

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B29C 44/22

//B29K75: 00,105:

04,105: 16

## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98116227.4

[45] 授权公告日 2002 年 7 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1088005C

[22] 申请日 1998.8.7

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

[21] 申请号 98116227.4

代理人 卢新华 温宏艳

[30] 优先权

[32] 1997.8.11 [33] US [31] 909,447

[73] 专利权人 美国拜尔公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 K·G·斯皮特勒 W·J·尼科拉  
C·E·霍尔辛格

[56] 参考文献

GB1200063	1970. 7. 29	C08L932
JP4257429		1992. 9. 11 _
US3510392	1970. 5. 5	B29C6720

审查员 何 文

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 5 页

[54] 发明名称 复合硬聚氨酯和/或聚异氰酸酯泡沫塑料板  
材

[57] 摘要

本发明涉及一种为使双网孔结构复合泡沫塑料中的网孔几何形状均一的充填了烃的空心微球的应用。此硬泡沫塑料产物包括 20 - 80% (重) 的空心微球, 微球平均直径在 80 - 200 微米的范围。微球是被 80 - 20% (重) 的闭孔聚氨酯泡沫塑料所包裹, 该泡沫塑料的网孔平均直径为 0.01 - 40 微米。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

- 5 1. 种压缩强度高的硬聚氨酯产物及/或聚异氰酸酯产物，包括：  
a) 20-80重量%的空心微球，所述微球平均直径为80-200微米并被包裹于  
b) 80-20重量%的闭孔聚氨酯泡沫塑料中，所述泡沫塑料的网孔平均直径在0.01-40微米。
- 10 2. 按照权利要求1中的硬聚氨酯及/或聚异氰酸酯产物，其中在所述硬聚氨酯产物中该空心微球的重量为40-60重量%。
3. 按照权利要求1中的硬聚氨酯及/或聚异氰酸酯产物，其中所述空心微球的平均直径在100-140微米的范围。
- 15 4. 按照权利要求1中的硬聚氨酯产物，其中所述空心微球的网孔平均直径在0.5-20微米的范围。
5. 按照权利要求1中的硬聚氨酯产物，其中所述微球包括一层1,1-二氯乙烯与丙烯腈的共聚物的薄壳。
- 20 6. 按照权利要求5中的硬聚氨酯产物，其中所述微球的内部包括一种烃气体。
7. 按照权利要求6中的硬聚氨酯产物，其中所述烃气体是选自环戊烷、异丁烷和戊烷。
8. 按照权利要求1中的硬聚氨酯产物，其中所述微球包括一层陶
- 25 9. 按照权利要求1中的硬聚氨酯产物，其中所述微球包括一层玻璃壳。
10. 按照权利要求8中的硬聚氨酯产物，其中所述微球的内部包括真空。
11. 按照权利要求9中的硬聚氨酯产物，其中所述微球的内部包括30 真空。

# 说 明 书

## 复合硬聚氨酯和/或聚异氰酸酯泡沫塑料板材

### 5 发明领域

本发明涉及一种压缩强度高的包括应用微球的硬聚氨酯/聚异氰酸酯泡沫塑料产品。特别是，该泡沫塑料是复合的，闭孔的，而且是双网孔结构的。

### 10 发明背景

在此技术领域内，硬泡沫塑料及其生产加工过程是众所周知的。这种泡沫塑料一般都是在有发泡剂存在下通过聚异氰酸酯与一种对异氰酸酯有反应活性的材料如多元醇进行反应的方法生产的。

近年来，用于生产泡沫塑料的基本原材料成本显著增加，促进了对填充材料的开发和应用、以降低基本原材料的用量和减轻最终原材料的重量。有一种改进的填充材料和绝缘材料利用了空心微球。

在此技术领域内，在泡沫塑料中利用空心微球是已知的。但是，在复合泡沫塑料中应用双泡室结构的微球，技术上却既无公开，亦无建议。

20 这里所用术语“复合”指的是利用聚合物基质中的空心球体构成网孔状材料。

术语“PUR/PIR 泡沫塑料”指的是用聚合物基质反应时产生气泡的方法生产的聚氨酯及/或聚异氰酸酯泡沫塑料。

在这里用的术语“混杂的”指的是同时使用空心球及 PUR/PIR 泡沫塑料生产复合泡沫塑料。

25 术语“双网孔尺寸”指的是混杂泡沫塑料其空心球体平均直径比该发泡后基质的网孔直径至少大 1 - 2 个数量级。

用合成热塑树脂壳包囊液体发泡剂所组成的膨胀微球是已知的。见如 USP 4,829,094、4,843,104 及 4,902,722。

30 在 Melber 等人的美国专利中(USP 4,829,094 及 4,843,104)披露了一种复合聚合物泡沫塑料组合物，其内包含可自由流动微球的低密度填充材料。但是，Melber 等人没有披露或提出双网孔状结构的泡沫塑料。

