



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107667128 B

(45) 授权公告日 2021.01.08

(21) 申请号 201680030755.3

R·斯托尔

(22) 申请日 2016.05.18

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107667128 A

代理人 王媛 杨金娟

(43) 申请公布日 2018.02.06

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

15169705.9 2015.05.28 EP

C08G 18/58 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2017.11.27

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/061060 2016.05.18

CN 103391953 A, 2013.11.13

CN 102405244 A, 2012.04.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02016/188805 DE 2016.12.01

US 5326833 A, 1994.07.05

CN 102838869 A, 2012.12.26

CN 103059310 A, 2013.04.24

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

审查员 李忠伦

(72) 发明人 J·格舍尔 S·柏克恩

权利要求书2页 说明书16页

(54) 发明名称

具有优异的机械特性的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物

(57) 摘要

本发明涉及一种制备聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物的方法,其中将多异氰酸酯(a)与可通过将碱金属盐或碱土金属盐引入含有氨基甲酸酯基团的化合物R-NH-CO-R'而获得的混合物(b),其中R不为氢且不为COR";一种或多种含有环氧基团的化合物(c);和一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物(d),其包括具有NH₂和/或伯OH基团的化合物;以及任选的填料和其他添加剂(e)混合形成反应混合物,并使其反应形成聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物,其中在化合物(b)中以每摩尔氨基甲酸酯基团计,反应混合物中的碱金属和/或碱土金属离子的摩尔量为0.0001至3.5,且异氰酸酯指数大于150。本发明还涉及一种制备这类聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物的方法以及其用于制备车辆部件的用途。

1. 一种制备聚氨酯-聚异氰酸酯复合物的方法, 其中将
 - (a) 多异氰酸酯; 与
 - (b) 可通过将碱金属盐或碱土金属盐引入含有氨基甲酸酯基团的化合物 $R-NH-CO-R'$ 中而获得的混合物, 其中 R 不为氢且不为 COR ”;
 - (c) 含有一个或多个环氧基团的化合物; 和
 - (d) 一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物, 其包括具有 NH_2 和/或伯 OH 基团的化合物; 以及任选地
 - (e) 填料和其他添加剂,混合形成反应混合物, 并使所述混合物反应形成聚氨酯-聚异氰酸酯复合物, 其中在组分 (b) 中以每摩尔氨基甲酸酯基团计, 反应混合物中的碱金属和/或碱土金属离子的摩尔量为0.0001至3.5, 并且异氰酸酯指数大于150;
其中在组分 (b) 中含有氨基甲酸酯基团的化合物为第二多异氰酸酯与具有至少一个 OH 基团的化合物的反应产物;
其中具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物 (d) ——其包括具有 NH_2 和伯 OH 基团的化合物——包含具有至少50%的伯 OH 基团的聚醚多元醇; 并且
其中组分 (d) 中碱金属的残余量小于100ppm。
2. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 在组分 (d) 中, 伯 OH 和/或 NH_2 基团的摩尔量为至少50%, 基于所有 NH_2 和 OH 基团的总和计。
3. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 在组分 (d) 中, 具有至少50%的伯 OH 基团的聚酯的比例小于50重量%。
4. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 将含有一个或多个环氧基团的化合物 (c) 和一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物 (d), 其包括具有 NH_2 和/或伯 OH 基团的化合物, 以及任选的填料和其他添加剂 (e) 混合形成多元醇组分, 然后与多异氰酸酯 (a) 混合。
5. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 将多异氰酸酯 (a) 与可通过将碱金属盐或碱土金属盐引入含有氨基甲酸酯基团的化合物中而获得的混合物 (b) 混合形成异氰酸酯组分, 然后与多元醇组分混合; 其中将含有一个或多个环氧基团的化合物 (c) 和一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物 (d), 其包括具有 NH_2 和/或伯 OH 基团的化合物, 以及任选的填料和其他添加剂 (e) 混合形成多元醇组分。
6. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 将第一多异氰酸酯用作多异氰酸酯 (a), 并且其中第一多异氰酸酯和第二多异氰酸酯彼此不同。
7. 根据权利要求6所述的方法, 其特征在于, 第二多异氰酸酯包含一种或多种二苯基甲烷二异氰酸酯的异构体或同系物, 或二苯基甲烷二异氰酸酯的预聚物。
8. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 将第一多异氰酸酯用作多异氰酸酯 (a), 并且第一多异氰酸酯和第二多异氰酸酯相同。
9. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 每分子含有环氧基团的化合物含有两个、三个或更多个环氧基团。
10. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于, 组分 (b) 通过将第二多异氰酸酯、具有至少一个 OH 基团的化合物以及碱金属盐或碱土金属盐混合而获得。

11. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,碱金属盐或碱土金属盐为氯化锂。

12. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,含有一个或多个环氧基团的化合物的用量使得化合物(c)中的环氧基团与多异氰酸酯(a)中的异氰酸酯基团以及组分(b)中所含的任何异氰酸酯基团的当量比为0.05至1.0。

13. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法可获得的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物。

14. 根据权利要求13所述的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物用于制备车辆车身部件的用途。

具有优异的机械特性的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物

[0001] 本发明涉及一种制备聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物的方法,其中将多异氰酸酯(a)与可通过将碱金属盐或碱土金属盐引入含有氨基甲酸酯基团的化合物 $R-NH-CO-R'$ 中而获得的混合物(b),其中R不为氢且不为COR^{''};含有一个或多个环氧基团的化合物(c);和一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物(d),其包括具有伯胺和/或伯醇基团的化合物;以及任选的填料和其他添加剂(e)混合形成反应混合物,并使所述混合物反应形成聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物,其中在化合物(b)中以每摩尔氨基甲酸酯基团计,反应混合物中的碱金属和/或碱土金属离子的摩尔量为0.0001至3.5,并且异氰酸酯指数大于150。本发明还涉及一种制备这种聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物的方法以及其用于制备车辆部件的用途。

