



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90106843.8

[51] Int.Cl⁵

B29C 41/14

[43] 公开日 1991年2月27日

[22] 申请日 90.8.18

[30] 优先权

[32] 89.8.18 [33] GB [31] 8918888.2

[71] 申请人 LRC 产品有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 威廉·邓肯·波特

尼科拉斯·大卫·怀特

[74] 专利代理机构 永新专利代理有限公司

代理人 程伟

B29C 41/22 C08J 7/04

说明书页数: 11

附图页数:

[54] 发明名称 制备薄壁中空聚合制品和底物上聚合
浸涂层的方法

[57] 摘要

一种制备薄壁中空的聚合物制品,或在基质上形成一种聚合浸涂层的方法,包括成型模型或欲浸涂的基质,同有至少二个官能度的带有胺基端基的预聚物溶液,在有机溶剂中接触,干燥模型或基质上的浸涂层,然后,使模型或基质上的浸涂层同多官能团硫化剂接触,该硫化剂能与预聚物氨基端基反应,产生预聚物的链延长或交联。

△
11
▽

权 利 要 求 书

1、一种制备薄壁中空制品，或在基质上形成聚合浸涂层的方法，包括将成形模型或欲浸涂的基质同具有至少二个官能度的、溶于有机溶剂中的带有胺基端基的预聚物溶液接触，以在模型或基质上形成浸涂层，干燥该模型或基质上的浸涂层，然后，将模型或基质上的浸涂层同多官能团硫化剂溶液接触，该硫化剂能与预聚物的氨基端基反应，产生预聚物的链延长和/或交联。

2、按权利要求1所述的方法，其中，采用浸渍完成在模型或基质上预聚物溶液的浸涂层，通过在硫化剂溶液中浸渍模型或基质来完成在模型或基质上的该预聚物浸涂层同多官能团硫化剂的接触。

3、按权利要求1或2所述的方法，其中，预聚物的平均分子量为8,000~60,000。

4、按权利要求1至3之一所述的方法，其中所述的预聚物是带有异氰酸酯端基的聚合物前体同二，三，或多胺反应的产物。

5、按权利要求4所述的方法，其中，所用的胺是二胺，所述的二胺为乙二胺，1,2-二氨基丙烷或哌嗪。

6、按权利要求4或5所述的方法，其中，通过向超过化学计量的二，三或多胺中加入带有异氰酸酯端基的聚合物前体，形成预聚物，这种加入经过剧烈的搅拌来完成。

7、按权利要求4至6之一所述的方法，其中，带有异氰酸酯端基的聚合物前体是(I)聚二醇，(II)三醇，(III)二异氰酸酯的反应产物，所述的反应剂和它们的各自配比为，所述的聚合物前体的平均分子量为10000至25000，末端异氰酸酯基的官能度为2.1。

