



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 105980436 B

(45) 授权公告日 2021.07.09

(21) 申请号 201480074394.3

(22) 申请日 2014.11.19

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105980436 A

(43) 申请公布日 2016.09.28

(30) 优先权数据

13195137.8 2013.11.29 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016.07.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/074983 2014.11.19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/078740 DE 2015.06.04

(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 J·格舍尔 M·舒特 B·埃林

(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

(51) Int.Cl.

C08G 18/58 (2006.01)

审查员 李忠伦

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

具有长贮存期且快速硬化的聚氨酯体系

(57) 摘要

本发明涉及一种制备聚氨酯的方法,其通过混合a)多异氰酸酯、b)通过将碱金属或碱土金属盐引入到含有氨基甲酸酯基团的化合物中而获得的混合物、c)包含一个或多个环氧基团的化合物,以及任选地d)多元醇、e)增链剂和f)填充剂以及其它添加剂以形成反应混合物并将所述混合物充分反应以得到聚氨酯而进行,其中在组分b)中每当量氨基甲酸酯基团对应的碱金属离子量或碱土金属离子量为0.0001至3.5。本发明还涉及通过这种方法获得的聚氨酯以及涉及这种聚氨酯用于生产交通工具车身部件的用途。

1. 一种制备聚氨酯的方法,通过混合

a) 多异氰酸酯,

b) 通过将碱金属或碱土金属盐引入到含有至少一个氨基甲酸酯基团 $R-NH-CO-R'$ 的化合物中而获得的混合物,该含有至少一个氨基甲酸酯基团的化合物在20℃下以固体或液体形式存在,其中R不为氢,

c) 包含一个或多个环氧基团的化合物,以及任选地,

d) 多元醇,

e) 增链剂,和

f) 填充剂以及其它添加剂,所述其它添加剂为用于吸附水的添加剂、阻燃剂、水解抑制剂、抗氧化剂,以及内脱模剂,

以形成反应混合物并将所述混合物反应产生聚氨酯而进行,其中在化合物(b)中每个氨基甲酸酯基团对应的碱金属离子量或碱土金属离子量为0.0001至3.5,基于碱金属离子或碱土金属离子和氨基甲酸酯基团的数目计,其中仅使用相对于盐中阴离子和盐中阳离子而言形式为 $R-NH-CO-R'$ 的单配位基氨基甲酸酯基团,其中R不为氢,

其中第一多异氰酸酯用作多异氰酸酯(a),组分(b)中包含氨基甲酸酯基团的化合物为第二多异氰酸酯与含有OH基团的化合物的反应产物。

2. 根据权利要求1的方法,其中组分(b)中包含氨基甲酸酯基团的化合物通过第二多异氰酸酯与醇反应获得。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中用作组分(b)中包含氨基甲酸酯基团的化合物的为第二多异氰酸酯与含有至少两个OH基团的化合物的反应产物,所述第二多异氰酸酯以化学计量过量的量使用。

4. 根据权利要求1或2的方法,其中所述第二多异氰酸酯包含一种或多种二苯基甲烷的异构体或同系物。

5. 根据权利要求1或2的方法,其中所述第一多异氰酸酯和所述第二多异氰酸酯是相同的。

6. 根据权利要求1或2的方法,其中在第一多异氰酸酯(a)和化合物(b)中每个异氰酸酯基团对应的碱金属离子量或碱土金属离子量为0.0001至0.3,基于碱金属离子或碱土金属离子和氨基甲酸酯基的数目计。

7. 根据权利要求1或2的方法,其中包含环氧基团的化合物在每分子中包含两个、三个或更多个环氧基团。

8. 根据权利要求1或2的方法,其中碱金属盐或碱土金属盐为氯化锂。

9. 根据权利要求1或2的方法,其中所述化合物(b)通过将第二多异氰酸酯、一种含有OH基团的化合物和碱金属盐或碱土金属盐混合而获得。

10. 根据权利要求1或2的方法,其中包含一个或多个环氧基团的化合物的用量使得环氧基团与多异氰酸酯(a)的异氰酸酯基团以及任选地化合物(b)中存在的异氰酸酯基团的当量比为0.1至2.0。

11. 根据权利要求1或2的方法,其中将聚氨酯反应混合物施用于加强物,随后进行膜反应以产生聚氨酯。

12. 通过根据权利要求1至11中任一项的方法获得的聚氨酯。

13. 根据权利要求12的聚氨酯用于生产交通工具车身部件的用途。

具有长贮存期且快速硬化的聚氨酯体系

[0001] 本发明涉及一种制备聚氨酯的方法,其通过将a)多异氰酸酯、b)通过将碱金属或碱土金属盐引入到包含氨基甲酸酯基团的化合物中而获得的混合物、c)包含一个或多个环氧基团的化合物,以及任选地d)多元醇、e)增链剂和f)填充剂以及其它添加剂混合以形成反应混合物并且使所述混合物充分反应以得到聚氨酯,其中在组分b)中每个氨基甲酸酯基团对应的碱金属离子量或碱土金属离子量为0.0001至3.5。本发明还涉及可通过这种方法获得的聚氨酯,以及涉及这种聚氨酯用于生产交通工具车身部件的用途。

[0002] 特别是对于表面积大的纤维复合材料的生产,要求作为基质体系的聚合物体系表现出长的开放时间,并同时伴有持续低的粘度,从而使加强物(例如玻璃或碳纤维或纤维垫)在聚合物体系固化得到成品聚合物之前被充分润湿。然而,同时还要求聚合物体系应当极其快速地固化以形成聚合物,由此允许更快的周期时间,从而提高收益率。通常,长开放时间只需要通过环氧化物体系或聚醚体系来实现,但是这些体系通常要求长的固化时间。

[0003] 就聚氨酯体系而言,延长开放时间并同时伴有快速固化的一种可能方式是使用酸嵌段催化剂。例如,EP 2257580记载了在聚氨酯体系中酸嵌段的胺催化剂用于生产夹层部件的用途。然而,酸嵌段催化剂延长工作时间仅几分钟。相反,处理时间被要求最高达数小时。

[0004] WO 10121898记载了部分由脲预聚物(urea prepolymer) $(-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-)$ 组成的多异氰酸酯组分,所述脲预聚物的阴离子为二配位基并且已与氯化锂混合。当该组分与包含二缩水甘油醚和多元醇的第二组分混合时,以及当将该混合物加热至80-90°C时,则会进行能导致该材料体积固化的快速反应。

[0005] WO 12103965记载了一种基于与WO10121898中所述相同的催化作用的环氧基体系。在这种情况下,催化所必需的基团在本文中通过位于氮上的两个H原子被定义为羧酰胺基团 $(-\text{CO}-\text{NH}_2)$,所述羧酰胺基团就阴离子而言为二配位基,以及LiCl。

[0006] WO 13098034包括反应性的混合物,除了卤化锂之外,其还需要就阳离子而言为二配位基的基团 $(-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-)$ 。本说明书所述的脲组分还可以包含多配位基缩二脲基 $(-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CONH}-)$ 。

[0007] WO 13143841记载了由结合有下述基团的碱金属盐或碱土金属盐组成的三聚催化剂;所述基团为:羧酰胺基,其相对于阴离子为二配位基且具有结构 $-\text{CO}-\text{NH}_2$;或基团 $(-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-)$,就阳离子而言其性质是二配位基。

