(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112210029 A
(43)申请公布日 2021.01.12

(21)申请号 202010974654.X

(22)申请日 2016.08.11

(30)优先权数据
14/989,140 2016.01.06 US

(62)分案原申请数据
201680078219.0 2016.08.11

(71)申请人 飞纳技术有限公司
地址 美国德克萨斯州

(72)发明人 史蒂文·K·亨宁 田楠
赫伯特·超

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 高世豪 尚光远

(51)Int.Cl.
C08F 36/22(2006.01)
C08F 136/22(2006.01)
C08F 236/22(2006.01)
C09D 175/04(2006.01)
C09J 175/04(2006.01)

权利要求书1页 说明书26页

(54)发明名称

可固化的基于聚法呢烯的组合物

(57)摘要

本申请涉及可固化的基于聚法呢烯的组合物。提供了一种聚合物，其具有源自法呢烯单体和其他任选的单体的疏水性聚合物链。聚合物还包含一个或更多个末端官能团，例如氨基、缩水甘油基、羧酸基、(甲基)丙烯酸酯基、硅烷基、异氰酸酯基、乙酰乙酸酯基、酚基和羟基。诸如羧酸的官能团也可以沿着疏水性聚合物链接枝。聚合物可以被并入可固化组合物中，可固化组合物任选地包含具有类似官能团的一种或更多种聚合物树脂。还提供了用于制备可固化聚合物组合物的方法。聚合物组合物的可固化或固化形式可以用于各种产品。

CN 112210029 A

1.一种聚合物,包含:

源自包含法呢烯的至少一种单体的疏水性聚合物链;和

接枝到所述疏水性聚合物链上的巯基乙酸的酯和巯基乙酸中的一者或两者。

2.根据权利要求1所述的聚合物,其中所述至少一种单体还包含选自二烯和乙烯基芳族化合物中的至少一种共聚单体。

3.根据权利要求1所述的聚合物,其中所述至少一种单体还包含选自丁二烯、异戊二烯和苯乙烯中的至少一种共聚单体。

4.根据权利要求1所述的聚合物,还包含末端羧酸基。

5.一种制备羧酸官能化的聚法呢烯的方法,包括使不饱和聚法呢烯化合物与含巯基乙酸的化合物反应。

可固化的基于聚法呢烯的组合物

[0001] 本申请是申请日为2016年8月11日，申请号为“201680078219.0”，发明名称为“可固化的基于聚法呢烯的组合物”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉引用

[0003] 本申请与于2016年1月6日提交的题为POLYOLS DERIVED FROM FARNESENE FOR POLYURETHANES的非临时美国申请第14/989,140号有关并要求其优先权的权益，其内容通过引用整体并入本文，用于所有目的。

技术领域

[0004] 本发明涉及可以用作例如绝缘玻璃密封剂、电灌封化合物(electric potting compound)、建筑涂料/密封剂和水膜的疏水性可固化聚合物体系。更具体地，本发明涉及包含源自法呢烯的聚合物的可固化聚合物体系(例如聚氨酯树脂)及其组合物。

背景技术

[0005] 疏水性聚合物组合物通常基于聚丁二烯多元醇或有机硅聚合物。这些聚合物即使在低分子量下也具有相对高的粘度，导致配制具有良好流动特性的可固化封装剂或可以喷涂施加的可固化涂料配制物困难。遗憾地，用于降低配制物的粘度的常见方法产生除其他缺陷之外还具有降低的疏水性的组合物。例如，为了实现低的配制物粘度，在特定可固化聚合物组合物中可以使用增塑剂(例如油)和其他低分子量非功能性添加剂。这些添加剂可以改变配制物的流变性，但是还可能导致降低的固化时间和差的拉伸特性等。

[0006] 因此，需要改进的可固化聚合物体系，其具有相对低的粘度从而更易于施加，并且对于湿敏性应用是疏水性的。

发明内容

[0007] 根据一个实施方案，提供了均聚物或共聚物，其具有源自法呢烯单体的疏水性聚合物链和至少一个末端官能团。所述至少一个末端官能团可以为氨基、缩水甘油基、羧酸基、(甲基)丙烯酸酯基、硅烷基、异氰酸酯基、乙酰乙酸酯基、酚基或羟基。共聚单体可以包括二烯和乙烯基芳族化合物中的一者或更多者。官能团(例如羧酸)也可以沿疏水性聚合物链接枝(即，官能团可以侧挂在聚合物链的骨架上)。

[0008] 根据另一个实施方案，可以将具有源自法呢烯单体的疏水性聚合物链和至少一个末端官能团的均聚物或共聚物并入可固化组合物中。可固化组合物中还可以包含具有类似官能团的一种或更多种聚合物树脂。

[0009] 根据又一个实施方案，本文公开了用于制备包含疏水性基于法呢烯的聚合物的可固化聚合物组合物的方法。还提供了包含所述聚合物组合物的可固化或固化形式的弹性体产品，所述产品可以为以下形式：密封剂、涂料、填缝料(caulk)、电灌封化合物、膜、海绵、泡沫、粘合剂或推进剂粘结剂。

[0010] 实例的另外的目的、优点和新特征将部分地在下面的描述中阐述，并且在本领域

技术人员审查下文和附图时将部分地变得显而易见，或者可以通过实例的生产或操作而被知晓。可以通过所附权利要求中特别指出的方法、手段和组合来实现和获得本发明的目的和优点。

具体实施方式

[0011] 根据本文公开的实例，提供了能够形成疏水性凝胶组合物的官能化基于法呢烯的聚合物，但是未固化的组合物在与基于聚丁二烯、有机硅聚合物等的疏水性凝胶组合物相比时，具有低得多的粘度。基于法呢烯的聚合物可以进一步反应以形成衍生物，该衍生物然后可以在有或没有单体添加剂的情况下与互补反应基团反应，以由具有固有低未固化粘度的配制物形成稳定的疏水性凝胶。或者，可以选择聚合终止剂或链转移剂以产生以反应性官能团定量封端的基于法呢烯的均聚物或共聚物。

[0012] 由于本文公开的疏水性凝胶组合物的较低固有聚合物粘度，配制物还可以包含更高水平的填料或增量剂，并且仍容易例如通过涂覆或喷涂施加来施加。基于法呢烯的反应性聚合物可以用作单独的反应性聚合物或者可以共混入其他反应性聚合物体系中以降低共混反应性聚合物体系的粘度。如以下更详细描述的，可以用于使基于法呢烯的聚合物官能化并且提供可固化组合物的合适衍生物反应性基团的实例包括羧酸基、胺基、环氧基、酚基、氰酸酯基、酸酐基和异氰酸酯基。

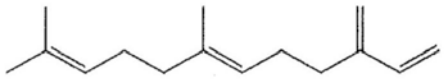
[0013] 在下述所提出的可固化组合物的几种制备方法中，首先获得羟基封端的基于聚法呢烯的聚合物。与相似分子量的基于聚二烯的聚合物(例如基于聚丁二烯的一元醇或多元醇)相比，根据公开的方法和组合物的羟基封端的基于聚法呢烯的聚合物表现出更低的粘度。因此，羟基封端的基于聚法呢烯的聚合物可以有利地进行处理而不用其他组分显著稀释。此外，羟基封端的基于聚法呢烯的聚合物可以与例如基于羟基封端的聚丁二烯和聚异戊二烯的低聚物合并以提供可以被合并以形成可固化组合物的一元醇和多元醇混合物。聚法呢烯的粘度可以通过与其他单体(例如二烯和乙烯基芳族化合物)共聚来进行控制。实例包括丁二烯、异戊二烯和苯乙烯。所得的源自羟基封端的聚法呢烯聚合物的具有优异疏水性的聚氨酯在诸如以下的各种应用中优异：绝缘玻璃密封剂、填缝料、粘合剂、电灌封化合物、建筑涂料/密封剂、防水膜、海绵、泡沫、粘合剂、涂料、推进剂粘结剂、封装化合物以及其他橡胶制造材料。

[0014] 羟基封端的基于聚法呢烯的聚合物可以通过以下过程来获得：使主要包含法呢烯的单体进料聚合，接着对聚合物末端进行羟基官能化。如本文使用的，“多元醇”是具有多于一个羟基的有机化合物。在一个实例中，多元醇的平均OH-官能度大于或等于1.9。在另一实例中，聚合物的每端具有羟基。在又一实例中，羟基仅存在于聚合物链的多个末端但少于所有末端处。基于法呢烯的聚合物与聚丁二烯相比，具有较低的粘度，但是疏水性相当。因此，多元醇可以用于例如制造用于湿敏涂料应用的聚氨酯而不需为降低多元醇的粘度的目的用其他添加剂显著稀释。

[0015] 可以使用本领域技术人员已知的任何方法来使法呢烯单体聚合。阴离子聚合可以是合适的，因为阴离子聚合允许对聚合物的最终分子量进行较大程度的控制。聚合物的活性末端也可以使用环氧化物容易地猝灭，接着与质子源接触，得到多元醇。例如，低粘度的基于法呢烯的聚合物可以通过使法呢烯单体单独聚合或与至少一种其他单体(例如丁二烯

或异戊二烯)聚合来得到。根据公开的方法和组合物的各个实施方案制成的聚合物优选由主要由法呢烯构成(例如,至少50重量%的法呢烯)的单体进料得到。

[0016] 法呢烯以异构体形式存在,例如α-法呢烯((E,E)-3,7,11-三甲基-1,3,6,10-十二碳四烯)和β-法呢烯(7,11-二甲基-3-亚甲基-1,6,10-十二碳三烯)。如说明书和权利要求书中使用的,"法呢烯"意指具有以下结构的(E)-β-法呢烯:

[0017] ,以及其中一个或更多个氢原子已被另外的原子或原子团替代(即,取代)的(E)-β-法呢烯。

[0018] 用于制造根据公开的方法和组合物的聚合物的各个实施方案的法呢烯单体可以由石油资源通过化学合成来制备,从昆虫(例如蚜科)或植物中提取。因此,公开的方法和组合物的优点在于,聚合物可以由通过可再生资源获得的单体得到。单体可以通过使用源自糖的碳源培养微生物来制备。根据公开的方法和组合物的基于法呢烯的聚合物可以由通过这些来源获得的法呢烯单体来有效地制备。

