

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29C 67/20

B29C 44/50

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95119089. X

[45] 授权公告日 2001 年 1 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1060995C

[22] 申请日 1995. 12. 27 [24] 颁证日 2000. 10. 14

[21] 申请号 95119089. X

[30] 优先权

[32] 1994. 12. 27 [33] DE [31] P4446876. 8

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

共同专利权人 亨内克机械制造有限公司

[72] 发明人 H · - M · 舒尔茨巴哈

F · 阿尔特豪森 H · 施泰伦

R · 拉费尔 R · 艾宾 W · 艾贝林

[56] 参考文献

DE9411804U 1994. 9. 15 B29C44/50

GB1462146 1977. 1. 19 B29C44/50

US4201321 1980. 5. 6 B29C44/50

审查员 齐宏毅

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 使用加压下溶解的二氧化碳制造泡沫体的设备

[57] 摘要

本发明针对含有加压下溶解气体的液体的膨胀, 提出一种方法和设备。该液体在膨胀中通过有小截面尺寸的产生高速剪切的延伸流体通道。在成泡沫体之前, 此液体的速度已减小。

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

权 利 要 求 书

1. 从含有加压下溶解气体的液体制造泡沫体的设备, 所述液体膨胀至低于溶解气体的饱和压力和释放气体, 该设备包括:
 - i) 带有中心孔的壳体;
 - ii) 在所述中心孔内的中心体, 所述中心体离开中心孔壁留有空间, 在中心体和孔壁之间形成的空间构成在至少一维方向上具有小截面尺寸的延伸流体通道, 所述流体通道有进口和出口;
 - iii) 在所述壳体内有一分配室, 用于通过所述进口分配加压液体;
 - iv) 进料管线, 分配室从此管线送入加压液体;
 - v) 减小所述出口下游液体速度的装置,其中是以锥形环形通道的形状形成流体通道, 而且为设定小截面尺寸而轴向可移置地形成限定环形通道的内锥体。
2. 按照权利要求 1 的设备, 其中在流体方向上流体通道的长度和小截面尺寸的比例为 30 - 300。

使用加压下溶解的二氧化碳制造泡沫体的设备

本发明涉及使用加压下溶解的二氧化碳作为发泡剂来制造泡沫体的方法和设备,其中成泡沫体的材料加压下与二氧化碳(最好与液体二氧化碳)混合,然后膨胀形成泡沫体。这些成泡材料用作塑料的液体起始产物,依靠在成泡后开始的加成聚合或缩合聚合而使成泡的塑料固化。本发明尤其涉及聚氨酯泡沫塑料。

对于聚氨酯泡沫塑料的制造而言,至少一种反应性组分(即含有多异氰酸酯-反应性氢原子的化合物,特别是多元醇)与液体或气体发泡剂混合,然后再与其它组分混合。得到的混合物或是间断地送入模塑,或是连续地送至传送带,使混合物成泡和固化。

已发现许多方法广泛用于生产泡沫塑料的工业。例如,常常使用液体(如低分子量的氟氯化碳、氯代甲烷、戊烷等),它们从仍为液体的反应混合物中蒸发出来和形成气泡(物理成泡法)。此外,也有向反应混合物或一种组分中注入空气(机械成泡法)。最后,在聚氨酯泡沫塑料情况下,是向其多元醇组分中加入水作为发泡剂,它与异氰酸酯组分混合后由于与异氰酸酯的及应而放出作为成泡气体的二氧化碳(化学成泡法)。

由于二氧化碳对环境和职业健康的无害性和它的液态在多元醇组分中的相当高的溶解度,液态二氧化碳已多次被提出作为发泡剂(如参见英国专利 803,771;美国专利 3,184,419 和 5,120,770;以及公开的欧洲专利申请 645,226)。但是到目前为止仍未发现二氧化碳是可以接受的,这显然是因为在反应性混合物膨胀至所要求的 10-20 巴的压力期间难于产生常规的泡沫体。在膨胀后二氧化碳很

