

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B29B 7/74

B01F 5/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98802604.X

[43]公开日 2000年3月22日

[11]公开号 CN 1248196A

[22]申请日 1998.2.4 [21]申请号 98802604.X

[30]优先权

[32]1997.2.17 [33]DE [31]19706030.7

[86]国际申请 PCT/EP98/00582 1998.2.4

[87]国际公布 WO98/35803 德 1998.8.20

[85]进入国家阶段日期 1999.8.17

[71]申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 W·弗里德里希斯 U·金策尔

K·克里普尔 K·舒尔特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

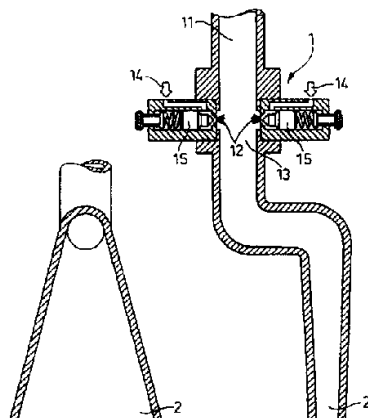
代理人 赵辛章社杲

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 5 页

[54]发明名称 含填料的聚氨酯的制造方法和装置

[57]摘要

描述了一种制造聚异氰酸酯-加聚反应混合物用的一种含填料的多元醇组分与一种异氰酸酯组分的混合方法和装置,其中异氰酸酯用 50 至 250 巴的压力注入多元醇组分中,多元醇组分具有 0.2 至 2 巴的压力。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 含填料的多元醇组分与异氰酸酯组分混合用的混合头用来制造聚异氰酸酯-加聚反应混合物, 它包括一个带有含填料的多元醇组分的进料孔和带有异氰酸酯组分的一个或多个进料孔的混合室, 其中多元醇组分的进料孔的横截面面积比异氰酸酯组分的进料孔的横截面面积之和大 10 至 100 倍。

2. 制造聚异氰酸酯-加聚反应混合物用的一种含填料的多元醇组分与一种异氰酸酯组分的混合方法, 其特征为, 异氰酸酯用 50 至 250 巴的压力注入多元醇组分中, 多元醇组分具有 0.2 至 2 巴的压力。

3. 制造含填料的聚氨酯的方法, 其特征为, 多元醇组分在一个具有一台实心螺旋输送机的螺旋混合器中与填料进行预混合, 其中螺杆和螺旋外壳之间的间隙宽度为该填料平均粒度的 2 至 4 倍, 混合物用螺杆泵或偏心螺杆泵输送到混合头, 其中泵内压力不超过 20 巴, 在输送到混合头时的混合物的压力不超过 2 巴, 异氰酸酯用 50 至 250 巴的压力注入含填料的多元醇组分中, 聚异氰酸酯-加聚反应混合物注入一种连续的或不连续的模中并进行硬化。

4. 按权利要求 2 或 3 的方法, 其特征为, 用膨胀石墨作填充料。

5. 按权利要求 3 或 4 的方法, 其特征为, 含填料的多元醇中间存储在一个无压力的中间容器中的停留时间不多于 20 秒。

6. 按权利要求 2 至 5 中任一项的方法, 其特征为, 在含填料的多元醇组分中加入 1% 至 30% 体积百分比的空气和或氮气。

7. 制造含填料的聚氨酯的装置包括一个填料的计量装置, 一个多元醇的计量装置, 一台填料和多元醇混合用的、具有一台实心螺旋输送机的螺旋混合器, 其中螺杆和螺旋外壳之间的间隙宽度为填料平均粒度的 2 至 4 倍, 含填料的多元醇组分的一个无压力的中间容器, 一台用来把混合料运送到一个混合头的螺杆泵或偏心螺杆泵和含填料的多元醇组分与异氰酸酯组分混合用的一个混合头, 其中该混合头具有含填料的多元醇组分的一个进料机, 该进料孔的横截面面积比异氰酸酯组分的进料孔的横截面面积之和大 10 至 100 倍。

说明书

含填料的聚氨酯的制造方法和装置

5 制造含填料的聚氨酯一般是这样进行的：将聚异氰酸酯 - 加聚反应混合物和填料输入一个搅拌装置混合头中进行混合，然后注入开式或闭式模中，或注入由双层皮带运输机构成的连续运动的模中。其中反应混合物必要时在合模后硬化，随即进行脱模。填料可与多元醇组分预先混合。有人建议将聚异氰酸酯 - 加聚反应混合物的液体组分在一个对流式注入混合头中进行预混合，然后填料和反应混合物在一个摩擦混合器中进行混合。

15 这些方法可能产生一系列的问题，视所用的固体而定。粒度例如大于 0.5 毫米的粗颗粒填料或机械敏感的填料例如封胶填料在上述搅拌设备例如搅拌装置混合头或摩擦混合器中由于大的剪力而可能导致机械引起的破坏。容易沉淀的填料混入一种反应组分后就可能在短时间停止生产的情况下沉淀在进料管道中。此外，这种填料容易沉淀在待反应的聚异氰酸酯 - 加聚反应混合物中，并沉积在模板下部。

