



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104245772 B

(45)授权公告日 2017.08.11

(21)申请号 201380019530.4

K·奥

(22)申请日 2013.02.07

(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 11484

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104245772 A

代理人 刘彬

(43)申请公布日 2014.12.24

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

61/597,895 2012.02.13 US

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

C08G 18/10(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.10.11

C08G 18/12(2006.01)

C08G 18/32(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/025156 2013.02.07

C08G 18/40(2006.01)

C08G 18/44(2006.01)

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/122812 EN 2013.08.22

(56)对比文件

US 2007/0155933 A1,2007.07.05,

CN 1474893 A,2004.02.11,

(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

WO 9602584 A1,1996.02.01,

US 20020060052 A1,2002.05.23,

(72)发明人 H·辛格 W·H·希思 A·辛格

A·N·乔杜里 M·格里格瑞尤

审查员 廖杨

权利要求书2页 说明书12页 附图4页

(54)发明名称

用于造纸设备的弹性体

(57)摘要

本发明的实施方式提供可以较好耐受造纸厂条件的造纸设备。实施方式包括结合有聚氨酯层的造纸设备,该聚氨酯层具有小于70%的滞后值和小于30%的永久变定。该聚氨酯层包括通过固化混合的组合物制备的聚氨酯。该混合的组合物包括至少一种氨基甲酸酯预聚物(A)和至少一种具有活性氢基团(H)的固化剂(B)。氨基甲酸酯预聚物(A)具有至少一个异氰酸酯端基,并且通过使至少一种多异氰酸酯化合物(a)与至少一种数均分子量为至少1500g/mol的聚碳酸酯二醇化合物(b)反应获得。固化剂(B)包括至少一种胺化合物。该弹性体组合物还用于涂覆钢铁工业中的酸浸辊。

1. 一种具有弹性覆盖物的造纸辊或酸浸辊,所述弹性覆盖物涂覆在造纸辊或酸浸辊上并且包括具有小于70%的滞后值和小于30%的永久变形的聚氨酯层;

其中所述聚氨酯层包括通过固化混合的组合物制备的聚氨酯,所述组合物包括至少一种氨基甲酸酯预聚物(A)和至少一种具有活性氢基团(H)的固化剂(B),所述至少一种氨基甲酸酯预聚物(A)和所述至少一种固化剂(B)在85至120的第一异氰酸酯指数反应,

所述氨基甲酸酯预聚物(A)具有至少一个异氰酸酯端基,并且通过使至少一种多异氰酸酯化合物(a)与多元醇组分反应获得,所述多元醇组分包括至少一种数均分子量为至少1500g/mol的聚碳酸酯二醇化合物(b),所述多异氰酸酯化合物(a)和所述多元醇组分在120至2000的第二异氰酸酯指数反应,

所述固化剂(B)包括至少一种胺化合物。

2. 一种用于造纸的靴形压榨带,其包括彼此整合一体的织物基底和聚氨酯层,所述聚氨酯层具有小于70%的滞后值和小于30%的永久变形;

其中所述聚氨酯层包括通过固化氨基甲酸酯预聚物(A)和具有活性氢基团的固化剂(B)的混合的组合物制备的聚氨酯,所述氨基甲酸酯预聚物(A)和所述固化剂(B)在85至120的第一异氰酸酯指数反应;

所述氨基甲酸酯预聚物(A)具有至少一个异氰酸酯端基,并且通过使至少一种多异氰酸酯化合物(a)与多元醇组分反应获得,所述多元醇组分包括至少一种数均分子量为至少1500g/mol的聚碳酸酯二醇化合物(b),所述多异氰酸酯化合物(a)和所述多元醇组分在120至2000的第二异氰酸酯指数反应;

所述固化剂(b)包括至少一种胺化合物。

3. 权利要求1的造纸辊或酸浸辊或权利要求2的靴形压榨带,其中固化剂(B)进一步包括至少所述数均分子量为至少1500g/mol的聚碳酸酯二醇化合物(b)。

4. 权利要求1的造纸辊或酸浸辊或权利要求2的靴形压榨带,其中固化剂(B)进一步包括至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)(c)。

5. 权利要求1-4中任一项的造纸辊或酸浸辊或靴形压榨带,其中氨基甲酸酯预聚物(A)通过使至少一种多异氰酸酯化合物(a)与至少一种聚碳酸酯二醇化合物(b)和至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)(c)反应获得。

6. 权利要求1-4中任一项的造纸辊或酸浸辊或靴形压榨带,其中至少一种聚碳酸酯二醇化合物(b)的数均分子量为1500-3000g/mol。

7. 权利要求1-4中任一项的造纸辊或酸浸辊或靴形压榨带,其中至少一种聚碳酸酯二醇化合物(b)的数均分子量为1900至2100g/mol。

8. 权利要求1-4中任一项的造纸辊或酸浸辊或靴形压榨带,其中至少一种聚碳酸酯二醇化合物(b)是基于1,6-己二醇的聚碳酸酯二醇。

9. 权利要求1-4中任一项的造纸辊或酸浸辊或靴形压榨带,其中至少一种聚碳酸酯二醇化合物(b)是基于1,5-戊二醇的聚碳酸酯二醇。

10. 权利要求1-4中任一项的造纸辊或酸浸辊或靴形压榨带,其中至少一种聚碳酸酯二醇化合物(b)是基于1,6-己二醇和1,5-戊二醇的聚碳酸酯二醇。

11. 权利要求1-4中任一项的造纸辊或酸浸辊或靴形压榨带,其中至少一种胺化合物是以下物质中的至少一种:3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺、3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺、3,5-二甲

基硫代甲苯-2,4-二胺、3,5-二甲基硫代甲苯-2,6-二胺、4,4'-二(2-氯苯胺)、4,4'-二(仲丁基氨基)-二苯基甲烷、N,N'-二烷基二氨基二苯基甲烷、4,4'-亚甲基二苯胺、4,4'-亚甲基-二(2,3-二氯苯胺)、4,4'-亚甲基-二(2-氯苯胺)、4,4'-亚甲基-二(2-乙基-6-甲基苯胺)、三亚甲基-二(4-氨基苯甲酸酯)、聚(氧化四亚甲基)-二-对氨基苯甲酸酯、苯二胺、聚醚二胺、异佛尔酮二胺、4,4'-亚甲基-二-(2-甲基环己烷-1-胺)、4,4'-亚甲基-二(环己烷胺)、二(氨基甲基)环己烷、或二甲苯二胺。

12. 权利要求1-4中任一项的造纸辊或酸浸辊或靴形压榨带,其中至少一种胺化合物是以下物质中的至少一种:亚氨基二丙胺、二(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、二亚丙基三胺、氨基乙基乙醇胺、三(甲基氨基)己烷和三聚氰胺。

13. 权利要求1-4中任一项的造纸辊或酸浸辊或靴形压榨带,其中至少一种胺化合物包括至少3,5-二甲基硫代-2,6-甲苯二胺和3,5-二甲基硫代-2,4-甲苯二胺。

14. 权利要求1-4中任一项的造纸辊或酸浸辊或靴形压榨带,其中滞后值小于60%。

15. 权利要求1-4中任一项的造纸辊或酸浸辊或靴形压榨带,其中滞后值小于55%。

16. 权利要求1-4中任一项的造纸辊或酸浸辊或靴形压榨带,其中永久变定小于25%。

17. 权利要求1-4中任一项的造纸辊或酸浸辊或靴形压榨带,其中永久变定小于21%。

用于造纸设备的弹性体

技术领域

[0001] 本发明的实施方式涉及用于造纸设备的聚氨酯弹性体,更特别的,涉及使用聚碳酸酯多元醇制备的弹性体。

背景技术

[0002] 已知聚氨酯弹性体用于工业辊(例如造纸机压榨辊和造纸机传送带)的结构。聚氨酯弹性体通常是聚氨酯预聚物和固化剂之间的反应产物。聚氨酯预聚物通常通过将多元醇(典型为聚(四亚甲基)醚二醇(PTMEG))与异氰酸酯混合进行制备。该固化剂通常是二胺或短链二醇。已经选择聚氨酯弹性体用于造纸机压榨辊和传送带,因为它们在承重能力和耐腐蚀性方面表现出超过天然和合成橡胶材料的优点;这对于造纸机辊和传动带是特别重要的,其中它们要经受高的动载荷。但是,在一些造纸机器中,辊和传送带还暴露于高的湿度和升高的温度。PTMEG易于热氧化分解,且在高温可能具有低的耐化学性和低的耐水解性。因此,这些条件可导致基于PTMEG的聚氨酯的熔融或脱胶,这会降低部件寿命并且也限制了工作温度。

