

Предметом изобретения является способ получения ячеистых полиуретановых эластомеров, в дальнейшем также сокращенно называемых ПУ-эластомерами, взаимодействием

а) высокомолекулярных полигидроксильных (полиольных) соединений и, при необходимости,

б) низкомолекулярных удлинителей цепи и/или сшивающих соединений с

в) 1,5-нафтилендиизоцианатом и, по меньшей мере, одним дополнительным ароматическим диизоцианатом, выбранным из группы, включающей толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат, 3,3'-диметилдифенилдиизоцианат, 1,2-дифенилэтандиизоцианат и фенолендиизоцианат, и/или алифатический диизоцианат с 4-12 атомами углерода и/или циклоалифатический диизоцианат с 6-18 атомами углерода, причем структурные компоненты (а), (в) и, при необходимости, (б), предпочтительно, вводят в реакцию после форполимеризации в отсутствие, а предпочтительно, в присутствии

г) катализаторов,

д) порообразующих средств, и

е) добавок,

и пригодные для этого изоцианатные форполимеры, предпочтительно, изоцианатные форполимеры на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 1,5-нафтилендиизоцианата (НДИ).

Микроячеистые ПУ-эластомеры обладают превосходными статическими и динамическими показателями. Благодаря их специфическим демпфирующим характеристикам и устойчивости к многократным воздействиям они находят применение, в частности, в вибро- и амортизационных системах.

Получение ячеистых, например микроячеистых ПУ-эластомеров, уже давно известно из многочисленных патентных и литературных публикаций.

Их техническое значение основано на сочетании высоких механических свойств и преимущества дешевых методов переработки. Путем применения различных химических структурных компонентов в различных количественных соотношениях можно получать перерабатываемые как термопласты или сшитые плотные или ячеистые ПУ-эластомеры, которые отличаются многообразием в отношении их перерабатываемости и их механических свойств. Обзор ПУ-эластомеров, их свойств и применений дан, например, в "Справочнике по пластмассам" ("Kunststoff-Handbuch"), т. 7, "Полиуретаны", 1-е издание, 1966 г., под редакцией Р. Вивега (R. Vieweg) и А. Хёхтлена (A. Hoechtle), 2-е издание, 1983 г., под редакцией Г. Ортеля (G. Oertel) и 3-е издание, 1993 г., под редакцией Г.В. Беккера (G.W. Becker) и Д. Брауна (D. Braun) (издательство "Carl-Hanser-Verlag"), Мюнхен, Вена).

Микроячеистые ПУ-эластомеры выделяются из применяемых аналогичным образом типов каучуков отчетливо улучшенными демпфирующими свойствами при выдающейся способности к объемному сжатию, так что они находят применение в качестве составных частей вибрационных и амортизационных систем, особенно в автомобильной промышленности. Для получения микроячеистых ПУ-эластомеров пригодны продукты взаимодействия 1,5-НДИ и полиэтиленгликольадипината с молекулярным весом 2000, которые вводят в реакцию в форме изоцианатных форполимеров с содержащим активатор водным раствором сульфоната жирной кислоты (см. "Справочник по пластмассам" ("Kunststoff-Handbuch"), т. 7, "Полиуретаны", 1-е издание, стр. 270 и следующие).

Так как из подобных основных рецептов получают в итоге микроячеистые ПУ-эластомеры с очень хорошими демпфирующими характеристиками и статическими и динамическими эксплуатационными параметрами, из уровня техники известны лишь единичные случаи, когда пытались заменить 1,5-НДИ, который обеспечивает хорошие эластомерные свойства, но с которым трудно работать из-за его высокой температуры плавления, на более технологичные и более дешевые диизоцианаты, поскольку результатом при этом оказываются явные потери в механических свойствах. Характерные количественные различия между ПУ-эластомерами на основе 1,5-НДИ и 4,4'-МДИ, плотными ПУ-эластомерами, в общем, и микроячеистыми ПУ-эластомерами, в частности, изложены в журнале "Journal of Elastomers and Plastics", т. 21, (1989 г.), стр. 100-121. В качестве основного недостатка микроячеистого ПУ-эластомера на основе 4,4'-МДИ указана заметно более высокая степень демпфирования с усиленным нагревом материала и существенно повышенная усадка при динамической нагрузке, которые в результате по сравнению с ПУ-эластомерами на основе 1,5-НДИ приводят к ускоренному износу материала.

Несмотря на эти убедительно показанные недостатки пытаются при получении микроячеистых ПУ-эластомеров заменить 1,5-НДИ на низкоплавкий и более дешевый 4,4'-МДИ. Эти попытки ограничиваются, однако, введением новых структурных компонентов, особенно высокомолекулярных полигидроксильных (полиольных) соединений, при применении которых улучшаются определенные механические свойства микроячеистых ПУ-эластомеров.

Патент EP A-0496204 (патент США 5173518) описывает способ получения ячеистых ПУ-эластомеров с использованием в качестве высокомолекулярных полигидроксильных соединений простых полиэфирполикарбонатдиолов, которые содержат остатки полиокситетраметилгликоля со средним молекулярным весом от 150 до 500. При этом улучшаются меха-

нические свойства, в особенности, величина удлинения при разрыве, при пониженных температурах также. Улучшения статической остаточной деформации сжатия согласно DIN 53572 при 70°C, как известно, коррелирующей с динамической усадкой, однако, не заметно. Даже при применении 1,5-НДИ в качестве полиизоцианата получают лишь посредственные значения статической остаточной деформации сжатия.

Патент EP В-0243832 (патент США 4798851), в котором описано введение квази-форполимеров на основе 4,4'-МДИ, в том числе также в сочетании с водой в качестве порообразующего агента для получения эластичных плотных или ячеистых формованных изделий из ПУ или из ПУ-поли мочевины, указывает как основную идею изобретения применение содержащего гидроксильные группы поликонденсата из короткоцепного полиокситетраметил-этиленгликоля и алифатической дикарбоновой кислоты в качестве высокомолекулярного полигидроксильного соединения для решения задачи получения полигидроксильного соединения, содержащего сложноэфирные группы и хорошо дозируемого посредством насосов, для приготовления ячеистых или плотных ПУ-эластомеров с улучшенными механическими и гидролитическими свойствами. Данные относительно степени остаточной деформации при статической или динамической нагрузке, которая обычно характеризует устойчивые к вибрации материалы, отсутствуют.

Заявка ФРГ А-36 13 961 (патент США А 4 647 596) описывает микроячеистый ПУ-эластомер на основе 4,4'-МДИ, который благодаря определенному составу высокомолекулярного полигидроксильного соединения, состоящего из сополимеров политетрагидрофурана и  $\epsilon$ -капролактона, имеет показатели механических свойств, которые представляют собой благоприятный компромисс между статической прочностью и устойчивостью к динамическим нагрузкам. Несмотря на введение дорогостоящих основных веществ для получения полигидроксильных соединений, достигнутые этим улучшения эксплуатационных свойств по данным испытаний "Устойчивость при хранении продукта, прочность при знакопеременном изгибе по De Mattia и остаточная деформация при 50%-ном сжатии" лишь незначительны. Например, установленная величина остаточной деформации сжатия, находящаяся в прямой связи с практически значимой величиной динамической усадки, показывает лишь малозначительные улучшения при применении предмета изобретения.

Также оказываются недостаточно пригодными для оценки динамических свойств, близкой к практике, данные испытаний "Устойчивость при хранении продукта, прочность при знакопеременном изгибе по De Mattia", так как

даже при частичном улучшении показателей они могут только недостаточно дифференцированно свидетельствовать об объективно установленных эксплуатационных различиях между полиуретановыми эластомерами на основе 4,4'-МДИ и 1,5-НДИ. Так, опыт с продуктом на основе 1,5-НДИ не дает качественно более высокого уровня показателей по сравнению с примером продукта на основе 4,4'-МДИ.

Известно также поэтапное получение ПУ-эластомеров. По данным заявки ФРГ А-2547864 (патент США 4191818) можно получать термостойкий ПУ-эластомер путем реакции преимущественно линейного высокомолекулярного дигидроксисоединения с диизоцианатом, взятым с недостаточным количеством, с образованием аддукта с концевыми гидроксильными группами и последующим взаимодействием этого аддукта с симметричным ароматическим диизоцианатом, взятым в избытке, и алкандиолами или ди(алкиленгликоль)терефталатами в качестве удлинителей цепи. Поскольку по этому способу должны получаться ячеистые ПУ-эластомеры, можно применять в качестве удлинителей цепи также воду, возможно, в сочетании с алкандиолами и/или ди(алкиленгликоль)терефталатами.

Ячеистые ПУ-эластомеры можно также получать по способу, описанному в заявке ФРГ А-2940856 (патент США 4334033). Согласно этому способу высокомолекулярные полигидроксильные соединения и, при необходимости, удлинители цепи превращают путем реакции с органическим диизоцианатом, взятым в количестве, обеспечивающем отношение ОН-групп к NCO-группам от 1,2:1 до 2:1, в гидроксилсодержащие форполимеры. Последние делят в весовом отношении приблизительно (80-20):(20-80) на компоненты (I) и (II), компонент (I) превращают действием 1,5-НДИ при отношении ОН-групп к NCO-группам от 1:2,5 до 12 в содержащий NCO-группы аддукт полиуретана-НДИ, а компонент (II) смешивают с удлинителем цепи, водой и добавочными веществами в смесь (II). Аддукт полиуретана-НДИ и смесь (II) превращают в конечном итоге в, при необходимости, содержащий ячейки ПУ-эластомер. По этому способу можно точно дозировать и быстро и интенсивно перемешивать структурообразующие компоненты. ПУ-эластомеры являются гомогенными и обладают механическими свойствами, суммирующими свойства, которыми обладают структурообразующие компоненты.

Задачей настоящего изобретения была разработка способа получения ячеистых, предпочтительно микроячеистых ПУ-эластомеров, при котором можно заменить, по меньшей мере частично, дорогостоящий 1,5-НДИ более технологичными и более дешевыми органическими диизоцианатами. Несмотря на использование различных органических диизоцианатов, механические свойства получаемых ПУ-эластомеров

должны быть улучшены или, по меньшей мере, соответствовать, в основном, механическим свойствам ПУ-эластомеров на основе 1,5-НДИ. Независимо от вида применяемого высокомолекулярного полигидроксильного (полиольного) соединения микроячеистые ПУ-эластомеры по сравнению с ПУ-эластомерами на основе 4,4'-МДИ должны обладать четко улучшенными статическими и механическими показателями, особенно остаточной деформацией сжатия и динамической усадкой так, чтобы их можно было применять, в частности, для получения вибрационных и амортизирующих систем.

