



(21) 申请号 201880018539.6	(51) Int.Cl.
(22) 申请日 2018.03.07	C08G 18/48 (2006.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	C08G 18/12 (2006.01)
申请公布号 CN 110431163 A	C08G 18/18 (2006.01)
(43) 申请公布日 2019.11.08	C08G 18/20 (2006.01)
(30) 优先权数据	C08G 18/24 (2006.01)
17161328.4 2017.03.16 EP	C08G 18/32 (2006.01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日	C08G 18/34 (2006.01)
2019.09.16	C08G 18/42 (2006.01)
(86) PCT国际申请的申请数据	B29D 35/02 (2006.01)
PCT/EP2018/055632 2018.03.07	C08G 101/00 (2006.01)
(87) PCT国际申请的公布数据	(56) 对比文件
W02018/166870 DE 2018.09.20	GB 1388949 A, 1975.03.26
(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司	EP 0989146 B1, 2005.08.10
地址 德国莱茵河畔路德维希港	CN 101347276 A, 2009.01.21
(72) 发明人 A·多罗狄安 M·奥特达	CN 1847281 A, 2006.10.18
C·巴拉瓦莱 R·弗伦策尔	CN 106810661 A, 2017.06.09
(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285	CN 201602205 U, 2010.10.13
专利代理师 邹琴琴 王媛	CN 103635257 A, 2014.03.12
	张娅, 等. “无溶剂聚氨酯胶粘剂的研制”.
	《浙江化工》. 2002, 第33卷 (第2期), 第58-59页.
	审查员 徐欢欢

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

制备聚氨酯靴的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备聚氨酯靴的方法, 其中
a) 有机多异氰酸酯与b) 多元醇、c) 扩链剂、d) 发泡剂、e) 催化剂, 和f) 任选地其他助剂和/或添加剂混合以形成反应混合物, 并通过仅一次注射而引入模具中, 所述模具包括靴的底面和帮面, 并使其充分反应以形成聚氨酯靴, 其特征在于至少一种包含叔胺和癸二酸的催化剂以1:0.19-0.27的摩尔比使用。

CN 110431163 B

1. 一种制备聚氨酯靴的方法, 其中

- a) 有机多异氰酸酯, 与
- b) 多元醇,
- c) 扩链剂,
- d) 发泡剂,
- e) 催化剂, 和
- f) 任选地其他助剂和/或添加剂

混合以提供反应混合物, 且仅在一次注射中引入包括靴的底面和帮面的模具中, 并使其反应以形成聚氨酯靴, 其中至少一种包含叔胺和癸二酸的催化剂以叔胺与癸二酸的摩尔比为1:0.19至0.27使用;

其中使用聚酯醇 (b1) 作为多元醇b), 其中作为叔胺的e) 三亚乙基二胺的用量为0.3重量%至0.5重量%, 基于组分b) 至f) 计; 或者

其中使用聚醚醇 (b2) 作为多元醇b), 其中作为叔胺的e) 三亚乙基二胺和五甲基二亚丙基三胺的用量为0.8重量%至1.2重量%, 基于组分b) 至f) 计。

2. 根据权利要求1所述的方法, 其中使用MDI作为多异氰酸酯a)。

3. 根据权利要求1所述的方法, 其中聚酯多元醇 (b1) 可通过具有4至10个碳原子的脂族二羧酸与双官能和/或三官能脂族醇的缩合而获得。

4. 根据权利要求1所述的方法, 其特征在于使用丙二醇起始的和/或丙三醇起始的聚醚醇作为聚醚醇 (b2)。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法, 其中使用水作为发泡剂。

6. 可通过权利要求1至5中任一项所述的方法获得的聚氨酯靴。

7. 根据权利要求6所述的聚氨酯靴, 其中所述靴为密度为150至950g/L的聚氨酯整体泡沫。

制备聚氨酯靴的方法

[0001] 本发明涉及一种制备聚氨酯靴的方法,其中

[0002] a) 有机多异氰酸酯,与

[0003] b) 多元醇,

[0004] c) 扩链剂,

[0005] d) 发泡剂,

[0006] e) 催化剂,和

[0007] f) 任选地其他助剂和/或添加剂,

[0008] 混合以提供反应混合物,并且仅在一次注射中引入包括靴的底面和帮面的模具中,并使其反应以形成聚氨酯靴,其中至少一种包含叔胺和癸二酸的催化剂以叔胺与癸二酸的摩尔比为1:0.19-0.27使用。

[0009] 聚氨酯(PU)靴通常由两个不同的部件组成:帮面和底面。在迄今已知的制备PU靴的方法中,底面和帮面分别通过将材料单独注入模具中而制备。帮面和底面的制剂不同,并且这些部件中的每一个在注入另一部件之前需要一定的固化时间。这种处理导致生产缓慢,生产成本较高,并且在某些情况下,靴的帮面和底面之间存在粘合问题。

