

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 75/08



[12] 发明专利说明书

C08L 95/00 C08J 9/04  
C08K 5/00

[21] ZL 专利号 01127528.6

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1191304C

[22] 申请日 2001.9.30 [21] 申请号 01127528.6

[74] 专利代理机构 青岛联智专利商标事务所有限公司

[71] 专利权人 青岛金北洋工程有限公司

代理人 崔滨生

地址 266023 山东省青岛市经济技术开发区  
昆仑山路 9 号

[72] 发明人 张树华

审查员 鄢来艳

[54] 发明名称 沥青聚氨酯硬质泡沫塑料

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[57] 摘要

本发明公开了沥青聚氨酯硬质泡沫塑料，它是由组合料 A 与多聚异氰酸酯 B 按一定比例经化学发泡，采用浇注或喷涂工艺制得。所述的组合料 A 由煤焦沥青液、聚醚多元醇、阻燃剂、泡沫稳定剂、交联剂、催化剂、发泡剂经混合搅拌制得。本发明沥青聚氨酯硬质泡沫塑料具有对钢材的抗腐蚀性能及抵抗大气的风化作用，特别适用于油田集输油管及城镇集中供热的埋地热力管道保温和贮罐外绝热、工业绝热以及建筑物的绝热、防水、隔音降噪。

1. 沥青聚氨酯硬质泡沫塑料，其特征在于：它由组合料 A 与多聚异氰酸酯 B 按一定比例经化学发泡，采用浇注或喷涂工艺制得，其中组合料 A 的组成为：

组份	质量份数
70%煤焦沥青液	100
聚醚多元醇	100-200
交联剂	10-30
泡沫稳定剂	4-6
阻燃剂	0-60
催化剂	3-12
水	0-4.5
HCFC-141b 发泡剂	40-90

其中多聚异氰酸酯 B 选自粗二苯基甲烷二异氰酸酯和多苯基多次甲基多异氰酸酯，异氰酸酯指数为 105-110。

2. 根据权利要求 1 的沥青聚氨酯硬质泡沫塑料，其特征在于：所述的 70%煤焦沥青液，采用软化点为 40-60℃的船底漆专用沥青。

3. 根据权利要求 1 的沥青聚氨酯硬质泡沫塑料，其特征在于：所述的聚醚多元醇选自多官能团醇或多官能团胺与环氧丙烷的升环聚合物，包括甘油—环氧丙烷聚醚、三羟甲基丙烷—环氧丙烷聚醚、季戊四醇—环氧丙烷聚醚、山梨醇—环氧丙烷聚醚、甘露醇—环氧丙烷聚醚、蔗糖—甘油—环氧丙烷聚醚、蔗糖—胺—环氧丙烷聚醚、乙二胺—环氧丙烷聚醚、二乙烯三胺—环氧丙烷聚醚、醇胺—环氧丙烷聚醚、甲苯二胺—环氧丙烷聚醚、苯胺甲醛齐聚物—环氧丙烷聚醚，其用量是 120-160 质量份。

4. 根据权利要求 3 的沥青聚氨酯硬质泡沫塑料，其特征在于：所述的聚醚多元醇采用蔗糖—甘油—环氧丙烷聚醚、蔗糖—胺—环氧丙烷聚醚、乙二胺—环氧丙烷聚醚、甲苯二胺—环氧丙烷聚醚的一种或几种复配。

5. 根据权利要求 1 的沥青聚氨酯硬质泡沫塑料，其特征在于：所述的交联剂选自下列一种或几种复配：甘油、三羟甲基丙烷、三乙醇胺、二乙醇胺、蓖麻油、蔗糖、二胺基二苯基甲烷等，其用量是 12-25 质量份。