快蒸发,因而反应混合物体积的急剧增加(如10倍)是难以控制的。另外,反应性混合物对于在二氧化碳释放(在各自温度下,低于 CO_2 平衡蒸汽压3-6巴)中的延迟是敏感的,因而发生突发的爆炸式的二氧化碳释放,这造成在泡沫体中引入巨大的气泡或孔洞。

根据德国专利2,628,785,已提出:为产生二氧化碳释放的核心,要在二氧化碳溶于多元醇之前先将空气引入多元醇组分中。

另根据欧洲专利145,250,二氧化碳与水和其它低分子量液体形成加合物的能力,可用来实现二氧化碳从反应性混合物的延迟释放,因而通过二氧化碳的释放开始形成泡沫就可延迟至反应混合物减小压力之后。在加合物分解后,可得到作为附加化学发泡剂的水。但是,在大规模工业生产中用这种方法并不能明显改进对泡沫形成的控制能力,因为与反应混合物通行的其它条件相比加合物的生成和分解是特别不稳定的,除非在另外步骤制造的加合物与低分子叔胺结合使用,显然与同时生成水/ CO_2 加合物相比,它们会有特别长的分解时间。

在欧洲专利89,796中也已提出物理溶解的二氧化碳和其它物理或化学发泡剂(如水或氟氯化碳)的组合。

但这些提议都未能导致使用在加压下物理溶解的 CO_2 作为制造聚氨酯泡沫塑料的发泡剂的在工业上可行的技术解决方案。

本发明的调研工作是始于这样一种想法,即含有加压 CO_2 的聚氨酯反应混合物膨胀的条件会对泡沫的形成有重大影响。

根据美国专利3,184,419,从混合装置经阀门排出的含有加压二氧化碳的反应性混合物显然要突然膨胀。根据欧洲专利145,250,膨胀应逐级发生,其中当含有二氧化碳的反应性混合物通过管道流动时可以发生压力的逐次下降。在管道中仍然发生气体的部分释放这一事实并非一定视为缺点,因为发泡的成核作用可以这种方式发

生。但对本发明有关的调研中已发现,这种过早的,即自发的和非诱导的发泡成核对泡沫的孔结构来说是不太有利的,因为从这种自发的发泡成核所一般得到的泡沫塑料不仅表现出很宽的孔结构变化而且也表现出很宽尺寸的气泡和孔洞。

然而延迟的二氧化碳的释放,即仅在反应性混合物放在模塑装置(运输带或模塑容器)上之后,由于形成二氧化碳与含有羟基的化合物的加合物才释放这一构思,也不能控制泡沫的形成,因为在成泡条件下加合物是特别不稳定的。因此,大量未加合的二氧化碳仍然总是存在,它们在相应于成泡核出现之前就自发地释放。

基于以上调研与其它观测,我们提出如下要求,来开发一种使用在加压下物理溶解的作为发泡剂的二氧化碳从双组分反应性塑料制造泡沫塑料的方法:

1. 含有溶解形式的二氧化碳(即从此混合物为二氧化碳的亚饱和状态的压力直到此混合物为二氧化碳的过饱和状态的压力的)的反应性混合物膨胀必须在足够短的时间内发生,以致二氧化碳的释放在组分混合之前还未出现

2. 在液体双组分的应混合物中成泡核的形成必须以这样一种方式而受到控制,即产生的每个成泡核可以相同的方式参与二氧化碳从反应性混合物中的释放,以便尽可能生成常规的孔洞。

3. 早在诱导气泡成核期间,就要产生相应于固化泡沫塑料孔数的足够数目的成泡核心。

4. 成核作用必须明确显示出反应性混合物被二氧化碳的最大可能的过饱和,即在膨胀后立即降至大约环境压力。

附图简要说明

图1示出本发明的第一实施方案的纵剖面,它带有锥形膨胀的旋转对称的流体通道和为减小液体流速的挡板。

图2示出图1设备的A-A截面。

图3示出带有锥形窄流体通道的本发明另一实施方案。

图4示出图1的一种实施方案,其中挡板离流体通道出口端的距离是可变的。

图5示出本发明另一实施例方案,其中减小液体流速的装置是一筛网。

图6示出本发明的一种实施方案,其中流体通道的排料端的形状为许多出口。

图7示出图6设备的B-B截面。

图8示出使用图3的泡沫发生设备制造聚氨酯泡沫塑料的工艺配置的部分视图。

本发明提出:在至少一个方向上具有小截面尺寸的延伸的流体通道中在短时间内进行膨胀使压力从高于溶解二氧化碳的饱和压力降至基本上为大气压力,和通过在反应性混合物中产生高速剪切而出现发泡成核作用。

