



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101977954 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200980109766. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 03. 18

C08G 18/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B29C 44/32 (2006. 01)

08153054. 5 2008. 03. 20 EP

C08J 9/40 (2006. 01)

审查员 田恩涛

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 09. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/053171 2009. 03. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02009/115540 DE 2009. 09. 24

(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 M·费德尔

(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 苏萌 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

用于在低模塑温度下制备聚氨酯夹层部件的
聚氨酯体系

(57) 摘要

本发明涉及一种聚氨酯体系用于制备聚氨酯夹层部件的用途,所述聚氨酯体系包含 (a) 聚异氰酸酯, (b) 至少一种对异氰酸酯具有活性的化合物, (c) 胺催化剂的至少一种羧酸盐,其中以胺催化剂的一当量胺为基准,该羧酸盐含有 0. 5-1. 5 当量的羧酸基, (d) 可选择地,其他催化剂, (e) 可选择地,具有至少两个对异氰酸酯具有活性的基团的活性增链剂,其中至少一个对异氰酸酯具有活性的基团为自由伯 NH₂基团,和 (f) 可选择地,其他添加剂。本发明还涉及一种制备聚氨酯夹层部件的方法和根据本发明方法得到的聚氨酯夹层部件。

1. 聚氨酯体系用于制备聚氨酯夹层部件的用途,所述聚氨酯体系包含
 - (a) 聚异氰酸酯,
 - (b) 至少一种对异氰酸酯具有活性的化合物,
 - (c) 胺催化剂的至少一种羧酸盐,
 - (d) 任选地,其他催化剂,
 - (e) 具有至少两个对异氰酸酯具有活性的基团的活性增链剂,其中至少一个对异氰酸酯具有活性的基团为自由伯胺基基团,和
 - (f) 任选地,其他添加剂,其中所述聚氨酯夹层部件包含一个芯层,并且所述聚氨酯夹层部件通过压制该芯层而具有一种三维形状,并且其中,以胺催化剂中的一当量胺为基准,含有 0.5-1.5 当量的羧酸酸基。
2. 权利要求 1 的用途,其中所述羧酸为一种通式 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 的二羧酸,其中 n 为一个 2-14 的整数。
3. 权利要求 2 的用途,其中所述羧酸为己二酸。
4. 权利要求 1-3 中任一项的用途,其中所述胺催化剂 c) 具有至少一个对异氰酸酯具有活性的基团。
5. 权利要求 1-3 中任一项的用途,其中以组分 b)-f) 的总重量为基准,所述聚氨酯体系中含有 0.1-10 重量 % 的活性增链剂 e)。
6. 一种制备聚氨酯夹层部件的方法,通过以下步骤进行:
 - i. 获取一个芯层和至少一个纤维增强层,
 - ii. 将一种聚氨酯反应混合物施用于纤维增强层,
 - iii. 将由 ii. 获得的部件放入模具中,并通过在该模具中压制该芯层而使由 ii. 获得的部件具有一种三维形状,然后硬化该聚氨酯反应混合物,
 - iv. 从该模具中取出模塑品,并且任选地,将其进一步加工,其中所述聚氨酯反应混合物可通过将权利要求 1-4 中任一项的聚氨酯体系的各组分混合而得到。
7. 权利要求 6 的方法,其中所述模具温度在 110℃ 以下。
8. 权利要求 6 或 7 的方法,其中在步骤 iii. 中所述模具包含一个装饰元件。
9. 一种通过权利要求 6-8 中任一项的方法得到的聚氨酯夹层部件。

用于在低模塑温度下制备聚氨酯夹层部件的聚氨酯体系

[0001] 本发明涉及一种聚氨酯体系用于制备聚氨酯夹层部件的用途,所述聚氨酯体系包含 (a) 聚异氰酸酯, (b) 至少一种对异氰酸酯具有活性的化合物, (c) 胺催化剂的至少一种羧酸盐,其中以胺催化剂中的一当量胺为基准,该羧酸盐含有 0.5-1.5 当量的羧酸酸基, (d) 如果合适,其他催化剂, (e) 如果合适,具有至少两个对异氰酸酯具有活性的基团的活性增链剂,其中至少一个对异氰酸酯具有活性的基团为自由伯 NH_2 基团,和 (f) 如果合适,其他添加剂。本发明还涉及一种制备聚氨酯夹层部件的方法,以及通过本发明方法得到的聚氨酯夹层部件。

