



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102781995 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180011691. X

(56) 对比文件

(22) 申请日 2011. 02. 24

CN 1074915 A , 1993. 08. 04,

(30) 优先权数据

US 3245961 A , 1966. 04. 12,

61/309, 079 2010. 03. 01 US

US 3893978 A , 1975. 07. 08,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

US 4673722 A , 1987. 06. 16,

2012. 08. 31

US 4782128 A , 1988. 11. 01,

(86) PCT国际申请的申请数据

审查员 廖杨

PCT/US2011/026023 2011. 02. 24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/109213 EN 2011. 09. 09

(73) 专利权人 路博润高级材料公司

地址 美国俄亥俄

(72) 发明人 B · W · 斯坦梅茨 U · G · 马卡尔

(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 11038

代理人 孙悦

(51) Int. Cl.

C08G 18/32(2006. 01)

C08G 18/66(2006. 01)

C08G 18/80(2006. 01)

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

能熔体加工的共聚脲弹性体

(57) 摘要

本发明涉及通过使内酰胺封端的二异氰酸酯与通式 HO-R-OH 的亚烷基二醇（其中 R 是包含 1 至 20 个碳原子的亚烷基）反应获得的能熔体加工的聚脲 / 或共聚脲弹性体。本发明进一步提供制备所述聚脲和 / 或共聚脲弹性体的方法，包括制备的连续挤出机法。

1. 一种能熔体加工的聚脲和 / 或共聚脲弹性体, 其包含得自内酰胺封端的二异氰酸酯和亚烷基二醇的聚脲链段,

其中, 所述弹性体通过任选地在催化剂的存在下聚合以下获得:

(a) 得自亚烷基二异氰酸酯的内酰胺封端的二异氰酸酯; 和

(b) 通式 HO-R-OH 的亚烷基二醇, 其中 R 是含 2 至 20 个碳原子的亚烷基;

其中, 用于制备所述弹性体的内酰胺封端的二异氰酸酯含有少于 5 重量% 的残余内酰胺单体。

2. 根据权利要求 1 所述的共聚脲弹性体, 其中, 所述弹性体进一步包含以下至少之一:

(c) 得自包含不同于组分 (b) 亚烷基二醇的多元醇组分的软嵌段的一个或多个链段; 和

(d) 得自内酰胺单体的硬嵌段的一个或多个链段。

3. 根据权利要求 2 所述的共聚脲弹性体, 其中, 所述多元醇占整体组成的不超过 15 重量%; 和

其中组分 (a) 的内酰胺封端的二异氰酸酯与组分 (b) 的亚烷基二醇和存在时的组分

(c) 的多元醇的组合量的摩尔比为 0.75 至 1.25。

4. 根据权利要求 2 所述的共聚脲弹性体, 其中, 所述多元醇包含聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚己内酯或其组合, 其中所述多元醇化合物具有 200 到 10,000 的数均分子重量 (Mn)。

5. 根据权利要求 1 所述的聚脲弹性体, 其中, 所述得自亚烷基二异氰酸酯的内酰胺封端的二异氰酸酯包括己内酰胺封端的六亚甲基二异氰酸酯、己内酰胺封端的二环己基甲烷二异氰酸酯、或其组合; 和

其中所述亚烷基二醇包括乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、或其组合。

6. 根据权利要求 1 所述的聚脲弹性体, 其中, 所述任选的催化剂存在, 且其中所述催化剂包括含金属的己内酰胺盐催化剂。

7. 一种包含权利要求 1 所述的聚脲弹性体且进一步包含一种或多种性能添加剂的组合物:

其中, 所述性能添加剂包括遮光颜料、着色剂、矿物和 / 或惰性填料、包括光稳定剂的稳定剂、润滑剂、抗氧化剂, 抗臭氧化剂、纳米颗粒、纳米管、冲击改性剂、阻燃剂、导电聚合物、防静电材料、及其组合。

8. 权利要求 7 所述的组合物, 其中所述光稳定剂为紫外线稳定剂。

9. 一种制备能熔体加工的聚脲和 / 或共聚脲弹性体的方法, 包括以下步骤:

I. 任选在碱性催化剂存在下使 (a) 得自亚烷基二异氰酸酯的内酰胺封端的二异氰酸酯和 (b) 亚烷基二醇聚合,

其中, 所述亚烷基二醇是通式 HO-R-OH 的二醇, 其中 R 是含有 2 至 20 个碳原子的亚烷基, 以及其中, 用于制备所述弹性体的内酰胺封端的二异氰酸酯含有少于 5 重量% 的残余内酰胺单体;

