



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102105505 B

(45) 授权公告日 2013.12.04

(21) 申请号 200980129179.8

C08G 18/76(2006.01)

(22) 申请日 2009.07.14

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

08161203.8 2008.07.25 EP

CN 101125909 A, 2008.02.20, 说明书第4页第1段-第7页第6段.

CN 101137689 A, 2008.03.05, 说明书第3页第3段-第12页第3段.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.01.25

US 2005/0272828 A1, 2005.12.08, 说明书第12-100段.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/058941 2009.07.14

DE 3805106 C2, 1989.08.31, 说明书第2页第5行-第3页第50行.

(87) PCT申请的公布数据

W02010/010002 DE 2010.01.28

W0 2007/068628 A1, 2007.06.21, 说明书第4页第2段-第16页第2段.

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

审查员 赵金玲

(72) 发明人 F·普里索克 J·杜文豪斯特

M·哈姆斯 S·拉塞

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C08G 18/12(2006.01)

C08G 18/48(2006.01)

权利要求书2页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

在高温下具有较小蠕变趋势的多孔弹性体

(57) 摘要

本发明涉及根据 DIN EN ISO 845 的密度为 200 至 800kg/m³ 的多孔多异氰酸酯加聚产物, 以及由至少一种二异氰酸酯 (a) 和至少一种聚醚醇 (b) 构成的预聚物, 其中所述至少一种聚醚醇 (b) 包含以下组分: (b1) 数均摩尔质量为 300 至 1000g/mol 的脂族聚醚醇、(b2) 数均摩尔质量为 2000 至 10000g/mol 的脂族聚醚醇和 (b3) 数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 的脂族聚醚醇, 还涉及其制备方法, 涉及由此制备的多孔多异氰酸酯加聚产物, 并涉及其在机动车制造中作为阻尼元件的用途。

1. 一种根据 DIN EN ISO845 的密度为 200 至 800kg/m³ 的多孔多异氰酸酯加聚产物, 其包含 (a) 异氰酸酯与以下物质的反应产物:

- (b1) 数均摩尔质量为 300 至 1000g/mol 的脂族聚醚醇,
- (b2) 数均摩尔质量为 2000 至 10000g/mol 的脂族聚醚醇,
- (b3) 数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 的脂族聚醚醇, 和
- (b4) 数均摩尔质量为 1000 至 2000g/mol 的脂族聚醚醇,

其中所述 (a) 异氰酸酯选自二苯基甲烷 2, 2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷 4, 4'-二异氰酸酯、萘 1, 5-二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、及其混合物, 所述脂族聚醚醇 (b1)、(b2)、(b3) 和 (b4) 为聚四氢呋喃, 且其中存在至少 12 重量 % 的组分 (b1)、至少 35 重量 % 的组分 (b2)、至少 4 重量 % 的组分 (b3) 和 15 至 35 重量 % 的组分 (b4), 各自基于使用的聚醚醇的总重量计。

2. 权利要求 1 的多孔多异氰酸酯加聚产物, 使用 2kg/cm² 的试验载荷在 150℃ 下保持 24 小时, 其蠕变小于 10%。

3. 权利要求 1 的多孔多异氰酸酯加聚产物, 其根据 DIN EN ISO1798 的拉伸强度 >2N/mm², 其根据 DIN EN ISO1798 的裂断拉伸应变 ≥ 200%, 且其根据 DIN ISO34-1B(b) 的抗撕裂传播性 ≥ 6N/mm。

4. 一种基于至少一种二异氰酸酯 (a) 和至少一种聚醚醇 (b) 的反应的预聚物, 其中所述至少一种聚醚醇 (b) 包含以下组分:

- (b1) 数均摩尔质量为 300 至 1000g/mol 的脂族聚醚醇,
- (b2) 数均摩尔质量为 2000 至 10000g/mol 的聚四氢呋喃,
- (b3) 数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 的脂族聚醚醇, 和
- (b4) 数均摩尔质量为 1000 至 2000g/mol 的脂族聚醚醇,

其中所述二异氰酸酯 (a) 选自二苯基甲烷 2, 2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷 4, 4'-二异氰酸酯、萘 1, 5-二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、及其混合物, 所述组分 (b1)、(b2)、(b3) 和 (b4) 为聚四氢呋喃, 且其中存在至少 12 重量 % 的组分 (b1)、至少 35 重量 % 的组分 (b2)、至少 4 重量 % 的组分 (b3) 和 15 至 35 重量 % 的组分 (b4), 各自基于使用的聚醚醇的总重量计。

5. 权利要求 4 的预聚物, 其 NCO 含量小于 10%。

6. 权利要求 4 的预聚物, 其中所述二异氰酸酯 (a) 为萘 1, 5-二异氰酸酯。

7. 一种制备多孔多异氰酸酯加聚产物的方法, 其包括以下步骤:

(A) 使至少一种二异氰酸酯 (a) 与至少一种聚醚醇 (b) 反应得到一种预聚物, 和

(B) 在模具中使步骤 (A) 中得到的预聚物与至少一种包含水的交联组分反应, 得到多孔多异氰酸酯加聚产物,

其中步骤 (A) 中使用的聚醚醇 (b) 包含以下组分:

- (b1) 数均摩尔质量为 300 至 1000g/mol 的脂族聚醚醇,
- (b2) 数均摩尔质量为 2000 至 10000g/mol 的聚四氢呋喃,
- (b3) 数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 的脂族聚醚醇, 和
- (b4) 数均摩尔质量为 1000 至 2000g/mol 的脂族聚醚醇,

其中所述二异氰酸酯 (a) 选自二苯基甲烷 2, 2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷 4, 4'-二异

氰酸酯、萘 1,5-二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、及其混合物,所述组分 (b1)、(b2)、(b3) 和 (b4) 为聚四氢呋喃,且其中存在至少 12 重量 % 的组分 (b1)、至少 35 重量 % 的组分 (b2)、至少 4 重量 % 的组分 (b3) 和 15 至 35 重量 % 的组分 (b4),各自基于使用的聚醚醇的总重量计。

8. 权利要求 7 的方法,其中使用权利要求 4 至 6 中任一项的预聚物。
9. 通过权利要求 7 或 8 的方法制备的多孔多异氰酸酯加聚产物。
10. 权利要求 1 或 9 的多孔多异氰酸酯加聚产物作为机动车结构中阻尼元件的用途。

在高温下具有较小蠕变趋势的多孔弹性体

[0001] 本发明涉及根据 DIN EN ISO 845 的密度为 200 至 800kg/m³ 的多孔多异氰酸酯加聚产物。本发明还涉及基于至少一种二异氰酸酯 (a) 和至少一种聚醚醇 (b) 的反应的预聚物,其中所述聚醚醇 (b) 包含以下组分:

[0002] (b1) 数均摩尔质量为 300 至 1000g/mol 的脂族聚醚醇,

[0003] (b2) 数均摩尔质量为 2000 至 10000g/mol 的脂族聚醚醇,和

[0004] (b3) 数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 的脂族聚醚醇。

[0005] 本发明还涉及由所述预聚物制备多孔多异氰酸酯加聚产物的方法,以及这种多孔多异氰酸酯加聚产物及其在汽车部件中的用途。

[0006] 多孔(例如微孔)多异氰酸酯加聚产物是已知的,它们一般为聚氨酯和/或聚异氰脲酸酯,如果合适,其可包含脲结构,且可通过异氰酸酯与对异氰酸酯有反应活性的化合物反应获得。它们的制备方法也是已知的。这些产物的一个具体实施方案为多孔(特别是微孔)聚氨酯弹性体,其与常规聚氨酯泡沫的区别在于其高得多的密度(一般 200 至 800kg/m³)及其特殊的物理性质,以及由此可实现的应用。例如,所述聚氨酯弹性体用作振动阻尼元件和振动吸收元件,特别是在汽车结构中。由聚氨酯弹性体制备的弹簧元件用于汽车中的例如弹簧滑柱(包括振动吸收器、螺旋弹簧和弹性体弹簧)的总体设计内,其中插有振动吸收器的活塞杆。

[0007] 使用具有较低 NCO 含量的预聚物(“全预聚物”)制备的产物的特征在于对温度变化具有相对抗性的脲硬质相。特别是在较高动力载荷——即较大力和/或较高频率——下,弹簧内产生 80℃ 以上的高温。与具有基于高 NCO 含量(例如 14 至 20%)预聚物(“半预聚物”)的氨基甲酸酯硬质相的产物相比,具有脲硬质相的弹簧此处有更好的动态性能。多孔弹性体中的脲硬质相一般通过使水与异氰酸酯反应形成。形成的氨基甲酸分解得到二氧化碳和胺,其与异氰酸酯反应形成脲。

[0008] 含聚醚醇的软质相使具有脲硬质相的多孔 PU 弹性体的动态性能 达到最高水平。这种类型的产物是已知的。

[0009] WO 2001018086 A1 描述了通过使平均摩尔质量为 220 至 270g/mol 的聚丁二醇与己二酸缩聚得到的聚酯聚醚醇用于制备具有良好动态性能和较高的低温挠性的多孔聚氨酯弹性体的用途。但酯键使得形成的泡沫易于水解。

[0010] DE-A 3613964 描述了分别基于纯聚酯软质相和聚酯-聚醚醇软质相的产物的制备。DE-A 3613964 的比较例中基于聚四氢呋喃(M = 2000g/mol)作软质相的试验样品仅具有较低的挠曲强度。

[0011] 现有技术中已知的聚氨酯弹性体的缺点在于它们在 120℃ 以上仅具有有限的可用性。如果所述聚氨酯弹性体不仅经受升高的温度,而且还与水分接触和/或经受作用在弹性体上的高压,那么这些多孔聚氨酯弹性体不能保持需要的形状。

[0012] 本发明的一个目的是提供这样一种多孔多异氰酸酯加聚产物,优选多孔聚氨酯弹性体,其即使在高温下,优选还在水分和/或高压的存在下也尺寸稳定,从而可用于发动机、传输系统或排气系统邻接的部位。此外,还意在使所述多异氰酸酯加聚产物同时具有至

少与现有技术的弹性体相同的下述有利性质,即持久的弹性、抗磨性、拉伸强度、抗撕裂传播性和压缩变定值。所述多异氰酸酯加聚产物意在是廉价的且具有极好的抗微生物性以及耐水解性。所述多孔多异氰酸酯加聚产物还意在具有低吸水性 and 良好低温挠性。另一个目的是提供一种可用于制备需要的多异氰酸酯加聚产物的预聚物。

[0013] 本发明通过根据 DIN EN ISO 845 的密度为 200 至 800kg/m³ 的多孔多异氰酸酯加聚产物——优选阻尼元件,特别优选发动机架、传输架和 / 或排气架,特别是发动机架和传输架——实现所述目标,其中所述多孔多异氰酸酯加聚产物包含 (a) 异氰酸酯与 (b) 数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 的聚醚醇的反应产物。此处优选存在于所述多孔多异氰酸酯加聚产物中的数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 的聚醚醇的重量比例基于所述多孔多异氰酸酯加聚产物的总重量计至少为 4 重量%,其中聚醚醇的重量基于数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 且用于制备所述多孔多异氰酸酯加聚产物的聚醚醇的重量。

[0014] 特别优选包含 (a) 异氰酸酯与以下物质的反应产物的多孔多异氰酸酯加聚产物:

[0015] (b1) 优选数均摩尔质量为 300 至 1000g/mol 的脂族聚醚醇,

[0016] (b2) 优选数均摩尔质量为 2000 至 10000g/mol 的脂族聚醚醇,和

[0017] (b3) 优选数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 的脂族聚醚醇。

[0018] 本发明多孔弹性体的一个特点是,通过具有特定的、特别是较宽分子量分布的高分子量聚醚、优选聚醚醇 (b),其在最高达 150℃ 的高温下具有低蠕变趋势、改进的低温挠性、出色的耐水解性以及良好的机械性质和动态性能。

[0019] 优选地, (b) 数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 的聚醚醇为聚四氢呋喃。

[0020] 特别优选地,所述脂族聚醚醇 (b1)、(b2) 和 / 或 (b3) 为聚四氢呋喃。

[0021] 优选地,所述异氰酸酯 (a) 选自二苯基甲烷 2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (MDI)、萘 1,5-二异氰酸酯 (NDI)、联甲苯胺二异氰酸酯 (TODI)、及其混合物。

[0022] 本发明的多孔多异氰酸酯加聚产物——优选多孔聚氨酯——优选如下的那些:玻璃化转变温度低于 -50℃,根据 DIN EN ISO 1798 的拉伸强度 > 2N/mm、优选 > 4N/mm²,根据 DIN EN ISO 1798 的裂断拉伸应变 ≥ 200%、优选 ≥ 230%,且根据 DIN ISO 34-1B(b) 的抗撕裂传播性 ≥ 6N/mm、优选 ≥ 10N/mm,特别优选通过基于 DIN 53572 的方法测定的压缩变定 (80℃) 小于 25%。

[0023] 优选地,当使用 2kg/cm² 的试验载荷在 150℃ 下保持 24 小时时,本发明的多孔多异氰酸酯加聚产物的蠕变小于 10%,特别优选小于 7%,极特别优选小于 5%。

