

RU 2547097 C2



(19) RU<sup>(11)</sup> 2 547 097<sup>(13)</sup> C2

(51) МПК  
*C08G 18/10* (2006.01)  
*C08G 18/12* (2006.01)  
*C08G 18/76* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012111121/04, 11.08.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.08.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
24.08.2009 CN 200910194469.2

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2013 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 10.04.2015 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2007/0282028, A1, 06.12.2007. RU 2275390, C2, 27.04.2006. RU 2263123, C2, 27.10.2005

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 26.03.2012

(86) Заявка РСТ:  
EP 2010/004891 (11.08.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2011/023291 (03.03.2011)

Адрес для переписки:  
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные  
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ЛИН Йен-Чи (SG),  
КУНГ ХоЧин (CN),  
ЖУ Хонг (CN)

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)

## (54) ФОРПОЛИМЕР С КОНЦЕВЫМИ ИЗОЦИАНАТНЫМИ ГРУППАМИ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к форполимеру с концевыми изоцианатными группами, способу его получения, к эластичному пенополиуретану, способу его получения и его применению. Способ получения форполимера с концевыми изоцианатными группами заключается в том, что проводят реакцию взаимодействия следующих компонентов: а1) 45-65 мас.% дифенилметандизоцианата из расчета на 100 мас.% ф о р п о л и м е р а , г д е дифенилметандизоцианат содержит 50-79 мас.% 4,4'-дифенилметандизоцианата из расчета на 100 мас.% дифенилметандизоцианата, а2) 25-45 мас.% полиметиленполифенилполизоцианата из

расчета на 100 мас.% форполимера, а3) 5-20 мас.% простого полиэфирполиола из расчета на 100 мас.% форполимера. Средняя функциональность простого полиэфирполиола (а3) составляет 2-6, средняя молекулярная масса составляет 2000-10000, среднее содержание этиленоксида в простом полиэфирполиоле составляет 22-43 мас.% из расчета на 100 мас.% простого полиэфирполиола. Содержание NCO в форполимере составляет 27-30 мас.% из расчета на 100 мас.% форполимера. Способ получения эластичного пенополиуретана заключается в том, что проводят реакцию взаимодействия компонентов А, В и С. NCO-индекс реакции

RU 2547097 C2

составляет 70-120. Компонент А представляет собой вышеуказанный форполимер с концевыми изоцианатными группами. Компонент В представляет собой полиол, содержащий: b1) 0,1-20 мас.ч. по меньшей мере первого полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола из расчета на 100 мас.% В и С, где функциональность первого полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола равна 2 или более, а среднее содержание этиленоксида в первом полиоксиэтиленполиоксипропиленполиоле равно или больше 50 мас.%, b2) 30-90 мас.ч. второго полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола из расчета на 100 мас.% В и С, где гидроксильное число второго полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола составляет 25-40 мг/

KOH, а среднее содержание этиленоксида во втором полиоксиэтиленполиоксипропиленполиоле равно или меньше 30 мас.%, b3) 5-60 мас.ч. полимерного полиола, b4) 0,01-15 мас.ч. удлинителя цепи, b5) 0,01-20 мас.ч. катализатора и/или стабилизатора пены. В качестве компонента С используют воду. Полученный эластичный пенополиуретан применяют в производстве фурнитуры, амортизирующего элемента или автомобиля. Изобретение позволяет повысить физические и механические свойства эластичного пенополиуретана, а также уменьшить время и температуру извлечения полиуретана из формы. 5 н. и 8 з.п. ф-лы, 2 табл. 12 пр.



(51) Int. Cl.  
*C08G 18/10* (2006.01)  
*C08G 18/12* (2006.01)  
*C08G 18/76* (2006.01)

FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2012111121/04, 11.08.2010

(24) Effective date for property rights:  
11.08.2010

Priority:

(30) Convention priority:  
24.08.2009 CN 200910194469.2

(43) Application published: 10.10.2013 Bull. № 28

(45) Date of publication: 10.04.2015 Bull. № 10

(85) Commencement of national phase: 26.03.2012

(86) PCT application:  
EP 2010/004891 (11.08.2010)

(87) PCT publication:  
WO 2011/023291 (03.03.2011)

Mail address:

105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"

(72) Inventor(s):

LIN Jen-Chi (SG),  
KUNG KhoChin (CN),  
ZhU Khong (CN)

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)

R U 2 5 4 7 0 9 7 C 2

(54) FORPOLYMER WITH TERMINAL ISOCYANATE GROUPS, METHOD OF OBTAINING THEREOF AND THEREOF APPLICATION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to forpolymer with terminal isocyanate groups, method of its obtaining, to elastic foam polyurethane, method of its obtaining and its application. Method of obtaining forpolymer with terminal isocyanate groups consists in the following: reaction of interaction of the following components is carried out: a1) 45-65 wt % of diphenylmethanediisocyanate counted per 100 wt % of forpolymer, where diphenylmethanediisocyanate contains 50-79 wt % of 4,4'-diphenylmethanediisocyanate counted per 100 wt % of diphenylmethanediisocyanate; a2) 25-45 wt % of poly methylenepolyphenylpolyisocyanate counted per 100 wt % of forpolymer, a3) 5-20 wt % of polyetherpolyol counted per 100 wt % of forpolymer. The average functionality of polyetherpolyol (a3) constitutes 2-6, the average molecular weight constitutes 2000-10000, the average content of ethyleneoxide in polyetherpolyol

constitutes 22-43 wt % counted per 100 wt % of polyetherpolyol. Content of NCO in forpolymer constitutes 21-30 wt % counted per 100 wt % of forpolymer. Method of obtaining elastic foam polyurethane consists in the following: reaction of interaction of components A, B and C is carried out. Reaction NCO-index constitutes 70-120. Component A represents said forpolymer with terminal isocyanate groups. Component B represents polyol, containing: b1) 0.1-20 wt.p. of at least first polyoxyethylenepolyoxypropyleneol counted per 100 wt % of B and C, where functionality of first polyoxyethylenepolyoxypropyleneol is integer number, equal or larger than 2, and the average content of ethyleneoxide in first polyoxyethylenepolyoxypropyleneol is equal or is larger than 50 wt%, b2) 30-90 wt.p. of second polyoxyethylenepolyoxypropyleneol counted per 100 wt % of B and C, where hydroxyl number of second polyoxyethylenepolyoxypropyleneol constitutes 25-40

R U 2 5 4 7 0 9 7 C 2

mg/KOH, and the average content of ethyleneoxide in second polyoxyethylenepolyoxypropylenepolyol is equal or is lower than 30 wt %, b3) 5-60 wt.p. of polymer polyol, b4) 0.01-15 wt.p. of chain extender, b5) 0.01-20 wt.p. of catalyst and/or foam stabiliser. Component C is represented by water. Obtained elastic foam polyurethane is applied in production of fittings,

cushioning element or automobile.

