



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105199075 B

(45)授权公告日 2019.06.25

(21)申请号 201410326723.0

C08K 5/098(2006.01)

(22)申请日 2014.06.30

C08K 7/14(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 班会涛

申请公布号 CN 105199075 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

(72)发明人 孙国斌 吴非 陈湛 赵辉

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 邵长准 万雪松

(51)Int.Cl.

C08G 18/67(2006.01)

C08L 75/04(2006.01)

C08K 3/34(2006.01)

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

聚氨酯复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种聚氨酯复合材料的制备方法,所述方法包括步骤:I)制备聚氨酯预制模制体,所述聚氨酯预制模制体在使聚氨酯组合物中的异氰酸酯基团和异氰酸酯反应性基团发生加成反应的条件下制备;II)固化所述聚氨酯预制模制体从而制备所述聚氨酯复合材料,其中所述聚氨酯预制模制体在使其中的活性烯键发生自由基聚合反应而固化。本发明的方法具有较低的TVOC值以及良好的工艺性。

1. 一种聚氨酯复合材料的制备方法,所述方法包括步骤:

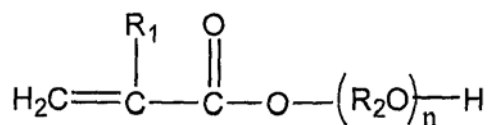
I) 制备聚氨酯预制模制体,所述聚氨酯预制模制体在使聚氨酯组合物中的异氰酸酯基团和异氰酸酯反应性基团发生加成反应的条件下制备,所述聚氨酯组合物包含:

A) 异氰酸酯组分,所述异氰酸酯组分包含一种或多种有机多异氰酸酯;

B) 异氰酸酯反应性组分,所述异氰酸酯反应性组分包含:

b1) 一种或多种有机一元醇和/或多元醇,所述有机一元醇和/或多元醇的羟值为10-400mg KOH/g,官能度为1-4,含量为15-85wt.%,基于所述异氰酸酯反应性组分的重量按100wt.%计;

b2) 一种或多种具有式(I)结构的化合物,所述式(I)结构的化合物的含量为15-85wt.%,基于所述异氰酸酯反应性组分的重量按100wt.%计;



I

其中,R₁选自氢、甲基或乙基;R₂选自具有2-6个碳原子的亚烷基、2,2-二(4-亚苯基)-丙烷、1,4-二(亚甲基)苯、1,3-二(亚甲基)苯、1,2-二(亚甲基)苯;n为选自1-6的整数;

C) 增强材料;和

D) 自由基反应引发剂。

II) 固化所述聚氨酯预制模制体从而制备所述聚氨酯复合材料,其中所述聚氨酯预制模制体在使其中的活性烯键发生自由基聚合反应而固化。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述固化步骤在50-300℃的温度和0.1-50Mpa的压力下进行。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中b1) 与b2) 的含量比为30:70至70:30。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述聚氨酯组合物制备的聚氨酯复合材料的TVOC值低于1000,根据标准VDA-277测定。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述b2) 组分选自:甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯或其组合。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机一元醇和/或多元醇的分子量为350-10000。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的方法,所述聚氨酯预制模制体被制备成片状、条状、带状或团状,再用于所述的固化步骤II)。

8. 一种聚氨酯复合材料,所述聚氨酯复合材料通过权利要求1-7中任一项所述的方法制备。

9. 根据权利要求8所述的聚氨酯复合材料,所述聚氨酯复合材料选自:机动车挡泥板、机动车车灯罩、机动车仪表盘、机动车车棚硬顶、机动车车门、机动车骨架、机动车车身壳体、机动车散热器栅板、机动车大灯反光板、机动车导流罩、机动车散热器面罩或托架、机动车车护板、机动车阻流板、机动车遮阳罩、机动车前后保险杠、机动车引擎盖,机动车行李箱后举升门、机动车内饰件、发动机气门罩盖、发动机进气歧管、油箱底壳、机动车空滤器盖、

机动车导风罩、机动车齿轮室盖、进气管护板、机动车风扇叶片、机动车风扇、机动车导风圈、机动车加热器盖板、机动车水箱部件、机动车水轮涡轮、发动机隔音板、机动车车门把手、水箱、浴缸、整体浴室、地板、防水盘、坐便器、净水槽、电器罩壳、绝缘子、印刷电路板、电器电缆分配槽、电话亭框架、高速公路防眩板和非防撞立柱、公路隔离墩、电缆支架、光缆交接箱箱体、多媒体箱体、配电箱、电缆分支箱、交通信号控制箱、计量仪表外壳及其内部零件、通信设备外壳及其内部零件、天线罩、铁路车辆窗框、火车卫生间组件。

聚氨酯复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明一方面涉及一种聚氨酯复合材料的制备方法,具体地涉及通过聚氨酯组合物以片状模塑或团状模塑工艺制备聚氨酯复合材料的方法,其中所述聚氨酯组合物包含有机异氰酸酯、有机多元醇、(甲基)丙烯酸羟烷基酯。本发明另一方面涉及一种聚氨酯复合材料,所述复合材料通过上述方法制备。

