



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101331166 B

(45) 授权公告日 2011. 03. 30

(21) 申请号 200680047732. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2006. 12. 15

C08G 18/48 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C08J 9/00 (2006. 01)

60/751, 581 2005. 12. 19 US

B29C 44/12 (2006. 01)

审查员 张超

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/047987 2006. 12. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02007/075455 EN 2007. 07. 05

(73) 专利权人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 S · R · 伯克斯 R · R · 甘博亚

R · G · 麦克尼尔 K · J · 布拉顿

A · E · G · 托莱多

(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司

11314

代理人 程伟

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

制造汽车车顶内衬的方法

(57) 摘要

用纤维增强的聚氨酯泡沫芯层制备车辆车顶内衬。由形成聚氨酯的组合物制备聚氨酯泡沫,使用水作为发泡剂,和使用具有高官能度和100-130的平均羟基当量的多元醇或多元醇混合物。通过在出模后加热层压步骤之前容许更快的脱模和缩短的老化时间,选择多元醇使得循环时间减少。

1. 一种制备汽车车顶内衬的方法,包括:

a) 将可发泡聚氨酯组合物应用在至少一种增强纤维的毡片上以形成浸渍的毡片;

b) 在足以固化该聚氨酯组合物的高温下模塑该浸渍的毡片,以形成模制、纤维增强的聚氨酯泡沫,和

c) 脱模该纤维增强的聚氨酯泡沫,

其中该可发泡聚氨酯组合物包括多元醇或多元醇混合物、多异氰酸酯和 3.0 至 5.5 份水 /100 重量份多元醇,其中多元醇或多元醇混合物具有平均 3.8 至 8 个羟基 / 分子和 100 至 135 的羟基当量,此外其中多异氰酸酯指数为 90 至 130。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中步骤 c) 在步骤 b) 开始后 60 秒内进行。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其中多元醇或多元醇混合物中含有的羟基中至少 70% 为仲羟基,和多元醇或多元醇混合物基本不含伯或仲氨基团。

4. 如权利要求 3 所述的方法,其中可发泡聚氨酯组合物进一步包括至少一种叔胺催化剂。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其中叔胺催化剂为胶凝催化剂。

6. 如权利要求 4 所述的方法,其中叔胺催化剂为含有不超过 5 重量%的有机金属催化剂的叔胺催化剂、三聚催化剂和发泡催化剂的混合物。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中可发泡聚氨酯组合物基本不含有机金属催化剂、三聚催化剂和发泡催化剂。

8. 如权利要求 6 所述的方法,其中多元醇或多元醇混合物具有平均 3.8 至 5 个羟基 / 分子和 110-130 的羟基当量。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其中以多元醇重量计,多元醇或多元醇混合物含有至多 2 重量%的丙三醇。

10. 如权利要求 8 所述的方法,其中胶凝催化剂包括三亚乙基二胺,二甲基苄胺,二甲基环己胺或其中两个或多个的组合。

11. 如权利要求 2 所述的方法,其中毡片为短切或连续玻璃纤维的毡片。

12. 如权利要求 2 所述的方法,其中在步骤 b) 之前,使至少一种附加层与浸渍的毡片接触以形成多层结构,并在步骤 b) 中模制该多层结构。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中所述附加层为增强网布或膜。

14. 如权利要求 2 所述的方法,进一步包括 d) 热层压该模制 - 纤维增强的聚氨酯泡沫到至少一个外观表面。

15. 如权利要求 14 所述的方法,其中所述外观表面为泡沫 - 支撑的膜或片材。

16. 一种制备汽车车顶内衬的方法,包括

a) 将可发泡聚氨酯组合物应用在至少一种增强纤维的毡片上以形成浸渍的毡片;

b) 在足以固化该聚氨酯组合物的高温下模塑该浸渍的毡片,以形成汽车车顶内衬形状的纤维增强的聚氨酯泡沫,和

c) 脱模该纤维增强的聚氨酯泡沫,

其中该可发泡聚氨酯组合物包括多元醇或多元醇混合物、多异氰酸酯和 3.0 至 5.5 份水 /100 重量份多元醇,多元醇或多元醇混合物具有平均 3.8 至 8 个羟基 / 分子和 100 至 135 的羟基当量,此外其中多异氰酸酯指数为 90 至 125。

17. 一种制备汽车车顶内衬的方法,包括

- a) 将可发泡聚氨酯组合物应用在至少一种增强纤维的毡片上,以形成浸渍的毡片;
- b) 将热塑性粘合剂膜应用到浸渍的毡片的至少一个表面上;
- c) 在步骤 b) 之前、同时或之后,向塑模中插入浸渍的毡片;
- d) 在足以固化聚氨酯组合物但低于热塑性粘合剂膜熔融温度的高温下模塑浸渍的毡片,以形成在其至少一个表面上具有粘合剂膜的模制、纤维增强的聚氨酯泡沫,
- e) 脱模纤维增强的聚氨酯泡沫;
- f) 应用外观表面至粘合剂膜,和
- g) 加热粘合剂膜至高于其熔融温度的温度以将外观表面粘合到纤维增强的聚氨酯泡沫,

其中该可发泡聚氨酯组合物包括多元醇或多元醇混合物、多异氰酸酯和 3.0 至 5.5 份水/100 重量份多元醇,多元醇或多元醇混合物具有平均 3.8 至 8 个羟基/分子和 100 至 135 的羟基当量,此外其中多异氰酸酯指数为 90 至 130。

