

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02829455.6

[51] Int. Cl.

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C07C 269/02 (2006.01)

C07C 271/08 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 100523039C

[22] 申请日 2002.10.24 [21] 申请号 02829455.6

[30] 优先权

[32] 2002. 8. 9 [33] US [31] 10/215,575

[86] 国际申请 PCT/US2002/034106 2002.10.24

[87] 国际公布 WO2004/014979 英 2004.2.19

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.16

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 H·B·森卡拉 E·L·姆伊尼斯

[56] 参考文献

US3963681 1976.6.15

审查员 贺 勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郇 红 段晓玲

权利要求书 4 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

由聚三亚甲基醚二醇制备的聚氨酯和聚氨酯
- 脲弹性体

[57] 摘要

一种由下列组分制备的聚氨酯或聚氨酯 - 脲:

(a) 聚三亚甲基醚二醇, 其数均分子量介于约 1,000
~ 约 4,000 并且不饱和端基介于约 0.003 ~ 约 0.
015meq/g; (b) 二异氰酸酯; 和 (c) 二醇或二胺增链
剂; 以及它们的制造、中间体和应用。

1. 一种聚氨酯或聚氨酯-脲, 由下列组分制备:
 - (a) 聚三亚甲基醚二醇, 其数均分子量介于 1,000 ~ 4,000 并且不饱和端基介于 0.003 ~ 0.015 meq/g;
 - (b) 二异氰酸酯; 和
 - (c) 二醇或二胺增链剂。
2. 权利要求 1 的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中所述聚氨酯或聚氨酯-脲是热塑性的。
3. 权利要求 1 的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中对于聚氨酯的增链剂是二醇增链剂。
4. 权利要求 1 的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中对于聚氨酯-脲的增链剂是二胺增链剂。
5. 权利要求 1、3 和 4 中任何一项的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中聚三亚甲基醚二醇具有最高 0.005 meq/g 来自酸催化剂的端基。
6. 权利要求 1、3 和 4 中任何一项的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中聚三亚甲基醚二醇具有最高 0.005 meq/g 含碘化物或硫的端基。
7. 权利要求 1、3 和 4 中任何一项的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中聚三亚甲基醚二醇具有大于 0.005 meq/g 不饱和端基。
8. 权利要求 7 的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中聚三亚甲基醚二醇具有至少 0.006 meq/g 不饱和端基。
9. 权利要求 7 的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中聚三亚甲基醚二醇具有最高 0.014 meq/g 不饱和端基。
10. 权利要求 7 的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中聚三亚甲基醚二醇具有最高 0.012 meq/g 不饱和端基。
11. 权利要求 1-4 中任何一项的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中在聚三亚甲基醚二醇和增链剂组分中包含的全部反应性基团与异氰酸酯基团之比大于 1:1。
12. 权利要求 1-4 中任何一项的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中在聚三亚甲基醚二醇和增链剂组分中包含的全部反应性基团与异氰酸酯基团之比为 0.8:1 ~ 1:1。
13. 权利要求 1-4 中任何一项的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中聚三亚甲基醚二醇与其它聚醚二醇掺混。

14. 权利要求 13 的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中聚三亚甲基醚二醇与最高 25 wt% 其它聚醚二醇掺混, 该百分率基于其中掺混各种二醇所得掺混物的总重量。

15. 权利要求 14 的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中其它聚醚二醇选自聚乙二醇、聚 1,2-丙二醇、聚 1,4-丁二醇及其组合。

16. 权利要求 1-4 中任何一项的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中聚三亚甲基醚二醇不与其它聚醚二醇掺混。

17. 权利要求 1-4 中任何一项的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中聚三亚甲基醚二醇包含较高与较低分子量聚三亚甲基醚二醇的共混物, 其中较高分子量聚三亚甲基醚二醇的数均分子量介于 2,000 ~ 4,000, 而较低分子量聚三亚甲基醚二醇的数均分子量介于 150 ~ 500。

18. 权利要求 1-4 中任何一项的聚氨酯或聚氨酯-脲, 其中二醇增链剂选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二甘醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-双(羟基乙氧基)苯、对苯二甲酸双羟乙酯、氢醌双(2-羟乙基)醚及其组合, 并且二异氰酸酯选自 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、反式-环己烷-1,4-二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,6-亚己基二异氰酸酯、4,6-苯二亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯及其组合。

19. 一种生产聚氨酯或聚氨酯-脲的方法, 包括下列步骤:

(a) 提供 (i) 二异氰酸酯、(ii) 聚三亚甲基醚二醇, 其数均分子量介于 1,000 ~ 4,000 且不饱和端基介于 0.003 ~ 0.015 meq/g 以及 (iii) 二醇或二胺增链剂; 以及

(b) 令二异氰酸酯、聚三亚甲基醚二醇和二醇或二胺增链剂起反应生成聚氨酯或聚氨酯-脲。

20. 一种生产聚氨酯或聚氨酯-脲的方法, 包括下列步骤:

(a) 令 (i) 二异氰酸酯和 (ii) 聚三亚甲基醚二醇, 其数均分子量介于 1,000 ~ 4,000 且不饱和端基介于 0.003 ~ 0.015 meq/g 起反

应，其间保持 NCO:OH 当量比介于 1.1:1 ~ 10:1，从而生成二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物；

(b) 令二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物与二醇增链剂在 0.75:1 ~ 1.15:1 的 OH:NCO 摩尔比之下，或者与二胺增链剂在 0.85:1 ~ 1.10:1 的 NH₂:NCO 摩尔比之下进行反应，生成聚氨酯或聚氨酯-脲。

21. 权利要求 20 的方法，还包括使聚氨酯或聚氨酯-脲固化。

22. 一种二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物，由下列组分制备：

(a) 聚三亚甲基醚二醇，其数均分子量介于 1,000 ~ 4,000 并且不饱和端基介于 0.003 ~ 0.015 meq/g；和

(b) 二异氰酸酯。

23. 权利要求 22 的二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物，其中聚三亚甲基醚二醇具有最高 0.005 meq/g 来自酸催化剂的端基。

24. 权利要求 22 的二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物，其中聚三亚甲基醚二醇具有最高 0.005 meq/g 含碘化物或硫的端基。

25. 权利要求 22-24 中任何一项的二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物，其中聚三亚甲基醚二醇与其它聚醚二醇掺混。

26. 权利要求 25 的二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物，其中聚三亚甲基醚二醇与最高 25 wt% 其它聚醚二醇掺混。

27. 权利要求 26 的二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物，其中其它聚醚二醇选自聚乙二醇、聚 1,2-丙二醇、聚 1,4-丁二醇及其组合。

28. 权利要求 22-24 中任何一项的二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物，其中聚三亚甲基醚二醇不与其它聚醚二醇掺混。

29. 权利要求 22-24 中任何一项的二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物，其中聚三亚甲基醚二醇包含较高与较低

分子量聚三亚甲基醚二醇的共混物，其中较高分子量聚三亚甲基醚二醇的数均分子量介于 2,000 ~ 4,000，而较低分子量聚三亚甲基醚二醇的数均分子量介于 150 ~ 500。

