



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105482243 A

(43) 申请公布日 2016. 04. 13

(21) 申请号 201410482806. 9 *CO8L 13/00*(2006. 01)
(22) 申请日 2014. 09. 19 *CO8L 9/06*(2006. 01)
(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司 *CO8L 9/02*(2006. 01)
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街 *CO8L 33/04*(2006. 01)
22 号 *CO8J 9/12*(2006. 01)
申请人 中国石油化工股份有限公司北京化 *CO8J 9/04*(2006. 01)
工研究院 *CO8K 3/34*(2006. 01)
CO8K 5/3477(2006. 01)
(72) 发明人 张晓红 王亚 乔金樑 张师军
吕明福 戚桂村 蔡传伦 宋志海
吕立新 赖金梅 高建明 李秉海
张红彬
(74) 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所
11218
代理人 赵宇
(51) Int. Cl.
CO8L 23/12(2006. 01)
CO8L 61/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

一种酚醛树脂组合物及其制备的发泡材料和成型材料

(57) 摘要

本发明涉及高分子材料领域的一种酚醛树脂组合物及其制备的发泡材料和成型材料。本发明的酚醛树脂组合物包含固态酚醛树脂、酚醛树脂发泡剂、发泡树脂珠粒和橡胶粒子,其中发泡树脂珠粒所采用的发泡基础树脂为在 0. 45MPa 负荷下热变形温度高于 90℃ 的树脂。本发明的发泡材料包括交联发泡酚醛树脂基体以及分散在其中的发泡树脂珠粒和橡胶粒子,并由所述酚醛树脂组合物制备而成。该发泡材料具有低的导热系数和优异的阻燃性能。由本发明的发泡材料制成的成型材料可以作为遇明火不燃烧的保温材料、隔音材料、减震材料、仿木材料等使用。

1. 一种酚醛树脂组合物, 包含有共混的以下组分: 固态酚醛树脂、酚醛树脂发泡剂、发泡树脂珠粒和橡胶粒子, 其中所述固态酚醛树脂与发泡树脂珠粒的体积比为 5 : 95 ~ 95 : 5; 以所述固态酚醛树脂为 100 重量份数计, 所述的橡胶粒子为 0.5 ~ 95 份, 所述的酚醛树脂发泡剂为 0.5 ~ 50 份; 所述发泡树脂珠粒所采用的发泡基础树脂为在 0.45MPa 负荷下热变形温度高于 90°C、优选高于 100°C、更优选高于 110°C 的树脂; 所述橡胶粒子为具有交联结构的橡胶粒子, 其平均粒径为 0.02 ~ 1 μm, 凝胶含量在 60% 重量或更高。

2. 根据权利要求 1 所述的酚醛树脂组合物, 其特征在于所述固态酚醛树脂与发泡树脂珠粒的体积比为 5 : 95 ~ 80 : 20, 优选 5 : 95 ~ 40 : 60。

3. 根据权利要求 1 所述的酚醛树脂组合物, 其特征在于以所述固态酚醛树脂为 100 重量份数计, 所述橡胶粒子为 1 ~ 45 份, 优选为 1 ~ 30 份。

4. 根据权利要求 1 所述的酚醛树脂组合物, 其特征在于以所述固态酚醛树脂为 100 重量份数计, 所述酚醛树脂发泡剂为 1 ~ 30 份, 优选为 1 ~ 20 份。

5. 根据权利要求 1 所述的酚醛树脂组合物, 其特征在于所述发泡树脂珠粒所采用的发泡基础树脂包括下列各种树脂中的至少一种: (1) 烯烃均聚物和 / 或烯烃共聚物; (2) 聚 4-甲基-1-戊烯; (3) 聚酰胺树脂和 / 或其改性产物; (4) 聚碳酸酯树脂和 / 或其改性产物; (5) 均聚和 / 或共聚甲醛; (6) 不同饱和二元酸和二元醇通过缩聚反应制得的线性聚酯; (7) 芳环高分子; (8) 杂环高分子; (9) 含氟聚合物。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 之任一项所述的酚醛树脂组合物, 其特征在于所述发泡树脂珠粒所采用的发泡基础树脂包括烯烃均聚物和 / 或烯烃共聚物中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 ~ 5 之任一项所述的酚醛树脂组合物, 其特征在于所述发泡树脂珠粒所采用的发泡基础树脂包括如下物质中的至少一种: (1) 丙烯均聚物和 / 或丙烯共聚物; (2) 乙烯均聚物和 / 或乙烯共聚物。

8. 根据权利要求 5 所述的酚醛树脂组合物, 其特征在于所述芳环高分子包括聚苯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚芳砜、聚芳酮、聚芳香酯和芳香聚酰胺中的至少一种; 所述杂环高分子包括聚苯并咪唑。

9. 根据权利要求 1 所述的酚醛树脂组合物, 其特征在于所述发泡树脂珠粒的发泡倍率为 0.5 ~ 100 倍, 优选 1 ~ 70 倍, 更优选 1 ~ 50 倍。

10. 根据权利要求 1 所述的酚醛树脂组合物, 其特征在于所述橡胶粒子为均相结构的橡胶粒子。

11. 根据权利要求 1 所述的酚醛树脂组合物, 其特征在于所述橡胶粒子平均粒径为 0.05 ~ 0.5 μm, 优选为 0.05 ~ 0.2 μm。

12. 根据权利要求 1 所述的酚醛树脂组合物, 其特征在于所述橡胶粒子的凝胶含量为 75% 重量或更高。

13. 根据权利要求 1 所述的酚醛树脂组合物, 其特征在于所述橡胶粒子, 选用以下橡胶的至少一种: 天然橡胶、丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、聚丁二烯橡胶、硅橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、丁苯吡橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、聚硫橡胶、丙烯酸酯-丁二烯橡胶、聚氨酯橡胶或氟橡胶。

14. 一种发泡材料, 由权利要求 1 ~ 13 之任一项所述的酚醛树脂组合物制备而成, 包括固化并发泡的所述固态酚醛树脂基体以及分散在其中的所述发泡树脂珠粒和橡胶粒子。

