



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01134144.0

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1130409C

[22] 申请日 2001.11.6 [21] 申请号 01134144.0
[71] 专利权人 朱吕民
地址 210013 江苏省南京市北京西路 77 号现代教育技术楼 1302 室
[72] 发明人 朱吕民 钱文浩 郭 琦
审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任公司
代理人 徐冬涛

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 纳米级难燃聚合物聚醚多元醇及其制备方法和应用

[57] 摘要

本发明提供一种纳米级难燃聚合物聚醚多元醇及其制备方法,其特征是在高活性聚醚多元醇介质中,将三聚氰胺、氰基胍、甲醛单体分散或局部接枝到高活性聚醚多元醇结构中去,该过程的温度控制在 40~160℃ 范围,经过 5~16 小时,得到粒径为 10~200nmMPP。其粘度低于 2300mpa.s/25℃,密度 1.120~1.126g/ml。MPP 与高活性聚醚多元醇、助剂复配再与异氰酸酯进行反应从而合成聚氨酯高回弹泡沫塑料,其中高活性聚醚多元醇一般选用分子量 $\overline{M}_n$ 4800~6000,用量范围为质量百分含量的 30~70%,伯羟基含量为摩尔百分含量 $\geq 60\%$,MPP 用量范围为质量百分含量的 70~30%。聚氨酯高回弹泡沫塑料的氧指数: $\geq 28\%$,烟密度: $\leq 60\%$,回弹率: $\geq 60\%$ 。

1、一种纳米级难燃聚合物聚醚多元醇，其特征是在高活性聚醚多元醇介质中分散或局部接枝三聚氰胺、氰基胍、甲醛，缩聚成纳米级聚合物聚醚多元醇（MPP），MPP 粒径为 10~200nm；粘度低于 2300mpa.s/25℃；密度 1.120~1.126g/ml。

2、一种纳米级难燃聚合物聚醚多元醇制备方法，其特征是在高活性聚醚多元醇介质中，将三聚氰胺、氰基胍、甲醛单体分散或局部接枝到高活性聚醚多元醇结构中去，该过程的温度控制在 40~160℃范围，经过 5—16 小时，得到粒径为 10—200nm MPP。

3、根据权利要求 2 所述的纳米级难燃聚合物聚醚多元醇制备方法，其特征是可选择盐酸，草酸，三乙胺作为催化剂。

4、一种如权利要求 1 中所述的纳米级聚合物聚醚多元醇 MPP 与高活性聚醚多元醇、助剂复配再与异氰酸酯进行反应从而合成聚氨酯高回弹泡沫塑料，其中高活性聚醚多元醇一般选用分子量 $\overline{M_n}$ 4800~6000，用量范围为质量百分含量的 30~70%，伯羟基含量为摩尔百分含量 $\geq 60\%$ ，MPP 用量范围为质量百分含量的 70~30%。

5、根据权利要求 4 中所述的聚氨酯高回弹泡沫塑料，其特征是聚氨酯高回弹泡沫塑料性能应符合以下要求：

泡沫表观密度：45~70kg/m³

泡沫拉伸强度： ≥ 100 Kpa

泡沫断裂伸长率： $\geq 100\%$

泡沫压缩变定（70℃/22hrs）： $\leq 8\%$

氧指数： $\geq 28\%$

烟密度： $\leq 60\%$

回弹率： $\geq 60\%$

纳米级难燃聚合物聚醚多元醇及其制备方法和应用

技术领域

本发明属聚氨酯合成材料类，具体地说是一种纳米级难燃聚合物聚醚多元醇及其制备方法和应用。

背景技术

凡聚合物分子主链由醚链（—R—O—R'—）组成，分子端基或侧基含羟基（—OH）的树脂称之为聚醚多元醇。氧化烯烃（氧化乙烯，氧化丙烯等）、四氢呋喃等化合物，与多羟基化合物为起始剂，开环均聚和共聚反应所合成的树脂均属这类产品。用于聚氨酯泡沫塑料的聚醚多元醇，按分子组成与结构分类，主要有下列四种：

