201936378

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 201936378 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 09 月 16 日

(21)申請案號：108103283 (22)申請日： 中華民國 108 (2019) 年 01 月 29 日

(51)Int. Cl.： *B32B7/02 (2019.01)* *B32B15/095 (2006.01)*
C08G18/48 (2006.01) *C08G18/70 (2006.01)*
B63B3/14 (2006.01) *B63B3/48 (2006.01)*
B63B5/00 (2006.01) *B63B25/08 (2006.01)*
B63B19/14 (2006.01) *E01D1/00 (2006.01)*
E04C2/26 (2006.01)

(30)優先權：2018/01/31 歐洲專利局 18154345.5

(71)申請人：德商巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)
德國

(72)發明人：格瑞瑟 史米茲 克里斯托福 GRIESER-SCHMITZ, CHRISTOF (DE)；卡曼 安德瑞 KAMM, ANDRE (DE)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

具有改良性質的複合元件

(57)摘要

本發明提供一種複合元件以及其用途及對應生產方法，該複合元件具有以下層結構：2 mm 至 20 mm 之金屬，10 mm 至 100 mm 之緻密聚胺基甲酸酯調配物及另一 2 mm 至 20 mm 之金屬，其中該聚胺基甲酸酯調配物可藉由使（a）具有至少兩個異氰酸酯基之化合物與（b）聚醚多元醇反應而獲得，且該聚醚多元醇（b）為至少包含聚醚多元醇（b1）及聚醚多元醇（b2）之成分的混合物。

The invention provides a composite element having a layer structure with 2 mm to 20 mm of metal, 10 mm to 100 mm of compact polyurethane formulation and another 2 mm to 20 mm of metal, wherein the polyurethane formulation is obtainable by reacting (a) a compound having at least two isocyanate groups with (b) polyether polyol and the polyether polyol (b) is a mixture comprising at least the constituents of polyether polyol (b1) and polyether polyol (b2), and for the use thereof and corresponding production process therefor.

【發明說明書】

【中文發明名稱】　具有改良性質的複合元件

【英文發明名稱】　COMPOSITE ELEMENT WITH IMPROVED PROPERTIES

【技術領域】

【0001】　本發明提供一種複合元件，其用於基於藉由聚胺基甲酸酯接合的兩個金屬層的負荷承載構造且用於該等構造之生產及使用。

【先前技術】

【0002】　為構造船隻（例如船體及裝載艙蓋）、橋或高層建築物，有必要使用可耐受由外部力造成的相當大的應力的構造部件。

【0003】　此類複合元件描述於例如財產權EP 0 938 410、EP 1 089 875、EP 1 094 938、EP 1 093 410、US 6,790,537、EP 1 240 010及EP 1 315 761中。

【0004】　生產複合元件時遇到的問題為達成兩個鋼板之間的空氣空間之良好、均一且無氣泡的填充。此外，板之表面必須充分潤濕，且必須在板與聚胺基甲酸酯層之間建立足夠良好的黏附。許多聚胺基甲酸酯具有與所使用的板不同的膨脹特性，且因此在溫度變化的情況下可能存在聚胺基甲酸酯自板之分離。此外，必須選擇用於生產聚胺基甲酸酯之反應產物，使得其在固化過程中不會顯著收縮以致導致自板之分離。同時，本發明之構造部件必須耐受高機械及動態應力。

【發明內容】

【0005】　此等問題可意外地藉由根據主請求項1中的複合元件解決。因

此，本發明提供一種具有以下層結構的複合元件：

（i）2 mm至20 mm之金屬，

（ii）10 mm至100 mm之緻密聚胺基甲酸酯調配物，該聚胺基甲酸酯可藉由使以下各者反應而獲得

（a）具有至少兩個異氰酸酯基之化合物，與

（b）聚醚多元醇，

視需要在以下各者存在下

（c）催化劑，及/或

（d）助劑及/或添加劑，

（e）鏈伸長劑，

（iii）2 mm至20 mm之金屬，

其中該聚醚多元醇（b）為至少包含聚醚多元醇（b1）及聚醚多元醇（b2）之成分的混合物。聚醚多元醇（b1）與聚醚多元醇（b2）較佳為不相同的。

【0006】 該金屬較佳係選自鋁、鐵、銅、黃銅及鋼之群組。該金屬較佳為鋼。該鋼為標準鋼、硬化鋼、鉻-釩鋼、耐風化鋼或提純不鏽鋼（upgraded stainless steel）。釩鋼較佳用於輕質構造橋。在腐蝕顯著的情況下使用不鏽鋼。

【0007】 銅及黃銅以及其合金（例如，青銅）較佳可用於建築物之組態。硬化鋁用於減輕重量的裝甲車輛及對應開關箱，尤其用於軍用領域。

【0008】 或者，亦有可能使用其他層材料，例如木材、木材纖維複合物或塑膠之片材。

【0009】 合適材料之選擇取決於要求，諸如強度、剛性、耐腐蝕性、對化學品之耐受性、耐疲勞性、延展性、耐斷裂性、在高溫或低溫下之行為以及美學外觀、預期塗層、耐衝擊性及可焊性。

【0010】 在下文中描述的聚胺基甲酸酯適合於結合至所有材料，但極特定

言之，會對於金屬，尤其對於鋼或不鏽鋼作為外層材料帶來正向性質。在一較佳具體實例中，該複合元件為板。

【0011】 在本發明之上下文中，緻密聚胺基甲酸酯係指已在不添加發泡劑之情況下生產的聚胺基甲酸酯。然而，其可能為所使用的多元醇包含痕量的殘餘水之情況。基於反應混合物之總重量，殘餘水含量較佳低於0.5重量%，更佳自0重量%至0.1重量%，且更佳自0重量%至0.03重量%。緻密聚胺基甲酸酯之密度較佳大於900公克/公升，更佳大於950公克/公升，且尤其大於1000公克/公升。

