



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103608391 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 26

(21) 申请号 201280030114. X

C08G 101/00(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 06. 25

C08K 7/24(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08L 75/04(2006. 01)

MI2011A001203 2011. 06. 29 IT

C08K 7/26(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/062225 2012. 06. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/000861 EN 2013. 01. 03

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 L. 洛蒂 G. 韦罗 M. J. 斯科隆斯基

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 沈斌

(51) Int. Cl.

C08J 9/35(2006. 01)

C08J 9/14(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

包含气凝胶颗粒的有机泡沫体复合材料的制
备方法

(57) 摘要

用挥发性液体浸渍气凝胶颗粒。在该经浸渍的气凝胶颗粒存在下制备有机聚合物泡沫体。该挥发性液体在发泡方法过程中挥发，得到复合泡沫体，在其中经分散的气凝胶颗粒充满气体。该复合泡沫体具有非常低的导热性。

1. 复合泡沫体的制备方法,包括:
 - a) 用挥发性液体浸渍多孔气凝胶颗粒;和然后
 - b) 在该经浸渍的多孔气凝胶颗粒存在下形成有机聚合物泡沫体,同时使浸渍到该多孔气凝胶颗粒中的挥发性液体挥发掉,形成具有嵌入在有机聚合物基体中的气凝胶颗粒的复合泡沫体。
2. 权利要求 1 的方法,其中该有机聚合物泡沫体是在挤出方法中形成的。
3. 权利要求 1 的方法,其中该有机聚合物泡沫体是在反应发泡方法中形成的。
4. 权利要求 1-3 中任一项的方法,其中该气凝胶具有约 $30\text{--}180\text{kg/m}^3$ 的密度、至少 90% 的孔隙率和 $700\text{--}1000\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
5. 前述权利要求中任一项的方法,其中该气凝胶是二氧化硅气凝胶。
6. 前述权利要求中任一项的方法,其中该气凝胶具有 10 微米 -5mm 的粒度。
7. 前述权利要求中任一项的方法,其中该挥发性液体是用于该有机聚合物泡沫体的发泡剂。
8. 前述权利要求中任一项的方法,其中该挥发性液体是烃、氢氟碳化合物、氢氯氟碳化合物、二烷基醚、烷基酯或其两种或更多种的混合物。
9. 复合聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体的制备方法,包括:
 - a) 用挥发性液体浸渍多孔气凝胶颗粒;和然后
 - b) 形成混合物,所述混合物包含该经浸渍的气凝胶颗粒和(1) 至少一种有机聚异氰酸酯化合物或(2) 至少一种有机聚异氰酸酯和至少一种具有两个或更多过个异氰酸酯反应性基团的异氰酸酯反应性材料的共混物;和固化该混合物,同时使挥发性液体挥发,从而形成复合泡沫体,所述复合泡沫体包含嵌入在聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体的基体中的所述多孔气凝胶颗粒。
10. 权利要求 9 的方法,其中该气凝胶具有约 $30\text{--}180\text{kg/m}^3$ 的密度、至少 90% 的孔隙率和 $700\text{--}1000\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。
11. 权利要求 9 或 10 的方法,其中该气凝胶是二氧化硅气凝胶。
12. 权利要求 9-11 中任一项的方法,其中该气凝胶具有 10 微米 -5mm 的粒度。
13. 权利要求 9-12 中任一项的方法,其中该挥发性液体是用于该有机聚合物泡沫体的发泡剂。
14. 权利要求 9-13 中任一项的方法,其中该挥发性液体是烃、氢氟碳化合物、氢氯氟碳化合物、二烷基醚、烷基酯或其两种或更多种的混合物。
15. 权利要求 9-14 中任一项的方法,其中该聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体是硬质泡沫体。
16. 权利要求 15 的方法,其中该泡沫体具有 $20\text{--}80\text{kg/m}^3$ 的密度。
17. 权利要求 15 或 16 的方法,其中该泡沫体在 15 天老化之后具有小于 30mW/(K \cdot m) 的 λ 值。
18. 权利要求 9-14 中任一项的方法,其中该聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体是柔性泡沫体。
19. 权利要求 9-18 中任一项的方法,其中在将该异氰酸酯反应性材料与该有机聚异氰酸酯接触之前,将该经浸渍的气凝胶颗粒分散在异氰酸酯反应性材料中。

20. 权利要求 9-18 中任一项的方法,其中将该经浸渍的气凝胶颗粒分散在有机聚异氰酸酯中,然后将所得到的分散体与至少一种异氰酸酯反应性材料混合并固化。

包含气凝胶颗粒的有机泡沫体复合材料的制备方法

[0001] 本发明涉及包含气凝胶颗粒的复合材料的制备方法。

[0002] 气凝胶是具有高孔隙率和高表面积的超轻材料。气凝胶是在溶胶 - 凝胶方法中制备的。大部分气凝胶是二氧化硅类型的，但其他类型的（例如碳和铝气凝胶）也是已知的。这些材料已知是优良的热绝缘材料。

[0003] 由于其低密度，气凝胶是非常易碎的。由此，其在热绝缘应用中的应用受到大大限制。

[0004] 已经提出了将气凝胶加入聚合物泡沫体材料中用于形成具有优良热绝缘性质的复合材料。然而，这些尝试已经发现在各方面都是不令人满意的。

[0005] 美国专利号 5,691,392 描述了包含分散颗粒的聚合物泡沫体。该颗粒物被认为用作孔成核剂 (cell nucleating agent)，通过降低泡沫体中的孔尺寸，提高了热绝缘性质。气凝胶被称是几种候选的颗粒材料之一。该颗粒形成为表面活性剂混合物中的分散体。将这种表面活性剂 / 颗粒混合物共混到多元醇配方中，然后将该多元醇配方与聚异氰酸酯在发泡剂的存在下反应生成聚氨酯泡沫体。

