



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110352205 A

(43)申请公布日 2019.10.18

(21)申请号 201880014825.5

(22)申请日 2018.03.20

(30)优先权数据

17162042.0 2017.03.21 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.08.29

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/057018 2018.03.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/172355 DE 2018.09.27

(71)申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72)发明人 S·里克特 F·谢弗

J·波彭伯格 H·瓦格纳

(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 周志明 张国庆

(51)Int.Cl.

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/73(2006.01)

C08G 18/75(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

C08G 18/10(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

C08G 18/42(2006.01)

权利要求书2页 说明书17页 附图2页

(54)发明名称

基于含氨基甲酸酯的聚合羟基化合物制备具有低起霜效应和良好的低温挠曲性的聚氨酯的方法

(57)摘要

本发明涉及一种制备聚氨酯的方法,其包括使包含多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)与包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)反应,得到羟基封端的预聚物(PP1),以及使所获得的预聚物(PP1)与包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合物(PIZ-2)和至少一种扩链剂(K1)反应,得到聚氨酯(PU1),其中,在根据步骤(i)的反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1。本发明还涉及通过这种方法可获得或获得的聚氨酯,以及涉及所述聚氨酯用于制备模制品、粘合剂、涂料、软管、薄膜、非织造制品或纤维的用途。

1. 一种制备聚氨酯的方法,包括步骤(i)和(ii)
  - (i) 使包含多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)与包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)反应,得到羟基封端的预聚物(PP1);
  - (ii) 使在步骤(i)中获得的预聚物(PP1)与包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合物(PIZ-2)和至少一种扩链剂(K1)反应,得到聚氨酯(PU1),其中,在步骤(i)的反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中多元醇组合物(PZ)的全部组分的平均分子量为500至1500g/mol。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中多元醇组合物(PZ)的全部组分的平均官能度为1.7至2.3。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中聚氨酯是热塑性的。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中预聚物(PP1)的平均分子量为800至5000g/mol。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中多异氰酸酯(I1)选自二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI);甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI);六亚甲基二异氰酸酯(HDI);1-异氰酸根合-4-[4-异氰酸根合环己基]甲基]环己烷(H12MDI)或亚萘基1,5-二异氰酸酯(NDI)。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其中多异氰酸酯(I2)选自二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI);甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI);六亚甲基二异氰酸酯(HDI);1-异氰酸根合-4-[4-异氰酸根合环己基]甲基]环己烷(H12MDI)和亚萘基1,5-二异氰酸酯(NDI)。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法,其中多异氰酸酯(I1)选自脂族多异氰酸酯并且多异氰酸酯(I2)选自芳族多异氰酸酯。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中扩链剂(K1)选自二醇、二胺和/或水。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其中步骤(i)中的反应在40至130°C的温度下进行。
11. 聚氨酯,其通过包括步骤(i)和(ii)的方法可获得或获得:
  - (i) 使包含多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)与包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)反应,得到羟基封端的预聚物(PP1);
  - (ii) 使在步骤(i)中获得的预聚物(PP1)与包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合物(PIZ-2)和至少一种扩链剂(K1)反应,得到聚氨酯(PU1),其中,在步骤(i)的反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1。
12. 根据权利要求11所述的聚氨酯,其中预聚物(PP1)的平均分子量为800至5000g/mol。
13. 根据权利要求11或12所述的聚氨酯,其中多异氰酸酯(I1)选自脂族多异氰酸酯并且多异氰酸酯(I2)选自芳族多异氰酸酯。
14. 根据权利要求11至13中任一项所述的聚氨酯,其中聚氨酯是热塑性的。

15. 通过权利要求1至10中任一项的方法可获得或获得的聚氨酯或权利要求11至14中任一项的聚氨酯用于制备成型体、粘合剂、涂料、软管、薄膜、非织造制品或纤维的用途。

## 基于含氨基甲酸酯的聚合羟基化合物制备具有低起霜效应和 良好的低温挠曲性的聚氨酯的方法

[0001] 本发明涉及一种制备聚氨酯的方法,其包括:使包含多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)与包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)反应,得到羟基封端的预聚物(PP1),并使获得的预聚物(PP1)与包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合物(PIZ-2)和至少一种扩链剂(K1)反应,得到聚氨酯(PU1),其中在步骤(i)的反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1。本发明还涉及通过这种方法可获得或获得的聚氨酯,以及涉及所述聚氨酯用于制备成型体、粘合剂、涂料、软管、薄膜、非织造制品或纤维的用途。

[0002] 制备聚氨酯的方法是现有技术已知的。在基于具有高分子量的聚酯多元醇的聚氨酯的情况下,常见的情况是酯大环化合物的起霜,这导致了不想要的材料性能。这种效应很难控制。现有技术公开了用于减少起霜效应的各种策略。对于使用链终止试剂或使用基于丙二醇的特定聚酯多元醇来减少起霜效应有许多记载。

[0003] 例如,WO 15/000722 A1公开了基于至少一种多异氰酸酯和至少一种聚酯多元醇的聚氨酯,其中聚酯多元醇基于至少两种二羧酸的混合物和至少一种多元醇,其中至少两种二羧酸中的至少一种至少部分地由可再生原料获得,还公开了用于制备这种聚氨酯的方法以及包含这种聚氨酯的成型体。本发明的聚氨酯显示出低的起霜趋势。

[0004] EP 0687695 A1涉及通过添加用于基于聚酯多元醇的热塑性聚氨酯的单官能醇来可控地减少起霜效应。

[0005] US8790763公开了通过使用具有1,3-丙二醇作为重复单元的聚酯多元醇来减少起霜。

[0006] WO 2012/173911 A1记载了通过使用具有生物基二醇的聚酯多元醇来制备具有减少起霜的热塑性聚氨酯。

[0007] US 2003/0036621涉及通过链终止添加剂例如单官能醇(其中链长>C14,单异氰酸酯或单胺)减少在热塑性聚氨酯情况下的起霜。

[0008] WO 2009/103767 A1公开了通过使用多种链烷二醇的混合物作为扩链剂来制备具有减少的沉积物形成的热塑性聚氨酯。

[0009] WO 2008/116801 A1公开了以两阶段预聚物模式制备热塑性聚氨酯。与根据本发明描述的TPU相比,PU预聚物是NCO封端的。

[0010] 然而,由现有技术已知的方法经常导致这样的聚氨酯,其的确具有降低的起霜趋势,但不具有足够好的机械性能。

[0011] 因此,本发明的一个目的是提供这样一种方法,即通过该方法得到了具有降低的起霜趋势并且机械性能应足够好的聚氨酯。

[0012] 根据本发明,该目的通过制备聚氨酯的方法而实现,该方法包括步骤(i)和(ii)

[0013] (i)使包含多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)与包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)反应,获得羟基封端的预聚物(PP1);

[0014] (ii)使步骤(i)中获得的预聚物(PP1)与包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合

物(PIZ-2)和至少一种扩链剂(K1)反应,获得聚氨酯(PU1),

[0015] 其中在步骤(i)的反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1。

[0016] 出乎意料地发现,本发明的方法可以显著降低基于具有高分子量的聚酯多元醇(例如MW>1500g/mol)的聚氨酯的起霜趋势,并保持良好的冷挠曲性。

[0017] 本发明的方法至少包括步骤(i)和(ii),并且还可包括其他步骤。在步骤(i)中,使包含多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)与包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)反应,得到羟基封端的预聚物(PP1)。在步骤(ii)中,使在步骤(i)中获得的预聚物(PP1)与包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合物(PIZ-2)和至少一种扩链剂(K1)反应,得到聚氨酯(PU1)。根据本发明,在步骤(i)的反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1。

