



(51) МПК
B01J 31/18 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)
C08G 18/08 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013105318/04, 05.07.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 05.07.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 08.07.2010 US 61/362,553

(43) Дата публикации заявки: 20.08.2014 Бюл. № 23

(45) Опубликовано: 10.02.2016 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4220729 A, 02.09.1980. S.D EVANS и др.: "On the mechanism of the copper(II) catalysis of the. formation of urethanes from alcohols and isocyanates". JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL. том 164, номер 1-2, стр. 157-164, 01.12.2000. NITTAYA KHAMMA и др.: "Thermally stable polyurethane-ureas and. copolyurethane-ureas containing zinc and (см. прод.)

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 08.02.2013

(86) Заявка РСТ:
 US 2011/042919 (05.07.2011)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2012/006263 (12.01.2012)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры"

(72) Автор(ы):

КИТОН Ричард (US),
 МАРГЛ Петер (US),
 РОУМЕР Дуэйн (US),
 ВИЛМОТ Натан (US),
 ДУГГАЛ Раджат (US),
 ЧАНСАРКАР Рашми (IN)

(73) Патентообладатель(и):

ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ЭлЭлСи
 (US)

(54) ПОЛИУРЕТАНЫ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

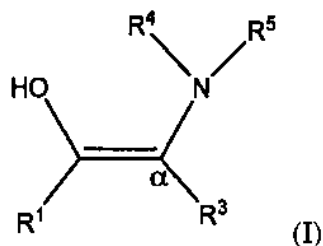
(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способам изготовления полимеров из полиизоцианатов и изоцианат-реакционноспособных веществ. Изобретение в особенности применимо к изготовлению литевых полиуретановых эластомеров. Описан способ получения полимера на основе полиизоцианата, включающий

получение реакционной смеси, содержащей, по меньшей мере, один полиизоцианат, по меньшей мере, одно соединение, реакционноспособное по отношению к изоцианату, имеющее, по меньшей мере, две реакционноспособные по отношению к изоцианату группы и представляющее собой полиол, и, по меньшей мере, один

медьсодержащий катализатор, и затем отверждение реакционной смеси с получением полимера, где медьсодержащий катализатор содержит, по меньшей мере, один атом меди, ассоциированный с полидентатным органическим лигандом, который содержит, по меньшей мере, два комплексообразующих центра, из которых, по меньшей мере, один является азотсодержащим, где лиганд представляет собой а) α -аминогидроксил-содержащее соединение или α -иминогидроксил-содержащее соединение, имеющее структуру I, где R^5 представляет собой группу, которая связана с упомянутым атомом азота через атом углерода, кислорода, азота или кремния, и каждый из R^1 и R^3 , независимо, представляет собой водород или группу, которая связана с упомянутым атомом углерода при помощи атома углерода, кислорода, азота или кремния, при условии, что группа R^1 и группа R^3 могут вместе образовывать двухвалентную группу, которая связана с упомянутыми атомами углерода через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния, и каждый R^4 , независимо, представляет собой водород или группу, которая связана с упомянутым атомом азота при помощи атома углерода, кислорода азота или кремния, дополнительно при условии, что в структуре I группа R^4 и группа R^5 могут вместе образовывать

двухвалентную группу, которая связана с упомянутым атомом азота через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния, и дополнительно при условии, что группа R^3 и группа R^5 могут вместе образовывать двухвалентную группу, которая связана с упомянутым атомом углерода и с упомянутым атомом азота через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния; б) β -аминоспирт или енол; в) β -иминоспирт или енол; г) β -енаминоспирт; д) β -амино-кетосоединение, или β -енамино-кетосоединение, или сложноэфирное соединение; е) β -дикетиминатное соединение; или г) β -диаминовое соединение.



Технический результат - получение каталитической системы, обеспечивающей свойства ртутьорганических катализаторов, включая желательный профиль отверждения, формирование хороших свойств в продукте и хороший внешний вид поверхности. 8 з.п. ф-лы, 24 пр., 2 табл., 1 ил.

(56) (продолжение):

nickel dihydroxysaltrien complexes". JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE. том 108, номер 1, стр. 245-255, 05.04.2008. GB 937882 A, 25.09.1963. RU 2198890 C2, 20.02.2003. RU 2007141927 A, 20.05.2009.

RU 2 5 7 5 1 2 8 C 2

RU 2 5 7 5 1 2 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

B01J 31/18 (2006.01)*B01J 31/22* (2006.01)*C08G 18/08* (2006.01)*C08G 18/22* (2006.01)*C08G 18/66* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013105318/04, 05.07.2011**(24) Effective date for property rights:
05.07.2011

Priority:

(30) Convention priority:
08.07.2010 US 61/362,553(43) Application published: **20.08.2014** Bull. № 23(45) Date of publication: **10.02.2016** Bull. № 4(85) Commencement of national phase: **08.02.2013**(86) PCT application:
US 2011/042919 (05.07.2011)(87) PCT publication:
WO 2012/006263 (12.01.2012)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**KITON Richard (US),
MARGL Peter (US),
ROUMER Duehjn (US),
VILMOT Natan (US),
DUGGAL Radzhat (US),
ChANSARKAR Rashmi (IN)**

(73) Proprietor(s):

**DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ EhlEhlSi
(US)**(54) **POLYURETHANES, MANUFACTURED WITH APPLICATION OF COPPER-CONTAINING CATALYSTS**

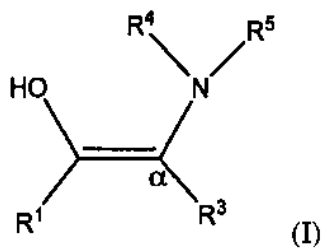
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: claimed invention relates to methods for manufacturing polymers from polyisocyanates and isocyanate-reactionable substances. Invention is particularly applicable for manufacturing moulded polyurethane elastomers. Described method for obtaining polyisocyanate-based polymer, which includes obtaining reaction mixture, containing, at least, one polyisocyanate, at least, one compound, reactionable with respect to isocyanate, having, at least, two groups, reactionable with respect to isocyanate, and representing polyol, and, at least, one copper-containing catalyst, and the following hardening of reaction mixture with obtaining polymer, where copper-containing catalyst contains, at least, one copper atom, associated with polydentate organic ligand, which contains, at least, two complex-forming centres, at least, one of which is nitrogen-containing, where ligand represents a) α -aminohydroxyl-containing compound or α -iminohydroxyl-containing compound, which has

structure I, where R^5 represents group, bound with said nitrogen atom via atom of carbon, oxygen, nitrogen or silicon, and each of R^1 and R^3 , independently represents hydrogen or group, which is bound with said carbon atom by means of atom of carbon, oxygen, nitrogen or silicon on condition that group R^1 and group R^3 can together form divalent group, which is bound with said carbon atoms via atoms of carbon, oxygen, nitrogen and/or silicon, and each R^4 , independently represents hydrogen or group, which is bound with said nitrogen atom by means of atom of carbon, oxygen, nitrogen or silicon, additionally on condition that in structure I group R^4 and group R^5 can together form divalent group, which is bound with said nitrogen atom via atoms of carbon, oxygen, nitrogen and/or silicon, and additionally on condition that group R^3 and group R^5 can together form divalent group, which is bound with said carbon atom and with said nitrogen atom via atoms

of carbon, oxygen, nitrogen and/or silicon; b) β -aminoalcohol or enol; c) β -iminoalcohol or enol; d) β -enaminoalcohol; e) β -amino-ketocompound, or β -enamino-ketocompound, or ester compound; f) β -diketiminate compound; or g) β -diamine compound.



EFFECT: obtaining catalytic system, providing properties of organomercury catalysts, including desirable solidification profile, formation of good properties in product and good surface outlook.

9 cl, 24 ex, 2 tbl, 1 dwg

R U
2 5 7 5 1 2 8
C 2

R U
2 5 7 5 1 2 8
C 2

Данная заявка притязает на приоритет Предварительной Заявки Соединенных Штатов № 61/362553, поданной 8 июля 2010 г.

Настоящее изобретение относится к способам изготовления полимеров из полиизоцианатов и изоцианат-реакционноспособных веществ. Изобретение в особенности применимо к изготовлению литьевых полиуретановых эластомеров.

Многие твердые или микропористые полиуретановые эластомеры изготавливают с использованием литьевых способов получения эластомеров. Эти эластомеры изготавливают путем взаимодействия полиола с высокой эквивалентной массой и вещества-удлинителя цепей с полиизоцианатным соединением. Так как обычно имеют намерение получить высокогибкий, каучукоподобный продукт, количество удлинителя цепей в составе обычно является до некоторой степени небольшим. Эластомер получают путем смешения исходных веществ и перемещения смеси в форму, где ее отверждают, обычно с применением нагрева. Некоторая часть полиола с высокой эквивалентной массой или весь полиол с высокой эквивалентной массой может быть подвергнут предварительному реакционному взаимодействию с полиизоцианатом на предварительной стадии с получением преполимера или квази-преполимера с концевыми изоцианатными группами. Затем инициируют реакционное взаимодействие такого преполимера с удлинителем цепей и, необязательно, с оставшейся частью полиола с высокой эквивалентной массой во время стадии формования.

Период выдержки является очень важным в литьевых процессах изготовления эластомеров. После того, как исходные вещества смешаны, они должны оставаться в неотвержденном, текучем состоянии в течение нескольких минут с тем, чтобы можно было дегазировать смесь (в большинстве случаев) и переместить в форму. Если реакция протекает слишком быстро, форма может заполниться не полностью, и/или в некоторых частях появляются следы течения или другие дефекты, которые могут приводить к высоким долям брака.

Однако, после того, как форма заполнена, желательно быстрое отверждение, для снижения продолжительности цикла и максимального увеличения использования формы.

Ртутьорганические соединения часто являются предпочтительными катализаторами для литьевых способов получения эластомеров. Ртутьорганические катализаторы предоставляют важную комбинацию свойств, которые чрезвычайно трудно воспроизвести с другими каталитическими системами. Эти ртутьорганические катализаторы обеспечивают весьма желаемый профиль отверждения, в котором за длительным периодом «выдержки» следует быстрое отверждение. Вторым свойством ртутьорганических катализаторов является то, что они позволяют получать полиуретановые эластомеры, которые имеют желательные физические и механические свойства.

Третье свойство ртутьорганических катализаторов имеет отношение к внешнему виду готового полиуретанового продукта. Ртутьорганические катализаторы позволяют производить эластомеры, которые имеют чрезвычайно однородный внешний вид поверхности. В том случае, когда вместо ртутьорганических катализаторов используют другие каталитические системы, получающиеся в результате эластомеры показывают внешний вид поверхности, характеризующийся наличием дискретных прозрачных зон наряду с дискретными непрозрачными зонами. Такой внешний вид поверхности часто неприемлем для потребителя, что опять же приводит к высокой доле брака.

Ртутьсодержащие катализаторы нежелательны с точки зрения воздействия на окружающую среду и рабочих, и во многих юрисдикциях они сняты с производства. Поэтому необходима заменяющая каталитическая система. Такая заменяющая

каталитическая система идеально могла бы обеспечить свойства ртутиорганических катализаторов, включая желательный профиль отверждения, формирование хороших свойств в продукте и хороший внешний вид поверхности.

5 Данное изобретение предлагает способ получения полимера на основе полиизоцианата, включающий получение реакционноспособной смеси, содержащей, по меньшей мере, один полиизоцианат, по меньшей мере, одно изоцианат-реакционноспособное (т.е. реакционноспособное по отношению к изоцианату) соединение и, по меньшей мере, один медьсодержащий катализатор, и затем отверждение
10 реакционной смеси с получением полимера, где медьсодержащий катализатор содержит, по меньшей мере, один атом меди, ассоциированный с полидентатным органическим лигандом, который содержит, по меньшей мере, два комплексообразующих центра, из которых, по меньшей мере, один является азотсодержащим.

Под «связывается/образует ассоциаты» подразумевается, что атом меди образует, по меньшей мере, одну связь с лигандным соединением. Такая связь может быть любого
15 типа, включая, например, ионную связь, ковалентную связь или семиполярную связь.

Такие медьсодержащие катализаторы обеспечивают желательные свойства ртутиорганических катализаторов, включая длительный период «выдержки» с последующим быстрым отверждением, хорошие физические свойства и хороший внешний вид поверхности эластомерного продукта.

20 Фигура 1 содержит фотографии, показывающие поверхностные свойства пластин из полиуретановых литевых эластомеров, изготовленных в соответствии со сравнительным примером В, с примером 2 и примером 3.

Полидентатный лиганд содержит, по меньшей мере, два комплексообразующих центра, которые разделены, по меньшей мере, одним атомом, и предпочтительно двумя-
25 тремя атомами. «Комплексообразующие центры» представляют собой центры, которые связываются с ионом меди. Комплексообразующие центры могут образовывать, например, ковалентные, семиполярные или ионные связи с ионом меди. По меньшей мере, один из комплексообразующих центров содержит азот. Азотсодержащий комплексообразующий центр может представлять собой, например, аминогруппу,
30 енаминогруппу или иминогруппу.

Лиганд может содержать два или более азотсодержащих комплексообразующих центров. Альтернативно (или в дополнение), лиганд может содержать один или более азотсодержащих комплексообразующих центров и один или более
35 комплексообразующих центров, которые не содержат азот. Не содержащий азота комплексообразующий центр может представлять собой, например, серусодержащий центр, такой как тиол, сульфат или сульфонат, фосфорсодержащий центр, такой как фосфин, фосфиноксид или фосфинимин, кислородсодержащий центр, такой как гидроксильная группа, простой эфир или оксим, или карбонилсодержащий комплексообразующий центр, такой как кетогруппа, сложноэфирная группа,
40 карбоксилат-амидная группа или уретановая группа.

Некоторые особенно полезные типы лигандных соединений содержат, по меньшей мере, одну гидроксильную или карбонильную группу и, по меньшей мере, одну amino-, енамино- или имино-группу, где amino-, енамино- или имино-группа находится в α -
45 или β -положении относительно углерода, к которому прикреплена гидроксильная группа, или относительно карбонильного углерода, в зависимости от конкретного случая. Лиганды этих типов включают (А) α -аминоспирты; (В) α -имино-спирты, (С) β -амино-спирты или енолы, (D) β -имино-спирты или енолы, (Е) β -енамино-спирты и (F) β -амино-кетосоединения или β -енамино-кетосоединения или сложноэфирные соединения.

Другие особенно полезные типы лигандных соединений представляют собой (G) β -дикетиминатные соединения и (H) β -диаминовые соединения. Любой из лигандных типов (A)-(H) также может содержать дополнительные комплексообразующие центры. При образовании ассоциатов с ионом меди в катализаторе эти лиганды обычно

5

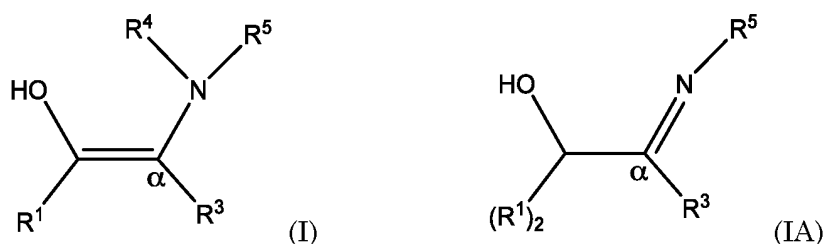
находятся в соответственной анионной форме, где атом водорода берется из гидроксильной группы (образуя алкоголят) и/или из аминогруппы (образуя амид). Для целей данного изобретения, « α -амино-спирт» содержит (1) гидроксильную группу и (2) амино-группу, которая связана с атомом углерода, который находится в альфа-положении относительно атома углерода, к которому прикреплена гидроксильная

10

группа. α -Имино-спирт содержит (1) гидроксильную группу и (2) имино-группу, которая связана с атомом углерода, который находится в альфа-положении относительно атома углерода, к которому прикреплена гидроксильная группа. Формулы I и IA отражают структуры подходящих α -амино-спиртов и α -имино-спиртов, соответственно. Показаны α -атомы углерода.

