



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103319676 A

(43) 申请公布日 2013.09.25

(21) 申请号 201310224859.6

*C08L 75/06* (2006.01)

(22) 申请日 2013.06.06

(71) 申请人 安徽循环经济技术工程院

地址 230088 安徽省合肥市长江西路 2221  
号

(72) 发明人 孙俊 田兴友 陈林 王化

李潇潇 刘岗 刘研研

(74) 专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理

有限公司 34112

代理人 余成俊

(51) Int. Cl.

*C08G 18/48* (2006.01)

*C08G 18/42* (2006.01)

*C08J 9/10* (2006.01)

*C08J 9/08* (2006.01)

*C08J 9/14* (2006.01)

*C08L 75/08* (2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种开孔聚氨酯泡沫及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种开孔聚氨酯泡沫及其制备方法,所述的开孔聚氨酯泡沫,其开孔的泡孔结构是通过泡沫中的添加剂热分解产生大量气体膨胀使泡孔壁破裂而形成的。其制备方法是在制备聚氨酯泡沫的原料中均匀混入一种添加剂,然后反应制得聚氨酯泡沫,接着将聚氨酯泡沫在 50~300℃ 温度下处理一段时间,通过添加剂热分解释放出大量气体膨胀使泡孔壁破裂而得到开孔聚氨酯泡沫。这种开孔聚氨酯泡沫开孔率达 50% 以上,具有优异压缩强度和较低的绝热系数,可以作为真空绝热板芯材使用。

1. 一种开孔聚氨酯泡沫,其特征在于,其是由下述原料制得:聚氨酯泡沫的原料和添加剂,所述的聚氨酯泡沫原料包括聚醚或聚酯多元醇、多异氰酸酯、发泡剂以及发泡助剂,所述的添加剂指的是具有在  $50\sim 300^{\circ}\text{C}$  温度下热分解释放大量气体特性的化学物质。

2. 根据权利要求 1 所述的一种开孔聚氨酯泡沫,其特征在于:所述的添加剂指的是:N-亚硝化合物,偶氮化合物,酰肼类化合物,以及金属碳酸盐中的一种或几种的混合。

3. 根据权利要求 1 所述的一种开孔聚氨酯泡沫,其特征在于,其是由下述重量份的原料制得:

聚醚或聚酯多元醇 100

多异氰酸酯  $60\sim 120$

发泡剂  $10\sim 20$

发泡助剂  $0.25\sim 3$

添加剂  $0.5\sim 10$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的一种开孔聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于,在聚氨酯泡沫的原料中均匀混入添加剂,然后反应制得聚氨酯泡沫,接着将聚氨酯泡沫在  $50\sim 300^{\circ}\text{C}$  温度下处理一段时间,通过添加剂热分解释放出大量气体膨胀使泡孔壁破裂而得到开孔聚氨酯泡沫。

5. 根据权利要求 4 所述的一种开孔聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于:所述的  $50\sim 300^{\circ}\text{C}$  温度下处理采用微波加热、真空加热、循环气体加热或远红外辐射加热中的一种来实现。

6. 根据权利要求 4 所述的一种开孔聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于:所述的处理一段时间指的是处理  $20\sim 200$  分钟。

7. 根据权利要求 1 所述的一种开孔聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于:所述的发泡助剂指的是硅氧烷稳定剂、有机锡类催化剂、有机胺类催化剂中的一种或几种的混合。

8. 根据权利要求 7 所述的一种开孔聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于:所述的有机锡类催化剂指的是二月桂酸二丁基锡,所述的有机胺类催化剂,指的是浓度为 33% 的三乙胺二胺溶液。

## 一种开孔聚氨酯泡沫及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,特别是涉及到一种开孔聚氨酯泡沫及其制备方法。这种开孔聚氨酯泡沫开孔率达 50% 以上,具有优异压缩强度和较低的绝热系数,可以作为真空绝热板芯材使用。

