

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/66

C08G 18/48



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96199896.2

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1210324C

[22] 申请日 1996.11.14 [21] 申请号 96199896.2

[30] 优先权

[32] 1995.12.8 [33] EP [31] 95203405.6

[86] 国际申请 PCT/EP1996/005035 1996.11.14

[87] 国际公布 WO1997/021750 英 1997.6.19

[85] 进入国家阶段日期 1998.8.6

[71] 专利权人 亨茨曼 ICI 化学品有限公司

地址 美国德拉华州

[72] 发明人 G·J·布莱斯 A·J·哈密尔顿

J·W·勒恩斯拉

审查员 曹玉荣

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 8 页 附图 6 页

[54] 发明名称 聚氨酯弹性体

[57] 摘要

具有于 0.75 与 1.5 之间的于 20℃ 的储能模量 (E') 与于 120℃ 的储能模量 (E') 之比例、低于 0.1 的于 100℃ 的损耗角正切 ($\tan\delta$) 及超过 0.8 的损耗角正切的最高值的一种多异氰酸酯-基的弹性体, 损耗角正切是损耗模量 (E'') 与储能模量 (E') 之比例。

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

1. 一种具有于 20℃ 的储能模量 (E') 与于 120℃ 的储能模量 (E'') 的比例在 0.75 与 1.5 之间、低于 0.1 的于 100℃ 的损耗角正切 ($\tan \delta$) 及超过 0.8 的损耗角正切的最高值的多异氰酸酯-基的弹性体, 损耗角正切是损耗模量 (E'') 与储能模量 (E') 之比例, 储能模量和损耗模量按照 ISO/DIS 6721-5 的动态机械热分析测定, 其中该弹性体自包含一种多异氰酸酯成分、一种多元醇组合物、一种链增长剂的反应混合物制备, 该多异氰酸酯成分包含至少 85 重量%之二异氰酸 4,4'-二苯基甲烷酯或其一种变体、多元醇组合物包含至少一种包含氧亚乙基残基的聚氧亚烷基多元醇, 该多元醇组合物具有 2 至 4 的平均标称羟基官能度、500 至 7000 之平均羟基当量及于 50% 至 85 重量%之间的平均氧亚乙基含量, 及链增长剂具有至多 250 之平均羟基当量, 其中以异氰酸酯-反应性化合物的总重量为基准, 反应混合物包含少于 2 重量%的水。

2. 按照权利要求 1 的弹性体, 其中多异氰酸酯包含至少 90 重量%的二异氰酸 4,4'-二苯基甲烷酯。

3. 按照权利要求 2 的弹性体, 其中多异氰酸酯包含至少 95 重量%的二异氰酸 4,4'-二苯基甲烷酯。

4. 按照权利要求 1 的弹性体, 具有于 20℃ 的储能模量 (E') 与于 120℃ 的储能模量 (E'') 的比例在 0.8 与 1.2 之间。

5. 按照权利要求 1 的弹性体, 具有于 20℃ 的储能模量 (E') 与于 120℃ 的储能模量 (E'') 的比例在 0.85 与 1.1 之间。

6. 按照权利要求 1 的弹性体, 具有低于 0.05 的于 100℃ 的损耗角正切。

7. 按照权利要求 1 的弹性体, 具有低于 0.03 的于 100℃ 的损耗角正切。

8. 按照权利要求 1 的弹性体, 具有超过 1.0 的损耗角正切的最高值。

9. 按照权利要求 1 的弹性体, 其中损耗角正切的主要最高值于低于 0℃ 的温度下发生。

10. 按照权利要求 1 的弹性体, 其中损耗角正切的主要最高值于低于 -10℃ 的温度下发生。

11. 一种具有于 20℃ 的储能模量 (E') 与于 120℃ 的储能模量 (E'') 的比例在 0.75 与 1.5 之间、低于 0.1 的于 100℃ 的损耗角正切 ($\tan \delta$) 及超过 0.8 的损耗角正切的最高值的多异氰酸酯-基的弹性体的制备方法, 其中损耗角正切是损耗模量 (E'') 与储能模量 (E') 之比例, 储能模量和损耗模量按照 ISO/DIS 6721-5 的动态机械热分析测定, 该方法中该弹性体自包含一种多异氰酸酯成分、一种多元醇组合物、一种链增长剂的反应混合物制备, 该多异氰酸酯成分包含至少 85 重量%之二异氰酸 4,4'-二苯基甲烷酯或其一种变体、多元醇组合物包含至少一种包含氧亚乙基残基的聚氧亚烷基多元醇, 该多元醇组合物具有 2 至 4 的平均标称羟基官能度、500 至 7000 之平均羟基当量及于 50% 至 85 重量%之间的平均氧亚乙基含量, 及链增长剂具有至多 250 之平均羟基当量, 其中以异氰酸酯-反应性化合物的总重量为基准, 反应混合物包含少于 2 重量%的水。

12. 按照权利要求 11 的方法, 其中多元醇组合物包含至少一种聚(氧亚乙基-氧亚丙基)多元醇。

13. 按照权利要求 11 的方法, 其中多元醇组合物包含:
- a) 75 - 100 重量%的包含至少一种包含氧亚乙基残基的聚氧亚烷基多元醇之第一种多元醇成分, 该多元醇成分具有 2 至 4 的平均标称羟基官能度、1000 至 5000 的平均羟基当量及 60% 至 85 重量%的平均氧亚乙基含量, 及
 - b) 25% 至 0 重量%的另一种多元醇成分.
14. 按照权利要求 11 的方法, 其中多元醇组合物具有 2 至 3 的平均标称羟基官能度.
15. 按照权利要求 11 的方法, 其于 90 与 110 之间的异氰酸酯 - 指数下进行.