EFFECT: invention makes it possible to increase physical and mechanical properties of elastic foam polyurethane, as well as to reduce time and temperature of withdrawing polyurethane from mould.

13 cl, 2 tbl, 12 ex

R U 2 5 4 7 0 9 7 C 2

## Область техники

Настоящее изобретение относится к области полиуретана, особенно к форполимеру с концевыми изоцианатными группами, способу его получения и его применению.

## Уровень техники

Хорошо известно, что эластичные пенополиуретаны, которые обладают хорошими физическими свойствами, хорошими механическими свойствами и комфортны при восприятии на ощупь, широко используются для получения набивочного материала, текстильного композитного материала и звукоизоляционного материала. Особенно при производстве наполнителей, автозапчастей, фурнитуры и фитингов, сделанных из эластичных пенополиуретанов, обеспечиваются такие преимущества как низкая масса, хорошая гибкость, хорошая ударопрочность и комфортные ощущения при восприятии на ощупь.

Как правило, эластичные пенополиуретаны образуются в результате реакции изоцианата с полиолами. Способы получения эластичных пенополиуретанов включают одностадийный путь и путь с форполимером. Например, в CN 1130410 С раскрывается способ получения высокоустойчивых эластичных пенополиуретанов посредством реакции композиции MDI с полиольной композицией. В CN 1047179 С описывается способ получения эластичных пенополиуретанов путем реакции высокого содержания 4,4'-MDI и его жидких вариантов с полиольной композицией. В CN 100354330 С раскрывается способ получения пенополиуретана средненизкой плотности на основе MDI-модифицированной изоцианатной композиции. В CN 1307226 С раскрывается способ получения эластичных пенополиуретанов взаимодействием изоцианата, имеющего высокое содержание 4,4'-MDI, с полиоксиэтиленполиоксипропиленполиолом.

Тем не менее, температура формы в вышеупомянутых способах получения эластичных пенополиуретанов должна контролироваться на уровне  $65\pm5^{\circ}\text{C}$ . Если температура формы слишком низкая, происходит сдирание верхнего слоя и/или образуется загрубевшая поверхность, что значительно снижает качество поверхности. Кроме того, низкая температура формы замедляет скорость реакции, увеличивает время выемки из формы, что приводит к значительному снижению эффективности производства.

Как всем известно, процесс получения эластичных пенополиуретанов требует формы, которая может быть нагрета, однако такого рода форма стоит немалых затрат средств и энергии. Поэтому промышленность взяла на себя обязательства разработать новый вид эластичного пенополиуретана и способ его получения для уменьшения температуры формы, времени производства и потребления энергии, а также для получения эластичного пенополиуретана, дающего хорошие физико-механические свойства.

## Описание изобретения

Целью настоящего изобретения является создание форполимера с концевыми изоцианатными группами. В соответствии с примером настоящего изобретения, форполимер с концевыми изоцианатными группами содержит продукт реакции взаимодействия компонентов a1, a2 и a3:

a1) 45-65 мас.% дифенилметандизоцианата (MDI) из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами, где дифенилметандизоцианат (MDI) содержит 50-79 мас.% 4,4'-дифенилметандизоцианата из расчета на 100 мас.% дифенилметандизоцианата (MDI),

a2) 25-45 мас.% полиметиленполифенилполизоцианата (PMDI) из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами и

a3) 5-20 мас.% простого полиэфирполиола из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами, где средняя функциональность простого

полиэфирполиола составляет 2-6, средняя молекулярная масса составляет 2000-10000, среднее содержание этиленоксида в простом полиэфирполиоле составляет 22-43 мас.% из расчета на 100 мас.% простого полиэфирполиола,

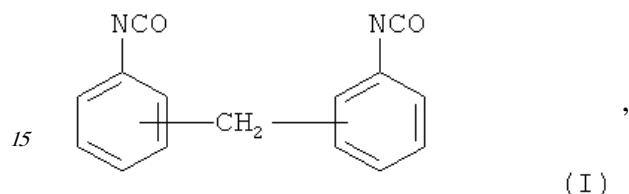
где содержание NCO в форполимере с концевыми изоцианатными группами составляет

5 27-30 мас.% из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами.

Предпочтительно дифенилметандизоцианат (MDI) содержит 70-79 мас.% 4,4'-дифенилметандизоцианата из расчета на 100 мас.% дифенилметандизоцианата (MDI).

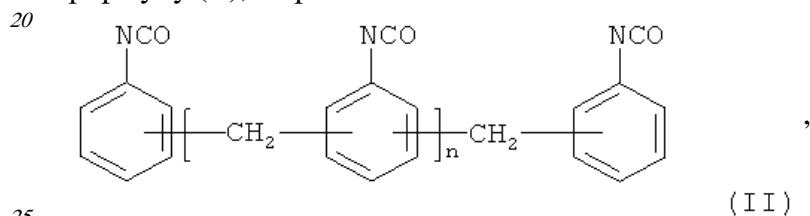
Предпочтительно полиметиленполифенилполиизоцианат (PMDI) содержит:

10 а21) 0-60 мас.% первого полиметиленполифенилполиизоцианата, имеющего общую формулу (I), из расчета на 100 мас.% полиметиленполифенилполиизоцианата,



и

20 а22) 40-100 мас.% второго полиметиленполифенилполиизоцианата, имеющего общую формулу (II), из расчета на 100 мас.% полиметиленполифенилполиизоцианата,



где n - целое число, равное или больше 1.

