[19]中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1035519A

[12]发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 88107752.6

[51] Int.Cl[4]
C08L 67/00

[43]公开日 1989年9月13日

[22]申请日 88.9.16

[30]优先权

[32]87.9.16 [33]DE [31]P3731067.4

[71]申请人 BASF公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 安东·赫塞 扬·霍洛哈
罗兰·彼得

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 于燕生 李若娟

C08L 71/00 C08L 63/00
C08K 5/16

说明书页数: 47 附图页数:

[54]发明名称 增稠的模塑组合物

[57]摘要

一种增稠的、非交联的具有长贮存期的模塑组合物，可在高于50℃下固化、包括一种液体反应体系，一种增稠剂，一种聚合反应引发剂及一般添加剂，该增稠剂是一种一级芳香胺和一种异氰酸酯的结合，在特殊情况下，该模塑组合物是片状成型料(SMCs)或预制整体成型料(BMCs)，可用压缩，注塑或者压铸等方法而加工成模塑物，并随之进行固化。

权　利　要　求　书

1．一种增稠的、非交联的、在23℃具有贮存期长的模塑组合物在大于50℃的温度下可以固化，并含有

A．一种可以用自由基进行聚合反应的液体反应体系，

B．一种以A为基准，按重量计为1—80%的、含有异氰酸酯的增稠剂，

C．一种以A为基准，按重量计为0．01到5%的聚合引发剂，该引发剂在大于50℃的温度下分解及如果需要还包括

D．常规的添加剂

其中的增稠剂是B_1和B_2的结合物

B_1为一种以100克$A+B_1$为基准，胺当量为0．001到0．5的胺基苯甲酸衍生物，及

B_2为一种按1当量的存在于模塑组合物中的所有的NCO—活性基团来计量的含0．01到1．5异氰酸酯当量的异氰酸酯。

2．按权利要求1所说的一种增稠的模塑组合物，其中使用通式(Ⅰ)所示的一种氨基苯甲酸衍生物：

)

$$\left[H_2N-Ar-\overset{\overset{O}{\|}}{C}\right]_n X \qquad (Ⅰ)$$

其中的符号具有下列含义

Ar是二价、取代或不取代的芳香基；

n是1或2

X是 $-O-R^1$、$-NH-R^1$，$-N(R^1)_2$，

$-O-R-O-$、$-NH-R-NH-$、$-NH-R-O-$

$$-NH-R-\underset{\underset{R^1}{|}}{N}-,\quad -\underset{\underset{R^1}{|}}{N}-R-\underset{\underset{R^1}{|}}{N}- \text{ 或}$$

$$-\underset{\underset{R^1}{|}}{N}-R-O-;;$$

R是亚烷基、亚芳基、聚醚、聚酯、聚酰胺或聚碳酸酯基；以及

R^1 是烷基或芳基。

3．一种按照权利要求2所说的增稠的模塑组合物，其中X是—O—R—O—，或—NH—R—NH—及R是具有聚合度由1到300的聚醚基或者是一种具有2到20个碳原子的亚烷基。

4．一种按照权利要求1所说的增稠的模塑组合物，其中，组份A是一种可以用自由基进行聚合的单体A_1 。

5．一种按照权利要求1所说的增稠的模塑组合物，其中组份A是A_1 、A_2 的混合物

A_1 为可用自由基进行聚合的，按重量计不少于5%的一种单体，及

A_2 为一种最多为95%（按重量计）的饱和的或不饱和的可溶解在或分散在A_1 中的低聚物或聚合物。

6．按本发明权利要求5所说的模塑组合物，其中组份A_2 是一种不饱和聚酯，一种乙烯基酯，一种乙烯基酯脲烷，一种烯丙基化的预聚物，一种双马来酰亚胺树脂或者一种烃类树脂。

7．一种按照权利要求5所说的增稠的模塑组合物，其中组份A_2 是一种饱和的聚酯，一种聚酯多羟基化合物，一种聚醚多羟基化合物、一种环氧树脂、一种热塑性塑料或一种弹性体。

8．一种按照权利要求1所说的增稠的模塑组合物，含有以A为

基准，按重量计为10到400%的、作为添加剂的D_1的纤维类增强性填料。

9．一种按照权利要求1所说的增稠的模塑组合物，含有以A为基准，按重量计为5到300%的，作为添加剂D_2的粉状或粒状填料。

10．一种按照本发明权利要求1所说的增稠的模塑组合物，在23℃其粘度不少于500，000mpa·S，对每100份A+B，用150份碳酸钙作为填料D来测量。

11．一种按照权利要求1所说的增稠的、非交联的模塑组合物，它可溶在适宜的有机溶剂中，例如，二甲基甲酰胺，不用填料和增强纤维测定的。

12．一种按照本发明的权利要求1所说的增稠的、非交联的模塑组合物，它具有长贮存期并且在23℃贮存期不少于一天之后，仍然能有效地溶解在有机溶剂中，例如：二甲基甲酰胺中。

13．一种按照权利要求1所说的模塑组合物的制备方法，包括将组份A、B_1、C和D相混合，如果希望施加自由流动的组合物到增强性纤维上时，则在小于50℃下加入B_2组份，从而引发增稠，然后完成增稠过程，如果需要，可以加热。

14．一种按照权利要求1所说的模塑组合物的制备方法，如果希望施加自由流动的组合物到增强纤维上时，则包括将组分A、B_2、C、A_0D进行混合，在小于50℃下加入组合物B_1，从而引发增稠，如果需要，可以加热。

说　　明　　书

增稠的模塑组合物

本发明涉及增稠的、非交联的、贮存期长的模塑组合物，该组合物在大于50℃时可以用自由基而固化。

增稠的，可固化的模塑组合物是半精加工的产品，该产品具有长的贮存期，并且可以被模制及接着可以被固化而生成模塑制品。这些例子是〔增强塑料〕片状成型料（SMCs）及〔增强塑料〕预制整体成型料，它们包括有不饱和聚酯和单体（UP树脂）也包括增强纤维和填料。它们的制备及加工已有说明，例如，P.E.Bruins的专著“不饱和聚酯工艺学”，由Gordon和Breach科学出版社出版1976年P211—238。通常，SMCs的增稠过程是使用碱土金属氧化物或氢氧化物，是基于其与聚酯的羧酸基生成盐而进行的。液体反应体系由于其不含有酸基，因而不使用于SMC工艺方法中。许多UP树脂，特别是那些软质的或者是具有低分子量的树脂，尽管含有羧基，但是却仅有极少的增稠性，或者完全不具备增稠性。基于这一理由，只有少数的液体反应系统才可以借助于这种增稠方法完成合用的SMC的工艺方法。但是也有一些缺点，这些缺点因为在固化的模塑组合物中含有羧化物和金属离子，由于成盐的结果会影响到对水的吸收作用增大了。

UP树脂使用聚异氰酸酯的增稠作用在技术和专利文献中已有说明（例如GB1，141，382、GB1，272，984、US3，824，201及EP16，248），然而，由于在此方法中很明显地不可能产生具有足够贮存期的不粘乎的产品，因此这种方法不能在工业生产中实现，仅在短的时间之后就产生胶凝作用，这表明

这种半精加工产品已经不可能按最佳方式进行加工了。

本发明的目的是研制一种增稠剂，该增稠剂为有效的、很普通的、可以用自由基进行聚合的液体反应体系，即其不仅含有羧基．而且使用过程中不粘乎、可以制备出贮存期长的非交联的模塑组合物，该组合物可以含有经过良好浸渍了的增强性纤维以及不具有一般的含有碱土金属离子的ＳＭＣｓ那样的缺点。

业已发现，按照本发明，如果所用的增稠剂是某种异氰酸酯和某种氨基苯甲酸的衍生物，则本发明的目的是可以达到的。在这一体系中，最好的反应是某种异氰酸酯基与某种胺基生成的一种尿素结构。假定在该反应过程中所形成的微晶相在低温下慢慢地沉淀出来，并且生成某种热可塑的、物理的网络状的产品，其结果是提高了所希望的体系的粘度，其粘度提高的速率和范围，可以通过体系内胺的浓度和异氰酸酯：胺基的比例特殊地加以改进。另外，假如体系中含有可以与异氰酸酯进行反应的其他基团，例如，羟基和羧基，则这些基团可以和过量的异氰酸酯进行反应。在室温下，在增稠过程完成之前，这种反应过程要比生成尿素的生成反应慢，因而其反应时间可以是几小时，在某些情况下，可以是几天。此第二种反应使存在于液体反应体系中的含有羟基或羧基的低聚物或聚合物结合到聚脲中。要避免异氰酸酯基过分大的过量，因为由于低聚物或聚合物可以通过另外的脲烷桥而产生交联作用，从而使此模塑组合物变成不溶性的了。

由聚异氰酸酯和芳胺生成尿素的反应本来是已知的了，这可以用来生产聚氨基甲酸（乙）酯弹性体。因而，例如在US 2,760,953中就叙述了这种可模压的聚酯反应产物、一种二异氰酸酯及一种二胺，它们的贮存期长，并且可以通过加入其它二异氰酸酯进行交联以生成

弹性体。

关于这种高度交联了的塑性物，在DE—B 1，000，998（US—A 3，047，530）中已有说明，在该方法中也是使用过量的异氰酸酯而进行有效的交联过程的。在该方法中，不饱和聚酯多羟基化合物和一种二异氰酸酯的反应产物溶解在乙烯基单体中，并加入二胺和过氧化物引发剂。在升高温度时，通过生成脲烷桥而进行的交联过程和由自由基而引发的聚合反应是同时进行的，但是却未对增稠的模塑组合物的中间生成物加以说明。

关于这种塑性物的制备在DE—B—1，156，976（GB—A 1，015，340）所说明的方法中也使用大量过量的异氰酸酯。饱和的或者不饱和的聚酯多羟基化合物和过量二异氰酸酯的产物可与交联剂混合，也可与一种可以称作中间体的二胺的和如果需要还可与一种乙烯基单体及一种可形成自由基的组份相混合。在固化时，随着过量的异氰酸酯基的三聚合作用生成一种异氰脲酯环而产生交联作用的。如果单体和自由基形成剂存在时，自由基聚合就可以与此平行地进行，为了有较好的模塑成型加工性能起见，液体反应体系要进行增稠过程以生成半精加工产品，这一点在DE—B—1，159，976中完全没有谈到，在其实施例中所说明的反应体系全部是固体，因而其增稠作用就不必要了。

DE—A 2，715，294（US 4，073，828）和EP—A 28，470（US 4，296，020）说明了不饱和的聚酯树脂通过一种异氰酸酯和一种多胺，最好是一种脂肪族多胺相结合的作用而进行的增稠过程。业已证明，此处所提到的使用多胺组份或者不可能达到其是以提高其粘度的目的，也就是说，得不到不粘乎

品；或者是其增稠过程进行的太快，即使在室温下也是如此，以及增强性纤维的浸渍作用也不再有可能了。

近来，US 4，584，325公开了一种双组份的体系，一种是不饱和聚酯、单体、一种芳香二胺及一种钴促进剂所组成的液体混合物，另外一种是一种异氰酸酯和一种过氧化物引发剂，将此二种组份体系加以结合。然后，这种冷一固化的、钴促进的体系立即固化而不能制备出增稠的贮存期长的半精加工产物。

