



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107849212 B

(45) 授权公告日 2021.01.08

(21) 申请号 201580081537.8
(22) 申请日 2015.07.06
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 107849212 A
(43) 申请公布日 2018.03.27
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2018.01.08
(86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/IT2015/000178 2015.07.06
(87) PCT国际申请的公布数据
 W02017/006357 EN 2017.01.12
(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
 地址 美国密歇根州
(72) 发明人 E·科林蒂 G·卡萨格兰德

(74) 专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
 代理人 封新琴
(51) Int.Cl.
 C08G 18/48 (2006.01)
 C08G 18/12 (2006.01)
 C08G 18/18 (2006.01)
 C08G 18/20 (2006.01)
 C08G 18/28 (2006.01)
 C08G 18/76 (2006.01)
(56) 对比文件
 US 2014107243 A1,2014.04.17
 CN 103788329 A,2014.05.14
 CN 107531865 A,2018.01.02
 审查员 郑新艺

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

聚氨酯预聚物

(57) 摘要

本发明的实施例涉及聚氨酯预聚物,更确切地说,涉及可形成聚氨酯的包括聚氨酯预聚物的聚氨酯调配物。举例来说,聚氨酯调配物可包括聚氨酯预聚物和多元醇组合物,所述多元醇组合物包括多元醇、水和催化剂,其中所述聚氨酯预聚物为单醇和过量聚异氰酸酯的反应产物。

1. 一种聚氨酯调配物, 包含:

聚氨酯预聚物, 其中所述聚氨酯预聚物为如下物质的反应产物: 具有平均羟基官能度为1并且具有1wt%到60wt%的由环氧乙烷 (EO) 衍生的组成单元的单醇, 和过量的使得所述单醇的所有羟基进行反应的聚异氰酸酯; 和

多元醇组合物, 包括多元醇、水和催化剂,

其中当固化时, 所述聚氨酯调配物形成具有根据ISO 2439B第7.1章所测量的滞后损耗为大于32%的粘弹性泡沫。

2. 根据权利要求1所述的聚氨酯调配物, 其中多元醇包括:

第一多元醇, 所述第一多元醇的平均羟基官能度为3到7, 具有5wt%到25wt%的由EO衍生的组成单元, 70%到85%的伯羟基含量, 并且为所述多元醇组合物的总wt%的5wt%到15wt%;

第二多元醇, 所述第二多元醇的平均羟基官能度为2-6, 具有0%的由EO衍生的组成单元, 0%的伯羟基含量, 并且为所述多元醇组合物的总wt%的5wt%到25wt%; 第三多元醇, 所述第三多元醇的平均羟基官能度为3, 7, 具有50wt%到70wt%的由EO衍生的组成单元, 40%到60%的伯羟基含量, 并且为所述多元醇组合物的总wt%的20wt%到40wt%; 和第四多元醇, 所述第四多元醇的平均羟基官能度为3到7, 具有60wt%到80wt%的由EO衍生的组成单元, 80%到95%的伯羟基含量, 并且为所述多元醇组合物的总wt%的20wt%到40wt%。

3. 根据权利要求1所述的聚氨酯调配物, 其中所述聚氨酯调配物的异氰酸酯指数在50到120范围内, 并且其中当固化时, 所述聚氨酯调配物形成具有如根据ISO 2439B第7.1章所测量, 滞后损耗大于32%的粘弹性泡沫。

4. 一种用于形成聚氨酯调配物的两步骤方法, 所述方法包含:

制备包括单醇和过量聚异氰酸酯的反应混合物, 并且使反应混合物反应以形成聚氨酯预聚物, 其中所述单醇为所述反应混合物的总wt%的0.5重量百分比 (wt%) 到30wt%, 并且其中所述聚异氰酸酯为所述反应混合物的10wt%到85wt%, 并且其中所述单醇为1wt%到60wt%的由环氧乙烷 (EO) 衍生的组成单元; 并且

在形成所述聚氨酯预聚物之后, 将包括多元醇、催化剂和水的多元醇组合物添加到所述反应混合物中以形成聚氨酯调配物, 其中所述聚氨酯调配物的异氰酸酯指数在50到120范围内, 其中在添加所述多元醇组合物之前, 所述单醇的全部羟基与所述聚异氰酸酯的过量数目的异氰酸酯基反应。

聚氨酯预聚物

技术领域

[0001] 实施例涉及聚氨酯预聚物,更确切地说,涉及可形成聚氨酯的包括聚氨酯预聚物的聚氨酯调配物。

背景技术

[0002] 聚氨酯可用于多种应用中。取决于应用,聚氨酯可能需要特定美观质量和/或机械性能。预聚物可用于形成聚氨酯。预聚物通常是指多元醇与最终聚氨酯之间的中间物,如液体中间物。举例来说,多元醇可与过量异氰酸酯反应以形成异氰酸酯封端的预聚物。预聚物的质量(例如在预聚物上反应的一个或多个官能团的类型和/或总数)可影响所得聚氨酯的特性,如分子量和/或粘弹性特性。

