



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105713401 B

(45)授权公告日 2019.05.21

(21)申请号 201410730994.2

C08K 13/06(2006.01)

(22)申请日 2014.12.05

C08K 9/10(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 3/02(2006.01)

申请公布号 CN 105713401 A

C08K 5/521(2006.01)

(43)申请公布日 2016.06.29

C08K 5/101(2006.01)

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

C08J 9/08(2006.01)

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

C08G 18/67(2006.01)

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
石油化工研究院

C08G 18/66(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

审查员 李美花

(72)发明人 马蕊英 王海洋 赵亮 方向晨
王刚

(51)Int.Cl.

C08L 95/00(2006.01)

C08L 75/14(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种全水发泡沥青聚氨酯硬质泡沫及其制
备方法

(57)摘要

本发明公开了一种全水发泡沥青聚氨酯硬质泡沫及其制备方法，其制备方法为：(1)将石油沥青加入反应釜中，加热融化后逐渐加入蓖麻油，获得沥青蓖麻油混合液；(2)将聚醚多元醇、增塑剂加入到步骤(1)的混合液中；(3)将水、固化催化剂等加入到步骤(2)的混合物中；(4)将多异氰酸酯加入到步骤(3)制备的混合物中进行发泡固化成型。本发明采用蓖麻油溶解沥青，无需使用有机溶剂制备沥青乳化液，并采用ODP值为零的水作为发泡剂，制备的沥青聚氨酯硬质泡沫具有防潮耐腐、抗压性强、尺寸稳定性好等优点。

1.一种全水发泡沥青聚氨酯硬质泡沫的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1)将石油沥青加入反应釜中加热融化并搅拌,升温至200℃以上保温0.5~2h,然后逐渐加入蓖麻油,在150~170℃搅拌均匀,获得沥青蓖麻油混合液;

(2)将聚醚多元醇、增塑剂加入到步骤(1)制备的混合液中,在60~80℃下搅拌均匀;

(3)将水、固化催化剂、有机硅泡沫稳定剂和阻燃剂加入到步骤(2)制备的混合物中,在温度35~55℃下搅拌均匀;

(4)将多异氰酸酯加入到步骤(3)制备的混合物中,快速搅拌均匀后,倒入模具中发泡固化成型,即可制得沥青聚氨酯硬质泡沫;

其中全水发泡沥青聚氨酯硬质泡沫的配方如下,以质量份计:

石油沥青60~100份,聚醚多元醇80份,蓖麻油35~50份,水2~6份,增塑剂3~6份,固化催化剂1~3份,有机硅泡沫稳定剂5~15份,阻燃剂20~30份,多异氰酸酯100~130份。

2.按照权利要求1所述的方法,其特征在于:石油沥青为在25℃下针入度为50~250 1/10mm,软化点为40~60℃的石油沥青。

3.按照权利要求1所述的方法,其特征在于:蓖麻油的官能度为2.2~3.5,羟值为120~300mgKOH/g,分子量为900~1000。

4.按照权利要求1所述的方法,其特征在于:蓖麻油的羟值为150~300mgKOH/g。

5.按照权利要求3或4所述的方法,其特征在于:在蓖麻油中加入甘油、二甘醇、三甘醇或蔗糖中一种或几种进行复配,加入量占蓖麻油质量的10%~30%。

6.按照权利要求5所述的方法,其特征在于:在蓖麻油中加入甘油,加入量占蓖麻油质量的10%~15%。

7.按照权利要求1所述的方法,其特征在于:聚醚多元醇选用官能度为3~6,平均分子量为200~1200,粘度为500~1800mPa·s的聚醚多元醇。

8.按照权利要求1所述的方法,其特征在于:增塑剂采用二辛基酞酸脂、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二正丁酯、苯二甲酸二异丁酯、十八碳二烯酸甲酯、邻苯二甲酸二异癸酯、磷酸三苯酯、三辛酯、己二酸二异壬酯和己二酸二异癸烷基酯中的一种或几种;固化催化剂采用DABCO DC-2、POLYCATE SA-1和二苯甲基二异氰酸酯中的一种或几种;阻燃剂采用三氯乙基磷酸酯、三氯丙基磷酸酯、甲基磷酸二甲酯和微胶囊红磷中的一种或几种。

9.按照权利要求1所述的方法,其特征在于:多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)和异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)中的一种或几种。

