



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102015580 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 01

(21) 申请号 200980114658. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 04. 27

C04B 38/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

08155369. 5 2008. 04. 29 EP

(56) 对比文件

CN 1226543 A, 1999. 08. 25, 说明书全文.

CN 1332133 A, 2002. 01. 23, 说明书全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 10. 25

CN 1374276 A, 2002. 10. 16, 说明书全文.

CN 1448372 A, 2003. 10. 15, 说明书全文.

CN 1552671 A, 2004. 12. 08, 说明书全文.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/055020 2009. 04. 27

审查员 吴良策

(87) PCT申请的公布数据

W02009/133046 DE 2009. 11. 05

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 T·乌兰诺法 K·哈恩 C·莫克

A·阿尔特海德 H-J·亨勒

M·兰弗特 C·库杰特

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限

公司 11285

代理人 吴晓萍 钟守期

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

弹性无机-有机混合泡沫体

(57) 摘要

一种通过使包含以下物质的混合物发泡来制备弹性硅酸盐泡沫体的方法:10重量%至80重量%的平均粒径在1至100nm范围内的SiO₂颗粒A)的水分散体,5重量%至30重量%的聚合物B)的水溶液,10重量%至50重量%的发泡剂C),1重量%至5重量%的乳化剂D),0.01重量%至5重量%的对聚合物B)有反应活性的交联剂E),以及通过所述方法得到的泡沫体和所述泡沫体的用途。

CN 102015580 B

1. 一种通过使包含以下物质的混合物发泡来制备硅酸盐泡沫体的方法：
 - 1 重量%至 90 重量%的平均粒径在 1 至 100nm 范围内的 SiO₂ 颗粒 A) 的水分散体，
 - 1 重量%至 45 重量%的氨基官能化的聚合物 B) 的水溶液，
 - 5 重量%至 50 重量%的发泡剂 C)，
 - 1 重量%至 5 重量%的乳化剂 D)，
 - 0.01 重量%至 5 重量%的对聚合物 B) 有反应活性的交联剂 E)，所述的组分 A) 和 B) 的重量百分比基于固体计，且 A) 至 E) 之和为 100 重量%，所述方法包括以下步骤：
 - (a) 将平均粒径在 1 至 100nm 范围内的 SiO₂ 颗粒 A) 的水分散体与聚合物 B) 的水溶液混合，
 - (b) 加入发泡剂 C) 和乳化剂 D)，并使所述发泡剂分散，
 - (c) 加入对聚合物 B) 有反应活性的交联剂 E)，
 - (d) 通过加热至 35 至 100℃ 范围内的温度或通过降压使从步骤 (c) 得到的混合物发泡。
2. 权利要求 1 的方法，其中聚乙烯基胺用作氨基官能化的聚合物。
3. 权利要求 1 的方法，其中烷基聚葡萄糖苷、烷基醚硫酸盐或烷基醚磷酸盐用作乳化剂 D)。
4. 权利要求 1 的方法，其中 C₄-C₈ 烃用作发泡剂 C)。
5. 权利要求 1 的方法，其中二醛用作交联剂 E)。
6. 权利要求 1 的方法，其中将所述 SiO₂ 颗粒 A) 的水分散体与淀粉或改性纤维素混合。
7. 权利要求 1 的方法，其中以所述硅酸盐泡沫体为基准计，聚合物 B) 和交联剂 E) 的固体分数之和在 5 重量%至 25 重量% 范围内。
8. 一种通过权利要求 1 的方法得到的硅酸盐泡沫体，其密度在 5 至 50kg/m³ 范围内。
9. 权利要求 8 的硅酸盐泡沫体，其根据 DINISO4589 的开孔比例大于 50%。
10. 权利要求 8 的泡沫体用于绝热或隔音的用途。
11. 权利要求 8 的泡沫体用于清洁或用于抛光的用途。

弹性无机 - 有机混合泡沫体

[0001] 本发明涉及一种制备弹性硅酸盐泡沫体的方法,还涉及由所述方法得到的泡沫体和所述泡沫体的用途。

[0002] 通常使用基于聚苯乙烯、聚烯烃或聚氨酯的泡沫体进行绝热和隔音。但在不添加阻燃添加剂情况下,这些泡沫体具有相对较高的易燃性和可燃性。

[0003] 由于其化学构成,三聚氰胺 - 甲醛泡沫体已具有良好的耐火性质。为改进耐火性质,例如用铵盐 (EP-A 1 146 070) 或硅酸钠 (W02007/023118) 充满开孔三聚氰胺树脂泡沫体的孔结构 (cell scaffold)。