[0003] 因此,对于聚氨酯的取决于其应用的不同特性,一种方法为改变聚氨酯制造中所用的预聚物的结构和/或组成。然而,改变预聚物的结构和/或组成可能会对所得聚氨酯的其它特性产生不合需要的影响(例如回弹性降低和/或耐用性降低)。因此,存在对促进所得聚氨酯的所需机械特性而不会对所得聚氨酯的其它机械特性产生不合需要的影响的聚氨酯预聚物。

发明内容

[0004] 如本文所用,聚氨酯预聚物是指平均羟基官能度为1的单醇和聚异氰酸酯的反应产物。在不同实例中,聚氨酯预聚物可指平均羟基官能度为1的单醇和聚异氰酸酯的反应产物,其中所述单醇为1重量百分比(wt%)到60wt%的由环氧乙烷(EO)衍生的组成单元。在一些实例中,聚氨酯预聚物可为单醇和聚异氰酸酯的反应产物,其中单醇的平均羟基官能度为1,为1wt%到60wt%的由环氧乙烷(EO)衍生的组成单元,伯羟基含量为15百分比(%)到60%,并且数均当量为500到1700。实施例可通过形成和固化包括如所论述的聚氨酯预聚物和多元醇组合物的聚氨酯调配物来实现,所述多元醇组合物包括多元醇、水和催化剂。

[0005] 本发明的以上发明内容并不旨在描述每个公开的实施例或本发明的每一种实施方案。随后的说明更具体地例示说明性实施例。在本申请通篇中的若干位置中,通过实例的列举提供指导,这些实例可按不同的组合形式使用。在每种情况下,所叙述的列举仅充当一个代表性的组而不应解释为一个排它性的列举。

具体实施方式

[0006] 本文中公开聚氨酯预聚物、包括聚氨酯预聚物的聚氨酯调配物和由所述聚氨酯调配物形成的聚氨酯。聚氨酯可用于多种应用中。取决于应用,聚氨酯可能需要特定美观质量和/或机械性能。通常使用多元醇形成聚氨酯。多元醇(例如本文中所公开的多元醇组合物)可与异氰酸酯结合形成聚氨酯调配物。聚氨酯调配物可经固化以形成聚氨酯,诸如半刚性泡沫。聚氨酯为包括通过可被称为氨基甲酸酯键(carbamate link)连接的单元的链的聚合物。

[0007] 如所提及,可利用本文中所公开的聚氨酯调配物形成半刚性泡沫。举例来说并且与先前聚氨酯相比,本文中的聚氨酯具有多种期望粘弹性特性(例如所需滞后损耗)。即,如FR 1487458中所详述,具有高EO含量(例如大于60%E0)的单醇可在一些方法中充当开孔剂,和/或如WO 9606874中所详述,添加单醇可降低聚氨酯泡沫密度。然而,如FR 1487458和/或WO 9606874中的那些的方法将单醇加成到反应的“多元醇侧”,并未采用单醇和/或利用“一步(one shot)”法而形成可能不具有期望特性(例如不具有期望滞后损耗)的聚氨酯。

[0008] 出人意料地,可利用包括本文中所公开的聚氨酯预聚物的聚氨酯调配物来得到聚氨酯(例如具有密度、压缩永久变形、压陷力变形(indentation force deflection;ILD)、压缩负荷变形(CLD),而同时提供多种其它期望特性,如所需滞后损耗的粘弹性泡沫。举例来说,本文中所公开的聚氨酯可包括如根据ISO 2439B第7.1章所测量,滞后损耗大于32%,和/或如根据ISO 3386所测量,40%下的CLD为大约2.7千帕的粘弹性泡沫,其条件是在第一循环期间测量硬度。

[0009] 如本文所用,“多元醇”是指平均羟基官能度为每分子大于1.0个羟基的有机分子,例如聚醚。举例来说,“二醇”是指平均羟基官能度为2的有机分子,并且“三醇”是指平均羟基官能度为3的有机分子。

[0010] 如本文所用,“单醇”是指平均羟基官能度为每分子1.0个羟基的有机分子,例如聚醚。

[0011] 在本文中的各个实施例中,形成聚氨酯预聚物。聚氨酯预聚物形成为单醇和聚异氰酸酯的反应产物。

[0012] 合适单醇包括平均羟基官能度为1的单官能聚醚。如本文所用,“平均羟基官能度”(即平均标称羟基官能度)是指指数均官能度,例如基于数均官能度,例如用于制备的引发剂每分子的活性氢原子数的多元醇或多元醇组合物每分子的羟基数。如本文所用,除非另外指明,否则“平均”是指指数均。

