

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95106210.7

[45]授权公告日 1999年8月4日

[11]授权公告号 CN 1044482C

[22]申请日 90.11.5 [24]颁证日 99.4.15
 [21]申请号 95106210.7
 分案原申请号 90109728.4
 [73]专利权人 三井化学株式会社
 地址 日本东京
 [72]发明人 木村正幸 尾崎智 伊豆川作
 川上晴比古 增田隆良 北 贡
 [56]参考文献
 3499009 1970. 3. 3 CO7C91/16
 4107106 1982. 4. 13 CO8G13/32
 4324716 1982. 4. 13 CO8G13/32
 4710521 1988. 9. 16 CO8G59/68
 4769437 1978. 8. 15 CO8J9/00
 US4195151 1980. 3. 25 CO8G8/20

US4247655 1981. 1. 27 CO8G18/15
 US4607064 1987. 12. 1 CO8G18/14
 US4789690 1988. 12. 1 CO8G18/58
 [74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
 代理人 杨丽琴
 审查员 唐少华

权利要求书 9 页 说明书 54 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 硬质聚氨酯发泡体及其制法

[57]摘要

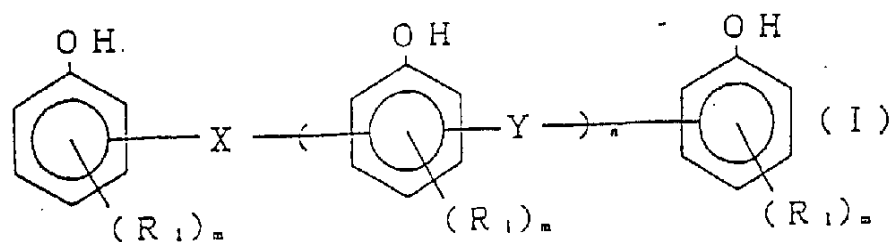
本发明涉及硬质聚氨酯发泡体及其制法,使含有羟值为 180—700mgK OH/g 的选自多元醇 D、E 和 G 中的一种多元醇、发泡剂、催化剂、调泡剂 及其它助剂的树脂原液与有机多异氰酸酯混合反应而制得硬质聚氨酯发泡体。多元醇 D 含有酚树脂系多元醇(A)和氨基酚系多元醇(B),多元醇 E 含多元醇(A)和多元醇(C),多元醇 G 含多元醇(A)和多元醇(F), (A)/(B)、(A)/(C)、(A)/(F)的重量比均为 0.25~4.0,发泡剂选自含氢化氯氟代烃类和氢化氟代烃类中的一种或两种以上的发泡剂,需要时可使用发泡助剂。

ISSN 1000-84274

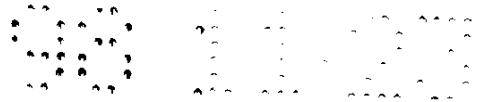
权 利 要 求 书

1. 一种硬质聚氨酯发泡体，它是由含有多元醇、发泡剂、催化剂调泡剂及其它助剂的树脂原液与有机多异氰酸酯混合并反应而制得的硬质聚氨酯发泡体，其特征在于，该多元醇的一部分或全部是采用多元醇(D)，该多元醇(D)含有酚树脂系多元醇(A)和氨基酚系多元醇(B)，其中，(A)/(B)的重量比为 0.25~4.0，羟值为 180~700mgKOH/g；而发泡剂则使用含有选自氯化氟代烃类、氟化氯代烃类中的一种或两种以上的发泡剂，

所述酚树脂系多元醇(A)由多元醇(a)和多元醇(b)或多元醇(c)组成，其中，多元醇(a)为使用由下列通式(I)表示的、数均分子量为 650~1400、平均官能团数为 3~8 的酚树脂的一种或两种以上的混合物，并且相对于每一当量该化合物或混合物的羟基加入了 1.0~4.5 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 140~350mgKOH/g 的多元醇，多元醇(b)为下述通式(II)表示的烷醇胺系化合物的一种或两种以上的混合物的每一当量活性氨基加入 0.5~3.0 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 240~800mgKOH/g 的多元醇，多元醇(c)为官能团数为 2~8 的脂肪族多羟基化合物的一种或两种以上的混合物的活性氢化合物的每一当量羟基加入 0.5~6.5 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 130~750mgKOH/g 的多元醇，



式(I)中，R₁表示氢原子、碳原子数为 1~9 的烷基、氯原子、溴原



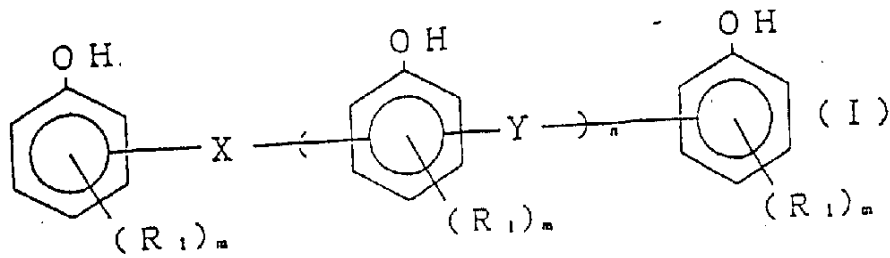
子、氟原子或羟基， m 是 1~3，另外， n 是 1~6， X 、 Y 相同或不相同，表示选自碳原子数 1~10 的亚烷基、苯(撑)二甲基、氧代基、硫代基、硫酰基的二价基的一种或两种以上的结合基，



式(II)中， R_2 及 R_3 分别表示选自氢原子、乙醇基、异丙醇基的一个原子或基团， R_2 及 R_3 相同或不相同，但是， R_2 及 R_3 同时为氢原子的情况除外。

2. 一种硬质聚氨酯发泡体，它是由含有多元醇、发泡剂、催化剂、调泡剂及其它助剂的树脂原液与有机多异氰酸酯混合并反应而制得的硬质聚氨酯发泡体，其特征在于，该多元醇的一部分或全部是采用多元醇(E)，该多元醇(E)含有酚树脂系多元醇(A)和聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系多元醇(C)，其中，(A)/(C)为 0.25~4.0 重量比，羟值为 180~700mgKOH/g，发泡剂使用的是含选自氯化氟代烃类、氟代烃类中的一种或两种以上的发泡剂，

所述酚树脂系多元醇(A)由多元醇(a)和多元醇(b)或多元醇(c)组成，其中，多元醇(a)为使用由下列通式(I)表示的、数均分子量为 650~1400、平均官能团数为 3~8 的酚树脂的一种或两种以上的混合物，并且相对于每一当量该化合物或混合物的羟基加入了 1.0~4.5 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 140~350mgKOH/g 的多元醇，多元醇(b)为下述通式(II)表示的烷醇胺系化合物的一种或两种以上的混合物的每一当量活性氨基加入 0.5~3.0 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 240~800mgKOH/g 的多元醇，多元醇(c)为官能团数为 2~8 的脂肪族多羟基化合物的一种或两种以上的混合物的活性氢化合物的每一当量羟基加入 0.5~6.5 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 130~750mgKOH/g 的多元醇，



式(I)中, R_1 表示氢原子、碳原子数为 1~9 的烷基、氯原子、溴原子、氟原子或羟基, m 是 1~3, 另外, n 是 1~6, X, Y 相同或不相同, 表示选自碳原子数 1~10 的亚烷基、苯(撑)二甲基、氧代基、硫代基、硫酰基的二价基的一种或两种以上的结合基,



式(II)中, R_2 及 R_3 分别表示选自氢原子、乙醇基、异丙醇基的一个原子或基团, R_2 及 R_3 相同或不相同, 但是, R_2 及 R_3 同时为氢原子的情况除外。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的硬质聚氨酯发泡体, 其特征在于, 氯化氟代烃类是 2, 2-二氟-1, 1, 1-三氟乙烷, 1, 1-二氟-1-氟乙烷或 1-氟-1, 1-二氟甲基; 氯化氟代烃类是 1, 1, 1, 2-四氟乙烷或 1, 1-二氟乙烷。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的硬质聚氨酯发泡体, 其中, 发泡助剂为水和/或低沸点化合物。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的硬质聚氨酯发泡体, 其特征在于, 有机多异氰酸酯的一部分或全部是在末端含有异氰酯基的预聚物。

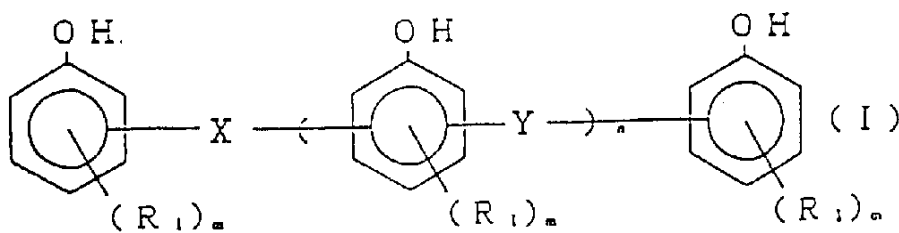
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的硬质聚氨酯发泡体, 其中, 有机多异氰酸酯的异氰酸酯基与多元醇的羟基的当量比为 0.8~5.0。

7. 一种硬质聚氨酯发泡体的制造方法, 所述方法是使含有多元醇、发泡剂、催化剂、调泡剂及其它助剂的树脂原液与有机多异氰酸酯混合并反应来制造硬质聚氨酯发泡体的方法, 其特征在



于, 该多元醇的一部分或全部是使用多元醇(D), 该多元醇(D)含有酚树脂系多元醇(A)和氨基酚系多元醇(B), 其中(A)/(B)的重量比为 0.25 ~ 4.0, 羟值为 180 ~ 700mgKOH/g, 而发泡剂则使用含有选自氯化氟代烃类、氯化氟代烃类中的一种或两种以上的发泡剂,

所述酚树脂系多元醇(A)由多元醇(a)和多元醇(b)或多元醇(c)组成, 其中, 多元醇(a)为使用由下列通式(I)表示的、数均分子量为 650 ~ 1400、平均官能团数为 3 ~ 8 的酚树脂的一种或两种以上的混合物, 并且相对于每一当量该化合物或混合物的羟基加入了 1.0 ~ 4.5 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 140 ~ 350mgKOH/g 的多元醇, 多元醇(b)为下述通式(II)表示的烷醇胺系化合物的一种或两种以上的混合物的每一当量活性氨基加入 0.5 ~ 3.0 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 240 ~ 800mgKOH/g 的多元醇, 多元醇(c)为官能团数为 2 ~ 8 的脂肪族多羟基化合物的一种或两种以上的混合物的活性氢化合物的每一当量羟基加入 0.5 ~ 6.5 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 130 ~ 750mgKOH/g 的多元醇,



式(I)中, R_1 表示氢原子、碳原子数为 1~9 的烷基、氯原子、溴原子、氟原子或羟基, m 是 1~3, 另外, n 是 1~6, X, Y 相同或不相同, 表示选自碳原子数 1~10 的亚烷基、苯(撑)二甲基、氧代基、硫代基、硫酰基的二价基的一种或两种以上的结合基,



