[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B32B 15/08
C08G 18/48 C08G 18/66
C08J 9/12

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 00806796.1

[43]公开日 2002年5月15日

[11]公开号 CN 1349457A

[22]申请日 2000.3.17 [21]申请号 00806796.1
[30]优先权
[32]1999.3.30 [33]DE [31]19914420.6
[86]国际申请 PCT/EP00/02379 2000.3.17
[87]国际公布 WO00/59718 德 2000.10.12
[85]进入国家阶段日期 2001.10.26
[71]申请人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72]发明人 T·巴茨 G·克诺布劳赫 H·威尔德 H·福斯特 J·默提斯 H-J·里斯 M·兰克 K-W·候尔
[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 刘明海

权利要求书2页 说明书13页 附图页数0页

[54]发明名称 由聚异氰酸酯加聚产物组成的复合零部件

[57]摘要

一种复合零部件,具有以下层结构:(i)2到20毫米的金属,(ii)10到300毫米的聚异氰酸酯加聚产物,该产物可通过(a)异氰酸酯与(b)对于异氰酸酯具有反应活性的化合物,在基于聚异氰酸酯加聚产物体积的0.1到50%的至少一种气体(c)以及,如果需要,(d)催化剂和/或(e)助剂和/或添加剂的存在下反应而获得,(iii)2到20毫米的金属。

ISSN1008-4274

01.10.26

权 利 要 求 书

1. 具有以下层结构的复合零部件:

(i) 2到20毫米的金属,

(ii) 10到300毫米的聚异氰酸酯加聚产物, 该产物可通过(a) 异氰酸酯与(b)对于异氰酸酯具有反应活性的化合物, 在基于聚异氰酸酯加聚产物体积的0.1到50%的至少一种气体(c)以及, 如果需要, (d)催化剂和/或(e)助剂和/或添加剂的存在下反应而获得,

(iii) 2到20毫米的金属。

2. 如权利要求1所述的复合零部件, 包含空气作为气体(c)。

3. 如权利要求1所述的复合零部件, 包含泡沫稳定剂作为(e)。

4. 如权利要求 1 所述的复合零部件, 其中采用至少一种聚醚多元醇作为(b)。

5. 如权利要求1所述的复合零部件, 包含(ii)从10到70%重量的填料, 基于(ii)的重量, 作为(e)助剂和/或添加剂。

6. 如权利要求 1 所述的复合零部件, 其中(ii)在温度范围从-45℃到+50℃下具有弹性模量>275MPa, 且与(i)和(iii)的粘附力>4MPa, 在温度范围从-45℃到+50℃下的伸长率为>30%, 拉伸强度>20MPa 且抗压强度>20MPa。

7. 制备如权利要求 1 到 5 中任何一项所述的复合零部件的方法, 其中与(i)和(iii)粘接的聚异氰酸酯加聚产物(ii)是通过在(i)和(iii)之间(a) 异氰酸酯与(b)对于异氰酸酯具有反应活性的化合物, 在基于聚异氰酸酯加聚产物体积的0.1到50%的至少一种气体(c) 以及, 如果需要,

(d)催化剂和/或(e)助剂和/或添加剂的存在下的反应来制备的。

8. 如权利要求7所述的方法，其中反应在密闭的模具中进行。

9. 如权利要求7所述的方法，其中所用的混合物包括:

(b1)40到98%重量的，优选50到80%重量的聚醚多元醇，其具有平均官能度为1.9到3.2,优选为2.5到3,以及平均分子量为2,500到8000,

(b2) 1到30%重量的，优选10到25%重量的聚醚多元醇，其具有平均官能度为1.9到3.2，优选为2.5到3，以及平均分子量为150到399及

(b3) 1到30%重量的，优选10到25%重量的至少一种脂肪族的，脂环族的和/或芳脂族二醇，其具有2到14个，优选为4到10个碳原子，

其中(b1)，(b2)及(b3)中所列的重量在每种情况下是基于组分(b1)，(b2)及(b3)的重量之和，

(e1) 0.001到10%重量的泡沫稳定剂，基于混合物的总重量，及

(e2) 0到5%重量的分子筛，基于混合物的总重量。

10. 复合零部件，可通过如权利要求7所述的方法制备。

11. 如权利要求1到6或10中任何一项所述的复合零部件的用途，可作为造船中的结构部件，例如在船的船体以及舱盖，或作为土木工程结构中的结构部件，例如桥梁。

12. 由如权利要求1到6或10中任何一项所述的复合零部件组成的船或桥梁。

01.10.26

说　明　书

由聚异氰酸酯加聚产物组成的复合零部件

本发明涉及具有以下层结构的复合零部件:

(i) 2 到 20 毫米，优选 5 到 20 毫米，特别优选 5 到 10 毫米的金属，

(ii) 10 到 300 毫米，优选 10 到 100 毫米的聚异氰酸酯加聚产物，该产物可通过(a) 异氰酸酯与(b)对于异氰酸酯具有反应活性的化合物，在基于聚异氰酸酯加聚产物体积的 0.1 到 50%，优选 1 到 20%体积的至少一种气体(c)以及，如果需要，(d)催化剂和/或(e)助剂和/或添加剂的存在下反应而获得，

(iii)　2 到 20 毫米，优选 5 到 20 毫米，特别优选 5 到 10 毫米的金属。

本发明进一步涉及制备这些复合零部件的方法及它们的用途。

船，例如船的船体及舱盖，桥梁或高层建筑物的建造需要使用能够承受相当大外力的结构部件。针对这些需求，这种结构部件通常由采用适当的几何形状或适合的支撑的方法加强的金属板或金属支架组成。这样，由于安全标准的提高，油轮的船体通常是由一个内壳和一个外壳组成，其中每种壳是由 15 毫米厚的用约 2 米长的钢架相互连接的钢板制造而成。由于这些钢板承受相当大的力，内部及外部的钢壳都采用焊接上加固部件的方法来加固。这些典型的结构部件的缺陷在于都需要相当大数量的钢材且耗费时间并需要劳动密集的方法制造。另外，这种结构部件具有相当大的重量，从而导致船的吨位较低以及燃料消耗的增加。此外，这种基于钢材的典型的结构零部件需要大量的维护，这是由于外表面及外部与内部壳体之间的钢部件的表面都必须进行定期的防腐保护。

本发明的目的是开发结构部件，该结构部件可承受高的外力并用于，例如，造船，桥梁建造或高层建筑物的建造。待开发的结构部件也称作为复合零部件，应能够用于替代已知的钢结构，并且特别是在它们的重量，制造方法及维护强度方面具有优势。特别是，可简单而快速地制造

具有大尺寸的复合零部件并且由于其耐水解能力的提高也可应用于造船业。

我们已经发现这一目的可以通过在开始所描述的复合零部件来实现。

本发明的复合零部件除具有极好的力学性能外，在获得具有很大尺寸的复合零部件方面也具有特别的优势。这种由在两金属板(i)和(iii)之间合成聚合物(ii)的方法制备得到的复合零部件至今只在有限的程度上可以获得，这是由于合成聚合物(ii)在其反应期间及反应后的收缩引起。由于合成聚合物(ii)例如聚异氰酸酯加聚产物的收缩，合成聚合物(ii)会与金属板(i)和/或(iii)发生部分的分离。然而，一种合成聚合物(ii)与金属板(i)和/或(iii)的很完善很好的粘接对于这种复合零部件的力学性能是特别重要的。(a)与(b)在(c)存在下的反应很大程度上避免了(ii)的收缩及由此产生的从(i)和/或(iii)上部分的分离。

作为制备(ii)的组分(c)，采用通常已知的化合物是可行的，该化合物优选在 25℃及 1 巴压力下为气态，例如空气，二氧化碳，氮气，氦气和/或氖气。优选采用空气。组分(c)优选对于组分(a)为惰性，特别优选对于组分(a)及(b)为惰性，即气体与 (a)及(b)的反应活性几乎不能检测出来，优选检测不出来。气体 (c)的使用基本上不同于生产发泡聚氨酯的常规的发泡剂的使用。当以液体的形式使用常规的发泡剂，和在反应过程中由于生成热而被蒸发出去，或也可在水存在的情况下，与异氰酸酯基团反应形成气态的二氧化碳时，在本发明中优选采用以气态形式的 组分(c)。

为制备(ii)，优选采用常规的泡沫稳定剂作为(e)，该稳定剂可从商业途径获得并且是本领域技术人员通常已知的，例如通常已知的聚硅氧烷-聚氧化烯的嵌段共聚物，如 Goldschmidt 的 Tegostab 2219。在(ii)的制备中这些泡沫稳定剂的比例优选 0.001 到 10%重量，特别优选 0.01 到 10%重量，特别为 0.01 到 2%重量，基于为制备(ii)所用的组分(b)，(e)及，如果使用，(d)的重量。采用这些泡沫稳定剂可稳定为制备(ii)的反应混合物中的组分(c)。

