



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101842402 A

(43) 申请公布日 2010.09.22

(21) 申请号 200880114469.0 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2008.08.29 C08G 18/08(2006.01)
(30) 优先权数据 C08G 18/36(2006.01)
60/967,417 2007.09.04 US C08G 18/42(2006.01)
C08G 18/66(2006.01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2010.04.30
(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2008/074776 2008.08.29
(87) PCT申请的公布数据
W02009/032789 EN 2009.03.12
(71) 申请人 陶氏环球技术公司
地址 美国密歇根
(72) 发明人 马克·格雷戈里·戈德霍克
艾伦·詹姆斯 乔治·A·克隆布
杰克·埃尔温·黑茨纳
(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021
代理人 陈平

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

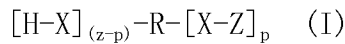
使用高含量的天然油基多元醇制备的反应注射模塑的聚氨酯

(57) 摘要

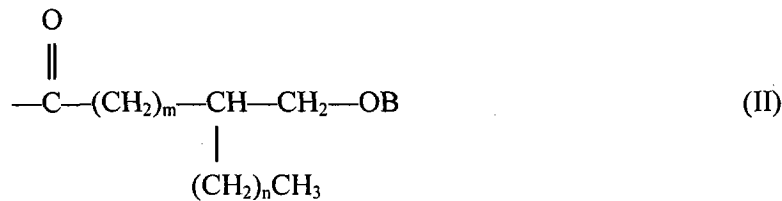
用反应注射模塑方法制备聚氨酯和 / 或聚脲聚合物。高当量异氰酸酯反应性材料包括高比例的羟甲基化的聚酯, 该羟甲基化的聚酯可以使用每年可再生的原料制备。

1. 一种反应注射模塑方法,所述方法包括:将配制的多元醇组分与聚异氰酸酯组分混合,将所述混合物转移到闭合模具,然后将所述混合物在所述模具中固化以形成固化的聚氨酯和/或聚脲聚合物,其中所述多元醇组分包含(1)至少一种按每个分子计具有至少1.8个异氰酸酯反应性基团的高当量材料,和(2)至少一种增链剂,此外,其中所述高当量材料的至少40重量%为羟甲基化的聚酯。

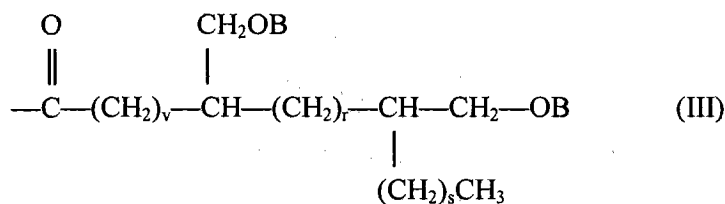
2. 权利要求1所述的方法,其中所述羟甲基化的聚酯为具有下列平均结构的化合物的混合物:



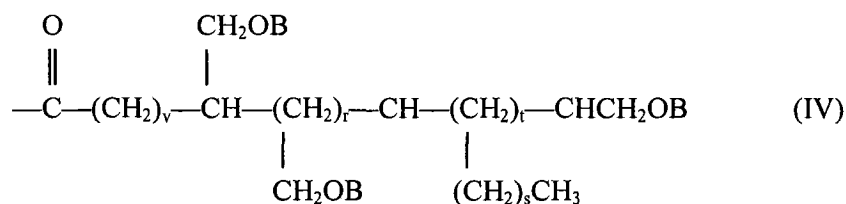
其中R为具有z个羟基和/或伯胺基或仲胺基的引发剂化合物的残基,其中z至少为2;每一个X独立地为-O-、-NH-或-NR'-,其中R'为惰性取代的烷基、芳基、环烷基或芳烷基,p为1至z的数,表示按每一个含羟甲基的聚酯多元醇分子计的[X-Z]基团的平均数,Z是含有一个或多个A基团的直链或支链,条件是按每一个分子计的A基团的平均数 $\geq z$ 的1.3倍,并且每一个A独立地选自由A1、A2、A3、A4和A5组成的组,条件是至少一些A基团为A1、A2或A3,其中A1为:



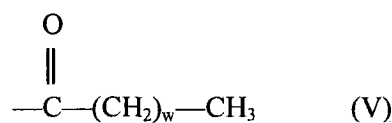
其中B为H或与另一个A基团的羰基碳原子的共价键;m为大于3的数,n大于或等于0,并且m+n为8至22,尤其是11至19,A2为:



其中B如上所定义,v是大于3的数,r和s各自为大于或等于0的数,并且v+r+s为6至20,特别是10至18,A3为:



其中B,v,每一个r和s如上所定义,t为大于或等于0的数,并且v、r、s和t之和为5至18,尤其是10至18,A4为:



其中w为10-24,并且A5为:



其中 R' 为被至少一个环醚基和任选地被一个或多个羟基或其它醚基取代的直链或支链烷基。

3. 权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述羟甲基化的聚酯占所述高当量材料的至少 50 重量%。

4. 权利要求 1-3 中任一项所述的方法, 其中所述多元醇组分包含至少一种含有伯氨基的增链剂。

5. 权利要求 1-4 中任一项所述的方法, 其中所述多元醇组分或所述聚异氰酸酯组分或者两者含有内部脱模添加剂。

6. 权利要求 5 所述的方法, 其中所述内部脱模添加剂包括羧酸锌, 以及胺引发的聚醚和胺封端的聚醚中的至少一种。

7. 权利要求 1-6 中任一项所述的方法, 其中通过撞击混合将所述配制的多元醇组分和聚异氰酸酯组分混合。

8. 权利要求 1-7 中任一项所述的方法, 其中在从所述配制的多元醇组分和聚异氰酸酯组分最初彼此接触时的 10 秒内填充所述模具。

9. 权利要求 7 所述的方法, 其中在从所述配制的多元醇组分和聚异氰酸酯组分最初彼此接触时的 5 秒内填充所述模具。

10. 权利要求 1-8 中任一项所述的方法, 其中在从所述配制的多元醇组分和聚异氰酸酯组分最初彼此接触时的 1 分钟内将所述固化的聚氨酯和 / 或聚脲聚合物脱模。