[0013] 举例来说,由使每分子具有一个活性氢的起始组分与多个当量的环氧化物,如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷等或其混合物反应制得的那些单醇。可使用熟知技术和多种催化剂,包括碱金属、碱金属氢氧化物和烷氧化物、双金属氰化物络合物和多种其它来聚合环氧化物。较佳起始物为单醇(甲醇、乙醇、丙醇、酚、烯丙醇、较高分子量醇等)。单醇也可通过首先制造聚氧化烯二醇或三醇并且随后将受控百分比的羟基转化成对异氰酸酯不具反应性的基团;使用已知方法由此产生合适单官能含量来制得。单醇可例如由陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)商业获得。单醇可形成为特定单醇(即单一单醇)或可由不同单醇的混合物形成。在任一情况下,如本文所述,在添加多元醇组合物之前,单醇的全部羟基与聚异氰酸酯的过量数目的异氰酸酯基反应。

[0014] 本发明的实施例提供的是,单醇具有1wt%到60wt%的由环氧乙烷衍生的组成单元和40wt%到90wt%的由环氧丙烷衍生的组成单元。1wt%到60wt%的由环氧乙烷衍生的组成单元的所有个别值和子范围都包括在内;例如单醇可具有1wt%、5wt%、8wt%、15wt%或20wt%的下限值到60wt%、50wt%或30wt%的上限值的由环氧乙烷衍生的组成单元。对应地,40wt%到95wt%的由环氧丙烷衍生的组成单元的所有个别值和子范围都包括在内;例如第一聚醚多元醇可包括具有40wt%、50wt%或60wt%的下限值到95wt%、80wt%或70wt%的上限值的由环氧丙烷衍生的组成单元的聚合物链。在一些实施例中,单醇为5wt%

到60%wt%的由E0衍生的组成单元。在一些实施例中,单醇可具有5wt%到50wt%的由E0衍生的组成单元。

[0015] 单醇的数均当量可为120到2000。120到2000的所有个别值和子范围都包括在内;例如单醇的数均当量可为120、400、500或750的下限值到2000、1700、1600、1500、1400或1000的上限值。

[0016] 单醇的伯羟基含量可为15-60%。伯羟基意指(例如在聚氧化烯多元醇,如聚氧化丙烯多元醇上)的位于末端的含羟基基团。15到60的所有个别值和子范围都包括在内;例如单醇的伯羟基含量可为15、30或35的下限值到60、50、45或40的上限值。

[0017] 可通过相应多元胺的光气化制备异氰酸酯,其中形成聚氨基酰基氯化物并且将其热分解以得到聚异氰酸酯和氯化氢,或通过无光气的方法,如例如通过使相应多元胺与尿素和醇反应以得到聚氨酯,并且将其热分解以得到聚异氰酸酯和醇。聚异氰酸酯可商业获得。商业异氰酸酯的实例包括(但不限于)可购自陶氏化学公司的异氰酸酯。

[0018] 聚异氰酸酯可包括不同类型的异氰酸酯,包括脂肪族、环脂肪族和芳代脂肪族聚异氰酸酯。举例来说,聚异氰酸酯可为异氰酸酯官能度至少为二的二异氰酸酯,如二异氰酸六亚甲酯、异佛尔酮二异氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和间和对四甲基亚二甲苯二异氰酸酯,并且确切地说,为芳香族聚异氰酸酯,如亚甲基二异氰酸酯(TDI)、亚苯基二异氰酸酯和/或亚甲基二苯基异氰酸酯(MDI)。在一些实例中,聚异氰酸酯为二异氰酸酯的混合物。举例来说,如本文所述,二异氰酸酯的混合物可包括不同异氰酸酯,包括异氰酸酯1、异氰酸酯2和/或异氰酸酯3的混合物。

[0019] 本发明的实施例提供的是,异氰酸酯可具有2.0到3.2的平均异氰酸酯官能度。2.0到3.2的所有个别值和子范围都包括在内;例如异氰酸酯的平均异氰酸酯官能度可为2.0、2.2或2.3的下限值到3.2、3.0或2.8的上限值。在一些实例中,异氰酸酯的平均异氰酸酯官能度可高达3,2。

[0020] 本发明的实施例提供的是,聚异氰酸酯可具有100到160的数均异氰酸酯当量。100到160的所有个别值和子范围都包括在内;例如异氰酸酯的数均异氰酸酯当量可为100、105或110的下限值到160、136或125的上限值。

[0021] 可利用聚异氰酸酯以使得聚氨酯调配物的异氰酸酯指数在50到120范围内。异氰酸酯指数可被界定为所用异氰酸酯的实际量与用于固化的异氰酸酯的理论量的商乘以一百。50到120的所有个别值和子范围都包括在内;例如聚氨酯调配物的异氰酸酯指数可为50、60或70的下限值到120、110或100的上限值。