[0010] 本发明的目的是开发一种PU体系,该PU体系可通过一次性注入模具而制成完整的靴。为此,乳白时间(反应的开始)必须长于注入模具的注射时间,并且反应混合物的流动性必须适于应用,这是因为混合物必须在规定时间内填充整个帮面。为此,泡沫体系的乳白时间应大于15秒。此外,材料应在不到7分钟内固化,以确保有用的生产率,并且脱模时间和弯曲时间(flex time)应尽可能短。

[0011] 开篇所述的方法出乎意料地解决了这一苛刻的问题,其中所用的催化剂为叔胺和癸二酸的混合物。

[0012] EP-A 989 146概括性地记载了用于制备聚氨酯的催化剂体系,其由叔胺和脂族二羧酸组成。然而,其中所述的叔胺与二羧酸的摩尔比1:0.4至1:1不适用于本发明的方法。

[0013] 下文更具体地描述本发明的方法:

[0014] 本发明的PU靴为弹性体聚氨酯泡沫,优选聚氨酯整体泡沫(integral foam)。在本发明的上下文中,弹性体聚氨酯泡沫应理解为意指根据DIN 7726的聚氨酯泡沫,根据DIN 53 577在其厚度短暂的50%形变后,其在10分钟后没有表现出超过其起始厚度的5%的永久形变。在本发明的上下文中,聚氨酯整体泡沫应理解为意指根据DIN7726的聚氨酯泡沫,其具有因模塑工艺而比芯更高密度的边缘区域。在芯和边缘区域上平均的总表观密度优选为150g/l至950g/l,优选为300g/l至800g/l,特别优选为350g/l至700g/l。

[0015] 本发明的用于制备聚氨酯泡沫模制品的有机和/或改性的多异氰酸酯(a)包括现有技术中已知的脂族、脂环族和芳族二官能或多官能的异氰酸酯(组分(a-1))及其任意所需的混合物。实例为甲烷二苯基二异氰酸酯(MDI)、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、2,4-或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI),或所述异氰酸酯的混合物。MDI包括单体甲烷二苯基二异氰酸酯(MMDI),例如4,4'-甲烷二苯基二异氰酸酯、2,4'-甲烷二苯基二异氰酸酯,以及单体甲烷二苯基二异氰酸酯和甲烷二苯基二异氰酸

酯的多核同系物(聚合MDI)的混合物。

[0016] 优选使用4,4'-MDI。优选使用的4,4'-MDI可包含0重量%至20重量%的2,4-MDI和少量的——至多约10重量%——的脲基甲酸酯-、碳二亚胺-或脲酮亚胺(uretonimine)-改性的4,4'-MDI。除4,4'-MDI外,还可使用少量的2,4'-MDI和/或多亚苯基多亚甲基多异氰酸酯(聚合MDI)。这些高官能度的多异氰酸酯的总量不应超过所用异氰酸酯的5重量%。

[0017] 异氰酸酯a1)可直接使用或以其预聚物的形式使用。这些多异氰酸酯预聚物可通过以下方式获得:例如在30℃至100℃、优选约80℃的温度下,使上述多异氰酸酯(a-1)与具有至少两个异氰酸酯反应性氢原子的化合物(a-2)反应以提供预聚物。

[0018] 合适的具有至少两个异氰酸酯活性基团的化合物(a-2)包括下文描述的多元醇b,其是本领域技术人员已知的并且记载于例如“Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane”[Plastics Handbook, 第7卷, Polyurethanes], Carl Hanser Verlag, 1993年第3版, 第3.1章。优选使用b1)中所述的聚酯多元醇。优选MDI或MDI的预聚物包含大于80重量%的4,4'-MDI, 基于MDI(包含用于制备预聚物的MDI)的总重量计。MDI优选包含0.5重量%至10重量%的碳二亚胺改性的MDI, 特别是碳二亚胺改性的4,4'-MDI。

[0019] 多元醇(b)包括聚酯多元醇(b1)和聚醚醇(b2)。可用的聚酯多元醇(b1)为具有至少两个异氰酸酯反应性氢原子的聚酯多元醇。聚酯多元醇的数均分子量优选大于450g/mol, 特别优选大于500至小于8000g/mol且特别是600至3500g/mol, 官能度为2至4, 特别是2至3。

[0020] 聚酯多元醇(b1)可由例如具有2至12个碳原子的有机二羧酸、优选具有4至10个且特别是4至6个碳原子的脂族二羧酸和具有2至12个碳原子、优选2至6个碳原子的多元醇、优选二醇制备。可考虑的二羧酸包括例如:琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。二羧酸可单独使用或彼此混合使用。替代游离二羧酸, 还可以使用相应的二羧酸衍生物, 例如具有1至4个碳原子的醇的二羧酸酯或二羧酸酐。优选使用含量比例如20-35:35-50:20-32重量份的琥珀酸、戊二酸和己二酸的二羧酸混合物, 特别是己二酸。二元醇和多元醇、特别是二元醇的实例为:乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇和1,3-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、丙三醇和三羟甲基丙烷。优选使用乙二醇、二乙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和1,6-己二醇。还可以使用由内酯例如ε-己内酯或羟基羧酸例如ω-羟基己酸组成的聚酯多元醇。

