



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111057213 A

(43)申请公布日 2020.04.24

(21)申请号 201911416533.7

C08G 59/06(2006.01)

(22)申请日 2019.12.31

(71)申请人 北京市市政工程研究院

地址 100037 北京市西城区百万庄大街3号

(72)发明人 夏春蕾 周明琿

(74)专利代理机构 北京东正专利代理事务所

(普通合伙) 11312

代理人 李梦福

(51)Int.Cl.

C08G 18/76(2006.01)

C08G 18/58(2006.01)

C09J 175/04(2006.01)

C09J 11/04(2006.01)

C09J 11/06(2006.01)

E01D 22/00(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

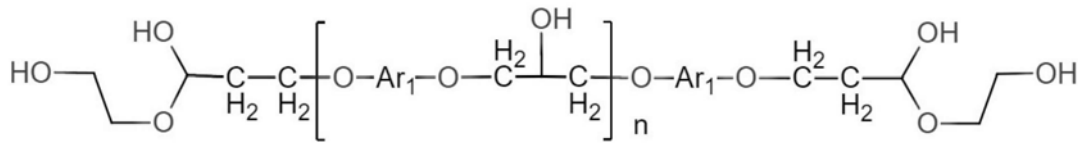
(54)发明名称

一种装配式混凝土空心板桥铰缝维修用潜伏固化型聚氨酯材料及其制备方法

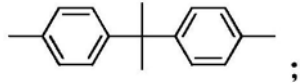
(57)摘要

本发明提供一种空心板铰缝维修用潜伏固化型聚氨酯材料及其制备方法。本发明利用双酚A与环氧氯丙烷、乙二醇反应制得双酚A型多元醇，再与异氰酸酯反应制得端异氰酸酯基聚氨酯预聚体。本发明通过加入潜伏固化剂及其他助剂制得潜伏固化型聚氨酯灌缝材料。

1. 一种聚氨酯预聚体,其特征在于,由双酚A型环氧多元醇与异氰酸酯反应得到;所述双酚A型多元醇具有如下结构通式:



其中Ar₁为:



其中n选自0-5的整数;

所述异氰酸酯选自:二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯中的一种或其组合;

所述聚氨酯预聚体为异氰酸酯基封端。

2. 如权利要求1所述的聚氨酯预聚体,其中所述聚氨酯预聚体中,异氰酸酯基含量为9-18wt%。

3. 如权利要求1所述的聚氨酯预聚体,其中所述n选自0-3的整数。

4. 一种聚氨酯,其特征在于在权利要求1-3任一项所述的聚氨酯预聚体中加入潜伏固化剂进行固化。

5. 如权利要求4所述的聚氨酯,其中所述潜伏固化剂为:LCA-3000、Incozol HP、ATL-402中的一种或两种以上混合物。

6. 如权利要求4所述的聚氨酯,基于所述聚氨酯预聚体100重量份,所述潜伏固化剂的添加量为23-41重量份。

7. 如权利要求4所述的聚氨酯,还包含有填料、消泡剂、抗氧剂。

8. 如权利要求7所述的聚氨酯,所述填料为滑石粉、轻钙粉、二氧化硅、云母粉中的一种或两种以上混合物。

9. 如权利要求7所述的聚氨酯,所述消泡剂为BYK-A500或BYK-060N。

10. 如权利要求7所述的聚氨酯,所述抗氧剂为1010或1076。

11. 一种聚氨酯材料的制备方法,包括以下步骤:

(1),在碱性条件下将双酚A与环氧氯丙烷闭环形成双酚A型环氧树脂;

(2),将制得的双酚A型环氧树脂与多元醇反应制得双酚A型多元醇;

(3),将双酚A型多元醇降温,加入芳香族异氰酸酯和催化剂在80°C-90°C之间反应5h制得聚氨酯预聚体,所述异氰酸酯选自:二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯中的一种或其组合;

(4),将聚氨酯预聚体降温至50°C以下,加入脱水的潜伏固化剂保温搅拌30min,停止加热并加入填料、消泡剂、抗氧剂搅拌30min之后出料,所述潜伏固化为剂LCA-3000、Incozol HP、ATL-402中的一种或两种以上混合物。

12. 如权利要求11所述的聚氨酯材料的制备方法,其中多元醇是乙二醇。

13. 如权利要求11所述的聚氨酯材料的制备方法,其中步骤(1)-(3)中,各组分的添加量为:双酚A为22-42重量份,环氧氯丙烷16-22重量份,芳香族异氰酸酯42-54重量份,乙二醇3-15重量份。

