

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **042785**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

- | | |
|--|---|
| (45) Дата публикации и выдачи патента
2023.03.24 | (51) Int. Cl. <i>C08G 18/48</i> (2006.01)
<i>C08G 18/50</i> (2006.01)
<i>C08G 18/76</i> (2006.01)
<i>C08G 18/32</i> (2006.01)
<i>C08G 18/36</i> (2006.01)
<i>C09J 175/04</i> (2006.01)
<i>C08G 18/66</i> (2006.01)
<i>C08F 283/00</i> (2006.01)
<i>C08G 18/08</i> (2006.01)
<i>C09J 175/08</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки
201990552 | |
| (22) Дата подачи заявки
2017.08.21 | |

(54) **ПОЛИУРЕТАНОВЫЙ МАТЕРИАЛ, ОБЛАДАЮЩИЙ ВЫСОКОЙ ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬЮ**

- | | |
|--|-------------------------|
| (31) 16185702.4 | (56) DE-A1-102008002008 |
| (32) 2016.08.25 | |
| (33) EP | |
| (43) 2019.09.30 | |
| (86) PCT/EP2017/070986 | |
| (87) WO 2018/036943 2018.03.01 | |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец:
БАСФ СЕ (DE) | |
| (72) Изобретатель:
Майер Андре, Эмге Андреас (DE) | |
| (74) Представитель:
Беляева Е.Н. (BY) | |

(57) Изобретение относится к способу получения полиуретанового волокнистого композиционного материала, при котором (a) ди- и/или полиизоцианат, (b) соединения с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода, (c) соединения, содержащие по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод, (d) при необходимости, катализатор для ускорения уретановой реакции, (e) при необходимости, инициатор радикальной полимеризации и (f), при необходимости, дополнительные вспомогательные материалы и добавки, которые смешивают с целью образования реакционной смеси, которой пропитывают волокнистый материал и отверждают, при этом соединения с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода содержат в среднем по меньшей мере 1,5 реакционноспособную в отношении изоцианата водородную группу на молекулу, плотность двойной связи соединения (c) составляет по меньшей мере 21%, и функциональность двойной связи соединения (c) превышает 1, и указанное соединение (c) не содержит реакционноспособные в отношении изоцианата группы, и эквивалентное соотношение изоцианатных групп ди- и/или полиизоцианатов (a) и реакционноспособных в отношении изоцианата атомов водорода соединений (b) составляет 0,8-2. Настоящее изобретение также относится к полиуретановому волокнистому композиционному материалу, который может быть получен с помощью способа по настоящему изобретению, а также к применению полиуретанового волокнистого композиционного материала в качестве конструктивных элементов.

B1

042785

042785 B1

Настоящее изобретение относится к способам получения полиуретанового материала, при которых (a) ди- и/или полиизоцианат, (b) соединения с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода, (c) соединения, содержащие по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод, (d) при необходимости, катализатор для ускорения уретановой реакции, (e) при необходимости, инициатор радикальной полимеризации и, (f) при необходимости, дополнительные вспомогательные материалы и добавки, которые смешивают с целью образования реакционной смеси, которой пропитывают волокнистый материал и отверждают, при этом соединения с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода содержат в среднем по меньшей мере 1,5 реакционноспособную в отношении изоцианата водородную группу на молекулу, плотность двойной связи соединения (c) составляет по меньшей мере 21%, и функциональность двойной связи соединения (c) превышает 1, и указанное соединение (c) не содержит реакционноспособные в отношении изоцианата группы, и эквивалентное соотношение изоцианатных групп ди- и/или полиизоцианатов (a) и реакционноспособных в отношении изоцианата атомов водорода соединений (b) составляет 0,8-2. Настоящее изобретение также относится к полиуретановому материалу, который может быть получен способом по настоящему изобретению, а также к применению полиуретанового материала, в частности полиуретанового волокнистого композиционного материала в качестве конструктивных элементов.

Полиуретановые материалы имеют широкое применение, однако для их использования при высоких температурах зачастую требуются улучшенные свойства. Известны полиуретановые волокнистые композиционные материалы. Как правило, их получают путем пултрузии, процессом намотки или процессом пропитки, например, путем вакуумной инфузии. Полученные таким образом волокнистые композиционные материалы сочетают в себе относительно небольшой вес материала с твердостью, жесткостью, устойчивостью к коррозии и с простотой обработки. Полиуретановые волокнистые композиционные материалы используют, например, при изготовлении наружных частей кузова транспортного средства, корпусов судов, мачт, столбов, опор, например, при изготовлении столбов для линий связи и электропередач или телеграфных столбов, или лопастей ротора для ветроэнергетических систем.