[0021] 为了制备聚酯多元醇(b1), 可在无催化剂的情况下或优选地在酯化催化剂的存在下、有利地在惰性气体(例如氮气、一氧化碳、氦气、尤其是氩气)的气氛中, 在150℃至250℃、优选180℃至220℃的温度下、任选地在减压下的熔体中, 使有机多元羧酸(例如芳族多元羧酸和优选地脂族多元羧酸)和/或衍生物与多元醇缩聚至所需的酸值, 所述酸值优选小于10, 特别优选小于2。在一个优选的实施方案中, 在上述温度下, 在标准压力下且随后在小于500毫巴、优选地50至150毫巴的压力下, 使酯化混合物缩聚至80至30、优选40至30的酸值。可考虑的酯化催化剂包括例如金属、金属氧化物或金属盐形式的铁催化剂、镉催化剂、钴催化剂、铅催化剂、锌催化剂、铈催化剂、镁催化剂、钛催化剂和锡催化剂。然而, 缩聚反应还可以在稀释剂和/或用于共沸蒸馏除去缩合水的夹带剂(例如苯、甲苯、二甲苯或氯苯)的存在下在液相中进行。为了制备聚酯多元醇, 有机多元羧酸和/或衍生物与多元醇有利地以

1:1-1.8、优选1:1.05-1.2的摩尔比进行缩聚。

[0022] 合适的聚酯多元醇 (b1) 还包括聚合物改性的聚酯多元醇, 优选接枝聚酯多元醇。本文所关注的是所谓的聚合物聚酯多元醇, 其通常优选具有含量为5重量%至60重量%、优选10重量%至55重量%、特别优选15重量%至50重量%并且特别是20重量%至40重量%的热塑性聚合物。这些聚合物聚酯多元醇记载于例如W0 05/098763和EP-A-250 351中, 并且通常通过使合适的烯烃单体 (例如苯乙烯、丙烯腈、(甲基) 丙烯酸酯、(甲基) 丙烯酸和/或丙烯酰胺) 在用作接枝基底的聚酯多元醇中进行自由基聚合而制备。除接枝共聚物外, 聚合物多元醇主要包含烯烃的均聚物, 其分散在未改变的聚酯多元醇中。

[0023] 在一个优选的实施方案中, 使用的单体为丙烯腈、苯乙烯, 优选丙烯腈和苯乙烯。在作为连续相的聚酯多元醇中, 任选地在其他单体、大分子单体 (即不饱和的、可自由基聚合的多元醇)、调节剂的存在下并且使用自由基引发剂 (通常为偶氮化合物或过氧化物) 来使单体进行聚合。该方法记载于例如US 3 304 273、US 3 383 351、US 3 523 093、DE 1 152 536和DE 1 152 537中。

[0024] 在自由基聚合过程中, 还将大分子单体引入共聚物链中。这形成具有聚酯嵌段和聚(丙烯腈-苯乙烯) 嵌段的嵌段共聚物, 其在连续相和分散相之间的界面处起增容剂的作用并抑制聚合物聚酯醇颗粒的团聚。大分子单体的比例通常为1重量%至20重量%, 基于用于制备聚合物多元醇的单体的总重量计。

[0025] 如果存在聚合物聚酯多元醇, 则优选其与其他聚酯多元醇一起存在。特别优选聚合物多元醇的比例大于5重量%, 基于组分 (b) 的总重量计。聚合物聚酯多元醇可例如以7重量%至90重量%或11重量%至80重量%的量存在, 基于组分 (b) 的总重量计。

[0026] 除聚酯多元醇 (b1) 外, 还可使用聚氨酯化学中常用的数均分子量大于500g/mol的其他多元醇, 例如聚醚醇 (b2)。然而, 其他多元醇的比例优选小于40重量%, 特别优选小于20重量%, 非常特别优选小于10重量%, 更优选小于5重量%, 且特别是0重量%, 基于聚酯多元醇 (b) 和其他多元醇的总重量计。

[0027] 还可使用聚醚多元醇 (b2) 替代聚酯多元醇 (b1)。用作聚醚多元醇 (b2) 的是平均官能度大于2.0的聚醚多元醇。合适的聚醚多元醇可由一种或多种在亚烷基基团中具有优选2至4个碳原子的环氧烷通过已知方法来制备, 所述已知方法例如使用碱金属氢氧化物 (例如氢氧化钠或氢氧化钾) 或碱金属醇盐 (例如甲醇钠、乙醇钠或乙醇钾或异丙醇钾) 的阴离子聚合, 或使用路易斯酸 (如五氯化锑和氟化硼醚化物) 作为催化剂并加入至少一种优选包含2至4个键合形式的反应性氢原子的起始剂分子的阳离子聚合。