背景技术

[0002] 聚氨酯树脂基体是一类高交联密度的热固性高分子材料,其可以用于制备聚氨酯复合材料。与传统的饱和树脂以及乙烯基酯树脂体系相比,聚氨酯树脂具有优异的耐疲劳性和耐化学腐蚀性、良好的冲击韧性、不含有苯乙烯、低收缩率等特点,因此越来越多地被用于复合材料领域中。

[0003] 现有模压成型工艺所采用的饱和聚酯树脂或乙烯基树脂由于阻聚剂的加入可以使它们的模压料在25℃下储存至少3个月,而聚氨酯树脂由于其异氰酸酯组分活性太高,一旦其与多元醇组分混合均匀,将会很快发生反应,在几秒钟至数小时内凝胶、固化,使聚氨酯模压料失去流动性或是变得很硬,不便裁剪,也不利于将其铺放在有一定形状的模具中压制形状比较复杂的制品,从而不能进行模压成型。因此按照现有方法制备的聚氨酯模压料储存周期通常不会超过24小时,这大大限制了聚氨酯复合材料在模压工艺中的应用。

[0004] 另外,在使用饱和聚酯树脂或乙烯基树脂的模压成型工艺中,需要使用了大量的含有乙烯基的反应性小分子单体,例如苯乙烯、二苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯,在模压成型后,这些小分子单体仍会有大量残余,从而成为VOC(挥发性有机化合物)的来源,使这些复合材料的TVOC(Total Volatile Organic Compounds,总挥发性有机化合物量)值偏高,产生污染,危害使用者健康。

[0005] CN1327456A公开了一种聚氨酯材料模制体及其制备方法,其中的聚氨酯组合物包含:一种含有不饱和键和可以与异氰酸酯反应的活性基团的组分,一种含有异氰酸酯基团的组分,披露了利用上述组分制备可自由基固化的模制体。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明一方面提供了一种聚氨酯复合材料的制备方法,所述方法包括步骤:

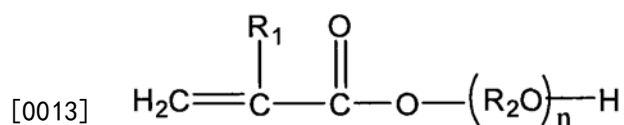
[0008] I) 制备聚氨酯预制模制体,所述聚氨酯预制模制体在使聚氨酯组合物中的异氰酸酯基团和异氰酸酯反应性基团发生加成反应的条件下制备,所述聚氨酯组合物包含:

[0009] A) 异氰酸酯组分,所述异氰酸酯组分包含一种或多种有机多异氰酸酯;

[0010] B) 异氰酸酯反应性组分,所述异氰酸酯反应性组分包含:

[0011] b1) 一种或多种有机多元醇,所述有机多元醇选为10-400mgKOH/g,官能度为1-4,含量为15-85wt.%,优选30-70%基于所述异氰酸酯反应性组分的重量按100wt.%计;

[0012] b2) 一种或多种具有式(I)结构的化合物,所述式(I)结构的化合物的含量为15-85wt.%计;



[0014] 其中, R_1 选自氢、甲基或乙基; R_2 选自具有2-6个碳原子的亚烷基、2,2-二(4-亚苯基)-丙烷、1,4-二(亚甲基)苯、1,3-二(亚甲基)苯、1,2-二(亚甲基)苯; n 为选自1-6的整数;

[0015] C) 增强材料;和

[0016] D) 自由基反应引发剂。

[0017] II) 固化所述聚氨酯预制模制体从而制备所述聚氨酯复合材料,其中所述聚氨酯预制模制体在使其中的活性烯键发生自由基聚合反应而固化。

[0018] 在本发明一些实施例中,所述固化步骤是通过在50-300℃的温度和0.1-50Mpa的压力下进行。

[0019] 在本发明另一些实施例中,b1)与b2)的含量比为30:70至70:30。

[0020] 在本发明又一些实施例中,所述具有聚氨酯组合物的TVOC值低于1000,根据标准VDA-277测定。

[0021] 在本发明还一些实施例中,所述b2)组分选自:甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯或其组合。

