



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102161824 A

(43) 申请公布日 2011. 08. 24

(21) 申请号 201010559186. 6

C08J 9/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 11. 24

C08G 101/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

10-2009-0114962 2009. 11. 26 KR

(71) 申请人 第一毛织株式会社

地址 韩国庆尚北道

(72) 发明人 白景贤 田正培 朱斑圭

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

代理人 李丙林 张英

(51) Int. Cl.

C08L 75/04 (2006. 01)

C08G 18/32 (2006. 01)

C08J 9/32 (2006. 01)

C08J 9/14 (2006. 01)

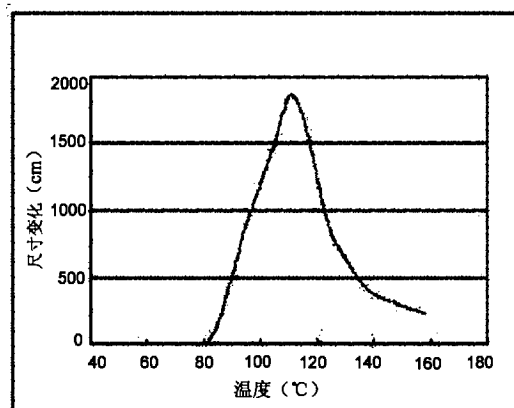
权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

(54) 发明名称

具有优异绝热性能的硬质聚氨酯泡沫材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了包含热膨胀颗粒的硬质聚氨酯泡沫材料,该热膨胀颗粒发生位移从而透入聚氨酯泡沫材料的支架结构中,以使该颗粒形成泡沫从而暴露于聚氨酯泡沫材料中的一个或多个泡孔。此外,该硬质聚氨酯泡沫材料可以包含中空形状的热膨胀颗粒,该中空形状的热膨胀颗粒发生位移从而透入聚氨酯泡沫材料中的泡孔表面,以使该颗粒形成泡沫从而暴露于聚氨酯泡沫材料中的一个或多个泡孔。本发明的硬质聚氨酯的特点在于具有优异的绝热性能。本发明还提供了一种用于制备硬质聚氨酯泡沫材料的方法,以及一种用于冰箱的绝热体。



1. 一种包含热膨胀颗粒的硬质聚氨酯泡沫材料,所述热膨胀颗粒发生位移从而透入所述聚氨酯泡沫材料的支架结构中,使得所述颗粒形成泡沫从而暴露于所述聚氨酯泡沫材料的一个或多个泡孔。

2. 根据权利要求1所述的硬质聚氨酯泡沫材料,进一步包含中空形状的热膨胀颗粒,所述中空形状的热膨胀颗粒发生位移从而透入所述聚氨酯泡沫材料的泡孔表面,使得所述颗粒形成泡沫从而暴露于所述聚氨酯泡沫材料的一个或多个泡孔。

3. 根据权利要求1或2所述的硬质聚氨酯泡沫材料,其中,每100重量份的形成所述聚氨酯泡沫材料的尿烷树脂,所述热膨胀颗粒的量为约0.5重量份至约10重量份。

4. 根据权利要求1或2所述的硬质聚氨酯泡沫材料,其中,所述聚氨酯泡沫材料的泡孔是通过使发泡剂发泡而形成的。

5. 根据权利要求4所述的硬质聚氨酯泡沫材料,其中,所述发泡剂和所述热膨胀颗粒之间的重量比为约1:0.2至约1:2。

6. 根据权利要求1或2所述的硬质聚氨酯泡沫材料,其中,所述热膨胀颗粒在发泡之前的平均体积直径为约 $5\mu\text{m}$ 至约 $40\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求1或2所述的硬质聚氨酯泡沫材料,其中,所述聚氨酯泡沫材料的平均泡孔直径为约 $100\mu\text{m}$ 至约 $400\mu\text{m}$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的硬质聚氨酯泡沫材料,其中,所述热膨胀颗粒是含有烃系泡沫化合物的聚合物颗粒,其中所述烃系泡沫化合物的沸点为约 -10°C 至约 50°C ,并且其中所述聚合物颗粒的玻璃化转变温度(T_g)为约 40°C 至约 100°C 。

9. 根据权利要求4所述的硬质聚氨酯泡沫材料,其中,所述发泡剂是烃系泡沫化合物、二氯甲烷、己烷、丙酮、水或其中的两种或多种的混合物。

10. 一种用于制备硬质聚氨酯泡沫材料的方法,包含:

将热膨胀颗粒分散在包括分散剂、催化剂和水的多元醇混合物中;

通过向其中分散有热膨胀颗粒的多元醇混合物中加入发泡剂来制备多元醇混合物;以及

利用异氰酸酯与包括所述热膨胀颗粒和所述发泡剂的多元醇混合物之间反应的尿烷反应热使树脂组合物发泡,

其中,按每100重量份的尿烷树脂计,所述热膨胀颗粒的量为约0.5至10重量份,并且其中,所述发泡剂和所述热膨胀颗粒之间的混合重量比为约1:0.2至约1:2。

11. 根据权利要求10所述的用于制备硬质聚氨酯泡沫材料的方法,其中,所述热膨胀颗粒在发泡之前的平均体积直径为约5至约 $40\mu\text{m}$ 。

12. 根据权利要求10所述的用于制备硬质聚氨酯泡沫材料的方法,其中,所述热膨胀颗粒是含有烃系泡沫化合物的聚合物颗粒,其中所述烃系泡沫化合物的沸点为约 -10°C 至约 50°C ,并且其中所述聚合物颗粒的玻璃化转变温度(T_g)为约 40°C 至约 100°C 。

