

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 18/42



[12] 发 明 专 利 说 明 书

C08G 18/66 C08L 71/00
B29D 23/00 A61F 6/04

[21] ZL 专利号 00109920.5

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1111181C

[22] 申请日 2000.7.14 [21] 申请号 00109920.5
[71] 专利权人 四川大学
地址 610065 四川省成都市磨子桥
[72] 发明人 钟银屏 何成生 樊翠蓉
审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 成都科海专利事务有限责任公
司
代理人 唐丽蓉

权利要求书 2 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 聚醚/聚酯型聚氨酯材料及其避孕套
的制备方法

[57] 摘要

本发明提供的制备聚醚/聚酯型聚氨酯材料的方法，是将一定配比的二异氰酸酯、聚醚多元醇、聚酯多元醇、扩链剂、润滑剂和抗氧剂，在一定工艺条件下通过二步聚合制备，并将制备好的聚醚/聚酯型聚氨酯材料加入混合溶剂溶解后，将避孕套芯模浸渍、干燥、脱模制成避孕套。 本方法简单、操作容易，工艺条件温和，周期短，加工批量大，对设备无特殊要求，且产品薄而舒适，无毒、强度高，导热性好，柔韧，无致敏性，并能有效地屏障性疾病包括艾滋病毒的传播。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种聚醚/聚酯型聚氨酯材料的制备方法,其配方中含有二异氰酸酯,聚酯多元醇、扩链剂、润滑剂和抗氧化剂,其特征在于还含有聚醚多元醇,各组份的配比范围如下(重量百分比):

二异氰酸酯	19~27%
聚醚多元醇	23~45%
聚酯多元醇	24~48%
扩链剂	1~8%
润滑剂	1~5%
抗氧化剂	1~5%

制备时,先加入聚醚多元醇、聚酯多元醇在 50~80℃下混合均匀;再加入二异氰酸酯,在 60~90℃下预聚反应 30~50 分钟;然后再加入扩链剂、润滑剂、抗氧化剂混合后放入螺杆挤出机中,在 100~210℃下聚合反应 2~5 分钟后挤出,并冷却、切粒、干燥。

2. 根据权利要求 1 所述的聚醚/聚酯型聚氨酯材料的制备方法,其特征在于二异氰酸酯还可选用甲苯二异氰酸酯、乙苯二异氰酸酯、六次亚甲基二异氰酸酯中的任一种。

3. 根据权利要求 1 所述的聚醚/聚酯型聚氨酯材料的制备方法,其特征在于聚酯多元醇还可选用聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸乙二醇丙二醇酯、聚己二酸乙二醇丁二醇酯中的任一种。

4. 根据权利要求 1 所述的聚醚/聚酯型聚氨酯材料的制备方法,其特征在于聚醚多元醇可选用聚环氧丙烷二醇、聚环氧乙烷二醇、聚环氧乙烷环氧丙烷共聚醚二醇、THF——均聚醚二醇、聚丁烯二醇中的任一种。

5. 根据权利要求 1 或 2 或 3 或 4 所述的聚醚/聚酯型聚氨酯材料的制备方法,其特征在于润滑剂可选用甲基硅油、羟基硅油、乙氧基硅油;抗氧化剂可选用 β -3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸、3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酸十八酯、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚、2,6-二特丁基甲酚、2,5-二烷基氢醌、N-苯基-N'-异丙基对二苯胺。

6. 一种聚醚/聚酯型聚氨酯避孕套的制备方法,其特征在于其成型加工流程为溶液

配制→浸渍→干燥→脱模，该流程的各工序的工艺条件应控制为：

(1) 溶液配制 将权利要求 1 的方法所生产的聚醚/聚酯型聚氨酯材料按 5～10%(重量)配比加入到混合溶剂中，在常温下不断搅拌，使之完全溶解且过滤后待用；

(2) 浸渍 将已用水清洗干净，且干燥后备用的避孕套芯模在常温下浸入聚醚/聚酯型聚氨酯溶液中 30～50 秒，然后取出干燥，可反复浸渍；

(3) 干燥 在每两次浸渍之间的干燥是在 40～50℃下进行 8～20 分钟，当最后一次浸渍完毕后在 80～110℃下干燥 30～50 分钟；

(4) 脱模 干燥后冷却至室温时脱模。

7. 根据权利要求 6 所述的聚醚/聚酯型聚氨酯避孕套的制备方法，其特征在于混合溶剂可选用二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二氧六环、二甲基亚砷、四氢呋喃中的任二种或二种以上。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的聚醚/聚酯型聚氨酯避孕套的制备方法，其特征在于浸渍次数为 1～5 次。