[0024] 特别优选地,所述多孔多异氰酸酯加聚产物——优选多孔聚氨酯——的吸水性基于所述多异氰酸酯加聚产物——优选聚氨酯——的重量计小于 50 重量%,优选小于 30 重量%,特别优选小于 20 重量%。

[0025] 本发明还提供了一种预聚物,其结构包括至少一种二异氰酸酯 (a) 和至少一种聚醚醇 (b),其中所述至少一种聚醚醇 (b) 包含以下组分:

[0026] (b1) 数均摩尔质量为 300 至 1000g/mol 的脂族聚醚醇,

[0027] (b2) 数均摩尔质量为 2000 至 10000g/mol 的脂族聚醚醇,和

[0028] (b3) 数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 的脂族聚醚醇。

[0029] 本发明预聚物的一个特点是,其包含具有以下特征的至少一种聚醚醇 (b),所述聚

醚醇 (b) 的特征为特定的、特别是较宽的分子量分布。通过在本发明中使用这种特定的聚醚醇 (b), 可以得到可用于制备如下的聚氨酯弹性体的预聚物, 所述聚氨酯弹性体在最高达 150℃ 的高温下具有很小的蠕变趋势, 并具有改进的低温挠性以及良好的机械性质和动态性能。尤其是, 如果使用萘 1,5- 二异氰酸酯 (NDI) 作为二异氰酸酯 (a), 可得到预聚物, 并且由该预聚物得到的聚氨酯弹性体与其他多孔且致密的聚氨酯弹性体相比, 在高温下具有很小的蠕变趋势, 并具有改进的低温挠性以及良好的机械性质和动态性能, 并且还具有出色的耐水解性。

[0030] 本发明的预聚物包括至少一种二异氰酸酯 (a) 和至少一种聚醚醇 (b)。

[0031] 使用的二异氰酸酯 (a) 一般可包含本领域技术人员已知且适用于聚氨酯弹性体的任意二异氰酸酯。在本发明的一个优选实施方案中, 至少一种二异氰酸酯 (a) 为芳香族二异氰酸酯, 特别优选地, 所述二异氰酸酯 (a) 选自二苯基甲烷 2,2'- 二异氰酸酯、二苯基甲烷 4,4'- 二异氰酸酯 (MDI)、萘 1,5- 二异氰酸酯 (NDI)、联甲苯胺二异氰酸酯 (TODI)、及其混合物, 特别优选萘 1,5- 二异氰酸酯 (NDI)、联苯甲胺二异氰酸酯 (TODI)、及其混合物, 极特别优选萘 1,5- 二异氰酸酯 (NDI)。异氰酸酯可以以纯化合物的形式、或以混合物和 / 或以改性的形式使用, 例如以脲基二酮 (uretdione)、异氰脲酸酯、脲基甲酸酯或缩二脲的形式, 优选以包含氨基甲酸酯基团和异氰酸酯基团的反应产物的形式, 这些产物称为异氰酸酯预聚物。

[0032] 本发明中使用的二异氰酸酯可通过本领域技术人员已知的方法制备或至少在某些情况下可市售获得。

[0033] 除至少一种二异氰酸酯 (a) 之外, 本发明的预聚物包含至少一种含有以下组分的聚醚醇 (b) :

[0034] (b1) 数均摩尔质量为 300 至 1000g/mol 的脂族聚醚醇,

[0035] (b2) 数均摩尔质量为 2000 至 10000g/mol 的脂族聚醚醇, 和

[0036] (b3) 数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 的脂族聚醚醇。

[0037] 在一个优选实施方案中, 本发明的预聚物包含至少 12 重量%、特别优选至少 12.5 重量%、极特别优选 12.5 至 25 重量%的组分 (b1), 至少 35 重量%、特别优选至少 35.5 重量%、极特别优选 35.5 至 55 重量%的组分 (b2), 和至少 4 重量%、特别优选 5 至 8 重量%的组分 (b3), 其中重量数据各自基于聚醚醇——优选组分 (b)——的总重量计。此外, 本发明的聚醚醇混合物还可包含含量优选为 15 至 35 重量%的、数均摩尔质量为 1000 至 2000g/mol 的相应聚合化合物。优选地, 提及的各分子量分数总计为 100 重量%, 即在一个优选实施方案中, 除了多种数量平均分子量的聚醚醇之外, 组分 (b) 中不存在其它化合物。

[0038] 本发明中使用的聚醚醇 (b) 具有上述极特定的多种不同数量平均分子量的分布, 特别是这种分布极宽, 即除了数量平均分子量较低的聚醚醇之外, 还存在数量平均分子量极高的聚醚醇。出人意料地, 这种宽分子量分布使本发明的预聚物具有优势。例如, 聚醚醇的宽分子量分布的一个结果是, 在由所述预聚物制备的多异氰酸酯加聚产物中, 在 -40℃ 以上不存在软质相结晶问题, 此类结晶原本在具有如此高分子量的聚醚醇中是经常存在的。

[0039] 本发明中使用的聚醚醇的数量平均分子量可通过本领域技术人员已知的方法——例如通过凝胶渗透色谱法 (GPC)——确定。这种方法基于具有不同分子量的聚醚醇在固定相上的停留时间不同而分离其混合物。确定各部分的停留时间, 然后将这些值与已

知标准物的确定值比较,从而可确定数量平均分子量。

[0040] 可用作聚醚醇 (b) 的化合物包括含有常规和已知结构单元的那些,例如通过使常规起始物质烷氧基化制备的基于环氧乙烷和 / 或环氧丙烷的聚醚醇。聚醚醇 (b) 的官能度可为 1.7 至 2.3,聚醚醇混合物的平均官能度优选为 1.8 至 2.2,特别优选 1.9 至 2.1。

[0041] 在一个优选实施方案中,脂族聚醚醇 (b1)、(b2) 和 / 或 (b3) 为聚四氢呋喃 (PTHF)。聚四氢呋喃是例如由四氢呋喃起始通过阳离子聚合制备的多元醇。制备聚四氢呋喃的方法是本领域技术人员已知的。部分聚四氢呋喃还可市售获得。

[0042] 本发明的预聚物可特别优选包含脲基甲酸酯基团。这些脲基甲酸酯可在 100℃ 以上、优选 120 至 150℃ 的反应温度下制备预聚物期间构成。因此,预聚物的制备可优选包括向加热至 140℃ 的聚醚醇 (b) 初始进料中添加 NDI 碎片。