其中, 所述聚合在内部混合装置中进行。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中, 所述聚合进一步包括以下至少之一:

(c) 不同于组分 (b) 的亚烷基二醇的多元醇, 其包含聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚己内酯或其组合, 其中所述多元醇化合物具有 200 到 10,000 的数均分子重量 (Mn); 和

(d) 内酰胺单体，在共聚脲弹性体中产生一个或多个聚酰胺硬嵌段的链段。

11. 根据权利要求 9 所述的方法，其中，所述内部混合装置包括一个或多个挤出机；和其中所述方法任选还包括从所得弹性体组合物去除任何残余内酰胺单体的步骤。

12. 一种包含能熔体加工的聚脲弹性体的成型聚合制品，该能熔体加工的聚脲弹性体包含得自内酰胺封端的二异氰酸酯和亚烷基二醇的聚脲链段，其中，所述聚脲弹性体通过任选地在催化剂的存在下聚合以下获得：

(a) 得自亚烷基二异氰酸酯的内酰胺封端的二异氰酸酯；和

(b) 通式 HO-R-OH 的亚烷基二醇，其中 R 是含有 2 至 20 个碳原子的亚烷基；

其中，用于制备所述弹性体的内酰胺封端的二异氰酸酯含有少于 5 重量% 的残余内酰胺单体。

能熔体加工的共聚脲弹性体

技术领域

[0001] 本发明涉及能熔体加工的聚脲和 / 或共聚脲弹性体, 更具体来说涉及可以以连续方式制备的聚脲和 / 或共聚脲弹性体, 包括可在反应挤出机和 / 或类似设备中制备的弹性体。

[0002] 发明背景

[0003] 聚脲和 / 或共聚脲是通常由异氰酸酯和合成树脂共混组分的反应通过逐步生长聚合获得的弹性体。树脂共混组分通常包括胺封基的聚合物树脂。制备共聚脲弹性体的方法一般采用预聚物, 且不能以连续的方式完成。与这些缺点有关, 用于制备这些材料的胺封基的聚合物树脂导致一些其他问题。胺迅速地与异氰酸酯基反应, 以致于反应难以控制, 使得共聚脲弹性体的使用一般限于反应注射成型 (RIM) 工艺。即使在 RIM 工艺中, 已发现通常需要采用空间位阻的芳族胺增链剂如二乙基甲苯二胺 (DETDA), 以充分减缓聚合反应, 使得可以制造成型制品。此外, 已知胺参与在室温下与异氰酸酯的各种二次反应, 在含聚脲聚合物中造成不需要的交联和凝胶形成。提供能更容易加工的聚脲聚合物是合意的。

[0004] 此外, 提供具有改善的物理性质和可加工性的聚合物始终是有利的。

[0005] 因此, 提供制备提供更大的加工灵活性的共聚脲弹性体和具有与常规制备的共聚脲聚合物所显示的性能相当或更优的物理性质的产品聚合物的方法是合意的。

[0006] 发明概述

[0007] 本发明提供能熔体加工的包含得自内酰胺封端的二异氰酸酯和亚烷基二醇的聚脲链段的聚脲和 / 或共聚脲弹性体。本发明的聚脲和 / 或共聚脲弹性体可以通过聚合 (a) 内酰胺封端的二异氰酸酯和 (b) 通式 HO-R-OH 的亚烷基二醇 (其中 R 是包含 1 至 20 或甚至 2 至 20 个碳原子的亚烷基) 来获得。本文使用的术语内酰胺封端的二异氰酸酯是指异氰酸酯和内酰胺单体的反应产物。在一些实施方式中, 聚合在碱性催化剂存在下进行, 且用于弹性体制备的内酰胺封端的二异氰酸酯可以含有少于 5 重量% 的残余内酰胺单体。

[0008] 本发明还提供共聚脲弹性体, 其中弹性体的结构进一步包括得自羟基封端的化合物的软嵌段的链段和 / 或得自内酰胺单体的硬嵌段的链段。羟基封端的化合物可以是聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚己内酯或其组合。此外, 还包括共聚酯脲弹性体和共聚醚脲弹性体, 其中软链段得自亚烷基二醇组分如聚醚二醇、聚酯二醇或其组合得到。

[0009] 本发明还提供了制备本文所述的能熔体加工的聚脲和 / 或共聚脲弹性体的方法。该方法包括以下步骤: 任选在碱性催化剂存在下, 聚合 (a) 内酰胺封端的二异氰酸酯和 (b) 亚烷基二醇。所述聚合可以在内部搅拌装置如挤出机中进行。在本发明中, 所述任何聚脲和 / 或共聚脲弹性体以连续和 / 或部分连续的方式产生, 并且本发明提供了其连续和 / 或部分连续的方法。

