代表的聚醚 - 聚硅氧烷共聚物作为硅氧烷表面活性剂：



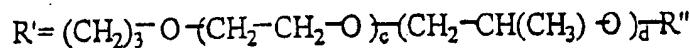
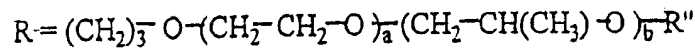
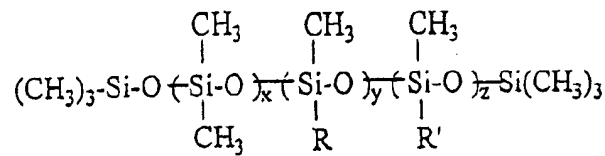
- 其中 R'' 是 H、CH<sub>3</sub> 或 C(O)CH<sub>3</sub>；x 是 50 - 200；y + z 是 3 - 30；x / (y + z) 是 7 - 20；总表面活性剂的分子量是 12,000 - 100,000g/摩尔，表面活性剂中硅氧烷的重量%是 10 - 40% (重量)，聚醚部分的混合平均分子量是 1200 - 6000g/摩尔，聚醚部分中氧化乙烯的重量%是 30 - 100% (重量)。
- 10

2. 权利要求 1 的方法，其中发泡剂是 HFC - 134a、HFC - 236ea、
- 15 HFC - 365mfc、HCFC - 22，或 HFC - 245fa。

3. 权利要求 1 的方法，其中发泡剂是 HFC - 245fa。

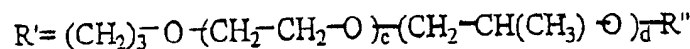
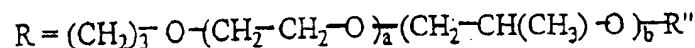
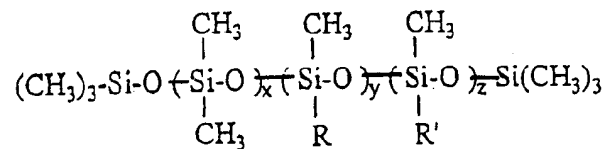
4. 权利要求 1 的方法，其中发泡剂也包含 CFC、另一种 HCFC、另一种 HFC 或戊烷。

5. 一种通过在氨酯化催化剂、发泡剂、任选的水，和硅氧烷表面活性剂的存在下使多异氰酸酯与多元醇反应来制造硬质聚氨酯泡沫的方法，其改进之处包括用分子量为 50 - 170g/摩尔、沸点为 -60°C - +50°C、以及臭氧耗损潜值 < 0.10 的 C1 - C4 HFC 或 HCFC 作为发泡剂，并且用下式代表的聚醚 - 聚硅氧烷共聚物作为硅氧烷表面活性剂：
- 20



其中 R'' 是 H、CH<sub>3</sub>，或 C(O)CH<sub>3</sub>；x 是 50 - 200；y + z 是 3 - 30；x / (y + z) 是 7 - 20；总表面活性剂分子量是 12,000 - 100,000g/摩尔，表面活性剂中硅氧烷重量%是 10 - 40%，聚醚部分的混合平均分子量是 1200 - 6000g/摩尔，聚醚部分中氧化乙烯的重量%是 30 - 100%（重量）。

6. 一种通过在氨酯化催化剂、发泡剂、任选的水，和硅氧烷表面活性剂的存在下使多异氰酸酯与多元醇反应来制造硬质聚氨酯泡沫的方法，其改进之处包括用分子量为 50 - 170g/摩尔、沸点为 -60°C - +50°C 的 C1 - C4 HFC，或 HCFC - 22 作为发泡剂，并且用 0.5 - 3.5 pphp 的下式代表的聚醚 - 聚硅氧烷共聚物作为硅氧烷表面活性剂：



