



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1965009 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200580018960.X

(22) 申请日 2005.05.30

(30) 优先权数据

162450 2004.06.10 IL

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.12.08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IL2005/000554 2005.05.30

(87) PCT申请的公布数据

W02005/121248 EN 2005.12.22

(73) 专利权人 溴化物有限公司

地址 以色列比尔谢瓦

(72) 发明人 塞缪尔·布龙 阿里埃勒·斯卢兹尼

多里特·佩莱德 多里特·珀尔

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 于辉

(51) Int. Cl.

C08G 18/02 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C08J 9/04 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5338478 A, 1994.08.16, 说明书第1栏第50-55行, 第2栏第10-28行, 第4栏第47行.

US 5869565 A, 1999.02.09, 全文.

US 5693686 A, 1997.12.02, 全文.

US 5401785 A, 1995.03.28, 全文.

审查员 吴进高

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

柔性聚氨酯泡沫中的烧焦防止

(57) 摘要

一种用于阻燃的柔性聚氨酯泡沫的抗烧焦组合物,其包括组合形式的一种或多种抗氧化剂以及一种或多种有机酸的盐。

1. 一种用于阻燃的柔性聚氨酯泡沫的抗烧焦组合物,其包括组合形式的一种或多种抗氧化剂以及一种或多种有机酸的盐,其中所述有机酸的盐是 Ca、Zn 或 Ba 的盐。

2. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述有机酸选自饱和或不饱和的、脂肪族或芳香族一元或二元羧酸。

3. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述抗氧化剂选自酚和氨基氧清除剂。

4. 如权利要求 3 所述的组合物,其中所述酚是位阻酚。

5. 如权利要求 3 所述的组合物,其中所述氨基氧清除剂是烷基化的二苯基胺。

6. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述聚氨酯泡沫中使用的阻燃剂是含卤阻燃剂。

7. 如权利要求 6 所述的组合物,其中阻燃剂是三溴新戊醇。

8. 如权利要求 1 所述的组合物,其还包括环氧化合物。

9. 如权利要求 8 所述的组合物,其中所述环氧化合物选自双酚 A 的二缩水甘油醚。

10. 如权利要求 1 所述的组合物,其还包含选自以下的抗烧焦材料:Lankromark LZB287、Lankromark LZB413、LankromarkLZB 138、Mark CZ400、Mark CZ 118S、Mark BZ 592、Mark BZ 562、Mark BZ 555 和 Mark BZ 563 ;

其中所述的抗烧焦材料包含选自以下的抗烧焦成分:亚磷酸酯、亚磷酸三壬基苯基酯、亚磷酸烷基芳基酯、亚磷酸三异癸酯和亚磷酸二异癸基苯酯。

11. 如权利要求 1 所述的组合物,其中所述有机酸的盐是

12. 一种防止或减轻阻燃的柔性聚氨酯泡沫中的烧焦的方法,其包括在发泡之前向聚氨酯组合物中加入一种或多种抗氧化剂和一种或多种有机酸的盐以及一种或多种选自以下的抗烧焦材料:

Lankromark LZB287、Lankromark LZB413、Lankromark LZB 138、Mark CZ400、Mark CZ 118S、Mark BZ 592、Mark BZ 562、Mark BZ555 和 Mark BZ 563 ;

其中所述的抗烧焦材料包含选自以下的抗烧焦成分:亚磷酸酯、亚磷酸三壬基苯基酯、亚磷酸烷基芳基酯、亚磷酸三异癸酯和亚磷酸二异癸基苯酯。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中所述有机酸选自饱和或不饱和的、脂肪族或芳香族一元或二元羧酸。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其中所述有机酸的盐是 Ca、Zn、Ba 或 Sn 的盐。

15. 如权利要求 12 所述的方法,其中所述抗氧化剂选自酚和氨基氧清除剂。

16. 如权利要求 15 所述的方法,其中所述酚是位阻酚。

17. 如权利要求 15 所述的方法,其中所述氨基氧清除剂是烷基化的二苯基胺。

18. 如权利要求 12 所述的方法,其中所述聚氨酯泡沫中使用的阻燃剂是含卤阻燃剂。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其中阻燃剂是三溴新戊醇。