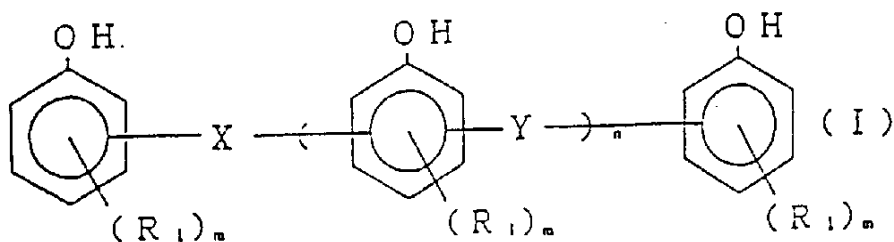
式(II)中, R_2 及 R_3 分别表示选自氢原子、乙醇基、异丙醇基



的一个原子或基团， R_2 及 R_3 相同或不相同，但是， R_2 及 R_3 同时为氢原子的情况除外。

8. 一种硬质聚氨酯发泡体的制造方法，所述方法是使含有多元醇、发泡剂、催化剂、调泡剂及其它助剂的树脂原液与有机多异氰酸酯混合并反应来制造硬质聚氨酯发泡剂的方法，其特征在于，该多元醇的一部分或全部是使用多元醇(E)，该多元醇(E)含有酚树脂系多元醇(A)和聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系多元醇(C)，其中，(A)/(C)为 0.25 ~ 4.0 重量比，羟值为 180 ~ 700mgKOH/g；发泡剂使用的是含选自氯化氟代烃类、氢化氟代烃类中的一种或两种以上的发泡剂，

所述酚树脂系多元醇(A)由多元醇(a)和多元醇(b)或多元醇(c)组成，其中，多元醇(a)为使用由下列通式(I)表示的、数均分子量为 650 ~ 1400、平均官能团数为 3 ~ 8 的酚树脂的一种或两种以上的混合物，并且相对于每一当量该化合物或混合物的羟基加入了 1.0 ~ 4.5 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 140 ~ 350mgKOH/g 的多元醇，多元醇(b)为下述通式(II)表示的烷醇胺系化合物的一种或两种以上的混合物的每一当量活性氨基加入 0.5 ~ 3.0 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 240 ~ 800mgKOH/g 的多元醇，多元醇(c)为官能团数为 2 ~ 8 的脂肪族多羟基化合物的一种或两种以上的混合物的活性氢化合物的每一当量羟基加入 0.5 ~ 6.5 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 130 ~ 750mgKOH/g 的多元醇，





式(I)中, R_1 表示氢原子、碳原子数为 1~9 的烷基、氯原子、溴原子、氟原子或羟基, m 是 1~3, 另外, n 是 1~6, X, Y 相同或不相同, 表示选自碳原子数 1~10 的亚烷基、苯(撑)二甲基、氧代基、硫代基、硫酰基的二价基的一种或两种以上的结合基,



式(II)中, R_2 及 R_3 分别表示选自氢原子、乙醇基、异丙醇基的一个原子或基团, R_2 及 R_3 相同或不相同, 但是, R_2 及 R_3 同时为氢原子的情况除外。

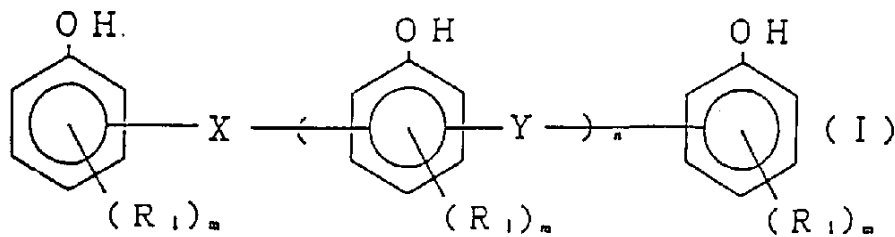
9. 根据权利要求 7 或 8 所述硬质聚氨酯发泡体的制造方法, 其特征在于, 有机多异氰酸酯的一部分或全部是在末端含有异氰酸酯基的预聚物。

10. 根据权利要求 7 或 8 所述硬质聚氨酯发泡体的制造方法, 其中, 多异氰酸酯的异氰酸酯基与多元醇的羟基的当量比为 0.8-5.0。

11. 一种硬质聚氨酯发泡体, 它是由含有多元醇、发泡剂、催化剂、调泡剂及其它助剂的树脂原液与有机多异氰酸酯混合并反应而制得的聚氨酯发泡体, 其特征在于, 该多元醇的一部分或全部是使用羟值为 180~700mgKOH/g 的多元醇(G), 所述多元醇(G)含有酚树脂系多元醇(A)和聚甲撑聚苯基多胺系多元醇(F), 而且(A)/(F)的重量比为 0.25~4.0; 发泡剂使用含有选自氯化氟代烃类、氢化氟代烃类中的一种或两种以上的发泡剂, 所述酚树脂系多元醇(A)由多元醇(a)和多元醇(b)或多元醇(c)组成, 其中, 多元醇(a)为使用由下列通式(I)表示的、数均分子量为 650~1400、平均官能团数为 3~8 的酚树脂的一种或两种以上的混合物, 并且相对于每一当量该化合物或混合物的羟基加入了 1.0~4.5 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 140~350mgKOH/g 的多元醇, 多元醇(b)为



下述通式(II)表示的烷醇胺系化合物的一种或两种以上的混合物的每一当量活性氨基加入 0.5~3.0 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 240~800mgKOH/g 的多元醇, 多元醇(c)为官能团数为 2~8 的脂肪族多羟基化合物的一种或两种以上的混合物的活性氢化合物的每一当量羟基加入 0.5~6.5 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 130~750mgKOH/g 的多元醇,



式(I)中, R_1 表示氢原子、碳原子数为 1~9 的烷基、氯原子、溴原子、氟原子或羟基, m 是 1~3, 另外, n 是 1~6, X, Y 相同或不相同, 表示选自碳原子数 1~10 的亚烷基、苯(撑)二甲基、氧代基、硫代基、硫酰基的二价基的一种或两种以上的结合基,



式(II)中, R_2 及 R_3 分别表示选自氢原子、乙醇基、异丙醇基的一个原子或基团, R_2 及 R_3 相同或不相同, 但是, R_2 及 R_3 同时为氢原子的情况除外。

12. 按照权利要求 11 所述的硬质聚氨酯发泡体, 其特征在于, 聚甲撑聚苯基多胺系多元醇(F)是由多元醇(f)和多元醇(b)或多元醇(c)构成的, 其中, 多元醇(f)为相对于 1 当量的聚甲撑聚苯基多胺的活性氢加入 1.0~9.0 摩尔的环氧化物而得到的羟基值为 150~700mgLOH/g 的多元醇。

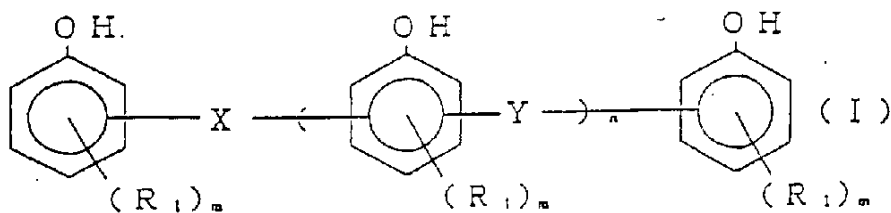
13. 根据权利要求 11 所述的硬质聚氨酯发泡体, 其特征在于, 有机多异氰酸酯的一部分或全部是在末端含有异氰酸酯基的预聚



物。

14. 根据权利要求 11 所述的硬质聚氨酯发泡体, 其中, 有机多异氰酸酯的异氰酸酯基与多元醇的羟基的当量比为 0.8 ~ 5.0。

15. 一种硬质聚氨酯发泡体的制造方法, 所述方法是在使含有多元醇、发泡剂、催化剂、调泡剂及其它助剂的树脂原液和有机多异氰酸酯混合并反应来制造硬质聚氨酯发泡体的方法, 其特征在于, 该多元醇的一部分或全部使用羟值为 180 ~ 700mgKOH/g 的多元醇(G), 所述多元醇(G)含有酚树脂系多元醇(A)和聚甲撑聚苯基多胺系多元醇(F), 而且(A)/(F)的重量比为 0.25 ~ 4.0, 发泡剂使用含有选自氯化氟代烃类、氢化氟代烃类中的一种或两种以上的发泡剂, 所述酚树脂系多元醇(A)由多元醇(a)和多元醇(b)或多元醇(c)组成, 其中, 多元醇(a)为使用由下列通式(I)表示的、数均分子量为 650 ~ 1400、平均官能团数为 3 ~ 8 的酚树脂的一种或两种以上的混合物, 并且相对于每一当量该化合物或混合物的羟基加入了 1.0 ~ 4.5 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 140 ~ 350mgKOH/g 的多元醇, 多元醇(b)为下述通式(II)表示的烷醇胺系化合物的一种或两种以上的混合物的每一当量活性氨基加入 0.5 ~ 3.0 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 240 ~ 800mgKOH/g 的多元醇, 多元醇(c)为官能团数为 2 ~ 8 的脂肪族多羟基化合物的一种或两种以上的混合物的活性氢化合物的每一当量羟基加入 0.5 ~ 6.5 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 130 ~ 750mgKOH/g 的多元醇,





式(I)中, R_1 表示氢原子、碳原子数为 1~9 的烷基、氯原子、溴原子、氟原子或羟基, m 是 1~3, 另外, n 是 1~6, X, Y 相同或不相同, 表示选自碳原子数 1~10 的亚烷基、苯(撑)二甲基、氧代基、硫代基、硫酰基的二价基的一种或两种以上的结合基,



式(II)中, R_2 及 R_3 分别表示选自氢原子、乙醇基、异丙醇基组成的一类中的一个原子或基团, R_2 及 R_3 相同或不相同, 但是, R_2 及 R_3 同时为氢原子的情况除外。

16. 根据权利要求 15 所述硬质聚氨酯发泡体的制造方法, 其特征在于, 有机多异氰酸酯的一部分或全部是在末端含有异氰酸酯基的预聚物。

17. 根据权利要求 15 所述硬质聚氨酯发泡体的制造方法, 其中, 有机多异氰酸酯的异氰酸酯基与多元醇的羟基的当量比为 0.8~5.0。

硬质聚氨酯发泡体及其制法

本发明涉及硬质聚氨酯发泡体及其制造方法。

更具体地说，特别是以在苯酚树脂系多元醇中，加入氨基苯酚系多元醇或聚苯基聚苯（撑）二甲基多胺系多元醇或聚甲撑聚苯基多胺系多元醇，而构成的用于本发明的多元醇作为聚氨酯树脂的原料，而所得到的聚氨酯树脂，对于公害极小的发泡剂氢化氯氟代烃类（以下简称 H C F C）和氢化氟代烃类（以下简称 H F C），具有耐溶解性，另外，使用上述发泡剂可以得到硬质聚氨酯发泡体，进而得到其复合体。

由于在这些制品中，尤其是硬质聚氨酯发泡体具有与以氯氟代烃类（以下简称 C F C）作为发泡剂的以前的制品同等的优良物理性能，因此，在作为电冰箱、电冷冻库、绝热板、船舶或车辆的绝热材料或绝热结构材料等方面是极为有用的。

