

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29C 44/46

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193795.2

[45]授权公告日 2001 年 5 月 23 日

[11]授权公告号 CN 1066095C

[22]申请日 1995.6.16 [24]颁证日 2001.1.27

[21]申请号 95193795.2

[30]优先权

[32]1994.6.28 [33]DE [31]P4422568.7

[86]国际申请 PCT/EP95/02322 1995.6.16

[87]国际公布 WO96/00644 英 1996.1.11

[85]进入国家阶段日期 1996.12.25

[73]专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

共同专利权人 亨内克机械制造有限公司

[72]发明人 R·艾本 W·埃贝林

H·M·苏尔茨巴赫 R·拉芬尔

[56]参考文献

EP378243 1990.7.18 B29C44/34

EP587078 1994.3.16 CO8J9/00

US3833202 1974.9.3 B29C47/12

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

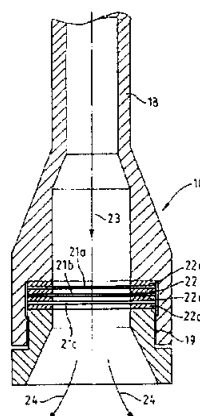
审查员 何文

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 9 页

[54]发明名称 用加压溶解的二氧化碳生产泡沫的方法和装置

[57]摘要

本发明提出用两成分反应性混合物并以二氧化碳作为膨胀剂生产泡沫塑料的方法和装置,其中将至少一种反应性成分与二氧化碳加压混合,该混合物然后与其他反应性成分混合而形成可发泡的反应性混合物,再将该混合物膨胀和熟化或固化而获得最终产品。可发泡的反应性混合物经至少一个细孔筛或筛网(21a,21b,21c)膨胀至常压。



权 利 要 求 书

1. 采用至少两种反应性成分并以二氧化碳作为膨胀剂生产聚氨酯泡沫塑料的方法，其中包括将至少一种反应性成分与二氧化碳加压混合而制成含有液态二氧化碳的混合物，将所得混合物与另一反应性成分混合而形成可发泡的反应性混合物，使该反应性混合物膨胀并使所得泡沫塑料产品熟化，其特征在于可发泡的反应性混合物在500/sec以上的剪切速度下通过细分成大量的单一物流而进行膨胀，并且将所述反应性混合物通过至少一个孔径为0.025-0.3mm的细孔筛而进行所述膨胀。
2. 在生产聚氨酯泡沫塑料的过程中将含有液态二氧化碳的可发泡的两成分反应性混合物从反应性成分进行混合的混合装置送入模具或传送带的装置，其特征在于在模具或传送带与混合装置之间设置至少一个孔径为0.025-0.3mm的细孔筛。

说明书

用加压溶解的二氧化碳生产泡沫塑料的方法和装置

5

发明背景

本发明涉及用加压溶解的二氧化碳作为膨胀剂生产泡沫塑料的方法和装置，其中待膨胀物质与优选为液态的二氧化碳加压混合后膨胀而形成泡沫塑料。所用可膨胀的物质尤其是要膨胀后才开始进行的加聚反应或缩聚反应而熟化或固化形成泡沫塑料的液态塑料原料或原料产品。

在聚氨酯泡沫塑料生产过程中，将液态或固态膨胀剂加入至少一种反应成分(聚异氰酸酯和含有可与异氰酸酯基反应的氢原子的化合物，尤其是多元醇)中。然后混合加入其他成分并且所得混合物以间歇方式加入模具中或以连续方式送到传送带上，在模具中或传送带上混合物发泡和熟化或固化。

为了制成这种泡沫塑料，实际上已采用大量方法。常用低温下蒸发的液体(如低分子量含氯氟的烃，二氯甲烷，戊烷等)。这些材料从液态反应混合物中蒸发而形成泡孔。也可强制使空气通过反应混合物或将其通入成分之一中(机械发泡方法)。

最后，在聚氨酯泡沫塑料情况下，常将水作为膨胀剂加入多元醇成分中。在与异氰酸酯成分混合后水通过与异氰酸酯反应释放出作为膨胀剂的二氧化碳(化学发泡方法)。

常用液态二氧化碳作为膨胀剂，因为环境可接受和工业上卫生并且液体二氧化碳在多元醇成分中溶解性比较高。在这方面，可参见英国专利 803771 和美国专利 3184419, 4337318 和 5120770。但是，液态二氧化碳在实践上并不接受，其原因显然是由于反应混合物从 10-20 巴之间的压力下进行必要的膨胀期间难于形成均匀的泡沫塑料。问题的一方面是二氧化碳蒸发相当突然以使反应混合物体积增加很大如达到约 10 倍，这是难于控制的。另一方面，反应混合物倾向于阻止二氧化碳的释放，其中可达到有关温度下 CO_2 平衡蒸汽压以下 3-6 巴，因此会出现二氧化碳突然爆炸性释放，结果是在泡沫塑料内形成大孔或

大泡孔。

根据 Cannon Group 的公司文献所述,用液态二氧化碳而出现的膨胀问题可通过向反应混合物中加氧而形成发泡中心或泡核(bubble nuclei),分阶段进行膨胀和设计特殊的装置来积聚泡沫塑料而加以克服。但这些方法的细节还未见出版和已知。

附图简要说明

图 1 示出了本发明原理。
 图 2 是表示本发明方法的示意图。
 图 3 示出了本发明膨胀装置的一种实施方案。
 图 3a 示出了图 3 所示装置的改进方案。
 图 4 和 4a 示出了生产泡沫塑料块(block foam)的装置。
 图 5 示出了本发明膨胀装置的另一实施方案,而图 6 示出了图 5 所示装置的 AA 截面。
 图 7 示出了与图 5 所示装置类似的装置截面。
 图 8 和 9 示出了本发明膨胀装置再一实施方案。
 图 10 示出了用图 8 和 9 所示装置生产泡沫塑料块的方案。
 图 11 示出了与图 8 所示装置类似的装置。
 图 12 示出了与图 10 所示方案类似的方案。

发明详述

本发明基于这样一种发现,即反应混合物在膨胀期间经受 500/sec 至 5000/sec 左右的高剪切速度时可成功地形成大量的微小发泡中心或泡核。按照本发明,将含有液态二氧化碳的反应混合物通过细孔筛或筛网而使其膨胀。优选剪切速度为 800/sec 至 2000/sec。