其中 R'' 是 H、CH<sub>3</sub>，或 C(O)CH<sub>3</sub>；x 是 50 - 200；y + z 是 3 - 30；x / (y + z) 是 7 - 20；总表面活性剂分子量是 15,000 - 30,000g/摩尔，表面活性剂中硅氧烷重量%是 25 - 35%，聚醚部分的混合平均分子量是 1200 - 3000g/摩尔，聚醚部分中氧化乙烯的重量%是 30 - 60%（重量）。

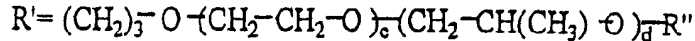
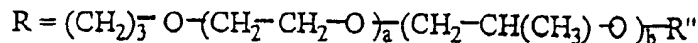
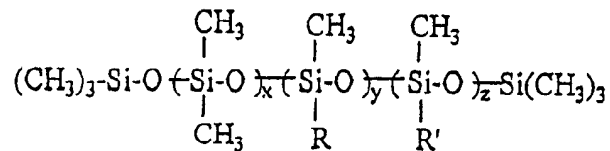
7. 权利要求 6 的方法，其中发泡剂是 HFC - 134a、HFC - 236ea、HFC - 365mfc、HCFC - 22，或 HFC - 245fa。

8. 权利要求 6 的方法，其中发泡剂是 HFC - 245fa。

9. 权利要求6的方法,其中发泡剂也包含CFC、另一种HCFC、另一种HFC或戊烷。

10. 权利要求8的方法,其中发泡剂也包含CFC、另一种HCFC、另一种HFC或戊烷。

- 5 11. 一种通过在氨酯化催化剂、发泡剂、任选的水,和硅氧烷表面活性剂的存在下使多异氰酸酯与多元醇反应来制造硬质聚氨酯泡沫的方法,其改进之处包括用分子量为50-170g/摩尔、沸点为-60℃-+50℃、以及臭氧耗损潜值<0.10的C1-C4 HFC或HCFC作为发泡剂,并且用0.5-3.5pphp的下式代表的聚醚-聚硅氧烷共聚物作为硅氧烷表面活性剂:



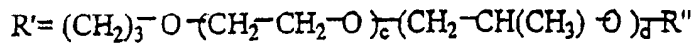
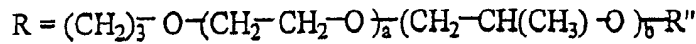
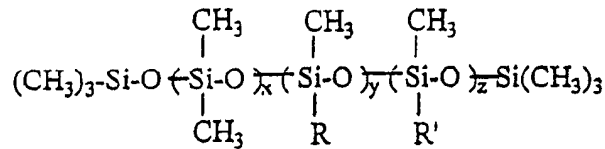
- 其中R''是H、CH<sub>3</sub>,或C(O)CH<sub>3</sub>; x是50-200; y+z是3-30; x/(y+z)是7-20; 总表面活性剂分子量是15,000-30,000g/摩尔,表面活性剂中硅氧烷重量%是25-35%,聚醚部分的混合平均分子量是1200-3000g/摩尔,聚醚部分中氧化乙烯的重量%是30-60%(重量)。

12. 权利要求11的方法,其中发泡剂是HFC-134a、HFC-236ea、HFC-365mfc、HCFC-22,或HFC-245fa及任选地含有一种CFC、另一种HCFC、另一种HFC或戊烷。
- 20 13. 一种硬质聚氨酯泡沫组合物,其中含有以重量份(pbw)表示的下列组分:

	硬泡沫配方	pbw
	多元醇	100
	硅氧烷表面活性剂	1-3
25	发泡剂	20-40
	水	0-3

催化剂	0.5 - 3
异氰酸酯指数	80 - 400

其中发泡剂是分子量为 50 - 170g/摩尔、沸点为 -60°C - +50°C、以及臭  
 5 氧耗损潜值 < 0.10 的 C1 - C4 HFC 或 HCFC, 硅氧烷表面活性剂是下式代  
 表的聚醚 - 聚硅氧烷共聚物:



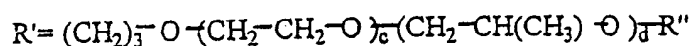
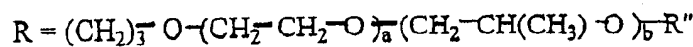
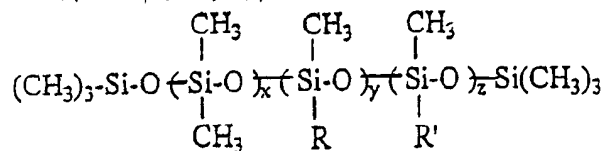
其中 R'' 是 H、CH<sub>3</sub>, 或 C(O)CH<sub>3</sub>; x 是 50 - 200; y + z 是 3 - 30; x/  
 10 (y + z) 是 7 - 20; 总表面活性剂分子量是 12,000 - 100,000g/摩尔, 表面  
 活性剂中硅氧烷重量%是 10 - 40%, 聚醚部分的混合平均分子量是 1200  
 - 6000g/摩尔, 聚醚部分中氧化乙烯的重量%是 30 - 100% (重量)。

14. 权利要求 13 的组合物, 其中发泡剂是 HFC - 134a、HFC -  
 236ea、HFC - 365mfc、HCFC - 22, 或 HFC - 245fa。

15 15. 权利要求 13 的组合物, 其中发泡剂是 HFC - 245fa。

16. 权利要求 13 的组合物, 其中发泡剂也包含 CFC、另一种 HCFC、  
 另一种 HFC 或戊烷。

17. 权利要求 13 的组合物, 其中发泡剂是 HFC - 134a、HFC -  
 236ea、HFC - 365mfc、HCFC - 22, 或 HFC - 245fa, 硅氧烷表面活性剂  
 20 是下式代表的聚醚 - 聚硅氧烷共聚物:



其中 R'' 是 H、CH<sub>3</sub>，或 C(O)CH<sub>3</sub>；x 是 50 - 200；y + z 是 3 - 30；x/(y + z) 是 7 - 20；总表面活性剂分子量是 15,000 - 30,000g/摩尔，表面活性剂中硅氧烷重量%是 25 - 35%，聚醚部分的混合平均分子量是 1200 - 3000g/摩尔，聚醚部分中氧化乙烯的重量%是 30 - 60%（重量）。

- 5        18. 权利要求 17 的组合物，其中发泡剂是 HFC - 245fa。
19. 权利要求 17 的组合物，其中发泡剂也包含 CFC、另一种 HCFC、另一种 HFC 或戊烷。
20. 权利要求 18 的组合物，其中发泡剂也包含 CFC、另一种 HCFC、另一种 HFC 或戊烷。

用第三代发泡剂制造的硬质  
聚氨酯泡沫用的硅氧烷表面活性剂

5 相关申请的交叉参考文献

本申请是1997年5月8日提交的申请系列号为08/853,136的部分继续申请。

发明领域

10 本发明涉及用于制造聚氨酯泡沫的泡孔稳定剂，更具体说，涉及用于制造硬质聚氨酯泡沫的硅氧烷表面活性剂泡孔稳定剂。

发明背景

15 由于改变管理要求，具体说，蒙特利尔议定书(Montreal Protocol)限制使用会耗损臭氧层的物质，因此目前（在美国）工业上需要良好保温的场合所使用的主要发泡剂是HCFC - 141b。但是，蒙特利尔议定书规定在2003年1月1日之后在美国不能再使用这种物质。（HCFC - 141b  
20 必须在2004年逐步从日本淘汰；从其他国家淘汰的日期是2010 - 2040年不等）。可能的替代物，即“第三代”发泡剂，是部分氢化的氟烃（HFC）和某些氢氟氟烃（HCFC），包括诸如HFC - 134a、HFC - 236ea、HFC - 245fa、HFC - 365mfc和HCFC - 22。但是，在目前的泡沫配方中使这些发泡剂不能获得最佳性能。