硬质聚氨酯发泡体，由于绝热性和低温尺寸稳定性优良，所以采用它制做的各种复合体，被广泛地用作电冰箱、电冷冻库、建筑物墙壁、天花板、船舶或车辆等的绝热材料或结构材料，以及计量仪器等的绝热材料或保护罩等。

另外，采用间断法或连续法制造复合体的方法，被广泛实行。该复合体是使硬质聚氨酯发泡体在一张面材上，和在多张面材上围成的空隙中形成的。

可是，至今，在制造硬质聚氨酯时，作为发泡手段，特别是使用了属于CFC的CFC—11（三氯氟代甲烷）或CFC—12（二氯二氟甲烷）等，但是，这些由于分解地球的臭氧层和使温室效果增长，作为公害很大的破坏环境的物质而被提了出来，因此最近对其制造和使用都有了限制。与此同时，作为CFC—11或CFC—12等的代用品，除了HCFC—123（2，2—二氯—1，1—三氟乙烷）、HCFC—141b（1，1—二氯—1—氟乙烷）、HCFC—142b（1—氯—1，1—二氟乙烷）或HCFC—22（1—氯—1，1—二氟甲烷）等的HCFC以外，还有HFC—134a（1，1，1，2—四氟乙烷）、HFC—152a（1，1—二氟乙烷）等的HFC也受到人们的注目。但是，已知这些HCFC及HFC与CFC相比，具有树脂溶解力增大，独立气泡率减少，发泡体强度劣化等的大大降低聚氨酯物理性能倾向。特别是作为聚氨酯发泡体的特性的绝热效果，通过本发明者们的研究已经明确，由于在发泡中HCFC和HFC溶解发泡体中的独立气泡壁，从而使其效果显著的下降。

为了解决上述的问题，研制一种新型的聚氨酯树脂的必要性已成为人们的强烈希望。已知作为以前的聚氨酯树脂的原料而使用的多元醇，随着环氧化物的加入量的增加粘度下降，从而使制造聚氨酯树脂的操作变得容易了，但是若加入过剩的环氧化物，则由于聚氨酯树脂完全溶解于HCFC和HFC中，所以实际上使用已成为不可能。已知，相反，若环氧化物的加入量变少，则对于HCFC和HFC的耐溶解性稍微改善，但由于多元醇为固体或过分粘稠，所以在制造聚氨酯树脂等时，与其它原料的相溶性变坏等，使使用变得非常困难，而

且不能得到满意的制品。

尤其在硬质聚氨酯的制造中，多元醇的粘度及作为其它原料的发泡剂及与有机多异氰酸酯的相溶性是必要的指标，在过去的多元醇中，还没有见到具有这样的发泡时的操作性良好的粘度、对于HCFC和HFC的耐溶性优良，而且与HCFC与HFC的混合分散性也优良的多元醇。

在特开昭57—151613、特开昭57—151614中披露，为降低胺系多元醇与芳香族系聚酯多元醇（不加成环氧化物）的混合多元醇的粘度，而将低分子量多元醇进行混合的方法。

在特开昭51—105394中，披露一种由酚醛清漆树脂系多元醇、芳香族胺系多元醇及脂肪族多元醇构成的羟值为200—500 mg KOH/g的混合多元醇。

另外，在特开昭63—264616及特开平1—135824中，披露一种由酚醛清漆树脂系多元醇（羟值：50—350 mg KOH/g）聚醚多元醇和/或聚酯多元醇构成的混合多元醇。但是，在上述发明中，都没有披露用于本发明的多元醇，并且也没有见过以HCFC或HFC为发泡剂时，使用上述多元醇的发泡体的发明的说明。

本发明涉及多元醇、聚氨酯树脂、硬质聚氨酯发泡体、其制造方法以及该发泡体的复合体的制造方法。

用于本发明的多元醇，含有在酚树脂系多元醇中，配合氨基酚系多元醇或聚苯基聚苯（撑）二甲基多胺系多元醇或聚甲撑聚苯基多胺系多元醇的多元醇，并且以该多元醇作为原料的上述树脂、发泡体和复合体，对于作为公害极小的发泡剂的氢化氯氟代烃类和氢化氟代烃类，是耐溶解性的。

由于上述发泡体类，与以氯氟代烃类作为发泡剂的以前的产品相

比，具有同等优良的物理性能，因此在作为电冰箱、电冷冻库、绝热板、船舶或车辆等的绝热材料或绝热结构材料方面都是极为有用的。

本发明的主要目的，是提供一种特别是在制造硬质聚氨酯发泡体时，作为发泡剂，即使使用公害极小的H C F C或H F C，氨基甲酸酯发泡时的操作性和发泡体的物理性能与使用过去的C F C时相比，仍具有相同效果的多元醇，还提供发泡体或发泡体的制法或其复合体的制法。

本发明者们为达到上述目的进行了锐意的研究，结果达到了本发明。

即，本发明是如下(1)—(6)的内容。

(1) 多元醇(D)，该多元醇(D)为含有酚树脂系多元醇(A)与氨基酚系多元醇(B)，其中，(A)/(B)为0.25—4.0的重量比相混合，并使之成为羟值为80~700mg KOH/g的多元醇。

(2) 多元醇(E)，该多元醇(E)为含有酚树脂系多元醇(A)与聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系多元醇(C)，其中，(A)/(C)为0.25—4.0的重量比相混合，并使之成为羟值为180—700mg KOH/g的多元醇。

(3) 一种聚氨酯树脂，该聚氨酯树脂为使多元醇和有机多异氰酸酯混合，并反应而制得聚氨酯树脂的时候，该多元醇的一部分或全部，是使用在项(1)中所说的多元醇(D)或在项(2)中所说的多元醇(E)的聚氨酯树脂。

(4) 一种硬质聚氨酯发泡体，其特征在于，在使含有多元醇、发泡剂、催化剂、调泡剂和其它助剂的树脂原液与有机多异氰酸酯混合，并使其反应而制取聚氨酯发泡体中，使用由项(1)所说的多元醇(D)

或项(2)所说的多元醇(E)或酚树脂系多元醇(A)和聚甲撑聚苯基多胺系多元醇(F)所组成的多元醇(G),作为该发泡剂,则使用含有从由氯化氟代烃类、氢化氟代烃类组成的一类中选择的一种或两种以上的发泡剂,及根据需要来使用发泡助剂。

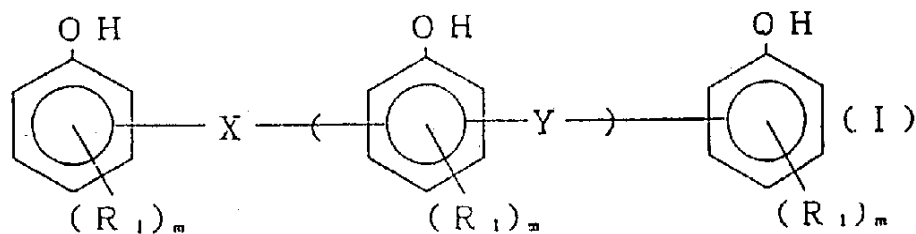
(5)一种硬质聚氨酯发泡体的制造方法,其特征在于,在使含有多元醇、发泡剂、催化剂、调泡剂及其它助剂的树脂原液与有机多异氰酸酯相混合,并使其反应来制取硬质聚氨酯发泡体的方法中,使用由项(1)所说的多元醇(D)或项(2)所说的多元醇(E)或酚树脂系多元醇(A)和聚甲撑聚苯基多胺系多元醇(F)构成的多元醇(G),作为该发泡剂,是使用含有从由氯化氟代烃类、氢化氟代烃类组成的一类中选择的一种或两种以上的发泡剂,及根据需要来使用发泡助剂。

(6)一种硬质聚氨酯发泡体复合体的制造方法,其特征在于,在使含有多元醇、发泡剂、催化剂、调泡剂及其它助剂的树脂原液与有机多异氰酸酯混合并使其反应,以及在一张面材上或在多个面材上包围成的空隙内,使聚异氰酸酯发泡体形成的制造复合体的方法中,该多元醇的一部分或全部,是使用由项(1)所说的多元醇(D)或项(2)所说的多元醇(E)或酚树脂系多元醇(A)和聚甲撑聚苯基多胺系多元醇(F)构成的多元醇(G),作为该发泡剂,是使用含有从由氯化氟代烃类、氢化氟代烃类组成的一类中选择的一种或两种以上的发泡剂及根据需要来使用发泡助剂。

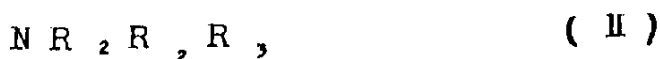
用于本发明的多元醇,是以上所说的多元醇(D)、多元醇(E)和多元醇(G)。

本发明的多元醇(D),含有作为一种成分的酚树脂系多元醇(A)和另一种成分的氨基酚系多元醇(B)。

上述的酚树脂系多元醇 (A) 是由使用由下述通式 (I) 表示的, 其数均分子量 (以下简称为 M_n) 为 650—1400 的、平均官能团数为 3—8 的酚树脂的一种或两种以上的混合物, 并且, 相对于每一当量的该化合物或混合物的羟基, 加入 1.0—4.5 摩尔的环氧化物的羟值为 140—350 mg KOH/g 的多元醇 (a), 和相对于每一当量下述通式 (II) 表示的烷醇胺化合物之一或两种以上的混合物的活性氨基, 加入 0.5—3.0 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 240—800 mg KOH/g 的多元醇 (b), 或者是相对于每一当量的、官能团数为 2—8 个的脂肪族多羟基化合物之一或两种以上的混合物的羟基, 加入 0.8—6.5 摩尔的环氧化物而得到的羟值为 130—750 mg KOH/g 的多元醇 (c) 所组成的。



(式中, R_1 表示氢原子、碳原子数为 1—9 的烷基、氯原子、溴原子、氟原子或羟基。m 是 1—3, 另外, n 是 1~6。X、Y 是可以相同或不相同的、从由碳原子数为 1~10 的亚烷基、苯(撑)二甲基、氧代基、硫基、硫酰基组成的一类中选择的 2 价基的一种或两种以上的结合基。)



(式中, R_2 和 R_3 分别表示从由氢原子、乙醇基、异丙醇基组成的一类中选择一个原子或一种基团。 R_2 和 R_3 是可以相同也可以不同。但是, R_2 和 R_3 同时是氢原子的情况除外。)

所谓的酚树脂，例如，使苯酚、甲酚、丁基酚、壬基酚、氯酚、间苯二酚、氢醌、邻苯二酚、邻甲氧基苯酚、双酚 A、双酚 S 等的酚类与醛类或 α, α' -二甲氧基苯(撑)二甲基或 α, α' -二氯苯(撑)二甲基或者硫黄等按常规方法进行反应制得的酚树脂都是适用的。另外，作为酚树脂，可以举出，在通式 (I) 中，R 是氢原子、X 和 Y 同时是亚甲基、 (M_n) 为 650~900、平均官能团数为 3~8、软化点为 75~120 °C 的酚醛清漆树脂，作为较好的化合物。

作为用于本发明的环氧化物是环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等，它们也可以两种以上并用。

