[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08G 18/72
C08G 18/48 B29D 31/515

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 01123047.9

[43]公开日 2002年5月8日

[11]公开号 CN 1347930A

[22]申请日 1996.6.14 [21]申请号 01123047.9
分案原申请号 96110933.5
[30]优先权
[32]1995.6.15 [33]US [31]491,007
[71]申请人 阿科化学技术公司
地址 美国特拉华州
[72]发明人 G·L·阿伦 N·巴斯比
S·D·森尼卡
U·E·尤尼斯
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 谭明胜

权利要求书4页 说明书43页 附图页数2页

[54]发明名称 改进湿强度和脱模时间的聚氨酯高弹体以及适于其制备的聚氧亚烷基多元醇

[57]摘要

显示降低脱模时间和改进湿强度的高弹体是由二-或聚异氰酸酯与具有超一低不饱和度的单分散聚氧丙烯二醇反应而制备的,优选通过环氧丙烷的双金属氰化物·叔-丁醇催化的聚合作用制备的。使用具有总不饱和度低于0.010meq/g和多分散性约为1.4或更大的多分散聚氧亚烷基聚醚多元醇混合物可进一步改进脱模时间和提高弹体的物理性能。

ISSN1008-4274

01.07.30

权利要求书

1.一种异氰酸酯终止的预聚物，它是由过量的二异氰酸酯或聚异氰酸酯与具有平均当量 1000Da- 8000Da、多分散性1.4或更高，和不饱和度低于0.010meq/g 的聚氧亚烷基多元醇成分反应而制备的，其中所述聚氧亚烷基多元醇成分包括聚氧丙烯多元醇。

2.权利要求 1 的预聚物，其中所述聚氧丙烯多元醇成分是聚氧丙烯二醇。

3.权利要求 2 的预聚物，其中所述聚氧丙烯多元醇成分包含具有不同分子量的单个聚氧丙烯二醇的多分散混合物。

4.权利要求 3 的预聚物，其中每种所述单个聚氧丙烯二醇具有低于0.010meq/g的不饱和度。

5.权利要求 3 的预聚物，其中每种所述单个聚氧丙烯二醇具有低于0.007meq/g的不饱和度。

6.权利要求 1-5 的任一项的预聚物，其中所述聚氧丙烯多元醇成分是聚氧丙烯多元醇的混合物，至少一种所述聚氧丙烯多元醇包含聚氧丙烯/聚氧乙烯多元醇，其氧化乙烯部分含量以所述聚氧丙烯/聚氧乙烯多元醇重量计高达30 重量%。

7.权利要求 1-5 的任一项的预聚物，其中所述聚氧丙烯多元醇成分包含至少一种聚氧丙烯/聚氧乙烯二醇，其氧化乙烯部分含量以所述聚氧丙烯/聚氧乙烯二醇重量计高达 30 重量%。

8.权利要求 7 的预聚物，其中至少一部分所述氧化乙烯

部分是无规、内氧化乙烯部分。

9. 权利要求 1-5 的任一项的预聚物，其中-NCO 基团含量以预聚物的重量计 为 3 重量%-15 重量%。

10. 权利要求 1-5 的任一项的预聚物，其中所述聚氧丙烯多元醇成分包含两种或更多种单个的聚氧丙烯二醇，每种所述单个聚氧丙烯二醇具有不饱和度低于 0.007meq/g，平均当量为 500Da-10,000Da，和多分散性低于 1.20。

11. 权利要求 1-5 的任一项的预聚物，其中所述聚氧丙烯多元醇成分包含少量的聚氧亚烷基聚醚多元醇，其公称官能度为3 或更高和不饱和度低于0.010meq/g。

12. 一种聚氧亚烷基多元醇组合物，包含两种或多种聚氧亚烷基多元醇，其公称官能度为 2 或更高，不饱和度为 0.010meq/g 或更低，当量为 500Da-10,000Da，多分散性 为 1.4 或更大，其中所述两种或多种聚氧亚烷基多元醇中的至少一种具有不饱和度为 0.010meq/g或以下的聚氧丙烯多元醇。

13. 权利要求 12 的聚氧亚烷基多元醇组合物包含两种或多种所述聚氧丙烯多元醇，其中(至少)所述两种或多种聚氧丙烯多元醇中的至少一种是聚氧丙烯/聚氧乙烯多元醇，其氧化乙烯部分含量高达 30重量%。

14. 权利要求 13 的聚氧亚烷基多元醇组合物，其中至少一部分所述氧化乙烯部分是无规、内氧化乙烯部分。

15. 权利要求 12-14 的任一项的聚氧亚烷基多元醇组合物是多分散的。

16. 权利要求 12-14 的任一项的聚氧亚烷基多元醇组合物，包含

至少两种单个的聚氧丙烯多元醇，每种所述单个聚氧丙烯多元醇具有公称官能度为2，多分散性 1.20或更低，不饱和度为0.010emq/g或更低，其中所述至少两种单个聚氧丙烯多元醇有不同的平均分子量。

17. 权利要求 12－14 的任一项的聚氧亚烷基多元醇组合物，还包含至少一种具有公称官能度为3或更高和不饱和度低于0.010meq/g的聚氧亚烷基多元醇。

18. 一种多分散多元醇混合物，包含两种或多种不同平均分子量的单个聚氧丙烯聚醚二醇，各种所述单个聚氧丙烯二醇具有的不饱和度低于 0.010meq/g 和多分散性低于 1.20，所述混合物具有 1.4 或更高的多分散性和平均当量为 500Da-10,000Da。

19. 一种一步法聚氨酯微孔状高弹体，是由二-或聚异氰酸酯在 0.1-1.0 重量％水存在下与主要部分包含多元醇成分的异氰酸酯反应成分反应而制备的，其中所述多元醇成分包含一种或多种聚氧丙烯多元醇 ， 所述多元醇成分具有平均不饱和度低于 0.010meq/g。

20. 权利要求 19 的微孔状高弹体，其中所述多元醇成分具有多分散性 为 1.4 或更大。

21. 权利要求 19 或 20 的微孔状高弹体，其中所述一种或多种聚氧丙烯多元醇中的至少一种是聚氧丙烯/聚氧乙烯共聚物多元醇。

22. 权利要求 21 的高弹体；其中所述聚氧乙烯部分的至少一部分作为封端存在，其量以聚氧丙烯/聚氧乙烯多元醇的重量计 为 5 重量％－ 20 重量％。

23. 权利要求 19、20 和 22 的任一项的微孔状高弹体，其中所述

高弹体与具有平均不饱和度 0.010meq/g 或更高的多元醇成分制备的另外类似高弹体相比压缩变定已降低。

24. 权利要求 19、20 和 22 中的任一项的微孔状高弹体，其中所述高弹体与具有平均不饱和度为 0.010meq/g 或更高的多元醇成分制备的另外相似高弹体相比收缩率已降低。

25. 一种鞋底包含按权利要求 19、20 和 22 中的任一项的微孔状高弹体。

26. 权利要求 25 的鞋底，其中所述微孔状高弹体包括鞋底夹层。

01.07.30

说 明 书

改进湿强度和脱模时间的 聚氨酯 高弹体以及适于其制备的聚氧亚烷基多元醇

本申请是申请号为 96110933.5、申请日为 1996 年 6 月 14 日、发明名称为“改进湿强度和脱模时间的 聚氨酯 高弹体以及适于其制备的聚氧亚烷基多元醇”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

本发明与能显示改进湿强度并降低脱模时间的聚氨脂高弹体有关。更具体地说，本发明与这样的高弹体有关，这种高弹体是由超一低不饱和度的聚氧亚烷基多元醇制备的，优选在双金属氰化物·叔一丁醇(DMC·TBA) 络合物催化剂存在下通过聚合氧化丙烯制备的。所述聚氨酯高弹体与由低不饱和度的多元醇制备的其它类似高弹体相比明显地显示出改进的湿强度和减少脱模时间不会降低高弹体最终物理性能。本发明还与独特的超一低不饱和度的聚氧丙烯多元醇的混合物有关，该混合物具有很宽的分子量分布或多分散性，由此制备的高弹体进一步降低了脱模时间和提高了湿强度。

背景技术

加工特性是评价市售聚亚胺酯高弹体的关键。这些加工特性的例子是适用期、凝胶时间、脱模时间和湿强度，这只是其中的一部分。对于能有足够的工作时间去混合和如有必要脱气的活性聚氨酯形成组分来说，工业上有效的适用期是必须的。凝胶时间是在凝胶作用出现前能完全充满模具的关键，尤其是在使用大的、复杂的模具时，然而在大部件生产中脱模时间是重要的。脱模时

间过长就需要更多的比较昂贵的模具才能达到指定的部件产量。对于缓慢固化的乙二醇增链的高弹体来说脱模时间尤其重要。这些要求经常是竞争的。例如，催化剂含量降低通常会导致适用期加长而凝胶时间增加，但是经常会使脱模时间变得令人不满意。反之亦然。

湿强度也是重要的。湿强度是紧接着脱模之后聚氨酯部件耐用性之一种部分主观测量。聚氨酯形成反应的特征是足额的聚氨酯部件在铸型之后的相当长时间内不会形成。不过部分固化的，或者“湿的”部件在适当的时间内必须脱模。聚氨酯部件一般显示出两种类型“差的”湿强度，一种类型部件是凝胶的而且是硬的，但是脆而且易于裂缝。聚氨酯高弹体领域内的一般技术人员在检验“干酪状”的坚实度时把这种类型差的湿强度称为“干酪质的”。另外一种“差”湿强度是当部件是软而柔韧时，在脱模过程中会永久性地变形。相反，脱模时能显示耐用性并且能弯曲而不是永久性损伤的部件被说成是具有“优良”的湿强度。尽管脱模时间限制了生产，但是差的湿强度会增加报废率。

