

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 18/62
C08G 18/69 C08G 18/10
C08G 18/32



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97121418.2

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 3 日 [11] 授权公告号 CN 1174015C

[22] 申请日 1997.9.16 [21] 申请号 97121418.2 [30] 优先权 [32] 1996. 9.17 [33] US [31] 026201 [71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司 地址 荷兰海牙 [72] 发明人 D·L·小汉德林 S·S 陈 A·森迪加里维克 V·森迪加里维克 K·C·弗里施 审查员 郑 君	[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 任宗华
权利要求书 1 页 说明书 16 页	

[54] 发明名称 铸塑聚氨酯组合物

[57] 摘要

本发明涉及一种包括使 (a) 数均分子量为 500 至 500,000 范围内的聚二烯多元醇与 (b) 在每个分子中具有二个或更多异氰酸酯基团的异氰酸酯或异氰酸酯预聚物反应, 然后用测得的溶解度参数小于 10.5 的低极性芳族固化剂固化反应产物的方法制得的铸塑聚氨酯。 优选地, 聚二烯多元醇是氢化聚丁二烯二醇。 本发明涉及包含铸塑聚氨酯的制品。

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

1.一种由下列方法得到的铸塑聚氨酯，该方法包括：使（a）数均分子量为 500 至 500,000 范围内的聚二烯多元醇与（b）在每个分子中具有二个或更多异氰酸酯基团的异氰酸酯或异氰酸酯预聚物反应，然后用测得溶解度参数小于 10.5 的低极性芳族固化剂固化反应产物的方法制得铸塑聚氨酯。

2.按权利要求 1 中的铸塑聚氨酯，其中聚二烯多元醇是氢化聚丁二烯多元醇。

3.按权利要求 2 中的铸塑聚氨酯，其中氢化聚丁二烯多元醇具有不少于 30%重量的 1,2-丁二烯加成物。

4.按权利要求 3 中的铸塑聚氨酯，其中氢化聚丁二烯多元醇具有 40 至 60%1,2-丁二烯加成物。

5.按权利要求 1 中的铸塑聚氨酯，其中聚二烯多元醇是氢化聚异戊二烯多元醇。

6.按权利要求 5 中的铸塑聚氨酯，其中聚二烯多元醇具有大于 80% 的 1,4-异戊二烯加成物。

7.按权利要求 1-6 中任一种铸塑聚氨酯，其中聚二烯多元醇每个分子包含高达 3 个羟基基团。

8.按权利要求 7 中的铸塑聚氨酯，其中聚二烯多元醇是每个分子具有高达 2 个端羟基基团的聚二烯二醇。

9.按权利要求 8 中的铸塑聚氨酯，其中聚二烯二醇每个分子具有 1.8 至 2 个羟基基团。

10.按权利要求 8 或 9 中的铸塑聚氨酯，其中聚二烯二醇具有数均分子量为 500 至 20,000。

11.按权利要求 1-6 中任一种铸塑聚氨酯，其中聚二烯多元醇是在多数或全部支链上具有端羟基的辐射或星形聚二烯多元醇。

12.包含按前述任一项权利要求的铸塑聚氨酯的制品。

铸塑聚氨酯组合物

技术领域

本发明涉及一种铸塑聚氨酯组合物。

背景技术

众所周知基于聚异氰酸酯与聚合二醇的反应的铸塑和热塑性聚氨酯组合物用作弹性体、粘合剂、密封剂、弹性表面涂料及用于金属和塑料的涂料。模塑者常使用铸塑弹性体以制造特殊用途的耐高温弹性体，原因是由胺或多官能多元醇固化剂产生的交联提供良好的耐高温蠕变性和耐高温流动性。然而，基于传统的软质链段如聚酯或聚醚二醇的铸塑弹性体通常耐水解性差。

聚氨酯铸塑弹性体通常由两种工艺之一制造：一次性注射（one-shot）或预聚合。一次性注射是将异氰酸酯、聚二烯二醇、胺固化剂和任意的链增长剂混合然后用模具固化以形成制品的单一步骤工艺。

更通常地使用两步法预聚合物工艺。在第一步中由使异氰酸酯与聚二烯二醇及，任选地链增长二醇反应以形成异氰酸酯封端预聚物的方法制造预聚物。然后在第二步中，使此预聚物与一种或多种胺固化剂及，任选地，另外的异氰酸酯反应。再在模具中固化此混合物以制成铸塑弹性体制品。典型地后固化铸塑弹性体制品以达到最终性能。另外可在第二步中加入异氰酸酯以调整弹性体的硬链段含量，使得单一预聚物用于制造宽硬度范围的物质。术语硬链段含量是指由胺固化剂，任选的链增长剂，及从预聚物和在最后步骤中任何添加的所有异氰酸酯组成的组合物组分。软链段仅指聚二烯聚合物组分。因为交联最终的铸塑弹性体，所以不必确切地将聚合物二醇或异氰酸酯的作用分开。

