



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103459503 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201280015476. 1

(22) 申请日 2012. 01. 25

(30) 优先权数据

11152418. 7 2011. 01. 27 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/051128 2012. 01. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/101165 DE 2012. 08. 02

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 C·格莱瑟-施密茨 C·埃勒西克

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 侯婧 钟守期

(51) Int. Cl.

C08L 75/04(2006. 01)

C08J 9/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101012332 A, 2007. 08. 08,

GB 2053944 A, 1981. 02. 11,

CA 2154045 A1, 1996. 01. 21,

US 5648431 A, 1997. 07. 15,

DE 4322601 A1, 1995. 01. 12,

审查员 陈涛

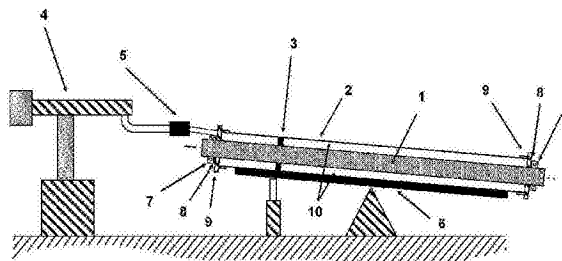
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

具有改善的隔热性能的聚氨酯

(57) 摘要

本发明涉及一种硬质聚氨酯泡沫,其中所述硬质聚氨酯泡沫成分被嵌入聚氨酯基质中。本发明还涉及装入该类泡沫的用于隔热的制品,以及相应制备方法。



1. 一种硬质聚氨酯泡沫,其中粉碎的硬质聚氨酯泡沫成分被嵌入聚氨酯基质中,并且其中所述粉碎的硬质聚氨酯泡沫成分的平均泡孔直径为0.1mm至0.5mm,并且其中所述粉碎的硬质聚氨酯泡沫成分具有比基质更小的泡孔直径。

2. 权利要求1的硬质聚氨酯泡沫,其中所用的粉碎的硬质聚氨酯泡沫成分的密度为 $10\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $400\text{kg}/\text{m}^3$ 。

3. 权利要求1或2的硬质聚氨酯泡沫,其中所述粉碎的硬质聚氨酯泡沫成分的最大尺寸为0.06cm至1cm。

4. 用权利要求1或2的泡沫所封装的用于绝缘的制品。

5. 权利要求4的制品,其中所述制品用于隔热。

6. 权利要求4的制品,其中所述制品为用于输送液体或气体的管。

7. 权利要求6的制品,其中所述管的外直径为170cm至8cm。

8. 权利要求6的制品,其中所述管的外直径为130cm至12.5cm。

9. 权利要求6的制品,其中所述管的外直径为100cm至15cm。

10. 一种用于制备包含粉碎的硬质聚氨酯泡沫成分和硬质泡沫基质的硬质泡沫的方法,其中使用以下物质的混合物:之前制备的粉碎的硬质聚氨酯泡沫成分;以及包含异氰酸酯组分(a2)与至少一种对异氰酸酯呈活性的化合物(b2)任选地使用至少一种催化剂(c2)和/或任选地至少一种化学发泡剂(d2),并将所述混合物固化以得到硬质聚氨酯泡沫,其中所述粉碎的硬质聚氨酯泡沫成分的平均泡孔直径为0.1mm至0.5mm,并且其中所述粉碎的硬质聚氨酯泡沫成分具有比基质更小的泡孔直径。

11. 权利要求10的方法,其中对异氰酸酯呈活性的化合物(b2)为多元醇。

12. 权利要求10的方法,其中所述反应混合物在 20°C 下的粘度为 $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 至 $1.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

13. 权利要求10或11的方法,其中所述混合物被引入模具中。

14. 权利要求13的方法,其中所述模具为空腔。

15. 权利要求14的方法,其中所述空腔由两个管形成,所述两个管相互同心分布且其端部设置有端帽。

16. 粉碎的硬质聚氨酯泡沫成分和用于形成聚氨酯基质的未固化的反应混合物用于制备包含之前制备的硬质聚氨酯泡沫成分的硬质聚氨酯泡沫的用途,其中粉碎的硬质聚氨酯泡沫成分的平均泡孔直径为0.1mm至0.5mm,并且其中所述粉碎的硬质聚氨酯泡沫成分具有比基质更小的泡孔直径。

具有改善的隔热性能的聚氨酯

[0001] 本发明涉及一种具有改善的隔热性能的聚氨酯,所述聚氨酯优选用于中空体的隔热,特别是用于管道系统的隔热。

[0002] 空腔通常使用具有优异的热导率值的泡沫——优选聚氨酯泡沫——填充,从而以此方式来改善空腔的隔热性能。

[0003] 通过聚氨酯计量器将液体反应混合物引入空腔中,并且在反应开始前,该混合物需在空腔中以静止液体形式分布。一旦反应开始,由于粘度平稳升高的泡沫的流动而出现了进一步分布,直至材料已经完全反应。为了使特别是大的空腔隔热,聚氨酯泡沫反应的反应分布必须非常缓慢。这是基于泡沫必须以液体(仍未反应)形态在空腔内实现良好的预分布的事实。此外,在大的空腔尺寸下,对于需要在乳白时间(cream time)内被引入空腔的聚氨酯材料而言,必须有足够的时间可用。也就是说,需要长的乳白时间。所述乳白时间为液体反应混合物开始发泡前所消逝的时间。然而,已经发现,长的乳白时间导致在以此方式制造的泡沫体系中的相对大的泡孔直径(cell diameter),这是由于许多形成的泡孔结合以产生更大的单元,而正在反应的反应混合物通过增加粘度和达到纤维化时间不能弥补这些问题。由于辐射热导率为泡沫中泡孔半径平方的函数,所以与具有短的乳白时间的泡沫相比,具有长的乳白时间的泡沫经历了导热性的显著提高,并且随后再次不适用于填充大的空腔。然而,为了经济和生态的原因,在空腔的隔热方面需要泡沫热导率的最小化和由此带来的节能最大化。