【0012】 較佳地，聚醚多元醇（b1）在該混合物中之存在為50重量%至95重量%，更佳為55重量%至90重量%，且尤其較佳為60重量%至85重量%。同時，聚醚多元醇（b1）具有的平均官能度較佳為1.7至2.9，更佳為1.95至2.8，更佳為2.2至2.7，且尤其較佳為2.4至2.6。

【0013】 在另一較佳具體實例中，聚醚多元醇（b1）同時具有介於3.0×10^3 g/mol與7.0×10^3 g/mol之間，較佳介於4.0×10^3 g/mol與6.0×10^3 g/mol之間的數量平均分子量。

【0014】 聚醚多元醇（b2）在該混合物中之存在較佳為5重量%至50重量%。同時，在另一較佳具體實例中，聚醚多元醇（b2）之平均官能度為1.9至5.9，較佳為2.0至4.8，更佳為2至4，甚至更佳為2.5至3.5，且尤其較佳為2.9至3.1。

【0015】 此外，在一較佳具體實例中，聚醚多元醇（b2）之數量平均分子量介於0.15×10^3 g/mol與4.0×10^3 g/mol之間，較佳介於0.15×10^3 g/mol與2.0×10^3 g/mol之間，更佳介於0.15×10^3 g/mol與1.0×10^3 g/mol之間，且尤其較佳介於0.15×10^3 g/mol與0.6×10^3 g/mol之間。

【0016】 針對個別聚醚多元醇（b1）及（b2）所列的重量數字係基於聚醚多元醇（b1）與（b2）的混合物之總重量，且在一較佳具體實例中，總計為100重量%。在另一較佳具體實例中，可存在至少另一種多元醇。

【0017】 較佳地，聚醚多元醇（b1）與（b2）之數量平均分子量的差為至少0.5×10^3 g/mol，更佳為至少1.0×10^3 g/mol，甚至更佳為至少2.0×10^3 g/mol，且尤其較佳為至少3.5×10^3 g/mol。

【0018】 在一較佳具體實例中，鏈伸長劑存在於該複合元件中。所使用的鏈伸長劑為分子量較佳小於150 g/mol、更佳為60 g/mol至146 g/mol之物質，其中鏈伸長劑具有對異氰酸酯具有反應性的至少兩個氫原子。此等可較佳個別地使用或以混合物形式使用。較佳實例為具有2至8個碳原子之脂族、環脂族及/或芳脂族二醇，較佳為乙二醇、丙烷-1,3-二醇、1,2-二羥基環己烷、1,3-二羥基環己烷、1,4-二羥基環己烷、二甘醇、二丙二醇及1,4-丁二醇、己烷-1,6-二醇。另一較佳具體實例為具有2至8個碳原子、較佳具有4至6個碳原子的二醇之混合物。該鏈伸長劑更佳包括二丙二醇及丁二醇。

【0019】 若使用鏈伸長劑、交聯劑或其混合物用於製備多異氰酸酯加成聚合產物，則基於所使用的對異氰酸酯具有反應性的化合物（b）之總重量，此等之較佳使用量為0%重量至30重量%，較佳為2重量%至20重量%。

【0020】 有用的包含異氰酸酯的化合物包括本身為吾人所知的脂族、環脂族、芳脂族及/或芳族異氰酸酯，較佳為二異氰酸酯。亦有可能使用二-及/或多異氰酸酯，包含酯、脲、脲基甲酸酯、碳化二亞胺、脲二酮環及/或胺基甲酸酯基團。

【0021】 在一較佳具體實例中，具有異氰酸酯基之化合物包含異氰酸酯二苯基甲烷2,4'-、2,2'-及/或4,4'-二異氰酸酯（MDI）及/或聚苯基聚亞甲基多異氰酸酯（PMDI），更佳為聚苯基聚亞甲基多異氰酸酯（PMDI）。

【0022】 所描述的複合元件中之聚胺基甲酸酯調配物在室溫下根據DIN 53505量測之硬度超過45肖氏D（Shore D）、較佳超過55肖氏D、更佳超過60 肖氏D，且同時在100℃下之硬度超過35 肖氏D、較佳超過40肖氏D且最佳超過45

肖氏D。

【0023】 在另一較佳具體實例中，聚胺基甲酸酯組合物根據DIN 53504在-45℃至+50℃之範圍內的彈性模數超過275 MPa。

【0024】 聚胺基甲酸酯組合物與金屬部件之間的黏附力較佳大於1 MPa，進一步較佳大於2 MPa且更佳大於4 MPa。

【0025】 根據DIN 53504，聚胺基甲酸酯組合物在-45℃至+50℃之間的溫度範圍內的斷裂伸長率較佳大於10%，更佳大於20%且尤其較佳大於30%。

【0026】 根據DIN 53504，聚胺基甲酸酯組合物之抗拉強度較佳大於10 MPa，進一步較佳大於15 MPa且更佳大於20 MPa。

【0027】 聚胺基甲酸酯組合物之抗壓強度較佳大於8 MPa，更佳大於15 mPa且更佳大於20 MPa。

【0028】 更佳地，該聚胺基甲酸酯組合物具有上文詳述的機械性質中的至少兩者、進一步較佳3者、更佳4者、甚至更佳5者，且在一特定具體實例中，具有所有6個在每一情況下描述的較佳範圍內提及的性質。

