



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102612528 B

(45) 授权公告日 2014. 09. 10

(21) 申请号 201080051744. 6

C08G 18/48 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 11. 16

C08G 18/76 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/261, 699 2009. 11. 16 US

12/913, 888 2010. 10. 28 US

(56) 对比文件

US 4282344 A, 1981. 08. 04,

US 4282344 A, 1981. 08. 04,

US 4521545 A, 1985. 06. 04,

US 4521545 A, 1985. 06. 04,

US 3471423 A, 1969. 10. 07,

US 4195150 A, 1980. 03. 25,

CN 1628138 A, 2005. 06. 15,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 05. 16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/056807 2010. 11. 16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/060407 EN 2011. 05. 19

审查员 陈涛

(73) 专利权人 科聚亚公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 T·R·多伊尔 M·P·菲尔兰蒂诺

R·O·罗森伯格

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 宁家成

(51) Int. Cl.

C08G 18/10 (2006. 01)

C08G 18/18 (2006. 01)

C08G 18/20 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

异氰酸酯封端的预聚物的加速固化

(57) 摘要

用于制备聚氨酯弹性体的预聚物混合物, 该混合物包含异氰酸酯封端的预聚物和含氮有机盐。所述含氮有机盐可以选自下组: 铵盐, 咪唑鎓盐, 吡啶鎓盐, 吡咯烷鎓盐, 哌啶鎓盐和吗啉鎓盐。

1. 用于制备聚氨酯弹性体的预聚物混合物,其包含:
 - (a) 异氰酸酯封端的预聚物,其是二异氰酸酯和多元醇的反应产物;
 - (b) 基于所述预聚物混合物的总重量计 0.1-10 份 /100 份的选自下组的含氮有机盐:咪唑鎓盐,吡啶鎓盐,吡咯烷鎓盐,哌啶鎓盐和吗啉鎓盐;和
 - (c) 扩链剂,该扩链剂是亚甲基二苯胺金属盐配位络合物。
2. 权利要求 1 的预聚物混合物,其中所述含氮有机盐以在 0.5-5 份 / 百份范围内的量存在,基于所述预聚物混合物的总重量计。
3. 权利要求 1 的预聚物混合物,其中所述预聚物混合物包含小于 0.5 重量 % 的残余异氰酸酯单体。
4. 权利要求 1 的预聚物混合物,其中所述二异氰酸酯选自下组:甲苯二异氰酸酯,二苯甲烷二异氰酸酯,对苯二异氰酸酯,萘二异氰酸酯,1,6-己二异氰酸酯,异佛尔酮二异氰酸酯,亚甲基双(对环己基异氰酸酯),3,3'-联甲苯二异氰酸酯,联苯-4,4'-二异氰酸酯,四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯,和聚合的二苯甲烷二异氰酸酯。
5. 权利要求 1 的预聚物混合物,其中所述多元醇是选自聚(四亚甲基醚)二醇,聚丙二醇和聚乙二醇的聚醚多元醇。
6. 权利要求 1 的预聚物混合物,其中所述多元醇是己二酸,丁二酸或间苯二甲酸与一种或多种二元醇的聚酯多元醇反应产物。
7. 权利要求 1 的预聚物混合物,其中在 25° C 测量,所述异氰酸酯封端的预聚物具有在 10 厘泊-100,000 厘泊范围内的布氏粘度。
8. 聚氨酯弹性体,其包含异氰酸酯封端的预聚物和亚甲基二苯胺金属盐配位络合物扩链剂在含氮有机盐存在下的反应产物,其中该含氮有机盐选自咪唑鎓盐,吡啶鎓盐,吡咯烷鎓盐,哌啶鎓盐和吗啉鎓盐,并且其以 0.1-10 重量份 /100 重量份弹性体的量存在在所述聚氨酯弹性体中。

异氰酸酯封端的预聚物的加速固化

[0001] 本申请要求 2009 年 11 月 16 日提交的美国临时申请号 61/261,699 的优先权,该临时申请的公开内容通过引用结合在本文中。

发明领域

[0002] 本发明涉及聚氨酯弹性体,用于形成聚氨酯弹性体的方法,和用于形成聚氨酯弹性体的预聚物混合物。更具体地,本发明涉及采用含氮有机盐来加速预聚物和扩链剂间形成聚氨酯弹性体的反应。

[0003] 发明背景

[0004] 聚氨酯弹性体通常通过使预聚物与扩链剂反应来制备。典型地,所述预聚物包含多元醇和过摩尔量的二异氰酸酯单体的反应产物。这样,所述二异氰酸酯的异氰酸酯基团“封闭”所述多元醇的羟基基团,导致异氰酸酯封端的预聚物。最常使用的预聚物混合物利用二苯甲烷二异氰酸酯(“MDI”)和甲苯二异氰酸酯(“TDI”)作为所述二异氰酸酯单体。

[0005] 所得到的预聚物然后用扩链剂固化,以形成最终的聚氨酯产物。所述扩链剂连接多个二异氰酸酯单体以形成所得到的聚氨酯。典型的扩链剂包括芳族胺如亚甲基双邻氯苯胺(“MOCA”),亚甲基双二乙基苯胺(“MDEA”),亚甲基双氯代二乙基苯胺(“MCDEA”),和氢醌双羟乙基醚(“HQEE”),和 4,4'-亚甲基-双(2-氯代苯胺)(“MBCA”);和二醇,例如乙二醇(“EG”),二乙二醇(“DEG”),三乙二醇(“TEG”),丙二醇(“PG”),二丙二醇(“DPG”),和 1,4-丁二醇(“BDO”)。

[0006] 另一类扩链剂是亚甲基二苯胺(“MDA”)的金属盐配位络合物。在这些络合物中,所述 MDA 通过与金属盐形成配位络合物的反应而被封闭。典型地,需要将所述 MDA 从所述配位络合物中解封闭,然后所述 MDA 才能够有效地将各预聚物扩链。这可以通过施加热量,例如对含有预聚物和扩链剂的模具施加热量来实现。

[0007] 在某些应用中,预聚物和扩链剂的反应发生得太慢,例如所述扩链剂不能足够快地使所述预聚物固化并且所述聚氨酯不能形成,例如被聚合。因为所述慢的固化速率,固化温度必须被增加和/或周期时间必须被延长,二者都导致降低的生产率。在其它应用中,所述 MDA 配位络合物的解封闭在所述加热的模具的表面上更快地发生。这样,所得到的聚氨酯弹性体结构的均匀性可能不全部一致。结果,可能在外表面上首先形成硬的表皮,并且随着固化的进行,所述表皮可能断裂,导致不希望的开裂的表面。

[0008] 某些固化加速剂如甘油和脲是已知的。然而,这样的固化加速剂不能良好地用于所有预聚物/扩链剂组合。另外,这些固化加速剂所表现出的性能有很大的改进空间。

[0009] 因此,需要加速预聚物和扩链剂间的反应,以便增加生产率和生产聚氨酯弹性体,特别是高性能聚氨酯弹性体,其理想地具有基本上均匀的一致性。

[0010] 发明概述

[0011] 在一个方面,本发明涉及预聚物混合物,其包含异氰酸酯封端的预聚物和含氮有机盐。所述异氰酸酯封端的预聚物优选与扩链剂反应以形成弹性体。与在没有所述含氮有机盐的情况下发生的反应相比,所述含氮化合物加速所述预聚物/扩链剂反应混合物的固