Объектом настоящего изобретения является, таким образом, способ получения ячеистых, предпочтительно микроячеистых ПУ-эластомеров путем взаимодействия

а) высокомолекулярных полигидроксильных (полиольных) соединений и, при необходимости,

б) низкомолекулярных удлинителей цепи и/или сшивающих соединений с

в) органическими полиизоцианатами в присутствии или в отсутствие

г) катализаторов,

д) порообразующих средств и

е) добавок,

отличающийся тем, что в качестве органического полиизоцианата используют 1,5-нафтилендиизоцианат и, по меньшей мере, один дополнительный ароматический диизоцианат, выбранный из группы, включающей толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат, 3,3'-диметилдифенилдиизоцианат, 1,2-дифенилэтандиизоцианат и фенилендиизоцианат, и/или алифатический диизоцианат с 4-12 атомами углерода и/или циклоалифатический диизоцианат с 6-18 атомами углерода.

Предпочтительно получают ПУ-эластомеры по способу образования форполимеров, причем целесообразно из высокомолекулярного полигидроксильного соединения (а) и, по меньшей мере, одного ароматического диизоцианата, выбранного из группы, включающей толуилендиизоцианат (ТДИ), МДИ, 3,3'-диметилдифенилдиизоцианат (ТОДИ), 1,2-дифенилэтандиизоцианат (ДФЭДИ), фенилендиизоцианат (ФДИ), предпочтительно 4,4'-МДИ, и/или 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ) и/или 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан (ИФДИ), получают продукт полиприсоединения, содержащий уретановые и изоцианатные группы, который путем взаимодействия с 1,5-НДИ, который может быть введен в реакцию с продуктом полиприсоединения за один раз или порционно, превращают в форполимер, содержащий изоцианатные группы. Микроячеистые ПУ-эластомеры могут быть получены из таких содержащих изоцианатные группы форполимеров путем их взаимодействия с водой или смесью воды с, при необходимости, низкомолекулярным удлинителем

цепи и/или сшивающим агентом (б) и/или высокомолекулярным полигидроксильным соединением (а).

Объектом настоящего изобретения являются также форполимеры, содержащие изоцианатные группы, с содержанием NCO-групп от 3,3 до 10 вес.%, предпочтительно от 3,5 до 9,0 вес.%, которые получают взаимодействием, по меньшей мере, одного высокомолекулярного полигидроксильного (полиольного) соединения (а) или смеси соединения (а) и, по меньшей мере, одного низкомолекулярного удлинителя цепи и/или сшивающего агента (б) с, по меньшей мере, одним ароматическим диизоцианатом из группы, включающей ТДИ, МДИ, ТОДИ, ДФЭДИ и ФДИ, предпочтительно 4,4'-МДИ, и/или ГМДИ, и/или ИФДИ, до продукта полиприсоединения, содержащего уретановые и изоцианатные группы, целесообразно, с содержанием NCO-групп от 0,05 до 8 вес.%, предпочтительно от 1,2 до 7,5 вес.%, и взаимодействием этого продукта полиприсоединения с 1,5-НДИ, который можно добавлять в реакционную смесь и вводить в реакцию с продуктом полиприсоединения за один раз или предпочтительно порционно.

Так как способность к кристаллизации ПУ-эластомеров на основе 1,5-НДИ с жесткими сегментами, состоящими из мочевиновых и/или уретановых групп, путем одновременного использования менее хорошо кристаллизующихся диизоцианатов, как, например, более дешевого 4,4'-МДИ с его неплоской структурой, заметно нарушается, специалистам необходимо учитывать, что получающиеся ПУ-эластомеры обладают худшими статическими и динамическими свойствами, чем ПУ-эластомеры на основе одного ароматического диизоцианата.

Поэтому оказалось неожиданным, что микроячеистые ПУ-эластомеры, получаемые из смесей диизоцианатов, содержащих 1,5-НДИ и ароматические, алифатические и/или циклоалифатические диизоцианаты, обладают хорошими механическими свойствами, которые почти сравнимы со свойствами эластомеров, полученных исключительно из 1,5-НДИ, и по сравнению с микроячеистыми ПУ-эластомерами на основе 4,4'-МДИ обладают однозначно улучшенными статическими, механическими показателями, особенно остаточной деформацией сжатия и динамической усадкой. ПУ-эластомеры, полученные согласно настоящему изобретению, таким образом, дешевле, чем ПУ-эластомеры на основе 1,5-НДИ и пригодны, благодаря их хорошим статическим, механическим показателям для получения вибрационных и амортизационных систем. Кроме того, реакционная смесь технологична в обращении и переработке.

Исходные вещества (а)-(е) для получения ячеистых, например, микроячеистых ПУ-эластомеров и для способа согласно настоящему

изобретению должны соответствовать следующим требованиям:

а) Подходящие высокомолекулярные полигидроксильные (полиольные) соединения имеют требуемую функциональность 3 или предпочтительно 2 и молекулярную массу от 500 до 6000, предпочтительно от 800 до 3500, особенно предпочтительно от 1000 до 3300, и состоят, целесообразно, из полимеров, содержащих гидроксильные группы, например, полиацеталей, таких как полиоксиметилены и, прежде всего, водорастворимые формали, например, полибугандиолформаль и полигександиолформаль; полиоксиалкиленполиолов, как например, полиоксибутиленгликоли, полиоксибутиленполиоксиэтиленгликоли, полиоксибутиленполиоксипропиленгликоли, полиоксибутиленполиоксипропилен-полиоксиэтилен-гликоли, полиоксипропилен-полиолы и полиоксипропилен-полиоксиэтиленполиолы; и сложных полиэфирполиолов, например, сложные полиэфирполиолы из органических дикарбоновых кислот и/или производных дикарбоновых кислот и 2-3-атомных спиртов и/или диалкиленгликолей, из гидроксикарбоновых кислот и лактонов, а также поликарбонатов, содержащих гидроксильные группы.

В качестве высокомолекулярного полигидроксильного соединения отличаются надежностью и потому предпочтительно используются дифункциональные полигидроксильные соединения с молекулярной массой от более 800 до 3500, предпочтительно от 1000 до 3300, выбранные из группы, включающей сложные полиэфирполиолы, гидроксилсодержащие поликарбонаты и полиоксибутиленгликоли. Высокомолекулярные полигидроксильные соединения могут использоваться сами по себе или в виде смесей.

Подходящие полиоксиалкиленполиолы могут быть получены известными способами, например, анионной полимеризацией с гидроокисями щелочных металлов, как, например, гидроокисями натрия или калия, или алколятами щелочных металлов, как, например, метилатом натрия, этилатом натрия или калия или изопропилатом калия в качестве катализаторов и с добавкой, по меньшей мере, одного инициатора, который содержит 2 или 3, предпочтительно 2 связанных активных атома водорода, или катионной полимеризацией с кислотами Льюиса, как, например, пентахлоридом сурьмы, эфиратом трифторида бора и другими, или отбеливающей глиной в качестве катализаторов из одного или нескольких алкиленоксидов с 2-4 атомами углерода в алкиленовом остатке.

Подходящими алкиленоксидами являются, например, 1,3-пропиленоксид, 1,2- или 2,3-бутиленоксид, предпочтительно этиленоксид и 1,2-пропиленоксид и, особенно, тетрагидрофуран. Алкиленоксиды могут использоваться по отдельности, либо последовательно друг за дру-

гом, или в виде смеси. В качестве инициаторов рассматривают, например, воду, органические дикарбоновые кислоты, такие как янтарная кислота, адипиновая кислота, фталевая кислота и терефталевая кислота, алифатические и ароматические N-моно- и N,N'-диалкиламещенные диамины с 1-4 атомами углерода в алкильном остатке, такие как моно- и диалкиламещенные этилендиамин, 1,3-пропилендиамин, 1,3- или 1,4-бутилендиамин, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- и 1,6-гексаметилендиамин, алканол амины, как, например, этаноламин, N-метил- и N-этилэтанол амин, и триалканол амины, как, например, триэтанол амин, и аммиак. Предпочтительно используют двух- и/или трехатомные спирты, например, алкандиолы с 2-12 атомами углерода, предпочтительно 2-4 атомами углерода, как, например, этиленгликоль, пропандиол-1,2 и -1,3, бутандиол-1,4, пентандиол-1,5, гександиол-1,6, глицерин и триметилпропан, и диалкиленгликоли, как, например, диэтиленгликоль и дипропиленгликоль.

В качестве полиоксиалкиленполиолов предпочтительно используют полиоксибутиленгликоль (полиокситетраметиленгликоль) с молекулярным весом от 500 до 3000, предпочтительно от 650 до 2300.

В качестве полигидроксилсодержащих соединений (а) предпочтительно можно использовать, кроме того, сложные полиэфирполиолы, которые, например, можно получать из алкандикарбоновых кислот с 2-12 атомами углерода, предпочтительно алкандикарбоновых кислот с 4-6 атомами углерода и/или ароматических дикарбоновых кислот и многоатомных спиртов, предпочтительно алкандиолов с 2-12 атомами углерода, предпочтительно 2-6 атомами углерода и/или диалкиленгликолей. В качестве алкандикарбоновых кислот рассматриваются, например, янтарная кислота, глутаровая кислота, адипиновая кислота, корковая кислота, аделаиновая кислота, себациновая кислота и декандикарбоновая кислота. Подходящими ароматическими дикарбоновыми кислотами являются, например, фталевая кислота, изофталевая кислота и терефталевая кислота. При этом алкандикарбоновые кислоты могут применяться как по отдельности, так также и в смеси друг с другом. Вместо свободных дикарбоновых кислот можно вводить также соответствующие производные дикарбоновых кислот, как, например, сложные моно- и диэфиры спиртов с 1-4 атомами углерода или ангидриды дикарбоновых кислот. Предпочтительно используют смеси дикарбоновых кислот из янтарной, глутаровой и адипиновой кислоты в количественных отношениях, например, (20-35):(35-50):(20-32) частей и, особенно, адипиновую кислоту. Примерами двух- и многоатомных спиртов, особенно алкандиолов или диалкиленгликолей являются: этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,2- или 1,3-пропандиол, дипропиленгликоль, 1,4-

бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол, 1,10-декандиол, глицерин и триметилпропан. Предпочтительно используют этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,5-пентандиол, 1,6-гександиол или смесь из, по меньшей мере, двух названных диолов, особенно смеси из 1,4-бутандиола, 1,5-пентандиола и 1,6-гександиола. Можно вводить, кроме того, сложные полиэфирполиолы из лактонов, например,  $\epsilon$ -капролактона или гидроксикарбоновых кислот, например,  $\omega$ -гидроксикапроновой кислоты.