Otloski 等人 (USP 4, 916, 173) 披露了一种应用空心微球、适用于使材料模型化场合的聚氨酯组合物。但是 otloski 等人披露的是一种固体聚合物基质，而未披露双网孔状结构。Janda (USP 2, 959, 395) 也披露了一种固体聚合物基质，但不是双网孔结构的泡沫塑料。

5 Torobin 的两篇专利 (USP 4, 303, 729 及 4, 303, 736) 披露了应用空心塑料微球作为塑料中的填充材料。这两篇专利均未披露双网孔状结构。另外，Torobin 的专利披露的微球直径大，在 200 - 10,000 微米范围。

10 Cravens (USP 4, 038, 238) 披露的空心微球装填量较低，为总组合物重量的 2 - 5% (重)。另外，Cravens 也未披露具有双网孔状结构的泡沫塑料。

Harper (USP 4, 082, 702) 披露了一种包括玻璃微气球的硬复合泡沫塑料。但是，Harper 并未披露具有双网孔结构的泡沫塑料。

15 现已发现，将空心微球用于具有双网孔结构的 PUR/PIR 泡沫塑料中能改善 K 因子 (传热系数) 因老化的损失和易燃性能，因为发泡剂是被包裹在微球中的。此外，在本发明泡沫塑料中添加微球也提高了压缩强度。

#### 发明概述

本发明目的之一在于提供一种其密度降低同时又能保持产物 K 因子不变的硬泡沫塑料产品。

20 本发明另一目的在于提供一种在给定密度下压缩强度比一般泡沫塑料更高的硬泡沫塑料产品。

本发明进一步目的在于通过减低泡沫塑料易燃性的方法提供一种较安全的产品。

25 本领域技术人员易于明白，这些和其它目的是通过应用充填以烃、空气或真空的空心微球，使泡沫塑料中网孔几何形状均一的方法来达到的。此硬泡沫塑料产品包括 20 - 80% 重的空心微球，微球平均直径在 80 - 200 微米范围。微球用 80 - 20% 重的闭孔聚氨酯或聚异氰酸酯泡沫塑料加以包裹，泡沫塑料网孔平均直径为 0.01 - 40 微米。

30 微球窄的直径分布与非常细微的由发泡剂产生的网孔结合一起，就产生一种双网孔复合泡沫塑料的结构。这样的结构在给定的密度下压缩强度比一般的泡沫塑料高。而且，因为如果在空心微球中包裹有烃类发

泡剂的话，其易燃性将会减低，K因子保留也会改善。

### 附图描述

图1是本发明复合泡沫塑料部分的示意图，其中在已发泡基质与微球的精细网孔之间表示双网孔结构。

5 图2为表示在本发明中怎样通过微球壳之间由细小PUR/PIR网孔构成的多层组合梁增加其压缩强度的示意图。

图3为一种具有无规及宽网孔尺寸分布的一般非复合PIR泡沫塑料显微图片。

10 图4为表示本发明泡沫塑料放大倍数相同时的显微图片，其中大球网孔是嵌在水/异氰酸酯泡沫塑料之中的。

图5为图4所示通过水/异氰酸酯网孔连接微球的实施例的进一步放大显微图片。

### 发明详述

本发明针对一种包括微球的改良硬泡沫塑料产品。

15 这里所用的空心微球是已知的。市场可供应的微球包括Expance 551 DE，由Expance Inc.公司提供；Z-Light W-1000，由Zeelan Industries公司提供；Dualite M6032AE，由Pierce & Stevens Corporation公司提供；Scotchlite S-系列，由3M公司提供；以及QCEL 300和QCEL 650，由PQ Corporaion公司提供。Expance及Dualite型的微球，二者都是可膨胀的和空心的微球，由一层1,1-二氯乙烯与丙烯腈的共聚物薄壳所组成，Z-Light W-1000微球的壳是陶瓷的，而Scotchlite和QCEL的微球是由玻璃壳组成。Expance和Pierce & Stevens的微球内部一般含有一种易挥发烃，这类微球不仅可含有异丁烷、异戊烷或环己烷，如果需要，也可以用常规低沸点溶剂制作。陶瓷和玻璃微球通常容纳有空气，但也可以是真空的。对于聚合物壳的实施例，在加热微球时，聚合物壳逐渐变软，易挥发烃蒸发，进而使微球膨胀。