[0002] 本发明的其他实施方案见于权利要求书中、说明书中及实施例中。在不超出本发明范围的情况下,本发明主题的上述特征及将在下文进行说明的特征毫无疑问地不仅可用于所述的各组合,而且还可用于其他组合。

[0003] 聚氨酯夹层部件早已为人们所知。它们通过用一个增强层覆盖一个芯层而制得。优选通过喷涂,将聚氨酯反应混合物涂于该“半成品夹层制品”的一侧,并且通常涂于两侧上。然后将涂有聚氨酯反应混合物的部件,即非成品夹层部件,放入一个模具中,在该模具中,半成品夹层制品通过以热压制方法进行压制而具有特定的形状,然后将聚氨酯反应混合物进行硬化,从而得到聚氨酯。在该压制过程中,增强层被压紧。该压紧的程度可在较宽范围内变化,在一些子区域中从十分之几毫米到初始厚度的百分之几。然后将所得到的聚氨酯夹层部件从所述模具中取出。此处,其外形通过在成形模具中挤压该夹层外层 (package) 而形成。

[0004] 因此可实现三维成形,聚氨酯反应混合物的硬化必须延迟至材料已进入模具。特别是在这些压制区域的边缘区域中,只有存在足够的流动性聚氨酯反应混合物,才可在压制过程之后通过聚氨酯密封该芯层以覆盖所述区域。这些方法在例如来自 Bayer AG Leverkusen 的手册“PUR-Faserverbundwerkstoffe für den Leichtbau im Fahrzeuginnenraum”[“PU-Fiber composite materials for lightweight construction in vehicle interiors”](序号:PU 52248) 或来自 Bayer AG Leverkusen 的“Baypreg F-PUR plus Natur im Automobil, Verbundwerkstoffe aus Polyurethan”[“Baypreg F-PU plus natural materials in automobiles: polyurethane composite materials”] 中有描述。

[0005] 所述已知方法的问题在于,成形过程必须在约 120-140°C 的模塑温度下进行,以确保工业上所需的较短脱模时间,而不会缩短生产非成品夹层部件必需的聚氨酯体系加工时间,即“开放时间 (open time)”,并且不会损害模具中聚氨酯反应混合物所需的流动性。但是,这些高模塑温度会导致生产聚氨酯夹层部件过程中的能量消耗;另一个因素在于,直接层压只能使用极昂贵的耐热装饰材料。

[0006] 本发明的一个目的是与已知方法相比,降低聚氨酯夹层部件生产过程中的能量消耗和改进直接层压性能,并且不会缩短开放时间或延长脱模时间。

[0007] 本发明的该目的通过使用一种以下聚氨酯体系来制备聚氨酯夹层部件而实现,所述聚氨酯体系包含 (a) 聚异氰酸酯, (b) 至少一种对异氰酸酯具有活性的化合物, (c) 胺催

化剂的至少一种羧酸盐, (d) 如果合适, 其他催化剂, (e) 如果合适, 具有至少两个对异氰酸酯具有活性的基团的活性增链剂, 其中至少一个对异氰酸酯具有活性的基团为自由伯 NH_2 基团, 和 (f) 如果合适, 其他添加剂, 其中以胺催化剂中的一当量胺为基准, 所述羧酸盐含有 0.5-1.5 当量的羧酸基。

[0008] 对于本发明而言, 聚氨酯体系为一种由至少两种组分组成的体系, 其中本发明的聚氨酯反应混合物通过混合各组分而得到。此处通常将组分 (b)-(f) 结合以得到称为多元醇的组分, 组分 (a) 称为异氰酸酯组分。