【0029】 除了本發明之聚醚多元醇之外，亦有可能使用脂族、芳脂族、環脂族及/或芳香族羧酸，以在生產聚胺基甲酸酯組合物時最佳化硬度之級數（progression of hardness）。較佳此類羧酸為甲酸、乙酸、丁二酸、草酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、檸檬酸、苯甲酸、柳酸、苯乙酸、鄰苯二甲酸、蓖麻油酸、甲苯磺酸、所提及的酸之衍生物、所提及的酸之異構體及所提及的酸之任何所需混合物。基於用於製備聚胺基甲酸酯組合物的組分之總重量，此等酸之重量比例較佳為0重量%至5重量%，較佳為0.2重量%至2重量%。

【0030】 所使用的催化劑（c）可為通常已知的化合物，其加速異氰酸酯與對異氰酸酯具有反應性的化合物之反應，基於所使用的對異氰酸酯具有反應性的化合物之總重量，較佳使用的總催化劑含量為0.001重量%至15重量%，尤其

為0.05重量%至6重量%。較佳使用以下化合物：三乙胺、三丁胺、二甲基苯甲胺、二環己基甲胺、二甲基環己胺、N,N,N',N'-四甲基二胺基二乙基醚、雙(二甲胺基丙基)脲、N-甲基-或N-乙基味啉、N-環己基味啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丁烷二胺、N,N,N',N'-四甲基己烷-1,6-二胺、五甲基二伸乙基三胺、二甲基哌咁、N-二甲基胺基乙基哌啶、1,2-二甲基咪唑、1-氮雜雙環[2.2.0]辛烷、1,4-二吖雙環[2.2.2]辛烷（Dabco）及烷醇胺化合物，例如三乙醇胺、三異丙醇胺、N-甲基-及N-乙基-二乙醇胺、二甲胺基乙醇、2-(N,N-二甲胺基乙氧基）乙醇、N,N',N''-三-(二烷胺基烷基)六氫三咁，例如，N,N',N''-三(二甲胺基丙基)-s-六氫三咁、氯化鐵（II）、氯化鋅、鉛辛酸鹽及較佳錫鹽，例如二辛酸錫、二乙基己酸錫、二月桂酸二丁基錫及/或二丁基二月桂酸硫醇鹽、2,3-二甲基-3,4,5,6-四氫嘧啶、氫氧化四烷基銨（例如四甲基銨氫氧化物）、鹼金屬氫氧化物（例如氫氧化鈉）、鹼金屬醇鹽（例如甲醇鈉及異丙醇鉀），及/或具有10至20個碳原子及視需要側向OH基團的長鏈脂肪酸之鹼金屬鹽。

【0031】 在催化劑(c)存在下執行聚胺基甲酸酯組合物之製備係有利的，由於其加速且改良固化及黏附。

【0032】 視需要，有可能基於多異氰酸酯加成聚合產物，向用於製備聚胺基甲酸酯調配物之組分的混合物中添加其他填充劑、助劑及/或添加劑。此等之實例包括填充劑、表面活性物質、染料、顏料、阻燃劑、水解安定劑、抑真菌及抑菌物質。

【0033】 有用的表面活性物質包括例如用於輔助起始材料均質化，且亦可適用於調節聚胺基甲酸酯調配物的細孔結構之化合物。較佳實例為乳化劑，例如硫酸蓖麻油或脂肪酸之鈉鹽及脂肪酸與胺之鹽（例如二乙基油酸銨、二乙醇硬脂酸銨、二乙醇蓖麻油酸銨）、磺酸鹽（例如十二烷基苯-或二萘基甲烷二磺酸及蓖麻油酸的鹼金屬或銨鹽）。基於所使用的對異氰酸酯具有反應性的化合

物（b）之總100重量%，表面活性物質之較佳使用量為0.01重量%至5重量%。

【0034】 較佳阻燃劑之實例為例如磷酸三甲苯酯、三(2-氯乙基)磷酸酯、三(2-氯丙基)磷酸酯、三(1,3-二氯丙基)磷酸酯、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、四(2-氯乙基)乙烯二磷酸酯、二甲基甲烷膦酸酯、二乙基二乙醇胺甲基膦酸酯及商用含鹵素阻燃多元醇。除了已經提及的鹵素經取代磷酸酯之外，亦有可能使用無機或有機阻燃劑，諸如紅磷、氧化鋁水合物、三氧化銻、氧化砷、多磷酸銨及硫酸鈣、可膨脹石墨或三聚氰酸衍生物，例如三聚氰胺，或至少兩種阻燃劑之混合物，例如多磷酸銨及三聚氰胺以及視需要選用之的玉米澱粉或多磷酸銨、三聚氰胺及可膨脹石墨及/或視需要選用之芳族聚酯，以使多異氰酸酯加成聚合產物具有阻燃性。通常，已經發現，基於所使用的對異氰酸酯具有反應性的化合物的總重量，使用5重量%至50重量%、較佳5重量%至25重量%的所提及阻燃劑係合適的。

【0035】 填充劑，尤其是補強填充劑，為常規的有機及無機填充劑、增強劑、增重劑、用於改良磨損特性的試劑、塗佈劑等。填充劑之較佳實例為無機填充劑，諸如矽石礦物質、例如片狀矽酸鹽，例如葉蛇紋石、蛇紋石、角閃石、閃石、溫石棉及滑石，金屬氧化物，諸如高嶺土、氧化鋁、氧化鈦及氧化鐵，金屬鹽，諸如白堊、重晶石，及無機顏料，諸如硫化鎘及硫化鋅，以及玻璃等。較佳使用高嶺土（瓷土）、矽酸鋁及硫酸鋇與矽酸鋁之共沈澱物，以及自然及合成纖維狀礦物質，諸如矽灰石、短金屬及玻璃纖維。較佳有機填充劑為例如炭、三聚氰胺、松香、環戊二烯基樹脂及接枝聚合物，以及纖維素纖維、聚醯胺-聚丙烯腈纖維、聚胺基甲酸酯纖維、基於芳族及/或脂族二羧酸酯之聚酯纖維，尤其是碳纖維。無機及有機填充劑可個別地使用或作為混合物使用。