20. 如权利要求 12 所述的方法,其还包括加入环氧化合物。

21. 如权利要求 20 所述的方法,其中所述环氧化合物选自双酚 A 的二缩水甘油醚。

22. 如权利要求 12 所述的组合物,其中所述有机酸的盐是 PK4610。

柔性聚氨酯泡沫中的烧焦防止

技术领域

[0001] 本发明涉及防止柔性聚氨酯泡沫变色,变色是一种常被称作“烧焦”的现象。更具体而言,本发明涉及用于减轻或防止上述不良作用的新组合物。

背景技术

[0002] 烧焦是一种发生在泡沫块内的不良变色现象,会导致泡沫块呈现出从黄色到棕色的颜色。由于在泡沫块的中心内温度长时间内保持较高,因而这种变色特别明显。泡沫的内部接触高温导致变脆和常称作烧焦的中心变色。在极端情况下,这会点燃泡沫,有时引起灾难性后果。在一些严重情况下,会使物理性能变差,或者如果烧焦特别强,会引起新制的泡沫块自燃。很少有例外的是,阻燃剂例如五溴苯醚会恶化在低密度泡沫加工过程中产生的“烧焦”问题。

[0003] 已知的是,使用多元醇中的阻燃剂(FR)在聚氨酯(PU)泡沫中比非FR级产生更高级别的变色。很少有例外的是,对于水喷、柔性、厚板泡沫的制造商而言,阻燃剂产生了两个主要问题。它们增大了在低密度泡沫加工中产生的“烧焦”问题,它们加重了根据California TB 117标准的泡沫闷烧(smoldering)倾向。

[0004] 在1975就已研究了阻燃性三溴新戊醇(称作,FR-513,得自Dead Sea Bromine Group(DSBG))作为PU泡沫中的阻燃剂[J. H. Botkin, Scorch Inhibitors for Polyurethane Slabstock Foams, Adv. Urethane Sci. Technol., vol. 14, pp. 57-80, 1998]。

[0005] 本领域中已经提出了使用抗氧化剂,抗氧化剂在某种程度上可以减轻阻燃的多元醇和泡沫中恶化的烧焦和变色问题。然而,本领域的发明人调研的文献和进行的实验表明,当在配制品中存在含卤阻燃剂时,抗氧化剂本身不能极有效地防止烧焦。因此,本领域至今还没有对在柔性聚氨酯泡沫制造过程中发生的烧焦问题提出一种有效的解决方案。

[0006] 本发明的一个目的是提供一种抗烧焦组合物,其可有效地解决用含卤阻燃剂阻燃的柔性聚氨酯配制品的烧焦问题。

[0007] 本发明的另一个目的是提供一种克服现有技术缺点的抗烧焦组合物。

[0008] 本发明的另一个目的是提供一种防止或减轻柔性聚氨酯泡沫制造过程中出现的烧焦的方法。

[0009] 从下面的说明中将更清楚本发明的其他目的和优点。

[0010] 发明内容

[0011] 本发明涉及一种用于阻燃的柔性聚氨酯泡沫的抗烧焦组合物,其包括组合形式的一种或多种抗氧化剂以及一种或多种有机酸的盐。

[0012] 根据本发明优选的实施方案,有机酸选自饱和或不饱和的、脂肪族或芳香族一元或二元羧酸。根据本发明另一个优选的实施方案,有机酸的盐是Ca、Zn、Ba或Sn的盐。

[0013] 抗氧化剂的示例性和非限制性实例是酚和氨基氧清除剂,如位阻酚。

[0014] 氨基氧清除剂的示例性和非限制性实例包括烷基化的二苯基胺。

[0015] 根据本发明优选的实施方案,所述组合物还包含选自以下的抗烧焦材料:

Lankromark LZB287、Lankromark LZB413、LankromarkLZB138、Mark CZ400、Mark CZ 118S、Mark BZ 592、Mark BZ 562、Mark BZ 555、Mark BZ 563 和 PK4610 ;其中所述的抗烧焦材料包含选自以下的抗烧焦成分 :亚磷酸酯、亚磷酸三壬基苯基酯、亚磷酸烷基芳基酯、亚磷酸三异癸酯和亚磷酸二异癸基苯酯。

[0016] 根据本发明优选的实施方案,阻燃剂是含卤阻燃剂,例如 - 但不限于 - 三溴新戊醇。

[0017] 根据本发明另一个优选的实施方案,组合物还包括环氧化合物,如 - 但不限于 - 双酚 A 的二缩水甘油醚和其衍生物。

[0018] 在另一个方面中,本发明涉及一种防止或减轻阻燃的柔性聚氨酯泡沫中的烧焦的方法,包括在发泡之前向聚氨酯组合物中加入上述的一种或多种抗氧化剂和一种或多种有机酸的盐以及一种或多种选自以下的抗烧焦材料 :Lankromark LZB287、LankromarkLZB413、Lankromark LZB138、Mark CZ400、Mark CZ 118S、Mark BZ592、Mark BZ 562、Mark BZ 555、Mark BZ 563 和 PK4610 ;其中所述的抗烧焦材料包含选自以下的抗烧焦成分 :亚磷酸酯、亚磷酸三壬基苯基酯、亚磷酸烷基芳基酯、亚磷酸三异癸酯和亚磷酸二异癸基苯酯。

[0019] 从下面的示例性和非限制性实例可以更好地理解本发明的上述和其他目的和缺点。

[0020] 具体实施方式

[0021] 测试过程 :

[0022] 烧焦分析用的 MW 测试方案

[0023] 测试方法包括如下步骤 :

[0024] 1. 在正方形截面的小鞋盒中生产泡沫。

[0025] 2. 在起泡完成后 (经常小于 2 分钟),使用预定功率的微波 (MW) 炉加热泡沫预定时间。

[0026] 3. 然后在烘箱中在 $120 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下加热泡沫 2min。

[0027] 4. 泡沫在 RT (室温) 下再固化 15min。

[0028] 5. 在 RT 固化时间结束时,切割泡沫,观察烧焦。

[0029] 烧焦分析

[0030] 使用两种方法分析烧焦 :

[0031] 1. 使用数码相机对泡沫拍照。这样可以目测比较参考配制品的烧焦和目标配制品的烧焦。

[0032] 2. 使用分光光度计分析泡沫颜色。结果以常用的色空间 : L^*a^*b 表达,并根据 ASTM D-2244 进行。

[0033] 注 :烧焦强度随制备泡沫的周围物理条件 (经常是温度和相对湿度) 每天都有变化。这就是为何每天制备参考样品的原因。

[0034] 实施例

[0035] 泡沫制备

[0036] 0.65 升一次性杯子中制备混合物。从多元醇开始,一次加入一种组分。加入每一种组分后 (不包括甲苯二异氰酸酯 (TDI)),在 3500rpm 下剧烈混合混合物 10 秒。加入 TDI

后,混合物再混合 10 秒,然后倒入 25×25×17cm 硬纸盒中。监测在倒入硬纸盒中和发泡结束时之间的时间(发泡时间)。

[0037] 比较样品和结果

[0038] 在微波炉处理后,使用可以提供以 L*a*b 色空间表达的色测量的分光光度计测量泡沫上最暗区域上的抗烧焦组分和它们的组合。烧焦分析最相关的色参数是 Δb 和 ΔE。

[0039] 以相对于参考样品的归一化值给出色参数。如在 MW 炉过程中所解释的,烧焦倾向分析的特定方法要求制备新的参考泡沫,进行 MW 炉过程,并在测量的每一天进行测量。这种要求与各种实验条件如实验室中空气的温度和相对湿度对烧焦水平的影响有关。参考泡沫(不含抗烧焦组分)和含有具抗烧焦效果的各组分的泡沫的归一化的 Δb 和 ΔE 差计算如下:

[0040]

$$\Delta\Delta b(\text{归一化}) = \frac{\Delta b(\text{参考}) - \Delta b(\text{样品})}{\Delta b(\text{参考})} \cdot 100$$

[0041]

$$\Delta\Delta E(\text{归一化}) = \frac{\Delta E(\text{参考}) - \Delta E(\text{样品})}{\Delta E(\text{参考})} \cdot 100$$

[0042] 注:这些计算中,有时值大于 100,这是因为对于每种样品是将 Δb 和 ΔE 和工厂白色标准(factory white standard)相比。ΔΔb 和 ΔΔE 值越大,烧焦程度越低。

[0043] 两个级别的泡沫配制品列于表 I 和表 II 中:中密度泡沫(表 I)密度约 25Kg/m³;低密度泡沫(表 II)密度约 15Kg/m³。

[0044] 组分:A01 和 A05 是 Goldschmidt (Degussa) 生产的抗氧化剂,含有位阻酚和芳二胺的组合物。

[0045] Epoxy 828 是双酚 A 的二缩水甘油醚(DGEBA)。

[0046] ESBO = 环氧化大豆油。

[0047] 表中 FR-513 线以下的所有其他组分是有机酸的金属盐(Ca、Zn、Ba、Ti)。

[0048] 表 I 正常密度泡沫

[0049]

组分	1	2	3	4	5	6	7	8	9
多元醇	100	100	100	100	100	100	100	100	100
水	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2
硅 8228	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
胺 Dabco 33LV	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
胺 BDE	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
锡 T-9	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
甲苯二异氰酸酯 (TDI)	56.31	56.31	56.31	56.31	56.31	56.31	56.31	56.31	56.31
FR-513	5	5	5	5	5	5	5	5	5
A05	0.42	0.21	0.85						
硬脂酸钙 (CaSt)	0.42	0.21							
PK4610	0.42	0.21							
Epoxy 828			0.85		0.1	0.1	0.21		
ESB0				1.7					
LZB 138					0.21			0.21	0.21
A0 1					0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
CZ400						0.21		0.21	
CZ 118S							0.21		0.21
△ △ b	90.13	106.1	49.17	-132.6	82.32	77.06	93.93	84.58	102.9
△ △ E	17.04	、10.84	18.34	-99.43	27.61	32.67	30.14	37.42	33.98

[0050] 表 II 低密度泡沫

[0051]

组分	1	2	3	4	5	6
多元醇	100	100	100	100	100	100
水	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25	5.25
硅 8228	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
胺 Dabco 33LV	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
胺 BDE	0.046	0.046	0.046	0.046	0.046	0.046
锡 T-9	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37	0.37
二氯甲烷 (MeCl)	11	11	11	11	11	11
TDI	71.1	71.1	71.1	71.1	71.1	71.1
FR-513	15	15	15	15	15	15
A05			0.1	0.3		0.2
Epoxy 828	0.5	1.0				
BM270					1.0	0.2
LZB287						0.6
Δ Δ b	-14.11	24.37	-15.10	-77.1	95.29	50.90
Δ Δ E	0	13.73	-10.13	-41.03	27.80	11.70

[0052] 从表 I 和表 II 结果可以清楚地看出,本发明的组合物实现了实质上的改进。

[0053] 表 I 和表 II 的实施例中用作抗烧焦组分的材料的符号和组成列于表 III 中。

[0054] 表 III- 用作抗烧焦材料组分的组成

[0055]

