



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102070412 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 201010581676. 6

(22) 申请日 2010. 12. 09

(73) 专利权人 上海东大聚氨酯有限公司  
地址 201508 上海市金山区山阳镇山宁路  
307 号

(72) 发明人 李心强 董建国 曹小伟 王锋

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司  
31002

代理人 胡美强

(51) Int. Cl.

C07C 43/11 (2006. 01)

C07C 41/03 (2006. 01)

C08G 18/48 (2006. 01)

C08L 75/08 (2006. 01)

C08G 101/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1483051 A, 2004. 03. 17, 权利要求 1-21.

US 2005/0282016 A1, 2005. 12. 22, 权利要求  
1-31.

审查员 郑凯

权利要求书 2 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

阻燃型聚醚多元醇及制备方法, 组合聚醚及  
聚氨酯泡沫

(57) 摘要

本发明提供了一种聚醚多元醇的制备方法, 其包括下述步骤: 在无氧条件和惰性气体保护下, 在弱胺类催化剂的作用下, 以官能度 3~8 的多羟基化合物和四溴苯酚二醇为复合起始剂, 与环氧化物进行开环聚合反应, 即可。本发明克服了现有的聚醚多元醇阻燃性差的缺点, 具有更好的阻燃性, 由其制得的聚氨酯硬质泡沫塑料具有更高的氧指数 (25 以上), 更低的烟密度, 以及很好的尺寸稳定性 (在 -30°C 冷冻 24 小时线性收缩率为 -0.13%~ -0.25%), 具有明显的经济效益和社会效益。本发明的聚醚多元醇的制备方法操作简单, 收率可达 98% 以上。

1. 一种聚醚多元醇的制备方法,其特征在于:其包括下述步骤:在无氧条件和惰性气体保护下,在弱胺类催化剂的作用下,以官能度为 3~8 的多羟基化合物和四溴苯酐二醇为复合起始剂,与环氧化合物进行开环聚合反应,即可;所述环氧化合物为碳原子数 2~4 的环氧化合物;所述弱胺类催化剂为三甲胺和/或三乙胺;所述环氧化合物的用量为反应物总质量的 30~60%;所述四溴苯酐二醇的用量为反应物总质量的 33~50%;所述官能度为 3~8 的多羟基化合物的用量为反应物总质量的 10~20%;所述弱胺类催化剂的用量为反应物总质量的 0.8~1.5%;所述反应物指所述环氧化合物、所述四溴苯酐二醇以及所述官能度为 3~8 的多羟基化合物;所述反应物总质量为 100%。

2. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述四溴苯酐二醇为四溴邻苯二甲酸丙二醇二酯/二醇;所述官能度为 3~8 的多羟基化合物为蔗糖、山梨醇、甘油和季戊四醇中的一种或多种;所述碳原子数 2~4 的环氧化合物为环氧丙烷、环氧乙烷和环氧氯丙烷中的一种或多种。

3. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于:所述环氧化合物的用量为反应物总质量的 30~55%;所述反应物指所述环氧化合物、所述四溴苯酐二醇以及所述官能度为 3~8 的多羟基化合物。

4. 如权利要求 1~3 中任一项所述的制备方法,其特征在于:所述开环聚合反应的反应温度为 110~120℃;所述开环聚合反应的时间为 7~10 小时。

5. 如权利要求 1~3 中任一项所述的制备方法,其特征在于:所述聚醚多元醇的具体制备操作为:在间歇式反应釜中加入所述四溴苯酐二醇与所述官能度为 3~8 的多羟基化合物,以及所述弱胺类催化剂,然后用氮气置换空气 2~3 次,升温至 110~120℃,连续通入所述环氧化合物,在通入过程中保持反应体系压力不超过 0.4MPa,在 2.5~3.5 小时内通完,再在 110~120℃下反应 5~6 小时,即可。

6. 如权利要求 4 所述的制备方法,其特征在于:所述聚醚多元醇的具体制备操作为:在间歇式反应釜中加入所述四溴苯酐二醇与所述官能度为 3~8 的多羟基化合物,以及所述弱胺类催化剂,然后用氮气置换空气 2~3 次,升温至 110~120℃,连续通入所述环氧化合物,在通入过程中保持反应体系压力不超过 0.4MPa,在 2.5~3.5 小时内通完,再在 110~120℃下反应 5~6 小时,即可。