### 背景技术

[0002] 聚氨酯泡沫通常是由聚醚或聚酯多元醇、多异氰酸酯、发泡剂、泡沫稳定剂和催化剂等反应制备的。聚氨酯泡沫具有综合性能优异、质轻价廉、导热系数低等优点,被广泛应用于保温、吸声及隔音等领域。由于聚氨酯泡沫在作为吸声材料和真空绝热芯材使用时,要求其具有很高的开孔率,而常规方法制备得到的是闭孔聚氨酯泡沫,所以近年来关于开孔聚氨酯泡沫的研究越来越多。主要分为两大类,一类是采用特殊的聚氨酯原料或在常规的聚氨酯原料中添加开孔剂,发泡制备出开孔的聚氨酯泡沫。但是受限于特殊的聚氨酯原料,这种方法难以进行大规模的工业化生产。而在常规的聚氨酯原料中添加开孔剂会降低发泡过程中泡沫体的稳定性,导致制备的聚氨酯泡沫孔径分布不均匀,并且容易产生大泡孔,严重影响聚氨酯泡沫的保温隔热等性能。另一类方法是通过对外力(压缩或外压)来使泡孔破裂而得到开孔聚氨酯泡沫。这些采用机械外力破坏聚氨酯泡沫的泡孔结构来制造开孔聚氨酯泡沫的方法,一方面会增大所得聚氨酯泡沫的密度,另一方面容易使聚氨酯泡沫尺寸稳定性下降,不利于充分利用聚氨酯泡沫材料本身的优异性能。针对目前制备开孔聚氨酯泡沫所存在的问题,人们仍然在探索和优化制备开孔聚氨酯泡沫的方法,来推动开孔聚氨酯泡沫的应用。

### 发明内容

[0003] 本发明针对现有技术的不足,提供了一种工艺简单易行,开孔率高,且具有优异压缩强度和较低的绝热系数的开孔聚氨酯泡沫及其制备方法。

[0004] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0005] 一种开孔聚氨酯泡沫,其特征在于,其是由下述原料制得:聚氨酯泡沫的原料和添加剂,所述的聚氨酯泡沫原料包括聚醚或聚酯多元醇、多异氰酸酯、发泡剂以及发泡助剂,所述的添加剂指的是具有在 50~300℃ 温度下热分解释放大量气体特性的化学物质。

[0006] 所述的一种开孔聚氨酯泡沫,其特征在于:所述的添加剂指的是:N-亚硝化合物,偶氮化合物,酰肼类化合物,以及金属碳酸盐中的一种或几种的混合。

[0007] 所述的一种开孔聚氨酯泡沫,其特征在于,其是由下述重量份的原料制得:

[0008] 聚醚或聚酯多元醇 100

[0009] 多异氰酸酯 60~120

[0010] 发泡剂 10~20

[0011] 发泡助剂 0.25~3

[0012] 添加剂 0.5~10。

[0013] 所述的一种开孔聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于,在聚氨酯泡沫的原料中均匀混入添加剂,然后反应制得聚氨酯泡沫,接着将聚氨酯泡沫在 50~300℃温度下处理一段时间,通过添加剂热分解释放出大量气体膨胀使泡孔壁破裂而得到开孔聚氨酯泡沫。

[0014] 所述的一种开孔聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于:所述的 50~300℃温度下处理采用微波加热、真空加热、循环气体加热或远红外辐射加热中的一种来实现。

[0015] 所述的一种开孔聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于:所述的处理一段时间指的是处理 20~200 分钟。

[0016] 所述的一种开孔聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于:所述的发泡助剂指的是硅氧烷稳定剂、有机锡类催化剂、有机胺类催化剂中的一种或几种的混合。

[0017] 所述的一种开孔聚氨酯泡沫的制备方法,其特征在于:所述的有机锡类催化剂指的是二月桂酸二丁基锡,所述的有机胺类催化剂,指的是浓度为 33% 的三乙烯二胺溶液。

[0018] 开孔聚氨酯泡沫,所述的添加剂是具有在 50~300℃温度下热分解释放出大量气体特性的化学物质。该化学物质包括 N-亚硝化合物,如 N,N-二亚硝基五次甲基四胺(DPT)、N,N-二甲基-N,N-二亚对苯二甲酰胺(NTA)等;偶氮化合物,如偶氮二甲酰胺(ADC)、偶氮二异丁腈、偶氮二甲酸异丙酯、偶氮二甲酸二乙酯、二偶氮氨基苯、偶氮二甲酸钡等;酰肼类化合物,如 4,4-二磺酰肼二苯醚(OBSH)、对苯磺酰肼、3,3-二磺酰肼二苯砒、4,4-二苯二磺酰肼、1,3-苯二磺酰肼、1,4-苯二磺酰肼等以及金属碳酸盐,如碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸钙等。该添加剂是它们中的一种或混合物。