已研究了各种提高湿强度和降低脱模时间的方法。例如，提高催化剂的含量，影响这些性质经常是所希望的。然而，如前所述，提高了催化剂含量还会降低适用期和凝胶时间。此外，当生产微孔状高弹体时，某些催化剂会提高异氰酸酯/水的反应程度，它较异氰酸酯/多元醇反应高许多，从而会影响成型性能。

众所周知在现有技术中聚脲和聚氨酯/脲高弹体的制备比所有的氨基甲酸乙酯高弹体容易得多。聚脲和聚氨酯/脲高弹体是用胺终止的多元醇和/或二胺增链剂制备的。最普通的氨基甲酸乙酯/脲高弹体体系使用与二胺增链剂，亚甲基-双-(2-氯苯胺)，最好

称作MOCA或MBOCA，反应的甲苯二异氰酸酯预聚物。 已知这种体系可得长的适用期(10-20分钟)，工业上可接受的低于60 分钟的脱模时间以及优良的湿强度。除此之外，在用该体系处理时， 对条件变化敏感性最小。然而， 含脲键的高弹体的一些物理性质与所有的氨基甲酸乙酯高弹体相比是差的(即柔软性、撕裂强度、回弹性和抗水解性)。然而，其它常用的二胺增链剂会不适当地影响适用期和凝胶时间。

还可使用含伯羟基的多元醇来减少脱模时间和改进湿强度，而且已获得某些成功，尤其是在RIM应用中。然而，一般来说，高伯羟基多元醇的回弹性会引起适用期和凝胶时间的降低， 此外，还可使高弹体更易吸附水， 因为提供伯羟基含量的聚氧乙烯封端具有的亲水性更强。 基于伯羟基多元醇的高弹体通常要比由聚氧丙烯均聚物多元醇制备的高弹体硬些。

在 US 5,106 874中公开了在二胺增链的聚氨酯/脲高弹体中使用聚氧乙烯封端的聚氧丙烯聚醚多元醇，其中多元醇是用碱金属催化剂和低温制备的，以使多元醇的不饱和度降低到最小值。US 5,106,874的专利权人指出，当具有不饱和度0.04meq/g多元醇的环氧乙烷封端的多元醇用于制备二胺增链的高弹体时，脱模和湿强度都可得到改善。然而，公开的体系仅适于RIM 高比例脲键的刚性聚亚胺酯/脲高弹体，脱模时间约为30-40秒。

多元醇不饱和度及其对聚氨酯性能的影响已作了相当详细地说明，尽管这些影响是不可预料的而且定量是困难的。 不饱和度与加工之间的关系在一定程度上没有研究。 在通过合适的多羟基引发剂的碱催化丙氧基化作用合成聚氧丙烯多元醇过程中， 竞

争重排产生单羟基烯丙氧基，而该单羟基烯丙氧基本身又被丙氧基化。不饱和现象的形成机理已讨论过，例如，在Block 和 Graft Polymerization，第2卷，Ceresa编辑，John wiley &sons，17-21页。不管末端不饱和度起源如何，众可周知末端不饱和单醇的mol %随多羟基类的分子量增加而快速增加。因此，当很低分子量、常规催化的、200Da-500Da当量的聚氧丙烯二元醇含有低的单醇量，例如
低于约1mol%，但同样制备的2000当量的二醇可含单醇45mol % - 50mol%。单醇含量这样大的增长使公称官能度2 降低到平均官能约为1.6或更低。

通常多元醇不饱和度是通过ASTM检验法D-2849-69滴定或其等效方法测量的，并表示成每克多元醇的毫克当量不饱和度，下文为"meq/g"。惯用的、碱催化多元醇其当量在中等到较高的范围内，例如从1000Da-2000Da当量，通常不饱和度的范围在0.03-约0.095meq/g。

为了降低不饱和度，需调节单醇含量、各种工艺参数，如催化剂含量和烷氧基化的温度。但是，在这样的情况下改进不饱和度的水平是以牺牲工艺时间为代价的。况且，改进大不了也是在边缘上。现已提出使用另外的催化剂体系，如氢氧化钡、透明的铁氧化物、二乙基锌、金属酞菁染料、以及金属环烷酸盐和叔胺的混合物，后一方法可把约为4000Da 聚氧丙烯三醇的不饱和度降至0.03-0.04meq/g范围内。然而，即使在这样低的水平下，与常规催化的但别的类似多元醇所示的0.07-1.0meq/g相比，单醇的mol %仍然高，例如25mol%或以上。

采用双金属氰化物催化剂，例如公开于US 5,158,922 中的非化学计算量的六氰合钴酸锌·甘醇二甲醚催化剂，可以使聚氧丙烯多元醇单醇含量明显改进。由于使用了这种催化剂，可制备比前述分子量高得多的聚氧丙烯多元醇，例如不饱和度为0.017meq/g的10,000Da聚氧丙烯三醇。J.W.Reish等人，"Polyurethane sealants and Cast Elastomers With Superior Physical Propeities"，33RD ANNUAL POLYURETHANE MARKETING CONFERENCE.1990年9月30日-10月3日，368-374页。

许多专利建议使用较高分子量的多元醇去制备聚氨酯。 在这样的情况下，或仅把改进说成是提供有用官能度的较高分子量多元醇能力的结果，或者另外说成是低单醇含量的结果，认为单醇在聚亚胺酯的加成聚合过程中起“链中止剂”的作用。 该专利举例说明的实例是US 5,124,425(由不饱和度低于0.07meq/g 的高分子量多元醇制备的室温固化的密封胶)；US 5,100,997(由不饱和度低于 0.06meq/g 的高分子量多元醇制备的二胺增链聚氨酯/ 脲高弹体)；US 5,116,931(由不饱和度低于0.04meq/g 的双金属氰化物催化的多元醇制备热固性高弹体)；US 5,250,582(高分子量的 DMC·甘醇二甲醚催化的多元醇，接枝不饱和的聚羧酸以就地提供发泡剂)；US 5,100,922(高分子量的多元醇，优选DMC·甘醇二甲醚催化的，与芳族交联剂一起用于制备连皮泡沫体)；US 5,300,535(不饱和度低于0.07meq/g的高分子量多元醇用于制备供密封用的低共振频率的泡沫体)；和US 4,239,879(基于高当量多元醇的高弹体) 。然而，这些专利没有一件专利提出加工特征，可这在模铸高弹体工业中是头等重要的。

C. P. Smith 等人，在 "thermoplastic Polyure-thaneElastomers Made From High Molecular Weight Ploy-L ™ Polyols",POLYURETHANES WORLD CONGRESS 1991,1991年9月24-26日,313-318页,公开了由不饱和度在0.014-0.018meq/g范围内的聚氧乙烯封端的聚氧丙烯二醇制备的热塑性高弹体(TPU)。所用多元醇是用双金属氰化物·甘醇二甲醚催化剂制备的,与由常规催化的不饱和度为0.08meq/g的二醇制备的高弹体相比该高弹体提高了物理性能。在 "Comparison of the Dynamic Properties of Polyurethane Elastomers Based on Low Unsaturation Polyoxypropylene Glycols and Ploy (tetramethylene oxide) Glycols",A.T.Chen等人,POLYURETHANES WORLD CONGRESS 1993,1993年10月10-13日，388-399页中给出了聚氨酯高弹体另外的低饱和度多元醇的实例。作为确实影响高弹体物理性能的引证是低单醇含量和约0.015meq/g的低多分散性,使用DMC ·甘醇二甲醚催化的多元醇。既没有出版物提出加工特性,也没有出版物提出超一低不饱和度和很宽的多分散性对这些特性的意外效果。

据报道低不饱和度的多元醇有时产生反常性能的聚氨酯.例如,用低饱和度10,000Da分子量的三醇去代替6000Da分子量常规催化的三醇,会产生较高的肖氏A硬度的高弹体,此处人们可预料到是较软的高弹体,反之由类似的DMC·甘醇二甲醚催化的6000Da 分子量三醇代替常规的6000Da 分子量三醇未显示硬度增加 . R. L. Mascioli,"Urethane Applications for Novel High Molecular Weight Ployols", 32ND ANNUAL POLYURETHANE TECHNICAL/MARKETING CONFFRENCE,1989年10月1-4日。此外,下文

将更加充分地陈述，由DMC •甘醇二甲醚催化的多元醇制备的丁二醇增链的高弹体显示脱模时间为150分钟或更多，这种高弹体在工业上铸模高弹体应用中是不能接受的。

在共同未决的US申请顺序号08/156,534中，本说明书引用作参考，该申请公开了通过直接混合催化剂反应物制备新型的双金属氰化物•叔一丁醇(DMC•TBA)催化剂。这些催化剂的X-射线衍射分析证明缺乏DMC•甘醇二甲醚催化剂的结晶特性，但是在环氧丙烷聚合中显示出的活性高出3倍-10倍。尤其令人惊奇的是由于使用这些催化剂，对于日常可达到的不饱和度测量值为0.003meq/g-0.007meq/g来说，不饱和度降低到了从未有过的超一低值。

尽管测量的不饱和度暗示了意外地低，但是有限的单醇含量，尤其令人惊奇的是产品多元醇用凝胶渗透色谱分析结果显示没有检测出低分子量馏分。该多元醇基本上是单分散性的。实际上完全没有任何低分子量的物质，这一点使得这样的多元醇不同于即使由DMC•甘醇二甲醚催化剂以同样方法制备的多元醇。

发明简介

本发明的目的是提供具有改进脱模时间和湿强度的聚氨酯高弹体。

本发明进一步的目的是提供可在1小时或更少的时间内脱模的二醇增链的聚氨酯。

本发明再进一步的目的是提供可在1小时或更少的时间内达到良好的湿强度的二醇增链的聚氨酯高弹体。

本发明再有一个目的是提供聚醚多元醇组合物，它特别适合制备在保留物理性能的同时具有改进脱模和/或湿强度的聚氨酯高弹体。

现在已意外地发现由于使用占优势的聚氧丙烯聚醚多元醇，它具有的不饱和度测量值为0.010meq/g或更低，可以使聚氨酯弹性体的脱模时间降低两倍以上。还进一步意外地发现当超低不饱和度的多元醇的多分散性为1.4或以上时，即使进一步改进脱模时间也是可能的。