7. 一种由权利要求 1~6 中任一项所述的方法制得的聚醚多元醇。

8. 一种组合聚醚,其特征在于:其包括下述组分:如权利要求 7 所述的聚醚多元醇、硅酮类泡沫稳定剂、水、聚氨酯合成催化剂和发泡剂。

9. 如权利要求 8 所述的组合聚醚,其特征在于:所述的组合聚醚由下述组分组成:所述聚醚多元醇、硅酮类泡沫稳定剂、水、聚氨酯合成催化剂和发泡剂。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的组合聚醚,其特征在于:所述聚醚多元醇为 100 份,所述硅酮类泡沫稳定剂为 1~3 份,所述水为 1~2 份,所述聚氨酯合成催化剂为 1~2 份,所述发泡剂为 20~25 份。

11. 如权利要求 10 所述的组合聚醚,其特征在于:所述泡沫稳定剂为泡沫稳定剂 B8462;所述聚氨酯合成催化剂为胺类催化剂;所述发泡剂为 HCFC-141B、HFC-245fa 和 HFC-365mfc 中的一种或多种。

12. 如权利要求 11 所述的组合聚醚,其特征在于:所述胺类催化剂为 N,N-二甲基环己

胺,双(二甲氨基乙基)醚、三亚乙基二胺和 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚中的一种或多种。

13. 一种聚氨酯硬质泡沫塑料,其特征在于:其由下述方法制得:将权利要求 8~12 中任一项所述的组合聚醚与异氰酸酯混合后发泡,即可。

14. 一种如权利要求 13 所述的聚氨酯硬质泡沫塑料,其特征在于:所述组合聚醚与所述异氰酸酯的质量比为 1:1~1:1.5。

15. 如权利要求 13 或 14 所述的聚氨酯硬质泡沫塑料,其特征在于:所述异氰酸酯为聚合 MDI。

16. 如权利要求 15 所述的聚氨酯硬质泡沫塑料,其特征在于:所述聚合 MDI 为 44V20。

## 阻燃型聚醚多元醇及制备方法,组合聚醚及聚氨酯泡沫

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚醚多元醇及其制备方法,本发明还涉及一种含有所述聚醚多元醇的组合聚醚以及由该组合聚醚发泡得到的聚氨酯硬质泡沫塑料。

### 背景技术

[0002] 聚醚多元醇主要用于生产聚氨酯泡沫塑料、弹性体、胶粘剂和涂料等。聚醚多元醇简称聚醚,也叫聚烷醚或聚氧化烯烃,是在含活泼氢化合物为起始剂和催化剂存在下由环氧化合物开环聚合制得的。常用的环氧化合物有环氧丙烷(PO)、四氢呋喃和环氧乙烷(EO)等。聚氧化丙烯醚多元醇(包括环氧乙烷封端的活性聚醚)是聚氨酯工业用量最多的原料中间体。该类聚醚主要用于生产聚氨酯泡沫。

[0003] 聚氨酯泡沫具有良好的隔热性、方便的施工工艺以及性能、配方、工艺的可设计性等优点,优良的物理机械性能、电学性能、声学性能及耐化学腐蚀性能,并与多种材料具有很强的粘结力,而被广泛用作石油化工管道、冷藏设备、运输设备以及建筑物等的保温隔热材料。但由于阻燃性能较差,其应用受到了很大的限制,为了提高其阻燃性能,国内外许多单位都在致力于聚氨酯泡沫的改性研究。一般未经阻燃处理的硬泡的氧指数仅为18-19左右,属易燃材料,燃烧过程中放出有毒气体,给灭火及火场逃生都带来很大的困难。国内外已经报道了多起聚氨酯硬泡火灾并造成巨大经济损失和人员伤亡的火灾案例。目前阻燃技术得到了迅速的发展,人们开展了大量的工作,但仍与消防安全对建筑保温材料的要求存在着一定的差距。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题在于克服了现有的聚醚多元醇阻燃性差或烟密度高的缺点,提供了一种聚醚多元醇及其制备方法,一种含有所述聚醚多元醇的组合聚醚以及由该组合聚醚发泡得到的聚氨酯硬质泡沫塑料。本发明的聚醚多元醇为具有阻燃性的聚醚多元醇,尤其制成的聚氨酯硬质泡沫塑料具有良好的阻燃性能,为硬质聚氨酯泡沫的扩大应用提供了技术支持。