8、按权利要求7所述的方法，其中，聚二醇是分子量约为2900的聚四亚甲基醚乙二醇，分子量约为2025的聚丙二醇，

或分子量约为2000的聚(己二酸乙烯丁烯酯)，三醇是三羟甲基丙烷，二异氰酸酯是亚甲基-二(异氰酸环己酯)。

9、按权利要求1至8之一所述的方法，其中，同模型或基质接触的带有胺基端基的预聚物溶液的固体含量为15~30% (重量)。

10、按权利要求1至9之一中所述的方法，其中，多官能团硫化剂是多官能酰氯，氧氯化硫，氧氯化磷或氰尿酸氯。

11、按权利要求1至10之一所述的方法，其中，多官能团硫化剂溶液含1%的所述硫化剂。

12、按权利要求1至11之一所述的方法，其中，预聚物同多官能团硫化剂反应之后，加热模型或基质上的浸涂层，以进一步硫化反应物。

制备薄壁中空聚合制品和底物上聚合浸涂层的方法

本发明涉及通过浸渍或其它工艺在成形模型上制备薄壁中空的聚合物制品，也涉及在基质上形成聚合物浸涂层。

在胶乳中浸渍成形模型生产避孕套和手套是一种已充分发展的制造工艺。硫化天然橡胶具有许多特性，使得其成为选作制备这类制品的材料，例如，它的弹性和强度。但是，愈来愈认识到，它在其它特性上还显得不足，比如，抗穿透和抗撕裂性质，以及抗有机溶剂和油类的特性。有人推荐通过将一个模型浸渍到聚合物溶液中，同高分子量的聚氨基甲酸乙酯制备薄壁中空的聚合物制品，如手套和避孕套。聚氨基甲酸乙酯已被建议用于此目的，即它具有理想的复合性质，特别是包括比硫化天然橡胶还要好的抗穿透和抗撕裂特性。这种聚氨基甲酸乙酯溶液，在浸渍过程中，非常粘稠，除非使该溶液保持低的聚合物含量，但这样做，反过来需要进行多次的浸渍操作，以形成适当厚度和机械性质的薄膜；这样便增加了该工艺的耗费和复杂性。

目前，我们开发了一种经浸渍和其它方法生产薄壁中空的聚合物制品，在该方法中，采用低分子量的预聚物，以及具有较高固体量的涂层溶液，从而能快捷地获得人们可以接受的，具有商业价值厚度的浸涂层。通过适当地选用预聚物和其它加工参数，在一定限度内，可以改变所获得的制品的机械性质，以满足其特殊使用的要求；一般说来，这种特性将会同硫化天然橡胶的特性相同，或者超过之。

在本发明主要涉及生产薄壁中空的聚合物制品的同时，该生产方法也同样可以用于在基质上形成浸涂层，该基质相当于上述的模型，并且形成的浸涂层当然不像在制备薄壁中空制品那样，需要从基质上清除掉，所述的基质，例如，可能是

一个预成形的中空聚合物制品，如预成形的橡胶手套，然而，该方法提供了一种在手套上形成一层聚合物层的方法，这个聚合物层具有同手套橡胶不同的特性。

按照本发明，它提供一种制备薄壁中空聚合物制品，或者在基质上形成一个聚合物层的方法，该方法包括将成形模型或者欲浸涂的基质在有机溶剂中，与一种官能度至少为2，带有氨基端基的预聚物溶液相接触，以在模型或基质上形成浸涂层，干燥模型或基质上的浸涂层，然后，将模型或基质上的浸涂层同多官能团硫化剂接触，该硫化剂能与预聚物的氨基端基发生反应，使该预聚物的链延长和/或交联。

为了说明方便起见，以下将参考制备薄壁中空制品，但所述的工艺及材料，当然同样适用于形成基质上的聚合物涂层。

该方法的第一涂层阶段，即，采用预聚物溶液，通用浸渍，涂凝模型法或喷涂（即用预聚物溶液喷涂模型）来完成模型的涂层。所述的第二步骤，一般优选浸渍法。

可以通过在硫化剂溶液中浸渍模型，或者用这种溶液喷涂模型上的浸涂层来完成所述模型上的预聚物浸涂层与多官能团硫化剂的接触。

带有胺基端基的预聚物的分子量应当相对低，以使它的溶液具有相对低的粘稠性，因此，能采用具有相对高固体含量的溶液。一般预聚物优选的数均分子量（ M_n ）范围为8000~60000。

带有胺基端基的预聚物必需具有至少为2的官能度。这些预聚物可以通过带有异氰酸酯端基的聚合物前体与二，三，或多胺反应制得。例如，这种前体的主链可以是聚醚，聚酯，或聚丁二烯，其中最优选的为聚醚。带有异氰酸酯端基的聚合物前体的主链可以为支链和直链，也可以包含多于一种形式的重复

单元。

用生产聚氨基甲酸乙酯方法中常规采用的起始原料，并在本领域普通技术人员熟知的反应条件下，很容易制得合适的带有异氰酸酯端基的聚合物前体。

特别优选的带有异氰酸酯端基的聚合物前体，是(I)聚二醇，(II)三醇，和(III)二异氰酸酯以适当比例反应生成的聚合物前体，该聚合物前体具有上述特有的数均分子量 M_n ，其优选范围为10000~25000，其末端异氰酸酯基的官能度为2.1。该反应最好在有催化剂，如二月桂酸二丁基锡(Dibutyl tin dilaurate)和有机溶剂的条件下进行。这些有机溶剂为，如，二氯甲烷(亚甲基氯)，三氯甲烷，四氯化碳，四氯乙烯，2-氯丙烷，三氯乙烯，氯苯，甲苯，乙酸乙酯，或四氢呋喃，以及它们中的二个或多个物质的混合物。

