[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08G 18/10
B29D 29/10 F16G 5/12

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95194769.9

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1113916C

[22] 申请日 1995.7.14 [21] 申请号 95194769.9
[30] 优先权
[32] 1994. 7.14 [33] US [31] 08/275,215
[86] 国际申请 PCT/US95/08901 1995.7.14
[87] 国际公布 WO96/02584 英 1996.2.1
[85] 进入国家阶段日期 1997.2.25
[71] 专利权人 盖茨橡胶公司
地址 美国科罗拉多
[72] 发明人 W·W·L·伍 J·布拉泽斯
J·R·斯坦普
[56] 参考文献
EP0579989 1994.01.26 C08G18/76
US5106874 1992.04.21 C08G18/32
US5141967 1992.08.25 C08G18/00
审查员 唐少华

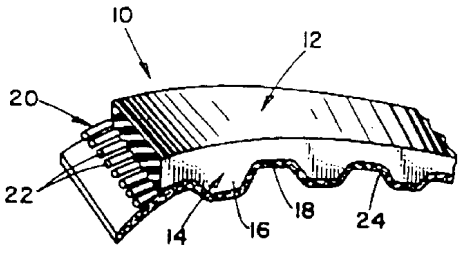
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 3 页 说明书 17 页 附图 1 页

[54] 发明名称 高温聚氨酯/脲弹性体

[57] 摘要

本发明涉及模压型聚氨酯/脲弹性体，其具有约 140－150℃高温稳定性和－35－(－40)℃的低温屈挠性。 这些弹性体特别适用于胶带类，特别是汽车时规或同步带、三角带、多三角突棱胶带或微三角突棱胶带、平带及类似产品。 本发明的聚氨酯/脲弹性体由聚异氰酸酯预聚体和对称芳香伯二胺扩链剂、对称芳香伯二胺扩链剂和芳香仲二胺扩链剂的混合物，或对称芳香伯二胺扩链剂和非氧化多元醇的混合物反应制备。 以上选择是为了避免使用标准模压成型方法所需的催化剂和提高相分离。 聚异氰酸酯预聚体是高温不氧化的多元醇和有机聚异氰酸酯的反应产物。



ISSN1008-4274

1.由固体聚氨酯/脲弹性体组合物（12）形成的用于承受动态负荷的改进胶带（10，26，32），其特征在于在动态应用中可耐140℃的高温和－35℃的低温，弹性体由下述（a）和（b）组成：

(a)聚异氰酸酯预聚体组合物，由以下（i）和（ii）反应制备：

（i）选自以下（A）和（B）的二异氰酸酯：

（A）对亚苯基二异氰酸酯，和2，6－甲苯二异氰酸酯；和

（B）反式－1，4－环已烷二异氰酸酯，和反，反－4，4'－二环已基甲基二异氰酸酯；

(ii)基本不含低于150℃时会氧化的部分的多元醇，选自以下(A)、（B）、（C）：

（A）聚碳酸酯多元醇，

（B）聚酯多元醇，和

（C）所述聚碳酸酯多元醇和所述聚酯多元醇的混合物，

（b）赋予聚氨酯/脲弹性体热稳定性并选自以下物质的扩链剂：

（i）芳香对称伯二胺扩链剂：

（ii）所述芳香伯二胺扩链剂和芳香仲二胺扩链剂的混合物，和

（iii）所述芳香伯二胺扩链剂和所述多元醇的混合物；

所说的聚氨酯/脲弹性体组合物的异氰酸酯：胺或胺/羟基当量比约为0.95：1至1.20：1，所述聚异氰酸酯预聚体组合物的异氰酸酯基团含量为2％至12％重量左右。

2.权利要求1的改进胶带，其进一步特征在于所述聚异氰酸酯预聚体组合物中异氰酸酯基团含量为3％至7％重量左右。

3.权利要求1的改进胶带，其进一步特征在于所述聚碳酸酯多元醇为聚（六亚甲基碳酸酯）二醇，分子量为500至3000。

4.权利要求1的改进胶带，其进一步特征在于所述聚酯多元醇为聚己内酯二醇，分子量为500至3000。

5.权利要求1的改进胶带，其进一步特征在于所述芳香对称伯二胺

扩链剂分子量为 90 至 500。

6.权利要求 1 的改进胶带，其进一步特征在于所述芳香对称伯二胺扩链剂选自以下物质：

（a）4，4’－亚甲基－双（3－氯－2，6－二乙苯胺），

（b）4，4’－亚甲基－双－（邻氯苯胺），

（c）4，4’－亚甲基－双－（2，3－二氯苯胺），

（d）1，3－丙二醇二－对－氨基苯甲酸酯，

（e）4，4’－亚甲基－双（2，6－二乙苯胺），

（f）4，4’－亚甲基－双（2，6－二异丙苯胺），

（g）4，4’－亚甲基－双（2－甲基－6－异丙苯胺），和

（h）上述对称伯二胺扩链剂的两种或多种的混合物。

7.权利要求 1 的改进胶带，其进一步特征在于所述聚异氰酸酯预聚体中异氰酸酯基团含量为 2％至 12％，并由以下材料反应制备：

（a）对亚苯基二异氰酸酯，和

（b）40％重量的聚（六亚甲基碳酸酯）二醇和 60％重量的聚己内酯二醇的混和物；

该聚异氰酸酯预聚体与 1，3－丙二醇二－对－氨基苯甲酸酯反应。

8.权利要求 1 的改进胶带（10，26，32），包括由所述聚氨酯/脲组合物制成的胶带主带体部分（12）、位于所述的主带体中的伸张部件（22）以及与所述主带体部分成为一个整体的皮带轮接触部分（24，14）。