1、氧化丙烯均聚醚 氧化丙烯在氢氧化钾等碱性催化剂作用下，以各种多羟基化合物（如丙二醇、乙二醇、甘油等）为起始剂开环均聚反应制得各种官能度、各种分子量的氧化丙烯均聚物。适用于制备硬质、半硬质、软质聚氨酯泡沫塑料等。属于这类聚醚多元醇均称为通用聚醚多元醇。

2、氧化乙烯—氧化丙烯共聚醚 为提高氧化丙烯均聚醚的反应活性，引入氧化乙烯链段，尤其在聚醚分子的末端，增加分子中伯羟基含量，共聚醚的结构形式有三种：无规、有规、嵌段。

3、聚合物聚醚多元醇 由烯烃单体（丙烯晴、苯乙烯等）以自由基接枝共聚在氧化烯烃聚醚多元醇介质中而成。它可改善软质、半硬质、高回弹聚氨酯泡沫塑料的回弹率、开孔性及承载性。

4、元素有机氧化烯烃聚醚醇 将元素磷、硅等引入聚醚多元醇主、侧链中，以提高泡沫等制品的耐燃性及耐温性。

以往，合成难燃、低烟、高回弹聚氨酯泡沫塑料所需的原料是高活性聚醚多元醇，多异氰酸酯，催化剂，发泡剂，泡沫稳定剂，链增长剂以及阻燃剂、烟抑止剂和聚合物聚醚多元醇（POP）等。其

中，聚合物聚醚多元醇是由烯烃单体，如苯乙烯，丙烯晴或醋酸乙烯酯等，在数均分子量 5000~6000 的高活性聚氧化乙烯——氧化丙烯三元醇介质中自由基聚合而成。诸如国内金陵石油化工有限公司化工二厂的 GP—103；GP—104[#]；上海高桥石化公司化工三厂的 GH—350AS 等。

阻燃剂一般采用卤代烷基磷酸酯化合物，其中有三（ β —氯乙基）磷酸酯（TCEP）；三（ β —氯丙基）磷酸酯（TCPP）；二甲基磷酸酯（DMMP）多聚磷酸铵；三聚氰胺、氢氧化铝、氧化锑等。

烟抑止剂：富马酸、马来酸、间苯二甲酸及有机硅齐聚物等。

由于阻燃剂之间的协同作用，国内外在制造难燃高回弹聚氨酯泡沫塑料时，有采用三聚氰胺与少量卤代烷基磷酸酯合用。如 USP:4, 849, 459 中介绍三聚氰胺与三（ β —氯丙基）磷酸酯配合使用。且三聚氰胺的用量高达聚醚的 30%~55%，三（ β —氯丙基）磷酸酯用量为 5%。由于三聚氰胺是固体，大量三聚氰胺的存在，导致组合料粘度大、颗粒粗、易沉降，难以用高压、低压发泡机械操作。并且有机卤代烷基磷酸酯与其他助剂，如水、催化剂等复配时，会导致水解、破坏催化剂之活性。也就是说，以上物料不能复配成组合料，应用在生产实践中。

发明内容

本发明的目的是为了克服上述缺陷，提供一种在高活性聚醚多元醇介质中分散或局部接枝三聚氰胺为主的缩聚成纳米级聚合物聚醚多元醇（MPP）。

本发明的另一种目的是提供一种用化学缩聚法将三聚氰胺、氰基胍、甲醛单体分散或局部接枝到高活性聚醚多元醇结构中去制备 MPP。

本发明还有一个目的是将本发明的 MPP 与高活性聚醚多元醇复配、合成聚氨酯高回弹泡沫塑料。

本发明的技术解决方案

本发明要制造纳米级难燃聚合物聚醚多元醇，首先合成高活性聚醚多元醇。国内外均以多羟基化合物为起始剂，在碱性催化剂作用下，氧化乙烯、氧化丙烯单体开环聚合，控制合成聚醚的数均分子量在 4800~6000 范围，氧化乙烯含量 15~17%（摩尔百分含量）之间，伯羟基含量 $\geq 60\%$ （摩尔百分含量）的聚合物聚醚多元醇。