具体地,本发明是涉及从含有加压下溶解气体的液体制造泡沫体的方法,是通过液体的膨胀使压力降至低于气体的饱和压力和释放气体。此方该包括:将此液体通过一延伸的流体通道,其中由于流动阻力增加和伴随产生高速剪切,使压力下降,和然后在液体成泡沫体之前,其流速减至 $1/10 - 1/500$ 。

更具体地,本发明涉及从至少两种反应组分使用二氧化碳作发泡剂制造泡沫塑料的方法,包括:加压下使至少一种反应性组分与二氧化碳混合;使其中至少一种组分含有加压下二氧化碳的反应性组分混合;使含有二氧化碳的液体反应性混合物膨胀;和使所得到的产物固化。

在流体通道内产生的剪切速度较好为大于 10^4 /秒,更好为大于 10^5 /秒和最好为大于 10^6 /秒。

反应性混合物在流体通道中的停留时间较好为低于10毫秒和

更好为低于 1 毫秒。

本发明也提供一种膨胀液体以生成泡沫体的设备，该液体加压使气体溶解其中。在一壳体中至少提供一条在流动方向上延伸的流体通道，它在至少一个方向上具有小截面尺寸。在此壳体内，在流体通道的一端有一分配室，用于通过流体通道的至少一个进口分配加压液体。分配室从加压液体的进料管送入加压液体，流体通道出口的下游是减小通过流体通道的液体的流速的装置。

更具体地，本发明的设备包括：

i) 带有中心孔的壳体；

ii) 在所述中心孔内的中心体，所述中心体距所述中心孔壁留有空间，在中心体和孔壁之间形成的空间构成在至少一维方向上具有小截面尺寸的延伸流体通道，所述流体通道有进口和出口；

iii) 在所述壳体内有一分配室，用于通过所述进口分配加压液体；

iv) 进料管线，分配室从此管线送入加压液体；

V) 减小所述出口下游液体速度的装置。

流体通道的形状较好为延伸的间隙与流动方向成直角，更好为旋转对称的环形间隙。

环形间隙最好是由一锥形扩展的或窄的旋转对称的中心体与壳体内的一适合的锥形孔形成的，其中中心体和壳体是在轴向上相互可位移的，以设定环形间隙的宽度。

为减小通过流体通道的液体速度的适宜装置包括：i) 配置在流体通道出口下游的挡板，液体射流冲向挡板，或 ii) 配置在出口下游的筛网，其截面积要比出口截面积大要减速的倍数。

流体通道的小截面尺寸(即环形间隙的大小)较好为 0.05 - 1 毫米，和更好为 0.01 - 0.5 毫米。在流动方向上流体通道的长度较好为小截面尺寸的 30 - 300 倍，和更好为 50 - 200 倍。

优选地使用生产聚氨酯塑料的反应性组分。聚氨酯一般是混合两种组分的物流开使之进行反应来制备的。一种物流可称之为组分A, 包括脂族的、脂环族的、芳脂族的、芳族的和杂环的多异氰酸酯, 正如 W. Siefken 在“Justus Liebigs Annalen der Chemie”中第 75-136 页所述。最好使用芳族的多异氰酸酯。更好是使用市售的芳族多异氰酸酯, 如 2, 4-和 2, 6-甲苯二异氰酸酯, 以及这些异构体 (“TDI”) 的混合物; 多苯基-多亚甲基-多异氰酸酯, 如通过苯胺甲醛缩合和接着光气化 (“粗品 MDI”) 而制备的; 以及含有碳化二亚胺基, 尿烷基, 脲基甲酸酯基, 异氰酸酯基, 脲基或缩二脲基的芳族多异氰酸酯 (“改性”的多异氰酸酯)。特别优选的改性的多异氰酸酯是多 2, 4-和 2, 6-甲苯二异氰酸酯衍生而来的。