聚氨酯弹性体

5 技术领域

本发明是涉及新型的聚氨酯弹性体及用于其之制备的一种方法。

背景技术

10 聚氨酯弹性体是经由用高分子量多元醇(诸如聚酯多元醇或聚醚多元醇)、及低分子量多元醇或多胺(诸如乙二醇或丁二醇)与二异氰酸酯(诸如二异氰酸甲苯酯(TDI)、二异氰酸 1,5-萘酯(NDI)或二异氰酸 4,4'-二苯基甲烷酯(4,4'-MDI)反应而制造。

主要使用的高分子量聚醚多元醇是聚四氢呋喃或聚环氧丙烷。

15 自包含次要数量的环氧乙烷(EO)-基之聚醚多元醇的弹性体聚氨酯之制备亦是已知的,见例如欧洲专利-A-13487。

已使用包含高数量的 4,4'-MDI 及具有高 EO-含量的聚醚多元醇之配制物以制备挠性聚氨酯泡沫,见例如欧洲专利-A-547764、欧洲专利-A-547765 及欧洲专利-A-549120。

20 然而,已知的异氰酸酯-基的弹性体于广泛的温度范围内皆未显示令人满意的动态模量性质。

现已发现,于广泛的温度范围内显示半完美的弹性体性质的一种新颖的聚氨酯弹性体。

发明内容

25 因此,本发明是关于具有于 0.75 与 1.5 之间的于 20℃的储能模量(E')与于 120℃的储能模量(E')之比例、低于 0.1 的于 100℃的损耗角正切及超过 0.8 的损耗角正切的最高值的聚异氰酸酯-基的弹性体,损耗角正切是损耗模量(E'')与储能模量(E')之比例。

较优选地,损耗角正切的最高值是超过 1.0。

30 于 20℃的储能模量(E')与于 120℃的储能模量(E')之比例较优选

地为于 0.8 与 1.2 之间, 更优选地为于 0.85 与 1.1 之间。优选地具有低于 0.05 的于 100℃ 的损耗角正切。最优选地, 于 100℃ 的损耗角正切为低于 0.03。

5 损耗角正切的主要最高值较优选地于低于 0℃ 的温度发生, 最优选地为低于 -10℃。

储能及损耗模量是经由动态机械热分析〔按照 ISO/DIS 6721-5 测量的 DMTA (动态机械热分析)〕而测量。

10 此类新型的聚氨酯弹性体可以自包含具有高氧亚乙基含量的多元醇或包含聚酯多元醇及高浓度的具有高氧亚乙基含量的多元醇之多元醇掺合物、基本上纯净的 4,4'-MDI 或其一种衍生物、及一种低分子量链增长剂及任选的一种交联剂的配制剂而制造。

15 因此, 按照本发明, 亦提供从包含一种多异氰酸酯成分、一种多元醇组合物、一种链增长剂及任选的一种交联剂的一种反应混合物制备聚氨酯弹性体的一种方法, 其中多异氰酸酯成分包含至少 85% (重量) 的二异氰酸 4,4'-二苯基甲烷酯或其一种变体, 多元醇组合物包含至少一种包含氧亚乙基残基的聚氧亚烷基多元醇, 该 - 多元醇组合物具有 2 至 4 的平均标称羟基官能度、500 至 7000 的平均羟基当量及于 50% 与 85% (重量) 之间的平均氧亚乙基含量, 及链增长剂具有至多 250 的平均羟基当量。

20 附图说明

图 1-4 表示实例 1-4 的 DMTA-曲线。比较实例 1 及 2 的 DMTA-曲线示于图 5 及 6 中。

具体实施方式

25 于本发明中使用的多异氰酸酯成分可以是任何芳族或脂族多异氰酸酯, 诸如 TDI、NDI 或纯净的二异氰酸 4,4'-二苯基甲烷酯或该二异氰酸酯与一种或一种以上其他有机多异氰酸酯的混合物, 特别是其他的多异氰酸二苯基甲烷酯异构物, 例如, 任选连同 2,2'-异构物的 2,4'-异构物。多异氰酸酯成分也可以是自包含至少 85% (重量) 的二异氰酸 4,4'-二苯基甲烷酯的一种多异氰酸酯组合物衍生的一种 MDI 变体。MDI 变体于此

30

领域中是熟知的，并且，对于按照本发明之用途，特别地包括经由引进 uretonimine 和/或碳化二亚胺基进入该多异氰酸酯组合物中和/或经由与一种或一种以上多元醇反应而获得的液体产物。

- 5 作为多异氰酸酯成分，较优选的是包含至少 90%（重量）的二异氰酸 4,4'-二苯基甲烷酯的多异氰酸酯组合物。包含至少 95%（重量）的二异氰酸 4,4'-二苯基甲烷酯的多异氰酸酯组合物是最优选的。

多元醇组合物可以是由任选掺和其他多元醇（诸如聚酯多元醇）的一种或一种以上聚醚多元醇组成。

- 10 组合物可包含一种单一之聚氧亚烷基多元醇，其较优选地是具有需要的官能度、当量及氧亚乙基含量的一种聚（氧亚乙基-氧亚丙基）多元醇。此等多元醇于此领域中是已知的及可以采用习用之方法经由用一种引发剂诸如水、一种多元醇、一种羟胺、具有 2 至 4 个活性氢原子的一种多元胺及其类似物同时地和/或以任何次序连续地与环氧乙烷及环氧丙烷反应而获得。

