



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101981079 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 27

(21) 申请号 200980111276. 4

C09D 175/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 03. 14

C09J 175/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

E04F 15/12 (2006. 01)

102008016051. 2 2008. 03. 28 DE

E04B 1/682 (2006. 01)

E04F 13/02 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 09. 28

CN 1363618 A, 2002. 08. 14, 说明书第 5 页第 24 行 - 第 11 页第 29 行 .

(86) PCT申请的申请数据

US 5817734 A, 1998. 10. 06, 权利要求 1.

PCT/EP2009/001878 2009. 03. 14

US 5426126 A, 1995. 06. 20, 权利要求 1-20, 表 3.

(87) PCT申请的公布数据

W02009/118112 DE 2009. 10. 01

(73) 专利权人 拜耳材料科技股份有限公司

审查员 田恩涛

地址 德国莱沃库森

专利权人 保利特斯运动涂层生产有限责任公司

(72) 发明人 Z·芬德 J·克劳瑟 F·费林

M·施密特 D·韦格纳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 刘维升 李连涛

(51) Int. Cl.

C08G 18/76 (2006. 01)

C08G 18/10 (2006. 01)

C08L 75/04 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

基于 2, 2' -MDI 的异氰酸酯混合物和它们的制备和用途

(57) 摘要

本发明涉及基于 2, 2' -二苯甲烷二异氰酸酯 (2, 2' -MDI) 的异氰酸酯混合物, 涉及它们的制备方法和涉及它们在多异氰酸酯加聚产物的制备中的用途。

1. 多异氰酸酯加聚产物的制备方法, 其中

i) 具有 2-22wt% 的 NCO 含量的异氰酸酯混合物, 其含有

(a) 具有 1.5-18wt% 的 NCO 含量的 NCO 预聚物, 和

(b) 1-40wt% 的单体 2,2'-二异氰酸根二苯基甲烷, 以异氰酸酯混合物为基础计, 与

ii) 水和 / 或大气水分

iii) 任选地在催化剂、填料、辅助物质和 / 或添加剂的存在下进行反应,

其中异氰酸酯混合物 (i) 通过将

A) 渗混物, 其包含 20-70wt% 的 2,2'-二异氰酸根二苯基甲烷、30-80wt% 的 2,4'-二异氰酸根二苯基甲烷和 0-10wt% 的 4,4'-二异氰酸根二苯基甲烷的混合物以及任选地聚合二异氰酸根二苯基甲烷和 / 或改性二异氰酸根二苯基甲烷, 和

B) NCO 反应性组分

反应制备。

2. 制备权利要求 1 中所使用的异氰酸酯混合物的方法, 该异氰酸酯混合物有 2-22wt% 的 NCO 含量和含有 1-40wt% 的单体 2,2'-二异氰酸根二苯基甲烷和具有 1.5-18wt% 的 NCO 含量的 NCO 预聚物, 其中

A) 渗混物, 其包含 20-70wt% 的 2,2'-二异氰酸根二苯基甲烷、30-80wt% 的 2,4'-二异氰酸根二苯基甲烷和 0-10wt% 的 4,4'-二异氰酸根二苯基甲烷的混合物以及任选地聚合二异氰酸根二苯基甲烷和 / 或改性二异氰酸根二苯基甲烷, 和

B) NCO 反应性组分

反应。

基于 2,2'-MDI 的异氰酸酯混合物和它们的制备和用途

[0001] 本发明涉及基于 2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯 (2,2'-MDI) 的异氰酸酯混合物,涉及它们的制备方法和涉及它们在多异氰酸酯加聚产物的制备中的用途。

[0002] 术语 MDI 覆盖了许多种的技术上重要的而且在结构上不同的异氰酸酯类。它们同时包括单体 (其中两个芳族结构单元经由亚甲基桥彼此键接 (单体 MDI)), 和更高级的低聚物 (其中两个以上的芳族结构单元经由多个的亚甲基桥相继彼此键接 (聚合物 MDI))。

[0003] 从用户的观点考虑,如果可能的话重要的是获得 4,4'-和 2,4'-异构体或这两种异构体的混合物。

[0004] 单体 MDI 与聚合 MDI 的比率,以及 4,4'-和 2,4'-异构体在单体 MDI 中的比例能够通过改变前体 (Vorstufe) 制备的合成条件在宽范围内变化。

[0005] 在 MDI 合成中获得的粗 MDI 的分离大部分通过蒸馏获得,其中取决于技术上费用支出,能够分离出具有例如大于 97.5wt% 的 4,4'-MDI 含量的几乎异构纯的级分,或具有在各情况下约 50wt% 的 4,4'-和 2,4'-MDI 含量的异构混合物。

[0006] 最近,另外更多地需求 2,4'-异构体。这主要归因于在 2,4'-MDI 的 2- 和 4- 位上 NCO 基团的不同反应性 (类似于在 2,4- 甲代亚苯基二异氰酸酯 (TDI) 的 2- 和 4- 位上 NCO 基团的反应性的差异)。

[0007] 即,在反应性上的这些差异允许或促进低单体 NCO 预聚物的合成 (NCO 预聚物是在成品最终聚合物的制备中可分离出的中间体 - 它们在各自链端上还携带未变化的 NCO 基团。这些是通过多元醇与摩尔过量的异氰酸酯 (基于 NCO 反应性基团或 NCO 基团) 在室温到约 100°C 的温度下进行反应获得的)。

