



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102405244 A

(43) 申请公布日 2012.04.04

---

(21) 申请号 201080017317.6 *C08G 18/22* (2006.01)  
(22) 申请日 2010.04.06 *C08G 18/58* (2006.01)  
(30) 优先权数据 *C08G 59/40* (2006.01)  
09158307.0 2009.04.21 EP *C08K 3/00* (2006.01)  
(85) PCT申请进入国家阶段日 *C08K 3/16* (2006.01)  
2011.10.19 *C08K 5/21* (2006.01)  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/EP2010/054492 2010.04.06  
(87) PCT申请的公布数据  
W02010/121898 EN 2010.10.28  
(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. 德比恩 C. 埃斯贝林  
H. 弗贝克  
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001  
代理人 李连涛 艾尼瓦尔  
(51) Int. Cl.  
*C08G 18/00* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

---

(54) 发明名称  
多异氰酸酯组合物

(57) 摘要

包括多异氰酸酯、卤化锂和脲化合物的多异氰酸酯组合物,其中卤化锂的摩尔数/每异氰酸酯当量是在0.0001-0.04范围内以及脲+缩二脲当量数/每异氰酸酯当量为0.0001-0.4。制备此类组合物的方法。包括该多异氰酸酯组合物和环氧树脂的可固化组合物。从该可固化组合物制备的聚异氰脲酯。

1. 包括多异氰酸酯、卤化锂和脲化合物的多异氰酸酯组合物, 该脲化合物具有 500-15000 的平均分子量和任选包括缩二脲基团, 卤化锂的摩尔数 / 异氰酸酯当量是在 0.0001-0.04 范围内以及脲 + 缩二脲当量数 / 异氰酸酯当量为 0.0001-0.4。

2. 根据权利要求 1 的多异氰酸酯组合物, 其中该脲化合物不包括除脲基团之外的其它异氰酸酯反应性基团。

3. 根据权利要求 1-2 的多异氰酸酯组合物, 其中该多异氰酸酯是亚甲基二苯基二异氰酸酯或包括亚甲基二苯基二异氰酸酯的多异氰酸酯组合物或此类多异氰酸酯的混合物。

4. 根据权利要求 1-3 的多异氰酸酯组合物, 其中该卤化锂的量是 0.00015-0.025 摩尔 / 异氰酸酯当量。

5. 根据权利要求 1-4 的多异氰酸酯组合物, 其中该卤化锂是氯化锂。

6. 根据权利要求 1-5 的多异氰酸酯组合物, 其中该脲 + 缩二脲当量数 / 异氰酸酯当量是 0.001-0.2。

7. 根据权利要求 1-6 的多异氰酸酯组合物, 其中该脲化合物是通过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的多异氰酸酯或这些多异氰酸酯的混合物与聚氧化烯一元胺进行反应而制备的, 该聚氧化烯一元胺包括基于一元胺分子的总重量至少 50 wt% 的量的氧化丙烯基并且具有 200-3000 的平均分子量, 和其中该胺是伯胺。

8. 根据权利要求 1-7 的多异氰酸酯组合物, 其中该脲 + 缩二脲当量数 / 摩尔卤化锂是 0.5-60。

9. 通过混合多异氰酸酯、脲化合物和卤化锂来制备根据权利要求 1-8 的多异氰酸酯组合物的方法。

10. 包括根据权利要求 1-8 的多异氰酸酯组合物和环氧树脂的可固化组合物, 其中该环氧树脂的量使得环氧当量数 / 异氰酸酯当量是在 0.003-1 范围。

11. 根据权利要求 10 的可固化组合物, 其中该环氧树脂在室温下是液体。

12. 通过混合根据权利要求 1-8 的多异氰酸酯组合物和环氧树脂来制备根据权利要求 10-11 的可固化组合物的方法, 其中该环氧树脂的量使得环氧当量数 / 异氰酸酯当量是在 0.003-1 范围。

13. 通过让根据权利要求 10-11 的可固化组合物进行反应所制备的聚异氰脲酯材料。

14. 通过让根据权利要求 10-11 的可固化组合物进行反应可获得的聚异氰脲酯材料。

15. 通过让权利要求 10-11 的可固化组合物进行反应制备权利要求 13-14 的聚异氰脲酯材料的方法。

## 多异氰酸酯组合物

[0001] 本发明涉及多异氰酸酯组合物,制造该组合物的方法,使用本发明的多异氰酸酯组合物的可固化组合物,制造该可固化组合物的方法,从该可固化组合物制备或得到的聚异氰脲酯材料和制备该聚异氰脲酯材料的方法。

[0002] 过去致力于稳定的或在环境条件下具有长的贮存期并且一旦活化就快速反应和快速固化的多异氰酸酯组合物的开发已经进行大量研究。现有的体系象环氧树脂体系和聚酯体系在较高的温度下需要几个小时的固化时间,并且在固化之后需要缓慢地进行冷却,以避免应力开裂和收缩,尤其对于聚酯体系。此外,这些现有的体系显示出有限的适用性,因为常常采用的紫外线固化仅仅影响到这些体系的有限的薄层。