本发明涉及一种增稠的 在23℃具有贮存期长的非交联的模塑组合物，该组合物可在大于50℃下进行固化并含有：

A. 一种液体反应体系，该体系可以用自由基而被聚合；

B. 一种以A为基准来计量的，按重量计为1—80%，最好是1—20%的含有异氰酸酯的增稠剂；

C. 一种以A为基准来计量的，按重量计为0.01～5%的聚合反应引发剂，该引发剂在高于50℃即分解，以及，如果需要则含有；

D. 一种常规的添加剂；

其中，该增稠剂是B_1 和B_2 的结合物，其中，

B_1. 为一种以100克A＋B_1 为基准来计量时，含0.001到0.5胺当量的氨基苯甲酸衍生物，以及

B_2. 为一种按1当量的存在于模塑组合物中的所有的NCO—反应基团来计量时，含0.001到1.5的异氰酸酯当量的异氰酸酯。

下面将说明该模塑组合物的每一种组成：

A. 组份A是一种可以用自由基进行聚合的液体反应体系，此处所

说的液体是指该体系是可以自由流动的。也可以是一种乳液或者一种粉末状固体分散在液体中的分散液，在这种情况下，例如，可以是一种热塑性粉末在单体中。这种液体反应体系在23℃时的粘度最好是低于100，000mpa·s，而特别好的是200到5，000mpa·s，这是按照DIN（德国工业标准）53015或使用转动粘度计来进行测定的。

在特殊的实施例中，组份A只包括A_1单体，A_1是可以用自由基来进行聚合的。

适合的单体包括可以用自由基进行聚合的不饱和碳碳键，它们是：乙烯基苯，如苯乙烯、α—甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、乙基乙烯基苯、2—氯代苯乙烯、2，5—二氯代苯乙烯、4—叔—丁基苯乙烯、及二乙烯基苯、2—乙烯基吡啶、乙烯基吡唑、和乙烯基咪唑、乙烯基酰胺，如N—乙烯基吡咯烷酮及N—乙烯基已内酰胺、乙烯基脲烷，烯丙基化合物，例如，二烯丙基邻—苯二甲酸酯、二烯丙基间苯二酸酯、二烯丙基对苯二（甲）酸酯、二烯丙基富马酸酯、烯丙基苯甲酸

三烯丙基氰脲酸酯、二乙二醇双—烯丙基碳酸酯、二烯丙基醚、N—烯丙基酰胺类、及苯酚的烯丙基醚类和烯丙基苯酚类，
丙烯酸和甲基丙烯酸与含有1～30个碳原子的具有一羟基到6羟基的脂肪族、脂环族、芳香族的醇所形成的酯，例如，与甲醇、乙醇、正—丁醇、叔—丁醇、2—乙基已醇、丁烷—1，4—二醇、丁烯二醇、已烷—1，6—二醇、1，2—丙二醇、乙二醇、三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、环已醇、氢化的双酚A、乙氧基化或丙氧基化的双酚A、三环癸醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇、聚四氢呋喃、及缩水甘油、丙烯酸和甲基丙烯酸的酰胺、及丙烯腈、甲

基丙烯腈及腈基丙烯酸酯、以及马来酸、富马酸、氯代马来酸、衣康酸、中康酸及亚甲基戊二酸与上述提到的为生成丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯所用的醇类所形成的单酯和其他各种酯类。

马来酸单酰胺类，它可以在温和的条件下，由马来酸酐和脂肪族或芳香族胺(仲胺或伯胺）进行反应而制备，也可以是芳香族马来酰亚胺，在每一分子中含有1至3个马来酰亚胺单元，这可以通过环化单酰亚胺来得到，

乙烯基酯，如乙烯基醋酸酯、乙烯基丙酸酯、乙烯基丁酸酯、乙烯基2—乙基已酸酯、乙烯基硬脂酸酯和乙烯基苯甲酸酯，

乙烯基醚类，

乙烯基酮，及

含有碳碳三键的单体（乙炔衍生物）：

然而，组份A也可以是按重量计为5%或大于5%，最好大于20%的单体A_1和按重量计高达95%，而最好为小于80%的一种低聚物或聚合物A_2的混合物。

在这种情况里，A_2可以是饱和的或者不饱和的，可以被溶解在单体中的，或者被均匀混合，或者被乳化或者被分散在单体中。

不饱和聚合物或低聚物是：例如，不饱和的聚酯类，乙烯基酯、乙烯基酯脲烷和烯丙基化的预聚物，双马来酰亚胺树脂及烃类树脂，它们可以在模塑组合物的固化过程中与A_1单体共聚合。

饱和聚合物或低聚物是：例如，饱和聚酯、聚酯多羟基化合物、聚醚多羟基化合物、环氧树脂、热塑性塑料或弹性体。在固化进行时，这些材料作为分散相而被引入到模塑料中。在某些情况下，如果这种低聚物是自身可以进行热交联的话，则可以形成一种互穿网络。

不饱和聚酯，

适宜的不饱和聚酯（ＵＰ），一般是由多元羧酸，特别是二元羧酸及其可酯化的衍生物，特别是它们的酸酐与多羟基，特别是二羟基醇进行缩合反应的产物，也可以含有附加的一元羧酸、一羟基醇或羟基羧酸的基团，其中，至少某些基团必须含有可以进行共聚合的不饱和的乙烯基基团。适宜的多羟基，特别是二羟基的、饱和的或者不饱和的醇，一般是烷基二醇、氧杂烷基二醇，特别是无环基、环基或具有二种类型基团的醇，例如，乙二醇、*1*，*2*—丙二醇、丙烷—*1*，*3*—二醇、*1*，*3*—丁二醇、丁烷—*1*，*4*—二醇、己烷—*1*，*6*—二醇、*2*，*2*—二甲基丙烷—*1*，*3*—二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、环己烷—*1*，*2*—二醇、*2*，*2*—双（对—羟基环己基）丙烷、三羟甲基丙烷单烯丙基醚、丁烷—*1*，*4*—二醇或二丙二醇。

也可以存在有少量的一羟基、三羟基或多羟基醇，例如：乙基己醇、脂肪醇、苄醇、*1*，*2*—二（烯丙氧基）丙烷—*3*—醇、丙三醇、季戊四醇、或三羟甲基丙烷。该多羟基的，特别是二羟基的醇，一般是按化学计量或以近似的化学计量地与多元羧酸，特别是二元羧酸或者是可以进行缩合反应的羧酸的衍生物来进行反应的。

适宜的羧酸或其衍生物是二元羧酸、烯属不饱和的，最好是α，β—烯属不饱和的羧酸，例如，马来酸、富马酸、氯代马来酸、衣康酸、柠康酸、亚甲基戊二酸、及中康酸和酯类以及最好是它们的酸酐。此外，具有改性作用的其它的二元的、不饱和的和／或饱和的或芳香族的羧酸是，例如，琥珀酸、戊二酸、α—甲基戊二酸、己二酸、癸二酸、庚二酸、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸、间苯二酸、对苯二酸、二氢化邻苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、四氯化邻苯二甲酸、*3*，*6*桥

亚甲基—1，2，3，6—四氢化邻苯二甲酸、桥亚甲基四氯化邻苯二甲酸或氯菌酸（六氯桥亚甲基四氢化邻苯二甲酸）、另外，一元、三元或者多元羧酸，例如，乙烯基己酸、脂肪酸、甲基丙烯酸、丙炔酸、苯甲酸、1，2，4—苯基三羧酸或1，2，4，5—苯基 四羧酸也可以进行共缩合反应而生成聚酯，最好是使用马来酸、马来酸酐和富马酸。

不饱和二元羧酸：饱和二羧酸的摩尔比最好是1：0到1：2。5

各类不饱和聚酯的混合物，包括以有限量溶解于乙烯基单体中及容易结晶的组份，同样也可以很好地加以使用。这些容易结晶的不饱和聚酯可以由例如富马酸、己二酸、对苯二酸、乙二醇、丁烷—1，4—二醇、己烷—1，6—二醇及新戊基二醇来合成。

不饱和聚酯，比较好的是含有端基为双键的也是适用的。

这种不饱和聚酯的酸价为0．5到100，最好是2到30，这意味着其分子量大约为800到6000，最好是大约为1，000到4，000。

可以进行结晶的无定形不饱和聚酯，一般是它们的起始组份通过熔融缩合反应，用连续的或不连续的方法来制备，或者在150℃到220℃的共沸条件下进行缩合反应来制备的。

用环戊烯或者环己烯基加以改性的不饱和聚酯同样是适用的。

为了将环戊烯基和环己烯基引入到不饱和的聚酯中去，后者要用二环戊二烯或其衍生物或者其取代产品来加以改性，最好是用二环戊二烯，桥亚甲基四氢化苯二甲酸、N—羟基烷基四氢化邻苯二甲酰亚胺、或者N—羟基烷基—桥亚甲基四氢化邻苯二甲酰亚胺。这些反应都是已知的。由具有高酸价值的二酯或游离的马来酸来作为起始组份，

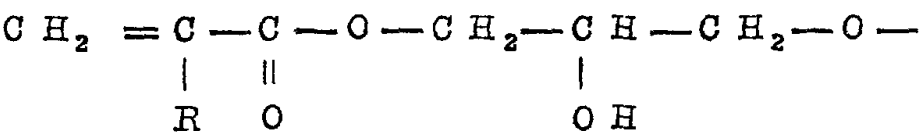
其反应温度为120℃～140℃，基本上发生的是二环戊二烯与端羧基或端羟基的加成反应，如果使用具有低级酸价值的聚酯及该反应是在升高温度的情况下进行，最好是大于170℃，此二环戊二烯则裂解为二分子的环戊二烯，该组份与具有亚乙基二羧酸酯结构的聚酯进行加成反应而生成桥亚甲基四氢化苯二甲酸酯结构。这些结构物也可以通过使用桥亚甲基四氢化苯二甲酸或其酸酐来加以制备。

在最佳的实施方案中，这种被改性的不饱和聚酯产物是用端基封闭的，使用N—羟基烷基四氢化邻苯二甲酰亚胺或者N—羟基烷基桥亚甲基四氢化邻苯二甲酰亚胺为条件来进行的。

乙烯基酯：

考虑到本发明的目的，乙烯基酯是聚环氧化物与不饱和的一元羧酸，最好是与甲基丙烯酸的反应产物，这些产物一般溶解在不饱和单体中，而最好是苯乙烯单体中，这些树脂，例如，美国专利US 3，066，112和3，179，623中已有说明，其中的乙烯基酯树脂最好是以使用双酚A为基础，它们具有高的韧性及良好的抗化学性，以及具有有限的抗热变形性。相反，由环氧—酚醛树脂和（甲基）丙烯酸所制造的乙烯基树脂，例如，在美国专利US 3，256，226中所介绍的那样，都具有较高的抗热变形性，但韧性较低。

乙烯基酯树脂的特征在于具有



基团，其中R是H或甲基。

用来制备乙烯基酯所用的环氧树脂是由多羟基苯酚和醇来制备，其环氧当量可以是60到2000。该环氧树脂是由多羟基苯酚或醇与表氯醇进行反应，接着再用氢氧化钠溶液对产品进行脱氯化氢反应来合成的。其精确的反应条件和典型的、具有代表性的环氧树脂类，例如，在由Henry Lee 和 Kris NeviLLe，McGraw－HiLL 1967所作的“环氧树脂手册”中已有说明。