Подлежащей улучшению является сохранность хороших свойств материала при высоких температурах. Один подход в этом направлении включает повышение температуры стеклования полиуретанового волокнистого композиционного материала. Термостойкие материалы также необходимы для процесса окраски автомобилей в автомобильной промышленности, известного как катодное электроосаждение.

В US 4162357 описан способ получения термостойких синтетических смол, в котором используют полиизоцианаты с катализатором тримеризации и по меньшей мере одним из соединений из группы, включающей полимеризуемый ненасыщенный мономер и органические эпоксины, и с соотношением компонентов 0,05-0,5 из расчета на изоцианатные группы соединений с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода.

В WO 2008/119973, WO 2015155195 и WO2016087366 описана реакция высокофункциональных полиизоцианатов с соединениями, содержащими в гидроксильной группе реакционноспособную в отношении изоцианата группу и по меньшей мере одну концевую двойную связь. В результате реакции изоцианатов с таким соединением получают вязкую жидкость, которая затем полимеризуется по двойной связи, при необходимости, в присутствии дополнительных соединений с двойными связями, таких как стирол, с образованием твердой смолы.

Недостатком способов в соответствии с известным уровнем техники является то, что требуется сложный двухэтапный способ получения, в частности, в промышленном масштабе получение соединений, включающих двойные связи, а также реакционноспособные в отношении изоцианата группы, является сложным и относительно дорогостоящим. Кроме того, моноольный характер означает, что в результате реакции изоцианат-моноол не получают высокую молекулярную массу и сшитые полиуретаны, вследствие чего обеспечиваются худшие механические свойства полученных продуктов.

Целью настоящего изобретения является предоставление простого способа улучшения механических свойств полиуретана при высоких температурах и, следовательно, получение полиуретанов, которые могут быть использованы, например, в процессе катодного электроосаждения.

Настоящим изобретением предоставляется способ получения полиуретанового материала, при котором (a) ди- и/или полиизоцианат, (b) соединения с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода, (c) соединения, содержащие по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод, (d) при необходимости, катализатор для ускорения уретановой реакции, (e) при необходимости, инициатор радикальной полимеризации и, (f) при необходимости, дополнительные вспомогательные материалы и добавки, которые смешивают с целью образования реакционной смеси, которой пропитывают волокнистый материал и отверждают, при этом соединения с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода содержат в среднем по меньшей мере 1,5 реакционноспособную в отношении изоцианата водородную группу на молекулу, плотность двойной связи соединения (c) составляет по меньшей мере 21%, и функциональность двойной связи соединения (c) превышает 1, и указанное соединение (c) не содержит реакционноспособные в отношении изоцианата группы, и эквивалентное соотношение изоцианатных групп ди- и/или полиизоцианатов (a) и реакционноспособных в отношении изоцианата атомов водорода соединений (b) составляет 0,8-2.

Для целей настоящего изобретения термин "полиуретан" охватывает любые известные продукты аддитивной полимеризации полиизоцианатов. Такие продукты включают продукты присоединения, образованные из изоцианата и спирта, а также модифицированные полиуретаны, которые могут включать структуры изоцианурата, аллофаната, мочевины, карбодиимида, уретонимина или биурета, а также другие продукты присоединения изоцианата. Такие полиуретаны по настоящему изобретению, в частности, содержат компактные продукты аддитивной полимеризации полиизоцианата, такие как терморезистивные материалы, и пористые материалы на основе продуктов аддитивной полимеризации полиизоцианата, в частности, жесткие пенополиуретаны, а также полиуретановые покрытия.

В соответствии с еще одним предпочтительным вариантом осуществления настоящего изобретения полиуретан представляет собой компактный полиуретан с плотностью предпочтительно более 850 г/л, предпочтительно 900-1400 г/л, особенно предпочтительно 1000-1300 г/л. Компактный полиуретан получают без добавления порообразующего вещества. Небольшие количества порообразующего вещества, например, воды, содержащейся в полиолах в результате производственного процесса, в контексте настоящего изобретения не следует рассматривать как примесь порообразующего вещества. Реакционная смесь для получения компактного полиуретана предпочтительно содержит менее 0,2 мас.% воды, особенно предпочтительно менее 0,1 мас.%, в частности, менее 0,05 мас.% воды. Компактный полиуретан предпочтительно содержит наполнители, в частности, волокнистые наполнители. Применимые наполнители описаны в пункте (е).

