(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114106281 A
(43)申请公布日 2022.03.01

(21)申请号 202111449452.4

(22)申请日 2021.12.01

(71)申请人 万华化学(宁波)有限公司
地址 315812 浙江省宁波市大榭开发区环岛北路39号万华工业园

(72)发明人 肖应鹏 王文博 高振华 包金鹏 杨小祥 张金强 陈盟 张宏科

(51)Int.Cl.
C08G 18/48(2006.01)
C08G 101/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种回收再生多元醇改性的方法及改性多元醇的用途

(57)摘要

本发明公开了一种以聚氨酯泡沫为原料,经过醇解得到回收多元醇,再通过缩醛反应改性,得到改性多元醇,该多元醇以20%-60%的比例与聚醚多元醇混合作为组合白料,与黑料聚合MDI反应,制备聚氨酯硬质泡沫。该泡沫可热压加工成薄膜再次使用在聚氨酯薄膜领域,同时该泡沫在醇解回收方面也表现出低成本、高回收率的优势。本发明首次将聚氨酯泡沫醇解回收,经过改性再次应用于聚氨酯泡沫,实现了物料在聚氨酯行业内的循环利用,也使得聚氨酯泡沫回收的前景更加广阔。

CN 114106281 A

1.一种回收再生多元醇改性的方法,其特征在于,所述的再生多元醇来自聚氨酯泡沫的醇解产物,是将聚氨酯泡沫的醇解产物经过醛类化合物改性后最终得到改性多元醇,得到的改性多元醇中无芳香胺残留,分子中含有缩醛结构。

2.根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述的回收再生多元醇为聚氨酯泡沫醇解回收所得,羟值在300-550mgKOH/g,粘度为2000-3500mPa·s,芳香胺质量含量为2%-5%。

3.根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述的醛类化合物为糠醛或苯甲醛,用量为再生多元醇质量的10-50%。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的方法,其特征在于,改性所使用的催化剂为苯甲酸、对甲苯磺酸或对甲苯磺酸酐,所述的催化剂用量为再生多元醇质量的0.1-5%。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的方法,其特征在于,改性的反应温度为80-130℃,反应时间为3-12h。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其特征在于,改性得到的改性多元醇,羟值在380-420mgKOH/g,粘度为1500-6000mPa·s,芳香胺含量小于1ppm。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的方法制备的改性多元醇在制备聚氨酯泡沫中的用途。

8.根据权利要求7所述的用途,其特征在于,将聚合MDI和组合聚醚进行发泡制备聚氨酯泡沫,其中聚合MDI和组合聚醚的质量比为1.1-1.5:1,组合聚醚包含质量分数为20%-60%的改性多元醇,40%-80%的新鲜组合聚醚。

9.根据权利要求8所述的用途,其特征在于,所述的新鲜组合聚醚包含聚醚多元醇、阻燃剂、硅油、有机胺催化剂、水。

10.根据权利要求8或9所述的用途,其特征在于,所述的聚合MDI的NCO含量在28-31%之间。

一种回收再生多元醇改性的方法及改性多元醇的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种回收再生多元醇改性的方法，及将该改性多元醇用于制备聚氨酯泡沫的用途。

背景技术

[0002] 1937年德国的Otto Bayer博士及其团队首先发现多异氰酸酯与多元醇发生聚合反应可制得聚氨酯，这一发明奠定了聚氨酯工业蓬勃发展的基础。聚氨酯泡沫制品形态有软质、半硬质和硬质泡沫三类，形态不同应用领域也大不相同。软质泡沫主要用于汽车座椅、地毯，半硬质泡沫用于汽车顶棚、发动机隔热垫，硬质泡沫则用作保温材料，如建筑和冰箱等。

[0003] 聚氨酯泡沫凭借其优异的物理性能及良好的可加工性能，在各行各业的应用也日益广泛，但与此同时废旧聚氨酯的处理也是一大难题。聚氨酯材料在自然条件下极难分解，若深埋地下，需要数十年才能分解。现在普遍采用的处理方法是焚烧，但焚烧过程会产生大量有毒有害气体如NO_2、氢氰酸(HCN)等。因此，掩埋和焚烧都不是合适的处理方法，既不环保，也不经济。