[0003] 因此,需要可较好经受造纸厂条件的造纸设备,例如造纸机压榨辊和造纸机传送带。

发明内容

[0004] 本发明的实施方式提供可较好经受造纸厂条件的造纸设备。实施方式包括结合有聚氨酯层的造纸设备,该聚氨酯层具有小于70%的滞后值和小于30%的永久变定。聚氨酯层包括通过固化混合的组合物制备的聚氨酯。混合的组合物包括至少一种氨基甲酸酯预聚物(A)和至少一种具有活性氢基团(H)的固化剂(B)。氨基甲酸酯预聚物(A)具有至少一个异氰酸酯端基,且通过使至少一种多异氰酸酯化合物(a)与至少一种数均分子量为至少1500g/mol的聚碳酸酯二醇化合物(b)反应获得。固化剂(B)包括至少一种胺化合物。

[0005] 实施方式包括用于造纸辊的弹性覆盖物。弹性覆盖物包括具有小于70%的滞后值和小于30%的永久变定的聚氨酯层。聚氨酯层包括通过固化混合的组合物制备的聚氨酯。混合的组合物包括至少一种氨基甲酸酯预聚物(A)和至少一种具有活性氢基团(H)的固化剂(B)。氨基甲酸酯预聚物(A)具有至少一个异氰酸酯端基,且通过使至少一种多异氰酸酯化合物(a)与至少一种数均分子量为至少1500g/mol的聚碳酸酯二醇化合物(b)反应获得。固化剂(b)包括至少一种胺化合物。

[0006] 实施方式包括用于造纸的靴形压榨带(shoe press belt)。靴形压榨带包括彼此整合一体的织物基底和聚氨酯层。聚氨酯层具有小于70%的滞后值和小于30%的永久变定。聚氨酯层包括通过固化混合的组合物制备的聚氨酯。混合的组合物包括至少一种氨基甲酸酯预聚物(A)和至少一种具有活性氢基团(H)的固化剂(B)。氨基甲酸酯预聚物(A)具有至少一个异氰酸酯端基,且通过使至少一种多异氰酸酯化合物(a)与至少一种数均分子量为至少1500g/mol的聚碳酸酯二醇化合物(b)反应获得。固化剂(b)包括至少一种胺化合物。

[0007] 实施方式包括用于酸浸辊 (acid pickling roller) 的弹性覆盖物。弹性覆盖物包括具有小于70%的滞后值和小于30%的永久变定的聚氨酯层。聚氨酯层包括通过固化混合的组合物制备的聚氨酯。混合的组合物包括至少一种氨基甲酸酯预聚物 (A) 和至少一种具有活性氢基团 (H) 的固化剂 (B)。氨基甲酸酯预聚物 (A) 具有至少一个异氰酸酯端基, 且通过使至少一种多异氰酸酯化合物 (a) 与至少一种数均分子量为至少1500g/mol的聚碳酸酯二醇化合物 (b) 反应获得。固化剂 (b) 包括至少一种胺化合物。

[0008] 本发明的实施方式包括造纸设备, 用于造纸辊或用于酸浸辊的弹性覆盖物, 以及在以上实施方式中描述的并且具有以下特征中任一项的用于造纸的靴形压榨带:

[0009] • 固化剂 (B) 进一步包括至少一种数均分子量为至少1500g/mol的聚碳酸酯二醇化合物 (b),

[0010] • 固化剂 (B) 进一步包括至少一种数均分子量为500至3000的聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG) (c),

[0011] • 氨基甲酸酯预聚物 (a) 通过使至少一种多异氰酸酯化合物 (a) 与至少一种聚碳酸酯二醇化合物 (b) 和至少一种数均分子量为500至3000g/mol的聚四亚甲基醚二醇 (PTMEG) (c) 反应获得,

[0012] • 聚碳酸酯二醇化合物 (b) 的数均分子量为1500-3000g/mol,

[0013] • 至少一种聚碳酸酯二醇化合物 (b) 的数均分子量为1900至2100g/mol,

[0014] • 至少一种聚碳酸酯二醇化合物 (b) 具是基于1,6-己二醇的聚碳酸酯二醇和/或基于1,5-戊二醇的聚碳酸酯二醇中的至少一种,

[0015] • 至少一种胺化合物是以下物质中的至少一种: 3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺、3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺、3,5-二甲基硫代甲苯-2,4-二胺、3,5-二甲基硫代甲苯-2,6-二胺、4,4'-二(2-氯苯胺)、4,4'-二(仲丁基氨基)-二苯基甲烷、N,N'-二烷基二氨基二苯基甲烷、4,4'-亚甲基二苯胺、4,4'-亚甲基-二(2,3-二氯苯胺)、4,4'-亚甲基-二(2-氯苯胺)、4,4'-亚甲基-二(2-乙基-6-甲基苯胺)、三亚甲基-二(4-氨基苯甲酸酯)、聚(氧化四亚甲基)-二-对氨基苯甲酸酯、苯二胺、聚醚二胺、异佛尔酮二胺、4,4'-亚甲基-二-(2-甲基环己烷-1-胺)、4,4'-亚甲基-二(环己烷胺)、二(氨基甲基)环己烷、或二甲苯二胺,

[0016] • 至少一种胺化合物是以下物质中的至少一种: 亚氨基二丙胺、二(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、二亚丙基三胺、氨基乙基乙醇胺、三(甲基氨基)己烷和三聚氰胺,

[0017] • 至少一种胺化合物包括至少3,5-二甲基硫代-2,6-甲苯二胺和3,5-二甲基硫代-2,4-甲苯二胺,

[0018] • 滞后值小于60或55%,

[0019] • 永久变定小于25%或21%, 和/或

[0020] • 滞后值通过以5"/min的速率将狗骨头拉伸到100%应变然后返回到它的初始尺寸(一个应力应变循环)测定。曲线(拉伸和返回循环)之间的面积表示耗散的能量, 并且在表示为当拉伸样品时获得的曲线下的面积%。返回循环上的零应力点是永久变定 (PS) 并且其表示当暴露于动载荷时部件将经受的尺寸改变。

附图说明

[0021] 为了可以详细地理解本发明的上述特征,以上简要总结的对本发明更具体的描述可通过参考实施方式理解,其中的一些实施方式在附图中进行解释说明。但是应当注意的是,附图仅阐释本发明示例性的实施方式,因此不认为其限制了本发明的范围,因为本发明允许存在其它等效实施方式。

[0022] 图1显示根据本发明实施方式的应变与应力的关系图。

[0023] 图2显示根据本发明实施方式的滞后曲线图。

[0024] 图3显示根据本发明实施方式的应变与应力的关系图。

[0025] 图4显示根据本发明实施方式的滞后曲线图。

[0026] 图5显示根据本发明实施方式样品在空气中老化的图。

[0027] 图6显示根据本发明实施方式样品在水中老化的图。

具体实施方式

[0028] 本发明的实施方式提供可较好经受造纸厂的条件造纸的设备,例如造纸机压榨辊和造纸机传送带。本发明的实施方式包括造纸机压榨辊和造纸机传送带,它们包括基于聚碳酸酯多元醇的聚氨酯弹性体。本发明的实施方式提供可以显示出耐酸浸的酸浸辊。

