

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C08G 18/50

//(C08G18/50,101:00)



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97195631.6

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1129623C

[22] 申请日 1997.5.30 [21] 申请号 97195631.6

[30] 优先权

[32] 1996.6.20 [33] EP [31] 96109939.7

[86] 国际申请 PCT/EP97/02807 1997.5.30

[87] 国际公布 WO97/48748 英 1997.12.24

[85] 进入国家阶段日期 1998.12.18

[71] 专利权人 亨茨曼 ICI 化学品有限公司

地址 美国德拉华州

[72] 发明人 A·卡佩拉 W·霍夫曼

S·巴雷蒂尼 M·V·弗兰科

W·巴佐

[56] 参考文献

EP0708127A2 1996.04.24 C08G18/76,C08G18/48

US4496625A 1985.01.29 B32B3/26,B32B5/18

审查员 高志纯

[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 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 制备刚性聚氨基甲酸酯泡沫体之方法

[57] 摘要

本发明系有关一种制备刚性聚氨基甲酸酯或经氨基甲酸酯改性之聚异氰脲酸酯泡沫体之方法，其系在烃发泡剂之存在下，使用占异氰酸酯反应性化合物总量 10 至 40 重量%之以甲苯二胺引发的聚醚多元醇。

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

1. 一种制备刚性聚氨基甲酸酯或经氨基甲酸酯改性之聚异氰脲酸酯泡沫体之方法，其包括在烃发泡剂之存在下，由有机聚异氰酸酯组合  
5 物与多官能异氰酸酯反应性组合物反应的步骤，其特征为多官能基异氰酸酯反应性组合物包括占异氰酸酯反应性成分总量 10 至 40 重量%之以甲苯二胺引发的聚醚多元醇并且多官能异氰酸酯反应性组合物不包含脂族胺引发的聚醚多元醇。
2. 根据权利要求第 1 项之方法，其中以甲苯二胺引发的聚醚多元醇  
10 之量占异氰酸酯反应性成分总量之 10 至 35 重量%。
3. 根据权利要求第 1 或 2 项之方法，其中以甲苯二胺引发的聚醚多元醇系由，将环氧乙烷及/或环氧丙烷加入到邻-甲苯二胺中制得。
4. 根据权利要求第 1 或 2 项之方法，其中以甲苯二胺引发的聚醚多元醇之 OH 值范围为 350 至 520 毫克 KOH/克，且官能度范围为 3 至 6。
- 15 5. 根据权利要求第 1 或 2 项之方法，其中烃发泡剂为含 3 至 8 个碳原子之烷或环烷。
6. 根据权利要求第 5 项之方法，其中烃发泡剂为异丁烷、环戊烷、正戊烷、异戊烷或其任何混合物。
7. 根据权利要求第 6 项之方法，其中发泡剂为重量比例 3:1 至 1:3  
20 之异戊烷与正戊烷之混合物。
8. 根据权利要求第 1 或 2 项之方法，其中异氰酸酯反应性组合物之羟基值为 350 至 550 毫克 KOH/克。
9. 根据权利要求第 1 或 2 项之方法，其中以芳族胺引发的聚醚多元醇总量占异氰酸酯反应性成分总量之 40 至 100 重量%。
- 25 10. 根据权利要求第 1 或 2 项之方法，其中异氰酸酯反应性组合物进一步包含以二氨基二苯基甲烷或聚亚甲基聚亚苯基多胺引发的聚醚多元醇。
11. 一种多官能异氰酸酯反应性组合物，其包含 10 至 40 重量%之以甲苯二胺引发的聚醚多元醇并且不包含脂族胺引发的聚醚多元醇。