9.主带体部分（12）由聚氨酯/脲弹性体组合物制成的胶带（10，26，32）的改进的制造方法，其特征在于所述聚氨酯/脲组合物具有 140℃的耐高温性和－35℃的耐低温性，其制备包括以下步骤：

（a）将基本上不含在低于 150℃会氧化的部分的多元醇加入反应器中，该多元醇选自：聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇及其混合物；

（b）干燥所说的多元醇；

（c）在该多元醇中加入二异氰酸酯，该二异氰酸酯选自：对亚苯基二异氰酸酯，和 2，6－甲苯二异氰酸酯；和反式－1，4－环己烷二异氰酸酯，和反，反－4，4'－二环己基甲基二异氰酸酯；

（d）在60℃至80℃下，使所说的二异氰酸酯和所述多元醇反应3至10小时，形成异氰酸酯基团含量为2％至12％重量的聚异氰酸酯预聚体；

（e）形成所述聚异氰酸酯预聚体和赋予聚氨酯/脲弹性体热稳定性的扩链剂的混合物，扩链剂选自：芳香对称伯二胺扩链剂、所述芳香伯二胺扩链剂和芳香仲二胺扩链剂的混合物、所述芳香伯二胺扩链剂和所述多元醇的混合物；

（f）将所述混合物注入胶带成型模中；

（g）聚合所述混合物；

（h）将所述固体聚合的聚氨酯/脲弹性体脱模；和

（i）将所述固体聚氨酯/脲弹性体进行后熟化处理直至聚合基本完成。

10.权利要求9的改进的方法，其进一步特征在于在基本上不存在任何催化剂的条件下制备所述聚氨酯/脲弹性体。

高温聚氨酯/脲弹性体

本发明涉及模压型聚氨酯/脲弹性体。具体地讲，本发明涉及经改进的、在动态应用中耐高温和低温的聚氨酯/脲弹性体，特别涉及使用这些经改进的弹性体而得以改进的胶带制品。这些聚合物弹性体具有良好的热稳定性同时保持合格的静动性能，包括耐化学性、低温屈挠性、耐屈挠龟裂和低滞后特性。

由聚氨酯或聚氨酯/脲弹性体制造的胶带，如时规（ timing ）带或同步带、三角带、多三角突棱胶带、微突棱胶带、平带及类似产品比之常规胶带具有诸多显著的优点。这些优点为：聚氨酯和聚氨酯/脲胶带具有较高的耐挠屈性、耐油性、耐水解性，并且表明承载能力得以提高。这些胶带可以采用一次法、注射成型或分批浇注法进行真空旋转浇注。普通橡胶齿形带则需经过许多生产步骤。

传统的聚氨酯/脲基弹性体是由分子量较高的活性端羟基材料，如多元醇，和分子量较低的活性端胺基材料，即所称的扩链剂，与聚异氰酸酯通过一步或两步（预聚体）法反应而得。制备弹性体时，反应组分和任何催化剂或任选的添加剂共混在一起，然后将其输送到合适形状的模中，在那里组分固化。一般，共混采用分批法完成。混合物在模中固化直到能够保持模塑的形状，脱模并进行后熟化直到聚合完成。或者，可采用反应注射成型法（ RIM ）制备弹性体，其中含活泼氢材料与聚异氰酸酯过分子碰撞（ impingement ）迅速混合并同时注射入模中进行反应。

采用聚氨酯/脲弹性体制造耐较高温和较低温的模压成型胶带已为大家所知，这类弹性体是4，4'－二苯基甲烷二异氰酸酯（ MDI ）、聚（环氧丙烷）多元醇和双胺扩链剂的反应产物。这些弹性体配方一般包括一种抗氧剂以提高热稳定性。抗氧剂对于抑制聚醚多元醇的氧化是必需的，氧化通常在 100 － 130 ℃发生。值得注意的是，在高温下抗氧剂

阻缓但并不能消除聚醚的氧化，这样初始观察到的热稳定性随着时间增加和胶带的使用而消失。另外配方中一般允许使用已知在高温下可加速所制得的弹性体还原的催化剂。

通过在聚异氰酸酯预聚体组合物中使用二异氰酸对亚苯酯（PPDI）可以提高聚氨酯和聚氨酯/脲弹性体的热稳定性。相对于MDI而言 PPDI 的异氰酸酯高活性的结果是 低聚物形成减少和预聚体中游离二异氰酸酯成比例降低。因此，PPDI预聚体促进了软硬段的更大的相分离，从而使所获得的弹性体的热稳定性更好。

由PPDI、聚（碳酸六亚甲基酯）多元醇和短链多元醇，如1，4－丁二醇或1，4－双－（β－羟基乙氧基）苯制备热塑性聚氨酯树脂已为大家所知。该材料的缺点在于在形成所得的聚氨酯弹性体时使用端羟 基扩链剂。尽管具有良好的加工性能，但已发现端羟基扩链剂与聚异氰酸酯预聚体形成较弱的氨酯链，这损害了聚氨酯弹性体动态应用中的性能。

