

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 18/06 (2006.01)



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02810263.0

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1260262C

[22] 申请日 2002.4.18 [21] 申请号 02810263.0

[30] 优先权

[32] 2001.5.21 [33] EP [31] 01112363.5

[86] 国际申请 PCT/EP2002/004315 2002.4.18

[87] 国际公布 WO2002/094902 英 2002.11.28

[85] 进入国家阶段日期 2003.11.20

[71] 专利权人 亨茨曼国际有限公司

地址 美国犹他州

[72] 发明人 G·J·布利斯

D·A·E·格伊肯斯

H·G·G·韦贝克

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

极软聚氨酯弹性体

[57] 摘要

通过多异氰酸酯、多元醇和单醇反应制备弹性聚氨酯材料的方法。

1. 一种制备弹性聚氨酯材料的方法, 所述材料具有肖氏 A 硬度为至多 5 (DIN 53505)、密度为 500 kg/m^3 或更大, 40%压缩载荷挠度 (CLD) 为 10-600 kPa 和回弹性为 0-25% (ISO 8307), 其通过使下列组分反应:

1) 多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯, 其平均异氰酸根官能度为 2.4 或更大,

2) 聚合多元醇, 其重均分子量为至少 500 和平均标称羟基官能度为 2-4,

3) 聚合物, 其标称羟基官能度为 1 和平均当量为至少 500, 以及

4) 任选地使用本身已知的添加剂和助剂, 其量小于 5 重量%, 基于多异氰酸酯、聚合多元醇 2) 和聚合物 3) 计, 其中该反应在指数 90-110 下进行和聚合物 3) 的当量数为 25-80%的可得 NCO 当量。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中平均异氰酸根官能度为 2.5-3.2, 聚合多元醇 2) 具有平均当量为 700-2000 和平均标称羟基官能度为 2, 聚合物 3) 具有平均当量为 500-3000, 添加剂和助剂的量低于 5 wt%, 按多异氰酸酯、聚合多元醇 2) 和聚合物 3) 的重量计, 其中指数为 90-110, 聚合物 3) 的当量为可得 NCO 当量的 35-70%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中不使用除聚合物 3) 外的增塑剂。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中催化剂的量为 0.01-1% wt%, 按多异氰酸酯、聚合多元醇 2) 和聚合物 3) 的重量计。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中聚合多元醇 2) 为聚醚二醇, 聚合物 3) 为聚氧亚烷基单醇。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中指数为 98-102。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中使用低于 2 重量%的添加剂和助剂, 按多异氰酸酯、聚合多元醇 2) 和聚合物 3) 的重量计。

8. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中该材料是非吹塑的, CLD 为 10-300 kPa, 回弹性为 0-15%。

9. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中硬嵌段比为 0.05-0.20, 肖氏 A 硬度为至多 3 (DIN 53505)。

极软聚氨酯弹性体

5 本发明涉及弹性聚氨酯材料和制备这些材料的方法。本发明更具体涉及极软的弹性聚氨酯材料和用单醇 (monoal) 制备这些材料的方法。

JP-07-324161 公开了聚氧亚烷基单醇在制备非发泡树脂中作为增塑剂的用途, 该非发泡树脂在一定的温度范围内具有改进的隔振动性。

10 US 3875086 公开了通过使多异氰酸酯、多元醇和单羟基聚醚链终止剂反应使弹性体软化, 从而制备固体弹性体的方法。制备的弹性体含有大量填料。

WO 01/57104 公开了用低分子量多元醇和单醇制备粘弹性聚氨酯泡沫的方法。

15 US 4863994 公开了用低含量的聚氧亚烷基单醇制备弹性体的方法。该单醇用于制备所用的多元醇的单相低粘度共混物。

本发明涉及通过使如下物质反应制备弹性聚氨酯材料的方法:

1) 具有平均异氰酸根官能度为 2.4 或更大, 优选 2.5-3.2 的多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯, 2) 具有平均当量至少 500、优选 700-2000 和平均标称羟基官能度为 2-4、优选 2 的聚合多元醇, 3) 具有标称羟基官能度为 1 和平均当量至少为 500、优选 500-3000 的聚合物, 和 4) 任选使用本身已知的添加剂和助剂, 其中该反应在指数为 90-110、优选 98-102 下进行, 聚合物 3) 的当量值为 25-80%, 优选 35-70% 的可得 NCO 当量。