- 15 或者，多元醇组合物可包含两种或两种以上聚氧亚烷基多元醇的一种混合物，以使总组合物具有需要的平均官能度、当量及氧亚乙基含量。于此等混合物中存在的聚氧亚烷基多元醇较优选地是聚（氧亚乙基-氧亚丙基）多元醇，但亦可以存在一种或一种以上聚氧亚乙基多元醇和/或聚氧亚丙基多元醇。

- 20 较优选的聚醚多元醇组合物包含：

a) 75-100%（重量）之包含至少一种包含氧亚乙基残基的聚氧亚烷基多元醇之第一种多元醇成分，该多元醇成分具有 2 至 4 的平均标称羟基官能度、1000 至 5000 的平均羟基当量及 60 至 85%（重量）的平均氧亚乙基含量，及

- 25 b) 25 至 0%（重量）的另一种多元醇成分。

多元醇成分（b）适合地具有 2 至 4 的平均官能度、1000 至 3000 的平均当量及可以是，例如，一种聚氧亚丙基多元醇、一种聚氧亚乙基多元醇或者包含低于 60%（重量）或高于 85%（重量）的氧亚乙基残基之一一种聚（氧亚乙基-氧亚丙基）多元醇。

- 30 术语“平均标称羟基官能度”被使用于本文中中表示多元醇组合物的

平均官能度(每分子中羟基的数目),假定在多元醇组合物中存在的聚氧亚烷基多元醇的平均官能度是完全相同于在彼等之制备中使用的引发剂的平均官能度(每分子中活性氢原子的数目)(虽然实际上由于部分末端不饱和作用,因此该值常将是略微较低)。

- 5 最好多元醇组合物的平均标称羟基官能度为2至3。

倘若需要,聚氧亚烷基多元醇(或当使用一种混合物时,一种或一种以上之聚氧亚烷基多元醇)可包含分散的聚合物粒子。此种聚合物改性的多元醇在现有技术中已充分地描述,其包括经由于聚氧亚烷基多元醇中一种或一种以上乙烯基单体(例如丙烯腈及苯乙烯)的就地聚合作用或经由于聚氧亚烷基中于一种多异氰酸酯与一种胺基-或羟基-官能化合物(例如三乙醇胺)之间的就地反应而获得的产物。

亦适合于作为多元醇(b)者是聚酯多元醇。

可使用的聚酯多元醇包括多羟基醇(诸如乙二醇、丙二醇、二甘醇、一缩二(丙二醇)、1,4-丁二醇、对苯二甲酸双(羟乙基)酯、甘油、三羟甲基丙烷、己二醇、新戊二醇、甲基戊二醇、季戊四醇或者聚醚多元醇或此类多羟基醇的混合物)与多元羧酸(特别是二羧酸或它们的成酯衍生物,例如,丁二酸、戊二酸及己二酸或它们的二甲基酯、癸二酸、邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐或对苯二甲酸二甲酯或其混合物)之羟基-封端的反应产物。

- 20 较优选的聚酯具有750-4000的数均分子量,特别是750-2500,及2-3的平均标称官能度。

适合之链增长剂包括低分子量二醇、胺基醇或二醇诸如乙二醇、二甘醇、一缩二(丙二醇)、二缩三丙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、3-甲基戊-1,5-二醇、乙醇胺或二乙基甲苯二胺。

- 25 可将具有3或3以上的平均官能度的低分子量异氰酸酯-反应性化合物,诸如甘油,季戊四醇或三乙醇胺作为交联剂加入。

最好将少量水,最优选的是,以异氰酸酯-反应性物质的总重量为基准,低于2%(重量)的水,加入配制物中。反应体系的异氰酸酯-指数,考虑多元醇组合物、水及任何其他异氰酸酯-反应性物种(例如链增长剂及任选用之交联剂),可为低至85或高至120。较优选地,异氰酸酯-

30

指数为于 90 与 110 之间。最优选的异氰酸酯 - 指数为于 95 - 105 之间。

生成弹性体的反应混合物可包含对于此等反应混合物习用的一种或一种以上添加剂。此等添加剂包括催化剂（例如叔胺及锡化合物）、表面活性剂及泡沫稳定剂（例如，硅氧烷 - 氧亚烷基共聚物）、阻燃剂、有机及无机填充剂、颜料，及内脱模剂。

另外本发明提供一种包含下列物料的反应体系：

- (a) 包含至少 85%（重量）的二异氰酸酯 4,4'-二苯基甲烷酯或其一种变体的一种多异氰酸酯成分；
- (b) 包含至少一种包含氧亚乙基残基的聚氧亚烷基多元醇的一种多元醇组合物，该多元醇组合物具有 2 至 4 的平均标称羟基官能度、500 至 7000 的平均羟基当量及于 50% 至 85%（重量）之间的平均氧乙烯含量；
- (c) 具有至多 250 的平均羟基当量的一种链增长剂，及任选的
- (d) 水，
- (e) 一种交联剂，及
- (f) 对于弹性体配制物习用的一种或一种以上添加剂。

此种反应体系被使用以制造聚氨酯弹性体。

在实施本发明时，可以将已知的单程（one-shot）、半-预聚合物或完全预聚合物工艺与弹性体之制备中习惯使用的混合设备一起应用。

按照本发明的弹性体特别适合于在其中需要良好的能量-吸收及疲劳性质并要求在较宽的温度范围具有良好的弹性体行为之应用场合中（例如，于汽车及鞋工业中）使用。

用下列实例举例说明本发明，其中所有份数、百分比及比例均以重量计。

列出下面的材料词汇表，以区分实施例中未另外明示其它意义的反应成分。

词汇

多异氰酸酯 I: 纯净的 4,4'-MDI (Suprasec MPR; 帝国化学工业公司 (Imperial Chemical Industries PLC) 有售；

