

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380101753.1

[51] Int. Cl.

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1307227C

[22] 申请日 2003.10.8

[21] 申请号 200380101753.1

[30] 优先权

[32] 2002.10.21 [33] DE [31] 10248949.1

[86] 国际申请 PCT/EP2003/011107 2003.10.8

[87] 国际公布 WO2004/037882 德 2004.5.6

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.20

[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 E·米歇尔斯 H·内夫茨格尔

S·施莱尔马赫

[56] 参考文献

US3370996A 1986.2.27

EP0749995A 1996.12.27

DE3437915A 1986.4.17

CN1021373A 1988.10.12

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘维升 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

聚氨酯弹性体,其制备方法和其应用

[57] 摘要

本发明涉及具有限定交联密度的聚氨酯弹性体,使用特定聚醚酯多元醇生产所说的弹性体的方法,和其应用,特别是对于微孔和实心聚氨酯弹性体部件的生产。

1. 具有 0.1mole/kg - 0.0001mole/kg 的节密度的聚氨酯弹性体，
可通过在

- d) 任选的催化剂，
- e) 任选的发泡剂和
- f) 任选的添加剂

存在的条件下，

- a) 至少一种聚醚酯多元醇，其具有 1000g/mol - 6000g/mol 的数均分子量， 1.9 - 2.5 的数均官能度，和 0.3 - 2.5 的醚基团与酯基团的比率，

其可由

- a1) 至少一种或多种具有最高 12 个碳原子的二羧酸或其衍生物，

- a2) 至少一种或多种聚醚多元醇，其具有 1000g/mol - 6000g/mol 的数均分子量， 1.7 - 2.5 的平均官能度和 70% - 100% 的伯 OH 基团含量，和

- a3) 至少一种或多种多元醇，其具有 18 - 750g/mol 的数均分子量， 2 - 8 的数均官能度和具有每分子至少 2 个末端 OH 基团

缩聚获得，

- b) 任选的聚合物多元醇，其具有 10 - 149 的 OH 值和 1.7 - 4 的平均官能度，并且其包含 1 - $50\text{wt.}\%$ 的填料，相对于聚合物多元醇计，

- c) 低分子量增链剂，其具有 1.8 - 2.1 的平均官能度并具有 18 - 750g/mol 的数均分子量，和/或交联剂，其具有 2.2 - 8 的平均官能度并具有 18 - 750g/mol 的数均分子量

与

- g) 至少一种选自以下的聚异氰酸酯

- g1) 有机聚异氰酸酯，

- g2) 改性的聚异氰酸酯和

- g3) 基于 g1) 和/或 g2) 和多元醇 x) 的 NCO 预聚物，

其中多元醇 x) 选自

- x1) 聚酯多元醇,
- x2) 聚醚酯多元醇和
- x3) x1) 和 x2) 的混合物,

g4) 和 g1), g2) 和/或 g3) 的混合物

反应获得。

2. 根据权利要求 1 的聚氨酯弹性体, 特征在于聚异氰酸酯 g1) 是 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或其混合物。

3. 根据权利要求 1 的聚氨酯弹性体, 特征在于多元醇 a3) 选自 1,4-丁二醇, 1,2-乙二醇, 二甘醇, 己二醇, 三羟甲基丙烷, 脱水山梨糖醇, 季戊四醇, 三乙醇胺和甘油。

4. 制备根据权利要求 1 到 3 中任一项的聚氨酯弹性体的方法, 特征在于在

- d) 任选的催化剂,
- e) 任选的发泡剂和
- f) 任选的添加剂

存在的条件下,

- a) 至少一种聚醚酯多元醇, 其具有 1000g/mol-6000g/mol 的数均分子量, 1.9-2.5 的数均官能度, 和 0.3-2.5 的醚基团与酯基团的比率,

其可由

- a1) 至少一种或多种具有最高 12 个碳原子的二羧酸或其衍生物,
- a2) 至少一种或多种聚醚多元醇, 其具有 1000g/mol-6000g/mol 的数均分子量, 1.7-2.5 的平均官能度和 70%-100%的伯 OH 基团含量, 和
- a3) 至少一种或多种多元醇, 其具有 18-750g/mol 的数均分子量, 2-8 的数均官能度和具有每分子至少 2 个末端 OH 基团

缩聚获得,

- b) 任选的聚合物多元醇, 其具有 10-149 的 OH 值和 1.7-4 的平均官能度, 并且其包含 1-50wt.%的填料, 相对于聚合物多元

醇计，

- c) 低分子量增链剂，其具有 1.8-2.1 的平均官能度并具有 18g/mol-750g/mol 的数均分子量，和/或交联剂，其具有 2.2-8 的平均官能度并具有 18g/mol-750g/mol 的数均分子量

与

- g) 至少一种选自以下的聚异氰酸酯

g1) 有机聚异氰酸酯，

g2) 改性的聚异氰酸酯和

g3) 基于 g1) 和/或 g2) 和多元醇 x) 的 NCO 预聚物，

其中多元醇 x) 选自

x1) 聚酯多元醇，

x2) 聚醚酯多元醇和

x3) x1) 和 x2) 的混合物，

g4) 和 g1)，g2) 和/或 g3) 的混合物

反应。

5. 根据权利要求 1 到 3 中任一项的聚氨酯弹性体用于弹性体模制件生产的应用。

6. 根据权利要求 5 的应用，所述弹性体模制件是具有 180-1200kg/m³ 的密度的鞋底。

7. 用于工业品和消费品的弹性体模制件，其由根据权利要求 1 到 3 中任一项的聚氨酯弹性体生产。

8. 根据权利要求 7 的弹性体模制件，其为鞋底。

聚氨酯弹性体，其制备方法和其应用

本发明涉及具有有限定节密度的聚氨酯弹性体，其使用特定聚醚酯多元醇的制备方法和其应用，特别是对于微孔和固体聚氨酯弹性体组分的生产。

在过去已经同步描述了制备聚氨酯的各种方法，其在所称的软链段中包含聚醚基团和聚酯基团。

一种变换方法(Plominska-Michalak, B.; Lisoska, R.; Balas, A. 《弹性体和塑料杂志》(Journal of Elastomers and Plastics) (26) 1994 327-334)在于基于聚醚的 NCO 预聚物与聚酯多元醇的反应。在产生的聚氨酯弹性体中减少了摩擦，改进了在室温和-15℃下的长期弯曲强度，并且与基于聚酯的 NCO 预聚物相比降低了 NCO 预聚物的粘度。然而，由于在反应组分间巨大的粘度差别没有问题的混合组分变得更加困难，这是不利的。进一步的缺点是在所称的聚氨酯弹性体软链段中微相分离的内在危险，其损害了成品的性能。