[0029] 基于聚碳酸酯多元醇的聚氨酯弹性体的实施方式包括通过固化混合的组合物制备的弹性体,该组合物包括至少一种氨基甲酸酯预聚物(A)和固化剂(B)。

[0030] 氨基甲酸酯预聚物(A)的实施方式包括反应混合物的反应产物,该反应混合物包括至少一种或多种有机多异氰酸酯组分(a)和一种或多种聚碳酸酯多元醇(b)。

[0031] 至少一种有机多异氰酸酯组分(a)的官能度可以为约1.9至4,例如为1.9至3.5,或者例如为2.0至3.3。一种或多种有机多异氰酸酯组分可以选自聚合的多异氰酸酯、芳族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯、或脂族多异氰酸酯。示例性的多异氰酸酯包括,例如,间苯二异氰酸酯,2,4-甲苯二异氰酸酯和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI),二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的多种异构体,以及具有多于2个异氰酸酯基团的多异氰酸酯,优选为MDI及MDI的衍生物,例如缩二脲改性的“液态”MDI产物和聚合的MDI(PMDI),1,3-(二异氰酸基甲基)环己烷和1,4-(二异氰酸基甲基)环己烷,异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),六亚甲基二异氰酸酯(HDI),二(4-异氰酸基环己基)甲烷或4,4'-二亚甲基二环己基二异氰酸酯(H12MDI)及其组合,以及TDI的2,4-异构体和2,6-异构体的混合物,前者在本发明的实践中是最优选的。通常使用的是TDI的2,4-异构体和2,6-异构体的65/35重量%的混合物,但是在本发明的实践中也可使用2,4-异构体和2,6-异构体80/20重量%的混合物,其基于可用性是优选的。合适的TDI产品是以商品名VORANATE购自The Dow Chemical Company的产品。优选的异氰酸酯包括亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)和/或其聚合形式(PMDI),用于制备本发明描述的预聚物。这些聚合的MDI产品以商品名ISONATE、PAPI和VORANATE购自The Dow Chemical Company。合适的可商购获得的这种类型的产品包括购自The Dow Chemical Company的ISONATE M 143MDI。脂环族多异氰酸酯产品可以商品名VESTANAT购自Evonik Industries。合适的可商购获得的这种类型的产品包括VESTANAT T 1890多异氰酸酯。芳香族多异氰酸酯产品以商品名DESMODUR多异氰酸酯购自Bayer MaterialScience。合适的可商购获得的这种类型的产物包括DESMODUR L 75多异氰酸酯。

[0032] 根据本发明的实施方式,氨基甲酸酯预聚物(A)反应混合物进一步包括至少一种

或多种聚碳酸酯多元醇(b)。聚碳酸酯多元醇的实施方式包括数均分子量为约1500至3000g/mol的聚碳酸酯多元醇。本申请包括并公开了1500至3000g/mol的所有单个数值和子范围;例如,数均分子量可以为下限值1500g/mol、1600g/mol、1700g/mol、1800g/mol、1900g/mol、2000g/mol、2100g/mol、2200g/mol、2300g/mol、2400g/mol、2500g/mol、或2600g/mol到上限值1800g/mol、1900g/mol、2000g/mol、2100g/mol、2200g/mol、2300g/mol、2400g/mol、2500g/mol、2600g/mol、2700g/mol、2800g/mol、2900g/mol或3000g/mol。在某些实施方式中,数均分子量为约2000g/mol。

[0033] 一种或多种聚碳酸酯多元醇可以包括源自一种或多种具有2至50个碳原子的链烷二醇的重复单元。该一种或多种聚碳酸酯多元醇可以包括源自一种或多种具有2至20个碳原子的链烷二醇的重复单元。该一种或多种聚碳酸酯多元醇可以是二官能的聚碳酸酯多元醇。

[0034] 一种或多种聚碳酸酯多元醇的羟值平均值可以为约22至约220mg KOH/g,例如为约45至75mg KOH/g。

[0035] 一种或多种聚碳酸酯多元醇的粘度可以为约300至约15000mPa·s,在75℃通过平板流变仪测得。

[0036] 一种或多种聚碳酸酯多元醇可以通过使至少一种多元醇混合物(包括一种或多种链烷二醇)与至少一种有机碳酸酯反应制备。一种或多种聚碳酸酯多元醇可以通过使至少一种多元醇混合物和至少一种碳酸酯化合物进行聚合反应获得。对于进行聚合反应的方法没有特别的限制,且聚合反应可以通过使用本领域已知的常规方法进行。

[0037] 一种或多种链烷二醇可以选自:链中(支化的或未支化的)具有2至50个碳原子且可以被另外的杂原子例如氧(O)、硫(S)或氮(N)打断的脂族二醇。合适的二醇的实例为1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,2-十二烷二醇、环己烷二甲醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、二(2-羟乙基)醚、二(6-羟基己基)醚或数均分子量小于700g/mol的短链C₂、C₃或C₄聚醚二醇,其组合,及其异构体。

[0038] 至少一种碳酸酯化合物可以选自碳酸亚烷基酯、碳酸二芳基酯、碳酸二烷基酯、二氧环戊酮(dioxolanone)、己烷二醇双氯碳酸酯、光气和脲。合适的碳酸亚烷基酯的实例可以包括碳酸亚乙基酯、碳酸三亚甲基酯、碳酸1,2-亚丙基酯、5-甲基-1,3-二氧环己-2-酮、碳酸1,2-亚丁基酯、碳酸1,3-亚丁基酯、碳酸1,2-亚戊基酯等。合适的碳酸二烷基酯的实例可以包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二正丁酯等,碳酸二芳基酯可以包括碳酸二苯酯。

[0039] 用于聚碳酸酯多元醇的聚合反应可以由催化剂辅助。对于进行聚合反应的方法没有特别的限制,且聚合反应可以通过使用本领域已知的常规方法进行。聚合反应可以是酯交换反应。在酯交换反应中,优选在酯交换催化剂的存在下和在反应条件下使反应物接触。原则上,所有已知用于酯交换反应的可溶性催化剂都可以用作催化剂(均相催化),但也可以使用非均相酯交换催化剂。根据本发明的方法优选在催化剂的存在下进行。

[0040] 元素周期表第I、II、III和IV主族、第III和IV副族的金属、和来自稀土元素族的元素的氢氧化物、氧化物、金属醇盐、碳酸盐和有机金属化合物,特别是Ti、Zr、Pb、Sn和Sb的化合物特别适用于本申请描述的方法。

[0041] 合适的实例包括:LiOH、Li₂CO₃、K₂CO₃、KOH、NaOH、KOMe、NaOMe、MeOMgOAc、CaO、BaO、KOt-Bu、TiCl₄、四醇钛或对苯二甲酸钛、四醇锆、辛酸锡、二月桂酸二丁基锡、二丁基锡,双

三丁基锡氧化物、草酸锡、硬脂酸铅、三氧化铈和四异丙醇锆。

[0042] 芳族氮杂环还可以用于本申请所述的方法,例如以下物质,对应于 $R_1R_2R_3N$ 的叔胺,其中 R_{1-3} 独立的表示 C_1-C_{30} 羟基烷基、 C_4-C_{30} 芳基或 C_1-C_{30} 烷基,特别是三甲基胺、三乙基胺、三丁基胺、N,N-二甲基环己基胺、N,N-二甲基乙醇胺、1,8-二氮杂-双环-(5.4.0)十一碳-7-烯、1,4-二氮杂双环-(2.2.2)-辛烷、1,3-二(N,N-二甲基-氨基)-乙烷、1,3-二(N,N-二甲基-氨基)丙烷和吡啶。