Предпочтительно среднее содержание этиленоксида в простом полиэфирполиоле составляет 23-37 мас.% из расчета на 100 мас.% простого полиэфирполиола.

30 Другая цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы обеспечить способ получения форполимера с концевыми изоцианатными группами. В соответствии с примером настоящего изобретения обеспечивается способ получения форполимера с концевыми изоцианатными группами, содержащий стадию взаимодействия компонентов а1, а2 и а3:

35 а1) 45-65 мас.% дифенилметандизоцианата (MDI) из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами, где дифенилметандизоцианат (MDI) содержит 50-79 мас.% 4,4'-дифенилметандизоцианата из расчета на 100 мас.% дифенилметандизоцианата (MDI),

а2) 25-45 мас.% полиметиленполифенилполиизоцианата (PMDI) из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами и

40 а3) 5-20 мас.% простого полиэфирполиола из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами, где средняя функциональность простого полиэфирполиола составляет 2-6, средняя молекулярная масса составляет 2000-10000, среднее содержание этиленоксида в простом полиэфирполиоле составляет 22-43 мас.% из расчета на 100 мас.% простого полиэфирполиола,

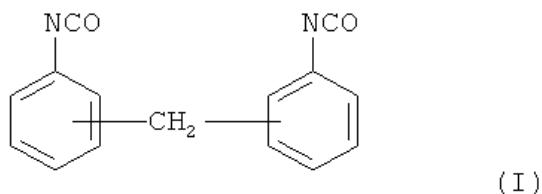
45 где содержание NCO в форполимере с концевыми изоцианатными группами составляет 27-30 мас.% из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами.

Предпочтительно дифенилметандизоцианат (MDI) содержит 70-79 мас.% 4,4'-

дифенилметандиизоцианата из расчета на 100 мас.% дифенилметандиизоцианата (MDI).

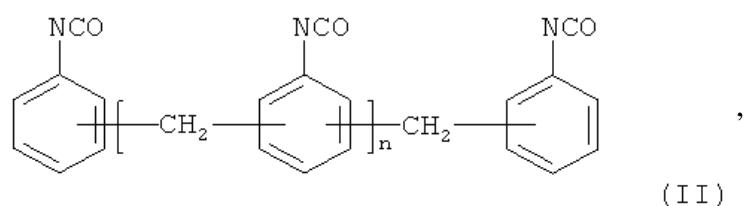
Предпочтительно полиметиленполифенилполиизоцианат (PMDI) содержит:

a21) 0-60 мас.% первого полиметиленполифенилполиизоцианата с общей формулой  
(I) из расчета на 100 мас.% полиметиленполифенилполиизоцианата,



и

a22) 40-100 мас.% второго полиметиленполифенилполиизоцианата с общей формулой  
(II) из расчета на 100 мас.% полиметиленполифенилполиизоцианата,



где n - целое число, равное или больше 1.

Предпочтительно среднее содержание этиленоксида в простом полиэфирполиоле составляет 23-37 мас.% из расчета на 100 мас.% простого полиэфирполиола.

Другим объектом настоящего изобретения является применение форполимера с концевыми изоцианатными группами, обеспечиваемого согласно настоящему изобретению, для получения эластичного пенополиуретана.

Другая цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы обеспечить эластичный пенополиуретан. В соответствии с примером настоящего изобретения эластичный пенополиуретан содержит продукт реакции взаимодействия компонентов А, В и С:

А) форполимер с концевыми изоцианатными группами, обеспечиваемый в настоящем изобретении,

Б) полиол, содержащий

б1) 0,1-20 массовых частей по меньшей мере первого полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола из расчета на 100 мас.% В и С, где функциональность первого полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола равна 2 или более, а среднее содержание этиленоксида в первом полиоксиэтиленполиоксипропиленполиоле равно или больше 50 мас.%,

б2) 30-90 массовых частей второго полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола из расчета на 100 мас.% В и С, где гидроксильное число второго полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола составляет 25-40 мг/КОН, а среднее содержание этиленоксида во втором полиоксиэтиленполиоксипропиленполиоле равно или меньше 30 мас.%,

б3) 5-60 массовых частей полимерного полиола,

б4) 0,01-15 массовых частей удлинителя цепи,

б5) 0,01-20 массовых частей катализатора и/или стабилизатора пены,

и

С) 0,1-7 массовых частей воды,

где NCO-индекс реакции составляет 70-120.

Предпочтительно реакция проводится в форме, и температура формы составляет 15-40°C.

Другой целью настоящего изобретения является обеспечение способа получения эластичного пенополиуретана по настоящему изобретению. Согласно примеру настоящего изобретения обеспечивается способ получения эластичного пенополиуретана, содержащий стадию взаимодействия компонентов А, В и С:

- 5      А) форполимер с концевыми изоцианатными группами, обеспечиваемый в настоящем изобретении,
  - Б) полиол, содержащий
    - 10     б1) 0,1-20 массовых частей по меньшей мере первого полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола из расчета на 100 мас.% В и С, где функциональность первого полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола равна 2 или более, а среднее содержание этиленоксида в первом полиоксиэтиленполиоксипропиленполиоле равно или больше 50 мас.%,
    - 15     б2) 30-90 массовых частей второго полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола из расчета на 100 мас.% В и С, где гидроксильное число второго полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола составляет 25-40 мг/КОН, а среднее содержание этиленоксида во втором полиоксиэтиленполиоксипропиленполиоле равно или меньше 30 мас.%,
    - 20     б3) 5-60 массовых частей полимерного полиола,
    - б4) 0,01-15 массовых частей удлинителя цепи,
    - 25     б5) 0,01-20 массовых частей катализатора и/или стабилизатора пены, и
      - С) 0,1-7 массовых частей воды, где NCO-индекс реакции составляет 70-120.
- Предпочтительно реакция проводится в форме, и температура формы составляет 15-40°C.

Другим объектом настоящего изобретения является применение эластичного пенополиуретана по настоящему изобретению при производстве фурнитуры, амортизирующего элемента или автомобиля.

