[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08G 18/24
C08G 18/22 C08G 18/10

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99810617.8

[45] 授权公告日 2003 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1124300C

[22] 申请日 1999.8.23 [21] 申请号 99810617.8
[30] 优先权
[32] 1998. 9. 4 [33] DE [31] 19840318.6
[86] 国际申请 PCT/EP99/06147 1999.8.23
[87] 国际公布 WO00/14138 德 2000.3.16
[85] 进入国家阶段日期 2001.3.5
[71] 专利权人 拜尔公司
地址 德国莱沃库森
[72] 发明人 S·格罗斯 J·马扎尼克
R·兰格尔 D·I·许策
J·乌尔班
审查员 金 华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 郜 红

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 延长贮存期的反应性粘合剂

[57] 摘要

本发明涉及以含有异氰酸酯化合物和多元醇为基础的反应性组合物(反应性粘合剂)，它在室温下有较长的贮存期，且在高温下有高反应活性。 本发明还涉及所述物质在涂布各种基材特别是软基材如织物和皮革中的应用或者在反应注射成型工艺中的应用。

ISSN1008-4274

1. 由含异氰酸酯化合物 A)和多元醇 B)组成的反应性组合物，其特征在于，它们包括由

C) 一种有机锡-或铋化合物，

D) 一种含有硫醇基团的化合物或一种在叔胺活化剂存在下能与异氰酸酯基团反应的带有相邻羟基的多元酚或其混合物，和

E) 一种可水解的卤素化合物，

组成的催化剂混合物，

此处 SH 和/或 OH 与金属的摩尔比为 2 至 500，而卤素/金属为 0.05 至 10，其中催化剂组分的加入量为组分 A 和组分 B 总重量的 0.001 至 2 重量%。

2. 按照权利要求 1 的反应性组合物，其含有小于 20 重量%浓度的惰性有机溶剂，并且其组成为

A) 含有以脂肪族的多异氰酸酯为基准计，1 至 8 重量%浓度的 NCO 和小于 2 重量%浓度的单体多异氰酸酯 NCO-预聚体，和

B) 以可与异氰酸酯反应的基团为基准计，至少有 50 当量%的多元醇组分由下式化合物组成

$$HO-X-Y-Y-OH \qquad (I),$$

其中：Y 代表亚甲基、亚乙基、-C≡C-、1,4-、1,3-或 1,2-亚环己基、1,4-、1,3-或 1,2-亚苯基和

X 代表亚甲基、OCH_2CH_2，其中氧与 Y 相键接，或 1,4-、1,3-或 1,2-亚环己基，

其中 A 中的游离的 NCO-基团与 B 中对 NCO-有反应性基团的当量比为 0.90 至 1.50。

3. 按照权利要求 2 的反应性组合物，其中以可与异氰酸酯反应的基团为基准计，至少 50 当量%的多元醇组分由 1,4 双-(2-羟乙氧基)苯组成。

4. 按照权利要求 2 的反应性组合物，其中以 A 为基准计含有小于 0.5 重量%浓度的单体多异氰酸酯。

5. 按照权利要求 2 的反应性组合物，其中以 A 为基准计含有高至 15 重量%的惰性有机溶剂。

6. 按照权利要求 2 的反应性组合物，其中含有数均分子量为 700

至 8000 的 NCO-预聚体。

7. 按照权利要求 2 的反应性组合物，其中的 NCO-预聚体 A 基于 4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷。

8. 按照权利要求 2 的反应性组合物，其中在异氰酸酯-预聚体 A 中加入平均含有 2 至 3 个羟基，含有最高至 50 重量%结合的聚环氧乙烷单元，平均分子量为 200 至 9000 的环氧丙烷聚醚和/或平均分子量为 200 至 4000 的双官能的四氢呋喃聚醚。

9. 按照权利要求 2 的反应性组合物，其中 A 中的游离的 NCO-基团与 B 中对 NCO 有反应活性基团之当量比为 1 至 1.30。

10. 权利要求 1 的反应性组合物作为粘合剂的应用。

11. 权利要求 1 的组合物在涂布任何基材中的应用。

12. 权利要求 1 的组合物在涂布皮革或织物中的应用。

延长贮存期的反应性粘合剂

技术领域

本发明涉及以含有异氰酸酯化合物和多元醇为基础的反应性组合物（反应性粘合剂），它在室温下有延长的贮存期，且在高温下有高反应活性，并涉及该组合物在涂布各类涂布基材特别是软基材如织物和皮革中的应用或者在反应注射成型工艺中的应用。

背景技术

低溶剂或无溶剂的以 NCO--预聚物为基础，有较长贮存期的反应性组合物如经封端 NCO-预聚物的和环状脂肪族的二胺的混合物一段时间以来已为人熟知，在此，一种以芳香族多异氰酸酯为基础的用酮肟封端的 NCO-预聚体与一种用作为增链剂的二胺进行混合，然后通过加热使之固化，使酮肟消除，并可任选将溶剂蒸发，这类作为软基材涂层用的反应性组合物在例如 DE-A2902090 中已有描述。