[0004] 该问题对于用于输送相对于环境温度热或冷的介质的管道系统而言也是重要的,特别是当所述管道系统具有超过30年的寿命时。这些管道系统——特别是用于直接加热的管道系统——通常由独立的管段构成。例如,6m、12m或16m的管道长度常用于此目的。所需要的更长的长度是专门制造的或由现有的制造制品切成一定尺寸。由聚氨酯泡沫隔热的管道为本领域中已知且记载于例如EP-A-865893和DE-A-19742012。将各个管段焊接在一起并且使用现有的套筒技术(muff technology)在焊缝的区域内进行后隔热。制造套筒连接(muff connection)所花费的时间为管道铺设中的一个限制时间因素。此外,套筒连接通常为隔热性能方面的弱点,这是由于其通常在时间压力和风化影响(例如建筑地点的温度、污物和湿度)下制造。此外,套筒连接的数量代表了管道系统安装中的大的成本因素。

[0005] 因此,需要在管道加工工业中每单位长度的管线安装尽可能最少的套管连接以及同时优化质量、特别是导热性。这通过使用相对较长的独立管段而实现,但这些套管连接的制造涉及更加苛刻的要求并且通常产生技术问题。除了上述缺点,在外管和内管之间用泡沫填充的环形间隙越大,需要引入更多的液体反应混合物以及该反应需要更缓慢地进行。

[0006] 在使用泡沫填充管道时,必须明确地区分两个术语。首先,在步骤1中,“预分布”是指尚未反应的反应混合物,随后,在步骤2中,“流动的”是指发泡的反应混合物。

[0007] 由于所需的技术性能,例如对于压缩强度而言,本领域中使用包含具有相应地高粘度的高官能度多元醇的聚氨酯体系。这导致具有高的总粘度的多元醇混合物,该多元醇混合物即使在步骤2中呈现良好的流动但是在步骤1中产生较差的预分布。

[0008] 泡沫的均匀的泡沫密度分布对于管道的质量至关重要,但在使用迄今为止已知的

聚氨酯体系时,这并不是足够好的。通常在管道的端部获得相对较低的泡沫密度,而在管道的中部获得较高的泡沫密度。出于生产原因,管道越长,环形间隙中所需的泡沫的总体泡沫密度越高。

[0009] 此外,在现有技术的系统中,泡沫的流动是受限的,以至于在纤维化时间已经到达后,泡沫向前滚动导致较差的性能(低的压缩强度、高的吸水性、不良的导热性等)。该泡沫结构通常出现在管道末端,并被称作“推送区(push zone)”。

[0010] 因此,本发明的一个目的是提供一种用于大的空腔并在这些大的空腔中很快变得均匀分布的反应混合物,所述反应混合物具有长的乳白时间,却在产生的硬质泡沫中具有极小的泡孔直径,从而具有特别良好的隔热性能以及快速固化且具有良好的流动性。

[0011] 本发明的另一个目的是提供一种聚氨酯体系,所述聚氨酯体系可有利地用于制造隔热管并产生具有均匀泡沫密度分布的聚氨酯泡沫。此外,应避免“推送区”的出现。

[0012] 该目的通过以下方法实现:将聚氨酯泡沫成分引入低粘度聚氨酯体系(也被称作反应混合物)中以及使该混合物优选在模具中、特别优选在空腔中固化。

[0013] 本发明因此提供所述混合物,由此形成的硬质聚氨酯泡沫,使用该硬质聚氨酯泡沫制造的制品以及使用该混合物制造成型制品或填充中空体的方法,以及起始原料用于相应方法的用途。

[0014] 图1说明了用于制造隔热管的一个优选方法。在该图中,附标具有以下含义:

[0015] 1 介质的管,即用于输送液体和/气体的管

[0016] 2 外管

[0017] 3 隔片

[0018] 4 用于低粘度聚氨酯体系的计量器

[0019] 5 混合头

[0020] 6 可倾斜的发泡台

[0021] 7 管夹

[0022] 8 密封件

[0023] 9 带有排气孔的端帽

[0024] 10 含有固化以形成硬质聚氨酯泡沫的低粘度聚氨酯体系和硬质聚氨酯泡沫成分的混合物的环形间隙。

[0025] 在该优选方法中,用于介质的管(1)设置有助于使内管——用于介质的管道1——位于外管(2)中心的隔片。用于介质的管(1)被推进外管(2),以使得在这两个管之间形成一个同心环形间隙(10)。该环形间隙以这样一种方式填充由低粘度聚氨酯体系和硬质聚氨酯泡沫成分组成并且固化以形成硬质聚氨酯泡沫的混合物,所述方式使得硬质聚氨酯泡沫成分均匀地分布在由低粘度聚氨酯体系形成的聚氨酯基质中。所述混合物在混合头(5)中制备,其中用于聚氨酯基质的起始原料(=低粘度聚氨酯体系)与聚氨酯泡沫成分均匀地混合。