11. 权利要求 1-10 中任一项所述的方法, 其中所述固化的聚氨酯和 / 或聚脲聚合物的密度为至少 0.95g/cm³。

12. 权利要求 1-11 中任一项所述的方法, 其中使所述配制的多元醇组分或所述聚异氰酸酯组分的一种或两种通过与增压气体混合而成核。

13. 权利要求 1-12 中任一项所述的方法, 所述方法还包括: 将所述聚氨酯和 / 或聚脲聚合物脱模, 并且将脱模的聚氨酯和 / 或聚脲聚合物进行后固化。

14. 权利要求 1-13 中任一项所述的方法, 所述方法还包括: 对所述脱模的聚氨酯和 / 或聚脲聚合物涂漆。

使用高含量的天然油基多元醇制备的反应注射模塑的聚氨酯

[0001] 本申请要求 2007 年 9 月 4 日提交的美国临时申请 60/967,417 的优先权。

[0002] 本发明涉及反应注射模塑的聚氨酯和 / 或聚脲聚合物。

[0003] 反应注射模塑 (RIM) 是一种这样的方法, 其中将液态树脂前体材料一起置于高剪切条件下, 然后立即注射到模具腔中, 在此它们快速固化而形成模塑的高分子量聚合物。RIM 方法通常用于制备聚氨酯、聚脲和聚氨酯 - 脲模塑的制品如汽车外部部件如车身面板、覆层以及前部和后部仪表板。当需要短的循环时间时和在制备大的部件时, RIM 加工通常是有利的。RIM 加工方法可以用于制备泡沫制品, 但是最常用于制备主要为非多孔或者至多为微孔的部件。这些部件的密度通常为至少 0.6g/cc, 并且更通常为至少 0.95g/cc。

[0004] 聚氨酯 RIM 制剂通常包含一种或多种高当量聚醚, 至少一种增链剂材料和至少一种聚异氰酸酯。聚醚通常为羟基 - 或胺 - 封端的环氧丙烷聚合物或环氧丙烷和环氧乙烷的共聚物。

[0005] 在开发越来越多地基于由每年可再生的原料制备的原材料的塑料材料方面的兴趣在日益增加。这些新原材料可以代替由化石燃料如油和天然气制备的现有材料。油气原料的成本和可获得性由于地缘政治因素, 大的亚洲经济的发展和这些材料的全球储量的逐渐消耗而变得越来越不稳定。这种趋向被预计将在本世纪继续。

[0006] 植物油和动物脂肪作为潜在的替代原料已经被检验。在聚氨酯工业中, 已经基于从植物油得到的脂肪酸开发了替代性的多元醇。这些多元醇是作为在各种聚氨酯体系中的聚醚的替代品被描述的。蓖麻油已经在一些体系中用于制备聚氨酯。如在美国公布专利申请 2002/0121328、2002/0119321 和 2002/0090488 中所述的“吹制”植物油已经被提出用于制备各种聚氨酯。在美国专利 4,423,162、4,496,487 和 4,543,369 中, 某些羟甲基化的多元醇被描述为可用于制备各种硬质聚氨酯。

[0007] 最近, 一类羟甲基化的聚酯已经被引入作为用于聚氨酯的原材料。在例如 WO 04/096882、WO 04/096883、WO 06/047432、WO 06/047431、WO06/047434 和 WO 06/118995 中描述了这些羟甲基化的聚酯。它们基于可由各种植物和动物来源得到的不饱和脂肪酸。主要的商业化集中在软质聚氨酯块状泡沫塑料, 但是上述专利申请的一些描述了使用羟甲基化的聚酯来制备聚氨酯分散体和可用于 RIM 应用的聚氨酯预聚物。在 RIM 应用中, 使用这些预聚物允许仅仅小比率的多元醇材料被替换, 因为到目前为止, 在 RIM 制剂中使用的多元醇的主体在制剂的“B”或多元醇一方。

[0008] 羟甲基化的聚酯可以合理经济地制备并且已经被发现为具有有用的性能。但是, 在大部分应用中, 可以使用的羟甲基化的聚酯的量受到限制。在大部分应用中, 在常规聚氨酯制剂中使用的聚醚的仅约 10-50% 可以被羟甲基化的聚酯代替。当代替更多的聚醚时, 通常观察到聚氨酯的性能的显著损失。在其它情况下, 当存在高含量的羟甲基化的聚酯时, 经历加工方面的困难。由于这些原因, 必需使用羟甲基化的聚酯和聚醚的共混物以制备商业上可接受的聚氨酯产品。因此, 由每年可再生的资源得到的聚氨酯的比率增加了, 但是并不像在更多的聚醚可以被羟甲化的多元醇代替的情况下能够达到的那么多。

[0009] 在 RIM 应用中已经尝试了基于植物油的其它多元醇,但是同样仅有少部分的多元醇已经被成功地代替。这是部分由于对 RIM 体系的独特需求。RIM 体系的特点主要在于该体系的极高反应性,严格的应用性能要求,并且在许多情况下需要制备在涂漆时具有与可以使用金属板获得的那些类似的高质量表面的部件。工艺的经济性要求这些体系必须充分固化以在从多元醇方和异氰酸酯方接触的时间起 30 秒内的区间内脱模。因此,RIM 体系的反应性组分彼此必需是高反应性的。该体系通常被催化,以进一步增加反应速度。所需的快速反应性加上 RIM 部件趋向于是相当大的事实要求将多元醇方和聚异氰酸酯方在该体系开始凝胶化之前在约 5 秒以下的时间内混合并且完全注射到模具中。提前凝胶化可以导致部件中的美学缺陷,如合流线或未充满部分。