12. 根据权利要求第 12 项之组合物, 其进一步包含烃发泡剂。
13. 根据权利要求第 11 项之组合物, 其羟基值为 350 至 550 毫克 KOH/克。
14. 根据权利要求第 12 项之组合物, 其羟基值为 350 至 550 毫克 KOH/克。
15. 根据权利要求第 11 至 14 项中任一项之组合物, 其中以芳族胺引发的聚醚多元醇之量占异氰酸酯反应性成分总量之 40 至 100 重量%。
16. 根据权利要求第 11 至 14 项中任一项之组合物, 其包含以二氨基二苯基甲烷或聚亚甲基聚亚苯基多胺引发的聚醚多元醇。
- 10 17. 根据权利要求第 15 项之组合物, 其包含以二氨基二苯基甲烷或聚亚甲基聚亚苯基多胺引发的聚醚多元醇。
18. 根据权利要求第 11 至 14 和 17 项中任一项之组合物, 其中烃发泡剂为正戊烷与异戊烷之混合物。
- 15 19. 根据权利要求第 15 项之组合物, 其中烃发泡剂为正戊烷与异戊烷之混合物。
20. 根据权利要求第 16 项之组合物, 其中烃发泡剂为正戊烷与异戊烷之混合物。

## 制备刚性聚氨酯甲酸酯泡沫体之方法

### 5 技术领域

本发明系关于刚性聚氨酯甲酸酯或经氨基甲酸酯改性之聚异氰脲酸酯泡沫体之制法，由其制备之泡沫体，及用于此方法之新颖组合物。

### 背景技术

10 刚性聚氨酯甲酸酯与经氨基甲酸酯改性之聚异氰脲酸酯泡沫体通常藉助在发泡剂之存在下，由适当聚异氰酸酯与异氰酸酯反应性化合物（通常为多元醇）反应而制备。此泡沫体之一种用途为作为绝热介质，例如，在冷冻储存装置之构造中。刚性泡沫体之绝热性质视许多因素而定，包括，对于闭孔刚性泡沫体，孔隙尺寸与孔内容物之导热性。

15 一类已在聚氨酯甲酸酯与经氨基甲酸酯改性之聚异氰脲酸酯泡沫体之制造中广泛作为发泡剂之物质，为全卤化氯氟烃，特别是三氯氟甲烷（CFC-11）。这些发泡剂之异常低导热性，及特别是 CFC-11，已造成具有非常有效绝热性质之刚性泡沫体之制备。近来对氯氟烃造成大气中臭氧层破坏之顾虑引起对发展一种反应系统之紧急需求，其中氯氟烃发泡剂被环境  
20 可接受之替代物质取代，且制成之泡沫体仍具备其原许多使用场合所要求之性质，

一类已作为具有零臭氧破坏能力之替代发泡剂物质为烃，特别是烷烃与环烷烃，如异丁烷、正戊烷、异戊烷、环戊烷及其混合物。然而，烃发泡剂的刚性聚氨酯甲酸酯泡沫体之绝热性质并不令人满意。烃发泡剂之另  
25 一个缺点为其在标准异氰酸酯反应性组合物中之溶解度有限。

本发明之目的为提供具有改良绝热性质之烃发泡刚性聚氨酯甲酸酯或经氨基甲酸酯改性之聚异氰脲酸酯泡沫体。

本发明之另一目的为提供一种制造烃发泡刚性聚氨酯甲酸酯或经氨基甲酸酯改性之聚异氰脲酸酯泡沫体之方法，按此法，发泡剂在异氰酸酯反  
30 应性组合物中的溶解度可得到改良。

## 发明内容

这些目的系经过，在由聚异氰酸酯以及异氰酸酯反应性组分制造刚性聚氨基甲酸酯或经氨基甲酸酯改性之聚异氰脲酸酯泡沫体之方法中，于烃  
5 作为以泡剂之存在下，以基于总异氰酸酯反应性化合物为 10 至 40 重量%  
之量使用甲苯二胺 (TDA) - 引发的聚醚多元醇而完成的。按照本发明方法，多官能异氰酸酯反应性组合物不包含脂族胺引发的聚醚多元醇。

本发明方法制备之泡沫体显示比由先行技艺未使用甲苯二胺 (TDA)  
-引发的聚醚多元醇得到之泡沫体较佳之绝热性。此外，烃发泡剂在异氰酸  
10 酯反应性组合物之溶解度借助使用 TDA - 引发的聚醚多元醇而得到改良。