[0002] 特别是对于生产具有大的表面积的塑料部件,例如纤维复合材料,需要具有长的开放时间的塑料体系。因此,例如,可将增强剂(例如由玻璃或碳制成的纤维或纤维毡)充分润湿,并使塑料体系完全填充模具,然后使塑料体系固化形成完成的塑料。然而,另一需求是塑料体系应当非常快速地固化以形成塑料,由此使得脱模时间更快,并因此提高收益率。将这类具有大的表面积的纤维复合材料用于例如汽车或飞机结构或制备风力涡轮机转子叶片。另一需求(特别是对于在汽车结构中用作车身部件的组件)是高的机械阻力,且特别是冲击韧性。对于具有高的玻璃化转变温度的产品而言,这里特别希望其具有良好的机械特性,以确保在宽的温度范围内很大程度上恒定的机械特性。通常,所需的长的开放时间仅通过环氧化物体系或不饱和聚酯体系实现,但是这些体系通常需要较长的时间来固化。

[0003] 这类具有大的表面积的塑料部件的常见制备方法例如手工层压法(hand lamination)、注射模塑法、树脂注射法(也称为树脂传递模塑或RTM)或真空辅助浸渍法(实例为真空辅助树脂传递模塑(VARTM)法),或预浸料技术。特别优选的是真空辅助浸渍法,这是因为它们可以快速且高质量地制备大的组件。

[0004] 延长聚氨酯体系的开放时间同时伴有快速固化的一种选择是使用酸封端的催化剂。因此,EP 2257580记载了在聚氨酯体系中使用酸封端的胺催化剂来制备夹层组件。然而,在可接受的短的脱模时间内,酸封端的催化剂仅使得工作时间延长了几分钟。相比之下,所需的是最高达数小时的工作时间。

[0005] WO 2013057070记载了使用潜在的反应性三聚催化剂作为催化剂来制备纤维增强的聚异氰脲酸酯组分。这些组分的缺点是在室温下的开放时间仍然很短,而且脆性很高。

[0006] WO 10121898记载了部分由阴离子为双配位基的脲预聚物($-NH-CO-NH-$)组成的多异氰酸酯组分,该预聚物已与氯化锂混合。当该组分与包含环氧化物和多元醇的第二组分混合,并将所得混合物加热至80℃至90℃时,发生快速反应,导致该材料彻底固化。

[0007] WO 12103965记载了一种基于与WO 10121898中所述相同的催化作用的环氧基体系。在这种情况下,催化所需的基团通过位于氮上的两个氢原子被定义为具有LiCl的羧酰胺基团($-CO-NH_2$),所述羧酰胺基团的阴离子为双配位基。

[0008] WO 13098034包括一种反应性混合物,其除了卤化锂之外,还需要阳离子为双配位基的 $-(CO-NH-CO)-$ 基团。该说明书中所述的脲组分还可以包含多配位基缩二脲基团($-$

NH-CO-NH-CO-NH-)。

[0009] WO 13143841记载了一种三聚催化剂,其由与-CO-NH₂结构的羧酰胺基团(其阴离子为双配位基)结合或与-(CO-NH-CO)-基团(其阳离子为双配位基)结合的碱金属盐或碱土金属盐组成。

[0010] 在WO 10121898、WO 12103965、WO 13098034和WO 13143841中所记载的体系的缺点是必须以相对大的量添加脲、羧酸酯或缩二脲封端的催化剂以具有足够的活性。所获得的材料相对较脆。

[0011] 因此,本发明的目的是提供一种塑料体系,更具体而言,一种用于制备异氰酸酯加聚化合物的反应体系,其在制备阶段在室温下表现出长的开放时间,并且在升高的温度下能在几分钟内固化。本文的催化应是非常有效的,特别是与WO10121898、WO12103965、WO13098034和WO13143841相比。

[0012] 本发明的目的通过一种制备聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物的方法实现,其中将多异氰酸酯(a)与可通过将碱金属盐或碱土金属盐引入含有氨基甲酸酯基团的化合物R-NH-CO-R'中而获得的混合物(b),其中R不为氢且不为COR'';含有一个或多个环氧基团的化合物(c);和一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物(d),其包括具有NH₂和/或伯OH基团的化合物;以及任选的填料和其他添加剂(e)混合形成反应混合物,并使所述混合物反应形成聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物,其中在化合物(b)中以每摩尔氨基甲酸酯基团计,反应混合物中的碱金属和/或碱土金属离子的摩尔量为0.0001至3.5,并且异氰酸酯指数大于150。本发明的主题还为可通过所述方法获得的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物,以及其用于制备车辆部件或制备用于风力涡轮机的转子叶片的用途。

[0013] 多异氰酸酯(a)(下文也称为第一异氰酸酯(a))包括已知用于制备聚氨酯的所有脂族、脂环族和芳族异氰酸酯。它们优选具有小于2.5的平均官能度。实例为2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和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-甲苯二异氰酸酯或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;萘二异氰酸酯(NDI);或它们的混合物。

[0014] 优选用作多异氰酸酯(a)的是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,二苯基甲烷二异氰酸酯还可以与其衍生物的混合物的形式使用。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%、进一步特别优选最高达5重量%的碳二亚胺、脲二酮或脲酮亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯,尤其是碳二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯。

[0015] 多异氰酸酯(a)还可以多异氰酸酯预聚物的形式使用。这些多异氰酸酯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))反应以形成预聚物来获得。本发明的多异氰酸酯预聚物的NCO含量为优选5至32重量%的NCO,更优选15至28重量%的NCO。

[0016] 多元醇(a-2)是本领域技术人员已知的,并且记载于例如“Kunststoffhandbuch, 7, Polyurethane”, Carl Hanser-Verlag, 第三版1993, 第3.1节中。因此,可使用的多元醇的

实例为聚醚醇或聚酯醇,例如下文(d)中所述的多元醇。所用的优选的多元醇(a-2)为含有仲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,更优选为2至4,并且尤其是2至3。此外,多元醇(a-2)可包含具有疏水性物质的聚酯醇,如(b)中所述。

[0017] 另外,可将增链剂(a-3)任选地添加至反应中以形成多异氰酸酯预聚物。合适的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烃的加合物,优选二丙二醇。合适的增链剂也记载于(d)中。

[0018] 这类多异氰酸酯预聚物记载于例如US 3883571、WO 02/10250和US 4229347中。

[0019] 特别优选用作多异氰酸酯(a)的是二苯基甲烷二异氰酸酯或基于下述物质的多异氰酸酯预聚物:单体4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯,或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的混合物。

