



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008139871/04, 05.03.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.03.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

08.03.2006 US 60/780,115

05.02.2007 US 11/702,787

(43) Дата публикации заявки: 20.04.2010 Бюл. № 11

(45) Опубликовано: 20.11.2011 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4247676 A, 27.01.1981. US 4071492 A, 31.01.1978. US 4552913 A, 12.11.1985. US 4778845 A, 18.10.1988. US 3591561 A, 06.07.1971. RU 2199551 C2, 27.02.2003. GB 776087 A, 05.06.1957. RU 2271374 C1, 10.03.2006.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 08.10.2008

(86) Заявка РСТ:
US 2007/004393 (05.03.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/136788 (13.11.2008)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

НАГАРАДЖ Пханирадж Т. (US),
АРЧИБАЛЬД Р. Скотт (US),
ДОЙЛ Томас Р. (US),
РОЗЕНБЕРГ Рональд О. (US)

(73) Патентообладатель(и):

КЕМТУРА КОРПОРЕЙШН (US)

**(54) УЛУЧШЕННАЯ СТАБИЛЬНАЯ ПРИ ХРАНЕНИИ ОДНОКОМПОНЕНТНАЯ
ПОЛИУРЕТАНОВАЯ СИСТЕМА**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к стабильной при хранении текущей полиуретановой композиции, используемой для получения полиуретановых эластомерных продуктов, включающая: (а) один или несколько полиуретановых форполимеров с концевыми изоцианатными группами,

полученных из одного или нескольких диизоцианатов и/или триизоцианатов, содержащих углеводородное кольцо, и одного или нескольких полиолов; (b) один или несколько метилendiанилиновых комплексов солей металлов; и (с) одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты, имеющих одну или несколько групп

галогенангидрида кислоты, где одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты присутствуют в количестве, при котором группы галогенангидрида кислоты присутствуют с минимальной концентрацией, равной приблизительно 100 частям на миллион частей при расчете на массу полиуретанового форполимера. Также изобретение относится к способу хранения отверждаемой полиуретановой композиции и полимерному эластомерному продукту, полученному по

способу, включающему нагревание стабильной при хранении полиуретановой композиции. Технический результат - получение полиуретановой композиции, которая является отверждаемой до получения эластомерного полиуретанового продукта при соответствующей температуре отверждения с одновременной демонстрацией стабильности и текучести во время хранения при температурах, более высоких по сравнению с известными в настоящее время. 3 н. и 12 з.п. ф-лы, 14 табл.

RU 2 4 3 4 0 2 8 C 2

RU 2 4 3 4 0 2 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08G 18/10 (2006.01)*C08G 18/74* (2006.01)*C08G 18/32* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008139871/04, 05.03.2007**(24) Effective date for property rights:
05.03.2007

Priority:

(30) Priority:

08.03.2006 US 60/780,115**05.02.2007 US 11/702,787**(43) Application published: **20.04.2010 Bull. 11**(45) Date of publication: **20.11.2011 Bull. 32**(85) Commencement of national phase: **08.10.2008**

(86) PCT application:

US 2007/004393 (05.03.2007)

(87) PCT publication:

WO 2008/136788 (13.11.2008)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

NAGARADZh Pkhaniradzh T. (US),**ARCHIBAL'D R. Skott (US),****DOJL Tomas R. (US),****ROZENBERG Ronal'd O. (US)**

(73) Proprietor(s):

KEMTURA KORPOREJShN (US)**(54) IMPROVED SINGLE-COMPONENT POLYURETHANE SYSTEM STABLE DURING STORAGE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a fluid polyurethane composition which is stable during storage and which is used to produce polyurethane elastomeric products, including: (a) one or more polyurethane prepolymers with terminal isocyanate groups obtained from one or more diisocyanates and/or triisocyanates containing a hydrocarbon ring, and one or more polyols; (b) one or more methylene dianiline complexes of metal salts; and (c) one or more organic acid halides, having one or more acid halide groups, where one or more organic acid halides are present in an amount where organic acid

halide groups are present in minimal concentration equal to approximately 100 ppm in terms of the weight of the polyurethane prepolymer. The invention also relates to a method of storing the curable polyurethane composition and polymer elastomeric product obtained using a method which involves heating the polyurethane composition which is stable during storage.

EFFECT: obtaining a polyurethane composition which is curable until obtaining an elastomeric polyurethane product at the corresponding curing temperature while also demonstrating stability and fluidity during storage at relatively high temperatures.

15 cl, 9 ex, 14 tbl

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

По данной заявке устанавливается приоритет по предварительной патентной заявке США №60/780115, поданной 8 марта 2006 года, при этом все ее содержание во всей своей полноте посредством ссылки включается в настоящий документ.

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к стабильным при хранении полиуретановым композициям, способам их хранения и способам использования композиций при получении полиуретановых эластомерных продуктов.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Как известно, полиуретановые форполимеры легко отверждаются при использовании метилендианилиновых комплексов солей металлов. См., например, патенты США 3755261, 3876604 и 4029730.

В коммерческих целях полиуретановый форполимер и метилендианилиновый комплекс соли металла обычно хранят в виде стабильной смеси, то есть однокомпонентной системы, которая является отверждаемой при нагревании до соответствующей температуры отверждения. Однокомпонентная стабильная при хранении система не должна во время хранения отверждаться до эластомерного или пластичного состояния, то есть она должна оставаться текучей. Известно несколько таких однокомпонентных стабильных при хранении полиуретановых систем, которые описываются, например, в патентах США 5102969, 4247676, 4950715, 4330454, 5064494 и 4778845. Данные однокомпонентные полиуретановые системы обычно включают полипропиленоксидполиол с концевыми диизоцианатными группами, содержащий 3-15% свободного изоцианатного мономера, совместно с 0,75-1,05 эквивалента комплекса метилендианилин-NaCl.

Как известно, современные однокомпонентные полиуретановые системы являются стабильными при хранении вплоть до 30°C. См., например, патент США №4778845 авторов Tschan et al. Однако на современном уровне техники существует потребность в однокомпонентных полиуретановых системах, характеризующихся стабильностью при хранении при повышенных температурах. Было бы в особенности выгодным, чтобы однокомпонентная полиуретановая система сохраняла бы стабильность при хранении в течение, по меньшей мере, 90 дней, а более предпочтительно года, при приблизительно 35°C и, даже более того, сохраняла бы стабильность при хранении в течение, по меньшей мере, приблизительно 30 дней при температуре, более, чем 35°C, и доходящей вплоть до приблизительно 50°C, а более предпочтительно в течение, по меньшей мере, приблизительно 30 дней при температуре, большей, чем 50°C, и доходящей вплоть до приблизительно 70°C.

В соответствии с этим, существует потребность в новых однокомпонентных композициях, которые являются отверждаемыми до получения эластомерного или пластичного полиуретанового продукта при соответствующей температуре отверждения с одновременной демонстрацией стабильности и текучести во время хранения при температурах, более высоких по сравнению с известными в настоящее время из современного уровня техники.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Данные и другие цели, которые будут очевидными для специалистов в соответствующей области техники, были достигнуты в результате предложения стабильной при хранении текучей полиуретановой композиции, содержащей:

(а) один или несколько полиуретановых форполимеров с концевыми изоцианатными группами, полученных из одного или нескольких диизоцианатов и/или

триизоцианатов, содержащих углеводородное кольцо, и одного или нескольких полиолов;

(b) один или несколько метилendiанилиновых комплексов солей металлов; и

(c) одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты, имеющих одну или несколько групп галогенангидрида кислоты, где одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты присутствуют в количестве, при котором группы галогенангидрида кислоты присутствуют с минимальной концентрацией, равной приблизительно 100 частям на миллион частей при расчете на массу полиуретанового форполимера.

Изобретение также относится к способу хранения отверждаемой полиуретановой композиции, при этом способ включает хранение отверждаемой полиуретановой композиции в течение, по меньшей мере, приблизительно 90 дней при температуре, равной приблизительно 35°C, или, по меньшей мере, приблизительно 30 дней при температуре, более, чем 35°C, и доходящей вплоть до приблизительно 50°C, или, по меньшей мере, приблизительно 30 дней при температуре, находящейся в диапазоне от приблизительно 50°C до приблизительно 70°C, где отверждаемая полиуретановая композиция во время хранения остается текучей и неэластомерной, согласно определению во время хранения при 50°C, при этом полиуретановая композиция содержит:

(a) один или несколько полиуретановых форполимеров с концевыми изоцианатными группами, полученных из одного или нескольких диизоцианатов и/или триизоцианатов, содержащих углеводородное кольцо, и одного или нескольких полиолов;

(b) один или несколько метилendiанилиновых комплексов солей металлов; и

(c) необязательно одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты, имеющих одну или несколько групп галогенангидрида кислоты, где одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты присутствуют в количестве, при котором группы галогенангидрида кислоты присутствуют с минимальной концентрацией, равной приблизительно 100 частям на миллион частей при расчете на массу полиуретанового форполимера;

(d) при том условии, что в случае отсутствия одного или нескольких соединений галогенангидрида органической кислоты или их присутствия в количестве, соответствующем концентрации групп галогенангидрида кислоты, меньшей, чем приблизительно 100 частей на миллион частей при расчете на массу полиуретанового форполимера, полиуретановый форполимер будет содержать пониженное количество свободного диизоцианатного и/или триизоцианатного мономера.

