



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106496497 A

(43)申请公布日 2017.03.15

(21)申请号 201610882630.5 *C08K 5/521*(2006.01)
(22)申请日 2016.10.09 *C08K 5/053*(2006.01)
(71)申请人 合肥广能新材料科技有限公司 *C08J 9/14*(2006.01)
C08G 101/00(2006.01)

地址 230031 安徽省合肥市高新区高新技术
产业开发区望江西路800号合肥创
新产业园C4楼512、513室

(72)发明人 刘涛

(74)专利代理机构 北京联瑞联丰知识产权代理
事务所(普通合伙) 11411

代理人 郑自群

(51)Int.Cl.
C08G 18/58(2006.01)
C08G 18/48(2006.01)
C08K 9/00(2006.01)
C08K 7/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提出了一种玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料及其制备方法,由A组分和B组分组成,按照重量份数计算,A组分由溴化环氧树脂4~16份、聚醚多元醇60~80份、预处理的玻化微珠5~10份、催化剂1~4份、阻燃剂15~30份、稳定剂1~3份以及发泡剂15~30份组成,B组分为多苯基多亚甲基多异氰酸酯,所述发泡剂由五氟丙烷1~5份、五氟戊烷6~12份与二氯乙烷2~6份组成,所述玻化微珠的预处理方法为:筛网筛分粒度为32~120目的玻化微珠,加入水中翻搅10~15分钟,静置10~20分钟,捞取漂浮在水上的玻化微珠并且于105℃~120℃的条件下烘至恒重,然后冷却到室温,即得到经过预处理的玻化微珠。该复合材料提高阻燃性同时保持其优异的力学性能。

1. 一种玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料,由A组分和B组分组成,其特征在于,按照重量份数计算,A组分由溴化环氧树脂4~16份、聚醚多元醇60~80份、预处理的玻化微珠5~10份、催化剂1~4份、阻燃剂15~30份、稳定剂1~3份以及发泡剂15~30份组成,B组分为多苯基多亚甲基多异氰酸酯,所述发泡剂由五氟丙烷1~5份、五氟戊烷6~12份与二氯乙烷2~6份组成,所述玻化微珠的预处理方法为:筛网筛分粒度为32~120目的玻化微珠,加入水中翻搅10~15分钟,静置10~20分钟,捞取漂浮在水上的玻化微珠并且于105℃~120℃的条件下烘至恒重,然后冷却到室温,即得到经过预处理的玻化微珠。

2. 根据权利要求1所述的玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料,其特征在于,所述聚醚多元醇为4~5官能度,分子量为500~700的聚醚多元醇。

3. 根据权利要求1所述的玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料,其特征在于,所述溴化环氧树脂由四溴双酚与环氧氯丙烷为原料制备得到,其环氧当量为450~480g/eq,溴含量为48~52wt%。

4. 根据权利要求1所述的玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料,其特征在于,所述催化剂为月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、醋酸锡、二乙酸二丁基锡或二乙酸二辛基锡。

5. 根据权利要求1所述的玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料,其特征在于,所述阻燃剂为磷酸三(2-氯乙基)酯、甲基磷酸二甲酯、三(2,3-二溴丙基)聚异氰脲酸酯或三溴新戊醇。

6. 根据权利要求1所述的玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料,其特征在于,稳定剂为硅油。

7. 制备如权利要求1至6任意一项所述的玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:将溴化环氧树脂、聚醚多元醇、二氯乙烷与五氟戊烷预混合,同时加入预处理的玻化微珠、稳定剂、催化剂、阻燃剂和五氟丙烷得到A组分,将多苯基多亚甲基多异氰酸酯作为B组分,将A组分与B组分混合发泡,异氰酸酯指数为1.05~1.15,得到玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料。

8. 根据权利要求7所述的玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料的制备方法,其特征在于,A组分与B组分的混合重量比为1:1~1.8。

玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于外墙体保温材料技术领域,具体涉及一种玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 我国建筑节能现在大规模使用的有机保温材料主要有EPS(聚苯乙烯泡沫)、PS(挤塑聚苯乙烯泡沫)和PU(聚氨酯泡沫),均属易燃有机保温材料,最大的优点是质轻、保温、隔热性好;最大的缺陷是防火安全性差、易老化、易燃烧。这些新型建筑节能材料如果没有经过阻燃和降烟的化学结构改性,只是简单的添加阻燃剂,都存在严重的火灾隐患,导致频频引发建筑火灾事故,央视火灾向全国敲响警钟,因此易燃有机保温材料的防火阻燃技术和防火构造的研究及其大规模的推广应用,已成为关系我国民生安全的重要问题。

[0003] 我国正在制定一系列强制性的建筑节能措施,这无疑给PU泡沫塑料在建筑节能中大规模使用创造了一个发展机遇。然而聚氨酯硬泡是一种容易燃烧的有机材料,它在燃烧时释放出大量有毒烟雾,可使人在短时间内中毒和窒息。在我国PU泡沫塑料的实际使用中,火灾事故不断发生。因此如果不能有效、切实地解决其防火安全性的问题,找不到一个具有充分科学根据的途径来解决其使用过程中的防火安全性问题,那么PU泡沫塑料就无法在我国建筑节能中获得大规模推广应用。所以聚氨酯泡沫塑料的耐燃、防火等问题成为迫切需要解决的重要课题,这个问题是硬质聚氨酯泡沫塑料今后能否继续发展的关键因素之一。

[0004] 专利ZL200610043347.X、提出了一种聚氨酯硬泡外墙外保温系统材料,包括聚氨酯防潮底漆、聚氨酯硬体材料、界面剂、内含玻璃纤维网格布的抗裂聚合物水泥砂浆和饰面涂料。其特点是解决了外墙保温墙面裂缝的产生,提高了表面平整度和装饰性。但是该专利对材料的防火阻燃性没有提及,保温体系也没有防火阻燃的相关措施。另外的相关专利ZL200810204580.0提出了一种喷涂型聚氨酯外墙保温系统及其施工方法,聚氨酯直接喷涂于涂有防潮底漆的基层墙面上,聚氨酯硬泡外设有找平层,找平层和聚氨酯硬泡间设有界面砂浆,找平层外设有耐碱网格布,网格布外是抹面砂浆。此保温系统的特点是结构简单施工快捷,可有效的防止墙面空鼓、开裂、渗水等缺陷。该专利提出系统具有阻火功能,其阻火功能的实现是通过界面砂浆和抹面聚合物砂浆阻隔作用来实现的,对聚氨酯硬泡材料本身的防火阻燃没有提及,而聚氨酯硬泡本身的防火阻燃性不好,将影响了整个体系的防火阻燃效果。专利CN200810105000.2公开了一种聚氨酯/酚醛泡沫保温材料的制备方法,采用异氰酸酯与聚醚多元醇的预聚物对酚醛树脂进行改性,添加表面活性剂、发泡剂,在室温下自由发泡,制备聚氨酯/酚醛泡沫保温材料,所得泡沫保温材料具有表面粉化小、韧性好、耐火性能好等优点。然而该体系从本质上说是一种用聚氨酯增加柔韧性的酚醛树脂发泡体系,其力学性能和粘接性能同聚氨酯体系是无法相比的。

发明内容

[0005] 针对目前国内外结合聚氨酯硬泡保温系统的存在的主要问题,结合目前聚氨酯硬

泡防火阻燃技术的研究进展,聚氨酯保温材料达到国标B1级或更高的防火等级,单一的添加阻燃剂技术不能解决问题,并且存在聚氨酯硬泡保温材料防火阻燃性能与力学性能相互矛盾的问题,本发明提出一种玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料,该复合材料提高阻燃性同时保持其优异的力学性能。

[0006] 本发明的技术方案是这样实现的:

[0007] 一种玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料,由A组分和B组分组成,按照重量份数计算,A组分由溴化环氧树脂4~16份、聚醚多元醇60~80份、预处理的玻化微珠5~10份、催化剂1~4份、阻燃剂15~30份、稳定剂1~3份以及发泡剂15~30份组成,B组分为多苯基多亚甲基多异氰酸酯,所述发泡剂由五氟丙烷1~5份、五氟戊烷6~12份与二氯乙烷2~6份组成,所述玻化微珠的预处理方法为:筛网筛分粒度为32~120目的玻化微珠,加入水中翻搅10~15分钟,静置10~20分钟,捞取漂浮在水上的玻化微珠并且于105℃~120℃的条件下烘至恒重,然后冷却到室温,即得到经过预处理的玻化微珠。

[0008] 进一步,所述聚醚多元醇为4~5官能度,分子量为500~700的聚醚多元醇。

[0009] 进一步,溴化环氧树脂由四溴双酚与环氧氯丙烷为原料制备得到,其环氧当量为450~480g/eq,溴含量为48~52wt%。

[0010] 进一步,所述催化剂为月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、醋酸锡、二乙酸二丁基锡或二乙酸二辛基锡。

[0011] 进一步,所述阻燃剂为磷酸三(2-氯乙基)酯、甲基磷酸二甲酯、三(2,3-二溴丙基)聚异氰脲酸酯或三溴新戊醇。

[0012] 进一步,稳定剂为硅油。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料的制备方法,包括以下步骤:将溴化环氧树脂、聚醚多元醇、二氯乙烷与五氟戊烷预混合,同时加入预处理的玻化微珠、稳定剂、催化剂、阻燃剂和五氟丙烷得到A组分,将多苯基多亚甲基多异氰酸酯作为B组分,将A组分与B组分混合发泡,异氰酸酯指数为1.05~1.15,得到玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料。

[0014] 进一步,A组分与B组分的混合重量比为1:1~1.8。

[0015] 本发明中玻化微珠的预处理方法为:筛网筛分粒度为32~120目的玻化微珠,加入水中翻搅10~15分钟,静置10~20分钟,捞取漂浮在水上的玻化微珠并且于105℃~120℃的条件下烘至恒重,然后冷却到室温,即得到经过预处理的玻化微珠。使得物料在短时间内均匀加热,泡沫起发快,泡沫成长动力能够有效克服玻化微珠的重力阻力,聚氨酯形成的泡沫结构理想,而且能够与玻化微珠和阻燃剂实现良好复合。

[0016] 本发明采用环氧树脂改性聚氨酯硬泡的主要目的为环氧基团与异氰酸酯反应生成高耐热的聚噁唑酮化合物,因此引入不同的环氧树脂可以得到不同耐热性的聚氨酯泡沫塑料;如果采用普通的环氧树脂会降低聚氨酯硬泡的阻燃性能,因此本发明采用已经市场化的阻燃性环氧树脂溴化环氧树脂,即提高聚氨酯硬泡的耐热性又提高其阻燃性。

[0017] 本发明所述聚醚多元醇还包括含叔胺基聚醚多元醇,可以由多元伯或仲胺与环氧化合物开环反应制得,多元胺的碳原子数在2~18之间,具体包括乙二胺聚氧化丙烯四醇或二乙烯三胺聚氧化丙烯五醇。

[0018] 在本发明中,所述的阻燃剂为磷酸三(2-氯乙基)酯、甲基磷酸二甲酯、三(2,3-二溴

丙基) 聚异氰脲酸酯或三溴新戊醇, 这些阻燃剂属于添加型或反应型阻燃剂, 与聚氨酯体系相容性好, 加入后体系能保持长时间的稳定性, 并且对聚氨酯硬泡本身的力学性能影响较小, 在聚氨酯硬泡系统中使用阻燃抑烟效果显著。