14. 如权利要求11所述的聚氨酯材料的制备方法,基于步骤(3)中所述预聚物为100重量份,所述潜伏固化剂添加量为22-41重量份,催化剂0.3-0.8重量份,填料10-20重量份,消泡剂0.3-0.8重量份,抗氧剂0.3-0.8重量份。

15. 如权利要求11所述的聚氨酯材料的制备方法,其中催化剂是二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡中的一种或两种以上混合物。

16. 如权利要求11-15所述的聚氨酯材料的制备方法制备得到的聚氨酯材料。

一种装配式混凝土空心板桥铰缝维修用潜伏固化型聚氨酯材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于公路工程技术领域,具体涉及一种潜伏固化型单组份公路桥梁用聚氨酯材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 预制装配式空心板梁桥结构简单、受力明确、施工方便,是小跨径桥梁的首选桥型之一。然而实际工程实践中经常出现的空心板间铰缝破坏的问题,并伴随板间渗、漏水,桥面铺装纵向开裂、变形、网裂、龟裂、破碎及支座脱空等现象,几乎成为空心板梁桥的通病,随着病害的进一步发展,可能危及桥梁上部结构的使用安全。

[0003] 近年来,针对空心板通病的维修加固措施问题上,常用方法有两大类,第一类是热用沥青为主,这类材料性能较好,价格适宜。但施工需要加热,沥青加热出现废气,对环境造成污染;施工时路面需要开槽,使用起来不够便捷,影响施工效率;而且沥青类材料在使用后长期暴露在空气中,加上紫外线照射,非常容易老化,从而变硬,变脆,耐老化及耐磨性能较差影响其封缝质量,第二类是常温液体双组份灌缝胶,需要现场混合,计算配比并且触变性不好,固化速度快,对施工条件要求较高。这两类施工材料受气候影响较大,普遍存在着粘接不牢或施工精度要求高的问题。

发明内容

[0004] 本发明为解决现有技术中存在的问题,提供一种空心板铰缝维修用潜固化型聚氨酯材料及其制备方法。本发明利用双酚A与环氧氯丙烷制得双酚A型多元醇,再与异氰酸酯反应制得端异氰酸酯基聚氨酯预聚物,再加以潜伏固化剂及其他助剂制得潜伏固化型聚氨酯灌缝材料。

[0005] 本发明的液体灌缝材料具有较好的触变性,从铰缝底部注浆修补,施工简单不流淌,有较好的粘接力,优良的拉伸强度及拉伸率,可以很好的抵抗来桥面车轮的碾压以及路面伸缩带来的应力。预聚体具有较好的储藏效果,储存期大于6个月。

[0006] 本发明提供了一种制备装配式混凝土空心板桥铰缝维修潜伏固化型聚氨酯材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1),在碱性条件下将双酚A与环氧氯丙烷闭环形成双酚A型环氧树脂;

[0008] (2),将制得的双酚A型环氧树脂与多元醇反应制得双酚A型多元醇;

[0009] (3),将双酚A型多元醇降温,加入芳香族异氰酸酯和催化剂在80℃-90℃之间反应5h制得聚氨酯预聚体;

[0010] (4),将聚氨酯预聚体降温至50℃以下,加入脱水的潜伏固化剂保温搅拌 30min,停止加热并加入填料、消泡剂、抗氧剂搅拌30min之后出料,所述潜伏固化为剂LCA-3000、Incozol HP、ATL-402中的一种或两种以上混合物。

[0011] 以步骤(3)中制备100重量份的所述聚氨酯预聚体为基准,其中步骤(1)-(3)中,

各组分的添加量为：双酚A为22-42重量份，环氧氯丙烷16-22 重量份，芳香族异氰酸酯42-54重量份，乙二醇3-15重量份。

[0012] 进一步地，基于步骤(3)中所述预聚物为100重量份，所述潜伏固化剂添加量为22-41重量份，催化剂0.3-0.8重量份，填料10-20重量份，消泡剂0.3-0.8重量份，抗氧剂0.3-0.8重量份。

[0013] 优选的，所述的芳香族异氰酸酯为二苯基甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯中的一种或其组合；在更优选的实施方式中，所述芳香族异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯。