Настоящее изобретение в предпочтительном варианте предлагает однокомпонентные отверждаемые полиуретановые композиции, которые являются стабильными при более высоких температурах и/или в течение более продолжительных периодов хранения в сравнении с тем, что известно в настоящее время из современного уровня техники. Изобретение имеет существенное коммерческое значение, поскольку стабильность при повышенных температурах, помимо прочего, предотвращает возникновение потерь отверждаемой композиции во время хранения. В предпочтительном варианте изобретение также предлагает способы отверждения отверждаемых полиуретановых композиций при пониженных температурах и более полном отверждении густых полиуретановых продуктов.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЫХ ВАРИАНТОВ РЕАЛИЗАЦИИ

В одном варианте реализации изобретение относится к однокомпонентным стабильным при хранении полиуретановым композициям, включающим, как минимум, (а) один или несколько полиуретановых форполимеров с концевыми изоцианатными группами, то есть «форполимер», и (б) один или несколько 4,4'-метилендианилиновых комплексов солей металлов, здесь и далее в настоящем документе обозначаемых терминами метилендианилин или МДА.

Форполимер настоящего изобретения предпочтительно получают из одного или нескольких диизоцианатов, триизоцианатов или их комбинации, содержащих углеводородное кольцо, и одного или нескольких полиолов с использованием стандартных методов, хорошо известных на современном уровне техники.

Углеводородное кольцо предпочтительно содержит, как минимум, шесть атомов углерода и может быть насыщенным или в альтернативном варианте ненасыщенным за счет наличия, по меньшей мере, одной двойной связи. Пример насыщенного кольца включает циклогексан в то время, как предпочтительный пример ненасыщенного кольца включает бензол. Углеводородное кольцо можно присоединить к одной или нескольким линейным или разветвленным алкильным или алкенильным группам, которые могут быть несоединительными или в альтернативном варианте исполнять функцию соединительной группы, расположенной между углеводородным кольцом и изоцианатной группой.

Некоторые предпочтительные примеры подходящих для использования диизоцианатов, содержащих углеводородное кольцо, включают пара-фенилендиизоцианат (ПФДИ), толидиндиизоцианат (ТОДИ), изофорондиизоцианат (ИФДИ), изомеры метиленбис(фенилизоцианата) (то есть метилendifенилдиизоцианата), изомеры толуиленидиизоцианата (ТДИ), дифенил-4,4'-диизоцианат, дибензил-4,4'-диизоцианат, стильбен-4,4'-диизоцианат, бензофенон-4,4'-диизоцианат, 1,3- и 1,4-ксилилендиизоцианаты, 1,3-циклогексилдиизоцианат, 1,4-циклогексилдиизоцианат (ЦГДИ), 4,4'-метиленбис(фенилизоцианат) (МДИ), три геометрических изомера 1,1'-метиленбис(4-изоцианатоциклогексана), коллективно сокращенно обозначаемые как H_{12} МДИ, и их комбинации. В особенности предпочтительные диизоцианаты включают пара-фенилендиизоцианат, толуилен-2,4-диизоцианат (2,4-ТДИ), толуилен-2,6-диизоцианат (2,6-ТДИ) и их комбинации.

Некоторые примеры подходящих для использования триизоцианатов, содержащих углеводородное кольцо, включают изомеры бензолтриизоцианата, толуол-2,4,6-триизоцианат, 2,4,4'-триизоцианатдифениловый эфир и толуилен- и ксилилендиизоцианатные производные триметилолпропана.

Некоторые примеры классов подходящих для использования полиолов включают полиэфирполиолы на основе простого эфира, полиэфирполиолы на основе сложного эфира и углеводородполиолы. Полиолы можно синтезировать в соответствии со способами, известными из современного уровня техники. Например, полиэфирполиолы на основе простого эфира можно синтезировать при использовании биметаллического цианидного катализатора, описанного в патенте США №6953765 авторов Ooms et al.

Один или несколько полиолов могут попадать в диапазон высокой молекулярной массы, то есть иметь среднечисловую молекулярную массу (ММ), равную, по меньшей мере, 250 и доходящую вплоть до 20000. В альтернативном варианте полиолы могут включать один или несколько полиолов в диапазоне низкой молекулярной массы, то есть иметь среднечисловую молекулярную массу, равную, по меньшей мере, 60 и доходящую вплоть до приблизительно 250. Предпочтительной является молекулярная

масса полиола в диапазоне приблизительно от 400 до 6000.

Полиолом могут являться диол, триол, тетраол или полиол, характеризующийся более высокой гидроксифункциональностью. В дополнение к этому, полиол включает композиции, в которых определенное процентное содержание в полиоле имеет моноол. Например, гидроксифункциональность предпочтительно находится в диапазоне от 1,8 до 4,0, а более предпочтительно от 1,9 до 3,0.

В предпочтительном варианте реализации форполимер содержит пониженное количество свободного изоцианатного мономера. Предпочтительно количество свободного изоцианатного мономера составляет менее, чем 5%, более предпочтительно менее, чем 0,5%, и более предпочтительно менее, чем 0,1%, при расчете на массу форполимера. В особенности предпочтительным является количество свободного изоцианатного мономера, меньшее, чем 0,5 мас.% от полиуретанового форполимера, полученного из толуилنديизоцианата или пара-фенилендиизоцианата, и количество свободного изоцианатного мономера, меньшее, чем 4 мас.% от полиуретанового форполимера, полученного из метилendifенилдиизоцианата.

Такие форполимеры можно получать по любому способу, известному из современного уровня техники, например, в результате проведения сначала реакции между полиолом и молярным избытком диизоцианатного мономера до получения форполимера, имеющего концевые изоцианатные группы, а после этого удаления остаточного избыточного диизоцианатного мономера. Удаление изоцианатного мономера можно осуществить, например, в результате перегонки, сольвентного экстрагирования, экстрагирования в сверхкритической текучей среде или адсорбирования на молекулярных ситах. Предпочтительной является пленочная вакуумная перегонка с перемешиванием. См., например, патент Соединенного королевства №1101410 и патенты США 5703193, 4061662, 4182825, 4385171, 4888442 и 4288577, все из которых посредством ссылки включаются в настоящий документ.

Такие форполимеры, характеризующиеся пониженным уровнем содержания свободного мономера, коммерчески доступны, например, в компании Chemtura Corporation, помимо прочего, под торговыми наименованиями Adiprene® LF, Adiprene® LFG, Adiprene® LFM и Adiprene® LFP.

Солями металлов, которые образуют комплекс с метилنديанилином, может являться любая подходящая для использования соль металла, в том числе соли щелочных, щелочноземельных, переходных металлов и металлов главных групп. Предпочтительными являются соли щелочных и щелочноземельных металлов. Некоторые примеры подходящих для использования солей щелочных металлов включают те соли металлов, которые получают в результате объединения любого из представителей, выбираемых из лития, натрия, калия или рубидия, с любым из представителей, выбираемых из фторида, хлорида, бромида или иодида. Предпочтительной солью щелочного металла является хлорид натрия. Некоторые примеры подходящих для использования солей щелочноземельных металлов включают те соли металлов, которые получают в результате объединения любого из представителей, выбираемых из магния, кальция, стронция или бария, с любым из представителей, выбираемых из фторида, хлорида, бромида или иодида. Метилنديанилиновые комплексы солей коммерчески доступны, например, в виде комплекса метилنديанилин-NaCl под торговым наименованием Caytur® в компании Chemtura Corporation.

Уровень содержания в комплексе метилنديанилина, который не входит в комплекс, должен составлять менее, чем 2%, предпочтительно менее, чем 0,5%.

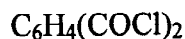
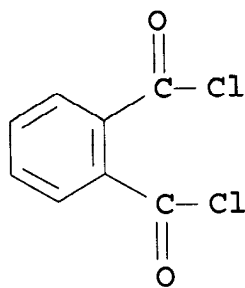
Соотношение эквивалентов между аминowymi группами в метилendiанилиновом комплексе соли металла и изоцианатными группами в форполимере составляет предпочтительно 0,5:1-1,2:1, более предпочтительно 0,7:1-1,1:1, а еще более предпочтительно 0,8:1-1,05:1.

Как к удивлению было обнаружено в предпочтительном варианте реализации, дополнительная стабильность при хранении полиуретановой композиции придается в результате включения в нее соединений галогенангидрида органической кислоты в минимальном количестве, соответствующем минимальной концентрации групп галогенангидрида кислоты, равной приблизительно 100 частям на миллион частей (ч./млн) при расчете на массу полиуретанового форполимера. В предпочтительном варианте реализации группы галогенангидрида кислоты присутствуют с максимальной концентрацией, равной приблизительно 20000 ч./млн, а более предпочтительно 10000 ч./млн, при расчете на массу полиуретанового форполимера. Более предпочтительно группы галогенангидрида кислоты присутствуют в диапазоне концентраций 150-650 ч./млн при расчете на массу форполимера.

