



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103694438 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 02

(21) 申请号 201310669741. 4 *C08K 5/521* (2006. 01)  
(22) 申请日 2013. 12. 10 *C08K 5/21* (2006. 01)  
(71) 申请人 华南理工大学 *C08J 9/14* (2006. 01)  
地址 510640 广东省广州市天河区五山路 *C08J 9/08* (2006. 01)  
381 号 *C08G 101/00* (2006. 01)  
申请人 广东聚石化学股份有限公司  
(72) 发明人 陈勇军 罗远芳 贾志欣 贾德民  
毛晓琪 何燕岭 张秀芹 李玲玉  
姚杏梅 唐海兰  
(74) 专利代理机构 广州市华学知识产权代理有  
限公司 44245  
代理人 蔡茂略  
(51) Int. Cl.  
*C08G 18/66* (2006. 01)  
*C08G 18/32* (2006. 01)  
*C08G 18/18* (2006. 01)  
*C08G 18/22* (2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

一种无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料及其制备方法,按组分重量份数计,聚氨酯泡沫塑料由多元醇混合物 100 份、多异氰酸酯 105~180 份、复配无卤阻燃剂 20~80 份、发泡剂 1~50 份、复合催化剂 1~3 份、泡沫稳定剂 2~4 份和交联剂 1~2 份组成。本发明所得到的产品具有高阻燃性,使用的原料不含卤素,燃烧不会产生卤化氢等有毒气体,具有环保的特点;所使用的原料易得,成本低廉,从而大大降低了本发明聚氨酯泡沫塑料的制造成本;本发明聚氨酯泡沫塑料还具有应用范围广泛的特点,适用于建筑外墙保温、管道保温和冰箱冷柜等冷藏保温行业。

1. 一种无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料,其特征在于:以质量份数计,其原料配方为:多元醇混合物 100 份、多异氰酸酯 105 ~ 180 份、复配无卤阻燃剂 20 ~ 80 份、发泡剂 1 ~ 50 份、复合催化剂 1 ~ 3 份、泡沫稳定剂 2 ~ 4 份和交联剂 1 ~ 2 份;

所述多元醇混合物的平均分子量为 200 ~ 600g/mol、羟值为 300 ~ 800mgKOH/g、温度在 25℃时的黏度为 2000 ~ 6000MPa·s;

所述复配无卤阻燃剂由重量比为 1:(0.5 ~ 1.5) 的磷酸酯类阻燃剂与尿素复配而成;

所述发泡剂为丁烷、环戊烷、正戊烷、异戊烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1,1,3,3-五氟丙烷、1,1,1,3,3-五氟丁烷和水中的一种或多种;

所述复合催化剂为由质量比为(1.5 ~ 3):1 的叔胺类催化剂与有机金属化合物复配而得;

所述泡沫稳定剂为硅氧烷类泡沫稳定剂;

所述交联剂为甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、1,2,6-三羟基己烷、三乙醇胺、三异丙醇胺、季戊四醇和聚醚三元醇中的任一种或多种。

2. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料,其特征在于:所述多元醇为聚醚多元醇和聚酯多元醇中一种或多种。

3. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料,其特征在于:所述多异氰酸酯为二苯基甲烷二异氰酸酯和多亚甲基多苯基异氰酸酯中的一种或它们的改性物中的任一种。

4. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料,其特征在于:所述磷酸酯类阻燃剂为甲基膦酸二甲酯、乙基膦酸二乙酯、丙基膦酸二甲酯、磷酸三异丙基苯酯、磷酸三乙酯、磷酸三(丁氧基乙基)酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)和低聚磷酸酯中的任一种或多种。

5. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料,其特征在于:所述叔胺类催化剂为三乙胺、三乙烯二胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、二甲氨基乙醇、三乙醇胺、三甲基羟乙基丙二胺、三甲基羟乙基乙二胺、N,N-双(二甲氨基丙基)异丙醇胺、三异丙胺、三异丙醇胺、三丁胺、双(二甲氨基乙基)醚、N,N-二甲基环己胺、五甲基二亚乙基三胺、四甲基乙二胺、四甲基己二胺、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、1,3,5-三(二甲氨基丙基)六氢三嗪、N-乙基吗啉、N-甲基哌嗪、N-甲基吡咯烷、N-甲基吡啶、N-甲基咪唑、N,N-二甲基苄胺和三(二甲氨基丙基)胺中的任一种或多种。