[0010] 另外,RIM 体系必须与在 RIM 体系中使用的辅助材料(如内部脱模剂)和各种填料(通常短或中等长度的纤维和/或粒状填料如云母)相容。内部脱模剂几乎始终用来使得将部分固化的 RIM 聚合物脱离模具变得更容易,而没有变形和撕裂。这些脱模剂的作用取决于将它们分散到多元醇中,然后遍布聚氨酯中的能力。固化的聚合物必须润湿并且附着到填料材料上以显示其物理性能。因为通常将填料预混到多元醇组分中,因此这些填料必须能够悬浮在多元醇组分中。

[0011] RIM 体系中的多元醇一方还必须能够通过少量的气体如氮气共混而“成核”。

[0012] 另外,对于许多应用,RIM- 产品必须是可涂漆的。漆必须良好附着到 RIM 部件的表面上,并且产生高光泽以及良好的影像清晰度。

[0013] 适宜的是提供一种聚氨酯 RIM 体系,其由比例增加的基于每年可再生资源的原材料制备,条件是 RIM 体系满足聚氨酯 RIM 工艺的反应性和其它要求。

[0014] 在一个方面中,本发明是一种反应注射模塑方法,该方法包括:将配制的多元醇组分与聚异氰酸酯组分混合,将所述混合物转移到闭合模具,然后将所述混合物在所述模具中固化以形成固化的聚氨酯和/或聚脲聚合物,其中所述多元醇组分包含(1)至少一种按每个分子计具有至少 1.8 个异氰酸酯反应性基团的高当量材料,和(2)至少一种增链剂,此外,其中所述高当量材料(1)的至少 40 重量%为羟甲基化的聚酯。

[0015] 羟甲基化的聚酯可以部分地使用每年可再生资源如植物油和动物脂肪制备,因此提供一条使用更少的非可再生资源制备聚氨酯和/或聚脲聚合物的途径。令人惊奇的是,在制剂中使用高含量的羟甲基化聚酯保持了可接受的加工和物理性能特性。配制快速地进行以允许利用在 RIM 方法中需要的短脱模时间,同时保持足够的生料(green)强度。在充分固化后的最终物理性能对于许多应用如汽车车身面板、覆层和前部和后部汽车仪表板是足够的。所述多元醇组分与内部脱模剂、纤维和填料相容,并且充分地成核。

[0016] 在本发明中,使配制的多元醇组分与聚异氰酸酯组分在闭合模具中反应,以形成固化聚合物。该聚合物可以含有氨基甲酸酯基或者优选同时具有氨基甲酸酯基和脲基。为了方便,在本文中将这些类型的聚合物均通称为“聚氨酯”。在描述本发明的过程中,为了方便,标记“多元醇组分”用来指与聚异氰酸酯组分反应以形成聚合物的异氰酸酯反应性材料的混合物。如从下面的描述将变得更明显的,“多元醇组分”未必含有具有羟基的材料,但是在大多数情况下它含有具有羟基的材料。

[0017] 所述多元醇组分包含至少一种按每一个分子计平均具有至少 1.8 个异氰酸酯反应性基团的高当量材料。优选的异氰酸酯反应性基团是羟基、伯氨基或仲氨基。伯羟基是

特别优选的。高当量材料按每一个分子计平均具有优选至少 2.0 个,更优选至少 2.5 个异氰酸酯反应性基团。其按每一个分子计优选具有不大于约 4.0 个异氰酸酯反应性基团,并且其按每一个分子计更优选具有平均至多 3.5 个异氰酸酯反应性基团。

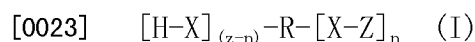
[0018] 高当量材料按每一个异氰酸酯基计的平均重量为至少 500 道尔顿,优选至少 600 道尔顿,至约 4000 道尔顿,优选至约 2500 道尔顿,并且更优选至约 1750 道尔顿。

[0019] 在所述多元醇组分中的高当量材料的至少 40 重量%为一种或多种含羟甲基的聚酯多元醇。含羟甲基的聚酯多元醇可以占高当量材料的至多 100 重量%。优选的范围为 50 至 100%。更优选的范围为 50 至 80%。

[0020] 一种或多种含羟甲基的聚酯多元醇具有按每一个分子计平均至少 1.8 个,优选至少 2.0 个结合的羟基,伯和仲胺基。优选伯羟基。一种或多种含羟甲基的聚酯多元醇可以具有按每一个分子计平均至多 4 个结合的羟基,伯和仲胺基,但是优选含有不多于约 3.5 个这样的基团,并且还更优选不多于约 3.0 个这样的基团。一种或多种含羟甲基的聚酯多元醇的当量优选为至少 500,优选至少约 600,至约 4,000,优选至多约 2,500,更优选至多约 1,750 道尔顿。当量等于分子的数均分子量除以每一个分子的羟基、伯胺和仲胺基团的总数。