就各市场部门，例如家用电器及热水器市场中所使用的泡沫而言，发泡剂必须能生产出具有良好保温值，即低导热率（低K系数）的硬质泡沫。热水器和致冷器两者都必须符合美国能源部规定的能量要求。此外，可以期望，这些要求将来将变得更加严格。

25 作为家用电器泡沫配方中HCFC - 141b的一种直接替代物，第三代发泡剂可以生产出能少量调节K系数增加的硬质泡沫。选择配方中的硅氧烷表面活性剂对这种K系数的增加的数值有直接的影响。就是说，当改用第三代发泡剂时，适当选择表面活性剂可以使保温能力的潜在损失减少到最小。

30 目前为止已经发表了许多讨论第三代HFC/HCFC发泡剂这一总题目以及当与CFC - 11或HCFC - 141b比较时，其较差保温能力的文章。例如，其中之一是Barthlemey, P. P.; Leroy, A., 聚氨酯1995年年会

的《聚氨酯1995报告集》，1995年9月，第26-33页。

Bogdan, M. C.; Williams, D. J.; Logsdon, P. B.; Parker, R. C.; Proceedings of Polyurethanes EXPO'96, 1996年, 10月, 第394-403页。这篇文章讨论了表面活性剂的选择对于硬质聚氨酯泡沫K系数优化的重要性。文中列出了在用HFC-245fa作发泡剂制造的泡沫中试验过的若干种表面活性剂。此外, 文章还得出结论说, Th. Goldschmidt公司的B8404和B8462及OSi公司的L-6900是目前为止经鉴定用于改善HFC-245fa发泡泡沫的泡沫质量, 包括K系数和闭孔%含量的性能最好的硅氧烷表面活性剂。根据核磁共振(NMR)结构分析, 这类聚醚-聚硅氧烷共聚物表面活性剂各具有<10,000g/摩尔的计算的总表面活性剂分子量。

Bodnar, T. W.; Koch, J. J.; Thornsberry, J. D., “用于HCFC-123和HCFC-141b发泡的硬质泡沫体系的新型表面活性剂技术”, 聚氨酯世界大会, 1991, 第24-26页, 讨论了表面活性剂, 使用传统硬质泡沫表面活性剂优化硬质泡沫性能的问题。

据美国专利5,461,084和5,426,127报导, HFC发泡剂和B-8426硅氧烷表面活性剂用于硬质聚氨酯泡沫, 可以获得低K系数和良好物理性能。

美国专利4,997,706报导可以用不含Cl或Br原子的C2-C6多氟烃化合物作为物理发泡剂来生产硬质闭孔聚合物泡沫。其好处是, 热保温性能随时间的损失与在没有这类化合物存在的条件下生产的泡沫相比, 有所减少。