Согласно настоящему изобретению устанавливаются компоненты реакции и их

- 30     соотношения, необходимые для получения форполимера с концевыми изоцианатными группами, подходящего для получения эластичного пенополиуретана при относительно низкой температуре формы. Способ получения эластичного пенополиуретана с помощью форполимера с концевыми изоцианатными группами по настоящему изобретению может снизить температуру формы, продолжительность процесса и
- 35     потребление энергии, а также может позволить получить эластичный пенополиуретан с хорошими физическими и механическими свойствами.

Способ осуществления изобретения

Форполимер с концевыми изоцианатными группами

Согласно настоящему изобретению устанавливаются компоненты реакции и их

- 40     соотношения, необходимые для получения форполимера с концевыми изоцианатными группами, подходящего для получения эластичного пенополиуретана при относительно низкой температуре формы.

Форполимер с концевыми изоцианатными группами содержит продукты реакции взаимодействия компонентов а1, а2 и а3.

- 45     а1 является дифенилметандизоцианатом (MDI). Дифенилметандизоцианат (MDI) содержит 50-79 мас.%, предпочтительно 60-79 мас.%, более предпочтительно 70-79 мас.% 4,4'-дифенилметандизоцианата из расчета на 100 мас.% дифенилметандизоцианата (MDI). Кроме того, дифенилметандизоцианат (MDI) может

также дополнительно содержать 2,4'-MDI и/или модифицированный MDI.

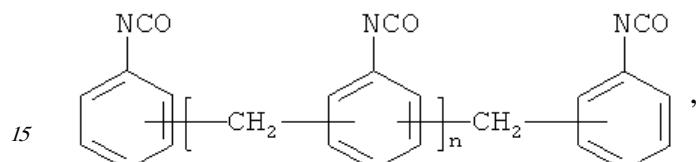
Модифицированный MDI может быть выбран, но без ограничения к этому, из MDI, модифицированных карбодиимидом, уретонимином, уретаном, метилизоциануратом, мочевиной, биуретом или этилаллофанатом.

<sup>5</sup> Количество а1 составляет 45-65 мас.% из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами.

а2 является полиметиленполифенилполиизоцианатом (PMDI). Указанный PMDI является смесью дифенилметандиизоцианата и его гомологов. Функциональность гомологов составляет более 2. Средняя функциональность

<sup>10</sup> полиметиленполифенилполиизоцианатов составляет 2,6-2,8.

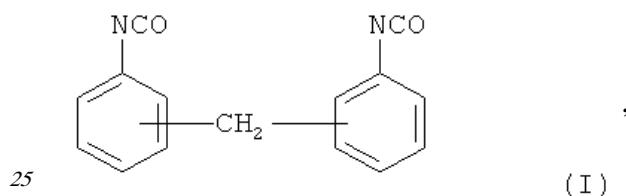
Общая формула полиметиленполифенилполиизоцианата (PMDI)



где n является целым числом, большим или равным 0.

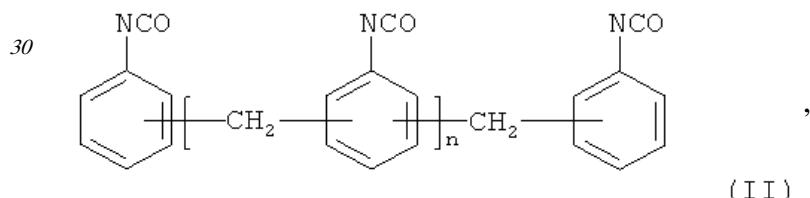
Предпочтительно полиметиленполифенилполиизоцианат (PMDI) содержит:

<sup>20</sup> а21) 0-60 мас.% первого полиметиленполифенилполиизоцианата, имеющего общую формулу (I), из расчета на 100 мас.% полиметиленполифенилполиизоцианата,



и

<sup>20</sup> а22) 40-100 мас.% второго полиметиленполифенилполиизоцианата, имеющего общую формулу (II), из расчета на 100 мас.% полиметиленполифенилполиизоцианата,



где n является целым числом, равным или большим 1.

Полиметиленполифенилполиизоцианат может быть выбран из, но без ограничения к этому, Desmodur® 44V20 (доступный от Bayer).

Количество а2 составляет 25-45 мас.% из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами.

<sup>40</sup> а3 представляет собой простой полиэфирполиол. Простой полиэфирполиол может быть выбран из, но без ограничения к этому, полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола, полиоксипропиленполиола или полиола растительного масла, более предпочтительны полиоксиэтиленполиоксипропиленполиол, полиоксипропиленполиол, наиболее предпочтителен полиоксиэтиленполиоксипропиленполиол. Средняя функциональность простого полиэфирполиола составляет 2-6, предпочтительно 3-5, более предпочтительно 3-4, средняя молекулярная масса простого полиэфирполиола составляет 2000-10000, предпочтительно 3000-8000, более предпочтительно 4000-7000, среднее содержание этиленоксида составляет 22-43 мас.%, предпочтительно 23-37 мас.%, из расчета на 100

мас.% простого полиэфирполиола.

а3 может быть одним простым полиэфирполиолом или смесью простых полиэфирполиолов. Например, а3 может быть получен путем смешивания 36,3 массовых частей полиола, имеющего среднее гидроксильное число 37, среднюю функциональность 3, среднюю молекулярную массу 4549 и среднее содержание этиленоксида 73%, и 63,7 массовых частей полиола, имеющего среднее гидроксильное число 31,5, среднюю функциональность 3,9, среднюю молекулярную массу 6900 и среднее содержание этиленоксида 17,5%. Средняя функциональность полученного а3 составляет 3,6, средняя молекулярная масса полученного а3 составляет 6051, и среднее содержание этиленоксида в полученном а3 составляет 37,7%, из расчета на 100 мас.% простого полиэфирполиола.

Количество а3 составляет 5-20 мас.% из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами.

Содержание NCO в форполимере с концевыми изоцианатными группами составляет 27-30 мас.% из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами.

Способ получения форполимера с концевыми изоцианатными группами

Форполимер с концевыми изоцианатными группами может быть получен нижеследующими способами.

#### Способ 1

Введение а1 и а2 в химический реактор, затем введение а3 в реактор, перемешивание и взаимодействие с а1 и а2, температура реакции составляет 60-90°C, конечный продукт может быть получен после того, как реакция закончится.