化速率。这样,添加所述含氮化合物提供了增加的生产率和聚氨酯弹性体如高性能聚氨酯弹性体的生产,所述聚氨酯弹性体在整个弹性体内具有均匀的一致性。优选地,所述含氮化合物选自下组:铵盐,咪唑鎓盐,吡啶鎓盐,吡咯烷鎓盐,哌啶鎓盐,和吗啉鎓盐。

[0012] 在另一个方面,本发明涉及使用所述预聚物混合物形成的弹性体。所述弹性体包含异氰酸酯封端的预聚物和扩链剂在所述含氮有机盐存在下的反应产物。由于添加所述含氮有机盐,所得到的弹性体可以以改进的速率固化,例如至少 10% 改进,例如至少 25% 改进,至少 40% 改进,至少 50% 改进,至少 75% 改进,至少 100% 改进,或至少 200% 改进,相对于在没有所述含氮有机盐的情况下制备的弹性体。优选地,所述扩链剂是金属盐配位络合物,例如亚甲基二苯胺氯化钠配位络合物。

[0013] 在另一个方面,本发明涉及制备聚氨酯弹性体的方法。所述方法包括以下步骤:混合异氰酸酯封端的预聚物和含氮有机盐,以形成预聚物混合物;和使在所述预聚物混合物中的所述预聚物与扩链剂反应,以形成聚氨酯弹性体。如前面讨论的,由于包括了所述含氮有机盐,所述预聚物混合物和扩链剂的反应被加速。优选地,所述预聚物和扩链剂的反应产物不是泡沫体。

[0014] 发明详述

[0015] 简介

[0016] 典型地,聚氨酯弹性体通过使异氰酸酯封端的预聚物与扩链剂反应来制备。所述扩链剂连接多个二异氰酸酯封端的预聚物,例如扩链或固化所述预聚物,以形成所得到的聚氨酯弹性体。然而,在许多预聚物/扩链剂反应中,固化速率是慢的,使得高固化温度成为必要的并导致降低的生产率和差的聚氨酯弹性体。

[0017] 本发明涉及通过将有机盐如含氮有机盐与所述预聚物结合来加速扩链反应。所述有机盐加速所述预聚物/扩链剂反应的固化速率,例如扩链速率,相对于没有所述有机盐情况下的相同的预聚物/扩链剂反应。特别地,本发明涉及含氮有机盐(或化合物)在预聚物混合物中的使用。在所述预聚物混合物中的有机盐提供了预聚物/扩链剂反应的加速的固化速率,例如加速至少 10%,例如至少 25%,至少 40%,至少 50%,至少 75%,至少 100%,或至少 200%,与在相同反应条件但不存在所述有机盐的情况下进行的相同反应相比。就固化时间而言,所述有机盐加速即减少固化时间至少 10 分钟,例如至少 15 分钟,至少 25 分钟,至少 45 分钟,或至少 60 分钟,与在相同反应条件但不存在所述有机盐的情况下进行的相同反应相比。优选地,在所述预聚物混合物中的预聚物与亚甲基二苯胺(“MDA”)的金属盐配位络合物反应以形成高性能聚氨酯(如下文中讨论的)。

[0018] 因此,本发明的含有机盐的预聚物混合物可以被利用(例如通过本发明的方法)来生产本发明的聚氨酯弹性体。通过将有机盐结合在预聚物混合物中并因此结合在聚氨酯反应混合物中,形成聚氨酯弹性体的固化时间可以被显著缩短。这样,加工参数如固化温度和/或周期时间可以被降低,因此增加总的生产率。另外,所得到的聚氨酯弹性体的质量,例如在整个所得到的聚氨酯弹性体内的结构一致性可以被改善。

[0019] 预聚物混合物

[0020] 如上面指出的,聚氨酯弹性体通常通过使预聚物与扩链剂如固化剂反应来制备。本文中使用的术语“预聚物混合物”是指任何包含预聚物的混合物。所述预聚物优选由一种或多种,例如两种或更多种,三种或更多种,或四种或更多种二异氰酸酯单体与一种或

多种,例如两种或更多种,三种或更多种,或四种或更多种多元醇的反应形成。所述二异氰酸酯单体和所述多元醇的反应优选采用过摩尔量的二异氰酸酯单体进行。因此,在某些实施方案中,所述预聚物混合物可以还包含未反应的二异氰酸酯单体,在本文中被称为“游离二异氰酸酯单体”。所述聚氨酯预聚物例如可以通过使多元醇与二异氰酸酯单体经本领域已知的程序反应来得到(参见例如2001年8月2日提交的美国公布的专利申请号2003/0065124,该申请的全部内容通过引用结合在本文中)。另外,按照本发明的各种实施方案,所述预聚物混合物优选包含一种或多种有机盐,例如含氮有机盐,其加速所述预聚物当与扩链剂反应时的固化。

[0021] 有机盐

[0022] 除预聚物外,如上面指出的,本发明的预聚物混合物优选包含一种或多种有机盐。本文中使用的“有机盐”被定义为包含第3A,4A,5A或6A族核心原子的化合物。优选地,所述核心原子是第5A或6A族化合物,例如氮、磷或硫。在预聚物混合物中包括有机盐将加速所述弹性体的固化,例如提供可快速固化的预聚物。即,当与扩链剂在所述有机盐存在下反应时,所述预聚物比它在不存在所述有机盐的情况下更快地固化。作为一个实例,在预聚物混合物中包括有机盐提供了固化速率的至少10%的改进,例如至少25%的改进,至少40%的改进,至少50%的改进,至少75%的改进,至少100%的改进,或至少200%的改进,与在相同反应条件但不存在有机盐的情况下进行的相同反应相比。固化速率可以被定义为实现至少25A,例如至少35A,至少50A,至少60A,至少70A,至少80A,至少90A,或至少100A的聚氨酯弹性体肖氏A硬度所需要的时间(“硬度积累”时间)。例如,所述固化速率可以通过在至少40°C,至少50°C,至少75°C或至少100°C的温度制备包含预聚物混合物和扩链剂的反应混合物,和然后将该混合物倒入容器如模具中,和加热所述反应混合物至至少75°C,至少100°C,至少125°C或至少150°C的温度来测定。随着所述反应的进行可以测定肖氏A硬度。就范围而言,预聚物混合物和扩链剂的混合温度可以在25°C-125°C的范围内,例如在25°C-100°C的范围内,或在25°C-75°C的范围内,和所述加热温度可以在50°C-200°C的范围内,例如在75°C-150°C的范围内,或在75°C-125°C的范围内。另外,固化速率还可以通过流变学测量如宾厄姆塑性流体参数、塑性粘度和屈服点来确定。

[0023] 不限于理论,本发明的预聚物混合物中存在的有机盐与所述MDA配位络合物反应,以帮助使所述MDA解封闭。一旦被解封闭,所述MDA能够有效地将所述预聚物混合物中的预聚物扩链。通过与所述MDA配位络合物反应,所述有机盐促进了所述MDA的解封闭。典型地,例如在没有所述有机盐的情况下,这样的解封闭必须通过加热引发,例如在更高的温度下或持续更长的时间,与采用所述有机盐的情况相比。这通常通过加热含有预聚物和扩链剂的模具来实现。通过使所述盐络合物解封闭,所述有机盐有利地允许预聚物在较少的加热下和/或在较短的时间内被扩链,这导致更有效的生产过程。结果,脱模时间可以被减少(例如减少至少10%,至少25%,至少40%,至少50%,至少75%,至少100%或至少200%),并且总生产效率可以被显著改进。

