



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103562249 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

(21) 申请号 201280014945.8

(22) 申请日 2012.03.21

(30) 优先权数据

102011006051.0 2011.03.24 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.09.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/054968 2012.03.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/126934 DE 2012.09.27

(73) 专利权人 拜耳知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 N. 艾森 S. 赖特 D. 高米茨

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C08G 18/10(2006.01)

C08G 18/12(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1468165 A, 2004.01.14, 说明书第2页第1段, 第4页倒数第1段, 第42页第2段, 第14页倒数第2段, 第10页第2段.

JP 特开 2000-159854 A, 2000.06.13, 说明书第4段, 第6段, 说明书第14, 15段, .

审查员 郑新艺

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

由增强的聚氨酯脲-弹性体构成的成型件及其应用

(57) 摘要

本发明涉及配备有增强材料的聚氨酯脲-弹性体成型件及其用途, 所述聚氨酯脲-弹性体具有一定的脲份额和聚氨酯份额。

1. 配备有增强材料的聚氨酯脲-弹性体成型件,所述聚氨酯脲-弹性体具有 70 到 95 摩尔%的脲份额和 5 到 30 摩尔%的氨基甲酸酯份额,各基于 NCO 当量的摩尔%计,其通过得自 A- 组分和作为 B- 组分的含异氰酸酯基团的预聚物的反应混合物的反应获得,

A- 组分得自

A1) 芳族二胺,所述二胺至少在氨基的各自一个邻位中具有烷基取代基,

A2) 脂族成分,其由至少一种具有羟基和 / 或伯氨基的具有数均分子量为 500 到 18000 和官能度为 3 到 8 的聚酯多元醇和 / 或聚酯多元醇构成,和

A3) 任选的催化剂和 / 或任选的添加剂

所述作为 B 组分的含有异氰酸酯基团的预聚物,得自 B1) 和 B2) 的反应:

B1) 多异氰酸酯组分,其选自多异氰酸酯和二苯基甲烷系列的多异氰酸酯混合物和二苯基甲烷系列的液化的多异氰酸酯,与

B2) 至少一种多元醇组分,其具有 500 到 18000 的数均分子量和 2.7 到 8 的官能度,选自任选含有有机填料的聚酯多元醇和任选含有有机填料的聚酯多元醇,

其特征在于,所述组分 A 和 / 或组分 B 含有空心硬质微球 (C) 和碳纤维 (D),

其中所述空心硬质微球 (C) 是具有 0.05 到 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度的微-玻璃空心球,所述碳纤维 (D) 具有 60 到 $200\ \mu\text{m}$ 的平均纤维长度,

其中所述成型件具有沿着纤维方向的至少 600MPa 的弯曲-弹性-模量。

2. 根据权利要求 1 所述的成型件,其特征在于,所述碳纤维 (D) 具有 90 到 $200\ \mu\text{m}$ 的平均纤维长度。

3. 根据权利要求 1 所述的成型件,其特征在于,所述碳纤维 (D) 具有 90 到 $150\ \mu\text{m}$ 的平均纤维长度。

4. 根据权利要求 1 所述的成型件,其特征在于,所述成型件具有 0.7 到 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

5. 根据权利要求 1 所述的成型件,其特征在于,所述成型件具有 0.8 到 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

6. 根据权利要求 1 所述的成型件,其特征在于,所述成型件具有 0.9 到 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

7. 根据权利要求 1 所述的成型件,其特征在于,所述成型件具有 0.9 到 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。