6. 根据权利要求 1 所述的无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料,其特征在于:所述有机金属化合物为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、醋酸锡、二乙酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、异辛酸钾、醋酸钾和油酸钾中的任一种或多种。

7. 一种根据权利要求 1-6 任一项所述的无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将多元醇混合物、发泡剂、复合催化剂、泡沫稳定剂、交联剂和复配型无卤阻燃剂进行混合搅拌,混合均匀得到 A 料;

(2) 将多异氰酸酯和所述 A 料分别控制温度为 20 ~ 35℃,在 20 ~ 35℃的环境中将多异氰酸酯加入 A 料中,然后对物料进行搅拌,再倒入模具中进行发泡和脱模;

(3) 出模的泡沫进行后熟化处理,后熟化的熟化温度 80 ~ 100℃、熟化时间 4 ~ 12h。

8. 根据权利要求 7 所述的无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法,其特征在于:所述发泡的温度为 25 ~ 30℃、相对湿度为 25 ~ 60%。

9. 根据权利要求 7 所述的无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法,其特征在于:步骤(2)所述搅拌的速率为 3000 ~ 4500r/min、搅拌的时间为 10 ~ 20s。

## 一种无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚氨酯泡沫塑料,特别是涉及一种无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料及其制备方法;属于高分子材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 硬质聚氨酯泡沫塑料是一种性能优良的绝热保温材料和结构材料,其最大优点是质轻、隔热保温性好、与其他材料粘结性强,具有较高的压缩强度和较好的尺寸稳定性。因此,硬质聚氨酯泡沫塑料受到了广泛的重视而发展迅速,它能部分代替木材、金属和其他塑料,应用范围几乎渗透到国民经济各个领域,已经成为不可或缺的高分子材料之一。

[0003] 尽管聚氨酯泡沫塑料拥有诸多优点,但是其阻燃性差,产品极易燃烧而导致火灾事故繁盛,这样不仅会造成巨大的经济损失,甚至还会导致人员伤亡,非阻燃性聚氨酯泡沫塑料屡屡充当夺命杀手,不明真相的人们对聚氨酯泡沫塑料不寒而栗。

[0004] 目前的聚氨酯泡沫塑料的阻燃主要分为两种,一种是通过添加阻燃剂的阻燃材料,添加型阻燃剂如磷酸酯、卤代磷酸酯、氯化石蜡、氢氧化铝等,随着添加量的增加尽量可以提高阻燃效果,但是材料的物理机械性能大幅度下降,并随着添加时间的延长,材料中的液体阻燃剂会发生迁移而使材料阻燃性能下降。传统的含卤磷酸酯阻燃剂从聚合物体系脱离出来后,不易降解且对环境造成巨大影响,在燃烧过程中释放卤化氢具有刺激性、腐蚀性,严重威胁人们的生命财产安全。另一种是分子结构中含有阻燃结构的反应型阻燃材料,反应型阻燃是将阻燃元素磷、卤、氮或苯环等结构通过化学反应同时或分别导入多元醇结构中,而使聚氨酯泡沫材料具有阻燃性能。反应型阻燃剂作为一种反应成分参与反应,对材料性能影响小,阻燃结构稳定地结合到聚氨酯大分子基体中,使聚氨酯本身含有阻燃成分,不会在长期使用过程中析出而降低阻燃效果。但是,反应型阻燃多元醇的生产工艺复杂,合成周期长,成本高,在实际应用中并不广泛。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于提出一种无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料,该泡沫塑料在保证优良的物理力学性能和保温隔热性能的同时,还具有高阻燃性、成本低廉和无卤环保等特点。

[0006] 为了解决现有技术问题,本发明是通过以下技术方案实现的。

[0007] 一种无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料:以质量份数计,其原料配方为:多元醇混合物 100 份、多异氰酸酯 105 ~ 180 份、复配无卤阻燃剂 20 ~ 80 份、发泡剂 1 ~ 50 份、复合催化剂 1 ~ 3 份、泡沫稳定剂 2 ~ 4 份和交联剂 1 ~ 2 份;

[0008] 所述多元醇混合物的平均分子量为 200 ~ 600g/mol、羟值为 300 ~ 800mgKOH/g、温度在 25℃时的黏度为 2000 ~ 6000MPa·s;

[0009] 所述复配无卤阻燃剂由重量比为 1:(0.5 ~ 1.5)的磷酸酯类阻燃剂与尿素复配而成;