15

20



(I)

(IA)

В структурах I и IA, R^5 представляет собой группу, которая связана с упомянутым атомом азота посредством атома углерода, кислорода, азота или кремния. Каждый из R^1 и R^3 , независимо, представляет собой водород или группу, которая связана с

25

упомянутым атомом углерода при помощи атома углерода, кислорода, азота или кремния. Группа R^1 и группа R^3 могут вместе образовывать двухвалентную группу, которая связана с упомянутыми атомами углерода посредством атомов углерода, кислорода, азота и/или кремния. R^4 независимо представляет собой водород или группу, которая связана с упомянутым атомом углерода при помощи атома углерода, кислорода, азота или кремния. Группа R^4 и группа R^5 могут вместе образовывать двухвалентную

30

группу, которая связана с упомянутым атомом азота посредством атомов углерода, кислорода, азота и/или кремния. Группа R^3 и группа R^5 могут вместе образовывать двухвалентную группу, которая связана с упомянутым атомом углерода и с упомянутым атомом азота посредством атомов углерода, кислорода, азота и/или кремния.

35

В некоторых вариантах осуществления, группы R^1 , R^3 , R^4 и R^5 не содержат комплексообразующих центров и других групп, которые влияют на способность лиганда связываться с ионом меди. В других вариантах осуществления любая из этих групп или

40

все эти группы содержат один или более комплексообразующих центров, но не содержат других групп, которые оказывают влияние на способность лиганда соединяться с ионом меди. В некоторых вариантах осуществления, группа(ы) R^5 в структуре I или IA представляет(ют) собой гидрокарбильную группу, которая может быть незамещенной

45

или инертно замещенной, или замещенной одним или более комплексообразующими центрами. Как он используется в этом документе, термин «инертный» заместитель означает группу, которая содержит один или более атомов, отличающихся от углерода и водорода («гетероатомы»). Инертный заместитель не является комплексообразующим

центром, и не оказывает влияния на способность лиганда связываться с ионом меди.

В других вариантах осуществления одна группа или более из групп R⁵ в структуре I или IA представляет(ют) собой гидроксильную группу, группу простого эфира, или первичную, вторичную или третичную амино-группу.

5 В структурах I и IA, каждый из R¹, R³ и R⁴ может независимо представлять собой водород или гидрокарбильную группу, которая может быть незамещенной, инертно замещенной, или замещенной одним или более комплексообразующими центрами. В структурах I и IA, группа R¹ и группа R³ могут вместе образовывать двухвалентную гидрокарбильную группу, которая является незамещенной, инертно замещенной, или замещенной одним или более комплексообразующими центрами. В структурах I и IA, группа R⁴ и группа R⁵ или группа R³ и группа R⁵ могут вместе образовывать двухвалентную гидрокарбильную группу, которая может быть незамещенной или инертно замещенной, или замещенной одним или более комплексообразующими центрами.

15 Для целей данного изобретения, «β-амино-спирт или енол» содержит (1) амино-группу и (2) спиртовую или енольную группу, где азот аминогруппы связан с углеродом, который находится в бета-положении относительно углерода, к которому прикреплен атом кислорода гидроксильной группы. Структуры II и IV включают в себя структуры подходящих β-амино-спиртовых и енольных соединений.

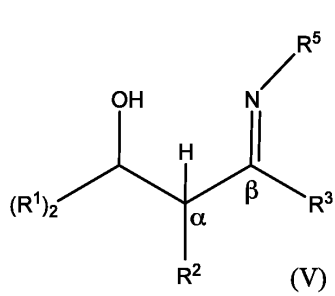
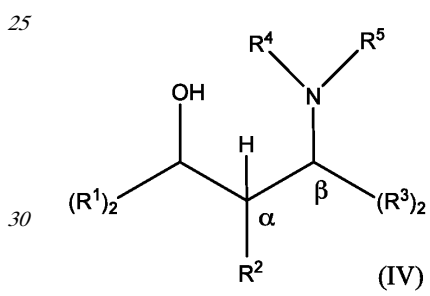
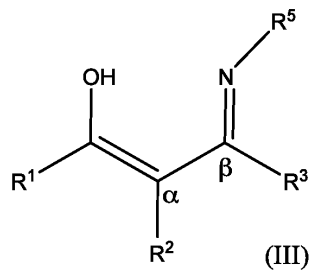
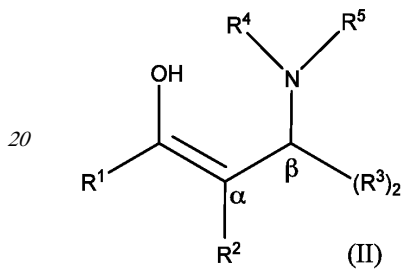
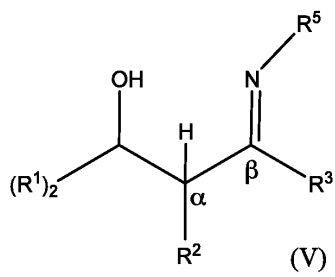
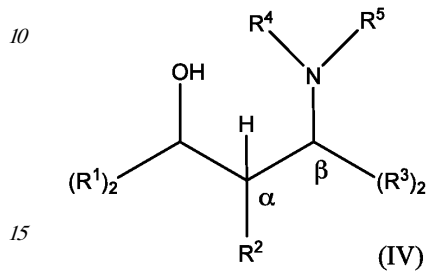
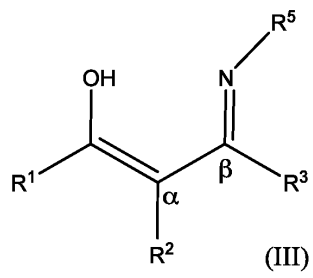
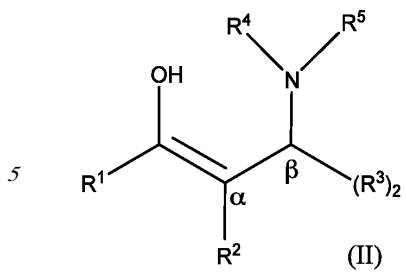
20 Для целей данного изобретения, «β-имино-спирт или енол» содержит (1) имино-группу и (2) спиртовую или енольную группу. Азот имино-группы соединен с углеродом, который находится в бета-положении относительно углерода, с которым соединен кислород гидроксильной группы. Фигуры III и V показывают структуры подходящих β-имино-спиртовых или енольных соединений.

25 Для целей данного изобретения, «β-енамино-спирт» содержит (1) енамино-группу и (2) гидроксильную группу. В каждом случае, азот аминогруппы связан с углеродом, который находится в бета-положении, где прикреплена гидроксильная группа.

30 Для целей данного изобретения, «β-амино- или β-енамино- кето- или сложноэфирное соединение» содержит (1) амино- или енамино- группу и (2) кето- или сложноэфирную группу. В каждом случае, азот аминогруппы связан с углеродом, который находится в бета-положении относительно карбонильного углерода кето- или сложноэфирной группы. Структура VI показывает некоторые подходящие β-енамино-кето- или сложноэфирные соединения.

35 Для целей данного изобретения, β-дикетиминатное соединение содержит либо (1) две имино-группы, либо (2) амино-группу и имино-группу, в которых атомы азота этих двух групп связаны с атомами углерода, которые находятся в бета-положении относительно друг друга. Подходящие β-дикетиминатные соединения представлены структурами VII и VIII. Для целей данного изобретения, β-диаминовое соединение содержит две амино-группы, где атомы азота этих двух групп связаны с атомами углерода, которые находятся в бета-положении относительно друг друга. Подходящие β-диаминовые соединения включают β-диаминовые соединения, представленные структурой IX.

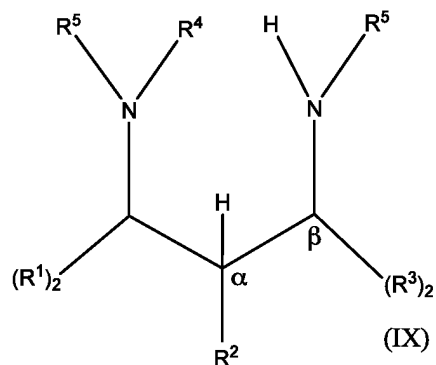
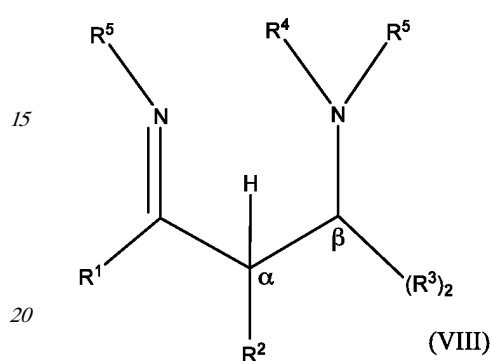
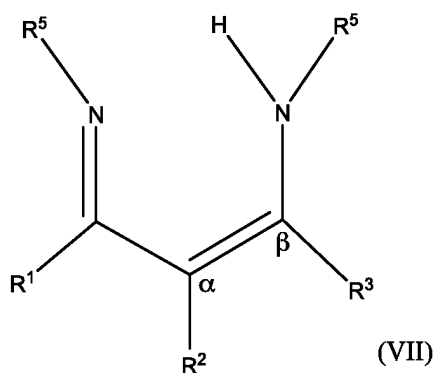
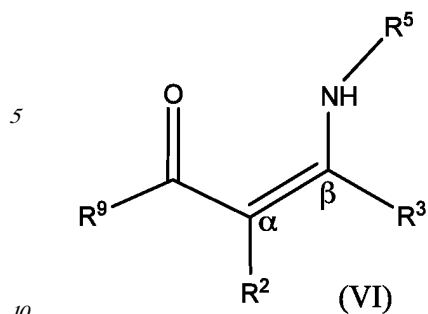
45 В структурах II-IX, показаны α- и β-атомы углерода.



35

40

45



В структурах II-IX R^1 , R^3 , R^4 и R^5 являются такими же, как они определены для структур I и IA. Каждый R^2 независимо представляет собой водород или группу, которая связана с упомянутым атомом углерода посредством атома углерода, кислорода, азота или кремния. В любых структурах II-IX, любые два или более заместителей из R^1 , R^2 и R^3 могут вместе образовать двухвалентную или трехвалентную группу, которая связана с упомянутыми атомами углерода посредством атомов углерода, кислорода, азота и/или кремния. Двухвалентная или трехвалентная группа может представлять собой гидрокарбильную группу, которая является незамещенной, инертно замещенной и/или замещенной одним или более комплексообразующими центрами.

В структуре VI, каждый заместитель R^9 независимо представляет собой гидрокарбильную группу, которая может быть незамещенной, инертно замещенной, или замещенной одним или более комплексообразующими центрами, O^-M^+ , где M представляет собой одновалентный катион, или группу $-O-R^{10}$, или $-N(R^{10})_2$, где каждый R^{10} представляет собой водород или гидрокарбильную группу, которая является незамещенной, инертно замещенной или замещенной одним или более комплексообразующими центрами. В том случае, когда R^9 означает $-O-R^{10}$, и R^{10} представляет собой гидрокарбильную группу, соединение структуры VI означает сложноэфирное соединение. Группа R^9 может образовывать двухвалентную или трехвалентную структуру с группой R^2 и/или с группой R^3 . Такая двухвалентная или трехвалентная структура может быть незамещенной, инертно замещенной или замещенной одним или более комплексообразующими центрами.

Группы R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^9 и R^{10} в некоторых вариантах осуществления соединений со структурами II-IX не содержат комплексообразующих центров и других групп,

которые оказывают влияние на способность лиганда соединяться с ионом меди. В других вариантах осуществления соединений со структурами II-IX, любая из этих групп или все эти группы содержат один или более комплексообразующих центров, но не содержат других групп, которые влияют на способность лиганда связываться с ионом меди.

Группа(ы) R^5 , в некоторых вариантах осуществления соединений со структурой II-IX, представляет(ют) собой гидрокарбильную группу, которая может быть незамещенной или инертно замещенной, или замещенной одним или более комплексообразующими центрами. В структурах II-IX каждый из R^1 , R^3 и R^4 может независимо означать водород или гидрокарбильную группу, которая может быть незамещенной, инертно замещенной, или замещенной одним или более комплексообразующими центрами. В структурах II-IX любые две или более групп, выбранных из группы R^1 и группы R^2 , и группы R^3 , могут вместе образовывать двухвалентную или трехвалентную гидрокарбильную группу, которая является незамещенной, инертно замещенной, или замещенной одним или более комплексообразующими центрами. Как и ранее, группа R^4 и группа R^5 , и группа R^3 и группа R^5 в соединении со структурами II-IX могут вместе образовывать двухвалентную гидрокарбильную группу, которая может быть незамещенной или инертно замещенной, или замещенной одним или более комплексообразующими центрами.

В других вариантах осуществления одна группа или более из групп R^5 в любой из структур II-IX представляет(ют) собой гидроксильную группу, группу простого эфира, или первичную, вторичную или третичную аминогруппу.

В структурах I-V и VII-IX, упомянутых выше, R^1 в некоторых вариантах осуществления представляет собой линейную или разветвленную алкильную группу, которая имеет вплоть до тридцати атомов углерода, предпочтительно вплоть до двадцати атомов углерода, и, которые могут быть замещены одним или более комплексообразующими центрами или инертным заместителем. В других вариантах осуществления R^1 представляет собой ароматическую группу, такую как фенильная группа, которая может быть замещена алкилом, гидрокарбилем, одним или более комплексообразующими центрами и/или одним или более инертными заместителями.

В структурах I и IA, двухвалентная гидрокарбильная группа, образованная группой R^1 и группой R^3 , может образовывать, вместе с атомами углерода, с которыми они связаны, алициклическую кольцевую структуру или ароматическую кольцевую структуру, каждая из которой может быть незамещенной, инертно замещенной (например, алкильными группами) и/или замещенной одним или более комплексообразующими центрами.

В структурах II-V и VII-IX, двухвалентная или трехвалентная гидрокарбильная группа, образованная из двух или более групп R^1 , R^2 и/или R^3 , может, вместе с атомами углерода, к которым они прикреплены, образовывать алициклическую кольцевую структуру или ароматическую кольцевую структуру, каждая из которых может быть незамещенной, инертно замещенной (например, алкильными группами) и/или замещенной одним или более комплексообразующими центрами. В структурах II-V и VII-IX, предпочтительно, чтобы любая такая двухвалентная гидрокарбильная группа была образована группой R^1 и группой R^2 .

В структуре VI двухвалентная или трехвалентная гидрокарбильная группа,

образованная из двух или более групп R^9 , R^2 и/или R^3 , может образовывать, вместе с атомами углерода, к которым они прикреплены, алициклическую кольцевую структуру, ароматическую кольцевую структуру или циклический сложный эфир, каждая(ый) из которых может быть незамещенной(ым), инертно замещенной(ым) (например, алкиловыми группами) и/или замещенной(ым) одним или более комплексообразующими центрами. В структуре VI, предпочтительно, что любая такая двухвалентная гидрокарбильная группа образована группой R^9 и группой R^2 .

Если она не образует двухвалентную или трехвалентную гидрокарбильную группу вместе с группой R^1 , R^9 или R^3 , то группа R^2 в структурах II-IX представляет собой предпочтительно линейную или разветвленную алкильную группу, которая имеет вплоть до тридцати, предпочтительно вплоть до двадцати атомов углерода, и, которая может быть замещенной одним или более комплексообразующими центрами или одним или более инертными заместителями; циклоалкильную группу, которая может быть замещена одним или более гидрокарбильными заместителями, инертными заместителями и/или комплексообразующими центрами; или ароматическую группу, такую как фенильная группа, которая может быть замещена алкильными или другими гидрокарбильными заместителями, одним или более инертными заместителями и/или одним или более комплексообразующими центрами. Группа R^2 в структурах II-IX является более предпочтительно водородом.

В любой из структур I-IX, каждый заместитель R^3 , если он не входит в структуру двухвалентной или трехвалентной гидрокарбильной группы вместе с группой R^1 , R^9 , R^5 и/или R^2 , представляет собой предпочтительно водород; линейную или разветвленную алкильную группу, которая имеет вплоть до тридцати, предпочтительно вплоть до двадцати атомов углерода, и которая может быть замещена одним или более комплексообразующими центрами или одним или более инертными заместителями; циклоалкильную группу, которая может быть замещена одним или более гидрокарбильными заместителями, инертными заместителями и/или комплексообразующими центрами; или ароматическую группу, такую как фенильная группа, которая может быть замещена алкильными или другими гидрокарбильными заместителями, одним или более инертными заместителями и/или одним или более комплексообразующими центрами.

