



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104640892 B

(45)授权公告日 2017.07.25

(21)申请号 201380038054.0

(22)申请日 2013.06.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104640892 A

(43)申请公布日 2015.05.20

(30)优先权数据
12176644.8 2012.07.17 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.01.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/062597 2013.06.18

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/012728 EN 2014.01.23

(73)专利权人 亨茨曼国际有限公司
地址 美国犹他州

(72)发明人 C.埃斯北林 H.维贝克
H.G.G.为贝克

(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 杨思捷

(51)Int.Cl.
C08G 18/00(2006.01)
C08G 18/08(2006.01)
C08G 18/09(2006.01)
C08G 18/48(2006.01)
C08G 18/79(2006.01)
C08K 5/21(2006.01)
C08G 18/54(2006.01)

(56)对比文件
US 5223551 A,1993.06.29,说明书第2栏第22行-第4栏第20行,第5栏第42-50行,表1-表2.

US 3489696 A,1970.01.13,说明书第2栏第27行-第3栏第72行,第6栏第8行,第10栏第10-16行.

审查员 李蔚慰

权利要求书2页 说明书18页 附图4页

(54)发明名称

含聚异氰脲酸酯的中间体材料

(57)摘要

公开了一种稳定的部分固化的多异氰酸酯组合物,其包含聚异氰脲酸酯(包含聚异氰脲酸酯的中间体材料)并且其是可进一步固化的。此外,公开了用于制备该(部分固化的)含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法和用于进一步固化所述部分固化的聚异氰脲酸酯组合物的方法。还公开了由部分固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料制备的或可由其获得的含聚异氰脲酸酯材料,和用于进一步固化部分固化的含聚异氰脲酸酯的组合物(中间体材料)的方法。

1. 用于制备稳定的并可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法,所述材料包含游离异氰酸酯NCO基团,具有5-30重量%的NCO值,并且其中当保持在室温和环境压力下持续最少5小时时,所述聚异氰脲酸酯化合物的以NCO值变化计算的最终浓度从其初始值不改变多于10%,该方法包括至少如下步骤:

- 提供多异氰酸酯组合物,然后

- 将包含具有结构-CO-NH₂的基团的化合物合并并混合至所述多异氰酸酯组合物,并且随后或同时

- 以使包含具有结构-CO-NH₂的基团的化合物的当量数相对于三聚催化剂的当量数低于4并高于0.75的量,将三聚催化剂化合物合并并混合至所述多异氰酸酯组合物,然后

- 使所述组合物反应产生低于90°C的升高后的温度,然后

- 任选地冷却所述组合物。

2. 根据权利要求1的方法,其中所述材料具有15-25重量%的NCO值。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述包含具有结构-CO-NH₂的基团的化合物的当量数相对于三聚催化剂的当量数在1至3范围内。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述包含具有结构-CO-NH₂的基团的化合物的当量数相对于三聚催化剂的当量数在1至2范围内。

5. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中使所述组合物反应的步骤产生低于90°C的升高后的温度并自然地冷却至室温。

6. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述多异氰酸酯组合物还包含一元醇或多元醇组合物。

7. 根据权利要求6的方法,其中所述一元醇或多元醇组合物包含聚酯和/或聚醚多元醇。

8. 根据权利要求7的方法,其中所述聚酯和/或聚醚多元醇的平均分子量为32-6000并且平均标称官能度为1-8。

9. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述多异氰酸酯组合物中的多异氰酸酯化合物选自甲苯二异氰酸酯、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。

10. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述三聚催化剂化合物选自一种或多种有机盐。

11. 根据权利要求10的方法,其中所述有机盐选自碱金属、碱土金属和/或季铵有机盐。

12. 根据权利要求10的方法,其中所述有机盐选自羧酸盐和/或醇盐。

13. 根据权利要求10的方法,其中所述有机盐选自乙酸钾、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,和它们的混合物。

14. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述三聚催化剂化合物选自包含LiCl和环氧树脂的组合物,条件是LiCl的当量数相对于环氧基当量数为1:2至1:80。

15. 根据权利要求14的方法,其中所述LiCl的当量数相对于环氧基当量数为1:2至1:40。

16. 根据权利要求14的方法,其中所述LiCl的当量数相对于环氧基当量数为1:4至1:30。

17. 根据权利要求14的方法,其进一步包括在使含有包含具有结构-CO-NH₂的基团的化合物的多异氰酸酯组合物以使在所述多异氰酸酯组合物中具有-CO-NH₂基团的化合物的当量数小于或等于环氧基当量数的量与所述三聚催化剂化合物反应的步骤之前或之后另外添加环氧树脂至所述多异氰酸酯组合物的步骤。

18. 通过根据权利要求1-17任一项的方法获得的稳定的并可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料。

19. 根据权利要求18的可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料,其还包含添加剂和/或待粘结材料。

20. 用于进一步固化根据权利要求18或19的和使用根据权利要求1-17任一项的方法获得的含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法,其中所述组合物包含环氧树脂,所述方法包括在至少90℃的升高后的温度下加热所述含聚异氰脲酸酯的中间体材料持续至少几分钟并最多2小时的步骤。

21. 用于进一步固化根据权利要求18或19的和使用根据权利要求1-17任一项的方法获得的含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法,所述方法包括在至少90℃的升高后的温度下加热所述组合物的步骤,以及在该加热步骤之前的如下步骤:

- 另外添加选自一种或多种如权利要求1-17任一项中所述的三聚催化剂化合物的三聚催化剂化合物至含聚异氰脲酸酯的中间体材料。

22. 用于进一步固化根据权利要求18或19的和使用根据权利要求1-17任一项的方法获得的含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法,所述方法包括在至少90℃的升高后的温度下加热所述组合物的步骤,以及在该加热之前的如下步骤:添加并混合添加剂和/或一种或多种待粘结材料至含聚异氰脲酸酯的中间体材料,然后进行将三聚催化剂化合物合并并混合至所述多异氰酸酯组合物的步骤。

23. 根据权利要求20-21任一项的方法,其进一步包括后固化步骤。

24. 根据权利要求22的方法,其进一步包括后固化步骤。

含聚异氰脲酸酯的中间体材料

发明领域

[0001] 本发明涉及包含聚异氰脲酸酯并且可进一步固化的稳定的部分固化的多异氰酸酯组合物(称为含聚异氰脲酸酯的中间体材料)。

[0002] 本发明进一步涉及制备(部分固化的)含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法,并涉及用于进一步固化部分固化的聚异氰脲酸酯组合物的方法,其中使用根据本发明的三聚催化剂组合物。

[0003] 本发明进一步涉及由此类部分固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料制成的或可由其获得的含聚异氰脲酸酯的材料,并涉及用于进一步固化所述部分固化的含聚异氰脲酸酯的组合物(中间体材料)的方法。

[0004] 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,该用途使该组合物能够产生从多异氰酸酯组合物起始的“稳定的”和“部分固化的”含聚异氰脲酸酯的中间体材料。

[0005] 发明背景

[0006] W02010023060公开了可固化组合物和用于通过使包含多元醇、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合并而形成聚异氰脲酸酯的方法。所述三聚催化剂选自碱金属羧酸盐、季铵羧酸盐和其混合物,所述羧酸盐具有1-12个碳原子。

[0007] 在US 3970600中,已经公开了含有酰胺和/或酰基脲基团的异氰脲酸酯-多异氰酸酯的稳定溶液。它们避免了包含异氰脲酸酯基团的多异氰酸酯中细或粗结晶固体的沉积。首先,使多异氰酸酯与多元羧酸反应以制备具有酰胺和/或一取代的一酰基脲基团的多异氰酸酯。然后,使该多异氰酸酯三聚形成异氰脲酸酯-多异氰酸酯,并且该转化通过添加酸而停止。

[0008] 在JP 2-110123中,一旦已经获得合意的转化度,使用催化剂和去活剂将脂族二异氰酸酯三聚制备具有异氰脲酸酯的多异氰酸酯(换句话说,使用所述去活剂作为终止剂以停止所述三聚反应)。所述去活剂具有结构-CO-NH₂或-SO-NH₂并可以为脲、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。随后,如果使用的话,去除去活催化剂、过量的二异氰酸酯和溶剂。通过使用该去活剂,含有聚异氰脲酸酯结构的多异氰酸酯显示出较低的变色度。JP 2-110123没有公开其他可固化的含有聚异氰脲酸酯的材料。

[0009] EP0435060公开了通过借助于添加包含至少一种烷基化磺酸烷基酯的稳定组分使多异氰酸酯与含有至少两个环氧基团的有机化合物以对应于约1.2:1至约500:1的异氰酸酯基与环氧基的当量比的量并使用叔胺作为催化剂反应直到获得具有最高65%的异氰酸酯基转化率的中间体产物而制备的液体流延组合物(liquid casting composition)。由于该反应没有自动停止,因此一旦实现最高65%的异氰酸酯基团的转化率则必须添加稳定剂,从而停止使该方法非常难于提前控制(stear)的反应。可以通过随后添加选自有机磷酸的烷基化酯或酸性酯的叔胺和/或季铵盐的可加热活化的催化剂和/或添加硼三卤化物与叔胺的络合物获得其他反应。

[0010] US2004/0176562公开了用于制备稳定的、低气味的含单体的异佛尔酮二异氰酸酯

(IPDI)的聚异氰脲酸酯。该方法涉及在羟烷基季铵化合物存在下三聚然后进行在100-160℃下的催化剂热失活。

[0011] WO 2008/068198和US 2010/0022707公开了使用催化剂制备低聚多异氰酸酯的方法,其中使用去活剂,一旦已经获得期望的转化率,然后去除尚未转化的多异氰酸酯。所述去活剂可以选自脲和含脲化合物等。