30. 权利要求 22-24 中任何一项的二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物，其中二醇增链剂选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二甘醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-三甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-双（羟基乙氧基）苯、对苯二甲酸双羟乙酯、氢醌双（2-羟乙基）醚及其组合，并且二异氰酸酯选自 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯、1,4-苯二异氰酸酯、反式-环己烷-1,4-二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、1,6-亚己基二异氰酸酯、4,6-苯二亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯及其组合。

31. 一种生产二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物的方法，包括下列步骤：

（a）提供（i）二异氰酸酯和（ii）聚三亚甲基醚二醇，其数均分子量介于 1,000 ~ 4,000 且不饱和端基介于 0.003 ~ 0.015 meq/g；以及

（b）令二异氰酸酯与聚三亚甲基醚二醇起反应，其间维持 NCO:OH 当量比等于 1.1:1 ~ 10:1，结果生成二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物。

32. 一种模塑制品，包含在模具中由下列组分制备的聚氨酯或聚氨酯-脲：（a）聚三亚甲基醚二醇，其数均分子量介于 1,000 ~ 4,000 并且不饱和端基介于 0.003 ~ 0.015 meq/g；（b）二异氰酸酯；和（c）二醇或二胺增链剂。

由聚三亚甲基醚二醇制备的聚氨酯和聚氨酯-脲弹性体

技术领域

本发明涉及聚氨酯和聚氨酯-脲弹性体及其制造和应用。

背景技术

聚氨酯和聚氨酯-脲聚合物属于热塑性弹性体（TPE）类，并且是由软和硬链段的嵌段构成的典型嵌段共聚物。软链段主要由聚三亚甲基醚二醇生成，而硬链段主要由二异氰酸酯和增链剂生成（聚醚二醇链端的羟基被看作构成硬链段的一部分）。聚氨酯和聚氨酯-脲弹性体广泛用于制造纤维、薄膜、泡沫塑料、树脂、粘合剂和涂料，用于各种各样最终用途，包括汽车保险杠罩面、实心轮胎、工业辊筒、鞋底和运动鞋乃至生物医药和其它领域。

除了良好的力学性能之外，含有由聚亚烷基醚二醇构成的软链段的聚氨酯和聚氨酯-脲一般具有优异水解稳定性、低温挠曲性、抗微生物和回弹等性能。通常使用的聚亚烷基醚二醇是聚（1,2-亚丙基醚）二醇（“PPG”或“聚亚丙基醚二醇”）和聚四亚甲基醚二醇（“PTMEG”或“PO4G”）。聚乙二醇（“PEG”），由于其具有高度亲水性，未能广泛用于聚氨酯工业中。制备聚氨酯弹性体的聚亚烷基醚二醇的选择取决于成本、性质和使用性能。

聚（1,2-亚丙基醚）二醇和聚四亚甲基醚二醇软链段在许多方面不同，例如，这两种材料具有不同的化学结构、反应性、二羟基官能度、分子量分布和结晶性，因此由这些软链段制备的聚氨酯弹性体具有不同的性质属性。聚（1,2-亚丙基醚）二醇是低成本聚醚二醇，由于在重复单元中存在甲基侧基，所以它不结晶，并且具有低粘度和在室温保持为液态。由于其低粘度特性，故易于加工。然而，它具有许多不可心的属性，包括在一个链端具有反应性较低的仲羟基，以及显著数量不饱和端基从而限制了弹性体的分子量，因此影响其性能。还有，聚（1,2-亚丙基醚）二醇在一步法聚氨酯合成中的应用有限，因此要先制成预聚物，然后在第二步再与增链剂聚合。

聚(1,2-亚丙基醚)二醇的分子量分布窄得多,这有时可能成为缺点。例如, S.D. Seneker 等人, “具有独特高性能特性的新型超低 Monol 多元醇”(New Ultra-Low Monol Polyols with Unique Hight-Pertormance Characteristics)《聚氨酯实验程序 96》(Polyurethane Expo'96), pp. 305 ~ 313 (1996) (“Seneker”), 在此收作参考, 描述多元醇分子量分布对聚氨酯-脲弹性体性能的影响, 其中窄分布导致弹性体的抗张强度性质恶化。已证明, 为获得良好力学性能, 多元醇必须具有宽 MWD (分子量分布)。

聚(1,2-亚丙基醚)二醇聚合物, 由于在主链中存在叔碳原子, 还非常容易被氧化。因此, 聚(1,2-亚丙基醚)二醇衍生的聚氨酯和聚氨酯-脲具有低氧化稳定性。

最近, 曾报道一类具有超低不饱和键端含量的新型聚(1,2-亚丙基醚)二醇聚醚二醇, 以改进弹性体性能。例如参见, Seneker. 然而, 此种聚醚二醇仍然具有上面提到的其它缺陷。

聚四亚甲基醚二醇是一种半结晶、线型聚合物, 在两端具有反应性羟基基团, 官能度等于 2。由聚四亚甲基醚二醇衍生的聚氨酯和聚氨酯-脲弹性体具有卓越性能。遗憾的是, 聚四亚甲基醚二醇不是聚氨酯和聚氨酯-脲弹性体用的理想软链段, 并且具有许多不可心的属性。聚四亚甲基醚二醇比聚(1,2-亚丙基醚)二醇昂贵。而且, 它在室温呈固体, 具有高结晶度和高熔体粘度。由于高熔融温度和粘度, 此种聚合物应在高于室温条件下贮存和运输, 这既不经济, 效力也低。另外, 聚四亚甲基醚二醇衍生的预聚物和聚合物为高度粘稠, 致使聚氨酯和聚氨酯-脲聚合物, 与聚(1,2-亚丙基醚)二醇衍生的弹性体相比, 不容易加工和贮运。由聚四亚甲基醚二醇衍生的聚氨酯弹性体表现出在拉伸时结晶, 并且聚四亚甲基醚二醇当超过一定分子量, 通常高于 1,800 时, 趋于在共聚物中结晶从而限制了最终聚氨酯和聚氨酯-脲的弹性。

一般而言, 聚(亚丙基醚)二醇衍生的弹性体柔软并具有高弹性, 但抗张强度差。相比之下, 聚四亚甲基醚二醇衍生的聚氨酯则在同样水平硬链段含量条件下比较硬和具有较低弹性, 但抗张强度较高。因此, 该弹性体的韧性不高。

聚氨酯和聚氨酯-脲弹性体也可采用聚三亚甲基醚二醇

(PO3G) 构成其软链段来制备; 然而, 在本发明之前制备高性能弹性体的尝试从未成功过。例如, Mason 在美国专利 3,326,985 中, 在此收作参考, 公开的聚三亚甲基醚二醇局限于约 1,200 ~ 1,400 的分子量并含有 0.03 ~ 0.06 meq/g (毫克当量/克) 其它链端, 包括烯丙基和碘化物基团。制造更高分子量的尝试要求长反应时间, 生成的聚合物的官能度很差并且高度变色。