[0009] 所用的聚异氰酸酯优选包括芳族异氰酸酯。优选使用通式 $\text{R}(\text{NCO})_z$ 的芳族异氰酸酯, 其中 R 为含有一个芳族体系的多价有机基团, 并且 z 为至少为 2 的整数。此处的实例有 4,4'-二异氰酸苯酯、1,3-二异氰酸邻二甲苯酯、1,3-二异氰酸对二甲苯酯、1,3-二异氰酸间二甲苯酯、2,4-二异氰酸-1-氯苯酯、2,4-二异氰酸-1-硝基苯酯、2,5-二异氰酸-1-硝基苯酯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、2,4-二异氰酸甲苯酯、2,6-二异氰酸甲苯酯, 由 2,4-二异氰酸甲苯酯和 2,6-二异氰酸甲苯酯组成的混合物、1,5-二异氰酸萘酯、1-甲氧基苯撑 2,4-二异氰酸酯、二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷 2,4'-二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸联苯酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯; 三异氰酸酯, 例如三苯基甲烷 4,4',4''-三异氰酸酯和 2,4,6-三异氰酸甲苯酯; 和四异氰酸酯, 例如 4,4'-二甲基二苯基甲烷 2,2',5,5'-四异氰酸酯。特别优选二异氰酸甲苯酯、二苯基甲烷 2,4'-二异氰酸酯、二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯、多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯, 及其衍生物和混合物。

[0010] 优选使用具有相对较高芳族核个数的异氰酸酯, 特别优选多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯, 其也称为 MDI 聚合物。它们也可在使用之前使用聚醚醇或聚酯醇进行预聚合, 从而得到异氰酸酯预聚物, 以产生特定性能。也可使用粗品 MDI。

[0011] 一种特别使用的改性的多价异氰酸酯包括聚合物 MDI 和聚酯醇的反应产物, 如 (b) 中所述。此处异氰酸酯组分的官能度为 1.2-3.0, 优选 1.5-3.0, 特别优选 2.0-2.8。

[0012] 所用的对异氰酸酯具有活性的化合物 (b) 可包括可用于制备聚氨酯的具有至少两个对异氰酸酯具有活性的氢原子的任何化合物。所用的对异氰酸酯具有活性的化合物 (b) 优选包括聚醚型多元醇、聚酯型多元醇、胺官能化的化合物、或其混合物。特别优选聚醚型多元醇。

[0013] 适宜的聚醚型多元醇可通过已知方法制备, 例如通过使用碱金属氢氧化物例如氢氧化钠或氢氧化钾作为催化剂、或使用碱金属醇化物例如甲醇钠、乙醇钠或乙醇钾或丙醇钾作为催化剂、在添加含有 2-8 个活性氢原子的至少一种起始分子的情况下进行阴离子聚合而制备; 或通过使用路易斯酸例如五氯化锑、氟化硼醚合物等或漂白土作为催化剂、由一种或多种在亚烷基基团中具有 2-4 个碳原子的环氧烷进行阳离子聚合而制备。所用催化剂也可包括多金属氰化物, 称为 DMC 催化剂。

[0014] 适宜环氧烷的实例为四氢呋喃、1,3-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷或 2,3-环氧丁烷、氧化苯乙烯, 并且优选环氧乙烷和 1,2-环氧丙烷。所述环氧烷可单独使用、交替接连使用或混合使用。

[0015] 可使用的起始分子的实例有: 水, 有机二羧酸例如丁二酸、己二酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸, 烷基基团中具有 1-4 个碳原子的任选地 N-单烷基取代、N,N-二烷基取代和 N,

N' - 二烷基取代的脂肪族及芳族二胺,例如任选地单烷基取代和二烷基取代的乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、1,3- 丙二胺,1,3- 或 1,4- 丁二胺,1,2-、1,3-、1,4-、1,5- 和 1,6- 六亚甲基二胺,苯二胺,2,3-、2,4- 和 2,6- 甲苯二胺和 4,4' -、2,4' - 和 2,2' - 二氨基二苯基甲烷。