已知，若环氧化物的加入量增加，则通常有对于 HCFCl₃ 或 HFC 的耐溶解性变坏的倾向，而且，当使分子量不足 650 的酚树脂与有机多异氰酸酯反应制成聚氨酯树脂时，均显示出溶于 HCFCl₃ 和 HFC 中的倾向。酚树脂的 (M_n) 超过 1400 时，是高粘度的，而且对于 HCFCl₃ 和 HFC 的混合分散性不好，与有机多异氰酸酯反应时的操作性恶化。

用于本发明的多元醇 (a)，以对每一当量的酚树脂的酚性羟基加入 1.0~4.5 摩尔的环氧化物是适当的。每一当量酚性羟基加入环氧化物不满 1.0 摩尔，也就是说，酚性羟基残存的多，制成聚氨酯发泡体时，由于发泡体的物理性能不好，因而是所不希望的。另外，环氧化物的加入量超过 4.5 摩尔时，粘度变低，从而对 HCFCl₃ 和 HFC 的混合分散性也变得优良，但是聚氨酯树脂对于 HCFCl₃ 和 HFC 的耐溶解性完全丧失了。

在酚树脂的平均官能团数不足 3 时，与以烷醇胺或脂肪族多羟基

化合物为起始剂的多元醇混合之后，使其与有机多异氰酸酯反应，所得到的聚氨酯树脂对于H C F C和H F C的耐溶解性有变坏的倾向，另外，平均官能团数超过8时，使其与有机多异氰酸酯反应，所得到的聚氨酯树脂变脆，并存在得不到满足要求的产品的缺点。

作为用于本发明的烷醇胺，可列举的实例有单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺等。

用于本发明的多元醇(b)，以对每一当量的烷醇胺的活性氢加入0.5~3.0摩尔环氧化物为适当，对每一当量的烷醇胺的活性氢加入的环氧化物不足0.5摩尔时，由于仍然残存有烷醇胺的交联剂的性能，因此在制成发泡体时，其物理性能同样变坏，而超过3.0摩尔时，制得的发泡体的物理性能降低，所以不能用来作发泡体。

在本发明中的多元醇(a)，(b)的混合比(a)/(b)最好为0.25~4.0。重量比超过4.0时，由于粘稠，所以具有与H C F C或H F C的混合分散性变坏的倾向，由于具有制造聚氨酯树脂时的操作上的问题所以是不好的。另一方面，不足0.25时，发泡体的物理性能变坏，而且对于H C F C或H F C的耐溶解性也变坏，所以也是不好的。

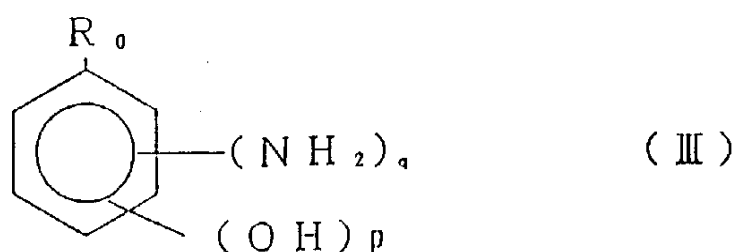
用于本发明的脂肪族多羟基化合物，以从由官能团数为2~8的二醇类、多元醇类和多糖类组成的一类中选择的一种或两种以上为适当。作为具体的化合物可以列举的有：作为二元醇类有乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇、环己烷四甲醇；作为多元醇有丙三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇；而作为多糖类，有甲基葡萄糖苷、山梨糖醇、甘露糖醇、半乳糖醇、蔗糖等。

对每一当量脂肪族多羟基化合物的羟基,最好加入 0.5 ~ 6.5 摩尔的环氧化物。在不足 0.5 摩尔时,制成氨基甲酸酯发泡体时,发泡体具有变脆的倾向,另外,在超过 6.5 摩尔时,以此为原料的聚氨酯树脂对于 H C F C 或 H F C 的耐溶解性下降。

分别以酚树脂及脂肪族多羟基化合物为起始剂的多元醇 (a) 和 (c) 的重量比 (a) / (c) 最好为 0.1 ~ 4.0。混合比不足 0.1 时,通过催化剂存在下进行反应制成聚氨酯树脂时的耐 H C F C 及 H F C 的溶解性有下降的倾向,而在超过 4.0 时,由于粘度过高,因此在制成聚氨酯树脂时存在有操作性坏的缺点。

其它成分的氨基酚多元醇 (B) 如下所述。

一种多元醇,该多元醇是含有,使用由下列通式 (III) 所表示的数均分子量为 100 ~ 200, 平均官能团数为 3 ~ 6 的氨基酚系化合物的一种或者两种以上的混合物,并且对每一当量的该化合物或混合物的活性氢化合物的活性氢加入 1.0 ~ 9.0 摩尔环氧化物的羟值为 150 ~ 700 mg KOH/g 的多元醇 (d) 和在酚树脂多元醇 (A) 项中所说的多元醇 (b) 或多元醇 (c) 所构成的多元醇。



(式中, R_0 表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 5 的脂肪族烃基或脂环族烃基, q 是 1 ~ 2 的整数, 另外, p 也是 1 ~ 2 的整数。)

对于氨基酚系化合物来说, 作为具体的实例可以列举作为好的例

子的有：氨基苯酚、氨基甲酚、氨基乙基苯酚、氨基丁基苯酚、氨基间苯二酚、氨基邻苯二酚、氨基对苯二酚、氨基高邻苯二酚、氨基2,4-二甲苯二酚、氨基-5-甲基-1,3-苯二酚、二氨基苯酚、二氨基甲酚。

氨基酚系多元醇(B)中的多元醇(d)、多元醇(b)或多元醇(c)的重量混合比(d)/(b)、(d)/(c),分别为0.25~4.0、0.1~4.0。对于这种情况下的重量混合比的选定,可以说与酚树脂系多元醇的场合下的(a)/(b)、(a)/(c)的情况相同。

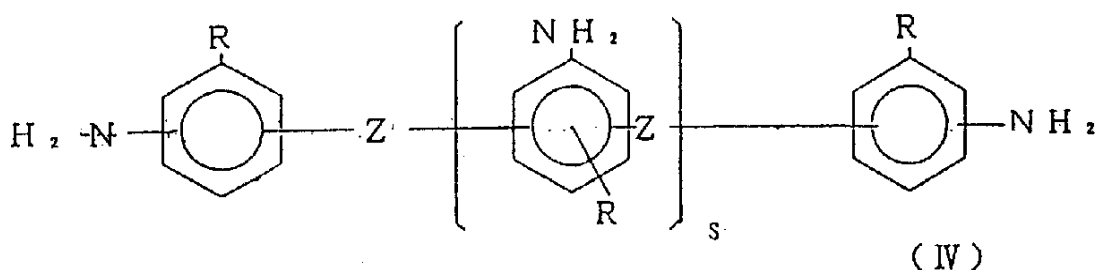
这样,多元醇(D),是含有所得到的酚树脂系多元醇(A)和氨基酚系多元醇(B),并且(A)/(B)的重量比为0.25~4.0、羟值为180~700 mg KOH/g的多元醇。

这时,即使单独使用多元醇(A),并以HCF₃C和/或HF₃C作为发泡剂,所制得到的硬质聚氨酯发泡体也显示出比较好的物理性能,但是若与多元醇(B)并用,则导热率、发泡体的强度(低温尺寸稳定性、压缩强度)都会变得更好。

(A)/(B)的配比不符合0.25~4.0的范围时,上述的发泡体的物理性能将变坏。

本发明的另一种多元醇(E)含有作为一种成分的上述酚树脂系多元醇(A)和作为其它成分的聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系多元醇(c)。上述聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系多元醇(c)是含有用下列通式IV所表示的聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系化合物的每一当量活性氢加入1.0~9.0摩尔环氧化物使羟值为150~700 mg KOH/g的多元醇(e)和前面所说的多元醇(b)或多元醇(c)

的一种多元醇。



(式中，R表示氢原子，碳原子数为1~10的脂肪族烃基、脂环族烃基，Z表示苯(撑)二甲基。另外，S是0~10的整数。)

上述聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系化合物可以列举的有： α ， α' -双(4-氨基苯基)苯(撑)二甲基、聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺和它们的混合物、化合物的衍生物、异构体、齐聚物等。

每一当量的氨基加入的环氧化物不足1.0摩尔时，也就是说，氨基残留量较多，使发泡时的反应难以控制，而且由于制成氨基甲酸酯发泡体时，发泡体的物理性能变坏，所以是所不希望的。另外，环氧化物的加入量超过9.0摩尔时，粘度变低，从而对于HCF₃及HFC的混合分散性变好，但是发泡体的物理性能变坏了。作为用于本发明中的烷醇胺如前面所述。

本发明的多元醇(b)，是对每一当量烷醇胺的活性氢，加入0.5~3.0摩尔的环氧化物而得到的多元醇，对每一当量的烷醇胺的活性氢，加入的环氧化物不足0.5摩尔时，由于残留有烷醇胺的交联剂的性能，所以制成发泡体时的物理性能同样变坏。超过3.0摩尔时，与多元醇(e)的混合比(e)/(b)即使超过4.0，物理性能也会降低，因而不能用来作为发泡剂。

本发明中的多元醇(e)、(b)的混合比(e)/(b)以

0.25~4.0的重量比为好。重量比超过4.0时，由于粘稠，所以具有与HCF₃C及HF₂C的混合分散性变坏的倾向，并且由于在制成聚氨酯树脂中存在操作上的问题，所以不是所希望的。另一方面，不满0.25时，由于发泡体的物理性能变坏，也是不可取的。

用于本发明的脂肪族多羟基化合物是如前叙述的。

对于每一当量脂肪族多羟基化合物的羟基，最好加入0.5~6.5摩尔的环氧化物。加入量不足0.5摩尔时，制成氨基甲酸酯发泡体时，发泡体具有变脆的倾向，另外，超过6.5摩尔时，以此作为原料的聚氨酯树脂，对于HCF₃C及HF₂C的耐溶解性降低。分别以聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系化合物及脂肪族多羟基化合物为起始剂的多元醇(e)及(c)的重量混合比(e)/(c)最好为0.1~4.0。混合比不足0.1时，通过在催化剂存在下进行反应制得聚氨酯树脂时，其对于HCF₃C及HF₂C的耐溶解性有降低的倾向，另外，超过4.0时，由于粘度过高，在制成聚氨酯树脂中具有操作性不好的缺点。

多元醇(E)是使多元醇(A)和多元醇(C)以0.25~4.0的重量混合比相混合，并使配合物的羟值成为180~700mg KOH/g的一种多元醇。

即使单独使用多元醇(A)，使用HCF₃C和/或HF₂C所得到的发泡体也能显示出较好的物理性能，但是若与多元醇(C)并用时，则在导热率和发泡体强度(尺寸稳定性、压缩强度)方面将会得到更好的结果。但是，(A)/(C)的配合比不在0.25~4.0的范围内时，以HCF₃C或HF₂C为发泡剂制得的发泡体的物理性能不好。所以，(A)/(C)的配比以0.25~4.0为好。