[0022] 在本发明还一些实施例中,所述有机多元醇的分子量为350-10000。

[0023] 在本发明还一些实施例中,所述聚氨酯预制模制体被制备成片状、条状、带状或团状,再用于所述的固化步骤II)。

[0024] 本发明还提供了一种聚氨酯复合材料,所述聚氨酯复合材料通过上述方法制备。在本发明一些实施例中,所述聚氨酯复合材料选自:机动车挡泥板、机动车车灯罩、机动车仪表盘、机动车车棚硬顶、机动车车门、机动车骨架、机动车车身壳体、机动车散热器栅板、机动车大灯反光板、机动车前端支架、机动车地板、机动车座椅骨架、机动车导流罩、机动车散热器面罩或托架、机动车车护板、机动车横梁、机动车阻流板、机动车遮阳罩、机动车前后保险杠、机动车引擎盖、机动车装饰板、机动车行李箱后举升门、机动车内饰件、发动机气门罩盖、发动机进气歧管、油箱底壳、机动车空滤器盖、机动车导风罩、机动车齿轮室盖、进气管护板、机动车风扇叶片、机动车风扇机动车导风圈、机动车加热器盖板、机动车水箱部件、机动车出水口外壳、机动车水轮涡轮、发动机隔音板、机动车车门把手、水箱、浴缸、整体浴室、地板、防水盘、坐便器、净水槽、电器罩壳、绝缘子、印刷电路板、电器电缆分配槽、电话亭框架、高速公路防眩板和非防撞立柱、公路隔离墩、电缆支架、光缆交接箱箱体、多媒体箱体、配电箱、电缆分支箱、交通信号控制箱、水表箱、计量仪表外壳及其内部零件、通信设备外壳及其内部零件、天线罩、铁路车辆窗框、火车卫生间组件。

具体实施方式

[0025] 本发明提供了一种聚氨酯复合材料的制备方法,所述方法包括步骤:

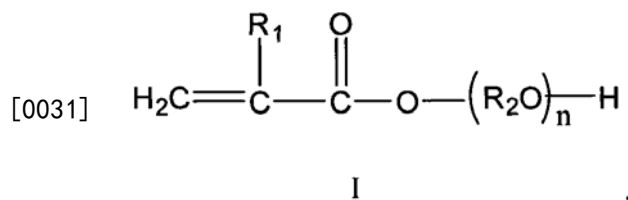
[0026] I) 制备聚氨酯预制模制体,所述聚氨酯预制模制体在使聚氨酯组合物中的异氰酸酯基团和异氰酸酯反应性基团发生加成反应的条件制备,所述聚氨酯组合物包含:

[0027] A) 异氰酸酯组分,所述异氰酸酯组分包含一种或多种有机多异氰酸酯;

[0028] B) 异氰酸酯反应性组分,所述异氰酸酯反应性组分包含:

[0029] b1) 一种或多种有机多元醇,所述有机多元醇选为10-400mgKOH/g,官能度为1-4,含量为15-85wt.%,优选30-70%基于所述异氰酸酯反应性组分的重量按100wt.%计;

[0030] b2) 一种或多种具有式(I)结构的化合物,所述式(I)结构的化合物的含量为15-85wt.%计;



[0032] 其中,R₁选自氢、甲基或乙基;R₂选自具有2-6个碳原子的亚烷基、2,2-二(4-亚苯基)-丙烷、1,4-二(亚甲基)苯、1,3-二(亚甲基)苯、1,2-二(亚甲基)苯;n为选自1-6的整数;

[0033] C) 增强材料;和

[0034] D) 自由基反应引发剂。

[0035] II) 固化所述聚氨酯预制模制体从而制备所述聚氨酯复合材料,其中所述聚氨酯预制模制体在使其中的活性烯键发生自由基聚合反应而固化。

[0036] 当用于本发明时,异氰酸酯反应性基团包括羟基或氨基,羟基可以是伯羟基、仲羟基或叔羟基,氨基可以是伯氨基、仲氨基或叔氨基。在本发明优选的实施例中,异氰酸酯反应性基团选自羟基,这些羟基由所述异氰酸酯反应性组分提供。本领域技术人员熟知使异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的反应性条件,例如可以使反应物在升高的温度下反应,所述反应温度优选不高于80℃。在一些实施例中,可以使用催化剂促进上述反应,所述催化剂可以是本领域中常用于催化异氰酸酯基团(NCO)与异氰酸酯反应性基团(例如羟基)反应的催化剂。合适的聚氨酯反应的催化剂优选但不限于胺类催化剂、有机金属催化剂、或它们的混合物。所述的胺类催化剂,优选但不限于三乙基胺、三丁基胺、三亚乙基二胺、N-乙基吗啉、N,N,N',N'-四甲基-乙二胺、五甲基二亚乙基-三胺、N,N-甲基苯胺、N,N-二甲基苯胺、或它们的混合物。所述的有机金属催化剂,优选但不限于有机锡类化合物,例如:乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡、月桂酸锡、二丁基氧化锡、二丁基二氯化锡、二丁基二乙酸锡、二丁基马来酸锡、二辛基二乙酸锡、或它们的混合物。所述催化剂的用量为0.001-10wt.%,基于异氰酸酯反应性组分的总重量按100wt.%计。