[0003] 令人吃惊地我们已经发现新型多异氰酸酯组合物,它在环境条件下是稳定的并且与某些异氰酸酯反应性的化合物一起得到可固化组合物,后者具有长的贮存时间并且一旦需要让该反应和固化开始,就可以在中等温度下快速地反应和固化。在固化之后,可以快速地冷却,具有较低的应力开裂和 / 或收缩率。

[0004] 因此本发明涉及包括多异氰酸酯、卤化锂和脲化合物的多异氰酸酯组合物,该脲化合物具有 500-15000 的平均分子量和任选包括缩二脲基团,卤化锂的摩尔数 / 每异氰酸酯当量是在 0.0001-0.04 范围内以及脲 + 缩二脲当量数 / 每异氰酸酯当量为 0.0001-0.4。

[0005] 氯化锂和包含脲基团的化合物的使用已经由 Sheth、Aneja 和 Wilkes 公开于 Polymer 45(2004) 5979-5984 中。它们研究了在使用 LiCl 作为分子探针的模型三链段低聚聚氨酯中,氢键合的程度在调节硬链段相的长距离连接性(long-range connectivity)和渗透性上的影响。

[0006] 在 US 5086150 中异氰酸酯封端的预聚物与二胺在较高量的 LiCl 存在下进行反应,以制备可以稳定至少两天的弹性体溶液。在反应的开始,氯化锂的摩尔数 / 每异氰酸酯当量是相当高的;氯化锂用作增溶剂。在反应的开始,组合物是不稳定的和不含有脲和在反应结束时它是弹性体并且不再是异氰酸酯组合物。所获得的产物是用于制造线(thread)和膜的弹性体溶液。

[0007] 根据本发明的多异氰酸酯组合物非常适合于与环氧化物一起制备可固化组合物。

[0008] 异氰酸酯和环氧化物与 LiCl 一起的使用已经公开在 Russian Chemical Reviews 52(6)1983,576-593 中。反应受到催化剂的性质所影响。在金属卤化物存在下,形成活化的配合物,它最终得到脲烷酮。一种副反应是异氰脲酸酯环的形成,它在用环氧化物处理时分解形成脲烷酮。此外,已经公开的是,环氧化物能够分裂脲键,形成脲烷酮。

[0009] US 4658007 公开了使用有机铈碘化物催化剂,让多异氰酸酯和聚环氧化物进行反应来制备脲烷酮的方法。

[0010] US 5326833 公开了包含多异氰酸酯,环氧化物和催化剂的组合物,该催化剂由碱金属卤化物如 LiCl 在聚氧化烯类化合物中的溶液组成。这些组合物能够在 0°C 和 70°C 之间快速地胶凝。

[0011] Juan 等人在 the Journal of East China University of Science and

Technology Vol. 32, No 11, 2006, 1293-1294 中讨论了 LiCl 对于聚氨酯-脲的形态结构和性质的影响。它表明聚氨酯脲溶液的粘度首先下降和随后提高。该聚氨酯脲是在有过量的多异氰酸酯情况下让聚环氧丙烷二醇和异氟尔酮二异氰酸酯进行反应而制备。

[0012] 在本发明的背景中下面术语具有下面的意义：

1) 异氰酸酯指数或 NCO 指数或指数：

在配制剂中存在的 NCO 基团与异氰酸酯反应性氢原子的比率，以百分数给出：

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

[0013] 换句话说，NCO- 指数表达了在配制剂中实际使用的异氰酸酯相对于在理论上与在配制剂中所用的量的异氰酸酯反应性氢原子进行反应所需要的异氰酸酯的量而言的百分比。

[0014] 应当观察到的是，从包括异氰酸酯成分和异氰酸酯反应性成分的、制备该材料的实际聚合过程的观点应该考虑在这里使用的异氰酸酯指数。在生产改性多异氰酸酯（其中包括在现有技术中称作预聚物的此类异氰酸酯衍生物）的预备步骤中所消耗的任何异氰酸酯基团或在预备步骤中消耗的任何活性氢（例如与异氰酸酯反应以生产改性多元醇或多元胺）在异氰酸酯指数的计算中不考虑。仅仅在实际聚合阶段中存在的游离异氰酸酯基团和游离异氰酸酯活性氢（包括水的那些活性氢，在使用水时）需要考虑。

[0015] 2) 这里为了计算异氰酸酯指数的目的所使用的表达短语“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全部活性氢原子；这是指为了计算在实际聚合过程中的异氰酸酯指数，一个羟基被认为包括一个反应性氢，一个伯胺基团被认为包括一个反应性氢和一个水分子被认为包括两个活性氢。

[0016] 3) 反应体系：各组分的结合，其中多异氰酸酯保持在与异氰酸酯反应性组分分离的一个或多个容器中。

[0017] 4) 术语“平均标称羟基官能度”（或简称“官能度”）在这里用于表示多元醇或多元醇组合物的数均官能度（每分子的羟基数量），假设它是用于多元醇或多元醇组合物的制备中的引发剂的数均官能度（每分子的活性氢原子的数量），虽然在实践中它常常是略微更低的，归因于一些末端不饱和键。