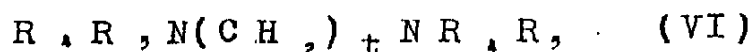
用于制备本发明的硬质聚氨酯发泡体及其复合体的多元醇(G)，含有作为一种成分的上述酚树脂系多元醇(A)和作为另一种成分的聚甲撑聚苯基多胺系多元醇(F)。多元醇(F)是相对于每一当量的聚甲撑聚苯基多胺的氨基，加入1.0~9.0摩尔环氧化物而得到的羟值为150~700 mg KOH/g的多元醇(f)与上述的多元醇(b)或多元醇(c)组成的。

该多元醇(f)与多元醇(b)、多元醇(f)与多元醇(c)各各的重量混合比(f)/(b)、(f)/(c)以分别为0.25~4.0, 0.1~4.0为好。

这样，使所得到的多元醇(F)和上述多元醇(A)的重量混合比(A)/(F)为0.25~4.0，而且使配合物的羟值为180~700 mg KOH/g而得到的一种多元醇为多元醇(G)。这些混合比(f)/(b)、(f)/(c)、(A)/(F)以及羟值与所得到的混合多元醇和聚氨酯的物理性能、操作性的关系，与多元醇(F)并用的效果等，均与多元醇(D)、多元醇(E)的情况相同。

对于用于本发明的聚甲撑聚苯基多胺来说，作为聚甲撑聚苯基多异氰酸酯的原料，可以使用通常所使用的所谓聚甲撑聚苯基多胺、或者可以使用由聚甲撑聚苯基多胺中分离出来的4,4'-二氨基二苯基甲烷或它们的异构体的混合物。

在本发明中，以酚树脂、烷醇胺化合物、脂肪族多羟基化合物、氨基酚系化合物、聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺及聚甲撑聚苯基多胺中的一种或二种以上为起始剂，在加入环氧化物时所使用的催化剂、作为胺系化合物是用下列通式(V)或(VI)表示的胺化合物。



(上式中的 R_1 表示氢原子、碳原子数为 1~6 的烷基、乙醇基或异丙醇基。 R_2 是氢原子、碳原子数 1~4 的烷基、乙醇基或异丙醇基。另外， t 是 1~6。但是在通式 (V) 中， R_1 和 R_2 同时为氢原子的情况除外。)

作为胺化合物，可以列举的实例有：二丁基胺、乙撑二胺、四甲撑二胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、三乙胺、一正一丙胺、二一正一丙胺、正一丙胺、正一戊胺、 N, N -二甲基乙醇胺、异丁胺、异戊胺、甲基二乙胺等。

另外，作为碱金属氢氧化物，可列举的有：氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化镁、氢氧化钙、氢氧化钡等。

上述的各种催化剂可以单独使用也可以二种以上并用。

这些催化剂的用量是每 100 重量份的起始剂加入 0.1~2.0 重量份。

作为本发明的多元醇的制备方法，是将作为起始剂的酚树脂、烷醇胺、脂肪族多羟基化合物、氨基苯酚化合物、聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系化合物、和聚甲撑聚苯基多胺单独地或混合后加入到高压釜中，再加入催化剂，然后慢慢地加入环氧化物并进行反应。反应温度最好为 90~130℃。若不到 90℃，则反应难以进行。若超过 130℃，则有易发生副反应的倾向。另外，将上述起始剂单独加入而制得的多元醇，在合成以后，将每一个按各自规定的量进行配合。

作为本发明中的多元醇的制造方法，如上所述，可以将起始剂单独或混合使用来制造多元醇。这种情况下，当用单独的起始剂进行

制造，粘度变高，操作性变差时，最好是从一开始就使用各成分的混合起始剂一下子制成的方法。

在本发明的实施例中，叙述了多元醇(D)、(E)、(G)的调制方法，该方法首先是单独地以各个起始剂来合成多元醇(a)、(b)、(c)、(d)、(e)及(f)。接着再由这些多元醇来调制各个多元醇成分(A)、(B)、(C)及(F)，然后再由这些成分的多元醇，来调制本发明的多元醇(D)、(E)和(G)。

对于用于本发明的有机多异氰酸酯来说，是以前所公知的，没有特殊的限制，可列举的有：芳香族、脂肪族的、脂环族的多异氰酸酯及其改性物，例如：苯撑二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、粗制二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯撑二异氰酸酯、粗制甲苯撑二异氰酸酯、苯(撑)二甲基二异氰酸酯、六甲撑二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷二异氰酸酯、氢化甲苯撑二异氰酸酯、三异氰酸酯三苯基甲烷、聚甲撑聚苯基多异氰酸酯、改性(碳化二亚胺等)二苯基甲烷二异氰酸酯等以及它们的混合物和分子末端为NCO基的预聚体(NCO含量，例如为5~35%)等，该预聚体为使上述那些有机多异氰酸酯的过剩量和多元醇(例如低分子多元醇和/或聚合物多元醇)以 $\frac{NCO}{\text{活性氢}}$ (当量比为2~20的比例进行反应而得到的。这些有机多异氰酸酯可以单独使用或两种以上进行混合使用。其用量是以能使NCO基和树脂原液中的羟基的当量比成为0.8~5.0时为宜。

该当量比超过5.0时，将残留有未反应的有机多异氰酸酯。另外，当量比不足0.8时，相反，由于残留较多的未反应的多元醇，

所以还是以上述的范围为好。

在本发明中使用的发泡剂是H C F C和H F C。

作为H C F C，可以列举的有：2，2—二氯—1，1，1—三氟乙烷（H C F C—1 2 3）、1，1—二氯—1—氟乙烷（H C F C—1 4 1 b）、1—氯—1，1—二氟乙烷（H C F C—1 4 2 b）、或—氯二氟甲烷（H C F C—2 2），作为H F C可以列举的有：1，1，1，2—四氟乙烷（H F C—1 3 4 a）或1，1—二氟乙烷（H F C—1 5 2 a）。这些发泡剂可以单独使用也可以混合使用。

另外，根据需要，也可以并用水和/或低沸点化合物或含有它们的发泡助剂。

水的用量，通常是在每100重量份的树脂原液中加入0.5~5.0重量份。另外，作为低沸点化合物是二氯甲烷、低沸点的烃类（沸点为10~50℃）以及它们的混合物。另外，也可以与以前的氯氟代烃类并用。

在本发明中，为了得到硬质聚氨酯发泡体，作为可以使用的发泡用催化剂，例如有：胺系氨基甲酸酯化催化剂（三乙胺、三丙胺、三异丙醇胺、三丁胺、三辛胺、十六烷基二甲基胺、N—甲基吗啉、N—乙基吗啉、N—十八烷基吗啉、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、N—甲基二乙醇胺、N，N—二甲基乙醇胺、二乙撑三胺、N，N，N'，N'—四甲基乙撑二胺、N，N，N'，N'—四甲基丙撑二胺、N，N，N'，N'—四甲基丁烷二胺、N，N，N'，N'—四甲基—1，3—丁烷二胺、N，N，N'，N'—四甲基六亚甲基二胺、双〔2—（N，N—二甲基氨基）乙基〕醚、N，N—二甲基苄基胺、N，N—二甲基环己基胺、N，N，N'，N''，N''—五甲基二乙

撑三胺、三乙撑二胺、三乙撑二胺的甲酸盐以及其它的盐，伯胺和仲胺的胺基的羟基烷撑加成物、N，N—二烷基哌嗪之类的氮杂环化合物、各种N，N'，N"—三烷基氨基烷基六氢化三嗪类（特公昭52—043517的β—氨基碳酰催化剂、特公昭53—014279的β—氨基硝酰催化剂等）；有机金属氨基甲酸酯化催化剂（醋酸锡、辛酸锡、油酸锡、月桂酸锡、二丁基锡二乙酸酯、二丁基锡二月桂酸锡、二丁基锡二氯化物、辛酸铅、环烷酸铅、环烷酸镍、环烷酸钴等）等。

这些催化剂可以单独使用或混合使用，其用量相对于每100重量份的多元醇，为0.0001~10.0重量份。

在本发明中的调泡剂，是以前众所周知的有机硅表面活性剂，例如，日本ユニカ一社制的L—520、L—540、L—5340、L—5410、L—5420、L—5710、L—5720等，ト—V—シリコーン社制的SH—190、SH—192、SH—193、SH—194、SH—195等，信越シリコーン社制的F—305、F—306、F—317、F—341、F—345等，东芝シリコーン社制的TFA—4200等。这些调泡剂的用量，是相对于每100重量份的多元醇和有机多异氰酸酯总量为0.1~20重量份。

另外，作为阻燃剂，例如，可以使用，三（2—氯乙基）磷酸酯、三（二氯丙基）磷酸酯、三（二溴丙基）磷酸酯，大八化学社制CR—505及CR—507、アクトン・スパン社制的FYROL—6等。

另外，可以根据需要，添加在氨基甲酸酯化学中常用的增塑剂、填充剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂等稳定剂、着色剂等。

制造本发明的聚氨酯树脂时，将主原料多元醇和有机多异氰酸酯

的指定量迅速混合，并使其流入到型模中，然后使其在常温下进行固化。

在制造硬质聚氨酯发泡体时，可以使用多元醇、催化剂、调泡剂、阻燃剂、其它的助剂类以及作为发泡剂的上述H C F C和H F C。

上述多元醇是使用含有前面所说的多元醇(D)或(E)或(G)的多元醇。

使用聚氨酯发泡机，将树脂原液和有机多异氰酸酯按一定的比例连续地进行迅速混合。

将所得到的硬质聚氨酯发泡体原液，注入空隙或型模中。这时，要调节有机多异氰酸酯和树脂原液的流量，以使有机多异氰酸酯与多元醇的当量比($\frac{N C O}{\text{活性氢}}$)成为0.8~5.0。

注入后，在几分钟内硬质聚氨酯发泡原液就进行发泡硬化。

在本发明中所得到的硬质聚氨酯发泡体，可以用来作为电冰箱、绝热板、船舶或车辆等的绝热材料或结构材料。

以下通过实施例和比较例，对本发明进行具体地说明。

〔多元醇的制备〕

参考例1

将500克表1所示的200#酚醛清漆树脂装入2升的高压釜中，氮气置换后，加热到120℃，再加入2.3克三乙胺并进行混合，再于120℃下慢慢装入274克的环氧丙烷。使之反应3小时后，除去反应体系内未反应的环氧丙烷。从而得到羟值(OH值)为339mg KOH/g的多元醇(a-1)720克。

参考例 2—9

除了按表 2 改变原料配比之外，和参考例 1 相同，来合成表 2 所示的多元醇（a—2 ~ a—9）。将所得到的多元醇的 OH 值示于表 2。

表—1 酚醛树脂和酚系树脂的物理性能

序号	商 标 (#) (三井东庄化学(株) 制)	数 均 分子量 (M_n)	平 均 官能团数 (f)	软化 点 ($^{\circ}C$)
(1)	1 0 0 0 H S	8 6 7	7 · 7 0	1 1 5
(2)	2 0 0 0	7 2 3	6 · 3 7	9 5
(3)	9 0 0 0	6 5 4	5 · 6 2	9 3
(4)	甲酚 / 酚醛清漆型	8 1 5	6 · 7 1	1 0 3
(5)	双酚 A / 壬基苯酚型	1 0 3 2	5 · 1 8	1 2 1