[0004] 聚氨酯泡沫的化学回收可将泡沫重新降解得到回收液，化学回收方法主要包括碱解法、胺解法、水解法和醇解法等，醇解法因其工艺简单且回收液应用方便，因此，工业上化学回收以醇解法为主。申请号为201310651447.0专利将废旧的聚氨酯制品经醇解制得再生多元醇及芳香胺混合物，与聚醚多元醇和聚酯多元醇配制成组合聚醚进行发泡，制得新聚氨酯硬质泡沫。专利CN105418878A将聚氨酯泡沫醇解得到再生聚醚多元醇，然后与其它两种非再生聚醚多元醇以一定的比例混合作为多元醇组合料，与黑料聚合MDI发泡形成聚氨酯泡沫。但随着环保要求的严格，聚氨酯行业对于芳香胺的限制，回收的多元醇在家电、泡沫涂层等行业均不能使用。

[0005] 聚氨酯的醇解是基于平衡的反应，需要超过化学计量的醇解剂(二元醇小分子)的羟基来裂解氨基甲酸酯基团，如果醇解中没有过量使用二醇，醇解反应会停留在高分子量片段水平，所以醇解得到的回收液主要包括羟基封端的低聚物和未反应完全的醇解剂。同时醇解过程中也会产生少量的芳香胺化合物，这些物质对人体是有害的。在专利DE-B4116700、DE-A4215014和DE-A4234335中描述了醇解反应期间或之后使用各种添加剂脱除胺。而添加剂的使用一方面增加生产成本，另一方面由于反应产物残留在产品中，对聚氨酯力学性能有负面影响。所以需要一种能够不降低聚氨酯材料力学性能的脱除芳香胺的新工艺。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种回收再生多元醇改性的方法，改性只需要在醇解反应釜中添加改性助剂反应即可，无需其他提纯设备。

[0007] 本发明的另一个目的在于提供所述的改性多元醇重新用于聚氨酯发泡的用途，相

较于普通物理粉碎泡沫后用作填料，提高了循环利用率，更重要的是泡沫的热塑加工性能得到大幅度提高。

[0008] 为了达到以上发明目的，本发明的技术方案如下：

[0009] 一种回收再生多元醇改性的方法，所述的再生多元醇来自聚氨酯泡沫的醇解产物，是将聚氨酯泡沫的醇解产物经过醛类化合物改性后最终得到改性多元醇，得到的改性多元醇中无芳香胺残留，分子中含有缩醛结构。

[0010] 作为一种优选的方案，一种回收再生多元醇改性的方法，包含以下步骤：

[0011] S1：聚氨酯硬质泡沫在乙二醇、二乙二醇、丙二醇、二丙二醇等小分子二元醇(醇解剂)中发生醇解反应，得到再生多元醇；

[0012] S2：在S1中的再生多元醇中，添加糠醛或苯甲醛等醛类改性助剂，使用对甲苯磺酸等有机酸作为催化剂，对再生多元醇进行改性修饰，一方面消耗体系中的芳香胺、另一方面可与体系中的醇进行反应，得到改性多元醇。

[0013] 本发明中，所述S1的反应为聚氨酯的醇解反应。

[0014] 本发明中，所述的醇解反应得到含有短链多元醇、芳香胺和小分子醇解剂；根据本发明，一般将原料聚氨酯的高聚物醇解为700-1500分子量的多元醇。羟值在300-550mgKOH/g，粘度为2000-3500mPa·s，芳香胺质量含量为2%-5%。

[0015] 本发明中，所述S1中的聚氨酯硬质泡沫选自冰箱、热水器、保温管道等聚氨酯保温材料生产过程中的边角料或废弃物。

[0016] 本发明中，所述S1反应的温度为150-250℃，优选170-210℃；反应温度太低影响生产效率，反应温度高副产物多，影响产品外观和下游应用。

[0017] 本发明中，所述S1的反应时间为1h-20h，优选2-5h。

[0018] 本发明中，所述S1中的催化剂选自氢氧化钾、氢氧化钠等碱金属的氢氧化物或二甲胺、三乙胺、三乙醇胺等有机胺化合物，用量为0.5-2%，以醇解剂的总质量计。