15. 根据权利要求 14 所述的发泡材料,其特征在于所述发泡材料的制备方法包括以下方法中的任一方法:

方法 1 包括:将包含有上述权利要求 1~13 之任一项所述的酚醛树脂组合物的各组分在内的组分混合均匀,之后使其中的固态酚醛树脂固化并发泡;

方法 2 包括:步骤 1)、先将包含有所述固态酚醛树脂和酚醛树脂发泡剂、橡胶粒子在内的组分熔融共混后,冷却后粉碎;步骤 2)、将步骤 1) 得到的共混物再和所述发泡树脂珠粒在内的组分混合均匀,之后使其中的固态酚醛树脂固化并发泡。

16. 根据权利要求 14 或 15 的一种发泡材料的制备方法,包括以下方法中的任一方法:

方法 1 包括:将包含有所述的酚醛树脂组合物的各组分在内的组分混合均匀,之后使其中的固态酚醛树脂固化并发泡;

方法 2 包括:步骤 1)、先将包含有所述固态酚醛树脂和酚醛树脂发泡剂、橡胶粒子在内的组分熔融共混后,冷却后粉碎;步骤 2)、将步骤 1) 得到的共混物再和所述发泡树脂珠粒在内的组分混合均匀,之后使其中的固态酚醛树脂固化并发泡。

17. 一种成型材料,其特征在于由包含权利要求 1~13 之任一项所述的酚醛树脂组合物在内的原料制成,或者由包含权利要求 14 或 15 所述的发泡材料在内的原料制成,或者其制备方法中包括权利要求 16 所述的发泡材料的制备方法。

18. 根据权利要求 17 所述的成型材料,其特征在于所述成型材料为保温材料、隔音材料、减震材料或仿木材料。

19. 根据权利要求 18 所述的成型材料,其特征在于所述成型材料为保温板材。

一种酚醛树脂组合物及其制备的发泡材料和成型材料

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,进一步讲,涉及一种酚醛树脂组合物及其制备的发泡材料和成型材料。

背景技术

[0002] 因为建筑物能耗较高,在现在能源日趋紧张的情况下,对建筑物进行节能保温是一项必要的措施。

[0003] 酚醛泡沫保温材料阻燃效果好,在明火条件下不滴落、不燃烧、没有有毒有害气体放出,即具有遇明火不燃烧、无烟、无毒的性能,但是其脆性大、易粉化,使得运输和施工都有一定的难度,限制其应用。

[0004] 目前使用的方法是将酚醛泡沫和聚苯乙烯泡沫组成复合泡沫材料,制备出同时具有酚醛的阻燃性和发泡聚苯乙烯的保温性能的保温材料。目前在制备过程中,采用的方法是将发泡聚苯乙烯珠粒和液态酚醛树脂混合制备酚醛泡沫和聚苯乙烯泡沫组成的复合泡沫材料以及相应的板材。但是由于所得到的最终板材的结构以及制备过程的不易控制,使这一方法的应用受到限制,例如,这一方法得到的树脂板材结构不均匀。同时由于发泡聚苯乙烯珠粒和液态酚醛树脂组合物的保存期短,限制了发泡聚苯乙烯珠粒和液态酚醛树脂组合物的产量,无法大批量的生产相应的树脂板材,造成树脂板材难以工业化生产。

[0005] 公开号为 GB2013209(A) 的英国专利为了克服最终树脂板材结构不均匀的缺点,对液态酚醛树脂及其固化剂和发泡剂等组分进行了严格的规定,使酚醛树脂的发泡或膨胀过程与其固化步骤分开,同时整个制备过程中对各个步骤的温度的控制十分严格,所以整个制备过程加热过程复杂,对于温度的限定很严格,但并没有解决发泡聚苯乙烯珠粒和液态酚醛树脂组合物的保存期短,无法大批量地生产相应树脂板材的缺点。

[0006] 本发明人为了全面的解决现有技术中存在的上述问题,在中国专利申请 CN102690494A 中采用固态酚醛树脂和发泡树脂珠粒制备了酚醛树脂 / 发泡树脂珠粒复合材料制备出结构均匀、阻燃性能和保温性能优异的发泡材料。由于酚醛树脂采用固态酚醛树脂,而且所用的发泡树脂珠粒的热变形温度较高,所以所制备的酚醛树脂 / 发泡树脂珠粒组合物没有保存期短的问题,也不受固化条件的影响。可以作为遇明火不燃烧的隔音材料、减震材料、仿木材料等,尤其是可以作为各种高效安全的遇明火不燃烧的保温材料使用,例如可以作为建筑行业的遇明火不燃烧的、安全的保温板材使用。但是所制备的发泡材料还是存在一定的比重较大的问题。

发明内容

[0007] 为了解决上述技术问题,本发明人在制备酚醛树脂 / 发泡树脂珠粒复合材料的过程中同时加入了酚醛树脂发泡剂和具有交联结构的橡胶粒子,使所得的发泡材料中的酚醛树脂以一定倍率发泡,减小了发泡材料的比重;同时由于在酚醛树脂中加入了具有交联结构的橡胶粒子,可以使发泡酚醛树脂的泡孔更加均匀并且使得闭孔率提高,最终进一步降

低所制备的发泡材料的导热系数。所以上述方法所得到的发泡材料不仅具有更加优异的保温性能和出色的阻燃性能,而且很好地解决了现有技术中普通发泡酚醛树脂闭孔率小的问题。该种发泡材料可以制备遇明火不燃烧的隔音材料、减震材料、仿木材料等成型材料,尤其是可以作为各种高效安全的遇明火不燃烧的保温材料使用,例如可以作为建筑行业的遇明火不燃烧的、安全的保温板材使用。

