(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102639314 B
(45)授权公告日 2015.04.29

(21)申请号 201080054523.4
(22)申请日 2010.11.30
(30)优先权数据
09177603.9 2009.12.01 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.06.01
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2010/068518 2010.11.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2011/067246 DE 2011.06.09
(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 K·尼坎珀尔 B·诺伊豪斯
D·费舍尔-施马库施
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
代理人 肖威 刘金辉
(51)Int.Cl.
B29C 70/52(2006.01)
C08G 18/34(2006.01)
C08G 18/65(2006.01)
C08J 5/04(2006.01)
(56)对比文件
CN 1404492 A,2003.03.19, 说明书第10页第3段.
CN 1326476 A,2001.12.12, 权利要求1、4、14、22,说明书第5页最后一段,说明书第25页第1-3段,第26页第3段.
审查员 张慧梅

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

基于聚氨酯的拉挤成型树脂体系

(57)摘要

本发明涉及一种拉挤成型树脂体系,其包含(a)二-或多异氰酸酯,(b)具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物,(c)催化剂,(d)官能度大于或等于2的多元酸以及任选的(e)其他助剂和添加剂,其中所述多元酸的沸点在标准压力下至少为200° C且其可溶于具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物中。本发明进一步涉及一种生产拉挤成型体的方法以及该拉挤成型体。

CN 102639314 B

1. 一种拉挤成型树脂体系，其包含：

(a) 多异氰酸酯，

(b) 具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物，

(c) 催化剂，

(d) 官能度大于或等于 2 的多元酸以及任选地，

(e) 其他添加剂，

其中所述多元酸的沸点在标准压力下至少为 200℃且其可溶于所述具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物中。

2. 根据权利要求 1 的拉挤成型树脂体系，其中所述多元酸的酸值为 50-1000mg KOH/g。

3. 根据权利要求 1 的拉挤成型树脂体系，其中所述多元酸 (d) 中氧原子与碳原子的摩尔比为至少 1:5。

4. 根据权利要求 2 的拉挤成型树脂体系，其中所述多元酸 (d) 中氧原子与碳原子的摩尔比为至少 1:5。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的拉挤成型树脂体系，其中所述多元酸 (d) 为衍生于至少二元酸和具有对酸呈反应性的基团的化合物的缩合物。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的拉挤成型树脂体系，其中所述多元酸 (d) 的比例基于具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物 (b) 和多元酸 (d) 的总重量为 0.1-10 重量%。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项的拉挤成型树脂体系，其中所述多元酸 (d) 具有至少一个对异氰酸酯呈官能性的其他基团。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项的拉挤成型树脂体系，其中所用多异氰酸酯 (a) 包括平均官能度为 2.1-2.8 的聚合 MDI。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项的拉挤成型树脂体系，其中所述具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物 (b) 包括平均官能度为 2-4 且具有至少 50％仲 OH 基团含量的聚醚醇。

10. 根据权利要求 1-4 中任一项的拉挤成型树脂体系，其中具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物 (b) 的平均 OH 值为 100-1000mgKOH/g。

11. 根据权利要求 1-4 中任一项的拉挤成型树脂体系，其粘度在紧临混合组分 (a)-(e) 之后在 25℃下小于 1500mPas。

12. 根据权利要求 1-4 中任一项的拉挤成型树脂体系，其包含小于 2.0 重量％的沸点在标准压力下小于 200℃的物质。

13. 一种生产拉挤成型体的方法，其中混合根据权利要求 1-11 中任一项的拉挤成型树脂体系，用所述体系润湿纤维材料并硬化。

14. 根据权利要求 13 的方法，其中将所述润湿的纤维材料牵引通过模头并硬化，其中所述模头的温度为 150-250℃。

15. 根据权利要求 13 或 14 的方法，其中将润湿的纤维材料牵引通过所述模头的卷取速度大于 1 米 / 分钟。

16. 根据权利要求 13 或 14 的方法，其中纤维材料的含量为 30-90 重量％。

17. 一种可以通过根据权利要求 13-16 中任一项的方法生产的拉挤成型体。

基于聚氨酯的拉挤成型树脂体系

[0001] 本发明涉及一种拉挤成型树脂体系，其包含 (a) 二 - 或多异氰酸酯，(b) 具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物，(c) 催化剂，(d) 官能度大于或等于 2 的多元酸以及任选的 (e) 其他添加剂，其中所述多元酸的沸点在标准压力下至少为 200℃且其可溶于具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物中。本发明进一步涉及一种生产拉挤成型体的方法以及该拉挤成型体。