最好的环氧树脂是以双酚A为基础具有环氧当量为140—1，000的缩水甘油醚，另外适用的聚环氧化合物的基是那些以环—氢化的双酚A和双酚F2，2—双(—4—羟基环已基)丙烷、或双—(4—羟基环已基)—甲烷及环氧化的环链烯烃为基础的组份。此外，多缩水甘油醚酚醛清漆树脂也是一种重要的环氧树脂类。这些包括苯酚或甲酚与醛，如甲醛或丁醛的缩合产物，以及苯酚或取代的苯酚与烯烃，如双环戊二烯、异戊二烯或降冰片烯的加成反应产物。另外，最好的环氧树脂是包括由亚烷基多苯酚化合物，例如，双—(4—羟基苯基)甲烷，1，1，2，2—四—(4—羟苯基)—乙烷，或者1，1，3—三—(4—羟基苯基)丙烷而制备出来的。

以多羟基脂肪族醇为基础的环氧树脂的具体实例是丁烷—1，4—二醇、已烷—1，6—二醇、三羟甲基丙烷及聚—四氢呋喃(poly—THF)的多缩水甘油醚类。

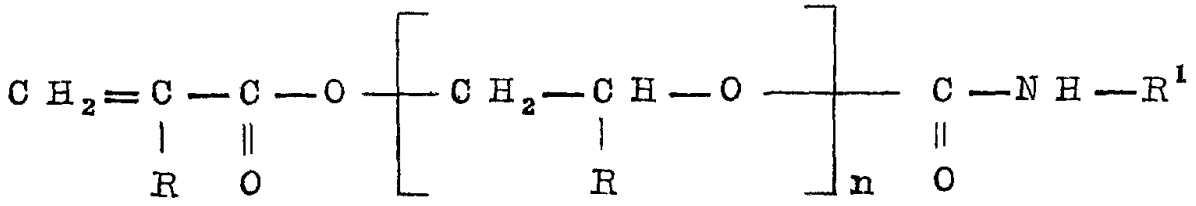
考虑到本发明的目的，其不饱和一元羧酸是α，β—不饱和羧酸，例如，丙烯酸或者甲基丙烯酸，及不饱和的二元羧酸的单酯。以甲基丙烯酸为最好。环氧树脂比一种不饱和的一元羧酸的反应是不用催化剂而进行反应，或者是在路易斯碱，例如一种叔胺，一种三芳基膦、一种乙酸盐、一种醇盐、或者一种铵、或卤化鏻的存在下，在60℃

到130℃，在惰性溶剂存在下或以熔融状态下而进行反应。在这种反应中，相对于所用的每一个环氧基团，该不饱和的一元羧酸的用量为0．6到1．1当量。

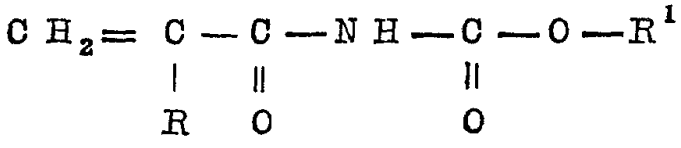
本发明公开了一种完全新颖的、非常简单的增稠的乙烯基酯树脂的方法。这是由于通常使用碱土金属氧化物的增稠过程，只有将乙烯基树脂用前述的反应进行改性，例如，用二元羧酸酐或者一种二异氰酸酯进行改性后才可适用。

乙烯基酯脲烷类

乙烯基酯脲烷是由一种聚异氰酸酯和一种羟烷基丙烯酸酯或者甲基丙烯酸酯和一种多羟基化合物进行反应而制备。由此所得到的产品随后即溶解在可以进行共聚合反应的一种单体中，这些树脂的特征在于它具有下列的官能基单元



其中n是1到50，R是H或CH_3以及R^1是一种脂肪族的或者芳香族的基，这种类型的化合物，例如，在美国专利US 3,297,745，4,360,653及4,374,229和EP 2,219中已有介绍。有关这类化合物在EP—A 204,497中亦有说明，它含有这样的官能基单元



其中R和R^1 与上面所定义的相同，其制备方法是，由（甲基）丙烯酸异氰酸酯和含有羟基的化合物进行反应而实现的。

用来制备乙烯基酯脲烷的，可以列举的具有代表性的典型的聚异氰酸酯是下列组份：甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、及其低聚物。羟基烷基（甲基）丙烯酸酯的例子是：羟乙基（甲基）丙烯酸酯、羟丙基（甲基）丙烯酸酯，及三羟甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯。

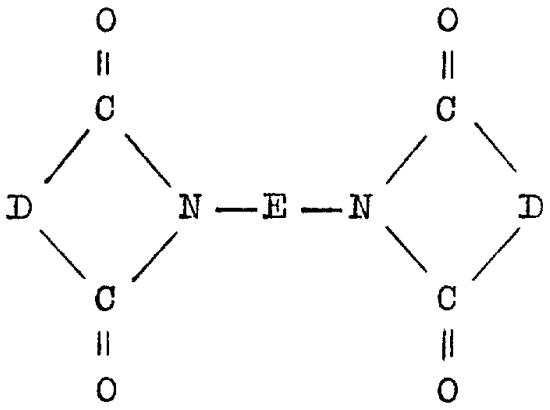
大多数的多羟基化合物，聚醚多羟基化合物及聚酯多羟基化合物皆可以和异氰酸酯进行反应。这些聚醚多羟基化合物是包括以乙二醇、1，2—丙二醇及1，4—丁二醇、乙氧基化的或者丙氧基化的双酚A为基础的组份；聚酯多羟基化合物则以马来酸、苯二甲酸或己二酸为基础、为了进行这种制备，每种组份，聚异氰酸酯、多羟基化合物、及羟基烷基（甲基）丙烯酸酯是在50℃到100℃反应1到5小时而制备的，所用的反应促进剂主要是叔胺和锡化合物，不饱和聚酯树脂中包括的已知的化合物，如醌和氢醌，可以用来稳定反应混合物。一般，过氧化物和偶氮化合物可以用来作为自由基引发剂。

烯丙基化的预聚物：

烯丙基化的预聚物可以由二烯丙基化合物在小心控制的条件下来制备。以二烯丙基苯二甲酸酯、二烯丙基对苯二酸酯、二烯丙基间苯二酸酯、二烯丙基二苯二甲酸酯、二烯丙基萘二甲酸酯、二烯丙基碳酸酯、二烯丙基草酸酯、二烯丙基丙二酸酯、二烯丙基琥珀酸酯、二烯丙基己二酸酯、二烯丙基壬酸酯、二烯丙基癸二酸酯、二甲基烯丙基邻苯二甲酸酯及二甲基烯丙基碳酸酯为最好。该预聚物是由单体在50℃到150℃，最好为70℃到100℃，有溶剂或无溶剂（例

如醋酸乙酯）的存在下进行均聚合作用而制备，该反应是用对热不稳定的自由基引发剂来引发的，例如，偶氮二异丁腈是适宜的。该预聚合反应是用降低温度和／或添加一种抑制剂（例如，氢醌）来终止的，然后将此预聚物溶液用另外的可以进行共聚合反应的乙烯基化合物而转化成它的单体，或者通过此预聚物的沉淀或者离析，在可进行共聚合反应的单体中制备出一种溶液。

双马来酰亚胺树脂是由一种双马来酰亚胺（ＢＭＩ）和一种共聚单体来制备，双马来酰亚胺具有下列通式：



其中，Ｄ为一种不取代的或者取代的Ｃ—Ｃ双键，Ｅ是一种具有不少于2个碳原子的二价基，双马来酰亚胺 例如，在ＤＥ—Ａ—2，040，094，ＤＥ—Ａ—2，719，903和ＤＥ—Ａ—3，247，058中已有说明。除了马来酰亚胺外，多马来酰亚胺及各种各样的双马来酰亚胺的混合物，原则上也是适用的。较好的双马来酰亚胺是4，4'—双马来酰亚胺基二苯基甲烷，4，4'—双马来酰亚胺基二苯基醚、3，3'—双马来酰亚胺基二苯基砜、1，3—双马来酰亚胺基苯、2，4—双马来酰亚胺基甲苯、1，6—双马来酰亚胺基已烷、和2，2，4—三甲基—1，6—双马来酰亚胺基已烷，也可以含有不多于20％的单酰亚胺。

适宜的共聚单体是多元胺、多元酚、烯基苯酚、烯基苯酚醚、及氨基苯酚，适合于作为共聚单体使用的多元胺，例如，在DE—A—1，770，867中已经公开了；以4，4'—二氨基二苯甲烷、4，4'—二氨基二苯砜及3，3'—二氨基二苯砜为较好。也可以使用多元苯酚，如双酚A、双酚F及所提到的酚醛清漆（树脂）；另外，一些已在DE—A—2，459，925中列举过了。适宜的烯基苯酚或烯基苯酚醚在DE—A—2，627，045中已有说明；以O，O'—二烯丙基双酚A为较好。低聚的烯丙基或终端为丙烯基的砜、或烯丙基化的二环戊二烯—多元酚等也是同样适用。可使用的胺基苯酚，例如，有间位和对位—氨基苯酚。

该BMI树脂可以用引发的活性BMI来得到，并且是与一种共聚单体通过热处理而制备出预聚物。BMI树脂在单体A_1中的溶解性可以用含有的马来酰亚胺酰胺化合物及马来酸酐衍生物而加以改进，这已经在EP—A—135，964，中有所说明。

BMI树脂在这种单体中的溶解性也可以通过加入丙烯酸而加以改进。

对于BMI树脂来说，可能作为共聚单体的是选择A_1单体本身，在这种情况下，BMI和共聚单体的引发反应是不必要的了。

烃类树脂

考虑到本发明的目的，烃类树脂是不饱和的，可以制备的高分子量烃，例如，丁二烯的聚合反应，通常是与大约20%的苯乙烯相结合，产品为可溶的，无色的、分子量多达10，000的类似于浆状液体的铸塑树脂液。这些丁二烯树脂在“玻璃纤维—增强塑料”的专著中已有说明（P．H．Selden Springer — Verlag，

Berlin，New york；Heidelberg 1967 54—56页）。饱和聚酯可以被结晶化。

这种聚酯可以按照已知的方法，在惰性溶剂中，在存在或不存在水夹带剂（共沸剂）的条件下来得到。然而，它们是在140℃到220℃，最好是在170℃到200℃的温度下用熔融缩合的方法由合成的各组份来制备为最好。在冷却此熔融物时，该聚酯最好固化成为一种类似于玻璃的无定形材料，有时还有一部分是结晶化的，不透明的，并且具有30～95℃的KSN（Kramer — Sarnow — Nagel）软化点，但其软化点以55～80℃为好，常常可以在有机溶剂中通过温热来进行结晶，有机溶剂例如可以是乙醇或者是多羟基化合物。产品分子量为180～2，500，较好的为200～1，500，尤其是在240～1，000之间为更好。