[0010] 所述发泡剂为丁烷、环戊烷、正戊烷、异戊烷、1,1,1,2-四氟乙烷、1,1,1,3,3-五氟丙烷、1,1,1,3,3-五氟丁烷和水中的一种或多种；

[0011] 所述复合催化剂为由质量比为(1.5~3):1的叔胺类催化剂与有机金属化合物复配而得；

[0012] 所述泡沫稳定剂为硅氧烷类泡沫稳定剂；

[0013] 所述交联剂为甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、1,2,6-三羟基己烷、三乙醇胺、三异丙醇胺、季戊四醇和聚醚三元醇中的任一种或多种。

[0014] 进一步地,所述多元醇为聚醚多元醇和聚酯多元醇中一种或多种。

[0015] 所述多异氰酸酯为二苯基甲烷二异氰酸酯和多亚甲基多苯基异氰酸酯中的一种或它们的改性物中的任一种。

[0016] 所述磷酸酯类阻燃剂为甲基膦酸二甲酯、乙基膦酸二乙酯、丙基膦酸二甲酯、磷酸三异丙基苯酯、磷酸三乙酯、磷酸三(丁氧基乙基)酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)和低聚磷酸酯中的任一种或多种。

[0017] 所述叔胺类催化剂为三乙胺、三乙烯二胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、二甲氨基乙氧基乙醇、三乙醇胺、三甲基羟乙基丙二胺、三甲基羟乙基乙二胺、N,N-双(二甲氨基丙基)异丙醇胺、三异丙胺、三异丙醇胺、三丁胺、双(二甲氨基乙基)醚、N,N-二甲基环己胺、五甲基二亚乙基三胺、四甲基乙二胺、四甲基己二胺、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、1,3,5-三(二甲氨基丙基)六氢三嗪、N-乙基吗啉、N-甲基哌嗪、N-甲基吡咯烷、N-甲基吡啶、N-甲基咪唑、N,N-二甲基苄胺和三(二甲氨基丙基)胺中的任一种或多种。

[0018] 所述有机金属化合物为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、醋酸锡、二乙酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、异辛酸钾、醋酸钾和油酸钾中的任一种或多种。

[0019] 所述的无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法,包括以下步骤：

[0020] (1) 将多元醇混合物、发泡剂、复合催化剂、泡沫稳定剂、交联剂和复配型无卤阻燃剂进行混合搅拌,混合均匀得到A料；

[0021] (2) 将多异氰酸酯和所述A料分别控制温度为20~35℃,在20~35℃的环境中,将多异氰酸酯加入A料中,然后对物料进行搅拌,再倒入模具中进行发泡和脱模；

[0022] (3) 出模的泡沫进行后熟化处理,后熟化的熟化温度80~100℃、熟化时间4~12h。

[0023] 所述发泡的温度优选为25~30℃、相对湿度优选为25~60%。

[0024] 步骤(2)所述搅拌的速率优选为3000~4500r/min、搅拌的时间优选为10~20s。

[0025] 本发明中,多元醇混合物与所提及的发泡剂具有良好的相容性及流动性,两者可以很好的相容在一起,同时还可保证聚氨酯泡沫塑料的保温隔热性能及尺寸稳定性。多元醇选自聚醚多元醇和聚酯多元醇中的一种或多种,优选平均分子量为200~600g/mol、羟值为300~800mgKOH/g、温度在25℃时的黏度为2000~6000MPa·s的多元醇混合物,更优选羟值为350~700mgKOH/g、温度在25℃时的黏度为2000~5000MPa·s的多元醇混合物,最优选羟值为400~600mgKOH/g、温度在25℃时的黏度为2000~4000MPa·s的多元醇混合物,具体可由聚醚4110、聚醚4110H、聚醚835、聚醚888、聚醚403、聚醚210、聚醚220和聚醚330中任意两种进行混合得到。

[0026] 本发明中,多异氰酸酯是指官能团度为 2~5 的多亚甲基多苯基异氰酸酯,更优选为官能团度为 3~4 的多亚甲基多苯基异氰酸酯,具体为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基异氰酸酯或它们的改性物中的任一种。所提及的多异氰酸酯具有良好的泡沫流动性能及后熟化性能,可以更好的让各组分的反应趋于完全,从而提高聚氨酯泡沫塑料的物理力学性能。