[0006] US6,040,375 描述了包含 10–90 体积 % 的颗粒二氧化硅干凝胶和 90–10 体积 % 的发泡的塑料泡沫体的复合泡沫体。该塑料泡沫体可以是聚烯烃泡沫体或聚氨酯泡沫体。这种复合泡沫体是通过用塑料泡沫体环绕气凝胶颗粒床而制备的。在实施例中，美国专利号 6,040,375 描述了将二氧化硅气凝胶颗粒填充到模具中、将聚氨酯泡沫体组合物注入该模具中、和然后固化该泡沫体组合物。该方法并不容易适于在大型工业规模上操作的挤出发泡或反应性发泡方法。此外，该液体聚合物前体（在聚氨酯泡沫体的情况下）或熔融聚合物（在聚烯烃泡沫体的情况下）能够进入并填充该气凝胶的孔。该问题例如描述在 US2008/09287561 中。当这一问题发生时，该气凝胶的热绝缘特征开始类似于那些聚合物泡沫体自身，将气凝胶加入泡沫体中的很多优点都丧失了。

[0007] US2008/0287561 描述了由气凝胶颗粒和有机聚合物制备的复合泡沫体。为了减弱该聚合物流入气凝胶的孔隙中的问题，US2008/0287561 描述了在用于制备该复合泡沫体之前涂覆该气凝胶颗粒的方法。该涂层阻隔了该孔的开口，并由此防止该熔融聚合物泡沫体填充气凝胶颗粒，这样能够大大保存该气凝胶颗粒有益的热性质。然而，这种方法增加了显著的制造成本，且质量控制存在问题，因为将均匀的涂层制备到聚合物表面上而不使该涂料填充孔是困难的。

[0008] WO2007/146945 描述了气凝胶 / 聚合物复合材料不同的制备方法。在这种方法中，之前制备的聚合物泡沫体用溶胶 - 凝胶浸渍并将其干燥以在该泡沫体的孔内形成气凝胶。再次，这种方法需要很多制造步骤，且不能容易地控制大规模挤出和反应性发泡方法。

[0009] US6,136,216 描述了通过在气凝胶颗粒存在下干燥凝胶制备的凝胶 / 气溶胶复合材料。这些复合材料报道为具有在约 5–10 磅 / 立方英尺 (80–160 kg/m³) 范围内的密度。

[0010] 需要提供能够制备低密度、热绝缘复合气凝胶 / 聚合物泡沫体的方法。该方法优选能够适用于大规模工业挤出发泡和反应性发泡方法。

[0011] 在一个方面，本发明是复合泡沫体的制备方法，包括：

[0012] a) 用挥发性液体浸渍多孔气凝胶颗粒；和然后

[0013] b) 在该经浸渍的多孔气凝胶颗粒存在下形成有机聚合物泡沫体，同时使浸渍到该多孔气凝胶颗粒中的挥发性液体挥发掉，形成复合泡沫体，所述复合泡沫体具有嵌入有机聚合物基体中的气凝胶颗粒。

[0014] 步骤 b) 的发泡方法例如可以是挤出发泡或反应性发泡方法或任何其他发泡方法，其中温度和压力条件使得浸渍到多孔气凝胶颗粒中的挥发性液体挥发。

[0015] 在本发明中，该挥发性液体形成用于该有机聚合物发泡体的发泡剂的全部或一部分。因此，该挥发性液体在步骤 b) 的条件下生成气体，这种气体用于使该有机聚合物膨胀以形成该泡沫体。在膨胀之前，我们相信该挥发性液体占据了该气凝胶颗粒的孔，至少部分防止了该有机聚合物或该有机聚合物的前体进入那些孔中。当该挥发性液体挥发时，气凝胶颗粒的孔变得充满气体。这样，该气凝胶颗粒维持其低密度和优良的热特征，得到具有优良热绝缘性质的低密度复合泡沫体。

[0016] 该方法尤其适用于制备聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体。因此，在某些实施方案中，本发明是复合聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体的制备方法，包括：

[0017] a) 用挥发性液体浸渍多孔气凝胶颗粒；和然后

[0018] b) 形成混合物，所述混合物包含该经浸渍的气凝胶颗粒和 (1) 至少一种有机聚异氰酸酯化合物或 (2) 至少一种有机聚异氰酸酯和至少一种具有两个或更多过个异氰酸酯反应性基团的异氰酸酯反应性材料的共混物；和使该混合物反应和固化，同时使该挥发性液体挥发，形成复合泡沫体，所述复合泡沫体包含嵌入聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体的基体中的多孔气凝胶颗粒。

[0019] 该方法形成了具有低密度和优良热绝缘性质的复合聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体。该方法容易使用广泛的通常可获得的工业发泡设备和方法进行。该聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体可以是柔性泡沫体(依照 ASTMD1621 测定具有小于 50kPa 的压缩强度)、半柔性泡沫体(具有约 50–100kPa 的压缩强度)或硬性泡沫体(具有高于 100kPa 的压缩强度)。