30 一般供应的微球都是包括某一尺寸范围的某种给定样品。本发明所用的微球是平均直径在80-200微米之间，优选为在100-140微米之间的空心微球。聚合物微球、玻璃微球及陶瓷微球的密度范围分别在0.01-0.4g/cm<sup>3</sup>, 0.1-0.5 g/cm<sup>3</sup>和0.4-0.7 g/cm<sup>3</sup>。

微球加入量要使泡沫塑料产品中微球重量百分数达到空心微球重量的 20 - 80 %。优选地是，微球的百分重量为 40 - 60% (重)。

此微球用 80 - 20% 的闭孔 PUR/PIR 泡沫塑料加以包裹。例如，在此泡沫塑料产品中微球量为 20%，则其余 80% 的量为此闭孔 PUR/PIR 泡沫塑料。反之，当此泡沫塑料产品中微球量为 80% 时，其余 20% 的量则为聚氨酯泡沫塑料。

本发明泡沫塑料是一种闭孔聚氨酯或聚异氰酸酯泡沫塑料，其泡沫塑料的网孔直径在 0.01 - 40 微米范围。优选地是，网孔直径在 0.5 - 20 微米范围。

由于本发明泡沫塑料是一种具有双网孔结构的复合泡沫塑料，该微球的直径将至少比该网孔直径大 1 至 2 倍。图 1 中说明了这一点，其中：“A”区表示微球，“B”区表示三角形台地边界和“C”区表示微球的壳。可以看出在微球壳之间及在三角形台地边界中有 PUR/PIR 泡沫塑料的细小网孔。图 2 表示压缩强度是怎样通过微球壳间由 PUR/PIR 细小网孔构成的多层组合梁而增加的。而图 3 表示一种具有无规及宽网孔尺寸分布的一般非复合 PIR 泡沫塑料的显微照片。图 4 及图 5 表示本发明的一种泡沫塑料，其中的大球形网孔是嵌在水/异氰酸酯泡沫塑料中的。

例如，如果一种微球的直径为 80 微米，网孔直径将不会大于 40 微米。图 2 表示压缩强度是通过微球壳间由细小 PUR/PIR 网孔构成的多层组合梁提高的。

本发明基于异氰酸酯的硬泡沫塑料的生产本身是已知的，并例如在 German Offenlegungsschriften 1,694,142、1,694,215 及 1,720,768 中，以及在由 Vieweg 及 Hochtlen 编辑的“塑料手册”Vol VII，“聚氨酯”(Carl Hanser Verlag, Munich 1966)一章中和在此卷的新版本中(由 G. Oertel 编辑, Carl Hanser Verlag, Munich , Vienna , 1983)均有描述。

这些泡沫塑料主要是那些包括氨基甲酸乙酯及/或异氰酸酯及/或脲基甲酸酯及/或氮氧甲基二酮(uretdione)及/或尿素及/或碳化二亚胺基团的泡沫塑料。在按照本发明应用微球生产基于异氰酸酯的双网孔复合泡沫塑料时，可以采用下述：

a)、脂族的、环脂族的、芳脂族的、芳香族的和杂环族的聚异氰酸

酯作为起始组分，如 W. Siefken 在 Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, pp 75-136 中所述的那些组分，例如，其通式为：



其中 n 代表 2 - 4，优选为 2 - 3 和 Q 代表一种具有 2 - 18 个碳原子的，  
5 优选为 6 - 10 个碳原子的脂族烃基、具有 4 - 15 个碳原子的，优选为 5  
- 10 个碳原子的环脂族烃基、具有 6 - 15 个碳原子，优选为 6 - 13 个碳  
原子的芳香烃基、或具有 8 - 15 个碳原子的，优选为 8 - 13 个碳原子的  
芳脂族烃基，如在 DE-OS 2,832,253 p10-11 中所描述的这些聚异氰酸酯。