[0027] 本发明采用由磷酸酯类阻燃剂与尿素复配而成的复配无卤阻燃剂,磷酸酯类阻燃剂与尿素的重量比为 1:(0.5~1.5),较好的质量比 1:(0.7~1.3),更好的为 1:(0.8~1.2)。通过复配得到的复配阻燃剂对聚氨酯泡沫塑料的物理力学性能影响微小,几乎没有,从而保证了聚氨酯泡沫塑料具有良好的物理力学性能;本发明中尿素可以看成是反应型阻燃剂和小分子扩链剂,可有效的保证聚氨酯泡沫塑料的保温隔热性能,且可进一步提高聚氨酯泡沫塑料的物理性能;另外,磷酸酯类阻燃剂与尿素具有良好的协同阻燃作用,使所制得的聚氨酯泡沫塑料的氧指数到达 30 左右。上述提及的磷酸酯类阻燃剂选自甲基膦酸二甲酯、乙基膦酸二乙酯、丙基膦酸二甲酯、磷酸三异丙基苯酯、磷酸三乙酯、磷酸三(丁氧基乙基)酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、间苯二酚双(二苯基磷酸酯)和低聚磷酸酯,上述提及的物质在本发明中所起的作用相似,可相互代替使用,且可单独一种与尿素复配,也可选其中的几种进行复配使用。

[0028] 本发明中,发泡剂所提及的物质可单独一种使用,也可选其中的几种混合使用,当选用水与其他物质混合使用时,发泡效果较好,更好的是水单独使用。所选用的发泡剂具有较低的沸点和较高的蒸汽压,亦可改进聚氨酯泡沫塑料在低温条件下的性能,当几种组合使用时,聚氨酯泡沫塑料在一定温度范围内具有较大的机械性能,且可进一步提高塑料的导热性能。

[0029] 当水单独使用时,以 100 重量份数的多元醇混合物计量,水使用量为 1~10 份,较好的为 2~8 份,更好的为 3~5 份。

[0030] 当水与环戊烷、正戊烷或 / 和异戊烷混合使用时,水的使用量选取范围如水单独使用时相同,环戊烷、正戊烷或 / 和异戊烷的使用量相对于 100 重量份数的多元醇混合物,较好的为 10~30 份。

[0031] 当水与 1,1,1,3,3-五氟丙烷、1,1,1,3,3-五氟丁烷时,水的使用量相对于 100 质量份的多元醇混合物较好的是 1~5,而 1,1,1,3,3-五氟丙烷、1,1,1,3,3-五氟丁烷的使用量相对于 100 质量份的多元醇混合物,较好的是 20~50 份。

[0032] 本发明中,复合催化剂由叔胺类催化剂与有机金属化合物复配而得,叔胺类催化剂与有机金属化合物的质量比为(1.5~3):1,复合催化剂可以很好的促进胺酯化反应,对发泡过程有极高的催化活性及选择性,同时具有较强的发泡效果,可改善泡沫的流动性,有利于聚氨酯泡沫塑料的制备。叔胺类催化剂为三乙胺、三乙烯二胺、N,N-二乙基乙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、二甲氨基乙氧基乙醇、三乙醇胺、三甲基羟乙基丙二胺、三甲基羟乙基乙二胺、N,N-双(二甲氨基丙基)异丙醇胺、三异丙胺、三异丙醇胺、三丁胺、双(二甲氨基乙基)醚、N,N-二甲基环己胺、五甲基二亚乙基三胺、四甲基乙二胺、四甲基己二胺、2,4,6-三(二甲氨基甲基)苯酚、1,3,5-三(二甲氨基丙基)六氢三嗪、N-乙基吗啉、N-甲基哌嗪、N-甲基吡咯烷、N-甲基吡啶、N-甲基咪唑、N,N-二甲基苄胺和三(二甲氨基丙基)胺中的任一种或几种的组合,上述提及的物质在本发明中所起的作用相似,可相互代替使用;所述有

机金属化合物为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡、醋酸锡、二乙酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、二(十二烷基硫)二丁基锡、异辛酸钾、醋酸钾和油酸钾中的任一种或几种的组合,上述提及的物质在本发明中所起的作用相似,可相互代替使用。

[0033] 本发明中,泡沫稳定剂为硅氧烷类泡沫稳定剂,较好的为 Si -C 型的硅烷泡沫稳定剂,并无特殊限定,能降低聚氨酯原料混合物的表面张力,在泡沫升起至熟化期间,通过表面张力防止泡沫的热力学非稳态出现的物质均可选择。为了赋予产品隔热性能,可具体选自 AK8801、AK8802、AK8803、AK8805、AK8809、AK8811、AK8812、AK8832 和 AK8868 中的任一种或几种组合,所述型号的泡沫稳定剂由南京德美世创化工有限公司购买得到。