[0043] 还可以使用钠和钾的醇盐和氢氧化物(NaOH、KOH、KOMe、NaOMe),钛、锡或锆的醇盐(例如 $Ti(OPr)_4$),以及有机锡化合物,其中钛、锡和锆的四醇盐可以与包含醚官能团的二醇或与二醇和内酯的混合物一起使用。

[0044] 催化剂的存在量取决于催化剂的类型。在本申请描述的某些实施方式中,均相催化剂的使用浓度(表示为金属相对于使用的脂族二醇的重量百分比)为至多1000ppm(0.1%),优选为1ppm至500ppm(0.05%),最优选为5ppm至100ppm(0.01%)。反应完成后,催化剂可以留在产物中,或者可以分离、中和或掩蔽。催化剂可以留在产物中。

[0045] 酯交换反应的温度可以为120摄氏度至240摄氏度。酯交换反应通常在大气压力进行,但是也可以使用更低或更高的压力。在活化循环结束时可以施加真空以除去任何挥发性物质。反应时间取决于例如温度、压力、催化剂类型和催化剂浓度这些变量。

[0046] 包括源自一种或多种链烷二醇组分的重复单元的示例性聚碳酸酯多元醇可按商品名ETERNACOLL购自UBE Industries,以及按商品名DESMOPHEN多元醇购自Bayer MaterialScience,LLC。

[0047] 根据本发明的实施方式,氨基甲酸酯预聚物(A)反应混合物可以任选包括除了一种或多种聚碳酸酯多元醇之外的其它多元醇。其它合适的多元醇包括聚醚多元醇和聚酯多元醇。基于用于制备氨基甲酸酯预聚物(A)的多元醇的总摩尔数,其它多元醇的存在量可以为0摩尔%至10摩尔%。本申请包括并公开了0至40摩尔%的所有单个数值和子范围;例如,多元醇的存在量可以为下限值0摩尔%、1摩尔%、5摩尔%、10摩尔%、15摩尔%、20摩尔%或25摩尔%至上限值5摩尔%、10摩尔%、20摩尔%、25摩尔%、30摩尔%、35摩尔%或40摩尔%。

[0048] 在某些实施方式中,其它多元醇为数均分子量为500至3000g/mol的聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)(c)。PTMEG可以具有结构 $H_0(CH_2CH_2CH_2CH_2-O)_nH$,其中n的平均值为约7至约41。在某些实施方式中,n为约1.4。在其它实施方式中,n为约27。

[0049] 至少一种有机多异氰酸酯组分(a)和多元醇组分(b)以及任选的(c)可以在通常为120至2000的异氰酸酯指数反应。本申请包括并公开了120至2000的所有单个数值和子范围;例如,该指数可以是下限值120、200、700、1000和1500。在某些实施方式中,该指数为800-2000。

[0050] 固化剂(B)包括至少20摩尔%的至少一种具有活性氢基团(H)且分子量为108至1300g/mol的有机多胺化合物。实施方式包括二官能的有机二胺化合物,例如3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺、3,5-二乙基甲苯-2,6-二胺、3,5-二甲基硫代甲苯-2,4-二胺、3,5-二甲基硫代甲苯-2,6-二胺、4,4'-二(2-氯苯胺)、4,4'-二(仲丁基氨基)-二苯基甲烷、N,N'-二烷基二氨基二苯基甲烷、4,4'-亚甲基二苯胺、4,4'-亚甲基-二(2,3-二氯苯胺)、4,4'-亚甲基-二(2-氯苯胺)、4,4'-亚甲基-二(2-乙基-6-甲基苯胺)、三亚甲基-二(4-氨基苯甲酸酯)、聚

(氧化四亚甲基)-二-对氨基苯甲酸酯、苯二胺、聚醚二胺、异佛尔酮二胺、4,4'-亚甲基-二(2-甲基环己烷-1-胺)、4,4'-亚甲基-二(环己烷胺)、二(氨基甲基)环己烷和二甲苯二胺。至少一种有机多胺化合物的实施方式还包括至少三官能的有机多胺化合物,例如亚氨基二丙基胺、二(六亚甲基)三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、二亚丙基三胺、氨基乙基乙醇胺、三(甲基氨基)己烷和三聚氰胺。20至100摩尔%的固化剂(B)是至少一种有机多胺化合物。本申请包括并公开了20至100的所有单个数值和子范围;例如,固化剂(B)可以包含下限值20摩尔%、30摩尔%、40摩尔%、50摩尔%、60摩尔%、70摩尔%、80摩尔%、90摩尔%或95至上限值30摩尔%、40摩尔%、50摩尔%、60摩尔%、70摩尔%、80摩尔%、90摩尔%、95摩尔%或100摩尔%的至少一种有机多胺化合物。

[0051] 固化剂(B)还可以任选包括一种或多种上述的聚碳酸酯多元醇(b)。固化剂(B)可以包含0至80摩尔%的一种或多种聚碳酸酯多元醇。本申请包括并公开了0至80的所有单个数值和子范围;例如,一种或多种聚碳酸酯多元醇可以占固化剂(B)的从下限值0摩尔%、1摩尔%、5摩尔%、10摩尔%、15摩尔%、20摩尔%、25摩尔%、30摩尔%、40摩尔%、50摩尔%或60摩尔%至上限值5摩尔%、10摩尔%、15摩尔%、20摩尔%、25摩尔%、30摩尔%、40摩尔%、50摩尔%、60摩尔%或70摩尔%。在某些实施方式中,固化剂(B)可以包含30至80摩尔%的一种或多种聚碳酸酯多元醇。

[0052] 固化剂(B)还可以任选包括一种或多种聚四亚甲基醚二醇(PTMEG)(c)。固化剂(B)可以包含0至40摩尔%的一种或多种PTMEG多元醇(c)。本申请包括并公开了0至40的所有单个数值和子范围;例如,一种或多种聚碳酸酯多元醇可以占固化剂(B)的从下限值0摩尔%、1摩尔%、5摩尔%、10摩尔%、15摩尔%、20摩尔%、25摩尔%或30摩尔%至上限值5摩尔%、10摩尔%、15摩尔%、20摩尔%、25摩尔%、30摩尔%或40摩尔%。

[0053] 氨基甲酸酯预聚物(A)和固化剂(B)可以在0.85至120的预聚物异氰酸酯指数反应。本申请包括并公开了85至120的所有单个数值和子范围;例如,预聚物异氰酸酯指数为下限值85、90、95、100、101、102、103、104、105、106或110至上限值90、95、100、101、102、103、104、105、106、110或120。在某些实施方式中,该指数为约103至约105。

[0054] 为了制备期望的聚氨酯弹性体,可以使用本领域已知的任何氨基甲酸酯固化技术。可以将氨基甲酸酯预聚物(A)加热到约60至200°C的温度,可以任选将固化剂(B)加热到约25至200°C的温度。这两种组分可以任选在其它组分(例如催化剂、增链剂、交联剂、填料、颜料等)的存在下反应。可以将氨基甲酸酯预聚物(A)和固化剂(B)定量投放并使用可商购的定量计量装置和混合头混合。

[0055] 造纸机辊可以根据本领域公知的方式涂覆。例如,施用聚氨酯弹性体涂料的方法可以是模塑流延、旋转流延(rotation casting)、浸渍(submerge)、喷雾、挤出、离心流延、层压或型衬(lining)。

[0056] 造纸机传送带可以根据本领域已知的方式制造。例如造纸机传送带可以包括织物基底,例如织造纱布(woven scrim),其喷涂有来自混合头的聚氨酯涂料,喷涂到织物的一个表面上。聚氨酯浸没织物基底达一定深度,使得织物基底和聚氨酯层彼此整合一体。该织物基底也可以在织物基底的两个表面上都涂覆。