[0020] 为了本发明的目的，“气凝胶”是具有 $30\text{--}300\text{kg/m}^3$ 、至少 85% 的孔隙率和 $400\text{--}1200\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积的多孔固体。优选的密度是 $30\text{--}200\text{kg/m}^3$ 。为了本发明的目的，密度值是颗粒密度值，而不是低于颗粒通常显著更低的容积密度值。优选的孔隙率是至少 90%，更优选的孔隙率是至少 95%。优选的表面积是 $700\text{--}1000\text{m}^2/\text{g}$ 。特别优选的气凝胶具有 $30\text{--}180\text{kg/m}^3$ 的密度、至少 90% (尤其至少 95%) 的孔隙率和 $700\text{--}1000\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。根据在 0.01–0.99 相对压力范围内的多点 BJH 氮吸附曲线测定，该孔直径可以是 1–50nm，尤其是 2–30nm。

[0021] 该气凝胶是由固体材料构成的，该固体材料 (1) 在该方法的步骤 b) 的条件下不溶于该挥发性液体或有机聚合物或有机聚合物前体也不与其反应；和 (2) 在该方法的步骤 b) 的条件下不熔解也不热降解。该气凝胶可以是无机材料，例如二氧化硅、氧化铝、各种碳化物、碳等。无机气凝胶可以是疏水性的，在其中用硅酮化合物或其他材料处理表面以产生疏水表面。在一些情况下，这可能是制备可由挥发性液体润湿的气凝胶颗粒所必需的，使得该挥发性液体能够进入气凝胶颗粒的孔中。该气凝胶也可以由有机材料(例如氨基甲酸酯气凝胶、间苯二酚 – 甲醛气凝胶、聚烯烃气凝胶、三聚氰胺 – 甲醛气凝胶、苯酚 – 糠醛气凝胶或

聚酰胺气凝胶) 构成。

[0022] 根据可获得性、成本和通常适合的性质，二氧化硅气凝胶通常是优选的。疏水气凝胶是特别优选的。适合的二氧化硅气凝胶可以商品名 NanogelTM 获自 Cabot Corporation。NanogelTM 材料的具体等级包括例如 TLD100、TLD101、TLD102、TLD301 和 TLD302。

[0023] 气凝胶通常可在溶胶 - 凝胶方法中制备，其中形成含前体材料的凝胶，作为前体材料除去的溶剂反应生成气凝胶材料。在临界的温度和压力条件下可以除去该容积。在其他方法中，该溶剂是在亚临界条件下除去的；所得到的材料通常称作“干凝胶”，但为了本发明的目的，被认为是包括在气凝胶材料的总类内的子类。形成气凝胶(包括干凝胶)的方法是公知的，且在很多其他参考文献中尤其描述于例如 EP0396076、W092/03378 和 USP6,040,375 中。

[0024] 该气凝胶是颗粒物的形式。该颗粒适宜地具有至少 0.1 微米(优选至少 1 微米，更优选至少 10 微米) 且不超过 20mm (更优选不超过 10mm，仍更优选不超过 5mm) 的平均颗粒直径。

[0025] 该挥发性液体是在室温和 1 个大气压时为液体的材料或材料混合物，其在 1 个大气压时具有不超过 100°C 的沸点。沸点优选为至少 40°C，优选不高于 80°C，或者仍更优选地不高于 65°C。该挥发性液体不应当是气凝胶材料的溶剂，也不应当在该方法的步骤 a) 或 b) 的条件下与其反应。该挥发性液体也不应当是聚合物前体，不应当在该方法的步骤 b) 的条件下与该聚合物前体和 / 或有机聚合物反应。在其中该有机聚合物是聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯的实施方案中，该挥发性液体优选没有异氰酸酯基团和没有在该方法的步骤 b) 的条件下可与异氰酸酯基团反应的基团。

[0026] 适合的挥发性液体包括各种烃、氢氟碳化合物、氢氯氟碳化合物、二烷基醚、烷基酯和其他可用作制备蜂窝状有机聚合物的物理发泡剂的化合物。特别实例包括例如：丁烷、戊烷、己烷、庚烷或辛烷的任何异构体；具有 5-8 个碳原子的环烷烃；具有不超过 10 个碳原子的芳香烃或取代芳香烃；氢氟碳化合物，例如 HFC-134a、HFC-245fa、HFC-365mfc 等；各种氢氯氟烯烃和氢氟烯烃；二氯甲烷；1, 2- 二氯乙烷；二乙基醚；甲酸甲酯等。

[0027] 在大部分情况中，能够简单地通过将其在低于挥发性液体的沸点的温度混合在一起而用该挥发性液体浸渍气凝胶。应当提供足够的挥发性液体以填充该气凝胶颗粒的孔；为此原因，优选用至少等于该气凝胶颗粒的孔体积的容积的液体浸渍该气凝胶颗粒。能够使用较大量的挥发性液体以形成经浸渍的气凝胶颗粒在过量的挥发性液体中的分散体。随着轻微的搅动，该挥发性液体进入并填充该气凝胶颗粒的孔。

[0028] 在如此生成的经浸渍的多孔气凝胶颗粒存在下制备有机聚合物泡沫体。该泡沫体的制备方法并不特别关键，只要在足以使浸渍到该多孔气凝胶颗粒中的挥发性液体挥发掉的温度和压力条件下形成该泡沫体即可。通常，基于聚合物类型和制备的特定的泡沫体产物选择发泡方法。反应性发泡方法和挤出发泡方法是特别受关注的。其他发泡方法(例如模具内发泡方法)也可以使用。

[0029] 在反应性发泡方法中，通过一种或多种低分子量聚合物前体材料在发泡剂存在下在单一步骤中制备该有机聚合物并使其发泡。在本发明中，浸渍到气凝胶颗粒中的挥发性液体形成该发泡剂的全部或一部分。除了该经浸渍的挥发性液体，还可以使用另一发泡剂。另一发泡剂可以是在发泡方法条件下挥发的物理(吸热)型的，或者是在发泡方法的条件下