[0005] 本发明提供了一种聚醚多元醇的制备方法,其包括下述步骤:在无氧条件和惰性气体保护下,在弱胺类催化剂的作用下,以官能度为3~8的多羟基化合物和四溴苯酐二醇为复合起始剂,与环氧化合物进行开环聚合反应,即可。

[0006] 其中,所述的多羟基化合物,也可称为多元醇化合物,是聚氨酯的主要原料之一,在其化学结构中含有两个以上羟基(-OH),分子量一般处在几十至几百范围内。其中,所述官能度指羟基的数量,所述官能度为3~8的多羟基化合物较佳的为蔗糖、山梨醇、甘油和季戊四醇等中的一种或多种。所述官能度为3~8的多羟基化合物的用量可根据本领域常规方法选择,较佳的为反应物总质量的10~20%。

[0007] 其中,所述的环氧化合物为制备聚醚多元醇领域中各种常规的环氧化合物,较佳的为碳原子数2~4的环氧化合物,更佳的为环氧丙烷、环氧乙烷和环氧氯丙烷等中的一种

或多种,最佳的为环氧丙烷,或者环氧丙烷与环氧氯丙烷的组合。所述环氧化合物的用量可根据本领域常规方法选择,较佳的为反应物总质量的 30 ~ 60%,更佳的为 30 ~ 55%。

[0008] 其中,所述四溴苯酐二醇为四溴邻苯二甲酸丙二醇二酯/二醇,分子式为  $C_{15}H_{16}O_7Br_4$ ;本发明优选科聚亚(上海)贸易有限公司(原美国大湖化工)市售产品 PHT4-Diol。所述四溴苯酐二醇的用量较佳的为反应物总质量的 33 ~ 50%。

[0009] 其中,所述弱胺类催化剂为本领域此类反应中常用的各种弱胺类催化剂,较佳的为三甲胺和/或三乙胺,更佳的为三甲胺。所述弱胺类催化剂的用量较佳的为反应物总质量的 0.8 ~ 1.5%。

[0010] 本发明中所述反应物皆指所述官能度为 3 ~ 8 的多羟基化合物、所述四溴邻苯酐二醇以及所述环氧化合物。

[0011] 其中,所述开环聚合反应的反应温度可根据本领域常识进行选择,较佳的为 110 ~ 120°C;所述开环聚合反应的反应时间以检测反应物消耗完为止,较佳的为 7 ~ 10 小时。

[0012] 在本发明一较佳的实施方式中,所述聚醚多元醇的具体制备操作为:在间歇式反应釜中加入所述四溴苯酐二醇与所述官能度为 3 ~ 8 的多羟基化合物,以及弱胺类催化剂,然后用氮气置换空气 2 ~ 3 次,升温至 110 ~ 120°C,连续通入所述环氧化合物,在通入过程中保持反应体系压力不超过 0.4MPa,在 2.5 ~ 3.5 小时内通完,再在 110 ~ 120°C 下反应 5 ~ 6 小时,即可。

[0013] 反应结束后可采用本领域常规的方法进行后处理,较佳地为在 110°C 抽真空除去未反应的环氧化合物,降温出料。

[0014] 本发明还提供了一种由上述方法制得的聚醚多元醇,其为浅黄色至红棕色透明液体,羟值为 300 ~ 400mgKOH/g,粘度为 15000 ~ 50000mPa·s(25°C),比重为 1.45±0.05,数均分子量范围为 400 ~ 650。