以酮肟封端的脂肪族多异氰酸酯预聚体为基础的反应性组合物也是已知的（EP-A 65688）。它比以芳香族多异氰酸酯为基础的体系需要高得多的固化温度，这是以脂肪族多异氰酸酯为基础的反应体系迄今为止没有在工业上广泛应用的原因。

上述体系酮肟的消除是在固化过程中发生的，即使体系中不含有溶剂，其本身也意味着必须进行排气处理，此外，游离 NCO 基的封端变成附加的氨基甲酸乙酯基团，这样使预聚物的粘度增加，在大多数情况下要加入溶剂来补偿。

与此相反，在 EP-A 825209 中描述了无消除组分的反应性粘合剂，由于这些粘合剂具有适宜的反应动力学和很好的力学薄膜性能，非常适用于织物和其它平面基材的涂层。

这里讨论的是以某种二元醇作增链剂进行交联的异氰酸酯预聚物，如在 US-A 4788083 中所描述的，当采用有机锡化合物和含硫醇基团的化合物组成的催化剂体系时，这种涂层材料的贮存期为 6 至 16 小时。

本发明的目的是在保持同样的固化条件下，使其贮存期延长到超过 24 小时，以使该反应性粘合剂能保证在连续二天中进行加工操作。

出人意料地发现，由含有异氰酸酯化合物和多元醇组成的反应性粘合剂通过采用锡化合物和含硫醇基化合物混合物的催化，并添加少

量可水解的卤素化合物，能大大延长其贮存期。

发明内容

本发明提供由含异氰酸酯化合物 A 和多元醇 B 组成的反应性组合物，其特征在于，该组合物还另外包括由

C) 一种有机锡-或铋化合物，

D) 一种带有硫醇基团化合物或一种在叔胺作为活化剂存在下能与异氰酸酯基进行反应的带有相邻羟基的多元酚或其混合物，

E) 一种可水解的卤素化合物，

组成的催化剂混合物，

其中 SH 和/或 OH 与金属的摩尔比为 2 至 500，而卤素/金属的摩尔比为 0.05 至 10。

SH/金属的摩尔比优选为 2 和 5 之间，而这意味着卤素/金属的摩尔比优选的取值为 0.2 和 4 之间。

具体实施方式

如在 US-A 4788083 中所描述的那样，这些组合物可通过加热处理也可通过加入活化剂（胺）进行固化，优选的热固化温度为 60 至 190℃.

作为有机锡化合物 C)可采用多种常规的锡-催化剂，属于这类催化剂例如有辛酸锡（II），二羧酸二丁基锡，如二辛酸二丁基锡，硫醇锡如二月桂硫醇基二丁基锡或双（2-乙基己基）巯基乙酸二烷基锡，醋酸锡（II），氧化锡（IV），柠檬酸锡（II），草酸锡（II），四苯基锡，四丁基锡，醋酸三正丁基锡，二月桂酸二正丁基锡以及它们的混合物。

作为有机铋化合物（C），可采用许多常规的铋-催化剂，属于这类常用铋-催化剂例如有三羧酸铋如醋酸盐和油酸盐、硝酸铋、硫化铋、碱式二羧酸铋如新癸酸氧铋、碱式水杨酸铋和碱式梧酸铋以及它们的混合物。

作为带硫醇基团的化合物（SH-化合物，硫醇）D)，本发明许多的单官能和多官能的硫醇都取得成功的应用，适宜的硫醇实例有：

三羟甲基丙烷-三（3-巯基丙酸酯）、四-（3-巯基丙酸）季戊四醇酯、二（3-巯基丙酸）-乙二酯、二巯基醋酸乙二酯、三羟甲基丙烷-三硫代甘醇酸酯、巯基二乙基醚、乙二硫醇、硫代羟乳酸、巯基丙酸和其酯、苯硫酚、硫代醋酸、2-巯基乙醇、1,4-丁二硫醇、2,3-二巯基丙醇、甲苯基-3,4-二硫醇、α,α′-二巯基-对-二甲苯、硫代水杨

酸、巯基醋酸和其酯、巯基乙酸-（2-乙基己基）酯、十二烷基二硫醇、双十二烷基二硫醇、二苯硫酚、二-对-氯苯硫酚、二巯基苯并噻唑、3,4-二巯基甲苯、烯丙基硫醇、苄硫醇、1,6-己二硫醇、1-辛硫醇、对-硫代甲酚、2,3,5,6-四氟苯硫酚、环己基硫醇、硫代甘醇酸甲酯、各种的巯基吡啶、二硫代赤藓醇、6-乙氧基-2－巯基-苯并噻唑和 d-苧烯二硫醇以及它们的混合物。

除了单官能和多官能的硫醇单体或其低聚物 D)之外，还可再合成或改性许多含有硫醇基团的聚合物。在本发明制剂中应用的反应混合物可用于制备含有官能性的硫醇基团的聚合物化合物的特例是 1,4-丁二硫醇，2,3-二巯基丙醇，甲苯-3,4-二硫醇和α,α′-二巯基-对-二甲苯，其它适宜的硫醇化合物举例为硫代水杨酸，巯基乙酸，2-巯基乙醇，十二烷基二硫酸，双十二烷基二硫醇，二苯硫酚，二-对-氯苯硫酚，二巯基苯并噻唑，3,4-二巯基甲苯，烯丙基硫醇，1,6-己二硫醇，巯基丙酸，对-硫代甲酚，d-苧烯-二硫醇，环己基硫醇，硫代甘醇酸甲酯，巯基吡啶，二硫代赤藓醇和 6-乙氧基-2-巯基苯并噻唑。