[0057] 酸浸辊可以根据本领域已知的方式涂覆。例如,施用聚氨酯弹性体涂料的方法可以是模塑流延、旋转流延、浸渍、喷雾、挤出、离心流延、层压或型衬。这样的涂覆的辊通常用

于可以在酸浸浴中以承载穿过浸渍酸(例如盐酸或硫酸)或其它腐蚀性液体的带钢(strip steel)或其它金属。由于聚氨酯弹性体基于热固性体系,因此与通常用于这种应用的材料相比,该材料可容易通过温和的加热进行处理。

[0058] 聚氨酯弹性体的实施方式的肖氏A硬度为至少70、至少85或至少95,以及肖氏D硬度为至少约40、至少50或至少60,根据ASTM D 2240,橡胶性质的测试方法-硬度计硬度。

[0059] 聚氨酯弹性体的实施方式的滞后值小于70%、小于60%、或小于55%。

[0060] 实施例

[0061] 提供以下实施例以说明本发明的实施方式,但是其并不意在限制本发明的范围。除非另有说明,否则所有的份和百分比均基于重量。

[0062] 使用以下材料:

[0063] TERATHANE 1000结构为 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 的聚四亚甲基醚二醇(PTMEG),其中n平均为14,其数均分子量为约1000g/mol。购自Invista。

[0064] TERATHANE 2000结构为 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 的聚四亚甲基醚二醇(PTMEG),其中n平均为27,其数均分子量为约2000g/mol。购自Invista。

[0065] ETERNACOLL UH-100基于1,6-己二醇的聚碳酸酯二醇,数均分子量为约1000g/mol。购自UBE Industries。

[0066] ETERNACOLL UH-200基于1,6-己二醇的聚碳酸酯二醇,数均分子量为约2000g/mol。购自UBE Industries。

[0067] ETERNACOLL PH-200基于1,6-己二醇和1,5-戊二醇的聚碳酸酯二醇,数均分子量为约2000g/mol。购自UBE Industries。

[0068] ETHACURE 300由主要为3,5-二甲基硫代-2,6-甲苯二胺和3,5-二甲基硫代-2,4-甲苯二胺的混合物组成的固化剂。购自Albemarle Corporation。

[0069] ISONATE* M 125约98/2重量%的4,4'-MDI/2,4'-MDI,购自TheDow Chemical Company。

[0070] VORANATE* T-80甲苯二异氰酸酯(80重量%的2,4-甲苯二异氰酸酯和20重量%的2,6-甲苯二异氰酸酯)组合物,购自The Dow Chemical Company。

[0071] *ISONATE和VORANATE是The Dow Chemical Company的商标。

[0072] NCO含量根据ASTM D5155测量。

[0073] 动态力学分析:在Indusco液压摇臂式切割机(Hydraulic Swing Arm Cutting Machine)上从弹性体试验样片冲压下样品(47.5mm x 7mm)。用剪刀将该样品切割成35mm长。在扭力夹具(torsion fixture)中的TA instruments ARES流变仪上测试该样品。用振荡测试仪(oscillatory test)(1Hz)沿着温度斜线(temperature ramp)(3°C/min)测量样品的线性粘弹性响应(具有自动调节的4%应变)。

[0074] 拉伸测量(ASTM D624):弹性体的拉伸性质在从试验样片上冲压下的微拉伸试条样品上获得。该试条是狗骨头(dog bone)形状,其宽度为0.815",长度为0.827"。使用得自Alpha technologies的Monsanto张力计测量拉伸性质。气动夹住该狗骨头,并以5"/min的应变速率进行拉伸。

[0075] 滞后试验:在该试验中,以5"/min的速率将狗骨头拉伸到100%应变,然后返回到其原始尺寸(一个应力应变循环)。曲线(拉伸和返回循环)之间的面积表示耗散的能量,并

且在表示为当拉伸样品时获得的曲线下的面积%。返回循环上的零应力点是永久变定 (PS) 并且其表示当暴露于动载荷时部件将经受的尺寸改变。

[0076] $\% \text{ 滞后} = (\text{AL} - \text{AU}) * 100 / \text{AL}$, 其中AL是载荷循环中应力应变曲线下的面积, AU是未载荷循环中曲线下的面积。

[0077] 永久变定定义为未载荷曲线与应变轴的交点。(当应力=0时的应变)。聚氨酯弹性体的实施方式的永久变定小于30%、小于25%或小于21%。

[0078] 老化研究: 水老化通过将狗骨头浸没在装满水的小瓶子中进行。将小瓶的边缘折起以保证水不会撒出。然后将小瓶放在100℃的空气烘箱中。然后作为时间的函数跟踪拉伸性质的变化。

[0079] 将微拉伸狗骨头放置在160℃空气烘箱中的铝盘上用于空气老化研究。测量作为时间函数的拉伸性质的保留率。

[0080] 耐酸性试验: 基于ASTM方法D543进行耐酸性试验。对于耐HCl性试验, 制备37%和16%的HCl溶液。称重由弹性体试验样片制备的狗骨头形状试样并将其放进充满HCl溶液的60ml玻璃容器内(重复2次)。通过特氟隆方块(Teflon square)使试验样片保持在广口瓶的底部。在室温放置7天后, 用去离子H₂O冲洗狗骨头, 吸干并再次称重。最终质量减去初始质量的差除以初始质量乘以100得到百分比物质吸收测量(percent mass uptake measurement)。ASTM D1708用于老化前后的微拉伸测量。

[0081] 对比实施例A和实施例1

[0082] 通过使TERATHANE 2000 (15.5g, 对比实施例A) 或ETERNACOLL UH-200 (15.5g, 实施例1) 与ISONATE M 125 (9.5g) 在80℃反应2小时制备预聚物。然后将所得预聚物与固化剂(ETHACURE 300 (4.4g) 与TERATHANE 1000 (9.8g, 对比实施例A), 或ETHACURE 300 (4.4g) 与ETERNACOLL UH-100 (9.8g, 实施例1)) 混合并倾倒在两个涂覆TEFLON的铝片之间, 并在20,000psi和50℃压塑30分钟。然后使试验样片在80℃的烘箱中固化过夜16小时。表1给出拉伸强度、断裂伸长率和100%模量。

[0083]

表1.	实施例1	对比实施例A
拉伸强度 (MPa)	48	24.2
断裂伸长率 (%)	462	600
100% 模量	12.1	6.2

[0084] 图1描绘了对比实施例A和实施例1的应力与应变的关系曲线。正如图1中所见, 与基于PTMEG的材料(对比实施例A)相比, 基于聚碳酸酯的弹性体(实施例1)具有较高的模量但是具有较低的伸长率。

[0085] 弹性体的动态力学分析可深入了解弹性体的结构。基于聚碳酸酯的弹性体(实施例1)的T_g为约-6℃, 而基于PTMEG的弹性体(对比实施例A)的T_g为约-54℃。

[0086] 聚碳酸酯多元醇诱导产生较多个混合了硬相多元醇与软相多元醇的相, 这导致产生较高的软相T_g。聚碳酸酯弹性体从玻璃相到橡胶相的转变完全延伸到室温, 其中在室温进行所有测量。这会得到更小的弹性性质和较低的滞后性能。如从图2所见, 实施例1的滞后损失为约70%, 而对比实施例A的滞后损失为约55%。类似地, 实施例1的永久变定为约34%, 而对比实施例A的永久变定为约17%。

[0087] 实施例2和3

[0088] 通过使ETERNACOLL UH-200 (对于实施例2为15.5g,对于实施例3为18.13g)与ISONATE M 125 (对于实施例2为9.5g)或与VORANATE T-80 (对于实施例3为6.86g)在80℃反应2小时制备预聚物。然后将所得预聚物与固化剂(ETHACURE 300 (对于实施例2为4.0g,对于实施例3为4.8g)和ETERNACOLL UH-200 (对于实施例2为21g,对于实施例3为14g))混合并将其倾倒在涂覆有TEFLON的铝片之间并在20,000psi和50℃压塑30分钟。然后将试验样片在80℃的烘箱中固化过夜16小时。表2给出了拉伸强度、断裂伸长率和100%模量。