聚醚/聚酯型聚氨酯材料及其避孕套的制备方法

本发明属于聚氨酯材料及其制品的制造技术领域，具体涉及一种聚醚/聚酯型聚氨酯材料的制备方法以及利用该材料采用浸渍成型来制作避孕套的方法。

传统的避孕套制作材料由于是天然乳胶，因而其产品普遍存在着使用不太舒服，易引起过敏，破裂率高及不能完全屏蔽艾滋病病毒和贮存期短等问题。为此，人们开始竭力从合成材料领域中寻求新材料来替代天然乳胶制作避孕套。根据目前公开的技术来看，可替代天然乳胶制作避孕套而又具有更为优异性能的材料主要为聚氨酯热塑性弹性体，如 CN1142838A 披露的“聚酯型聚氨酯避孕套”。虽然该技术方案公开的这种聚氨酯具有天然乳胶所没有的一些优异性能，但作为制作避孕套的材料来说其弹性和柔软性还是显得不够好，其次提供的避孕套撑压成型法虽然可较已有技术（U.S4, 576, 156 和 US4, 684, 490 等）能快速生产出低模量、壁薄柔软而富有弹性的避孕套，但是制作过程复杂、周期长，所需的加工设备也较为复杂、精度要求高，控制条件苛刻。

本发明的一个目的是克服已有技术存在的缺陷，拟提供一种弹性及柔软性更好的聚醚/聚酯型聚氨酯材料的制备方法。

本发明的另一个目的则是为了解决已有技术中有关制作避孕套中存在的问题，提供一种制作过程简单、周期短、操作简便、产品品质高的聚氨酯避孕套的制备方法。

本发明的一个目的是由这样一种技术方案达到的：该技术解决方案是在已有技术配方中含有二异氰酸酯、聚酯多元醇、扩链剂、润滑剂和抗氧剂的基础上，还加有聚醚多元醇，且各组份的配比范围如下（重量百分比）：

二异氰酸酯	19 ~ 27 %
聚醚多元醇	23 ~ 45 %
聚酯多元醇	24 ~ 48 %
扩链剂	1 ~ 8 %
润滑剂	1 ~ 5 %
抗氧剂	1 ~ 5 %

制备时，先加入聚醚多元醇、聚酯多元醇在 50 ~ 80℃ 下混合均匀；再加入二异氰酸

酯,在60~90℃下预聚反应30~50分钟;然后再加入扩链剂、润滑剂、抗氧剂混合后放入螺杆挤出机中,在100~210℃下聚合反应2~5分钟后挤出,并冷却、切粒、干燥。

其中二异氰酸酯除可选用二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、苯二甲撑二异氰酸酯(XDI)、环己基二异氰酸酯外,还可选用甲苯二异氰酸酯(TDI)、乙苯二异氰酸酯(EDI)、六次亚甲基二异氰酸酯(HDI)中的任一种。

聚酯多元醇除可选用聚ε-己内酯二醇外,还可选用聚己二酸乙二醇酯、聚己二酸乙二醇丙二醇酯、聚己二酸乙二醇丁二醇酯中的任一种,分子量控制在1000~2000。

聚醚多元醇可选用聚环氧丙烷二醇、聚环氧乙烷二醇、聚环氧乙烷环丙烷共聚醚二醇,THF-均聚醚二醇、聚丁烯二醇中的任一种,分子量控制在1000~2000。

扩链剂可选用乙二醇、一缩乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,5-戊二醇、双-羟乙基,环己二醇中的任何一种。