Suprasec 是帝国化学工业公司的一种商标)。

多异氰酸酯 II: uretonimine - 改性的 MDI (Suprasec 2020; 自帝国化学工业公司市售的)。

5 多异氰酸酯 III: MDI - 基预聚合物 (Suprasec 2433; 自帝国化学工业公司市售的)。

多异氰酸酯 IV: 经由使多异氰酸酯 I 与多元醇 B 反应而制造的多异氰酸酯预聚合物 (NCO - 含量 = 8.66%)。

多元醇 A: 具有 70% 无规 EO - 基; 42 毫克 KOH/克的 OH - 值及约 45% 伯 OH - 基之 EO/PO 三元醇。

10 多元醇 B: 具有 75% 无规 EO - 基及 27 毫克 KOH/克的 OH - 值之 EO/PO 二醇。

多元醇 C: 一种 EO/PO 二醇 (22% EO - tip; OH - 值 = 35 毫克 KOH/克) 与一种 EO/PO 三元醇 (15% EO - tip; OH - 值 = 32 毫克 KOH/克) 之一种 70/30 掺混物。

15 多元醇 D: 聚合物 - 改性的多元醇 (具有 OH - 值 = 34 毫克 KOH/克; 15% EO - tip; 75% 伯 OH - 基及包含 20% 苯乙烯 - 丙烯腈共聚物粒子的甘油 - 引发之多醇)。

20 多元醇 E: 具有 27% EO - tip 及 30 毫克 KOH/克的 OH - 值之 EO/PO 二醇。

催化剂 1: Dabco EG; 自空气产品公司 (Air Products) 市售。

催化剂 2: Nixal Al; 自联合碳化物公司 (Union Carbide) 市售。

25 EG: 乙二醇

实例

实例 1、2、3 及 4 及比较实例 1 及 2

30 在一种 15 × 10 × 1 厘米模具中, 按照习惯使用的方法, 使用表 I 中所示配方分组地模制, 并测量出于表 1 中所示性质。

表 1

	1	2	3	4	比较 1	比较 2
多异氰酸酯 I	36.4	42.7	-	-	-	-
多异氰酸酯 II	-	-	46.8	-	-	42.9
多异氰酸酯 III	-	-	-	-	109	-
多异氰酸酯 IV	-	-	-	100	-	-
多元醇 A	100.0	50.0	-	-	-	-
多元醇 B	-	50.0	100.0	-	-	-
多元醇 C	-	-	-	-	100.0	-
多元醇 D	-	-	-	-	28.3	-
多元醇 E	-	-	-	-	-	100.0
乙二醇	5.0	7.0	7.0	4.55	8.9	6.0
水	0.3	0.3	0.3	0.21	0.6	0.3
催化剂 1	1.0	0.5	1.0	0.7	2.6	1.0
催化剂 2	-	-	-	-	0.4	-
模制物密度 (千克/立方米)	450	440	440	580	490	585
硬度	46 (Asker C)	51 (Asker C)	41 (Asker C)	62 (Asker C)	47 (肖耳 A)	N.M.*
E'(20℃)/E'(120℃) 比例	0.95	1.01	0.98	0.86	1.69	2.19
tan δ (100℃)	0.002	0.013	0.024	0.005	0.070	0.078
tan δ _{MAX} (于℃之温度)	-23	-26	-11	-11	-43	-45
tan δ _{MAX} (值)	1.08	0.86	1.01	1.22	0.42	0.37

*N.M. = 未测量

按照比较实例的弹性体的 $E'(20^{\circ}\text{C})/E(120^{\circ}\text{C})$ 比例高于 1.5, 而其损耗角正切最高值低于 0.8.

DMTA - 试验

- 5 按照 ISO/DIS 6721 - 5 于一种流变测定科学公司 (Rheometric Scientific) DMTA 装置上使用一种三点弯曲方法进行测量, 试验样品尺寸为: 长度 1.0 厘米、宽度 1.3 厘米、厚度 0.4 厘米。施加之应变振幅 64×10^{-4} 厘米、频率 1 赫兹、加热速率 $2^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 。于试验之前, 于 $23^{\circ}\text{C}/50\%$ 相对湿度预调节弹性体样品历时 24 小时。于开始加热样品之前, 骤冷
- 10 弹性体样品至 -120°C (冷却速率 $8.5^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$) 及维持于此温度历时 5 分钟。