[0019] 醇解过程在专利CN 10539985 A和CN 107955206 A中均有详细描述，可参考。

[0020] 本发明中，所述S2的改性助剂醛类化合物选自糠醛、苯甲醛中的一种或多种。

[0021] 本发明中，所述S2中的醛类改性助剂的加入量为10%-50%，优选15-30%，以回收再生多元醇的总质量计。

[0022] 改性得到的改性多元醇，羟值在380-420mgKOH/g，粘度为1500-6000mPa·s，芳香胺含量小于1ppm。

[0023] 本发明中，所述S2中的改性催化剂为苯甲酸、对甲苯磺酸、对甲苯环酸酐等有机酸及其酸酐，加入量为0.1%-5%，优选2%-3%，以回收再生多元醇的总质量计

[0024] 本发明中，所述S2中加入醛类化合物后，在80-130℃条件下反应3-12h。

[0025] 本发明改性多元醇在制备聚氨酯泡沫中的用途。将聚合MDI和组合聚醚进行发泡制备聚氨酯泡沫，其中聚合MDI和组合聚醚的质量比为1.1-1.5:1，组合聚醚包含质量分数为20%-60%的改性多元醇，40%-80%的新鲜组合聚醚。所述的聚合MDI的NCO含量在28-31%之间

[0026] 所述的新鲜组合聚醚包含聚醚多元醇、阻燃剂、硅油、有机胺催化剂、水。常见的牌号有：万华容威WF RCB6130、WF RCB6158、WF RCM6003、RCM6005、RCP5019等。

[0027] 依据本发明的方法的优点是显而易见的，由于使用糠醛或苯甲醛改性剂，聚氨酯

泡沫醇解产物中的芳香胺含量降低至1ppm以下，符合各行业环保要求，尤其是糠醛化合物与多元醇反应，形成的乙缩醛结构赋予了多元醇制备的泡沫具备可塑可重复加工性能。

[0028] 本发明的积极效果在于：

[0029] a)聚氨酯泡沫醇解后，得到的回收多元醇的改性过程中将芳香胺含量降低至1ppm以下，其作为聚氨酯白料，不受下游应用限制，可继续在冰箱等家电领域使用。

[0030] b)制备的改性回收多元醇含有乙缩醛结构，作为白料制备的聚氨酯泡沫具备可塑可重复加工的特性，延长了泡沫的使用寿命。

[0031] c)糠醛可由玉米芯或秸秆等生物再生能源制备，使用糠醛化合物对回收多元醇改性，重新用作聚氨酯白料，从而提高了聚氨酯的可持续性。

具体实施方式

[0032] 本发明通过以下的实施例进一步阐述，但本发明的范围并非局部于以下实施例。

原料：

[0033] 聚氨酯硬质泡沫，海尔废弃冰箱箱体的保温泡沫

[0034] 二乙二醇，麦克林，98％；

[0035] 氢氧化钾，麦克林，AR；

[0036] 糠醛，杭州浙大泛科化工，98.5％；

[0037] 苯甲醛，阿拉丁，99％；

[0038] 对甲苯磺酸酐，上海泰坦，98％；

[0039] 组合聚醚多元醇RCP5039，万华容威；

[0040] 环戊烷，上海阿拉丁，99％；

[0041] 聚合MDI(PM-200)，NCO含量31％，万华化学

[0042] 测试仪器包括：泡沫粉碎机(型号：ZPP6045)、数字粘度计(型号：DV-79)、压缩测试机(型号：WDW-10)、热压机(型号：SY-6210-B-50T)

[0043] 羟值使用氢氧化钾滴定，芳香胺含量使用高效液相色谱法测定。

[0044] 聚氨酯泡沫制备：再生回收多元醇或改性多元醇与组合聚醚多元醇(RCP5039)按照质量比混合得到聚醚混合物，聚醚混合物与发泡剂环戊烷按质量比9:1进行混合，再与聚合MDI按质量比1:1.3混合，在转速2000rpm搅拌下发泡，制得聚氨酯硬质泡沫。

[0045] 使用压缩测试机进行测试压缩强度。

[0046] 可塑性测试：将聚氨酯泡沫剪切成2*2*2cm的小碎片，在热压机下进行塑形，温度180℃，压力10Mpa，观察压缩后材料形状

[0047] 对比例1

[0048] 先在配有搅拌器、加热温控装置、冷却装置和压力传感器的2L反应釜内通入氮气，将空气置换干净，再加入600g的二乙二醇作为醇解液，加热升温到180℃，然后加入6g氢氧化钾作为催化剂。之后逐渐将1000g粉碎的废旧硬质聚氨酯泡沫(粉碎后泡沫尺寸不超过2cm*2cm*2cm)加入反应釜中，在180℃下反应5h，反应结束后，底部通入氮气鼓泡维持温度170℃-180℃之间1h，然后降温至80-90℃，过滤得到酒红色透明液体，即为回收再生多元醇。