本发明提出用多成分塑料,尤其是二成分塑料并以二氧化碳作为膨胀剂生产泡沫塑料的方法,其中将至少一种反应成分与二氧化碳加压混合,将含有二氧化碳的组分与另一活性或反应性组分或第二反应性组分加压混合,使混合物膨胀并熟化或固化,其中含有二氧化碳的反应性组分混合物经至少一个细孔筛或筛网在常压下膨胀。

本文中“含有液态二氧化碳的混合物”意指至少 4 巴压力下的均匀液体，膨胀到低于至少 4 巴压力后从中释放出二氧化碳。含有液态二氧化碳的混合物可通过将气态或固态二氧化碳溶于至少一种反应性组分中或通过液态二氧化碳混合而得到。

5 适当的细孔筛或筛网用能够耐受反应混合物的钢或纺织品制成，其筛孔或孔径或网眼为 0.025-0.3mm，优选 0.05-0.2mm，更优选 0.05-0.15mm。

10 在反应混合物过筛期间，使反应混合物达到形成发泡中心或泡核所必须的高剪切效果的速度模式。同时，过筛期间通过将本发明反应混合物流细分成许多单一的物流而形成密度很均匀的发泡中心或泡核，其中本发明每一物流达到 0.005-0.2ml/min 并且在每一物流中都出现剪切。

15 而且，为了有利地形成本发明的发泡中心或泡核以及泡沫塑料，已发现筛网面积的 60-80% 可有利地由实际筛网线本身所占据，即筛孔净宽度或面积仅为 20-40%，因此过筛后各物流间有足够大的空间供物流因形成气泡而突然爆炸性横向膨胀，而同时又不会使向前行的速度突然猛升。

20 按照本发明，也可用具有大量孔的孔板作为筛网。其中各孔直径或孔径之和要达到孔板的 10-40%，优选 20-30% 的净宽度。根据板厚度及孔深度，若因孔深度而可保证通过孔期间的压降达到足够大，则孔径也可大于上面就纺织品筛网给出的筛孔尺寸。虽然孔板可提供的机械稳定性比纺织品提供的稳定性要大，但是孔板也并不那么优选，因为用孔板时板上下的物流间歇体积内会使熟化或固化聚氨酯结饼。

25 含有液态二氧化碳的反应混合物的速度为 200-2000mPa.s，优选 300-800mPa.s。考虑到该速度，混合物过筛期间的剪切应力优选为 200-1000Pa。

30 过筛之前反应混合物的要求压力取决于溶解的液态二氧化碳的量。因此，在反应混合物中二氧化碳含量为 2wt% 时平衡压力为 7 巴，而在反应混合物中二氧化碳含量为 4wt% 时平衡压力为 11 巴（反应混合物的温度与常温相同）。按照本发明，过筛之前反应混合物的压力达到平衡压力的优选 1.1-1.8 倍，更优选 1.3-1.6 倍。在这方面，平衡压力为反应混合物以上存在的二氧化碳气氛与溶解的二氧化碳达到平衡

时的压力。

过筛之前需要超过平衡压力的压力，这样一来混合物进入筛网时仍是均匀的，即过筛之前还不会形成气泡，但是，按照本发明，优选是在混合物进入筛网之前才立刻或及时将压力从平衡压力以上调为平衡压力以下。可通过在离筛 0.5-3mm 处设置的孔板或缝板进行调节，其中孔宽度为 3-15mm 并且通道自由表面为孔板表面的 1-10%。混合物在进入筛之前的压力优选为平衡压力的 0.5-0.8。

由于上述涉及到形成发泡中心或泡核的反应混合物过筛膨胀的显著效应，所以按照本发明就不必同时采用空气或氧气。

按照本发明，反应混合物过筛之后立即成功地制成密度为 50-80kg/m³ 的液态聚氨酯泡沫塑料(发泡体)，其中以反应混合物重量计充入 2-3wt%(重量百分比)的二氧化碳。为了制成更低密度的泡沫塑料，优选另外用水作为膨胀剂，其中水与异氰酸酯反应时也产生作为膨胀气的二氧化碳。用这种方式可成功地得到体积密度低于 15kg/m³ 的柔性泡沫塑料。

虽然按照本发明一般足以经过单一筛而使反应混合物膨胀，但也可采用并且按照本发明优选设置串联的多个筛。一方面，工业生产泡沫塑料的设备要求相对高的反应混合物流量如达到 40-100 l/min，这样一来筛面积就相应地增大。这里。在即将被释放的压力下，向筛施加范围为几吨的相当大的负荷。通过串联几个筛可使各筛上的负荷相应地降低。另一方面，在只用单一筛的情况下，间或可以观察到泡沫塑料不够均匀。这是由于形成发泡中心或泡核的过程中出现一定的松弛时间，而在仅过单一筛的极短的膨胀期间，这段时间并不总是被剪切时间超过。

因此，按照本发明，采用串联的至少两个筛，更优选 2-5 个筛。这些筛分开的距离优选不超过 5mm，更优选 0.5-3mm。

以下参照附图详细说明本发明。图 1 示出了按照本发明在过筛期间达到高剪切效果的原理。已示出了经垂直于图面的筛的网线 1a-1d 的放大截面图。此外，还示出了离筛中面的距离为 A, B 和 C 处的反应混合物速度模式 2, 3 和 4。

图 2 一般性示出了聚氨酯泡沫塑料生产方法。多元醇经计量泵 2 从贮罐 1 泵入静态混合器 3。液态二氧化碳也从贮罐 4 经换热器 5 送

入该静态混合器并在其中与多元醇混合。在静态混合器 3 中的混合优选在该静态混合器出口测得的 60-150 巴压力 P 下进行。采用换热器 5 可保证反应混合物即使在有可能从泵和混合装置吸热后仍保持在 31℃ 的临界温度以下。多元醇和液态二氧化碳的混合物送入混合段 6，在其中与异氰酸酯(箭头 7)和其他添加剂如泡沫塑料稳定剂(箭头 8)混合。本发明膨胀装置 10 用法兰与混合段 6 的出口 9 连起来。

图 3 示出了本发明膨胀装置 10 的一种实施方案。该膨胀装置包括任选可设有放大段的管段 18，其中筛 21a，21b 和 21c 在端部用螺丝接头 19 固紧。这些筛用由软金属如铝或铜制成的间隔板 22a-22d 相互压紧。含有液态二氧化碳的反应混合物在箭头 23 的方向上与筛相遇并沿箭头 24 的方向以液态泡沫塑料形式离开。