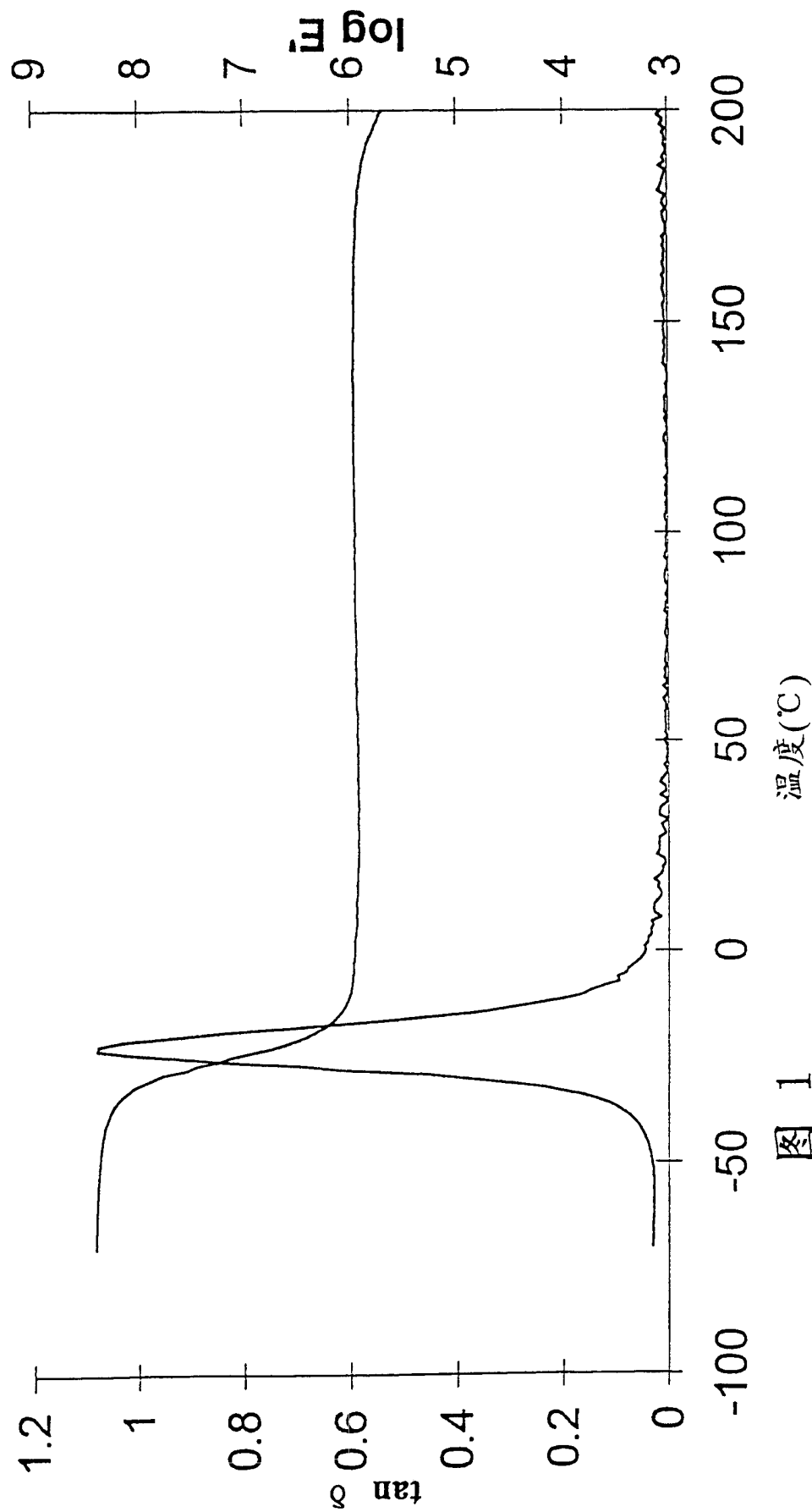


图 1

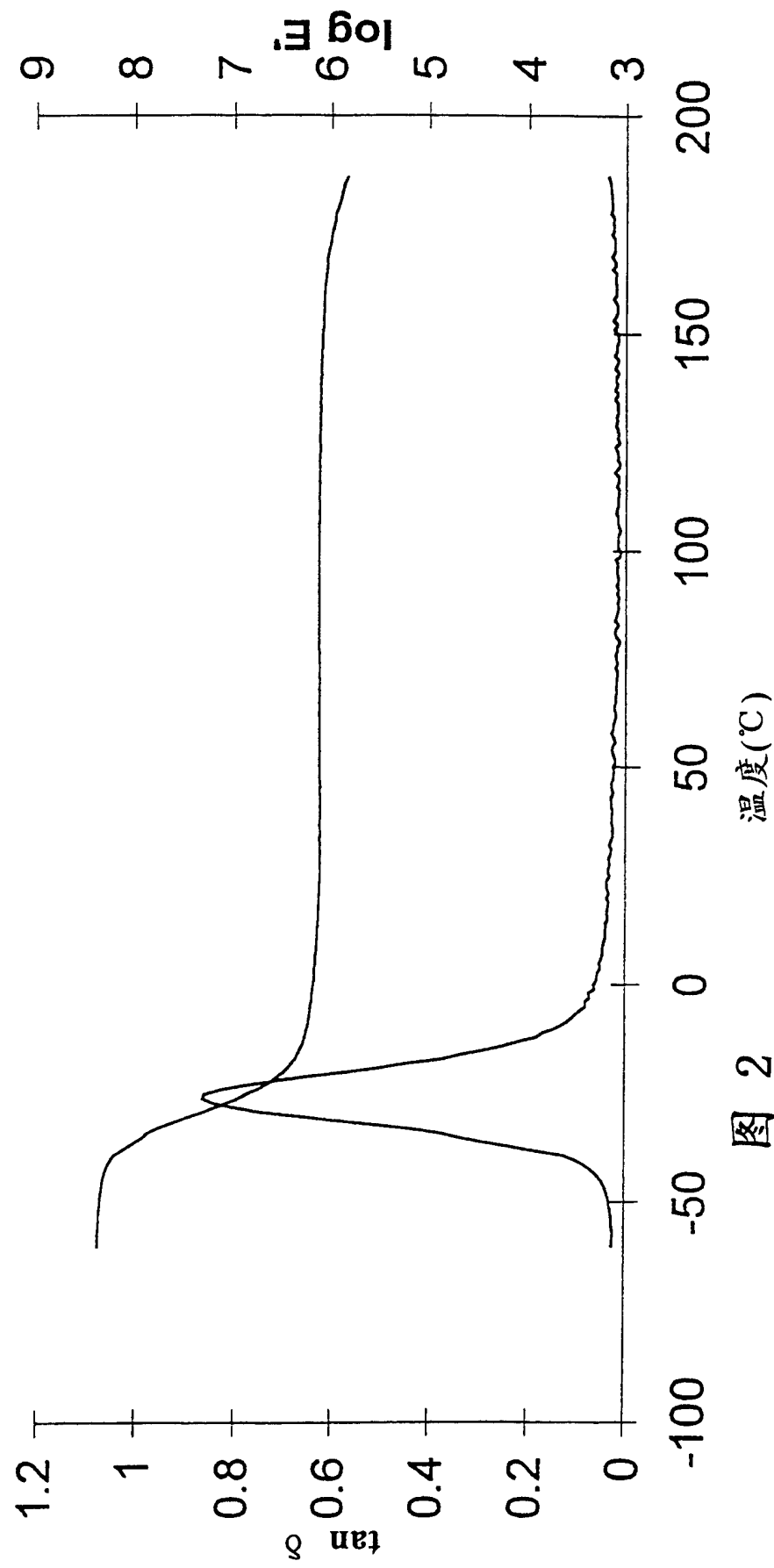