13. 根据权利要求10所述的用于制备硬质聚氨酯泡沫材料的方法,其中,所述发泡剂是烃系泡沫化合物、二氯甲烷、己烷、丙酮、水或其中两种或多种的混合物。

14. 一种权利要求10至13中任一项所述的方法制备的硬质聚氨酯泡沫材料。

15. 根据权利要求14所述的硬质聚氨酯泡沫材料,其中,所述聚氨酯泡沫材料的平均泡孔直径为约 $100\mu\text{m}$ 至约 $400\mu\text{m}$ 。

16. 一种用于冰箱的绝热体,其是应用权利要求1至9中任一项所述的硬质聚氨酯泡沫材料制备的。

具有优异绝热性能的硬质聚氨酯泡沫材料及其制备方法

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请是于 2009 年 11 月 26 日提交的题目为“具有优异绝热性能的硬质聚氨酯泡沫材料及其制备方法 (RIGID POLYURETHANEFOAM HAVING AN EXCELLENT INSULATING ABILITY ANDMETHOD FOR PREPARING THE SAME)”的韩国专利申请第 2009-114962 号的继续申请。

技术领域

[0003] 本发明涉及硬质聚氨酯泡沫材料及其制备方法,更具体地,本发明涉及通过调节闭孔尺寸而具有优异绝热性的硬质聚氨酯泡沫材料及其制备方法。

背景技术

[0004] 一般地,聚氨酯泡沫材料的绝热性能 (λ_f) 由下面等式表示。

$$[0005] \quad \lambda_f = \lambda_m + \lambda_g + \lambda_r$$

[0006] λ_m :通过聚合物基质的绝热指数

[0007] λ_g :通过闭孔内的气体的绝热指数

[0008] λ_r :通过热辐射的绝热指数

[0009] 在等式中,气体的绝热性能 (λ_g) 是指存在于聚氨酯泡沫材料(闭孔)中的发泡剂的气体组分的绝热指数,并且占聚氨酯泡沫材料总绝热指数的 60 ~ 70%。氯氟烃通常用作发泡剂。然而,CFC 被认为是破坏环境的物质,并具有较高的地球变暖潜能 (GWP) 和高臭氧耗减潜能 (ODP)。所以 CFC 的生产和使用最近已被禁止,并正在被戊烷碳酸酯 (carbonate pentane) 发泡剂代替。然而,当环戊烷用作发泡剂时,聚氨酯泡沫材料的绝热功能较低,这是因为环戊烷的气体绝热指数 (环戊烷 :0.012kcal/m. h. °C) 高于 HCFC (HCFC : 0.0094kcal/m. h. °C),并具有大的闭孔尺寸。

[0010] 在等式中,固体的绝热性能 (λ_m) 是指包含硬质聚氨酯泡沫材料的尿烷树脂的固体绝热指数,并且占聚氨酯泡沫材料总绝热指数的 10 ~ 20%。

[0011] 在等式中,辐射的绝热性能 (λ_r) 是指关于聚氨酯泡沫材料闭孔的辐射绝热指数,并且占聚氨酯泡沫材料总绝热指数的 20 ~ 30%。可以通过减小闭孔尺寸来降低 λ_r 。

[0012] 至于 λ_g ,由于使用环戊烷,因而很难增强绝热性能。因为氯氟烃被认为是破坏环境的物质,因此为了保护环境而鼓励使用环戊烷。进一步地,至于 λ_m ,除非聚氨酯泡沫材料本身被替代,否则很难改进得到极好的绝热性能。至于 λ_r ,它可通过减小闭孔尺寸而降低。

[0013] 根据韩国专利申请第 2004-0034455 号,通过加入诸如全氟化烯烃的成核剂调节聚氨酯泡孔尺寸来制备硬质尿烷泡沫材料的方法能够使硬质聚氨酯泡沫材料的绝热性能增强。

[0014] 尽管成核剂能够增强绝热性能,但诸如氯氟烃的成核剂对环境有害,并且会因此引起环境问题。

[0015] US7230036 和 PCT/US02/16620 公开了在绝热泡沫材料中使用的热膨胀颗粒。作为发泡剂,因为使用卤基烃对环境有害,所以优选使用非卤基烃。然而,使用诸如环戊烷之类的烃有引起火灾的危险且需要较高的成本。

[0016] 上文中引用的专利涉及控制火灾的危险因素和通过使用包括烃的热膨胀颗粒保存发泡剂。但未证实改进绝热性能的效果。

发明内容

[0017] 本发明的目的在于提供具有优异绝热性能的硬质聚氨酯泡沫材料。

[0018] 本发明的另一目的在于提供泡孔尺寸小且均匀的硬质聚氨酯泡沫材料。

[0019] 本发明的另一目的在于提供用于制备具有优异绝热性能的硬质聚氨酯泡沫材料的方法。

[0020] 为了解决上面问题,本发明涉及一种包含热膨胀颗粒的硬质聚氨酯泡沫材料,该热膨胀颗粒发生位移从而透入聚氨酯泡沫材料的支架(strut)结构中,以使该颗粒形成泡沫从而暴露于聚氨酯泡沫材料的一个或多个泡孔。