本发明的复合零部件可通过以下方法生产，在(i)和(iii)之间制备

与(i)和(iii)粘接的聚异氰酸酯加聚产物(ii)，通常为如果需要，含有脲和/或异氰脲酸酯结构的聚氨酯，是通过(a) 异氰酸酯与(b)对于异氰酸酯具有反应活性的化合物，在基于聚异氰酸酯加聚产物体积的0.1到50%的至少一种气体(c) 以及，如果需要，(d)催化剂和/或(e)助剂和/或添加剂的存在下的反应来实现。

由于未能形成气体填充泡孔的网状物，尽管使用了(c)，聚异氰酸酯加聚产物可被描述为致密的产物。

反应优选在密闭的模具中进行，即在填入制备(ii)的起始组分过程中，将(i)和(iii)放入模具中，该模具在完全加入起始组分后被封闭。在制备(ii)的起始组分反应后，可将复合零部件从模具中取出。

在生产复合零部件之后，与(ii)粘附的(i)和/或(iii)的表面优选采用喷砂处理。这种喷砂处理可采用传统的方法进行。例如，可在高压下用普通的砂子对表面进行喷砂处理，并且由此，例如，表面就能够洁净并变得粗糙。适于这种处理的设备可通过商业途径获得的。

在(a)与(b)在(c)以及，如果需要，(d)和/或(e)存在下的反应之后与(ii)接触的(i)与(iii)表面的这种处理导致了(ii)与(i)及(iii)的粘附性的相当大的提高。喷砂处理优选在将制备(ii)的组分加入到(i)与(iii)之间的空间之前立即进行。

如果需要，喷砂处理过的金属板可用在造船工业中常用的底漆预处理。这种产品通常是基于烷基硅酸盐或是具有高含锌量的基于环氧或聚氨酯的底漆，并且必要时是用焦油改性的。

在优选的(i)与(iii)的表面处理之后，这些层优选按适当的排列固定，例如彼此相互平行。通常选择其间距，使(i)与(iii)之间的空间厚度为10到300毫米，优选10到100毫米。(i)和(iii)可采用例如隔板的方法固定在其位置上。空间中间的边缘优选被封闭以便在(i)与(iii)之间的空间填入(a)和(b)和(c)以及，如果需要，(d)和/或(e)，但这些组分不会流出。可采用通常的塑料薄膜或金属箔和/或金属片进行密封，这些材料也可用作隔板。

层(i)和(iii)优选为具有与本发明一致厚度的普通的金属板，例如

钢板。

在(i)与(iii)之间的空间可采用与(i)和(iii) 垂直排列或与(i)和(iii) 水平排列的方式填充。

将(a)，(b)和(c)以及，如果需要，(d)和/或(e)填入(i)与(iii)之间的空间可采用通常的加料设备进行，优选连续加料，例如通过高压或低压机器的方法，优选高压机器。

加料速率可根据待填充的体积而变化。为保证(ii)的均匀固化，应选择加料速率及加料设备以便在 0.5 到 20 分钟内将制备(ii)的组分填入待填的空间中。

作为层(i)和(iii)，通常为板，采用普通的金属，例如铁，普通的钢，所有种类的合金钢，铝和/或铜。

为制备本发明的复合零部件，(i)和(iii)都可以带涂层的形式被采用，例如涂覆底漆，用通常的塑料喷和/或涂，例如涂覆上述的底漆。优选(i)和(iii)以未涂覆的形式被采用，特别优选在使用前清洁过的，例如采用通常喷砂处理的方法。

聚异氰酸酯加聚产物(ii) 的制备已经被大量的描述，通常为聚氨酯及如果需要的聚异氰脲酸酯产物，特别是聚氨酯弹性体，该产物的制备是通过(a)异氰酸酯与(b)对于异氰酸酯具有反应活性的化合物，在 (c) 以及，如果需要，(d)催化剂和/或(e)助剂和/或添加剂的存在下的反应来实现。优选避免将发泡剂加入到制备(ii)的起始组分中。为更广泛地避免一种非控制的发泡工艺，起始组分(b)和(c)以及，如果需要，(d)和/或(e)及与反应组分相接触的(i)和(iii)的表面应优选为干燥的。

由(a)，(b)，(c)及，如果使用，(d)和/或(e)组成的反应混合物的含水量优选为 0 到 0.3%重量，特别优选为 0 到 0.03%重量，特别为重量的 0%，基于反应混合物的重量。特别是组分(b)的含水量可通过例如蒸馏的方法调节到近似的水平。将可结合水并由此阻碍发泡反应的化合物加入到反应混合物中也是可行的。这种化合物通常是已知的，如分子筛。例如，采用硅酸盐及噁唑烷以适合的，优选细分的形式是可行的。这些化合物优选加入到组分(b)中，用量从 0 到 5%重量，特别优选从 1 到 3%