[0020] 用作组分(b)的是可通过将碱金属盐或碱土金属盐引入含有氨基甲酸酯基团的化合物中而获得的混合物。

[0021] 在本文中所用的碱金属盐或碱土金属盐为促进异氰酸酯(a)、含有一个或多个环氧基团的化合物(c)和任选的多元醇(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形成的盐,优选与有机酸的阴离子形成的盐,例如羧酸盐;以及更优选与无机酸的阴离子形成的盐,例如硝酸盐、卤化物、硫酸盐、亚硫酸盐和磷酸盐;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,尤其是硝酸盐、氯化物、溴化物或碘化物。还可使用碱金属氢氧化物。特别优选使用氯化锂、溴化锂和二氯化镁,并且尤其是氯化锂。本发明的碱金属盐或碱土金属盐可以单独使用或作为混合物使用。

[0022] 除了碱金属盐或碱土金属盐,优选不使用其他促进异氰酸酯与异氰酸酯反应性基团的反应的化合物。

[0023] 含有氨基甲酸酯基团的化合物(b)应理解为包括任何所需的化合物,该化合物在20℃下以固体或液体形式存在,并且含有至少一个氨基甲酸酯基团 $R-NH-CO-R'$ 。在这里,R和R'为有机基团,且R不为氢且不为COR"。R和R'优选彼此独立地为取代或未取代的优选具有1至50个碳原子的烃基。在组分(b)中含有氨基甲酸酯基团的化合物优选可通过使第二多异氰酸酯与具有至少一个OH基团的化合物反应而获得。在本文中,优选在50℃下、更优选在室温下为液体的化合物。就本发明而言,"液体"物质或组分是一种在所述温度下具有不大于10Pas的粘度的物质。当不具体说明温度时,该数据基于20℃。本文中的测量方法是根据ASTM D445-11进行的。含有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。含有氨基甲酸酯基团的化合物的分子量优选为200至15000g/mol,更优选为300至10000g/mol,并且更特别是500至1300g/mol。含有氨基甲酸酯基团的化合物可以例如通过上述异氰酸酯(a1)作为第二异氰酸酯与具有至少一个异氰酸酯反应性氢原子的化合物反应获得,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:例如一元醇,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一元醇(如聚(环氧乙烷)单甲醚,如购自BASF的单官能 **Pluriol®**产品);例如二元醇,如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、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和/或增链剂(d)的反应产物——单独的或混合物形式。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

均可以化学计量过量的量使用。在使用一元醇时,异氰酸酯基团和OH基团也可以化学计量比使用。优选使用一元醇。当每分子含有氨基甲酸酯基团的化合物具有两个或更多个异氰酸酯基团时,这些基团可以完全或部分替代多异氰酸酯(a)。通常在20至120℃的温度下例如在80℃下进行反应。用于制备含有氨基甲酸酯基团的化合物的第二异氰酸酯优选为二苯基甲烷二异氰酸酯的异构体或同系物。特别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混合物。在这种情况下,二苯基甲烷二异氰酸酯还可以与其衍生物的混合物形式使用。在本文中,二苯基甲烷二异氰酸酯可包含特别优选最高达10重量%、进一步特别优选最高达5重量%的碳二亚胺、脲二酮或脲酮亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯,尤其是碳二亚胺改性的二苯基甲烷二异氰酸酯。在一个特别优选的实施方案中,用于制备含有氨基甲酸酯基团的化合物的第一异氰酸酯(a)和第二异氰酸酯是相同的。

[0024] 含有氨基甲酸酯基团的化合物还可以通过可替代的反应路径获得,例如使碳酸酯与一元胺反应以形成氨基甲酸酯基团。为此,例如,在100℃下,将少许过量的碳酸亚丙酯(1.1当量)与一元胺(例如Jeffamin M 600)反应。所得氨基甲酸酯同样可用作含有氨基甲酸酯基团的化合物。

[0025] 包含碱金属盐或碱土金属盐和含有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含有氨基甲酸酯基团的化合物(优选为液态)中来获得。这可以使用任何混合器进行,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纯物质或溶液的形式使用,例如以在单官能或多官能团醇(如甲醇、乙醇)或增链剂或水中的溶液形式使用。在一个特别优选的实施方案中,将溶解的盐直接加入商购的基于预聚物的异氰酸酯中。适合于此目的是,例如,NCO含量为15%至30%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。

[0026] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,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,然后任选地在升高的温度下将该溶液与异氰酸酯混合。

[0027] 尤其优选地,使用分子量为30至15000g/mol、优选100至900g/mol的一元醇来制备含有氨基甲酸酯基团的化合物,在一个特别优选的方案中,使用分子量为400至600g/mol的一元醇。

[0028] 在化合物(b)中,以每摩尔氨基甲酸酯基团计,碱金属离子或碱土金属离子的摩尔量为0.0001至3.5,优选为0.01至1.0,更优选为0.05至0.9,并且更特别是0.3至0.8。

[0029] 在第一多异氰酸酯(a)和(如果存在的话)复合化合物(b)中,以每摩尔异氰酸酯基团计,碱金属或碱土金属离子的摩尔量优选为0.0001至0.3,更优选为0.0005至0.02,并且更特别是0.001至0.01。

[0030] 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)的含有氨基甲酸酯基团的化合物之间进行热可逆相互作用,而在温度高于50℃,优选为60至200℃,并且更特别是80至200℃下,催化活性化合物为游离的形式。就本发明而言,如果反应混合物在25℃下的开放时间为在130℃下的5倍、更优选至少10倍并且更特别是至少20倍,则认为存在热可逆相互作用。本文中的开放时间定义为这样的一段时间:在恒温下使反应混合物的粘度增加至使得所需的搅拌力超过Shyodu胶凝计时器(100型、2012版)的给定搅拌力的

程度。为此,制备200g份反应混合物,并在Speedmixer中在1950rpm下混合1分钟,然后在室温下或在烘箱中升高的反应温度下,在直径为7cm的PP烧杯中,使用Shyodu胶凝计时器(100型、2012版)和配有的线式搅拌器将130g该混合物在20rpm下搅拌,直到反应混合物的粘度以及因此所需的搅拌力超过凝胶计时器的搅拌力。

[0031] 作为含有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环氧基的化合物。含有环氧基团的化合物(c)优选在25℃下为液体。还可使用这种化合物的混合物,其同样优选在25℃下为液体。