概而言之，所有低聚的或聚合的化合物都可以改性，使其含有硫醇基团。含有硫醇基的聚合的化合物的特例可以是从环氧树脂和双酚 A 化合物的环氧改性的二缩水甘油醚，硫醇官能基的氨基甲酸乙酯、各种的脂肪族聚乙二醇或聚丙二醇（二缩水甘油醚）-加成物和酚树脂的缩水甘油醚等衍生出来的化合物，其它适宜的带硫醇基的聚合物是聚酰胺树脂，例如与双官能胺反应的二聚脂肪酸的缩合产品，如乙二胺与 3-巯基丙酸反应，本发明也可以用于改性的还有许多的丙烯酸树脂和乙烯基树脂。

按本发明的概括，另一类化合物基团是带有相邻羟基的多元酚，其特征是它们在一种叔胺活化剂存在下能与异氰酸酯基反应，而在没有叔胺催化剂存在下，这类酚在较长时间内都不与异氰酸酯反应，在一种叔胺活化剂存在下与官能性异氰酸酯基反应的多元酚，它们在叔胺活化剂存在下的行为如同硫醇基团，加热也能促进活化锡催化剂类的释放。对制备本发明所用的钝化的锡-或铋-催化剂络合物适宜的多元酚，具体实例有邻苯二酚，连苯三酚和 3-甲氧基邻苯二酚，对这些多元酚的详细内容在 US-A 4366193 中有过描述。

作为可水解的卤素化合物 E)，原则上包括那些在将 OH-化合物如

水或醇引入时能释放出卤化氢的所有化合物。在这里的例子是酰基氯如苯甲酰氯、乙酰氯、间苯二甲酰氯、六氢邻苯二甲酰氯、氨基甲酰氯，磺酰氯如甲苯磺酰氯或者是金属卤化物和有机金属卤化物如铝、锡、铋、钛或锆的氯化物。优选是加入有机酰基氯和 C_1-C_{10}-二烷基锡卤化物（Cl,Br），例如二氯二辛基锡，相应的二芳基锡卤化物如二氯二苯基锡和芳烷基锡二卤化物如二氯二苄基锡。

作为含有异氰酸酯的化合物优选是脂肪族多异氰酸酯（参见 Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen, Hrsg. D. Stoye, W. Freitag, Hanser Verlag, München, Wien 1996）和脂肪族异氰酸酯-预聚体。

多元醇 B)可以是一种单体的多元醇或一种聚合的多元醇，例如一种聚丙烯酸酯、聚酯、聚醚或聚氨酯多元醇。举例可参见 Lackharze, Chemie, Eigenschaften und Anwendungen, Hanser Verlag, München, Wien 1996。

在单体的醇或聚合的多元醇中如果需要不饱和键时也可含有一种烯基不饱和键，或者将其用常规方法引入聚合的多元醇或单体的醇之中，在这里常规的反应是一种单体的醇或聚合的多元醇与例如丙烯酸，丙烯酰卤素，带有丙烯酸末端基的醚，丙烯酸-或甲基丙烯酸酐，带异氰酸酯末端基的丙烯酸酯或环氧丙烯酸酯反应。

制备含有羟基的聚合物的其它反应是一种羟乙基丙烯酸酯单体，羟乙基甲基丙烯酸酯单体或烯丙基醚醇与一种环状酐例如顺丁烯二酸-，苯二甲酸-，琥珀酸-，降水片烯-或戊二酸酐反应。不饱和的聚酯多元醇可任选与一适宜的环氧烷类反应，如环氧乙烷、环氧丙烷、丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、α-烯基环氧化物或丁基缩水甘油醚。适宜的烯丙醇的例子是三羟甲基丙烷单烯丙基醚，三羟甲基丙烷二烯丙基醚和烯丙基羟丙基醚。

本发明的优点在于，只要少量的可水解的卤素化合物就足以能实现大大延长贮存期，而却不引起固化时间的延长。

本发明因而对由 NCO-和 OH-组分组成的不消除组分的反应性粘合剂特别有效，它们常用于涂布织物，因为用户要求有尽可能长的贮存期。

这类反应性粘合剂优选含有小于 20 重量%，特别优选小于 15 重

量％浓度的惰性有机溶剂，并还包含：

A) 作为含有异氰酸酯的化合物，优选是一种如下的 NCO-预聚物，该 NCO-预聚物含有以脂肪族多异氰酸酯为基准计，浓度为 1 到 8 重量％，更优选 2 至 4 重量％的 NCO，并含有浓度为小于 2 重量％，优选小于 0.5 重量％的单体多异氰酸酯，和

