

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96111047.3

[45]授权公告日 2002年3月6日

[11]授权公告号 CN 1080275C

[22]申请日 1996.6.14 [24]颁证日 2002.3.6

[21]申请号 96111047.3

[30]优先权

[32]1995.6.15 [33]US [31]490828

[73]专利权人 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

B·H·艾萨斯 L·J·兰斯多夫

S·D·森尼卡

[56]参考文献

EP408201 1991. 1. 16 C08G18/48

US5010117 1991. 4. 23 C08G18/48

US506993 1992. 3. 17 C08G18/48

审查员 高胜华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 4 页 说明书 33 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 改进脱模、湿强度和水吸附性的聚亚胺酯高弹体以及适于其制备的不混浊的多元醇

[57]摘要

在保持短的脱模时间的同时具有改进湿强度的氨基甲酸酯高弹体,它是由最高含 20 重量%的内无规氧化乙烯部分的超—低不饱和度的聚氧丙烯多元醇制备的。该高弹体在 0℃时的水吸附率低于 10 重量%。含内聚氧乙烯部分的聚氧丙烯多元醇可用于制备不混浊的超—低不饱和度的聚氧乙烯封端的多元醇,而后者又可用于制备不混浊的 4,4' - MDI 预聚物。单分散的含内氧化乙烯部分的超—低不饱和度的聚氧丙烯的多分散混合物多元醇还可在高弹体加工方面提供进一步的改进。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 聚氨酯甲酸酯高弹体, 在 23 °C 时显示低于 10 重量% 的水吸附率, 所述高弹体是下列反应产物:

a) 指数为 70 - 130 的二-或聚异氰酸酯;

b) 具有平均当量为 1000 Da - 8000 Da、平均不饱和度低于 0.010 meq/g 和含有至少一种含 1 - 20 重量% 内无规氧化乙烯部分和公称官能度为 2 或 3 的聚氧丙烯多元醇成分; 和

c) 具有分子量低于 300 Da 的脂族二醇或低聚聚氧亚烷基二醇增链剂。

2. 权利要求 1 的高弹体, 其中所述聚氧丙烯多元醇成分含有不饱和度低于 0.007 meq/g 和内无规氧化乙烯部分含量为 1 重量% - 15 重量% 的单一聚氧丙烯二醇。

3. 权利要求 1 的高弹体, 其中所述聚氧丙烯多元醇成分包含多分散性至少为 1.4 和含有不饱和度低于 0.010 meq/g 的至少两种单个的实质上单分散聚氧丙烯多元醇的多分散多元醇成分, 所述至少两种单个的聚氧丙烯多元醇中的至少一种含 1 重量% - 20 重量% 的内无规氧化乙烯部分。

4. 权利要求 1 的高弹体, 其中所述聚氧丙烯多元醇包含具有当量为 1000 Da - 8000 Da、不饱和度为 0.007 meq/g 或更低和以聚氧丙烯二醇或三醇重量计的 5 - 12 重量% 的内氧化乙烯含量的聚氧丙烯二醇或三醇。

5. 一种聚氨酯甲酸酯高弹体, 在 0 °C 时浸没于水中后测量时水吸附率低于 10 重量%, 所述高弹体包含下列的反应产物:

a) 异氰酸酯终止的预聚物, 它含有由含主要部分 4, 4'

- 亚甲基二亚苯基二异氰酸酯的二-或聚异氰酸酯与聚氧丙烯多元醇成分反应而制备的 3 重量% - 25 重量% 的 NCO, 预聚物包含:

a) i) 至少一种不饱和度低于 0.010 meq/g 和无规内氧化乙烯含量为 1 重量% - 约 12 重量% 的聚氧丙烯二醇或三醇;

a) ii) 任选的一种或多种不饱和度低于 0.010 meq/g 和内无规氧化乙烯含量低于 1 重量% 的聚氧丙烯二醇或三醇;

其中 a) i) 和 a) ii) 一起的平均当量为 1000 Da - 8000 Da; 与

b) 选自 1, 2 - 亚乙基二醇, 二甘醇、新戊二醇、1, 4 - 丁二醇、1, 6 - 己二醇、和 1, 4 - 环己烷二甲醇的其异氰酸指数为 70 - 130 的脂族二醇增链剂。

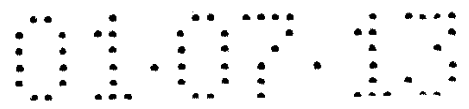
6. 权利要求 5 的高弹体, 其中所述多元醇成分 a) i) 和 a) ii) 一起具有多分散性为 1.4 或更高。

7. 权利要求 6 的高弹体, 其中每一种所述聚氧丙烯多元醇 a) i) 和 a) ii) 实质上是单分散的, 单个的多分散性低于 1.20。

8. 权利要求 5 的高弹体, 还包含水作为反应性发泡剂的反应产物, 其量以反应组合物的总量计为 0.1 重量% - 1 重量%, 致使所得到的高弹体是一种密度低于 0.8 g/cm^3 的微孔状高弹体。

9. 权利要求 8 的微孔高弹体, 其中所述状高弹体的密度 0.2 g/cm^3 - 0.4 g/cm^3 。

10. 权利要求 9 的微孔高弹体, 其中所述的微孔状高弹体在 0°C 时显示水吸附率低于 5 重量%。



1 1. 一种无沉淀的异氰酸酯终止的预聚物，它由含主要部分为 4, 4' - 亚甲基二亚苯基二异氰酸酯的过量的二 - 或聚异氰酸酯，与含有 1 - 20 重量% 内氧化乙烯部分和不饱和度低于 0.015 meq/g 的聚氧丙烯多元醇反应而制备的。

1 2. 一种无沉淀的异氰酸酯终止的预聚物，它由含主要部分为 4, 4' - 亚甲基二亚苯基二异氰酸酯的过量的二 - 或聚异氰酸酯，与不混浊的聚氧乙烯封端的多元醇反应而制备的。

1 3. 权利要求 1 2 的不混浊的异氰酸酯终止的预聚物，其中不混浊的聚氧乙烯封端的多元醇具有 0.010 meq/g 或更低的不饱和度。

1 4. 一种不混浊的异氰酸酯终止的预聚物，它由过量的含有主要部分为 4, 4' - 亚甲基二亚苯基二异氰酸酯的二 - 或聚异氰酸酯，与具有平均饱和度低于 0.010 meq/g 和多分散性大于 1.4 的多分散多元醇混合物反应而制备的，所说混合物含有：

两种或更多种单个聚氧丙烯多元醇，每一种所述单个聚氧丙烯多元醇实质上是具有饱和度低于 0.015 meq/g 和平均分子量为 1000 Da - 20,000 Da 的单分散多元醇，所述两种或更多种单个聚氧丙烯多元醇中的至少一种含有的聚氧丙烯多元醇中含 1 重量% - 20 重量% 的无规、内氧化乙烯部分。