[0034] 本发明中,本发明有交联剂选择甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、1,2,6 - 三羟基己烷、三乙醇胺、三异丙醇胺、季戊四醇和聚醚三元醇中的任一种或几种的组合,另外交联剂的添加有效地提高了泡沫的交联密度,防止聚氨酯泡沫塑料制备过程中泡沫的开裂,同时也提高了聚氨酯泡沫塑料的硬度。

[0035] 本发明聚氨酯泡沫塑料的制备方法中所控制的各参数是根据组分重量比的不同而经过多次试验所得,参数的选择适用于本发明聚氨酯泡沫塑料的性能。

[0036] 相对于现有技术,本发明具有如下优点:

[0037] 1) 本发明通过磷酸酯类阻燃剂与尿素进行复配,得到的复配阻燃剂对聚氨酯泡沫塑料的物理性能影响微小,几乎没有,从而保证了聚氨酯泡沫塑料具有良好的物理性能;尿素可以看成是反应型阻燃剂和小分子扩链剂,可有效的保证聚氨酯泡沫塑料的保温隔热性能,且可进一步提高聚氨酯泡沫塑料的物理力学性能;另外,磷酸酯类阻燃剂与尿素具有良好的协同阻燃作用,使所制得的聚氨酯泡沫塑料的氧指数到达 30 左右。

[0038] 2) 本发明所使用的原料不含卤素,燃烧不会产生卤化氢等有毒气体,具有环保的特点。

[0039] 3) 所使用的原料易得,成本低廉,产品制造工艺简单,大大降低了本发明聚氨酯泡沫塑料的制造成本,有利企业发展。

[0040] 4) 本发明聚氨酯泡沫塑料还具有应用范围广泛的特点,具体可为建筑外墙保温,管道保温、冰箱冷柜等冷藏保温行业。

## 具体实施方式

[0041] 为更好地理解本发明,以下通过具体实施例对本发明作进一步的描述,但本发明的实施方式不限如此。

[0042] 实施例 1

[0043] 制备无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料所使用的原料如下表 1:

[0044] 表 1

[0045]

组分	原料名称	重量份数
多元醇混合物	多元醇混合物	100
多异氰酸酯	二苯基甲烷二异氰酸酯	105

复配阻燃剂	复配阻燃剂	20
发泡剂	丁烷	20

[0046]

复合催化剂	复合催化剂	1.0
泡沫稳定剂	AK8801	2.0
交联剂	甘油	1.0

[0047] 表 1 中,复配阻燃剂由重量比为 1:0.5 的甲基膦酸二甲酯和尿素复配得到;多元醇混合物由重量比为 2.5:1 的聚醚 4110 和聚醚 4110H 组成,具体情况见表 6;复合催化剂由重量比为 1.5:1 的三乙烯二胺溶液和二月桂酸二丁基锡复合得到,三乙烯二胺溶液为三乙烯二胺质量含量占 33% 的二丙二醇溶液。

[0048] 本实施例中丁烷也可由环戊烷、正戊烷、异戊烷、1,1,1,3,3 - 五氟丙烷和 1,1,1,3,3 - 五氟丁烷或 1,1,1,2 - 四氟乙烷代替使用。

[0049] 一种无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法,包括以下步骤:

[0050] (1) 将聚醚多元醇混合物、发泡剂、复合催化剂、泡沫稳定剂、交联剂和复配型无卤阻燃剂进行混合搅拌,搅拌均匀得到 A 料;

[0051] (2) 对二苯基甲烷二异氰酸酯和 A 料进行升温,温度控制在 20 ~ 25℃ 之间,并在温度为 20 ~ 25℃ 的环境中将二苯基甲烷二异氰酸酯加入 A 料中,然后对物料进行搅拌,搅拌速率为 3000r/min、搅拌时间 10s,再倒入模具中进行发泡、熟化和脱模工艺,其中,发泡条件为:温度为 25℃、相对湿度为 25%;

[0052] (3) 出模的泡沫进行后熟化处理,后熟化的熟化温度 80℃、熟化时间 4h。

[0053] 实施例 2

[0054] 制备无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料所使用的原料如下表 2:

[0055] 表 2

[0056]

组分	原料名称	重量份数
多元醇混合物	聚醚多元醇混合物	100
多异氰酸酯	MR - 200	125
复配阻燃剂	复配阻燃剂	30
发泡剂	水	10
复合催化剂	复合催化剂	1.5
泡沫稳定剂	AK8802	2.5



