



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106574037 B

(45)授权公告日 2019.09.24

(21)申请号 201580027134.5

(22)申请日 2015.06.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106574037 A

(43)申请公布日 2017.04.19

(30)优先权数据

62/008579 2014.06.06 US

62/134288 2015.03.17 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.11.24

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/034221 2015.06.04

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/187964 EN 2015.12.10

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 F·M·普拉夫尔

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

(51)Int.Cl.

C08G 18/79(2006.01)

C08G 18/72(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C08G 18/18(2006.01)

C08K 13/04(2006.01)

C08K 5/00(2006.01)

C08K 5/523(2006.01)

C08K 7/24(2006.01)

C08L 75/08(2006.01)

C08G 101/00(2006.01)

审查员 班会涛

权利要求书3页 说明书17页

(54)发明名称

阻热性和阻燃性聚氨酯泡沫体

(57)摘要

本发明涉及一种用于制造阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体的反应性调配物,所述聚氨酯泡沫体特别适用于需要消音和振动管理的机罩车辆应用,以及一种制造所述泡沫体的方法。所述泡沫体特别适于此类应用,因为在暴露于热量下一段延长的时间段后获得所期望的阻热和阻燃性质。特别地,所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体由反应性调配物制得,所述反应性调配物包含A侧和B侧,所述A侧包含(i)一种或多种有机异氰酸酯,所述B侧包含(ii)一种或多种异氰酸酯反应性组分、(iii)包含被烷基取代的磷酸芳基酯和/或磷酸烷基酯,和/或其混合物和可膨胀石墨的组合的阻燃剂组分,其中所述阻燃剂组分不含卤素以及不含多磷酸铵和/或红磷;和(iv)一种或多种额外组分,其选自催化剂、发泡

剂、开孔剂、表面活性剂、交联剂、扩链剂、填料、着色剂、颜料、抗静电剂、强化纤维、抗氧化剂、防腐剂或酸清除剂,其中由所述反应性调配物制得的所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体的特征在于如在195℃下受热48小时,具有少于15%的重量损失,和/或根据保险商实验室标准94垂直可燃性试验(UL 94)具有在0.5英寸下的V-1或V-0的可燃性等级。

1. 一种用于制造阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体的反应性调配物,其包含以下的混合物:

(A) A侧,其包含:

(i) 一种或多种有机异氰酸酯,

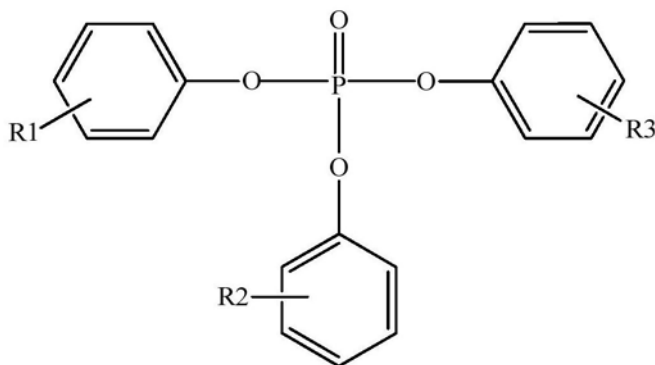
和

(B) B侧,其包含:

(ii) 一种或多种异氰酸酯反应性组分,

(iii) 包含以下各物的组合的阻燃剂组分:

(iii.a) 由下式表示的被烷基取代的磷酸芳基酯:



其中每个R1、R2和R3独立地是氢或直链或支链C₂至C₆烷基,其量大于6重量份并且等于或小于20重量份,

和

(iii.b) 可膨胀石墨,其中所述可膨胀石墨的初始膨胀温度在150℃至200℃之间,

其中所述阻燃剂组分不含卤素以及不包含多磷酸铵和/或红磷,并且其中重量份是基于所述B侧的总重量,

和

(iv) 一种或多种额外组分,其选自催化剂、发泡剂、开孔剂、表面活性剂、交联剂、扩链剂、阻燃剂、填料、着色剂、抗静电剂、强化纤维、抗氧化剂、防腐剂或酸清除剂,

其中由所述反应性调配物制造的所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体的特征在于如在195℃下受热48小时,具有少于25%的重量损失和/或根据保险商实验室标准94垂直可燃性试验(UL 94)在0.5英寸下具有V-1或V-0的可燃性等级。

2. 根据权利要求1所述的反应性调配物,其中所述阻燃剂组分(iii.a)进一步包含磷酸烷基酯,其中所述烷基的范围是C₄至C₂₀并且在所述烷基链中包含一个或更多个氧原子。

3. 根据权利要求1或2所述的反应性调配物,其中所述有机异氰酸酯包含单体MDI、聚合MDI、其组合,和/或通过将脲酮亚胺和/或碳化二亚胺基团引入多异氰酸酯而得到的其液体变体,碳化二亚胺和/或脲酮亚胺修饰的多异氰酸酯具有29%至33%的NCO值并且包括1至45重量%的呈单体和/或其碳二亚胺化产物形式的2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯。

4. 根据权利要求1或2所述的反应性调配物,其中所述异氰酸酯反应性组分包含环氧乙烷封端的聚醚多元醇。

5. 根据权利要求1或2所述的反应性调配物,其中所述可膨胀石墨(iii.b)以5至20重量份的量存在,其中重量份基于所述B侧的总重量。

6. 根据权利要求1或2所述的反应性调配物,其中所述着色剂是颜料。

7. 一种通过以下步骤制造阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体的方法:

(I) 形成:

(A) A侧,其包含:

(i) 一种或多种有机异氰酸酯,

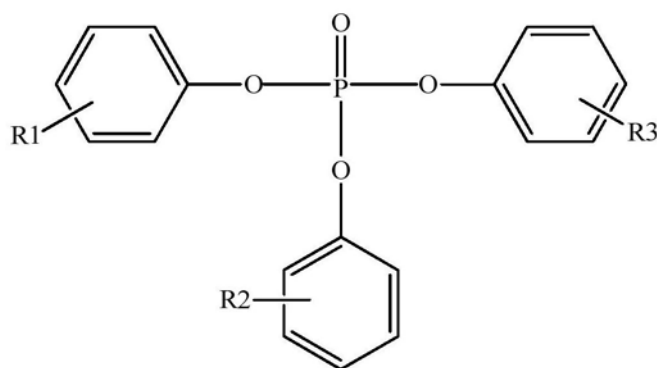
和

(B) B侧,其包含:

(ii) 一种或多种异氰酸酯反应性组分,

(iii) 包含以下各物的组合的阻燃剂组分:

(iii.a) 由下式表示的被烷基取代的磷酸芳基酯:



其中每个R1、R2和R3独立地是氢或直链或支链C₂至C₆烷基,其量大于6重量份并且等于或小于20重量份,

和

(iii.b) 可膨胀石墨,其中所述可膨胀石墨的初始膨胀温度在150℃至200℃之间,

其中所述阻燃剂组分不包含多磷酸铵和/或红磷,并且其中重量份基于所述B侧的总重量,

和

(iv) 一种或多种额外组分,其选自催化剂、发泡剂、开孔剂、表面活性剂、交联剂、扩链剂、阻燃剂、填料、着色剂、抗静电剂、强化纤维、抗氧化剂、防腐剂或酸清除剂;

(II) 将所述A侧和所述B侧混合在一起以形成反应性调配物;

以及

(III) 使所述所得反应性调配物经受足以固化所述反应性调配物的条件以形成阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体,

其中由所述反应性调配物制造的所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体的特征在于如在195℃下受热48小时,具有少于25%的重量损失和/或根据保险商实验室标准94垂直可燃性试验(UL 94)在0.5英寸下具有V-1或V-0的可燃性等级。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中所述阻燃剂组分(iii.a)进一步包含磷酸烷基酯,其中所述烷基的范围是C₄至C₂₀并且在所述烷基链中包含一个或更多个氧原子。

9. 根据权利要求7或8所述的方法,其中所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体具有80kg/m³至140kg/m³的密度。

10. 根据权利要求7或8所述的方法,其中所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体具有

等于或大于150kPa的拉伸强度。

11. 根据权利要求7或8所述的方法, 其中所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体具有等于或大于600N/m的撕裂强度。

12. 根据权利要求7或8所述的方法, 其中所述着色剂是颜料。

13. 一种物件, 所述物件包含由根据权利要求1-6中任一项所述的反应性调配物或根据权利要求7-12中任一项所述的方法形成的阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体, 所述泡沫体被置于机动车辆的发动机周围或附近, 其中所述物件被用于和/或模制在适当位置作为发动机罩、发动机隔音器、燃料喷射器密封材料、侧盖、油盘盖、底盖、罩消声器或仪表板消声器。