Соединения галогенангидрида органической кислоты включают углеводородный фрагмент, дериватизированный одной или несколькими группами галогенангидрида кислоты, то есть группами $-C(O)X$, где X представляет собой атом галогенида, такой как хлорид (Cl) или бромид (Br). Соединения галогенангидрида органической кислоты предпочтительно выбирают из группы соединений галогенангидрида органической кислоты, характеризующихся температурой кипения при атмосферном давлении ($T_{кип}$), равной, по меньшей мере, приблизительно 220°C, а более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 250°C. Некоторые примеры подходящих для использования соединений галогенангидрида органической кислоты включают адипоилхлорид (69,39% группы COCl при расчете на массу совокупного хлорангидрида кислоты), бензоилхлорид ($T_{кип}$ 198°C; 45,20% группы COCl при расчете на массу совокупного хлорангидрида кислоты), изомеры фталоилхлорида, то есть фталоилхлорид, изофталоилхлорид и терефталоилхлорид ($T_{кип}$ 269-271°C, 276°C, 266°C, соответственно; 63,56% группы COCl при расчете на массу совокупного хлорангидрида кислоты), ацетилхлорид ($T_{кип}$ 52°C; 80,89% группы COCl при расчете на массу совокупного хлорангидрида кислоты), пальмитоилхлорид (23,13% группы COCl при расчете на массу совокупного хлорангидрида кислоты), п-нитробензоилхлорид (34,21% группы COCl при расчете на массу совокупного хлорангидрида кислоты), изомеры хлорбензоилхлорида, то есть 2-хлорбензоилхлорид, 3-хлорбензоилхлорид, 4-хлорбензоилхлорид ($T_{кип}$ 238°C, 225°C, 222°C, соответственно; 36,28% группы COCl при расчете на массу совокупного хлорангидрида кислоты), олеоилхлорид (20,96% группы COCl при расчете на массу совокупного хлорангидрида кислоты) и стеароилхлорид (36,28% группы COCl при расчете на массу совокупного хлорангидрида кислоты).

Процент группы галогенангидрида кислоты в молекуле галогенангидрида кислоты можно рассчитать следующим образом при использовании групп COCl в хлорангидриде кислоты в качестве примера.

Пример: орто-фталоилхлорид (ОФХ) обладает химической структурой



Молекулярная масса группы COCl составляет 63,5 (12+16+35,5). В ОФХ присутствуют две группы COCl . Таким образом, совокупная молекулярная масса COCl в ОФХ составляет $63,5 \times 2 = 127$. Молекулярная масса ОФХ составляет 203 ($12 \times 6 + 1 \times 4 + 63,5 \times 2$). Поэтому $\% \text{COCl} = (127/203) \times 100 = 62,56\%$. Процент групп COCl подобным образом можно рассчитать и для других хлорангидридов кислот.

Один или несколько компонентов стабильной при хранении полиуретановой композиции, в частности, метилendiанилиновый комплекс соли металла, можно диспергировать в инертном органическом носителе. Инертным органическим носителем могут являться, например, фталатный, сложноэфирный, кетоновый, галогенированный углеводородный, алкановый или ареновый растворитель. В особенности предпочтительным инертным органическим носителем является диоктиладипинат. В предпочтительном варианте реализации диоктилфталат в композиции не присутствует.

В общем случае стабильные при хранении полиуретановые композиции изобретения получают в результате добавления в реактор полиуретанового форполимера, нагревания форполимера для уменьшения вязкости с последующим дегазированием. Форполимер охлаждают до температуры, меньшей, чем температура разложения комплекса, предпочтительно меньшей, чем 50°C , необязательно добавляют любые производные галогенангидрида кислоты и комбинацию тщательно перемешивают. После этого при перемешивании добавляют метилendiанилиновый комплекс соли металла и проводят тщательное перемешивание до получения однокомпонентного уретанового премикса.

Перемешивание можно проводить в смесителе периодического действия (например, в клеемешалках в виде корпусных реакторов с перемешиванием), высокоскоростных смесителях с крыльчатой мешалкой, смесителях лопастного типа или смесителях непрерывного действия, таких как те, которые доступны в компаниях Max Machinery Inc., STATEMIX, Edge-Sweets Company или Automatic Process Control Inc. Во время смешивания перемешивание важно подключать при одновременном добавлении к форполимеру метилendiанилинового комплекса соли щелочного металла. В дополнение к этому, необходимо обращать внимание на контролируемое выдерживание температуры премикса (предварительно приготовленной смеси) на уровне, меньшем, чем температура разложения метилendiанилинового комплекса соли металла, предпочтительно меньшем, чем 70°C , более предпочтительно меньшем, чем 50°C .

Под термином «стабильный при хранении» подразумевается то, что полиуретановые композиции изобретения являются текучими и неэластомерными, согласно определению при приблизительно 50°C , в течение, по меньшей мере, приблизительно 90 дней при температуре, равной приблизительно 35°C , или, по

меньшей мере, приблизительно 30 дней при температуре, более, чем 35°C, и доходящей вплоть до приблизительно 50°C, или, по меньшей мере, приблизительно 7 дней при температуре, находящейся в диапазоне от приблизительно 50°C до приблизительно 70°C. В данной заявке термин «текучий» обозначает то, что композиция при

5 температуре 50°C под воздействием силы тяжести будет принимать форму твердого контейнера (такого как твердая форма). Согласно испытанию при 50°C материал должен иметь вязкость, предпочтительно меньшую, чем 100000 сантипуазов, более предпочтительно меньшую, чем 30000 сантипуазов, а еще более предпочтительно

10 меньшую, чем 10000 сантипуазов. Такая текучая композиция отличается от отвержденного твердого эластомера, который сохраняет свою форму вне зависимости от формы его контейнера.

Более предпочтительно полиуретановые композиции являются стабильными и, таким образом, текучими, согласно определению при приблизительно 50°C, в течение,

15 по меньшей мере, приблизительно 180 дней при температуре, равной приблизительно 35°C, или, по меньшей мере, приблизительно 45 дней при температуре, более, чем 35°C, и доходящей вплоть до приблизительно 50°C, или, по меньшей мере, приблизительно 14 дней при температуре, находящейся в диапазоне от

20 приблизительно 50°C до приблизительно 70°C. Еще более предпочтительно полиуретановые композиции являются стабильными в течение, по меньшей мере, приблизительно одного года при температуре, равной приблизительно 35°C, или, по меньшей мере, приблизительно 60 дней при температуре, более, чем 35°C, и доходящей

25 вплоть до приблизительно 50°C, или, по меньшей мере, приблизительно 30 дней при температуре, находящейся в диапазоне от приблизительно 50°C до приблизительно 70°C.

В еще одном варианте реализации изобретение относится к способу хранения любой из описанных ранее отверждаемых полиуретановых композиций. Способ

30 хранения включает хранение отверждаемой полиуретановой композиции в течение, по меньшей мере, приблизительно 90 дней при температуре, равной приблизительно 35°C, или, по меньшей мере, приблизительно 30 дней при температуре, более, чем 35°C, и доходящей вплоть до приблизительно 50°C, или, по меньшей мере, приблизительно 7

35 дней при температуре, находящейся в диапазоне от приблизительно 50°C до приблизительно 70°C, где отверждаемая полиуретановая композиция во время хранения находится в стабильном состоянии, оставаясь во время хранения текучей и неэластомерной, согласно определению при приблизительно 50°C.

В предпочтительном варианте реализации полиуретановые форполимерные композиции хранят в стабильном состоянии в течение, по меньшей мере,

40 приблизительно 180 дней при температуре, равной приблизительно 35°C, или, по меньшей мере, приблизительно 45 дней при температуре, более, чем 35°C, и доходящей вплоть до приблизительно 50°C, или, по меньшей мере, приблизительно 14 дней при температуре, находящейся в диапазоне от приблизительно 50°C до приблизительно

45 70°C. Еще более предпочтительно полиуретановые композиции хранят в стабильном состоянии в течение, по меньшей мере, приблизительно одного года при температуре, равной приблизительно 35°C, или, по меньшей мере, приблизительно 60 дней при температуре, более, чем 35°C, и доходящей вплоть до приблизительно 50°C, или, по

50 меньшей мере, приблизительно 30 дней при температуре, находящейся в диапазоне от приблизительно 50°C до приблизительно 70°C.

Описанный ранее способ хранения применим к полиуретановым форполимерным композициям, когда в случае отсутствия одного или нескольких соединений

галогенангидрида органической кислоты или их присутствия в количестве, соответствующем концентрации групп галогенангидрида кислоты, меньшей, чем приблизительно 100 частей на миллион частей при расчете на массу полиуретанового форполимера, полиуретановый форполимер будет содержать пониженное количество свободного изоцианатного мономера. В альтернативном варианте в случае присутствия одного или нескольких соединений галогенангидрида органической кислоты с концентрацией, большей, чем концентрация, равная приблизительно 100 частям на миллион частей, полиуретановый форполимер может содержать пониженное или непониженное количество свободного изоцианатного мономера.