图 3a 示出了图 3 所示本发明膨胀装置的另一实施方案，其中具有几个孔 61 的挡板 60 设在筛前面不远处。这些孔界定了等于孔板 4% 的自由截面积。

图 4 示出了采用本发明泡沫塑料生产装置制造泡沫塑料块或块体泡沫塑料的本发明方案。反应混合物从混合段 6 通过形成泡沫塑料的装置 10 后以液态泡沫塑料 30 的形式离开并累积在下面的导带或衬带 (lining sheet) 31 上，该导带随传送带(未示出)移动。上面的导带 32 用导辊 33 引导，该导辊压向累积在下面的导带 31 上并因此被传送的泡沫塑料，这样一来就形成间隔段 34，该段可将泡沫塑料分配在带宽度上并阻止空气进入导带 31 和 32 之间的空间。在导辊 33 下通过之后，泡沫塑料才开始因此刻开始进行的化学反应(35)而继续膨胀。

图 4a 示出了图 3 所示的泡沫塑料块生产方法的另一实施方案，但其中有辅助导带 50 从上往下对着导带 31 的方向上导送。辅助导带 50 用导辊 51 沿导带 31 导送并且向后引导，然后再卷在导辊 52 上。液态泡沫塑料 30 导入由基本上垂直的上面的导带 32 和辅助导带 50 形成的槽 54 中。

图 5 示出了本发明膨胀网 10 的又一实施方案的截面图。在该实施方案中，膨胀装置以两个同心管件或管网(tubular screens)21a 和 21b 的形式制成。含有液态二氧化碳的反应混合物沿箭头 23 导送。泡沫塑料经管网的整个圆周面出来。管网 21a 和 21b 的直径范围仅为几个厘米。而其长度可调为待生产的泡沫塑料块的宽度，这样一来泡沫塑料

就直接分布在传送带的宽度上(图 4)。筛网采用这种对称的回转方案可获得大得多的过筛面积,而同时又不会造成严重的稳定性问题。

图 6 示出了图 5 所示装置中 AA 截面。

5 图 7 示出了图 5 所示装置的截面,但其中提供了盖 25 以保证泡沫塑料的出口方向仅仅在箭头 24 所示的区段内,同时又可保持对称回转筛网 21a 和 21b 的机械稳定性。盖部件 25 由长度与管网长度相同的管段构成,从该管段已去除了例如 90°的近轴段。在采用串联的两个网的情况下,该盖部件可在其间结合起来,也可装在外面。

10 图 8 和 9 示出了由两端封闭的钢管 26 构成的本发明装置 10,其中也从该钢管中去除了近轴段以接收曲线形的筛网面 21a 和 21b。曲线形的钢筛网例如可焊接在(27)上。含有液态二氧化碳的反应混合物沿箭头 23 通过连接管 18。泡沫塑料沿箭头 24 离开。该装置的宽度可对应于待生产的泡沫塑料块的宽度。

15 图 10 示出了按照本发明将图 8 和 9 所示的筛网装置用于生产泡沫塑料块的方案。形成泡沫塑料的装置 10 位于引导导带 31 和 32 的卷筒 40 和 41 之间。这里,导带 31 和 32 的优选导送方式是使其滑过排出泡沫塑料的装置 10,从而阻止空气进入导带 31 和 32 之间。为了表述清楚,图中所示导带 31 和 32 与排出泡沫塑料的装置之间有一段距离。

20 图 11 示出了与图 8 所示装置类似的装置,但其中管 26 两侧是打开的并且反应混合物通过两侧连接的管 18。该实施方案的优点可从图 12 中看出。

25 图 12 示出了与图 10 所示方案类似的方案,但其中上面的导带 32 被导送经过转离筛网的管道 26 的侧面,从而使供料管 18 环绕导带 32。卷筒 40 和 41 的设置方式使其相互接触并因而在导带 31 和 32 之间形成向后是封闭的空间。