25 本发明进一步涉及按照上述方法制备的弹性聚氨酯材料。

本发明更进一步涉及具有密度为 500 kg/m^3 、40% 压缩载荷挠度为 600 kPa 或更小和回弹性为 25% 或更低的弹性聚氨酯材料, 该材料优选除了聚合物 3) 外无增塑剂。该材料为非常柔软的材料, 它可用于运输/车辆内部, 如用于制动器和仪表板中; 用于自行车和摩托车的车座中和用于计算机的鼠标垫和 handrests 中。这些材料还显示粘

30 结性能。

在本发明上下文中, 下面的术语具有如下含义:

1) 异氰酸根指数或 NCO 指数或指数:

配方中存在的 NCO 基团与异氰酸根-活性氢原子的比例, 以百分比给出:

$$\frac{[\text{NCO}] \times 100}{[\text{活性氢}]} \quad (\%)$$

换言之, NCO-指数表示实际用于配方中的异氰酸根相对于与配方中所用的异氰酸根-活泼氢的量反应而理论所需的异氰酸酯的量的比例。

10 应观察到, 基于制备弹性体的实际聚合方法, 认为本文使用的异氰酸根指数涉及异氰酸酯组分和异氰酸酯-活性组分。

2) 本文用于计算异氰酸根指数的术语"异氰酸根-活性氢原子"涉及存在于活性组合物中的羟基和胺基中的活泼氢原子的总数; 这意味着为计算实际聚合方法中的异氰酸根指数, 认为一个羟基包括一个活泼氢, 认为一个伯胺基包括一个活泼氢, 认为一个水分子包括两个活泼氢。

3) 反应体系: 多种组分的组合, 其中多异氰酸酯保持在与异氰酸酯-活性组分相分开的的一个或多个容器中。

4) 本文使用的术语"聚氨酯材料"是指通过使多异氰酸酯与含异氰酸根-活性氢的化合物反应(任选地使用发泡剂)获得的微孔或非微孔产品, 并可包括用水作为活性发泡剂获得的微孔产品(涉及水与异氰酸根基团反应, 产生脲键和二氧化碳, 并生成聚脲氨基甲酸酯泡沫)。

5) 本文使用的术语"平均标称羟基官能度"指多元醇或多元醇组合物的数均官能度(每分子的羟基数), 假定这是其制备中使用的引发剂的数均官能度(每分子的活泼氢数), 尽管在实际中因一些末端不饱和度其通常稍微低一些。

6) "平均"一词是指数均, 除非另有说明。

7) 术语"硬嵌段比"是指多异氰酸酯+具有分子量 500 或更低的异氰酸酯-活性材料(其中不考虑多异氰酸酯中引入的分子量大于 500 的多元醇)的量(pbw)除以使用的所有多异氰酸酯加上所有异

氰酸根活性物质的量 (pbw)。

本发明中使用的多异氰酸酯通常在本领域中称为二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI)，包括具有 3 个或多个异氰酸根官能团的二苯基甲烷二异氰酸酯同系物 (多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯)；这些多异

5 氰酸酯本领域称为聚合或粗 MDI。

它们通过光气化多胺混合物制备。这些多胺通过苯胺和甲醛缩合获得。

多胺混合物和多异酸酯混合物的制备是公知的。苯胺与甲醛在强酸如盐酸存在下的缩合得到含二氨基二苯基甲烷以及较高官能度的多亚甲基多亚苯基多胺的反应产品，该精确的组成特别按已知的方式取决于苯胺/甲醛比例。多异氰酸酯通过光气化多胺混合物制备，不同比例的二胺、三胺和高级多胺得到相应比例的二异氰酸酯、三

10 异氰酸酯和高级多异氰酸酯。在该粗或聚合 MDI 组合物中的二异氰酸酯、三异氰酸酯和高级多异氰酸酯的相对比例确定组合物的平均官能度，即每分子中异氰酸根基团的平均数。通过改变起始原料的比例，可改变多异氰酸酯组合物的平均官能度。可通过除去 MDI 进一步提高异氰酸酯的官能度。异氰酸酯的平均官能度为 2.5-3.2。这些聚合或粗 MDI 的 NCO 值为至少 29 wt%。聚合或粗 MDI 含二苯基甲烷二异氰酸酯，其余为官能度大于 2 的多亚甲基多亚苯基多异氰酸

15 酯和通过光气化方应制备这些多异氰酸酯中形成的副产品。

本发明中使用的聚合多元醇 2) 可以是在制备聚氨酯中使用的具有平均羟基当量至少 500，优选 700-2000 和平均标称羟基官能度 2-4、优选 2 的任何多元醇或其混合物，这些多元醇可为聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚酯酰胺多元醇、聚硫醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、