[0018] 5) 词语“平均”是指数均，除非另外说明。

[0019] 用于制备本发明的多异氰酸酯组合物的多异氰酸酯可以选自脂肪族的、优选芳族的多异氰酸酯。优选的脂肪族多异氰酸酯是六亚甲基二异氰酸酯，异氟尔酮二异氰酸酯，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(phenylene diisocyanate)，联甲苯胺二异氰酸酯和尤其亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI) 和包括亚甲基二苯基二异氰酸酯的多异氰酸酯组合物（如所谓的聚合 MDI，粗 MDI，脲酮亚胺(uretonimin)改性的 MDI 和由 MDI 制备的具有游离异氰酸酯基团的预聚物以及包括 MDI 的多异氰酸酯类）和此类多异氰酸酯的混合物。MDI 和包括 MDI 的多异氰酸酯组合物是最优选的和特别是选自下列这些中的那些多异氰酸酯：1) 包括至少 35%，优选至少 60 wt% 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) 的碳化二亚胺和 / 或脲酮亚胺改性的变体，该变体具有 20wt% 或更高的 NCO 值；3) 多异氰酸酯

1) 和 / 或 2) 的尿烷改性的变体, 该变体具有 20wt% 或更高的 NCO 值并且是过量的多异氰酸酯 1) 和 / 或 2) 和多元醇的反应产物, 该多元醇具有 2-4 的平均标称羟基官能度和至多 1000 的平均分子量 ; 4) 包括包含 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) 预聚物, 该预聚物具有 5-30 wt% 的 NCO 值并且属于多异氰酸酯 1) -4) 中任何一种或多种与多元醇之间的反应产物, 该多元醇具有 2-4 的平均标称羟基官能度和高于 1000 和至多 8000 的平均分子量 ; 和 6) 任何上述多异氰酸酯的混合物。

[0020] 多异氰酸酯 1) 包括至少 35wt% 的 4, 4' -MDI。此类多异氰酸酯是现有技术中已知的且包括纯 4, 4' -MDI 以及 4, 4' -MDI, 2, 4' -MDI 和 2, 2' -MDI 的异构体混合物。需要指出的是, 在异构体混合物中 2, 2' -MDI 的量是处于杂质含量并且一般不超过 2wt%, 其余是 4, 4' -MDI 和 2, 4' -MDI。这些多异氰酸酯是现有技术中已知的并且可商购获得 ; 例如从 Huntsman 获得的 Suprasec<sup>R</sup> MPR 和 1306 (Suprasec 是 Huntsman Corporation 或其分公司的商标, 它已经在 一个或多个国家但不是所有国家进行了注册)。

[0021] 以上多异氰酸酯 1) 的碳化二亚胺和 / 或脲酮亚胺改性的变体也是现有技术中已知的并且是可商购获得的, 例如从 Huntsman 获得的 Suprasec<sup>R</sup> 2020。以上多异氰酸酯 1) 的尿烷改性变体也是现有技术中已知的, 例如参见 The ICI Polyurethanes Book by G. Woods 1990, 2<sup>nd</sup> edition, pages 32-35。

[0022] 多异氰酸酯 4) 也是广泛公知的并且可从市场上买得到的。这些多异氰酸酯常常被称作粗 MDI 或聚合物 MDI。例子是 Huntsman 的 Suprasec<sup>R</sup> 2185、Suprasec<sup>R</sup> 5025 和 Suprasec<sup>R</sup>DNR。

[0023] 该预聚物 (多异氰酸酯 5) 也是广泛公知的并且可从市场上买得到的。例子是都从 Huntsman 商购的 Suprasec<sup>R</sup> 2054 和 Suprasec<sup>R</sup> 2061。

[0024] 上述多异氰酸酯的混合物同样可以使用, 例如参见 The ICI Polyurethanes Book by G. Woods 1990, 2<sup>nd</sup> edition pages 32-35。此类从市场上买得到的多异氰酸酯的例子是 Huntsman 的 Suprasec<sup>R</sup> 2021。

[0025] 用于本发明的多异氰酸酯组合物中的卤化锂优选是以 0.00015-0.025 和最优选 0.0005-0.02 摩尔 / 每异氰酸酯当量的用量使用, 并且优选地是选自氯化锂和溴化锂。氯化锂是最优选的。

[0026] 用于本发明的多异氰酸酯组合物中的脲化合物优选是以一定量使用, 该量使得脲 + 缩二脲当量数是 0.001-0.2 / 每异氰酸酯当量和最优选 0.001-0.05 / 每异氰酸酯当量。最优选, 在多异氰酸酯组合物中的脲化合物当中的脲 + 缩二脲当量数 / 每摩尔的卤化锂是在 0.5-60 范围和最优选 0.5-30 范围。该脲化合物不应该包括其它异氰酸酯反应性基团 (除脲基团外)。

[0027] 用于本发明的多异氰酸酯组合物中的脲化合物具有 500-15000 和优选 600-10000 和最优选 800-8000 的平均分子量。此类脲化合物是通过多异氰酸酯和胺类反应而制备的。

[0028] 用于制备此类脲化合物的多异氰酸酯可以选自以上所述的多异氰酸酯。以上提到的优选项这里同样适用。最优选, 使用多异氰酸酯 1) 和 2) 和它们的混合物。用于制备本发明的多异氰酸酯组合物中的多异氰酸酯和用于制备脲化合物的多异氰酸酯可以是相同或不同的。