[0015] 本发明还提供了一种组合聚醚,其包括下述组分:所述聚醚多元醇、硅酮类泡沫稳定剂、水、聚氨酯合成催化剂和发泡剂。

[0016] 在本发明一较佳的实施方式中,所述的组合聚醚由下述组分组成:所述聚醚多元醇、硅酮类泡沫稳定剂、水、聚氨酯合成催化剂和发泡剂。

[0017] 其中,所述组合聚醚中各组分的含量可根据本领域常识进行选择,较佳的为所述聚醚多元醇 100 份,硅酮类泡沫稳定剂 1 ~ 3 份,水 1 ~ 2 份,聚氨酯合成催化剂 1 ~ 2 份和发泡剂 20 ~ 25 份。

[0018] 其中,所述硅酮类泡沫稳定剂可根据本领域常规方法进行选择,较佳的为赢创德固赛(中国)投资有限公司上海分公司的泡沫稳定剂 B8462。

[0019] 其中,所述的聚氨酯合成催化剂较佳的为胺类催化剂,所述的胺类催化剂较佳的为 N,N-二甲基环己胺,双(二甲氨基乙基)醚、N,N,N',N'',N'''-五甲基二亚乙基三胺、三亚乙基二胺和 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚中的一种或多种。

[0020] 其中,所述的发泡剂为聚氨酯发泡领域中各种常规的发泡剂,较佳的为 HCFC-141B、HFC-245fa 和 HFC-365mfc 中的一种或多种。

[0021] 本发明还提供了一种聚氨酯硬质泡沫塑料,其由下述方法制得:将所述组合聚醚与异氰酸酯混合后发泡,即得。

[0022] 其中,所述的异氰酸酯较佳的为聚合 MDI(又名多苯基多亚甲基多异氰酸酯或粗 MDI),本发明中的聚合 MDI 优选拜耳材料科技(中国)有限公司的 44V20。所述组合聚醚与所述异氰酸酯的质量比可根据本领域常识进行选择,较佳的为 1 : 1 ~ 1 : 1.5。

[0023] 其中,所述的发泡温度可根据本领域常识进行选择,较佳的为 20 ~ 25℃。所述发泡的搅拌转速可根据本领域常识进行选择,较佳的为 3000 转 / 分钟。

[0024] 本发明使用的试剂和原料均市售可得。

[0025] 本发明中,上述优选条件在符合本领域常识的基础上可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0026] 本发明的积极进步效果在于:

[0027] 1、本发明的聚醚多元醇与现有的聚醚多元醇相比具有更好的阻燃性。

[0028] 2、本发明的聚醚多元醇的制备方法操作简单,收率可达 98% 以上。

[0029] 3、采用本发明的含有所述聚醚多元醇的组合聚醚发泡得到的聚氨酯硬质泡沫塑料具有更高的氧指数(25 以上),更低的烟密度(烟密度 55 以下),以及很好的尺寸稳定性(在 -30℃ 冷冻 24 小时线性收缩率为 -0.13% ~ -0.25%),具有明显的经济效益和社会效益。

## 具体实施方式

[0030] 下面用实施例来进一步说明本发明,但本发明并不受其限制。

[0031] 下述实施例中的泡沫稳定剂采用赢创德固赛(中国)投资有限公司上海分公司的泡沫稳定剂,商品号为 B8462。异氰酸酯为拜耳材料科技(中国)有限公司的聚合 MDI,商品号为 44V20。

[0032] 下列实施例中的份数皆为质量份。

[0033] 氧指数按 GB-T 2406-93《塑料燃烧性能试验方法氧指数法》测定;尺寸稳定性按 GB 8811-88《硬质泡沫尺寸稳定性试验方法》测定;烟密度按 GBT8627-2007《建筑材料燃烧或分解的烟密度试验方法》测得。

[0034] 实施例 1

[0035] 一、聚醚多元醇的制备

[0036] 在间歇式反应釜中加入四溴苯酚二醇 PHT4-Diol 0.330 份、甘油 0.152 份和三乙胺 0.01 份,用氮气置换 3 次,然后升温至 120℃,连续通入环氧氯丙烷 0.518 份,在通入过程中保持反应体系压力不超过 0.4MPa,在 3.5 小时内通完,再在 120℃ 下保温反应 6 小时,控制温度在 110℃ 抽真空除去未反应的环氧氯丙烷,降温出料即可得聚醚多元醇,收率  $\geq 98\%$ 。