[0019] 所使用的糖可以为任何单糖、二糖和多糖,或者可以为其组合。单糖的实例无限制地包括葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖和核糖。二糖的实例无限制地包括蔗糖、乳糖、麦芽糖、海藻糖和纤维二糖。多糖的实例无限制地包括淀粉、糖原和纤维素。

[0020] 所培养的消耗碳源的微生物可以为能够通过培养产生法呢烯的任何微生物。其实例包括真核生物、细菌和古细菌。真核生物的实例包括酵母和植物。微生物可以是通过将外来基因引入宿主微生物中而获得的转化体。所述外来基因没有特别限制,可以是参与产生法呢烯的外来基因,因为其可以提高产生法呢烯的效率。

[0021] 在从所培养的微生物中回收法呢烯的情况下,可以通过离心收集微生物并破碎,然后可以用溶剂从破碎的溶液中萃取法呢烯。这样的溶剂萃取可以适当地与任何已知的纯化过程如蒸馏组合。

[0022] 本文所述的基于法呢烯的聚合物可以通过连续溶液聚合法来制备,其中将引发剂、单体和合适的溶剂连续添加到反应器容器中以形成期望的均聚物或共聚物。或者,基于法呢烯的聚合物可以通过批量法(batch process)来制备,其中所有的引发剂、单体和溶剂基本上同时在反应器中合并在一起。或者,基于法呢烯的聚合物可以通过半批量法来制备,其中在将单体进料连续计量加入反应器之前将所有引发剂和溶剂在反应器中合并在一起。

[0023] 用于提供具有活性末端链端的聚合物的优选引发剂包括但不限于碱金属的有机盐。可以将反应器容器中混合物的聚合反应温度保持在约-80℃至80℃的温度。

[0024] 如本领域技术人员所理解的,只要将单体进给至反应,可以继续阴离子聚合。基于聚法呢烯的多元醇可以通过法呢烯和一种或更多种共聚单体的聚合来获得。共聚单体的实例包括但不限于二烯,例如丁二烯、异戊二烯和月桂烯;或乙烯基芳族化合物,例如苯乙烯和α甲基苯乙烯,其中丁二烯、异戊二烯和苯乙烯是优选的。在公开的方法和组合物的一个实施方案中,制造基于聚法呢烯的多元醇的方法可以包括使单体进料聚合,其中单体进料包含法呢烯单体和至少一种共聚单体,其中基于单体进料中单体的总摩尔数,单体进料的共聚单体含量≤75mol%,或者≤50mol%,或者≤25mol%。共聚单体的实例包括但不限于二烯、乙烯基芳族化合物及其组合。可以根据期望控制聚合条件和单体进料以提供例如具有无规、嵌段或梯度结构的共聚物。

[0025] 如通过凝胶渗透色谱测量并使用聚苯乙烯校准转换的,根据公开的方法和组合物的实施方案的羟基官能化低粘度基于法呢烯的均聚物或共聚物的数均分子量可以大于或等于1000g/mol且小于或等于100000g/mol,或者小于或等于25000g/mol。多元醇的重量可以为所得聚氨酯的约0.5重量%至约99.5重量%。基于法呢烯的均聚物或共聚物在25℃下的粘度可以小于或等于100000cP,或者小于50000cP,或者小于或等于25000cP。

[0026] 终止聚合的猝灭步骤通过以下过程来实现:使活性聚合物的活性末端与环氧烷烃(例如环氧丙烷)和质子源(例如酸)反应,产生二醇或多元醇,即在聚合物的每个末端上产生羟基。

[0027] 在聚合之后,可以使羟基封端的聚合物氢化以使聚合物的不饱和度降低至小于或等于50%,或者小于或等于10%。不饱和度等于氢化后的碘值与氢化前聚合物的初始碘值的比率。羟基封端的聚合物的氢化将改变聚合物的玻璃化转变温度(Tg)并改善聚合物的热稳定性和UV稳定性。氢化可以通过本领域普通技术人员熟悉的各种方法进行,包括但不限于例如在催化剂(例如雷尼镍(Raney Nickel)、诺贝尔金属(nobel metal)、可溶性过渡金属催化剂和钛催化剂)的存在下氢化。不饱和度通过本领域已知的分析方法例如碘值来测定。

[0028] 在以下部分中描述了提供包含基于法呢烯的聚合物例如上述多元醇的可固化组合物的不同方法。

[0029] I.氨基封端

[0030] 在一个实例中,可以通过以下过程来提供可固化组合物聚合物:首先在叔胺催化剂的存在下,使一种或更多种多元醇(其中至少一种多元醇为基于聚法呢烯的多元醇)与烷烃或芳烃磺酰氯或磺酰氟反应,以形成烷烃或芳烃磺酸酯封端的聚合物。然后可以使烷烃或芳烃磺酸酯封端的聚合物与伯胺或氨反应,以提供包含胺封端的聚法呢烯的可固化聚合物。

[0031] 可以与多元醇反应的典型烷烃或芳烃磺酰基化合物包括但不限于甲磺酰氯、甲磺酰氟、乙磺酰氯、乙磺酰氟、对甲苯磺酰氯和对甲苯磺酰氟。可以与烷烃或芳烃磺酸酯封端的聚合物反应的伯胺包括例如乙胺、丙胺、烯丙胺、正戊胺、丁胺、环己胺、正十四胺、苄胺、苯胺、甲苯胺、萘胺等。

[0032] 在一种替代方法中,可以使多元醇例如基于聚法呢烯的多元醇与氨直接反应。例如,如上所述,基于聚法呢烯的多元醇可以通过法呢烯单体的阴离子聚合来提供,其中聚合物的活性末端使用环氧化物猝灭,接着与质子源接触,得到多元醇。如果使用的环氧化物是其中烷基为C1至C20烷基的环氧烷烃,则所得到的多元醇将是仲醇。然后可以在压力(例如>2MPa)下在氢和催化剂的存在下使仲羟基与氨直接反应以提供胺封端的聚合物。可以使用相对于羟基化学计量过量的氨。用于胺化的催化剂的实例包括但不限于铜、钴和/或镍以及金属氧化物。合适的金属氧化物包括但不限于Cr_2O_3、Fe_2O_3、ZrO_2、Al_2O_3和ZnO。

[0033] 在又一实例中,氨基封端的聚法呢烯和低聚物共混物可以通过以下过程来获得:通过迈克尔加成(Michael addition)将丙烯腈添加至多元醇的伯或仲OH端,接着还原以在末端形成伯氨基。例如,在一种方法中,可以将基于聚法呢烯的多元醇或多元醇的共混物溶解在有机溶剂中并与碱混合以催化反应。碱的实例包括但不限于碱金属氢氧化物和醇盐,例如氢氧化钠。然后可以将丙烯腈逐滴添加至催化剂/多元醇混合物中。丙烯腈迈克尔加成

(氰乙基化)至多元醇将形成相应的氰基烷基化化合物。然后可以将氰基烷基化化合物分离并溶解在有机溶剂中,并在温度和/或压力下在无水氨和第VIII族金属或含金属配合物(例如雷尼镍或钴催化剂)的存在下进行氢化。

[0034] 如本领域技术人员所理解的,可以将反应物溶解在合适的有机溶剂中,并且可以对反应施加热和/或压力以促进胺封端的聚法呢烯的形成。反应可以分批进行或者作为半连续或连续过程来进行。可以通过任何常规方法(例如蒸馏、蒸发或分馏)来回收和处理反应产物,以实现与未反应材料、溶剂(如果有的话)和副产物分离。可以在胺化之前或之后进行聚法呢烯链或骨架的部分或完全氢化。

[0035] 然后可以通过各种机制使氨基封端的聚法呢烯或包含聚法呢烯的氨基封端的低聚物共混物固化。例如,可以使氨基封端的聚合物与光气、二异氰酸酯或多异氰酸酯或脲反应以形成聚脲。还可以在制备水分散性聚氨酯期间使用双官能氨基封端的聚合物作为扩链剂。可以使用单官能氨基封端的聚合物作为链封端剂或者作为接枝剂以改变具有可以与其他氨基封端的聚合物的胺基反应的端基或侧基(例如羧基或酸酐或异氰酸酯)的低聚物或聚合物。通过使用这些氨基封端的聚合物可以获得特定嵌段或接枝或星型受控聚合物结构。

[0036] 根据其他固化机制,氨基封端的聚合物可以与环氧化物(例如双酚A环氧树脂或脂环族二环氧化物)反应,以与环氧基体形成共价键。使氨基封端的聚合物与二酐反应可以在脱水后形成聚酰胺酸或聚酰亚胺。氨基封端的聚合物可以通过曼尼希(Mannich)型反应与酚类化合物缩合,以充当增韧剂并提高所得酚树脂的电特性。

[0037] 在前述反应和缩合中,氨基封端的聚合物可以用作唯一的二胺,或者与其他二胺或多胺组合使用。

[0038] II.环氧封端

[0039] 提供可固化聚法呢烯的另一种方法包括:首先使包含基于聚法呢烯的多元醇的一种或更多种多元醇与单环氧化合物反应,接着与碱金属氢氧化物反应,以提供缩水甘油基封端的聚法呢烯。

[0040] 在第一步中,可以将多元醇和单环氧化物在溶剂中合并,并在压力下或在惰性气体(例如氮气或稀有气体)的存在下使其反应。单环氧化合物的实例包括表卤醇,例如表氯醇、β-甲基表氯醇和表溴醇。可以任选地将反应物与催化剂(例如金属盐或半金属盐)混合,所述金属选自硼、铝、锌和锡,并且至少一种阴离子选自F^-、Cl^-、BF_4^-、PF_6^-、AsF_6^-、SbF_6^-、ClO_4^-、IO_4^-和NO_3^-。