[0014] 优选的，所述的多元醇为乙二醇。

[0015] 优选的，所述的潜伏固化剂为LCA-3000、Incozol HP、ATL-402中的一种或两种以上混合物。

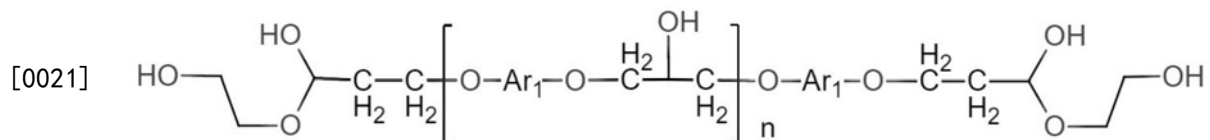
[0016] 优选的，所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡、辛酸亚锡中的一种或两种混合物。

[0017] 优选的，所述的填料为滑石粉、轻钙粉、二氧化硅、云母粉中的一种或两种以上混合物。

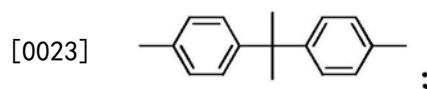
[0018] 优选的，所述的消泡剂为BYK-A500或BYK-060N。

[0019] 优选的，所述的抗氧剂为1010或1076。

[0020] 上述制备装配式混凝土空心板桥铰缝维修潜伏固化型聚氨酯材料的制备方法，步骤(2)所述双酚A型多元醇具有如下结构通式：



[0022] 其中Ar₁为：



[0024] 其中n选自0-5的整数；优选地，所述n为0-3：

[0025] 所述步骤(3)中聚氨酯预聚体，异氰酸酯基含量为9-18wt%，优选地，异氰酸酯基的含量为10-12wt%。

[0026] 本申请发现异氰酸酯含量小于9wt%会导致材料失去良好的流动性，不符合铰缝维修的施工要求。

[0027] 本发明在制备过程中使用的是二异氰酸酯和双酚A型多元醇，提供更好的粘接效果，同时合成的聚氨酯高分子树脂中有一定比例的线性链，能够提供优良的拉伸强度和拉伸率。注浆过程中，树脂具有较好的触变性，不容易流淌能够与铰缝充分接触，注浆完成后，潜伏固化剂打开，注浆材料能够与空气中的湿气以及粘接表面的氢离子发生化学反应，使其具有更好的粘接效果，潜伏固化剂的加入能够减少异氰酸酯与水反应生成二氧化碳并且解决了单组份聚氨酯树脂固化速度慢的问题，预聚体的储存期延长至6个月。

[0028] 本发明与现有技术相比具有的突出优点：

[0029] 本发明是由二异氰酸酯和双酚A型多元醇反应并固化制得的交联度较高的高分子树脂，有一定比例的线性链，有较强的粘接性能同时兼顾拉伸强度和拉伸率，能够很好的抵抗车轮碾压以及路面伸缩带来的应力。

[0030] 本发明是采用潜伏固化剂制得的单组份聚氨酯树脂,固化快,释放二氧化碳少,是一种环保高效的较缝修补材料。

[0031] 本发明的固化剂效率高,优先与水反应生成胺基,胺基再与异氰酸酯反应,减少固化过程气体释放对交联强度的影响,提高其粘接性能。

[0032] 本发明具有较好的触变性,采用注浆机注浆高效、不流淌,能够提高工效,不影响通车。

具体实施方式:

[0033] 本发明通过以下实施例进一步说明此发明,但并不受限于此。

[0034] 以下实施例,拉伸强度、断裂伸长率测试按照GB/T 2567-2008的标准进行,软化点、流动性、粘接强度测试按照JT/T 740-2009的标准进行。

[0035] 实施例1

[0036] 将34.5份双酚A加入反应釜中并加热脱水,再加入20.9份环氧氯丙烷在120℃碱性条件下反应5h,反应产物在碱性条件下闭环形成双酚A型环氧树脂预聚体。再加入9.4份乙二醇在120℃碱性条件下反应3h制得双酚A型多元醇预聚体。降温至50℃后,将43.5份TDI及0.5份催化剂T-12加入到反应釜中,并在90℃下反应5h,制得的预聚体降温至50℃以下。取样滴定测得异氰酸酯含量为:11.4wt%。加入脱水的37.8份潜伏固化剂ATL-402保温搅拌30min,再加入14.5份滑石粉,0.5份消泡剂BYK-060N,0.5份抗氧剂1010。搅拌30min后出料,制得潜伏固化型聚氨酯灌缝材料。