由聚氧杂环丁烷聚合物衍生的聚氨酯-脲弹性体组合物描述在 S.V. Conjeevaram 等人的“基于聚氧化三亚甲基二醇的嵌段共聚聚氨酯”(Block Copolyurethanes Based on Polyoxytrimethylene glycols)《聚合物科学杂志. 聚合物化学辑》(Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition) 卷 23, pp. 429 ~ 444 (1985)。按此法获得的聚氧杂环丁烷聚合物仅具有学术意义, 因为单体不稳定、成本高和没有大量商业供应源。

高度可心的是, 能有一种具备高抗张又具备高弹性性能的弹性体。还非常希望具有能克服上面提到的即使不是全部也是大多数的缺点的聚亚烷基醚二醇。例如, 一种理想的聚亚烷基醚二醇应在链端具有反应性伯羟基、低熔点、低粘度和以较慢速度结晶以便于处理和加工, 并应生产出具有优异弹性性能同时又保持其它良好力学性能的聚氨酯。

发明概述

本发明涉及由下列组分制备的聚氨酯和聚氨酯-脲: (a) 聚三亚甲基醚二醇, 其数均分子量介于约 1,000 ~ 约 4,000 并且不饱和端基介于约 0.003 ~ 约 0.015 meq/g; (b) 二异氰酸酯; 和 (c) 二醇或二胺增链剂, 及其制造、中间体和应用。

在一种实施方案中, 本发明是一种聚氨酯, 而增链剂是二醇增链剂。在另一种优选的实施方案中, 本发明是一种聚氨酯-脲, 而增链剂是二胺增链剂。

聚三亚甲基醚二醇优选包含至少约 0.005 meq/g, 优选最高约 0.014 meq/g, 更优选最高约 0.012 meq/g 不饱和端基。在一种优选的实施方案中, 它们含有大于 0.005 meq/g, 甚至更优选至少 0.006 meq/g 不饱和端基。

优选地，聚三亚甲基醚二醇具有最高约 0.005 meq/g 来自酸催化剂的端基。

优选的是，PO3G 具有最高约 0.005 meq/g 含硫端基、并且具有 0.005 meq/g 或更少，优选没有含碘化物端基。

在一种优选的实施方案中，聚三亚甲基醚二醇和增链剂组分包含的全部反应性基团与异氰酸酯基团之比大于 1:1。在另一种优选的实施方案中，聚三亚甲基醚二醇和增链剂组分中包含的全部反应性基团与异氰酸酯基团之比介于 0.8:1 ~ 1:1。

在一种优选的实施方案中，聚三亚甲基醚二醇与其它聚醚二醇掺混。优选的是，聚三亚甲基醚二醇与最高 50 wt% 其它聚醚二醇掺混。优选的是，其它聚醚二醇选自聚乙二醇、聚(1,2-丙二醇)、聚 1,4-丁二醇及其组合。

在另一种优选的实施方案中，聚三亚甲基醚二醇不与另一种聚醚二醇掺混。

在一种优选的实施方案中，聚三亚甲基醚二醇包含较高和较低分子量聚三亚甲基醚二醇的共混物。优选的是，较高分子量聚三亚甲基醚二醇的数均分子量介于约 2,000 ~ 约 4,000，而较低分子量聚三亚甲基醚二醇的数均分子量介于约 150 ~ 约 500。

本发明还涉及一种二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物，由下列组分制备：(a) 聚三亚甲基醚二醇，其数均分子量介于约 1,000 ~ 约 4,000，且不饱和端基介于约 0.003 ~ 约 0.015 meq/g；以及 (b) 二异氰酸酯。

本发明还涉及一种生产二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物的方法，包括下列步骤：(a) 提供 (i) 二异氰酸酯和 (ii) 聚三亚甲基醚二醇，其数均分子量介于约 1,000 ~ 约 4,000 且不饱和端基介于约 0.003 ~ 约 0.015 meq/g；以及 (b) 令二异氰酸酯与聚三亚甲基醚二醇起反应，其间维持 NCO:OH 当量比等于约 1.1:1 ~ 约 10:1，结果生成二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物。

另外，本发明涉及一种生产聚氨酯或聚氨酯-脲的方法，包括下列步骤：(a) 令 (i) 二异氰酸酯和 (ii) 聚三亚甲基醚二醇，其数均分子量介于约 1,000 ~ 约 4,000 且不饱和端基介于约 0.003 ~

约 0.015 meq/g 起反应，其间保持 NCO:OH 当量比介于约 1.1:1 ~ 约 10:1，从而生成二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物；以及 (b) 令二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物与二醇增链剂在约 0.75:1 ~ 约 1.15:1 的 OH:NCO 摩尔比之下，或者与二胺增链剂在约 0.85:1 ~ 约 1.10:1 的 NH_2 :NCO 摩尔比之下进行反应，生成聚氨酯或聚氨酯-脲。优选的实施方案还包含使聚氨酯或聚氨酯-脲固化的步骤。

本发明还涉及一种生产聚氨酯或聚氨酯-脲的方法，包括下列步骤：(a) 提供 (i) 二异氰酸酯、(ii) 聚三亚甲基醚二醇，其数均分子量介于约 1,000 ~ 约 4,000，且不饱和端基介于约 0.003 ~ 约 0.015 meq/g，和 (iii) 二醇或二胺增链剂；以及 (b) 令二异氰酸酯、聚三亚甲基醚二醇和二醇或二胺增链剂起反应生成聚氨酯或聚氨酯-脲。

进而，本发明涉及一种生产聚氨酯或聚氨酯-脲的方法，包括下列步骤：(a) 提供 (i) 二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物和 (ii) 二醇或二胺增链剂；以及 (b) 令二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物与二醇增链剂在约 0.75:1 ~ 约 1.15:1 的 OH:NCO 摩尔比之下，或者与二胺增链剂在约 0.85:1 ~ 约 1.10:1 的 NH_2 :NCO 摩尔比之下进行反应，生成聚氨酯或聚氨酯-脲。

本发明还涉及包含聚氨酯或聚氨酯-脲的成形制品。

本发明使用的聚三亚甲基醚二醇是由 1,3-丙二醇的酸催化缩聚制备的。由此种聚三亚甲基醚二醇衍生的聚氨酯和聚氨酯-脲弹性体具有优异抗张性能、弹性和韧性，并且此种二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物也易于处理和运输。

发明详述

本发明涉及由下列组分制备的聚氨酯或聚氨酯-脲组合物：

(a) 聚三亚甲基醚二醇，其数均分子量介于约 1,000 ~ 约 4,000 并且不饱和端基介于约 0.003 ~ 约 0.015 meq/g；

(b) 二异氰酸酯；和

(c) 二醇或二胺增链剂。

在聚氨酯和聚氨酯-脲中，软链段主要由聚三亚甲基醚二醇生成，而硬链段主要由二异氰酸酯和增链剂生成（聚醚二醇链端的羟基被看作构成硬链段的一部分）。

本发明的制造中使用的聚三亚甲基醚二醇通过 1,3-丙二醇的酸催化缩聚制备，优选按照美国公开的专利申请号 2002/7043 A1 和 2002/10374 A1，在此一并收作参考，中所述。这些聚三亚甲基醚二醇具有许多区别于由氧杂环丁烷制备的聚三亚甲基醚二醇的特征。最突出的是，它们含有不饱和端基，主要是烯丙基端基，介于约 0.003 ~ 约 0.015 meq/g，优选至少约 0.005 meq/g，且优选最高约 0.014 meq/g，更优选最高约 0.012 meq/g。在一种优选的实施方案中，它们包含大于 0.005 meq/g，更优选至少 0.006 meq/g 不饱和端基。