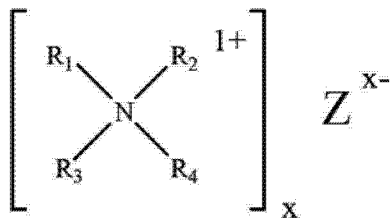
[0024] 除这些工艺益处外,所述有机盐加速预聚物/扩链剂反应混合物的固化速率的能力有益地提供了所得到的弹性体的更均匀的固化。按照惯例,预聚物混合物/扩链剂反应混合物将在被施加热量的位置,例如在模具的表面处最快地固化。这样,在所述弹性体的外

表面上可能首先形成硬的表皮。随着固化缓慢地进展,所述弹性体的内部体积可能膨胀,这又可能引起所述表皮开裂或断裂并形成不希望的表面缺陷。因此,在优选的实施方案中,在所述预聚物混合物中包括所述有机盐有利地产生基本上是平的,例如基本上没有裂缝,和基本上不含,例如完全不含表面缺陷如裂纹的聚氨酯弹性体。

[0025] 所述有机盐可以在宽范围内变化。优选地,所述有机盐是含氮有机盐,例如铵盐(任选地季铵盐),咪唑鎓盐,吡啶鎓盐,吡咯烷鎓盐,哌啶鎓盐,或吗啉鎓盐。或者,所述有机盐不仅仅是含氮有机盐,并且是一种或多种选自下组的有机盐:铵盐,卤化铵,磷脂,磷酸铵,咪唑鎓盐,鎓盐,和二有机盐聚二烷基硅氧烷。优选地,这些化合物中的一种或多种是季化合物。如上面提到的,还想到的是,其它有机盐,例如 3A 族化合物(例如硼酸盐化合物),4A 族化合物(例如胍鎓化合物),5A 族化合物(例如磷化合物),或 6A 族化合物(例如铯化合物)可以与所述含氮有机盐一起使用或者代替所述含氮有机盐使用。优选地,所述有机盐是卤化季铵,例如氯化季铵。

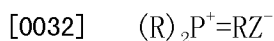
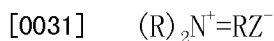
[0026] 作为一个实例,所述有机盐优选相应于下式:

[0027]



[0028] 其中 R_1 - R_4 相同或不同,并且独立地选自烷基和芳基基团, Z 是阴离子,和 x 是 1 或 2,优选 1。优选地,所述 R 基团是 1-38,例如 1-24 个碳的烷基,或者被一个或多个杂原子间断的所述烷基,例如所述 R 基团可以是甲基,乙基,丙基,丁基,己基,辛基等中的一种或多种,其衍生自例如脂肪胺;或者聚氧乙基基团或聚氧丙基基团。

[0029] 或者,所述有机盐可以相应于以下式子中的一个或多个:



[0034] 其中所述 R 基团独立地是相同或不同的,或者被连接在一起以形成环和独立地选自烷基和芳基基团,并且 Z 是阴离子。

[0035] 任选地,所述含氮有机盐可以与相应于下式的硫化合物一起使用或者被其替代:



[0038] 其中所述 R 基团是相同或不同的,或者被连接在一起以形成环和独立地选自烷基和芳基基团,并且 Z 是阴离子。

[0039] 可以被包括在所述预聚物混合物中的商业有机盐可以包括但不限于二乙基聚丙氧基甲基铵氯化物,例如 **Variquat®** CC-42NS 和 **Variquat®** CC-9NS;二乙基聚丙氧基 2-羟乙基铵磷酸盐,例如 **Variquat®** CC-59;咪唑鎓盐,例如 1H-咪唑鎓硫酸盐 **Variquat®** 56 和 **Varisoft®** 3639,得自 Evonik Industries AG, Germany, 和 1-乙

基-3-甲基咪唑鎓氯化物,得自 BASF, NJ, USA ;包含聚硅氧烷的盐,例如 **Tegopren®** 6924,得自 Evonik Industries AG, Germany ;磷脂(卵磷脂),得自 Central Soya ;磷氯化物,例如 **Cyphos®** IL 101,得自 Cytec, IN, USA。优选的商业有机盐是 **Variquat®** CC-42NS。

[0040] 在一个实施方案中,所述有机盐以有效得到上述固化速率减少的量存在在所述预聚物混合物。任选地,所述预聚物混合物以较小的量包含所述有机盐,并且所述预聚物混合物的其余部分如所述异氰酸酯封端的预聚物(二异氰酸酯单体和多元醇的反应产物)以主要量存在。或者,所述有机盐以在 0.01wpph-100wpph,例如 0.01wpph-20wpph, 0.1wpph-10wpph 或 0.5wpph-5wpph 范围内的量存在。本文中使用的“wpph”是份数/百份整个预聚物混合物。另外,所述有机盐可以以更大的量存在,例如以 0.05wt%-25wt%, 0.01wt%-20wt% 或 0.1wt%-10wt% 范围内的量存在,基于所述预聚物混合物的总重量计。

[0041] 作为一个实例,在 25° C 测量,所述有机盐可以具有大于 5cps,例如大于 10cps,大于 20cps 或大于 50cps 的布氏粘度。就范围而言,在 25° C 测量,所述有机盐可以具有在 1cps-50,000cps,例如 500cps-20,000cps 或 1,000cps-10,000cps 范围内的布氏粘度。或者,所述有机盐是固体。

[0042] 二异氰酸酯

[0043] 如上面指出的,在所述预聚物混合物中的预聚物优选由异氰酸酯单体(优选二异氰酸酯单体)和多元醇间的反应形成。因此,所述预聚物混合物还任选包含小量的异氰酸酯单体(例如游离异氰酸酯单体)。所述异氰酸酯可以是任何异氰酸酯,例如脂肪族二异氰酸酯或芳族二异氰酸酯。典型的脂肪族二异氰酸酯包括 1,6-己二异氰酸酯(HDI),异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),和亚甲基双(对环己基异氰酸酯)(H₁₂MDI)。典型的芳族二异氰酸酯包括二苯甲烷二异氰酸酯(“MDI”),任选地聚合的 MDI,甲苯二异氰酸酯(“TDI”),萘二异氰酸酯(NDI),3,3'-联甲苯二异氰酸酯(TODI),联苯-4,4'-二异氰酸酯(“DPDI”),四甲基亚二甲苯基二异氰酸酯(“TMXDI”),和对苯二异氰酸酯(PPDI)。

[0044] 合适的商业产品包括纯的 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯异构体(例如 Mondur MP, Bayer) 和异构体的混合物(例如 Mondur ML, Bayer 和 Lupranate MI, BASF)。最优选的形式是所述纯的 4,4'-异构体。

[0045] 任选地,在所述预聚物混合物中的游离二异氰酸酯的水平可以在低水平上,例如所述预聚物混合物可以是“低游离”二异氰酸酯的预聚物混合物,例如游离二异氰酸酯的水平小于 25wt%,小于 10wt%,小于 5wt%,小于 3wt%,小于 1wt%,或小于 0.5wt%。作为一个实例,在所述预聚物混合物中的游离二异氰酸酯可以通过蒸馏除去,如本领域已知的那样。