[0008] 本发明的第一个目的是提供一种酚醛树脂组合物。

[0009] 本发明的第二个目的是提供一种发泡材料及其制备方法,该发泡材料由所述酚醛树脂组合物制备而得,具有更低的导热系数,优异的阻燃性能。

[0010] 本发明的第三个目的是提供一种成型材料,由以上所述发泡材料制得。该成型材料可以作为遇明火不燃烧的保温材料、隔音材料、减震材料、仿木材料等使用。

[0011] 本发明的酚醛树脂组合物,包含有共混的以下组分:固态酚醛树脂、酚醛树脂发泡剂、发泡树脂珠粒和橡胶粒子。

[0012] 所述固态酚醛树脂和发泡树脂珠粒的体积比为 5 : 95 ~ 95 : 5,优选 5 : 95 ~ 80 : 20,更优选 5 : 95 ~ 40 : 60。其中,在具体实践时,所述体积比的实施是根据需要的体积比,在将上述组分共混之前按照这两种组分的密度计算出这两种组分各自所需要的重量,取重而得。

[0013] 所述橡胶粒子以固态酚醛树脂为 100 重量份数计,其含量为 0.5 ~ 95 份,优选 1 ~ 45 份,更优选 1 ~ 30 份,进一步优选 1 ~ 25 份。

[0014] 所述酚醛树脂发泡剂用量可根据所需要的固态酚醛树脂的发泡倍率进行调节。(所述酚醛树脂的发泡倍率通常控制在 0.5 ~ 100 倍,优选 0.5 ~ 50 倍,更优选 0.5 ~ 20 倍。)一般以固态酚醛树脂为 100 重量份数计,其含量为 0.5 ~ 50 份,优选 1 ~ 30 份,更优选 1 ~ 20 份,进一步优选 2 ~ 12 份。

[0015] 本发明酚醛树脂组合物中的所述固态酚醛树脂为现有技术已有的各种固态酚醛树脂,可以通过缩聚酚和醛来制备。本发明对固态酚醛树脂的种类没有限制,可以为热固性酚醛树脂,也可以为热塑性酚醛树脂。

[0016] 用于制备所述固态酚醛树脂的酚类没有特别的限定,例如可以包括下列中的任何一种:苯酚、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、邻乙基苯酚、间乙基苯酚、对乙基苯酚、邻丙基苯酚、间丙基苯酚、对丙基苯酚、对仲丁基苯酚、对叔丁基苯酚、对环己基苯酚、对氯苯酚、邻溴苯酚、间溴苯酚、对溴苯酚、 α -萘酚、 β -萘酚、间苯二酚、邻苯二酚、对苯二酚、2,2-双(4'-羟基苯基)丙烷、双(羟基苯基)甲烷、双(羟基萘基)甲烷、四甲基联苯酚、联苯酚、三(羟基苯基)甲烷等。其中,优选苯酚。这些酚可以单独使用或者以其两种或更多种的任意组合形式使用。

[0017] 用于制备所述固态酚醛树脂的醛的种类也没有任何的限定,例如可以包括下列中的任何一种:甲醛、多聚甲醛、三聚甲醛、乙醛、三聚乙醛、糠醛、苯甲醛等。这些醛可以单独使用或者以其两种或更多种的任意组合形式使用。

[0018] 本发明使用的固态酚醛树脂可以为粉状或颗粒状,可以为市售的粉状酚醛树脂,也可以将市售的固态酚醛树脂用工业上常用的任何粉碎设备粉碎后使用。

[0019] 本发明酚醛树脂组合物中的酚醛树脂发泡剂为现有技术中已有的各种可用于酚醛树脂发泡的发泡剂,其为发泡温度低于本发明所述的发泡树脂珠粒的耐热温度的发泡

剂。可以为化学发泡剂、物理发泡剂或者是可以使酚醛树脂发泡的酚醛树脂的固化剂（如六亚甲基四胺）中的至少一种。

[0020] 其中化学发泡剂可以为以下物质或以下物质的混合物，但不仅限于以下物质：偶氮化合物、碳酸酯化合物和酰肼基化合物，其中具体可包括偶氮二酰胺、偶氮二异丁腈、苯磺酰肼、4,4-羟苯磺酰基-氨基脲、对甲苯磺酰基-氨基脲、偶氮二甲酸钡、N,N'-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯二酰胺和三胍基三嗪等。其中物理发泡剂可以为以下物质中的至少一种，但不仅限于以下物质：戊烷、氟代烃（hydrofluorocarbons, HFC）、氯氟代烃（hydrochlorofluorocarbons, HCFC）以及全氟化或部分氟化的醚。其中可以使酚醛树脂发泡的酚醛树脂的固化剂可以为以下物质或以下物质的混合物，但不仅限于以下物质：六次甲基四胺，苯胺，三聚氰胺等。

[0021] 此外，还可以根据需要在所述固态酚醛树脂中加入现有技术中酚醛树脂泡孔成核剂，酚醛树脂泡孔成核剂可以为以下物质中的至少一种，但不仅仅限于以下物质：二氧化硅、碳酸钙、滑石粉、氧化锌、硼砂、硼酸锌、氢氧化铝、氧化镁、碳黑、苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、苯磺酸钠、苯甲酸钠、二甲苄基山梨醇等，其用量通常为固态酚醛树脂重量的0.01%~5%。

[0022] 酚醛树脂的固化过程中可以使用或不使用固化剂（有些酚醛树脂如热固性酚醛树脂可以直接加热固化，可以不使用固化剂），固化剂可以为现有技术中可用于酚醛树脂固化用的各种固化剂，如各种甲醛衍生物、六次甲基四胺、低聚甲醛、六甲氧基三聚氰胺、偏苯三酸酐、环氧树脂、甲阶酚醛树脂、三聚氰胺树脂、预反应的环氧-聚酯树脂和/或其他已知固化剂等。固化剂的用量为常规用量。

[0023] 上述组合物中还可加入酚醛树脂加工领域中常用的填充剂，例如填料、固化促进剂、匀泡剂、润滑剂、着色剂、增塑剂、加工助剂等。所述填充剂用量均为常规用量，或根据实际情况的要求进行调整。