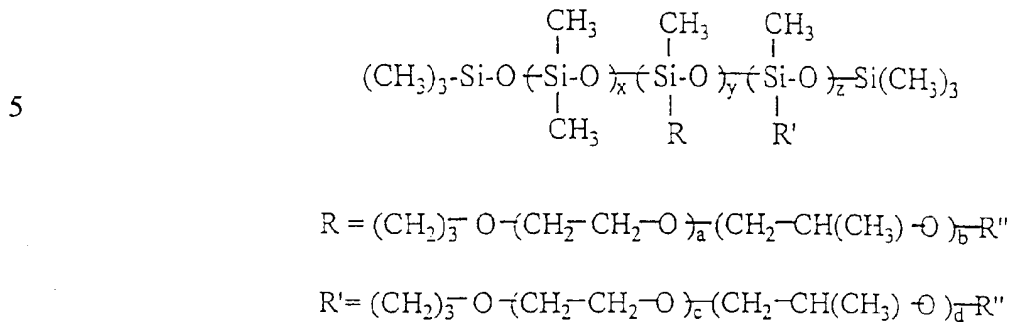
美国专利5,432,206公开了用于生产稳定聚氨酯泡沫的硅氧烷表面活性剂。

美国专利5,525,640报导了使用某些表面活性剂来生产用惰性气体发泡剂制造的聚氨酯泡沫。

## 25 发明简述

本发明提供一种在氨酯化催化剂和发泡剂存在下通过多异氰酸酯和多元醇反应制备硬质聚氨酯和/或聚异氰脲酸酯泡沫的过程中用于使泡孔形成稳定的硅氧烷表面活性剂(聚醚-聚硅氧烷共聚物), 所述发泡剂含有至少一个氢原子和至少一个氟原子, 即C1-C4氢氟烃(HFC)或氢氯氟烃(HCFC), 其分子量为50-170g/摩尔, 沸点为-60℃—

+ 50 °C。该硅氧烷表面活性剂由下列通式代表的聚醚 - 聚硅氧烷共聚物构成:



10 式中 R'' 是 H、CH<sub>3</sub> 或 C(O)CH<sub>3</sub>; x 是 50 - 200; y + z 是 3 - 30; x / (y + z) 是 7 - 20; 且以通式为基准, 总的表面活性剂分子量是 12,000 - 100,000g/摩尔, 表面活性剂中硅氧烷的重量%是 10 - 40% (重量), 聚醚部分的混合平均分子量 (BAMW) 是 1200 - 6,000g/摩尔, 聚醚部分中氧化乙烯的重量%是 30 - 100% (重量)。

15 有利的是, 在用第三代发泡剂生产硬质聚氨酯泡沫中, 该硅氧烷表面活性剂与硬质聚氨酯泡沫工业中所用的传统硅氧烷表面活性剂相比, 能使生产出的泡沫具有较高的闭孔含量和较低的 K 系数。

在本说明书中和权利要求书中, 术语“聚氨酯”是指聚氨酯和/或聚异氰脲酸酯, 这正如本技术中所理解的。因此, 硬质聚氨酯泡沫可以是一种硬质聚氨酯和/或聚异氰脲酸酯泡沫。

#### 发明详述

采用制造硬质聚氨酯泡沫的常规方法很容易实施本发明的方法, 所不同的是, 用 C1 - C4 HFC 或 HCFC 来制备硬质聚氨酯泡沫时采用按照本发明的聚醚 - 聚硅氧烷共聚物作为泡孔稳定剂来进行。

25 聚氨酯硬质产品是用本技术中熟知的用于制造硬质聚氨酯泡沫的任何合适的有机多异氰酸酯, 包括例如, 六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯 (“TDI”) 和 4,4' - 二苯甲烷二异氰酸酯 (“MDI”) 制造的。特别合适的是二异氰酸酯的混合物, 商业上称为“粗 MDI”, 道化学公司以商品名 PAPI 销售, 30 它含有约 60% 4,4' - 二苯甲烷二异氰酸酯和其它异构体, 以及同类高级多异氰酸酯。其它合适的异氰酸酯是 2,4 - 和 2,6 - TDI, 单独的或混在一起作为其商业上可得到的混合物形式。含有多异氰酸酯和聚醚或聚酯

多元醇的部分预反应混合物的这类多异氰酸酯的“预聚物”也是合适的。优选的是，上述多异氰酸酯使用时其异氰酸酯指数范围是 80 - 400。

5 适用的多元醇是本技术中典型地用来制造硬质聚氨酯泡沫的那些多元醇，包括聚亚烷基醚和聚酯多元醇。聚亚烷基醚多元醇包括聚(氧化烯)聚合物，如聚氧化乙烯和聚氧化丙烯聚合物及带有由多羟基化合物衍生来的端羟基的共聚物，多羟基化合物包括二醇和三醇，例如，其中包括乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二甘醇、二丙二醇、季戊四醇、甘油、双甘油、三羟甲基丙烷、糖类，如蔗糖，以及低分子量多元醇。有用的多元醇还有胺聚醚多元醇，这类多元醇可通  
10 过使胺如乙二胺、二亚乙基三胺、甲苯二胺、二苯甲烷二胺、三乙醇胺等与环氧乙烷或环氧丙烷反应来制备。