[0008] 在WO 10121898、WO 12103965、WO 13098034和WO 13143841中,所记载的体系的缺点是脲、羧酸酯或缩二脲嵌段催化剂必须以相对大的量进行添加以具有足够的活性,并且获得相对脆性的材料。

[0009] 因此,本发明的目的是提供一种聚氨酯体系,其与WO 10121898、WO 12103965、WO 13098034和WO 13143841相比具有长的开放时间、能在几分钟内固化、以及表现出提高的催化剂效率。该聚氨酯体系将允许生产具有宽范围的不同机械性能的聚氨酯。

[0010] 本发明的目的已通过包含下列组分的聚氨酯体系实现:a)多异氰酸酯、b)通过将碱金属或碱土金属盐引入到包含氨基甲酸酯基团的化合物中而获得的混合物、c)包含一个

或多个环氧基团的化合物,以及,任选地d)多元醇、e)增链剂和f)填充剂以及其它添加剂;其中在组分b)中每个氨基甲酸酯基团对应的碱金属离子量或碱土金属离子量为0.0001至1。本发明还涉及用于制备聚氨酯的方法,其中将本发明的聚氨酯体系的组分混合以形成反应混合物,将所述反应混合物充分反应以得到聚氨酯。

[0011] 令人惊讶的是,发现组分(b)必须以比现有技术中的二配位基或多配位基复合物更少的量存在。本文中,与WO 10121898、WO 12103965、WO 13098034和WO 13143841中所记载的体系相比,仅使用了相对于盐中阴离子和盐中阳离子而言形式为R-NH-CO-R的单配位基氨基甲酸酯基团,其中R不为氢。由此得到的效率增加到10倍,基于催化剂的浓度计;或对在130℃的开放时间而言效力增加到3倍。对此的一种可能的解释是现有技术的二配位基或多配位基复合物能够通过静电相互作用与盐化合物进行相对较强的结合。

[0012] 多异氰酸酯(a)包括已知用于制备聚氨酯的所有脂肪族、脂环族和芳香族异氰酸酯。他们优选具有小于2.5的平均官能度,实例为2,2'-、2,4'-和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,单体二苯基甲烷二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯的更高级多环同系物(聚合MDI)的混合物,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或其低聚物,2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)或其混合物,四亚甲基二异氰酸酯或其低聚物,六亚甲基二异氰酸酯(HDI)或其低聚物,亚萘基二异氰酸酯(NDI),或其混合物。

[0013] 作为多异氰酸酯(a)优选使用单体二苯基甲烷二异氰酸酯,例如2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、或其混合物。在本文中作为二苯基甲烷二异氰酸酯还可以使用其衍生物的混合物。在这种情况下,二苯基甲烷二异氰酸酯可更优选包含最高达10重量%,进一步更优选最高达5重量%的碳二亚胺改性的、脲二酮改性的或脲酮亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯,特别是碳二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0014] 多异氰酸酯(a)还可以以多异氰酸酯预聚物的形式使用。这些聚合物可通过在例如30至100℃,优选在约80℃的温度下将过量的上述多异氰酸酯(组分(a-1))与多元醇(组分(a-2))反应以得到预聚物来获得。本发明的多异氰酸酯预聚物的NCO含量为优选5至32重量%NCO,更优选15至28重量%NCO。

[0015] 多元醇(a-2)是本领域技术人员已知的并记载于例如“Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane”, Carl Hanser-Verlag, 第三版1993, 3.1节中。因此,可以例如使用聚醚醇或聚酯醇(如下述(d)中的多元醇)作为多元醇。作为多元醇(a-2),优选使用含有仲OH基团的多元醇,例如聚环氧丙烷。这些多元醇(a-2)优选具有的官能度为2至6,更优选2至4,并且尤其是2至3。尤其优选包含具有疏水性物质的聚酯醇的多元醇(a-2),如(b)中所述。

[0016] 另外,增链剂(a-3)也可任选地添加至反应中得到多异氰酸酯预聚物。适用于预聚物的增链剂(a-3)为二元醇或三元醇,例如二丙二醇和/或三丙二醇、或二丙二醇和/或三丙二醇与环氧烷的加合物,优选二丙二醇。合适的增链剂也记载于(e)中。

[0017] 这种多异氰酸酯预聚物记载于例如US 3883571、WO 02/10250和US 4229347中。

[0018] 特别优选地用作多异氰酸酯(a)的实例为二苯基甲烷二异氰酸酯或基于单体4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或下述混合物的多异氰酸酯预聚物:4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯与其衍生物和官能度为2至4的聚环氧丙烷,以及任选地二丙二醇或单体。

[0019] 用作组分(b)的为通过将碱金属或碱土金属盐引入到包含氨基甲酸酯基团的化合

物中而获得的混合物。

[0020] 在本文中,用作碱金属盐或碱土金属盐的化合物为能促进异氰酸酯(a)、包含一个或多个环氧基团的组分(c)和任选地多元醇(d)之间的反应的化合物。这些化合物包括,尤其是,钠、锂、镁和钾以及铵化合物(优选锂或镁)与任何所需的阴离子组成的盐,优选与有机酸的阴离子组成的盐,例如羧酸盐;以及更优选与无机酸的阴离子组成的盐,例如硝酸盐、卤化物、硫酸盐、亚硫酸盐和磷酸盐;以及甚至更优选与单质子酸的阴离子形成的盐,例如硝酸盐或卤化物,特别是硝酸盐、氯化物、溴化物、碘化物。特别优选使用氯化锂、溴化锂和二氯化镁,并且特别是氯化锂。本发明的碱金属或碱土金属盐可以单独使用或作为混合物使用。