[0018] 根据本发明,该方法以这样的方式进行:将多异氰酸酯组合物(PIZ-1)首先用于步骤(i)的反应中,异氰酸酯基本上完全转化,得到预聚物(PP1)。在本发明的上下文中,“基本上完全转化”应理解为意指多于99%的存在于多异氰酸酯组合物(PIZ-1)中的异氰酸酯基团被转化,优选多于99.5%、进一步优选多于99.9%、尤其优选多于99.99%的存在于多异氰酸酯组合物(PIZ-1)中的异氰酸酯基团被转化。根据本发明,在本发明方法的步骤(i)和(ii)之间可存在其他步骤,例如分离或纯化步骤。但是,在本发明的上下文中,也可在本发明方法的步骤(i)之后直接进行步骤(ii)。

[0019] 根据本发明,使包含多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)与包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)反应。多元醇组合物(PZ)包含至少一种多元醇(P1)并且还可包含其他多元醇或其他组分,例如溶剂。根据本发明,多异氰酸酯组合物(PIZ-1)包含至少一种多异氰酸酯(I1)并且还可包含其他多异氰酸酯或其他组分,例如溶剂。根据本发明,多异氰酸酯组合物(PIZ-2)包含至少一种多异氰酸酯(I2)并且还可包含其他多异氰酸酯或其他组分,例如溶剂。

[0020] 根据本发明,获得了聚氨酯。根据本发明获得的聚氨酯为例如热塑性聚氨酯或浇铸弹性体。因此,在另一个实施方案中,本发明还涉及一种制备如上所述的聚氨酯的方法,其中聚氨酯为热塑性的。

[0021] 步骤(i)的反应得到了羟基封端的预聚物(PP1)。在本发明的上下文中,羟基封端的预聚物应理解为意指存在的大部分端基,例如大于80%、优选大于90%、更优选大于99%的端基为羟基端基。任意剩余的端基为异氰酸酯端基。

[0022] 根据本发明,可在步骤(ii)之后分离预聚物(PP1)。然而,也可以不分离预聚物(PP1)而直接进一步转化。

[0023] 在步骤(ii)中,使在步骤(i)中获得的预聚物(PP1)与包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合物(PIZ-2)和至少一种扩链剂(K1)反应,得到聚氨酯(PU1)。

[0024] 在本发明方法的步骤(i)中,使用包含至少一种多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)。合适的多元醇本身是本领域技术人员已知的。合适的多元醇记载于例如“Kunststoffhandbuch[Plastics Handbook],第7卷,Polyurethane[Polyurethanes]”,Carl Hanser Verlag,1993年第3版,3.1章中。特别优选使用聚酯醇或聚醚醇作为多元醇。也可使用聚碳酸酯。在本发明的上下文中,也可使用共聚物。根据本发明使用的多元醇的数

均分子量优选为 $0.5 \times 10^3 \text{g/mol}$ 至 $8 \times 10^3 \text{g/mol}$ , 优选为 $0.6 \times 10^3 \text{g/mol}$ 至 $5 \times 10^3 \text{g/mol}$ , 尤其是 $0.8 \times 10^3 \text{g/mol}$ 至 $3 \times 10^3 \text{g/mol}$ 。

[0025] 根据本发明, 合适的为聚醚醇, 但聚酯醇、嵌段共聚物和混合多元醇也是合适的, 例如聚(酯/酰胺)或聚(酯/醚)。根据本发明, 优选的多元醇为聚四亚甲基醚二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚己二酸酯、聚碳酸酯、聚碳酸酯二醇和聚己内酯。根据本发明, 特别优选的多元醇为聚己二酸酯。根据本发明, 非常特别优选的多元醇为均聚己二酸酯。

[0026] 在另一个实施方案中, 本发明还涉及一种如上所述的组合物, 其中多元醇组合物包含选自聚醚、聚酯、聚己内酯和聚碳酸酯的多元醇。优选地, 根据本发明, 多元醇(P1)选自聚酯多元醇和聚醚多元醇, 更优选选自聚酯多元醇, 最优选选自线性聚酯多元醇。

[0027] 合适的多元醇为例如聚醚醇, 如聚环氧乙烷、聚氧杂环丁烷或聚四氢呋喃。

[0028] 合适的嵌段共聚物为例如具有醚和酯嵌段的那些嵌段共聚物, 例如具有聚环氧乙烷或聚环氧丙烷端嵌段的聚己内酯, 或具有聚己内酯端嵌段的聚醚。根据本发明, 优选的聚醚醇为聚乙二醇和聚丙二醇。聚己内酯也是优选的。

[0029] 合适的聚酯多元醇、尤其是聚酯二醇可以由例如具有2至12个碳原子、优选4至10个碳原子的二羧酸和多元醇制备。可用的二羧酸的实例包括: 脂族二羧酸, 例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸和癸二酸; 或芳族二羧酸, 例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。二羧酸可单独使用或以混合物的形式使用, 例如以琥珀酸、癸二酸和己二酸的混合物形式使用。为了制备聚酯二醇, 可能有利的是, 使用相应的二羧酸衍生物而不是二羧酸, 例如在醇基中具有1至4个碳原子的羧酸二酯, 如对苯二甲酸二甲酯或己二酸二甲酯; 羧酸酐, 如琥珀酸酐、戊二酸酐或邻苯二甲酸酐; 或碳酰氯。多元醇的实例为具有2至10个、优选2至6个碳原子的二醇, 例如乙二醇、二甘醇、丁烷-1,4-二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、癸烷-1,10-二醇、2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇、丙烷-1,3-二醇、2-甲基丙烷-1,3-二醇、3-甲基戊烷-1,5-二醇或二丙二醇。多元醇可单独使用或作为混合物使用, 例如以丁烷-1,4-二醇和/或丙烷-1,3-二醇混合物的形式使用。此外, 还可包含至多3重量%的少量低分子量的高官能度多元醇的总反应混合物, 例如1,1,1-三羟甲基丙烷或季戊四醇。根据本发明, 优选仅使用双官能起始化合物, 即聚合物二醇和二异氰酸酯。

[0030] 当例如在制备优选的聚酯多元醇中使用二羧酸的二甲酯时, 也可存在这样的情形, 即由于酯交换反应未全部完成, 少量未转化的甲酯端基使聚酯的官能度降低至低于2.0, 例如降低至1.95或1.90。

[0031] 用于制备根据本发明优选使用的聚酯多元醇(更优选聚酯二醇)的缩聚反应, 通过本领域技术人员已知的方法进行, 例如首先在150至270°C的温度下在标准压力或略微降低的压力下排出反应水, 并随后逐渐降低压力例如至5至20毫巴。原则上不需要催化剂, 但优选添加催化剂。有用的实例包括锡(II)盐、钛(IV)化合物、铋(III)盐和用于此目的的其他物质。

[0032] 所用的多元醇组合物(PZ)或所用的多元醇(P1)的分子量可在宽范围内变化。合适的实例包括平均分子量为500至1500g/mol、进一步优选为600至1200g/mol的多元醇组合物(PZ)。

[0033] 因此, 在另一个实施方案中, 本发明还涉及一种制备如上所述的聚氨酯的方法, 其中多元醇组合物(PZ)的全部组分的平均分子量为500至1500g/mol。除非另有说明, 本申请

中记录的值为数均分子量。

[0034] 在另一个优选的实施方案中,所用多元醇(P1)的数均分子量 $M_n$ 为500g/mol至1500g/mol,优选为600g/mol至1200g/mol。

[0035] 根据本发明,还可使用不同多元醇的混合物。所用的多元醇或多元醇组合物优选具有的平均官能度为1.7至2.3,优选为1.9至2.1,尤其是2。根据本发明使用的多元醇优选仅具有伯羟基。