在实施本发明中，可以使用单一的高分子量聚醚多元醇。也可以使用高分子量聚醚多元醇的混合物，例如不同多官能材料和/或不同分子量或不同化学组成的材料的混合物。

15 可以使用的聚酯多元醇包括由二羧酸与过量的二醇，如己二酸或苯二甲酸/酸酐与乙二醇或丁二醇反应，或由内酯与过量的二醇，如己内酯与丙二醇反应而制得的那些聚酯多元醇。

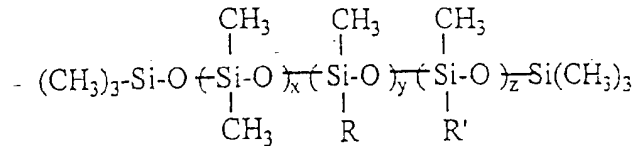
20 催化剂组合物可以是聚氨酯技术中任何一种熟知的催化剂，例如叔胺、有机锡和羧酸盐氨基化催化剂(胶凝和/或发泡)。典型的有用催化剂实例是胺催化剂，如三亚乙基二胺、二甲基环己胺、四甲基己二胺、双(二甲基氨基乙基)醚、三(二甲基氨基丙基)六氢化三胺、1-异丁基-2-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、二甲基氨基乙醇、二乙基氨基乙醇、五甲基二亚乙基三胺、五甲基二亚丙基三胺、甲基吗啉、乙基吗啉、季铵盐，有机酸的盐以及锡催化剂如二月桂酸二丁基锡等。

25 在聚氨酯配方中使用催化有效量的催化剂组合物。更具体说，在聚氨酯配方中，每 100 重量份多元醇中催化剂组合物适用量的范围是约 0.01 - 10 重量份 (0.01 - 10 pphp)，优选 0.5 - 4 pphp。

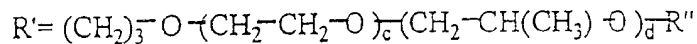
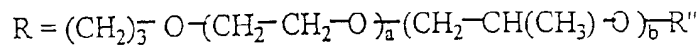
30 本发明中用来制造硬质泡沫的第三代发泡剂包括 C1 - C4 HFC 或 HCFC，其分子量为 50 - 170g/摩尔，沸点为 -60°C - +50°C，优选臭氧耗损潜值 (ODP) < 0.10，有关 ODP 请参阅：臭氧科学评估小组、环境影响评估小组及技术经济评估小组报告集，由评估主席团为蒙特利尔议定书会议准备，1991 年 11 月。符合此标准的 HFC 和 HCFC 包括

HFC - 134a, HFC - 236ea, HFC - 365mfc、HCFC - 22, 优选 HFC - 245fa。配方中可以包含水, 其含量为 0 - 4 pphp。可以任选地与规定的 C1 - C4 HFC 或 HCFC 组合使用的其它发泡剂包括 CFC、其它 HCFC、其它 HFC、戊烷等。

- 5 其量为 0.5 - 3.5 pphp, 优选 1.5 - 2.5 pphp 的硅氧烷表面活性剂泡孔稳定剂可以是如下结构的任何一种聚醚 - 聚硅氧烷共聚物:



10



其中按上述结构计算的总表面活性剂分子量为 12,000 - 100,000g/摩尔, 15 优选 15,000 - 30,000g/摩尔, 表面活性剂中硅氧烷的重量%是 10 - 40%, 优选 25 - 35%, 聚醚部分的 BAMW 是 2000 - 6000g/摩尔, 优选 1200 - 3000g/摩尔, 聚醚部分中氧化乙烯的重量%是 30 - 100%, 优选 30 - 60%, 此外, R'' 可以是 H、CH<sub>3</sub>, 或 C(O)CH<sub>3</sub>, x 是 50 - 200, 优选 50 - 170, y + z 是 3 - 30, 优选 5 - 25, x / (y + z) 20 是 7 - 20, 优选 7 - 15。这类聚醚 - 聚硅氧烷共聚物可以作为唯一的表面活性剂使用, 或与落在这里所述范围之外的另一种硅氧烷表面活性剂组合使用。

25 先有技术, 尤其聚氨酯泡沫技术, 有很多聚醚 - 聚硅氧烷共聚物的例子。用于制造和封端各种共聚物的方法和材料在本技术中是众所周知的。

30 制造这类材料的通常程序导致需要一种分子, 其中聚醚(聚氧亚烷基)是以不饱和基团如烯丙氧基封端的, 以便能与甲基氢聚硅氧烷反应, 生成聚醚 - 聚硅氧烷共聚物。通过采用贵金属催化剂进行氢化硅烷化就能达到此目的, 其中聚硅氧烷分子中具有一定数量的甲基氢硅氧烷单元, 能与聚醚中的不饱和基团反应生成 Si - C 键。通常, 聚醚共聚物可以在氢化硅烷化之前封端, 或者也可以在氢化硅烷化之后封端。无论是哪一种情况, 制备不饱和聚醚共聚物的通常方法都是例如使烯丙醇与环

氧乙烷共反应，然后使该聚合物与环氧丙烷反应，使得聚醚共聚物分子在其非饱和一端主要以仲醇基团封端。在其它方法中，可以使环氧乙烷、环氧丙烷和烯丙醇起反应生成无规共聚物，得到一种在所生成的丙二醇的仲碳原子上具有大量甲醇的材料。因此该聚醚材料可以发生反应

5 进入到聚硅氧烷中，从而最终以表面活性剂的形式参与例如聚氨酯泡沫的生产，而甲醇则常常是被封端的，常用的封端剂是酰氧基。

合成具有聚醚侧基的非水解硅氧烷表面活性剂的程序是众所周知的。有代表性的公开文献是美国专利 4,147,847 和 4,855,379，均收入本文作为参考。

10 可用在聚氨酯硬泡配方中的其它典型试剂包括阻燃剂和链增长剂如乙二醇和丁二醇。

密度为 1.5 - 2.5 磅/立方英尺 (24 - 40kg/m<sup>3</sup>) (例如家用电器泡沫)、含有硅氧烷表面活性剂如本发明的聚醚-聚硅氧烷共聚物和第三代发泡剂，例如 HFC - 245fa 的一般聚氨酯硬泡配方应含有下列组分

15 (重量份, pbw):

	硬泡沫配方	pbw
	多元醇	100
	硅氧烷表面活性剂	1 - 3
	发泡剂	20 - 40
20	水	0 - 3
	催化剂	0.5 - 3
	异氰酸酯指数	80 - 400

下列实例使用了表 1 的硬质聚氨酯泡沫配方。

25

表 1

组分	重量份
多元醇 <sup>a</sup>	100
胺催化剂	2.6
水	2.0
HFC - 245fa <sup>b</sup>	34.2
聚合的 MDI	NCO 指数 = 115