[0026] 聚氨酯泡沫成分的制备

[0027] 所述聚氨酯泡沫成分优选地在连续操作的双带组件上制备。为此目的,通过高压机计量加入多元醇组分和异氰酸酯组分并在混合头中混合。优选地预先将催化剂和/或发泡剂借由单独的泵引入至多元醇混合物中。将起始组分的混合物连续地施加于下部覆盖

层。下部覆盖层与所施加的材料和上部覆盖层一起注入双带中。在这里,起始组分发泡并固化。在离开双带后,将连续的泡沫条粉碎至所需尺寸,优选通过机械粉碎进行。机械粉碎优选地使用辊筒、碾磨机、粉碎机或类似设备而进行。在其他的优选的实施方案中,粉碎通过压缩空气或喷射水而进行。在另一个优选的实施方案中,聚氨酯泡沫成分通过加热制备或通过高能辐射、优选使用激光束来制备。

[0028] 在其他优选的实施方案中,将薄的聚氨酯条挤压成泡沫并随后粉碎以获得所需的小聚氨酯泡沫成分。在这里,优选使用上述粉碎方法。

[0029] 所述起始组分优选地在15℃至35℃,更优选在20℃至30℃的温度下混合。所述混合的起始组分优选地通过高压或低压计量器注入封闭的支持工具。

[0030] 在其他的实施方案中,聚氨酯泡沫成分是从适用泡沫的后处理和再利用(回收)而制备。特别地,适用碎片在管道或夹心板的连续制造中获得。

[0031] 本发明的硬质聚氨酯泡沫优选地用于隔热,更优选地用于空腔的隔热,所述空腔优选为制冷设备、容器、管道或建筑物中的空腔,特别优选为用于输送热和/或冷介质的管道,非常特别优选为区域供暖管道,特别优选地根据EN 253:2009。所述硬质聚氨酯泡沫同样优选地用于填充套筒,当两个用于介质的隔热管连接时,所述套筒至少使连接部隔热以及保护其免遭机械损害。

[0032] 聚氨酯泡沫——特别是硬质聚氨酯泡沫——已经已知很长一段时间并且大量地记载于文献中。它们通常通过使有机聚异氰酸酯(a1)与含有至少两个对异氰酸酯基团呈活性的氢原子的化合物(b1)(为方便起见,下文中也称为化合物(b1))反应而制备,所述化合物(b1)优选多元醇。

[0033] 在优选的实施方案中,将助剂和/或添加剂加入聚氨酯泡沫中。

[0034] 作为有机聚异氰酸酯(a1),优选使用芳族多官能异氰酸酯。

[0035] 优选的异氰酸酯为甲苯2,4-和2,6-二异氰酸酯(TDI)和相应的异构体混合物,二苯基甲烷4,4'-,2,4'-和2,2'-二异氰酸酯(MDI)和相应的异构体混合物,二苯基甲烷4,4'-和2,4'-二异氰酸酯和聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯的混合物,二苯基甲烷4,4'-,2,4'-和2,2'-二异氰酸酯和聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯的混合物(粗MDI),以及粗MDI和甲苯二异氰酸酯的混合物。

[0036] 有机二异氰酸酯和聚异氰酸酯可单独地使用或以混合物使用。

[0037] 还优选使用多官能聚异氰酸酯,即,通过有机二异氰酸酯和/或有机聚异氰酸酯的化学反应得到的产物。可提及的实例优选为包含异氰脲酸酯基和/或氨基甲酸酯基的二异氰酸酯和/或聚异氰酸酯。在优选的实施方案中,将改性的聚异氰酸酯彼此混合或与未改性的有机聚异氰酸酯混合,所述未改性的有机聚异氰酸酯例如二苯基甲烷2,4'-,4,4'-二异氰酸酯粗MDI、甲苯2,4-和/或2,6-二异氰酸酯。

[0038] 在一个优选的实施方案中,还使用多官能异氰酸酯与多官能多元醇及其混合物与其他的二异氰酸酯和聚异氰酸酯的反应产物。

[0039] 作为有机聚异氰酸酯(a1),特别优选NCO含量为29重量%至33重量%以及根据DIN 53019-1:2009(9.2.5-圆柱体旋转粘度计)在25℃下测得的粘度为0.15Pa*s至1Pa*s的粗MDI。

[0040] 作为化合物(b1),特别使用OH值为0.1至1.2g KOH/g的聚醚醇和/或聚酯醇。

[0041] 聚酯醇通常通过含有2至12个碳原子、优选2至6个碳原子的多官能醇(优选二元醇)与含有2至12个碳原子的多官能羧酸缩合而制备,所述多官能羧酸优选琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、马来酸、富马酸,更优选邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸和异构萘二羧酸。

[0042] 含有至少两个对异氰酸酯呈活性的氢原子的化合物(b1)优选具有2至8,特别为3至7的官能度。

[0043] 优选使用通过已知方法制备的聚醚多元醇,例如通过环氧烷烃在催化剂(优选碱金属氢氧化物)的存在下的阴离子聚合反应制备。

[0044] 作为环氧烷烃,优选使用环氧乙烷和/或环氧丙烷,更优选纯的1,2-环氧丙烷。

[0045] 作为化合物(b1)的起始分子,优选使用每分子含有至少3个、优选4至8个羟基或至少两个伯胺基的化合物。

[0046] 分子中含有至少3个、优选4至8个羟基的起始分子优选地选自以下群组:三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、糖化合物(优选葡萄糖、山梨糖醇、甘露醇和/或蔗糖)、多元酚、可熔酚醛树脂、苯酚和甲醛的低聚缩合产物、苯酚、甲醛和二烷醇胺的曼尼希缩合物,以及三聚氰胺。