[0046] 任何蒸馏设备可以被用在所述蒸馏中。例如,可以使用被以下公司商业化的搅拌的膜式蒸馏系统:Pope Scientific, Inc.; Artisan Industries, Inc.; GEA Canzler GmbH&Co.; Pfaudler-U.S., Inc.; InCon Technologies, L.L.C.; Luwa Corp.; UIC Inc.; 或 Buss-SMSGmbH。具有内冷凝器的连续装置是优选的,因为它们可以达到 0.001-1 托的较低的操作真空度。

[0047] 任选在约 0.04 托的压力下和在约 120° C 和约 175° C 之间的温度下脱除过量的二异氰酸酯如 MDI 和溶剂是实用的,尽管在 0.02 托或以下和 140° C 或以下进行脱除可以产生最好的结果。使得自芳族二异氰酸酯单体的预聚物的高温降解最小化的重要性被描述在英国专利号 1,101,410,该专利推荐蒸馏在真空下采用优选 175° C 以下的蒸发温度来进

行。美国专利号 4, 182, 825 描述了将 150-160° C 的蒸发夹套温度用于 TDI 预聚物。美国专利号 5, 703, 193 推荐 120° C 的夹套温度。上述参考文件的全部内容通过引用结合在本文中。

[0048] 通常希望的是, 在搅拌的膜式蒸馏设备的操作中, 用于馏出物的冷凝器温度比蒸发温度低至少约 50° C, 例如低至少约 100° C。这提供了用于所述馏出物的快速和有效蒸发和然后冷凝的驱动力。因此, 为了在 140° C 或更低的蒸发器温度下 (以避免所述预聚物的热分解) 蒸馏出 MDI 单体, 40° C 或以下的冷凝器温度是希望的。因为纯的 MDI 具有约 40° C 的熔点, 要求更高的冷凝器温度以防止所述 MDI 在所述冷凝器中固化。溶剂的使用允许在更低的温度如 30° C 或更低的温度冷凝。因此, 溶剂的使用使得可以使用更低的蒸发器温度, 由此避免预聚物的热分解。

[0049] 在一次处理后, 所得到的产物 (预聚物混合物) 可以含有小于 0.1% 溶剂和约 0.1-约 0.3%MDI, 并且所述馏出物可以变澄清和在室温下保持是透明的。然后所述馏出物可以被再次用于生产另外的预聚物。在两次或三次处理后单体 MDI 水平可以降低至小于 0.1%。这与美国专利号 5, 703, 193 中描述的无溶剂方法明显形成对照。当在类似的条件下进行时, 在一次、两次和三次处理后, 所述美国专利号 5, 703, 193 中描述的无溶剂方法中游离 MDI 水平被从约 57% 的估计的起始水平分别降低至 21%、3.0% 和 0.7%。

[0050] 在这样的程序中, 二异氰酸酯与多元醇的摩尔比例如可以在 1.5:1-20:1 的范围内。对于二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 基预聚物, MDI 与多元醇的摩尔比可以为 2.5:1-20:1。对于甲苯二异氰酸酯 (TDI) 基预聚物, TDI 与多元醇的摩尔比可以为 1.5:1-4:1。所述二异氰酸酯和多元醇优选在至少 30° C, 例如至少 50° C 或至少 70° C 的温度下反应。就范围而言, 所述反应温度可以在 30° C-120° C 的范围内, 例如在 50° C-110° C 的范围内。

[0051] 多元醇

[0052] 与所述异氰酸酯反应以形成所述预聚物混合物中的预聚物并且可以以小的量存在于所述预聚物混合物中的多元醇, 可以是任何合适的多元醇。然而优选地, 所述预聚物混合物基本上不含多元醇, 因为所述二异氰酸酯被理想地以相对于多元醇来说过量的量提供。结果, 随着所述预聚物形成, 基本上所有的多元醇优选与所述异氰酸酯单体反应。

[0053] 示例性的多元醇包括聚醚, 聚酯, 聚碳酸酯, 聚己内酯和 / 或烃多元醇。在各种实施方案中, 所述多元醇可以包含聚醚、聚酯或聚己内酯中的一种或多种, 优选具有在 200-6000, 例如 400-3000 或 1000-2500 范围内的分子量 (MW)。在本文中, 分子量是指数均分子量, 单位为道尔顿。示例性的多元醇包括己二酸的聚酯, 环氧乙烷的聚醚, 环氧丙烷的聚醚, 四氢呋喃的聚醚, 聚己内酯, 聚碳酸酯, 烃多元醇, 和它们的混合物。作为一个实例, 所述多元醇可以包含具有约 60-约 400, 例如约 80-约 300 或约 100-约 20 的分子量的二醇或三醇。这样的二元醇或三醇包括乙二醇, 丙二醇的异构体, 聚丙二醇, 任选地 EO-封端的聚丙二醇, 丁二醇的异构体, 己二醇, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 聚 (四亚甲基醚) 二醇, 二乙二醇, 三乙二醇, 二丙二醇, 三丙二醇, 和它们的混合物。另外, 所述多元醇可以是己二酸, 丁二酸, 间苯二甲酸和其它双官能或多官能羧酸与二元醇 (其实例包括乙二醇, 1,3-丙二醇, 丁二醇, 己二醇, 和 1,3-丁二醇) 的反应产物。在一个实施方案中, 所述多元醇可以是二醇, 三醇, 四醇, 或更高羟基官能的多元醇。另外, 所述多元醇包括其中一定百分数的多元醇是单醇的组合物。例如, 羟基官能度优选在 1.8-4.0 的范围内, 例如在 1.9-3.0 的范围内。

[0054] 优选地,被用于形成预聚物的多元醇具有较低的官能度。作为一个实例,所述预聚物混合物可以包括具有不高于 5,例如不高于 4,不高于 3,不高于 2 的总官能度的多元醇(或多元醇的混合物)。在某些情况下,通过利用这样的多元醇,可以降低过度交联。过度交联可能对弹性体性能如挠曲疲劳、耐撕裂性和耐磨损性有不利影响。相反,在常规的柔性泡沫体生产方法中采用的多元醇通常利用高度官能化的多元醇,例如具有至少 4,例如至少 5 或至少 6 的总官能度的多元醇。因为柔性泡沫体通过完全不同的方法生产,高的官能度经常是必须的。然而在本发明的某些实施方案中,较低的官能度是希望的。

[0055] 所述多元醇可以按照本领域已知的方法合成。例如,聚醚多元醇可以使用美国专利号 6,953,765 中公开的双金属氰化物催化剂来合成,该专利的全部内容和公开通过引用结合在本文中。

[0056] 在一个实施方案中,聚氨酯预聚物包含多种多元醇。这样的实施方案可以具有采用两种多元醇的聚氨酯预聚物,每种多元醇具有大于 500,例如大于 1,000 或大于 2,000 的分子量。这样的实施方案还可以具有采用三种多元醇的聚氨酯预聚物,所述多元醇中的两种具有大于 500,例如大于 1,000 或大于 2,000 的分子量。这样的实施方案还可以具有采用高分子量的多元醇和分子量比所述多元醇低的二醇或三醇的聚氨酯预聚物。