[0057]

交联剂	三羟甲基丙烷	1.2
-----	--------	-----

[0058] 表 2 中,复配阻燃剂由重量比为 1 :0.8 的磷酸三乙酯和尿素复配得到;聚醚多元醇混合物由重量比为 1.5:1 的聚醚 4110 和聚醚 4110H 组成,具体情况见表 6;复合催化剂由重量比为 1.5:1 的 N,N - 二乙基乙醇胺溶液和辛酸亚锡复合得到,N,N - 二乙基乙醇胺溶液为 N,N - 二乙基乙醇胺质量含量占 33% 的二丙二醇溶液。

[0059] 聚合 MDI MR - 200 基本性能:

[0060] 产地:日本瑞安

[0061] 异氰酸酯含量 (Wt%):30 - 32

[0062] 黏度 (mPa · s/25℃):170 - 230

[0063] 水解氯含量 (Wt%):≤ 0.3

[0064] 酸度(%,以 HCl 计)≤ 0.05

[0065] 一种无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法,包括以下步骤:

[0066] (1) 将聚醚多元醇混合物、发泡剂、复合催化剂、泡沫稳定剂、交联剂和复配型无卤阻燃剂进行混合搅拌,搅拌均匀得到 A 料;其中复合催化剂由重量比为 1.5:1 的三乙烯二胺和二月桂酸二丁基锡复合得到,三乙烯二胺为三乙烯二胺含量 33% 的二丙二醇溶液,复配阻燃剂由重量比为 1 :0.5 的甲基膦酸二甲酯和尿素复配得到;

[0067] (2) 对 MR - 200 和 A 料进行升温,温度控制在 25 ~ 30℃之间,并在温度为 25 ~ 30℃的环境中将 MR - 200 加入 A 料中,然后对物料进行搅拌,搅拌速率为 3500r/min、搅拌时间 20s,再倒入模具中进行发泡、熟化和脱模工艺,其中,发泡条件为:温度为 28℃、相对湿度为 40%;

[0068] (3) 出模的泡沫进行后熟化处理,后熟化的熟化温度 90℃、熟化时间 8h。

[0069] 实施例 3

[0070] 制备无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料所使用的原料如下表 3:

[0071] 表 3

[0072]

组分	原料名称	重量份数
多元醇混合物	聚醚多元醇混合物	100

[0073]	多异氰酸酯	MDI 3051	135
	复配阻燃剂	复配阻燃剂	50
	发泡剂	水	1
		环戊烷、正戊烷或异戊烷	25
	复合催化剂	复合催化剂	2.0
	泡沫稳定剂	AK8802	3.0
	交联剂	三羟甲基丙烷	1.4

[0074] 表 3 中,复配阻燃剂由重量比为 1 :1.2 的磷酸三苯酯和尿素复配得到 ;聚醚多元醇混合物由重量比为 1:1 的聚醚 4110 和聚醚 4110H 组成,具体情况见表 6,复合催化剂由重量比为 3:1 的三乙醇胺溶液和异辛酸钾复合得到,三乙醇胺溶液为三乙醇胺质量含量占 33% 的二丙二醇溶液。

[0075] MDI3051 基本性能 :

[0076] 外观 :无色透明液体

[0077] 密度(25℃ , g/cm<sup>3</sup>) :1.22

[0078] NCO 含量 :33.6%

[0079] 粘度(25℃ , mPa. s) :14

[0080] 蒸气压(25℃ , mmHg) :<0.00001

[0081] 一种无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法,包括以下步骤 :

[0082] (1) 将聚醚多元醇混合物、发泡剂、复合催化剂、泡沫稳定剂、交联剂和复配型无卤阻燃剂进行混合搅拌,搅拌均匀得到 A 料 ;

[0083] (2) 对 MDI3051 和 A 料进行升温,温度控制在 30 ~ 35℃ 之间,并在温度为 30 ~ 35℃ 的环境中将 MDI3051 加入 A 料中,然后对物料进行搅拌,搅拌速率为 4000r/min、搅拌时间 20s,再倒入模具中进行发泡、熟化和脱模工艺,其中,发泡条件为 :温度为 30℃、相对湿度为 60% ;

[0084] (3) 出模的泡沫进行后熟化处理,后熟化的熟化温度 100℃、熟化时间 12h。

[0085] 实施例 4

[0086] 本实施例制备无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料所使用的原料如下表 4 :