图 2

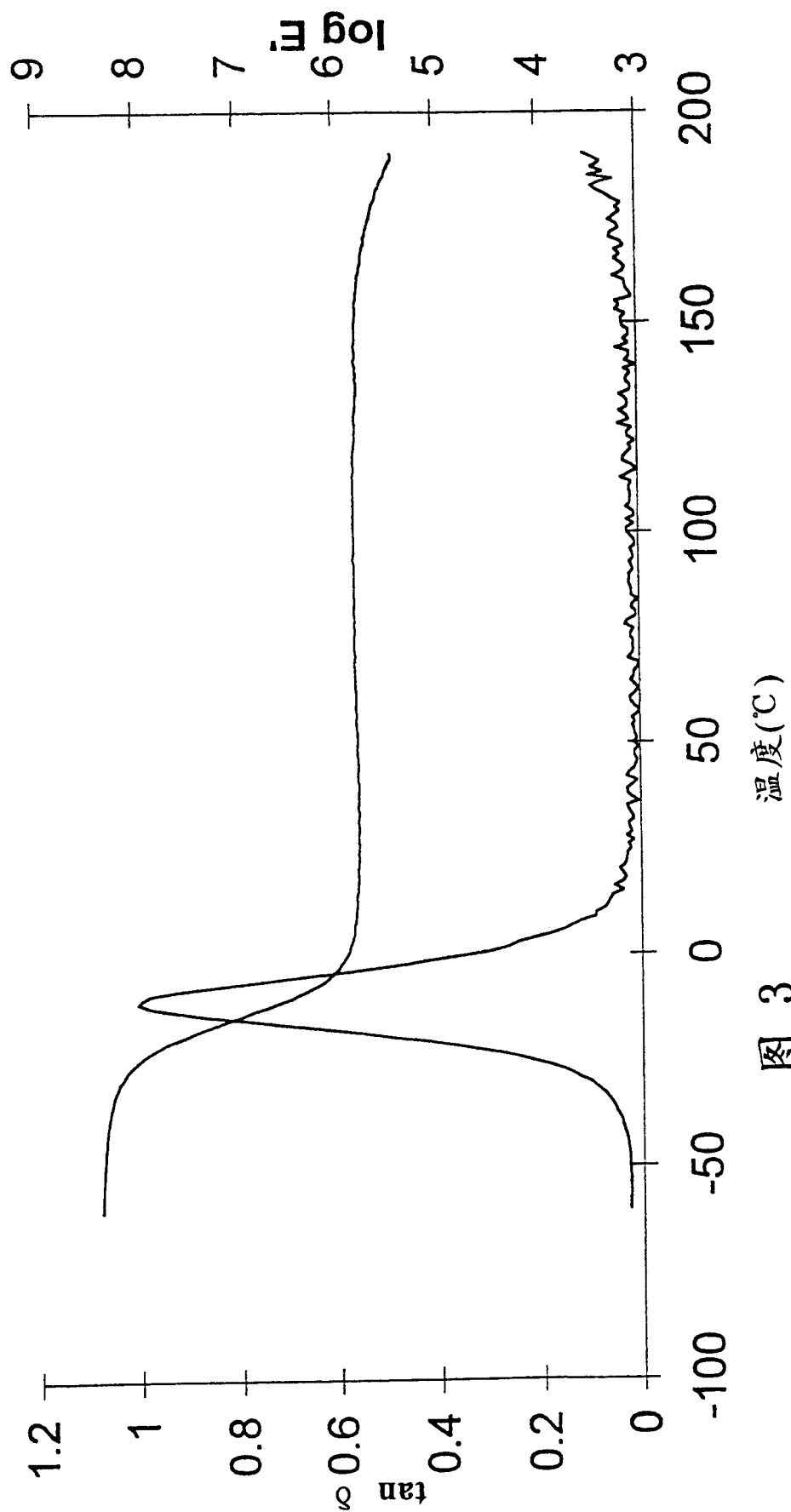


图 3