[0032] 可用于本发明的目的那些含有环氧基团的化合物的实例为

[0033] I) 聚缩水甘油酯和聚([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的化合物各自与环氧氯丙烷和[β]-甲基环氧氯丙烷反应得到。该反应有利地在碱的存在下进行催化。

[0034] 脂族多羧酸可以用作例如具有至少两个羧基的化合物。这种脂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,还可使用环状脂族酸,例如四氢邻苯二甲酸、4-甲基四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸或4-甲基六氢邻苯二甲酸。还可以使用芳族羧酸,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。

[0035] II) 聚缩水甘油醚或聚([β]-甲基缩水甘油基)醚,其可通过下述方法获得:在碱性条件下或在酸性催化剂的存在下,使具有至少两个醇羟基和/或酚羟基的化合物与环氧氯丙烷或[β]-甲基环氧氯丙烷反应,随后用碱处理。

[0036] 这类缩水甘油醚衍生自例如直链醇,如乙二醇、二乙二醇或更高级的聚(氧亚乙基)二醇、丙-1,2-二醇或聚(氧亚丙基)二醇、丙-1,3-二醇、丁-1,4-二醇、聚(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;以及衍生自聚环氧氯丙烷。

[0037] 其他这类缩水甘油醚可由下述物质获得:脂环族醇,例如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;或带有芳族基团和/或其他官能团的醇,例如N,N-双(2-羟乙基)苯胺或p,p'-双(2-羟乙基氨基)二苯基甲烷。

[0038] 缩水甘油醚还可基于单环酚,例如对叔丁基酚、间苯二酚或氢醌;或基于多环酚,例如双(4-羟基苯基)甲烷、4,4'-二羟基联苯、双(4-羟基苯基)砒、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。

[0039] 含有羟基并且适用于制备缩水甘油醚的其他化合物为线型酚醛清漆,其可通过使醛与酚或双酚缩合而获得,所述醛例如甲醛、乙醛、氯醛(chloraldehyde)或糠醛,所述酚或双酚可以是未取代的或被例如氯原子或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。

[0040] III) 聚(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。这种胺例如苯胺、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。聚(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,以及乙内酰脲(如5,5-二甲基乙内酰脲)的二缩水甘油基衍生物。

[0041] IV) 聚(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-硫

基甲基苯基)醚)获得的二-S-缩水甘油基衍生物。

[0042] V) 脂环族环氧树脂,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-环氧基环戊基氧基)乙烷或3',4'-环氧基环己烷羧酸3,4-环氧基环己基甲酯。

[0043] VI) 单官能环氧树脂,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苯基缩水甘油醚。

[0044] 在本发明的上下文中,同样可以使用环氧树脂,其中1,2-环氧基团与不同的杂原子或官能团键合。这些化合物包括4-氨基苯酚的N,N,O-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。

[0045] 作为组分(c)特别优选的是(I)和(II)类化合物,更特别是(II)类的那些。

[0046] 含有一个或多个环氧基团的化合物(c)优选以这样的量使用,使得环氧基团与多异氰酸酯(a)的异氰酸酯基团和任选地包含在复合化合物(b)中的异氰酸酯基团的当量比为0.1至2.0,优选为0.2至1.8,并且更优选为0.3至1.0。较高的环氧化物比例会导致更大程度的放热,并因此通常导致在升高的温度下更快速的固化,反之亦然。

[0047] 以每摩尔环氧基团计,碱金属或碱土金属离子的摩尔量优选大于0.00001,并且特别优选为0.00005至0.3。

[0048] 作为具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物(d),其包括具有NH₂和/或伯OH基团的化合物,可使用聚氨酯化学中已知的任意所需的具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物。这些化合物包括具有较高分子量的化合物,其分子量为至少350g/mol,至少400g/mol且更优选至少500g/mol,实例为多胺和多元醇(例如聚醚醇和聚酯醇)。如果存在分子量分布,就本发明而言,基础为数均分子量,除非另有明确说明。除了分子量较高且具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物外,在组分(d)中还可使用增链剂、交联剂或任选地它们的混合物,从而例如改进机械特性,例如硬度。

[0049] 当使用低分子量的增链剂和/或交联剂时,可以使用与制备聚氨酯相关的已知的增链剂。这些增链剂优选为低分子量且具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物,其中分子量小于350g/mol,更优选为60至小于35g/mol。可考虑的那些化合物的实例包括具有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、1,2-二羟基环己烷、1,3-二羟基环己烷、1,4-二羟基环己烷、二乙二醇、二丙二醇、三丙二醇;三醇,例如1,2,4-三羟基环己烷、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。其他可行的低分子量的增链剂和/或交联剂在例如“Kunststoffhandbuch,第7卷,Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版1993,第3.2和3.3.2节中说明。优选使用小于50重量%、更优选为5至30重量%、非常优选为10至20重量%的增链剂和/或交联剂,各自基于组分(b)的化合物的总重量计。

[0050] 作为多元醇,可以在化合物(d)中使用例如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多元醇和/或聚酯醇,其数均分子量为350至12 000,优选为400至6000,更特别是500至小于3000,并且优选具有的平均标称官能度为2

至6,优选为2至3。本文中的数均分子量通常是通过根据DIN 53240测定OH值,然后根据公式 $M_n = F_n \cdot 1000 \cdot 56.1 / \text{OH值}$ 进行计算而获得的,其中所用的官能度为标称官能度。

[0051] 通常使用具有2至8个异氰酸酯反应性氢原子的聚醚多元醇和/或聚酯醇。这些化合物的OH值通常为20至850mg KOH/g,优选为50至600mg KOH/g。

[0052] 聚醚多元醇在催化剂的存在下通过已知方法获得,例如通过添加至少一种含有2至8、优选2至6并且更优选2至4个键合形式的反应性氢原子的起始物分子,使环氧烷进行阴离子聚合而获得。所用的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,例如甲醇钠、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。作为催化剂,还可使用双金属氰化物,也称为DMC催化剂。对于羟值>200mg KOH/g的聚醚多元醇,例如也可将叔胺(如咪唑)用作催化剂。这种多元醇记载于例如WO 2011/107367中。

[0053] 作为环氧烷,优选使用一种或多种在亚烷基基团中具有2至4个碳原子的化合物,例如环氧乙烷、四氢呋喃、1,2-环氧丙烷或1,2-环氧丁烷和/或2,3-环氧丁烷,其各自单独使用或以混合物的形式使用,并且优选环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷和/或2,3-环氧丁烷,尤其是环氧乙烷和/或1,2-环氧丙烷。