[0012] EP 585835公开了通过在三聚催化剂存在下部分环化二异氰酸酯,当实现期望的转化率时使三聚催化剂去活,并随后使所得的含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掉单体二异氰酸酯而制备含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。

[0013] 涉及使用不同方法停止三聚的部分三聚的多异氰酸酯组合物的其他公开为EP 447093, US 4284730, US 4537961, US 4697014, US 4743627, US 5124370, US 5221743和US 7553963。这些公开都没有披露本发明或指向其方向。

[0014] 在US 7071353中,公开了异氰酸酯和羧酸的反应产物。首先形成酰胺,然后通过与其他异氰酸酯基团反应形成酰基脲。

[0015] 已经在US 6127308中公开了热活化的PIR催化。

[0016] 在US 5817732中已经公开了脲和酰胺作为阻断剂。

[0017] US 4302351公开了含异氰脲酸酯和酸式氢的阻断剂。

[0018] 发明概述

[0019] 根据本发明的第一方面,公开了稳定的并可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料。

[0020] 根据本发明的可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料包含游离异氰酸酯(NCO)基团,具有5-30重量%的NCO值,更优选15-25重量%的NCO基团,并具有保持在室温(约20℃)和环境压力下至少几小时,更优选最少5小时,最优选多于24小时时从其初始值不改变多于10%(作为NCO值变化计算)的聚异氰脲酸酯化合物的最终浓度。

[0021] 根据本发明的第一方面的可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料具有如下优点:可以将添加剂添加至含聚异氰脲酸酯的中间体材料,如填料、纤维…。结果,可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料可以还包含添加剂和/或待粘结材料,如木片,木屑,木鳞片,木板;纸和纸板,两者均切碎或分层;砂,蛭石,粘土,水泥和其他硅酸盐;磨碎橡胶,磨碎热塑性材料,磨碎热固性材料;任何材料如纸板、铝、木和塑料的蜂窝;金属颗粒和板;颗粒形式或层状软木;天然纤维,如亚麻、大麻和剑麻纤维;合成纤维,如聚酰胺、聚烯烃、聚芳酰胺、聚酯和碳纤维;矿物纤维,如玻璃纤维和岩棉纤维;矿物填料如BaSO₄和CaCO₃;纳米颗粒,如粘土,无机氧化物和碳;玻璃珠,毛玻璃,空心玻璃珠;膨胀或可膨胀珠;未处理或经处理的废料,如碾碎的、斩碎的、压碎的或磨碎的废料和特别是飞灰;机织和非织造织物;和这些材料的两种或更多种的组合。

[0022] 根据本发明的可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料具有进一步的优点:其为一种如下的材料:其中可以有意地停止(中断)形成聚异氰脲酸酯(PIR反应)以实现期望程度的多异氰酸酯转化成聚异氰脲酸酯的转化率,并因此有意地控制性固化(under-cure)多异氰酸酯材料。仍包含游离NCO基团的现有技术的含聚异氰脲酸酯的材料还可以进一步固化,但然后仅在非常高的温度下(大部分称为“后固化”),在该发明的范围内,进一步

的固化是指在大约125℃的相对低的温度下进行。根据本发明的进一步固化总是在低于250℃的温度下实现。

[0023] 根据本发明的第二方面，公开了用于制备根据本发明的第一方面的稳定的可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法。

[0024] 用于制备稳定的可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法包括至少如下步骤：

[0025] - 提供多异氰酸酯组合物，然后

[0026] - 将包含具有结构-CO-NH₂的基团的化合物合并并混合至所述多异氰酸酯组合物，随后或同时

[0027] - 以一定量将三聚催化剂化合物合并并混合至所述多异氰酸酯组合物从而使包含具有结构-CO-NH₂的基团的化合物的当量数相对于三聚催化剂当量数低于4并高于0.75，优选为1至3，更优选1.2至2，最优选1最高至1.5，然后

[0028] - 使该组合物反应，然后

[0029] - 任选冷却该组合物。

[0030] 根据一个实施方案，使所述组合物反应的步骤产生低于90℃的升高后的温度，并自然冷却至室温。

[0031] 根据一个实施方案，所述多异氰酸酯组合物还包含一元醇或多元醇组合物，其优选包含平均分子量优选为32-6000且平均标称官能度优选为1-8的聚酯和/或聚醚多元醇。

[0032] 根据一种实施方案，在所述多异氰酸酯组合物中的多异氰酸酯化合物选自甲苯二异氰酸酯、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。

[0033] 根据一个实施方案，所述三聚催化剂化合物选自一种或多种有机盐，所述有机盐优选选自碱金属、碱土金属和/或季铵有机盐，更优选选自羧酸盐和/或醇盐如乙酸钾、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。

[0034] 根据一个实施方案，所述三聚催化剂化合物选自含有LiCl和环氧树脂的组合物，条件是LiCl当量数相对于环氧基当量数为1:2至1:80，更优选1:2至1:40，甚至更优选1:4至1:30。

[0035] 根据一个实施方案，用于形成稳定的并可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法进一步包括在以一定量使包含具有含结构-CO-NH₂的基团的化合物的多异氰酸酯组合物与所述三聚催化剂化合物反应从而使所述多异氰酸酯组合物中具有-CO-NH₂基团的化合物的当量数小于或等于环氧基当量数的步骤之前或之后(另外)添加环氧树脂至所述多异氰酸酯组合物的步骤。

[0036] 根据本发明的第三方面，公开了用于进一步固化可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法，以及在进一步固化之后获得的所述含聚异氰脲酸酯的材料。

[0037] 在环氧树脂存在下进行用于进一步固化根据本发明的含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法或使用根据本发明的第二方面的方法获得的含聚异氰脲酸酯的中间体材料。所述环氧树脂可以在部分固化多异氰酸酯组合物方法之前或之后添加。

[0038] 用于进一步固化含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法包括在至少90℃，优选至少100℃，更优选至少120℃，最优选等于或至少125℃的升高后的温度下加热所述包含环氧树

脂的含聚异氰脲酸酯的中间体材料持续至少几分钟并最长达2小时的步骤。

[0039] 根据本发明的第三方面的一个实施方案,用于进一步固化含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法还包括在至少90℃的升高后的温度下加热所述组合物的步骤之前的如下步骤:另外添加三聚催化剂至含聚异氰脲酸酯的中间体材料。

[0040] 根据本发明的第三方面的一个实施方案,用于进一步固化含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法还包括在至少90℃的升高后的温度下加热所述组合物的步骤之前的如下步骤:添加并混合添加剂和/或一种或多种待粘结材料至含聚异氰脲酸酯的中间体材料,所述添加剂和/或一种或多种待粘结材料如木片,木屑,木鳞片,木板;纸和纸板,两者均切碎或分层;砂,蛭石,粘土,水泥和其他硅酸盐;磨碎橡胶,磨碎热塑性材料,磨碎热固性材料;任何材料如纸板、铝、木和塑料的蜂窝;金属颗粒和板;颗粒形式或层状软木;天然纤维,如亚麻、大麻和剑麻纤维;合成纤维,如聚酰胺、聚烯烃、聚芳酰胺、聚酯和碳纤维;矿物纤维,如玻璃纤维和岩棉纤维;矿物填料如BaSO₄和CaCO₃;纳米颗粒,如粘土,无机氧化物和碳;玻璃珠,毛玻璃,空心玻璃珠;膨胀或可膨胀珠;未处理或经处理的废料,如碾碎的、斩碎的、压碎的或磨碎的废料和特别是飞灰;机织和非织造织物;和两种或更多种这些材料的组合。

[0041] 根据本发明的第三方面的一个实施方案,用于进一步固化含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法进一步包括另一附加的后固化步骤。

[0042] 还公开了通过上述方法可获得的含聚异氰脲酸酯的材料。

[0043] 独立和从属权利要求提出本发明的特定的和优选的特征。来自从属权利要求的特征可以酌情与独立权利要求或其他从属权利要求的特征组合。

[0044] 从详细描述并结合示例本发明的原理的附加实施例可以容易地看出本发明的上述和其他特性、特征和优点。

[0045] 定义和术语

[0046] 在本发明的上下文中,以下术语具有以下含义:

[0047] 1) 异氰酸酯指数或NCO指数或指数:

[0048] 在制剂中存在的NCO-基团相对于异氰酸酯活泼氢原子的比例以百分比给出:

[0049]
$$\frac{[\text{NCO}]}{[\text{活泼氢}]} \times 100 \quad (\%)$$

[0050] [活泼氢]

[0051] 换句话说,NCO-指数表达在制剂中实际使用的异氰酸酯相对于与制剂中使用的量的异氰酸酯活泼氢反应的理论上需要的量的异氰酸酯的百分比。

[0052] 使用基于滴定的测量方法测量实施例中所示的NCO值。所述异氰酸酯与过量的二正丁基胺反应以形成脲。然后,用标准硝酸滴定未反应的胺至溴甲酚绿指示剂的颜色变化或至电位计终点。百分比NCO或NCO-值定义为存在于产物中的NCO-基团的重量百分比。