参考例 10~18

除了将酚树脂变为三乙醇胺、丙三醇或三羟甲基丙烷或蔗糖,并按表3所示的配比之外,和参考例1相同,来合成表3所示的多元醇(b-1~b-7和c-1~c-2)。

将所得到的多元醇的OH值示于表3。

[酚树脂系多元醇(A)的调制]

参考例 19~27

使用按表2的参考例1~9和表3的参考例10~18合成的多元醇(a)、(b)和(c),并按表4所示的比例调制酚树脂系多元醇(A-1~A-9)。将所得到的多元醇的OH值和粘度示于表4。

参考例 28~32

除了将参考例1的酚树脂变为P-氨基酚,并按表5所示的配比之外,和参考例1相同,来合成表5所示的多元醇(d-1~d-5)。将所得到的多元醇的OH值示于表5。

参考例 33~37

除了将参考例1中的酚树脂变为三乙醇胺或丙三醇,并按表6所示的配比之外,和参考例1相同,来合成表6所示的多元醇(b-8~b-10及c-3~c-4)。将所得到的多元醇的OH值示于表6。

[氨基酚多元醇(B)的调制]

参考例 38~42

使用按表5的参考例28-32和表6的参考例33-37合成的多元醇(d)、(b)和(c),并按表7所示的比例调制氨基酚

系多元醇 (B—1 ~ B—5)。将所得到的多元醇的 OH 值和粘度示于表 7。

参考例 4 3 ~ 4 8

除了将参考例 1 中的酚树脂变为聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺, 并按表 8 所示的配比之外, 和参考例 1 相同, 来合成表 8 所示的多元醇 (e—1 ~ e—6)。将所得到的多元醇的 OH 值示于表 8 中。

参考例 4 9 ~ 5 4

除了将参考例 1 中的酚树脂变为三乙醇胺或丙三醇, 并按表 9 所示的配比之外, 和参考例 1 相同, 来合成表 9 所示的多元醇 (b—11 ~ b—13 及 c—5 ~ c—7)。将所得到的多元醇的 OH 值示于表 9。

[聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系多元醇 (c) 的调制]

参考例 5 5 ~ 6 0

使用表 8 的参考例 4 3 ~ 4 8 和表 9 的参考例 4 9 ~ 5 4 合成的多元醇 (e)、(b) 及 (c), 并按表 10 所示的比例调制聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系多元醇 (C—1 ~ C—6)。将所得到的多元醇的 OH 值示于表 10。

实施例 1 ~ 1 1

使用表 4 所示的酚树脂系多元醇 (A—1 ~ A—9)、表 7 所示的聚氨基酚系多元醇 (B—1 ~ B—5) 和表 10 所示的聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系多元醇 (C—1 ~ C—6), 并按表 11 所示的比例调制实施例 1 ~ 11 所示的多元醇 (D) 和 (E)。将所得到的 OH 值和粘度示于表 11。

[聚甲撑聚苯基多胺系多元醇 (F) 的制备]

参考例 6 1 ~ 6 6

将参考例 1 中的酚树脂变为聚甲撑聚苯基多胺，来合成表 1 2 所示的多元醇 (f-1 ~ f-6)。将所得到的多元醇的 OH 值示于表 1 2。

参考例 6 7 ~ 7 2

除了将参考例 1 中的酚树脂变为三乙醇胺、丙三醇或季戊四醇，并按表 1 3 所示的配比外，和参考例 1 相同，来合成表 1 3 所示的多元醇 (b-1 4、b-1 5 及 c-8 ~ c-1 1)。将所得到的多元醇的 OH 值示于表 1 3 中。

参考例 7 3 — 7 8

使用按表 1 2 的参考例 6 1 ~ 6 6 和表 1 3 的参考例 6 7 — 7 2 合成的多元醇 (f)、(b) 和 (c)，并按表 1 4 所示的比例调制聚甲撑聚苯基多胺系多元醇 (F)。将所得到的多元醇的 OH 值和粘度示于表 1 4。

参考例 7 9 ~ 8 4

使用表 4 所示的酚树脂系多元醇 (A-1 ~ A-3、A-5、A-6 及 A-9) 以及表 1 4 所示的聚甲撑聚苯基多胺系多元醇 (F-1 ~ F-6)，并按表 1 5 所示的比例调制而得到多元醇 (G-1 ~ G-6)。将所得到的 OH 值和粘度示于表 1 5。

表一 2

参考例序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
多元醇 (a)	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7	a-8	a-9
酚树脂 (N ₀ ·参看表1 (g))	500(2)	500(3)	500(2)	500(4)	500(5)	500(1)	500(2)	500(2)	500(3)
PO (环氧丙烷) (g)	274	547		305	320	1231	821	300	547
EO (环氧乙烷) (g)			537						
加入摩尔数(摩尔/ OH当量)	1.0	1.9	2.8	1.2	1.9	4.4	3.1	1.1	1.9
OH值 [mgKOH/g]	339	250	204	295	182	153	198	320	250

注: PO: 环氧丙烷 OH值 JIS K 1557标准

EO: 环氧乙烷

表一3

参考例序号	1 0	1 1	1 2	1 3	1 4	1 5	1 6	1 7	1 8
多元醇 (b) 或 (c)	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b-6	b-7	c-1	0-2
三乙醇胺 (g)	500	500	500	500	500	500	250		
丙三醇 (g)								500	
三羟甲烷丙烷 (g)									500
蔗糖 (g)							250		
PO (g)	821	1348		821	706	1752	3530	832	4230
E O (g)			268						
加入摩尔数 [摩尔 / OH当量]	0.5	2.1	0.6	0.5	1.1	2.9	4.1	0.8	6.2
OH值 [mgKOH/g]	718	327	661	718	496	253	207	730	141

表一4

参考例序号	19	20	21	22	23	24	25	26	27
混合多元醇〔A〕	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9
多元醇(a)	a-1	a-2	a-3	a-4	a-5	a-6	a-7	a-8	a-9
多元醇(b)或(c)	b-1	b-2	b-3	b-4	b-5	b-6	b-7	0-1	0-2
比率(a)/(b)或(a)/(c) (重量比)	1.0	0.43	1.0	1.0	0.67	1.5	1.0	1.5	3.0
OH值〔mg KOH/g〕	532	298	465	507	370	193	460	245	240
粘度〔CP/25℃〕	19700	9670	13000	19700	3000	18900	6300	4900	9750

(注): 粘度: JIS A 1557项的标准方法测定的

表一5

参考例序号	28	29	30	31	32
多元醇(d)	d-1	d-2	d-3	d-4	d-5
P-氨基苯酚 (g)	327	327	218	218	373
PO (g)	522	1044	1044	1566	
EO (g)					792
加入摩尔数 〔摩尔/OH当量〕	1.0	2.0	3.0	4.5	2.0
OH值〔mgKOH/g〕	595	368	267	189	451

表—6

参考例序号	3 3	3 4	3 5	3 6	3 7
多元醇 (b) 或 (c)	C—3	C—4	b—8	b—9	b—10
三乙醇胺 (g)			745	745	298
丙三醇 (g)	9 2	276			92
PO (g)	1131	654	453	870	1044
EO (g)					
加入摩尔数 〔摩尔/OH当量〕	6·5	2·0	1·0	0·5	3·0
OH值(mgKOH/g)	137	382	713	521	251

表—7

参考例序号	38	39	40	41	42
混合多元醇 (B)	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
多元醇 (d)	d-1	d-2	d-3	d-4	d-5
多元醇 (b)或(c)	c-3	c-4	b-8	b-9	b-10
比率(d)/(b)或(d)/(c) (重量比)	0.2	4.0	0.25	4.0	0.5
OH值 [mgKOH/g]	214	370	625	255	320
粘度 [CP/25°C]	700	7200	890	4800	3300

表一-8

参考例序号	4 3	4 4	4 5	4 6	4 7	4 8
多元醇 (e)	e-1	e-2	e-3	e-4	e-5	e-6
聚苯基聚苯(撑) 二甲基多胺 (g)	895	895	448	895	448	895
P O (g)	3 27	654	654	654	1473	
E O (g)						497
加入摩尔数 〔摩尔/OH当量〕	1.0	2.0	4.0	2.0	9.0	2.0
OH值〔mgKOH/g〕	518	408	287	408	164	455

(注) 聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺: アニリクス®三井東圧化学製

表一-9

参考例序号	4 9	5 0	5 1	5 2	5 3	5 4
多元醇 (b) 或 (c)	c-5	c-6	b-11	c-7	b-12	b-13
丙三醇 (g)	9 2	4 6 0		2 7 6		
三乙醇胺 (g)			1 0 4 3		1 0 4 3	1 0 4 3
PO (g)	1 1 3 1	6 9 6	6 0 9	1 0 4 4	6 0 9	6 0 9
H ₂ O (g)						
加入摩尔数 〔摩尔/0H当量〕	6 . 5	0 . 8	0 . 5	2 . 0	0 . 5	0 . 5
OH 值 [mgKOH/g]	1 3 7	7 2 7	7 1 3	3 8 2	7 1 3	7 1 3

表—10

参考例序号	55	56	57	58	59	60
混合多元醇〔c〕	0-1	C-2	C-3	C-4	C-5	0-6
多元醇(e)	e-1	e-2	e-3	e-4	e-5	e-6
多元醇(b)或(c)	C-5	C-6	b-11	C-7	b-12	b-13
比率(e)/(b)或(e)/(c) (重量)	4.0	2.0	0.25	0.10	0.5	3.0
OH值〔mgKOH/g〕	441	514	628	384	536	519
粘度〔CP/25℃〕	22500	10700	3800	4200	7500	21500

表一 11 多元醇〔D〕及〔E〕

实施例序号	i	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
多元醇序号	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6
多元醇〔A〕	A-6	A-2	A-5	A-3	A-1	A-6	A-2	A-5	A-3	A-1	A-9
多元醇〔B或C〕	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6
〔A〕/〔B〕或〔C〕 (重量比)	0.25	2.0	4.0	0.5	4.0	4.0	2.0	0.25	3.0	1.0	0.33
OH值〔mgKOH/g〕	210	320	420	325	490	243	370	577	445	535	450
粘度〔CP/25°C〕	1300	8800	14000	7000	12000	20000	10200	5800	8200	12500	15800

表-12

参考例序号	61	62	63	64	65	66
多元醇 (f)	f-1	f-2	f-3	f-4	f-5	f-6
聚甲撑聚苯基多胺 (g)	594	594	198	594	792	530
PO (g)	696	696	1044	348	464	
EO (g)						590
加入摩尔数 〔摩尔/OH当量〕	2.0	2.0	9.0	1.0	1.0	2.58
OH值(mgKOH/g)	520	520	180	715	723	516

(注) 聚甲撑聚苯基多胺: MDA-150 三井东庄化学(株)

表一 1 3

参考例序号	6 7	6 8	6 9	7 0	7 1	7 2
多元醇(b)或(c)	c-8	c-9	c-10	c-11	b-14	b-15
丙三醇 (g)	368	276	92			
季戊四醇 (g)				384		
三乙醇胺 (g)					596	596
P O (g)	696	1566	1131	1392	348	696
E O (g)						
加入摩尔数 〔摩尔/OH当量〕	1.0	3.0	6.5	3.0	0.5	1.0
O H 值(mgKOH/g)	630	274	140	253	723	525