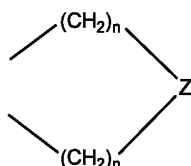
Группа R^9 , когда она не является частью двухвалентной или трехвалентной структуры вместе с группой R^2 и/или группой R^3 , может представлять собой, в некоторых вариантах осуществления, линейную или разветвленную алкильную группу, которая имеет вплоть до тридцати атомов углерода, предпочтительно вплоть до двадцати атомов углерода, и, которая может быть замещена одним или более комплексообразующими центрами или инертным заместителем. В других вариантах осуществления R^9 представляет собой ароматическую группу, такую как фенильная группа, которая может быть замещена алкилом, гидрокарбиллом, одним или более комплексообразующими центрами или инертным заместителем. В дополнительных других вариантах осуществления группа R^9 представляет собой группу $-O-R^{11}$, в которой группа R^{11} представляет собой линейную или разветвленную алкильную группу, которая имеет вплоть до тридцати атомов углерода, предпочтительно вплоть до двадцати атомов углерода, и, которая может быть замещена одним или более комплексообразующими центрами или инертным заместителем, или ароматическую группу, такую как фенильная группа, которая может

быть замещена алкилом, гидрокарбилем, одной или более Z-группами и/или одним или более инертными заместителями, или может представлять собой водород.

Если он не входит в двухвалентную структуру, которая включает группу R^5 , то
 5 каждый R^4 в структурах I, II, IV, VIII и IX представляет собой предпочтительно водород;
 линейную или разветвленную алкильную группу, имеющую вплоть до 30,
 предпочтительно вплоть до 20 атомов углерода, которая может быть инертно замещена;
 ароматическую группу, такую как фенильная группа, которая может быть замещена
 10 одним или более инертными заместителями и/или одним или более
 комплексообразующими центрами; или группу $-(CH_2)_n-Z$, где Z означает
 комплексообразующий центр, который описан ранее, и n имеет значение от 1 до 6,
 предпочтительно 2 или 3 и более предпочтительно 2.

Если он не входит в двухвалентную структуру, которая включает группу R^3 или R^4 ,
 15 то каждый R^5 в структурах I-IX представляет собой предпочтительно линейную или
 разветвленную алкильную группу, имеющую вплоть до 30, предпочтительно вплоть
 до 20 атомов углерода, которая может быть инертно замещена; ароматическую группу,
 такую как фенильная группа, которая может быть замещена одним или более инертными
 заместителями и/или одним или более комплексообразующими центрами; или группу
 20 $-(CH_2)_n-Z$, где Z и n являются такими же, как они описаны ранее.

В том случае, когда R^4 и R^5 образуют двухвалентную группу, двухвалентная группа,
 вместе с атомом азота аминогруппы, к которому прикреплены R^4 и R^5 , может
 образовывать алициклическую кольцевую структуру или ароматическую кольцевую
 25 структуру, каждая из которых может быть не замещена, инертно замещена (например,
 алкильными группами) и/или замещена одним или более комплексообразующими
 центрами. В некоторых вариантах осуществления, R^4 и R^5 вместе образуют группу

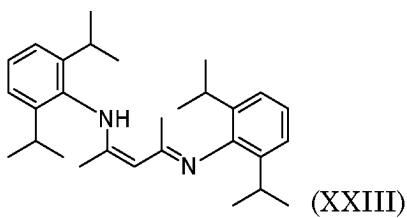
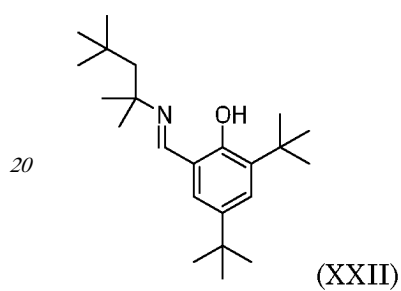
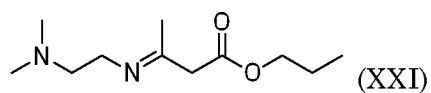
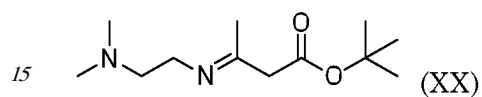
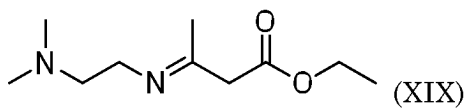
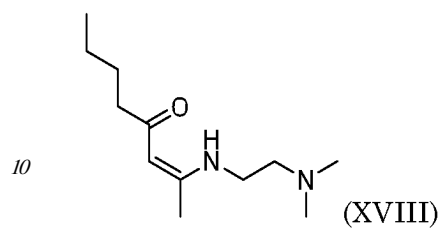
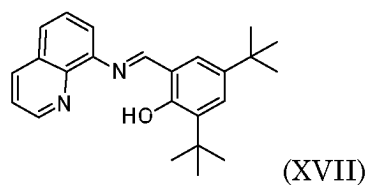
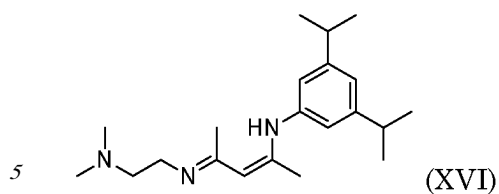


где n и Z являются такими же, как они определены ранее.

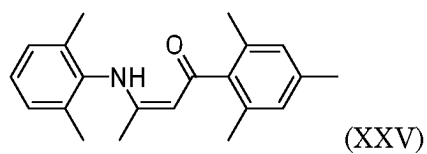
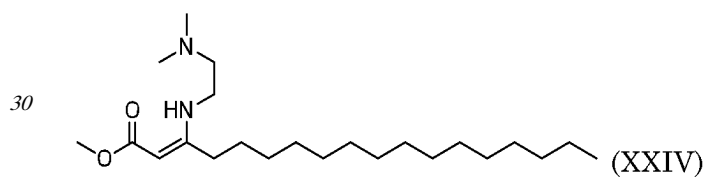
Группы Z представляют собой предпочтительно $>N(R^6)$, $-NHR^6$ или $-N(R^6)_2$, где
 35 каждый R^6 представляет собой независимо гидрокарбильную группу, которая является
 незамещенной, инертно замещенной или замещенной одним или более
 комплексообразующими центрами, и дополнительно, где две группы R^6 могут
 образовывать двухвалентную структуру. R^6 , в некоторых вариантах осуществления,
 40 представляет собой ароматическую группу, такую как фенил, алкильную группу,
 имеющую вплоть до 30 атомов углерода, предпочтительно вплоть до двадцати атомов
 углерода, включая, например, метил или группу $-(CH_2)_n-Z$, где Z является таким же,
 как описан ранее, и n имеет значение от 1 до 6, предпочтительно 2 или 3 и более
 предпочтительно 2.

45 Многие лигандные соединения, которые описаны выше, существуют в двух или более
 таутомерных формах, которые обычно находятся в равновесии друг с другом. Смеси
 этих таутомерных форм являются полезными лигандами.

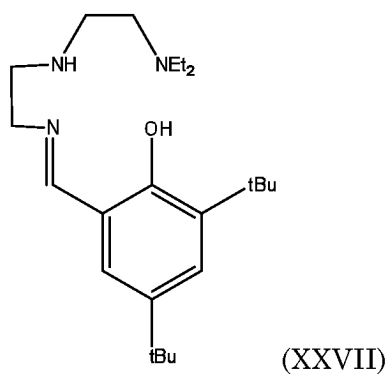
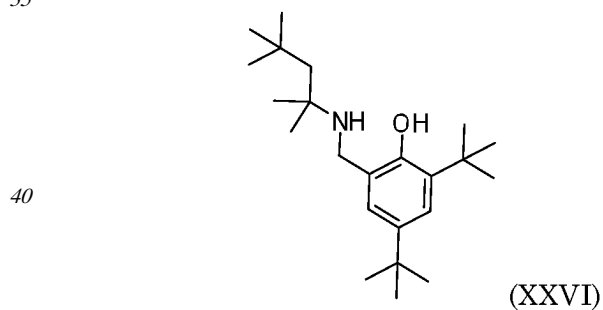
Лигандное соединение в некоторых вариантах осуществления содержит ровно 2, 3



25

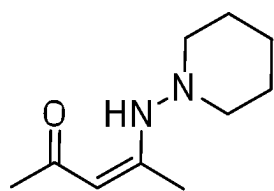


35

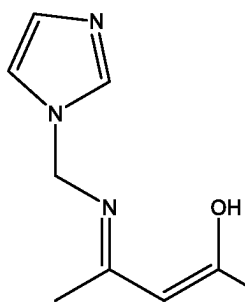


45

5

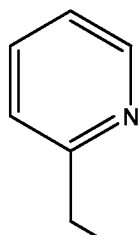


(XXVIII)

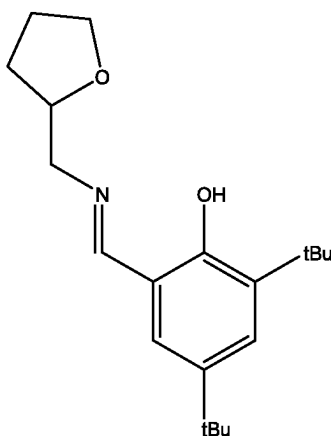


(XXIX)

10



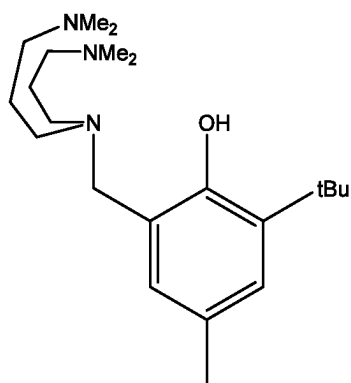
(XXX)



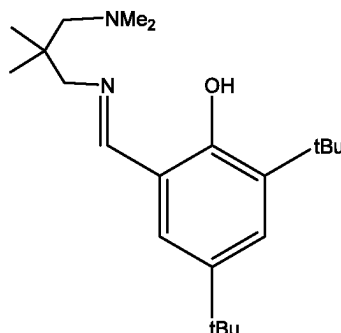
(XXXI)

20

25



(XXXII)

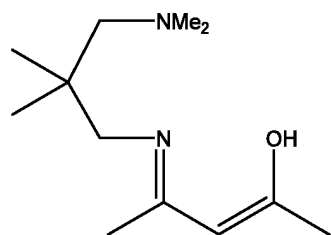


(XXXIII)

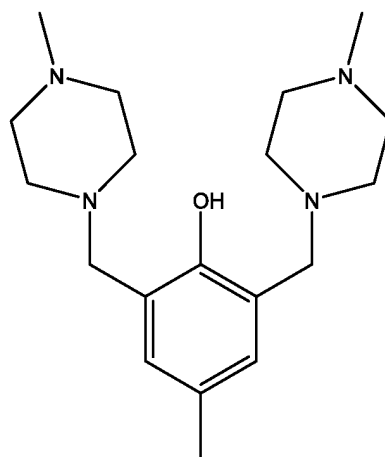
30

35

40



(XXXIV)



(XXXV)

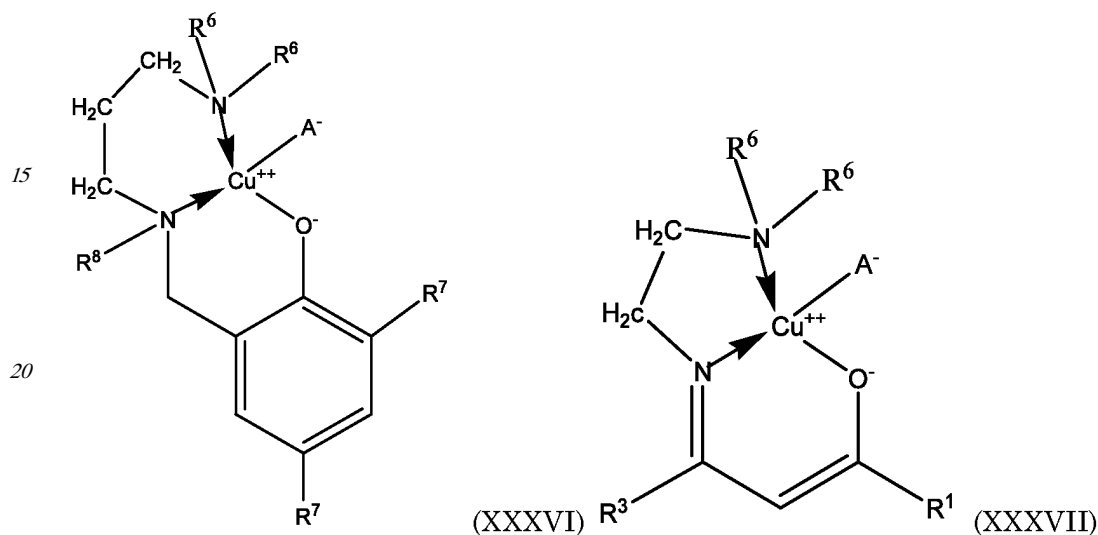
45

Атом меди может быть ассоциирован с одной или с двумя молекулами лигандного

соединения. Гидроксильные группы на лигандном соединении обычно будут находиться в алколятной форме, когда лиганд становится ассоциированным с медью.

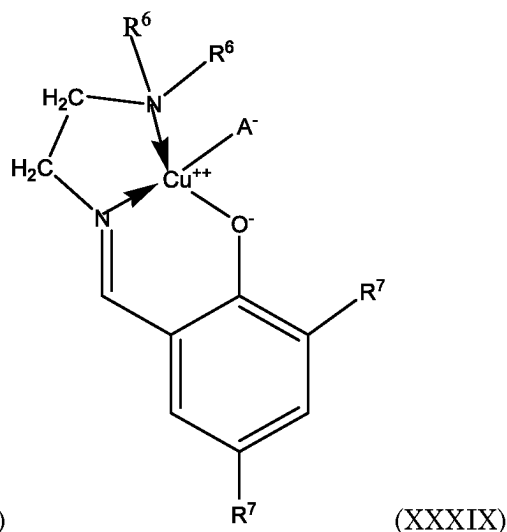
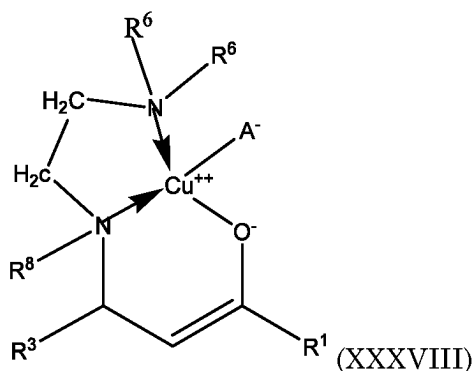
Карбонильные группы часто образуют комплексы с медью в таутомерной енольной форме. Дополнительные лиганды/анионы могут быть ассоциированы с атомом меди с уравниванием заряда. Дополнительный анион может представлять собой, например, карбоксилат, в особенности, ацетат, галоген или другой одновалентный анион. Медь может находиться в состоянии, отвечающем степени окисления +1 (Cu(I)), или в состоянии, отвечающем степени окисления +2 (Cu(II)).