[0053] 此外,应该观察到从制备涉及异氰酸酯成分和异氰酸酯反应性成分的材料的角度考虑本文中所使用的异氰酸酯指数。在准备步骤中用于制备改性多异氰酸酯(包括在本领域中称为预聚物的此类异氰酸酯衍生物)所消耗的任何异氰酸酯基团或预备步骤中消耗的任何活泼氢(例如与异氰酸酯反应以制备改性的多元醇或多胺)不被考虑到计算异氰酸酯指数中。仅考虑在实际聚合阶段存在游离异氰酸酯基团和游离异氰酸酯活泼氢(包括那些水,如果使用的话)。

[0054] 2) 出于计算异氰酸酯指数的目的,本文使用的表达“异氰酸酯活泼氢原子”是指计算存在于反应性组合物中的羟基和胺基团中的活泼氢原子的总数;这意味着出于计算实际聚合方法中的异氰酸酯指数的目的,一个羟基被认为包含一个活泼氢,一个伯胺基团被认为包含一个活泼氢,一个水分子被认为包含两个活泼氢。

[0055] 3) 反应体系:其中多异氰酸酯保持在一个或多个容器中的组分的组合与异氰酸酯反应性组分分离。

[0056] 4) 在本文中的术语“平均标称羟基官能度”(或简称“官能度”)用于表示多元醇或多元醇组合物的数均官能度(每分子的羟基数),假设这是在它们的制备中使用的一种或多种引发剂的数均官能度(每分子的活泼氢原子数),不过实际上由于一些端部不饱和其通常或多或少较少。

[0057] 5) 除非另外指出,否则词语“平均”是指数均。

[0058] 6) “液体”是指具有根据ASTM D445-11a在20°C下测量的低于10 Pa.s的粘度。

[0059] 7) 根据本发明的(稳定的)催化剂组合物为包含至少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-NH₂的酰胺基团的化合物的组合物。当保持在室温(约20°C)和环境压力下至少几个月时所述催化剂组合物中的各个化合物的最终浓度从其初始浓度不变化多于10%。在三聚催化剂为LiCl基催化剂的情况下,则LiCl总是与环氧树脂组合(称为“LiCl/环氧”催化剂)使用,从而LiCl当量数相对于环氧基的当量数为1:2至1:80,更优选1:2至1:40,甚至更优选1:4至1:30。

[0060] 8) 根据本发明的“(稳定的)可进一步固化的含多异氰酸酯的中间体组合物”或“含异氰脲酸酯的中间体材料”为含聚异氰脲酸酯的材料,其能够进一步固化,并通过特定量的根据本发明的所述(三聚)催化剂组合物、多异氰酸酯组合物和任选的环氧树脂反应持续某一段时间从而达到最高80°C 但当然低于90°C 而获得,从而获得还包含游离异氰酸酯(NCO)基团的部分固化的含聚异氰脲酸酯的材料,其具有5-30重量%的NCO值,更优选15至25%的NCO值,并且其中当保持在室温(约20°C)和环境压力下持续至少几小时最高几天并甚至最多几周,优选1小时,更优选最少5小时,最优选多于24小时时所述聚异氰脲酸酯化合物的最终浓度从其初始值变化不多于10% (作为NCO值的变化计算)。

[0061] 9) 根据本发明的“进一步固化的含聚异氰脲酸酯的材料”为通过将根据本发明的可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料加热至至少90°C,优选至少100°C,更优选至少120°C,最优选至少125°C持续至少几分钟从而剩余的游离异氰酸酯基反应形成含聚异氰脲酸酯的化合物获得的含聚异氰脲酸酯的材料。相比于含聚异氰脲酸酯的中间体材料,所述进一步固化的含聚异氰脲酸酯的材料具有增加的异氰酸酯转化率和较少或者几乎没有残留游离反应性异氰酸酯基团。

[0062] 10) 本文中使用的储存期(shelf-life)是指当储存在环境条件(室温和环境压力)下时,化合物或在液体中包含化合物的组合物(例如根据本发明的三聚催化剂组合物)的稳定性,并且计算为所述化合物或组合物保持足够低的粘度以在给定的过程中使用并保持适合其预期用途的时间段。

[0063] 11) 本文中使用的活化期(Pot-life)是指当储存在环境条件(室温和环境压力)下时液体反应性组合物(例如根据本发明的可固化组合物)的稳定性,并计算为在与反应引发剂混合和/或经历反应引发条件(如经历升高的温度)之后反应性组合物保持适合其预期

过程的时间段。

[0064] 12) 本文中所使用的三聚催化剂是指能够催化(促进)异氰脲酸酯基团从多异氰酸酯形成的催化剂。

[0065] 13) 选自包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的化合物也可以在本发明中称为“引发剂”。

[0066] 14) 包含根据本发明的至少一种三聚催化剂化合物和至少一种选自包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的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”。

[0067] 详述

[0068] 根据本发明的第一方面,公开了稳定的并可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料。

[0069] 根据本发明的可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料包含游离异氰酸酯(NCO)基团,具有5-30重量%的NCO值,更优选15-25重量%的NCO值,并具有当保持在室温(约20°C)和环境压力下至少几小时,更优选最少5小时,最优选多于24小时时从其初始值不改变多于10%的聚异氰脲酸酯化合物的最终浓度。优选地,所述可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料包含具有含结构-CO-NH₂的基团的化合物和三聚催化剂化合物。

[0070] 根据本发明的第二方面,公开了使用三聚催化剂组合物制备根据本发明第一方面的稳定的可进一步固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法。

[0071] 所述三聚催化剂组合物是包含三聚催化剂和含有具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的稳定组合物。所述稳定的三聚催化剂组合物在20°C和环境压力下具有至少几个月和更长的长储存期。

[0072] 令人惊讶地,我们已经发现可以中断(停止)在多异氰酸酯组合物中多异氰酸酯三聚催化剂的催化活性。为了实现所述中断,可以使用现有技术中可获得的从多异氰酸酯和包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物起始的适合形成含聚异氰脲酸酯的材料任何三聚催化剂。此类催化剂的实例为金属或季铵羧酸盐和醇盐、叔胺衍生物、LiCl和环氧树脂组合(LiCl/环氧催化剂), …。

[0073] 令人惊奇地,我们已经还发现可以中断和再活化在多异氰酸酯组合物中多异氰酸酯三聚催化剂的催化活性。所述三聚催化剂优选选自有机盐、优选选自碱金属、碱土金属和/或季铵有机盐。更优选地,所述有机盐选自羧酸盐或醇盐和其混合物,所述羧酸盐/醇盐优选具有1-12个碳原子和其混合物。优选的实例为羧酸钠、羧酸钾、醇钠和醇钾。或者,可以通过使用LiCl/环氧催化剂中断和再活化在多异氰酸酯组合物中多异氰酸酯三聚催化剂的催化活性,其中LiCl当量数相对于环氧基当量数为1:2至1:80,更优选1:2至1:40,甚至更优选1:4至1:30。

[0074] 通过添加三聚催化剂和选自包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的化合物至所述多异氰酸酯组合物从而使包含酰胺基团的化合物相对于所述催化剂的比例对应于预定比例并随后对所述多异氰酸酯组合物施以预定的加热步骤而实现所述多异氰酸酯三聚催化剂的催化活性的中断和/或再活化。

[0075] 添加根据本发明的催化剂组合物至多异氰酸酯(组合物)和随后使该组合物与任选的至少一种环氧树脂反应,引起升高的温度(低于90°C)。取决于所述组合物的不同组分

之间的比例和处理条件,将或多或少地达到升高的温度(低于90°C)。该反应将在某个点停止并冷却至室温(自然地,靠自身),从而获得稳定的部分固化的多异氰酸酯组合物或含聚异氰脲酸酯的中间体材料。可以实现约80°C的升高后的温度,而不添加额外的热量,因为含聚异氰脲酸酯的材料形成是放热的。

[0076] 此类三聚反应的中断导致部分固化的多异氰酸酯材料,或换句话说导致当根据在生产最终固化产品之前需要某一粘度的方法制备产品时形成可能特别合意的含聚异氰脲酸酯的中间体材料。在所有这些方法中,期望单组分的组合物作为起始原料,其具有某一程度的粘度并且其显示出在环境条件下在给定的时间段内不反应或几乎不反应从而使此类组合物在这样的方法中得到处理。

[0077] 令人惊讶地,我们发现通过使用具有三聚催化剂相对于包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的特定比例的三聚催化剂组合物可以使(部分固化的)含聚异氰脲酸酯的中间体材料的活化期最高达几天和更长,而随后没有负面影响所述部分固化的多异氰酸酯组合物或聚异氰脲酸酯中间体材料的最终固化。

[0078] 所述催化剂组合物包含选自包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的化合物,这意味着包含-CO-NH-CO-基团的化合物和更具体地包含具有结构-CO-NH-CO-NH-的酰基脲基团的化合物作为多异氰酸酯化合物和包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物在添加至多异氰酸酯组合物的反应产物形成。

[0079] 为了使所述三聚反应中断,添加至多异氰酸酯组合物的选自包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的化合物的当量数小于添加至多异氰酸酯组合物的三聚催化剂的当量数的四倍并高于三聚催化剂当量数的0.75倍。优选地,选自包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的化合物的当量数与三聚催化剂当量数的比例为1至3,更优选1.2至2,从而形成根据本发明的“稳定的”含聚异氰脲酸酯的中间体材料。最优选地,包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的当量数相对于三聚催化剂当量数为1至1.5。包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的当量数相对于三聚催化剂当量数的比例可以为1或接近1。

[0080] 在所有情况下,在所述多异氰酸酯组合物中包含-CO-NH-CO-基团的化合物的最终浓度是使得-CO-NH-CO-基团相对于异氰酸酯基团数的比例为最多1,优选最多0.01,更优选最多0.0015。