润滑剂可选用甲基硅油、羟基硅油、乙氧基硅油中的任一种。

抗氧剂则可选用β-3,5-二叔丁基-4-羟基苯基丙酸(Lrganoxlolo)、3,5-二叔丁基-4-羟基苯丙酸十八酯[Tinuvinp(Chiba-Geigr)]、2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(2,6,4抗氧剂)、2,6-二特丁基甲酚、2,5-二烷基氢醌、N-苯基-N'-异丙基对二苯胺(抗氧剂300)中的任一种。

本发明的另一个目的则是通过这样一种技术方案达到的:该技术解决方案的成型加工流程为溶液配制→浸渍→干燥→脱模,该流程各工序的工艺条件应控制为:

(1)溶液配制 将上述方法制备的聚醚/聚酯型聚氨酯材料按5~10%(重量)的配比加入到混合溶剂中,在常温下不断搅拌,使之完全溶解且过滤后待用;

(2)浸渍 将已用水清洗干净,且干燥后备用的避孕套芯模在常温下浸入配置好的聚醚/聚酯型聚氨酯溶液中30~50秒,然后取出干燥。干燥后可根据需要反复浸渍。

(3)干燥 在每两次浸渍之间的干燥是在40~50℃下进行8~20分钟,当最后一次浸渍完毕后在80~110℃下干燥30~50分钟;

(4)脱模 干燥后冷却至室温时脱模即得避孕套成品。

其中所用的混合溶剂可选用二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二氧六环、二甲基亚砷、四氢呋喃中的任二种或二种以上配制。

芯模的浸渍次数可为1~5次,具体可视避孕套的要求和浸渍溶液的浓度确定。

本发明具有的优点有:

1. 制备聚醚/聚酯型聚氨酯材料的方法简单, 操作容易、工艺条件温和, 对设备无特殊要求。

2. 制备的聚醚/聚酯型聚氨酯材料无毒、强度、柔软性和弹性高, 导热性好, 且还有不透通性。

3. 由于在制备聚氨酯专用材料时聚醚、聚酯可随意调配, 故可根据最终产品的要求制作出不同柔软度和强度的制品。

4. 避孕套的制作过程简单、周期短、操作方便、干燥也不需要高温, 加工批量大。

5. 所制作的避孕套与天然乳胶避孕套相比, 具有更薄、更舒适、无毒、强度高, 导热性好, 柔韧, 无特殊气味, 无致敏性, 在贮藏过程中能耐热、湿、紫外光, 并能有效地屏障性疾病病毒, 包括艾滋病病毒的传播, 此外还不受油基润滑剂或局部治疗药物的影响。

下面给出本发明实施例。

实施例一:

将 480 克聚己二酸乙二醇酯和 230 克 THF—均聚醚二醇加入到反应釜中, 在 50℃ 下搅拌混合均匀; 再加入二苯基甲烷二异氰酸酯 190 克, 在 70℃ 下预聚反应 40 分钟, 加入乙二醇 30 克, 又加入 2, 6, 4 抗氧剂 50 克、羟基硅油 50 克混合后, 立即放入螺杆挤出机中, 在 110℃—210℃ 分段加热下聚合反应 2 分钟挤出, 并冷却、切粒、干燥即获聚醚/聚酯型聚氨酯专用料。材料拉伸强度 41MPa, 断裂伸长率 560%。

实施例二:

将 450 克聚己二酸乙二醇丙二醇酯和 250 克 THF—均聚醚二醇加入到反应釜中, 在 65℃ 下搅拌混合均匀; 再加入二苯基甲烷二异氰酸酯 220 克, 在 75℃ 下预聚反应 35 分钟, 然后加入 50 克 1, 4—丁二醇、10 克抗氧剂 300 和 40 克甲基硅油混合后, 立即放入螺杆挤出机中, 在 100—180℃ 分段加热下聚合反应 5 分钟挤出, 并冷却、切粒、干燥即成。材料拉伸强度 45MPa, 断裂伸长率 620%。

实施例三:

本实施例配方的具体组份除扩链剂为一缩乙二醇外, 其余组份及工艺条件与实施例一相同, 故略去不述, 只是各组份的具体配比不同: 聚己二酸乙二醇酯 310 克、THF—均聚醚二醇 380 克、二苯基甲烷二异氰酸酯 270 克、一缩乙二醇 10 克、2, 6, 4 抗氧剂 20 克、羟基硅油 20 克。材料拉伸强度 41MPa, 断裂伸长率 680%。