[0047] 作为分子中含有至少两个伯胺基团的起始分子,优选使用芳族的二胺和/或多胺,优选苯二胺、2,3-、2,4-、3,4-和2,6-甲苯二胺和4,4'-、2,4'-和2,2'-二氨基二苯基甲烷,以及脂族的二胺和多胺,例如乙二胺。

[0048] 所述聚醚多元醇的官能度优选为3至8以及羟基数优选为0.1g KOH/g至1.2g KOH/g,特别为0.24g KOH/g至0.57g KOH/g。

[0049] 含有至少两个对异氰酸酯呈活性的氢原子的化合物(b)还包括可任选并用的扩链剂和/或交联剂。优选使用二官能扩链剂、三官能交联剂和更高官能交联剂或其任选的混合物用于改变机械性能。

[0050] 作为扩链剂和/或交联剂,优选使用烷醇胺,特别是数均分子量低于0.4kmol、优选0.06kmol至0.3kmol的二元醇和/或三元醇。

[0051] 扩链剂、交联剂或其混合物有利地以1重量%至20重量%、优选2重量%至5重量%的量使用,基于化合物(b1)(优选多元醇)计。

[0052] 例如,在由Günter Oertel, Carl-Hanser-Verlag Munich编纂的Kunststoffhandbuch,第7卷“Polyurethane”,第3版,1993中,可找到有关所用的聚醚醇和聚酯醇的其他信息。

[0053] 聚氨酯泡沫优选地在发泡剂、催化剂和泡孔稳定剂,以及——如果需要——其他助剂和/或添加剂的存在下制备。

[0054] 优选的发泡剂为与异氰酸酯反应以释放二氧化碳的水。在其他优选的实施方案中,物理发泡剂与水结合或代替水使用。这些为对起始组分呈现惰性且在室温下通常为液体以及在氨基甲酸酯反应的条件下挥发的化合物。物理发泡剂的沸点优选低于51°C。物理发泡剂还包括在室温下为气态且在超大气压力下引入至起始组分或溶解于其中的化合物;一些优选的代表物为二氧化碳、低沸点烷烃和氟代烷烃。

[0055] 物理发泡剂优选选自含有至少4个碳原子的烷烃和/或环烷烃,含有至少1至8个碳原子的二烷基醚、酯、酮、缩醛、氟代烷烃,以及烷基链中含有1至3个碳原子的四烷基硅烷,

特别是四甲基硅烷。

[0056] 其他优选的物理发泡剂为丙烷、正丁烷、异丁烷和环丁烷、正戊烷、异戊烷和环戊烷、环己烷、二甲基醚、甲乙醚、甲丁醚、甲酸甲酯、丙酮,以及在对流层中降解并因此不损害臭氧层的氟代烷烃,例如三氟甲烷、二氟甲烷、1,1,1,3,3-五氟丁烷、1,1,1,3,3-五氟丙烷、1,1,1,2-四氟乙烷、二氟乙烷和七氟丙烷。

[0057] 所提及的物理发泡剂可单独使用或彼此结合使用。

[0058] 所用的催化剂特别为大大加速异氰酸酯基团和对异氰酸酯基团呈活性的化合物(b1)的反应的化合物。

[0059] 所述催化剂为强碱胺,例如,脂族仲胺、咪唑、脒以及烷醇胺。

[0060] 在一些优选的实施方案中,异氰酸酯基团被构建到聚氨酯泡沫中。为此目的需要特定的异氰脲酸酯催化剂。作为异氰脲酸酯催化剂,优选使用例如金属羧酸盐,特别为乙酸钾及其溶液。

[0061] 根据需要,所述催化剂可单独使用或彼此混合使用。

[0062] 在制备聚氨酯泡沫的优选实施方案中,使用助剂和/或添加剂。这些包括,例如,表面活性剂、稳泡剂、泡孔调节剂、填充剂、阻燃剂、成核剂、氧化抑制剂、稳定剂、润滑剂和脱模剂、染料和颜料。

[0063] 关于常规助剂和添加剂的进一步细节可见于专业文献中,参见例如由Vieweg and **Höchtlen** 编纂的Kunststoffhandbuch,第VII卷,Carl Hanser Verlag,Munich 1966(第103-113页)。

[0064] 作为阻燃剂,优选使用有机磷酸酯和/或膦酸酯。优选使用对异氰酸酯基团没有活性的化合物。含氯的磷酸酯也包括在优选的化合物中。

[0065] 该组阻燃剂的优选代表物为磷酸三乙酯、二苯基甲基磷酸酯、磷酸三(氯丙基)酯和乙烷膦酸二乙酯。

[0066] 其他优选的实施方案中还使用含溴的阻燃剂。作为含溴的阻燃剂,优选使用含有对异氰酸酯基团有活性的基团的化合物。所述化合物优选为四溴邻苯二甲酸和脂族二醇的酯以及二溴丁二醇的烷氧基化产物。

[0067] 还优选使用衍生自含有OH基团的溴化新戊基化合物的化合物。

[0068] 为了制备硬质聚氨酯泡沫,有机聚异氰酸酯(a1)和化合物(b1)以这样的用量进行反应,以使得聚异氰酸酯指数为100至220,优选105至180,特别优选110至160。计算异氰酸酯指数。其为可用于该反应的异氰酸酯基团的数目与可用羟基的数目比。随后将该比例乘以100。在该值大于100的情况下,存在过量的异氰酸酯。