20 聚缩醛多元醇、聚烯烃多元醇等。

可使用的聚醚多元醇包括通过多官能引发剂存在下聚合环氧化物，例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或四氢呋喃获得的产品。合适的引发剂化合物包含多个活泼氢原子并包括水、丁二醇、乙二醇、丙二醇、二甘醇、三甘醇、二丙二醇、乙醇胺、二乙醇胺、三

25 乙醇胺、甲苯二胺、二乙基甲苯二胺、苯二胺、甲苯二胺、苯二胺、二苯基甲烷二胺、乙二胺、环己烷二胺、环己烷二甲醇、间苯二酚、双酚 A、甘油、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇和季戊四醇。可使用引

30

发剂和/或环氧化物的混合物。

特别适用的聚醚多元醇包括聚环氧丙烷二醇和三元醇，以及完全按照现有技术中的描述通过将环氧乙烷和环氧丙烷同时或顺序加成至二或三官能引发剂中获得的聚（聚氧亚乙基-氧亚丙基）二醇和三元醇。

- 5 优选具有氧亚乙基含量为 5-90 wt%（基于多元醇重量计）的共聚物，这些多元醇可为嵌段共聚物、无规/嵌段共聚物或无规共聚物。所述二醇与三元醇的混合物特别适用。其它特别适用的聚醚多元醇包括通过使四氢呋喃聚合而获得的聚 1,4 丁二醇。

- 可适用的聚酯多元醇包括多元醇如乙二醇、丙二醇、二甘醇、1,4-
10 丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、环己烷二甲醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇或聚醚多元醇或这些多元醇的混合物与多羧酸，特别是二羧酸或其形成酯的衍生物，例如丁二酸、戊二酸和己二酸或其二甲酯、癸二酸或邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐或对苯二甲酸二甲酯或其混合物的羟基封端反应产物。通过内酯如己内酯与多元醇的聚合
15 或羧基酸如羧基己酸的聚合获得的聚酯也可使用。

聚酯酰胺多元醇可通过在聚酯化混合物中引入氨基醇获得。

可使用的聚硫醚多元醇包括通过使硫二甘醇单独缩合或与其它二醇、烯化氧、二羧酸、甲醛、氨基-醇或氨基羧酸缩合获得的产品。

- 可使用的聚碳酸酯多元醇包括通过使二元醇如 1,3 丙二醇、1,4-
20 丁二醇、1,6-己二醇、二甘醇或四甘醇与二芳基碳酸酯如碳酸二苯基酯或与光气反应获得的产品。

可使用的聚缩醛多元醇包括通过二醇如二甘醇、三甘醇或己二醇与甲醛反应制备的那些。合适的聚缩醛还可通过聚合环缩醛制备。

- 合适的聚烯烃多元醇包括羟基封端的丁二烯均聚-和共聚物，合
25 适的聚硅氧烷多元醇包括聚二甲基硅氧烷二元醇和三元醇。也可使用多元醇的混合物。

最优选的多元醇为具有标称羟基官能度为 2 的聚醚多元醇，特别是具有氧化亚乙基含量 5-90 wt%（基于二醇重量计）和平均当量为 700-2000 的聚氧亚乙基聚氧亚丙基二醇。

- 30 聚合物 3（以下称为单醇）可选自具有当量为至少 500 的单醇。

优选的单醇为具有当量为 500-3000 的聚氧亚烷基单醇，特别是例如聚氧亚丙基单醇、聚氧亚乙基单醇和聚氧亚乙基聚氧亚丙基单

醇。这些单醇通过烷氧基化单羟基醇制备。单羟基醇可选自支化和未支化的脂族、环脂族和芳族醇，优选具有 1-20 个碳原子，更优选具有 1-8 个碳原子。脂族醇的例子是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇，和戊醇、己醇、辛醇（例如 2-乙基己醇）、壬醇、癸醇、月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇和硬脂醇的各种异构体，以及自然产生或通过氢化天然产生的脂肪酸获得的脂肪醇和石蜡醇。环己醇和其同系物为环脂族醇的例子。还可使用芳族羟基化合物如苯酚、甲酚、百里酚、香芹酚、苜醇和苯乙醇。最优选为具有 1-4 个碳原子的上述脂族醇。若聚合多元醇 2) 为聚醚多元醇，则这种聚合多元醇 2) 和聚合物 3) 可通过氧烷基化一种或多种多羟基醇和一种或多种单羟基醇的混合物而一起制备。最合适的聚合多元醇 2) 和聚合物 3) 分别制备，并在使用时混合。