[0021] 根据本发明的一方面,所述硬质聚氨酯泡沫材料进一步包含中空形状的热膨胀颗粒,该中空形状的热膨胀颗粒发生位移从而透入聚氨酯泡沫材料的泡孔表面,以使该颗粒形成泡沫从而暴露于聚氨酯泡沫材料的一个或多个泡孔。

[0022] 根据本发明的一方面,每 100 重量份形成聚氨酯泡沫材料的尿烷树脂(或氨基甲酸乙酯树脂),该热膨胀颗粒的量为约 0.5 重量份至约 10 重量份。

[0023] 根据本发明的一方面,该聚氨酯泡沫材料的泡孔是通过使发泡剂发泡形成的。

[0024] 根据本发明的一方面,该发泡剂和热膨胀颗粒之间的重量比为约 1 : 0.2 至约 1 : 2。

[0025] 根据本发明的一方面,该聚氨酯泡沫材料的泡孔平均直径为约 100 μm 至约 400 μm 。优选地,该热膨胀颗粒在发泡之前的平均体积直径为约 5 μm 至约 40 μm 。

[0026] 根据本发明的一方面,该热膨胀颗粒是含有烃系泡沫化合物的聚合物颗粒,其中该烃系泡沫化合物的沸点为约 -10°C 至约 50°C ,并且其中该聚合物颗粒的玻璃化转变温度(T_g)为约 40°C 至约 100°C 。

[0027] 根据本发明的一方面,该发泡剂是烃系泡沫化合物、二氯甲烷、己烷、丙酮、水或它们中的两种或多种的混合物。

[0028] 根据本发明的一方面,应用所述硬质聚氨酯泡沫材料来制备用于冰箱(或冷藏库,refrigerator)的绝热材料。

[0029] 为了解决其他的问题,本发明涉及一种用于制备硬质聚氨酯泡沫材料的方法,包含:

[0030] 将热膨胀颗粒分散在包括分散剂、催化剂和水的多元醇混合物中;通过向其中分散有热膨胀颗粒的多元醇混合物中加入发泡剂来制备多元醇混合物;以及利用异氰酸酯与包括热膨胀颗粒和发泡剂的多元醇混合物之间反应的尿烷反应热(urethane reaction heat)使得树脂组合物发泡,每 100 重量份的尿烷树脂,热膨胀颗粒的量为约 0.5 重量份至约 10 重量份,并且其中发泡剂和热膨胀颗粒之间的混合重量比为约 1 : 0.2 至约 1 : 2。优选地,热膨胀颗粒在发泡之前的平均体积直径为约 5 μm 至约 40 μm 。

附图说明

[0031] 以下通过结合附图对实施例进行的描述,本发明的这些和 / 或其他方面和优点将更明显和更容易理解,其中:

[0032] 图 1 是根据本发明的一种实施方式的硬质聚氨酯泡沫材料的图像。

[0033] 图 2a 和图 2b 是根据本发明另一实施方式制备的硬质尿烷泡沫材料的扫描电镜照片。

[0034] 图 3 是表示通过调节组成和悬浮方法条件制备的热膨胀颗粒的热膨胀性能 (TMA) 的图示。

具体实施方式

[0035] 在本发明的以下详细描述中,将更全面地描述本发明,其中描述了一些而不是所有的实施例。事实上,本发明可以许多不同形式实施,而不应当理解为仅限于本文所述的实施方式;相反,提供这些实施方式是为了使本文的公开内容满足适用的法律规定。

[0036] 本发明提供了一种包含热膨胀颗粒的硬质聚氨酯泡沫材料,该热膨胀颗粒发生位移从而透入聚氨酯泡沫材料的支架结构中,以使该颗粒形成泡沫从而暴露于聚氨酯泡沫材料的一个或多个泡孔。

[0037] 该热膨胀颗粒能够发生位移从而透入聚氨酯泡沫材料的泡孔表面。因此,该硬质聚氨酯泡沫材料进一步包含中空形状的热膨胀颗粒,该中空形状的热膨胀颗粒发生位移从而透入聚氨酯泡沫材料的泡孔表面,以使该颗粒形成泡沫从而暴露于聚氨酯泡沫材料的一个或多个泡孔。

[0038] 在一定温度以上发泡的热膨胀颗粒可分散在多元醇或异氰酸酯上从而在聚氨酯泡沫材料上形成泡孔,以便能够通过抑制它的膨胀来调节泡孔尺寸。

[0039] 随着该热膨胀颗粒被捕获到泡孔中,其可以调节尿烷泡沫材料的泡孔尺寸,以使得本发明的硬质聚氨酯泡沫材料具有完全不同于现有硬质聚氨酯泡沫材料结构的结构。

[0040] 换言之,本发明的硬质聚氨酯泡沫材料由滞留在 (stuck in) 尿烷泡沫材料泡孔结构中的热膨胀颗粒形成,并且通过在发泡时热膨胀颗粒和发泡剂竞争发泡而形成,以使得该硬质聚氨酯泡沫材料具有适当的泡孔尺寸。