[0028] 合适的环氧烷例如1,3-环氧丙烷、1,2-环氧丁烷和2,3-环氧丁烷, 优选环氧乙烷和1,2-环氧丙烷。环氧烷可单独使用、交替连续使用或以混合物的形式使用。可考虑的起始剂分子包括例如水或二元醇和三元醇, 例如乙二醇、1,2-丙二醇和1,3-丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、丙三醇或三羟甲基丙烷。

[0029] 聚醚多元醇 (b2), 优选聚氧亚丙基多元醇和聚氧亚丙基-聚氧亚乙基多元醇, 具有优选2.01至3.50、特别优选2.25至3.10且非常特别优选2.4至2.8的平均官能度。特别使用的是仅由三官能起始剂分子获得的聚醚多元醇。聚醚多元醇 (b2) 的分子量优选为1000至10000g/mol, 特别优选为1800至8000g/mol且特别是2400至6000g/mol。

[0030] 优选使用基于环氧丙烷并包含末端键合的环氧乙烷单元的聚醚多元醇 (b2)。末端

键合的环氧乙烷单元的含量优选为10重量%至25重量%，基于聚醚多元醇(b2)的总重量计。

[0031] 用作聚合物聚醚多元醇(b2)的是这样的聚醚多元醇，其通常优选具有含量为5重量%至60重量%、优选10重量%至55重量%、特别优选30重量%至55重量%，且特别是40重量%至50重量%的热塑性聚合物。这些聚合物聚醚多元醇是已知的且市售可得的，并且通常在作为连续相的聚醚醇中使用自由基引发剂(通常为偶氮化合物或过氧化物)通过烯键式不饱和单体(优选丙烯腈、苯乙烯)以及任选地其他单体、大分子单体和任选地调节剂的自由基聚合而制备。构成连续相的聚醚醇通常称为载体多元醇。为了制备聚合物多元醇，可参考例如专利出版物US 4568705、US 5830944、EP 163188、EP 365986、EP 439755、EP 664306、EP 622384、EP 894812和WO 00/59971。

[0032] 该制备通常为丙烯腈、苯乙烯或优选地苯乙烯和丙烯腈例如以90:10至10:90、优选70:30至30:70的重量比形成的混合物的原位聚合。

[0033] 合适的载体多元醇包括所有基于聚醚的多元醇，优选如b)中所述的那些。大分子单体，也称为稳定剂，为分子量不小于1000g/mol且包含至少一个末端反应性烯键式不饱和基团的直链或支链聚醚醇。烯键式不饱和基团可通过与羧酸酐(如马来酸酐)、富马酸、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯衍生物以及异氰酸酯衍生物如3-异丙基-1,1-二甲基苄基异氰酸酯、甲基丙烯酸异氰酸根合乙酯的反应而键合至现有的多元醇。另一路线是使用具有羟基和烯键式不饱和的起始剂分子通过环氧丙烷和环氧乙烷的烷氧基化来制备多元醇。此类大分子单体的实例记载于文献US 4390645、US 5364906、EP 0461800、US 4997857、US 5358984、US 5990232、WO 01/04178和US 6013731中。

[0034] 在自由基聚合过程中，还可将大分子单体引入共聚物链中。这形成了具有聚醚嵌段和聚(丙烯腈-苯乙烯)嵌段的嵌段共聚物，其在连续相和分散相之间的界面处起增容剂的作用并抑制聚合物多元醇颗粒的团聚。大分子单体的比例通常为1重量%至15重量%，优选3重量%至10重量%，基于用于制备聚合物多元醇的单体的总重量计。

[0035] 通常用于制备聚合物多元醇的是调节剂，也称为链转移剂。调节剂通过生长的自由基的链转移降低初始共聚物的分子量，从而减少聚合物分子之间的交联并影响聚合物多元醇的粘度和分散稳定性以及过滤性。调节剂的比例通常为0.5重量%至25重量%，基于用于制备聚合物多元醇的单体的总重量计。通常用于制备聚合物多元醇的调节剂为醇，例如1-丁醇、2-丁醇、异丙醇、乙醇、甲醇、环己烷、甲苯；硫醇，如乙硫醇、1-庚硫醇、2-辛硫醇、1-十二烷硫醇、苯硫酚、巯基乙醇酸2-乙基己酯、巯基乙醇酸甲酯、环己基硫醇和烯醇醚化合物、吗啉和 α -(苯甲酰基氧基)苯乙烯。优选使用烷基硫醇。

[0036] 通常用于引发自由基聚合的是过氧化物或偶氮化合物，例如过氧化二苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化-2-乙基己酸叔戊酯、二叔丁基过氧化物、过氧化碳酸二异丙酯(diisopropyl peroxide carbonate)、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过新戊酸叔丁酯(tert-butyl perpivalate)、过新癸酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过巴豆酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯、过氧化-1-甲基丙酸叔丁酯、过氧化-2-乙基戊酸叔丁酯、过氧化辛酸叔丁酯和过邻苯二甲酸二叔丁酯、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、二甲基-2,2'-偶氮二异丁酸酯、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(AMBN)、1,1'-偶氮二(1-环己腈)。引发剂的比例通常为0.1重量%至6重量%，基于用于制备聚合物多元醇的单体的总重量计。