[0054] 可考虑的起始物分子包括,例如,乙二醇、二乙二醇、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,以及其他二元醇或多元醇或单官能胺或多官能胺。

[0055] 所用的聚酯醇通常通过具有2至12个碳原子的多官能醇与具有2至12个碳原子的多元羧酸的缩合来制备,其中所述多官能醇例如为乙二醇、二乙二醇、丁二醇、三羟甲基丙烷、丙三醇或季戊四醇;所述多元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、顺丁烯二酸、反丁烯二酸、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。

[0056] 作为制备聚酯的其他起始物质,还可使用疏水性物质。所述疏水性物质为不溶于水的物质,其含有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,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,该疏水性物质占聚酯醇的总单体含量的比例优选为1至30mol%,更优选为4至15mol%。

[0057] 所用的聚酯醇优选具有的官能度为1.5至5,更优选1.8-3.5。

[0058] 为制备特定的疏水性反应混合物,例如,当在长的开放时间期间要防止凝结性引入水时,或者当本发明的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物对于水解要特别稳定时,则所用的多元醇也可包括羟基官能化的疏水性化合物,例如来自脂肪化学的羟基官能化的化合物。

[0059] 存在一系列已知并且可使用的来自脂肪化学的羟基官能化的化合物。实例为蓖麻油;羟基改性油,如葡萄籽油、黑枯茗油、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(pistachio kernel oil)、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、蜀油、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、牛痘酸(vaccinic acid)、岩芹酸、

鳕油酸、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、二十二碳五烯酸、二十二碳六烯酸。本文中优选使用蓖麻油及其与环氧烷或酮-甲醛树脂的反应产物。最后提及的化合物由例如Bayer AG以 **Desmophen**[®] 1150 名称出售。

[0060] 优选使用的另一类脂肪化学多元醇可通过环氧化脂肪酸酯的开环,同时与醇反应,并任选地随后进行其他酯交换反应而获得。在油和脂肪中引入羟基主要通过下述方法实现:使存在于这些产品中的烯键式双键环氧化,然后将得到的环氧基团与一元醇或多元醇反应。这样由环氧环、羟基基团或在多官能醇的情况下产生了具有更大数目的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,另外进行平行酯交换反应。由此获得的化合物的分子量优选在500至1500g/mol范围内。这类产品例如可以商品名 **Sovermole**[®] 购自BASF。

[0061] 作为具有-NH₂基团的化合物,优选使用聚氧亚烷基胺(称为聚醚胺)。这种聚氧亚烷基胺优选为胺封端的聚环氧烷,通常为聚氧乙烯和/或聚氧丙烯氧化物,其官能度为2以上,且数均分子量为至少350g/mol,例如350至6000g mol⁻¹,优选380至5100g mol⁻¹。还可使用胺封端的聚四氢呋喃(PTHF)。聚醚胺的胺基为伯胺基。还可使用单独的聚醚胺。聚醚胺(b)特别为二胺或三胺。这类化合物例如由Huntsman以商品名 **Jeffamine**[®] 出售以及由BASF以商品名 **Baxxodur**[®] 下的聚醚胺出售。

[0062] 多胺通常通过相应多元醇的催化胺化来制备。优选胺化的聚醚醇和聚酯醇的制备已在上述关于组分(a2)的说明中公开。特别地,官能度为2或3的聚环氧丙烷反应生成相应的二胺或三胺。

[0063] 对于本发明而言,这里重要的是(d)具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物包括具有-NH₂基团或OH基团的化合物。特别优选地,组分(d)包含具有平均至少50%、例如50%至100%、更优选75%至100%且更特别为90%至100%的伯OH基团的聚醚多元醇。-NH₂基团和伯OH基团的总和占组分(d)中的NH₂基团和OH基团的总和的比例为至少50%,更优选至少75%至100%,非常优选85%至100%,更特别为95%至100%。组分(d)优选含有小于50%、更优选小于20%且特别是没有NH₂基团,基于组分(d)中的NH₂基团和OH基团的总和计。

[0064] 在一个特别优选的实施方案中,组分(d)包含至少80重量%的聚醚,更优选90至100重量%的聚醚,基于组分(d)中化合物的总重量计。在制备聚醚的过程中,应特别注意确保所制备的碱性聚醚不含大量的残余催化剂。组分(d)中碱金属的残余量优选小于100ppm,更优选小于50ppm,更优选仍小于20ppm,且更特别为小于10ppm。

[0065] 基于组分(c)和(d)的总重量计,组分(d)的化合物的比例优选为10至95重量%,更优选40至85重量%且更特别为60至80重量%。

[0066] 组分(d)优选含有小于0.01重量%的碱金属或碱土金属离子,基于组分(d)的总重量计。更优选地,组分(d)中碱金属或碱土金属离子的量小于0.005重量%,更优选0.003重量%且更特别为0.001重量%,基于组分(d)的总重量计。

[0067] 组分(c)和(d)优选含有小于0.01重量%的碱金属或碱土金属离子,基于组分(c)和(d)的总重量计。特别优选地,组分(c)和(d)中碱金属或碱土金属离子的量小于0.005重量%,更优选0.003重量%且更特别为0.001重量%,基于组分(c)和(d)的总重量计。

[0068] 组分(c)、(d)和(e)还优选含有小于0.01重量%的碱金属或碱土金属离子,基于组

分(c)、(d)和(e)的总重量计。特别优选地,组分(c)、(d)和(e)中碱金属或碱土金属离子的量小于0.005重量%,更优选0.003重量%且更特别为0.001重量%,基于组分(c)、(d)和(e)的总重量计。

[0069] 作为填料或其他添加剂(e),可以使用常用的填料以及其他助剂,例如用于吸收水的添加剂、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,第7卷,Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版1993,第3.4.4节以及第3.4.6至3.4.11节中描述。

[0070] 填料,尤其是增强填料,为本身已知的常规有机和无机填料、增强剂等。具体的实例包括:无机填料,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、温石棉和滑石;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。优选使用高岭土(瓷土)、细磨石英岩、硅酸铝、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、不同长度的金属纤维和玻璃纤维,其可任选地调节尺寸。可考虑的有机填料的实例包括:木炭、三聚氰胺、树脂、环戊二烯树脂和接枝聚合物,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,并且尤其是碳纤维。