В качестве ди- или полиизоцианатов по пункту (а) могут быть использованы все известные для получения полиуретанов алифатические, циклоалифатические или ароматические изоцианаты, а также их любые смеси. Примерами таких соединений являются 2,2'-, 2,4'- и 4,4'-дифенилметандиизоцианат, смеси мономерных дифенилметандиизоцианатов и высокоядерных гомологов дифенилметандиизоцианата (полимерного MDI), изофорондиизоцианат (IPDI) или его олигомеры, 2,4- или 2,6-толилендиизоцианат (TDI) или их смеси, тетраметилендиизоцианат или его олигомеры, гексаметилендиизоцианат (HDI) или его олигомеры, нафтилендиизоцианат (NDI) или их смеси.

Предпочтительно в качестве ди- или полиизоцианатов по пункту (а) используют изоцианаты на основе дифенилметандиизоцианата, например, 2,4'-MDI, 4,4'-MDI, более высокоядерных гомологов MDI или смеси двух или более таких соединений. Функциональность ди- и/или полиизоцианатов (а) предпочтительно составляет 2,0-2,9, особенно предпочтительно 2,1-2,8. Вязкость по DIN 53019-1 - DIN 53019-3 ди- или полиизоцианатов (а) при 25°C составляет предпочтительно 5-600 мПа, особенно предпочтительно 10-300 мПа.

Ди- и полиизоцианаты по пункту (а) также могут быть использованы в виде полиизоцианатных преполимеров. Такие полиизоцианатные преполимеры могут быть получены с помощью вышеописанных полиизоцианатов (компонент (а-1)), которые подвергают реакции в избытке, например, при температуре 30-100°C, предпочтительно при температуре около 80°C, с соединениями, имеющими две или более реакционноспособных в отношении изоцианата групп (компонент (а-2)), с образованием такого преполимера. Содержание NCO-группы в полиизоцианатных преполимерах по настоящему изобретению предпочтительно составляет 20-33 мас.% NCO, особенно предпочтительно в диапазоне 25-32 мас.% NCO.

Соединения, имеющие две или более реакционноспособных в отношении изоцианата групп (а-2), известны специалистам и описаны, например, в *Kunststoffhandbuch*, 7, Polyurethane, Carl Hanser-Verlag, 3-е издание, 1993 г., раздел 3.1. Применимые соединения, имеющие две или более реакционноспособных в отношении изоцианата групп, включают, например, простые полиэфиры или сложные полиэфиры в соответствии с описанием ниже в подпункте (b). Соединениями, которые могут быть использованы как соединения, имеющие две или более реакционноспособных в отношении изоцианата групп (а-2), предпочтительно представляют собой простые полиэфиры или сложные полиэфиры, содержащие вторичные OH-группы, например, полипропиленоксид. Такие простые или сложные полиэфиры предпочтительно имеют функциональность в диапазоне 2-4, особенно предпочтительно 2-3 и составляют не менее 50%, предпочтительно не менее 75%, в частности, не менее 85% доли вторичных OH-групп.

В качестве соединений, которые содержат, в среднем по меньшей мере 1,5 реакционноспособную в отношении изоцианата водородную группу на молекулу, по пункту (b) используют любые соединения, известные в области полиуретановой химии, которые содержат реакционноспособные в отношении изоцианатных групп атомы водорода. Средняя функциональность таких соединений составляет по меньшей мере 1,5, предпочтительно 1,7-8, особенно предпочтительно 1,9-6, в частности 2-4. Такие соединения включают удлинители цепи и сшивающие агенты, имеющие OH-функциональность 2-6 и молекулярную массу менее 300 г/моль, предпочтительно функциональность 2-4 и особенно предпочтительно 2-3, а также полимерные соединения с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода и молекулярной массой 300 г/моль и более.

Удлинители цепи - это наименование молекул, имеющих два реакционноспособных в отношении изоцианата атома водорода, в то время как молекулы, имеющие более двух реакционноспособных в отношении изоцианата атомов водорода, называют сшивающими агентами. Они могут быть использованы по отдельности или предпочтительно в виде смесей. Предпочтительно используют диамины, диолы

