



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104151517 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 19

(21) 申请号 201410389137.0	<i>C08K 5/5333</i> (2006. 01)
(22) 申请日 2014. 08. 08	<i>C08K 5/3492</i> (2006. 01)
(71) 申请人 甘肃科正建筑科技有限责任公司	<i>C08K 3/32</i> (2006. 01)
地址 730000 甘肃省兰州市城关区甘南路	<i>C08K 3/02</i> (2006. 01)
663 号	<i>C08G 101/00</i> (2006. 01)

(72) 发明人 冉炯

(74) 专利代理机构 甘肃省知识产权事务中心
62100

代理人 赵立权

(51) Int. Cl.

C08G 18/50 (2006. 01)

C08G 18/48 (2006. 01)

C08G 18/42 (2006. 01)

C08K 9/04 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

C08K 5/521 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡
外墙保温材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料, 是由黑料和白料按照质量比 1. 5-1. 8:1 发泡制备而得 ;其中 :所述黑料为异氰酸酯类 ;所述白料由如下重量份的组分组成 : 结构型阻燃聚醚多元醇 20-30 份, 聚醚多元醇 40-60 份, 聚酯多元醇 40-60 份, 胺类催化剂 5-15 份, 三聚催化剂 1-5 份, 稳定剂 1-5 份, 无卤阻燃剂 5-10 份, 复合无机阻燃剂 5-10 份, 疏水性有机改性粘土 3-5 份, 发泡剂 5-10 份。本发明产品同时具有较高的阻燃性和良好的力学性能, 燃烧性能能够达到不燃级(A 级) ;采用的阻燃剂毒性低, 不挥发, 热稳定性好, 不析出, 阻燃效果持久, 使得本发明产品具有更高的安全性。

1. 一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料，其特征在于，由黑料和白料按照质量比 1.5-1.8:1 发泡制备而得；其中：

所述黑料为异氰酸酯类；

所述白料由如下重量份的组分组成：结构型阻燃聚醚多元醇 20-30 份，聚醚多元醇 40-60 份，聚酯多元醇 40-60 份，胺类催化剂 5-15 份，三聚催化剂 1-5 份，稳定剂 1-5 份，无卤阻燃剂 5-10 份，复合无机阻燃剂 5-10 份，疏水性有机改性粘土 3-5 份，发泡剂 5-10 份。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料，其特征在于，所述异氰酸酯类优选甲苯二异氰酸酯、聚合二苯基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多异氰酸酯中的一种或者两种以上。

3. 根据权利要求 1 所述的一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料，其特征在于，所述结构型阻燃聚醚多元醇是由磷酸三苯酯、二乙醇胺和醛溶液按 10-20 : 10-20 : 5-10 的质量比在 0-10℃ 下先进行反应合成含氮磷结构的起始剂，然后起始剂与环氧己烷按 10-20 : 1-5 的质量比在室温下反应制得。

4. 根据权利要求 1 所述的一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料，其特征在于，所述聚醚多元醇选自聚氧化丙烯多元醇、聚四氢呋喃多元醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚多元醇中的一种或者两种以上。

5. 根据权利要求 1 所述的一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料，其特征在于，所述聚酯多元醇选自脂肪族聚酯多元醇、芳香族聚酯多元醇或脂环族聚酯多元醇中的一种或两种以上。

6. 根据权利要求 1 所述的一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料，其特征在于，所述胺类催化剂选自脂肪族胺类催化剂、脂环族胺类催化剂、醇胺类催化剂、芳香族胺类催化剂中的一种或两种以上。

7. 根据权利要求 1 所述的一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料，其特征在于，所述三聚催化剂选用 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚。

8. 根据权利要求 1 所述的一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料，其特征在于，所述无卤阻燃剂为有机磷系阻燃剂，优选磷酸三(2-氯乙基)酯、甲基膦酸二甲酯、三(2,3-二溴丙基)聚异氰酸酯中一种或者两种以上。

9. 根据权利要求 1 所述的一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料，其特征在于，所述复合无机阻燃剂是由微细粒的三聚氰胺、聚磷酸铵和红磷按 5-10 : 5-10 : 1-5 的质量比混合而成。