另一种变换方法(DE-A 199 27 188)建议在多元醇制剂中物理混合聚醚和聚酯。以这种方法可以获得与聚醚聚氨酯相比具有改进的耐油性的聚氨酯。多元醇制剂不足的存储期是不利的，因为聚酯和聚醚低的相容性在相对短的时间后引发了宏观分层。就储存和后勤物流而言这种系统的用户经历了不希望的困难。

用分离-稳定的聚醚酯多元醇防止以上提到的缺点发生，该聚醚酯多元醇可以通过不连续的合成方法制备：在聚醚中嵌入，聚酯用环氧烷烃烷氧基化，用环氧烷烃缩聚，两阶段和单阶段缩聚。

然而，实际上出现了以下情况，这种聚醚酯多元醇不能提供具有通常良好的弯曲强度的 PU，特别是如果它们已经暴露到水解老化下。

在 US-A 5 436 314 (在聚醚中嵌入) 中在强布朗斯台德酸存在的条件下羧酸或羧酸酐与在聚醚多元醇反应，并获得了具有随机分布的酯基的聚醚酯多元醇。然而，这些产品不具有不同长度的聚亚甲基链段，尽管它们基本上有助于许多聚酯的良好特性。强布朗斯台德酸的金属盐进一步损害了聚醚酯并降低了它们的酯键的水解稳定性，以致于其在，例如，鞋底方面的应用导致了差的材料。

当用环氧烷烃烷氧基化聚酯时，首先制备聚酯，之后其用环氧烷烃烷氧基化。这是一种广泛传播的方法，其导致了 3-嵌段共聚物，聚酯-嵌段-聚醚多元醇。该方法的内在缺点是用这种复杂方式创造的聚酯-嵌段-聚醚多元醇的嵌段结构不能处于酯交换平衡。因为这个原因，它们可能在升温下重排并失去它们的组成结构。这对于它们的存储期具有不希望的影响。

在 DE-A 198 58 104 中聚酯羧酸由环酯，醇和羧酸在第一阶段中合成，并且在随后的步骤中用环氧乙烷或环氧丙烷烷氧基化，优选不添加催化剂。产物作为硬质泡沫的原料。这里，它们减少了收缩，增加了强度并减少了结晶的趋向。然而，这些优点仅仅当至少一种多元醇组分或一种异氰酸酯具有显著大于 2 的数均官能度时可以实现，其使得能够建造高交联聚氨酯体系。以这种方法不能获得具有良好特性，例如，良好的长期弯曲强度的微孔弹性体，这通常在技术上是已知的。未增加支出不能进一步制备环酯，由该环酯合成第一合成步骤的聚酯多元醇，因为它们首先必须通过提取或蒸馏由线性和环酯的混合物获得，该方法的主要缺点。

在 US-A 4 487 853 中酸半酯作为中间体通过聚醚多元醇与羧酸酐的酯化，接着是胺或锡化合物提供催化的乙氧基化制备，获得了聚酯-共-聚醚多元醇，其在酯基上是低等的并具有高比例的端伯羟基。然而，醚基对酯基极高的过量使用是不利的，以致于不能完全实现典型的聚醚多元醇或聚酯-嵌段-聚醚多元醇的优点。二羧酸酐，其通常是昂贵的，必须进一步用作己二酸酯合成的原料，该己二酸酯构成了聚氨酯弹性体的重要原料。

在 WO 200127185 中使用双金属氰化物催化剂。它们使醚嵌段能够在聚酯醇上开始，伴随少量副产物和不饱和端基。产物与醚和酯具有良好的相容性，推荐其作为表面活性剂或相促进剂。然而，出现了以下缺点，具有大量端伯羟基的聚醚已知不能用双金属氰化物催化剂制备，因为当它建造高分子量的聚环氧乙烷单元时在少量羟基官能上开始环氧乙烷聚合。因为这个原因在 WO 200127185 中提供的聚酯-嵌段-聚醚多元醇在多元醇制剂中仅仅具有有限的用途，特别是当多元醇具有多数低活性满足的仲羟基时的应用。这种限制对于许多应用是主要的缺点。

在 DE-A 21 10 278 (用环氧烷烃缩聚) 中聚醚多元醇, 羧酸酐和环氧烷烃以一锅法 (one-pot process) 反应以产生具有随机分布的聚醚单元的聚醚酯多元醇。因为该方法的性质环氧烷烃仅仅形成衍生的二亚甲基桥。缺乏例如在丁二醇酯或己二醇酯中使用的更长的碳桥。还必须在该方法中使用昂贵的己二酸酐。

在 DE-A 34 37 915 (两-阶段缩聚) 中聚醚醇与羧酸或羧酸酐或羧酸酯反应产生了聚酯羧酸, 其在第二阶段与脂族醇反应产生实际的聚醚酯多元醇。该例子中的缺点是, 一方面, 多阶段方法和, 另一方面, 昂贵的羧酸衍生物。在 DE-A 34 37 915 中描述了类似的方法。在本例中, 传统的聚酯聚羧酸不是由聚醚多元醇建造, 而是与聚醚多元醇和脂族链烷醇反应。