18. 如权利要求 17 所述的方法,其中纤维增强的聚氨酯泡沫在步骤 c) 开始后 60 秒内脱模。

19. 如权利要求 18 所述的方法,其中步骤 g) 在步骤 e) 1 小时内进行。

20. 如权利要求 19 所述的方法,其中步骤 g) 在步骤 e) 30 分钟内进行。

21. 如权利要求 19 所述的方法,其中在步骤 d) 前将至少一种网布层应用到浸渍的毡片的表面。

22. 如权利要求 6 所述的方法,其中组合物含有至多 0.10 重量份的发泡催化剂/100 重量份多元醇。

制造汽车车顶内衬的方法

[0001] 本发明要求在 2005 年 12 月 19 日提出的美国临时专利申请 60/751,581 的权益。

技术领域

[0002] 本发明涉及车辆如卡车和汽车的车顶内衬。

背景技术

[0003] 车顶内衬用于多种车辆的乘客室中。它们提供美观的外观,声音和震动阻尼,和在某些情况下掺入能量吸收组分以减少在碰撞或其它事故中受伤的危险。车顶内衬也可对车辆提供一定量的结构增强。为了达到这些目的,在多种情况下车顶内衬包括结构聚合物泡沫组分。在美国专利 5,833,304,6,204,209,6,887,552 和 6,939,491,美国公开专利申请 2004/0235376 和 2004/0235378,和 WO 公开 2001/54949,2002/04252,2002/42119 和 2004/80710 中描述了多种车顶内衬设计。

[0004] WO 2002/04252 描述了包括“氨基甲酸乙酯基体”的车顶内衬。该氨基甲酸乙酯基体包括一层用聚氨酯泡沫浸渍的玻璃纤维。通过在玻璃纤维层上喷涂形成泡沫的组合物形成该基体。将附加层应用在氨基甲酸乙酯基体的每一边,然后将整个组件放入加热的塑模中,在其中固化形成泡沫的组合物,并且多层粘合在一起。

[0005] 在 WO 2002/04252 中描述的制造方法可得到品质良好的车顶内衬,但制造成本高于预期。生产速率是过高成本的主要原因。两个因素在生产速率中扮演了重要的角色。其一是所谓的“脱模时间”,其指聚氨酯泡沫制剂必须在塑模中固化以形成尺寸稳定的部件的时间。脱模过快的部件通常表现出脱模后膨胀,并变得歪曲或不与车顶内衬的其它组件或车辆的其它部件适配。在该方法中使用的聚氨酯泡沫制剂通常要求 90 秒或更多的塑模中停留时间。

[0006] 第二个显著影响生产速率的因素为脱模后在组装至其它组件前必须老化部件的时间。尤为关注的下游方法涉及热粘合层压步骤,其中将外观表面粘合到复合材料。粘合层通常是在模塑步骤中粘合到部件表面的粘合剂膜。如果层压步骤在脱模后进行太快,聚氨酯泡沫倾向于在层压步骤中脱气。这导致在粘合剂和聚氨酯泡沫的界面形成气泡,以及部件变形。因此,在进行该层压步骤之前,通常必须将模制部件保持 2 小时或更长时间。

[0007] 长的脱模时间限制了装置的生产量——因此,如果脱模时间可减少,则需要更少的生产线。长的保持时间意味着必须储藏和盘存部件,并向模塑步骤的顺序和后续的层压方法中引入复杂性(和相关的成本)。

[0008] 由于这些原因,减少脱模时间和减少在本方法中所需的出模后保持时间是所需的。在这样做的过程中,必须维持车顶内衬组件的其它性能品质,包括其物理性质和完整性。

发明内容

[0009] 本发明涉及包括下述的方法:

[0010] a) 将可发泡聚氨酯组合物应用在至少一种增强纤维的毡片上以形成浸渍的毡片，
[0011] b) 在足以固化该聚氨酯组合物的高温下模塑该浸渍的毡片，以形成模制、纤维增强的聚氨酯泡沫，和

[0012] c) 脱模该纤维增强的聚氨酯泡沫，

[0013] 其中该可发泡聚氨酯组合物包括多元醇或多元醇混合物、多异氰酸酯和约 3.0 至约 5.5 份水 /100 重量份多元醇，其中多元醇或多元醇混合物具有平均 3.8 至约 8 个羟基 / 分子和约 100 至约 135 的羟基当量，此外其中多异氰酸酯指数为 90 至 130。

[0014] 在优选的具体实施方式中，将粘合剂膜应用至纤维增强的聚氨酯泡沫的至少一个表面，并在后续的步骤中将纤维增强的聚氨酯泡沫热粘合至外观表面。

[0015] 聚氨酯组合物的制造，特别是多元醇羟基当量和官能度的选择以及使用高含量的水，在达到较快的脱模时间和减少的保持时间中是重要的。脱模时间通常从约 90 秒减少至 60 秒的级别或更少。脱模时间的减少大大增加了设备生产能力。进一步的好处在于在后续的热粘合步骤中纤维增强的聚氨酯泡沫更不易脱气，因而更不易形成气泡或变得扭曲。其主要的实践影响的可显著减少保持时间，从对常规体系的约 2 小时低至 20 分钟或更少。这减少了盘存，储藏和顺序成本。

[0016] 在另一优选的具体实施方式中，聚氨酯组合物含有包括一种或多种叔胺催化剂，但基本不含所谓的“发泡”催化剂的催化剂包，其中该“发泡”催化剂在催化水与异氰酸酯基团的反应中是高活性的。已发现使用该催化剂包可提供具有在本应用中特别有益的具有固化特性的聚氨酯组合物。

[0017] 通过将形成聚氨酯的组合物应用于纤维毡片然后在塑模中固化该形成聚氨酯的组合物以本发明的形成纤维增强的聚氨酯泡沫。

[0018] 最通常以连续方式将该形成聚氨酯的组合物应用于纤维毡片。最通常以辊轧的商品形式提供纤维毡片，并通过一系列辊，传送带，拉幅框架 (a tenter frame) 或其它合适的设备加料至应用形成聚氨酯的组合物场所。应用该形成聚氨酯的组合物方法不特别严格，前提是组合物良好地渗透入毡片，特别是毡片的纤维之间。喷涂是优选的应用该形成聚氨酯的组合物方法。通常在约室温（例如，15-30℃），略高温（如 30-50℃）或略低温（例如 0-15℃）下，将形成聚氨酯的组合物喷涂在纤维毡片上。当应用形成聚氨酯的组合物时，毡片适宜地在 0-50℃ 的温度。在应用该形成聚氨酯的组合物前，预加热该组件和 / 或毡片至更高温度倾向于加速超过所需的固化反应。