[0037] 实施例2

[0038] 将29.1份双酚A加入反应釜中并加热脱水,再加入21.7份环氧氯丙烷在120℃碱性条件下反应5h,反应产物在碱性条件下闭环形成双酚A型环氧树脂,再加入15.0份乙二醇在120℃碱性条件下反应3h制得双酚A型多元醇,降温至50℃后,将42.9份TDI及0.5份催化剂T-12加入到反应釜中,并在90℃下反应5h,制得的预聚体降温至50℃以下。取样滴定测得异氰酸酯含量为:17.9wt%。加入脱水的41.1份潜伏固化剂ATL-402保温搅拌30min,再加入12.5份滑石粉,0.5份消泡剂BYK-060N,0.5份抗氧剂1010。搅拌30min后出料,制得潜伏固化型聚氨酯灌缝材料。

[0039] 实施例3

[0040] 将40.2份双酚A加入反应釜中并加热脱水,再加入20.3份环氧氯丙烷在120℃碱性条件下反应5h,反应产物在碱性条件下闭环形成双酚A型环氧树脂,再加入5.5份乙二醇在120℃碱性条件下反应3h制得双酚A型多元醇,降温至50℃后,将42.1份TDI及0.5份催化剂T-12加入到反应釜中,并在90℃下反应5h,制得的预聚体降温至50℃以下。取样滴定测得异氰酸酯含量为:11.1wt%。加入脱水的36.7份潜伏固化剂ATL-402保温搅拌30min,再加入10.5份滑石粉,0.5份消泡剂BYK-060N,0.5份抗氧剂1010。搅拌30min后出料,制得潜伏固化型聚氨酯灌缝材料。

[0041] 实施例4

[0042] 将29.0份双酚A加入反应釜中并加热脱水,再加入17.6份环氧氯丙烷在120℃碱性条件下反应5h,反应产物在碱性条件下闭环形成双酚A型环氧树脂,再加入7.9份乙二醇在120℃碱性条件下反应3h制得双酚A型多元醇,降温至50℃后,将52.5份MDI-100及0.5份催

化剂T-12加入到反应釜中,并在90℃下反应5h,制得的预聚体降温至50℃以下。取样滴定测得异氰酸酯含量为:9.6wt%。加入脱水31.8份潜伏固化剂ATL-402保温搅拌30min,再加入14.5份滑石粉,0.5份消泡剂BYK-060N,0.5份抗氧剂1010。搅拌30min后出料,制得潜伏固化型聚氨酯灌缝材料。

[0043] 实施例5

[0044] 将22.5份双酚A加入反应釜中并加热脱水,再加入18.2份环氧氯丙烷在120℃碱性条件下反应5h,反应产物在碱性条件下闭环形成双酚A型环氧树脂,再加入12.2份乙二醇在120℃碱性条件下反应3h制得双酚A型多元醇,降温至50℃后,将52.9份MDI-100及0.5份催化剂T-12加入到反应釜中,并在90℃下反应5h,制得的预聚体降温至50℃以下。取样滴定测得异氰酸酯含量为:14.9wt%。加入脱水的32.9份潜伏固化剂ATL-402保温搅拌30min,再加入12.5份滑石粉,0.5份消泡剂BYK-060N,0.5份抗氧剂1010。搅拌30min后出料,制得潜伏固化型聚氨酯灌缝材料。

[0045] 实施例6

[0046] 将34.5份双酚A加入反应釜中并加热脱水,再加入20.9份环氧氯丙烷在120℃碱性条件下反应5h,反应产物在碱性条件下闭环形成双酚A型环氧树脂,再加入9.4份乙二醇在120℃碱性条件下反应3h制得双酚A型多元醇,降温至50℃后,将43.5份TDI及0.5份催化剂T-12加入到反应釜中,并在90℃下反应5h,制得的预聚体降温至50℃以下。取样滴定测得异氰酸酯含量为:11.4wt%。加入脱水的33.3份潜伏固化剂Incozol HP保温搅拌30min,再加入14.5份滑石粉,0.5份消泡剂BYK-060N,0.5份抗氧剂1010。搅拌30min后出料,制得潜伏固化型聚氨酯灌缝材料。