[0041] 在第一步之后,例如可以通过蒸馏除去过量的单环氧化物,然后可以向反应混合物中添加至少一种碱金属氢氧化物,以形成碱金属卤化物和缩水甘油基封端的聚合物。

[0042] 然后可以通过与碱和任选的至少一种具有两个或更多个环氧基的环氧预聚物合并来使缩合甘油基封端的聚法呢烯及其与其他类似官能化低聚物的混合物固化。环氧预聚物的实例包括但不限于基于双酚A二缩水甘油醚、双酚F二缩水甘油醚或脂环族型的聚环氧化物,例如3,4-环氧环己基环氧乙烷或3,4-环氧环己基甲基3,4-环氧环己烷羧酸酯。本领域技术人员已知用于使环氧化物固化的任何碱可以与上述缩水甘油基封端的聚法呢烯一起使用。碱的实例包括但不限于具有至少两个或更多个伯和/或仲氨基的含胺化合物,例如二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、亚甲基二苯胺、双(氨基环己基)甲烷、3,3'-二甲基-4,4'-二

氨基二环己基甲烷、三环十二烷二胺、降冰片烷二胺、N-氨基乙基哌嗪、异佛尔酮二胺、间亚苯基双(甲胺)、1,3-和/或1,4-双(氨基甲基)环己烷、三甲基六亚甲基二胺、聚氧基亚烷基胺、聚氨基酰胺、以及胺与丙烯腈和曼尼希碱的反应产物;以及选自包括以下的组的多胺:异佛尔酮二胺、二亚乙基三胺、三甲基六亚甲基二胺、间亚苯基双(甲胺)、1,3-双(氨基甲基)-环己烷、亚甲基双(4-氨基环己烷)、3,3'-二甲基-4,4'-二氨基二环己基甲烷、N-氨基乙基哌嗪、聚氧基亚烷基胺、聚氨基酰胺、胺与丙烯腈和曼尼希碱的反应产物。

[0043] III.羧酸封端

[0044] 本文公开的可固化聚法呢烯还可以以羧酸封端的聚法呢烯的形式提供,所述羧酸封端的聚法呢烯可以通过各种方法来获得。

[0045] 在第一种方法中,羧酸封端的聚法呢烯可以通过改变上述用于获得基于聚法呢烯的多元醇的聚合方法来获得。可以使用法呢烯单体的阴离子聚合来提供具有活性末端的聚法呢烯链。然而,并非用环氧化物将聚合物的活性末端猝灭,而是可以使活性末端与二氧化碳气体接触以向末端提供羧基,接着用酸(例如盐酸、磷酸或硫酸)将活性末端猝灭,以将羧基转化为羧酸。可以将羧酸封端的聚法呢烯与已根据与上述类似的方法进行羧酸封端的其他低聚物(例如聚丁二烯和聚异戊二烯)合并以提供可固化组合物。

[0046] 在另一种方法中,羧酸封端的聚法呢烯可以通过使基于聚法呢烯的多元醇与环酐反应而获得。环酐的实例包括但不限于邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、偏苯三酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、氯化酸酐(例如氯菌酸酐和四氯邻苯二甲酸酐)、甲基四氢邻苯二甲酸酐、衣康酸酐、均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四羧酸二酐和环戊烷四羧酸二酐。

[0047] 在又一种方法中,羧酸官能团可以通过用巯基乙酸或其酯使聚合物的双键部分饱和来沿聚法呢烯链或骨架(例如上述多元醇)接枝。巯基乙酸与聚合物双键的缩合可以通过以下过程来实现:在空气或过氧化物催化剂的存在下使无水巯基乙酸与聚合物在有机溶剂(例如甲苯)中接触,或者可以在氧化剂的存在下使聚合物与巯基乙酸的酯反应以产生可以通过水解转化成期望的酸衍生物的酯型加合物。

[0048] 然后可以任选地将羧酸封端的聚法呢烯与具有类似官能度的其他低聚物共混并通过与聚碳二亚胺在室温下反应而交联。

[0049] IV.(甲基)丙烯酸酯封端

[0050] (甲基)丙烯酸酯封端的聚法呢烯可以通过各种方法来获得。例如,可以通过使基于聚法呢烯的多元醇的羟基末端与(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯或(甲基)丙烯酰氯反应来实现直接丙烯酸酯化(acrylation)以形成(甲基)丙烯酸酯封端的聚法呢烯。或者,可以使基于聚法呢烯的多元醇与异氰酸酯官能度为2或更大的含异氰酸酯的化合物和丙烯酸羟基-烷基酯(例如丙烯酸羟基乙酯)一起或依次反应。在又一实例中,可以将上述羧酸封端的聚法呢烯通过与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯的环氧基反应而酯化,得到(甲基)丙烯酸酯末端。

[0051] (甲基)丙烯酸酯封端的聚法呢烯可以单独并入可UV固化组合物中或者与其他(甲基)丙烯酸酯化低聚物共混。

[0052] V.甲硅烷基化(silylation)

[0053] 可固化的基于法呢烯的聚合物还可以通过甲硅烷基化来提供。甲硅烷基化聚法呢烯可以通过各种方法来获得。

[0054] 在一种方法中，可以使基于聚法呢烯的多元醇的羟基末端与异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷反应以形成氨基甲酸酯。所得物为具有甲硅烷基化末端的聚法呢烯。

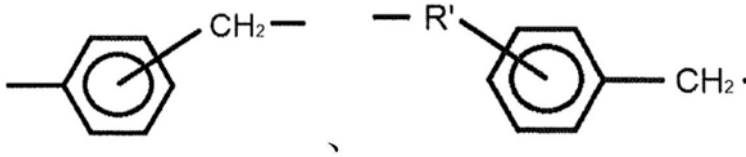
[0055] 在另一种方法中，可以根据包括三个步骤的方法使基于聚法呢烯的多元醇甲硅烷基化。

[0056] 首先，使用碱金属(例如Na或K)或含碱金属的化合物将基于聚法呢烯的多元醇的羟基端基转化为金属醇盐基团。含碱金属的化合物的实例包括但不限于金属氢化物(例如NaH)、金属醇盐(例$NaOCH_3$)和苛性碱(例NaOH或KOH)。所得物为具有末端金属醇盐基团的聚法呢烯。

[0057] 然后，可以在第二步中通过使具有末端金属醇盐基团的聚法呢烯与根据下式(1)的有机卤素化合物反应来将金属醇盐基团转化为烯属醚基：

[0058] $CH_2=CH-R''-Y$ (1)

[0059] 其中Y为选自氯、溴和碘的卤素原子；以及R”为选自以下的二价基团：$-CH_2-$、

[0060] 和$-R'-OCH_2-$(其中R’为选自亚烷基、亚环烷基、亚芳基和亚芳烷基的二价烃基)。有机卤素化合物的实例包括但不限于烯丙基氯、烯丙基溴、乙烯基-(氯甲基)-苯、烯丙基-(氯甲基)-苯、烯丙基-(溴甲基)-苯、烯丙基-(氯甲基)-醚、烯丙基-(氯甲氧基)-苯、1-丁烯基(氯甲基)-醚、1-己烯基(氯甲氧基)-苯(1-hecenyl(chloromethoxy)-benzene)。

[0061] 在最终步骤中，烯属醚基与根据式(2)的硅氢化物的加成反应将提供具有末端甲硅烷基醚基的基于聚法呢烯的聚合物：

[0062] $X_{3-a}-SiH-R_a$ (2)

[0063] 其中X为选自卤素基团、烷氧基、酰氧基、酮肟基(ketoximato group)、氨基、酰胺基、氨氧基和硫醇化物基团的基团，R为一价烃基，以及a为0、1或2。

[0064] 根据又一种方法，可以使基于聚法呢烯的多元醇与官能度为至少2的一种或更多种含异氰酸酯基的化合物(例如甲苯二异氰酸酯(TDI))反应，以形成二异氰酸酯预聚物，通过真空蒸馏除去任何过量的含异氰酸酯基的化合物，最后使二异氰酸酯预聚物与氨基丙基三乙氧基硅烷反应。

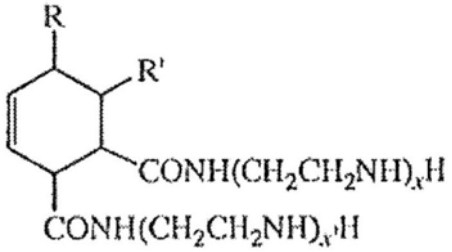
[0065] 可以将甲硅烷基化聚法呢烯与其他甲硅烷基化低聚物共混，并任选地在稀土金属催化剂的存在下在暴露于水分时进行固化。

[0066] VI.乙酰乙酰化(acetoacetylation)

[0067] 可固化的基于法呢烯的聚合物还可以通过由基于聚法呢烯的多元醇及其与其他多元醇的共混物得到乙酰乙酰基官能化聚合物来提供。可以使多元醇的末端羟基与化学计量量的双烯酮或双烯酮-丙酮加合物(例如2,2,6-三甲基-4H-1,3-二噁英-4-酮)反应。羟基与双烯酮或双烯酮-丙酮加合物之间的反应可以在添加用于固化的具有氨基官能度的交联剂之前进行。

[0068] 交联剂的平均官能度优选等于或大于2。合适的具有氨基官能度的交联剂包括但不限于聚醚胺、多胺和聚酰胺及其两种或更多种的混合物。可以用于本发明的特定聚醚胺

包括由Huntsman Petrochemical Corporation制造的Jeffamine®T-3000和T-403。具体的多胺可以包括乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、五亚乙基六胺、六亚甲基二胺、甲基五亚甲基二胺、三甲基己烷二胺、间二甲苯二胺、螺缩醛二胺、1,3-[双氨基甲基]-环己烷、三环癸烷二胺、降冰片烷二胺、3,3'-二甲基亚甲基-二(环己胺)、亚甲基-二环己胺、1,2-环己烷二胺、异佛尔酮二胺、间亚苯基二胺和双(六亚甲基)三胺。也可以使用具有下式的聚酰胺作为合适的交联剂：

[0069] 

