



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106243302 B

(45)授权公告日 2018.04.17

(21)申请号 201610626700.0

C08K 5/521(2006.01)

(22)申请日 2016.08.01

C08J 9/08(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08G 101/00(2006.01)

申请公布号 CN 106243302 A

审查员 陈辉

(43)申请公布日 2016.12.21

(73)专利权人 常州聚博节能科技有限公司

地址 213002 江苏省常州市武进区延政西
大道8号(常州市武进绿色建筑产业集
聚示范区)创研中心422室

(72)发明人 王洪波 李强

(74)专利代理机构 大连理工大学专利中心

21200

代理人 梅洪玉

(51)Int.Cl.

C08G 18/32(2006.01)

权利要求书3页 说明书14页

(54)发明名称

水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料
及其制造方法

(57)摘要

水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料及其制造方法,属于阻燃聚氨酯节能材料生产及建筑节能技术领域,以耐高温无机杂化三聚氰胺树脂多元醇或无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂、乳化剂、复合催化剂、磷酸酯阻燃剂、发泡剂,如水或水玻璃为主要原材料,经搅拌分散,分别制备组合聚醚,然后与异氰酸酯MDI在板材机、喷涂机、浇注机上发泡,即得本发明的环保型全水发泡B1级阻燃无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料。本发明专利的硬泡材料不含有低沸点烃类化合物氟氯烃和氢氯氟烃类化合物,用水发泡,不破坏臭氧层、不产生温室效应,环保,阻燃性能提高了至少20%,在保证物理性能的同时,阻燃性能优异,其氧指数大于30%。

1. 水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料, 该材料是由无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯发泡形成的硬泡材料, 其特征在于:

所述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚, 按重量份数比, 配方如下:

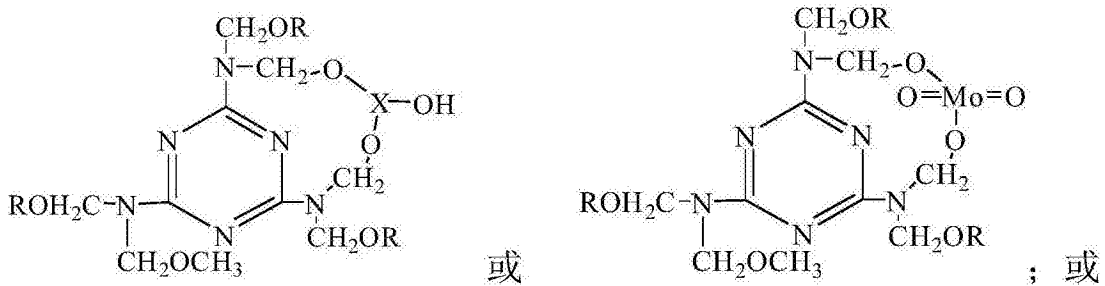
无机杂化三聚氰胺树脂多元醇 或无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂	58.5-62.5 份;
乳化剂	1-2 份;
复合催化剂	4-5 份;
阻燃剂	20-30 份;
水	3-5.5 份;

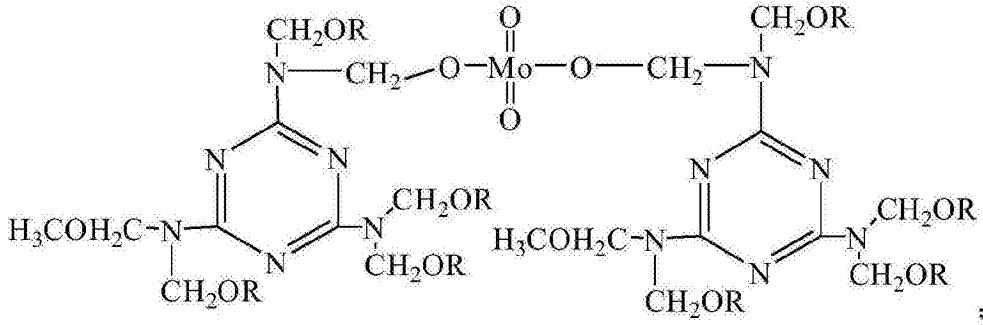
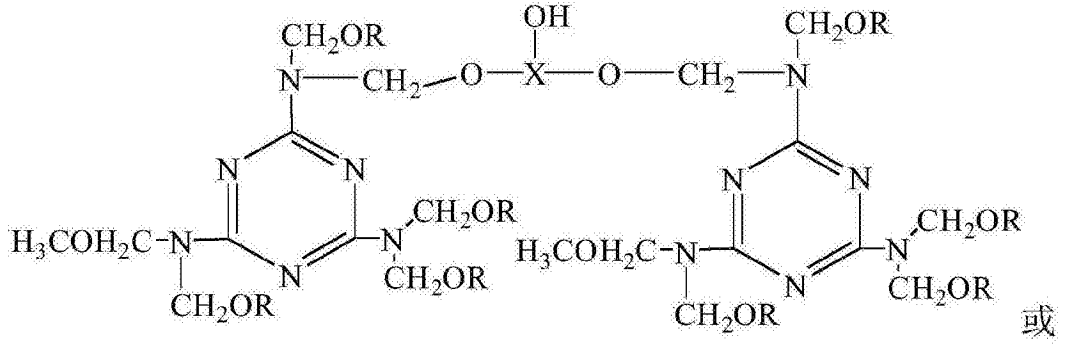
或

所述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚, 按重量份数比, 配方如下:

无机杂化三聚氰胺树脂多元醇 或无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂	57.5-60.5 份;
乳化剂	1-2 份;
复合催化剂	4-5 份;
阻燃剂	20-30 份;
水玻璃	3.9-7.7 份;

所述的无机杂化三聚氰胺树脂多元醇分子结构如下:





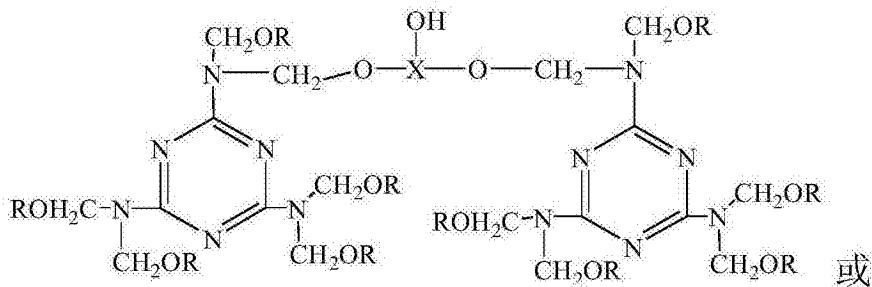
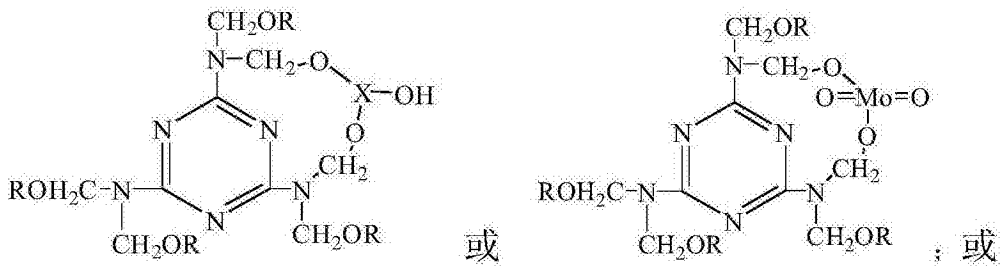
所述分子结构中的X为无机杂化元素,包括B或Sb中的一种;

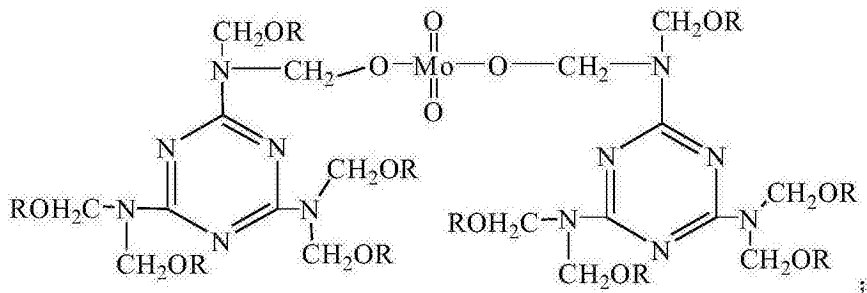
所述分子结构中的R为 $-(CH_2)_nOH$ 或 $-(CH_2)_mO(CH_2)_mOH$ 或

$-(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_kOH$ 或 $-O(CH_2)_pCH(OH)CH_2OH$ 其中 $2 \leq n \leq 6, 2 \leq m \leq 6, 2 \leq p \leq 6, 2 \leq k \leq$

41;

所述的无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂分子结构如下:





所述分子结构中的X为无机杂化元素,包括B或Sb中的一种;

所述分子结构中的R为 $-(CH_2)_nOH$ 或 $-(CH_2)_mO(CH_2)_mOH$ 或

$-(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_kOH$ 或 $-O(CH_2)_pCH(OH)CH_2OH$,其中 $2 \leq n \leq 6$, $2 \leq m \leq 6$, $2 \leq p \leq 6$, $2 \leq k \leq 41$ 。

2. 如权利要求1所述的水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料,其特征在于:所述乳化剂为硅油,所述硅油为硬泡硅油。

3. 如权利要求1所述的水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料,其特征在于:所述复合催化剂为醋酸钾、五甲基二亚乙基三胺、1,3,5-三(二甲氨基丙基)六氢三嗪、三甲基-N-2羟丙基己酸、三亚乙基二胺、N,N-二甲基苯胺或二月桂酸二丁基锡中的两种或几种。

4. 如权利要求1所述的水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料,其特征在于:所述阻燃剂为磷酸酯,所述磷酸酯为磷酸三(1-氯-2-丙基)酯、磷酸三(2,3-二氯丙基)酯中的一种或两种,所述磷酸酯的粘度小于 $300Pa \cdot s$ 。

5. 如权利要求1所述的水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料的制造方法,其特征在于:包括以下具体步骤:

(1) 制备组合聚醚

将权利要求1中配方成分分别加入到混合釜中,常温搅拌分散2-4小时,过滤出微量机械杂质,得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚;

(2) 发泡

将步骤(1)中得到的水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯按照重量比1:(1-1.8)进行配比,在板材机、喷涂机、浇注机上进行发泡,得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料。

水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明属于阻燃聚氨酯节能材料生产及建筑节能技术领域,特别涉及水发泡聚氨酯硬泡材料及其制造方法。

背景技术

[0002] 我国是一个气候特征复杂的大国,如严寒的东北地区,夏热冬寒的长江中游地区,这使得我国建筑建材的能耗非常大。北方地区的冬季采暖等,其能耗占全国总能耗的27.3%。但是由于材料、技术和工艺的问题,我国传统建筑单位面积采暖能耗是国际上气候条件相近的发达国家的2-3倍。国家颁布的《节能中长期专项规划》规定“十三.五”期间新建建筑要严格执行节能标准,同时对现有建筑要逐步施行绝热保温改造。全面实行65%的节能标准,一线城市实行75%的节能标准。