各种各样的因素铸成了传统聚氨酯或聚氨酯/脲弹性体的热不稳定性。这些因素包括聚醚多元醇作软段时的聚醚氧化，配方中存在催化剂时的迅速还原，使用聚异氰酸酯或具有不利结构的扩链剂时较弱的相分离及使用羟基扩链剂时较弱的氨酯键。在某些胶带的应用中，如汽车时规带或同步带、三角带、多三角突棱胶带、微突棱胶带及类似产品中，这些胶带经受的是动态负荷条件下反复的极端高低温。聚氨酯和聚氨酯/脲弹性体至今还未被接纳用于长期的动态用途，是由于它们在这些条件下具有切变和/或龟裂的倾向。当汽车引擎上对更高的使用温度的要求增加时，困难变得更加明显。因此，需要将聚氨酯/脲弹性体用到那些具有良好的承载能力、在高低温条件下长时间经受反复动态负荷所需性能的胶带中去，不管是时规带或同步带、三角带、多三角突棱带、微突棱带形式或是类似产品。

因此，本发明的一个目的在于提供一种经改进的、在动态应用中耐高低温的聚氨酯/脲弹性体组合物。

本发明的另一目的在于提供一种经改进的用于连续传动用途时可耐高低温的聚氨酯/脲胶带。

为了达到上述以及其它目的，按照本发明的一个目的，如这里具体体现而广义描述的那样，公开一种由经改进的模塑型弹性体制造的耐高低温的胶带。这种胶带包括由聚氨酯/脲弹性体制成的主带体部分。伸张部件处于带体部分中，皮带轮接触部分和主体部分组成一体。弹性体在动态应用中具有耐高低温性能，它包括由密实对称芳香二异氰酸酯或反式或反，反几何构型的脂族二异氰酸酯制备的聚异氰酸酯预聚体和高达150℃非氧化的多元醇与一种或多种芳香对称伯二胺扩链剂，可任选混有芳香仲二胺扩链剂，或非氧化多元醇反应而成的产物。当按照成熟的模塑方法混合时，扩链剂在没有催化剂的条件下能够迅速地与聚异氰酸酯预聚体反应。

结合在内并成为说明书一部分的附图说明了本发明优选的实施方案，与叙述一起，用于解释本发明的原理。图中:

图1是根据本发明制造的时规胶带的透视图，带有部件截面。

图2是根据本发明制造的三角带的透视图，带有部件截面。

图3是根据本发明制造的多三角突棱胶带的透视图，带有部件截面。

参考图1，所示的是典型的时规胶带10。胶带10包括弹性体主体部分12和位于主体部分12内周缘的与皮带轮接触部分14。这一特别的与皮带轮接触部分14成突齿16和齿槽18的交替形式。伸张层20位于主体部分12中，为胶带10提供支承和强度。在图示的形式中，伸张层20为沿主体部分12的纵长方向排列的多根帘线22的形式。然而，应该理解，本领域已知的任何类型的伸张层20都可以使用。另外，任何合乎要求的材料都可用作伸张部件，如棉帘线、人造纤维、尼龙、聚酯、芳族聚酰胺、钢丝帘线、甚至低承载能力定向短纤维均可。在图1优选的实施方案中，伸张层20为芳族聚酰胺纤维制造的所示的帘线22的形式。其它优选的帘线包括如下图1中时规带的玻璃纤维和炭纤维，以及如下图2中的三角带的聚酯帘线。

可以使用增强帘布层24，它沿着胶带10的交替突齿16和齿槽18紧密配合，形成胶带的表面覆盖层。该帘布层可以是任何合乎需要的构型如以任何合乎需要的角度包含经纬线的普通纺织物或可以是由密经与

疏纬结合的帘布制成，或是针织或编织构型和类似构型。可以使用一层以上的帘布。如果需要，帘布层24可斜裁以使帘线股与胶带的运行方向成一夹角。可使用以下材料如棉、聚酯、聚酰胺、麻、黄麻、玻璃纤维及各种其它天然和合成纤维制造而成的帘布。在本发明优选的实施方案中，帘布层24由可伸张的耐磨帘布组成，其中经线或纬线至少一种是由尼龙制成。在优选的形式中，帘布层24由尼龙66伸张帘布制成，其表面不含弹性体（聚氨酯/脲）以保证与传动槽轮的配合。

参考图2，它所示的是标准的齿形三角带26。三角带26包括一个与图1中相类似的弹性体带体部分12以及帘线22形式的伸张增强部件20，它也与图1中所示的伸张层相类似。三角带26的弹性体带体12和帘线22由上述图1中所示的相同的材料制成。

三角带26也包括一个如图1 传动带中相同的皮带轮接触部分14。不过，在此实施方案中，相紧邻的皮带轮接触部分14则为交替的凹面或齿槽28和凸齿30的形式。这些交替的凹面28和凸齿30优选在总体上形成所示的正弦曲线轨迹线，它可以在皮带轮接触部分14围绕皮带轮和轮槽通过时起分布和减小弯曲应力的作用。

参考图3，所示的是多三角突棱胶带32。多三角突棱胶带32包括一个与图1和2中胶带相同的弹性体主体部分12，多条三角形突棱34，还包括伸张增强部件20，优选为帘线22形式，也如前所述一样。槽形皮带轮接触部分14为多个突面或三角条36与多个齿槽38交替相间的形式，而齿槽38具有相对的侧面，形成了胶带32的传动面。在图1－3的这些例子的每一例中，皮带轮接触部分14都与主体部分12结合成为一个整体并由相同的弹性材料（下面将对其作更详细的说明）制成。本发明尽管参照图1－3所示的实施方案进行说明，但应该理解的是本发明并不局限于所述的这些具体实施方案或形式，而是也适用于下述权利要求范围内的任何胶带结构。

