



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103172815 A

(43) 申请公布日 2013. 06. 26

(21) 申请号 201210518231. 2

C08L 75/08(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 05

C09J 175/08(2006. 01)

(71) 申请人 上海东大化学有限公司

C09K 8/42(2006. 01)

地址 201508 上海市金山区金山卫镇老卫清  
路 1089 号 1 幢 1109 室

(72) 发明人 于鹏程 王立停 王琳琳 董建国  
王振波

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司  
31002

代理人 胡美强 余化鹏

(51) Int. Cl.

C08G 18/48(2006. 01)

C08G 18/61(2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

一种改性聚氨酯材料的原料组合物及其制备  
方法和应用

(57) 摘要

本发明公开一种改性聚氨酯材料原料组合物及其制备方法和应用。该原料组合物包括组合料 A 和 B :A 和 B 不存在于同一组分中 ; 组合料 A :19~39% 聚氧化丙烯多元醇、60~80% 环氧乙烷改性硅氧烷聚合物和 1% 金属催化剂 ; 组合料 B :9. 99999%~19. 99999% 聚醚多元醇、80%~90% 多异氰酸酯和 0. 00001% 储存稳定剂 ; 制备方法 : 组合料 A : 聚醚多元醇、改性剂、催化剂混合 , 15~40°C 温度 100~120rpm 搅拌 3~4 小时 ; 组合料 B : 聚醚多元醇升温 80~100°C , 搅拌 , 抽真空脱水脱气至水分含量 0. 05% 以下 , 降温至 10~40°C 加入多异氰酸酯 , 80~85°C 反应 2~3 小时 , 降温至 10~40°C , 加入储存稳定剂 , 搅拌均匀 , 即可。该原料组合物具有反应温度低、不燃性、反应速度快、流动性好等优点。

1. 一种改性聚氨酯材料的原料组合物的制备方法,其特征在于:

其包括组合料A和组合料B,所述的组合料A和组合料B不存在于同一组分中;

其中,组合料A原料包括:19%-39%的聚醚多元醇、60%-80%的改性剂和1%的催化剂;所述的组合料B原料包括:9.99999%-19.99999%的聚醚多元醇、80%-90%的多异氰酸酯和0.00001%的储存稳定剂;所述的百分比为占个组分的重量百分比;

其中,所述的聚醚多元醇包括聚氧化丙烯多元醇;所述的改性剂包括环氧乙烷改性硅氧烷聚合物;所述的催化剂包括金属类催化剂;

其制备方法为:

组合料A的制备:按照上述配方将所述的聚醚多元醇、改性剂、催化剂混合,在15-40℃温度下以100rpm~120rpm的速度搅拌3-4小时,即可;

组合料B的制备:按照上述配方将聚醚多元醇升温至80-100℃,搅拌,抽真空脱水脱气至聚醚多元醇中水分含量在0.05%以下,降温至10-40℃加入多异氰酸酯,在80-85℃反应2-3小时,降温至10-40℃,加入储存稳定剂,搅拌均匀,即可。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:组合料A中所述的聚醚多元醇为聚氧丙烯二元醇;较佳的,所述的聚氧丙烯二元醇为羟值为54-57mgKOH/g的聚氧化丙烯二元醇和/或羟值为110-114mgKOH/g的聚氧化丙烯二元醇;

组份B中所述的聚氧化丙烯多元醇为聚氧丙烯二元醇和/或聚氧丙烯三元醇;较佳的,所述的聚氧丙烯二元醇为相对分子量为400±10的聚氧化丙烯二元醇;更佳的,所述的聚氧丙烯二元醇为羟值为274-286mgKOH/g的聚氧化丙烯二元醇、羟值为54-57mgKOH/g的聚氧化丙烯二元醇和羟值为110-114mgKOH/g的聚氧化丙烯二元醇中的一种或多种;所述的聚氧丙烯三元醇为相对分子量为300±10的聚氧化丙烯三元醇。

3. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述的环氧乙烷改性硅氧烷聚合物的分子量为1000±10;较佳的,所述的环氧乙烷改性硅氧烷聚合物选自上海东大化学自产的改性剂T-20。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述的金属类催化剂为二月桂酸二丁基锡和/或丁酸亚锡。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述的多异氰酸酯包括多亚甲基多苯基多异氰酸酯;较佳的,所述的多亚甲基多苯基多异氰酸酯为日本NPU公司的多亚甲基多苯基多异氰酸酯、烟台万华的多亚甲基多苯基多异氰酸酯和上海拜耳公司的多亚甲基多苯基多异氰酸酯中的一种或多种。