Конкретные примеры полезных медьсодержащих катализаторов включают медьсодержащие катализаторы, представленные структурами XXXVI-XLI



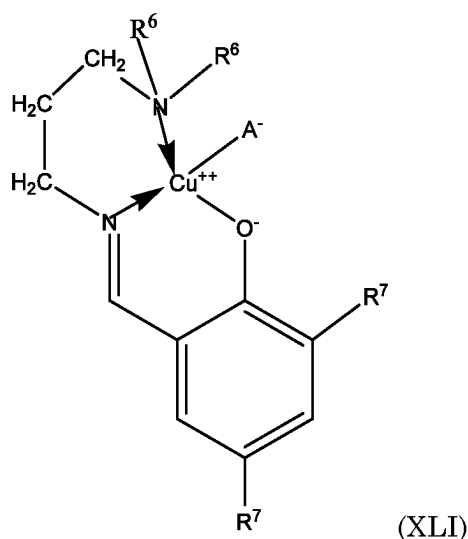
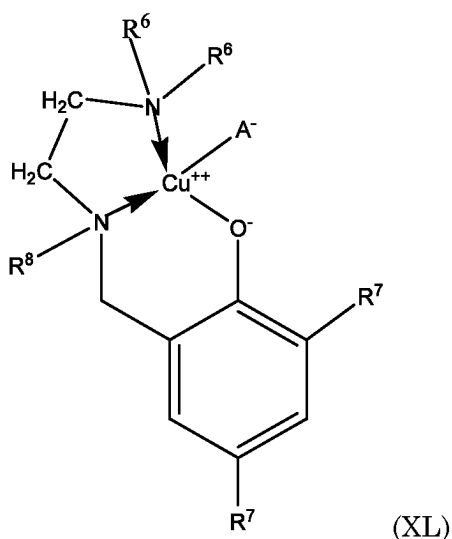
5

10



15

20



30

35

40

45

где R^1 , R^3 и R^6 являются такими же, как определены ранее, и каждый R^7 представляет собой группу, которая связана с упомянутым атомом углерода через атом углерода, кислорода, азота или кремния. Группа R^7 может содержать один или более комплексообразующих центров. В структурах XXXVI-XLI, А представляет собой предпочтительно галоген или карбоксилат, в особенности ацетат; и R^1 и R^3 в структурах XXXVII и XXXVIII представляют собой, каждый независимо, предпочтительно фенил или C_1 - C_4 алкил (такой как метил). В структурах XXXVI и XXXIX-XLI, каждый R^7 независимо представляет собой $-CO_2R^{10}$, $-OR^{10}$ или $-N(R^{10})_2$, где R^{10} определен так же, как ранее. Группа R^7 может представлять собой C_1 - C_{20} алкил, в особенности метил или трет-бутил, который может быть незамещенным, инертно замещенным или замещенным одной или более группами Z. В структурах XXXVI, XXXVIII и XL, R^8 представляет собой предпочтительно водород, ацил, фенил или C_1 - C_{18} алкил, в особенности водород или метил.

Медьсодержащие катализаторы легко получают путем реакционного взаимодействия соли меди (I) или меди (II), такой как моногидрат диацетата меди (II), с одним или более из вышеупомянутых лигандов. Обычно, на моль соли меди обеспечивают от приблизительно 1 до приблизительно 3 моль лиганда. Реакцию обычно проводят в

растворителе, таком как ацетон, 1,4-диоксан, метанол, этанол или любой другой органический растворитель, который не участвует в реакции. Реакция может быть проведена при комнатной температуре или при температуре, повышенной до некоторой степени, вплоть до приблизительно 100°C. После завершения реакции, растворитель
5 может быть удален, если желательна, и катализатор извлекают и сушат. Подходящий способ для получения медьсодержащего катализатора описан в публикации: *Helv. Chim. Acta*, 1994, 77, 1288-1298.

Полимер получают в соответствии с изобретением путем приготовления смеси, по меньшей мере, одного органического полиизоцианатного соединения, по меньшей мере,
10 одного изоцианат-реакционноспособного вещества, которое реагирует, по меньшей мере, дифункционально с изоцианатными группами, и каталитически эффективного количества медьсодержащего катализатора, и путем отверждения реакционной смеси с образованием полимера. Отверждения достигают путем выдерживания смеси в условиях, достаточных для того, чтобы органическое полиизоцианатное соединение и
15 изоцианат-реакционноспособное вещество прореагировали с образованием полимера. Полимер будет в большинстве случаев содержать уретановые связи, мочевиновые связи, аллофонатные связи, биуретовые связи, изоциануратные связи, амидные связи, оксазолидоновые связи, или некоторое количество связей, включающее два или более этих типов связей.

Органический полиизоцианат содержит в среднем, по меньшей мере, 1,5 и предпочтительно, по меньшей мере, 2,0 изоцианатные группы на молекулу. Он может содержать вплоть до 8 изоцианатных групп на молекулу, но обычно содержит не более чем приблизительно 4 изоцианатные группы на молекулу. Органический полиизоцианат может содержать до 0,5% по массе изоцианатных групп, или может содержать вплоть
25 до приблизительно 50% по массе изоцианатных групп. Изоцианатные группы могут быть связаны с ароматическими, алифатическими или циклоалифатическими атомами углерода. Примеры полиизоцианатов включают м-фенилен-диизоцианат, толуол-2,4-диизоцианат, толуол-2,6-диизоцианат, гексаметилен-1,6-диизоцианат, тетраметилен-1,4-диизоцианат, циклогексан-1,4-диизоцианат, гексагидротолуол-диизоцианат, нафтилен-
30 1,5-диизоцианат, метоксифенил-2,4-диизоцианат, дифенилметан-4,4'-диизоцианат, 4,4'-бифенилен-диизоцианат, 3,3'-диметокси-4,4'-бифенил-диизоцианат, 3,3'-диметил-4,4'-бифенил-диизоцианат, 3,3'-диметилдифенил-метан-4,4'-диизоцианат, 4,4',4"-трифенил-метан-триизоцианат, полиметилен-полифенил-изоцианат (PMDI), толуол-2,4,6-триизоцианат и 4,4'-диметилдифенилметан-2,2',5,5'-тетраизоцианат. Предпочтительно
35 полиизоцианат представляет собой дифенилметан-4,4'-диизоцианат, дифенилметан-2,4'-диизоцианат, PMDI, толуол-2,4-диизоцианат, толуол-2,6-диизоцианат или их смеси. Дифенилметан-4,4'-диизоцианат, дифенилметан-2,4'-диизоцианат или их смеси. Дифенилметан-4,4'-диизоцианат, дифенилметан-2,4'-диизоцианат и их смеси в общем называют MDI, и все они могут быть использованы. Толуол-2,4-диизоцианат, толуол-
40 2,6-диизоцианат и их смеси в общем и целом называют TDI, и все они могут быть использованы.

Любой из вышеприведенных изоцианатов может быть модифицирован с включением уретановых, мочевиновых, биуретовых, карбодиимидных, аллофонатных, уретониминовых, изоциануратных, амидных или тому подобных связей. Примеры
45 модифицированных изоцианатов этих типов включают различные преполимеры, содержащие уретановую группу и/или мочевиновую группу, некоторые из которых описаны более подробно ниже, и продукты на основе так называемого «жидкого MDI», и тому подобное.

Разнообразные изоцианат-реакционноспособные вещества могут быть использованы для получения полимера путем реакции с органическим полиизоцианатом. Подходящее изоцианат-реакционноспособное вещество содержит, по меньшей мере, два атома водорода, которые являются активными согласно хорошо известному испытанию по определению активного водорода по Церевитинову. Изоцианат-реакционноспособные группы, которые содержат атомы активного водорода, включают алифатические первичные или вторичные гидроксильные группы, ароматические гидроксильные группы, алифатические или ароматические первичные или вторичные аминогруппы, тиольные (меркапто-) группы, группы карбоновой кислоты, оксирановые группы и тому подобное. Изоцианат-реакционноспособное вещество должно содержать, по меньшей мере, две такие изоцианат-реакционноспособные группы. Изоцианат-реакционноспособные группы в конкретном изоцианат-реакционноспособном веществе могут быть все одинаковыми, или могут быть двух или более различных типов.

Могут быть использованы различные типы изоцианат-реакционноспособных веществ. Одним из них является вода, которая, как полагают, представляет собой изоцианат-реакционноспособное вещество для целей этого изобретения, поскольку она использует две полиизоцианатные молекулы с выработыванием мочевиной связи, одновременно с тем выработывая молекулу диоксида углерода.

Другой тип изоцианат-реакционноспособного вещества представляет собой изоцианат-реакционноспособное вещество с высокой эквивалентной массой, которое имеет молекулярную массу, по меньшей мере, 250 на изоцианат-реакционноспособную группу. Такие изоцианат-реакционноспособные вещества с высокой эквивалентной массой обычно применяют в изготовлении гибких и полугибких полиуретановых и/или полимочевинных полимеров, которые могут быть непористыми, микропористыми или вспененными материалами. Эти вещества с высокой эквивалентной массой также используют в качестве пластификаторов или отвердителей для жестких вспененных и невспененных полиуретановых и/или полимочевинных полимеров.

Полезными являются различные типы изоцианат-реакционноспособных веществ с высокой эквивалентной массой, включая гидроксил-функциональные акрилатные полимеры и сополимеры, гидроксил-функциональные полибутадиеновые полимеры, полиолы на основе простого полиэфира, полиолы на основе сложного полиэфира, простые полиэфиры с концевыми аминогруппами и различные полиолы, которые основаны на растительных маслах и животных жирах. Полиолы на основе простого полиэфира включают, например, полимеры пропиленоксида, этиленоксида, 1,2-бутиленоксида, тетраметиленоксида, их блоксополимеры и/или статистические сополимеры, и тому подобное. Особый интерес для многих крупномасштабных применений представляют гомополимеры поли(пропиленоксид)а, статистические сополимеры пропиленоксида и этиленоксида, в которых содержание оксиэтилена составляет, например, от приблизительно 1 до приблизительно 30% по массе, полимеры поли(пропиленоксид)а, кэппированные этиленоксидом, которые содержат от 70-100% первичных гидроксильных групп, и статистические сополимеры пропиленоксида и этиленоксида, кэппированные этиленоксидом, в которых содержание оксиэтилена составляет от приблизительно 1 до приблизительно 30% по массе. Полиолы на основе простого полиэфира могут содержать низкое количество концевых ненасыщенных связей (например, менее чем 0,02 мЭкв./г или менее чем 0,01 мЭкв./г), например, полиолы на основе простого полиэфира, изготовленные с использованием так называемых двойных металлоцианидных (DMC) катализаторов, которые описаны, например, в патентах США №№ 3278457, 3278458, 3278459, 3404109, 3427256, 3427334, 3427335,

5470813 и 5627120. Также могут быть использованы полимерные полиолы различных сортов. Полимерные полиолы включают дисперсии полимерных частиц, таких как частицы полимочевинного, полиуретан-мочевинного, полистирольного, полиакрилонитрильного и полистирол-акрилонитрильного (со)полимера, в полиоле, обычно в полиоле на основе простого полиэфира. Подходящие полимерные полиолы описаны в патентах США №№ 4581418 и 4574137.

Изоцианат-реакционноспособные сложные полиэфиры с высокой эквивалентной массой включают продукты реакции полиолов, предпочтительно диолов, с поликарбоновыми кислотами или их ангидридами, предпочтительно с дикарбоновыми кислотами или ангидридами дикарбоновых кислот. Поликарбоновые кислоты или ангидриды могут быть алифатическими, циклоалифатическими, ароматическими и/или гетероциклическими и могут быть замещенными, например, атомами галогена.

Поликарбоновые кислоты могут быть ненасыщенными. Примеры этих поликарбоновых кислот включают янтарную кислоту, адипиновую кислоту, терефталевую кислоту, изофталевую кислоту, тримеллитовый ангидрид, фталевый ангидрид, малеиновую кислоту, ангидрид малеиновой кислоты и фумаровую кислоту. Полиолы, используемые в изготовлении полиолов на основе сложных полиэфиров, предпочтительно имеют эквивалентную массу 150 или менее и включают этиленгликоль, 1,2- и 1,3-пропиленгликоль, 1,4- и 2,3-бутандиол, 1,6-гександиол, 1,8-октандиол, неопентилгликоль, циклогексан-диметанол, 2-метил-1,3-пропан-диол, глицерин, триметилпропан, 1,2,6-гексан-триол, 1,2,4-бутан-триол, триметилэтан, пентаэритрит, хинит, маннит, сорбит, метил-гликозид, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, тетраэтиленгликоль, дипропиленгликоль, дибутиленгликоль и тому подобное. Поликапролактонные полиолы являются полезными. Полимерные полиолы различных сортов могут быть также полезными.

Простые полиэфиры с концевыми аминогруппами высокой эквивалентной массы включают полимеры и сополимеры пропиленоксида, в которых все или часть концевых гидроксильных групп превращены в аминогруппы. Превращение в аминогруппы может быть проведено способом восстановительного аминирования, в котором простой полиэфир подвергают реакции с водородом и аммиаком или первичным амином. Простые полиэфиры с концевыми аминогруппами этого типа коммерчески доступны в компании Huntsman под торговым наименованием Jeffamine®. Другой тип простого полиэфира с концевыми аминогруппами получают путем кэпирования концевых гидроксильных групп простого полиэфира посредством диизоцианата с получением промежуточного соединения с концевыми изоцианатными группами, и затем путем проведения гидролиза концевых изоцианатных групп с образованием концевых ароматических аминных групп.

Изоцианат-реакционноспособные вещества с высокой эквивалентной массой на основе растительных масел и/или животных жиров включают, например, касторовое масло, полиолы, содержащие гидроксиметильную группу, которые описаны в международных публикациях WO 2004/096882 и WO 2004/096883, полиолы, содержащие амидную группу, которые описаны в международной публикации WO 2007/019063, гидроксил-содержащие сложные эфиры-замещенные сложные эфиры жирных кислот, которые описаны в международной публикации WO 2007/019051, «окисленные продукцией» соевые масла, которые описаны в опубликованных заявках на патент США 2002/0121328, 2002/0119321 и 2002/009088, олигомеризованное растительное масло или животный жир, которые описаны в международной публикации 06/116456, гидроксил-содержащие целлюлозно-лигнинные материалы, гидроксил-содержащие

модифицированные крахмалы, а также различные типы полиолов из возобновляемых источников, описанных в публикации Ionescu, Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, Rapra Publishers 2005.

Другой полезный класс изоцианат-реакционноспособных веществ представляет собой полиол или аминспирт, который содержит, по меньшей мере, три изоцианат-реакционноспособные группы на молекулу и имеет молекулярную массу на изоцианат-реакционноспособную группу вплоть до 249, предпочтительно от приблизительно 30 до приблизительно 200. Эти вещества могут иметь вплоть до 8 или более изоцианат-реакционноспособных групп на молекулу. Они в большинстве случаев обычно включают не более чем одну первичную или вторичную аминогруппу, и две или более первичные или вторичные гидроксильные группы. Этот класс изоцианат-реакционноспособных веществ включает вещества, которые общеизвестны в качестве сшивателей, или, ввиду того, что их обычно используют в изготовлении жестких полиуретановых пеноматериалов, «жесткие полиолы». Примеры изоцианат-реакционноспособных веществ этого типа включают диэтаноламин, триэтаноламин, ди- или три(изопропанол)амин, глицерин, триметилпропан, пентаэритрит, различные полиолы на основе сложных полиэфиров, которые имеют, по меньшей мере, три гидроксильные группы на молекулу и эквивалентную массу вплоть до 249, и различные полиолы на основе простого полиэфира с низкой эквивалентной массой, которые имеют, по меньшей мере, три гидроксильные группы на молекулу. Полиолы на основе простого полиэфира с низкой эквивалентной массой включают, например, этоксилаты и/или пропоксилаты ароматического диамина, такие как толуолдиамин и фенилендиамин, алифатический диамин, такой как этилендиамин, циклогександиметанол и тому подобное, или полиол, имеющий, по меньшей мере, три гидроксильные группы, такой как, например, глицерин, сахароза, сорбит, пентаэритрит, триметилпропан, триметилэтан и тому подобное.

Другой класс подходящих изоцианат-реакционноспособных веществ включает удлинители цепей, которые для целей этого изобретения означают вещество, имеющее точно две изоцианат-реакционные группы на молекулу и эквивалентную массу на изоцианат-реакционноспособную группу вплоть до 249, в особенности от 31 до 125. Изоцианат-реакционноспособные группы представляют собой предпочтительно гидроксильные, первичные алифатические или ароматические аминные или вторичные алифатические или ароматические аминные группы. Репрезентативные удлинители цепей включают этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, 1,3-пропиленгликоль, 1,4-бутандиол, 1,6-гександиол, неопентилгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, поли(пропиленоксид)диолы с эквивалентной массой вплоть до 249, циклогександиметанол, поли(этиленоксид)диолы с эквивалентной массой вплоть до 249, аминированные поли(пропиленоксид)диолы с эквивалентной массой вплоть до 249, этилендиамин, фенилендиамин, дифенилметан-диамин, бис(3-хлор-4-аминофенил)метан и 2,4-диамино-3,5-диэтилтолуол. Может быть использована смесь удлинителей цепей.