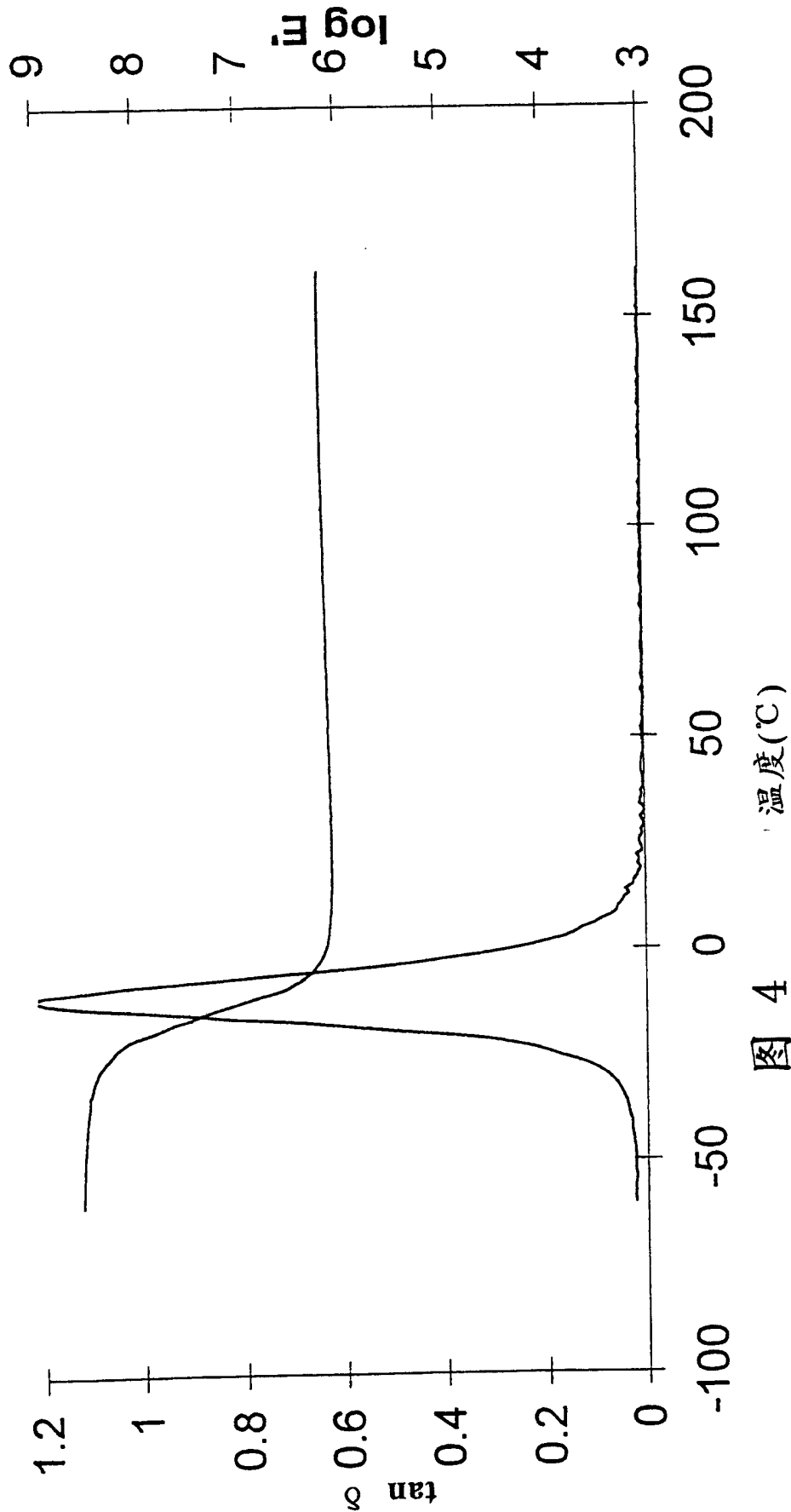


图 4

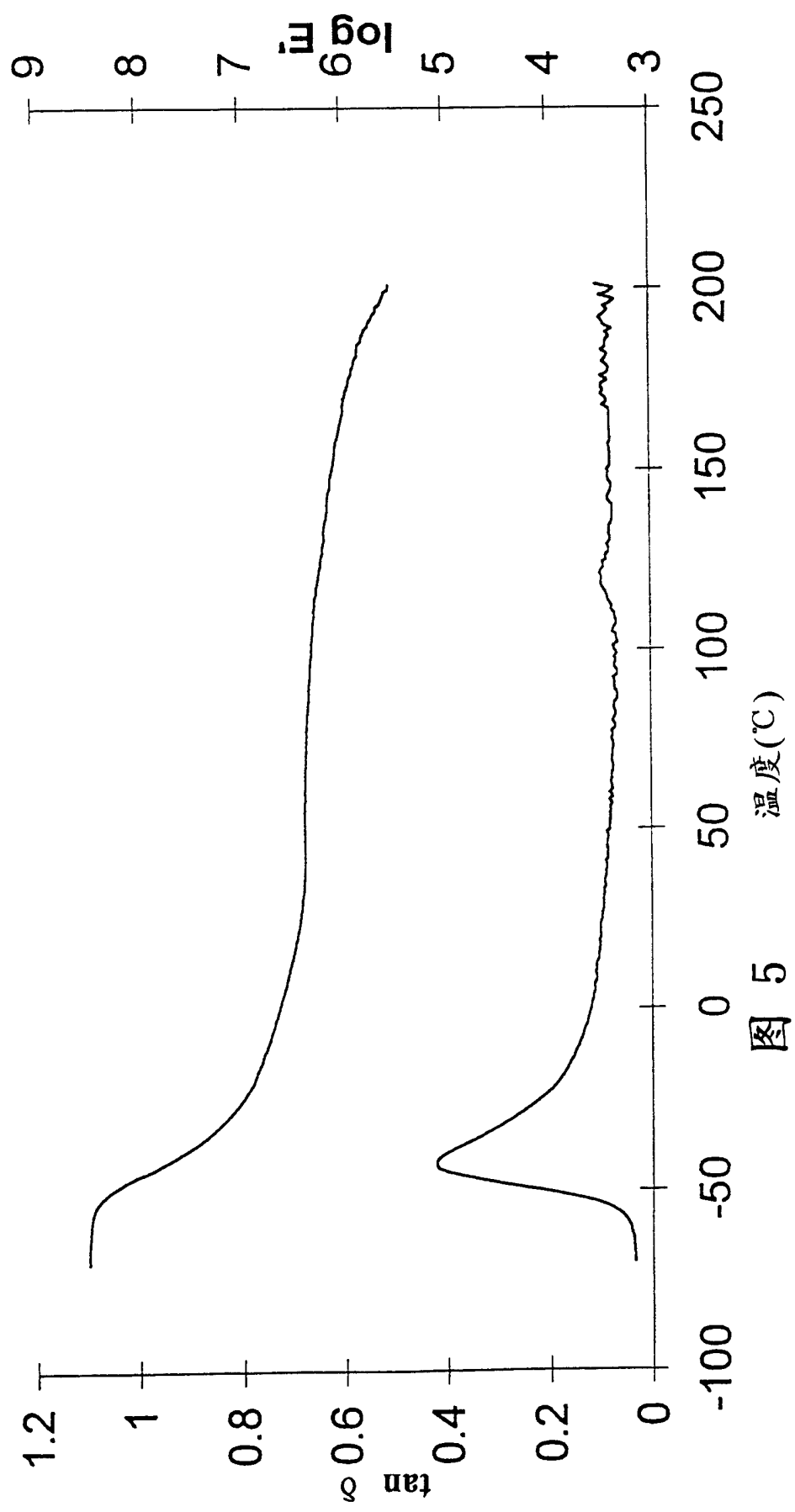