6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述的储存稳定剂包括磷酸和/或苯甲酰氯。

7. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于:所述的组合料A中的各原料在反应釜中混合;较佳的,所述的组合料A中的各原料搅拌后进行装桶;

所述的组合料B中的各原料在反应釜中反应;较佳的,所述的组合料B中的各原料搅拌后进行装桶;

所述的组合料B中,抽真空脱水脱气2-3小时。

8. 一种由权利要求1至7任一项所述的制备方法制得的改性聚氨酯材料的原料组合物;较佳的所述的聚氨酯材料的原料组合物是一种无规共聚物。

9. 如权利要求 8 所述的改性聚氨酯材料的原料组合物在制备改性聚氨酯材料中的应用。

10. 如权利要求 9 所述的应用,其特征在于:使用时,将组合料 A、B 按体积比 A:B 为 (1~1.05):(1~1.05) 混合均匀,待固化,即可。

## 一种改性聚氨酯材料的原料组合物及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种改性聚氨酯材料的原料组合物及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着我国矿业开采的大力发展，新建大型井工矿纷纷投产，老矿开采深度逐渐增加，而在煤矿生产过程经常遇到断层、褶曲及裂隙等地质构造，容易出现大面积冒顶和突水事故，严重威胁煤矿井下的生产安全。迫切需要稳定岩层、固化破裂的岩层及碎石等加固材料、填充材料的技术与产品，化学灌浆中主要是聚氨酯、环氧树脂、脲醛树脂等，而脲醛树脂以甲醛为主要成分、环氧树脂以糠醛为稀释剂，二者都含有有毒成分，限制了其推广应用。传统的聚氨酯类材料的阻燃性是靠含高氯离子类化合物，一旦材料着火，产生的气体的毒性很大，也存在危险性，因此对传统的聚氨酯类经行改性，既能保留其本身优异的性能，如固化快、强度高等，又避免不安全的缺陷，得到一种固化速度快、无溶剂、高闪点、不可燃等优势，这一突破进展，将会高产高效矿井工作，对煤炭工业的快速、健康发展具有重要的现实意义。

### 发明内容

[0003] 本发明所要解决的技术问题是克服现有填充材料在使用过程中费时、费力、施工难度大，且存在极大的安全事故隐患等问题，提供一种改性聚氨酯材料的原料组合物及其制备方法和应用。本发明制备的改性聚氨酯材料的原料组合物具有反应温度低、不燃性、反应速度快、流动性好等优点；制得的改性聚氨酯材料具有粘结性强、抗压强度高、阻燃性能和抗静电性能好、且不受水的影响，能有效的加固堵水等优点。

[0004] 本发明的目的之一是，提供一种改性聚氨酯材料的原料组合物的制备方法，其包括组合料A和组合料B，所述的组合料A和组合料B不存在于同一组分中；

[0005] 其中，组合料A原料包括：19%-39%的聚醚多元醇、60%-80%的改性剂和1%的催化剂；组合料B原料包括：9.99999%-19.99999%的聚醚多元醇、80%-90%的多异氰酸酯和0.00001%的储存稳定剂；所述的百分比为占个组分的重量百分比；

[0006] 其中，所述的聚醚多元醇包括聚氧化丙烯多元醇；所述的改性剂包括环氧乙烷改性硅氧烷聚合物；所述的催化剂包括金属类催化剂；

[0007] 其制备方法为：

[0008] 组合料A的制备：按照上述配方将所述的聚醚多元醇、改性剂、催化剂混合，在15-40℃温度下以100rpm~120rpm的速度搅拌3-4小时，即可；

[0009] 组合料B的制备：按照上述配方将聚醚多元醇升温至80-100℃，搅拌，抽真空脱水脱气至聚醚多元醇中水分含量在0.05%以下，降温至10-40℃加入多异氰酸酯，在80-85℃反应2-3小时，降温至10-40℃，加入储存稳定剂，搅拌均匀，即可。