[0029] 用于制备脲化合物的胺类可以是一元胺或多元胺。优选使用一元胺, 任选包括少

量的多元胺。此类混合物的平均胺官能度是至多 1.2。最优选仅仅使用一元胺。此类胺优选是伯胺。

[0030] 胺类的分子量进行选择,使得一旦与所选择的多异氰酸酯进行反应,所获得的脲化合物的分子量是在以上范围内。一般,胺类的分子量是在 200-7500 范围和优选 200-4500 范围和最优选 200-3000 范围。

[0031] 该胺类可以选自现有技术中已知的那些,如胺封端的烃类,聚酯类,聚醚类,聚己酸内酯类,聚碳酸酯类,聚酰胺类和它们的混合物。最优选的是胺封端的聚氧化烯一元胺和更尤其聚氧化乙烯聚氧化丙烯一元胺。优选,在这些聚氧化烯一元胺中的氧化丙烯含量是至少 50wt% 和优选至少 75 wt%,基于一元胺分子的总重量。优选,该聚氧化烯一元胺具有在聚合物链的另一端的单烷基,该烷基具有 1-8 个和优选 1-4 个碳原子。此类一元胺是现有技术中已知的。它们是通过将具有 1-8 个碳原子的烷基一元醇加以烷氧基化和随后将聚氧化烯一元醇转化成一元胺而制备的。此类一元胺是可商购的。实例是 JeffamineR M-600 和 M-2005,两者都从 Huntsman 获得 (Jeffamine 是 Huntsman Corporation 或其分公司的商标,它已经在一个或多个国家但不是所有国家进行了注册)。一元胺的混合物同样可以使用。

[0032] 考虑到以上情况,用于本发明的多异氰酸酯组合物中的最优选的脲化合物是通过亚甲基二苯基二异氰酸酯或包括亚甲基二苯基二异氰酸酯的多异氰酸酯或这些多异氰酸酯的混合物与聚氧化烯一元胺进行反应获得的脲化合物,该聚氧化烯一元胺包含至少 75 wt%(基于一元胺分子的总重量)的量的氧化丙烯基和具有 200-3000 的平均分子量,且其中该胺是伯胺。

[0033] 通过将多异氰酸酯和一元胺掺混和混合,并让它们反应。该反应是放热的,因此不需要加热和 / 或催化,虽然如果认为是便宜的话,可以采用加热和 / 或催化。例如,便宜的是将多异氰酸酯和 / 或一元胺预热到 40-60°C 和然后混合它们。在混合后,该反应混合物的温度优选保持低于 80°C,以避免副反应,例如缩二脲形成。为了确保全部的胺进行反应,可以使用稍微过量的多异氰酸酯;因此在 101-110 的指数下进行该反应是优选的。在至多 1 小时之后,反应可以认为是完全的,并且该脲化合物即可用于制备本发明的多异氰酸酯组合物。

[0034] 既然较少过量的多异氰酸酯用于制备该脲化合物,因为该脲化合物在下一步中被加入到较大的多异氰酸酯中,一些脲基团可以转化成缩二脲基团。通过控制反应温度和后续的混合步骤的温度,该缩二脲形成尽可能避免。一般,转化成缩二脲基团的脲基团的数量低于 25 % 和优选低于 10 %。

[0035] 本发明进一步涉及通过在环境条件下或在升高的温度下,例如在 40-70°C 下按照任何顺序混合多异氰酸酯、脲化合物和卤化锂来制备本发明的多异氰酸酯组合物方法。优选该卤化锂与脲化合物预混合,然后此混合物被添加到多异氰酸酯中并混合。在混合卤化锂和脲化合物之前,适宜的是将卤化锂溶解在溶剂中,如在有机溶剂如醇类,例如甲醇或乙醇中。溶解的卤化锂然后被添加到脲化合物中。任选地,随后溶剂可以被汽提除去 (stripped off)。预混合和混合是在环境条件下或在高温下,例如在 40-70°C 下进行,并且利用通常的搅拌来进行。多异氰酸酯、脲化合物和卤化锂的相对量进行选择,使得本发明的最终多异氰酸酯组合物具有前面所述的相对量的异氰酸酯基团、脲基团和卤化锂。不希望

受任何理论束缚,卤化锂被认为是以离解形式存在,与脲基团配合为所谓的双齿配合物。

[0036] 根据本发明的多异氰酸酯组合物可用来与环氧树脂一起制造可固化组合物。

[0037] 因此本发明进一步涉及包括本发明的多异氰酸酯组合物和环氧树脂的可固化组合物,其中环氧树脂的量应使得环氧当量数 / 每异氰酸酯当量是在 0.003-1 范围和优选在 0.003-0.5 范围和最优选在 0.005-0.25 范围。

[0038] 原则上,在环氧树脂技术中常用的和在室温下为液体的全部环氧树脂能够用于制备本发明的可固化组合物。还有可能使用环氧树脂的混合物,该混合物在室温下为液体。在本发明的背景中,室温是指 20-25°C 的温度。

[0039] 环氧树脂的例子是:

I) 聚缩水甘油酯和聚(β-甲基缩水甘油)酯,它可通过在分子中具有至少两个羧基的化合物和分别地表氯醇和 β-甲基表氯醇进行反应而获得。该反应适宜在碱存在下进行。

[0040] 脂肪族多羧酸能够用作在分子中具有至少两个羧基的化合物。该多羧酸的例子是草酸,丁二酸,戊二酸,己二酸,庚二酸,辛二酸,壬二酸以及二聚或三聚亚油酸。

[0041] 然而,能够使用脂环族多羧酸,例如四氢化邻苯二甲酸,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。

[0042] 此外,可以使用芳族多羧酸,例如邻苯二甲酸,间苯二甲酸或对苯二甲酸。

[0043] II) 聚缩水甘油醚或聚(β-甲基缩水甘油)醚,它可通过具有至少两个游离醇式羟基和 / 或酚式羟基的化合物与表氯醇或 β-甲基表氯醇在碱性条件下或在酸性催化剂存在下进行反应,随后用碱处理而获得。

[0044] 这一类型的缩水甘油醚是,例如,从无环醇,例如由乙二醇,二乙二醇或更高级聚(氧化乙烯)二醇,丙烷-1,2-二醇或聚(氧化丙烯)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,以及由聚表氯醇形成的。这一类型的其它缩水甘油醚是由脂环族醇,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,或由含有芳族基团和 / 或其它官能团的醇类,如 N,N-双(2-羟乙基)苯胺或 p,p'-双(2-羟乙基氨基)-二苯基甲烷形成的。

[0045] 该缩水甘油醚也可以基于单核的酚类,例如对-叔丁基苯酚,间苯二酚或氢醌,或基于多核的酚类,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。

[0046] 用于缩水甘油醚的制备中的其它合适羟基化合物是线型酚醛清漆,后者可通过醛类,如甲醛、乙醛、三氯乙醛或糠醛,与未取代或被氯原子或 C1-C9 烷基取代的酚类或双酚类,例如苯酚,4-氯酚,2-甲基苯酚和 4-叔丁基苯酚,的缩合反应而获得。

[0047] III) 聚(N-缩水甘油基)化合物,它可通过表氯醇与含有至少两个胺氢原子的胺类的反应产物的脱氯化氢而获得。这些胺类例如是苯胺,正丁胺,双(4-氨基苯基)甲烷,间-二甲苯二胺或双(4-甲基氨基苯基)甲烷。

[0048] 该聚(N-缩水甘油基)化合物也包括异氰脲酸三缩水甘油酯,亚环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。

[0049] IV) 聚(S-缩水甘油基)化合物,例如二-S-缩水甘油基衍生物,它是从二硫醇,例如乙烷-1,2-二硫醇或双(4-巯基甲基苯基)醚形成的。

[0050] 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'-环氧基环己烷羧酸3,4-环氧基环己基甲基酯。

[0051] 还可以使用环氧树脂,其中1,2-环氧基键接于不同的杂原子或官能团上;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。

[0052] 特别优选的是在I和II中提到的那些和最优选的是在II中提到的那些。

[0053] 本发明进一步涉及通过混合本发明的多异氰酸酯组合物和环氧树脂来制备本发明的可固化组合物的方法,其中环氧树脂的量应该使得环氧当量叔/每异氰酸酯当量是在0.003-1范围。该混合优选是在环境条件下进行。

[0054] 所获得的可固化组合物在环境条件下和甚至在较低温度下具有良好的稳定性。通过让它进行反应,将它用于制备聚异氰脲酯材料。因此本发明进一步涉及通过让本发明的可固化组合物进行反应所制备的聚异氰脲酯材料,和涉及通过让本发明的可固化组合物进行反应可获得的聚异氰脲酯材料,和涉及通过让本发明的可固化组合物进行反应制备这些聚异氰脲酯材料的方法。反应的起始可通过施加热来加速,如将可固化组合物加热至高于50°C和优选高于80°C的温度。然后可固化组合物快速地进行固化(所谓的急速固化(snap-cure)),同时温度进一步升高(反应是放热的)。

[0055] 在固化它之前,可固化组合物可以加入到模具中以便使组合物具有某形状,或加入到某物体的空腔中以便提供具有聚异氰脲酯内部部分(interior)的物体,或加到某表面上以便为该表面提供聚异氰脲酯覆盖层,或它可用于通过将可固化组合物施加于物体或管道的内部和/或外表面上来修复该物体和尤其该管道(管道修复的例子已经描述在US 4009063,4366012和4622196中),或它可用于粘结材料,这已经公开在W02007/096216中。

[0056] 在可固化组合物固化之前,可以将添加剂添加到该组合物中或到它的成分中。添加剂的例子是多元醇,其它催化剂,发泡剂,表面活性剂,水清除剂,如原甲酸烷基酯和尤其原甲酸三异丙基酯,抗微生物剂,阻燃剂,防烟剂,UV稳定剂,着色剂,增塑剂,内含脱模剂,流变改性剂,润湿剂,分散剂和填料。如果使用多元醇,则它们的用量应该使得可固化组合物的指数保持高于150和优选高于300。