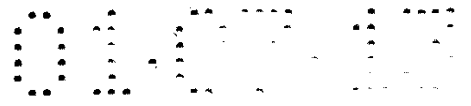
1 5. 一种聚氨基甲酸酯高弹体，在 0 °C 时显示水吸附率低于 5 重量%，它包含下列反应产物：

a) NCO 含量为 3 - 25 重量% 和由含主要部分为 4, 4' - 亚甲基二亚苯基二异氰酸酯的二异氰酸酯成分与具有 500 Da - 20000 Da 的分子量，0.007 meq/g 或更低的不饱和度，和 3 - 12 重量% 的内无规氧化乙烯部分的一种或多种聚氧丙烯二醇反应而制备的异氰酸酯终止的预聚物；与

b) 指数为 70 - 130 的 1, 4 - 丁二醇; 存在有

c) 有效量的氨基甲酸乙酯助催化剂。

16. 权利要求 15 的高弹体, 其中所述反应产物还包含相对于 a) 和 b) 量的 0.1 - 1.0 重量% 水反应产物。



说明书

改进脱模、湿强度和水吸附性 的聚氨基甲酸酯高弹体以及适于其 制备的不混浊的多元醇

本发明与聚氨基甲酸酯高弹体和适于其制备的不混浊的、超-低不饱和度聚氧丙烯/聚氧乙烯多元醇有关。更具体地说，本发明与显示低水吸附性同时改进脱模和湿强度的聚氨基甲酸酯高弹体有关，本发明还与适用于制备这些高弹体的具有无规内氧化乙烯部分的聚氧丙烯多元醇有关。意外的是，含有无规氧化乙烯部分的聚氧乙烯-封端的聚氧丙烯多元醇储存时不出现混浊，也不显现由它们制成的4, 4'-亚甲基二亚苯基二异氰酸酯基的、异氰酸酯终止的预聚物。

加工特性是评价市售聚氨基甲酸酯高弹体的关键。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。对于能有足够工作时间去混合和如有必要脱气的活性聚氨基甲酸酯形成组分来说，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。对于倾向缓慢固化的乙二醇增容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亚胺部件耐

用性的一种部分主观测量。聚氨基甲酸酯形成反应的特征是足额的聚氨基甲酸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。聚氨基甲酸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。聚氨基甲酸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而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，影响这些性能往往是所希望的。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。

从所周知在现有技术中聚脲和聚氨基甲酸酯/脲高弹体的制备比所有的氨基甲酸乙酯高弹体容易得多。聚脲和聚氨基甲酸酯/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M O C A或M B O C A，反应的甲苯二异氰酸酯预聚物。已知这种体系可得到长的适用期(10-20分钟)，工业上可接受的低于60分钟的脱模时间，以及优良湿强度。除此之外，在用该体系加工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)。

在许多聚氨基甲酸酯高弹体的应用中水吸附量是重要的。例如，暴露于水环境的聚氨基甲酸酯弹性密封剂，由于水的增塑作用或由于高弹体聚合物极性基团间的氢键的破坏，可大大降低物理性能。用于道路的辗轧条纹标志的高弹体可能膨胀挤出路面，所以必须经常更换。鞋底，特别是通常用于运动鞋中的格形和微孔型鞋底，可能吸附大量的水，尤其在低温下。鉴于这些原因，注意暴露于水的地方，已使用基于均聚氧丙烯多元醇或聚四亚甲基醚多元醇（PTMEG）。在这类应用中，0℃时水吸附仅为约2重量%，而在较高温度下更少。

然而，用于PTMEG基高弹体的PTMEG是价格高得多的原料，而且基于均聚氧丙烯多元醇的高弹体通常具有长的脱模时间和低于最佳值的湿强度。添加大量的催化剂，例如辛酸锡，能降低脱模时间和提高湿强度，但是以缩短适用期和凝胶时间为代价，如前所述。

在US 5,106,874中，使用不饱和度为0.02 meq/g多元醇-0.04 meq/g多元醇的聚氧丙烯多元醇以降低脱模时间。然而，如我们的共同未决US专利申请（恰好与此一起申请）所述，即使不饱和度低达0.010 meq/g，乙二醇增容高弹体的脱模时间仍然相当长，改进只可能通过使用极低不饱和度0.007 meq/g的聚氧丙烯多元醇。这种超低不饱和度的多元醇最好通过使用实质上是无定形的双金属氰化物·叔-丁基醇（DMC·TBA）催化剂而制备。使用这种多元醇脱模时间提高两倍以上是不可能的，但是湿强度仍然不是最佳的。

已知具有10-40重量%氧化乙烯封端的聚氧丙烯多元醇可降低聚氨基甲酸酯高弹体的脱模时间，但有时有损于适用期和凝胶时间。在反应性上的改进是由于这种多元醇的伯羟基终止。

然而，由这种多元醇制备的高弹体对水灵敏是出了名的，有时在低温下能吸收200重量%的水。在U.S. 5, 106, 874中，使用低不饱和度，即0.02 - 0.04 meq/g的聚氧丙烯封端的聚氧丙烯多元醇，声称可降低氧化乙烯封端含量，以提供必须的伯羟基含量，从而降低水灵敏性。然而，没有进行水吸附量的测量。除此之外，举证的体系全是刚性的、二胺增容的聚氨基甲酸酯/脲高弹体而不是聚氨基甲酸酯高弹体。对于具有较低不饱和度但高度氧化乙烯封端的多元醇的类似的公开内容还可在U.S. 5, 185, 420中找到。

聚氧丙烯多元醇，不管是均聚物还是与其它烯化氧的共聚物，通常都是由环氧丙烷在合适的羟基引发剂分子上通过碱催化的烷氧基化作用而制备的。在聚合过程中，环氧丙烷竞争再重排成为烯丙醇，如在Block and Graft Polymerization, Vol. 2 Ceresa, Ed., John Wiley & Sons, 17-21页中所讨论的，以提高的较高速在氧丙基化作用进行时引入单功能的物质。按ASTM D 2849 - 69测定的不饱和度，通常认为与所存在的单功能物质质量，即聚氧丙烯单醇相对应。在当量为2000时，单醇的mol%可高达45 - 50 mol%或更多，这对于聚氧丙烯多元醇分子量来说形成了实用的上限。

已发现低温和较低含量催化剂的使用可降低不饱和度的水平，但仅在一定程度上，而且以大大增加工艺过程的时间为代价。使用特定催化剂，例如碱土金属氢氧化物和金属环烷酸盐与叔胺混合物可降低不饱和度。然而，这些替代催化剂只能给出或多或少的改进，使不饱和度从碱催化特征性的正常水平0.06 - 1.0 meq/g降到0.02 - 0.04 meq/g。

采用双金属氰化物·甘醇二甲醚络合物催化剂，例如U.S.

5, 1 5 8, 9 2 2 中所公开的非化学计量的六氟基钴酸锌·甘醇二甲醚催化剂, 在聚氧丙烯多元醇的单醇含量方面可获得显著的改进。由于使用了这种催化剂, 有可能制备出分子量比前述高得多的聚氧丙烯多元醇, 例如 1 0, 0 0 0 D a 聚氧丙烯三醇, 其不饱和度为 0.0 1 7 m e q / g。J.W.Reish 等人, "Polyurethane Sealants and Cast Elastomers With Superior Physical Properties", 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甲酸酯。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, 认为单醇在聚氨酯甲酸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 U. S. 5, 1 2 4, 4 2 5 (由不饱和度低于 0.0 7 m e q / g 的高分子量多元醇制备的室温固化的密封胶); U S 5, 1 0 0, 9 9 7 (由不饱和度低于 0.0 6 m e q / g 的高分子量多元醇制备的二胺增容聚氨酯甲酸酯/脲高弹体); U S 5, 1 1 6, 9 3 1 (由不饱和度低于 0.0 4 m e q / g 的双金属氰化物催化的多元醇制备热固性高弹体); 和 U S 4, 2 3 9, 8 7 9 (基于高当量多元醇的高弹体)。然而, 这些专利中没有一件提出加工特征, 可这在模铸高弹体工业中是头等重要的。

