



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113166463 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(21) 申请号 201980080861.6

(22) 申请日 2019.12.18

(30) 优先权数据

18215604.2 2018.12.21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.06.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2019/085952 2019.12.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/127485 DE 2020.06.25

(71) 申请人 SIKA技术股份公司

地址 瑞士巴尔

(72) 发明人 A·科萨罗 F·肖非特

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038

代理人 冯奕

(51) Int.Cl.

C08K 3/013 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08G 18/79 (2006.01)

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/38 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

具有可调节适用期的双组分聚氨酯浇注料

(57) 摘要

本发明涉及由第一组分和第二组分组成的聚氨酯组合物,其中第一组分包含:多元醇,所述多元醇的OH官能度在1.5至4的范围内并且平均分子量在250至15000g/mol的范围内;二元醇,所述二元醇具有两个通过C2-至C9-碳链连接的羟基;以及具有至少一个巯基的化合物。两个组分之一还包含至少一种用于羟基和异氰酸酯基团的反应的金属催化剂,所述金属催化剂可以形成含硫配合物,并且多异氰酸酯的所有NCO-基团与多元醇的所有OH-基团的摩尔比为0.9:1-1.2:1,在混合组分之后聚氨酯组合物在23°C下立即可流动,优选自流平的,并且具有的粘度为:在 $0.01s^{-1}$ 的剪切速率下 $<5000Pa \cdot s$,在 $1s^{-1}$ 的剪切速率下 $<500Pa \cdot s$ 和在 $10s^{-1}$ 的剪切速率下 $<50Pa \cdot s$ 。此外,所述化合物的所有巯基与金属催化剂的所有金属原子的摩尔比介于1:1和250:1之间。这样的组合物允许在一定界限内任意调节开放时间,并且能够实现组合物长的开放时间和

非常迅速的固化。根据本发明的组合物特别适合作为浇注料,例如用于修补轨道。

1. 由第一组分A和第二组分B组成的聚氨酯组合物,其中
 - 第一组分A,包含
 - 至少一种多元醇A1,所述多元醇A1的OH官能度在1.5至4的范围内并且借助于GPC相对于聚苯乙烯测量的平均分子量(数均) M_n 在250至15000g/mol的范围内,和
 - 至少一种二元醇A2,所述二元醇A2具有两个通过C2-至C9-碳链连接的羟基,和
 - 至少一种化合物T,所述化合物T具有至少一个巯基;和
 - 第二组分B,包含
 - 至少一种多异氰酸酯I;

其中所述组分之一还包含至少一种用于羟基和异氰酸酯基团反应的金属催化剂K,所述金属催化剂K能够形成含硫配合物;

并且其中至少一种化合物T的所有巯基与至少一种金属催化剂K的所有金属原子的摩尔比介于1:1和250:1之间;

并且其中多异氰酸酯I的所有NCO-基团与多元醇A1和A2的所有OH-基团的摩尔比=0.9:1-1.2:1,特别是1.0:1-1.1:1;

并且其中在混合组分A和B之后聚氨酯组合物在23°C下立即可流动,优选是自流平的,并且在20°C下在板间距为1mm且板直径为25mm的平行板粘度计上测量的粘度为:在 $0.01s^{-1}$ 的剪切速率下 $<5000Pa \cdot s$ 、在 $1s^{-1}$ 的剪切速率下 $<500Pa \cdot s$ 和在 $10s^{-1}$ 的剪切速率下 $<50Pa \cdot s$ 。

2. 根据权利要求1所述的聚氨酯组合物,其特征在于,金属催化剂K包含铋(III)-化合物,优选羧酸铋(III)。

3. 根据权利要求1或2中任一项所述的聚氨酯组合物,其特征在于,二元醇A2选自1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-戊二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,2-辛二醇、3,6-辛二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,7-二甲基-3,6-辛二醇、1,4-环己二醇、1,3-环己烷二甲醇和1,4-环己烷二甲醇。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的聚氨酯组合物,其特征在于,至少一种化合物T包括具有2至6个巯基的多巯基化合物或巯基硅烷。

5. 根据权利要求4所述的聚氨酯组合物,其特征在于,至少一种化合物T选自乙二醇-二(3-巯基丙酸酯)、乙二醇-二巯基乙酸酯、二季戊四醇-六(3-巯基丙酸酯)和3-巯基丙基三甲氧基硅烷。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的聚氨酯组合物,其特征在于,至少一种化合物T的所有巯基与至少一种金属催化剂K的所有金属原子的摩尔比介于5:1和100:1之间。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的聚氨酯组合物,其特征在于,金属催化剂K包含在第一组分A中。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的聚氨酯组合物,其特征在于,多元醇A1包括聚醚多元醇和/或聚丁二烯多元醇。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的聚氨酯组合物,其特征在于,多异氰酸酯I为在室温下液体形式的4,4'-、2,4'-或2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和这些异构体(MDI)以聚合MDI形式的任意混合物或MDI与一定份数的低聚物或衍生物、特别是碳化二亚胺的任意混合

物。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的聚氨酯组合物,其特征在于,第二组分B包含具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的聚氨酯组合物,其特征在于,第一和第二组分之间的以重量份计的混合比例在10:1至1:1,特别是7.5:1至2:1的范围内。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的聚氨酯组合物的用途,作为浇注料,特别是作为修补浇注料或作为压载平衡材料或作为电气浇注料。

13. 用于填充基材中的空腔、接缝和裂缝的方法,所述方法包括如下步骤

a) 混合根据权利要求1至11中任一项所述的双组分聚氨酯组合物的第一组分A和第二组分B,

b) 将经混合的聚氨酯组合物浇注到基材的待填充空腔、待填充接缝或待填充裂缝中,

c) 使空腔、接缝或裂缝中的聚氨酯组合物固化。

14. 根据权利要求13所述的方法,其特征在于,在经混合的聚氨酯组合物固化之前,将另一物体部分或完全浸入尚未固化的组合物中或使其与尚未固化的组合物表面接触,使得组合物固化之后所述另一物体至少部分地与经固化的组合物进行材料锁合式结合。

15. 根据权利要求13或14所述的方法,其特征在于,空腔、接缝或裂缝的表面由不与固化性或经固化的聚氨酯组合物建立粘附的材料组成。

具有可调节适用期的双组分聚氨酯浇注料

技术领域

[0001] 本发明涉及的领域是低粘度双组分聚氨酯组合物及其作为浇注料的用途,以及使用所述聚氨酯组合物填充空腔、接缝或裂缝的方法。

背景技术

[0002] 长期以来已使用基于多元醇和多异氰酸酯的双组分聚氨酯组合物。双组分聚氨酯组合物相对于单组分聚氨酯组合物的优点在于,其在混合之后迅速固化并且因此可以在短时间之后即吸收和传递更高的力。此外,其不依赖于外部固化因素(例如空气湿气和热量供应),因此即使层较厚或体积较大时也可以在室温下均匀且快速地固化。因此双组分聚氨酯组合物长期以来也成功用作浇注料。浇注料在工业中出于修补目的存在多种应用,例如在电气和电子组件的制造中用作绝缘电气浇注料,或用于地下电线,或作为建筑浇注料和修补浇注料,例如用于修补轨道。