芳族胺引发的聚醚多元醇，如 TDA - 引发的多醚多醇与二氨基二苯  
基甲烷或聚亚甲基聚亚苯基多胺 (DADPM) - 引发的聚醚多元醇，被描  
述为对烃发泡刚性聚氨基甲酸酯泡沫体为适当之异氰酸酯反应性化合物  
15 (参见，例如，EP 421269、WO 94/25514、EP 708127、US 5523333、US  
5523332、US 5523334 与 EP 617068 等专利)。这些先行技艺文件中没有一个建议使用 TDA - 引发的聚醚多元醇代替 DADPM - 引发的聚醚多元醇而在绝热性质或烃溶解度之改良。

WO 96/23017 与 EP 747411 专利 (均可列于 EPC 54(3)条之下) 叙述  
20 TDA - 引发多元醇以基于总多元醇的至少 40 重量%之量在烃发泡刚性聚  
氨基甲酸酯泡沫体中之使用。

## 具体实施方式

用于本发明 TDA - 引发的聚醚多元醇系由氧化烯，如环氧乙烷及/或  
25 环氧丙烷，对一种更多种甲苯二胺之各种异构物，如 2,4 -、2,6 -、2,3 -  
与 3,4 - TDA 之加成而得。较佳为，以 2,3 - 及/或 3,4 - TDA 引发剂 (邻  
- TDA 或连 TDA) 与最高达总引发剂之 25 重量%之间 - TDA (2,4 及/或  
2,6 - TDA) 作为引发剂。连 TDA 为纯异构物或其混合物，较佳为含 20  
至 80 重量%之 2,3 - TDA 与 80 至 20 重量%之 3,4 - TDA。

30 其他共引发剂可附加地以最多占总引发剂之 60 重量%之量使用，较

佳为 5 至 10 重量%。在较佳具体实施例，不用脂族胺作共引发剂。

使用之氧化烯较佳为 0 至 90% 之环氧乙烷，更佳为 20 至 80% 之环氧乙烷，及 100 至 10%，较佳为 80 至 20% 之环氧丙烷。

用于本发明之 TDA - 引发的聚醚多元醇通常具有范围为 200 至 700，  
5 较佳为 250 至 550 毫克 KOH/克，更佳为 350 至 520 毫克 KOH/克之 OH 值，并且具有范围为 2 至 8，较佳为 3 至 6 之官能度。分子量通常为 400 至 700。

以甲苯二胺引发的聚醚多元醇及其制法在先行技艺中有充分描述，例如，在 US 4243759、US 5141968、US 4391728、US 4421871、US 4562290、  
10 US 4469822、US 4397966、DD 272307 DD 251151、DD 290202 与 DD290201 等专利。

用于本发明之较佳 TDA - 引发的聚醚多元醇为 300 至 400 毫克 KOH/克之 OH 值之聚醚多元醇，其藉由以环氧丙烷与邻 - TDA (最多含 25 重量%之间 - TDA) 反应而得。

15 TDA - 引发的多元醇之量，基于总异氰酸酯反应性化合物，较佳为 10 至 39 重量%，更佳为 10 至 35 重量%，最佳为 20 至 33 重量%。

在仅以环戊烷作为烃进行发泡之情形下，TDA - 引发的聚醚多元醇之量，基于总异氰酸酯反应性化合物，较佳为低于 35 重量%，更佳为低于 30 重量%，最佳低于 25 重量%。

20 用于本发明之烃发泡剂较佳为 (环) 烷烃，其较佳含 3 至 8 个碳原子，如环戊烷、异戊烷、正戊烷、新戊烷、正丁烷、环丁烷、甲基环丁烷、异丁烷、丙烷、环丙烷、甲基环丙烷、正己烷、3 - 甲基戊烷、2 - 甲基戊烷、环己烷、甲基环戊烷、正庚烷、2 - 甲基庚烷、3 - 乙基戊烷、2,2,3 - 三甲基丁烷、2,2 - 二甲基戊烷、环庚烷、甲基环己烷、2,2 - 二甲基丁烷及 2,3  
25 - 二甲基丁烷。特佳之烃为 C5 与 C6 (环) 烷烃，如环戊烷、正戊烷与异戊烷，及其任何混合物以及其任何与异丁烷之混合物。