该聚三亚甲基醚二醇的数均分子量（ M_n ）介于约 1,000 ~ 约 4,000，优选最高 3,000。

聚三亚甲基醚二醇的共混物可以使用。例如，该聚三亚甲基醚二醇可包含较高和较低分子量聚三亚甲基醚二醇的共混物，优选其中较高分子量聚三亚甲基醚二醇的数均分子量介于 2,000 ~ 4,000，而较低分子量聚三亚甲基醚二醇的数均分子量介于 150 ~ 500。当考虑共混物时，聚三亚甲基醚二醇的 M_n 仍应在 1,000 ~ 4,000 的范围。

在一种实施方案中，聚三亚甲基醚二醇与其它聚乙二醇掺混。在此种实施方案中，聚三亚甲基醚二醇优选地与最高约 50 wt%，更优选最高约 25 wt%，最优选最高约 10 wt% 其它聚醚二醇掺混。其它聚醚二醇优选自聚乙二醇、聚（1,2-丙二醇）、聚 1,4-丁二醇及其组合。在另一种优选的实施方案中，聚三亚甲基醚二醇不这样掺混。

聚三亚甲基醚二醇的多分散性优选介于 1.5 ~ 2.1 的范围。采用聚三亚甲基醚二醇的共混物，则其多分散性可调节。

优选地，提纯后，聚三亚甲基醚二醇基本上不含酸端基。本发明聚氨酯或聚氨酯-脲含有 0 ~ 约 0.005 meq/g 来自酸催化剂的端基。典型的酸端基是由含硫的酸催化剂造成的那些，正如美国公开的专利申请号 2002/7043 A1 和 2002/10374 A1 中所述，和由含碘化

物催化剂生成的那些，正如美国专利 3,326,985 中所述，全部收入本文作为参考。

少量烯丙基端基在聚三亚甲基醚二醇中存在对于控制聚氨酯和聚氨酯-脲分子量是有用的，同时不会不当地限制它，因此可制成理想地适合纤维和其它最终用途的弹性体。于是，聚三亚甲基醚二醇可看作基本由下列通式的化合物组成：



其中 m 的范围应使 M_n 落在上述 M_n 范围内。通式 (I) 的化合物构成组成的全部，而通式 (II) 的化合物则以对应于下列条件的数量存在，即，使烯丙基端基（优选地，所有不饱和端基或端基基团）以约 0.003 ~ 约 0.015 meq/g 的数量存在。

任何对由聚醚二醇、二异氰酸酯和二醇或二胺制备聚氨酯和聚氨酯-脲有用的二异氰酸酯都可用于本发明中。它们包括 2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯（“TDI”）、4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯（“MDI”）、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯（“H₁₂MDI”）、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯（“TODI”）、1,4-苯二异氰酸酯、反式-环己烷-1,4-二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯（“NDI”）、1,6-亚己基二异氰酸酯（“HDI”）、4,6-苯二亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯（“IPDI”）及其组合。MDI、HDI 和 TDI 是优选的，因为它们易于经商业途径获得。

在使用二醇增链剂时生成聚氨酯，因为聚三亚甲基醚二醇和醇键合到异氰酸酯上生成氨基甲酸酯键。当采用二胺增链剂时生成聚氨酯-脲，因为聚三亚甲基醚二醇和异氰酸酯键合生成氨基甲酸酯键，并且胺键合在异氰酸酯上生成脲键。

任何二醇或二胺增链剂，只要对由聚醚二醇、二异氰酸酯和二醇或二胺增链剂制备聚氨酯和聚氨酯-脲有用，均可用于本发明。

可用于制造用于本发明的聚氨酯的二醇增链剂包括乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、二甘醇、2-甲基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2,4-

三甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,4-双(羟基乙氧基)苯、对苯二甲酸双(羟乙)酯、氢醌双(2-羟乙基)醚及其组合。优选乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和2-甲基-1,3-丙二醇。

可用于制造用于本发明的聚氨酯的二胺增链剂包括1,2-乙二胺、1,6-己二胺、1,2-丙二胺、4,4'-亚甲基-双(3-氯苯胺)(也称作3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷) (“MOCA”或“Mboca”)、二甲基硫代甲苯二胺 (“DMTDA”)、4,4'-二氨基二苯甲烷 (“DDM”)、1,3-二氨基苯、1,4-二氨基苯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二氨基联苯、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基联苯、4,4'-二氨基联苯、3,3'-二氯-4,4'-二氨基联苯及其组合。

本发明聚氨酯和聚氨酯-脲可采用一步或多步法制备。在优选的多步法中，先由聚三亚甲基醚二醇和二异氰酸酯制备预聚物，随后，该预聚物以二醇或二胺进行增链。间歇、半连续和连续反应器都可使用。

在一种实施方案中，聚氨酯或聚氨酯-脲通过下列步骤制备：

(a) 提供 (i) 二异氰酸酯、(ii) 聚三亚甲基醚二醇和 (iii) 二醇或二胺增链剂；并 (b) 令二异氰酸酯、聚三亚甲基醚二醇和二醇增链剂起反应生成聚氨酯或聚氨酯-脲。该反应优选在约 40℃ ~ 约 120℃，最优选在约 80 ~ 约 100℃ 实施。优选地，异氰酸酯基团，与异氰酸酯活性基团总和之比接近 1.0:1，以达到最佳结果，如果不要求交联的话。倘若该比值小于 0.96:1，则产物聚合物的分子量将低于所要求的。另一方面，如果该比值高于 1.1:1，则可能发生交联。优选的比值介于约 0.98:1 ~ 1.02:1，对于热塑性弹性体而言。

在另一种实施方案中，二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物按如下所述生产：令二异氰酸酯和聚三亚甲基醚二醇起反应，其间维持约 1.1:1 ~ 约 10:1，优选至少约 1.5:1，更优选至少约 1.6:1，最优选至少约 2:1，并优选最高约 8:1 的 NCO:OH 当量比，优选在约 40 ~ 约 120℃ 的温度，更优选约 50℃ ~ 约 100℃，以生成预聚物。随后，二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物与二醇增链剂进行反应，其间维持约 0.75:1 ~ 约 1.15:1，优选至少约 0.8:1，更优选约 0.95:1，并优选最高约 1.05:1 的

OH:NCO 摩尔比。替代地，二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物与二胺增链剂，以约 0.85:1 ~ 约 1.10:1，优选至少约 0.95:1，并优选最高约 1.05:1，更优选最高约 1.02:1 的 NH_2 :NCO 摩尔比进行反应，生成聚氨酯或聚氨酯-脲。