[0022] 在各个实施例中,聚异氰酸酯的至少一个异氰酸酯官能团通过所形成的聚氨酯预聚物中的单醇的聚醚链反应终止。在一些实施例中,如本文所述,当形成聚氨酯预聚物时,利用使得单醇的全部羟基都得到反应的过量聚异氰酸酯(例如通过单醇的聚醚链反应终止)。

[0023] 在一些实施例中,聚氨酯预聚物由在多元醇存在下反应的单醇和聚异氰酸酯的反应产物形成。举例来说,此类多元醇可为平均羟基官能度为3、羟基含量为30%到85%并且羟基当量为1000到2000的多元醇。即,本发明的一些实施例提供的是,此类多元醇名义上为三醇。

[0024] 如本文所述,本文中的实施例提供当固化时形成聚氨酯的聚氨酯调配物。聚氨酯

调配物可包括如上文所论述的由单醇和聚异氰酸酯的反应产物形成的聚氨酯预聚物、多元醇组合物、水和催化剂。

[0025] 多元醇组合物可包括第一多元醇、第二多元醇、第三多元醇和第四多元醇。第一多元醇的平均羟基官能度可为3到7,具有5wt%到25wt%的由E0衍生的组成单元,具有70%到85%的伯羟基含量,并且可为多元醇组合物的总wt%的5wt%到15wt%。第二多元醇的平均羟基官能度可为2到6,具有0%的由E0衍生的组成单元,具有0%的伯羟基含量,并且可为多元醇组合物的总wt%的5wt%到25wt%。第三多元醇的平均羟基官能度可为3到7,具有50wt%到70wt%的由E0衍生的组成单元,具有40%到60%的伯羟基含量,并且可为多元醇组合物的总wt%的20wt%到40wt%。第四多元醇的平均羟基官能度可为3到7,具有60wt%到80wt%的由E0衍生的组成单元,具有80%到95%的伯羟基含量,并且可为多元醇组合物的总wt%的20wt%到40wt%。关于以上范围,从下限值到上限值的所有个别值和子范围都包括在内。

[0026] 可使用已知方法制备第一多元醇、第二多元醇和第三多元醇。例如,多元醇可为经由碱催化的烷氧基化而制备的聚醚多元醇。对于碱催化的烷氧基化,含氢低分子量起始分子,如丙二醇或丙三醇或山梨醇可与一种或多种环氧烷,如环氧乙烷或环氧丙烷反应,以形成聚醚多元醇(例如第一多元醇、第二多元醇、第三多元醇和/或第四多元醇)。另一种制造方法可利用DMC催化。可用于制备第一聚醚多元醇、第二聚醚多元醇、第三聚醚多元醇和第四多元醇的方法为在美国专利3,728,308、美国专利5,158,922;美国专利5,470,813;美国专利5,689,012;美国专利6,077,978;以及美国专利7,919,575等中讨论的那些。第一多元醇、第二多元醇、第三聚醚多元醇可例如由陶氏化学公司商业获得。

[0027] 聚氨酯调配物可包括催化剂。催化剂可为胺催化剂、金属催化剂和其组合。胺催化剂的实例包括N,N-二甲氨基乙基、N,N-二甲基-3-氨基-丙基、三亚乙基二胺、五甲基二亚乙基-三胺、三乙胺、三丁胺、二甲基乙醇胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、二甲基苯甲胺、N,N,N',N'-四甲基丁二胺、二甲基环己胺、三亚乙基二胺和其组合等。金属催化剂的实例包括有机羧酸的锡(II)盐,例如,二乙酸锡(II)、二辛酸锡(II)、二乙基己酸锡(II)、辛酸亚锡和二月桂酸锡(II),以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,例如,二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡以及其组合等。催化剂可商购并且包括可以商品名如NIAX™、POLYCAT™和DABCO™等购得的那些。

[0028] 本发明的一些实施例提供的是,催化剂为多元醇组合物的总wt%的0.05wt%到3wt%。0.05wt%到3wt%份数的所有个别值和子范围都包括在内;例如催化剂可为多元醇组合物的总wt%的0.05wt%、0.1wt%或0.5wt%的下限值到5wt%、3wt%或2wt%的上限值。

[0029] 聚氨酯调配物可包括水。水可以多元醇组合物的总wt%的0.5wt%到5wt%存在。0.5wt%到5wt%份数的所有个别值和子范围都包括在内;例如催化剂可为多元醇组合物的总wt%的0.5、1.0或2.0wt%的下限值到5.0、3.5或2.2wt%的上限值。

[0030] 聚氨酯调配物可包括表面活性剂。表面活性剂可有助于乳化聚氨酯调配物的组分,调节所得泡沫的泡孔尺寸,和/或稳定泡孔结构以有助于防止塌陷和/或次表面空隙。表面活性剂的实例包括矽类化合物,如硅油和有机硅酮-聚醚共聚物,如聚二甲基硅氧烷和聚二甲基硅氧烷-聚环氧烷嵌段共聚物(例如聚醚改性的聚二甲基硅氧烷)和其组合。表面活