【0036】 在製備聚胺基甲酸酯組合物時，基於總體聚胺基甲酸酯組合物之重量，較佳使用10重量%至70重量%之填充劑。所使用的填充劑較佳為滑石、高

嶺土、碳酸鈣、重晶石、玻璃纖維及/或玻璃微珠。填充劑之粒徑較佳經選擇以使得用於製備聚胺基甲酸酯組合物之組分至較佳經預處理的金屬表面之間的空間中之引入不受阻。

【0037】 更佳地，填充劑之粒徑小於0.5 mm。

【0038】 填充劑較佳混合於多元醇組分中。

【0039】 填充劑較佳用來減小例如相較於鋼較大的多異氰酸酯加成聚合產物之熱膨脹係數，且因此使聚胺基甲酸酯組合物之膨脹係數匹配鋼之膨脹係數。此尤其有利於持續穩固地結合，即聚胺基甲酸酯組合物與金屬表面之間的結合，此係由於因此該等層之間在熱應力下出現的應力較低。

【0040】 聚胺基甲酸酯組合物之重量等於用於製備聚胺基甲酸酯組合物之所有組分的總重量。

【0041】 為製備聚胺基甲酸酯組合物，以如下量使異氰酸酯與對異氰酸酯具有反應性的化合物進行反應：異氰酸酯之NCO基團與對異氰酸酯具有反應性的化合物之反應性氫原子之總和之當量比率為0.85至1.25:1，較佳為0.95至1.15:1，且尤其為1至1.05:1。若（ii）至少部分地包含結合的異氰尿酸酯基團，則通常使用的NCO基團與反應性氫原子之總和的比率為1.5至60:1，較佳為1.5至8:1。

【0042】 通常藉由單發方法或預聚合物方法，例如藉助於高壓或低壓技術製備多異氰酸酯加成聚合產物。

【0043】 已發現藉由雙組分方法進行作業且將對異氰酸酯具有反應性的化合物（b）、視需要選用之催化劑（c）及/或助劑及/或添加劑及填充劑（d）在組分（A）中組合且較佳緊密混合並且使用異氰酸酯作為組分（B）係特別有利的。

【0044】 起始組分通常在0℃至100℃、較佳20℃至60℃的溫度下混合，且

如已經描述般引入較佳經預處理的金屬表面之間的空間中。混合可藉助於攪拌器或攪拌器螺桿機械地進行，或在高壓處理的情況下藉助於逆流混合操作進行。反應溫度，即實現轉化的溫度，通常高於20℃，較佳為50℃至150℃。此較佳藉由在引入材料之前及/或期間加熱金屬表面來達成。加熱金屬表面之合適方法為熟習此項技術者所已知。實例包括火焰處理或電感方法。

【0045】 本發明進一步提供用於生產所提及之複合元件之方法，其中

將（a）包含至少兩個異氰酸酯基之化合物與下者混合

（b）聚醚多元醇，其中聚醚多元醇（b）為至少包含聚醚多元醇（b1）及聚醚多元醇（b2）之成分的混合物，

視需要在以下各者存在下

（c）催化劑，及/或

（d）助劑及/或添加劑，及/或

（e）鏈伸長劑，且允許該混合物與金屬層接觸而固化。因此導致金屬表面與聚胺基甲酸酯之間的永久性結合，此對於複合物係重要的。

【0046】 用於生產聚胺基甲酸酯組合物之包含組分（a）、（b）、視需要選用之（c）、（d）及（e）之任何混合物亦稱為反應混合物。

【0047】 基於反應混合物之重量，包含組分（a）、（b）及視需要選用之（c）、（d）及/或（e）之反應混合物中的水含量較佳介於0重量%與0.03重量%之間。水含量，尤其聚醚組分（b）中之水含量，可藉由例如蒸餾加以調整，使得獲得反應混合物中之上述值。水導致氣體形成且因此導致氣泡形成，在較佳具體實例中應避免此情況。

【0048】 因此，在另一較佳具體實例中，將結合水且因此阻止發泡反應之物質添加至反應混合物。較佳此類物質之實例為分子篩。較佳分子篩為矽酸鹽及噁唑啶，其較佳以細微粉碎形式使用。基於反應混合物之重量，較佳基於組

分（b），此等物質之較佳添加量為0.05重量%至5重量%。

【0049】 在一較佳具體實例中，包含異氰酸酯基之化合物（a）之NCO含量為20%至50%，較佳為20%至40%，且更佳為20%至35%，且尤其較佳為20%至32%。

【0050】 在所描述方法之另一較佳具體實例中，聚醚多元醇（b1）及（b2）之混合物（視需要包含（c）催化劑、（d）助劑及/或添加劑及/或鏈伸長劑（e））根據DIN 53019在23℃下量測之黏度小於6.0×10^3 mPas，較佳小於5.0×10^3 mPas，且更佳小於4.0×10^3 mPas。