表一14 聚甲撑聚苯基多胺系多元醇 (F)

参考例序号	7 3	7 4	7 5	7 6	7 7	7 8
混合多元醇 (F)	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
多元醇 (f)	f-1	f-2	f-3	f-4	f-5	f-6
多元醇 (b)或(c)	c-8	c-9	c-10	c-11	b-14	b-15
比率(f)/(b)或(f)/(c) (重量)	4.0	3.0	0.1	1.0	4.0	1.0
OH值 [mgKOH/g]	540	460	144	404	720	521
粘度 [CP / 25°C]	15000	16500	11200	22500	23000	19400

表一15 多元醇〔G〕

参考例序号	79	80	81	82	83	84
多元醇序号	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6
多元醇〔A〕	A-6	A-2	A-5	A-3	A-1	A-9
多元醇〔F〕	F-1	F-2	F-3	F-4	F-5	F-6
〔A〕/〔F〕(重量比)	4.0	0.67	0.25	1.0	0.25	3.0
OH值〔mgKOH/g〕	262	395	190	475	685	310
粘度〔CP/25℃〕	18000	13100	14000	21000	22500	12500

〔聚氨酯树脂的制备〕（实施例 12~22）

使 30.0 克按实施例 1~11 制得的各种多元醇和有机多异氰酸酯（三井东压化学（株）制 MDI—CR，NCO% = 31.0）以及 0.10 克 カオライザーNa1（花王（株）制，胺催化剂），按表 16 所示的配方，通过在常温下进行反应，来制造聚氨酯树脂。

求出关于聚氨酯树脂（实施例 12~22）对于 CFC 或 HCFC 的吸收率。测定结果如表 16 所示。

表一16 聚氨基酯树脂

实施例序号	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
多元醇序号	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6
树脂配方 (g)											
多元醇(D或E)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
M D I-C R	15.1	23.0	30.1	23.3	35.2	17.4	26.6	41.4	31.9	38.4	32.3
カオライザーNa1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
发泡剂吸收率 [%]											
CFO-11 (24hr)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
HCF0-123 (24hr)	0.0	0.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
HCF0-141b (24hr)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

M D I-C R: 粗二苯基甲烷二异氰酸酯(三井東洋化学製品)

カオライザーNa1 胺系催化剤(住田製品)

发泡剂吸收率: 树脂被浸渍在氟隆中, 测定24小时后的树脂的重量增加率

〔硬质聚氨酯发泡体的制造〕（实施例23—39）

预先配制成由在按实施例1~11制得的各种多元醇100克加入1.5克水、1.5克硅调泡剂L-5420（日本ユニカー（株）制）、胺系催化剂カオライザーNa1（花王（株）制）和表17及表18中所示的各种CFC或HCFC所构成的树脂预混物，然后通过使其与有机多异氰酸酯（三井东压化学（株）制，MDI—CR，粗制的二苯基甲烷二异氰酸酯）混合并进行反应，来制造硬质聚氨酯发泡体。在制备树脂预聚物时，观察CFC或HCFC与多元醇的混合分散性（操作性），另外，进行所制得的硬质聚氨酯发泡体的独立气泡率的测定。

测定结果如表17和表18所示。

如在表17和表18中所见，当将酚树脂系多元醇（A）和氨基酚系多元醇（B）、聚苯基聚苯（撑）二甲基多胺系多元醇（C）、聚甲撑聚苯基多元醇（F）并用而得到的多元醇（D）、（E）、和（G），在氨基甲酸酯发泡时，作为发泡剂，即使使用氢化氯氟代烃、氢化氟代烃类也能保持与使用过去的氯氟代烃时的同等或更优良的操作性及发泡体的物理性能。

〔硬质聚氨酯发泡体的制造〕（表19—22）

在此，在按下法制造硬质聚氨酯发泡体，并确认其物理性能。制备表19—22所示的配比的树脂原液，再将它们与上面各表中所示的指定量的有机多异氰酸酯以5000rpm的转速快速地混合6秒钟，立刻注入尺寸为200×200×200mm和380×380×35（厚）mm的立式木箱中并使其发泡。

从由前者制得的硬质聚氨酯发泡体上切制出80×80×30mm的发

泡体，并按 J I S A 9 5 1 4 标准的方法测定其密度、压缩强度、低温尺寸稳定性，再从由后者制得的硬质聚氨酯发泡体上切制出 $200 \times 200 \times 25 \text{ mm}$ 的发泡体，并按 J I S A 1 4 1 2 标准的方法测定其导热率。测定结果如表 1 9 ~ 2 2 所示。

表一17 发泡体制造时的操作性和发泡体的独立气泡率

实施例序号	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
多元醇序号	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-1	E-2	E-3	E-4	E-5	E-6
OH值 [mgKOH/g]	210	320	420	325	496	243	370	577	445	535	450
粘度 [CP / 25℃]	1300	8800	14000	7000	12000	20000	10200	5800	8200	12500	15800
发泡体配方 [g]											
多元醇	100	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
H ₂ O	1.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
L-5420	1.5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
カオライザーNo1	1.2	1.2	0.8	0.8	0.8	1.2	1.2	0.8	1.2	0.8	2.0
发泡剂	27.0	31.3	35.3	31.5	38.0	28.3	33.3	40.6	36.3	39.8	36.4
M D I - C R	79.9	1088	1351	1100	1535	88.5	1220	1706	141.7	165.4	143.0
操作性	全良好										
CFC-11 (24小时)											
HCF0-123 (24小时)											
HCF0-141b (24小时)											
独立气泡率 [%]											
CFC-11 (24小时)	87.5	88.0	89.5	88.2	88.3	87.9	88.1	89.5	90.3	89.5	88.2
HCF0-123 (24小时)	85.3	89.0	89.0	88.5	85.2	86.3	85.3	86.2	85.3	84.1	86.5
HCF0-141b (24小时)	87.5	88.2	87.3	86.3	85.4	86.3	86.5	86.6	85.3	88.2	88.2

L-5420 硅系调泡剂 (日本1二力一 (株) 制)

独立气泡率: 贝克曼式空气比较比重计 (东芝 ^{ベックマン} (株) 制)

发泡剂: 各实施例上述发泡体, 用CFC-11, HCF0-123, HCF0-141b三种物质作为发泡剂, 从而得到各个发泡体, 求出各个发泡体的操作性, 独立气泡率

表—18 发泡体制造时的操作性及发泡体的独立气泡率

实施例序号	34	35	36	37	38	39
多元醇序号	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6
OH值(mgKOH/g)	262	395	190	475	685	310
粘度[CP/25℃]	18000	13100	14000	21000	22500	12500
发泡体配方 [g]						
多元醇	100	←	←	←	←	←
H ₂ O	1.5	←	←	←	←	←
L-5420	1.5	←	←	←	←	←
カオライザー-Nal	1.5	1.5	1.5	1.5	0.8	1.2
发泡剂	29.0	34.3	26.2	37.4	45.7	30.9
MDI-CR	93.5	128.5	74.6	149.6	204.8	106.2
操作性	全良好					
CFC-11(24小时)						
HCFG-123(24小时)						
HCFG-141b(24小时)						
独立气泡率 [%]						
CFC-11(24小时)	88.5	89.3	89.0	88.0	88.5	90.1
HCFG-123(24小时)	86.5	87.5	88.0	88.0	87.0	88.5
HCFG-141b(24小时)	87.5	87.5	89.0	87.5	87.5	87.3

表一19 发泡体物理性能(实施例40~53 比较例1~7)

	比较例		实施例		比较例		实施例		比较例		实施例		比较例		实施例							
	1	40	41	2	42	43	3	44	45	4	46	47	5	48	49	6	50	51	7	52	53	
MDI-CR	79.9		108.8		135.1		110.1		153.5		135.1		135.1								135.1	
多元醇D-1	100																					
多元醇D-2			100																			
多元醇D-3					100												100				100	
多元醇D-4							100															
多元醇D-5									100													
H ₂ O	1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5	
L-5420	1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5	
发泡剂	1.2		1.2		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8		0.8	
CFC-11	30		23		31		35		32		27		23		20		31		35		31	
HCFE-141b																						
HCFE-123			32		38		42		38		38		28		39		39		5		5	
异戊烷																						
发泡体物理性能	25.5		24.9		25.8		24.3		24.0		24.8		25.2		25.0		25.2		25.0		25.2	
发泡体密度(N ₂ /cm ³)	1.86		1.80		1.80		1.70		1.65		1.60		1.60		1.76		1.70		1.80		1.80	
发泡体强度(N ₂ /cm ²)	-0.1		-0.3		-0.1		-0.2		-0.3		-0.1		-0.2		-0.2		-0.3		-0.4		-0.4	
低温尺寸稳定性(%)	-0.1		-0.3		-0.1		-0.2		-0.3		-0.1		-0.2		-0.2		-0.3		-0.4		-0.4	
导热率(Kcal/mhr°C)	0.0160		0.0159		0.0159		0.0160		0.0160		0.0160		0.0160		0.0162		0.0160		0.0165		0.0160	
导热率×10 ⁻² (W/m·K)	1.86		1.88		1.92		1.85		1.85		1.90		1.86		1.88		1.90		1.86		1.86	

表一20发泡体的物理性能 (实施例54—67、比较例8—14)

	比较例		实施例		比较例		实施例		比较例		实施例		比较例		实施例																											
	8	54	55	9	56	57	10	58	59	11	60	61	12	62	63	13	64	65	66	67																						
MDI-CR	88.5		122.0		170.6		141.7		165.4		141.7		141.7		141.7		141.7		141.7																							
多元醇E-1	100																																									
多元醇E-2			100																																							
多元醇E-3					100																																					
多元醇E-4							100																																			
多元醇E-5									100																																	
H ₂ O	1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5																							
L-5420	1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5		1.5																							
发泡剂	1.2		1.2		0.8		1.2		0.8		1.2		0.8		1.2		0.8		1.2																							
CFC-11	28		33		41		36		40		36		40		36		40		36																							
HCFE-141b	25		29		35		31		35		31		35		31		35		31																							
HCFE-123			34		40		44		48		44		48		44		48		44																							
HFO-134a																																										
异戊烷																																										
发泡体的物理性能	24.3		24.1		24.8		24.5		24.2		25.5		25.6		25.4		25.8		25.2		25.0		25.5		25.2		26.0		25.2		25.0		26.0									
自由发泡密度(kg/m ³)	1.80		1.80		1.73		1.75		1.70		1.75		1.74		1.74		1.74		1.75		1.77		1.74		1.79		1.75		1.77		1.75		1.77		1.70		1.75		1.77		1.71	
压缩强度(kg/cm ²)	-0.3		-0.2		-0.3		-0.0		-0.1		-0.3		-0.2		-0.1		-0.4		-0.1		-0.1		-0.2		-0.1		0.0		-0.3		-0.1		-0.1		-0.3							
低温尺寸稳定性 (%、-30℃×24h)	0.0060		0.0063		0.0060		0.0060		0.0062		0.0065		0.0062		0.0063		0.0065		0.0065		0.0066		0.0068		0.0068		0.0069		0.0066		0.0066		0.0066		0.0069							
导热率(kcal/m·hr·℃)	1.86		1.90		1.91		1.86		1.88		1.92		1.88		1.90		1.92		1.92		1.93		1.95		1.84		1.85		1.88		1.92		1.93		1.97		1.92		1.93			
导热率 (W/m·K×10 ⁻²)	1.86		1.90		1.91		1.86		1.88		1.92		1.88		1.90		1.92		1.92		1.93		1.95		1.84		1.85		1.88		1.92		1.93		1.97		1.92		1.93			