制造商	名称	组分	状态	
Akcros	Lankromark LZB287	1) 油酸钡 叔丁基苯甲酸钡	40%	
		2) 2-乙基己酸锌	5-10%	
		3) 亚磷酸酯	20-40%	
		4) 2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇	5-10%	
		5) 酚	5-10%	
	Lankromark LZB413	1) 2-乙基己酸钡 油酸钡 叔丁基苯甲酸钡	20%	液体
		2) 2-乙基己酸锌	1-5%	
		3) 叔丁基苯甲酸锌	1-5%	
		4) 亚磷酸酯	20-40%	
		5) 亚磷酸三壬基苯基酯	1-5%	
		6) 2-(2-丁氧基乙氧基乙醇)		
	Lankromark LZB138	1) 钡化合物(金属钡%)	2-15%	液体
		2) 酚	1-5%	
	Lankroflex E2307	1) 环氧化大豆油	> 99%	液体
	Tinstab BTS71S	1) 正丁基锡三(2-乙基己硫基-乙醇酸盐)	~20%	液体
2) 二正丁基锡双(2-乙基己硫基-乙醇酸盐)		~70%		

[0056]

	Tinstab BM270	1) 二正丁基锡双(甲基马来酸盐)	~95%	液体
Shell	Epoxy 828		~100%	液体
Goldschmidt	Ortegol AO1	空间位阻酚衍生物	66.7%	
		烷基化的二苯基胺	33.3%	
	Ortegol AO5	空间位阻酚衍生物	70-72%	
		烷基化的二苯基胺	20-22%	
Crompton	Mark CZ 400 (Ca/Zn 稳定剂)	2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇	<10%	液体
		亚磷酸烷基芳基酯	55-65%	
		4-(1,1-二甲基乙基)苯甲酸钙	<10%	
	Mark CZ 118S (Ca/Zn 稳定剂)	亚磷酸三壬基苯基酯	30-40%	液体
		其他成分 - 未列出		
	Mark BZ 592 (Ba/Zn 稳定剂)	溶剂石脑油, 轻质芳香物	<10%	液体
钡化合物		35-45%		
亚磷酸三异癸酯		<25%		

[0057] 表 III- 用作抗烧焦材料组分的组成 (续)

[0058]

制造商	名称	组分	状态	
Crompton	Mark BZ 562 (Ba/Zn 稳定剂)	溶剂石脑油, 轻质芳香物	<10%	液体
		亚磷酸烷基芳基酯	20-30%	
		双(p-壬基酚)锌	<3%	
		钡化合物	35-45%	
	Mark BZ 555 (Ba/Zn 稳定剂)	磷酸三(2-乙基己基巯基乙酸)酯	5-15%	液体
		亚磷酸二异癸基苯酯	25-35%	
		溶剂石脑油, 轻质芳香物	5-15%	
		钡化合物	20-30%	
	Mark BZ 563 (Ba/Zn 稳定剂)	亚磷酸二异癸基苯酯	30-50%	液体
		2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇	<5%	
		双(p-壬基酚)锌	<5%	
		钡化合物	20-30%	

[0059] 表 I 中的实施例 3 和表 II 中的实施例 3 和 4 分别证实了使用抗氧化剂, 即位阻酚和烷基化的二苯基二胺的混合物, 单独或与环氧部分一起, 不能防止含溴 FR 配制品中的烧焦。单独环氧化物例如 DGEBA 或 ESBO 也没有作用 (表 I 中的实施例 4 和表 II 中的实施例 1 和 2)。然而, 加入各种有机酸的金属盐和选自以下的抗烧焦材料: Lankromark LZB287、Lankromark LZB413、Lankromark LZB138、Mark CZ400、Mark CZ 118S、Mark BZ 592、Mark BZ 562、Mark BZ 555、Mark BZ 563 和 PK4610; 所述的抗烧焦材料包含选自以下的抗烧焦成分: 亚磷酸酯、亚磷酸三壬基苯基酯、亚磷酸烷基芳基酯、亚磷酸三异癸酯和亚磷酸二异癸基苯酯, 明显改进了包括含溴阻燃剂的聚氨酯柔性泡沫配制品的抗烧焦性 (实施例 8, 9- 表 I, 和实施例 5, 6- 表 II)。

[0060] 所有上述说明用于说明目的, 不以任何方式限制本发明。在本发明的精神内可以在其方式和系统中做出各种变化。