[0070] 其中R和R'独立地选自源自植物或动物来源的脂肪酸和脂肪酸酯的残基，以及X和X'独立地为2至50的值。

[0071] VII.酚封端

[0072] 本文公开的可固化聚法呢烯还可以以酚封端的聚法呢烯的形式提供。在一个实例中，可以通过使基于聚法呢烯的多元醇及其共混物与酚在酸活化粘土催化剂(例如活化粘土和硫酸的混合物)的存在下反应来获得可固化聚法呢烯。酚可以是未经取代的，例如苯酚、二酚(包括双酚A(2,2-二酚丙烷)和p,p'-二羟基二苯基(p,p'-dihydroxy diphenyl))、萘酚、蒽酚和间苯二酚；或者酚可以是经取代的，例如卤酚(例如氯酚)、烷基酚(例如1-羟基-3,5-二甲基苯、甲酚和二甲苯酚)和芳基酚(例如对苯基酚)。

[0073] 反应可以在惰性气氛下在包含粘土和酸的有机溶剂中在包含多元醇和酚的经加热浆料中进行。可以使用化学计量过量的酚，并且在反应完成后，例如可以通过过滤从浆料中除去粘土，例如可以通过蒸馏从滤液中除去过量的酚。

[0074] 可以将所得的酚封端的聚合物与环氧树脂或酚醛清漆树脂合并以提供可固化组合物。

[0075] VIII.异氰酸酯预聚物

[0076] 如本文所使用的“聚氨酯”是指包含一个或更多个氨酯键并且还可以包含一个或更多个脲键的聚合物。根据某些实例，提供了用于制造可固化聚氨酯树脂的组合物，所述组合物包含：一种或更多种多元醇，其中至少一种多元醇为基于聚法呢烯的多元醇；一种或更多种官能度为至少2的含异氰酸酯基的化合物；和任选的选自单体多元醇、多胺及其组合的扩链剂。

[0077] 所述组合物中的至少一种多元醇和一种或更多种含异氰酸酯基的化合物的量可以为使得-NCO基团与-OH基团之比为约2:1至1:2。使用低于一的NCO/OH比产生较软、模量较低的材料。在高于1.0的NCO/OH比水平下，也可以制备模量较低的材料。然而，这些材料的硬度将随时间逐渐增加，原因是游离的NCO基团可以进一步经历与水分的反应而产生脲结构，或者可以形成脲基甲酸酯交联(特别是在升高的温度下)。

[0078] 在一个具体实例中，可固化聚氨酯树脂包含羟基当量重量为750至10000的基于聚法呢烯的多元醇、当量重量为30至200的扩链剂和一种或更多种官能度为至少2的含异氰酸

酯基的化合物。该树脂可以根据多种方法来制备。

[0079] 在方法的第一实例中，上述特定的可固化聚氨酯树脂可以通过以下过程来制备：首先使一种或更多种多元醇(其中至少一种多元醇为基于聚法呢烯的多元醇)和至少一种扩链剂与一种或更多种官能度为至少2的含异氰酸酯基的化合物以0.4至0.7的NCO/OH比反应以形成稳定的聚氨酯树脂。在第二步骤中，将另外量的一种或更多种含异氰酸酯基的化合物、一种或更多种多元醇和/或至少一种扩链剂添加到稳定的聚氨酯树脂中以形成NCO/OH比为0.9至1.1的最终混合物，以及其中多元醇含量为35重量％至80重量％(基于固体)并且扩链剂含量为2重量％至17重量％(基于固体)的最终混合物组合物。可以使最终混合物固化以形成交联聚氨酯产物。

[0080] 在方法的第二实例中，可固化聚氨酯树脂可以通过以下过程来制备：首先使一种或更多种多元醇(其中至少一种多元醇为基于聚法呢烯的多元醇)和至少一种扩链剂与一种或更多种官能度为至少2的含异氰酸酯基的化合物以0.25至0.55的OH/NCO比反应以形成稳定的聚氨酯树脂。在第二步骤中，将另外量的一种或更多种含异氰酸酯基的化合物、一种或更多种多元醇和/或至少一种扩链剂添加到稳定的聚氨酯树脂中以形成NCO/OH比为0.9至1.1的最终混合物，其中最终混合物组合物的多元醇含量为35重量％至80重量％(基于固体)，扩链剂含量为2重量％至17重量％(基于固体)。可以使最终混合物固化以形成交联聚氨酯产物。

[0081] 在方法的第三实例中，可固化聚氨酯树脂可以通过以下过程来制备：首先通过使一种或更多种多元醇(其中至少一种多元醇为基于聚法呢烯的多元醇)、至少一种扩链剂和一种或更多种封端的官能度为至少2的含异氰酸酯基的化合物以0.9至1.1的NCO/OH比合并来形成混合物，其中多元醇含量为35重量％至80重量％(基于固体)，扩链剂含量为2重量％至17重量％(基于固体)。在第二步骤中，通过在例如约80℃至约150℃的温度下加热混合物持续足以使一部分含异氰酸酯基的化合物部分地解封的时间段(例如约0.5小时至约5小时)来使混合物的组分反应，使得形成稳定的部分反应的聚氨酯树脂。可以通过再次施加足够的热一段时间直至所有剩余的含异氰酸酯基的化合物均解封来使树脂固化以形成交联聚氨酯产物。

[0082] 聚氨酯的物理特性例如粘度可以根据聚氨酯的期望应用通过选择本文描述的组合物中的多元醇的分子量以及基于聚法呢烯的多元醇与基于非法呢烯的多元醇之比来定制。还可以与基于聚法呢烯的多元醇一起包含在组合物中的另外的多元醇包括但不限于聚(氧化丙烯)二醇、聚(氧化乙烯)二醇、聚(氧化丙烯-氧化乙烯)二醇、聚(氧基四亚甲基)二醇、聚(氧化丁烯)二醇、聚(己内酯)二醇、聚(亚乙基己二酸酯)二醇、聚(亚丁基己二酸酯)二醇、芳族聚酯二醇、聚丁二烯多元醇、氢化聚丁二烯多元醇、聚异戊二烯多元醇、氢化聚异戊二烯多元醇及其混合物。

[0083] 一种或更多种官能度为至少2的含异氰酸酯基的化合物可以表现出以下特征中的几个或全部：块状、围绕异氰酸酯官能团的对称性、刚性、芳族、结晶和高纯度。一种或更多种官能度为至少2的含异氰酸酯基的化合物包括但不限于4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、环己烷二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯(TDI)、对二甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,4-双(异氰基甲基)-环己烷、对四甲基二甲苯二异氰酸酯、间四甲基二甲苯二异氰酸酯、异佛

尔酮二异氰酸酯及其混合物。

[0084] 封端的含异氰酸酯基的化合物可以是以上列出的含异氰酸酯基的化合物中的一种或更多种与封端剂的反应产物。可以选择封端剂使得含异氰酸酯基的化合物在期望温度例如至少80℃下解封。例如，封端剂可以选自：己内酰胺、酚、肟、吡唑、丙二酸酯及其组合。

[0085] 包含在组合物中的一种或更多种扩链剂可以包括例如单体多元醇和多胺。一种或更多种扩链剂各自的分子量可以为约50至700。如本领域技术人员所理解的，扩链剂的类型和量将影响聚氨酯的弹性特性，例如拉伸强度、伸长率和撕裂强度值。当如本文所述的组合物反应以形成聚氨酯时，扩链剂有助于聚氨酯的硬链段，硬链段用作无定形软链段域之间的物理交联。通过异氰酸酯基与扩链剂的羟基或胺基之间的反应形成的硬链段抑制由长链多元醇提供的聚氨酯的较软链段的塑性流动。扩链剂的选择和量还可能影响聚氨酯的弯曲特性、耐热特性和耐化学特性。扩链剂可以包括但不限于1,4-丁二醇、1,6-己二醇、乙二醇、2-乙基-1,3-己二醇(EHD)、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(BEPG)、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇(TMPD)、2,4-二乙基-1,5-戊二醇(PD-9)、N,N-二异丙醇苯胺、二羟甲基丙酸、氢醌二羟基乙基醚(HQEE)、二乙二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、二乙基甲苯二胺(DETDA)、4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)(MBCA)、乙二胺(EDA)、二甲基硫基甲苯-二胺(DMTTDA)、4,4'-亚甲基二苯胺(MDA)、亚甲基二胺与NaCl的配合物(MDA配合物)、三亚甲基二醇二对氨基苯甲酸酯(TMGDAB)、4,4'-亚甲基-双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(M-CDEA)、N,N'-双(仲丁基)亚甲基-二苯胺(SBMDA)及其混合物。

[0086] 根据本文所公开的方法制造的聚氨酯可以通过分批过程或连续过程制造。反应物的混合可以通过本领域常规的任何过程和装置来完成。各组分是氨酯级的，因此具有低水分含量，或者使用常规过程例如通过共沸蒸馏或者通过在减压下在超过所用压力下的水的沸腾点的温度下加热而使其基本上不存在水。期望后一过程进行组分的脱气。

[0087] 根据本文所公开的多个实施方案的聚氨酯的制备可以通过本领域常规用于合成聚氨酯的过程来实现。这样的过程包括：浇铸过程，其中使反应物(一种或更多种多元醇、一种或更多种二异氰酸酯和一种或更多种任选的扩链剂)以液态通过一步法或两步法混合，也称为预聚物技术；然后在通过扩链和/或交联继续反应的同时通过适当的技术例如浇铸或模制将反应混合物制造成其最终形式。最终固化通常通过在25℃至约200℃下进行热空气后固化24小时来实现。通常，组分的反应将随后的适用期限制为几分钟，其后立即进行随后的浇铸或模制。真空脱气也可以用于制备无气泡的铸件。在一步法中，聚氨酯通过通常同时使如本文所述的用于制造聚氨酯的组合物的所有组分合并到常用反应容器中来制造。一步系统提供用于制备具有宽泛围的物理特性的聚氨酯的多功能性、简单性和低成本制造技术的优点。诸如填缝剂、密封剂、弹性体和泡沫的应用可以通过这些系统进行。

[0088] 两步系统基于预聚物的中间配制物，所述预聚物可以进一步用另外的多元醇和多胺扩链以形成最终聚氨酯。这些系统可以提供更高性能的聚氨酯，并且具有降低系统整体毒性的优点。