适当的聚二醇包括，例如，聚(四亚甲基醚)二醇，其分子量约为2900，(该材料市售牌名为“Terathane”2900)，分子量约为2025的聚丙二醇，和分子量约为2000的聚己二酸乙烯丁烯酯。适当的三醇是，例如，三羟甲基丙烷。优选的二异氰酸酯是亚甲基一二(异氰酸环己酯)(4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate(HMDI))。

反应混合物，即在反应溶液内的产物聚合物前体的溶液，最好直接用于该方法的下一阶段，即所述的前体不需分离。

带有异氰酸酯端基的聚合物前体，然后，与二，三，或多胺反应，生成带有胺基端基的预聚物。该反应进行的目的在于减少前体的链延长和交联。为此，最好将带异氰酸酯端基的聚合物前体(优选为上述的反应混合物)的溶液，加入到超过化学计量的二，三，或多胺中；当使用二胺时，恰当的胺基基团与异氰酸酯基团的比为2.05:1。应当在剧烈搅拌下加入前体溶液。

适当的二胺是，例如，乙二胺，1, 2-二氨基丙烷，1, 3-二氨基丙烷，1, 6-二氨基己烷，N-甲基-乙二胺，N, N'-二甲基-乙二胺和哌嗪。

不必分离反应混合物中得到的带有胺基端基的预聚物，但如果想做，还是可以 做到的。

通常，都是优选经济的溶剂进行上述的两步化学反应，即制备带有异氰酸酯端基的聚合物前体和该前体与胺的反应，与相对高浓度的溶液的反应，例如同含35%（重量）的固体溶液反应。这个浓度对于浸渍或喷涂来说可能是太高，但假如上述的反应混合物是带有胺基端基的预聚物，可以用相同的或不同的溶剂，如上述的任何一种溶剂稀释所述的溶液。

假如带有胺基端基的预聚物已被分离出来，为了完成本发明的目的，该预聚物可以溶解在适当的溶剂内，如上述的任何一种溶剂，以制成用于浸渍、喷涂或涂凝模塑的溶液。该溶液优选为10~30%（重量）的固体含量，最好是15~30%（重量）。

用常规方法浸渍成形模型。应当慢慢地从浸渍溶液中退出模型。

然后，干燥模型上的初始浸涂层，采用的干燥条件将取决于浸涂溶液中溶剂的性质。对于二氯甲烷和许多其它溶剂来说，干燥温度为40~80°C，时间以15分钟为宜。然后冷却模型，或强迫冷却至室温。

在下一阶段中，用一种能与氨基基团反应的多官能团硫化剂浸渍或喷涂已浸涂的模型。优先选用上述的相对稀释的二氯甲烷，或任何一种上述的其它溶剂，例如，含0.5~10%（重量）的溶液，最好是约1%（重量）的硫化剂溶液。

硫化剂的官能度，应该至少为2, 3或更高也能使用。适当的硫化剂包括，例如，含多官能团的酰氯 (polyfunctional

carboxylic acid chlorides) (脂族酸, 芳香酸, 脂环酸或杂环酸的衍生物), 氧氯化硫 (sulphur oxychlorides) 氧氯化磷 (phosphorus oxychlorides) 和氰尿酸氯。优选的硫化剂包括, 例如, 对苯二酰氯, 己二酰氯, 1, 3-二磺酰氯-苯 (benzene-1, 3 disulphonyl chloride) 和1, 3, 5-三酰氯-苯 (benzene-1, 3, 5-tricarboxylic acid chloride)。