[0019] 本发明的有益效果是产品同时具有较高的阻燃性能和优异的力学性能。

具体实施方式

[0020] 实施例1

[0021] 一种玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料, 由A组分和B组分组成, 按照重量份数计算, A组分由溴化环氧树脂4份、聚醚多元醇60份、玻化微珠7份、月桂酸二丁基锡1份、甲基磷酸二甲酯15份、硅油1份以及发泡剂15份组成, B组分为多苯基多亚甲基多异氰酸酯, 所述发泡剂由五氟丙烷1份、五氟戊烷6份与二氯乙烷4份组成。A组分与B组分的混合重量比为1:1。

[0022] 玻化微珠的预处理方法为: 筛网筛分粒度为32~120目的玻化微珠, 加入水中翻搅10分钟, 静置10分钟, 捞取漂浮在水上的玻化微珠并且于105℃的条件下烘至恒重, 然后冷却到室温, 即得到经过预处理的玻化微珠

[0023] 制备方法, 包括以下步骤: 将溴化环氧树脂、聚醚多元醇、二氯乙烷与五氟戊烷预混合, 同时加入玻化微珠、硅油、月桂酸二丁基锡、甲基磷酸二甲酯和五氟丙烷得到A组分, 将多苯基多亚甲基多异氰酸酯作为B组分, 将A组分与B组分混合发泡, 异氰酸酯指数为1.05, 得到玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料。

[0024] 实施例2

[0025] 一种玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料, 由A组分和B组分组成, 按照重量份数计算, A组分由溴化环氧树脂10份、聚醚多元醇70份、玻化微珠5份、辛酸亚锡2份、磷酸三(2-氯乙基) 酯24份、硅油2份以及发泡剂24份组成, B组分为多苯基多亚甲基多异氰酸酯, 所述发泡剂由五氟丙烷3份、五氟戊烷9份与二氯乙烷2份组成。A组分与B组分的混合重量比为1:1.4。

[0026] 玻化微珠的预处理方法为: 筛网筛分粒度为32~120目的玻化微珠, 加入水中翻搅15分钟, 静置20分钟, 捞取漂浮在水上的玻化微珠并且于120℃的条件下烘至恒重, 然后冷却到室温, 即得到经过预处理的玻化微珠。

[0027] 制备方法, 包括以下步骤: 将溴化环氧树脂、聚醚多元醇、二氯乙烷与五氟戊烷预混合, 同时加入玻化微珠、硅油、辛酸亚锡、磷酸三(2-氯乙基) 酯和五氟丙烷得到A组分, 将多苯基多亚甲基多异氰酸酯作为B组分, 将A组分与B组分混合发泡, 异氰酸酯指数为1.1, 得到玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料。

[0028] 实施例3

[0029] 一种玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料, 由A组分和B组分组成, 按照重量份数计算, A组分由溴化环氧树脂16份、聚醚多元醇80份、玻化微珠10份、二乙酸二辛基锡4份、三溴新戊醇30份、硅油3份以及发泡剂30份组成, B组分为多苯基多亚甲基多异氰酸酯, 所述发泡剂由五氟丙烷5份、五氟戊烷12份与二氯乙烷6份组成。A组分与B组分的混合重量比为1:1.8。

[0030] 制备方法, 包括以下步骤: 将溴化环氧树脂、聚醚多元醇、二氯乙烷与五氟戊烷预混合, 同时加入玻化微珠、硅油、二乙酸二辛基锡、三溴新戊醇和五氟丙烷得到A组分, 将多苯基多亚甲基多异氰酸酯作为B组分, 将A组分与B组分混合发泡, 异氰酸酯指数为1.15, 得到玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料。

[0031] 实施例4

[0032] 将实施例1-3制备得到的玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料进行抗压强度以及氧化指数等性能测定,结果见表1。

[0033] 表1实施例1-3玻化微珠聚氨酯泡沫复合材料性能参数

[0034]

	粘结强度 (MPa)	抗压强度 (MPa)	抗拉强度 (MPa)	氧化指数 (%)
--	------------	------------	------------	----------

[0035]

实施例 1	0.42	0.92	0.28	37
实施例 2	0.50	1.08	0.36	41
实施例 3	0.46	1.02	0.32	39

[0036] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。