[0089] 在预聚物过程中，首先使一种或更多种含异氰酸酯基的化合物与一种或更多种多元醇反应以形成预聚物。一种或更多种多元醇包含至少一种基于聚法呢烯的多元醇。因此，所得预聚物是具有源自法呢烯单体的链和经一个或更多个异氰酸酯基官能化的末端的聚合物。然后可以向预聚物中添加另外的含异氰酸酯基的化合物、多元醇和扩链剂以完成聚

氨酯的形成。

[0090] 本文所述的用于制造聚氨酯的方法可以是无溶剂的或者包含溶剂。在无溶剂实施方案中，将一种或更多种多元醇加热至例如70℃至100℃，然后在氮气流下与期望量的扩链剂充分混合至少两小时以除去水分。然后在将混合物倒入加热的模具(期望其经脱模化合物处理)中之前立即将含异氰酸酯的化合物添加到混合物中。聚氨酯组合物通过在模具中固化数小时然后在高于110℃下后固化至少2小时而形成。在溶剂法中，将一种或更多种多元醇溶解在溶剂例如干燥甲苯中，加热至例如约70℃至100℃，然后在氮气流下使其与期望类型和量的一种或更多种含异氰酸酯的化合物和扩链剂混合至少2小时。然后例如通过蒸发除去溶剂，然后在真空下使组合物在110℃下后固化至少2小时。然后可以将热塑性聚氨酯组合物在高于弹性体熔点下热压以形成弹性体聚氨酯制品。

[0091] 除了包含一种或更多种多元醇、含异氰酸酯的化合物和扩链剂之外，用于制造聚氨酯的组合物还可以包含增强添加剂、沥青和加工油以改变聚氨酯组合物的物理特性和/或降低成本。

[0092] 在所公开的方法和组合物的多个实施方案中，可以包含增塑剂作为增量剂，其还增加固化材料的柔软性和柔韧性。一种或更多种增塑剂可以选自：植物油；矿物油；大豆油；萜烯树脂；芳族酯(例如邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸双十一烷酯、磷酸三甲苯酯和苯六甲酸三异壬酯)；线性酯(例如己二酸二-十三烷基酯)；氯化石蜡；芳族加工油和萘加工油；烷基萘；和低分子量聚异戊二烯；聚丁二烯；或聚丁烯树脂。组合物中采用的增塑剂的量可以为0phr(每100份聚氨酯)至约500phr，约0phr至约100phr，或者约0phr至约60phr。

[0093] 根据本文所述的方法和组合物制造的聚氨酯因其烃骨架而与常规烃油、氯化油、沥青和其他相关低成本增量材料相容。可并入的沥青或加工油的量取决于油的类型、存在的异氰酸酯基的量和填料(如果存在的话)的类型。可以配制固化聚氨酯，其每100份聚氨酯中并入超过100份增量材料并且不会从最终产物中“渗出”。随着增量材料的添加，固化聚氨酯还可以表现出适度降低的拉伸强度和模量以及改善的伸长率。油增量还可以改善水解稳定性，对预混合物的粘度、适用期、凝胶时间、固化时间的控制以及获得更高填料负载的能力。使用诸如氯化蜡和油的材料还为成品提供了阻燃特性。

[0094] 合适的填料包括但不限于炭黑、碳酸钙、粘土、滑石、氧化锌、二氧化钛、二氧化硅等。碳酸钙相对软并且可以以相当高的水平使用以增强本文所述的聚氨酯组合物的挤出特性。使用碳酸钙制备的弹性体适用于需要高伸长率和中等拉伸特性的许多填缝剂和密封剂应用。粘土可以提供中等程度的增强、一般的耐磨性，但相对高的硬化作用。粘土用作需要硬度和高模量的原料(例如鞋底和鞋跟、垫和地砖)的填料。氧化锌还可以提供弹性和导热性，但其作为增强填料的用途可能由于高密度和成本而受到限制。氧化锌可以与炭黑结合有效地用作增强填料，以增加拉伸、模量、撕裂、硬度和耐磨性。重要的是应注意，在恒定的炭黑水平下，增加氧化锌的浓度可能在添加异氰酸酯组分之后降低本文所述的组合物的可使用适用期；即凝胶化发生得更快。与其他非碳黑填料相比，二氧化硅使拉伸强度更大地增加。二氧化硅还对本文所述的组合物具有显著的硬化作用。根据所用填料的类型和配制物预期的应用，填料的量通常在0phr至约800phr的范围内。优选的填料为二氧化硅和二氧化钛。填料应彻底干燥，以使吸附的水分不会干扰含异氰酸酯的化合物与一种或更多种多元醇之间的反应。

[0095] 还可以将本领域已知的稳定剂并入组合物中。例如，利用所公开的方法和组合物的聚氨酯的粘合剂配制物可以包含稳定剂，以在密封剂或粘合剂的寿命期间保护其免受例如氧、臭氧和紫外线辐射的影响。稳定剂还可以防止在升高的温度处理期间的热氧化降解。应避免干扰氨基甲酸酯固化反应的抗氧化剂和UV抑制剂。优选的抗氧化剂为空间位阻酚化合物，如丁基化羟基甲苯。优选的UV抑制剂为UV吸收剂，例如苯并三唑化合物。配制物中稳定剂的量将很大程度上取决于产物的预期应用。如果加工和耐久性要求适中，则配制物中稳定剂的量将小于约1phr。然而，根据聚氨酯的预期用途，稳定剂浓度可以多至约10phr。

[0096] 根据所公开的方法和组合物的实施方案的聚氨酯可以通过本领域普通技术人员已知的用于固化异氰酸酯封端的聚合物的过程来固化。固化机理包括但不限于：水分、封端胺、噁唑烷、环氧树脂的使用；三异氰脲酸酯环形成；脲基甲酸酯和缩二脲交联等。未填充的氨基甲酸酯体系可以在环境温度下固化，但固化速率可以通过使用典型的氨基甲酸酯催化剂和/或升高的温度来加速。催化剂包括但不限于二月桂酸二丁基锡和1,4-重氮[2.2.2]二环辛烷。可以包含在本文所述的组合物中的催化剂的量和类型可以基于期望的固化速率来选择。根据所采用的固化技术，一旦固化完成，所得聚氨酯就可以是热固性聚氨酯或熔体温度较高的热塑性聚氨酯。

[0097] 根据所公开的方法和组合物的多个实施方案获得的聚氨酯表现出优异的化学和物理特性。

[0098] 实施例

[0099] 使用以下非限制性实施例进一步描述了一些公开的方法和组合物。

[0100] 聚法呢烯二醇合成

[0101] 为了聚合，将二锂丁烷引发剂/MTBE溶液转移到反应器中，并向反应器中添加用于目标分子量的期望量的法呢烯单体。根据分子量使聚合反应在25℃至40℃下进行不同的时间，用过量的环氧丙烷(PO/Li＝5)封端，并用经脱气的DEMI水进行水解，随后添加作为抗氧化剂的BHT。用水洗涤最终溶液直至达到非碱性。将有机相与水相分离，然后在氮气气氛下通过蒸汽汽提除去溶剂。

[0102] 表1提供了用于制备以下实施例和比较例的配制物的材料的列表。

[0103] 表1

[0104]

材料	描述	当量重量
Krasol® LBH 2000 LO（聚丁二烯二醇）	0.812 meq/g OH 值（27-74）	1232
Krasol® HLBH P-2000（氢化聚丁二烯二醇）	0.83 meq/g OH 值	
Poly bd® R45-HTLO（聚丁二烯二醇）	0.84 meq/g OH 值	
聚法呢烯二醇（Mw = 2000）	1.019 meq/g OH 值（27-74）	981
2-乙基-1,3-己二醇	EHD	73.12
2,4'二苯基甲烷二异氰酸酯（Lupranate® MI）	33.5% NCO 含量	125.4

[0105]

二月桂酸二丁基锡	T-12	
邻苯二甲酸二丁酯	DBP	

[0106] 多元醇共混物和异氰酸酯含量的影响的评估

[0107] 评估了使聚法呢烯二醇与聚丁二烯二醇共混并使各种共混物与增加量的二异氰酸酯反应的影响。在比较例1至3中，仅使用聚丁二烯二醇。在实施例1至6中，使用聚丁二烯二醇与聚法呢烯二醇的共混物。在25℃下测量聚氨酯预聚物的粘度，并通过在60℃下进行3小时的预聚物制备期间确认IR上2265cm^{-1}处的NCO基团吸收峰的强度来监测NCO基团含量。结果提供在表2、3和4中。

[0108]

表 2	比较例 1	实施例 1	实施例 2
Krasol® LBH 2000 LO	100	75	50
聚法呢烯二醇	0	25	50
2,4'二苯基甲烷二异氰酸酯	19.95	20.09	20.24
最终预聚物中的游离 NCO%，按重量%计	2.72	2.58	2.43
预聚物在 25℃下的粘度，cps			
预聚合初始时	3437	2230	1398
聚合反应 3 小时之时	超出刻度	241000	131000
根据 FTIR 上 2265/cm 处的强度的 NCO 含量			
预聚合初始时	0.1978	0.2074	0.2137
聚合反应 3 小时之时	0.0950	0.0927	0.0911

[0109]

表 3	比较例 2	实施例 3	实施例 4
Krasol® LBH 2000 LO	100	75	50

[0110]

聚法呢烯二醇	0	25	50
2,4'二苯基甲烷二异氰酸酯	31.49	31.63	31.79
最终预聚物中的游离 NCO%，按重量%计	5.42	5.28	5.15
预聚物在 25℃下的粘度，cps			
预聚合初始时	2007	1299	870
聚合反应 3 小时之时	69360	39492	22620
根据 FTIR 上 2265/cm 处的强度的 NCO 含量			
预聚合初始时	0.2976	0.2962	0.2982
聚合反应 3 小时之时	0.2001	0.1985	0.1969

[0111]