第二物流可称之为组分 B, 它一般含有全部异氰酸酯反应性组分和非反应性添加剂。有用的异氰酸酯反应性材料包括含有至少两个与异氰酸酯有反应性的氢原子的化合物, 其分子量为 60-5000, 较好为 100-2300 和更好为 200-800。这样的化合物包括含有氨基、巯基或羰基的化合物。这样的化合物较好地含有羟基。更好地这种含羟基化合物含有 2-8 个羟基, 尤其是它们的分子量为 200-2000, 和更好为 300-1200。这种含羟基化合物包括: 例如多酯、多醚、多硫醚、多缩醛、多碳酸酯和多酯酰胺, 它们有至少二个羟基、通常有 2-8 个羟基和较好有 2-6 个羟基。这些化合物是制造聚氨酯泡沫塑料所已知的。最优选的化合物是多醚多酯 (Polyether polyols) 在欧洲专利 121, 851 第 6-9 页也描述了适用于作为多醇组分的化合物。

也可以使用的添加剂包括水、有机或无机发泡剂、泡沫稳定剂、催化剂和其它在聚氨酯工艺中已知的助剂和添加剂。在欧洲专利 121, 850 第 9-11 页公开了这些已知的添加剂。

根据本发明也优选使用水为附加发泡剂, 以反应性混合物总重为基, 其量占 1-7% (重量), 更优选的用量为 2-5% (重量)。

各种任选的添加剂可以分开地加到混合异氰酸酯组分与多醇组分的混合容器中，也可以在异氰酸酯和多醇混合之前先加到两种主要组分之一中。当然水和附加的异氰酸酯反应性组分是加到组分 B 中。

在 Becker/ Braun , Kunststoff -Handbuch 第七卷：“Polyurethanes”, 1993, 第 143 - 149 页 (特别是第 148 页上的图 4.8 和图 4.9) 中一般性地描述了制造聚氨酯泡沫塑料的方法。

这些组分最好在称之为低压搅拌混合器中混合，其中按本发明在混合室中的压力应保持在溶解的二氧化碳的饱和压力之上。

在组分导入混合头 (mixing head) 之前，二氧化碳溶解在一种或多种组分中 (最好是在异氰酸酯反应性组分中)。以反应性混合物的总量为基，二氧化碳溶解的量较好为 1 - 7% (重量)，和更好为 2 - 5% (重量)。二氧化碳的溶解，最好仅在异氰酸 - 反应性组分中的溶解，可以按任何方式发生，例如：

a) 在含有此组分的容器中和头部压力为 15 - 25 巴，借助于一搅拌器使气态二氧化碳混入异氰酸酯 - 反应性组分中；

b) 在室温下液态二氧化碳与异氰酸酯反应性组分混合，例如在——一静态混合器中在压力为 70 - 80 巴和然后在导入低压搅拌混合头之前膨胀至 15 - 25 巴的压力。

c) 在 15 - 25 巴压力下使冷却至如 -20°C 的液态二氧化碳与保持在室温的异氰酸酯 - 反应性组分混合，其中混合的方式为在二氧化碳蒸发之前，它溶解在该组分中。

已发现方式 (C) 有一种更好的实施方式，可以溶解更多的二氧化碳，即在液态二氧化碳引入点的异氰酸酯 - 反应组分流线上设置一台高速流动搅拌器。

至少有一种组分含有溶解二氧化碳的反应性混合物现在送入混合头中，进行混合和在从混合头中排出后按本发明所述进行膨胀并

形成泡沫体。

如果反应性混合物的组成易于自发地生成 CO_2 附加物，如含有羟基的化合物的情况，就会由于附加物所需的分解时间而延迟释放附加的 CO_2 ，这将导致原已存在的泡沫孔洞变大。如果水也用作化学发泡剂，则在异氰酸酯与水反应的开始阶段这泡沫将进一步增强。