[0010] 本发明还涉及可由本文所述的弹性体制备的制品。这类制品可以通过注塑成型、压缩成型和 / 或挤出制造。这类制品可使用一般用于热塑性聚合物的工序和技术制造。

[0011] 发明详述

[0012] 下面通过非限制的说明来描述本发明的各种特征和实施方式。

[0013] 聚脲和 / 或共聚脲

[0014] 本发明提供了能熔体加工的聚脲和 / 或共聚脲弹性体。本发明的弹性体不是通过将异氰酸酯与聚胺和 / 或胺封端的聚合物树脂反应的典型方法来制备。典型的方法放热特别强且难以控制,往往需要反应在溶剂和 / 或一些其他放热控制手段的存在下进行。这效率低下,且导致材料成本增加和能力降低。需要更有效的方式来生产聚脲和 / 或共聚脲弹性体,理想地,能熔体加工的聚脲和 / 或共聚脲弹性体。也就是说,需要可以连续制备的聚脲和 / 或共聚脲的弹性体。

[0015] 本发明的弹性体包括聚脲和 / 或共聚脲弹性体,该聚脲和 / 或共聚脲弹性体包含得自内酰胺封端的二异氰酸酯和亚烷基二醇的聚脲链段。使内酰胺封端的二异氰酸酯和亚烷基二醇聚合,形成构成本发明的弹性体的聚脲链段。

[0016] 适用于本发明的亚烷基二醇包括通式 HO-R-OH 的二醇,其中 R 是含有 2 至 20 个碳原子、或 2 或 4 至 6 或 8 个碳原子的亚烷基。

[0017] 本发明还包括能熔体加工的共聚脲弹性体,其中该弹性体包含至少一个脲单元的链段,进一步包含 (i) 至少一个软嵌段链段、(ii) 至少一个硬嵌段链段、或 (iii) 其组合。软嵌段链段可以得自羟基封端的化合物。硬嵌段链段可以是得自内酰胺单体的聚酰胺嵌段。

[0018] 脲链段与弹性体中任选的软嵌段和 / 或硬嵌段的重量百分比不是过度受限,且可以被调整以获得所得弹性体的所需的物理性质。在一些实施方式中,弹性体中的聚脲链段的重量百分比为 10% 到 90%,或 10% 至 60%,或 20% 至 40%。

[0019] 任选的软嵌段由一种或多种羟基封端的化合物获得。合适的羟基封端的化合物包括聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚己内酯或其组合。在一些实施方式中,羟基封端的化合物是聚醚多元醇和 / 或二醇、聚酯多元醇和 / 或二醇、或其组合。在一些实施方式中,羟基封端的化合物具有 200 到 10,000,或 400 或 600 到 5000 或 2000 的数均分子重量 (M_n)。在其他实施方式中,羟基封端的化合物包括通式 HO-(RO)_n-H 的聚醚和 / 或聚酯二醇,其中 R 为烃基,其可以在烃基链中含有羰基,其中烃基总共包含 1 到 20 个碳原子或,从 1 或 2 或 4 至 8 或 6 或 4 个碳原子, n 是 3 到 70,或 2 或 4 至 50 或 40 或 20 个碳原子的整数。

[0020] 在一些实施方式中,弹性体包含得自聚醚的软嵌段。在其他实施方式中,弹性体包含得自聚酯的软嵌段。在再其他的实施方式中,弹性体含有醚和酯单元的混合物。在这样的实施方式中,软嵌段可以主要是聚酯嵌段,超过 70%、80% 甚至 90% 的聚酯嵌段。在一些实施方式中,软嵌段基本上不含聚醚基团和 / 或含有少于 10%、5% 甚至 1% 的聚醚基团。这些百分比值是相对于整体聚合物的软嵌段。

[0021] 任选的硬嵌段可以衍生自一种或多种内酰胺单体。合适的内酰胺单体不过度受限。在一些实施方式中,内酰胺单体是己内酰胺、月桂内酰胺或其组合。在一些实施方式中,内酰胺单体是己内酰胺。

[0022] 内酰胺封端的二异氰酸酯

[0023] 如上所述,本发明的弹性体由内酰胺封端的二异氰酸酯获得。本文使用的术语内酰胺封端的二异氰酸酯是指二异氰酸酯和内酰胺单体的反应产物。内酰胺封端的二异氰酸酯可以得自亚烷基二异氰酸酯。在一些实施方式中,内酰胺封端的二异氰酸酯以本文所述的一种或多种内酰胺单体封端。在一些实施方式中,内酰胺封端的二异氰酸酯以己内酰胺、

