



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121343539 A

(43) 申请公布日 2026.01.16

(21) 申请号 202511923361.8

(22) 申请日 2025.12.19

(71) 申请人 山东一诺威新材料有限公司

地址 255400 山东省淄博市临淄区金山镇  
冯官路58号

(72) 发明人 李剑锋 李月坤 戈欢 祝怀英  
公维英 孙兆任

(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有  
限公司 37212

专利代理师 巩孝婷

(51) Int. Cl.

C09J 175/08 (2006.01)

C08G 18/36 (2006.01)

C08G 18/50 (2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54) 发明名称

多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于聚氨酯胶黏剂技术领域,具体涉及多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂及其制备方法。包括以下重量份数的原料:生物基多元醇 I:50-60份;生物基多元醇 II:40-50份;匀泡剂:15-18份;填料:259-279份;催化剂:5-7份;抛射剂:140-170份;改性异氰酸酯:37-40份;多亚甲基多苯基异氰酸酯:148-160份;通过将N、P、B、S等阻燃元素协同引入聚氨酯填缝剂分子结构中,多元作用下显著提升了材料的阻燃性能与力学性能;此外,以生物基多元醇作为制备聚氨酯填缝剂的主要原料,不仅有利于提升材料的生物降解性,还能有效降低碳排放,减少对环境的污染。

1. 一种多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,其特征在于,包括以下重量份数的原料:  
生物基多元醇I:50-60份;  
生物基多元醇II:40-50份;  
匀泡剂:15-18份;  
填料:259-279份;  
催化剂:5-7份;  
抛射剂:140-170份;  
改性异氰酸酯:37-40份;  
多亚甲基多苯基异氰酸酯:148-160份;  
所述的生物基多元醇I由蓖麻油、腰果酚与4,4-硫代双苯硫酚制备得到;  
所述的生物基多元醇II由氨基酸与环氧丙烷经开环聚合反应制备得到;  
所述的改性异氰酸酯由含磷多元醇、HDI三聚体、甲苯二异氰酸酯和乙二醇硼酸酯制备得到。

2. 根据权利要求1所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,其特征在于,所述的生物基多元醇I的羟值为135-145mgKOH/g,其制备方法,包括以下步骤:将摩尔比为(1-1.1):1:1的蓖麻油、腰果酚与4,4-硫代双苯硫酚混合,在光引发剂1173的作用下,通过点击反应制备得到;所述的光引发剂1173的用量为蓖麻油、腰果酚与4,4-硫代双苯硫酚总量的2-2.1wt.%。

3. 根据权利要求1所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,其特征在于,所述的生物基多元醇II的羟值为255-265mgKOH/g,其制备方法,包括以下步骤:氨基酸为起始剂,在磷腈盐催化剂的作用下,催化环氧丙烷进行开环聚合反应,制得生物基多元醇II;

所述的氨基酸为赖氨酸;

所述的磷腈盐催化剂的用量为氨基酸与环氧丙烷总量的0.20-0.25wt.%。

4. 根据权利要求1所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,其特征在于,所述的匀泡剂为M-88761与M-88908的混合物,其质量比为(6-4):(4-6)。

5. 根据权利要求1所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,其特征在于,所述的填料为氯化石蜡-52。

6. 根据权利要求1所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,其特征在于,所述的催化剂为双吗啉基二乙基醚。

7. 根据权利要求1所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,其特征在于,所述的抛射剂为丙丁烷和二甲醚的混合物,其质量比为1:(1-1.5)。

8. 根据权利要求1所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,其特征在于,所述的改性异氰酸酯的制备方法,包括以下步骤:将HDI三聚体与乙二醇硼酸酯混合,在70-80℃条件下反应2-2.5h,然后加入甲苯二异氰酸酯和含磷多元醇继续反应至-NCO含量为6.5-6.7wt.%,即得改性异氰酸酯;

所述的HDI三聚体、乙二醇硼酸酯、甲苯二异氰酸酯和含磷多元醇的摩尔比为1:3:(4-4.1):1;

所述的含磷多元醇为Exolit OP560。

9. 根据权利要求1所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,其特征在于,所述的改性

异氰酸酯与多亚甲基多苯基异氰酸酯的质量比为1:(4-4.1)。

10.一种权利要求1-9任一项所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将生物基多元醇I、生物基多元醇II、填料、催化剂、匀泡剂、改性异氰酸酯和多亚甲基多苯基异氰酸酯依次加入到气雾罐中,封口后压入抛射剂,振摇混合均匀,即得多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂。