性剂的实例包括二氧化硅粒子和二氧化硅气凝胶粉剂,以及有机表面活性剂,如壬基苯酚乙氧基化物。表面活性剂可商购并且包括可以商品名如NIATM、DABCOTM和TEGOSTABTM等购得的那些。

[0031] 本发明的一些实施例提供的是,当利用时,表面活性剂为多元醇组合物的总wt%的0.1wt%到1.5wt%。0.1份到1.5份的所有个别值和子范围都包括在内;例如表面活性剂可为每100的多元醇组合物的总wt%的0.1、0.2或0.3份的下限值到1.5、1.3或1.0的上限值。

[0032] 本发明的一些实施例提供的是,聚氨酯调配物可包括一种或多种附加组分。可针对不同应用利用不同附加组分和/或不同量的附加组分。附加组分的实例包括液体和/或固体颜料、着色剂、阻燃剂、交联剂、填充剂、扩链剂、抗氧化剂、表面改性剂、生物阻滞剂、脱模剂和其组合等。本发明的一些实施例提供的是,不利用交联剂和扩链剂。

[0033] 如所论述,聚氨酯调配物的异氰酸酯指数在50到120的范围内,并且当固化时,如本文所述,形成如本文所述的如根据ISO 2439B第7.1章所测量的滞后损耗大于32%的粘弹性泡沫。即,由包括本文所述的聚氨酯预聚物的聚氨酯调配物形成的聚氨酯提供多种期望粘弹性特性以及其它期望特性。

[0034] 本文中所公开的聚氨酯调配物可通过在聚氨酯预聚物存在下固化聚氨酯调配物来制备。在本文中的各个实施例中,用于形成聚氨酯调配物的方法可包括制备包括单醇和过量聚异氰酸酯的反应混合物,并且使反应混合物反应以形成聚氨酯预聚物。

[0035] 单醇可高达反应混合物的30wt%。举例来说,单醇可为反应混合物的0.5wt%到30wt%,并且其中聚异氰酸酯为反应混合物的总wt%的10wt%到85wt%。0.5wt%到30wt%和10wt%到85wt%的所有个别值和子范围都包括在内;例如单醇可为反应混合物的总wt%的0.5wt%、1wt%、5wt%、10wt%或15wt%的下限值到30wt%、25wt%或20wt%的上限值,并且聚异氰酸酯可为反应混合物的总wt%的10wt%、15%、20%的下限值到25%、30%、40%、73%或85wt%的上限值。

[0036] 在各个实施例中,制备多元醇组合物。如所论述,多元醇组合物可包括第一多元醇、第二多元醇、第三多元醇和第四多元醇。可将多元醇组合物以及催化剂添加到反应混合物中以形成聚氨酯调配物。值得注意地,如所论述,此类添加在形成聚氨酯预聚物之后进行。因此,在一些实施例中,使单醇的全部羟基与聚异氰酸酯的过量数目的异氰酸酯基反应,如所论述,之后将多元醇组合物掺合到反应混合物中(例如将多元醇组合物添加到反应混合物中)。

[0037] 如所提及并且与先前聚氨酯相比,本文中所公开的聚氨酯具有多种期望粘弹性特性。举例来说,与比较实例A、B和C的聚氨酯的滞后损耗值(28.3%/31.5%、27.0%/29.1%和31.1%/30.8%)相比,由工作实例1和2的包括聚氨酯预聚物的聚氨酯组合物形成的聚氨酯分别具有改进的滞后损耗值50.8%(利用ILD)/50.3%(利用CLD)和32.2%(利用ILD)/35.6%(利用CLD)。值得注意地,工作实例1-2和比较实例A-B-C的异氰酸酯指数相同并且各自的密度相似,并且因此增强的滞后损耗特性是归因于存在由单醇和异氰酸酯的反应产物的反应产物形成的聚氨酯预聚物。即,尽管异氰酸酯指数及其它条项可影响聚氨酯的所得特性(例如滞后损耗),但与可采用一步法和/或不采用由单醇和异氰酸酯的反应产物形成的聚氨酯预聚物的其它方法相比,如本文所述的聚氨酯预聚物会促成经固化的聚氨酯调

配物的改进(即更高)的滞后损耗。

[0038] 另外,相较于比较实例A、B和C(ILD分别为211N;139N和160N,并且CLD分别为4.2kPa;2.8kPa和3.2kPa),就ILD(应力40%)(126N和131N)和CLD(应力40%)(2.7千帕(kPa)和2.8kPa)来说,用工作实例1-2制得的聚氨酯相对较软。除了提高的滞后损耗值以外,相对较软还可引起加工容易度得到相对改进(例如加工期间,工作窗更宽)。