Для получения сложных полиэфирполиолов можно осуществлять поликонденсацию ароматических и/или алифатических дикарбоновых кислот и предпочтительно алкандикарбоновых кислот и/или их производных и многоатомных спиртов без катализатора или предпочтительно в присутствии катализаторов этерификации, целесообразно, в атмосфере инертных газов, как, например, азота, гелия, аргона и других в расплаве при температуре от 150 до 250°C, предпочтительно 180-220°C, возможно, при пониженном давлении до достижения желаемого кислотного числа, которое желательно меньше 10, предпочтительно меньше 2. Согласно предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения проводят поликонденсацию смеси для этерификации при выше названных температурах до достижения кислотного числа от 80 до 30, предпочтительно от 40 до 30 при нормальном давлении и затем при давлении меньше 500 мбар, предпочтительно 50-150 мбар. В качестве катализаторов этерификации рассматривают катализаторы на основе, например, железа, кадмия, кобальта, свинца, цинка, сурьмы, магния, титана и олова в форме металлов, оксидов металлов или солей металлов. Поликонденсацию можно, однако, проводить также в жидкой фазе в присутствии разбавителей и/или передатчиков, как, например, бензол, толуол, ксилол или хлорбензол, с азеотропной дистилляцией образующейся при поликонденсации воды.

Для получения сложных полиэфирполиолов проводят поликонденсацию органических поликарбоновых кислот и/или их производных и многоатомных спиртов желательно в мольном отношении 1:(1-8), предпочтительно 1:(1,05-1,2).

В качестве сложных полиэфирполиолов предпочтительно используют полиалкандиоладипинаты, как, например, полиэтандиоладипинат, поли(1,4-бутандиоладипинат), поли(этандиол-1,4-бутандиоладипинат), поли(1,6-гександиолнеопентилгликольладипинат) и поли(1,6-гександиол-1,4-бутандиоладипинат), а также поликапролактон.

В качестве подходящих сложных полиэфирполиолов называют, кроме того, поликарбонаты, содержащие гидроксильные группы. Подобные гидроксилсодержащие поликарбона-

ты можно получать, например, взаимодействием вышеупомянутых алкандиолов, особенно, 1,4-бутандиола и/или 1,6-гександиола и/или диалкиленгликоля, как, например, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль и дибутиленгликоль, с диалкил- или диарилкарбонатами, например, дифенилкарбонатом, или с фосгеном.

В качестве содержащих гидроксильные группы поликарбонатов используют предпочтительно простые полиэфирполикарбонат-диолы, которые можно получить поликонденсацией

a1) полиоксибутиленгликоля с молекулярной массой от 150 до 500 или

a2) смесей, которые состоят из

i) по меньшей мере, 10 мол.%, предпочтительно 50-95 мол.% полиоксибутиленгликоля с молекулярной массой от 150 до 500 (a1) и

ii) меньше, чем 90 мол.%, предпочтительно 5-50 мол.%, по меньшей мере, одного из различных полиоксиалкиленгликолей (a1) с молекулярной массой от 150 до 2000, по меньшей мере, одного диалкиленгликоля, по меньшей мере, одного линейного или разветвленного алкандиола с 2-12 атомами углерода и, по меньшей мере, одного циклического алкандиола с 5-15 атомами углерода или их смеси с фосгеном, дифенилкарбонатом или диалкилкарбонатами с алкильными группами, содержащими 1-4 атома углерода.

b) Для получения плотных или предпочтительно ячеистых ПУ-эластомеров согласно способу настоящего изобретения можно использовать дополнительно к высокомолекулярным полигидроксильным соединениям (a), возможно, также низкомолекулярный дифункциональный удлинитель цепи (б), низкомолекулярный, предпочтительно три- или тетрафункциональный сшивающий агент (б) или смесь удлинителей цепи и сшивающих агентов.

Подобные удлинитель цепи и сшивающий агент вводят для модификации механических свойств, особенно, жесткости ПУ-эластомеров. Подходящий удлинитель цепи, как, например, алкандиол, диалкиленгликоль и полиоксиалкиленгликоль, и сшивающий агент, например, 3- или 4-атомный спирт и олигомерный полиоксиалкиленполиол с функциональностью от 3 до 4, обладают обычно молекулярной массой меньше чем 800, предпочтительно от 18 до 400 и особенно предпочтительно от 60 до 300. В качестве удлинителя цепи предпочтительно используют алкандиолы с 2-12 атомами углерода, предпочтительно с 2, 4 или 6 атомами углерода, как, например, этан-, 1,3-пропан-, 1,5-пентан-, 1,6-гексан-, 1,7-гептан-, 1,8-октан-, 1,9-нонан-, 1,10-декандиол, и особенно 1,4-бутандиол, и диалкиленгликоли с 4-8 атомами углерода, как, например, диэтиленгликоль и дипропиленгликоль, а также полиоксиалкиленгликоли. Подходящим является, однако, также разветвленный и/или ненасыщенный алкандиол, обычно с не больше, чем 12 атомами углерода, как, напри-

мер, 1,2-пропандиол, 2-метил-, 2,2-диметилпропандиол-1,3, 2-бутил-2-этилпропандиол-1,3, бутен-2-диол-1,4 и бутин-2-диол-1,4, сложный диэфир терефталевой кислоты с гликолом с 2-4 атомами углерода, как, например, эфиры терефталевой кислоты с бисэтиленгликолем или бутандиолом-1,4, простой гидроксиалкиловый эфир гидрохинона или резорцина, как например, 1,4-ди-((β-гидроксиэтил)-гидрохинон, 1,3-ди-((β-гидроксиэтил)-резорцин, алканол амины с 2-12 атомами углерода, как например, этаноламин, 2-аминопропанол и 3-амино-2,2-диметилпропанол, N-алкилдиалканол амины, как, например, N-метил- и N-этилдигидроксиэтанол амины, (цикло)алифатические диамины с 2-15 атомами углерода, как, например, этилен-, 1,2-, 1,3-пропилен-, 1,4-бутилен- и 1,6-гексаметилендиамин, изофорондиамин, 1,4-циклогексилдиамин и 4,4'-диаминодициклогексилметан, N-алкил- и N,N'-диалкилалкилендиамины, как, например, N-метилпропилендиамин и N,N'-диметилэтилендиамин, и ароматические диамины, как, например, метилен-бис(метиловый эфир 4-амино-3-бензойной кислоты), 1,2-бис-(2-аминофенилтио)-этан, триметиленгликоль-ди-п-аминобензоат, 2,4- и 2,6-толуилендиамин, 3,5-диэтил-2,4- и 2,6-толуилендиамин, 4,4'-диаминодифенилметан, 3,3'-дихлор-4,4'-диаминодифенилметан, и первичные орто-, три- и/или тетра-алкилзамещенные 4,4'-диаминодифенилметаны, как например, 3,3'-ди- и 3,3',5,5'-тетраизопропил-4,4'-диаминодифенилметан.

В качестве, по меньшей мере, трифункционального сшивающего агента, который пригоден для получения литевых ПУ-эластомеров, одновременно используют такие соединения, как, например, три- и тетрафункциональные спирты, как, например, глицерин, триметилпропан, пентаэритрит и тригидроксициклогексан и тетрагидроксиалкилалкилендиамины, как, например, тетра-(2-гидроксиэтил)-этилендиамин или тетра-(2-гидроксипропил)-этилендиамин, а также олигомерные полиоксиалкиленполиолы с функциональностью от 3 до 4.

Подходящие согласно настоящему изобретению удлинители цепи и сшивающие агенты (б) могут использоваться по отдельности или в форме смесей. Применимы также смеси из удлинителей цепи и сшивающих агентов.

Для регулирования жесткости ПУ-эластомеров можно варьировать структурные компоненты (а) и (б) в относительно широких количественных отношениях, причем жесткость повышается с увеличением содержания дифункционального удлинителя цепи и, по меньшей мере, трифункционального сшивающего агента в ПУ-эластомере.

В зависимости от желаемой жесткости можно определять необходимые количества структурных компонентов (а) и (б) эксперимен-

тально простыми способами. Выгодно использовать, считая на вес высокомолекулярного полигидроксильного соединения (а), 5-50 вес.% удлинителя цепи и/или сшивающего агента (б), причем для получения жестких ПУ-эластомеров предпочтительно вводить 30-50 вес.%.

в) Для получения микроячеистых ПУ-эластомеров согласно настоящему изобретению применяют два органических полиизоцианата, один из которых - 1,5-НДИ. В качестве отличного от 1,5-НДИ ароматического диизоцианата используют толуилендиизоцианаты, например, 2,4- и 2,6-ТДИ и обычные в продаже смеси дифенилметандиизоцианатов, например, 2,4'-, 2,2'- и, предпочтительно, 4,4'-МДИ и смеси из, по меньшей мере, двух указанных изомеров МДИ, 3,3'-диметилдифенилдиизоцианаты, например, 3,3'-диметил-4,4'-дифенилдиизоцианат (ТОДИ), 1,2-дифенилэтандиизоцианаты, например, 2,4'-, 2,2'- и, предпочтительно, 4,4'-ДФЭДИ и смеси из, по меньшей мере, двух указанных изомеров ДФЭДИ, и фенилендиизоцианаты, предпочтительно 1,4-ФДИ (п-фенилендиизоцианат; ПФДИ). Вследствие хорошей перерабатываемости и достигаемых этим очень хороших механических свойств эластомеров предложено, в частности, использование 4,4'-МДИ в сочетании с 1,5-НДИ для получения плотных и предпочтительно микроячеистых ПУ-эластомеров. Мольное отношение 1,5-НДИ к ароматическим диизоцианатам из группы ТДИ, МДИ, ТОДИ, ДФЭДИ и ФДИ может варьироваться в широкой области, например, отношение 1,5-НДИ к ароматическим диизоцианатам от 1:0,1 до 1:10, предпочтительно от 1:0,11 до 1:9, особенно предпочтительно от 1:1 до 1:4, причем статические и динамические показатели существенно не меняются. При использовании 1,5-НДИ и 4,4'-МДИ предпочтительно их вводят, целесообразно, в количествах, соответствующих интервалу мольных отношений 1,5-НДИ/4,4'-МДИ от 1:0,1 до 1:10, предпочтительно от 1:0,11 до 1:9, особенно предпочтительно от 1:1 до 1:4. Ароматические диизоцианаты можно, в случае необходимости, расплавлять по отдельности и смешивать, либо смешивать и вместе расплавлять и использовать в качестве расплава для получения ПУ-эластомеров, или можно добавлять твердый диизоцианат в расплав другого диизоцианата и там расплавлять и растворять. Согласно последней форме способа осуществления изобретения обычно твердый 1,5-НДИ (температура плавления 128,5°C) добавляют в расплав 4,4'-МДИ и растворяют при расплавлении.

