



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112194774 A

(43) 申请公布日 2021.01.08

(21) 申请号 202011091301.1 *C08G 18/10* (2006.01)

(22) 申请日 2020.10.13 *C08K 13/02* (2006.01)

(71) 申请人 安徽兆鑫铝业科技有限公司 *C08K 5/521* (2006.01)

地址 238200 安徽省马鞍山市和县经济开 *C08K 3/38* (2006.01)

发区双桥河路2号 *C08J 5/00* (2006.01)

(72) 发明人 舒欢

(74) 专利代理机构 合肥广源知识产权代理事务
所(普通合伙) 34129

代理人 汪纲

(51) Int. Cl.

C08G 18/75 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/62 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法,本发明属于铸造材料技术领域,其构造主要由铝箔片材、聚氨酯组成,无需使用胶黏剂,使之成为一个牢固的整体,极大增强了铝单板幕墙的强度与刚性,保证了长期使用中的平整度及抗风抗震能力,且聚氨酯是可以到良好的隔热隔音作用,且具有良好的阻燃性能。

1. 一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按重量份数计,在温度20~25℃,相对湿度40~50%环境下,在反应釜中加入将45~53份降冰片烷二异氰酸酯加入三口瓶中,在650~700rpm转速搅拌下滴加含有且均匀分散的催化剂0.01~0.03份异辛酸铋的聚丙烯酸脂多元醇75~83份,控制温度25~50℃,反应0.5~1h,再升温至70~75℃,匀速滴加完15~20份的四溴邻苯二甲酸二醇35~40min后,继续反应1h,停止加热,待反应釜内温度降至40℃时,缓慢滴加22~25份增塑剂、0.5~0.8份偶联剂、0.7~0.9份减水剂、15~21份NCO封端的聚氨酯预聚物,抽真空至-0.08Mpa以下搅拌至物料均匀,氮气保护泄压,加入35~42份无机填料,抽真空至-0.09Mpa以下并控温20~35℃搅拌至物料均匀,加入0.2~0.4份钛酸酯催化剂,0.02~0.04份异辛酸锌,0.2~0.4份触变剂、2~4份潜固化剂,抽真空至-0.08Mpa以下并控温20~35℃搅拌至物料均匀,转移至填充枪内,得阻燃聚氨酯;

(2) 在空心双板长方体槽形刚性模具内,两侧最大面积侧面分别均匀贴敷两张铝箔片材并整平定型,形成均匀的空芯空间;(3) 施工前,先将空芯空间内部清理干净,将空芯空间中的杂物吹出,清理至缝中无杂物为止,用加湿器保持空芯空间内部相对湿度为85~90%;

(4) 填充枪沿着空芯空间,将步骤(3)的阻燃聚氨酯均匀缓慢灌入空芯空间,直至将整个空芯空间灌满聚氨酯为止,聚氨酯要求做到饱满、平顺、整洁和美观;

(5) 浇灌完成后打开空心双板长方体槽形刚性模具时,经过陈化,即得阻燃聚氨酯铝合金复合板。

2. 如权利要求1所述的一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法,其特征在于,所述NCO封端的聚氨酯预聚物由用235份聚己二醇和45份99.0%/1.0%的4,4'-MDI和2,4'-MDI的混合物混合,在85℃下加热反应120min制成NCO封端的聚合物。

3. 如权利要求1所述的一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法,其特征在于,所述增塑剂为间苯二酚双(二苯基磷酸酯)、磷酸三异丙基苯酯、磷酸三(2,3-二氯丙基)酯、磷酸三(2-氯丙基)酯、磷酸三氯乙酯中的一种或多种。

4. 如权利要求1所述的一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法,其特征在于,所述偶联剂是乳酸钠锆、二硬脂酰氧异丙氧基铝酸酯、2-甲基丙烯酸氯化铬中的一种或多种。

5. 如权利要求1所述的一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法,其特征在于,所述减水剂为聚磺化三聚氰胺、聚苯乙烯磺酸钠、三萜皂苷中的一种或多种。