[0039] 实例:

[0040] 分析方法:

[0041] OH数可被计算为 $=33 \times \%OH$,其中 $\%OH=1700/\text{多元醇的羟基当量}$ 。

[0042] 多元醇的羟基当量=多元醇的MW/官能度。

[0043] 水(wt%)可被计算为作为经调配多元醇的总重量百分比的一部分的水的总重量%。

[0044] 异氰酸酯指数:异氰酸酯指数值等于所用异氰酸酯的实际量与用于固化的异氰酸酯的理论量的商乘以一百。

[0045] 机械特性的测定:根据ASTM D 3574测定密度和压缩永久变形(75%)。对于由固化工作实例1-2和比较实例A-B-C的包括聚异氰酸酯和对应多元醇的聚氨酯调配物(例如异氰酸酯指数在50到120范围内的聚氨酯调配物)形成的聚氨酯,根据ISO 2439-B第7.1章(第一循环)测定负载量和依据40%下的ILD应力变形和ILD滞后损耗测量的滞后损耗并且根据ISO 3386-1(无预循环)测定40%下的CLD应力变形和CLD滞后损耗。

[0046] 主要使用以下材料:

[0047] 单醇1环氧乙烷(EO)含量为大约60重量百分比(wt%)EO,数均当量为大约500,并且伯羟基含量为15百分比(%)到20%的烷氧基化单醇。

[0048] 单醇2 EO含量为大约8wt%EO,数均当量为大约1600并且伯羟基含量为55%到60%的烷氧基化单醇。

[0049] 多元醇1 EO含量为大约78%(随机)、当量为大约1675并且伯羟基含量为大约45%的三醇。

[0050] 多元醇2平均羟基官能度为3,7,EO含量为大约15%,当量为大约1760并且伯羟基含量为大约77%的多元醇。

[0051] 多元醇3 EO含量为0%,当量为大约1000并且伯羟基含量为0%的二醇。

[0052] 多元醇4 EO含量为大约60%,当量为大约1000并且伯羟基含量为40%的三醇。

[0053] 多元醇5 EO含量为大约70%,当量为大约1500并且伯羟基含量为90%的三醇。

[0054] 异氰酸酯1由二异氰酸酯的混合物(4,4改性的单体二苯基甲烷二异氰酸酯(MMDI)和2,4MMDI的98/2掺合物)形成的异氰酸酯当量为大约125的聚异氰酸酯。

[0055] 异氰酸酯2由二异氰酸酯的混合物(4,4MMDI和2,4MMDI的50/50掺合物)形成的异氰酸酯当量为大约125的聚异氰酸酯。

[0056] 异氰酸酯3由二异氰酸酯的混合物(MMDI和纯单体二苯基甲烷二异氰酸酯)形成的异氰酸酯当量为大约136的聚异氰酸酯。

[0057] 催化剂1由在二丙二醇中的双(N,N-二甲氨基乙基)醚(70%)形成的胺催化剂,以NIAX®A1购自迈图(Momentive)。

[0058] 催化剂2由双(N,N-二甲基-3-氨基-丙基)胺形成的胺催化剂,以POLYCAT®15购

自空气化工产品公司(Air Products and Chemicals, Inc.)。

[0059] 催化剂3由在二丙二醇中的33%三亚乙基二胺形成的胺催化剂,以DABCO®33LV购自西格玛-奥德里奇(Sigma-Aldrich)。

[0060] 表面活性剂硅酮表面活性剂,以TEGOSTAB®B 8409购自赢创(Evonik)。

[0061] 使用以上材料根据下表1和2中所概述的条件制备工作实例1和2以及比较实例A、B和C。参考表2,总OH数可被计算为各组分的OH数的总和,其计算结果在上文中加以论述。继续参考表2,可如上文所论述计算水总量。参考表3,如上文所论述测定异氰酸酯指数。继续参考表3,根据ASTM D 3574测定包括密度和压缩永久变形的机械特性,同时根据ISO 2439-B第7.1章(第一循环)测定负载量和依据40%下的ILD应力变形和ILD滞后损耗测量的滞后损耗,同时根据ISO 3386-1(无预循环)测定40%下的CLD应力变形和CLD滞后损耗。

[0062] 表1

[0063]

	EX 1	EX 2	CEA-C
异氰酸酯1 (wt%)	16.2	16.2	20.0
异氰酸酯2 (wt%)	35.4	35.3	43.7
异氰酸酯3 (wt%)	21.7	21.6	26.8
多元醇1 (wt%)	7.7	7.7	9.5
单醇1 (wt%)	19.0	---	---
单醇2 (wt%)	---	19.3	---
总wt%	100	100	100
NCO (%)	22.2	23.2	29.3

[0064] 表2

[0065]