и/или триолы с молекулярной массой менее 300 г/моль, особенно предпочтительно от 62 г/моль до менее 300 г/моль, в частности, от 62 до 250 г/моль. Применимыми соединениями являются, например, алифатические, циклоалифатические и/или арилифатические или ароматические диамины и диолы с 2-14, предпочтительно 2-10 атомами углерода, такие как диэтилтолуолдиамины (DEDTA), м-фенилендиамины, этиленгликоль, 1,2-пропандиол, 2-метил-1,3-пропандиол, 1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, 1,10-декандиол и бис(2-гидроксиэтил)гидрохинон (HQEE), 1,2-, 1,3-, 1,4-дигидроксициклогексан, бисфенол А бисгидроксиэтил (эфир), диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, триолы, такие как 1,2,4-, 1,3,5-тригидроксициклогексан, глицерин и триметилпропан, диэтанолламины, триэтанолламины и низкомолекулярные содержащие гидроксильные группы полиалкиленоксиды на основе этиленоксида и/или 1,2-пропиленоксида и вышеуказанные диолы и/или триолы в качестве исходных молекул. Особенно предпочтительно в качестве сшивающих агентов используют низкомолекулярные содержащие гидроксильные группы полиалкиленоксиды на основе этиленоксида и/или 1,2-пропиленоксида, особенно предпочтительно 1,2-пропилена, и трифункциональные закваски, в частности, глицерин и триметилпропан. Особенно предпочтительными удлинителями цепи являются этиленгликоль, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, 2-метил-1,3-пропандиол, 1,4-бутандиол, диэтиленгликоль, бис(2-гидроксиэтил)гидрохинон и дипропиленгликоль.

Если используют сшивающие агенты и/или удлинители цепи, доля сшивающих агентов и/или удлинителей цепи (e) составляет, как правило, 1-50, предпочтительно 2-20 мас.% из расчета на общую массу компонентов (a)-(e).

Однако можно также не использовать сшивающие агенты или удлинители цепи. Тем не менее, было обнаружено, что для изменения механических характеристик, например, твердости, может быть предпочтительным добавить удлинители цепи, сшивающие агенты или, при необходимости, их смеси.

Молекулярная масса полимерных соединений с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода предпочтительно составляет 400-15000 г/моль. Следовательно, могут быть использованы соединения, выбранные из группы простых и сложных полиэфиров или их смесей.

Простые полиэфиры, например, получают из эпоксидов, таких как пропиленоксид и/или этиленоксид, или из тетрагидрофурана с исходными соединениями с активным водородом, такими как алифатические спирты, фенолы, амины, карбоновые кислоты, вода или соединения на природной основе, такие как сахароза, сорбит или маннит, с использованием катализатора. Здесь следует назвать основные катализаторы или двойные металлцианидные катализаторы, описанные, например, в РСТ/EP2005/010124, EP 90444 или WO 05/090440.

Сложные полиэфиры, например, получают из алифатических или ароматических дикарбоновых кислот и многоатомных спиртов, простых полиэфирных полиолов, сложных полиэфирных амидов, содержащих гидроксильные группы полиацеталей и/или содержащих гидроксильные группы алифатических поликарбонатов, предпочтительно в присутствии катализатора этерификации. Другие возможные полиолы описаны, например, в "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3-е издание 1993, глава 3.1.

Преимущественно полимерные соединения с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода включают соединения с гидрофобными группами. Особенно предпочтительно речь идет о соединениях, содержащих функциональные гидроксильные группы, с гидрофобными группами. Такие гидрофобные группы имеют углеводородные группы предпочтительно более чем с 6 атомами углерода, особенно предпочтительно более чем с 8 и менее чем со 100 атомами углерода, в частности, более чем с 10 и менее чем с 50 атомами углерода.

В качестве гидрофобного соединения, содержащего функциональные гидроксильные группы, предпочтительно используют олеохимическое соединение, содержащее функциональные гидроксильные группы, олеохимический полиол. Известен целый ряд олеохимических соединений, содержащих функциональные гидроксильные группы. Примерами являются касторовое масло, модифицированные масла с гидроксильными группами, такие как масло виноградных косточек, масло черного тмина, масло из тыквенных семечек, масло семян бурачника, соевое масло, масло ростков пшеницы, рапсовое масло, подсолнечное масло, арахисовое масло, масло абрикосовых косточек, фисташковое масло, миндальное масло, оливковое масло, масло макадамии, масло авокадо, облепиховое масло, кунжутное масло, масло фундука, масло примулы, масло дикой розы, сафлоровое масло, конопляное масло, масло чертополоха, масло грецкого ореха, модифицированные эфиры жирных кислот на основе миристоловой кислоты с гидроксильными группами, пальмитолеиновой кислоты, олеиновой кислоты, вакценовой кислоты, петрозелевой кислоты, гадолеиновой кислоты, эруковой кислоты, нервоновой кислоты, линолевой кислоты, линоленовой кислоты, стеариновой кислоты, арахидоновой кислоты, тимнодоновой кислоты, клупанодоновой кислоты, цервоновой кислоты. В настоящем изобретении предпочтительно используют касторовое масло и продукты его реакции с алкиленоксидами или кетон-формальдегидными смолами. Такие соединения можно приобрести, например, у фирмы Bayer AG под торговым наименованием Desmophen® 1150.