10 特别优选的通常是那些技术上易于得到的聚异氰酸酯，例如，2,4-及 2,6-甲苯二异氰酸酯以及这些异构物（“TDI”）的任何混合物；聚苯基-聚亚甲基聚异氰酸酯，如用苯胺-甲醛缩合并用光气进行后处理（“粗 MDI”）所得到的那些聚异氰酸酯，和包括碳化二亚胺基团、氨基甲酸乙酯基团、脲基甲酸酯基团、异氰酸酯基团、尿素基团、或缩二脲基团的聚异氰酸酯（“改性聚异氰酸酯类”），特别是那些衍生于 2,4-及 2,6-甲苯二异氰酸酯的改性聚异氰酸酯和衍生于 4,4'-及 / 或 2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯的改性聚异氰酸酯。

b)、起始组分还可以是分子量通常在 400 - 10,000 的、包含至少两个对异氰酸酯有活性的氢原子的化合物。除含氨基，硫代或羧基的化合物外，这些化合物还优选包括含有羟基基团的化合物，特别是含有 2 - 8 个羟基基团的化合物，除含有至少 2 个，通常 2 - 8 个，优选 2 - 6 个羟基基团的聚碳酸酯和聚酯酰胺外，尤其是分子量 1,000 至 6,000，优选为 2,000 - 6,000 的那些化合物，例如聚醚及聚酯；这些化合物本身用于制备均质的和网孔状的聚氨酯是已知的，并在例如 DE-OS 2,832,253 pp. 11-18 中被公开。

c)、在适当时，包括至少 2 个对异氰酸酯有活性的氢原子的和分子量为 32 至 399 的化合物可以用作为进一步的起始组分。此外，在这种情况下，可以将含羟基及 / 或氨基及 / 或硫代基及 / 或羧基基团的化合物，优选为含羟基及 / 或氨基基团的化合物，看成是用作链增长剂或交联剂的化合物。这些化合物通常具有 2 - 8 个，优选具有 2 - 4 个对异氰酸酯有活性的氢原子，适宜的实例在 DE-OS 2,832,253 pp. 19-20 中有

描述。

d)、可用于本发明方法的发泡剂包括水及/或易挥发的无机或有机物质和其它一般用于使 PUR/PIR 泡沫塑料发泡的易挥发的辅助发泡剂。有机发泡剂包括丙酮、醋酸乙酯；卤代烷烃如二氯甲烷、氯仿、1, 1-二氯乙烷、1, 1-二氯乙烯、一氯三氯甲烷、一氯二氟甲烷、二氯二氟甲烷、二氯二氟乙烷、二氯三氟乙烷；还有丁烷、己烷、庚烷或乙醚。这种发泡剂的特殊实施例包括：1, 1, 1, 4, 4, 4-六氟丁烷(HFC-356)；四氟乙烷如1, 1, 1, 2-四氟乙烷(HFC-134a)；五氟丙烷如1, 1, 2, 2, 3-五氟丙烷(HFC-245ca)，1, 1, 2, 3, 3-五氟丙烷(HFC-245ea)，1, 1, 1, 2, 3-五氟丙烷(HFC-245eb)，1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷(HFC-245fa)；六氟丙烷如1, 1, 2, 2, 3, 3-六氟丙烷(HFC-236ca)，1, 1, 1, 2, 2, 3-六氟丙烷(HFC-236cb)，1, 1, 1, 2, 3, 3-六氟丙烷(HFC-236ea)，1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷(HFC-236fa)；五氟丁烷如1, 1, 1, 3, 3 五氟丁烷(HFC-365)；和二氟乙烷如1, 1-二氟乙烷(HFC-152a)。无机发泡剂包括例如空气、CO<sub>2</sub>或N<sub>2</sub>O。此外添加在室温以上的温度下分解能释放气体的化合物，也可达到发泡的效应，如偶氮二酰胺或偶氮异丁腈。对于发泡剂的其它实例，可参看“聚合物手册”Vol VII, pp. 108、109、453-455及507-510(由Vieweg and Hochtlen编辑, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966)。

e)、在适当时，可以同时使用其它辅剂和添加剂，诸如：

- 作为推进剂的水及/或其它易挥发性有机物质；  
- 本身已知类型的另外催化剂，按组分 b) 计其添加量高至10%(重)；  
- 表面活性添加剂，如乳化剂和泡沫稳定剂，和  
- 反应抑制剂，例如酸性物质如盐酸或有机酸卤化物，此外本身已知类型的网孔调节剂如石蜡或脂肪醇或二甲基聚硅氧烷，以及颜料或染料和其它本身已知类型的阻燃剂如磷酸三甲苯酯，还有抗老化和抗风化的稳定剂、增塑剂和制霉剂及抑菌剂以及填料如硫酸钡、高岭土、碳黑或白粉。