月桂内酰胺或其组合封端。为了清楚,本发明的内酰胺封端的二异氰酸酯本身不是二异氰酸酯,相反,它得自二异氰酸酯。如本文所述,它得自二异氰酸酯和两个内酰胺单体,其中一个内酰胺单体连接到二异氰酸酯的每个末端。例如,本发明的内酰胺封端的二异氰酸酯可以具有以下一般结构: $R^1-C(O)-N(R^2)-C(O)-N(H)-R^3-N(H)-C(O)-N(R^4)-C(O)-R^5$,其中各个 R^1 、 R^2 、 R^4 和 R^5 是亚烷基,其中 R^1 和 R^2 连接以形成环基,且 R^4 和 R^5 连接以形成环基,并且其中 R^3 是亚烷基。在一些实施方式中, R^1 和 R^2 总计包含5个碳原子,形成环基的直链部分, R^4 和 R^5 总计包含5个碳原子,形成环基的直链部分,且 R^3 含有6个碳原子,且在一些实施方式中是直链的。

[0024] 用于制备内酰胺封端的二异氰酸酯的二异氰酸酯不过度受限。在一些实施方式中,适合的二异氰酸酯包括4,4'-亚甲基(苯基异氰酸酯)、六亚甲基二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基-4,4-二异氰酸酯、间亚二甲苯基二异氰酸酯、亚苯基-1,4-二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、异佛乐酮二异氰酸酯、1,4-环己基二异氰酸酯、癸烷-1,10-二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯或其组合。这些二异氰酸酯中的一种或多种可以以内酰胺单体封端以提供本发明的内酰胺封端的二异氰酸酯。

[0025] 在一些实施方式中,本发明的内酰胺封端的二异氰酸酯包括己内酰胺封端的六亚甲基二异氰酸酯、己内酰胺封端的亚甲基二苯基甲烷二异氰酸酯、己内酰胺封端的二环己基甲烷二异氰酸酯、己内酰胺封端的甲苯二异氰酸酯或其组合。

[0026] 内酰胺封端的二异氰酸酯可以通过本领域技术人员已知的技术和方法来制备。例如,内酰胺封端的二异氰酸酯可以通过二异氰酸酯(包括一种或多种上述二异氰酸酯)与内酰胺单体(包括一种或多种上述内酰胺单体)的反应来制备。反应可以在搅拌下在高温下进行,如85摄氏度。反应也可以在氮气吹扫下进行。催化剂可用于制备内酰胺封端的二异氰酸酯。用于制备内酰胺封端的二异氰酸酯的二异氰酸酯与内酰胺单体的摩尔比不过度受限,一般取决于使用的二异氰酸酯和内酰胺单体。在一些实施方式中,内酰胺封端的二异氰酸酯制备中使用的二异氰酸酯与内酰胺单体的摩尔比为1:0.5到1:5,或1:1.5到1:5。在一些实施方式中,该比例为对于每摩尔二异氰酸酯为大约2摩尔内酰胺单体,允许内酰胺单体有些过量,以推动完成反应。所得内酰胺封端的二异氰酸酯然后可以用来制备本发明的弹性体。

[0027] 用于制备本发明的内酰胺封端的二异氰酸酯的内酰胺单体不过度受限。在一些实施方式中,内酰胺单体是己内酰胺、月桂内酰胺或其组合。在一些实施方式中,内酰胺单体是己内酰胺。

[0028] 在一些实施方式中,用于本发明的二异氰酸酯包括具有一个对位取代的环和一个间位和/或邻位取代的环的二异氰酸酯。在一些实施方式中,本发明的二异氰酸酯组分包含2个或更少的对称要素(element)。在一些实施方式中,本发明的二异氰酸酯组分基本上不含至不含二苯基二异氰酸酯。

[0029] 亚烷基二醇

[0030] 适用于本发明的亚烷基二醇包括通式 $H-O-R-OH$ 的二醇,其中R是含有2至20个碳原子、或2或4至6或8个碳原子的亚烷基。在一些实施方式中,R可以是通式 $-(R^1-O)_n-R^2-(O-R^1)_n-$ 的亚烷基,其中各个 R^1 独立地为含有2或4直至6或8或20个原子的亚烷