Относительные количества полиизоцианата и изоцианат-реакционноспособных веществ выбирают так, чтобы получить полимер с высокой молекулярной массой. Соотношение этих компонентов обычно выражают как «изоцианатный индекс», который для целей этого изобретения означает умноженное на 100 соотношение изоцианатных групп к изоцианат-реакционноспособным группам, предоставляемым изоцианат-реакционноспособными веществами. Изоцианатный индекс обычно имеет значение, по меньшей мере, 50, и может составлять вплоть до 1000 или более. В том случае, когда получают гибкие или полугибкие пористые, микропористые или непористые полимеры,

изоцианатный индекс имеет значение, как правило, от 70 до приблизительно 150 и часто от приблизительно 70 до 125. В особых случаях могут быть использованы более узкие диапазоны. Жесткие полимеры, такие как конструкционные полиуретаны и жесткие пеноматериалы, обычно, изготавливают с использованием изоцианатного индекса от 90 до 200. Полимеры, содержащие изоциануратные группы, часто изготавливают при изоцианатных индексах, по меньшей мере, 150, вплоть до 600 или более.

Реакция полиизоцианата с изоцианат-реакционноспособными веществами может быть выполнена вся одномоментно («одностадийный» процесс), или может быть проведена постадийно через образование преполимера с концевыми изоцианатными группами или квази-преполимера, который затем подвергают реакции с дополнительным (ыми) изоцианат-реакционноспособным(ыми) веществом(ами) с получением конечного полимера. Катализатор изобретения может присутствовать во время образования преполимера или квази-преполимера, во время реакции преполимера или квази-преполимера с образованием конечного полимера, или на обеих стадиях.

Медьсодержащий катализатор присутствует в количестве, достаточном для обеспечения коммерчески приемлемой скорости полимеризации. Обычно применяемое количество составляет от 0,001 до 5 частей по массе на 100 частей по массе изоцианат-реакционноспособных веществ, присутствующих в полимеризационном процессе, хотя количества могут варьироваться в зависимости от конкретного полимеризационного процесса и от конкретных реагентов, которые присутствуют в полимеризационном процессе. Предпочтительное количество составляет от 0,05 до 2 частей по массе на 100 частей по массе изоцианат-реакционноспособных веществ.

Большое разнообразие полимеров может быть изготовлено в соответствии с изобретением, в результате надлежащего выбора конкретных полиизоцианатов, изоцианат-реакционноспособных веществ, присутствия необязательных веществ, таких которые описаны ниже, и реакционных условий. Способ изобретения может быть использован для получения полиуретановых и/или полимочевинных полимеров различных типов, включая литьевые эластомеры, гибкие или полугибкие детали, изготовленные реакционно-инжекционным формованием (которые могут быть армированы и/или могут содержать наполнители), жесткие конструкционные композиционные материалы, которые содержат армирующие материалы и/или наполнители, гибкие полиуретановые пеноматериалы, которые могут быть изготовлены методами получения блоков пенопластов и/или формования, жесткие полиуретановые пеноматериалы, герметики и клеи (в том числе типы, отверждаемые под действием влаги), связующие, такие как для полимербетона или для демпфирующего материала, как например, для поверхностей игровых площадок, матов и тому подобного, амортизирующие прокладки и/или цельные подкладки для ковров и другой текстильной продукции, полугибкие пеноматериалы, изоляционный материал для труб, уплотнительный материал для полостей в автомобиле, материал для гашения шума и/или вибрации в автомобиле, микропористые пеноматериалы, такие как обувные подошвы, наполнители шин, и тому подобное. Способы изготовления полиуретана и/или полимочевин всех этих типов хорошо известны: традиционные способы переработки для изготовления этих продуктов полностью подходят для применения с этим изобретением.

В зависимости от конкретного типа производимого полимера и от требуемых неотъемлемых свойств полимера, в ходе реакции изоцианатного соединения с изоцианат-реакционноспособными веществами могут присутствовать разнообразные дополнительные вещества. В число этих веществ входят поверхностно-активные

вещества; пенообразующие вещества; вещества-вскрываютели пор; наполнители; пигменты и/или окрашивающие вещества; влагопоглощающие вещества, армирующие вещества; биоциды; консерванты; антиоксиданты; добавки, придающие огнеупорные свойства; и тому подобное.

5 Одно или более поверхностно-активных веществ может присутствовать в том случае, когда в состав включено некоторое пенообразующее вещество. Поверхностно-активное
10 вещество может помочь в стабилизации пор композиции по мере того, как газ выделяется с образованием пузырьков. Также поверхностно-активное вещество может помочь в смачивании частиц наполнителя и таким образом может облегчить их
15 внедрение в систему. Примеры подходящих поверхностно-активных веществ включают соли щелочных металлов и аминные соли жирных кислот, такие как олеат натрия, стеарат натрия, диэтаноламин-олеат, диэтаноламин-стеарат, диэтаноламин-рицинолеат и тому подобное; соли щелочных металлов и аминные соли сульфоновых кислот, таких
20 как додецилбензолсульфоновая кислота и динафтилметандисульфоновая кислота; рицинолеиновую кислоту; силоксан-оксиалкиленовые полимеры или сополимеры и другие полиорганосилоксаны; оксиэтилированные алкилфенолы (такие как Tergitol NP9 и Triton X100, от The Dow Chemical Company); оксиэтилированные жирные спирты, такие как Tergitol 15-S-9, от The Dow Chemical Company; парафиновые масла; касторовое
25 масло; сложные эфиры рицинолеиновой кислоты; ализариновое масло; масло земляного ореха; парафины; жирные спирты; диметилполисилоксаны и олигомерные акрилаты с полиоксиалкиленовыми и фторалкановыми боковыми группами. Эти поверхностно-активные вещества, как правило, используют в количествах 0,01-1 части по массе в расчете на 100 частей по массе полиолов. Кремнийорганические поверхностно-активные
30 вещества, как правило, представляют собой предпочтительные типы. Примеры коммерчески доступных поверхностно-активных веществ, которые являются полезными, включают поверхностно-активные вещества Dabco™ DC2585, Dabco™ DC5043 и Dabco™ DC5180, доступные в компании Air Products, поверхностно-активное вещество Niax™ U-2000, доступное в компании GE OSi Silicones, и поверхностно-активные вещества Tegostab™ B 8681, Tegostab™ B4351, Tegostab™ B8631, Tegostab™ B 8707 и Tegostab™ B8715, доступные в Th. Goldschmidt.

Пенообразующее вещество может присутствовать в том случае, если желательно получить пористый или микропористый полимер. Вода, которая является изоцианат-реакционноспособным веществом, также действует как пенообразующее вещество, если присутствует в достаточных количествах, так как она реагирует с изоцианатными
35 группами с высвобождением диоксида углерода, который затем «работает» как пенообразующий газ. Однако, вместо воды или в дополнение к воде могут быть использованы другие химические и/или физические пенообразующие вещества. Химические пенообразующие вещества реагируют в условиях стадии образования эластомера с вырабатыванием газа, который обычно представляет собой диоксид
40 углерода или азот. Физические пенообразующие вещества быстро улетучиваются в условиях стадии образования полимера. Подходящие физические пенообразующие вещества включают различные низкокипящие хлорфторуглероды, фторуглероды, углеводороды и тому подобное. Фторуглероды и углеводороды, имеющие низкие или нулевые потенциалы в отношении глобального потепления климата и истощения
45 озонового слоя, являются предпочтительными среди физических пенообразующих веществ.

Кроме того, газ, такой как диоксид углерода, воздух, азот или аргон, может быть использован в качестве пенообразующего вещества в процессе вспенивания.

Количество пенообразующего вещества может значительно варьироваться, в зависимости от конкретного используемого пенообразующего вещества и от желаемой плотности получающегося в результате полимера.

5 Вещества-вскрыватели пор часто присутствуют в составах гибких пеноматериалов. Вещества-вскрыватели пор включают простые полиэфиры с высокой молекулярной массой (как правило, с молекулярной массой 6000-20000), обычно имеющие содержания этиленоксида, по меньшей мере, 40%, предпочтительно, по меньшей мере, 50% по массе.

Также может присутствовать один или более наполнителей. Наполнитель может содействовать модифицированию реологических свойств композиции благотворным образом, может снижать стоимость и придавать благотворные физические свойства 10 пеноматериалу. Подходящие наполнители включают состоящие из частиц неорганические и органические вещества, которые являются стабильными и не плавятся при температурах, обнаруживаемых во время реакции образования полиуретана. Примеры подходящих наполнителей включают каолин, монтмориллонит, карбонат 15 кальция, волластонит, тальк, высокоплавкие термопластичные материалы, стекло, летучую золу, углеродную сажу, диоксид титана, оксид железа, оксид хрома, азо-/диазо-красители, фталоцианины, диоксазины, коллоидный диоксид кремния и тому подобное. Наполнитель может придавать тиксотропные свойства. Коллоидальная двуокись кремния является примером такого наполнителя. В случае использования, наполнители 20 преимущественно составляют от приблизительно 0,5 до приблизительно 30%, в особенности приблизительно 0,5 - приблизительно 10% по массе относительно полимера.

Некоторые из вышеприведенных наполнителей также могут придавать цвет полимеру. Примеры таких наполнителей включают диоксид титана, оксид железа, оксид хрома и углеродную сажу. Другие окрашивающие вещества, такие как азо-/диазо-красители, 25 фталоцианины и диоксазины, также могут быть использованы.

Также могут присутствовать армирующие вещества. Армирующие вещества имеют форму частиц и/или волокон, которые имеют аспектное отношение (отношение самого длинного размера к самому короткому размеру), равное, по меньшей мере, 3, 30 предпочтительно, по меньшей мере, 10. Примеры армирующих веществ включают чешуйки слюды, стекловолокно, углеродные волокна, борсодержащие или другие керамические волокна, металлические волокна, чешуйчатое стекло и тому подобное. Армирующие вещества могут быть сформованы в маты или в другие предварительно отформованные массы.

Также можно включить один или более катализаторов, в дополнение к 35 медьсодержащему катализатору, описанному ранее. Подходящие такие дополнительные катализаторы включают, например:

i) третичное аминсоединение, такое как триметиламин, триэтиламин, N-метилморфолин, N-этилморфолин, N,N-диметилбензиламин, N,N-диметилэтанолламин, N,N,N',N'-тетраметил-1,4-бутандиамин, N,N-диметилпиперазин, 1,4-диазобикарбондигексан, бис(диметиламиноэтил)эфир, бис(2-диметиламиноэтил)эфир, морфолин, 4,4'-(оксиди-2,1-этандинил)бис, триэтилендиамин, пентаметил-диэтилен-триамин, диметил-циклогексил-амин, N-цетил-N,N-диметил-амин, N-коко-морфолин, N,N-диметил-аминометил N-метил-этанол-амин, N,N,N'-триметил-N'-гидроксиэтил-бис(аминоэтил)эфир, N,N-бис(3-диметиламинопропил) N-изопропаноламин, (N,N-диметил)амино-этоксид-этанол, N,N,N',N'-тетраметил гексан-диамин, 1,8-диазобикарбондигексан-7, N,N-диморфолинодиэтиловый эфир, N-метил-имидазол, диметил-аминопропил-дипропаноламин, бис(диметиламинопропил)амино-2-пропанол, тетраметиламино-бис(пропиламин), (диметил(аминоэтоксидэтил))(диметиламин)этилэфир, трис

(диметиламинопропил)амин, дициклогексил-метиламин, бис(N,N-диметил-3-аминопропил)амин, 1,2-этилен-пиперидин и метил-гидроксиэтил-пиперазин;

ii) третичный фосфин, такой как триалкилфосфин или диалкилбензилфосфин;

iii) хелаты любых различных металлов, такие как хелаты, которые могут быть
5 получены из ацетилацетона, бензоилацетона, трифторацетилацетона, этилацетоацетата и тому подобного, с металлами, такими как Be, Mg, Zn, Cd, Pd, Ti, Zr, Al, Sn, As, Bi, Cr, Mo, Mn, Fe, Co и Ni;

iv) кислую соль металла и сильной кислоты, такую как хлорид железа, тетрахлорид олова, двухлористое олово, трихлорид сурьмы, нитрат висмута и хлорид висмута;
10 сильные основания, такие как гидроксиды, алкоксиды и феноксиды щелочных и щелочноземельных металлов;

(v) алкоголяты или феноляты различных металлов, такие как $Ti(OR)_4$, $Sn(OR)_4$ и $Al(OR)_3$, где R представляет собой алкил или арил, и продукты реакции алкоголятов с карбоновыми кислотами, бета-дикетонами и 2-(N,N-диалкиламино)спиртами;

15 (vi) карбоксилатную соль щелочноземельного металла, Bi, Pb, Sn или Al; и

(vii) соединение четырехвалентного олова, или соединение трех- или пяти-валентного висмута, соединение сурьмы или мышьяка.

В предпочтительных аспектах, медьсодержащий катализатор используют в комбинации с одним или более цирконийорганическими или титанорганическими
20 катализаторами, или с третичным аминным катализатором.

Полагают, что технологический способ, используемый для изготовления полимера, не является критическим для изобретения, при условии, что изоцианатное соединение и изоцианат-реакционноспособное(ые) вещество(а) смешивают и отверждают в присутствии медьсодержащего катализатора. Как и ранее, отверждение выполняют
25 путем помещения реакционной смеси в условия, достаточные для того, чтобы инициировать реакцию между изоцианатным соединением и изоцианат-реакционноспособным(ыми) веществом(ами) с образованием полимера.

Таким образом, гибкий и полугибкий полиуретановый пеноматериал может быть изготовлен в соответствии с изобретением методом изготовления блоков из пенопласта
30 или методом формования. Гибкие полиуретановые пеноматериалы обычно изготавливают с использованием одного или более полиолов, имеющих эквивалентную массу на гидроксильную группу, по меньшей мере, 500 - приблизительно 2200. Пенообразующее вещество используют в количестве, достаточном для получения
35 пеноматериала, имеющего плотность от 1 до 8 фунтов/куб.фут ($16-128 \text{ кг/м}^3$), предпочтительно от 1,5 до 4 фунтов/куб.фут ($24-64 \text{ кг/м}^3$). Вода является предпочтительным пенообразующим веществом. Могут быть использованы смеси воды и физического пенообразующего вещества. Часто присутствуют(ет) сшиватель и/или удлинитель цепей, предпочтительно полиольный или аминспиртовой сшиватель,
40 имеющий молекулярную массу на изоциант-реакционноспособную группу от приблизительно 30 до приблизительно 75. Изоцианатные индексы для изготовления гибкого полиуретанового пеноматериала имеют значения обычно от 70-125, чаще от 85 до 115.

Блочный пеноматериал обычно получают путем смешения ингредиентов
45 пеноматериала и путем разлива с дозированием в лоток или в другую зону, где реакционная смесь реагирует, поднимается свободно на атмосферном воздухе (иногда под пленкой или под другим гибким покрытием) и отверждается. В обычном производстве блочного пеноматериала промышленного масштаба, ингредиенты

пеноматериала (или различные их смеси) закачивают насосом независимо в смесительную головку, где их смешивают и разливают с дозированием на конвейерную ленту, которая обложена бумагой или пластиком. Пенообразование и отверждение происходят на конвейерной ленте с образованием заготовки пеноматериала в форме «булки». Высокоэластичный блочный (блочный пеноматериал HR) пеноматериал изготавливают с использованием способов, сходных со способами, используемыми для изготовления обычного блочного пеноматериала. Блочные пеноматериалы HR характеризуются проявлением балльного показателя в отношении эластичности по отскоку шарика по Bashore, составляющего 55% или выше, согласно стандарту ASTM 3574.03.

Сформованный пеноматериал может быть изготовлен в соответствии с изобретением путем перемещения реагентов (полиольной композиции, включающей в себя гидроксиметил-содержащий полиол на основе сложного полиэфира, полиизоцианат, пенообразующее вещество, и поверхностно-активное вещество) в закрытую форму, где протекает реакция пенообразования с выработыванием пеноматериала, имеющего форму. Может использован либо так называемый способ «холодного формования», в котором форму не нагревают предварительно значительно выше температур окружающей среды, либо способ «горячего формования», в котором форму нагревают для инициирования отверждения. Для получения высокоэластичного сформованного пеноматериала, способы «холодного формования» являются предпочтительными.