若适宜，其它同时使用的表面活性剂、泡沫稳定剂、网孔调节剂、反应抑制剂、稳定剂、阻燃剂、增塑剂、染料、填料、制霉剂、抑菌剂的实施例，以及有关这些添加剂的用法及其功能的细节在“聚合物手册”

Vol VII, pp. 103 -113 的实例中(由 Vieweg and Hochtlen 编辑, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966) 中均有描述。

异氰酸酯基泡沫塑料可以用本身已知的方法加以制备。

聚氨酯塑料的制备可以例如按照以下的方法: 用本身已知的单段工

5 艺、预聚合物工艺或半预聚合物工艺方法, 以及由设备机械所构成的如在 USP2, 764, 565 中披露的常规用法, 引发反应物反应。有关的并与本发明相关的加工装置的详情, 在“聚合物手册” Vol VII, 如 pp. 121 - 205(由 Vieweg and Hochtlen 编辑, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966) 中均有描述。由于配方物固有粘度高, 微球装料多, 需要考虑另  
10 外的加工过程。一种工业解决办法是应用挤条机混合和计量含微球的浆液。例如在美国专利 USP 5, 424, 014 中对这种技术有所披露。

按照本发明得到的这种产品, 例如可以用作能量吸收泡沫塑料; 电器绝缘; 胶合板用于外墙部件、屋顶绝热板、内墙、绝缘门等。

此外, 在这里为说明起见, 对本发明个别实施例进行了叙述, 显然,  
15 对于本领域技术人员而言, 是可能对本发明作出许多不致偏离各权利要求项所述内容的细节上的变化。