Еще одна предпочтительно используемая группа олеохимических полиолов может быть получена путем раскрытия цикла эпоксидированных сложных эфиров жирных кислот при одновременной реакции

со спиртами и, при необходимости, затем с дальнейшими реакциями переэтерификации. Включение гидроксильных групп в масла и жиры в основном осуществляется путем эпоксицирования двойной олефиновой связи, содержащейся в этих продуктах, и последующей реакции образовавшихся эпоксидных групп с одно- или многоатомным спиртом. В результате этого эпоксидное кольцо превращается в гидроксильную группу или, в случае многоатомных спиртов, в структуру, имеющую большее число групп ОН. Поскольку масла и жиры, как правило, представляют собой сложные эфиры глицерина, вышеуказанные реакции сопровождаются реакциями переэтерификации. Полученные таким образом соединения предпочтительно имеют молекулярную массу в диапазоне 500-1500 г/моль. Продукты такого типа предлагаются, например, компаниями Cognis и Altropol.

В качестве соединений (с), содержащих по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод, предпочтительно по меньшей мере одну концевую углеродную двойную связь углерод-углерод, используют, например, соединения, содержащие одну или несколько винильных групп. Таким образом, существенным признаком настоящего изобретения является то, что двойные связи (т. е. винильные группы R-CH=CH₂) соединений, являющихся компонентом (с), имеют плотность двойных связей в каждом случае не менее 21%, предпочтительно не менее 23% и особенно предпочтительно не менее 25%. Для вычисления плотности двойной связи для соединения по настоящему изобретению массовая доля концевых двойных связей делится на всю молекулярную массу. Для целей этого вычисления предполагается, что концевая двойная связь имеет массу 27 г/моль (-CH=CH₂; 2 углерода и 3 водорода).

Соединения (с) не содержат реакционноспособных в отношении изоцианата атомов водорода. Типичные соединения (с) включают, например, бутадиен, изопрен, 1,3-пентадиен, 1,5-гексадиен, 1,7-октадиен, винилакрилаты, винилметакрилат, метоксибутадиен, дипропиленгликольдиакрилат, триметилпропантриакрилат, полибутадиен. Функциональность двойной связи соединения (с) в контексте настоящего изобретения составляет более 1, например, 2 или 3. Когда используют несколько соединений (с), плотность двойной связи представляет собой среднечисленную плотность двойной связи используемых компонентов. Предпочтительным этиленненасыщенным мономером является триметилпропантриакрилат.

Доля соединений, содержащих по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод по пункту (с) составляет 10-70 мас.%, особенно предпочтительно 25-60 мас.%, в частности, 30-50 мас.%, из расчета на общую массу компонентов (а)-(f).

В качестве катализаторов по пункту (d) могут быть использованы обычные катализаторы получения полиуретанов. Такие катализаторы существенно ускоряют реакцию соединений с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода по пункту (b) с ди- и полиизоцианатами по пункту (а). В качестве обычных катализаторов, которые могут быть использованы для получения полиуретанов, применяют, например, амидины, такие как 2,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидропиримидин, третичные амины, такие как триэтиламин, трибутиламин, диметилбензиламин, N-метилморфолин, N-этилморфолин, N-циклогексилморфолин, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, N,N,N',N'-тетраметилбутандиамин, N,N,N',N'-тетраметилгександиамин, пентаметил-диэтилентриамин, тетраметилдиаминоэтиловый эфир, бис(диметиламинопропил)мочевина, диметилпиперазин, 1,2-диметилимидазол, 1-азабицикло(3,3,0)октан и предпочтительно 1,4-дизабицикло(2,2,2)октан и алканаминовые соединения, такие как триэтанолламин, триизопропанолламин, N-метилдиэтанолламин, N-этилдиэтанолламин и диметилэтанолламин. Аналогичным образом могут быть использованы металлоорганические соединения, предпочтительно оловоорганические соединения, такие как соли олова (II) с органическими карбоновыми кислотами, например, ацетат олова (II), октоат олова (II), этилгексоат олова (II) и лаурат олова (II) и соли диалкилолова (IV) органических карбоновых кислот, например диацетат дибутилолова, дилаурат дибутилолова, малеат дибутилолова и диацетат диоктилолова, а также карбоксилаты висмута, такие как неодаканоат висмута (III), 2-этилгексаноат висмута и октаноат висмута или их смеси. Металлоорганические соединения могут быть использованы отдельно или предпочтительно в комбинации с сильными основными аминами. Когда компонентом (b) является сложный эфир, предпочтительно используют исключительно аминные катализаторы.