虽然以上已示意性地说明了本发明,但可以看到这些细节仅仅是为此目的,事实上本技术领域里的普通技术人员可在本发明权利要求书所定义的发明构思和保护范围内修正和改进。

说明书附图

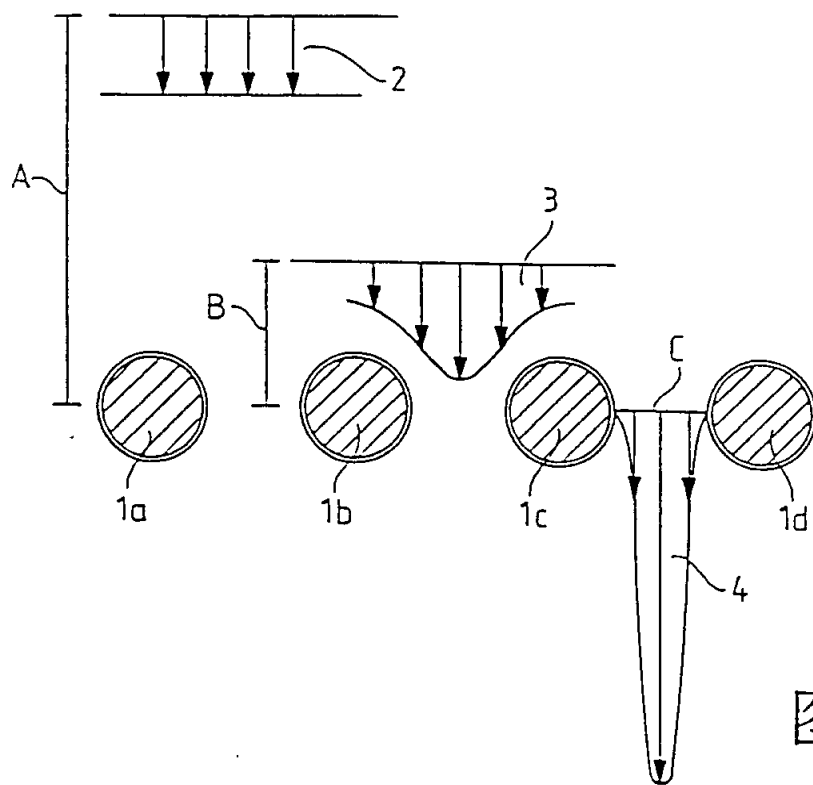


图 1

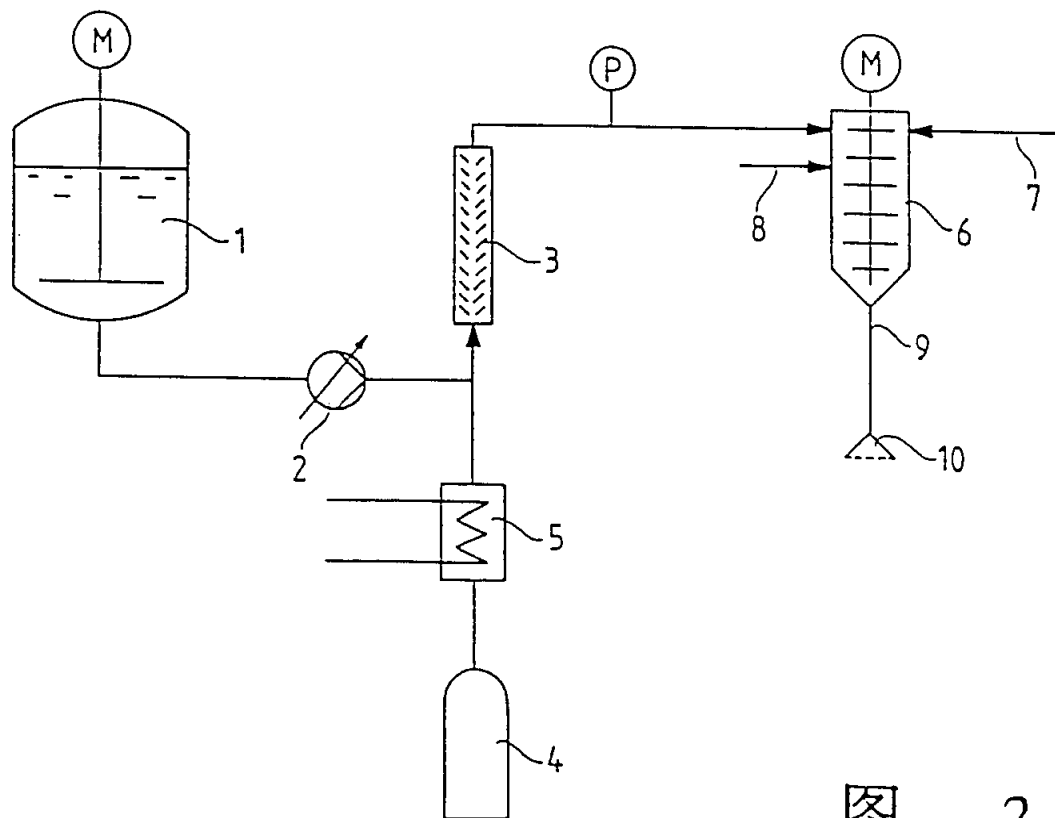


图 2