分解或以其他方式反应生成气体化学(放热)型的。该另一发泡剂可以是搅动到聚合物前体中以生成泡沫的气体,该泡沫随后固化以形成有机聚合物泡沫体。

[0030] 聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯尤其是能够依照本发明制备的有机聚合物泡沫体。用于制备聚氨酯泡沫体的聚合物前体包括至少一种有机聚异氰酸酯与至少一种具有两个或更多个异氰酸酯反应性基团的异氰酸酯反应性材料。聚异氰脲酸酯泡沫体能够仅通过聚合有机聚异氰酸酯化合物而制备,但更通常地也使用具有两个或更多个异氰酸酯反应性基团的异氰酸酯反应性材料。为了本发明的目的,“聚氨酯”泡沫体是由有机聚异氰酸酯与异氰酸酯反应性材料以 150 或更小的异氰酸酯指数反应制备的;这种泡沫体将包含氨基甲酸酯和 / 或脲基团,且可以包含通过异氰酸酯基团(例如缩二脲)、脲基甲酸酯或甚至少量的异氰脲酸酯基团的反应生成的其他基团。用于本发明的目的的“聚异氰脲酸酯”泡沫体是通过仅聚合有机聚异氰酸酯或通过有机聚异氰酸酯与异氰酸酯反应性材料以 150 或更大的异氰酸酯指数的聚合而制备的泡沫体。聚异氰脲酸酯泡沫体包含异氰脲酸酯基团(由含异氰酸酯的化合物的三聚反应所得到),更通常地将包含氨基甲酸酯和 / 或脲基团。聚异氰脲酸酯泡沫体还可以包含其他基团,例如由异氰酸酯基团反应生成的缩二脲和脲基甲酸酯。聚异氰脲酸酯泡沫体几乎总是在异氰酸酯三聚催化剂存在下制备的,其对生成异氰脲酸酯基团的三聚反应有强烈的促进作用。

[0031] 在本发明的某些实施方案中,聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯是通过在该经浸渍的气凝胶颗粒存在下进行发泡反应制备的。在一些实施方案中,将各种聚合物前体(有机聚异氰酸酯和异氰酸酯反应性材料(如果存在的话))混合,将所得到的混合物与该经浸渍的气凝胶颗粒相结合,在那些颗粒的存在下固化生成复合泡沫体。在其他实施方案中,将该经浸渍的气凝胶颗粒分散到一种或多种聚合物前体材料中,将所得到的分散体与剩余的聚合物前体材料混合以生成反应混合物,随后将该反应混合物固化以生成该复合泡沫体。后面的实施方案能用于很多商业发泡方法,其中将该聚合物前体在混合头中汇集在两个或更多个流中,然后分配到模具或沟槽中,在其中发生发泡反应。在这种实施方案中,通常将该经浸渍的气凝胶颗粒与一种或多种异氰酸酯反应性材料共混以形成完全或部分配制好的异氰酸酯反应性组合物。然后将该异氰酸酯反应性组合物与该有机聚异氰酸酯和该发泡配方中的其他非必要的组分混合并使其固化,典型地通过将该流混合通过混合头并如前所述将其分配。在该方法中也可以将该经浸渍的气凝胶颗粒分散在该聚异氰酸酯中或将该经浸渍的气凝胶颗粒的一部分分散在该聚异氰酸酯中并将该经浸渍的气凝胶颗粒的一部分分散到一种或多种聚异氰酸酯反应性材料中。可替代地,能够将该气凝胶颗粒作为第三流引入混合头中,同时或几乎同时与异氰酸酯反应性材料和聚异氰酸酯混合。

[0032] 有机聚异氰酸酯与异氰酸酯反应性材料的反应通常是放热性的。在该放热反应中释放的热在一些情况中足以使气凝胶孔中包含的挥发性液体挥发。如果需要,能够对该反应混合物另外加热以挥发该挥发性液体并驱动该聚合物前体的固化。

[0033] 该固化步骤可以在模具或待绝缘的产品的空腔中进行。在这种情况下,将包含该经浸渍的气凝胶颗粒的反应混合物方便地分配或转移到其反应和膨胀的模具或空腔中。该方法特别可用于制备在电器(例如冷冻机、制冷剂、热水器、预绝缘管、船甲板和船体、冷却器、热水瓶和类似的产品)的壁中的硬质或半硬质泡沫体绝缘材料。可替代地,该固化步骤能够在两个相互面对的层之间进行以制备可用于隔热墙、天花板或其他大型建筑物

的层压面板。该固化步骤还能够在沟槽中进行,在其中该反应混合物自由膨胀形成整块(bunstock),能够用其制备适于特定应用的形状和尺寸。

[0034] 在另一方法中,将包括该气凝胶颗粒的该泡沫体配方喷雾到模具中或喷雾到型材上,其中随着该挥发性液体的挥发固化该泡沫体配方。

[0035] 适合的有机聚异氰酸酯包括芳香族、环脂族和脂肪族异氰酸酯。有机聚异氰酸酯的实例包括间苯二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、六亚甲基-1,6-二异氰酸酯、四亚甲基-1,4-二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、六氢亚甲基二异氰酸酯、亚萘基-1,5-二异氰酸酯、1,3-和 / 或 1,4-二(异氰酰基甲基)环己烷(包括顺式和 / 或反式异构体)、甲氧基苯基-2,4-二异氰酸酯、二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、氢化二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲氨基-4,4'-二苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-二苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基联苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,4',4"-三苯基甲烷三异氰酸酯、聚亚烷基聚苯基异氰酸酯(PMDI)、甲苯-2,4,6-三异氰酸酯和4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯。优选地,该聚异氰酸酯是二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯、PMDI、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯或其混合物。二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯及其混合物通常称作MDI,所有都能够使用。甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯及其混合物通常称作TDI,所有都能够使用。