[0037] 当用于本发明时,活性烯键是指能发生自由基聚合反应的烯键,其不包括包含在芳环中的烯键。

[0038] 在本发明中,所述聚氨酯预制模制体是将聚氨酯组合物混合后的产物,其可以通过本领域已知的塑料加工方法,例如浇注、压制、轧制或挤压成所需的形状,再将该预制模制体固化以制备聚氨酯复合材料。在本发明一些优选的实施例中,所述形状可以为片状、条状、带状或团状。聚氨酯组合物在混合后,其中的异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团(例如羟基)就开始发生聚氨酯加成聚合反应,在固化步骤之前,加成聚合反应可以是部分完成或全部完成。在常温条件下,所述聚氨酯预制模制体内的活性烯键保持稳定,不会发生明显的自由基聚合反应。只有在一定的条件,例如加热,预制模制体内的大量的活性烯键才会发生自由基聚合反应,使所述聚氨酯预制模制体产生交联固化,得到聚氨酯复合材料。这

种烯键的稳定性保证了所述聚氨酯预制模制体的长期稳定性,有利于所述聚氨酯预制模制体储存和运输。

[0039] 在本发明的一些实施例中,聚氨酯预制模制体是具有至少30000mPa·s的粘度(25℃)或呈半固体状的混合物。在本发明另一些优选的实施例中,聚氨酯预制模制体可以在5-45℃的温度下存储超过24小时,优选超过30天,其物理和化学性质不发生明显的变化,并且仍然可以用于制备性能良好的聚氨酯复合材料。

[0040] 可用作本发明聚氨酯树脂组合物的组分A)的有机多异氰酸酯包括有机二异氰酸酯,其可以是已知用于制备聚氨酯的任何脂族、脂环族或芳族异氰酸酯。其实例包括但不限于:2,2'-、2,4-和4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯;单体型二苯基甲烷二异氰酸酯和具有更多环的二苯基甲烷二异氰酸酯同系物的混合物(聚合MDI);异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或其低聚物;甲苯二异氰酸酯(TDI),例如甲苯二异氰酸酯异构体如甲苯-2,4-或2,6-二异氰酸酯,或者其混合物;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;萘二异氰酸酯(NDI)或其混合物。

[0041] 在本发明实施例中,有机多异氰酸酯包括基于二苯基甲烷二异氰酸酯的异氰酸酯,尤其是包含聚合MDI的那些。有机多异氰酸酯的官能度优选为1.9-3.5,特别优选2.0-2.8。有机多异氰酸酯粘度优选为5-600mPas,特别优选10-300mPas,在25℃下根据DIN 53019-1-3测定。

[0042] 有机多异氰酸酯还可以以多异氰酸酯预聚物形式使用。这些多异氰酸酯预聚物可以通过使过量的上述有机多异氰酸酯与具有至少两个异氰酸酯反应性的基团的化合物在例如30-100℃,优选约80℃的温度下反应获得。本发明多异氰酸酯预聚物的NCO含量优选为12-33wt.%,特别优选20-32wt.%。本领域技术人员熟知具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物,例如在《塑料手册》第3.1章中的说明(“Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethanes”, Carl Hanser-Verlag, 第3版, 1993)。将该文献的全部内容以引用的方式合并入本文。

[0043] 本发明的聚氨酯组合物的异氰酸酯反应性组分B)还包含一种或多种有机多元醇b1),所述有机多元醇的分子量为350-10000,含量为15-85wt.%,优选为30-70wt.%,基于所述异氰酸酯反应性组分的重量按100wt.%计。所述有机多元醇的羟值为10-400mg KOH/g,优选为28-350mg KOH/g;官能度为1-4,优选为1.5-3,更优选为1.8-2.5;所述有机多元醇含量为15-85wt.%,优选为30-70wt.%,基于所述异氰酸酯反应性组分的重量按100wt.%计。

[0044] 所述有机多元醇可以为本领域中常用于制备聚氨酯的有机多元醇,包括但不限于:聚醚多元醇、聚醚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯二醇、植物油多元醇或其组合。

[0045] 所述聚醚多元醇可以通过已知的工艺过程制备,例如,在催化剂存在下,由烯烃氧化物与起始剂反应制得。所述的催化剂,优选但不限于碱性氢氧化物、碱性醇盐、五氯化锑、氟化硼合乙醚、或它们的混合物。所述的烯烃氧化物,优选但不限于四氢呋喃、环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、氧化苯乙烯、或它们的混合物,特别优选环氧乙烷和/或环氧丙烷。所述的起始剂,优选但不限于多羟基化合物或多胺基化合物,所述多羟基化合物,优选但不限于水、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二甘醇、三羟甲基丙烷、甘油、双酚A、双酚S或它们的混合物,所述多胺基化合物,优选但不限于乙二胺、丙二胺、丁二胺、