[0008] 对于不对称异氰酸酯 (= 具有至少两个不同反应性的 NCO 基团的异氰酸酯), 优选仅仅一个 NCO 基团与多元醇反应, 而另一个保持未变化。该预聚合反应因此比现有技术的大部分 NCO 预聚物的情况显著更简单地实施控制, 在现有技术中使用其 NCO 基团不具有不同反应性的异氰酸酯类; 对此比较, 这些也总是含有更多量的游离、单体二异氰酸酯。

[0009] 从低量单体至几乎无单体的 NCO 预聚物的制备对于 2,4-TDI 的情况是非常令人想望的, 因为它具有高的蒸汽压力和含有未反应的 2,4-TDI 的聚合物构成了高的健康风险。以脂肪族二异氰酸酯例如六亚甲基二异氰酸酯 (HDI) 或异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 为基础的 NCO 预聚物被认为在这方面是甚至更关键性的。

[0010] 这一方面对于 MDI 的情况也需要考虑, 但是仅仅是在降低的程度上, 这是因为与 TDI 相比, 它的较低蒸汽压力。

[0011] TDI 或低量单体 TDI 预聚物仍然是现有技术的当前状态; 纯的含 2,4'-MDI 的预聚物的使用是在市场上相对新的。

[0012] 低量单体 NCO 预聚物的制备能够以几种方式来进行:

[0013] 1. 利用技术复杂的薄层或短通路蒸发法除去游离单体二异氰酸酯。不论是否使用具有相同或不同反应性的 NCO 基团的二异氰酸酯, 这一可能性都能够利用。例如夹带剂也能够为此而使用。

[0014] 2. 具有不同反应性的 NCO 基团或相同反应性的 NCO 基团的二异氰酸酯和特别选择

的化学计量比例如低于 2 : 1 的 NCO 与 NCO 反应活性基团摩尔比率的使用,和 / 或任选的特殊催化的使用。

[0015] 3. 两个过程的结合,例如按照这样的方式:根据过程 2 的游离单体二异氰酸酯的含量首先限于特定的水平并且通过过程 1 进一步减少。

[0016] 当预聚物的粘度需要降低时,此类结合是方便的。过程 2 的缺点原则上是,具有尤其低于 2 : 1 的化学计量比的反应导致增大的预扩链,并且因此在反应产物的粘度上有固有的明显提高。

[0017] WO 01/40340 A2 给出了工艺步骤的结合的例子,其中在第一阶段中二异氰酸酯使用选择性提高的催化剂进行反应得到 NCO 预聚物,后者然后通过薄层蒸发脱除过量的单体。

[0018] 对于特别关键的应用,例如在食品领域中,对残留单体含量有特别高的要求(关键字工作卫生保健)。这在较大程度上对于 TDI 确实如此,但是在一些情况下对于 MDI 也是如此(参见上面的描述)。这方面的指征是也涉及到低量单体 MDI 预聚物的许多出版物或专利,例如 W003/006521, WO 03/033562, WO 03/055929, WO 03/051951, WO 93/09158 和 EP 0 693 511 A1。

[0019] 因为上述原因,正如所提到的,最近已增加了对于 2,4'-MDI 异构体的需要。然而,由于该工艺的原因,这原则上也导致 2,2'-MDI 的增加量,它迄今被认为是没有用处的。例如,在 WO 2007/087987 中指出:“对于单体 MDI 而言,由于合成的原因,4,4'-和 2,4'-异构体是占优势的。较少量存在并且基本上没有工业价值的 2,2'-异构体也在较低的程度形成”。

[0020] 这部分地归因于纯 2,2'-MDI 无法在工业上使用并且含有 2,2'-异构体的配制剂常常具有以下缺点:该单体显著地更缓慢地反应,因此反应不太完全。这能够导致例如在食品包装材料的粘结过程中不希望有的迁移或导致泡沫的喷出。

[0021] 2,2'-MDI 或含有它的配制剂因此被认为是废物并且必须以高花费的方式废弃。

[0022] 下面更详细描述的本发明的附加方面涉及使用 2,2'-MDI 控制含有它的异氰酸酯混合物的反应速度的可能性。下面的可能性尤其已描述在现有技术中以控制 MDI 混合物的反应速度:

[0023] 1. 与 TDI 或 TDI 预聚物混合,兼有增大毒性的相关缺点。由于 TDI 单体的更高蒸汽压力,甚至 0.5% 的允许残留含量会导致干扰气味和造成损害。

[0024] 2. 增塑剂形式或一般烃类形式的增量剂。例如使用邻苯二甲酸酯如 DINP 或可选的增塑剂如 2-环己烷-二羧酸二异壬基酯,柠檬酸乙酰三丁基酯或溶剂如碳酸亚乙基/亚丙基酯,二元酸酯 (DBE),溶剂石脑油和汽油。这里的缺点主要地是质量的下降和非化学键接的添加剂的迁移的风险以及随着时间的推移在性能上的伴随性变化。

[0025] 3. 2,4-MDI 的高含量 (> 85%),参见 WO 2007/087987,就异构体分离而言有伴随性高费用和与此相关的成本缺点。

[0026] 本发明的目的因此是发现 2,2'-MDI 的使用可能性,2,2'-MDI 是在工业上获得的并且迄今不是非常需要的。这里,发现的使用可能性不应该与加工条件的或所得产物的(机械)性能的任何损害相关。如果有可能,它们应该构成了与现有技术相比的改进。