还进一步发现当在其制备中使用的大部分聚醚多元醇是聚氧丙烯多元醇，其不饱和度测定为0.010meq/g以下时，微孔高弹体配方使收缩率意外的降低。

附图简介

图1是在DMC·甘醇二甲醚催化剂存在下制备的聚氧丙烯三醇的凝胶渗透色谱图。

图2是类似于图1的聚氧丙烯三醇的凝胶渗透色谱图，但在DMC·TBA催化剂存在下制备的；和

图3含有由本发明的超一低不饱和度多元醇制备的聚氨酯高弹体和由低不饱和度多元醇制备的高弹体储能模量对温度的曲线图。

优选实施方式

本发明的聚氨酯高弹体，采用二醇或其混合物作为增链剂，由二异氰酸酯或聚异氰酸酯，优选二异氰酸酯，与聚氧亚烷基聚醚多元醇混合物反应，通过预聚物法、一步法或其它的方法来制备的。然而制备聚氨酯高弹体的方法和过去已被使用过的原料是本领域技术人员熟知的，作为基本的参考文献已引入下列内容。

术语"聚氨酯"意指一种聚合物，其结构在重复单元间含

有占优势的氨基甲酸乙酯

O

||

-[-NH-C-O-]-

键。这种键是通过有机异氰酸酯基团R-[-NCO]和有机羟基[HO-]-R的加成反应形成的。为了形成聚合物，有机的异氰酸酯和含羟基的化合物至少必须是双官能的。然而，用现代的观点理解，术语"聚氨酯"不限于那些只含氨基甲酸乙酯键的聚合物，还应包括除氨基甲酸乙酯以外的含少量的脲基甲酸酯、缩二脲、碳化二亚胺、噁唑啉基、异氰脲酸酯(isocya-nurate)、uretidinedione、脲和其它键的聚合物。能产生这类键的异氰酸酯反应在 POLYURETHANE HANDBOOK，Gunter Vertel编辑，Hanser出版，慕尼黑，㊣1985，第二章7-41页；和在POLYURETHANES:CHEMISTRY AND TECHNOLOGY，J. H. Saunders 和K.C.Frisch，Interscience出版，纽约，1963 第Ⅲ章，63-118页中作了概述。

通常氨基甲酸乙酯形成反应是催化的。催化剂有效是本技术领域技术人员众所周知的，有许多的例子可以找到，例如在POLYURETHANE HANDBOOK，第三章，第3.4.1节，90- 95 页上；和POLYURETHANE:CHEMISTRY AND TECHNOLOGY，第Ⅳ章，129-217页，大多数通用的催化剂是叔胺和有机锡化合物，尤其是二乙酸二丁基锡和二月桂酸二丁基锡。这些催化剂的混合物往往也是有效的。

在制备聚氨酯中，使异氰酸酯与含活泼氢的一种或多种化合物起反应，异氰酸酯与活泼氢的比例为0.5-1:10-1。组合物的"指数"定义为-NCO/活泼氢比例乘以100。尽管可以使用前述特别宽的范围，但是大多数的聚氨酯方法具有的指数从 70 至约 120 或 130，

比较好的为95-约110，最好的是100-105。 在计算所存在的活泼氢数量时，通常把含于化合物的所有活泼氢，除了非溶解性的固体外都计在其内。因此，总的可包括的有多元醇、增链剂、功能增塑剂等。

用于制备聚氨酯的含羟基化合物（ 多元醇 ） 被描述在POLYURETHANE HANDBOOK，第3章，第 3. 1 节 ， 42- 61 页 ； 和在POLYURETHANES: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY，第Ⅱ章，§ § Ⅲ和Ⅳ，32-47页。有许多含羟基的化合物都可使用，包括单一的脂肪二元醇、二羟基芳族化合物， 尤其是双酚A，和羟基终止的聚醚，聚酯 ，以及聚缩醛，这只是其中的一部分。在上述文献和许多专利中可找到合适多元醇的扩大明细表，例如US3，652，639的第2 和 3 栏中 ；US4421，872的第2-6栏；和US 4，310，632的第4-6栏； 这三个专利都被列入本文参考中。

优选使用的是羟基终止的聚氧亚烷基和聚酯的多元醇。 前者通常是由已知方法制备的，例如通过碱催化把烯化氧， 优选环氧乙烷、环氧丙烷（甲基环氧乙烷）或环氧丁烷（乙基环氧乙烷） 加到平均含2个或更多活泼氢的引发剂分子上。优选的引发剂分子的实例是二羟基引发剂，如1.2-亚乙基二醇、1，6-己二醇、氢醌、间苯二酚、双酚A、苯胺和其它的芳族单胺、脂族单胺、以及甘油的单酯；三羟基引发剂如甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、N- 烷基亚苯基二胺、单一、二一、和三链烷醇胺； 四羟基引发剂如1，2- 乙二胺、丙邻二胺、2，4′ -、2，2′ -、和4，4′ -亚甲基二苯胺、 甲苯二胺和季戊四醇； 五羟基引发剂如二亚乙基三胺和α －甲基葡糖苷； 以及六羟基的和八羟基的引发剂如山梨糖醇和蔗糖。

当使用一种以上的烯化氧时，烯化氧加成到引发剂分子上可同时也可相继发生，结果产生嵌段、无规、和嵌段—无规聚氧亚烷基聚醚。通常在引发剂分子中羟基的数目与活泼氢的数目相同。制备这种聚醚的方法已被描述在 POLYURETHANE HANDBOOK and POLYURETANES: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY 以及许多专利中，例如 US 1,922,451; 2,674,619; 1,922,459; 3,190,927; 和3,346,557 。优选的是不饱和度意外低的聚醚多元醇，它是采用双金属氰化物络合物催化剂制备的，如下文所述。

聚酯多元醇也可代表优选的形成聚氨酯反应物。这类聚酯在现有技术中是众所周知的，且可简单地通过聚合聚羧酸或其衍生物，例如它的酸性氯化物或酸酐，与多元醇制备的。许多聚羧酸是适用的，例如丙二酸、柠檬酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、对苯二酸、和苯二甲酸。许多的多元醇是适用的，例如各种脂肪族二元醇、三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷、α－甲基葡糖苷、和山梨醇还适用的是低分子量聚氧亚烷基二元醇，如聚氧亚乙基乙二醇、聚氧亚丙基丙基乙二醇、以及嵌段和无规聚氧亚乙基—聚氧亚丙基乙二醇。列举的二羧酸和多元醇仅为说明，并非为加以限制。应当使用过量的多元醇以保证羟基终止，尽管羧基也可与异氰酸酯反应。这种聚酯多元醇的制备方法列举在 POLYURETHANE HANDBOOK 和 POLYURETHANES: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY中。

合适的多元醇还有乙烯基聚合物改性的多元醇。这种聚合物多元醇是已知技术，而且可通过就地聚合一种或多种乙烯基单体，优选丙烯腈和/或苯乙烯，在聚醚或聚酯多元醇存在下（尤其是含少

量天然的或诱导不饱和度的多元醇)而制备的。制备聚合物多元醇的方法可在下列专利中找到，US3,652,639第1-5 栏和实施例中；US3,823,201的1-6栏和实施例中；特别是在US 4690956的第2-8栏和实施例中；以及US 4,524,157;3,304,273;,3,383,351;3,523,093;3,953,393;3,655,553;和4,119,586,所有这些专利都已列入本文参考文献中。

非乙烯基聚合物改性的多元醇也是优选的，例如如US 4，293，470;4,296,213;和4,374,209所述，在多元醇的存在下通过聚异氰酸酯与链烷醇胺反应制备的改性多元醇，如US 4,386,167所述含侧脲基的聚异氰酸酯分散体；以及如US 4,359,541所述的含缩二脲键的聚异氰脲酸酯分散体。 其它聚合物改性的多元醇可通过就地降低聚合物的大小直到粒径低于20μm,优选低于10μm而制备。

许多异氰酸酯在制备氨基甲酸乙酯中是有用的。 这种异氰酸酯的实施在本文引证作为参考的US 4,690,956的8和9栏中可找到。该异氰酸酯最好是市售的异氰酸酯甲苯二异氰酸酯(TDI)、亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(MDI)、和粗的或聚合的MDI。 其它有用的异氰酸酯包括异佛尔酮二异氰酸酯和二甲基二甲亚苯基二异氰酸酯。其它异氰酸酯可在POLYURETHANE HANDBOOK,第3章，§3.2,62-73页以及POLYURETHANES:CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,第 II 章,§ II，17-31页中找到。

改性的异氰酸酯也是有用的。 通常这种异氰酸酯是通过市售的异氰酸酯，例如TDI或MDI,与低分子量二醇或胺、聚氧亚烷基乙二醇、链烷醇胺的反应， 或通过异氰酸酯与其本身的反应而制备的。在前一情况下，可制备含氨基甲酸乙酯、缩二脲、 或脲键的

异氰酸酯，而在后一情况下，可生成含脲基甲酸酯、uretonimine、碳化二亚胺或异氰酸酯键的异氰酸酯。

增链剂在制备聚氨酯中也是有用的。增链剂通常被认为是低分子量的多功能化合物或与异氰酸酯基团反应的低聚物。常用的脂族乙二醇增链剂包括1,2-亚乙基二醇、二甘醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、氢醌、双（α－羟乙基）醚(HQEE)、环己烷二甲醇等。胺增链剂包括脂族单胺，但尤其是二胺。如乙二胺，特别是芳族二胺如甲苯二胺和烷基取代的(受阻)甲苯二胺。

通常在聚氨酯中还使用其它的添加剂和辅剂。这些添加剂包括增塑剂、流量控制剂、填料、抗氧化剂、阻燃剂、颜料、染料、脱模剂等。许多这样的添加剂和辅剂物料在POLYURETHANE HANDBOOK,,第3章，§3.4,90-109页和POLYURETHANES:CHEMISTRY AND TECHNOLOGY,第Ⅱ部分,Technology中进行了讨论。