表 4	比较例 3	实施例 5	实施例 6
Krasol® LBH 2000 LO	100	75	50
聚法呢烯二醇	0	25	50
2,4'二苯基甲烷二异氰酸酯	46.19	46.33	46.48
最终预聚物中的游离 NCO%，按重量%计	8.24	8.12	7.99
预聚物在 25℃下的粘度，cps			
预聚合初始时	1119	721	545
聚合反应 3 小时之时	19371	10685	7264
根据 FTIR 上 2265/cm 处的强度的 NCO 含量			
预聚合初始时	0.3821	0.3827	0.3852

[0112]

聚合反应 3 小时之时	0.3048	0.3057	0.3063

[0113] 基于表2至4中的结果，多元醇共混物中的聚法呢烯二醇增加使得所得聚氨酯预聚物的粘度较低。

[0114] 聚法呢烯二醇与聚丁二烯二醇的各种共混物表现出类似的粘度结果(提供在表5、

6和7中)。共混物的粘度随着共混物中聚法呢烯二醇的量增加而降低。

[0115] 表5

聚法呢烯二醇		100	75	50	25	0
Polybd R45HTLO		0	25	50	75	100
布氏粘度，cps	25℃	1289	1828	2757	4187	6467
	40℃	427	666	1060	1687	2663
	60℃	142	236	398	652	1045
			可混溶	可混溶	可混溶	

[0116]

[0117] 表6

聚法呢烯二醇		100	75	50	25	0
Krasol LBH 2000		0	25	50	75	100
布氏粘度，cps	25℃	1289	2128	3609	6186	10623
	40℃	427	668	1035	1629	2605
	60℃	142	205	299	434	631
			可混溶	可混溶	可混溶	

[0118]

[0119] 表7

[0120]

聚法呢烯二醇		100	75	50	25	0
Krasol HLBH 2000		0	25	50	75	100
布氏粘度，cps	25℃	1289	2820	6452	15216	36492
	40℃	427	863	1804	3819	8748
	60℃	142	254	473	892	1831
			可混溶	可混溶	可混溶	

[0121]

[0122] 物理特性的评估

[0123] 单独使用或者与聚丁二烯多元醇共混使用聚法呢烯二醇(Mw＝2000)以制备多种固化聚氨酯片的样品用于评估。聚氨酯由同样使用不同浓度的扩链剂、乙基己二醇(EHD)和二异氰酸酯2,4’二苯基甲烷二异氰酸酯(Lupranate®MI)的共混物制备。

[0124] 聚氨酯通过一步法制备。在环境温度下在氮气下使多元醇和扩链剂在烧瓶中合

并，并混合，随后添加异氰酸酯并立即将混合物倒入加热的模具中。在烘箱中进行最终固化，在85℃下保持5小时并在60℃下过夜。在测试每个样品片的物理特性之前，使每个样品片在室温下后固化一周。相关参数通过参照ASTM D412、ASTM D624 Die C并使用DSC、肖氏型硬度计、布氏粘度计和EJA Vantage-10拉伸测试机来测试，并且结果提供在表8、9和10中。

[0125]

表 8	比较例 A1	A2	A3	A4
Krasol LBH 2000 LO	100	75	50	0
聚法呢烯二醇	0	25	50	100
2-乙基-1,3-己二醇	5.34	5.05	4.75	4.10
2,4'二苯基甲烷二异氰酸酯	19.95	20.09	20.24	20.42
DBP 中的 20% T-12 溶液，滴	4	4	4	4
硬链段含量，重量%	20.19	20.09	19.99	19.69

[0126]

PU 的硬度，肖氏 A	54	47	38	55*
拉伸强度，psi	337	267	没有数据**	没有数据***
断裂伸长率，%	885	680	>1250	没有数据***
模量，psi	109	95	41	没有数据***
撕裂强度，Ibf/in	98	74	33	没有数据***
聚氨酯产物的 Tg，℃	-28.3	-33.4	-39.8	-51.2

[0127] 55*硬度通过肖氏00型硬度计测试

[0128] 没有数据**由于样品在应变超过1200％之后未断裂，因此无法获得数据

[0129] 没有数据***对于样品A4，其太软且太粘而无法测试

[0130]

表 9	比较例 B1	B2	B3	B4
Krasol LBH 2000 LO	100	75	50	0
聚法呢烯二醇	0	25	50	100
2-乙基-1,3-己二醇	11.87	11.58	11.28	10.81
2,4'二苯基甲烷二异氰酸酯	31.49	31.63	31.79	32.28
DBP 中的 20% T-12 溶液，滴	4	5	5	4
硬链段含量，重量%	30.24	30.17	30.10	30.11
PU 的硬度，肖氏 A	72	66	60	55
拉伸强度，psi	1920	1029	742	572
断裂伸长率，%	584	468	479	412
模量，psi	494	332	228	164
撕裂强度，Ibf/in	269	214	172	109

[0131]

聚氨酯产物的 Tg，℃	-28.0	-31.0	-36.6	-47.5

[0132]

表10	比较例C1	C2	C3	C4
Krasol LBH 2000 LO	100	75	50	0
聚法呢烯二醇	0	25	50	100
2-乙基-1,3-己二醇	20.19	19.89	19.59	19.01
2,4'二苯基甲烷二异氰酸酯	46.19	46.33	46.48	46.77
DBP中的20% T-12溶液,滴	4	5	5	4
硬链段含量,重量%	39.90	39.84	39.78	39.68
PU的硬度,肖氏A	83	75	73	71
拉伸强度,psi	2188	1350	1125	982
断裂伸长率,%	491	291	328	347
模量,psi	860	681	527	378
撕裂强度,Ibf/in	392	332	280	174
聚氨酯产物的Tg,℃	-26.6	-29.9	-33.0	-45.9

[0133] 虽然多元醇共混物中聚法呢烯二醇的浓度增加导致固化样品的硬度和拉伸强度

较低，但较高浓度的扩链剂显著改善了所有样品的物理特性。因此，扩链剂的类型和量的适当选择应向源自大量聚法呢烯二醇的聚氨酯预聚物提供改善的固化前粘度和适当的固化后物理特性二者。

[0134] 下表11至16提供了与使用两步法制备的聚氨酯样品的物理特性相关的数据。使多元醇与异氰酸酯在约80℃下一起反应约3小时以形成预聚物，随后添加扩链剂使得最终聚氨酯的NCO/OH比为约1.0。在烘箱中进行最终固化，在85℃下保持5小时并在60℃下过夜。

[0135] 对于实施例D3至D8、E3至E8和F3至F8的样品，聚法呢烯二醇的分子量(Mw＝5000)经评估高于实施例G3至G8、H3至H8和I3至I8的聚法呢烯二醇(Mw＝2000)。在测试每个样品片的物理特性之前，使每个样品片在室温下后固化一周。相关参数通过参照ASTM D412、ASTM D624 Die C并使用DSC、肖氏型硬度计、布氏粘度计和EJA Vantage-10拉伸测试机来测试，并且结果提供在表11至表16中。

[0136]

表 11	比较例		实施例		实施例		实施例	
	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
聚法呢烯二醇	0	0	25	25	50	50	100	100
2-乙基-1,3-己二醇	11.80		12.30		12.80		13.80	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇		11.80		12.30		12.80		13.80
2,4'二苯基甲烷二异氰酸酯	31.09	31.09	30.57	30.57	30.06	30.06	29.03	29.03
DBP 中的 20% T-12，滴	3	3	3	3	3	3	3	3
肖氏 A/D 硬度	73/28	76/31	72/30	74/30	71/27	71/27	55/16	49/12
Tg，℃	-29.0	-28.5	-37.0	-38.6	-48.9	-47.3	-60.6	-62.4
模量，psi	339	372	474	387	442	452	171	121
拉伸强度，psi	1136	675	1508	641	1507	816	657	447
断裂伸长率，%	862	779	730	634	665	526	473	744
撕裂强度，lbf/in	238	205	275	213	248	212	121	104

[0137]

表 12	比较例		实施例		实施例		实施例	
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
聚法呢烯二醇	0	0	25	25	50	50	100	100
2-乙基-1,3-己二醇	20.40		21.00		21.63		22.50	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇		20.40		21.00		21.63		22.50

[0138]

2,4'二苯基甲烷二异氰酸酯	46.17	46.17	45.82	45.82	45.54	45.54	44.28	44.28
DBP 中的 20% T-12，滴	3	3	3	3	3	3	3	3
肖氏 A/D 硬度	91/48	91/44	87/42	86/40	82/38	83/35	66/21	63/18
Tg，℃	-26.8	-30.0	-36.6	-40.8	-45.5	-46.1	-62.1	-61.5
模量，psi	1163	1146	1118	1068	1043	977	387	323
拉伸强度，psi	2106	1347	1976	1345	1671	1191	602	520
断裂伸长率，%	452	383	453	399	343	272	200	314
撕裂强度，lbf/in	464	378	404	369	351	283	116	110

[0139]

表 13	比较例		实施例		实施例		实施例	
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
聚法呢烯二醇	0	0	25	25	50	50	100	100
2-乙基-1,3-己二醇	32.60		33.10		33.60		34.60	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇		32.60		33.10		33.60		34.60
2,4'二苯基甲烷二异氰酸酯	67.55	67.55	67.03	67.03	66.52	66.52	65.49	65.49
DBP 中的 20% T-12 溶液，滴	3	3	3	3	3	3	3	3
肖氏 A/D 硬度	95/58	96/57	92/52	94 /48	82 /39	89/42	72/19	68/18
Tg，℃	-31.3	-29.2	-41.5	-38.6	-50.3	-49.2	-62.9	-62.2
模量，psi	2160	2099	1841	1784	1581	1400	258	没有数据
拉伸强度，psi	3093	2207	2305	1851	1834	1449	262	242
断裂伸长率，%	429	290	338	232	231	186	133	88
撕裂强度，lbf/in	627	561	498	463	362	283	80	64

[0140]

表 14	比较例	实施例	实施例	实施例

[0141]