8. 根据权利要求 1 所述的成型件,其特征在于,所述成型件具有沿着纤维方向的至少 700MPa 的弯曲-弹性-模量。

9. 根据权利要求 1 所述的成型件,其特征在于,所述成型件具有沿着纤维方向的至少 800MPa 的弯曲-弹性-模量。

10. 根据权利要求 1 到 7 中任一项所述的成型件,其特征在于,所述成型件具有沿着纤维方向的至少 900MPa 的弯曲-弹性-模量。

11. 根据权利要求 1 所述的成型件,其特征在于,所述成型件具有沿着纤维方向的至少 1000MPa 的弯曲-弹性-模量。

12. 根据权利要求 1 到 11 中任一项所述的成型件作为车身外部件、车身元件、柔韧的车辆保险杠、挡泥板、门、后挡板、前裙板和后裙板的用途。

由增强的聚氨酯脲 - 弹性体构成的成型件及其应用

[0001] 本发明涉及配备有增强材料的得自具有一定脲 - 和氨基甲酸酯份额的聚氨酯脲 - 弹性体的成型件及其应用。

[0002] 通过 NCO- 半预聚物与得自芳族二胺和高分子量的含羟基或氨基的化合物的混合物的反应制备聚氨酯脲 - 弹性体是已知的, 并描述在例如 EP-A 225640 中。为在由其制成的成型件中实现一定的机械性能, 必须在反应组分中加入增强材料, 由此尤其是改善热机械性能和大大增加了弯曲弹性模量。然而, 由于使用这些增强材料也改变了所制备的成型件中的纵向 - 和横向收缩性能。

[0003] 因此, 增强聚氨酯脲 - 弹性体是值得追求的, 该弹性体在制造平面成型体, 如汽车的挡泥板、门或后挡板时展现出几乎各向同性的行为, 即显示出尽可能小的不同的纵向 - 和横向收缩性能。

[0004] 此外, 由增强聚氨酯 - 弹性体制备的成型体应当可以容易地并且通过添加尽可能少的脱模剂(Trennhilfsmittel)与模具分离, 以确保通过分离友好体系达到尽可能高的循环时间。

[0005] 在 EP-A 1004 606 中, 通过将多元醇反应成分的官能度提高到 4 - 8 和将制备异氰酸酯 - 预聚物组分时使用的多元醇组分的官能度提高到 3 - 8 得到了好的增强 PUR- 脲弹性体的分离性能。

[0006] 当弹性体中具有高含量的聚脲链段时(已经为 85 到 90 摩尔%, 基于 NCO- 当量的摩尔 % 计), 该弹性体表现出强烈的脆变。这样的成型件在弯曲应力下容易断裂。

[0007] 特别是在汽车工业中变得越来越重要的因素是减轻重量。在聚氨酯脲 - 弹性体的情况中, 成型件的密度和从而其重量可以在一定范围之内通过引入模具的反应混合物的量进行调控。但是, 通常成型件是微孔弹性体, 即不是真正的具有肉眼可见的泡沫结构的泡沫材料。这意味着, 任选共同使用的有机发泡剂较少地起到真正发泡剂的功能而更多地起到流动剂(Fließmittel)的功能。通过提高的发泡剂的含量和较少的模具中的引入量显著降低密度原则上是可行的。然而, 在实践中这却未表现出显著降低重量的实际可行的可能性, 因为在微孔弹性体的发泡略有增强的情况下, 尤其是弯曲弹性模量就已经降低到一个不再可接受的水平。

[0008] 所得到的成型体的密度当然也在很大程度上取决于共同使用的填料的种类和重量份额。在 EP-A 0 639 614 中描述了如何通过使用玻璃或陶瓷的空心微球可以实现密度的降低。在此, 空心微球自身相对低的密度和微球允许多元醇更高的载气(A 组分)的特性起了作用, 由此导致更强烈的发泡。尽管除了空心微球还使用矿物纤维作为增强材料, 但是该方法表现出仅能制备具有相对低的弯曲 - 弹性 - 模量的成型件的缺点。列举了大量实例, 其中最高达到的弯曲 - 弹性 - 模量为 486MPa。然而, 对于汽车工业中的车身部件而言, 通常绝对需要至少 600MPa 的值, 在某些应用中甚至 1000MPa。在 EP-A 0 639 614 中提及了多种增强材料, 如玻璃纤维或玻璃薄片、云母、钙硅石、炭黑、滑石粉、碳酸钙和碳纤维。然而, 没有指示, 以何种方式可以实现明显更高的弯曲 - 弹性 - 模量, 而无需显著地增加密度。