此外可使用本身已知的且在制备聚氨酯中常用的添加剂和助剂。这些添加剂和助剂的例子是发泡剂、扩链剂、交联剂、增强形成氨基甲酸酯和/或脲基形成的催化剂、脱模剂、增塑剂、颜料、填料、类（中空）微球、碳酸钙、硫酸钡、炭黑、火成二氧化硅和纳米粘土；着色剂、阻燃剂、烟雾抑制剂、抗微生物剂、抗微生物剂、抗氧剂和超吸收聚合物。添加剂和助剂定义为用于方法中的除多异氰酸酯、聚合多元醇和单醇外的任何组分。

使用的所有添加剂和助剂总量通常低于 20 wt%，优选低于 10 wt%，更优选低于 5 wt%，最优选低于 2 wt%，按多异氰酸酯、聚合多元醇 2) 和聚合物 3) 的重量计。

若使用发泡剂，则可选自本领域已知的那些。优选使用水。为获得密度为 500 kg/m^3 或更大的弹性材料，水的量将低于 1 wt%，按多异氰酸酯、聚合多元醇 2) 和聚合物 3)（以下称为“3 种基本组分”）的总重量计。优选不使用发泡剂。

扩链剂为具有 2 个活泼氢原子并具有分子量低于 1000 的异氰酸根-活性化合物，如乙二醇、丁二醇和分子量低于 1000 的聚乙二醇。若使用，扩链剂的量将不超过 5 wt%，按 3 种基本组分的重量计。优选不使用扩链剂。

交联剂为具有 3 个或多个活泼氢原子和当量低于 500 的异氰酸酯-活性化合物，如甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、蔗糖和山梨醇。

若使用，交联剂的量不高于5重量%，以3种基本组分的重量计。优选不使用交联剂。

上述催化剂的例子是本领域已知的叔胺和有机金属化合物，如ICI Polyurethanes Book, 2nd edition, 1990, by G. Woods, pages 41-45 中描述的那些。若使用，其量不超过2 wt%，按三种基本组分的重量计。该量优选为0.01-1 wt%，按三种基本组分的重量计。

增塑剂可选自本领域已知的那些，如多元（优选二元）羧酸与单羟基醇的酯。这些多羧酸的例子是丁二酸、间苯二甲酸、1,2,4-苯三酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、内亚甲基-四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、马来酸酐、富马酸以及二聚和三聚脂肪酸（如油酸），它们可与单脂肪酸混合。合适的单羟基醇是具有1-20个碳原子的支化和未支化脂族醇，如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、和戊醇、己醇、辛醇（例如2-乙基己醇）、壬醇、癸醇、月桂醇、肉豆蔻醇、鲸蜡醇和硬脂醇的各种异构体，以及自然产生的或通过氢化天然产生的脂肪酸获得的脂肪醇和石蜡醇。环己醇和其同系物为环脂族醇的例子。还可使用芳族羟基化合物如苯酚、甲酚、百里酚、香芹酚、苧醇和苯乙醇。广泛使用的增塑剂的例子是邻苯二甲酸二辛酯。

上述支化和未支化脂族、环脂族和芳族醇的磷酸酯也适合作为增塑剂。若合适，还可使用卤代醇的磷酸酯，如磷酸三氯乙酯。这些卤代醇的磷酸酯是特别有利的，因为它们赋予阻燃功能。当然，上述醇与羧酸的混合酯也可使用。

还可使用所谓的聚合增塑剂。己二酸、癸二酸或邻苯二甲酸的聚酯是这些市购的聚合增塑剂的例子。苯酚烷基磺酸酯，例如苯基石蜡磺酸酯也可用作增塑剂。

若使用，含量低于5 wt%，优选低于2 wt%，按三种基本组分的重量计。本发明的一个令人吃惊的发现是在不使用除聚合物3)外的增塑剂下可制备优质、非常柔软的弹性材料。这样做的优点是不会出现此类其它增塑剂渗出；据说这种渗出会造成某些健康问题。当在汽车内部使用该弹性材料时，避免此渗出可进一步降低车窗起雾。避免渗出进一步在一定时间内提供更一致质量（柔软）的材料。因此，最优选使用聚合物3)的增塑剂。