用于制造铸塑弹性体的最常用胺交联剂（固化剂）是极高性的芳香胺，如亚甲基双（2-氯苯胺）（MCBA）。当使用标准固化剂如 MCBA 试图制造具有聚二烯多元醇的铸塑弹性体时，所生产的物质性能差。当使暴露于热水老化时，该性能改进而不是降低，表明差的初始固化。

发明内容

本发明的一个目的是提供具有优良性能的铸塑聚氨酯组合物，优选使用氢化过的，聚二烯多元醇。现在我们已发明具有低极性的胺固化剂形成具有聚二烯多元醇和聚异氰酸酯的铸塑弹性体。我们已证明这些物质具有远超过工业标准物质的耐水解性。

因此，本发明涉及一种由包括使 (a) 数均分子量为 500 至 500,000 范围内的聚二烯多元醇与 (b) 在每个分子中具有二个或更多异氰酸酯基团的异氰酸酯或异氰酸酯预聚物反应，然后通过溶解度参数小于 10.5 测得的低极性芳族固化剂固化反应产物的方法制得的铸塑聚氨酯。

优选氢化聚二烯多元醇以消除至少 90%，更优选至少 95% 的原始烯烃不饱和度。

具体实施方式

可由使一种或更多烯烃，特别地二烯烃，本身共聚，或与一种或多种链烯基芳烃单体共聚制备包含烯不饱和度的聚合物。当然共聚物可以是无规、组成递变、嵌段或这些的组合，以及线性，辐射或星形共聚物。

用阴离子引发剂或聚合反应催化剂可以制备包含烯属不饱和度或含芳族和烯属不饱和度的聚合物。可用本体、溶液或乳液聚合方法制备上述聚合物。当聚合到高分子量时，包含至少一个烯属不饱和度的聚合物一般将作为如碎片、粉末、粒料或类似物的固体回收。当聚合到低分子量时，它可作为液体（如本发明中的）被回收。

通常，当采用溶液阴离子聚合技术时，由使待聚合单体或单体混合物同时或顺序与阴离子聚合引发剂如元素周期表 IA 族金属，它们的烷基，酰胺，硅烷醇盐，N-酰基萘胺，联苯或蒽衍生物接触制备共轭二烯烃，任选地与乙烯基芳烃的共聚物。优选使用有机碱金属化合物（例如钠或钾化合物），在适宜的溶剂中，在约 -150℃ 至约 300℃ 范围内，优选在约 0℃ 至约 100℃ 温度范围内。特别有效的阴离子聚合引发剂是具有通式 $R\text{Lin}$ 的有机锂化合物，式中 R 为具有 1 至约 20 个碳原子的脂族，环脂族，芳族或烷基取代的芳烃基，及 n 为 1 至 4 个整数。

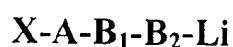
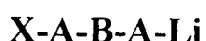
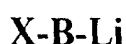
可以进行阴离子聚合的共轭二烯烃包括含 4 至 24 个碳原子，优选含 4 至 8 个碳原子的共轭二烯烃，例如 1,3-丁二烯，异戊二烯，1,3-戊二烯，甲基戊间二烯，苯基丁二烯，3,4-二甲-1,3-己二烯，和 4,5-二

乙基-1, 3-辛二烯。异戊二烯和丁二烯是用于本发明优选的共轭二烯烃, 原因是它们价格低并容易得到。可共聚合的链烯基(乙烯基)芳烃包括乙烯基芳香基化合物, 例如苯乙烯, 各种烷基取代的苯乙烯, 烷氧基取代的苯乙烯, 乙烯基萘和烷基取代的乙烯基萘。

当聚二烯烃聚合物是线性的时, 用于本发明的铸塑聚氨酯的聚二烯烃多元醇通常是二醇。当聚合物是二醇时, 它们每分子中将具有高达约2个, 优选1.8至2个, 最优选1.9至2个端羟基。具有较多羟基的聚二烯烃多元醇也在此范围内, 即, 如果使用预聚物方法, 总OH官能度应不大于3, 但如果使用一次性注射法, 总OH官能度会大得多, 因为想使最终组成被高度交联。在此也预期径向和星形聚合物及在上述情况下, 聚合物是多元醇其中羟基位于这些聚合物的枝链中的大多数(即>枝链的50%, 优选>枝链的80%, 特别地>枝链的90%)或者全部的末端。

聚二烯烃多元醇可以具有500至500,000数均分子量。较低分子量生产非常僵硬的物质, 反之较高分子量造成非常高的粘度, 使得加工非常困难。更优选地聚二烯多元醇的数均分子量为1,000至50,000。甚至更优选地, 聚二烯多元醇是具有数均分子量为500至20,000, 更优选1,000至20,000的聚二烯多元醇, 特别地是占优势的线性聚二烯二醇, 因为这提供在价格, 使用最缓和固化条件的能力, 及达到良好加工行为之间的最好平衡。