[0043] 特别优选地,本发明的预聚物包含选自以下的二异氰酸酯 (a) 和作为聚醚醇 (b) 的聚四氢呋喃,所述二异氰酸酯 (a) 选自萘 1,5- 二异氰酸酯 (NDI)、联苯甲胺二异氰酸酯 (TODI)、及其混合物,特别是萘 1,5- 二异氰酸酯 (NDI),其中所述聚四氢呋喃包含以下组分:

[0044] (b1) 至少 12 重量%的数均摩尔质量为 300 至 1000g/mol 的聚四氢呋喃,

[0045] (b2) 至少 35 重量%的数均摩尔质量为 2000 至 10000g/mol 的聚四氢呋喃,和

[0046] (b3) 至少 4 重量%的数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 的聚四氢呋喃,

[0047] 其中可存在数均摩尔质量为 1000 至 2000g/mol 的聚四氢呋喃,且存在的所有聚四氢呋喃的量总计为 100 重量%。

[0048] 本发明的预聚物优选具有较低 NCO 含量。在一个特别优选的实施方案中,本发明的预聚物的 NCO 含量最高为 10%,特别优选 2 至 8%,极特别优选 4 至 7%。确定预聚物中 NCO 含量的方法是本领域技术人员已知的,实例有溶液 - 化学方法。在所述方法中,将预聚物溶于合适的溶剂中,并混合进过量胺。然后用 HCl 返滴定未与异氰酸酯反应的胺。由使用的和返滴定的胺的摩尔量差计算异氰酸酯的摩尔量。

[0049] 本发明预聚物的粘度一般在 80℃ 下为 1000 至 5000mPa,优选在 80℃ 下为 2000 至 4000mPa,各自取决于预聚物的 NCO 含量。所述粘度优选使用旋转粘度计确定。

[0050] 制备本发明预聚物的方法是本领域技术人员已知的,例如描述于 EP 0 850 260 和 EP 0 854 889 中。本发明的预聚物可用于制备具有上述有利性能的多异氰酸酯加聚产物、特别是聚氨酯。

[0051] 因此,本发明还提供了一种制备多孔多异氰酸酯加聚产物、优选聚氨酯的方法,其包括以下步骤:

[0052] (A) 使至少一种二异氰酸酯 (a) 与至少一种聚醚醇 (b) 反应得到一种预聚物,和

[0053] (B) 在模具中使步骤 (A) 中得到的预聚物与至少一种包含水 (e) 的交联组分反应,得到多孔多异氰酸酯加聚产物,

[0054] 其中步骤 (A) 中使用的聚醚醇 (b) 包含以下组分:

[0055] (b1) 优选数均摩尔质量为 300 至 1000g/mol 的脂族聚醚醇,

[0056] (b2) 优选数均摩尔质量为 2000 至 10000g/mol 的脂族聚醚醇,和

[0057] (b3) 优选数均摩尔质量为 10000 至 100000g/mol 的脂族聚醚醇。

[0058] 本发明的方法优选使用两步方法进行,在步骤 (A) 中使 (a) 与 (b) 反应制备一种

含有异氰酸酯基团的预聚物,在步骤(B)中使该预聚物与包含硫酸化脂肪酸酯(d)和水(e)的交联剂组分在模具中反应,其中所述预聚物和/或交联剂组分可包含聚硅氧烷(c)和,如果合适,催化剂(f)、发泡剂(g)和/或添加剂(h)。此处,交联剂组分可包含碳二亚胺作为(h)。

[0059] 因此,除了水(e),交联剂组分还优选包含硫酸化脂肪酸酯(d),优选0.005至1重量%的硫酸化脂肪酸酯,基于多孔多异氰酸酯加聚产物——优选多孔聚氨酯——的重量计;以及催化剂(f);和,如果合适,聚硅氧烷(c)、发泡剂(g)和/或助剂(h)。关于脂肪酸酯的所述量此处基于不包括水的硫酸化脂肪酸酯的重量计。

[0060] 此处交联剂组分中可包含的催化剂优选有锡化合物,特别优选锡(IV)化合物,特别优选二正辛基锡(IV)双(巯基乙酸2-乙基己基酯)和/或正辛基锡(IV)三(巯基乙酸2-乙基己基酯)。由此需要的硬化时间可明显缩短。简单地增加胺催化剂的量不能取得相当的效果。特别优选地,除了锡化合物之外,交联剂组分还包含胺催化剂,特别是叔胺,特别优选双(二甲基氨基乙基)醚、1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷、N,N,N',N'',N'''-五甲基二亚乙基二胺、N-甲基咪唑、N-丙基咪唑和/或N-(2-二甲基氨基乙基)-N'-哌嗪。

[0061] 可使用的聚硅氧烷包括已知化合物,例如聚甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷和/或聚氧化烯-硅氧烷共聚物。例如,可使用以下结构通式的化合物:

[0062] $XYZSi-O-[SiXY-O]_n-SiXYZ$

[0063] 其中

[0064] $X:-CH_3、-CH_2CH_3、-[CH_2CH_2-CO-O]_m-H$;

[0065] $Y:-CH_3、-CH_2CH_3、-[CH_2CH_2-CO-O]_m-H$;

[0066] $Z:-OH、-R-OH、-R-SH、-R-NH-R、-[CH_2CH_2-CO-O]_m-H$;

[0067] $n:1$ 至 100 ;

[0068] $m:1$ 至 100 ;

[0069] R :烷基、-O-烷基、-S-烷基、-NH-烷基,烷基中含有1至20个碳原子。

[0070] 聚硅氧烷在25℃下的粘度优选为20至2000mPa。

[0071] 使用的硫酸化脂肪酸酯可包括熟知的硫酸化脂肪酸酯,其还可市售获得。优选地,使用的硫酸化脂肪酸酯包括硫酸化蓖麻油。

[0072] 硫酸化脂肪酸酯的量优选不超过优选范围,因为特别是使用相对大量的这种乳化剂对于模制品的吸水性没有明显改善(即吸水性的降低)。如果在交联剂组分中使用了另外的化合物(如下所述,例如水解稳定剂,例如碳二亚胺)而需要更大量的乳化剂以使交联剂组分充分均化,则可使用超过本发明量的硫酸化脂肪酸酯,或例如使用其它熟知的乳化剂来完全代替硫酸化脂肪酸酯,所述熟知的乳化剂例如脂肪酸的聚二醇酯、脂肪酸的烷氧基化物,优选亚油酸、亚麻酸、油酸或花生四烯酸的聚乙二醇酯、聚丙二醇酯、聚乙二醇聚丙二醇酯(polyethylene polypropylene glycol esters)、乙氧基化物和/或丙氧基化物,特别优选油酸乙氧基化物。