实施例四：

将 345 克聚己二酸乙二醇酯加入到反应釜中，在 50℃ 下溶解后，再加入 518 克 THF——均聚醚二醇充分搅拌混合均匀；加入六次亚甲基二异氰酸酯 220 克，在 75℃ 下预聚反应 45 分钟；再加入 100 克 1, 6-己二醇，30 克抗氧剂 300 和 20 克乙氧基硅油混合后，放入螺杆挤出机中，在 110~180℃ 分段加热下聚合反应 3 分钟挤出，并冷却、切粒、干燥即成，材料强度 41MPa，断裂伸长率 700%。

实施例五：

将 240 克聚己二醇乙二醇丁二醇酯和 450 克聚环氧丙烷二醇依次加入反应釜中，在 70℃ 下溶解并搅拌混合均匀；再加入 210 克甲苯二异氰酸酯预聚反应 50 分钟；又加入 1, 5-戊二醇 30 克，2, 6-特丁基甲酚 40 克和甲基硅油 30 克混合后，放入螺杆挤出机中在 110~180℃ 分段加热下聚合反应 4 分钟挤出，并冷却、切粒、干燥即可，材料强度 40MPa，断裂伸长率 680%。

实施例六：

先将聚己二酸乙二醇丙二醇酯 350 克放入到反应釜中，在 60℃ 下溶解后，搅拌降温至 50℃ 再加入聚环氧乙烷丙烷共聚醚二醇 350 克混合均匀；加入异佛尔酮二异氰酸酯 190 克，在 80℃ 下预聚反应 35 分钟；又加入 70 克双-羟乙基，20 克抗氧剂 300、20 克乙氧基硅油混合后，立即加入螺杆挤出机中在 110~180℃ 下分段加热聚合反应 2 分钟挤出，并冷却、切粒、干燥即可，材料拉伸强度 42MPa，断裂伸长率 620%。

实施例七：

先加入 460 克聚 ϵ ——己内酯二醇于反应釜中在 70℃ 下加热溶解，然后加入 260 克聚环氧丙烷二醇搅拌混合均匀；再加入异佛尔酮二异氰酸酯 160 克，在 78℃ 下预聚反应 45 分钟；又加入 60 克环己乙醇，50 克 2, 5-二烷氢醌和 10 克羟基硅油混合后，放入螺杆挤出机中，在 110℃~200℃ 分段加热下混合 3 分钟挤出，并冷却、切粒、干燥即可，材料拉伸强度 43MPa，断裂伸长 600%。

对比例 1：

先加入 1000 克聚己二酸丁二醇酯于反应釜中，在 70℃ 下加热溶解，再加二苯基甲烷二异氰酸酯 250 克，在 78℃ 下预聚反应 45 分钟，又加入 1, 4-丁二醇 45 克，2, 5-二烷氢酯 50 克和羟基硅油 50 克混合后，放入螺杆挤出机中，在 110℃~200℃ 下分段加热聚合反应 2 分钟挤出，并冷却、切粒、干燥即可。材料力学强度 32MPa，断裂伸长率 500%。

对比例 2:

同实施例 1, 只是将聚己二酸丁二醇酯换成了聚四氢呋喃醚二醇。材料力学强度 28MPa, 断裂伸长率 550%。

从实施例和对比例的比较可以看出, 采用聚醚/聚酯混合二元醇提高了材料的力学强度, 达到 40MPa 以上, 并提高材料断裂伸长率, 达到了 600%~700%。CN1142838A 中披露的“聚酯型聚氨酯避孕套”所用的聚酯型聚氨酯材料力学性能如下: 强度 5100Psi (约 36MPa), 断裂伸长率为 550%。本发明的聚醚/聚酯型聚氨酯材料性能超过上述材料。因此本发明采用混合大分子二醇技术能获得强度更高、弹性和柔韧性以及手感更好的材料。

实施例八:

本实施例及以下实施便均为避孕套制备的实施例。

(1) 溶液配制 将聚醚/聚酯型聚氨酯胶料在常温下加入到由二甲基乙酰胺和四氢呋喃按 9:1 配比组成的混合溶剂中, 不断搅拌配成浓度为 8% (重量) 的溶液, 待胶料完全溶解后, 过滤待用。

(2) 浸渍 将已用水清洗干净, 且干燥后备用的避孕套芯模在常温下浸入过滤后的胶液 50 秒, 然后取出干燥。本实施例的浸渍次数 3 次。

(3) 干燥 在第一、二次浸渍后, 分别在 45℃下干燥 10 分钟, 当第三次浸渍完毕后, 即在 85℃下干燥 30 分钟。

(4) 脱模 冷却至室温后脱模。

实施例九:

(1) 溶液配制 将聚醚/聚酯型聚氨酯胶料在常温下加入到由二甲基甲酰胺、四氢呋喃和二甲基乙酰胺, 且按 10:85:5 的配比组成的混合溶剂中不断搅拌, 配成浓度为 10% (重量) 的溶液, 待胶料完全溶解后, 过滤待用。

(2) 浸渍 将已用水清洗干净, 且干燥后备用的避孕套芯模在常温下浸入过滤后的胶液 30 秒钟, 然后取出干燥。本实施例的浸渍次数 2 次。

(3) 干燥 第一次浸渍后的干燥是在 40℃下进行 20 分钟, 当第二次浸渍完毕后, 即在 85℃下干燥 35 分钟。

(4) 脱模 干燥后冷却至室温后脱模。

实施例十:

(1) 溶液配制 将聚醚/聚酯型聚氨酯胶料在常温下加入到由二氧六环、四氢呋喃和二甲基亚砷且按 10:80:10 的配比组成的混合溶剂中不断搅拌, 配成浓度为 6% (重量) 的溶液, 待胶料完全溶解后, 过滤待用。

(2) 浸渍 将处理后的避孕套芯模在常温下浸入过滤后的胶液40秒钟,然后取出干燥。本实施例的浸渍次数4次。

(3) 干燥 浸渍间的干燥是在48℃下进行15分钟,当第四次浸渍完毕后,即在80℃下干燥35分钟。

(4) 脱模 与前述实施例同,略。

实施例十一:

(1) 溶液配制 将聚醚/聚酯型聚氨酯胶料在常温下加入到由二甲基甲酰胺、四氢呋喃和二氧六环按并10:80:10的配比组成的混合溶剂中不断搅拌,配成浓度为5%(重量)的溶液,待胶料完全溶解后,过滤待用。

(2) 浸渍 将处理后的避孕套芯模在常温下浸入过滤后的胶液50秒钟,然后取出干燥。本实施例的浸渍次数5次。

(3) 干燥 每两次浸渍间的干燥是在40℃下进行10分钟,当最后一次浸渍完毕后在85℃下干燥45分钟。

(4) 脱模 同前,略。

实施例十二:

(1) 溶液配制 将聚醚/聚酯型聚氨酯胶料在常温下加入到由二甲基乙酰胺、四氢呋喃和二甲基亚砷并按7:85:8的配比组成的混合溶剂中不断搅拌,配成浓度8%(重量)的溶液,待胶料完全溶解后,过滤待用。

(2) 浸渍 将处理后的避孕套芯模在常温下浸入过滤后的胶液35秒钟,然后取出干燥。本实施例浸渍次数3次。

(3) 干燥 每两次浸渍间的干燥是在50℃下进行8分钟,当最后一次浸渍后在90℃下干燥30分钟。

(4) 脱模 同前,略。

实施例十三:

(1) 溶液配制 将聚醚/聚酯型聚氨酯胶料在常温下加入到由二氧六环、二甲基亚砷和二甲基甲酰胺且按60:10:30的配比组成的混合溶剂中不断搅拌,配成浓度为6.5%(重量)的溶液,待胶料完全溶解后,过滤待用。

(2) 将处理后的避孕套芯模在常温下浸入过滤后的胶液45秒钟,然后取出干燥。本实施例浸渍次数4次。

(3) 干燥 每两次浸渍间的干燥是在45℃下进行12分钟,最后一次浸渍后在90℃下干燥40分钟。

(4) 脱模 同前,略。