微孔状高弹体含有一定量的发泡剂，它与所要求的泡沫密度成反比。发泡剂可以是物理的(惰性)或反应性的(化学)发泡剂。物理发泡剂是本技术领域众所周知的，它包括各种饱和和不饱和的烃，具有较低的分子量和沸点。实例是丁烷、异丁烷、戊烷、异戊烷、己烷以及庚烷。通常选择沸点应使聚氨酯生成反应的热量快速挥发。

至今，最常用的物理发泡剂是卤化碳，尤其是氯氟化碳。实例是氯代甲烷、二氯甲烷、三氯氟甲烷、二氯二氟甲烷、氯三氟甲烷、氯二氟甲烷、氯代和氟代乙烷等。溴代烃也是有用的。发泡剂列表于POLYURETHANE HANDBOOK第101页上。现在的研究针对减少或避免使用氯氟化碳，遵循蒙特利尔会谈纪要，已进行大量的

研究以减少或完全排除使用能显示高度臭氧耗尽潜力(ODP)和全球变暖潜力(GWP)的氯氟化碳(CFC)发泡剂。结果，有许多新的卤代发泡剂已经面市。优选的是例如高度氟化的烷烃和环烷烃(HFCS) 以及全氟化烷烃和环烷烃(PFCS)。

化学发泡剂通常是能与异氰酸酯反应生成二氧化碳的低分子量物质。水是唯一实用的化学发泡剂，基于所加水与发泡配方的摩尔比为1:1，可产生二氧化碳。不幸的是，在某些用途中如刚性绝缘体，完全由水发泡尚未证明是成功的，因此在某些场合下一般使用水时仍需与物理发泡剂一起使用。 聚氨酯高回弹性的微孔高弹体是典型的全部喷水泡沫体。

固体或液体发泡剂，在高温下分解产生气体副产物，从理论上是可用的，但没有获得商业上的成功。加压的空气、氮、氩和二氧化碳在理论上也能被使用，但是尚不能证明商业上是可行的。 在该领域内的研究一直在进行，特别是看来有摆脱氯氟化碳的趋向。

聚氨酯微孔高弹体一般需要表面活性剂去促进气囊大小均匀并防止泡沫破裂。 这类表面活性剂是本领域技术人员众所周知的，一般是聚硅氧烷或聚氧亚烷基聚硅氧烷。 这类表面活性剂在例如POLYURETHANE HANDBOOK，98-101页中作了描述。 用于此目的的市售表面活性剂可从许多来源获得，例如Wacker Chemie，联合碳化物公司和Dow-Corning公司。

制备聚氨酯微孔高弹体的方法及为此使用的装置是本领域技术人员众所周知的，例如在POLYURETHANE HANDBOOK，第4章，117-160页和POLYURETHANES:CHEMISTRY AND TECHNOLOGY，第Ⅱ部分，Technology，第Ⅶ章，§§Ⅲ和Ⅳ，7-116页和第Ⅷ间，§§Ⅲ和Ⅳ，

201-238页中作了描述。

关于本发明，在制备本发明高弹体中有用的异氰酸酯，一般来说，可以是任何有机的二异氰酸酯或聚异氰酸酯，不管是脂族的还是芳族的。然而，优选的异氰酸酯是从市场上买到的异氰酸酯甲苯二异氰酸酯(TDI)和亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(MDI)，甲苯二异氰酸酯一般作为2,4-和2,6-TDI 80:20的混合物使用，然而其它的混合物如从市场上买到的65:35混合物以及纯异构体同样是有用的。亚甲基二亚苯基二异氰酸酯还可作为2,4′-、2,2′-、和4,4′- MDI异构体的混合物使用。各种异构的混合物均可从市场上买到。然而，最好的是4,4′-MDI或这种异构体仅含最少量的2,4′-和2,2′-异构体，后者对特定产物的物理性质往往有不良影响。

优选的脂族异氰酸酯是线型亚烷基的二异氰酸酯，如1,6 一二异氰酸根合己烷、1,8一二异氰酸根合辛烷、和在亚烷基残基中具有分散杂原子的线型二异氰酸酯，如双(3-异氰酸根合丙基) 醚。更优选的脂肪族异氰酸酯是各种脂环族异氰酸酯如由氢化的芳基二胺如甲苯二胺和亚甲基二苯胺衍生的那些异氰酸酯。实例是 1-甲基-2,4-二异氰酸根合环己烷和1-甲基-2,6- 二异氰酸根合环己烷;双(4-异氰酸根合环己基)甲烷及其异构体;1,2-、1,3-、和 1,4-双(2-(2-异氰酸根合)丙基)苯;和异佛尔酮二异氰酸酯。

基于TDI和MDI的改性异氰酸酯也是有用的，而且许多是可从市场上买到的。为了提高MDI的储存稳定性，例如，使少量的，一般低于1摩尔脂族二醇或合适分子量的聚氧亚烷基二醇或三醇与2摩尔的二异氰酸酯起反应形成氨基甲酸乙酯改性的异氰酸酯。

还适用的是众所周知的碳化二亚胺、脲基甲酸酯、uretonimine、

缩二脲、和基于MDI或TDI脲改性的异氰酸酯。 二异氰酸酯和改性的二异氰酸酯的混合物同样可以使用。一般来说， 调整所有配方的异氰酸酯指数在70-130之间，优选90-110，最好约100。一般指数较低的会产生抗张强度和其它物理性质较低的较软产品， 而指数较高一般会产生需烘炉固化或室温下长时间固化才能形成它们最终物理性质较硬的高弹体。使用的异氰酸酯指数明显高于130，例如一般为200-300，需要加三聚催化剂，结果会产生一种交联的，聚异氰酸酯键可观的拉伸差的高弹体。

用于本发明高弹体中的增链剂优选是脂族二醇和分子量高达约500Da，优选300Da的聚氧亚烷基二醇. 芳族二羟基化合物如氢醌，双酚A、和4,4′-二羟基二苯基同样可被使用。增链剂可以是单一的增链剂，也可以是混合物。优选的是1,2-亚乙基二醇、二甘醇、丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、氢醌、双(2-羟乙基)醚(HQEE)、 环己烷二甲醇(CHDM)、1,4-环己烷二醇等。最好的是1,2-亚乙基二醇，尤其是1,4-丁二醇和1,6-己二醇。

也可使用胺增链剂，优选少量。实例是1,2-乙二胺和1,6-己二胺，以及二亚乙基三胺，均在脂族胺增链剂中。 合适的芳族二胺增链剂是各种的甲苯二胺异构体及其混合物，各种亚甲基二亚苯基二胺及其混合物，优选较慢反应的芳族二胺如4,4′-亚甲基双(2-氯代苯胺)(MOCA)和空间位阻烷基取代的甲苯二胺和亚甲基二亚苯基二胺。 还适用的是氨基终止的聚醚 ， 如从市场上可买到的如Jeffamine^{R}聚醚。通常胺增链的高弹体的脱模时间短。然而，在许多工业中，例如汽车工业， 在那里将聚氨酯/脲高弹体注入复杂的

模具中以制备汽车部件，如仪表盘，进一步降低脱模时间和尤其是提高湿强度，由于能把所利用的非常昂贵的模具数目减至最少，所以是非常重要的。然而，优选的本发明高弹体是用基本上由二醇组成的增链剂制备的聚氨酯高弹体.

在本发明高弹体中，关键的正是聚醚多元醇成分。必须使用含不饱和度异常低的聚氧丙烯多元醇的聚氧亚烷基聚醚混合物，而且必须制成这样低的不饱和度。对于多元醇混合物来说，所测定的不饱和度(ASTM检验法D-2849-69)必须低于0.010meq/g。此外，单个多元醇，不管混合物总的不饱和度，单个不饱和度必须低于0.015meq/g。优选的是多元醇混合物，它的总不饱和度低于0.007meq/g且单个多元醇的不饱和度不大于0.010。最好使用混合物形式的各个多元醇，所测各多元醇不饱和度低于约0.007meq/g。

因此，为了使总的不饱和度低于0.010meq/g，多元醇混合物的主要部分必须基本上是单分散聚氧丙烯多元醇，该多元醇优选的制备方法是在实质上无定形双金属氰化物·TBA催化剂(按共同未决US申请顺序号08/156,534中公开的方法所制备的催化剂，本文将其引入作为参考)存在下，使环氧丙烷在合适的官能度的引发剂分子上聚合。催化剂制备和多元醇制备的实例列于本文的参考实施例中。

图1表示按U.S5,158,922所述采用DMC·甘醇二甲醚催化剂制备的"低不饱和度"聚氧丙烯三醇的GPC图。即使不饱和度显著低于例如由U.S 5,106,874所公开的不饱和度，也值得注意在大约21分钟为中心有一个低分子量峰。图2说明按US申请顺序号08/156,534

和该申请的参考例所公开的用DMC·TBA 催化剂制备的超一低不饱和度多元醇。值得注意的是这种多元醇基本上是单分散的，即检测不出低分子量的成分。值得注意的还有GPC峰的对称性，该峰由于较低分子量成分未显示任何明显的拖尾。然而，这种聚氧丙烯多元醇所测出的不饱和度仅约0.005meq/g，就平均分子量和官能度而言，两种多元醇用其它方法分析结果相同。

图1中的多元醇具有5-10mol%的单醇含量，对比常规的、碱催化的多元醇，对该分子量范围内的多元醇来说，其单醇含量通常为25-35mol%。因此，具有较高平均官能度和较低单醇含量的图1 多元醇，对比如此高的单醇含量的常规催化的多元醇，反应不同，这一点不足为奇。但是，令人意外的是本发明超一低不饱和聚氧丙烯多元醇，表现是如此不同于具有不饱和度在0.014-0.018meq/g的低不饱和度多元醇，因为这些多元醇的单醇含量已非常低了。尤其是，最令人惊奇的是后一种多元醇制备的高弹体其脱模时间超过150分钟，而由本发明超一低不饱和度多元醇制备的高弹体，配方相似，所显示的脱模时间仅为60分钟或更少，改进150%！