[0036] 因此,在另一个实施方案中,本发明还涉及一种制备如上所述的聚氨酯的方法,其中多元醇组合物(PZ)的全部组分的平均官能度为1.7至2.3。在另一个优选的实施方案中,所用多元醇(P1)的平均官能度为1.7至2.3,优选为1.9至2.1,尤其是2。

[0037] 根据本发明,多元醇组合物还可包含溶剂。合适的溶剂本身是本领域技术人员已知的。

[0038] 根据本发明,在步骤(i)中,使用包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)。在步骤(ii)中,使用包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合物(PIZ-2)。在本发明的上下文中,优选的多异氰酸酯为二异氰酸酯,尤其是脂族或芳族二异氰酸酯。

[0039] 此外,在本发明的上下文中,将预反应产物用作异氰酸酯组分,其中多元醇在之前的反应步骤中与异氰酸酯反应。所得产物基本上具有异氰酸酯端基,并且可根据本发明用作多异氰酸酯组合物的组分。

[0040] 所用的脂族二异氰酸酯为常规的脂族和/或脂环族二异氰酸酯,例如三亚甲基二异氰酸酯、四亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、七亚甲基二异氰酸酯和/或八亚甲基二异氰酸酯;2-甲基五亚甲基1,5-二异氰酸酯;2-乙基四亚甲基1,4-二异氰酸酯;六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI);五亚甲基1,5-二异氰酸酯;丁烷1,4-二异氰酸酯;三甲基六亚甲基1,6-二异氰酸酯;1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,IPDI);1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷和/或1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷(HXDI);环己烷1,4-二异氰酸酯;1-甲基环己烷2,4-二异氰酸酯和/或1-甲基环己烷2,6-二异氰酸酯;亚甲基二环己基4,4'-二异氰酸酯、亚甲基二环己基2,4'-二异氰酸酯和/或亚甲基二环己基2,2'-二异氰酸酯(H12MDI)。

[0041] 优选的脂族多异氰酸酯为六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI);1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷;和亚甲基二环己基4,4'-二异氰酸酯、亚甲基二环己基2,4'-二异氰酸酯和/或亚甲基二环己基2,2'-二异氰酸酯(H12MDI)。

[0042] 合适的芳族二异氰酸酯尤其为亚萘基1,5-二异氰酸酯(NDI);甲苯-2,4-二异氰酸酯和/或甲苯-2,6-二异氰酸酯(TDI);二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和/或二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI);3,3'-二甲基-4,4'-二异氰酸根合联苯(TODI);对亚苯基二异氰酸酯(PDI);二苯基乙烷4,4'-二异氰酸酯(EDI);二苯基甲烷二异氰酸酯;3,3'-二甲基二苯基二异氰酸酯;二苯基乙烷1,2-二异氰酸酯和/或亚苯基二异氰酸酯。

[0043] 在本发明的上下文中,还可使用更高官能度的异氰酸酯,例如三异氰酸酯,如三苯基甲烷4,4',4''-三异氰酸酯,以及上述二异氰酸酯的氰尿酸酯,和可通过二异氰酸酯与水的部分反应获得的低聚物,例如上述二异氰酸酯的缩二脲,以及另外的可通过半封闭二异氰酸酯与具有平均多于两个且优选三个或更多个羟基的多元醇的受控反应获得的低聚物。

[0044] 根据本发明,可在步骤(i)和(ii)中使用不同的多异氰酸酯。根据本发明,也可在步骤(i)和(ii)中使用相同的多异氰酸酯。

[0045] 在一个优选的实施方案中,本发明涉及这样一种方法,其中至少一种第一多异氰酸酯与至少一种第二多异氰酸酯是不同的。

[0046] 例如,多异氰酸酯(I1)可选自二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI);甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI);六亚甲基二异氰酸酯(HDI);1-异氰酸根合-4-[(4-异氰酸根合环己基)甲基]环己烷(H12MDI)或亚萘基1,5-二异氰酸酯(NDI)。

[0047] 因此,在另一个实施方案中,本发明还涉及一种制备如上所述的聚氨酯的方法,其中多异氰酸酯(I1)选自二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI);甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI);六亚甲基二异氰酸酯(HDI);1-异氰酸根合-4-[(4-异氰酸根合环己基)甲基]环己烷(H12MDI)或亚萘基1,5-二异氰酸酯(NDI)。多异氰酸酯(I2)优选选自二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI);甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI);六亚甲基二异氰酸酯(HDI);1-异氰酸根合-4-[(4-异氰酸根合环己基)甲基]环己烷(H12MDI)和亚萘基1,5-二异氰酸酯(NDI)。

[0048] 因此,在另一个实施方案中,本发明还涉及一种制备如上所述的聚氨酯的方法,其中多异氰酸酯(I2)选自二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI);甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI);六亚甲基二异氰酸酯(HDI);1-异氰酸根合-4-[(4-异氰酸根合环己基)甲基]环己烷(H12MDI)和亚萘基1,5-二异氰酸酯(NDI)。

[0049] 根据本发明,优选使用脂族多异氰酸酯作为多异氰酸酯(I1)。所用的多异氰酸酯(I2)优选为芳族多异氰酸酯。因此,在另一个实施方案中,本发明还涉及一种制备如上所述的聚氨酯的方法,其中多异氰酸酯(I1)选自脂族多异氰酸酯并且多异氰酸酯(I2)选自芳族多异氰酸酯。

[0050] 根据本发明,多异氰酸酯组合物(PIZ-1)和/或(PIZ-2)还可包含一种或多种溶剂。合适的溶剂是本领域技术人员已知的。合适的实例为非反应性溶剂,例如乙酸乙酯、甲基乙基酮和烃。

[0051] 在步骤(i)中,在反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1。优选地,在反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.4:1至6.0:1。最优选地,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.5:1至3.0:1。

[0052] 根据本发明,该方法优选以这样的方式进行,即步骤(i)中获得的预聚物(PP1)的平均分子量为800至5000g/mol,进一步优选为1200至3000g/mol。

[0053] 例如,步骤(i)中的反应在约80°C的温度下持续进行1至3小时,例如2小时。

[0054] 因此,在另一个实施方案中,本发明还涉及一种制备如上所述的聚氨酯的方法,其中预聚物(PP1)的平均分子量为800-5000g/mol。

[0055] 根据本发明,在步骤(ii)中使用扩链剂(KV1)。合适的扩链剂本身是本领域技术人



员已知的。

[0056] 使用的扩链剂为具有至少两个对异氰酸酯呈反应性的基团的化合物。对异氰酸酯呈反应性的基团尤其可以是NH、OH或SH基团。合适的实例为二胺或二醇或水。优选使用至少一种扩链剂,所述扩链剂选自分子量<500g/mol的具有至少两个异氰酸酯反应性基团的化合物。

[0057] 因此,在另一个实施方案中,本发明还涉及一种制备如上所述的聚氨酯的方法,其中扩链剂(K1)选自二醇、二胺和/或水。

[0058] 所用的扩链剂可以为例如通常已知的分子量为50至499g/mol的脂族、芳脂族、芳族和/或脂环族化合物,优选双官能化合物,例如在亚烷基中具有2至10个碳原子的链烷二醇,如选自C2至C6二醇的二醇,优选丁烷-1,4-二醇;己烷-1,6-二醇;和/或具有3至8个碳原子的二亚烷基二醇、三亚烷基二醇、四亚烷基二醇、五亚烷基二醇、六亚烷基二醇、七亚烷基二醇、八亚烷基二醇、九亚烷基二醇和/或十亚烷基二醇,优选直链的链烷二醇,尤其是丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇和己烷-1,6-二醇。