[0010] 较佳的，组合料A中所述的聚醚多元醇为聚氧丙烯二元醇；更佳的，所述的聚氧丙烯二元醇为羟值为54-57mgKOH/g的聚氧化丙烯二元醇(DL-2000)和/或羟值为

110~114mgKOH/g 的聚氧化丙烯二元醇 (DL-1000) ;

[0011] 较佳的,组份 B 中所述的聚氧化丙烯多元醇为聚氧丙烯二元醇和 / 或聚氧丙烯三元醇;更佳的,所述的聚氧丙烯二元醇为相对分子量为 400±10 的聚氧化丙烯二元醇;进一步更佳的,所述的聚氧丙烯二元醇为羟值为 274~286mgKOH/g 的聚氧化丙烯二元醇 (DL-400)、羟值为 54~57mgKOH/g 的聚氧化丙烯二元醇 (DL-2000) 和羟值为 110~114mgKOH/g 的聚氧化丙烯二元醇中 (DL-1000) 的一种或多种;所述的聚氧丙烯三元醇为相对分子量为 300±10 的聚氧化丙烯三元醇 (MN-303)。

[0012] 较佳的,所述的环氧乙烷改性硅氧烷聚合物的分子量为 1000±10;更佳的,所述的环氧乙烷改性硅氧烷聚合物选自上海东大化学自产的改性剂 T-20。

[0013] 本发明中,所述的金属类催化剂为本领域常规的聚氨酯合成金属类催化剂;较佳的,所述的金属类催化剂为二月桂酸二丁基锡和 / 或丁酸亚锡。

[0014] 本发明中,所述的多异氰酸酯为本领域常规的多异氰酸酯;较佳的,所述的多异氰酸酯包括多亚甲基多苯基多异氰酸酯;更佳的,所述的多亚甲基多苯基多异氰酸酯为日本 NPU 公司的多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (MR200)、烟台万华的多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (PM200) 和上海拜耳公司的多亚甲基多苯基多异氰酸酯 (44V20) 中的一种或多种。

[0015] 本发明中,所述的储存稳定剂为本领域常规的储存稳定剂;较佳的,所述的储存稳定剂包括磷酸和 / 或苯甲酰氯。

[0016] 较佳的,所述的组合料 A 中的各原料在反应釜中混合;较佳的,所述的组合料 A 中的各原料搅拌后进行装桶。

[0017] 较佳的,所述的组合料 B 中的各原料在反应釜中反应;较佳的,所述的组合料 B 中的各原料搅拌后进行装桶。

[0018] 较佳的,所述的组合料 B 中,抽真空脱水脱气 2~3 小时。

[0019] 本发明的目的之二是,提供上述改性聚氨酯材料的原料组合物的制备方法制得的改性聚氨酯材料的原料组合物。该聚氨酯材料的原料组合物是一种无规共聚物。

[0020] 本发明的目的之三是,提供一种改性聚氨酯材料的原料组合物在制备改性聚氨酯材料中的应用。

[0021] 较佳的,使用时,将组合料 A、B 按体积比 A : B 为 (1~1.05) :(1~1.05) 混合均匀,待固化,即可。

[0022] 本发明制备的改性聚氨酯材料可以应用于岩层、空洞、裂缝中;使用时,将改性聚氨酯材料注入岩层、空洞、裂缝中,待固化,即可。较佳的,所述的注入岩层、空洞、裂缝使用注浆泵进行。

[0023] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0024] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0025] 本发明的积极进步效果在于:

[0026] 本发明制备的改性聚氨酯材料的原料组合物具有反应温度低、不燃性、反应速度快、流动性好等优点;制得的改性聚氨酯材料具有粘结性强、抗压强度高、阻燃性能和抗静电性能好、且不受水的影响,能有效的加固堵水等优点。本发明制备的改性聚氨酯材料使用时不产生三废,质量稳定,与岩层紧密粘结在一起,具备足够的强度,起到加固效果,有效的

解决了岩体的支护,使破碎岩体粘成整体,提高自身的支撑力。本发明制备的改性聚氨酯材料在遇到涌水情况时,能起到有效的堵水效果同时可以经济方便快捷有效预防和减少事故的发生,减少人员、财产损失和停产及被迫关闭风险,为社会带来巨大的社会效益。

### 具体实施方式

[0027] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0028] 下述实施例中所用原料的来源厂家及型号见表 1。