10.按照权利要求1所述的全水发泡沥青聚氨酯硬质泡沫在建筑外墙和屋顶防水保温、管道的防腐保温和油田输油管线上的防腐保温的应用。

一种全水发泡沥青聚氨酯硬质泡沫及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于聚氨酯领域,具体涉及一种全水发泡沥青聚氨酯硬质泡沫及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯硬质泡沫是一种性能优良的绝热材料,具有优异的物理机械性能和耐化学性能,被广泛应用于冰箱、冷柜、汽车、建筑及管道保温保冷等众多领域。但是由于氯氟烃发泡剂对大气臭氧层有破坏作用,国际公约已经对其生产和使用做出了严格的限制和规定。全水发泡技术以水作为化学发泡剂取代了传统的氟氯烃类物理发泡剂,在聚氨酯硬泡的制备过程中,利用水与异氰酸酯发生化学反应所生成的CO₂进行发泡,是一种ODP值为零的新型环保发泡技术。

[0003] 全水发泡体系与氟里昂发泡体系相比,存在粘度较大、尺寸稳定性、粘接性较差等缺点。为了解决这个问题,BASF、Bayer等公司均通过调整聚醚分子结构、开发了低粘度的聚醚及具有良好流动性的全水聚醚,以此制备的聚氨酯泡沫塑料具有良好的尺寸稳定性、粘接性和较低的导热系数。但是目前,国内外几个大公司的全水发泡聚氨酯硬质泡沫组合料在国内均应用于管道,密度均大于45kg/m³,有的密度为55~80kg/m³等。当用全水发泡制备低密度聚氨酯泡沫时,由于水量较大,会造成泡沫发脆、强度、尺寸稳定性和绝热性变差,且表皮粗糙,易脱落,难以形成致密的平整表皮。

[0004] 沥青聚氨酯硬质泡沫塑料是在普通聚氨酯泡沫塑料组份中掺混部分沥青改性而生成的一个新品种,其不仅具有普通聚氨酯硬质泡沫塑料的绝热性能,而且兼具沥青的防腐蚀、抗老化、耐渗透等性能。

[0005] CN1341685A公开了一种沥青聚氨酯硬质泡沫塑料,它是由组合料A与多异氰酸酯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,采用的发泡剂为HCFC-141b。该发明的沥青聚氨酯硬泡具有对钢材的抗腐蚀性能及抵抗大气的风化作用。CN1696167公开了一种焦油沥青聚氨酯泡沫塑料的生产方法,它是在普通的聚氨酯泡沫塑料组分中掺混少量焦油沥青而形成的,采用烷烃类发泡剂如HCFC-141b、环戊烷、二氯甲烷中的任意一种。但是,HCFC-141b、二氯甲烷等卤代烃发泡剂在常温下易挥发,虽在满足密度要求的情况下可使制品具有良好的表皮和较好的手感,但不符合环保要求。此外,环戊烷发泡剂易燃易爆,属危险品,且对设备要求高。

发明内容

[0006] 鉴于现有技术的不足,本发明提供了一种全水发泡沥青聚氨酯硬质泡沫及其制备方法。本发明采用ODP值为零的水作为发泡剂,制备的沥青聚氨酯硬质泡沫具有防潮耐腐、抗压性强、尺寸稳定性好等优点。

[0007] 本发明的全水发泡沥青聚氨酯硬质泡沫,其配方如下,以质量份计:

- [0008] 石油沥青 60~140份,优选为60~100份
- [0009] 聚醚多元醇 80份
- [0010] 蓖麻油 35~50份
- [0011] 水 2~8份,优选 2~6份
- [0012] 增塑剂 2~10份,优选为3~6份
- [0013] 固化催化剂 0~5份,优选为1~3份
- [0014] 有机硅泡沫稳定剂 3~20份,优选为5~15份
- [0015] 阻燃剂 0~70份,优选为20~30份
- [0016] 多异氰酸酯 90~140份,优选为100~130份。
- [0017] 本发明全水发泡沥青聚氨酯硬质泡沫的制备方法,包括以下步骤:
- [0018] (1)将石油沥青加入反应釜中加热融化并搅拌,升温至200℃以上保温0.5~2h,然后逐渐加入蓖麻油,在150~170℃搅拌均匀,获得沥青蓖麻油混合液;
- [0019] (2)将聚醚多元醇、增塑剂加入到步骤(1)制备的混合液中,在60~80℃下搅拌均匀;
- [0020] (3)将水、固化催化剂、有机硅泡沫稳定剂和阻燃剂加入到步骤(2)制备的混合物中,在35~55℃,优选在35~50℃下搅拌均匀;
- [0021] (4)将多异氰酸酯加入到步骤(3)制备的混合物中,快速搅拌均匀后,倒入模具中发泡固化成型,即可得到全水发泡沥青聚氨酯硬质泡沫。
- [0022] 本发明中,石油沥青的组成与最终泡沫产品的机械强度息息相关,因此使用在25℃下针入度为5~25mm,软化点(环球法)为40~60℃的石油沥青,优选针入度为8~18mm的石油沥青(沥青针入度指的是在25℃时,标准针100g在5s时刺入沥青试样的深度),可以保证最终产品的机械强度符合要求。石油沥青的软化点为40~60℃,使其能在一定的温度下充分且均匀的溶于蓖麻油和聚醚多元醇中。将沥青加入聚醚多元醇中,当使用量较少时,不会对聚氨酯发泡过程产生大的影响;但当使用量较大时,特别是由于全水发泡体系缺少大量的低粘度发泡剂的稀释与溶解作用,会使反应混合物粘度增大,沥青与聚醚多元醇相容性较差,容易析出。因此,需要提高反应温度使各反应物充分混合,但温度提高到一定程度会使发泡速度加快,且难于控制。因此,本发明先使用蓖麻油对沥青在高温下进行溶解,由于蓖麻油具有典型的不饱和脂肪酸甘油三酯结构,可与沥青中酚基、醇羟基、氨基及亚氨基等活泼氢化合物进行反应,促进沥青在蓖麻油中的溶解,因此蓖麻油和沥青混合液应保温一段时间,保证沥青和蓖麻油之间的化学反应完全。然后加入聚醚多元醇和增塑剂,蓖麻油对沥青具有亲和性,通过降低沥青的表面张力,使本来不易混合在聚醚多元醇中的沥青更容易均匀分散在聚醚多元醇中,提高了混合物的贮存稳定性。满足上述要求的石油沥青与蓖麻油混合液和聚醚多元醇与增塑剂混合后制备的混合物与多异氰酸酯粘度相近,易于发泡成型。
- [0023] 本发明中,蓖麻油的官能度为2.2~3.5,羟值为120~300mgKOH/g,优选为150~200mgKOH/g,分子量为900~1000。可以在蓖麻油中加入甘油、二甘醇、三甘醇或蔗糖中一种或几种进行复配,优选加入甘油,加入量占蓖麻油质量的10%~30%,优选为10%~15%。甘油、二甘醇、三甘醇或蔗糖的加入有助于蓖麻油溶解沥青,同时也可以作为交联剂改善泡沫体的脆性。

[0024] 本发明中，聚醚多元醇选用官能度为3~6，优选为3~4，平均分子量为200~1200，优选为300~900，粘度为500~1800mPa·s，优选为500~1200mPa·s的聚醚多元醇。官能度数量多有助于加快泡沫生成速率和提高沥青基泡沫的交联度，还可以减少多元醇的使用量。

[0025] 本发明中，增塑剂采用二辛基酞酸脂、邻苯二甲酸二异辛酯、邻苯二甲酸二正丁酯、苯二甲酸二异丁酯、十八碳二烯酸甲酯、邻苯二甲酸二异癸酯、磷酸三苯酯、三辛酯、己二酸二异壬酯和己二酸二异癸烷基酯中的一种或几种。优选使用二辛基酞酸脂，既可作为乳化剂，也可作为减粘剂。

[0026] 本发明中，发泡剂采用水，水量的多少能调节泡沫体密度，水量越多，最终泡沫体密度越低，但反应体系粘度增大，因此，应根据最终产品密度要求和体系粘度调节发泡剂的用量。有机硅泡沫稳定剂可采用常用的聚氨酯硬泡用水溶性聚醚硅氧烷，主要起乳化泡沫物料、稳定泡沫和调节泡孔的作用，有助于气泡的形成，控制泡孔的大小及均匀性。

[0027] 本发明中，无需加入促进聚氨酯发泡的催化剂，但是需要加入的一定量的固化催化剂，如DABCO DC-2、POLYCATE SA-1、二苯甲基二异氰酸酯等，用于加快泡沫形成之后的固化过程。因为加入的蓖麻油反应活性高，且反应温度高，反应速度较快，如再加入胺类催化剂和有机金属催化剂如三乙醇胺、三乙烯二胺、辛酸亚锡等会使发泡速度过快而难以控制。而加入一定量的固化催化剂可以很好地调控发泡速度，避免发泡速度过快而难以控制。