[0036] 如果需要,任何前述有机聚异氰酸酯都能够形成含氨基甲酸酯和 / 或脲基团的异氰酸酯封端的预聚物。任何前述有机聚异氰酸酯都能够改性以包含例如二缩脲、脲基甲酸酯和异氰脲酸酯。

[0037] 可用于制备聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体的异氰酸酯反应性材料是每个分子具有至少一个(优选至少两个)异氰酸酯反应性基团的有机化合物。该异氰酸酯基团可以是例如羟基、伯或仲氨基、巯基、羧酸基团等。其中,脂肪族羟基和脂肪族或芳香族伯或仲氨基是优选的。该异氰酸酯反应性基团可以包含不超过 8 或更多个异氰酸酯反应性基团 / 分子。

[0038] 异氰酸酯反应性材料 / 异氰酸酯反应性基团的当量能够根据目的应用有相当大的变化。在制备弹性聚氨酯(例如块状(slabstock)或模制聚氨酯泡沫体和微孔聚氨酯弹性体)时,通常使用具有 400 或更大(例如 400-3000)当量的聚异氰酸酯反应性材料。在制备硬质聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体时,通常使用较低当量的异氰酸酯反应性材料,例如具有 31-399 的当量的那些。然而,在制备弹性体聚氨酯时,能够使用少量低当量异氰酸酯反应性材料,能够将一定量的 400 当量或更高的异氰酸酯反应性材料加入硬质聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体配方中。

[0039] 优选的异氰酸酯反应性材料的类型包括聚醚多元醇、聚酯多元醇和由植物油或动物脂肪制备的各种类型的多元醇。

[0040] 聚醚多元醇包括例如:环氧丙烷、环氧乙烷、1,2-环氧丁烷、四亚甲基氧化物(氧杂环戊烷)的聚合物、其嵌段和 / 或无规共聚物等。特别有用的是聚(环氧丙烷)均聚物、环氧丙烷与环氧乙烷的无规共聚物,其中聚(环氧乙烷)含量例如为约 1-约 30wt%;环氧乙烷封端的聚(环氧丙烷)聚合物;和环氧乙烷封端的环氧丙烷和氧化乙烷的无规共聚物。该

聚醚多元醇可以包含低水平的终端不饱和度(例如小于 0.02meq/g 或小于 0.01meq/g)。这种低不饱和度聚醚多元醇的实例包括使用所谓的双金属氯化物(DMC) 催化剂制备的那些, 如例如美国专利号 3,278,457、3,278,458、3,278,459、3,404,109、3,427,256、3,427,334、3,427,335、5,470,813 和 5,627,120 中所述。聚醚多元醇通常包含 2 个羟基 / 分子, 且具有约 400–1500 的当量 / 羟基。

[0041] 适合的聚酯包括多元醇(优选二醇)与多元羧酸或其酸酐(优选二元羧酸或二元羧酸的酸酐)的反应产物。其他适合的聚酯包括环内酯的聚合物, 例如聚己内酯。

[0042] 适合的由植物油和动物脂肪制备的多元醇包括例如: 含羟甲基的多元醇, 如 W004/096882 和 W004/096883 中所述的; 蓖麻油, 所谓的“炸制”植物油; 和植物油与链烷醇胺(例如三乙醇胺)反应生成甘油一酸酯、甘油二酸酯的混合物制备的多元醇、和脂肪酸胺乙氧化以提高反应性并提供略微更高亲水性特征的反应产物。最后一种类型的材料描述于例如 GB1248919 中。

[0043] 其他可用的异氰酸酯反应性材料包括例如具有正好两个羟基 / 分子和不超过 125 的羟基当量的化合物, 例如 1,2-乙二醇、一缩二乙二醇、二缩三乙二醇、1,2-丙二醇、一缩二丙二醇、二缩三丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、环己二甲醇等, 以及具有不超过 125 的羟基当量的任意前述的烷氧化物。

[0044] 其他可用的异氰酸酯反应性材料包括具有 3 个或更多个羟基 / 分子和不超过 125 的羟基当量的化合物, 包括例如甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲氧丙烷、季戊四醇、赤藻糖醇、山梨糖醇、蔗糖、三乙醇胺等, 以及具有不超过 125 的羟基当量的任意前述的烷氧化物。

[0045] 其他适合的异氰酸酯反应性材料包括包含 2–8 个(尤其 2–6 个)伯胺或仲氨基 / 分子的材料。这些包括可以具有至多约 4000/ 伯氨基或仲氨基的当量的胺封端聚醚, 和具有 30–约 200(尤其 50–125)/ 伯氨基或仲氨基的当量的各种胺化合物。后一类材料的实例包括乙二胺、苯二胺、二(3-氯-4-氨基苯基)甲烷和 2,4-二氨基-3,5-二乙基甲苯。

[0046] 氨基醇(例如二乙醇胺、一乙醇胺、三乙醇胺、一或二-(异丙醇)胺等)也是可用的异氰酸酯反应性材料。

[0047] 以胺为原料的多元醇(例如氨、乙二胺、苯二胺、亚甲基二(苯胺)等的烷氧化物)也是可用的异氰酸酯反应性材料。

[0048] 包含两种或更多种前述异氰酸酯反应性材料的混合物也可用于此处。

[0049] 在一些实施方案中, 在制备聚异氰脲酸酯泡沫体时, 该聚异氰酸酯指数超过 150, 例如 150–1000。在制备聚氨酯泡沫体时, 该聚异氰酸酯指数为 150 或更低, 通常为 75–150, 更通常 90–130, 仍然更优选 95–120。异氰酸酯指数是泡沫体配方中异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的比例的 100 倍; 异氰酸酯反应性基团的量包括异氰酸酯反应性发泡剂(例如水)贡献的那些。