[0002] 该拉挤成型方法是一种生产具有恒定横截面的纤维增强型材的连续方法。拉挤成型装置通常由浸渍单元和加热的模头以及负责该方法的连续性的卷取系统构成。纤维的浸渍在敞开浴中或在密闭注射箱中进行。在这里用树脂润湿增强材料，例如玻璃纤维粗纱或玻璃纤维网。然后将该复合体在加热的模头中成型并硬化。卷取系统将成品型材从模头取出并最终将其切割成所需长度。为了使拉挤成型方法的效率最大化，希望使用高工艺速度，同时拉挤成型体具有非常好的机械性能和高表面质量。

[0003] Bayer、Huntsman、Milgard Manufacturing Incorporated、Resin Systems Inc. 和其他公司已经描述了将双组分聚氨酯体系用于拉挤成型方法。所用材料主要为官能度为 3.0 的聚醚多元醇，使这些材料与异氰酸酯，常常为聚合 MDI，在胺和作为催化剂的金属配合物以及还有各种添加剂存在下反应。在这里已经发现表面质量随着工艺速度提高而变得更差。通常在型材表面发现反应终产物—聚氨酯或 PU 粉末。在高卷取速度下观察到的其他特征是更差的润湿质量以及相应拉挤成型体的所得更差机械性能。这些现象再次限制了该方法的最大速度。

[0004] 在 WO 2005/049301 中，Huntsman 通过使用两种金属催化剂抗衡该问题。Bayer 使用基于 DMC 多元醇 (US 2008/0090921) 或接枝多元醇 (US 2008/0087373) 的体系，或者使用不溶混性 PU 体系 (US 2008/0090996)。此外，Bayer 和 Huntsman 均提到使用酸进行部分中和，即阻断胺催化的原理。在 WO 2005038118 中提到的具体实例是甲酸、乙酸、2- 乙基已酸和油酸。

[0005] 在 US 2007/0113983、US 2007/0116941 和 US 2007/0117921 中，Milgard Manufacturing Incorporated 提到为了改善表面质量，原则上可以向该聚氨酯体系中加入聚合添加剂，其中这些添加剂降低该树脂的收缩。这些“低型材添加剂”的优选加入浓度基于整个树脂体系为 4-10％。聚合添加剂在这里为聚苯乙烯、苯乙烯 - 丙烯酸酯共聚物、甲基丙烯酸酯树脂、聚乙酸乙烯酯和被保护的聚氧化丙烯。

[0006] 现有技术中所讨论的方法均未对在高拉挤成型速度下生产具有良好表面质量的拉挤成型体提供令人满意的解决方案，尤其对于相对复杂的型材几何形状。因此，本发明的目的是提供一种拉挤成型树脂体系，其在 1 米 / 分钟以上的高拉挤成型速度下得到具有优异表面质量的拉挤成型体，尤其对于相对复杂的型材几何形状。

[0007] 惊人地发现本发明目的经由一种拉挤成型树脂体系实现，该体系包含 (a) 二 - 或多异氰酸酯，(b) 具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物，(c) 催化剂，(d) 平均官能度大于或等于 2 的多元酸以及任选的 (e) 其他添加剂，其中所述多元酸的沸点在标准压力下至少为 200℃且其可溶于具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物中。

[0008] 对本发明而言，拉挤成型树脂体系是由各种组分构成的体系，其适合在各组分混合在一起之后使用纤维材料形成拉挤成型体。

[0009] 所用二－或多异氰酸酯 (a) 可以是已知用于生产聚氨酯的任何脂族、脂环族或芳族异氰酸酯。实例是二苯基甲烷 -2,2'-、2,4- 和 4,4'- 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，或者这些的混合物，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。

[0010] 所用二－或多异氰酸酯 (a) 优选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。二－和多异氰酸酯 (a) 的官能度优选为 2.0-2.9，特别优选 2.1-2.8。二－或多异氰酸酯 (a) 在 25℃下根据 DIN 53019-1-3 的粘度在这里优选为 5-600mPas，特别优选 10-300mPas。

