



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102666625 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 08

(21) 申请号 201080056052. 0

C08G 18/12(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 12. 10

C08G 18/42(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 18/63(2006. 01)

09178861. 2 2009. 12. 11 EP

C08G 18/65(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2012. 06. 11

CN 101585901 A, 2009. 11. 25, 说明书第 2 页第 8 段 - 第 4 页第 5 段, 实施例.

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 1961016 A, 2007. 05. 09, 说明书第 2 页第

PCT/EP2010/069376 2010. 12. 10

13-19 行, 第 7 页第 21 行, 实施例 C1.

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 101412798 A, 2009. 04. 22, 说明书第 8 页第 7 段 - 第 10 页第 3 段第, 19 页第 2 段, 实施例.

W02011/070153 DE 2011. 06. 16

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

审查员 李蔚慰

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 A·卡姆 M·洛鲁索 E·库巴科库

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08G 18/40(2006. 01)

C08G 18/10(2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

尺寸稳定的聚氨酯泡沫模塑体

(57) 摘要

本发明涉及一种生产聚氨酯泡沫模塑体的方法, 其中将 a) 有机多异氰酸酯与 b) 包含 b1) 聚酯醇和 b2) 伯 OH 基团比例小于 50% 的聚合物聚醚醇的多元醇、c) 发泡剂以及任选地 d) 扩链剂和 / 或交联剂、e) 催化剂和 f) 其他助剂和 / 或添加剂混合以形成反应混合物, 将所述混合物引入模具中并完全固化而形成聚氨酯泡沫模塑体。本发明进一步涉及聚合物聚醚醇和聚合物聚酯醇在生产聚氨酯泡沫模塑体中的用途以及该类聚氨酯泡沫模塑体作为鞋底的用途。

1. 一种生产密度为 150-450g/l 的聚氨酯泡沫模制品的方法, 其中将组分 a) 与组分 b)-f) 混合以形成反应混合物:

a) 有机多异氰酸酯,

b) 包含如下组分的多元醇:

b1) 聚酯醇, 和

b2) 基于多元醇组分 b) 总重量为 0.5-20 重量%的伯 OH 基团比例小于 50%的聚合物聚醚醇,

b4) 基于聚酯醇 b1) 小于 20 重量%的聚醚醇,

c) 包含水的发泡剂, 以及任选地

d) 扩链剂和 / 或交联剂,

e) 催化剂, 和

f) 其他助剂和 / 或添加剂,

将所述混合物引入模具中并反应而形成聚氨酯泡沫模制品。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中水含量基于组分 a)-f) 为 0.1-2 重量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中所述组分 b) 包含聚合物聚酯醇作为组分 b3)。

4. 一种可以根据权利要求 1-3 中任一项的方法得到的聚氨酯泡沫模制品。

5. 根据权利要求 4 的聚氨酯泡沫模制品作为鞋底的用途。

尺寸稳定的聚氨酯泡沫模塑体

[0001] 本发明涉及一种生产聚氨酯泡沫模制品的方法,其中将 a) 有机多异氰酸酯与 b) 包含 b1) 聚酯醇和 b2) 伯 OH 基团比例小于 50% 的聚合物聚醚醇的多元醇、c) 发泡剂以及任选地 d) 扩链剂和 / 或交联剂、e) 催化剂和 f) 其他助剂和 / 或添加剂混合以形成反应混合物,将所述混合物引入模具中并反应而形成聚氨酯泡沫模制品。本发明进一步涉及聚合物聚醚醇和聚合物聚酯醇在生产聚氨酯泡沫模制品中的用途以及该类聚氨酯泡沫模制品作为鞋底的用途。

[0002] 近年来的趋势显然是更轻的鞋底。然而,降低聚氨酯鞋底的密度导致模制品的尺寸稳定性出问题。这意味着整个鞋底变得更小或者鞋底的表面质量因收缩而受损。

[0003] 为了改善聚氨酯的尺寸稳定性,已经在文献中讨论了各种可能性。例如,DE 2402734 描述了生产聚氨酯整体泡沫,其中将基于聚酯醇的预聚物与基于聚醚醇的多元醇组分混合。以此方式生产的聚氨酯体系的缺点是聚酯醇和聚醚醇的不相容性对机械性能具有不利效果且不能防止聚氨酯整体泡沫的收缩。

[0004] 文献中所述另一可能性是使用接枝或聚合物多元醇。因此,EP 1 042 384 描述了通过使用大量接枝聚醚多元醇生产基于聚醚醇的低密度、尺寸稳定鞋底。该方法的缺点是与基于聚酯醇的鞋底相比显著更差的机械性能。此外,高比例的聚合物聚醚醇对多元醇组分的粘度具有不利效果。

