

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 18/10
C08G 18/28 C08G 18/72
C08J 9/00 C08K 7/00
C09K 17/30



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01807891.5

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 22 日 [11] 授权公告号 CN 1167723C

[22] 申请日 2001.4.2 [21] 申请号 01807891.5
[30] 优先权
[32] 2000. 4. 13 [33] DE [31] 10018395.6
[86] 国际申请 PCT/EP2001/003714 2001.4.2
[87] 国际公布 WO2001/079321 德 2001.10.25
[85] 进入国家阶段日期 2002.10.10
[71] 专利权人 拜尔公司
地址 德国莱沃库森
共同专利权人 卡博特克福斯洛克有限责任公司
[72] 发明人 T·弗里克 E·-M·霍佩
M·卡普斯 F·梅耶
审查员 侯秋霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠 马崇德

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 低放热性的聚氨酯泡沫体
[57] 摘要
本发明涉及低放热性的聚氨酯泡沫体和它们用于在采矿和地下工程中固结岩石的用途。

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

1. 含有聚氨酯基团的泡沫体，可由以下组分反应获得：

a) 具有20-30 wt.%的NCO含量的多异氰酸酯组分，它包含至少50 wt.%的具有20-28wt%的NCO含量的含异氰酸酯基的预聚物，

5 b) 具有120到350的OH值的多元醇组分，

c) 被分散在多元醇组分b)或该预聚物a)中并具有4-100 μm平均粒度的固体填料，

d) 水，

e) 任选的选自有机锡化合物或胺化合物的催化剂，

10 f) 任选的附加添加剂。

2. 根据权利要求1的含有聚氨酯基团的泡沫体的制备方法，其中异氰酸酯组分a)与包含组分b)，c)，d)和任选的e)和f)的混合物按1:1的体积比进行反应。

15 3. 根据权利要求1的泡沫体用于在采矿和地下工程中固结岩石的用途。

低放热性的聚氨酯泡沫体

本发明涉及低放热性的聚氨酯泡沫体体系和涉及它们在地下开采
5 中、在隧道建筑中和在地下工程（Tiefbau）中固化地质配制料的用途。

双组分聚氨酯泡沫体体系在很大程度上用于在煤矿开采中固结岩石和煤炭和用于密封以抵抗入流水。从多异氰酸酯和多元醇形成聚氨酯在原理上是放热的。在不利环境下，由于在发泡体中产生的高反应
10 温度，使得煤炭粉尘起火。尤其当反应混合物流入相对大的空旷空间中时，聚氨酯泡沫体的芯温度能够提高到使得发生聚氨酯的自燃和因此煤炭就地燃烧的一种程度。

为了避免聚氨酯体系的这一缺点，EP-A 167 002建议了使用异氰酸酯与碱金属硅酸盐水溶液的反应产物。EP A 636 154公开了由多异
15 氰酸酯，碱金属硅酸盐水溶液和水泥的反应。然而，这些体系在实践中无法获得成功。

现已发现，通过由某些多异氰酸酯预聚物与所选择的多元醇和合适的填料掺混，聚氨酯形成的放热能够降低到在岩石的固结过程中不再有起火危险的一种程度。

20 所以，本发明涉及含有聚氨酯基团并且通过以下组分的反应所获得的泡沫体：

1. 具有20-30 wt. %，优选23-28 wt. %的NCO含量的多异氰酸酯组分，它包含至少50 wt. %的具有20-28wt%的NCO含量的含异氰酸酯基的预聚物，
- 25 2. 具有120到350，优选180到300的OH值的多元醇组分，
3. 被分散在多元醇组分b)或预聚物a)中，优选在多元醇组分b)中，并具有4-100 μm ，优选4-25 μm ，尤其10-25 μm 平均粒度的固体填料，
4. 水，
- 30 5. 任选的催化剂，
6. 任选的附加添加剂。

根据本发明，该异氰酸酯组分a)含有20-30wt. %，优选23-28 wt. %

的NCO基团和含有至少50 wt.%的含有20-30 wt.%, 优选23-28wt.%的异氰酸酯基的预聚物。该预聚物优选通过二苯基甲烷系列的异氰酸酯与具有3-8的官能度和350-1,000的OH值和150-1,000的数均分子量的聚醚多醇反应所制备。合适的预聚物还被描述在EP-A 550 901中。