重量，基于反应混合物的重量。

本发明方法中的原料(a)，(b)，(d)及(e)通过下面的例子加以描述：

适合的异氰酸酯(a)为本身已知的脂肪族的，脂环族的，芳脂族的和/或芳香族的异氰酸酯，优选二异氰酸酯，其非必要地已经通过加入缩二脲和/或异氰脲酸酯基团采用通常已知的方法加以改性。具体的例子为：在亚烷基上具有 4 到 12 个碳原子的亚烷基二异氰酸酯，如十二烷 1,12-二异氰酸酯，2-乙基亚丁基 1,4-二异氰酸酯，2-甲基亚戊基 1,5-二异氰酸酯，亚丁基 1,4-二异氰酸酯，赖氨酸酯二异氰酸酯(LDI)，亚己基 1,6-二异氰酸酯 (HDI)，环己烷 1,3-和/或 1,4-二异氰酸酯，六氢亚苄基 2,4-与 2,6-二异氰酸酯以及相应异构体的混合物，二环己基甲烷 4,4'-，2,2'-及 2,4'-二异氰酸酯以及相应异构体的混合物，1-异氰酸根-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根甲基环己烷(IPDI)，亚苄基 2,4-和/或 2,6-二异氰酸酯(TDI)，二苯基甲烷 4,4'-，2,4'-和/或 2,2'-二异氰酸酯(MDI)，聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯和/或由至少两种上述异氰酸酯组成的混合物。此外，含有酯，脲，脲基甲酯，碳化二亚胺，脲二酮和/或脲酯基团的二异氰酸酯和/或聚异氰酸酯可用于本发明的工艺。优选采用 2,4'-，2,2'-和/或 4,4'-MDI 和/或聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯，特别优选由聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯及至少一种 MDI 的异构体组成的混合物。

作为对于异氰酸酯具有反应活性的化合物(b)，可采用例如具有羟基，硫醇和/或伯和/或仲氨基作为对于异氰酸酯具有反应活性的基团的化合物，如从由聚醚多元醇，聚酯多元醇，聚硫醚多元醇，含羟基的聚缩醛及含羟基的脂肪聚碳酸酯或至少两种所述多元醇的混合物组成的组中选取的多元醇。这些化合物通常具有官能度为 2 到 6 且分子量为 400 到 8000，并且是本领域技术人员通常已知的。

适合的聚醚多元醇的实例是那些通过已知的方法获得的，通过将烯化氧例如四氢呋喃，1,3-环氧丙烷，1,2-或 2,3-环氧丁烷，氧化苯乙烯及优选的环氧乙烷和/或 1,2-环氧丙烷加成到通常的引发剂物质上。所用的引发剂物质为例如已知的脂肪族的，芳脂族，脂环族的和/或芳香的化合物，其中含有至少一个，优选 2 到 4 个羟基和/或至少一个，优选 2 到 4

个氨基。所用引发剂物质的实施例为乙烷二醇，二甘醇，1,2-或 1,3-丙烷二醇，1,4-丁烷二醇，1,5-戊烷二醇，1,6-己烷二醇，1,7-庚烷二醇，丙三醇，三羟甲基丙烷，新戊基二醇，糖，例如蔗糖，季戊四醇，山梨糖醇，乙二胺，丙烷二胺，新戊烷二胺，亚己基二胺，异佛尔酮二胺，4,4'-二氨基二环己基甲烷，2-(乙氨基)乙胺，3-（甲氨基）丙胺，二亚乙基三胺，二亚丙基三胺和/或 N,N'-双（3-氨基丙基）亚乙基-二胺。

烯化氧可单独的，接连交替或作为混合物被采用。优选采用可在多元醇上引入伯羟基的烯化氧。所用多元醇特别优选在烷氧基化作用末期已由环氧乙烷烷氧基化，并由此得到伯羟基的多元醇。

适合的聚酯多元醇可由例如具有 2 到 12 个碳原子的有机二羧酸，优选具有 4 到 6 个碳原子的脂肪族二羧酸，与具有 2 到 12 个碳原子，优选 2 到 6 个碳原子的多羟基的醇类，优选二醇来制备。聚酯多元醇优选具有官能度为 2 到 4，特别是 2 到 3，分子量为 480 到 3000，优选 600 到 2000，特别为 600 到 1500。