这些材料可通过将各组分混合并使其反应制备。

有利的是将所有多元醇 2)、聚合物 3) 和添加剂和助剂 (若使用) 预混合, 并将该混合物与多异氰酸酯混合并使其反应。

5 这些材料可按照预聚物方法或一步法制备。优选一步法。这些材料可在敞开容器中、在传输带上和在敞开或密闭模具中制备。当在模具中制备时, 这些材料按照反应注塑法和浇铸模塑法制备。

10 获得的材料具有 1) 密度为 500 kg/m^3 或更大 (DIN 53420); 优选它们是非吹塑的, 2) 40%压缩载荷挠度 (DIN 53577) 为 600 kPa 或更低, 优选 10-300 kPa, 3) 回弹性 (ISO 8307) 为 25%或更低, 优选 0-15%, 4) 优选具有硬嵌段比低于 0.30, 更优选 0.05 至 0.20, 这些材料优选无除聚合物 3) 外的增塑剂, 最优选这些材料仅含 0.01-1 wt%的催化剂, 按材料的重量计。

15 本发明的弹性材料是柔软的、具有一定程度的粘性的凝胶状材料。其 Shore A 硬度优选为至多 5, 按照 DIN 53505 测量, 优选至多 3, 最优选至多 1。由于这些材料优选在尽可能接近指数 100 下制备并且由于这些材料优选在使用尽可能少的助剂和添加剂下制备, 因此这些材料具有降低量可渗出产品和降低的剩余活性基团数。

在较高指数例如 120 下, 这些材料变得更硬, 而在较低指数例如 85 下, 获得液体糊料。

20 本发明通过下面的实施例说明:

使用的成分:

1) 多元醇 1: 具有分子量为 2000、氧亚乙基为约 73 wt% (全无规) 和伯羟基含量为约 51%的聚氧亚乙基聚氧亚丙基二醇

25 2) 多元醇 2: 具有分子量为 2300 和氧亚乙基含量为 15 wt% (都封端) 的聚氧亚乙基聚氧亚丙基二醇。

3) 单醇 1: 具有分子量为 1000 的单乙氧基化聚丙二醇。

4) 单醇 2: 具有分子量为约 985 和氧亚乙基含量为约 64 wt% (全无规) 的单甲氧基化聚氧亚乙基聚氧亚丙基二醇。

30 5) 单醇 3: 具有分子量为约 1475 和氧亚乙基含量为约 66 wt% (全无规) 的单甲氧基化聚氧亚乙基聚氧亚丙基二醇。

6) 多异氰酸酯 1: 具有 NCO 值为 30.7 wt%和异氰酸根官能度为 2.7 的聚 MDI。

7) 多异氰酸酯 2: 具有 NCO 值为 30.35 wt%和异氰酸根官能度为 2.9 的聚合 MDI。

8) 二氨基双环辛烯作为催化剂, 其用量为 0.25 wt%, 按使用的二醇量计。

5 将多元醇和单醇预混合, 然后与多异氰酸酯混合, 并使其在敞开的反应杯中反应。已测量/测定如下物理性能:

- 单醇含量%: 单醇当量, 以可供 NCO 当量的百分比计算,

- 指数 x: 计算值

- 硬嵌段比: 计算值

10 - 粘性: 基于手感

0: 毫无粘性;

10: 特别发粘

- 40%压缩载荷挠度 (CLD), kPa: DIN 53577

- 回弹性%: ISO 8307

15 结果在下表中给出 (pbw=重量份):

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
多元醇1, pbw	-	-	-	-	33.0	29.7	-	-	-	-	-	39.9
多元醇2, pbw	36.5	43.3	39.6	35.6	-	-	36.1	32.7	41.3	36.1	32.7	-
单醇1, pbw	51.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
单醇2, pbw	-	45.1	48.7	52.4	-	-	-	-	-	-	-	-
单醇3, pbw	-	-	-	-	57.1	60.5	54.5	58.0	49.1	54.5	58.0	50.0
多异氰酸酯1, pbw	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.1
多异氰酸酯2, pbw	11.6	11.6	11.6	11.7	9.9	9.8	9.5	9.4	9.6	9.5	9.4	-
单醇含量, %	62	54	58	62	54	58	54	58	48	54	58	46
指数	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
硬嵌段比	11.6	11.6	11.6	11.7	9.9	9.8	9.5	9.4	9.6	9.5	9.4	10.1
粘度	2	5	6	10	9	10	6	6	2	6	6	10
CLD	56	80	43	17	38	17	31	15	93	31	15	26
回弹性	ND	ND	ND	ND	7	4	7	3	7	7	3	5

ND=未测定