本发明的聚氨酯/脲弹性体是通过标准模压方法，由聚异氰酸酯预聚体与二胺扩链剂反应的产物。聚异氰酸酯预聚体是高达150℃不氧化的多元醇，如聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇或其混合物，与对称密实芳香二异氰酸酯，如PPDI，或反式或反，反几何构型脂族二异氰酸酯，如反

－1，4－环己烷二异氰酸酯（t-CHDI）的反应产物。本发明的聚氨酯/脲弹性体具有高达约140－150℃的热稳定性以及约－35－（－40）℃的低温屈挠性。本发明的热稳定胶带，包括汽车时规或同步带、三角带、多三角突棱带、微突棱带、平带及类似产品，使用本发明的聚氨酯/脲弹性体作为其主带体部分，采用成熟的胶带制造方法进行制造。

本发明用两步（预聚体）法通过标准模压方法来制备聚氨酯/脲弹性体。在第一步中，多元醇或多元醇混合物与聚异氰酸酯反应生成聚异氰酸酯预聚体。在第二步中，聚异氰酸酯预聚体和扩链剂反应制得最后的聚氨酯/脲弹性体。

所有的各种反应剂都为本领域技术界所熟知。适合于本发明所用的聚异氰酸酯预聚体的有机聚异氰酸酯是具有下列特征的这类材料：对芳香化合物来说具有密实对称的结构，或者对脂族化合物来说具有反式或反，反几何结构，用以改进所制得的弹性体的相分离，保证胺基团的高反应活性以避免配方中需要用催化剂，否则的话，它在高温下将加速所制得的弹性体的还原。用作制备聚异氰酸酯预聚体的起始组分的聚异氰酸酯包括但不局限于密实对称芳香二异氰酸酯，包括但不局限于PPDI、1，5－亚萘基二异氰酸酯（NDI）和2，6－二异氰酸甲苯酯（2，6－TDI）。用作制备聚异氰酸酯预聚体的起始组分的聚异氰酸酯还包括具有反式或反，反几何构型的环脂族二异氰酸酯。这些异构体一般是纯净的，即它们中基本上不存在顺式构型的异构体，因此一旦硫化后即可促成良好的相分离。这些材料包括但不局限于t－CHDI和反，反－4，4'－二环己基甲基二异氰酸酯（t,t－HMDI）。

用于本发明的聚异氰酸酯预聚体中所用的多元醇通常也为本技术领域所熟知。合适的多元醇高达150℃不氧化并且包括但不局限于聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇。聚醚多元醇不适合于本发明是由于它在150℃非常易于氧化。聚硫醚多元醇不适合于本发明是由于它在150℃时会使弹性体容易发生大分子基团偶合并因而变脆。这是由于邻近硫原子处存在亚甲基质子物，在150℃它受到巨大的氢吸引力，引发两个聚硫醚软段之间的偶合所致。

本发明所用的聚酯多元醇包括但不局限于多羟基优选二羟基醇，任

选加入三羟基醇，与多元优选二元羧酸的反应产物。制备聚酯时最好选用相应多元羧酸酐或低级醇或其混合物的相应的多元羧酸酯，它优于其游离的多元羧酸对应物。实质上，多元羧酸可以是脂族、环脂族、和/或芳香族。下面所述的是非限制性举例：丁二酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、1，2，4－苯三酸、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、戊二酸酐、富马酸、二聚和三聚脂肪酸，可任选地混有单体脂肪酸，对苯二酸二甲酯和对苯二酸－双－二醇酯。用于制备该聚酯的合适的多元醇包括但不局限于下列例子：乙二醇、1，2－和1，3－丙二醇、1，4－和2，3－丁二醇、1，6－己二醇、1，8－辛二醇、1，10－癸二醇、新戊二醇、1，4－环己烷二甲醇、或1，4－双－羟甲基环己烷、2－甲基－1，3－丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、1，2，6－己三醇、1，2，4－丁二醇、三羟甲基乙烷及其混合物。也可以使用内脂例如ε－己内酯和羟基羧酸如ω－羟基己酸的聚酯。

已知有合适的聚碳酸酯多元醇，例如可以通过以下原材料反应制备：二醇，如1，3－丙二醇、1，4－丁二醇、1，6－己二醇、1，10－癸二醇、新戊二醇、二乙二醇、三乙二醇或四乙二醇及其混合物，与二芳基碳酸酯，如二苯基碳酸酯，二烷基碳酸酯，如二乙基碳酸酯，或碳酰氯的反应。

优选的多元醇为分子量约500－3000的聚碳酸酯多元醇和聚酯多元醇，或这些多元醇混合物。更优选的多元醇为分子量约500－3000的聚（六亚甲基碳酸酯）二醇、聚己内酯二醇、和聚（六亚甲基己二酸酯）二醇。最优选的多元醇为分子量约1500－2500的聚（六亚甲基碳酸酯）二醇、聚己内酯二醇和聚（六亚甲基己二酸酯）二醇。在与二异氰酸酯反应生成用于本发明的聚异氰酸酯预聚体之前，将多元醇干燥至含水量低于0.03%重量左右，更优选地，至含水量0.015％重量左右。