[0016] 可使用的其他起始分子为:烷醇胺,例如乙醇胺、二乙醇胺、N- 甲基乙醇胺和 N- 乙基乙醇胺,N- 甲基二乙醇胺和 N- 乙基二乙醇胺,和三乙醇胺,及氨。优选使用多羟基醇,特别是二至八羟基醇,例如乙二醇,1,2- 和 1,3- 丙二醇、二甘醇、双丙甘醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、葡萄糖、果糖和蔗糖。

[0017] 聚醚型多元醇,优选聚氧乙烯多元醇、聚氧丙烯多元醇和聚氧丙烯聚氧乙烯多元醇,具有 1.5-5.0、优选 1.8-4.2 并且特别是 2.0-3.5 的平均官能度,并具有优选 32-1500、特别优选 60-1000 并且特别是 60-800 的数均分子量。

[0018] 此处的不同官能度优选通过使用不同的起始物得到。

[0019] 其他适宜多元醇为聚合物改性的多元醇,优选聚合物改性的聚酯醇或聚醚醇,特别优选接枝聚醚醇。它们被称为聚合物多元醇,其通常具有含量为 5-50 重量%、优选 10-45 重量%、特别优选 15-25 重量%并且特别是 18-22 重量%的优选具有热塑性的聚合物。这些聚酯醇聚合物例如在 EP-A-250351 中有描述并通常通过适宜的烯烃单体例如苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯和 / 或丙烯酰胺的自由基聚合将生长中聚合物链的自由基转移到聚酯醇或聚醚醇上而制得。所述多元醇聚合物除接枝共聚物外,主要还包括分散在未改变的聚酯醇中的烯烃均聚物。

[0020] 一个优选的实施方案使用丙烯腈和苯乙烯作为单体,并且特别是只使用苯乙烯。如果合适,所述单体在其他单体、大分子单体和调节剂的存在下,使用自由基引发剂(主要为偶氮化合物或过氧化物)在作为连续相的聚酯醇中进行聚合。

[0021] 在自由基聚合反应中,将大分子单体同时引入共聚物链中,从而形成具有聚酯嵌段和聚丙烯腈-苯乙烯嵌段的嵌段共聚物,它们在连续相和分散相之间的界面处起增容剂的作用,并抑制聚合物聚酯醇颗粒的附聚。以制备聚合物多元醇所用的单体总重量为基准,大分子单体的比例通常为 1-15 重量%。

[0022] 以组分 (b) 的总重量为基准,聚合物多元醇的比例优选大于 5 重量%。例如,以组分 (b) 的总重量为基准,该材料可含有 30-90 重量%、优选 55-80 重量%的聚合物多元醇。特别优选所述聚合物多元醇为聚酯醇或聚醚醇。

[0023] 所用的胺催化剂的羧酸盐 (c) 可包括任何用于制备聚氨酯的常规碱性胺催化剂的羧酸盐。此处,碱性胺催化剂的羧酸盐通过将胺催化剂与羧酸混合而得到。这可在一个独立的步骤中如果合适使用一种溶剂或通过向多元醇组分中添加酸和碱性胺催化剂而进行。

[0024] 胺催化剂的羧酸盐优选通过将羧酸与碱性胺催化剂在一个独立的步骤中进行混合并且如果合适在加热的情况下得到。此处优选使用醇作为溶剂,特别优选摩尔质量小于 120g/mol 的二元醇或三元醇,特别是乙二醇。然后可将得到的胺催化剂的羧酸盐在另一个步骤中与至少组分 (b) 和——如果合适——组分 (d)、(e) 和 (f) 中的一种结合,从而得到多元醇组分。

[0025] 碱性胺催化剂例如在 "Kunststoffhandbuch[Plastics handbook],第 7 卷, Polyurethane[Polyurethanes],Carl Hanser Verlag,第 3 版 1993,3.4.1 章中有描述。其

