



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104394985 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 04

(21) 申请号 201380016760. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 03. 12

B01J 31/02(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 18/09(2006. 01)

12162154. 4 2012. 03. 29 EP

C08G 18/22(2006. 01)

C08G 18/28(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C08G 18/38(2006. 01)

2014. 09. 26

C08G 18/48(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C08G 18/58(2006. 01)

PCT/EP2013/055014 2013. 03. 12

C08G 18/72(2006. 01)

C08G 18/76(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C08G 18/79(2006. 01)

W02013/143841 EN 2013. 10. 03

C08K 5/21(2006. 01)

(71) 申请人 亨茨曼国际有限公司

地址 美国犹他州

(72) 发明人 C. 埃斯贝林 H. 维贝科

H. G. G. 维贝科

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 邹雪梅 石克虎

权利要求书3页 说明书21页

(54) 发明名称

多异氰酸酯三聚催化剂组合物

(57) 摘要

公开了一种三聚催化剂组合物,其包含三聚催化剂化合物,该化合物选自一种或多种有机金属盐,优选碱金属或碱土金属盐,和一种或多种化合物,该化合物选自包含具有结构 $-CO-NH_2$ 的酰胺基团的化合物和/或选自包含具有结构 $-CO-NH-CO-$ 的基团的化合物。进一步公开了一种包含所述催化剂组合物的稳定的多异氰酸酯组合物和制备该多异氰酸酯组合物的方法。得到了一种可固化的多异氰酸酯组合物,其包含催化剂组合物、多异氰酸酯组合物、环氧树脂和任选多元醇/一元醇组合物,和一种通过使可固化的组合物在升高的温度下反应来制备的包含聚异氰脲酸酯的材料,和制备该包含聚异氰脲酸酯的材料的方法。

1. 一种三聚催化剂组合物,其包含:

— 三聚催化剂化合物,其选自一种或多种有机金属盐,选自碱金属盐或碱土金属盐,和

— 一种或多种化合物,其选自包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和 / 或选自包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物。

2. 根据权利要求 1 的催化剂组合物,其中包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物的当量值大于三聚催化剂当量值。

3. 根据权利要求 1 的催化剂组合物,其中包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物的当量值大于三聚催化剂当量值,优选是三聚催化剂当量值的 4 倍。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的催化剂组合物,其中所述有机金属盐是羧酸盐或醇盐,和优选选自乙酸钾、己酸钾、乙基己酸钾、辛酸钾、乳酸钾、乙醇钠、甲酸钠、甲酸钾、乙酸钠、苯甲酸钾和其混合物中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的催化剂组合物,其中包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物包含结构 $\text{R}_1\text{-CO-NH-CO-R}_2$, 其中 R_1 和 R_2 各自相互独立地选自 1) 氢 (-H), 2) $\text{-NR}_3\text{R}_4$, 3) 具有 1-100 个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素、羧基、氧、异氰酸酯和 / 或胺基的烃基, 其中 R_3 和 R_4 相互独立地选自氢、羟基、卤素和烃基, 该烃基具有 1-20 个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素、羧基、异氰酸酯和 / 或胺基, 其中 R_1 和 R_2 可以相互键连基本上形成包含 -CO-NH-CO- 基团的环结构, 并且其中在对应于式 $\text{R}_1\text{-CO-NH-CO-R}_2$ 的化合物中的烃基可以是直链、支链、饱和、不饱和、环状和 / 或非环状脂肪族、芳香族或芳脂族烃基的组合和此类化合物的混合物。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的催化剂组合物,其中包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物包含结构 $\text{R}_1\text{-CO-NH-CO-R}_2$, 其中 R_1 和 R_2 与 -CO-NH-CO- 基团一起形成包含 -CO-NH-CO- 基团的 4 至 12 元环结构。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的催化剂组合物,其中包含 -CO-NH-CO- 基团的化合物对应于包含 -CO-NH-CO-NH- 基团的化合物,并且是包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和包含反应性 NCO 基团的多异氰酸酯化合物的反应产物。

8. 根据权利要求 7 的催化剂组合物,其中包含 CO-NH-CO-NH- 基团的化合物对应于 $\text{R}_6\text{-CO-NH-CO-NH-R}_7$, 和其中

— 包含酰胺基团的化合物对应于 $\text{NH}_2\text{-CO-R}_6$, 和其中 R_6 是 1) 氢 (-H), 2) $\text{-NR}_8\text{R}_9$, 3) 具有 1-20 个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素和 / 或胺基的烃基, 或 4) $\text{-R}_{10}\text{-CO-NH}_2$, 其中 R_8 和 R_9 相互独立地选自氢、羟基、卤素和烃基, 该烃基具有 1-10 个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素和 / 或胺基, 和其中 R_{10} 是具有最多达 8 个碳原子的二价烃基和这些酰胺的混合物, 和

— 包含反应性 NCO 基团的化合物对应于 $\text{R}_7\text{-NCO}$, 和其中 R_7 选自氢和烃基, 该烃基具有 1-20 个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素、羧基、异氰酸酯和 / 或胺基和其中所述烃基可以是直链、支链、饱和、不饱和、环状和 / 或非环状脂肪族、芳香族或芳脂族烃基的组合和此类化合物的混合物。

9. 根据权利要求 8 的催化剂组合物,其中 R_6 选自 1) $\text{-NR}_8\text{R}_9$, 2) 具有 1-10 个碳原子和任选包含 1-3 个羟基和 / 或醚基的烷基, 3) 苯基或 4) 甲苯基, 其中 R_8 和 R_9 相互独立地选自氢、羟基、苯基、甲苯基和具有 1-6 个碳原子和任选包含羟基和 / 或醚的烷基和此类化合

物的混合物。

10. 一种一元醇或多元醇组合物,其包含根据权利要求 1-9 中任一项的催化剂组合物的化合物中的至少一种,和其中所述多元醇 / 一元醇组合物优选包含具有优选为 32-6000 的平均分子量和优选为 1-8 的平均标称官能度的聚酯和 / 或聚醚多元醇。

11. 稳定的多异氰酸酯组合物,其以这样的量包含根据权利要求 1-9 中任一项的催化剂组合物和多异氰酸酯组合物,以致于包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物的当量值大于三聚催化剂当量值和 -CO-NH-CO- 基团数量与异氰酸酯基团数量的比值至多为 1,优选至多为 0.01,更优选至多为 0.0015。

12. 根据权利要求 11 的多异氰酸酯组合物,其进一步包含多元醇 / 一元醇组合物,其中所述多元醇 / 一元醇组合物包含具有优选为 32-6000 的平均分子量和优选为 1-8 的平均标称官能度的聚酯和 / 或聚醚多元醇。

13. 根据权利要求 11-12 中任一项的多异氰酸酯组合物,所述组合物具有 10 至 48 重量%和优选 20 至 33 重量%的异氰酸酯值。

14. 根据权利要求 11-13 中任一项的多异氰酸酯组合物,其中所述多异氰酸酯组合物包含甲苯二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯或包含亚甲基二苯基二异氰酸酯或此类多异氰酸酯化合物的混合物的多异氰酸酯组合物。

15. 制备根据权利要求 1-9 中任一项的组合物的方法,所述方法包括使包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和 / 或包含具有结构 -CO-NH-CO- 基团的基团的化合物合并并混合到所述三聚催化剂中。

16. 制备根据权利要求 11-14 中任一项的组合物的方法,所述方法包括合并并混合根据权利要求 1-9 中任一项的催化剂组合物的化合物和一种或多种多异氰酸酯化合物和任选多元醇 / 一元醇组合物,所述多元醇 / 一元醇组合物优选包含具有优选为 32-6000 的平均分子量和优选为 1-8 的平均标称官能度的聚酯和 / 或聚醚多元醇,以致于 -CO-NH-CO- 基团与异氰酸酯基团数量的比值至多为 1,优选至多为 0.01,更优选至多为 0.0015,和形成稳定的多异氰酸酯组合物。

17. 根据权利要求 16 的方法,所述方法包括首先或至少同时加入一种或多种化合物,所述化合物选自包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和 / 或包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物,然后使所述三聚催化剂合并到所述多异氰酸酯组合物中。

18. 可固化的多异氰酸酯组合物,其包含根据权利要求 11-14 中任一项的稳定的多异氰酸酯组合物的化合物和环氧树脂,其中在可固化的多异氰酸酯组合物中具有 -CO-NH-CO- 基团的化合物的当量值小于或等于环氧当量值。

19. 根据权利要求 1-9 的催化剂组合物用于改进可固化的多异氰酸酯组合物的适用期的用途。

20. 制备根据权利要求 18 的可固化的多异氰酸酯组合物的方法,其通过合并并混合
—根据权利要求 1-9 的催化剂组合物的化合物,和
—多异氰酸酯组合物,其包含甲苯二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯或包含亚甲基二苯基二异氰酸酯或此类多异氰酸酯的混合物的多异氰酸酯组合物,和
—环氧树脂,和
—任选多元醇 / 一元醇组合物,其优选包含具有优选为 32-6000 的平均分子量和优选

为 1-8 的平均标称官能度的聚酯和 / 或聚醚多元醇,

所述方法包括首先或至少同时加入一种或多种化合物,所述化合物选自包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和 / 或包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物,然后使所述三聚催化剂合并到多异氰酸酯组合物中。