10. 一种权利要求 1 所述高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料的制备方法，其特征在于，是在室温下，先将结构型阻燃聚醚多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、胺类催化剂、三聚催化剂、稳定剂、无卤阻燃剂均匀混合得到起始白料，发泡前半小时加入复合无机阻燃剂、有机改性粘土和发泡剂，混合均匀后即得白料；然后将黑料和白料按照质量比 1.5-1.8:1 混合，充分搅拌后发泡即得。

一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料 及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于外墙保温材料技术领域,具体涉及一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 我国建筑节能领域目前大规模使用的有机保温材料主要有 EPS (聚苯乙烯泡沫)、PS (挤塑聚苯乙烯泡沫)和 PU (聚氨酯泡沫),均属易燃有机保温材料,其优点是质轻、保温、隔热性好;缺点是防火安全性差、易老化、易燃烧且燃烧分解产生大量有毒烟雾,导致频繁引发建筑火灾事故。而在上述有机保温材料中,又以 PU (聚氨酯泡沫)的应用更为广泛。

[0003] 随着 GB20286-2012 “公共场所阻燃制品及组件燃烧性能要求及标示”和 GB8624-2012 “建筑材料燃烧性能分级方法”的颁布实施,聚氨酯在防火性能方面面临巨大的挑战。因此具有较高阻燃性能的聚氨酯硬泡保温材料将会得到越来越广泛的重视和应用。

[0004] 目前,提高聚氨酯泡沫阻燃性的途径主要有两种:(1) 在配方中添加含氯、溴、磷等元素的阻燃剂;(2) 对聚氨酯进行改性处理。采用添加阻燃剂的办法可将硬泡聚氨酯的氧指数提高到 26 左右,国内企业应用复合阻燃剂的方法,成功地研制出氧指数为 28 的硬泡聚氨酯体系,达到 GB8624-2006 规定中的 B1 难燃级的硬泡聚氨酯。但其缺点是制成的组合聚醚保质期较短,大量阻燃剂的使用,影响了泡沫的硬度和发泡工艺,制成的保温板尺寸稳定性较差,不利于大规模推广使用。

[0005] 也有采用高阻燃树脂对组合聚醚进行改性,以期在提高阻燃性的同时保持其优异的力学性能。然而改性所用的热固性酚醛树脂虽然绝热耐热性能好,但其力学性能存在较大缺陷,因此,制成的酚醛树脂和溴化环氧树脂混合白料存在着水分含量较高,尺寸不稳定,所得聚氨酯泡沫硬度不够的问题。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于针对现有技术存在的问题,提供一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料。该聚氨酯硬泡材料具有优异的阻燃性能,同时还具有良好的压缩强度和尺寸稳定性。

[0007] 本发明的另一目的在于提供上述高阻燃聚氨酯改性的异氰酸酯硬泡外墙保温材料的制备方法。

[0008] 为此,本发明采用如下技术方案:

一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料,由黑料和白料按照质量比 1.5-1.8:1 发泡制备而得;其中:

所述黑料为异氰酸酯类;

所述白料由如下重量份的组分组成:结构型阻燃聚醚多元醇 20-30 份,聚醚多元醇

40-60 份, 聚酯多元醇 40-60 份, 胺类催化剂 5-15 份, 三聚催化剂 1-5 份, 稳定剂 1-5 份, 无卤阻燃剂 5-10 份, 复合无机阻燃剂 5-10 份, 疏水性有机改性粘土 3-5 份, 发泡剂 5-10 份。

[0009] 所述异氰酸酯类优选甲苯二异氰酸酯 (TDI)、聚合二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)、多亚甲基多异氰酸酯 (PAPI) 中的一种或者两种以上。

[0010] 所述结构型阻燃聚醚多元醇是由磷酸三苯酯、二乙醇胺和醛溶液按 10-20 : 10-20 : 5-10 的质量比在 0-10℃ 下先进行反应合成含氮磷结构的起始剂, 然后起始剂与环氧己烷按 10-20 : 1-5 的质量比在室温下反应制得。