- 5 所使用的二苯基甲烷系列的异氰酸酯是二核二苯基甲烷二异氰酸酯, 如4,4'-和/或2,4'-二苯基甲烷-二异氰酸酯或它们的更高级同系物或两个或更多个核的二苯基甲烷二异氰酸酯例如多亚苯基多亚甲基多异氰酸酯(如由苯胺-甲醛缩合反应和随后的光气化作用所制备的产物(“粗MDI”))的混合物或具有高于2.0的官能度的工业上得到多异氰酸酯(商品名为“聚合二苯基甲烷-二异氰酸酯”)。

包含75-95wt%的二核异构体的产物是优选的,尤其在二核异构体中2,4'-异构体的含量是15-40wt.%和2,2'-异构体含量是2-10wt%的那些产物。

- 15 除预聚物外,该异氰酸酯组分a)可以包含至多50wt%的二苯基甲烷系列的其它异氰酸酯。这优选是聚合MDI。然而,单体MDI也可以使用,或被改性的MDI类型,例如含有缩二脲、脲基甲酸酯和异氰脲酸酯基团的那些都可以使用,只要异氰酸酯组分a)的粘度不致于升高太多。

- 20 为了确保异氰酸酯组分a)的良好加工性,它的粘度优选被调节为在200-6,000 mPas,特别优选500-3,000 mPas范围内。此类异氰酸酯组分可以通过使用常用于固结岩体的活塞或齿轮泵,没有任何问题地被输送和注入岩体层中。

- 25 多元醇组分b)具有120到350,优选180到300的OH值。该多元醇组分优选包含具有2-8、优选2-4的官能度并由烯化氧如环氧乙烷,环氧丙烷,环氧丁烷,癸基环氧乙烷或苯基环氧乙烷,优选环氧乙烷和/或环氧丙烷,加聚到具有活性氢原子的起始剂化合物上所获得的聚氧化烯多元醇。所使用的起始剂化合物是具有两个或多个羟端基的化合物,例如,水,三乙醇胺,1,2-乙二醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,二甘醇,二丙二醇,三甘醇,三丙二醇,1,2-丁二醇,1,3-丁二醇,30 1,4-丁二醇,1,2-己二醇,1,3-己二醇,1,4-己二醇,1,5-己二醇,1,6-己二醇,甘油,三羟甲基丙烷,季戊四醇和山梨糖醇。这些起始剂化合物可以单独使用或作为混合物来使用。

一种或多种聚酯多元醇也可以以组分b)的总量的至多10wt.%的量共同用于多元醇组分b)中。合适的聚酯多元醇具有200-6,000 g/mol, 优选200-2,400 g/mol的数均分子量, 并可从芳族和/或脂族二羧酸和含有至少两个羟基的多元醇获得。二羧酸的实例是邻苯二甲酸, 间苯二甲酸, 对苯二甲酸, 富马酸, 马来酸, 壬二酸, 戊二酸, 己二酸, 辛二酸, 癸二酸, 丙二酸和琥珀酸。可以使用纯二羧酸和它们的任意所希望的混合物。不用游离二羧酸, 也可以使用相应的二羧酸衍生物, 例如具有1-4个碳原子的醇类的二羧酸单或二酯类。此类酯类例如在聚酯废料的回收利用中形成。二羧酸酐, 如邻苯二甲酸酐或马来酸酐, 也可以用作酸组分。下面的化合物优选用作酯化作用的醇组分: 乙二醇, 二甘醇, 四甘醇, 1,2-丙二醇, 1,3-丙二醇, 1,4-丁二醇, 1,5-戊二醇, 1,6-己二醇, 1,10-癸二醇, 甘油, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇或它们的混合物。还有可能使用从内酯, 例如 ϵ -己内酯, 或羟基羧酸, 例如 ω -羟基羧酸形成的聚酯多元醇。该多元醇组分还可以包括聚醚-酯多元醇, 如其可通过邻苯二甲酸酐与二甘醇反应和随后与环氧乙烷反应获得。