[0005] 在聚酯聚氨酯中使用基于聚酯醇的聚合物多元醇描述于 EP 1 790 675 和 EP 1 756 187 中。由于大量聚酯聚合物多元醇的更高粘度,这些体系显著更难加工。此外,EP 1 790 675 和 EP 1 756 187 公开了在聚酯醇聚氨酯体系中使用基于聚醚醇的聚合物多元醇。这些文献在对比例中显示使用聚合物聚醚醇导致整体泡沫具有并不令人满意的表面和粗泡孔结构。

[0006] 本发明的目的是提供一种聚氨酯泡沫模制品,尤其一种聚氨酯整体泡沫,其甚至在 500g/l 以下的密度范围内也不收缩且具有优异表面。

[0007] 该目的由一种可以通过如下方法得到的聚氨酯泡沫模制品实现,在该方法中将 a) 有机多异氰酸酯与 b) 包含 b1) 聚酯醇和 b2) 伯 OH 基团比例小于 50% 的聚合物聚醚醇的多元醇、c) 发泡剂以及任选地 d) 扩链剂和 / 或交联剂、e) 催化剂和 f) 其他助剂和 / 或添加剂混合以形成反应混合物,将所述混合物引入模具中并反应而形成聚氨酯泡沫模制品。

[0008] 对本发明而言,聚氨酯泡沫模制品为在模具中生产的聚氨酯泡沫。聚氨酯整体泡沫对本发明而言为按照 DIN 7726 的聚氨酯泡沫,其具有由于成型方法而比芯具有更高密度的外部区。在芯和外部区上平均的总泡沫密度优选为 >80g/l 至 500g/l,特别优选 150-450g/l。因为聚氨酯整体泡沫也在模具中生产,所以术语聚氨酯泡沫模制品也包括聚氨酯整体泡沫。

[0009] 用于生产本发明聚氨酯泡沫模制品的有机和 / 或改性多异氰酸酯 (a) 包括由现有技术已知的脂族、脂环族和芳族双官能或多官能异氰酸酯 (成分 a-1) 以及还有任何其他混合物。实例是 4,4' - 甲烷二 (苯基异氰酸酯)、2,4' - 甲烷二 (苯基异氰酸酯)、单体甲烷二 (苯基异氰酸酯) 和具有更大数目的环的甲烷二 (苯基异氰酸酯) 同系物 (聚

合 MDI) 的混合物、四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯 (HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、甲苯-2,4-或2,6-二异氰酸酯 (TDI) 或所述异氰酸酯的混合物。

[0010] 优选使用 4,4'-MDI。优选使用的 4,4'-MDI 可以包含 0-20 重量 % 的 2,4'-MDI 和少量,至多约 10 重量 % 脲基甲酸酯-或脲酮亚胺 (uretonimine) 改性的多异氰酸酯。还可以使用少量多亚苯基多亚甲基多异氰酸酯 (聚合 MDI)。这些高官能度多异氰酸酯的总量应不超过所用异氰酸酯的 5 重量 %。

[0011] 多异氰酸酯组分 (a) 优选以多异氰酸酯预聚物形式使用。这些多异氰酸酯预聚物可以通过使上述多异氰酸酯 (a-1) 例如在 30-100° C, 优选约 80° C 的温度下与多元醇 (a-2) 反应而形成预聚物而得到。

[0012] 多元醇 (a-2) 对本领域熟练技术人员是已知的且例如描述于“Kunststoffhandbuch, 第 7 卷, Polyurethane”, Carl Hanser Verlag, 1993 年第 3 版, 第 3.1 章中。作为多元醇 (a-2) 优选使用在 b1) 下所述的聚酯醇。

[0013] 任选将常规扩链剂或交联剂加入在异氰酸酯预聚物的制备中提到的多元醇中。该类物质下面在 d) 下描述。

[0014] 多元醇 b) 包含聚酯醇 b1) 和伯 OH 基团比例小于 50% 的聚合物聚醚醇 b2) 以及任选还有聚合物聚醚醇 b3) 和 / 或其他多元醇, 例如聚醚醇 b4)。

[0015] 作为聚酯醇 b1), 可以使用常用于聚氨酯化学中的聚酯醇。聚酯醇 b1) 例如可以由具有 2-12 个碳原子的有机二羧酸, 优选具有 4-6 个碳原子的脂族二羧酸和具有 2-12 个碳原子, 优选 2-6 个碳原子的多元醇, 优选二醇制备。可能的二羧酸例如是琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二甲酸、马来酸、富马酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。二羧酸可以单独使用或者相互混合使用。代替游离二羧酸, 还可以使用相应的羧酸衍生物, 例如具有 1-4 个碳原子的醇的二羧酸酯或二羧酸酐。优选使用重量比例例如为 20-35:35-50:20-32 的琥珀酸、戊二酸和己二酸的二羧酸混合物, 以及尤其是己二酸。二元醇和多元醇, 尤其是二醇的实例为乙二醇、二甘醇、1,2-或1,3-丙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇、甘油和三羟甲基丙烷。优选使用乙二醇、二甘醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和1,6-己二醇。还可以使用衍生于内酯如 ϵ -己内酯或羟基羧酸如 ω -羟基己酸的聚酯多元醇。