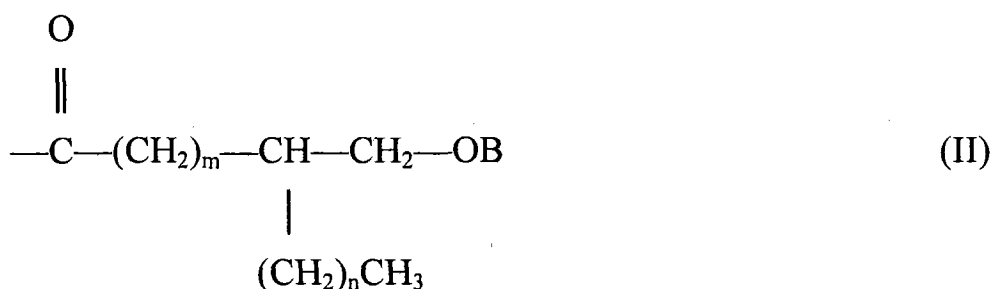
[0021] 这种类型的含羟甲基的聚酯多元醇具体描述于 W0 04/096882 和 W004/096883。含羟甲基的聚酯多元醇合宜地通过以下方法制备:使具有 12 至 26 个碳原子的含羟甲基脂肪酸或这样的含羟甲基脂肪酸的酯与按每个分子计平均具有至少 2.0 个羟基、伯胺和 / 或仲胺基的多元醇、羟基胺或聚胺引发剂化合物反应。选择原料比例和反应条件使得所得到的含羟甲基的聚酯多元醇对于引发剂化合物中的每一个羟基、伯胺和仲胺基含有平均至少 1.3 个得自含羟甲基脂肪酸或其酯的重复单元,并且含羟甲基的聚酯多元醇具有如上所述的当量。

[0022] 含羟甲基的聚酯多元醇有利地为具有下列平均结构的化合物的混合物:



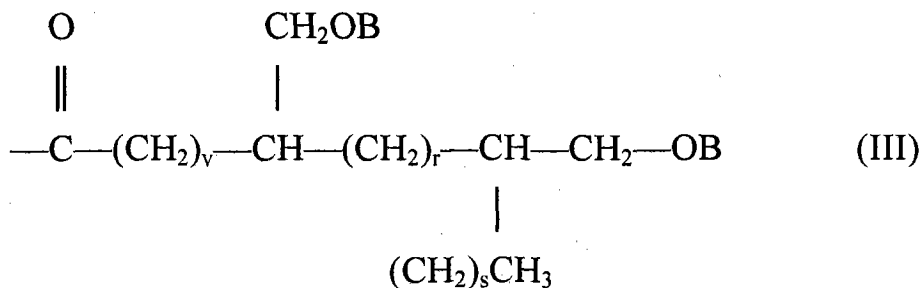
[0024] 其中 R 为具有 z 个羟基和 / 或伯胺基或仲胺基的引发剂化合物的残基,其中 z 至少为 2;每一个 X 独立地为 -O-、-NH- 或 -NR' -, 其中 R' 为惰性取代的烷基、芳基、环烷基或芳烷基,p 为 1 至 z 的数,表示按每一个含羟甲基的聚酯多元醇分子计的 [X-Z] 基团的平均数,Z 是含有一个或多个 A 基团的直链或支链,条件是按每一个分子计的 A 基团的平均数 $\geq z$ 的 1.3 倍,并且每一个 A 独立地选自由 A1、A2、A3、A4 和 A5 组成的组,条件是至少一些 A 基团为 A1、A2 或 A3。A1 为:

[0025]



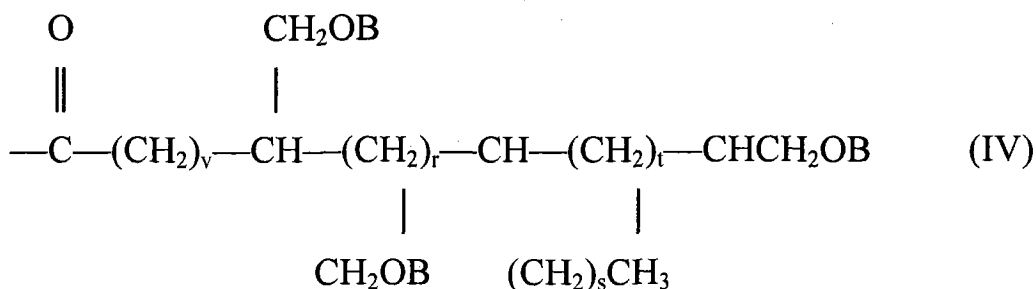
[0026] 其中 B 为 H 或与另一个 A 基团的羰基碳原子的共价键;m 为大于 3 的数,n 大于或等于 0,并且 m+n 为 8 至 22,尤其是 11 至 19。A2 为:

[0027]



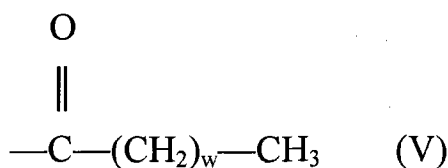
[0028] 其中 B 如上所定义, v 是大于 3 的数, r 和 s 各自为大于或等于 0 的数, 并且 v+r+s 为 6 至 20, 特别是 10 至 18。A3 为:

[0029]



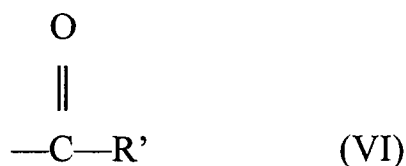
[0030] 其中 B, v, 每一个 r 和 s 如上所定义, t 为大于或等于 0 的数, 并且 v、r、s 和 t 之和为 5 至 18, 尤其是 10 至 18。A4 为:

[0031]



[0032] 其中 w 为 10-24, 并且 A5 为:

[0033]



[0034] 其中 R' 为被至少一个环醚基取代和任选地被一个或多个羟基或其它醚基取代的直链或支链烷基。环醚基可以是饱和的或不饱和的, 并且可以含有其它惰性取代基。羟基可以在烷基链上或者在环醚基上, 或者同时在两者上。烷基可以包括第二末端 -C(O)- 或 -C(O)O- 基团, 通过该基团, 烷基可以结合到另一个引发剂分子上。A5 基团通常为在含羟甲基脂肪酸或酯的制备过程中作为杂质形成的内半缩醛、内酯、饱和或不饱和的环醚或二聚物。A5 基团可以含有 12 至 50 个碳原子。