C. P. S m i t h 等人, 在 "Thermoplastic Polyurethane Elastomers Made From High Molecular Weight Poly-LTM Polyols", PolyURETHANES WORLD CONGRESS 1991, 1991 年 9 月 24-26 日, 313-318 页, 公开了由不饱和度在 0.0 1 4 - 0.0 1 8 m e q / 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，与由不饱和度为 0.08 meq/g 的常规催化的二醇制备的高弹体相比，该高弹体的物理性能得到了提高。加工性能没有被讨论。

现已发现低不饱和度的多元醇有时会生成反常性能的聚氨基甲酸酯。例如，DMC·甘醇二甲醚催化的10,000 Da分子量的三醇代替6000 Da分子量常规催化的三醇，可生成较高肖氏A硬度的高弹体，人们预料有一种较软的高弹体，反之，用类似的DMC·甘醇二甲醚催化的6000 Da分子量三醇代替常规6000 Da分子量三醇未显示硬度的提高。此外，由DMC·甘醇二甲醚催化的多元醇制备的丁二醇增容高弹体显示脱模时间为150分钟或更多，这在工业化的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08/152,614中(已列入本文参考文献)，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-丁醇(DMC·TBA)络合催化剂。这些催化剂的X-射线衍射分析观察缺乏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 0.003 meq/g - 0.007 meq/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是意外地低，但单醇含量是有限的，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单醇物质，这一点使得具有超一低不饱和度的多元醇不同于由DMC·甘醇二甲醚催化剂以相同方法制备的

多元醇。

采用双金属氰化物催化剂制备聚氧乙烯封端的聚氧丙烯多元醇到目前为止证明没有成功。假若试图在双金属氰化物催化的聚氧丙烯多元醇聚合中不使所述双金属氰化物催化剂改成常规的碱催化剂，就可获得一种高度封端的聚氧丙烯多元醇与未封端的聚氧丙烯多元醇的复杂混合物。尽管不希望受任何特定理论的约束，但可以相信在此情况下发生氧乙基化作用的速度较催化剂/基质转移明显高。

然而，即使聚氧乙烯封端的聚氧丙烯多元醇是从双金属氰化物催化的聚氧丙烯多元醇的常规碱催化烷氧基作用得到的，不幸的是它在储存时会产生混浊，通常被认为是不理想的。此外，由这种多元醇和过量的4, 4'-亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(4, 4'-MDI)制备的异氰酸酯终止的预聚物也出现混浊，认为它是结晶的4, 4'-MDI。然而，多元醇混浊对由这样的多元醇制备的聚合物的影响难以定量，但MDI预聚物中的MDI晶体可沉积，因此人工产生一种具有NCO含量的预聚物，它随时间、温度和储槽的搅动而变化。

本发明的目的是提供具有改进脱模和湿强度的聚氨基甲酸酯高弹体。

本发明第二个目的是提供保持工业化可行的加工参数的同时具有低水吸附的聚氨基甲酸酯高弹体。

本发明第三个目的是提供不混浊的、聚氧乙烯封端的、超一低不饱和度的聚氧丙烯多元醇。

本发明第四个目的是提供4, 4'-MDI与超一低不饱和度聚氧丙烯/聚氧乙烯多元醇的无沉淀预聚物。

现已意外地发现具有短脱模时间和改进的湿强度的聚氨基甲

酸酯高弹体能使用内氧化乙烯部分占 1 - 约 20 重量% 的超 - 低不饱和度的聚氧丙烯多元醇制备。如此制备的高弹体意外地显示低的水吸附性。还意外地发现通过使用具有结合超 - 低不饱和度的多模态分子量分布的多元醇混合物, 进一步改进湿强度和脱模是可能的, 还发现这些多元醇可用于制备不混浊的聚氧乙烯封端的多元醇和基于它们的无沉淀的 4, 4' - MDI 预聚物。

详细地说, 本发明提供一种聚氨基甲酸酯高弹体, 该高弹体在 23 °C 时显示低于 10 重量% 的水吸附率, 所述高弹体是下列反应产物:

a) 指数为 70 - 130 的二 - 或聚异氰酸酯;

b) 具有平均当量为 1000 Da - 8000 Da、平均不饱和度低于 0.010 meq/g 和含有至少一种含 1 - 20 重量% 内无规氧化乙烯部分和公称官能度为 2 或 3 的聚氧丙烯多元醇成分; 和

c) 具有分子量低于约 300 Da 的脂族二醇或低聚聚氧亚烷基二醇增链剂。

优选的高弹体可包括聚氧丙烯多元醇, 该多元醇包含具有当量为 1000 Da - 8000 Da、不饱和度为 0.007 meq/g 或更低和以聚氧丙烯二醇或三醇重量计的 5 - 12 重量% 的内氧化乙烯含量的聚氧丙烯二醇或三醇。

图 1 是一系列由具有含 0 重量% - 40 重量% 内氧化乙烯部分的超 - 低不饱和度 ($< 0.007 \text{ meq/g}$) 聚氧丙烯多元醇制备的高弹体在 0 °C、23 °C 和 50 °C 时的水吸附量条状图。

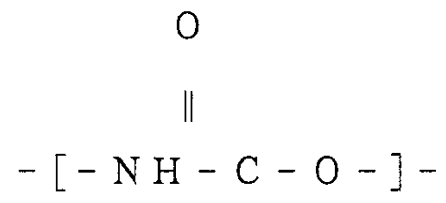
图 2 是由时间对两种超 - 低不饱和度 4000 Da 多元醇: 单分散聚氧丙烯均聚物二醇和单分散含 10 重量% 内氧化乙烯部分的聚氧丙烯二醇制备的聚氨基甲酸酯高弹体构成的回弹性曲线

图；和

图3是由时间对图2相同高弹体构成的硬度曲线图。

本发明的聚氨基甲酸酯高弹体，采用二醇作为增链剂，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制备的。尽管制备聚氨基甲酸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众所周知的，作为基本的参考文献已引入下列内容。

术语“聚氨基甲酸酯”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



键。这种键是通过有机异氰酸酯基团 $\text{R} - [- \text{NCO}]$ 和有机羟基 $[\text{HO} -] - \text{R}$ 的加成反应形成的。为了生成聚合物，有机的异氰酸酯和含羟基的化合物至少必须是双功能的。然而，用现代的观点理解，术语“聚氨基甲酸酯”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外含少量的脲基甲酸酯、缩二脲、碳化二亚胺、咪唑啉基、异氰脲酸酯 (i s o c y a - n u r a t e)、u r e t i d i n e d i o n e、脲键的聚合物。能产生这类键的异氰酸酯反应在 *POLYURETHANE HANDBOOK*, Gunter Oertel 编辑, H a n s e r 出版, 慕尼黑, © 1 9 8 5, 第二章, 7 - 4 1 页; 和 *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, 第四章, 129-217页。大多数常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。

在制备聚氨基甲酸酯中, 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 $\text{-NCO/活泼氢比例} \times 100$ 。尽管可以使用前述特别大的范围, 但是大多数的聚氨基甲酸酯方法具有的指数从70到约120或130, 比较好为95-约110, 最好的是100-105。在聚氨基甲酸酯还含有相当量异氰酸酯基团的情况下, 使用的指数大于200, 优选大于300, 同时除通用的聚氨基甲酸酯催化剂外还配合三聚作用的催化剂。在计算所存在的活泼氢数量时, 通常把含有所有活泼氢的化合物, 除了非溶解性的固体外都计在其内。因此, 总的可包括多元醇、增链剂、功能增塑剂等。