在此文优选使用氢化聚丁二烯二醇, 因为它们易于制备及它们具有低的玻璃化温度, 优良的耐水解性, 和优良的耐天候老化性。由用锂引发剂阴离子聚合共轭二烯烃合成二醇。以相同方式可以合成每个分子中包含2个以上羟基的多元醇。此方法是众所周知的, 如公开于美国专利号4039593和美国再颁专利27,145中的。从在每一个锂位置处建立活性聚合物骨架的单锂, 二锂或多锂引发剂开始进行聚合反应。包含共轭二烯烃的典型单锂活性聚合物结构是:

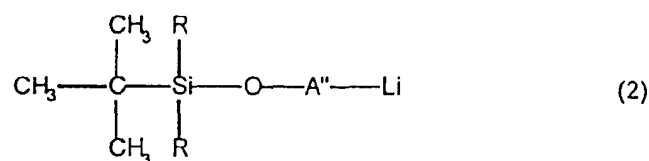


其中，B 代表一个或更多共轭二烯烃聚合单元（如丁二烯或异戊二烯），A 代表一个或更多的乙烯基芳族化合物聚合单元（如苯乙烯），及 X 为单锂引发剂的残基如仲丁基锂。B 也是共轭二烯与乙烯基芳族化合物的共聚物。B₁ 和 B₂ 是由不同二烯烃形成的。

也可以阴离子制备用于本发明的聚二烯二醇，例如描述于 US5391663, US5393843, US5405911, 和 US5416168。可使用二锂引发剂，如由两摩尔仲丁基锂与一摩尔二异丙烯基苯反应形成的化合物制造聚二烯二醇。此二锂引发剂用于在典型地由 90%w 环己烷和 10%w 二乙基醚组成的溶剂中聚合二烯烃，二锂引发剂与单体的摩尔比确定聚合物的分子量。然后用二摩尔的环氧乙烷封端并用两摩尔的甲醇终止活性聚合物以产生所需的二羟基聚二烯烃。

也可用包含以甲硅烷基醚形式封闭的羟基的单锂引发剂制备聚二烯二醇。详细聚合方法已公开于 US5376745 中。适宜的引发剂是在其中羟基以叔丁基一二甲基甲硅烷基醚形式封闭的羟丙基锂。此单锂引发剂可用于在烃或极性溶剂中聚合异-戊二烯或丁二烯。然后用环氧乙烷封端并用甲醇终止活性聚合物。再在水存在下用酸催化解离法除去甲硅烷基醚以生产所需聚合物。

制备本发明优选二醇聚合物的优选方法包括使用具有下列结构的锂引发剂：



式中每一个 R 为甲基、乙基、正丙基或正丁基及 A'' 为烷基取代的或非取代的丙基桥基，包括 -CH₂-CH₂-CH₂-(1,3-丙基)，-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-（2-甲基-1, 3-丙基）和 -CH₂-C(CH₃)₂-CH₂-(2,2-二甲基-1,3-丙基) 或者烷基取代的或非取代的辛基桥基，包括 -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-(1,8-辛基)，因为这些引发剂将比类似引发剂更令人惊奇高的聚合反应温度，以更令人惊奇低量失活性引发剂（较高效率）条件下引发阴离子聚合物的聚合反应，式中 A'' 被烷基取代的或非取代的丁基，戊基或己基桥基所

取代,例如 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(1,4-丁基)}$, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(1,5-戊基)}$ 或 $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-(1,6-己基)}$ 。

在本发明范围内的不饱和聚丁二烯多元醇可具有丁二烯微结构。然而,它优选具有小于 10%1,2-丁二烯加成物以便最大限度地减小它的粘度。在氢化后待用的聚丁二烯多元醇也可具有任何丁二烯微结构。但它优选具有不小于 30%1,2-丁二烯加成物。因为,在氢化反应以后,如果它包含小于 30%1,2-丁二烯加成物的话,该聚合物在室温下将呈蜡状固态,及当用于本发明过程中时,它会在室温下呈半微晶固态而不是弹性体。因而,基于具有小于 30%1,2-丁二烯加成物已氢化聚丁二烯多元醇的组合物,会在混合期间维持在足够高的温度下以保证组合物是均相液体。

尽管具有 1, 2-丁二烯加成大于 30%的氢化聚丁二烯将给出在本发明内在室温下呈液态的组合物,但优选 1, 2-丁二烯含量应在 30 至 70%之间,更优选在 40 至 60%之间以最大限度地减小氢化聚丁二烯多元醇的粘度。

当共轭二烯烃之一是 1, 3-丁二烯并待氢化时,用结构改性剂如二乙醚或甘醇二甲醚(1, 2-二乙氧乙烷)典型地控制共轭二烯烃的阴离子聚合以得到所需的 1, 4-加成数量。正如在 Re27,145 中所述,丁二烯聚合物或共聚物中的 1, 2-加成的含量能在氢化后大大地影响弹性体的性能。类似地,线性不饱和或氢化异戊二烯多元醇聚合物应具有大于 80%异戊二烯的 1, 4-加成,优选具有大于 90%异戊二烯的 1, 4-加成,以便减少聚合物的粘度。可在缺乏增加异戊二烯 3, 4-加成的微观结构调节剂情况之下由阴离子聚合法制备此类聚异戊二烯多元醇。典型地由在氯仿中 ^{13}C 核磁共振(NMR)测定二烯烃的微结构。