[0003] 但是,修补浇注料特别是在公路交通和铁路交通中需要满足特殊要求。一方面,浇注料必须提供机械方面的高品质性能并且实现足够的隔音和减震。为此,市场上已经有一些这样的浇注料,它们多数基于聚氨酯组合物、聚脲组合物、硅树脂组合物或环氧组合物。它们能够满足需要的机械要求,以便能够用作具有高模量和低玻璃化转变温度的耐用的粘弹性填充料。但是另一方面,使用双组分浇注料也总是需要打折扣。对于双组分聚氨酯组合物作为浇注料的应用,虽然通常希望经混合组合物具有足够长的加工时间(适用期),又不会由于开始固化而使粘度迅速增加,但是也希望在加工之后会非常迅速地固化并且十分快速地建立强度。但是使用常见的双组分组合物几乎不能实现这一点。一方面,迅速固化并且快速建立强度的组合物的适用期极短,另一方面,当加工具有较长适用期的组合物时,固化和建立强度缓慢。对于交通领域(例如电车轨道)中的修补浇注料来说,这正是一个问题。对于交通领域,通常要浇注较大的空腔和/或宽大的区域,因此适用期必须足够长。同时,通常在夜间进行的修补工作应尽快完成,修补区域(例如地下电车轨道)应能够尽快恢复通行。但是,只有当所施加的浇注料已经固化到可以承受高负荷的程度时这才有可能。用于该应用领域的目前常见的双组分聚氨酯组合物通常以复杂方式配制,例如通过使用特殊的减慢的多胺交联剂以尽可能好地满足这些要求。但是,这只能达到勉强满意的程度。这样的组合物的适用期虽然可以相对好地控制,但是适用期期间粘度的增加不可忽视,并且经浇注组合物达到足够高强度之前的等待时间至少为数小时至一天。另外,提到的多胺交联剂通常危害健康并且对水有害。

[0004] 因此,希望一种基于双组分聚氨酯组合物的浇注料,其不包含危害健康的胺交联剂并且具有优异的机械性能,并且在施用之后非常快速地固化,并且例如对于公路交通和铁路交通中的修补浇注料的情况,在极短时间(例如最多数小时)内就具有使公路和铁路可以再次交付使用的高强度和模量。但是还希望其具有足够长的适用期而无明显粘度增加,从而也能加工更大的结构部件或制造部件。还希望可以针对希望的用途调节所述组合物的适用期。

发明内容

[0005] 因此,本发明的目的是提供一种基于双组分聚氨酯组合物的浇注料,所述浇注料非常迅速地固化成适合作为修补料或电气绝缘件的机械方面出色的物料,但是同时具有可在一定界限内调节的足够长的适用期,使其可以毫无问题地进行加工。

[0006] 出人意料地通过根据权利要求1所述的本发明的聚氨酯组合物实现所述目的。所述组合物在第一组分中包含多元醇、短链二元醇以及具有至少一个巯基的化合物,并且在第二组分中包含高含量的多异氰酸酯。为了固化该组合物,所述组合物还包含能够形成含硫配合物的金属催化剂,其中所述组合物中巯基与金属原子的比例是固定的。所述组合物在固化状态下具有非常高的强度和良好的弹性。在混合各组分之后,其在可在一定界限内调节的足够长的适用期之后非常迅速地固化,并且在短时间后(例如数小时至一天)就达到极好的机械值。

[0007] 本发明的其它方面为其它独立权利要求的主题。本发明的特别优选的实施方案为从属权利要求的主题。

具体实施方式

[0008] 本发明涉及由第一和第二组分组成的聚氨酯组合物,其中

[0009] -第一组分A,包含

[0010] -至少一种多元醇A1,所述多元醇A1的OH官能度在1.5至4的范围内并且平均分子量在250至15000g/mol的范围内,和

[0011] -至少一种二元醇A2,所述二元醇A2具有两个通过C2-至C9-碳链连接的羟基,和

[0012] -至少一种化合物T,所述化合物T具有至少一个巯基;和

[0013] -第二组分B,包含

[0014] -至少一种多异氰酸酯I;

[0015] 其中所述组分之一还包含至少一种用于羟基和异氰酸酯基团反应的金属催化剂K,所述金属催化剂K能够形成含硫配合物;

[0016] 并且其中至少一种化合物T的所有巯基与至少一种金属催化剂K的所有金属原子的摩尔比介于1:1和250:1之间;

[0017] 并且其中多异氰酸酯I的所有NCO-基团与多元醇A1和A2的所有OH-基团的摩尔比=0.9:1-1.2:1,特别是1.0:1-1.1:1;

[0018] 并且其中在混合组分A和B之后聚氨酯组合物在23°C下立即可流动,优选是自流平的,并且在20°C下在板间距为1mm且板直径为25mm的平行板粘度计上测量的粘度为:在 0.01s^{-1} 的剪切速率下 $<5000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、在 1s^{-1} 的剪切速率下 $<500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 和在 10s^{-1} 的剪切速率下 $<50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0019] 物质名称(例如“多元醇”、“多异氰酸酯”、“聚醚”或“多胺”)中的前缀“聚/多”在本文中表示每种物质在形式上每分子包含多于一个在其名称中出现的官能团。

[0020] 术语“聚合物”在本文中一方面包括通过聚合反应(聚加成、加聚、缩聚)制得的化学上均一,但是在聚合度、分子量和链长方面均有不同的大分子的集合。所述术语另一方面还包括源自聚合反应的所述大分子集合的衍生物,即通过给定大分子上的官能团的反应(例如加成或取代)获得的并且在化学上均一或者不均一的化合物。所述术语还包含所谓的

预聚物,亦即其官能团参与大分子构建的反应性的低聚预加成物。

[0021] 术语“聚氨酯聚合物”包含通过所谓的二异氰酸酯-加聚方法制得的所有聚合物。其也包括几乎或完全不含氨基甲酸酯基团的聚合物。聚氨酯聚合物的实例为聚醚-聚氨酯、聚酯-聚氨酯、聚醚-聚脲、聚脲、聚酯-聚脲、聚异氰脲酸酯和聚碳化二亚胺。

[0022] “分子量”在本文中被理解为分子或分子基团的摩尔质量(以克/摩尔计)。“平均分子量”表示低聚或聚合形式的分子或分子基团的多分散性混合物的数均 M_n ,其通常通过凝胶渗透色谱法(GPC)相对于聚苯乙烯标样确定。“室温”在本文中表示23°C的温度。除非另有说明,否则重量百分比(缩写为重量%)表示基于整个组合物计的组合物中成分的质量含量。术语“质量”和“重量”在本文中同义使用。