[0071] 所用的优选的填料是平均粒径为0.1至500、更优选为1至100并且更特别是1至10 μ m的那些。在非球形颗粒的情况下,本文中的直径指的是其在空间中沿最短轴线的长度。在非球形颗粒的情况下,实例为纤维(如玻璃纤维),其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。优选将玻璃纤维或细磨石英岩用作填料。还可使用交联填料作为填料,实例为机织织物毡,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,将这些填料视为增强剂。

[0072] 无机和有机填料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。

[0073] 所用的用于吸收水的优选的添加剂为硅铝酸盐,其选自硅铝酸钠、硅铝酸钾、硅铝酸钙、硅铝酸铯、硅铝酸钡、硅铝酸镁和硅铝酸锶;磷酸铝钠;磷酸铝钾;磷酸铝钙;及其混合物。特别优选在蓖麻油载体中使用硅铝酸钠、硅铝酸钾和硅铝酸钙的混合物。

[0074] 用于吸收水的添加剂的平均粒度优选不大于200 μ m,更优选不大于150 μ m,并且特别是不大于100 μ m。本发明的用于吸收水的添加剂的孔径优选为2至5埃。除了用于吸收水的无机添加剂,还可以使用已知的用于吸收水的有机添加剂,例如原甲酸酯,实例为原甲酸三异丙酯。

[0075] 如果添加用于吸收水的添加剂,则优选添加的量大于1重量份,更优选在1.2至2重量份的范围内,基于聚合体系的总重量计。

[0076] 如果要制备泡沫,也可使用在聚氨酯化学中常用的化学和/或物理发泡剂来替代除水剂。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以溶液或乳液形式存在于聚氨酯制剂成分中的化合物,并且其在聚氨酯形成条件下汽化。实例为烃;卤代烃;以及其他化合物,例如全氟烷烃如全氟己烷、氟氯烃;和醚;酯;酮;缩醛;或其混合物,例如具有4至8个碳原子的脂(环)族烃或氢氟烃,例如购自Solvay Fluorides LLC的**Solkane®** 365mfc。优选不添加发泡剂。

[0077] 可用的阻燃剂通常为现有技术中已知的阻燃剂。合适的阻燃剂的实例为溴化醚

(Ixo1 B 251); 溴化醇, 例如二溴新戊醇、三溴新戊醇和PHT-4二醇; 以及氯化磷酸酯, 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。

[0078] 除了已经提到的卤素取代的磷酸酯外, 还可以使用无机阻燃剂, 例如红磷、含红磷的制剂、可膨胀石墨、氧化铝水合物、三氧化锑、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, 从而赋予根据本发明制备的聚氨酯-聚异氰脲酸酯泡沫阻燃性。

[0079] 作为其他液体无卤素阻燃剂, 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(DPK)等。

[0080] 在本发明的上下文中, 阻燃剂的用量优选为0至60重量%, 更优选为5至50重量%, 更特别是5至40重量%, 基于组分(b)至(e)的总重量计。

[0081] 可使用的内脱模剂为在聚氨酯制备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。

[0082] 本发明的聚合体系优选含有小于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。

[0083] 本发明的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物通过下述方法制备: 将组分(a)至(d)以及任选的(e)混合形成反应混合物, 并使该反应混合物反应形成聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物。就本发明而言, 组分(a)至(e)的混合物指的是反应转化率小于90%的反应混合物, 基于异氰酸酯基团计。可对单个组分进行预混合。因此, 例如, 可将多异氰酸酯(a)与可通过将碱金属盐或碱土金属盐引入含有氨基甲酸酯基团的化合物(b)中获得的化合物进行预混合, 条件是组分(b)不含异氰酸酯反应性基团。同样, 也可对组分(c)、(d)和任选的(e)进行预混合。如果组分(b)不含异氰酸酯基团, 则也可将组分(b)添加到该混合物中。优选将含有一个或多个环氧基团的化合物(c)和一种或多种具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物(d), 其包括具有NH₂和/或伯OH基团的化合物, 以及任选的填料和添加剂(e)混合形成多元醇组分, 然后与异氰酸酯(a)混合。

[0084] 本发明的反应混合物在25℃下具有长的开放时间, 例如大于60min, 优选大于90min, 并且更优选大于120min。如上所述, 本文中的开放时间通过粘度的增量来测定。当温度上升到高于70℃、优选高于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分钟内并且更特别是在小于5分钟内迅速固化。就本发明而言, 本发明的反应混合物的固化是指使初始粘度增加到初始粘度的10倍。本文在25℃下的开放时间与130℃下的开放时间的差值优选为至少40分钟, 更优选为至少一小时, 并且非常优选为至少2小时。

[0085] 用于本发明的方法的异氰酸酯指数大于150, 例如160至5000, 优选180至1000。在本发明的上下文中, 异氰酸酯指数是指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是存在于反应混合物中的所有与异氰酸酯反应的基团, 包括化学发泡剂和具有环氧基团的化合物, 但不包括异氰酸酯基团本身。

[0086] 使用本发明的方法, 优选获得密实材料; 换言之, 不添加发泡剂。此处的表述不涵盖少量的发泡剂, 例如少量的水, 其通过大气湿度在加工过程中冷凝进入反应混合物或起始组分中。密实聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物是指基本上不含气体夹杂物的聚氨酯-聚异氰

脲酸酯复合物。密实聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物的密度优选大于 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，更优选大于 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 并且更特别是大于 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0087] 本发明的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物可用于对于其制备而言，反应混合物的长的开放时间和快速固化均是有利的所有类型的多异氰酸酯加聚产物。在本文中，当需要所得的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物具有特定的温度稳定性和阻燃性时，选择异氰酸酯指数大于150，更优选大于250。本发明的多异氰酸酯加聚产物具有特别高的玻璃化转变温度，优选至少 150°C ，更优选至少 170°C 且更特别为至少 200°C ，高的热变形温度(HDT)和优异的机械特性。在本文中，玻璃化转变温度根据DIN EN ISO 6721-1:2011在 $f=1\text{Hz}$ 的频率下通过动力学机械分析(DMA)测定，玻璃化转变温度 T_g 由损失因子 $\tan \delta$ 与损耗模量 G'' 的最大值进行评估。根据DIN EN ISO 75测定热变形温度。本发明的方法优选用于制备纤维复合部件。为此，将常规的纤维(例如玻璃纤维或碳纤维、更特别是纤维毡)用反应混合物润湿。本发明的反应混合物还可以用于制备蜂窝式复合材料，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制备结构夹层部件，如车辆零部件，实例为飞机零部件或汽车外部镶板或风能系统的转子。其他用途的实例包括拉挤成型、纤维缠绕过程，以及在聚合组分具有长的开放时间和快速固化以及良好的机械特性(例如高冲击韧性)均是有利的情况下的所有应用。这些制品可在常规模具、优选可加热的模具中通过常规方法来制备。