[0057] 任选地,根据本发明的聚异氰脲酯材料可以进行后固化。

[0058] 本发明通过下列实施例来说明。

## 实施例

[0059] 所使用的化学品:

Jeffamine M-600:具有约560的分子量和约9/1的氧化丙烯/氧化乙烯比率的单官能的聚氧化乙烯聚氧化丙烯伯胺。可从Huntsman获得。在这些实施例中,称作M-600。

[0060] Jeffamine M-2005:具有约2000的分子量和29/6的氧化丙烯(PO)/氧化乙烯



(EO) 比率的单官能的聚氧化乙烯聚氧化丙烯伯胺。可从 Huntsman 获得。在这些实施例中，称作 M-2005。

[0061] Jeffamine M-2070 :作为 M-2005,但具有 10/33 的 PO/EO 比率。在这些实施例中，称作 M-2070。

[0062] Surfonamine L-100 :具有约 1000 的分子量和 3/19 的 PO/EO 比率的单官能的聚氧化乙烯聚氧化丙烯伯胺 ;从 Huntsman 获得。在这些实施例中,称作 L-100。Surfonamine 是 Huntsman Corporation 或它的分公司的商标,它已在一个或多个国家但非全部国家注册。

[0063] Suprasec 1306 多异氰酸酯,从 Huntsman 获得 :4,4'-MDI。在这些实施例中,称作 S1306。

[0064] Suprasec 2020 多异氰酸酯 :脲酮亚胺改性的多异氰酸酯,从 Huntsman 获得,在这些实施例中表示为 S2020。

[0065] Suprasec 5025 多异氰酸酯 :从 Huntsman 获得的聚合物 MDI,在这些实施例中称作 S5025。

[0066] 从 Repsol 获得的 Alcupol R1610 多元醇这里称作 R1610。

[0067] Daltolac R200 多元醇,从 Huntsman 获得。Daltolac 是 Huntsman Corporation 或它的分公司的商标,它已在一个或多个国家但非全部国家注册。在这里表示为 R200。

[0068] Daltocel F526 是从 Huntsman 获得的聚氧化乙烯三醇 ;MW 约 1300。Daltocel 是 Huntsman Corporation 或它的分公司的商标,它已在一个或多个国家但非全部国家注册。

[0069] Voranol P400 :从 DOW 获得的多元醇。

[0070] Tegostab B8466 :从 Evonik 获得的硅表面活性剂。

[0071] SiO<sub>2</sub> 填料 :从 Sibelco 获得的 Millisil M6000。

[0072] Araldite DY-T 环氧化物,从 Huntsman 获得,三羟甲基丙烷的三缩水甘油醚,这里表示为 DY-T。Araldite 是 Huntsman Corporation 或它的分公司的商标,它已在一个或多个国家但非全部国家注册。

[0073] Araldite DY-P 环氧化物 :对 - 叔丁基苯酚的单缩水甘油醚 ;这里表示为 DY-P ;从 Huntsman 得到。

[0074] Araldite DY-3601 环氧化物 :聚氧基亚丙基二醇的二缩水甘油醚 ;这里表示为 DY-3601 ;从 Huntsman 得到。

[0075] Araldite GY-783 环氧化物 :有单官能的反应性稀释剂的双酚 A/F ;这里表示为 GY-783 ;从 Huntsman 获得。

[0076] 在任何的下列实施例中都没有观察到缩二脲形成。

[0077] 实施例 1

根据本发明的多异氰酸酯组合物的制备。

[0078] 一定数量摩尔数的胺 (它保持在 50°C 下) 和一定数量摩尔数的多异氰酸酯 1 (它也保持在 50°C) 被混合,然后反应 1 小时,同时进行搅拌,因此形成脲化合物。反应温度保持在 80°C。在搅拌的同时,将一定量的盐溶于一定量的乙醇中。

[0079] 该溶液被添加到仍然保持在 80°C 的以上所制备的脲化合物中。搅拌继续进行约 15 分钟。通过在 85-95°C 下蒸馏,汽提出主要量 (substantial amount) 的乙醇。所获得的脲 / 盐混合物的量给出在下表 1 中 ;与胺的量和类型、多异氰酸酯 1 和所使用的盐和乙醇的

用量一起列于表中。

[0080] 将一定量的如此制备的脲/盐混合物(具有约60°C的温度)添加到一定量的多异氰酸酯2中,然后混合以制备本发明的多异氰酸酯组合物。

[0081] 所使用的成分的量 and 类型与脲+缩二脲当量数/每异氰酸酯当量和盐的摩尔数/每异氰酸酯当量以及脲+缩二脲当量数/每摩尔盐的比率一起给出在下表2中。重量份表示为pbw。