说 明 书 附 图

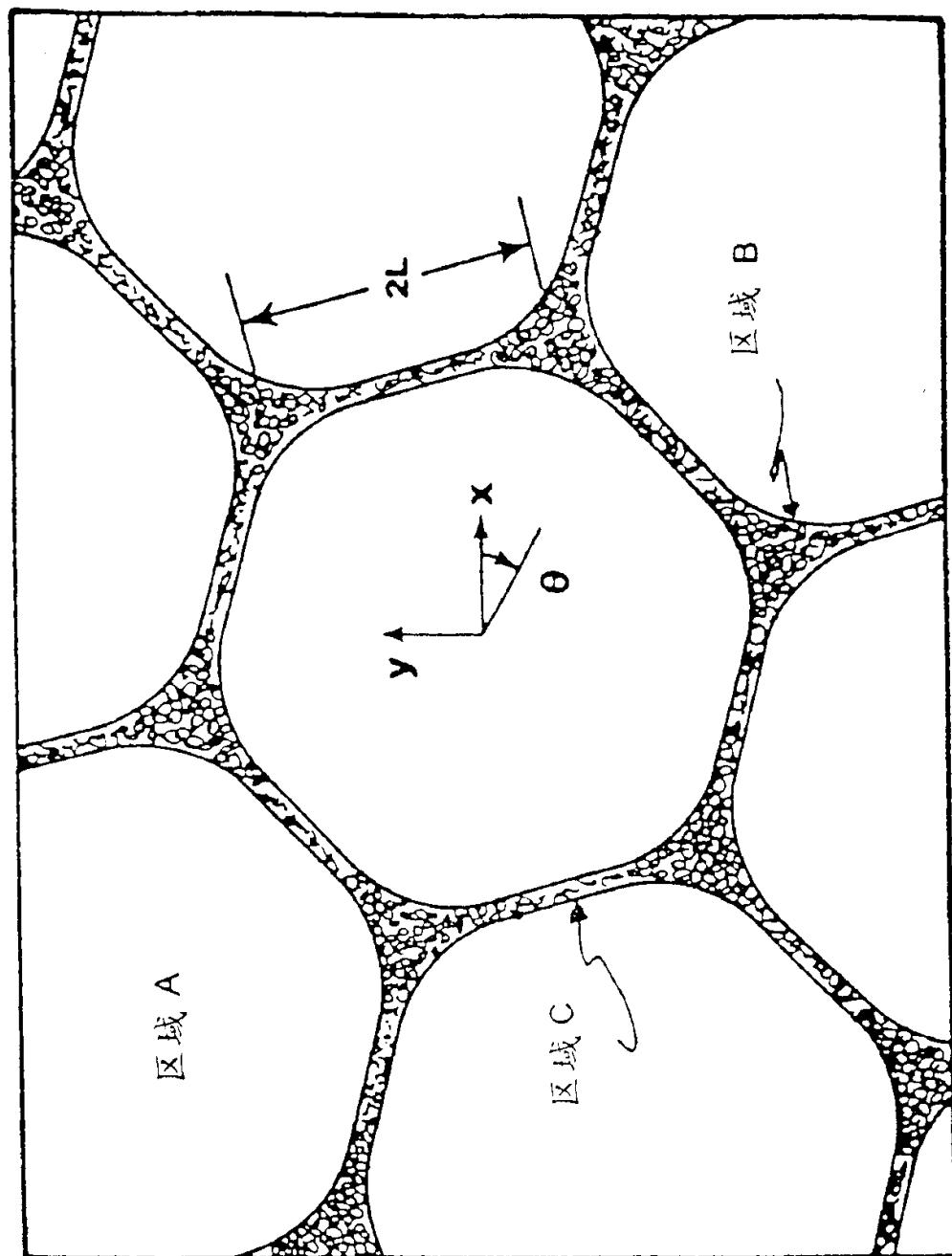


图 1

图 2