Вместо ароматических диизоцианатов или в смеси с ними можно использовать для получения плотных и предпочтительно ячеистых ПУ-эластомеров также алифатические диизоцианаты с 4-12 атомами углерода, предпочтительно 4-6 атомами углерода в разветвленных или предпочтительно линейных алкильных ос-

татах и/или циклоалифатические диизоцианаты с 6-18 атомами углерода, предпочтительно 6-10 атомами углерода в, при необходимости, алкилзамещенных циклоалкильных остатках. В качестве алифатических диизоцианатов, например, можно указать 1,12-додекан-, 2-этил-1,4-бутан-, 2-метил-1,5-пентан-, 1,4-бутандиизоцианат и, предпочтительно, 1,6-гексаметилендиизоцианат (ГМДИ). В качестве циклоалифатических диизоцианатов применяют, например, циклогексан-1,3- и -1,4-диизоцианат, 2,4- и 2,6-гексагидротолуиледиизоцианат, 4,4'-, 2,4'-и 2,2'-дициклогексилметандиизоцианат и, предпочтительно, 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан (изофорондиизоцианат, ИФДИ).

Однако предпочтительной является форма осуществления изобретения, при которой органический полиизоцианат (в) можно использовать в форме форполимеров, содержащих изоцианатные группы. Они могут, например, быть получены взаимодействием содержащего 1,5-НДИ расплава диизоцианата с, по меньшей мере, одним высокомолекулярным полигидроксильным соединением (а) или смесью из (а) и, по меньшей мере, одного низкомолекулярного удлинителя цепи и/или, по меньшей мере, одного сшивающего агента (б), или постадийным взаимодействием содержащего 1,5-НДИ расплава диизоцианата с, по меньшей мере, одним высокомолекулярным полигидроксильным соединением (а) и затем с, по меньшей мере, одним удлинителем цепи и/или сшивающим агентом.

Однако предпочтительно применяют форполимеры, содержащие изоцианатные группы, которые получают взаимодействием частичного или всего количества, по меньшей мере, одного высокомолекулярного полигидроксильного соединения (а) или частичного или всего количества смеси соединения (а) и, по меньшей мере, одного низкомолекулярного удлинителя цепи и/или сшивающего агента (б) с, по меньшей мере, одним ароматическим диизоцианатом из группы ТДИ, МДИ, ТОДИ,ДФЭДИ и ДФИ, предпочтительно с 4,4'-МДИ, и/или ГМДИ, и/или ИФДИ с образованием продукта полиприсоединения, содержащего уретановые группы, предпочтительно уретановые и изоцианатные группы, с содержанием NCO-групп от 0,05 до 8,0 вес.%, предпочтительно от 1,2 до 7,5 вес.% и его последующего взаимодействия с 1,5-НДИ с получением содержащего изоцианатные группы форполимера.

Для получения продукта полиприсоединения, содержащего уретановые и изоцианатные группы, применяют структурные компоненты (а), при необходимости (б) и (в), желательнее, в таких количествах, что эквивалентное отношение гидроксильных групп соединений (а) или (а) и (б) к изоцианатным группам ароматического диизоцианата ТДИ, МДИ, ТОДИ,ДФЭДИ и ДФИ, предпочтительно 4,4'-МДИ, и/или ГМДИ,

и/или ИФДИ составляет 1 : от (больше 1) до 6, предпочтительно 1 : от 1,01 до 4. Содержащий уретановые и изоцианатные группы продукт полиприсоединения подвергают затем взаимодействию с определенным количеством 1,5-НДИ, который можно добавлять в реакцию за один прием или предпочтительно порционно в несколько приемов, предпочтительно в два приема, с образованием форполимера, содержащего изоцианатные группы так, что эквивалентное отношение гидроксильных групп соединений (а) или (а) и (б) к изоцианатным группам 1,5-НДИ составляет 1 : от 0,02 до 6, предпочтительно 1 : от 0,1 до 5, особенно предпочтительно 1 : от 0,2 до 3.

Как уже пояснялось, можно для получения форполимеров, содержащих изоцианатные группы, использовать смеси соединений (а) и (б). Согласно предпочтительной форме осуществления изобретения, однако, получают содержащие изоцианатные группы форполимеры взаимодействием исключительно высокомолекулярных полигидроксильных соединений (а) с полиизоцианатами (в), предпочтительно с 4,4'-МДИ и 1,5-НДИ. Особенно пригодны для этого дифункциональные полигидроксильные соединения с молекулярной массой от 500 до 6000, предпочтительно от больше чем 800 до 3500, особенно предпочтительно от 1000 до 3300, которые выбирают из группы, включающей сложные полиэфирполиолы, поликарбонаты, содержащие гидроксильные группы, и полиоксиметилленгликоли.

При использовании в качестве ароматических диизоцианатов 4,4'-МДИ и 1,5-НДИ подходящим является в этом случае эквивалентное отношение гидроксильных групп соединений (а) и (б), предпочтительно только (а), к NCO-группам 4,4'-МДИ и к NCO-группам 1,5-НДИ 1 : от больше 1 до 6 : 0,02 до 6.

Пригодные для использования согласно настоящему изобретению форполимеры, содержащие изоцианатные группы, которые предпочтительно получают по вышеупомянутым вариантам способа, имеют требуемое содержание изоцианатных групп от 3,3 до 10 вес.%, предпочтительно от 3,5 до 9 вес.%, в расчете на их общий вес.

Для получения содержащих изоцианатные группы форполимеров можно добавлять высокомолекулярные полигидроксильные соединения (а) или смеси из (а) и низкомолекулярных удлинителей цепи и/или сшивающих агентов (б) в реакцию с органическими полиизоцианатами (в), например, в форме содержащей 1,5-НДИ смеси ароматических полиизоцианатов или предпочтительно постадийно, причем прежде всего вводят, по меньшей мере, один ароматический диизоцианат из группы ТДИ, МДИ, ТОДИ,ДФЭДИ и ФДИ, предпочтительно 4,4'-МДИ, и затем 1,5-НДИ при температуре от 80 до 160°C, предпочтительно от 110 до 150°C.

Таким образом, можно, например, все количество или возможно часть 1,5-НДИ растворить в одном ароматическом диизоцианате, например, при температуре 110°C, предпочтительно в 4,4'-МДИ, и к этой смеси добавлять нагретые, например, до температуры 125°C полигидроксильное соединение и, возможно, удлинитель цепи и/или сшивающий агент (б). После реакции при максимальной температуре, которая обычно находится в интервале от 130 до 150°C, можно в фазе охлаждения, например, при 120-130°C, добавлять в реакцию, возможно, оставшуюся часть 1,5-НДИ.

Согласно другому способу, который применяют предпочтительно, можно компонент (а) или смесь из (а) и (б) нагревать, например, до 140°C и при этой температуре, например, добавлять ароматический диизоцианат, предпочтительно все количество нагретого до 50°C 4,4'-МДИ. Непосредственно после добавления 4,4'-МДИ можно добавлять весь 1,5-НДИ или можно после этого добавлять часть 1,5-НДИ, причем желательно, чтобы часть 1,5-НДИ добавляли непосредственно после добавления 4,4'-МДИ и другой(их) части(ей) в фазе охлаждения реакционной смеси.

После достижения теоретически рассчитанного содержания изоцианатных групп реакцию заканчивают. Для этого обычно необходимо время реакции в интервале от 15 до 200 мин, предпочтительно от 40 до 150 мин.

Форполимеры, содержащие изоцианатные группы, можно получать в присутствии катализаторов. Однако также можно содержащие изоцианатные группы форполимеры получать в отсутствие катализаторов и эту реакционную смесь использовать для получения ПУ-эластомеров.

г) В качестве катализаторов (г) целесообразно использовать соединения, которые сильно ускоряют реакцию содержащих гидроксильные группы соединений компонентов (а) и, при необходимости, (б) с полиизоцианатами. Рассматриваются органические соединения металлов, предпочтительно органические соединения олова, такие как соли олова (II) и органических карбоновых кислот, например ацетат олова (II), октаноат олова (II), этилгексаноат олова (II) и лаурат олова (II), и соли диалкилолова (IV) и органических карбоновых кислот, например дибутилдиацетат олова, дибутилдилаурат олова, дибутилдималеат олова и диоктилдиацетат олова. Органические соединения металлов можно вводить отдельно или, предпочтительно, в сочетании с сильно основными аминами. В качестве примеров следует указать амидины, такие как 2,3-диметил-3,4,5,6-тетрагидропири-мидин, третичные амины, такие как триэтиламин, трибутиламин, диметилбензиламин, N-метил-, N-этил-, N-циклогексилморфолин, N,N,N',N'-тетраалкилалкиленамины, как, например, N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин, N,N,N',N'-

тетраметилбутандиамин или гександиамин, пентаметилдиэтилентриамин, тетраметилдиаминоэтиловый эфир, бис-(диметиламинопропил)-мочевину, 1,4-диметилпиперазин, 1,2-диметилимидазол, 1-азабицикло[3.3.0]октан и, предпочтительно, 1,4-диазабиицикло[2.2.2]октан и алканоламиносоединения, такие как триэтанолламин, триизопропанолламин, N-метил- и N-этилдиэтанолламин и диметилэтанолламин. Предпочтительно используют катализаторы или сочетания катализаторов в количестве 0,001-3 вес.%, особенно предпочтительно 0,01-1 вес.%, в расчете на вес структурных компонентов (а), (в) и, при необходимости, (б).