图 5

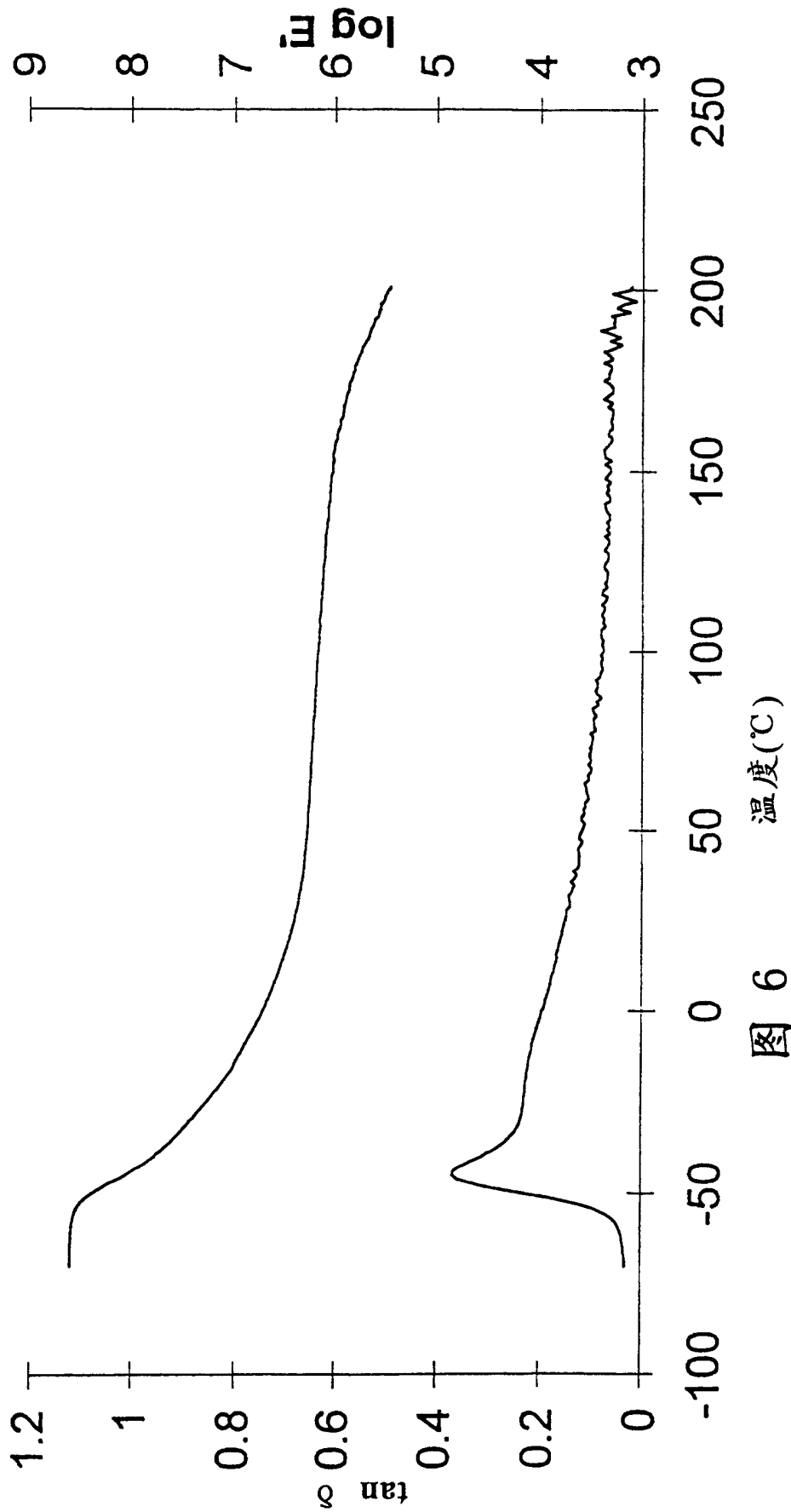


图 6