14. 一种用于车辆的发动机舱的阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体, 所述泡沫体由根据权利要求1-6中任一项所述的反应性调配物或根据权利要求7-12中任一项所述的方法形成, 所述泡沫体不含卤素以及不含多磷酸铵和红磷, 具有在0.5英寸下的V-1或V-0的UL 94可燃性等级, 如在195℃下受热48小时, 具有少于15%的重量损失, 以及具有在80kg/m³至140kg/m³之间的密度。

阻热性和阻燃性聚氨酯泡沫体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体的组合物,所述聚氨酯泡沫体用于需要消音和振动管理的机罩车辆应用。所述泡沫体尤其适于此类应用,因为不使用卤代化合物或红磷就实现所需的阻热和阻燃性质。

背景技术

[0002] 噪音和振动管理是车辆制造商的重大问题,因为机舱噪音是汽车乘客的舒适体验的主要因素。因此,通常将噪音和振动消除措施并入机动车辆中。这些消除措施通常使用柔性聚氨酯泡沫体。但是,此类泡沫体一般被要求执行一种或多种功能性目的(其以噪音和振动吸收为代价而不能被破坏),例如,在机罩应用需要高度的阻燃性时,在一些情况下需要达到保险商实验室标准94 (UL 94) V-0等级。

[0003] 阻燃剂在聚氨酯泡沫体中的用途是熟知的。将碳酸钙、氢氧化铵或另一种此类无机化合物、卤代磷酸化合物、蜜胺或另一种此类化合物与多元醇组合的、赋予阻燃性的方法也是已知的。但是,必须添加大量此类化合物以赋予阻燃性,这通常产生很多与性质、模塑性、经济等相关的问题。

[0004] 制造阻燃性柔性聚氨酯泡沫体的方法也可包括将卤代磷酸酯作为阻燃剂加入用于基于聚酯的聚氨酯泡沫体的组合物中并且使用将磷或卤素原子添加到身为所述聚氨酯泡沫体的原材料的所述多羟基化合物或有机多异氰酸酯的反应性阻燃剂中。但是,通过这些方法得到的所述聚氨酯泡沫体随时间变色,所述泡沫体本身恶化,并且因为所述阻燃剂挥发,所以在延长的时间段内不能保持足够的阻燃性。

[0005] 因为当前环境和市场趋势,所以已寻找非卤代阻燃剂的解决方案。例如,USP6,765,034公开了一种用于消音和振动应用的阻燃性柔性聚氨酯组合物,其不包含阻燃剂并且取决于对一种特定异氰酸酯混合物和多元醇的选择。并且,所述泡沫体的可燃性只在FMVSS302可燃性试验中定义,其是一种与UL 94试验相比,较不严格的可燃性试验。FMVSS (联邦机动车辆安全标准) 302是一种涉及材料熔化趋势(因此火焰不蔓延)的水平火焰试验,而UL 94垂直可燃性试验描述了材料阻燃的能力。

[0006] 美国专利公开20030130365描述了一种由包含一种有机磷酸酯阻燃剂和可膨胀石墨的组合的一种刚性聚氨酯泡沫体制造一种柔性聚氨酯泡沫体的方法。但是,所述方法是一种多步骤方法,其需要粉碎步骤和加热步骤。并且,通过较不严格的火焰蔓延FMVSS302试验评价此类聚氨酯泡沫体,没有提及UL 94阻燃性能。

[0007] USP 5,169,876公开了一种符合UL 94 V-0的柔性聚氨酯泡沫体,其包含非常高含量(20至50重量%)的并入单元壁的可膨胀石墨。但是,所述方法需要添加受热分流多元醇,其中一个流包含所述可膨胀石墨。高含量的可膨胀石墨和复杂的方法步骤产生昂贵的产品并且可负面地影响所得泡沫体的性质,例如拉伸强度。

[0008] JP 1998147623公开了一种具有包含多磷酸铵、红磷和可膨胀石墨的一种复杂阻燃剂混合物的柔性聚氨酯泡沫体。但是,为了符合UL 94 V-2或V-0需求,所述泡沫体需要红

磷量4至9倍的多磷酸铵量。

[0009] USP 8,129,457公开了一种包含一种多组分阻燃剂添加剂的一种柔性聚氨酯泡沫体,所述多组分阻燃剂添加剂包含磷酸三芳基酯化合物和卤代化合物的组合。

[0010] WO 2012067841公开了一种符合UL 94 V-0需求的、包含红磷和可膨胀石墨的柔性阻燃性聚氨酯泡沫体。

[0011] W02014149711公开了一种包含A侧和B侧反应产物的柔性阻燃性聚氨酯泡沫体,所述A侧包含一种非反应性磷化合物,所述B侧包含一种可膨胀石墨,其中所得泡沫体符合UL 94 V-0需求。

[0012] 仍需要一种用于消音和振动应用的、不含卤素的阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体组合物,其节约成本,与传统方法相比不需要额外的多个方法步骤,并且不需要复杂的阻燃剂混合物和/或高标准的阻燃剂。

发明内容

[0013] 本发明是这种阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体和用于制造所述泡沫体的方法。

[0014] 在一个实施方案中,本发明是一种用于制造阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体的反应性调配物,其包含以下的混合物:

[0015] (A) A侧,其包含:

[0016] (i) 一种或多种有机异氰酸酯,

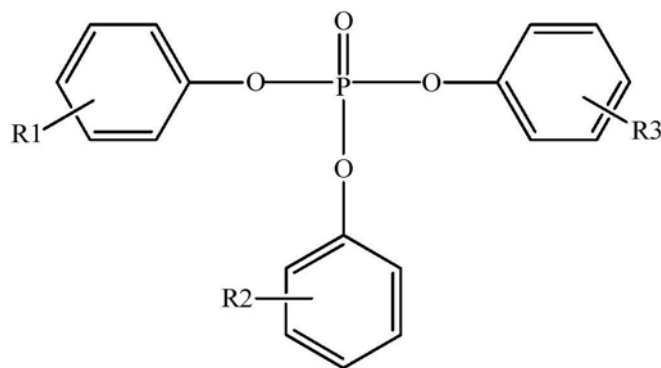
[0017] 和

[0018] (B) B侧,其包含:

[0019] (ii) 一种或多种异氰酸酯反应性组分,

[0020] (iii) 包含以下各物的组合的阻燃剂组分:

[0021] (iii.a) 由下式表示的被烷基取代的磷酸芳基酯:



[0023] 其中每个R₁、R₂、和R₃独立地是氢或直链或支链C₁至C₆烷基,优选地,每个R₁、R₂、和R₃独立地是氢或直链或支链C₂至C₆烷基,其量大于6重量份并且等于或小于20重量份,

[0024] 和

[0025] (iii.b) 可膨胀石墨,优选地具有150℃至200℃之间的开始温度,

[0026] 其中所述阻燃剂组分不包含多磷酸铵和/或红磷,以及重量份基于所述B侧的总重量,

[0027] 和

[0028] (iv) 一种或多种额外组分,其选自催化剂、发泡剂、开孔剂、表面活性剂、交联剂、

扩链剂、阻燃剂、填料、着色剂、颜料、抗静电剂、强化纤维、抗氧化剂、防腐剂或酸清除剂，

[0029] 其中由所述反应性调配物制造的所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体的特征在于如在195℃下受热48小时，具有少于25%的重量损失，和/或根据保险商实验室标准94垂直可燃性试验 (UL 94) 具有在0.5英寸下的V-1或V-0的可燃性等级。

[0030] 在本发明的一个优选实施方案中，文中公开的所述反应性调配物的有机异氰酸酯包含单体MDI、聚合MDI、其组合，和/或通过将脲酮亚胺和/或碳化二亚胺基团引入多异氰酸酯得到的其液体变体，所述碳化二亚胺和/或脲酮亚胺修饰的多异氰酸酯具有29%至33%的NCO值，包括于所述多异氰酸酯中，是呈单体和/或其碳二亚胺化产物形式的2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的1至45重量%。

[0031] 在本发明的另一个优选实施方案中，上文中公开的所述反应性调配物的所述异氰酸酯反应性组分异氰酸酯包含环氧乙烷封端的聚醚多元醇。

[0032] 本发明的另一个实施方案是一种通过以下步骤制造阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体的方法：