[0004] DE-A 21 65 912 描述了一种通过使用挥发性有机发泡剂使硅酸盐水溶液与供酸 (acid-donating) 固化剂一起发泡、并使泡沫固化来制备泡沫体的方法。所述开孔泡沫体的密度在 20 和 900g/l 之间。

[0005] DE-A 32 44 523 描述了原位泡沫体的制备方法,其中在压力下使碱金属硅酸盐溶液与固化剂溶液和液态发泡气体混合。使用的固化剂为供酸羧酸酯。

[0006] US 3,737,332 描述了一种具有较高密度的闭孔泡沫体,其可通过向氧化铝浆体中鼓入空气、然后在 540 至 1500°C 范围内的温度下进行干燥和煅烧而获得。闭孔特性通过用脂肪酰胺稳定氧化铝浆体实现。接着高温煅烧以固定孔壁中的氧化铝颗粒并使泡沫体更稳定。

[0007] 以上提及的基于硅酸盐的无机泡沫体本身具有较低易燃性。但一般而言,其具有相对较高的密度和脆性。

[0008] W0 03/018476 描述了一种密度低于 25kg/m³ 且基于 SiO₂ : Al₂O₃ 摩尔比为 20 : 1 至 1 : 1 的硅铝酸盐的弹性无机泡沫体。但较高的盐含量会在制备过程中导致链终止反应,且机械稳定性仍旧不足。所述泡沫体的致断伸长小于 1%。

[0009] W0 2007/048729 描述了一种密度低于 25kg/m³ 且意欲用于绝热或隔音的低硅酸钠泡沫体。该开孔泡沫体如下获得:在低于 50°C 的温度下将平均直径在 1 至 100nm 范围内的 SiO₂ 颗粒的分散体与一种表面活性剂和一种发泡剂混合,并通过加热至 60 至 100°C 范围内的温度或通过降压使所述混合物发泡。通过在高于 200°C 的温度的烧结操作提供泡沫体的机械稳定性。

[0010] 目前尚未公布的欧洲专利申请 07106945.4 提出用碱金属氢氧化物使 SiO₂ 胶态颗粒进行部分水解以增强发泡性。

[0011] 由于其较高的热稳定性、不燃性和较低挥发物含量,具有较低密度的无机柔性泡沫体在多个用途方面受到关注。但对于很多应用,目前提出的泡沫体仍未表现出需要的弹性。

[0012] DE 10 2004 006 563 A1 描述了一种通过添加有机硅化合物使无定形硅铝酸盐与表面活性剂发泡、并使用作为用于硅铝酸盐的固化剂的碱金属硅酸盐溶液使泡沫固化来制备有机 - 无机混合泡沫体的方法。使用的发泡剂为过氧化物或铝。据称所述混合泡沫体具有降低的吸水性、增加的抗磨损性和改善的吸声性。

[0013] W0 2008/007187 描述了一种混合材料,其包含一种发泡的聚合物 (更特别是聚氨

酯)和一种无机粘合剂(如石膏或水泥),且具有良好的绝热和隔音作用、水蒸汽渗透性、良好的耐火性质、以及对混凝土和砂浆的有效粘结。

[0014] 因此,本发明的目标是提供一种不燃性泡沫体,其除了良好的绝热和隔音性质外,还具有改善的弹性,因此易于处理和加工。另一个目标是制备所述泡沫体的方法即使不使用能量密集的烧结步骤也能得到足够的机械强度。

[0015] 因此,发现了一种通过使包含以下物质的混合物发泡制备硅酸盐泡沫体的方法:

[0016] 1重量%至90重量%、优选10重量%至80重量%、更优选40重量%至70重量%的平均粒径在1至100nm范围内的 SiO_2 颗粒A)的水分散体,

[0017] 1重量%至45重量%、优选5重量%至30重量%、更优选10重量%至20重量%的聚合物B)的水溶液,

[0018] 5重量%至50重量%、优选10重量%至50重量%、更优选20重量%至35重量%的发泡剂C),

[0019] 1重量%至5重量%、优选2重量%至3重量%的乳化剂D),

[0020] 0.01重量%至5重量%、优选0.1重量%至1重量%的对聚合物B)有反应活性的交联剂E)。

[0021] 溶解于或分散于水中的组分A)和B)的重量百分比基于这些组分的固体计。

[0022] 一种制备本发明的硅酸盐泡沫体的优选方法包含以下步骤:

[0023] (a) 将平均粒径在1至100nm范围内的 SiO_2 颗粒A)的水分散体与聚合物B)的水溶液混合,

[0024] (b) 加入发泡剂C)和乳化剂D),

[0025] (c) 加入对聚合物B)有反应活性的交联剂E),

[0026] (d) 通过加热至35至100°C范围内的温度或通过降压使从步骤(c)得到的混合物发泡。

[0027] 作为 SiO_2 颗粒A)的水分散体,优选使用表面羟基化的 SiO_2 颗粒的胶态水分散体。所述 SiO_2 颗粒的平均直径在1至100nm范围内,优选在10至50nm范围内。所述 SiO_2 颗粒的比表面积通常在10至3000 m^2/g 范围内,优选在30至1000 m^2/g 范围内。

[0028] 市售 SiO_2 颗粒分散体的固体含量取决于颗粒大小,且一般在10重量%至60重量%范围内,优选在30重量%至50重量%范围内。胶态 SiO_2 颗粒水分散体可如下获得:用酸中和稀硅酸钠溶液、离子交换、水解硅化合物例如烷氧基硅烷、分散气相硅酸盐(fumed silicate)或凝胶沉淀。

[0029] 聚合物B)可溶于水并以优选浓度为至少50g/l、更特别是至少100g/l的水溶液形式使用。作为聚合物B),优选使用氨基官能化的聚合物,更特别是聚乙烯基胺。

[0030] 优选的发泡剂C)为挥发性有机化合物,例如烃、卤代烃、醇、醚、酮和酯。特别优选 C_4 - C_8 烃,更特别是丁烷、戊烷或己烷。所述发泡剂的用量基于固体计优选为1重量%至40重量%、更特别是5重量%至25重量%。

[0031] 为乳化发泡剂和稳定泡沫体,需要添加乳化剂或乳化剂混合物D)。可以使用阴离子、阳离子、非离子或两性表面活性剂作乳化剂D)。

[0032] 合适的阴离子表面活性剂有二苯醚磺酸盐、烷基磺酸盐、烷基苯磺酸盐、烷基萘磺酸盐、烯属磺酸盐、烷基醚磺酸盐、烷基硫酸盐、烷基醚硫酸盐、 α -磺基脂肪酸酯、酰基氨基

烷基磺酸盐、酰基羟乙磺酸盐、烷基醚羧酸盐、N-酰基肌氨酸盐、烷基磷酸盐和烷基醚磷酸盐。可使用的非离子表面活性剂包括烷基酚聚乙二醇醚、脂肪醇聚乙二醇醚、脂肪酸聚乙二醇醚、脂肪酸烷醇酰胺、EO/PO 嵌段共聚物、氧化胺、甘油的脂肪酸酯、失水山梨糖醇酯和烷基多葡萄糖苷。使用的阳离子表面活性剂包括烷基三铵盐、烷基苯甲基二甲基铵盐和烷基吡啶盐。基于 SiO_2 颗粒计,所述乳化剂的加入量优选为 0.1 重量%至 5 重量%。

[0033] 合适的交联剂 E) 包括所有对水溶性聚合物 B) 有反应活性的化合物。优选选择所述水溶性聚合物 B) 和交联剂 E) 以使在发泡温度下完全转化的反应时间在 1 至 30 秒范围内。

[0034] 使用的优选交联剂 E) 有醛、异氰酸酯、环氧化物、丙烯酸酯、丙烯酰胺、酯、二乙烯基磺酸酯,更优选乙二醛。

[0035] 为更好地防火,所述无机-有机混合泡沫体中的有机成分的分量应尽可能低。因此,以所述硅酸盐泡沫体为基准计,所述水溶性聚合物 B) 和交联剂 E) 的固体分量之和优选在 1 重量%至 30 重量%范围内,更优选在 5 重量%至 25 重量%范围内。

[0036] 待发泡的混合物还可含有常规添加剂如颜料和填料。合适的填料的实例包括粘土矿物如高岭土、硅酸盐如硅酸铝、硫酸盐如硫酸钙、或纤维填料如玻璃棉或石纤维。为对硅酸盐结构着色,可使用例如金属氧化物,如铁、铜、铬、锰、钴、镍、硒或稀土金属的氧化物。为改善绝热作用,可加入 IR 吸收剂和 / 或反射剂,例如铈化合物。可加入硼氧化物、硼酸盐、磷酸盐或铝氧化物来使硅酸盐结构的热、电或机械性质优化。

[0037] 为改善发泡性,可添加增粘添加剂,例如淀粉或改性纤维素。

[0038] 在步骤 (b) 中,优选在低于 50°C 的温度、更优选在 10 至 30°C 范围内的温度将发泡剂分散于所述混合物中。

[0039] 在步骤 (d) 中,从步骤 (c) 得到的混合物的发泡可通过加热至 35 至 100°C 范围内、优选 60 至 90°C 范围内的温度进行。加热或升温可通过常规方法例如烘箱、热空气或微波进行。优选微波,因为其可特别均匀且快速地加热或升温。