Жесткий полиуретановый пеноматериал может быть изготовлен в соответствии с изобретением. Жесткий пеноматериал может быть изготовлен способом набивки/засыпки, а зачастую это именно так в том случае, когда пеноматериал образует теплоизоляционный слой в электроприборе, холодильнике или в другой конструкции. Жесткий пеноматериал также может быть произведен с использованием способов вливания или способов формирования листа. Гибкие полиуретановые пеноматериалы обычно изготавливают с использованием полиолов и/или аминоспиртов, имеющих среднюю эквивалентную массу на гидроксильную группу, равную от приблизительно 40 до приблизительно 250, предпочтительно от приблизительно 50 до приблизительно 125. Пенообразующее вещество используют в количестве, достаточном для получения пеноматериала, имеющего плотность от 1 до 8 фунтов/куб. фут (16-128 кг/м³), предпочтительно от 1,5 до 4 фунтов/куб.фут (24-64 кг/м³). Вода является предпочтительным пенообразующим веществом. Могут быть использованы смеси воды и физического пенообразующего вещества. Изоцианатные индексы для изготовления гибкого полиуретанового пеноматериала обычно имеют значения от 90-200. Индексы от 150 до 600 часто используют в том случае, когда должны быть получены изоциануратные пеноматериалы.

Непористые гибкие и полугибкие полиуретановые и/или полимочевинные сформованные полимеры могут быть изготовлены с использованием различных способов формования, таких как реакционно-инжекционное формование, так называемые технологии SRIM (реакционно-инжекционное формование со структурированием) или RRIM (реакционно-инжекционное формование с армированием), различные способы формования распылением, и тому подобное. В этих системах, изоцианат-реакционноспособное вещество обычно представляет собой смесь, которая включает один или более полиолов и/или полиамины, имеющие молекулярную массу на изоцианат-реакционноспособную группу, по меньшей мере, от 500, предпочтительно, по меньшей мере, от 1200, до приблизительно 3000, предпочтительно до приблизительно 2500, и, по меньшей мере, один удлинитель цепей. Пенообразующие вещества обычно

отсутствуют или используются в очень небольших количествах, так чтобы плотность получающегося в результате полимера составляла, по меньшей мере, 500 кг/м³. Изоцианатные индексы имеют значения обычно от 90 до 125, предпочтительно от 95 до 115.

5 Медьсодержащий катализатор является особенно полезным в технологических процессах, где требуется отсроченное отверждение, вследствие технологических ограничений или по другим причинам. Примеры таких технологических процессов включают нанесение некоторых герметизирующих и клеящих составов, наложение
10 некоторых основ ковровых покрытий или подкладок другой текстильной продукции, и некоторые технологические приемы изготовления литевых эластомеров. Для герметизирующих и клеящих составов часто необходим «период выдержки», составляющий от 2 до 60 минут или более, для обеспечения распределения герметизирующего состава и приведения в нужное положение субстрата(ов). Подобно
15 тому, период выдержки часто требуется в технологических приемах изготовления основы коврового покрытия и подкладки другой текстильной продукции, так как реакционная смесь должна оставаться текучей достаточно долго для того, чтобы ее можно было распределить по всей поверхности коврового покрытия или текстильной продукции и подогнуть толщину получаемого слоя до необходимой величины. Технологические приемы изготовления литевых эластомеров часто требуют
20 значительного периода выдержки для обеспечения заполнения формы. Во всех этих технологических процессах предпочтительно получить быстрое отверждение после того, как необходимый период выдержки завершен.

Амортизирующие основы/подкладки ковровых покрытий и другой текстильной продукции могут быть изготовлены в соответствии с изобретением с помощью
25 механического процесса вспенивания. В таких технологических процессах воздух, азот или другой газ вбивают в реакционную смесь. Затем вспененную реакционную смесь обычно наносят на субстрат, где обеспечивается отверждение с образованием прикрепленного (прилипшего) к субстрату пористого слоя. Такие технологические процессы изготовления подкладки текстильной продукции описаны, например, в
30 патентах США №№ 6372810 и 5908701.

Литевые эластомеры, как правило, изготавливают с использованием преполимера или квази-преполимера в качестве изоцианат-реакционноспособного соединения. Преполимер или квази-преполимер получают реакционным взаимодействием
35 полиизоцианата с, по меньшей мере, одним полиолом, который имеет молекулярную массу, по меньшей мере, 400, предпочтительно, по меньшей мере, 800. Полиол(ы) может(гут) иметь молекулярную массу вплоть до приблизительно 12000. Предпочтительная молекулярная масса имеет значение вплоть до 4000, и более предпочтительная молекулярная масса имеет величину вплоть до 2000. Полиол(ы), используемый(ые) в
40 изготовлении квази-преполимера, предпочтительно имеет(ют) в среднем от 1,8 до 3,0, предпочтительно от 1,8 до 2,5 и еще более предпочтительно приблизительно 1,9-2,2 гидроксильных групп на молекулу.

Диол с низкой (вплоть до 300) молекулярной массой может быть использован в изготовлении квази-преполимера, в дополнение к вышеприведенным ингредиентам. Этот диол с низкой молекулярной массой предпочтительно имеет молекулярную массу
45 от 62 до 200. Примеры диола с низкой молекулярной массой включают этан-диол, 1,2- или 1,3-пропан-диол, диэтиленгликоль, дипропиленгликоль, триэтиленгликоль, трипропиленгликоль, циклогександиметанол, и тому подобное. Это вещество обычно используют в небольших количествах, если вообще используют. Если используют в

изготовлении квази-преполимера, то от 1 вплоть до 25 частей по массе его может быть использовано на 100 частей по массе поли(пропиленоксид)ного гомополимера.

Полиизоцианат, используемый в изготовлении преполимера или квази-преполимера, предпочтительно содержит в среднем от 1,8-3,5, более предпочтительно от 1,8-2,5
5 изоцианатных групп на молекулу и имеет содержание изоцианата, по меньшей мере, 25% по массе. Алифатические полиизоцианаты являются предпочтительными в том случае, когда необходима светостабильность. В других случаях, часто является полезным TDI, MDI или производное MDI. MDI может представлять собой 2,2'-, 2,4'- или 4,4'-
10 изомер, где 4,4'-изомер, или смеси 4,4'- и 2,4'-изомеров являются предпочтительными. «Производные» MDI представляют собой MDI, который был модифицирован с включением уретановых, мочевиновых, биуретовых, карбодиимидных, уретониминных или тому подобных связей, и, который имеет изоцианатное содержание, по меньшей мере, 25% по массе.

При изготовлении преполимера приблизительно два эквивалента полиизоцианата
15 используют на эквивалент диола(ов). В изготовлении квази-преполимера более двух эквивалентов полиизоцианата, обычно, по меньшей мере, 2,2 эквивалента, используют на эквивалент диола(ов). Получающийся в результате продукт включает молекулы, образованные кэппированием диола(ов) полиизоцианатом, и, в случае квази-
20 преполимера, некоторое количество непрореагировавшего полиизоцианата. Преполимер или квази-преполимер должен иметь содержание изоцианата, по меньшей мере, 4%, и предпочтительно, по меньшей мере, 8% по массе. Содержание изоцианата не должно превышать 20% и предпочтительно не превышает 18% по массе. Преполимер или квази-
25 преполимер должен содержать в среднем от приблизительно 1,9 до приблизительно 2,5, предпочтительно от 1,9 до 2,3 и более предпочтительно от 2,0 до 2,2 изоцианатных групп на молекулу.

Литьевой эластомер получают путем смешения преполимера или квази-преполимера с удлинителем цепей и/или со смесью удлинителя цепей и, по меньшей мере, одного
30 полиола, имеющего гидроксильную эквивалентную массу, по меньшей мере, 250, предпочтительно, по меньшей мере, 500, и путем обеспечения отверждения смеси в присутствии медьсодержащего катализатора в форме. Форма может быть открытой или закрытой. Предпочтительный полиол для этого применения представляет собой
35 диол или триол полипропиленоксида с концевыми этиленоксидными группами, или их смесь с, по меньшей мере, одним диолом или триолом поли(пропиленоксид)ного гомополимера. Эквивалентные массы полиола(ов) в этом применении могут составлять
40 вплоть до 2000. Средняя функциональность полиола(ов) имеет величину предпочтительно от приблизительно 2 до приблизительно 3, более предпочтительно от приблизительно 2 до приблизительно 2,3.

Удлинитель цепей может составлять от 2 до 25%, предпочтительно от 4 до 20%,
40 объединенной массы удлинителя(ей) цепей и полиолов, имеющих гидроксильную эквивалентную массу, по меньшей мере, 250.

Для приготовления эластомера, исходные вещества, как правило, смешивают в соотношениях, которые позволяют получить изоцианатный индекс, равный, по меньшей мере, 70 - приблизительно 130. Предпочтительный изоцианатный индекс имеет значение
от 80 до 120, и более предпочтительный индекс имеет значение от 90 до 110.

Условия отверждения, как полагают, обычно не являются критическими, при условии, что смесь отверждается надлежащим образом. Компоненты или смесь могут(может)
45 быть предварительно нагреты(а) перед введением в форму. Форма может быть предварительно нагрета. Обычно бывает необходимо отверждать смесь при повышенной

температуре; по этой причине заполненную форму, как правило, нагревают в печи или в другом подходящем аппарате. Температуры в форме могут быть от 40 до 90°C. Длительности отверждения могут колебаться в диапазоне от всего лишь одной минуты до 60 минут или более. После отверждения, по меньшей мере, в той степени, при которой получающийся в результате эластомер может быть извлечен из формы без неустранимого повреждения или остаточной деформации, деталь может быть вынута из формы. При необходимости, деталь может быть подвергнута пост-отверждению при повышенной температуре для завершения отверждения.

Эластомер будет, конечно, иметь форму внутренней полости формы; следовательно, форму проектируют так, чтобы получить деталь, имеющую желаемые внешние форму и размеры. Большое разнообразие эластомерных деталей может быть произведено, включая уплотнительные прокладки, втулки/изолирующие прокладки, колеса, ремни, и тому подобное. Однако обувные подошвы представляют собой применение, имеющее особый интерес. Обувная подошва может представлять собой, например, межподошву, стельку, и подошву, или интегрированную подошву, которая выполняет две или более из этих функций.

Литьевой эластомер может быть получен с плотностью только приблизительно 500 кг/м³ путем вспенивания реакционной смеси перед ее отверждением, или путем включения пенообразующего вещества в состав. Подходящие способы вспенивания описаны в патентах США №№ 3755212; 3849156 и 3821130.

В технологических процессах изготовления литьевых эластомеров, медьсодержащий катализатор часто обеспечивает длительный период выдержки с последующим быстрым отверждением. Физические свойства получающегося в результате эластомера часто сравнимы с физическими свойствами эластомера, полученного с использованием традиционных ртутьсодержащих катализаторов. Кроме того, эластомеры обычно имеют хороший внешний вид поверхности, а именно, имеют ненемного или вовсе не имеют обусловленных поверхностной неоднородностью недостатков, описанных выше.

Внешний вид эластомера иногда может быть улучшен путем нагревания смеси полиола и удлинителя цепей перед соединением их с полиизоцианатом. Нагревание в диапазоне 40-70°C обычно является достаточным, но может быть использовано нагревание до более высоких температур. Температура реакционной смеси, после того, как смесь полиол/удлинитель цепей соединена с полиизоцианатом, должна быть на уровне, по меньшей мере, 40°C.

Следующие примеры предоставлены для иллюстрации изобретения, и не предназначены для ограничения его объема. Все части и процентные содержания приведены в расчете по массе, если не указано иное.

Пример 1

В круглодонную колбу, оснащенную магнитной мешалкой, добавляют 20,0 г (227 ммоль) ацетилацетона и 250 мл безводного метанола под азотом. К этому раствору добавляют 22,7 г (227 ммоль) N,N-диметилэтилендиамина. После кипячения с обратным холодильником в течение ночи, раствор охлаждают до комнатной температуры, и летучие компоненты удаляют в вакууме, что дает 38 г лигандного соединения.

3,28 г этого лигандного соединения добавляют по каплям к 3,85 г $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 40 мл безводного метанола в течение периода времени одного часа. Получающуюся в результате смесь нагревают под азотом в течение 4 часов при 70°C. После охлаждения до комнатной температуры, летучие вещества удаляют в вакууме. К 0,5 г остаточного твердого вещества добавляют 2,5 г ди(этилен)гликоля, что дает раствор катализатора темно-зеленого цвета.

Образец 1 полиуретанового эластомера приготавливают следующим образом. Мастербатч (маточную смесь) из 7774 частей триола поли(пропиленоксида), кэппированного этиленоксидом, с молекулярной массой 6000, из 1078 частей 1,4-бутандиола и из 177 частей пасты молекулярного сита смешивают в механическом смесителе.

Образец, включающий 66,7 части этого мастербатча, отмеряют в пластиковую чашку, подходящую для использования в высокоскоростном смесителе FlakTex. К мастербатчу добавляют 0,6 частей раствора медь(II)-содержащего катализатора (0,12 частей активного катализатора), и смесь смешивают на высокоскоростном смесителе в течение 30 секунд при скорости 800 оборотов в минуту (rpm), после этого в течение одной минуты - при скорости 2350 оборотов в минуту. Затем, 34,5 частей модифицированного MDI, имеющего изоцианатную функциональность приблизительно 2,1, вмешивают в течение последующей одной минуты и 15 секунд при 2350 оборотах в минуту. Реакционную смесь затем выливают в форму в виде стальной тарелки, которую опрыскивают внешним разделительным составом и предварительно нагревают до 80°C.

Измеряют время отверждения до отлипа и время отверждения до извлечения из формы, где время отверждения до извлечения из формы составляет количество времени, необходимое до того момента времени, когда деталь может быть извлечена из формы без повреждения. После извлечения из формы, детали подвергают пост-отверждению в течение 1 часа при 80°C в печи с принудительной подачей воздуха и оставляют отстояться в течение ночи при комнатной температуре. Механические свойства при растяжении и твердость по Шору А измеряют в соответствии со стандартами ASTM D7108.

Сравнительный эластомер А изготавливают и испытывают аналогичным образом, за исключением того, что вместо медь(II)-содержащего катализатора используют 0,44 частей катализатора из карбоксилата ртути (Thorcat 535 от компании Thor Chemical), и детали выдерживают в течение четырех дней при комнатной температуре в период между пост-отверждением и проведением испытания.

Результаты испытания показаны в Таблице 1.

Свойство	Образец примера 1	Сравнительный образец А
Время отверждения до отлипа, минуты	5,4	4,0
Время отверждения до извлечения детали из формы без повреждения, минуты	8,0	5,4
Модуль упругости при растяжении, МПа	6,2	7,1
Прочность при растяжении, МПа	15,7	22,6
Относительное удлинение при разрыве, %	381	441
Твердость по Шору А	88	92

Результаты в Таблице 1 показывают, что медь(II)-содержащий катализатор предусматривает более отсроченное отверждение (при используемых относительных количествах), чем ртутьсодержащий катализатор, и позволяет получить эластомерный продукт, имеющий сравнимые физические свойства.

Примеры 2 и 3

Образец 2 полиуретанового эластомера приготавливают следующим образом. Мастербатч (маточную смесь) из 292 частей триола поли(пропиленоксида), кэппированного этиленоксидом, с молекулярной массой 6000, и 40,5 частей 1,4-бутандиола смешивают в механическом смесителе. Образец, включающий 66,6 части этого мастербатча, отмеряют в пластиковую чашку, подходящую для использования в высокоскоростном смесителе FlakTex. К мастербатчу добавляют 0,44 части раствора медь(II)-содержащего катализатора из примера 1 (0,088 части активного катализатора),

и смесь смешивают на высокоскоростном смесителе в течение 10 секунд при скорости 800 оборотов в минуту (rpm), после этого в течение одной минуты - при скорости 2350 оборотов в минуту. Получающуюся в результате смесь оставляют отстояться при комнатной температуре в течение 30 минут. Затем, 34,6 частей модифицированного MDI, имеющего изоцианатную функциональность приблизительно 2,1, вешивают в полиольную смесь в течение 30 секунд при 800 оборотах в минуту и в течение 2 минут при 2350 оборотах в минуту. Реакционную смесь затем выливают в форму в виде стальной тарелки, которую опрыскивают внешним разделительным составом и предварительно нагревают до 80°C. Измеряют время отверждения до отлипа и время отверждения до извлечения из формы, где время отверждения до извлечения из формы составляет количество времени, необходимое до того момента времени, когда деталь может быть извлечена из формы без повреждения. После извлечения из формы, детали подвергают пост-отверждению в течение 1 часа при 80°C в печи с принудительной подачей воздуха и оставляют отстояться в течение трех дней при комнатной температуре. Механические свойства при растяжении и твердость по Шору А измеряют в соответствии со стандартами ASTM D7108.