[0027] 已经可用根据本发明的异氰酸酯混合物实现该目的。

[0028] 本发明提供了具有 2-22wt% 的 NCO 含量的异氰酸酯混合物,其特征在于该混合物包括:

[0029] (a) 具有 1.5-18wt% 的 NCO 含量的 NCO 预聚物,和

[0030] (b) 1-40wt% 的单体 2,2'-二异氰酸根二苯基甲烷 (MDI),以异氰酸酯混合物为基础计。

[0031] 该异氰酸酯混合物优选具有 4-17wt% 的 NCO 含量和该 NCO 预聚物优选具有 2.5-15wt% 的 NCO 含量。该异氰酸酯混合物优选包括 2-25wt%,特别优选 2-18wt% 和最特别优选 3-15wt% 的单体 2,2' MDI。

[0032] NCO 预聚物是在有机多异氰酸酯与不足量使用的 NCO 反应性化合物的反应中形成的预聚物。作为异氰酸酯优选使用 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (4,4'-MDI),2,4'-MDI,2,2'-MDI,聚合 MDI 和它们的混合物,改性 MDI (改性主要通过脲二酮、异氰脲酸酯或脲基甲酸酯基团的引入来进行),甲苯二异氰酸酯 (TDI),六亚甲基二异氰酸酯 (HDI),异氟尔酮二异氰酸酯 (IPDI),H12-MDI (氢化 MDI) 和上述化合物的掺混物。作为 NCO 反应性化合物优选使用多元醇 (聚醚多元醇,聚酯多元醇,聚碳酸酯多元醇,聚醇) 和聚醚多胺。

[0033] 为了异氰酸酯预聚物的制备,优选使用平均具有至少 1.5 个 (优选两个-四个) 与异氰酸酯基反应的氢原子的化合物,优选羟基-和/或胺终端的化合物,如聚醚多元醇,聚酯多元醇,聚醇,多元胺或这些化合物彼此的混合物,其中优选使用具有 2-4 个 (尤其 2 个) 的官能团和具有 200-10,000g/mol,优选 500-5000g/mol,特别优选 1000-4000g/mol 和最特别优选大约 2000g/mol 的分子量的化合物。特别优选的是具有 1000-4000g/mol 的分子量的聚醚二醇。

[0034] 该多元醇能够任选含有选自 1,2-乙二醇,1,2-丙二醇,1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,甘油,三羟甲基丙烷和它们的混合物中的化合物。

[0035] 该异氰酸酯混合物能够另外含有普通的流变性能改进剂 (例如碳酸亚乙酯,碳酸亚丙基酯,二元酸酯,柠檬酸酯),稳定剂 (例如布朗斯特德酸(Broenstedt-Säuren)和路易斯酸,例如盐酸,磷酸,苯甲酰氯,有机-无机酸如磷酸二丁基酯(Organomineralsäuren),还有己二酸,苹果酸,琥珀酸,外消旋酒石酸或柠檬酸),UV 保护剂 (例如 2,6-二丁基 4-甲基苯酚),催化剂 (例如三烷基胺,二氮杂双环辛烷,二辛酸锡,二月桂酸二丁锡,N-烷基吗啉,铅、锌、锡、钙、镁的辛酸盐,相应环烷酸盐和对-硝基苯酚盐和/或苯基新癸酸汞),水解保护剂 (例如位阻碳化二亚胺),乳化剂,填料 (例如白垩),着色剂 (它能够任选地被引入随后所形成的聚氨酯/聚脲中 (该着色剂因此具有泽列维季诺夫 (zerewitinoff) 活性氢原子)),和/或着色颜料。

[0036] 其它辅助物质和添加剂包括乳化剂,泡沫稳定剂,泡孔调节剂和填料。综述已给出在 G. Oertel, Polyurethane Handbook, 2nd Edition, Carl Hanser Verlag, Munich, 1994, Chap. 3.4 中。

[0037] 本发明进一步提供根据本发明的异氰酸酯混合物的制备方法,其特征在于

[0038] A) 有机多异氰酸酯与 NCO 反应性化合物以不足量进行反应,

[0039] B) 向在 A) 中形成的 NCO 预聚物中添加由 20-70wt% 的 2,2'-二异氰酸根二苯基甲烷 (MDI),30-80wt% 的 2,4'-二异氰酸根二苯基甲烷 (MDI) 和 0-10wt% 的 4,4'-二异氰酸根二苯基甲烷 (MDI) 形成的混合物。

[0040] 本发明进一步提供根据本发明的异氰酸酯混合物的制备方法,其特征在于

[0041] A) 掺混物,其得自 20-70wt% 的 2,2'-MDI、30-80wt% 的 2,4'-MDI 和 0-10wt% 的 4,4'-MDI 形成的混合物以及任选地选自 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (4,4'-MDI), 2,4'-MDI, 2,2'-MDI, 聚合 MDI 和它们的混合物, 改性 MDI, 甲苯二异氰酸酯 (TDI), 六亚甲基二异氰酸酯 (HDI), 异氟尔酮二异氰酸酯 (IPDI), H12-MDI (氢化 MDI) 和这些化合物的掺混物当中的其它多异氰酸酯, 与