[0069] 所述硬质聚氨酯泡沫优选借由已知的混合设备进行间歇或连续制备。

[0070] 本发明的硬质聚氨酯泡沫优选通过两组分过程制备。在该过程中,将含有至少两个对异氰酸酯基团呈活性的氢原子的化合物(b)任选地与至少一种阻燃剂、至少一种发泡剂、任选的至少一种催化剂和任选的其他助剂和/或添加剂一起混合以形成多元醇组分,并且将该多元醇组分与至少一种聚异氰酸酯或聚异氰酸酯和任选的发泡剂的混合物——也被称为异氰酸酯组分——反应。

[0071] 多元醇组分和异氰酸酯组分也被称为起始组分。这些起始组分通常在15°C至35°C,优选20°C至30°C的温度下混合。所述反应混合物可通过高压或低压计量器注入封闭的

支持工具。例如夹心元件通过该技术分批制备。

[0072] 此外,所述反应混合物还可以随意地倾泻或喷射在表面上或注入或喷射进空腔中。屋顶和复式容器可通过该方法原位隔热。

[0073] 异氰酸酯组分与多元醇组分的连续混合以在双带组件上制备夹心元件或隔热元件也是优选的实施方案。在这种情况下,催化剂和发泡剂优选通过进一步计量泵计量加入多元醇组分中。这里,原始组分可被分成最高达至8个单独组分。基于两组分过程,发泡制剂可简单地转化为多组分体系的加工。

[0074] 硬质聚氨酯泡沫成分的密度优选为 10kg/m^3 至 400kg/m^3 ,优选 20kg/m^3 至 200kg/m^3 ,更优选 30kg/m^3 至 80kg/m^3 ,非常特别优选 30kg/m^3 至 70kg/m^3 。

[0075] 其优势在于,所用的泡沫具有比基质更低的泡沫密度和/或更小的泡孔直径。这些均使空腔内泡沫总的热导率较低。

[0076] 硬质聚氨酯泡沫成分的泡孔的平均泡孔直径优选为 0.1mm 至 0.5mm ,更优选 0.11mm 至 0.3mm ,特别优选 0.12mm 至 0.2mm 和非常特别优选 0.12mm 至 0.18mm 。根据EN 489:2009(根据第5.4.5.1节)测定平均泡孔直径。

[0077] 更优选每单元体积至少80%的泡孔具有所述泡孔直径,甚至更优选至少90%以及非常特别优选至少95%。

[0078] 聚氨酯泡沫成分的最大尺寸为 0.06cm 至 1cm ,更优选 0.1cm 至 0.8cm ,特别优选 0.1cm 至 0.5cm 。

[0079] 在一个优选的实施方案中,聚氨酯泡沫成分具有如它们在粉碎操作中由更大泡沫形成的任何形状。在另一个优选的实施方案中,聚氨酯泡沫成分具有圆角且优选蛋形和/或圆形。

[0080] 聚氨酯基质通过将至少一种异氰酸酯组分(a2)与至少一种对异氰酸酯呈活性的化合物(b2)——优选多元醇——任选地使用至少一种催化剂(c2)和/或任选地至少一种化学发泡剂(d2)反应而制备。制备聚氨酯基质的混合物也被称为反应混合物或低粘度聚氨酯体系。

[0081] 化合物(b2)——任选地包含至少一种催化剂(c2)和/或至少一种化学发泡剂(d2)——优选地具有低于 $2\text{Pa}\cdot\text{s}$ 且大于 $0.4\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度,优选低于 $1.8\text{Pa}\cdot\text{s}$ 且大于 $0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度,以及特别优选小于 $1.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 且大于 $0.5\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的粘度,所述粘度根据DIN 53019-1:2008(9.2.5-圆柱体旋转粘度计)在 20°C 下测量。

[0082] 如果将发泡剂加入硬质泡沫的制备中,所示粘度适用化合物(b2)和反应混合物的粘度,各自基于与发泡剂的粘度。

[0083] 反应混合物优选在未反应的状态下在 20°C 下的粘度为 $0.3\text{Pa}\cdot\text{s}$ 至 $1.5\text{Pa}\cdot\text{s}$,优选 $0.35\text{Pa}\cdot\text{s}$ 至 $1.2\text{Pa}\cdot\text{s}$,特别优选 $0.4\text{Pa}\cdot\text{s}$ 至 $1.0\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以及非常特别优选 $0.4\text{Pa}\cdot\text{s}$ 至 $0.8\text{Pa}\cdot\text{s}$,所述粘度根据DIN 53019-1:2008(9.2.5-圆柱体旋转粘度计)测量。聚氨酯体系的粘度在混入反应混合物所有成分时加入聚氨酯泡沫成分之前进行测量。如果使用物理发泡剂,其必须在粘度测量之前加入。

[0084] 作为异氰酸酯组分(a2),使用常规脂族、脂环族和特别是芳族的二异氰酸酯和/或聚异氰酸酯。优选使用甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和特别是二苯基甲烷二异氰酸酯和聚亚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯的混合物(粗MDI)。所述异氰酸酯还可

以例如通过纳入异氰酸酯二聚体基团、氨基甲酸酯基、异氰脲酸酯基、碳化二亚胺基、脲基甲酸酯基特别是脲烷基团来改性。

[0085] 异氰酸酯组分(a2)还可以聚异氰酸酯预聚物的形式使用。这些预聚物在现有技术中是已知的。它们以已知方法制备,通过将上述聚异氰酸酯(a2)与含有对异氰酸酯呈活性的氢原子的化合物(b2)——优选多元醇——例如在约80℃的温度下反应以形成聚异氰酸酯预聚物。通常选择多元醇/聚异氰酸酯的比例以使得预聚物的NCO含量为8重量%至25重量%,优选10重量%至22重量%,特别优选13重量%至20重量%。