[0040] 在另一个实施方案中,在步骤 (d) 中通过降压使混合物发泡。降压使得发泡剂膨胀,并同样形成固体泡沫体。降低压力还包括通过喷嘴使压力 P_1 下的混合物降压至压力 $P_2 < P_1$,其中 $P_1 > 1$ 巴。在这些实施方案中,加热不是引起发泡绝对必需的。

[0041] 为改善机械稳定性,可用烷氧基硅烷溶液处理所述泡沫体。

[0042] 为提高机械稳定性,所述泡沫体可在步骤 (d) 之后在 100 至 140°C 干燥,并在随后的步骤 (e) 中在高于 500°C 、优选 550 – 800°C 范围内的温度进行烧结。由于使用水溶性聚合物 B) 和交联剂 E) 作有机组分,因而形成的泡沫体不是必须进行烧结。所述泡沫体的特征为高弹性、大于 5% 的致断伸长、并符合 DIN 4102 的 A2 耐火试验。

[0043] 步骤 (e) 之后,可用一定大小的常规类型玻璃纤维 (包括例如硅烷) 充满所获得的弹性无机泡沫体。通过降低切口冲击敏感性,该后处理可改善机械稳定性。还可通过提高交联剂的浓度来充满。后交联可提高机械稳定性和降低膨胀性。

[0044] 后处理也可用于赋予所述泡沫体拒水性。在此情况下,优选使用具有高温稳定性和较低可燃性的疏水涂料,例如硅树脂、硅醇盐 (siliconate) 或氟化物。

[0045] 所述方法可制备可被切割成任意形状的泡沫体块或泡沫体板。

[0046] 所述泡沫体的密度通常在 10 至 $1000\text{kg}/\text{m}^3$ 范围内、优选低于 $100\text{kg}/\text{m}^3$ 、更优选在 5

至 50kg/m³ 范围内。

[0047] 可根据本发明方法获得的泡沫体优选具有开孔结构,所述开孔结构根据 DIN ISO 4590 测得的开孔的比例大于 50%、特别是大于 80%。

[0048] 平均孔径优选在 10 至 1000 μm、更特别是 50 至 500 μm 范围内。

[0049] 本发明泡沫体的熔点或软化点低于 1600℃,优选在 700 至 800℃ 范围内。当用较小固体二氧化硅颗粒的胶态水分散体作为起始材料时,可获得具有高熔点或高软化点的机械性稳定的硅酸盐泡沫体。

[0050] 可通过本发明方法得到的泡沫体可以多种方式用于建筑物和汽车工程的绝热和隔音,例如在住宅建筑中用于绝热,或作为汽车、飞机、火车、轮船等的发动机室中的隔音材料。应用领域优选为需要高温稳定性和低可燃性的领域,例如在孔燃烧器中。所述材料也适用于在遭受可在长时间段内分解有机物的强辐射的区域——例如核电站——中进行隔离。

[0051] 此外,可通过本发明方法获得的泡沫体也适用于使用开孔氨基树脂泡沫体的应用,例如耐火织物、室内装潢、床垫、过滤器和催化剂载体。其具有与开孔氨基树脂泡沫体相当的低温弹性。当用作抛光剂时,其特别是对极硬表面显示出相对较高的硬度和耐磨度。

[0052] 实施例 1:

[0053] 将 25g 胶态二氧化硅的水分散体(平均粒径 30nm,固体含量 45 重量%)与 30g 基于乙烯基胺和 N- 乙烯基甲酰胺的聚合物的水溶液(固体含量 10 重量%)混合。随后溶解 0.55g 基于烷基聚葡萄糖苷的非离子表面活性剂,并通过剧烈搅拌分散 6g 戊烷。随后添加 0.03g 乙二醛。在微波炉中在约 80℃ 加热得到泡沫体块。随后在 100℃ 干燥后,泡沫体的密度为 50g/l 并且具有较高机械强度和致断伸长。

[0054] 实施例 2:

[0055] 将 35g 胶态二氧化硅的水分散体(平均粒径 30nm,固体含量 45 重量%)与 30g 基于乙烯基胺和 N- 乙烯基甲酰胺的聚合物的水溶液(固体含量 10 重量%)和 5g 硅酸铝混合。随后溶解 0.55g 基于烷基聚葡萄糖苷的非离子表面活性剂,并通过剧烈搅拌分散 6g 戊烷。随后添加 0.03g 乙二醛。在约 80℃ 的微波炉中加热得到泡沫体块。随后在 100℃ 干燥后,泡沫体的密度为 40g/l。