根据 EP-A 0 601 470 (单阶段缩聚) 聚羧酸, 链烷二醇混合物和聚醚多元醇缩合以产生随机分布的聚醚酯多元醇, 在聚醚酯多元醇中其具有 0.3-1.5 的醚基与酯基比率。该方法的特别的优点在于具有减少雾化 (fogging) 的聚氨酯可流动泡沫可以用这些聚醚酯多元醇制备。这里聚醚酯多元醇与聚异氰酸酯反应。

因此本发明的目的是提供微孔的聚氨酯, 其在室温和在 -15°C 下和随后的水解老化 (在 70°C 和 95% 的大气湿度下 7 天) 下具有改进的长期弯曲特性。

已经惊人地发现包含链烷多元醇混合物和特定聚醚多元醇的聚醚酯多元醇, 其数均官能度是 1.9-2.5, 优选 1.95-2.1 并特别优选 2.001-2.08, 并且其醚基与酯基的比率可以优选在 0.3-2.5, 优选 0.6-2.0 并特别优选 0.9-1.5 范围变化, 与聚异氰酸酯反应以产生抗水解的聚氨酯弹性体, 其在水解老化前和后具有非常好的长期弯曲强度, 条件是聚氨酯弹性体的节密度是 $0.1 \text{ mole/kg} - 0.0001 \text{ mole/kg}$, 优选 $0.08 - 0.001 \text{ mole/kg}$, 特别优选 $0.04 - 0.01 \text{ mole/kg}$ 。

术语“聚氨酯弹性体的节密度” (单位: $[\text{mole/kg}]$) 理解成以 moles/千克 PU 弹性体计的聚氨酯弹性体三价永久化学交联位置的数量。为此目的包括那些聚氨酯弹性体起始原料的所有分子的物质的量, 该聚氨酯弹性体具有大于 2 的官能度。为了能够处理如三官能交联位置的所有交联位置, 更高官能分子类的官能度被不同地衡量: 三官能分子衡量为 1, 四官能分子为 2, 五官能分子为 3, 六官能分子为

4, 以此类推。根据该定义由等效泡沫组分聚酯二醇, 1, 4-丁二醇, 三乙醇胺, 季戊四醇和由 1.21wt.% 2, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 98.79wt.% 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯形成的混合物制备的聚氨酯将会具有 0.69 mole/kg 的弹性体节密度, 这一点可以从以下表中举例给出的计算看到。

表：弹性体节密度的计算实例

组分	质量 [g]	分子量 [g/mol]	物质的量 [mole]	官能度	每分子平衡 量的三官 能交联点	交联点 [mole/100g]	交联点 [mole/kg]
聚酯二醇	35.47	3032.43	0.0117	2	0	0.000	0.00
1,4-丁二醇	8.87	90.12	0.0984	2	0	0.000	0.00
三乙醇胺	4.43	149.20	0.0297	3	1	0.030	0.30
季戊四醇	2.66	136.20	0.0195	4	2	0.039	0.39
MDI [*]	48.57	250.75	0.1937	2	0	0.000	0.00
总和	100.00						0.69

总交联点 = 弹性体节密度 [mole/kg]

* 1.21 wt.% 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 98.79wt.% 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物

因此本发明提供了聚氨酯弹性体，其具有 0.1mole/kg - 0.0001mole/kg，优选 0.08-0.001mole/kg，特别优选 0.04-0.01 mole/kg 的节密度，可在

d) 任选的催化剂,

e) 任选的发泡剂和

f) 任选的添加剂

存在的条件下通过

a) 至少一种聚醚酯多元醇，其具有 1000g/mol-6000g/mol，优选 2500g/mol-5000g/mol 的数均分子量，1.9-2.5，优选 1.95-2.1 并特别优选 2.001-2.08 的数均官能度，和 0.3-2.5，优选 0.6-2.0，并特别优选 0.9-1.5 的聚醚酯醚基与酯基的比率，其可通过

a1) 至少一种或多种具有最高 12 个碳原子的二羧酸和/或其衍生物,

- a2) 至少一种或多种聚醚多元醇, 其具有 1000g/mol-6000g/mol, 优选 2500g/mol-5000g/mol 的数均分子量, 1.7-2.5 的平均官能度和 70%-100% 的伯 OH 含量, 优选 85%-96% 的伯 OH 含量, 和
- a3) 至少一种或多种多元醇, 其具有 18-750g/mol, 优选 18g/mol-400g/mol, 特别优选 62g/mol-200g/mol 的数均分子量, 2-8 的数均官能度并且具有每分子至少 2 个末端 (伯) OH 基团的缩聚获得,
- b) 任选聚合物多元醇, 其具有 10-149 的 OH 数和 1.7-4, 优选 1.8-3.5 的平均官能度并且其包含 1-50wt.%, 优选 1-45wt.% 的填料, 相对于聚合物多元醇计,
- c) 低分子量增链剂, 其具有 1.8-2.1 的平均官能度并具有 18g/mol-750g/mol, 优选 18g/mol-400g/mol, 特别优选 62g/mol-200g/mol 的数均分子量, 和/或交联剂, 其具有 2.2-8, 优选 2.5-4 的平均官能度, 并具有 18g/mol-750g/mol, 优选 18g/mol-400g/mol, 特别优选 62g/mol-200g/mol 的数均分子量,
- 与
- g) 至少一种选自以下的聚异氰酸酯
- g1) 有机聚异氰酸酯,
- g2) 改性聚异氰酸酯和
- g3) 基于 g1) 和/或 g2) 和多元醇 x) 的 NCO 预聚物, 其中多元醇 x) 选自
- x1) 聚酯多元醇,
- x2) 聚醚酯多元醇和
- x3) x1) 和 x2) 的混合物,
- g4) 和 g1), g2) 和 g3) 的混合物
- 反应获得。