起始剂可以是丙二醇、乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷，季戊四醇等。

氧化烯烃类化合物是氧化乙烯，氧化丙烯、氧化丁烯、或它们的混合物等。

聚合催化剂，一般采用氢氧化钾，氢氧化钠等。

聚合温度一般控制在 80~120℃之间，最好在 100~110℃；聚合压力一般控制在 0.2~1.0Mpa，最好 0.4Mpa；聚合时间 4~10 小时，一般 5~6 小时；最终高活性聚醚多元醇的羟值 35~28mgKOH/g，分子量 M_n 4800~6000，氧化乙烯含量 15~18%（摩尔百分含量），伯羟基 $\geq 60\%$ （摩尔百分含量）。

具体聚合工艺如下：于热压釜中，将起始剂三羟甲基丙烷 1mol 和催化剂氢氧化钾（按总量的 1~5%）加入釜中，抽真空除氧、充氮，反复三次。开搅拌、升温 95~110℃控制聚合温度，分别向釜内加入氧化乙烯 65~72mol、氧化丙烯 14~17mol，加料速度以釜内压力 0.4~0.5Mpa 为准。一旦聚合开始，应及时将聚合热移出，保证聚合，直至反应结束。

釜内压力降为 0，再保温聚合 30 分钟，洩压、出料，将粗聚醚用中和剂处理以破坏催化剂，然后再加入吸附剂、助滤剂后，过滤，得清液。于真空下，脱除未反应之低挥发物等，即制得精聚醚。其羟值、含水量、酸值及 K^+ 离子含量，均要符合要求。

在高活性聚醚多元醇介质中，将三聚氰胺、氰基胍、甲醛单体分散或局部接枝到高活性聚醚多元醇结构中去，该过程的温度控制在 40~160℃范围，经过 5—16 小时，得到粒径为 10—200nm MPP，

粘度低于 2300mpa.s/25℃，密度 1.120~1.126g/ml。

本发明的合成也可以在溶剂中进行，溶剂有助于分散树脂在介质中的粒度。为使反应缩短及低温进行，可选择盐酸，草酸，三乙胺等催化剂。

在缩聚反应结束后，应及时将水、溶剂等低挥发物在真空下移走，保证产品的低含水量，粘度在 2300mpa · S/25℃ 以下。以上述合成的低粘度纳米级聚合物聚醚多元醇为基础，与高活性聚醚多元醇、助剂复配再与异氰酸酯进行反应从而合成聚氨酯高回弹泡沫塑料。其中高活性聚醚多元醇一般选用分子量 $\overline{M_n}$ 4800~6000,用量范围 30~70% (质量百分含量)，伯羟基含量 $\geq 60\%$ (摩尔百分含量)，MPP 用量范围 70~30% (质量百分含量)。

聚氨酯高回弹泡沫塑料性能应符合以下要求：

泡沫表观密度：45~70kg/m³

泡沫拉伸强度： ≥ 100 Kpa

泡沫断裂伸长率： $\geq 100\%$

泡沫压缩变定 (70℃/22hrs)： $\leq 8\%$

氧指数： $\geq 28\%$

烟密度： $\leq 60\%$

回弹率： $\geq 60\%$

而合成普通难燃、低烟量高回弹聚氨酯泡沫塑料的主要原料是高活性聚醚多元醇，聚合物聚醚多元醇及添加阻燃剂、烟抑制剂等其他助剂。

本发明使用的高分子量高活性聚醚多元醇一般选用 $\overline{M_n}$ 4800~6000 的聚醚三元醇，氧化乙烯含量在 15~18% (摩尔百分含量)，用量范围 30~70% (质量百分含量)。伯羟基含量 $\geq 60\%$ (摩尔百分含量)。