[0019] 此外，在这个阶段如果需要可应用任选层。例如，可将增强网布或其它增强层应用至聚氨酯 - 浸渍的毡片的任一边或两边。可再对层压材料的任一边或两边应用各种类型的薄膜层。粘合剂膜是尤为关注的一种。之前，这些最通常通过提供轧辊原料形式的层材料而应用，该轧辊原料连续加料至制造过程。可以在将形成聚氨酯的组合物应用至纤维毡片的同时，在其之前或紧随其后应用这些任选层。

[0020] 如 WO 2002/04252 图 3 和 4 所示的设备和工艺步骤非常适合用于生产本发明的聚氨酯 - 浸渍的纤维毡片，虽然 WO 2002/04252 中描述的产物包括对本发明仅任选（但优选）的外增强层。

[0021] 将浸渍的毡片（和其它任选层，如果有）放入塑膜中，其中固化该形成聚氨酯的组合物并使组件成型为所需的形状。这合适在将形成聚氨酯的组合物应用至纤维毡片之后尽

快完成,以使组合物膨胀主要在塑膜内发生。从应用形成聚氨酯的组合物到塑膜闭合的时间优选不大于 30 秒,更优选 1 至 25 秒,和还更优选 5 至 20 秒。

[0022] 塑模合适地包括在下成型 (lower forming) 的工具或冲模,其上安置有浸渍的毡片,和在过程中的该点加入组件的任意任选的层。然后在浸渍的毡片上闭合在上成型 (upper forming) 的工具或冲模。成型工具一起定义了符合所得复合材料所需的形状和尺寸的内部空间。在固化步骤中,对塑模施加足够的压力使其在形成聚氨酯的组合物膨胀的时候保持闭合。可在插入浸渍的毡片之前应用脱模剂或其它方式以防止聚氨酯粘合至塑模内表面。

[0023] 形成聚氨酯的组合物在塑模内固化和发泡以形成包含纤维毡片的多孔聚氨酯。为促进固化,优选将塑模升至高温,尽管固化可以在室温塑模中发生。塑模温度合适地在 35 至 80℃ 范围内,优选在 60 至 75℃ 范围内。尤其优选的温度范围为 70 至 75℃。当存在任选粘合剂聚合物膜层时,进一步通过结合粘合剂膜层的熔融温度来选择固化温度,以使得粘合剂膜层在模塑过程中不熔化。粘合剂膜层可变得足够软以在模塑步骤中成形。

[0024] 本发明的一个优点是聚氨酯组合物在塑模内迅速固化,导致短“脱模时间”。脱模时间为在塑模闭合时间以及模制部件可脱模的最小时间之间经过的时间。脱模时间为充分固化该形成聚氨酯的组合物以使得 (1) 可将模制部件从塑模中移出和处理而不损失其形状也不损失其物理完整性和 (2) 在约 22℃ 下储藏时脱模部件显示出不超过 0.75mm 线性脱模后膨胀所需的时间。在部件的厚度方向 (通常为最小的尺寸,对应于塑模的深度和泡沫在塑模中的膨胀方向) 测量脱模后膨胀。对于本发明容易达到小于 80 秒,尤其是小于 70 秒和优选小于 60 秒的脱模时间。优选的脱模时间在 40 至 60 秒范围内,尤其是 40 至 55 秒。

[0025] 在某些具体实施方式中,在其脱模后,随后将如此制备的模制、纤维增强的泡沫层压为一或多附加层的材料。对车顶内衬应用尤为关注的是多种类型的外观表面,其可为例如,织布或非织布,聚合物膜或片材 (如乙烯基片材),或天然或合成皮革。该外观表面通常用聚合物泡沫薄层支撑以提供软缓冲和外观。

[0026] 可通过胶合或通过热层压方法将纤维增强的泡沫层压至附加层。本发明对制造仅在脱模短时间后经历后续工艺 (包括暴露于 125℃ 至 200℃ 高温) 的复合材料具有特别的适用性,在其中复合材料可暴露于该温度而不经历不需要的膨胀或变形。通常,在复合材料经历该温度之前所需的脱模后老化时间不超过 1 小时,和通常为 30 分钟或更少,或甚至为 20 分钟或更少。因而,尤为关注的过程为在其中复合材料经历脱模后过程的过程,在该脱模后过程中,在脱模后约 10 分钟至约 1 小时,尤其是 10 分钟至 30 分钟,和最优选约 10 分钟至 20 分钟的时间内,将其暴露于在 125-200℃ 范围内,尤其是 140-175℃ 的工艺温度。

[0027] 通过使复合材料和附加层接触并将它们暴露在前述温度下方便地进行热层压方法,尤其是其中将复合材料层压至外观表面的热层压方法,通常在稍稍加压下进行以保证使该附加层接触复合材料并将其安全地粘合至复合材料。可使用常用设备如双带层合机 (double band laminator)、一系列捏辊 (nip rollers) 等等以施加压力。

[0028] 在尤其优选的方法中,通过上述粘合剂膜将附加层和复合材料粘合在一起。如上所述,在前述模塑步骤中,将该粘合剂膜合适地应用于复合材料,因而粘合剂膜变得符合至少一部分复合材料的外部轮廓。在这种情况下,在其脱模后,粘合剂膜可形成对于气体传进出复合材料的屏障。这些气体可包括,例如,发泡反应中产生的二氧化碳、残留反应物如

多异氰酸酯、催化剂或多元醇材料、反应副产物、空气（例如，渗透入复合材料以代替逸出气体）等等。在这种情况下，需要产生通过该粘合剂膜的物理开孔以允许气体渗透进出复合材料，因为这种气体交换倾向于减少在可进行层压步骤前所需的保持时间。因而，优选在脱模后立即开孔或切开粘合剂膜层。

[0029] 以车辆（尤其是汽车或卡车）车顶内衬的形式制造本发明优选的复合材料。

[0030] 根据本发明制造的车顶内衬具有外部尺寸并使其成形以装在车辆乘客室的天花板上。车顶内衬可掺入多种任选官能度或美学特性。如本文中所述，可在形成复合材料的步骤中应用补充的增强层，如 W02002/04252 中所描述的网布或纤维毡片。可应用装饰覆盖层，如在美国专利 6, 204, 209 中描述的。可提供对内部光线、镜像、遮护、开关、控制或其它辅助设备的中断器 (cutouts)，如这些和其它类型的辅助设备的附件。可将车顶内衬成形为包括肋板（如为提供头部冲击保护）或其它支撑结构。可将如在美国专利 5, 833, 304 中描述的可变形的挡板并入设计。