用于制备聚氨基甲酸酯的含羟基化合物(多元醇)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页中作了描述。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US 3, 652, 639的第2和3栏中；US 4, 421, 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、1,3-丙二胺、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 -甲基葡萄糖苷；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，烯化氧加到引发剂分子上可同时也可相继发生，产生嵌段、无规、和嵌段一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在POLYURETHANE HANDBOOK ND POLYURETHANES: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY以及许多专利中作了描述；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甲酸酯反应物。这类

聚酯在现有技术中是众所周知的，且可简单地通过聚羧酸或其衍生物，例如它的酸性氯化物或酸酐，与多元酸聚合而制备。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。许多的多元醇是合适的，例如各种脂肪族二元醇、三羟甲基丙烷和三羟甲基乙烷、 α -甲基葡萄糖苷、和山梨醇、还有合适的是低分子量聚氧亚烷基乙二醇，如聚氧亚乙基二醇、聚氧亚丙基二醇、以及嵌段和位阻聚氧亚乙基-聚氧亚丙基二醇。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在 POLYURETHANE HANDBOOK 和 POLYURETHANES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY 中给出。

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，U S 3, 652, 639 的 1-5 栏和实施例中；U S 3, 823, 201 的 1-6 栏和实施例中；特别是在 U S 4, 690, 956 的 2-8 栏和实施例中；以及 U S 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 U S 4, 293, 470；4, 296, 213；和 4, 374, 209 所述，在多元醇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所述的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 $20\ \mu\text{m}$ ，优选低于 $10\ \mu\text{m}$ 而制备。

许多异氰酸酯在制备氨基甲酸乙酯中是有用的。这种异氰酸酯的实例在本文引证作为参考的US 4, 690, 956的8和9栏中，以及在POLYURETHANES: CHEMISTRY AND TECHNOLOGY, 第II章, § II, 17-31页中可找到。改性的异氰酸酯如那些含氨基甲酸乙酯、缩二脲、脲、脲基甲酸酯、uretonimine、碳化二亚胺或异氰酸酯键的改性异氰酸酯也是有用的。

增链剂在制备聚氨基甲酸酯中也是有用的。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。常用的脂族二醇增链剂包括1, 2-亚乙基二醇、丙二醇、1, 4-丁二醇和1, 6-己二醇等。

通常在聚氨基甲酸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。

聚氨基甲酸酯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基甲酸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。实例是氯化甲烷、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产生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，完全喷水发泡体系尚未证明是成功的，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。聚氨酯甲酸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，在高温下能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。

聚氨酯甲酸酯微孔高弹体一般需要表面活性剂以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 W a c k e r C

h e m i e, 联合碳化物公司, 和D o w - C o r n i n g公司。

制备聚氨基甲酸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 VIII 章, § § III 和 IV, 7-116 页和第 VIII 章, § § III 和 IV, 201-238 页中作了描述。

现已描述聚氨基甲酸酯原料, 一般含无规、内氧化乙烯部分的聚氧丙烯多元醇具有的不饱和度低于 0.015 meq/g , 优选低于 0.010 meq/g , 最好为 $0.001 - 0.007 \text{ meq/g}$ 。优选使用双金属氰化物络合物催化剂制备多元醇。使用碱金属或碱土金属氢氧化物或醇盐的传统碱催化剂不能产生具有这样低的不饱和度的多元醇。合适的双金属氰化物·甘醇二甲醚催化剂公开在 U. S. 5, 158, 922 中, 已列入本文参考文献中。

然而, 优选使用如共同未决的 U. S. 申请顺序号 08/156, 534 中所述的 DMC·TBA 催化剂。合适的催化剂实例如下文所述。使用优选的催化剂与 DMC·甘醇二甲醚和其它催化剂相比具有明显的改进。不仅是不饱和度降低到了难以置信的低值, 而且, 尽管具有可测的不饱和度, 但凝胶渗透色谱分析结果显示不可检测的较低分子量成分。超-低不饱和度多元醇确实是单分散的而且不同于用同样方法由相同的 DMC·甘醇二甲醚催化的多元醇, 这种多元醇含有 $5 - 10 \text{ mol} \%$ 的较低分子量成分, 也许是单醇。

通常聚合是由“起动”分子进行的, 经常是由比较低的分子量, 即 $200 - 700 \text{ Da}$ 的聚氧丙烯多元醇进行的。这些起动多元醇由传统的碱催化环氧丙烷聚合作用制备的, 如在较低分子

量一样产生的不饱和度比较低，并且按聚合的结果进行稀释。较低分子量范围内的起动多元醇是优选的。

将双金属氧化物催化剂加到起动多元醇中后，使环氧丙烷加压至约 4 p s i g (0 . 2 7 巴)。压力迅速下降表明双金属氧化物催化剂特征性的所谓“诱导期”已结束，可在高压如约 4 0 p s i g (2 . 7 2 巴)下安全地加入另外的烯化氧。所加的烯化氧开始时为环氧丙烷，或按要求重量比率的环氧丙烷和环氧乙烷。重要的是环氧乙烷与环氧丙烷是在环氧乙烷将无规共聚到与用传统碱催化剂相同的程度条件下一起加入的。所产生的聚氧丙烯/聚氧乙烯多元醇在共聚过程中所生成的部分聚合物具有无规的氧化乙烯分布。无规共聚的环氧乙烷量以多元醇的重量计约 1 - 约 2 0 重量%。如果环氧乙烷含量大于约 2 0 重量%，那么高弹体将呈现相当大的水吸附量。最好在本发明聚氧丙烯多元醇中含有 1 - 约 1 5 %，较好的为 5 - 约 1 2 % 的内氧化乙烯部分。

若需要的话，含有本发明无规内氧化乙烯部分的聚氧丙烯多元醇可用环氧乙烷封端以提供足量的伯羟基。当由双金属氧化物催化剂制备的聚氧丙烯均聚物用环氧乙烷封端时，所得到的封端多元醇在储存时会迅速出现混浊，例如在 3 - 1 4 天内。意外地发现氧化乙烯封端的含内氧化乙烯部分的聚氧丙烯共聚物即使长期储存后也不会出现混浊。内氧化乙烯的含量必须是产生无混浊特征有效的量。现已发现该量取决于最终多元醇中氧化乙烯封端的重量%，对 1 4 % 氧化乙烯封端的多元醇而言，用 2 . 5 重量%的内氧化乙烯部分就足够，而对于用 1 8 % 氧化乙烯封端的多元醇来说，需要大量的约 6 - 8 % 或更多。能有效产生无混浊多元醇的内氧化乙烯部分的量，可通过制备一系列具有各种内氧化乙烯含量的无规、内聚氧丙烯/聚氧乙烯共聚物，并用要求量的环氧乙烷

封端，则可迅速地进行测定。然后使产物在室温下储存约20天。内氧化乙烯部分的最低有效量是多元醇在具有较低内氧化乙烯含量下能保持透明的量。

在制备聚氨酯甲酸酯高弹体中，已意外地发现使用含约20重量%的内氧化乙烯部分的聚氧丙烯多元醇，与相同分子量的聚氧丙烯均聚物相比可改进湿强度。硬度和回弹性（最高值）一般也能较迅速地提高。这些效果是意外的，原因在于内氧化乙烯部分不能为预期的氧化乙烯封端的多元醇提供相当大量的伯羟基终止。期望后者反应更快。