[0081] 根据本发明第一方面的一个优选实施方案,所述三聚催化剂选自有机盐,优选选自碱金属、碱土金属和/或季铵有机盐。更优选地,所述有机盐选自羧酸盐或醇盐和其混合物,所述羧酸根/醇根优选具有1-12个碳原子和其混合物。优选的实例为羧酸钾、羧酸钠、烷醇钾和烷醇钠。具有环结构的羧酸盐/醇盐如苯甲酸钠或苯甲酸钾也是合适的三聚催化剂。最优选的实例为乙酸钾、己酸钾、乙基己酸钾、辛酸钾、乳酸钾、N-羟丙基三甲基辛酸铵、N-羟丙基三甲基甲酸铵和其混合物。合适的催化剂是可商购的;实例为来自Huntsman的Catalyst LB或来自Air Products的Dabco K2097(包含乙酸钾),和Dabco K15(包含辛酸钾)。或者,所述三聚催化剂选自LiCl/环氧催化剂,条件是LiCl当量数相对于环氧基当量数为1:2至1:80,更优选1:2至1:40,甚至更优选1:4至1:30。

[0082] 包含所述酰胺的化合物优选选自根据式NH₂-CO-R₆的化合物,其中R₆为1) 氢(-H), 2) -NR₈R₉, 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) -R₁₀-CO-NH₂, 其中R₈和R₉各自独立地选自氢、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,其中R₁₀为具有最多8个碳原子的二价烃基。也可以使用这些酰胺的混合物。优选地,此类酰胺具有至多499的分子量。

[0083] 在这些酰胺中的烃基可以为直链或支链的、饱和或不饱和的并且为环状或非环的;它们可以为脂族、芳族或芳脂族。

[0084] 更优选的酰胺为如下的那些:其中R₆为1) -NR₈R₉, 2) 具有1-10个碳原子并任选包含1-3个羟基和/或醚基的烷基, 3) 苯基或 4) 甲苯基,其中R₈和R₉彼此独立地选自氢、羟基、苯基、甲苯基和具有1-6个碳原子和任选包含羟基和/或醚基的烷基。此类更优选的化合物的混合物也是优选的。

[0085] 非常有用的酰胺(NH₂-CO-R₆)的实例为如下的那些:

[0086]

R ₆	名称
-NH ₂	脲 (尿素)
-NHOH	羟基脲 (羟基尿素)
-NH(CH ₃)	N-甲基脲 (N-甲基尿素)
-N(CH ₃) ₂	1,1 - 二甲基脲 (1,1 - 二甲基尿素)
-N(C ₂ H ₅) ₂	1,1 - 二乙基脲 (1,1 - 二乙基尿素)
-NH-C ₆ H ₅	苯基脲 (苯基尿素)
-NH-C ₆ H ₄ -CH ₃	甲苯基脲 (甲苯基尿素)
-H	甲酰胺
-CH ₃	乙酰胺
-C ₂ H ₅	丙酰胺
-OC ₂ H ₅	氨基甲酸乙酯
-OC ₄ H ₉	氨基甲酸丁酯
-OC ₆ H ₅	氨基甲酸苯酯
-OCH ₂ -CH ₂ OH	氨基甲酸羟乙基酯
-OCH(CH ₃)-CH ₂ OH	氨基甲酸羟丙基酯
-CH(CH ₃)-OH	乳酰胺
-C ₆ H ₅	苯甲酰胺
	烟酰胺

[0087] 最优选地,使用脲(尿素)。值得注意的是在计算甲酰胺的当量数中,脲(尿素)被视为含有2个酰胺基团。

[0088] 根据一个实施方案,添加所述三聚催化剂并混合至选自包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的引发剂化合物以形成稳定的三聚催化剂组合物。在混合所述三聚催化剂之前,可以方便的是首先溶解所述三聚催化剂和/或包含酰胺基团的化合物在溶剂中如在有机溶剂如醇例如甲醇或乙醇中。随后,如果需要的话,可以脱除所述溶剂。在环境条件下或在升高的温度如在40-70℃下进行预混合和混合,并通过常规搅拌完成。

[0089] 通常,根据本发明的一种或多种多异氰酸酯化合物可以选自脂族和优选芳族多异氰酸酯。优选的脂族多异氰酸酯为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,优选的芳族多异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、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,特别是亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)和包含亚甲基二苯基二异氰酸酯和此类多异氰酸酯的混合物的多异氰酸酯组合物(如所谓的聚合MDI,粗MDI,脲酮亚胺改性的MDI和具有游离异氰酸酯基团的由MDI和包含MDI的多异氰酸酯制备的预聚物)。MDI和包含MDI的多异氰酸酯组合物是最优选的并特别是选自如下的那些:1) 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)的二苯基甲烷二异氰酸酯;2) 多异氰酸酯1)的碳二亚胺和/或脲酮亚胺改性的变体,该变体具有20重量%或更多的NCO值;3) 多异氰酸酯1)和/或2)的氨基甲酸酯改性的变体,该变体具有20重量%或更多的NCO值,并为过量的多异氰酸酯1)和/或2)和平均标称羟基官能度为2-4且平均分子量为最多1000的多元醇的反应产物;4) 包含含3个或更多个异氰酸酯基团的同系物的二苯基甲烷二异氰酸酯;5) 具有5-30重量%的NCO值并且为多异氰酸酯1)-4)的任何一种或多种与平均标称羟基官能度为2-4且平均分子量为多于1000最多至8000的多元醇的反应产物的预聚物;和6) 任何上述多异氰酸酯的混合物。

[0090] 多异氰酸酯1) 包含至少35重量%的4,4'-MDI。此类多异氰酸酯是本领域中已知的并包括纯4,4'-MDI和4,4'-MDI、2,4'-MDI和2,2'-MDI的异构体混合物。值得注意的是异构体混合物中2,2'-MDI的量为相当杂质水平并通常将不超过2重量%,其余为4,4'-MDI和2,4'-MDI。这类多异氰酸酯是本领域已知的并可商购;例如来自Huntsman的Suprasec^R MPR和1306(Suprasec为Huntsman公司或其分公司的商标,其已经在一个或多个但并非全部国家注册)。

[0091] 上述多异氰酸酯1)的碳二亚胺和/或脲酮亚胺改性的变体是本领域中已知的并可商购;例如来自Huntsman的Suprasec^R 2020。上述多异氰酸酯1)的脲酮亚胺改性的变体也是本领域中已知的,参见例如G. Woods的ICI Polyurethanes Book,1990第2版,第32-35页。

[0092] 多异氰酸酯4)也是众所周知的并可商购。这些多异氰酸酯通常称为粗MDI或聚合MDI。实例为来自Huntsman的Suprasec^R 2185, Suprasec^R 5025和Suprasec^R DNR。

[0093] 所述预聚物(多异氰酸酯5)是众所周知的并可商购。实例为Suprasec^R 2054和Suprasec^R 2061,两者都来自Huntsman。

[0094] 也可以使用上述多异氰酸酯的混合物,参见例如G. Woods的ICI Polyurethanes Book,1990第2版,第32-35页。此类可商购的多异氰酸酯的实例为来自Huntsman的Suprasec^R 2021。

[0095] 在添加根据本发明的具有-CO-NH₂基团的化合物之后的所述多异氰酸酯组合物的NCO值可以为10至48重量%,优选20至33重量%。

[0096] 根据一个实施方案,为了形成本发明的稳定的含聚异氰脲酸酯的中间体组合物,通过添加选自包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的化合物至所述多异氰酸酯组合物在该多异氰酸酯组合物中原位形成具有-CO-NH-CO-基团的化合物。所述三聚催化剂可以与添加包含酰胺基团的化合物同时添加或在所述多异氰酸酯组合物中添加包含酰胺基团的化合物之后立即添加。在与添加包含酰胺基团的化合物同时添加所述三聚催化剂的情况下,然后包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的当量数与催化剂化合物当量数的比

例应该低于4并高于0.75。优选地,包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的当量数相对于催化剂化合物的当量数的比例为1至3,更优选1.2至2。最优选地,包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的当量数与催化剂化合物的当量数的比例为1至最高1.5。包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的当量数相对于三聚催化剂的当量数的比例可以为1或接近1。

[0097] 根据一种备选实施方案,根据本发明的三聚催化剂组合物可以首先添加到一元醇/多元醇组合物。可以单独地或以组合方式将所述催化剂化合物或选自包含具有结构-CO-NH₂的酰胺基团的化合物的引发剂化合物添加至多元醇组合物。优选地,所述多元醇组合物包含平均分子量为32-6000且平均标称官能度为1-8的聚酯和/或聚醚多元醇。然后,可以将所述多元醇组合物添加至多异氰酸酯组合物并可以导致形成根据本发明的稳定的含聚异氰脲酸酯的中间体组合物,其还包含多异氰酸酯预聚物。在所述稳定的含聚异氰脲酸酯的中间体组合物中的所述预聚物具有游离NCO基团留置并具有5-30重量%的NCO值,更优选15至25%的NCO值,并为一种或多种多异氰酸酯化合物和一种或多种多元醇化合物的反应产物。

[0098] 在包括将上述稳定的三聚催化剂组合物添加并混合至多异氰酸酯组合物并使该组合物任选与至少一种环氧树脂化合物反应的方法之后可以获得稳定的含聚异氰脲酸酯的中间体材料。所述反应混合物将开始反应,随后达到升高的温度(低于90°C)并自然停止(冷却至室温)。换言之,所述反应混合物将达到升高的温度(低于90°C)但随后由于在所述组合物中存在某一程度的抑制剂分子而停止以进一步反应(固化)。