21. 包含聚异氰脲酸酯的材料,其通过使根据权利要求 18 的可固化的组合物在升高的温度下反应来制备。

22. 包含聚异氰脲酸酯的材料,其可以通过使根据权利要求 18 的可固化的组合物在升高的温度下反应得到。

23. 通过使根据权利要求 18 的可固化的组合物在升高的温度下反应来制备根据权利要求 21-22 的包含聚异氰脲酸酯的材料的方法。

多异氰酸酯三聚催化剂组合物

发明领域

[0001] 本发明涉及一种稳定的多异氰酸酯三聚催化剂组合物、一种包含该三聚催化剂组合物的多异氰酸酯组合物、一种制备此类组合物的方法、一种可固化的多异氰酸酯组合物，其中使用了根据本发明的稳定的三聚催化剂组合物、一种制备此类可固化的组合物的方法、一种由此类可固化的组合物制备或可得到的包含聚异氰脲酸酯的材料和一种制备此类包含聚异氰脲酸酯的材料的方法。

[0002] 本发明进一步涉及根据本发明的三聚催化剂组合物的用途，其用于实现对于可固化的多异氰酸酯组合物的非常长的适用期(pot-life)、此类可固化的多异氰酸酯组合物、一种制备此类可固化的多异氰酸酯组合物的方法、一种由此类可固化的多异氰酸酯组合物制备的包含聚异氰脲酸酯的材料和一种制备此类包含聚异氰脲酸酯的材料的方法。

[0003] 根据本发明的多异氰酸酯三聚催化剂组合物非常适合与环氧化合物一起制备可固化的多异氰酸酯组合物。

[0004] 发明背景

最近提出了包含多异氰酸酯、卤化锂、脲化合物和环氧树脂的可固化的组合物，参见 PCT/EP2010/054492。

[0005] W02010023060 公开了一种可固化的组合物和一种通过合并包含多元醇、酸酐和三聚催化剂的异氰酸酯-反应性混合物与多异氰酸酯形成聚异氰脲酸酯的方法。该三聚催化剂选自碱金属羧酸盐、季铵羧酸盐和其混合物，该羧酸盐具有 1-12 个碳原子。

[0006] US 4658007 公开了一种使用有机铈碘化物催化剂通过使多异氰酸酯和聚环氧化物反应制备含有噁唑烷酮的聚合物的方法。

[0007] 在 US 3517039 中通过使有机二异氰酸酯与有机一元羧酸反应制备酰化脲多异氰酸酯。这些多异氰酸酯用于聚氨酯的制备，尤其是期望少量支化时。

[0008] 在 US 3970600 中描述了含有酰胺和 / 或酰基脲基团的异氰脲酸酯-多异氰酸酯的稳定溶液。它们在包含异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯中避免了细或粗结晶固体的沉淀。首先使多异氰酸酯与多元羧酸反应来制备含有酰胺和 / 或取代的酰基脲基团的多异氰酸酯。然后该多异氰酸酯经过三聚形成异氰脲酸酯-多异氰酸酯，且该转化通过加入酸来终止。

[0009] 在 JP 2-110123 中使用催化剂和一旦达到期望的转化率时使用去活化剂来使脂肪族二异氰酸酯经过三聚从而制备具有异氰脲酸酯结构的多异氰酸酯。该去活化剂具有结构 $-CO-NH_2$ 或 $-SO-NH_2$ ，且可以是脲、甲基脲、1,1-二甲基脲、氨基甲酸苯酯、氨基甲酸乙酯或氨基甲酸丁酯。如果使用之后的去活化催化剂、过量的二异氰酸酯和溶剂，则要将其除去。通过使用这种失活剂，包含聚异氰脲酸酯结构的多异氰酸酯显示出较低程度的褪色(discolouration)。

[0010] W0 2008/068198 和 US 2010/0022707 公开了使用催化剂制备低聚的多异氰酸酯的方法，其中一旦得到期望的转化则使用去活化剂，随后移除没有转化的多异氰酸酯。其中，该去活化剂可以选自脲和含脲化合物。

[0011] EP 585835 公开了一种制备含有异氰脲酸酯和氨基甲酸酯基团的多异氰酸酯混合物的方法,其通过在三聚催化剂存在下使二异氰酸酯部分环化、当达到期望转化时使该三聚催化剂去活化,和随后使所得的含有异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯与羟基化合物反应,然后分离出单体的二异氰酸酯。

[0012] 涉及使用不同的方法来终止三聚的部分三聚的多异氰酸酯组合物的进一步公开内容是:EP 447093, US 4284730, US 4537961, US 4697014, US 4743627, US 5124370, US 5221743 和 US 7553963。这些公开内容都没有揭示本发明或指向其方向。

[0013] 在 US 7071353 和 EP 1238993 中公开了异氰酸酯和羧酸的反应产物。首先作为羧酸和异氰酸酯之间的反应产物形成的是具有 $R_1\text{-NH-CO-R}$ 结构的酰胺。然后,通过与其他异氰酸酯基团 $R_1\text{-NCO}$ 反应,该酰胺可以进一步反应形成具有 $R_1\text{-N-(CO-R)-CO-NH-R}_1$ 结构的酰基脲。

[0014] 在 WO 2008/060454 中公开了异氰酸酯和酰胺的反应产物来得到液相的、存储稳定的、具有 11 至 32 重量%的 NCO 基团含量的二异氰酸酯。该改性的异氰酸酯组合物与一种或多种异氰酸酯反应性组分反应来形成聚氨酯和 / 或聚脲。在 WO 2008/060454 中公开的适用于形成聚氨酯和 / 或聚脲的催化剂是乙酰丙酮锌、2-乙基己酸锌、和其它常见的锌化合物,辛酸锡、二月桂酸二丁基锡、和其它常见锡化合物、环烷酸钴(cobalt naphthanate)、亚油树脂酸铅(lead linoresinate)、2-乙基己酸钛和其它钛(IV)化合物、2-乙基己酸锆和其它常见的锆(IV)化合物、2-乙基己酸铋和其它常见的铋化合物。

[0015] 在 US 6127308 中公开了热活化的 PIR 催化剂。

[0016] 在 US 5817732 中公开了脲和酰胺作为封端剂(blocking agents)。

[0017] US 4302351 公开了含有异氰脲酸酯和酸式氢(acid hydrogen)的封端剂。

[0018] 发明简述

根据本发明第一个方面,公开了一种三聚催化剂组合物和一种制造所述组合物的方法。

[0019] 根据本发明的三聚催化剂组合物包含:

三聚催化剂化合物,其选自一种或多种有机金属盐,优选碱金属盐或碱土金属盐,和一种或多种化合物,其选自包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和 / 或包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物。

[0020] 该催化剂组合物优选是这样的:包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物的当量值大于三聚催化剂当量值。

[0021] 该催化剂组合物优选是这样的:包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物的当量值大于三聚催化剂当量值,优选是三聚催化剂当量值的 4 倍。

[0022] 该三聚催化剂优选是选自羧酸盐或醇盐的有机金属盐,和优选选自乙酸钾、己酸钾、乙基己酸钾、辛酸钾、乳酸钾、乙醇钠、甲酸钠、甲酸钾、乙酸钠、苯甲酸钾和其混合物中的一种或多种。

[0023] 包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物可以是具有结构 $R_1\text{-CO-NH-CO-R}_2$ 的化合物,其中 R_1 和 R_2 各自相互独立地选自 1) 氢(-H), 2) $\text{-NR}_3\text{R}_4$, 3) 具有 1-100 个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素、羧基、氧、异氰酸酯和 / 或胺基的烃基,其中 R_3 和 R_4 相互独立地选自氢、羟基、卤素和烃基,该烃基具有 1-20 个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素、羧基、异氰酸

酯和 / 或胺基, 其中 R_1 和 R_2 可以相互键连基本上形成包含 $-CO-NH-CO-$ 基团的环结构, 和其中对应于式 $R_1-CO-NH-CO-R_2$ 的化合物中的烃基可以是直链、支链、饱和、不饱和、环状和 / 或非环状脂肪族、芳香族或芳脂族烃基的组合和此类化合物的混合物。

[0024] 包含具有结构 $-CO-NH-CO-$ 的基团的化合物可以是具有 $R_1-CO-NH-CO-R_2$ 结构的化合物, 其中 R_1 和 R_2 与 $-CO-NH-CO-$ 基团一起形成包含 $-CO-NH-CO-$ 基团的 4 至 12 元环结构。

[0025] 包含具有结构 $-CO-NH-CO-$ 的基团的化合物可以是包含 $-CO-NH-CO-NH-$ 基团的化合物, 并且可以是包含具有结构 $-CO-NH_2$ 的酰胺基团的化合物和包含反应性 NCO 基团的多异氰酸酯化合物的反应产物。所述化合物可以对应于 $R_6-CO-NH-CO-NH-R_7$, 其中包含酰胺基团的化合物可以对应于 NH_2-CO-R_6 , 其中 R_6 是 1) 氢 ($-H$), 2) $-NR_8R_9$, 3) 具有 1-20 个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素和 / 或胺基的烃基, 或 4) $-R_{10}-CO-NH_2$, 其中 R_8 和 R_9 相互独立地选自氢、羟基、卤素和烃基, 该烃基具有 1-10 个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素和 / 或胺基, 和其中 R_{10} 是具有最多 8 个碳原子的二价烃基, 和这些酰胺的混合物, 并且其中包含反应性 NCO 基团的化合物对应于 R_7-NCO , 和其中 R_7 选自氢和烃基, 该烃基具有 1-20 个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素、羧基、异氰酸酯和 / 或胺基, 和其中所述烃基可以是直链、支链、饱和、不饱和、环状和 / 或非环状脂肪族、芳香族或芳脂族烃基的组合和此类化合物的混合物。