能过使用不同的平均分子量的多元醇的多模态混合物可以达到脱模和湿强度方面的进一步改进。用双金属氰化物催化剂，尤其是DMC·TBA，制备的多元醇具有狭窄的分子量分布。聚合物或聚合物混合物的多分散性用 M_w/M_n 比值来定义， M_w 是重均分子量，而 M_n 是数均分子量。重均分子量定义为 $M_w = \sum_i \omega_i M_i$ ，其中 M_i 是第 i 个分子量，而 ω_i 是第 i 个成分分子量总数的重量分数。数均分子量定义为 $M_n = \sum_i n_i M_i$ ，其中 M_i 的定义如上，而 n_i 是第 i 个成分分子量总数的数量分数。从理论上对理想的单分散聚合物来说，所有聚合的物质仅有单一的分子量， $M_w = M_n$ ，而且多分散性 $M_w/M_n = 1$ 。实际上，真正的单分散性从未达到过。而且在本申请中，按单分散描述的聚合物具有低于2的多分散性，经常为1.20或更低。本文报道的分子量是数均分子量。

用于本发明的术语“多分散”表示在每一单独分布基本上是单分散的情况下，分子量分布是二-或三模态等。这样的多分散混合物最好的制备方法是在适合制备超-低不饱和度多元醇的催化剂存在下，混合两种或更多种基本上是单分散多元醇，或引入

第二份相同或不同引发剂分子到聚合反应中，但在更迟的时间。

可把超-低不饱和度的多元醇描述成真正的单分散，因为它们含有但比较狭窄的单模态分子量分布。多分散性， M_w/M_n 经常低于例如1.10。通过混合两种或更多种不同分子量的聚氧丙烯多元醇，各含1-约20重量%内氧化乙烯部分，且实质上是单分散的，以不饱和度低于0.010 meq/g多元醇为特征，或通过混合一种含1-20%内氧化乙烯部分的这种聚氧丙烯多元醇与具有不饱和度低于0.010 meq/g的聚氧丙烯均聚物，由这种能改进脱模时间和湿强度的混合物可以制备聚氨酯高弹体。多元醇混合物的多分散性优选为1.4或更高。多分散性大于2.0也是适用的。

两种多元醇混合物的多分散性可用下列方程式进行计算：

$$M_w \text{ 混合物} = M_{w1} \alpha_1 + M_{w2} \alpha_2,$$

$$M_n \text{ 混合物} = M_{n1} M_{n2} / (M_{n1} \alpha_2 + M_{n2} \alpha_1),$$

$$\text{多分散性混合物} = M_w \text{ 混合物} / M_n \text{ 混合物},$$

式中 M_{w1} 和 M_{w2} 是重均分子量， M_{n1} 和 M_{n2} 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。

用于制备本发明高弹体的异氰酸酯，一般来说，可为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 或这种仅含最少量的 2, 4' - 和 2, 2' - 异构体的异构体, 后一种对特定产物的物理性质往往有不良影响。

基于 TDI 和 MDI 的改性异氰酸酯也是有用的, 而且有许多可从市场上买到。为了提高 MDI 的储存稳定性, 例如, 使少量的, 一般低于 1 摩尔脂族乙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 的脲改性的异氰酸酯。二异氰酸酯和改性的二异氰酸酯的混合物同样可以使用。还适用的是脂族的和脂环族的异氰酸酯如 1, 6 - 己烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、2, 4 - 和 2, 6 - 甲基环己基二异氰酸酯、和 4, 4' - 二环己基甲烷二异氰酸酯及其异构体, 1, 4 - 双(2 - (2 - 异氰酸根合)丙基)苯, 以及这些和其它异氰酸酯的混合物。

通常, 调整总配方的异氰酸酯指数在 70 - 130 之间, 优选 90 - 110, 最好约 100、100 - 105 的指数是特别合适的, 一般指数较低会产生抗张强度和其它物理性质较低的较软产品, 而一般指数较高的会产生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的较硬高弹体。使用的异氰酸酯指数明显高于 130, 例如为 200 - 300 一般需要加三聚催化剂, 而结果形成一种交联的、聚异氰酸酯键可观的拉伸差的高弹体。

用于本发明高弹体的增链剂优选具有高达约 500 Da,

优选低于 300 Da 分子量的脂族二元醇和聚氧亚烷基二元醇。芳族二羟基化合物如氢醌、氢醌双(2-羟己基)醚(HQE)、双酚A、以及4,4'-二羟基二苯基也同样可以使用。增链剂可为单一增链剂, 或为混合物。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、新戊二醇、1,4-二羟环己烷、1,4-环己烷二甲醇等。最好的是1,2-亚乙基二醇和特别好的是1,4-丁二醇和1,6-己二醇。

胺增链剂也可使用, 但最好以最少量。所产生的高弹体以聚氨基甲酸酯高弹体为其特征而不是在现有技术中已获得明显地位的聚氨基甲酸酯/脲高弹体。实例是乙二胺和1,6-己二胺, 和二亚乙基三胺, 均在脂族胺增链剂范围内。合适的而且优选的芳族二胺增链剂是各种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, 而优选缓慢反应的芳族二胺如4,4'-亚甲基双(2-氯代苯胺)(MOCA)和空间位阻的烷基取代的甲苯二胺和亚甲基二亚苯基二胺。

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, 其中多元醇的内氧化乙烯部分为1-低于20重量%。对于多元醇混合物来说, 所测不饱和度(ASTM检验法D-2849-69)最好低于0.010 meq/g。此外, 单个多元醇, 不管其总混合物的不饱和度如何, 单个不饱和度必须低于0.015 meq/g。优选的是多元醇混合物, 它的总不饱和度低于0.007 meq/g, 且单个多元醇的不饱和度均不大于0.010 meq/g。最好使用混合物形式的单个多元醇, 各多元醇的不饱和度测量值均低于约0.007 meq/g。

因此，为了使总不饱和度低于 0.010 meq/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，该多元醇含有 1 至低于 20 重量% 的内氧化乙烯部分，多元醇制备是在能产生如此低的不饱和度的催化剂存在下，例如实质上是无定形双金属氰化物·TBA 催化剂，如共同未决的 U.S 申请顺序号 08/156,534 公开制备的催化剂，本文将引证作为参考，使环氧丙烷和环氧乙烷的混合物在合适官能度的引发剂分子上进行聚合。催化剂制备的实例在本文实施例 1 中给出，多元醇制备的实例在实施例 2 中给出。值得注意的是超-低不饱和度多元醇通常是单分散的，即检测不出低分子量的成分。

含内氧化乙烯部分的聚氧丙烯多元醇还可含有别的由 C_{3-4} 烯化氧如氧杂环丁烷、1,2-环氧丁烷、和 2,3-环氧丁烷衍生的其它氧化烯部分，以及少量的高级烯化氧。但是，优选占优势的 C_{3-4} 烯化氧是环氧丙烷，最好所有都是环氧丙烷。本文所用的术语“聚氧丙烯”意指一种聚合物，它的非-氧化乙烯部分是占优势的环氧丙烷产生的。