采用本发明之纳米级 MPP 聚醚多元醇，就不必再使用普通的聚合物聚醚多元醇 (POP)、阻燃剂、烟抑制剂。MPP 用量范围 30~70% (质量百分含量)。

其他助剂有链增长剂、交联剂、稳定剂、发泡剂、颜料、防老剂等。其中，催化剂可选用三乙烯二胺 33%溶液（A—33）；二（二甲基氨基乙基）醚，70%溶液（A—1）；N—甲基吗啉；三乙胺；甲基咪唑等叔胺类催化剂。二月桂酸二丁基锡；辛酸亚锡；二硫醇二丁基锡等金属催化剂。

表面活性剂是聚氧化烯烃改性聚硅氧烷类耐水解非离子表面活性剂如 TEGOSTAS® B 8681;B 8719, B 8715 等。

发泡剂一般采用水、或少量低沸物，如二氯甲烷，F141b 等。

链增长剂有二乙醇胺, 1.4—丁二醇, 1.3—丙二醇, 乙二醇等双官能度低分子量化合物。

制备高回弹聚氨酯泡沫塑料的另一种基础原料是多异氰酸酯化合物，基中 80/20 规格的甲苯二异氰酸酯（80/20 TDI）、粗制 4，4—二苯基甲烷二异氰酸酯（C—MDI），以及其它的预聚体，在合成配方中反应指数控制在 1.0~1.1 之间，最好在 1.05。

制备难燃、低烟、高回弹聚氨酯泡沫塑料的用量范围如下：（均为质量份数）

高活性聚醚多元醇	($\overline{Mn}$ 4800~6000)	30~70 份
纳米级聚合物聚醚多元醇	(羟值 20~28 mgKOH/g)	70~30 份
有机硅泡沫稳定剂		0.5~1.5 份
链增长剂		0.8~2.5 份
催化剂		0.3~1.5 份
发泡剂		2~6 份
TDI 或 TDI/MDI 指数		1.0~1.1

本发明之优点

纳米级难燃聚合物聚醚多元醇的技术优点。

- 本产品不含氯、氟等卤族元素以及磷、锑化合物，以至产品酸值低，质量稳定。
- 以化学法生产的纳米级难燃聚合物聚醚（MPP），固体颗粒直

径小，分布均匀，贮存一年以上未见分层现象。

- 本发明之产品不仅具有难燃、低烟之特点，还具有开孔性及增强性。可替代阻燃剂及聚合物聚醚多元醇（POP）之二重功能。

- 本品为乳白色，低粘度流动状液体，与聚氨酯其他原料之相容性好，所配制的组合料贮存期长，均超过半年以上。达到国内外先进水平。

- 以本发明之产品配制的组合料，适应聚氨酯发泡工艺所需的一切条件，可手工或机械发泡，以利推广使用。

难燃、低烟、高回弹聚氨酯泡沫塑料之技术优点：

- 泡沫塑料的难燃程度高，氧指数超过 28%（我国阻燃氧指数是 26%）。

- 烟密度低，泡沫在火焰下所释放的烟密度只有 60%左右（我国消防烟量标准 75%，美国为 100%）。

- 泡沫回弹率高，超过 60%以上。

- 泡沫物理机械性能优越：

拉伸强度 $\geq 100\text{Kpa}$

伸长率 $\geq 100\%$

压缩变定：70℃/22 小时 $\leq 7\%$

- 泡沫密度可在很宽范围内调节。

具体实施方式

实施例

实例 1：

在 10 升热反应釜中，加入起始剂三羟甲基丙烷 134 克，催化剂氢氧化钾 14.4 克，抽真空除氧。然后加入氧化丙烯 3966 克，氧化乙烯 700 克，升温，聚合。控制聚合温度 110℃，操作压力 0.4Mpa。聚合开始，及时移出聚合热，保持温度在 110—105℃之间，直到釜内压力下降到 0，再继续反应 30 分钟，出料。再加入中和剂、吸附剂处理，过滤清液，在真空下脱除低挥物，制得高活性聚醚多元醇。