[0035] 在式 I 中, n 优选为 2 至 8, 更优选为 2 至 6, 再更优选为 2 至 5, 特别是约 3 至 5。每一个 X 优选为 -O-。每一个羟甲基化的聚酯多元醇分子中的 A 基团的总平均数优选为 z 值的至少 1.3 倍, 如 z 值的约 1.3 倍至约 10 倍, z 值的约 1.5 倍至约 10 倍, 或者 z 值的约 2 倍至约 5 倍。

[0036] A 优选为 A1, A1 和 A2 的混合物, A1 和 A4 的混合物, A1、A2 和 A4 的混合物, A1、A2

和 A3 的混合物,或 A1、A2、A3 和 A4 的混合物,在每一种情况下均任选含有一定量的 A5。A1 和 A2 的混合物优选含有摩尔比为 10 : 90 至 95 : 5,特别是 60 : 40 至 90 : 10 的 A1 和 A2 基团。A1 和 A4 的混合物优选含有摩尔比为 99.9 : 0.1 至 70 : 30 的 A1 和 A4 基团,特别是比率为 99.9 : 0.1 至 85 : 15 的 A1 和 A4 基团。A1、A2 和 A4 的混合物优选含有约 10 至 95 摩尔% A1 基团,5 至 90% A2 基团和至多约 30% A4 基团。更优选的 A1、A2 和 A4 的混合物含有约 25-70 摩尔% A1 基团,15-40% A2 基团和至多 30% A4 基团。A1、A2 和 A3 的混合物优选含有约 30-80 摩尔% A1,10-60% A2 和 0.1 至 10% A3 基团。A1、A2、A3 和 A4 基团的混合物优选含有 20 至 50 摩尔% A1、1 至约 65% A2、0.1 至约 10% A3 和至多 30% A4 基团。本发明的特别优选的聚酯多元醇含有约 20-50% A1 基团、20-50% A2 基团、0.5 至 4% A3 基团和 15-30% A4 基团的混合物。在所有的情况下,A5 基团有利地占有所有 A 基团的 0-7%,尤其是 0-5%。

[0037] 优选的 A 基团混合物合宜地含有按每个 A 基团计平均约 0.8 至约 1.5 个 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 和 / 或 $-\text{CH}_2\text{OB}$ 基团,如按每个 A 基团计约 0.9 至约 1.3 个 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 和 / 或 $-\text{CH}_2\text{OB}$ 基团,或按每个 A 基团计约 0.95 至约 1.2 个 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 和 / 或 $-\text{CH}_2\text{OB}$ 基团。这样的 A 基团比例 (1) 允许引发剂官能性主要决定聚酯多元醇官能性,和 (2) 趋向于形成较不致密支化的聚酯多元醇。

[0038] “惰性取代的”基团是在含羟甲基的聚酯多元醇的制备过程中不与异氰酸酯基反应并且不另外参与副反应的基团。这样的惰性取代基的实例包括芳基,环烷基,甲硅烷基,卤素(特别是氟,氯或溴),硝基,醚,酯等。

[0039] 在结构 I 中的 R 基团为在除去羟基,伯氨基或仲氨基之后的引发剂化合物的残基。许多引发剂化合物可以用于形成含羟甲基的聚酯多元醇。在除去末端羟基和氨基之前,引发剂可以具有 31 至 5000 道尔顿,100 至 3000 道尔顿,或 300 至 2000 道尔顿,或 300 至 1000 道尔顿的重量。特别令人感兴趣的引发剂是重量为 200 至 5000 道尔顿,300 至 3000 道尔顿,300 至 2000 道尔顿或 100 至 1000 道尔顿的线型或支化聚醚。在这样的情况下,R 表示线型或支化聚醚。特别优选的 R 基团为环氧丙烷均聚物,环氧丙烷和至多 25 重量%环氧乙烷的共聚物,或聚(四氢呋喃)。

[0040] 含羟甲基的聚酯多元醇通常含有一些未反应的引发剂化合物,并且可以含有未反应的羟甲基化的脂肪酸(或酯)。引发剂化合物通常仅仅与脂肪酸(或酯)进行单官能或双官能反应,并且所得到的聚酯多元醇通常含有直接结合到引发剂化合物的残基的游离羟基或氨基。

[0041] 如果需要,可以将含羟甲基的聚酯多元醇烷氧基化,以将聚醚链引入到一个或多个羟甲基上。含羟甲基的聚酯多元醇还可以通过与氨或伯胺的反应,随后氢化而胺化,从而用伯胺基或仲胺基取代羟基。伯胺基或仲胺基还可以通过以下方法引入:用二异氰酸酯将聚酯多元醇封端,然后通过水的反应将这样引入的末端异氰酸酯基转化为氨基。

[0042] 在所述多元醇组分中至多 60% 的高当量材料可以是不同的材料(即,不是羟甲基化的聚酯多元醇)。这种其它高当量多元醇优选为具有末端羟基,伯氨基和 / 或仲氨基的聚醚,其额定(nominal)官能度为 2 至 3 并且实际官能度在 1.8 至 3.0 的范围内。“额定”官能度是基于原料的组成预期存在于多元醇上的官能团的数量。实际官能度有时略低,特别是对于趋向于含有一些略微降低平均官能度的末端不饱和基团(unsaturation)的聚醚多元醇。

[0043] 其它高当量材料可以是环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃或环氧丁烷的聚合物,或者这些中的两种以上的混合物。特别适合的聚醚多元醇包括环氧丙烷的聚合物,环氧丙烷和环氧乙烷的无规共聚物,特别是含有至多约 15 重量%的无规聚合的环氧乙烷的那些,以及氧化乙烯封端的环氧丙烷聚合物或环氧丙烷-环氧乙烷无规共聚物。这些多元醇合宜地通过以下方法制备:将相应的环氧烷烃加入到引发剂材料如含有两个以上羟基和/或伯胺基或仲胺基的低分子量化合物中。末端羟基的一些或全部可以通过还原胺化方法,或者通过以下方法转化为氨基:用二异氰酸酯将多元醇封端,然后将所得到的末端异氰酸酯基水解以形成伯氨基。胺封端的聚醚可以商品名Jeffamine®商购自 Huntsman Chemicals。