[0003] 目前我国使用的保温节能材料主要包括以下几种:泡沫型保温材料、复合硅酸盐保温材料、硅酸钙绝热制品保温材料。

[0004] 在国内使用的泡沫型保温材料主要是EPS保温材料;而聚氨酯(PU)保温材料与EPS保温材料相比,导热系数更低,50mm厚的PU硬质泡沫塑料的保温效果相当于80-100mm厚的EPS。特别是在北方寒冷地区实现节能65%时,EPS接缝漏水,存在严重的冻融现象,脱落现象严重。

[0005] 普通硬质聚氨酯泡沫塑料一般采用低沸点烃类化合物氟氯烃(F11、141B)作为发泡剂,然而近年来发现该类化合物是破坏地球臭氧层的元凶。氢氯氟烃(HCFC)类也具有一定的臭氧除去功能和产生温室效应,所以原有的聚氨酯发泡系统必须被替代,因此全水发泡技术越来越受到了人们的青睐。

[0006] 而普通全水发泡硬质聚氨酯泡沫塑料存在许多不足,如体系粘度太大,流动性差,发泡不均而导致泡孔粗大,导热系数偏大,泡沫体发脆等。

发明内容

[0007] 为了解决现有技术存在的上述问题,本发明提供了一种水发泡三聚氰胺聚氨酯硬泡材料及其制造方法。以耐高温无机杂化三聚氰胺树脂多元醇或无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂、乳化剂、复合催化剂、磷酸酯阻燃剂、发泡剂,如水或水玻璃为主要原材料,经搅拌分散,分别制备全水发泡B1级阻燃三聚氰胺聚氨酯板材、喷涂、浇注组合聚醚,然后与异氰酸酯MDI在板材机、喷涂机、浇注机上发泡,即得本发明的环保型全水发泡B1级阻燃无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料。

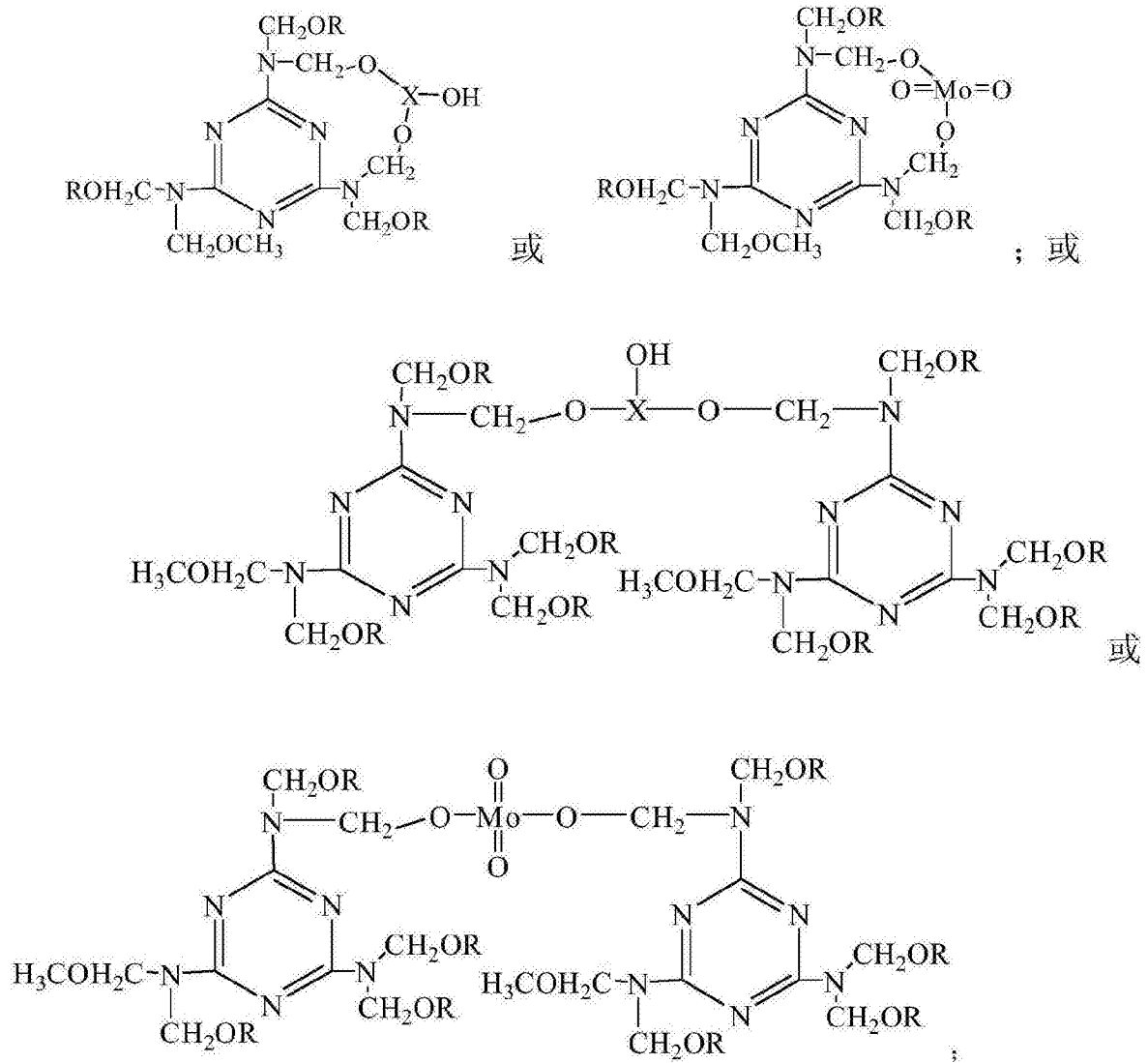
[0008] 本发明所采用的技术方案如下:

[0009] 水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料,该材料是由无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯发泡形成的硬泡材料,其特征在于:

[0010] 水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料,该材料是由无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯发泡形成的硬泡材料,其特征在于:

- [0011] 所述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚,按重量份数比,配方如下:
- [0012] 无机杂化三聚氰胺树脂多元醇
或无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂 58.5-62.5 份;
乳化剂 1-2 份;
- [0013] 复合催化剂 4-5 份;
阻燃剂 20-30 份;
水 3-5.5 份;
- [0014] 或
- [0015] 所述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚,按重量份数比,配方如下:
- [0016] 无机杂化三聚氰胺树脂多元醇
或无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂 57.5-60.5 份;
乳化剂 1-2 份;
- [0017] 复合催化剂 4-5 份;
阻燃剂 20-30 份;
- [0018] 水玻璃 3.9-7.7 份。
- [0019] 所述乳化剂为硅油,所述硅油为硬泡硅油。
- [0020] 所述复合催化剂为醋酸钾、五甲基二亚乙基三胺、1,3,5-三(二甲氨基丙基)六氢三嗪、三甲基-N-2羟丙基己酸、三亚乙基二胺、N,N-二甲基苯胺或二月桂酸二丁基锡中的两种或几种。
- [0021] 所述阻燃剂为磷酸酯,所述磷酸酯为磷酸三(1-氯-2-丙基)酯、磷酸三(2,3-二氯丙基)酯中的一种或两种,所述磷酸酯的粘度小于300Pa·s。
- [0022] 所述的无机杂化三聚氰胺树脂多元醇分子结构如下:

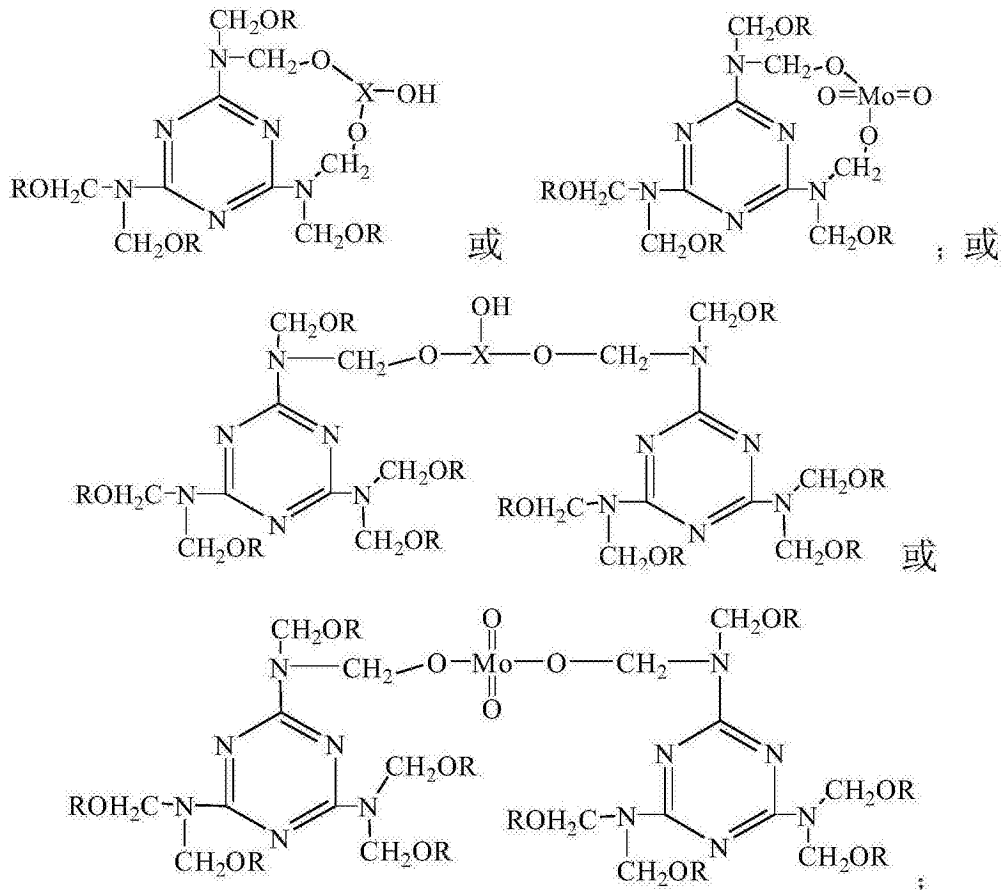
[0023]



[0024] 所述分子结构中的X为无机杂化元素,包括B或Sb中的一种;

[0025] 所述分子结构中的R为 $-(CH_2)_nOH$ 或 $-(CH_2)_mO(CH_2)_mOH$ 或[0026] $-(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_kOH$ 或 $-O(CH_2)_pCH(OH)CH_2OH$ 其中 $2 \leq n \leq 6, 2 \leq m \leq 6, 2 \leq p \leq 6, 2 \leq k \leq 41$ 。

[0027] 所述的无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂分子结构如下:



[0029] 所述分子结构中的X为无机杂化元素,包括B或Sb中的一种;

[0030] 所述分子结构中的R为 $-(CH_2)_nOH$ 或 $-(CH_2)_mO(CH_2)_mOH$ 或

[0031] $-(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_kOH$ 或 $-O(CH_2)_pCH(OH)CH_2OH$,其中 $2 \leq n \leq 6$, $2 \leq m \leq 6$, $2 \leq p \leq 6$, $2 \leq k \leq 41$ 。

[0032] 水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料的制造方法,其特征在于:包括以下具体步骤:

[0033] (1) 制备组合聚醚

[0034] 将权利要求1中配方成分分别加入到混合釜中,常温搅拌分散2-4小时,过滤出微量机械杂质,得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚;

[0035] (2) 发泡

[0036] 将步骤(1)中得到的水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯按照重量比1:(1-1.8)进行配比,在板材机、喷涂机、浇注机上进行发泡,得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料。