基, R²是含有 2 或 4 至 6 或 8 或 20 个碳原子的亚烷基, 各个 n 独立地是 0 或 1 或 2 直至 8 或 6 或 4 的整数。在一些实施方式中, 所有 R¹是相同的亚烷基, 所有 n 具有相同的值。例如, 在一些实施方式中, R²包含芳基, R²可以是 -Ar- 或 -Ar-R¹-Ar-, 其中 R¹如上定义, 且 Ar 是芳基。

[0031] 在一些实施方式中, 亚烷基二醇包括乙二醇、1, 4-丁二醇、1, 6-己二醇、1, 3-丙二醇、丙二醇、1, 5-戊二醇、1, 9-壬二醇、1, 10-癸二醇、1, 12-十二烷二醇或其组合。在其他实施方式中, 亚烷基二醇包括 1, 6-己二醇、1, 4-丁二醇、氢醌二(2-羟乙基)醚、乙氧基化的双酚 A 或其组合。

[0032] 本发明的亚烷基二醇组分可以包括两种或多种亚烷基二醇的组合, 例如 1, 6-己二醇和 1, 4-丁二醇的组合。然而, 在其他实施方式中, 本发明采用单一的亚烷基二醇和基本上不含至不含任何仲二醇, 除了可以作为杂质或商业物质组分存在的。当存在时, 第二种亚烷基二醇可占亚烷基二醇组分的不超过 50%, 或在其他实施方式中, 占 0 重量% 到 20 重量%、或 10 重量% 至 15 重量% 的亚烷基二醇组分。

[0033] 羟基封端的化合物

[0034] 如上所述, 本发明的弹性体也可以包括得自羟基封端的化合物和 / 或其衍生物(这也可以在本文称为多元醇)的软嵌段的一个或多个链段。合适的羟基封端的化合物包括聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚己内酯或其组合。存在时, 此组分不同于上述亚烷基二醇组分, 且视作单独的组分。在一些实施方式中, 羟基封端的化合物具有 200 至 10, 000 或 400 或 600 至 5, 000 或 2, 000 的数均分子重量 (M_n)。存在时, 该组分可以占整体组合物的 15 重量%、10 重量% 甚至 5 重量%。在一些实施方式中, 任选的多元醇具有不超过 2000、1000、甚至 650 的 M_n, 或可以为 500 到 2000、500 至 1500、500 至 1000, 甚至 650 至 1000 的 M_n。

[0035] 在一些实施方式中, 羟基封端的化合物包括聚醚多元醇, 同样地, 只要它不同于上述亚烷基二醇组分。用于本发明的聚醚多元醇包括聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基醚二醇、聚三亚甲基醚二醇、两种或更多种所述二醇的共聚物、或它们的组合。在一些实施方式中, 聚醚多元醇是聚醚二醇, 并可包括聚四亚甲基醚二醇。在一些实施方式中, 任选的多元醇组分可以为 30%、50%、80%、90% 或甚至 95% 的聚四亚甲基醚二醇。在其他实施方式中, 任选的多元醇组分为聚四亚甲基醚二醇, 并可以基本上不含任何其他多元醇。

[0036] 在一些实施方式中, 羟基封端的化合物包括聚酯多元醇。合适的聚酯多元醇可以得自至少一种二亚烷基二醇和至少一种二羧酸或其酯或酐。聚酯多元醇一般是数均分子量 (M_n) 为约 500 至约 10, 000、约 500 至约 5000、或约 1000 至约 3000、或甚至约 2000 的基本上直链的聚酯。合适的聚酯多元醇包括己二酸聚乙二醇酯和 / 或己二酸聚二甘醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸丁二醇酯、聚己二酸己二醇酯, 和由对苯二酸酯及其衍生物所得多元醇, 包括, 对苯二甲酸二甲酯, 或对苯二甲酸乙二酯与二醇或三醇反应的消化产物。

[0037] 在一些实施方式中, 羟基封端的化合物基本上不含至不含聚酯、聚碳酸酯和 / 或聚己内酯。基本上不含是指羟基封端的化合物包含少于 10 重量%、或低于 5 重量%、1 重量%、或甚至 0.5 重量% 的所述化合物。在这样的实施方式中, 本发明的弹性体包含得自聚醚多元醇的软嵌段, 且基本上不含至不含得自聚酯、聚碳酸酯和 / 或聚己内酯的软嵌段。

[0038] 在一些实施方式中, 本发明的弹性体的软嵌段基本上不含得自胺封端的化合物如胺封端的聚醚多元醇的单元。

[0039] 在一些实施方式中，本发明的弹性体衍生物得自：(i) 内酰胺封端的二异氰酸酯组分，其包括己内酰胺封端的六亚甲基二异氰酸酯、己内酰胺封端的亚甲基二苯基二异氰酸酯、己内酰胺封端的二环己基甲烷二异氰酸酯、己内酰胺封端的甲苯二异氰酸酯、或其组合；和 (ii) 亚烷基二醇组分，其包括乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或其组合。