虽然由于二胺扩链剂熔点较高一般比二醇扩链剂加工更加困难，但使用它可通过比其氨酯对应物更稳定的脲键而获得更高的热稳定性。用于本发明的优选二胺扩链剂具有以下三个特征：具有提高所制得的弹性

体的相分离的对称结构；芳环上非大体积的取代基，如果存在这种基团而不会阻缓硬段结晶和抑制所制得的弹性体的整体相分离的话；以及异氰酸酯基团具有适当的反应活性因而免除了在配方中对催化剂的需要。使用伯二胺扩链剂以得到合适的反应活性。

用于本发明的对称伯二胺扩链剂为可与聚异氰酸酯预聚体迅速反应而不需要催化剂的那类。另外，这些扩链剂必须在使本发明所制得的弹性体具有良好动态性能方面作出独特贡献。本发明所用的扩链剂的对称性提高了相分离，因此提高了最终的聚氨酯/脲弹性体在动态应用中的热稳定性。合适的伯二胺扩链剂包括但不局限于分子量为 90 - 500 左右的对称芳胺及其混合物。例子包括：1，4 - 苯二胺、2，6 - 二氨基甲苯、1，5 - 萘二胺、4，4'- 二氨基二苯甲烷、3，3'- 二甲基 - 4，4'- 二氨基二苯甲烷、1 - 甲基 - 3，5 - 双（甲硫基）- 2，6 - 二氨基苯、1 - 甲基 - 3，5 - 二乙基 - 2，6 - 二氨基苯、4，4'- 亚甲基 - 双（3 - 氯 - 2，6 - 二乙苯胺）、4，4'- 亚甲基 - 双 -（邻氯苯胺）、4，4' - 亚甲基 - 双 -（2，3 - 二氯苯胺）、1，3 - 丙二醇二 - 对氨基苯甲酸酯、4，4'- 亚甲基 - 双 -（2，6 - 二乙苯胺）、4，4'- 亚甲基 - 双 -（2，6 - 二异丙苯胺）、4，4'- 亚甲基 - 双 -（2 - 甲基 - 6 - 异丙苯胺）、4，4'- 二氨基二苯砜及类似物。

对称芳香伯二胺扩链剂可任选与高达 25 % 重量左右的仲二胺扩链剂相结合，以改变弹性体特性，例如硬度特性。芳香仲二胺扩链剂合适的例子的分子量约 150 - 500，包括但不局限于 N，N'- 二 - 仲丁氨基苯和 N，N'- 二 - 仲丁氨基 - 二苯甲烷。

对称芳香伯二胺扩链剂还可以与预聚体中所含的上述一种或多种多元醇结合以改变加工性能和产品特性，如混合比率、加工温度、挠曲性等。这些长链多元醇不起扩链剂作用，但它们减少了弹性体中硬链段量，因而降低了其硬度。这可能在某些用途中是所需求的。多元醇与对称伯二胺扩链剂合适的重量比可约为 30：70 至 60：40 左右，更优选 40：60 至 50：50 左右。

脂族或芳香族短链多元醇都不适合用作本发明的扩链剂，这是因为

所制成的弹性体中的氨酯键在高温下不稳定以及高温用途中其动态性能不够。

由聚异氰酸酯和多元醇或多元醇混合物反应来制备聚异氰酸酯预聚体已为本技术领域所熟知。选择添加顺序的总体准则在于将低聚体量减至最低，否则它就会以高粘度预聚体的形式引发加工困难的问题。在选择制备聚异氰酸酯预聚体的添加顺序时还必须考虑到其它因素。例如，已知如果将多元醇组分在其 95 ℃的熔点以上的温度加入到液体 PPDI 中，则发生 PPDI 高度的二聚作用和升华。在下面的实例中，是把所有的多元醇都加到聚异氰酸酯中，PPDI 基预聚体合成除外其中是把 PPDI 加到多元醇中。如果需要，少量稳定剂，如苯甲酰氯，可在制备过程中加入到聚异氰酸酯预聚体中。聚异氰酸酯与多元醇优选混合比率以 NCO/OH 化学计量比表示约为 1.8： 1 至 2.4： 1，而对 PPDI 基预聚体更优选约 2： 1，对 t,t － HMDI 基预聚体更优选大约 2.2： 1。二异氰酸酯和多元醇的反应优选进行大约 3 － 10 小时，更优选约 5 － 6 小时。本发明所用的聚异氰酸酯预聚体包括约 2 － 12 % 重量 NCO 的异氰酸酯基团含量，更优选 3 － 7 % 重量 NCO，最优选 3.4 － 4.0 % 重量 NCO。

本发明的聚异氰酸酯预聚体可通过标准模压方法与聚氨酯/脲技术领域中已知的扩链剂反应。本发明的聚氨酯/脲弹性体所用的异氰酸酯: 胺或胺/羟基当量比为大约 0.95： 1 至 1.2： 1，更优选大约 1.05： 1 至 1.1： 1。