[0099] 根据本发明的稳定的含聚异氰脲酸酯的中间体材料可以在各种各样的应用中使用。作为一个实例,其可以特别适合制备预浸材料以制备具有高T_g的印刷电路板(适合汽车应用作为下罩的一部分)。其也可以用于制备用作反应性中间体的片状模塑料(SMC)或大块模塑料(BMC)以制备大重量和轻重量的复合材料部件。所述预反应的聚异氰脲酸酯组合物(根据本发明的部分固化的含聚异氰脲酸酯的中间体材料)或其制备的商业产品(如预浸材料)可以储存在特定和可控条件下,如在真空、氮气或在低温(在冰柜中)下,从而延长其活化期。

[0100] 任选地,可以进一步将选自一元醇和/或多元醇、优选选自聚酯和/或聚醚多元醇的醇添加至所述稳定的含聚异氰脲酸酯的中间体材料。

[0101] 根据本发明的第三方面,公开了进一步固化所述含聚异氰脲酸酯的中间体材料的方法。

[0102] 根据本发明的第一方面的含聚异氰脲酸酯的中间体材料是稳定的并可以用于进一步固化。通过至少将环氧树脂添加至含聚异氰脲酸酯的中间体组合物(如果尚未存在)并加热至高于90°C,优选高于100°C,更优选高于120°C,最优选等于或高于125°C的升高后的温度而获得此类进一步固化的含聚异氰脲酸酯的组合物。所述含聚异氰脲酸酯的中间体材料可以为液体、糊或甚至固体形式,取决于所述含聚异氰脲酸酯的中间体材料能够反应至何程度(根据第一方面)。

[0103] 根据本发明的含聚异氰脲酸酯的中间体材料应该包含至少一种环氧树脂,从而能够进一步固化和/或实现完全固化的聚异氰脲酸酯材料。优选地,在含聚异氰脲酸酯的中间体材料中具有-CO-NH-CO-基团的化合物的当量数小于或等于存在的和/或添加至所述含聚

异氰脲酸酯的中间体组合物的环氧基当量数。

[0104] 根据一个实施方案中,用来制备含聚异氰脲酸酯的中间体材料的三聚催化剂选自如本发明第一方面的实施方案中所述的现有技术的任何三聚催化剂。在部分固化的多异氰酸酯组合物或聚异氰脲酸酯中间体材料内中断三聚反应之后,所述部分固化的多异氰酸酯组合物可以在任选进一步添加三聚催化剂材料并随后加热所述聚异氰脲酸酯中间体材料至最多高于90℃,优选高于100℃,更优选高于120℃,最优选等于或高于125℃之后进一步固化,所述三聚催化剂材料选自如本发明第一方面的实施方案中所述的碱金属、碱土金属、季铵有机盐催化剂和/或LiCl/环氧催化剂。更优选地,所述三聚催化剂选自羧酸盐或醇盐和其混合物,所述羧酸根/醇根优选具有1-12个碳原子和其混合物。

[0105] 根据一个实施方案,用来制备含聚异氰脲酸酯的材料的三聚催化剂选自有机盐,优选选自碱金属、碱土金属、季铵有机盐和/或LiCl/环氧催化剂。更优选地,如本发明第一方面的实施方案所述,所述有机盐三聚催化剂选自羧酸盐或醇盐和其混合物,所述羧酸根/醇根优选具有1-12个碳原子和其混合物。优选的实例为羧酸钾、羧酸钠、烷醇钾和烷醇钾。在所述部分固化的多异氰酸酯组合物或聚异氰脲酸酯中间体材料内中断三聚反应之后,所述三聚催化剂的催化活性可以通过加热所述聚异氰脲酸酯中间体材料最高至高于90℃,优选高于100℃,更优选120℃,最优选等于或高于125℃的温度而再活化。所述含聚异氰脲酸酯的中间体材料应该包含至少一种环氧树脂,从而能够进行进一步固化和/或实现完全固化的聚异氰脲酸酯材料。在环氧树脂已经作为LiCl/环氧三聚催化剂的一部分存在的情况下,存在于LiCl/环氧三聚催化剂中的环氧树脂的量可能不足以进一步固化,并且在此情况下必须另外添加环氧树脂用于进一步固化。

[0106] 在最终固化所述稳定的含聚异氰脲酸酯的中间体组合物之前,可以将稳定的含聚异氰脲酸酯的中间体组合物进料至模具中,从而为其提供某一形状或进料至物体的腔室中从而为该物体提供聚异氰脲酸酯中心或进料至表面上以为此类表面提供聚异氰脲酸酯表皮,或其可以通过将其施加在此类物体的内表面和/或外表面上而用于修复物体,特别是管道。

[0107] 所使用的环氧树脂优选选自任何在20℃下为液体的环氧树脂。

[0108] 环氧树脂的实例为:

[0109] I) 聚缩水甘油基酯和聚(β-甲基缩水甘油基)酯,可通过使在分子中具有至少两个羧基的化合物分别与表氯醇和β-甲基表氯醇反应获得。该反应方便地在碱存在下进行。

[0110] 脂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。此类多元羧酸的实例为草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和二聚或三聚的亚油酸。

[0111] 然而,也可以使用环脂族多元羧酸,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。

[0112] 此外,可以使用芳族多元羧酸,例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸或对苯二甲酸。

[0113] II) 聚缩水甘油基醚或聚(β-甲基缩水甘油基)醚,可通过在碱性条件下或在酸性催化剂存在下随后用碱处理的情况下使具有至少两个游离醇羟基和/或酚羟基的化合物与表氯醇或β-甲基表氯醇反应获得。

[0114] 这类缩水甘油基醚衍生自例如非环醇,例如衍生自乙二醇、二乙二醇或高级聚(氧基亚乙基)二醇、丙烷-1,2-二醇或聚(氧基亚丙基)二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、

聚(氧基四亚甲基)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衍生自聚表氯醇类。这种类型的其他缩水甘油醚衍生自环脂族醇,如1,4-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,或衍生自含有芳族基团和/或其他官能团的醇,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。

[0115] 所述缩水甘油醚也可以基于单核酚,例如对叔丁基苯酚、间苯二酚或对苯二酚,或基于多核酚,例如双(4-羟苯基)甲烷、4,4'-二羟基联苯、双(4-羟苯基)砜、1,1,2,2-四(4-羟苯基)乙烷、2,2-双(4-羟苯基)丙烷或2,2-双(3,5-二溴-4-羟苯基)丙烷。

[0116] 用于制备缩水甘油醚的其他合适的羟基化合物为线型酚醛清漆,可通过醛如甲醛、乙醛、三氯乙醛或糠醛与未被取代或被氯原子或被C₁-C₉-烷基取代的酚或双酚例如苯酚、4-氯苯酚、2-甲基苯酚或4-叔丁基苯酚缩合得到。

[0117] III) 聚(N-缩水甘油基)化合物,可通过表氯醇与含有至少两个胺氢原子的胺的反应产物脱氯化氢获得。这些胺例如为苯胺、正丁胺、双(4-氨基苯基)甲烷、对二甲苯二胺、或双(4-甲基氨基苯基)甲烷。

[0118] 所述聚(N-缩水甘油基)化合物还包括三缩水甘油基异氰脲酸酯、环亚烷基脲,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。

[0119] IV) 聚(S-缩水甘油基)化合物,例如二-S-缩水甘油基衍生物,其衍生自二硫醇类,例如乙烷-1,2-二硫醇或双(4-巯基甲基苯基)醚。

[0120] V) 环脂族环氧树脂,例如双(2,3-环氧基环戊基)醚、2,3-环氧基环戊基缩水甘油基醚、1,2-双(2,3-环氧基环戊基氧基)乙烷或3,4-环氧基环己基甲基-3',4'-环氧基环己烷甲酸酯。

[0121] 还可以使用如下环氧树脂,其中1,2-环氧基键合至不同的杂原子或官能团;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、水杨酸的缩水甘油基醚-缩水甘油基酯、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。

[0122] 特别优选的是在I和II中提到的那些,并且最优选的是在II中提到的那些。

[0123] 如果使用含有羟基或其他异氰酸酯活泼氢的环氧树脂,则这些羟基和氢不被考虑到计算羟基指数或羟基当量数之内。

[0124] 在形成稳定的含聚异氰脲酸酯的中间体材料之前或者之后,可以向其或其成分添加添加剂从而例如使用普通制备方法制备复合材料。添加剂的实例为填料、纤维…。所述添加剂(在现有技术中也称为“待粘合材料”)优选在室温下为固体材料。可以使用的材料的实例为:木片,木屑,木鳞片,木板;纸和纸板,两者均切碎或分层;砂,蛭石,粘土,水泥和其他硅酸盐;磨碎橡胶,磨碎热塑性材料,磨碎热固性材料;任何材料如纸板、铝、木和塑料的蜂窝;金属颗粒和板;颗粒形式或层状软木;天然纤维,如亚麻、大麻和剑麻纤维;合成纤维,如聚酰胺、聚烯烃、聚芳酰胺、聚酯和碳纤维;矿物纤维,如玻璃纤维和岩棉纤维;矿物填料如BaSO₄和CaCO₃;纳米颗粒,如粘土,无机氧化物和碳;玻璃珠,毛玻璃,空心玻璃珠;膨胀或可膨胀珠;未处理或经处理的废料,如碾碎的、斩碎的、压碎的或磨碎的废料和特别是飞灰;机织和非织造织物;和两种或更多种这些材料的组合。