[0086] 聚氨酯基质优选使用粗MDI制备。

[0087] 在一个优选的实施方案中,选择异氰酸酯组分(a2)以使其粘度低于1300mPas,优选100mPas至800mPas,特别优选120mPas至600mPas,特别为180mPas至350mPas,所述粘度根据DIN 53019-1:2008(9.2.5-圆柱体旋转粘度计)在20℃下测量。

[0088] 在现有技术中,通常可将异氰脲酸酯基团纳入聚异氰酸酯中。为此目的使用优先形成异氰脲酸酯基团的催化剂,例如单独或结合叔胺的碱金属盐。异氰脲酸酯的形成产生阻燃性聚异氰脲酸酯(PIR)泡沫,其优选用于工业硬质泡沫中,例如作为隔热板或夹心元件用于建筑和结构中。

[0089] 为了本发明的目的,本发明的聚氨酯体系和聚氨酯泡沫优选基本不含有异氰脲酸酯基团。异氰脲酸酯基团与脲烷基团在泡沫中的比例优选低于1:10,特别优选低于1:100。特别地,在本发明的硬质聚氨酯泡沫中基本不存在聚异氰脲酸酯基团。

[0090] 在另一个优选的实施方案中,向化合物(b2)中加入物理发泡剂。物理发泡剂的加入导致粘度的显著降低。

[0091] 可用的化合物(b2)通常为含有至少两个对异氰酸酯呈活性的基团的化合物,即,含有至少两个对异氰酸酯基团呈活性的氢原子的化合物。其实例为含有OH基团、SH基团、NH基团和/或NH₂基团的化合物。

[0092] 作为多元醇,优选使用基于聚酯或聚醚醇的化合物。聚醚醇和/或聚酯醇的官能度优选为1.9至8,更优选2.4至7,特别优选2.9至6。

[0093] 化合物(b2)优选具有200mg KOH/g至1000mg KOH/g、优选250mg KOH/g至800mg KOH/g、特别优选300mg KOH/g至600mg KOH/g、非常特别优选300mg KOH/g至500mg KOH/g的羟基数。

[0094] 化合物(b2)优选包含通过已知方法制备的聚醚多元醇,所述方法例如由一种或多种在亚烷基中含有2至4个碳原子的环氧烷烃通过使用碱金属氢氧化物(例如氢氧化钠或氢氧化钾)或碱金属醇盐(例如甲醇钠、乙醇钠或乙醇钾或异丙醇钾)作为催化剂并加入至少一种含有2至8个、优选3至8个以结合形式的活性氢原子的起始分子的阴离子聚合,或通过使用Lewis酸(例五氯化锑、三氟化硼醚合物等)或漂白土作为催化剂的阳离子聚合制备聚醚多元醇。

[0095] 合适的环氧烷烃为,例如,四氢呋喃、1,3-环氧丙烷、1,2-或2,3-环氧丁烷、氧化苯乙烯,优选环氧乙烷和1,2-环氧丙烷。环氧烷烃可单独地、依次交替或混合使用。

[0096] 可用的起始分子为醇,例如,甘油、三羟甲基丙烷(TMP)、季戊四醇、蔗糖、山梨糖醇,以及胺,例如甲胺、乙胺、异丙胺、丁胺、苄胺、苯胺、甲苯胺、甲苯二胺、萘胺、乙二胺、二亚乙基三胺、4,4'-亚甲基二苯胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺

等。

[0097] 其他可用作起始分子的化合物为甲醛、苯酚和二乙醇胺或乙醇胺的缩合物, 甲醛、烷基苯酚和二乙醇胺或乙醇胺的缩合物, 甲醛、双酚A和二乙醇胺或乙醇胺的缩合物、甲醛、苯胺和二乙醇胺或乙醇胺的缩合物, 甲醛、甲酚、二乙醇胺或乙醇胺的缩合物, 甲醛、甲苯胺和二乙醇胺或乙醇胺的缩合物, 以及甲醛、甲苯二胺(TDA)和二乙醇胺或乙醇胺的缩合物等。

[0098] 优选使用蔗糖、甘油和TDA作为起始分子。

[0099] 多元醇混合物可任选地包含加速PU和/或PIR反应的催化剂作为成分(c2)。所用的催化剂(c2)通常为加速化合物(b2)的含羟基的化合物与异氰酸酯基团反应的化合物。

[0100] 可用的催化剂优选为有机锡化合物, 例如有机羧酸和/或碱性胺化合物的锡(II)盐, 所述胺化合物优选叔胺, 例如三乙胺和/或1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷以及2-乙基己酸(2-羟丙基)三甲基铵(CAS号62314-22-1)、甲酸(2-羟丙基)三甲基铵(CAS号62314-25-4)、2-((2-二甲基氨基)乙基)甲基氨基)乙醇(CAS号2212-32-0)和/或N,N',N''-三(二甲基氨基丙基)六氢三嗪(CAS号15875-13-5)、二甲基环己胺(CAS号98-94-2)。

[0101] 作为催化异氰脲酸酯结构形成的优选化合物(PIR催化剂), 使用乙酸钾、甲酸钾和/或辛酸钾, 特别优选乙酸钾。

[0102] 催化剂通常使用的量为0.001至5重量%, 特别为0.05至3.0重量%的催化剂, 基于化合物(b)的重量计。

[0103] 在本文中, 以防不确定, CAS号为明确的化学名称。

[0104] 化合物(b2)可任选的进一步包含化学发泡剂作为成分(c3)。作为化学发泡剂, 优选水或羧酸, 特别为甲酸。所述化学发泡剂通常使用的量为0.1至5重量%, 特别为1.0至3.0重量%, 基于化合物(b2)的重量计。