[0021] 优选地,除了碱金属盐或碱土金属盐,不使用其它的能够促进异氰酸酯与异氰酸酯反应性基团反应的化合物。

[0022] 包含氨基甲酸酯基团的化合物意指任何所需的化合物,该化合物在20℃下为固体或液体形式并且该化合物包含至少一个氨基甲酸酯基团 $R-NH-CO-R'$,其中R不为氢和/或不为COR“。本文中在组分(b)中包含氨基甲酸酯基团的化合物优选通过第二多异氰酸酯与具有至少一个OH基团的化合物反应来获得。在本文中优选在50℃下为液体的化合物,更优选室温下的那些液体。为了本发明的目的,本文中的“液体”物质或组分是一种在所述温度下具有不超过10Pas的粘度的物质。当没有说明温度时,该数据为基于20℃。测定方法根据ASTM D445-11进行。包含氨基甲酸酯基团的化合物优选具有至少两个氨基甲酸酯基团。本文中所述包含氨基甲酸酯基团的化合物的分子量优选200至15000g/mol,更优选300至10000g/mol,并且尤其是500至1300g/mol。包含氨基甲酸酯基团的化合物可以例如通过上述作为第二异氰酸酯的异氰酸酯(a1)与具有至少一个异氰酸酯反应性氢原子的化合物反应来获得,所述具有至少一个异氰酸酯反应性氢原子的化合物为例如醇,例如单醇(如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、或长链的丙氧基化或乙氧基化单醇(如聚(环氧乙烷)单甲醚、如来自BASF的单官能的 **Pluriol®** 产品);例如二醇,如乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、丁二醇、己二醇,和/或所述异氰酸酯与下文所述的多元醇(d)和/或增链剂(e)的反应产物——单独的或以混合物使用。为了制备含有氨基甲酸酯基团的化合物,异氰酸酯和多元醇均以化学计量过量的量使用。在使用单醇时,异氰酸酯基团和OH基团也可以化学计量比使用。当包含氨基甲酸酯基团的化合物的每个分子中具有两个或更多异氰酸酯基团时,它们可以完全或部分代替多异氰酸酯(a)。所述反应通常发生在20至120℃的温度下,例如在80℃。用于制备包含氨基甲酸酯基团的化合物的第二异氰酸酯优选二苯基甲烷二异氰酸酯的异构体或同系物。更优选第二异氰酸酯为单体二苯基甲烷二异氰酸酯,例如2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、或其任意混合物。本文中二苯基甲烷二异氰酸酯还可以为与它的衍生物的混合物。在这种情况下,二苯基甲烷二异氰酸酯可包含更优选最高达10重量%,进一步更优选最高达5重量%的碳二亚胺改性的、脲二酮改性的或脲酮亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯,更尤其是碳二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯。在一个尤其优选的实施方案中,第一异氰酸酯(a)和用于制备包含氨基甲酸酯基团的化合物的第二异氰酸酯是相同的。

[0023] 包含氨基甲酸酯基团的化合物还可以通过另一种反应路径来获得,例如通过碳酸酯与单胺反应以形成氨基甲酸酯基团。对于这种反应,例如,在100℃下,将少许过量的碳酸

亚丙酯(1.1当量)与单胺,例如Jeffamin M 600反应。得到的氨基甲酸酯同样可以被用作包含氨基甲酸酯基团的化合物。

[0024] 包含碱金属盐或碱土金属盐和包含氨基甲酸酯基团的化合物的混合物可以例如通过在例如室温或升高的温度下将碱金属盐或碱土金属盐混合到包含氨基甲酸酯基团的化合物中来获得。为了这个目的,可使用任何混合器,实例为简单的搅拌器。在这种情况下,碱金属盐或碱土金属盐可以以纯净物或溶液的形式使用,实例为单或多官能团的醇(如甲醇、乙醇)或增链剂(e)、或水中的溶液。在一个尤其优选的实施方案中,商购的预聚物基异氰酸酯直接与溶解的盐掺合。适合用于此目的是,例如,具有15%至30%NCO含量的异氰酸酯预聚物,尤其是基于二苯基甲烷二异氰酸酯和聚醚多元醇的异氰酸酯预聚物。这类异氰酸酯可商购自例如BASF,商品名为**Lupranat®**MP 102。

[0025] 在本发明的一个尤其优选的实施方案中,将碱金属盐或碱土金属盐溶于具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物中,然后将该溶液任选地在升高的温度下与异氰酸酯混合。

[0026] 为了制备包含氨基甲酸酯基团的化合物,尤其优选使用分子量为30至15000g/mol,优选100至900g/mol的单醇,并且在一个尤其优选的方案中使用分子量为400至600g/mol的单醇。

[0027] 在组分(b)中每个氨基甲酸酯基团对应的碱金属离子量或碱土金属离子量为0.0001至3.5,优选0.01至1.0,更优选0.05至0.9,并且尤其是0.1至0.8,各自基于碱金属离子或碱土金属离子和氨基甲酸酯基团(每当量的氨基甲酸酯基团)的量计。

[0028] 在第一多异氰酸酯(a)和(如存在的话)复合化合物(b)中每个异氰酸酯基团对应的碱金属盐量或碱土金属盐量优选0.0001至0.3,更优选0.0005至0.02,并且尤其是0.001至0.01当量,各自基于碱金属离子或碱土金属离子和氨基甲酸酯基团的量计。

[0029] 优选在25℃下,混合物(b)中的碱金属盐或碱土金属盐与作为组分(b)的包含氨基甲酸酯基团的化合物进行热可逆相互作用,而在温度高于50℃,优选为60至200℃,并且尤其是80至200℃下,催化活性化合物为游离的形式。就本发明而言,本文中认为当反应混合物在25℃下为130℃下的开放时间的5倍,更优选至少10倍,并且尤其是至少20倍时,存在热可逆相互作用。所述开放时间被定义为这样的一段时间:在恒温下将反应混合物的粘度增加到一定程度使得所需的搅拌力超过Shyodu胶凝计时器(100型、2012版)中给定的搅拌力。为了这个目的,制备200g份的反应混合物,并且在Speedmixer中在1950rpm下混合1分钟,然后在直径为7cm的塑料烧杯中,使用Shyodu胶凝计时器(100型、2012版)和配有的线搅拌器(wire stirrer)在20rpm下,将130克的所述混合物于室温下或在烘箱中的升高的反应温度下进行搅拌直到粘度以及因此反应混合物所需的搅拌力超过凝胶定时器的搅拌力。

[0030] 作为包含一个或多个环氧基团的化合物(c),可使用通常用于制备环氧树脂的所有含有环氧基的化合物。包含环氧基团的化合物(c)在25℃下优选为液体。本文中也可使用这种化合物的混合物,这些混合物同样在25℃优选为液体。

[0031] 这种包含环氧基团且能够用于本发明目的的化合物的实例为

[0032] I) 多缩水甘油基和多([β]-甲基缩水甘油基)酯,其可通过使分子中具有至少两个羧基基团的化合物各自地与环氧氯丙烷和β-甲基环氧氯丙烷反应得到。该反应有利地被存在的碱催化。

[0033] 脂肪族多羧酸可以用作例如具有至少两个羧基基团的化合物。这种脂肪族多羧酸

的实例为草酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、和二聚或三聚亚油酸。此外,也可使用环脂族酸,如四氢化邻苯二甲酸、4-甲基四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸或4-甲基六氢化邻苯二甲酸。也可以使用芳族羧酸,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸、以及任意所需的这些羧酸的混合物。

[0034] II) 多缩水甘油基或多([β]-甲基缩水甘油基)醚,其可通过下述方法获得:在碱性条件下,具有至少两个醇羟基基团和/或酚羟基基团的化合物与环氧氯丙烷或[β]-甲基环氧氯丙烷反应,或在酸催化剂存在下反应,然后用碱处理。

[0035] 这种类型的缩水甘油醚衍生自例如直链醇,如乙二醇、二甘醇或高级多(氧亚乙基)二醇、丙-1,2-二醇或多(氧亚丙基)二醇、丙-1,3-二醇、丁-1,4-二醇、多(氧四亚甲基)二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、己-2,4,6-三醇、丙三醇、1,1,1-三羟甲基丙烷、季戊四醇或山梨糖醇;以及来自于多环氧氯丙烷。

[0036] 这种类型的其他缩水甘油醚由下述物质获得:环脂族醇,如1,4-环己烷二甲醇、双(4-羟基环己基)甲烷或2,2-双(4-羟基环己基)丙烷;或带有芳基和/或其它官能团的醇,如N,N-双(2-羟乙基)苯胺或p,p'-二(2-羟乙基氨基)二苯基甲烷。