[0073] 硫酸化脂肪酸酯可优选以水溶液形式、例如以浓度为50重量%的水溶液形式使用。

[0074] 优选地,本发明的多孔多异氰酸酯加聚产物在模具中于60至90℃的模具内壁表面温度下制备。此处术语“模具内壁表面温度”是指在模制品制备过程中模具内壁表面的

温度,所述内壁表面即在模制品制备过程中通常与反应体系接触至少一段较短时段——优选至少 10 分钟——的模具表面。

[0075] 本发明还提供了本发明的多孔多异氰酸酯加聚产物例如以模制品形式用作机动车结构例如汽车结构中的阻尼元件的用途,所述加聚产物为例如辅助弹簧、碰撞吸收器 (impact absorber)、横连杆轴承、后轴副架轴承、稳定器轴承、纵连杆轴承、弹簧滑柱支承轴承、振动吸收器轴承或三角连杆轴承形式,优选用于汽车或自行车中的热装置附近,例如排气系统、发动机或传输系统附近,和 / 或为位于轮辋上的备轮 (emergency wheel) 的形式,以便例如如果发生爆胎,则可使机动车能够使用多孔多异氰酸酯加聚产物行进并保持可控。优选地,本发明的多孔多异氰酸酯加聚产物用作汽车结构中具有升高的使用温度的阻尼元件和挂架元件,特别优选用作发动机架、传输系统架或排气系统架,特别是发动机架或传输系统架。

[0076] 因此,本发明的模制品——即多孔多异氰酸酯加聚产物,优选微孔聚氨酯弹性体——具有出色的机械和动态性能,除此之外,本发明特别是在耐水解性、抗微生物性和低温挠性方面取得需要的明显改进。特别地,这种特别有利的性质组合不可从现有技术中获知。

[0077] 如下有利地制备 NCO/OH 比为 0.85 至 1.20 的模制品:将热的起始组分混合,并将相应于模制品所需密度的量的组分加入加热的——优选防漏——模具中。

[0078] 加入模具的反应混合物的量一般判断为使形成的模制品具有以上描述的密度。本发明中得到的多孔多异氰酸酯加聚产物根据 DIN EN ISO 845 的密度优选为 200 至 800kg/m³,特别优选 300 至 600kg/m³。

[0079] 加入模具时,起始组分的温度一般为 15 至 120℃,优选 20 至 100℃。制备模制品的密实度为 1.1 至 8,优选 2 至 6。

[0080] 本发明的多孔多异氰酸酯加聚产物通过一步法借助低压技术、或特别是借助反应注射模塑技术 (RIM) 在敞开或优选密闭的模具中有利地制备。所述反应特别是在密闭模具中以压紧进行。反应注射模塑技术描述于例如 H. Piechota 和 H. Röhr, "Integralschaumstoffe" [Integral foams], Carl Hanser-Verlag, Munich, Vienna 1975; D. J. Prepelka 和 J. L. Wharton, Journal of Cellular Plastics, March/April 1975, 87 至 98 页;和 U. Knipp, Journal of Cellular Plastics, March/April 1973, 76 至 84 页中。

[0081] 如果使用的混合室具有多个进料口,则各起始组分可单独加入,并在混合室中彻底混合。已证明使用双组分方法是有利的。

[0082] 在一个特别有利的实施方案中,在两步法中,首先制备包含 NCO 基团的预聚物。为此,一般使组分 (b) 与过量 (a) 在 80℃ 至 160℃ 的温度下反应。反应时间断定为取得理论 NCO 含量。

[0083] 因此,本发明制备模制品优选以两步法进行,在第一步中使 (a) 与 (b) 反应制备一种含有异氰酸酯基团的预聚物,在第二步中,使该预聚物与包含 (d) 和 (e) 的交联剂组分在模具中反应,其中所述预聚物和 / 或交联剂组分包含 (c) 以及,如果合适, (f)、(g) 和 / 或 (h)。

[0084] 在两步法中,可在所述预聚物制备之前、过程中和 / 或之后向其中添加组分 (c) 和 / 或向交联剂组分中添加组分 (c)。交联剂组分可优选包含助剂和 / 或添加剂 (h)。

[0085] 为改善本发明制备的模制品的脱模,已证明有利的是,至少在生产流程开始时,使用常规外部脱模剂(例如基于蜡或硅氧烷的那些)涂覆模具内表面,或为此目的,特别是使用肥皂水溶液。

[0086] 根据模制品的尺寸和几何形状,脱模时间为 1 至 60 分钟。

[0087] 在模具中制成模制品后,可优选在通常 70 至 140℃ 的温度下将模制品热调理(heat-condition)1 至 48 小时的时段。

[0088] 关于本发明的反应混合物包含的起始组分,可描述如下:

[0089] 在本发明中,优选地,所述方法使用本发明的预聚物。

[0090] 关于所述至少一种二异氰酸酯(a),适用于上文中的描述。

[0091] 使用的聚醚醇(b)包括分子量分布较宽的上述混合物。如果合适,它们可与不在本发明定义的组分(b)范围内的已知多羟基化合物一起使用,所述多羟基化合物的实例有聚酯多元醇和/或包含羟基的聚碳酸酯,优选官能度为 2 至 3 且优选分子量为 60 至 7000、优选 500 至 6000、特别是 1000 至 6000 的那些。特别优选地,使用的组分(b)只包含本发明的聚醚醇。

[0092] 除了前面描述的存在于所述至少一种聚醚醇(b)中的组分之外,还可使用分子量小于 500、优选 60 至 499 的低分子量增链剂(b4),其中它们不在本发明定义的组分(b)范围内,实例有选自二元醇和二羟基聚氧化烯基多元醇的那些。例如,使用的(b4)可包括含有 2 至 12 个碳原子,优选 2、4 或 6 个碳原子的烷二醇,实例有乙二醇、1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇和 1,10-癸二醇,以及优选 1,4-丁二醇;含有 4 至 8 个碳原子的二亚烷基二醇,例如二甘醇和双丙甘醇;和/或二羟基聚氧化烯基多元醇。此外,还可使用分子量优选为 122 至 400 的被烷基取代的芳香族多胺,特别是至少在氨基的邻位具有一个烷基取代基的伯芳香族二胺,其中这种取代基通过位阻降低氨基的反应活性,这些化合物在室温下呈液态,并在加工条件下与相对高分子量的(优选至少二羟基)化合物(b)至少部分(优选完全)混溶。可用于制备本发明模制品的化合物包括以下工业上易于获得的化合物:1,3,5-三乙基-2,4-苯二胺,1-甲基-3,5-二乙基-2,4-苯二胺,含有 1-甲基-3,5-二乙基-2,4-苯二胺和 1-甲基-3,5-二乙基-2,6-苯二胺的混合物(称为 DETDA),烷基中含有 1 至 4 个碳原子的被 3,3'-二烷基或 3,3',5,5'-四烷基取代的 4,4'-二氨基二苯基甲烷(特别是包含甲基、乙基和异丙基的被 3,3',5,5'-四烷基取代的 4,4'-二氨基二苯基甲烷)的异构体混合物,以及含有提及的被四烷基取代的 4,4'-二氨基二苯基甲烷和 DETDA 的混合物。为达到特定的机械性能,还可能有利的是,被烷基取代的芳香族多胺以与上述低分子量多元醇(优选二元醇和/或三元醇)或二亚烷基二醇的混合物的形式使用。