[0024] 所述发泡树脂珠粒所采用的发泡基础树脂为在0.45MPa负荷下热变形温度高于90℃、优选高于100℃、更优选高于110℃的树脂。

[0025] 用作发泡基础树脂的高分子材料的热变形温度按照GB/T 1634-2004进行测试，测试所用负荷为0.45MPa，升温速率(120±10)℃/h。

[0026] 上述发泡树脂珠粒的基础树脂具体包括下列各种树脂中的至少一种：(1) 烯烃均聚物和/或烯烃共聚物；(2) 聚4-甲基-1-戊烯；(3) 聚酰胺树脂和/或其改性产物；(4) 聚碳酸酯树脂和/或其改性产物；(5) 均聚和/或共聚甲醛；(6) 不同饱和二元酸和二元醇通过缩聚反应制得的线性聚酯；(7) 芳环高分子，即分子仅由芳环和连接基团构成的聚合物，如聚苯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚芳砜、聚芳酮、聚芳香酯、芳香聚酰胺；(8) 杂环高分子，即分子主链上除芳环外还有杂环的高分子材料，如聚苯并咪唑；(9) 含氟聚合物等。

[0027] 发泡基础树脂优选包括烯烃均聚物和/或烯烃共聚物中的至少一种，如：(1) 丙烯均聚物和/或丙烯共聚物；(2) 乙烯均聚物和/或乙烯共聚物。

[0028] 发泡基础树脂更优选包括丙烯均聚物和/或丙烯共聚物中的至少一种。

[0029] 上述发泡树脂珠粒的发泡倍率为0.5~100倍，优选1~70倍，更优选为1~50倍，进一步优选40~50倍。

[0030] 发泡树脂珠粒的发泡倍率b是通过将基础树脂的密度 ρ_1 除以发泡树脂珠粒的表

观密度 ρ_2 ($b = \rho_1 / \rho_2$) 得到的。发泡树脂珠粒的表观密度 ρ_2 测定如下:将大约 5g 发泡树脂珠粒在大气中在 23℃ 静置 48 小时,取一个量筒,将发泡树脂珠粒在 23℃ 浸没于该量筒中的水中。从该体积的增量确定发泡树脂珠粒的表观体积 (v)。将发泡树脂珠粒的质量 (m) 除以其表观体积就可以得到表观密度 ($\rho_2 = m/v$)。

[0031] 本发明的发泡树脂珠粒可以选用现有技术中符合本发明要求的已有发泡树脂珠粒的市售产品,也可以自制。本发明的发泡树脂珠粒的制备方法即为现有技术中已有的发泡树脂珠粒制备方法,没有任何限制,只要满足发泡倍率的要求就可以,例如可以采用挤出发泡或者釜式发泡工艺进行制备。

[0032] 其中采用挤出发泡工艺制备发泡树脂珠粒的方法可以采用如专利 CN1188264C, CN1861368A, CN101352923B 所述方法进行。具体方法包括将一种或多种基础树脂(例如一种或多种聚丙烯)和发泡剂混合均匀后,通过挤出系统熔融挤出,挤出过程中保证挤出系统的温度和压力条件足以维持树脂和发泡剂在挤出过程中为均相熔融状态或熔融分散体,然后混合均匀的树脂和发泡剂经挤出机口模挤出发泡并切粒,最终制得发泡树脂珠粒。

[0033] 所使用的发泡剂可以是物理发泡剂或者化学发泡剂。

[0034] 物理发泡剂可以以气体、超临界流体或者液体的形式注入到基础树脂中。考虑到发泡剂的毒性、蒸气压分布、处理难易以及所用基础树脂的溶解性,优选不可燃、无毒、不消耗臭氧的发泡剂如二氧化碳、氮气、水、 SF_6 、一氧化二氮、氙气、氦气、惰性气体如氩气、空气(氮气和氧气掺和物),以及这些材料的掺合物,也可以选择可燃发泡剂如戊烷、丁烷和其他有机材料。其他合适的物理发泡剂包括,例如氟代烃(hydrofluorocarbons, HFC)、氯氟代烃(hydrochlorofluorocarbons, HCFC)以及全氟化或部分氟化的醚。

[0035] 化学发泡剂在低于发泡剂分解温度的温度下加入聚合物中,一般在进入挤出机之前加入基础树脂中。当树脂被加热到高于发泡剂分解温度时化学发泡剂活化,发泡剂分解释放气体如 N_2 、 CO_2 和 / 或 H_2O 。发泡剂可以为以下物质但不仅仅限于以下物质:偶氮、碳酸酯和酰肼基化合物,包括偶氮二酰胺、偶氮二异丁腈、苯磺酰肼、4,4-羟苯磺酰基-氨基脲、对甲苯磺酰基-氨基脲、偶氮二甲酸钡、N,N'-二甲基 N,N'-二亚硝基对苯二酰胺和三胍基三嗪等。

[0036] 发泡剂用量根据所需要的发泡树脂珠粒的发泡倍率进行调节。

[0037] 采用挤出发泡工艺制备发泡树脂珠粒的过程中还可以根据需要加入泡孔成核剂,泡孔成核剂可以为以下物质但不仅仅限于以下物质:二氧化硅、碳酸钙、滑石粉、氧化锌、硼砂、硼酸锌、氢氧化铝、氧化镁、碳黑、苯甲酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、苯磺酸钠、苯甲酸钠、二甲苄基山梨醇等,其用量通常为基础树脂重量的 0.01%~5%。

[0038] 采用挤出发泡工艺制备发泡树脂珠粒的过程中还可以根据需要加入常规通用的塑料加工助剂,如抗氧剂、助抗氧剂、润滑剂、色母等,用量为常规用量。

[0039] 采用挤出发泡工艺制备发泡树脂珠粒所用的挤出机可以是单螺杆挤出机、两台串联式单螺杆挤出机、同向双螺杆挤出机、同向双螺杆挤出机串联单螺杆挤出机、异向双螺杆挤出机、锥形双螺杆挤出机、三螺杆挤出机中的一种。

[0040] 采用釜式发泡工艺制备发泡树脂珠粒的方法可以采用如专利 CN1474849A 所述的方法进行。例如可以采用将基础树脂通过任何适用的已知的方法制备成树脂微粒,然后,用发泡剂使该树脂微粒发泡,得到最终发泡的树脂珠粒。其中用发泡剂使该树脂微粒发泡的