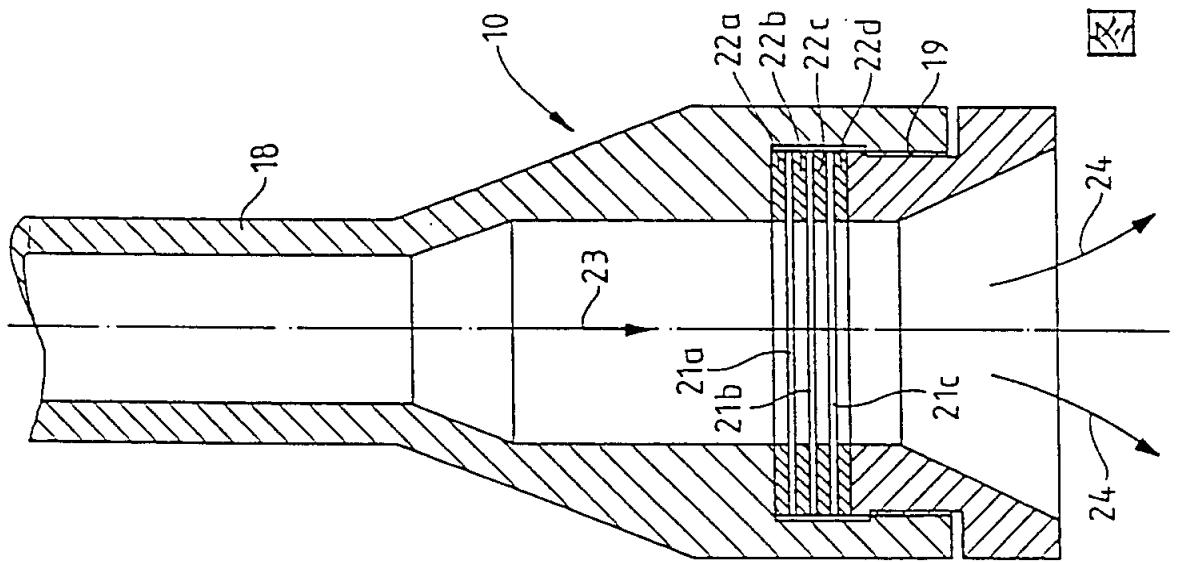


図 2

3

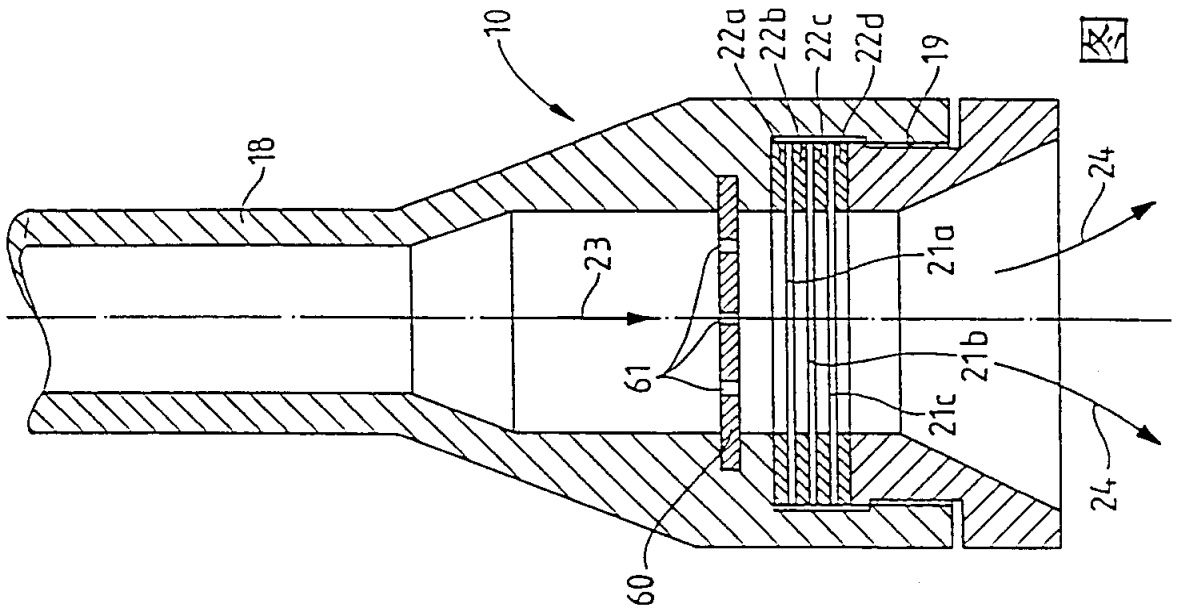


図 3a

3a

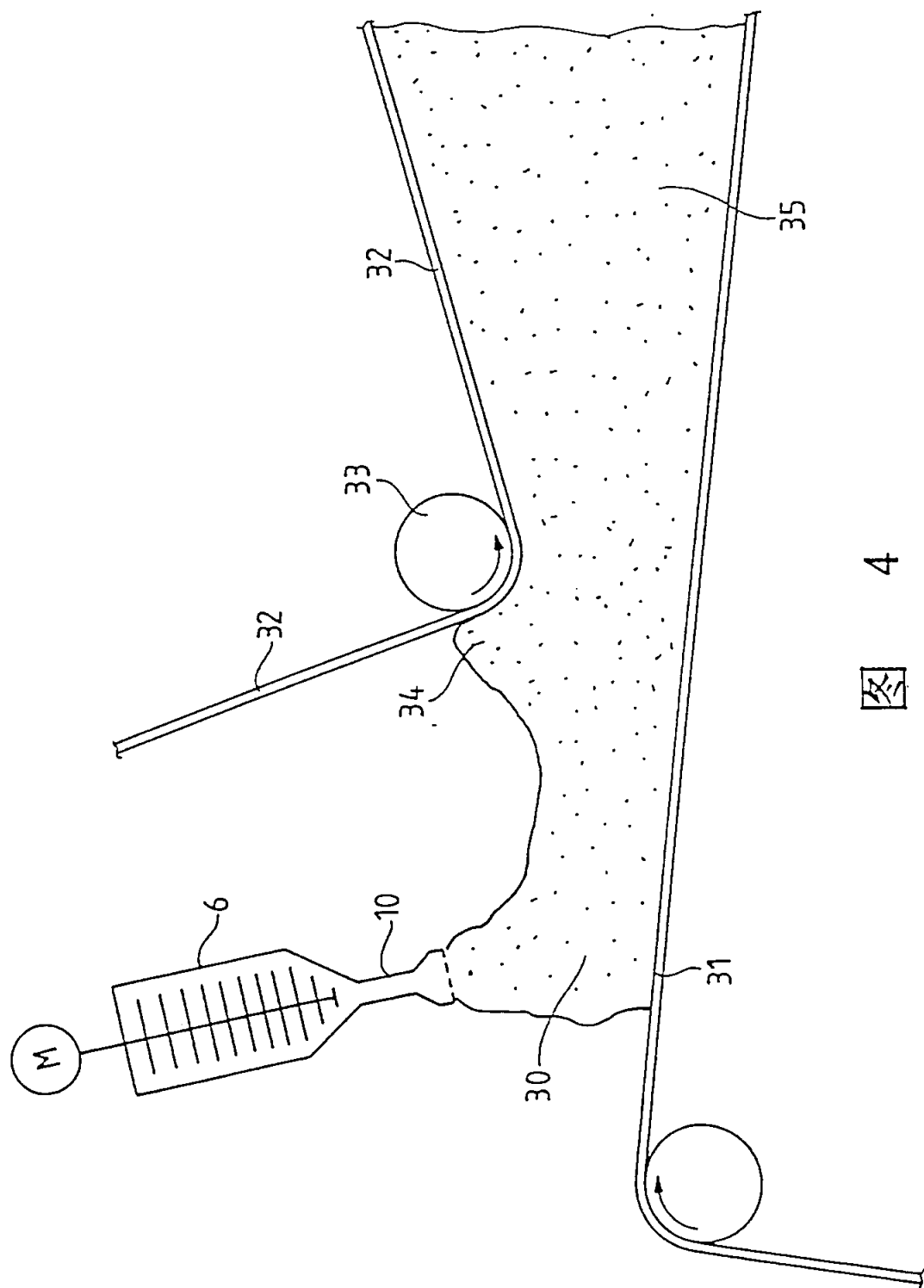


图 4

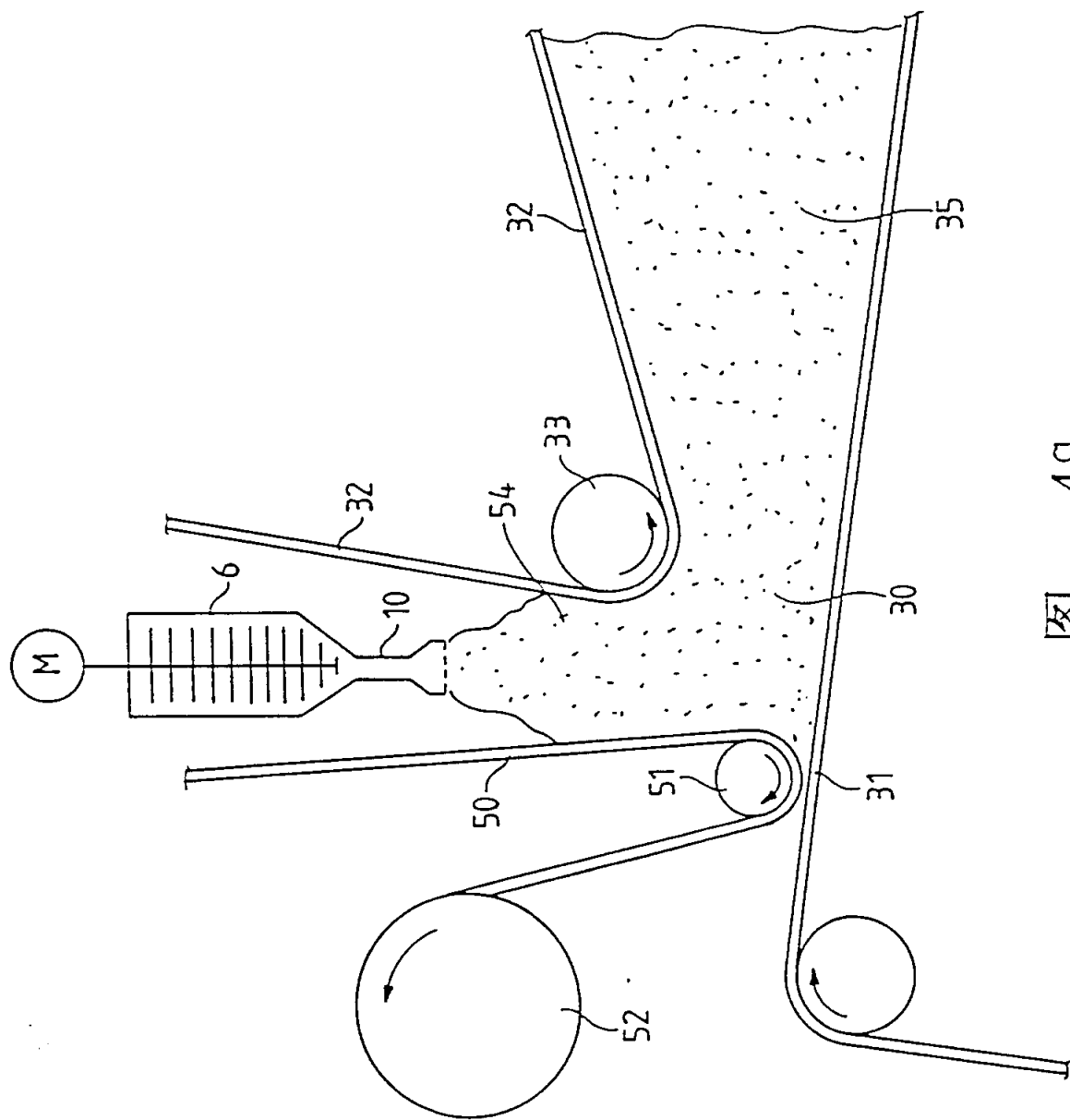