[0093] 在本发明中,多孔多异氰酸酯加聚产物在水(e)的存在下制备。水不仅作为交联剂形成脲基,还作为发泡剂通过与异氰酸酯基团反应形成二氧化碳。由于该双重作用,其在本说明书中独立于(b)和(g)列出。因此,根据定义,组分(b)和(g)不包含水,水根据定义只作为(e)列出。

[0094] 可有利地使用的水的量基于组分(b)的重量计为 0.01 至 5 重量%,优选 0.3 至 3.0 重量%。水可以全部或部分地以硫酸化脂肪酸酯水溶液的形式使用。

[0095] 为促进反应,可在预聚物与交联剂组分反应过程中向反应混合物中添加熟知的催

化剂 (f)。催化剂 (f) 可单独添加或以相互混合物的形式添加。以上已描述了优选的催化剂。如果合适,它们可与其他熟知的催化剂和叔胺一起使用,所述其他熟知的催化剂例如为有机金属化合物,如羧酸的锡盐,例如二辛酸亚锡、二月桂酸亚锡、二乙酸二丁基锡和二月桂酸二丁基锡,所述叔胺如四甲基乙二胺、N-甲基吗啉、二乙基苄基胺、三乙胺、二甲基环己基胺、二氮杂二环辛烷、N,N'-二甲基哌嗪、N-甲基-N'-4-二甲基氨基丁基哌嗪、N,N,N',N''-五甲基二亚乙基二胺等。可使用的其他催化剂有:脒,例如 2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶、三(二烷基氨基烷基)-s-六氢三嗪,特别是三(N,N-二甲基氨基丙基)-s-六氢三嗪;四烷基氢氧化铵,例如四甲基氢氧化铵;碱金属氢氧化物,例如氢氧化钠;碱金属醇化物,例如甲醇钠和异丙醇钾;以及长链脂肪酸的碱金属盐,所述长链脂肪酸含有 10 至 20 个碳原子,并且如果合适,含有侧链 OH 基团。

[0096] 根据所需反应活性,催化剂 (f) 的用量基于预聚物计为 0.0001 至 0.5 重量%。

[0097] 如果合适,聚氨酯的制备可使用常规发泡剂 (g)。所述合适的发泡剂的实例有在暴露于放热的加聚反应时会蒸发的低沸点液体。合适的液体为对有机多异氰酸酯呈惰性且沸点低于 100°C。优选使用的上述液体的实例为卤代烃,优选氟化烃,例如二氯甲烷和二氯一氟甲烷,全氟代烃或部分氟化烃,例如三氟甲烷、二氟甲烷、二氟乙烷、四氟乙烷和七氟丙烷;烃,例如正丁烷和异丁烷、正戊烷和异戊烷、以及所述烃的工业混合物、丙烷、丙烯、己烷、庚烷、环丁烷、环戊烷和环己烷;二烷基醚,例如甲醚、乙醚和呋喃;羧酸酯,如甲酸甲酯和甲酸乙酯;酮,例如丙酮;和/或氟化和/或全氟代烷基叔胺,例如全氟二甲基异丙基胺。也可使用所述低沸点液体彼此间的混合物和/或与其它取代的或未取代的烃的混合物。

[0098] 制备具有含脲基的弹性体的多孔弹性模制品最有利的低沸点液体的量取决于所需密度,还取决于优选伴随使用的水的量。基于组分 (b) 的重量计,1 至 15 重量%、优选 2 至 11 重量%的量一般得到满意的结果。特别优选只使用水 (e) 作发泡剂。

[0099] 本发明制备模制品可使用助剂和添加剂 (h)。其中有例如熟知的表面活性剂、水解稳定剂、填充剂、抗氧化剂、孔调节剂、阻燃剂和染料。可使用的表面活性物质包括用于促进起始物质均化和,如果合适,还适于调节孔结构的化合物。可以以实例方式提及的化合物为具有乳化作用并且为本发明乳化剂附加的化合物,其实例为脂肪酸与胺的盐,例如二乙胺油酸盐、二乙醇胺硬脂酸盐、二乙醇胺蓖麻醇酸盐;磺酸的盐,例如十二烷基苯二磺酸或二萘基甲烷二磺酸的碱金属盐或铵盐。还可使用稳泡剂,例如乙氧基化烷基酚、乙氧基化脂肪醇、石蜡油、蓖麻油酯或蓖麻油酸酯、土耳其红油和花生油;和孔调节剂,如石蜡和脂肪醇。基于 100 重量份的组分 (b) 计,所述表面活性剂的通常用量为 0.01 至 5 重量份。根据定义,助剂和添加剂 (h) 不包括化合物 (c) 和 (d)。

[0100] 本发明还提供了可通过本发明方法制备的多孔多异氰酸酯加聚产物,优选聚氨酯弹性体。

[0101] 图 1 示出由本发明的聚氨酯弹性体制备的一种本发明的模制品。

[0102] 以下实施例意在提供对本发明进一步的说明。

[0103] 实施例

[0104] 使用以下聚四氢呋喃 (PTHF) 部分:

[0105]

数均摩尔质量范围为 300 至 1000 g/mol 的 PTHF, 其数均摩尔质量为 595 g/mol	PTHF I
数均摩尔质量范围为 1000 至 2000 g/mol 的 PTHF, 其数均摩尔质量为 1430 g/mol	PTHF II
数均摩尔质量范围为 2000 至 10 000 g/mol 的 PTHF, 其数均摩尔质量为 3600 g/mol	PTHF III
数均摩尔质量范围为 10 000 至 100 000 g/mol 的 PTHF, 其数均摩尔质量为 14 450 g/mol	PTHF IV

[0106] 组分的制备:

[0107] 实施例 1(本发明):

[0108] 1) 含 NCO 基团的预聚物的制备

[0109] 在镀锡铁桶中于氮气下将 12.8 重量%的聚四氢呋喃 I、18.9 重量%的聚四氢呋喃 II、37.8 重量%的聚四氢呋喃 III、6 重量%的聚四氢呋喃 IV 和 2ppm 的柠檬酸加热至 140℃,并在搅拌下混合进 24.5 重量%的萘 1,5-二异氰酸酯 (NDI)。