[0059] 在这里,进一步优选使用分子量为50g/mol至220g/mol的脂族、芳脂族、芳族和/或脂环族二醇。优选在亚烷基中具有2至12个碳原子的链烷二醇,尤其是二亚烷基二醇、三亚烷基二醇、四亚烷基二醇、五亚烷基二醇、六亚烷基二醇、七亚烷基二醇、八亚烷基二醇、九亚烷基二醇和/或十亚烷基二醇。对于本发明而言,特别优选1,2-乙二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇和己烷-1,6-二醇。

[0060] 在本发明的上下文中,还适合作为扩链剂的为支链的化合物,例如环己烷-1,4-二甲醇、2-丁基-2-乙基丙二醇、新戊二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、频哪醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、环己烷-1,4-二醇或N-苯基二乙醇胺。具有OH和NH基团的化合物也是合适的,例如4-氨基丁醇。

[0061] 根据本发明,也可使用两种或更多种扩链剂的混合物。

[0062] 在本发明的上下文中,扩链剂和多元醇组合物的用量可在宽范围内变化。例如,在本发明的上下文中,扩链剂(CE)的用量可以为1:40至10:1,基于所用的预聚物计。

[0063] 在步骤(ii)中获得的本发明的聚氨酯(PU1)的分子量可在宽范围内变化。特别有利的是,聚氨酯(PU1)的分子量为20 000至500 000g/mol,其通过GPC测定,更优选为50 000至200 000g/mol。在另一个实施方案中,本发明还涉及一种如上所述的组合物,其中聚氨酯的分子量为20 000至500 000g/mol,其通过GPC测定。

[0064] 根据本发明,可以在步骤(i)和(ii)的反应过程中加入其他添加剂,例如催化剂或助剂和附加剂。添加剂和助剂本身是本领域技术人员已知的。根据本发明,也可使用两种或更多种添加剂的组合。

[0065] 在本发明的上下文中,术语“添加剂”更具体而言应理解为意指催化剂、助剂和添加剂,尤其是稳定剂、成核剂、脱模剂、脱模助剂、填料、阻燃剂或交联剂。

[0066] 合适的添加剂例如为稳定剂、成核剂、填料(例如硅酸盐)或交联剂(例如多官能硅铝酸盐)。

[0067] 助剂和添加剂的实例包括表面活性物质、阻燃剂、成核剂、氧化稳定剂、抗氧化剂、润滑剂和脱模助剂、染料和颜料、稳定剂(例如抗水解、光、热或变色)、无机和/或有机填料、增强剂和增塑剂。合适的助剂和添加剂可在例如Kunststoffhandbuch,第VII卷,由Vieweg

和 **Höchtlen** 编辑, Carl Hanser Verlag, Munich 1966 (第103-113页) 中找到。

[0068] 合适的催化剂原则上也是现有技术已知的, 尤其是涉及亲核试剂与异氰酸酯的反应。合适的催化剂例如为选自以下的有机金属化合物: 有机锡、有机钛、有机锆、有机铈、有机铋、有机铟、有机铝和有机铁, 例如有机锡化合物, 优选二烷基锡如二甲基锡或二乙基锡, 或脂族羧酸的有机锡化合物, 优选二乙酸锡、二月桂酸锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡; 铋化合物, 如烷基铋化合物等; 或铁化合物, 优选乙酰丙酮铁 (MI); 或羧酸的金属盐, 如异辛酸锡 (II)、二辛酸锡、钛酸酯或新癸酸铋 (III)。

[0069] 在一个优选的实施方案中, 催化剂选自锡化合物和铋化合物, 更优选烷基锡化合物或烷基铋化合物。异辛酸锡 (II) 和新癸酸铋是特别合适的。

[0070] 催化剂的用量通常为0至2000ppm, 优选1ppm至1000ppm, 更优选2ppm至500ppm, 最优选5ppm至300ppm。

[0071] 本发明方法的步骤 (i) 可在本身为本领域技术人员已知的用于制备预聚物的设备中进行, 例如可加热/可冷却搅拌罐或反应挤出机。本发明方法的步骤 (i) 在本身为本领域技术人员已知的温度下进行, 例如在20至250°C、优选40至130°C的温度下进行, 进一步优选在70至90°C的温度下进行。

[0072] 因此, 在另一个实施方案中, 本发明还涉及一种制备如上所述的聚氨酯的方法, 其中步骤 (i) 中的反应在40至130°C的温度下进行。

[0073] 本发明方法的步骤 (i) 可在至少一种溶剂的存在下进行, 所述溶剂例如选自惰性溶剂, 即不具有任何反应性氢原子的溶剂, 优选选自甲苯、二甲基甲酰胺、四氢呋喃等及其混合物, 或者可在无溶剂下进行。

[0074] 本发明方法的步骤 (ii) 通常可在本领域技术人员已知的任何温度下进行, 例如在20至250°C、优选40至230°C的温度下进行。因此, 本发明还涉及一种如上所述的方法, 其中步骤 (ii) 在40至230°C的温度下进行。

[0075] 根据本发明, 可以在步骤 (i) 之后不分离预聚物 (PP1) 并直接用于步骤 (ii)。根据本发明, 这里可在一个装置中进行步骤 (i) 和 (ii), 这意味着, 首先进行步骤 (i) 中的反应, 然后进行步骤 (ii) 中的反应。

[0076] 根据本发明, 该方法还可以包括其他步骤, 例如组分的预处理或所得热塑性聚氨酯的后处理 (例如热处理)。因此, 在另一个实施方案中, 本发明还涉及一种制备如上所述的热塑性聚氨酯的方法, 其中在反应后对所得的热塑性聚氨酯进行热处理。

[0077] 因此, 本发明还涉及一种通过本发明的方法可获得或获得的聚氨酯。

[0078] 因此, 在另一方面, 本发明还涉及一种通过包括步骤 (i) 和 (ii) 的方法可获得或获得的聚氨酯:

[0079] (i) 使包含多元醇 (P1) 的多元醇组合物 (PZ) 与包含多异氰酸酯 (I1) 的多异氰酸酯组合物 (PIZ-1) 反应, 得到羟基封端的预聚物 (PP1);

[0080] (ii) 使在步骤 (i) 中获得的预聚物 (PP1) 与包含多异氰酸酯 (I2) 的多异氰酸酯组合物 (PIZ-2) 和至少一种扩链剂 (K1) 反应, 得到聚氨酯 (PU1),

[0081] 其中, 在步骤 (i) 的反应中, 多元醇组合物 (PZ) 的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物 (PIZ-1) 的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1。

[0082] 关于优选的实施方案, 参照上文关于本发明方法的说明。因此, 在另一个实施方案

中,本发明还涉及一种如上所述的聚氨酯,其中聚氨酯是热塑性的。

[0083] 因此,在另一个实施方案中,本发明还涉及一种如上所述的聚氨酯,其中预聚物(PP1)的平均分子量为800至5000g/mol。

[0084] 本发明的一个实施方案还进一步涉及一种如上所述的聚氨酯,其中多异氰酸酯(I1)选自脂族多异氰酸酯并且多异氰酸酯(I2)选自芳族多异氰酸酯。

[0085] 本发明的聚氨酯和通过本发明方法获得或可获得的聚氨酯可通过本领域技术人员已知的方法(例如注塑、压延或挤出)进一步加工,而得到所需的薄膜、模制品、辊、纤维、汽车装饰品、软管、电缆连接器、波纹管、拖曳电缆、电缆护套、垫圈、皮带或阻尼元件。

[0086] 根据本发明制备的聚氨酯可有利地特别用于热塑性聚氨酯专用的所有应用中。因此,本发明还涉及通过上述方法可获得或获得的聚氨酯或如上所述的聚氨酯用于制备成型体、粘合剂、涂料、软管、薄膜、非织造制品或纤维的用途。

