

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510003938.X

[51] Int. Cl.

C08K 5/29 (2006.01)

C08L 71/08 (2006.01)

C08L 67/03 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100441618C

[22] 申请日 2005.1.11

[21] 申请号 200510003938.X

[30] 优先权

[32] 2004.1.15 [33] DE [31] 102004002192.9

[73] 专利权人 希尔蒂股份公司

地址 列支敦士登费尔斯腾图

[72] 发明人 D·萨斯查

[56] 参考文献

JP10-182584A 1998.7.7

US5270431A 1993.12.14

JP5-98031A 1993.4.20

审查员 相 欣

[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 吴亦华

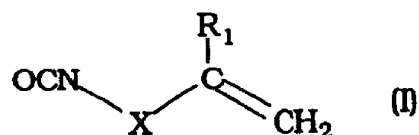
权利要求书 3 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

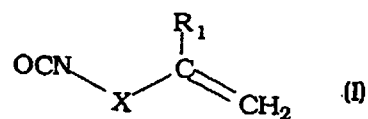
烯属不饱和异氰酸酯衍生物用来共价结合可
硬化物料中的具有活性氢原子的杂质的用途

[57] 摘要

本发明描述了通式(I)的不饱和的异氰酸酯衍
作为试剂用来共价结合可硬化物料中的具有活性氢
原子的杂质、增塑剂和/或减感剂的用途,该可硬化
物料以作为树脂组分的不饱和的单体、低聚物和聚
合物和作为硬化剂的有机过氧化物优选为过氧化苯
甲酰为基础。

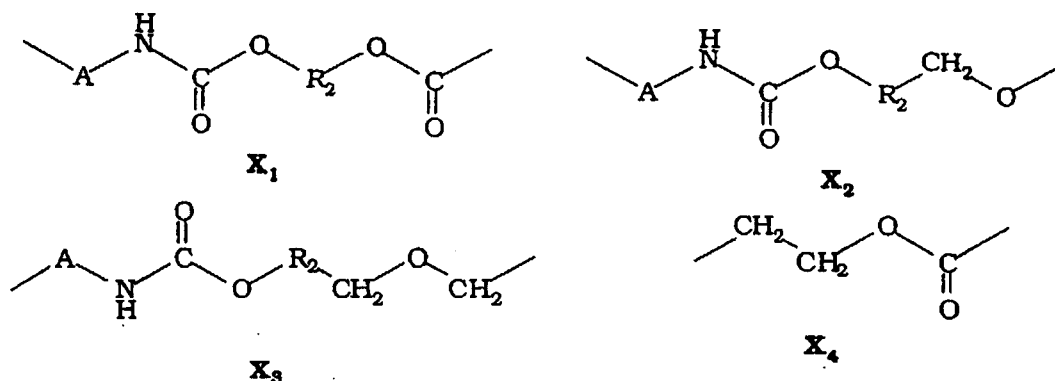


1. 一种通式 (I) 的烯属不饱和异氰酸酯衍生物的运用:

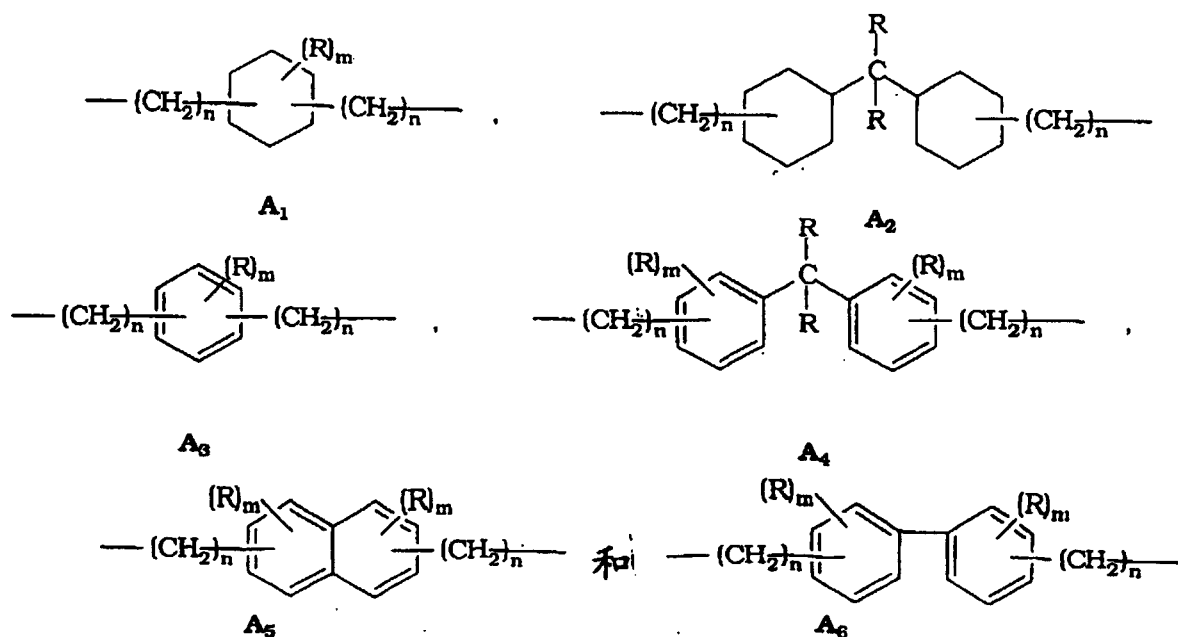


式中

X 为以下结构式 X₁-X₄ 的一个基团:



A 为具有 4-6 个碳原子的直链或支链亚烷基或为下列结构式 A₁-A₆ 的一个基团:



式中 R 相互独立地为氢原子或甲基, m 为 0 或 1 的整数, 和 n 为 0-4 的整数,

R₁ 为氢原子或甲基, 和

R₂ 为具有 1-6 个碳原子的直链或支链亚烷基, 该用途为作为试剂用来共价结合可硬化物料中的具有活性氢原子的杂质、增塑剂和/或减感剂, 该可硬化物料以作为树脂组分的烯属不饱和单体、低聚物和聚合物以及作为硬化剂的有机过氧化物为基础。

2. 根据权利要求 1 的用途, 其特征不在于, 所述有机过氧化物为过氧化苯甲酰。

3. 根据权利要求 1 的用途, 其特征不在于, 用选自二苯甲烷-4-异氰酸根合-4'-氨基甲酸乙酯亚乙基甲基丙烯酸酯、甲苯-2-氨基甲酸乙酯亚乙基甲基丙烯酸酯-6-异氰酸酯、二苯甲烷-4-异氰酸根合-4'-氨基甲酸乙酯亚乙基丙烯酸酯、甲苯-2-氨基甲酸乙酯亚乙基丙烯酸酯-6-异氰酸酯、二苯甲烷-4-异氰酸根合-4'-氨基甲酸乙酯亚丙基丙烯酸酯、甲苯-2-氨基甲酸乙酯亚丙基丙烯酸酯-6-异氰酸酯和甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯中的至少一种化合物作为烯属不饱和异氰酸酯。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的用途, 其特征不在于, 通式 (I) 的烯属不饱和异氰酸酯衍生物用于结合在定缝销钉物料和/或紧固物料中的水、一元或多元醇、分子量为 62-750 的聚乙二醇、分子量为 76-3500 的聚丙二醇和邻苯二甲酸酯增塑剂。

5. 根据权利要求 4 的用途, 其特征不在于, 所述多元醇为甘油。

6. 根据权利要求 1-3 中任一项的用途, 其特征不在于, 通式 (I) 的烯属不饱和异氰酸酯衍生物与能结合水分的试剂联合用于定缝销钉物料和/或紧固物料中。

7. 根据权利要求 6 的用途, 其特征不在于, 使用沸石; 具有孔径为 2-9 Å 的分子筛, 其使得能够吸附水, 但不吸附烯属不饱和单体; 矾土; 矾土水泥; 不含氧化铁的或含有较少氧化铁的波特兰水泥; 氧化钙, 硫酸钙, 或它们的混合物作为能结合水分的试剂。

8. 根据权利要求 7 的用途, 其特征不在于, 所述分子筛具有孔径为 3-6 Å。

9. 根据权利要求 1-3 中任一项的用途, 其特征在于, 通式 (I) 的烯属不饱和异氰酸酯衍生物与所述树脂组分一起存在于双组分紧固灰浆的第一组分中, 且所述硬化剂存在于与之分开的第二组分中。

**烯属不饱和异氰酸酯衍生物用来共价结合
可硬化物料中的具有活性氢原子的杂质的用途**

本发明涉及特定的烯属不饱和异氰酸酯作为试剂用来共价结合可硬化物料中的具有活性氢原子的杂质的用途，该可硬化物料以作为树脂组分的烯属不饱和单体、低聚物和聚合物和作为硬化剂的有机过氧化物为基础。