本发明下面将参考附图作详细说明。

图 1 的形成泡沫体的设备由一带锥形扩展的孔的壳体 2 组成，其中插入一锥形扩展的中心体 3，壳体 2 的锥形扩展部分与中心体的锥形扩展部分形成具有旋转对称的锥形扩展间隙的流体通道 4。在液体进入流体通道 4 的入口端，在壳体内有一液体的分配通道 5，液体从进料管线 7 送入分配通道 5 (见图 2)。在此实施方案中流体通道 4 构造成具有可变的宽度和中心体 3 可在轴向上在其中移动。为此，中心体 3 有一园柱形延展 8，它相配于壳体 2 中和藉滑动密封圈 13 和 14 使之密封于壳体内。在本实施方案中，通过与柱形延展 8 相连的水力活塞 10，中心体 3 可沿轴向移动和藉水力流体管线 11 和 12 使之在园柱空间 9 内轴向移动。

含有溶解的二氧化碳的液体在加压下导入分配区 5，具体地聚氨酯反应性混合物在膨胀中流过流体通道 4。液体在通道 4 的排出端 15 以高速排出。与液体流向呈直角设置有挡板 6。液体冲向挡板，此挡板造成湍流而使液体动能消散。

图 3 也示出与图 1 类同的设备，其中流体通道是在流动方向上呈锥体而形成的，和挡板 6 则处于出口截面 16 之内。

图 4 示出本发明如图 1 的另一实施方案，其中挡板 6 离开流体通道 4 的出口 15 的距离在轴向上是可变的。从视图上看，此可变距离是通过螺纹 17 调节的。

图 5 示出本发明的另一种设备，其中在从间隙 4 出来后设置了液体减速装置—筛网或多孔格栅 18。多孔格栅 18 离中心体 3 的距

离可用螺纹 17 来调节。螺纹 17 与一滑环 19 啮合由滑环通过棒 20 与中心体 3 相连。以这种方式, 当中心体 3 轴向移动而使间隙 4 的宽度变化时, 螺纹 17 一旦调定, 筛网 18 距中心体 3 的距离就得以保持。

图 6 示出本发明又一实施方案, 其中壳体 2 内的锥孔包括在间隙 4 出口端的园柱形部分 21, 和其中在间隙 4 的园柱部分设置流动分配元件 22, 它将在排出端的间隙 4 分隔成许多出口 23。图 7 表示图 6 的 B-B 剖面。

图 8 示出在制造聚氨酯泡沫塑料块料的常规工厂中使用本发明的泡沫形成设备。经由管线 31 含有溶解二氧化碳的异氰酸酯-反应性组分送入混合装置 30 和径由管线 33 异氰酸酯组分也送入混合装置 30, 另外, 常规的助剂和添加剂径由管线 32 引入混合头。聚氨酯反应性混合物通过混合头 30 在高于溶解二氧化碳的饱和蒸汽压的压力下径管线 7 送入泡沫形成设备 1。在泡沫形成设备 1 的出口端, 聚氨酯反应性混合物就形成泡沫体。泡沫体 34 沉积在复盖有薄膜 35 的底板上, 它在传送带 30 上移出泡沫形成设备 1。在上边也可以装置复盖膜 37。

通过控制把反应性组分经由管线 31 和 33 供给混合装置 30 和对流体通道 4 (图 3) 的水力调节, 一方面可以调节在管线 7 中进料的压力, 另一方面又可以按含有二氧化碳的反应混合物的粘度来调节在流体通道 4 中的剪切速度。

虽然前面为例示说明已详细描述了本发明, 但可以理介这种描述只是例示性的, 本领域技术人员仍可在不偏离本发明的构思和范围而作出各种变化, 这也应在本权利要求书所要求保护的范围内。