[0011] 所述聚醚多元醇选自聚氧化丙烯多元醇、聚四氢呋喃多元醇、四氢呋喃-氧化丙烯共聚多元醇中的一种或者两种以上。

[0012] 所述聚酯多元醇选自脂肪族聚酯多元醇、芳香族聚酯多元醇或脂环族聚酯多元醇中的一种或两种以上。

[0013] 所述胺类催化剂选自脂肪族胺类催化剂、脂环族胺类催化剂、醇胺类催化剂、芳香族胺类催化剂中的一种或两种以上。

[0014] 其中, 所述脂肪族胺类催化剂选自 N, N- 二甲基环己胺、双(2-二甲氨基乙基)醚、N, N, N', N' - 四甲基亚烷基二胺、三乙胺、三乙烯二胺、N, N- 二甲基苄胺中的一种或两种以上;

所述脂环族胺类催化剂选自固胺、N- 乙基吗啉、NMM、N, N'- 二乙基哌嗪中的一种或两种以上;

所述醇胺类催化剂选自三乙醇胺和 / 或 DMEA;

所述芳香族胺类催化剂选自吡啶和 / 或 N, N- 二甲基吡啶。

[0015] 所述三聚催化剂选用 2, 4, 6- 三(二甲氨基甲基) 苯酚(简称 DMP-30)。

[0016] 所述稳定剂为有机硅泡沫稳定剂, 优选泡沫稳定剂 AK-8805。

[0017] 所述无卤阻燃剂为有机磷系阻燃剂, 优选磷酸三(2-氯乙基)酯、甲基膦酸二甲酯、三(2, 3- 二溴丙基) 聚异氰酸酯中一种或者两种以上。上述无卤阻燃剂与聚氨酯体系相容性好, 加入后体系能保持长时间的稳定性, 并且对聚氨酯硬泡本身的力学性能影响较好, 在聚氨酯硬泡系统中使用阻燃抑烟效果较好。

[0018] 所述复合无机阻燃剂是由微细粒的三聚氰胺、聚磷酸铵和红磷按 5-10 : 5-10 : 1-5 的质量比混合而成。

[0019] 所述有机改性粘土为微米级。

[0020] 一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料的制备方法, 是在室温下, 先将结构型阻燃聚醚多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、胺类催化剂、三聚催化剂、稳定剂、无卤阻燃剂均匀混合得到起始白料, 发泡前半小时加入复合无机阻燃剂、有机改性粘土和发泡剂, 混合均匀后即得白料; 然后将黑料和白料按照质量比 1.5-1.8:1 混合, 充分搅拌后发泡即得。

[0021] 所述搅拌时间为 10-20s, 搅拌速度为 1500-2000r/min。

[0022] 本发明从影响硬泡聚氨酯泡沫阻燃效果的两个主要方面同时入手, 一方面, 引入微细粒的复合无机阻燃剂和微米级的有机改性粘土, 在多元醇中形成了一个稳定的触变分散体系。而且复合无机阻燃剂和有机改性粘土的优越性在于毒性低, 不挥发, 热稳定性好,

不析出,阻燃效果持久。

[0023] 另一方面,在异氰酸酯即所述黑料中加入 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚(DMP-30),使得异氰酸酯基团发生三聚反应,形成六元杂环,最终能够使合成的聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬质泡沫材料具有良好的阻燃性和耐热性能。

[0024] 同时在组合聚醚体系中引入了结构型阻燃聚醚多元醇,使得泡沫的压缩强度、尺寸稳定性和氧指数均有明显提高。其原因在于,结构型阻燃聚醚分子链上带有刚性链段,且能参与聚氨酯凝胶反应,对泡沫交联有相当的贡献,对最终硬泡产品的压缩强度提高非常明显,使产品在较低密度下可表现出高的压缩强度。

[0025] 综上,本发明的有益效果在于:本发明产品同时具有较高的阻燃性和良好的力学性能,燃烧性能能够达到不燃级(A级);采用的阻燃剂毒性低,不挥发,热稳定性好,不析出,阻燃效果持久,使得本发明产品具有更高的安全性。