在固化以形成最终用途产品之前，预聚物是稳定的并且可运输或迁移到另一地点。替代地，聚氨酯或聚氨酯-脲可立即固化。例如，按照一种优选的方法，将预聚物加热到约 60°C ~ 约 70°C ，与二醇或二胺增链剂进行混合，然后将它们用高速混合机彻底混合。混合完成以后，制成的均相树脂进行脱气，以便赶出夹带的空气，然后倒入到尺寸和形状合适、预热到约 80°C ~ 约 100°C 的模具中。模具放入到约 80°C ~ 约 100°C 的烘箱中，并固化规定的时间，典型时间介于约 16 ~ 约 24 h。

制备聚氨酯或聚氨酯-脲不一定要求催化剂，但用催化剂可提供制造方面的好处。使用得最普遍的催化剂是叔胺和有机锡化合物，它们可用于一步法用于制造预聚物、以及用于由预聚物制造聚氨酯或聚氨酯-脲中。

在一种实施方案中，聚氨酯或聚氨酯-脲的在聚三亚甲基醚二醇和增链剂中包含的全部反应性基团与异氰酸酯基团之比大于或等于 1:1，优选最高约 1.15:1，更优选最高约 1.05:1。

在另一种实施方案中，聚氨酯或聚氨酯-脲的在聚三亚甲基醚二醇和增链剂中包含的全部反应性基团与异氰酸酯基团之比等于或小于 1:1，优选介于约 0.80:1 ~ 0.99:1，更优选约 0.95:1 ~ 0.99:1。

添加剂可利用公知的技术加入到该聚醚二醇、预聚物、聚氨酯或聚氨酯-脲中。有用的添加剂包括多羟基官能支化剂、消光剂（例如， TiO_2 、硫化锌或氧化锌）、着色剂（例如，染料）、稳定剂（例如，抗氧化剂（例如，位阻酚和胺）、紫外光稳定剂、热稳定剂等）、填料、阻燃剂、颜料、抗菌剂、抗静电剂、荧光增白剂、增量剂、加工助剂、增粘剂以及其它功能添加剂。作为具体例子，聚三亚甲基醚二醇在贮存期间容易遭受氧化。优选的抗氧化稳定剂是丁基化羟基甲苯或 BHT，按照 50 ~ 500 $\mu\text{g/g}$ 的用量使用，以聚三亚甲基

醚二醇的重量为基准计。最优选的用量是约 100 $\mu\text{g/g}$ 。

聚氨酯和聚氨酯-脲弹性体广泛用于制造纤维、薄膜、泡沫塑料、树脂、粘合剂和涂料，用于各种各样用途，包括汽车保险杠罩面、实心轮胎、工业辊筒、鞋底和运动鞋，乃至生物医药和其它用途。

本发明聚氨酯和聚氨酯-脲弹性体具有优异抗张和弹性性能，同时保留其它良好力学性能。用于成形它们的聚三亚甲基醚二醇具有位于链端的反应性伯羟基，熔点低，具有低粘度，并且结晶速度比聚四亚甲基醚二醇慢得多。

本发明聚氨酯和聚氨酯-脲由具有少量烯丙基端基，即，少数几个不饱和链端，的聚三亚甲基醚二醇制备。这些少量不饱和端基（烯丙基端基）仅在由 1,3-丙二醇的缩聚合成聚三亚甲基醚二醇的过程中生成，并由于在硫酸催化剂或其它酸催化剂存在下 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 端基的脱水造成。这将省去或减少为制备适合纤维最终用途用的聚氨酯和聚氨酯-脲而对链终止剂的需要。即，一般而言，适用于制备纤维的聚氨酯或聚氨酯-脲的分子量是有限制的。由氧杂环丁烷制备的聚三亚甲基醚二醇和聚四亚甲基醚二醇则不具有烯丙基端基或其它此类端基，因此需要加入链终止剂控制聚氨酯和聚氨酯-脲的分子量。在聚醚二醇中（即，例如，在由缩聚制备的聚三亚甲基醚二醇中）若具有少量死链端（即，不起反应的不饱和端基，因而限制了链增长），则完全不加任何，或需要的话加很少，链终止剂，就能比较容易地生成要求的分子量。

例如，在纤维最终用途中，对聚氨酯和聚氨酯-脲分子量来说既有上限，也有下限。聚合物分子量较低，可导致性能不良，而聚合物分子量较高则难以加工成所要求的形式，例如，纤维。具有高分子量的聚氨酯和聚氨酯-脲弹性体用作纤维一般是不可行的。例如，众所周知，采用不具有死链端的聚醚二醇（例如，聚四亚甲基醚二醇）制备的弹性体导致分子量过高。因此，一般都要求加入链终止剂，以控制聚氨酯或聚氨酯-脲的分子量。凭借在本发明使用的聚三亚甲基醚二醇中的少数几个不饱和或死链端的如上所述比例，可完全不加任何，或需要的话仅加很少链终止剂，就能比较容易地生成要求的分子量。本发明使用的聚三亚甲基醚二醇含有少量

烯丙基端基，从而允许业者将聚氨酯和聚氨酯-脲的分子量控制在可心的范围内。

本发明聚氨酯和聚氨酯-脲的抗张性能和撕破强度比由聚(1,2-亚丙基醚)二醇制备的聚氨酯和聚氨酯-脲好得多，而弹性则不相上下。一般而言，聚(1,2-亚丙基醚)二醇衍生的弹性体较软和具有高弹性但抗张强度较差。

聚三亚甲基醚二醇具有优良氧化稳定性，因此比聚(1,2-亚丙基醚)二醇不容易氧化，这据信是由于它不含像聚(1,2-亚丙基醚)二醇重复单元中那样的叔碳原子的缘故。

本发明使用的聚三亚甲基醚二醇之所以提供优异的效果，由于它们具有2个反应性伯羟基基团，而聚(1,2-亚丙基醚)二醇则在一端具有反应性较小的仲羟基。反应性伯羟基链端的存在提高了与二异氰酸酯的反应动力学。另外，聚三亚甲基醚二醇具有少量不饱和和链端，从而减少了业者控制聚氨酯和聚氨酯-脲分子量的需要，而聚(1,2-亚丙基醚)二醇则具有相当数量不饱和端基，从而限制了弹性体的分子量。

聚氨酯和聚氨酯-脲很容易按一步法制备，而聚(1,2-亚丙基醚)二醇则在一步法聚氨酯合成中的应用有限。

另外，聚三亚甲基醚二醇具有宽分子量分布(MWD)(正如多分散性数据所示)，从而导致优良弹性体力学性能，而聚(1,2-亚丙基醚)二醇的分子量分布则窄得多。

由聚三亚甲基醚二醇软链段衍生的本发明聚氨酯弹性体的弹性令人惊奇地显著高于聚四亚甲基醚二醇衍生的弹性体，同时保持高抗张强度和韧性以及其它良好力学性能。

由聚三亚甲基醚二醇衍生的本发明聚氨酯预聚物的粘度比聚四亚甲基醚二醇衍生的弹性体低得多，因此这种材料更容易加工。还有，反应性伯羟基链端的存在提高了与二异氰酸酯的反应动力学。