[0011] 二－和多异氰酸酯 (a) 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多异氰酸酯（成分 (a-1)）与具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物（成分 (a-2)）例如在 30-100℃，优选约 80℃的温度下反应以给出该预聚物而得到。本发明多异氰酸酯预聚物的 NCO 含量优选为 20-33 重量％ NCO，特别优选 25-32 重量％ NCO。

[0012] 具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物 (a-2) 对本领域熟练技术人员是已知的且例如描述于“Kunststoffhandbuch，7，Polyurethanes”[塑料手册，7，聚氨酯]，Carl Hanser-Verlag，第 3 版，1993，第 3.1 章中。因此，可以使用的具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物实例是聚醚醇或聚酯醇如在下面的 (b) 下所述那些。所用具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物 (a-2) 优选为包含仲 OH 基团的聚醚醇或聚酯醇，实例是聚氧丙烯。这些聚醚醇或聚酯醇的官能度优选为 2-4，特别优选 2-3。

[0013] 特别优选不使用多异氰酸酯预聚物。

[0014] 所用具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物 (b) 对本发明而言也称为“多元醇”，其可以包含任何具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物，所述基团的实例是 OH、SH、NH、NH_2、-COOH 和 CH- 酸性基团，其中仲 OH 基团的比例基于对异氰酸酯呈反应性的基团数为至少 50％，优选至少 60％，特别优选至少 70％，尤其是至少 80％。

[0015] 通常使用具有 2-8 个对异氰酸酯呈反应性的氢原子的聚醚醇和 / 或聚酯醇，并使用低分子量多元醇，如甘油、二丙二醇和 / 或三丙二醇。这些化合物的 OH 值通常为 30-2000mg KOH/g，优选 40-1000mg KOH/g。所有在这里使用的具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物 (b) 的平均 OH 值为 100-1000mg KOH/g，优选 300-900mg KOH/g。

[0016] 聚醚醇通过已知方法得到，例如在加入至少一种包含 2-8 个，优选 2-6 个，特别优选 2-4 个反应性氢原子的起始剂分子下在催化剂存在下经由氧化烯的阴离子聚合。所用催化剂可以包括碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾，或碱金属醇盐如甲醇钠、乙醇钠、乙醇钾或异丙醇钾，或者在阳离子聚合的情况下在路易斯酸如五氯化锑、醚合三氟化硼或漂白土存在下。可以使用的其他催化剂是称为 DMC 催化剂的双金属氰化物。

[0017] 所用氧化烯优选包括一种或多种在亚烷基结构部分中具有 2-4 个碳原子的化合物，例如四氢呋喃、氧化乙烯、1,2- 氧化丙烯、1,2- 氧化丁烯或 2,3- 氧化丁烯，在每种情况

下单独或以混合物形式，优选 1,2- 氧化丙烯和 / 或氧化乙烯，尤其是 1,2- 氧化丙烯。

[0018] 可以使用的起始剂分子实例是乙二醇、二甘醇、甘油、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、三乙醇胺以及还有其他二元或多元醇或二元或多元胺。

[0019] 所用聚酯醇大多数经由具有 2-12 个碳原子的多元醇，例如乙二醇、二甘醇、丁二醇、三羟甲基丙烷、甘油或季戊四醇，与具有 2-12 个碳原子的多元羧酸，例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二甲酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸以及萘二甲酸的异构体或其酸酐缩合而制备。

[0020] 也可以在生产聚酯中同时使用的其他原料是疏水性物质。疏水性物质是在水中不溶的物质，其包含非极性结构部分并且也具有至少一个选自羟基、羧酸、羧酸酯或其混合物的反应性基团。该疏水性材料的当量优选为 130-1000g/mol。可以使用的材料实例是脂肪酸如硬脂酸、油酸、棕榈酸、月桂酸或亚油酸，以及还有脂肪和油，例如蓖麻油、玉米油、葵花油、大豆油、椰子油、橄榄油或妥尔油。若聚酯包含疏水性物质，则疏水物质的比例基于聚酯醇的总单体含量优选为 1-30mol％，特别优选 4-15mol％。

[0021] 所用聚酯醇的官能度优选为 1.5-5，特别优选 1.8-3.5。

[0022] 在一个特别优选的实施方案中，具有对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物 (b) 包括聚醚醇，尤其是仅为聚醚醇。聚醚醇的实际平均官能度优选为 2-4，特别优选 2.5-3.5，尤其是 2.8-3.2，其 OH 值优选为 300-900mg KOH/g，并且其仲 OH 基团含量优选为至少 50％，优选至少 60％，特别优选至少 70％，尤其是至少 80％。在这里所用聚醚醇优选包括基于作为起始剂的甘油和 1,2- 氧化丙烯的聚醚醇。