[0041] 图 1 示出了例如上面结构的结构,作为根据本发明的硬质聚氨酯泡沫材料的附图。如图 1 中的附图标号 1 所示的蓝色球体表示发泡的热膨胀颗粒。

[0042] 因而,根据本发明的硬质聚氨酯泡沫材料产生通过热辐射的绝热指数,并通过调节泡孔尺寸使绝热指数降低,从而能够改善泡沫材料自身的绝热性能。而且,在过去使用诸如全氟化链烯烃的成核剂来调节硬质聚氨酯泡沫材料的泡孔尺寸,并被列为对环境有影响的物质 (environment-regulated material)。相反,本发明的硬质聚氨酯泡沫材料使用包含构成环境友好型材料的烃系发泡剂的热膨胀颗粒来调节其泡孔尺寸。由于未使用对环境有影响的物质,所以本发明的硬质聚氨酯泡沫材料是环境友好型的。

[0043] 根据本发明的硬质聚氨酯泡沫材料能够通过以下方法来制备。

[0044] 优选地,每 100 重量份形成聚氨酯泡沫材料的尿烷树脂,该热膨胀颗粒的量为约 0.5 至约 10 重量份,并且发泡剂和热膨胀颗粒之间的重量比为约 1 : 0.2 至约 1 : 2。

[0045] 当基于每 100 重量份形成聚氨酯泡沫材料的尿烷树脂,热膨胀颗粒的量小于 0.5 重量份时,不能有效调节发泡尿烷的泡孔尺寸。当基于每 100 重量份形成聚氨酯泡沫材料的尿烷树脂,热膨胀颗粒量超过 10 重量份时,不能有效调节发泡尿烷泡孔的尺寸并且在密度升高之后通过增加固体绝热指数会使绝热指数的改进效果降低。

[0046] 优选地,发泡剂和热膨胀颗粒之间的重量比为约 1 : 0.2 至约 1 : 2。通过调节发泡剂的量来吸收使热膨胀颗粒发泡所需的更多热量能够使热膨胀颗粒的发泡性能得到改善。当所包括的发泡剂的量小于上述范围时,尿烷泡沫材料的发泡性能会恶化。当所包括的发泡剂的量大于上述范围时,过量的发泡剂会吸收来自尿烷的反应热,这会引引起使热膨胀颗粒发泡方面的问题。

[0047] 优选地,该热膨胀颗粒在发泡之前的平均体积直径为约 $5\ \mu\text{m}$ 至约 $40\ \mu\text{m}$ 。

[0048] 根据本发明的硬质聚氨酯泡沫材料,优选地,该聚氨酯泡沫材料的平均泡孔直径为约 $100\ \mu\text{m}$ 至约 $400\ \mu\text{m}$ 。

[0049] 热膨胀颗粒是一种当施加一定量的热量时即可膨胀的颗粒。膨胀开始温度 ($T_{\text{开始}}$) 和最大膨胀温度 ($T_{\text{最大}}$) 是由形成外部形状的聚合物材料的玻璃化转变温度 (T_g) 和烃系发泡化合物试剂的沸点温度决定的。而且,最大膨胀位移 ($D_{\text{最大}}$) 是由烃系发泡化合物的量和聚合物材料的透气性能 (阻气性) 来调节的。

[0050] 对于本发明的硬质聚氨酯泡沫材料,优选地,其中热膨胀颗粒是含有烃系泡沫化合物的聚合物颗粒,其中烃系泡沫化合物的沸点为约 -10°C 至约 50°C ,而其中形成外部的聚合物颗粒的玻璃化转变温度 (T_g) 为约 40°C 至约 100°C 。

[0051] 优选地,本发明的硬质聚氨酯泡沫材料中使用的热膨胀颗粒的膨胀开始温度 ($T_{\text{开始}}$) 为 50°C 至 110°C ,最大膨胀温度 ($T_{\text{最大}}$) 为 60°C 至 140°C ,例如为 70°C 至 120°C ,并且最大膨胀位移 ($D_{\text{最大}}$) 可大于 $500\ \mu\text{m}$,例如大于 $1000\ \mu\text{m}$ 。

[0052] 本发明的硬质聚氨酯泡沫材料中所包含的发泡剂可以是具有室温沸点的烃系发泡化合物,以及在制备现有聚氨酯泡沫材料中使用的环戊烷。它可以是例如,但不限于,正戊烷、异戊烷等。而且,所述发泡剂可使用利用尿烷反应热的物理发泡剂,例如,但不限于二氯甲烷、己烷、丙酮等,并且可使用具有通过使水和异氰酸酯反应生成 CO_2 的性能的化学发泡剂。此外,可以使用所述发泡剂中的两种或多种的混合物。

[0053] 由于本发明的硬质聚氨酯泡沫材料具有增强的绝热性能,因此其能够有效地用于,但不限于,冰箱 (或冷藏库)、制冷器、建筑物、车辆等的绝热材料。

[0054] 本发明还提供了一种用于制备硬质聚氨酯泡沫材料的方法,该方法包含将热膨胀颗粒分散于包括分散剂、催化剂和水的多元醇混合物中;通过向其中分散有热膨胀颗粒的多元醇混合物中加入发泡剂来制备多元醇混合物;以及利用异氰酸酯与包括热膨胀颗粒和发泡剂的多元醇混合物之间反应的尿烷反应热使树脂组合物发泡,其中每 100 重量份尿烷树脂,热膨胀颗粒的量为约 0.5 重量份至约 10 重量份,并且其中发泡剂和热膨胀颗粒之间的混合重量比为约 1 : 0.2 至约 1 : 2。