[0110] 将反应温度保持高于 140℃至少 15 分钟以完成反应,然后冷却混合物。得到 NCO 含量为 5.6%的几乎无色的液体。

[0111] 2) 通过混合以下组分制备交联剂组分:

[0112] 36.02 重量% 浓度为 50%的脂肪酸硫酸酯水溶液

[0113] 19.91 重量% 蓖麻油酸聚乙二醇酯

[0114] 4.58 重量% 基于脂肪酸酯的乳化剂混合物

[0115] 18.01 重量% 软化水

[0116] 20.63 重量% 碳二亚胺

[0117] 0.79 重量% 胺催化剂

[0118] 3) 模制品的制备

[0119] 将 97.0 重量%的温度为 90℃的预聚物 (1) 与 3.0 重量%的温度为 50℃的交联剂组分 (2) 混合。将 75g 混合物加入至温度已控制在 85℃且具有图 1 弹簧形状的密封模具中,并在 85℃下将所述泡沫硬化。也发泡形成平板。使微孔产物脱模,然后将所述模制品进行热后固化。

[0120] 实施例 2(本发明):

[0121] 1) 含 NCO 基团的预聚物的制备

[0122] 在镀锡铁桶中于氮气下将 12.1 重量%的聚四氢呋喃 I、17.9 重量%的聚四氢呋喃 II、35.7 重量%的聚四氢呋喃 III、5.8 重量%的聚四氢呋喃 IV 和 2ppm 的柠檬酸加热至 140℃,并在搅拌下混合进 28.6 重量份的萘 1,5-二异氰酸酯 (NDI)。将反应温度保持高于 130℃16 分钟以完成反应,然后冷却混合物。得到 NCO 含量为 7.4%的几乎无色的液体。

[0123] 2) 交联剂组分的制备:见实施例 1

[0124] 3) 模制品的制备

[0125] 将 96.0 重量%的温度为 90℃的预聚物 (1) 与 4.0 重量%的温度为 50℃的交联剂组分 (2) 混合。将 75g 混合物加入至温度已控制在 85℃且具有图 1 的弹簧形状的密封模具中,并在 85℃下将所述泡沫硬化。也发泡形成平板。使微孔产物脱模,然后将模制品进行热后固化。

[0126] 实施例 3(本发明):

[0127] 1) 含 NCO 基团的预聚物的制备

[0128] 在镀锡铁桶中于氮气下将 12.8 重量%的聚四氢呋喃 I、18.8 重量%的聚四氢呋喃 II、37.6 重量%的聚四氢呋喃 III、6 重量%的聚四氢呋喃 IV 和 2ppm 的柠檬酸加热至 140℃,并在搅拌下混合进 24.8 重量%的萘 1,5-二异氰酸酯 (NDI)。将反应温度保持在高于 140℃ 30 分钟以完成反应,然后冷却混合物。得到 NCO 含量为 5.4%的几乎无色的液体。

[0129] 2) 交联剂组分的制备:见实施例 1

[0130] 3) 模制品的制备

[0131] 将 97.0 重量%的温度为 90℃的预聚物 (1) 与 3.0 重量%的温度为 50℃的交联剂组分 (2) 混合。将 75g 混合物加入至温度已控制在 85℃且具有图 1 的弹簧形状的密封模具中,并在 85℃下将所述泡沫硬化。也发泡形成平板。所述模制品的密度在 300g/l 至 650g/l 范围内变化。使微孔产物脱模,然后将模制品进行热后固化。

[0132] 实施例 4(本发明):

[0133] 1) 含 NCO 基团的预聚物的制备

[0134] 在镀锡铁桶中于氮气下将 12.6 重量%的聚四氢呋喃 I、18.5 重量%的聚四氢呋喃 II、37.0 重量%的聚四氢呋喃 III 和 6 重量%的聚四氢呋喃 IV 加热至 140℃,并在搅拌下混合进 1.3 重量%的三聚六亚甲基二异氰酸酯和 24.6 重量%的萘 1,5-二异氰酸酯。将反应温度保持在高于 140℃ 28 分钟以完成反应,然后冷却混合物。得到 NCO 含量为 5.93%的几乎无色的液体。

[0135] 2) 交联剂组分的制备:见实施例 1

[0136] 3) 模制品的制备

[0137] 将 97.0 重量%的温度为 90℃的预聚物 (1) 与 3.0 重量%的温度为 50℃的交联剂组分 (2) 混合。将 75g 混合物加入至温度已控制在 85℃且具有图 1 的弹簧形状的密封模具中,并在 85℃下将所述泡沫硬化。也发泡形成平板。使微孔产物脱模,然后将模制品进行热后固化。

[0138] 实施例 5(本发明):

[0139] 1) 含 NCO 基团的预聚物的制备

[0140] 在镀锡铁桶中于氮气下将 13.0 重量%的聚四氢呋喃 I、19.0 重量%的聚四氢呋喃 II、38.2 重量%的聚四氢呋喃 III、6.1 重量%的聚四氢呋喃 IV 和 2ppm 的柠檬酸加热至 140℃,并在搅拌下混合进 23.7 重量%的萘 1,5-二异氰酸酯 (NDI)。将反应温度保持在高于 140℃ 10 分钟以完成反应,然后冷却混合物。得到 NCO 含量为 5.46%的几乎无色的液体。

[0141] 2) 交联剂组分的制备:见实施例 1

[0142] 3) 模制品的制备

[0143] 将 97.0 重量%的温度为 90℃的预聚物 (1) 与 3.0 重量%的温度为 50℃的交联剂组分 (2) 混合。将 75g 混合物加入至温度已控制在 85℃且具有图 1 的弹簧形状的密封模具中,并在 85℃下将所述泡沫硬化。也发泡形成平板。使微孔产物脱模,然后将模制品进行热后固化。

[0144] 实施例 6 (本发明) :

[0145] 1) 含 NCO 基团的预聚物的制备

[0146] 在镀锡铁桶中于氮气下将 12.0 重量%的聚四氢呋喃 I、17.5 重量%的聚四氢呋喃 II、35.2 重量%的聚四氢呋喃 III、5.6 重量%的聚四氢呋喃 IV、4.9 重量%的聚醚多元醇 (基于甘油、环氧丙烷和环氧乙烷,其平均分子量为 5270 且其平均官能度为 2.5) 和 2ppm 的柠檬酸加热至 140℃,并在搅拌下混合进 24.7 重量%的萘 1,5- 二异氰酸酯 (NDI)。将反应温度保持在高于 140℃ 25 分钟以完成反应,然后冷却混合物。得到 NCO 含量为 6.09% 的几乎无色的液体。