В еще одном варианте реализации изобретение относится к способу получения полиуретанового эластомерного продукта из описанных ранее отверждаемых полиуретановых композиций. В одном варианте реализации полиуретановый эластомерный продукт получают в результате нагревания любой из описанных ранее стабильных при хранении полиуретановых композиций до температуры в диапазоне приблизительно от 100°C до 150°C.

В случае предпочтительного варианта реализации полиуретановый эластомерный продукт получают в результате отверждения любой из описанных ранее отверждаемых полиуретановых композиций при более низких температурах по сравнению с известными из современного уровня техники. Например, в предпочтительном варианте реализации полиуретановый эластомерный продукт получают в результате нагревания до температуры, равной приблизительно 115°C, стабильной при хранении полиуретановой композиции, содержащей:

(a) один или несколько полиуретановых форполимеров с концевыми изоцианатными группами, полученных из толуилنديизоцианата и одного или нескольких полиолов и характеризующихся пониженным уровнем содержания свободного толуилنديизоцианатного мономера, соответствующем количеству, меньшему, чем 0,1% при расчете на массу полиуретанового форполимера; и

(b) один или несколько метилنديанилиновых комплексов солей металлов.

Как было обнаружено, описанные ранее способы получения полиуретановых эластомерных продуктов являются в особенности выгодными при получении полиуретановых эластомерных продуктов, имеющих толщины, при которых обычно невозможно добиться полного отверждения (то есть, по всей сердцевине продукта) в соответствии со способами предшествующего уровня техники. Например, в соответствии с описанными ранее способами можно добиться полного отверждения по всей сердцевине продукта в случае полиуретановых эластомерных продуктов, имеющих минимальную толщину, равную пяти сантиметрам или десяти сантиметрам или даже тринадцати сантиметрам.

Перечень материалов и описания

Следующие далее материалы доступны в компании Chemtura Corporation.

Adiprene LF 950A: представляет собой форполимерный простой полиэфир с концевыми группами ТДИ, характеризующийся пониженным уровнем содержания свободного ТДИ (<0,1%) вследствие проведения на производстве стадии удаления мономера. Отверждение при использовании Caytur приводит к получению высокоэффективного эластомера, характеризующегося твердостью по Шору А 95 (95А). Полиэфирполиолом на основе простого эфира, использованным для получения данного форполимера, является политетраметилэфиргликоль на основе простого эфира (ПТМЭГ или ПТМГ), например, Terathane от компании Invista. Уровень содержания изоцианата (NCO) в форполимере составляет приблизительно 6,0%, а

эквивалентная масса равна приблизительно 700. Таким образом, 700 г данного форполимера содержат один моль концевых групп NCO.

Adiprene LF 800A: представляет собой форполимерный простой полиэфир с концевыми группами ТДИ, характеризующийся пониженным уровнем содержания свободного ТДИ (<0,1%) вследствие проведения на производстве стадии удаления мономера. Отверждение при использовании Caytur приводит к получению высокоэффективного эластомера, характеризующегося параметром 80A.

Полиэфирполиол на основе простого эфира, использованный для получения данного форполимера, включает политетраметилэтиленгликоль на основе простого эфира (ПТМЭГ или ПТМГ) и полипропиленгликоль (ППГ), например, полиолы Poly G, доступные в компании Arch Chemicals. Уровень содержания NCO в форполимере составляет приблизительно 2,9%, а эквивалентная масса равна приблизительно 1453.

Adiprene L 300: представляет собой форполимерный простой полиэфир (ПТМЭГ) с концевыми группами ТДИ, который при использовании Caytur можно отверждать до получения эластомера, характеризующегося параметром 89-92A. Уровень содержания NCO в форполимере составляет приблизительно 4,15%, а эквивалентная масса равна приблизительно 1013. При получении данного форполимера никакой стадии удаления мономера не используют.

Adiprene L167: представляет собой форполимерный простой полиэфир (ПТМЭГ) с концевыми группами ТДИ, который при использовании МБХА (метилбензис-орто-хлоранилина) можно отверждать до получения эластомера, характеризующегося параметром 95A. Уровень содержания NCO в форполимере составляет приблизительно 6,35%, а эквивалентная масса равна приблизительно 662. При получении данного форполимера никакой стадии удаления мономера не используют. Уровень содержания свободного ТДИ в данном форполимере составляет приблизительно 2,0%.

Adiprene LFM 500: представляет собой форполимерный простой полиэфир (ПТМЭГ) с концевыми группами МДИ, характеризующийся низким уровнем содержания свободного МДИ (обычно <0,5%) вследствие проведения на производстве стадии удаления мономера. Его можно отверждать при использовании Caytur до получения высокоэффективного эластомера, характеризующегося параметром 95A. Уровень содержания NCO в форполимере составляет приблизительно 5,0%, а эквивалентная масса равна приблизительно 840.

Adiprene LFM 2400: представляет собой форполимерный поликапролактон (ПКЛ) с концевыми группами МДИ, характеризующийся низким уровнем содержания свободного МДИ (обычно <0,5%) вследствие проведения на производстве стадии удаления мономера. Его можно отверждать при использовании Caytur до получения высокоэффективного эластомера, характеризующегося параметром 92A. Уровень содержания NCO в форполимере составляет приблизительно 3,92%, а эквивалентная масса равна приблизительно 1072.

Adiprene LFP 950A: представляет собой форполимерный простой полиэфир с концевыми группами ПФДИ, характеризующийся низким уровнем содержания свободного ПФДИ (обычно <0,1%) вследствие проведения на производстве стадии удаления мономера. Его можно отверждать при использовании отвердителей, подобных Vibracure A250 или Caytur, до получения высокоэффективного эластомера, характеризующегося параметром 95A. Признаки высокой эффективности у Adiprene LFP 950A обусловлены присутствием ПФДИ (п-фенилендиизоцианата) - специального конструкционного элемента, который придает отлитым полиуретановым эластомерам

исключительные свойства. Уровень содержания NCO в форполимере составляет приблизительно 5,6%, а эквивалентная масса равна приблизительно 750.

Vibrathane B 625: представляет собой форполимер на основе простого полиэфира (ПТМЭГ) с концевыми группами МДИ, который в случае отверждения при использовании диолов приводит к получению уретанов, характеризующихся параметром 60А-95А. Vibrathane B 625 характеризуется исключительно низкой вязкостью, и его уретаны обнаруживают превосходные низкотемпературные свойства, высокую стойкость к истиранию (в особенности в отношении соударения), выдающуюся гидролитическую стойкость и высокую эластичность. Уровень содержания NCO в форполимере составляет приблизительно 6,32%, а эквивалентная масса равна приблизительно 665. При получении данного форполимера никакой стадии удаления мономера не используют. Уровень содержания свободного МДИ в данном форполимере составляет приблизительно 12,0% (мас.).

Vibrathane 8030: представляет собой форполимерный поликапролактон (ПКЛ) с концевыми группами МДИ, который при использовании 1,4-бутандиола можно отверждать до получения эластомера, характеризующегося параметром 80А. Уровень содержания NCO в форполимере составляет приблизительно 6,0%, а эквивалентная масса равна приблизительно 700. При получении данного форполимера никакой стадии удаления мономера не используют. Уровень содержания свободного МДИ в данном форполимере составляет приблизительно 12,0% (мас.).

Saytur 21 и Saytur 21-DA: представляют собой блокированные аминовые отвердители замедленного действия, предназначенные для использования вместе с уретановыми форполимерами с концевыми изоцианатными группами. Они состоят из комплекса метилendiанилина и хлорида натрия, диспергированного в пластификаторе (диоктилфталате в случае Saytur 21 и диоктиладипинате в случае Saytur 21-DA). Saytur 21 содержит 50% активной твердой фазы, диспергированной в ДОФ. Saytur 21-DA содержит 60% активной твердой фазы, диспергированной в ДОА. Концентрация аминовой группы составляет 6,45% в Saytur 21 и 7,72% в Saytur 21-DA. Таким образом, эквивалентная масса равна 219 для Saytur 21 и 183 для Saytur 21-DA. При комнатной температуре протекает очень медленная реакция с концевыми изоцианатными группами. Однако, при 100°C-150°C блокирование солью устраняется, и высвобожденный МДА быстро вступает в реакцию с форполимером с образованием эластомера. Это приводит к получению уретана, обладающего свойствами, подобными свойствам уретанов, отвержденных при использовании МБХА. Доступны подходящие марки форполимеров, которые при использовании Saytur в качестве отвердителя формируют полный диапазон твердости в пределах от 79А до 62D.

Saytur 31 и Saytur 31-DA: представляют собой блокированные аминовые отвердители замедленного действия, предназначенные для использования, главным образом, вместе с уретановыми форполимерами с концевыми изоцианатными группами. Они состоят из комплекса метилendiанилина и хлорида натрия, диспергированного в пластификаторе (диоктилфталате в случае Saytur 31 и диоктиладипинате в случае Saytur 31-DA). Они характеризуются очень низким уровнем содержания свободного МДА (обычно <0,5%). При комнатной температуре они практически нереакционно-способны. Однако при 115°C-160°C блокирование солью устраняется и высвобожденный МДА быстро вступает в реакцию с форполимером с образованием жесткого эластомера. Концентрация аминовой группы составляет 5,78% в Saytur 31 и Saytur 31-DA. Таким образом, эквивалентная масса

равна 244 для Caytur 31 и Caytur 31-DA. Это значит то, что 244 г Caytur 31-DA содержат число Авогадро аминных групп. Данные группы блокирует хлорид натрия.