[0016] 为了制备聚酯多元醇, 可以在不存在催化剂下或者优选在酯化催化剂存在下, 有利的是在惰性气体如氮气、一氧化碳、氦气、氩气等的气氛下, 在熔体中在 150-250° C, 优选 180-220° C 的温度下, 任选在减压下使有机、例如芳族和优选脂族多羧酸和 / 或多羧酸衍生物和多元醇缩聚至所需酸值, 优选酸值小于 10, 特别优选小于 2。在优选实施方案中, 酯化混合物在上述温度下在大气压力并且随后在小于 500 毫巴, 优选 50-150 毫巴的压力下缩聚至酸值为 80-30, 优选 40-30。可能的酯化催化剂例如为金属、金属氧化物或金属盐形式的铁、镉、钴、铅、锌、铋、镁、钛和锡催化剂。然而, 缩聚还可以在液相中在稀释剂和 / 或夹带剂如苯、甲苯、二甲苯或氯苯存在下进行以共沸蒸除缩合水。为了制备聚酯多元醇, 有利地使有机多羧酸和 / 或多羧酸衍生物和多元醇以 1:1-1.8, 优选 1:1.05-1.2 的摩尔比缩聚。

[0017] 所得聚酯多元醇优选具有 2-4, 尤其是 2-3 的官能度和 480-3000g/mol, 优选 1000-3000g/mol 的数均分子量。

[0018] 除了聚酯醇 b1) 以外,还可以使用其他多元醇,例如聚醚醇 b4)。作为聚醚醇 b4), 可以使用所有常用于聚氨酯化学中的聚醚醇。聚醚醇 b4) 可以通过已知方法制备,例如通过使用碱金属氢氧化物或碱金属醇盐作为催化剂并加入至少一种以键合形式包含 2 或 3 个反应性氢原子的起始剂分子的阴离子聚合或者通过使用路易斯酸如五氯化锑或醚合氟化硼的阳离子聚合由一种或多种在亚烷基中具有 2-4 个碳原子的氧化烯制备。合适的氧化烯例如为四氢呋喃、1,3-氧化丙烯、1,2-或 2,3-氧化丁烯以及优选氧化乙烯和 1,2-氧化丙烯。还可以使用已知为 DMC 催化剂的多金属氰化物作为催化剂。氧化烯可以单独、依次交替或作为混合物使用。优选 1,2-氧化丙烯和氧化乙烯的混合物。

[0019] 可能的起始剂分子是水或 2- 和 3- 官能醇如乙二醇、1,2- 和 1,3- 丙二醇、二甘醇、二丙二醇、1,4- 丁二醇、甘油或三羟甲基丙烷。

[0020] 聚醚多元醇,优选聚氧丙烯-聚氧乙烯多元醇优选具有 2-3 的官能度和 1000-8000g/mol,优选 2000-6000g/mol 的数均分子量。优选基于聚酯醇 b1) 的重量使用小于 50 重量%,特别优选小于 20%,非常特别优选小于 5 重量%的聚醚醇,尤其不使用聚醚醇。

[0021] 聚合物多元醇通常是已知的且可市购。聚合物多元醇通过使用自由基引发剂,通常是偶氮或过氧化物化合物在作为连续相的聚醚醇或聚酯醇中自由基聚合单体,优选丙烯腈、苯乙烯和任选其他单体,大分子单体以及合适的话调节剂而制备。已经在作为连续相的聚醚醇中制备的聚合物多元醇称为聚合物聚醚醇,而已经在作为连续相的聚酯醇中制备的聚合物多元醇称为聚合物聚酯醇 b3)。代表连续相以及因此也代表分散介质的聚醚醇或聚酯醇通常也称为载体多元醇。聚合物多元醇的制备例如描述于专利文献 US 4568705、US 5830944、EP 163188、EP 365986、EP 439755、EP 664306、EP 622384、EP 894812 和 WO 00/59971 中。

[0022] 该制备通常为丙烯腈、苯乙烯或优选苯乙烯和丙烯腈的混合物(例如重量比为 90:10-10:90,优选 70:30-30:70)的就地聚合。

[0023] 可能的载体多元醇是所有在 b1) 和 b4) 下描述的多元醇。在这里用于制备聚合物聚醚醇的聚醚醇具有的伯 OH 基团含量小于 50 重量%,特别优选小于 30%,尤其小于 10%。