[0009] 在 EP-A 0 267 603 中描述了, 如何可以通过使用相对少量的作为增强材料的

碳纤维来获得在性能方面与用明显更高的量的玻璃纤维增强的弹性体可比较的聚氨酯-弹性体。在此使用的碳纤维的平均纤维长度为 0.3 到 0.4 mm。然而,实践中已证明,具有大于 0.2mm 的纤维长度的纤维状填料非常难于加工。特别是在 RIM 方法中使用的喷嘴在此情况下易于堵塞,这样引起了高压-混合头的极度的压力波动以及从而所谓 A-组分和 B-组分波动的混合品质。出于这个原因,在连续生产时无法提供足够的工艺安全性,但是这对于汽车工业中的流水线-生产恰恰是绝对必要的。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供具有好的热机械性能、具有相较于常见的聚氨酯-弹性体显著更小的密度、具有至少 600Mpa 的弯曲-弹性-模量、显示出小的各向异性、具有好的分离性能和低的操作时间(Standzeit)的成型件。为了确保工艺-安全性,不允许使用具有平均纤维长度大于 0.2mm 的纤维状增强材料。

[0011] 本发明的目的可以令人吃惊地通过配备有特殊的空心微球和特定长度的碳纤维的特定组成的聚氨酯-弹性体得以达成。

[0012] 因此,本发明的主题是配备有增强材料的聚氨酯-弹性体,其具有 70 到 95 摩尔%的脲份额和 5 到 30 摩尔%的氨基甲酸酯份额,分别基于 NCO-当量的摩尔%计,其可通过得自 A-组分和作为 B-组分的含异氰酸酯基团的预聚物的反应混合物的反应获得,

[0013] A-组分得自

[0014] A1) 芳族二胺,所述二胺至少在氨基的各自一个邻位中具有烷基取代基。

[0015] A2) 至少一种脂族成分,其由至少一种具有羟基和 / 或伯氨基的具有数均分子量为 500 到 18000 和官能度为 3 到 8 的聚醚多元醇和 / 或聚酯多元醇构成,和

[0016] A3) 任选的催化剂和 / 或任选的添加剂

[0017] 所述作为 B 组分的含有异氰酸酯基团的预聚物,得自 B1) 和 B2) 的反应:

[0018] B1) 多异氰酸酯组分,其选自多异氰酸酯和二苯基甲烷系列的多异氰酸酯混合物和二苯基甲烷系列的液化的多异氰酸酯,与

[0019] B2) 至少一种多元醇组分,其具有 500 到 18000 的数均分子量和 2.7 到 8 的官能度,选自任选含有有机填料的聚醚多元醇和任选含有有机填料的聚酯多元醇,

[0020] 其特征在于,所述组分 A 和 / 或组分 B 含有空心硬质微球(C)和碳纤维(D)。

[0021] 通过空心硬质微球(C)显著地降低了聚氨酯-弹性体的密度,而不需要具有与之相关的所提及缺点的更强烈的发泡。通过碳纤维(D)达到所需的热机械性能和尤其是必要的弯曲-弹性-模量。与用玻璃纤维或矿物纤维制造的成型件相比较,在相同弯曲-弹性-模量的情况下用碳纤维所制造的根据本发明的成型件具有更低的密度。

[0022] 本领域的普通技术人员已知,纤维状的增强材料由于其在反应混合物流动方向中的方向导致成型件各向异性的收缩行为,即沿着和垂直于流动方向并因此沿着和垂直于纤维方向的不同程度的收缩。相应地发现,用纤维状的增强材料,沿着和垂直于纤维方向也有不同大小的线性热膨胀-系数以及弯曲-弹性-模量。强烈各向异性显著的收缩行为可以导致制成后的成型件的变形,强烈各向异性显著的线性热膨胀可以导致在较高使用温度时成型件的变形。两者都是不希望的,因此一直力求尽可能小的各项异性。