用来制备聚酯的合成组份，特别是间苯二酸、对苯二酸与芳香族二羧酸的混合物，如间苯二酸和邻苯二甲酸、和／或具有2～6个碳原子的饱和或不饱和的脂肪族二元羧酸，例如，琥珀酸和己二酸，它们也非常适用，优选的混合物是那些以二羧酸混合物为基准，对苯二酸的含量为20～95摩尔%，最好为40～80摩尔%。例如，已经证明有用的混合物有：对苯二酸和间苯二酸的混合物，其中对苯二酸的含量要不少于20摩尔%，最好为40到80摩尔%；对苯二酸和邻苯二酸的混合物，其中对苯二酸的含量要不少于60摩尔%，以70到90摩尔%为更好以及对苯二酸和脂肪的、具有2到6个碳原子的饱和的或乙烯基化的不饱和的二元酸的混合物，其中对苯二酸含量要不少于50摩尔%，以60到95摩尔%为更好。也可以单独使用对苯二酸，但是它只有与某种醇的混合物相结合时才可以。可以结

晶化的聚酯及只用脂肪族二元羧酸和二醇合成的聚酯，例如，也可以用琥珀酸和丁烷—1，4—二醇来制备。

所说的二元羧酸也可以用二元羧酸的衍生物来代替，例如，具有1到4个碳原子的单羟基和／或二羟基醇的单酯和／或它们的双酯，或者它们的酸酐。

可以使用具有1到6个碳原子的醇，而较好的是具有2到6个碳原子并且有伯OH基的对称二元醇。可以提到的一般例子为乙二醇、丙烷—1，3—二醇、丁烷—1，4—二醇、戊烷—1，5—二醇、己烷—1，6—二醇、二溴新戊二醇、特别是新戊二醇、二醇可以单独使用，或者可作为混合物来使用，以新戊二醇和乙二醇的混合物为较好。

在聚酯的制备方法中，一元醇的用量最多为20摩尔%，以5到15摩尔%为较好，例如，苄基醇、1—己醇、或者2—乙基—1—己醇，除了上述提到的对称二醇外，也可以使用不对称二元醇，所用的摩尔%是以使用的醇的总量为基础来计量，该不对称二醇的用量最多为60摩尔%，以5到50摩尔%为较好，例如，1，2—丙二醇、1，3—丁二醇、以及二丙二醇、多羟基醇，其用量最多为30摩尔%以2到20摩尔%为较好，例如，丙三醇和三甲醇丙烷。用间苯二酸来制备聚酯时，最好使其与对称二醇来进行缩合反应，而当只用对苯二酸时，则必须用不对称二醇来代替对称二醇，例如，对称二醇的混合物，如乙二醇、新戊二醇、丁烷—1，4—二醇及已烷—1，6—二醇、不对称二醇，例如：1，2—丙二醇、二丙二醇及丁烷—1，3—二醇、这些已被证明是可以成功使用的了。

聚醚多羟基化合物及聚酯多羟基化合物

聚酯多羟基化合物，具有2到6个官能度，以2到4为较好，其羟基值为20到700，而以280到490为较好，它们以有机二元羧酸和多羟基醇，最好为二元醇为基础，可以提到的一般实例是脂肪族二元羧酸，例如，琥珀酸、戊二酸、庚二酸、十一烷二酸、十二烷二酸，其中以已二酸和芳香族二元羧酸为较好，例如，邻苯二甲酸和对苯二酸。二羟基和多羟基的实例，特别是二羟基醇是：1，2和1，3—丙二醇、二丙二醇、1，5—戊亚甲基二醇、1，8—亚辛基二醇、1，10—癸亚甲基二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇及蔗糖醇，例如，山梨（糖）醇，而以乙二醇、二乙二醇、1，4—丁二醇及1，6—六亚甲基二醇为较好。另外，可以使用的多羟基醇类是烷基醇胺、二烷基醇胺、和三烷基醇胺，例如，乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺及三异丙醇胺。可提到的该二元羧酸和多羟基醇也可以形成混合物来使用。业已证明，由已二酸或琥珀酸、戊二酸、和已二酸的混合物与二乙二醇及含有乙二醇／1，4-丁二醇、乙二醇／二乙二醇、乙二醇／三甲醇丙烷、二乙二醇／三甲醇丙烷、乙二醇／季戊四醇、乙二醇／三异丙醇胺及二乙二醇／三异丙醇胺的混合醇，所制备出的聚酯多羟基化合物是最成功的了，因此，最好使用这些组份。

聚酯多羟基化合物的分子量为大约220到3，000，而以300到800为较好。

所提到的该聚酯多羟基化合物，可以单独使用，也可以以混合物来使用，也可以用均匀的混合物来代替，上述提到的聚酯多羟基物在10℃到30℃为液体，并且为可溶解、结晶的有机组份，例如，多羟基的聚酯是由芳香二元羧酸和二醇来制备，二醇最好是未取代的直链二醇。

聚醚多羟基化合物具有2到8的官能度，以2到4为较好，羟基数为20到800，以25到700为好，并且可以由具有在烯基中具有2到4个碳原子的一个或多个烯化氧和分子中含有2到8，最好是2到4个活性氢原子的引发剂进行反应而制备，通过已知方法，例如，通过使用碱金属氢氧化物的阴离子聚合反应，例如氢氧化钠、氢氧化钾，或碱金属醇盐，例如甲醇钠、甲醇钾、或异丙醇钾，作为催化剂。或者用阳离子进行聚合反应的是使用路易斯酸，尤其是，如以五氯化锑、氟化硼醚合物等作为催化剂使用。

适宜的烯化氧是，例如，四氢呋喃、1，3—环氧丙烷、1，2和2，3—环氧丁烷，氧化苯乙烯、表氯醇、而以环氧乙烷及1，2—环氧丙烷为好，该烯化氧可以成功地单独使用，或者为混合物来使用。适宜的引发剂分子的实例是：水、有机二元羧酸，如琥珀酸、己二酸、邻苯二甲酸、及对苯二酸；脂肪族和芳香族，非取代的或在烷基中具有1到4个碳原子的N—一取代的、N，N—和N，N'—二烷基取代的二胺，例如，非取代的或一或二烷基取代的乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、1，3—亚丙基二胺、1，3和1，4亚丁基二胺、1，2—、1，3—、1，4—、1，5—和1，6—六亚甲基二胺、亚戊基二胺、2，4和2，6—甲代苯二胺，和4，4'—、2，4'— 和2，2'— 二胺基二苯基甲烷，特别重要的聚醚多羟化合物，是由所提到的N，N，N'，N'— 四(2—羟基乙基)—乙二胺、N，N，N'，N'— 四(2—羟基丙基)乙二胺、N，N，N'，N''，N''—五—(2—羟基丙基)二乙三胺、苯基二异丙醇胺和高级的苯胺的环氧乙烷加成物之类的化合物来制备的。

适宜的引发剂分子也可以是链烷醇胺，如乙醇胺、二乙醇胺、

N—甲基和N—乙基乙醇胺、N—甲基和N—乙基二乙醇胺和三乙醇胺、氯、肼、和联肼。最好是使用多羟基的，特别是二羟基和／或三羟基的醇，例如乙二醇、1，2—丙二醇、1，3—丙三醇、二乙二醇、二丙二醇、1，4—丁二醇、1，6—己亚甲基二醇、丙三醇、三甲醇丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖等。

聚醚多羟基化合物其分子量为200到7，000，最好为500到6，500，与聚酯多羟基化合物相同，它们可以单独使用，或者以形成混合物的形式来使用。

也可以使用聚酯多羟基化合物和丁烷—1，4—二醇、已烷—1，6—二醇，及不对称二醇，如1，2—丙二醇、二丙二醇、丁烷—1，3—二醇的混合物。

环氧树脂

考虑到本发明的目的，环氧树脂是多羟基苯酚或醇的缩水甘油醚和固化剂的混合物。环氧树脂的环氧当量为60到10，000。该环氧树脂是用多羟基苯酚或醇和表氯醇进行反应，并接着使用氢氧化钠溶液对反应产物进行脱氯化氢的反应而合成的。环氧树脂的严格的制备条件和典型的代表物，如在“环氧树脂手册”中已有介绍（Henry Lee 和 Kris Neville，McGraw—Hill，1967）。

环氧树脂在不饱和单体中的溶解作用，例如，已经由美国专利US4，579，931或者由MLeZiVa（Angew，MaKromol Chemie. 127 1984 P115）作了说明了。

环氧树脂以双酚A为主要组成，环氧当量为140到1，000的为较好，但是也包括它们的聚合物衍生物，例如，由联合碳化物公

司所提供的苯氧基树脂，此外，上述所说的环氧树脂，作为乙烯基酯树脂的产物母体，最好是环氧树脂溶液组份，另外以芳香二胺为基础的环氧树脂，例如，二胺基二苯基甲烷、二氨基二苯基砜，都是符合于本发明的目的的较好的一类组份。

可以用自由基固化的单体，一般可以用在不饱和聚酯树脂中，也可以用在环氧树脂中。这些单体包括苯乙烯、取代的苯乙烯、不饱和羧酸的酯，例如丙烯酸或甲基丙烯酸的酯，以及烯丙基化合物，如二烯丙基苯二甲酸酯。

适宜的固化剂是羧酸酐、多环苯酚化合物及氧鎓、锍和磷鎓的盐类化合物。

作为均聚物或共聚物的热塑性物，可以用已知的自由基的、阳离子的或阴离子的聚合反应来得到。这样的例子有聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚（乙烯基酯）、聚（氯乙烯）、聚丙烯、聚乙烯及聚（乙烯基醚）、各类缩聚物，例如聚（亚烷基对苯二酸酯）、聚酰胺、芳香聚醚聚醚酰亚胺、聚醚砜、聚碳酸酯、聚（亚苯基硫醚）聚砜及纤维素酯等也都适用。它们可以在单体 A_1 中溶解、分散或被乳化。

弹性体

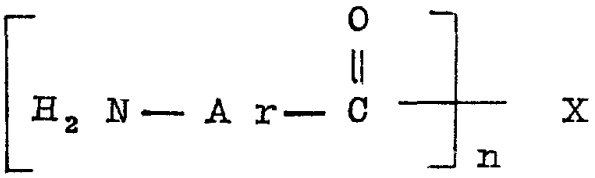
按照本发明，该模塑组合物也可按热塑性聚合物的同样方式有效地使用弹性体。它们按照已知的方法，或者溶解于可聚合的单体中，或者很好地分散在可聚合的单体中，对于该弹性体的分析测量，包括对其性质、结构及制备方法的说明，皆在“橡胶化学”的专著中给予了说明（J．A．Brydson 由应用科学出版社出版London 1987），可以提到的特殊的实例是：聚二烯，例如聚丁二烯、聚

异戊二烯，聚氯丁二烯以及，特别是含有按重量计为40～95%的二烯烃的嵌段共聚物，例如，丁二烯、异戊二烯、或氯丁二烯、以及含重量计为60到5%的一种乙烯基芳香化合物，例如，苯乙烯或α—甲基苯乙烯，它们是用阴离子聚合方法来制备的，例如，使用有机锂或有机钠化合物，并且具有类似嵌段的结构，该嵌段物可以具有明显的或者不明显的界面，这要取决于其制备方法，每一单一的嵌段可以只包括一个单一的单体，但是也可以含有二种可以进行共聚合的单体，在每一嵌段中按不规则地进行分布的。嵌段共聚物可以包括两个、三个、四个甚至更多个单独的嵌段，为了达到特殊的效果，该嵌段共聚物可以含有羧酸基。嵌段共聚物的分子量是20，000到200，000，而以50，000到150，000为好。此外，也可以使用乙烯—丙烯—二烯共聚物（EPDM），丙烯酸橡胶、聚氨酯弹性体及聚异丁烯。

范围广泛的原材料的结合，对于建立这种液体反应系统来说是适宜的，原料由可用自由基进行聚合的单体，及单体互相之间形成的混合物、及单体和低聚物和／或热塑性聚合物和／或弹性体形成的混合物来组成，按照本发明，这些可能的结合适应了固化的模塑组合物的广泛的性能。然而，为了减少其粘度，少量的异氰酸酯—活性聚酯多羟基化合物或者聚醚多羟基化合物在能与活性反应体系相混合这一点上也是有效的。在增稠过程中，最好是二官能度，以便除去模塑组合物中的过早凝胶化作用。二醇、烷基醇胺以及一般存在于聚氨酯化学组成中的脂肪族二胺是适用的，并且聚酯二醇、聚（烯化氧）和聚四氢呋喃也是适用的。

B.