[0033] (I) 形成：

[0034] (A) A侧，其包含：

[0035] (i) 一种或多种有机异氰酸酯，

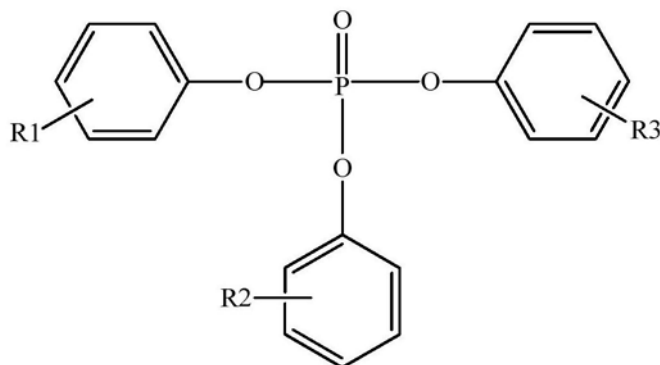
[0036] 和

[0037] (B) B侧，其包含：

[0038] (ii) 一种或多种异氰酸酯反应性组分，

[0039] (iii) 包含以下各物的组合的阻燃剂组分：

[0040] (iii.a) 由下式表示的被烷基取代的磷酸芳基酯：



[0042] 其中每个R₁、R₂、和R₃独立地是氢或直链或支链C₁至C₆烷基，优选地，每个R₁、R₂、和R₃独立地是氢或直链或支链C₂至C₆烷基，其量大于6重量份并且等于或小于20重量份，

[0043] 和

[0044] (iii.b) 可膨胀石墨，

[0045] 其中所述阻燃剂组分不包含多磷酸铵和/或红磷，以及重量份基于B侧的总重量，

[0046] 和

[0047] (iv) 一种或多种额外组分，其选自催化剂、发泡剂、开孔剂、表面活性剂、交联剂、扩链剂、阻燃剂、填料、着色剂、颜料、抗静电剂、强化纤维、抗氧化剂、防腐剂或酸清除剂；

[0048] (II) 将所述A侧和所述B侧混合在一起以形成反应性调配物；

[0049] 以及

[0050] (III)使所得反应性调配物经受足以固化所述反应性调配物的条件以形成阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体,优选地,将所述泡沫体置于机动车辆的发动机周围或附近作为发动机罩、发动机隔音器、燃料喷射器密封材料、侧盖、油盘盖、底盖、罩消声器或仪表板消声器,

[0051] 其中由所述反应性调配物制造的所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体的特征在于如在195℃下受热48小时,具有少于25%的重量损失,和/或根据保险商实验室标准94垂直可燃性试验(UL 94)具有在0.5英寸下的V-1或V-0的可燃性等级。

[0052] 在上文中所述的反应性调配物和/或方法的一个优选实施方案中,所述阻燃剂组分(iii.a)进一步包含磷酸烷基酯,其中这些烷基的范围是C₄至C₂₀并且在烷基链中含有一个或多个氧原子。

[0053] 在上文中所述的反应性调配物和/或方法的一个优选实施方案中,所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体具有80kg/m³至140kg/m³的密度。

[0054] 在上文中所述的反应性调配物和/或方法的一个优选实施方案中,所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体具有等于或大于150kPa的拉伸强度。

[0055] 在上文中所述的反应性调配物和/或方法的一个优选实施方案中,所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体具有等于或大于600N/m的撕裂强度。

[0056] 在另一个实施方案中,本发明是一种用于一种车辆的发动机舱的阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体,所述泡沫体不含卤素以及不含多磷酸铵,具有在0.5英寸下的V-1或V-0的UL 94可燃性、80kg/m³至140kg/m³的密度和等于或大于600N/m的撕裂强度。

具体实施方式

[0057] 根据本发明的这些柔性聚氨酯泡沫体由一种反应性调配物制得,该反应性调配物包含A侧和B侧,所述A侧包含一种或多种有机异氰酸酯(i),所述B侧包含一种或多种异氰酸酯反应性组分(ii)、包含被烷基取代的磷酸芳基酯和/或磷酸烷基酯和/或其混合物(iii.a)和可膨胀石墨(iii.b)的组合的阻燃剂组分(iii)(其中阻燃剂组分不含卤素以及不含多磷酸铵和/或红磷)和任选的一种或多种添加剂(iv)。

[0058] 适用于本发明的所述组合物和方法的有机异氰酸酯(i)包括用于用于制备聚氨酯泡沫体的领域中已知的那些中的任一种,如脂肪族、脂环族、芳脂族以及优选地,芳香族异氰酸酯,例如以其2,4和2,6-异构体形式的甲苯二异氰酸酯和其混合物以及以其2,4'-、2,2'-和4,4'-异构体形式的二苯甲烷二异氰酸酯和其混合物,二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和其低聚物的混合物具有大于2的异氰酸酯官能度,在该领域中被称作“粗制”或聚合MDI(聚亚甲基聚亚苯基多异氰酸酯),MDI的已知变体包含尿烷、脲基甲酸酯、尿素、缩二脲、碳化二亚胺、脲酮亚胺和/或异氰脲酸酯基团。

[0059] 优选地,单体MDI、粗制MDI、聚合MDI、其组合和/或其液体变体是通过将脲酮亚胺和/或碳化二亚胺基团引入所述多异氰酸酯中而得到的,这种碳化二亚胺和/或脲酮亚胺修饰的多异氰酸酯具有29至33%的NCO值并且包括1至45重量%的以一种单体和/或其碳二亚胺化产物形式的2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯。关于这种碳化二亚胺和/或脲酮亚胺修饰的多异氰酸酯的充分描述,参见全文以引用方式并入文中的USP 6,765,034。

[0060] 在本发明中,所述有机异氰酸酯组分可包括一种或多种有机多异氰酸酯,如需要

加上和/或代替单体MDI,条件是其它多异氰酸酯化合物对所述柔性聚氨酯泡沫体所期望的消音、振动管理和阻燃性没有负面影响。其它此类多异氰酸酯化合物的典型实例包括异氰酸酯末端的预聚物,其通过上述单体MDI化合物中的至少一种与适宜的活性氢化合物之间的反应形成。为了改善所得到的泡沫体的可成形性和其它特性,这些其它多异氰酸酯化合物可选自有机异氰酸酯,例如甲苯二异氰酸酯(TDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和二甲苯二异氰酸酯(XDI),以及其修饰物。这些异氰酸酯可用两种或更多种的组合形式使用。最优选地,使用具有2.1至3.0以及优选地2.2至2.8的平均异氰酸酯官能度的多异氰酸酯。

[0061] 用于制造弹性柔性泡沫体的多异氰酸酯的量一般足以提供0.6至1.5,优选地0.6至1.2的异氰酸酯指数,但是可在特定情况中使用更宽范围。优选的范围是0.7至1.05,以及更优选的范围是0.75至1.05。

[0062] 本发明的所述B侧包含一种异氰酸酯反应性组分(ii),其包括用于该目的的领域中已知的那些化合物中的任一种,例如多胺、氨基醇和多元醇。

[0063] 适宜的多元醇在现有技术中已被充分描述并且包括环氧烷(例如环氧乙烷和/或环氧丙烷)与每分子包含2至8个活性氢原子的引发剂的反应产物。适宜的引发剂包括:多元醇,例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、三乙醇胺、季戊四醇、山梨糖醇和蔗糖;多胺,例如乙二胺、甲苯二胺、二氨基二苯甲烷和聚亚甲基聚亚苯基多胺;和氨基醇,例如乙醇胺和二乙醇胺;以及此类引发剂的混合物。其它适宜的多元醇包括通过适当比例的二醇和更高官能度的多元醇与多羧酸的缩合得到的聚酯。另外的适宜多元醇包括羟基封端的聚硫醚、聚酰胺、聚酯酰胺、聚碳酸酯、聚缩醛、聚烯烃和聚硅氧烷。另外的适宜的异氰酸酯反应性组分包括乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、乙二胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺和前面所提到的其它引发剂。也可以使用此类异氰酸酯反应性组分的混合物。最优选地,使用不包含伯、仲或叔氮原子的多元醇。

[0064] 制备本发明的所述柔性聚氨酯泡沫体特别重要的是具有等于或大于1200,优选地等于或大于1500,更优选地等于或大于1700的羟基当量重量的多元醇和多元醇混合物。多元醇当量重量是所述多元醇的分子量除以分子的羟基官能度。制备本发明的所述柔性聚氨酯泡沫体特别重要的是具有等于或小于4000,优选地等于或小于3000以及更优选地等于或小于2500的羟基当量重量的多元醇和多元醇混合物。用于制备本发明的所述柔性泡沫体的多元醇具有2至8,优选地2至4的平均标称羟基官能度。