B) 一种多元醇组分，以可与异氰酸酯反应的基团为基准计，其中含有不少于 50 当量％，优选不少于 80 当量％由下式组成的化合物

$$HO-X-Y-X-OH \qquad (I)$$

其中

Y 代表亚甲基、亚乙基、-C≡C-、1,4-、1,3-或 1,2-亚环己基、1,4,-、1,3-或 1,2-亚苯基和

X 代表亚甲基、OCH_2CH_2（其中氧与 Y 相键接）、1,4-、1,3-或 1,2-亚环己基和

其中 A 中游离的 NCO 基团与 B)中的对 NCO 有反应活性的基团的当量比为 0.90 至 1.50，优选为 1 至 1.30。

特别优选的化合物 I 为 1,4-双（2-羟乙氧基）-苯。

下文所述“平均分子量”都是作为测定分子量的数均值来理解的。

优选的 NCO-预聚物 A)具有 500 至 10000 的数均分子量，优选为 700 至 8000。

NCO-预聚体 A)可通过有机多异氰酸酯 a)与对 NCO 有反应活性的化合物 b)进行反应制成的。

作为有机多异氰酸酯 a)可从脂肪族和脂环族的多异氰酸酯中选取。

优选多异氰酸酯 a)是具有通式 $Q(NCO)_n$ 的化合物，其平均分子量小于 800 的化合物，其中 n 值为 2 至 4，而 Q 为一个脂肪族 C_4-C_{12} 烃基或一个脂环族的 C_6-C_{15} 烃基，例如二异氰酸酯有 4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷系列、3-异氰酸基甲基-3,3,5-三甲基环己基异氰酸酯（异佛尔酮二异氰酸酯＝IPDI）、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯（HDI）、2-甲基-五亚甲基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯（THDI）、十二亚甲基二异氰酸酯、1,4-二异氰酸基-环己烷、4,4'-二异氰酸基-3,3'-二甲基-二环己基甲烷、4,4'-二异氰酸基二环己基丙烷-(2,2)、3-异氰酸基甲基-1-甲基-1-异氰酸基环己烷(MCI)、

1,3-二异辛基-氧基-4-甲基-环己烷、1,3-二异氰酸基-2-甲基-环己烷和α,α,α',α'-四甲基-间-或-对-亚二甲苯基-二异氰酸酯（TMXDI）以及由这些化合物组成的混合物。

优选是用 4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷，尤其是工业用的含 10 至 50 重量%，优选为 15 至 25 重量%的反式/反式-4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷的 4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷。

对特殊应用，可以使其它的多异氰酸酯的量多达在异氰酸酯 a)中全部的 NCO 基的 10 当量%，这些多异氰酸酯在“Methoden der organischen Chemie” (Houben-Weyl), Bd. 14/2, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1963, 第 61 至 70 页中以及在 Liebig Annalen der Chemie 562, 第 75 至 136 页中都有所描述。特别优选是单独使用脂肪族和/或脂环族的二异氰酸酯，尤其是使用 4,4'-二异氰酸基-二环己基甲烷作为唯一的多异氰酸酯。

优选的对 NCO-有反应活性的化合物 b)主要是多元醇，作为多元醇可采用较高分子量的，并也可用少量低分子量的羟基化合物。

较高分子量的羟基化合物包括在聚氨酯化学中常用的羟基聚酯、羟基聚醚、羟基聚硫醚、羟基聚缩醛、羟基聚碳酸酯、二聚脂肪醇和/或酯酰胺，其平均分子量为 400 至 8000，优选的平均分子量为 500 至 650。

作为低分子量的多羟基化合物可以采用在聚氨酯化学中常用的分子量为 62 至 399 多元醇，如乙二醇、三甘醇、四甘醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,4-和 1,3-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4-双（羟甲基）环己烷、双（羟甲基）三环[5.2.1.0.^{2,6}]癸烷或 1,4-双（2-羟乙氧基）苯、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、双酚 A、四溴双酚 A、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、对环己二醇、甘露糖醇、山梨醇、甲基苷和 4,3,6-二脱水己糖醇。

适宜的聚醚多元醇是在聚氨酯化学中常用的聚醚，例如由 2 到 6 化合价的起始剂分子像水或上述的多元醇或含有 1 至 4-NH 键的胺类与四氢呋喃、氧化苯乙烯、环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷类或环氧氯丙烷，特别是环氧乙烷和/或环氧丙烷制备的加成物或混合加成物。

适宜的聚酯多元醇是例如多羟基的，优选为二羟基和任选为三羟基的醇与多碱式的，优选为二碱式的羧酸反应的产物。也可用相应的多羧酸酐或相应的多羧酸低醇酯或它们的混合物代替游离的多元羧酸来制取聚酯。该多羧酸可以是脂肪族、脂环族、芳香族和/或杂环族的，可任选通过卤素进行取代和/或者是不饱的，对此举例如下：

己二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、琥珀酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、偏苯三酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、脂肪酸如油酸的二聚体和三聚体，任选是与单体的脂肪酸的混合物、对苯二甲酸二甲酯，对苯二甲酸双乙二酯。