组份B_1是一般式为



（Ⅰ）

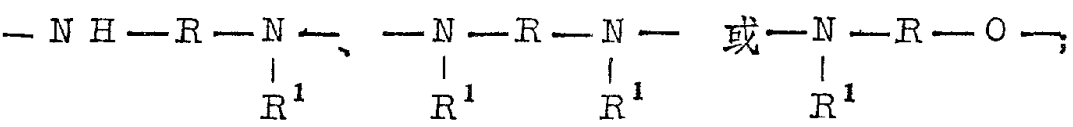
的氨基甲酸衍生物，分子式中的符号具有下列含义：

Ar：是一种二价的、取代的或不取代的芳香基；

n：是1或2；

X：是—O—R^1、—NH—R^1、—N(R^1)$_2$、

—O—R—O—、—NH—R—NH—、—NH—R—O—、



R：是聚亚烷基、聚醚、聚酯、聚酰胺、或者聚碳酸酯基；及

R^1：是烷基或芳基、最多具有12个碳原子的为较好。

适宜的芳香环Ar是，例如，苯、萘、蒽、菲及5元、6元杂环，和含有N、O、S杂原子的多环化合物，和被烷基、烷氧基、卤素取代或不取代的芳香环。

适宜的胺的特殊的例子是：邻—、对—或间—氨基苯甲酸的酯和酰胺，例如，甲基、乙基、苯基及环已基酯，苯邻甲内酰胺和邻氨基苯甲酸酯，及氨基苯甲酸酯或N—羧氨基苯甲酸酐与多羟基化合物、聚醚多羟基化合物、烷基醇胺、一级和二级胺的反应产物，例如，丙烷—1，3—二醇二—对—氨基苯甲酸酯、乙二醇二—对—氨基苯甲酸酯、已烷—1，6—二醇二—对—氨基苯甲酸酯、丁烷—1，4—二醇二—对—氨基苯甲酸酯、壬烷—1，9二醇—二—对—氨基苯甲

酸酯、1，6—己亚甲基二氨基二—对—氨基苯酰胺、1，2—亚乙基二胺二—对—氨基苯酰胺以及相应的邻—氨基苯甲酸酯。

式1中的特别好的氨基苯甲酸衍生物是那些其中X为—O—R—O—或—NH—R—NH—，和R是具有聚合度1到300的聚醚基，特别是聚合度为1到50的聚醚基，或者R为具有2到20个碳原子的，特别是2到6个碳原子的链烯基。

氨基苯甲酸衍生物一般可单独使用，也可以由其互相组成的混合物来使用，以反应体系A和组份B_1的总量为100克来计量，其浓度范围为0.001到0.5胺当量，最好其胺当量为0.005到0.05。它们溶解在液体反应体系A中，或者很好地分散在液体反应体系A中。如果胺量太低则达不到足够的增稠作用，而如果胺量太高，则体系增稠过快，这意味着，例如，纤维的浸渍过程就不可能了。

在较好的实施方案中，除了芳香的伯胺以外，还可以附加N—烷基或N—芳基取代的芳香仲胺。这些例子是：在烷基链上具有1到30个碳原子的N—烷基苯胺和N—烷基萘胺，例如，N—甲基、N—乙基、N—异丙基、N—环己基、N—苄基、N—十二烷基、及N—十八烷酰苯胺和β—羟乙基—以及β—羟丙基苯胺及二苯胺。可以存在的适宜的仲胺也可以是N—取代的芳香二胺，如N，N'—二苯基乙二胺、N，N'—二苯基己亚甲基二胺、N，N'—二苯基—1，5—二胺基—3—氧杂戊烷、N，N'—二环己基—对—苯二胺、N，N'—二异丙基—间—苯二胺及N，N'—二异丙基—4，4'—二氨基二苯甲烷。

这些仲胺可以延缓增稠作用，当进行浸渍作用时，例如增强纤维的浸渍，则需要使用的组合物应一直呈液体形式，并且如果该组合物

值到用于纤维时也不增稠的话，则可以使纤维进行浸渍。

业已发现，按照DE—A 2，715，294和EP—A 28，470所说的脂肪族胺并不适用，因为和异氰酸酯在一起的增稠过程进行的太快而难以控制以至于使材料的加工过程成为不可能的了。此外，在增稠的模塑组合物中很容易发生交联作用。

B_2 异氰酸酯

异氰酸酯使用的量至少占进行反应的异氰酸酯—活性基团总量的0．1%、多于异氰酸酯—活性基的过量的异氰酸酯基最大为50%，因此该异氰酸酯：异氰酸酯—活性基的比是1．5到0．001：1，最好为1．0到0．01：1。异氰酸酯—活性基含有活泼氢，最重要的是胺、羟基、及羧基。如果使用太少的异氰酸酯，则增稠作用不充分、如果异氰酸酯超量太多、则由于形成脲烷桥，其结果是过早的产生交联作用。如果组份A和D不含有活性基团，即如果该异氰酸酯通过与芳香胺的反应仅仅被用来生成尿素结构，则相对少量的异氰酸酯就足够了。异氰酸酯基和胺基之间的当量数的比最好是0．1：1到1．5：1，特别好的是0．5：1到1：1。

适合的异氰酸酯是脂肪族、环化的脂肪族、芳基脂族以及最好是芳香族聚异氰酸酯，可以提到的特别的例子是：在链烯烃基上具有4到12个碳原子的链烯烃二异氰酸酯，如1，12—十二烷亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基1，4—二异氰酸酯及最好是六亚甲基1，6—二异氰酸酯；环化的脂肪族二异氰酸酯，如环已烷1，3—二异氰酸酯及环已烷1，4—二异氰酸酯、以及这些同分异构体的任何的混合物，1—异氰酸根合—3，3，5—三甲基—5—异氰酸酯根合甲基环已烷（异佛尔酮二异氰酸酯），2，4和2，6—六氢化甲代亚苯

基二异氰酸酯及相应的同分异构体混合物；4，4'—、2，2'和2，4'—二环已基甲烷二异氰酸酯及其相应的同分异构体混合物，以及，较好的是芳香二异氰酸酯和聚异氰酸酯，例如4，4'—，2，4'和2，2'—二异氰酸根合二苯基甲烷及其相应的同分异构体混合物，2，4—和2，6—二异氰酸根合甲苯及其相应的同分异构体混合物，1，5—二异氰酸根合萘、聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯，2，4，6—三异氰酸根合甲苯和最好是二苯基甲烷二异氰酸酯和聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯（粗的4，4'—二苯甲烷二异氰酸酯）的混合物。所提到的二异氰酸酯和聚异氰酸酯可以单独使用，也可以以混合物的形式来使用。

可以提到的另外的例子是：间位—亚苯基二异氰酸酯，4，4'—双亚苯基二异氰酸酯、2，4'—二异氰酸根合二苯基砜、3，3'—二异氰酸根合二苯基砜、4，4'—二异氰酸根合二苯基铳，及1，5—四氧化萘二异氰酸酯。

此外，改性的聚异氰酸酯：即上述的二异氰酸酯和／或聚异氰酸酯用化学反应所得到的产品，也常常使用，改性的有机二异氰酸酯和聚异氰酸酯的特殊的例子是：由德国专利1，092，007所说明的含有碳化二亚胺的聚异氰酸酯、例如在英国专利994，890所介绍的含有脲基甲酸酯的聚异氰酸酯、比利时专利申请公开761，626和东德专利申请公开的NL—OS7，102，524所公开的含有异氰脲酸酯的聚异氰酸酯、例如，在德国专利1，022，789、1，222，067和1，027，394和德国专利申请公开DOS—1，929，034和DOS—2，004，048中说明了含脲烷的聚异氰酸酯、例如，在比利时

的专利申请公开752，261或美国专利US3,394,164中，说明了含有酰基化了的尿素聚异氰酸酯，例如，在德国专利1,230,77公开了含缩二脲的聚异氰酸酯，同样在德国专利1，101，394和英国专利889，150中亦有说明；用调节聚合反应来制备聚异氰酸酯在此利时专利公开723，640中已有介绍，所提到的含酯的聚异氰酸酯，如在英国专利965，474和1，072，956、在美国专利US3，567，765和德国专利1，231，688中皆有介绍。

不过，比较好的是下面列出的，含脲烷的聚异氰酸酯，例如，4，4'—二苯基甲烷二异氰酸酯或甲苯二异氰酸酯、它们是已经用低分子量的二醇、三醇或聚氧化丙二醇进行改性的了，以及含碳化二亚胺基和／或异氰酸脲酯环的聚异氰酸酯，例如基于二苯基甲烷二异氰酸酯和／或甲苯二异氰酸酯，特别是甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯与聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯〔粗的4，4'—二苯基甲烷二异氰酸酯（crude MDI）〕的混合物，以及甲苯二异氰酸酯和粗的MDI的混合物。

含有异氰酸酯基的预聚物同样也适用。它们可以通过含至少二个异氰酸酯活性基的较高分子量的组份和至少一个聚异氰酸酯进行反应而制备。聚醚多羟基化合物和聚酯多羟基化合物也可以使用，其更详细的说明在[II]中有介绍。端基为胺的聚醚同样适用，例如，它们是由端基为羟基的聚醚和氨或一种仲胺和氢进行反应而制备，这类反应，例如在美国专利US3，654，376中已有说明，该异氰酸酯—活性组份是与超过化学计量的聚异氰酸酯来进行反应的。如果使用活性反应组份为原料，则将各组份进行简单地混合之后，反应就可在室

温下或稍微提高温度的条件下进行。在具有较小活性的反应物的情下，则反应要在升高温度和有催化剂存在的情况下进行。适宜的催化剂是，例如，三级胺，如二甲基苯胺、N，N，N'，N'—四甲基二氨基乙基醚、二甲基哌嗪、1，2—二甲基咪唑、1—氮杂双环〔3，3，0〕辛烷、及较好的为三亚乙基二胺、金属盐，如二辛酸锡、辛酸铅、二乙基已酸锡、以及较好的是锡（Ⅱ）盐、二月桂酸二丁基锡、三级胺和有机锡盐的混合物也适用。