[0082] 表1

脲化合物	胺类型/摩尔量	多异氰酸酯1类型/摩尔量	盐类型/克数	乙醇/克数	脲/盐混合物克数
A	M-600/ 2	S1306/ 1.04	LiCl/ 23.9	125.3	1407.6
B	M2005/ 2	S1306/ 1.04	LiCl/ 76.4	401.2	4506.7
C	L100/ 2	S1306/ 1.04	LiCl/ 39.0	205.0	2302.7
D	M2070/ 2	S1306/ 1.04	LiCl/ 76.4	401.2	4506.7
E	M2005/ 6.4	S1306/ 3.35	LiCl/ 76.4	401.2	14260.8
F	L100/ 3.3	S1306/ 1.71	LiCl/ 39.0	205.0	3772.1
G	M2070/ 6.4	S1306/ 3.35	LiCl/ 76.4	401.2	14260.8
H	M-600/ 2	S1306/ 1.04	LiBr/ 49.7	239.3	1433.4
I	M-600/ 2	S1306/ 1.04	LiCl/ 48.6	255.0	1432.3
J	M-600/ 2	S1306/ 1.04	LiCl/ 74.2	389.3	1457.8
K	M-600/ 2	S1306/ 1.04	LiCl/ 100.7	528.5	1484.4
L	M-600/ 2	S1306/ 1.04	LiCl/ 11.8	62.1	1457.6
M	M-600/ 2	S1306/ 1.04	LiCl/ 4.7	24.7	1388.4
N	M-600/ 2	S1306/ 1.04	LiCl/ 36.1	189.6	1419.8

[0083] 表2

多异氰酸酯 掺混物	表 1 的脲化 合物/量, pbw	多异氰酸酯 2 类型/量, pbw	脲+缩二脲 / NCO 比率	盐/NCO 比 率	脲+缩二脲 /盐 比率
1	A/ 5	S5025/ 95	0.0104	0.0029	3.65
2	B/ 5	S5025/ 95	0.0032	0.0029	1.13
3	C/ 5	S5025/ 95	0.0064	0.0029	2.22
4	D/ 5	S5025/ 95	0.0032	0.0029	1.13
5	E/ 16.1	S5025/ 95	0.0104	0.0029	3.65
6	F/ 8.2	S5025/ 95	0.0104	0.0029	3.65
7	G/ 16.1	S5025/ 95	0.0104	0.0029	3.65
8	H/ 10	S2020/ 85	0.0244	0.0066	3.65
9	A/ 5	S2020/ 95	0.0109	0.0030	3.65
10	I/ 5	S2020/ 95	0.0109	0.0060	1.82
11	J/ 5	S2020/ 95	0.0109	0.0090	1.22
12	K/ 5	S2020/ 95	0.0109	0.0120	0.91
13	L/ 5	S2020/ 95	0.0109	0.0015	7.30
14	M/ 5	S2020/ 95	0.0109	0.0006	18.25
15	N/ 5	S2020/ 95	0.0109	0.0045	2.43
16	A/ 20	S2020/ 95	0.0436	0.012	3.65
17	A/ 10	S2020/ 95	0.0218	0.006	3.65
18	A/ 2.5	S2020/ 95	0.0055	0.0015	3.65
19	A/ 1	S2020/ 95	0.0022	0.0006	3.65
20	B/ 10	S5025/ 95	0.0065	0.0057	1.13

[0084] 根据本发明的可固化组合物和聚异氰脲酯材料的制备。

[0085] 表 2 的组合物与环氧化物（组合物）混合 30 秒，然后在室温下放置，以便由目测检查来确定储存时限。在储存期限的测定之后让可固化组合物进行反应，以制备本发明的聚异氰脲酯材料。异氰脲酸酯基团的存在通过傅里叶转换的红外光谱法 (FTIRS) 来证实。迄今使用的环氧树脂组合物是通过该环氧树脂类型与多元醇的简单混合来制备的。

[0086] 所使用的成分，以重量份计的量，环氧当量数 / 每异氰酸酯当量，指数和储存期限给出在表 3 中。

[0087] 在第一列中，A1 是指使用脲化合物 A（表 1）和多异氰酸酯掺混物 1（表 2），和 F6 是指使用脲化合物 F 和多异氰酸酯共混物 6。对于 A9，用脲化合物 A 和多异氰酸酯掺混物 9 进行 8 个不同实验。