[0049] 将再生多元醇与组合聚醚多元醇(RCP5039)以1:3质量比混合后，与发泡剂、聚合

异氰酸酯发泡制得聚氨酯硬质泡沫，测试泡沫的压缩强度和热塑性。

[0050] 实施例1

[0051] 先在配有搅拌器、加热温控装置、冷却装置和压力传感器的2L反应釜内通入氮气，将空气置换干净，再加入600g的二乙二醇作为醇解液，加热升温到180℃，然后加入6g氢氧化钾作为催化剂。之后逐渐将1000g粉碎的废旧硬质聚氨酯泡沫(粉碎后泡沫尺寸不超过2cm*2cm*2cm)加入反应釜中，在180℃下反应5h，反应结束后，然后降温至120℃，加入1.6g的对甲苯磺酸和160g的糠醛，维持温度125-130℃之间8h，然后底部通入氮气鼓泡维持温度120℃-130℃之间1h，然后降温至80-90℃，过滤得到酒红色透明液体，即为改性多元醇。

[0052] 将改性多元醇与组合聚醚多元醇(RCP5039)以3:2质量比混合后，与发泡剂、聚合异氰酸酯发泡制得聚氨酯硬质泡沫，测试泡沫的压缩强度和热塑性。

[0053] 实施例2

[0054] 先在配有搅拌器、加热温控装置、冷却装置和压力传感器的2L反应釜内通入氮气，将空气置换干净，再加入600g的二乙二醇作为醇解液，加热升温到180℃，然后加入6g氢氧化钾作为催化剂。之后逐渐将1000g粉碎的废旧硬质聚氨酯泡沫(粉碎后泡沫尺寸不超过2cm*2cm*2cm)加入反应釜中，在180℃下反应5h，反应结束后，然后降温至120℃，加入48g的对甲苯磺酸酐和320g的糠醛，维持温度100-105℃之间5h，然后底部通入氮气鼓泡维持温度120℃-130℃之间1h，然后降温至80-90℃，过滤得到酒红色透明液体，即为改性多元醇。

[0055] 将改性多元醇与组合聚醚多元醇(RCP5039)以1:2质量比混合后，与发泡剂、聚合异氰酸酯发泡制得聚氨酯硬质泡沫，测试泡沫的压缩强度和热塑性。

[0056] 实施例3

[0057] 先在配有搅拌器、加热温控装置、冷却装置和压力传感器的2L反应釜内通入氮气，将空气置换干净，再加入600g的二乙二醇作为醇解液，加热升温到180℃，然后加入6g氢氧化钾作为催化剂。之后逐渐将1000g粉碎的废旧硬质聚氨酯泡沫(粉碎后泡沫尺寸不超过2cm*2cm*2cm)加入反应釜中，在180℃下反应5h，反应结束后，然后降温至120℃，加入80g的苯甲酸和800g的苯甲醛，维持温度80-85℃之间4h，然后底部通入氮气鼓泡维持温度120℃-130℃之间1h，然后降温至80-90℃，过滤得到酒红色透明液体，即为改性多元醇。

[0058] 将改性多元醇与组合聚醚多元醇(RCP5039)以1:4质量比混合后，与发泡剂、聚合异氰酸酯发泡制得聚氨酯硬质泡沫，测试泡沫的压缩强度和热塑性。

[0059] 再生多元醇和改性多元醇的测试结果及其制备的泡沫性能测试见表1，对比例表明在无改性条件下，再生多元醇中含有少量的芳香胺，影响其应用。而实施例表明使用糠醛、苯甲醛改性多元醇中芳香胺含量降低至1ppm以下。改性多元醇制备泡沫相比于对比例，压缩强度得到轻微提升，泡沫热压后可重新塑性，具有一定的可塑性。

[0060] 表1各产品的测试数据对比表

[0061]

	羟值 mg KOH/g	粘度 cP	芳香胺	压缩强度 kPa	热压后形状
对比例	360	3560	3.10%	286	粉末
实施例 1	385	4120	＜1ppm	320	一块完整薄片
实施例 2	407	4350	＜1ppm	347	一块完整薄片
实施例 3	375	5310	＜1ppm	314	一块完整薄片