己二胺、二亚乙基三胺、甲苯二胺或它们的混合物。聚醚多元醇还可以为不饱和聚醚多元醇。

[0046] 所述聚醚碳酸酯多元醇也可以用于本发明,所述聚醚碳酸酯多元醇可以通过使用双金属氰化物催化剂使二氧化碳和环氧烷化物在包含活性氢的起始物上加成而制备。

[0047] 所述聚酯多元醇,由二元羧酸或二元羧酸酐与多元醇反应制得。所述的二元羧酸,优选但不限于含2-12个碳原子的脂肪族羧酸,所述含2-12个碳原子的脂肪族羧酸,优选但不限于丁二酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷基羧酸、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、邻苯二甲酸、异酞酸、对苯二酸、或它们的混合物。所述的二元羧酸酐,优选但不限于邻苯二甲酸酐、四氯苯酐、马来酸酐、或它们的混合物。所述的与二元羧酸或二元羧酸酐反应的多元醇,优选但不限于乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、1,3-甲基丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、1,10-癸二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、或它们的混合物。所述的聚酯多元醇,还包括由内酯制备的聚酯多元醇。所述由内酯制备的聚酯多元醇,优选但不限于, ϵ -己内酯。

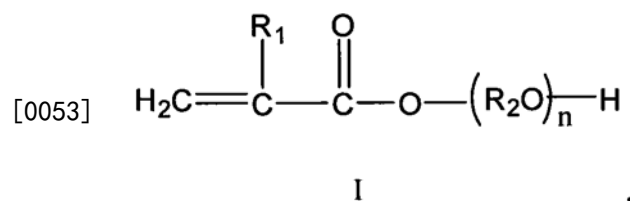
[0048] 所述的聚碳酸酯二醇,可以由二元醇与二烃基碳酸酯或二芳基碳酸酯或光气反应制得。所述的二元醇,优选但不限于1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二甘醇、三聚甲醛二醇、或它们的混合物。所述的二烃基碳酸酯或二芳基碳酸酯,优选但不限于二苯基碳酸酯。

[0049] 当用于本发明时,基于植物油的多元醇包括植物油、植物油多元醇或其改性产物。植物油是由不饱和脂肪酸和甘油制备的化合物或者是从植物的果实、种子、胚芽中提取油脂,优选但不限于花生油、豆油、亚麻油、蓖麻油、菜子油、棕榈油。所述植物油多元醇,是由一种或几种植物油起始的多元醇。合成植物油多元醇的起始剂包括但不限于大豆油、棕榈油、花生油、低芥酸菜子油和蓖麻油。植物油多元醇的起始剂可通过裂解、氧化或酯交换等工艺引入羟基,再通过本领域技术人员熟知的制备有机多元醇的工艺制备相应的植物油多元醇。

[0050] 本领域技术人员熟知羟值的测量方法,例如在Houben Weyl, Methoden der Organischen Chemie, vol. XIV/2 Makromolekulare Stoffe, p.17, Georg Thieme Verlag; Stuttgart 1963中所公开的。将该文献的全部内容以引用的方式合并入本文中。

[0051] 当用于本发明时,除非另外指明,有机多元醇的官能度、羟值均是指平均官能度和平均羟值。

[0052] 在本发明的实施例中,异氰酸酯反应性组分还包含一种或多种具有式(I)结构的化合物b2)



[0054] 其中, R_1 选自氢、甲基或乙基; R_2 选自具有2-6个碳原子的亚烷基; n 为选自1-6的整数。

[0055] 在本发明优选的实施例中, R_2 选自亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、1-甲基-1,2-亚乙基、2-甲基-1,2-亚乙基、1-乙基-1,2-亚乙基、2-乙基-1,2-亚乙基、1-甲基-1,3-亚丙

基、2-甲基-1,3-亚丙基、3-甲基-1,3-亚丙基、1-乙基-1,3-亚丙基、2-乙基-1,3-亚丙基、3-乙基-1,3-亚丙基、1-甲基-1,4-亚丁基、2-甲基-1,4-亚丁基、3-甲基-1,4-亚丁基和4-甲基-1,4-亚丁基、2,2-二(4-亚苯基)-丙烷、1,4-二亚甲基苯、1,3-二亚甲基苯、1,2-二亚甲基苯。

[0056] 在本发明优选的实施例中,所述b2)组分选自:甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丁酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯或其组合。

[0057] 式(I)化合物可以通过本领域常用的方法制备,例如可以通过(甲基)丙烯酸酐或(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酰卤化合物与 $\text{HO}-(\text{R}_2\text{O})_n-\text{H}$ 通过酯化反应制备,本领域技术人员熟知该制备方法,例如《聚氨酯原料及助剂手册》(刘益军,2005年4月1日出版)第三章、《聚氨酯弹性体》(刘厚钧,2012年8月出版)第二章中的说明,将该文献的全部内容以引用的方式合并入本文中。

[0058] 本发明的聚氨酯组合物还包含增强材料C)。在本发明的实施例中,增强材料选自纤维增强材料、碳纳米管、硬质颗粒填料或其组合,更优选地选自纤维增强材料。增强材料的重量含量为5-95wt.%,优选为30-85wt.%,基于聚氨酯复合材料的总重量按100wt.%计。