实例有脒类,例如 2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶,叔胺,例如三乙胺、三丁胺、二甲基苄胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N-环己基吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、N,N,N',N'-四甲基己二胺、五甲基二亚乙基三胺、四甲基二氨基乙基醚、二(二甲氨基丙基)脒、N,N-二(3-二甲氨基丙基)-N-异丙醇胺、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂双环[3.3.0]辛烷,并且优选 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷,和烷醇胺化合物,例如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺和 N-乙基二乙醇胺、N,N-二(3-二甲氨基丙基)-异丙醇胺,和二甲基乙醇胺。此处特别使用具有至少一个、优选仅一个对异氰酸酯具有活性的基团的碱性胺催化剂,一个实例为 N,N-二(3-二甲氨基丙基)-N-异丙醇胺。催化剂可以单独使用或以混合物的形式使用。

[0026] 所用的羧酸优选那些摩尔质量小于 300g/mol 的羧酸。此处特别优选使用具有 1-18 个碳原子的饱和及不饱和的脂肪族一元羧酸,例如甲酸、乙酸、氰基乙酸或 2-乙基己酸;芳族羧酸;具有 2-16 个碳原子的饱和及不饱和的脂肪族二羧酸;或三羧酸;或其混合物。也可使用上述羧酸的衍生物。其他优选使用的羧酸为通式 $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ 的二羧酸,其中 n 为一个 2-14 的整数。该类羧酸通常具有较小的腐蚀性。特别地,所用的羧酸包括己二酸。

[0027] 此处对酸与胺催化剂的比例进行选择,使所含的羧酸酸基的当量数以胺催化剂中的一当量胺为基准,为 0.5-1.5,优选 0.7-1.3,特别优选 0.90-1.10,并且特别是 0.95-1.05 当量。

[0028] 以组分 (b)-(f) 的重量为基准,可使用的胺催化剂的羧酸盐 (c) 的浓度的一个实例为 0.001-10 重量%、优选 0.05-5 重量%并且特别优选 0.05-2 重量%。

[0029] 可使用的其他催化剂 (d) 为有机金属化合物,优选有机锡化合物,例如有机羧酸的亚锡盐,例如乙酸亚锡、辛酸亚锡、乙基己酸亚锡和月桂酸亚锡;以及有机羧酸的的二烷基锡 (IV) 盐,例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡;以及铋的羧酸盐,例如新癸酸铋 (III)、2-乙基己酸铋和辛酸铋;或其混合物。优选不使用其他催化剂 (d)。

[0030] 可用作活性增链剂 (e) 的物质具有两个对异氰酸酯具有活性的基团,并且这些物质具有至少一个自由伯 NH_2 基。这些物质能加速聚氨酯反应。对异氰酸酯具有活性的其他基团可例如选自伯氨基、醇基或硫醇基。所用的活性增链剂 (e) 可包括例如脂肪族胺或芳族胺。此处的活性增链剂 (e) 可单独使用或以混合物的形式使用。

[0031] 在一个特别优选的实施方案中,活性增链剂 (e) 优选包括芳族二胺,特别是甲苯二胺或其衍生物,例如 3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺。

[0032] 在另一个优选的实施方案中,活性增链剂 (e) 为脂肪族的并且在对异氰酸酯具有活性的两个基团之间具有至少两个亚烷基,每一个亚烷基具有一个或两个碳原子,其中所述亚烷基分别被一个杂原子间隔。所述两个对异氰酸酯具有活性的基团特别为氨基。在该优选实施方案中,活性增链剂 (e) 的摩尔质量优选为 100-400g/mol,特别优选 100-200g/mol,并且特别是 100-150g/mol。如果使用脂肪族活性增链剂,则特别使用三甘醇二胺作为活性增链剂 (e)。

[0033] 以组分 (b)-(f) 的总重量为基准,活性增链剂在多元醇组分中的比例优选为 0.1-10 重量%,特别优选 0.3-8%,更优选 0.5-5 重量%,并且特别是 1.5-4.0 重量%。