[0028] 本发明中，阻燃剂可采用液态添加型阻燃剂，如三氯乙基磷酸酯、三氯丙基磷酸酯、甲基磷酸二甲酯等，也可采用粒子型阻燃剂如微胶囊红磷等，阻燃剂可以采用上述阻燃剂中的一种或几种复配。

[0029] 本发明中，使用的多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲苯二异氰酸酯(MDI)、多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)中的一种或多种。优选为多亚甲基多苯基异氰酸酯(PAPI)。

[0030] 本发明全水发泡制备的沥青聚氨酯硬质泡沫，尺寸稳定性好、机械强度高、防水防腐性能良好，既可用于建筑外墙和屋顶防水保温，也可用于管道的防腐保温，特别是油田输油管线上的防腐保温。

[0031] 与现有技术相比，本发明的优点如下：

[0032] 1、采用蓖麻油溶解石油沥青，无需使用有机溶剂制备沥青乳化液，环保经济；蓖麻油对沥青具有亲和性，降低了沥青的表面张力，可使本来不易混合在聚醚多元醇中的沥青更容易均匀分散在聚醚多元醇中，混合物贮存稳定性好，不会发生絮凝析出现象。

[0033] 2、采用全水发泡技术，由于水的沸点为100℃，不像烷烃发泡剂在沸点低于50℃，在高温下很快汽化挥发，因此可以提高反应温度到35~55℃，进一步降低反应体系的粘度，加强物流的流动性。特别是本发明可以加入较大量的水，制备低密度的沥青聚氨酯硬质泡沫，泡沫表皮平整致密，有效提高了泡沫的抗腐蚀性和降低了泡沫的吸水性，解决了常规低密度全水发泡聚氨酯硬质泡沫表皮粗糙、易脱落的问题。

[0034] 3、将聚醚多元醇与增塑剂一起加入到沥青蓖麻油混合液中，可以改善沥青、蓖麻油、聚醚多元醇体系的粘度，与多异氰酸酯粘度相近，有助于发泡反应。

[0035] 4、蓖麻油是一种高活性、低分子量的多羟基化合物，可替代部分聚醚多元醇，参与聚氨酯泡沫的发泡反应。同时，蓖麻油的羟基平均官能度为2.7左右，能促进发泡过程中的

扩链交联反应,形成交联密度更高的聚氨酯高分子网络。用这种组合料制备的聚氨酯泡沫尺寸稳定性好,改善了常规沥青聚氨酯泡沫易酥脆和回弹性差的问题,且生成的硬质泡沫粘结性好。

具体实施方式

[0036] 下面结合实施例对本发明做进一步说明。本发明所述的份数为质量份数。

[0037] 本发明中,所述的聚醚多元醇采用官能度3~4,平均分子量600~800,粘度为800~1000mPa·s的聚醚多元醇。蓖麻油使用官能度为2.5~3.0,羟值为180~200mgKOH/g,分子量为900~1000的蓖麻油。

[0038] 实施例1

[0039] (1)将针入度为8mm、软化点48℃的80份石油沥青加入到反应釜中,加热使之融化并搅拌,升温到200℃保温约1h,然后将35份蓖麻油和3.5份甘油混合均匀后,逐渐加入到融化的石油沥青中,在160℃强力搅拌1h,获得沥青蓖麻油混合液;

[0040] (2)将80份聚醚多元醇、3份增塑剂二辛基酞酸脂加入到步骤(1)制备的混合液中,在60℃继续搅拌2h,获得均匀的混合物;

[0041] (3)然后将6份水、3份POLYCAT SA-1、12份有机硅泡沫稳定剂、30份三氯乙基磷酸酯加入到步骤(2)制备的混合物中,在38℃搅拌均匀;

[0042] (4)在步骤(3)中制备的混合物中加入115份PAPI,高速搅拌约40s后注模发泡,固化成型后即可得到沥青聚氨酯硬质泡沫A。

[0043] 实施例2

[0044] (1)将针入度为12mm、软化点56℃的100份石油沥青加入到反应釜中,加热使之融化并搅拌,升温到200℃保温约1h,然后将50份蓖麻油和4份甘油混合均匀后,逐渐加入到融化的石油沥青中,在160℃强力搅拌1h,获得沥青蓖麻油混合液;

[0045] (2)将80份聚醚多元醇、5份增塑剂二辛基酞酸脂加入到步骤(1)制备的混合液中,在70℃继续搅拌2h;