适宜的多价醇可选用上述的多元醇。

可选用的聚碳酸酯多元醇是通过碳酸衍生物如碳酸二苯酯或光气与二元醇进行反应获得的，而这种二元醇可以采用例如乙二醇、三甘醇、四甘醇、1,2-和 1,3-丙二醇、1,4-和 1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、新戊二醇、1,4 双（羟甲基）环己烷、双（羟甲基）三环[5.2.1.0.^{2,6}]癸烷或 1,4-双（2-羟乙氧基）苯、2-甲基-1,3-丙二醇，2,2,4-三甲基戊二醇、二丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇、聚丁二醇、双酚 A 和四溴双酚 A 或上述二元醇的混合物。二元醇组分优选含有 40 至 100 重量%的己二醇，优选是 1,6-己二醇和/或己二醇衍生物，优选是那些除末端基的 OH-基团外，还有醚基和酯基存在，例如由 1 摩尔己二醇与至少 1 摩尔，优选为 1 至 2 摩尔的己内酯按 DE-AS1770245 进行反应，或者通过己二醇自行醚化得到的二-或三己二醇的产物，这类衍生物的制备可从例如 DE-A1570540 中得知。也可采用在 DE-A3717060 中所描述的聚醚-聚碳酸酯二元醇。

羟基聚碳酸酯基本上应是线型的。它们任选可通过引入多官能的组分，尤其是低分子多元醇很易使其少量支化。适用于这一目的的例如有三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇，甘油、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、对环己二醇、甘露糖醇、山梨醇、甲基苷和 4,3,6-二脱水己糖醇。

非常优选的是加入平均含有 2 至 3 个羟基，包括最高到 50 重量%结合的聚环氧乙烷单元，平均分子量为 200 至 9000 之间的环氧丙烷聚醚和/或平均分子量为 200 至 4000 之间的双官能的四氢呋喃聚醚和/或含有总不饱和度最大为 0.04 微当量/克和由 OH-成分和官能度计算的

平均分子量为 2,000 至 12,000 的聚环氧丙烷聚醚。

本发明优选采用的具有低不饱和度的聚醚多元醇基本上是已知的，并在例如 EP-A283148、US-A3278457、3427256、3829505、4472560、3278458、3427334、3941894、4721818、3278459、3427335 和 4355188 中都有说明。制备这种低不饱和度的聚醚多元醇之关键是用金属氰化物催化。

组份 A 的制备也用已知的方法实现，将上述的多羟基化合物与过量的二异氰酸酯，优选是在约 70 至 120℃时进行反应，选择 NCO/OH 的比为 1.5:1 至 20:1，优选为 1.7:1 至 15:1，任选用已知的工业方法例如薄膜蒸馏或萃取法将过量的单体从预聚物中分出，这样使聚异氰酸酯-残余单体含量小于 2 重量%，优选是小于 0.5 重量%。特别优选是 NCO/OH-比例为 4:1 至 15:1，而在之后用薄膜蒸馏法除去单体，使之达到残余单体含量小于 0.5 重量%。在本发明的范围对这种方法制备的 NCO-预聚体作了观察，它显示出特别优化的比例，一方面有较长时间的可加工性能，另一方面又能较快速固化。

组分 A 可通过混入高至 NCO-预聚体的 20 重量%，优选为 15 重量%（对 NCO-预聚体而言）的有机溶剂，来调节最佳的加工粘度，使其达到在 20℃时为 20000 至 40000 mPas，特别优选是用无溶剂的变体。

优选的增链剂 B，特别优选是化合物 I，它是在 50℃以下不溶解，即使在预聚体 A 中也不溶解的化合物。特别优选化合物 I 包括，例如 1,2-双（2-羟乙氧基）苯、1,3-双（-2-羟乙氧基）苯、反式-1,4-双（羟甲基）环己烷、1,2-双（4-羟环己基）乙烷、双（4-羟环己基）甲烷，2-丁炔-1,4-二醇。

尤其优选的化合物 I 是 1,4-双（2-羟乙氧基）苯。

组分 B)可直接与预聚体混合，为了较好地控制使用的剂量，已经证明将固体化合物 I 在一种液体组分中搅拌混合之是有利的，这种混合物的组成优选是由 20 至 90 重量%，特别优选是 30 至 70 重量%的化合物 I 和 10 至 80 重量%，尤其优选为 30 至 70 重量%的液体组分以及 0 至 10 重量%，优选为 0.1 至 5 重量%的其他添加剂，如分散剂、防沉降剂、催化剂等。液体组分可以是上述较高分子量多元醇的一种和/或一种不与异氰酸酯反应的增塑剂和/或一种任意的溶剂。适宜的溶剂的例子是常用的涂料溶剂：酯类如醋酸丁酯；醚酯类如醋酸甲氧

基丙酯；酮类如丙酮和 2-丁酮；芳烃如二甲苯、甲苯或工业用芳烃-或脂肪烃混合物或也可用偶极性溶剂如 N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺和二甲基亚砜或不同溶剂的混合物。

作为液体组分优选是溶剂。特别优选是基本无毒性影响的脂肪族酯或醚酯如醋酸甲氧基丙酯或醋酸丁酯。

为了保证薄膜具有良好的表面结构，最好是将固体化合物 I 形成较好分布状态。优选的粒径分布为 d_{90}=1 至 80μm 和 d_{99}=5 至 120μm，优选为 d_{90}=3 至 40μm 和 d_{99}=5 至 60μm。将化合物 I 按通常方法用一溶剂加工成为液态组分；也可将化合物 I 的过饱和溶液经再结晶形成一所要求的分散体，或者将化合物 I 从熔融态分散，用在涂料工业中常见的珠磨机制备也是可行的。