本发明的复合零部件优选采用聚醚多元醇作为组分(b)与异氰酸酯反应来制备，有利的一类具有平均官能度为 2 到 8，优选 1.5 到 6，且分子量为 400 到 8000。

在每种情况下与聚酯多元醇相比，由于提高了聚异氰酸酯加聚产物耐水解降解性能和由于其具有更低的粘度，使用聚醚多元醇可提供相当大的优势。当产品用于造船时，所提高的耐水解性能就是一种特别的优势。聚醚多元醇的较低的粘度以及由聚醚多元醇组成的制备(ii)的反应混合物，可将生产复合零部件用反应混合物更加快速简单地填充在(i)和(iii)之间的空间。对于特别在造船中的相当大尺寸的结构部件，低粘度的液体具有相当大的优势。

进一步适合的对于异氰酸酯有反应活性的化合物为具有的碳氢化合物骨架具有 10 到 40 个碳原子及 2 到 4 个对于异氰酸酯具有反应活性的基团的物质。在本发明中，碳氢化合物骨架是指不间断的连续的碳原子，其中不会象例如醚中的氧原子所阻断。象这种物质，在下文中也特指为(b3)，可使用例如蓖麻油及它的衍生物。

本发明方法中所用的对于异氰酸酯有反应活性的化合物除具有通常分子量为 400 到 8000 的上述化合物以外也可包括，具有分子量为 60 到<400 的作为增链剂和/或交联剂的二醇和/或三醇。加入增链剂，交联剂或，如果需要，它们的混合物可有利于力学性能的改善，如硬度。增链剂和/或交联剂优选分子量为 60 到 300。适合的增链剂/交联剂为，例如，脂肪族的，脂环族的和/或芳脂族的具有 2 到 14，优选 4 到 10 个碳原子的二醇，例如乙二醇，1,3-丙烷二醇，1,10-癸烷二醇，邻-，间-，对-二羟基环己烷，二甘醇，二丙二醇及优选 1,4-丁烷二醇，1,6-己烷二醇及双（2-羟基乙基）对苯二酚，三醇，例如 1,2,4-，1,3,5-三羟基环己烷，丙三醇及三羟甲基丙烷，低分子量含羟基的基于环氧乙烷和/或 1,2-环氧丙烷的聚烯化氧及上述作为引发剂分子的二醇和/或三醇和/或二胺例如二乙基甲苯二胺和/或 3,5-二甲基硫醇-2,4-甲苯二胺。

如果增链剂，交联剂或它们的混合物被用于制备聚异氰酸酯加聚产物，它们有利的用量为 0 到 30%重量，优选为 1 到 30%重量，基于所有所用的对于异氰酸酯具有反应活性的化合物(b)的重量。

此外，可采用脂肪族的，芳脂族的，脂环族的和/或芳香族的羧酸作为(b)对在制备(ii)中的固化特性进行最优化。这种羧酸的实例为甲酸，乙酸，丁二酸，草酸，丙二酸，戊二酸，己二酸，柠檬酸，苯甲酸，水杨酸，苯乙酸，邻苯二甲酸，甲苯磺酸，所述酸的衍生物，所述酸的异构体及所述酸的任何混合物。这些酸的重量比例可为 0 到 5%重量，优选为 0.2 到 2%重量，基于(b)的总重量。

所用的组分(b)优选为一种混合物，包括:

(b1)40 到 99%重量的聚醚多元醇，其具有平均官能度为 1.5 到 2.99 以及平均分子量为 400 到 8000 及

(b2) 1 到 60%重量的聚醚多元醇，其具有平均官能度为 3 到 5 以及平均分子量为 150 到 8000，其中所列的重量在每种情况下是基于混合物的总重量。

所用的组分(b)特别优选为一种混合物，包括:

(b1) 40 到 98%重量的，优选 50 到 80%重量的聚醚多元醇，其具有平

均官能度为 1.9 到 3.2,优选为 2.5 到 3,以及平均分子量为 2,500 到 8000,

(b2) 1 到 30%重量的，优选 10 到 25%重量的聚醚多元醇，其具有平均官能度为 1.9 到 3.2，优选为 2.5 到 3，以及平均分子量为 150 到 399 及

(b3) 1 到 30%重量的，优选 10 到 25%重量的至少一种脂肪族的，脂环族的和/或芳脂族的二醇，其具有 2 到 14 个，优选为 4 到 10 个碳原子，其中所列的重量在每种情况下是基于混合物的总重量。