- 
6. 根据权利要求 5 的沥青聚氨酯硬质泡沫塑料，其特征在于：所述的交联剂采用蔗糖和三乙醇胺复配使用。
  7. 根据权利要求 1 的沥青聚氨酯硬质泡沫塑料，其特征在于：所述的阻燃剂采用液态添加型阻燃剂，可选自下列一种或几种：三氯乙基磷酸酯、三氯丙基磷酸酯、三溴丙基磷酸酯、甲基磷酸二甲酯，其用量 25-50 质量份。
  8. 根据权利要求 1 的沥青聚氨酯硬质泡沫塑料，其特征在于：所述的催化剂选自叔胺和有机金属催化剂复配使用，叔胺催化剂选自三乙烯二胺、二甲基环己胺、二甲基乙醇胺、三（二甲氨基）苯酚、双（二甲胺基乙基醚）中的任一种；有机金属催化剂选自二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、硫醇二丁基锡、油酸钾、醋酸钾中的任一种。
  9. 根据权利要求 8 的沥青聚氨酯硬质泡沫塑料，其特征在于：所述的催化剂选用叔胺与马来酸二丁基锡，或叔胺与硫醇二丁基锡复配催化剂。
  10. 根据权利要求 1 的沥青聚氨酯硬质泡沫塑料，其特征在于：所述的组合料 A 的配制工艺：依次把计量的 70% 煤焦沥青液、聚醚多元醇、阻燃剂、泡沫稳定剂、交联剂、催化剂、发泡剂投入釜中，室温下中速搅拌均匀，过滤包装。

## 沥青聚氨酯硬质泡沫塑料

### 技术领域

本发明涉及聚氨酯工业中用于工业绝热、建筑业保温保冷隔音降噪及包装运输业用的硬质泡沫体材料，它是继聚酯聚氨酯硬泡、聚醚聚氨酯硬泡、聚异氰脲酸酯硬泡之后的一个新型绝热材料。

### 背景技术

美国塑料工业协会 1989 年年会，会刊中的文章“*A novel asphalt-blended polyurethane foam*”报导掺混沥青的聚氨酯半硬质泡沫塑料，用于汽车工业隔音减振和隔水密封，是一种弹性体泡沫材料。

欧洲专利 226459 报导用沥青改性丁苯橡胶制得乳胶泡沫，喷涂于地毯被衬用于毛簇粘结，是一种微孔弹性泡沫体。

目前工业绝热及建筑业防水保温大量使用的聚氨酯硬质泡沫塑料，通常是把羟值为 350-650mgKOH/g 的聚醚多元醇、含氟发泡剂、催化剂、泡沫稳定剂、磷酸酯聚醚、阻燃剂等组份，按一定比例制成组合料 A(习称白料)，多聚异氰酸酯作为 B 组份(习称黑料)，在应用现场把两液态组份混合发生化学反应发泡，成型后为聚氨酯硬质泡沫塑料。

市场上目前销售的组合料，有聚醚型多元醇组合料和聚酯型多元醇组合料。因聚酯型多元醇组合料价格较高，虽然人们力图用对苯二甲酸乙二醇酯回收品或残渣的醇解物配制聚酯型组合料，以降低成本，但发泡效果并不理想，一是泡孔大，不均匀；二是泡沫酥脆。目前市场上大量销售的仍然是聚醚型多元醇组合料。这两种组合料都存在对钢质管材的腐蚀作用。特别是阻燃型聚氨酯泡沫塑料，通常在配方中需加入含磷酸酯的聚醚多元醇，因磷酸酯聚醚不稳定，易于水解，生成酸性物质，腐蚀钢质管材，尤其是埋地热力管线及油田集输油气管线腐蚀更加严重，使输送管道系统的维修费用大大提高。

### 发明内容

本发明的目的是要克服聚氨酯泡沫塑料对钢材的腐蚀缺陷，并降低制造成本。沥青聚氨酯泡沫塑料不仅具有聚氨酯硬质泡沫塑料的保温保冷的绝热性能，而且对钢材具有防腐

性能，煤焦沥青价格便宜，用其制备的硬质聚氨酯泡沫塑料更具有不透水性，对基材的粘结性及抵抗大气的风化作用，以及防水、吸声、隔音降噪性能。

本发明是由如下技术方案实现的：首先配制煤焦沥青液，再用煤焦沥青液配合聚醚多元醇、发泡剂及其它助剂配制成组合料 A，组合料 A 与多聚异氰酸酯 B 按一定比例经化学发泡，采用浇注或喷涂工艺制得沥青聚氨酯硬质泡沫塑料。

其中组合料 A 的组成为：

组份	质量份数
70%煤焦沥青液	100
聚醚多元醇	100-200
交联剂	10-30
泡沫稳定剂	4-6
阻燃剂	0-60
催化剂	3-12
水	0-4.5
HCFC-141b 发泡剂	40-90

上述组合料 A 所采用的化合物及最佳配比如下：

上述的 70% 煤焦沥青液，可以采用低温、中温及高温煤焦沥青，但最好采用软化点（环球法）40-60℃的船底漆专用沥青，用其制备的组合料 A 在贮存过程中不分层，无絮凝、无结皮、粘度低，与多聚异氰酸酯粘度相近，适于发泡机发泡，且防腐性能好。