[0088] 对于加工特别有利的是在室温下的开放时间和在 120°C 下的开放时间之间具有特别高的差异。在室温下，该差异量有利地为至少30分钟，并且在 120°C 下尽可能少于60秒。此外，对于纤维浸渍应用而言，在 120°C 下的长的开放时间和迅速的脱模时间是有利的。特别合适的为在 120°C 下开放时间 >30 秒且脱模时间 <90 秒。

[0089] 优选地，除了用于组分(b)中的碱金属盐或碱土金属盐以外，本发明的方法不使用其他化合物来促进异氰酸酯-多元醇反应，并且更特别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，或聚异氰脲酸酯催化剂，例如乙酸钾。值得注意的是，本发明的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物具有优异的机械性能，其可以在宽范围内变化。

[0090] 本发明的另一主题是可通过本发明的方法获得的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物，以及本发明的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物的如下用途：用于制备多种复合材料，例如在树脂传递模塑(RTM)、树脂注射模塑(RIM)或结构反应注射模塑(SRIM)中，用于制备例如车辆车身部件、门框或窗框或蜂窝式增强部件；在真空辅助树脂浸渍中用于制备例如车辆或风力装置的结构部件；在纤维缠绕中用于制备例如压力稳定的容器或罐；在旋转铸塑中用于制备例如管道和管道涂层；以及在拉挤成型中用于制备例如门型材和窗型材，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-聚异氰脲酸酯复合物还可以用于制备例如片状模塑复合物(SMC)或块状模塑复合物(BMC)的半固化片。包含本发明所制备的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物的复合材料还可以用于例如大批量生产车辆用部件，火车、飞机和宇航的部件，海上应用，风力涡轮机，结构部件，胶粘剂，包装，封装材料以及绝缘体。本发明的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物还可以在不具有纤维增强作用下用作纯铸塑材料，例如，用作胶粘剂或管道涂层的涂料。通过本发明的方法制备的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物优选用于制备机动车辆的车身部件，例如保险杠、挡泥板或车顶部件。

[0091] 出乎意料地，已发现组分(b)需要比现有技术的双配位或多配位配合物以更少的

量存在。与W0 10121898、W0 12103965、W0 13098034和W0 13143841中所述的体系相比,关于盐阴离子和盐阳离子,仅使用形成R-NH-CO-R的单配位氨基甲酸酯基团,其中R不为氢。这导致基于催化剂的浓度的效率增加10倍,或相对于在130℃下的开放时间的效率增加3倍。对此,一种可能的解释可以是现有技术的双配位或多配位配合物能够通过静电相互作用相对强地结合盐化合物。

[0092] 在下文中,使用实施例来说明本发明:

[0093] 起始材料:

[0094] 多元醇1 丙三醇起始的聚醚多元醇,其基于环氧丙烷和末端环氧乙烷,其中OH值为35mg KOH/g,伯OH基团含量为72%,基于所有OH基团计,且碱度为10ppm

[0095] 多元醇2 丙三醇起始的聚醚多元醇,其基于环氧丙烷和末端环氧乙烷,其中OH值为30mg KOH/g,伯OH基团含量为100%,基于所有OH基团计,且碱度为465ppm

[0096] 多元醇3 丙二醇起始的聚醚多元醇,其基于环氧丙烷和末端环氧乙烷,其中OH值为30mg KOH/g,伯OH基团含量为83%,且碱度为4ppm

[0097] 多元醇4 丙三醇起始的聚醚多元醇,其基于环氧丙烷,其中OH值为805且仲OH基团含量为100%,基于所有OH基团计,且碱度为100ppm

[0098] 多元醇5 二乙二醇

[0099] 多元醇6 DMC催化的聚醚多元醇,其含有聚丙二醇作为起始物,并且基于环氧丙烷,其中OH值为28mg KOH/g且仲OH基团含量为100%,基于所有OH基团计,且碱度为0ppm

[0100] 多元醇7 DMC催化的蓖麻油起始的聚醚多元醇,其基于环氧丙烷/环氧乙烷和末端环氧丙烷,其中OH值为50mg KOH/g且仲OH基团含量为100%,基于所有OH基团计,且碱度为0ppm

[0101] 多元醇8 丙二醇起始的聚醚多元醇,其基于环氧丙烷,其中OH值为55mg KOH/g,仲OH基团含量为100%,基于所有OH基团计,且碱度为4ppm

[0102] 多元醇9 DMC催化的、丙二醇起始的聚醚多元醇,其基于环氧丙烷,其中OH值为55mg KOH/g且仲OH基团含量为100%,基于所有OH基团计,且碱度为0ppm

[0103] 多元醇10 二丙二醇

[0104] DGE 1基于双酚A的二缩水甘油醚,如购自Huntsman的Araldite GY 250

[0105] DGE 2聚丙二醇二缩水甘油醚

[0106] ZM1 Iso 3与数均分子量为500g/mol的单官能聚环氧乙烷的反应产物,其可以商品名“**Pluriol®**A 500 E”购自BASF,并混有0.70当量LiCl,基于预聚物中的氨基甲酸酯键的数量计。

[0107] ZM2 非发明的LiCl和脲预聚物的混合物,其可通过Jeffamin M600与Iso 3以及0.70当量LiCl(基于预聚物中的脲键的数量计)的反应获得,如W010121898中所述。

[0108] ZM3 非发明的乙酸钾(40%) 在单乙二醇(60%) 溶液中的混合物

[0109] Iso 1 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)和二丙二醇的预聚物,NCO含量为22.9重量%

[0110] Iso 2 具有多环同系物的二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),如购自BASF的“**Lupranat®**M20”,NCO含量为31.5%