[0087] 根据权利要求和实施例,本发明的其他实施方案是显而易见的。应理解,在不脱离本发明范围的情况下,上文提及并在下文阐述的本发明的目的/方法/用途的特征在每种情况下不仅可以指定的组合使用,而且可以其他组合使用。因此,例如,即使没有明确提及该组合,也可隐含地包括优选特征与特别优选特征的组合或者没有进一步表征的特征与特别优选特征的组合等。

[0088] 通过以下实施方案和由相应的从属引用和其他引用而显而易见的实施方案的组合来更详细地说明本发明。特别地,应注意,在提及一系列实施方案的每种情况下,例如在表述如“根据实施方案1至4中任一项的方法”的上下文中,该系列内的每个实施方案均被认为对本领域技术人员是明确公开的,即本领域技术人员应理解该表述的措辞与“根据实施方案1、2、3和4中任一项的方法”同义。

[0089] 1.一种制备聚氨酯的方法,包括步骤(i)和(ii)

[0090] (i)使包含多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)与包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)反应,得到羟基封端的预聚物(PP1);

[0091] (ii)使在步骤(i)中获得的预聚物(PP1)与包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合物(PIZ-2)和至少一种扩链剂(K1)反应,得到聚氨酯(PU1),

[0092] 其中,在步骤(i)的反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1。

[0093] 2.根据实施方案1的方法,其中多元醇组合物(PZ)的全部组分的平均分子量为500至1500g/mol。

[0094] 3.根据实施方案1或2的方法,其中多元醇组合物(PZ)的全部组分的平均官能度为1.7至2.3。

[0095] 4.根据实施方案1至3中任一项的方法,其中聚氨酯是热塑性的。

[0096] 5.根据实施方案1至4中任一项的方法,其中预聚物(PP1)的平均分子量为800至5000g/mol。

[0097] 6.根据实施方案1至5中任一项的方法,其中多异氰酸酯(I1)选自二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI);甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI);六亚甲基二异氰酸酯(HDI);1-异氰酸根合-4-[4-异氰酸根合环己基]甲基]环己烷(H12MDI)或亚萘基1,5-二异氰酸酯(NDI)。

[0098] 7. 根据实施方案1至6中任一项的方法,其中多异氰酸酯(I2)选自二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI);甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI);六亚甲基二异氰酸酯(HDI);1-异氰酸根合-4-[4-异氰酸根合环己基]甲基]环己烷(H12MDI)和亚萘基1,5-二异氰酸酯(NDI)。

[0099] 8. 根据实施方案1至7中任一项的方法,其中多异氰酸酯(I1)选自脂族多异氰酸酯并且多异氰酸酯(I2)选自芳族多异氰酸酯。

[0100] 9. 根据实施方案1至8中任一项的方法,其中扩链剂(K1)选自二醇、二胺和/或水。

[0101] 10. 根据实施方案1至9中任一项的方法,其中步骤(i)中的反应在40至130°C的温度下进行。

[0102] 11. 一种制备聚氨酯的方法,包括步骤(i)和(ii)

[0103] (i) 使包含多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)与包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)反应,得到羟基封端的预聚物(PP1);

[0104] (ii) 使在步骤(i)中获得的预聚物(PP1)与包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合物(PIZ-2)和至少一种扩链剂(K1)反应,得到聚氨酯(PU1),

[0105] 其中,在步骤(i)的反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1,

[0106] 其中,多元醇组合物(PZ)的全部组分的平均分子量为500至1500g/mol,并且

[0107] 其中,多元醇组合物(PZ)的全部组分的平均官能度为1.7至2.3。

[0108] 12. 一种制备聚氨酯的方法,包括步骤(i)和(ii)

[0109] (i) 使包含多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)与包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)反应,得到羟基封端的预聚物(PP1);

[0110] (ii) 使在步骤(i)中获得的预聚物(PP1)与包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合物(PIZ-2)和至少一种扩链剂(K1)反应,得到聚氨酯(PU1),

[0111] 其中,在步骤(i)的反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1,并且

[0112] 其中,步骤(i)中的反应在40至130°C的温度下进行。

[0113] 13. 一种制备聚氨酯的方法,包括步骤(i)和(ii)

[0114] (i) 使包含多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)与包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)反应,得到羟基封端的预聚物(PP1);

[0115] (ii) 使在步骤(i)中获得的预聚物(PP1)与包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合物(PIZ-2)和至少一种扩链剂(K1)反应,得到聚氨酯(PU1),

[0116] 其中,在步骤(i)的反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1,并且

[0117] 其中,预聚物(PP1)的平均分子量为800至5000g/mol。

[0118] 14. 一种制备聚氨酯的方法,包括步骤(i)和(ii)

[0119] (i) 使包含多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)与包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)反应,得到羟基封端的预聚物(PP1);

[0120] (ii) 使在步骤(i)中获得的预聚物(PP1)与包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合物(PIZ-2)和至少一种扩链剂(K1)反应,得到聚氨酯(PU1),

[0121] 其中,在步骤(i)的反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1,并且

[0122] 其中,多异氰酸酯(I1)选自脂族多异氰酸酯并且多异氰酸酯(I2)选自芳族多异氰酸酯。

[0123] 15.通过包括步骤(i)和(ii)的方法可获得或获得的聚氨酯:

[0124] (i)使包含多元醇(P1)的多元醇组合物(PZ)与包含多异氰酸酯(I1)的多异氰酸酯组合物(PIZ-1)反应,得到羟基封端的预聚物(PP1);

[0125] (ii)使在步骤(i)中获得的预聚物(PP1)与包含多异氰酸酯(I2)的多异氰酸酯组合物(PIZ-2)和至少一种扩链剂(K1)反应,得到聚氨酯(PU1),

[0126] 其中,在步骤(i)的反应中,多元醇组合物(PZ)的组分中的OH基团与多异氰酸酯组合物(PIZ-1)的组分中的异氰酸酯基团的摩尔比为1.3:1至10:1。

[0127] 16.根据实施方案15的聚氨酯,其中预聚物(PP1)的平均分子量为800至5000g/mol。

[0128] 17.根据实施方案15或16的聚氨酯,其中多异氰酸酯(I1)选自脂族多异氰酸酯并且多异氰酸酯(I2)选自芳族多异氰酸酯。

[0129] 18.根据实施方案15至17中任一项的聚氨酯,其中聚氨酯是热塑性的。

[0130] 19.根据实施方案15至18中任一项的聚氨酯,其中多元醇组合物(PZ)的全部组分的平均分子量为500至1500g/mol。

[0131] 20.根据实施方案15至19中任一项的聚氨酯,其中多元醇组合物(PZ)的全部组分的平均官能度为1.7至2.3。

[0132] 21.根据实施方案15至20中任一项的聚氨酯,其中预聚物(PP1)的平均分子量为800至5000g/mol。

[0133] 22.根据实施方案15至21中任一项的聚氨酯,其中多异氰酸酯(I1)选自二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI);甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI);六亚甲基二异氰酸酯(HDI);1-异氰酸根合-4-[(4-异氰酸根合环己基)甲基]环己烷(H12MDI)或亚萘基1,5-二异氰酸酯(NDI)。

[0134] 23.根据实施方案15至22中任一项的聚氨酯,其中多异氰酸酯(I2)选自二苯基甲烷2,2'-二异氰酸酯、二苯基甲烷2,4'-二异氰酸酯和二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(MDI);甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯(TDI);六亚甲基二异氰酸酯(HDI);1-异氰酸根合-4-[(4-异氰酸根合环己基)甲基]环己烷(H12MDI)和亚萘基1,5-二异氰酸酯(NDI)。