	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
聚法呢烯二醇	0	0	25	25	50	50	100	100
2-乙基-1,3-己二醇	11.80		11.60		11.40		11.00	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇		11.80		11.60		11.40		11.00
2,4'二苯基甲烷二异氰酸酯	31.09	31.09	31.29	31.29	31.51	31.51	31.91	31.91
DBP 中的 20% T-12，滴	3	3	3	3	3	3	3	3
肖氏 A/D 硬度	73/28	76/31	69/26	68/23	66/19	62/20	58/15	57/15
Tg，℃	-29.0	-28.5	-32.6	-33.5	-38.8	-37.3	-55.5	-49.7
模量，psi	339	372	320	274	219	212	98	68
拉伸强度，psi	1136	675	1267	635	1048	560	577	314
断裂伸长率，%	862	779	833	728	939	760	903	866
撕裂强度，lbf/in	238	205	211	202	157	142	77	64

[0142]

表 15	比较例		实施例		实施例		实施例	
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
聚法呢烯二醇	0	0	25	25	50	50	100	100
2-乙基-1,3-己二醇	20.40		20.20		20.00		19.60	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇		20.40		20.20		20.00		19.60
2,4'二苯基甲烷二异氰酸酯	46.17	46.17	46.37	46.37	46.58	46.58	46.98	46.98
DBP 中的 20% T-12，滴	3	3	3	3	3	3	3	3
肖氏 A/D 硬度	91/48	91/44	88/41	88/40	82/36	88/39	84/35	84/37
Tg，℃	-26.8	-30.0	-33.9	-34.3	-39.0	-40.2	-48.11	-50.46
模量，psi	1163	1146	1059	1026	801	830	687	714
拉伸强度，psi	2106	1347	1869	1586	1659	1291	1477	1027

[0143]

断裂伸长率，%	452	383	460	490	548	483	514	396
撕裂强度，lbf/in	464	378	395	385	346	326	260	240

[0144]

表 16	比较例		实施例		实施例		实施例	
	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8
Krasol® LBH 2000 LO	100	100	75	75	50	50	0	0
聚法呢烯二醇	0	0	25	25	50	50	100	100
2-乙基-1,3-己二醇	32.50		32.30		32.10		31.70	
2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇		32.50		32.30		32.10		31.70
2,4'二苯基甲烷二异氰酸酯	67.38	67.38	67.58	67.58	67.79	67.79	68.19	68.19
DBP 中的 20% T-12，滴	3	3	3	3	3	3	3	3
肖氏 A/D 硬度	95/58	96/57	92/49	95/53	95/48	85/48	96/55	95/52
Tg，℃	-31.3	-29.2	-35.9	-34.5	-36.7	-41.3	-62.1	-63.6
模量，psi	2160	2099	1955	1915	1824	1710	1623	1557
拉伸强度，psi	3093	2207	2415	2133	3230	1761	2355	1669
断裂伸长率，%	429	290	314	280	425	235	329	203
撕裂强度，lbf/in	627	561	564	542	527	471	427	420

[0145] 与通过一步法获得的样品类似，多元醇共混物中聚法呢烯二醇的浓度增加导致固化样品的硬度和拉伸强度较低。使用2-乙基-1,3-己二醇代替2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇提供了所有样品的改善的物理特性，表明扩链剂的类型和量的适当选择可抵消聚氨酯中基于法呢烯的软链段的浓度增加的影响。

[0146] B1、B2、B3和B4通过一步法制备，并且具有基于组合物总重量约30重量％的硬链段含量(扩链剂加二异氰酸酯)。G1、G3、G5和G7也具有约30重量％的硬链段含量，但是通过两步法生产。G1、G3、G5和G7表现出略微改善的拉伸强度。增加硬链段含量通常改善整体物理性能。例如，比较C1、C2、C3和C4与H1、H3、H5和H7，它们的硬链段含量均为约40重量％。

[0147] 应理解，除了本文另外阐述特定含义之外，本文所使用的术语和表述具有与这样的术语和表述关于其相应的各自调查和研究领域一致的普通含义。关系术语例如第一和第二等可以仅用于将一个实体或动作与另一个实体或动作区分开，而未必需要或暗示这样的实体或动作之间的任何实际的这样的关系或顺序。术语“包含(comprises/comprising)”、“包括(includes/including)”或者其任何其他变型旨在涵盖非排他性的包含，使得包括一系列要素的过程、方法、制品或装置不仅包括那些要素，而且可以包括未明确列出的或者这样的过程、方法、制品或装置固有的其他要素。在没有进一步限制的情况下，前面没有数量词修饰的要素不排除在包括该要素的过程、方法、制品或装置中存在另外的相同要素。术语“和”和“或”可以具有连接和转折二者的含义。

[0148] 除非另外说明，否则本说明书(包括随后的权利要求书)中阐述的任何和所有测量、值、等级、位置、量级、尺寸和其他规格都是近似的，而不是精确的。它们旨在具有与它们所涉及的功能和它们所属领域的惯例一致的合理范围。

[0149] 虽然前文已经描述了被认为是最佳模式的实例和/或其他实例，但应理解，可以在其中进行多种修改，并且本文所公开的主题可以以多种形式和实例来实施，它们可以应用于许多应用中，本文仅描述了其中的一些。以下权利要求书旨在要求保护落入本发明构思的真实范围内的任何和所有修改和变化。

[0150] 本发明还包括以下实施方案：

[0151] 实施方案1.一种聚合物，包含：

[0152] 源自包含法呢烯的至少一种单体的疏水性聚合物链；和

[0153] 至少一个末端官能团。

[0154] 实施方案2.根据实施方案1所述的聚合物，其中所述至少一个末端官能团选自：氨基、缩水甘油基、羧酸基、(甲基)丙烯酸酯基、硅烷基、异氰酸酯基、乙酰乙酸酯基和酚基。

[0155] 实施方案3.根据实施方案1所述的聚合物，其中所述至少一种单体还包含选自二烯和乙烯基芳族化合物中的至少一种共聚单体。

[0156] 实施方案4.根据实施方案1所述的聚合物，其中所述至少一种单体还包含选自丁二烯、异戊二烯和苯乙烯中的至少一种共聚单体。

[0157] 实施方案5.一种聚合物，包含：

[0158] 源自包含法呢烯的至少一种单体的疏水性聚合物链；和

[0159] 接枝到所述疏水性聚合物链上的巯基乙酸的酯和巯基乙酸中的一者或两者。

[0160] 实施方案6.根据实施方案5所述的聚合物，其中所述至少一种单体还包含选自二烯和乙烯基芳族化合物中的至少一种共聚单体。

[0161] 实施方案7.根据实施方案5所述的聚合物，其中所述至少一种单体还包含选自丁二烯、异戊二烯和苯乙烯中的至少一种共聚单体。

[0162] 实施方案8.根据实施方案5所述的聚合物，还包含末端羧酸基。

[0163] 实施方案9.根据实施方案1所述的聚合物，其中所述末端官能团为羟基。

[0164] 实施方案10.根据实施方案9所述的聚合物，包含多个末端羟基。

[0165] 实施方案11.根据实施方案9所述的聚合物，其中所述聚合物为多元醇。

[0166] 实施方案12.一种用于制备聚氨酯的组合物，包含根据实施方案11所述的多元醇和一种或更多种含异氰酸酯基的化合物，其中所述一种或更多种含异氰酸酯基的化合物的异氰酸酯基官能度为至少2。

[0167] 实施方案13.根据实施方案12所述的组合物，其中所述多元醇为法呢烯与选自二烯、乙烯基芳族化合物及其组合中的至少一种共聚单体的共聚物。

[0168] 实施方案14.根据实施方案13所述的组合物，其中所述二烯选自丁二烯、异戊二烯及其组合。

[0169] 实施方案15.根据实施方案13所述的组合物，其中所述乙烯基芳族化合物选自苯乙烯和α甲基苯乙烯。

[0170] 实施方案16.根据实施方案12所述的组合物，还包含扩链剂。

[0171] 实施方案17.根据实施方案16所述的组合物，其中所述扩链剂选自单体多元醇和多胺。

[0172] 实施方案18.根据实施方案12所述的组合物，其中所述一种或更多种多元醇还包括聚二烯的均聚物或共聚物的多元醇。

[0173] 实施方案19.根据实施方案12所述的组合物,其中所述组合物的NCO/OH比为约2:1至1:2。

[0174] 实施方案20.根据实施方案12所述的组合物,其中所述多元醇的数均分子量小于或等于100000g/mol。

[0175] 实施方案21.根据实施方案12所述的组合物,其中所述多元醇的数均分子量小于或等于25000g/mol。

[0176] 实施方案22.根据实施方案12所述的组合物,其中所述多元醇在25℃下的粘度小于100000cP。

[0177] 实施方案23.根据实施方案12所述的组合物,其中所述多元醇的不饱和度小于或等于50%。

[0178] 实施方案24.根据实施方案12所述的组合物,其中所述多元醇的不饱和度小于或等于10%。

[0179] 实施方案25.一种制备聚氨酯的方法,包括:

[0180] 将根据实施方案11所述的多元醇与异氰酸酯官能度为至少2的一种或更多种含异氰酸酯的化合物合并,以形成反应混合物;以及

[0181] 使所述反应混合物固化以形成所述聚氨酯。

[0182] 实施方案26.根据实施方案25所述的方法,还包括将根据实施方案11所述的多元醇和一种或更多种含异氰酸酯的化合物与扩链剂合并。

[0183] 实施方案27.根据实施方案26所述的方法,其中所述扩链剂选自单体多元醇和多胺。

[0184] 实施方案28.根据实施方案26所述的方法,其中所述扩链剂选自:1,4-丁二醇、1,6-己二醇、乙二醇、2-乙基-1,3-己二醇(EHD)、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇(BEPG)、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇(TMPD)、2,4-二乙基-1,5-戊二醇(PD-9)、N,N-二异丙醇苯胺、二羟甲基丙酸、氢醌二羟基乙基醚(HQEE)、二乙二醇、丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、二乙基甲苯二胺(DETDA)、4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)(MBCA)、乙二胺(EDA)、二甲基硫基甲苯-二胺(DMTTDA)、4,4'-亚甲基二苯胺(MDA)、亚甲基二胺与NaCl的配合物(MDA配合物)、三亚甲基二醇二对氨基苯甲酸酯(TMGDAB)、4,4'-亚甲基-双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)(M-CDEA)、N,N'-双(仲丁基)亚甲基-二苯胺(SBMDA)及其混合物。