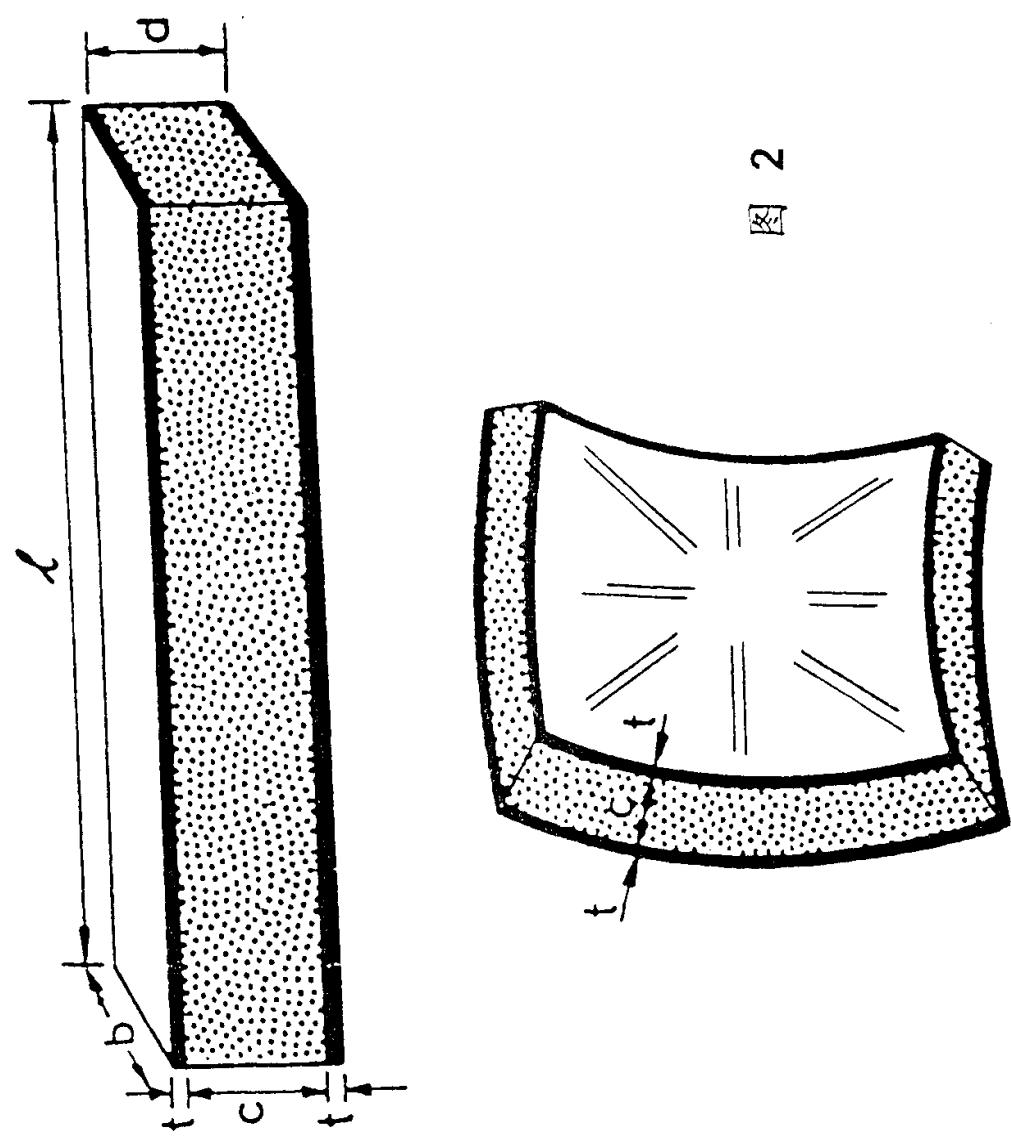


图 3

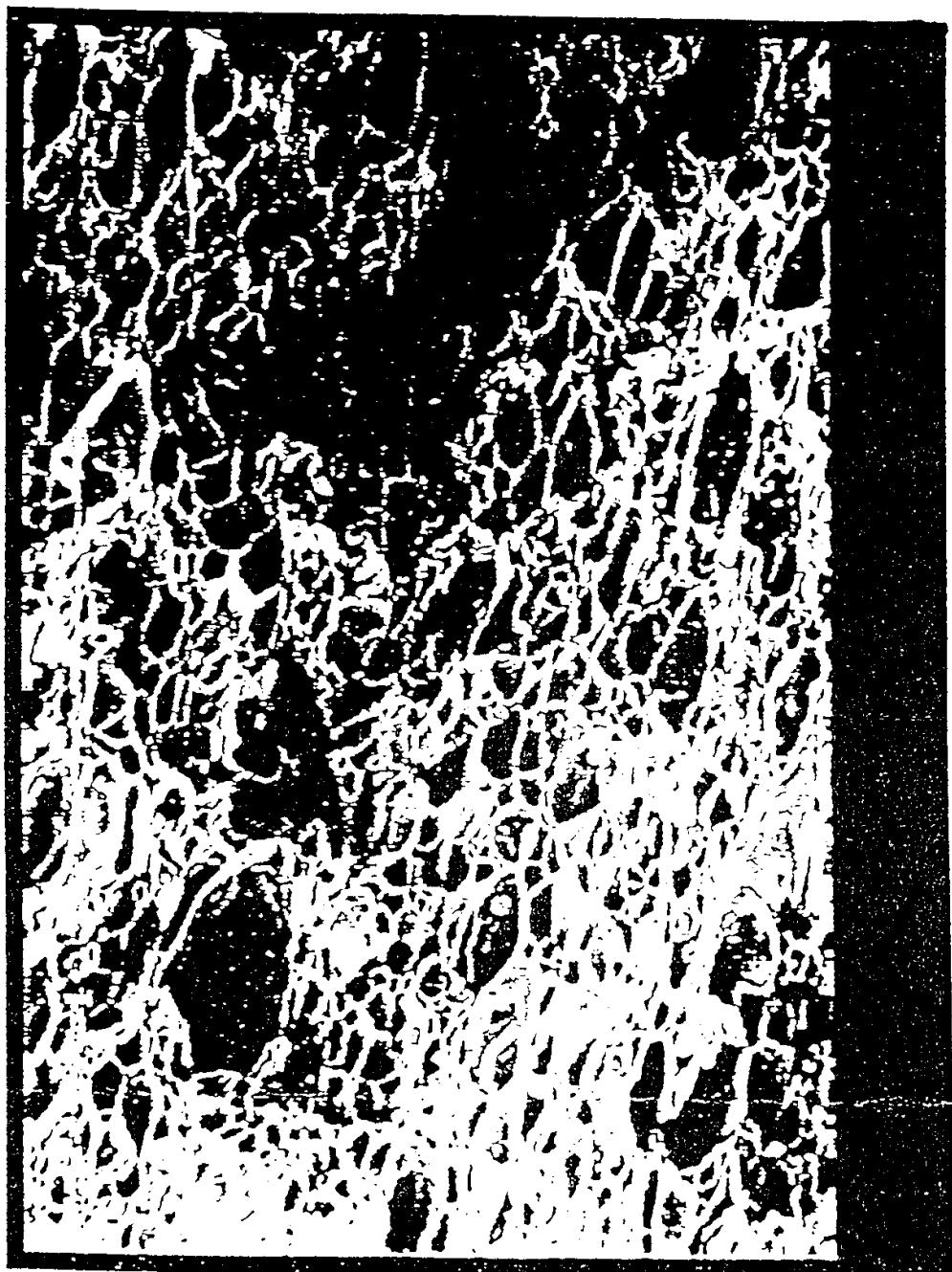