【0051】 在該方法之一較佳具體實例中，包含異氰酸酯基之化合物（a）為二異氰酸酯與分子量為0.076×10^3 g/mol至2×10^3 g/mol、較佳為聚醚多元醇之一或多種多元醇之加成產物。在另一較佳具體實例中，包含異氰酸酯基之化合物為聚苯基聚亞甲基多異氰酸酯（PMDI）。較佳聚苯基聚亞甲基多異氰酸酯根據DIN 53019在23℃下量測之黏度介於60 mPas至2500 mPas之間，較佳介於80 mPas與750 mPas之間，且最佳黏度介於100 mPas與350 mPas之間。

【0052】 為了建立良好結合，在與聚胺基甲酸酯調配物接觸之前對金屬之表面進行預處理係有利的。預處理較佳在將要引入聚胺基甲酸酯組合物之組分之前進行。較佳地，與聚胺基甲酸酯調配物接觸且在生產複合元件之後黏附至聚胺基甲酸酯調配物之金屬表面之表面用砂石進行噴砂處理。此噴砂處理藉由常規方法較佳在高壓下來實現。

【0053】 清潔表面之同時，藉由噴砂處理使其變粗糙。此等中的每一者導致聚胺基甲酸酯調配物在金屬表面上之較佳黏附。噴砂處理較佳在將要引入用於製備聚胺基甲酸酯之組分之前進行。此外，亦有可能將黏附促進劑塗覆至此等表面，其進一步改良聚胺基甲酸酯組合物與金屬之間的結合。

【0054】 複合元件之較佳經預處理之金屬表面固定於合適配置，較佳彼此

平行。選擇距離，使得金屬表面之間的空間具有10 mm至100 mm之厚度。金屬部件較佳用間隔件（spacer）固定。金屬之間的中間空間之明顯邊緣較佳加以密封，使得較佳經預處理之金屬表面之間的空間可用聚胺基甲酸酯組合物之反應產物填充，且防止此等組分流出。密封較佳使用聚合物薄膜或金屬箔及/或塑膠或金屬板實現，在一較佳具體實例中，其可同時充當間隔件。特別合適之填充方法如EP 1 755 886中所描述。

【0055】 取決於幾何形狀，較佳經處理之金屬表面之間的空間經填充，使得原本會惡化金屬與聚胺基甲酸酯組合物之間的結合且形成腐蝕核的氣泡得以防止。

【0056】 可用常規輸送裝置，例如高壓或低壓機械（較佳高壓機械），來進行較佳經預處理的金屬表面之間的空間之填充。較佳連續地饋送聚胺基甲酸酯組合物之組分。

【0057】 輸送輸出可取決於待填充之體積而改變。為了確保聚胺基甲酸酯組合物之均質完全固化，用於聚胺基甲酸酯組合物之輸送輸出及輸送單元經選擇而使得金屬表面之間的待填充空間在5分鐘至20分鐘內填滿。

【0058】 在另一較佳方法中，黏附促進劑較佳在噴砂處理之後塗覆至金屬表面。黏附促進劑較佳係選自以下群組：聚胺基甲酸酯、聚脲、聚異三聚氰酸酯、環氧化物或矽烷。尤其較佳的為基於聚胺基甲酸酯之黏附促進劑，由於此等黏附促進劑形成至金屬表面之特別良好之結合。

【0059】 本發明進一步提供一種可藉由上述方法中的一者獲得的複合元件。

【0060】 本發明進一步提供本文中所描述的複合元件之用途，其用於車輛、船隻（尤其是甲板構造及船體）、飛行器或建築結構（較佳為橋或建築物）中。在一較佳具體實例中，複合元件用作地板，尤其是在高層建築物中。在另

一較佳具體實例中，複合元件對於高速飛行的物品之防護。

【0061】 本發明進一步提供包含本文中所描述的複合元件之車輛、船隻、飛行器或建築結構，尤其是橋及高層建築物，且其中尤其是較佳高層建築物之地板。

【0062】 本發明之複合元件不應與包含剛性聚胺基甲酸酯及/或聚異三聚氰酸酯發泡體作為核心且通常用於熱絕緣之習知夾層元件混淆。已知的此類夾層元件由於其相對較低的機械耐久性而不適合於所提及的應用領域。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0063】 實施例：

進料：

聚合物1：藉由用環氧丙烷及環氧乙烷對丙二醇之烷氧基化而製備的聚醚醇，其官能度為1.76，分子量為3350 g/mol且OH數目為29.5 mg KOH/g

聚合物2：藉由用環氧丙烷及環氧乙烷對蔗糖、甘油之烷氧基化而製備的聚醚醇，其官能度為4.15，分子量為5250 g/mol，且OH數目為44 mg KOH/g

聚合物3：藉由用環氧丙烷對乙二胺之烷氧基化而製備的聚醚醇，其官能度為4，分子量為300 g/mol且OH數目為750 mg KOH/g

聚合物4：藉由用環氧丙烷及環氧乙烷對甘油之烷氧基化而製備的聚醚醇，其官能度為2.49，分子量為5170 g/mol，且OH數目為27 mg KOH/g

聚合物5：藉由用環氧丙烷對甲苯二胺之烷氧基化而製備的聚醚醇，其官能度為3.9，分子量為550 g/mol且OH數目為398 mg KOH/g

聚合物6：藉由用環氧丙烷對三羥甲基丙烷之烷氧基化而製備的聚醚醇，其官能度為3.0，分子量為200 g/mol且OH數目為860 mg KOH/g

KV 1：二丙二醇

KV 2：1,4-丁二醇

Zeo：沸石膏體，50%於蓖麻油中

DF：AF 9000消泡劑/防沫劑

ISO1：購自BASF Polyurethanes GmbH之Lupranat MP 102（基於4,4'MDI預聚合物與聚醚多元醇之預聚合物，其NCO含量為23%，且在25℃下之黏度為650 mPas）