聚三亚甲基醚二醇衍生的聚氨酯和聚氨酯-脲比由聚四亚甲基醚二醇衍生的那些，粘性低，容易加工和贮运。

本发明聚氨酯和聚氨酯-脲的撕裂强度性能比由聚四亚甲基醚二醇制备者高，究其原因，不拟受任何限制但据信是由于聚三亚甲

基醚二醇软链段的官能度小于2（由于不饱和链端所致），相比之下，由聚四亚甲基醚二醇制备的弹性体的官能度是2.0。

本发明聚氨酯和聚氨酯-脲具有比由聚四亚甲基醚二醇制备的那些更偏于无定形的软链段，因此拉伸时结晶倾向较小，故具有较好弹性。

聚三亚甲基醚二醇比聚四亚甲基醚二醇用起来更经济和高，因为聚四亚甲基醚二醇较贵和需要在高于室温下贮存和运输。聚三亚甲基醚二醇具有比聚四亚甲基醚二醇低的结晶度和熔体粘度，因此聚三亚甲基醚二醇更容易使用。

有关1,3-丙二醇聚合反应的早期工作生产出的产物，不仅在分子量上还在官能度上，均受到较大限制，而且那些聚三亚甲基醚二醇不适合制备合适的聚氨酯和聚氨酯-脲以及由它们制成的产品。例如，美国专利3,326,985公开的聚合物局限于约1,200~1,400的分子量，并含有0.03~0.06毫克当量/克其它链端，包括烯丙基和碘化物基团。制造更高分子量的尝试要求长反应时间并且生成的聚合物的官能度很差并且高度着色。

虽然聚三亚甲基醚二醇也可通过环状醚——氧杂环丁烷的开环聚合制备，正如Conjeevaram等人，《聚合物科学杂志.聚合物化学辑》28, 429~444（1985），在此收作参考，所描述的，按此法获得的聚氧杂环丁烷聚合物仅具有学术意义，因为单体不稳定、成本高和没有大量商业供应源。相比之下，1,3-丙二醇是污染较小的物质，非常稳定可通过化学途径以低成本大批得到，并可由生物路线制备。

在生成本发明聚三亚甲基醚二醇的缩聚反应期间使用的浓硫酸使某些链端脱水，生成少量烯丙基链端。结果，由酸催化缩聚方法获得的聚三亚甲基醚二醇具有少量不饱和端基，因此官能度小于2。由氧杂环丁烷衍生的聚三亚甲基醚二醇不具有这些烯丙基链端或其它不饱和链端，因此难以控制其聚氨酯和聚氨酯-脲弹性体的分子量。

实例

给出下面例子的目的在于说明本发明，而不是限制它。所有份

数、百分数等，均指重量而言，除非另行指出。

试验方法

绝对（动态）粘度

ASTM 方法 D445-83 和 ASTM 方法 D792-91 被分别用来确定聚合物的绝对（动态）粘度和密度。

熔点（T_m）、结晶温度（T_c）和玻璃化转变温度（T_g）

熔点（T_m）、结晶温度（T_c）和玻璃化转变温度（T_g）采用美国材料试验学会 ASTM D-3418 (1988) 确定，其中使用杜邦 DSC 仪器型号 2100（杜邦公司，Wilmington, DE（“杜邦”）），并按照制造商的说明书进行。加热和冷却速率是每分钟 10℃。

数均分子量（M_n）/羟基值

聚三亚甲基醚二醇的数均分子量（M_n）根据羟基值算出，而后者根据 ASTM E222 方法确定。

多分散性（M_w/M_n）

聚合物的多分散性（M_w/M_n）采用 GPC 测定。

颜色

铂/钴（APHA）标准（ASTM D1209）

不饱和度

聚三亚甲基醚二醇的不饱和度采用 ASTM D-4671 确定。鉴于聚三亚甲基醚二醇在除了不饱和端基以外的部位具有不饱和结构，故采用此种测定方法确定在聚三亚甲基醚二醇中的不饱和端基数目。

不饱和端基基团也可采用 NMR 检测，然后可算出不饱和端基数目。

在下面的实例中，采用工业级 1,3-丙二醇，由杜邦公司（Wilmington, DE）供应。该原料的纯度 >99.8%。

聚三亚甲基醚二醇（PO3G）A-Mn_{2,362} 的制备

将 1,3-丙二醇（3.04 kg）和浓硫酸（30.4 g）投入到 5 L 配备氮气进口、机械搅拌器和蒸馏头的三颈圆底烧瓶中。使氮气穿过反应混合物鼓泡 15 min。聚合反应在 160℃ 氮气氛围和搅拌下进行。在接受烧瓶中收集到 525 g 水馏出液以后，将该烧瓶连结到真空泵，并将压力慢慢降低到 1–5 mm 汞柱。反应产物的分子量通过在不

同时间间隔以 NMR 端基分析方法分析样品来监测。聚合反应在获得要求的分子量（约 2,000）以后便停止，然后按如下所述提纯该产物。

将等体积水加入到粗聚合物中，让反应混合物在 90℃、搅拌速度 180 rpm 和氮气氛下维持约 16 h。约 16 h 后，关闭加热器和搅拌器，使混合物相分离。上层水相滗析掉，聚醚相进一步用蒸馏水洗涤 3 遍以萃取出大部分酸和低聚物。聚醚二醇中残留的酸以过量石灰中和。聚合物在约 100℃减压下干燥 2~3 h，然后干燥的聚合物经预涂 Celite 助滤剂的 Whatman 滤纸趁热过滤。对聚醚二醇进行分析，聚合物性质载于下表 A。

聚三亚甲基醚二醇 B-Mn2078 的制备

将 1,3-丙二醇（13.9 kg）和浓硫酸（139 g）投入到 22 L 配备氮气进口、机械搅拌器和蒸馏头的多颈圆底烧瓶中。使氮气穿过反应混合物鼓泡 30 min。聚合反应在 160~165℃氮气氛和搅拌下进行。在接受烧瓶中收集到 2,400 mL 水馏出液以后，将该烧瓶连结到真空泵，并将压力慢慢下降到 1~5 mm 汞柱。反应产物的分子量通过在不同时间间隔用 NMR 端基分析方法分析样品来监测。聚合反应在 25 h 后停止，并按如下所述提纯粗聚合物。将等体积水加入到粗聚合物（4.650 kg）中，让反应混合物在 100℃、搅拌速度 180 rpm 和氮气氛下维持约 6 h。6 h 后，关闭加热器和搅拌器，使混合物相分离。上层水相滗析掉，聚醚相进一步用蒸馏水洗涤 3 遍以萃取出大部分酸和低聚物。聚醚二醇中残留的酸以过量石灰中和。聚合物在约 100℃减压下干燥 2~3 h，然后干燥的聚合物经预涂 Celite 助滤剂的 Whatman 滤纸趁热过滤。对聚醚二醇进行分析，聚合物性质载于下表 A。