[0037] 由于单体的反应速率和引发剂的半衰期,用于制备聚合物多元醇的自由基聚合通常在70℃至150℃的温度和最高达20巴的压力下进行。用于制备聚合物多元醇的优选反应条件是在大气压至15巴的压力下80℃至140℃的温度。

[0038] 聚合物多元醇以连续方法使用具有连续进料和排料的搅拌釜、具有连续进料和排料的搅拌釜级联、管式反应器和环流反应器,或以不连续方法使用间歇反应器或半间歇反应器来制备。

[0039] 优选聚合物聚醚多元醇(b2)的比例大于5重量%,基于组分(b)的总重量计。聚合物聚醚多元醇可例如以7重量%至90重量%或11重量%至80重量%的量存在,基于组分(b)的总重量计。

[0040] 本发明的聚氨酯组分可进一步包含所谓的扩链剂和/或交联剂(c)。扩链剂和/或交联剂应理解为意指分子量优选小于450g/mol、特别优选为60至400g/mol的物质,其中扩链剂具有2个异氰酸酯反应性氢原子,交联剂具有3个异氰酸酯反应性氢原子。优选地,它们可单独使用或以混合物的形式使用。优选使用分子量小于400、特别优选为60至300且特别是60至150的二醇和/或三醇。可考虑的是例如具有2至14个、优选2至10个碳原子的脂族、脂环族和/或芳脂族二醇,如乙二醇、1,3-丙二醇、1,10-癸二醇、1,2-二羟基环己烷、1,3-二羟基环己烷、1,4-二羟基环己烷、二乙二醇、二丙二醇和1,4-丁二醇、1,6-己二醇和双-(2-羟乙基)氢醌;三醇,如1,2,4-三羟基环己烷、1,3,5-三羟基环己烷、丙三醇和三羟甲基丙烷;以及基于环氧乙烷和/或1,2-环氧丙烷与作为起始剂分子的上述二醇和/或三醇的低分子量的含羟基的聚环氧烷。特别优选作为扩链剂(f)的是单乙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、丙三醇或其混合物。

[0041] 如果使用扩链剂、交联剂或其混合物(c),则有利地,它们的用量为1重量%至40重量%、优选1.5重量%至20重量%且特别是2重量%至10%,基于组分(b)至(f)的总重量计。

[0042] 在聚氨酯泡沫模制品的制备中,还存在发泡剂(d)。这些发泡剂(d)可包含水。可用作发泡剂(d)的不仅有水,还有众所周知的以化学方式起作用的化合物和/或以物理方式起作用的化合物。化学发泡剂应理解为意指通过与异氰酸酯反应而形成气态产物(例如水或甲酸)的化合物。物理发泡剂应理解为意指在用于制备聚氨酯的原料中溶解或乳化并且在形成聚氨酯的条件下蒸发的化合物。这些化合物包括例如烃、卤代烃和其他化合物,例如全氟烷烃(如全氟己烷)、氯氟烃,及其醚、酯、酮、缩醛或混合物;例如具有4至8个碳原子的脂(环)族烃;或氢氟烃,例如购自Solvay Fluorides LLC的**Solkane**[®]365mfc。一个优选的实施方案使用包含至少一种这些发泡剂和水的混合物作为发泡剂,特别是使用水作为唯一的发泡剂。如果不使用水作为发泡剂,则优选仅使用物理发泡剂。

[0043] 在一个优选的实施方案中,水的含量为0.1重量%至2重量%、优选0.2重量%至1.5重量%、特别优选0.3重量%至1.2重量%,基于组分(b)至(f)的总重量计。

[0044] 在另一个优选的实施方案中,将包含物理发泡剂的空心微球作为另外的发泡剂加入组分(a)至(f)的反应中。空心微球还可与上述发泡剂混合使用。

[0045] 空心微球通常由热塑性聚合物的壳和填充有基于烷烃的低沸点液体物质的芯组成。这种空心微球的制备记载于例如US 3 615 972中。空心微球通常具有5至50μm的直径。合适的空心微球的实例可从Akzo Nobel以商品名**Expancell**[®]获得。

[0046] 空心微球的用量优选为0.5重量%至5重量%，基于组分(b)至(f)的总重量计。

[0047] 作为用于制备聚氨酯靴的催化剂(e)，优选使用剧烈加速多元醇(b)与有机的、任选改性的多异氰酸酯(a)的反应的化合物。使用至少一种叔胺(e1)和癸二酸(e2)的组合作为催化剂(e)。还可使用其他催化剂(e3)。