6. 如权利要求1所述的一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法,其特征在于,所述无机填料为未经表面处理且含水量低于500ppm的无机粉料,粉料类型为硼酸锌、三氧化二锑、偏硼酸钡中的一种或多种。

7. 如权利要求1所述的一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法,其特征在于,所述钛酸酯催化剂为钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯中的一种或多种。

8. 如权利要求1所述的一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法,其特征在于,所述潜固化剂是噁唑烷或氮丙啶潜固化剂。

9. 如权利要求1所述的一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法,其特征在于,所述触变剂为聚酰胺蜡、埃洛石粉、氢化蓖麻油中的一种或多种。

一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料技术领域,尤其涉及一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法。

背景技术

[0002] 铝塑板是一种新型装饰材料,具有一系列优异的性能,问世后很快就在幕墙、室内外装饰等领域得到了广泛应用,所谓铝塑板,是指由铝和塑料复合而成的板材。具体说是铝板和塑料芯材在一定工艺条件下通过专用黏合剂粘接复合而成的板材,实际一般是先将用作正、背面铝板进行涂装,然后再与塑料芯材复合。正面板一般涂覆装饰性涂层,背面板涂覆保护性涂层,关于铝塑板的结构,一般来说是三明治式结构,这是一种比较形象的比喻,两层铝板中间夹了一层塑料芯材。例如CN1274926C隔热保温层由复合干粉料A和聚苯乙烯泡沫颗粒B两部分组成,例如中国专利CN202577832U公开了一种聚氨酯铝合金复合板,包括硬泡聚氨酯芯材,在硬泡聚氨酯芯材的下表面贴合铝合金成型板,在硬泡聚氨酯芯材的上表面贴合铝薄纸,但以上都必须通过胶黏剂复杂的贴合步骤来实现复合,铝塑板的主要力学性能有弯曲强度、弯曲弹性模量、贯穿阻力、剪切强度、剥离强度等,这些都是关系到铝塑板使用可靠性和安全性的重要指标,是进行结构设计的重要依据,铝塑板的主要用途是幕墙、室内外装饰,其中幕墙是建筑物的外维护构件,又称悬吊挂墙,不承受主体结构载荷,主要承受自重、风载荷、地震作用以及温度作用,铝塑板作为幕墙材料,抗风压是主要考虑的因素。风力垂直作用于铝塑板时,铝塑板主要产生弯曲的变形,故弯曲强度及弯曲弹性模量是幕墙铝塑板的重要性能和参数之一,而塑料与铝材需要胶黏剂黏结,它是影响复合质量的主要因素,一面是与铝粘结,另一面是与塑料粘结,两面的性质完全不同,而胶黏剂熔化不完全,会导致假性复合,早期强度较高、时间一长,因风化影响会使强度降低,甚至鼓泡或开胶等现象,这也是很多铝塑板使用寿命不长的主要原因,剪切也是铝塑复合板的受力方式,因此贯穿阻力和剪切强度也同样是进行结构设计的重要参数之一。180°剥离强度是反映铝板和芯材粘结性能的重要指标。如果铝塑板在使用一段时间后,在自身或结构应力作用下严重变形并开胶,将严重影响建筑物质量和安全,而因为粘结剂的影响导致铝塑板复合过程中的质板面鼓泡、板面陷斑、荷叶边和粘结不良的诸多问题和缺陷,而芯板挤出时带有颗粒状不熔物,这些不熔物平均直径大道一定程度时,就会凸出芯板的表面上,复合时就会造成板面鼓泡现象,我们剥开铝板后会发现,在鼓泡的周围有粘结不良的迹象,造成这一迹象的原因是鼓泡处在辊压复合时,鼓泡周围部分的空气不能被完全挤出而夹在板层中间,极薄的空气层阻断了板层的充分黏合所至。铝塑板板面有拇指印大小的塌陷,这一问题是胶黏剂胶结分散不均匀所致,属胶层质量问题,挤出塑料芯材中含有开口剂、爽滑剂等低分子化学助剂时,胶层的粘结力也会缓慢受到破坏,出现脱胶现象,而且现有的无论是聚氨酯、发泡聚乙烯、发泡聚苯乙烯,其阻燃性能较差,不利于在阻燃要求高的建筑幕墙装饰领域中使用,具有明显的安全隐患,本领域技术人员亟待开发出一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法,以满足现有的使用需求。