[0059] 当用于本发明时,纤维增强材料的形状和尺寸没有要求,例如其可以是连续纤维、短切纤维、通过粘合形成的纤维网或纤维织物。

[0060] 在本发明一些实施例中,纤维增强材料选自:玻璃纤维、碳纤维、聚酯纤维、天然纤维、芳香族聚酰胺纤维、尼龙纤维、玄武岩纤维、硼纤维、碳化硅纤维、石棉纤维、晶须、金属纤维或其组合。

[0061] 在本发明一些实施例中,所述填料选自:氢氧化铝、膨润土、粉煤灰、硅灰石、珍珠岩粉、漂珠、碳酸钙、滑石粉、云母粉、瓷土、气相白炭黑、可膨胀微球、硅藻土、火山灰、硫酸钡、硫酸钙、玻璃微球、石粉、木粉、木屑、竹粉、竹屑、稻粒、秸秆碎屑、高粱杆碎屑、石墨粉、金属粉末、热固性复合材料回收粉料、塑料颗粒或粉末或其组合。其中玻璃微球可以为实心的也可以为空心。

[0062] 在本发明的实施例中,聚氨酯组合物还包含D)自由基反应引发剂。本发明所用的自由基引发剂可加入异氰酸酯反应性组分或异氰酸酯组分或两个组分中都可以添加。这些引发剂包括但不限于过氧化物、过硫化物、过氧化碳酸酯、过氧化硼酸、偶氮化合物或者其它合适的可引发含烯键化合物固化的自由基引发剂,代表性的实例包括过氧化异丙基碳酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、过氧化-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化甲乙酮、异丙苯过氧化氢、过氧化二异丙苯等。

[0063] 自由基反应引发剂的含量通常为0.1-8wt.%,基于异氰酸酯反应性组分的总重量按100wt.%计。此外,可选地,还可以存在一种或多种促进剂,如钴化合物或胺类化合物。

[0064] 在本发明实施例中,自由基聚合反应是烯键的加成聚合反应,其中烯键可以是包含在b2)组分中的烯键,也可以是包含在b2)组分与有机多异氰酸酯反应中间产物中的烯键。

[0065] 在本发明的实施例中,上述聚氨酯组合物还可以包含助剂或添加剂,包括但不限于:填料、内脱模剂、阻燃剂、防烟剂、染料、颜料、抗静电剂、抗氧剂、UV稳定剂、稀释剂、消泡剂、偶联剂、表面润湿剂、流平剂、除水剂、催化剂、分子筛、触变剂、增塑剂、发泡剂、稳泡剂、

匀泡剂、自由基反应抑制剂或其组合,这些组分可以任选地包含于异氰酸酯组分A)和/或异氰酸酯反应性组分B)中。这些组分也可以独立地存储为组分E),在用于制备聚氨酯复合材料时,先与异氰酸酯组分A)和/或异氰酸酯反应性组分B)混合后再进行制备。

[0066] 可以用于本发明的内脱模剂包括任何用于生产聚氨酯的常规脱模剂,其实例包括长链羧酸,尤其是脂肪酸,如硬脂酸,长链羧酸的酰胺,如硬脂酰胺,脂肪酸酯,长链羧酸的金属盐,如硬脂酸锌,或聚硅氧烷。

[0067] 可以用于本发明的阻燃剂的实例包括磷酸三芳基酯、磷酸三烷基酯、带有卤素的磷酸三芳基酯或磷酸三烷基酯、三聚氰胺、三聚氰胺树脂、卤化的石蜡、红磷或其组合物。

[0068] 可用于本发明的其它助剂包括除水剂,例如分子筛;消泡剂,例如聚二甲基硅氧烷;偶联剂,例如单环氧乙烷或有机胺官能化三烷氧基硅烷或其组合物。偶联剂特别优选用于提高树脂基体与纤维增强材料的粘合力。细颗粒填料,例如粘土和气相二氧化硅,常用作触变剂。

[0069] 可用于本发明的自由基反应抑制剂包括阻聚剂和缓聚剂等,例如一些酚类,醌类化合物或受阻胺化合物,其实例包括甲基对苯二酚、对甲氧基苯酚、苯醌、多甲基吡啶衍生物、低价铜离子等。

[0070] 在本发明优选的实施例中,聚氨酯组合物制备的复合材料的TVOC值低于1000,优选低于500,更优选低于200,根据标准VDA-277测定。当用于本发明时,TVOC是指熔点低于室温而沸点在50-260℃之间的挥发性有机化合物,通常为具有少于16个碳原子的有机化合物。当聚氨酯组合物的TVOC值低于1000时,表明聚氨酯组合物中含有较少的或不含有有机挥发物,例如常存在于用不饱和聚酯树脂制备的复合材料中的甲苯、二甲苯、对二氯苯、乙苯、苯乙烯、二苯乙烯、甲醛、乙醛、甲基丙烯酸甲酯等小分子有机挥发物。