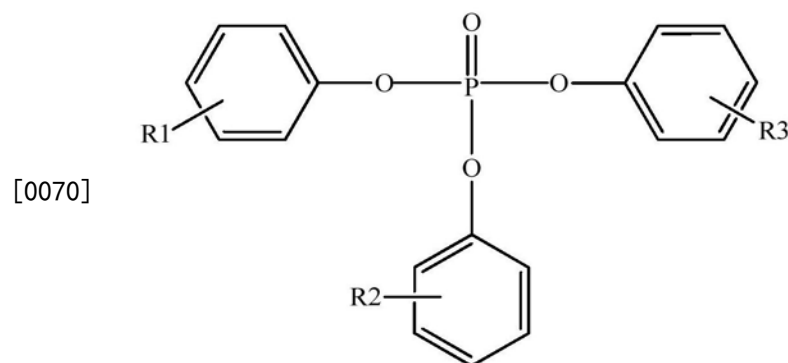
[0065] 制备所述柔性泡沫体特别重要的是环氧烷(例如环氧乙烷和/或环氧丙烷)与每分子包含2至8个活性氢原子的引发剂的反应产物。适宜的引发剂包括:多元醇,例如乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、三乙醇胺、季戊四醇和山梨糖醇;多胺,例如乙二胺、甲苯二胺、二氨基二苯甲烷和聚亚甲基聚亚苯基多胺;和氨基醇,例如乙醇胺和二乙醇胺;以及此类引发剂的混合物。其它适宜的多元醇包括通过适当比例的二醇和更高官能度的多元醇与多羧酸的缩合得到的聚酯。另外的适宜的多元醇包括羟基封端的聚硫醚、聚酰胺、聚酯酰胺、聚碳酸酯、聚缩醛、聚烯烃和聚硅氧烷。优选的多元醇是包含环氧乙烷和/或环氧丙烷单元的这些聚醚多元醇以及最优选地,具有至少10重量%以及优选地10至85重量%的氧化乙基含量的聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇。一种优选的异氰酸酯反应性组分包含环氧乙烷封端的聚醚多元醇。

[0066] 可使用的其它多元醇包含上述类型的多元醇中加成或缩合聚合物的分散体或溶液。常被称为“共聚物”多元醇的此类经修饰的多元醇在现有技术中已被充分阐述并且包括通过聚合多元醇(例如聚醚多元醇)中的一个或多个乙烯基单体(例如苯乙烯和丙烯腈)的原位聚合得到的产物,或通过一种聚合多元醇中的一种多异氰酸酯与一种氨基或羟基官能化合物(例如三乙醇胺)的原位反应得到的产物。

[0067] 根据本发明的特别令人感兴趣的这些聚合物经修饰的多元醇是通过聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇中苯乙烯和/或丙烯腈的原位聚合得到的产物和通过一种聚氧乙烯聚氧丙烯多元醇中的一种多异氰酸酯与一种氨基或羟基官能化合物(例如三乙醇胺)的原位反应得到的产物。

[0068] 包含5至50%的分散聚合物的聚氧化烯多元醇是特别有用的。小于50微米的分散聚合物的粒径是优选的。也可以使用此类异氰酸酯反应性组分的混合物。最优选地,使用不包含伯、仲或叔氮原子的多元醇。

[0069] 所述B侧进一步包含阻燃剂组分(iii),其包含被烷基取代的磷酸芳基酯和/或磷酸烷基酯和/或其混合物(iii.a)和一种可膨胀石墨(iii.b)的组合。在一个优选的实施方案中,所述阻燃剂组分不含卤素以及不包含多磷酸铵和/或红磷。适用于本发明的所述阻燃剂组分(iii)的被烷基取代的磷酸芳基酯(iii.a)由下式表示:



[0071] 其中每个R₁、R₂、和R₃独立地是氢或直链或支链C₁至C₆烷基,换言之,C₁、C₂、C₃、C₄、C₅或C₆直链或支链烷基中的一个或多个。

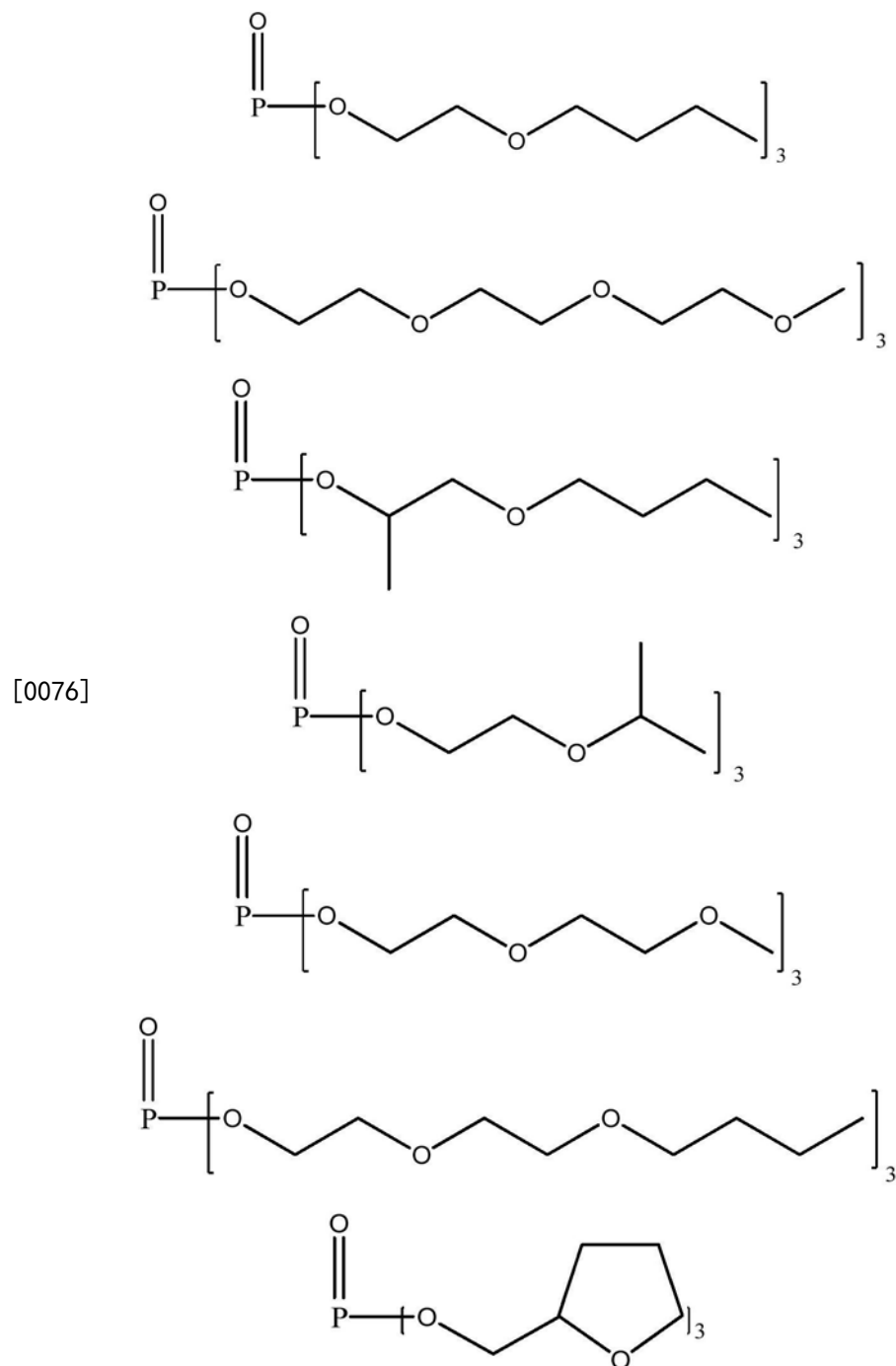
[0072] 在一个实施方案中,R₁、R₂、和R₃中没有一个是C₁烷基,换言之,R₁、R₂、和R₃独立地是氢或直一种链或支链C₂至C₆烷基,换言之,C₂、C₃、C₄、C₅或C₆直链或支链烷基中的一个或多个。