[0050] 除了前述组分之外, 聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体配方通常包括: 至少一种表面活性剂, 其使该发泡反应混合物稳定直至其足够固化以保持其蜂窝状结构; 和至少一种催化剂。

[0051] 广泛多种硅酮表面活性剂常用于制备能够用于制备依照本发明的聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体的聚氨酯泡沫体中。这种硅酮表面活性剂的实例在市场上可以商标 TegostabTM (Evonik Industries)、NiaxTM (Momentive Performance Products) 和 DabcoTM

(Air Products and Chemicals) 获得。

[0052] 通常使用催化剂促进该聚氨酯形成反应。已知有广泛多种材料催化聚氨酯形成反应,包括叔胺、叔膦、各种金属螯合物、酸金属盐、强碱、各种金属醇盐和酚盐和有机酸的金属盐。最重要的催化剂是叔胺催化剂和有机锡催化剂。叔胺催化剂的实例包括:三甲基胺、三乙基胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N,N-二甲基苯甲胺、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、1,4-二氮双环-2,2,2-辛烷、二(二甲基氨基乙基)醚、三亚乙基二胺和二甲基烷基胺,其中烷基包含4-18个碳原子。通常使用这些叔胺催化剂的混合物。

[0053] 有机锡催化剂的实例是四氯化锡、二氯化锡、辛酸亚锡、油酸亚锡、二月桂酸二甲基锡、二月桂酸二丁基锡、式 $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$ (其中 R 是烷基或芳基, n 为 0-2) 的其他有机锡化合物等。通常将有机锡催化剂与一种或多种叔胺催化剂结合使用。感兴趣的在市场上可获得的有机锡催化剂包括 DabcoTMT-9 和 T-95 催化剂(这两种草酸亚锡组合物都可获自 Air Products and Chemicals)。

[0054] 催化剂通常以少量使用,例如各种催化剂以该异氰酸酯反应性材料的约 0.0015- 约 5wt% 使用。

[0055] 在制备异氰脲酸酯泡沫体时,通常包括异氰酸酯三聚催化剂。三聚催化剂的实例包括强碱,例如碱金属化合物、季铵盐和氨基酚化合物。

[0056] 除该气凝胶颗粒的孔中包含的挥发性液体之外,还可以提供另外的发泡剂。适合的另外的发泡剂可以是物理发泡剂,包括前述的一种或多种挥发性液体。在聚氨酯形成反应条件下分解或反应的化学发泡剂也可以使用。迄今为止最优秀的化学发泡剂是水,其与异氰酸酯基团反应释放出二氧化碳并形成脲连接基团。

[0057] 除前述组分之外,用于制备聚氨酯和 / 或异氰脲酸酯泡沫体的配方可以包含各种其他非必要的组分,例如开孔剂、填料(例如碳酸钙)、颜料和 / 或着色剂(例如二氧化钛、氧化铁、氧化锆、偶氮 / 重氮染料、酞菁、二恶嗪和碳黑)、增强剂(例如玻璃纤维、碳纤维、玻璃薄片、云母、滑石等)、杀生物剂、防腐剂、抗氧化剂、阻燃剂等。

[0058] 当聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体包含少达 0.1wt% 的气凝胶时,观察到热传导性能的显著降低(由 k 因子所示)。我们相信经浸渍的挥发性化合物最初占据气凝胶的孔,至少部分防止了其他液体组分进入这些孔。在发泡方法过程中,该挥发性液体挥发,大部分所得到的气体从该气凝胶孔中逃逸出来。结果造成该气凝胶颗粒的孔变得充满气体,该填充有气体的气凝胶颗粒具有气凝胶特征的优良的热绝缘性质。同时,从气凝胶颗粒中逃逸出的气体在大多数情况中将用作有机聚合物的发泡剂。结果得到具有蜂窝状聚合物结构的复合泡沫体,该蜂窝状聚合物结构包含具有主要或全部充满气体的孔的气凝胶颗粒。

[0059] 本发明的复合泡沫体也能够通过挤出发泡方法制备。挤出发泡是将有机聚合物在压力下在发泡剂存在下加热形成加压熔融混合物的方法。在本发明中,该挤出发泡方法是通过将如前所述的浸渍有挥发性液体的气凝胶颗粒加入该加压熔融混合物中而进行的。将熔融混合物的温度达到高于该挥发性液体的沸点,或以其他方式使其达到足够高的温度以形成熔融的加压物质(通常称作“凝胶”)。在混合方法过程中,使该熔融混合物维持在足以防止挥发性液体(和可能存在的任何其他发泡剂)膨胀的压力。然后将该熔融混合物通过挤出面模口到达减压区域,在此处熔融混合物膨胀(由于挥发性液体的体积膨胀),同时有机

物冷却并固化生成包含该气凝胶颗粒的稳定泡沫体结构。

[0060] 常规泡沫体挤出装置完全适用于依照本发明制备复合泡沫体。因此，螺杆挤出机、双螺杆挤出机和积累挤出装置都能够使用。适用于制备挤出泡沫体的方法描述于美国专利号 2,409,910、2,515,250、2,669,751、2,848,428、2,928,130、3,121,130、3,121,911、3,770,688、3,815,674、3,960,792、3,966,381、4,085,073、4,146,563、4,229,396、4,302,910、4,421,866、4,438,224、4,454,086 和 4,486,550 中。所有这些方法通常都适用于制备依照本发明的挤出泡沫体。