[0048] 叔胺e1与癸二酸e2的摩尔比为1:0.19-0.27。

[0049] 叔胺(e1)应理解为意指例如三乙胺、三丁胺、二甲基苄胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉和N-环己基吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、N,N,N',N'-四甲基己二胺、五甲基二亚乙基三胺、五甲基二亚丙基三胺、四甲基二氨基乙基醚、双(二甲基氨基丙基)脲、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、烷醇胺化合物(如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺和N-乙基二乙醇胺和二甲基乙醇胺)、1-氮杂双环-(3,3,0)-辛烷，且优选五甲基二亚乙基三胺、五甲基二亚丙基三胺，且尤其优选1,4-二氮杂双环-(2,2,2)-辛烷(DABCO；下文也称为三亚乙基二胺)。

[0050] 如果使用聚酯醇(b1)作为多元醇(b)，则已证明三亚乙基二胺特别是有利的。在这些多元醇组分中，叔胺的用量通常为0.2重量%至1重量%，且优选为0.3重量%至0.5重量%，基于组分(b)至(f)的重量计。

[0051] 如果使用聚醚醇(b2)作为多元醇(b)，则已证明三亚乙基二胺、五甲基二亚乙基三胺和五甲基二亚丙基三胺，或特别是三亚乙基二胺和五甲基二亚丙基三胺的组合是特别有利的。在这些多元醇组分中，叔胺的用量通常为0.6重量%至1.3重量%，且优选为0.8重量%至1.2重量%，基于组分(b)至(f)的重量计。

[0052] 可考虑作为另外的催化剂(e3)的是例如有机金属化合物，优选有机锡化合物，如有机羧酸的锡(II)盐，例如乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II)；和有机羧酸的二烷基锡(IV)盐，例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡；以及羧酸铋，例如新癸酸铋(III)、2-乙基己酸铋和辛酸铋，或其混合物。

[0053] 优选另外的催化剂(e3)的用量为0.001重量%至0.5重量%、特别是0.01重量%至0.1重量%，基于组分(b)至(f)的重量计。

[0054] 还可向用于制备聚氨酯泡沫的反应混合物中加入助剂和/或添加剂(f)。它们包括例如脱模剂、填料、染料、颜料、抗水解剂、抗静电添加剂、吸收气味的物质和抑制真菌和/或抑制细菌的物质。

[0055] 合适的脱模剂包括例如：脂肪酸酯与多异氰酸酯的反应产物，含氨基的聚硅氧烷与脂肪酸的盐，具有至少8个碳原子的饱和或不饱和脂(环)族羧酸与叔胺的盐，以及特别是内脱模剂，如通过褐煤酸和至少一种具有至少10个碳原子的脂族羧酸的混合物与至少二官能的分子量为60至400g/mol的烷醇胺、多元醇和/或多元胺的酯化或酰胺化而制备的羧酸酯和/或羧酰胺，如EP 153 639中所公开的；以下物质的混合物：有机胺、硬脂酸的金属盐和有机单羧酸和/或二羧酸或其酸酐，如DE-A-3 607 447中所记载的；或以下物质的混合物：亚胺基化合物、羧酸的金属盐和任选地羧酸，如US 4 764 537中所公开的。优选本发明的反应混合物不包含其他脱模剂。

[0056] 填料，特别是增强填料，应理解为意指本身已知的常规有机填料和无机填料、增强剂、增重剂、涂料组合物等。具体实例包括：无机填料，例如硅质矿物，例如层状硅酸盐，如叶蛇纹石、膨润土、蛇纹石、角闪石、闪石、温石棉和滑石；金属氧化物，如高岭土、氧化铝、氧化

钛、氧化锌和氧化铁；金属盐，如白垩和重晶石；和无机颜料，如硫化镉、硫化锌以及玻璃等。优选使用高岭土（瓷土）、硅酸铝以及硫酸钡和硅酸铝的共沉淀物。可考虑的有机填料包括例如：炭黑、三聚氰胺、松香、环戊二烯基树脂和接枝聚合物以及纤维素纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯腈纤维、聚氨酯纤维、基于芳族和/或脂族二羧酸酯的聚酯纤维，且特别是碳纤维。无机填料和有机填料可单独使用或作为混合物使用，并且有利地以0.5重量%至50重量%、优选1重量%至40重量%的量加入反应混合物中，基于组分(a)至(f)的重量计。

[0057] 聚酯聚氨酯的水解稳定性可通过加入添加剂如碳二亚胺而得到显著改进。这些材料可以商品名例如Elastostab™或Stabaxol™商购获得。

[0058] 可用的抗静电添加剂包括已知用于聚氨酯的常规抗静电添加剂。它们包括季铵盐和离子液体。

[0059] 在本发明的方法中，起始组分(a)至(f)以这样的量彼此混合：使得多异氰酸酯(a)的NCO基团与组分(b)至(e)和(f)的反应性氢原子的总和的理论当量比为1:0.8至1:1.25，优选1:0.9至1:1.15。1:1的比例对应于100的异氰酸酯指数。在本发明的上下文中，异氰酸酯指数应理解为意指异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性基团的化学计量比乘以100。