在本发明的泡沫体的制备中, 具有4-100 μm , 优选4-25 μm , 尤其10-25 μm 的平均粒度的固体填料用作组分c)。具有适合于加工的粘度的贮存稳定性分散体可以用该填料获得。合适的填料是, 例如, 三氢氧化铝, 尿素-甲醛树脂(尿素和甲醛的缩合产物, 参见Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie[有机化学方法]", XIV卷, 1963, 319-402页), 岩粉或煅制二氧化硅; 三氢氧化铝是优选的。为了制备根据本发明的泡沫体, 填料被分散或悬浮在多元醇组分b)或预聚物a)中, 优选在多元醇组分b)中。该填料优选以30-55 wt.%, 特别优选35-50 wt.%的量使用, 基于悬浮剂的量。

如果该填料被分散在多元醇组分b)中, 则含填料的多元醇组分的粘度应该优选不超过6,000 mPas, 这样它们可以利用低压泵来输送。异氰酸酯组分和含填料的多元醇组分的粘度特别优选被调节到大约相同的值, 为的是有利于加工, 尤其各组分的均匀混合。

为了制备本发明的泡沫体, 水作为发泡剂d), 优选以0.1-1wt%, 特别优选0.6-0.9wt%的量来添加, 以该多元醇组分b)为基础。非常优选地, 水的量经过计算后使得达到2-6的发泡系数

(Schäumfaktor)，即，所制备的泡沫体的体积是起始组分的总体积的2-6倍。

在本发明的泡沫体的制备过程中，可以任选地添加可加速在异氰酸酯组分和多元醇组分之间反应的催化剂e)。合适催化剂的例子是有机锡化合物，如有机羧酸类的锡(II)盐，例如乙酸锡(II)盐，辛酸锡(II)，乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II)，和二烷基锡(IV)盐类，例如二乙酸二丁基锡，二月桂酸二丁锡和二乙酸二辛基锡。合适催化剂的其它实例是胺类，如二甲基氨基丙基脲，二甲基氨基丙基胺，双(二甲基氨基丙基)胺，二氮杂双环辛烷，二甲基乙醇胺，三乙胺，二甲基环己基胺，二甲基苄基胺，五甲基二亚乙基三胺，N,N,N',N'-四甲基丁二胺，N-甲基吗啉，双(二甲基氨基乙基)醚和三(二烷基氨基烷基)-s-六氢三嗪。

生产多异氰酸酯结构的合适催化剂的例子是钾盐，如乙酸钾或辛酸钾。也可以使用几种催化剂的混合物。

任选的还有其它添加剂f)用于根据本发明的泡沫体的制备，例如颜料，染料或增塑剂，如邻苯二甲酸二辛酯。这些通常以0-10重量份，优选0-5重量份的量加入到多元醇组分中。

还任选添加阻燃剂，优选是液体的和/或可在用于制备泡沫体的组分中的一种或多种中溶解的那些。市场上可买到的含磷阻燃剂是优选使用的，例如磷酸三甲苯基酯，磷酸三(2-氯丙基)酯，磷酸三(2,3-二溴丙基)酯，磷酸三(1,3-二氯丙基)酯，二磷酸四(2-氯乙基)亚乙基酯，二乙基乙烷膦酸酯和二乙醇胺基甲基膦酸二乙酯。具有阻燃作用的含卤素-和/或含磷-的多元醇也是合适的。阻燃剂优选以最大35wt. %，特别优选最大20wt. %的量使用，以组分b)为基础。

本发明还提供了本发明泡沫体在采矿和地下工程中用于岩石的固结、例如用于煤炭和周围岩石的固结和用于密封以抵抗地下硬煤采矿中流入水的各种用途。

由于地质断层段(Störungszonen)和由抽出所引起的中空空间，岩石从壁上崩落，导致了生产的严重中断和导致对地下作业的人们的相当大的危险。

在岩体的固结过程中，根据本发明的聚氨酯泡沫体利用合适的注射泵经由钻孔流入需要固结的岩体层中。膨胀的反应混合物使填充的

缝隙和裂缝发生胶结，因此导致再次形成地质岩系的系统强度；岩石或煤的崩落可以可靠地防止。

根据本发明的泡沫体的制备优选通过将异氰酸酯组分a)和包含组分b)，c)，d)，e)和f)的混合物按1:1的体积比混合来进行。在这里
5 优选确定为130-300的NC0/OH比，特别优选180-260。