[0024] 也称为稳定剂的大分子单体是分子量 >1000g/mol 且包含至少一个反应性乙烯属不饱和端基的线性或支化聚醚醇或聚酯多元醇。该乙烯属不饱和基团可以通过与如下组分反应而连接于现有多元醇上:羧酸如丙烯酸、羧酰卤如丙烯酰氯、羧酸酐如马来酸酐、富马酸、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯衍生物、乙烯属不饱和环氧化物如 1-乙烯基环己烯 3,4-环氧化物、1-丁二烯单氧化物、乙烯基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯和烯丙基缩水甘油醚以及还有异氰酸酯衍生物如 3-异丙基-1,1-二甲基苄基异氰酸酯、甲基丙烯酸异氰酸酯基乙基酯。另一途径是通过使用具有羟基和乙烯属不饱和度的起始剂分子烷氧基化氧化丙烯和氧化乙烯而制备多元醇。该类大分子单体的实例描述于文献 US4390645、US5364906、EP0461800、US4997857、US5358984、US5990232、W001/04178 和 US6013731 中。

[0025] 在自由基聚合过程中,大分子单体进入聚合物链中。这导致形成具有聚醚或聚酯嵌段和聚丙烯腈-苯乙烯嵌段且在连续相和分散相之间的界面中用作相相容剂并且抑制聚合物多元醇颗粒附聚的共聚物。大分子单体的比例可以为至多大于 90 重量%且通常为 1-60 重量%,优选 1-40 重量%,特别优选 1-15 重量%,在每种情况下基于制备聚合物多元醇所用单体的总重量。

[0026] 为了制备聚合物多元醇,通常使用也称为链转移剂的调节剂。调节剂通过增长自由基的链转移降低形成的共聚物的分子量,结果降低聚合物分子之间的交联,这又影响该聚合物多元醇的粘度和分散稳定性以及可过滤性。调节剂的比例基于用于制备该聚合物多元醇的单体总重量通常为 0.5-25 重量%。常用于制备聚合物多元醇的调节剂是醇如 1-丁醇、2-丁醇、异丙醇、乙醇、甲醇,环己烷,甲苯类,硫醇类如乙硫醇、1-庚硫醇、2-辛硫醇、1-十二烷硫醇、苯硫酚、巯基乙酸 2-乙基己基酯、巯基乙酸甲酯、环己基硫醇以及还有烯醇醚化合物,吗啉类和 α -(苯甲酰氧基)苯乙烯。优选使用烷基硫醇。

[0027] 为了引发自由基聚合,通常使用过氧化物或偶氮化合物,例如过氧化二苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、过氧化二叔丁基、过氧化碳酸二异丙酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过新戊酸叔丁酯、过新癸酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过巴豆酸叔丁酯、过异丁酸叔丁酯、过氧-1-甲基丙酸叔丁酯、过氧-2-乙基戊酸叔丁酯、过氧辛酸叔丁酯和过邻苯二甲酸二叔丁酯、2,2'-偶氮二(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、2,2'-偶氮二(2-甲基丁腈)(AMBN)、1,1'-偶氮二(1-环己烷甲腈)。引发剂的比例基于用于制备聚合物多元醇的单体总重量通常为 0.1-6 重量%。

[0028] 由于单体的反应速率和引发剂的半衰期,制备聚合物多元醇的自由基聚合通常在 70-150°C 的温度和至多 20 巴的压力下进行。制备聚合物多元醇的优选反应条件是在大气压力至 15 巴的压力下温度为 80-140°C。

[0029] 聚合物多元醇以连续方法使用具有连续流入和流出的搅拌容器、搅拌容器级联、管式反应器以及具有连续流入和流出的环路反应器制备,或者以不连续方法借助分批反应器或半分批反应器制备。

[0030] 制备聚合物多元醇的反应还可以在惰性溶剂存在下进行。可以使用的惰性溶剂实例是苯、甲苯、二甲苯、乙腈、己烷、庚烷、二噁烷、乙酸乙酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等。优选苯、二甲苯和甲苯。

[0031] 适合制备聚合物多元醇的固体组分的乙烯属不饱和单体例如为丁二烯、异戊二烯、1,4-戊二烯、1,6-己二烯、1,7-辛二烯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、异丙基苯乙烯、丁基苯乙烯、苯基苯乙烯、环己基苯乙烯、苄基苯乙烯和类似衍生物;取代苯乙烯如氰基苯乙烯、硝基苯乙烯、N,N-二甲基氨基苯乙烯、乙酰氧基苯乙烯、4-乙烯基苯甲酸甲酯、苯氧基苯乙烯、对乙烯基苯基氧化物(p-vinylphenyl oxide)和类似衍生物;丙烯酸酯和取代丙烯酸酯如丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯、丙烯酸 2-羟基乙基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸环己基酯、甲基丙烯酸苄基酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯腈、 α -乙氧基丙烯酸乙酯、 α -乙酰胺基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-乙基己基酯、丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸苯酯、丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二苄基丙烯酰胺、N-丁基丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺基甲酰胺和类似衍生物;乙烯基酯、乙烯基醚、乙烯基酮等,例如乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、乙酸异丙烯酯、甲酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯、甲基丙烯酸乙烯酯、甲氧基乙酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、乙烯基甲苯、乙烯基萘、乙烯基甲基醚、乙烯基丙基醚、乙烯基丁基醚、乙烯基 2-乙基己基醚、乙烯基苯基醚、乙烯基 2-甲氧基乙基醚、甲氧基丁二烯、乙烯基 2-丁氧基乙基醚、2,4-二氢-1,2-吡喃、2-丁氧基乙基 2'-乙烯氧基乙基醚、乙烯基甲基酮、乙烯基乙基酮、乙烯基苯基酮、乙烯基乙基砜、N-甲基-N-乙烯基乙酰胺、