图 4a

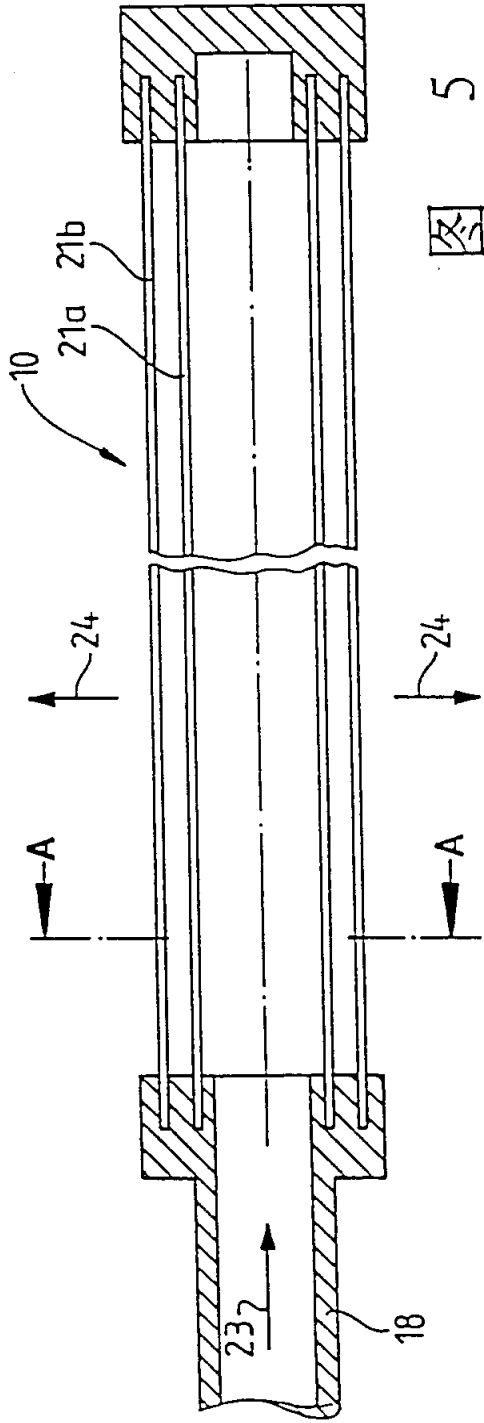


图 5

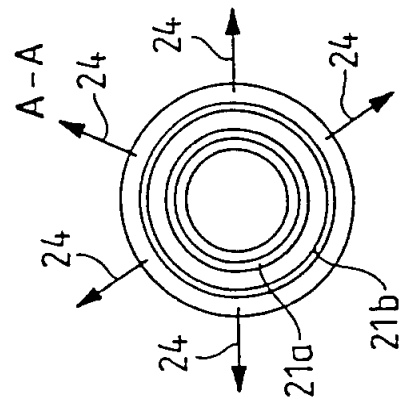
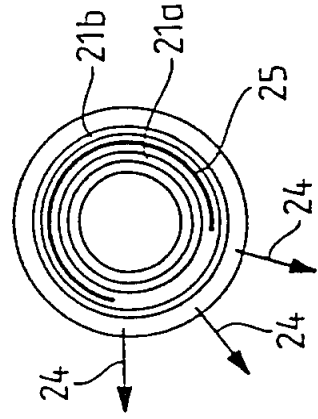
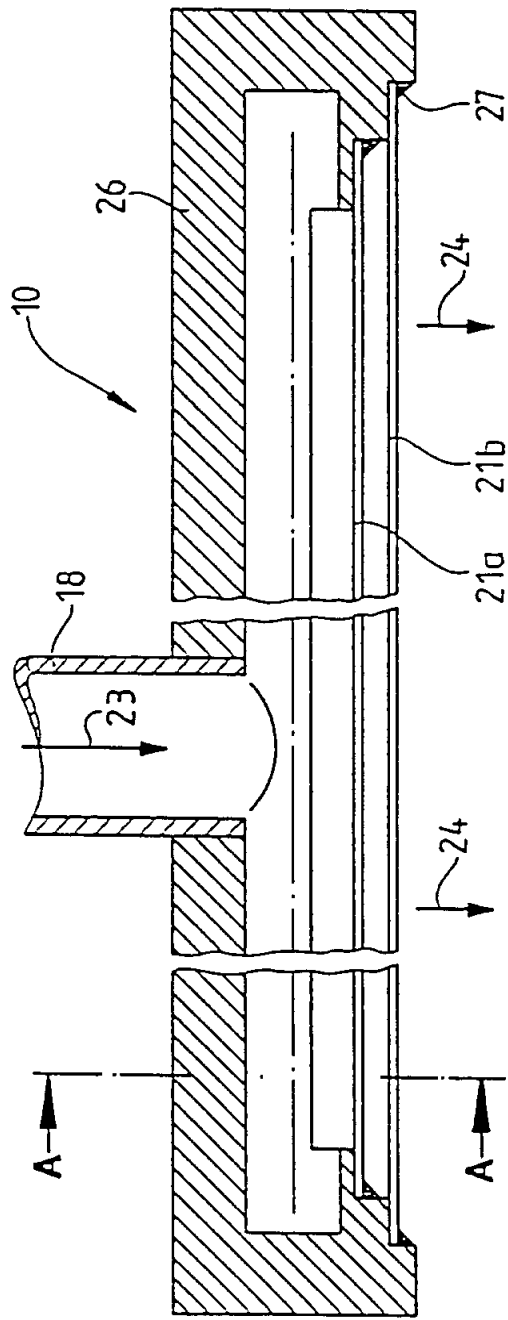