无规、内氧化乙烯部分是经环氧乙烷和环氧丙烷（选择性与其它任何其它的烯化氧相结合）共聚而引入的，共聚时存在适合制备超-低不饱和度聚氧亚烷基多元醇的催化剂，优选的是双金属氰化物催化剂，最好是如共同未决的 U.S 申请顺序号 08/156534 公开的 DMC·TBA 催化剂。内氧化乙烯部分的量应当在 1 重量% - 低于 20 重量%，优选为 3 重量% - 15 重量%，较好为 5 重量% - 12 重量%，最好为 5 重量% - 10 重量%。

使用在前面已提到的 U.S 申请顺序号 08/156534 中公开的催化剂是特别好的，因为其不饱和度从未有过的低，其数量级可能在 $0.003 - 0.005 \text{ meq/g}$ 。况且，尽管可测不

饱和度，但用这种催化剂制备的多元醇凝胶渗透色谱意外地表明测不出较低分子量物质，即多元醇基本上是单分散的，其多分散性低于1.20，通常约为1.06。

含低于20重量%无规内氧化乙烯部分的无混浊的聚氧乙烯封端的聚氧丙烯多元醇，一般不能通过终止环氧丙烷加入和连续环氧乙烷加入来进行制备，在这种条件下，环氧乙烷聚合不是不变的，其原因尚不清楚。试图以这样的聚合获得的多元醇，倾向是混合物，该混合物含有大量含内氧化乙烯部分的未封端聚氧丙烯多元醇和大量的高含量氧化乙烯封端的多元醇。因此，聚氧乙烯封端的多元醇必须通过在另外的催化剂，例如传统的碱金属氢氧化物或醇盐催化剂存在下，聚合环氧乙烷得到的封端而制备。例如，在制备骨架聚合物后往反应混合物中加约0.1 - 约2.0重量%优选0.1 - 0.5重量%的甲醇钠或钾盐。在加碱性催化剂之前不必去除DMC催化剂。在常规条件下，加完环氧乙烷后，在真空下汽提混合物以除去水和/或甲醇或链烷醇。制备多元醇的其它方法也是适用的，先决条件是能获得超-低不饱和度和其它必要的性能。

用于本发明的多分散多元醇混合物最好的制备方法是通过混合各具有低多分散性但不同分子量的两种或多种超-低不饱和度多元醇，以形成具有多分散性大于1.4的多分散多元醇混合物。这种混合物的凝胶渗透色谱表明二或三模态等的分子量分布，因为各原始多元醇表示较窄的峰。多元醇混合物可含两种或多种含有内氧化乙烯部分的聚氧丙烯多元醇，基本上均聚的聚氧丙烯多元醇和一种或多种含内氧化乙烯部分的聚氧丙烯多元醇；基本上均聚的聚氧丙烯多元醇和含内氧化乙烯部分的一种或多种无混浊的聚氧乙烯封端的聚氧丙烯多元醇；或其它合适的混合物。

最好用预聚物法制备高弹性，然而，一步法也同样适用。在预聚物法中，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% NCO 的异氰酸酯终止的预聚物。预聚物的制备可进行催化，优选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。若需要的话，可使预聚物多元醇成分随着羟基-功能多元醇而不是聚氧亚烷基多元醇增加，例如聚酯多元醇、聚己内酯多元醇、聚四亚甲基醚二元醇等。

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，如果需要热塑的聚氨酯甲酸酯的话，则可使反应物挤压再造粒或放在运动带上随后造粒。

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元醇。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、以及聚氧亚烷基二元醇如聚氧乙烯二醇、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 300 Da。优选的是 1, 2 - 亚乙基二醇、二甘醇、1, 6 - 己二醇和 1, 4 - 丁二醇，后者特别好。

本发明高弹体特别适用于微孔状高弹体，例如适用于鞋的鞋

底爽层的高弹体。这种高弹体的配方含少量的反应性或挥发性的发泡剂，前者优选。例如，典型的配方将含有约0.1 - 约1.0重量%，优选约0.2 - 约0.4重量%的水，其密度低于 0.8 g/cm^3 ，优选为 $0.15 - 0.5 \text{ g/cm}^3$ ，最好约 $0.2 - 0.4 \text{ g/cm}^3$ 。异氰酸酯终止的预聚物一般被用于这种配方中，与用于形成非多孔的高弹体的预聚物相比一般具有较高的NCO含量。异氰酸酯基团含量为8 - 25重量%，比较好为10 - 22重量%，最好为13 - 15重量%是合适的。该配方一般经交联和二醇增容，交联的实现是通过使用除乙二醇增链剂外的三或更多功能的、低不饱和度的B-侧(B-side)多元醇，还可任选使用低分子量交联剂如二乙醇胺(DEOA)。用另一种方法，可由三或更高功能的低饱和度多元醇或二和更高功能的低饱和度多元醇的混合物制备异氰酸酯终止的预聚物。以大量用于该配方中的多元醇，不管掺入预聚物还是以B-侧形式，都应使不饱和度为 0.015 meq/g 或更低，优选 0.010 meq/g 或更低，所有多元醇成分的总平均不饱和度也应低于 0.010 meq/g 。

现已概括地描述了本发明，通过参阅某些具体实施例可达到进一步的理解，本文提供的实施例仅为了说明并不想用来加以限制，除另有规定外。

实施例1：催化剂的制备

用叔-丁醇作络合剂通过均化作用制备六氟合钴酸锌催化剂

用共同未决US申请顺序号08/156,534中公开的方法制备双金属氟化物·TBA催化剂。

将六氟合钴酸钾(8.0g)加到盛在烧杯中的去离子水(1

50 ml) 中, 再用均化器使混合物混合直到固体溶解。在第二个烧杯中, 使氯化锌 (20 g) 溶解在去离子水 (30 ml) 中。使氯化锌水液溶与钴盐溶液合并用均化器直接混合两种溶液。在合并溶液之后马上就把叔-丁醇 (100 ml) 和去离子水 (100 ml) 的混合物缓慢加到六氟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, 然后与 250 ml 70/30 (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 250 ml 叔丁醇均化 10 分钟。通过离心分离出催化剂, 于 50 °C 和 30 英寸 (Hg) 的真空烘箱中干燥至恒重。

实施例 2:

用无规内环氧乙烷制备聚氧丙烯三醇

往高压不锈钢高压釜中装入 7.6 磅 (3.45 kg) LHT-240, 公称 700 Da 分子量的丙三醇引发的聚氧丙烯化的三醇和按实施例 1 制备的足量催化剂以使多元醇产物中达到 100 ppm 的催化剂。混合物经搅拌后在真空下加热至 105 °C 以除去三醇起动物 (starter) 中的痕量水, 加入起始原料环氧丙烷和环氧乙烷 (90: 10) 的混合物, 小心地监测反应器的压力。加速压降表明催化剂已变成活性的。在大约 6.5 小时内加入另外的环氧丙烷/环氧乙烷直到总量约为 57.5 磅 (26.1 kg)。反应器于 117 °C 的真空下用氮汽提, 然后经筒形过滤器排放产品以去除剩余的催化剂。所得到的多元醇是含 10 重量% 内氧化乙烯部分的约 6000 Da 的三醇, 其不饱和度约为 0.004 meq/g。

比较实施例 3:

用 14% 聚氧乙烯封端、无内氧化乙烯部分制备 6000 Da 的三醇

往实施例 2 的不锈钢高压釜中加 7.6 磅 (3.45 kg) LHT-240 和足够的实施例 1 的催化剂使多元醇产物中催化剂为 100 ppm。如前所述使反应器在 105°C 的真空下搅拌, 加入环氧丙烷的起始原料并注意压力。在催化剂已活化后, 在 5.5 小时内加完总量为 48.3 磅 (21.9 kg) 的环氧丙烷。往如此获得的聚氧丙烯均聚物三醇中加 332 g 25 重量% 甲醇钠的甲醇溶液和 2.8 磅己烷。在 4 psia (0.27 巴) 和 117°C 下汽提 1 小时, 然后在完全真空下汽提 3 小时, 以除去所含的己烷、甲醇和任何水。汽提之后, 在 117°C 下在 1.5 小时内加入 9.1 磅 (4.1 kg) 环氧乙烷。通过用酸式硅酸镁处理再过滤而去除剩余的催化剂。所得到的产物是具有 14 重量% 聚氧乙烯封端的约 6000 Da 聚氧丙烯三醇, 没有内氧化乙烯部分, 且饱和度约为 0.006 meq/g。该多元醇产物在室温下短期储存后会出现混浊。

实施例 4

按实施例 3 的方法, 只是起始的烷氧基化作用是在 105°C 下, 6.5 小时内, 使用 48.3 磅 (21.9 kg) 的环氧丙烷/环氧乙烷混合物 (93:7)。在制备含无规氧化乙烯部分的聚氧丙烯三醇骨架后加入 332 g 25 重量% 甲醇钠的甲醇溶液并按实施例 3 汽提高压釜。然后, 于 117°C 下, 在 1.5 小时内加完 9.1 磅 (4.1 kg) 的环氧乙烷。如前所述用酸式硅酸镁处理再过滤除去催化剂。产物是含有 14 重量% 聚氧乙烯封端的 5%

无规内氧化乙烯部分的聚氧丙烯三醇，其不饱和度约为 0.003 meq/g。该产物即使储存 60 天以上也不混浊。

实施例 5 - 8

以类似于实施例 3 和 4 所述的方法，制备一系列聚氧丙烯、聚氧乙烯封端的二醇和三醇，具有和没有内氧化乙烯部分。在室温下使多元醇储存持续很长时期并周期性地检验以测定混浊的形成。结果列于表 1 中。实施例 5、3 和 8 是对比例。

表 1

实施例	Mol. Wt. D. a.	官能度	EO 封端 wt. %	无规 EO wt. %	外观	制造后 的天数
5	4000	二醇	14	0	混浊	--
3	6000	三醇	14	0	混浊	--
6	6000	三醇	14	2.5	透明	23
4	6000	三醇	14	5	透明	60+
7	6000	三醇	6	8	透明	60+
8	6000	三醇	18	5	混浊	--

制造后 3-14 天实施例 5、3 和 8 出现混浊

表1表明少到2.5%的内氧化乙烯部分就足够使14%的聚氧乙烯封端的聚氧丙烯多元醇不混浊，而无内氧化乙烯部分的类似多元醇迅速出现混浊。表1还表明聚氧乙烯封端程度增高需要添加无规、内氧化乙烯部分以使多元醇不混浊。实施例8，具有18%聚氧乙烯封端，由于5重量%的内氧化乙烯部分不会做到不混浊。在这种情况下需要更高量的内氧化乙烯以生成不混浊的多元醇。

实施例9 - 14

按实施例2方法制备一系列含0、5、10、20、30和40重量%的内无规氧化乙烯部分的4000Da分子量的聚氧丙烯二醇。使二醇与4,4'-亚甲基二亚苯基二异氰酸酯反应以制备异氰酸酯终止的预聚物，它含有6重量%的NCO，再用1,4-丁二醇增容以制备聚氨基甲酸酯高弹体。用二月桂酸二丁基锡作聚氨基甲酸酯的催化剂；为了使脱模时间和湿强度能进行适当地对比，调节催化剂的量以得到相似的适用期。正如与此同一日期申请的我们的共同未决申请中所公开的，聚氧丙烯均聚物二醇的混合物具有意外低的不饱和度并发现对脱模时间和湿强度有有利影响，为了比较也包括在内。结果列于表2中。表2的第1栏和最后两栏所列实施例是对比例。

表 2

多元醇类型	4000 Da 0%int. EO	4000 Da 5%int. EO	4000 Da 10% int. EO	8000 Da 2000 Da 0% int. EO	8000 Da 1000 Da 0% int. EO
分散性	单分散	单分散	单分散	多分散	多分散
多元醇不饱 和度 meq/g	0.005	0.005	0.0038	0.005	0.005
工艺特性					
适用期, 秒	124	119	129	131	116
脱模时间, 分	22	25	25	29	25
脱模时湿强度	差	一般	良	良	良
物理性能					
硬度, 肖氏 A	71	68	70	71	68
回弹性	68	67	68	66	64
拉伸率	903	842	948	890	867
抗张强度 psi	2960	3233	3553	2764	2625
100% 模量 psi	472	444	448	486	466
300% 模量 psi	896	892	847	873	880

如由该表所见，含 5 重量% 和 10 重量% 的内无规氧化乙烯部分的聚氧丙烯二醇的脱模时间是相似的，而在某些情况下优于由单分散聚氧丙烯均聚物二醇和多分散聚氧丙烯均聚物二醇制备的高弹体。然而，膜模时的湿强度改进得超过单分散、不饱和度的聚氧丙烯均聚物，而含无规氧化乙烯高弹体的抗张强度明显高于由单分散或多分散聚氧丙烯均聚物二醇制备的高弹体。此外，对于由含 5 和 10 重量% 的内氧化乙烯部分的聚氧丙烯多元醇制备的高弹体 60 分钟后湿强度是极好的，而由 4000 Da 单分散均聚氧丙烯多元醇制备的高弹体湿强度是一般的。

本发明的聚氧丙烯多元醇，具有高达约 20 重量% 的内氧化乙烯部分和超-低不饱和度，它显示工业上有效的脱模时间和良好的湿强度，并提供具有优良物理性能的高弹体，已证明加工是良好的。然而，如前公开，许多高弹体要求在潮湿环境中保持其物理性能。我们已发现由具有高达约 20 重量% 的无规氧化乙烯部分的低饱和度聚氧丙烯多元醇制备的聚氨酯甲酸酯高弹体意外显示很低的室温水吸附率，且由含低于 20 重量% 的无规内氧化乙烯含量，优选 5 - 15 重量% 的多元醇制备的高弹体，呈现的水吸附率低于 10 重量%，即使在 0 °C 下，一般低于 5 重量%，而用 20 重量% 或更多的内氧化乙烯部分以及氧化乙烯封端的聚氧丙烯多元醇制备的高弹体在这些条件下显示的吸附率大于 100 重量%。由含不同量无规内氧化乙烯部分的多元醇制备的高弹体在 0 °C、23 °C 和 50 °C 时的水吸附率如图 1 所示。

如图 1 所示，对于高弹体来说，就水吸附率希望问题限制在较高温度，即室温或更高些时，在多元醇中高达 20 重量% 的内氧化乙烯部分适用于制备高弹体。但是，当需要最小的低温水吸附率时，例如在 0 °C 时的低吸附率，内氧化乙烯部分的量优选低

于 1.5 重量%，较好为 5 - 10 重量% 的范围内。在这些条件下 0℃ 水吸附率低于 5%（按重量），几乎与用聚氧丙烯均聚物多元醇和 P T M E G 多元醇所获得的相同，但没有前者的加工问题或后者成本高问题。

表 3 列出高弹体实际重量% 的水吸附率，与由不饱和度为 0.009 meq/g 4000 Da、20 重量% 的聚氧乙烯封端的聚氧丙烯二醇（实施例 A）制备的对比高弹体一起。