[0125] 添加剂的其他实例进一步为非异氰酸酯反应性溶剂、多元醇和一元醇、其他催化剂、发泡剂、表面活性剂、水清除剂,如原甲酸烷基酯,特别是原甲酸三异丙酯、抗微生物剂、阻燃剂、烟抑制剂、UV-稳定剂、着色剂、增塑剂、内部脱模剂、流变改性剂、润湿剂、分散剂和填料。

[0126] 本发明中任选使用的一元醇和/或多元醇优选的平均标称羟基官能度为1-8并且平均分子量为32-8000。也可以使用一元醇和/或多元醇的混合物。

[0127] 此类一元醇的实例为甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、苯酚、环己醇和平均分子量为32-6000的烃一元醇如脂族和聚醚一元醇。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并且具有最高达8000的分子量的芳族和/或脂族多元醇、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。此类一元醇和多元醇是可商购的。可使用的实例为Daltocel F555和Daltocel F442,其为来自Huntsman的全部聚醚三元醇,Voranol P400和Alcupol R1610,其为分别来自DOW和Repsol的聚醚多元醇,和来自Croda的高分子量聚酯多元醇的Priplast 1838和3196、和Capa 2043多元醇,来自Perstorp的平均MW 为约400的线性聚酯二元醇,和K-flex多元醇188和A308,其为来自King Industries的MW分别为约500和430的聚酯多元醇,和芳族聚酯多元醇,如平均分子量分别为约2000和600的Stepanpol PH56和BC180,和Neodol 23E,其为来自Shell的脂族一元醇。

[0128] 最优选的是平均分子量为200-6000和平均标称官能度为1-8的聚酯和聚醚多元醇。

[0129] 可以任选使用的没有异氰酸酯反应性基团的溶剂优选为在20°C下为液体的有机溶剂。根据ASTM D445-11a测量的在20°C粘度为3000 mPa.s或更少的溶剂被视为液体溶剂。最优选的是有机液体溶剂,其能够在20°C下溶解多于1mg的含有-CO-NH-CO-基团的某种化合物/L溶剂。

[0130] 当然采用上述教导,本领域技术人员可以容易地确定有机液体是否适合用作本发明中的溶剂。合适的溶剂的实例为酯(如乙酸乙酯、乙酸丙酯、碳酸亚丙酯、邻苯二甲酸酯),酮(如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮),脂族烃(例如环己烷、庚烷),氯代烃(如氯仿、二氯甲烷),芳族溶剂(例如苯、甲苯),醚(例如二甲醚、二乙醚、二氧杂环己烷、四氢呋喃)和其混合物。最优选选择在环境压力和真空下具有低沸点的溶剂(然后它们可以容易地从可固化组合物中脱除)。它们应该优选能够溶解至少10g的酰胺/kg的溶剂。溶剂的量可以在宽范围内变化。通过期望的类型和包含酰胺的化合物的量和其在所选溶剂中的溶解度确定下限。通过考虑方便性和成本确定上限:越低越好。

[0131] 本发明采用以下实施例示例。

实施例

[0132] 所使用的化学品:

[0133] 来自Huntsman 的Suprasec 2020 多异氰酸酯:脲酮亚胺改性的多异氰酸酯,在这些实施例中称为S2020

[0134] 脲(尿素) 99%+ 来自Acros Organics

[0135] Araldite DY-T, 来自Huntsman, 三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚, 在本文中称为DY-T。

[0136] Alcupol R1610, 来自Repsol, 甘油引发的OH-值为160 mg KOH/g的聚氧基亚丙基多元醇

[0137] Dabco K2097, 来自Air Products, 为乙酸钾以50 wt%在二乙二醇中的溶液

[0138] Jeffcat TR-90, 来自Huntsman, 为1,3,5-三(3-(二甲基氨基)丙基)-六氢-s-胍催化剂

[0139] Daltoce1 F526为聚亚乙基三醇, 来自Huntsman, 在本文中称为F526, 具有127 mg KOH/g的OH-值

[0140] 四甲基甲酸铵 (>99.99%纯) 以30 wt%在水中的溶液, 来自Aldrich, 在本专利中称为TMA甲酸盐

[0141] Araldite, Suprasec, Jeffamine, Jeffcat和Daltoce1是Huntsman Corporation或其分公司的商标并已经在一个或多个但并非全部国家注册。

[0142] 在以下实施例中都没有观察到缩二脲的形成。

[0143] 实施例1至9描述了制备根据本发明的稳定的三聚催化剂组合物, 该组合物包含具有结构-CONH₂的酰胺基团和三聚催化剂。实施例10至18描述了制备根据本发明的稳定的部分固化的含聚异氰脲酸酯的组合物。实施例19至27描述了制备根据本发明的最终固化的含聚异氰脲酸酯的组合物。

[0144] 实施例1至5: Dabco K2097用作三聚催化剂:

[0145] 首先将制备实施例1至5的催化剂组合物所需要的必需量的脲添加至需要量的Daltoce1 F526, 并使其溶解在此预热至100℃的多元醇中, 同时搅拌。在反应约1小时之后, 获得脲在Daltoce1 F526中的透明的流体的均质溶液。

[0146] 然后, 在室温下将所需量的之前制备的溶液与所需量的Alcupol R1610和Dabco K2097催化剂混合约15 min从而制备表1中所述的稳定的三聚催化剂组合物。

[0147] 实施例6和7: 四甲基甲酸铵用作三聚催化剂:

[0148] 根据与实施例1至5相同的步骤制备稳定的三聚催化剂组合物6和7, 但使用四甲基甲酸铵以30 wt%在水中的溶液作为三聚催化剂代替Dabco K2097。在表1中总结了相对量的Daltoce1 F526、脲、Alcupol R1610和四甲基甲酸铵。

[0149] 实施例8和9: Jeffcat TR-90用作三聚催化剂

[0150] 根据与实施例1至5相同的步骤制备稳定的三聚催化剂组合物8和9, 但使用Jeffcat TR-90作为三聚催化剂代替Dabco K2097。

[0151] 在表1中总结相对量的Daltoce1 F526、脲、Alcupol R1610和Jeffcat TR-90。

[0152] 实施例10至18描述了制备根据本发明的稳定的部分固化的含聚异氰脲酸酯的组合物

[0153] 向保持在合适容积的容器中的在室温下搅拌的85 pbw的Suprasec 2020中逐渐添加(约1g/min)表1的14 pbw的稳定的三聚催化剂组合物, 从而形成根据本发明的部分固化的含聚异氰脲酸酯的组合物。

[0154] 一旦预反应步骤完成, 在再次自身降低之前, 随着发生所述反应, 反应混合物的温度逐渐上升至共混物中, 而不需要任何额外的外部能源。所获得的部分固化的聚异氰脲酸

酯组合物冷却至室温,并在氮气气氛下储存在封闭的容器中直到使用。

[0155] 在图1和2中给出部分固化的含聚异氰脲酸酯的材料的一些实施例的制备的温度曲线。

[0156] 在所有这些实施例中,使用ATR设定通过红外光谱仪 (FTIR) 鉴定在约 1410 cm^{-1} 和 1705 cm^{-1} 给出特征吸收峰的聚异氰脲酸酯基团的存在。此类FTIR光谱的几个实施例在图3和4上给出。

[0157] 最后,一旦冷却至室温(在制备后约1小时30分钟),根据用于NCO滴定的Huntsman内部方法PU/IV-1滴定上述的部分固化的聚异氰脲酸酯组合物的NCO值,涉及异氰酸酯与过量的正二丁基胺反应形成脲。然后,用标准硝酸滴定未反应的胺至溴甲酚绿指示剂的颜色变化或至电位计终点。将NCO或NCO-值的百分比定义为存在于产物中的NCO-基团的重量百分比。

[0158] 稍后根据相同方法再检测NCO值24小时,从而评价这些共混物的稳定性:在室温下24小时之后少于10%的变化。

[0159] 在表2中给出所使用的成分、以重量份计的量、新鲜的和一天时间的组合物的-NCO值和每催化剂具有 $-\text{CONH}_2$ 的酰胺分子的当量比。

[0160] 实施例19至27描述制备根据本发明的最终固化的含聚异氰脲酸酯的组合物

[0161] 向保持在室温下或简单地再次加热至 40 至 50°C 从而它们流动性更强的之前制备的含聚异氰脲酸酯材料加入给定量的Araldite DY-T环氧树脂,并混合几分钟,从而获得可进一步固化的聚异氰脲酸酯组合物。

[0162] 在实施例28中,再次制备与实施例18相同的部分固化的含聚异氰脲酸酯的材料。在冷却至室温之后,加入5 pbw的Alcupol R1610(6 wt%的Dabco K2097)和10 pbw的Araldite DY-T,并混合几分钟。

[0163] 在 150°C 下使30 g如此获得的实施例19至28的树脂组合物在4 mm深的开口模具中固化2h,从而制备本发明的完全固化的含聚异氰脲酸酯的材料。

[0164] 通过在TA Q800装置上采用 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率和1Hz的频率进行差示机械热分析(DMTA)(根据ASTM 4065测量)测定所获得的材料的玻璃化转变温度(T_g)。将 T_g 定义为采用TA Universal分析软件获得的储能模量(E')曲线的第一拐点。

[0165] 在表3中给出所使用的成分、固化的含聚异氰脲酸酯的材料的 T_g 、和具有 $-\text{CONH}_2$ 基团的每分子环氧基的当量比。

[0166]