[0023] 如果将空心硬质微球与矿物纤维例如 Tremin 939-304 (钙硅石, Quarzwerke Frechen 公司)一起使用,则按照预期在纵向和横向中表现出显著不同的收缩。令人吃惊地,在根据本发明将空心硬质微球与碳纤维一起的情况下,各向异性的收缩行为远远不那

么显著,这样尤其在平面成型件的变形问题方面是巨大的优点。

[0024] A 组分和 B 组分以这样的量的比例进行反应,即所得弹性体的异氰酸酯特性数值优选在 80 到 120 的范围且通过 B- 组分引入的多元醇组分 B2) 为氨基甲酸酯份额的 10 到 90 摩尔 %。

[0025] 优选地,使用具有脲份额为 75 到 90 摩尔 % 和氨基甲酸酯份额为 10 到 25 摩尔 % 的增强聚氨酯-弹性体,基于 NCO 当量的摩尔 % 计。

[0026] 此外优选,A 组分和 B 组分以这样的量的比例进行反应,即所得弹性体的异氰酸酯特性数值优选在 90 到 115 的范围且通过 B- 组分引入的多元醇组分 B2) 为氨基甲酸酯份额的 30 到 85 摩尔 %。

[0027] 作为碳纤维 (D) (C- 纤维,碳纤维) 可以使用例如经研磨的碳纤维-类型 SGL Carbon 公司的 Sigrafil® C10 M250 UNS 和 Sigrafil® C30 M150 UNS,或者 Toho Tenax Europe GmbH 的 Tenax®-A HT M100 100mu 和 Tenax®-A HT M100 60mu,或者 NIPPON POLYMER SANGYO CO., LTD. 的 CFMP-150 90 μm ,其在 Dreychem 公司可获得。优选的是具有平均纤维长度为 60 到 200 μm ,尤其优选 90 到 200 μm ,特别是 90 到 150 μm 的碳纤维。

[0028] 在根据本发明的成型件中通常以下述量来使用碳纤维:1 到 20 重量%,优选 1 到 15 重量%,尤其优选 1 到 10 重量%和特别优选 3 到 7 重量%,基于组分 A、B、C 和 D 的总量计。

[0029] 如上所述,使所谓的 A 组分与所谓的 B 组分进行反应,其中优选 A 组分含有碳纤维 (D)。

[0030] 作为组分 (C),根据本发明使用硬质空心微球 (rigid hollow microspheres、microballoons、microbubbles),该微球具有对于根据 RIM 方法的加工足够的耐热性和耐压性。适合的硬质空心微球可以由无机材料例如玻璃、陶瓷和碳构成或者由硬质有机聚合物例如酚醛树脂构成。空心的无机微球可以按已知方法制造。例如在美国专利 3365315 和美国专利 2978339 中描述了玻璃空心球的制造。

[0031] 通常在可比较的尺寸的情况下,陶瓷空心微球比玻璃空心球更重。因此,在本发明中优选微-玻璃空心球。优选具有密度为 0.05 到 0.8 g/cm^3 ,尤其优选 0.1 到 0.7 g/cm^3 ,非常特别优选 0.3 到 0.7 g/cm^3 ,特别优选 0.6 g/cm^3 的玻璃空心球。

[0032] 商购可得空心无机微球例如是 3M 公司的陶瓷 Z-Light Spheres 和 3M™ Glass Bubbles™ K46、S60、S60HS 和 iM30K。商购可得的玻璃空心球通常含有约 72 重量% SiO_2 、14 重量% Na_2O 、10 重量% CaO 、3 重量% MgO 和 1 重量% $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}/\text{Li}_2\text{O}$ 。与此相反,陶瓷空心微球通常含有约 50-58 重量% SiO_2 、25-30 重量% Al_2O_3 、6-10 重量% CaO 、1-4 重量% $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ 和 1-5 重量% 的其它氧化物。进一步的信息见 J. F. Plummer 所著的 "Microspheres", Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 第 9 卷 (John Wiley & Sons, Inc., 1987), 第 788 页。