Катализаторы (d), например, могут быть использованы в концентрации 0,001-5 мас.%, в частности 0,05-2 мас.%, в качестве катализатора или комбинации катализаторов из расчета на массу компонента (b).

В ходе полиуретановой реакции компонентов (а) и (b) или на следующем этапе после полиуретановой реакции может осуществляться радикальная полимеризация двойных связей углерод-углерод компонента по пункту (с). Сшивание двойных связей полиуретанового материала по настоящему изобретению в контексте настоящего изобретения может осуществляться с использованием обычных инициаторов радикальной полимеризации (е), таких как пероксиды или азобисизобутиронитрил. Кроме того, сшивание может также осуществляться посредством излучения высокой энергии, например, облучения ультрavioletовым излучением, электронно-лучевым излучением или β- или γ-излучением. Еще одним возможным способом сшивания является способ термического сшивания при температурах выше 150°C, предпочтительно выше 180°C, в присутствии кислорода. Предпочтительным способом сшивания двойных связей является использование обычных инициаторов радикальной полимеризации или облучение

высокоэнергетическим излучением, особенно предпочтительно использование обычных инициаторов радикальной полимеризации.

Кроме того, могут быть использованы вспомогательные вещества и/или добавки (g). В контексте настоящего изобретения могут быть использованы любые известные вспомогательные вещества и добавки для получения полиуретанов. Подходящие примеры включают поверхностно-активные вещества, пенообразователи, стабилизаторы пены, регуляторы образования ячеек, разделяющие средства, наполнители, красители, пигменты, огнезащитные средства, агенты, предотвращающие гидролиз, фунгистатические и бактериостатически действующие вещества. Вещества этого типа известны и, например, описаны в "Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane", Carl Hanser Verlag, 3-е издание 1993, главы 3.4.4 и 3.4.6-3.4.11.

Напротив, для получения полиуретановых материалов по настоящему изобретению не требуется эпоксидсодержащих соединений. Предпочтительно полиуретановый материал по настоящему изобретению практически не содержит эпоксидсодержащих соединений. В результате доля эпоксидсодержащих соединений из расчета на общую массу компонентов (a)-(f) составляет менее 1 мас.%, особенно предпочтительно менее 0,1 мас.%

В целом, при получении полиуретанового материала по настоящему изобретению, ди- и/или полиизоцианаты (a), соединения, имеющие реакционноспособные в отношении изоцианатных групп атомы водорода (b), и, если их используют, дополнительные соединения с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода, такие, например, как вспенивающие агенты, вступают в реакцию в таких количествах, что соотношение компонентов между NCO-группами полиизоцианатов (a) и общим количеством реакционноспособных в отношении изоцианата атомов водорода в других компонентах составляет 0,8-2, предпочтительно 0,9-1,2, особенно предпочтительно 0,95-1,1. В контексте настоящего изобретения соотношение 1:1 соответствует изоцианатному индексу 100.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления способ получения отвержденного полиуретанового материала по настоящему изобретению включает лишь один этап. В контексте настоящего изобретения выражение "один этап" означает, что все компоненты (a)-(c) и, если присутствуют, (d)-(f) для изготовления формованного изделия, смешивают до начала реакции, и затем осуществляют реакцию для получения отвержденного полиуретанового материала без примеси дополнительных соединений, в частности, без примеси дополнительных соединений, содержащих реакционноспособные в отношении изоцианата группы.

Такой отвержденный полиуретановый материал по настоящему изобретению представляет собой твердое вещество. В контексте настоящего изобретения термин "твердое вещество" относится к веществу, твердость которого по Шору согласно DIN EN ISO 868 превышает 10 по шкале A, предпочтительно превышает 30 по шкале A, в частности, превышает 50 по шкале A. В еще одном предпочтительном варианте осуществления отвержденный полиуретановый материал по настоящему изобретению имеет высокую ударную вязкость образца с надрезом по Шарли согласно DIN EN ISO 179-1 предпочтительно более 10 кДж/м², особенно предпочтительно более 20 кДж/м², в частности, более 30 кДж/м². Получение отвержденного полиуретанового материала по настоящему изобретению не должно зависеть от реакции сшивания двойных связей компонента (c); то есть в соответствии с определением отвержденный полиуретановый материал получен, когда достигнута соответствующая твердость по Шору, независимо от того, прореагировали ли друг с другом все или некоторые двойные связи или ни одна из двойных связей. Твердость, как правило, продолжает расти после реакции сшивания двойной связи.