表I

稳定的催化剂 组合物	Daltecel F526 (以g计)	醚(以当量) ⁽¹⁾	Aleupol R1610 (以g计)	催化剂类型/量 (以g计)	催化剂 ⁽²⁾ (mmols)
1	55.4	57.1	138.6	Dabco K2097/4.3	14.1
2	56.3	27.1	138.6	Dabco K2097/4.3	14.2
3	56.7	14.1	138.6	Dabco K2097/4.3	14.2
4	57.0	5.4	141.4	Dabco K2097/1.4	5.4
5	57.0	4.4	141.4	Dabco K2097/1.4	5.4
6	55.4	57.1	137.7	TMA 甲酸盐/5.2	14.1
7	57.0	5.4	141.1	TMA 甲酸盐/1.7	5.4
8	56.7	14.1	141.4	Jeffcat TR-90/1.5	14.1 ⁽³⁾
9	55.4	57.1	141.4	Jeffcat TR-90/1.5	14.1 ⁽³⁾

⁽¹⁾ 醚被认为是二官能分子

⁽²⁾ 催化剂总量也考虑在Daltecel F526中作为杂质存在的0.24 wt%乳酸钾催化剂

⁽³⁾ Jeffcat TR-90被认为是三官能分子。

[0167]

表2

实施例	异氰酸酯类/量 (以pbwt计)	催化剂组合物/量 (以pbwt计)	CONH ₂ /催化剂的 当量比	新鲜的部分固化的 组合物的NCO ¹⁾ 值	1天时间的部分固化的 组合物的NCO值
10	S2020/85	实施例 1/14	4.0	19.26	19.12
11	S2020/85	实施例 2/14	1.9	17.31	17.29
12	S2020/85	实施例 3/14	1.0	n.a. ²⁾	n.a. ²⁾
13	S2020/85	实施例 4/14	1.0	17.09	16.92
14	S2020/85	实施例 5/14	0.8	15.84	15.29
15	S2020/85	实施例 6/14	4.0	21.71	21.35
16	S2020/85	实施例 7/14	1.0	17.59	17.51
17	S2020/85	实施例 8/14	1.0	19.49	19.32
18	S2020/85	实施例 9/14	4.0	22.53	21.88

n.a. 是指不适用

¹⁾ 作为参照, NCO 值为 29.21% 的纯 S2020, 与 NCO 值为 23.83% 的由 85 pbw 的 S2020 和 4 pbw 的 Dabcoel F526 和 10 pbw 的 Akupol R1610 形成的新鲜的预聚物相比 (先前实施例的平均组成, 但不含催化剂也不含 -CONH₂ 基团的化合物)

²⁾ 过粘共组物以致不能取样和测定。预期 NCO 值低于 15%。

[0168]

表3

实施例	部分固化的聚异氰脲酸酯 组合物/量 (pbw)	环氧类/量 (pbw)	环氧基/R- CONH ₂ 的当量比	Tg (E°) 以℃计
19	实施例 10/99	10.0	20.0	> 275
20	实施例 11/99	4.8	20.0	> 275
21	实施例 12/99	2.5	20.0	> 275
22	实施例 13/99	1.0	20.0	198.3
23	实施例 14/99	0.8	20.0	200.2
24	实施例 15/99	10.0	20.0	194.2
25	实施例 16/99	1.0	20.0	189.0
26	实施例 17/99	2.5	20.0	170.8
27	实施例 18/99	10.0	20.0	156.0
28	实施例 18/99	10.0	20.0	> 275