氨基端基和硫化剂之间的反应很快, 瞬间生成有用的产物。尽管不想用理论加以限制, 一般认为反应是一种自身控制的化学计量反应。因此, 当一种二元酸酰氯 (diacidchloride) 被用来做为硫化剂时, 二元酸酰氯同两个氨基基团, 而不是一个氨基基团反应, 这种情况在硫化剂超过化学计量时, 可能会出现。这种反应可忍耐许多反应条件, 和反应混合物中的杂质, 特别是水。

在某些实际情况下, 浸涂后的模型浸渍硫化剂溶液, 或者用这种溶液喷涂模型一般只需5秒钟即足以引发链交联或延长反应。

随后优选是将模型上的涂层加热, 以使聚合物进一步硫化。这一加热步骤优选是在80°C至110°C加热, 加热时间可长达30分钟, 更优选的是在100°C下加热10分钟。

为了进一步全面理解本发明, 下面的实施例用于解释本发明。得到的薄膜性质见下述表1, 其中还包括典型的预聚物薄膜性质和硫化天然橡胶的典型性质, 后两者的目的做为对比。

实施例1

预聚物1

将亚甲基一二(异氰酸环己酯)(采用市售Bayer生产的Desmodur W, 357.4克)的二氯甲烷(1000ml)溶液搅拌、

回流。在15分钟内加入含分子量为2000的聚四亚甲基醚二醇（市售Du Pont生产的Terathane 2000, 2030克），1, 1, 1-三羟甲基丙烷（9.8克）和二月桂酸二丁基锡（4.2克）的二氯甲烷（2000ml）溶液。该混合物再进一步回流两小时，冷却至室温。然后，将由此获得的带有二异氰酸酯端基的聚合物前体，一边慢慢地搅拌，一边加入溶于二氯甲烷（500ml）的乙二胺（21.3g）溶液中，制备分子量为15000的带有胺基端基的预聚物。

聚合物1

经过将成形模型，（如玻璃，上釉陶瓷或聚乙烯制成的）浸渍聚合物溶液（固体量为15~20%重量），浸入速度22mm/sec，并立即取出该模型（取出速度3.8mm/sec）来制成带有胺基端基的预聚物薄膜。

由室温蒸发并加热至70°C，10分钟，去除溶剂。模型冷却至室温，然后浸入溶于二氯甲烷的1% w/v的对苯二酰氯溶液中（停留时间为10秒），硫化薄膜。由室温下蒸发并加热至100°C 10分钟后，冷却模型至室温，这样留下的薄膜很容易取下来。该薄膜的性质见表1。

实施例2

聚合物2

重复实施例1中的步骤。只是用溶于二氯甲烷内的1% w/v的1, 3-二磺酰氯-苯溶液硫化预聚物薄膜。制得的薄膜性质见表1。

实施例3

聚合物3

重复实施例1的步骤，只是用溶于二氯甲烷内的1% w/v的1, 3, 5-三酰氯-苯溶液硫化该预聚物薄膜。其薄膜性质见表1。

实施例4

预聚物2

采用如实施例1中所述的步骤，用分子量为2000的(500g) 聚四亚甲基醚二醇，1, 2, 6-三羟基-己烷(2.24g)，异佛尔酮二异氰酸酯(Huls生产的，83.6g)和二月桂酸二丁基锡，在回流二氯甲烷(1500ml)中反应，制备带有异氰酸酯端基的聚合物前体。然后，将该聚合物前体，一边搅拌，一边慢慢地加入溶于二氯甲烷中的乙胺(9.9g)溶液内，制成带有胺基端基的预聚物，其分子量为11000。

聚合物4

重复实施例1步骤中的其它部分。制得薄膜，其性质见表1。

实施例5

预聚物3

采用如实施例1中所述的步骤，用分子量为2900聚四亚甲基醚二醇(用市售的杜邦公司生产的Terathane 2900，480g)，1, 1, 1-三甲基丙烷(1.5g)，二月桂酸二丁基锡(3g)和亚甲基-二(异氰酸环己基酯)(80g)，在回流乙酸乙酯(1500ml)中反应，制备带有异酸酯端基的聚合物前体。然后，将该聚合物前体，一边搅拌，一边慢慢地加入溶于乙酸