[0034] 如果合适,除活性增链剂(e)外,还可使用具有至少一个自由伯NH₂基、能够加速聚氨酯反应并且官能度大于2的活性交联剂。

[0035] 除本发明的活性增链剂(e)外,还可使用其他常规增链剂。其实例有二元醇,特别优选单乙二醇(monoethylene glycol)和丁二醇。对本发明而言,特别优选使用由本发明活性增链剂和由二元醇组成的增链剂组成的混合物。

[0036] 可使用的其他添加剂(f)有发泡剂、具有触变效应的添加剂、填充剂、抗氧化剂、染料、颜料、荧光增白剂和热稳定剂、光稳定剂和/或UV辐射稳定剂,及增塑剂或表面活性剂。

[0037] 可提及的适宜脱模剂的实例有:脂肪酸酯与聚异氰酸酯的反应产物、由含有氨基的聚硅氧烷和脂肪酸组成的盐、由具有至少8个碳原子的饱和或不饱和脂肪族(脂环族)羧酸和叔胺组成的盐,并且特别是内部润滑剂,例如羧酸酯和/或甲酰胺,其通过使由褐煤酸和至少一种具有至少10个碳原子的脂肪族羧酸组成的混合物发生酯化或酰胺化而制备,所述酯化或酰胺化使用以下物质:摩尔质量为60-400g/mol的至少二官能的烷醇胺、多元醇和/或多胺,例如EP 153 639中所公开;或由有机胺、硬脂酸的金属盐和有机一元羧酸和/或二羧酸或它们的酸酐组成的混合物,例如DE-A-3 607 447中所公开;或由亚氨基化合物、羧酸的金属盐和——如果合适——羧酸组成的混合物,例如US 4 764 537中所描述。

[0038] 所用发泡剂可为已知用于制备聚氨酯的任何发泡剂。它们可包括化学和/或物理发泡剂。这些发泡剂在例如“Kunststoffhandbuch[Plastics handbook]”,第7卷, Polyurethane[Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 第3版1993,第3.4.5章中有描述。化学发泡剂为通过与异氰酸酯反应形成气态产物的化合物。这类发泡剂的实例有水或羧酸。此处的物理发泡剂为以溶解或乳化的形式位于制备聚氨酯的原料中并在形成聚氨酯的条件下汽化的化合物。这类发泡剂有例如烃、卤代烃,及其他化合物,例如全氟化的烷烃,如全氟己烷、氟氯化碳(fluorochlorocarbons),及醚、酯、酮和/或缩醛。

[0039] 本发明的聚氨酯体系优选为水发泡型(water-blown)的。在水发泡型聚氨酯体系中,以组分(b)-(f)的总重量为基准,水的比例为0.1-2.0重量%,特别优选0.2-1.5重量%,特别是0.4-1.1重量%。

[0040] 抗氧化剂和热稳定剂、光稳定剂和/或UV辐射稳定剂的实例有空间位阻酚类稳定剂,例如购自Cytac Industries INC的Cyanox 1790®、HALS稳定剂(位阻胺光稳定剂)、三嗪、二苯甲酮和苯并三唑。颜料和消光剂的实例有二氧化钛、硬脂酸镁、硅油、氧化锌和硫酸钡。染料的实例有酸性染料和分散染料。

[0041] 本发明还提供了一种通过以下步骤制备聚氨酯夹层部件的方法:(i)获取一个芯层和至少一个纤维增强层,(ii)将一种聚氨酯反应混合物施用于纤维增强层,(iii)将由(ii)获得的部件放入模具中并在该模具中使该聚氨酯反应混合物硬化,(iv)从该模具中取出模塑品,并且如果合适,将其进一步加工,其中所述聚氨酯反应混合物可通过将本发明的聚氨酯体系的各组分混合而得到。