除了较好的聚异氰酸酯外，也可以使用单官能度的异氰酸酯，如苯基异氰酸酯、苯磺酰基异氰酸酯、丁基异氰酸酯、氯羰基异氰酸酯、氯苯基异氰酸酯、氯己基异氰酸酯、3，4—二氯苯基异氰酸酯、萘基异氰酸酯，甲苯—4—磺酰基异氰酸酯、三氯乙酰基异氰酸酯及三氟甲基苯基异氰酸酯。

为了调节增稠速率，也可以使用嵌段异氰酸酯，这类嵌段异氰酸酯，例如，在Z·W·Wicke 所著的“有机涂料进展”（9，1981，3—28）中已有介绍。

C、

所使用的聚合反应引发剂一般是过氧化物，它在高于50℃的温度下即分解出自由基，它们的半衰期在50℃最好大于100小时。二酰基过氧化物、过氧化二碳酸酯、过氧化酯类、过酮缩醇，酮过氧化物、过氧化氢、及二烷基过氧化物等都是适用的。特殊的例子是琥珀酰过氧化物、二乙酰基过氧化物、过氧化苯甲酰、叔丁基过辛酸酯、对—氯过氧化苯甲酰、叔—丁基过氧化异丁酸酯、3，5，5—三甲基环已酮过酮缩醇、2，5—二甲基已烷2，5—二过苯甲酸酯、叔—丁基过乙酸酯、叔—丁基过异壬酸、二—叔—丁基—二过苯二甲酸

酯、2，2—双（叔—丁基过氧化）丁烷、叔—丁基过苯甲酸酯、过氧化二枯基、2，5—二甲基—2，5—双（叔—丁基过氧化）已烷、叔—丁基氢过氧化物、枯烯氢过氧化物、二—叔丁基过氧化物、2，5—二甲基—2，5—双（叔—丁基过氧化）已炔、1，1，4，4，7，7—六甲基环4，7—二过氧化壬烷、过氧化二戊基、叔—丁基过乙基已酸酯、过氧化二月桂酰、过氧化叔—丁基枯基、r—叔—丁基—过氧化戊内酯、双十四烷基过氧化二碳酸酯、和双—（4—叔—丁基环已基）过氧化二碳酸酯。碳碳不稳定化合物和偶氮化合物也是适用的，在低于50℃而分解的引发剂是不适用的，因为它们会减少贮存期，并且在模塑组合物中过早的凝胶化。这种类型的引发剂的例子是乙酰基丙酮过氧化物，冷—固化系统同样具有过短的贮存期。

D、添加剂

特别适宜的添加剂是：

1．增强纤维；

2．填料；

3．阻聚剂；

4．多官能度的羟基化合物；

5．润滑剂，如蜡；

6．用于减少表面蒸发作用的石腊；

7．阻燃剂，特别是卤素化合物；

8．一般增稠剂，如锂、镁、钙、铝、或钛的氧化物或氢氧化物；

9．增稠作用促进剂，如氯化铵、氯化磷、卤化锍、水、多羟基化合物、或丙烷—1，2—二醇；

10．固化促进剂，如金属复合物或芳香胺。

D_1 可以使用的增强纤维是已知的无机或有机纤维，如由玻璃、碳、纤维素、聚乙烯、聚碳酸酯或尼龙而制造的纤维。它们可以是具有长度最大为5厘米的短纤维，或者是园纤维形式，但最好是长纤维的单根粗纱形式、平行粗纱网、增强毡料、无纺织纤维制品、（机）织纤维或针织纤维等类的纤维。纤维的使用量，以A为基准按重量计为0到400%，以30到350%为较好。特别好的玻璃纤维含量以A为基准来计量时，按重量计为100到300%、对于玻璃纤维〔增强〕毡料按重量计为30到150，对于（玻璃）纤维粗纱和单向纤维按重量计为150到350%。

D_2 适宜的填料是，例如，一般是粉末状填料或粒状的填料，例如白垩、高领土、石英粉 白云石、毡料件、金属粉、氧化铝水合物、水泥、滑石、硅藻土、锯末、木材碎片、颜料等。它们的含量以A为基准来计量，按重量计为5到300%。

D_3 适宜的阻聚剂是酚类化合物，如氢醌、取代的氢醌、焦儿茶酚、叔一丁基一焦儿茶酚、环上取代的焦儿茶酚、醌，如苯醌、萘醌、（四）氯（苯）醌。硝基苯类，如间一二硝基苯、硫代二苯基胺 N一亚硝基化合物类，如N一亚硝基二苯胺，和N一亚硝基一N一环已基羟基胺的盐以及它们的混合物，适用的附加稳定剂为二价铜盐，如环烷酸铜或辛酸铜，和季铵盐，其所使用的量以A为基准来计量，按重量计为0.001到0.1%。

D_4 多官能度的羟基化合物

该模塑组合物可以含有相对短链的多官能度羟基化合物。可以提及的特殊的例子是：乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三乙二醇、三丙二醇、丁烷一1，4一二醇、三甲醇丙烷、双酚类、氢醌、

焦儿茶酚、间苯二酚、四乙二醇、丙三醇、低分子量环氧乙烷和／或环氧丙烷衍生物，以A为基准来计量，其用量最好为0．1到15%。

按照本发明的该模塑组合物是增稠的、不粘乎的、可以以片状、糊状、或粒状形式存在的具有长贮存期的非交联的组合物。其粘度，在23℃相对于每100份A＋B组份，用150份碳酸钙（®Millicarb），为不少于500，000 mpa·s，最好不少于1，000，000 mpa·s，用布鲁菲尔德粘度计来测量。

如果其粘度低，则该组合物可能已经不是不粘乎的问题，而是在加工时会发生各种问题。其粘度最好是2×10^{6}到200×10^{6} mpa·s，如果在200×10^{6} mpa·s以上，则该组合物是固体的和坚硬的了，其加工再次生困难。这种类型的固体组合物一般可以用升高温度的方式来加工。但是随之而来的是含有预先交联的危险。

非交联化，意味着其原子键间不再是三维分子网状物了，在实验时，其交联过程可以设法用适当的有机溶剂溶解其组合物来进行检测较好的有机溶剂是二甲基甲酰胺、二甲基亚砜或丙酮，如果必要，可以加温热。最大的不溶解的残渣，按重量计，占组合物的10%，而最好按重量计要小于1%，当然，计算时，组合物中的增强纤维和填料要除外。

长贮存期意味着其模塑组合物必须一直是非交联化的，即按照上述定义，在室温下贮存期不少于一天之后，其仍有可溶性，该模塑组合物按照本发明最好具有多个于30天的长贮存期。

该模塑组合物按本发明的较好的制备方法是包括混合组分A、B、C和D（除长增强纤维外），如果希望一直用自由流动的组合物对增强纤维进行浸渍，然后再完成此增稠作用的话，则须在小于50℃的

温度下加入B_2组份，然后再进行引发增稠过程。另外较好的方法是先将A、B_2、C和D混合，然后在小于50℃的温度下加入组份B_1并且增稠过程是由引发反应而进行。为了促进增稠过程，在某些情况下，也可以很方便的对该组合物进行短时间的温热，温度不高于100℃，最好不高于50℃，该组合物的完全的增稠过程可以进行几天，但是最好小于1小时而有效地完成。在加工之前，例如，浇制、迭层、或者均匀保装成型、该增稠的组合物可以贮存相当长的时间。用压塑、压铸、注塑及热成型，对于加工此模塑组合物来说都是适用的。固化反应在高于50℃下进行，最好为80到200℃，特别好的是120～180℃。

在各实施例中给出的份数和百分比，都是按重量计的。

实施例

UP树脂的制备

1，具有酸价0．7和羟基值为135的不饱和聚酯是用由间苯二酸、乙二醇、新戊二醇（第一步）和马来酸酐（第二步），以摩尔比例为0．5：0．98：0．98：1的比例进行二步缩合反应而制备的。它被溶在苯乙烯中形成64%浓度的溶液，并用130ppm的氢醌进行稳定。

2．不饱和聚酯用马来酸酐和丙烷—1，2—二醇，以摩尔比例为1：1．35而制备，并溶解于苯乙烯中形成65%浓度的溶液，该溶液具有酸价为2．3并用185ppm的氢醌来稳定。

3．具有酸价为50，羟基值为60的不饱和聚酯由马来酸酐、邻苯二甲酸和丙烷—1，2—二醇，以摩尔比例为1：0．5：1．5的比例来制备，并溶解于苯乙烯中形成65%浓度的溶液，该溶液用

100ppm的氢醌来稳定。

4．784份马来酸酐，347份乙二醇和426份丙烷—1，2—二醇，在搅拌下，通氮气的条件下，经2小时加热到190℃，在此温度下，继续进行缩合反应，直到酸价达到27。将0．184份甲苯氢醌加入到所制备的1，300份不饱和聚酯中，然后将此混合物溶解在55.7份二烯丙基苯二甲酸酯中，树脂的粘度在23℃为6，750mpa·s。

5．223份间苯二酸、110份丙烷—1，2—二醇和212份二乙二醇，在搅拌下，并向混合物通氮条件下，经4小时加热到190℃，在此反应温度下继续进行酯化反应，直至酸价达到10，加入196份马来酸酐以进行缩合反应，直至酸价为35，在制得的650份不饱和聚酯中加入0．1份氢醌，该混合物在120℃溶解于350份苯乙烯中。

乙烯基酯树脂的制备

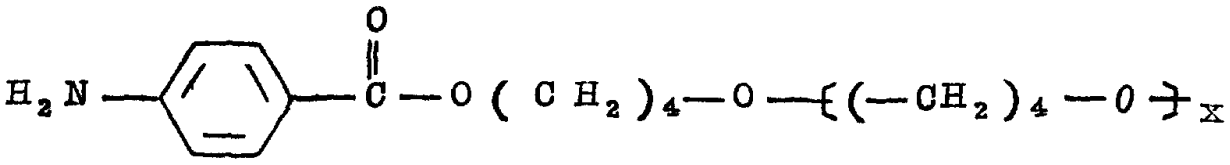
1．380份双酚A二缩水甘油醚（Epikote 828，Shell）和1.72份甲基丙烯酸，在100℃、在0．5份四甲基氯化铵做为催化剂的存在下，及用0．1份氢醌做为阻聚剂而进行反应，直到95%的环氧基全部转化完。（用HBr进行滴定而测定），接着将此溶化物溶解在368份苯乙烯中（40%）。

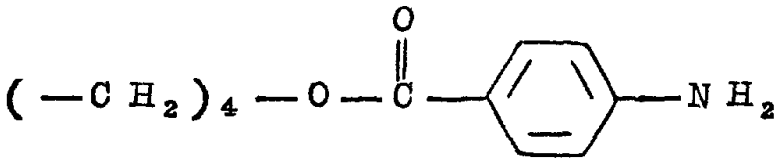
2．环氧当量（EEW）为188的95份双酚A二缩水甘油醚和490份、环氧当量（EEW）为490的双酚A二缩水甘油醚，在100℃、在0．5份四甲基氯化铵作为催化剂的存在下，及0．1份氢醌作为阻聚剂、用129份甲基丙烯酸而进行酯化反应，直到95%的环氧基全部转化完，在同时加热的情况下，将熔化物溶于

476份苯乙烯中（40%）。

本发明的芳香胺：

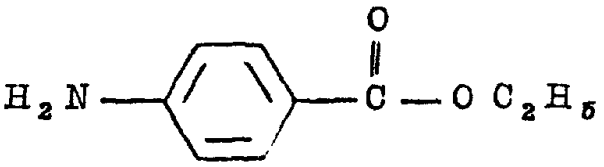
1.