[0088] 表 3

可固化组合物	表 2 的组合物/量, pbw	环氧树脂类型 /量, pbw	多元醇类型 1 /量, pbw	多元醇类型 2 /量, pbw	环氧基 / NCO 比率	指数	储存期限 (小时)
A1	1/ 100	DY-T/ 4	P400/ 5	R1610/ 5	0.0458	1866	> 8
B2	2/ 100	DY-T/ 4	P400/ 5	R1610/ 5	0.0458	1866	2
C3	3/ 100	DY-T/ 4	P400/ 5	R1610/ 5	0.0458	1866	3
D4	4/ 100	DY-T/ 4	P400/ 5	R1610/ 5	0.0458	1866	2
E5	5/ 111.1	DY-T/ 4	P400/ 5	R1610/ 5	0.0458	1866	> 8
F6	6/ 103.2	DY-T/ 4	P400/ 5	R1610/ 5	0.0458	1866	4h30
G7	7/ 111.1	DY-T/ 4	P400/ 5	R1610/ 5	0.0458	1866	6
H8	8/ 95	DY-T/ 4	R1610/ 15	x	0.0535	1399	3
A9-1	9/ 100	DY-T/ 4	R1610/ 15	x	0.0478	1564	4
I10	10/ 100	DY-T/ 4	R1610/ 15	x	0.0478	1564	1h20
J11	11/ 100	DY-T/ 4	R1610/ 15	x	0.0478	1564	1h15
K12	12/ 100	DY-T/ 4	R1610/ 15	x	0.0478	1564	0h50
L13	13/ 100	DY-T/ 4	R1610/ 15	x	0.0478	1564	> 9h30
M14	14/ 100	DY-T/ 4	R1610/ 15	x	0.0478	1564	> 40
A16	16/ 115	DY-T/ 4	R1610/ 15	x	0.0478	1564	2h30
A17	17/ 105	DY-T/ 4	R1610/ 15	x	0.0478	1564	3h45
A18	18/ 97.5	DY-T/ 4	R1610/ 15	x	0.0478	1564	5h15
A19	19/ 96	DY-T/ 4	R1610/ 15	x	0.0478	1564	8h30
B20	20/ 105	DY-T/ 4	x	x	0.0458	∞	3
A9-2	9/ 100	DY-T/ 12	R200/ 6	x	0.1435	1646	2
A9-3	9/ 100	DY-T/ 8	R200/ 6	x	0.0957	1646	2h30
A9-4	9/ 100	DY-T/ 4	R200/ 6	x	0.0478	1646	4h30
A9-5	9/ 100	DY-T/ 2	R200/ 6	x	0.0239	1646	10
A9-6	9/ 100	DY-T/ 1	R200/ 6	x	0.0120	1646	> 17
A9-7	9/ 100	DY-P/ 3	P400/ 10	x	0.0192	1444	> 10
A9-8	9/ 100	DY-3601/ 8	P400/ 5	x	0.0303	2887	2h40
N15	15/ 100	GY-783/ 4	R1610/ 15	x	0.0314	1564	4

X 是指“不使用”。

#### [0089] 实施例 2

根据本发明的聚异氰脲酯的进一步制备。

[0090] 1) 5 pbw 的 Voranol P400, 5 pbw 的 Daltolac R200, 6 pbw 的 DY-T 和 2 pbw 的原甲酸三异丙基酯进行混合。这一混合物与 100 pbw 的多异氰酸酯掺混 1 (表 2) 进行混合, 倾倒在模具中, 然后在保持于 80°C 下的烘箱中固化 1 小时。T<sub>g</sub> 和 E- 模量, 两者由差示机械热分析法测定, 是 166°C 和 2570 MPa。FTIRS 揭示了异氰脲酸酯基团的存在。根据本发明的聚异氰脲酯材料适合于用于管道修复。

[0091] 2) 15 pbw 的 Alcupol R1610, 4 pbw 的 DY-T, 3 pbw 的原甲酸三异丙基酯和 12 pbw 的 SiO<sub>2</sub> 填料进行混合。该混合物被添加到 95 pbw 的 S2020, 6 pbw 的脲化合物 A (表 1) 和 1 pbw 的 Tegostab B8466 的混合物中, 然后混合。所获得的混合物被倾倒在模具中, 然后在保持于 80°C 下的烘箱中固化。T<sub>g</sub> 和 E- 模量, 两者与前面的实验中同样地测定, 是 267°C 和 2355 MPa。异氰脲酸酯基团在这一优良的复合材料聚异氰脲酯材料中的存在通过 FTIRS 来证实。

[0092] 3)用 5 pbw 的脲化合物 A 和 2 pbw 的原甲酸三异丙基酯但没有 Tegostab B8466 和填料来重复实验 2。所获得的聚异氰脲酯(由 FTIRS 证实)具有 195°C 的 Tg 和 2475 MPa 的 E-模量。可固化组合物适合于树脂灌注和尤其适合于树脂转移模塑。

[0093] 4)没有 Daltolac R200,用 4 pbw 的 DY-T 和用 2.5 pbw 的原甲酸三异丙基酯重复实验 1。所获得的聚异氰脲酯(由 FTIRS 证实)具有 159°C 的 Tg 和 2800 MPa 的 E-模量。可固化组合物特别适合于管道修复应用。

[0094] 以上实验具有下列比率:

实验	1	2	3	4
盐 /NCO 比率	0.0029	0.0036	0.0029	0.0029
脲 + 缩二脲 /NCO 比率	0.0103	0.0129	0.0107	0.0103
环氧基 /NCO 比率	0.0687	0.0478	0.0478	0.0458
指数	1224	1564	1564	3014
脲 + 缩二脲 / 盐比率	3.6	3.6	3.6	3.6

[0095] 对比实施例

1)可固化组合物 A1 是在没有脲化合物 A 的情况下制备的。Alcupol R1610 用于溶解 LiCl。可固化组合物的储存期限是 1h20。在本实施例中 LiCl 的量与在可固化组合物 A1 中相同。

[0096] 2)混合 Suprasec 2020(85 pbw) 和 Daltocel F526(15 pbw)。Daltocel F526 含有 0.24 wt% 的乳酸钾(以多元醇的重量为基础来计算)。该指数是 1763。储存期限是 2 分钟。

[0097] 3)1 摩尔的 LiCl 与 5 重量份的脲化合物 A(参见表 1) 进行混合。盐 /NCO 的摩尔比率是约 1.5。不可能将 LiCl 溶解在脲化合物中。