[0042] B) NCO 反应性组分进行反应。

[0043] 本发明进一步提供可以从以下组分

[0044] i) 根据本发明的异氰酸酯混合物, 和

[0045] ii) NCO 反应性化合物,

[0046] 在

[0047] iii) 任选的催化剂,

[0048] iv) 任选的填料,

[0049] v) 任选的辅助物质和 / 或添加剂

[0050] 存在下的反应所获得的多异氰酸酯加聚产物。

[0051] 作为 NCO 反应性化合物, 优选使用具有 62-600 的分子量和 2-4 的官能度的扩链剂和 / 或交联剂, 和任选的选自聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚醚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醇、多元胺和聚醚多胺中的多元醇。作为 NCO 反应性化合物, 也可单独使用水 / 大气水分或水 / 大气水分与其它 NCO 反应性化合物的结合使用。

[0052] 本发明进一步提供多异氰酸酯加聚产物的制备方法, 其中

[0053] 根据本发明的异氰酸酯混合物与 NCO 反应性化合物, 任选在催化剂、填料、辅助物质和 / 或添加剂的存在下进行反应。

[0054] 该方法优选在普通的流变性能改进剂, 稳定剂, UV 保护剂, 催化剂, 水解保护剂, 乳化剂, 填料, 任选的可结合的着色剂 (它因此具有泽列维季诺夫活性氢原子) 和 / 或着色颜料存在下进行。对于这些种类的化合物的代表, 以上与本发明的异氰酸酯混合物的制备方法相关描述的情况同样适用。

[0055] 对于经由预聚物 (其作为本发明的异氰酸酯混合物的成分) 的合成路线来说有利的是一些的反应热早已在预聚物的合成中产生, 因此在实际的聚合物合成中的放热会降低。这对于分子量的增长速率具有有利的影响并且允许更长的浇铸时间, 即它构成了就加工而言的优点。缺点是随着 NCO 含量下降而有提高的反应性。

[0056] 令人惊讶的是, 通过 2,2'-MDI 或具有 2,2'-MDI 高含量的混合物的有目的的使用或有目的的添加, 反应速度能够根据需要来控制, 并且现有技术的上述缺点如毒性和在质量上的诸多限制因此得以避免。特别有利的是, 由于有长的反应性, 能够令人吃惊地实现理想的脱模时间。尤其与 TDI 预聚物相比改进的水解稳定性也是令人惊讶的。

[0057] 尤其, 由于在反应速度上的下降, 异氰酸酯混合物更容易加工。另外, 因此, 跟那些与现有技术的异氰酸酯混合物相比而言反应性太高的化合物 (例如胺扩链剂和 / 或交联剂如多元胺) 之间的反应也是可能的。

[0058] 根据本发明的异氰酸酯混合物的使用具有更长加工时间的优点。

[0059] 该方法能够例如通过异氰酸酯混合物在水 (尤其大气水分) 存在下进行反应来进

行。大气水分的“使用”对应于本发明的异氰酸酯混合物以 1K 体系的形式的使用（因为除了异氰酸酯混合物，不需要添加其它反应物）。大气水分与 NCO 基团足够缓慢地进行反应而形成胺基团，而硬化同时是可接受的。在大多数情况下，此类体系是就地施涂。

[0060] 另外地，该方法也能够通过异氰酸酯混合物与至少一种多元醇组分和 / 或至少一种胺组分，尤其与扩链剂或交联剂发生反应来进行。这对应于以 2K 体系的形式所进行的反应。还可以在压力下用水进行交联，其中所获得的产物随后就地使用。