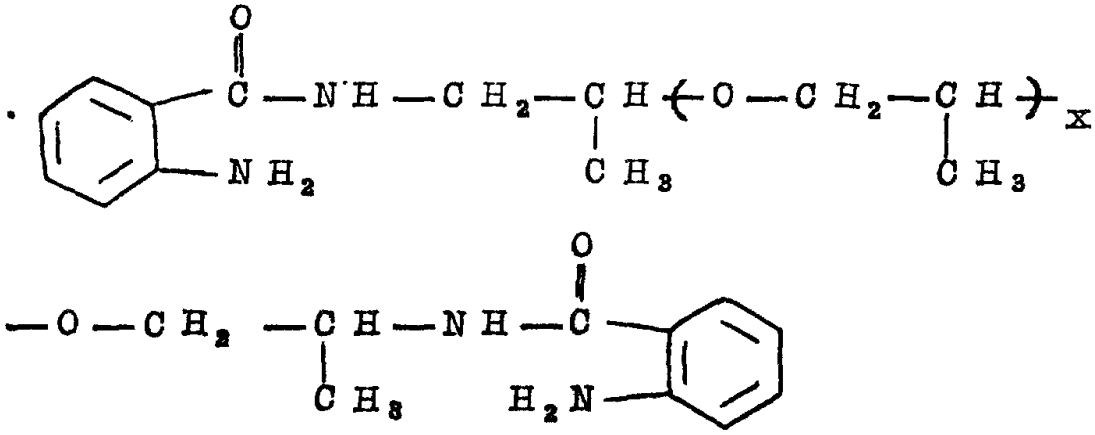
该端基为氨基的聚醚制备是在玻璃烧瓶中，通氮气，温度为190℃到200℃，搅拌1，100克聚四氢呋喃（分子量为11，000，羟基数为111），363克乙基对氨基苯甲酸酯和141毫克的四丁基钛而制备，直至乙醇不再馏出，其胺值为88。

2.



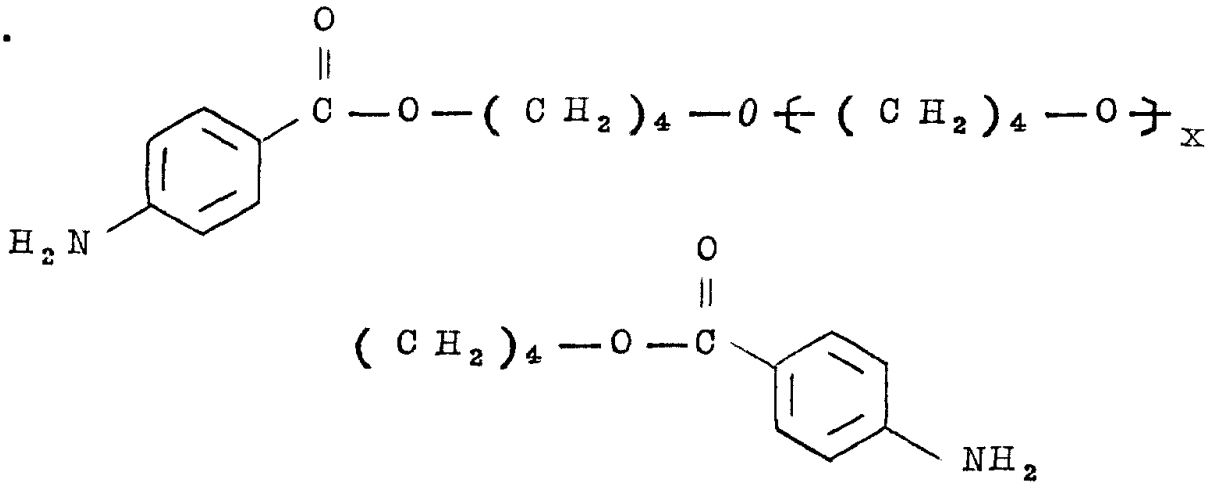
乙基对—氨基苯甲酸酯.

3.



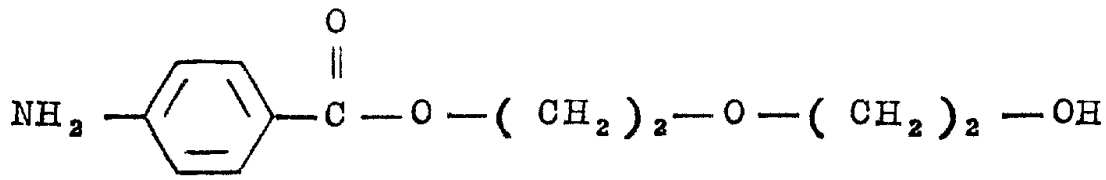
将115份乙醚二胺D230（分子量230克／摩尔）溶解在200份1—甲氧基—2—丙醇中，于40℃到50℃在很小的时间内加入163份靛红酸酐，CO_2开始剧烈地放出，当气体完全放出后，加入两份50%浓度的氢氧化钠，将此混合物在60℃到70℃下加热0．5小时，冷却之后，将此混合物用水洗涤两次，在$MgSO_4$上进行干燥，在旋转式汽化器上将溶剂蒸发出来，其胺值为197。

4．



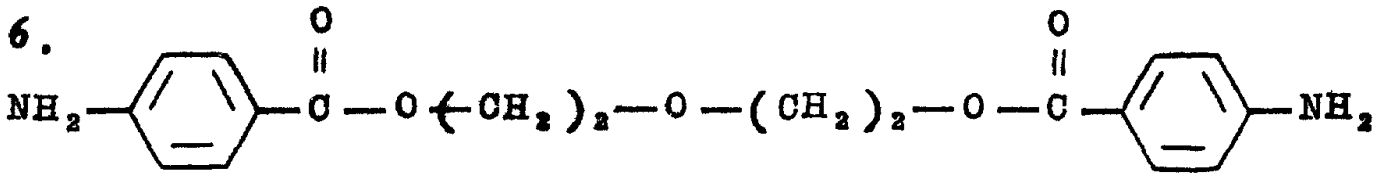
将975份聚四氢呋喃（分子量650），495份乙基对—氨基苯甲酸酯和0．67份四丁基钛，在搅拌下，并通入氮气，在30分钟以上，加热到190℃，此混合物保持在此温度下历时14小时。得到1，340份棕色液体。

5．



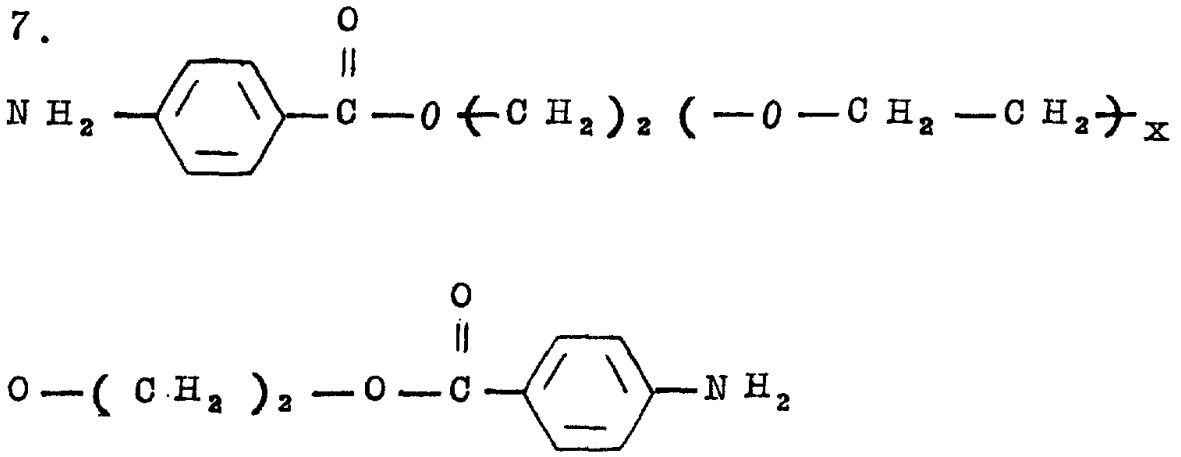
424份二乙二醇，660份乙基对—氨基苯甲酸酯和0．45份四丁基钛，历经30分钟，加热至190℃，保持此温度下历时17小时，而得到一种淡黄色的、部分结晶的物质。

6.



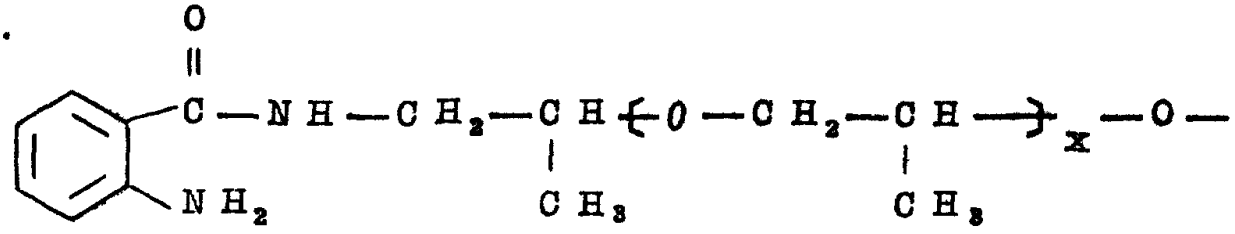
212份二乙二醇，660份乙基对—氨基苯甲酸酯和0.35份四丁基钛，历时30分钟，加热到190℃，在此温度下历时19小时，得到680克淡棕色固体。

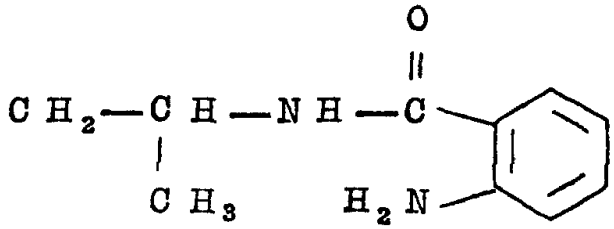
7.



900份聚乙二醇（PLurioL·E 600，BASF，分子量600），495.6份乙基对—氨基苯甲酸酯和0.25份四丁基钛，在搅拌及氮气流下，在3小时的时间内，加热到195℃，在此温度下保持9.5小时，接着，在200℃下进行缩合14.5小时，得到具有胺值为122，（23℃）粘度为10,500 mpa·s的棕色液体。

8.