[0037] 所得聚醚多元醇的羟值为 350mgKOH/g,粘度为 15000mp. s(25℃),水分  $\leq 0.15\%$ ,数均分子量为 450。

[0038] 二、组合聚醚:

[0039] 将上述制得的聚醚多元醇 100 克,泡沫稳定剂 2 克,水 1.8 克,N,N-二甲基环己胺 1.7 克和发泡剂 HCFC-141B 24 克均匀混合得组合聚醚。

[0040] 三、聚氨酯硬质泡沫塑料的制备及测试:

[0041] 将上述组合聚醚与异氰酸酯 155.4 克在模具内进行发泡,得到 33kg/m<sup>3</sup> 硬质聚氨

酯泡沫塑料。氧指数为 27, 烟密度 51, 在  $-30^{\circ}\text{C}$  冷冻 24 小时线性收缩率为  $-0.13\%$ 。

[0042] 实施例 2

[0043] 一、聚醚多元醇的制备

[0044] 在间歇式反应釜中加入四溴苯酐二醇 PHT4-Diol 0.491 份、山梨醇 0.196 份和三甲胺 0.008 份, 用氮气置换 3 次, 升温至  $110^{\circ}\text{C}$ , 连续通入环氧丙烷 0.313 份, 在通入过程中保持反应体系压力不超过 0.4MPa, 在 2.5 小时内通完, 再在  $110^{\circ}\text{C}$  下保温反应 5.5 小时, 控制温度在  $110^{\circ}\text{C}$  抽真空除去未反应的环氧丙烷, 降温出料即得聚醚多元醇, 收率  $\geq 98\%$ 。

[0045] 所得聚醚多元醇的羟值为  $400\text{mgKOH/g}$ , 粘度为  $50000\text{mp. s}(25^{\circ}\text{C})$ , 水分  $\leq 0.15\%$ , 数均分子量为 650。

[0046] 二、组合聚醚:

[0047] 将上述制得的聚醚多元醇 100 克, 泡沫稳定剂 2 克, 水 1.8 克, N,N-二甲基环己胺 1.7 克和发泡剂 HCFC-141B 24 克均匀混合得组合聚醚。

[0048] 三、聚氨酯硬质泡沫塑料的制备及测试:

[0049] 将上述组合聚醚与异氰酸酯 155.4 克在模具内进行发泡, 得到硬质聚氨酯泡沫塑料。氧指数为 26, 烟密度 53, 在  $-30^{\circ}\text{C}$  冷冻 24 小时线性收缩率为  $-0.25\%$ 。

[0050] 实施例 3

[0051] 一、聚醚多元醇的制备

[0052] 在间歇式反应釜中加入四溴苯酐二醇 PHT4-Diol 0.475 份、季戊四醇 0.119 份和三甲胺 0.015 份, 用氮气置换 3 次, 升温至  $115^{\circ}\text{C}$ , 连续通入环氧丙烷 0.594 份, 在通入过程中保持反应体系压力不超过 0.4MPa, 再在 3 小时内通完, 在  $115^{\circ}\text{C}$  下保温反应 5 小时, 控制温度在  $110^{\circ}\text{C}$  抽真空除去未反应的环氧丙烷, 降温出料即可得聚醚多元醇, 收率  $\geq 98\%$ 。

[0053] 所得聚醚多元醇的羟值为  $300\text{mgKOH/g}$ , 粘度为  $35000\text{mp. s}(25^{\circ}\text{C})$ , pH 值为 8-10, 水分  $\leq 0.15\%$ , 数均分子量为 575。

[0054] 二、组合聚醚:

[0055] 将上述制得的聚醚多元醇 100 克, 泡沫稳定剂 2 克, 水 1.8 克, N,N-二甲基环己胺 1.7 克和 HCFC-141B 24 克均匀混合得组合聚醚。

[0056] 三、聚氨酯硬质泡沫塑料的制备及测试:

[0057] 将上述组合聚醚与异氰酸酯 155.4 克在模具内进行发泡, 得到硬质聚氨酯泡沫塑料。氧指数为 25, 烟密度 55, 在  $-30^{\circ}\text{C}$  冷冻 24 小时线性收缩率为  $-0.22\%$ 。