[0147] 2) 交联剂组分的制备 :见实施例 1

[0148] 3) 模制品的制备

[0149] 将 97.0 重量%的温度为 90℃的预聚物 (1) 与 3.0 重量%的温度为 50℃的交联剂组分 (2) 混合。将 75g 混合物加入至温度已控制在 85℃且具有图 1 的弹簧形状的密封模具中,并在 85℃下将所述泡沫硬化。也发泡形成平板。使微孔产物脱模,然后将模制品进行热后固化。

[0150] 本发明实施例和比较例的泡沫性质

[0151] 本发明的泡沫兼具提高的耐高温性和极佳的耐水解性,即使在不利环境中也能长时间使用所述材料。此处,新材料的特有良好动态性能没有损失。

[0152] 图 1 中示出在弹簧元件上确定的所述材料的动态性能。当将实施例 1、2、4 和 6 的本发明弹簧元件进行动态试验时,得到的定形效应 (setting effect) 的值较低,因此有利。

[0153] 下表比较了本发明 (实施例 1 至 6) 的多孔弹性体的性质。由平板确定静态机械性质,由弹簧元件确定动态机械性质 (见图 1)。

[0154]

表 1

	单元	1	2	3.1	3.2	3.3	4	5	6	试验方法
TMA	基于 ISO 11359-3 *(见下)									
1N 试验负荷	℃	221.8	244.5	212.0	225.0	231.5	237.0	238.0	231.5	
压缩变定	DIN EN ISO 1856									
80℃ 40% 22+2h	%	18.3	26.5	13.9	-	-	18.1	18.4	15.5	
100℃ 40% 22+2h	%	29.9	41.1	26.8	-	-	31.2	29.6	25.5	
120℃ 40% 22+2h	%	84.6	87.0	58.4	-	-	91.8	83.2	81.2	
140℃ 40% 22+2h	%	97.1	97.4	98.1	-	-	-	97.6	96.5	
蠕变试验	** (见下)									
130℃ 24h 2kg/cm²	%	0.5	0.3	-	-	-	-0.8	1.5	-1.0	
150℃ 24h 2kg/cm²	%	-2.9	-0.5	-9.8	-5.6	-4.2	-4.1	-3.4	-6.4	
动态机械性质	DIN EN ISO 6721-1 *** (见下)									
Tg	℃	-73.4	-73.3	-73.3	-73.5	-73.4	-73.3	-73.6	-68.3	
软化点	℃	172	180	160	168	168	170	175	180	
动态性能										

[0155]

特征	mm	60.5	55	73.4	61.2	54.2	62.3	59.4	61.6	**** (见下)
负荷循环	次数	100000	100000	-	-	-	-	100000	100000	***** (见下)
SV	%	7.3	11.7	-	-	-	-	8.5	7	
位移增量	mm	1.3	1.6	-	-	-	-	1.6	1	
最大阻尼	%	10.8	15.2	-	-	-	-	13.7	10.7	
Tmax	°C	78	88	-	-	-	-	88	84	

-未得到值

*使试验样品(d = 8 mm, h = 2 mm)经受 1N 的负荷; 结果为样品高度下降至低于 100%时的第一温度值;
**使立方形试验样品(边长= 30 mm)经受 18 kg/9 cm²的恒定负荷并分别在 130℃和 150℃下储藏; 结果= 基于初始高度的形变百分比。

***在扭力试验中, 在-80℃至 280℃的温度范围内研究试验样品(40 mm x 12 mm x 2 mm)的储能模量(扭振频率 1 Hz)。

****特征: 使用 6 kN 的压缩力时图 1 的标准试验弹簧的弹簧位移量。

*****动态试验条件: 6 kN 负荷; 1.2 Hz 频率; 100 000 次负荷循环; 无风扇冷却; 由试验后弹簧的剩余高度(HR)与试验前弹簧的初始高度的(H0)的百分比计算定形效应(SV)的百分比值: $SV = [(H0-HR)/H0]*100[\%]$ 。

[0156] 耐高温性:

[0157] 试验条件:使试验样品经受 0. 2kg/cm² 的恒定负荷并加热至 300℃。表 3 中的值为

样品降至低于其初始高度时的温度,即所述材料失去其机械稳定性的温度。

[0158] 本发明(实施例 1、2、4)的基于萘 1,5-二异氰酸酯的 PTHF 材料表现出极佳的热机械分析结果。

[0159] 表 3:耐高温性

[0160]

实施例 1	实施例 2	实施例 4
245°C	237°C	222°C

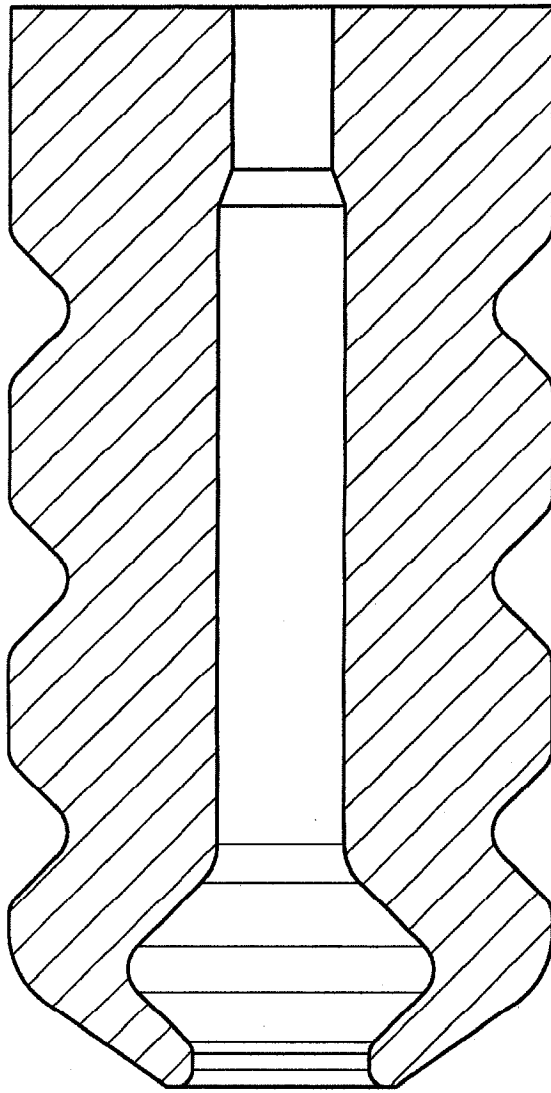


图 1