[0135] 24.根据实施方案15至23中任一项的聚氨酯,其中多异氰酸酯(I1)选自脂族多异氰酸酯并且多异氰酸酯(I2)选自芳族多异氰酸酯。

[0136] 25.根据实施方案15至24中任一项的聚氨酯,其中扩链剂(K1)选自二醇、二胺和/或水。

[0137] 26.根据实施方案15至25中任一项的聚氨酯,其中步骤(i)中的反应在40至130°C的温度下进行。

[0138] 27.通过实施方案1至14中任一项的方法可获得或获得的聚氨酯或实施方案15至26中任一项的聚氨酯用于制备成型体、粘合剂、涂料、软管、薄膜、非织造制品或纤维的用途。

**附图说明：**

[0139] 图1示出了扫描的测试板的图像,用于对起霜的视觉评估的示例性概述。图1a示出了在时间t=0周时的比较实施例比较1;图1b示出了在时间t=4周时的比较实施例比较1;图2a示出了在时间t=0周时的比较实施例比较2;图2b示出了在时间t=4周时的比较实施例比较2;图3a示出了在时间t=0周时的发明实施例1;图3b示出了在时间t=4周时的发明实施例1;图4a示出了在时间t=0周时的发明实施例2;图4b示出了在时间t=4周时的发明实施例2。

[0140] 图2示出了动态力学分析(DMA测量)的结果。图2a通过冷挠曲性评估的示例性概述示出了比较例1的DMA测量结果,其中以°C计的温度在x轴上绘制,以MPa计的储能模量在y轴上绘制。脆化由在-20°C至+20°C的曲线发展示出。图2b通过比较示出了实施例1的DMA测量结果,其中以°C计的温度在x轴上绘制,以MPa计的储能模量在y轴上绘制。在20°C至+20°C范围内没有观察到脆化。

[0141] 以下实施例旨在说明本发明,但决不意在限制本发明的主题。

**实施例****[0142] 1. 测量方法**

[0143] 粘度测定:除非另有说明,多元醇的粘度在下述条件下测定:在75°C下,根据DIN EN ISO 3219(1994年1月10日版),使用Rheotec RC 20旋转粘度计,使用CC 25 DIN转子(转子直径:12.5mm;内部量筒直径:13.56mm),剪切速率为501/s。

[0144] 羟值测量:羟值通过邻苯二甲酸酐法DIN 53240(1971年1月12日版)测定,并以mg KOH/g为单位记录。

[0145] 酸值测量:酸值根据DIN EN 1241(1998年1月5日版)测定,并以mg KOH/g为单位记录。

[0146] 分子量测定:根据现有技术,分子量根据DIN55672-2确定。在此情况下,使用PMMA进行校准。

[0147] NCO值测定:NCO含量的测定根据EN ISO 11909进行:伯胺和仲胺与异氰酸酯反应得到取代的脲。该反应在过量胺中定量进行。在反应结束时,将过量胺用盐酸进行电位反滴定。

[0148] 动态力学分析:动态力学分析(DMA)根据DIN EN ISO 6721-1至DIN EN ISO 6721-7进行,并根据ASTM D 4065-99进行评估。

**[0149] 2. 原料**

[0150] 异氰酸酯1:六亚甲基1,6-二异氰酸酯(HDI),摩尔质量为168.20g/mol

[0151] 异氰酸酯2:二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯(4,4'-MDI),摩尔质量为250.26g/mol

[0152] 异氰酸酯3:甲苯2,4-二异氰酸酯和甲苯2,6-二异氰酸酯,比例为80:20(TDI 80)

[0153] 异氰酸酯4:1-异氰酸根合-4-[(4-异氰酸根合环己基)甲基]环己烷(H12MDI)

[0154] 聚合物多元醇1:由己二酸和丁烷-1,4-二醇形成的OH值为约45的聚酯二醇(MW:约2500)

[0155] 聚合物多元醇2:由己二酸和丁烷-1,4-二醇形成的OH值为约150的聚酯二醇(MW:约900)

- [0156] 聚合物多元醇3:由己二酸和丁烷-1,4-二醇形成的OH值为约112的聚酯二醇(MW:约1000)
- [0157] 聚合物多元醇4:OH值为约64的HDI改性的聚合物多元醇2(OH:NCO=4:2;MW:约1800)
- [0158] 聚合物多元醇5:OH值为约55的HDI改性的聚合物多元醇2(OH:NCO=3.5:2;MW:约2000)
- [0159] 聚合物多元醇6:OH值为约40的HDI改性的聚合物多元醇2(OH:NCO=3:2;MW:约2500)
- [0160] 聚合物多元醇7:OH值为约125的HDI改性的聚合物多元醇2(OH:NCO=10:1;MW:约950)
- [0161] 聚合物多元醇8:OH值为约51的HDI改性的聚合物多元醇3(OH:NCO=4:2;MW:约2200)
- [0162] 聚合物多元醇9:OH值为约44的HDI改性的聚合物多元醇3(OH:NCO=3.5:2;MW:约2600)
- [0163] 聚合物多元醇10:OH值为约33的HDI改性的聚合物多元醇3(OH:NCO=3:2;MW:约3500)
- [0164] 聚合物多元醇11:OH值为约65的H12MDI改性的聚合物多元醇2(OH:NCO=4:2;MW:约1800)
- [0165] 聚合物多元醇12:OH值为约60的4,4'-MDI改性的聚合物多元醇2(OH:NCO=4:2;MW:约1900)
- [0166] 聚合物多元醇13:OH值为约124的4,4'-MDI改性的聚合物多元醇2(OH:NCO=10:1;MW:约1000)
- [0167] 聚合物多元醇14:OH值为约65的TDI 80改性的聚合物多元醇2(OH:NCO=4:2;MW:约1800)
- [0168] 聚合物多元醇15:OH值为约56的聚四氢呋喃(pTHF;聚四亚甲基醚二醇,PTMEG)(MW:约2000)
- [0169] 聚合物多元醇16:OH值为约112的聚四氢呋喃(pTHF;聚四亚甲基醚二醇,PTMEG)(MW:约1000)
- [0170] 聚合物多元醇17:OH值为约53的HDI改性的聚合物多元醇16(OH:NCO=4:2;MW:约2000)
- [0171] 催化剂1:购自TIB Chemicals AG的TIB**KAT**®
- [0172] 扩链剂1:丁烷-1,4-二醇,摩尔质量为90.12g/mol
- [0173] 水解稳定剂1:基于碳二亚胺的水解稳定剂(**Elastostab**® H01)
- [0174] 3. 制备实施例
- [0175] 3.1一般处理方法1
- [0176] 在50℃下,首先将聚合物多元醇装入配有PT100热电偶、氮气进料、搅拌器和加热套的4000ml圆底烧瓶中,并在该温度下加入异氰酸酯。将反应混合物加热至70至80℃,并且如果合适,加入催化剂1。将反应混合物在80℃下加热2小时,然后使其达到室温,并且无需进一步处理即通过一般处理方法2来制备聚氨酯。

[0177] 3.2一般处理方法2

[0178] 将各聚合物多元醇与扩链剂1和异氰酸酯一起反应。如果合适,将水解稳定剂1加入反应混合物中。将所得反应混合物倒入可加热的涂覆有特氟龙的台上,并在120℃下持续10分钟完成反应。然后,将由此获得的聚合物片材在80℃下热处理15小时,随后造粒。通过注塑方法将粒料成形为试验片材。

[0179] 4.比较实施例

[0180] 4.1比较例1、2和5

[0181] 使用一般处理方法2来转化聚合物多元醇1、2或15以及扩链剂1和异氰酸酯2。结果总结于表1中。

[0182] 4.2比较例3和4

[0183] 使用一般处理方法2来转化聚合物多元醇1或2以及扩链剂1和异氰酸酯1与2的混合物。结果总结于表1中。

[0184] 表1:所用的比较化合物

[0185]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
聚合物多元醇 1 [g]	1000				
聚合物多元醇 2 [g]		840	528	905	
聚合物多元醇 15 [g]					980
扩链剂 1 [g]	103	104	204	102	103
异氰酸酯 1 [g]			12.5	95.0	
异氰酸酯 2 [g]	384	557	780	390	413
稳定剂 1 [g]	7.4	7.5	4.5	7.3	7.8
指数	1000	1000	1000	1000	1000