N- 乙烯基吡咯烷酮、乙烯基咪唑、二乙烯基亚砷、二乙烯基砷、乙烯基磺酸钠、乙烯基磺酸甲酯、N- 乙烯基吡咯、乙烯基膦酸酯和类似衍生物；富马酸二甲酯、马来酸二甲酯、马来酸、巴豆酸、富马酸、衣康酸、衣康酸单甲酯、甲基丙烯酸叔丁基氨基乙酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、烯丙醇、衣康酸的二醇单酯、乙烯基吡啶和类似衍生物。优选的乙烯属不饱和单体是苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸酯和丙烯酰胺。

[0032] 在优选实施方案中，将丙烯腈、苯乙烯，尤其是比例为 1:3-3:1 的苯乙烯和丙烯腈用作乙烯属不饱和单体。还优选将大分子单体加入该聚合中。该聚合任选也使用调节剂并使用自由基引发剂进行。

[0033] 在优选实施方案中，该固体组分包含丙烯腈、苯乙烯和大分子单体，其中基于该聚合物多元醇的固体组分的总重量，丙烯腈的比例为 10-75 重量%，优选 25-35 重量%，苯乙烯的比例为 30-90 重量%，优选 55-70 重量%，并且大分子单体的比例为 1-10 重量%，优选 3-6 重量%。

[0034] 在优选实施方案中，聚合物多元醇的固体含量基于聚合物多元醇的总重量为 10-90 重量%，特别优选 15-60 重量%，尤其是 20-55 重量%。在这里固体含量基于多元醇组分 b) 的总重量优选为 1-10 重量%，特别优选 2-7 重量%，尤其是 2.5-6 重量%。

[0035] 聚合物多元醇的固体含量由所用单体和大分子单体与所用载体多元醇的百分比计算并且通常对最终聚合物多元醇进行重量分析由固体质量与 聚合物多元醇的总质量的百分比确定。

[0036] 聚合物聚醚醇 b2) 在多元醇组分 b) 的总重量中的比例优选为 0.5-20 重量%。聚合物聚酯醇 b3) 在多元醇组分 b) 的总重量中的比例优选为 0-30 重量%，特别优选 1-10 重量%。当聚合物聚醚醇 b2) 和聚合物聚酯醇 b3) 一起使用时，聚合物聚醚醇 b2) 与聚合物聚酯醇 b3) 的比例优选为 1:20-20:1，特别优选 1:5-5:1。这里优选将聚合物聚醚醇 b2) 和聚合物聚酯醇 b3) 的组合用于生产高度至少为 1.5cm，特别优选至少 5cm 的聚氨酯泡沫模制品。该聚氨酯泡沫模制品的“高度”在这里为在生产本发明聚氨酯泡沫模制品的模具中沿泡沫上升方向的最大距离。

[0037] 此外，在聚氨酯泡沫模制品的生产中存在发泡剂 c)。这些发泡剂 c) 可以包括水。除水以外，可以额外将通常已知的起化学和 / 或物理作用的化合物用作发泡剂 c)。对本发明而言，化学发泡剂是与异氰酸酯反应而形成气态产物如水或甲酸的化合物。物理发泡剂是在聚氨酯生产用原料中溶解或乳化并且在聚氨酯形成的条件下汽化的化合物。这些例如为烃类，卤代烃类和其他化合物，例如全氟化链烷如全氟己烷，氯氟烃类和醚、酯、酮、缩醛或其混合物，例如具有 4-8 个碳原子的 (环) 脂族烃类或氟代烃类如来自 Solvay Fluorides LLC 的 **Solkane**[®] 365mfc。在优选实施方案中，将包含这些发泡剂中的至少一种和水的混合物用作发泡剂；尤其将水用作唯一的发泡剂。若不将水用作唯一发泡剂，则优选仅使用物理发泡剂。