图 6



7

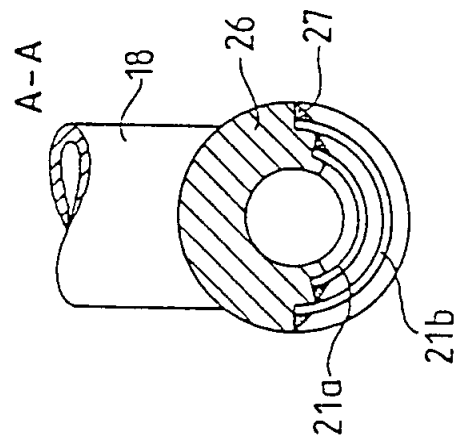
6



8



9



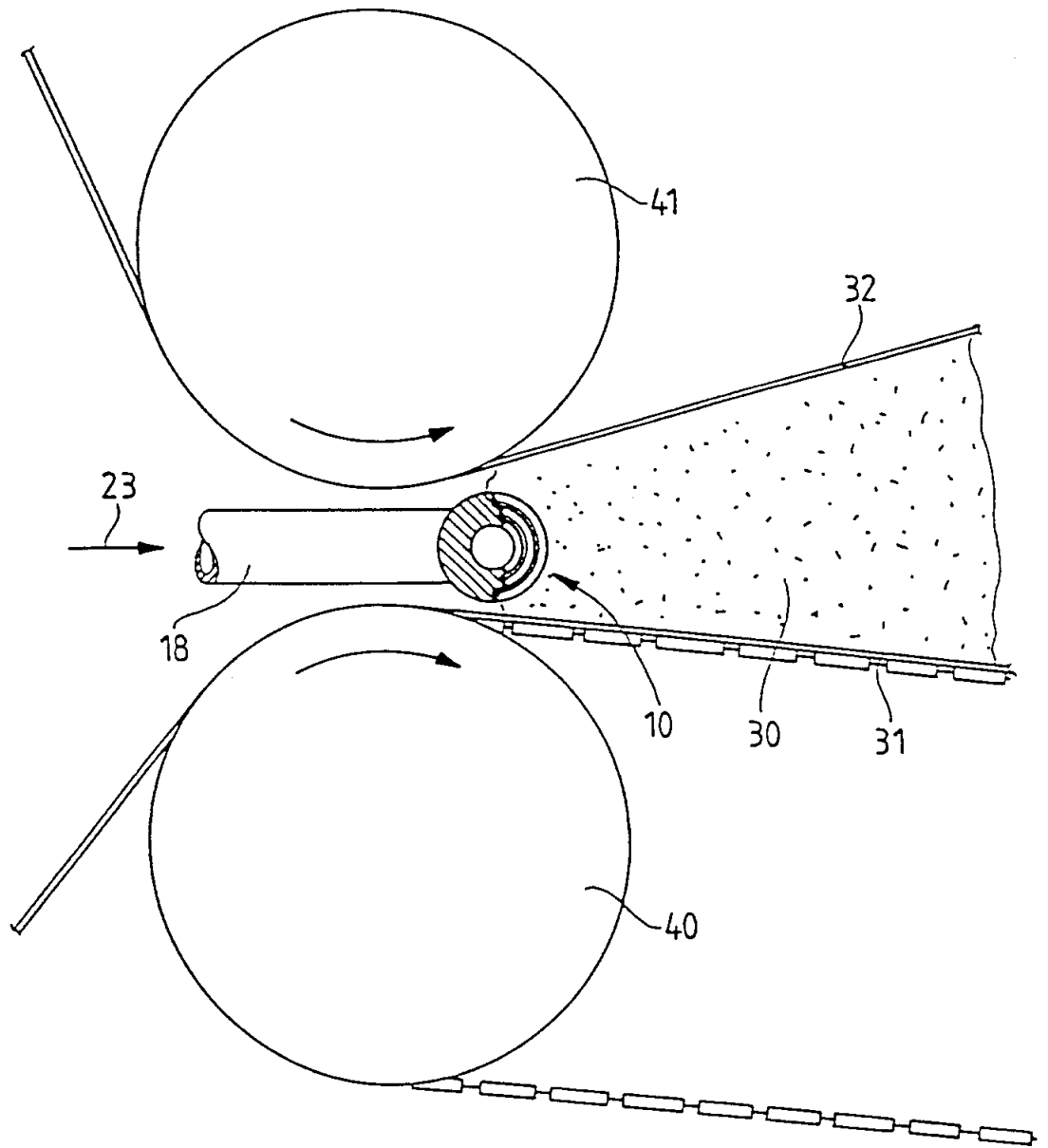