[0047] 实施例7

[0048] 将34.5份双酚A加入反应釜中并加热脱水,再加入20.9份环氧氯丙烷在120℃碱性条件下反应5h,反应产物在碱性条件下闭环形成双酚A型环氧树脂,再加入9.4份乙二醇在120℃碱性条件下反应3h制得双酚A型多元醇,降温至50℃后,将43.5份TDI及0.5份催化剂T-12加入到反应釜中,并在90℃下反应5h,制得的预聚体降温至50℃以下。取样滴定测得异氰酸酯含量为:11.4wt%。加入脱水的28.1份潜伏固化剂LCA-3000保温搅拌30min,再加入12.5份滑石粉,0.5份消泡剂BYK-060N,0.5份抗氧剂1010。搅拌30min后出料,制得潜伏固化型聚氨酯灌缝材料。

[0049] 对比例1

[0050] 将38.6份双酚A加入反应釜中并加热脱水,再加入20.8份环氧氯丙烷在120℃碱性条件下反应5h,反应产物在碱性条件下闭环形成双酚A型环氧树脂,再加入7.0份乙二醇在120℃碱性条件下反应3h制得双酚A型多元醇,降温至50℃后,将42.8份HDI及0.5份催化剂T-12加入到反应釜中,并在90℃下反应5h,制得的预聚体降温至50℃以下。取样滴定测得异氰酸酯含量为:11.4wt%。加入脱水的37.7份潜伏固化剂ATL-402保温搅拌30min,再加入14.5份滑石粉,0.5份消泡剂BYK-060N,0.5份抗氧剂1010。搅拌30min后出料,制得潜伏固化型聚氨酯灌缝材料。

[0051] 对比例2

[0052] 将29.1份双酚A加入反应釜中并加热脱水,再加入21.7份环氧氯丙烷在120℃碱性条件下反应5h,反应产物在碱性条件下闭环形成双酚A型环氧树脂,再加入15.0份乙二醇在

120℃碱性条件下反应3h制得双酚A型多元醇,降温至50℃后,将42.9份TDI及0.5份催化剂T-12加入到反应釜中,并在90℃下反应5h,制得的预聚体降温至50℃以下。取样滴定测得异氰酸酯含量为:17.9wt%。加入脱水的42份潜伏固化剂ATL-403保温搅拌30min,再加入14.5份滑石粉,0.5份消泡剂BYK-060N,0.5份抗氧剂1010。搅拌30min后出料,制得潜伏固化型聚氨酯灌缝材料。

[0053] 对比例3

[0054] 将38.0份双酚A加入反应釜中并加热脱水,再加入16.7份环氧氯丙烷在120℃碱性条件下反应5h,反应产物在碱性条件下闭环形成双酚A型环氧树脂,再加入1.9份乙二醇在120℃碱性条件下反应3h制得双酚A型多元醇,降温至50℃后,将50.0份MDI及0.5份催化剂T-12加入到反应釜中,并在90℃下反应5h,制得的预聚体降温至50℃以下。取样滴定测得异氰酸酯含量为:5.3wt%。加入脱水的17.7份潜伏固化剂ATL-402保温搅拌30min,再加入14.5份滑石粉,0.5份消泡剂BYK-060N,0.5份抗氧剂1010。搅拌30min后出料,制得潜伏固化型聚氨酯灌缝材料。

[0055] 对比例3制备的聚氨酯体系粘度过大,不适应混凝土较缝修补材料。

[0056] 表1实施例1-7,对比例1-2,制备得到的聚氨酯固化后力学性能

性能 实例	拉伸 强度 /MPa	断裂 伸长 率/%	软化 点 /℃	流动 值/mm	粘接强 度(混凝 土)/MPa	粘接强 度(钢) /MPa	硬度 (shor e A)
实例 1	4.3	315	82	3.7	15.3	3.5	72
[0057] 实例 2	5.1	355	85	4.8	16.7	4.3	69
实例 3	6.2	392	86	3.1	18.2	4.9	66
实例 4	4.4	309	82	3.5	15.5	3.8	75
实例 5	6.5	451	86	4.2	19.5	5.1	71
实例 6	5.3	359	85	3.6	16.3	4.0	78
实例 7	5.9	410	88	3.8	19.7	5.1	65
[0058] 对比 例 1	3.8	395	74	5.0	12.7	2.3	60
对比 例 2	4.4	302	85	5.0	13.1	2.5	55