	CE B	EX 1	CE C	EX 2	CE A
多元醇2 (wt%)	10.0	11.1	10.0	11.1	11.1
多元醇3 (wt%)	15.0	16.7	15.0	16.7	16.7
单醇1 (wt%)	10.0	---	---	---	---
单醇2 (wt%)	---	---	10.0	---	---
催化剂1 (wt%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
催化剂2 (wt%)	0.5	0.6	0.5	0.6	0.6
多元醇4 (wt%)	30.5	34	30.5	34	34
水 (wt%)	2.0	2.2	2.0	2.2	2.2
表面活性剂 (wt%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
催化剂3 (wt%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
多元醇5 (wt%)	31.4	34.8	31.4	34.8	34.8
总wt%	100	100	100	100	100
总OH (KOH/g的毫克 (mg))	84.7	85.8	80.7	85.8	86.0
水总量 (wt%)	2.0	2.2	2.0	2.2	2.2

[0066] 表3

[0067]

	CE A	EX 1	CE B	EX 2	CE C
--	------	------	------	------	------

异氰酸酯指数	85	85	85	85	85
密度 (kg/m ³)	84	84	82	82	83
压缩永久变形75% (%)	2.6	3.0	2.1	2.1	1.7
ILD (应力40%) 牛顿 (N)	139	126	160	131	211
ILD滞后 (%)	28.3	50.8	27.0	32.2	31.1
CLD (应力40%) 千帕 (kPa)	2.8	2.7	3.2	2.8	4.2
CLD滞后 (%)	31.5	50.3	29.1	35.6	30.8

[0068] 工作实例1 (即EX 1) 为包括聚氨酯预聚物的聚氨酯调配物, 其中聚氨酯预聚物为单醇1和过量的由异氰酸酯1-3的组合提供的聚异氰酸酯的反应产物。确切地说, 使用以下方法制备工作实例1: 将异氰酸酯1 (16.2g)、异氰酸酯2 (35g)、异氰酸酯3 (21.7g)、多元醇1 (7.7g) 和单醇1 (19g) 装入反应容器, 并且使其在大约70°C下在大约100kPa的环境压力下在氮气层下反应2小时。2小时之后, 使反应达到大约23°C的环境温度, 并且在环境温度下24小时之后, 反应视为完成并且形成聚氨酯预聚物。通过将以下组分添加到容器中来制备多元醇组合物: 多元醇2 (11.1g)、多元醇3 (16.7g)、催化剂1 (0.1g)、催化剂2 (0.6g)、多元醇4 (34g)、水 (2.2g)、表面活性剂 (0.4g)、催化剂3 (0.1g) 和多元醇5 (34.8g)。混合多元醇组合物的所添加组分直到其在容器中呈均相为止。将100g多元醇组合物与64g聚氨酯预聚物 (即异氰酸酯与单醇预反应) 混合以形成当固化时, 形成具有所需滞后损耗的粘弹性泡沫的工作实例1聚氨酯调配物。

[0069] 工作实例2为包括聚氨酯预聚物的聚氨酯调配物, 其中聚氨酯预聚物为单醇2和过量的由异氰酸酯1-3的组合提供的聚异氰酸酯的反应产物。确切地说, 使用以下方法制备工作实例2: 将异氰酸酯1 (16.2g)、异氰酸酯2 (35.3g)、异氰酸酯3 (21.6g)、多元醇1 (7.7g) 和单醇2 (19.3g) 装入反应容器, 并且使其在大约70°C下在大约100kPa的环境压力下在氮气层下反应2小时。2小时之后, 使反应达到大约23°C的环境温度, 并且在环境温度下24小时之后, 反应视为完成并且形成聚氨酯预聚物。通过将以下组分添加到容器中来制备多元醇组合物: 多元醇2 (11.1g)、多元醇3 (16.7g)、催化剂1 (0.1g)、催化剂2 (0.6g)、多元醇4 (34g)、水 (2.2g)、表面活性剂 (0.4g)、催化剂3 (0.1g) 和多元醇5 (34.8g)。混合多元醇组合物的所添加组分直到其在容器中呈均相为止。将100g多元醇组合物与61g聚氨酯预聚物混合以形成当固化时, 形成具有所需滞后损耗的粘弹性泡沫的工作实例2聚氨酯调配物。

[0070] 值得注意地, 在工作实例1和工作实例2中, 在添加多元醇组合物之前 (即添加表2中所述的组分中的每一种之前) 分别使单醇1和单醇2的全部羟基反应。即, 与可采用一步法和/或不采用单醇形成聚氨酯调配物的其它方法相比, 工作实例1和2使用两步骤方法 (使用单醇形成聚氨酯预聚物并且随后将多元醇组合物添加到聚氨酯中)。