某些用于本发明的聚二烯多元醇具有结构式



式中 A 为共轭二烯烃单体的均聚物,两种或更多种共轭二烯烃单体的共聚物,或者一种或更多种共轭二烯烃单体与一种单链烯基芳族烃单体的共聚物,式中 $n \geq 2$, X 是偶联剂的残余部分,式中的 $n \leq 20$,优选 $n \leq 10$,更优选 $n \leq 4$ 。

在制备这些聚二烯多元醇期间，或者由活性聚合物的不完全封端或者由通过偶联剂的不完全偶联的方法，可能制造某些具有 $\text{HO}-\text{A}$ 结构式的单官能聚合物。尽管优选此单官能聚合物的数量是最小限度，但甚至当单官能聚合物的量高达组合物中氢化聚合物的 50%w 的时候能达到本发明范围内令人满意的交联组合物。

用于本发明的其它聚二烯多元醇具有结构式

(II) $\text{HO}-\text{A}-\text{S}_Z-\text{B}-\text{OH}$ 或 $(\text{HO}-\text{A}-\text{S}_Z-\text{B})_N-\text{X}$ 或

$\text{HO}-\text{S}_Z-\text{A}-\text{B}-\text{Sy}-\text{OH}$ 或 $(\text{HO}-\text{S}_Z-\text{A}-\text{B})_N-\text{X}$

式中 A 和 B 为可以是共轭二烯烃单体的均聚物嵌段，共轭二烯烃单体的共聚物嵌段，或者二烯烃单体与单链基芳烃单体的共聚物嵌段的聚合物嵌段，式中 S 为乙烯基芳族聚合物的嵌段，式中 Y 和 Z 为 0 或 1，式中 $n \geq 2$ ，及式中 X 为偶联剂的残基。一般地 $n \leq 20$ ，优选 $n \leq 10$ ，更优选 $n \leq 4$ 。

这些聚合物可以包含高达 60%重量的至少一种乙烯基芳烃，优选苯乙烯。A 嵌段和 B 嵌段可具有数均分子量为 100 至 500,000，优选 500 至 50,000，最优选 1,000 至 20,000。S 嵌段可具有数均分子量为 500-50,000。可用组成不同的数均分子量 50-1,000 的聚合物小嵌段封端 A 或者 B 嵌段，以抵偿由于不适宜的共聚合速率，或封端困难的。

聚二烯多元醇的分子量方便地用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测量，其中 GPC 系统已得到适当校准。可从色谱图中的数据由计算数均分子量 (M_n) 的方法表征聚二烯多元醇。用于 GPC 柱中的物料是苯乙烯-二乙烯基苯凝胶或硅胶。溶剂是四氢呋喃且检测仪是折射率检测仪。

可如在美国再颁专利 27,145 中公开的那样氢化聚二烯多元醇。可由各种良好建立的工艺方法进行氢化，包括在像阮内镍之类的催化剂，贵金属如铂，可溶性过渡金属催化剂和钛催化剂（如在 US5229464 中所述的）存在下进行氢化。

用于本发明的异氰酸酯是对每个分子具有二个或更多异氰酸酯基的平均官能度的异氰酸酯。适宜的二异氰酸酯的例子为 2, 4-甲苯二异氰酯，4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯，二苯甲烷二异氰酸酯，对苯二异氰酸酯，异

佛尔酮二异氰酸酯, 4, 4'-亚甲基二(环己基异氰酸酯), 萘二异氰酸酯, 六亚甲基二异氰酸酯, 为减少挥发性已由反应延伸的异氰酸酯(如聚合二苯甲烷二异氰酸酯)的同分异构体混合物。也可使用与异氰酸酯与二官能链增长剂反应制备的二个或更多官能度异氰酸酯预聚物。

可任意加入的链增长剂是低分子量, 一般为 C_2 至 C_{12} , 对每分子具有两个羟基的二醇。优选链增长剂具有甲基, 乙基, 或使得这些二醇更加非极性的并因此与非极性的氢化聚二烯烃更相容的较高碳侧链。上述链增长剂的实例是 2-甲基-1, 3-丙二醇, 2-乙基-1, 3-己二醇, 2, 2-二甲基-1, 3-戊二醇, 2-乙基-2-丁基-1, 3-丙二醇, 和 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇。没有碳侧链的线性链增长剂如 1, 4-丁二醇和 1, 6-己二醇也导致聚氨酯组合物, 如果各组分良好混合或者如果使用预聚物方法以改进相容性的话。

另一方面, 也可使用具有 2 至 12 个碳原子的亚烷基二胺作为链增长剂。

适宜的亚烷基二胺的链增长剂是亚乙基二胺和六亚甲二胺。

制造铸塑弹性体的优选方法是采用预聚合物方法, 就是首先使过量的异氰酸酯组份与聚二烯多元醇反应以形成异氰酸酯终止预聚物, 然后使其能进一步地与所选择的胺固化剂反应。与固化剂的反应可任意地包括另外的异氰酸酯成份以达到所需硬链段含量。硬链段确定最终组合物的刚性并由异氰酸酯, 固化剂和任选地任何链增长二醇(或二胺)组成。