步骤可以采用通常的发泡方法进行,例如在一个密闭容器中,在发泡剂存在的情况下,将该树脂微粒分散于分散介质中,然后加热以使发泡剂浸渍进树脂微粒中。将该密闭容器的压力和温度保持在足以使该树脂微粒发泡的压力条件和温度条件下,然后在此条件下将密闭容器中的组分排放到一种比该密闭容器中的压力低的压力的氛围中,从而得到发泡的树脂珠粒。

[0041] 上述分散介质可以是任何分散介质,只要它能够使该树脂微粒分散于其中但并不溶解该树脂微粒即可。该分散介质的例子包括水、乙二醇、甲醇、甘油、乙醇或其混合物。优选一种水基分散介质。

[0042] 为了防止发泡过程中树脂微粒彼此之间的熔融粘合,一般还可以向分散介质中添加一种有机或无机的微细固体的分散剂。一般采用无机粉末材料,例如天然的或合成的粘土矿物(例如高岭土、云母、粘土)、矾土、二氧化钛、碱式碳酸镁、碱式碳酸锌、碳酸钙和氧化镁等。相对于每 100 重量份的树脂微粒而言,分散剂的用量一般为 0.001 ~ 5 重量份。

[0043] 采用釜式发泡工艺制备发泡树脂珠粒所用发泡剂可以是任何一种有机的物理发泡剂或任何一种无机的物理发泡剂或其混合物。其中有机物理发泡剂可以为以下物质但不仅仅限于以下物质:丙烷、丁烷、戊烷、己烷和庚烷,脂环族烃类例如环丁烷和环己烷,以及卤代烃类例如氯氟甲烷、三氟甲烷、1,2-二氟乙烷、1,2,2-四氟乙烷、甲基氯、乙基氯和二氯甲烷。无机物理发泡剂可以为以下物质但不仅仅限于以下物质:空气、氮气、二氧化碳、氧气、氩气和水。这些有机和无机发泡剂可以单独使用,也可以作为两种或更多种的混合物使用。考虑到发泡树脂的低成本和环境问题,空气或氮气为最佳的发泡剂。作为发泡剂的水可以是作为使该树脂微粒分散的分散介质的水。

[0044] 该发泡剂的数量可以按照该发泡剂的种类、发泡温度、要生产的发泡树脂的发泡倍率适当地调节。

[0045] 本发明酚醛树脂组合物中的橡胶粒子为具有交联结构的橡胶粒子,其平均粒径为 0.02 ~ 1 μm ,优选为 0.05 ~ 0.5 μm ,更优为 0.05 ~ 0.2 μm ;其凝胶含量在 60% 重量或更高,优选 75% 重量或更高,更优选 85% 重量或更高。可优选均相结构的橡胶粒子。

[0046] 本发明的橡胶粒子,种类没有任何限制,它可以选用以下橡胶的至少一种:天然橡胶、丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、聚丁二烯橡胶、硅橡胶、氯丁橡胶、丙烯酸酯橡胶、丁苯吡橡胶、异戊橡胶、丁基橡胶、聚硫橡胶、丙烯酸酯-丁二烯橡胶、聚氨酯橡胶或氟橡胶。

[0047] 以上所述的橡胶粒子优选为按照本申请人于 2000 年 9 月 18 日提交的国际专利申请 W001/40356(优先权日 1999 年 12 月 3 日)以及本申请人于 2001 年 6 月 15 日递交的国际专利申请 W0 01/98395(优先权日 2000 年 6 月 15 日)所制备的全硫化粉末橡胶。在制备过程中优先选用以下全硫化粉末橡胶的至少一种:全硫化粉末天然橡胶、全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末聚丁二烯橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶、全硫化粉末硅橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯橡胶、全硫化粉末丁苯吡橡胶、全硫化粉末异戊橡胶、全硫化粉末丁基橡胶、全硫化粉末聚硫橡胶、全硫化粉末丙烯酸酯-丁二烯橡胶、全硫化粉末聚氨酯橡胶或全硫化粉末氟橡胶等。该种全硫化粉末橡胶是指凝胶含量达 60% 重量或更高,更优为 75% 重量或更高,干燥后无需加隔离剂即可自由流动的橡胶微粉。上述专利申请中粉末橡胶的平均粒径为 0.02 ~ 1 μm ,优

选为 0.05 ~ 0.5 μm , 更优选为 0.05 ~ 0.2 μm 。上述全硫化粉末橡胶中的每一个微粒都是均相的, 即单个微粒在组成上都是均质的, 在现有显微技术的观察下微粒内没有发现分层、分相等不均相的现象。该粉末橡胶是通过将相应的橡胶胶乳辐照交联而将橡胶粒子粒径固定的。

[0048] 以上所述的橡胶粒子还可以采用按照本申请人的中国专利 CN1353131A(申请日为 2000 年 11 月 3 日, 专利号 ZL00130386.4) 所制备的交联型粉末橡胶, 其包括以下交联型粉末橡胶中的至少一种: 交联型粉末丁苯橡胶或交联型粉末聚丁二烯橡胶等。该种交联型粉末橡胶是一种以交联型合成橡胶乳液为原料, 经干燥得到的粉末橡胶。这种交联型粉末橡胶不需加入隔离剂即可自由流动。该专利中粉末橡胶的平均粒径为 0.05 ~ 0.3 μm 。其凝胶含量与作为原料的交联型合成橡胶乳液的凝胶含量保持一致, 为 80% 重量百分比或更高, 优选为 85% 重量百分比或更高。该交联型粉末橡胶中的每一个微粒都是均相的, 即单个微粒在组成上都是均质的, 在现有显微技术的观察下微粒内没有发现分层、分相等不均相的现象。

[0049] 本发明所述的一种发泡材料, 包括固化并发泡的酚醛树脂基体以及分散在其中的所述橡胶粒子和发泡树脂珠粒, 并由本发明所述的酚醛树脂组合物制备而成。

[0050] 本发明的发泡材料的制备方法包括以下方法中的任一方法。

[0051] 方法 1 包括: 将包含所述酚醛树脂组合物的各组分在内的组分混合均匀, 之后使其中的固态酚醛树脂固化并发泡。

[0052] 上述混合步骤所使用的混合设备是塑料加工工业常用的混合设备, 例如高速搅拌机、行星混合机、锥形混合机、V 型混合机、无重力混合机、双锥混合机、犁刀混合机、螺带混合机、双螺带混合机、真空搅拌机、高速分散机、双轴桨叶连续混合机、捏合机等。