[0071] 比较实例A (即CE.A) 为不使用单醇制备的聚氨酯调配物并且当固化时, 不会产生具有所需特性 (例如相对较高滞后损耗) 的聚氨酯。确切地说, 用装有异氰酸酯1 (20g)、异氰酸酯2 (43.7g)、异氰酸酯3 (26.8g) 和多元醇1 (9.5g) 的反应容器制备比较实例A, 使其在大约70°C下在大约100kPa的环境压力下在氮气层下反应2小时。2小时之后, 使反应达到大约23°C的环境温度, 并且在环境温度下24小时之后, 反应视为完成并且形成聚氨酯预聚物。通过将以下组分添加到容器中来制备多元醇组合物: 多元醇2 (11.1g)、多元醇3 (16.7g)、催化剂1 (0.1g)、催化剂2 (0.6g)、多元醇4 (34g)、水 (2.2g)、表面活性剂 (0.4g)、催化剂3 (0.1g)

和多元醇5 (34.8g)。混合多元醇组合物的所添加组分直到其在容器中呈均相为止。将100g多元醇组合物与48.5g不使用单醇形成的聚氨酯预聚物混合以形成比较实例A聚氨酯调配物。

[0072] 比较实例B为在不采用单醇形成预聚物的情况下用包括于多元醇组合物中的单醇1制备的聚氨酯调配物,并且当固化时,不会产生具有所需特性(例如相对较高滞后损耗)的聚氨酯。确切地说,用相同的比较实例A的聚氨酯预聚物制备比较实例B。通过将以下组分添加到容器中来制备多元醇组合物:多元醇2 (10g)、多元醇3 (15g)、单醇1 (10g)、催化剂1 (0.1g)、催化剂2 (0.5g)、多元醇4 (30.5g)、水 (2g)、表面活性剂 (0.4g)、催化剂3 (0.1g)和多元醇5 (31.4g)。混合多元醇组合物的所添加组分直到其在容器中呈均相为止。将100g多元醇组合物与45.5g不使用单醇形成的聚氨酯预聚物混合以形成比较实例B聚氨酯调配物。

[0073] 比较实例C为在不采用单醇形成预聚物的情况下用包括于多元醇组合物中的单醇2制备的聚氨酯调配物,并且当固化时,不会产生具有所需特性(例如相对较高滞后损耗)的聚氨酯。确切地说,用相同的比较实例A和B的聚氨酯预聚物制备比较实例B。通过将以下组分添加到容器中来制备多元醇组合物:多元醇2 (10g)、多元醇3 (15g)、单醇2 (10g)、催化剂1 (0.1g)、催化剂2 (0.5g)、多元醇4 (30.5g)、水 (2g)、表面活性剂 (0.4g)、催化剂3 (0.1g)和多元醇5 (31.4g)。混合多元醇组合物的所添加组分直到其在容器中呈均相为止。将100g多元醇组合物与44.5g不使用单醇形成的聚氨酯预聚物混合以形成比较实例C聚氨酯调配物。

[0074] 如下表3中所示,工作实例1和2的异氰酸酯指数和比较实例A-B-C的异氰酸酯指数相同并且各自密度相似,然而,相对于比较实例A-B-C的滞后损耗特性,工作实例1和2的滞后损耗特性得到增强(即较大)。如本文所用,滞后损耗(%)等于根据适用标准(例如ISO 2439-B第7.1章无预循环)产生的图的压缩和释放曲线之间的面积与压缩曲线下方的面积之间的差。

[0075] 举例来说,与比较实例A、B和C的聚氨酯的滞后损耗值(28.3%/31.5%、27.0%/29.1%和31.1%/30.8%)相比,由工作实例1和2的包括聚氨酯预聚物的聚氨酯组合物形成的聚氨酯分别具有改进的滞后损耗值50.8%(利用ILD)/50.3%(利用CLD)和32.2%(利用ILD)/35.6%(利用CLD)。值得注意地,工作实例1-2和比较实例A-B-C的异氰酸酯指数相同并且各自的密度相似,并且因此增强的滞后损耗特性是归因于存在由单醇和异氰酸酯的反应产物形成的聚氨酯预聚物。即,尽管异氰酸酯指数及其它条项可影响聚氨酯的所得特性(例如滞后损耗),但与可采用一步法和/或不采用由单醇和异氰酸酯的反应产物形成的聚氨酯预聚物的其它方法相比,如本文所述的聚氨酯预聚物会促成经固化的聚氨酯调配物的改进(即更高)的滞后损耗。

[0076] 另外,相较于比较实例A、B和C(ILD分别为211N;139N和160N,并且CLD分别为4.2kPa;2.8kPa和3.2kPa),就ILD(应力40%)(126N和131N)和CLD(应力40%)(2.7kPa和2.8kPa)来说,用工作实例1-2制得的聚氨酯相对较软。除了提高的滞后损耗值以外,相对较软还可引起加工容易度得到相对改进(例如加工期间,工作窗更宽)。