[0031] 由成型为毡片的短切或连续纤维制成增强毡片。纤维最通常为玻璃纤维，但可由其它材料，如难熔聚合物如聚酰胺（尼龙）纤维；碳纤维；来自多种植物来源（如海藻，大麻，椰子、小麦，玉米和亚麻）的天然纤维；金属等等制成。可编织该纤维或将其形成粗纱。此外，纤维可以是随机取向的任选通过使用粘结剂材料形成毡片的短纤维。纤维毡片足够多孔以便于渗透形成聚氨酯的组合物，因而可制备高度均一的复合材料。合适的毡片重量为 30 至 160g/m²（~ 0.1 至 0.5 盎司 / 平方英尺），尤其是 75-125g/m²（~ 0.25 至 0.4 盎司 / 平方英尺）。

[0032] 如上所提及，可在模塑步骤中应用任选层。尤为关注的是 W02002/04252 中描述的增强网布，其可应用于纤维毡片的任一边或两边。合适地由前述类型的纤维制备增强网布，并如前所述，其可以是织物或非织物（或两者）。尤为关注的增强网布由有机聚合物如聚烯烃或聚酯，或如上所述的天然纤维制造。除了有机聚合物或天然纤维，该网布也可含有一定量的玻璃纤维。在重量 / 单位面积的基础上，增强网布倾向于比增强毡片更重。因而，其倾向于较少孔和更不易被形成聚氨酯的组合物渗透，尽管通常发生某些渗透。即使只发生很少渗透，固化的聚氨酯作为粘合剂以粘结网布。增强网布倾向于具有 125 至 460g/m²（~ 0.4 至 1.5 盎司 / 平方英尺），更合适地 150-310g/m²（~ 0.5 至 1.0 盎司 / 平方英尺）级的重量。

[0033] 另一尤为关注的任选层是可在后续(layer)步骤中作为粘合剂的聚合物膜。该粘合剂膜合适地由熔融温度在 80°C 至 200°C 范围内，尤其是 110-160°C，且高于模塑步骤中遇到的最大温度的热塑性有机聚合物制造。具有这些熔融特性的粘合剂膜可在模塑步骤之前或同时用于组件，以形成在至少一个表面上具有可熔化膜的组件。以这种方式，粘合剂膜符合至少该部分组件表面的外部轮廓，其中在后续的步骤中将该组件层压至外观表面或其它材料。通常，通过固化的聚氨酯，粘合剂膜粘合至组件的其它部分。

[0034] 粘合剂膜本身可包括增强材料，特别是上述类型的增强纤维。特别合适的粘合剂膜具有约 1 至约 5mm，尤其是约 2 至约 3mm 的厚度，和每平方米包括 20 至 80，尤其是 30 至 50g 增强纤维，尤其是玻璃纤维。

[0035] 特别优选的模制组件包括聚氨酯 - 浸渍的纤维毡片层；在聚氨酯 - 浸渍的纤维毡片层至少一面上的增强网布；和在组件至少一面上的粘合剂膜。该粘合剂膜可直接连接到

聚氨酯-浸渍的纤维毡片层,或可连接到中间的增强网布。可用聚氨酯将该增强网布层部分或全部浸渍。

[0036] 该形成聚氨酯的组合物包括至少一种有机多异氰酸酯,水和至少一种多元醇。有机多异氰酸酯或其混合物有利地含有平均至少 2.5 个异氰酸酯基团 / 分子。优选的异氰酸酯官能度为约 2.5 至约 3.6,或约 2.6 至约 3.3 个异氰酸酯基团 / 分子。多异氰酸酯或其混合物有利地具有约 130 至 200 的异氰酸酯当量。其优选 130 至 185 和更优选 130 至 170。应用这些官能度和当量值无需考虑混合物中的任意单个多异氰酸酯,前提是混合物作为一个整体符合这些值。

[0037] 合适的多异氰酸酯包括芳族,脂肪族和脂环族多异氰酸酯。通常优选芳族多异氰酸酯。多异氰酸酯的例子包括,例如,间-亚苯基二异氰酸酯,2,4-和 / 或 2,6- 甲苯二异氰酸酯 (TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的多种异构体、六亚甲基-1,6- 二异氰酸酯、四亚甲基-1,4- 二异氰酸酯、环己烷-1,4- 二异氰酸酯、六氢甲苯二异氰酸酯、氢化的 MDI (H_{12} MDI)、萘-1,5- 二异氰酸酯、甲氧基苯基-2,4- 二异氰酸酯、4,4'- 二亚苯基二异氰酸酯、3,3'- 二甲氧基 (methoxy)-4,4'- 二苯基二异氰酸酯、3,3'- 二甲基二苯基甲烷-4,4'- 二异氰酸酯、4,4',4''- 三苯基甲烷二异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基异氰酸酯、氢化的聚亚甲基聚苯基多异氰酸酯、甲苯-2,4,6- 三异氰酸酯和 4,4'- 二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'- 四异氰酸酯。优选的多异氰酸酯为所谓的聚合 MDI 产物,其为聚亚甲基聚亚苯基多异氰酸酯在单体 MDI 中的混合物。尤其合适的聚合 MDI 产物具有 5 至 50 重量%,更优选 10 至 40 重量%的游离 MDI 含量。该聚合 MDI 产物可以商品名 PAP[®]购自陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company)。

[0038] 尤其优选的多异氰酸酯为具有 2.6 至 3.3 个异氰酸酯基团 / 分子的平均异氰酸酯官能度和 130 至 170 的当量的聚合 MDI 产物。该类型的一种商业可购得的产物为 PAPI[®] 27,购自陶氏化学 (Dow Chemical)。

[0039] 也可使用异氰酸酯-终止的预聚物和准预聚物(预聚物与未反应的多异氰酸酯化合物的混合物)。通过使化学计量过量的有机多异氰酸酯与多元醇(如上述多元醇)反应制备它们。用于制备这些预聚物的合适的方法是公知的。该预聚物或准预聚物优选具有 2.5 至 3.6 的异氰酸酯官能度,和 130 至 200 的异氰酸酯当量。