[0044] 如果存在,其它高当量材料可以占多元醇组合物中的高当量材料的总重量的约 1 至约 60%。优选地,它占高当量异氰酸酯反应性材料的约 20-50 重量%。

[0045] 多元醇组分包括至少一种增链剂。对于本发明,增链剂为按每个分子计具有 2 个异氰酸酯反应性基团并且按每个异氰酸酯反应性基团计当量为约 30 至 150 的材料。通常不太优选含羟基的增链剂,因为与伯氨基或仲氨基与异氰酸酯基反应相比,它们趋于更慢地与异氰酸酯基反应。合适的羟基封端的增链剂的实例包括乙二醇,二甘醇,三甘醇,丙二醇,双丙甘醇,三丙甘醇,1,4-二羟甲基环己烷,1,4-丁二醇,1,6-己二醇和 1,3-丙二醇。可以使用具有 2 个伯氨基的增链剂。这些包括例如氨基乙基哌嗪,2-甲基哌嗪,1,5-二氨基-3-甲基-戊烷,异佛尔酮二胺,乙二胺,己二胺,肼,哌嗪,它们的混合物等。具有两个芳族伯或仲氨基的增链剂是更优选的。特别优选的增链剂是在每一个氨基的 α 环位置的至少一个并且优选两个上被取代的芳族二胺。后一种的实例包括 1-甲基-3,5-二乙基-2,4-二氨基苯,1-甲基-3,5-二乙基-2,6-二氨基苯,1,3,5-三甲基-2,4-二氨基苯,1-甲基-5-叔丁基-2,4-二氨基苯,1,3,5-三乙基-2,4-二氨基苯,1-甲基-5-叔丁基-2,6-二氨基苯,3,5,3',5'-四异丙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷,3,5-二乙基-3',5'-二异丙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷,3,3'-二乙基-5,5'-二异丙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷,1-甲基-2,5-二氨基-4-异丙基苯和它们的两种以上的混合物。最优选 1-甲基,3,5-二乙基-2,4-二氨基苯,1-甲基-3,5-二乙基-2,6-二氨基苯,和它们的混合物。

[0046] 增链剂的量可以根据产物聚合物所需的物理性能而变化。更高的增链剂含量趋向于提高诸如拉伸模量和拉伸强度的性能,同时降低伸长率。增链剂有利地占所述多元醇组分中所有的异氰酸酯反应性材料的总重量的 5%至约 50%。优选的量为 10 至 45%,并且更优选的量为 15 至 40%。在某些情况下,已经发现,当根据本发明使用羟甲基化的聚酯时,增链剂的含量可以略微降低,同时与其中聚醚多元醇占高当量材料的全部量的情况相比,保持相当的最终聚合物拉伸模量。

[0047] 聚异氰酸酯组分包括至少一种有机聚异氰酸酯,其可以是芳族、脂环族或脂族异氰酸酯。合适的聚异氰酸酯的实例包括间亚苯基二异氰酸酯,甲苯-2,4-二异氰酸酯,甲苯-2,6-二异氰酸酯,六亚甲基-1,6-二异氰酸酯,四亚甲基-1,4-二异氰酸酯,环己烷-1,4-二异氰酸酯,六氢甲苯二异氰酸酯,亚萘基-1,5-二异氰酸酯,甲氧基苯基-2,4-二异氰酸酯,二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,4,4'-亚联苯基二异氰酸酯,3,3'-二甲氧基-4,4'-联苯基二异氰酸酯,3,3'-二甲基-4,4'-联苯基二异氰酸酯,3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯,聚亚甲基聚异氰酸酯(PMDI),甲苯-2,4,6-三异氰酸酯和 4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸

酯。二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯和它们的混合物通称为MDI,并且可以使用所有这些物质。优选地,聚异氰酸酯为二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯,PMDI,缩二脲改性的“液体MDI”产品,或它们的混合物。优选按每个分子计平均具有约1.8至约2.5个异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物或它们的混合物,特别是按每个分子计平均具有约1.9至约2.3个异氰酸酯基的聚异氰酸酯化合物或它们的混合物。

[0048] 聚异氰酸酯组分可以包含如下预聚物或者由其组成,所述预聚物在化学计量过量的上述聚异氰酸酯中的任何一种与异氰酸酯反应性化合物的反应中形成。异氰酸酯反应性化合物可以是按每个异氰酸酯基计当量为约200以下,特别是约150以下的材料。在这样的情况下,该预聚物通常被称为“硬链段”预聚物。

[0049] 备选地,用于制备预聚物的异氰酸酯反应性化合物可以是当量为500以上的材料,在此情况下,预聚物被称为“软链段”预聚物。

[0050] 其它任选材料可以用于制备聚合物。一种优选的其它材料为聚合催化剂。形成聚氨酯的组合物还优选含有一种或多种催化剂,其促进聚异氰酸酯与异氰酸酯反应性材料的反应。适合的催化剂包括叔胺,有机金属化合物,或它们的混合物。这些的具体实例包括双(巯基乙酸异辛酯)二正丁锡,二月桂酸二甲基锡,二月桂酸二丁锡,二乙酸二丁锡,硫化二丁锡,辛酸亚锡,辛酸铅,乙酰丙酮化铁,羧酸铋,三亚乙基二胺,N-甲基吗啉,类似的化合物和它们的混合物。有机金属催化剂可以以按每100份的多元醇和聚异氰酸酯组分的总重量计约0.01至约0.5份的量使用。叔胺催化剂适宜地以按每100重量份的多元醇和聚异氰酸酯组分的总重量计约0.01至约3份的量使用。胺类催化剂和有机金属催化剂可以组合使用。催化剂通常掺合到多元醇组分中。