[0029] 表 1 :原料来源厂家及型号

[0030]

原料	来源厂家及型号
环氧乙烷改性硅氧烷聚合物	上海东大化学 T-20
聚氧化丙烯二元醇 (DL-400)	蓝星东大
聚氧化丙烯二元醇 (DL-2000)	蓝星东大
聚氧化丙烯二元醇中 (DL-1000)	蓝星东大
聚氧化丙烯三元醇 (MN-303)	蓝星东大
二月桂酸二丁基锡	美国气体
丁酸亚锡	美国气体
MR200	日本 NPU
PM200	烟台万华
44V20	上海拜耳
磷酸	上海凌云试剂
苯甲酰氯	上海凌云试剂

[0031] 以下实施例中各组分重量单位除特别说明外均为 kg。

[0032] 实施例 1

[0033] 组合料 A :

[0034] DL-2000 : 10

[0035] DL-1000 : 9

[0036] 环氧乙烷改性硅氧烷聚合物 : 80

[0037] 二月桂酸二丁基锡 : 1

[0038] 组合料 B :

[0039] DL-400 : 19. 99999

[0040] PM200 : 80

[0041] 磷酸 : 0. 00001

[0042] 制备组合料 A : 投入计量好的 DL-2000、DL-1000、改性剂、二月桂酸二丁基锡投入反应釜中, 在 40℃ 温度下以 100rpm 的搅拌速度搅拌 3 小时, 即可装桶。

[0043] 制备组合料 B : 将基于配方量的 DL-400 常温下投入反应釜, 升至 80℃, 搅拌, 抽真空脱水脱气 3 小时, 至水分含量在 0.05% 以下, 降温至 40℃ 加入计量好的 PM200, 在 85℃ 反应 3 小时, 降温至 40℃, 加入计量好的磷酸, 搅匀, 装桶。

[0044] 使用时, 将 A、组合料 B 按 A : B=1 : 1 的体积比混合均匀, 用注浆泵注入岩层、空洞、裂缝中待固化后即可。

[0045] 实施例 2

[0046] 组合料 A :

[0047] DL-1000 : 25

[0048] 环氧乙烷改性硅氧烷聚合物 : 74. 2

[0049] 二月桂酸二丁基锡 : 1

[0050] 组合料 B :

[0051] MN-303 : 9. 99999

[0052] PM200 : 90

[0053] 苯甲酰氯 : 0. 00001

[0054] 制备组合料 A : 投入计量好的 DL-1000、改性剂、二月桂酸二丁基锡投入反应釜中, 在 15℃ 温度下以 150rpm 的搅拌速度搅拌 3 小时, 即可装桶。

[0055] 制备组合料 B : 将基于配方量的 MN-303 常温下投入反应釜, 升至 100℃, 搅拌, 抽真空脱水脱气 2 小时, 至水分含量在 0.05% 以下, 降温至 10℃ 加入计量好的 PM200, 在 80℃ 反应 2 小时, 降温至 10℃, 加入计量好的苯甲酰氯, 搅匀, 装桶。

[0056] 使用时, 将 A、组合料 B 按 A : B=1 : 1 的体积比混合均匀, 用注浆泵注入岩层、空洞、裂缝中待固化后即可。

[0057] 实施例 3

[0058] 组合料 A :

[0059] DL-2000 : 39

[0060] 环氧乙烷改性硅氧烷聚合物 : 60

[0061] 二月桂酸二丁基锡 : 1

[0062] 组合料 B :

[0063] DL-1000 : 19. 99999

[0064] 44V20 : 80

[0065] 苯甲酰氯 : 0. 00001

[0066] 制备组合料 A : 投入计量好的 DL-2000、改性剂、二月桂酸二丁基锡投入反应釜中, 在 30℃ 温度下以 115rpm 的搅拌速度搅拌 4 小时, 即可装桶。

[0067] 制备组合料 B : 将基于配方量的 DL-400 常温下投入反应釜, 升至 90℃, 搅拌, 抽真

空脱水脱气 2.5 小时,至水分含量在 0.05% 以下,降温至 20℃加入计量好的 44V20,在 80℃反应 3 小时,降温至 30℃,加入计量好的苯甲酰氯,搅匀,装桶。