[0040] 多元醇或多元醇混合物具有平均 3.8 至约 8 个羟基 / 分子和约 100 至约 135 的羟基当量。当使用单种多元醇时,其自身需满足这些羟基当量和官能度参数。如果使用多元醇混合物,该混合物作为一个整体需满足那些参数,虽然在混合物中的任意单个多元醇可具有超出那些范围的官能度和当量。在确定多元醇或多元醇混合物的官能度或当量时,不考虑水。

[0041] 优选的平均羟基官能度为约 3.8 至约 6 个羟基 / 分子。更优选的平均羟基官能度为约 3.8 至约 5 个羟基 / 分子。优选的平均羟基当量为约 110 至约 130。

[0042] 在多元醇或多元醇混合物中的羟基优选大部分为仲羟基。合适地至少 70%,至少 80%或至少 90%的羟基为仲羟基,和至多 100%的羟基可为仲羟基。多元醇或多元醇混合物优选没有伯和仲氨基基团,因为这些基团的存在倾向于制造太过于反应性以致不易加工的形成聚氨酯的组合物。在本文中“基本没有”意味着考虑的材料含有不超过痕量的该基团,如可作为杂质存在。多元醇或多元醇混合物可含有叔氨基基团。

[0043] 合适的多元醇包括聚醚型多元醇,其方便地由在具有多个活性氢原子的引发剂化合物(或引发剂化合物的混合物)上聚合烯化氧而得以制造。在大部分情况下由引发剂化合物上的活性氢原子数目确定多元醇的官能度。因此,合适的引发剂化合物具有对于多元醇化合物在上述范围内的平均官能度。引发剂化合物可包括亚烷基二醇(例如,乙二醇,丙二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇等等),二醇醚(如二甘醇,三甘醇,一缩二丙二醇,一缩三丙二醇等等),丙三醇,三羟甲基丙烷,季戊四醇,蔗糖,葡萄糖,果糖或其它糖等等。引发剂化合物的一部分可以含有部分伯和/或仲氨基基团,如邻-甲苯二胺,乙二胺,二乙醇胺,单乙醇胺,哌嗪,氨乙基哌嗪,二异丙醇胺,单异丙醇胺,甲醇胺,二甲醇胺等等。

[0044] 因为多元醇官能度至少为 3.8,使用至少一种具有 4.0 或更大官能度的引发剂化合物。优选的引发剂混合物为蔗糖和三官能引发剂如丙三醇或三羟甲基丙烷的混合物。

[0045] 选择的烯化氧为环氧丙烷,因为其易得、价廉,提供仲羟基基团和通常形成在聚氨酯泡沫应用中工作良好的多元醇。环氧丙烷和环氧乙烷的混合物可用于形成无规共聚物,但在那些例子中优选形成如前所述的主要具有仲羟基基团的多元醇。这可在终止环氧丙烷加料前,通过不连续的加料环氧乙烷来完成。也可使用环氧丁烷,四氢呋喃和其它烯化氧来形成合适的聚醚型多元醇。

[0046] 也可使用聚酯型多元醇,但通常更不优选,因为它们倾向于具有低于所需的官能度。它们最有益地与其它更高官能度多元醇组合使用。聚酯型多元醇包括多元醇(优选二醇)与多元羧酸或其酸酐(优选二羧酸或二羧酸酐)的反应产物。多元羧酸或酸酐可为脂肪族,脂环族,芳族和/或杂环,并可被例如卤原子取代。多元羧酸可为不饱和的。这些多元羧酸的例子包括丁二酸、己二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、苯三酸酐、邻苯二甲酸酐、马来酸、马来酸酐和富马酸。用于制造该聚酯型多元醇的多元醇包括乙二醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,4-和 2,3-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、环己烷二甲醇、2-甲基-1,3-丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、三羟甲基乙烷、季戊四醇、对环己二醇、甘露糖醇、山梨糖醇、甲基苷、二甘醇、三甘醇、四甘醇、一缩二丙二醇,一缩二丁二醇等等。

[0047] 前述的引发剂化合物也可用作本发明中多元醇混合物的组分,前提是如上所述维持混合物的当量和平均官能度。其中,优选含有羟基的引发剂。以至多约占有多元醇总重量的 2% 的量特别优选丙三醇,因为据信丙三醇可锁住水并在某种程度上延迟乳白时间(cream time)。这在制剂开始膨胀前提供了更多的工作时间。

[0048] 优选的可单独使用的多元醇(即,唯一多元醇)为具有 3.8 至 5.0 个羟基/分子的官能度和 110-130 的羟基当量的聚(环氧丙烷)多元醇。优选使用多元醇引发剂化合物制造它们。它们的例子是 Voranol® 490 多元醇和 Voranol® 446 多元醇,两者均购自陶氏化学(Dow Chemical)。可将这些多元醇用作一种或多种其它多元醇的混合物的一部分,前提是该混合物具有上述平均官能度和当量。

[0049] 优选的可用于多元醇混合物的多元醇包括之前提到的那些,以及某种程度上具有更高或更低官能度和当量的多元醇(前提还是,多元醇混合物具有前述平均官能度和当量)。此外,可将胺-引发的多元醇用作多元醇混合物的组分。可用于多元醇混合物中的多元醇的例子包括上述的 Voranol® 490 和 Voranol® 446 多元醇;具有 2 至约 8,尤其是 3.8 至 5 的官能度和 131-250,尤其是 131-175 的羟基当量的醇-引发的多元醇,如 Voranol®

360 多元醇 (购自陶氏化学 (Dow Chemical)), 和具有约 65 至约 250, 尤其是 70 至约 175 的当量的胺 - 引发的多元醇, 如 Voranol® 800 多元醇 (乙二胺 - 引发的多元醇, 购自陶氏化学 (Dow Chemical)) 或 Voranol® 391 多元醇 (邻 - 甲苯二胺 - 引发的多元醇, 购自陶氏化学 (Dow Chemical))。

[0050] 优选的多元醇混合物为 60-99 重量%的具有 3.8 至 5 的官能度和 110-175 的羟基当量的醇 - 引发的多元醇, 与 1-40 重量%的具有 3 至 5 的官能度和约 70 至约 175 的羟基当量的胺 - 引发的多元醇的混合物。