[0186]

起始温度	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃
浇铸温度	110℃	110℃	110℃	110℃	110℃

[0187] 5.发明实施例:

[0188] 出乎意料地发现,使用基于相对低分子量(优选分子量<1000)的聚酯多元醇的异氰酸酯预扩的聚酯多元醇能够制备新的含氨基甲酸酯的聚酯多元醇结构,该结构使得在相应聚氨酯中的起霜明显减少。

[0189] 为此,首先通过一般处理方法1制备含异氰酸酯的聚酯多元醇。随后,通过一般处理方法2制备致密聚氨酯。

[0190] 5.1实施例1-(发明)

[0191] 使用处理方法1来转化2/3型聚合物多元醇、1-4型异氰酸酯和0.002重量%的催化剂1。

[0192] 使用处理方法2来转化聚合物多元醇4-14、扩链剂1和异氰酸酯1-4。结果总结在表2中。

[0193] 表2a:根据本发明使用的实施例化合物。

[0194]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
--	------	------	------	------	------	------



聚合物多元醇4[g]	950					
聚合物多元醇5[g]		950				
聚合物多元醇6[g]			1000			
聚合物多元醇7[g]				850		
聚合物多元醇8[g]					1000	
聚合物多元醇9[g]						1000
扩链剂1[g]	102	100	103	102	104	103
异氰酸酯2[g]	421	399	383	522	408	387
稳定剂1[g]	7.6	8.0	6.8	8.0	8.0	8.0
指数	1000	1000	1000	1000	1000	1000
硬链段含量	26.2%	26.2%	26.2%	26.2%	26.2%	26.2%
起始温度	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃
浇铸温度	110℃	110℃	110℃	110℃	110℃	110℃

[0195] 表2b:根据本发明使用的实施例化合物。

[0196]

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
聚合物多元醇 10 [g]	1000				
聚合物多元醇 11 [g]		950			
聚合物多元醇 12 [g]			1000		
聚合物多元醇 13 [g]				850	
聚合物多元醇 14 [g]					950
扩链剂 1 [g]	101	102	135	102	102
异氰酸酯 1 [g]			342		

[0197]

异氰酸酯 2 [g]	356	425		520	426
稳定剂 1 [g]	8.0	7.6	8.0	6.8	7.6
指数	1000	1000	1000	1000	1000
硬链段含量	26.2%	26.2%	26.2%	26.2%	26.2%
起始温度	80℃	80℃	80℃	80℃	80℃
浇铸温度	110℃	110℃	110℃	110℃	110℃

[0198] 表2c:根据本发明使用的实施例化合物。

	实施例 12
聚合物多元醇 17 [g]	980
扩链剂 1 [g]	103
异氰酸酯 2 [g]	405
稳定剂 1 [g]	7.8
指数	1000
硬链段含量	26.2%
起始温度	80℃
浇铸温度	110℃

[0199]

[0200] 6. 试样的机械特性、材料特性和起霜趋势

[0201] 由比较例1至4和实施例1至11的注塑片材建立下表中列出的测量结果。

[0202] 通过所述方法测定所得聚氨酯的下列特性：

[0203] 密度：DIN EN ISO 1183-1,A

[0204] 硬度(肖氏A/D)：DIN ISO 7619-1

[0205] 拉伸强度：DIN 53504

[0206] 断裂伸长率：DIN 53504

[0207] 抗撕裂蔓延：DIN ISO 34-1,B(b)

[0208] 磨损测量：DIN ISO 4649

[0209] 玻璃化转变温度：T<sub>g</sub>通过差示扫描量热法测定。

[0210] 起霜：在制备后，将试样在室温下储存规定的4周后，目测评估起霜强度。

[0211] 冷挠曲性：通过动态力学分析(DMA)和差示扫描量热法(DSC)确定在-20℃至+20℃范围内脆化的效果。

[0212] 表3. 试样的机械性能概述和各自的起霜趋势的概述。a) 比较例1至4

[0213]

机械测试	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
密度[g/cm <sup>3</sup> ]	1.193	1.216	1.243	没有硬化	1.086
肖氏硬度测试[A(D)]	84 (33)	91 (48)	- (76)		84 (33)
拉伸强度[MPa]	50	59	56		39
断裂伸长率[%]	680	520	320		660
抗撕裂蔓延[kN/m]	88	122	226		45
磨损[mm <sup>3</sup> ]	35	34	43		32
T <sub>g</sub> (DMA, 最大G'') [°C]	-45	-20	15		-65
起霜	有	无	-		-
在约 0°C 下的脆化	无	无	无		有

[0214] b) 实施例1至4

[0215]

机械测试	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
密度[g/cm <sup>3</sup> ]	1.199	1.198	1.195	1.213
肖氏硬度测试[A(D)]	86 (37)	84 (36)	82 (34)	89 (45)
拉伸强度[MPa]	35	55	56	60
断裂伸长率[%]	570	580	540	490
抗撕裂蔓延[kN/m]	76	80	82	103
磨损[mm <sup>3</sup> ]	70	47	50	40
T <sub>g</sub> (DMA, 最大G'') [°C]	-30	-30	-30	-25
起霜	无	无	无	无
在约0°C下的脆化	无	无	无	无

[0216] c) 实施例5至7

[0217]

机械测试	实施例5	实施例6	实施例7
密度[g/cm <sup>3</sup> ]	1.196	1.195	1.192
肖氏硬度测试[A(D)]	83(36)	82(34)	81(34)
拉伸强度[MPa]	56	52	59
断裂伸长率[%]	550	590	600
抗撕裂蔓延[kN/m]	76	80	83
磨损[mm <sup>3</sup> ]	41	43	45
T <sub>g</sub> (DMA,最大G'') [°C]	-35	-35	-35
起霜	无	无	无
在约0°C下的脆化	无	无	无

[0218] d) 实施例8至11

[0219]

<b>机械测试</b>	<b>实施例 8</b>	<b>实施例 9</b>	<b>实施例 10</b>	<b>实施例 11</b>
密度[g/cm <sup>3</sup> ]	1.200	1.183	1.217	1.215
肖氏硬度测试[A(D)]	85(42)	93(45)	90(49)	87(40)

[0220]

<b>拉伸强度[MPa]</b>	<b>61</b>	<b>56</b>	<b>62</b>	<b>64</b>
<b>断裂伸长率[%]</b>	<b>470</b>	<b>610</b>	<b>480</b>	<b>500</b>
<b>抗撕裂蔓延[kN/m]</b>	<b>107</b>	<b>108</b>	<b>112</b>	<b>93</b>
<b>磨损[mm<sup>3</sup>]</b>	<b>35</b>	<b>26</b>	<b>37</b>	<b>36</b>
<b>T<sub>g</sub>(DMA,最大G'') [°C]</b>	<b>-15</b>	<b>-30</b>	<b>-20</b>	<b>-20</b>
<b>起霜</b>	<b>无</b>	<b>无</b>	<b>无</b>	<b>无</b>
<b>在约0°C下的脆化</b>	<b>无</b>	<b>无</b>	<b>无</b>	<b>无</b>

[0221] d) 实施例12

[0222]

机械测试	实施例12
密度[g/cm <sup>3</sup> ]	1.100
肖氏硬度测试[A(D)]	82(32)
拉伸强度[MPa]	49
断裂伸长率[%]	650
抗撕裂蔓延[kN/m]	50
磨损[mm <sup>3</sup> ]	29
T <sub>g</sub> (DMA,最大G'') [°C]	-55
起霜	-
在约0°C下的脆化	无