以烯属不饱和单体、低聚物和聚合物为基础的可硬化物料，特别是乙烯基酯和（甲基）丙烯酸酯大规模地用作为定缝销钉物料（Duebelmasse）和紧固灰浆（Befestigungsmörtel），用于例如建筑领域中的锚杆（Ankerstange）等。在此，树脂组分和硬化剂组分存在于不同的容器中，和在混合二种组分后在可硬化物料的时效硬化下进行反应。不仅树脂组分而且硬化剂组分都常常含有具有活性氢原子的化合物，例如湿气形式的水，或者还有用于有机过氧化物的减感剂（Phlegmatisierungsmittel），如邻苯二甲酸酯、甘油或类似的一元或多元醇。这些具有活性氢原子的化合物在这种情况下是不利的，即它在经时效硬化的网络中起增塑剂作用和由此可以损害网络的强度性能。

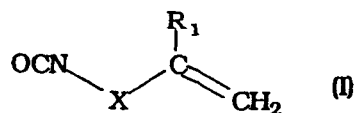
本发明的任务在于，阻止在上述种类的可硬化物料中不可避免的、具有活性氢原子的那些化合物对于经时效硬化的树脂物料的物理强度性能的有害作用。

现在已经令人惊奇地发现，该任务可以这样解决，即向树脂组分和/或硬化剂组分加入特定的烯属不饱和异氰酸酯化合物，其与这些具有活性氢原子的化合物反应，并通过共价结合而结合入经时效硬化的网络中。因此，这些化合物如邻苯二甲酸酯、减感剂、甘油和醇就没有可能在经时效硬化的网络中起增塑剂作用，和由此减小所力求达到的机械强度值。

所以本发明的主题是根据权利要求1的用途。从属权利要求涉及该

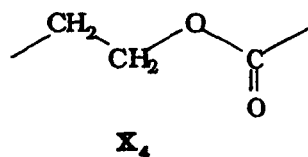
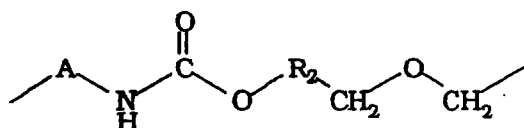
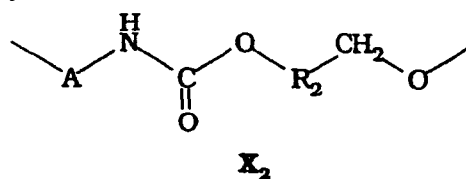
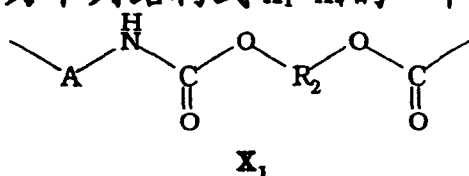
发明的优选实施方案。

所以本发明涉及通式 (I) 的烯属不饱和异氰酸酯衍生物的运用:

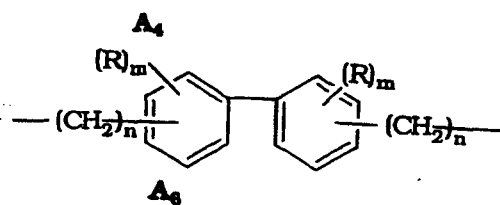
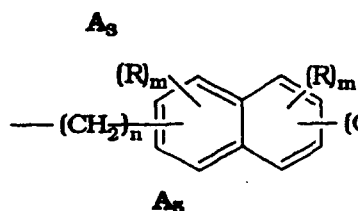
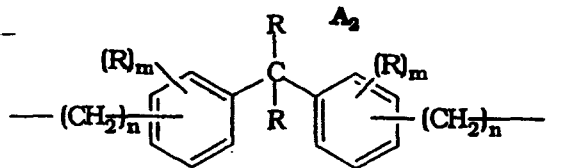
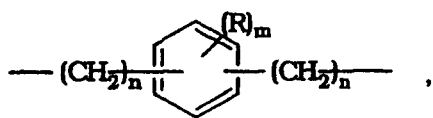
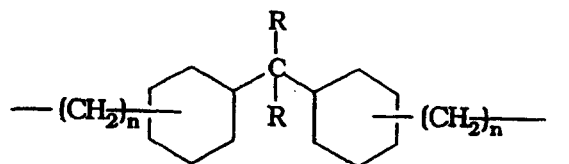
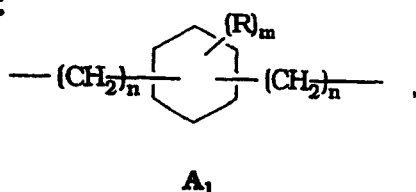