[0058] 对比实施例 1

[0059] 将聚醚多元醇 4110 100 克, 泡沫稳定剂 2 克, 水 1.8 克, N,N-二甲基环己胺 1.7 克和 HCFC-141B 24 克均匀混合得对比组合聚醚, 将其与异氰酸酯 155.4 克在模具内进行发泡, 得到硬质聚氨酯泡沫塑料。氧指数为 18, 在  $-30^{\circ}\text{C}$  冷冻 24 小时线性收缩率为  $-0.86\%$ 。

[0060] 由此可见, 由本发明聚醚多元醇制得的聚氨酯硬质泡沫塑料相对于普通组合聚醚制得的泡沫塑料在具有很好阻燃性的同时还具有更好的尺寸稳定性。

[0061] 对比实施例 2

[0062] 一、含氮的聚醚多元醇的制备

[0063] 在间歇式反应釜中加入三聚氰胺 0.126 份和二乙二醇 0.106 份, 氢氧化钾 0.005 份, 用氮气置换 3 次, 然后升温至  $120^{\circ}\text{C}$ , 连续通入环氧丙烷 0.768 份, 在通入过程中保持反

应体系压力不超过 0.4MPa,在 3.5 小时内通完,再在 120℃下保温反应 6 小时,采用适量醋酸中和至 PH 值为 5-7,然后控制温度在 110℃抽真空除去未反应的环氧丙烷,降温出料即可得含氮的聚醚多元醇,收率 $\geq$  98%。

[0064] 所得含氮的聚醚多元醇,其含氮量为 8.4%,羟值为 450mgKOH/g,粘度为 17000mp.s(25℃),水分 $\leq$  0.15%,数均分子量为 500。

[0065] 二、组合聚醚:

[0066] 将上述制得的含氮的聚醚多元醇 100 克,泡沫稳定剂 2 克,水 1.8 克,N,N-二甲基环己胺 1.7 克和发泡剂 HCFC-141B 24 克均匀混合得组合聚醚。

[0067] 三、聚氨酯硬质泡沫塑料的制备及测试:

[0068] 将上述组合聚醚与异氰酸酯 155.4 克在模具内进行发泡,得到 33.5kg/m<sup>3</sup> 硬质聚氨酯泡沫塑料。

[0069] 对比实施例 3

[0070] 一、含磷的聚醚多元醇的制备

[0071] 在间歇式反应釜中加入三氯氧磷 0.30 份、甘油 0.10 份,山梨醇 0.10 份和三乙胺 0.015 份,用氮气置换 3 次,然后升温至 120℃,连续通入环氧丙烷 0.50 份,在通入过程中保持反应体系压力不超过 0.4MPa,在 3.5 小时内通完,再在 120℃下保温反应 6 小时,控制温度在 110℃抽真空除去未反应的环氧氯丙烷,降温出料即可得含磷的聚醚多元醇,收率 $\geq$  98%。

[0072] 所得的含磷的聚醚多元醇中磷元素含量为 6.1%,氯元素含量为 20.8%,聚醚多元醇的羟值为 367mgKOH/g,粘度为 13000mp.s(25℃),水分 $\leq$  0.15%,数均分子量为 650。

[0073] 二、组合聚醚:

[0074] 将上述制得的聚醚多元醇 100 克,泡沫稳定剂 2 克,水 1.8 克,N,N-二甲基环己胺 1.7 克和发泡剂 HCFC-141B 24 克均匀混合得组合聚醚。

[0075] 三、聚氨酯硬质泡沫塑料的制备及测试:

[0076] 将上述组合聚醚与异氰酸酯 155.4 克在模具内进行发泡,得到 33.3kg/m<sup>3</sup> 硬质聚氨酯泡沫塑料。

[0077] 四、对实施例 1、对比实施例 2 和 3 制得的聚氨酯硬质泡沫塑料的比较结果如下:

[0078]

	实施例 1	对比实施例 2	对比实施例 3
氧指数 %	27	24	26.5
烟密度	51	68	72
-30℃冷冻 24h 线性收缩率 %	-0.13	-0.65	-0.55
耐水解稳定性	耐水解	耐水解	分解