具体实施方式

[0026] 实施例 1

一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料,由黑料和白料按照质量比 1.5:1 发泡制备而得;

所述黑料选用甲苯二异氰酸酯(TDI);

所述白料由如下重量份的组分组成:结构型阻燃聚醚多元醇 25 份,聚醚多元醇 40 份,聚酯多元醇 50 份,胺类催化剂 5 份,三聚催化剂 3 份,稳定剂 1 份,无卤阻燃剂 5 份,复合无机阻燃剂 10 份,疏水性有机改性粘土 3 份,发泡剂 5 份。

[0027] 所述结构型阻燃聚醚多元醇是由磷酸三苯酯、乙二醇胺和甲醛溶液按 10:20:5 的质量比在 0-10°C 下先进行反应合成含氮磷结构的起始剂,然后起始剂与环氧己烷按 10:3 的质量比在室温下反应制得。

[0028] 所述聚醚多元醇由 20 份聚氧化丙烯多元醇和 20 份聚四氢呋喃多元醇构成;所述聚酯多元醇选用聚酯 400A;所述胺类催化剂选用三乙醇胺;所述三聚催化剂选用 2,4,6-三(二甲胺基甲基)苯酚;所述稳定剂选用 AK-8805;所述无卤阻燃剂选用磷酸三(2-氯乙基)酯;所述复合无机阻燃剂由微细粒的三聚氰胺、聚磷酸铵和红磷按 5:8:3 的质量比混合而成。

[0029] 所述硬泡保温材料的制备方法为:室温下,先将结构型阻燃聚醚多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、胺类催化剂、三聚催化剂、稳定剂、无卤阻燃剂均匀混合得到起始白料,发泡前半小时加入复合无机阻燃剂、有机改性粘土和发泡剂,混合均匀后即得白料;然后将黑料和白料按要求混合,充分搅拌后发泡即得;具体搅拌时间为 10s,搅拌速度为 1800r/min。

[0030] 实施例 2

一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料,由黑料和白料按照质量比 1.6:1 发泡制备而得;

所述黑料选用聚合二苯基甲烷二异氰酸酯;

所述白料由如下重量份的组分组成:结构型阻燃聚醚多元醇 20 份,聚醚多元醇 60 份,聚酯多元醇 40 份,胺类催化剂 10 份,三聚催化剂 5 份,稳定剂 5 份,无卤阻燃剂 10 份,

复合无机阻燃剂 8 份，疏水性有机改性粘土 4 份，发泡剂 10 份。

[0031] 所述结构型阻燃聚醚多元醇是由磷酸三苯酯、二乙醇胺和乙醛溶液按 15 : 10 : 10 的质量比在 0-10℃ 下进行反应合成含氮磷结构的起始剂，然后起始剂与环氧己烷按 15 : 5 的质量比在室温下反应制得。

[0032] 所述聚醚多元醇选用四氢呋喃-氧化丙烯共聚多元醇；所述聚酯多元醇选用聚酯 400A；所述胺类催化剂选自 N,N-二甲基环己胺；所述三聚催化剂选用 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚；所述稳定剂选用 AK-8805；所述无卤阻燃剂选用甲基膦酸二甲酯；所述复合无机阻燃剂由微细粒的三聚氰胺、聚磷酸铵和红磷按 8 : 5 : 5 的质量比混合而成。

[0033] 实施例 2 制备方法同实施例 1。

[0034] 实施例 3

一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料，由黑料和白料按照质量比 1.7:1 发泡制备而得；

所述黑料选用多亚甲基多异氰酸酯；

所述白料由如下重量份的组分组成：结构型阻燃聚醚多元醇 30 份，聚醚多元醇 50 份，聚酯多元醇 55 份，胺类催化剂 15 份，三聚催化剂 1 份，稳定剂 3 份，无卤阻燃剂 8 份，复合无机阻燃剂 5 份，疏水性有机改性粘土 5 份，发泡剂 8 份。

[0035] 所述结构型阻燃聚醚多元醇是由磷酸三苯酯、二乙醇胺和甲醛溶液按 20 : 15 : 8 的质量比在 0-10℃ 下进行反应合成含氮磷结构的起始剂，然后起始剂与环氧己烷按 20 : 5 的质量比在室温下反应制得。