[0089]

表2.	实施例2	实施例3
拉伸强度 (MPa)	47.4	44.5
断裂伸长率 (%)	458	551
模量100% (MPa)	7.5	8.9

[0090] 通过降低二胺含量(Ethacure 300)和将固化剂多元醇的分子量改为约2000,可以显著降低滞后损失和永久变形。这种改变也使得弹性体的机械性质与PTMEG的机械性质类似(参见图3)。聚碳酸酯多元醇的刚度有助于补偿降低的硬链段含量。也评价了改变异氰酸酯的效果。基于TDI的材料(实施例3)给出了较高的挠性并使得弹性体等价于PTMEG(对比实施例A)。基于聚碳酸酯多元醇的制剂(实施例2和3)的滞后损失为约63%,PS为21%(参见图4)。实施例2的 T_g 为-21℃,低于实施例1(-6℃),这与多元醇的分子量越高就得到越好的相分离的理论相符。与实施例2相比,实施例3显示了较尖锐的峰,表示较好的相分离。实施例3的 T_g 值为约-23℃。

[0091] 也研究了使用基于MDI的异氰酸酯制备的弹性体(对比实施例A和实施例2)的耐氧化性、耐水解性和耐化学性。使弹性体狗骨头在160℃在空气中老化,并作为时间的函数跟踪拉伸强度的损失。PTMEG弹性体(对比实施例A)在2周后完全降解,而聚碳酸酯弹性体(实施例2)仅损失初始拉伸强度的40%(图5)。类似地,使弹性体狗骨头在102℃在水中老化,并作为时间的函数跟踪TS的变化(图6)。在水中,对比实施例A的降解速度是实施例2降解速度的2倍。

[0092] 使狗骨头在不同的溶剂(甲乙酮、甲苯、乙酸乙酯、环己酮、磷酸叔丁基酯和异丙醇)中浸泡72小时,并测量重量的变化(表1)。当浸泡在甲乙酮、甲苯、乙酸乙酯和环己酮中时,对比实施例A和实施例2在重量增加方面相似。实施例2弹性体的磷酸叔丁基酯耐受性(300%相比于489%)和IPA耐受性(2%相比于20%)远好于对比实施例A。

[0093]

表3	实施例2	对比实施例A
甲乙酮	107	84
甲苯	71	83
乙酸乙酯	74	63
环己烷	3425	301
异丙醇	2	20
磷酸叔丁基酯	300	489

[0094] 对比实施例B和实施例4

[0095] 通过使ETERNACOLL UH-200 (实施例4, 100份) 或TERATHANE2000 (对比实施例B, 100份) 与ISONATE M 125 (38.5份) 在80℃反应2小时制备预聚物。实施例4的预聚物的NCO含量 [[ASTM D5155]] 为10.2%, 以及使用ICI锥板式粘度计测量的在75℃的粘度为3720mPa · s。在室温贮存约5.5个月之后, 实施例4预聚物的NCO含量为10.5%, 以及使用平行板流变仪测量的在75℃的粘度为3600mPa · s。

[0096] 然后使用Polytec EMC Type DG 103计量装置以及具有4mm圆形喷嘴和1800rpm自由混合速度的2个PEG混合室将预聚物 (100份, 加热到85℃) 与ETHACURE 300 (25份) 混合。将混合物施用于具有38rpm的旋转速度的160mm直径的轴。在轴周围形成25mm厚的涂层。在20-23℃调理20小时后测量硬度。肖氏D硬度为约65-70。由辊涂机 (roller coating) 制造的片材用于拉伸性能测试 (表4)。对于实施例4, 测量由涂层获得的两个试样。

[0097]

表 4	对比实施例 B	实施例 4 试样 1	实施例 4 试样 2
硬度[ShD]	70	71	71
断裂拉伸强度[MPa]	36	43.2	45.6
100%模量[MPa]	30.8	33.7	34
断裂伸长率[%]	250	181.2	204

[0098]

直角撕裂强度 (Angle Tear Str.) [N/mm]	165	267	301
DIN 耐磨性[mm ³]	100	68	72

[0099] 实施例5

[0100] 通过使TERATHANE 2000 (7.75g) 和ETERNACOLL UH-200 (7.75g) 与ISONATE M 125 (9.5g) 在80℃反应2小时制备预聚物。然后将所得预聚物与固化剂 (ETHACURE 300 (4g) 和ETERNACOLL UH-200 (21g)) 混合, 并将其倾倒在两个涂覆特氟隆的铝片之间, 在20,000psi 和50℃压塑30分钟。然后将试验样片在80℃的烘箱中固化过夜16小时。测量的滞后为63%, 永久变定为约25%。观察到存在2个tanδ峰, 一个在-69℃处, 另一个在-24.6℃处。在25℃的tanδ值是0.09。拉伸性质为, 拉伸强度: 39MPa; 断裂伸长率: 约340%; 在100%的模量: 12.4MPa。

[0101] 对比实施例C和实施例6-9

[0102] 预聚物: 使Eternacoll PH-200 (3.1kg, 56.60HV) 在75℃熔融过夜, 并将其装入温热的搅拌的反应容器中。将温度升高到100℃, 使Eternacoll PH-200在真空下脱水直到含水量小于0.04%。降低温度, 直到Eternacoll UH-200达到60℃, 之后迅速添加预先熔融的新鲜的Isonate M125 (1.937kg, 33.3%NCO), 将其在真空下搅拌。记录放热曲线的峰出现在95℃, 其在15分钟后下降。一旦温度冷却到70℃, 在恒定的搅拌和真空下, 使内容物在75℃

保持稳定2小时。萃取样品并测定NCO含量(10.20%，目标为10.20%)。将所得预聚物排放到干净干燥温热的金属容器中，然后将其密封并在室温贮存，直到使用。

[0103] 固化剂：使Eternacol1 PH-200 (4kg, 56.60HV) 在75℃熔融，并将其装入温热的容器中。添加Ethacure 300 (1kg, 5310HV) 以获得2:8的Ethacure300:Eternacol1 PH-200w/w比率的组合物(实施例8)。然后密封容器内容物并在室温贮存。类似地，制备其它三种重量比的固化剂(实施例6、7和9的比率在表5中给出)。

[0104] 使固化剂单独与预聚物在75℃以1.056的指数反应并使其在模具上流延(实施例6-9)。对于对比实施例C，预聚物是对比实施例B的预聚物。

[0105]

表5	固化剂								
	重量分数 E300	重量分数 PH200	硬度	直角撕裂 (N mm ⁻¹)	杨氏模量 (MPa)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	100%模量 (MPa)	200%模量 (MPa)
实施例 6	1	0	74 ShD	174	685.35	44.4	201.1	35.3	44.0
实施例 7	0.3	0.7	96 ShA		137.00	45.2	275.7	13.4	26.2
实施例 8	0.2	0.8	92 ShA		74.70	41.3	263.1	10.0	20.5
实施例 9	0.1	0.9	81 ShA		14.05	40.3	346.5	4.8	7.6
对比实施例 1	1	0	63 ShD	146	408.77	37.6	306.1	21.3	27.6

[0106] 实施例10和对比实施例D

[0107] 通过使ETERNACOLL UH-200 (74.76g) 与ISONATE M 125 (74.76g) 在80℃反应约4小时制备实施例10的预聚物。该预聚物的NCO含量为约10重量%。然后将所得预聚物 (32g) 与固化剂 (ETHACURE 300 (8g)) 混合并将其倾倒在带有隔离物(用脱模喷雾涂覆)的钢盘中，用金属盘盖住，加压到10000psi，保持5分钟。然后使试验样片在80℃在烘箱中固化25小时。