[0060] 本发明还提供了可通过本发明的方法获得的聚氨酯模制品。

[0061] 本发明的聚氨酯模制品优选地通过一步法在封闭的、有利地温度可控的模具中使用低压或高压技术而制备。模具优选地由金属例如铝或钢制成。这些工艺方法例如记载于Piechota和Röhr的“Integralschaumstoff”[Integral foam], Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1975中，或“Kunststoff-handbuch”[Plastics Handbook], 第7卷, Polyurethanes, 第3版, 1993, 第7章中。

[0062] 为此，优选地在15℃至90℃、特别优选25℃至55℃的温度下将起始组分(a)至(f)混合，并任选地在高压下将反应混合物引入模具中。可使用搅拌器或搅拌螺杆(stirring screw)以机械的方式或在高压下以所谓的逆流注射法进行混合。模具温度有利地为20℃至160℃，优选为30℃至120℃，特别优选为30℃至60℃。在本发明的上下文中，组分(a)至(f)的混合物指的是基于异氰酸酯基团计在反应转化率小于90%下的反应混合物。

[0063] 测量引入模具中的反应混合物的量，使得所获得的模制品、特别是整体泡沫，具有优选150g/L至950g/L、优选300g/L至800g/L、特别优选350g/L至700g/L的密度。用于制备本发明的聚氨酯整体泡沫的填充度为1.1至4，优选为1.6至3。

[0064] 优选使用双组分方法。这包括将异氰酸酯组分与多元醇组分混合。异氰酸酯组分包含异氰酸酯(a)，多元醇组分(b)包含扩链剂(c)以及——在使用化学发泡剂如水的情况下——发泡剂(d)。多元醇组分优选还包括催化剂(e)。优选地同样将助剂和添加剂(f)加入多元醇组分中。可将组分(e)加入异氰酸酯组分或多元醇组分中。多元醇组分是储存稳定的并且不经历分层。为了制备本发明的聚氨酯模制品，则将异氰酸酯组分和多元醇组分混合并如上所述进行处理。

[0065] 本发明的方法适用于制备有成本效益的聚氨酯靴。原则上，本发明的聚氨酯泡沫还可用于交通工具的内部件，例如在汽车中作为方向盘、头垫或换挡杆或作为扶手。其他应用是椅子扶手或摩托车车座。其他可能的应用包括密封组合物、阻尼垫、脚步声隔音材料、滑雪鞋结构元件或在较冷的条件下使用的应用。本发明的聚氨酯模制品表现出优异的机械性能，特别是优异的低温柔性、在热和潮湿条件储存后优异的机械性能以及低磨损。

[0066] 下面将参考实施例说明本发明。

[0067] 在实施例1和2中,使用用于靴的DESMA机器研究本发明的方法。靴模具的体积为1.13升。需要850g PU材料以实现靴所需的泡沫密度。550g/秒的排料速率使得靴的填充时间为15秒。

[0068] 实施例1(基于聚酯醇(b1))

[0069] 使用以下化合物:

[0070] 异氰酸酯a-1:购自BASF的异氰酸酯预聚物,其基于4,4-MDI、改性的异氰酸酯和官能度为2且OH值为56mg KOH/g的聚酯醇与作为添加剂的草酸二乙酯的混合物,

[0071] 聚酯醇(b1-1):基于己二酸、单乙二醇和OH值为56mg KOH/g的二乙二醇的聚酯醇

[0072] 扩链剂c-1:单乙二醇

[0073] 催化剂e1-1:三亚乙基二胺于单乙二醇中(33重量%)

[0074] 催化剂e2-1:三亚乙基二胺(25.5重量%)于乙二醇(59重量%)、癸二酸(13.5重量%)和水(2重量%)中

[0075] 催化剂e2-2:三亚乙基二胺(33.7重量%)于乙二醇(50.8重量%)、癸二酸(13.5重量%)和水(2重量%)中

[0076] 催化剂e2-3:三亚乙基二胺(19.5重量%)于乙二醇(65.0重量%)、癸二酸(13.5重量%)和水(2重量%)中

[0077] 添加剂f-1:聚硅氧烷硅酮

[0078] 表1

[0079]

	VB1-1	B1-2	B1-3	B1-4	B1-5	B1-6	B1-7
多元醇b1-1	91.97	91.97	91.97	91.97	91.97	91.97	91.97
扩链剂c-1	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50	5.50
催化剂e1-1	0.50	0.50	0.50	0.50	0.20	0.20	0.20
催化剂e2-1	0.00	0.56	1.06	1.36	0.90		
催化剂e2-2						0.90	
催化剂e2-3							0.90
胺/癸二酸的摩尔比	1:0	1:0.13	1:0.18	1:0.20	1:0.23	1:0.18	1:0.28
重量% 胺*	0.16	0.31	0.43	0.51	0.30	0.37	0.25
添加剂f-1	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
水	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26

[0080]