式中

X 为下列结构式 X₁-X₄ 的一个基团:



A 为具有 4-6 个碳原子的直链或支链亚烷基或下列结构式 A₁-A₆ 的一个基团:



(式中 R 相互独立地为氢原子或甲基, m 为 0 或 1 的整数, 和 n 为 0-4 的整数),

R₁ 为氢原子或甲基, 和

R_2 为具有 1-6 个碳原子的直链或支链亚烷基, 该用途为作为试剂用来共价结合可硬化物料中的具有活性氢原子的杂质、增塑剂(Weichmacher)和/或减感剂, 该可硬化物料以作为树脂组分的烯属不饱和单体、低聚物和聚合物以及作为硬化剂的有机过氧化物, 优选为过氧化苯甲酰为基础。

优选地用选自二苯甲烷-4-异氰酸根合-4'-氨基甲酸乙酯亚乙基甲基丙烯酸酯、甲苯-2-氨基甲酸乙酯亚乙基甲基丙烯酸酯-6-异氰酸酯、二苯甲烷-4-异氰酸根合-4'-氨基甲酸乙酯亚乙基丙烯酸酯、甲苯-2-氨基甲酸乙酯亚乙基丙烯酸酯-6-异氰酸酯、二苯甲烷-4-异氰酸根合-4'-氨基甲酸乙酯亚丙基丙烯酸酯、甲苯-2-氨基甲酸乙酯亚丙基丙烯酸酯-6-异氰酸酯和甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯中的至少一种化合物作为根据本发明的烯属不饱和异氰酸酯。

根据本发明, 通式(I)的烯属不饱和异氰酸酯优选地用于结合在定缝销钉物料和紧固物料中的水, 一元或多元醇, 优选为甘油, 分子量为 62-750 的聚乙二醇、分子量为 76-3500 的聚丙二醇, 和邻苯二甲酸酯增塑剂。

根据本发明的另一个优选的实施方案, 通式(I)的烯属不饱和异氰酸酯衍生物与附加的能结合水分的试剂联合用于上述的定缝销钉物料和/或紧固物料中, 在此作为能结合水分的试剂优选可用沸石; 具有孔径为 2-9 Å, 优选为 3-6 Å 和特别优选为 3Å 和 4Å 的分子筛, 其使得能够吸附水, 但不吸附树脂组分的烯属不饱和单体; 矾土; 矾土水泥; 不含氧化铁的或含有较少氧化铁的波特兰水泥, 如“Dykerhoff Weiß”; 氧化钙; 硫酸钙; 水合硫酸钙如半水合硫酸钙; 或它们的混合物。

根据本发明的另一个优选的实施方案, 根据本发明使用的通式(I)的烯属不饱和异氰酸酯衍生物与树脂组分一起包含在双组分紧固灰浆或双组分定缝销钉物料的第一组分中, 且硬化剂包含在与之分开的第二组分中, 在此这二种组分存在于分开的容器中, 它们如可以在压力的作用下从容器中压出和混合并开始硬化反应。

根据本发明使用的通式(I)的烯属不饱和异氰酸酯衍生物或者可从商业上得到或者借助于专业人员已知的有机合成的方法得到, 如通过异

氰酸酯与当量的含羟基的(甲基)丙烯酸酯反应而得到。例如4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,6-亚己基二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)可用作异氰酸酯,和羟丁基甲基丙烯酸酯(HMPA)可用作含羟基的(甲基)丙烯酸酯。

根据本发明这是可能的,即上述的异氰酸酯化合物还以异构体混合物的形式使用,以致于得到通式(I)的烯属不饱和异氰酸酯衍生物的混合物,该混合物同样也适合于根据本发明的用途,而且与官能团在与在制备中所用的起始材料有关的位置是否改变无关。

异氰酸酯化合物与含羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应可以通过增速剂或者说催化剂而得到促进。