[0026] 包含具有结构 $-CO-NH-CO-$ 的基团的化合物可以是包含 $-CO-NH-CO-NH-$ 基团的化合物, 并且可以是包含具有结构 $-CO-NH_2$ 的酰胺基团的化合物和包含反应性 NCO 基团的多异氰酸酯化合物的反应产物。所述化合物可以对应于 $R_6-CO-NH-CO-NH-R_7$, 其中 R_6 选自 1) $-NR_8R_9$, 2) 具有 1-10 个碳原子和任选包含 1-3 个羟基和 / 或醚基的烷基, 3) 苯基或 4) 甲苯基, 其中 R_8 和 R_9 相互独立地选自氢、羟基、苯基、甲苯基和具有 1-6 个碳原子和任选包含羟基和 / 或醚的烷基, 和此类化合物的混合物。

[0027] 根据本发明的一些实施方案, 提供了包含至少一种上述催化剂组合物的化合物的一元醇 / 多元醇组合物。所述一元醇 / 多元醇组合物优选包含具有优选为 32-6000 的平均分子量和优选为 1-8 的平均标称官能度 (nominal functionality) 的聚酯和 / 或聚醚多元醇。

[0028] 根据本发明的第二个方面, 公开了一种稳定的多异氰酸酯组合物和一种制备所述组合物的方法, 由此使用本发明的催化剂组合物。

[0029] 在所述稳定的多异氰酸酯组合物中, 包含具有结构 $-CO-NH-CO-$ 的基团的化合物的当量值大于三聚催化剂当量值, 和在所述稳定的多异氰酸酯组合物中 $-CO-NH-CO-$ 基团的数量与异氰酸酯基团数量的比值至多为 1, 优选至多为 0.01, 更优选至多为 0.0015。

[0030] 所述稳定的多异氰酸酯组合物可以进一步包含一元醇 / 多元醇组合物, 其中所述一元醇 / 多元醇组合物包含具有优选为 32-6000 的平均分子量和优选为 1-8 的平均标称官能度的聚酯和 / 或聚醚多元醇。

[0031] 所述稳定的多异氰酸酯组合物可以具有 10 至 48 重量 % 和优选 20 至 33 重量 % 的异氰酸酯值。

[0032] 该多异氰酸酯组合物优选包含甲苯二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯或包含亚甲基二苯基二异氰酸酯或此类多异氰酸酯化合物的混合物的多异氰酸酯组合物。

[0033] 根据本发明的第二个方面, 进一步公开了一种制备上述稳定的多异氰酸酯组合物

的方法,由此使用本发明的催化剂组合物。

[0034] 制备根据本发明的稳定的多异氰酸酯组合物的方法优选包括使包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和 / 或包含具有结构 -CO-NH-CO- 基团的基团的化合物组合并混合到三聚催化剂中。

[0035] 制备根据本发明的稳定的多异氰酸酯组合物的方法可以进一步包括组合并混合优选包含具有优选为 32-6000 的平均分子量和优选为 1-8 的平均标称官能度的聚酯和 / 或聚醚多元醇的多元醇 / 一元醇组合物,以致于 -CO-NH-CO- 基团与异氰酸酯基团数量的比值至多为 1, 优选至多为 0.01, 更优选至多为 0.0015。

[0036] 制备根据本发明的稳定的多异氰酸酯组合物的方法优选包括首先或者至少同时将选自包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和 / 或包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物中的一种或多种化合物加入到多异氰酸酯组合物中,然后结合三聚催化剂。

[0037] 根据本发明的第三个方面,公开了一种可固化的组合物和制备所述组合物的方法。所述可固化的多异氰酸酯组合物包含根据本发明的稳定的多异氰酸酯组合物的化合物和环氧树脂。在可固化的多异氰酸酯组合物中具有 -CO-NH-CO- 基团的化合物的当量值优选小于或等于环氧当量值。

[0038] 制备根据本发明的可固化的多异氰酸酯组合物的方法包括组合并混合催化剂组合物的化合物、多异氰酸酯组合物,其包含甲苯二异氰酸酯、亚甲基二苯基二异氰酸酯或包含亚甲基二苯基二异氰酸酯或此类多异氰酸酯的混合物的多异氰酸酯组合物、环氧树脂和任选多元醇 / 一元醇组合物,其优选包含具有优选为 32-6000 的平均分子量和优选为 1-8 的平均标称官能度的聚酯和 / 或聚醚多元醇。所述方法包括首先或者至少同时将选自包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和 / 或包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物中的一种或多种化合物加入到多异氰酸酯组合物中,然后结合三聚催化剂。

[0039] 根据本发明的第四个方面,公开了一种包含聚异氰脲酸酯的材料和一种制备所述组合物的方法,由此使用本发明的可固化的组合物。

[0040] 根据本发明的包含聚异氰脲酸酯的材料通过使上述可固化的组合物在升高的温度下反应来制备。

[0041] 独立权利要求和从属权利要求提出了本发明特定和优选的特征。从属权利要求的特征可以视情况而定地与独立权利要求或其它从属权利要求的特征组合。

[0042] 本发明的上述和其它特性、特征和优势将从进一步提出的详述和实施例中趋于明显。

[0043] 定义和术语

在本发明的上下文中,下列术语具有以下意义:

1) 多异氰酸酯三聚催化剂,其选自有机金属盐,优选有机碱金属盐或有机碱土金属盐,更优选金属羧酸盐或醇盐和其混合物,优选具有 1-12 个碳原子的羧酸盐在本文中称为“三聚催化剂”、“催化剂化合物”或“催化剂”。

[0044] 2) 选自包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和 / 或包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物的化合物也可以称为“抑制剂”。如果使用包含酰胺基团的化合物,包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物会作为与多异氰酸酯的反应产物形成。因此认为含有具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物具有对三聚催化剂的抑制性质。

[0045] 3) 与选自包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和 / 或包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物的至少一种化合物相结合的包含至少一种根据本发明的三聚催化剂化合物的组合物在本文中称为“三聚催化剂组合物”或“催化剂组合物”。

[0046] 4) 包含三聚催化剂组合物、多异氰酸酯组合物和环氧树脂的组合物在本文中称为“可固化的组合物”。

[0047] 5) 异氰酸酯指数或 NCO 指数或指数是 NCO- 基团与配方中存在的异氰酸酯 - 反应性氢原子的比值, 以百分比给出:

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{活性氢}]} \quad (\%)$$

换言之, NCO 指数表示实际上用于配方中的异氰酸酯相对于与配方中使用的异氰酸酯 - 反应性氢的量反应理论上所需要的异氰酸酯的量的百分比。

[0048] 应该观察到的是, 本文所用的异氰酸酯指数是从制备包含异氰酸酯成分和异氰酸酯 - 反应性成分的材料实际聚合过程的观点考虑的。在异氰酸酯的计算中不考虑在预备步骤中消耗的以生产改性的多异氰酸酯(包括如在本领域中称为预聚物的异氰酸酯衍生物)的任何异氰酸酯基团或在预备步骤(例如, 与异氰酸酯反应以生产改性的多元醇或多胺)中消耗的任何活性氢。仅考虑在实际聚合阶段存在的游离异氰酸酯基团和游离异氰酸酯 - 反应性氢(如果使用了水, 则包括那些水)。

[0049] 6) 如本文所用的, 为了计算异氰酸酯指数的表述“异氰酸酯 - 反应性氢原子”是指在反应性组合物中存在的羟基和胺基中的总活性氢原子, 这意在为了计算实际聚合过程的异氰酸酯指数。一个羟基被认为包含一个反应性氢, 一个伯胺基被认为包含一个反应性氢和一个水分子被认为包含两个活性氢。

[0050] 7) 反应体系: 成分的组合, 其中多异氰酸酯保存在与异氰酸酯 - 反应性成分分开的一个或多个容器中。

[0051] 8) 本文使用术语“平均标称羟基官能度”(或简写为“官能度”)来表示多元醇或多元醇组合物的数均官能度(每分子羟基的数量), 假设该值是在它们的制备中所用的一种或多种引发剂的数均官能度(每分子活性氢原子的数量), 不过实际上因为一些端基不饱和, 该值经常会少一点。

[0052] 9) 除非另有说明, 术语“平均”表示数均。

[0053] 10) “液体”表示具有根据 ASTM D445-11a 在 20°C 下测量的小于 10 Pa. s 的粘度。

[0054] 11) “稳定的催化剂组合物”是根据本发明的包含至少 1) 根据本发明的三聚催化剂化合物和 2) 根据本发明的包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和 / 或包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物的组合物, 并且其中当在室温(大约 20°C) 和环境压力下保存至少几个月时, 各化合物的最终浓度不会发生多于其初始浓度的 10% 的变化。

[0055] 12) “稳定的多异氰酸酯组合物”是根据本发明的多异氰酸酯组合物, 其当在室温(大约 20 至 25°C) 和环境压力下保存至少 5 个小时和优选至少 24 个小时不会发生多于其初始 NCO 值的 10% 的变化, 该 NCO 值在环境条件下测定。例如, 为了被认为是稳定的, 具有 25 重量%的 NCO 值的多异氰酸酯组合物在室温和环境压力下保存至少 5 个小时和优选至少 24 个小时后, 应该具有在 22.5-27.5 重量%范围内的 NCO 值, NCO 值都在环境条件下测