用于本发明的聚醚多元醇优选的制备方法是在催化有效量的实质上无定形的双金属氰化物·TBA催化剂，优选锌的六氰合钴·TBA存在下，在合适的功能引发剂分子上，使1,2-环氧丙烷或1,2-环氧丙烷与其它的有2个以上碳原子的烯化氧的混合物，例如，1,2-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、氧杂环丁烷、或四氢呋喃进行聚合。其它可导致低于0.010meq/g超一低不饱和度，优选0.07meq/g 或更低的超低不饱和度的合成方法也是适用的。所谓术语"聚氧丙烯多元醇"和类似的术语意指一种多元醇，其中氧化烯基团的主要部分是

氧化丙烯基团。

假若环氧乙烷以最小量，或者另外的烯化氧，例如，环氧丁烷，与环氧丙烷以无规型(混合的)被共聚，可将两种烯化氧简单地同时放入加压的反应器内。意外的是，目前这一方法未被用于提供聚氧乙烯封端的聚氧丙烯均或无规共聚物，而是要求作为封端物加入的环氧乙烷在另外的催化剂，优选碱金属氢氧化物存在下进行聚合。

无规共聚的环氧乙烷量应该最少，即0-约1%或其左右，作为多元醇主链实质上应全是聚氧丙烯或与具有2个以上碳原子的另外烯化氧共聚的聚氧丙烯。当多元醇的混合物按本文描述的方法使用或用于微孔高弹体中时，衍生部分的环氧乙烷可作为封端物存在，在这种情况下，所述封端物的重量%，以最终多元醇的重量计为3重量%－约30重量%，优选为5重量%-25重量%，最好为约10重量%-约20重量%。为了制备低水吸附率的高弹体，最好是多元醇的总环氧乙烷含量，外部(封端)和任何内部氧化乙烯部分二者均低于15重量%，比较好的是低于10重量%。最好是使用所有环氧丙烷衍生的聚氧丙烯多元醇。

聚氧丙烯多元醇，不管是由DMC·甘醇二甲醚或由DMC·TBA催化剂催化的，通常具有很低的，即狭窄的多分散性。聚合物或聚合物混合物的多分散性是按Mw/Mn比值定义的，其中Mw是重均分子量，而Mn是数均分子量。重均分子量定义为$Mw=\sum i\omega iMi$，其中Mi是第i个分子量，而ωi是第i个成分分子量总数的重量分数。数均分子量定义为$\sum ini Mi$，其中Mi定义如上，而ni是总计第i个成分分子量的数量分数。理论上对于理想的单分散聚合物来说，所有聚合的物质只有单一的分子量，Mw=Mn，并且多分散性Mw/Mn=1。实际上，真正的

单分散性从未达到过，而且在本申请中，所述的单分散性的聚合物具有接近1的多分散性，例如1.20或更低，优选1.10或更低。本文报道的分子量是数均分子量。

本文中所用的术语"多分散"表示在每个单分布基本上是单分散的情况下，分子量呈二或三模态等分布。所述多分散性混合物最好的制备方法是在DMC·TBA催化剂存在下，通过使两种或更多种实质上单分散性的多元醇混合，或通过将第二份相同或不同的引发剂分子引入聚合作用中。

两种多元醇混合物的多分散性可用下列方程式进行计算：

$Mw_{混合物}=Mw_1\alpha_1+Mw_2\alpha_2$，

$Mn_{混合物}=Mn_1Mn_2/(Mn_1\alpha_2+Mn_2\alpha_1)$，

$$多分散性_{混合物}=Mw_{混合物}/Mn_{混合物}$$

式中Mw_1和Mw_2是重均分子量，Mn_1和Mn_2是数均分子量，而α_1和α_2分别是多元醇1和2的重量分数。

在标准催化剂含量下制备的DMC·TBA催化的多元醇，由于各种分子的分子量集中在一个严格的谱带内完全检测不出分子量较低的物质，所以非常接近真实的单分散性。这种多元醇的多分散性一般小于约1.2。惊奇地发现假若聚氧亚烷基多元醇的多分散性大于1.4，而不饱和度仍保持在如前所述的低于0.010meq/g的水平上时，则进一步改进脱模时间和湿强度是可能达到的。这种较大的多分散性可采用若干方法来完成。

假若在环氧丙烷聚合中使用很少量的双金属氰化物催化剂，所获得的聚氧丙烯多元醇，如同用标准含量催化剂的情况一样，具有低于0.010meq/g的不饱和度水平，但是它的分子量分布比在较高催

化剂含量下制备的类似多元醇宽许多。这些多元醇它们的GPC仅含一个峰即使宽些，从这种意义上说它们是单模态的。然而，它们的多分散性，Mw/Mn大于1.4，优选大于2.0.后种多元醇，具有大于2.0的多分散性，而保留相当低的不饱和度和单模态的分子量分布，是新的产物。

第二，优选制备多分散性大于1.4 的超低不饱和度多元醇的方法，该方法是使两种或多种具有低的多分散性但分子量不同的超低不饱和度的多元醇混合，例如1000Da的二醇与8000Da二醇的混合物，或者2000Da二醇、4000Da二醇和8000Da二醇的混合物。 在这种情况下，将混合物称作多分散体，因为它们的分子量分布有二模态、三模态等。混合物的多分散性Mw/Mn优选大于1.4，而合适的大于1.8或2.0，或更高。 在混合物中的各种单独的多元醇具有的多分散性优选低于1.2。

最令人惊奇的是这种混合物显示的脱模时间比具有低多分散性的单分散多元醇低许多。例如由2000Da 平均分子量多分散的聚氧丙烯二醇产生的高弹体，其中二醇成分是一种单分散体1000Da和4000Da二醇的混合物，其脱模时间仅为21分钟，与此相比，另外的含单一的、单分散体2000Da二醇的类似高弹体，其脱模时间为45分钟。此外，含超低不饱和度、多分散体2000Da二醇的高弹体，在湿强度方面显示令人惊奇的改进。 还令人惊奇的是具有常规水平不饱和度的常规催化1000Da聚氧丙烯二醇与具有8000Da 分子量和不饱和度仅为0.005meq/g的超一低不饱和度的多元醇组成的4000Da 平均分子量的混合物，与具有0.005meq/g不饱和度的不掺杂4000Da超低不饱和度的多元醇相比，尽管混合物具有平均不饱和度0.007meq/g

这一事实，但不能使脱模时间有任何改进，这说明低不饱和度在成分和不仅仅是混合物的总不饱和度方面的重要性。 由常规二醇和超低不饱和度二醇的混合物制成的高弹体，与均具有超低不饱和度两种多元醇的其它类似混合物相比，所显示的湿强度差。

用于本发明的多元醇混合物包含聚氧亚烷基多元醇，其当量为400Da-10，000Da或更高，优选为400Da- 8000Da，更优选为 500Da-8000Da，条件是多元醇成分具有的平均当量为1000Da-8000Da。 本发明的超一低不饱和度的多元醇可具有公称的(即引发剂) 官能度2-8，优选2-6，最好为2-3。二醇或二醇和三醇的混合物是优选的 ，特别是单分散二醇的多分散混合物，而在某些加少量四醇或六醇的配方中，例如，可使所要的性能提高。 适用的引发剂是本领域的技术人员众所周知的，包括例如1，2-亚乙基二醇、丙二醇、1，4 －丁二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、α－甲基葡糖苷、 山梨醇、蔗糖、1，2-乙二胺、丙邻二胺、甲苯二胺、二亚乙基三胺等。在制备超低不饱和度多元醇中， 选择引发剂或引发剂的混合剂时通常首先用非DMC催化剂烷氧基化变成当量在200-400Da 范围内的低分子量聚氧亚烷基低聚物，不过也可使用较低和较高分子量的低聚物。

然而，优选方案是用预聚物法制备高弹体，一步法同样有效。用预聚物法时，使聚氧亚烷基多元醇混合物与过量的二异氰酸酯或聚异氰酸酯反应形成含约1%-约25%(按重量计)的NCO基团，优选约3%-约12%NCO，比较好的约4-约10%NCO，最好约6%CNO 的异氰酸酯终止的预聚物。预聚物的制备可进行催化，优选用锡催化剂如二乙酸二丁基锡和二月桂酸二丁基锡，其量从0.001-约5%，较好的

为0.001-约1%(按重量计)。预聚物的制造是本技术领域一般技术人员所熟知的。如有要求的话,预聚物多元醇组分可随羟基一功能多元醇而不是聚氧亚烷基多元醇而增加,例如聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚四亚甲基醚乙二醇(PTMEG)等。

预聚物形成后,再使该预聚物与一定比例的一种或多种增链剂混合,致使异氰酸酯的指数在所要求的范围内。如果有必要脱气的话,使预聚物与增链剂充分混合,再注入合适的模具中,如果需要热塑性聚氨酯的话, 可使反应物挤压再造粒或放在传动带上随后造粒。

优选的增链剂是脂族和脂环族二元醇和低聚的聚氧亚烷基二醇。适用的脂族二元醇增链剂的实例是1,2-亚乙基二醇、二甘醇、 1,2-和1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-和1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己二甲醇、 氢醌、双(2-羟乙基)醚、以及聚氧亚烷基二醇如聚氧乙烯二醇、 聚氧丙烯二醇、位阻和嵌段聚氧乙烯/聚氧丙烯二醇、聚四亚甲基醚二元醇等,分子量至多约300Da。优选的是1,6-己二醇和1,4-丁二醇,后者特别好。

二胺增链剂,例如以商品名为Jeffamine TM出售的胺终止的聚氧亚烷基聚醚,尤其是可使用缓慢反应的失活或空间位阻芳族二胺,如3,5-二乙基甲苯二胺和4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)(MOCA),但一般仅以最小量使用。 本发明多元醇与二胺增链剂的混合物其有利的效应难以定量,尤其是这些体系配制后脱模时间特别短。可以使用脂族和脂环族二醇增链剂与二胺增链剂的混合物。 当使用任何明显量的二胺时,应该利用高压反应注模技术。