[0037] 缩水甘油醚也可基于单环酚,如对-叔丁基苯酚、间苯二酚或氢醌;或基于多环酚,如双(4-羟基苯基)甲烷、4,4'-二羟基联苯、双(4-羟基苯基)砜、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基苯基)丙烷或2,2-双(3,5-二溴-4-羟基苯基)丙烷。

[0038] 包含羟基并适用于制备缩水甘油醚的其它化合物为线型酚醛清漆,其可通过使醛与酚或双酚进行缩合来获得,所述醛如甲醛、乙醛、氯醛(chloraldehyde)或糠醛,所述酚或双酚可以是未取代的或取代的(例如被氯原子或C1至C9烷基取代),例如苯酚、4-氯苯酚、2-甲基苯酚或4-叔丁基苯酚。

[0039] III) 多(N-缩水甘油基)化合物,其可通过使环氧氯丙烷与含有至少两个与胺基键合的氢原子的胺的反应产物进行脱氯化氢而获得。这种胺的实例为苯胺、正丁胺、双(4-氨基苯基)甲烷、间苯二甲胺或双(4-甲基氨基苯基)甲烷。多(N-缩水甘油基)化合物还包括三缩水甘油基异氰脲酸酯、环亚烷基脲(如亚乙基脲或1,3-亚丙基脲)的N,N'-二缩水甘油基衍生物、和乙内酰脲(如5,5-二甲基乙内酰脲)的二缩水甘油基衍生物。

[0040] IV) 多(S-缩水甘油基)化合物,例如可由二硫醇(例如乙烷-1,2-二硫醇或双(4-巯基甲基苯基)醚)获得的二-S-缩水甘油基衍生物。

[0041] V) 环脂族环氧树脂,例如双(2,3-环氧基环戊基)醚、2,3-环氧基环戊基缩水甘油醚、1,2-双(2,3-环氧基环戊氧基)乙烷或3',4'-环氧基环己烷羧酸3,4-环氧基环己基甲基酯。

[0042] VI) 单官能团环氧树脂,例如(2-乙基己基)缩水甘油醚、异丙基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚或甲基缩水甘油醚。

[0043] 在本发明的范围内,同样可以使用环氧树脂,其中1,2-环氧基团被键合到不同的杂原子或官能团上。这些化合物包括4-氨基苯酚的N,N,0-三缩水甘油基衍生物、水杨酸的缩水甘油醚/缩水甘油酯、N-缩水甘油基-N'-(2-缩水甘油基氧基丙基)-5,5-二甲基乙内酰脲和2-缩水甘油基氧基-1,3-双(5,5-二甲基-1-缩水甘油基乙内酰脲-3-基)丙烷。

[0044] 作为组分(c)特别优选的化合物是(I)和(II)类化合物,特别是(II)的那些。

[0045] 包含一个或多个环氧基团的组分(c)优选的用量能够使得环氧基团与多异氰酸酯

(a)的异氰酸酯基团和任选地存在于复合化合物(b)中的异氰酸酯基团的当量比为0.1至2.0,优选0.2至1.8,并且更优选0.3至1.0。在本文中,高的环氧化物比例会导致更剧烈的放热,从而导致在升高的温度下更快速的固化,反之亦然。

[0046] 每个环氧基团对应的碱金属离子量或碱土金属离子量优选大于0.00001,并且更优选0.00005至0.3,各自基于碱金属离子或碱土金属离子和环氧基团的数目计。

[0047] 为了本发明的目的,作为多元醇(d)可以使用这样的化合物,其具有至少两个异氰酸酯反应性基团并且分子量为至少350、优选至少400g/mol、并且更优选至少500g/mol。存在的异氰酸酯反应性基团可为下述基团:如OH-、SH-、NH-、和CH-酸基团。所述多元醇优选基本上具有OH基,更优选只有OH基作为异氰酸酯反应性基团。在一个优选的实施方案中,多元醇具有至少40%,优选至少60%,更优选至少80%,尤其是至少95%的仲OH基团,基于异氰酸酯反应性基团的数目计。

[0048] 作为多元醇(d),例如可使用在聚氨酯化学中已知的聚醚、聚碳酸酯多元醇或聚酯。优选使用的多元醇为这样的聚醚醇和/或聚酯醇,其数均分子量在350至12000之间,优选400至6000,更特别的是500至小于3000,以及其优选平均表观官能度(nominal functionality)为2至6,优选2至3。本文中数均分子量通常根据DIN 53240测定OH数目然后根据公式 $M_n = F_n * 1000 * 56.1 / OH$ 数进行计算而获得,其中所用官能度为表观官能度。

[0049] 多元醇(d)的使用是任选的。优选使用多元醇(d)。在这种情况下,基于组分(c)、(d)和(e)的总重量计,多元醇(d)的比例优选10至90重量%,更优选40至85重量%,尤其是60至80重量%。

[0050] 通常使用具有2至8个异氰酸酯反应性氢原子的聚醚醇和/或聚酯醇。这些化合物的OH数目通常设定于30至850mg KOH/g范围内,优选50至600mg KOH/g区间内。

[0051] 聚醚醇可通过已知的方法获得,例如通过在催化剂存在下,环氧烷在添加至少一种起始物分子的情况下进行阴离子聚合,所述起始物分子含有键合形式的2至8、优选2至6、并且更优选2至4个反应性氢原子。所用催化剂可为碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠或氢氧化钾;或碱金属醇盐,如甲醇钠、乙醇钠或乙醇钾或异丙醇钾;或者,在阳离子聚合的情况下,可使用路易斯酸如五氯化锑、醚合三氟化硼或漂白剂作为催化剂。另外作为催化剂还可使用双金属氰化物,也称为DMC催化剂。对于羟基数>200mg KOH/g的聚醚醇,例如所用的催化剂也可叔胺,例如咪唑,这种多元醇记载于例如WO 2011/107367中。

[0052] 作为环氧烷,优选使用一种或多种在亚烷基团中具有2至4个碳原子的化合物,例如四氢呋喃、1,2-环氧丙烷、或1,2-和/或2,3-环氧丁烷,其可各自地单独使用或以混合物形式使用,并且优选1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷和/或2,3-环氧丁烷,尤其是1,2-环氧丙烷。

[0053] 可以想到的起始物分子的实例包括乙二醇、二甘醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、糖衍生物如蔗糖、己糖醇衍生物(如山梨糖醇)、甲胺、乙胺、异丙胺、丁胺、苄胺、苯胺、甲苯胺、甲苯二胺、萘胺、乙二胺、二亚乙基三胺、4,4'-亚甲基二苯胺、1,3-丙二胺、1,6-己二胺、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、以及其它二或多元醇或单或多官能胺。

[0054] 所用的聚酯醇通常通过具有1至12个碳原子的多官能醇与具有2至12个碳原子的多官能羧酸发生缩合来制备,其中所述多官能醇例如为乙二醇、二甘醇、丁二醇、三羟甲基丙烷、丙三醇或季戊四醇;多官能羧酸的实例为丁二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸

二酸、癸烷二羧酸、顺式丁烯二酸、反式丁烯二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、和萘二羧酸的异构体、或其酸酐。