ISO2：購自BASF Polyurethanes GmbH之Lupranat M20S（聚合物MDI，其NCO含量為31.5%，且在25℃下之黏度為210 mPas）

ISO3：購自BASF Polyurethanes GmbH之Lupranat MP 105（基於4,4'-MDI、PMDI及聚醚多元醇之預聚合物，其NCO含量為28.5%，且在25℃下之黏度為120 mPas）

ISO4：購自BASF Polyurethanes GmbH之ISO 136/26（基於4,4'MDI及聚醚多元醇之預聚合物，其NCO含量為18%，且在25℃下之黏度為1200 mPas）

ISO5：購自BASF Polyurethanes GmbH之ISO 137/28（基於4,4'MDI及聚醚多元醇之預聚合物，其NCO含量為18%，且在25℃下之黏度為750 mPas）

ISO6：購自BASF Polyurethanes GmbH之ISO 136/94（基於4,4'MDI及聚醚醇之預聚合物），其NCO含量為5.8%，且在50℃下之黏度為5500 mPas

ISO7：48.5% ISO4與51.5% ISO5之混合物

【0064】 為製備多元醇混合物，首先混合多元醇組分（多元醇、添加劑等）之成分。隨後，使多元醇組分與按表中指定的混合比率指定的異氰酸酯反應。該混合比率經選擇而使得異氰酸酯中之NCO基團與對異氰酸酯具有反應性的化

合物中的反應性氫原子之總和的當量比率為1.09:1。為了測定硬度或儲存模數，產生厚度為1 cm之測試試樣或厚度為2 mm之測試片材。該產生如下實現：

【0065】 多元醇混合物及異氰酸酯組分之溫度為室溫（25℃）。唯一例外為異氰酸酯組分ISO 136/94。此在50℃的溫度下進行處理。為了產生測試試樣，最初裝入適量多元醇組分，且添加適量異氰酸酯組分。接著藉助於購自Hauschild的Speedmixer™，將反應性混合物以800 rpm混合5秒（sec.），且接著以1800 rpm混合55秒。接著將均質混合的反應混合物引入至對應地預加熱至100℃之模具中。在100℃下1小時之後，使測試試樣脫模。

【0066】 依據1 cm厚的片材測定材料之硬度。為此目的，首先將片材在室溫下調節7日。類似於DIN 53505量測硬度。為了測定50℃及100℃下之硬度，將材料在合適溫度儲存於對應烘箱中3日。接著在合適溫度下直接在烘箱中量測硬度，以便避免材料之冷卻。

【0067】 遵循表1的實施例旨在說明本發明之組合物的效果。

表1：

	V1	V2	V3	V4	B1
聚合物 1	90	98			
聚合物 2	10				
聚合物 3		2	52.35		
聚合物 4			45.00	57.50	57.50
聚合物 5				40.00	40.00
Zeo			2.50	2.35	2.35
DF			0.15	0.15	0.15
Iso 2	X	X			X
Iso 6			X	X	
混合比率 100 多元醇:X iso	8.8	12.1	578	255	46.9
多元醇混合物的黏度 [mPas]	920	944	5500	3400	3400
室溫下的硬度	13 A	27 A	72 A	62 A	68 D
50℃下的硬度			72 A	61 A	64 D
100℃下的硬度			72 A	65 A	55 D
來自-40℃的 DMA 的儲存模數[G']	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	570

自-40℃的 DMA 計算的彈性模數	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1600
來自+50℃的 DMA 的儲存模數[G']	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	237
自+50℃的 DMA 計算的彈性模數	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	660

n.d. = 由於材料在室溫下（RT）之肖氏硬度過低而未測定

【0068】 如自比較實施例V1至V4顯而易見，

【0069】 如自實施例B1顯而易見，獲得在-45℃至+50℃的範圍內具有所需性質且彈性模數>275 MPa的聚胺基甲酸酯。在V1至V4中獲得之聚胺基甲酸酯在50℃下具有低硬度，且因此具有遠低於275 MPa之低彈性模數。NCO含量>20重量%的異氰酸酯（a）與適當多元醇混合物（b）的特定組合得到適當的聚胺基甲酸酯。此相對於比較實施例V5及V6在實施例B2至B4中說明。

	B2	B3	B4	V5	V6
聚合物 4	63.41	63.41	63.41	63.41	63.41
聚合物 6	15.31	15.31	15.31	15.31	15.31
KV 1	12.90	12.90	12.90	12.90	12.90
KV 2	5.45	5.45	5.45	5.45	5.45
Zeo	2.89	2.89	2.89	2.89	2.89
DF	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Iso 1			X		
Iso 2	X				
Iso 3		X			
Iso 6					X
Iso 7				X	
混合比率 100 多元醇:X iso	85.6	94.1	116	150	462
多元醇混合物的黏度[mPas]	1500	1500	1500	1500	1500
室溫下的硬度	69 D	69 D	73 D	45 D	60 A
50℃下的硬度	66 D	65 D	68 D	27 D	57 A
100℃下的硬度	55 D	48 D	52 D	15 D	55 A
來自-40℃的 DMA 的儲存模數[G'] [MPa]	726	904	1219	990	85
自-40℃的 DMA 計算的彈性模數[MPa]	2030	2530	3400	2770	238

來自+50℃的 DMA 的儲存模數[G'] [MPa]	302	213	237	7.2	2.5
自+50℃的 DMA 計算的彈性模數[MPa]	840	600	660	20	7