[0061] 在挤出方法中，通常将该有机聚合物以固体粒子或颗粒的形式供给挤出装置中，并在挤出装置中加热以形成熔体，但是可以预先融化或软化该聚合物。所需的温度当然将取决于该有机聚合物颗粒。对于一些聚合物，适合的温度可以低至 140°C，并高达 320°C。优选的温度范围至少为 160°C，但优选不高于 250°C。将经浸渍的气凝胶颗粒混合到挤出装置中的熔体中。通常将该经浸渍的气凝胶颗粒在压力下引入该挤出装置中，并混合到经加热塑化的有机聚合物中。可以将该经浸渍的气凝胶颗粒与有机聚合物分别或与其一起添加到挤出装置中。例如，可以将固体聚合物颗粒和经浸渍的气凝胶颗粒的混合物形成并同时供给到挤出装置中。如果使用的话，也可以将下面讨论的辅助发泡助剂共混到该熔体中。

[0062] 在将所有组分混合之后，通常将该熔融混合物调节到挤出温度，然后使其通过挤出模口形成泡沫体产物。该温度通常高于净有机聚合物的玻璃态转变温度 15–30°C，而且也高于浸渍到该气凝胶颗粒中的挥发性液体的沸点。商业化程度最高的挤出装置具有一系列分开的加热区，这些加热区能够独立地以不同温度操作。通常，该组分混合的上游区以较高的温度操作，下游冷却区设定在较低的温度以将该熔融混合物冷却到挤出温度。可以使用模口骤冷器控制模口头部本身处的温度。

[0063] 在将该熔融混合物的温度调节到挤出温度之后，将该混合物通过挤出模口到减压（通常为大气压）的区域。这种压力损失造成该挥发性液体快速膨胀。发泡剂的膨胀使该有机聚合物快速冷却，使得该聚合物随着其膨胀而硬化，形成稳定的泡沫体。

[0064] 能够将该挤出的泡沫体挤出成各种形状，例如片材（标称厚度为 13mm 或更低）、板材（标称厚度大于 13mm）或杆材制品。片材制品通常是使用环状缺口模口制备的，生成管状泡沫体，将其纵向切开形成平坦的片材。板材制品通常是使用矩形或“狗骨形”模口制备的。杆材是使用圆形或椭圆形模口形成的。

[0065] 可以将该熔融混合物通过包括多个孔口的模口挤出，该多个孔口的设置使得在发泡方法过程中在相邻的熔融挤出物流之间发生接触。这使得接触的表面彼此粘附，粘附程度足够好以得到整体结构。形成这种聚结线料泡沫体的方法描述于美国专利号 6,213,540 和 4,824,720 中，二者通过参考引入此处。这些聚结线料泡沫体容易是高度各向异性的，在挤出方向通常观察到最高的抗压强度。该聚结线料泡沫体可以包括遗漏的线料或经设计的空隙，如美国专利号 4,801,484 中所述，通过参考引入此处。

[0066] 能够将各种辅助材料通过将其混合到该熔体中而引入挤出发泡方法中。常用的这种辅助材料包括成核剂、扩孔剂、稳定控制剂（渗透性改性剂）、抗静电剂、交联剂、加工助剂（例如滑爽剂）、稳定剂、阻燃剂、紫外吸收剂、除酸剂、分散助剂、挤出发泡剂、抗氧化剂、着色剂、无机填料等。

[0067] 优选的成核剂包括磨碎的无机物质，例如碳酸钙、硅酸钙、靛蓝、滑石、粘土、云母、

高岭土、二氧化钛、二氧化硅、硬脂酸钙或硅藻土，以及少量的在挤出条件下能反应生成气体的化学物质(例如柠檬酸或柠檬酸钠和碳酸氢钠的混合物)。成核剂的用量可以在约 0.01- 约 5 重量份 /100 重量份聚合物树脂的范围内。优选的范围为 0.1- 约 3 重量份，尤其是 0.25-0.6 重量份。除了浸渍到该气凝胶颗粒中的挥发性液体之外，还可以使用另外的发泡剂。该另外的发泡剂能够是放热型的(化学型的)或吸热型的(物理型的)。物理发泡剂包括前述的一种或多种挥发性液体，以及二氧化碳、水、各种醇、各种醚等。

[0068] 适用于挤出发泡方法中的有机聚合物是能够加热塑化的，且具有允许其处理成挤出泡沫体的流变特征。根据与聚苯乙烯标准样对照进行的 GPC 测定，其应当具有大于 25,000 (优选大于 100,000) 的重均分子量，且在加热到约 60°C - 约 325°C (优选约 100°C - 250°C) 之间的一些温度时应当会加热塑化。有兴趣作为该本体聚合物的热塑性聚合物包括乙烯基芳香族聚合物(包括乙烯基芳香族均聚物、乙烯基芳香族共聚物或一种或多种乙烯基芳香族均聚物和 / 或乙烯基芳香族共聚物的共混物)、各种聚烯烃、各种聚酯、热塑性聚氨酯等。优选是苯乙烯的聚合物和共聚物。最优选聚苯乙烯均聚物、和苯乙烯与乙烯、丙烯、丙烯酸、马来酸酐和 / 或丙烯腈的共聚物。