[0023] 所用催化剂 (c) 可以包括常用于生产聚氨酯的任何催化剂。这些催化剂例如描述于“Kunststoffhandbuch，Band 7，Polyurethanes”[塑料手册，第 7 卷，聚氨酯]，Carl Hanser Verlag，1993 年第 3 版，第 3.4.1 章中。在这里可以使用的那些的实例是有机金属化合物，如锡、锌、钛、锆、铁、汞或铋的配合物，优选有机锡化合物，如有机羧酸的亚锡盐，例如乙酸亚锡、辛酸亚锡、乙基己酸亚锡和月桂酸亚锡，以及羧酸的二烷基锡 (IV) 盐，例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡，还有新癸酸苯基汞，羧酸铋，如新癸酸铋 (III)、2- 乙基己酸铋和辛酸铋，或其混合物。其他可能的催化剂是强碱性胺催化剂。这些的实例是脒类，如 2,3- 二甲基 -3,4,5,6- 四氢嘧啶，叔胺，如三乙胺、三亚乙基二胺、三丁胺、二甲基苄基胺、N- 甲基吗啉、N- 乙基吗啉、N- 环己基吗啉、N,N,N',N'- 四甲基乙二胺、N,N,N',N'- 四甲基丁二胺、N,N,N',N'- 四甲基己二胺、五甲基二亚乙基三胺、四甲基二氨基乙基醚、二 (二甲氨基丙基) 脲、二甲基哌嗪、1,2- 二甲基咪唑，1- 氮杂双环 [3.3.0] 辛烷，优选 1,4- 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷、1,8- 二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯，以及链烷醇胺化合物，如三乙醇胺、三异丙醇胺、N- 甲基 - 和 N- 乙基二乙醇胺以及二甲基乙醇胺。催化剂可以单独使用或以混合物形式使用。任选将金属催化剂和碱性胺催化剂的混合物用作催化剂 (c)。

[0024] 在一个特殊实施方案中，这些催化剂以封闭催化剂形式使用，实例是用质子供体封闭的催化剂。优选使用的质子供体包括羧酸或酚类，和 / 或其他芳族醇。特别优选使用的质子供体包括芳族醇。在质子供体中起质子供体作用的基团与胺催化剂中的可质子化胺

基团在这里的摩尔比优选为0.9:1.0-1.1:1.0。特别优选在这里使用的封闭胺催化剂包括封闭的1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯。可以将酚类或羧酸衍生物用作可能的封闭剂,实例是苯酚或邻苯二甲酸。

[0025] 催化剂(c)的比例在这里基于组分(b)-(e)的总重量为0.05-10重量%,特别优选0.1-5重量%,尤其是0.1-2.5重量%。催化剂在这里的使用方式优选应使得在混合组分(a)-(e)之后本发明拉挤成型树脂体系的胶凝时间在25℃下大于10分钟,特别优选大于12分钟且小于60分钟,尤其是大于15分钟且小于60分钟。此外,催化剂的选择应使得本发明拉挤成型树脂体系在220℃下在混合组分(a)-(e)之后的60秒内,特别优选0-45秒,尤其是5-30秒发生完全硬化。

[0026] 为了测定这里的胶凝时间,在室温下将用于生产聚氨酯反应混合物的各组分称重到烧杯中并在高速混合机中在2000转/分钟下彼此混合30秒。然后将100g完整体系称重到分开的烧杯中并借助木质刮铲测定胶凝时间。胶凝时间对应于混合方法开始和硬化,即最初形成凝块之间的时间差。

[0027] 为了测定在220℃下的完全硬化,在室温下将用于生产聚氨酯反应混合物的各组分称重到烧杯中并在高速混合机中在2000转/分钟下彼此混合30秒。借助Pasteur吸液管将10mL该体系置于表面温度为220℃的板上。施用于板上和完全硬化之间的时间(s)给出在相应温度下的硬化时间。当样本在与木质刮铲接触时不再粘附时实现了完全硬化。