[0051] 另一种优选的任选材料是内部脱模剂。可以使用数种类型,包括金属羧酸盐(特别是羧酸锌/脂族胺混合物,如描述于美国专利4,876,109,4,895,879,5,008,033,5,011,647,5,043,384,5,045,591和5,051,466;如美国专利4,868,224中描述的羧酸锌/脂肪酸酯类;如在美国专利5,389,696中所述的混合酯类;和如美国专利7,195,726中所述的脂肪酸缩合产物/石油润滑油类。优选类型的内部脱模剂是脂族胺和羧酸锌的混合物。一种优选的脂族胺是胺化聚醚,其中聚醚多元醇原料上的羟基的约60至100%被转化为伯氨基。胺化的聚醚可以具有约200至约5000的分子量,并且优选按每分子计结合有平均2至4个氨基和羟基。另一种优选类型的脂族胺为胺引发的聚醚,其可以具有约200至约5000的分子量并且优选按每分子计含有2至4个羟基。注意,如果胺化的聚醚或胺引发的聚醚具有500以上的当量,则它视为高当量材料,并且其存在应当计入在本文中使用的含羟甲基聚酯的比例的计算中。

[0052] 内部脱模组合物在大多数情况下掺合到多元醇组分中,但是如果它对于异氰酸酯基不是反应性的,则可以掺合到聚异氰酸酯组分中。

[0053] 另一种优选的其它组分是表面活性剂。硅氧烷表面活性剂通常是优选的类型。当制备多孔或微孔聚合物时,表面活性剂有助于产生稳定的均匀的泡孔结构。表面活性剂通常以多元醇组分和聚异氰酸酯组分的总重量的2重量%以下的量使用。

[0054] 交联剂可以包含于多元醇组合物中。对于本发明,交联剂是含有3个以上异氰酸酯反应性基团并且按每个异氰酸酯反应性基团计当量为150以下的化合物。交联剂的使用

有助于提高“生料强度”，即，在聚合物充分固化而要从模具上移除时，但是在其完全固化并且完全显示其物理性能之前的聚合物的强度。在交联剂上所含的异氰酸酯反应性基团可以是羟基，伯胺或仲胺基。氨基醇和胺引发的多元醇是特别有用的交联剂类型。交联剂可以占所述多元醇组分的至多 10 重量%，优选至多约 5 重量%，更优选至多约 2 重量%。

[0055] 通常适宜的是制备增强的或填充的聚合物。在某些情况下，增强材料（特别是纤维增强材料）可以在将形成聚氨酯的组合物注射之前被放置在模具内。在这样的情况下，注射的组合物在各个粒子和纤维之间流动，填充模具，并且固化从而形成增强的复合材料。粒状填料优选与多元醇组分和聚异氰酸酯组分中的任何一种或两种掺合。适合的填料包括玻璃（如片状玻璃或者玻璃纤维）；矿物如滑石，氮化硼蒙脱石，大理石，花岗岩，碳酸钙，三水合铝，二氧化硅，二氧化硅-氧化铝，氧化锆，滑石，膨润土，三氧化铋，高岭土，硅灰石，云母，二氧化钛等；金属薄片，纤维或粒子；碳纤维；膨胀石墨，高熔点聚合物如芳族聚酰胺纤维；煤基飞灰等。填料通常占聚合物产物的约 3 至约 30 重量%，优选约 5 至约 20 重量%，这取决于最终用途的尺寸和刚性要求。

[0056] 如果需要降低聚合物的密度，则可以在本发明中使用发泡剂。但是，本发明的优选实施方案是非多孔或微孔的，在这些情况下，使用极少的发泡剂，或者不使用发泡剂。在本文中的“微孔”是指由于多孔结构的形成，聚合物的密度降低不大于约 20%，优选降低不大于 10%。优选在本发明中通过以下方法形成微孔聚合物：通过将起始组分的一种或者两种与增压气体如空气或氮气混合将它们“成核”。成核夹带少量的气体，这使得组合物在引入模具中时略微膨胀。这种少量的膨胀有助于组合物完全填充模具。成核通常不导致聚合物密度的显著降低。部件的密度优选为至少 0.6g/cc，并且更优选为至少 0.95g/cc。填料或增强剂的存在可以导致密度略微更高。通常，该密度不是约 1.5g/cc，并且更通常不是约 1.25g/cc。

[0057] 可以使用的其它添加剂包括阻燃剂，颜料，抗静电剂，增强纤维，抗氧化剂，防腐剂，酸清除剂，等。

[0058] 根据本发明，通过以下方法形成聚合物：将配制的多元醇组分与聚异氰酸酯组分混合，将所述混合物转移到闭合模具，然后将所述混合物在所述模具中固化以形成固化的聚氨酯和 / 或聚脲聚合物。

[0059] 混合和转移步骤通过反应注射模塑 (RIM) 方法进行。在 RIM 方法中，将多元醇组分和聚异氰酸酯组分一起置于高剪切条件下，使得它们非常快速地混合在一起，并且几乎立即转移到模具中。混合通常使用高压撞击混合装置进行。进一步的混合可以通过使混合物在将其转移到模具中时通过静态混合装置进行。高压混合的使用通常导致很快速的模具填充速率。这些通常为从多元醇和聚异氰酸酯化合物最初接触的时间起约 0.5 至 10 秒，尤其是 0.5 至 5 秒，并且经常为 0.5 至 2.5 秒，这略微取决于模具腔的尺寸。

[0060] 通常选择多元醇组分与聚异氰酸酯组分的比率以提供至少 80，优选至少 95，更优选至少 100 的异氰酸酯指数。“异氰酸酯指数”是指在反应混合物中所含的异氰酸酯基与异氰酸酯反应性基团的比率的 100 倍。异氰酸酯指数通常不高于 150，优选不高于 125。特别优选的异氰酸酯指数为 105 至 120。