【符號說明】

無

201936378

【發明摘要】

【中文發明名稱】 具有改良性質的複合元件

【英文發明名稱】 COMPOSITE ELEMENT WITH IMPROVED PROPERTIES

【中文】

本發明提供一種複合元件以及其用途及對應生產方法，該複合元件具有以下層結構：2 mm至20 mm之金屬，10 mm至100 mm之緻密聚胺基甲酸酯調配物及另一2 mm至20 mm之金屬，其中該聚胺基甲酸酯調配物可藉由使（a）具有至少兩個異氰酸酯基之化合物與（b）聚醚多元醇反應而獲得，且該聚醚多元醇（b）為至少包含聚醚多元醇（b1）及聚醚多元醇（b2）之成分的混合物。

【英文】

The invention provides a composite element having a layer structure with 2 mm to 20 mm of metal, 10 mm to 100 mm of compact polyurethane formulation and another 2 mm to 20 mm of metal, wherein the polyurethane formulation is obtainable by reacting (a) a compound having at least two isocyanate groups with (b) polyether polyol and the polyether polyol (b) is a mixture comprising at least the constituents of polyether polyol (b1) and polyether polyol (b2), and for the use thereof and corresponding production process therefor.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種複合元件，其具有以下層結構：

（i）2 mm至20 mm之金屬，

（ii）10 mm至100 mm之緻密聚胺基甲酸酯調配物，該聚胺基甲酸酯可藉由使以下各者反應而獲得

（a）具有至少兩個異氰酸酯基之化合物，與

（b）聚醚多元醇，

視需要在以下各者存在下

（c）催化劑，及/或

（d）助劑及/或添加劑，

（e）鏈伸長劑，

（iii）2 mm至20 mm之金屬，

其中該化合物a）包含NCO含量為20%至50%之異氰酸酯基，且

該聚醚多元醇（b）為至少包含聚醚多元醇（b1）及聚醚多元醇（b2）之成分的混合物。

【第2項】如前一請求項所述之複合元件，其中該聚醚多元醇（b1）在該混合物中之存在為50重量%至95重量%，較佳為55重量%至90重量%，且更佳為60重量%至85重量%。

【第3項】如前述請求項中之任一項所述之複合元件，其中該聚醚多元醇（b1）之平均官能度為1.70至2.90，較佳為1.95至2.8，更佳為2.2至2.7，更佳為2.4至2.6。

【第4項】如前述請求項中任一項所述之複合元件，其中該聚醚多元醇（b1）具有介於3.0×10^3 g/mol與7.0×10^3 g/mol之間，較佳介於4.0×10^3 g/mol與6.0×10^3 g/mol之間的數量平均分子量。

【第5項】如前述請求項中任一項所述之複合元件，其中該聚醚多元醇（b2）在該混合物中之存在為5重量%至50重量%。

【第6項】如前述請求項中任一項所述之複合元件，其中該聚醚多元醇（b2）之平均官能度為1.9至5.9，較佳為2.0至4.8，更佳為2.0至4.0，更佳為2.5至3.5，且尤其較佳為2.9至3.1。

【第7項】如前述請求項中任一項所述之複合元件，其中該聚醚多元醇（b2）之數量平均分子量介於0.15×10^3 g/mol與4.0×10^3 g/mol之間，較佳介於0.15×10^3 g/mol與2.0×10^3 g/mol之間，更佳介於0.15×10^3 g/mol與1.0×10^3 g/mol之間，且尤其較佳介於0.15×10^3 g/mol與0.6×10^3 g/mol之間。

【第8項】如前述請求項2至7中任一項所述之複合元件，其中用於該等聚醚多元醇（b1）及（b2）的重量數字係基於由該聚醚多元醇（b1）與（b2）組成的混合物之總重量。

【第9項】如前述請求項中任一項所述之複合元件，其中該等聚醚多元醇（b1）與（b2）之該數量平均分子量的差為至少0.5×10^3 g/mol，較佳為至少1.0×10^3 g/mol，更佳為至少2.0×10^3 g/mol，且尤其較佳為至少3.5×10^3 g/mol。

【第10項】如前述請求項中任一項所述之複合元件，其中存在鏈伸長劑。

【第11項】如前一請求項所述之複合元件，其中該鏈伸長劑包含具有2至8個碳原子、較佳具有4至6個碳原子的二醇之混合物，且該鏈伸長劑尤其較佳包含二丙二醇及丁二醇。

【第12項】如前述請求項中任一項所述之複合元件，其中該具有異氰酸酯基之化合物包含異氰酸酯二苯基甲烷2,4'-、2,2'-及/或4,4'-二異氰酸酯（MDI）及/或聚苯基聚亞甲基多異氰酸酯，更佳為聚苯基聚亞甲基多異氰酸酯。

【第13項】如前述請求項中任一項所述之複合元件，其中該聚胺基甲酸酯根據DIN 53505量測之硬度超過45肖氏D（Shore D）、較佳超過55肖氏D。

【第14項】一種用於生產如前述請求項中任一項所述之複合元件之方法，其包含混合

（a）包含至少兩個異氰酸酯基之化合物，與

（b）聚醚多元醇，其中該聚醚多元醇（b）為至少包含聚醚多元醇（b1）及聚醚多元醇（b2）之成分的混合物，

視需要在以下各者存在下

（c）催化劑，及/或

（d）助劑及/或添加劑，及/或

（e）鏈伸長劑，且允許該混合物與該等金屬層接觸而固化。

【第15項】如前一請求項所述之方法，其中該包含異氰酸酯基之化合物a）之NCO含量為20%至40%，較佳為20%至35%，且更佳為20%至32%。

【第16項】如前述請求項中任一項所述之方法，其中該視需要包含（c）催化劑、（d）助劑及/或添加劑及/或鏈伸長劑（e）之混合物根據DIN 53019-1在23℃下量測之黏度小於6.0×10^3 mPas，較佳小於5.0×10^3 mPas，且更佳小於4.0×10^3 mPas。