20 聚氨酯特别是聚氨酯泡沫的防火设备采用膨胀石墨例如人们曾提出了一系列的建议；参见专利文献例如 US - A 3574644、DE - A 2428307、EP - A 192888 和 EP - A 337228。

25 作为膨胀石墨例如可用内位加成化合物 SO_x 、 NO_x 、卤素和/或石墨中的强酸。这些化合物也叫石墨盐。最好例如在 120°C 至 350°C 时在 SO_2 、 SO_3 、 NO 和/或 NO_2 膨胀下产生膨胀石墨。膨胀石墨例如可以是最大直径在 0.1 至 5 毫米范围内的片晶，最好直径为 0.5 至 3 毫米。这种膨胀石墨可在市场上买到。

30 关于制成的防火绝热元件例如可含 1% 至 50%（重量百分比）的膨胀石墨。膨胀石墨含量最好为 2% 至 30%，特别是 2% 至 20%。膨胀石墨作为防火剂的作用是粘结在石墨颗粒上。在磨粹的石墨颗粒掺入粘结剂的过程中对防火的作用是很有限的。填料掺入聚氨酯反应混合物的一般方法导致显著的颗粒减小，这时防火是不利的。此外，特别是在制造含有膨胀石墨的聚氨酯泡沫时，可观察到由于尚未硬化的泡沫引起的膨胀石墨的严重沉淀。所以用聚氨酯硬泡沫制成的通过膨胀石墨防火的绝热板在下侧（相对于双层运输皮带的位置）具有高含

量的膨胀石墨，而上侧则缺少膨胀石墨。

研究防火聚氨酯泡沫的上述全部文献都没有说明膨胀石墨如何掺入泡沫中。迄今为止，膨胀石墨作为防火剂掺入聚氨酯绝热板中尚未获得成功。

5 本发明一方面提出膨胀石墨以合理的方式掺入聚氨酯反应混合物中的一种方法和相应装置，另一方面提出在液态泡沫中减少或阻止膨胀石墨沉淀的方法和相应的措施。

但本发明并不限于石墨掺入聚氨酯中，而是也可普遍用于机械敏感的填料掺入聚氨酯中。这种填料例如是短玻璃纤维，这种纤维通常
10 在掺入时断裂，并因此失去其加强能力的一部分。

另一个例子是在制作用来屏蔽电磁辐射的绝缘材料时氧化铁色素的掺入。

本发明一方面是提出含填料的多元醇组分与一种聚异氰酸酯组分的混合用的混合头来制作聚异氰酸酯-加聚反应混合物，而其混合室
15 带有含填料的多元醇组分的一个进料孔和带有聚异氰酸酯组分的一个或多个进料孔，其中多元醇组分的进料孔的横截面面积比聚异氰酸酯组分的进料孔的横截面面积之和大 10 至 100 倍，最好 30 至 100 倍，特别是至少 50 倍。根据本发明，混合室没有产生涡流的活动的或固定的内装构件。

20 最好到混合室的含填料的多元醇组分的进料管、混合室本身和一直到混合料出口的连接管都具有相同的直径，其中混合室只是一个在其流动方向内延伸的没有明确界定的范围，聚异氰酸酯组分的一个或多个进料孔流入这个范围。

聚异氰酸酯组分最好设置 2 至 4 个进料孔。聚异氰酸酯的这些进
25 料孔可设置在垂直于混合室流动方向的一个平面内。但在设置聚异氰酸酯组分多个进料孔的情况下，这些进料孔最好设置在多个连续的平面内。

在注入混合室时，含填料的多元醇组分的压力最好为 0.2 和 2 巴之间，特别是最好 1 和 1.5 巴之间。聚异氰酸酯组分最好在压力为 50
30 和 250 巴之间喷入混合室中，最好在 100 巴以上。

流入的多元醇组分的速度至少应为 1 米/秒，最好 2 至 5 米/秒，聚异氰酸酯组分的流动速度最好为 80 至 150 米/秒。

嘴可以从德国勒希勒，麦村根（Lechler, Metzingen）公司买到。这种喷嘴可产生一个具有清晰喷射图形界限的宽的扁射束。该扁射束最好与输送带的运动方向平行，其中带有出料装置的混合头在输送带的整个宽度内来回运动。