[0223] 7. 结果

[0224] 由这些实施例显而易见的是,所有实施例的机械特性是相当的。与具有较高分子量的聚酯多元醇(实施例1,图1a)相比,通过使用具有相对低分子量的聚酯多元醇(实施例2,图1b)明显减少了起霜。然而,在使用具有相对低分子量的聚酯多元醇的情况下,冷挠曲

性也显著降低或者玻璃化转变温度升高(实施例2,表1,图2a)。出人意料地,由于使用异氰酸酯改性的相对低摩尔质量的聚酯多元醇,几乎没有观察到起霜,而且冷挠曲性也明显改善(实施例3和4,表1,图1c和图1d;图2b)。

[0225] 引用文献

[0226] WO 15/000722 A1

[0227] EP 0687695 A1

[0228] US 8790763

[0229] WO 2012/173911 A1

[0230] US 2003/0036621

[0231] WO 2009/103767 A1

[0232] WO 2008/116801 A1

[0233] “Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第3版,1993,3.1章

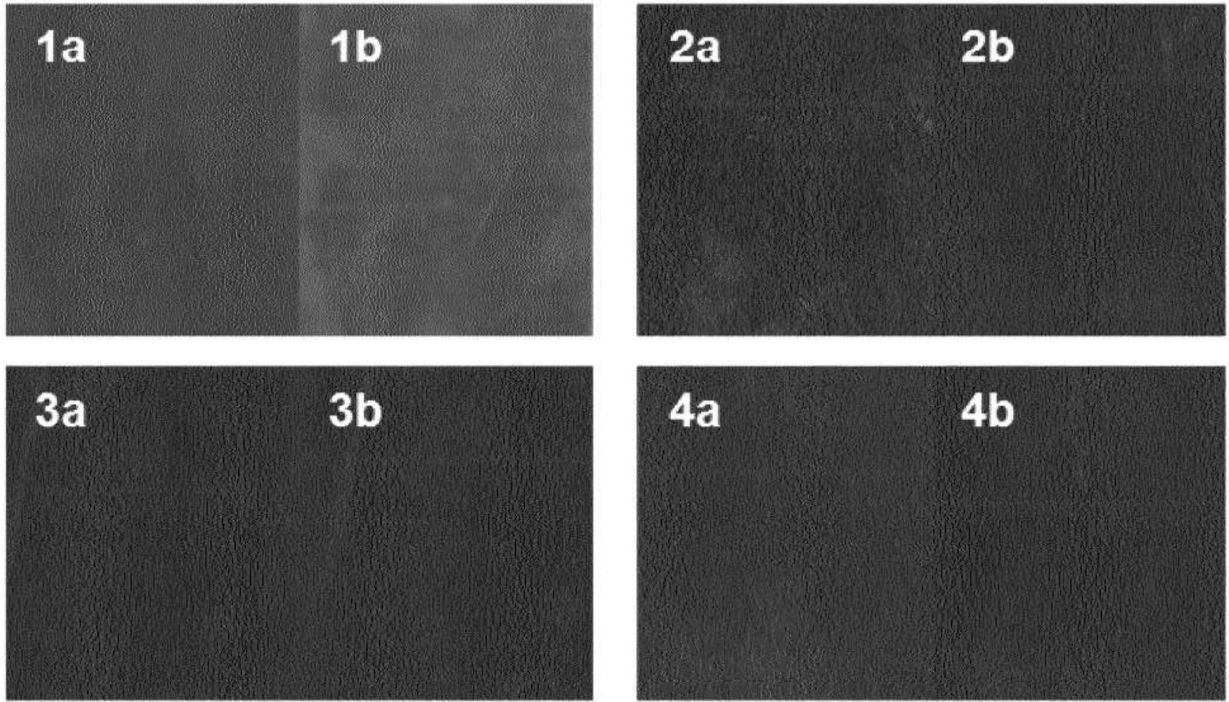
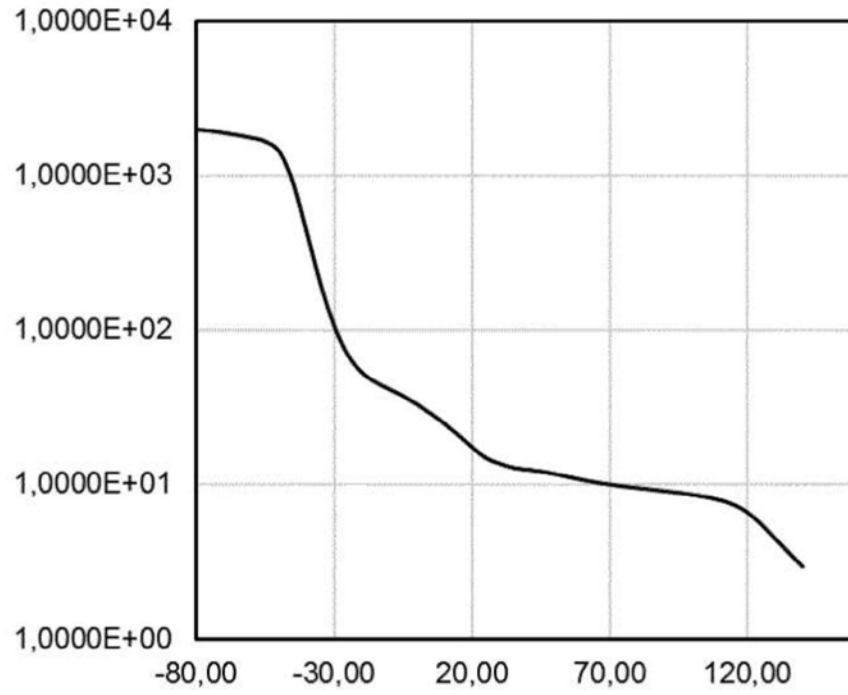


图1

(a)



(b)

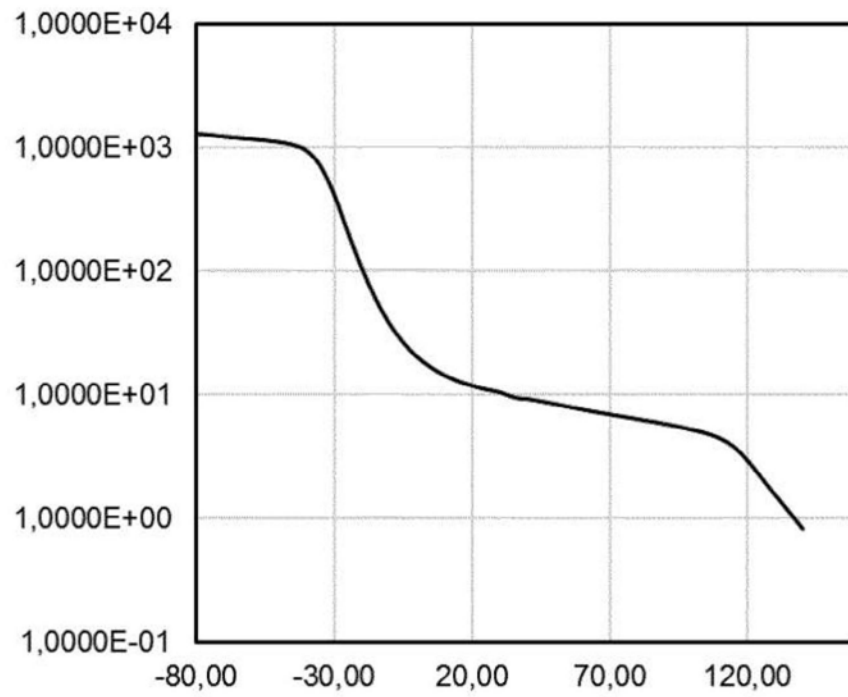


图2