例如, 基于本发明铸塑聚氨酯组成物优选的氢化聚二烯二醇可用如下面更详细地描述的无溶剂预聚物方法或溶剂/预聚合物方法制备。

以无溶剂预聚合物方法, 将氢化聚二烯二醇加热至至少 70°C 优选低于 100°C , 然后与所需量的异氰酸酯混合, 如果预聚物反应慢的话, 加入催化剂如有机锡化合物能实质上加速反应。在将预聚合物加热到 90°C 至 100°C 以前, 将其贮存在氮气下, 在倒入用脱模化合物处理过的加热模具中以前, 加入所需量的胺固化剂和任选地另外的异氰酸酯, 并充分混合。在模温 80°C 至 120°C 模具中固化近一小时制成铸塑聚氨酯弹性体组合物。任选地, 可在 100°C 以上后固化组合物至少 2 小时。

以溶剂/预聚物方法，将聚二烯二醇溶解于溶剂中，优选干甲苯，一般加热到至少 70 °C 且不超过 100 °C，然后在氮气流下在至少 1 小时内与适量的每分子具有二个或更多个异氰酸酯基团的异氰酸酯、任选地二醇（或二胺）链增长剂混合。除溶剂后，加入胺固化剂和任选另外的异氰酸酯，充分混合，然后将其倒入预热模具中进行如上述的固化和后固化。

在两者中每一个情况时，在具有所测溶解度参数低于 $10.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{0.5}$ 的相对低极性的芳族胺交联剂存在下进行固化反应。这确保良好相容性，从而生产具有良好物理性能的均匀物质。对惯用铸塑弹性体所用的最常用固化剂是溶解度参数为 12.66 的亚甲基双（2-苯胺）（MCBA）。采用由 Coleman, Graf 和 Painter 在他们所著 *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends* 一书中（由 Technomic Publishing Company 出版发行，1991 年）描述的方法测定溶解度参数。这是一类有贡献的方法，其中结合每个分子链段，如基于一组协合的摩尔值的 $-\text{CH}_2-$ 或 NH_2 的贡献以确定全分子的溶解度参数，在此计算中没有包括氢键相互作用。能用于达到本发明改进的组合物的固化剂是其溶解度参数小于 10.5 的固化剂。这类固化剂的实例是可从 Air Products Corporation 得到的 4,4'-亚甲基二（3-氯-2,6-乙基苯胺）和可从 Ethyl Corporation 得到的二亚乙基甲苯二胺。优选地，固化剂的溶解度参数至少为 7。

本发明的组合物可以包含增塑剂，例如用于常见橡胶配料的油（橡胶配料油）。与基于聚醚、聚碳酸酯或聚酯多醇的典型商业铸塑弹性体不同，这类油可用于本发明铸塑弹性体。原因是聚二烯多元醇是烃橡胶，橡胶配料油在本技术领域是众所周知的并且既包括高饱和含量油也包括高芳烃含量油。优选增塑剂是高饱和度的油（像由 Arco 制造的 Tufflo 6056 和 62024 油；Tufflo 是注册商标）和加工油（像由 Shell 制造的 Shellflex 371 油；Shellflex 是注册商标）。用于本发明的增塑剂用量为 0 至 500 份，优选 0 至 100 份，和最优选 0 至 60 份。如果存在，增塑剂一般占本发明组合物的至少 5 份。

广泛种类的填充剂，染料和颜料可以用于本发明的配方中。

适宜填充剂的实例包括碳酸钙，粘土，滑石，氧化锌，二氧化钛和硅

石。填充剂用量通常在 0 至 800 份范围内，取决于所用填充剂类型也取决于所希望配方的应用。优选填充剂是硅石和二氧化钛。一应充分干燥填充剂以便使其所吸收的水份不会妨碍聚异氰酸酯和聚二烯多元醇之间的反应。

也可将本技术领域公知的稳定剂加入到组合物中。这些稳定剂可在最终产品使用期间保护产品抗，例如，氧，臭氧，和紫外线辐射。这些也用于升温加工期间抗热氧化降解的稳定性。必须避免使用妨碍氨基甲酸乙酯固化反应的抗氧剂和 UV 抑制剂。优选抗氧剂是位阻酚化合物，如丁基化羟甲苯。稳定剂如有机亚磷酸酯也是有用的。优选 UV 抑制剂是 UV 吸收剂，例如苯并三唑化合物。配方中稳定剂的用量将在很大程度上取决于所需产品的用途。如果加工性能和耐久性需要是适当的话，配方中稳定剂的用量一般小于 1 份。如果将在高温下加工聚氨酯产品的话，或者如果产品必须经受许多年的使用的话，稳定剂浓度可以多达 10 份。