[0055] 具有如上文所述结构的本发明的硬质聚氨酯泡沫材料能够通过制备本发明的硬质聚氨酯泡沫材料的以上方法来制备。

[0056] 根据用于制备本发明的硬质聚氨酯泡沫材料的方法,其中该热膨胀颗粒在发泡之前的平均体积直径为约 $5\ \mu\text{m}$ 至约 $40\ \mu\text{m}$ 。

[0057] 根据本发明的硬质聚氨酯泡沫材料,优选的热膨胀颗粒是包括烃系泡沫化合物的聚合物颗粒,其中该烃系泡沫化合物的沸点为约 -10°C 至约 50°C ,而其中形成外部的聚合物颗粒的玻璃化转变温度 (T_g) 为约 40°C 至约 100°C 。

[0058] 优选地,本发明的硬质聚氨酯泡沫材料中使用热膨胀颗粒的膨胀开始温度 ($T_{\text{开始}}$) 为 50°C 至 110°C ,最大膨胀温度 ($T_{\text{最大}}$) 为 60°C 至 140°C ,例如为 70°C 至 120°C ,并且最大膨胀位移 ($D_{\text{最大}}$) 可大于 $500\ \mu\text{m}$,例如大于 $1000\ \mu\text{m}$ 。

[0059] 本发明的硬质聚氨酯泡沫材料中所包含的发泡剂可以是具有室温沸点的烃系发泡化合物,以及制备现有聚氨酯泡沫材料中使用的环戊烷。它可以是例如,但不限于,正戊烷、异戊烷等。而且,所述发泡剂可使用利用尿烷反应热的物理发泡剂,例如,但不限于,二氯甲烷、己烷、丙酮等,并且可使用具有通过使水和异氰酸酯反应生成 CO_2 的性能的化学发泡剂。此外,可以使用所述发泡剂中的两种或多种的混合物。

[0060] 本发明提供了通过根据本发明的硬质聚氨酯泡沫材料的制备方法制备的硬质聚氨酯泡沫材料。

[0061] 通过根据本发明的硬质聚氨酯泡沫材料的制备方法制备的硬质聚氨酯泡沫材料,优选地,该聚氨酯泡沫材料的平均泡孔直径为约 $100\ \mu\text{m}$ 至约 $400\ \mu\text{m}$ 。

[0062] 参考以下的实施例可更好地理解本发明,这些实施例的目的在于举例说明而不应以任何方式被理解为限制本发明的范围,本发明的范围由附属权利要求限定。

[0063] 实施例

[0064] 热膨胀颗粒的制备

[0065] 制备实施例 1

[0066] 通过混合 64g 偏氯乙烯 (VDC)、64g 丙烯腈 (AN)、16g 丙烯酸甲酯 (MA)、16g 甲基丙烯酸甲酯、0.3g 双季戊四醇六丙烯酸酯 (DPEHA)、16g 异戊烷、16g 正戊烷和 1.6g 过氧化二碳酸二(2-乙基己基)酯 (OPP) 来制备油状混合物。

[0067] 通过将混合物的 pH 值调节至 $\text{pH} = 3$ 来制备水性分散液体,该混合物是通过加入 450g 离子交换水、108g 氯化钠、36g 胶体二氧化硅 (Ludox-AM)、0.5g 聚乙烯吡咯烷酮和 1.2g 含有 1% 亚硝酸钠的水溶液制备的。

[0068] 在将水性分散液体和上文中制备的油状混合物混合之后,利用均相混合机 (HOMOMIXER 2.5, Primix) 以 5,000rpm 的速度剧烈混合使混合物分散来制备悬浮液。立即将该悬浮液转移至用氮气置换 (replaced) 并密封的 1L 容量的压力反应器中。在 400rpm 的转速和起始反应压力为 $3\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的情况下将反应混合物维持在 60°C 的温度下,持续 20 小时。过滤所得产物、洗涤,并干燥以制得热膨胀颗粒。

[0069] 制备实施例 2-7

[0070] 用与表 1 中制备实施例 1 相同的步骤制备热膨胀颗粒,表 1 中示出了组成和悬浮过程的条件。

[0071] 【表 1】

[0072]

	制备实 施例 1	制备实 施例 2	制备实 施例 3	制备实 施例 4	制备实 施例 5	制备实 施例 6	制备实 施例 7
VDC	64	64	64	-	112	-	64
AN	64	64	64	80	32	104	64
MAN(马来 酸酐)	-	-	-	16	-	16	-
MA	16	16	16	-	8	24	16
EA(醋酸乙 酯)	-	-	-	48	-	-	-
MMA	16	16	16	16	8	16	16
DPEHA	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
异戊烷	16	16	16	16	12	16	16
正戊烷	16	16	16	16	12	16	16
OPP	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
悬浮液搅拌 速率 (RPM)	5000	7000	4000	6000	5000	6000	3000

[0073] 下面的表 2 分析了由制备实施例制备的热膨胀颗粒的直径。

[0074] ○热膨胀颗粒的分析方法:分析颗粒直径

[0075] *发泡前的颗粒直径:通过激光衍射型颗粒尺寸分析器(LS13320, Beckman 计数器)分析颗粒的平均体积直径和颗粒分布(C.V,变化系数)。

[0076] *发泡后的颗粒直径:在烘箱中在 T 最大下保持 3 分钟之后,用光学显微镜(BX51, OLYPUS)观察膨胀颗粒。使用图像分析机(TOMORO scopeeye 3.6, SARAM SOFT)分析膨胀颗粒的平均体积直径。