本发明高弹体特别适用于微孔高弹体，例如适用于鞋底的高弹体。这种高弹体的配方可含有少量的反应性或挥发性的发泡剂，前者优选。例如，典型的配方将含约0.1-约1.0重量%，优选约 0.2-约0.4重量%的水。异氰酸酯终止的预聚物通常可用于这种配方中，一般来说与用于制成非多孔高弹体的聚预物相比其NCO 含量高些。合适的异氰酸酯基团含量为8-25重量%，更好的是10-22重量%，而最好为13-15重量%.通常该配方经过交联和二醇增链，交联条件是使用除乙二醇增链剂外的三功能或更多功能的、B-侧（B-side)的低不饱和度多元醇，还可任意使用低分子量的交联剂，如二乙醇胺(DEOA)，另一种方法是，异氰酸酯终止的预聚物可由三功能或更高功能的低不饱和度的多元醇或二和更高功能的低不饱和度多元醇混合物制备.所有大量用于配方中的多元醇，不管掺入预聚物中还是B-侧中，都应具有不饱和度为0.015meq/g或更少，优选为0.010meq/g或更少，按摩尔计所有的多元醇组分的总平均不饱和度同样应低于0.010meq/g，优选为0.007meq/g或更低。除了利用较短的脱模时间和较高的湿强度外，最为意外的是使用本发明多元醇和多元醇混合物生产的微孔状的高弹体，它具有明显减小的收缩率，这在聚氨酯微孔状高弹体鞋底工业中是头等重要的物理性能。

现已概括地描述了本发明，通过参阅某些具体实施例可进一步理解本发明，本文提供的实施例仅为了说明并不想用来限制本发明，除另有规定外。

参考例：催化剂的制备

用叔一丁醇作络合剂通过均化作用制备六氰合钴酸锌催化剂。

双金属氰化物·TBA催化剂是按共同未决的 U. S 申请顺序号08/156,534公开的方法制备的。

把六氰合钴酸钾(8.0g)加到置于烧杯中的去离子水(150ml)中，再用均化器使该混合物混合直到固体溶解。在第二个烧杯中，使氯化锌(20g)溶解在去离子水(30ml)中。使氯化锌水溶液与钴盐溶液合并，用均化器充分混合该溶液。在合并溶液之后立即将叔-丁醇(100ml)和去离子水(100ml)的混合物缓慢加到六氰合钴酸锌的悬浮液中，再使混合物均化 10 分钟。通过离心分离固体，与250ml70/30(v:v)叔丁醇与去离子水的混合物均化10分钟。固体再次用离心法分离，最后与250ml叔丁醇均化10分钟。通过离心分离出催化剂，于50℃和30英寸(Hg)的真空烘箱中干燥至恒重。

参考例:

聚醚多元醇的合成:催化剂对多元醇不饱和度的影响。

采用参考例1的催化剂制备聚氧丙烯多元醇。

在一个2加仑的搅拌反应器内装入甘油引发的聚氧丙烯三醇(700Da mol.wt.)起动物(685g)和按前述参考例制备的六氰合钴酸锌催化剂(DMC·TBA)(1.63g)。搅拌混合物并加热至105℃，再于真空下汽提以除去三醇起动物中的痕量水。向该反应器加环氧丙烷(102g)，开始在30英寸(Hg)的真空度下，小心监测反应器的压力。不再加另外的环氧丙烷直到反应器中出现快速压力降;压降是催化剂已活化的证据。当验证催化剂活化时，在大约2 小时内逐渐加入剩余的环氧丙烷(5713g)，同时维持反应器的压力低于40psi。在环氧丙烷加完之后，保持混合物为105℃，直到观察到恒压。然后在真

空下从多元醇产物中汽提剩余未反应的单体。在100℃下通过连于反应器底部的过滤筒(0.45-1.2μm)过滤热多元醇产物以除去催化剂。聚氧丙烯三醇的羟基数为27而不饱和度仅为0.005meq/g。 用现有技术的 DMC •甘醇二甲醚催化剂制备的类似三醇的羟基数为27而不饱和度为0.017meq/g。使用 450Da 聚氧丙烯二醇起动物由DMC • TBA催化剂制备聚氧丙烯二醇具有的羟基数为14 而不饱和度为0.004meq/g。

使多元醇经GPC分析。GPC图如图2所示。该多元醇是未检测出较低分子量成分的单分散体,而DMC •甘醇二甲醚催化的多元醇含有相当量的这些成分。

实施例1-2和对比例A-D

既用DMC • TBA催化剂(本发明),也用DMC • 甘醇二甲醚催化剂(对比)制备出2000和4000Da的二醇,再从所述二醇制备一系列的6% NCO终止的预聚物。测量的不饱和度、脱模时间、和湿强度、适用期列于下文的表1中。脱模时间大于150分钟,所以湿强度没有测量,致使组合物由于脱模时间长而不能为工业化所接受。 所有配方的适用期均为3-5分钟。当对比配方时,重要的是比较具有相同适用期的配方。在加增链剂之前将预聚物加热到60℃,再置于室温下。15ppm的二月桂酸二丁基锡作为氨基甲酸乙酯助催化剂使用。

表1

由用DMC催化剂制备的多元醇

制成的高弹体加工特性

(6%NCO MDI 预聚物/BDO 增链的)

实施例	多元醇 催化剂	多元醇 MW	不饱和度 (meq/g)	脱模时间 (分)	湿强度
1	DMC • TBA	2000	0.005	45	好
2	DMC • TBA	4000	0.005	60	好
A	DMC • 甘醇二甲醚	2000	0.014	> 150	n.d.*
B	DMC • 甘醇二甲醚	2000	0.013	> 150	n.d.*
C	DMC • 甘醇二甲醚	4000	0.014	> 150	n.d.*
D	DMC • 甘醇二甲醚	4000	0.010	> 150	n.d.*

*未测量 因为样品在150分钟内未能脱模。

表1清楚地表明将超一低不饱度的聚氧丙烯均聚物二醇用于聚

氨酯高弹体中脱模时间明显降低.尽管对比例D 不饱和度为 0.010meq/g, 但其脱模时间还是不能接受。很清楚,当使用单一的聚氧丙烯多元醇制备具有可接受脱模时间的聚氨酯高弹体时, 不饱和度必须低于0.010meq/g。

表　2

用DMC催化剂制备的4000Mw二醇高弹体的性能

(6%NCO MDI 预聚物/BDO增链的)

实施例	1	C	D
多元醇不饱和度(meq/gm)	0.005	0.014	0.010
预聚物粘度(cps)@20℃	6380	5590	6670
预聚物粘度(cps)@80℃	380	310	370
硬度(肖氏A)	71	61(57)*	65(63)*
回弹(%)	68	60	64
拉伸(%)	953	607	878
抗张强度(psi)	3320	1180	1840
100%模量(psi)	440	341	346
300%模量(psi)	880	685	674
Die C抗撕裂强度(pli)	374	220	272

* 肖氏硬度针缓慢穿入样品

表2列出由4000Da二醇制备的表1中高弹体的物理性能。表2表明由超一低不饱和度的多元醇制备的高弹体与由较高但仍低的不饱和度类似物制备的高弹体相比其性能极大地改进。 由不饱和度低于0.010meq/g 的超一低不饱和度二醇制备的高弹体所测量的所有物理性能都显著高于由低但还是较高的不饱和度的多元醇制备的高弹体的物理性能。

对实施例2和对比例C的高弹体进行动力学机械热分析。如图3所示，在每一条曲线中，用符号A-D描述，高弹体的储能模量在低温(A)时是高的，因为温度在软沉积玻璃转化温度Tg(ss)下面。 当高弹体温度越过Tg(ss)时，它的刚性、玻璃质的性质经一个转变到似橡胶态(B)而且储能模量急剧下降，直到比较平坦的曲线平稳段。在平稳段(C)的区域内获得弹性，直到温度达到熔点或硬沉积物的软化温度(D)Tm(Hs)。在该点，高弹体开始软化和流动。 尽管理论上有效的弹性区在Tg(ss)和Tm(Hs)之间，事实上，最高温度限制在约80℃。由于Tg(ss)的降低使下部范围延伸，结果形成在低温可用的高弹体。

具有较高的Tg(ss) 和显示较徒坡度的平稳段的第二个高弹体的DMTA分析示于第二条曲线中。 平稳段的坡度决定了特定高弹体随温度的提高保留其物理性能的良好程度。 通常希望高弹体在其使用范围内例如低温和高温其柔韧程度相同。

另一重要的性能是损耗模量，它是高弹体由于流动特性或组分的能量损失的测量。 损耗模量与储能模量的比值是介质损耗角正切值(损耗角)，它与高弹体的动力学性能有关。损耗角正切值越低，

高弹体在动应力下热的累积越低。

在高弹体连续弯曲或受压的应用中，例如在前轮驱动车辆的震动缓冲器中，这一性能尤为重要。

表3说明Tg(ss)在20℃-120℃之间的弹性平稳段的倾斜程度，以及超一低不饱和度(0.005meq/g) 多元醇产生的高弹体和由不饱和度约为0.015meq/g 多元醇制备的类似多元醇产生的高弹体的损耗角正切值。如从表中所见，超一低不饱和度多元醇产生的高弹体在平稳段内倾斜程度低得多，这说明与由虽低但较高不饱和度的多元醇制备的类似高弹体相比，其物理性能下降慢得多。本发明高弹体的损耗角正切值较对比高弹体低许多(低一半)，从而显著降低了热的累积。最后，本发明的高弹体低温弹性区扩大2℃。

表3

基于4000Da二醇的聚氨酯高弹体的热和动态性能

(6%MDI预聚物/BDO固化的)