- 5 用本发明可成功地将机械敏感的填料特别是可膨胀的石墨掺入聚氨酯中。其中填料在掺入过程中经受的压力不大于 20 巴。作用的压力最好最大 10 巴。

下面结合附图来详细说明本发明：

- 10 图 1a 和 1b 表示具有一个作为宽缝喷嘴造形的出料口的本发明一种混合头；

图 2 表示具有一个作为勺形或舌形喷嘴造形的出料口的本发明的一种混合头；

图 3a 和 3b 表示间歇式注射的本发明的一种混合头；

- 15 图 4a、4b 和 4c 表示间歇式注射的本发明混合头的另一种结构形式；

图 5 表示含填料的聚氨酯绝缘板的本发明的制造装置示意图。

- 20 按图 1a 所示的本发明混合头 1 具有一根含填料的多元醇的进料管 11 以及聚异氰酸酯的喷入孔 12。该喷入孔 12 具有密封锥形盖 15，该密封锥形盖可朝预应力弹性运动，并在用需要的压力喷入聚异氰酸酯时（箭头 14）打开。几何尺寸没有明确界定的混合区 13 构成简单通流管的形状，聚异氰酸酯的喷嘴 12 注入该通流管。混合区 13 没有产生涡流的内装构件。聚异氰酸酯的喷嘴 12 最好不对准混合区 13 的轴向，而是在垂直于轴的平面内这样旋转，即通过聚异氰酸酯的喷射使含填料的多元醇在混合区 13 内产生一个旋转运动来支持混合。混合头 1 的出料口 2 作成宽缝喷嘴的形状。图 1b 表示垂直于图 1a 的图纸平面通过混合头出口 2 剖开的一个断面。

图 2 表示一个与图 1a 一样的混合头 1，但其出料口 2 作成舌形喷嘴。

- 30 图 3a 所示的混合头 1 适用于间歇式注射运行来制造模塑泡沫制品。混合头具有一个密封活塞 20，该活塞在轴向内通过液压运动（箭头 21）。在注模时，密封活塞 20 向回运动（如箭头 21 所示），于是含填料的多元醇进料口 11 和聚异氰酸酯的喷嘴 12 打开，使料流入混

合区 13 中。混合料从混合区 13 流到出料管 2 并通过该管将混合料注入模中。在浇注结束后，密封活塞 20 回到图示位置，于是到混合区 13 的进料口 11 和 12 关闭。同时进料口 11 和 12 通过密封活塞 20 的槽 28 和 29 与再循环管道 24 和 25 连通，通过该再循环管道把含填料的多元醇和聚异氰酸酯输送到相应的贮料罐中。象聚氨酯制造技术通常的那样，在注射中断的过程中仍保持再循环料流。此外，混合头具有一个液压驱动的清洁活塞 26，在注射结束后，密封活塞 20 移到密封位置后，该清洁活塞把出料管 2 中留下的混合料从出料管 2 中清除掉。图 3b 表示图 3a 的一个断面 A-A。在这个示例的图示中，为聚异氰酸酯的进料设置了三个喷嘴。此外，混合头可有不同的结构，参见贝克/布朗 (Becker/Braun) 塑料手册，第 7 卷，聚氨酯，177~182 页 (1993 年)。根据本发明，与聚异氰酸酯进料口比较，含填料的多元醇的进料管的大的横截面使再循环管道具有相应大的横截面，所以含填料的多元醇基本上可在无压力的情况下输送。

图 4a 表示间歇式注射运行的本发明混合头的另一种结构形式，其中含填料的多元醇的偏转角保持较小。相同的参考号表示图 3a 中的相同的元件。图 4b 表示图 4a 的断面 B-B。图 4c 表示图 4a 的一个视图，其中密封活塞 20 已移入密封位置。经进料管 11 流入的含填料的多元醇料流在进入混合头 13 时只产生 20° 至 35° 的偏转角。聚异氰酸酯的喷入 (四对对置的喷入孔 12a 和 12b) 垂直于多元醇料流进行。其中聚异氰酸酯的进料管 14a 和 14b 成对这样错开，使多元醇料流在进料平面内沿相反的方向旋转。在注射结束后，聚异氰酸酯的再循环通过密封活塞 20 的槽 29 进行。含填料的多元醇的再循环则通过密封活塞 20 的一个孔 28 进行，该孔在该活塞位于密封位置时与再循环管道 24 连通。

图 5 表示以合理的方式把填料掺入聚氨酯中的流程示意图。填料特别是可膨胀的石墨从贮料斗 51 用定量螺旋输送机 52 输送到螺旋混合器 55 中。多元醇从贮料罐 53 通过计量泵 54 同样输入该螺旋混合器 55 中。含填料的多元醇从螺旋混合器 55 进入贮料斗 56，通过料位控制装置 61 对含填料的多元醇的贮料量这样计量，使停留时间不超过 8 至 20 秒。由于在贮料斗 56 中的停留时间很短，避免了填料在贮料斗中的沉淀。用一台在低转速范围内工作的螺杆泵 57 把含填料的多元醇