[0051] 一种尤为关注的多元醇混合物为具有 3.8-5 的官能度和 110-175 的羟基当量的蔗糖 / 丙三醇 - 引发的多元醇, 与具有约 70 至 130 的羟基当量的乙二胺 - 引发的多元醇的掺合物。其它尤为关注的多元醇混合物为具有 3.8-5 的官能度和 110-175 的羟基当量的蔗糖 / 丙三醇 - 引发的多元醇与具有约 110 至 175 的羟基当量的邻 - 甲苯二胺引发的多元醇的掺合物。在每种情况中, 选择各个多元醇及其性质以使得多元醇混合物具有前述范围的平均官能度和当量。

[0052] 另一尤为关注的多元醇混合物为具有 3.8-5 的官能度和 110-175 的羟基当量的蔗糖 / 丙三醇 - 引发的多元醇与至多 2 重量% (以所有多元醇组合的重量计) 的丙三醇的掺合物。

[0053] 在制剂中将水用作化学发泡剂。使用的水的量为在 3.0 至 5.5 重量份 / 100 重量份多元醇范围内。优选的范围为约 3.5 至约 4.5 份水 / 100 重量份多元醇。

[0054] 多异氰酸酯和多元醇组分在 90 至 130 的异氰酸酯指数下反应。用多异氰酸酯组分提供的反应性异氰酸酯基团的数目除以泡沫制剂 (包括异氰酸酯 - 反应性发泡剂如水) 中的异氰酸酯 - 反应性基团的数目并乘以 100 来计算异氰酸酯指数。为计算异氰酸酯指数, 认为水具有两个异氰酸酯 - 反应性基团 / 分子。优选的异氰酸酯指数为 100 至 125。

[0055] 除了水, 形成聚氨酯的组合物可包括物理发泡剂, 但这通常更不优选。这类物理发泡剂包括烃、氟烃、氢氟烃、氯烃、氯氟烃和氢氯氟烃。最优选组合物中不包括物理发泡剂。

[0056] 反应性体系包括至少一种用于多元醇和多异氰酸酯反应的催化剂。合适的形成氨基甲酸乙酯的催化剂包括美国专利 4,390,645 和 W002/079340 中描述的那些, 两者均并入本文作为参考。代表性的催化剂包括叔胺和膦化合物, 多种金属螯合物, 强酸的酸性金属盐, 强碱, 多种金属的醇盐和酚盐, 有机酸与多种金属的盐, 四价锡、三价和五价 As, Sb 和 Bi 的有机金属衍生物, 以及铁和钴的金属羰基化合物。这些催化剂也倾向于促进水 - 异氰酸酯反应。

[0057] 通常优选叔胺催化剂。特别优选的为促进多异氰酸酯与多元醇的反应强于促进多异氰酸酯 - 水反应的叔胺催化剂。已发现通过使用这些所谓的 "胶凝" 催化剂而不是 "发泡" 催化剂 (即, 更强地促进异氰酸酯 - 水反应的那些), 可得到特别适用于形成模制复合材料的反应方案。在合适的胶凝催化剂中有二甲基苄胺 (如购自 Rhine Chemie 的 Desmorapid® DB)、1,8- 二氮杂 (5,4,0) 十一碳烷 -7 (如购自 Air Products 的 Polycat® SA-1)、二甲基环己胺 (如购自 Air Products 的 Polycat® 8)、三亚乙基二胺 (如购自 Air Products 的 Dabco® 33LV)、二甲基乙胺、n- 乙基吗啉, N- 烷基二甲胺化合物如 N- 乙基 N, N- 二甲胺和 N- 十六烷基 N, N- 二甲胺, N- 烷基吗啉化合物如 N- 乙基吗啉和 N- 椰纤维 (coco) 吗啉等等。其它有用的胶凝催化剂包括 Air Products 以商品名 Dabco® NE1060,

Dabco® NE1070, Dabco® NE500, Polycat® 1058, Polycat® 11, Polycat 15, Polycat® 33 和 Dabco® MD45 售卖的那些, 和 Huntsman 以商品名 ZR 50 和 ZR 70 售卖的那些。可使用两种或多种上述物质的混合物。例如, 三亚乙基二胺与二甲基苄胺和 N,N-二甲基环己胺之一或两者的混合物, 特别是这三者的组合是非常合适的催化剂包。

[0058] 特别优选的催化剂包基本不含有机金属催化剂和异氰酸酯三聚催化剂。还更优选的催化剂包基本不含有机金属催化剂、三聚催化剂和“发泡”催化剂。通常, 以催化剂包的总重量计, 优选的催化剂包包含小于 5 重量%, 尤其是小于 2 重量%的这类催化剂。

[0059] 以催化足够的量使用催化剂。对优选的叔胺胶凝催化剂, 合适的催化剂量为约 4 至约 8 份, 尤其约 5.5 至约 7 份的叔胺催化剂 /100 重量份的多元醇。这些量倾向于代表催化剂浓度大于聚氨酯泡沫制剂中通常的浓度。据信, 高催化剂水平, 以及胶凝催化剂的优选选择, 和多元醇的选择帮助提供所需的反应方案。在多元醇或多元醇混合物含有叔氨基基团的情况下, 由于叔胺基团的催化本性, 催化剂水平可在某种程度上降低。

[0060] 形成聚氨酯的组合物也优选含有至少一种表面活性剂, 其帮助在气体参与形成气泡和膨胀泡沫时稳定组合物的孔洞 (cells)。有机硅氧烷表面活性剂是通常优选的类型。可商业购得多种这类有机硅氧烷表面活性剂, 包括 Goldschmidt 以 Tegostab® (如 Tegostab B-8462, B8427, B8433 和 B-8404 表面活性剂) 的名称售出的那些, 以及可购自 AirProducts and Chemicals 的多种表面活性剂产物如 DC-193, DC-198, DC-5000, DC-5043 和 DC-5098 表面活性剂。