多醇不饱和度	$T_{g(ss)}$(·C)	20·C/120·C	损耗角@20·C
0.015meq/g	-43	7.6	0.120
0.005meq/g	-45	4.2	0.057

实施例3和4

制备两种相似的6%NCO预聚物，两种都由超一低不饱和度聚氧

丙烯二醇，按参考例公开的方法制备。在实施例3中，使用2000Da分子量、单分散二醇，而在实施例4中，使用平均分子量为 2000Da 的1000Da和4000Da二醇的混合物。预聚物如前所述用1，4- 丁二醇链增链。实例3显示45分钟的脱模时间，显著改进超过由具有0.010meq/g或更高不饱和度多元醇制备的高弹体，它的脱模时间大于150分钟。甚至更为惊奇的是在湿强度方面的改进。总的说来，保留了该高弹体的物理/机械性能。

然而，2000Da分子量、1000Da/4000Da 多分散的混合物意外地显示出脱模时间仅为21分钟，低于单分散二醇的一半。此外，拉伸、抗张强度以及抗撕裂强度显著地得到了改进，仅模量性能稍微下降。另外，湿强度得到了改进。加工特性和物理性能列于下表4中。

表4

多元醇分子量分布对高弹体加工和性能的影响

(6%NCO MDI 预聚物/BDO 增链:105指数)

	实施例3	实施例4
多元醇分子量	2000	2000 (1000/4000混合物)
分散性	单分散	多分散
多分散性(Mw/Mn)	1.05*	1.72**
不饱和度(meq/gm)	0.005	0.005
加工特性		
脱模时间(分)	45	21
湿强度	好	优
物理性能		
硬度(肖氏A)	68	69
回弹(%)	61	59
拉伸(%)	528	732
抗张强度(psi)	2060	2370
100%模量(psi)	480	430
300%模量(psi)	990	840
Die C抗撕裂强度(pli)	281	302

* 通过凝胶渗透色谱测定(GPC)

** 基于各成分的GPC计算

实施例5-7和对比例E-G

如前所述制备另一系列高弹体，调节所加二月桂酸二丁基锡催化剂的量以获得相同的适用期，为比较高弹体的加工性这是必须的。所有的多元醇或多元醇混合物的平均分子量都为4000Da。 在实施例5中，使用单分散、超一低不饱和度4000Da二醇，而在实施例6和7中，使用超一低不饱和度2000Da和8000Da二醇的混合物，并且分别使用DMC • TBA催化的1000Da和8000Da二醇。 两种混合物总平均不饱和度为0.005meq/g。对比例E，使 8000Da 超一低不饱和度（0.005meq/g二醇与不饱和度为0.026meq/g的常规催化的2000Da 聚氧丙烯二醇混合。这种二醇混合物其平均不饱和度为0.012meq/g 。在对比例F中，同样的8000Da超一低不饱和度二醇与约1000Da 分子量(0.015meq/g)常规催化的聚氧丙烯二醇混合。对比例F的混合物由于存在的低分子量聚氧丙烯二醇的量比较少，所以平均不饱和度仅为0.007meq/g。在对比例G中； 制备与对比例F相类似的混合物，但是8000Da二醇是DMC • 甘醇二甲醚催化的多元醇。该混合物的平均不饱和度为0.015meq/g。加工参数和物理性能列于下表5 中。

表 5

4000MW PPG 二醇混合物对高弹体加工参数的影响

(6%MCO MDI预聚物;BDO 增链)

实施例	5	6	7	E	F	G
多元醇类型	4000	8000[a]/2000[a]	8000[a]/1000[a]	8000[a]/2000[a]	8000[a]/1000[a]	8000[a]/1000[a]
多分散性(Mw/Mn)	1.15	1.71	2.06	1.73	1.90	1.90
平均不饱和度(meq/gm)	0.005	0.005	0.005	0.012	0.007	0.015
多元醇粘度@23℃,cps	1,100	2,500	3,450	n.d.*	n.d.*	n.d.*
高弹体加工参数						
预聚物粘度@20℃,cps	8,220	12,980	17,480	n.d.*	n.d.*	n.d.*
预聚物粘度@80℃,cps	400	580	790	n.d.*	n.d.*	n.d.*
适用期,秒	124	124	124	94	110	88
脱模时间,分	22	19	12	14	22	30
强度@脱模	差	良	良	差	差	差
强度@60分	平均	优	优	良	良	差

(表 5 续页)

实施例	5	6	7	E	F	G
高弹体物理性能						
硬度,肖氏A	71	68	71	70	70	66
回弹性,%	68	64	66	64	64	63
拉伸,%	903	867	890	908	943	540
抗张强度,psi	2960	2625	2764	1954	1901	1046
100%模量,psi	472	466	486	446	419	428
300%模量,psi	896	880	873	791	748	760
Die C抗撕裂强度,pli	362	349	366	311	315	287

1 本发明超－低不饱和度、单分散聚氧丙烯二醇

2 常规碱催化高不饱和度聚氧丙烯二醇

3 DMC•甘醇二甲醚催化的聚氧丙烯二醇

* n.d.=未测

表5说明参见对比例F，不仅重要的是平均总不饱和度，而且还说明在配方中的各个多元醇除了具有低平均不饱和度的混合物外，必须具有低水平的不饱和度。该表还表明由所有超－低不饱和度多元醇制备的高弹体其物理性能同样有很大的提高。特别应注意的是抗张强度，300%模量，和Die C抗撕裂强度。

为了更好的用数字表示这些高弹体的湿强度，在100℃下固化的同时测量高弹体性能随时间变化的最高峰值.做法是将高弹体的样品从烘箱中简单地移出后快速地测量肖氏A硬度和100 ℃下的回弹性。经头两小时的固化，测量该性能最高值。令人惊奇的是，本发明多分散、超－低不饱和度多元醇的肖氏硬度和回弹性与单分散、超低不饱和度多元醇相比提高快得多。例如，基于8000Da/1000Da混合物的高弹体在仅120分钟后其最终肖氏A硬度可达95%，而其最终回弹性达86%，与此相比，单分散4000Da多元醇分别为62%和57%。

制备一系列微孔状高弹体以证明由于使用本发明超－低不饱和度多元醇而产生意外的改进。本发明微孔状高弹体是使用大量聚氧丙烯二醇，总多元醇至少为20重量%，优选大于30重量%，最好约为50重量%制备的预聚物成分产生的。优选由二醇和三醇制备的预聚物。

实施例8-对比例H和I

三种适用于鞋底的微孔状高弹体是用预聚物二醇和三醇制成的。在2000ml装有搅拌器和氮吹洗的树脂釜中，往其中加入相应的多元醇1199.4g和0.04g85 %磷酸以制备预聚物。 然后加入 515.2gMondur®M 4,4′-二苯基甲烷二异氰酸酯，再将混合物加热至90℃，并搅拌约5小时。用滴定法测定产品中的游离NCO含量为8.2-8.5重量%。用于比较例 H 中的多元醇为 PPG4025，常规碱催化的公称4000Da聚氧丙烯二醇和LHT-28，6000Da平均分子量、常规碱催化的、甘油引发的聚氧丙烯三醇。用于对比例I的多元醇是4000Da分子量DMC·甘醇二甲醚催化的聚氧丙烯二醇和6000Da分子量甘油引发的聚氧丙烯三醇，也是DMC·甘醇二甲醚催化的。 后两种多元醇的不饱和度约为0.014-0.015meq/g。用于实施例8的多元醇与对比例 I 中的相同，但两者都是DMC·TBA催化的，所具有的不饱和度分别为0.005meq/g和0.007meq/g。两种多元醇基本上是单分散的。

所用微孔鞋底配方列于下表6中，份数按重量计。

表6

成分	量
预聚物二醇	67.9
预聚物三醇	67.9
聚合物多元醇[1]	14.83
水	0.61
Niax® A1催化剂	0.1
UL-1催化剂	0.02
Tegostab B4113表面活性剂	0.1

1—种由甘油引发的聚氧丙烯三醇制备的聚合物多元醇，常规碱催化，含43重量%的苯乙烯/丙烯腈聚合物分散体和羟基数为20.2.

该微孔状高弹体的性能列于表7中。

01.07.30

表 7

实施例	H	I	8
预聚物中的多元醇	常规碱催化	DMC·甘醇二甲醚催化	DMC·TBA催化
密度,g/cm³	0.36	0.38	0.37
硬度,肖氏A	29	34	35
回弹性,%	39	46	48
撕裂,Die C,1b/in.(N/m)	44(7705)	49(8581)	52(9106)
压缩变定,%	18.2	8.8	5.8

表7所列结果说明不管DMC·甘醇二甲醚和DMC·TBA 催化的多元醇分析结果相类似,基本上单分散、超-低不饱和度的多元醇可生成具有提高性能的微孔状高弹体。 回弹性和抗撕裂强度的提高值得注意。但是, 压缩变定的降低尤其值得注视。 压缩变定是微孔状高弹体鞋底配方中较重要的特性之一。--用超-低不饱和度多元醇获得的低的压缩变定为35%, 低于DMC·甘醇二甲醚催化的多元醇高弹体。此外,发现这种低压缩变定是可重复的, 因此当使用的超

一低不饱和度基(载体)多元醇的聚合物多元醇变得有效时，期望压缩变定仍是比较低的。

实施例9-11和对比例J-L

一步法鞋底配方中，不使用预聚物或仅用少量，为了达到令人满意的脱模时间必须提高多元醇的反应性，因此使用聚氧乙烯封端的聚氧丙烯多元醇。制备三种一步法超－低密度微孔状鞋底配方，1,4-丁二醇增链的，且含有各种含量的多元醇A，一种具有14.6 重量%的聚氧乙烯封端，羟基数为28.3和不饱和度仅为0.005meq/g的单分散、超－低不饱和度4000Da分子量聚氧丙烯二醇，和多元醇B，一种含14.7重量%聚氧乙烯作封端，羟基数为28.5以及不饱和度仅为0.006meq/g的单分散、超－低不饱和度6000Da 分子量甘油引发的聚氧丙烯三醇，然后测量其物理性能。为便于对比，使用常规催化的多元醇C和D的类似配方。多元醇C是一种4000Da二醇，其羟基数为28.5，氧化乙烯封端为20重量%和不饱和度为0.06meq/g，而多元醇D是一种6000Da的三醇，其羟基数为28，氧化乙烯封端为15重量%和不饱和度为0.06meq/g。多元醇C和D可从ARCO化学公司分别作为ARCOL ®1025和E785多元醇买到。配方和物理性能列于表8中。