图 10

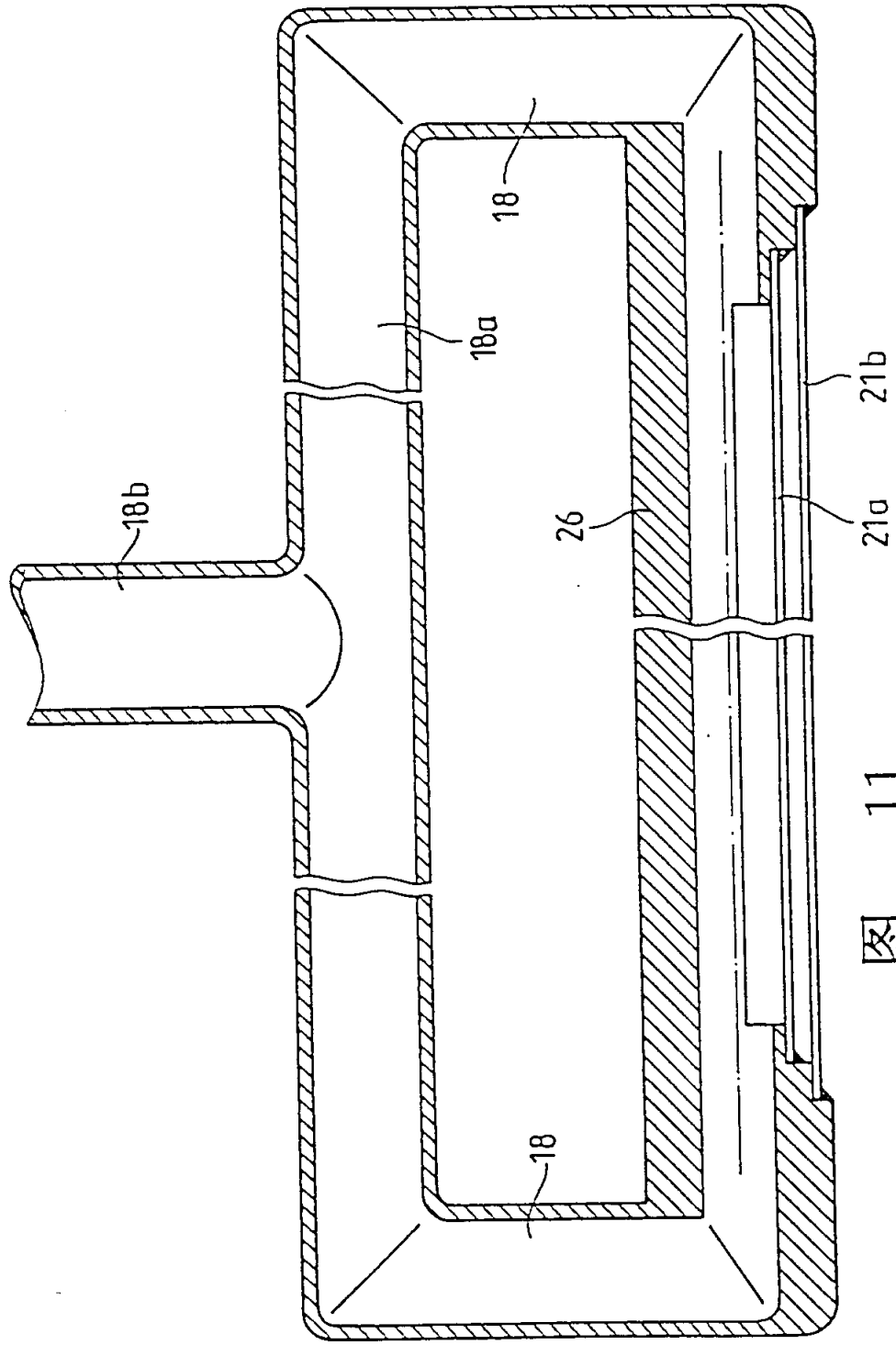


图 11

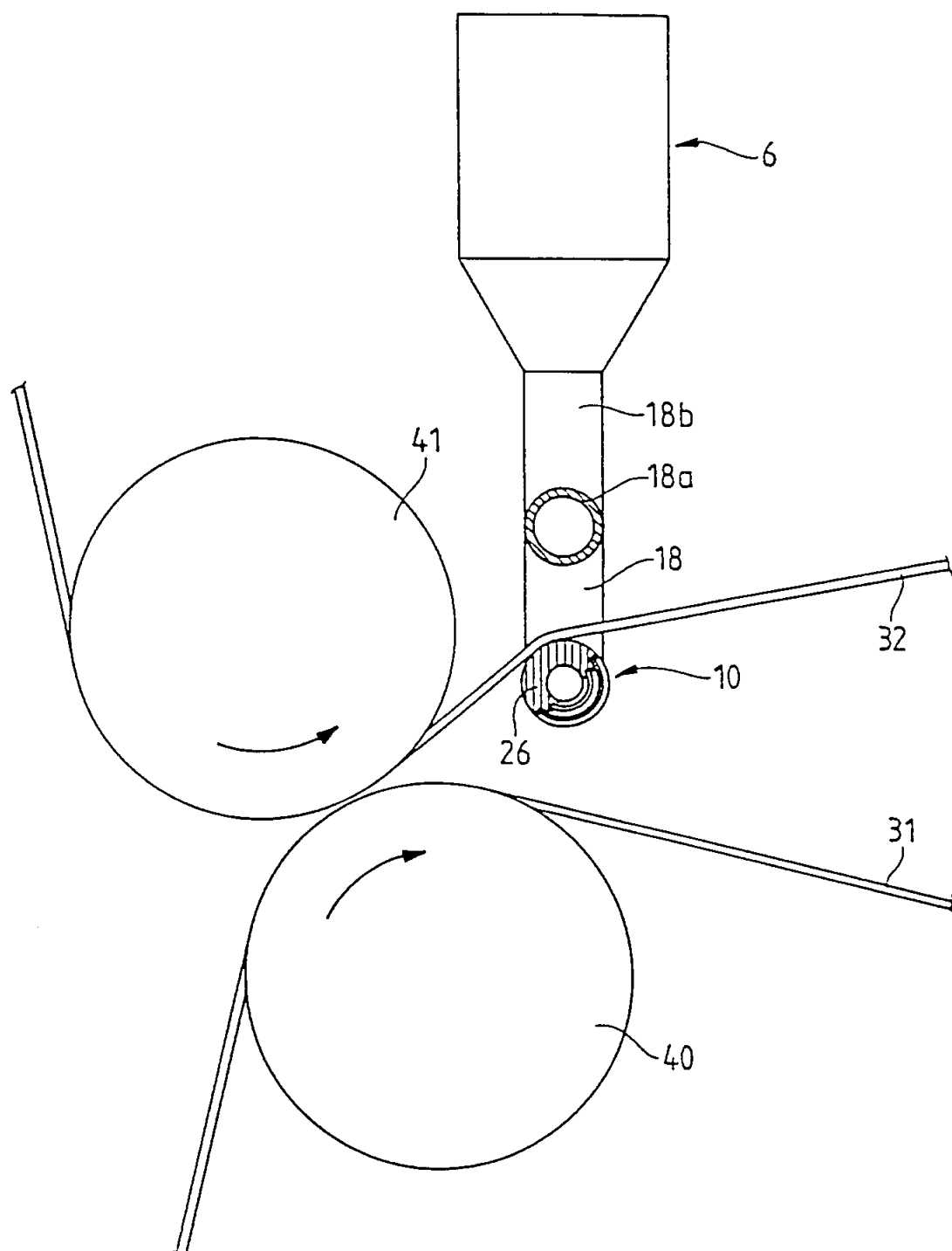


图 12