术语“聚醚酯多元醇”理解为表示具有醚基团, 酯基团和 OH 基团的化合物。

根据本发明使用的聚醚酯多元醇 a) 具有 1000g/mol-6000g/mol, 优选 2500g/mol-5000g/mol 的数均分子量, 1.9-2.5, 优选 1.95-2.1,

并特别优选 2.001-2.08 的数均羟基官能度, 和 0.3-2.5, 优选 0.6-2.0 并特别优选 0.9-1.5 的醚基团与酯基团的比率。

具有最多 12 个碳原子的有机二羧酸 a1) 适合于制备聚醚酯多元醇, 优选具有 4-6 个碳原子的脂族二羧酸, 其单独或以混合物使用。可以提到的例子是辛二酸, 壬二酸, 癸烷二羧, 马来酸, 丙二羧, 邻苯二甲羧, 庚二羧和癸二羧, 和特别是戊二羧, 富马羧, 丁二羧, 己二羧。其酸酐和其与具有 1-4 个碳原子的低分子量单官能醇的酯或半酯是这些可以使用的酸的衍生物的例子。

作为制备聚醚酯多元醇的组分 a2), 使用通过起始分子, 优选多元醇的烷氧基化获得聚醚多元醇。起始分子至少是二官能的, 但也可以任选包含更高官能的, 特别是三官能的起始分子的含量。烷氧基化通常分两步实施。首先在碱性催化剂或双金属氰化物催化剂存在的条件下进行优选以环氧丙烷或次优选 1,2-环氧丁烷或次优选 2,3-环氧丁烷的烷氧基化, 接着是环氧乙烷的乙氧基化。聚醚多元醇的环氧乙烷含量是 10 wt.% -40wt.%, 优选 15 wt.%-35 wt.%。

组分 a3) 优选包括二醇, 其具有伯 OH 基团和 ≤ 750 g/mol, 优选 18g/mol -400g/mol, 特别优选 62g/mol-200g/mol 的数均分子量; 例如, 1,2-乙二醇, 1,3-丙二醇, 1,4-丁二醇, 1,5-戊烯二醇, 1,5-戊二醇, 新戊二醇, 1,6-己二醇, 1,7-庚二醇, 1,8-辛二醇, 1,10-癸二醇, 2-甲基-1,3-丙二醇, 2,2-二甲基-1,3-丙二醇, 3-甲基-1,5-戊二醇, 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇, 2-丁烯-1,4-二醇和 2-丁炔-1,4-二醇, 醚二醇, 例如二甘醇, 三甘醇, 四甘醇, 二丁二醇, 三丁二醇, 四丁二醇, 二己二醇, 三己二醇, 四己二醇, 和亚烷基二醇的低聚物混合物, 例如二甘醇。

除了二醇, 也可以共同使用具有 $> 2-8$, 优选 2.1-5, 特别优选 3-4 的数均官能度的多元醇, 例如, 1,1,1-三羟甲基丙烷, 三乙醇胺, 甘油, 脱水山梨糖醇和季戊四醇以及聚环氧乙烷多元醇, 其具有小于 750g/mol, 优选 18g/mol -400g/mol, 特别优选 62g/mol-200g/mol 的平均分子量并在三元醇或四元醇上开始。

每一个二醇可以单独或与其它二醇和多元醇混合使用。二醇和多元醇也可以随后添加到聚酯多元醇中, 即使它们不因此反应或直到在酯化反应中达到缩聚平衡才反应。使用的多元醇的相对量受给定的聚

醚酯多元醇 a) 的数均羟基官能度限制。

聚合物改性的多元醇，特别是基于聚醚，聚酯或聚醚酯的接枝聚合物多元醇，作为聚合物多元醇 b) 是合适的。合适的接枝组分特别合适的是基于苯乙烯和/或丙烯腈的那些，其通过丙烯腈，苯乙烯或优选苯乙烯和丙烯腈的混合物（例如以 90: 10-10: 90，优选 70: 30-30: 70 的重量比）就地聚合制备。多元醇分散体，其相对于聚合物多元醇填料，通常以 1-50wt. %，优选 1-45wt. % 的量作为分散相包含例如无机填料，聚脲（PHDs），聚酰胺，作为分散相包含结合的叔氨基基团的聚氨酯和/或三聚氰胺作为组分 b) 也是合适的。

为了制备根据本发明的聚氨酯弹性体，低分子量的二官能增链剂，具有 2.2-8 的数均官能度的交联剂或增链剂和交联剂的混合物另外用作组分 c)。

为了改变聚氨酯弹性体的机械特性，特别是硬度使用这种增链剂和交联剂 c)。合适的增链剂是如组分 a3) 下描述的化合物，和邻苯二甲酸与具有 2-4 个碳原子的二醇的二酯，例如，对苯二甲酸-双-2-羟基乙基酯或对苯二甲酸-双-4-羟基丁基酯，氢醌或间苯二酚的羟基亚烷基醚，例如 1,4-二-(β -羟基乙基)氢醌或 1,3-(β -羟基乙基)间苯二酚，具有 2-12 个碳原子的 N-烷基二链烷醇胺，例如 N-甲基-和 N-乙基二乙醇胺。除了组分 a3) 下提到的交联剂，交联剂还是，例如，三元醇，四元醇，低聚聚亚烷基多元醇，具有 2.2-8，优选 3-4 的官能度的芳族和脂族胺和二胺，其通常具有 $\leq 750\text{g/mol}$ ，优选 18-400g/mol，特别优选 62-200g/mol 的分子量。

使用的多烯和四元醇的相对量受给定的根据本发明的聚氨酯弹性体的节密度和聚醚酯多元醇 a) 的平均羟基官能度限制。

组分 c) 的化合物可以以混合物的形式或单独使用。也可以使用增链剂和交联剂的混合物。

作为组分 d) 可以使用在本领域技术人员中目前使用的胺催化剂，例如叔胺，例如三乙基胺，三丁基胺，N-甲基吗啉，N-乙基吗啉，N,N,N',N'-四甲基乙二胺，五甲基二亚乙基三胺和更高级同系物，1,4-二氮杂双环-[2,2,2]-辛烷，N-甲基-N'-二甲基氨基乙基哌嗪，双(二甲基氨基烷基)-哌嗪，N,N-二甲基苯甲胺，N,N-二甲基环己胺，N,N-二乙基苯甲胺，双(N,N-二乙基氨基乙基)己二酸酯，N,N,N',N'-四