图 4

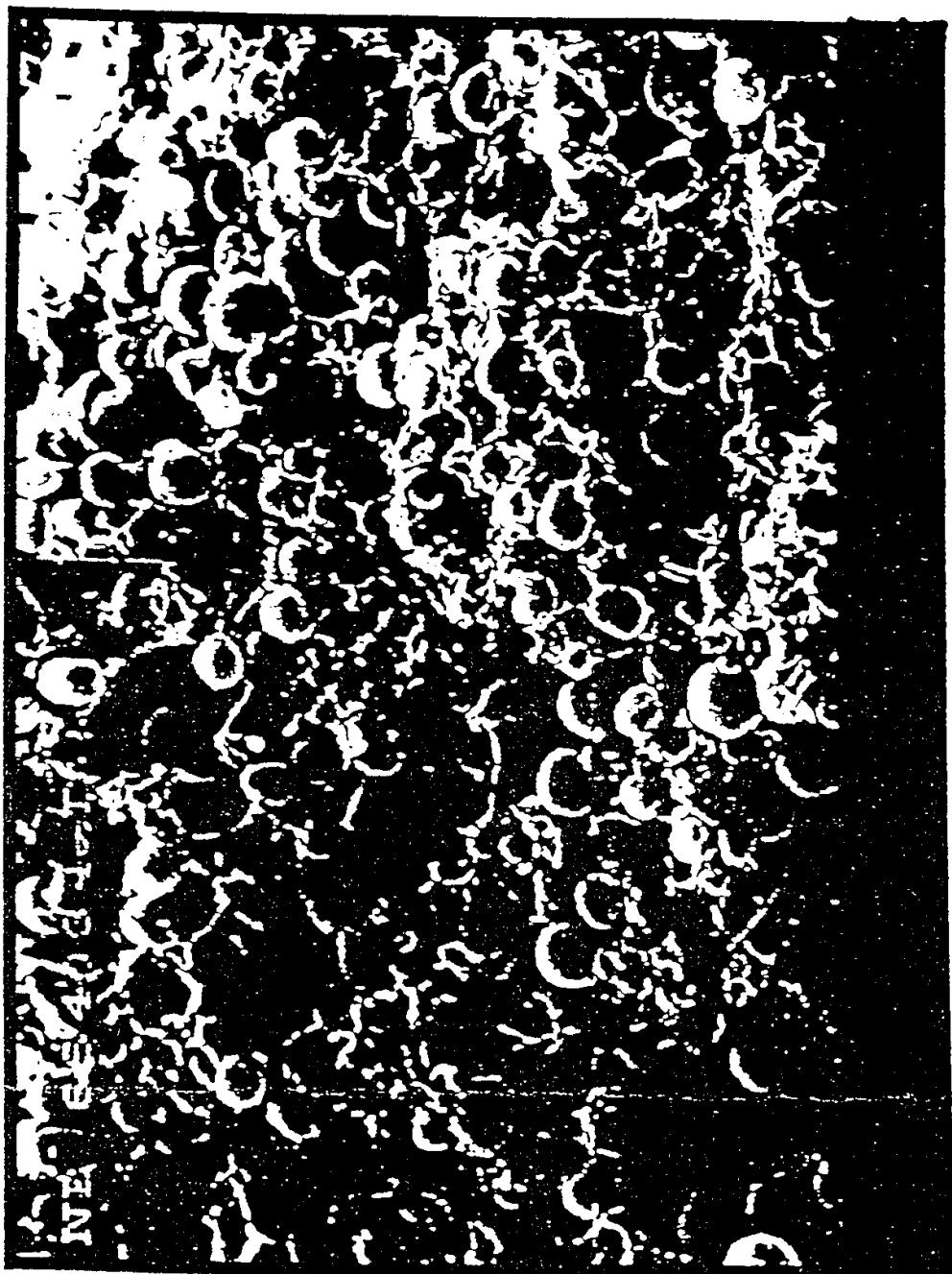


图 5