本发明的聚氨酯/脲弹性体在胶带制造的适当阶段可混入添加剂，如颜料、着色剂、抗静电剂等。

下面的实施例进一步说明但并不意味着限制了本发明，其中除了另有规定外所有的份数和百分率都以重量为单位。分子量为“数均”分子量。

PPDI 基预聚体合成

如表 1 － 4 中的实施例所述的多元醇或多元醇混合物每种 1400 份盛放在带有机械搅拌器和真空源、温度为 90 ℃的反应器中，干燥至含水量低于大约 0.03 %，优选低于大约 0.015%。然后将温度降低并保持在 70 ℃。在此保温过程中，将 448 份 PPDI 立即加入到同一反应器中并迅速搅

拌。反应器中的混合物可在 70 ℃下反应 5 小时，之后进行 NCO 滴定以鉴定反应的完成。

t,t - HMDI 基预聚体合成

表 2 中实施例 9 所述的多元醇混合物 1400 份盛放在带有机械搅拌器和真空源、温度为 90 ℃的反应器中，干燥至含水量约 0.015%。在另一带有机械搅拌器和氮气保护的反应器内，395.7 份 t,t - HMDI（ Miles 公司销售）作为 90 ℃熔体加入。为了使反应放热降至最低程度，干燥的多元醇混合物逐步加入反应器并同时搅拌。反应器中的物质可在 90 ℃下反应 8 小时，之后进行 NCO 滴定以鉴定反应的完成。

80:20 TDI 基预聚体合成

表 4 的实施例 19 中所述的多元醇混合物 1089 份盛放在带有机械搅拌器和真空源、温度为 90 ℃的反应器中，干燥至含水量约 0.015%。然后将干燥的多元醇混合物保持在 60 ℃。在另一个带有机械搅拌器和氮气保护的反应器中，335.5 份 2，4 和 2，6 - TDI（ Miles 公司销售，商品名为 Mondur T - 80 ）混合物以 80:20 的重量比在环境温度下加入。为了将反应放热降至最低程度，多元醇混合物在 60 ℃逐步加入反应器并同时搅拌。反应器中的物质可在 80 ℃反应 10 小时，之后进行 NCO 滴定以鉴定反应的完成。

MDI 基预聚体合成

表 4 的实施例 20 中所述的多元醇混合物 1111 份盛放在带有机械搅拌器和真空源、温度为 90 ℃的反应器中，干燥至含水量约 0.015%。然后干燥的多元醇混合物保持在 60 ℃。在另一个带有机械搅拌器和氮气保护的反应器中，加入 220.4 份 4，4' - MDI（ Dow 化学公司商售品，商品名 Isonate 125M ）并加热至 50 ℃直至 MDI 熔融。然后，为了使反应放热降至最低程度，多元醇混合物在 60 ℃逐步加入反应器中并同时搅拌。反应器中的物质在 70 ℃可反应 6 小时，之后进行 NCO 滴定以鉴定反应的完成。

聚氨酯/脲弹性体的制备

除了 t,t - HMDI 基预聚体之外，所有上述聚异氰酸酯预聚体都经脱气保持在 80 - 90 ℃。t,t - HMDI 基预聚体脱气保持在 120 - 130

℃。然后将所有的预聚体混合并且在8英吋×8英吋×0.080英吋（1英吋=2.54cm）、预热至85℃的模中，用对称芳香伯二胺扩链剂、对称芳香伯二胺扩链剂和芳香仲二胺扩链剂的混合物、或对称芳香伯二胺扩链剂和本文中所述的多元醇的混合物在它们各自的熔点以上进行硫化以得到相应的聚氨酯/脲弹性体。所有的弹性体试样在30－60分钟内脱模然后在100℃后熟化处理24小时。

聚氨酯/脲弹性体测试

测试所有上述聚氨酯/脲试样的硬度（ASTM D－2240）、老化和未老化试样的模量（ASTM D－412）和低温屈挠性（Gehman Test,ASTM D－1053和Tinius Olson脆点（TOBP），ASTM D－2137A）。模量测试试样的老化包括对试样进行140－150℃时间为两周的热老化。

下面对表1－4实施例所包括的多元醇加以说明

*PHC2000=分子量为2000的聚（六亚甲基碳酸酯）二醇，Miles公司商售品，商品名Vulkollan 2020E，或Nippon Polyurethane Industries,Inc.,商售品，商品名为Nippollan 980R。

*PCL 2000=分子量为2000的聚己内酯二醇，Union Carbide Corp商售品，商品名为Tone 0240。

*PHA 2000=分子量为2000的聚（六亚甲基己二酸酯）二醇，Inolex Chemical Co.,的商品，商品名为Lexorez 1130－55。

*PHC 1000=分子量为1000的聚（六亚甲基碳酸酯）二醇，Nippon Polyurethane Industries,Inc.商售品，商品名为Nippollan 981R。