发明内容

[0003] 有鉴于此,本发明提供一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法。

[0004] 一种阻燃聚氨酯铝合金复合板的制备方法,包括以下步骤:

(1)按重量份数计,在温度20~25℃,相对湿度40~50%环境下,在反应釜中加入将45~53份降冰片烷二异氰酸酯加入三口瓶中,在650~700rpm转速搅拌下滴加含有且均匀分散的催化剂0.01~0.03份异辛酸铋的聚丙烯酸脂多元醇75~83份,控制温度25~50℃,反应0.5~1h,再升温至70~75℃,匀速滴加完15~20份的四溴邻苯二甲酸二醇35~40min后,继续反应1h,停止加热,待反应釜内温度降至40℃时,缓慢滴加22~25份增塑剂、0.5~0.8份偶联剂、0.7~0.9份减水剂、15~21份NCO封端的聚氨酯预聚物,抽真空至-0.08Mpa以下搅拌至物料均匀,氮气保护泄压,加入35~42份无机填料,抽真空至-0.09Mpa以下并控温20~35℃搅拌至物料均匀,加入0.2~0.4份钛酸酯催化剂,0.02~0.04份异辛酸锌,0.2~0.4份触变剂、2~4份潜固化剂,抽真空至-0.08Mpa以下并控温20~35℃搅拌至物料均匀,转移至填充枪内,得阻燃聚氨酯;

(2)在空心双板长方体槽形刚性模具内,两侧最大面积侧面分别均匀贴敷两张铝箔片材并整平定型,形成均匀的空芯空间;

(3)施工前,先将空芯空间内部清理干净,将空芯空间中的杂物吹出,清理至缝中无杂物为止,用加湿器保持空芯空间内部相对湿度为85~90%;

(4)填充枪沿着空芯空间,将步骤(3)的阻燃聚氨酯均匀缓慢灌入空芯空间,直至将整个空芯空间灌满聚氨酯为止,聚氨酯要求做到饱满、平顺、整洁和美观;

(5)浇灌完成后打开空心双板长方体槽形刚性模具时,经过陈化,即得阻燃聚氨酯铝合金复合板。

[0005] 进一步的,所述NCO封端的聚氨酯预聚物由用235份聚己二醇和45份99.0%/1.0%的4,4'-MDI和2,4'-MDI的混合物混合,在85℃下加热反应120min制成NCO封端的聚合物。

[0006] 进一步的,所述增塑剂为间苯二酚双(二苯基磷酸酯)、磷酸三异丙基苯酯、磷酸三(2,3-二氯丙基)酯、磷酸三(2-氯丙基)酯、磷酸三氯乙酯中的一种或多种。

[0007] 进一步的,所述偶联剂是乳酸钠锆、二硬脂酰氧异丙氧基铝酸酯、2-甲基丙烯酸氯化铬中的一种或多种。

[0008] 进一步的,所述减水剂为聚磺化三聚氰胺、聚苯乙烯磺酸钠、三萜皂苷中的一种或多种。

[0009] 进一步的,所述无机填料为未经表面处理且含水量低于500ppm的无机粉料,粉料类型为硼酸锌、三氧化二锑、偏硼酸钡中的一种或多种。

[0010] 进一步的,所述钛酸酯催化剂为钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯中的一种或多种。

[0011] 进一步的,所述潜固化剂是噁唑烷或氮丙啶潜固化剂。

[0012] 进一步的,所述触变剂为聚酰胺蜡、埃洛石粉、氢化蓖麻油中的一种或多种。

[0013] 本发明的有益效果:

本发明制备的阻燃聚氨酯含有-NCO、-OH等强极性基团,遇水气固化后能形成强韧的弹性粘接层,其独特结构特点使聚氨酯对铝板都有良好的粘接作用,聚氨酯密封胶立面或仰面涂敷也不流淌,易挤出,室温固化后的密封胶膜体积不收缩,具有高强度填充的基本性能,而不用使用胶黏剂或高分子粘贴膜,使用刚性槽式模具,铝板材有了平整的刚性支撑,平整度、厚度均一得到了有效保证,且使用加湿器保持槽内湿度,改善聚氨酯的固化性能。

[0014] 本发明相比现有技术,具有如下优点:

本发明通过制备方法的改进而无需胶黏剂制备铝塑复合板,通过简单易行的方法实现

无胶化,实现了铝板与芯材的直接粘接。既可提高芯材各组分的相容性和力学性能,又可以省去贴膜复合工艺过程,减少了工序对品质的影响因素的前提下,并未使生产成本提高,且因为不使用胶黏剂或者胶膜,同时铝塑板的综合质量得到保证且节约了生产成本。当前世界各国对建筑防火安全性的要求越来越严格,国务院,公安部消防局,国家经贸委等高度重视公共场所阻燃装饰材料的应用,如在机场,火车站、码头、大型娱乐场所、体育场馆、写字楼等应用场合,制定了强制性的防火设计规范,要求所用的装饰材料的燃烧性能等级不得低于难燃性B1级,大型和重要的部位必须达到不燃性A级。虽然国内同行业厂家也陆续开发出了难燃性B1级和A级防火铝塑板,但在防火铝塑板的推广方面尚属于起步阶段。可见,防火铝塑板是人们防火意识提高后的必然发展趋势,同时实现了铝塑板轻量化铝塑板的轻量化,降低芯材的密度,对芯材进行交联发泡等。轻量化铝塑板不仅可以减轻铝塑板的重量、减少芯材的使用量,还能方便运输,安装减轻建筑的负荷,提高幕墙的安全性,为高层建筑提供了良好的选择条件。

具体实施方式

[0015] 实施例1

(1)按重量份数计,在温度25℃,相对湿度50%环境下,在反应釜中加入将53份降冰片烷二异氰酸酯加入三口瓶中,在700rpm转速搅拌下滴加含有且均匀分散的催化剂0.03份异辛酸铋的聚丙烯酸脂多元醇83份,控制温度50℃,反应1h,再升温至75℃,匀速滴加完20份的四溴邻苯二甲酸二醇40min后,继续反应1h,停止加热,待反应釜内温度降至40℃时,缓慢滴加25份增塑剂磷酸三(2-氯丙基)酯、0.8份偶联剂乳酸钠锆、0.9份减水剂三萜皂苷、21份NCO封端的聚氨酯预聚物,抽真空至-0.08Mpa以下搅拌至物料均匀,氮气保护泄压,加入42份无机填料硼酸锌,抽真空至-0.09Mpa以下并控温35℃搅拌至物料均匀,加入0.4份钛酸四丁酯,0.04份异辛酸铋,0.4份触变剂聚酰胺蜡、4份氮丙啶潜固化剂XC-103,抽真空至-0.08Mpa以下并控温20~35℃搅拌至物料均匀,转移至填充枪内,得阻燃聚氨酯;(2)在空心双板长方体槽形刚性模具内,两侧最大面积侧面分别均匀贴敷两张铝箔片材并整平定型,形成均匀的空芯空间;(3)施工前,先将空芯空间内部清理干净,将空芯空间中的杂物吹出,清理至缝中无杂物为止,用加湿器保持空芯空间内部相对湿度为90%;(4)填充枪沿着空芯空间,将步骤(3)的阻燃聚氨酯均匀缓慢灌入空芯空间,直至将整个空芯空间灌满聚氨酯为止,聚氨酯要求做到饱满、平顺、整洁和美观;(5)浇灌完成后打开空心双板长方体槽形刚性模具时,经过陈化,即得阻燃聚氨酯铝合金复合板,所述NCO封端的聚氨酯预聚物由用235份聚己二醇和45份99.0%/1.0%的4,4'-MDI和2,4'-MDI的混合物混合,在85℃下加热反应120min制成NCO封端的聚合物。