[0069] 如上面对该反应发泡方法所述，我们相信浸渍的挥发性化合物占据了气凝胶的孔，至少部分防止其他液体组分在混合步骤过程中进入这些孔中。在释放压力时，该挥发性液体挥发，大部分所生成的气体从气凝胶孔中逃逸出来，用气体填充该气凝胶颗粒并使该泡沫体膨胀。如前所述，结果得到具有蜂窝状聚合物结构的挤出复合泡沫体，该蜂窝状聚合物结构包含具有主要或全部填充气体的孔的气凝胶颗粒。

[0070] 依照本发明制备的复合泡沫体可以包含 1-50 体积 % 的气凝胶颗粒。为了便于处理，气凝胶颗粒的优选含量为 2-35 体积 %。

[0071] 该复合泡沫体可以具有约 16- 约 500kg/m³ 的泡沫体密度。对于很多热绝缘应用，优选的泡沫体密度为约 20- 约 80kg/m³。对于这些应用，更优选的泡沫体密度为约 20- 约 50kg/m³。

[0072] 根据在 15 天老化之后用具有 23.85°C 作为热板和冷板之间的平均温度的导热计 (Lasercomp FOX200 或等效装置) 测定，该复合泡沫体可以具有小于 30 (优选小于 25) mW/(K · m) 的 λ 值。依照本发明的聚氨酯和 / 或聚异氰脲酸酯泡沫体通常具有在约 20-35kg/m³ 范围内的泡沫体密度和 25-30mW/(K · m) 的 λ 值。

[0073] 提供以下实施例以示例本发明，但并不意于限制其范围。除非另外指出，所有份数和百分比都以重量计。

实施例

[0074] 用 HFC-245fa (1,1,1,3,3- 五氟丙烷) 浸渍具有疏水表面处理的 Cabot NanogelTMTLD-102 气凝胶颗粒。该颗粒尺寸范围为 0.01-1.2mm。孔隙率为约 90%，孔尺寸为约 20nm。该颗粒的表面积是 600-800m²/g。将 1.6 份气凝胶颗粒和 35 份 HFC-245fa 通过将其在敞开的容器中在室温缓慢搅拌在一起而混合。该 HFC-245fa 在几秒内渗透到该气凝胶颗粒的孔中，生成了没有可见气泡的混合物。

[0075] 通过混合以下组分制备配制好的多元醇组合物：

[0076]

组分描述	重量份
以甘油和蔗糖为原料制备的 360 羟值的聚醚多元醇	82.9
磷酸三乙酯	7.7
催化剂	0.7
水	3.3
三聚催化剂	0.5
硅酮表面活性剂	1.9

[0077] 由该经配制的多元醇以下一般方式制备硬质聚氨酯泡沫体：将所有组分(配制的多元醇、发泡剂和聚异氰酸酯)带到 22℃。将 100 份配制的多元醇与发泡剂如下表 1 中所示进行混合。将 142 份聚合 MDI (110 指数)添加并共混到该多元醇 / 发泡剂混合物中。共混物总重量为 150 克。立即将该混合物注入包含聚乙烯袋的 20X20X20cm 木盒中。该混合物在该袋中反应，并在其自身重量下自由膨胀。通过将钢线周期性插入正在发泡的物质中然后除去该钢线来测定胶凝时间，该胶凝时间是在除去该线时形成线的时间。在 24 小时之后测定自由膨胀密度。 λ 值是在环境条件下老化 24 小时或 15 天之后测定的。 λ 值测定是对 20X20X2.5cm 样品使用以 37.7℃ 的热板温度和 10℃ 的冷板温度操作的 Lasercomp™ FOX200 仪器进行的。

[0078] 泡沫体实施例 1 和 2 是使用该经浸渍的气凝胶作为发泡剂制备的。对比样品 A1、A2、B1 和 B2 是仅使用 HFC-245fa 作为发泡剂制备的。

[0079] 结果在表 1 中给出。

[0080] 表 1

[0081]

性质 (单位)	实施例或对比样品编号					
	A1*	B1*	1	A2*	B2*	2
发泡剂	HFC 245fa	HFC245 fa	经浸渍的 气凝胶	HFC245f a	HFC 245fa	经浸渍的 气凝胶
PPHP ¹ , HFC-245fa	4.0	8.4	6.36 ²	4.0	8.4	6.36 ²
PPHP, 气凝胶 颗粒	0	0	0.30	0	0	0.30
胶凝时间, s	145	156	145	122	125	133

[0082]

自由上升密度, kg/m ³	31.7	29.0	29.4	32.8	28.4	30.6
λ , mW/(K·m) (24 小时老化)	ND ³	ND	ND	27.0	27.9	25.5
λ , mW/(K·m) (15 天老化)	33.2	32.6	29.8	ND	ND	ND

[0083] ¹PPHP 是重量份 /100 重量份配制的多元醇组合物。²在实施例 1 和 2 中, 将 HFC-245f 依照本发明浸渍到气凝胶颗粒中。³ND= 未测定。

[0084] 实施例中的数据显示了经浸渍的气凝胶颗粒作为该系统中有效的发泡剂的作用。HFC-245fa 在实施例 1 和 2 中的用量是各对照样(分别为 A1/B1 和 A2/B2)中用量的中间值, 实施例 1 和 2 的自由膨胀密度也是那些各对照样的中间值。该自由膨胀密度与随着实施例 1 和 2 固化时该浸渍的 HFC-245fa 的完全膨胀相一致。然而, 实施例 1 和 2 的 λ 值分别显著低于对照样。该结果是未曾预期的。这表明在泡沫体膨胀方法过程中该气凝胶颗粒的孔变得充满气体, 这可使该气凝胶颗粒对该泡沫体的热绝缘容量产生有效的贡献。