[0040] 在一些实施方式中，本发明的弹性体基本上不含至不含得自二胺增链剂的任何单元。在这样的实施方式中，制备本发明的弹性体的方法基本上不含至不含二胺增链剂或类似的材料，且这些材料不用于制备本发明的弹性体。

[0041] 内酰胺单体

[0042] 用于制备本发明的内酰胺封端的二异氰酸酯的内酰胺单体不过度受限。在一些实施方式中，内酰胺单体是 n- 烷烃内酰胺 (N-alkanelactam)，其中 n 是整数，且选自 2 直至且包括 12。更特别地，n- 烷烃内酰胺是 2- 乙烷内酰胺 (氮杂环丙-2-酮)、3- 丙烷内酰胺 (丙内酰胺)、4- 丁烷内酰胺 (丁内酰胺或 2- 吡咯烷酮)、5- 戊烷内酰胺 (戊内酰胺)、3- 甲基戊内酰胺、6- 甲基戊内酰胺、6- 己内酰胺 (己内酰胺)、7- 庚内酰胺 (庚内酰胺)、8- 辛内酰胺 (辛内酰胺)、9- 壬内酰胺 (壬内酰胺)、10- 癸内酰胺 (癸内酰胺)、11- 十一烷内酰胺或 12- 十二烷内酰胺 (月桂内酰胺)。

[0043] 在一些实施方式中，内酰胺单体是己内酰胺、月桂内酰胺或其组合。在一些实施方式中，内酰胺单体是己内酰胺。

[0044] 额外添加剂

[0045] 本发明的组合物可以进一步包括其他有用的添加剂，其中这些添加剂可以适量使用。这些任选的额外的添加剂包括遮光颜料 (opacifying pigment)、着色剂、矿物和 / 或惰性填料、包括光稳定剂的稳定剂、润滑剂、紫外线稳定剂 (包括紫外线吸收剂)、加工助剂、抗氧化剂，抗臭氧化剂和所需的额外添加剂。有用的额外的添加剂也包括纳米颗粒、纳米管、冲击改性剂、阻燃剂、导电聚合物、防静电材料及其组合。

[0046] 合适的遮光颜料包括二氧化钛、氧化锌、钛黄。合适的着色颜料包括炭黑、黄色氧化物、棕色氧化物、生赭石和烧赭石或棕土、氧化铬绿、镉颜料、铬颜料和其他混合金属氧化物和有机颜料。合适的填料包括硅藻土 (superfloss) 粘土、硅石、滑石、云母、钙硅石 (wallastonite)、硫酸钡和碳酸钙。如果需要，可以使用如抗氧化剂的稳定剂，其包括酚类抗氧化剂，而有用的光稳定剂包括有机磷酸盐和有机锡硫醇盐 (mercaptides)。合适的润滑剂包括硬脂酸金属盐、石蜡油、酰胺蜡。合适的紫外线吸收剂包括 2-(2'-羟基苯酚) 苯并三唑和 2- 羟基二苯甲酮。添加剂也可以用来改善 TPU 聚合物的水解稳定性。以上这些任选的附加添加剂都可以存在于本发明的组合物中或不含于其中。

[0047] 存在时，这些额外的添加剂可以以组合物的 0 或 0.01 至 30、15、20、5 或 2 重量百分比存在于本发明的组合物中。这些范围可以单独地适用于存在于组合物的各种额外添加剂，或适用于存在的所有额外添加剂的总量。

[0048] 方法

[0049] 本发明的能熔体加工的聚脲和 / 或共聚脲弹性体可以通过使内酰胺封端的二异氰酸酯和亚烷基二醇聚合来获得，其中这些组分如上所述。该聚合可以在内部混合装置中进行。聚合可以在催化剂如含金属的己内酰胺的催化剂的存在下进行。

[0050] 在一些实施方式中，聚合进一步包括 (c) 包括聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚己内酯或

其组合的组分，其中羟基封端的化合物具有 200 至 10,000 的数均分子量 (M_n)。如上所述，这种组分在聚合中的存在产生本发明的弹性体中的软嵌段链段。

[0051] 在一些实施方式中，聚合还包括 (d) 内酰胺单体，产生共聚脲弹性体中的一个或多个聚酰胺硬嵌段链段。如上所述，这种组分在聚合中的存在本发明的弹性体中产生硬嵌段的链段。