输入吹气装置 58 中，该吹气装置作成通流容器，用一个空心锥孔搅拌器 60 进行吹气，空气或氮气 59 经该搅拌器的空心轴流入。加气的含填料的多元醇组分从加气容器 58 进入混合头 1 中。从贮料罐 62 中经计量泵 63 在压力作用下将聚异氰酸酯注入混合区 13 中。在混合头 2 的出口产生含填料的聚异氰酸酯 - 加聚反应混合物的宽的扁射束，该射束加到沿箭头 71 方向输送的块料泡沫模塑设备的输送带 70 上。如箭头 72 所示，混合头 1 在输送带 70 的整个宽度内来回运动，以便混合料的横向分布。从混合头 1 流出时，溶解在混合物中的气体以小气泡的形状释放在填料颗粒上，所以填料颗粒不在待产生的液态泡沫 73 中沉淀。在制造模塑件的混合头间歇式工作时（图 3 和 4 的混合头），在注射中断过程中将聚异氰酸酯送回贮料罐 62 中并将含填料的多元醇运回到贮料斗 56 中。

举例

作为 A 组分用下列成分组成的混合物：85 份多元醇配料，其粘度约为 2000 毫帕秒（25℃）和羟数为 590 毫克 KOH/g，可从勒弗库森（Leverkusen）拜尔股份公司买到牌号为 Baymer VP.PU 22 HB 96 的产品；15 份第三磷酸盐；2 份稳定剂，可从埃森（Essen）戈尔德施密特股份公司买到牌号为 Tegosfab 138421 的产品；1.6 份活化剂，可从勒弗库森拜尔股份公司买到牌号为 Demorapid 726b 的产品；2.0 份水。A 组分在螺旋混合器中与 25 份（重量）膨胀石墨混合，可从 SGL Carbon 公司买到注册商标为 Sigraflex®FR 的产品。在加气容器中将 10 份（体积）空气加入混合物中。在混合头中注入由 160 份（重量）异氰酸酯（可从拜尔股份公司买到牌号为 Desmodur 44 V 70 L 的产品）和 8 份正戊烷组成的混合物（分别为单位时间的数量）。在双层皮带输送机设备中生产 10 厘米厚和粗密度 34 公斤/米³的绝缘板。膨胀石墨均匀分布在绝缘板的整个厚度内。防火试验按德国工业标准 DIN 4102 第 1 部分进行，符合要求。绝缘板符合建筑材料等级 B2 的要求。