说明书附图

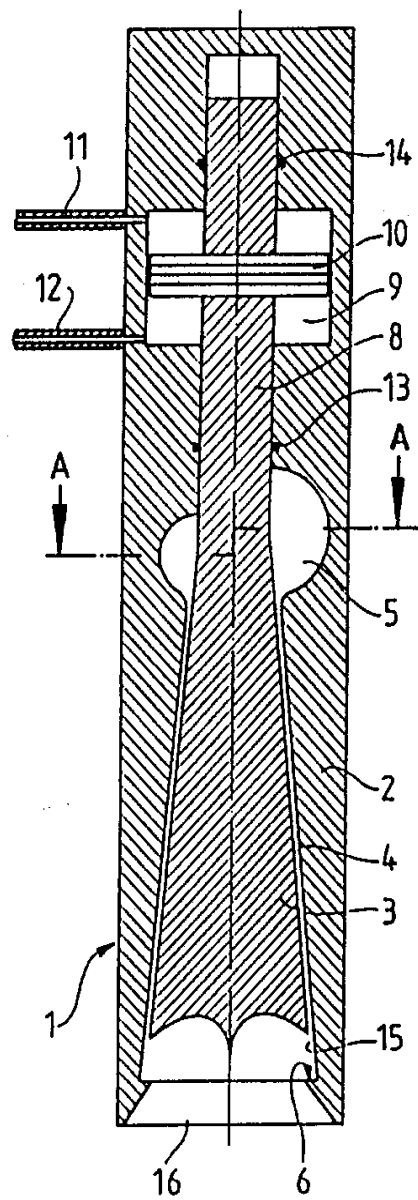


图 1

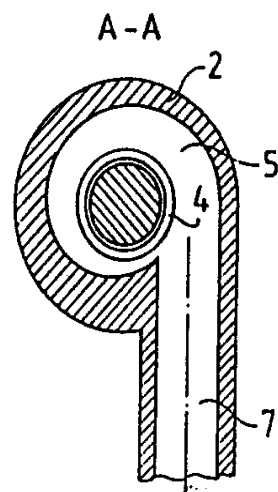


图 2

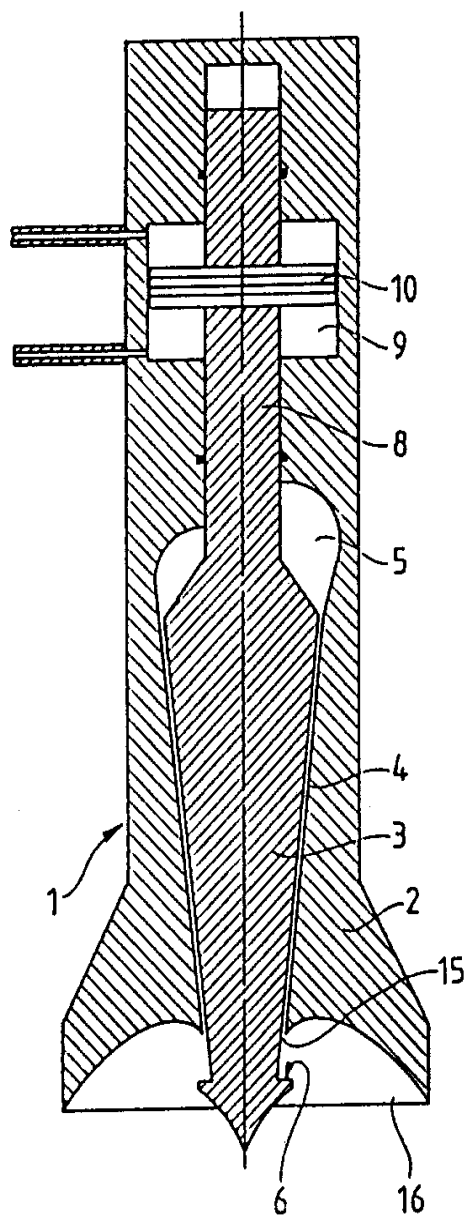