在组分(b)中聚醚多元醇与聚酯多元醇的重量比优选为>100，特别优选为>1000; 特别是，制备(ii)时不把聚酯多元醇用作(b)。

此外，制备(ii)的反应混合物的固化特性可通过采用胺-引发的聚醚多元醇来提高。制备(ii)的化合物(b)以及其它组分优选具有很低的含水量，以避免水与异氰酸酯基团反应形成二氧化碳。

作为催化剂(d)，可采用通常已知的化合物，该化合物大大促进了异氰酸酯与对于异氰酸酯具有反应活性的化合物的反应; 优选采用催化剂的总含量为的 0.001 到 15%重量，特别为的 0.05 到 6%重量，基于所有所用的对异氰酸酯具有反应活性的化合物的重量。例如，可采用以下化合物: 三乙胺，三丁胺，二甲基苯甲基胺，二环已基甲基胺，二甲基环已胺，双（N,N,-二甲基氨基乙基）醚，双（二甲基氨基丙基）脲，N-甲基吗啉或 N-乙基吗啉，N-环已基吗啉，N,N,N',N'-四甲基乙二胺，N,N,N',N'-四甲基丁二胺，N,N,N',N'-四甲基已烷-1,6-二胺，五甲基二亚乙基三胺，二甲基哌嗪,N-二甲基氨基乙基哌啶,1,2-二甲基咪唑,1-杂氮双环[2.2.0]辛烷，1,4-二杂氮双环[2.2.0] 辛烷（Dabco）及链烷醇胺化合物例如三乙醇胺，三异丙醇胺，N-甲基二乙醇胺及 N-乙基二乙醇胺，二甲基氨基乙醇，2-（N,N-二甲基氨基乙氧基）乙醇，N,N',N''-三（二烷基氨基烷基）六氢三吖嗪，如 N,N',N''-三（二甲基氨基丙基）-s-六氢三吖嗪，氯化亚铁，氯化锌，辛酸铅及优选锡盐，例如二辛酸锡，二乙基已酸锡，二月桂酸二丁基锡和/或二丁基二月桂酸锡硫醇盐，2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶，四烷基氢氧化铵，例如四甲基氢氧化铵，碱金属氢氧化物如氢氧化钠，碱金属醇化物如甲醇钠及异丙醇钾，和/或碱金属的长链脂肪

酸盐，该长链具有 10 到 20 个碳原子及有或无可在侧位羟基。

已经发现为加速反应，在(d)存在下进行(ii)的制备是非常有利的。

如果需要，为制备聚异氰酸酯加聚产物(ii)，在反应混合物中可共同加入助剂和/或添加剂。可列举的实施例为填料，表面活性剂，染料，颜料，阻燃剂，水解抑制剂，防霉剂及抑菌剂以及上述的分子筛及泡沫稳定剂。

可能的表面活性剂为，例如，可帮助原料成为均相的化合物及同样可适用于调整聚合物的结构的化合物。可列举的实例为乳化剂，象蓖麻油硫酸的钠盐或脂肪酸的钠盐以及脂肪酸的胺盐，如二乙胺油酸盐，二乙醇胺硬脂酸盐，二乙醇胺蓖麻油酸盐，磺酸盐，如十二烷基苯-或二萘甲烷二磺酸及蓖麻油酸的碱金属或铵盐。表面活性剂通常的用量为 0.01 到 5%重量，基于 100%重量的所有所用的对异氰酸酯有反应活性的化合物(b)。

适合的阻燃剂为，例如，磷酸三甲苯酯，磷酸三（2-氯乙基）酯，磷酸三（2-氯丙基）酯，磷酸三（1,3-二氯丙基）酯，磷酸三（2,3-二溴丙基）酯，二磷酸四（2-氯乙基）亚乙基酯，甲烷膦酸二甲基酯，二乙醇胺基甲基膦酸二乙基酯以及工业化的含卤素的多元醇阻燃剂。除上述卤素取代的磷酸酯以外，制备聚异氰酸酯加聚产物阻燃剂也可采用无机的或有机的阻燃剂如红磷，氧化铝的水合物，三氧化锑，氧化砷，多磷酸铵及硫酸钙，膨胀性石墨或氰尿酸衍生物如三聚氰胺，或至少两种阻燃剂的混合物，例如多磷酸铵与三聚氰胺以及，如果需要，玉米淀粉或多磷酸铵，三聚氰胺及膨胀性石墨和/或芳香族的或脂肪族的聚酯。通常，我们已发现采用 5 到 50%重量的，优选 5 到 25%重量的所述阻燃剂是有利的，基于所有所用的对异氰酸酯有反应活性的化合物的重量。