[0061] 聚脲喷雾弹性体也可从本发明的异氰酸酯混合物获得。

[0062] 通常地，这里，可与异氰酸酯反应的组分至少 50wt%，优选至少 80wt% 由一种或多种所述聚醚二醇组成。作为胺，能够使用在下面作为组分 bi) 详细描述化合物。所得到的预聚物 a) 的平均官能度在大部分的情况下是低于 2.6，优选低于 2.2。作为胺 b) 的主要组分，使用 bi) 至少一种聚氧亚烷基胺，优选至少两种聚氧亚烷基胺的混合物，所谓聚醚胺，即具有 200-5000g/mol、尤其 2000-5000g/mol 的分子量的胺终端的二官能化或更高官能化的聚氧化烯，通常聚氧化乙烯或聚氧化丙烯。还有可能使用胺终端的 PTHF。聚醚胺的胺基尤其是伯胺基团。正如所提到的，还有可能使用仅仅一种聚醚胺。该聚醚胺 bi) 尤其是二胺或三胺。此类化合物例如由 Huntsman 以商品名 **Jeffamine®** 销售或由 BASF 作为聚醚胺销售。多胺主要通过相应聚醇的催化胺化来制备。聚氧亚烷基胺 bi) 主要用于合成在聚脲喷雾弹性体中的软相。至少一些所使用的胺 bi) 能够被聚醚多元醇替代。正如早已提到的，同时含有聚醚胺和聚醚多元醇的胺组分被称作杂混或混合的聚脲-聚氨酯体系。在本发明的胺组分中，胺终端聚醚与羟基终端聚醚相比的比例优选是大于 50wt%，特别优选它基本由胺终端的聚醚组成。另外，组分 b) 能够含有作为扩链剂 bii) 的与 bi) 不同的低分子量的、通常芳族和二胺的胺。这些化合物主要地具有 150-500g/mol 的分子量。扩链剂 bii) 的胺基能够是伯或仲的。主要用于聚脲喷雾弹性体中的扩链剂是二亚乙基甲苯二胺 (DETDA)。作为与脂肪族胺相比有较低反应性的组分，DETDA 决定了体系的固化特性。因此，凝胶化时间能够通过对异氰酸酯有降低反应性的可选扩链剂来控制。为了获得光稳定的聚脲喷雾弹性体，还可使用脂肪族扩链剂。另外，可使用早已提到的可选胺扩链剂，如 4,4'-亚甲基双-(2,6-二乙基)-苯胺 (MDEA)，4,4'-亚甲基双-(2,6-二异丙基)-苯胺 (MDIPA)，4,4'-亚甲基双-(3-氯-2,6-二乙基)-苯胺 (MCDEA)，二甲基硫基甲苯二胺 (DMTDA, **Ethacure® 300**) 或具有仲胺官能团的反应延迟扩链剂，如 N,N'-二(仲丁基)-氨基-二苯基甲烷 (DBMDA, **Unilink® 4200**) 或 N,N'-二仲丁基-对苯二胺 (**Unilink® 4100**)。不是绝对需要的其它的配方用成分例如是稀释剂，主要地活性稀释剂，当使用时它通常被添加到异氰酸酯组分中。异氰酸酯组分的活性稀释剂的例子是碳酸亚烷基酯。然而，活性稀释剂的添加能够导致聚脲喷雾弹性体的机械性能和耐老化性能的损害。添加剂在胺组分中的添加受到可加工粘度限制。此类添加剂是颜料，粘合促进剂，UV 稳定剂，抗氧化剂或其它填料。组分 b) 能够进一步含有尤其磨损改善剂。作为磨损改善剂，优选使用硅酮改性的醇，尤其二醇。该体系通常通过喷雾来施涂，其中这些组分在喷枪的混合头中在高压和升高的温度下被混合，之后它们从混合头中排出并因此进行反应。其中多异氰酸酯和胺组分被喷雾的体积比优选是 1 : 1，但是也能够是 30 : 70 到 70 : 30 vol%，但是优选至多 1.1 : 1。该喷雾的表面能够用底漆预处理，尤其如果它是湿的，以便改进粘合性。该粘合改进剂也能够被添加到 B- 组分中或优选被添加到 R- 组分中，同样地尤其为了粘合于湿

基材上。底漆的例子是硅氧烷和官能化硅氧烷。特别提到环氧基-氨基-或乙烯基-烷氧基-硅烷。商购底漆的其它例子是钛酸酯,如新戊基(二烯丙基)氧基三(间-氨基)苯基钛酸酯,或锆酸酯,如新戊基(二烯丙基)氧基三(亚甲基二氨基)乙基锆酸酯。其它可能的底漆是 1K 或 2K 聚氨酯体系(1-组分或 2-组分体系,参见下文),聚乙烯基胺,聚丙烯酸酯或环氧树脂。在施涂之前,该底漆能够被分散、乳化或溶于水或其它溶剂中。在聚脲喷雾弹性体的制备中,异氰酸酯基与同异氰酸酯基反应的基团(尤其,正如以上所述,氨基)的比率在大部分的情况下是 0.90-1.20,尤其 1.05-1.15。已经发现,通过提高在所使用的异氰酸酯预聚物中的 2,2'-MDI 含量,所给定的聚脲配制剂的降低反应性体现于凝胶化时间增加了几秒。

[0063] 聚脲喷雾弹性体的典型应用领域是涂料,尤其用于修复混凝土和防水的涂料(屋顶和停车场平台的覆盖材,桥梁和通道修复),所谓的“二级安全壳(Secondary Containment)”(化学品、废水或油的贮罐的接收器的涂料,或危险货物的装载面),防腐(货船,载重汽车,轻型货车或铁路车皮的装载面)或所谓的“初级安全壳(Primary Containment)”(下水道进入孔,净化设备)。聚脲喷雾弹性体是至少二官能的异氰酸酯与至少二官能的伯或仲胺的反应产物。这里,作为胺,通常使用高分子量聚醚胺和低分子量胺扩链剂。在现有技术中常常称作 R 组分的胺组分通常是伯脂肪族聚醚胺和通常芳族胺扩链剂的混合物。聚脲配制剂的胺组分的主成分是聚醚胺的混合物,该聚醚胺即具有 200-5000g/mol 的分子量的胺终端的二官能度或更高官能度聚氧化乙烯或聚氧化丙烯。该脂肪族胺比扩链剂的芳族组分更迅速地反应并且主要用于合成聚脲喷雾弹性体的软相。通常用于聚脲配制剂中的扩链剂是二亚乙基甲苯二胺(DETDA)。作为与脂肪族胺相比有较低反应性的组分,DETDA 决定了体系的固化特性。为了合成光稳定的聚脲,也可以使用脂肪族扩链剂。主要为芳族的扩链剂占优势地引入到聚脲喷雾弹性体的硬相中。正如所提到的,聚脲喷雾弹性体主要用作涂料。为此,它们的液体起始组分,通常称为体系或配制剂,在高压下被混合并且被喷雾到所要涂覆的表面上,它们在表面上固化。这里,反应时间通常是仅仅几秒。为了实现最优加工和产品性能,需要将液体起始组分的粘度保持尽可能低或使异氰酸酯组分和胺组分的粘度基本上相等。因此仅仅可确保极具反应性的组分的足够混合性。混合误差会导致降低的表面质量。低粘度体系更容易加工,即它们能够在较低的压力和温度下加工。此外,反应不应该太迅速地进行,以便在反应性起始组分在所要涂覆的表面上完全固化之前确保这些反应性起始组分的最佳分布。