[0077] 【表 2】

[0078]

	制备实 施例 1	制备实 施例 2	制备实 施例 3	制备实 施例 4	制备实 施例 5	制备实 施例 6	制备实 施例 7
发泡前的颗粒 直径(••)	26.8	13.3	35.0	25.3	25.8	27.2	49.9
C.V(%)	45.5	33.6	68.6	43.2	43.5	48.3	60.3
发泡后的颗粒 直径(••)	125.6	78.3	170.2	130.2	120.3	130.8	231.5
T _{开始} (°C)	75	79	73	74	62	92	69
T _{最大} (°C)	105	108	102	106	91	142	107
D _{最大} (••)	2332	2560	2625	2103	1832	2325	2525

[0079]

[0080] 实施例 1

[0081] 用 HandMix 方法在立式模具(250×250×50,单位:mm)中制备硬质尿烷泡沫材料。

[0082] 按照如下示出混合比的下表 3 混合分散剂、催化剂、水和多元醇。向其中加入由制备实施例 1 制备的热膨胀颗粒,利用自转公转型(rotation-revolution type)分散器使该

混合物分散。通过向其中分散有热膨胀颗粒的多元醇混合物中加入发泡剂来制备多元醇混合物。

[0083] 以一定重量比例（多元醇混合物：异氰酸酯 = 100 : 118）将异氰酸酯加入到含有热膨胀颗粒的多元醇混合物中后，用均相混合机（Homo Disper 2.5, Primix）以 5,000rpm 的速度混合该混合物持续 5 秒，以便该混合物在注射立式模具时反应。

[0084] 【表 3】

[0085]

类型		量 (重量份)
预先混合的多元醇	甲苯二胺系多元醇 (OH 值: 350~550)	60.0
	蔗糖甘油系多元醇 (OH 值: 360~490)	20.0
	三羟甲基丙烷系多元醇 (OH 值: 350~450)	10.0
	甘油系多元醇 (OH 值: 168~670)	10.0
	分散剂*	2.5
	催化剂**	2.0
	水	1.95
	发泡剂 (环戊烷)	16.5
异氰酸酯 (MDI, 氨基当量: 135)		145.1

[0086] * 分散剂: 聚醚-聚二甲基硅氧烷共聚物

[0087] ** 催化剂: 胺催化剂

[0088] 实施例 2-11

[0089] 通过如上述实施例 1 的方法并利用表 4 和表 5 中的组分制备硬质尿烷泡沫材料。

[0090] 根据实施例 1-11, 表 4 和表 5 示出了尿烷泡沫材料的泡孔尺寸、尿烷泡沫材料的密度、K-因子和闭孔率 (Cell Close ratio)。

[0091] 图 2a 和图 2b 是如实施例 2 制备的硬质尿烷泡沫材料的扫描电镜照片。

[0092] 【表 4】

[0093]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	
多元醇	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	
分散剂	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
催化剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
水	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	
发泡剂	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	
MDI	145.1	145.1	145.1	145.1	145.1	145.1	
热膨胀颗粒	类型	制备实施例 1	制备实施例 1	制备实施例 1	制备实施例 2	制备实施例 3	制备实施例 4
	含量 (%) *	12.5	12.5	12.5	10.0	15.0	12.5
发泡温度 (°C)	40	80	120	80	80	80	
泡孔尺寸 (••) **	299	288	282	295	292	281	
泡沫密度 g/cm ³	32.1	32.4	32.2	32.8	31.9	31.4	
K-因子***	167.2	165.3	163.9	167.8	166.9	164.6	
闭孔率(%)	93.8	92.6	92.0	90.7	90.2	93.4	

[0094] 【表 5】

[0095]

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
多元醇	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

[0096]

分散剂	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	
催化剂	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	
水	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	
发泡剂	16.5	16.5	16.5	12.0	12.0	
MDI	145.1	145.1	145.1	145.1	145.1	
热膨胀颗粒	类型	制备实施例 5	制备实施例 1	制备实施例 1	制备实施例 1	制备实施例 5
	含量 (%) *	12.5	5.0	20.0	12.5	12.5
发泡温度(°C)	80	80	80	80	80	
泡孔尺寸(••)*	283	315	297	288	273	
泡沫密度 g/cm ³	31.5	32.2	32.6	31.5	30.0	
K-因子**	163.2	168.8	166.3	163.3	162.5	
闭孔率(%)	93.2	90.5	92.2	93.5	93.8	

[0097] * 尿烷泡沫材料的泡孔尺寸

[0098] **K- 因子单位 :10⁻⁴kcal/m·h·°C

[0099] 比较例 1 ~ 6

[0100] 通过如上述实施例 1 的方法并利用表 6 中的组分制备硬质尿烷泡沫材料。

[0101] 根据比较例 1 ~ 6, 表 6 示出了尿烷泡沫材料的泡孔尺寸、尿烷泡沫材料的密度、

K-因子和闭孔率。

[0102] 【表 6】

[0103]

		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6
多元醇		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
分散剂		2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
催化剂		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
水		1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
发泡剂		16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
MDI		145.1	145.1	145.1	145.1	145.1	145.1
热膨胀 颗粒	类型	-	-	-	制备实施 例 6	制备实施 例 7	制备实施 例 1
	含量 (%)*	-	-	-	12.5	15.0	30.0
发泡温度(°C)		40	80	120	80	80	80