[0033] 通常,空心微球的特定品质由一定范围的尺寸构成,也将其称为粒度分布。适合于本发明的微球通常具有的直径为约 9 到约 120 μm ,优选 9 到 65 μm ,尤其优选 9 到 30 μm 。所述微球的各最佳尺寸范围还取决于在按 RIM 方法进行加工时存在的机器参数,例如喷嘴直径。

[0034] 可以将所述微-玻璃空心球添加入 A- 组分和 B- 组分里,其中优选添加入 A- 组

分里。以这样的量添加所述微球,使得制成的产品具有 0.5 到 40 重量%,优选 2 到 30 重量%,尤其优选 5 到 20 重量%和特别优选 5 到 15 重量%的微球-含量。

[0035] 可使用芳族二胺作为组分 A1),所述二胺至少在氨基的各自一个邻位中具有烷基取代基和具有 122 到 400 的分子量。尤其优选的是这种芳族二胺,其在第一个氨基的邻位具有至少一个烷基取代基且在第二个氨基的邻位具有两个烷基取代基,所述烷基取代基各含有 1 到 4、优选 1 到 3 个碳原子。在氨基的各至少一个邻位的这些非常特别优选的是乙基-、正丙基-和 / 或异丙基取代基且任选在氨基的另一邻位具有甲基取代基。这类二胺的实例是 2,4-二氨基均三甲苯、1,3,5-三乙基-2,4-二氨基苯以及它们与 1-甲基-3,5-二乙基-2,6-二氨基苯或者 3,5,3',5'-四异丙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷的工业混合物。当然,同样可以使用它们彼此的混合物。尤其优选组分 A1)是 1-甲基-3,5-二乙基-2,4-二氨基苯或者其与 1-甲基-3,5-二乙基-2,6-二氨基苯(DETDA)的工业混合物。

[0036] 组分 A2)由至少一种脂族的、具有羟基和 / 或伯氨基的聚醚多元醇或聚酯多元醇构成,所述聚醚多元醇或聚酯多元醇的摩尔质量为 500 到 18000、优选 1000 到 16000、优选 1500 到 15000。组分 A2)具有前面提及的官能度。所述聚醚多元醇可以按本身已知的方式通过相应官能度的起始剂分子或其混合物的烷氧基化来制备,其中尤其使用环氧丙烷和环氧乙烷用于烷氧基化。适合的起始剂或起始剂混合物是蔗糖、山梨糖醇、季戊四醇、甘油、三羟甲基丙烷、丙二醇以及水。优选的是这类聚醚多元醇,即其羟基基团至少 50%,优选至少 70%,尤其完全由伯羟基基团组成。

[0037] 作为聚酯多元醇尤其可使用由已知用于此的二元羧酸以及多元醇构建而成的那些,所述二元羧酸如己二酸、邻苯二甲酸,所述多元醇如乙二醇、1,4-丁二醇和任选一定比例的甘油及三羟甲基丙烷。这类聚醚多元醇和聚酯多元醇描述在例如 *Kunststoffhandbuch 7*, Becker/Braun, Carl Hanser 出版社,第 3 版,1993 中。

[0038] 此外,作为组分 A2)可以使用具有伯氨基的聚醚多元醇和 / 或聚酯多元醇,如其在 EP-A 219035 中描述的且作为 ATPE (氨基封端的聚醚)已知的。

[0039] 特别适作为具有氨基的聚醚多元醇和 / 或聚酯多元醇的是 Huntsman 公司的所谓 Jeffamine[®],其由 α, ω -二氨基聚丙二醇构成。