#### Способ 2

Введение а1 и а3 в химический реактор, взаимодействие а1 с а3 при температуре реакции 60-90°C, после завершения этой реакции введение в реактор а2 для смешивания его с продуктом взаимодействия а1 с а3 при температуре в реакторе 50-80°C, конечный продукт может быть получен после завершения смешивания.

#### Способ 3

Введение 65-85 мас.%, предпочтительно 70-80 мас.%, более предпочтительно 73

мас.% 4,4'-MDI и а2 в химический реактор, из расчета на то, что а1 содержит 100 мас.% 4,4а-MDI, взаимодействие при температуре реакции 60-90°C, по окончании реакции введение в реактор остального MDI, содержащегося в а1 и а3, перемешивание, конечный продукт получают после завершения смешивания.

#### Эластичный пенополиуретан

Форполимер с концевыми изоцианатными группами (Компонент А), обеспечиваемый в настоящем изобретении, может взаимодействовать с полиолом (компонент В и С) при относительной низкой температуре формы для получения эластичного пенополиуретана с использованием меньшего потребления энергии и меньшим временем извлечения из формы. Полученный эластичный пенополиуретан обладает хорошими физическими и механическими свойствами.

Компонент А относится к разделу форполимер с концевыми изоцианатными группами в настоящем описании.

Компонент В содержит первый полиоксиэтиленполиоксипропиленполиол, второй полиоксиэтиленполиоксипропиленполиол, полимерный полиол, удлинитель цепи, катализатор и/или стабилизатор пены.

Функциональность первого полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола составляет 2-6, предпочтительно 3-5, наиболее предпочтительно 3-4, среднее содержание этиленоксида в первом полиоксиэтиленполиоксипропиленполиоле больше или равно

50 мас.%, предпочтительно 50-90 мас.%, более предпочтительно 60-80 мас.%, из расчета на 100 мас.% первого полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола. Количество первого полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола составляет 0,1-20 массовых частей, предпочтительно 0,1-10 массовых частей, наиболее предпочтительно 0,1-7 массовых

5 частей.

Среднее гидроксильное число второго полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола составляет 25-40 мг/КОН, среднее содержание этиленоксида во втором полиоксиэтиленполиоксипропиленполиоле меньше или равно 30 мас.% из расчета на 100 мас.% второго полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола. Количество второго

10 полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола составляет 30-90 массовых частей,

предпочтительно 40-90 массовых частей, более предпочтительно 50-80 массовых частей, наиболее предпочтительно 60-70 массовых частей.

Полимерный полиол содержит полимерные твердые вещества. Полимерные твердые вещества могут быть выбраны, но без ограничения к этому, из полиакрилонитрила,

15 полистирола, поливинилхлорида или их сополимеров. Средняя молекулярная масса полимерного полиола может быть выбрана, но не ограничена этим, из 3000-25000, предпочтительно 4000-20000, более предпочтительно 5000-15000. Средняя функциональность полимерного полиола может составлять, но не ограничена этим, 2-

20 6, предпочтительно 3-5, более предпочтительно 3-4. Количество полимерного полиола составляет 5-60 массовых частей, предпочтительно 10-50 массовых частей, более предпочтительно 20-40 массовых частей.

Удлинитель цепи представляет собой OH-содержащий и/или аминосодержащий удлинитель цепи. Средний молекулярный вес удлинителей цепи на основе OH и/или на основе аминов меньше или равен 1000. Удлинителями цепи могут быть, но без

25 ограничения к этому, триэтаноламин, диэтаноламин, гликоль, глицерин, триметилолпропан, диэтилентриамин, диэтилтолуолдиамин или диметилмеркаптолуолдиамин. Количество удлинителя цепи составляет 0,01-15

massовых частей.

Катализаторами могут быть, но без ограничения к этому, катализатор на основе

30 аминов или катализатор на основе металлов.

Стабилизатором пены может быть, но без ограничения к этому, силиконовый стабилизатор пены.

Количество катализатора и/или стабилизатора пены составляет 0,01-20 массовых частей.

35 Компонент В может дополнительно содержать другие добавки, предпочтительно, но без ограничения к этому, антиприены, цветные пигменты или наполнители.

Компонентом С является вода. Количество воды составляет 0,1-7 массовых частей, предпочтительно 1-5 массовых частей, более предпочтительно 2-6 массовых частей.

Способ получения эластичного пенополиуретана

40 Взаимодействие компонентов А, В и С в форме для получения эластичного пенополиуретана.

Форма может быть выбрана, но без ограничения к этому, из форм известного уровня техники, которые используются для получения эластичного пенополиуретана.

Температура реакции в форме составляет 15-40°C.

45 Индекс NCO реакции составляет 70-120. Определение индекса NCO приведено ниже:

[Число молей изоцианатной группы в компоненте А] × 100 %

X(%) =

<sup>5</sup> [Число молей реагирующих групп в компоненте В, которые  
могут реагировать с изоцианатными группами]

### Применение эластичного пенополиуретана

<sup>10</sup> Эластичный пенополиуретан может быть использован для производства фурнитуры, амортизирующего элемента или автомобильной арматуры. Материалы, упомянутые в этом контексте, проиллюстрированы далее