产品外观： 透明清液
羟值： 32 mgKOH/g
酸度： 0.1 mgKOH/g
水份： 0.1%

实例 2

在 1000ml 反应釜中, 加实例 1 聚醚多元醇(Mn5000) 350 克, 三聚氰胺 59 克, 氰基胍 59 克, 37%福马林 150 克, 尿素 10 克。搅拌下, 于 95℃下反应 3 小时, 然后减压脱溶剂及水。制得乳白色粘稠状聚醚分散体。

粘度: 2200mpa · s/25℃

贮藏: 一年以上未见分层

电镜分析: 分散体中粒径在 30nm—200nm 之间

实例 3:

在 1000ml 反应釜中, 加实例 1 聚醚多元醇(Mn6000) 350 克, 三聚氰胺 88.5 克, 氰基胍 29.5 克, 37%福马林 150 克, 尿素 9 克。按实例 2 工艺操作, 制得乳白色粘稠状聚醚分散体。

粘度: 2100mpa · s/25℃

贮藏: 一年以上未见分层

电镜分析: 分散体中粒径在 0.3nm—180nm 之间

实例 4:

实例 1 聚醚多元醇(Mn4800)	350 克
三聚氰胺	95.3 克
氰基胍	17.7 克
37%福马林	150 克
尿素	11 克

按实例 2 工艺操作，制得乳白色粘稠状聚醚分散体

粘度：2200mpa · s/25℃

贮藏：一年以上未见分层

电镜分析：分散体中粒径在 0.3nm—170nm 之间

实例 5:

实例 1 聚醚多元醇(Mn4800)	350 克
三聚氰胺	59 克
氰基胍	17.7 克
37%福马林	150 克
尿素	10 克

按实例 2 工艺操作，制得乳白色粘稠状聚醚分散体

粘度：2000mpa · s/25℃

贮藏：一年以上未见分层

电镜分析：分散体中粒径在 30nm—200nm 之间

实例 6:难燃、低烟聚氨酯高回弹泡沫塑料

以上 2、3、4、5 各个实例合成的聚醚多元醇之一 50 份（以下均为质量份数）

实例 1 聚醚多元醇	50 份
有机硅表面活性剂	1-2 份
三乙烯二胺 33%溶液催化剂	0.15 份
双（二甲基胺乙基）醚 70%溶液	0.05 份
水	2.5 份
链增长剂 DEOA	1 份
TDI80/20 或 TDI/MDI 渗合物指数	1.05 份

经高速混合、注入 250×250×150 不锈钢模内，室温发泡，45-50℃熟化。泡沫脱模后于室温放置 7 天后，测物性，结果如表 1。

表 1

		实例 2	实例 3	实例 4	实例 5	比较例	
实例 1 聚醚多元醇(Mn4800)		50	50	50	50	80	80
本 专 利 之 聚 醚 多 元	实例 2	50					
	实例 3		50				
	实例 4			50			
	实例 5				50		
市售聚合物聚醚						20	20
阻燃剂 TCPP							10
三聚氰胺							20
链增长剂 DEOA		1	→	→	→	→	→
水		2.5	→	→	→	→	→
有机硅表面活性剂		1.5	→	→	→	→	→
A—33 催化剂		0.15	→	→	→	→	→
A—1 催化剂		0.05	→	→	→	→	→
TDI/MDI:7/3 指数		1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
物性							
组合料贮藏稳定性		≥6 个月	≥6 个月	≥6 个月	≥6 个月	≥6 个月	不稳定：分层，几小时后活性降低
泡沫表观密度， kg/m ³		60	→	→	→	→	→
拉伸强度 KPa		120	130	115	125	120	110
断裂伸长率 %		125	115	120	125	120	110
压缩变定 70 °C /22 小 时 %		8	6	8	7	8	12
氧指数 %		28.5	29.5	31	28.5	21	26
燃 烧 时 烟 密 度 %		60	54	58	45	120	150