[0023] “伯羟基”表示结合至具有两个氢的碳原子的OH-基团。

[0024] “适用期”在本文中表示在混合两个组分之后,在由交联反应的进行造成粘度过高而无法进一步加工之前,可以加工聚氨酯组合物的时间。

[0025] 术语“强度”在本文中表示经固化组合物的强度,其中强度特别表示在0.05至0.25%的伸长范围内的拉伸强度和弹性模量(E-模量)。

[0026] “室温”在本文中表示23°C的温度。

[0027] “储存稳定的”或“可储存的”表示物质或组合物可以在室温下在合适的容器中保存较长时间,通常至少3个月至6个月和更久,而其应用性能或使用性能(特别是粘度和交联速度)不会由于储存以与其使用相关的程度变化。

[0028] 本文中提及的所有工业标准或规格涉及首次提交申请时的有效版本。

[0029] 第一组分A包含至少一种多元醇A1,所述多元醇A1的OH官能度在1.5至4的范围内并且平均分子量在250至15000g/mol的范围内。

[0030] 合适的多元醇A1原则上是用于制备聚氨酯聚合物的所有常见多元醇。特别合适的是聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚(甲基)丙烯酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇和聚碳酸酯多元醇,以及这些多元醇的混合物。

[0031] 特别适合作为聚醚多元醇(也被称为聚氧亚烷基多元醇或低聚醚醇)的是环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、1,2-或2,3-环氧丁烷、氧杂环丁烷、四氢呋喃或其混合物的聚合产物,其任选借助于具有两个或多个活性氢原子的起始剂分子聚合,所述起始剂分子例如为水、氨或具有多个OH-或NH-基团的化合物,例如1,2-乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、新戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、异构的二丙二醇和三丙二醇、异构的丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷二醇、1,3-和1,4-环己烷二甲醇、双酚A、氢化双酚A、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷、甘油、苯胺,以及上述化合物的混合物。可以使用例如借助于所谓的双金属氰化物络合物催化剂(DMC-催化剂)制备的具有低不饱和度(根据ASTM D-2849-69测量并且用毫当量不饱和/克多元醇(mEq/g)表示)的聚氧亚烷基多元醇,也可以使用例如借助于阴离子型催化剂(例如NaOH、KOH、CsOH或碱金属醇盐)制备的具有更高不饱和度的聚氧亚烷基多元醇。

[0032] 特别合适的是聚氧亚乙基多元醇和聚氧亚丙基多元醇,特别是聚氧亚乙基二元醇、聚氧亚丙基二元醇、聚氧亚乙基三元醇和聚氧亚丙基三元醇。

[0033] 特别合适的是不饱和度小于0.02mEq/g并且分子量在1000至15000g/mol的范围内的聚氧亚烷基二元醇或聚氧亚烷基三元醇,以及分子量为400至15000g/mol的聚氧亚乙基

二元醇、聚氧亚乙基三元醇、聚氧亚丙基二元醇和聚氧亚丙基三元醇。

[0034] 同样特别合适的为所谓的环氧乙烷-封端(“E0-封端”,环氧乙烷封闭)的聚氧亚丙基多元醇。后者特别为聚氧亚丙基聚氧亚乙基多元醇,所述聚氧亚丙基聚氧亚乙基多元醇例如这样获得:在聚丙氧基化反应结束之后用环氧乙烷进一步烷氧基化纯的聚氧亚丙基多元醇,特别是聚氧亚丙基二元醇和三元醇,因此使其具有伯羟基。在该情况下优选的是聚氧亚丙基聚氧亚乙基二元醇和聚氧亚丙基聚氧亚乙基三元醇。

[0035] 还合适的为羟基封端的聚丁二烯多元醇,例如通过1,3-丁二烯和烯丙基醇的聚合或者通过聚丁二烯的氧化制得的那些,及其氢化产物。

[0036] 还合适的为苯乙烯-丙烯腈接枝的聚醚多元醇,例如通过商标名**Lupranol[®]**从Elastogran GmbH公司(德国)市售获得的那些。

[0037] 特别适合作为聚酯多元醇的是带有至少两个羟基并且根据已知方法制得的聚酯,所述已知方法特别是羟基羧酸的缩聚或脂族和/或芳族聚羧酸与二元醇或三元醇的缩聚。

[0038] 特别合适的是由二元醇至三元醇(例如1,2-乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、甘油、1,1,1-三羟甲基丙烷或上述醇的混合物)与有机二羧酸或其酸酐或酯(例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、三甲基己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、马来酸、富马酸、二聚脂肪酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、二甲基对苯二甲酸酯、六氢邻苯二甲酸、偏苯三酸和偏苯三酸酐或上述酸的混合物)制得的聚酯多元醇,以及得自内酯例如 ϵ -己内酯的聚酯多元醇。

[0039] 特别合适的为聚酯二元醇,特别是由己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、二聚脂肪酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸作为二羧酸或者由内酯例如 ϵ -己内酯和由乙二醇、二乙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二聚脂肪酸二醇和1,4-环己烷二甲醇作为二元醇制得的那些。

[0040] 特别适合作为聚碳酸酯多元醇的是例如通过例如上述(为了构建聚酯多元醇所使用的)醇与碳酸二烷基酯(例如碳酸二甲基酯)、碳酸二芳基酯(例如碳酸二苯基酯)或碳酰氯的反应可获得的那些。由 CO_2 与环氧化物(例如环氧乙烷和环氧丙烷)的共聚可获得的聚碳酸酯也是合适的。特别合适的是聚碳酸酯二元醇,特别是无定形聚碳酸酯二元醇。

[0041] 其它合适的多元醇为聚(甲基)丙烯酸酯多元醇。

[0042] 还合适的为多羟基官能的脂肪和油,例如天然脂肪和油,特别是蓖麻油,或通过天然脂肪和油的化学改性获得的所谓的油脂化学的多元醇,例如通过不饱和油的环氧化和然后用碳酸或醇开环获得的环氧聚酯或环氧聚醚,或通过不饱和油的加氢甲酰化和氢化获得的多元醇。还合适的是由天然脂肪和油通过分解过程(例如醇解或臭氧分解)和所获得的分解产物或其衍生物的随后的化学结合(例如通过酯交换或二聚作用)而获得的多元醇。天然脂肪和油的合适的分解产物特别是脂肪酸和脂肪醇以及脂肪酸酯,特别是甲基酯(FAME),所述甲基酯(FAME)可以例如通过加氢甲酰化和氢化衍生成羟基脂肪酸酯。