Desmodur® 44V20	PMDI, среднее содержание NCO составляет 31,5 мас.%	Доступно от Bayer
Компонент А4	Смесь 4,4'-MDI, 2,4-MDI и PMDI, среднее содержание NCO со- ставляет 32,5 мас.%	Desmodur® 3133, доступно от Bayer
15 Desmodur® 1806	MDI представляет собой смесь 4,4'-MDI 2,4'-MDI, в которой со- держание 4,4'-MDI составляет 40-50 мас.%, содержание 2,4'-MDI Доступно от Bayer составляет 60-50 мас.%, из расчета на 100 мас.% MDI смеси	
Компонент А5	MDI форполимер, среднее содержание NCO составляет 30 мас.%. Форполимер MDI получается при реакции MDI с полиолом. Содержание 4,4'-MDI больше или равно 80 мас.% из расчета на Desmodur® 20IK45, доступно от Bayer 100 мас.% MDI. Среднее содержание этиленоксида меньше или равно 20 мас.% из расчета на 100 мас.% полиола.	
20 Desmodur® 44M	Чистый 4,4'-MDI	Доступно от Bayer
Полиол 1	Полиоксигидрооксиэтиленполиоксипропиленполиол; гидроксильное число составляет 37 мг KOH/g, содержание этиленоксида состав- ляет около 73 мас.%	Доступно от Bayer
Полиол 2	Полиоксигидрооксиэтиленполиоксипропиленполиол; гидроксильное число составляет 31,5 мг KOH/g, содержание этиленоксида со- ставляет около 17,5 мас.%	Доступно от Bayer
25 Полиол 3	Полиоксигидрооксиэтиленполиоксипропиленполиол; гидроксильное число составляет 35 мг KOH/g, средняя функциональность Доступно от Bayer 3. Содержание этиленоксида составляет около 14 мас.%.	
Полиол 4	Полимерный полиол; гидроксильное число составляет 16,5-20,5 мг KOH/g	Доступно от Bayer
B8715	Поверхностно-активное вещество (Tegostab® B8715 LF 2 крем- неорганический стабилизатор)	Доступно от Goldschmidt
A1	Катализатор на основе амина Niax* катализатор A-1:70 мас.% бис(2-диметиламиноэтил)эфир + 30 мас.% дипропиленгликоль	Доступно от Airproduct
A300	Катализатор на основе амина (Niax* катализатор A-300)	Доступно от Airproduct
33LV	Катализатор на основе амина (DABCO 33 LV® катализатор на основе третичного амина: смесь 33% триэтилендиамина и 67% дипропиленглиоля)	Доступно от Airproduct
DEOA	Диэтаноламин	

### Примеры

<sup>35</sup> Примеры и способы, раскрытые в настоящем изобретении, проиллюстрированы далее, но без ограничения к этому.

Получение форполимера с концевыми изоцианатными группами

#### Пример 1

<sup>40</sup> Тринадцать массовых частей смеси полиола 1 и полиола 2 и 30,5 массовых частей 4,4'-MDI вводили в реактор, реакция продолжалась при 75°C в течение 100 минут. После этого к содержимому реактора добавляли 22 массовых части Desmodur® 1806 и 34,5 массовых частей Desmodur® 44V20. Получали форполимер с концевыми изоцианатными группами (A1), имеющий содержание NCO 27,7 мас.%.

#### Пример 2

<sup>45</sup> Десять массовых частей смеси полиола 1 и полиола 2 вводили в другую смесь из 30 массовых частей Desmodur® 44M, 24 массовых частей Desmodur® 1806 и 36 массовых частей Desmodur® 44V20, после этого добавляли 100 ч. на млн 2-хлорозамещенной кислоты. Реакцию проводили при 75°C в течение приблизительно 90 минут. После

завершения реакции и охлаждения получали форполимер с концевыми изоцианатными группами (A2) с содержанием NCO 29,2 мас.%.

Пример 3

Десять массовых частей смеси полиола 1 и полиола 2 добавляли к 30 весовым частям

5 4,4'-MDI. Реакцию проводили при 75°C в течение около 90 минут. После окончания реакции добавляли и смешивали 24 массовых части Desmodur® 1806 и 36 массовых частей Desmodur® 44V20. Получали форполимер с концевыми изоцианатными группами (A3) с содержанием NCO 29,2 мас.%.

Получение эластичного пенополиуретана

10 Примеры 4-6 и сравнительный пример C1-C3.

В условиях реакции, приведенных в таблице 1, получали эластичный пенополиуретан в результате реакции между форполимером с концевыми изоцианатными группами (A1, A2 и A3, соответственно) и компонентами В и С. Физические и механические свойства полученного эластичного пенополиуретана перечислены в таблице 1.

15

20

25

30

35

40

45

Таблица 1: Получение эластичного пенополиуретана

Пример		4	5	6	C1	C2	C3
Компонент A		A1	A2	A3	A4	A4	A4
Компонент B	Полиол 3 (мас. %)	61,6	61,6	61,6	73	73	73
	Полиол 4 (мас. %)	34,3	34,3	34,3	27	27	27
	Полиол 1 (мас. %)	3,2	3,2	3,2	3	3	3
	Глицерин (мас. % )	0,1	0,5	0,5	0,1	0,1	0,1
	DEOA (мас. %)	0,38	0,3	0,3	0,6	0,6	0,6
	A1 (мас. %)	0,15	0,15	0,15	0,05	0,05	0,05
	33LV (мас. %)	0,3	0,5	0,5	0,25	0,25	0,25
	Удлинитель цепи (мас. %) - диэтилтолуолдиамин	0,23	0,23	0,23	0,25	0,25	0,25
	A300 (мас. %)	0,36	0,36	0,36	0,4	0,4	0,4
Компонент C	B8715 (мас. %)	1,01	1,01	1,01	0,8	0,8	0,8
	Вода (мас. % )	3,65	3,65	3,65	3,6	3,6	3,6
Условия реакции	Температура формы (°C)	25	25	25	25	25	60
	Время выемки из формы (мин)	4	4	4	4	>10	4
	NCO индекс (%)	90- 95	90- 95	90- 95	90-95	90- 95	90- 95
Физические свойства	Плотность (кг/м <sup>3</sup> )	51,5	52,6	52	сдирание верхнего слоя	52,3	52
	IFD 25% (N)	323	388	400		280	275
	IFD 65% (N)	853	1109	1111		820	811
	эластичность	55	47	48		57	57

	по отскоку шарика (%)					
5	Предел прочности (кРа)	132	186	187	168	165
10	Относительное удлинение при разрыве(%)	85	90	90	93	95
15	CFD 40% (Кра)	7,3	8,8	8,9	7,0	6,9
20	C. S (%) (22 ч, 70°C)	4,8	6,8	7,0	3,8	3,9
	Влажный CS 50% (95%, 50C)	8,1	12,1	12,3	12	12

В соответствии с таблицей 1 форполимер (A1, A2 или A3) согласно настоящему изобретению прореагировал с компонентами В и С с получением эластичного пенополиуретана с удовлетворительными механическими свойствами, при этом температура формы составляла 25°C и время выемки из формы составляло 4 минуты.