较佳之发泡剂为异戊烷与正戊烷按 75 : 25 至 25 : 75 重量比例之混合物，最佳为 8/3 之比例。另一种较佳之发泡剂为环戊烷与异戊烷及/或正戊烷按 80 : 20 至 20 : 80，较佳为 60 : 40 之环戊烷 : 正/异戊烷重量比例之  
30 混合物，其中重量比例正：异戊烷较佳为 0 : 100 至 50 : 50。

可用于与 TDA - 引发的聚醚多元醇掺合之适当异氰酸酯反应性化合物包括在刚性聚氨基甲酸酯或经氨基甲酸酯改性之聚异氰脲酸酯泡沫体之制备技艺中之任何已知者。对刚性泡沫体之制备特别重要的是, 具有 300 至 1000, 特别是 300 至 700 毫克 KOH/克之平均羟基数, 及 2 至 8, 特别是 3 至 8 之羟基官能度之多元醇与多元醇混合物。适当之多元醇在先行技艺中有充分的描述, 包括: 氧化烯如环氧乙烷及/或环氧丙烷与每分子含 2 至 8 个活性氢原子之引发剂之反应产物。适当之引发剂包括: 多元醇, 例如甘油、三羟甲基丙烷、三乙醇胺、季戊四醇、山梨醇及蔗糖; 多胺, 例如苯二胺之各种异构物、4-氯-邻-苯二胺、4-氯-间-苯二胺、4,5-二氯-邻-苯二胺、4,5-二甲基-邻-苯二胺、4-甲氧基-邻-苯二胺、2-硝基-对-苯二胺、4,4'-亚甲基双(邻-氯苯胺)、4,4'-亚甲基双(3-硝基苯胺)、3,3'-二氨基联苯胺、1,5-二胺基萘、二氨基二苯基甲烷、聚亚甲基聚亚苯基多胺; 及氨基醇, 例如, 乙醇胺与二乙醇胺; 及此类引发剂之混合物。在本发明之中, 并未使用脂族胺引发的聚醚多元醇, 特别是在环戊烷作为发泡剂时。其他适当之聚合多元醇包括藉适当比例之二醇与较高官能度之多元醇与二羧酸或多羧酸之缩合而得之聚酯。进一步适当之聚合多元醇包括羟基封端聚硫醚、聚酰胺、聚酯醯胺、聚碳酸酯、聚缩醛、聚烯烃与聚硅氧烷。

在本发明之较佳具体实施例中, TDA - 引发的聚醚多元醇与其他聚醚多元醇以及至多 20 重量%之聚酯多元醇(基于总多元醇)一起使用。多元醇掺合物之羟基值通常为 350 至 550 毫克 KOH/克, 更佳为 380 至 430 毫克 KOH/克。较佳为, TDA - 引发的聚醚多元醇与其他芳族胺引发的聚醚多元醇一起使用, 以便使芳族胺引发的聚醚多元醇之总量, 基于总多元醇, 为 40 至 100%, 较佳为 50 至 90%, 最佳为 60 至 70 重量%。与本发明之 TDA - 引发的聚醚多元醇一起使用之较佳芳族胺引发的聚醚多元醇为 DADPM - 引发的聚醚多元醇。

可用于本发明方法之较佳非芳族胺引发的聚醚多元醇包括蔗糖及/或山梨醇引发的聚醚多元醇。

用于本发明方法之适当有机聚异氰酸酯包括, 刚性聚氨基甲酸酯或经氨基甲酸酯改性之聚异氰脲酸酯泡沫体之制备技艺中任何已知者, 及特别

是芳族聚异氰酸酯，如二苯基甲烷二异氰酸酯的 2,4'-、2,2'- 及 4,4' 异构物形式及其混合物、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 与其低聚物之混合物，此技艺已知为“粗”或聚合 MDI (聚亚甲基聚亚苯基多异氰酸酯)，其具有大于 2 之异氰酸酯官能度，甲苯二异氰酸酯的 2,4- 与 2,6- 异构物形式及其混合物、1,5- 萘二异氰酸酯及 1,4- 二异氰酸基苯。可提及之其他有机多异氰酸酯包括脂族二异氰酸酯，如异佛尔酮二异氰酸酯、1,6- 二异氰酸根合己烷及 4,4'- 二异氰酸根合二环己基甲烷。