为达到本发明的目的，填料，特别是增强填料，为本身已知的通用的有机和无机填料，增强材料，悬浮剂，在漆料，涂料等中提高耐磨性能的试剂。特定的实例为：无机填料如含硅的矿物质，例如层状硅酸盐象叶蛇纹石，蛇纹石，角闪石，闪石，纤维蛇纹石及滑石，金属氧化物如高岭土，氧化铝，氧化钛及氧化铁，金属盐如白垩，重晶石以及无机颜

料如硫化钙及硫化锌，以及玻璃等。优选采用高岭土（瓷土）、硅酸铝及硫酸钡与硅酸铝的共沉淀物以及天然的与合成的纤维状的矿物如硅灰石，及短的金属及玻璃纤维。适合的有机填料为，例如：碳，三聚氰胺，松香，环戊二烯树脂及接枝聚合物以及纤维素纤维，聚酰胺，聚丙烯腈，聚氨酯或基于芳香族的和/或脂肪族二羧酸酯的聚酯纤维及，特别是碳纤维。无机与有机填料可单独被采用或作为混合物。

在制备(ii)的过程中，优选采用 10 到 70%重量的填料作为(e)助剂和/或添加剂，基于(ii)的重量。优选填料为滑石，高岭土，碳酸钙，重晶石，玻璃纤维和/或玻璃微珠。填料的粒径优先选择不会阻碍将制备(ii)的组分加入到(i)和(iii)之间的空间中。填料特别优选具有粒径<0.5 毫米。

填料在制备聚异氰酸酯加聚产物的反应中优选与多元醇组分混合后被使用。

填料可用于降低聚异氰酸酯加聚产物的热膨胀系数，该系数比，例如，钢的大，这样可使其与钢的相匹配。因为当温度发生变化时，它可降低层之间的应力，这对于在层(i)，(ii)和(iii)之间获得持久的高强度的粘接具有特别的好处。

(ii)的重量相应于所述的制备(ii)的组分(a)，(b)和(c)以及，如果使用，(d)和/或(e)的重量。

对于与(a)的反应，例如为制备(ii)，特别优选采用一种混合物，包括：

(b1)40 到 98%重量的，优选 50 到 80%重量的聚醚多元醇，其具有平均官能度为 1.9 到 3.2，优选为 2.5 到 3，以及平均分子量为 2500 到 8000，

(b2) 1 到 30%重量的，优选 10 到 25%重量的聚醚多元醇，其具有平均官能度为 1.9 到 3.2，优选为 2.5 到 3，以及平均分子量为 150 到 399 及

(b3) 1 到 30%重量的，优选 10 到 25%重量的至少一种脂肪族的，脂环族的和/或芳脂族的二醇，其具有 2 到 14 个，优选为 4 到 10 个碳原子，

其中(b1)，(b2)及(b3)中所列的重量在每种情况下是基于组分(b1)，

(b2)及(b3)的重量之和，

(e1) 0.001到10%重量的泡沫稳定剂，基于混合物的总重量，及

(e2) 0到5%重量的分子筛，基于混合物的总重量。

按照本发明，为制备聚异氰酸酯加聚产物，异氰酸酯与对于异氰酸酯具有反应活性的化合物发生反应的用量优选为，异氰酸酯的 NCO 基团与对于异氰酸酯具有反应活性的化合物中的活性氢原子之和的当量比为0.85-1.25: 1，优选为 0.95-1.15: 1 且特别为 1-1.05: 1。如果(ii)含有至少一些被束缚的异氰脲酸酯基团，通常采用的 NCO 基团与活性氢原子之和的比例为 1.5-60: 1，优选为 1.5-8: 1。

聚异氰酸酯加聚产物通常采用一步法或预聚物的方法来制备，例如采用高压或低压的技术。

已经发现具有特别优势的是采用双组分工艺，将对异氰酸酯有反应活性的化合物(b)与任选的催化剂(d)和/或助剂和/或添加剂(e)结合作为组分(A)，并且优选将它们之间充分地混合，采用异氰酸酯(a)作为组分(B)。

组分(c)可加入到含有(a)，(b)及，如果需要，(d)和(e)的反应混合物中，和/或加入到上述的单独的组分(a)，(b)，(A)和/或(B)中。与(c)混合的组分通常为液体的形式。各组分优选混合到组分(b)中。