定。在本发明的上下文中,稳定的多异氰酸酯组合物表示包含上述三聚催化剂组合物的多异氰酸酯组合物。如果将包含三聚催化剂组合物的化合物的多元醇或一元醇组合物加入到多异氰酸酯组合物中,稳定的多异氰酸酯组合物的形成表示包含作为一种或多种多异氰酸酯化合物和一种或多种多元醇或一元醇化合物的反应产物的多异氰酸酯预聚物的稳定的多异氰酸酯组合物,和初始 NCO 表示在预聚物形成后所得的 NCO 值。

[0056] 13) 如本文所用的,保存期限(Shelf-life)代表当在环境条件(室温和环境压力)下存储时,在液体中包含化合物的化合物或组合物(例如,根据本发明的三聚催化剂组合物)的稳定性,并且是以该化合物或组合物保持在工艺中使用的足够低的粘度和保持适合其预期用途的时间期限来计算的。

[0057] 14) 如本文所用的,适用期(Pot-life)代表当在环境条件(室温和环境压力)下存储时,液体反应性组合物(例如,根据本发明的可固化的组合物)的稳定性,并且是以在反应性组合物与反应引发剂混合和/或处于反应引发条件下(例如,处于升高的温度下)后,反应性组合物保持适用于其预期工艺的时间期限来计算的。

[0058] 15) 如本文所用的,三聚催化剂表示能够催化(促进)由多异氰酸酯形成异氰脲酸酯基团的催化剂。

[0059] 16) 包含聚异氰脲酸酯的材料表示包含以材料的总重量计算的大于 10 重量%的聚异氰脲酸酯,优选至少 50 重量%的聚异氰脲酸酯,更优选 75 重量%的聚异氰脲酸酯的多异氰酸酯组合物。

[0060] 发明详述

根据本发明的第一个方面,提供了一种新型三聚催化剂组合物和制备所述新型三聚催化剂组合物的方法。

[0061] 本发明的三聚催化剂组合物是稳定的组合物,这表示本发明的三聚催化剂与包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和/或包含具有结构 -CO-NH-CO- 的基团的化合物组合得到一种稳定组合物,其在 20°C 和环境压力下具有至少几个月的长保存期限。

[0062] 本发明的三聚催化剂组合物具有进一步的优势,其可以加入到多异氰酸酯组合物中得到在 20°C 和环境压力下为液体的稳定的多异氰酸酯聚合物。所述催化剂组合物进一步显示出长达几个月的非常长的保存期限,和通过使用本发明的三聚催化剂组合物更长的保存期限。

[0063] 此外,通过使用根据本发明的可固化的组合物可以使多异氰酸酯的三聚反应显著变慢或延迟。当根据本方法制备产物时(其中例如,使用在特定的时间期限内需要特定程度的稳定性的单一成分组合物,在所述特定的时间期限过程中在环境条件下没有或几乎没有反应发生从而使此类组合物能够在该这样的过程中得到处理),这样的反应速率的延迟或降低是尤其令人期望的。

[0064] 根据一个实施方案,具有 -CO-NH-CO- 基团的化合物可以是具有含有结构 -CO-NH-CO-NH- 的酰基脲基团的化合物。所述具有酰基脲基团的化合物可以是多异氰酸酯与包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物的反应产物。然而,根据本发明的具有酰基脲基团的化合物不限于包含酰胺的化合物与多异氰酸酯的反应产物。

[0065] 本发明进一步涉及制备稳定的三聚催化剂组合物的方法,该方法包括将至少一种化合物,其选自包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团的化合物和/或包含具有 -CO-NH-CO- 结

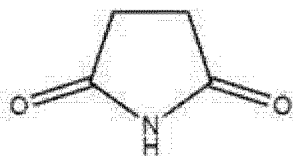
构的基团的化合物,加入和混合到根据本发明的三聚催化剂中。

[0066] 根据本发明的三聚催化剂选自有机金属盐,优选有机碱金属盐或有机碱土金属盐,更优选金属羧酸盐或醇盐和其混合物,该羧酸盐/醇盐优选具有1-12个碳原子,但不限于此。具有环结构的羧酸盐,如苯甲酸钠或苯甲酸钾,也是合适的三聚催化剂。更优选的实例是乙酸钾、己酸钾、乙基己酸钾、辛酸钾、乳酸钾、乙醇钠、甲酸钠、甲酸钾、乙酸钠、苯甲酸钾和其混合物。这种类型的催化剂是商业上可获得的,实例是来自Huntsman的催化剂LB(包含乙酸钾),来自Air products的Dabco K2097和Dabco K15(包含辛酸钾)。

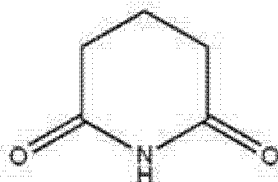
[0067] 具有 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基团的化合物是包含2个连接在 $-\text{NH}-$ 基团上的羰基的“类酰亚胺”结构。

[0068] 根据本发明的具有 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基团的化合物对应于式 $\text{R}_1-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}_2$,其中 R_1 和 R_2 各自相互独立地选自1)氢($-\text{H}$),2) $-\text{NR}_3\text{R}_4$,3)具有1-100个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素、羧基、氧、异氰酸酯和/或胺基的烃基,其中 R_3 和 R_4 相互独立地选自氢、羟基、卤素和烃基,该烃基具有1-20个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素、羧基、异氰酸酯和/或胺基,其中 R_1 和 R_2 可以相互键连基本上形成包含 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基团的环结构,和其中对应于式 $\text{R}_1-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}_2$ 的化合物中的烃基可以是直链、支链、饱和、不饱和、环状和/或非环状脂肪族、芳香族或芳脂族烃基的组合和此类化合物的混合物。根据本发明的具有 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基团的化合物优选具有至多1500的分子量。

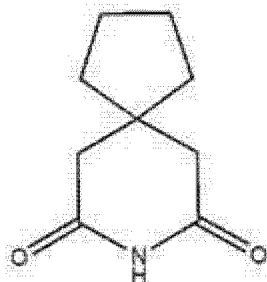
[0069] 如果 R_1 和 R_2 与 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基团相连接,以致于在化合物 $\text{R}_1-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}_2$ 中形成环结构,则 R_1 和 R_2 与 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基团一起可以形成4至12元环结构(在4元环结构的情况下不包含 R_2)。具有环结构的合适的化合物 $\text{R}_1-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}_2$ 的实例为:



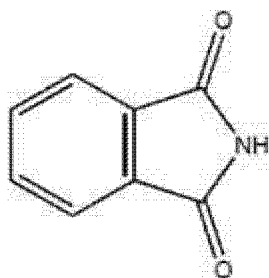
吡咯烷-2,5-二酮 (丁二酰亚胺) (1)



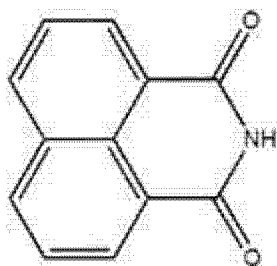
哌啶-2,6-二酮 (戊二酰亚胺) (2)

8-氮杂螺[4.5]癸烷-7,9-二酮 (3)
(四亚甲基戊二酰亚胺)

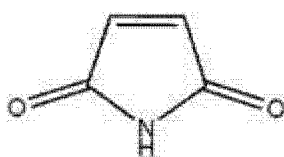
该环结构可以包含 1 个或多个不饱和度和 / 或任选 1 个或多个芳环和 / 或任选带有杂原子的环。合适的化合物 $R_1\text{-CO-NH-CO-R}_2$ 的实例如下所示, 其中 R_1 和 R_2 与 -CO-NH-CO- 基团一起可以形成 4 至 12 元环结构和含有不饱和度、芳环和 / 或杂原子。



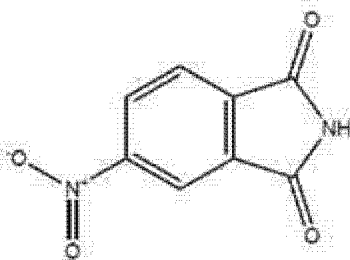
异二氢吲哚-1,3-二酮 (邻苯二甲酰亚胺) (4)



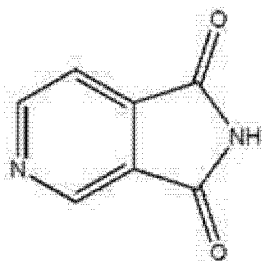
1H-苯并[de]异喹啉-1,3(2H)-二酮 (5)
(萘二甲酰亚胺)



2,5 吡咯二酮 (马来酰亚胺) (6)



5-硝基异二氢吲哚-1,3-二酮 (7)
(4-硝基邻苯二甲酰亚胺)



1H-吡咯并[3,4-c]吡啶-1,3(2H)-二酮 (8)
(3,4 吡啶二甲酰胺)

[0070] 根据一个实施方案, 具有 -CO-NH-CO- 基团的化合物可以是具有含有 -CO-NH-CO-NH- 结构的酰基脲基团的化合物。所述根据本发明的具有酰基脲基团的化合物对应于式 $\text{R}_6\text{-CO-NH-CO-NH-R}_7$, 并且可以是包含反应性 NCO 基团且对应于式 $\text{R}_7\text{-NCO}$ 的多异氰酸酯和包含具有结构 -CO-NH_2 的酰胺基团且对应于式 $\text{NH}_2\text{-CO-R}_6$ 的化合物的反应产物。包含反应性 NCO 基团的多异氰酸酯化合物对应于式 $\text{R}_7\text{-NCO}$, 其中 R_7 可以选自氢和烃基, 该烃基具有 1-20 个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素、羧基、异氰酸酯和 / 或胺基和其中所述烃