形成部分固化的含聚异氰酸酯的材料的温度曲线

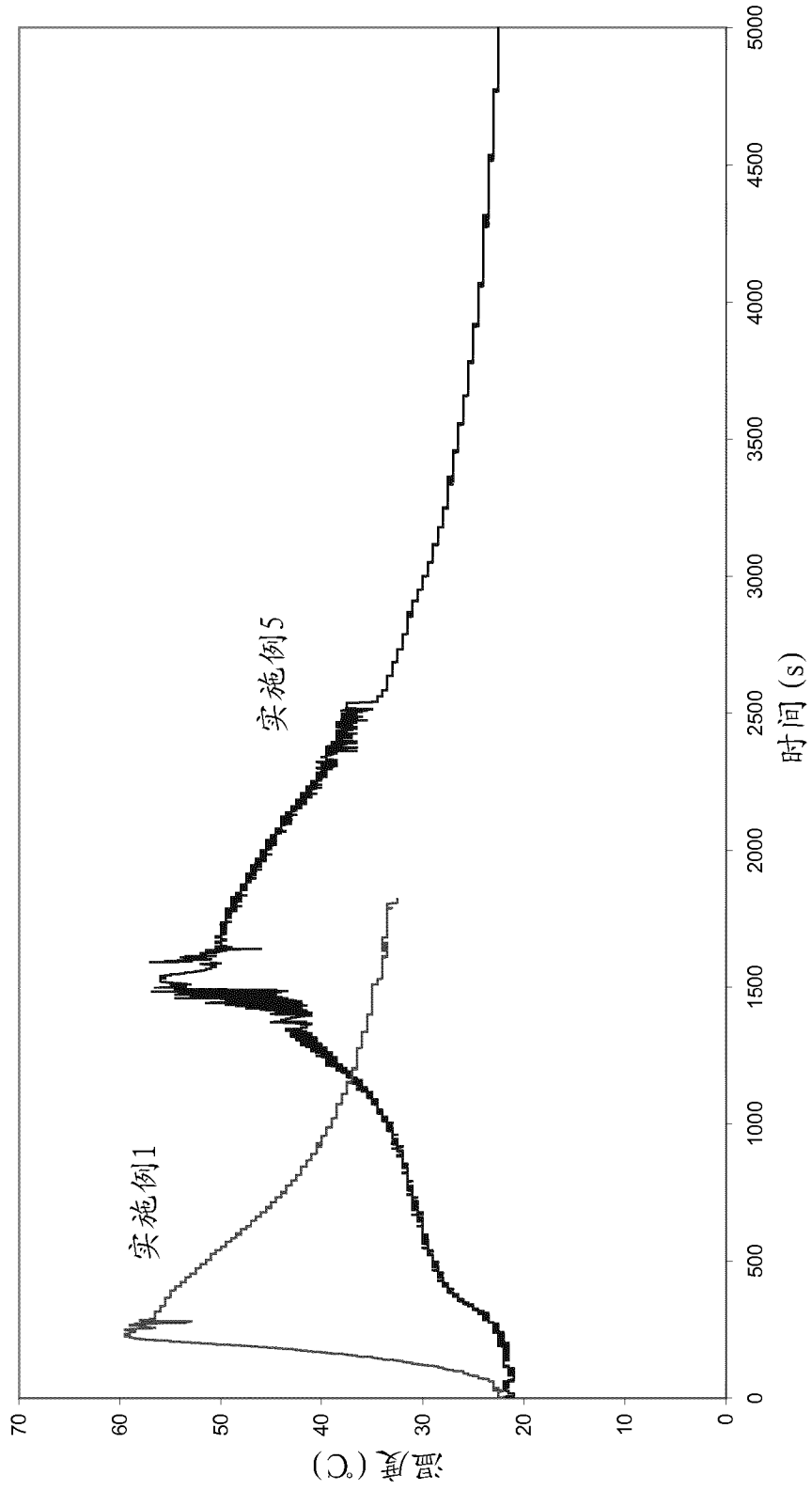


图 1

形成部分固化的含聚异氰脲酸酯的材料的温度曲线

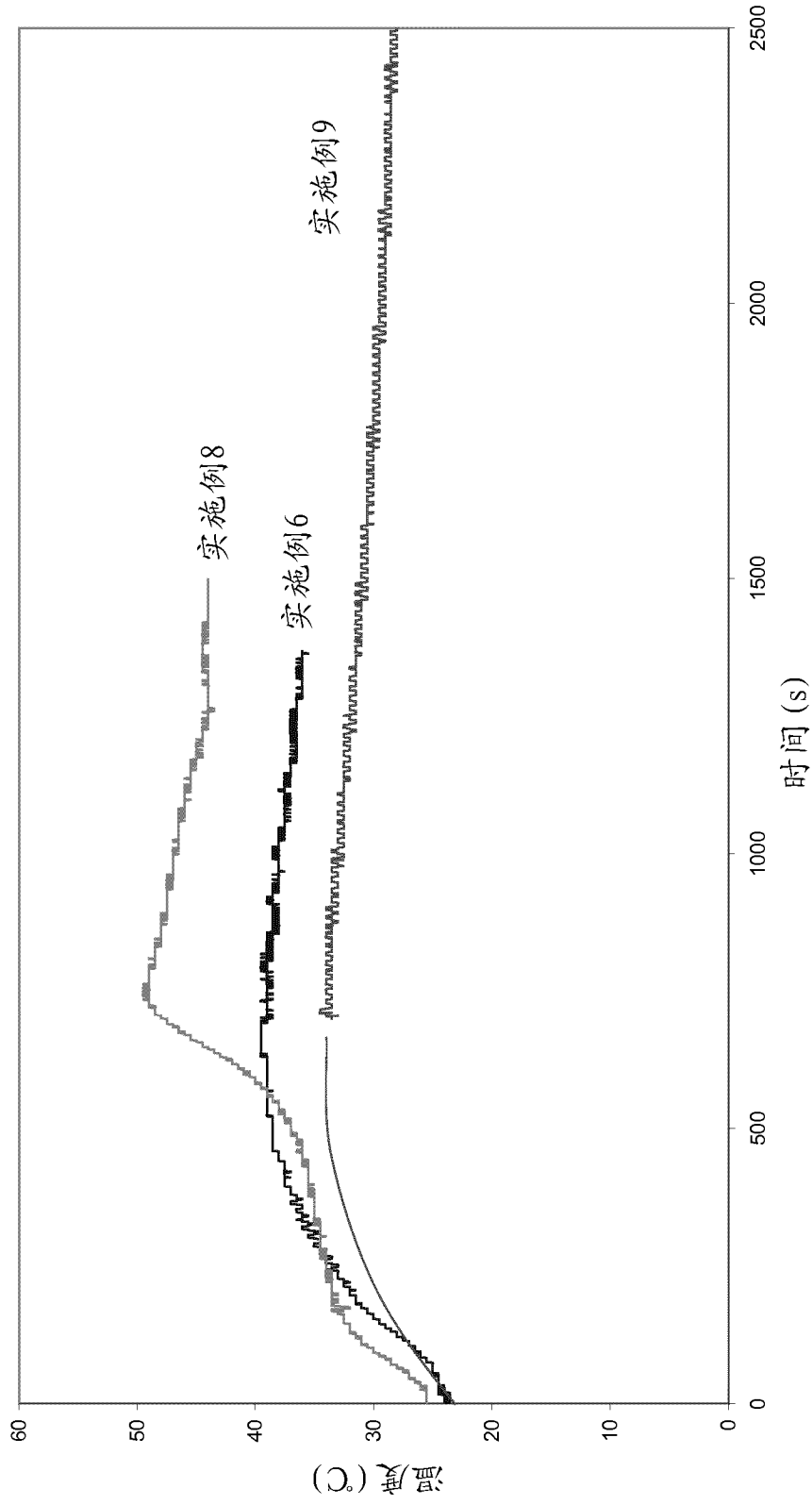


图 2

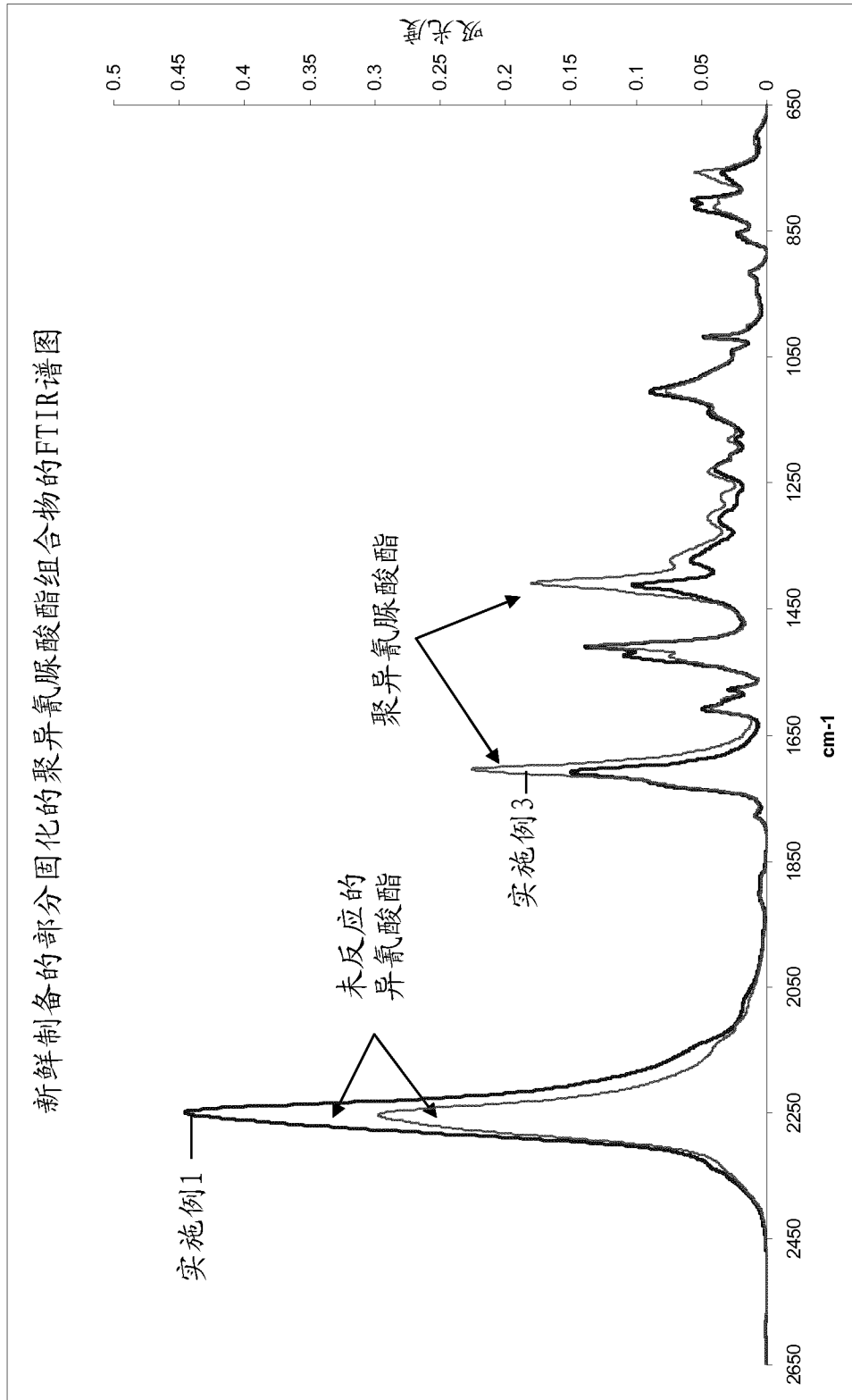


图 3

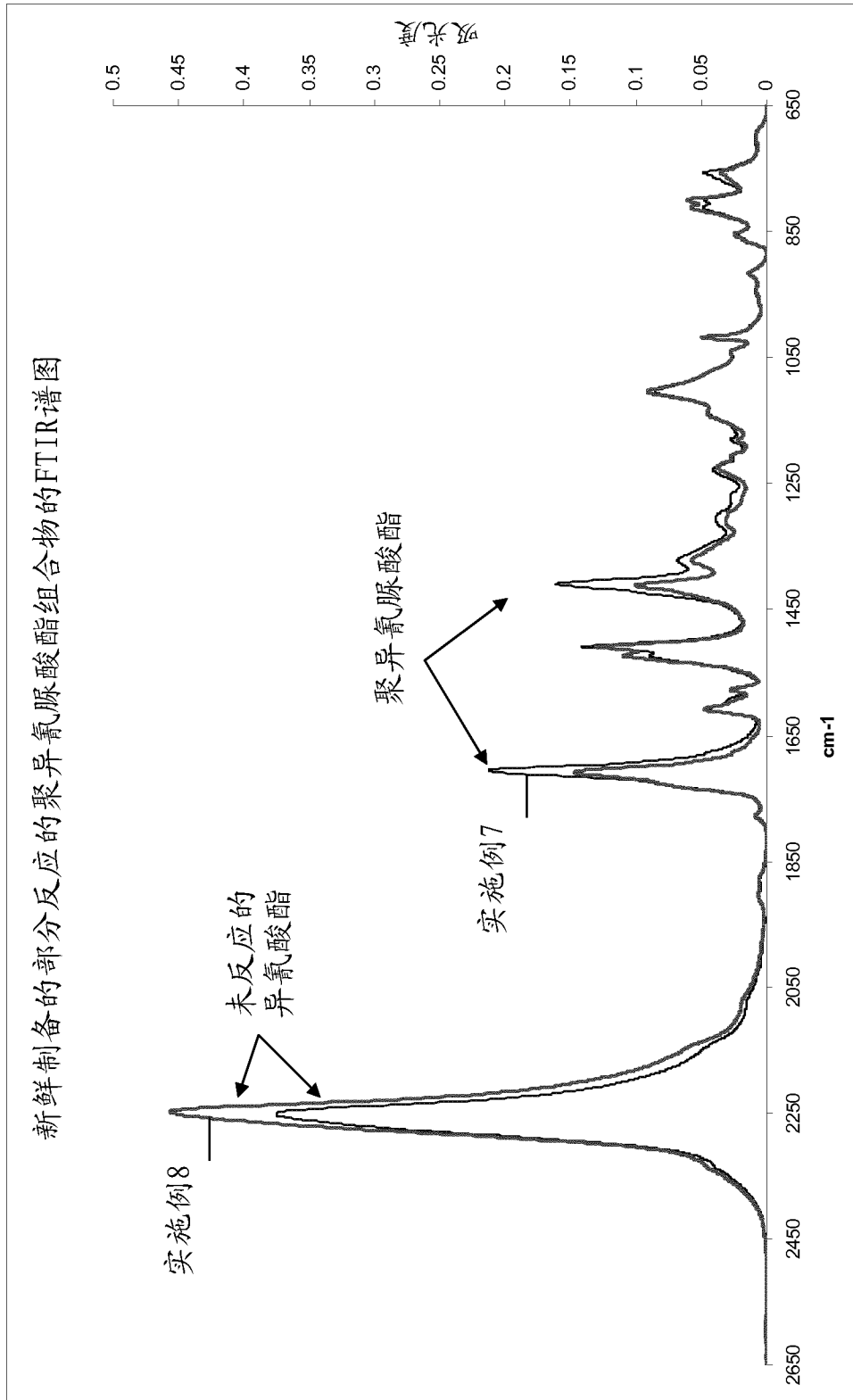


图 4