表 A. 聚三亚甲基醚二醇的性质

PO3G	A	B
Mn	2,362	2,078
羟基值	47.5	55.0
颜色, APHA	100	127
不饱和现象, meq/g	0.012	0.014
粘度 40°C, cP	940	740
Tg	-73	-74.7
Tc	-34	-35
Tm, C	22.8	21

实例 1~9

在实例 1~9 中, 按如下所述制备二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物 (MDI 链端的预聚物)。

熔融 (50°C) 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) (Isonate 125 M, 道化学公司, Midland, MI) 被加入到 1 L 配备机械搅拌器、加料漏斗、热电偶和气体进口适配器的四颈烧瓶中。反应器以干氮气覆盖并利用油浴加热以保持 MDI 处于熔融状态。聚醚二醇加入到加料漏斗中, 并以足以将反应温度维持在 <70°C 的速率加入。多元醇加完以后, 反应器保持在 70~约 80°C 直至 NCO:OH 反应完成。预聚物产物进行脱气, 并趁热转移到清洁、干燥的塑料容器中, 然后在氮气气氛下密封直至试验或使用。

实例 1

NCO 含量为 6.99% 的二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物, 由上面制备的 PO3G, 以及 MDI (3.75 mol MDI/mol PO3G) 制备。

对比例 2

NCO 含量为 7.00% 的二异氰酸酯链端的聚四亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物, 由 Terathane® 2000 聚四亚甲基醚二醇 (PO4G) (Mn=2,013 g/mol) (杜邦公司, Wilmington, DE (DuPont)), 以及 MDI (3.38 mol MDI/mol PO4G) 制备。

对比例 3

NCO 含量为 7.00% 的二异氰酸酯链端的聚醚-氨基甲酸酯预聚物, 由 Arcol Polyol-2000 聚 (1,2-丙二醇醚) (PPG) (Mn=1,960

g/mol) (Lyondell 化学公司, Newton, Square, PA), 以及 MDI (3.33 mol MDI/mol PPG) 制备。

表 1. 聚醚-氨基甲酸酯预聚物性能

实例	1	2	3
多元醇	PO3G	PO4G	PPG
Mn (gm/mol)	2,362	2,013	1,960
NCO:OH	3.75:1	3.38:1	3.33:1
%NCO (理论)	7.00	7.00	7.01
%NCO (实际)	6.99	7.00	7.00
完成时间 (min)	90	90	360
温度 (°C)	粘度 (cP)		
50°C	2,040	4,190	935
75°C	762	1350	277
100°C	367	585	121

从表中可以看出, 基于 PO3G 的预聚物的粘度比基于 PO4G 的预聚物低, 尽管 PO3G 的分子量较高。它的粘度又比基于 PPG 的预聚物高。

实例 4

NCO 含量为 3.26% (理论=3.26%) 的二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物, 由 PO3G B (Mn=2,078 g/mol), 以及 MDI (2.0 mol MDI/mol PO3G) 制备。

实例 5

NCO 含量为 7.09% (理论=7.11%) 的二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物, 由 PO3G B (Mn=2,078 g/mol), 以及 MDI (3.5 mol MDI/mol PO3G) 制备。

实例 6

NCO 含量为 9.62% (理论=9.65%) 的二异氰酸酯链端的聚三亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物, 由 PO3G B (Mn=2,078 g/mol), 以及 MDI (4.75 mol MDI/mol PO3G) 制备。

实例 7

NCO 含量为 3.31% (理论=3.31%) 的二异氰酸酯链端的聚四亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物, 由 PO4G (Mn=2,038 g/mol), 以及

MDI (2.0 mol MDI/mol PO4G) 制备。

实例 8

NCO 含量为 7.20% (理论=7.21%) 的二异氰酸酯链端的聚四亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物, 由 PO4G ($M_n=2,038$ g/mol), 以及 MDI (3.5 mol MDI/mol PO4G) 制备。

实例 9

NCO 含量为 9.75% (理论=9.77%) 的二异氰酸酯链端的聚四亚甲基醚-氨基甲酸酯预聚物, 由 PO4G ($M_n=2,038$ g/mol), 以及 MDI (4.75 mol MDI/mol PO4G) 制备。

表 2. MDI 预聚物性能

多元醇结构	PO3G			PO4G		
Mn	2,078			2,038		
实例	4	5	6	7	8	9
NCO:OH	2.0:1	3.5:1	4.75:1	2.0:1	3.5:1	4.75:1
%NCO (理论)	3.26	7.11	9.65	3.31	7.21	9.77
%NCO (实际)	3.26	7.09	9.62	3.31	7.20	9.75

实例 10——由 MDI 链端的聚氨酯预聚物制备聚氨酯弹性体

将预聚物 (实例 1~9) 加热到 70℃, 并与二醇增链剂 (1,4-丁二醇 (BDO) 或 1,3-丙二醇 (PDO)) 以如下表规定的 OH:NCO 摩尔比混合并利用高速混合机充分混合。混合完成后, 均相树脂进行脱气以赶出夹带的空气, 然后倒入到尺寸和形状合适、预热到 100℃的模具中。模具放入到 100℃的烘箱中并固化 24 h。样品在试验前放在室温下进行至少 2 周的后固化。

表 3. 由 MDI 链端的聚氨酯预聚物制备的聚氨酯弹性体

成分			
预聚物	实例 1	实例 2	实例 3
多元醇	PO3G	PO4G	PPG
固化剂	BDO	BDO	BDO
OH:NCO 比	0. 98	0. 98	0. 98
性能 (单位)			
硬度 (肖氏 A) ^a	90	88	80
抗张强度 (psi) ^b	5,070	4,930	2,990
100%应变下的应力 (psi) ^b	1,710	1,610	710
200%应变下的应力 (psi) ^b	1,890	1,920	900
300%应变下的应力 (psi) ^b	2,120	2,280	1,120
伸长 ^b (%)	633	462	616
撕裂强度 (lb/in) ^c	602	531	370
回弹 (%) ^d	64	65	46
压缩变定 (方法 B) (%) ^e	27	30	39

^aASTM 方法 D2240^bASTM 方法 D412^cASTM 方法 D624^dASTM 方法 D2632^eASTM 方法 D395

如同从表中看到的,令人惊奇地,PO3G为基础的聚氨酯具有比PO4G为基础的聚氨酯卓越的弹性性质,而抗张强度性质基本相同。还可以看出,PO3G为基础的聚氨酯弹性体具有高撕裂强度。PO3G为基础的聚氨酯具有比基于PPG的那些明显较好的抗张、回弹和撕裂性能,以及类似的弹性性质。PO3G为基础的聚氨酯在这3种弹性体中具有最好的综合性能。