[0042] 此处一种优选的用于芯层的材料为可热成型的聚氨酯泡沫,或蜂窝纸、蜂窝金属或蜂窝塑料。所用的一种优选的纤维增强层可优选包括玻璃纤维毡、玻璃纤维非织造物、无规玻璃纤维层、纺织玻璃纤维、切割或粉碎的玻璃纤维或切割或粉碎的矿物纤维、天然纤维毡和编织的天然纤维、切割的天然纤维和切割的纤维毡,及相应的基于聚合物纤维或碳纤

维或芳族聚酰胺纤维的非织造物和编织品,以及它们的混合物。此处的纤维增强层可施用于芯层的一侧或芯层的两侧。

[0043] 将可通过混合本发明聚氨酯体系的组分(a)-(f)而得到的聚氨酯反应混合物施用于得到的半成品夹层产品。该操作优选通过喷涂所述聚氨酯反应混合物来实现。本发明聚氨酯反应混合物在25℃在刚混合之后的粘度优选为280-3000mPas,特别优选350-2000mPas,在混合之后约5-10秒,粘度迅速升高。

[0044] 为制备聚氨酯反应混合物,将本发明聚氨酯体系的各组分混合,使得异氰酸酯指数为80-200,特别是90-150。对于本发明而言,异氰酸酯指数为异氰酸酯基与对异氰酸酯具有活性的基团的化学计量比乘以100。此处对异氰酸酯具有活性的基团为反应混合物中所含的任何对异氰酸酯具有活性的基团,但不包括异氰酸酯基本身。

[0045] 然后将非成品夹层部件放入一个模具中,并使该聚氨酯反应混合物硬化。此处的模具温度小于110℃。所述模具温度优选为40-110℃,优选50-100℃,并且特别优选65-90℃。

[0046] 如果合适,将非成品夹层部件层压至外层或装饰层。此处的外层或装饰层可施用于聚氨酯夹层部件的一侧或两侧。或者,所述外层或装饰层可在聚氨酯夹层部件脱模之后在另一个操作步骤中施用。

[0047] 此处可使用的装饰层的实例有对聚氨酯饱和度具有阻碍(barrier)的织物、压紧或发泡型塑料箔,以及聚氨酯喷雾表皮(spray skin)或聚氨酯RIM表皮。可使用的外层为也适用于户外应用的预成型材料,例如金属箔或金属片,以及由PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)、ASA(丙烯酸酯改性的苯乙烯-丙烯腈三元共聚物)、PC(聚碳酸酯)、PA(聚酰胺)、PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)和/或PPO(聚苯醚)组成的经涂覆形式、可涂覆形式或着色形式的压紧型热塑性复合物。可使用的其他外层有连续制备或分批制备的基于聚氨酯树脂、三聚氰胺-苯酚树脂、酚醛树脂、环氧树脂或不饱和聚酯树脂的外层。

[0048] 本发明方法的另一个极大的优点为,由于模具温度降低,也可使用较热敏性的装饰层层压至非成品夹层部件,实例有PVC(聚氯乙烯)、TPU(热塑性聚氨酯)、聚酯和汽车地毯材料,并且可使用一种粘合剂而无需将它们的施用延迟至下一步骤中。

[0049] 通过本发明方法制备的聚氨酯夹层部件可例如用作结构部件或包覆部件,特别是在汽车工业、家具工业或建筑工业中。

[0050] 如果合适,在层压时对非成品夹层部件的所谓的溢料面(flash face)或挤压边缘(pinch edge)进行修整,则在此无需其他的后处理操作,例如冲压或打磨(milling)。

[0051] 特别地,当使用活性增链剂(e)时,本发明的聚氨酯夹层部件与不使用本发明活性增链剂(e)的情况下制备的部件相比,其特征不仅在于低加工温度这一优点,而且在于具有改进的边缘。此外,使用活性增链剂(e)时,聚氨酯混合物会较少地渗透到芯层中,因此结果是节省了材料并减轻了夹层部件的重量。