煤焦沥青中含有稠环和杂环化合物，其化学组成以芳香和环烷烃为主，直链烷烃为辅，活泼氢含量为 0.8-1%，其成份有酚基、醇羟基，胺基及亚胺基等活泼氢化合物。在与异氰酸酯反应的过程中常温下异氰酸酯先与胺基、亚胺基及醇羟基反应，随着发泡过程中温度的升高，异氰酸酯与酚基反应形成泡沫体骨架的一部分，在这一反应中胺基与亚胺基起着催化作用。

上述的聚醚多元醇可以采用由多官能团醇或多官能团胺与环氧丙烷的升环聚合物，包括甘油一环氧丙烷聚醚、三羟甲基丙烷—环氧丙烷聚醚、季戊四醇—环氧丙烷聚醚、山梨醇—环氧丙烷聚醚、甘露醇—环氧丙烷聚醚、蔗糖—甘油—环氧丙烷聚醚、蔗糖—胺—环氧丙烷聚醚、乙二胺—环氧丙烷聚醚、二乙烯三胺—环氧丙烷聚醚、醇胺—环氧丙烷聚醚、甲苯二胺—环氧丙烷聚醚、苯胺甲醛齐聚物—环氧丙烷聚醚。

本发明最好采用蔗糖—甘油—环氧丙烷聚醚、蔗糖—胺—环氧丙烷聚醚、乙二胺—环氧丙烷聚醚、甲苯二胺—环氧丙烷聚醚的一种或几种复配。其最佳用量是120-160质量份。采用蔗糖系聚醚及含氮系聚醚多元醇制得的沥青聚氨酯泡沫塑料收缩率底、脆性小。用含氮聚醚替代磷酸酯聚醚可避免磷酸酯聚醚因水解产生酸性物质，增加其防腐蚀性能。

上述的交联剂可以采用下列一种或几种复配：甘油、三羟甲基丙烷、三乙醇胺、二乙醇胺、蓖麻油、蔗糖、二胺基二苯基甲烷，最佳采用蔗糖和三乙醇胺复配使用，最佳用量是12-25质量份。

用蔗糖作交联剂可以改善泡沫体的脆性及收缩缺陷，三乙醇胺既起交联作用也是一种催化作用缓和的催化剂。

上述的发泡剂可以采用不破坏臭氧层的环保型发泡剂，例如，水（二氧化碳）、戊烷和HCFC-141b发泡剂。因戊烷发泡剂易燃，对发泡设备要求严格，且戊烷发泡剂不适用于喷涂发泡，对于建材业用的沥青聚氨酯泡沫塑料，最好采用HCFC-141b和水（二氧化碳）复合发泡剂，可根据泡沫体密度的要求，适当调节发泡剂的用量。

上述的阻燃剂可采用液态添加型阻燃剂，例如三氯乙基磷酸酯（TCEP）、三氯丙基磷酸酯（TCPP）、三溴丙基磷酸酯、甲基磷酸二甲酯（DMMP）。阻燃剂最好是两者或三者复配。阻燃剂会影响泡沫体性能，用量不宜过大，最好选用25-50质量份。

上述的催化剂可采用叔胺及有机金属催化剂，由于催化剂有“协同效应”，配方中最好是叔胺与有机金属催化剂复配使用。

叔胺催化剂可采用三乙烯二胺、二甲基环己胺、二甲基乙醇胺、三（二甲氨基）苯酚（DMP-30）、双（二甲胺基乙基醚）等；有机金属催化剂可采用二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡、硫醇二丁基锡、油酸钾、醋酸钾。由于二月桂酸二丁基锡易于水解，在含水、含叔胺催化剂的组合料配方中易失效。最好采用叔胺与不易水解的马来酸二丁基锡，或叔

胺与硫醇二丁基锡复配催化剂。催化剂用量视组合料类型，如，浇注料、喷涂料及环境温度调节催化剂用量。

上述的泡沫稳定剂采用有机硅泡沫稳定剂，在沥青聚氨酯泡沫配方中，主要起成核乳化作用及匀泡作用。可采用市场上销售的聚氨酯硬泡用水溶性聚醚硅氧烷，如，商品牌号 JSY-2000、CGY-1、JFS-818 等。它们是聚二甲基硅氧烷与环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物。最佳用量 2-4 质量份。