[0028] 多元酸(d)是沸点在标准压力下为至少200℃且官能度为2或更大的酸。对本发明必要的是该酸可溶于具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物(b)中。对本发明而言,这里的酸在具有至少两个对二异氰酸酯呈反应性的基团的化合物(b)中的溶解度是指在25℃下浓度为至少0.1重量%,优选至少1重量%,特别优选至少2重量%,尤其是至少5重量%酸在组分(b)中给出甚至在室温静置一周之后不会分离成两个或更多个宏观分离相的稳定体系。宏观分离相在这里是在酸的浓度上彼此不同且至少包含直径为0.1mm的区域的相。

[0029] 酸在这里是pKa值小于15,特别优选小于7,尤其小于4的任何物质。pKa值在这里涉及第一个质子解离。优选多元酸(d)包含至少一个选自羧酸基团、膦酸基团、磷酸基团和磺酸基团的酸基。除了至少两个酸基外,多元酸(d)还可以包含对异氰酸酯呈反应性的基团,例如OH基团、SH基团、NH基团或NH_2基团。多元酸的酸值优选为50-1000mg KOH/g,特别优选80-900mg KOH/g,尤其是100-800mg KOH/g。优选多元酸具有高比例的杂原子,尤其是氧。例如,该酸中氧与碳的摩尔比优选为1:5,特别优选至少1:4。这些酸(d)的实例是衍生于多元酸和具有对酸呈反应性的基团的化合物的缩合物,其中这些可以在消去水下反应而得到缩合物。可以用于生产缩合物的多元酸实例是多元羧酸如脂族多元羧酸,例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二甲酸、马来酸和富马酸,或者芳族多元羧酸,如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二甲酸及其异构体,或无机酸,如磷酸。具有对酸呈反应性的基团且可以用于生产缩合物的化合物实例是任何在(b)下所述具有对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物,优选基于氧化烯的聚醚醇、聚酯醇以及还有低分子量化合物,如乙二醇、二甘醇、甘油、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

及还有其他二元或多元醇或胺。若在这里希望在衍生于多元酸和具有对酸呈反应性的基团的化合物的缩合物中剩余对异氰酸酯呈反应性的基团，则缩合反应的进行应使得一些对酸呈反应性的基团，尤其是一些羟基不与酸反应而得到该缩合物。

[0030] 所用多元酸 (d) 还可以包含可以经由丙烯酸、甲基丙烯酸、聚磷酸、聚膦酸或磺酸如苯乙烯磺酸的均聚或共聚而得到的产物。合适的共聚单体是可以与所述酸共聚的任何单体。

[0031] 多元酸 (d) 的比例基于具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物 (b) 和多元酸 (d) 的总重量优选为 0.1-10 重量%，特别优选 0.5-5 重量%，尤其是 1-3 重量%。

[0032] 所用其他添加剂 (e) 可以包括任何对生产聚氨酯已知的添加剂。可以提到的实例是表面活性剂物质、脱模剂、偶联剂、填料、染料、颜料、阻燃剂、水解稳定剂、粘度降低剂、水清除剂、消泡剂以及还有具有抑霉和抑菌作用的物质。这类物质是已知的且例如描述于“Kunststoffhandbuch，Band 7，Polyurethanes”[塑料手册，第 7 卷，聚氨酯]，Carl Hanser Verlag，1993 年第 3 版，第 3.4.4 和 3.4.6-3.4.11 章中。

[0033] 因此，可以用于吸附水的添加剂实例是硅铝酸盐，选自硅铝酸钠、硅铝酸钾、硅酸钙、硅铝酸铯、硅铝酸钡、硅铝酸镁、硅铝酸锶、磷铝酸钠、磷铝酸钾、磷铝酸钙及其混合物。特别优选使用硅铝酸钠、硅铝酸钾和硅铝酸钙在作为载体物质的蓖麻油中的混合物。

[0034] 吸水添加剂的数均粒度优选不超过 200 μm，特别优选不超过 150 μm，尤其不超过 100 μm。本发明吸水添加剂的孔宽度优选为**2-5Å。**

[0035] 若加入吸水添加剂，则其量在这里基于组分 (b)-(e) 的总重量优选大于 1 重量份，特别优选为 0.5-5 重量份。

[0036] 可以使用的偶联剂包括硅烷，如异氰酸酯硅烷，环氧硅烷或氨基硅烷。这类物质例如描述于 E.P.Plueddemann，Silane Coupling Agents，第 2 版，Plenum Press，New York，1991 以及 K.L.Mittal 编辑，Silanes and Other Coupling Agents，VSP，Utrecht，1992 中。