准备起反应的聚异氰酸酯组合物与多官能异氰酸酯反应性组合物之量，视被制造之刚性聚氨基甲酸酯或经氨基甲酸酯改性之聚异氰脲酸酯泡沫体之本性而定，而且易由熟悉此技艺者确定。

除了烃发泡剂之外，其他物理发泡剂还可以使用，其用量至多为存在之总物理发泡剂之 20mole %。

适当之其他物理发泡剂包括此技艺所已知及叙述者，例如二烷基醚、链烷酸烷酯、脂族与环脂族氢氟烃，氢氟氟烃、氯氟烃、氢氟烃与含氟醚。

通常，水或其他二氧化碳释放化合物与物理发泡剂一起使用。在水作为化学共发泡剂之情况下，典型量，基于异氰酸酯反应性化合物，为 0.2 至 5%，较佳为 0.5 至 3 重量%之范围。

用于制造多孔聚物质用反应系统之发泡剂总量易由熟悉此技艺者确定，但是基于总反应系统一般为 2 至 25 重量%。

为了降低泡沫体之孔尺寸及因此改良绝热性质，不溶性氟化化合物可用于依照本发明之泡沫体形成方法中。此不溶性氟化化合物包括揭示于 US 4981879、US 5034424、US 4792002、EP 508649、WO 95/18176 等专利中。某些适用于本发明方法之不溶性氟化化合物本身在适合泡沫体形成反应之条件下可作为发泡剂，特别是在其沸点比反应混合物得到之放热温度低之情况下。

除了多异氰酸酯、多官能异氰酸酯反应性组合物及发泡剂以外，泡沫体形成反应混合物通常还包含对刚性聚氨基甲酸酯或经氨基甲酸酯改性之聚异氰脲酸酯泡沫体之制造配方为习知之一或更多种其他助剂或添加物。此任选之添加剂包括交联剂，例如，低分子量多元醇，如三乙醇胺，泡沫体安定剂或界面活性剂，例如，硅氧烷-氧化烯共聚物，氨基甲酸酯

催化剂，例如，锡化合物，如辛酸亚锡或二丁基锡二月桂酸酯，或三级胺，如二甲基环己基胺或三乙二胺，阻燃剂，例如，卤化烷基磷酸酯，如三氯丙基磷酸酯，及填料，如碳黑。

在制造依照本发明刚性泡沫体之方法的实施中，已知之一步。预聚物或半预聚物技术可与传统混合法一起使用，而且刚性泡沫体可以制成块料、塑模体、孔隙填料、喷射泡沫体、起泡泡沫体，或与如硬板、糊墙纸板、塑料、纸或金属之其他材料之层合物等形式。

将各种成分制成以各主要聚异氰酸酯与异氰酸酯反应性成分为基础之预掺合物配方形式，提供聚氨基甲酸酯制造用成分，在许多应用场合为方便的。具体地说，许多反应系统使用一种聚异氰酸酯反应性组合物，它除了聚异氰酸酯反应性成分之外，还包含如发泡剂与催化剂之类主要添加物。