[0105] 如上所述, 化合物(b2)可包含物理发泡剂。这些为溶解或乳化于用于聚氨酯制备的原料中并且在聚氨酯形成条件下挥发的化合物。这些化合物例如为烃、卤代烃和其他化合物, 例如全氟烷烃如全氟己烷、含氯氟烃和醚、酯、酮和/或缩醛。这些化合物通常使用的量为1重量%至25重量%, 优选2重量%至20重量%, 特别优选3重量%至16重量%, 基于含有发泡剂的化合物(b2)的总重量计。

[0106] 含有至少两个对异氰酸酯呈活性的活性氢原子的化合物(b2)还包括可任选并用的扩链剂和/或交联剂。还优选使用二官能扩链剂、三官能和更高官能交联剂或任选的其混合物用于改变机械性能。

[0107] 作为扩链剂和/或交联剂, 优选使用烷醇胺, 特别是数均分子量低于0.4kmo1、优选0.06kmo1至0.3kmo1的二元醇和/或三元醇。

[0108] 扩链剂、交联剂或其混合物优选使用的量为1重量%至20重量%, 更优选2重量%至5重量%, 基于化合物(b1)——优选包含扩链剂、交联剂或其混合物的多元醇(但不包括物理发泡剂)——计。

[0109] 所述交联剂通常使用的量为1重量%至10重量%, 优选2重量%至6重量%, 基于包含扩链剂、交联剂或其混合物的化合物(b2)的总重量(但不包括物理发泡剂)计。

[0110] 在一个优选的实施方案中, 化合物(b2)包含用于增加交联密度的扩链剂作为成分(e5)。为了本发明的目的, 扩链剂为分子量为0.06kg/mo1至<0.4kg/mo1且含有2个对异氰酸

酯呈活性的氢原子的化合物。优选的实例为丁二醇、二甘醇、二丙二醇和乙二醇。

[0111] 所述扩链剂通常使用的量为2重量%至20重量%，优选4至15重量%，基于化合物(b2)的总重量计。这里未考虑物理发泡剂的量。

[0112] 交联剂(d2)和扩链剂(e2)可单独或结合化合物(b2)使用。

[0113] 化合物(b2)——优选为至少一种多元醇——的羟基数大于70mg KOH/g，优选大于100mg KOH/g，更优选大于150mg KOH/g，且其羟基优选小于或等于1000mg KOH/g，更优选小于800mg KOH/g以及特别优选小于600mg KOH/g。

[0114] 在聚氨酯基质的起始原料的反应中，聚异氰酸酯(a2)和化合物(b2)——优选多元醇——优选以这样的量反应，以使得基质的异氰酸酯指数为90至250，优选100至180，特别优选110至159。

[0115] 在一个优选的实施方案中，选择用于聚氨酯基质的起始原料的组分以使得所得泡沫具有根据DIN 53421测得的压缩强度(在泡沫密度为60kg/m³时)大于0.25N/mm²，优选大于0.3N/mm²，特别优选大于0.35N/mm²。

[0116] 添加剂(f)还可任选地纳入异氰酸酯(a1)和/或(a2)和/或化合物(b1)和/或(b2)中。为了本发明的目的，所述添加剂(f)为现有技术中已知的常规助剂和/或添加剂，但不包括物理发泡剂。可提及的实例有表面活性物质、稳泡剂、泡孔调节剂、填充剂、染料、颜料、阻燃剂、抗静电剂、水解抑制剂和/或抑制真菌剂和抑制细菌剂。

[0117] 本发明还提供由以下组成的隔热管

[0118] i)用于输送介质的内管，也被称为介质管

[0119] ii)包含本发明的硬质聚氨酯泡沫的隔热材料层，以及

[0120] iii)外管，介质管优选同心地位于该外管内。

[0121] 所述介质管(i)通常为外直径为1cm至120cm，优选4cm至110cm，以及长度为1m至24m，优选6m至16m的钢管。

[0122] 介质管外部布置有包含本发明的硬质聚氨酯泡沫的隔热材料层(ii)。该层通常具有1cm至20cm，优选2cm至15cm的厚度。

[0123] 在一个优选的实施方案中，隔热材料层的总泡沫密度小于110kg/m³，优选为50kg/m³至100kg/m³，特别优选为60kg/m³至90kg/m³。这里，总泡沫密度为分布于管的横截面和管长的泡沫密度。

[0124] 在另一个优选的实施方案中，包含本发明的聚氨酯泡沫的隔热材料层(ii)根据EN ISO 8497在50℃的平均温度下测得的热导率小于28mW/mK，优选为22mW/mK至27mW/mK，特别优选为22mW/mK至26.5mW/mK。

[0125] 外管(iii)包围隔热材料层，通常包含塑料(优选聚乙烯)，且通常壁厚度为1mm至30mm，优选5mm至30mm。外管(iii)的内直径优选为6cm至140cm，特别优选10cm至120cm。

[0126] 外管(iii)可任选地包含在挤压操作中组装的多个层。一个实例为在硬质聚氨酯泡沫和外管之间引入多层薄膜，所述薄膜包含至少一个金属层以改善阻隔作用。

[0127] 这类合适的外管记载于EP-A-960723中。

[0128] 在一个特别优选的实施方案中，隔热管为用于地面上铺设的区域供热管网的隔热复合外管，所述隔热管满足DIN EN 253的要求。

[0129] 最终，本发明提供一种用于制备隔热中空体——优选隔热管——的方法，其包含

以下步骤:

[0130] 1)制备一种中空体,该中空体优选为介质管和外管,且该介质管以这样的方式布置于外管内,以使得所有位置优选通过隔片形成优选均匀宽度的环形间隙,

[0131] 2)向空腔——优选为介质管和外管之间的环形间隙——内引入包含硬质聚氨酯泡沫成分和用于制备聚氨酯基质的起始原料的混合物,

[0132] 3)固化聚氨酯基质。

[0133] 在一个优选的实施方案中,所述隔热管通过间歇的管中管制备方法进行制备。在该方法中,内管(优选由钢制成)优选同心地被推进外管(也被称为护套管)中,以使得在两管之间形成环形间隙。用于使内管位于中心的隔片优选存在于内管(也被称为介质管)和护套管之间。原则上,相对生产时间稳定且用于使硬质聚氨酯泡沫成型的任何护套都适用作护套管。在一个优选的实施方案中,所述护套管由聚乙烯或折叠的螺旋焊缝金属片制成。

[0134] 在另一个优选的实施方案中,内管置于可重复使用的管模中,所述管模具包含两段或更多段且使反应混合物在管状中反应完全。随后通过挤压将护套管施用于PUR泡沫的顶部。该方法具有的优点在于,可以减少隔片的数量或可以完全省掉所述隔片。

[0135] 包含介质内管和外部护套管的组件也被称为具有中间环形间隙的双管。所述环形间隙填充有包含硬质聚氨酯泡沫成分和反应混合物的混合物。对于填充操作,所述双管设置有在两个方向上闭合环形间隙的端帽(9)以及设置有排气孔,以使气体能够在填充和固化操作期间逸出环形间隙。

[0136] 所述双管优选地在稍微倾斜的发泡台(6)上填充有混合物,且该管优选以 1° 至 10° ,更优选 1.5° 至 7° 的角度倾斜。所述双管优选设置有端帽(9)以使得混合物能仅仅在环形间隙中展开。

[0137] 通过聚氨酯计量器(4)向环形间隙引入仍以液体形式存在的液体混合物并且填充环形间隙,并随后固化。

[0138] 在另一个优选的实施方案中,所述混合物被强有力地压缩于空腔内,以使得端帽(9)无需管夹(7)即可推开。在泡沫开始冒出时通过塞子或自动阀来关闭端帽的排气孔。

[0139] 在用于制备隔热空腔(优选隔热管)的方法中,使用本发明的混合物产生以下优点:

[0140] 简化的和/或更快地制备相对大的空腔——优选相对长的管段,减小中空体总的泡沫密度,使泡沫密度分布更好,降低热导率,由于缩短固化时间而提高的生产率。由其制备的隔热空腔具有相应优点。

[0141] 本发明进一步提供硬质泡沫成分和/或具有上述特性的尚未完全固化的反应混合物用于制备包含之前制备的硬质泡沫成分的硬质聚氨酯泡沫。

[0142] 需明确的是,即使出于简化的原因,本申请中所述的全部实施方案应被看作是与所有其他实施方案各自被公开的,而不是一个实施方案与所有其他实施方案的每一个单独结合。

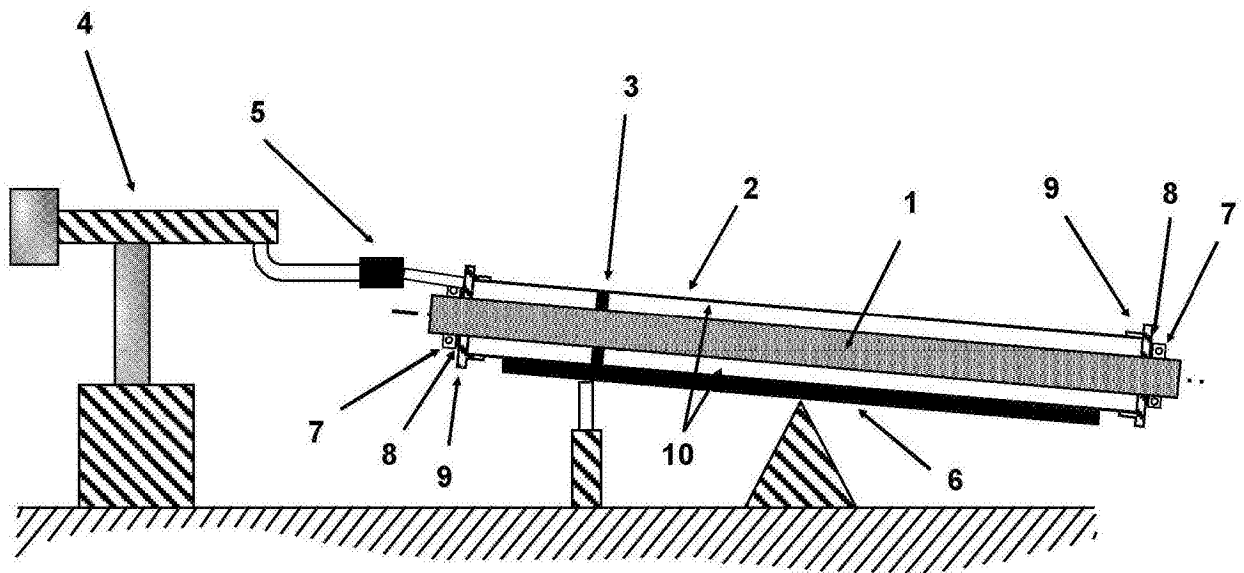


图1