[0055] 作为聚酯制备中的其它起始物质,可使用疏水性物质。所述疏水性物质为不溶于水的物质,其包含非极性有机基团以及具有至少一个反应性基团,其选自羟基、羧酸、羧酸酯或其混合物。疏水性物质的当量优选为130至1000g/mol。可以使用例如脂肪酸(如硬脂酸、油酸、棕榈酸、月桂酸或亚油酸),以及脂肪和油(例如,蓖麻油、玉米油、葵花籽油、大豆油、椰子油、橄榄油或妥尔油)。当聚酯包含疏水性物质时,在聚酯醇的总单体含量中疏水性物质的比例优选1至30mol%,更优选4至15mol%。

[0056] 所用的聚酯醇优选官能度为1.5至5,更优选1.8-3.5。

[0057] 对于特定的疏水性反应混合物的制备而言,例如,如果目的是为了防止水在长开放时间期间被浓缩,或者如果本发明的聚氨酯对于水解是要特别稳定的,则所用的多元醇也可包括羟基官能化疏水性化合物,例如来自脂肪化学的羟基官能化的化合物。

[0058] 可用的来自脂肪化学的一系列羟基官能化的化合物是已知的。实例为蓖麻油;羟基改性油,如葡萄籽油、黑coumene油、南瓜籽油、琉璃苣籽油、大豆油、小麦胚芽油、菜籽油、葵花籽油、花生油、杏仁油、阿月浑子仁油、扁桃仁油、橄榄油、澳洲坚果油、鳄梨油、沙棘油、芝麻油、榛子油、月见草油、蔷薇油、大麻油、蓟油、核桃油;羟基改性的脂肪酸酯,其基于肉豆蔻脑酸、棕榈油酸、油酸、11-十八碳烯酸、岩芹酸、顺9-二十碳烯酸、芥酸、神经酸、亚油酸、亚麻酸、十八碳四烯酸、花生四烯酸、二十碳五烯酸、4,7,11-二十二碳三烯-18-炔酸、二十二碳六烯酸(cervonic acid)。本文中优选使用蓖麻油及其与环氧烷或酮-甲醛树脂反应的产物。蓖麻油与环氧烷或酮-甲醛树脂反应的产物被Bayer AG以**Desmophen®** 1150名称出售。

[0059] 优选使用的另一类脂肪化学多元醇可通过下述反应来获得:在醇的同时反应下,环氧化脂肪酸酯进行开环,以及任选地,随后进行其他酯交换反应。羟基在油和脂肪中的纳入通过下述方式实现:首先是存在于这些产品中的烯烃双键的环氧化作用,然后将得到的环氧基团与单或多元醇反应。这样由环氧环、羟基基团或多官能醇产生了具有更高数目的OH基团的结构。由于油和脂肪通常是丙三醇酯,因此在上述反应期间,平行酯交换反应也在额外地进行。由此获得的化合物优选分子量在500至1500g/mol范围内。这种类型的产品例如可以商品名**Sovermole®**购自BASF。

[0060] 本发明的一个尤其优选的实施方案使用蓖麻油作为多元醇(d),更优选仅使用蓖麻油。

[0061] 也可以使用如在W0 2013/127647和W0 2013/110512中所记载的聚醚醇/聚酯醇混合多元醇作为多元醇。

[0062] 为了改变机械性能(例如硬度),增链剂、交联剂或任选的其混合物的添加被证明是有利的。在本发明的复合物的制备中,可使用增链剂(e)。但是,同时,还可以不使用增链剂(e)。

[0063] 当使用低分子量的增链剂和/或交联剂(e)时,可以使用聚氨酯生产范围中已知的增链剂。优选具有至少两个异氰酸酯反应性基团的低分子量化合物以及使用的分子量低于500g/mol,更优选为60至低于400g/mol,尤其是60至低于350g/mol。这些含有率(content

rates)的实例包括具有2至14个、优选2至10个碳原子的脂族、脂环族和/或芳脂族或芳族二醇,例如乙二醇,1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇,1,10-癸二醇与双(2-羟乙基)氢醌,1,2-、1,3-、1,4-二羟基环己烷,二甘醇,二丙二醇,三丙二醇;三醇,例如1,2,4-、1,3,5-三羟基环己烷,丙三醇和三羟甲基丙烷;以及低分子量的含有羟基的聚环氧烷,其基于环氧乙烷和/或基于1,2-环氧丙烷以及基于上述作为起始物分子的二醇和/或三醇。其它可能的低分子量增链剂和/或交联剂在例如“Kunststoffhandbuch, volume 7, Polyurethane”, Carl Hanser Verlag, 第3版1993, 3.2和3.3.2节中说明。优选不使用增链剂。

[0064] 作为填充剂或其它添加剂(f)可以使用常用的填充剂以及其它助剂,例如用于吸附水的添加剂、阻燃剂、水解抑制剂、抗氧化剂、以及内脱模剂。这些物质在例如“Kunststoffhandbuch, volume 7, Polyurethane”, Carl Hanser Verlag, 第3版1993, 第3.4.4节以及3.4.6至3.4.11节中描述。

[0065] 填充剂,特别是具有增强活性的填充剂为本身已知的常用有机和无机填充剂、增强剂等。单独的实例包括:无机填充剂例如硅酸盐矿物质,实例为细磨石英岩、层状硅酸盐如叶蛇纹石、蛇纹石、角闪石、闪石、贵橄榄石、和滑石;金属氧化物,如高岭土、氧化铝、氧化钛和氧化铁;金属盐如白垩、重晶石和无机颜料,如硫化镉、硫化锌;以及玻璃等。优选的是使用高岭土(中国粘土)、细磨石英岩、硅酸铝、以及硫酸钡和硅酸铝的共沉淀物、以及纤维形式的天然和合成的矿物质,如硅灰石、各种长度的金属纤维和玻璃纤维,可任选地将其设定尺寸。可考虑的有机填充剂的实例包括:木炭、三聚氰胺、树脂、环戊二烯树脂、以及接枝聚合物,以及纤维素纤维、聚酰胺、聚丙烯腈、聚氨酯和基于芳族和/或脂族二羧酸酯的聚酯纤维,并且特别是碳纤维。

[0066] 优选用作填充剂的物质是平均粒径为0.1至500、更优选1至100并且尤其是1至10 μ m的那些物质。在非球形粒子的情况下,本文中的直径指的是其在空间中沿最短轴线的长度。在非球形粒子的情况下,例如纤维(如玻璃纤维)在空间中沿最长轴线的长度优选小于500 μ m,更优选小于300 μ m。优选玻璃纤维或细磨石英岩用作填充剂。此外,还可使用交联填充剂作为填充剂,实例为织造织物毡,如玻璃纤维毡、碳纤维毡或天然纤维毡。在本发明的上下文中,这些填充剂定义为增强剂。

[0067] 无机和有机填充剂可以单独使用或作为混合物使用,并且基于组分(a)至(e)的重量计,以0.5至30重量%、优选1至20重量%的量有利地掺入到反应混合物中。

[0068] 用于吸附水的添加剂为优选硅铝酸盐,其选自硅铝酸钠、硅铝酸钾、硅铝酸钙、硅铝酸铯、硅铝酸钡、硅铝酸镁和硅铝酸镱;磷酸铝钠;磷酸铝钾;磷酸铝钙;及其混合物。特别优选将硅铝酸钠、硅铝酸钾和硅铝酸钙的混合物用于作为载体物质的蓖麻油中。