Образец 3 полиуретанового эластомера изготавливают аналогично приготовлению Образца 2, за исключением того, что катализатор включает в себя 0,07 частей смеси (50:50 по массе) медь(II)-содержащего катализатора из примера 1 и титансодержащего каталитического комплекса, коммерчески продаваемого как Snapcure™ 2210 компаниями Alfa Aesar, Johnson Matthey company.

Сравнительный эластомер В изготавливают и испытывают аналогично приготовлению и проведению испытания образца 2, за исключением того, что вместо медь(II)-содержащего катализатора используют 0,1 частей катализатора Snapcure 2210, и детали выдерживают в течение четырех дней при комнатной температуре в период между пост-отверждением и проведением испытания.

Результаты испытания показаны в таблице 2.

Таблица 2			
Свойство	Образец примера 2	Образец примера 3	Сравнительный образец В
Время отверждения до отлипа, минуты	4,8	4,0	3,8
Время отверждения до извлечения детали из формы без повреждения, минуты	7,0	6,0	5,0
Модуль упругости при растяжении, МПа	29,8	30,2	30,7
100% Модуль упругости, МПа	6,2	7,2	6,8
Прочность при растяжении, МПа	15,7	17,3	13,2
Относительное удлинение при разрыве, %	381	427	319
Твердость по Шору А	88,1	90,1	92,1

Результаты в таблице 2 показывают, что медь(II)-содержащий катализатор предусматривает более отсроченное отверждение (при используемых относительных количествах), чем титан-содержащий катализатор, и позволяет получить эластомерный продукт, имеющий сравнимые физические свойства. Каталитическая смесь примера 3 дает особенно хорошие физические свойства.

Образцы примеров 2, 3 и сравнительный образец В визуально изучают на предмет качества поверхности. Фигура 1 включает в себя фотографии репрезентативных участков каждого из этих образцов, которые указаны в этом документе. Поверхность сравнительного образца В демонстрирует рисунок из беспорядочно чередующихся прозрачных участков и матовых участков, что в результате дает поверхностную неоднородность в отвержденном материале. На фигуре 1, некоторые из этих визуально

очевидных неоднородностей указаны стрелками 10. Образцы примеров 2 и 3 имеют очень хороший однородный внешний вид поверхности, фактически без матовых участков, что можно увидеть на фигуре 1.

Пример 4

5 Катализатор, полученный так, как описано в примере 1, оценивают следующим образом: Смесь из 840 г триола поли(пропиленоксид)а, кэппированного этиленоксидом, с молекулярной массой 6000, из 117 г 1,4-бутандиола и из 19,5 г пасты молекулярного сита смешивают для изготовления полиольного мастербатча. 7,0 г полиольного мастербатча соединяют с 30 мг раствора катализатора в 20 миллилитровой пробирке.
10 Эту смесь перемешивают шпателем вручную в течение одной минуты. К этому добавляют 3,5 г производного MDI, имеющего изоцианатную эквивалентную массу, равную приблизительно 130, и изоцианатную функциональность, равную приблизительно 2,1. Эту смесь перемешивают шпателем вручную в течение одной минуты. После смешивания, пробирку помещают в блок из изоляционного пеноматериала. Время
15 отверждения до отлипа определяют как момент времени, когда шпатель после прикосновения к поверхности отверждающейся реакционной смеси остается чистым. Время отверждения до отлипа составляет 7 минут и 15 секунд.

Пример 5

В круглодонную колбу, оснащенную магнитной мешалкой, добавляют 10,0 г (97,9
20 ммоль) 2,4-ди-трет-бутил-салицилальдегида и 250 мл безводного MeOH под азотом. К этому раствору добавляют 22,9 г (97,9 ммоль) N,N-диметилэтилендиамина. После кипячения с обратным холодильником в течение ночи, раствор охлаждают до комнатной температуры, и летучие компоненты удаляют в вакууме, что дает 29 г лиганда.

15,25 г этого лиганда добавляют по каплям к 10,0 г $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 40 мл безводного
25 MeOH в течение периода времени одного часа. Получающуюся в результате смесь нагревают под азотом в течение 4 часов при 70°C. После охлаждения до комнатной температуры, летучие вещества удаляют в вакууме. К 0,5 г остаточного твердого вещества добавляют 2,5 г ди(этилен)гликоля, что дает раствор катализатора темно-зеленого цвета.

30 Этот катализатор оценивают так, как описано в примере 4 с использованием 48,0 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет 6 минут и 45 секунд.

Пример 6

В 40-миллилитровую пробирку добавляют 3,0 г (29 ммоль) N,N,N'-
35 триметилэтилендиамина и 1,2 г (39 ммоль) параформальдегида в 15 мл безводного MeOH под азотом. Добавляют 4,8 г (29 ммоль) 2-трет-бутил-4-метилфенола. После перемешивания при 60°C в течение ночи, раствор охлаждают до комнатной температуры, и летучие компоненты удаляют в вакууме, что дает 8 г лиганда.

0,7 г этого лиганда добавляют по каплям к 0,5 г $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 5 мл безводного
40 MeOH. Получающуюся в результате смесь нагревают под азотом в течение 2 часов при 70°C. После охлаждения до комнатной температуры, летучие компоненты удаляют в вакууме. К 0,5 г остаточного твердого вещества добавляют 4,0 г ди(этилен)гликоля и 1,0 г тетрагидрофурфурилового спирта, что дает раствор катализатора темно-зеленого
45 цвета.

Этот катализатор оценивают так, как описано в примере 4 с использованием 25,0 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет 9 минут.

Пример 7

1 г N,N-диметилпропилен-1,3-диамина добавляют к 2,29 г 3,5-ди-трет-бутил-

салицилальдегида в 4 мл безводного метанола. Эту смесь перемешивают в течение ночи при 60°C. Смесь охлаждают до комнатной температуры, и летучие компоненты удаляют под вакуумом, что дает лиганд оранжевого цвета. Получающийся в результате лиганд соответствует структуре XIV, упомянутой выше.

5 0,16 г этого лиганда добавляют по каплям к 0,1 г $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 2 мл безводного MeOH . Получающуюся в результате смесь нагревают под азотом в течение 2 часов при 70°C. После охлаждения до комнатной температуры, летучие компоненты удаляют в вакууме. К остаточному твердому веществу добавляют 0,5 г 3,7-диметилгексанола и 10 0,5 г тетрагидрофурурилового спирта, что дает раствор катализатора темно-зеленого цвета.

Этот катализатор оценивают так, как описано в примере 4 с использованием 50,0 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет 5 минут и 20 секунд.

Пример 8

15 1,0 грамм гептатриаконтан-14,16-диона, N,N-димилэтилендиамин (0,22 мл) и каталитическую пара-толуолсульфоновую кислоту соединяют в 15 мл толуола в 35-миллилитровой пробирке, которую можно использовать в условиях микроволнового излучения. Смесь нагревают при 100°C в течение 30 минут. Получающийся в результате раствор затем концентрируют досуха при пониженном давлении, что дает 1,12 г бледно-20 желтого полутвердого вещества. Получающийся в результате лиганд соответствует структуре XV, упомянутой выше. 0,5 г лиганда и 0,16 г моногидрата ацетата меди(II) соединяют в метаноле (20 мл) и нагревают до температуры, при которой проводят кипячение с обратным холодильником в течение 3 часов. Получающийся в результате раствор зеленого цвета затем концентрируют при пониженном давлении. Остаток 25 смывают в гексан и пропускают через шприцевой фильтр, с удалением небольшого количества голубого твердого вещества. Гексановый слой затем упаривают досуха при пониженном давлении, что дает 0,52 г медьсодержащего катализатора.

Раствор катализатора приготавливают с использованием 10 мг твердого катализатора в 1 мл толуола. Этот катализатор оценивают так, как описано в примере 4 с 30 использованием 7,4 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет 9 минут и 13 секунд.

Пример 9

35 Моногидрат ацетата меди (0,39 г, 1,9 ммоль) растворяют в метаноле (30 мл), нагретом до 60°C. 0,5 г лигандного соединения, соответствующего структуре XVI, растворяют в метаноле (20 мл) и добавляют по каплям к раствору медьсодержащего катализатора, что вызывает изменение цвета из сине-зеленого в темно-зеленый. Раствор затем перемешивают в течение 1 часа при 60°C. После охлаждения до комнатной температуры, раствор концентрируют при пониженном давлении. К остатку добавляют гексан, 40 получающуюся в результате суспензию фильтруют, и фильтрат концентрируют при пониженном давлении, что дает 0,12 грамм масла темно-зеленого цвета. Этот катализатор соответствует соединению, в котором медь связана с лигандом, имеющим структуру XVI.

Раствор катализатора приготавливают с использованием 10 мг твердого катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в примере 4, с использованием 45 22 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет 7 минут и 20 секунд.

Пример 10

Хинолин-8-амин (0,5 г, 3,4 ммоль), 3,5-ди-трет-бутил-салицилальдегид (0,81 г, 3,4

ммоль) и каталитическое количество PTSA (пара-толуолсульфоновой кислоты) растворяют в безводном этаноле (10 мл). Эту реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 12 часов. 150 мг лигандного соединения, соответствующего структуре XVII, упомянутой выше, получают после хроматографии (этилацетат: петролейный эфир 30:70). 0,046 г этого лигандного соединения растворяют в ~15 мл дихлорметана и добавляют к раствору 0,25 г моногидрата ацетата меди(II) в ~20 мл метанола при 70°C. Это оставляют перемешиваться в течение ~1 часа при 30°C, и в течение дополнительного часа при температуре окружающей среды. Растворитель удаляют при пониженном давлении, что дает катализатор, соответствующий соединению, в котором медь связана с лигандным соединением структуры XVII.

Раствор катализатора готовят с использованием 10 мг твердого катализатора в 1 мл 1,2-диметоксиэтана. Катализатор оценивают так, как описано в Примере 4, с использованием 4 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет 6 минут.

15 Пример 11

Октан-2,4-дион (5 г, 35,1 ммоль), N,N-диметилендиэтилен-диамин (3,09 г, 35,16 ммоль) и каталитическое количество PTSA (пара-толуолсульфоновой кислоты) растворяют в толуоле (10 мл), и эту смесь кипятят с обратным холодильником в течение 4 часов с получением лигандного соединения, соответствующего структуре XVIII. Продукт экстрагируют в дихлорметане, и непрореагировавший амин удаляют путем промывания дихлорметанового слоя разбавленным раствором муравьиной кислоты. 0,127 г этого лигандного соединения растворяют в ~15 мл дихлорметана и добавляют к раствору 0,120 г моногидрата ацетата меди(II) в ~20 мл метанола при 70°C. Эту смесь перемешивают в течение ~1 часа при 30°C, и затем в течение дополнительного часа при 25 температуре окружающей среды. Летучие компоненты удаляют, оставляя каталитическое соединение, в котором медь связана с лигандным соединением структуры XVIII.

Раствор катализатора готовят с использованием 10 мг твердого катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в Примере 4, с использованием 30 4 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет 6 минут и сорок пять секунд.

Пример 12

1 г лигандного соединения, соответствующего структуре XIX, упомянутой выше, растворяют в ~15 мл дихлорметана, и добавляют к раствору моногидрата ацетата меди (II) (1 г), растворенного в ~20 мл метанола, при 70°C. Это оставляют перемешиваться в течение ~1 часа при 30°C, и в течение дополнительного часа при температуре 35 окружающей среды. Растворители удаляют при пониженном давлении, и восковый остаток зеленого цвета промывают смесью дихлорметана и метанола и фильтруют. Растворители удаляют из фильтрата, что дает 1,55 г продукта, в котором медь связана 40 с лигандным соединением структуры XIX.

Раствор катализатора готовят с использованием 100 мг твердого катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в Примере 4, с использованием 40 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет 7 минут и сорок пять секунд.

45 Пример 13

0,561 г трет-бутоксид калия растворяют в безводном тетрагидрофуране (THF) под азотом. 1,0 г лиганда, соответствующего структуре XIX, растворяют в безводном THF. Это добавляют в раствор трет-бутоксид калия и оставляют перемешиваться под азотом

в течение ~30 минут. К реакционной смеси добавляют суспензию CuCl_2 (0,336 г) в THF и оставляют перемешиваться ~1 час. Раствор концентрируют при пониженном давлении, и к остатку добавляют гексаны. Гексановый слой концентрируют при пониженном давлении, оставляя вязкий, темно-коричневый остаток в качестве продукта.

5 Получающийся в результате катализатор содержит медь, связанную с лигандом структуры XIX. Катализатор оценивают так, как описано в примере 4, с использованием 150 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет две минуты и сорок секунд.

Пример 14

10 Катализатор, содержащий медь, связанную с лигандом, соответствующим структуре XX, упомянутой выше, изготавливают с использованием общей методики, описанной в примере 12. Раствор катализатора готовят с использованием 110 мг твердого катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в Примере 4, с использованием 55 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет 15 семь минут и 30 секунд.

Пример 15

Катализатор, содержащий медь, связанную с лигандом, соответствующим структуре XX, упомянутой выше, изготавливают с использованием общей методики, описанной в примере 13. Раствор катализатора готовят с использованием 110 мг твердого 20 катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в примере 4, с использованием 230 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет шесть минут.

Пример 16

Катализатор, содержащий медь, связанную с лигандом, соответствующим структуре 25 XXI, упомянутой выше, изготавливают с использованием общей методики, описанной в примере 12. Раствор катализатора готовят с использованием 110 мг твердого катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в примере 4, с использованием 55 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет 28 восемь минут и тридцать секунд.

30 Пример 17

1 г 3,5-ди-трет-бутил-салицилальдегид растворяют в 10 мл этанола. 0,55 г 2,4,4-триметилпентан-2-амин в 5 мл этанола и каталитическое количество PTSA (пара-толуолсульфоновой кислоты) добавляют в реакционную колбу. Реакционную смесь 35 нагревают до температуры, при которой проводят кипячение с обратным холодильником в течение четырех часов. Получают раствор, окрашенный в темно-желтый цвет. Продукт экстрагируют в дихлорметане. Непрореагировавший амин удаляют путем промывания водой, содержащей муравьиную кислоту, и органический экстракт концентрируют с предоставлением продукта, соответствующего структуре 40 XXII, упомянутой выше. Катализатор, содержащий медь, связанную с этим лигандом, изготавливают с использованием общей методики, описанной в примере 13.

Раствор катализатора готовят с использованием 20 мг твердого катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в примере 4, с использованием 2 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет пять минут и сорок пять секунд.

45 Пример 18

К ледяной смеси ацетилацетона (5 г) и 2,6-изопропиланилина (17,7 г) добавляют 4,1 мл концентрированной соляной кислоты медленно при перемешивании. После перемешивания в течение 12 часов, образуется осадок коричневатого-желтого цвета.

Сырой продукт перекристаллизовывают из гексана, что дает приблизительно 14 грамм лигандного соединения, соответствующего структуре XXIII, упомянутой выше.

Катализатор, содержащий медь и этот лиганд в молярном соотношении приблизительно 1:2, изготавливают с использованием общей методики, описанной в примере 13.

5 Раствор катализатора приготавливают с использованием 165 мг твердого катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в примере 4, с использованием 49,5 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет четыре минуты и тридцать секунд.