д) По способу согласно настоящему изобретению можно в отсутствие влаги, а также физически или химически действующих порообразующих средств получать плотные ПУ-эластомеры, как, например, литьевые ПУ-эластомеры. Предпочтительно применяют, однако, этот способ для получения ячеистых, предпочтительно микроячеистых эластомеров. В качестве порообразующих средств (д) для этого предложено применение воды, которая реагирует с органическими полиизоцианатами и, предпочтительно, содержащими изоцианатные группы форполимерами (а) *in situ* с образованием двуокиси углерода и аминогрупп, которые, в свою очередь, далее реагируют с содержащими изоцианатные группы форполимерами, превращаясь в мочевинные группы и при этом действуют как удлинитель цепи.

Так как структурные компоненты (а) и, при необходимости, (б) могут содержать воду вследствие способа их получения и/или химического взаимодействия с ней, в некоторых случаях не требуется отдельного добавления воды к структурным компонентам (а) и, при необходимости, (б) или к реакционной смеси. Поскольку, однако, полиуретановые составы должны дополнительно включать воду для достижения необходимой объемной массы, ее обычно используют в количествах от 0,001 до 3,0 вес.%, предпочтительно от 0,01 до 2,0 вес.%, особенно предпочтительно от 0,2 до 1,2 вес.%, в расчете на вес структурных компонентов (а)-(в).

В качестве порообразующего средства (д) можно вводить вместо воды или, предпочтительно, в сочетании с водой также указанные ниже жидкости, которые испаряются под влиянием экзотермической реакции полиприсоединения и обладают, желательно, температурой кипения при нормальном давлении в интервале от -40 до 120°C, предпочтительно от 10 до 90°C, или газ в качестве физически действующего порообразующего средства или химически действующего порообразующего средства.

Подходящие в качестве порообразующего средства жидкости указанного выше типа и газы можно, например, выбирать из группы, включающей алканы, как, например, пропан, н. и

изобутан, н. и изопентан и, предпочтительно, техническая смесь пентанов, циклоалканы и циклоалкены, как, например, циклобутан, циклопентен, циклогексен, предпочтительно циклопентан, и/или циклогексан, простые диалкиловые эфиры, как, например, диметилловый эфир, метилэтиловый эфир или диэтиловый эфир, трет.бутилметилловый эфир, простые циклоалкиловые эфиры, как, например, фуран, кетоны, как, например, ацетон, метилэтилкетон, ацетали и/или кетали, как, например, формальдегиддиметилацеталь, 1,3-диоксолан и ацетондиметилацеталь, сложные эфиры карбоновых кислот, как, например, этилацетат, метилформиат и трет.бутиловый эфир этиленакриловой кислоты, третичные спирты, как, например, трет.бутанол, фторалканы, которые разлагаются в тропосфере и поэтому являются безвредными для озонового слоя, как, например, трифторметан, дифторметан, дифторэтан, тетрафторэтан и гексафторэтан, хлоралканы, как, например, 2-хлорпропан и газы, как, например, азот, окись углерода и благородные газы, как, например, гелий, неон и криптон и аналогичные воде химически действующие порообразующие агенты, такие как карбоновые кислоты, как, например, муравьиная кислота, уксусная кислота и пропионовая кислота.

Из подходящих в качестве порообразующих средств (д) используются инертные к NCO-группам жидкости, предпочтительно алканы с 4-8 атомами углерода, циклоалканы с 4-6 атомами углерода или смеси из алканов и циклоалканов с температурой кипения от -40 до 50°C при атмосферном давлении. В частности, используют (цикло)алканы C<sub>5</sub>, как, например, н.пентан, изопентан и циклопентан и их технические смеси.

Подходящими в качестве порообразующих средств являются, кроме того, соли, которые разлагаются термически, как, например, бикарбонат аммония, карбамат аммония и/или аммонийные соли органических карбоновых кислот, как, например, моноаммониевые соли малоновой кислоты, борной кислоты, муравьиной кислоты или уксусной кислоты.

Целесообразные количества твердых порообразующих средств, низкокипящих жидкостей и газов, которые, смотря по обстоятельствам, можно вводить по отдельности или в форме смесей, например, как смеси жидкостей или газов или как газожидкостные смеси, зависят от плотности, которой хотят достигнуть, и вводимого количества воды. Необходимые количества можно легко выяснить простым экспериментом. Удовлетворительные результаты получают обычно, если количества твердых веществ составляют от 0,5 до 35 вес. ч., предпочтительно от 2 до 15 вес. ч., жидкостей от 1 до 30 вес. ч., предпочтительно от 3 до 18 вес. ч. и/или газов от 0,01 до 80 вес. ч., предпочтительно от 10 до 35 вес. ч., каждый раз в расчете на вес структур-

ных компонентов (а), (в) и, при необходимости, (б). Подачу газа, например воздуха, двуокиси углерода, азота и/или гелия можно осуществлять как вместе с высокомолекулярным удлинителем цепи и/или сшивающим агентом (б), так и вместе с полиизоцианатом (в) или с (а) и (в) и, при необходимости, (б).

В качестве порообразующего средства не применяют, как уже указано выше, перфторхлоруглеводороды.

е) В реакционную смесь для получения ячеистых ПУ-эластомеров можно, при необходимости, также вводить еще добавки (е). Это могут быть, например, поверхностно-активные вещества, стабилизаторы пенообразования, регуляторы ячеек, наполнители, огнезащитные средства, средства для образования зародышей кристаллизации, замедлители окисления, стабилизаторы, антиадгезивы и средства, способствующие извлечению из формы, красители и пигменты.

В качестве поверхностно-активных веществ рассматриваются, например, соединения, которые служат для поддержки гомогенизации исходных веществ и, возможно, также пригодны для регулирования ячеистой структуры. В качестве примера следует указать эмульгаторы, как например, натриевые соли сульфатов касторового масла или жирных кислот, а также соли жирных кислот с аминами, например, олеиновокислый диэтиламин, стеариновокислый диэтианоламин, рицинолевокислый диэтианоламин, соли сульфоновых кислот, например, соли щелочных металлов или аммиака додецилбензол- или динафталинметандисульфокислоты и рицинолевой кислоты; стабилизаторы пены, такие как силоксан-оксилалкиленовые смешанные полимеры и другие органополисилоксаны, оксиэтилированные алкилфенолы, оксиэтилированные жирные спирты, парафиновые масла, сложные эфиры рицинолевой кислоты, ализариновое масло и арахисовое масло и регуляторы ячеек, такие как парафины, жирные спирты и диметилполисилоксаны.

Для улучшения эмульгирующего действия, ячеистой структуры и/или их стабилизации пригодны, кроме того, олигомерные полиакрилаты с полиоксиалкиленовыми и фторалкановыми остатками в качестве боковых групп. Поверхностно-активные вещества обычно применяют в количествах от 0,01 до 5 вес. ч., в расчете на 100 вес. ч. высокомолекулярных полигидроксисоединений (а).

Под наполнителями, особенно упрочняющими наполнителями, понимают, как известно, обычные органические и неорганические порошковые наполнители, армирующие средства и наполнители. В частности, в качестве примеров называют: неорганические наполнители, такие как силикатные материалы, например слоистые силикаты, такие как антигорит, серпентин, хорнбленден, амфибол, хризотил, тальк; оксиды ме-

таллов, такие как каолин, окись алюминия, алюмосиликат, окислы титана и окислы железа, соли металлов, такие как мел, барит, и неорганические пигменты, такие как сульфид кадмия, сульфид цинка, а также частицы стекла. В качестве органических наполнителей рассматриваются: сажа, меламин, пористый графит, канифоль, циклопентадиениловая смола и привитые полимеры.

В качестве упрочняющих наполнителей предпочтительно применять волокна, например, углеродное волокно или, в особенности, стекловолокно, особенно в том случае, когда требуется высокая формоустойчивость при нагревании или очень высокая жесткость, причем волокна можно снабжать адгезионными составами и/или обмазочными массами. Подходящие стекловолокна вводят, например, также в форме стеклоткани, прессовочного стекловолокнита, стекловолокнистого холста и/или предпочтительно стекложгута или расчлененной стеклонити из обедненного щелочью стекла Е с диаметром от 5 до 200 мкм, предпочтительно 6-15 мкм, имеющие после их переработки в формовочную массу обычно среднюю длину волокна от 0,05 до 1 мм, предпочтительно от 0,1 до 0,5 мм.

Неорганические и органические наполнители можно использовать по отдельности или в виде смеси и добавлять в реакционную смесь обычно в количествах от 0,5 до 50 вес.%, предпочтительно 1-30 вес.%, в расчете на вес структурных компонентов (а)-(в).

Подходящим огнезащитным средством являются, например, трикрезилфосфат, трис-(2-хлорэтил)фосфат, трис-(2-хлорпропил)фосфат, трис-(1,3-дихлорпропил)-фосфат, трис-(2,3-дибромпропил)фосфат и тетракис-(2-хлорэтил)этилендифосфат.

Кроме уже названных галогензамещенных фосфатов можно использовать для придания огнестойкости получаемым согласно настоящему изобретению ПУ-эластомерам также неорганические огнезащитные средства, такие как красный фосфор, гидроокись алюминия, трехокись сурьмы, трехокись мышьяка, полифосфат аммония и сульфат кальция или производные циануровой кислоты, как, например, меламин, или смеси из, по меньшей мере, двух огнезащитных средств, как, например, полифосфаты аммония и меламин, а также, возможно, крахмал и/или пористый графит. Обычно целесообразным оказывается использовать 5-50 вес. ч., предпочтительно 5-25 вес. ч. указанных огнезащитных средств или смесей каждый раз на 100 вес. ч. структурных компонентов (а)-(в).

В качестве средств для образования зародышей кристаллизации можно вводить, например, тальк, фторид кальция, фенилфосфинат натрия, окись алюминия и тонкоизмельченный политетрафторэтилен в количествах до 5 вес.%, считая на общий вес структурных компонентов (а)-(в).

Подходящими замедлителями окисления и термостабилизаторами, которые можно добавлять к ПУ-эластомерам, получаемым согласно настоящему изобретению, являются, например, галогениды металлов I группы периодической системы, например галогениды натрия, калия, лития, возможно, в сочетании с галогенидами одновалентной меди, например, хлоридами, бромидами или иодидами, стерически затрудненные фенолы, гидрохиноны, а также замещенные соединения этих групп и смеси из них, которые, предпочтительно, используют в концентрации до 1 вес.%, считая на вес структурных компонентов (а)-(в).