Для целей иллюстрирования далее приводятся примеры. Объем изобретения никоим образом не должен быть ограничен примерами, представленными в настоящем документе.

ПРИМЕР 1

Данный пример иллюстрирует получение однокомпонентной отверждаемой полиуретановой композиции (премикса) при использовании уретанового форполимера Adiprene LF950A и отвердителя Caytur 31. Отвердителем Caytur, использованным при получении премикса, могут являться Caytur 21, Caytur 21-DA, Caytur 31 или Caytur 31-DA.

Однокомпонентную систему можно синтезировать при использовании любого из следующих далее способов: 1) синтез в реакторе периодического действия в атмосфере азота; 2) синтез в периодическом режиме при использовании дрель-мешалки в контейнере из металла/пластика в атмосфере азота; 3) непрерывная подача уретанового форполимера и отвердителя Caytur в смесительную емкость непрерывного действия, при этом получающаяся в результате смесь перетекает в приемную емкость.

Синтез в реакторе: в реактор добавляли 75 частей Adiprene LF 950A, нагреваемого в течение ночи при 70°C. В реакторе создавали разрежение (<25 мбар) для дегазирования форполимера и партию одновременно охлаждали. По истечении 15 минут разрежение убирали и формировали атмосферу азота. Как только партия Adiprene LF 950A при перемешивании в течение получасового периода добавляли 25 частей Caytur 31 при 30°C. Соотношение эквивалентов между амином и изоцианатом (между Caytur и форполимером) составляло 0,95. Смесь перемешивали при продувке азотом в течение 1 часа при 50°C. По истечении одного часа партию упаковывали и герметизировали в атмосфере азота.

Синтез при использовании дрель-мешалки в баке из металла/пластика: Меньшие партии однокомпонентного премикса можно синтезировать в сухом баке из металла/пластика. В бак из металла/пластика добавляли 75 частей Adiprene LF 950A. Форполимер нагревали до 55°C и дегазировали в вакууме (<25 мбар). Форполимеру давали возможность охладиться в вакууме. Как только форполимер охлаждался до 50°C, при перемешивании добавляли 25 частей Caytur 31 при 30°C. Соотношение эквивалентов между амином и изоцианатом (между Caytur и форполимером) составляло 0,95. Премикс при продувке азотом перемешивали в течение 10 минут при использовании дрель-мешалки. По истечении 10 минут партию упаковывали и герметизировали в атмосфере азота.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ А И В

В данных сравнительных примерах иллюстрируют получение однокомпонентных отверждаемых полиуретановых композиций в виде А) Adiprene L167 и Caytur 31 и В) Vibrathane B625 и Caytur 31 в соответствии с предшествующим уровнем техники, то есть при использовании полиуретанового форполимера с концевыми изоцианатными группами, из которого не вступивший в реакцию диизоцианатный мономер не удаляли.

В сухой металлический контейнер объемом в один галлон загружали 2000 граммов уретанового форполимера (Adiprene L167 или Vibrathane B625). Для удаления захваченных газов форполимер нагревали до 55°C и дегазировали в вакуумной камере. Как только форполимер охлаждался до 50°C, к форполимеру при перемешивании добавляли надлежащее количество Caytur 31 (713 граммов к Adiprene

L167 и 736 граммов к Vibrathane B625). Соотношение эквивалентов между аминowymi группами и изоцианатными группами составляло 0,95. Партию перемешивали в течение 5 минут при продувке азотом, а после этого 1200 граммов выливали в нагретые металлические баки. Размеры цилиндрического металлического бака составляли 13 см × 15 см. Один бак в воздушно-сушильных шкафах нагревали до 115°C, а другой - до 127°C. Порции отверждались в течение 24 часов.

В случае Adiprene L167/Caytur 31 никакого отверждения по истечении 24 часов при 115°C не наблюдали. Премикс оставался жидким. Однако в случае 127°C и 24 часов порция (L167/Caytur 31) отверждалась. После этого порцию разрезали надвое для исследования сердцевины. Как было обнаружено, поверхность достигала полной твердости, но сердцевина полностью не отверждалась и имела творожистую консистенцию.

В случае Vibrathane B625/Caytur 31 никакого отверждения по истечении 24 часов при обеих температурах не наблюдали.

ПРИМЕР 2

Сравнительные примеры А и В воспроизвели при использовании других форполимеров. Adiprene LF950A, L300, LFM2400, LFP950A, LFM 500 полностью отверждались с образованием жестких эластомеров при 115°C (в случае Adiprene LF 950A) и 127°C (в случае LFM2400, LFP 950A, LFM 500). Каждый из данных форполимеров характеризуется пониженным уровнем содержания диизоцианатного мономера вследствие проведения операции по удалению мономера.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ПРИМЕРЫ С И D

В данных сравнительных примерах иллюстрируют получение однокомпонентного премикса из Adiprene L300 (то есть при использовании полиуретанового форполимера с концевыми изоцианатными группами, из которого не вступивший в реакцию диизоцианатный мономер не удаляли) и Caytur 21 (сравнительный пример С) или Caytur 31 (сравнительный пример D) в соответствии с предшествующим уровнем техники.

В сухой металлический контейнер объемом в один галлон загружали 100 частей Adiprene L300. Для удаления захваченных газов форполимер нагревали до 55°C и дегазировали в вакуумной камере. Как только форполимер охлаждался до 50°C, к Adiprene L300 при перемешивании добавляли надлежащее количество Caytur (21,1 части Caytur 21 или 24,3 части Caytur 31). Соотношение эквивалентов между аминowymi группами и изоцианатными группами составляло 0,95. Партию получали по способам, описанным в примере 1. После этого партию выливали в сухую стеклянную банку и помещали в атмосферу азота. Однокомпонентный уретан L300/Caytur 21 выдерживали в сушильном шкафу при 42,5°C. Однокомпонентный уретан L300/Caytur 31 выдерживали в сушильном шкафу при 50°C.

В сравнительном примере С премикс становился нетекучим по истечении 4 часов. В сравнительном примере D премикс оставался текучим в течение более продолжительного периода времени, но образовывал поверхностную пленку по истечении 336 часов (2 недели). Вязкость измеряли при использовании вискозиметра Брукфильда. Использовали шпиндель #27 при 10 об/мин. В держатель образца с регулируемой температурой добавляли 10,5 мл однокомпонентного уретанового премикса. Для премикса добивались достижения равновесия в течение 15 минут при 10 об/мин, после чего измеряли вязкость. Данный процесс повторяли через регулярные интервалы, что продемонстрировано в таблицах I и II.

Таблица I Сравнительный пример C, демонстрирующий профиль вязкости для Adiprene L300/Caytur 21			
Тип премикса (выдерживание при 42,5°C)	Первоначальная вязкость (сПз)	Вязкость для 20 мин (сПз)	Вязкость для 4 часов (сПз)
Adiprene L300/Caytur 21	8725	13000	Частичное отверждение

5

Таблица II Сравнительный пример D, демонстрирующий профиль вязкости для Adiprene L300/Caytur 31						
Тип премикса (выдерживание при 50°C)	Первоначальная вязкость (сПз)	Вязкость для 24 часов (сПз)	Вязкость для 48 часов (сПз)	Вязкость для 168 часов (сПз)	Вязкость для 336 часов (сПз)	Вязкость для 672 часов (сПз)
Adiprene L300/Caytur 31	5150	11900	14000	14850	15600	17800

10

ПРИМЕР 3

15

В данном примере иллюстрируют получение однокомпонентной отверждаемой полиуретановой композиции из Adiprene LF950A и Caytur 31 в соответствии с изобретением. В данном примере также иллюстрируют влияние выдерживания при нагревании на свойства и вязкость премикса.

20

Партию из Adiprene LF950A и Caytur 31 получали в результате использования способа с применением дрель-мешалки, описанного в примере 1. 1200 Граммов однокомпонентного премикса выливали в каждый из нагретых металлических баков при 115°C и 127°C. Порции отверждались в течение 24 часов, а после этого их разрезали надвое для исследования поперечного сечения. Как поверхность, так и сердцевина успешно отверждались до одной и той же твердости.

25

После этого остаток партии выливали в барабаны объемом в один галлон и размещали в атмосфере азота и выдерживали при 50°C и 70°C. Для исследования влияния выдерживания при нагревании на физические свойства из различных 250-граммовых порций премикса (выдерживаемого при 50°C) получали отливки через различные интервалы выдерживания при нагревании. Премикс дегазировали и в горячих металлических формах при 115°C из него получали отливки. Премикс, хранившийся при 70°C, отверждался по истечении 24 часов. Физические свойства продемонстрированы в таблице III. Хорошие физические свойства получали даже по истечении одного месяца при 50°C.