[0057] 可以被用于形成所述预聚物的代表性的多元醇包括聚丙二醇 (PPG),例如 Acclaim 4220 (MW 为 4037), Acclaim 3201 (MW 为 3074), 和 Arco1 R-2744 (MW 为 2240), 得自 Lyondell Chemical Company; 衍生自环氧丙烷的 PPG 二醇聚合物 (“PPG 4000”), PPG-EO 二醇 (衍生自环氧丙烷和环氧乙烷的共聚物) (“PPG-EO 3000”), PPG 二醇 (“PPG 2000”); 聚(己二酸乙二醇酯)二醇 (PEAG), 例如得自 Chemtura 的 PEAG 1000 (MW 为 980), 得自 Chemtura 的 PEAG 2000 (MW 为 1990), 得自 Ruco Polymer 公司的 PEAG 2500 (MW 为 2592); 聚(三羟甲基丙烷己二酸乙二醇酯)二醇 (PTEAG), 聚(四亚甲基醚)二醇 (PTMEG), 例如得自 DuPont 的 Terathane™ 1000 (MW 为 994) 和 Terathane™ 2000。

[0058] 预聚物混合物,通常

[0059] 在优选的实施方案中,本发明的预聚物混合物可以被用于在浇铸系统中形成聚氨酯弹性体。或者,所述预聚物混合物可以被用在反应注射模制 (“RIM”) 系统中。这样的浇铸系统使预聚物混合物与扩链剂反应以形成聚氨酯弹性体和/或聚氨酯-脲弹性体。相反,用于制备聚氨酯泡沫体(例如美国专利号 7,005,458 中描述的柔性泡沫体)的传统方法不利用本文中定义的预聚物混合物。这样的传统的泡沫体改为在固定头发泡机中制备。所述多元醇组分和其它添加剂成分(例如催化剂、发泡剂和抗静电剂)被混合在一起,并且所得到的混合物被与多异氰酸酯组分一起引入到所述混合头以被混合。所得到的混合物被倾倒入容器并被允许发泡。这样,在组合所述各种反应物后所述泡沫体被原位形成。因此,与其中所述(低官能度的)异氰酸酯封端的预聚物在聚合(扩链)前优选与所述有机盐共混的本发明不同,常规泡沫体体系的所述(高官能度的)多异氰酸酯仅在聚合过程中与所述多元醇和添加剂混合,即在所述传统方法中没有含有机盐的预聚物混合物形成。因此,传统的泡沫体形成方法不采用包含预聚物和本发明预聚物混合物中利用的有机盐的预聚物组合物。而且,在典型的泡沫体形成方法中,通常希望保持所述多异氰酸酯尽可能纯,以避免与所述异氰酸酯基团的副反应或使与所述异氰酸酯基团的副反应最小化,所述副反应可能引起所述体系的泡沫体形成性能改变。因此,采用传统的泡沫体形成方法,将添加剂与多异氰酸酯

组分共混将是不利的。

[0060] 因为所得到的本发明的弹性体理想地是基本上无孔的,本发明的预聚物混合物(和与其一起使用的扩链剂)优选不含有发泡剂、表面活性剂或水。

[0061] 所述预聚物混合物可以具有大于 500cps,例如大于 1,000cps,大于 2,000cps 或大于 5,000cps 的布氏粘度,在 25° C 测量。就范围而言,所述预聚物混合物可以具有在 1cps-100,000cps,10cps-50,000cps,10cps-100,000cps,500cps-20,000cps 或 1,000cps-10,000cps 范围内的布氏粘度,在 25° C 测量。所述预聚物混合物任选在室温下具有高粘度,该粘度在加热后可以被降低。在一个方面,所述预聚物在室温下呈固态。

[0062] 合适的商业异氰酸酯封端的预聚物(其可以具有混合在其中的有机盐)包括 **Adiprene® LF, Adiprene® LFG, Adiprene® LFM 和 Adiprene® LFP, Adiprene® LFP 950A, Adiprene® L 167, Adiprene® L 300, Adiprene® LF 800A, Adiprene® L 950A, Adiprene® L 1800A, Adiprene® LFM 500, Adiprene® LFM 2400, Adiprene® LFM 2450, Adiprene® LFM 1451, Adiprene® LFM 1300, Adiprene® LFP 950A, Adiprene® LFH 520, Vibrathane® B 625, Vibrathane® B 8030, Vibrathane® B 8585, Vibrathane® B 8086, Vibrathane® B 8045, S850, S900**,由 Chemtura Corporation, CT, USA 供应。

[0063] 在优选的实施方案中,所述预聚物混合物是在用合适的扩链剂扩链后提供高性能聚氨酯弹性体的预聚物混合物。这样的高性能聚氨酯弹性体在下面讨论。

[0064] 扩链剂

[0065] 如上面提到的,聚氨酯弹性体通过使上面描述的预聚物与扩链剂(固化剂)反应来制备。所述扩链剂可以是用于固化所述预聚物的任何合适的扩链剂。作为一个实例,所述扩链剂可以包含例如水,二醇,三醇,二胺,三胺,或它们的混合物。所述扩链剂任选在室温具有高粘度,该粘度在加热后可以被降低。任选地,所述扩链剂在室温呈固态。

[0066] 适合用于本发明的代表性的二醇扩链剂包括 1,4-丁二醇(BDO),间苯二酚二(β-羟乙基)醚(HER),间苯二酚二(β-羟丙基)醚(HPR),氢醌双羟乙基醚(HQEE),1,3-丙二醇,乙二醇,1,6-己二醇,和 1,4-环己烷二甲醇(CHDM);三醇和四醇,例如三羟甲基丙烷和三乙醇胺;和具有在约 190-约 500,例如约 250-约 400 范围内的分子量的环氧丙烷和/或环氧乙烷的加成物,例如各种牌号的 Voranol™(Dow Chemical),Pluracol™(BASF Corp.)和 Quadrol™(BASF Corp.)。优选地,所述扩链剂是亚甲基二苯胺(MDA)-氯化钠配位络合物。

[0067] 所述 MDA 金属盐配位络合物具有被二醇或多元醇溶液分解的倾向。典型地,预聚物混合物采用过量的异氰酸酯制备,这使得活性羟基基团的量最小化。优选地,在其中 MDA 金属盐配位络合物被用作扩链剂的情况下,所述弹性体混合物基本上不含另外的二醇或多元醇,它们可以被包含在添加剂如含有二醇或多元醇混合物的抗静电剂中,例如得自 Rhodia,FR 的 **Cataphor® PU**。

[0068] 作为一个实例,所述扩链剂具有在 1cps-20,000cps,例如 1cps-10,000cps,100cps-10,000cps,1,000cps-10,000cps,或 1,000cps-5,000cps 范围内的布氏粘度,在 25° C 测量。

[0069] 合适的商业扩链剂包括 4,4'-亚甲基-双(3-氯代-2,6-二乙基苯胺)(MCDEA);