表 8

实施例	9	J	10	K	11	L
4,4-'MDI	33.6	33.6	33.6	33.6	33.6	33.6
多元醇A	29.4		47.0		47.0	
多元醇B	29.4		11.8		11.8	
多元醇C		29.4		47.0		47.0
多元醇D		29.4		11.8		11.8
1,4-丁二醇	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9	5.9
水	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
DABCO®33LV	0.196	0.196	0.196	0.196	0.196	0.196
POLYCAT.SA102	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
NIAX®A-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
UL-1	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
表面活性剂	Y10515	Y10515	Y10515	Y10515	Y10788	Y10788
密度,g/cm³	0.21	0.22	0.22	0.22	0.22	0.22
硬度,Asker C	55	42	50	40	46	41
收缩率,%	0.5	4.9	0	14.2	18.5	30.7

实施例9-11和对比例J-L表明使用低于0.010meq/g的超一低不饱和度的多元醇混合物制备的一步法微孔状高弹体，与其它使用常规催化的多元醇混合物的相同配方比较，显示出收缩率明显降低。降低的收缩率在微孔状高弹体中，特别是用于鞋底中的高弹体（即鞋底夹层）中，这是头等重要的性能。

尽管已详细描述了进行本发明的最佳方式，但是熟知本发明相关技术的人们将认识到各种替代的设计和实施方案均能实施由下列权利要求所限定的本发明。

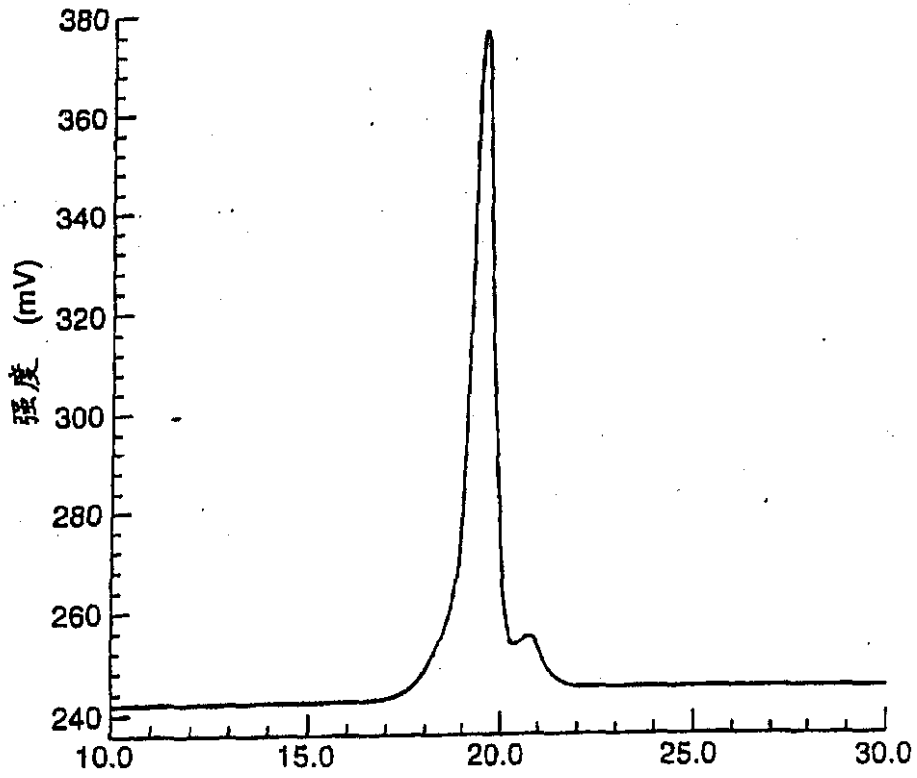

380
360
340
320
300
280
260
240
强度 (mV)
10.0
15.0
20.0
25.0
30.0
时间（分）

图 1

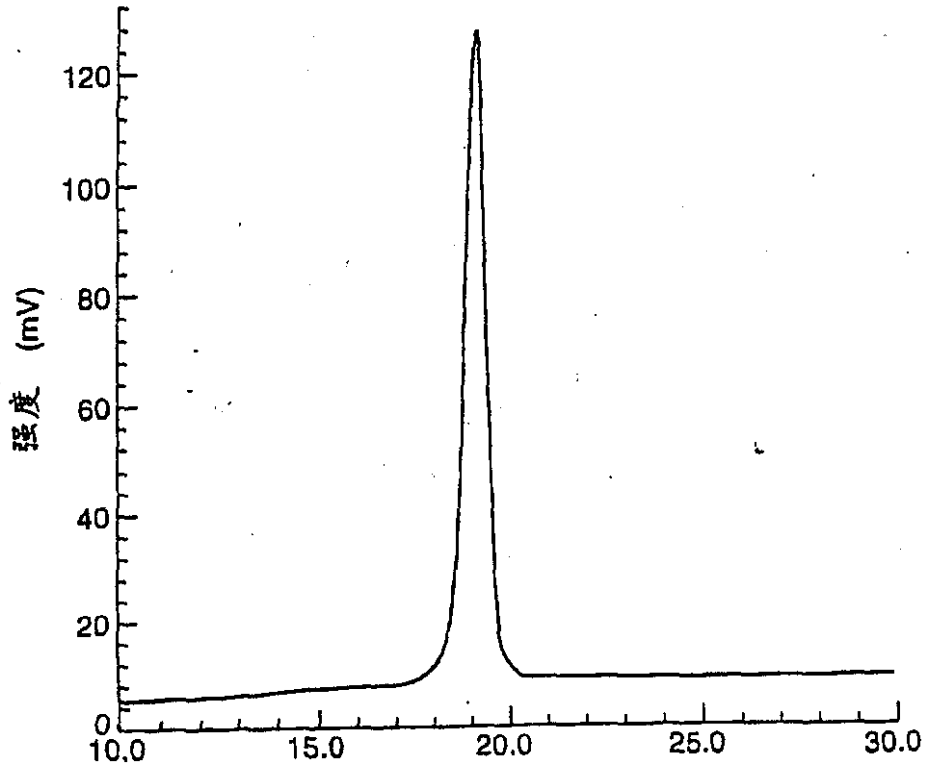

120
100
80
60
40
20
0
强度 (mV)
10.0
15.0
20.0
25.0
30.0
时间（分）

图 2

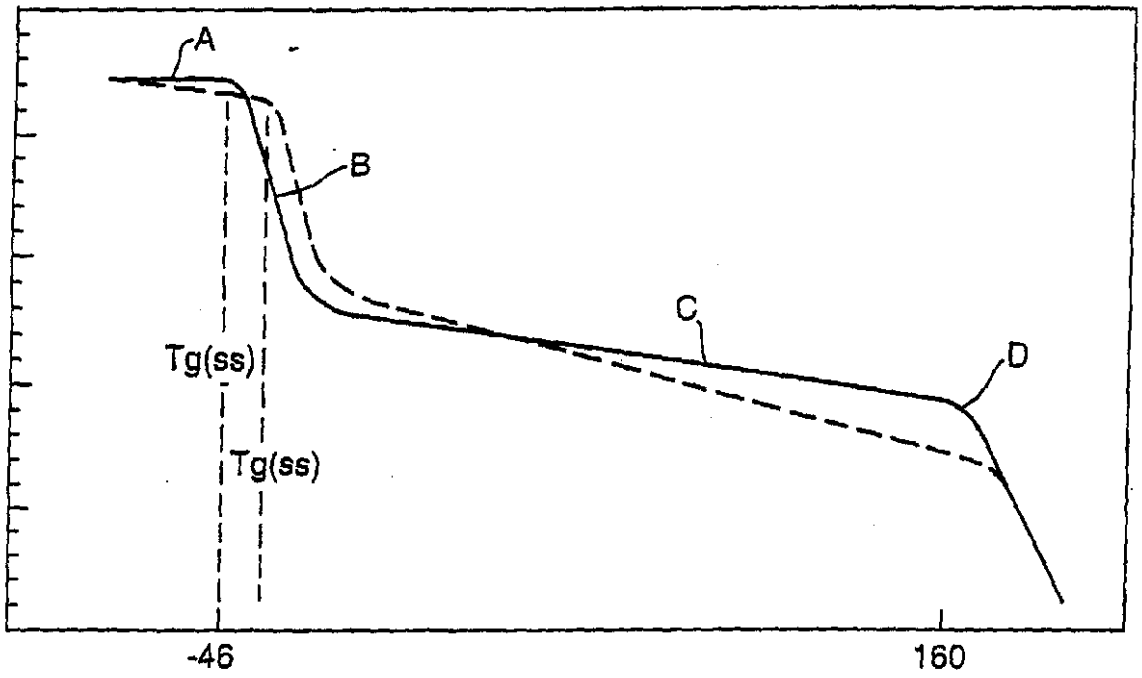


图 3

HKP0221200-CN-1:62225

Polyurethane elastomers having improved green strength and demold time, and polyoxyalkylene polyols suitable for their preparation

Elastomers exhibiting decreased demold times and improved green strength are prepared by reacting a di- or polyisocyanate with a monodisperse polyoxypropylene diol having ultra-low unsaturation, and preferably prepared by the double metal cyanide.t-butyl alcohol catalyzed polymerization of propylene oxide. Further improved demold times and elevated elastomer physical properties are made possible by the use of multidisperse polyoxyalkylene polyether polyol blends having an overall unsaturation of less than 0.010 meq/g and a polydispersity of about 1.4 or greater.