组合料 A 与多聚异氰酸酯经化学发泡制得沥青聚氨酯硬质泡沫塑料，所采用的多聚异氰酸酯可以是粗二苯基甲烷二异氰酸酯（粗 MDI）和多苯基多次甲基多异氰酸酯（PAP1），商品牌号有：PM-100、PM-200、PM-300、MR100、MR200、M20S、5005、U20LMD1 等，异氰酸酯指数为 105-110。

配方中所采用的 70% 煤焦沥青液的配制方法：将煤焦沥青破碎成块投入釜中，加热使之熔化并开动搅拌，升温至 180-200℃，保温，每小时测软化点，当软化点达到 57±3℃ 时，开始降温至 110-120℃，分批加入溶剂，搅拌均匀，再降温至 50-80℃，过滤，不挥发份含量为 70±2 重量%。

组合料 A 的配制工艺：依次把计量的煤焦沥青液、聚醚多元醇、阻燃剂、泡沫稳定剂、交联剂、催化剂、发泡剂投入釜中，室温下中速搅拌均匀，过滤包装。

沥青聚氨酯硬质泡沫塑料的制备方法：将 100 质量份的组合料 A 与多聚异氰酸酯 B 采用喷涂或浇注发泡机经化学发泡制得。

根据泡沫塑料应用情况，选用市场上销售的不同型号的喷涂、浇注用发泡机。

本发明由于采用了具有防腐蚀性能及抗透水性能优良的煤焦沥青，合适的聚醚多元醇、泡沫稳定剂，环保型发泡剂、不易水解的复合催化剂及阻燃剂的相互协同作用，获得了一种既绝热又能对钢材防腐蚀的沥青聚氨酯硬质泡沫塑料，由于各组分的协同作用，使沥青聚氨酯组合料粘度较低，与多聚异氰酸酯粘度相近，适用于各种普通发泡机，不需对普通

发泡机进行改进，而且组合料 A 在贮存过程中不分层，不絮凝、不结皮，室温贮存可达 6 个月，制得的沥青聚氨酯泡沫塑料不收缩，不酥脆。本发明的沥青聚氨酯硬质泡沫塑料能抵抗大气的风化作用，不释放酸性物质更适合于油田集输油管及城市集中供热的埋地热力管道保温防腐和贮罐外绝热以及建筑物绝热、防水、隔音降燥材料。

### 具体实施方式

本发明的实施例进一步具体地说明了沥青聚氨酯硬质泡沫塑料的可行性与可靠性，然而本发明不局限于下述实施例中。下面结合实施例对本发明详细公开。

表 1 是沥青聚氨酯硬质泡沫塑料的配方实施例。其中四个实施例均取 100 质量份的组合料 A 与异氰酸酯指数为 105 的多聚异氰酸酯（PAP1）反应制得。

表 2 是沥青聚氨酯硬质泡沫塑料的性能指标。

表 1

实施例 化学成分	一 (质量份)	二 (质量份)	三 (质量份)	四 (质量份)
70%煤焦沥青液	100	100	100	100
蔗糖-甘油-胺-环氧丙烷 聚醚多元醇	100	120	130	140
水溶性有机硅泡沫稳定剂	2.5	4.0	6.0	4.0
蔗 糖	3	3	3	3
三乙醇胺	18	12	12	12
T C E P	0	25	15	40
二甲基环己胺	2.5	3.0	6	8
马来酸二丁基锡	0.5	0.5	1.0	1.2
水	1.5	2	3	4
HCFC-141b	50	50	40	40
多聚异氰酸酯 (PAP1) (异氰酸酯指数)	105	105	105	105

表 2

实施例 测试项目	一	二	三	四
发泡时间	18s	15s	5s	4.5s
固化时间	80s	60s	22s	23s
泡沫密度 (自由发泡)	38.2kg/m <sup>3</sup>	37.8kg/m <sup>3</sup>	34.7kg/m <sup>3</sup>	32.6kg/m <sup>3</sup>
压缩强度	256kpa	247kpa	240kpa	236kpa
导热系数	0.026w/(m·k)	0.026w/(m·k)	0.027w/(m·k)	0.025w/(m·k)
吸水率	3.2g/100cm <sup>3</sup>	2.7g/100cm <sup>3</sup>	2.8g/100cm <sup>3</sup>	1.8g/100cm <sup>3</sup>
尺寸变化率	3.5%	1.5%	1.4%	1.5%