[0043] 同样还合适的为聚烃多元醇(也被称为低聚烃醇),例如多羟基官能的乙烯-丙烯-、乙烯-丁烯-或乙烯-丙烯-二烯-共聚物,例如由Kraton Polymers公司(USA)制得的那些,或得自二烯(例如1,3-丁二烯)或二烯混合物和乙烯基单体(例如苯乙烯、丙烯腈或异丁烯)的多羟基官能的共聚物,或多羟基官能的聚丁二烯多元醇,例如通过1,3-丁二烯和烯丙基醇的共聚制得并且也可以氢化的那些。

[0044] 还合适的为多羟基官能的丙烯腈/丁二烯-共聚物,例如得自环氧化物或氨基醇的那些,和以名称**Hypro**[®] (早先的**Hycar**[®]) CTBN从Emerald Performance Materials,LLC公司(USA)市售获得的羧基封端的丙烯腈/丁二烯-共聚物。

[0045] 所有提到的多元醇具有250至15000g/mol、特别是400至10000g/mol,优选1000至8000的平均分子量,和在1.5至4、优选1.7至3范围内的平均OH-官能度。然而,该组合物还可以包含一定含量的一元醇(仅具有一个羟基的聚合物)。

[0046] 特别合适的多元醇为聚酯多元醇和聚醚多元醇,特别是聚氧亚乙基多元醇、聚氧亚丙基多元醇和聚氧亚丙基聚氧亚乙基多元醇,优选聚氧亚乙基二元醇、聚氧亚丙基二元醇、聚氧亚乙基三元醇、聚氧亚丙基三元醇、聚氧亚丙基聚氧亚乙基二元醇和聚氧亚丙基聚氧亚乙基三元醇。

[0047] 第一组分A还优选包含至少一种二元醇A2,所述二元醇A2具有两个经由C2-至C9-碳链连接的羟基。

[0048] 适合作为二元醇A2的特别是具有两个伯羟基或仲羟基的直链或支化的烷二醇,具有一个伯羟基和一个仲羟基的烷二醇以及脂环族二元醇。

[0049] 二元醇A2优选为具有两个通过C4-至C9-碳链连接的伯羟基的直链脂族二元醇。这种二元醇的优点在于,可以获得在低伸长范围内(例如在0和5%之间)具有特别高的弹性模量的聚氨酯,这特别对于结构粘合剂来说是特别有利的。

[0050] 特别地,二元醇A2选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-戊二醇、2,4-戊二醇、2-甲基-1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)、1,2-己二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,2-辛二醇、3,6-辛二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、2,7-二甲基-3,6-辛二醇、1,4-环己二醇、1,3-环己烷二甲醇和1,4-环己烷二甲醇。

[0051] 二元醇A2特别优选选自1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇和1,9-壬二醇。

[0052] 二元醇A2最优选选自1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇和1,9-壬二醇。这些二元醇可市售获得,并且能够获得在固化之后在低伸长下具有特别高的弹性模量的聚氨酯。

[0053] 第一组分A优选包含5和25重量%之间,特别是10至15重量%的二元醇A2。

[0054] 除了所提到的多元醇A1和A2之外,还可以使用少量其它低分子量的二元醇或多元醇,例如二乙二醇、三乙二醇、异构的二丙二醇和三丙二醇、异构的癸二醇和十一烷二醇、氢化双酚A、二聚脂肪醇、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇、糖醇(例如木糖醇、山梨糖醇或甘露醇)、糖(例如蔗糖)、其它更高级的醇、上述二元醇和多元醇的低分子量烷氧化产物,以及上述醇的混合物。另外,还可以包含含有其它杂原子的多元醇,例如甲基二乙醇胺或硫代二甘醇。

[0055] 第一组分A还包含至少一种具有至少一个巯基的化合物T。合适的是具有至少一个硫醇基或巯基并且可以配制入本发明组合物的所有化合物。巯基在本文中应理解为连接至有机基团(例如脂族、脂环族或芳族碳基团)的-SH基团。

[0056] 优选的是具有1至6、特别是1至4、最优选1或2个巯基的化合物。具有巯基的化合物的优点在于:其不与金属催化剂K形成倾向于难溶的配合物,并且可以特别精确地调节适用

期。具有两个巯基的化合物的优点在于,组合物固化之后的机械性能得以改进。

[0057] 具有巯基的合适化合物T例如是3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基-1,2-丙二醇、2-巯基甲苯咪唑或2-巯基苯并噻唑。

[0058] 具有多于一个巯基的合适化合物T例如是乙二醇-二(3-巯基丙酸酯)、乙二醇-二巯基乙酸酯、二季戊四醇-六(3-巯基丙酸酯)、2,3-二巯基-1,3,4-噻二唑或季戊四醇-四(3-巯基丙酸酯)。

[0059] 化合物T优选选自乙二醇-二(3-巯基丙酸酯)、乙二醇-二巯基乙酸酯、二季戊四醇-六(3-巯基丙酸酯)和3-巯基丙基三甲氧基硅烷。

[0060] 至少一种化合物T的所有巯基与至少一种金属催化剂K的所有金属原子的摩尔比必须介于1:1和250:1之间。优选介于2:1和150:1之间,特别是介于5:1和100:1之间。通过该用量比例可以调节适用期,具体而言在每种组合物固有的界限内调节适用期,所述界限例如取决于催化剂的含量、包含的异氰酸酯的反应性及其用量。适用期的下限是当使用一定量的催化剂而不添加化合物T时在给定的组合物中获得的适用期。在许多适合根据本发明的作为结构粘合剂或复合材料基质的情况下,由于在催化剂的存在下具有大量异氰酸酯基团但是没有化合物T,甚至不能实现有效的适用期,并且组合物在混合两种组分时几乎立即开始固化。

[0061] 因此,可调节适用期的上限是不使用催化剂情况下通过未经催化的异氰酸酯-羟基反应所能实现的适用期。即使不使用催化剂,该反应也会在混合两种组分之后的某一时刻开始。当然,没有催化剂情况下的反应进行得更慢,并且造成经固化材料的较差的机械性能。

[0062] 通过根据本发明的双组分聚氨酯组合物实现的主要优点在于,体系非常快速固化并且建立强度,同时具有足够长的适用期,从而可以以方便用户的方式进行加工。因此,例如也可以在施加粘合剂后极短时间内就会受到机械应力的较大基材上进行结构粘合。这例如可以大大缩短工业生产中的周期。根据本发明的聚氨酯组合物的另一个优点是能够如上所述调节适用期。这尤其在自动化应用中是非常有利的,并且可以例如进一步优化工业生产中的周期,因为可以根据目标应用调节适用期。