## 多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于聚氨酯胶黏剂技术领域,具体涉及多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 单组分聚氨酯填缝剂的阻燃性能提升一直是行业技术难点,因其基体本身以聚氨酯为主要成分,且需搭配烷烃类物质(这类物质易燃性极高),先天构成了阻燃改性的“不利基底”。目前行业最主流的技术路径是通过添加阻燃剂实现改性,常用品种包括TCPP(磷酸三(2-氯丙基)酯)、DMMP(甲基膦酸二甲酯)、膨胀石墨等。然而,这类添加型方案存在两大核心痛点:一方面,阻燃剂分子易在材料内部发生迁移,不仅导致长期使用后阻燃性能持续衰减,严重时还会出现“析出”现象,破坏材料外观与使用稳定性;另一方面,为达到预期阻燃等级,往往需要大剂量添加阻燃剂,而过量的外源成分会破坏聚氨酯基体的分子链规整性,进而引发连锁问题——材料的机械强度显著下降,抗拉伸、抗压缩等关键力学性能也随之劣化,难以满足填缝剂对“结构支撑性”和“耐用性”的基础要求。

[0003] 中国专利CN106977684A,公开了一种氧指数 $\geq 32$ 的高阻燃无卤低烟低毒单组分聚氨酯泡沫填缝剂及其制备方法,该技术主要依赖含磷、氮、硅、芳杂环且无卤素的反应型阻燃剂、膨胀型固体添加型阻燃剂及无卤素的液体添加型阻燃剂,以提高填缝剂的氧指数、降低其烟密度和烟毒性。中国专利CN112778957A公开了一种单组分无卤阻燃聚氨酯泡沫填缝剂及其制备方法,该技术主要依赖石化原料,核心原料为改性聚多元醇混合物以及含磷聚酯多元醇。

[0004] 传统单组分聚氨酯填缝剂的生产高度依赖石化类原料,从基础的聚氨酯预聚体制备,到发泡所需的多元醇、助剂等关键成分,均以石油衍生物为核心来源。目前,将生物基原料(如植物基多元醇)引入其配方体系的相关研究在行业内仍处于探索阶段,公开的系统性研究成果与实际应用案例相对稀缺,相关技术的实用性与适配性仍需进一步验证优化。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,通过将N、P、B、S等阻燃元素协同引入聚氨酯填缝剂分子结构中,多元作用下显著提升了材料的阻燃性能与力学性能;此外,以生物基多元醇作为制备聚氨酯填缝剂的主要原料,不仅有利于提升材料的生物降解性,还能有效降低碳排放,减少对环境的污染。

[0006] 本发明的另一个目的在于提供一种多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂的制备方法。

[0007] 本发明所采取的技术方案如下:

所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,包括以下重量份数的原料:

生物基多元醇I:50-60份;

生物基多元醇II:40-50份;

匀泡剂:15-18份;

填料:259-279份;

催化剂:5-7份;

抛射剂:140-170份;

改性异氰酸酯:37-40份;

多亚甲基多苯基异氰酸酯:148-160份;

所述的生物基多元醇I由蓖麻油、腰果酚与4,4-硫代双苯硫酚制备得到;

所述的生物基多元醇II由氨基酸与环氧丙烷经开环聚合反应制备得到;

所述的改性异氰酸酯由含磷多元醇、HDI三聚体、甲苯二异氰酸酯和乙二醇硼酸酯制备得到。

[0008] 所述的生物基多元醇I的羟值为135-145mgKOH/g,其制备方法,包括以下步骤:将摩尔比为(1-1.1):1:1的蓖麻油、腰果酚与4,4-硫代双苯硫酚混合,在光引发剂1173的作用下,通过点击反应制备得到;所述的光引发剂1173的用量为蓖麻油、腰果酚与4,4-硫代双苯硫酚总量的2-2.1wt.%.通过点击反应将腰果酚的酚羟基引入蓖麻油分子结构中,一方面提高了蓖麻油多元醇的官能度,另一方面引入了苯环基团与硫元素,将其用于聚氨酯填缝剂的制备,可同步提升产品的阻燃性能与力学性能。