[0037] 可以使用的内脱模剂是任何用于生产聚氨酯的常规脱模剂，实例是长链羧酸，尤其是脂肪酸，如硬脂酸，长链羧酸的胺，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。特别合适的物质是具体对拉挤成型方法而言例如可以由 Axel Plastics 或 Technick Products 得到的内脱模剂。来自 Technick Products 的内脱模剂可能包含磷酸和脂肪酸。来自 Axel Plastics 的内脱模剂可能包含脂肪酸。

[0038] 可以使用的粘度降低剂实例是 γ- 丁内酯、碳酸亚丙酯以及反应性稀释剂，如二丙二醇、二甘醇和三丙二醇。

[0039] 本发明的拉挤成型树脂体系优选包含小于 2 重量%，特别优选小于 1 重量%沸点在标准压力下小于 200℃的物质。在紧临混合组分 (a)-(e) 之后该拉挤成型树脂体系在 25℃下根据 DIN 53019-1-3 的粘度优选小于 1500mPas，特别优选小于 1200mPas，尤其小于 1000mPas。其中组分 (a)-(e) 混合的定量比例在这里优选应使得异氰酸酯指数为 90-140，特别优选 100-130，尤其是 115-125。对本发明而言，异氰酸酯指数在这里为异氰酸酯基团与对异氰酸酯呈反应性的基团的化学计量比乘以 100。对异氰酸酯呈反应性的基团在这里为任何包含在反应混合物内的对异氰酸酯呈反应性的基团，但不为异氰酸酯基团本身。

[0040] 本发明还提供了一种生产拉挤成型体的方法。在该方法中，将本发明拉挤成型树脂体系的各组分混合以得到聚氨酯反应混合物，并将所得反应混合物用于润湿纤维材料。

然后模塑润湿的纤维材料并硬化反应混合物。对本发明而言，当该反应中的转化率就异氰酸酯基团而言小于 90％时，组分 (a)-(e) 的混合物称为反应混合物。

[0041] 本发明拉挤成型树脂体系的各组分的混合在这里可以以常用于生产聚氨酯基反应混合物的方式例如在高压或低压方法中进行。

[0042] 所用纤维材料可以包括任何类型的连续长丝纤维。连续长丝纤维在这里是指长度至少为数米的纤维材料。这些材料例如由卷材解绕。这里所用纤维材料可以包含已知为纤维粗纱的单根纤维、编织纤维、纤维网、纤维稀松布 (fasergelege) 和纺织纤维。特别是在纤维复合体如编织纤维、加捻纤维、纤维稀松布或纺织纤维的情况下，在所述纤维结构内所包含的单根纤维内也可以包含更短的单根纤维，但纤维复合体本身必须呈连续长丝材料形式。优选该纤维材料包含玻璃纤维、玻璃网、碳纤维、聚酯纤维、天然纤维、芳族聚酰胺纤维、玄武岩纤维或尼龙纤维或由其构成，特别优选使用碳纤维或玻璃纤维。

[0043] 纤维材料的润湿在这里可以在敞开模头中进行或者优选在密闭模头中进行。纤维材料润湿过程中的温度优选在 100℃以下，优选 0-75℃，特别优选 10-50℃，尤其是 15-35℃。纤维材料的比例基于成品拉挤成型体在这里优选为 10-90 重量％，特别优选 30-90 重量％，尤其是 60-90 重量％。

[0044] 在润湿工艺之后，优选将被反应混合物润湿的纤维材料牵引通过模头。该模头可以在垂直于润湿纤维材料的牵引方向上具有任何所需截面形状，但该形状优选尽可能恒定，例如狭缝形或圆形，或者为 L- 形或 T 形，或者为更复杂的形状。该模头的温度优选为 150-250℃，并且聚氨酯反应混合物因此硬化而得到成品聚氨酯。

[0045] 优选在大于 1 米 / 分钟的速度下将该拉挤成型体由该模头牵引出来。卷取速度特别优选大于 1.5 米 / 分钟，尤其大于 2.0 米 / 分钟。通常将所得拉挤成型体切割成所需长度。

[0046] 本发明还提供了一种可以由本发明方法得到的拉挤成型体。该拉挤成型体具有优异的表面质量和润湿质量。拉挤成型体的机械性能对于 0.5m/min 的卷取速度和 1.5m/min 的卷取速度相同。