[0063] 第二组分B包含至少一种多异氰酸酯I。

[0064] 多异氰酸酯I以相对高的量包含在内,这对于产生足以用作结构粘合剂或复合材料基质的机械性能来说非常有利。

[0065] 第二组分包含足够的多异氰酸酯I,使得基于整个聚氨酯组合物计,包含至少5重量%、特别是至少6重量%、优选至少7.5重量%的异氰酸酯基团。

[0066] 在根据本发明的组合物中,作为用于制备聚氨酯聚合物的多异氰酸酯I,可以使用适合制备聚氨酯的所有市售获得的多异氰酸酯,特别是二异氰酸酯。

[0067] 适合的多异氰酸酯特别是单体二异氰酸酯或三异氰酸酯,以及单体二异氰酸酯或三异氰酸酯的低聚物、聚合物和衍生物,及其任意混合物。

[0068] 合适的芳族单体二异氰酸酯或三异氰酸酯特别为2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯和这些异构体(TDI)的任意混合物、4,4'-、2,4'-和2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和这些异构体(MDI)的任意混合物、MDI和MDI-同系物的混合物(聚合MDI或PMDI)、1,3-和1,4-苯二异氰酸酯、2,3,5,6-四甲基-1,4-二异氰酸基苯、萘-1,5-二异氰酸酯(NDI)、3,3'-二甲基-4,4'-

二异氰酸基联苯 (TODI)、邻联茴香胺二异氰酸酯 (DADI)、1,3,5-三-(异氰酸基甲基)苯、三-(4-异氰酸基苯基)甲烷和三-(4-异氰酸基苯基)硫代磷酸酯。

[0069] 合适的脂族单体二异氰酸酯或三异氰酸酯特别是1,4-四亚甲基二异氰酸酯、2-甲基五亚甲基-1,5-二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、2,2,4-和2,4,4-三甲基-1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (TMDI)、1,10-十亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二亚甲基二异氰酸酯、赖氨酸和赖氨酸酯二异氰酸酯、环己烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯、1-甲基-2,4-和-2,6-二异氰酸基环己烷和这些异构体 (HTDI或H₆TDI)的任意混合物、1-异氰酸基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸基甲基-环己烷 (=异佛尔酮二异氰酸酯或IPDI)、全氢-2,4'-和-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (HMDI或H₁₂MDI)、1,4-二异氰酸基-2,2,6-三甲基环己烷 (TMCDI)、1,3-和1,4-双-(异氰酸基甲基)环己烷、间-和对-苯二亚甲基二异氰酸酯 (m-和p-XDI)、间-和对-四甲基-1,3-和-1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯 (m-和p-TMXDI)、双-(1-异氰酸基-1-甲基乙基)萘、二聚和三聚脂肪酸异氰酸酯,例如3,6-双-(9-异氰酸基壬基)-4,5-二-(1-庚烯基)环己烯(二聚的二异氰酸酯)和 $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha',\alpha'',\alpha''$ -六甲基-1,3,5-均三甲苯三异氰酸酯。

[0070] 其中优选的为MDI、TDI、HDI和IPDI。

[0071] 所述单体二异氰酸酯或三异氰酸酯的合适的低聚物、聚合物和衍生物特别源自MDI、TDI、HDI和IPDI。其中特别合适的是市售获得的类型,特别是HDI-缩二脲例如**Desmodur**[®]N 100和N 3200(来自Covestro)、**Tolonate**[®]HDB和HDB-LV(来自Vencorex)和**Duranate**[®]24A-100(来自Asahi Kasei);HDI-异氰脲酸酯,例如**Desmodur**[®]N3300、N 3600和N 3790BA(均来自Covestro)、**Tolonate**[®]HDT、HDT-LV和HDT-LV2(来自Vencorex)、**Duranate**[®]TPA-100和THA-100(来自Asahi Kasei)和**Coronate**[®]HX(来自Nippon Polyurethane);HDI-脲二酮例如**Desmodur**[®]N 3400(来自Covestro);HDI-亚氨基噁二嗪二酮例如**Desmodur**[®]XP 2410(来自Covestro);HDI-脲基甲酸酯例如**Desmodur**[®]VP LS 2102(来自Covestro);IPDI-异氰脲酸酯,例如溶液形式的**Desmodur**[®]Z 4470(来自Covestro)或固体形式的**Vestanat**[®]T1890/100(来自Evonik);TDI-低聚物例如**Desmodur**[®]IL(来自Covestro);以及经混合的基于TDI/HDI的异氰脲酸酯,例如**Desmodur**[®]HL(来自Covestro)。还特别适合的是在室温下为液体形式的MDI(所谓的“改性MDI”),其为MDI与MDI-衍生物(例如特别是MDI-碳化二亚胺或MDI-脲酮亚胺或MDI-氨基甲酸酯)的混合物,以如下商标名已知:例如**Desmodur**[®]CD、**Desmodur**[®]PF、**Desmodur**[®]PC(均来自Covestro)或**Isonate**[®]M 143(来自Dow),以及MDI和MDI-同系物(聚合MDI或PMDI)的混合物,以如下商标名获得:例如**Desmodur**[®]VL、**Desmodur**[®]VL50、**Desmodur**[®]VL R10、**Desmodur**[®]VL R20、**Desmodur**[®]VH 20N和**Desmodur**[®]VKS 20F(均来自Covestro)、**Isonate**[®]M 309、**Voranate**[®]M 229和**Voranate**[®]M 580(均来自Dow)或**Lupranat**[®]M 10R(来自BASF)。上述低聚多异氰酸酯在实践中通常表示具有不同低聚度和/或化学结构的物质的混合物。其优选具有2.1至4.0

的平均NCO-官能度。

[0072] 优选地,多异氰酸酯选自MDI、TDI、HDI和IPDI和所述异氰酸酯的低聚物、聚合物和衍生物,及其混合物。

[0073] 优选地,多异氰酸酯包含异氰脲酸酯基团、亚氨基噁二嗪二酮基团、脲二酮基团、缩二脲基团、脲基甲酸酯基团、碳化二亚胺基团、脲酮亚胺基团或噁二嗪三酮基团。

[0074] 特别优选作为多异氰酸酯的是在室温下为液体形式的MDI。其特别为所谓的聚合MDI以及具有一定份数的低聚物或衍生物的MDI。所述液体形式的MDI的MDI(=4,4'-、2,4'-或2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和这些异构体的任意混合物)含量特别是50至95重量%,特别是60至90重量%。

[0075] 特别优选作为多异氰酸酯的是聚合MDI和在室温下为液体的MDI-类型,其包含一定份数的MDI-碳化二亚胺或其加合物。

[0076] 使用所述多异氰酸酯获得特别良好的加工性能和特别高的强度。

[0077] 第二组分的多异氰酸酯可以包含一定份数的具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物。第二组分可以包含分开制备的具有异氰酸酯基团的聚氨酯聚合物,或者多异氰酸酯与至少一种多元醇、特别是聚醚多元醇混合,其中异氰酸酯基团相对于OH-基团以化学计量过量存在。