因此，本发明亦提供聚异氰酸酯反应性组合物，其包含(a) 烃发泡剂与基于总异氰酸酯反应性化合物之量为 10 至 40 重量%之 TDA - 引发的聚醚多元醇。

本发明之各方面可由以下实例说明，但不限于以下之实例。

在实例中将提到以下之配方与反应成分：

多元醇 1：OH 值 460 毫克 KOH/克之山梨醇引发的聚醚多元醇。

多元醇 2：OH 值 420 毫克 KOH/克之山梨醇引发的聚醚多元醇。

多元醇 3：OH 值 310 毫克 KOH/克之 DADPM 引发的聚醚多元醇。

多元醇 4：OH 值 350 毫克 KOH/克之 TDA 引发的聚醚多元醇。

界面活性剂：聚硅氧烷界面活性剂。

催化剂：胺催化剂之混合物。

SUPRASEC DNR：得自 Imperial 化学工业公司之聚合 MDI。

SUPRASEC 为 Imperial 化学工业公司之商标。

### 实例 1

由表 1 所列之成分制备刚性聚氨基甲酸酯泡沫体。

所得泡沫体在 10°C 之初始导热性 ( $\lambda$  值) 依照标准 ASTM C518 做了测量。

结果示于表 1。

---

这些结果显示，将 TDA 引发的聚醚多元醇加入到以正戊烷/异戊烷混合物发泡之刚性聚氨酯甲酸酯泡沫体系统中，绝热性质得到改良。

表 1

		参考泡沫体	泡沫体 No.1	泡沫体 No.2	泡沫体 No.3
多元醇 1	pbw	38.0	38.0	38.0	33.0
多元醇 2	pbw	25.9	15.0		
多元醇 3	pbw	27.2	10.0	25.0	25.0
多元醇 4	pbw		30.0	30.0	35.0
界面泡性剂	pbw	2.0	2.0	2.0	2.0
催化剂	pbw	3.6	3.6	3.6	3.6
水	pbw	2.0	2.0	2.0	2.0
异戊烷	pbw	8.0	8.0	8.0	8.0
正戊烷	pbw	3.0	3.0	3.0	3.0
SUPRASEC DNR	pbw	139.2	132.5	137.5	135.9
指数	%	116	116	116	116
初始 $\lambda$	mW/mK	21.9	21.3	21.3	21.1

实例 2

由表 2 所列之成分制备了刚性聚氨基甲酸酯泡沫体。

5 所得泡沫体在 10℃之初始导热性 ( $\lambda$ 值) 依照标准 ASTM C518 测量。

结果示于表 2。

表 2

		参考泡沫体	泡沫体 No.4
多元醇掺合物			
多元醇 1	pbw	38.0	33.0
多元醇 2	pbw	25.9	25.9
多元醇 3	pbw	27.2	
多元醇 4	pbw		32.2
界面活性剂	pbw	2.0	2.0
催化剂	pbw	3.6	3.6
水	pbw	1.8	1.8
异戊烷	pbw	9.0	9.0
正戊烷	pbw	4.0	4.0
SUPRASEC DNR	pbw	132	132
指数	%	116	116
初始 $\lambda$	mW/mK	21.9	21.3

包含烃发泡剂的、DADPM - 引发的聚醚多元醇及非 TDA - 引发的聚醚多元醇参考泡沫体之多元醇掺合物不安定；发生了相分离。

- 5 以 TDA - 引发的聚醚多元醇代替参考泡沫体之 DADPM - 引发的聚醚多元醇（泡沫体 No.4），则烃发泡剂在多元醇掺合物之溶解度得到改善；掺合物安定。

### 实例 3

- 10 制备了包括 95 克如以下表 3 所载之基本多元醇、1 克胺催化剂、2 克聚硅氧烷界面活性剂与 2 克水之多元醇掺合物。将环戊烷加入到此多元醇掺合物中，直到侦测到相分离。此环戊烷用量设计为在各多元醇混合物之溶解度之限制浓度。

使用了以下之基本多元醇：

- 15 多元醇 A 为羟基值 500 毫克 KOH/克之 DADPM - 引发的聚醚多元醇；  
多元醇 B 为羟基值 350 毫克 KOH/克之邻 - TDA 引发的聚醚多元醇。

环戊烷在含这些指定基本多元醇之多元醇掺合之溶解度（以克表示）示于以下表 3。

表 3

基本多元醇	环戊烷溶解度
多元醇 A	13
多元醇 B	>30

- 5 这些结果显示，在掺合物含 TDA 引发的聚醚多元醇，用以替代取代 DADPM 引发的聚醚多元醇时，烃发泡剂在多元醇掺合物中之溶解度便得到改良。