[0071] 在本发明的方法中,还包括步骤II),即固化所述聚氨酯预制模制体从而制备所述聚氨酯复合材料的步骤,其中所述聚氨酯预制模制体在使其中的活性烯键发生自由基聚合反应而固化。其中所述固化步骤可以在加热或辐照下进行,任选地提供一定的压力以促进固化。在本发明优选的实施例中,所述固化步骤是通过在80-250℃,优选为120-200℃的温度和0.1-50Mpa,优选为1-20Mpa的压力下进行。

[0072] 在本发明一些实施例中,所述聚氨酯复合材料通过片状模塑工艺(sheet molding compound)或团状模塑工艺(bulk molding compound)制备,其通过将上述聚氨酯组合物混合加工成片状或团状的聚氨酯预制模制体,然后将所述预制模制体置于模具中,在一定的温度和压力下使预制模制体固化形成所需的聚氨酯复合材料。

[0073] 本发明还提供了一种聚氨酯复合材料,所述聚氨酯复合材料通过上述方法制备。在本发明一个实施例中,所述聚氨酯复合材料选自:机动车挡泥板、机动车车灯罩、机动车仪表盘、机动车车棚硬顶、机动车车门、机动车骨架、机动车车身壳体、机动车散热器栅板、机动车大灯反光板、机动车前端支架、机动车地板、机动车座椅骨架、机动车导流罩、机动车散热器面罩或托架、机动车车护板、机动车横梁、机动车阻流板、机动车遮阳罩、机动车前后保险杠、机动车引擎盖,机动车装饰板、机动车行李箱后举升门、机动车内饰件、发动机气门罩盖、发动机进气歧管、油箱底壳、机动车空滤器盖、机动车导风罩、机动车齿轮室盖、进气管护板、机动车风扇叶片、机动车风扇机动车导风圈、机动车加热器盖板、机动车水箱部件、机动车出水口外壳、机动车水轮涡轮、发动机隔音板、机动车车门把手、水箱、浴缸、整体浴

室、地板、防水盘、坐便器、净水槽、电器罩壳、绝缘子、印刷电路板、电器电缆分配槽、电话亭框架、高速公路防眩板和非防撞立柱、公路隔离墩、电缆支架、光缆交接箱箱体、多媒体箱体、配电箱、电缆分支箱、交通信号控制箱、水表箱、计量仪表外壳及其内部零件、通信设备外壳及其内部零件、天线罩、铁路车辆窗框、火车卫生间组件。

[0074] 下面结合具体的实施例进一步阐述本发明。但是,应该理解这些实施例仅用于说明本发明而不构成对本发明范围的限制。

[0075] 实施例

[0076] 下列实施例中未注明具体条件的试验方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件。除非另有说明,所有的百分比和份数按重量计。

[0077] 实施例中使用原料如下所示:

[0078] Desmodur PF:NC0%:22.8%,粘度600mP.s@25℃,可由拜耳材料科技有限公司购得;

[0079] Desmodur1511L:NC0%:30.5-32.5%,粘度:160-240mP.s@25℃,可由拜耳材料科技有限公司购得;

[0080] 聚醚多元醇1,以丙二醇作为起始剂,环氧丙烷和环氧乙烷作为聚合反应的主体,羟值28,官能度2,粘度880mP.s@25℃,分子量4000;

[0081] 聚醚多元醇2,以丙二醇作为起始剂,环氧丙烷作为聚合反应的主体,羟值56,官能度2,粘度330mP.s@25℃,分子量2000;

[0082] 聚醚多元醇3,以丙二醇作为起始剂,环氧丙烷作为聚合反应的主体,羟值112,官能度2,粘度150mP.s@25℃,分子量1000;

[0083] 聚醚多元醇4,以丙二醇作为起始剂,环氧丙烷作为聚合反应的主体,羟值280,官能度2,粘度70mP.s@25℃,可分子量400;

[0084] 聚醚多元醇5,以甘油作为起始剂,环氧丙烷作为聚合反应的主体,羟值470,官能度:3,粘度475mP.s@25℃,分子量350;

[0085] 聚醚多元醇6,以甘油作为起始剂,环氧丙烷作为聚合反应的主体,羟值350,官能度:3,粘度300mP.s@25℃,分子量480;

[0086] 聚醚多元醇7,以蔗糖和丙二醇为起始剂,环氧丙烷作为聚合反应的主体,羟值380,官能度:5.8,粘度11250mP.s@25℃,分子量850;

[0087] 甲基丙烯酸羟丙酯(HPMA),可采购于上海医药集团;

[0088] 过氧化苯甲酰(BPO),可采购于硕津;

[0089] 过氧化苯甲酸叔丁酯(TBPB),可采购于硕津;

[0090] 过氧化二异丙苯(DCP),可采购于硕津;

[0091] 硬脂酸锌,可由国药集团化学试剂有限公司购得;