[0108] 表6中给出了样品的物质吸收性质。最终质量减去初始质量的差除以最初质量乘以100得到百分比物质吸收测量值。

[0109] 表6. 物质溶胀数据总结

	条件	
	~16% HCl/RT	~37% HCl/RT
[0110] 对比实施例 D (CSPE)*	1%	7%
实施例 10	0%	8%

[0111] *CSPE是购自MCMaster-Carr的氯磺化聚乙烯，其为通常用于涂覆酸浸辊的物质。

[0112] 结果表明对于两个样品来说，物质吸收都非常低。

[0113] 弹性体在酸老化后的机械性质列在表7中。在16% HCl和在37% HCl,将CSPE和本发明的弹性体之间的机械性质的进行对比。然而,在37% HCl老化时,实施例10的模量存在统计学上有意义的下降,认为对于用于酸浸应用的涂覆辊来说,该模量仍然是可接受的。

[0114] 表7

[0115]

	原样			16% HCl/RT			37% HCl/RT		
	拉伸强度 (psi)	模 量 (psi)	伸长率 (%)	拉伸强 度 (psi)	模 量 (psi)	伸 长 率(%)	拉 伸 强 度 (psi)	模 量 (psi)	伸长率 (%)
对比实施例 D	2205	759	440	2170	731	454	1871	588	383
实施例 10	6509	7662	491	6516	7757	497	2948	5603	567