甲基-1,3-丁二胺, N,N-二甲基- β -苯基乙基胺, 双(二甲基氨基丙基)脲, 双(二甲基氨基丙基)胺, 1,2-二甲基咪唑, 2-二甲基咪唑, 二氮杂双环十一烯, 单环和双环脘, 双(二烷基氨基)烷基醚, 例如, 双(二甲基氨基乙基)醚, 和具有酰胺基团(优选甲酰胺基团)的叔胺。也考虑以下作为催化剂: 由仲胺制备的曼尼希碱, 其本身是已知的, 仲胺例如是二甲基胺, 和醛, 优选甲醛, 或酮, 例如丙酮, 甲基乙基酮, 或环己酮和酚, 例如苯酚, N-壬基苯酚或双酚 A。作为催化剂具有氢原子的叔胺, 其对异氰酸酯基团是 Zerewittinoff-活性的, 例如是, 三乙醇胺, 三异丙醇胺, N-甲基二乙醇胺, N-乙基二乙醇胺, N,N-二甲基乙醇胺, 其与环氧烷烃, 例如环氧丙烷和/或环氧乙烷的反应产物, 以及仲-叔胺。具有碳-硅键的硅杂胺也可以用作催化剂, 例如 2,2,4-三甲基-2-硅杂吗啉和 1,3-二乙基氨基甲基四甲基二硅氧烷。进一步考虑含氮碱, 例如氢氧化四烷基铵, 还有六氢化三嗪。NCO 基团和 zerewitinoff-活性氢原子间的反应也可以被内酰胺和氮杂内酰胺极大加速。

压实聚氨酯弹性体, 例如聚氨酯鞋外底, 可以在不存在水分和物理或化学作用发泡剂的情况下生产。

为了制备微孔聚氨酯弹性体优选水用作发泡剂 e), 其就地与异氰酸酯组分 g) 作用形成二氧化碳和氨基基团, 它们又进一步与进一步的异氰酸酯基团反应生成脬基, 并在此情况下作为增链剂。

为了调整希望的密度当水添加到聚氨酯配剂中时, 这通常以 0.001-3.0wt.%, 优选 0.01-2.0wt.%, 并特别优选 0.05-1.0wt.% 的量使用, 相对于组分 a) 到 f) 的重量。

气体或易挥发的无机或有机物质, 其在放热加聚反应的影响下蒸发并优选具有标准压力下-40 到 120°C, 优选-30 到 90°C 的沸点, 同时是物理发泡剂, 可以用作发泡剂 e) 代替水或优选与水结合。例如丙酮, 乙酸乙酯, 卤代烷烃或全卤代烷烃, 例如 R134a, R141b, R365mfc, R245fa, 和进一步的正-丁烷, 异-丁烷, 异-戊烷, 正-戊烷, 环戊烷, 正-己烷, 异-己烷, 环己烷, 正-庚烷, 异-庚烷或乙醚被考虑作为有机发泡剂, 并且例如, 空气, CO₂ 或 N₂O 被考虑作为无机发泡剂。发泡作用也可以通过添加在室温以上的温度分解的化合物, 例如偶氮化合物, 例如偶氮二碳酸酯或偶氮-双-异丁腈, 或盐, 例如碳酸氢铵, 氨

基甲酸铵或有机羧酸的铵盐，例如丙二酸，硼酸，甲酸或乙酸的一铵盐分离出气体，例如氮气和/或二氧化碳获得。进一步的发泡剂的例子，和有关发泡剂的应用细节，在 R. Vieweg, A. Höchtlen (编著): “Kunststoff-Handbuch”, 卷 VII, Carl-Hanser-Verlag, 慕尼黑, 第 3 版, 1993, 第 115-118 页和第 710-715 页中描述。

固体发泡剂，低沸点液体或气体有利的使用量自然取决于想要的密度和使用的水的量，该固体发泡剂，低沸点液体或气体在每一种情况下可以单独或以混合物的形式，例如作为液体或气体混合物或气体-液体混合物使用。要求的量可以容易地由试验测定。0.01-35wt.%, 优选 0.1-6wt.% 的固体，液体和/或气体的量（在每一种情况下相对于组分 a) 到 f) 的重量）通常提供了令人满意的结果。气体，例如，空气，二氧化碳，氮气和/或氦，既可以通过更高分子量的多羟基化合物 a) 和 b) 加入，也可以通过化合物 d) 和 f) 加入，还可以通过聚异氰酸酯 g) 加入。

制备压实或微孔聚氨酯弹性体的反应混合物可以任选加有添加剂 f)。可以提到的例子是表面活性添加剂，例如乳化剂，泡沫稳定剂，微孔调节剂，阻燃剂，成核剂，氧化抑制剂，稳定剂，润滑剂和脱模剂，染料，分散助剂和颜料。例如蓖麻油磺酸的钠盐或脂肪酸的盐与胺，例如油酸二乙基胺或硬脂酸二乙醇胺考虑作为乳化剂。磺酸，例如十二烷基苯磺酸或二萘基甲烷二磺酸或脂肪酸，例如蓖麻油酸或聚合脂肪酸的碱金属盐或铵盐也可以共同用作表面活性添加剂。聚醚硅氧烷，特别是水溶的代表物，首先考虑作为泡沫稳定剂。通常这样构建这些化合物使得环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物与聚二甲基硅氧烷基结合。被脲基甲酸酯基团多次支化的聚硅氧烷-聚氧化烯共聚物是特别具有吸引力的。其它的有机聚硅氧烷，氧乙基化的烷基酚，氧乙基化的脂肪醇，石蜡油，蓖麻油酸酯 (Rizinusölsäureester) 或蓖麻油酸酯 (Ricinolsäureester)，磺化蓖麻油，花生油和微孔调节剂，例如石蜡，脂肪醇和聚二甲基硅氧烷也是合适的。为了改进乳化作用，填料的分散，微孔结构和/或为了稳定它，进一步地具有作为侧基的聚氧化烯基团和氟代烷烃基团的低聚丙烯酸酯是合适的。表面活性物质以 0.01-5 重量份的量使用，相对于 100 重量份的高分子量的多羟基化合物 a) 和 b)。还可以添加反应延迟剂，抗静电剂，例如 Catafor[®] Ca