[0061] 因为 RIM 方法一般是为短循环时间而设计的，因此通常适宜的是将模具预热以促进固化。一旦聚合物已经充分固化使得其可以脱模而没有永久的变形，通常就进行脱模。从

多元醇和异氰酸酯组分最初接触的时间起测量的脱模时间通常不多于 2 分钟。当使用胺增链剂时,脱模时间更通常不多于 1 分钟,并且在这样的情况下,最典型更典型不多于 30 秒。

[0062] 脱模部件通常没有达到其完全产生的物理性能。由于这种原因,通常将该部件进行脱模后固化以产生这些性能。脱模后固化可以随着该部件冷却而进行。备选地,可以通过以下方法后固化该部件:将其保持在稍高的温度,该温度足以促进另外的固化,但是并不是高得引起聚合物的显著热降解。如美国专利 6,552,100 中所述,还可以使用红外线辐射将部件后固化。

[0063] 本发明的方法可用于制备许多聚氨酯和 / 或聚脲模塑部件。如上所述,所述部件优选是非多孔或微孔的。RIM 方法特别适用于大的部件或者必须具有高质量表面的部件的制备。在这些情况下,模具趋于是昂贵的,并且需要短的循环时间以经济地制备部件。

[0064] 车(轿车、卡车、火车、飞行器和其它交通工具)身面板、覆层和汽车仪表板是特别令人感兴趣的部件。这些部件通常是涂漆的,并且通常涂漆的部件必须具有有光泽的高影像清晰度的表面。

[0065] 下面的实施例是为了说明本发明而提供的,但是不意图限制本发明的范围。所有的份和百分比是按重量计的,除非另外指出。除非另外说明,在本文中所述的所有分子量均是重均分子量。

实施例

[0066] 在这些实施例中使用下列材料:

[0067] 含羟甲基的聚酯多元醇 A(HMPP A) 是分子量为~ 625 的三官能聚(环氧丙烷)和羟甲基化的豆油的反应产物。HMPP A 具有按每个分子计约 3.0 个羟基的官能度和约 625 的羟基当量。

[0068] 聚醚多元醇 A 是分子量为~ 5000 的额定三官能的环氧乙烷封端的聚(环氧丙烷)。它可以 XUS 14003.01 多元醇的形式获自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)。

[0069] 聚醚多元醇 B 是环氧丙烷和乙二胺的加合物。它可以商品名 **Voranol® 640** 的形式获自陶氏化学公司。

[0070] DETDA 是 1-甲基-3,5-二乙基-2,4-二氨基苯和 1-甲基,3,5-二乙基-2,6-二氨基苯的混合物。

[0071] 锡催化剂 A 是可以 Fomrez™ UL-28 的形式获自 Witco Corporation 的有机锡催化剂。

[0072] IMR A 是硬脂酸锌与脂族胺的混合物。

[0073] 聚异氰酸酯 A 是可以 **Isonate® 181** 的形式获自陶氏化学公司的 181 当量硬链段 MDI 预聚物。

[0074] 实施例 1-9 和比较样品 A

[0075] 使用在下表 1 中描述的配方制备一系列 RIM 弹性体。配制是通过将除聚异氰酸酯以外的所有成分组合以形成配制的多元醇组分进行的方法。将配制的多元醇组分加热至约 42°C,并且用氮气成核。将聚异氰酸酯单独加热至约 40°C。使用与 Admiral 250 吨压机连接的 Linden 注射装置,将配制的多元醇组分和聚异氰酸酯混合并且注射到 3.5mm 厚的板模具(预热至 70°C)中。脱模时间为 25 秒。

[0076] 将脱模的板在 135℃后固化 1 小时,然后根据 ASTM 3769 测试其热下垂度 (heat sag),根据 ISO 180 在 23℃测试其伊佐德冲击强度,根据 ISO 522 测试其拉伸强度,拉伸模量和伸长率,并且根据 ISO 178 测试其挠曲模量。结果显示在表 1 中。

[0077]

表 1

实施例编号	A*	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HMPP A, pbw	0	38.78	62.04	66.24	67.44	68.44	81.8	79.8	81.8	79.8
聚醚多元醇 A, pbw	77.55	38.78	15.15	16.31	16.2	17.11	0	0	0	0
%HMPP	0	50	80	80	80	80	100	100	100	100
DETA, pbw	16.25	16.25	16.25	12.25	10.16	8.25	15	13.5	12	12
IMR, pbw	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
聚醚多元醇 B, pbw	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	2
锡催化剂 A, pbw	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
硅灰石(聚合物总量的%)	7.88	8.48	8.48	6.67	7.33	7.25	7.65	13.09	8.18	8.19
聚异氰酸酯 A, 指数	106	106	106	106	106	106	106	106	106	106
热下垂度, mm	3.8	2.8	2.1	4.2	18.5	22.6	ND	10.1	12.5	15.5
伊佐德冲击强度, ft-lb/in (J/cm)	5.4 (2.9)	3.4 (1.8)	2.7 (1.4)	3.5 (1.9)	3.8 (2.0)	3.6 (1.9)	2.6 (1.4)	2.5 (1.3)	2.5 (1.3)	2.4 (1.3)
断裂伸长率, %	208	122	102	108	87	82	72	86	83	81
拉伸模量, MPa	317	410	622	26	138	72	66	50	97	45
拉伸强度, MPa	21.1	22.3	24.6	19.6	15.0	10.4	N.D.	21.6	12.5	19.2
挠曲模量, MPa	344	478	659	408	270	134	465	453	364	387

*不是本发明的实施例。N.D.是未测定。

[0078] 从上述内容看出,在不偏离本发明的新颖构思的真正精神和范围的情况下,可以实现许多变化和变型。