[0053] 方法 2 包括以下步骤:

[0054] 步骤 1) 包括: 先将包含有所述固态酚醛树脂和酚醛树脂发泡剂、橡胶粒子在内的组分熔融混合后, 冷却后粉碎;

[0055] 步骤 2) 包括: 将步骤 1) 得到的共混物再和发泡树脂珠粒在内的组分混合均匀, 之后使其中的固态酚醛树脂固化并发泡。

[0056] 步骤 1) 中熔融混合过程可以在热固性树脂常用混合设备中进行, 如单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、密炼机、开放式炼胶机等, 熔融混合过程中的温度使用酚醛树脂常用的加工温度, 只要发泡剂不发生分解或膨胀使酚醛树脂发泡就可以。步骤 1) 中混合物的冷却和粉碎过程没有特殊要求, 就采用酚醛树脂常用的冷却和粉碎工艺和设备就可以。

[0057] 步骤 2) 的混合步骤所使用的混合设备是塑料加工工业常用的混合设备, 例如高速搅拌机、行星混合机、锥形混合机、V 型混合机、无重力混合机、双锥混合机、犁刀混合机、螺带混合机、双螺带混合机、真空搅拌机、高速分散机、双轴桨叶连续混合机、捏合机等。

[0058] 上述混合步骤还可加入酚醛树脂加工领域中常用的助剂, 例如填料、固化促进剂、润滑剂、着色剂、增塑剂、加工助剂等。所述助剂用量均为常规用量, 或根据实际情况的要求进行调整。

[0059] 以上所述的各种助剂的加入在方法 1 中可以随所有组分一同混合均匀, 在方法 2 中可以在步骤 1 中加入, 也可在步骤 2 中加入。

[0060] 本发明的发泡材料不受酚醛树脂固化体系的影响, 只要使发泡树脂珠粒的耐热温

度高于酚醛树脂的固化温度即可。此处的耐热温度为发泡树脂珠粒发生塌泡的临界温度。

[0061] 所述固态酚醛树脂的固化过程中如果使用固化剂,固化剂可以为现有技术中各种甲醛衍生物、六次甲基四胺、低聚甲醛、六甲氧基三聚氰胺、偏苯三酸酐、环氧树脂、甲阶酚醛树脂、三聚氰胺树脂、预反应的环氧-聚酯树脂和/或其他已知固化剂中的至少一种。固化剂的用量为常规用量。方法2中如果使用固化剂,可在步骤1)中加入,也可在步骤2)中加入,如果在步骤1)中加入,则熔融温度为保证酚醛树脂不发生固化反应和不发泡的温度。将酚醛树脂组合物和酚醛树脂的固化剂混合的设备可以采用前述塑料加工工业常用的混合设备。

[0062] 本发明的发泡材料不受酚醛树脂固化工艺的影响,可以采用现有技术中酚醛树脂的任何固化工艺,例如可以采用平板硫化机、压片机、多层热压机、烘箱、高压反应釜、注塑机等固化设备。

[0063] 以上所制得的发泡材料由于包含有交联并发泡的酚醛树脂基体以及分散在其中的发泡树脂珠粒和具有交联结构的橡胶粒子,使所得的发泡材料中的酚醛树脂以一定倍率发泡,减小了发泡材料的比重,同时由于在酚醛树脂中具有交联结构的橡胶粒子的存在,使发泡酚醛树脂的闭孔率、泡孔分散均匀性同时得到提高,由于闭孔率和泡孔分散均匀性提高最终降低所制备的发泡材料的导热系数。所以上述方法所得到的发泡材料具有更加优异的保温性能和出色的阻燃性能。

[0064] 本发明的成型材料,由包含本发明所述酚醛树脂组合物在内的原料制成,或者由包含本发明所述发泡材料在内的原料制成,或者其制造方法中包括本发明所述发泡材料的制备方法。本发明的成型材料可以作为遇明火不燃烧的隔音材料、减震材料、仿木材料等,尤其是可以作为各种高效安全的遇明火不燃烧的保温材料使用,例如可以作为建筑行业的遇明火不燃烧的、安全的保温板材使用。

具体实施方式

[0065] 下面用实施例进一步描述本发明,但是本发明的范围不受这些实施例的限制。本发明的范围由权利要求书确定。

[0066] 实施例1

[0067] 将聚丙烯树脂(镇海炼化,HMS20Z,0.45MPa 负荷下热变形温度 110℃)100 重量份,滑石粉 2 重量份放入高速搅拌机中充分混合,所得混合物经加料口加入单螺杆挤出机中,控制口模温度 135℃,压力为 12MPa。通过安装在挤出机机筒上的发泡剂注入口以 10MPa 压力向聚丙烯树脂组合物熔体中注入发泡剂二氧化碳。然后将熔体经直径 2mm 的圆孔口模挤出、发泡,切粒、冷却、干燥后得到发泡聚丙烯珠粒,发泡倍率为 45 倍。

[0068] 将粉状酚醛树脂(新乡伯马风帆实业有限公司,2123),固化剂(六次甲基四胺,工业级,北京益利精细化学品有限公司生产)、酚醛树脂发泡剂(ACP-W,北京信诺伟业化工科技有限公司,发泡温度高于 110℃)和全硫化粉末羧基丁腈橡胶(在石家庄鸿泰橡胶有限公司牌号为 HT108 的羧基丁腈乳液中,按羧基丁腈乳液干胶重量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后,进行辐射硫化,辐射剂量为 2.5Mrad,经喷雾干燥后得到均相结构的橡胶粒子,其平均粒径为 100nm,凝胶含量为 96.1% 重量)加入高速搅拌机中充分混合后经过双螺杆挤出机得到混合物,其中固化剂六次甲基四胺与粉状酚醛树脂重量比为 12/100,

全硫化粉末羧基丁腈橡胶与粉状酚醛树脂的重量比为 2/100, 酚醛树脂发泡剂 (ACP-W) 与粉状酚醛树脂重量比为 5/100。冷却粉碎后在其中加入所述发泡聚丙烯珠粒, 混合均匀后出料, 其中, 粉状酚醛树脂与发泡聚丙烯珠粒的体积比为 30/70。