说明书附图

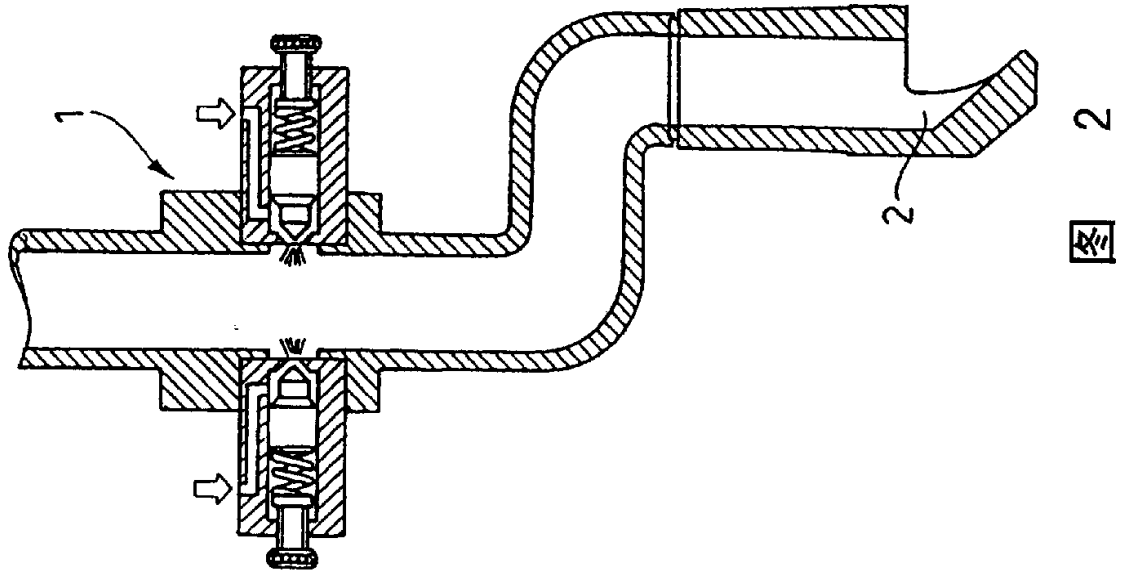


图 2

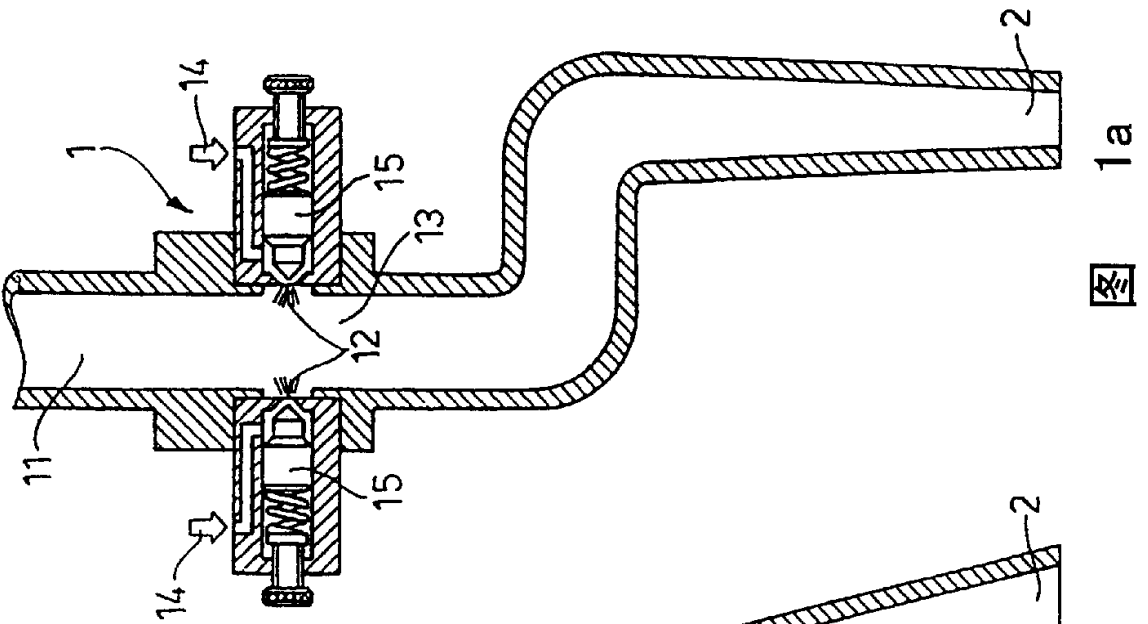


图 1a