乙酯中的乙二胺(12.5g)的溶液中，制成带有胺基端基的，分子量为23000的预聚物。

预聚物3的薄膜

通过将扁平的聚丙烯板浸入该聚合物溶液，并立即取出该板(取出速度为3.8mm/sec)，制得带有胺基端基的薄膜，由室温蒸发，再加热至70°C，10分钟，去除溶剂，再冷却至室温后，向该薄膜施滑石粉以防止薄膜本身的粘连，从聚丙烯板上去掉薄膜。该薄膜的性质见表1。

聚合物5

按实施例1中的步骤使预聚物薄膜与对苯二酰氯反应，硫化刚刚描述过的预聚物薄膜。制得的薄膜性质见表1。

实施例6

预聚物4

采用如实施例1中所述的步骤，用分子量为2900(500g)的聚四亚甲基醚二醇，1,1,1-三羟甲基丙烷(1.5g)，二月桂酸二丁基锡(0.4g)，蒸馏水(1.0g)和亚甲基-二(异氰酸环己基酯)(102.5g)，在回流四氢呋喃(1000ml)中反应，制备带有异氰酸酯端基的聚合物前体。然后，将该聚合物前体一边搅拌，一边慢慢地加入溶于四氢呋喃中的乙二胺(10.8g)溶液中，制成分子量为25,620的带有胺基端基的预聚物。

聚合物6

重复实施例1的其它步骤。所得薄膜的性质见表1。

实施例7

预聚物5

采用实施例1中所述的步骤，用分子量为2900（1200g）的聚四亚甲基醚二醇，1，1，1-三羟甲基丙烷（3.6g），二月桂酸二丁基锡（7.5g）和亚甲基-二（异氰酸环己基酯）（199.2g）在回流的四氢呋喃（300ml）中反应，制备带有异氰酸酯端基的聚合物前体。然后，将该聚合物前体一边搅拌，一边慢慢地加入溶于四氢呋喃中的N，N'-二甲基-乙二胺（28g）溶液中，制成分子量为21，500的带有胺基端基的预聚物。

聚合物7

重复实施例1中的其它步骤，只是用四氢呋喃做为酰氯的溶剂。制得的薄膜性质见表1。

表1中

试样量=5

强力性质按英国标准BS903， 第四部分A2测量。

撕裂性质按英国标准DS903， 第四部分A3测量， 并采用角撕裂实验。

通过表1中综述的薄膜性质， 可见聚合物1的抗张强度和抗撕裂性， 同硫化天然橡胶的性质相同。聚合物5同天然橡胶比具有明显较高的抗张强度， 但抗撕裂性相近。反过来， 聚合物7的抗张强度相近。抗撕裂性较高。聚合物6具有明显较高的抗张强度和抗撕裂性。聚合物6和7代表本发明的最佳实施例。

聚合物2、3和4的性质比硫化天然橡胶的性质差； 这些聚合物是开发本发明早期时制备的， 它们不是最佳的。

表1

薄膜性质						
聚合物	厚度 (mm)	抗张强度 (MPa)	断裂 伸长 (%)	100%应力 应变 (MPa)	抗撕裂性 (N·mm ⁻¹)	
1	0.057±0.007	29.4±5.6	540±54	2.56±0.17	37.5±2.0	
2	0.088±0.001	21.2±1.1	1060±29	1.12±0.5	19.9±1.6	
3	0.090±0.003	22.9±1.3	655±10	1.57±0.07	24.4±0.9	
4	0.038±0.004	19.4±3.7	648±84	1.65±0.14	15.6±1.1	
5	0.070±0.008	43.8±5.2	679±36	2.5±0.1	43.5±3.7	
6	0.090±0.012	64.9±4.8	658±46	2.9±0.3	58.1±6.9	
7	0.093±0.017	30.7±5.1	812±76	1.9±0.1	54.2±4.7	
预聚物3	0.074±0.012	6.1±2.0	802±105	1.1	11.8±0.5	
硫化天然橡胶	0.06	27	874	0.6	41.6	