[0047] 下面使用实施例来说明本发明：

[0048] 使用下列物质：

[0049] 多元醇

[0050] 多元醇 1：甘油起始的丙氧基化三醇，OHN：400mg KOH/g

[0051] 多元醇 2：甘油起始的丙氧基化三醇，OHN：800mg KOH/g

[0052] 多元醇 3：丙二醇起始的丙氧基化二醇，OHN：250mg KOH/g

[0053] 多元醇 4：甘油起始的丙氧基化和乙氧基化三醇，OHN：42mg KOH/g，比例为 72.5 重量％氧化乙烯

[0054] 催化剂：

[0055] 催化剂 1：1,8- 二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯和苯酚在二甘醇中的混合物

[0056] 催化剂 2：羧酸二甲基锡

[0057] 催化剂 3：新癸酸苯基汞

[0058] 催化剂 4：1,8- 二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯

[0059] 催化剂 5：1,8- 二氮杂双环 [5.4.0] 十一碳 -7- 烯和邻苯二甲酸在单乙二醇中的

混合物

[0060] 脱模剂：

[0061] 来自 Technick Products 的 TL-550 HB，来自 Axel Plastics 的 INT-1947MCH 或 INT-1948MCH，全部为用于拉挤成型工艺的市售内脱模剂。

[0062] 聚合酸：

[0063] 酸 1：基于邻苯二甲酸与二醇的酯的酸。酸值＝ 130mg KOH/g

[0064] 酸 2：基于邻苯二甲酸与基于氧化丙烯和作为起始剂的甘油的三醇的酯的酸，OH 值为 400mg KOH/g。酸值＝ 190mg KOH/g

[0065] 异氰酸酯：

[0066] 单体 MDI，基于 2,4- 和 4,4'-MDI

[0067] 聚合 MDI，在 25℃下的粘度为 210mPas

[0068] 方法：

[0069] 所用拉挤成型装置包括密闭注射箱和可加热的模头。在该模头中的扁平型材的内径为 3×50mm。相应地生产具有这些尺寸的拉挤成型体。使用适合该拉挤成型工艺的标准玻璃纤维（例如来自 PPG Fiber Glass Europe：Hybon 2001 Roving，2400 Tex）并牵引通过注射箱和模头。也使用玻璃纤维网（例如来自 PPG Fiber Glass Europe，玻璃纤维粗纱与玻璃纤维网的比 60:20 重量％）。基于该拉挤成型体的总重量，增强材料的总浓度为约 80 重量％。在室温下将在发明实施例和对比例中所述原料在低压混合机中使用静态混合器和所述异氰酸酯指数混合。然后将反应混合物注入注射箱，由此用反应混合物润湿玻璃纤维。借助卷取系统将润湿的玻璃纤维连续牵引通过该模头，并将该聚氨酯体系在加热的模头中固化。

[0070] 在该工艺结束时，将型材切割成所需长度。

实施例：

[0071] 组分 A 和 B 的比例如下以重量份描述。

[0072] 发明例 1：

[0073]

组分A		组分B	
多元醇1	75.0	聚合MDI	100
二丙二醇	20.0		
催化剂1	1.0		
酸1	2.0		
INT-1948MCH	5.0		

[0074] 指数：100

[0075] 体系特征：

[0076] 在室温下的胶凝时间：17:00 分钟

[0077] 在 220℃下的反应性：15s

[0078] 拉挤成型测试结果：

[0079] 拉挤成型速度 :1.5m/ 分钟

[0080] 表面质量 :非常好,无粉末

[0081] 对比例 1 :

[0082]

组分A		组分B	
多元醇1	75.0	聚合MDI	100
二丙二醇	20.0		
催化剂1	1.0		
INT-1948MCH	5.0		

[0083] 指数 :100

[0084] 体系特征 :

[0085] 在室温下的胶凝时间 :17:00 分钟

[0086] 在 220℃下的反应性 22s

[0087] 拉挤成型测试结果 :

[0088] 拉挤成型速度 :1.0m/ 分钟

[0089] 表面质量 :良好,无粉末

[0090] 发明例 2:

[0091]

组分A		组分B	
多元醇2	75.0	聚合MDI	100
多元醇3	10.0		
多元醇4	10.0		
催化剂2	1.0		
酸1	2.0		
INT-1947MCH	5.0		