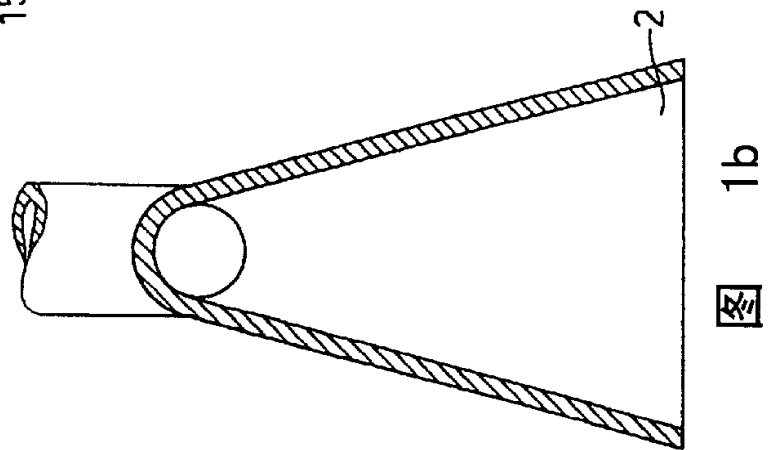


图 1b

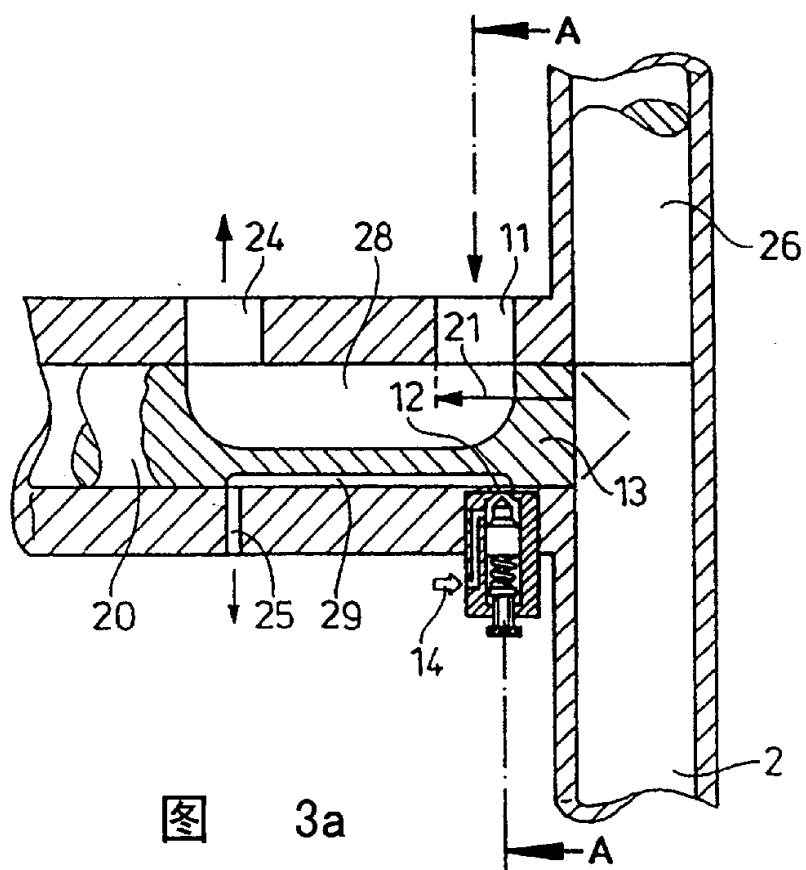


图 3a