可将铸塑弹性体的应用分成高性能热加工铸塑聚氨酯弹性体和低性能室温加工铸塑聚氨酯弹性体。高性能、高温铸塑聚氨酯弹性体的应用包括：辊（印刷辊、卷材涂敷辊，纸磨辊），轮和轮胎（用于叉形杆、叶片轮、滑轮、滚动滑轮等），机械品（农具，轴承，缓冲垫，皮带，衬套，垫圈，齿轮，管，O 型圈，皮带轮，密封垫，链轮，振动装置，阀衬，环等等）。低性能应用包括轮胎填充化合物，封闭和包封物，管密封垫，运动场和火箭粘合剂。

本发明的另一方面涉及包含如此文中所述铸塑聚氨酯的制品。

实施例

化学物品

所有用于制造这些铸塑弹性体的化学物品列于表 1 中。在使用前使多元醇和链增长剂在真空下或 1-3mmHg（0.13-0.4kpa）下，在 70℃时过夜干燥。使用从供应厂商收到的异氰酸酯。使用于活性研究的甲苯在使用前在 4A 分子筛上干燥至少 24 小时。

表 1.用于制造铸塑弹性体的原料

牌号	化学品识别	当量	供应商
KLP L-2203	羟基终止聚(亚乙基-亚丁基) 齐聚物	1753	Shell Chemical Co.
PTMO2000	聚(氧四亚甲基)二醇	1024	E.I.dupont de Nemours & Co.
PPG P-2010	聚(氧亚丙烯)二醇	998	BASF Corporation
Poly-L225-28	聚(氧亚丙烯)二醇	2000	Olin Chemical CO.
Mondur [*] M(MDI)	1,4-二苯基甲烷二异氰酸酯	125	Bayer AG
Isonate [*] 143L	碳化二亚胺改性的 MDI	143	DOW Chemical CO.
PAPI-901	聚合物 MDI	132	DOW Chemical CO.
IPDI	异氰尔酮二异氰酸酯	111	Olin corporation
TDI(Mondur [*] , TDS Grade II)	甲苯二异氰酸酯	87	Bayer AG
Desmodur [*] W	亚甲基二(4-环己基-异氰酸)	131	Bayer AG
HDI	1,6-六亚甲基二异氰酸酯	84	Bayer AG
1,4-BD	1,4-丁二醇	45	GAF Corp.
1,6-HD	1,6-己二醇	59	BASF Corp.
2-Ethyl-1,3- hexanediol	2-乙基-1,3-己二醇	73	Spectrum Chemical Mfg.Corp.
TMPD	2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇	73	Aldrich Chemical Co.
BEPD	2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇	80	Eastman Kodak Chemical Co.
HQEE	氢醌二-(2-羟乙基)醚	99	Eastman Kodak Chemical Co.
CURENE [*] - 442(MCBA)	4,4'-亚甲基二(2-氯苯胺)	133	Anderson Development Co.
LONZACURE [*] M-CDEA	4,4'-亚甲基二(3-氯-2,6-二乙基 苯胺)	190	Air Products
ETHACURE [*] 300	3,5-二甲基硫代-2,4 甲苯二胺 /3,5-二甲基硫代-2,6-甲苯二胺	107	Albemarle Corporation
POLACURE [*] 740M	亚丙基二醇二-对-氨基苯甲酸酯	157	Air Products
DETDA	二亚乙基甲苯二胺	89	Ethyl Corporation
T-12	二月桂酸二丁基锡		Air Products

*=注册商标

OH-数目的测定

用三种方法,即质子核磁共振光谱学 ($^1\text{H NMR}$), ASTM-D-2849 (方法 C)和与异氰酸苯酯反应的方法测定聚二烯二醇和某些参考多元醇的 OH 数目。由这些方法测定的 OH-数目是一致的,并且特别是由 $^1\text{H NMR}$ 和异氰酸苯酯的方法测得的 OH-数目。在这种情况下,稍微改变 ASTM-2849 法。在 105 °C 时邻苯二甲酸酐和多元醇之间的反应完成以后,代替室温在 100 °C 时进行保留酸酐的滴定法,正如按 ASTM-2849 程序中的规定进行。当在室温下进行滴定时,疏水烃多元醇沉淀并妨碍该滴定的进行。在 100 °C 时明显减少了多元醇的沉淀。

分子量测定

采用凝胶渗透色谱法和蒸气压渗透压 (VPO) 法用 Osmomat (注册商标) 070 仪器测定多元醇平均分子量。在作为溶剂的甲苯中用作为标记的联苯酐进行核准。甲苯也用作多元醇分子量测定的溶剂。

相容性

由在 110 °C 时以规定的重量比混合各组份研究烃基多元醇与胺固化剂的相容性。记录在 110 °C 时混合物的目测观察并在室温下冷却以后的情况。

由下列测试方法测量聚氨酯弹性体的物理机械性能:

- 邵氏硬度 (ASTM-D-2240-75)
- 应力-应变性能 (抗张强度断裂时,最大伸长率, 100%和 300%模量)。

用差示扫描量热法 (DSC) 测定玻璃化转变温度 (T_g)。由热-机械分析法 (TMA) 测量聚氨酯弹性体的软化。

将在本研究中利用的二醇 (本发明和用于比较的商购多元醇 PTMO2000) 的基本性能列于表 2 中。发现由 VPO 法测量的 KLP 二醇数均分子量可与由 GPC 数据中计算的数均分子量非常相关。所有这些数据与制造商提供的数据是一致的。