[0016] 安徽兆鑫铝业科技有限公司的满足标准GB/T3190-1996的5005H14铝合金片材,制备HFR2440×1220×40.50GB/T17748-2016板材,三羟甲基丙烷-三(3-吡丙啶基丙酸酯)上海泽龙化工有限公司氮丙啶潜固化剂XC-103,日本三井COSMONATE™ NBDI,拜耳A160SN,四溴邻苯二甲酸二醇美国雅宝公司Saytex® RB-7980南京天诗NEW-0404,淄博市鲁川化工有限公司的钛酸四丁酯,河南宏佳化工的SY-5三萜皂苷。

[0017] 芯材燃烧热值,12.0MJ/Kg,板材燃烧等级B1级,产烟特性等级s1,燃烧滴落物,微粒等级,烟气毒性等级t0;耐温差性无变化,剥离强度下降率10%,180°剥离强度10N/mm,耐

沸水性4h外观及附着力无异常热膨胀系数 $2.00 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}^{-1}$,热变形温度 95°C ,剪切强度 23MPa ,贯穿阻力 7.5kN ,弯曲弹性模量 $2.5 \times 10^4\text{MPa}$,弯曲强度 105MPa ,面密度偏差, $0.1\text{kg}/\text{m}^2$ 。

[0018] 实施例2

(1)按重量份数计,在温度 25°C ,相对湿度50%环境下,在反应釜中加入将453份降冰片烷二异氰酸酯加入三口瓶中,在650rpm转速搅拌下滴加含有且均匀分散的催化剂0.01~0.03份异辛酸铋的聚丙烯酸脂多元醇75份,控制温度 25°C ,反应0.5h,再升温至 70°C ,匀速滴加完15份的四溴邻苯二甲酸二醇35min后,继续反应1h,停止加热,待反应釜内温度降至 40°C 时,缓慢滴加22份增塑剂间苯二酚双(二苯基磷酸酯)、0.5份偶联剂2-甲基丙烯酸氯化铬、0.7份减水剂聚苯乙烯磺酸钠、15份NCO封端的聚氨酯预聚物,抽真空至 -0.08Mpa 以下搅拌至物料均匀,氮气保护泄压,加入35份无机填料偏硼酸钡,抽真空至 -0.09Mpa 以下并控温 20°C 搅拌至物料均匀,加入0.2份钛酸四异丙酯,0.02~0.04份异辛酸锌,0.2份触变剂氢化蓖麻油、2份噁唑烷潜固化剂Hardener0Z,抽真空至 -0.08Mpa 以下并控温 20°C 搅拌至物料均匀,转移至填充枪内,得阻燃聚氨酯;(2)在空心双板长方体槽形刚性模具内,两侧最大面积侧面分别均匀贴敷两张铝箔片材并整平定型,形成均匀的空芯空间;(3)施工前,先将空芯空间内部清理干净,将空芯空间中的杂物吹出,清理至缝中无杂物为止,用加湿器保持空芯空间内部相对湿度为85~90%;(4)填充枪沿着空芯空间,将步骤(3)的阻燃聚氨酯均匀缓慢灌入空芯空间,直至将整个空芯空间灌满聚氨酯为止,聚氨酯要求做到饱满、平顺、整洁和美观;(5)浇灌完成后打开空心双板长方体槽形刚性模具时,经过陈化,即得阻燃聚氨酯铝合金复合板,所述NCO封端的聚氨酯预聚物由用235份聚己二醇和45份99.0%/1.0%的4,4'-MDI和2,4'-MDI的混合物混合,在 85°C 下加热反应120min制成NCO封端的聚合物。