100, 和进一步的颜料或染料和本身已知的阻燃剂, 和进一步的抗老化和气候影响的稳定剂, 增塑剂和抑真菌剂和抑细菌剂。

可以任选共同使用的表面活性添加剂和泡沫稳定剂以及微孔调节剂, 反应延迟剂, 稳定剂, 阻燃物质, 增塑剂, 染料和填料和抑真菌剂和抑细菌剂的进一步的例子, 和有关这些添加剂使用和作用模式的细节在 R. Vieweg, A. Höchtlen (编著): “Kunststoff-Handbuch”, 卷VII, Carl-Hanser-Verlag, 慕尼黑, 第3版, 1993, 第118-124页中描述。

对应于下式的脂族的, 脂环的, 芳族脂族的, 芳族的和杂环的聚异氰酸酯作为组分 g1) 是合适的



其中 $n=2-7$, 优选 2, Q 表示具有 2-18, 优选 6-10 个碳原子的脂族烷基, 具有 4-15, 优选 5-10 个碳原子的脂环族烷基, 具有 6-15, 优选 6-13 个碳原子的芳族烷基, 或具有 8-15, 优选 8-13 个碳原子的芳族脂族烷基; 例如下列是合适的: 1,4-四亚甲基二异氰酸酯, 1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI), 1,12-十二烷基二异氰酸酯, 环丁烷-1,3-二异氰酸酯, 环己烷-1,3-二异氰酸酯和环己烷-1,4-二异氰酸酯, 1-异氰酸根合 (Isocyanato)-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷 (IPDI), 2,4-和 2,6-六氢化亚甲基苯基二异氰酸酯, 六氢化-1,3-和 -1,4-亚苯基二异氰酸酯, 全氢化 (Perhydro)-2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 全氢化-4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 1,3-和 1,4-亚苯基二异氰酸酯, 1,4-萘基二异氰酸酯 (1,4-NDI), 1,5-萘基二异氰酸酯 (1,5-NDI), 1,4-杜烯 (durol) 二异氰酸酯 (DDI), 4,4'-~~萘~~-二异氰酸酯, 3,3'-二甲基-4,4'-亚联苯基二异氰酸酯 (TODI), 2,4-和 2,6-亚甲基苯基二异氰酸酯 (TDI), 二苯基甲烷-2,4'-, -2,2'-和 -4,4'-二异氰酸酯 (MDI) 和二苯基甲烷二异氰酸酯系列的更多核代表物。提到的化合物和其异构体在每一种情况下可以单独或以混合物的形式使用。

优选使用工业上易于获得的聚异氰酸酯, 例如 2,4-和 2,6-亚甲基苯基二异氰酸酯, 亚萘基-1,5-二异氰酸酯, 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯, 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯和聚苯基聚亚甲基聚异氰酸酯, 其通过苯胺-甲醛缩合随后光气化作用制备

(“原 MDI” (rohes MDI))，其中聚异氰酸酯可以单独或以混合物的形式使用。

特别优选 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的混合物。

例如考虑以下作为改性的异氰酸酯 g2)：具有碳二亚胺基团的聚异氰酸酯，例如双(4,4'-二苯基甲烷)碳二亚胺，具有脲基甲酸酯基团的聚异氰酸酯，具有异氰脲酸酯基团的聚异氰酸酯，具有脲基的聚异氰酸酯，具有酰化脲基的聚异氰酸酯，具有缩二脲基团的聚异氰酸酯，通过调聚反应制备的聚异氰酸酯，以上提到的异氰酸酯与缩醛的反应产物，和包含聚合脂肪酸酯的聚异氰酸酯。

特别优选衍生自 2,4-和 2,6-亚甲苯基二异氰酸酯，衍生自 4,4'-和/或 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯或衍生自亚萘基-1,5-二异氰酸酯的那些改性聚异氰酸酯，和其混合物。

聚酯多元醇 x2) 通过一种或多种二羧酸 a1) 与至少一种或多种组分 a3)，c) 和/或其它短链多元醇 y) 的多元醇，和与至少一种或多种组分 a2) 或 z) 的长链多元醇缩合制备。

聚醚多元醇 x2) 可以与聚醚多元醇 a) 相同。然而，它们也可以基于聚醚多元醇或多种聚醚多元醇 z) 的混合物制备，该聚醚多元醇 z) 具有 1000g/mol-6000g/mol，优选 2500g/mol -5000g/mol 的数均分子量，并具有 1.7-2.5 的平均官能度和少于 70% 的伯 OH 基团。这些聚醚多元醇 z) 通过起始分子，优选醇的烷氧基化获得。起始分子至少是双官能的，但也可以任选包含更高官能的，特别是三官能的起始分子含量。烷氧基化分两步发生。首先使用碱性催化或双金属氰化物催化以环氧丙烷，1,2-环氧丁烷或 2,3-环氧丁烷的烷氧基化并此后任选乙氧基化。聚醚的环氧乙烷含量是 0wt.%-10wt.%。