[0038] 在优选实施方案中，水含量基于组分 a)-f) 的总重量为 0.1-2 重量%，优选 0.2-1.5 重量%，特别优选 0.3-1.2 重量%。

[0039] 在另一优选实施方案中，将包含物理发泡剂的中空微球作为额外发泡剂加入组分 a)-f) 的反应中。中空微球也可以与上述发泡剂混合使用。

[0040] 中空微球通常包含热塑性聚合物壳且在芯中用基于链烷烃的液态低沸点物质填

充。该类中空微球的生产例如描述于 US 3 615 972 中。中空微球通常具有 5-50 μm 的直径。合适中空微球的实例可以商标名 **Expancell**[®] 由 Akzo Nobel 得到。

[0041] 中空微球基于组分 b)、c) 和 d) 的总重量通常以 0.5-5 重量 % 的量加入。

[0042] 作为扩链剂和 / 或交联剂 d), 使用分子量优选小于 500g/mol, 特别优选为 60-400g/mol 的物质, 其中扩链剂具有 2 个对异氰酸酯呈反应性的氢原子且交联剂具有 3 个对异氰酸酯呈反应性的氢原子。这些优选可以单独或以混合物形式使用。优选使用分子量小于 400, 特别优选 60-300, 尤其是 60-150 的二醇和 / 或三醇。可能的扩链剂 / 交联剂例如为具有 2-14 个, 优选 2-10 个碳原子的脂族、脂环族和 / 或芳脂族二醇, 例如乙二醇, 1,3-丙二醇, 1,10-癸二醇, 1,2-、1,3-、1,4-二羟基环己烷, 二甘醇, 二丙二醇和 1,4-丁二醇, 1,6-己二醇和二(2-羟基乙基)氢醌, 三醇, 如 1,2,4-、1,3,5-三羟基环己烷、甘油和三羟甲基丙烷, 以及基于氧化乙烯和 / 或 1,2-氧化丙烯和作为起始剂的上述二醇和 / 或三醇的低分子量含羟基聚氧化烯。特别优选使用单乙二醇、1,4-丁二醇、甘油或其混合物作为扩链剂 d)。

[0043] 若使用扩链剂、交联剂或其混合物, 则这些有利地基于组分 b) 和 d) 的重量以 1-60 重量 %, 优选 1.5-50 重量 %, 尤其是 2-40 重量 % 的量使用。

[0044] 作为生产聚氨酯泡沫的催化剂 e), 优选使用强烈促进多元醇 b) 以及任选扩链剂和交联剂 d) 与任选改性的有机多异氰酸酯 a) 反应的化合物。例如可以提到脒类如 2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶, 叔胺如三乙胺、三丁胺、二甲基苄基胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N-环己基吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、N,N,N',N'-四甲基己二胺、五甲基二亚乙基三胺、二(二甲氨基乙基)醚、二(二甲氨基丙基)脒、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂双环[3.3.0]辛烷和优选 1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷以及链烷醇胺化合物如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺和二甲基乙醇胺。其他可能性是有机金属化合物, 优选有机锡化合物如有机羧酸的锡(II)盐, 例如乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II), 以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐, 例如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡, 还有羧酸铋如新癸酸铋(III)、2-乙基己酸铋和辛酸铋, 或其混合物。有机金属化合物可以单独使用或者优选与强碱性胺组合使用。若组分 b) 为酯, 则优选仅使用胺催化剂。

[0045] 优选基于组分 b) 的重量使用 0.001-5 重量 %, 尤其是 0.05-2 重量 % 催化剂或催化剂组合。

[0046] 合适的话可以额外将助剂和 / 或添加剂 f) 加入用于生产聚氨酯泡沫的反应混合物中。例如可以提到表面活性物质、泡沫稳定剂、泡孔调节剂、其他脱模剂、填料、染料、颜料、水解抑制剂、臭味吸收物质和抑霉和 / 或抑菌物质。

[0047] 可能的表面活性物质例如为用于辅助原料均化且也任选适合调节泡孔结构的化合物。例如可以提到乳化剂如蓖麻油硫酸钠或脂肪酸钠以及脂肪酸与胺类的盐, 例如二乙胺油酸盐、二乙醇胺硬脂酸盐、二乙醇胺蓖麻醇酸盐, 磺酸的盐, 例如十二烷基苯磺酸或二萘基甲烷二磺酸的碱金属或铵盐, 以及蓖麻油酸的碱金属或铵盐; 泡沫稳定剂如硅氧烷-氧化烯共聚物和其他有机聚硅氧烷, 乙氧基化烷基酚, 乙氧基化脂肪醇, 石蜡油, 蓖麻油酯或蓖麻油酸酯, 土耳其红油和花生油, 以及泡孔调节剂如石蜡, 脂肪醇和二甲基聚硅氧

烷。具有聚氧化烯和氟代链烷烃基团作为侧基的低聚丙烯酸酯也适合改善乳化作用、泡孔结构和 / 或稳定泡沫。表面活性物质基于 100 重量份组分 b) 通常以 0.01-5 重量份的量使用。