已经令人惊奇地发现,借助于根据本发明而使用特定的通式(I)的烯属不饱和异氰酸酯衍生物成功地在双组分紧固灰浆中显著提高了物理性能,特别是经时效硬化的紧固灰浆的负载值(拉伸力)。

下面的实施例用来进一步解释本发明。

实施例 1

根据本发明使用的二苯甲烷-4-异氰酸根合-4'-氨基甲酸乙酯亚丙基甲基丙烯酸酯的制备

先放置4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯,然后在搅拌下于40℃的温度加入等量的羟丁基甲基丙烯酸酯。在羟丁基甲基丙烯酸酯完全滴加完后,移去热源,并进行搅拌直至温度在起始的上升以后由于反应焓而再次下降为止。

以同样的方式由2,6-甲苯二异氰酸酯和羟丁基甲基丙烯酸酯得到甲苯-2-氨基甲酸乙酯亚丙基甲基丙烯酸酯-6-异氰酸酯。

以类似的方式通过使用相应的起始材料而得到其他的根据本发明使用的通式(I)的烯属不饱和异氰酸酯衍生物。

实施例 2-4 和比较实施例 A

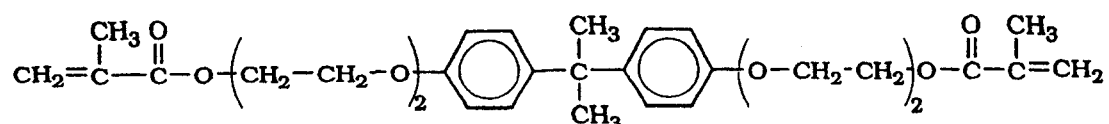
为了说明通过根据本发明使用确定的通式(I)的烯属不饱和异氰酸酯衍生物而达到的技术效果,从下表中所给出的成分出发制备了双组分紧固灰浆,其在比较实施例A中不含有根据本发明使用的异氰酸酯衍

生物,然而实施例 2-4 的紧固灰浆以不同数量含有在商业上可得的甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯作为根据本发明使用的通式 (I) 的烯属不饱和和异氰酸酯。

在通过相应的所给出的成分的混合而制备树脂组分和硬化剂组分后将两种组分混合以用于确定的用途,然后将其加入在质量 B25 的混凝土中的内径为 14 mm 和深度为 110 mm 的钻孔中。随后将一螺纹杆 M12 插入到用紧固灰浆填注了的钻孔中,在此物料在室温下于一小时内时效硬化。随后用液压的拉伸装置测定以 [kN] 计的拉伸值。在此对于每种灰浆物料进行 10 次试验,其中在下表中所给出的负载值各为 10 次试验的平均值。

	比较实施例 A	实施例 2	实施例 3	实施例 4
成分	重量%	重量%	重量%	重量%
树脂组分:				
乙烯基酯树脂: *	10.79	8.79	10.79	10.79
甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯	0.00	9.47	0.41	3.25
丁二醇二甲基丙烯酸酯:	4.76	4.76	4.76	4.76
甲基丙烯酸羟丙基酯:	12.18	4.71	11.77	8.93
二乙苯胺:	0.54	0.54	0.54	0.54
氢化醌:	0.095	0.095	0.095	0.095
石英砂 0-0.9mm	42.795	42.795	42.795	42.795
热解硅酸:	2.19	2.19	2.19	2.19
硬化剂组分:				
过氧化苯甲酰	1.75	1.75	1.75	1.75
甘油	5.59	5.59		
聚丙二醇 3500			5.59	
聚乙二醇 400				5.59
石英粉 0-0.150 mm	19.09	19.09	19.09	19.09
热解硅酸	0.22	0.22	0.22	0.22
	100	100	100	100
负载值 [kN] *	75.1	82.3	84.6	83.4
*螺纹杆 M12, h_{eff} : 110 mm 孔直径: 14 mm, $n = 10$				

*这种乙烯基酯树脂为下列化学式的四重乙氧基化的双酚-A-二甲基丙烯酸酯树脂:



从上表可毫无困难地清楚看出，根据本发明使用甲基丙烯酸-2-异氰酸根合乙酯作为试剂用来共价结合在两种组分中含有的、在硬化剂组分中的具有活性氢原子的杂质，特别是甘油、聚丙二醇 3500 和聚乙二醇 400 中或水分，在此情况下得到的紧固灰浆与比较实施例 A 的灰浆相比显示出极大改善了的负载值，比较实施例 A 的灰浆不含有用来共价结合这些化合物的化合物。