[0064] 为了制备的浇铸弹性体,本发明的异氰酸酯混合物与扩链剂进行反应。

[0065] 在由根据本发明的方法所进行的制备 PUR 浇铸弹性体的特别优选的实施方案中,异氰酸酯混合物首先通过减压的应用在室温下或在升高的温度下脱气,然后与扩链剂-主要在升高的温度下-进行混合。在该方法中,该异氰酸酯混合物优选被加热到 40°C -110°C 的温度并在搅拌下在真空中脱气。然后添加扩链剂和 / 或交联剂,其中该试剂任选被加热到典型比其熔点高至少 5°C 的温度。反应混合物被倾倒在敞开模具中和 / 或被引入到敞开或封闭的模具中。

[0066] 优选的扩链剂是芳族胺类扩链剂,例如,二乙基甲苯二胺(DETDA),3,3'-二氯-4,4'-二氨基-二苯基甲烷(MBOCA),苯甲酸 3,5-二氨基-4-氯-异丁基酯,4-甲基-2,6-双(甲硫基)-1,3-苯二胺(Ethacure 300),二-对-氨基苯甲酸三亚甲基二醇酯(Polarcure

740M) 和 4,4'-二氨基-2,2'-二氯-5,5'-二乙基二苯基甲烷 (MCDEA)。MBOCA 和苯甲酸 3,5-二氨基-4-氯异丁基酯是特别优选的。脂肪族胺扩链剂能够同样地使用或附随地使用。因此胺的使用是可能的,因为根据本发明的异氰酸酯混合物具有比已知预聚物低得多的反应性。这允许也与高度反应性的胺之间的反应。这对于已知的预聚物或以 MDI 为基础的异氰酸酯混合物是不可能的,它们因此常常与二醇如二乙二醇或 1,4-丁二醇反应。

[0067] 在多异氰酸酯加聚产物的制备中,作为 NCO 反应性的化合物优选使用具有在 10-400,优选 27-150,特别优选 27-120mg KOH/g 范围内的 OH 值和 1.8-2.4 的平均官能度的多元醇。作为多元醇,能够使用聚醚-,聚酯-,聚碳酸酯-和聚醚酯-多元醇。

[0068] 聚醚多元醇是利用碱催化或利用双金属氰化物催化或任选地,对于分步反应的情况,利用碱催化和双金属氰化物催化,从起始剂分子和环氧化物(优选环氧乙烷和/或环氧丙烷)制备的并且具有末端羟基。这里,作为起始剂可以考虑具有羟基和/或氨基的所属技术领域的技术人员已知的化合物,以及水。这里,起始剂的官能度是至少 2 和不超过 4。当然,多种的起始剂的混合物也能够使用。此外,多种的聚醚多元醇的混合物也能够用作聚醚多元醇。

[0069] 聚酯多元醇是按照本身已知的方法通过从具有 4-16 个碳原子的脂肪族和/或芳族多羧酸,任选从它们的酸酐和任选从它们的低分子量酯(包括环状酯)的缩聚反应制备的,其中,作为反应组分主要使用具有 2 到 12 个碳原子的低分子量多元醇。这里,聚酯多元醇的形成组分的官能度优选是 2,但是在个别情况下官能度也能够大于 2,其中,官能度大于 2 的组分仅仅少量地使用,这样聚酯多元醇的计算的数均官能度是在 2-2.5,优选 2-2.1 范围。另外地,聚酯多元醇也能够通过开环聚合法来制备,例如,对于 ϵ -己内酯而言。

[0070] 聚醚酯多元醇是通过在聚酯多元醇合成中聚醚多元醇的伴随使用来制备的。

[0071] 聚碳酸酯多元醇是根据现有技术,通过从碳酸衍生物(例如碳酸二甲基酯或碳酸二苯基酯或光气)和多元醇的缩聚反应获得的。

[0072] 多异氰酸酯加聚产物的制备也能够和其它无机和/或有机填料和/或辅助物质,尤其颜料,橡胶粒料,回用的粒料,纤维,石英石,木质纤维和/或砂石的存在下进行。

[0073] 根据本发明的多异氰酸酯加聚产物用作涂料,粘结剂,地板覆盖材料,粘合促进剂,粘合剂,填缝油灰 (Spachtelmasse),墙面覆盖料。

[0074] 根据本发明的多异氰酸酯加聚产物用于卷筒 (Rollen),轮,辊 (Walzen),树脂,模制品,筛网,刮刀和减震器的生产中。

[0075] 根据本发明的多异氰酸酯加聚产物用于汽车工业,用于休闲领域,用于运动领域,用于机械和设备构造中,用于电气和电子工业,用于铁路建筑和用于采矿。

[0076] 根据本发明的异氰酸酯混合物的特别有价值的使用是 1K 和 2K 涂料组合物的制备。这里,该异氰酸酯混合物以 6-25% 的量与橡胶粒料例如 SBR、EPDM、粒度 0.5-50mm 的回用粒料和/或 0.1-50mm 长度的纤维和/或粒度 1-20mm 的矿物添加剂进行混合,并加工得到用于运动地板的回弹性层。异氰酸酯混合物也可以 10-25% 的量与橡胶粒料例如 SBR、EPDM、粒度 0.5-50mm 的回用粒料和/或纤维,以及上述组分的混合物进行混合,并加工得到运动场地,休息场地和孩子玩耍场地。以 10-15% 的量与石英砂以及与装饰性的石英石掺混并加工得到溜冰场或(步行)通道也是常见的。异氰酸酯混合物能够以 10-40% 的量与木质纤维材料混合并加工得到天然停车场的通路。当以 8-20% 的量与橡胶粒料混合时,它能够