[0078] 在根据本发明的组合物中,基于整个组合物计,多异氰酸酯I优选以10重量%至35重量%,特别是15重量%至30重量%,特别优选20重量%至25重量%的量存在。

[0079] 第一组分A和/或第二组分B还包含至少一种金属催化剂K,所述金属催化剂K用于羟基和异氰酸酯基团的反应从而能够形成含硫配合物。因此适合作为金属催化剂K的是在聚氨酯化学中可以用作交联催化剂同时在硫醇的存在下与其形成含硫配合物的所有金属催化剂。

[0080] 金属催化剂K优选仅包含在第一组分A中。其优点在于实现更好的储存稳定性。

[0081] 合适的金属催化剂例如为铋化合物、锌化合物、锡化合物或锆化合物,包括这些金属的配合物和盐。

[0082] 金属催化剂K优选包含铋化合物,特别是铋(III)化合物。除了作为催化剂和含硫配合物形成剂的期望性能之外,铋化合物还具有低急性毒性的优点。

[0083] 作为铋化合物,可以使用多种常规的铋催化剂。例如为羧酸铋,例如乙酸铋、油酸铋、辛酸铋或新癸酸铋、硝酸铋、卤化铋(例如溴化铋、氯化铋或碘化铋)、硫化铋、碱性羧酸铋如新癸酸铋、次没食子酸铋或次水杨酸铋,及其混合物。

[0084] 在一个优选的实施方案中,金属催化剂K是具有至少一个基于8-羟基喹啉的配体的铋(III)配合物。这样的配合物描述于EP 1551895中。优选是具有1摩尔当量8-羟基喹啉配体的羧酸铋(III)。

[0085] 在另一个优选的实施方案中,金属催化剂K是具有至少一个基于1,3-酮酰胺的配体的铋(III)配合物。这样的配合物描述于EP 2791153中。优选是具有1至3摩尔当量1,3-酮酰胺配体的羧酸铋(III)。

[0086] 除了上述成分之外,聚氨酯组合物还可以包含如双组分聚氨酯化学领域的技术人员已知的其它成分。所述其它成分可以仅存在于一个组分中或存在于两个组分中。

[0087] 优选作为其它成分的是无机和有机填料,例如特别是任选涂布有脂肪酸、特别是

硬脂酸酯的天然、研磨或沉淀碳酸钙,重晶石 (Schwerspat),滑石,石英粉,石英砂,白云石,硅灰石,高岭土,煅烧高岭土,云母(钾-铝-硅酸盐),分子筛,氧化铝,氢氧化铝,氢氧化镁,二氧化硅(包括来自热解过程的高分散性二氧化硅),工业制得的炭黑,石墨,金属粉末例如铝、铜、铁、银或钢,PVC-粉末或空心球,以及阻燃填料,例如氢氧化物或水合物,特别是铝的氢氧化物或水合物,优选氢氧化铝。

[0088] 加入填料是有利的,因为由此会提高经固化聚氨酯组合物的强度。优选地,聚氨酯组合物包含至少一种填料,所述填料选自碳酸钙、炭黑、高岭土、重晶石、滑石、石英粉、白云石、硅灰石、高岭土、煅烧高岭土和云母。特别优选作为填料的是研磨碳酸钙、煅烧高岭土或炭黑。

[0089] 可能有利的是使用不同填料的混合物。最优选的是研磨碳酸钙或煅烧高岭土和炭黑的组合。

[0090] 基于整个组合物计,组合物中的填料F的含量优选在5重量%至50重量%,特别是10重量%至40重量%,特别优选15重量%至30重量%的范围内。

[0091] 作为其它成分,还可以特别存在溶剂,增速剂和/或增量剂,颜料、流变改性剂例如特别是无定形二氧化硅,干燥剂例如特别是沸石,增粘剂例如特别是有机官能的三烷氧基硅烷,抵抗氧化、热、光和UV辐射的稳定剂,阻燃物质,以及表面活性物质,特别是湿润剂和消泡剂。

[0092] 基于整个组合物计,聚氨酯组合物优选包含小于0.5重量%,特别是小于0.1重量%的羧酸。由金属催化剂引入的可能的羧酸盐配体在此不算作所述羧酸。

[0093] 优选的聚氨酯组合物包含第一组分A,所述第一组分A包含

[0094] -30至90重量%、优选40至80重量%、特别是50至70重量%的多元醇A1,

[0095] -5至25重量%、优选10至20重量%、特别是12至18重量%的多元醇A2,

[0096] -1至5重量%、优选1.25至3重量%、特别是1.5至2重量%的具有至少一个巯基的化合物T,

[0097] -0.05至0.5重量%、优选0.1至0.3重量%、特别是0.15至0.2重量%的金属催化剂K,和

[0098] -10至50重量%、优选15至40重量%、特别是20至30重量%的填料,

[0099] 以及任选的其它成分。

[0100] 优选的聚氨酯组合物包含第二组分B,所述第二组分B包含80至100重量%的多异氰酸酯I。

[0101] 第一和第二组分有利地这样配制,使得其以重量份计的混合比例在10:1至1:10的范围内。

[0102] 在经混合的聚氨酯组合物中,固化之前异氰酸酯基团的数目与对异氰酸酯有反应性的基团的数目之间的比例在0.9:1-1.2:1,优选1.0:1-1.1:1的范围内。

[0103] 在混合组分A和B之后聚氨酯组合物在23°C下立即可流动,优选自流平。这意味着其可用作浇注料并且可以填充空腔。可能并且合意的是,所述组合物具有轻微触变性。在一些优选的实施方式中,所述组合物在混合之后自流平。

[0104] 在混合组分A和B之后,所述聚氨酯组合物在20°C下在板间距为1mm且板直径为25mm的平行板粘度计上测量的粘度为:在 0.01s^{-1} 的剪切速率下 $<5000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、优选 $<4000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

s, 在 1s^{-1} 的剪切速率下 $<500\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、优选 $<200\text{Pa}\cdot\text{s}$, 和在 10s^{-1} 的剪切速率下 $<50\text{Pa}\cdot\text{s}$ 、优选 $<30\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0105] 可以通过配制手段来调节粘度, 例如通过选择多元醇和/或填料以及使用低粘度添加剂(例如增塑剂)通过常规试验来调节。

[0106] 两种组分的制备优选在排除水分的情况下彼此分开进行。两种组分通常分别储存在各自的容器中。聚氨酯组合物的其它成分可以作为第一或第二组分的成分存在, 其中对异氰酸酯基团有反应性的其它成分优选为第一组分的成分。用于储存各个组分的合适的容器特别是桶、瓶、袋、斗、罐、料盒或管。两种组分均是储存稳定的, 亦即其在使用之前可以保存数月至一年和更久, 而不会在与其使用相关的程度上改变其各个性质。