[0040] 作为组分 A3)可以使用已知的氨基甲酸酯反应和脲反应的催化剂,如叔胺或者高级羧酸的锡(II)盐或锡(IV)盐。作为其它的添加剂可以使用稳定剂,如已知的聚醚硅氧烷,或者脱模剂如硬脂酸锌。已知的催化剂或添加剂例如描述在 *Kunststoffhandbuchs J. Polyurethane* 的第 3.4 章,Carl Hanser Verlag (1993), 95-119 页中,并可以以常规量使用。

[0041] 所谓的 B 组分是基于多异氰酸酯组分 B1)和多元醇组分 B2)的 NCO-预聚物,并具有 8-32 重量%、优选 12-26 重量%、特别优选 12-25 重量%、更优选 14-25 重量%、特别优选 14-20 重量%的 NCO-含量。

[0042] 所述多异氰酸酯 B1)是任选通过化学改性而液化的二苯基甲烷系列的多异氰酸酯或者多异氰酸酯混合物。术语“二苯基甲烷系列的多异氰酸酯”是所有在苯胺 / 甲醛-缩合物的光气化作用时形成的并在光气化产物中作为单独组分存在的多异氰酸酯的上位概念。术语“二苯基甲烷系列的多异氰酸酯混合物”表示二苯基甲烷系列的多异氰酸酯的任意混合物,即例如表示所述的光气化产物,表示在蒸馏分离这类混合物时作为馏出物或蒸

馏残余物产生的混合物,和表示二苯基甲烷系列的多异氰酸酯的任意混合物。

[0043] 适合的多异氰酸酯 B1) 的典型实例有 4,4'-、其与 2,2'-和尤其是 2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷的混合物、这些二异氰酸根合二苯基甲烷-异构体与它们的更高级同系物的混合物(如在苯胺/甲醛-缩合物的光气化作用时出现的)、通过所述二-和/或多异氰酸酯的异氰酸酯基团的部分碳二亚胺化而改性的二-和/或多异氰酸酯或者这类多异氰酸酯的任意混合物。

[0044] 适用作组分 B2) 的尤其是相应于该定义的聚醚多元醇或聚酯多元醇或者这类多羟基化合物的混合物。可使用例如相应的聚醚多元醇,其任选以分散形式含有有机填料。所述分散的填料例如是乙烯基聚合物,例如通过丙烯腈和苯乙烯在作为反应介质的聚醚多元醇中的聚合反应所产生的(US-PS 33 83 351, 33 04 273, 35 23 093, 31 10 695, DE-PS11 52 536),或者是聚脲或聚酰肼,如通过在作为反应介质的聚醚多元醇中由有机二异氰酸酯和二胺或肼的加聚反应所产生的(DE-PS 12 60 142、DE-OS 24 23 984、25 19 004、25 13 815、25 50 833、25 50 862、26 33 293 或 25 50 796)。原则上,上面在 A2) 中已提及种类的聚醚多元醇或者聚酯多元醇适用作组分 B2),只要其满足最终提及的特征数据。

[0045] 所述多元醇组分 B2) 具有优选 1000-16000、特别是 2000-16000 的平均摩尔质量,同时 2.7-8、优选 2.7-7 的平均羟基官能度。

[0046] 为了制备 NCO-半预聚物 B),优选将组分 B1) 和 B2) 以这样的量的比例进行反应(NCO 过量),即产生具有上述 NCO-含量的 NCO-半预聚物。与此相关的反应通常在 25-100°C 的温度范围内进行。在制备 NCO-半预聚物时,优选使所有量的多异氰酸酯组分 B1) 与优选所有量的计划用于制备 NCO-半预聚物的组分 B2) 反应。

[0047] 根据本发明的弹性体的制备按照已知的反应注塑技术(RSG-工艺,“RIM process”)进行,其例如描述在 DE-AS 2 622 951 (US 4 218 543) 或 DE-OS 39 14 718 中。组分 A 和 B 的量的比例对此相应于具有 NCO-特征数值为 80-120 的化学计量比。通常,本发明的成型体是微孔弹性体,即不是真正的、用肉眼可辨别泡沫结构的泡沫材料。这意味着,任选共同使用的有机发泡剂较少地起到真正发泡剂的功能而更多地起到流动剂的功能。