图 3

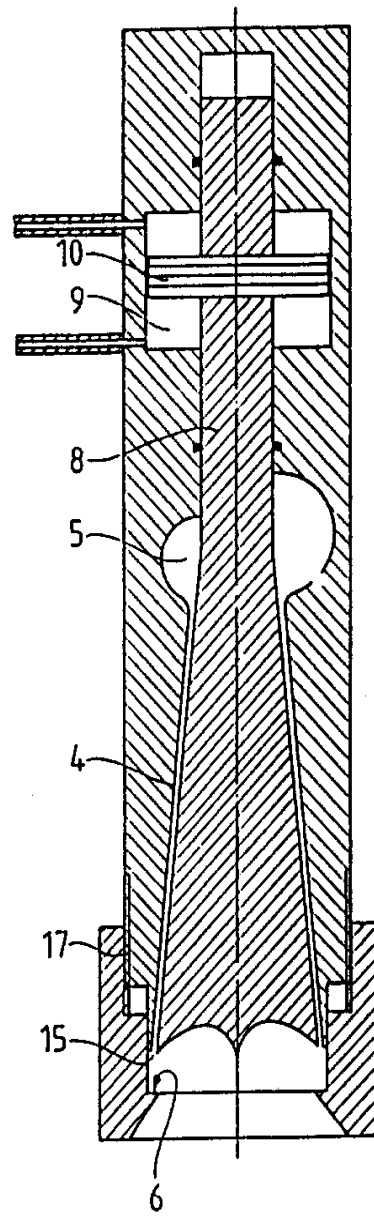


图 4

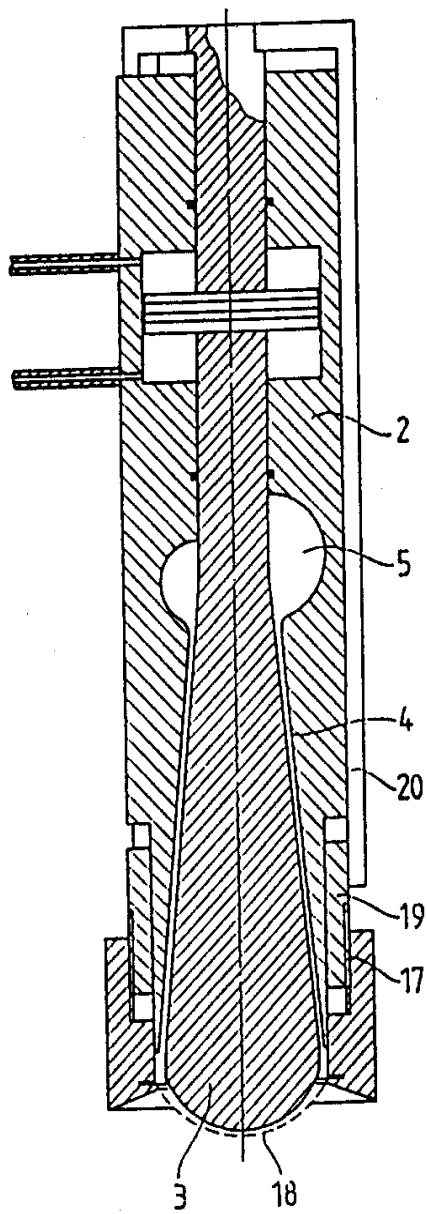


图 5