表 3

作为温度 A 函数的重量%水吸附率 (6% MDI 预聚物/BDO 固化)

实施例	氧化乙烯 %	水浸没		
		温度		
		50℃	23℃	0℃
9	0	2.1	2.1	2.2
10	5	2.0	2.1	2.5
11	10	2.3	2.5	4.7
12	20	2.3	3.9	110.4
13	30	3.5	23.1	129.5
14	40	10.4	116.0	189.0
C	20%封端的	5.1	14.2	76.4

与聚氧丙烯均聚物多元醇相比，含内氧化乙烯部分的本发明多元醇其硬度和回弹性最高值随时间明显提高。图2表示由4000 Da分子量聚氧丙烯均聚物二醇（无内EO）（曲线A）和含10重量%的无规氧化乙烯部分的4000 Da单分散聚氧丙烯二醇（曲线B）制备的高弹体回弹性最高值。为了测量回弹性最高值，由前述多元醇制备一系列的相同高弹体并在100℃下烘箱固化。在各种时间间隔取出高弹体测量其回弹性。由此可见，即使含10重量%的内氧化乙烯部分的聚氧丙烯二醇也是单分散的，回弹体最高值明显高于由单分散的、超-低不饱和度的聚氧丙烯二醇所获得的值。此外，由含内氧化乙烯部分的二醇制备的高弹体物理性能远优于另外两个实施例中的任一种。相同高弹体的硬度最高值如图3所示。

尽管已详细地描述了进行本发明的最佳方式，但是与本发明相关的技术人员应认识到各种替代的设计和实施方案均能用于实施由下列权利要求所限定的本发明。

说明书附图

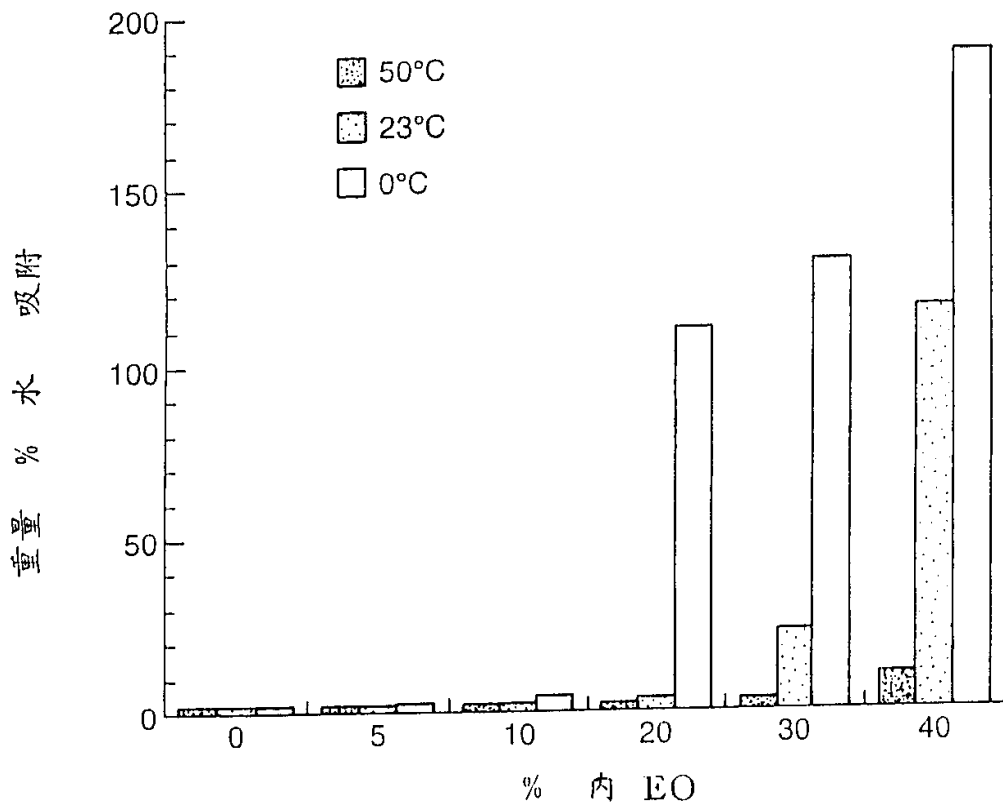


图 1

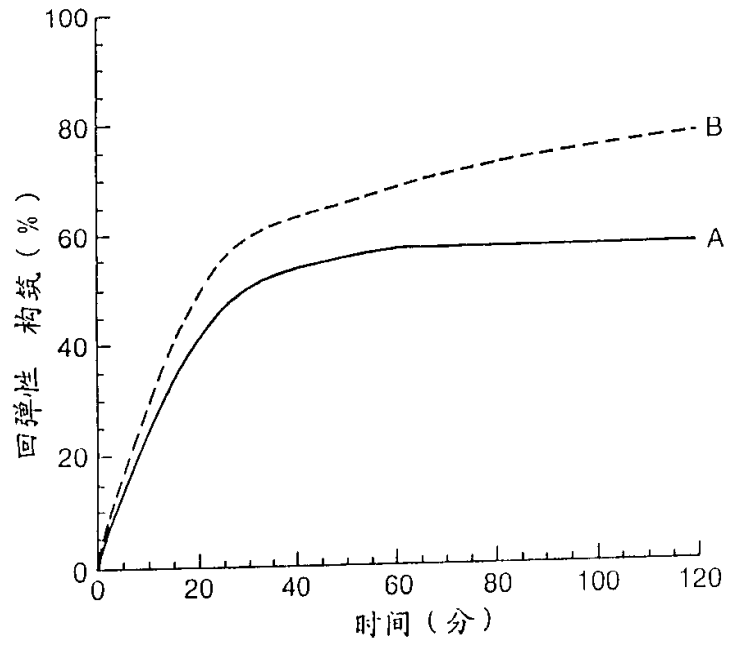


图 2

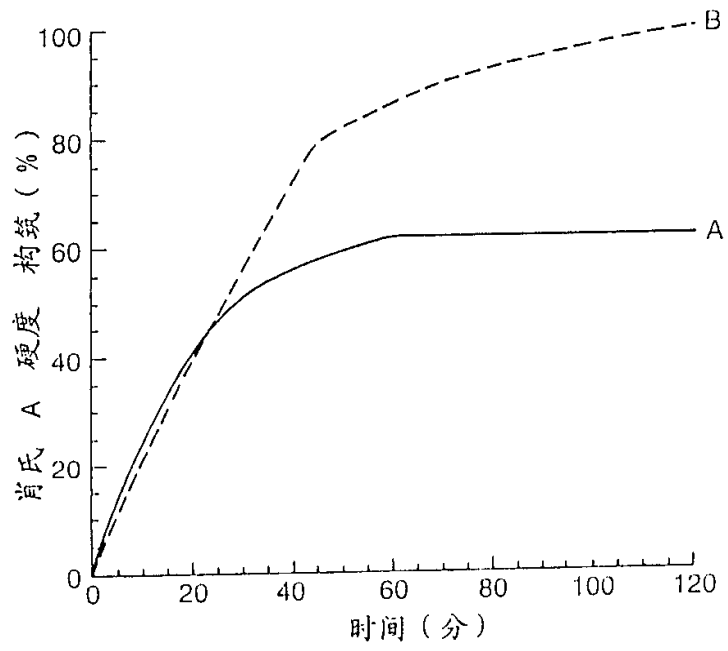


图 3