25 В соответствии со Сравнительным примером С1 с той же температурой формы (25°C) и с тем же временем выемки из формы (4 минуты) верхний слой эластичного пенополиуретана, изготовленного с использованием смешанного MDI (компонент А4, Desmodur® 3133), был содран, поэтому физические свойства не измеряли.

30 В соответствии со Сравнительным примером С2, при той же температуре формы (25°C), эластичный пенополиуретан, изготовленный с использованием смешанного MDI (Desmodur 3133), будет обладать хорошими физическими и механическими свойствами, только в случае, если время выемки из формы продлевается по крайне мере до 10 минут.

35 В соответствии со Сравнительным примером С3, с тем же временем выемки из формы (4 минуты), эластичный пенополиуретан, изготовленный с использованием смешанного MDI (Desmodur 3133), будет обладать хорошими физическими и механическими свойствами только тогда, когда температура формы повышается до 60°C.

40 Вследствие этого, в соответствии с количеством компонентов, представленных в настоящем изобретении, эластичный пенополиуретан может быть получен путем реакции между форполимером с концевыми изоцианатными группами по настоящему изобретению и полиолами с меньшим энергопотреблением и меньшим временем извлечения из формы. Полученный эластичный пенополиуретан обладает хорошими физическими и механическими свойствами.

Пример 7 и сравнительный пример С4-С5

45 При условиях реакции, перечисленных в таблице 2, эластичный пенополиуретан получали путем реакции между форполимером с концевыми изоцианатными группами (А3) и компонентами В и С в соответствии с количествами, указанными в таблице 2. Физические и механические свойства полученного эластичного пенополиуретана

приведены в таблице 2.

Таблица 2 Получение эластичного пенополиуретана				
Пример		7	C4	C5
5	Компонент А	A3	A5	A5
	Полиол 3 (мас.%)	85	85	85
	Полиол 4 (мас.%)	15	15	15
	Полиол 1 (мас.%)	2	2	2
	DEOA (мас.%)	2	2	2
10	Компонент В	Катализатор (мас.%)	0,2	0,2
	B8715(мас.%)	0,8	0,8	0,8
15	Компонент С	Вода (мас.%)	3,2	3,2
	Условия реакции	Температура формы (°C)	25	55
		Время выемки из формы (мин)	4	4
		NCO индекс (%)	90	90
20	Физические свойства	Плотность (кг/м <sup>3</sup> )	51,8	52,7
		IFD 25% (N)	330	397
		Испытание на эластичность по отскоку шарика (%)	56	59
		Предел прочности (кПа)	133	130
		Относительное удлинение при разрыве (%)	87	85
		CFD () 40% (Кпа)	7,3	8,8
		C.S (%) (22 ч, 70°C)	4,5	6,5
		влажный CS 50% (95%, 50°C)	7,9	13,1

Согласно таблице 2 форполимер (A3) по настоящему изобретению прореагировал с компонентами В и С с получением эластичного пенополиуретана, при этом температура формы была 25°C и время выемки из формы составляло 4 минуты.

25 В соответствии со Сравнительным примером С4 с тем же временем выемки из формы (4 минуты), эластичный пенополиуретан может быть получен с использованием MDI форполимера (компонент A5, Desmodur® 201K45) только при повышении температуры формы до 55°C.

30 В соответствии со Сравнительным примером С5, при той же температуре формы (25°C) и при том же времени выемки из формы (4 минуты), поверхность эластичного пенополиуретана, изготовленного с использованием MDI форполимера (компонент A5, Desmodur® 201K45), была ободранной.

35 Вследствие этого эластичный пенополиуретан с хорошей поверхностью не может быть получен с применением обычного форполимера с концевыми изоцианатными группами (например, Desmodur® 201K45) при относительно низкой температуре формы. Кроме того, в соответствии с количеством компонентов, предусмотренных в настоящем изобретении, эластичный пенополиуретан может быть получен реакцией между форполимером с концевыми изоцианатными группами по настоящему изобретению и полиолами с меньшим энергопотреблением и меньшим временем выемки из формы.

40 45 Полученный эластичный пенополиуретан обладает хорошими физическими и механическими свойствами.

Хотя настоящее изобретение было проиллюстрировано посредством Примеров, оно в любом случае не ограничивается этими Примерами. Не выходя за пределы сущности и объема настоящего изобретения, специалисты в данной области техники могут сделать какие-либо модификации и изменения. И защита настоящего изобретения основана на объеме притязаний, определенном формулой настоящего изобретения.

#### Формула изобретения

1. Форполимер с концевыми изоцианатными группами, отличающийся тем, что он содержит продукт реакции взаимодействия компонентов а1, а2 и а3:

а1) 45-65 мас.% дифенилметандиизоцианата (MDI) из расчета на 100 мас.%

форполимера с концевыми изоцианатными группами, где дифенилметандиизоцианат (MDI) содержит 50-79 мас.% 4,4'-дифенилметандиизоцианата из расчета на 100 мас.% дифенилметандиизоцианата (MDI),

а2) 25-45 мас.% полиметиленполифенилполиизоцианата (PMDI) из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами и

а3) 5-20 мас.% простого полиэфирполиола из расчета на 100 мас.% форполимера с

концевыми изоцианатными группами, где средняя функциональность простого полиэфирполиола составляет 2-6, средняя молекулярная масса составляет 2000-10000, среднее содержание этиленоксида в простом полиэфирполиоле составляет 22-43 мас.% из расчета на 100 мас.% простого полиэфирполиола,

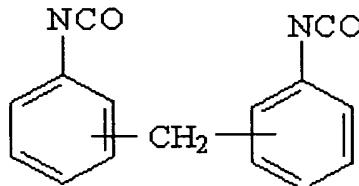
где содержание NCO в форполимере с концевыми изоцианатными группами

составляет 27-30 мас.% из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами.

2. Форполимер с концевыми изоцианатными группами по п.1, в котором дифенилметандиизоцианат (MDI) содержит 70-79 мас.% 4,4'-дифенилметандиизоцианата из расчета на 100 мас.% дифенилметандиизоцианата (MDI).