Пример 19

10 Катализатор, содержащий медь, связанную с лигандом, соответствующим структуре XXIV, упомянутой выше, изготавливают с использованием общей методики, описанной в примере 12. Раствор катализатора приготавливают с использованием 40 мг твердого катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в примере 4, с использованием 4 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет
15 семь минут и 30 секунд.

Пример 20

Катализатор, содержащий медь, связанную с лигандом, соответствующим структуре XXIV, упомянутой выше, изготавливают с использованием общей методики, описанной в примере 13. Раствор катализатора приготавливают с использованием 45 мг твердого
20 катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в примере 4, с использованием 6,8 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет шесть минут и 30 секунд.

Пример 21

Катализатор, содержащий медь, связанную с лигандом, соответствующим структуре XXV, упомянутой выше, изготавливают с использованием общей методики, описанной
25 в примере 12. Раствор катализатора приготавливают с использованием 25 мг твердого катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в примере 4, с использованием 10 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет девять минут.

30 Пример 22

Катализатор, содержащий медь, связанную с лигандом, соответствующим структуре XXVI, упомянутой выше, изготавливают с использованием общей методики, описанной в примере 13. Раствор катализатора приготавливают с использованием 40 мг твердого катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в примере 4, с
35 использованием 1 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет шесть минут.

Пример 23

Катализатор, содержащий медь, связанную с лигандом, соответствующим структуре XXVIII, упомянутой выше, изготавливают с использованием общей методики, описанной
40 в примере 13. Раствор катализатора приготавливают с использованием 40 мг твердого катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в примере 4, с использованием 3 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет пять минут.

Пример 24

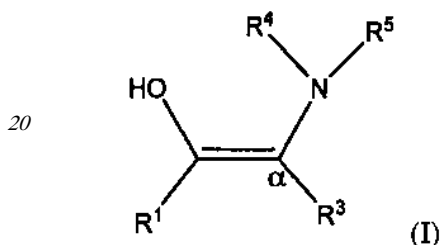
45 Катализатор, содержащий медь, связанную с лигандом, соответствующим структуре X, упомянутой выше, изготавливают с использованием общей методики, описанной в примере 12. Раствор катализатора приготавливают с использованием 25 мг твердого катализатора в 1 мл толуола. Катализатор оценивают так, как описано в примере 4, с

использованием 10 мг раствора катализатора. Время отверждения до отлипа составляет семь минут.

Формула изобретения

5 1. Способ получения полимера на основе полиизоцианата, включающий получение
реакционной смеси, содержащей, по меньшей мере, один полиизоцианат, по меньшей
мере, одно соединение, реакционноспособное по отношению к изоцианату, имеющее, по
10 меньшей мере, две реакционноспособные по отношению к изоцианату группы и
представляющее собой полиол, и, по меньшей мере, один медьсодержащий катализатор,
и затем отверждение реакционной смеси с получением полимера, где медьсодержащий
катализатор содержит, по меньшей мере, один атом меди, ассоциированный с
полиидентатным органическим лигандом, который содержит, по меньшей мере, два
15 комплексообразующих центра, из которых, по меньшей мере, один является
азотсодержащим, где лиганд представляет собой

а) α -аминогидроксил-содержащее соединение или α -иминогидроксил-содержащее
соединение, имеющее структуру I:

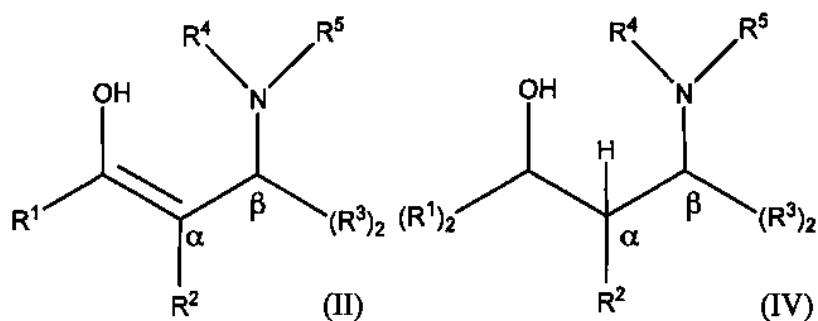


25 где R^5 представляет собой группу, которая связана с упомянутым атомом азота
через атом углерода, кислорода, азота или кремния, и каждый из R^1 и R^3 , независимо,
представляет собой водород или группу, которая связана с упомянутым атомом углерода
при помощи атома углерода, кислорода, азота или кремния, при условии, что группа
30 R^1 и группа R^3 могут вместе образовывать двухвалентную группу, которая связана с
упомянутыми атомами углерода через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния,
и каждый R^4 , независимо, представляет собой водород или группу, которая связана с
упомянутым атомом азота при помощи атома углерода, кислорода азота или кремния,
дополнительно при условии, что в структуре I группа R^4 и группа R^5 могут вместе
35 образовывать двухвалентную группу, которая связана с упомянутым атомом азота
через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния, и дополнительно при условии,
что группа R^3 и группа R^5 могут вместе образовывать двухвалентную группу, которая
связана с упомянутым атомом углерода и с упомянутым атомом азота через атомы
углерода, кислорода, азота и/или кремния;

40 б) β -аминоспирт или енол;
в) β -иминоспирт или енол;
г) β -енаминоспирт;
е) β -амино-кетосоединение, или β -енамино-кетосоединение, или сложноэфирное
соединение;

45 ф) β -дикетиминатное соединение; или
г) β -диаминовое соединение.

2. Способ по п. 1, где лигандное соединение представляет собой β -аминоспирт или
енол, имеющий одну из структур II или IV



15 где R^5 представляет собой группу, которая связана с упомянутым атомом азота через атом углерода, кислорода, азота или кремния, и каждый заместитель из R^1 , R^2 и R^3 независимо представляет собой водород или группу, которая связана с упомянутым атомом углерода через атом углерода, кислорода, азота или кремния, при условии, что

любые два или более заместителей из R^1 , R^2 и R^3 могут вместе образовывать двухвалентную или трехвалентную группу, которая связана с упомянутыми атомами

углерода через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния, R^4 независимо

представляет собой водород или группу, которая связана с упомянутым атомом азота

через атом углерода, кислорода, азота или кремния, дополнительно при условии, что

группа R^4 и группа R^5 могут вместе образовывать двухвалентную группу, которая

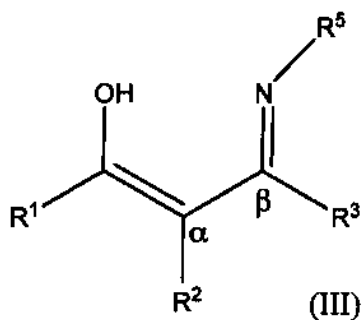
связана с упомянутым атомом азота через атомы углерода, кислорода, азота и/или

кремния, и дополнительно при условии, что группа R^3 и группа R^5 могут вместе

образовывать двухвалентную группу, которая связана с упомянутым атомом углерода

и с упомянутым атомом азота через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния.

3. Способ по п. 1, где лигандное соединение представляет собой β -имино-спирт или енол, имеющий структуру III:



40 где R^5 представляет собой группу, которая связана с упомянутым атомом азота через атом углерода, кислорода, азота или кремния, и каждый заместитель из R^1 , R^2 и R^3 независимо представляет собой водород или группу, которая связана с упомянутым атомом углерода через атом углерода, кислорода, азота или кремния, при условии, что

любые два или более заместителей из R^1 , R^2 и R^3 могут вместе образовывать

двухвалентную или трехвалентную группу, которая связана с упомянутыми атомами

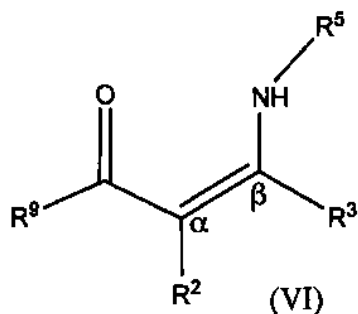
углерода через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния, и дополнительно при

условии, что группа R^3 и группа R^5 могут вместе образовывать двухвалентную группу,

которая связана с упомянутым атомом углерода и с упомянутым атомом азота через

атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния.

4. Способ по п. 1, где лигандное соединение представляет собой β -амино-кетосоединение, или β -енамино-кетосоединение, или сложноэфирное соединение структуры VI



15 где R^5 представляет собой группу, которая связана с упомянутым атомом азота через атом углерода, кислорода, азота или кремния, каждый R^9 независимо представляет собой гидрокарбильную группу, которая может быть незамещенной, инертно

20 замещенной, или замещенной одним или более комплексообразующими центрами, O^-M^+ , где M представляет собой одновалентный катион, или группу $-O-R^{10}$ или $-N(R^{10})_2$,

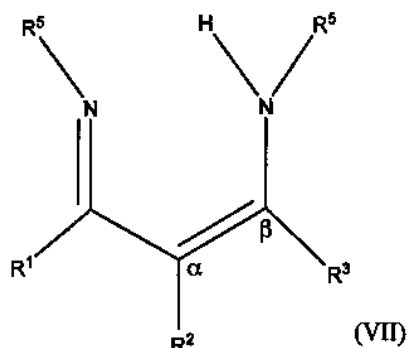
где R^{10} представляет собой водород или гидрокарбильную группу, которая является незамещенной, инертно замещенной или замещенной одним или более

25 комплексообразующими центрами, и каждый заместитель из R^2 и R^3 представляет собой независимо водород или группу, которая связана с упомянутым атомом углерода через атом углерода, кислорода, азота или кремния, при условии, что любые два или более

30 заместителей из R^9 , R^2 и R^3 могут вместе образовывать двухвалентную или трехвалентную группу, которая связана с упомянутыми атомами углерода через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния, и дополнительно при условии, что группа

R^3 и группа R^5 могут вместе образовывать двухвалентную группу, которая связана с упомянутым атомом углерода и с упомянутым атомом азота через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния.

5. Способ по п. 1, где лигандное соединение представляет собой β -дикетиминатное соединение, имеющее структуру VII:

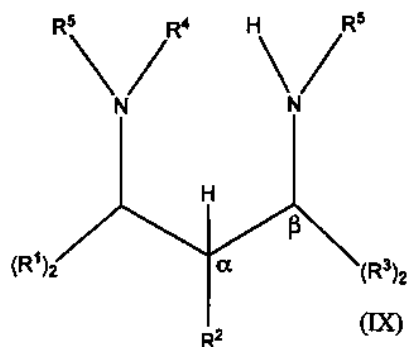


45 где R^5 представляет собой группу, которая связана с упомянутым атомом азота через атом углерода, кислорода, азота или кремния, и каждый заместитель из R^1 , R^2 и R^3 независимо представляет собой водород или группу, которая связана с упомянутым

атомом углерода через атом углерода, кислорода, азота или кремния, при условии, что любые два или более заместителей из R^1 , R^2 и R^3 могут вместе образовывать двухвалентную или трехвалентную группу, которая связана с упомянутыми атомами углерода через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния, и дополнительно при

условии, что группа R^3 и группа R^5 могут вместе образовывать двухвалентную группу, которая связана с упомянутым атомом углерода и с упомянутым атомом азота через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния.

6. Способ по п. 1, где лигандное соединение представляет собой β -диаминовое соединение, имеющее структуру IX

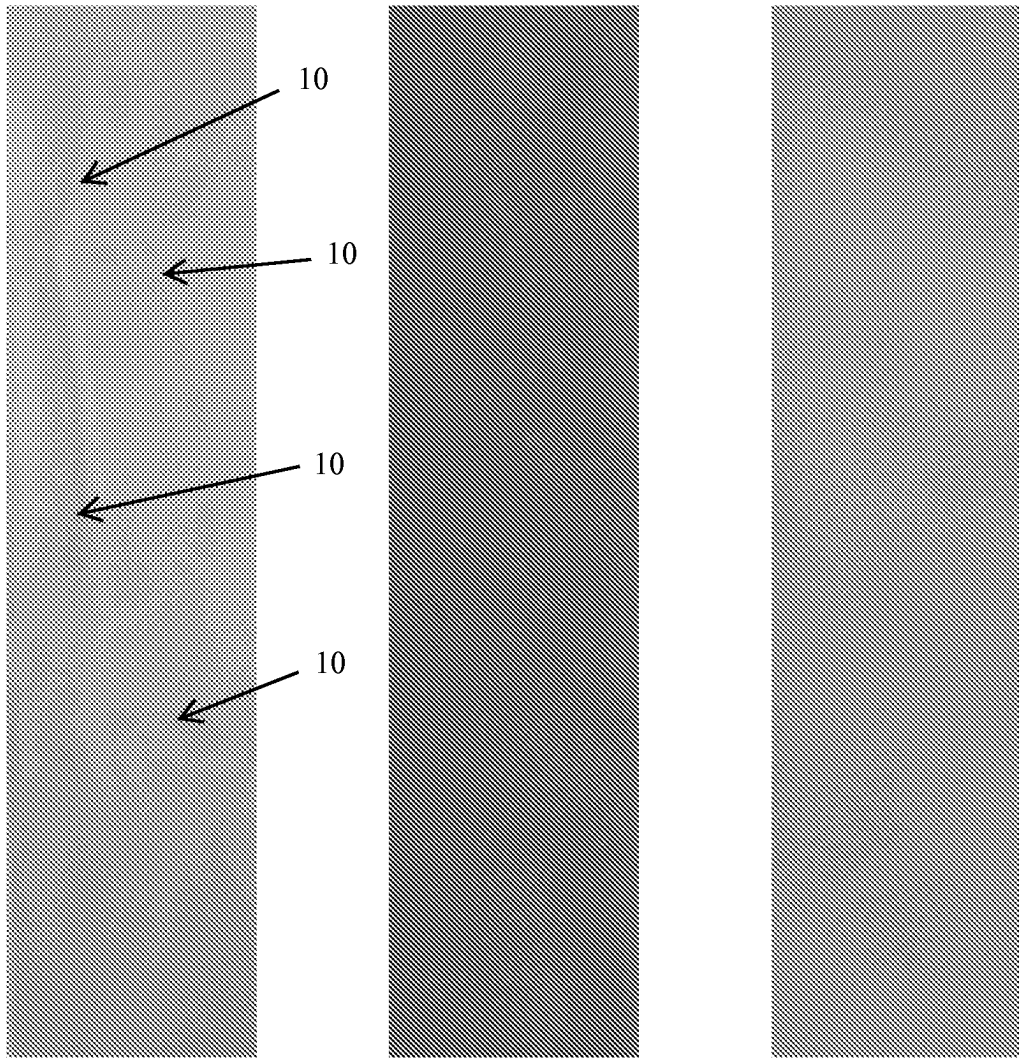


где R^5 представляет собой группу, которая связана с упомянутым атомом азота через атом углерода, кислорода, азота или кремния, и каждый заместитель из R^1 , R^2 и R^3 независимо представляет собой водород или группу, которая связана с упомянутым атомом углерода через атом углерода, кислорода, азота или кремния, при условии, что любые два или более заместителей из R^1 , R^2 и R^3 могут вместе образовывать двухвалентную или трехвалентную группу, которая связана с упомянутыми атомами углерода через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния, R^4 независимо представляет собой водород или группу, которая связана с упомянутым атомом углерода при помощи атома углерода, кислорода, азота или кремния, дополнительно при условии, что группа R^4 и группа R^5 могут вместе образовывать двухвалентную группу, которая связана с упомянутым атомом азота через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния, и дополнительно при условии, что группа R^3 и группа R^5 могут вместе образовывать двухвалентную группу, которая связана с упомянутым атомом углерода и с упомянутым атомом азота через атомы углерода, кислорода, азота и/или кремния.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, где полимер на основе полиизоцианата представляет собой полиуретан, полимочевину или полиуретан-мочевину.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, где реакционная смесь дополнительно содержит пенообразующее вещество и поверхностно-активное вещество, и полимер на основе полиизоцианата представляет собой пеноматериал.

9. Способ по любому из пп. 1-8, где реакционноспособное по отношению к изоцианату соединение представляет собой полиол, имеющий молекулярную массу от 800 до 12000 и, в среднем, от 1,8 до 2,5 гидроксильных групп на молекулу, и полимер на основе полиизоцианата представляет собой литевой эластомер.



Сравнительный
образец В

Образец
примера 2
ФИГ.1

Образец
примера 3