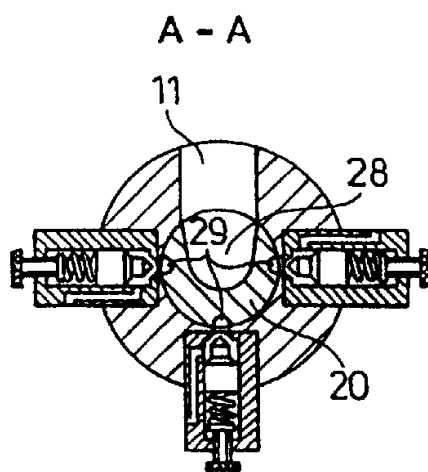


图 3b

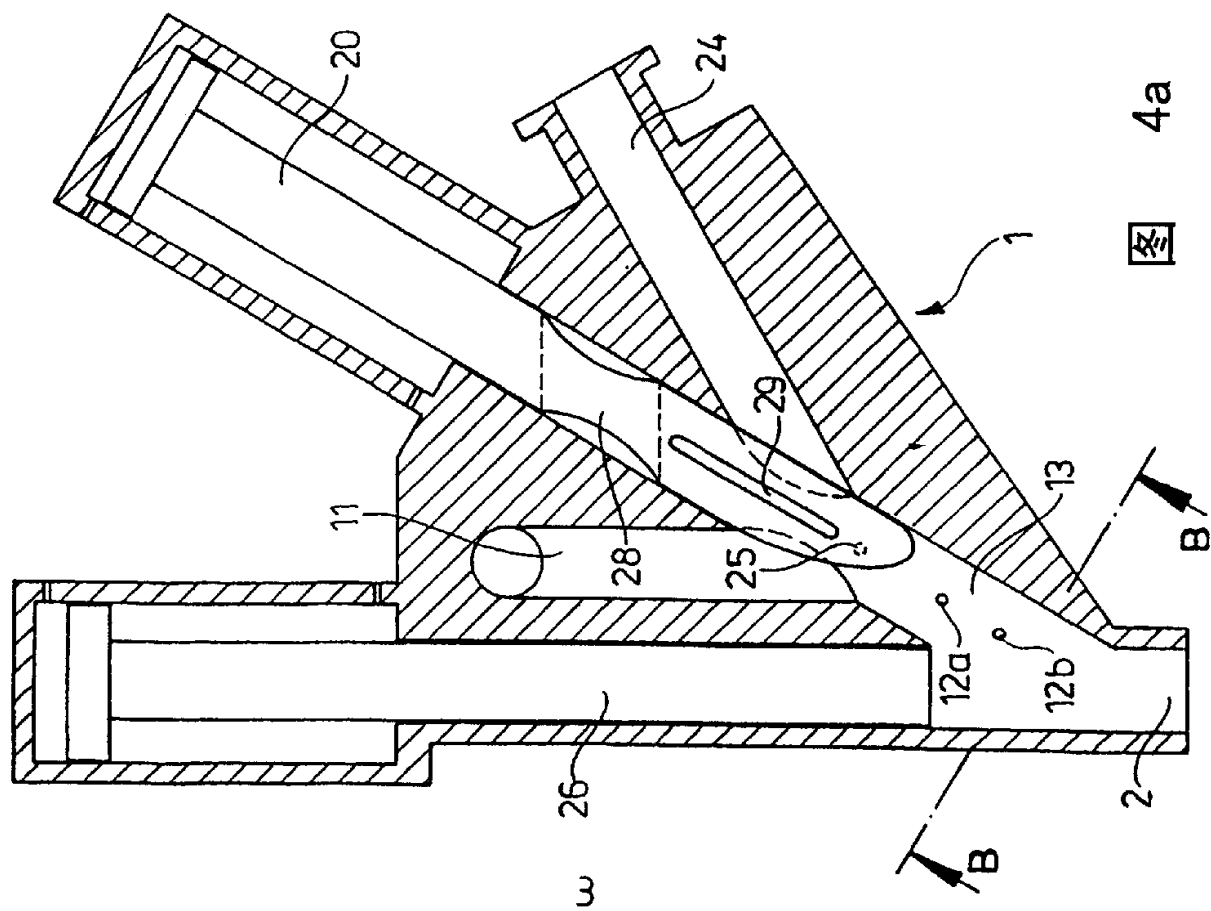


图 4a

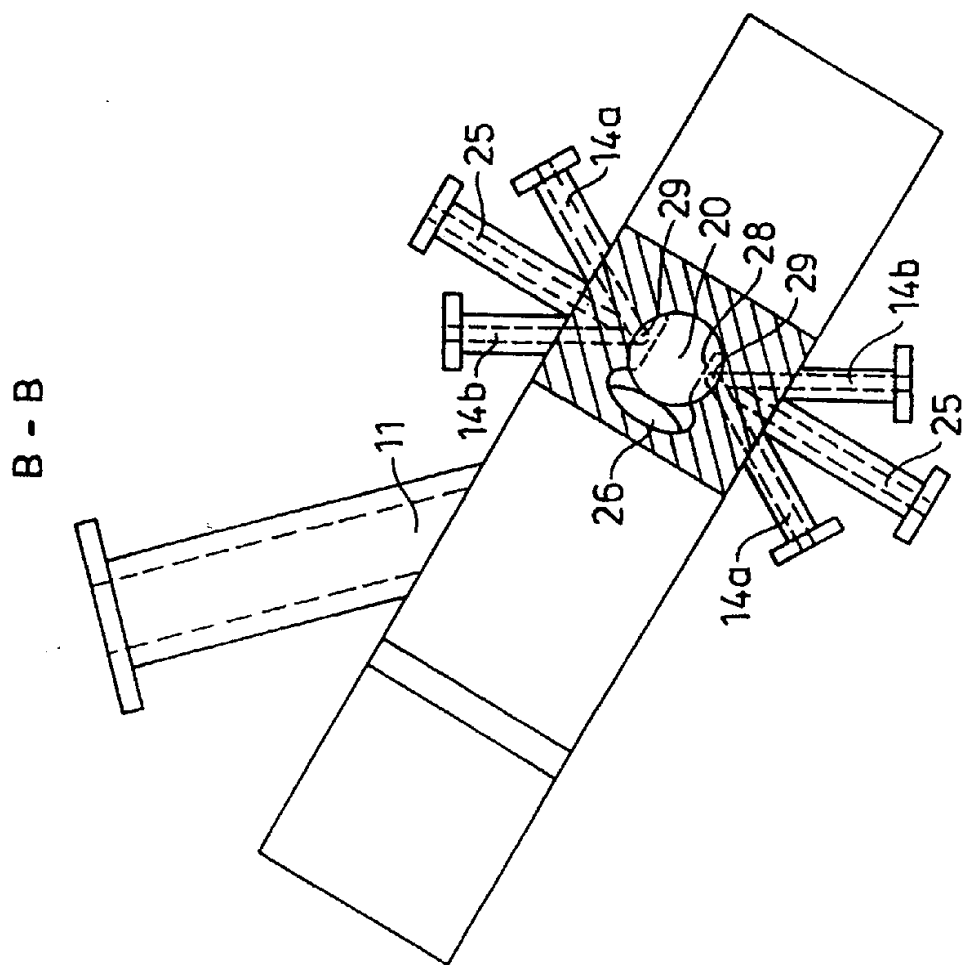