*PCL 1250=分子量为1250的聚己内酯二醇，Union Carbide Corp.商售品，商品名为Tone 0230。

下面对表1－4中实施例所包括的扩链剂加以说明：

*TGDAB=1，3－丙二醇二－对－氨基苯甲酸酯

*MCDEA=4，4'－亚甲基－双－（3－氯－2，6－二乙苯胺）

*MOCA=4，4'－亚甲基－双－（邻氯苯胺）

*MDCA=4，4'－亚甲基－双（2，3－二氯苯胺）

*MDEA=4，4'－亚甲基－双－（2，6－二乙苯胺）

*DBADM = N， N'－二－仲丁基氨基－二苯甲烷

*DMTDA = 3， 5－二甲硫基甲苯－（2， 4或2， 6）－二胺

*MMA=亚甲基－双－甲基邻氨基苯甲酸酯

表 1

实施例	1	2	3	4	5
多元醇1	PHC2000	PCL2000	PHC2000	PHC2000	PHC2000
多元醇2			PCL2000	PCL2000	PCL2000
重量% 多元醇 1:2			70:30	70:30	70:30
二异氰酸酯	PPDI	PPDI	PPDI	PPDI	PPDI
NCO(%)	3.47	3.53	3.46	3.46	3.46
粘度 (ctsks, 85°C)	>16000	1850	5960	5960	5960
扩链剂	TGDAB	TGDAB	TGDAB	MCDEA	MOCA
$[NCO]/[NH_2]$	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
硬度（肖氏A）	92	91	90	91	86
热老化（2周）后的剩余模量%					
温度 °C	150	150	145	145	145
M50 (%)	91	94	97	97	97
M100 (%)	87	93	94	96	94
吉斐低温屈挠性					
T_2 (°C)	-22	-8	-33	-28	-30
T_5 (°C)	-30	-48	-40	-40	-35
T_{10} (°C)	-34	-56	-46	-43	-41
TOBP (°C)	-70	-54	-70	-70	-66

表 2

实施例	6	7	8	9	10	11
多元醇1	PHC2000	PHC2000	PHC2000	PHC2000	PHC2000	PHC2000
多元醇2	PCL2000	PHA2000	PCL2000	PCL2000	PCL2000	PCL2000
重量% 多元醇1:2	70:30	40:60	20:80	40:60	40:60	20:80
二异氰酸酯	PPDI	PPDI	PPDI	t,t-HMDI	PPDI	PPDI
NCO(%)	3.46	3.59	3.53	3.80	3.46	3.62
粘度 (ctsks, 85°C)	5960	3150	1960	13200	2890	1960
扩链剂 (A)	MDCA	TGDAB	TGDAB	MDEA	TGDAB	TGDAB
多元醇(B)					PHC2000	PHC2000
多元醇(C)					PCL2000	
重量%A:B:C					40:24:36	40:60
[NCO]/ [NH_2+ OH]	1.10	1.10	1.10	1.05	1.10	1.05
硬度 (肖氏A)	85	92	91	91	86	86
热老化(2周)后的剩余模量(%)						
温度°C	145	150	150	140	150	150
M50 (%)	97	91	94	95	93	86
M100 (%)	97	87	92	94	91	84
吉曼低温屈挠性						
T_2 (°C)	-22	-22	-41	-34	-43	-45
T_5 (°C)	-31	-40	-52	-52	-54	-56
T_{10} (°C)	-35	-48	-58	-58	-58	-60
TOBP (°C)	-70	-70	-54	-70	-70	-70

表 3

实施例	12	13	14	15 .	16
多元醇1	PHC2000	PHC2000	PHC2000	PHC2000	PHC2000
多元醇2	PCL2000	PCL2000	PCL2000	PCL2000	PCL2000
重量% 多元醇1:2	40:60	40:60	40:60	40:60	40:60
二异氰酸酯	PPDI	PPDI	PPDI	PPDI	PPDI
NCO(%)	3.46	3.46	3.46	3.46	3.46 •
粘度 (ctsks, 85°C)	2890	2890	2890	2890	2890
扩链剂 1	TGDAB	TGDAB	TGDAB	TGDAB	
扩链剂 2		DBADM	DBADM	DBADM	DBADM
重量%扩链剂1:2		90:10	75.25	50:50	
[NCO]/[NH_2]	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
硬度（肖氏A）	91	90	86	75	62
热老化（2周）后的剩余模量（%） 老化温度 °C M50 (%) M100 (%)	 150 92 90	 150 92 92	 150 84 86	 150 (116)• (142)•	 150 molten molten
吉旻低温扭挠性 T_2 (°C) T_5 (°C) T_{10} (°C)	 -35 -42 -46	 -31 -39 -43	 -31 -39 -43	 -19 -28 -35	 -26 -30 -33
TOBP (°C)	-70	-66	-70	-70	-70

• 实施例15的弹性体试样热老化后变脆并呈干酪状。

表 4

实施例	17	18	19	20
多元醇1	PHC2000	PHC2000	PHC1000	PCH1000
多元醇2	PCL2000	PCL2000	PCL1250	PCL1250
重量% 多元醇 1:2	70:30	70:30	40:60	40:60
二异氰酸酯	PPDI	PPDI	80:20TDI	MDI
NCO(%)	3.46	3.46	5.80	4.83
粘度 (ctsks, 85°C)	5960	5960	1020	3750
扩链剂	DMTDA	MMA	TGDAB	TGDAB
[NCO]/[NH_2]	1.10	1.10	1.10	1.10
硬度（肖氏A）	81	84	96	96
热老化（2周）后的剩余模量（%） 温度 °C M50(%) M100(%)	 145 64 68	 145 72 76	 150 77 69	 150 77 72
吉曼低温屈挠性 T_2 (°C) T_5 (°C) T_{10} (°C)	 -22 -34 -38	 -15 -23 -28	 -5 -19 -27	 -11 -24 -32
TOBP (°C)	-70	-68	-70	-70