对其流变性能和沉降行为可通过加入特定添加剂如氢化蓖麻油、聚脲衍生物或特定二氧化硅有效地影响（参见 J.Beilman, Lackadditive, Wiley-VCH-Verlag GmbH, 1988），聚合物添加剂特别适于作分散剂，它们优选由在化学上不同链段组成，按其结构或能与被分散粒子的表面产生交互作用，或者能作为有溶剂化作用的链段有助于粒子的空间稳定作用.这种在本发明的交联组分 B)中能与颜料-或填料粒子或与结晶性的化合物 I 产生交互作用的官能性的基团之可举例子有羧基、氨基、硫酸根或磷酸根。而对于粒子有稳定作用的聚合物链段有聚醚、聚酯或聚丙烯酸酯。

本发明的催化剂体系可作为组分 B 的组成部分或是溶于任一溶剂作为催化剂溶液加入，加入量为组分 A 和组分 B 总重量的 0.001 至 2 重量%，优选为 0.005 至 0.5 重量%。

NCO-预聚体 A 和增链剂组分 B 混合时的比例通常采用大致为组分的当量比，虽然在某些应用场合也有目的地使之未完全交联，在本发明的一般情况下 NCO 与 OH 的当量比为 0.90 至 1.50，优选为 1.0 至 1.3。

为了制备能立即使用的反应性组合物，还可加入添加剂如颜料、紫外光稳定剂、流动调节剂、抗氧剂、填料或发泡剂。

在制备本发明组合物时可加入涂料添加剂，如在 J. Beilman, “Lackadditive”, Wiley-VCH-Verlag GmbH, 1998 中所描述的。尤其适用的是流动调节剂和分散剂以及流变添加剂，为改善表面性能，可

加入以硅为基础的添加剂，而为了改善流动性，特别适于添加聚丙烯酸酯为基础的添加剂。组合物的流变性能和含有填料和颜料组合物的沉降行为可通过特定添加剂如氢化蓖麻油、聚脲衍生物或特定二氧化硅有效地影响。

能加到本发明的组合物中涂料添加剂的量为 0.01 至 5%，优选为 0.05 至 3%。

此外，还可向本发明的组合物中添加阻燃剂。应当理解，这些阻燃剂包括固体的或液体的物质，加入这些物质能改善固化后聚合物薄膜的耐燃性能。这类添加剂在 Feurnal of coated Falrics 1996, Vol.25, 224 上曾述及。对本发明的组合物特别适用的是不含卤素和锑的阻燃剂，如磷-或硼酸衍生物、碳酸钙、氢氧化铝、氢氧化镁或三聚氰胺和三聚氰胺衍生物，特别优选是三聚氰胺和它的衍生物如三聚氰胺硼酸酯、三聚氰胺异氰酸酯。加入阻燃剂的量为组 A+B 总量的 2 至 70 重量%，优选为 5 至 35 重量%。

本发明的反应性组合物与现有技术相比具有延长的贮存期，所谓“贮存期”是指增链剂混入后粘度增加一倍的时间，这是在 23℃时测定其 mPas 值确定的。

本发明的反应性组合物可采用想到的各种方式加工，例如用流延法、压制法，优选采用直接涂布工艺在一基材上涂布形成薄膜层；在物和皮革上优选是用逆辊涂布工艺。

本发明的组合物的固化时间为 2 至 18 分钟，优选为 6 至 12 分钟。所谓固化时间是指一个 100μm 厚的反应性组合物膜层以 80、120 和 150℃顺序分段各用 1/3 相等的时限加热处理的时间，使粘接的聚合物薄膜有近似恒定的 100%-模数（按 DIN 53504），在这里的“近似恒定”是指一个聚合物薄膜在固化时间后，再立即于 150℃下用全部固化时间的 1/3 加热处理，这时它与上述制成的聚合物薄膜的 100%-模数的误差不大于 5%。

固化时间短意味着能采用高速涂布。通过具有相应特定化学结构的 NCO-预聚体，能制出具有不同性能的膜层，例如粘合膜、泡沫膜、夹层膜或头层膜。

可采用逆辊涂布法进行生产，例如可按下述方式实施：先将头层的反应性组合物涂到一适宜的中间载体如离型纸上，用量约为 30 至

100克/米^2，并在隧道烘干机中进行固化，将作为粘接层的反应性组合物涂到干燥的头层上，用量也是约30至100克/米^2，将基材层合在上面，在另一隧道烘干机中进行固化，固化温度为120至190℃，优选为140至170℃，将涂层的基材从分离载体上揭下。毫无疑问，也可用这种涂布方法仅制造头层、夹层或粘接层，而用现有技术可采用的其它涂布体系来制造其它涂层。

如上所述，也可将反应性组合物用直接涂布方法直接到涂布织物基材上。本发明的反应性组合物无消除成份并基本不含或不含溶剂，它在制取厚的光滑涂层时具有很大的优越性。加料量为100至200克/米^{2}按这种方法仅用一步工序就可制取约0.4mm厚的工业级涂层。

若用本发明的反应性组合物制备发泡涂层，则需往其中加入发泡剂，还要有目的地添加泡沫稳定剂。适宜的添加剂在例如DE-A1794006（GB-A1211339）以及在US-A3262805中都有描述。