[0087] 表 4

组分	原料名称	重量份数
多元醇混合物	聚醚多元醇混合物	100
多异氰酸酯	二苯基甲烷二异氰酸酯	150
复配阻燃剂	复配阻燃剂	65
[0088] 发泡剂	水	5
	1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷或 1, 1, 1, 3, 3-五氟丁烷	45
复合催化剂	复合催化剂	2.5
泡沫稳定剂	AK8868	3.5
交联剂	季戊四醇	1.8

[0089] 表 4 中,复配阻燃剂由重量比为 1 :1.3 的磷酸三甲苯酯和尿素复配得到 ;聚醚多元醇混合物由重量比为 1:1 的聚醚 835 和聚醚 888 组成,具体情况见表 6,复合催化剂由重量比为 3:1 的三乙醇胺溶液和醋酸锡复合得到,三乙醇胺溶液为三乙醇胺含量占 33% 的二丙二醇溶液。

[0090] 一种无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法,包括以下步骤 :

[0091] (1) 按组分的重量份数计,称取聚醚多元醇混合物 100 份、二苯基甲烷二异氰酸酯 125 份、发泡剂 20 份、复合催化剂 1.5 份、泡沫稳定剂 2 份、交联剂 1 份和复配阻燃剂 30 份,将聚醚多元醇混合物、发泡剂、复合催化剂、泡沫稳定剂、交联剂和复配型无卤阻燃剂进行混合搅拌,搅拌均匀得到 A 料 ;其中复合催化剂由重量比为 1.5:1 的三乙烯二胺和二月桂酸二丁基锡复合得到,三乙烯二胺为三乙烯二胺含量 33% 的二丙二醇溶液,复配阻燃剂由重量比为 1 :0.5 的甲基膦酸二甲酯和尿素复配得到。

[0092] (2) 对二苯基甲烷二异氰酸酯和 A 料进行升温,温度控制在 32 ~ 35℃ 之间,并在温度为 32 ~ 35℃ 的环境中将二苯基甲烷二异氰酸酯加入 A 料中,然后对物料进行搅拌,搅拌速率为 4500r/min、搅拌时间 18s,再倒入模具中进行发泡、熟化和脱模工艺,其中,发泡条件为 :温度为 28℃、相对湿度为 50%。

[0093] (3) 出模的泡沫进行后熟化处理,后熟化的熟化温度 95℃、熟化时间 10h。

[0094] 实施例 5

[0095] 制备无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料所使用的原料如下表 5 :

[0096] 表 5

组分	原料名称	重量份数
多元醇混合物	聚醚多元醇混合物	100
多异氰酸酯	亨斯迈 5005	180
复配阻燃剂	复配阻燃剂	80
发泡剂	环戊烷	10
	1, 1, 1, 3, 3, -五氟丁烷	20
复合催化剂	复合催化剂	3.0
泡沫稳定剂	AK8811	4.0
交联剂	三异丙醇胺	1.0

[0097] 表 5 中,复配阻燃剂由重量比为 1 :1.5 的低聚磷酸酯和尿素复配得到 ;聚醚多元醇混合物由重量比为 1:1 的聚醚 403 和聚醚 220,复合催化剂由重量比为 2.5:1 的 N - 甲基吡咯烷溶液和油酸钾复合得到,N - 甲基吡咯烷溶液为 N - 甲基吡咯烷含量占 33% 的二丙二醇溶液。

[0099] 亨斯迈 5005 产品描述 :

[0100] 密度(25℃ g/cm<sup>3</sup>) :1.23

[0101] 粘度 (25℃ cps) :220

[0102] NCO 值 (%) :30.75

[0103] 酸值(ppm, HCL) :50 - 200

[0104] 水解氯(ppm, CI) :<2000

[0105] 一种无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料的制备方法,包括以下步骤 :

[0106] (1) 将聚醚多元醇混合物、发泡剂、复合催化剂、泡沫稳定剂、交联剂和复配型无卤阻燃剂进行混合搅拌,搅拌均匀得到 A 料 ;

[0107] (2) 对多亚甲基多苯基异氰酸酯 5005 和 A 料进行升温,温度控制在 20 ~ 22℃ 之间,并在温度为 20 ~ 22℃ 的环境中将多亚甲基多苯基异氰酸酯加入 A 料中,然后对物料进行搅拌,搅拌速率为 4000r/min、搅拌时间 12s,再倒入模具中进行发泡、熟化和脱模工艺,其中,发泡条件为 :温度为 26℃、相对湿度为 35% ;