表1－2的实施例1－9表明本发明聚氨酯/脲弹性体呈现其140－150℃下的高温热稳定性和－35－（－40）℃下的低温挠曲性，该弹性体是由以下材料制备的：聚（六亚甲基碳酸酯）二醇、聚己内酯二醇、聚（六亚甲基己二酸酯）二醇或其混合物，PPDI或t,t－HMDI和对称芳香伯二胺如TGDAB、MCDEA、MOCA、MDCA和MDEA。聚（六亚甲基碳酸酯）二醇赋予了低温韧性。聚己内酯二醇或聚（六亚甲基己二酸酯）二醇，与聚（六亚甲基碳酸酯）二醇混合时，赋予低温挠曲性并且还降低预聚体粘度。带有任何对称芳香伯二胺扩链剂的密实对称的PPDI或反，反几何构型的t,t－HMDI大大促进了所制得的聚氨酯/脲弹性体的相分离，从而也提高了高温稳定性和低温挠曲性。这些高度相分离的弹性体也呈现其适于动态应用，如胶带上应用的高度耐化学特性、耐屈挠龟裂和低滞后特性。

表3的实施例12－16表明采用高达约25％重量的松散的仲二胺如DBDAM可与对称伯二胺扩链剂如TGDAB一起用作助硫化剂以确定弹性体的某些特性如硬度而不明显影响其它所需特性。

表2中的实施例10和11表明60％重量的用于形成本发明聚异氰酸酯预聚体的长链多元醇也可以和对称芳香伯二胺扩链剂一起使用，以调整物理特性如硬度而不明显影响其它所需特性。在这些配方中这些多元醇不充当扩链剂；它们的长链使本发明的聚氨酯/脲弹性体的软段得以扩伸。

表4中实施例17－20证明不对称DMTDA、松散MMA和80：20的TDI和MDI不适合本发明，原因是所制得的聚氨酯/脲弹性高温热稳定性差和低温挠屈性不足。

本发明的聚氨酯/脲弹性体是上述组分反应生成的硬段和软段的结合。这些组分业已经过选择以促进相分离、避免为提高热稳定性而必需采用催化剂和抗氧化剂、提高最终弹性体组合物的高低温动态特性。

尽管为了达到阐明之目的，上面已对本发明作了详细的叙述，但要理解的是：详细的介绍仅仅是为了此目的而已。本领域技术人员可进行变动但均不脱离本发明的精神和范围，除此之外还要受到权利要求的限制。在此公开的本发明可以在缺少任何在此未具体公开的部分的条件下

适当地实施。

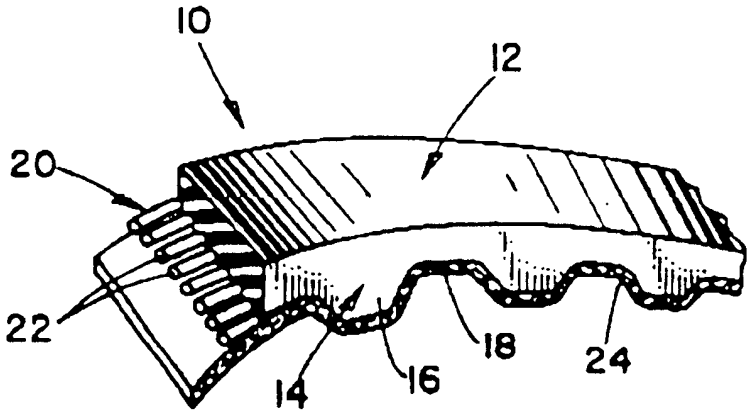


图 1

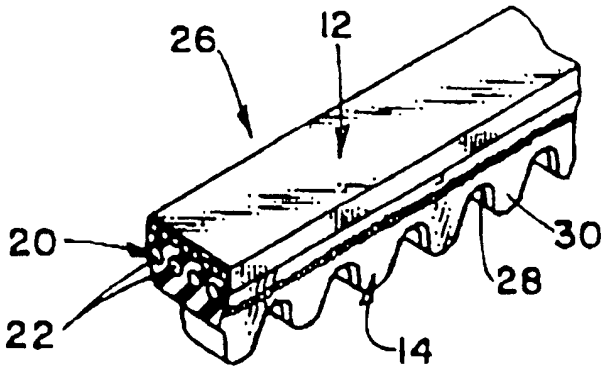


图 2

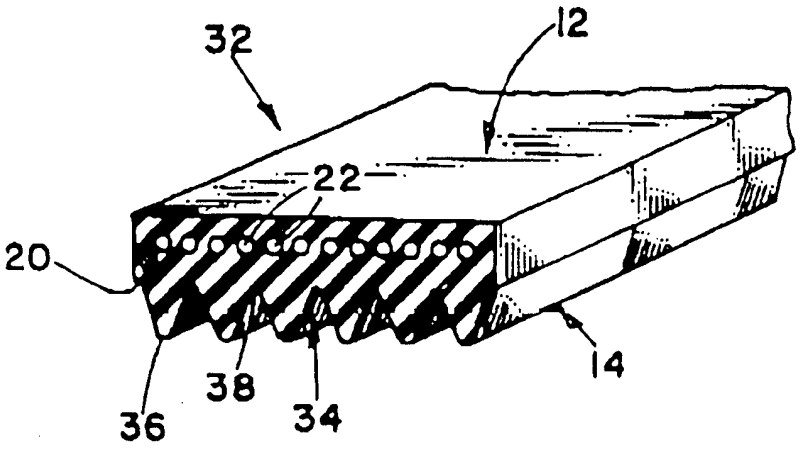


图 3