作为组分 y)，可以使用如 c) 下描述的二交联剂和增链剂和/或具有 2-8 平均羟基官能度，具有一个或两个仲羟基基团和小于 750g/mol 的数均分子量的多元醇。它们包括饱和的和不饱和的脂族二醇，例如 1,2-丙二醇，1,2-丁二醇，1,3-丁二醇，醚二醇，例如双丙甘醇，三丙二醇，四丙二醇，二-1,2-丁二醇，三-1,2-丁二醇，四-1,2-丁二醇，二-1,3-丁二醇，三-1,3-丁二醇，四-1,3-丁二醇和其低聚物混合物。

除了二醇，也可以使用起始于三元醇或四元醇的聚环氧丙烷多元

醇，例如具有小于 750g/mol 平均分子量的 1,1,1-三羟甲基丙烷，三乙醇胺，甘油和季戊四醇。

每一种来自二醇的化合物本身可以单独或与进一步的二醇和/或多元醇混合使用。这些二醇或多元醇也可以随后添加到聚酯多元醇中，即使在酯化反应中它们不因此反应或直到达到缩聚平衡时才反应。使用的多元醇的相对量受给定的聚醚酯多元醇 x2) 的数均羟基官能度和给定的聚氨酯弹性体的节密度的限制。

聚酯多元醇 x1) 通过一种或多种二羧酸 a1) 与根据 a3), c) 和/或 y) 的至少一种多元醇或多种多元醇的缩合制备。

因此本发明也提供了制备根据本发明的聚氨酯弹性体的方法，其特征在于在

- d) 任选的催化剂，
- e) 任选的发泡剂和
- f) 任选的添加剂

存在的条件下，

- a) 至少一种聚醚酯多元醇，其具有 1000g/mol-6000g/mol 的数均分子量，1.9-2.5 的数均官能度，和 0.3-2.5 的醚基团与酯基团的比率，

其可由

- a1) 至少一种或多种具有最高 12 个碳原子的二羧酸或其衍生物，
- a2) 至少一种或多种聚醚多元醇，其具有 1000g/mol-6000g/mol 的数均分子量，1.7-2.5 的平均官能度和 70%-100% 的伯 OH 基团含量，和

- a3) 至少一种或多种多元醇，其具有 18-750g/mol 的数均分子量，2-8 的数均官能度和具有每分子至少 2 个末端 OH 基团的缩聚获得，

- b) 任选聚合物多元醇，其具有 10-149 的 OH 数和 1.7-4 的平均官能度，并且其包含 1-50wt.% 的填料，相对于聚合物多元醇计，
- c) 低分子量增链剂，其具有 1.8-2.1 的平均官能度并具有 18-750g/mol 的数均分子量，和/或交联剂，其具有 2.2-8 的平均官能度并具有 18-750g/mol 的数均分子量

与

- g) 至少一种选自以下的聚异氰酸酯
- g1) 有机聚异氰酸酯,
 - g2) 改性聚异氰酸酯和
 - g3) 基于 g1) 和/或 g2) 和多元醇 x) 的 NCO 预聚物,
- 其中多元醇 x) 选自
- x1) 聚酯多元醇,
 - x2) 聚醚酯多元醇和
 - x3) x1) 和 x2) 的混合物,
- g4) 和 g1), g2) 和/或 g3) 的混合物
- 反应。

优选地, 为了制备聚醚酯多元醇 a) 或 x2), 有机的, 例如, 芳族并优选脂族多羧酸和/或衍生物和多元醇以不存在催化剂的方式或在酯化催化剂存在的条件下缩聚, 在惰性气体, 例如, 氮气, 氩气, 氦气的氛围中, 在溶液中和在 150-300℃, 优选 180-230℃ 温度的熔体中是有利的, 任选在减压下到希望的酸值, 其小于 10, 优选小于 1 是有利的。

根据优选的制备方法, 酯化反应在标准压力下进行直到不再有缩合物形成。之后可以添加催化剂。在小于 500mbar, 优选 2-150mbar 的压力下完成反应。作为酯化催化剂可以考虑例如以金属氧化物或金属盐的形式的铁催化剂, 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, 为了使缩合水共沸分离, 缩聚反应也可以在稀释剂和/或夹带剂, 例如, 苯, 甲苯, 二甲苯或氯苯存在的条件下进行。提到的剂的混合物同样是常用的。

为了制备聚酯多元醇 x1), 有机多羧酸和/或其衍生物优选和多元醇使用, 以使得羟基基团始终相对于羧基基团或羧基衍生物过量存在的数量比是有利的。

根据本发明的聚氨酯弹性体优选通过预聚物方法制备, 其中预聚物 g3) 通过至少一种多元醇或多种多元醇 x) 与至少一种或多种异氰酸酯 g1) 并任选改性的异氰酸酯 g2) 和任选短链多元醇 a3) 和/或 y) 和/或 c) 反应获得是有利的。

为了制备根据本发明的固体或微孔聚氨酯弹性体, 包含组分 g1) 和任选组分 g2) 或优选 NCO 预聚物 g3) 的异氰酸酯 g) 优选与至少一

种聚醚酯多元醇 a) 和低分子量的增链剂和/或交联剂 c) 反应, 任选添加催化剂 d), 发泡剂 e) 和添加剂 f)。

为了制备根据本发明的聚氨酯弹性体, 组分以以下的量反应: 异氰酸酯 g) 的 NCO 基团与组分 a), b), c) d), 和 f), 和可能使用的任何化学作用的发泡剂 e) 的氢原子总数的当量比是 0.8: 1-1.2: 1, 优选 0.95: 1-1.15: 1 和特别 1.00: 1-1.05: 1, 其中组分 a), b), c), d), 和 f) 的氢原子对于异氰酸酯基团是活性的。

进一步地, 根据本发明所有的组分, 考虑到它们的异氰酸酯官能度和羟基官能度被结合, 使得产生的聚氨酯弹性体具有 0.1mole/kg-0.0001mole/kg, 优选 0.001-0.08mole/kg, 特别优选 0.01-0.04mole/kg 的节密度。