【第17項】如前一請求項所述之方法，其中該包含異氰酸酯基之化合物（a）為二異氰酸酯與分子量為0.076至2×10^3 g/mol之多元醇的加成產物。

【第18項】一種可藉由如前述請求項中任一項所述之方法獲得之複合元件。

【第19項】一種如前述請求項中任一項所述之複合元件之用途，其用於車輛、船隻、飛行器或建築結構中。

【第20項】一種車輛、船隻、飛行器或建築結構，其包含如前述請求項中任一項所述之複合元件。

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種複合元件，其具有以下層結構：

（i）2 mm至20 mm之金屬，

（ii）10 mm至100 mm之緻密聚胺基甲酸酯調配物，該聚胺基甲酸酯可藉由使以下各者反應而獲得

（a）具有至少兩個異氰酸酯基之化合物，與

（b）聚醚多元醇，

視需要在以下各者存在下

（c）催化劑，及/或

（d）助劑及/或添加劑，

（e）鏈伸長劑，

（iii）2 mm至20 mm之金屬，

其中該化合物a）包含NCO含量為20%至50%之異氰酸酯基，且

該聚醚多元醇（b）為至少包含聚醚多元醇（b1）及聚醚多元醇（b2）之成分的混合物，

該聚醚多元醇（b1）的數量平均分子量介於3.0×10^3 g/mol與7.0×10^3 g/mol之間，較佳介於4.0×10^3 g/mol與6.0×10^3 g/mol之間，

且該聚醚多元醇（b2）的數量平均分子量介於0.15×10^3 g/mol與2.0×10^3 g/mol之間，更佳介於0.15×10^3 g/mol與1.0×10^3 g/mol之間，且尤其較佳介於0.15×10^3 g/mol與0.6×10^3 g/mol之間，

該聚醚多元醇（b1）在該混合物中之存在量為50重量%至95重量%，較佳為55重量%至90重量%且更佳為60重量%至85重量%，

且該聚醚多元醇（b2）在該混合物中之存在量為5重量%至50重量%，

且該等聚醚多元醇（b1）及（b2）的重量數字係基於由該聚醚多元醇（b1）

與（b2）組成的混合物之總重量。

【第2項】如請求項1所述之複合元件，其中該聚醚多元醇（b1）之平均官能度為1.70至2.90，較佳為1.95至2.8，更佳為2.2至2.7，更佳為2.4至2.6。

【第3項】如請求項1或2所述之複合元件，其中該聚醚多元醇（b2）之平均官能度為1.9至5.9，較佳為2.0至4.8，更佳為2.0至4.0，更佳為2.5至3.5，且尤其較佳為2.9至3.1。

【第4項】如請求項1所述之複合元件，其中該等聚醚多元醇（b1）與（b2）之該數量平均分子量的差為至少0.5×10^3 g/mol，較佳為至少1.0×10^3 g/mol，更佳為至少2.0×10^3 g/mol，且尤其較佳為至少3.5×10^3 g/mol。

【第5項】如請求項1或4所述之複合元件，其中存在鏈伸長劑。

【第6項】如請求項5所述之複合元件，其中該鏈伸長劑包含具有2至8個碳原子、較佳具有4至6個碳原子的二醇之混合物，且該鏈伸長劑尤其較佳包含二丙二醇及丁二醇。

【第7項】如請求項1所述之複合元件，其中該具有異氰酸酯基之化合物包含異氰酸酯二苯基甲烷2,4'-、2,2'-及/或4,4'-二異氰酸酯（MDI）及/或聚苯基聚亞甲基多異氰酸酯，更佳為聚苯基聚亞甲基多異氰酸酯。

【第8項】如請求項1所述之複合元件，其中該聚胺基甲酸酯根據DIN 53505量測之硬度超過45肖氏D（Shore D）、較佳超過55肖氏D。

【第9項】一種用於生產如請求項1至請求項8中任一項所述之複合元件之方法，其包含混合

（a）包含至少兩個異氰酸酯基之化合物，與

（b）聚醚多元醇，其中該聚醚多元醇（b）為至少包含聚醚多元醇（b1）及聚醚多元醇（b2）之成分的混合物，

視需要在以下各者存在下

（c）催化劑，及/或

（d）助劑及/或添加劑，及/或

（e）鏈伸長劑，且允許該混合物與該等金屬層接觸而固化。

【第10項】如請求項9所述之方法，其中該包含異氰酸酯基之化合物a）之NCO含量為20%至40%，較佳為20%至35%，且更佳為20%至32%。

【第11項】如請求項9或10所述之方法，其中該視需要包含（c）催化劑、（d）助劑及/或添加劑及/或鏈伸長劑（e）之混合物根據DIN 53019-1在23℃下量測之黏度小於6.0×10^3 mPas，較佳小於5.0×10^3 mPas，且更佳小於4.0×10^3 mPas。

【第12項】如請求項11所述之方法，其中該包含異氰酸酯基之化合物（a）為二異氰酸酯與分子量為0.076至2×10^3 g/mol之多元醇的加成產物。

【第13項】一種可藉由如請求項9至請求項12中任一項所述之方法獲得之複合元件。

【第14項】一種如請求項1至請求項8中任一項或請求項13所述之複合元件之用途，其用於車輛、船隻、飛行器或建築結構中。

【第15項】一種車輛、船隻、飛行器或建築結構，其包含如請求項1至請求項8中任一項或請求項13所述之複合元件。