Примерами УФ-стабилизаторов являются различные замещенные резорцины, салицилаты, бензотриазолы и бензофеноны, а также стерически затрудненные амины, которые вводят в количествах до 2,0 вес.%, в расчете на вес структурных компонентов (а)-(в).

Антиадгезивами и средствами, помогающими извлечению из формы, которые добавляют, как правило, тоже в количествах до 1 вес.%, в расчете на вес структурных компонентов (а)-(в), являются стеариновая кислота, стеариловый спирт, сложные эфиры и амиды стеариновой кислоты, а также сложные эфиры жирных кислот и пентаэритрита.

Кроме того, можно добавлять органические красители, такие как нигрозин, пигменты, например, двуокись титана, сульфид кадмия, сульфид-селенид кадмия, фталоцианины, ультрамаринный синий или сажу.

Детальные данные по вышеуказанным различным обычным вспомогательным веществам и добавкам можно получить из специальной литературы, например, монографии Дж. Х. Саундерса (J.H. Saunders) и К.С. Фриша (K.C. Frisch) "Полимеры" ("High Polymers"), т. XVI, "Полиуретаны", части 1 и 2, издательство "Verlag Interscience Publisher", 1962 г. или, соответственно, 1964 г. или в "Справочнике по пластмассам" ("Kunststoff-Handbuch"), "Полиуретаны", т. VII, издательство "Carl-Hanser-Verlag", Мюнхен, Вена, издания 1, 2 и 3, 1966 г., 1983 г. и 1993 г.

Для получения ячеистых ПУ-эластомеров можно вводить во взаимодействие в присутствии или отсутствие катализаторов (г), физически действующих порообразующих средств (д) и добавок (е) высокомолекулярные полигидроксильные соединения (а), при необходимости, низкомолекулярные удлинители цепи и/или сшивающие агенты (б), а также, при необходимости, химически действующее порообразующее средство, предпочтительно воду, и органические полиизоцианаты (в) или предпочтительно содержащие изоцианатные группы форполимеры из (а), (б) и (в) или предпочтительно из (а) и (в), и удлинители цепи и/или сшивающие агенты (б), смеси из части количеств (а) и (б), смеси из части количеств (а), (б) и воды или

предпочтительно смеси из соединений (б) и воды или воду в таких количествах, что эквивалентное отношение NCO-групп из полиизоцианатов (в) или форполимеров, содержащих изоцианатные группы, к сумме активного водорода компонентов (а) и, при необходимости, (б), а также, при необходимости, химически действующего порообразующего средства составляло от 0,8 до 1,2 : 1, предпочтительно от 0,95 до 1,15:1, особенно предпочтительно от 1,00 до 1,05 : 1.

Ячеистые ПУ-эластомеры можно получать согласно описанному в литературе способам, как например, в одну стадию или предпочтительно через форполимер с помощью известных устройств для смешения.

Для получения ячеистых ПУ-эластомеров можно смешивать структурные компоненты тем же способом в присутствии порообразующего средства, предпочтительно воды, и помещать, при необходимости, в термостатируемую форму. После заполнения форму закрывают и реакционную смесь оставляют вспениваться при сжатии, например, со степенью сжатия от 1,1 до 8, предпочтительно от 1,2 до 6, особенно предпочтительно от 2 до 4 для образования формованного изделия. Как только формованное изделие становится достаточно твердым, его извлекают. Время извлечения, помимо прочего, зависит от температуры формы, ее геометрии и реакционной активности реакционной смеси и обычно находится в интервале от 10 до 60 мин.

Полученные согласно настоящему изобретению ячеистые ПУ-эластомеры имеют плотность от 0,2 до 1,1 г/см<sup>3</sup>, предпочтительно от 0,35 до 0,80 г/см<sup>3</sup>.

Полученные согласно настоящему изобретению ПУ-эластомеры находят применение для получения формованных изделий, предпочтительно для машиностроения и в области транспорта. Ячеистые ПУ-эластомеры, в частности, пригодны для получения амортизирующих и пружинящих элементов, например, для транспорта, предпочтительно автомобилей, амортизаторов и покрытий.

#### Примеры

##### Сравнительный пример I.

а) Получение содержащего изоцианатные группы форполимера на основе 1,5-НДИ.

1000 вес. ч. (0,5 моля) поли(этандиол(0,5 моля)-1,4-бутандиол(0,5 моля)адипината(1 моль)) со средней молекулярной массой 2000 (вычисленной из экспериментально полученного гидроксильного числа) нагревали до 140°C, добавляли при интенсивном перемешивании 240 вес. ч. (1,14 моля) твердого 1,5-НДИ и осуществляли реакцию.

Получили форполимер с содержанием NCO-групп 4,32 вес.% и вязкостью при 90°C 2800 мПа·с (измеренной на ротационном вискозиметре фирмы Хаак (Haake), на котором измеряли также вязкость в последующих сравни-

тельных примерах и примерах выполнения изобретения).

б) Получение ячеистого формованного изделия.

Сшивающий компонент, который состоял из 20,7 вес. ч. 2,2',6,6'-тетраизопропилдифенилкарбодиимида, 2,9 вес. ч. смеси из этоксилированных олеиновой и рицинолевой кислот со средним числом оксиэтиленовых звеньев 9, 3,8 вес. ч. солей моноэтаноламина н-алкилбензолсульфокислот с алкильными остатками, содержащими 9-15 атомов углерода, 36,3 вес. ч. натриевой соли сульфатированного касторового масла, 36,3 вес. ч. воды и 0,03 вес. ч. смеси из 30 вес.% пентаметилдиэтилентриамин и 70 вес.% N-метил-N'-диметиламинометилпиперазина.

100 вес. ч. нагретого до 90°C содержащего изоцианатные группы форполимера, полученного в сравнительном примере Ia, интенсивно перемешивали примерно 8 с с 2,4 вес. ч. сшивающего компонента. Затем реакционной смесью заполнили нагретую до 80°C закрывающуюся металлическую форму, эту форму закрыли и реакционную смесь оставили отверждаться. Через 25 мин извлекли микроячеистое формованное изделие и термостатировали его для термического доотверждения 16 ч при 110°C.

##### Сравнительный пример II.

а) Получение содержащего изоцианатные группы форполимера на основе 4,4'-МДИ.

Поступали аналогично сравнительному примеру Ia, используя, однако, вместо 1,5-НДИ 380 вес. ч. (1,52 моля) нагретого до 50°C 4,4'-МДИ.

Получили форполимер с содержанием NCO-групп 6,19% и вязкостью при 90°C 1600 мПа·с (измеренной на ротационном вискозиметре).

б) Получение ячеистых испытательных пластин.

100 вес. ч. форполимера, полученного в сравнительном примере IIa, и 3,42 вес. ч. сшивающего компонента из сравнительного примера Ib подвергли взаимодействию аналогично сравнительному примеру I, и реакционную смесь формовали в испытательные пластины. Реакционную смесь не подвергали переработке в испытательную пружину для динамического испытания.

##### Сравнительный пример III.

а) Получение содержащего изоцианатные группы форполимера на основе 4,4'-МДИ.

Смесь из 1000 вес. ч. описанного в сравнительном примере I поли(этандиол-1,4-бутандиоладипината) и 3 вес. ч. триметилпропана подвергали взаимодействию аналогично сравнительному примеру II с 380 вес. ч. (1,52 моля) нагретого до 50°C 4,4'-МДИ.

Получили форполимер с содержанием NCO-групп 5,80 вес.% и вязкостью при 90°C

1750 мПа·с (измеренной на ротационном вискозиметре).

б) Получение ячеистых формованных изделий.

Из 100 вес. ч. форполимера, полученного в сравнительном примере IIIa, и 3,1 вес. ч. сшивающего компонента согласно сравнительному примеру Ib получили формованное изделие аналогично сравнительному примеру I.

Сравнительный пример IV.

а) Получение содержащего изоцианатные группы форполимера на основе ТОДИ.

Поступали аналогично сравнительному примеру Ia, используя, однако, вместо 1,5-НДИ 290 вес. ч. (1,097 моля) 3,3'-диметил-4,4'-дифенилдиизоцианата (толидиндиизоцианата (ТОДИ)).

Получили форполимер с содержанием NCO-групп 3,76 вес.% и вязкостью при 90°C 5100 мПа·с (измеренной на ротационном вискозиметре).

б) Получение ячеистых формованных изделий.

Из 100 вес. ч. форполимера, полученного в сравнительном примере IVa, и 2,07 вес. ч. сшивающего компонента согласно сравнительному примеру Ib получили аналогично сравнительному примеру I формованное изделие, которое сначала извлекли из формы после пребывания в ней в течение 40 мин и термостатировали его для термического доотверждения 16 ч при 110°C.

Пример 1.

а) Получение содержащего изоцианатные группы форполимера на основе 4,4'-МДИ/1,5-НДИ.

1000 вес. ч. (0,5 моля) поли(этандиол(0,5 моля)-1,4-бутандиол(0,5 моля)адипината(1 моль)) со средней молекулярной массой 2000 (вычисленной из экспериментально полученного гидроксильного числа) нагревали до 140°C, добавили при интенсивном перемешивании 190 вес. ч. (0,76 моля) нагретого до 50°C 4,4'-МДИ и непосредственно после этого 80 вес. ч. (0,38 моля) твердого 1,5-НДИ и осуществляли реакцию.

Получили форполимер с содержанием NCO-групп 6,27 вес.% и вязкостью при 90°C 3200 мПа·с (измеренной на ротационном вискозиметре).

б) Получение ячеистого формованного изделия.

100 вес. ч. нагретого до 90°C содержащего изоцианатные группы форполимера на основе 4,4'-МДИ/1,5-НДИ, полученного в опыте Ia, смешивали при интенсивном перемешивании с 3,48 вес. ч. сшивающего компонента, полученного согласно сравнительному примеру Ib.

После перемешивания в течение примерно 8 с реакционной смесью заполнили нагретую до 80°C закрывающуюся металлическую форму,

эту форму закрыли и реакционную смесь оставили отверждаться. Через 25 мин извлекли микроячеистое формованное изделие и термостатировали его для термического доотверждения 16 ч при 110°C.