3. Форполимер с концевыми изоцианатными группами по п.1, в котором полиметиленполифенилполиизоцианат (PMDI) содержит:

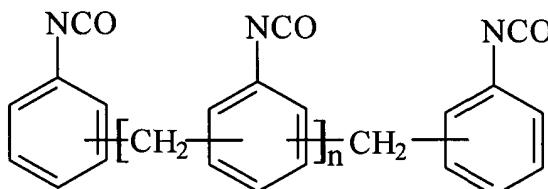
а21) 0-60 мас.% первого полиметиленполифенилполиизоцианата, имеющего общую формулу (I), из расчета на 100 мас.% полиметиленполифенилполиизоцианата,



(I),

и

а22) 40-100 мас.% второго полиметиленполифенилполиизоцианата, имеющего общую формулу (II), из расчета на 100 мас.% полиметиленполифенилполиизоцианата,



(II),

где n является целым числом, равным или большим 1.

4. Форполимер с концевыми изоцианатными группами по п.1, в котором среднее содержание этиленоксида в простом полиэфирполиоле составляет 23-37 мас.% из расчета на 100 мас.% простого полиэфирполиола.

5. Способ получения форполимера с концевыми изоцианатными группами,

содержащий стадию взаимодействия компонентов а1, а2 и а3:

а1) 45-65 мас.% дифенилметандиизоцианата (MDI) из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами, где дифенилметандиизоцианат (MDI) содержит 50-79 мас.% 4,4'-дифенилметандиизоцианата из расчета на 100 мас.%

дифенилметандиизоцианата (MDI),

a2) 25-45 мас.% полиметиленполифенилполиизоцианата (PMDI) из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами и

a3) 5-20 мас.% простого полиэфирполиола из расчета на 100 мас.% форполимера с

5 концевыми изоцианатными группами, где средняя функциональность простого полиэфирполиола составляет 2-6, средняя молекулярная масса составляет 2000-10000, среднее содержание этиленоксида в простом полиэфирполиоле составляет 22-43 мас.% из расчета на 100 мас.% простого полиэфирполиола,

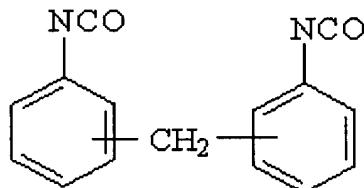
где содержание NCO в форполимере с концевыми изоцианатными группами

10 составляет 27-30 мас.% из расчета на 100 мас.% форполимера с концевыми изоцианатными группами.

6. Способ по п.5, где дифенилметандиизоцианат (MDI) содержит 70-79 мас.% 4,4'-дифенилметандиизоцианата из расчета на 100 мас.% дифенилметандиизоцианата (MDI).

7. Способ по п.5, где полиметиленполифенилполиизоцианат (PMDI) содержит:

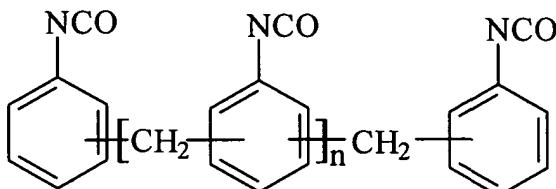
15 a21) 0-60 мас.% первого полиметиленполифенилполиизоцианата, имеющего общую формулу (I), из расчета на 100 мас.% полиметиленполифенилполиизоцианата,



(I),

и

25 a22) 40-100 мас.% второго полиметиленполифенилполиизоцианата, имеющего общую формулу (II), из расчета на 100 мас.% полиметиленполифенилполиизоцианата,



(II),

где n является целым числом, равным или большим 1.

8. Способ по п.5, где среднее содержание этиленоксида в простом полиэфирполиоле 35 составляет 23-37 мас.% из расчета на 100 мас.% простого полиэфирполиола.

9. Эластичный пенополиуретан, отличающийся тем, что он содержит продукт реакции компонентов А, В и С:

A) форполимер с концевыми изоцианатными группами по пп.1-4,

B) полиол, содержащий

40 b1) 0,1-20 массовых частей по меньшей мере первого

полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола из расчета на 100 мас.% В и С, где функциональность первого полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола равна 2 или более, а среднее содержание этиленоксида в первом полиоксиэтиленполиоксипропиленполиоле равно или больше 50 мас.%,

45 b2) 30-90 массовых частей второго полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола из расчета на 100 мас.% В и С, где гидроксильное число второго полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола составляет 25-40 мг/КОН, а среднее содержание этиленоксида во втором полиоксиэтиленполиоксипропиленполиоле равно

или меньше 30 мас.%,

- b3) 5-60 массовых частей полимерного полиола,
- b4) 0,01-15 массовых частей удлинителя цепи,
- b5) 0,01-20 массовых частей катализатора и/или стабилизатора пены,

5 и

- C) 0,1-7 массовых частей воды,

где NCO-индекс реакции составляет 70-120.

10 10. Эластичный пенополиуретан по п.9, где реакция осуществляется в форме, а температура формы составляет 15-40°C.

11. Способ получения эластичного пенополиуретана, содержащий стадию взаимодействия компонентов А, В и С:

- A) форполимер с концевыми изоцианатными группами по пп.1-4,

- B) полиол, содержащий

- b1) 0,1-20 массовых частей по меньшей мере первого

15 полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола из расчета на 100 мас.% В и С, где функциональность первого полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола равна 2 или более, а среднее содержание этиленоксида в первом полиоксиэтиленполиоксипропиленполиоле равно или больше 50 мас.%,

- b2) 30-90 массовых частей второго полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола из

20 расчета на 100 мас.% В и С, где гидроксильное число второго полиоксиэтиленполиоксипропиленполиола составляет 25-40 мг/КОН, а среднее содержание этиленоксида во втором полиоксиэтиленполиоксипропиленполиоле равно или меньше 30 мас.%,

- b3) 5-60 массовых частей полимерного полиола,

25 b4) 0,01-15 массовых частей удлинителя цепи,

- b5) 0,01-20 массовых частей катализатора и/или стабилизатора пены,

и

- C) 0,1-7 массовых частей воды,

где NCO-индекс реакции составляет 70-120.

30 12. Способ по п.11, где реакция осуществляется в форме, а температура формы составляет 15-40°C.

13. Применение эластичного пенополиуретана по п.9 в производстве фурнитуры, амортизирующего элемента или автомобиля.

35

40

45