35

Таблица III Физические свойства премикса Adiprene LF 950A/Caytur 31, выдержанного при 50°C							
Материал: Однокомпонентный премикс Adiprene LF 950A/Caytur 31 (выдерживание при 50°C)		Без выдерживания при нагревании	24 часа	72 часа	1 неделя	2 недели	1 месяц
Твердость по Шору А	D2240	96	97	97	97	97	96
Эластичность по отскоку, %		58	56	56	54	56	53
Предел прочности при растяжении, фунт/дюйм ²	D412	3380	4373	3965	3036	4109	4506
Относительное удлинение, %	D412	318	366	351	297	347	361
100%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	1619	1531	1475	1392	1407	1238
300%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	3134	3069	3105	2400	3177	3048
Сопротивление раздиру для узкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D470	73	59	56	50	52	51
Сопротивление раздиру для широкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D1938	92	98	100	82	85	75

40

45

50

5	Соппротивление раздиру для образца, полученного при помощи штампа С, фунт/дюйм	D624	434	435	419	392	395	374
	Отскок по Бэйшору, %	D2632	50	46	45	43	45	43
	Остаточная деформация при сжатии, % (Способ В) 22 часа при 158°F (70°C)	D395-B	30,34	35,35	36,48	35,89	34,78	33,48
	Модуль упругости при сжатии, фунт/дюйм ² , третий цикл [после выдерживания при нагревании]	D575						
10	5%		234	235	248	136	5	9
	10%		578	588	581	468	192	210
	15%		904	913	888	762	498	475
	20%		1038	1033	1014	974	804	744
	25%		1482	1482	1436	1256	1193	1099
	Удельная масса	D792	1,096	1,094	1,092	1,093	1,094	1,093

Однокомпонентный премикс Adiprene LF950A/Caytur 31 также подвергали выдерживанию в сушильном шкафу при 42,5°C, 50°C и 70°C. Вязкость измеряли при использовании вискозиметра Брукфильда. Использовали шпиндель #27 при 10 об/мин. В держатель образца с регулируемой температурой добавляли 10,5 мл однокомпонентного уретанового премикса. Для премикса добивались достижения равновесия в течение 15 минут при 10 об/мин, после чего измеряли вязкость. Данный процесс повторяли через регулярные интервалы, что продемонстрировано в таблице IV. Никакого пленкообразования не наблюдали даже по истечении и 720 часов (4 недели). Все образцы оставались текучими.

Таблица IV Профиль вязкости для Adiprene LF950A/Caytur 31 при различных временах и температурах							
Тип премикса	Температура сушильного шкафа	Вязкость для 4 часов (сПз)	Вязкость для 24 часов (сПз)	Вязкость для 48 часов (сПз)	Вязкость для 72 часов (сПз)	Вязкость для 168 часов (сПз)	Вязкость для 720 часов (сПз)
Adiprene LF950A/ Caytur 31	42,5°C	2275	2575	2650	2775	2825	3500
	50,0°C	1550	1725	1800	1925	1975	2625
	70,0°C	725	Отверждение				

ПРИМЕР 4

Воспроизвели пример 3 за исключением того, что вместо Adiprene LF950A (форполимер с концевыми группами ТДИ) использовали Adiprene LFM500 (форполимер с концевыми группами МДИ). Соотношение эквивалентов между аминными группами и изоцианатными группами составляло 0,95.

Из однокомпонентного премикса Adiprene LFM500/Caytur 31 получали отливки как с тонким, так и с толстым сечениями (1200 граммов) и проводили успешное отверждение при 115°C и 127°C. Результаты по физическим свойствам продемонстрированы в таблицах V и VI. Данные по вязкости продемонстрированы в таблице VII. Получения превосходных свойств добивались даже и после выдерживания при 70°C в течение одного месяца. Никакого пленкообразования не наблюдали даже по истечении и 720 часов (4 недели). Все образцы оставались текучими.

Таблица V Физические свойства премикса Adiprene LFM500/Caytur 31, выдержанного при 50°C							
Материал: Однокомпонентный премикс Adiprene LFM 500/Caytur 31 (выдерживание при 50°C)		Без выдерживания при нагревании	24 часа	72 часа	1 неделя	2 недели	1 месяц
Твердость по Шору А	D2240	97	97	97	97	97	97

	Эластичность по отскоку, %		62	63	61	64	64	61
	Предел прочности при растяжении, фунт/дюйм ²	D412	5792	5408	4981	4815	4680	5325
	Относительное удлинение, %	D412	455	480	397	456	434	468
5	100%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	1838	1807	1830	1811	1802	1806
	300%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	2590	2319	2767	2391	2484	2406
	Сопротивление раздиру для узкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D470	101	123	81	104	92	102
10	Сопротивление раздиру для широкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D1938	140	169	127	161	149	169
	Сопротивление раздиру для образца, полученного при помощи штампа С, фунт/дюйм	D624	527	583	514	563	542	553
15	Отскок по Бэйшору, %	D2632	55	56	54	55	55	57
	Остаточная деформация при сжатии, % (Способ В) 22 часа при 158°F (70°C)	D395-B	31,7	30,4	30,6	29,6	30,4	29,7
20	Модуль упругости при сжатии, фунт/дюйм ² , третий цикл [после выдерживания при нагревании]	D575						
	5%		275	204	221	228	214	216
	10%		674	574	594	605	578	584
	15%		1079	983	981	1006	976	975
	20%		1546	1441	1415	1470	1427	1428
	25%		2106	2002	1893	2021	1955	1957
25	Удельная масса	D792	1,101	1,098	1,102	1,103	1,101	1,105

Таблица VI Физические свойства премикса Adiprene LFM500/Caytur 31, выдержанного при 70°C							
30	Материал: Однокомпонентный премикс Adiprene LFM 500/Caytur 31 (выдерживание при 70°C)	Без выдерживания при нагревании	24 часа	72 часа	1 неделя	2 недели	1 месяц
	Твердость по Шору А	D2240	97	97	97	97	95
	Эластичность по отскоку, %		62	63	61	63	62
35	Предел прочности при растяжении, фунт/дюйм ²	D412	5792	5533	4251	5060	5236
	Относительное удлинение, %	D412	455	474	396	472	481
	100%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	1838	1809	1830	1783	1760
	300%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	2590	2386	2662	2353	2314
40	Сопротивление раздиру для узкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D470	101	120	84	118	114
	Сопротивление раздиру для широкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D1938	140	164	129	153	162
45	Сопротивление раздиру для образца, полученного при помощи штампа С, фунт/дюйм	D624	527	562	517	560	561
	Отскок по Бэйшору, %	D2632	55	57	56	54	56
	Остаточная деформация при сжатии, % (Способ В) 22 часа при 158°F (70°C)	D395-B	31,7	29,6	30,1	26,1	27,4
50	Модуль упругости при сжатии, фунт/дюйм ² , третий цикл [после выдерживания при нагревании]	D575					
	5%		275	194	192	248	208
	10%		674	546	531	591	529
	15%		1079	940	902	947	884

20%		1546	1381	1320	1372	1295	1182
25%		2106	1911	1833	1887	1778	1651
Удельная масса	D792	1,100	1,103	1,100	1,098	1,098	1,089

5

Таблица VII Профиль вязкости для Adiprene LFM500/Caytur 31 при различных временах и температурах							
Тип премикса	Температура сушильного шкафа	Вязкость для 4 часов (сПз)	Вязкость для 24 часов (сПз)	Вязкость для 48 часов (сПз)	Вязкость для 72 часов (сПз)	Вязкость для 168 часов (сПз)	Вязкость для 720 часов (сПз)
Adiprene LFM500/ Caytur 31	42,5°C	7600	10750	14050	23075	19150	50400
	50,0°C	5500	8650	12400	11900	10600	15300
	70,0°C	3500	4100	2975	2650	3075	7900

10

ПРИМЕР 5

15

Воспроизводили пример 3, за исключением того, что вместо Adiprene LF950A (форполимер с концевыми группами ТДИ) использовали Adiprene LFP950A (форполимер с концевыми группами ПФДИ). Соотношение эквивалентов между аминowymi группами и изоцианатными группами составляло 0,95.

20

Из однокомпонентного премикса Adiprene LFP950A/Caytur 31 получали отливки с толстыми цилиндрическими сечениями при минимальной толщине 13 см (1200 граммов) и проводили успешное отверждение при 115°C и 127°C. Результаты по физическим свойствам продемонстрированы в таблицах IX и X. Данные по вязкости продемонстрированы в таблице XI. Получения превосходных результатов добивались даже и по истечении одного месяца при 50°C. Никакого пленкообразования не наблюдали даже по истечении 720 часов (4 недель). Все образцы оставались текучими.