[0111] Iso 3 碳二亚胺改性的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI),NCO含量为29.5%

[0112] 制备ZM 1:将一元醇加入玻璃容器中,并使用磁力搅拌器在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℃,并进行搅拌30分钟以上。反应结束后,将反应混合物冷却至室温。获得粘性油状物。随后,将所得油状物与相应量的LiCl在乙醇中的溶液混合,并将该混合物加热至70℃,并在该温度下搅拌30分钟。然后将反应混合物冷却,并在旋转蒸发仪上蒸出过量的乙醇。得到粘性油状物。

[0113] 根据表1,通过将具体的组分混合来分别制备多元醇组分和异氰酸酯组分。量值以重量份计,各自基于多元醇组分(A组分)或异氰酸酯组分(B组分)计。随后将相应的多元醇和异氰酸酯组分以具体的混合比混合。将该混合物在120℃下在模具中反应形成聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物。在由此制备的聚氨酯-聚异氰脲酸酯复合物上测定具体的机械特性。

[0114]

表 1

	实施例 1	实施例 2	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5	对比例 6	对比例 7	对比例 8	对比例 9	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 10
多元醇 1	70									70	70	70	70	70	70
多元醇 2			70												
多元醇 3		70													
多元醇 4				70											
多元醇 5	15	15	15	15	15	15	15	15		15	15	15	15	15	15
多元醇 6							70								
多元醇 7								70							
多元醇 8					70				70						
多元醇 9						70									
多元醇 10									15						
DGE 1	15	15	15	15	15	15	15	15	15	14.85	15	15	15	15	15
DGE 2												15			
ZM3										0.15					
A 总和	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Iso 1	49	49	49	49	49	49	49	49	49	50	49	49	98	100	50
Iso 2	49	49	49	49	49	49	49	49	49	50	49	49	98	98	50
ZM1	2	2	2	2	2	2	2	2	2			2	2	2	
ZM2											2				
B 总和	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
混合比 A:B [重量份]	100:500	100:500	100:500	100:500	100:500	100:500	100:500	100:500	100:500	100:500	100:500	100:500	100:500	100:500	100:500
指数	757.2	769.8	304.1	229.6	889	891.7	988.8	894.9	1056	768.3	757.2	757.9	637.7	876.6	772.4

A 组分的碱金属含量 [ppm]	10.8	6.6	329.3	73.8	6.6	3.8	3.8	3.8	6.6	16.9	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
根据 DIN EN ISO 527 的拉伸强度 [N/mm ²]	71.4	41.1	n.d.	n.d.	77.6	n.d.	n.d.	n.d.	71.5	32.3	63.5	61.2	69.3	58.5	n.m.

[0115]

根据 DIN EN ISO 527 的断裂伸长率 [%]	5.6	2.6	n.d.	n.d.	n.d.	8.1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.8	1.8	6.0	4.8	6.7	3.8	n.m.
通过 DMA 测定 Tg [°C]	215/225	215/235	n.d.	n.d.	n.d.	130/165	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	155/165	105/125	155/170	>250	190/215	>250	n.m.
最大 G''/最大 tanδ																	
根据 DIN EN ISO 75 的热变形温度 [°C]	168	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	109	138	n.d.	n.d.	n.d.	n.m.
根据 DIN EN ISO 527 的弹性模量 [N/mm²]	2522	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2513.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2419	2325	2449	n.d.	n.d.	n.d.	n.m.
在室温下的开放时间 [min]	80	104	3	25	88	166	124	113	2050	21	616	31	585	383	> 2500*		
在 120°C 下的开放时间 [s]	44	37	12/	38	37	40	31	36	45	98	186	31	37	56	> 90.*		
在 120°C 下的脱模时间 [s]	83	84	46	76	79	99	82	84	110	180	240	78	85	94	n.m.		

在室温和 120°C 下 OZ 之间的差值 [s]	4756	6203	158	1462	5201	9861	7409	6744	122893	1162	36774	1829	35063	22924	n.d.
在室温下储存两周后在 120°C 下的开放时间 [s]	37/81	42/90	19/59	36/76	44/97	43/110	32/84	33/83	46/120	n.d.	与实施 例 1 相 同的 A 组分	30/77	与实施 例 1 相 同的 A 组分	与实施 例 1 相 同的 A 组分	与实施 例 1 相 同的 A 组分
储存稳定性制剂是/否	是	是	否, OZ 不恒定	是	否, 不 均匀 A	否, 不 均匀 A	否, 不 均匀 A	否, 不 均匀 A	是	否	是	是	是	是	n.m.

注：
n.d.: 未测定
n.m.: 不可测
* 非明确的由液体至固体的转变

[0116] 通过在室温下储存两周来测定储存稳定性并基于OH值以及样品的均一性进行评估。

[0117] 表1示出,当仅使用具有伯OH基团的多元醇,并且当所使用的多元醇的碱度较低时,所获得的聚氨酯-聚异氰脲酸酯具有优异的机械性能和高玻璃化转变温度。此处,碱度是根据ASTM D6437 EN测定的。主要具有仲OH基团的多元醇形成未充分反应的易碎产物,并且由于其脆性甚至在样品制备过程中发生断裂,或者产物的玻璃化转变温度与机械值的结合是不利的。

[0118] 不加入催化剂,反应混合物不能适当地固化(对比例10)。使用常规催化剂(对比例8),的确发生固化,但所得的聚氨酯-聚异氰脲酸酯具有相对中等的机械特性和较低玻璃化转变温度。不加任何催化剂(对比例10),不发生固化。

[0119] 使用W010121898中记载的ZM2(对比例9),的确也获得了具有良好的机械特性和高玻璃化转变温度的聚氨酯-聚异氰脲酸酯,所述ZM2由LiCl和脲预聚物组成,其可通过Jeffamin M600与Iso 3以及0.50当量的LiCl(基于预聚物中脲键的数量计)的反应获得,如W010121898中所相应记载的。然而,相对于由相同起始物质(除添加剂外)获得的实施例1,对比例9的性能显著较差,特别是拉伸强度和热变形温度。还发现玻璃化转变温度也显著低于实施例1。此外,对于相同量的ZM,开放时间和脱模时间更慢,导致脱模时间明显延长,并因此对于应用是不太优选的。