[0107] 两种组分在混合组合物之前彼此分开地储存并且在使用时或紧接着使用之前才彼此混合。所述组分有利地存在于由两个彼此分开的室组成的包装中。

[0108] 在另一个方面, 本发明包括由具有两个彼此分开的室的包装组成的包装物, 所述两个彼此分开的室分别包含组合物的第一组分或第二组分。

[0109] 混合通常通过静态混合器或借助于动态混合器而进行。在混合时应注意, 尽可能均匀地混合两种组分。当两种组分不完全混合时, 会出现与有利的混合比的局部偏离, 这可能造成机械性能的劣化。

[0110] 当第一组分与第二组分接触时, 在由于与化合物T的巯基反应而造成的催化剂的潜伏时间之后, 通过化学反应开始固化。在此, 羟基和任选存在的其它相对于异氰酸酯基团有反应性的物质与异氰酸酯基团反应。过量的异氰酸酯基团主要与水分反应。所述反应的结果是聚氨酯组合物固化成固体材料。所述过程也被称为交联。

[0111] 因此, 本发明的另一个主题是通过如本文中描述的聚氨酯组合物的固化获得的经固化聚氨酯组合物。

[0112] 所述聚氨酯组合物的特征在于在 -35 至 85°C 的宽温度范围内相当恒定的高的强度和弹性, 和几乎与温度不相关的良好粘附性能。由于这些性能, 其非常特别适合作为在环境温度下户外使用的浇注料。

[0113] 因此所述聚氨酯组合物有利地用作浇注料, 特别是用作填充接缝和裂缝的浇注料, 用于修补目的, 用作压载平衡材料(Ballastausgleichmasse)或者用于保护电子元件。

[0114] 聚氨酯组合物还优选用作浇注料, 特别是电气浇注料。在另一个方面, 本发明因此包括双组分聚氨酯组合物作为浇注料, 特别是作为电气浇注料的用途。

[0115] 在另一个方面, 本发明因此包括用于填充基材中的空腔、接缝和裂缝的方法, 所述方法包括如下步骤

[0116] a) 混合如上所述的双组分聚氨酯组合物的第一组分A和第二组分B,

[0117] b) 将经混合聚氨酯组合物浇注到基材的待填充空腔、待填充接缝或待填充裂缝中,

[0118] c) 使空腔、接缝或裂缝中的聚氨酯组合物固化。

[0119] 在用于粘合或填充空腔、接缝和裂缝的方法中, 合适的基材特别是

[0120] -玻璃, 玻璃陶瓷, 玻璃矿物纤维垫;

[0121] -金属和合金, 例如铝、铁、钢和有色金属, 以及经表面处理的金属和合金, 例如镀锌或镀铬的金属;

[0122] -经涂布和经涂漆的基材,例如经粉末涂布的金属或合金和经涂漆的板材;

[0123] -塑料,例如聚氯乙烯(硬-和软-PVC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯-共聚物(ABS)、聚碳酸酯(PC)、聚酰胺(PA)、聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)、聚酯、环氧树脂特别是环氧基热固性化合物、聚氨酯(PUR)、聚甲醛(POM)、聚烯烃(PO)、聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)、乙烯/丙烯-共聚物(EPM)和乙烯/丙烯/二烯-三元聚合物(EPDM),其中所述塑料优选可以通过等离子体、电晕或火焰进行表面处理;

[0124] -纤维增强的塑料,例如碳纤维增强的塑料(CFK)、玻璃纤维增强的塑料(GFK)和片状模塑复合物(SMC);

[0125] -木材、与树脂(例如酚树脂、三聚氰胺树脂或环氧树脂)结合的木质材料、树脂-织物-复合材料和其它所谓的聚合物-复合物;以及

[0126] -混凝土、沥青、砂浆、瓦、石膏和天然石材例如花岗石、石灰岩和砂岩或大理石。

[0127] 特别适合作为基材的是混凝土、沥青、金属、塑料、木材、玻璃、陶瓷和纤维增强的塑料,特别是金属和纤维增强的塑料。

[0128] 在所述方法的一个优选的实施方案中,在经混合的聚氨酯组合物固化之前,将另一物体部分或完全浸入尚未固化的组合物中或使其与尚未固化的组合物表面接触,使得组合物固化之后所述另一物体至少部分地与经固化组合物进行材料锁合式(stoffschlüssig)结合。其结果是组合物固化之后所述另一物体锚固在组合物中或至少粘固至组合物。

[0129] 所述另一物体可以由任何材料制成,优选由金属、塑料或木材制成,或者由表面涂布的这种材料(例如粉末涂覆的金属)制成。如果将这些物体浸入尚未固化的组合物中,通常甚至都不需要该物体的材料能够与聚氨酯组合物建立粘附。

[0130] 根据物体的几何形状,可以通过使经固化组合物填充物体的凹处和空腔从而实现机械锚固,而与物体的材料无关。通过这种方式,即使是通常不可粘合的材料(例如聚四氟乙烯(PTFE)或具有类似低能量表面的其它塑料)也可以与聚氨酯组合物牢固粘合。

[0131] 这样的另一物体可以具有任意形式和几何形状。例如,可以以这种方式将物体锚固在经固化组合物中,或者为经固化组合物设置功能性元件,例如手柄、增强件或螺钉。也可以通过这种方式制备复合材料,例如通过编织物、纤维或网格增强的聚氨酯组合物。

[0132] 这种使用另一个元件的方法的一个特别的实施方案在空腔中进行,所述空腔不与固化性聚氨酯组合物建立粘附。其结果是,经固化的组合物固化之后可以容易地从空腔中去除。因此在该实施方案中,空腔特别充当可重复使用的铸模。因此,可以例如为如上所述的另一物体设置粘附固定在物体表面的由经固化聚氨酯组合物制成的结构。这是一种将由根据本发明的聚氨酯组合物制成的模型粘合在元件上的方法。

[0133] 铸模本身确定经固化组合物的精确的三维形状。用于非粘附性铸模的合适材料是极低能量的塑料,例如聚乙烯、聚丙烯和氟化聚烯烃(例如PTFE),以及例如已经用散粉、粉末、低能量聚合物或硅油处理或涂布(其与铸模表面形成界面)的铸模。

[0134] 因此上述方法的一个优选实施方案的特征在于,空腔、接缝或裂缝的表面由不与固化性的或经固化的聚氨酯组合物建立粘附的材料组成。在该实施方案中,“粘附”应理解为粘附力足够强,使得经固化的聚氨酯组合物不能没有残留地从空腔中去除。