优选选择根据本发明的泡沫体的配方，使得在聚氨酯形成过程中反应混合物所达到的温度不超过120℃的最高温度。最高反应温度不超过110℃的配方是特别优选的。

10 实施例

下面的起始组分用于下列实施例：

配制料A

具有239 mg KOH/g的OH值的多元醇混合物，由下列组分组成：

- 15 1) 20.9重量份的具有OH值190的聚醚，它由丙二醇与环氧乙烷反应获得，
- 2) 78重量份的具有OH值255 mg KOH/g的聚醚，它由三羟甲基丙烷与环氧乙烷和环氧丙烷反应获得，
- 3) 0.9重量份的作为发泡剂的水和
- 20 4) 0.2重量份的作为催化剂的二月桂酸二丁基锡。

配制料B

具有111 mg KOH/g的OH值的多元醇混合物，由下列组分组成：

- 25 1) 98.9重量份的具有OH值112的聚醚，它由丙二醇与环氧丙烷反应获得，
- 2) 0.9重量份的作为发泡剂的水和
- 3) 0.2重量份的作为催化剂的二月桂酸二丁基锡。

配制料C

30 具有381 mg KOH/g的OH值的多元醇混合物，由下列组分组成：

- 1) 98.9重量份的具有OH值385的聚醚，它由三羟甲基丙烷与环氧丙烷反应获得，

- 2) 0.9重量份的作为发泡剂的水和
- 3) 0.2重量份的作为催化剂的二月桂酸二丁基锡。

配制料D

5 具有242 mg KOH/g的OH值的多元醇混合物，由下列组分组成：

1) 98.9重量份的具有OH值245的聚醚，它由甘油与环氧丙烷反应获得，

- 2) 0.9重量份的作为发泡剂的水和
- 3) 0.2重量份的作为催化剂的二月桂酸二丁基锡。

10

异氰酸酯I

具有25.6 wt.%的NCO含量的异氰酸酯预聚物 (Desmodur[®] VP.PU 28HS07, Bayer AG, D - 51368 Leverkusen); 含有60 wt.%的4,4'-二异氰酸根二苯基甲烷和22 wt.%的2,4'-二异氰酸根二苯基甲烷, 和
15 3 wt.%的2,2'-二异氰酸根二苯基甲烷的多异氰酸酯, 与由三羟甲基丙烷与环氧丙烷反应所获得的、具有OH值865的聚醚多醇按照92.5wt% MDI/7.5wt%多元醇的用量比的反应产物。

异氰酸酯II

20 具有31wt%的NCO含量的多异氰酸酯 (Desmodur[®] 44V70 L, Bayer AG, D-51368 Leverkusen), 它包括大约31 wt.%的二异氰酸根二苯基甲烷异构体, 而其中约89 wt.%是4,4'-二异氰酸根二苯基甲烷和约11 wt.%是2,4'-二异氰酸根二苯基甲烷。

具有15-25 μm 的平均粒度的氢氧化铝 (Martinal[®] ON-320, 25 Martinswerk GmbH, D-50127 Bergheim) 用作固体物质 (Feststoff)。

这些组分按已知方式在实验室中试验: 约200克的这些组分按照异氰酸酯与多元醇的1:1体积比和在23℃的原料温度下混合在一起。在试样的中间测量该反应温度。在大约四小时后, 试样被裁切并评价泡沫结构。

30 试验结果示于下面的表1中。

表1

实施例	1	2*	3*	4	5	6*	7*	8
多元醇组分								
A[重量份]	55	-	-	-	75	100	55	55
B[重量份]	-	55	-	-	-	-	-	-
C[重量份]	-	-	55	-	-	-	-	-
D[重量份]	-	-	-	55	-	-	-	-
异氰酸酯组分								
I [重量份]	90	90	90	90	90	90	-	45
II [重量份]	-	-	-	-	-	-	90	45
多元醇组分的OH值 [mg KOH/g]	239	111	381	242	239	239	239	239
异氰酸酯组分的 NCO含量[wt.%]	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	25.6	31.0	28.1
Al(OH) ₃ [wt.%]	45	45	45	45	25	0	45	45
泡沫体结构	A	K	A	A	A	A	K	A
最高反应温度[℃]	105	68	131	103	115	121	97	99

* 不是根据本发明的对比实施例

A: 可接受的, K: 塌陷