[0108] (3) 出模的泡沫进行后熟化处理,后熟化的熟化温度 85℃、熟化时间 6h。

[0109] 表 6

[0110]

型号	羟值 (mgKOH/g)	水分 %	平均分子量	粘度 mPa. s/25°C
4110H	400~460	≤0.10	≈680	2000~4000
4110	420~480	≤0.10	≈700	4500~6500
835	420~480	≤0.10	≈650	4500~6500
888	350~390	≤0.10	≈800	400~600
403	705~805	≤0.10	≈350	1500~2500 (50°C)

[0111] 表 6 为上述实例中所用多元醇的具体参数。

[0112] 对上述实施例 1 ~ 5 所得的无卤阻燃型硬质聚氨酯泡沫塑料的性能进行测试,测试结果如下表 7 :

[0113] 表 7

[0114]

性能	单位	空白样	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
室温下初始导热系数	W/m · K	0.018	0.019	0.021	0.022	0.021	0.020
室温下 2 周后导热系数	W/m · K	0.018	0.019	0.021	0.022	0.021	0.020
室温下 3 周后导热系数	W/m · K	0.018	0.019	0.021	0.022	0.022	0.020

[0115]

热系数							
浸水前阻燃性能	0.75mm	无法分级	V0	V0	V0	V0	V0
浸水后阻燃性能	0.75mm	无法分级	V0	V0	V0	V0	V0
卤酸气体含量	mg/g	0	0	0	0	0	0
氧指数	%	19.8	26.5	27.3	28.8	29.3	29.8
压缩强度	kPa	290	273	255	267	262	268
吸水率	%	2.0	2.3	3.2	3.0	2.8	2.4

[0116] 导热系数测试：按照 GB/T10294-2008 进行测定，样品尺寸为 200mm×200mm×25mm。

[0117] 水平垂直燃烧测试：按照 UL94 标准测试，样品尺寸 125mm×13mm×0.75mm。

[0118] 氧指数测试：按照 GB/T2406.2-2009 进行测定，样品尺寸 150mm×10mm×10mm。

[0119] 压缩强度测试：按照 GB/T8813 - 2008 标准测定，样品尺寸 50mm×50mm×50mm。

[0120] 吸水率测试：按照 GB/T8810 - 2005 标准测定，样品尺寸为 150mm×150mm×30mm。

[0121] 卤素气体测量：按照 ISO5660 - 2002 标准进行锥形量热测定，样品尺寸为 200mm×200mm×25mm。

[0122] 由表 7 可知，发明产品具有优越的阻燃性能，加入少量的复配阻燃剂就使单根垂直燃烧可通过燃烧测试，而且使氧指数有了很大幅度的提高，加入 20 份复配阻燃剂就可使氧指数达到 26 以上。在提升聚氨酯泡沫阻燃性能的同时，复配阻燃剂的加入并没有对泡沫的物理性能有很大的损害，纯的聚氨酯硬泡的压缩强度为 290KPa，加入不同份量的阻燃剂后，压缩强度只是出现轻微的下降；实施例 2 中由于加入较多的水，导致其压缩强度下降最多，但是其制得的泡沫都能满足 GB/T21558-2008《建筑绝热用聚氨酯泡沫塑料》中对压缩强度大于等于 180KPa 的要求。吸水率能在一定程度上反应泡沫的泡孔结构。从吸水率的变化来看，复合阻燃剂的加入对聚氨酯泡沫结构基本没有影响。通常磷酸酯类阻燃剂为液体，对聚氨酯泡沫塑料都有增塑作用，使用量较大时可导致其压缩强度大幅下降，而本发明的创新点在于磷酸酯类阻燃剂与尿素的复配。得到的复配阻燃剂对聚氨酯泡沫塑料的物理性能影响微小，几乎没有，保证了聚氨酯泡沫塑料具有良好的物理性能；其可能的原因是尿素作为反应型阻燃剂或小分子扩链剂反应接入到聚氨酯泡沫主链中，可有效的保证聚氨酯泡沫塑料的保温隔热性能，且可进一步提高聚氨酯泡沫塑料的物理力学性能。另外，所使用的原料中无卤素的介入，产品对环境不会造成污染，具有环保的特点。

[0123] 上述实施例中提到的内容并非是对本发明的限定，在不脱离本发明的发明构思的前提下，任何显而易见的替换均在本发明的保护范围之内。