[0073] 优选的被烷基取代的磷酸芳基酯包括叔丁基化磷酸三苯酯、异丁基化磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、异丙基化磷酸三苯酯、和其混合物。更优选地,用于本发明的所述被烷基取代的磷酸芳基酯是丁基化磷酸三苯酯和异丙基化三苯基(包括混合的三芳基磷酸酯),其中单独环包含0、1或2个丁基或异丙基。这些烷基化磷酸三芳基酯包含5.5重量%至9重量%,优选为7.5重量%至8.5重量%的磷,这取决于烷基化程度。适宜的被烷基取代的磷酸芳基酯的一个实例是具有约8重量%的磷的单、二和三异丁基化磷酸三苯酯混合物,其可作为EMERALD™ NH-1从Chemtura Corporation购得。

[0074] 用于本发明的所述被烷基取代的磷酸芳基酯的术语“烷基化”优选地包括非烷基化合物与单或二烷基化化合物的混合物。理想地,所述组分被烷基取代的磷酸芳基酯包括多达20%的非烷基化合物。这些烷基化化合物可以是单和/或二烷基化和/或三烷基化

化合物的接近30种或更多种异构体的混合物。

[0075] 用于本发明的所述阻燃剂组分(iii)的适宜的磷酸烷基酯(iii.a)由其中烷基范围是C₄至C₂₀并且在所述烷基链中包含一个或多个氧原子的磷酸烷基酯组成。所述链中氧原子是1个至6个。优选地,所述链中存在1个或2个氧原子。这些烷基可以任选地是包含氧的杂环。优选的磷酸烷基酯由下式表示:



[0077] 所述被烷基取代的磷酸芳基酯和/或磷酸烷基酯和/或其混合物(iii.a)是以基于所述B侧的总重量的大于6份的量存在,优选地等于或大于7份,更优选地基于所述B侧的总重量的等于或大于8份。所述被取代的磷酸芳基酯和/或磷酸烷基酯和/或其混合物(iii.a)是以基于所述B侧的总重量的等于或小于25份的量存在,优选地等于或小于20份,更优选地

基于所述B侧的总重量的等于或小于15份。

[0078] 所述阻燃剂组分(iii)进一步由该领域中熟知的所述可膨胀石墨(iii.b)组成。实例包括保持碳的层状结构的结晶化合物,所述碳通过利用浓硫酸、硝酸或另一种此类无机酸和浓硝酸、高氯酸、高锰酸、重铬酸或另一种此类强氧化剂处理天然片状石墨、热解石墨、凝析石墨或另一种此类粉末而已生长出一种石墨中间层化合物。优选地使用已经利用氨、脂族低级胺、碱金属化合物、碱土金属化合物或类似物中和的可膨胀石墨。脂族低级胺的实例包括单甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺等。碱金属化合物和碱土金属化合物的实例包括钾、钠、钙、钡、镁等的氢氧化物、氧化物、碳酸盐、硫酸盐、有机酸盐等。优选地,可膨胀石墨薄片具有0.3至1.0mm的尺寸。

[0079] 在一个实施方案中,所使用的可膨胀石墨(iii.b)由具有 H_2SO_4 或 SO_4 的石墨形成,其例如具有连接到一个烃环的两个自由正化合价并且被夹在所述石墨网的平面之间的两个自由负化合价。当燃烧所述柔性聚氨酯泡沫体时,此石墨膨胀到其体积的100倍至200倍,释放出 SO_3 和/或 SO_2 和水。因此形成以绝缘方式作用的疏松膨胀体。商业的可膨胀石墨产品的实例包括购自Naycol Nano Technologies, Inc.的NYAGRAPHTM、购自Nippon Kasei Chemical Co.的CA-60STM和购自Graphitwerk Kropfmuehl AG的CALLOTEKTM。

[0080] 优选地,所述可膨胀石墨(iii.b)的起始温度等于或高于150℃,更优选地等于或高于160℃,更优选地等于或高于170℃,更优选地等于或高于180℃,以及更优选地等于或高于190℃。优选地,所述可膨胀石墨(iii.b)的起始温度等于或低于300℃,更优选地等于或低于260℃,更优选地等于或低于250℃,更优选地等于或低于220℃,以及更优选地等于或低于200℃。

[0081] 所述可膨胀石墨(iii.b)是以基于所述B侧的总重量的等于或大于5份的量存在,优选地等于或大于7份,以及更优选地基于所述B侧的总重量的等于或大于10份。所述可膨胀石墨(iii.b)是以基于所述B侧的总重量的等于或小于20份的量存在,优选地等于或小于17份,以及更优选地基于所述B侧的总重量的等于或小于15份。

[0082] 在一个实施方案中,除了所述被烷基取代的磷酸芳基酯和/或磷酸烷基酯(iii.a)和可膨胀石墨(iii.b),本发明的所述A侧、所述B侧和/或所述反应性调配物可包含不同于多磷酸铵和/或红磷的另一种非卤代化合物以改善由此得到的所述柔性聚氨酯泡沫体的阻燃性。

[0083] 在一个实施方案中,本发明的所述A侧、所述B侧、所述反应性调配物、所述阻燃剂组分(iii)和/或所述柔性聚氨酯泡沫体不包含或含有除了所述被烷基取代的磷酸芳基酯和/或磷酸烷基酯(iii.a)和所述可膨胀石墨(iii.b)的任意其它阻燃添加剂。

[0084] 在一个实施方案中,本发明的所述A侧、所述B侧、所述反应性调配物和/或所述阻燃剂组分(iii)和/或所述柔性聚氨酯泡沫体不包含或含有除了所述被烷基取代的磷酸芳基酯(iii.a)和所述可膨胀石墨(iii.b)的任意其它阻燃添加剂。

[0085] 在一个实施方案中,本发明的所述A侧、所述B侧、所述反应性调配物和/或所述阻燃剂组分(iii)和/或所述柔性聚氨酯泡沫体不包含或含有除了所述磷酸烷基酯(iii.a)和所述可膨胀石墨(iii.b)的任意其它阻燃添加剂。

[0086] 在另一个实施方案中,本发明的所述A侧、所述B侧、所述反应性调配物、所述阻燃剂组分(iii)和/或所述柔性聚氨酯泡沫体不包含或含有酪蛋白。

[0087] 在另一个实施方案中,本发明的所述A侧、所述B侧、所述反应性调配物、所述阻燃剂组分(iii)、和/或所述柔性聚氨酯泡沫体不包含或含有一种卤代阻燃剂。换言之,本发明的所述A侧、所述B侧和/或所述反应性调配物只包含非卤代阻燃剂。

[0088] 本发明的所述反应性调配物的制造一种柔性聚氨酯泡沫体的反应可在多种其它额外材料(iv)存在下进行,如可用于所用的特定制造方法或赋予所得泡沫体所期望的特性,所述反应性调配物包含一种或多种有机多异氰酸酯(i)、一种或多种异氰酸酯反应性组分(ii)和所述阻燃剂组分(iii),所述阻燃剂组分包含被烷基取代的磷酸芳基酯和/或磷酸烷基酯和/或其混合物(iii.a)与可膨胀石墨(iii.b)的组合,其中所述阻燃剂组分不含卤素以及不含有多磷酸铵和/或红磷。这些包括,例如催化剂、发泡剂、开孔剂、表面活性剂、交联剂、扩链剂、阻燃剂(不同于所述被烷基取代的磷酸芳基酯、磷酸烷基酯、或其混合物、红磷、可膨胀石墨和/或多磷酸铵)、填料、着色剂、颜料、抗静电剂、强化纤维、抗氧化剂、防腐剂、酸清除剂等。

[0089] 所述B侧可包含一种或多种额外组分(iv)。例如,为了制造本发明的一种柔性聚氨酯泡沫体,需要所述发泡剂,优选地是水。但是,如果水量不足以得到所述泡沫体的所期望密度,可另外使用任意其它已知的制造聚氨酯泡沫体的方式,如使用减压或变压,使用如空气、N₂和CO₂的气体,使用如氯氟烃、氢氟烃、烃和氟烃的更传统的发泡剂,使用其它反应性发泡剂,即与所述反应混合物中的任意成分反应的制剂并且因为此反应释放一种引起所述混合物发泡的气体,以及使用增强形成气体的反应的催化剂,如使用碳化二亚胺形成增强催化剂,例如环磷烯氧化物。也可使用这些制造泡沫体的方式的组合。发泡剂的量可宽泛地变化并且主要取决于所期望密度。可在低于环境的温度、环境温度或升高的温度下使用水作为液体和蒸汽。