[0061] 除了前述成分, 该形成聚氨酯的组合物可包括多种辅助组分, 如填料、色料、气味遮盖剂、阻燃剂、抗微生物剂、抗氧化剂、UV 稳定剂、抗静电剂、粘度改进剂等等。

[0062] 合适的阻燃剂的例子包括亚磷 (phosphoros) 化合物、含卤素的化合物和三聚氰胺。

[0063] 填料和颜料的例子包括碳酸钙、二氧化钛、氧化铁、氧化铬、偶氮 / 重氮染料, 酞菁染料、二噁嗪和炭黑。

[0064] UV 稳定剂的例子包括羟基苯并三唑、二丁基硫代氨基甲酸锌、2,6-二叔丁基儿茶酚、羟基苯并苯某酮 (hydroxybenzophenones)、受阻胺类和亚磷酸盐。

[0065] 除了填料, 通常少量使用前述添加剂, 如占聚氨酯制剂的 0.01 重量%至 3 重量%。可以高达聚氨酯制剂的 50 重量%的量使用填料。

[0066] 如果需要, 可在多元醇或异氰酸酯组分中使用粘度改进剂, 以使组分的粘度进入特定范围。最通常在多元醇相对于多异氰酸酯为粘性的情况下使用粘度改进剂。在这种情况下, 可加入粘度改进剂以使多元醇组分的粘度与多异氰酸酯的粘度更密切地相配。粘度改进剂优选不与多元醇、水或多异氰酸酯反应, 虽然其可执行其它功能 (如提供阻燃)。通常优选使用在 25°C 下具有 1500cps 或更小的粘度的组分, 并且在这种情况下, 粘度改进剂可与一种或多种组分掺合以将粘度降至该范围内。

[0067] 通过仅在将组合物应用到纤维毡片之前立刻引入多种组分来制备形成聚氨酯的组合物。多种成分可预先掺合在一起, 前提是直至应用之前, 没有异氰酸酯 - 反应性材料与多异氰酸酯掺合。例如, 可预先结合多元醇、催化剂、水和表面活性剂以形成制剂的多元醇组分, 然后将其与多异氰酸酯混合和应用至纤维毡片。使用例如碰撞式混合器 (impingement mixer)、静态混合器和其它混合装置的设备方便地进行组分与多异氰酸酯

的混合。应用至纤维毡片的优选的方法是喷涂。用于混合和喷涂形成聚氨酯的组合物的设备购自 Admiral Equipment Company。优选在小于 50°C, 如 0 至 35°C 或 0 至 25°C 的温度下进行混合, 有助于防止在浸渍的毡片可被转移至塑模之前的过早反应。

[0068] 聚氨酯组合物所需地显示出某种程度上延迟的乳白时间, 然后当暴露于高温下时在塑模内快速固化, 如前所述。“乳白时间”是从形成聚氨酯的组合物起始混合和分散(在典型的方法中, 通过喷头)至可见的反应发生所经过的时间。特别合适的乳白时间为 8 至 15 秒。通过脱模时间表现出所需的快速固化, 该脱模时间合适地在前述范围内。

[0069] 可以多种方式将本发明的车顶内衬装入车辆乘客室。将车顶内衬固定在位的特定方法对于本发明不是重要的。多种形式的摺扣、铆钉、磁铁、粘合剂方法等等都是有用的。

具体实施方式

[0070] 提供下述实施例以解释说明本发明, 但无意限制本发明的范围。所有份数和百分数均以重量计, 除非特别指明。

[0071] 实施例 1

[0072] 在改进的铝塑模中制备和模制复合材料以模拟车辆车顶内衬制造条件。塑模为电热铝塑模, 装有用以密封和脱气工具(tool)的气囊。塑模的内部尺寸为 20 英寸 × 20 英寸(51cm × 51cm), 深度为约 12-25mm(1/2 至 1 英寸)。将内插件放入塑模以将某些区域的深度减少至 4-8mm, 而同时其它区域的深度仍然为 10-16mm。

[0073] 由下述组分制备聚氨酯组合物:

[0074] 表 1

[0075]

组分	重量份
聚醚型多元醇 A ¹	88.2
硅氧烷表面活性剂 A ²	2.0
胶凝催化剂 A ³	2.5
胶凝催化剂 B ⁴	1.0
胶凝催化剂 C ⁵	2.0
色料	0.5
水	3.8
聚合 MDI ⁶	至 105 的指数

[0076] ¹ 具有约 115 的羟基当量和 4.1 个羟基 / 分子的官能度的蔗糖 / 丙三醇 - 引发的聚(环氧丙烷), 由陶氏化学(Dow Chemical)以名称 Voranol 490 售出;² 有机硅氧烷表面活性剂, 由 Th. Goldschmidt 以名称 Tegostab® B8404 售出;³ 三亚乙基二胺溶液, 由

Air Products 以名称 Dabco® 33LV 售出；⁴ 二甲基苄胺催化剂，由 Rhine Chemie 以名称 Desmorapid® DB 售出；⁵ 二甲基环己胺催化剂，由 Air Products 以名称 Polycat® 8 售出。⁶ 由陶氏化学 (Dow Chemical) 以名称 PAPI® 27 售出。

[0077] 除多异氰酸酯外，掺合所有组分以形成制剂的多元醇组分。使该制剂的多元醇组分温度为 25℃，和使多异氰酸酯温度为约 27℃。使用具有 Gusmer Admiral L HP 头的 Hi-Tech HP 发泡机以重量比约 0.65 (以提供约 105 的异氰酸酯指数) 混合制剂的多元醇组分和多异氰酸酯组分，并在约 15.5MPa (～2250 磅/平方英寸) 的压力下注射入塑模 (预热至 55–65℃)。在这种情况下下的产率为约 800g/sec。

[0078] 使用不同的脱模时间重复模塑。在脱模后测量模制部件的尺寸，并与塑模的厚度比较，以估计脱模后膨胀。考虑提供令人满意的脱模后膨胀 (对这些部件定义为在模制件的任意测量点，线性膨胀不超过 0.75mm) 的最短脱模时间为对该复合材料的脱模时间。对该复合材料的脱模时间为小于 60 秒。