二乙基甲苯二胺 (DETDA) ; 得自 Albemarle Corporation 的 Ethacure™ 100 ; 叔丁基甲苯二胺 (TBTDA) ; 二甲硫基甲苯二胺 (得自 Albemarle Corporation 的 Ethacure™ 300) ; 1,3-丙二醇二对氨基苯甲酸酯 (得自 Chemtura Corporation 的 Vibracure™ A157, 或得自 Air Products and Chemicals 的 Versalink™ 740M) ; 亚甲基二苯胺 (MDA) ; 得自 Chemtura Corporation 的 Duracure™ ; 卤代的芳族二胺, 卤代的二芳族二胺, 例如亚甲基双邻氯苯胺 (MOCA) ; 和亚甲基双二乙基苯胺 (MDEA)。所述扩链剂优选是亚甲基二苯胺金属盐配位络合物, 更优选是分散在己二酸二辛酯中的封闭的亚甲基二苯胺钠盐配位络合物。

[0070] 扩链剂可以被单独用于固化所述聚氨酯预聚物, 或者可以与低至中等量的羟基或胺封端的多元醇混合以制成混合固化剂。添加这样的羟基或胺封端的多元醇具有增加固化剂共混物的当量重量以及软化被模制的最终聚氨酯制品的效果。尽管当为了更容易混合而希望改进的比率时或者当需要低硬度时这可能是有益的, 本领域已知这样的多元醇的使用损害物理和动力学性能。因此, 这样的羟基或胺封端的多元醇的使用优选被限制到小于所述固化剂混合物的 50 摩尔 %, 例如小于 30 摩尔 % 或小于 20 摩尔 %。

[0071] 预聚物与固化剂的摩尔比例例如可以在 1:2-3:1, 例如 0.7:1-1.2:1 或 1.1:1-0.9:1 的范围内。固化剂的量还可以通过下式计算:

[0072]

$$C_{100p} = \frac{(NCO\%)(C_{ew})(\%理论)}{4202}$$

[0073] 其中 C_{100p} 是固化剂份数 / 100 份预聚物, NCO% 是所述预聚物的 NCO 的百分含量, C_{ew} 是所述固化剂的当量重量, 和 % 理论是所述固化剂的化学计量。因此, 例如, 与具有 4.1NCO% 的预聚物固化的、具有 133.5 的当量重量和 95% 化学计量的固化剂的计算量将是 12.4 份固化剂 / 100 份预聚物, 以质量计。

[0074] 弹性体

[0075] 除本发明的预聚物混合物外, 本发明还涉及聚氨酯弹性体, 其包含所述预聚物 (来自所述预聚物混合物) 和所述扩链剂的反应产物, 其中所述预聚物和扩链剂在上述有机盐如含氮有机盐存在下彼此反应。在这些应用中, 所述有机盐可以在 0.01wppm-20wppm, 例如 0.01wppm-10wppm, 或 1wppm-10wppm 范围内的量存在存在所述聚氨酯弹性体中, 基于所述聚氨酯弹性体的总重量计。

[0076] 作为采用这样的预聚物混合物的结果, 所得到的弹性体以加快的速率固化。除上面讨论的固化速率方面的改进外, 在 100° C 的温度加热最少 15 分钟, 例如最少 20 分钟, 最少 30 分钟, 或最少 40 分钟后, 所述弹性体优选实现了大于 20A, 例如大于 30A 或大于 40A 的肖氏 A 硬度。或者, 在 100° C 的温度加热最少 40 分钟, 例如最少 50 分钟, 最少 60 分钟, 或最少 70 分钟后, 所述弹性体实现了大于 30A, 例如大于 40A 或大于 50A 的肖氏 A 硬度。

[0077] 在一个优选的实施方式中, 本发明的弹性体是所述预聚物混合物与扩链剂反应的反应产物, 其中所述扩链剂是亚甲基二苯胺金属盐配位络合物。这样的弹性体达到至少 30A, 例如至少 40A, 至少 50A, 至少 60A, 至少 70A, 至少 80A, 或至少 90A 的肖氏 A 硬度的固化时间, 被加速至少 10%, 例如至少 25%, 至少 50%, 或至少 100%, 相对于在相同反应条件但不存在有机盐情况下进行的相同反应。

[0078] 本发明的弹性体优选具有大于 0.24g/cm³, 大于 0.32g/cm³, 大于 0.40g/cm³, 或大

于 $0.48\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。这样,所述弹性体明显不同于通过传统的发泡方法产生的泡沫体。

[0079] 如上面讨论的,向所述预聚物混合物中添加所述有机盐有利地产生基本上不含,例如完全不含表面缺陷如裂纹的聚氨酯弹性体。所述聚氨酯弹性体可以具有基本上平的表面,其基本上不含,例如完全不含可见的裂纹。优选地,本发明的弹性体基本上不含深度大于 10mm ,例如大于 5mm ,大于 3mm ,大于 1mm ,或大于 0.5mm 的缺陷,其中所述深度由所述弹性体的表面往内向中心测量。或者,本发明的弹性体基本上不含长度大于 10mm ,例如大于 5mm ,大于 3mm ,大于 1mm ,或大于 0.5mm 的缺陷。

[0080] 如上面指出的,本发明的弹性体优选是高性能的弹性体,其在这里被定义为具有至少 25,至少 35,至少 50,至少 60,至少 70,至少 80,至少 90,或至少 100 的肖氏 A 硬度计硬度的弹性体。用于肖氏 A 硬度的相应的 ASTM 测试被指定为 ASTM D2240 00,该方法整体通过引用结合在本文中。许多高性能聚氨酯弹性体的另一种示例性的性能是高裤形撕裂值。一般地,撕裂性能是硬度的函数。相应的 ASTM 测试被指定为 ASTM D-1938,该方法整体通过引用结合在本文中。具有在 20A-120A,例如 20A-100A 或 30A-80A 范围内的肖氏 A 硬度的聚氨酯弹性体可以具有至少 $100\text{kg}/\text{cm}$ ($550\text{lbf}/\text{in}$),例如至少 $108\text{kg}/\text{cm}$ ($600\text{lbf}/\text{in}$) 或至少 $120\text{kg}/\text{cm}$ ($670\text{lbf}/\text{in}$) 的高的(改进的)裤形撕裂值。另外,与不利用包含有机盐的预聚物混合物的弹性体相比,本发明的弹性体可以显示大于 10%,例如大于 25% 或大于 50% 的裤形撕裂值改进。本发明弹性体的另一个示例性的性能是高剖层撕裂值。相应的 ASTM 测试被指定为 ASTM D470,该方法整体通过引用结合在本文中。本发明的聚氨酯弹性体优选显示至少 10%,例如至少 20% 或至少 50% 的剖层撕裂值增加。另外,与不利用包含有机盐的预聚物混合物的弹性体相比,本发明的弹性体可以显示大于 10%,例如大于 25% 或大于 50% 的剖层撕裂值改进。

[0081] 另外,具有显著更快固化时间的所述弹性体也可以具有与具有更慢固化时间的传统弹性体相当的模量、伸长率和峰值应力值。这样,本发明的弹性体被以更少的时间生产,这有益地导致工艺生产率的显著改进。

[0082] 这样的高性能聚氨酯弹性体的应用的实例包括:高性能轮胎,车轮,带,刮板,采矿筛(mining screens),模头切割垫(die cutting pads),泵部件,轴承,轴衬(bushings),弹簧件,轨道垫板,砂磨板(abrasive pads),密封件,和用于铁路、汽车和重载设备的悬浮部件。

[0083] 在一个实施方案中,本发明的弹性体具有低的色值,例如所述弹性体显示了低的黄度指数(“YI”)值。添加所述有机盐可以提供色值方面的改进,例如至少 10%,至少 20%,至少 30%,或至少 50% 的改进。作为一个实例,所述弹性体可以具有小于 50,例如小于 35 或小于 20 的黄度指数。