[0037] 本发明的上述技术方案与现有技术相比,具有以下优点:

[0038] 1、本发明专利的硬泡材料不含有低沸点烃类化合物氟氯烃和氢氯氟烃类化合物,用水发泡,不破坏臭氧层、不产生温室效应,环保,同时该材料制备时采用了无机杂化的三聚氰胺树脂多元醇,无机杂化元素的引入提高了阻燃性能,与未杂化之前的树脂相比,耐高温性能提高 $50^\circ C$ 以上,阻燃性能提高了至少20%,在保证物理性能的同时,阻燃性能优异,其氧指数大于30%,符合GB8624-2012标准B1级要求。

[0039] 2、本发明的制造方法利用低粘度磷酸酯对水发泡B1级阻燃三聚氰胺聚氨酯组合

聚醚进行有效的稀释,克服了水发泡聚氨酯组合聚醚粘度太大,流动性差,发泡不均而导致泡孔粗大,导热系数偏大,泡沫体发脆、强度低等缺陷。同时提供磷-氮阻燃体系的磷源,提高了全水发泡三聚氰胺聚氨酯泡沫材料的阻燃性能。

[0040] 3、本发明利用低粘度磷酸酯,有效的改进了全水发泡B1级阻燃三聚氰胺聚氨酯组合聚醚的粘度,使得本发明的全水发泡B1级阻燃三聚氰胺聚氨酯硬泡材料可以喷涂、可以用浇注机浇注、可以用高压板材机成型,制成保温材料。

[0041] 4、本发明专利制造的聚氨酯硬泡材料,不需要使用价格昂贵的高阻燃磷酸酯阻燃剂,使泡沫成本大为的降低,降低了30%以上,经济性更合理。

[0042] 5、本发明的发泡材料和同类产品相比具有明显的技术优势和经济优势,为建筑节能提供了环保、B1级阻燃、发明防水一体化的保温材料。可在建筑领域、石油化工领域、冷库保冷等领域中广泛使用,将产生极大的经济效益,同时对国家完成执行蒙特利尔协议计划,减少大气温室效应,保护大气臭氧层具有巨大的社会效益。

具体实施方式

[0043] 下面结合具体实施例详细说明本发明,但本发明并不局限于具体实施例。

[0044] 实施例1

[0045] 水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料,该材料是由无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯发泡形成的硬泡材料,无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚,按重量份数比,配方如下:

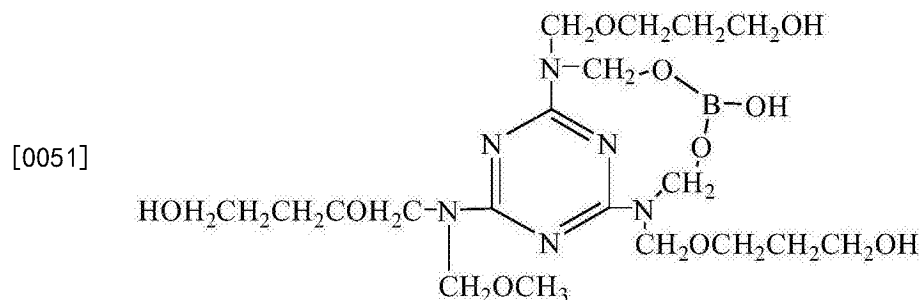
无机杂化三聚氰胺树脂多元醇	58.5 份;
硅油	2 份;
[0046] 复合催化剂	5 份;
磷酸酯	30 份;
水	5.5 份;

[0047] 乳化剂为硬泡硅油。

[0048] 复合催化剂为醋酸钾和五甲基二亚乙基三胺。

[0049] 阻燃剂为磷酸酯,磷酸酯为磷酸三(1-氯-2-丙基)酯,磷酸酯的粘度为290Pa·s。

[0050] 无机杂化三聚氰胺树脂多元醇具体为硼杂化三聚氰胺树脂丙二醇,其分子结构式及制备方法如下:



[0052] 原料配比:

	原料名称	分子量	千摩尔数	质量 Kg
[0053]	六羟甲基三聚氰胺	306.28	4.0	1225.1
	甲醇	32.00	40.0	1280.0
	四水八硼酸钠	412.52	0.3	123.8
[0054]	丙二醇	76.09	12.0	913.1

[0055] (1) 醚化反应

[0056] 按上述比例将六羟甲基三聚氰胺和甲醇加入反应釜中,加酸调节pH为2.5,在35℃的条件下,搅拌速度为60转/分钟,保温120min进行醚化反应,得到醚化三聚氰胺树脂;

[0057] (2) 碱中和

[0058] 在转速40转/分钟条件下搅拌,加碱调节pH为8.0,该碱中和过程保持温度低于50℃;

[0059] (3) 杂化反应

[0060] 向反应釜中加入四水八硼酸钠和水,升温到100℃反应2小时,在80℃的条件下,常压蒸出甲醇,在100℃的条件下,在真空度为0.090MPa条件下蒸出水,至含水量达到0.5%以下;

[0061] (4) 冷却过滤

[0062] 冷却到60℃,加入2%硅藻土助滤剂,用过滤机过滤出盐,得到硼杂化醚化三聚氰胺树脂;

[0063] (5) 醚交换反应

[0064] 加入丙二醇,及盐酸,在100℃下,进行醚交换反应,常压下不断蒸出生成的甲醇,至计量蒸出的甲醇质量达到理论量,醚交换完成;

[0065] (6) 蒸馏脱除残留的甲醇

[0066] 在真空度0.090MPa,温度95℃的条件下,蒸出残存的甲醇,冷却到室温,即得到硼杂化三聚氰胺树脂丙二醇,收率99.0%。

[0067] 上述水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料的制造方法,其特征在于:包括以下具体步骤:

[0068] (1) 制备组合聚醚

[0069] 将上述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚配方成分分别加入到混合釜中,常温搅拌分散2小时,过滤出微量机械杂质,得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚;

[0070] (2) 发泡

[0071] 将步骤(1)中得到的水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯按照重量比1:1进行配比,在板材机、喷涂机、浇注机上进行发泡,得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料。

[0072] 实施例2

[0073] 水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料,该材料是由无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯发泡形成的硬泡材料,其特征在于:

[0074] 水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料,该材料是由无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯发泡形成的硬泡材料,其特征在于:

[0075] 所述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚,按重量份数比,配方如下:

无机杂化三聚氰胺树脂多元醇 62.5 份;

乳化剂 1 份;

[0076] 复合催化剂 4 份;

阻燃剂 20 份;

水 3 份;

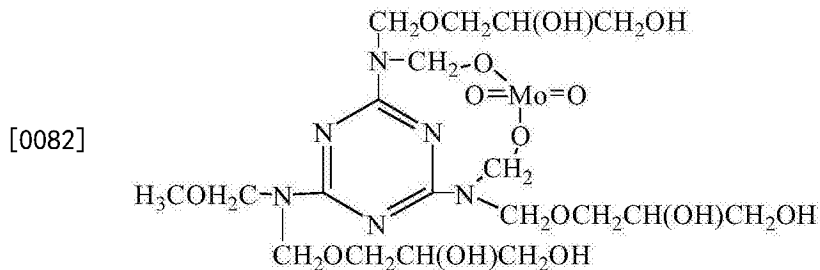
[0077] 乳化剂为硬泡硅油。

[0078] 复合催化剂为五甲基二亚乙基三胺、1,3,5-三(二甲氨基丙基)六氢三嗪、三甲基-N-2羟丙基己酸和二月桂酸二丁基锡。

[0079] 阻燃剂为磷酸酯,磷酸酯为磷酸三(2,3-二氯丙基)酯,磷酸酯的粘度为285Pa·s。

[0080] 无机杂化三聚氰胺树脂多元醇具体为钼杂化三聚氰胺树脂丙三醇

[0081] 分子结构式:



[0083] 原料配比:

原料名称	分子量	千摩尔数	质量 Kg
六羟甲基三聚氰胺	306.28	4.0	1225.1
甲醇	32.00	40.0	1280.0
钼酸钠	214.95	2.4	580.7
丙三醇	92.09	12.0	1105.08

[0085] (1) 醚化反应

[0086] 按上述比例将六羟甲基三聚氰胺和甲醇加入反应釜中,加硝酸调节pH为5.0,在50℃的条件下,搅拌速度为70转/分钟,保温100min进行醚化反应,得到醚化三聚氰胺树脂;

[0087] (2) 碱中和

[0088] 在转速70转/分钟条件下搅拌,加碱调节pH为8.6,该碱中和过程保持温度低于50℃;

[0089] (3) 杂化反应

[0090] 向反应釜中加入钼酸钠和水,升温到105℃反应1.5小时,在90℃的条件下,常压蒸出甲醇,在105℃的条件下,在真空度为0.095MPa条件下蒸出水,至含水量达到0.5%以下;

[0091] (4) 冷却过滤

[0092] 冷却到70℃,加入2.5%硅藻土助滤剂,用过滤机过滤出盐,得到钼杂化醚化三聚氰胺树脂;

[0093] (5) 醚交换反应

[0094] 加入丙三醇,及硝酸,在105℃下,进行醚交换反应,常压下不断蒸出生成的甲醇,

至计量蒸出的甲醇质量达到理论量,醚交换完成;

[0095] (6) 蒸馏脱除残留的甲醇

[0096] 在真空度0.1MPa,温度105℃的条件下,蒸出残存的甲醇,冷却到室温,即得到无机杂化三聚氰胺树脂多元醇,收率98.0%。

[0097] 上述水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料的制造方法,其特征在于:包括以下具体步骤:

[0098] (1) 制备组合聚醚

[0099] 将上述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚配方成分分别加入到混合釜中,常温搅拌分散4小时,过滤出微量机械杂质,得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚;

[0100] (2) 发泡

[0101] 将步骤(1)中得到的水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯按照重量比1:1.8进行配比,在板材机、喷涂机、浇注机上进行发泡,得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料。

[0102] 实施例3

[0103] 水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料,该材料是由无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯发泡形成的硬泡材料,其特征在于:

[0104] 水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料,该材料是由无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯发泡形成的硬泡材料,其特征在于:

[0105] 所述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚,按重量份数比,配方如下:

无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂	60 份;
乳化剂	1.5 份;
[0106] 复合催化剂	4.5 份;
阻燃剂	25 份;
水	4.5 份;

[0107] 乳化剂为硬泡硅油。

[0108] 复合催化剂为1,3,5-三(二甲氨基丙基)六氢三嗪、三亚乙基二胺和N,N-二甲基苯胺。

[0109] 阻燃剂为磷酸酯,磷酸酯为磷酸三(1-氯-2-丙基)酯和磷酸三(2,3-二氯丙基)酯,磷酸酯的粘度为269Pa·s。

[0110] 无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂具体为锑杂化二乙二醇醚化三聚氰胺树脂,其分子结构式和制备方法如下:

[0111] 分子结构式:

组合聚醚与聚合异氰酸酯发泡形成的硬泡材料,其特征在于:

[0133] 所述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚,按重量份数比,配方如下:

无机杂化三聚氰胺树脂多元醇 57.5 份;

乳化剂 2 份;

[0134] 复合催化剂 5 份;

阻燃剂 30 份;