表 2.多元醇性能

多元醇种类	KLP L-2203 Lab Scale	KLP L-2203 商业规格	PTMO2000
OH 数目 (ASTM C-2849)	27.9	28.4	52.5
OH 数目异氰酸苯酯法	31.7	29.4	
OH 数目由制造商提供	32.2	30.5	54.8
分子量 (VOP , g/摩尔)	3540	3250	2090
分子量 (GPC , g/摩尔)	3430	3330	2050
在 20 ℃ 时粘度(cps,mpa.s)		50,000 [*]	固体
在 40 ℃ 时粘度(cps,mpa.s)		12,000	
在 80 ℃ 时粘度(cps,mpa.s)		1200	
Tg (DSC,℃)	-50	-50	-70

*KLP-2203 的典型粘性

以 10 : 1 比例的 KLP L-2203 与脂族链增长剂混合物的相容性由于极性增加也降低: 2,2,4-三甲基 1,3-戊二醇 (TMPD)-2-丁基, 2-乙基, 1,3 丙二醇 (BEPD) ~ 2-乙基-1,3-己二醇 (相容的) > 1,6-己二醇 > 1,4-丁二醇 (部分相容的) > 氢醌乙氧乙醇 (HQEE) (不相容的)。类似地, 芳胺交联剂极性差别影响它们与 KLP L-2203 的相容性: 二亚乙基甲苯二胺 (DETDA-溶解度参数-9.73) > 4,4'-亚甲基-二 (3-氯-2,6-二乙苯胺) LONZACURE M-CDEA-溶解度参数-9.81) > 3,5-二甲基-2,4-甲苯二胺 / 3,5-二甲基硫代-2,6-甲苯二胺 (ETHACURE 300-溶解度参数-10.57) > 4,4'-亚甲基-二 (2-氯苯胺) (MCBA, 和 CURENE 442-溶解度参数-12.66) > 亚丙基二醇二-对-氨基苯甲酸酯 (POLACURE 740M-溶解度参数-11.69)。

表 3.-KLPL-2203 二醇与链增长剂和交联剂的可混合性

链增长剂/交联剂	KLPL-2203 增长剂重量比	温度 (℃)	与 KLPL2203 的可混合性
CURENE 442	1/0.14	110	相分离
POLACURE 740M	1/0.15	140	相分离
ETHACURE 300	1/0.13	110	清晰并均匀
LONZACURE M-CDEA	1/0.16	110	清晰并均匀
DETDA	1/0.10	110	清晰并均匀
1,4-BD	1/0.06	80	模糊
		105	模糊, 但比在 80 ℃ 时清晰
1,6-HD	1/0.07	80	模糊
		105	模糊, 但比在 80 ℃ 时清晰
TMPD	1/0.08	80	清晰并均匀
BEPD	1/0.08	80	清晰并均匀
2-乙基-1,3 己二醇	1/0.08	80	清晰并均匀
HQEE	1.0.09	130	相分离
HQEE+TMPD (高达 30%HQEE)		130	相分离

*=注册商标

(根据弹性体配方在 22%硬链段和异氰酸酯指数=104 计算多元醇与链增长剂的重量比。

采用预聚合方法制备铸塑聚氨酯弹性体。在第一步中, 由使实施例 2 中的甲苯异氰酸酯 (TDI), 或 4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI), 与以 NCO/OH 当量比为 2/1 的多元醇反应的方法制备 NCO-终止的预聚物。由下列程序进行预聚合物的合成: 将 TDI 放置于 0.5L 装备有机械搅拌器, 温度计, 加热罩, 及连续氮气流气体进口和出口的玻璃反应釜中。当异氰酸酯的温度达到 70 ℃ 时, 在不断混合下将本发明的二醇 (KLPL 2203) 分几部分加入到反应器中。保持反应温度在 70-80 ℃ 并抽取分期样品以测定

异氰酸酯的含量。在达到理论 NCO% 值以后，用冷却停止反应并在氮气下把反应产物贮存于密封玻璃瓶内。在第二步中，把如表 4 中所示的确定量的游离 TDI（或 MDI）（需要 22% 硬链段含量的数量）在剧烈搅拌下加入到在 100 °C 下预热的预聚合物中。在剧烈搅拌混合下（30-40 秒）把链增长剂（熔化，如果需要的话）加入到预聚合物中。在凝胶点（2-3 分钟）时，在如表 4 中所注或者 105 °C 或者 115 °C 下把模具加压到 20,000Psi（137.9Mpa）1 小时。然后把模具放置 105 °C 或 115 °C 烘箱中 16 小时进行后固化。