[0135] 在另一个方面,本发明因此还包括根据上述方法填充的经填充制品。

[0136] 实施例

[0137] 表1:使用的物质

Voranol CP 4755	Voranol® CP 4755 (Dow Chemical); 聚醚三元醇, CAS No. 9082-00-2; MW: 5000 g/mol; OH 值: 35 mg KOH/g
Acclaim 4200	Acclaim® Polyol 4200 (Covestro); 聚醚二元醇, M _n : 约 4000 g/mol; OH 值: 26.5-29.5 mg KOH/g
Ethacure	Ethacure® 300 (Albemarle); 6-甲基-2,4-双(甲基硫代)亚苯基-1,3-二胺 (胺交联剂)
1,5-戊二醇	(Sigma Aldrich)
DIDP	Jayflex® DIDP (ExxonMobil Chemical); 邻苯二甲酸二异癸酯 (增塑剂)
Thiocure GDMP	Thiocure® GDMP (Bruno Bock Thiochemicals); 乙二醇-二(3-巯基丙酸酯)
Desmodur CD-L	Desmodur® CD-L (Covestro); 改性二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (MDI); NCO 含量: 29.5 重量%
Monarch 570	Monarch® 570 (Cabot Corp.); 炭黑 (填料)
Omya BL	Omya® BL (Omya); 研磨天然白垩 (填料)
Bi 催化剂 (2.68 mmol Bi/g)	在具有 1 摩尔当量 8-羟基喹啉的增塑剂中的 35 重量%的 Coscat 83 (有机铋催化剂; Coscat® 83 (Vertellus Specialties
[0138]	Inc.)) (基于 Bi)
[0139]	Sn 催化剂 二月桂酸二丁基锡 (Sigma Aldrich)

[0140] 聚氨酯组合物的制备

[0141] 对于每种组合物,在排除水分的情况下通过真空溶解器将表2中给出的第一组分A的成分以给定的量(以重量份或重量%表示)加工成均匀糊剂并且保存。同样地,加工表中给出的第二组分B的成分并且保存。然后通过**SpeedMixer®** (DAC 150FV, Hauschild) 在30秒内将两种组分加工成均匀糊剂并且立即以如下方式进行检测:

[0142] 为了确定机械性能,使组合物在23℃、50%相对湿度下固化7天,并且根据DIN EN ISO 527在Zwick Z020拉伸试验机上在23℃和50%相对湿度下以10mm/min的测试速度测量所制得样本在0.5至5%伸长范围内和0.05至0.25%伸长范围内的弹性模量("E模量")、拉伸强度和断裂伸长。

[0143] 根据DIN 53505在23℃和50%相对空气湿度下在层厚度为6mm的固化样本上确定肖氏A硬度。每次测量前的精确储存时间(固化时间)列于表3中。

[0144] 根据DMA-测量使用Anton Paar的Rheoplus MCR 302仪器在于标准气候("NK"; 23

℃, 50%相对湿度“r.h.”)下固化7天的长方体样本(43.515mm x 10mm x 1.49mm)上确定T_g-值(玻璃化转变温度)。测量条件为:剪切测量, 1Hz的激发频率和5K/min的加热速度。将样本冷却至-100℃并且加热至100℃从而确定复数剪切模量G* [MPa], 其中读取损失角“tan δ”曲线中的最大值作为T_g-值。在粘度计中测量适用期, 适用期为将两种组分混合之后粘度达到500Pa·s之前的时间。在板直径为25mm并且板间距为1mm的平行板流变仪MCR 302 (Anton Paar公司)上以0.1s⁻¹的频率和20℃的温度测量粘度。为此, 首先在SpeedMixer (Hauschild公司)中混合两种组分30秒, 然后立即将其施加至板上进行测量。

[0145] 在板直径为25mm并且板间距为1mm的平行板流变仪MCR 302 (Anton Paar公司)上以0.01s⁻¹、1s⁻¹和10s⁻¹的频率和20℃的温度测量粘度。为此, 首先在SpeedMixer (Hauschild公司)中混合两种组分30秒, 然后立即将其施加至板上进行测量。

[0146] 表2: 制得的实施例聚合物

实施例	C-1 (Ref.)	C-2
第一组分 A (以重量份计的量)		
Voranol CP 4755	27	28
Acclaim 4200	27	28
Ethacure	7	-
1,5-戊二醇	-	4.5
Omya BL	20.95	28
Monarch 570	1	1
DIDP	17	8.7
Bi 催化剂 (2.68 mmol Bi/g)	-	0.1
Sn 催化剂	0.05	-
Thiocure GDMP	-	1.7
总计	100	100
第二组分 B (以重量份计的量)		
Desmodur CD-L	100	100
TOTAL	100	100
A 和 B 的混合物		
A:B 的混合比 (体积)	100 : 15	100 : 15
SH:Bi 的摩尔比	-	53 : 1

[0148] 表3: 实施例组合物的测量值

[0149]	测量值	C-1 (Ref.)	C-2
	Tg[°C]	-57.64	-36.71
	适用期[min]	10	55
	肖氏A(1h之后)	31	49
	肖氏A(2h之后)	36	54
	肖氏A(4h之后)	62	57
	肖氏A(24h之后)	67	60
	肖氏A(7d之后)	70	60
	拉伸强度[MPa]	2.53	2.42
	断裂伸长[%]	105.8	139.1
	弹性模量0.05-0.25% [MPa]	12.5	11.5
	弹性模量0.5-5% [MPa]	9.2	8.6
	粘度(新拌) [Pa·s] ($0.01s^{-1}$)	45.8	3070
	粘度(新拌) [Pa·s] ($1s^{-1}$)	15	103
	粘度(新拌) [Pa·s] ($10s^{-1}$)	8.23	21.1

[0150] 表3中的结果表明,两种组合物完全固化之后的机械值和Tg值相当。适用期有明显不同,根据本发明的实施例的适用期对比比例长得多。此外,根据本发明的实施例在肖氏A硬度方面更快地达到了最终值。两种组合物的粘度表明适合用作浇注料。

[0151] 表4:实施例组合物的粘度进展 ($0.1s^{-1}$)

时间 (混合后的 min)	C-1 (Ref.) (以 Pa·s 计的粘度)	C-2(以 Pa·s 计的粘度)
1	24.67	130.2
5	96.53	146
10	493.6	154
20	4971	167
[0152] 30	14 610	186
40	26 560	217
50	39 220	292.6
60	51 830	8 680
70	64 070	107 700
80	75 770	213 900
90	86 880	284 400

[0153] 表4比较了两种组合物的粘度(剪切速率 $0.1s^{-1}$)随时间的进展。可以清楚地看到,根据本发明的实施例在很长时间内(适用期)具有几乎恒定的低粘度,但是当固化反应开始

时,粘度非常迅速地增加。相反,对比例显示出从一开始就缓慢增加的粘度上升,但是随后被根据本发明的实施例超越。因此,在根据本发明的实施例中,在适用期中实现改善的可加工性(恒定粘度),但是随后固化速度比参考实施例快得多。