[0069] 用于吸收水的添加剂优选平均粒度不大于200 μ m,更优选不大于150 μ m,并且尤其是不大于100 μ m。本发明用用于吸收水的添加剂的孔径大小优选2至5埃。除了用于吸附水的无机添加剂,还可以使用已知的用于吸附水的有机添加剂,例如原甲酸酯,如原甲酸三异丙酯。

[0070] 如果加入了用于吸收水的添加剂,优选添加的量大于1重量份,更优选在1.2至2重量份范围内,基于多异氰酸酯体系的总重量计。

[0071] 在生产聚氨酯泡沫过程中,可使用在聚氨酯化学中常用的化学和/或物理发泡剂来代替除水剂。化学发泡剂应理解为与异氰酸酯反应形成气态产物的化合物,例如水或甲

酸。物理发泡剂应理解为存在于聚氨酯生产成分中的溶液或乳液中的化合物,并且其能在聚氨酯形成的条件下汽化。它们为,例如,烃类;卤代烃类;以及其它化合物例如全氟化烷烃如全氟己烷、氢氟氯烃;和醚、酯、酮、缩醛或其混合物;实例为具有4至8个碳原子的(环)脂族烃、或氢氟烃,例如来自Solvay Fluorides LLC的 **Solkane®** 365mfc。优选不添加发泡剂。

[0072] 作为阻燃剂,通常可使用现有技术中已知的阻燃剂。合适的阻燃剂的实例为溴化醚(Ixol B 251);溴化醇,例如二溴新戊醇、三溴新戊醇和PHT-4二醇;以及例如氯化磷酸酯,例如,三(2-氯乙基)磷酸酯、三(2-氯异丙基)磷酸酯(TCPP)、三(1,3-二氯异丙基)磷酸酯、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯和四(2-氯乙基)亚乙基二磷酸酯;或其混合物。

[0073] 除了已经提到的卤素取代的磷酸酯以外,还可以使用无机阻燃剂,例如红磷,包含红磷的制剂、可膨胀石墨、氧化铝水合物、三氧化铋、氧化砷、多磷酸铵和硫酸钙、或氰脲酸衍生物例如三聚氰胺、或至少两种阻燃剂的混合物例如多磷酸铵和三聚氰胺、以及任选地淀粉,或使根据本发明生产的聚氨酯泡沫呈现硬质的阻燃剂。

[0074] 作为其它液体的无卤素阻燃剂,可使用乙膦酸二乙酯(DEEP)、磷酸三乙酯(TEP)、丙基膦酸二甲酯(DMPP)、磷酸二苯基甲苯酯(DPC) (diphenyl cresyl phosphate),等。

[0075] 为了本发明的目的,使用阻燃剂的量优选0至60重量%,更优选5至50重量%,尤其是5至40重量%,基于组分(b)至(e)的总重量计。

[0076] 作为内脱模剂,可使用在聚氨酯生产中常用的所有脱模剂,实例为二胺溶液中的金属盐(如硬脂酸锌),以及聚亚异丁基丁二酸的衍生物。

[0077] 本发明的聚氨酯体系优选具有小于0.5重量%、更优选小于0.3重量%的水,基于组分(b)至(e)的总重量计。

[0078] 本发明的聚氨酯通过下述方式制备:混合组分(a)至(c)以及任选的(d)至(f)以得到反应混合物,并且使反应混合物进行充分反应以得到聚氨酯。为了本发明的目的,组分(a)至(f)的混合物指的是转化率小于90%的反应混合物,基于异氰酸酯基团计。

[0079] 单个组分可以已经被预混合。因此,例如,如果组分(b)不含异氰酸酯反应性基团,多异氰酸酯(a)可以与通过将碱金属盐或碱土金属盐引入到包含氨基甲酸酯基团的化合物(b)中而获得的混合物进行预混合。类似地,组分(c)、(d)、(e)和(f)可以预混合。当组分(b)不含异氰酸酯基团时,组分(b)也可以添加到上述混合物中。

[0080] 在25℃下,本发明的反应混合物具有长的开放时间,例如大于60min,优选大于90min,并且更优选大于120min。如上所述,此开放时间通过粘度的增加来测定。当温度上升到高于70℃、优选为高于80℃至200℃、更优选为90℃至150℃的温度时,本发明的反应混合物在例如小于50分钟内、优选在小于30分钟内、更优选在小于10分钟内、并且尤其是在小于5分钟内迅速固化。为了本发明的目的,本发明的反应混合物的固化应当理解为使初始粘度增加到初始粘度的10倍。本文中在25℃下的开放时间与130℃下的开放时间的差值优选至少40分钟,更优选至少一小时,并且非常优选至少2小时。

[0081] 用于本发明的方法的异氰酸酯指数可在宽范围内变化,例如40至10000,优选50至10000。尤其是对于相对低硬度的产品,例如,所述指数可在90至400范围内,优选95至300,以及尤其是对于那些硬质产品,其为大于400,例如401至2000,更优选450至1500,尤其是450至1000。以这种方式,可以影响材料性质。用于本发明目的的异氰酸酯指数为异氰酸酯

基团与异氰酸酯反应性基团的化学计量比乘以100。异氰酸酯反应性基团为存在于反应混合物中的所有异氰酸酯反应性基团,包括化学发泡剂和具有环氧基团的化合物中的那些,但不包括异氰酸酯基团本身。

[0082] 对于本发明的方法,优选获得密实材料,即不添加发泡剂。此处不包含少量的发泡剂,例如少量的水,其以大气湿度在生产过程中通过冷凝进入反应混合物或起始组分中。密实聚氨酯为基本上没有内含气体的聚氨酯。密实聚氨酯的密度优选大于 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$,更优选大于 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 以及,尤其是大于 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0083] 本发明的聚氨酯能够用作在制备过程中希望反应混合物的长开放时间和快速固化的所有类型的聚氨酯。当需要所得的聚氨酯具有特定的温度稳定性和阻燃性时,选择的异氰酸酯指数为大于150,更优选大于400。本发明的聚氨酯具有尤其高的玻璃化转变温度。还可以生产透明的聚氨酯。本发明的方法优选用于生产纤维复合部件。为了这个目的,将常规的纤维(例如玻璃纤维或碳纤维、尤其是纤维毡)用反应混合物润湿。本发明的反应混合物还可以用于生产蜂窝式复合材料,例如汽车结构中的门元件。所述反应混合物还可用在真空注入过程中以产生结构夹层部件,如汽车外部镶板或风能装置的叶片。其它用途的实例包括拉挤成型、纤维缠绕技术以及希望聚合物组分的长开放时间和快速固化的所有应用。这些制品可在常规模具,优选可加热模具中通过常规方法来制造。

[0084] 优选地,除了用于组分(b)的碱金属盐或碱土金属盐以外,没有其它化合物用在本发明的方法中来促进异氰酸酯-多元醇反应,并且尤其是不使用基于具有叔胺基团的化合物的常规聚氨酯催化剂。值得注意的是本发明的聚氨酯具有优异的机械性能,其可以在宽范围内变化。