基可以是直链、支链、饱和、不饱和、环状和 / 或非环状脂肪族、芳香族或芳脂族烃基的组合和此类化合物的混合物。

[0071] 包含酰胺的化合物(该化合物可以用于制备根据本发明的包含具有 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 结构的酰基脲基团的化合物)优选选自根据式 $\text{NH}_2-\text{CO}-\text{R}_6$ 的化合物,其中 R_6 是 1) 氢 ($-\text{H}$), 2) $-\text{NR}_8\text{R}_9$, 3) 具有 1-20 个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素和 / 或胺基的烃基, 4) $-\text{R}_{10}-\text{CO}-\text{NH}_2$, 其中 R_8 和 R_9 相互独立地选自氢、羟基、卤素和烃基, 该烃基具有 1-10 个碳原子和任选包含羟基、醚、卤素和 / 或胺基, 和其中 R_{10} 是具有最多达 8 个碳原子的二价烃基。也可以使用这些酰胺的混合物。这些酰胺优选具有至多 499 的分子量。

[0072] 这些酰胺中的烃基可以为直链或支链、饱和或不饱和和环状或非环状; 它们可以是脂肪族、芳香族或芳脂族。

[0073] 更优选的酰胺是下述化合物, 其中 R_6 是 1) $-\text{NR}_8\text{R}_9$, 2) 具有 1-10 个碳原子和任选包含 1-3 个羟基和 / 或醚基的烷基, 3) 苯基或 4) 甲基, 其中 R_8 和 R_9 相互独立地选自氢、羟基、苯基、甲基和具有 1-6 个碳原子和任选包含羟基和 / 或醚基的烷基。此类更优选的化合物的混合物也是更优选的。

[0074] 非常有用的酰胺($\text{NH}_2-\text{CO}-\text{R}_6$) 的实例如下所示:

R_6	名称
$-\text{NH}_2$	尿素 (脲)
$-\text{NHOH}$	羟基尿素 (羟基脲)
$-\text{NH}(\text{CH}_3)$	N- 甲基尿素 (N- 甲基脲)
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1, 1 - 二甲基尿素 (1, 1 - 二甲基脲)
$-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	1, 1 - 二乙基尿素 (1, 1 - 二乙基脲)
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	苯基尿素 (苯基脲)
$-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	甲基苯基尿素 (甲基苯基脲)
$-\text{H}$	甲酰胺
$-\text{CH}_3$	乙酰胺
$-\text{C}_2\text{H}_5$	丙酰胺
$-\text{OC}_2\text{H}_5$	氨基甲酸乙酯
$-\text{OC}_4\text{H}_9$	氨基甲酸丁酯
$-\text{OC}_6\text{H}_5$	氨基甲酸苯酯
$-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	氨基甲酸羟基乙酯
$-\text{OCH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{OH}$	氨基甲酸羟基丙酯
$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$	乳酰胺
$-\text{C}_6\text{H}_5$	苯甲酰胺
	烟酰胺

[0075] 最优选使用的是尿素(脲)。需要注意的是在计算时, 尿素(脲)的酰胺当量值被认为是包含 2 个酰胺基团。

[0076] 根据一个实施方案, 将三聚催化剂加入和混合到选自包含具有结构 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 的酰胺基团的化合物和 / 或包含具有 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 结构的基团的化合物的抑制剂化合物中形成稳定的三聚催化剂组合物。在混合该三聚催化剂之前, 可以方便地先将该三聚催化剂和 / 或抑制剂化合物溶解在溶剂中, 比如在有机溶剂, 如醇, 例如甲醇或乙醇中。如果需要, 之后可以除去该溶剂。预混和混合在环境条件或在升高的温度例如在 40-100°C 下进行, 并且通过常规搅拌来完成。

[0077] 根据一个实施方案, 将根据本发明的三聚催化剂组合物加入到多元醇或一元醇组

合物。可以将催化剂化合物或抑制剂化合物(选自包含具有结构 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 的酰胺基团的化合物和 / 或包含具有 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 结构的基团的化合物)单独或组合加入到多元醇或一元醇组合物中。所述多元醇或一元醇组合物优选包含具有 32-6000 的平均分子量和 1-8 的平均标称官能度的聚酯和 / 或聚醚多元醇或一元醇。所述多元醇或一元醇组合物可以加入到多异氰酸酯组合物中,并且可以形成根据本发明第二个方面的稳定的多异氰酸酯组合物。在那样的情况下,所述多异氰酸酯组合物进一步包含作为一种或多种多异氰酸酯化合物和一种或多种多元醇或一元醇化合物的反应产物的多异氰酸酯预聚物。

[0078] 如果三聚催化剂组合物的化合物存在于多元醇或一元醇组合物(例如,需要用来溶解三聚催化剂组合物的化合物)中,并且就这样将其加入到多异氰酸酯组合物中来得到稳定的多异氰酸酯组合物,则基于包含多元醇或一元醇组合物的稳定的多异氰酸酯组合物的总重量所计算的多元醇的重量百分比低于 10%,更优选低于 5%,甚至更优选低于 1%。

[0079] 根据本发明的第二个方面,公开了一种稳定的多异氰酸酯组合物和一种制备所述稳定的多异氰酸酯组合物的方法,该方法包括将上述稳定的三聚催化剂组合物加入并混合到多异氰酸酯组合物中。

[0080] 在该催化剂组合物包含的化合物选自包含具有结构 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 的酰胺基团的化合物的情况下,会形成包含 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基团的化合物和更具体地,作为多异氰酸酯化合物和包含具有结构 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 的酰胺基团的化合物的反应产物的具有含有 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ 结构的酰基脲基团的化合物。在化合物(仅)选自包含具有结构 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 的酰胺基团的化合物的情况下,酰胺当量的初始值优选为三聚催化剂当量值的 4 倍。

[0081] 在所有情况下,加入到多异氰酸酯组合物的选自包含具有结构 $-\text{CO}-\text{NH}_2$ 的酰胺基团的化合物和 / 或包含具有结构 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 的基团的化合物的化合物当量值至少大于加入到多异氰酸酯组合物的三聚催化剂当量值,从而形成根据本发明的“稳定的”多异氰酸酯组合物。

[0082] 在所有情况下,在所述稳定的多异氰酸酯组合物中包含 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基团的化合物的最终浓度是这样的:使 $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-$ 基团与异氰酸酯基团的数量的比值至多为 1,优选至多为 0.01,更优选至多为 0.0015。

[0083] 通常,根据本发明的一种或多种多异氰酸酯组合物可以选自脂肪族和优选芳香族多异氰酸酯。优选的脂肪族多异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、亚甲基二环己基二异氰酸酯和环己烷二异氰酸酯,和优选的芳香族多异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、四甲基二甲苯二异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、尤其是,亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)和多异氰酸酯组合物,其包含亚甲基二苯基二异氰酸酯(例如所谓的聚合 MDI、粗 MDI、脲酮亚胺(uretonimine)改性的 MDI 和具有游离异氰酸酯基团的、由 MDI 和包含 MDI 的多异氰酸酯制成的预聚物)和此类多异氰酸酯的混合物。MDI 和包含 MDI 的多异氰酸酯组合物是最优选的,特别是选自下面的那些:1) 二苯基甲烷二异氰酸酯,其包含至少 35 重量%,优选至少 60 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI);2) 碳二亚胺和 / 或脲酮亚胺改性的多异氰酸酯 1) 的变体,该变体具有 20 重量%或者更高的 NCO 值;3) 氨基甲酸酯改性的多异氰酸酯 1) 和 / 或 2) 的变体,该变体具有 20 重量%或者更高的 NCO 值,并且是过量的多异氰酸酯 1) 和 / 或 2) 和平均标称羟基官能度为 2-4 和平均分子量至多为 1000 的多元醇的反应产物;4) 二苯基甲烷二异氰酸酯,

其包含含有 3 个或更多个异氰酸酯基团的同系物(homologue);5) 预聚物,其具有 5-30 重量%的 NCO 值,并且是一种或多种多异氰酸酯 1)-4) 与平均标称羟基官能度为 2-4 和平均分子量大于 1000 和最多达 8000 的多元醇的反应产物,和 6) 任何前述多异氰酸酯的混合物。

[0084] 多异氰酸酯 1) 包含至少 35 重量%的 4,4'-MDI。这样的多异氰酸酯是本领域已知的,并且包括纯 4,4'-MDI 和 4,4'-MDI、2,4'-MDI 和 2,2'-MDI 的异构体混合物。要注意的是在该异构体混合物中,2,2'-MDI 的量更适合处于杂质水平,并且通常不超过 2 重量%,其余的是 4,4'-MDI 和 2,4'-MDI。此类多异氰酸酯是本领域已知的和市售的;例如来自 Huntsman 的 Suprasec® MPR 和 1306 (Suprasec 是 Huntsman Corporation 或者其已经在一个或多个但非全部的国家注册的分支机构的商标)。

[0085] 碳二亚胺和 / 或脲酮亚胺改性的上述多异氰酸酯 1) 的变体也是本领域已知的和市售的;例如来自 Huntsman 的 Suprasec®2020。氨基甲酸酯改性的上述多异氰酸酯 1) 的变体也是本领域已知的,参见例如 The ICI Polyurethanes Book, G. Woods, 1990, 第 2 版第 32-35 页。