根据本发明的聚氨酯弹性体优选在鞋部件, 特别是鞋底的生产中使用。

本发明将参考下面的实施例进一步详细地解释。

实施例

通过多元醇制剂 α 和 NCO 预聚物 β (平均官能度 2.01) 的当量反应获得聚氨酯弹性体。多元醇制剂 α 和 NCO 预聚物 β 的组合物可以在表 2 中看到。根据本发明的聚氨酯弹性体的物理性质列于表 3。

以聚醚酯多元醇 C 作为例子描述了制备聚醚酯多元醇的一般性指导。

4662g (53.7mole) 羟基官能化的聚醚 P (羟基值 28; 数均羟基官能度 1.81; 伯羟基基团 90mol.% (丙二醇作为起始物; 68.7wt.% 环氧丙烷; 29.4 wt.% 环氧乙烷)), 426g (4 mole) 二甘醇, 417g (4.8 mole) 乙二醇, 767 g (8.8 mole) 1,4-丁二醇, 15g (0.1 mole) 三羟甲基丙烷和 2461g (16.8 mole) 己二酸在安装有搅拌器, 填充柱, 下行 (absteigend) 冷凝器和温度计和真空泵和加热套的 10 升四颈圆底烧瓶中加热成熔体, 伴随氮气通过该装置。继续加热到 180℃ 直到不再分离出进一步的水。之后添加 200 mg 氯化锡 (II), 缓慢施加真空, 并且温度被升高到 200℃。为了完成反应在 200℃ 和 5mbar 下继续搅拌 2 小时。获得具有 0.3 的酸值, 34.6 的羟基值和 75℃ 下 930mPa·s 的粘度的聚醚酯。起始化合物和聚醚酯多元醇和聚酯多元醇的物理数据参见表 1。

制备聚氨酯试验件，使得在 55℃ 下的多元醇制剂 α 用齿式混合器在 3000rpm 下在低压起泡装置中与 40℃ 下的 NCO 预聚物 β 混合，混合物被倒入温控在 50℃ 的装铝铰链的模 (200×140×10mm) 中，关闭装铰链的模，3.5 分钟后聚氨酯弹性体被脱模。

24 小时的存储后通过因此获得的聚氨酯弹性体板上的蓝胶测定根据 DIN 53 505 的 Shore A 硬度。30,000 次弯曲循环后进一步根据 DIN 53 522 测定 2mm 宽穿刺的穿刺类型龟裂增长，该穿刺通过 Texon 条支撑的试验件 (2 cm×15 cm×1cm) 的弯曲线。结果在表 3 中显示。在室温和在 -15℃ 下进行弯曲耐久试验。试验件在 95% 的大气湿度和 70℃ 下再老化 7 天，在 70℃ 下干燥 24 小时。在室温下再调理 24 小时，之后它们在室温下经过长期弯曲试验。根据 DIN 53 516 测定摩擦，和根据 EN 344 测定耐油性 (Kraftstoffbeständigkeit)。

表 1: 聚醚酯多元醇 C, E 到 O, 和聚酯多元醇 A, B 和 D

	羟基值 (mg KOH/g)	酸值 (mg KOH/g)	粘度 ^{25℃} [mPa·s]	分子量 (g/mol)	数均羟基 官能度	组分 a3)		1,4- 丁二醇 [wt. %]	二甘醇 [wt. %]	三羟甲 基丙烷 [wt. %]	聚醚 P [wt. %]	己二酸 [wt. %]
						乙二醇 [wt. %]	丁二醇 [wt. %]					
A	29.0	0.5	2800	3869	2.000	0.2076	0.1291	—	—	—	—	0.663
B	37.0	0.7	1900	3032	2.000	0.2085	0.1300	—	—	—	—	0.661
C	34.6	0.3	930	3303	2.037	0.0481	0.0883	0.0403	0.0017	0.5379	—	0.284
D	35.7	0.6	1900	3201	2.037	0.1006	0.1888	0.0861	0.0016	—	—	0.623
E	35.0	0.6	1350	3265	2.037	0.1082	0.0993	0.0453	0.0016	0.3024	—	0.443
F	38.3	0.4	830	2984	2.037	—	0.1524	0.0695	0.0017	0.4642	—	0.312
G	37.0	0.4	1330	3089	2.037	0.0503	0.1846	0.0421	0.0016	0.2813	—	0.440
H	37.50	0.3	960	3047	2.037	0.0939	—	0.0787	0.0017	0.5249	—	0.301
I	39.1	0.3	1070	2923	2.037	0.0583	0.1069	0.0976	0.0017	0.3254	—	0.410
J	34.7	0.4	1180	3293	2.037	0.0749	0.1374	—	0.0017	0.4185	—	0.368
K	37.2	0.4	1160	3131	2.076	0.0653	0.1198	0.0536	0.0033	0.3651	—	0.393
L	36.5	0.4	1160	3074	2.000	0.0667	0.1219	0.0544	—	0.3643	—	0.393
M	31.3	0.8	1430	3651	2.037	0.0670	0.1185	0.0538	0.0012	0.3623	—	0.397
N	40.4	0.3	920	2829	2.037	0.0659	0.1209	0.0549	0.0018	0.3675	—	0.389
O	38.90	0.8	1040	2942	2.040	0.0655	0.1231	0.0545	0.0016	0.3650	—	0.390

表 2: 多元醇制剂 α 和预聚物 β 的组合物

多元醇制剂 α		NCO 预聚物 β	
组分	[wt. %]	组分	[wt. %]
丁二醇	13.01	Desmodur [®] 44M	46.32
二氮杂双环辛烷	0.56	Desmodur [®] CD	4.96
三乙醇胺	0.19	多元醇 A	48.72
水	0.32		100.00
泡沫稳定剂	0.09	Desmodur [®] : 异氰酸酯, 可从 Bayer AG 商购	
多元醇 B 到 0	85.83		
	100.00		