[0085] 本发明的另一目的是通过本发明的方法得到的聚氨酯,以及本发明的聚氨酯的如下用途:用于生产多种复合材料,例如在树脂传递成型(RTM)、树脂注塑成型(RIM)或结构反应注塑成型(SRIM)中,以生产例如交通工具车身部件、门框或窗框、或蜂窝式增强部件;在真空辅助树脂浸渍中以生产例如车辆或风力装置的结构部件;在单丝缠绕中以生产例如压力稳定的容器或罐;在离心铸造中以生产例如管道和管道涂层;以及在拉挤成型中以生产例如门和窗型材、用于车辆、风力装置、天线或引线的纤维增强部件和用于混凝土的增强杆。本发明的聚氨酯还可以用于生产例如片状成型复合体(SMC)或块状成型复合体(BMC)的半固化片。根据本发明用所述聚氨酯生产的复合材料还可以用于例如高件数速率(high-piece-rate)生产车辆用部件,火车、飞机和宇航的部件,海洋应用,风力装置,结构件,胶粘剂,包装,包封材料以及绝缘体。本发明的聚氨酯还可以在不具有纤维增强作用下用作纯铸塑材料,例如,用作胶黏剂或管面涂层的涂料。通过本发明方法生产的聚氨酯优选用于生产交通工具车身部件,例如保险杠、挡泥板或车顶部分。

[0086] 以下将参考实施例对本发明进行说明:

[0087] 起始物质:

[0088] 多元醇1蓖麻油;

[0089] 多元醇2丙三醇起始的聚环氧丙烷,官能度=3, $\text{OHN}=400\text{mgKOH/g}$;

[0090] 多元醇3基于己二酸的聚酯,官能度=2, $\text{OHN}=56\text{mg KOH/g}$;

[0091] GDE 1三羟甲基丙烷三缩水甘油醚;

[0092] GDE 2基于双酚A的二缩水甘油醚,例如来自Huntsman的Araldite GY 250;

[0093] ZM1原甲酸三异丙酯

[0094] ZM 2乙醇和Iso 1组成的反应产物

[0095] ZM3Iso 1与数均分子量为500g/mol的单官能聚环氧乙烷组成的反应产物,作为来自BASF的商品名“**Pluriol®**A 500E”获得。

[0096] Kat 1LiCl和ZM3的混合物,0.50当量的LiCl,基于ZM3中的氨基甲酸酯键的数目计;

[0097] Kat 2LiBr和ZM2的混合物,0.65当量的LiBr,基于ZM2中的氨基甲酸酯键的数目计;

[0098] Kat 3MgCl₂和ZM2的混合物,0.65当量的MgCl₂,基于ZM2中的氨基甲酸酯键的数目计;

[0099] Kat 4饱和LiCl的乙醇溶液,根据Knovel Critical Tables (第2版)的计算浓度为0.67mol/L;

[0100] Kat 5LiCl和脲预聚物的非本发明混合物,由Jeffamin M600与Iso 1以及0.50当量的LiCl反应制得,基于预聚物中脲键的数目计,如W010121898中的相应描述。

[0101] Iso 1碳二亚胺改性的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),例如来自BASF的“Lupranat MM 103”,NCO含量29.5%;

[0102] Iso 2具有更高级多环同系物的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),例如来自BASF的“**Lupranat®**M20”,NCO含量31.5%;

[0103] Iso 3通过将二苯基甲烷二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯的更高级多环同系物、以及聚醚醇反应得到的预聚物,官能度2.4,NCO含量为28.5%(来自BASF的**Lupranat®**MP 105)。

[0104] 制备ZM 2和3:将单醇加入到玻璃烧瓶中,并在磁力搅拌器的剧烈搅拌下加入异氰酸酯。在合成中始终用温度传感器监测温度。然后加热至70℃直到反应开始。如果反应自身温度升高,则用冰浴冷却;如果反应相当缓慢,则将温度进一步升高到90℃,并继续搅拌30分钟。反应结束后,将反应混合物冷却至室温。所用单醇的分子量决定产品为固体或粘性油。

[0105] Kat 1-3的制备:分别将ZM 2或3与相应量的LiCl乙醇溶液混合,并且将所述混合物加热至70℃并在此温度下搅拌30分钟。接着将反应混合物冷却并在旋转蒸发仪中蒸出过量的乙醇。所用ZM的分子量决定产品为固体或粘性油。

[0106] 根据表1,在室温下,将指定的组分1和2以指定的重量比在Speedmixer中在1950rpm下混合1分钟。然后将来自组分1和2的具有指数700的总混合物在室温下混合,并在Speedmixer中在1950rpm下搅拌1分钟。之后,在25℃和130℃下,使用Shyodu Gel timer (100型、版本2012)测定胶凝时间。

[0107] 表1

[0108]

组分 1				组分 2			指数	开放时间	
多元醇 1	GDE 1	Kat 1	Iso 1	Iso 1	Kat 1	GDE 1		RT	130°C
16.31	3.84	-	-	79.45	0.4	-	700	若干小时	< 10 min
16.31	-	-	-	79.45	0.4	3.84	700	若干小时	< 10 min
16.31	-	-	-	79.45	0.4	3.84	700	若干小时	< 10 min
16.31	3.84	-	-	79.45	0.4	-	700	若干小时	< 10 min
16.31	-	0.4	-	79.45	-	3.84	700	若干小时	< 10 min
16.31	-	-	79.45	-	0.4	3.84	700	若干小时	< 10 min
16.31	-	0.4	-	79.45	-	3.84	700	若干小时	< 10 min
16.31	-	-	79.45	-	0.4	3.84	700	若干小时	< 10 min
16.31	3.84	0.4	-	79.45	-	-	700	若干小时	< 10 min
16.31	-	0.4	79.45	-	-	3.84	700	若干小时	< 10 min
16.31	3.84	0.4	-	79.45	-	-	700	若干小时	< 10 min
16.31	-	0.4	79.45	-	-	3.84	700	若干小时	< 10 min
16.31	3.84	0.4	79.45	-	-	-	700	若干小时	< 10 min
16.31	3.84	-	79.45	-	0.4	-	700	若干小时	< 10 min
16.31	3.84	0.4	79.45	-	-	-	700	若干小时	< 10 min

[0109] 表1表明在本发明混合物 (b) 的添加中的混合顺序可发生于组分1中和组分2中, 不影响可能的反应, 所述混合物 (b) 通过将碱金属盐或碱土金属盐引入到包含氨基甲酸酯基团的化合物中而获得。

[0110] 根据表2, 在室温下, 将所述的组分以所述的重量比在Speedmixer中1950rpm下混合1分钟。然后, 使用Shyodu Gel timer (100型、版本2012) 测定胶凝时间。除非另外说明, 所述数据指重量份。“开放时间差”表示在室温下和在130°C下的开放时间的时间差。

[0111] 表2

[0112]

	对比 1	对比 2	对比 3	对比 4	对比 5	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3
多元醇 1	77.0	77.0	77.0	100.0	77.0	77.0	77.0	77.0
多元醇 2								
多元醇 3								
GDE 1	20.0	20.0	20.0		20.0	20.0	20.0	20.0
GDE 2								
ZM1	3.0	3.0	3.0		3.0	3.0	3.0	3.0
Kat 1						0.5		
Σ A 组分	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.5	100.0	100.0
ZM 2		5.0						
Kat 1				0.5			0.5	0.5