[0046] (3)然后将4.5份水、1份DABCO DC-2、8份有机硅泡沫稳定剂、25份三氯乙基磷酸酯加入到步骤(2)制备的混合物中,在45℃搅拌均匀;

[0047] (4)在步骤(3)中制备的混合物中加入130份PAPI,高速搅拌约40s后注模发泡,固化成型后即可得到沥青聚氨酯硬质泡沫B。

[0048] 实施例3

[0049] (1)将针入度为18mm、软化点41℃的60份石油沥青加入到反应釜中,加热使之融化并搅拌,升温到200℃保温约1h,然后将40份蓖麻油逐渐加入到融化的石油沥青中,在160℃强力搅拌1h,获得沥青蓖麻油混合液;

[0050] (2)将80份聚醚多元醇、6份增塑剂二辛基酞酸脂加入到步骤(1)制备的混合液中,在80℃继续搅拌2h;

[0051] (3)然后将2.5份水、1份DABCO DC-2、8份有机硅泡沫稳定剂、20份三氯丙基磷酸酯加入到步骤(2)制备的混合物中,在42℃搅拌均匀。

[0052] (4)在步骤(3)中制备的混合物中加入110份PAPI,高速搅拌约40s后注模发泡,固化成型后即可得到沥青聚氨酯硬质泡沫C。

[0053] 比较例1

[0054] 采用与实施例1相同的物料和工艺条件,不同之处在于发泡剂不使用水,而是将25份HCFC-141b,3份POLYCATE SA-1、12份有机硅泡沫稳定剂、30份三氯乙基磷酸酯加入到混合釜中搅拌均匀。由于HCFC-141b在常压下沸点仅为32℃,所以混合搅拌和发泡温度均采用28℃。后续步骤同实施例1,固化成型后即可制得沥青聚氨酯硬质泡沫塑料D。

[0055] 比较例2

[0056] 采用与实施例3相同的物料和工艺条件,不同之处在于不使用蓖麻油,而是将40份有机溶剂加入到60份融化的石油沥青中,在160℃强力搅拌1h。有机溶剂采用二甲苯。后续步骤同实施例3,固化成型后即可制得沥青聚氨酯硬质泡沫E。

[0057] 比较例3

[0058] 采用与实施例3相同的物料和工艺条件,不同之处在于将60份蓖麻油加入到60份融化的石油沥青中,在160℃强力搅拌1h。后续步骤同实施例3,固化成型后即可制得沥青聚氨酯硬质泡沫F。

[0059] 比较例4

[0060] 采用与实施例3相同的物料,不同之处在于采用CN1341685A所述的制备方法,依次把计量的物料投入反应釜中,固化成型后即可制得沥青聚氨酯硬质泡沫G。

[0061] 比较例5

[0062] 采用与实施例3相同的物料和工艺条件,不同之处在于将15份蓖麻油加入到60份融化的石油沥青中,在160℃强力搅拌1h。固化成型后即可制得沥青聚氨酯硬质泡沫H。

[0063] 上述实施例和比较例制备的沥青聚氨酯硬质泡沫的性能指标如表1所示。

[0064] 表1 沥青聚氨酯硬质泡沫的性能指标

[0065]

参数 产品	芯密度 kg/m ³	压缩强度 KPa	吸水率 %	尺寸变化率 %	泡沫 性质	闭孔率 %
A	37.6	256	1.6	1.7	有韧性	>90
B	43.2	283	2.0	1.2	有韧性	>90
C	45.7	252	1.9	1.4	有韧性	>90
D	57.8	263	2.3	1.4	有韧性	>90
E	42.4	173	4.5	6.1	脆	>80
F	45.5	284	4.3	11.0	有韧性	>80
G	52.7	189	5.0	6.7	脆	>85
H	47.1	185	3.4	3.4	较脆	>85

[0066] 从表1中可以看出,用本发明制备的全水发泡沥青聚氨酯硬质泡沫性能较好,完全符合国家相关质量要求。比较例1制备的聚氨酯各项性能均达标,但其密度远高于实施例1的密度;比较例2中用有机溶剂溶解沥青后制备的泡沫体易发脆,与基体粘附性较差;比较例3中因加入蓖麻油的量较大,制备的吸水率和尺寸稳定性都相应降低,泡沫体易收缩变形;比较例4中泡沫密度明显加大,且泡沫体较脆,与基体粘结性差;比较例5中加入蓖麻油的量较少,沥青较易析出,且制备的泡沫体较脆。