[0009] 所述的生物基多元醇II的羟值为255-265mgKOH/g,其制备方法,包括以下步骤:氨基酸为起始剂,在磷腈盐催化剂的作用下,催化环氧丙烷进行开环聚合反应,制得生物基多元醇II;

所述的氨基酸为赖氨酸;

所述的磷腈盐催化剂的用量为氨基酸与环氧丙烷总量的0.20-0.25wt.%。

[0010] 所述的匀泡剂为M-88761与M-88908的混合物,均购自江苏美思德化学股份有限公司,其质量比为(6-4):(4-6)。

[0011] 所述的填料为氯化石蜡-52。

[0012] 所述的催化剂为双吗啉基二乙基醚。

[0013] 所述的抛射剂为丙丁烷和二甲醚的混合物,其质量比为1:(1-1.5)。

[0014] 所述的改性异氰酸酯的制备方法,包括以下步骤:将HDI三聚体与乙二醇硼酸酯混合,在70-80℃条件下反应2-2.5h,然后加入甲苯二异氰酸酯和含磷多元醇继续反应至-NCO含量为6.5-6.7wt.%,降温、装料,氮气密封,即得改性异氰酸酯;通过异氰酸根与活泼氢的反应,将B、P阻燃元素化学键合引入异氰酸酯分子结构中,进而提升材料的阻燃性能与储存稳定性。

[0015] 所述的HDI三聚体、乙二醇硼酸酯(分子量为150g/mol,  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{BOH}$ ,购自大连联化化学有限公司)、甲苯二异氰酸酯和含磷多元醇的摩尔比为1:3:(4-4.1):1;

所述的含磷多元醇为Exolit OP560,购自科莱恩。

[0016] 所述的改性异氰酸酯与多亚甲基多苯基异氰酸酯的质量比为1:(4-4.1)。

[0017] 所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂的制备方法,包括以下步骤:

将生物基多元醇I、生物基多元醇II、填料、催化剂、匀泡剂、改性异氰酸酯和多亚甲基多苯基异氰酸酯依次加入到气雾罐中,封口后压入抛射剂,振摇混合均匀,即得多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:

(1)本发明通过将N、P、B、S多种阻燃元素化学键合引入聚氨酯分子链,构建了多元协同阻燃体系,从分子结构层面实现了材料的本征阻燃,大幅提升了阻燃性能的稳定性与持久性,有效解决了传统添加型阻燃剂易迁移、析出导致阻燃性能衰减的行业痛点,且无需过量添加外源阻燃成分,避免了对材料基体结构造成破坏;

(2)本发明通过点击反应将腰果酚酚羟基引入到蓖麻油分子结构中,既提高了多元醇的官能度,又成功引入了苯环基团与硫元素,协同提升了聚氨酯填缝剂的阻燃性能与力学性能,确保材料兼具阻燃性与耐用性;

(3)本发明采用生物基多元醇作为核心原料,替代了传统的石化类多元醇,不仅提升了材料的生物降解性,还能有效降低生产过程中的碳排放,减少对环境的污染;通过改性异氰酸酯的制备,将B、P阻燃元素稳定结合到异氰酸酯分子结构中,不仅增强阻燃协同效应,还提升了填缝剂的储存稳定性;

(4)本发明配方体系中各组分协同匹配性好,在保证高阻燃性能的同时,避免了力学性能劣化,满足了填缝剂对结构支撑性、耐用性及安全阻燃性的多重核心要求。

## 具体实施方式

[0019] 以下结合实施例对本发明作进一步说明,但其并不限制本发明的实施。

[0020] 实施例中使用的原料如无特殊说明均为常规市售原料,实施例中所使用的工艺方法如无特殊说明均为本领域常规方法。

[0021] 实施例及对比例中所使用的部分原料说明如下:

生物基多元醇I的制备方法,步骤如下:将931.5g蓖麻油、302g腰果酚与250g的4,4-硫代双苯硫酚混合,在29.67g光引发剂1173的作用下,通过点击反应制备得到,汞灯功率为1000W,照射1h,其羟值140mgKOH/g。

[0022] 生物基多元醇II的制备方法,步骤如下:采用146g赖氨酸作为起始剂,在120℃、2.2g磷腈催化剂催化作用下,催化820g环氧丙烷进行开环聚合反应,充分反应后,经酸水中和、干燥、吸附精制处理后制备得到生物基多元醇II,其羟值260mgKOH/g。