[0069] 将压片机升温至 120℃, 将以上物料放入模具中在压片机上进行模压。所得样片中酚醛树脂发泡倍率为 3 倍。将所得的样片进行各项性能测试, 测得的结果列于表 1 中。

[0070] 导热系数按照 GB/T 10297 标准进行测试。冲击性能按照 GB/T 1843 标准进行测试。燃烧性能则是将样片置于酒精喷灯上经受火焰喷射 10 分钟后, 观察样片的状态。发泡酚醛树脂的闭孔率采用美国康塔公司产 UPYC1200e 型真密度仪按照 GB/T 10799-2008 测试。

[0071] 对比例 1

[0072] 除全硫化粉末羧基丁腈橡胶与粉状酚醛树脂的重量比为 0/100 外, 其余均与实施例 1 相同, 测得的结果列于表 1 中。

[0073] 实施例 2

[0074] 除全硫化粉末羧基丁腈橡胶与粉状酚醛树脂的重量比为 5/100 外, 其余均与实施例 1 相同, 测得的结果列于表 1 中。

[0075] 实施例 3

[0076] 除全硫化粉末羧基丁腈橡胶与粉状酚醛树脂的重量比为 10/100 外, 其余均与实施例 1 相同, 测得的结果列于表 1 中。

[0077] 实施例 4

[0078] 除全硫化粉末羧基丁腈橡胶与粉状酚醛树脂的重量比为 20/100 外, 其余均与实施例 1 相同, 测得的结果列于表 1 中。

[0079] 实施例 5

[0080] 除粉状酚醛树脂与发泡聚丙烯珠粒的体积比为 50/50 外, 其余均与实施例 1 相同, 测得的结果列于表 1 中。

[0081] 对比例 2

[0082] 除全硫化粉末羧基丁腈橡胶与粉状酚醛树脂的重量比为 0/100 外, 其余均与实施例 5 相同, 测得的结果列于表 1 中。

[0083] 实施例 6

[0084] 除粉状酚醛树脂与发泡聚丙烯珠粒的体积比为 50/50 外, 其余均与实施例 2 相同, 测得的结果列于表 1 中。

[0085] 实施例 7

[0086] 除粉状酚醛树脂与发泡聚丙烯珠粒的体积比为 50/50 外, 其余均与实施例 3 相同, 测得的结果列于表 1 中。

[0087] 实施例 8

[0088] 除粉状酚醛树脂与发泡聚丙烯珠粒的体积比为 50/50 外, 其余均与实施例 4 相同, 测得的结果列于表 1 中。

[0089] 实施例 9

[0090] 除粉状酚醛树脂与发泡聚丙烯珠粒的体积比为 80/20 外, 其余均与实施例 1 相同, 测得的结果列于表 1 中。

[0091] 对比例 3

[0092] 除全硫化粉末羧基丁腈橡胶与粉状酚醛树脂的重量比为 0/100 外,其余均与实施例 9 相同,测得的结果列于表 1 中。

[0093] 实施例 10

[0094] 除粉状酚醛树脂与发泡聚丙烯珠粒的体积比为 80/20 外,其余均与实施例 2 相同,测得的结果列于表 1 中。

[0095] 实施例 11

[0096] 除粉状酚醛树脂与发泡聚丙烯珠粒的体积比为 80/20 外,其余均与实施例 3 相同,测得的结果列于表 1 中。

[0097] 实施例 12

[0098] 除粉状酚醛树脂与发泡聚丙烯珠粒的体积比为 80/20 外,其余均与实施例 4 相同,测得的结果列于表 1 中。

[0099] 实施例 13

[0100] 将粉状酚醛树脂(新乡伯马风帆实业有限公司,2123),固化剂(六次甲基四胺,工业级,北京益利精细化学品有限公司生产)、酚醛树脂发泡剂(ACP-W,北京信诺伟业化工科技有限公司)和全硫化粉末丁苯橡胶(在淄博翔达化工公司的丁苯-50 乳液中,按乳液干胶重量的 3%加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后,进行辐射硫化,辐射剂量为 2.5Mrad,经喷雾干燥后得到均相结构的橡胶粒子,平均粒径为 100nm,以重量百分比计,凝胶含量为 90.4%)加入高速搅拌机中充分混合,其中固化剂六次甲基四胺与粉状酚醛树脂重量比为 12/100,酚醛树脂发泡剂(ACP-W)与粉状酚醛树脂重量比为 8/100,全硫化粉末丁苯橡胶与粉状酚醛树脂的重量比为 2/100。

[0101] 然后在其中加入发泡聚丙烯珠粒(同实施例 1),混合均匀后出料,其中,粉状酚醛树脂与发泡聚丙烯珠粒的体积比为 30/70。

[0102] 将压片机升温至 120℃,将以上物料放入模具中在压片机上进行模压。所得样片中酚醛树脂发泡倍率为 5 倍。所得的样片进行各项性能测试,测得的结果列于表 1 中。

[0103] 导热系数按照 GB/T 10297 标准进行测试。冲击性能按照 GB/T 1843 标准进行测试。燃烧性能则是将样片置于酒精喷灯上经受火焰喷射 10 分钟后,观察样片的状态。发泡酚醛树脂的闭孔率采用美国康塔公司产 UPYC1200e 型真密度仪按照 GB/T 10799-2008 测试。

[0104] 实施例 14

[0105] 将粉状酚醛树脂(新乡伯马风帆实业有限公司,2123),固化剂(六次甲基四胺,工业级,北京益利精细化学品有限公司生产)、酚醛树脂发泡剂(ACP-W,北京信诺伟业化工科技有限公司)和全硫化粉末丁腈橡胶(在慈溪市昌之海胶乳有限公司的丁腈-26 乳液中,按乳液干胶重量的 3%加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后,进行辐射硫化,辐射剂量为 2.5Mrad,经喷雾干燥后得到,平均粒径为 100nm,凝胶含量以重量百分比计为 85.3%)加入高速搅拌机中充分混合,其中固化剂六次甲基四胺与粉状酚醛树脂重量比为 12/100,酚醛树脂发泡剂(ACP-W)与粉状酚醛树脂重量比为 10/100,全硫化粉末丁腈橡胶与粉状酚醛树脂的重量比为 2/100。然后在其中加入发泡聚丙烯珠粒(同实施例 1),混合均匀后出料,粉状酚醛树脂与发泡聚丙烯珠粒的体积比为 30/70。