[0113]

Kat 2								
Kat 3								
Kat 4			2.3					
Kat 5					0.5			
Iso 1		95.0	97.7	99.5	99.5	100.0	99.5	99.5
Iso 2								
Iso 3	100.0							
Σ B comp.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
指数	420	410	420	500	500	40	100	500
混合比	100:24 5	100:24 3	100:242	100:515	100:32 7	100:2 4	100:5 7	100:28 3
开放时间 (RT)	几乎没有反应, 几小时内粘度增加	几乎没有反应, 几小时内粘度增加	1 min	几乎没有反应, 几小时内粘度增加	超过 1 周	超过 1 周	若干小时	超过 1 周
开放时间 (130°C)	几乎没有反应, 几小时内粘度增加	几乎没有反应, 几小时内粘度增加	1 min	几乎没有反应, 几小时内粘度增加	20 min	10 min	3 min	6 min
开放时间差	无法测量	无法测量	无法测量	无法测量	超过 1 周	超过 1 周	若干小时	超过 1 周

[0114] 续表2

[0115]

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
多元醇 1	77.0	77.0	77.0	77.0		77.0		
多元醇 2					79.0			
多元醇 3							77.0	
GDE 1	20.0	20.0	20.0	20.0	21.0		20.0	100.0
GDE 2						20.0		
ZM1	3.0	3.0	3.0	3.0		3.0	3.0	
Σ A comp.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
ZM 2								
Kat 1	0.5				0.5	0.5	0.5	0.5

[0116]

Kat 2			5.0					
Kat 3				5.0				
Kat 4		0.5						
Iso 1	99.5		95.0	95.0	99.5	99.5	99.5	99.5
Iso 2								
Iso 3		99.5						
Σ B comp.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
指数	1700	410	410	410	500	500	700	500
混合比	100:962	100:293	100:307	100:307	100:312	100:265	100:263	100:1102
开放时间 (RT)	超过 1 周	20 min	若干小时	若干小时	若干小时	若干小时	若干小时	若干小时
开放时间 (130 °C)	10 min	2 min	10 min	40 min	10 min	10 min	10 min	10 min
开放时间差	超过 1 周	18 min	若干小时	若干小时	若干小时	若干小时	若干小时	若干小时

[0117] 表2表明在不添加本发明的混合物 (b) 时, 室温下观察到没有反应或没有延迟反应, 所述本发明的混合物 (b) 通过将碱金属盐或碱土金属盐引入到包含氨基甲酸酯基团的化合物中来获得。在不添加催化剂时, 所述反应不会启动 (对比实验1和2)。在添加氯化锂时, 室温下和130℃下的开放时间为约一分钟 (对比3); 没有延迟反应。不含缩水甘油醚时, 同样观察到没有充分的反应 (对比4)。如果使用相对于源自盐的阳离子或阴离子具有二配基行为的结构——这种结构的实例为脲 (-NH-CO-NH-) 例如来自W010121898的非本发明的 kat 5, 则可以得到与实施例3相比具有较长室温 (RT) 开放时间和130℃下相对缓慢固化的体系 (对比实验5 (也为6), 实施例3用于对比, 二者均具有500的指数)。实例1至11表明对于不同的异氰酸酯指数和不同的具有异氰酸酯基团的化合物、以及不同的碱金属或碱土金属盐, 在室温下可以得到长开放时间, 同时在130℃下实现快速固化。在本文中, 用以形成环氧化合物的充足的氨基甲酸酯基团的存在同样是必需的 (实施例5)。

[0118] 表3a描述了通过不同指数的本发明混合物 (b) 制备的混合物。表3b描述了多种其它混合物, 其中不仅指数不同, 而且组分的混合比例也不同。

[0119] 为了这个目的, 在室温下, 将所述的组分以所述的比例在Speedmixer中在1950rpm下混合1分钟。然后将混合物引入到铝模具 (顶部开口, 并且尺寸为30x 20x 0.2cm) 中, 并且在烘箱中在130℃下反应。表3a和b中的物理性质根据表3中所报道的标准进行测定。

[0120] 表3a

[0121]

		实施例 11	实施例 12	实施例 1 [表 1]	实施例 13	实施例 14	实施例 2 [表 2]
多元醇 1		77	77	77	77	77	77
GDE1		20	20	20	20	20	20
ZM1		3	3	3	3	3	3
Σ A comp.		100	100	100	100	100	100
Iso 1		99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
Kat 1		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Σ B comp.		100	100	100	100	100	100
指数		50	90	100	150	250	500
混合比		100 : 28	100:51	100:57	100:85	100:142	100:283
硬度	DIN 53505	26 A	52 A	67 A	82 A	77 D	87 D
抗拉强度 [MPa]	DIN EN ISO 527	无法测量	8.6	16.3	26.7	61.7	无法测量
断裂伸长 率 [%]	DIN EN ISO 527	无法测量	104	85	53	9	无法测量
弹性模数 [MPa]	DIN EN ISO 527	无法测量	20	13.9	267	1158	无法测量
抗撕扯性 [N/mm]	DIN ISO 34-1b B(b)	2.1	6.6	24.4	51.2	19.2	无法测量

[0122] 表3b

[0123]

		实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19
多元醇 1		79	79	79	79	79
GDE1		21	21	21	21	21
ZM1		0	0	0	0	0
Σ A comp.		100	100	100	100	100
Iso 1		95	95	95	95	95
Iso 2		0	0	0	0	0
Kat 1		5	5	5	5	5
Σ B comp.		100	100	100	100	100
指数		50	90	100	150	250

[0124]

混合比		100:34	100:59	100:65	100:98	100:164
硬度	DIN 53505	22A	86D/35A	92D/44A	72 D	75 D
抗拉强度 [MPa]	DIN EN ISO 527	无法测量	11.2	12.7	39	42
断裂伸长率 [%]	DIN EN ISO 527	无法测量	80	55	8	3
弹性模数[MPa]	DIN EN ISO 527	无法测量	24.9	34.8	1085.4	1440.5
抗撕扯性[N/mm]	DIN ISO 34-1b B(b)	1.3	26.8	36.6	43.2	18.8

[0125] 续表3b

[0126]

	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26
多元醇 1	77	77	77	77	77	77	77
GDE1	20	20	20	20	20	20	20
ZM1	3	3	3	3	3	3	3
Σ A comp.	100	100	100	100	100	100	100
Iso 1	0	0	0	0	0	0	0
Iso 2	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
Kat 1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Σ B comp.	100	100	100	100	100	100	100
指数	260	365	470	575	680	1500	1700
混合比	100:178	100:248	100:319	100:390	100:461	100:1018	100:1154
硬度	78 D	81 D	82 D	85 D	85 D	85 D	85 D
抗拉强度 [MPa]	43.3	56.5	69.9	76.4	80.7	6.7	7.1
断裂伸长率 [%]	7	7	5	5	5	0	0
弹性模数[MPa]	1535	2027	2664	2997	3139	2417	2619.7
抗撕扯性 [N/mm]	无法测量	无法测量	无法测量	无法测量	无法测量	无法测量	无法测量