[0086] 多异氰酸酯 4) 也是广泛已知的和市售的。这些多异氰酸酯经常称作粗 MDI 或者聚合 MDI。例子是来自 Huntsman 的 Suprasec®2185、Suprasec®5025 和 Suprasec® DNR。

[0087] 预聚物(多异氰酸酯 5)) 也是广泛熟知和市售的,例子是都来自 Huntsman 的 Suprasec®2054 和 Suprasec®2061。

[0088] 还可以使用前述多异氰酸酯的混合物,参见例如 The ICI Polyurethanes Book, G. Woods, 1990, 第 2 版第 32-35 页。此类市售的多异氰酸酯的例子是来自 Huntsman 的 Suprasec®2021。

[0089] 在加入和 / 或(原位)形成根据本发明的具有 -CO-NH-CO- 基团的化合物之后,稳定的多异氰酸酯组合物的 NCO 值的范围是从 10 至 48 重量%,和优选的范围是从 20 至 33 重量%。

[0090] 根据一个实施方案,三聚催化剂组合物可以加入到多异氰酸酯组合物中和混合来得到根据本发明的稳定的多异氰酸酯组合物。各化合物的相对量是以这样的方式来选择:根据本发明所用的最终多异氰酸酯组合物使得 -CO-NH-CO- 基团与异氰酸酯基团数量的比值至多为 1,优选至多为 0.01,更优选至多为 0.0015。

[0091] 在异氰酸酯组合物中加入催化剂组合物优选分步完成,并且最终在冷却下保持任何潜在的放热处于控制下(延长所得的稳定多异氰酸酯组合物的保存期限)。

[0092] 根据一个实施方案,为了形成稳定的多异氰酸酯组合物,通过将选自包含具有 -CO-NH₂ 结构的酰胺基团的化合物的化合物加入到多异氰酸酯组合物中,在多异氰酸酯组合物中原位形成具有 -CO-NH-CO- 基团的化合物。三聚催化剂可以与包含酰胺基团的化合物的加入同时加入到多异氰酸酯组合物中或在包含酰胺基团的化合物的加入之后加入到多异氰酸酯组合物中。在三聚催化剂与包含酰胺基团的化合物的加入同时加入的情况下,则包含具有结构 -CO-NH₂ 的酰胺基团的化合物的初始当量值优选为催化剂化合物当量值的 4 倍。

[0093] 根据本发明的第三个方面,公开了一种可固化的多异氰酸酯组合物和制备所述可固化的多异氰酸酯组合物的方法。

[0094] 根据一个实施方案,根据本发明的包含三聚催化剂组合物的多异氰酸酯组合物是稳定的液体,并且可以用于改进可固化的多异氰酸酯组合物的适用期。这样的可固化的多异氰酸酯组合物是通过混合根据本发明的催化剂组合物、根据本发明的多异氰酸酯组合物、环氧树脂和任选多元醇或一元醇来得到的。

[0095] 根据一个实施方案,本发明的催化剂组合物可以先加入到多元醇 / 一元醇组合物中。然后,可以将所述包含本发明的催化剂组合物的多元醇 / 一元醇组合物加入到多异氰酸酯组合物中来得到根据本发明的稳定的多异氰酸酯组合物,其进一步包含多异氰酸酯预聚物(作为多异氰酸酯和多元醇的反应产物),并且也可以用于改进可固化的多异氰酸酯组合物的适用期。这样的可固化的多异氰酸酯组合物是通过将环氧树脂加入到根据本发明的进一步包含多异氰酸酯预聚物的稳定多异氰酸酯组合物中得到的。

[0096] 根据一个替代的实施方案,本发明的三聚催化剂可以先加入到多元醇 / 一元醇组合物中。然后,可以将所述包含本发明的三聚催化剂的多元醇 / 一元醇组合物加入到包含具有具有 $-CO-NH-CO-$ 结构的基团的化合物的多异氰酸酯组合物中,从而得到稳定的多异氰酸酯组合物,其包含根据本发明的催化剂组合物,和进一步包含多异氰酸酯预聚物(作为多异氰酸酯和多元醇的反应产物)。所述得到的多异氰酸酯组合物也可以用于改进可固化的多异氰酸酯组合物的适用期。这样的可固化多异氰酸酯组合物可以通过进一步将环氧树脂加入到所述多异氰酸酯组合物中得到。

[0097] 因此,本发明涉及包含催化剂组合物的可固化的组合物,其中进一步加入多异氰酸酯(组合物)、环氧树脂和任选加入多元醇或一元醇。

[0098] 令人惊讶的是,我们发现根据本发明的可固化的组合物的适用期是显著的,并且通过使用根据本发明的三聚催化剂组合物可以将适用期改进到最多达几天,并且没有不利地影响可固化的组合物之后的固化。

[0099] 在可固化的多异氰酸酯中,具有 $-CO-NH-CO-$ 基团的化合物的当量值优选小于或等于加入到所述可固化的多异氰酸酯组合物中的环氧当量值。

[0100] 在根据本发明的可固化的多异氰酸酯组合物中存在的三聚催化剂是这样的:在可固化的多异氰酸酯组合物中包含具有 $-CO-NH-CO-$ 结构的基团的化合物的当量值至少大于在可固化的多异氰酸酯组合物中三聚催化剂的当量值。

[0101] 所用的环氧树脂优选选自在 20°C 下为液体的任意环氧树脂。

[0102] 环氧树脂的例子是:

I) 聚缩水甘油酯和聚(β -甲基缩水甘油基)酯,其通过使在分子中具有至少两个羧基的化合物分别与环氧氯丙烷和 β -甲基环氧氯丙烷反应得到。该反应在碱存在下可以方便实现。

[0103] 脂肪族多元羧酸可以用作在分子中具有至少两个羧基的化合物。这样的多元羧酸的例子是草酸、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。

[0104] 然而,也可以使用环脂肪族多元羧酸,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。

[0105] 此外还可以使用芳香族多元羧酸,例如,邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸。

[0106] II) 聚缩水甘油醚或聚(β -甲基缩水甘油基)醚,其通过使具有至少两个游离醇羟基和 / 或酚羟基的化合物与环氧氯丙烷或 β -甲基环氧氯丙烷在碱性条件反应或在酸性

催化剂存在下(随后用碱处理)反应得到。

[0107] 例如,这类缩水甘油醚衍生自无环醇类,如乙二醇、二乙二醇或更高的聚(氧基亚乙基)乙二醇、丙烷-1,2-二醇或聚(氧基亚丙基)乙二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、聚(氧基四亚甲基)乙二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、己烷-2,4,6-三醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷、季戊四醇或山梨糖醇,和自聚环氧氯丙烷。这类缩水甘油醚进一步衍生自环脂族醇类,如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,或衍生自包含芳香基团和/或其他官能团,如N,N-双(2-羟基乙基)苯胺或p,p'-双(2-羟基乙基氨基)-二苯基甲烷。

[0108] 所述缩水甘油醚也可以基于单核酚类,例如,p-叔丁基苯酚、间苯二酚或对苯二酚,或基于多核酚类,例如,双(4-羟基苯基)甲烷、4,4'-二羟基联苯、双(4-羟基苯基)砜、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。

[0109] 用于制备缩水甘油醚的进一步合适的羟基化合物是线型酚醛清漆(novolaks),其可通过醛,如甲醛、乙醛、三氯乙醛或糠醛,与未取代或被氯原子或C₁-C₉烷基取代的苯酚或双酚,如苯酚、4-氯苯酚、2-甲基苯酚或4-叔丁基苯酚,缩合得到。

[0110] III) 聚(N-缩水甘油基)化合物,可以通过环氧氯丙烷与含有至少两个胺氢原子的胺类的脱氯化氢反应产物得到。这些胺类是,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。

[0111] 该聚(N-缩水甘油基)化合物也包括三缩水甘油基异氰脲酸酯、环亚烷基脲(cycloalkyleneurea),如亚乙基脲或1,3-亚丙基脲的N,N'-二缩水甘油基衍生物和乙内酰脲如5,5-二甲基乙内酰脲的二缩水甘油基衍生物。

[0112] IV) 聚(S-缩水甘油基)化合物,例如二-S-缩水甘油基衍生物,其衍生自二硫醇,例如1,2-乙二硫醇或双(4-巯基甲基苯基)醚。

[0113] V) 环酯族环氧树脂,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'-环氧基环己烷甲酸-3,4-环氧基环己基甲酯。

[0114] 也可以使用1,2-环氧基与不同的杂原子或官能团键连的环氧树脂;这些化合物包括,例如,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或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。

[0115] 特别优选的是在I和II中提到的那些,且最优选的是在II中提到的那些。

[0116] 如果使用的环氧树脂包含羟基或其它异氰酸酯-反应性氢,则在计算指数或羟基当量值时不考虑这些羟基和氢。

[0117] 根据本发明的可固化的多异氰酸酯组合物是通过在环境条件或升高温度,如在40-70℃下混合成分(催化剂组合物,多异氰酸酯组合物、环氧树脂和任选多元醇或一元醇)制成的。成分的添加优选分步完成,且最终冷却来保持任何潜在的放热处于控制下。多异氰酸酯、三聚催化剂和具有CO-NH-CO基团的化合物的相对量是以这样的方式选择的:最终根据本发明所使用的可固化的多异氰酸酯组合物的异氰酸酯基团、三聚催化剂和含有CO-NH-CO基团的化合物具有如上所述的相对量。