[0019] 在本发明中,聚氨酯泡沫的原料多元醇包括通常用于制备聚氨酯泡沫的那些多元醇,其平均羟基当量为 50~700,羟基官能度 3~8,适宜的多元醇包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、多羟基封端的缩醛树脂、羟基封端的胺和多胺。优选通过氧化烯如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其组合加入具有 2~6 个活性氢原子的引发剂中制备的多元醇。选用的多异氰酸酯为常用于制备聚氨酯材料的那些多异氰酸酯,适宜的多异氰酸酯包括芳族、脂肪族和环脂肪族多异氰酸酯或其混合物。

[0020] 在本发明中采用的发泡剂包括物理发泡剂,适宜的物理发泡剂的实例包括:挥发性(环)烷烃,如(环)戊烷、(环)己烷;含卤物质,如(全)氟代烃和含氢氯氟代烃化合物,其实例包括二氯一氟甲烷、一氯二氟甲烷、二氯三氟乙烷、一氯四氟乙烷、三氟乙烷、四氟乙烷、二氯一氟乙烷、一氯二氟乙烷、氟乙烷、全氟戊烷和全氟己烷。也可以采用水和多异氰酸酯反应产生二氧化碳作为化学发泡剂。

[0021] 本发明中,在制备聚氨酯泡沫过程中可以存在其他成分,这些成分为催化剂、表面活性剂、着色剂、抗氧化剂、增强剂、填料、抗静电剂和阻燃剂等。本发明克服了现有开孔聚氨酯泡沫的不足之处,提供了一种开孔聚氨酯泡沫及其制备方法,该开孔聚氨酯泡沫,其开孔的泡孔结构是通过泡沫中的添加剂热分解产生大量气体膨胀使泡孔壁破裂而形成的,该开孔聚氨酯泡沫的制备可以完全基于目前成熟聚氨酯发泡工艺进行改进而实现,易于进行大规模的工业化生产。此外这种开孔聚氨酯泡沫开孔率达 50% 以上,具有优异压缩强度和较低的绝热系数,可以作为真空绝热板芯材使用。以下,通过实施例说明本发明,但它们并不构成对本发明保护范围的限制。

## 具体实施方式

- [0022] 在实施例中使用下列原料：
- [0023] 聚醚多元醇 A：羟值为 420~460 的环氧丙烷对蔗糖 / 丙二醇的加成产物
- [0024] 多异氰酸酯：异氰酸酯基团含量 30.2~32.0 -NCO%wt 的二苯基甲烷二异氰酸酯
- [0025] 发泡剂：氟氯烷烃
- [0026] 发泡助剂 1：硅氧烷稳定剂
- [0027] 发泡助剂 2：有机锡类催化剂，优选二月桂酸二丁基锡(T12)
- [0028] 发泡助剂 3：有机胺类催化剂，优选 33% 的三乙烯二胺溶液(A33)
- [0029] 添加剂 A：偶氮二异丁腈
- [0030] 添加剂 B：偶氮二甲酰胺
- [0031] 以实验室规模通常采用的发泡方法制备体积为 150 cm×230 cm×100 cm 的泡沫，使用下面的配方：

实施例编号 重量份	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
多元醇 A	100	100	100	100	100	100	100	100	50	100
发泡助剂 1	2	2	2	2	2	2	2	2	1.2	2
发泡助剂 2	1	1	1	1	1	0.5	0.5	1	0.25	1
发泡助剂 3						0.5	0.5			
发泡剂	20	20	20	20	20	20	20	20	10	20
添加剂 A	1.16	1.16	1.16	1.16					1.16	2.32
添加剂 B								1.16		
异氰酸酯	120	120	120	120	120	120	120	120	60	120
搅拌时间/s	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
熟化时间/min	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
破孔温度/°C		185	185	200	185		185	200	200	200
破孔时间/min		20	40	40	60		60	40	40	40
开孔百分数/%	6.2	66.6	76.2	86.2	12.1	8.2	19.6	56.3	96.9	95.0

[0033] 按照 GB10799-89 《硬质泡沫塑料开孔与闭孔体积百分率实验方法》来测定聚氨酯的开孔体积百分数。

[0034] 本发明的对比实施例证明，在一定范围内，随着破孔温度的提高以及破孔时间的延长，制备的聚氨酯开孔体积百分数有所增加；而在聚氨酯原料中加入破孔添加剂，采用破孔工艺后，其开孔体积百分数显著增加。