[0090] 本发明的一个实施方案是水和CO₂的发泡剂的组合,其中在一种用于制造所述泡沫体的装置的混合头中,将所述CO₂加入用于制造泡沫体的这些成分中,加入这些异氰酸酯反应性成分的一种中以及优选地在使所述多异氰酸酯与这些异氰酸酯反应性成分接触前,加入所述多异氰酸酯中。

[0091] 在一个实施方案中,在水存在的情况下,本发明的所述柔性聚氨酯泡沫体由反应性调配物制造,这些反应性调配物包含(A)所述A侧,其包含一种有机异氰酸酯(i),和(B)所述B侧,其包含一种异氰酸酯反应性组分(ii)和所述阻燃添加剂(iii)。优选地,此类调配物包含基于所述异氰酸酯反应性组分(ii)的总重量的1至7重量%,尤其为1至6重量%的水。所期望的柔性聚氨酯泡沫体可在块料法中或在一种封闭模具中制造。优选使用封闭模具模制法来制造成形产品(如在罩应用下面,例如,发动机封装部件)。

[0092] 作为一个附加组分(iv),一种或多种催化剂可存在于本发明的所述反应性调配物的B侧中。一种优选的催化剂是叔胺催化剂。所述叔胺催化剂可以是具有用于一种多元醇与一种有机多异氰酸酯之间的反应的催化活性和至少一个叔胺基团的任意化合物。典型的叔胺催化剂包括三甲胺、三乙胺、二甲基乙醇胺、N-甲基吗啉、N-乙基-吗啉、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、N,N-二甲基哌嗪、1,4-二氮杂双环-2,2,2-辛烷、双(二甲基氨基乙基)醚、双(2-二甲基氨基乙基)醚、吗啉、4,4'-(氧联二-2,1-乙烷取代基)双,三亚乙基二胺、五甲基二亚乙基三胺、二甲基环己胺、N-乙酰基N,N-二甲胺、N-椰油基-吗啉、N,N-二甲基氨基甲基N-甲基乙醇胺、N,N,N'-三甲基-N'-羟乙基双(氨基乙基)醚、N,

N-双(3-二甲基氨丙基)N-异丙醇胺、(N,N-二甲基)氨基-乙氧基乙醇、N,N,N',N'-四甲基己二胺、1,8-二氮杂二环-5,4,0-十一碳烯-7、N,N-二吗啉基二乙基醚、N-甲基咪唑、二甲基氨丙基二丙醇胺、双(二甲基氨丙基)氨基-2-丙醇、四甲基氨基双(丙胺)、(二甲基(氨基乙氧基乙基))((二甲胺)乙基)醚、三(二甲基-氨丙基)胺、二环己基甲胺、双(N,N-二甲基-3-氨丙基)胺、1,2-亚乙基哌啶和甲基-羟乙基哌嗪。

[0093] 加上或替代前面提到的所述叔胺催化剂,所述反应性调配物的B侧可含有一种或多种其它催化剂。其中特别令人感兴趣的是羧酸锡和四价锡化合物。这些羧酸锡和四价锡化合物的实例包括辛酸亚锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二硫醇二丁基锡、二烷基巯基酸二烷基锡、氧化二丁基锡、二硫醇二甲基锡、二异辛基巯基乙酸二甲基锡等。

[0094] 通常使用少量的催化剂。例如,所用催化剂的总量可以是基于所述异氰酸酯反应性化合物(ii)的总重量的0.0015至5重量%,优选为0.01至1重量%。有机金属催化剂通常以接近这些范围的下限的量使用。

[0095] 所述B侧可进一步包含一种交联剂作为这些额外组分(iv)中的一种,优选地少量使用(如果有的话),达所述异氰酸酯反应性化合物(ii)的总重量的2重量%,多达0.75重量%,或多达0.5重量%。所述交联剂每个分子包含至少三个异氰酸酯反应性基团并且每个异氰酸酯反应性基团具有30至约125以及优选地30至75的当量。氨基醇(如单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺)是优选的类型,但是也可以使用如丙三醇、三羟甲基丙烷和季戊四醇的化合物。

[0096] 所述B侧可进一步包含一种表面活性剂作为额外组分(iv)。一种表面活性剂优选地包括在所述泡沫体调配物中以当所述泡沫体膨胀和固化时协助稳定所述泡沫体。表面活性剂的实例包括非离子表面活性剂和湿润剂,如通过将环氧丙烷和环氧乙烷顺序添加到丙二醇、固体或液体有机硅氧烷、和长链醇的聚乙二醇醚中而制造的那些。也可以使用离子表面活性剂,如长链烷基酸硫酸酯、烷基磺酸酯和烷基芳基磺酸的叔胺或烷醇胺盐。优选的是将环氧丙烷和环氧乙烷顺序添加到丙二醇中制造的这些表面活性剂,如这些固体或液体有机硅树脂。有用的有机硅氧烷表面活性剂的实例包括市售的聚硅氧烷/聚醚共聚物,如购自Goldschmidt Chemical Corp.的TEGOSTAB™ B-8729和B-8719LF,以及购自Momentive Performance Materials的NIAX™ L2171表面活性剂。不可水解的液体有机硅氧烷更佳。当使用一种表面活性剂时,其通常以基于所述有机异氰酸酯(i)的总重量的0.0015至1重量%的量存在。

[0097] 一种开孔剂可作为额外组分(iv)存在于所述反应性调配物的B侧中。所述开孔剂在聚合反应期间起作用,以破坏孔壁并且因此促进一种开孔结构的形成。高开孔含量(至少25数量%,优选地至少50%)通常利于在噪音和振动吸收应用中使用的泡沫体。一种有用类型的开孔剂包括环氧乙烷均聚物或环氧乙烷和小比例的环氧丙烷的无规共聚物,其具有5000或更高的分子量。这些开孔剂优选地具有至少为4,更优选地至少为6的羟基官能度。开孔剂优选地以基于所述异氰酸酯反应性化合物(ii)的总重量的约0.5至约5重量%的量使用。

[0098] 一种扩链剂可作为额外组分(iv)用于本发明的一种反应性调配物的B侧中。一种扩链剂是一种化合物,其准确地具有两个异氰酸酯反应性基团以及每个异氰酸酯反应性基团高达499的当量,优选地高达250,也可存在。扩链剂(如果有的话)通常少量使用,例如基

于所述异氰酸酯反应性化合物(ii)的总重量的高达10重量%,优选地高达5重量%以及更优选地高达2重量%。适宜的扩链剂的实例包括乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,4-二羟甲基环己烷、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,3-丙二醇、二乙基甲苯二胺、胺封端的聚醚如Huntsman Chemical Company的JEFFAMINE™ D-400、氨乙基哌嗪、2-甲基哌嗪、1,5-二氨基-3-甲基-戊烷、异佛尔酮二胺、乙二胺、己二胺、胍、哌嗪、其混合物等。

[0099] 所述B侧也可以包含一种填料作为额外组分(iv),其减少总成本、承载和产品的其它物理性质。所述填料可以占所述聚氨酯反应性调配物的总重量(即,所述有机异氰酸酯(i)、所述异氰酸酯反应性化合物(ii)和所述阻燃剂组分(iii)的组合重量)的约50%。适宜的填料包括滑石、云母、蒙脱石、大理石、硫酸钡(重晶石)、经研磨的玻璃花岗岩、经研磨的玻璃、碳酸钙、三水合铝、碳、芳族聚酰胺、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化锆、滑石、膨润土、三氧化锑、高岭土、煤基飞灰和氮化硼。

[0100] 柔性泡沫体可根据本发明在一种块料法中或在一种封闭模具模制法中制造。块料泡沫体以大块形成,将其切成所需形状和尺寸来使用。封闭模具模制法可以是所谓的热模制法或一种冷模制法,其中在一种封闭模具中发泡。在所述泡沫体已固化后,打开所述模具,并移走所述柔性泡沫体。可在所述模具中的所述泡沫体的表面上形成整体外皮。在引入所述反应性调配物前,可以将一种膜、织物、皮革或其它覆盖物插入所述模具中以制造一种具有所期望展示表面的泡沫体。

[0101] 已发现根据本发明的包含环氧乙烷封端的聚环氧丙烷的混合物的聚氨酯泡沫体调配物被很好地加工,尤其在其中水作为发泡剂的调配物中,尤其如上文所述用作所述唯一的发泡剂时。良好的加工性指一种泡沫体调配物在一种工业装置中始终制造良好品质的泡沫体的能力。当所述泡沫体随时间制造时,良好的加工性由始终均匀的孔结构、完全的模具填充、始终良好的表面外观、一致的泡沫体密度和泡沫体物理性质的一致性表示。所述泡沫体调配物容许操作温度、催化剂含量和通常引起其它高含水泡沫体调配物的明显的产品不一致性的其它加工条件的微弱变化。