[0118] 选自一元醇和 / 或多元醇, 优选选自聚酯和 / 或聚醚多元醇的醇类可以任选进一步加入到可固化的多异氰酸酯组合物中。

[0119] 环氧树脂是以这样的相对量加入并混合的: 在如上所述的相同条件下, 环氧当量值大于或至少等于具有 -CO-NH-CO- 基团的化合物的当量值。

[0120] 如此得到的可固化的组合物在环境条件下具有优良的适用期。通过使其在优选 50°C 以上, 更优选 80°C 以上和最优选 125°C 以上的升高的温度下反应来制备优选具有至少 120°C 的 T_g (根据 ASTM D4065 测量) 的包含聚异氰脲酸酯的材料。

[0121] 根据本发明的第四个方面, 公开了一种包含聚异氰脲酸酯的材料和一种制备所述包含聚异氰脲酸酯的材料的方法。

[0122] 根据本发明的包含聚异氰脲酸酯的材料是通过使根据本发明的可固化的组合物在升高的温度下反应得到的。

[0123] 根据一个实施方案, 本发明公开了可通过使根据本发明的可固化的组合物在升高的温度下反应得到的包含聚异氰脲酸酯的材料和一种通过使根据本发明的可固化的组合物在升高的温度下反应制备这些包含聚异氰脲酸酯的材料的方法。该反应优选在高于 100, 优选至少 300 (例如, 在 300–100000 的范围内) 和最优选至少 500 的指数下进行。为了使可固化的组合物达到 50°C 以上和最优选 80°C 以上的温度, 优选进行加热。然后, 当温度进一步升高时 (该反应是放热的), 可固化的组合物可以迅速固化 (所谓的快速固化 (snap-cure))。

[0124] 根据本发明的可固化的组合物可以用在各种各样的复合材料加工方法中制备各种各样的复合材料。例如, 它们可用于修复物体和尤其是管道, 其根据所谓的适当位置固化方法 (cured in place method) 通过将它们施涂在此类物体或此类管道的内表面和 / 或外表面上进行。根据本发明的可固化的组合物可以用于树脂传递模塑来制造门板或蜂窝状结构, 用于真空协助的树脂灌注中以制造结构汽车零件, 如车盖或底盘车架, 用于纤维缠绕来生产压力容器或气罐, 和用于拉挤成型来制造玻璃纤维增强复合梯和生产用在印制电路板中的预浸料, 和用于片和体模塑料加工。根据本发明的包含聚异氰脲酸酯的材料可以进一步用于体育用品、汽车零件的大量生产、列车零件、航空航天、海洋应用、风能设备、窗户标尺、结构零件、粘合剂、包装、密封剂和绝缘体。

[0125] 在使其固化之前, 可以使该可固化的组合物进料至模具中来赋予其特定的形状或进料至物体的空腔中为该物体提供聚异氰脲酸酯的内胆, 或在表面上来提供具有聚异氰脲酸酯覆盖的表层, 或使其用于修复物体, 特别是管道, 通过将其施涂在这样的物体或这样的管道的内表面和 / 或外表面上进行 (这样的管道修复的例子描述在 US 4009063, 4366012 和 4622196 中), 或其可用于粘合材料, 如 WO 2007/096216 所公开的。

[0126] 在可固化的组合物固化之前, 可以将添加剂加入该组合物或其成分中。进一步的添加剂的实例是非异氰酸酯反应性溶剂、多元醇和一元醇、其它催化剂、发泡剂、表面活性剂、去水剂, 如原甲酸烷基酯, 和特别是原甲酸三异丙酯、抗微生物剂、阻燃剂、抑烟剂、UV- 稳定剂、着色剂、增塑剂、内脱模剂、流变改性剂、润湿剂、分散剂和填充剂。

[0127] 在本发明中任选使用的一元醇和 / 或多元醇优选具有 1–8 的平均标称羟基官能度和 32–8000 的平均分子量。也可以使用一元醇和 / 或多元醇的混合物。

[0128] 这样的一元醇的实例为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、苯酚、环己醇和具有 32–5000 平均分子量的烃一元醇, 如脂肪族和聚醚一元醇。多元醇的实例为乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、

丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、三羟甲基丙烷、山梨糖醇、蔗糖、甘油、乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、具有比这些化合物更多的碳原子和具有最高达 8000 分子量的芳香族和 / 或脂肪族多元醇、具有 200-8000 的平均分子量的聚酯多元醇、具有 200-8000 的平均分子量的聚醚聚酯多元醇和具有 200-8000 的平均分子量的聚醚多元醇。这样的一元醇和多元醇是市售的。有用的例子是 Daltocel F555 和 Daltocel F442, 这二者都是来自 Huntsman 的聚醚三醇; Voranol P400 和 Alcupol R1610, 这是分别来自 DOW 和 Repsol 的聚醚多元醇; 以及 Priplast 1838 和 3196, 其是来自 Croda 的高分子量聚酯多元醇; 和 Capa 2043 多元醇, 来自 Perstorp 的平均 MW 大约为 400 的直链聚酯二醇; 以及 K-flex 多元醇 188 和 A308, 其是来自 King Industries 的分别具有大约为 500 和 430 的 MW 的聚酯多元醇; 和芳香族聚酯多元醇, 如 Stepanol PH56 和 BC180, 其分别具有大约 2000 和 600 的平均分子量; 和 Neodol 23E, 其来自 Shell 的脂肪族一元醇。

[0129] 最优选的是具有 32-6000 的平均分子量和 1-8 的平均标称官能度的聚酯和聚醚多元醇。

[0130] 在本发明中可以任选使用的, 不具有异氰酸酯反应性基团的溶剂, 优选的是在 20°C 下为液体的有机溶剂。在 20°C 下具有根据 ASTM D445-11a 测量的 3000 mPa.s 或更低的粘度的溶剂被认为是液体溶剂。最优选的是在 20°C 下每升溶剂中可以溶解多于 1 mg 的包含 -CO-NH-CO- 或酰胺基团的特定化合物的有机液体溶剂。

[0131] 本领域技术人员基于上述指导一定可以容易地确有机液体是否适合在本发明中用作溶剂。合适溶剂的实例是酯类(如乙酸乙酯、乙酸丙酯、碳酸亚丙酯、邻苯二甲酸酯类)、酮类(如丙酮、甲乙酮、甲基异丁基酮、环己酮)、脂肪族烃(如环己烷、庚烷)、氯代烃(如氯仿、二氯甲烷)、芳香族溶剂(如苯、甲苯)、醚类(如二甲基醚、二乙基醚、二氧杂环己烷、四氢呋喃)和其混合物。最优选的溶剂在环境压力或在真空下具有低沸点(然后它们可以容易地从可固化的组合物中除去)。它们应该优选可以在每千克溶剂中溶解至少 10 g 酰胺或含有 CO-NH-CO 基团的化合物。溶剂的量可以在宽的范围间变化。下限值是通过包含酰胺的化合物或含有 CO-NH-CO 基团的化合物的期望的类型和量, 以及其在所选择的溶剂中的溶解度来确定的。上限值是通过方便性和成本的考虑来确定的, 越少越好。优选的量的范围是基于环氧树脂组合物的重量从 0 至 50 重量%, 和更优选从 0 至 25 重量%, 和最优选从 0 至 10 重量%。

[0132] 如有需要, 根据本发明的包含聚异氰脲酸酯的材料可以进行后固化。

[0133] 本发明通过下面的实施例来实例。

实施例

[0134] 所用的化学品

Suprasec 1306, 来自 Huntsman 的多异氰酸酯: 4, 4'-MDI, 在这些实施例中称为 S1306。

Suprasec 2020, 来自 Huntsman 的多异氰酸酯: 脲酮亚胺改性的多异氰酸酯, 在这些实施例中表示为 S2020

Suprasec 2185, 来自 Huntsman 的聚合多异氰酸酯, 在这些实施例中称为 S2185

Suprasec 3030, 2, 4'-MDI 和 4, 4'-MDI 的混合物, 在这些实施例中称为 S3030

丁二酰亚胺, 来自 Sigma Aldrich

丙酰胺 97%，来自 Sigma Aldrich

尿素(脲) 99% +, 来自 Acros Organics

Dabco K2097, 来自 Air products : 乙酸钾在二乙二醇中的溶液

Araldite DY-T, 来自 Huntsman, 三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚, 本文中表示为 DY-T。

Alcupol R1610 来自 Repsol, 甘油引发的聚氧基亚丙基多元醇, 具有 160 mg KOH/g 的 OH- 值

Daltocel F526 是来自 Huntsman 的聚氧基亚乙基三醇, 具有大约 1300 g/mol 的平均分子量

Araldite、Suprasec 和 Daltocel 是 Huntsman Corporation 或者其已经在一个或多个但非全部的国家注册的分支机构的商标。

[0135] 三聚催化剂组合物的制备

实施例 1

实施例 1 描述了包含具有 -CO-NH-CO- 基团的化合物和根据本发明的三聚催化剂的三聚催化剂组合物的制备。

[0136] 向在室温下保持在合适容积的容器中的 246.01 g 的 Alcupol R1610 中加入 0.93 g 的丁二酰亚胺(9.4 毫当量(mequivalents)的 -CO-NH-CO-) 和 3.06 的 Dabco K2097 (9.35 毫摩尔的乙酸钾)。在 80°C 下用磁力搅拌器混合该共混物大约 1 小时后, 得到透明和均相的三聚催化剂溶液。