[0052] 使用活性增链剂(e)还会减少在制备聚氨酯夹层部件过程中对设备的污染,因为减小了材料从非成品夹层部件中滴落的倾向。

[0053] 实施例意在用于说明本发明。

[0054] 多元醇1:聚醚型多元醇,其OH数为555mg KOH/g,通过将PO加合到丙三醇上而制得。

[0055] 多元醇 2 :聚醚型多元醇,其 OH 数为 935mg KOH/g,通过将 EO 加合到三羟甲基丙烷上而制得。

[0056] 多元醇 3 :聚醚型多元醇,其 OH 数为 400mg KOH/g,通过将 EO/PO 加合到蔗糖 / 二甘醇混合物上而制得。

[0057] 稳定剂 :Tegostab ® B8443、硅酮稳定剂,GE Bayer Silicones

[0058] 催化剂 1 :N, N- 二 (3- 二甲氨基丙基)-N- 异丙醇胺

[0059] 催化剂 2 :乙二醇中的 N, N- 二 (3- 二甲氨基丙基)-N- 异丙醇胺的己二酸盐

[0060] 催化剂 3 :二乙基甲苯二胺

[0061] 染料 :Isopur ® SU-12021/9111, ISL-Chemie

[0062] 聚异氰酸酯 :Lupranat ® M20W, BASF SE

[0063] 此处的催化剂 2 制备如下 :

[0064] 称重 900g 己二酸放入 5l 的 4 颈圆底烧瓶中并在 2100g 乙二醇中调制成浆液。将整个体系在搅拌下在油浴中回流加热至 70℃,然后借助滴液漏斗缓慢添加 1000g N, N- 二 (3- 二甲氨基丙基)-N- 异丙醇胺。这使得可进一步加热该混合物,并且使得至此仅发生浆化的己二酸发生反应而溶于乙二醇中。形成了微红色的粘稠液体。

[0065] 混合说明 1 :(本发明)

[0066]

多元醇组分		
多元醇 1	30.20	重量份
多元醇 2	25.00	重量份
多元醇 3	34.00	重量份
稳定剂	0.40	重量份
水	0.40	重量份
催化剂 1		重量份
催化剂 2	4.00	重量份
催化剂 3	2.00	重量份
染料	4.00	重量份
异氰酸酯组分		
聚异氰酸酯	200.00	重量份

[0067] 多元醇混合物 (多元醇 1-3) 的平均 OH 数为 600mg KOH/g

[0068] 混合说明 2 :(比较)

[0069]

多元醇组分		
多元醇 1	35.80	重量份
多元醇 2	25.00	重量份
多元醇 3	34.00	重量份
稳定剂	0.40	重量份
水	0.40	重量份
催化剂 1	0.40	重量份
催化剂 2		
染料	4.00	重量份
异氰酸酯组分		
聚异氰酸酯	200.00	重量份

[0070] 多元醇混合物（多元醇 1-3）的平均 OH 数为 598mg KOH/g

[0071] 实施例 1：（本发明）

[0072] 将混合说明 1 中的多元醇组分和异氰酸酯组分通过高压喷雾系统相互混合，并将其喷涂至制备的半成品夹层产品上。具体地，将约 225g/m²PU 反应混合物喷至厚度为 17mm 的、两侧均已覆有 225g/m² 无规玻璃毡的可膨胀蜂窝状纸板的两侧上。然后将该非成品夹层部件在加热至 85℃ 的模具中压制成厚度为 15.5mm 的部件，并在 60s 后脱模。脱模之后得到的聚氨酯夹层部件具有极好的边缘，特别是在锋利边缘的区域中。

[0073] 比较例 1

[0074] 由混合说明 2 开始，其过程类似于实施例 1。在插入模具中之前，很大一部分喷涂的反应混合物从非成品夹层部件上滴落。在脱模 60s 之后得到的模塑品显得并未完全硬化。

[0075] 比较例 2

[0076] 由混合说明 2 开始，其过程类似于实施例 1，在 130℃ 的模具温度下压制 60s。此处，同样是很大一部分喷涂的反应混合物从非成品夹层部件中滴落。在脱模 60s 之后得到的部件为一个完全硬化并且其边缘处具有显著缺陷的聚氨酯夹层部件。