[0023] 改性异氰酸酯的制备方法,步骤如下:将504g的HDI三聚体与450g乙二醇硼酸酯混合,在80℃条件下反应2h,然后加入696g甲苯二异氰酸酯和250g的Exolit OP560继续反应2h,至-NCO含量为6.6wt.%,降温、装料,氮气密封,即得改性异氰酸酯。

[0024] 磷腈催化剂,购自上海奇克氟硅材料有限公司。

[0025] 多亚甲基多苯基异氰酸酯PM200,购自万华化学集团股份有限公司。

[0026] 甘油基聚氧丙烯醚多元醇的制备方法,步骤如下:以甘油为起始剂,在氢氧化钾催化剂的作用下,催化环氧丙烷进行聚合反应,充分反应后,经酸水中和、干燥、吸附精制处理后制备得到甘油基聚氧丙烯醚多元醇,其羟值140mgKOH/g。

[0027] 实施例1

所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,包括以下重量份数的原料:

生物基多元醇I:50份;

生物基多元醇II:50份;

匀泡剂:15份;

氯化石蜡-52:260份;

双吗啉基二乙基醚:5份;

抛射剂:140份;

改性异氰酸酯:40份;

PM200:160份;

所述的匀泡剂为M-88761与M-88908的混合物,其质量比为1:1;

所述的抛射剂为丙丁烷和二甲醚的混合物,其质量比为1:1。

[0028] 所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂的制备方法,包括以下步骤:

将生物基多元醇I、生物基多元醇II、氯化石蜡-52、双吗啉基二乙基醚、M-88761与M-88908的混合物、改性异氰酸酯和PM200依次加入到气雾罐中,封口后压入丙丁烷和二甲醚的混合物,振摇混合均匀,即得多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂。

[0029] 实施例2

所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,包括以下重量份数的原料:

生物基多元醇I:55份;

生物基多元醇II:45份;

匀泡剂:18份;

氯化石蜡-52:259份;

双吗啉基二乙基醚:6份;

抛射剂:145份;

改性异氰酸酯:38份;

PM200:154份;

所述的匀泡剂为M-88761与M-88908的混合物,其质量比为3:2;

所述的抛射剂为丙丁烷和二甲醚的混合物,其质量比为1:1。

[0030] 所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂的制备方法,步骤同实施例1。

[0031] 实施例3

所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂,包括以下重量份数的原料:

生物基多元醇I:60份;

生物基多元醇II:40份;

匀泡剂:16份;

氯化石蜡-52:279份;

双吗啉基二乙基醚:7份;

抛射剂:170份;

改性异氰酸酯:37份;

PM200:148份;

所述的匀泡剂为M-88761与M-88908的混合物,其质量比为2:3;

所述的抛射剂为丙丁烷和二甲醚的混合物,其质量比为1:1.5。

[0032] 所述的多元协同阻燃生物基聚氨酯填缝剂的制备方法,步骤同实施例1。

[0033] 对比例1

与实施例1的区别在于:使用40重量份的PM200替代改性异氰酸酯,其他同实施例

1。

[0034] 对比例2

与实施例1的区别在于:使用50重量份的甘油基聚氧丙烯醚多元醇替代生物基多元醇I,其他同实施例1。

[0035] 分别对实施例及对比例制备的填缝剂进行性能测试,测试方法如下:

累计生物分解百分率,参照GB/T 19276.1-2003进行测试。

[0036] 氧指数,参照GB/T 2406.2-2009进行测试。

[0037] 储存稳定性,参照JC/T 936-2004进行测试。

[0038] 测试结果如表1所示。

[0039] 表1 性能测试结果

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1	对比例 2
累积生物分解百分率(%, 180天)	53.7	54.1	53.2	53.3	42.3
氧指数(%)	30.8	30.5	30.1	24.1	29.3
储存稳定性	储存 6 个月 打胶正常	储存 6 个月 打胶正常	储存 6 个月 打胶正常	储存 6 个月 打胶正常	储存 6 个月 打胶正常

[0040] 由表1上述数据可见,在填缝剂分子结构中引入生物基多元醇后,材料的生物降解性得到显著提升;引入阻燃元素后,填缝剂的阻燃性能得以改善,且储存稳定性表现良好。