[0036] 所述聚醚多元醇选用聚四氢呋喃多元醇；所述聚酯多元醇选用聚酯 400A；所述胺类催化剂选用固胺；所述三聚催化剂选用 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚；所述稳定剂选用 AK-8805；所述无卤阻燃剂选用三(2,3-二溴丙基)聚异氰酸酯；所述复合无机阻燃剂由微细粒的三聚氰胺、聚磷酸铵和红磷按 10 : 8 : 3 的质量比混合而成。

[0037] 实施例 3 制备方法同实施例 1。

[0038] 实施例 4

一种高阻燃聚氨酯改性的聚异氰脲酸酯硬泡外墙保温材料，由黑料和白料按照质量比 1.8:1 发泡制备而得；

所述黑料选用多亚甲基多异氰酸酯；

所述白料由如下重量份的组分组成：结构型阻燃聚醚多元醇 25 份，聚醚多元醇 45 份，聚酯多元醇 60 份，胺类催化剂 10 份，三聚催化剂 2 份，稳定剂 2 份，无卤阻燃剂 8 份，复合无机阻燃剂 5 份，疏水性有机改性粘土 5 份，发泡剂 5 份。

[0039] 所述结构型阻燃聚醚多元醇是由磷酸三苯酯、二乙醇胺和甲醛溶液按 20 : 10 : 10 的质量比在 0-10℃ 下进行反应合成含氮磷结构的起始剂，然后起始剂与环氧己烷按 20 : 3 的质量比在室温下反应制得。

[0040] 所述聚醚多元醇选用聚四氢呋喃多元醇；所述聚酯多元醇选用聚酯 400A；所述胺类催化剂选用 DMEA；所述三聚催化剂选用 2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚；所述稳定剂选用 AK-8805；所述无卤阻燃剂选用甲基膦酸二甲酯；所述复合无机阻燃剂由微细粒的三聚氰胺、聚磷酸铵和红磷按 5 : 10 : 1 的质量比混合而成。

[0041] 实施例 3 制备方法同实施例 1。

[0042] 上述实施例硬泡保温材料的阻燃性能测试结果如表 1 所示：

序号	检验项目	检验方法	标准要求	检验结果				结论
				实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	
1	燃烧增长速率指数 (FIGRA), W/s	GB/T 20284-2006	≤ 120	17	18	17	16	A 级 合格
2	600s 内总热释放量 (THR _{600s}), MJ	GB/T 20284-2006	≤ 7.5	1.50	1.45	1.42	1.58	
3	火焰横向蔓延长度 (LFS), m	GB/T 20284-2006	< 试样边 缘	符合 要求	符合 要求	符合 要求	符合 要求	
4	燃烧热值 (PCS), MJ/kg	GB/T 14402-2007	≤ 3.0	1.21	1.15	1.18	1.23	
5	烟气生成速率指数 (SMOGRA), m ² /s ²	GB/T 20284-2006	≤ 30	0	0	0	0	合格
6	600s 内总产烟量 (ISP _{600s}), m ²	GB/T 20284-2006	≤ 50	21	22	20	21	
7	燃烧滴落物/微粒	GB/T 20284-2006	d0 600s 内无 燃烧滴落 物/微粒	符合 要求	符合 要求	符合 要求	符合 要求	合格
8	产烟毒性, 级	GB/T 20285-2006	t0 达到 ZA ₁	ZA ₁	ZA ₁	ZA ₁	ZA ₁	合格

上述实施例硬泡保温材料的力学性能测试结果如表 2 所示：

序号	检验项目	检验方法	检验结果			
			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
1	抗压强度, Kpa	GB/T 8813-2008	204	211	207	203
2	尺寸变化率, %	GB/T 8811-2008	0.04	0.02	0.02	0.03

由表 1 检验结果, 依据 GB8624-2012 判定可知, 本发明实施例制备的硬泡保温材料的阻燃性能均达到不燃 A 级, 具有优异的阻燃性能。根据表 2 结果可知, 本发明硬泡保温材料同时还具有良好的力学性能。