水玻璃 7.7 份。

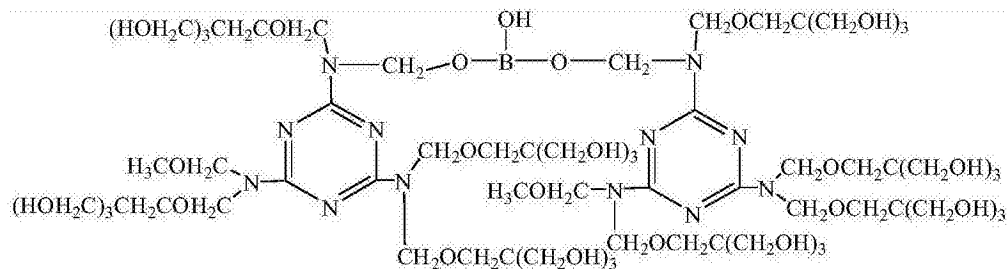
[0135] 乳化剂为硬泡硅油。

[0136] 复合催化剂为1,3,5-三(二甲氨基丙基)六氢三嗪、三甲基-N-2羟丙基己酸、三亚乙基二胺、N,N-二甲基苯胺和二月桂酸二丁基锡

[0137] 阻燃剂为磷酸酯,磷酸酯为磷酸三(2,3-二氯丙基)酯,磷酸酯的粘度为280Pa·s。

[0138] 无机杂化三聚氰胺树脂多元醇具体为硼杂化三聚氰胺树脂季戊四醇,其分子结构和制备方法如下:

[0139] 分子结构式:



[0141] 原料配比:

原料名称	分子量	千摩尔数	质量 Kg
六羟甲基三聚氰胺	306.28	4.0	1225.1
甲醇	32.00	40.0	1280.0
四水八硼酸钠	412.52	0.3	123.8
季戊四醇	136.15	16.0	2178.4

[0143] (1) 醚化反应

[0144] 按上述比例将六羟甲基三聚氰胺和甲醇加入反应釜中,加盐酸调节pH为3.5,在55℃的条件下,搅拌速度为70转/分钟,保温80min进行醚化反应,得到醚化三聚氰胺树脂;

[0145] (2) 碱中和

[0146] 在转速60转/分钟条件下搅拌,加碱调节pH为8.5,该碱中和过程保持温度低于50℃;

[0147] (3) 杂化反应

[0148] 向反应釜中加入无机杂化化合物和水,升温到105℃反应1小时,在90℃的条件下,常压蒸出甲醇,在100℃的条件下,在真空度为0.090MPa条件下蒸出水,至含水量达到0.5%以下;

[0149] (4) 冷却过滤

[0150] 冷却到70℃,加入2%硅藻土助滤剂,用过滤机过滤出盐,得到硼杂化醚化三聚氰

胺树脂；

[0151] (5) 醚交换反应

[0152] 加入季戊四醇,及盐酸在105℃下,进行醚交换反应,常压下不断蒸出生成的甲醇,至计量蒸出的甲醇质量达到理论量,醚交换完成;

[0153] (6) 蒸馏脱除残留的甲醇

[0154] 在真空度0.090MPa,温度100℃的条件下,蒸出残存的甲醇,冷却到室温,即得到无机杂化三聚氰胺树脂多元醇,收率98.0%。

[0155] 上述水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料的制造方法,其特征在于:包括以下具体步骤:

[0156] (1) 制备组合聚醚

[0157] 将上述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚配方成分分别加入到混合釜中,常温搅拌分散2小时,过滤出微量机械杂质,得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚;

[0158] (2) 发泡

[0159] 将步骤(1)中得到的水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯按照重量比1:1进行配比,在板材机、喷涂机、浇注机上进行发泡,得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料。

[0160] 实施例5

[0161] 水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料,该材料是由无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯发泡形成的硬泡材料,其特征在于:

[0162] 水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料,该材料是由无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯发泡形成的硬泡材料,其特征在于:

[0163] 所述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚,按重量份数比,配方如下:

无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂	60.5 份;
乳化剂	1 份;
[0164] 复合催化剂	4 份;
阻燃剂	20 份;
水玻璃	3.9 份。

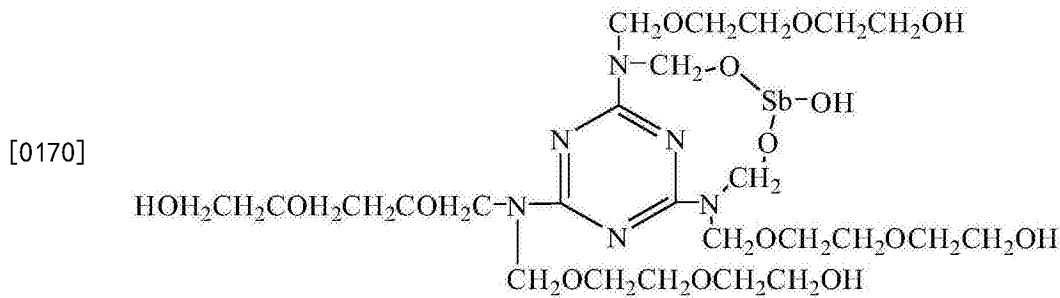
[0165] 乳化剂为硬泡硅油。

[0166] 复合催化剂为醋酸钾、三甲基-N-2羟丙基己酸、三亚乙基二胺和N,N-二甲基苯胺。

[0167] 阻燃剂为磷酸酯,磷酸酯为磷酸三(1-氯-2-丙基)酯和磷酸三(2,3-二氯丙基)酯,磷酸酯的粘度为289Pa·s。

[0168] 无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂具体为锶杂化二乙二醇醚化三聚氰胺树脂,其分子结构和制备方法如下:

[0169] 分子结构式:



[0171] 原料配比：

原料名称	分子量	千摩尔数	质量 Kg
[0172] 六羟甲基三聚氰胺	306.28	4.0	1225.1
三氧化二锑	291.52	1.2	349.8
二乙二醇	106.12	17.0	1804.0

[0173] (1) 醚化反应

[0174] 按上述比例将六羟甲基三聚氰胺和二乙二醇加入反应釜中，加酸调节pH为5.5，在65℃的条件下，搅拌速度为80转/分钟，保温30min进行醚化反应，得到二乙二醇醚化三聚氰胺树脂；

[0175] (2) 碱中和

[0176] 在转速80转/分钟条件下进行搅拌，加碱调节pH为9.0，该碱中和过程保持温度低于50℃；

[0177] (3) 杂化反应

[0178] 向反应釜中加入三氧化二锑和水，升温到110℃反应0.5小时，杂化反应完成；

[0179] (4) 蒸馏脱除残留的多元醇

[0180] 在真空度0.1MPa，温度100℃的条件下，蒸出步骤(1)中加入的残存的二乙二醇；

[0181] (5) 冷却过滤

[0182] 冷却到80℃，加入2.5%硅藻土助滤剂，用过滤机过滤出盐，得到锑杂化二乙二醇醚化三聚氰胺树脂，收率98.5%。

[0183] 上述水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料的制造方法，其特征在于：包括以下具体步骤：

[0184] (1) 制备组合聚醚

[0185] 将上述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚配方成分分别加入到混合釜中，常温搅拌分散3小时，过滤出微量机械杂质，得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚；

[0186] (2) 发泡

[0187] 将步骤(1)中得到的水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯按照重量比1:1.5进行配比，在板材机、喷涂机、浇注机上进行发泡，得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料。

[0188] 实施例6

[0189] 水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料，该材料是由无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯发泡形成的硬泡材料，其特征在于：

[0190] 水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料，该材料是由无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯发泡形成的硬泡材料，其特征在于：

[0191] 所述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚,按重量份数比,配方如下:

无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂 59 份;
乳化剂 1.5 份;

[0192] 复合催化剂 4.4 份;

阻燃剂 26 份;

水玻璃 5.6 份。

[0193] 乳化剂为硬泡硅油。

[0194] 复合催化剂为醋酸钾、三甲基-N-2羟丙基己酸和三亚乙基二胺。

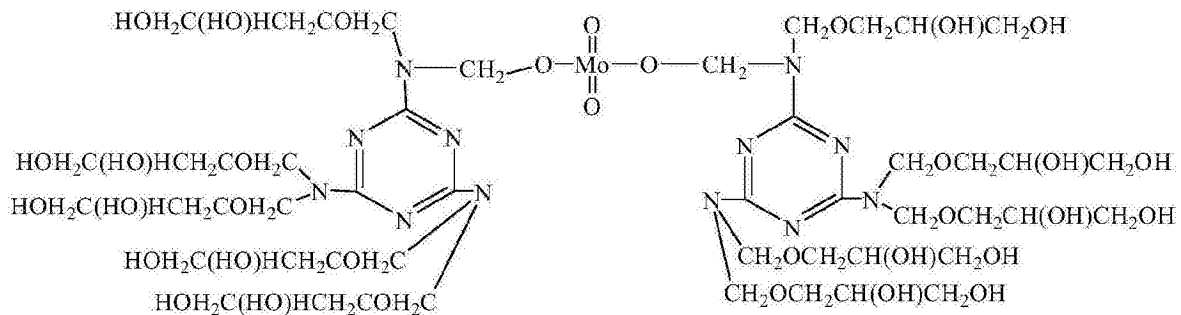
[0195] 阻燃剂为磷酸酯,磷酸酯为磷酸三(1-氯-2-丙基)酯,磷酸酯的粘度为276Pa·s。

[0196] 无机杂化多元醇醚化三聚氰胺树脂具体为

[0197] 钼杂化丙三醇醚化三聚氰胺树脂的制备

[0198] 分子结构式:

[0199]



[0200] 原料配比:

原料名称	分子量	千摩尔数	质量 Kg
六羟甲基三聚氰胺	306.28	4.0	1225.1
钼酸钠	214.95	2.4	580.7
丙三醇	92.09	21.0	1933.9

[0201]

[0202] (1) 醚化反应

[0203] 按上述比例将六羟甲基三聚氰胺和丙三醇加入反应釜中,加酸调节pH为4.5,在40℃的条件下,搅拌速度为65转/分钟,保温90min进行醚化反应,得到丙三醇醚化三聚氰胺树脂;

[0204] (2) 碱中和

[0205] 在转速70转/分钟条件下进行搅拌,加碱调节pH为8.5,该碱中和过程保持温度低于50℃;

[0206] (3) 杂化反应

[0207] 向反应釜中加入钼酸钠和水,升温到105℃反应1.5小时,杂化反应完成;

[0208] (4) 蒸馏脱除残留的多元醇

[0209] 在真空度0.1MPa,温度120℃的条件下,蒸出步骤(1)中加入的残存的丙三醇;

[0210] (5) 冷却过滤

[0211] 冷却到75℃,加入2%硅藻土助滤剂,用过滤机过滤出盐,得到钼杂化丙三醇醚化

三聚氰胺树脂,收率98.2%。

[0212] 上述水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料的制造方法,其特征在于:包括以下具体步骤:

[0213] (1) 制备组合聚醚

[0214] 将上述无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚配方成分分别加入到混合釜中,常温搅拌分散4小时,过滤出微量机械杂质,得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚;

[0215] (2) 发泡

[0216] 将步骤(1)中得到的水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯组合聚醚与聚合异氰酸酯按照重量比1:1.8进行配比,在板材机、喷涂机、浇注机上进行发泡,得到水发泡无机杂化三聚氰胺聚氨酯硬泡材料。