表一21 发泡体物理性能 (实施例 68—81、比较例 15—21)

原 料	比较例		实施例		比较例		实施例		比较例		实施例		比较例		实施例						
	15	68	69	16	70	71	17	72	73	18	74	75	19	76	77	78	79	80	81		
M D I—C R	93.5	128.5	74.6	149.6	204.8	149.6	149.6	149.6	149.6	149.6	149.6	149.6	149.6	149.6	149.6	149.6	149.6	149.6	149.6	149.6	
多元醇 G—1	100																				
多元醇 G—2		100																			
多元醇 G—3			100																		
多元醇 G—4					100											100				100	
多元醇 G—5																					
H ₂ O	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
L—5420	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
发泡剂—A1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
C F C—1 I	29	34	35	34	30	41	26	37	37	37	31	37	37	37	37	37	37	37	37	37	
H C F C—141b		25					23		32		27			32						32	
H C F C—123			35							31		45			37					40	
H F C—134B																				5	
异戊烷																					
发泡体的物理性能																					
自由发泡密度 [kg/m ³]	24.6	24.7	25.2	24.8	25.0	25.5	24.4	24.5	25.5	25.0	25.1	25.8	25.5	25.9	26.0	25.0	25.1	26.0	25.0	25.1	26.2
压缩强度 [kg/cm ²]	1.50	1.25	1.19	1.30	1.20	1.15	1.50	1.30	1.25	1.50	1.30	1.25	1.82	1.65	1.63	1.50	1.30	1.24	1.50	1.30	1.23
低温尺寸稳定性 (%、-30℃×24小时)	-0.2	-0.8	-1.0	-0.6	-0.7	-1.0	-0.2	-0.4	-1.0	-0.2	-0.6	-0.6	-0.2	-0.8	-1.4	-0.2	-0.6	-0.7	-0.2	-0.6	-0.8
导热率 [Kcal/cm·hr·C]	0.065	0.068	0.070	0.068	0.070	0.072	0.063	0.065	0.067	0.063	0.066	0.068	0.069	0.065	0.063	0.061	0.063	0.066	0.063	0.066	0.069
导热率 × 10 ⁻² W/m·K	1.92	1.95	1.98	1.95	1.98	2.00	1.90	1.92	1.94	1.90	1.93	1.95	1.85	1.90	1.87	1.90	1.93	1.97	1.90	1.93	1.97

表一 22 发泡体物理性能 (比较例 22 ~ 27)

		比 较 例					
		22	23	24	25	26	27
原 料 组 成 (g)	MDI—CR	144			144		
	多元醇 R—1	100					
	多元醇 R—2				100		
	H ₂ O	1.5			1.5		
	L—5420	1.5			1.5		
	カオライザーNa1	3.0			3.0		
	发 泡 剂	CFC—11	3.7			3.7	
	HCFE—141b		3.0			3.0	
	HCFE—123			4.4			4.4
发 泡 体 的 物 理 性 能	自由发泡密度(Kg/m^3)	24.5	25.1	25.2	25.0	25.2	25.3
	压缩强度 (Kg/cm^2)	1.51	0.97	1.01	1.61	0.98	0.95
	低温尺寸稳定性 (%、-30°C×24小时)	-0.5	-3.6	-5.8	-1.0	-4.5	-7.5
	导热率($W/m \cdot K$) $\times 10^{-2}$	1.98	2.09	2.15	1.92	2.09	2.12
	[$Kcal/mhr^{\circ}C$]	0.0170	0.0180	0.0185	0.0165	0.0180	0.0182

(1) 附带面材的硬质聚氨酯发泡体复合体

在进行以上的实验的同时，还试验了附带本发明的面材的硬质聚氨酯发泡体复合体的制造。

在本项试验中是使用表 1 1 和表 2 3 所列的多元醇。

表 2 3

多元醇序号 (N O .)	R-1	R-2
多元醇	丙三醇	丙三醇 シエクロース
环氧化物	P O	P O
O H—值 (mg KOH / g)	4 5 0	4 5 0
粘度 (C P / 2 5 ° C)	4 8 0	8 5 0 0

(注) P O: 环氧丙烷

所谓用于本发明的面材，为例如，波纹纸、叠层纸、其它的纸制品、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、其它的合成树脂板、铝、铁、其它金属板。

1) 具有 1 张面材的硬质聚氨酯发泡体复合体的制造。(表 2 4、2 5)

将用于本实验的多元醇按照表 2 4 所示的配方，按以下条件，向 1 张的表面上进行雾化喷射，以便制作附带面材的硬质聚氨酯发泡体复合体，制品的物理性能示于表 2 5。

发泡机: ガスマ 一社制造的型号—F F ヘッド D カン

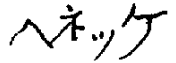
输出压力: 5 0 K g / C m²

液体温度: 4 0 ° C

面 材: 波纹纸

2) 具有多张面材的硬质聚氨酯发泡体复合体的制造(表 2 6、2 7)。

将用于本实验的聚氨酯发泡体按表 2 6 所示的配方, 采用按照下述条件的连续法, 制造附带两张面材的硬质聚氨酯发泡体复合体。制品的物理性能示于表 2 7 中。

机种名称: 社制造的带搅拌机头的高压发泡机(M Q型)

线速度: 10 米/分

温度: 原材料 30~40 °C

固化烘箱 55 °C

制品: 宽 1 m × 厚度 40 mm

发泡层 35 mm

面材: 叠层纸

用于上面材和下面材

如以上实验结果所见, 使用本发明的多元醇の場合, 由于除了具有过去所说的发泡体所具有的优良特性之外, 还有适当的反应性, 所以即使在非水平部分进行雾化喷射时, 在发泡硬化之前, 原材料液也没有流垂的液体流挂现象, 与面材的粘接性良好, 雾化喷射表面的性状也好。另外, 可以得到阻燃性好、导热率小的优良性能的附带面材的复合体。

本项中使用的原料液示于表 2 4 和表 2 5, 但是并不限于这些原材料液, 前述的表 1 1 和表 1 5 (使用多元醇(D)、(E)、(G)) 中例示的全部的原料液都是可以使用的事实, 没有必要从本发明的宗旨来加以说明。

表一24

	実施例			比較例		
	82	83	84	28	29	30
配合配方 (g)						
MDI—CR	1453	1453	133.5	127	127	127
多元醇						
D—5	100	100				
E—4			100			
R—1				100	100	
R—2						100
TCEP	10	10	10	10	10	10
H ₂ O	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
LL—5420	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
カオライザーNa1	2.4	2.4	3.6	5.0	5.0	5.0
LL—690D	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CFC—11				19		
HCFC—141b	32				17	
HCFC—123		44	42			23

(注) TCEP 阻燃剂, 三(2-氯乙基)磷酸酯

大八化学(株)制

LL—690D 催化剂, 辛酸铅的酞酸二辛酯

40重量%溶液

表—2 5

	实施例			比较例		
	8 2	8 3	8 4	2 8	2 9	3 0
配合配方 (在表 2 4 中)	(实) 8 2	(实) 8 3	(实) 8 4	(比) 2 8	(比) 2 9	(比) 3 0
反应性(秒) 无粘着时间	4~5	4~5	4~5	5	5~6	5
液体流挂现象 表面性 粘着性	没有 良好 良好	没有 良好 良好	没有 良好 良好	没有 良好 良好	有 良好 良好	有 良好 良好
发泡体密度 [Kg/m^3]	36.4	36.8	36.8	38.0	39.0	39.0
压缩强度 [Kg/cm^2]	3.34	3.35	3.30	3.25	3.10	2.95
导热率 (Kcal/mhr°C) ($W/m \cdot K \times 10^{-2}$)	0.0165 1.92	0.0167 1.94	0.0170 1.98	0.0180 2.09	0.0190 2.21	0.0188 2.19
燃烧性(2) 燃烧时间[秒] 燃烧距离[mm]	2 2 1 8	2 0 1 7	2 1 1 9	2 4 1 9	3 5 2 0	3 3 2 1

(注) (1)液体流挂现象：在直立的面材上雾化喷射发泡时，硬化前的原料液向下方滴落的现象。

(2)燃烧性(阻燃性)：按 ASTM D 1691项标准方法测定的。

(3)配方中的(实)表示实施例序号，(比)表示比较例的序号

表—26

	実施例			比較例		
	85	86	87	31	32	33
配合配方 (g)						
MDI—CR	135	135	143	144	144	144
多元醇						
D—3	100	100				
E—6			100			
R—1				100	100	
R—2						100
TCEP	10	10	10	10	10	10
H ₂ O	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
L—5420	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
カオライザーNa1	0.8	0.8	2.0	3.0	3.0	2.8
CFC—11				37		
HCFG—141b	31				30	
HCFG—123		42	43			44

表—27

	实施例			比较例		
	8 5	8 6	8 7	3 1	3 2	3 3
配合配方 (在表26中)	8 5	8 6	8 7	3 1	3 2	3 3
面材和发泡层间的 粘着性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
发泡体密度 [Kg/m ³]	30.3	31.5	31.0	30.0	31.0	31.5
压缩强度 [Kg/cm ²]	1.64	1.75	1.60	1.55	1.05	1.00
弯曲强度 [Kg/cm ²]	2.50	2.40	2.44	2.45	1.95	1.85
导热率(Kcal/mhr°C) (W/m·K×10 ⁻²)	0.0163 1.90	0.0165 1.92	0.0170 1.98	0.0170 1.98	0.0185 2.15	0.0186 2.16
燃烧性						
燃烧时间[秒]	22	21	21	23	30	31
燃烧距离[mm]	16	14	15	16	21	20

附表：本发明中多元醇的简要说明

多元醇(D) = (A) + (B)

(A) = (a) + (b) 或(a) + (c)

(B) = (d) + (b) 或(d) + (c)

多元醇(E) = (A) + (C)

(A) 与上述相同

(C) = (e) + (b) 或(e) + (c)

多元醇(G) = (A) + (F)

(A) 与上述相同

(F) = (f) + (b) 或(f) + (c)

其中：

多元醇(A)：酚树脂系多元醇

多元醇(B)：氨基酚系多元醇

多元醇(C)：聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系多元醇

多元醇(F)：聚甲撑聚苯基多胺系多元醇

多元醇(a)：酚树脂+ A0

多元醇(b)：烷醇胺系化合物+ A0

多元醇(c)：脂肪族多羟基化合物+ A0

多元醇(d)：氨基酚系化合物+ A0

多元醇(e)：聚苯基聚苯(撑)二甲基多胺系化合物+ A0

多元醇(f)：聚甲撑聚苯基多胺系化合物+ A0

注—A0：环氧化物