Пример 2.

а) Получение содержащего изоцианатные группы форполимера на основе 4,4'-МДИ/1,5-НДИ.

Поступали аналогично примеру 1, смешивая, однако, 1000 вес. ч. (0,5 моля) поли(этандиол-1,4-бутандиоладипината) сначала с 285 вес. ч. (1,14 моля) 4,4'-МДИ и непосредственно после этого с 40 вес. ч. (0,19 моля) 1,5-НДИ.

Приблизительно через 30 мин реакции добавили к полученному содержащему уретановые и изоцианатные группы продукту полиприсоединения, содержание NCO-групп в котором 5,2 вес.%, еще 40 вес. ч. (0,19 моля) 1,5-НДИ.

Получили форполимер с содержанием NCO-групп 6,24% и вязкостью при 90°C 1800 мПа·с (измеренной на ротационном вискозиметре).

б) Получение ячеистого формованного изделия.

Получали ячеистое формованное изделие с применением форполимеров, полученных в примере 2a, аналогично примеру 1б.

Пример 3.

а) Получение содержащего изоцианатные группы форполимера на основе 4,4'-МДИ/1,5-НДИ.

Поступали аналогично примеру 1, смешивая, однако, 1000 вес. ч. (0,5 моля) поли(этандиол-1,4-бутандиоладипината) сначала с 285 вес. ч. (1,14 моля) 4,4'-МДИ и непосредственно после этого с 80 вес. ч. (0,381 моля) 1,5-НДИ.

Приблизительно через 60 мин реакции в температурном интервале от 160 до 90°C получают форполимер с содержанием NCO-групп 6,17% и вязкостью при 90°C 1800 мПа·с (измеренной на ротационном вискозиметре).

б) Получение ячеистого формованного изделия.

Получали ячеистое формованное изделие с применением форполимеров, полученных в примере 3a, аналогично примеру 1б.

Пример 4.

а) Получение содержащего изоцианатные группы форполимера на основе 4,4'-МДИ/1,5-НДИ.

40 вес. ч. (0,19 моля) твердого 1,5-НДИ растворили в 285 частях (1,14 моля) нагретого до 110° 4,4'-МДИ. К этому раствору добавили при интенсивном перемешивании порциями за период времени 7 мин 1000 вес. ч. (0,5 моля) нагретого до 125°C упомянутого в примере 1a поли(этандиол-1,4-бутандиоладипината).

Приблизительно через 35 мин реакции при 110-120°C получили содержащий уретановые и изоцианатные группы продукт полиприсоединения с содержанием NCO-групп 5,2 вес.%, который подвергли взаимодействию со следующими 40 вес. ч. (0,19 моля) твердого 1,5-НДИ. Приблизительно через 70 мин реакции при 100-120°C охладили реакционную смесь до 90°C.

Получили форполимер с содержанием NCO-групп 6,17% и вязкостью при 90°C 2100 мПа·с (измеренной на ротационном вискозиметре).

б) Получение ячеистого формованного изделия.

Получили ячеистое формованное изделие с применением форполимеров, полученных в примере 4а, аналогично примеру 1б.

Пример 5.

а) Получение содержащего изоцианатные группы форполимера на основе 4,4'-МДИ/1,5-НДИ.

Аналогично примеру 1 смешивали 1000 вес. ч. (0,5 моля) поли(этандиол-1,4-бутандиоладипината) сначала с 304 вес. ч. (1,22 моля) 4,4'-МДИ и непосредственно после этого с 32 вес. ч. (0,152 моля) 1,5-НДИ.

К полученному содержащему уретановые и изоцианатные группы продукту полиприсоединения, содержание NCO-групп в котором 5,4 вес.%, добавили еще 32 вес. ч. (0,152 моля) 1,5-НДИ.

Получили форполимер с содержанием NCO-групп 6,20% и вязкостью при 90°C 1900 мПа·с (измеренной на ротационном вискозиметре).

б) Получение ячеистого формованного изделия.

Получили ячеистое формованное изделие с применением форполимеров, полученных в примере 5а, аналогично примеру 1б.

Пример 6.

а) Получение содержащего изоцианатные группы форполимера на основе 4,4'-МДИ/1,5-НДИ.

Аналогично примеру 1 смешивали 1000 вес. ч. (0,5 моля) поли(этандиол-1,4-бутандиоладипината) сначала с 342 вес. ч. (1,37 моля) 4,4'-МДИ и непосредственно после этого с 16 вес. ч. (0,076 моля) 1,5-НДИ.

К полученному содержащему уретановые и изоцианатные группы продукту полиприсоединения, содержание NCO-групп в котором 5,8 вес.%, добавили 16 вес. ч. (0,076 моля) 1,5-НДИ.

Получили форполимер с содержанием NCO-групп 6,14% и вязкостью при 90°C 1700 мПа·с (измеренной на ротационном вискозиметре).

б) Получение ячеистого формованного изделия.

Получили ячеистое формованное изделие с применением форполимеров, полученных в примере 6а, аналогично примеру 1б.

Пример 7.

а) Получение содержащего изоцианатные группы форполимера на основе 4,4'-МДИ/1,5-НДИ.

Аналогично примеру 1 смешивали 1000 вес. ч. (0,5 моля) поли(этандиол-1,4-бутандиоладипината) сначала с 265 вес. ч. (1,06 моля) 4,4'-МДИ и затем с 37 вес. ч. (0,176 моля) 1,5-НДИ.

К полученному содержащему уретановые и изоцианатные группы продукту полиприсоединения, содержание NCO-групп в котором 4,7 вес.%, добавили еще 37 вес. ч. (0,176 моля) 1,5-НДИ.

Получили форполимер с содержанием NCO-групп 5,58% и вязкостью при 90°C 2500 мПа·с (измеренной на ротационном вискозиметре).

б) Получение ячеистого формованного изделия.

Из 100 вес. ч. форполимера, полученного в примере 7а, и 3,08 вес. ч. сшивающего компонента по сравнительному примеру 1б получили формованное изделие аналогично сравнительному примеру 1б.

Пример 8.

а) Получение содержащего изоцианатные группы форполимера на основе 4,4'-МДИ/1,5-НДИ.

Аналогично примеру 7 с использованием вместо поли(этандиол-1,4-бутандиол-адипината) 1000 вес. ч. (0,5 моля) поли(1,4-бутандиол(1 моль)-1,6-гександиол(1 моль)адипината(2 моля) со средней молекулярной массой 2000 (рассчитанной из экспериментально полученного гидроксильного числа).

Получили форполимер с содержанием NCO-групп 5,48% и вязкостью при 90°C 3200 мПа·с (измеренной на ротационном вискозиметре).

б) Получение ячеистого формованного изделия.

Из 100 вес. ч. форполимера, полученного в примере 8а, и 3,02 вес. ч. сшивающего компонента согласно сравнительному примеру 1б получили формованное изделие аналогично сравнительному примеру 1б.

На полученных согласно условиям сравнительных примеров 1б-IVб и примеров 1б-8б ячеистых формованных изделиях определяли статические и динамические механические свойства микроячеистых ПУ-эластомеров.

Статические механические свойства измеряли в отношении жесткости по DIN 53571, удлинения при разрыве по DIN 53571, прочности при разрыве образца с надрезом по DIN 53515 и остаточной деформации сжатия при 80°C по модификации DIN 53572 с применением рас-

порки высотой 18 мм и образца с поверхностью основания 40 × 40 мм и высотой 30 ± 1 мм. Расчет остаточной деформации сжатия (ОДС) осуществляли по уравнению

$$\text{ОДС} = \frac{V_0 - V_2}{V_0 - V_1} \cdot 100 [\%]$$

в котором

$V_0$  - исходная высота образца, мм;

$V_1$  - высота образца в деформированном состоянии, мм; и

$V_2$  - высота образца после релаксации напряжения, мм.

Динамические механические свойства определяли в отношении приращения перемещения (ПП) при максимальных усилиях воздействия и степени сжатия (СС) (фигура). Формованное изделие для измерения степени сжатия представляло собой цилиндрическую испытательную пружину с 3 сегментальными сужениями высотой 100 мм, наружным диаметром 50 мм и внутренним диаметром 10 мм. После того как подвергали пружину более 100000 нагрузочным циклам с силой 6 кН и частотой 1,2 Гц, измеряли СС как разность между исходной и конечной высотой пружины и выражали в процентах. Степень сжатия является мерой для остаточной деформации ячеистых ПУ-эластомеров во время испытаний длительного воздействия вибрации. Чем меньше эта степень сжатия, тем больше динамическая устойчивость материала.

Определение высоты  $V_{\text{ост}}$  для определения степени сжатия по динамическому испытанию производили по виду линии графической характеристики пружины:  $V_0$  - это исходная высота; формованное изделие сжимали в 3 раза с максимальной силой (в соответствии с максимальной силой по линии графической характеристики), затем в 4 раза. Цикл линии графической характеристики снимали со скоростью сжатия  $V = 50$  мм/мин. После 10 мин определяли  $V_1$ ; она является высотой составной части после съемки линии графической характеристики. Лишь после этого начинали динамическое испытание.

$V_{\text{ост}}$  равняется остаточной высоте после динамического испытания, измеренной после 24 ч хранения при 23°C и 50% относительной влажности после окончания динамического испытания. Исходной точкой (равной исходной высоте) для определения постоянной степени сжатия по динамическому испытанию принимали  $V_0$ , высоту пружины в полностью "возобновленном" состоянии без любого сжатия:

$$\text{СС} = \frac{V_0 - V_R}{V_0} \cdot 100 [\%]$$

Динамическую проверку проводили без дополнительного охлаждения в помещении с постоянными условиями 23°C и 50% относительной влажности воздуха. Измеренные механические свойства образцов для испытаний представлены в следующей таблице.