[0102] 通常,优选的是压碎所述泡沫体以打开这些孔。高开孔含量(至少25数量%,优选地至少50%)通常利于在噪音和振动吸收应用中使用的泡沫体。

[0103] 柔性聚氨酯泡沫体的特征在于具有弹性,如利用ASTM D-3574球回弹试验测定,其测量一个球在特定条件下落下时从所述泡沫体的表面回弹的高度。根据所述ASTM试验,所述泡沫体表现出至少40%,尤其至少50%的弹性。有利地,本发明的所述柔性聚氨酯泡沫体也具有范围为4至10磅/立方英尺(pcf)(64-160kg/m³),优选地5至8.8磅/立方英尺(80-140kg/m³),更优选地6.25至8.8磅/立方英尺(80-140kg/m³)的密度。密度常规上根据ASTM D 3574测量。

[0104] 有利地,本发明的所述柔性聚氨酯泡沫体具有150至800kPa的拉伸强度。优选地,根据本发明的所述泡沫体的拉伸强度等于或大于150kPa,更优选地等于或大于200kPa,更优选地等于或大于250kPa,以及甚至更优选地等于或大于300kPa。优选地,根据本发明的所述泡沫体的拉伸强度等于或小于800kPa,更优选地等于或小于700kPa,更优选地等于或小于600kPa,以及甚至更优选地等于或小于500kPa。拉伸强度常规上根据ASTM D 3574测量。

[0105] 有利地,本发明的所述柔性聚氨酯泡沫体具有范围为600N/m至1,500N/m的撕裂强

度。撕裂强度常规上根据ASTM D 3574测量。

[0106] 有利地,本发明的所述柔性聚氨酯泡沫体实现V-1或更好(例如,V-0)的UL 94可燃性等级。

[0107] 有利地,如在195℃下受热24小时,优选地受热48小时,本发明的所述柔性聚氨酯泡沫体实现少于30%的重量损失,优选地少于25%,更优选地少于20%,以及最优选地少于15%重量损失。

[0108] 一种测量噪音和振动吸收应用(如本发明的所述弹性柔性聚氨酯的模制件)的吸声性能的方式是根据单独的OEM规格使用如一种阻抗管或一般被称为混响室的器件的设备。此吸声测试根据ASTM E1050进行。

[0109] 为了制造本发明的所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体,制备了一种反应性调配物,所述反应性调配物包含:A侧和B侧,所述A侧包含(i)一种或多种有机异氰酸酯,所述B侧包含(ii)一种或多种异氰酸酯反应性组分,(iii)阻燃剂组分,所述阻燃剂组分包含以下各物的组合:(iii.a)被烷基取代的磷酸芳基酯和/或磷酸烷基酯和/或其混合物和(iii.b)可膨胀石墨,其中所述阻燃剂组分不含卤素以及不包含多磷酸铵和/或红磷;和(iv)一种或多种选自以下的额外组分:催化剂、发泡剂、开孔剂、表面活性剂、交联剂、扩链剂、阻燃剂(除了被烷基取代的磷酸芳基酯、磷酸烷基酯、或其混合物、红磷、可膨胀石墨、和/或多磷酸铵)、填料、着色剂、颜料、抗静电剂、强化纤维、抗氧化剂、防腐剂或酸清除剂。所述“B侧”是一种预混合物,其包含适当量的多元醇、阻燃剂组分、发泡剂、催化剂、发泡助剂、和所期望多元醇组分/最终泡沫体特定的其它助剂。取决于所述B侧的组成,可能需要升高的温度(高于40℃)来混合这些组分。优选地,在低于40℃的温度下将所述B侧混合在一起,更优选地在环境温度(在文中限定为20℃至30℃)下将其混合在一起。然后,将所述B侧与包含在所述“A侧”中的所述特定有机(聚)异氰酸酯组分以所期望比率混合,形成所述反应调配物,当将其混合时,允许发生发泡反应。通过任何已知的聚氨酯发泡设备将所述多元醇预混合物(B侧)和所述有机多异氰酸酯组分(A侧)混合在一起。使所得反应性调配物经受足以固化所述反应性调配物的条件以形成阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体,其得到在0.5英寸下的UL 94 V-1或更好(例如,V-1和/或V-0)等级。将所述反应性调配物引入适宜的模具中,以在所述模具中发生发泡/固化反应以形成所期望聚氨酯泡沫体或使其发泡/固化以形成块料或其在适当位置发泡。

[0110] 根据本发明,因此制造的所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体可适宜地用于阻燃性及噪音和振动吸收应用,例如,这些泡沫体可用于和/或模制成物件以在适当位置作为发动机罩、发动机隔音器、燃料喷射器密封材料、侧盖、油盘盖、底盖、罩消声器和仪表板消声器使用和/或模制和/或发泡,将其置于机动车辆的发动机周围或附近,以减小从所述发动机发出的声音或噪音量。特别地,所述阻热性和阻燃性柔性聚氨酯泡沫体可适宜地用于和/或模制成物件以用作间隔件或填料在适当位置使用或模制/发泡以填充所述发动机与这些周围装置之间的间隙或空间,或封装发动机部件以衰减这些驻波。

[0111] 实施例

[0112] 对比实施例A和B和实施例1至4包含用以提供包含多元醇组分和其它添加剂(B侧)和异氰酸酯组分(A侧)的柔性聚氨酯泡沫体的反应调配物。所述多元醇组分包含一种或多种多元醇、催化剂、阻燃剂组分、交联剂(1,3-丙二醇)、发泡剂(水)、硅表面活性剂、黑色着

色剂,其中将这些组分预混合。在混合所述多元醇组分时,先添加所述磷阻燃剂以及最后添加可膨胀石墨。在环境温度(在此情况中,约23℃)下,添加所有这些组分并混合成所述B侧。所述异氰酸酯组分包含碳化二亚胺改性的MDI,其具有72重量%的4,4'-MDI和2重量%的2,4'-MDI,具有约145的当量分子量,以及具有约29的异氰酸酯含量。利用配备有40英寸×40英寸×1英寸框架和20英寸×20英寸×1英寸模具插件的HiTech高压撞击混合机器,将所述多元醇组分和异氰酸酯组分模制成泡沫垫。在注入HiTech混合机器中的同时连续地混合所述多元醇侧(B侧)以保持所述膨胀石墨悬浮。将所述测试模具顶部和底部加热到54℃。将所述B侧加热到27℃以及将所述A侧加热到27℃。所述B侧和所述A侧的注入压力均为1000磅/平方英寸(psi)。射料量是680至750克(g),以及发射时间是2.25至2.45秒(s)。固化时间是3分钟(min)。在泡沫体已经固化后,打开所述模具,将所述泡沫体从所述模具中移走。在短时间内记录每个调配物的平均乳白时间、上升到杯顶(TOC)时间、凝胶时间、和上升结束(EOR)时间,并且列在表1中。

[0113] 对比实施例A和B以及实施例1的所述多元醇组分(B侧)的组成列在表1中。对比实施例2至4的所述多元醇组分(B侧)的组成列在表2中。

[0114] 对于对比实施例A和B以及实施例1至4,调配的多元醇掺混物(包含多元醇和其它添加剂)由以下这些组分制得。量以基于经调配的所述多元醇掺混物的总重量的重量百分比给出。构成所述多元醇组分(B)的这些组分的量以基于所述多元醇组分(B)的总重量的份数给出。所述多元醇组分(B)与所述异氰酸酯组分(A)的比率以份数给出。在表1和2中:

[0115] “多元醇-1”是一种丙三醇引发的环氧丙烷和15%的环氧乙烷封端的多元醇,其具有27.5的羟基数和2040的当量,可当作VORANOL™ CP 6001多元醇购自The Dow Chemical Company;

[0116] “多元醇-2”是一种1800当量的环氧丙烷/环氧乙烷杂多元醇,其具有约31mg/g的羟基数,可作为VORANOL 4053购自The Dow Chemical Company;

[0117] “多元醇-3”是一种6.9官能度的环氧丙烷加上环氧丙烷/环氧乙烷杂多元醇,其具有1795的当量,可作为VORANOL 4053购自The Dow Chemical Company;