实施例

预聚体A1

将3204克以三羟甲基丙烷、环氧丙烷和环氧乙烷为基础的羟基聚醚，其分子量为6000（DesmoPhen® 3973 Y, Bayer公司的商品）和202克以双酚A和环氧丙烷为基础的羟基聚醚，其分子量为560以及47克以三羟甲基丙烷和环氧丙烷为基础的羟基聚醚，其平均分子量为454（Desmophen® 550U, Bayer公司的商品）与3458.4克 ®Desmodur W（4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷，Bayer公司的商品）在100至110℃条件下进行反应，直到计算的NCO-含量达到14.2重量%为止，并加入0.4克磷酸二丁酯，用薄膜蒸发的方法在150至180℃和0.1mbar压力下除去过量的4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷。该预聚体的粘度在23℃时为18000mPas，分析测定含有2.4重量%的NCO-成分，其当量重量为1750，单体4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷的浓度为0.30%。

预聚体A2

将750克以三羟甲基丙烷、环氧丙烷和环氧乙烷为基础的羟基聚醚，其分子量为6000（DesmoPhen® 3973 Y, Bayer公司的商品）以及875克聚四氧呋喃，其分子量为1000（Poly THF® 1000, BASF公司的商品）与2784克 ®Desmodur W于100至110℃条件下进行反应，直到计算的NCO-含量达到17.6重量%为止，并加入0.89克磷酸二丁酯，

用薄膜蒸发的方法在150至180℃和0.1mbar压力下除去过量的4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷。该预聚体的粘度在23℃时为18000 mPas，分析测定含有3.9重量%的NCO-含量，其当量重量为1077，单体4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷的浓度为0.20%。

预聚体A3

将550克以丙二醇和环氧丙烷为基础的羟基聚醚，其分子量为1000（DesmoPhen® 1600 U, Bayer公司的商品），260克聚四氢呋喃，其分子量为650（Poly THF® 650, BASF公司的商品）以及22.7克以三羟甲基丙烷和环氧丙烷为基础的羟基聚醚，其平均分子量为454（Desmophen® 550 U, Bayer公司的商品）与2685克 ®Desmodur W于100至110℃条件下进行反应，直到计算的NCO-含量达到22.0重量%为止，并加入0.7克磷酸二丁酯，用薄膜蒸发方法在150至180℃和0.1mbar压力下除去过量的4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷，该预聚体的粘度在23℃时为34000mPas，分析测定含有6.0重量%的NCO-含量，其当量重量为700，单体4,4'-二异氰酸基二环己基甲烷的浓度为0.36%。

组分B1

将210克1,4-双-（2-羟乙氧基）苯，3.85克二氯化二辛基锡和5.89克硫代甘醇酸-（2-乙基己基）酯溶于390克N,N-二甲基乙酰胺中，这时得到一透明淡黄色溶液，其OH-含量为5.9重量%，当量重量为288。

组分B2

将300克B1溶液加到一种溶剂中，并将257.1克粒径分布d_{90}=22μm和d_{99}=45μm的1,4-双-（2-羟乙氧基）苯在不大于30℃的条件下加到上述溶液中，所得到的溶液-分散液的OH-含量为11.2%，其当量重量为152。

组分B3

将18.5克1,4-双-（2-羟乙氧基）苯，0.52克二月桂酸二丁基锡酯和0.52克硫代甘醇酸-（2-乙基己基）-酯溶于34.36克N-甲基吡咯烷酮中，继而在此溶液中在不大于30℃的条件下加入46.1克粒径分布d_{90}为15μm和d_{99}为31μm的1,4-双-（2-羟乙氧基）苯，所得到的溶液-分散液的OH-含量为11.2%，其当量重量为153。

组分 B4

将 40 克粒径分布 d_{90} 为 15μm 和 d_{99} 为 31μm 的 1,4-双-(2-羟乙氧基)苯加到一溶剂中，在不大于 30℃的条件下将其加到含 0.27 克二氯二辛基锡和 0.4 克硫代甘醇酸-2-乙基己基酯的 60 克乙酸甲氧基丙酯溶液中，所得到的分散液的 OH-含量为 6.9%，其当量重量为 248。

实施例 1 至 6

例 6 列出不属于本发明的对照例

将 100 克预聚体 A1 与按表 1 添加苯甲酰氯的 8.7 克组分 B3 和 1 克流动调节剂 Levacast® Fluid SN（Bayer 公司的商品）以及 0.5 克 Irganox® 1010（Ciba Specialties 公司的商品）进行混合。

表 1

实施例	1	2	3	4	5	6
加入B3中的苯甲酰氯 [%]	0,231	0,1848	0,1386	0,0924	0,0462	0
Cl/Sn摩尔比	2,00	1,60	1,20	0,80	0,40	0
粘度[mPas]						
0 小时	17000	18000	16000	16000	16000	16000
4 小时	17000	18000	16000	16000	16000	21000
6 小时	17000	18000	16000	16000	16000	23000
8 小时	17000	18000	16000	16000	24000	胶凝化的
10 小时	17000	18000	16000	16000	胶凝化的	
24 小时	17000	18000	28000	胶凝化的		
28 小时	17000	18000	胶凝化的			
32 小时	17000	25000				
48 小时	30000	胶凝化的				
分别在80、120、150℃下3分钟后薄膜的完全固化	OK	OK	OK	OK	OK	OK