MR与异氰酸酯a-1之比	100/69.9	100/72.1	100/74.1	100/75.3	100/72.3	100/71.8	100/72.6
--------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	----------

[0081] *基于组分(b)至(f)计

[0082] 表2

[0083]

性能	VB1-1	B1-2	B1-3	B1-4	B1-5	B1-6	B1-7
----	-------	------	------	------	------	------	------

乳白时间[s]	24	40	20	12	19	15	24
纤维时间[s]	71	103	60	35	54	44	65
上升时间[s]	>280	>240	230	120	160	143	224
表观密度[g/L]	390	320	296	338	370	373	375
弯曲时间[min]	>8	7:30	>7	4:15	6:30	6:00	>8
脱模时间[min]	6	6	6	6	6	6	6
密度[g/l]	689	622	667	678	674	686	664

[0084] 使用摩尔比为1:0.19-0.27的叔胺(e1)与癸二酸(e2)的聚氨酯体系实现了基于聚酯醇(b1)的靴的最佳结果。这使得有足够的时间来填充靴(乳白时间大于15s),而所述体系同时实现了合理的纤维时间、上升时间和弯曲时间(小于7min)。还证明以0.3重量%至0.5重量%的浓度使用叔胺催化剂是有利的,基于组分(b)至(f)计。

[0085] 实施例2(基于聚酯醇(b2))

[0086] 使用以下化合物:

[0087] 异氰酸酯a-2:购自BASF的异氰酸酯预聚物,其基于4,4-MDI、改性的异氰酸酯和官能度为2且OH值为29.5mg KOH/g的聚酯醇与作为添加剂的二丙二醇的混合物,

[0088] 聚酯醇(b2-1):OH值为29.5且大部分为伯OH基团的丙二醇起始的聚酯多元醇(组成为81.1重量%环氧丙烷、18.5重量%环氧乙烷,OH值为29.5mg KOH/g)

[0089] 聚酯醇(b2-2):OH值为35且大部分为伯OH基团的丙三醇起始的聚酯多元醇(组成为84.4重量%环氧丙烷、13.3重量%环氧乙烷,OH值为35mg KOH/g)

[0090] 扩链剂c-2:1,4-丁二醇

[0091] 催化剂e1-2:五甲基二亚丙基三胺

[0092] 催化剂e2-1:三亚乙基二胺(25.5重量%)于乙二醇(59重量%)、癸二酸(13.5重量%)和水(2重量%)中

[0093] 催化剂e2-2:三亚乙基二胺(33.7重量%)于乙二醇(50.8重量%)、癸二酸(13.5重量%)和水(2重量%)中

[0094] 催化剂e2-3:三亚乙基二胺(19.5重量%)于乙二醇(65.0重量%)、癸二酸(13.5重量%)和水(2重量%)中

[0095] 催化剂e3-1:羧酸二甲基锡(dimethyltin carboxylate)

[0096] 添加剂f-1:聚硅氧烷硅酮

[0097] 表3

[0098]

重量%	B2-1	B2-2	B2-3	B2-4	B2-5	B2-6	B2-7
多元醇b2-1	42.00	42.00	42.00	42.00	42.00	42.00	42.00
多元醇b2-2	46.02	46.02	46.02	46.02	46.02	46.02	46.02
扩链剂c-2	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
催化剂e1-2	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.50	0.70
催化剂e2-1	2.00	2.20	2.40			2.40	2.40
催化剂e2-2				2.40			
催化剂e2-3					2.40		
催化剂e3-1	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
胺/癸二酸的摩尔比	1:0.20	1:0.22	1:0.23	1:0.18	1:0.28	1:0.20	1:0.18
重量% 胺*	0.8	0.86	0.91	1.20	0.77	1.1	1.3
添加剂f-1	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35
MR与异氰酸酯a-2之比	100/92	100/88	100/90	100/94	100/99	100/96	100/96

[0099] • 基于组分(b)至(f)计

[0100] 表4

[0101]

性能	B2-1	B2-2	B2-3	B2-4	B2-5	B2-6	B2-7
乳白时间 [s]	20	18	17	15	23	16	16
纤维时间 [s]	47	49	48	45	61	46	45

[0102]

上升时间 [s]	101	104	101	90	120	95	98
表观密度 [g/L]	472	454	432	421	443	408	398
弯曲时间 [min]	5:30	5:30	4:30	4:15	6:00	4:15	4:15
脱模时间 [min]	6	6	6	6	6	6	6
密度[g/l]	704	693	699	703	687	680	689

[0103] 使用摩尔比为1:0.19-0.27的叔胺(e1)与癸二酸(e2)的聚氨酯体系实现了基于聚醚醇(b2)的靴的最佳结果。这使得有足够的时间来填充靴(乳白时间大于15s),而所述体系同时实现了合理的纤维时间、上升时间和弯曲时间(小于6min)。还证明以0.8重量%至1.2重量%的浓度使用叔胺催化剂(e1)是有利的,基于组分(b)至(f)计。