[0092] ER55M-4800:短切玻璃纤维,可由重庆国际复合材料有限公司购得;

[0093] AT-0026:滑石粉,可由江西奥特精细粉体有限公司购得。

[0094] 对比实施例C1-C5

[0095] 按表1配方混合并搅拌均匀形成均匀的低粘度树脂溶液。再将上述树脂溶液立即按照树脂/滑石粉(硬脂酸锌)=3/4的比例进行快速混合,制得粘度较高的糊状物质,然后将糊状物质立即按照糊状物/玻璃纤维=7/3的比例进行快速混合,所有步骤在30分钟内完

成。

[0096] 具体混合方法如下,将短切玻璃纤维(30mm)铺放在薄膜上,将糊状物倒在玻璃纤维上,盖上另外一层薄膜,然后用胶棍反复碾压薄膜,直至玻璃纤维被完全浸透,最后将片材放入40℃烘箱中熟化12小时,取出片材即完成SMC片材的制作。制好的片状模塑料(SMC)可在25℃条件下存放3个月以上。

[0097] 使用之前,将上下两层薄膜取下,裁取适当重量的片材,放入模具中进行热压成型,模具温度约为150℃,压力为10MPa。

[0098] 表1.对比实施例树脂配方及复合材料的制备

[0099]

	原料名称	C1	C2	C3	C4	C5
树脂组分 (重量比)	HPMA	100	50	50	90	10
	聚醚5			50		
	聚醚7		50			
	聚醚1				10	
	聚醚4					90
	过氧化苯甲酰	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	过氧化苯甲酸叔丁酯	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	过氧化二异丙苯	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	Desmodur 1511L	97.6	96.4	107.7	88.6	72.9
	异氰酸酯指数	105	105	105	105	105
SMC 片材配方	树脂组分	30g	30g	30g	30g	30g
	硬脂酸锌	2g	2g	2g	2g	2g
	滑石粉	40g	40g	40g	40g	40g
	短切玻璃纤维	30g	30g	30g	30g	30g
	SMC片材	片材太硬,无法裁剪	片材太硬,无法裁剪	片材太硬,无法裁剪	片材太硬,无法裁剪	片材很软,可以裁剪
	SMC模压制品	/	/	/	/	制品高温下太软,无法脱模

[0100] 实施例E1-E9

[0101] 将原料根据表2中的配比混合,再加上一定比例的引发剂,混合并搅拌均匀形成均匀的低粘度树脂溶液。再将上述树脂溶液立即按照树脂/滑石粉(硬脂酸锌)=3/4的比例进行快速混合,制得粘度较高的糊状物质,然后将糊状物质立即按照糊状物/玻璃纤维=7/3的比例进行快速混合,制成片材,所有步骤在30分钟内完成。最后将片材放入40℃烘箱中熟化12小时,取出片材即完成SMC片材的制作。制好的片材可在25℃条件下存放3个月以上。

[0102] 具体混合方法如下,将短切玻璃纤维(30mm)铺放在薄膜上,将糊状物倒在玻璃纤维上,盖上另外一层薄膜,然后用胶棍反复碾压薄膜,直至玻璃纤维被完全浸透。

[0103] 使用之前,将上下两层薄膜取下,裁取适当重量的片材,放入模具中进行热压成型,模具温度约为150℃,压力为10MPa,模压时间3分钟。冷却后可根据VDA277标准测量SMC制品的TVOC值。

[0104] 表2.树脂配方及复合材料的制备

[0105]

	原料名称	E1	E2	E3	E4	E5	C6*
树脂配方	HPMA	85	70	50	30	15	
	聚醚1	15					
	聚醚2		30				
	聚醚3				30	15	
	聚醚4			50	40	50	
	聚醚6					20	
	过氧化苯甲酰	0.25		0.5			
	过氧化苯甲酸叔丁酯	0.25	0.75			0.75	
	过氧化二异丙苯	0.25		0.25	0.75	0.25	
	Desmodur 1511L		72.6		65.7	71.4	
	Desmodur PF	114.7		114.5			
	异氰酸酯指数	105	105	105	105	105	
SMC片材配方	树脂组分	30g	30g	30g	30g	30g	
	硬脂酸锌	2g	2g	2g	2g	2g	
	滑石粉	40g	40g	40g	40g	40g	
	短切玻璃纤维	30g	30g	30g	30g	30g	
	SMC片材	片材稍硬,但仍然可	片材较软,可以裁剪	片材较软,可以裁剪	片材较软,可以裁剪	片材较软,可以裁剪	

[0106]

		以裁 剪					
	SMC模压制 品	高温 下脱 模顺 利	高温下脱 模顺利	高温下 脱模顺 利	高温 下脱 模顺 利	高温下 可脱模	
	模压制品 TVOC	159	164	90	142	190	1000

[0107] *C6,即DICMAT5005,不饱和聚酯SMC片材,可由常州华日新材料有限公司购得。