用于生产所谓的筒形卷材 (Zylindern), 从该卷材生产用于运动、休闲、孩子玩耍场地和绝缘毡片的橡胶毡。15-25% 的异氰酸酯混合物与橡胶粒料的掺混物能够用于生产用于花园和休闲领域的装饰性片材。该异氰酸酯混合物也能够用于上述领域中的 2K 体系中, 其中该异氰酸酯混合物以 25-50% 的量用作固化剂。异氰酸酯混合物还可以 7-18wt% 的量与橡胶粒料用于所谓的 1K 和 2K 包封涂料。所得的涂覆橡胶粒料优选用作化纤细布 (Kunstrasen) 的填充材料。

[0077] 根据本发明的异氰酸酯混合物也能够用作 1K 和 2K 粘合剂, 这些用于化纤细布, 纺织品和木地板, 绝缘毡, 橡胶毡和装饰性片材的粘结。还可将基于该异氰酸酯混合物的 1K 和 2K 喷雾涂料应用于回弹性基材 (例如橡胶粒料毡片) 或硬质基材 (例如沥青或混凝土) 上, 它任选含有 5-80% 的结构填料 (如 SBR, EPDM, TPE-S 粒料或 PU 碎屑)。以异氰酸酯混合物为基础的 1K 和 2K 粘合促进剂或底漆能够同样地应用在基材上, 例如沥青, 水泥粘结的基材, 木材或木板条, 运动场地, 休闲场地或孩子玩耍场地。其它可能的应用是在 2K 体系中作为在回弹性或硬质基材上的流涂层, 其中该应用能够在一个或多个层中和任选有填充粒料 (尤其粒度 0.5-5mm 的 EPDM 微粒) 的情况下进行。根据本发明的混合物也能够用作封闭基材孔隙的 2K 填缝油灰。

[0078] 根据本发明的 1K 体系是水分固化体系。该固化过程能够在没有添加水的情况下就地进行 (固化利用大气湿度来进行) 或在工业制造方法中通过水的有目的的添加和任选在压力下进行。

[0079] 本发明通过下面的实施例来更详细地解释。

实施例:

[0080] 在下文, 全部百分数是 wt%, 除非另外说明。

[0081] 异氰酸酯混合物的制备:

[0082] 将异氰酸酯混合物加入到反应容器中, 在搅拌下加热到 40-60°C。在搅拌下添加多元醇化合物, 然后搅拌继续进行, 直到大致达到了根据所选择的化学计量预期的理论 NCO 含量为止。此后, 任选添加催化剂。在作为稳定剂的任选的酸添加之后, 反应混合物被冷却。

[0083] 下表 1 显示了根据这些说明制备的实施例 1-5 的异氰酸酯混合物, 以及利用大气湿度固化的 1K 聚氨酯的一些性能。

[0084] 表 1

[0085]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4 (对比)	实施例 5 (对比)
4,4'-MDI	18.50 %	17.63 %	19.40 %	17.5%	26.9%
2,4'-MDI	17.90 %	16.77 %	15.90 %	7.5%	11.5%
2,2'-MDI	5.20 %	4.80 %	3.97 %		
聚合 MDI					4.0
TDI (80/20)				9.8	
Arco PPG 2000, 具有 2000 的平均 Mw 和 2 的官能度的聚丙二醇	58.40 %	55.40 %	55.34 %	65.175	57.595
2,2-二吗啉二甲基醚(胺催化剂)				0.02	
作为稳定剂的苯甲酰氯				0.005	0.005
Jeffsol PC, 碳酸亚丙基酯		5.4 %	5.4 %		
NCO 含量 [wt %]	10.63	10.27	10.3	10.3	10.3
在 21℃ 下的粘度 [mPas]	4392	2380	2450	2899	5428
固化时间(21℃, 46% 相对湿度, 0.6mm 层厚)	16 h 30 min. (干燥至可触碰 (Griffest))	16 h (干燥至可 触碰)	15 h 30 min. (干 燥至可触碰)	24 h (干燥至 可触碰)	12 h (干燥至可触碰)
利用大气湿度的反应开始	9 h 30 min.	9 h	8 h 40 min.	9 h	6.5 h
水解稳定性(80℃)	很好	很好	很好	很差	很好
拉伸强度 [MPa] (根据 DIN 53504)	20.35	21.64	24.01	10.36	17.33
最终伸长率 (Reißdehnung) [%] (根据 DIN 53504)	522	549	435	477	365

[0086] 与实施例 5 比较, 本发明的实施例 1-3 突出表现于以下事实: 反应显著推迟开始 (约 40% 改进)。特别有利的是, 这里固化速率提高了仅仅约 30%, 和因此仍然在技术上适宜的范围。在实施例 4 中, 虽然延迟起始反应与在实施例 1-3 中相当, 但是更短的固化时间是有利的。实施例 1-3 的其它重要优点, 除它们不含 TDI 的事实之外, 是它们的显著改进的水解稳定性和它们的更高拉伸强度, 而伸长率同时是更高的。

[0087] NCO 预聚物的制备:

[0088] NCO 预聚物 A 的制备:

[0089] 将 18.89 重量份的 2,4'-MDI 在 50℃ 下预先加入到容器中。在搅拌下将已预热到 50℃ 的 81.11 重量份的聚酯（从己二酸和乙二醇制备；OH 值 56）添加进去。在 80℃ 下 7 小时的反应时间后，反应完成。获得具有下列数据的产物：

[0090] NCO 含量：2.98wt. %

[0091] 粘度（70℃）：4800mPas

[0092] NCO 预聚物 B 的制备：

[0093] 将 26.67 重量份的 2,4'-MDI 在 50℃ 下预先加入到容器中。然后在搅拌下将 73.33 重量份的已预热到 50℃ 的聚醚（从 INVISTA 商购的 Terathane® 1000；OH 值 112）添加进去。在 80℃ 下 2 小时的反应时间后，反应完成。获得具有下列数据的产物：

[0094] NCO 含量：2.75wt. %

[0095] 粘度（70℃）：5400mPas

[0096] 异氰酸酯 C：

[0097] 由约 36.9% 2,2'-MDI、59.2% 2,4'-MDI 和 3.9% 4,4'-MDI 组成的异氰酸酯混合物

[0098] 异氰酸酯混合物的制备：

[0099] 上述 NCO 预聚物与异氰酸酯 C 按照表 2 中的量进行混合，然后在 80℃ 下搅拌 1 小时以实现均化。获得了具有在表 2 中列出的数据的混合物。

[0100] 表 2：

[0101]

混合物	异氰酸酯 C	NCO 预聚物 A	NCO 预聚物 B	混合物的 NCO 含量	混合物的粘度
	[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]	[wt. %]	mPas(70℃)
M1	3.63	96.37		3.94	4700
M2	10.21	89.79		5.97	3150
M3	3.63		96.37	3.82	5500
M4	10.20		89.80	5.85	3800
M5	16.76		83.24	7.85	2700

[0102] 从含有 Baytec® XL 1604（从 Bayer MaterialScience AG 获得；苯甲酸 3,5-二氨基-4-氯异丁基酯）的混合物 M1 至 M5 以及 M6 和 M7 制备的浇铸弹性体的性能列于表 3 中。

[0103] 浇铸弹性体的制备：

[0104] 在缓慢搅拌下，100 重量份的异氰酸酯混合物在真空中在 90℃ 下脱气，直到无气泡为止。整个混合物然后与已经预热到 100℃ 的 Baytec® XL1604 混合。将均匀的熔体倾倒在已预热到 110℃ 的模具中，然后在 110℃ 下维持 24 小时。然后测量浇铸弹性体的机械性能。

[0105] M6 是以 2,4'-MDI 和从 INVISTA 商购的 Terathane® 1000（OH 值：112）为基础的

NCO 预聚物。该预聚物可从 Bayer MaterialScience AG 以商品名**Desmodur®** VP.PU ME 40TF04(NCO 含量 :3.93%) 获得。

[0106] M7 是以 2,4'-MDI 和聚己二酸酯(从己二酸和乙二醇制备 ;OH 值 56) 为基础的 NCO 预聚物。该预聚物可从 Bayer MaterialScience AG 以商品名**Desmodur®** VP.PU MS 40TF01(NCO 含量 :3.95%) 获得。

[0107] 表 3:浇铸弹性体的制备

[0108]

实施例		6	7	8	9	10	11 (对比)	12 (对比)
异氰酸酯混合物		M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7
异氰酸酯混合物的量	[重量份]	100	100	100	100	100	100	100
Baytec® XL1604 的量	[重量份]	10.6	16	10.3	15.8	21.2	10	10
浇铸时间	[秒]	330	135	495	240	115	480	210
机械性能								
肖氏 (Shore)A (DIN 53505)		92	98	89	97	99	91	92
肖氏 D (DIN 53505)		34	47	33	45	56	34	35
应力(100 %) (DIN 53504)	[MPa]	7	9	7	10	13	8	7
应力(300 %) (DIN 53504)	[MPa]	13	17	13	20	28	11	12
断裂应力 (DIN 53504)	[MPa]	57	53	47	53	49	29	45
最终伸长率 (DIN 53504)	[%]	700	650	550	480	420	600	680
Graves (DIN 53515)	[kN/m]	79	100	42	66	91	60	79
回弹性 (DIN 53512)	[%]	41	43	50	47	50	52	43
耐磨损性 (DIN 53516)	[mm ³]	38	49	25	25	40	46	70
永久变形 (Druckverformungsrest), 22 °C (DIN 53517)	[%]	18	28	16	25	36	26	22
永久变形, 70 °C (DIN 53517)	[%]	35	52	32	47	66	44	44

[0109] 实施例 8 和 11 的弹性体的比较 (异氰酸酯组分的相同 NCO 含量; 相同的柔性链段 (多元醇)) 表明根据本发明的实施例 8 的弹性体具有更长的浇铸时间和尤其显著更好的永

久变定,更好的弹性,较低的磨损和更好的断裂应力。根据本发明的弹性体的机械性能因此明显是更好的。

[0110] 实施例 6 和对比实施例 12 的弹性体的比较(异氰酸酯组分的相同 NCO 含量;相同的柔性链段(多元醇))表明根据本发明的实施例 6 的弹性体具有明显更长的浇铸时间,更好的永久变定,更低的磨损和更好的断裂应力,使得实施例 6 的弹性体在机械性能上明显优于对比实施例 12 的弹性体。