图 4b

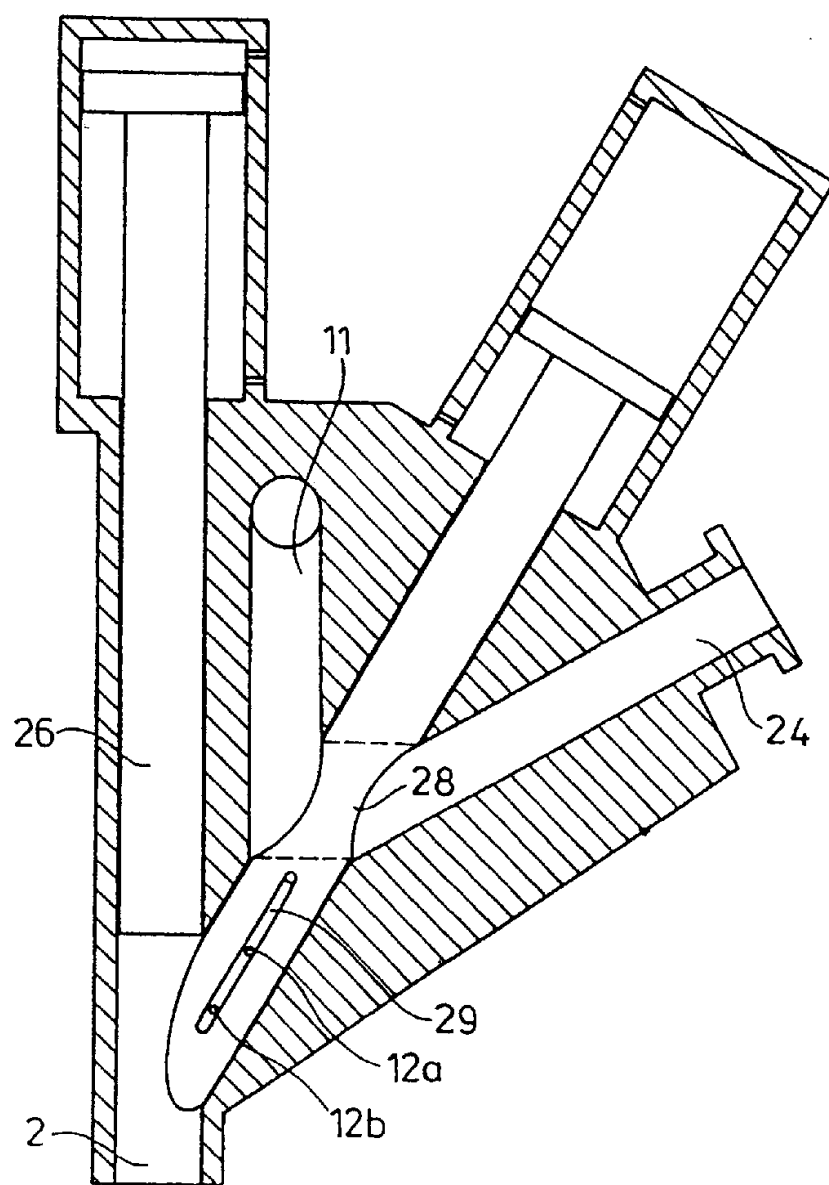


图 4c

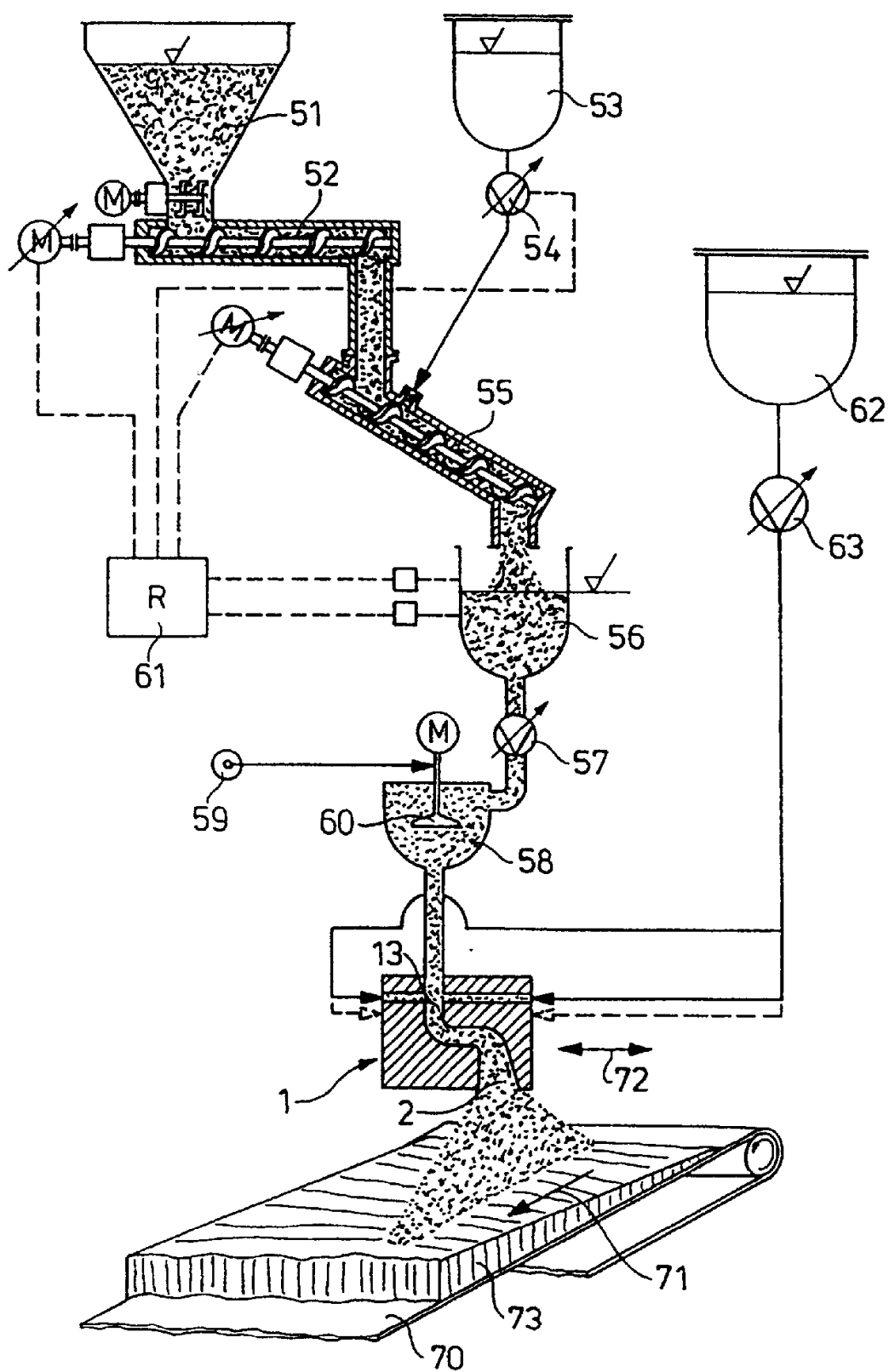


圖 5