[0052] 在一些实施方式中，两种组分 (c) 和 (d) 都存在，而在其他实施方式中，两种组分都不存在。存在时，组分 (c) 和 / 或 (d) 可以各自独立地同时与组分 (a) 和 (b) 反应，或在组分 (a) 和 (b) 反应后添加，例如，这些组分可以中途沿反应挤出机添加，而组分 (a) 和 (b) 可以在螺杆的前部添加。

[0053] 当进行本文所述的反应时，内酰胺封端的二异氰酸酯与亚烷基二醇（羟基封端的化合物存在时与其组合）的摩尔比可以为 0.75 至 1.25，或 0.8 到 1.2，或 0.9 到 1.1，或甚至 0.95 到 1.05。在再其他的实施方式中，这个比例（内酰胺封端的二异氰酸酯的摩尔数与亚烷基二醇和任何羟基封端的化合物的总摩尔数）是约 1:1。

[0054] 在上述的任何实施方式中，涉及的聚合可以在催化剂的存在下进行。合适的催化剂包括碱性催化剂、路易斯酸催化剂以及本领域技术人员已知的其他催化剂。在一些实施方式中，聚合过程中使用的催化剂是碱性催化剂和 / 或含金属的己内酰胺盐催化剂。在一些实施方式中，使用的催化剂包括己内酰胺钠、己内酰胺钾、己内酰胺镁或其组合。在一些实施方式中，催化剂包括己内酰胺钠（也称作己内酰胺钠盐）、己内酰胺钾（也称作己内酰胺钾盐）、己内酰胺镁（也称作己内酰胺镁盐）或其组合。在一些实施方式中，催化剂包括己内酰胺钠。

[0055] 使用催化剂时，制备本发明的弹性体的方法可以进一步包括添加催化剂钝化剂。经过这样的添加后，该方法可以包括一个或多个用于从所得材料去除任何剩余的催化剂和 / 或催化剂钝化剂的步骤。常规催化剂钝化剂以及添加和除去这类材料的方法可适用于本发明的材料和方法。

[0056] 上述的聚合可以在内部混合装置中进行，包括连续加工内部混合设备。实例包括反应挤出机和类似设备。用于本发明方法中的设备可以包括间歇设备、连续设备或其组合。在一些实施方式中，本发明的方法为至少部分连续的，和在其他实施方式中，该方法是完全连续的。方法可以还包括使用串联或并联的一个或多个挤出机，以制备上述材料。

[0057] 在一些实施方式中，本发明的材料在一个或多个双螺杆挤出机中制备。合适的双螺杆挤出机包括共旋转双螺杆挤出机以及系列这种挤出机。

[0058] 在一些实施方式中，其中内酰胺单体作为反应组分存在的本发明的方法还包括从所得弹性体除去任何残余内酰胺单体的步骤。此外，该方法可以包括在反应过程中和 / 或后续处理过程中除去可能存在的任何挥发性组分的步骤，无论其是内酰胺单体、溶剂或类似的临时组分，或存在于组合物中的一些其他材料。这些步骤可以使用薄膜蒸发、降膜蒸发、刮膜蒸发或其组合，以完成除去。此外，任何基本上类似的加工设备和步骤可以用于去除步骤。

[0059] 如上所述，本发明的弹性体可以包括一种或多种的性能添加剂。这些添加剂，当存在时，可以在聚合之前、期间和 / 或之后添加，产生包含弹性体和一种或多种性能添加剂的组合物。

[0060] 在一些实施方式中，本发明的弹性体可以通过将内酰胺封端的二异氰酸酯和亚烷基二醇供入加热的内部混合器来制备。这些材料可以作为单独的组分供入。当存在时，任选的催化剂可以作为单独的组分添加或与内酰胺封端的二异氰酸酯和 / 或亚烷基二醇预混合。任选的组分，如羟基封端的化合物和 / 或内酰胺单体，也可以作为单独的组分或与内酰胺封端的二异氰酸酯和 / 或亚烷基二醇预混合，也可以彼此混合。在一些实施方式中，这些额外的组分与内酰胺封端的二异氰酸酯和亚烷基二醇同一处添加到内部混合器，但在其他实施方式中，它们在不同处添加到内部混合器。如果任何额外的添加剂存在，它们可以在沿内部混合器的任何点添加，或可以在聚合完成后在第二内部混合器中或甚至在间歇混合器中共混合到弹性体中。真空可以施加于内部混合器出口附近，以除去挥发性组分，且也可以包括上述的其他步骤。可以将排出第二内部混合器的所得弹性体输送通过水浴和 / 或可以通过粉碎设备，如线料切割机或水浸造粒机。