Таблица

Статические и динамические механические свойства ячеистых ПУ-эластомеров, полученных согласно сравнительным примерам I-IV и примерам 1-8

| Пример по изобретению, сравнительный пример  | I       | II   | III     | IV      | 1             | 2             | 3             | 4             | 5             | 6             | 7             | 8             |
|--|---------|------|---------|---------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Динизоцианатная основа форполимера           | НДИ     | МДИ  | МДИ     | ТОДИ    | 1МДИ/<br>1НДИ | 3МДИ/<br>1НДИ | 3МДИ/<br>1НДИ | 3МДИ/<br>1НДИ | 4МДИ/<br>1НДИ | 9МДИ/<br>1НДИ | 3МДИ/<br>1НДИ | 3МДИ/<br>1НДИ |
| Содержание NCO-групп, %                      | 4,32    | 6,19 | 5,8     | 3,76    | 6,27          | 6,24          | 6,17          | 6,17          | 6,20          | 6,14          | 5,58          | 5,48          |
| Вязкость при 90°C, мПа·с                     | 2800    | 1600 | 1750    | 5100    | 3200          | 1800          | 1800          | 2100          | 1900          | 1700          | 2500          | 3200          |
| Статические механические свойства            |         |      |         |         |               |               |               |               |               |               |               |               |
| Остаточная Деформация сжатия, 80°C, %        | 20      | 43   | 20      | 18      | 15            | 15            | 12            | 14            | 14            | 20            | 21            | 15            |
| Прочность на разрыв, Н/мм <sup>2</sup>       | 3,6     | 4,5  | 4,3     | 3,5     | 4,7           | 5,2           | 4,5           | 4,3           | 4,6           | 4,9           | 4,0           | 4,0           |
| Удлинение, %                                 | 350     | 510  | 460     | 430     | 460           | 490           | 470           | 460           | 490           | 530           | 550           | 470           |
| Прочность на разрыв образца с надрезом, Н/мм | 16,2    | 19,9 | 17,3    | 17,1    | 16,1          | 17,4          | 16,5          | 16,0          | 18,3          | 19,4          | 16,6          | 13,6          |
| Динамические механические свойства           |         |      |         |         |               |               |               |               |               |               |               |               |
| Степень сжатия, %                            | 8       | -    | 16-18   | 10-12   | 6-7           | 7-8           | 7-8           | 7-9           | 8-9           | 9-10          | 8-10          | 9-10          |
| Приращение смещения, мм                      | 1,4-2,1 | -    | 5,0-5,7 | 2,4-2,6 | 1,6-1,9       | 2,2-2,5       | 2,4-2,6       | 2,2-2,4       | 2,4-2,6       | 2,5-2,7       | 2,8-3,0       | 2,3-2,5       |

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения ячеистых полиуретановых эластомеров взаимодействием полигид-

роксильных соединений с молекулярной массой от 800 до 6000 (а) или их смеси с удлинителями цепи и/или сшивающими соединениями с молекулярной массой до 800 (б) с органическими

полиизоцианатами (в) в присутствии водосодержащего порообразователя (г), отличающийся тем, что органические полиизоцианаты, в качестве которых берут 1,5-нафтилендиизоцианат и, по меньшей мере, один дополнительный ароматический диизоцианат, выбранный из группы, включающей толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат, 3,3'-диметилдифенилдиизоцианат, 1,2-дифенилэтандиизоцианат и фенилендиизоцианат, и/или алифатический диизоцианат с 4-12 атомами углерода, и/или циклоалифатический диизоцианат с 6-18 атомами углерода, используют в форме содержащих изоцианатные группы форполимеров из указанных полиизоцианатов (в), по меньшей мере, одного полигидроксильного соединения (а) или его смеси с удлинителями цепи и/или сшивающими агентами (б), которые подвергают взаимодействию с, по меньшей мере, одним из компонентов (а), (б) или (г).

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют полигидроксильные соединения, обладающие функциональностью от 2 до 3.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют полигидроксильные соединения, являющиеся дифункциональными, обладающие молекулярной массой от 800 до 3500 и выбранные из группы, включающей сложные полиэфирполиолы, поликарбонаты, содержащие гидроксильные группы, и полиоксибутиленгликоли.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют удлинители цепи, выбранные из группы, включающей алкандиолы, диалкиленгликоли и полиоксиалкиленгликоли.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что используют сшивающие агенты, выбранные из группы, включающей 3- или 4-атомные спирты и олигомерные полиоксиалкиленполиолы с функциональностью от 3 до 4.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве органических полиизоцианатов (в) используют текучую смесь из 1,5-нафтилендиизоцианата и, по меньшей мере, одного дополнительного диизоцианата, выбранного из группы, включающей толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат, 3,3'-диметилдифенилдиизоцианат, 1,2-дифенилэтандиизоцианат и фенилендиизоцианат, и/или 1,6-гексаметилендиизоцианат, и/или 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве органических полиизоцианатов (в) используют расплав из 1,5-нафтилендиизоцианата и 4,4'-дифенилметандиизоцианата.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что органические полиизоцианаты (в) используют в форме содержащего изоцианатные группы форполимера, получаемого путем взаимодействия части или всего количества полигидроксильных соединений (а) и/или части, или всего количества смеси из последних (а) и удлинителя цепи

и/или сшивающего агента (б) с, по меньшей мере, одним ароматическим диизоцианатом, выбранным из группы, включающей толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат, 3,3'-диметилдифенилдиизоцианат, 1,2-дифенилэтандиизоцианат и фенилендиизоцианат, и/или 1,6-гексаметилендиизоцианат, и/или 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан, и последующего взаимодействия получаемого при этом содержащего уретановые группы продукта полиприсоединения с 1,5-нафтилендиизоцианатом.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что органические полиизоцианаты (в) используют в форме содержащего изоцианатные группы форполимера, получаемого путем взаимодействия части или всего количества полигидроксильных соединений (а) или части, или всего количества смеси из последних (а) и удлинителя цепи и/или сшивающего агента (б) с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом и последующего взаимодействия получаемого при этом содержащего уретановые группы продукта полиприсоединения с 1,5-нафтилендиизоцианатом.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что органические полиизоцианаты (в) используют в форме содержащего изоцианатные группы форполимера, получаемого путем взаимодействия полигидроксильного соединения (а) или его смеси с удлинителем цепи и/или сшивающим агентом (б) с ароматическим диизоцианатом, выбранным из группы, включающей толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат, 3,3'-диметилдифенилдиизоцианат, 1,2-дифенилэтандиизоцианат и фенилендиизоцианат, и/или 1,6-гексаметилендиизоцианат, и/или 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан, при эквивалентном соотношении гидроксильных групп соединений (а) или (а) и (б) к изоцианатным группам органических диизоцианатов, равном 1 : >1-6, и последующего взаимодействия получаемого при этом содержащего уретановые группы продукта полиприсоединения с 1,5-нафтилендиизоцианатом при эквивалентном соотношении гидроксильных групп соединений (а) или (а) и (б) к изоцианатным группам 1,5-нафтилендиизоцианата, равном 1 : 0,02 до 6.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что органические полиизоцианаты (в) используют в форме содержащего изоцианатные группы форполимера, получаемого путем взаимодействия полигидроксильного соединения (а) или его смеси с удлинителем цепи и/или сшивающим агентом (б) с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом при эквивалентном соотношении гидроксильных групп к изоцианатным группам, равном 1 : >1-6, и последующего взаимодействия получаемого при этом содержащего уретановые и изоцианатные группы продукта полиприсоединения с 1,5-нафтилендиизоцианатом при эквивалентном соотношении гидроксильных групп соединений

(а) или (а) и (б) к изоцианатным группам 1,5-нафтилендиизоцианата, равном 1 : 0,02-6.

12. Способ по одному из пп.1-11, отличающийся тем, что в качестве водосодержащего порообразователя используют воду или ее смесь с, по меньшей мере, одним сопорообразователем, выбранным из группы, включающей алканы с 4-8 атомами углерода и циклоалканы с 4-6 атомами углерода.

13. Содержащий изоцианатные группы форполимер с содержанием NCO-групп 3,3-10 вес.%, полученный путем взаимодействия, по меньшей мере, одного полигидроксильного соединения с молекулярной массой 800-6000 (а) или смеси из (а) и удлинителя цепи и/или сшивающего агента с молекулярной массой до 800 (б) с, по меньшей мере, одним ароматическим диизоцианатом, выбранным из группы, включающей толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат, 3,3'-диметилдифенилдиизоцианат, 1,2-дифенилэтандиизоцианат и фенилендиизоцианат, и/или 1,6-гексаметилендиизоцианат, и/или 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан, и последующего взаимодействия образовавшегося при этом содержащего уретановые и изоцианатные группы продукта полиприсоединения с содержанием NCO-групп от 0,05 до 8 вес.% с 1,5-нафтилендиизоцианатом.

14. Содержащий изоцианатные группы форполимер по п.13, отличающийся тем, что эквивалентное соотношение гидроксильных групп соединений (а) или (а) и (б) к NCO-группам ароматических диизоцианатов, выбранных из группы, включающей толуилендиизоцианат, дифенилметандиизоцианат, 3,3'-диметилдифенилдиизоцианат, 1,2-дифенилэтандиизоцианат и фенилендиизоцианат, и/или 1,6-гексаметилендиизоцианат, и/или 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан, и к NCO-группам 1,5-нафтилендиизоцианата составляет 1 : >1-6 : 0,02-6.

15. Содержащий изоцианатные группы форполимер с содержанием NCO-групп 3,3-10

вес.%, полученный путем взаимодействия, по меньшей мере, одного полигидроксильного соединения с молекулярной массой 800-6000 (а) или смеси из (а) и удлинителя цепи и/или сшивающего агента с молекулярной массой до 800 (б) с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом и последующего взаимодействия образовавшегося при этом содержащего уретановые и изоцианатные группы продукта полиприсоединения с содержанием NCO-групп от 0,05 до 8 вес.% с 1,5-нафтилендиизоцианатом.

16. Содержащий изоцианатные группы форполимер с содержанием NCO-групп 3,3-10 вес.%, полученный путем взаимодействия дифункционального полигидроксильного соединения с молекулярной массой от выше 800 до 3500, выбранного из группы, включающей сложные полиэфирполиолы, содержащие гидроксильные группы поликарбонаты и полиокситетраметиленгликоли, с 4,4'-дифенилметандиизоцианатом и последующего взаимодействия образовавшегося при этом содержащего уретановые и изоцианатные группы продукта полиприсоединения с 1,5-нафтилендиизоцианатом.

17. Содержащий изоцианатные группы форполимер по п.15 или 16, отличающийся тем, что эквивалентное соотношение гидроксильных групп соединений (а) или (а) и (б) к NCO-группам 4,4'-дифенилметандиизоцианата и к NCO-группам 1,5-нафтилендиизоцианата составляет 1 : >1-6 : 0,02-6.