[0048] 作为合适的其他脱模剂,例如可以提到脂肪酸酯与多异氰酸酯的反应产物,包含氨基的聚硅氧烷和脂肪酸的盐,具有至少 8 个碳原子的饱和或不饱和(环)脂族羧酸和叔胺的盐以及尤其还有内脱模剂如通过褐煤酸和至少一种具有至少 10 个碳原子的脂族羧酸的混合物用如下组分酯化或酰胺化而制备的羧酸酯和 / 或羧酰胺:至少双官能链烷醇胺,例如如 EP 153 639 所公开的分子量为 60-400g/mol 的多元醇和 / 或多胺,有机胺的混合物,例如如 DE-A-3 607 447 所公开的硬脂酸的金属盐和有机单羧酸和 / 或二羧酸或其酸酐,或例如如 US 4 764 537 所公开的亚氨基化合物、羧酸金属盐和合适的话羧酸的混合物。本发明的反应混合物优选不含其他脱模剂。

[0049] 填料,尤其是增强填料是本身已知的常规有机和无机填料、增强材料、增重剂、涂布剂等。可以提到的具体实例是无机填料如硅质矿物,例如页硅酸盐如叶蛇纹石、膨润土、蛇纹岩、角闪石、闪石、温石棉和滑石,金属氧化物如高岭土、铝氧化物、钛氧化物、锌氧化物和铁氧化物,金属盐如白垩和重晶石,以及无机颜料如硫化镉、硫化锌和玻璃等。优选使用高岭土(瓷土)、硅酸铝以及硫酸钡和硅酸铝的共沉淀物。可能的有机填料例如为碳黑、蜜胺、松香、环戊二烯基树脂和接枝聚合物以及还有纤维素纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯腈纤维、聚氨酯纤维、基于芳族和 / 或脂族二羧酸酯的聚酯纤维以及尤其是碳纤维。

[0050] 无机和有机填料可以单独或作为混合物使用且有利的是基于组分 a)-d) 的重量以 0.5-50 重量%,优选 1-40 重量%的量加入反应混合物中。

[0051] 本发明进一步提供了一种生产聚氨酯泡沫模制品,尤其是聚氨酯整体泡沫的方法,其中将组分 a)-c) 和任选 d)、e) 和 / 或 f) 以使得多异氰酸酯(a)的 NCO 基团与组分(b)、(c) 和 (d) 的反应性氢原子总和的当量比为 1:0.8-1:1.25,优选 1:0.9-1:1.15 的量相互混合。

[0052] 本发明的聚氨酯泡沫模制品优选通过一步法借助低压或高压技术在密闭、有利地加热的模具中生产。模具通常包括金属,例如铝或钢。这些方法例如由 Piechota 和 Röhr 描述于“Integralschaumstoff”, Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 1975 或“Kunststoff-handbuch”, 第 7 卷, Polyurethane, 第 3 版, 1993, 第 7 章。

[0053] 为此优选将起始组分 a)-f) 在 15-90° C, 特别优选 25-55° C 的温度下混合并任选在超计大气压力下将该反应混合物引入模具中。混合可以借助搅拌器或搅拌螺杆以机械方式进行或者在高压下以逆流注射法进行。模具温度有利地为 20-160° C, 优选 30-120° C, 特别优选 30-60° C。对本发明而言, 组分 a)-f) 的混合物在反应转化率基于异氰酸酯基团小于 90% 下称为反应混合物。

[0054] 计算引入模具中的反应混合物量以使所得模制品, 尤其整体泡沫的密度优选为 80-500g/l, 特别优选 150-450g/l。生产本发明聚氨酯整体泡沫的压实程度为 1.1-8.5, 优选 1.7-7.0。

[0055] 优选将本发明的聚氨酯泡沫模制品用作鞋底, 特别优选用作(整个)鞋底, 例如用于街头鞋、运动鞋、拖鞋和靴子。本发明的聚氨酯整体泡沫尤其用作运动鞋的整个鞋底或用作女士高跟鞋的鞋底材料。该鞋底在最厚点的厚度优选大于 3cm, 特别优选大于 5cm。此

外,本发明聚氨酯泡沫可以用于车辆内部,例如用于汽车中作为方向盘、靠枕或变速杆把手或作为扶手。其他可能的用途是作为椅子的扶手或者作为摩托车座。

[0056] 本发明借助实施例在下面说明。

实施例

[0057] 所用原料

[0058] 多元醇 1:基于己二酸、单乙二醇、二甘醇和甘油的聚酯醇,OH 数为 91mg KOH/g 且在 75° C 下粘度为 261mPas

[0059] 多元醇 2:基于琥珀酸、戊二酸和己二酸的混合物、单乙二醇和甘油的聚酯醇,OH 数为 58mg KOH/g 且在 100° C 下粘度为 430mPas