[0079] 实施例 2

[0080] 重复实施例 1，这次增加水的量至 4.3 重量份和减少多元醇的量至 87.7 重量份。脱模时间再次小于 60 秒。

[0081] 对比样品 A

[0082] 再次重复实施例 1，这次使用如下形成聚氨酯的组合物。在该制剂中的多元醇具有约 4.1 的平均官能度和 137 的平均羟基当量。

[0083] 表 2

[0084]

组分	重量份
聚醚型多元醇 B ¹	78.65
聚醚型多元醇 C ²	10
硅氧烷表面活性剂 B ³	1.5
胶凝催化剂 A ⁴	1.5
胶凝催化剂 B ⁵	1.5
胶凝催化剂 C ⁶	1.8
胶凝催化剂 D ⁷	1.2
色料	0.45
水	3.4

聚合	MDI ⁸	至 105 的指数
----	------------------	-----------

[0085] ¹ 具有约 156 的羟基当量和 4.1 个羟基 / 分子的官能度的蔗糖 / 丙三醇 - 引发的聚 (环氧丙烷), 由陶氏化学 (Dow Chemical) 以名称 Voranol 360 售出 ;² 具有 70 的羟基当量和 4.0 个羟基 / 分子的官能度的乙二胺 - 引发的多元醇, 由陶氏化学 (Dow Chemical) 以名称 Voranol 800 售出 ;³ 有机硅氧烷表面活性剂, 由 Th. Goldschmidt 以名称 Tegostab® B8427 售出 ;⁴⁻⁶ 见表 1 的注释 3-5。⁷ 胺催化剂, 由 Crompton Corp. 以名称 Niax® A-537 售出。⁸ 见表 1 的注释 6。

[0086] 使用实施例 1 中描述的方法, 测定该组合物的脱模时间为超过 70 秒。

[0087] 实施例 3

[0088] 重复对比样品 A, 除了改进形成聚氨酯的组合物使其含有 68.05 份聚醚型多元醇 B, 20 份聚醚型多元醇 C 和 4 份水。多元醇混合物具有约 4.1 的平均官能度和 122 的平均羟基当量。对该制剂的脱模时间为约 50 秒。

[0089] 然后评估该形成聚氨酯的组合物以在生产线上制造车辆车顶内衬。在这种情况下工具为具有不同厚度的空腔的塑模, 以致模制部件具有 6, 8 和 14mm 厚的多个面积。除了多异氰酸酯, 掺合所有组分以形成制剂的多元醇组分, 将其调节至约 25℃。将多异氰酸酯调节至约 27℃。混合多元醇组分和多异氰酸酯并喷雾在具有约 105g/m² (0.34 盎司 / 平方英尺) 的重量的机织的玻璃毡片上。应用该形成聚氨酯的组合物后, 立刻使含有一层玻璃纤维的非机织聚烯烃网布与浸渍的毡片底面接触, 并使 2.5mm 厚的聚乙烯粘合剂膜层 (含有 40g/m² 的玻璃纤维) 与浸渍的毡片顶面接触。然后将整个组件移入预热的 (~ 60℃) 塑模中。通过实施例 1 中描述的通用方式测定脱模时间。在这些条件下, 该复合材料的脱模时间为约 60 秒。

[0090] 脱模时, 在粘合剂膜层中切开狭缝。然后在热层压成泡沫 - 支撑的织物前将复合材料放置 20 分钟。层压温度为约 150℃。在层压步骤过程中以及之后, 未见复合材料起泡或其它变形。

[0091] 实施例 4

[0092] 由下述成分制备形成聚氨酯的组合物 :

[0093] 表 3

[0094]

组分	重量份
聚醚型多元醇 A ¹	87.7
硅氧烷表面活性剂 B ²	2
胶凝催化剂 A ³	2.5
胶凝催化剂 B ⁴	1

胶凝催化剂 C ⁵	2
色料	0.5
水	4.3
聚合 MDI ⁶	至 105 的指数

[0095] ¹ 见表 1 的注释 1。² 见表 2 的注释 3。³⁻⁶ 见表 1 的注释 3-6。

[0096] 以表 1 中描述的常用方式使用该制剂制备复合材料。该复合材料具有约 50 秒的脱模时间。为得到良好品质的部件,所需的射注重量 (shotweight) 为约 2950 克形成聚氨酯的组合物。

[0097] 随后在生产线上使用该制剂以实施例 3 中描述的方法制备车辆车顶内衬。脱模时间小于 60 秒,层压步骤可在老化该模制复合材料仅约 20 分钟后成功进行。

[0098] 对比样品 B

[0099] 以实施例 3 中描述的通用方法制造车辆车顶内衬。形成聚氨酯的制剂与对比样品 A 中描述的相同,除了使用 88.65 份聚醚型多元醇 B 和不使用聚醚型多元醇 C。该制剂要求超过 3200 克的射注尺寸以充填塑模。脱模时间为至少 80 秒。在其可被满意地用于热层压步骤前,必须将该部件老化约 2 小时。

[0100] 实施例 5 和 6

[0101] 使用实施例 1 中描述的常用方法由下述成分制备形成聚氨酯的组合物,除了工具为商业级车顶内衬工具和应用速率为 900g/ 秒。

[0102] 表 4

组分	重量份	
	实施例 5	实施例 6
聚醚型多元醇 A ¹	86.96	86.66
丙三醇	1.0	1.0
硅氧烷表面活性剂 C ²	2.0	2.0
胶凝催化剂 A ³	2.5	2.5
胶凝催化剂 B ⁴	1.0	1.0
胶凝催化剂 C ⁵	2.0	2.0
发泡催化剂 A ⁶	0.04	0.04
色料	0.5	0.5
水	4.0	4.3
聚合 MDI ⁷	至 105 的指数	至 105 的指数

[0103] ¹ 见表 1 的注释 1。² 硅氧烷表面活性剂,从 Th. Goldschmidt 以 TegostabTM B-8433 购得。³⁻⁵ 见表 1 的注释 3-5。⁶ 叔胺发泡催化剂,由 Air Products and Chemicals 售出的 Niax A-99 催化剂。⁷ 见表 1 的注释 6。

[0105] 在这种情况下通过确定部件无可见裂缝脱模所需的模内时间 (in-mold time) 来

评估脱模时间。脱模时间小于 1 分钟。