[0137] 实施例 2 和 3 描述了包含具有 -CO-NH₂ 基团的酰胺分子的三聚催化剂组合物的制备。

[0138] 实施例 2

27.7 g 在 Daltocel F526 中的 5 wt% 脲(尿素)溶液(0.046 酰胺当量*)与 2.72 g 的 Dabco K2097 (8.32 毫摩尔的乙酸钾)和 219.6 g 的 Alcupol R1610 在室温下混合。在搅拌 15 分钟后得到透明和均相的三聚催化剂溶液。

[0139] * 脲被认为是双官能团分子。

[0140] 实施例 3

将 3.42 g 的丙酰胺 97% (46.7 毫当量酰胺)加入到 3.06 g 的 Dabco K2097 (9.35 毫摩尔的乙酸钾)和 243.5 的 Alcupol R1610 中。在 80°C 下用磁力搅拌器混合该共混物大约 1 小时后, 得到透明和均相的三聚催化剂溶液。

[0141] 实施例 4 和 5 描述了包含 -CO-NH-CO- 基团的化合物的制备, 该化合物作为异氰酸酯与包含 -CONH₂ 基团的酰胺分子的反应产物。

[0142] 实施例 4

68.9 pbw 的 Suprasec 3030(0.55 异氰酸酯当量)和 81.1 pbw 的 Suprasec 1306(0.65 异氰酸酯当量)在搅拌下保持在 50°C, 与 30 pbw 的 Suprasec 2185 (0.22 异氰酸酯当量)和 20 pbw 的 Suprasec 2020 (0.14 异氰酸酯当量)混合。

[0143] 在搅拌和氮气气氛下, 向该共混物中逐滴加入 50 pbw 的在 Daltocel F526 中含有 5 wt% 的脲(*) 溶液(0.083 酰胺当量)。反应 30 分钟后, 得到包含具有酰基脲基团的化合物的透明液体反应产物。

[0144] * 脲被认为是双官能团分子。

[0145] 实施例 5

向保持在室温的 245 pbw 的 Suprasec 2185(1.81 异氰酸酯当量)中加入 5 pbw 的 97% 丙酰胺(0.068 酰胺当量)。在 80°C 下,在搅拌和氮气气氛中反应大约 90 分钟后,得到包含具有 -CO-NH-CO- 基团的化合物的透明液体反应产物。

[0146] 实施例 6-8 描述了根据本发明的稳定多异氰酸酯组合物的制备。

[0147] 实施例 6-8

将合适量的实施例 1-3 的三聚催化剂组合物在室温下逐滴加入到保持在搅拌下的多异氰酸酯组合物中,从而制备根据本发明的稳定多异氰酸酯组合物。

[0148] 实施例 9-12 描述了包含具有 -CO-NH-CO- 基团的化合物的稳定多异氰酸酯组合物的制备,据此所述在多异氰酸酯组合物中具有 -CO-NH-CO- 基团的化合物是作为异氰酸酯与包含 -CONH₂ 基团的酰胺分子的反应产物预先生成的,如实施例 4 和 5 中所述。

[0149] 实施例 9

向 28.8 pbw 的 Suprasec S3030、33.9 pbw 的 Suprasec S1306、12.6 pbw 的 S2185 和 8.4 pbw 的 S2020 的共混物中加入 1.35 pbw 的包含含有 -CO-NH-CO- 基团的化合物的实施例 4 共混物,并且混合 1 分钟来均质化。

[0150] 在室温和搅拌下,向该共混物中逐滴加入 15 pbw 的 0.61 wt% Dabco K2097 在 Alcupol R1610 中的溶液来制备稳定的多异氰酸酯组合物。

[0151] 实施例 10

向 28.4 pbw 的 Suprasec S3030、33.4 pbw 的 Suprasec S1306、12.4 pbw 的 S2185 和 8.2 pbw 的 S2020 的共混物中加入 2.7 pbw 的包含含有 -CO-NH-CO- 基团的化合物的实施例 4 共混物,并且混合 1 分钟来均质化。

[0152] 在室温和搅拌下,向该共混物中逐滴加入 15 pbw 的 1.22 wt% Dabco K2097 在 Alcupol R1610 中的溶液来制备稳定的多异氰酸酯组合物。

[0153] 实施例 11

3.1 pbw 的包含含有 -CO-NH-CO- 基团的化合物的实施例 5 共混物在室温下与 81.9 pbw 的 Suprasec 2020 混合。然后在室温和搅拌下,向该共混物中逐滴加入 15 pbw 的 1.22 wt% Dabco K2097 在 Alcupol R1610 中的溶液来制备稳定的多异氰酸酯组合物。

[0154] 实施例 12

12.4 pbw 的包含含有 -CO-NH-CO- 基团的化合物的实施例 5 共混物在室温下与 72.6 pbw 的 Suprasec 2020 混合。然后在室温和搅拌下,向该共混物中逐滴加入 15 pbw 的 2.44 wt% Dabco K2097 在 Alcupol R1610 中的溶液来制备稳定的多异氰酸酯组合物。

[0155] 表 1 总结了实施例 6-12 的组合物。表 1 中也表明了根据实施例 6-12 的稳定的异氰酸酯组合物的 NCO 值。该 NCO 值在新鲜样品中(值 1)和在室温下 24 小时后测定。根据本发明,在 24 小时后的 NCO 值相对变化在 1.3-7% 的范围内。仅对于实施例 6, NCO 值是在 6 小时后测定的。

表1

稳定的 多异氰酸酯 组合物	异氰酸酯种类 / 量 (pbw)	催化剂组合物/ 量 (pbw) / 抑制剂种类	催化剂/ 毫当量	当量比值 催化剂 / -CO-NH- CO-	当量比值 -CO-NH-CO-/ 异氰酸酯	NCO (值1) 新鲜共混物	NCO (值2) 24小时后	NCO相对变化 (%) 值1 -> 值2
6	S2020 / 85	实施例1 / 15 / 丁二酰亚胺	乙酸钾 / 0.56	0.99	0.0009	22.95	20.94(*)	8.8
7	S2020 / 85	实施例2 / 15 / 尿素	乙酸钾 / 0.51	0.18	0.0047	20.96	20.69	1.3
8	S2020 / 85	实施例3 / 15 / 丙酰胺	乙酸钾 / 0.56	0.20	0.0047	18.85	17.75	5.8
9	S3030 / 28.8 S1306 / 33.9 S2185 / 12.6 S2020 / 8.4	实施例4 / 1.35 / 酰基脲	乙酸钾 / 0.28	0.62	0.0007	25.3	24.27	4.1
10	S3030 / 28.4 S1306 / 33.4 S2185 / 12.4 S2020 / 8.2	实施例4 / 2.7 / 酰基脲	乙酸钾 / 0.56	0.62	0.0014	24.52	23.8	2.9
11	S2020 / 81.9	实施例5 / 3.1 / -NH-CO-NH- 衍生物	乙酸钾 / 0.56	0.67	0.0014	21.85	20.71	5.2
12	S2020 / 72.6	实施例5 / 12.4 / -NH-CO-NH- 衍生物	乙酸钾 / 1.12	0.33	0.0055	21.65	20.14	7.0

(*) NCO值在室温下6小时后测量

[0156] 实施例 13-20：根据本发明的可固化的组合物和包含聚异氰脲酸酯的材料的制备。

[0157] 在室温下将需要量的环氧树脂加入到实施例 6-12 的稳定的多异氰酸酯组合物中,并且搅拌大约 1 分钟来制备表 2 的可固化的异氰酸酯组合物。

[0158] 在 125℃或 150℃下使 30 g 的这些可固化的组合物在 4 mm 厚的锡敞口模具中固化 1 或 2 个小时,从而制备根据本发明的包含聚异氰脲酸酯的材料。

[0159] 基于这些实施例的原因,这些树脂的适用期在树脂粘度达到高于 10 Pa. s 的值时用 Brookfield RDV-III Ultra 以 12 mL 样品评价。

[0160] 所得材料的玻璃化转变温度(Tg)在 TA Q800 仪器上通过差示机械热分析(Differential Mechanical Thermo Analysis, DMTA)以 3℃ / 分钟的加热速率和 1 Hz 的频率(根据 ASTM D 4065 测量)来测定。Tg 定义为通过 TA Universal 分析软件测定的 E' (存储模量)曲线上的第一个转折点。

[0161] 所用的成分、以重量份计的量、适用期、可固化的材料的 Tg, 和每个具有 -CO-NH-CO- 基团的分子中环氧基团的当量比值在表 2 中给出。

表2

可固化 组合物的 实施例	表1中的组合物/ 量 (pbw)	环氧树脂 种类/量 (pbw)	当量比值 环氧基/- /-CO-NH-CO-	可固化组合物的 适用期 (小时)	固化条件	固化材料的 T _g (E'') (°C)
13	6/100	DY-T/10	142.6	9	150°C下2小时	163.1
14	7/100	DY-T/10	28.6	>140	125°C下1小时	157.2
15	8/100	DY-T/10	28.5	>60 ⁽¹⁾	150°C下2小时	168.4
16	9/100	DY-T/6	108.7	>35	125°C下1小时	169.1
17	10/100	DY-T/10	88.9	>45	150°C下1小时	155.7
18	11/100	DY-T/6	57.0	>25	150°C下1小时	187.1
19	12/100	DY-T/6	14.3	>40	150°C下1小时	275.0

(1) 在冷却条件下将催化剂组合物加入到多异氰酸酯中。