[0084] 任选地,所述弹性体基本上不含抗静电剂,例如含有小于 10wt%,小于 5wt%,或小于 1wt% 的抗静电剂。

[0085] 方法

[0086] 除本发明的预聚物混合物和聚氨酯弹性体外,本发明还涉及制备聚氨酯弹性体的方法。所述方法包括将异氰酸酯封端的预聚物和有机盐合并以形成预聚物混合物,和使在所述预聚物混合物中的所述预聚物与扩链剂反应以形成聚氨酯弹性体。所得到的聚氨酯弹性体具有上面讨论的性能和特点。优选地,在本发明的方法中,所述预聚物和所述扩链剂的

反应产物不是泡沫体。所述弹性体理想地不要求使用抗静电添加剂,因为所述弹性体含有金属盐。所述金属盐使得所述弹性体更吸湿和耐静电荷的累积。相反,聚氨酯泡沫体通常较不吸湿和更容易累积静电荷,并且更可能要求使用抗静电添加剂。因此,与泡沫弹性体相比,本发明的弹性体优选是更导电的和应该不要求包括任何抗静电剂。

[0087] 在所述方法中使用的各组分的量以及所述预聚物混合物的制备参数如上面结合预聚物混合物和扩链剂所描述的。另外,所述预聚物混合物和所述扩链剂的反应可以在至少 50° C,例如至少 75° C,至少 100° C,至少 125° C,或至少 150° C 的温度下进行。而且,所述预聚物混合物和所述扩链剂的反应可以在至少 0.1 大气压,例如至少 0.5 大气压,或至少 1.0 大气压的压力下进行。所述预聚物、有机盐、扩链剂可以在小于 100° C,优选小于 70° C 的温度下在搅拌釜中混合。所得到的混合物然后被加入到容器如模具(任选加热的模具)中,在所述容器中所述 MDA 配位络合物被解封闭并且生成聚氨酯弹性体的聚合发生。

实施例

[0088] 考虑以下非限制性实施例,本发明的实施方案将变得更清楚。

[0089] 实施例 1

[0090] 各种预聚物混合物的制备

[0091] 为了测定预聚物混合物 / 扩链剂组合的固化速率,制备了各种预聚物混合物。表 1 显示了实施例 1A-1H 的预聚物混合物,它们使用 **Adiprene®** LFM 500 作为所述异氰酸酯封端的预聚物来制备。向所述 **Adiprene®** LFM 500 中添加 1.0pph 的各种有机盐。

[0092]

实施例	有机盐, 1.0 phr	描述	异氰酸酯封端的预聚物
1A	对照	--	Adiprene® LFM 500
1B	Variquat CC-42 NS	季铵氯化物	Adiprene® LFM 500
1C	卵磷脂	磷脂	Adiprene® LFM 500
1D	Variquat CC-9 NS	季铵氯化物	Adiprene® LFM 500
1E	Variquat CC-59	季铵磷酸盐	Adiprene® LFM 500
1F	Variquat 56	咪唑鎓硫酸盐	Adiprene® LFM 500
1G	Tegopren 6924	二有机盐聚二甲基硅氧烷	Adiprene® LFM 500
1H	Varisoft 3696	咪唑鎓硫酸盐	Adiprene® LFM 500

[0093] 将表 1 的预聚物混合物加热至 50° C。在混合下添加扩链剂,即分散在己二酸二辛酯中的 44% 亚甲基二苯胺氯化钠配位络合物。将所得到的反应混合物倾倒入硬度杯中并放入 100° C 的温度控制的强制对流烘箱中。通过测量肖氏 A 硬度(使用肖氏 A 硬度计),测量这些样品的固化度随时间的变化。表 2 显示了所述反应混合物的固化速率(硬度累积)。在 100° C 下 16 小时并冷却到室温至少 6 小时后测量最终硬度。

[0094]

表 2

固化速率

时间， 分钟	硬度 1A	硬度 1B	硬度 1C	硬度 1D	硬度 1E	硬度 1F	硬度 1G	硬度 1H
10	液体	液体	液体	表皮	液体	液体	63A	液体
20	表皮*	软	表皮	表皮	表皮	68A	69A	84A
30	软**	56A	34A	67A	软	93A	71A	93A
40	软	69A	40A	86A	35A	94A	73A	94A
50	软	78A	58A	91A	44A	95A	74A	95A
60	软	88A	66A	94A	57A	94A	75A	95A
16 小时	95A	95A	95A	95A	87A	95A	67A	95A

[0095] * 表皮 - 仅在所述样品的外部边缘形成表皮。

[0096] ** 软 - 样品具有软的、“干酪样”稠度。

[0097] 如表 2 中显示的,添加所述有机盐显著加速预聚物混合物 / 扩链剂反应混合物的固化。令人惊讶地和预料不到地,向所述预聚物混合物中添加所述有机盐降低实现 30A 的肖氏 A 硬度所要求的时间至最少 30 分钟。在不采用所述有机盐的情况下,直到显著超过 60 分钟后仍不能实现相同的肖氏 A 硬度水平。

[0098] 实施例 2

[0099] 以与实施例 1 相同的方式但使用不同的异氰酸酯封端的预聚物,制备另外的使用聚醚基异氰酸酯封端的预聚物的样品。表 3 显示了实施例 2A-2H 的组分。

[0100]

表 3

预聚物混合物

实施例	有机盐, 1.0 phr	描述	异氰酸酯封端的预聚物
2A	对照	--	Adiprene® LF 950A
2B	Variquat CC-42 NS	氯化季铵	Adiprene® LF 950A
2C	对照	--	Adiprene® L300
2D	Variquat CC-42 NS	氯化季铵	Adiprene® L300
2E	对照	--	Adiprene® LFP 950A
2F	Variquat CC-42 NS	氯化季铵	Adiprene® LFP 950A

[0101]

2G	对照	--	Adiprene® LFH 520
2H	Variquat CC-42 NS	氯化季铵	Adiprene® LFH 520

[0102] 将表 3 的预聚物混合物加热至 50° C。在混合下添加分散在己二酸二辛酯中的 44% 亚甲基二苯胺氯化钠配位络合物。将所得到的反应混合物倾倒入硬度杯中并放入 100° C 的温度控制的强制对流烘箱中。如实施例 1 中所进行的那样测量这些样品的固化度随时间的变化。表 4 显示了所述反应混合物的固化速率 (硬度累积)。再一次地,在 100° C 下 16 小时并冷却到室温至少 6 小时后测量最终硬度。

[0103]

时间， 分钟	硬度 2A	硬度 2B	硬度 2C	硬度 2D	硬度 2E	硬度 2F	硬度 2G	硬度 2H
15	液体	液体	液体	软	液体	软	54A	软
20	液体	表皮	软	软	液体	软	58A	62A
25	液体	软	软	58A	表皮	软	73A	83A
30	表皮	54A	53A	72A	软	软	85A	90A
35	表皮	73A	69A	79A	软	软	87A	90A
40	软	78A	81A	85A	软	40A	91A	92A
45	软	80A	87A	86A	软	54A	90A	91A
50	62	83A	87A	88A	软	62A	92A	93A
55	69	--	86A	88A	软	--	92A	92A
60	78	87A	88A	89A	软	80A	90A	90A
16 小时	92	92A	90A	90A	93A	93A	94A	94A