[0061] 已知，一些上述材料可以在最终制剂中相互作用，使得最终制剂的组分可以与最初添加的那些不同。例如，金属离子（例如，洗涤剂的）可以迁移到其他分子的其他酸性或阴离子位点。由此形成的产品，包括以其意图用途采用本发明的组合物所形成的产品，可能不容易描述。然而，所有这些修饰和反应产物都包括在本发明的范围内；本发明包括通过混合上述组分而制备的组合物。

实施例

[0062] 通过下面的实施例进一步说明本发明，其中提出了特别有利的实施方式。虽然提供实施例来说明本发明，但它们不意图限制本发明。

[0063] 实施例 1

[0064] 在内部混合设备中，在己内酰胺钠催化剂 (6.42mmol) 的存在下，通过使 321.19mmol 内酰胺封端的二异氰酸酯（其本身由六亚甲基二异氰酸酯和己内酰胺单体制备）与 321.19mmol 1,6-己二醇钠反应来制备共聚脲弹性体。在 95-110 摄氏度进行反应。几分钟后，反应完成，对所得材料采样分析。

[0065] 实施例 2

[0066] 使用实施例 1 中描述的方法，在己内酰胺钠催化剂 (4.82mmol) 的存在下，使得 240.81mmol 己内酰胺封端的六亚甲基二异氰酸酯与 240.81mmol 1,4-丁二醇反应来制备共聚脲弹性体。由所得弹性体制成压缩成型板用于分析。

[0067] 实施例 3

[0068] 使用实施例 1 中描述的方法，在己内酰胺钠催化剂 (3.89mmol) 的存在下，使 194.53mmol 己内酰胺封端的 4,4'-亚甲基双（环己基异氰酸酯）与 194.53mmol 1,6-己二醇反应来制备共聚脲弹性体。由所得弹性体制成压缩成型板，用于分析。

[0069] 实施例 4

[0070] 使用实施例 1 中描述的方法，在己内酰胺钠催化剂 (7.12mmol) 的存在下，使 355.81mmol 己内酰胺封端的六亚甲基二异氰酸酯与 335.85mmol 1,6-己二醇和 20.00mmol 的 Mn 为 1000 的聚四亚甲基醚乙二醇的混合物反应来制备共聚脲弹性体。由所得弹性体制成压缩成型板，用于分析。

[0071] 实施例 5

[0072] 使用对应于实施例 1 中列出的那些的条件,在中试反应挤出机中制备实施例 1 的共聚脲弹性体。所得材料具有以下性质:

[0073] 表 I- 实施例 5 的共聚脲弹性体的性质

[0074]

性质	测试方法	值	单位
硬度	ASTM D2240	97A 48D	肖氏硬度
比重	ASTM D792	1.13	g/cc
压缩永久变形 (22h/RT)	ASTM D395	29	%
拉伸永久变形 (200%)	ASTM D412	117	%
裤型撕裂	ASTM D470	109	lbf/in
维卡软化点	ASTM D1525	76.3	° C
挠曲模量	ASTM D790	18800	psi
T _g	DSC, 第二次加热	-17.5	° C
T _g (低温)	扭转的 DMA	-74.0	° C
T _g (保持)	DMA 离子扭转	-13.0	° C
T _c	DSC, 冷却	80.5	° C
T _m	DSC, 第二次加热	123	° C

[0075] 上面提到的每个文献通过参考引入本文。除了在实施例中,或另有明确表示,在本说明书中规定材料、反应条件、分子量、碳原子数等的所有数值量可以理解为受“约”修饰。除非另有注明,所有百分比值、ppm 值和份数值基于重量。除非另有注明,本文所称的每一种化学品或组合物应解释为商业级的材料,其可以含有异构体、副产物、衍生物和通常理解为商业级中存在的其他这类材料。可以理解,本文提出的上限和下限量、范围和比例限可以独立地结合。同样,本发明的每种要素的范围和量可以与任何其他要素的量或范围一起使用。本文所用的表述“基本上由…组成”允许包含不会实质上影响研究的组合物的基本和新特性的物质。

[0076] 本文所用的术语“基本上不含”是指组合物含有少于 10 重量%、5 重量%、1 重量% 或甚至 0.1 重量% 的所述材料。该术语也可以指所述材料都不刻意存在,但由于其作为杂质和 / 或副产物存在于其他物质中,可以以少量和 / 或痕量存在。