[0068] 使用时,将 A、组合料 B 按 A :B=1 :1 的体积比混合均匀,用注浆泵注入岩层、空洞、裂缝中待固化后即可。

[0069] 实施例 4

[0070] 组合料 A :

[0071]	DL-1000 :	15
[0072]	环氧乙烷改性硅氧烷聚合物 :	85
[0073]	二月桂酸二丁基锡 :	1
[0074]	组合料 B :	
[0075]	DL-2000 :	14.99999
[0076]	MN-303 :	5
[0077]	PM200 :	80
[0078]	苯甲酰氯 :	0.00001

[0079] 投入计量好的 DL-1000、改性剂、二月桂酸二丁基锡投入反应釜中,在 40℃温度下以 120rpm 的搅拌速度搅拌 3.5 小时,即可装桶。

[0080] 制备组合料 B :将基于配方量的 DL-400 常温下投入反应釜,升至 85℃,搅拌,抽真空脱水脱气 2.5 小时,至水分含量在 0.05% 以下,降温至 20℃加入计量好的 PM200,在 82℃反应 3 小时,降温至 30℃,加入计量好的苯甲酰氯,搅匀,装桶。

[0081] 使用时,将 A、组合料 B 按 A :B=1 :1 的体积比混合均匀,用注浆泵注入岩层、空洞、裂缝中待固化后即可。

[0082] 实施例 5

[0083] 组合料 A :

[0084]	DL-2000 :	29
[0085]	DL-1000 :	10
[0086]	环氧乙烷改性硅氧烷聚合物 :	60
[0087]	丁酸亚锡 :	1
[0088]	组合料 B :	
[0089]	MN-303 :	10
[0090]	MR200 :	90
[0091]	苯甲酰氯 :	0.00001

[0092] 制备组合料 A :投入计量好的 DL-1000、改性剂、丁酸亚锡投入反应釜中,在 25℃温度下以 200rpm 的搅拌速度搅拌 3 小时,即可装桶。

[0093] 制备组合料 B :将基于配方量的 N-303 常温下投入反应釜,升至 100℃,搅拌,抽真空脱水脱气 2 小时,至水分含量在 0.05% 以下,降温至 40℃加入计量好的 MR200,在 85℃反应 3 小时,降温至 40℃,加入计量好的苯甲酰氯,搅匀,装桶。

[0094] 使用时,将 A、组合料 B 按 A :B=1 :1 的体积比混合均匀,用注浆泵注入岩层、空洞、裂缝中待固化后即可。

[0095] 效果实施例 1

[0096] 表 1 为本发明的实施例 1~5 制得的改性聚氨酯材料的原料组合物及其制得的改性聚氨酯材料的性能数据。

[0097] 表 1 :改性聚氨酯材料的原料组合物及其制得的改性聚氨酯材料的性能

[0098]

	粘度(23℃)/mPa.s		粘结强度/MPa	抗压强度/MPa	阻燃性	抗静电性
	组合料 A	组合料 B				
实施例 1	480	500	5.5	52	不燃	$\times 10^8$
实施例 2	410	540	5.3	54	不燃	$2.5 \times 10^8$
实施例 3	450	550	5.3	56	不燃	$3 \times 10^8$
实施例 4	430	540	5.4	54	不燃	$2.6 \times 10^8$
实施例 5	500	550	5.3	52	不燃	$1.8 \times 10^8$
常规 DK-1	200	230	5	60	MT-113 标准	$4 \times 10^{12}$

[0099] 其中,所述的粘结强度、抗压强度、阻燃型和抗静电性均为该聚氨酯材料的原料组合物制得的改性聚氨酯材料的性能。

[0100] 其中,所述的 DK-1 是上海东大聚氨酯有限公司的产品。

[0101] MT-113 为煤矿井下用聚合物制品阻燃抗静电性通用试验方法和判定规则。

[0102] 由上表可知,本发明提供的适用于改性聚氨酯材料,以较低的料液粘度 (22℃, 400--600mPa. s) 保证了料液较好的流动性,以满足更长的注浆孔深度 (5~10 米),并且最终达到 50Mpa 以上的压缩强度,与岩层的粘结强度在 5MPa 以上。材料完全不燃,低放热量,抗静电性  $\leq 3 \times 10^8$ ,同时能起到堵水的作用,适合用于各种矿中的加固堵水。