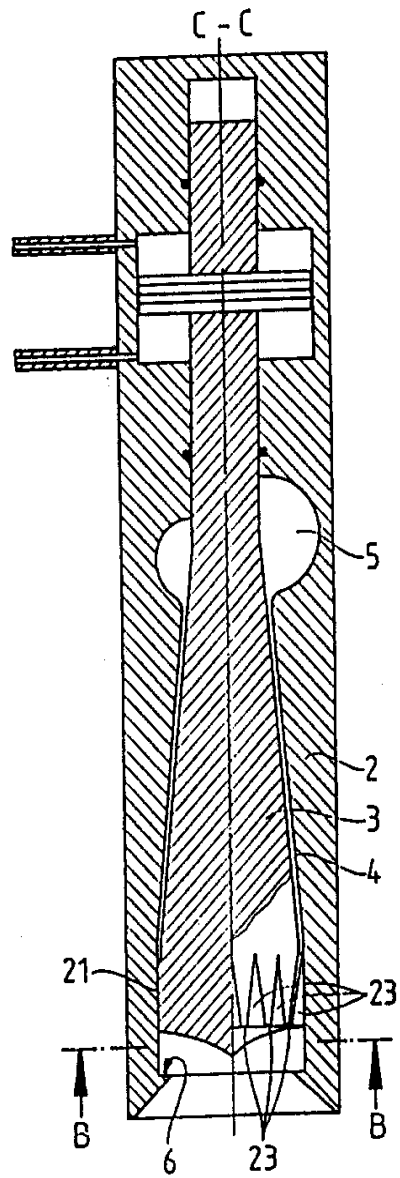


图 6

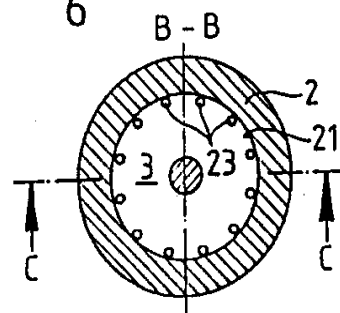
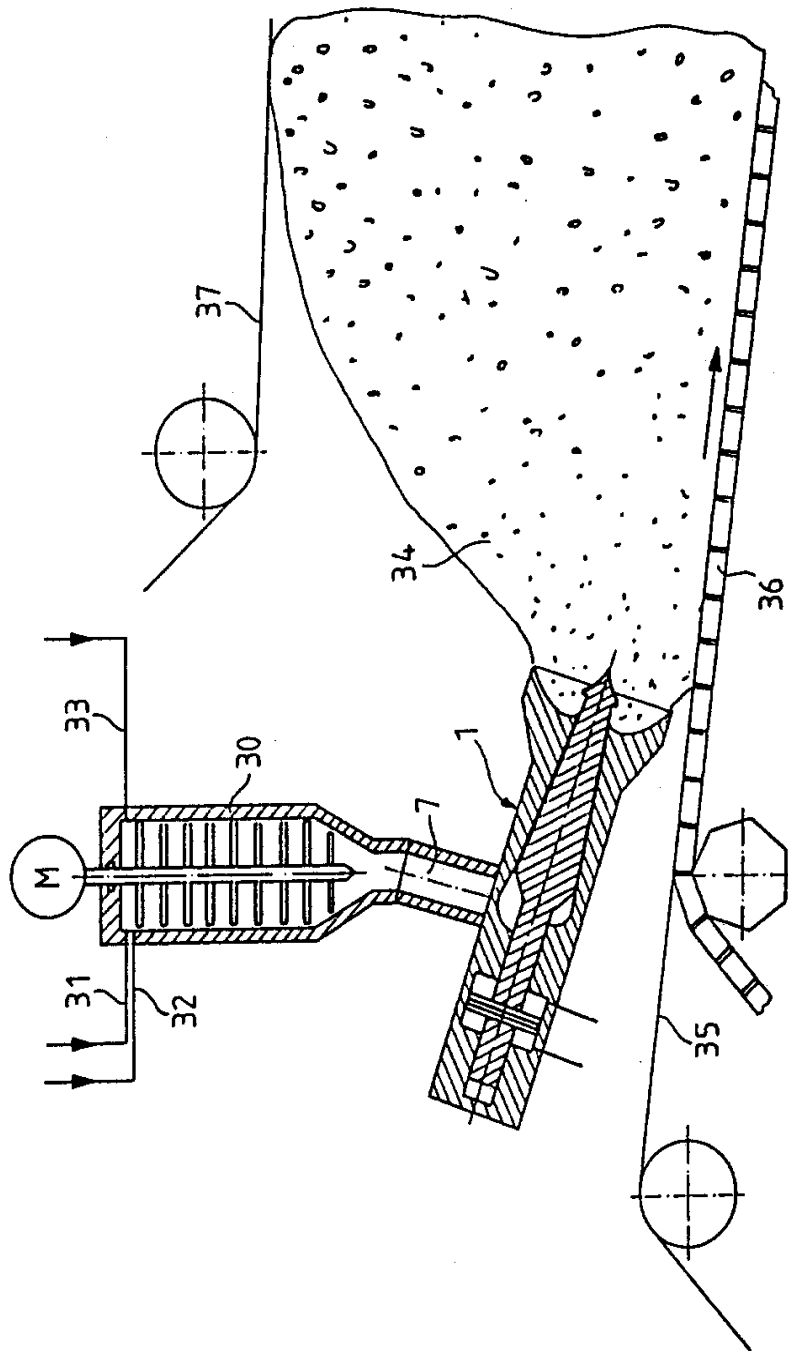


图 7



8