[0104] 如表 4 中显示的，添加所述有机盐显著加速预聚物混合物 / 扩链剂的固化。令人惊讶地和预料不到地，在大多数情况下，向所述预聚物混合物中添加所述有机盐降低实现 40A 的肖氏 A 硬度所要求的时间至少 40 分钟。与不含有有机盐的预聚物混合物相比，在大多数情况下本发明的预聚物改进固化时间至少 15 分钟。

[0105] 实施例 3

[0106] 以与实施例 1 相同的方式但使用不同的异氰酸酯封端的预聚物，制备另外的使用 MDI- 聚酯基异氰酸酯封端的预聚物的样品。表 5 显示了实施例 3A-3H 的组分。

[0107]

实施例	有机盐，1.0 phr	描述	异氰酸酯封端的预聚物
3A	对照	--	S850 ***
3B	Variquat CC-42 NS	氯化季铵	S850
3C	对照	--	S900
3D	Variquat CC-42 NS	氯化季铵	S900
3E	对照	--	Adiprene® LFM 1451****
3F	Variquat CC-42 NS	氯化季铵	Adiprene® LFM 1451
3G	对照	--	Adiprene® LFM 1300
3H	Variquat CC-42 NS	氯化季铵	Adiprene® LFM 1300

[0108] ***S850 和 S900 是 MDI 封端的 PBHAG 预聚物（丁二醇、己二醇和己二酸的共聚物）。

[0109] ****LFM1300 是 MDI 封端的 PEAG 预聚物（己二酸和乙二醇的聚合物）。

[0110] 将表 5 的预聚物混合物加热至 70° C。在混合下添加分散在己二酸二辛酯中的 44%

亚甲基二苯胺氯化钠配位络合物。将所得到的反应混合物倾倒入硬度杯中并放入 100° C 的温度控制的强制对流烘箱中。如实施例 1 中所进行的那样测量这些样品的固化度随时间的变化。表 6 显示了所述反应混合物的固化速率（硬度累积）。再一次地，在 100° C 下 16 小时并冷却到室温至少 6 小时后测量最终硬度。

[0111]

时间, 分钟	硬度 3A	硬度 3B	硬度 3C	硬度 3D	硬度 3E	硬度 3F	硬度 3G	硬度 3H
15	表皮	56A	液体	软	液体	液体	表皮	83A
20	表皮	83A	液体	软	液体	表皮	软	87A
25	74A	81A	表皮	64A	表皮	软	软	87A
30	82A	82A	软	85A	表皮	软	--	88A
35	79A	80A	软	87A	表皮	软	84A	88A
40	82A	81A	软	88A	软	软	88A	88A
45	81A	82A	软	88A	软	软	87A	88A
50	83A	82A	40-60A	88A	软	软	87A	89A

[0112]

55	82A	81A	40-60A	89A	软	软	87A	89A
60	83A	83A	40-60A	89A	软	76A	87A	89A
16 小时	86A	86A	90A	90A	未固化	92A	89A	92A

[0113] 如表 6 中显示的, 添加所述有机盐显著加速预聚物混合物 / 扩链剂反应混合物的固化。令人惊讶地和预料不到地, 在大多数情况下, 向所述预聚物混合物中添加所述有机盐降低实现 60A 的肖氏 A 硬度所要求的时间至最少 20 分钟。与不含有机盐的预聚物混合物相比, 在大多数情况下本发明的预聚物改进固化时间至少 20 分钟。

[0114] 实施例 4

[0115] 与亚甲基二苯胺氯化钠配位络合物的协同作用

[0116] 表 7 证实了采用所述有机盐和所述亚甲基二苯胺氯化钠配位络合物所实现的协同效应, 与芳族二胺亚甲基双(2-氯代苯胺) (“MOCA”) 相比。将 **Adiprene®** L300 加热到 50° C, 与 Variquat CC-42NS 共混, 然后加热到 80° C 和与熔融的 MOCA 混合。将所得到的反应混合物倾倒入硬度杯中并放入 100° C 的温度控制的强制对流烘箱中。如实施例 1 中所进行的那样测量这些样品的固化度随时间的变化。还制备和测试了不包括所述 Variquat CC-42NS 有机盐的对照样。结果显示在表 8 中。

[0117]

时间, 分钟	硬度-无有机盐	硬度-有有机盐
5	液体	液体
10	软	软
15	50A	46A
20	64A	64A
25	73A	71A
30	76A	76A
35	79A	79A
40	80A	80A
45	82A	82A
50	83A	81A
55	84A	82A

[0118]

60	85A	84A
16 小时	91A	91A

[0119] 如表 2, 4, 6 和 8 中显示的, 当与亚甲基二苯胺氯化钠配位络合物一起使用时, 向所述预聚物混合物中添加有机盐提供了加速的固化速率。表 8 显示, 采用某些传统的二胺扩链剂, 不能同样程度地显示这些结果。因此, 令人惊讶地和预料不到地, 所述亚甲基二苯胺氯化钠配位络合物和本发明的预聚物混合物的组合清楚证实了不能被预见的协同效应。

[0120] 实施例 5

[0121] 改进的撕裂值

[0122] 表 9 显示了通过使 E530D (含有不同水平的有机盐) 与亚甲基二苯胺氯化钠配位络合物反应制备的弹性体的物理性能, 与芳族二胺亚甲基双(2-氯代苯胺) (“MOCA”) 相比。将 **Adiprene®** L300 加热到 50° C, 与 Variquat CC-42NS 共混, 然后加热到 80° C 和与熔融的 MOCA 混合。将所得到的反应混合物倾倒入硬度杯中并放入 100° C 的温度控制的强制对流烘箱中。如实施例 1 中所进行的那样测量这些样品的固化度随时间的变化。还制备和测试了不包括所述 Variquat CC-42NS 有机盐的对照样。结果显示在表 9 中。

[0123]

表 9 弹性体的物理性能			
	实施例 5A- 无有机盐	实施例 5B- 2 phr 有机盐	实施例 5C- 5 phr 有机盐
模量 10% (psi)	1334	1292	1426
模量 25%	1894	1822	1967
模量 100%	2235	2164	2339
模量 300%	2460	2333	2475
伸长率 %	604	654	629
峰值应力 (psi)	5014	5046	4678
裤形撕裂	526	649	600

[0124] 如表 9 中显示的,令人惊讶地和预料不到地,向预聚物混合物中添加所述有机盐提供了采用其制备的弹性体的裤形撕裂值的显著改进。另外,通过利用本发明的预聚物混合物,可以生产具有显著更快的固化时间以及相当的模量、伸长率和峰值应力值的弹性体。这样,可以以更少的时间生产相当的弹性体,这导致工艺生产率方面的显著改进。

[0125] 结合任何公开的实施方案所描述或要求的任何特征可以在任何组合中与任何一个或多个结合任何其它公开的一个或多个实施方案所描述或要求的其它特征组合,至所述各特征不会必然地在技术上不相容的程度,并且所有这样的组合在本发明的范围内。而且,所附的权利要求书阐述了在本发明范围内的一些非限制性的特征组合,但是在任何可能的组合内的任何两个或更多个权利要求的主题的所有可能的组合也被想到在本发明范围内,前提是所述组合不会必然地在技术上不相容。