a 酞引发的聚醚多元醇, OH 值 = 360。

b 1,1,1,3,3 - 五氟丙烷。

#### 实例 1

将表 1 中各成分混合在一起, 然后在 10 °C 保温直至混合物达到平衡  
5 温度为止。将该树脂称重装入纸杯, 按每 100 重量份多元醇计加入 3.0  
重量份的表面活性剂 A。加入 23 °C 的聚合 MDI, 其量应使得异氰酸酯  
( NCO ) 指数为 115。混合物用高速混合器搅拌 8 秒钟, 然后倒入到加  
热至 49 °C 的 12 × 12 × 2 英寸 ( 30.5 × 30.5 × 5.1cm ) 的模具中。在  
10 模具中加入足量的发泡混合物以便产生 5 % 过量装填的泡沫板, 4 分钟  
后从模具中取出泡沫板, 然后让其在 23 °C 老化 18 - 24 小时。从该泡沫  
板中间部分裁下 8 × 8 × 1 英寸 ( 20.3 × 20.3 × 2.54cm ) 的部分, 用  
Lasercomp Fox - 200 热流计进行测试。测完热流 ( K 系数 ) 后, 从该  
泡沫上裁下 1 × 1 × 1 英寸 ( 2.54 × 2.54 × 2.54cm ) 的样品, 然后用  
Quantachrome Pycnometry 仪器测定 % 闭孔含量。

#### 15 实例 2

按照实例 1 的程序进行, 所不同的是用表面活性剂 B 代替表面活性  
剂 A。

#### 实例 3

按照实例 1 的程序进行, 所不同的是用表面活性剂 C 代替表面活  
20 性剂 A。

#### 实例 4

按照实例 1 的程序进行, 所不同的是用表面活性剂 D 代替表面活  
性剂 A。

#### 实例 5

25 按照实例 1 的程序进行, 所不同的是在树脂混合物中加入 1.5 重量份  
表面活性剂 B 和 1.5 重量份表面活性剂 C, 用以代替 3.0 重量份表面活  
性剂 A。

#### 实例 6

30 按照实例 1 的程序进行, 所不同的是用 Goldschmidt B8404 代替表  
面活性剂 A。

#### 实例 7

采用实例 1 的程序, 所不同的是用 OSi Specialty Niax L - 6900  
硅氧烷表面活性剂代替表面活性剂 A。

表 2

实例	表面活性剂	表面活性剂 摩尔重量	硅氧烷 %	聚醚 BAMW	聚醚中 EO %	x/(y+z)	K 系数 °	闭孔 % 含量
1	A	45 600	30.2	1368.4	50	7.4	0.02119	82.5
2	B	28 200	31.2	1938.5	41	10.8	0.02087	85.4
3	C	6800	35.2	730.9	60	4.2	0.02243	74.9
4	D	3200	32.2	586.7	90	2.4	0.02668	47.8
5	B + C	...	...	...	...	...	0.02138	81.1
6	B8404 <sup>a</sup>	<10 000	...	...	...	...	0.02264	76.6
7	L-6900 <sup>b</sup>	<10 000	...	...	...	...	0.02165	78.4

a Th. Goldschmidt 公司 - 计算的摩尔重量

b Osi Specialty - 计算的摩尔重量

5 c 国际热量单位 J/(S · m<sup>2</sup> · °C/m)。

表 2 列出了实例 1-7 的结果。从表中数据可以看出表面活性剂 A 和 B 与表面活性剂 C、D、B8404 和 L-6900 相比，能提供明显较低的 K 系数和较高的 % 闭孔含量。表面活性剂 C 和 D 以及 B8404 和 L-6900 均为目前硬泡沫工业中所使用的表面活性剂的典型代表。此外，与单独使用表面活性剂 C 或其它典型的硬泡沫表面活性剂相比，表面活性剂 B 与表面活性剂 C 一起组合使用时也能生产出较低 K 系数和较高 % 闭孔含量的泡沫材料。这些数据清楚地说明与工业上通常使用的表面活性剂相比，按照本发明的硅氧烷表面活性剂能生产出具有较高 % 闭孔含量和较低 K 系数的泡沫材料。

15 工业应用说明

本发明提供了用于制造硬质聚氨酯泡沫的聚醚 - 聚硅氧烷共聚物。