适当组分与(c)的混合可通过通常已知的方法进行。例如，可通过通常已知的上料设备将(c)加入到适当的组分中，例如空气上料设备，优选在施压下，例如从压力容器或通过压缩机被压缩，如通过一个喷嘴。相应的组分优选与(c)彻底地混合以便在通常液体组分中的(c)的气泡大小优选为 0.0001 到 10 毫米，特别优选为 0.0001 到 1 毫米。

制备(ii)的反应混合物中(c)的含量可通过在高压机器的回流管中的反应混合物的密度采用通常已知的测量仪器进行测定。反应混合物中(c)的含量可在此密度的基础上通过一种控制器来进行控制，优选自动控制。在机器中材料的通常的循环期间，甚至在很低的循环速度下，组分的密度可在线测定及控制。

夹层结构的零部件可通过以下方法制备，例如，密封(i)和(iii)之间除起始组分的进料口和出料口以外的空间，其中填充制备(ii)的起始

组分，并且将起始组分(a)，(b)，(c)及，如果需要，(d)和/或(e)，优选以混合的形式，经过进料口，优选采用通用的高压机器，加入到(i)和(iii)之间的空间。

起始组分通常在 0 到 100℃下进行混合，优选 20 到 60℃，并且如上所述，加入到(i)和(iii)之间的空间。混合可通过搅拌器或搅拌螺杆机械化地进行，但优选采用高压机器中通用的对流原理的方法，其中组分 A 和 B 的高压喷嘴在混料头中会合并混合。每一组分的喷嘴也可以被分开。反应温度，即反应发生的温度，通常>20℃，优选从 50 到 150℃。

按照本发明制备的复合零部件的聚异氰酸酯加聚产物(ii)优选在温度范围从-45℃到+50℃下具有>275MPa 的弹性模量（按照 DIN 53457），且(i)和(iii)的粘附力>4MPa(按照 DIN 53530），在温度范围从-45℃到+50℃下的伸长率为>30%(按照 DIN 53504)，拉伸强度>20MPa(按照 DIN 53504)且抗压强度>20MPa(按照 DIN 53421)。

通过本发明方法制备的复合零部件与已知的结构件相比具有以下优势:

由于采用(c)，可避免(ii)的收缩及由此引起的(ii)与(i)和(iii)的粘附力的损伤。

支架及类似的加固部件实际上完全变得多余。这使得生产中的成本由于节约了材料而大大的降低并且可有效地简化防腐。

当用于造船时，减少的重量产生更高的吨位或燃料消耗的降低。

有效地简化了维护，例如对于防腐。由此不必经常性地进行维护。

含有聚异氰酸酯加聚产物，例如聚氨酯弹性体的夹层结构，导致较好的能量吸收并因此降低了裂纹扩展。已知的钢结构在穿孔后更多的应力作用下更加趋于形成裂纹，如裂孔可在船体上大面积蔓延。在发生事故的情况下或在外力作用时，这可将破坏的危险降低到最小。这种提高的安全标准对于油轮特别有利。

优选的基于聚醚多元醇的聚异氰酸酯加聚产物比基于聚酯多元醇的产物更加耐水解降解。这提供了相当大的优势，特别应用于造船的复合零部件。

由制备(ii)的聚醚多元醇组成的优选的反应混合物比基于聚酯多元醇的反应混合物具有更低的粘度。这使得简化及加速复合零部件的制造成为可能。

在优选的聚异氰酸酯加聚产物中填料的优选的含量可降低(ii)的热膨胀系数，并因此可使其与(i)和(iii)的系数相匹配。按照本发明可降低由于温度改变而产生的(i)，(ii)和(iii)之间的应力，特别是由于环境温度，例如在船体情况下不同的水温。由此可持久地提高(ii)与(i)和(iii)的粘附力。

(i)和(iii)表面的优选的喷砂处理可有效地提高(ii)与(i)和(iii)的粘附力。提高的粘附力可得到一种更稳定的，更持久耐用的结构部件。

因此，按照本发明所得的复合零部件主要应用于需要可承受大的外力的结构零部件的领域，例如造船业中作为结构部件，象在船的船体中，例如由外壁及内壁组成的船的双层船体，以及舱盖，或在土木工程结构中，例如桥梁，或在住宅建设中作为结构部件，特别是在高层建筑上。

本发明的复合零部件不应与通常用于绝热的由一种刚性的聚氨酯和/或聚异氰脲酸酯泡沫芯组成的典型的夹层结构零部件相混淆。这些已知的夹层结构零部件由于其相对较低的力学强度不适于所述的应用。