[0048] 如此安排引入模具中的反应混合物的量,使得成型体具有 0.7-1.1 g/cm³、优选 0.8-1.1 g/cm³、特别优选 0.9-1.1 g/cm³和特别优选 0.9-1.0 g/cm³的密度。

[0049] 如此选择聚氨酯脲-弹性体的组成(组分 A 和 B)和空心硬质微球和碳纤维的含量,使得所述增强弹性体具有至少 600 Mpa、优选至少 700 Mpa、特别优选至少 800 Mpa、非常特别优选至少 900 MPa 和特别优选至少 1000 MPa 的沿纤维方向的弯曲-弹性-模量。

[0050] 引入模具中的组分 A) 和 B) 的反应混合物的起始温度通常为 20-80°C、优选 30-70°C。模具的温度通常为 30-130°C、优选 40-80°C。所使用的模具是本身已知类型的那些、优选得自铝或钢,或者是金属喷涂的环氧化物模具。为了改善脱模性能,所使用的模具的内壁可以任选用已知的外部脱模剂涂覆。

[0051] 在模具中产生的成型体通常可以在 5-180 秒的模具停留时间之后脱模。任选在脱模之后在约 60-180°C 的温度下在 30-120 分钟的时间内退火。

[0052] 这样制备的、优选平面的 PU-成型体特别适用于制造柔韧的汽车保险杠或者柔韧的车身元件如门和后挡板、挡泥板、汽车的后裙板和前裙板。

[0053] 借助下面的实施例意在进一步阐述本发明。

实施例

[0054] 起始材料

[0055] 预聚物 1:

[0056] 在 90°C 下,使 52.8 重量份的得自 80 重量 % 的 4,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷、10 重量 % 的 2,4'-二异氰酸根合二苯基甲烷和 10 重量 % 的三核-MDI 的混合物与 47.2 重量份的聚醚多元醇 1 反应。

[0057] 2 小时后的 NCO- 含量 :15.4 %。

[0058] 多元醇 1:

[0059] OH- 值为 48 和官能度为 2.8 的聚醚多元醇,其通过由作为三官能起始剂的甘油和作为二官能起始剂的 1,2-丙二醇的混合物与环氧丙烷 / 环氧乙烷以 90: 10 的比例进行反应来制备。

[0060] 多元醇 2:

[0061] OH- 值为 28 的聚醚多元醇,通过作为六官能起始剂的山梨糖醇的丙氧基化和随后以 83 :17 的比例主要用伯羟基乙氧基化来制备。

[0062] DETDA:

[0063] 80 重量 % 的 1-甲基-3,5-二乙基-2,4-二氨基苯和 20 重量 % 的 1-甲基-3,5-二乙基-2,6-二氨基苯的混合物。

[0064] Jeffamin D 400:

[0065] Huntsman 公司的脂族二胺

[0066] DABCO 33 LV:

[0067] Air Products 公司的 1,4-二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷 (33 重量 %, 在二丙二醇中)

[0068] Tremin 939-304:

[0069] Quarzwerke Frechen 公司的钙硅石

[0070] 碳纤维:

[0071] Toho Tenax Europe GmbH 的 Tenax®-A HT M100 100mu (剪切长度 100 μm)

[0072] 微-玻璃空心球:

[0073] 3M™ Glass Bubbles™ iM30K

[0074] 通过反应注塑技术加工在下文中描述的配制品。在高压计量设备中在强制控制 (zwangsgesteuerten) 的混合头中剧烈混合后,将所述 A- 和 B- 组分通过节流杆浇注 (Staubalkenanguss) 压入经加热的板材模具中,模具温度为 60°C,尺寸为 300 × 200 × 3 mm。