[0185] 实施方案29.根据实施方案25所述的方法,其中所述多元醇为法呢烯与选自二烯、乙烯基芳族化合物及其组合中的一种或更多种共聚单体的共聚物。

[0186] 实施方案30.根据实施方案29所述的方法,其中所述二烯选自丁二烯和异戊二烯。

[0187] 实施方案31.根据实施方案29所述的方法,其中所述乙烯基芳族化合物选自苯乙烯和α甲基苯乙烯。

[0188] 实施方案32.根据实施方案25所述的方法,其中所述一种或更多种含异氰酸酯基的化合物选自:4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、环己烷二异氰酸酯、对亚苯基二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯(TDI)、对二甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、1,4-双(异氰基甲基)-环己烷、对四甲基二甲苯二异氰酸酯、间四甲基二甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯及其组合。

[0189] 实施方案33.根据实施方案25所述的方法,其中所述多元醇的不饱和度小于或等

于50％。

[0190] 实施方案34.根据实施方案25所述的方法，其中所述多元醇的不饱和度小于或等于10％。

[0191] 实施方案35.一种聚氨酯，其根据实施方案25所述的方法制备。

[0192] 实施方案36.一种弹性体产品，包含根据实施方案35所述的聚氨酯。

[0193] 实施方案37.根据实施方案36所述的弹性体产品，其中所述产品为以下形式：密封剂、涂料、填缝料、电灌封化合物、膜、海绵、泡沫、粘合剂或推进剂粘结剂。

[0194] 实施方案38.根据实施方案25所述的方法，还包括：

[0195] 将极性多元醇和扩链剂中的至少一者与根据实施方案11所述的多元醇和所述一种或更多种含异氰酸酯的化合物合并，以形成稳定的反应产物，以及

[0196] 向所述稳定的反应产物中添加额外量的所述极性多元醇、所述扩链剂、根据实施方案11所述的多元醇和所述一种或更多种含异氰酸酯的化合物中的至少一者，以形成所述反应混合物，

[0197] 其中所述反应混合物的NCO/OH比为约0.9至1.1，根据实施方案11所述的多元醇的含量基于固体为35重量％至80重量％，以及所述至少一种极性多元醇和扩链剂的含量基于固体为2重量％至17重量％。

[0198] 实施方案39.根据实施方案38所述的方法，其中所述稳定的反应产物的NCO/OH比为约0.4至0.7。

[0199] 实施方案40.根据实施方案38所述的方法，其中所述稳定的反应产物的OH/NCO比为约0.25至0.55。

[0200] 实施方案41.根据实施方案38所述的方法，其中所述至少一种极性多元醇选自：聚(氧化丙烯)二醇、聚(氧化乙烯)二醇、聚(氧化丙烯-氧化乙烯)二醇、聚(氧四亚甲基)二醇、聚(氧化丁烯)二醇、聚(己内酯)二醇、聚(亚乙基己二酸酯)二醇、聚(亚丁基己二酸酯)二醇、芳族聚酯二醇、聚丁二烯多元醇、氢化聚丁二烯多元醇、聚异戊二烯多元醇、氢化聚异戊二烯多元醇及其混合物。

[0201] 实施方案42.根据实施方案25所述的方法，其中所述一种或更多种含异氰酸酯的化合物包括封端的含异氰酸酯的化合物，以及所述方法还包括以下步骤：

[0202] 将极性多元醇和扩链剂中的至少一者与根据实施方案11所述的多元醇和所述一种或更多种含异氰酸酯的化合物合并，以形成所述反应混合物；以及

[0203] 在固化之前将所述封端的含异氰酸酯的化合物解封，

[0204] 其中所述反应混合物的NCO/OH比为约0.9至1.1，根据实施方案11所述的多元醇的含量基于固体为35重量％至80重量％，以及所述至少一种极性多元醇和扩链剂的含量基于固体为2重量％至17重量％。

[0205] 实施方案43.一种制备胺封端的聚法呢烯的方法，包括：

[0206] 在叔胺催化剂的存在下，使包括聚法呢烯多元醇的一种或更多种多元醇与烷烃磺酰氯、烷烃磺酰氟、芳烃磺酰氯和芳烃磺酰氟中的至少一者反应，以形成烷烃磺酸酯封端的聚合物和芳烃磺酸酯封端的聚合物中的至少一者；以及

[0207] 使所述烷烃磺酸酯封端的聚合物或所述芳烃磺酸酯封端的聚合物与伯胺或氨反应，以提供所述胺封端的聚法呢烯。

[0208] 实施方案44.一种制备胺封端的聚法呢烯的方法,包括:

[0209] 通过阴离子聚合使包含法呢烯的一种或更多种单体聚合,以提供具有至少一个活性末端的聚合物链;

[0210] 用其中烷基为C1至C20烷基的环氧烷烃将所述至少一个活性末端猝灭,以提供仲醇;以及

[0211] 在氢的存在下使所述仲醇与氨反应,以提供所述胺封端的聚法呢烯。

[0212] 实施方案45.一种制备胺封端的聚法呢烯的方法,包括:

[0213] 将包括聚法呢烯多元醇的一种或更多种多元醇与碱合并,以形成混合物;

[0214] 向所述混合物中添加丙烯腈,以形成氰基烷基化聚合物;以及

[0215] 在无水氨的存在下使所述氰基烷基化聚合物氢化,以形成所述胺封端的聚法呢烯。

[0216] 实施方案46.一种制备缩水甘油基封端的聚法呢烯的方法,包括:

[0217] 使包括聚法呢烯多元醇的一种或更多种多元醇与单环氧化合物反应,以形成混合物;以及

[0218] 向所述混合物中添加碱金属氢氧化物,以提供缩水甘油基封端的聚法呢烯。

[0219] 实施方案47.一种制备羧酸封端的聚法呢烯的方法,包括:

[0220] 通过阴离子聚合使包含法呢烯的一种或更多种单体聚合,以提供具有至少一个活性末端的聚合物链;

[0221] 使所述至少一个活性末端与二氧化碳反应;以及

[0222] 用酸将所述至少一个活性末端猝灭,以提供所述羧酸封端的聚法呢烯。

[0223] 实施方案48.一种制备羧酸封端的聚法呢烯的方法,包括使包括聚法呢烯多元醇的一种或更多种多元醇与环酐反应。

[0224] 实施方案49一种制备羧酸官能化的聚法呢烯的方法,包括使不饱和聚法呢烯化合物与含巯基乙酸的化合物反应。

[0225] 实施方案50.一种制备(甲基)丙烯酸酯封端的聚法呢烯的方法,包括:

[0226] 使包括聚法呢烯多元醇的一种或更多种多元醇与(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰氯中的至少一者反应,以形成所述(甲基)丙烯酸酯封端的聚法呢烯。

[0227] 实施方案51.一种制备丙烯酸烷基酯封端的聚法呢烯的方法,包括:

[0228] 使包括聚法呢烯多元醇的一种或更多种多元醇与异氰酸酯官能度为2或更大的含异氰酸酯的化合物反应,以形成多异氰酸酯预聚物;以及

[0229] 使所述多异氰酸酯预聚物与丙烯酸羟基-烷基酯反应,以形成所述丙烯酸烷基酯封端的聚法呢烯。

[0230] 实施方案52.一种制备(甲基)丙烯酸酯封端的聚法呢烯的方法,包括使羧酸封端的聚法呢烯与(甲基)丙烯酸缩水甘油酯反应。

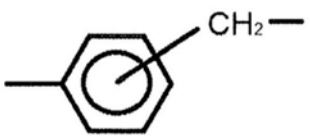
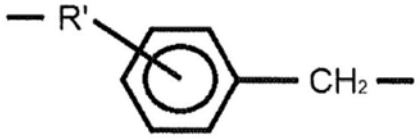
[0231] 实施方案53.一种制备硅烷封端的聚法呢烯的方法,包括使包括聚法呢烯多元醇的一种或更多种多元醇与包含至少一个异氰酸酯基的烷氧基硅烷反应。

[0232] 实施方案54.一种制备硅烷封端的聚法呢烯的方法,包括:

[0233] 使包括聚法呢烯多元醇的一种或更多种多元醇与碱金属或含碱金属的化合物中的至少一者反应,以提供含金属醇盐基团的化合物;

[0234] 使所述含金属醇盐基团的化合物与根据下式(1)的有机卤素化合物反应，以提供具有烯属醚基的化合物：

[0235] $CH_2=CH-R''-Y$ (1)

[0236] 其中Y为选自氯、溴和碘的卤素原子；以及R”为选自以下的二价基团：$-CH_2-$、、和$-R'-OCH_2-$，其中R’为选自亚烷基、亚环烷基、亚芳基和亚芳烷基的二价烃基；以及

[0237] 使所述烯属醚基与根据式(2)的硅氢化物反应：

[0238] $X_{3-a}-SiH-R_a$ (2)

[0239] 其中X选自卤素、烷氧基、酰氧基、酮肟基、氨基、酰胺、氨氧基和硫醇化物，R为一价烃基，以及a为0、1或2。

[0240] 实施方案55.一种制备硅烷封端的聚法呢烯的方法，包括：

[0241] 使包括聚法呢烯多元醇的一种或更多种多元醇与异氰酸酯官能度为2或更大的含异氰酸酯的化合物反应，以形成多异氰酸酯预聚物；以及

[0242] 使所述多异氰酸酯预聚物与包含至少一个氨基的烷氧基硅烷反应。

[0243] 实施方案56.一种制备乙酰乙酸酯封端的聚法呢烯的方法，包括使包括聚法呢烯多元醇的一种或更多种多元醇与双烯酮或双烯酮-丙酮加合物反应。

[0244] 实施方案57.一种制备酚封端的聚法呢烯的方法，包括在酸活化的粘土催化剂的存在下使包括聚法呢烯多元醇的一种或更多种多元醇与酚和含酚化合物中的至少一者反应。