实施例 7

将 100 克预聚体 A1 与 16.4 克组分 B1,1 克流动调节剂 Levacast® Fluid SN（Bayer 公司的商品）及 0.5 克 Irganox® 1010（Ciba

Specialties 公司商品）进行混合。该混合物初始粘度在 23℃时测定约为 5000mPas，经 24 小时后其粘度为 6690mPas，将其涂布于一离型纸上，膜厚约为 100μm，然后进行分段加热（80℃ 3 分钟，120℃ 3 分钟和 150℃ 3 分钟），使之固化，得到的是一具有弹性的、均匀的薄膜，具有优异的机械性能：

模数（100%）	3.3 MPa
拉伸强度	6.3 MPa
断裂伸长	390%
醋酸乙酯溶胀	375%
熔融范围	208～210℃

实施例 8

将 100 克预聚体 A1 与 8.7 克组分 B2，1 克流动调节剂 Levacast® Fluid SN（Bayer 公司的商品）以及 0.5 克 Irganox® 1010（Ciba Specialties 公司的商品）进行混合。该混合物的初始粘度在 23℃时测定约为 8400 mPas，经 24 小时后粘度为 13600 mPas，将其涂布于一离型纸上，膜厚约为 100μm，然后进行分段加热（80℃ 3 分钟，120℃ 3 分钟和 150℃ 3 分钟），使之固化，得到的是有弹性的均匀的薄膜，并具有优异的机械性能：

模数（100%）	3.6 MPa
拉伸强度	7.5 MPa
断裂伸长	330%
醋酸乙酯溶胀	342%
熔融范围	280℃

实施例 9

将 100 克预聚体 A2 与 18.7 克组分 B1，1 克流动调节剂 Levacast® Fluid SN（Bayer 公司商品）以及 0.5 克 Irganox® 1010（Ciba 公司商品）进行混合。该混合物的初始粘度在 23℃时测定约为 4410 mPas，经 30 小时后其粘度为 4560 mPas。将其涂布于一离型纸上，膜厚约为 100μm，然后进行分段加热（80℃ 3 分钟，120℃ 3 分钟和 150℃ 3 分钟），使之固化，得到的是一有弹性的、均匀的薄膜，并具有优异的机械性能：

模数（100%）	4.3 MPa

拉伸强度	18.8 MPa
断裂伸长	820%
醋酸乙酯溶胀	163%
熔融范围	170~175℃

实施例 10

将 100 克预聚体 A3 与 28.8 克组分 B1，1 克流动调节剂 Levacast® Fluid SN（Bayer 公司的商品）以及 0.5 克 Irganox® 1010（Ciba 公司商品）进行混合，此混合物的初始粘度在 23℃时测定约为 2700mPas，经 24 小时后其粘度为 3270 mPas，将其涂布于一离型纸上，膜厚约为 100μm，然后进行分段加热（3 分钟 80℃，3 分钟 120℃，3 分钟 150℃），使之固化，得到的是一有弹性的、均匀的薄膜，并具有优异的机械性能：

模数（100%）	12.1 MPa
拉伸强度	31.8 MPa
断裂伸长	420%
醋酸乙酯溶胀	110%
熔融范围	178℃

实施例 11

将 100 克预聚体 A1 与 14.2 克组分 B4，1 克流动调节剂 Levacast® Fluid SN（Bayer 公司的商品）以及 0.5 克 Irganox® 1010（Ciba Specialties 公司商品）进行混合。该混合物初始粘度于 23℃时测定约为 5500mPas，经 24 小时后其粘度为 8000 mPas，将其涂布在一离型纸上，膜厚约为 100μm，然后进行分段加热（3 分钟 120℃，3 分钟 150℃），使之固化，得到的是一有弹性的、均匀的薄膜，并具有优异的机械性能：

模数（100%）	3.1 MPa
拉伸强度	6.5 MPa
断裂伸长	400%
醋酸乙酯溶胀	375%
熔融范围	206℃

应用例

此例描述由一种棉质底布（基材）、一种粘合层料和一种头层采

用逆辊涂布法制造一种织物涂层。粘合层浆料是由例 7 所述的混合物组成，而头层浆料用的是例 9 所述的制剂，与 10 重量％的市售颜料色浆（例如 Isoversal® DI-Farben, Kurten, ISL 化学公司的商品）和 2.5 重量％的硅酸盐填料的混合物。

在有 2 个展涂设备的涂布机上藉助一个刮刀辊涂装置将上述的头层浆料涂布一离型纸上，涂布量为 80 克/米^2，在一个 150℃的隧道烘干机中经 3 分钟固化；在第二个展涂设备上用相似方法将上述的粘合层浆料涂刮到已固化的头层层上，涂布量为 60 克/米^2，尔后将纺织品，一种拉绒的棉布层合在上面。在第二个隧道烘干机中将粘合层于 150℃经 3 至 4 分钟固化。

涂层的表面硬度为邵氏 A70，并显示出良好的弯折牢度和耐光性。