[0106] 将压片机升温至 120℃,将以上物料放入模具中在压片机上进行模压。所得样片中酚醛树脂发泡倍率为 6 倍。所得的样片进行各项性能测试,测得的结果列于表 1 中。

[0107] 导热系数按照 GB/T 10297 标准进行测试。冲击性能按照 GB/T 1843 标准进行测试。燃烧性能则是将样片置于酒精喷灯上经受火焰喷射 10 分钟后,观察样片的状态。发泡酚醛树脂的闭孔率采用美国康塔公司产 UPYC1200e 型真密度仪按照 GB/T 10799-2008 测试。

[0108] 实施例 15

[0109] 将粉状酚醛树脂(新乡伯马风帆实业有限公司,2123),固化剂(六次甲基四胺,工业级,北京益利精细化学品有限公司生产)、酚醛树脂发泡剂(ACP-W,北京信诺伟业化工科技有限公司)和全硫化粉末丙烯酸酯橡胶(在北京东方亚科力化工科技有限公司生产牌号为 BC-991 的丙烯酸酯乳液中,按乳液干胶重量的 3% 加入交联助剂丙烯酸异辛酯后,进行辐射硫化,辐射剂量为 2.5Mrad,经喷雾干燥后得到,平均粒径为 100nm,以重量百分比计,凝胶含量为 87.3%)加入高速搅拌机中充分混合,其中固化剂六次甲基四胺与粉状酚醛树脂重量比为 12/100,酚醛树脂发泡剂(ACP-W)与粉状酚醛树脂重量比为 3/100,全硫化粉末丙烯酸酯橡胶与粉状酚醛树脂的重量比为 2/100。冷却粉碎后在其中加入发泡聚丙烯珠粒(同实施例 1),混合均匀后出料,其中,粉状酚醛树脂与发泡聚丙烯珠粒的体积比为 30/70。

[0110] 将压片机升温至 120℃,将以上物料放入模具中在压片机上进行模压。所得样片中酚醛树脂发泡倍率为 2 倍。所得的样片进行各项性能测试,测得的结果列于表 1 中。

[0111] 导热系数按照 GB/T 10297 标准进行测试。冲击性能按照 GB/T 1843 标准进行测试。燃烧性能则是将样片置于酒精喷灯上经受火焰喷射 10 分钟后,观察样片的状态。发泡酚醛树脂的闭孔率采用美国康塔公司产 UPYC1200e 型真密度仪按照 GB/T 10799-2008 测试。

[0112] 实施例 16

[0113] 将粉状酚醛树脂(新乡伯马风帆实业有限公司,2123),固化剂(六次甲基四胺,工业级,北京益利精细化学品有限公司生产)、酚醛树脂发泡剂(ACP-W,北京信诺伟业化工科技有限公司)和全硫化粉末丁苯吡橡胶(在无锡亚泰合成胶有限公司生产的牌号为 YT-15 的丁苯吡乳液中,按乳液干胶重量的 3% 加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后,进行辐射硫化,辐射剂量为 2.5Mrad,经喷雾干燥后得到,平均粒径为 100nm,以重量百分比计,凝胶含量为 87.7%)加入高速搅拌机中充分混合,其中固化剂六次甲基四胺与粉状酚醛树脂重量比为 12/100,酚醛树脂发泡剂(ACP-W)与粉状酚醛树脂重量比为 3/100,全硫化粉末丁苯吡橡胶与粉状酚醛树脂的重量比为 2/100。然后在其中加入发泡聚丙烯珠粒(同实施例 1),混合均匀后出料,粉状酚醛树脂与发泡聚丙烯珠粒的体积比为 30/70。

[0114] 将压片机升温至 120℃,将以上物料放入模具中在压片机上进行模压。所得样片中酚醛树脂发泡倍率为 2 倍。所得的样片进行各项性能测试,测得的结果列于表 1 中。

[0115] 导热系数按照 GB/T 10297 标准进行测试。冲击性能按照 GB/T 1843 标准进行测试。燃烧性能则是将样片置于酒精喷灯上经受火焰喷射 10 分钟后,观察样片的状态。发泡酚醛树脂的闭孔率采用美国康塔公司产 UPYC1200e 型真密度仪按照 GB/T 10799-2008 测试。

[0116] 从表 1 的结果可以看出,加入不同种类、不同比例的粉末橡胶之后,样品的闭孔率

得到提高,样品的导热系数下降,使得样品的保温隔热性能得到改善。表 1

[0117]

	导热系数 W/m·K	燃烧性能	冲击强度 KJ/m ²	闭孔率%
对比例 1	0.066	不燃烧	0.35	27.8
实施例 1	0.063	不燃烧	0.37	33.4
实施例 2	0.057	不燃烧	0.50	38.1
实施例 3	0.052	不燃烧	0.60	42.5
实施例 4	0.049	不燃烧	0.64	47.2
对比例 2	0.083	不燃烧	0.51	27.9
实施例 5	0.078	不燃烧	0.43	33.4
实施例 6	0.073	不燃烧	0.55	38.2
实施例 7	0.068	不燃烧	0.53	42.9
实施例 8	0.065	不燃烧	0.67	47.5
对比例 3	0.098	不燃烧	0.54	27.9
实施例 9	0.095	不燃烧	0.62	33.3
实施例 10	0.092	不燃烧	0.78	38.3
实施例 11	0.088	不燃烧	0.67	42.8
实施例 12	0.085	不燃烧	0.66	47.4
实施例 13	0.058	不燃烧	0.38	34.9
实施例 14	0.056	不燃烧	0.37	33.9
实施例 15	0.064	不燃烧	0.38	34.2
实施例 16	0.065	不燃烧	0.37	33.8