**表 4. 由 MDI 链端的聚氨酯预聚物 (PO3G 为基础的) 制备的
聚氨酯弹性体**

预聚物	实施4		实施5		实施6	
固化剂	BDO	PDO	BDO	PDO	BDO	PDO
EW ^g	45	38	45	38	45	38
OH:NCO 比 (化学计量)	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
BDO/PDO ^h	3.32	2.80	7.21	6.09	9.79	8.26
肖氏硬度 A	64	67	87	86	95	95
肖氏硬度 D	-	-	-	-	40	38
撕裂强度 ^b , lb/in	275	315	506	458	620	607
耐撕裂 ^c , lb/in	68	87	142	130	185	174
抗张强度 ^d , psi	--- ^a	--- ^a	5,284	4,735	4,420	3,088
100%应变下的应力 ^e	321	326	919	910	1,413	1,356
200%应变下的应力 ^e	419	439	1,163	1,180	1,666	1,644
300%应变下的应力 ^e	550	558	1,411	1,466	1,946	1,972
伸长 ^f , %	--- ^a	--- ^a	759	695	668	543
压缩变定 ^g	65%	69%	24%	30%	21%	30%
回弹 ^f	66%	69%	64%	64%	55%	57%

a. 试验样品拉长到 instron 仪器的极限但仍未能拉断。

b. ASTM 方法 D624

c. ASTM 方法 D470

d. ASTM 方法 D412

e. ASTM 方法 D395

f. ASTM 方法 D2632

g. EW=当量

h. 每 100 份聚氨酯的 BDO 或 PDO 份数。

表 5. 由 MDI 链端的聚氨酯预聚物 (PO4G 为基础的) 制备的聚氨酯弹性体

预聚物	实施7		实施8		实施9	
固化剂	BDO	PDO	BDO	PDO	BDO	PDO
EW ^f	45	38	45	38	45	38
OH:NCO 比 (化学计量)	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
BDO/PDO ^g	3.37	2.84	7.33	6.19	9.92	8.38
肖氏硬度A	72	73	90	88	95	95
肖氏硬度D	-	-	42	-	45	43
撕裂强度 ^a , lb/in	242	270	451	418	599	552
耐撕裂 ^b , lb/in	27	41	120	126	180	109
抗张强度 ^c psi	2,397	1,978	4,229	2,904	3,896	2,963
100%应变下的应力 ^c	467	481	1,084	1,100	1,551	1,552
200%应变下的应力 ^c	638	650	1,468	1,489	1,994	2,002
300%应变下的应力 ^c	908	895	2,012	2,135	2,558	2,526
伸长 ^c , %	440	434	454	370	456	345
压缩变定 ^d	19%	31%	15%	22%	19%	26%
回弹 ^e	71%	75%	65%	65%	57%	57%

a. ASTM 方法 D624

b. ASTM 方法 D470

c. ASTM 方法 D412

d. ASTM 方法 D395

e. ASTM 方法 D2632

f. EW=当量

g. 每 100 份聚氨酯的 BDO 或 PDO 份数。

从表 4 与 5 的比较可以看出, PO3G 为基础的聚氨酯的弹性性质明显好于 PO4G 为基础的聚氨酯的那些, 并且 PO3G 为基础的弹性体的撕裂强度也较高。

实例 11~12

按如下所述制备甲苯二异氰酸酯 (TDI) 链端的预聚物。将液态 TDI (Mondur TDS 品级 11, 拜尔公司, 匹兹堡, PA) 加入到 1 L 配备机械搅拌器、加料漏斗、热电偶和气体进口适配器的四颈烧瓶中。反应器以干氮气覆盖, 并将二醇以足以将反应温度维持在 <70 °C 的速率加入加料漏斗中。多元醇加完以后, 反应器借助油浴加热

在 70 ~ 80℃ 直至 NCO:OH 反应完成。预聚物产物进行脱气，并趁热转移到清洁、干燥的塑料容器中，然后在氮气气氛下密封直至需要时。

实例 11

NCO 含量为 3.14% (理论=3.14) 的二异氰酸酯链端的预聚物，由 PO3G (MW=2,078 g/mol)，以及 TDI (1.9 mol TDI/mol PO3G) 制备。

实例 12

NCO 含量为 3.19% (理论=3.19) 的二异氰酸酯链端的预聚物，由 PO4G (MW=2,038 g/mol)，以及 TDI (1.9 mol TDI/mol PO3G) 制备。

表 6. TDI 预聚物性能

多元醇结构	PO3G	PO4G
Mn	2,078	2,038
实例	10	11
NCO:OH	1.9	1.9
%NCO (理论)	3.14	3.19
%NCO (实际)	3.14	3.19

可以看出，由 PO3G 制备的预聚物的粘度比由 PO4G 制备的那些低。

实例 13——由 TDI 链端的聚氨酯预聚物制备聚氨酯-脲弹性体

将预聚物 (实例 11 ~ 12) 加热到 70℃，并与二胺增链剂 (4,4'-亚甲基-双 (3-氯苯胺) (“MOCA” 或 “Mboca”) (Miki Sangyo 公司, 纽约, 纽约) 或 Ethacure® 300 二甲基硫代甲苯二胺 (“E300” 或 “DMTDA”) (Albemarle 化学公司, Baton Rouge, LA) 以如下表规定的 NH₂:NCO 摩尔比混合并利用高速混合机充分混合。混合完成后，均相树脂进行脱气以赶出夹带的空气，然后倒入到尺寸和形状合适、预热的模具 (100℃) 中。模具放入到 100℃ 的烘箱中并固化 24 h。样品在试验前，放在室温下进行至少 2 周的后固化。

**表 7. 由 TDI 链端的聚氨酯预聚物 (PO4G 为基础的) 制备的
聚氨酯-脲弹性体**

多元醇	PO4G		PO3G	
预聚物	实施11		实施10	
固化剂	MBOCA	DMTDA	MBOCA	DMTDA
EW ^g	133.5	107	133.5	107
化学计量	0.95	0.95	0.95	0.95
肖氏硬度A	85	80	82	78
肖氏硬度D	29	26	26	25
撕裂强度 ^b , lb/in	342	371	340	383
耐撕裂 ^c , lb/in	54	60	88	104
抗张强度 ^d , psi	4270	5,878	3,522	— ^a
100%应变下的应力 ^d	762	706	633	631
200%应变下的应力 ^d	1,013	928	788	822
300%应变下的应力 ^d	1,419	1,174	924	958
伸长 ^d , %	457	560	758	— ^a
压缩变定 ^e	18%	29%	41%	45%
回弹 ^f	60%	62%	60%	61%

a. 试验样品拉长到 instron 仪器的极限但仍未能拉断。

b. ASTM 方法 D624

c. ASTM 方法 D470

d. ASTM 方法 D412

e. ASTM 方法 D395

f. ASTM 方法 D2632

g. EW=当量

从表 7 可以看出, PO3G 为基础的聚氨酯-脲的弹性性质和撕裂强度高于 PO4G 为基础的聚氨酯-脲的那些。

本发明实施方案的上述公开旨在说明和描述本发明。不拟作为穷尽的或将本发明恰好限制于所公开的形式。这里所描述的各种实施方案的许多变换和修改从本公开的内容来看对于本领域技术人员来说是显然的。