[0104]

泡孔尺寸(μ)	362	405	415	402	423	387
泡沫密度 g/cm^3	32.8	31.9	30.8	31.7	31.7	33.2
K-因子	171.8	178.9	179.9	179.3	181.2	179.3
闭孔率(%)	93.7	93.2	93.2	91.4	87.3	88.3

[0105] 根据实施例 1 ~ 11 和比较例 1 ~ 5 中的硬质聚氨酯泡沫材料,性能测量如下。

[0106] [绝热指数, K-因子]

[0107] 按照 $200 \times 200 \times 25$ 的标准尺寸剪裁利用 HandMix 方法制备的尿烷泡沫材料,然后使用热传导分析器 (HC-074, EKO) 分析导热率。根据 ASTM-C518 方法的保护热流计方法测量导热率。

[0108] [泡孔尺寸]

[0109] 通过使用扫描电镜 (S4800, Hitach) 放大 50 倍观察尿烷泡沫材料之后,使用图像分析器 (TOMORROW scopeeye 3.6, SARASOFT) 根据体积平均直径分析尿烷泡沫材料的泡孔尺寸。

[0110] [闭孔率]

[0111] 闭孔率表示在尿烷泡沫材料的泡孔中的闭孔的百分比。使用 Ultrapycnomter 1000 (Quantachrome) 在按照 $25 \times 25 \times 25$ 的标准尺寸剪裁的泡沫材料上分析闭孔率。

[0112] [热膨胀性能的分析]

[0113] 该分析中使用分析仪器 TMA Q-400 (热力学分析仪, TA 仪)。将量为 1.0mg 的热膨胀颗粒放入直径为 6.7mm、深度为 4.5mm 的铝盘中,并用直径为 6.5mm、深度为 4.0mm 的铝盘进行覆盖来制备样品。在向采用 TMA Expansion Probe 形式的探头施加 0.05N 力的情况下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度从室温加热至 200°C ,并分析探头的竖向位移。

[0114] :膨胀开始温度 ($T_{\text{开始}}$):探头位移开始时的温度

- [0115] :最大膨胀温度 ($T_{\text{最大}}$) :探头位移最大时的温度
- [0116] :最大膨胀位移 ($D_{\text{最大}}$) :探头位移最大时的位移 (•••)。
- [0117] 图 3 是示出通过如上分析获得的热膨胀颗粒的热膨胀性能 (TMA) 的图表。
- [0118] ○膨胀温度影响 (实例 1 ~ 3、比较例 1 ~ 3)
- [0119] :随着膨胀温度的升高,热膨胀颗粒吸收的热量增加,因此膨胀性增加且泡孔尺寸的减小效果增大,使得 K- 因子值较好。
- [0120] :随着用于制备不含热膨胀颗粒的尿烷泡沫材料的膨胀温度升高,发泡剂压力增大使得泡孔结构不均匀,导致绝热性恶化。
- [0121] ○热膨胀颗粒的直径 (实施例 2、实施例 4 ~ 5、比较例 5)
- [0122] :当热膨胀颗粒的直径在适当尺寸范围内 (10-40 μm) 时,该热膨胀颗粒均匀分布在尿烷泡沫材料中,并且泡孔均匀地形成,导致 K- 因子减小的效果。然而,当热膨胀颗粒的直径大于该适当尺寸 (10-40 μm) 时,泡孔结构变得不均匀,因此 K- 因子增大。
- [0123] ○热膨胀颗粒的组成 (实施例 6)
- [0124] :尽管热膨胀颗粒的单体组成不同,但当热膨胀性能相同时,应用到尿烷泡沫材料的泡孔尺寸的减小效果相似。
- [0125] ○热膨胀颗粒的膨胀温度 (实施例 7、比较例 4)
- [0126] :当热膨胀颗粒的膨胀开始温度 ($T_{\text{开始}}$) 和最大膨胀温度 ($T_{\text{最大}}$) 降低时,由于能够在相对低温 (80°C, 模具温度) 下使该颗粒充分地膨胀,因此该 K- 因子值为优异的。
- [0127] :至于热膨胀颗粒 (EMP-5),当膨胀开始温度 ($T_{\text{开始}}$) 大于 90°C 并且最大膨胀温度 ($T_{\text{最大}}$) 大于 140°C 时,由于在 80°C 的模具温度下没有充分膨胀,因此在引入该热膨胀颗粒后, K- 因子没有优异的效果。
- [0128] ○热膨胀颗粒的含量 (实施例 8 ~ 9、比较例 6)
- [0129] :存在与热膨胀颗粒含量一致的最佳区域 (基于尿烷树脂,颗粒含量为按重量计 0.5 ~ 10%),但当该含量超出那个区域时,固体因子 (solid factor) 增大,导致绝热性没有改进。
- [0130] ○发泡剂的含量 (实施例 10 ~ 11)
- [0131] 证实了当调节发泡剂含量时,可以更多地吸收使热膨胀颗粒发泡所需的热量,并因此使该热膨胀颗粒的膨胀性增加,导致泡孔尺寸的抑制。
- [0132] 本发明所属领域技术人员在受到以上说明书的教导后,能够想到本发明的许多变型和其他实施方式。因此,应当理解,本发明不限于所公开的具体实施方式,且变型和其他实施例倾向于包括在所附权利要求的范围内。尽管本文中使用了特定的术语,但它们仅以一般和描述性的含义使用,而不是为了限制,本发明的范围由权利要求限定。