[0019] 安徽兆鑫铝业科技有限公司的满足标准GB/T3190-1996的5005H12铝合金片材,制备HFR2440 \times 1220 \times 40.50GB/T17748-2016板材,噁唑烷固化剂Hardener0Z,日本三井COSMONATE™ NBDI,拜耳A160SN,四溴邻苯二甲酸二醇美国雅宝公司Saytex® RB-7980广州润权化工有限公司氢化蓖麻油,江苏品宁偶联剂有限公司钛酸四异丙酯,邹平铭兴化工有限公司的聚苯乙烯磺酸钠。

[0020] 芯材燃烧热值,12.0MJ/Kg,板材燃烧等级B1级,产烟特性等级s1,燃烧滴落物,微粒等级,烟气毒性等级t0;耐温差性无变化,剥离强度下降率10.3%, 180° 剥离强度10N/mm,耐沸水性4h外观及无异常,热膨胀系数 $2.00 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}^{-1}$,热变形温度 95°C ,剪切强度 23MPa ,贯穿阻力 7.5kN ,弯曲弹性模量 $2.5 \times 10^4\text{MPa}$,弯曲强度 105.8MPa ,面密度偏差, $0.1\text{kg}/\text{m}^2$ 。

[0021] 注:耐冲击性耐冲击性的检验按GB/T1732的规定进行,冲击锤的重量为1kg,冲头直径为12.7mm,试件正面朝上,调整不同的冲击高度,测量使得冲击后试件刚好涂层无开裂或脱落、正反面铝材无明显裂纹的冲击高度,以该高度值乘以冲锤重量作为测试值。取所有试件中的最低测试值作为试验结果,面密度用精度为1mm的钢板尺测量试件的纵向和横向各3条平行线的长度,并分别计算纵向和横向长度的平均值,用精度为1g的称量器具称出试件的重量,计算试件的面密度。耐温差性将滚筒剥离强度试件在 -40°C 下恒温至少2h,取出立即放入 $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下恒温至少2h,此为一个循环,共进行50次循环。观察试件应无鼓泡、剥落、开胶等外观上的异常变化,进行附着力的检验,并计算耐温差试验后剥离强度的下降率。热变形温度的检验按GB/T1634的规定进行,以加热前后试件中点挠度的相对变化量达

到0.25mm时的温度作为试件的热变形温度,试件平放,所加试验载荷应使试件的最大弯曲正应力达到1.82MPa,180°剥离强度检验按GB/T2790-1995胶粘剂180°剥离强度试验方法挠性材料对刚性材料的规定进行。试样结果以六块试样的算术平均值表示,保留三位有效数字;耐沸水性将试件互不接触地浸没在90℃蒸馏水中恒温4h,然后让试件在该蒸馏水中自然冷却到室温,取出试件擦干,观察试件应无鼓泡、开胶、剥落、开裂及涂层或膜变色等外观上的异常变化,进行附着力的检验,以所有试件中性能最差的检验值作为试验结果。燃烧性能芯材燃烧热值按GB14402建筑材料燃烧热值试验方法的规定进行,芯材试件可从装饰板上剥离获得,表面不应有高分子粘面膜。取全部试件的算术平均值作为检验结果。幕墙板燃烧性能等级按GB8624-2012中5.1.1的规定进行,其附加信息按GB8624-2012中建筑材料及制品燃烧性能分级附录B的规定进行;GB/T1457-2005夹层结构滚筒剥离强度试验方法;GB/T1634.2-2019塑料负荷热变形温度的测定第2部分:塑料、硬橡胶和长纤维增强复GB/T2918塑料试样状态调节和试验的标准环境;GB/T17748-2016建筑幕墙用铝塑复合板;GB/T11999-1989塑料和薄片耐撕裂性试验方法埃莱门多夫法;GB/T1040.2-2006塑料拉伸性能的测定第2部分:模塑和挤塑塑料的试验条件;GB/T16259-2008彩色建筑材料人工气候加速颜色老化试验方法;GB/T2406.2-2009塑料用氧指数法测定燃烧行为第2部分:室温试验。