[0060] 多元醇 3:基于琥珀酸、戊二酸、己二酸和单乙二醇的混合物的聚酯醇,OH 数为 56mg KOH/g 且在 75° C 下粘度为 650mPas

[0061] 多元醇 4:基于聚醚醇(基于甘油、氧化丙烯和氧化乙烯且具有氧化乙烯端基)的接枝多元醇,固体含量为 45 重量%,OH 数为 20mg KOH/g 且在 25° C 下粘度为 7500mPas

[0062] 多元醇 5:基于甘油、氧化丙烯和氧化乙烯且具有氧化乙烯/氧化丙烯混合端基的聚醚醇,OH 数为 56mg KOH/g 且在 25° C 下粘度为 460mPas

[0063] 多元醇 6:基于多元醇 5 且固体含量为 45 重量%的接枝多元醇,OH 数为 30mg KOH/g 且在 25° C 下粘度为 4500mPas

[0064] 多元醇 7:来自 Synthesia 的基于聚酯醇且 OH 数为 60mg KOH/g 的接枝多元醇 PM **245®**

[0065] CE1:单乙二醇

[0066] CL1:三乙醇胺

[0067] CL2:甘油

[0068] Cat 1:溶于单乙二醇中的 Dabco

[0069] Cat 2:来自 Air Products 的 Niax **A1®**

[0070] Stabi:来自 Air Products 的 Dabco DC **193®**

[0071] ISO 1:单体 MDI

[0072] ISO 2:单体 MDI,包含约 25 重量% 碳二亚胺改性的单体 MDI

[0073] DIBIS:二甘醇二氯甲酸酯

[0074] FP:色浆

[0075] 制备预聚物:

[0076] 预聚物 1(Prepol):

[0077] 将 927.9g ISO 1、75g ISO 2 和 0.15g DIBIS 置于装有氮气入口、搅拌器、冷凝器和滴液漏斗的 2L 4 颈烧瓶中并加热至约 60° C。在 60° C 下在 30 分钟内缓慢加入 496.95g 多元醇 1 并将该混合物在 80° C 下再搅拌 2 小时。所得预聚物的 NCO 含量为 20.0%。

[0078] 预聚物 2(Prepo 2):

[0079] 将 884.85g ISO 1、180g ISO 2 和 0.15g DIBIS 置于装有氮气入口、搅拌器、冷凝器和滴液漏斗的 2L 4 颈烧瓶中并加热至约 60° C。在 60° C 下在 30 分钟内缓慢加入 435g 多元醇 2 并将该混合物在 80° C 下再搅拌 2 小时。所得预聚物的 NCO 含量为 21.8%。

[0080] 进行本发明实施例 E1-E4 和对比例 C1-C4。为此,将表 1 所示组分(数字为重量份)与所示异氰酸酯预聚物在所示异氰酸酯指数下混合并且在每种情况下首先自由发泡,然后引入具有表中以 cm 示出的鞋跟高度(HH)的鞋底模具中以形成密度为 380g/l 的模制品。自由发泡的聚氨酯泡沫的密度同样以 g/l(自由密度)示于表 1 中。

[0081] 表 1:

[0082]

	C1	C2	C3	C4	E1	E2	E3	E4
多元醇 1	83.5	73.5	76.0		73.5			
多元醇 2				28.49		28.49	28.49	28.49
多元醇 3				46.88		46.88	46.88	46.88
多元醇 4		10						
多元醇 5			7.5					
多元醇 6					10	6.17	6.17	1.43
多元醇 7				6.17				4.75
CE1	13.39	13.39	13.39	12.35	13.39	12.35	12.35	12.35
CL1				0.29		0.29	0.29	0.29
CL2	0.41	0.41	0.41		0.41			
Cat 1	0.93	0.93	0.93	1.24	0.93	1.24	1.24	1.24
Cat 2	0.10	0.1	0.1		0.1			
Stabi	1.03	1.03	1.03	0.22	1.03	0.22	0.22	0.22
Prepo 1	X	X	X		X			
Prepo 2				X		X	X	X
水	0.64	0.64	0.64	0.56	0.64	0.56	0.56	0.56
FP				3.8		3.8	3.8	3.8

[0083]

指数	98	98	98	100	98	100	100	100
自由密度	196	180	198	213	193	213	213	210
HH	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	10	10

[0084] 在生产之后 24 小时评价模制品。按照对比例 C1-C4 的自由发泡泡沫和模制品在表面显示出显著的收缩或局部收缩。

[0085] 按照本发明实施例 E1-E4 的自由发泡泡沫和模制品没有显示出收缩迹象。此外,该模制品具有良好的表面质量。来自实施例 E3 的模制品在鞋底的上面 1/3 具有不均匀的粗泡孔结构,该泡孔结构可以在加载(人体)下压缩且因此对鞋底的稳定性具有不利影响。该缺点可以如实施例 E4 通过将聚合物聚醚醇和聚合物聚酯醇组合而消除。按照实施例 E4 的聚氨酯整体泡沫显示出均匀的微孔泡沫结构。