Конкретные исходные вещества (a)-(g) для получения полиуретанов в соответствии с изобретением отличаются минимально в количественном и качественном отношении, вне зависимости от того, представляет ли собой полиуретан, который должен быть получен в соответствии с настоящим изобретением, термопластичным полиуретаном, жесткой пеной или термореактивным материалом. Например, для получения компактных полиуретанов не используют вспенивающие агенты, а для получения термопластичного полиуретана преимущественно используют только дисфункциональные исходные вещества. Кроме того, можно изменять эластичность и твердость полиуретана в соответствии с изобретением, например, посредством изменения функциональности и длины цепи относительно высокомолекулярного соединения, имеющего два или несколько реакционноспособных атома водорода. Модификации этого типа известны специалисту в данной области.

Соответствующие реагенты описаны, например, в EP 0989146 или EP 1460094 для получения компактного полиуретана и в PCT/EP 2005/010955 для получения жесткой пены. Соединение (c) затем в каждом случае дополнительно смешивают с реагентами, описанными в этих документах.

Наряду со способом по настоящему изобретению, настоящее изобретение также касается полиуретана, который может быть получен способом по настоящему изобретению.

В соответствии с одним предпочтительным вариантом осуществления полиуретановый материал по настоящему изобретению представляет собой полиуретановый волокнистый композиционный материал. Способ его получения включает пропитывание волокон реакционной смесью, а затем происходит отверждение с образованием полиуретанового волокнистого композиционного материала. Используемые волокна предпочтительно представляют собой стеклянные волокна, углеродные волокна, полиэфирные

волокна, натуральные волокна, такие как целлюлозные волокна, арамидные волокна, нейлоновые волокна, базальтовые волокна, борные волокна, волокна Zylon (поли(п-фенилен-2,6-бензобисоксазол), волокна карбида кремния, асбестовые волокна, металлические волокна и их комбинации. Способы пропитывания волокон являются общеизвестными и не ограничиваются приведенным в настоящем документе описанием. К ним относятся, например, процесс намотки, процесс пултрузии, процесс наслаивания вручную и процесс инфузии, например, процесс вакуумной инфузии.

Полиуретановые материалы по настоящему изобретению, в частности, полиуретановые волокнистые композиционные материалы по настоящему изобретению демонстрируют повышенную термостойкость, повышенную температуру стеклования, высокую устойчивость к воздействию воды и гидрофобных жидкостей, а также превосходные характеристики устойчивости к длительным нагрузкам.

Например, полиуретановые волокнистые композиционные материалы по настоящему изобретению могут быть использованы, например, в качестве связующих веществ, в частности, в областях, подвергающихся высокой температурной нагрузке, при изготовлении конструктивных элементов, например, наружных частей кузова транспортного средства, таких как крылья автомобиля, для изготовления корпусов судов, контейнеров для горячей воды, например, для бытового использования, частей электродвигателей, мачт, столбов, опор, например, при изготовлении столбов для линий связи и электропередач или телеграфных столбов, изоляторов и прочих компонентов, используемых в высоковольтном оборудовании, или лопастей ротора для ветроэнергетических систем или для изготовления труб, например, фиброармированных трубопроводов для нефтегазовой промышленности. Полиуретановые материалы по настоящему изобретению также могут применяться для катодного электроосаждения, в частности, автомобильной промышленности.

Изобретение далее поясняется следующими примерами.

Используемые материалы.

Полиол 1: касторовое масло.

Полиол 2: полипропиленоксид с глицерином в качестве исходного соединения с функциональностью 3,0 и числом ОН 805 мг КОН/г.

Полиол 3: полипропиленоксид/полиэтиленоксид (сахароза и диэтиленгликоль в качестве исходных соединений) с функциональностью полипропиленоксида 4,5 и числом ОН 400 мг КОН/г.

ТМРТА: триметилпропан триакрилат, плотность двойной связи 26,35.

Полиол 5: дипропиленгликоль.

DPGDA: дипропиленгликоль диакрилат, плотность двойной связи 21,5.

Изо 1: полимерный MDI.

Испытательные пластины толщиной 2 мм были отлиты с изоцианатным индексом 120 в соответствии с таблицей. Если не указано иное, в таблице все значения указаны в массовых частях. Затем для определения температуры стеклования образцов использовали дифференциальный сканирующий калориметр. Для этого образец дважды нагревали от комнатной температуры до 300°C со скоростью 20 К/мин. Температуру стеклования определяли по данным второго нагрева.