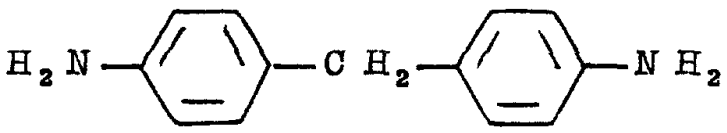




200份乙醚二胺D 2000（分子量为2，000克／摩尔）在室温下，用163份靛红酸酐处理很短时间，CO_2 剧烈地放出，其内温升到45℃，让此混合物在此温度下继续反应2小时，加入2份50%浓度的NaOH，并使混合物在60℃下温热0．5小时，冷却之后，产品在二氯甲烷中被导出，用水洗，在 $MgSO_4$ 上干燥，在旋转式汽化器上除去溶剂，胺值为43．6。

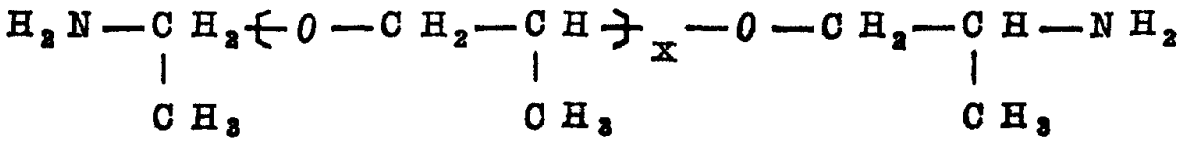
非本发明中的胺.

9.



4，4'—二氨基二苯基甲烷

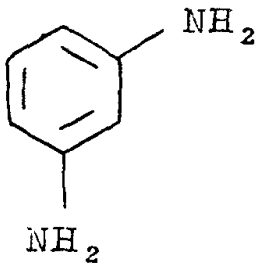
10.



（选自EP—A 28，470）

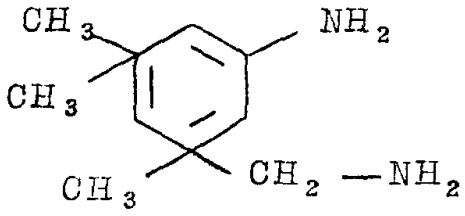
分子量为230。

11.



间—苯二胺

12.



异佛尔酮二胺

（选自DE—A 2,715,294）

异氰酸酯

异氰酸酯1是纯4，4'—二苯基甲烷二异氰酸酯，具有NCO量为33.6%。

异氰酸酯2是粗4，4'—二苯基甲烷二异氰酸酯，具有NCO量为31.0%粘度在25℃为200到220 mpa·s。

异氰酸酯3是以分子量为450羟基数为250；并以二丙二醇为基础的聚醚多羟基化合物为基础而组成的异氰酸酯预聚物，其NCO含量为23.0%，及在25℃其粘度为700 m.p.a.·s。

实施例1

不用填料的UP树脂的增稠试验

70.0份UP树脂1	（175.00克）
20.0份胺1	（50.00克）
10.0份苯乙烯	（25.00克）

11．8份异氰酸酯1　　（29．46克）

各组份之间互相混合，在室温下，贮存于不透气的容器中，45分钟之后，该混合物即变稠厚，24小时之后，其粘度为32．8×10^6 mpa·s（23℃）。

比较实验

200．0份聚氨酯树脂1

23．8份异氰酸酯1

将各组份混合，在室温下，贮存于一个封闭的容器中，粘度提高的很慢，3天之后，该混合物仍然流动。

粘度／23℃，　4天后1。4×10^6　（mpa·s）

粘度／23℃　10天后1．77×10^6（mpa·s）

在实施例1和比较实验中，异氰酸酯的用量为含OH和NH_2的末端基总数的70%是可以反应的。

实施例2—13

不同的UP树脂在填料白垩（®Millicarb）和沸石（®Baylith L）的存在下而被增稠，实施例9—13来按照本发明进行。使用碱土金属氧化物，该UP树脂1和2不能被增稠。

表 1

实　　例	2	3	4
UP树脂 （份数）	1／70	1／70	1／70
胺 （份数）	1／20	1／20	1／5.2
苯乙烯 （份数）	10	10	10
异氰酸酯1（份数）	2．49	8．27	13．5
NH_2 当量／100克 $A+B_1$ 为基准	0.031	0.031	0.031
NCO当量／100份 $A+B_1$ 为基准	0．02	0.066	0．11
白　垩（份数）	150	150	150
沸　石（份数）	5	5	5
增塑性：几分钟后不粘糊	180	180	360
在23℃粘度（48小时后， 10^6 mpa·s）	44．8	38．0	7．84

表 1（续1）

实　　例	5	6	7
UP树脂　（份数）	2／70	3／70	1／81
胺　　（份数）	1／20	1／20	3／9
苯乙烯　（份数）	15	15	10
异氰酸酯1（份数）	4。97	4．97	5．6
NH_2当量／100克			
A＋B_1 为基准	0.031	0.031	0.031
NCO当量／100份			
A＋B_1为基准	0．04	0．04	0．045
白　垩（份数）	150	150	150
沸　石（份数）	5	5	5
增塑性：几分钟后			
不粘糊	40	10	
在23℃粘度（48小			
时后10^6 mpa·s）	49．6	108．8	13．6
			（21小时之后）

表 1（续2）

实　施　例	8	9	10
UP树脂（份数）	1／90	1／90	1／86
胺（份数）	6／4.86	9／3.1	10／3.6
苯乙烯（份数）	10	10	10
异氰酸酯1（份数）	8.75	14.1	8.3
NH_2当量／100克 A＋B 1为基准	0.028	0.031	0.031
NCO当量／100份 A＋B 1为基准	0.070	0.11	0.066
白　垩（份数）	150	150	150
沸　石（份数）	5	5	5
增稠性：几分钟后不粘糊	30	0.2	增粘后9天
23℃粘度（48小时后，10^6 mpa·s）	23.2	—	0.07
	（24小时后）	干稠厚	仍然自由流动

表 1（续3）

实　施　例	11	12	13
UP树脂（份数）	1／90	1／90	1／90
胺（份数）	11／1.7	12／2.6	12／2.6
苯乙烯（份数）	10	10	10
异氰酸酯1（份数）	9．04	9．04	3．9
NH_2当量／100克 A＋B 1为基准	0．031	0．031	0．031
NCO当量／100份 A＋B 1为基准	0．072	0．072	0．031
白　垩（份数）	150	150	150
沸　石（份数）	5	5	5
增稠性：几分钟后不粘糊	＜1＞	60	40
	—	—	—
	稠厚	交联不溶在二甲基甲酰胺中	交联不溶在二甲基甲酰胺中

*不加异氰酸酯，在其余组份混合之后，于24小时后再加入。

实施例1、4

片状成型料的制备：

由下列组份，用高速搅拌器来制备一种树脂／填料混合物：

85．0份　UP树脂1

15．0份　二胺1

5．5份　沸石粉（Baylith L）

5．0份　硬脂酸锌

165．0份　白垩填料（Miuicarb）

1．5份　叔丁基—过苯甲酸酯

将5．5份4，4'—二苯基甲烷二异氰酸酯溶解在5份苯乙烯中的溶液，在搅拌下加入到该混合物中，该混合物用真空水泵脱除空气，时间大约4分钟，二层纤维毡料（40×40厘米，连续地纤维结合呈苯乙烯可溶的方式）在聚酯膜之间被浸渍，23℃下贮存24小时之后，则制备出了不粘乎的、类似皮革的半精加工产品，是在140℃、压力为200巴，在抛光的钢制塑模中，时间为12分钟而进行压塑成型的，产品成型为砖（4×120×120mm）、模制物具有光泽的表面，玻璃纤维含量为9%。

实施例15

由下列组份制备混合物

175．0份　UP树脂1

50．0份　二胺1

25．0份　苯乙烯

29．5份　异氰酸酯1．溶解在25份苯乙烯中。

4．5份　过氧化苯甲酰

1．5份 叔丁基过苯甲酸酯

将此混合物倒在冷的金属片模上（4×200×200毫米），贮存21小时，在这段时间内，其粘度（23℃）提高到6.65×10^{6} mpa·s，模子放在炉中于120℃（2．5小时）则可有效地固化，冷却之后，脱模，得到一种硬化的，透明的砖，在揉曲冲击试验中（DIN 53453）其冲击强度为21个焦耳／米^{2}。

实施例16到19

对不加填料的增稠的单体和树脂溶液进行研究，其研究结果列于表2。

表 2

组份（份数）	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19
胺1	20	20	20	——
胺4	——	——	——	21
Epikote 828	——	56	——	——
二烯丙基苯二甲酸酯	80	——	——	79
苯乙烯	——	24	——	——
甲基丙烯酸甲酯	——	——	80	——
异氰酸酯1	3．	3．92	3．92	——
异氰酸酯2	——	——	——	6．38
7天后的稠性	固体 坚硬 不透明溶于二甲基甲酰胺中	固体 坚硬 不透明溶于二甲基甲酰胺中	固 体 坚 韧 不透明	非常硬 微有雾状

实施例20到24

对增稠的UP树脂溶液和含有填料的高聚物溶液进行了研究，其检测结果列于表3。

表 3

组份（份数）	实施例20	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24
UP树脂4	62	47	47	——	——
UP树脂5	——	——	——	70	——
胺1	——	——	——	20	20
胺4	10.5	21	21	——	——
聚（乙烯基）乙酸酯	——	——	——	——	24.5
二烯丙基苯二甲酸酯	28.5	33	33	——	——
苯乙烯	——	——	——	10	55.5
异氰酸酯1	2.8	5.9	——	——	3.9
异氰酸酯3	——	——	5.9	3.9	——
Miuicarb	150	150	150	150	150
粘度（23℃）$\times 10^{10}$ 6 mpa·s					
1小时	36	176	76	84	100
2小时	68	384	112	140	204

实施例25和26

增稠的乙烯基酯树脂

表 4

组份 （份数）	实施例25	实施例26
乙烯基树脂（VE）1	100	——
乙烯基树脂（VE）2	——	100
胺4	25	25
异氰酸酯1	32	6
苯乙烯	32	6
在23℃粘度（mpa·s）		
24小时之后	1.2×10^{6}	10×10^{6}
48小时之后	干	干 稠厚

实施例27

用高速搅拌器，由下列组份来制备树脂1填料混合物

100.0份 VE树脂2

15.0份 胺4

6.1份 沸石粉（Baylith L，Bayer）

5.5份 硬脂酸锌

184.0份 白垩填料（Millicarb）

2.5份 叔—丁基过苯甲酸酯

在搅拌下，将22份异氰酸酯1溶解在22份苯乙烯的溶液加入

到该混合物中，一种玻璃纤维毡料（40×40厘米；在连续的纤维结合，呈苯乙烯可溶的形式），用这样制得的混合料在两个聚酯膜中被浸渍，从而得到产品，在23℃贮24小时之后，一种不粘乎的，类似皮革的半精加工产品被制备出来，它是在140℃，压力为200巴，在抛光的钢膜中压塑成型10分钟而成型为一种砖（4×120×120毫米）

实施例28

70份UP树脂1

10份苯乙烯

5份沸石填料

150份白垩填料

上述组份被搅拌均匀，然后在搅拌下加入5．8份异氰酸酯1，10分钟之后，加入10份胺1。

24小时之后，测量其粘度（23℃）为43×10^{6}〔mpa.S〕增稠的树脂样品仍然溶解在二甲基甲酰胺中。