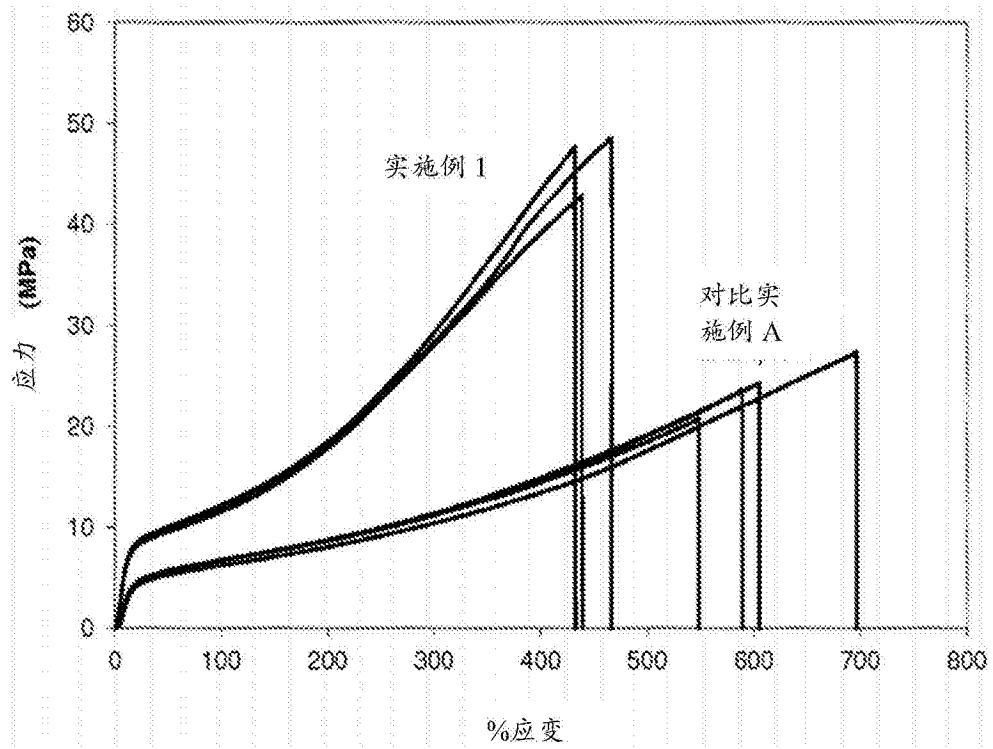


图1

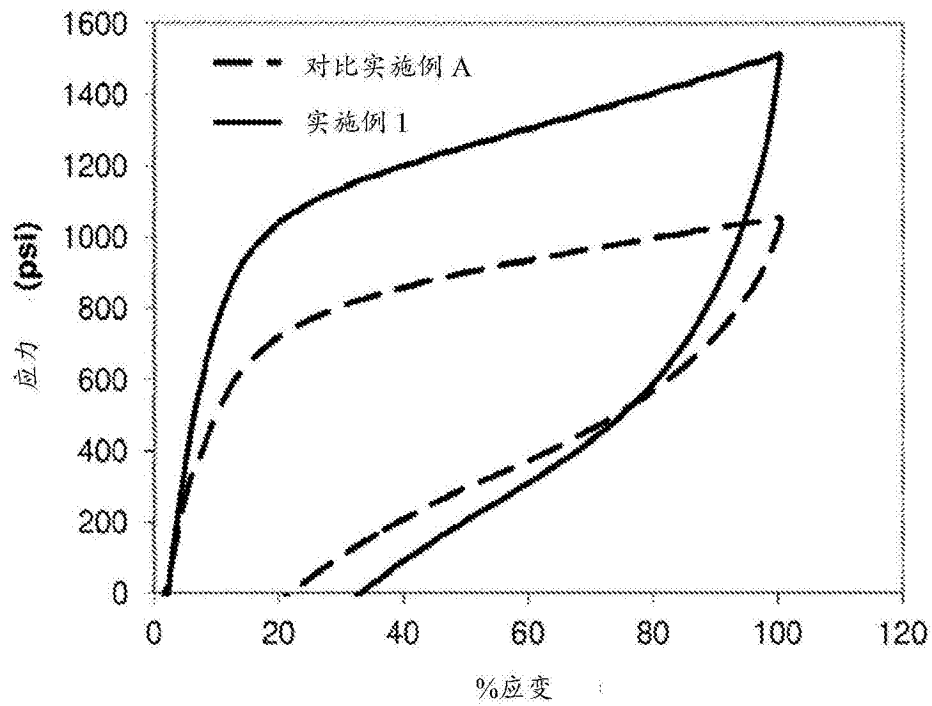


图2

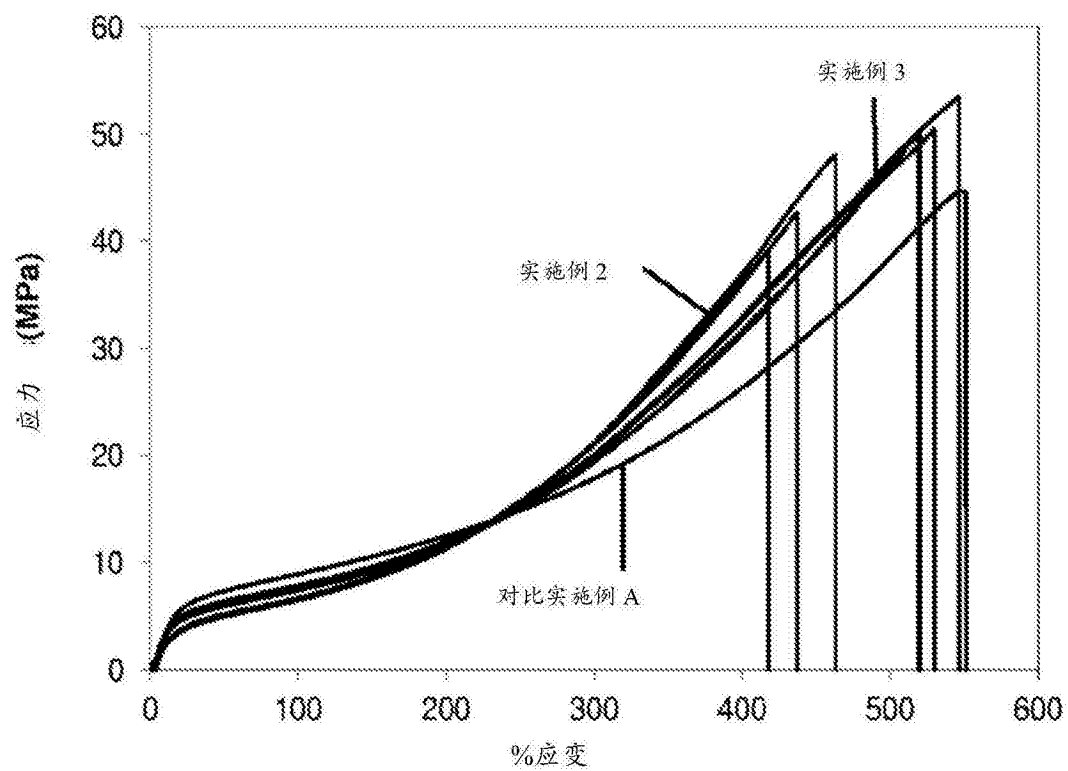


图3

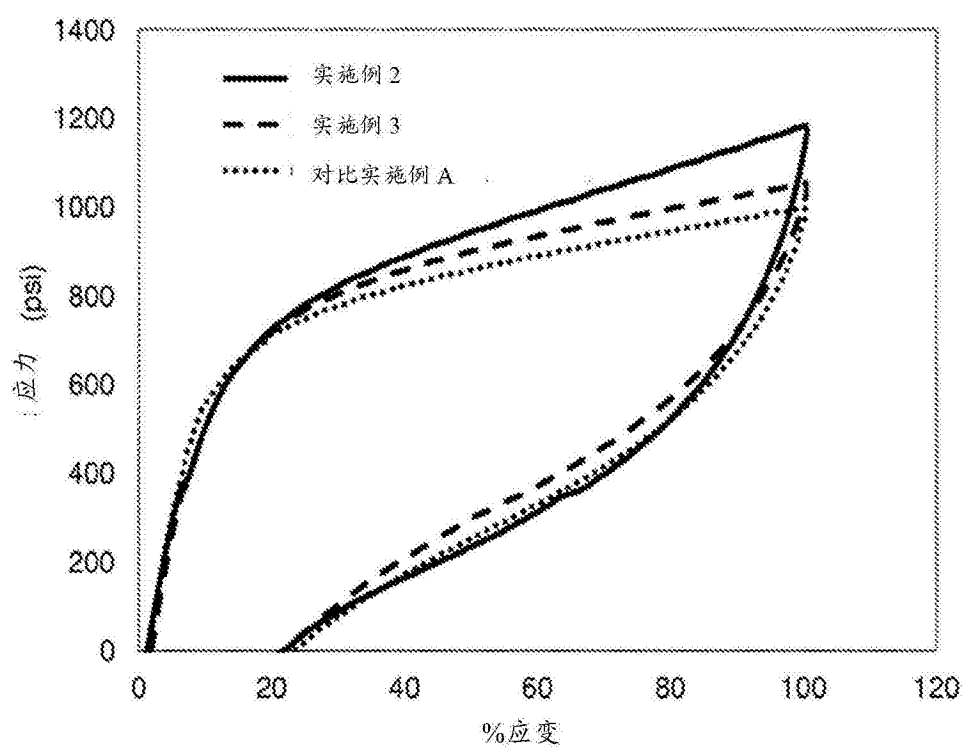


图4

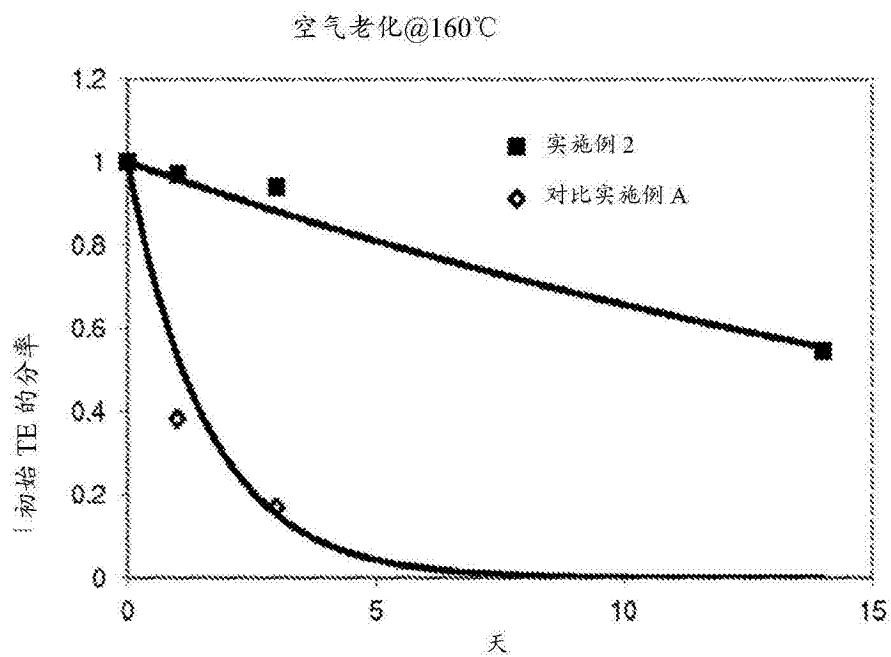


图5

水老化@120℃

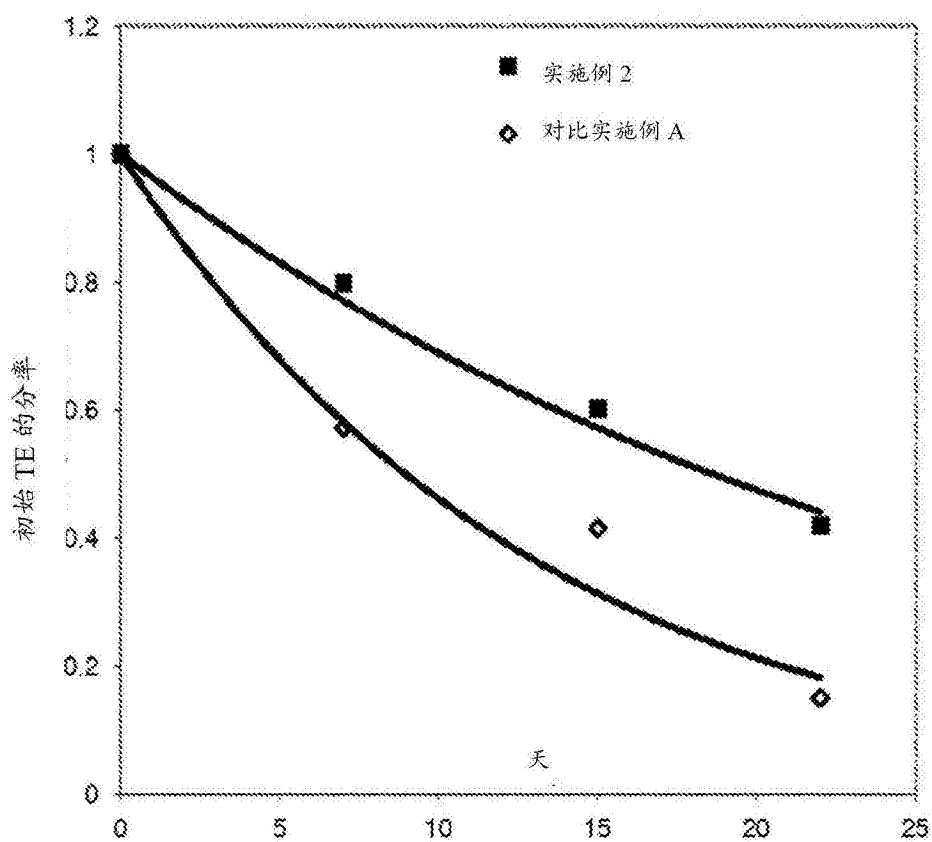


图6