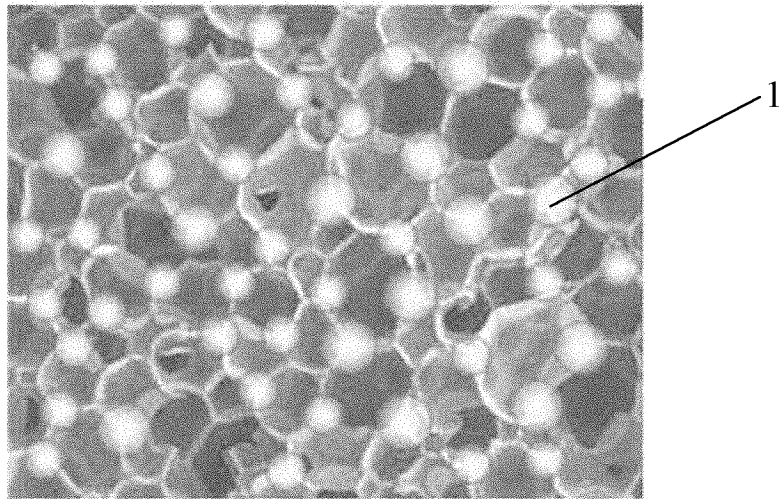


图 1

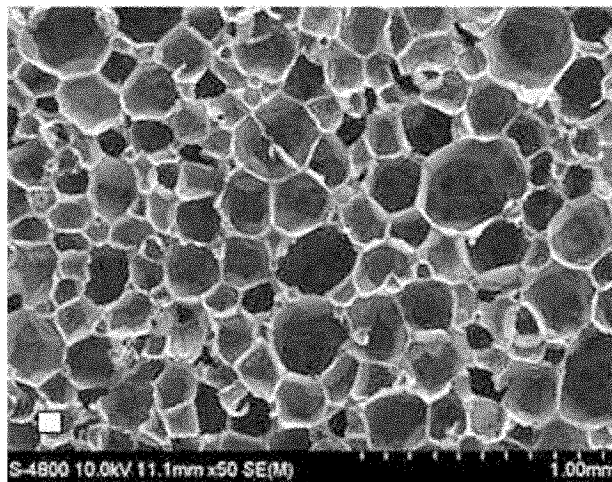


图 2a

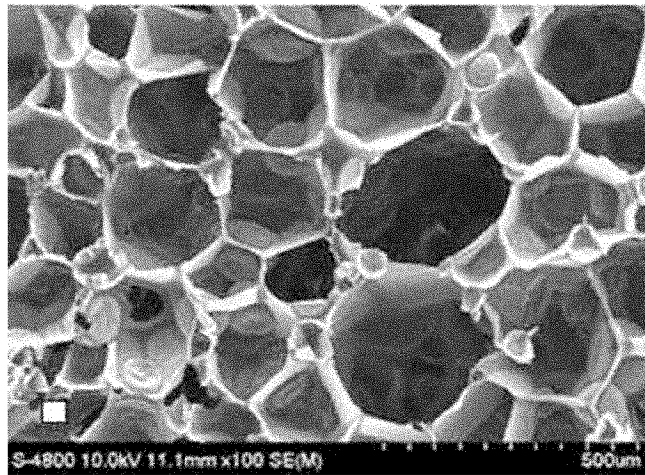


图 2b

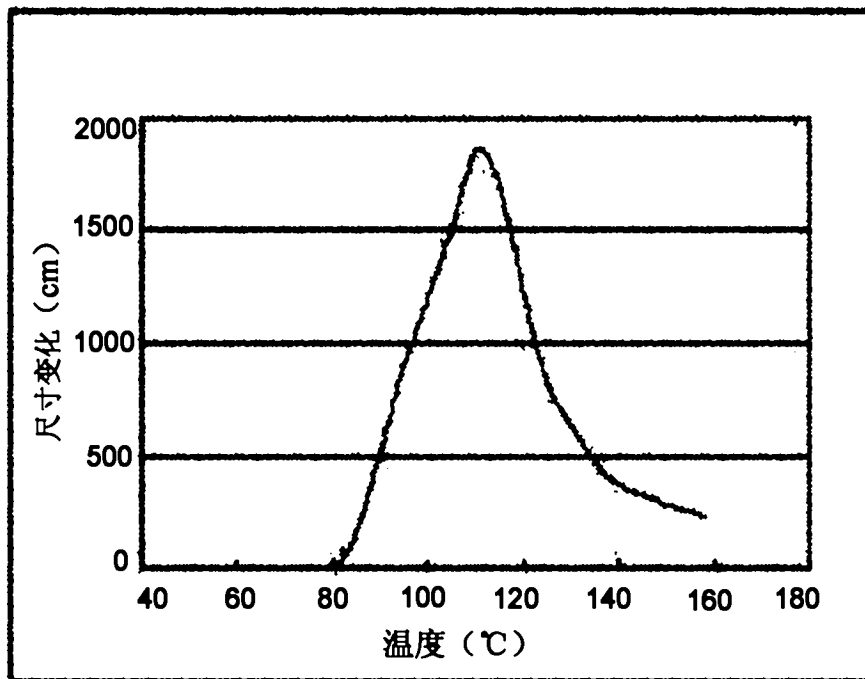


图 3