25

Таблица IX Физические свойства премикса Adiprene LFP950/Caytur 31, выдержанного при 50°C							
Материал: Однокомпонентный премикс Adiprene LFP 950A/Caytur 31 (выдерживание при 50°C)		Без выдерживания при нагревании	24 часа	72 часа	1 неделя	2 недели	1 месяц
Твердость по Шору А	D2240	97	96	96	96	97	97
Эластичность по отскоку, %		58	57	56	58	58	59
Предел прочности при растяжении, фунт/дюйм ²	D412	4381	4241	3768	3915	4450	3517
Относительное удлинение, %	D412	378	377	345	384	415	366
100%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	1840	1863	1854	1872	1881	1820
300%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	3065	2970	3058	2771	2735	2698
Сопротивление раздиру для узкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D470	63	65	64	69	75	77
Сопротивление раздиру для широкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D1938	93	99	95	102	119	113
Сопротивление раздиру для образца, полученного при помощи штампа С, фунт/дюйм	D624	514	538	477	529	510	522
Отскок по Бэйшору, %	D2632	51	52	51	51	53	52

30

35

40

45

50

Остаточная деформация при сжатии, % (способ В) 22 часа при 158°F (70°C)	D395-B	29,38	-	27,82	28,02	28,26	28,88
---	--------	-------	---	-------	-------	-------	-------

5	Модуль упругости при сжатии, фунт/дюйм ² , третий цикл [после выдерживания при нагревании]	D575					
	5%						
	10%		222	189	189	177	188
	15%		654	598	584	596	622
	20%		938	904	912	917	927
	25%		1196	1123	1092	1139	1179
			1674	1628	1595	1483	1688
	Удельная масса	D792	1,093	1,082	1,082	1,082	1,085

Таблица X Физические свойства премикса Adiprene LFP950/Caytur 31, выдержанного при 70°C						
Материал: Однокомпонентный премикс Adiprene LFP 950A/Caytur 31 (выдерживание при 70°C)		Без выдерживания при нагревании	24 часа	72 часа	1 неделя	2 недели
Твердость по Шору А	D2240	97	96	96	96	95
Эластичность по отскоку, %		58	58	58	59	58
Предел прочности при растяжении, фунт/дюйм ²	D412	4381	4003	4134	-	4077
Относительное удлинение, %	D412	378	356	361	-	432
100%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	1840	1836	1805	-	1718
300%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	3065	2894	2942	-	2445
Сопротивление раздиру для узкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D470	63	68	61	77	73
Сопротивление раздиру для широкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D1938	93	107	101	117	119
Сопротивление раздиру для образца, полученного при помощи штампа С, фунт/дюйм	D624	514	517	502	533	517
Отскок по Бэйшору, %	D2632	51	51	49	51	53
Остаточная деформация при сжатии, % (Способ В) 22 часа при 158°F (70°C)	D395-B	29,38	29,56	27,15	28,02	28,26
Модуль упругости при сжатии, фунт/дюйм ² , третий цикл [после выдерживания при нагревании]	D575					
5%		222	204	165	212	110
10%		654	610	544	596	461
15%		938	913	898	924	811
20%		1196	1124	1039	1099	997
25%		1674	1590	1437	1573	1293
Удельная масса	D792	1,093	1,078	1,077	1,093	1,068

Таблица XI Профиль вязкости для Adiprene LFP950A/Caytur 31 при различных временах и температурах							
Тип премикса	Температура сушильного шкафа	Вязкость для 4 часов (сПз)	Вязкость для 24 часов (сПз)	Вязкость для 48 часов (сПз)	Вязкость для 72 часов (сПз)	Вязкость для 168 часов (сПз)	Вязкость для 720 часов (сПз)
Adiprene LFP950A/Caytu r 31	42,5°C	6075	8175	8250	9150	9800	12250
	50,0°C	4125	5550	5900	6225	6350	7225

ПРИМЕР 6

В данном примере иллюстрируют выгодное влияние групп галогенангидрида органической кислоты на стабильность премикса при повышенных температурах. В результате добавления орто-фталойлхлорида (ОФХ) получали четыре премикса при различных уровнях содержания групп хлорангидрида кислоты (COCl).

В бак из металла/пластика добавляли 75 частей Adiprene LF 950A. К форпорлимеру добавляли и перемешивали надлежащее количество (при расчете на массу

форполимера) групп хлорангидрида кислоты, продемонстрированное в таблице XII. Форполимер нагревали до 55°C и дегазировали в вакууме (<25 мбар). Форполимеру давали возможность охладиться в вакууме. Как только форполимер охлаждался до 50°C, при перемешивании добавляли 25 частей Caytur 31-DA. Соотношение эквивалентов между аминными группами и изоцианатными группами составляло 0,95. Премикс при продувке азотом перемешивали в течение 10 минут при использовании дрель-мешалки. По истечении 10 минут партию упаковывали и герметизировали в атмосфере азота. Партию выдерживали при 70°C для понимания влияния ОФХ на премикс Adiprene LF 950A/Caytur 31-DA. Результаты по вязкости продемонстрированы в таблице XII.

Таблица XII Профиль вязкости для Adiprene LF950A/Caytur 31 при различных временах и уровнях содержания хлорангидрида кислоты								
Премикс Adiprene LF950A/Caytur 31-DA		Вязкость без выдерживания при нагревании (сПз)	Вязкость для 1 часа (сПз)	Вязкость для 24 часов (сПз)	Вязкость для 48 часов (сПз)	Вязкость для 168 часов (сПз)	Вязкость для 336 часов (сПз)	Вязкость для 720 часов (сПз)
Группа СОСІ	Хлорангидрид кислоты	--	--	--				
Отсутствие СОСІ	Отсутствие ОФХ	470	13600, 2 часа	Частичное отверждение				
31,3 ч./млн СОСІ	50 ч./млн. ОФХ	1650	3700, 2 часа	Частичное отверждение				
62,6 ч./млн СОСІ	100 ч./млн ОФХ	480	480	940	42400	Частичное отверждение		
125,1 ч./млн СОСІ	200 ч./млн .ОФХ	510	510	1000	2005	9300	11850	36850
312,8 ч./млн СОСІ	500 ч./млн ОФХ	640	685	785	1545	2490	4040	30150

ПРИМЕРЫ 7, 8 И 9

В данных примерах иллюстрируют долговременную стабильность однокомпонентных полиуретановых композиций при комнатной температуре для случая композиций, в своей основе имеющих форполимеры, из которых не вступившие в реакцию диизоцианатные мономеры, по меньшей мере, частично были удалены. (а) В бак для краски добавляли 74,5 части Adiprene LF 950A. Температуру форполимера выдерживали равной 50°C и при перемешивании добавляли 25,5 части Caytur 31 (соотношение эквивалентов амин/изоцианат составляло 96%). Как только добавление Caytur 31 завершали, бак для краски герметизировали в атмосфере азота и при помощи смесителя для краски Red Devil проводили перемешивание в течение вплоть до шести минут. После этого однокомпонентную смесь либо хранили в данном контейнере, либо переводили в другой контейнер (пример 7). (b) При использовании ранее описанного способа перемешивали 85,92 части Adiprene LF 800A и 14,08 части Caytur 31 до получения однокомпонентного премикса (пример 8). (c) При использовании ранее описанного способа перемешивали 81,7 части Adiprene LFM 2400 и 18,3 части Caytur 31 до получения однокомпонентного премикса (пример 9). Во всех трех случаях смеси хранили в атмосфере азота.

Перед получением отливок смеси в течение нескольких часов расплавляли в сушильном шкафу при 50°C. После этого расплавленные смеси выливали в формы в сушильном шкафу при температуре, равной, по меньшей мере, 115°C. После затвердевания и отверждения однокомпонентных смесей в течение ночи подвергаемым испытаниям порциям перед проведением испытаний давали возможность дополнительно отвердиться при комнатной температуре в течение, по

меньшей мере, одного месяца. Результаты по физическим свойствам продемонстрированы в таблицах XIII, XIV и XV.

5

10

15

20

Таблица XIII Физические свойства премикса Adiprene LF950/Caytur 31, выдержанного при комнатной температуре			
Материал: Однокомпонентный премикс Adiprene LF 950A/Caytur 31 (выдерживание при комнатной температуре)		Без выдерживания при нагревании	1 год
Твердость по Шору А	D2240	95	93
Предел прочности при растяжении, фунт/дюйм ²	D412	4238	3049
Относительное удлинение, %	D412	370	317
100%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	1525	1271
300%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	2888	2902
Сопротивление раздиру для узкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D470	69	64
Сопротивление раздиру для широкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D1938	91	91
Сопротивление раздиру для образца, полученного при помощи штампа С, фунт/дюйм	D624	339	351
Отскок по Бэйшору, %	D2632	52	45
Остаточная деформация при сжатии, % (Способ В) 22 часа при 158°F (70°C)	D395-B	28,4	28,7

25

30

35

Таблица XIV Физические свойства премикса Adiprene LF800/Caytur 31, выдержанного при комнатной температуре					
Материал: Однокомпонентный премикс Adiprene LF 800A/Caytur 31 (выдерживание при комнатной температуре)		Без выдерживания при нагревании	3 месяца	9 месяцев	1 год
Твердость по Шору А	D2240	80	80	82	80
Предел прочности при растяжении, фунт/дюйм ²	D412	2368	2513	2621	3424
Относительное удлинение, %	D412	625	616	617	635
100%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	561	589	593	609
300%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	849	883	889	932
Сопротивление раздиру для узкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D470	62	55	47	46
Сопротивление раздиру для широкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D1938	78	70	81	69
Сопротивление раздиру для образца, полученного при помощи штампа С, фунт/дюйм	D624	322	326	324	307
Отскок по Бэйшору, %	D2632	59	59	59	60
Остаточная деформация при сжатии, % (Способ В) 22 часа при 158°F (70°C)	D395-B	27,3	28,4	29,4	29