[0075] A 组分的温度是 65°C, B 组分的温度是 50°C。

[0076] 在回流干燥箱里在 120°C 下退火 30 分钟并随后贮存 24 小时后测量机械值。

[0077] 在每一批次之前,用 KVS Eckert & Woelk GmbH 的脱模剂 EW0mold 5408 处理模具。

[0078] 多元醇配制品 1:

[0079] 多元醇 2 51.53 重量 %

[0080] DETDA 42.0 重量 %

- [0081] 硬脂酸锌 2.75 重量 %
 [0082] Jeffamin D 400 3.45 重量 %
 [0083] DABCO 33 LV 0.16 重量 %
 [0084] 二甲基锡 - 双 (2, 2- 二甲基辛酸酯) 0.11 重量 %
 [0085] OH- 值 288.7。
 [0086] 实施例 1

[0087] 将 29.10 重量份的 3M™ Glass Bubbles™ iM30K 和随后将 14.55 重量份的 Tenax®-A HT M100 100mu 搅入 100 重量份多元醇配制品 1 中,然后将该混合物与 147.37 重量份的预聚物 1 在对于 RIM 技术常规的加工条件下注入尺寸为 300 × 200 × 3 mm 的加热到 60℃ 的模具(参照号(Index) 105)。该成型件在 30 秒后脱模。

[0088] 对比例 2

[0089] 将 33.89 重量份的 3M™ Glass Bubbles™ iM30K 和随后将 57.61 重量份的 Tremin 939-304 搅入 100 重量份的多元醇配制品 1,然后将该混合物与 147.37 重量份的预聚物 1 在对于 RIM 技术常规的加工条件下注入尺寸为 300 × 200 × 3 mm 的加热到 60℃ 的模具(参照号(Index) 105)。该成型件在 30 秒后脱模。

[0090] 如下测定机械性能:

[0091] 容积密度根据 DIN 53 420

[0092] 弯曲 - 弹性 - 模量(弯曲 -E- 模量) 根据 ASTM 790

[0093] 抗拉强度根据 DIN 53 504

[0094] Dynstat 在 -25℃ 下根据 DIN 53 435-DS (低温韧性)

[0095] 每次沿着和垂直于流动方向 / 纤维方向测定弯曲 -E- 模量。

[0096] 定义各向异性因子作为各向同性的量度。其是沿着和垂直于纤维方向的弯曲 -E- 模量的商值。该因子越大,各向异性越显著。

[0097] 表 1 :机械性能

[0098]

	填料 [重量 %]	容积密度 [kg/m ³]	弯曲-E-模量 纵向/横向 [MPa]	各向异性 因子	Dynstat -25℃ [kJ/m ²]	抗拉强度 [MPa]
实施例 1	玻璃泡: 10 碳纤维: 5	1030	1010/810	1.25	12	23
对比例 2	玻璃泡: 10 矿物纤维: 17	1160	1130/800	1.41	10	21

[0099] 根据本发明的实施例 1 表明,通过使用 10 重量 % 的微 - 玻璃空球和 5 重量 % 的碳纤维(具有弹性体计),在成型件的容积密度为 1030 kg/m³时,沿着纤维方向获得 1010MPa 的弯曲 -E- 模量和垂直于纤维方向获得 810MPa 的弯曲 -E- 模量。如果代替 5 重量 % 的碳纤维而使用 17 重量 % 的矿物纤维(对比例 2),可以获得可比较的弯曲 -E- 模量。然而,随之出现与实施方式 1 相比超过 10% 的密度增加。此外,具有因子 1.41 的成型件显示出明显更高的各向异性、更差的低温 - 韧性以及更低的抗拉强度。

[0100] 可以提供一种聚氨酯脲 - 弹性体,该弹性体与根据现有技术制备的弹性体相比,在可比较的弯曲 -E- 模量的情况下具有超过 10% 更低的密度以及明显更小的各向异性。此

外,可以改善低温-韧性和抗拉强度。因此,由根据本发明的弹性体制成的车身外部部件极好地适合于汽车制造中节省重量。由于降低的各向异性,由根据本发明的弹性体制成的部件此外不易变形。