基于铸塑弹性体 KLP L-2203 的配方和性能示于表 4 中。用上述受阻芳胺交联剂制备铸塑弹性体：用 Lonzacure M-CDEA 固化实施例 1-3，用 Curene 442 固化比较例 C1，用 Ethacure 300 固化比较例 C₂，用 Polacure 740M 固化比较例 3（Lonzacure, Ethacure 和 Polacure 是商标）。预聚物与 DETDA 的反应太迅速以致于能制备可试验性的样品，然而，大规模的设备能制备基于 DETDA 的物质。基于最小极性胺并具有最低溶解度参数的胺的铸塑弹性体，Lonzacure M-CDEA, 显示比基于 MCBA 或 Ethacure 300 的铸塑弹性体具有更高硬度和更好的应力-应变性能。POLACURE 740M 如此不相容以致早期的相分离导致树脂不能固化。基于 MCBA 弹性体的较低性能也是由于与 KLP L-2203 相容性差。

正如所期望的那样，基于 Lonzacure M-CDEA 和 MDI(19.0Mpa)的铸塑弹性体的抗张强度高于基于 TDI（19.9Mpa）的铸塑弹性体的抗张强度。基于 KLP L-2203 铸塑弹性体的机械性能也受到固化温度的影响，例如，当固化温度从 105 °C 增至 115 °C 时，基于 Lonzacure M-CDEA/TDI 的弹性体的抗张强度增加高达 33%。实施例 1 中 TMA 的软化温度非常高，为 300 °C。实施例 C₂ 中的基于 Ethacure300 弹性体的软化温度低，为 188 °C（固化温度为 105 °C）。

表 4. 由预聚物方法，在以异氰酸酯与胺的当量比为 1.05 时制备基于 KLP L-2203 二醇，TDI（或 MDI）和不同胺一官能链增长剂的聚氨酯弹性体的性能

实施例	1	2	3	C1	C2	C3
配方 (pbw)						
TDI 预聚物 (NCO/OH=2)	45		45	45	45	45
TDI	1.06		1.06	1.83	2.35	6.32
MDI 预聚物 (NCO/OH=2)		45				
MDI		0.565				
CURENE 442 (MCBA)				5.65		
ETHACURE 300					5.13	9.78
LONZACURE M-CDEA	6.42	4.93	6.42			
硬链段 (%)	22	22	22	22	22	33
固化 (1 小时) 和后硫化 (24 小时) 温度 (℃)	115	115	105	115	105	105
性能						
硬度 (邵氏 A)	74	71	73	59	60	69
最大抗张强度 psi(Mpa)	2160 (14.9)	2750 (19.0)	1620 (11.2)	1010 (7.0)	1450 (10.0)	1000 (6.9)
断裂伸长率 (%)	586	736	461	900	515	445
在 100% 伸长时的模量 psi(Mpa)	630 (4.3)	490 (3.4)	560 (3.9)	210 (1.4)	380 (2.6)	400 (2.8)
在 300% 伸长时的模量 psi(Mpa)	1273 (8.8)	1022 (7.1)	1145 (7.9)	390 (2.7)	900 (6.2)	790 (5.5)
软化温度 (℃)	311	NR	204	NR	187	185

这些铸塑弹性体在软和硬链段之间显示非常明显的相分离。这不仅提供了非常宽的使用温度范围而且也表明这些物质将在高机械密集应用中，如辊和轮胎显示低的滞后热积累。

用与实施例 1-3 和 C1-C3 相同方法，采用常用多元醇做比较例 C4，C5 和 C6。这些性能示于表 5 中。由测量浸没在 100℃ (沸腾) 水中 7 天机械性能的变化来测试基于 KLPL-2203，PPG2000，PPG400 和

PTMO2000 的铸塑弹性体的耐水性能（见表 5）。基于 PPG 二醇和 PTMO2000 的弹性体几乎受到完全损坏。KLPL-2203 弹性体经受这种试验非常好。基于 Lonzacure M-CDEA 弹性体显示抗张强度小的下降（18%），由于水的增塑—优良的性能保持性。Ethacure300 交联弹性体的抗张强度稍有增加（10%）。在最后一情况下，这最大的可能是归因于差的起始固化，原因是固化期间稍有不相容性。MCBA 固化弹性体的强度增加 100%，是由于在固化期间甚至更差的相容性。

表 5.在 100 ℃水中老化 7 天对铸塑弹性体性能的影响

实施例	1	C2	C1	C4	C5	C6
多元醇	L-2203	L-2203	L-2203	PTMO2000	PPG2000	PPG4000
固化剂	Lonzacure M-CDEA	Ethacure 300	MCBA	MCBA	MCBA	MCBA
初始性能						
邵氏 A 硬度	74	60	59	89	86	75
抗张强度 (psi)	(2160) 14.9	(1450) 10.0	(1010) 7.0	(5410) 37.3	(1360) 9.4	(1480) 10.2
断裂伸长率 (%)	590	520	900	450	700	1150
老化后的性能						
邵氏 A 硬度	68	60	69	78	66	*
抗张强度 Mpa(psi)	(1760) 12.1	(1660) 11.4	(2070) 14.3	(390) 2.7	(86) 0.6	*
断裂伸长率 (%)	655	850	1050	110	18	*

*老化试验中样品受到完全损坏。