[0092] 指数 :110

[0093] 体系特征 :

[0094] 在室温下的胶凝时间 :12:20 分钟

[0095] 在 220℃下硬化 30s

[0096] 拉挤成型测试结果 :

[0097] 拉挤成型速度 :1.5m/ 分钟

[0098] 表面质量 :良好,很少粉末

[0099] 对比例 2

[0100]

多元醇2	75.0	聚合MDI	100
多元醇3	10.0		
多元醇4	10.0		
催化剂2	1.0		
INT-1947MCH	5.0		

[0101] 指数：110

[0102] 体系特征：

[0103] 在室温下的胶凝时间：11:15 分钟

[0104] 在 220℃下硬化 31s

[0105] 拉挤成型测试结果：

[0106] 拉挤成型速度：1.5m/ 分钟

[0107] 表面质量：粗糙，大量粉末

[0108] 发明例 3：

[0109]

组分A		组分B	
多元醇1	50.0	聚合MDI	80
多元醇2	45.0	单体MDI	20
催化剂3	0.2		
酸1	2.0		
INT-1947MCH	5.0		

[0110] 指数：120

[0111] 体系特征：

[0112] 在室温下的胶凝时间：18:00 分钟

[0113] 在 220℃下硬化 20s

[0114] 拉挤成型测试结果：

[0115] 拉挤成型速度：2.5m/ 分钟

[0116] 表面质量：非常好，光滑表面，无粉末

[0117] 对比例 3：

[0118]

组分A		组分B	
多元醇1	50.0	聚合MDI	80
多元醇2	45.0	单体MDI	20
催化剂3	0.2		
INT-1947MCH	5.0		

[0119] 指数：120

[0120] 体系特征：

[0121] 在室温下的胶凝时间 :12:00 分钟

[0122] 在 220℃下硬化 37s

[0123] 拉挤成型测试结果 :

[0124] 拉挤成型速度 :1.5m/ 分钟

[0125] 表面 :非常好,光滑表面,无粉末

[0126] 发明例 4 :

[0127]

组分A		组分B	
多元醇1	75.0	聚合MDI	100
二丙二醇	20.0		

[0128]

催化剂4	0.5
酸2	1.5
TL-550 HB	5.0

[0129] 指数 :100

[0130] 体系特征 :

[0131] 在室温下的胶凝时间 :15:30 分钟

[0132] 在 220℃下硬化 15s

[0133] 拉挤成型测试结果 :

[0134] 拉挤成型速度 :2.0m/ 分钟

[0135] 表面质量 :良好,很少粉末

[0136] 对比例 4 :

[0137]

组分A		组分B	
多元醇1	75.0	聚合MDI	100
二丙二醇	20.0		
催化剂4	0.5		
TL-550 HB	5.0		

[0138] 指数 :100

[0139] 体系特征 :

[0140] 在室温下的胶凝时间 :15:25 分钟

[0141] 在 220℃下硬化 28s

[0142] 拉挤成型测试结果 :

[0143] 拉挤成型速度 :2.0m/ 分钟

[0144] 表面质量 :粗糙,粉末

[0145] 发明例 5 :

[0146]

组分A		组分B	
多元醇1	75.0	聚合MDI	100
二丙二醇	20.0		
催化剂5	1.0		
酸1	2.0		
INT-1948MCH	5.0		

[0147] 指数：100

[0148] 体系特征：

[0149] 在室温下的胶凝时间：18:45 分钟

[0150] 在 220℃下硬化 28s

[0151] 拉挤成型测试结果：

[0152] 拉挤成型速度：2.0m/ 分钟

[0153] 表面质量：粗糙，粉末

[0154] 对比例 5：

[0155]

组分A		组分B	
多元醇1	75.0	聚合MDI	100
二丙二醇	20.0		
催化剂5	1.0		
INT-1948MCH	5.0		

[0156] 指数：100

[0157] 体系特征：

[0158] 在室温下的胶凝时间：18:00 分钟

[0159] 在 220℃下硬化 37s

[0160] 拉挤成型测试结果：

[0161] 拉挤成型速度：1.5m/ 分钟

[0162] 表面质量：粗糙，粉末

[0163] 实施例表明当其他条件相同时，加入多元酸改善了所得拉挤成型体的表面，或者加入多元酸在更高工艺速度下实现了一致好的表面质量。