40

45

50

Таблица XV Физические свойства премикса Adiprene LFM 2400/Caytur 31, выдержанного при комнатной температуре			
Материал: Однокомпонентный премикс Adiprene LFM 2400A/Caytur 31 (выдерживание при комнатной температуре)		Без выдерживания при нагревании	6 месяцев
Твердость по Шору А	D2240	93	92
Предел прочности при растяжении, фунт/дюйм ²	D412	5843	4271
Относительное удлинение, %	D412	483	468
100%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	1295	1219
300%-ный модуль упругости, фунт/дюйм ²	D412	1857	1647
Сопротивление раздиру для узкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D470	87	137
Сопротивление раздиру для широкого расщепленного образца, фунт/дюйм	D1938	134	172
Сопротивление раздиру для образца, полученного при помощи штампа С, фунт/дюйм	D624	454	533

Отскок по Бэйшору, %	D2632	54	56
Остаточная деформация при сжатии, % (Способ В) 22 часа при 158°F (70°C)	D395-B	29,7	29,4

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ПРИМЕР E

Воспроизвели пример 9 за исключением того, что вместо Adiprene LFM 2400 (форполимерный поликапролактон с концевыми группами МДИ) использовали Vibrathane 8030 (форполимерный поликапролактон с концевыми группами МДИ). Соотношение эквивалентов между аминowymi группами и изоцианатными группами составляло 0,96. При получении Vibrathane 8030 стадию удаления диизоцианатного мономера не использовали. Такую стадию удаления использовали при получении LFM 2400.

При комнатной температуре премикс на основе Vibrathane 8030 затвердевал через менее, чем 3 месяца, что иллюстрирует выгоды от использования уретановых форполимеров, характеризующихся пониженным уровнем содержания свободного мономера, как в примере 9.

Таким образом, несмотря на описание того, что в настоящее время представляется предпочтительными вариантами реализации настоящего изобретения специалисты в соответствующей области техники должны осознавать то, что без отклонения от сущности изобретения могут быть воплощены и другие и дополнительные варианты реализации, и включенными в настоящее изобретение предполагаются все такие дополнительные модификации и вариации, которые попадают в подлинный объем формулы изобретения, предложенной в настоящем документе.

Формула изобретения

1. Стабильная при хранении текучая полиуретановая композиция, используемая для получения полиуретановых эластомерных продуктов, включающая:

(a) один или несколько полиуретановых форполимеров с концевыми изоцианатными группами, полученных из одного или нескольких диизоцианатов и/или триизоцианатов, содержащих углеводородное кольцо, и одного или нескольких полиолов;

(b) один или несколько метилendiанилиновых комплексов солей металлов; и

(c) одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты, имеющих одну или несколько групп галогенангидрида кислоты, где упомянутые одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты присутствуют в количестве, при котором упомянутые группы галогенангидрида кислоты присутствуют с минимальной концентрацией, равной приблизительно 100 частям на миллион частей при расчете на массу полиуретанового форполимера.

2. Полиуретановая композиция по п.1, включающая один из следующих компонентов (i)-(v):

(i) где группы галогенангидрида кислоты присутствуют с максимальной концентрацией, равной приблизительно 10000 частям на миллион частей при расчете на массу полиуретанового форполимера; или

(ii) где полиуретановый форполимер получают из одного или нескольких диизоцианатов, содержащих углеводородное кольцо и выбираемых из группы, состоящей из метилendifенилдиизоцианата, пара-фенилендиизоцианата, толуиленидиизоцианата и их комбинаций, и одного или нескольких полиолов; или

(iii) где метилendiанилиновым комплексом соли металла является метилendiанилиновый комплекс хлорида металла; или

(iv) где метилendiанилиновый комплекс соли металла диспергируют в инертном органическом носителе; или

(v) где диоктилфталат не присутствует.

3. Полиуретановая композиция по п.2, где инертным органическим носителем является диоктиладипинат.

4. Полиуретановая композиция по п.1, где одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты выбирают из группы, состоящей из соединений галогенангидрида органической кислоты, характеризующихся температурой кипения при атмосферном давлении, равной, по меньшей мере, приблизительно 220°C.

5. Полиуретановая композиция по п.2, где одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты выбирают из группы, состоящей из изомеров фталоилхлорида.

6. Способ хранения отверждаемой полиуретановой композиции, при этом способ включает хранение отверждаемой полиуретановой композиции в течение, по меньшей мере, приблизительно 90 дней при температуре, равной приблизительно 35°C, или, по меньшей мере, приблизительно 30 дней при температуре более чем 35°C и доходящей вплоть до приблизительно 50°C, или, по меньшей мере, приблизительно 7 дней при температуре, находящейся в диапазоне от приблизительно 50°C до приблизительно 70°C, где отверждаемая полиуретановая композиция во время хранения остается текучей и неэластомерной, согласно определению во время хранения при 50°C, при этом полиуретановая композиция содержит:

(a) один или несколько полиуретановых форполимеров с концевыми изоцианатными группами, полученных из одного или нескольких диизоцианатов и/или триизоцианатов, содержащих углеводородное кольцо, и одного или нескольких полиолов;

(b) один или несколько метилendiанилиновых комплексов солей металлов; и

(c) одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты, имеющих одну или несколько групп галогенангидрида кислоты, где упомянутые одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты присутствуют в количестве, при котором упомянутые группы галогенангидрида кислоты присутствуют с минимальной концентрацией, равной приблизительно 100 частям на миллион частей при расчете на массу полиуретанового форполимера.

7. Способ по п.6, включающий одно из следующих условий (i)-(iv):

(i) где отверждаемую полиуретановую композицию хранят в виде текучей композиции, согласно определению при 50°C, в течение, по меньшей мере, приблизительно 180 дней при температуре, равной приблизительно 35°C, или, по меньшей мере, приблизительно 45 дней при температуре более чем 35°C и доходящей вплоть до приблизительно 50°C, или, по меньшей мере, приблизительно 14 дней при температуре, находящейся в диапазоне от приблизительно 50°C до приблизительно 70°C; или

(ii) где полиуретановая композиция во время хранения имеет вязкость менее чем 100000 сП при 50°C, предпочтительно менее чем 30000 сП при 50°C; или

(iii) где полиуретановый форполимер получают из одного или нескольких диизоцианатов, содержащих углеводородное кольцо и выбираемых из группы, состоящей из метилендифенилдиизоцианата, пара-фенилендиизоцианата, толуилендиизоцианата и их комбинаций; или

(iv) где свободный диизоцианатный и/или триизоцианатный мономер присутствует

в количестве, меньшем, чем 0,5 мас.% от полиуретанового форполимера, полученного из толуилендиизоцианата или пара-фенилендиизоцианата, и менее чем 4 мас.% от полиуретанового форполимера, полученного из метилendifенилдиизоцианата.

8. Способ по п.6, где солью металла является хлорид натрия.

9. Способ по п.6, где метилendifанилиновый комплекс соли металла диспергируют в инертном органическом носителе.

10. Способ по п.8, где инертным органическим носителем является диоктиладипинат.

11. Способ по п.6, где диоктилфталат не присутствует.

12. Способ по п.6, где отверждаемая полиуретановая композиция содержит одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты, имеющих одну или несколько групп галогенангидрида кислоты, где упомянутые одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты присутствуют в количестве, при котором упомянутые группы галогенангидрида кислоты присутствуют с минимальной концентрацией, равной приблизительно 100 частям на миллион частей при расчете на массу полиуретанового форполимера.

13. Способ по пп.6-12, где один или несколько полиуретановых форполимеров с концевыми изоцианатными группами получают из мономеров, выбранных из группы, состоящей из метилendifенилдиизоцианата, пара-фенилендиизоцианата, толуилендиизоцианата и их комбинаций, и одного или нескольких полиолов.

14. Полиуретановый эластомерный продукт, полученный по способу, включающему нагревание до температуры в диапазоне приблизительно от 100°C до 150°C стабильной при хранении полиуретановой композиции, включающей:

(а) один или несколько полиуретановых форполимеров с концевыми изоцианатными группами, полученных из диизоцианатных мономеров, выбираемых из группы, состоящей из метилendifенилдиизоцианата, пара-фенилендиизоцианата, толуилендиизоцианата и их комбинаций, и одного или нескольких полиолов;

(б) один или несколько метилendifанилиновых комплексов солей металлов; и

(с) одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты, имеющих одну или несколько групп галогенангидрида кислоты, где упомянутые одно или несколько соединений галогенангидрида органической кислоты присутствуют в количестве, при котором упомянутые группы галогенангидрида кислоты присутствуют с минимальной концентрацией, равной приблизительно 100 частям на миллион частей при расчете на массу полиуретанового форполимера.

15. Полиуретановый эластомерный продукт по п.14, имеющий минимальную толщину, равную приблизительно 5 см, предпочтительно равную приблизительно 13 см.