[0118] “异氰酸酯”是一种碳化二亚胺改性的MDI,其具有72重量%的4,4'-MDI和2重量%的2,4'-MDI,具有约145的当量分子量,以及具有约29的异氰酸酯含量,可作为Isocyanate 143L购自The Dow Chemical Company;

[0119] “PDO”是1,3-丙二醇;

[0120] “TEGOSTAB™ B 4113”是一种可购自Goldschmidt GmbH的低效孔调节型硅表面活性剂;

[0121] “DABCO™ 33LV”是一种可购自Air Products的二丙二醇固化催化剂中的33%三亚乙基二胺;

[0122] “DABCO BL 11”是一种可购自Air Products的二丙二醇发泡催化剂中的70%双(N,N二甲氨基乙基)醚;

[0123] “黑”是一种以POP 4654Black购自Day Glo的黑色着色剂;

[0124] “红磷”是一种微囊化红磷阻燃剂的50重量%分散液,可当作EXOLIT RP 607购自The Dow Chemical Company的VORANOL CP 6001Polyol中的Clariant Pigment and Additive Division;

[0125] “CDP”是甲基二苯基磷酸酯,其可当作KRONITEX™ CDP购自Chemtura Corporation;

[0126] “NH-1”是一种具有约8重量%的液体形式的磷的单、二和三异丁基化磷酸三苯酯混合物,其可当作EMERALD NH-1购自Chemtura Corporation;

[0127] “NYAGRAPH FP”是一种可膨胀的石墨,其具有170-190℃的初始膨胀温度和180毫升每克(ml/g)的膨胀体积,可购自Naycol Nano Technologies, Inc.;

[0128] “NYAGRAPH 252”是一种可膨胀的石墨,其具有250-260℃的初始膨胀温度和190毫升每克(ml/g)的膨胀体积,可购自Naycol Nano Technologies, Inc.;

[0129] 以及

[0130] “IRGANOX™ 5057”是一种包含这些N-苯基苯胺反应产物的抗氧化剂,2,4,4-三甲基戊烯可购自BASF;

[0131] “IRGANOX 1135”是一种包含3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基-,C₇-C₉支链烷基酯的抗氧化剂,可购自BASF;和

[0132] “水溶液”是一种碘化钾在去离子水中的20重量%溶液。

[0133] 表1中提供由对比实施例A和B以及实施例1的经调配的这些多元醇混合物得到的这些泡沫体的性质。表2中提供了由实施例2至4的经调配的这些多元醇混合物得到的这些泡沫体的性质。在表1和2中:

[0134] “加工性”根据所述模制垫的外观以及通过评价“自由上升的”发泡特性(例如,混合物是否发泡,所述泡沫体上升的速度,所述泡沫体是否完全破裂)可目测确定;

[0135] “异氰酸酯指数”是异氰酸酯的实际量相对于与所述多元醇组分反应所需异氰酸酯的理论量的比率;

[0136] “密度”根据ASTM D3574测定并以克每立方米(kg/m³)记录;

[0137] “拉伸强度”根据ASTM D3574测定并且以千帕(kPa)记录;

[0138] “伸长率”是断裂拉伸伸长率并且根据ASTM D3574测定以及以百分比(%)记录;

[0139] “CFD”是根据ASTM D3574测定的压缩力变形并以kPa记录;

[0140] “撕裂强度”根据ASTM D3574测定并以牛顿每米(N/m)记录;以及

[0141] “UL 94”是根据保险商实验室标准94进行的垂直可燃性试验以及0.5英寸×0.5英寸×5英寸的泡沫体样品,不对不符合/不通过UL 94的样品进行评级(NR)。根据UL 94协议以模制方式(例如,在环境温度下至少24小时)以及在150℃下老化7天后(在老化后以及测试前使样品在环境温度下至少24小时)测试样品。

[0142] 根据ASTM E1050评价声学性能(法向入射声音吸收)。通过将—个20英寸×20英寸的垫分成四个象限然后测试每个象限的一个样品来制备对比实施例A和B以及实施例1中每一个的声学性能测试样品。对于每个泡沫体调配物,测试制得的第6个垫,测试的泡沫体厚度是25mm,每个泡沫体的声学性能是四个象限的平均值,以及这些结果列在表3中。

[0143] 通过在一个烘箱中加热一个泡沫体块来测定耐热性。所述烘箱的内部温度控制在195℃。烘箱尺寸不重要,只要烘箱温度在开门和关门后快速地恢复就行。理想地,所述烘箱在罩中或以控制任意废气的方式排气。将具有接近25mm×51mm×51mm尺寸的一个泡沫体块从一个经模制的泡沫体垫切下,以使泡沫表皮在所述块体的顶部和底部,但是边缘不具有泡沫表皮。称重所述块体,然后将其放到一个薄铝盘上放入所述195℃的烘箱中,以将所述

泡沫体块放在所述烘箱的中心处。然后,烘烤所述泡沫体一段固定的时间(例如,24小时或48小时)。然后,将所述泡沫体和所述盘从所述烘箱移出并且使所述泡沫体在环境温度(例如,23℃)下冷却约5分钟。再次称重所述泡沫体,计算因烘箱烘烤导致的所述泡沫体块的%重量损失。也定性评价整体外观和尺寸。

[0144] 表1

[0145]

实施例 对比实施例	A	B	1
多元醇组分 (B 侧)			
多元醇-1	74.4	74.4	74.4
多元醇-2	0.61	0.61	0.61
PDO	1.36	1.36	1.36
TEGOSTAB B 4113	0.41	0.41	0.41
DABCO 33 LV	1	1	1
DABCO BL 11	0.19	0.19	0.19
黑	3.08	3.08	3.08
红磷	10.1		
CDP		10.1	
NH-1			10.1
NYAGRAPH FP	6.1	6.1	6.1
水溶液	2.75	2.75	2.75
总共	100	100	100
异氰酸酯组分 (A 侧)			
异氰酸酯	100	100	100
B 侧与 A 侧的比率	2.19	2.2	2.2
B 侧, 份数	100	100	100
A 侧, 份数	45.7	45.4	45.4

[0146]

异氰酸酯指数	95	95	95
加工性			
平均乳白，秒	5.1	5.4	5.4
平均 TOC，秒	14.2	13.3	13.4
平均凝胶，秒	21.8	22.2	20.5
平均 EOR，秒	23.9	24.9	23.4
性质			
密度，kg/m ³	124.9	116.9	117.7
拉伸强度，kPa	424	384	392
拉伸伸长率，%	134	166	161
CFD, kPa	29.2	32.5	33.8
撕裂强度，N/m	585	724	810
在 0.5 英寸下，在模制下的 UL 94	V-0	未分级	V-1

[0147] 表2

[0148]

实施例	2	3	4
多元醇组分 (B 侧)			
多元醇-1	71.05	70.15	70.15
多元醇-3		0.3	0.3
PDO	1.36	1.36	1.36
TEGOSTAB B 4113	0.41	0.41	0.41
DABCO 33 LV	1	1	1
DABCO BL 11	0.19	0.19	0.19
黑	3.08	3.08	3.08
NH-1	12	12	12
NYAGRAPH FP	8.1	8.1	
NYAGRAPH 252			8.1
IRGANOX 1135		0.6	0.6
IRGANOX 5057		0.3	0.3
水	2.2	2.2	2.2
总共	99.4	99.7	99.7
异氰酸酯组分 (A 侧)			
异氰酸酯	100	100	100
B 侧与 A 侧的比率	2.22	2.22	2.22
B 侧，份数	100	100	100
A 侧，份数	45.14	45.08	45.08

[0149]

异氰酸酯指数	95	95	95
性质			
密度, kg/m ³	119	119	133
在 0.5 英寸下, 在模制下的 UL 94	V-0	V-0	未分级
在 195°C 下 24 小时后的%重量损失	6.95		9.22
在 195°C 下 48 小时后的%重量损失		12.76	11.5

[0150] 表3

[0151]

	对比实施例A	对比实施例B	实施例1
频率, Hz			
256	0.298	0.232	0.211
320	0.357	0.294	0.275
400	0.420	0.359	0.349
500	0.476	0.431	0.431
632	0.52	0.489	0.503
800	0.561	0.54	0.568
1000	0.602	0.579	0.617
1248	0.69	0.644	0.7
1600	0.653	0.682	0.717
2000	0.654	0.646	0.7
2500	0.717	0.667	0.717
3150	0.741	0.697	0.74
4000	0.755	0.721	0.764
5000	0.765	0.741	0.782