Полиол 1	44.8	26.7	26.7
Полиол 2	25	15	15
Полиол 3	25	15	15
Сушительное средство	5	3	3
Противовспен. вещество	0.2	0.2	0.2
ТМРТА		40	
DPGDA			40
Изо			
Изо 1	100	100	100
Tg в °C; DSC 2 ^{ое} нагревание	95	179	123
Деформационная теплостойкость в °C под нагрузкой 0.45 МПа (согласно DIN EN ISO 75-1)	70	150	не измеряли

Полиуретаны по настоящему изобретению демонстрируют существенно повышенную температуру стеклования и улучшенную термостойкость полиуретанового материала по настоящему изобретению по сравнению со сравнительным материалом, не содержащим соединения с двойной связью углерод-углерод. Таблица также показывает, что высокая плотность двойной связи по сравнению с DPGDA приводит к отчетливо повышенным температурам стеклования.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения полиуретанового материала, при котором:
 - а) полиизоцианаты, имеющие функциональность 2,1-2,8, выбранные из смеси мономерных дифенилметандиизоцианатов и более высокоядерных гомологов дифенилметандиизоцианатов,
 - б) соединения с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода,
 - с) соединения, содержащие по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод, смешивают с целью образования реакционной смеси и отверждают, причем компоненты а)-с) смешивают в один этап,
в качестве соединения с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода используют соединения, каждое из которых имеет среднюю функциональность не менее чем 1,5, доля соединений с) находится в диапазоне от 25 до 60 мас.% из расчета на общую массу всех компонентов,
плотность двойной связи соединения (с), для вычисления которой массовую долю концевых двойных связей делят на всю молекулярную массу, составляет по меньшей мере 21%, и функциональность двойной связи соединения (с) превышает 1, и указанное соединение (с) не содержит реакционноспособные в отношении изоцианата группы, и помимо соединений компонента (б), дополнительные соединения с реакционноспособными в отношении изоцианата атомами водорода не используют, и эквивалентное соотношение изоцианатных групп ди- и/или полиизоцианатов (а) и реакционноспособных в отношении изоцианата атомов водорода соединений (б) составляет 0,8-2.
2. Способ по п.1, отличающийся тем, что дополнительно используют (д) катализатор для ускорения уретановой реакции, (е) инициатор радикальной полимеризации и (ф) вспомогательные материалы и добавки.
3. Способ по п.2, отличающийся тем, что указанное соединение (с) имеет по меньшей мере одну концевую двойную связь углерод-углерод.
4. Способ по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что соединения с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода включают полимерные соединения с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода и, при необходимости, удлинители цепи и/или сшивающие агенты, при этом молекулярная масса полимерных соединений с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода составляет 300 г/моль и более, а молекулярная масса удлинителей цепи и сшивающих агентов составляет менее 300 г/моль.
5. Способ по п.4, отличающийся тем, что средняя функциональность водорода в полимерных соединениях с реакционноспособными в отношении изоцианатных групп атомами водорода составляет 2-4, содержание вторичной ОН-группы составляет не более 50%.
6. Способ по п.4 или 5, отличающийся тем, что полимерные соединения с реакционноспособными в отношении изоцианата атомами водорода включают по меньшей мере одно гидроксифункциональное соединение с гидробоными группами.
7. Способ по п.2, отличающийся тем, что доля соединений, содержащих по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод (с), находится в диапазоне 25-60 мас.% из расчета на общую массу компонентов (а)-(ф).
8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что дополнительно осуществляют радикальную полимеризацию указанных соединений, содержащих по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод (с), в ходе полиуретановой реакции компонентов (а) и (б) или на следующем этапе после полиуретановой реакции.
9. Способ по п.8, отличающийся тем, что радикальная полимеризация соединений, содержащих по меньшей мере одну двойную связь углерод-углерод по пункту (с), инициируется с помощью инициатора радикальной полимеризации или излучения высокой энергии или термически при температурах выше 150°C.
10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что полиуретановый материал представляет собой полиуретановый волокнистый композиционный материал, при этом такой волокнистый материал пропитывают реакционной смесью и затем отверждают с образованием полиуретанового волокнистого композиционного материала.
11. Полиуретановый материал, полученный способом по любому из пп.1-10.
12. Применение полиуретанового материала по п.11 в качестве конструктивного элемента.
13. Применение полиуретанового материала по п.11 в качестве связующего вещества.

