

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08G 18/62



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97198924.9

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1113917C

[22] 申请日 1997.10.15 [21] 申请号 97198924.9

[30] 优先权

[32] 1996.10.16 [33] US [31] 60/028,598

[86] 国际申请 PCT/EP97/05767 1997.10.15

[87] 国际公布 WO98/16914 英 1998.4.23

[85] 进入国家阶段日期 1999.4.16

[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 M·A·马斯

[56] 参考文献

US4507430 1985.03.26 C08G18/62

US5013811 1991.05.07 C08G18/10

US5393843 1995.02.28 C08F8/00

US5405911 1995.04.11 C08F8/00

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 任宗华

权利要求书 1 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 制造热塑性聚氨酯的组合物

[57] 摘要

本发明提供了一种用于制备热塑性聚氨酯的组合物,该组合物包含如下起始组分:(a)1-80%(重量)的、每分子中含1.6-2个端羟基基团、数均分子量为500-20000的聚二烯二醇;(b)20-99%(重量)的、每分子拥有两个异氰酸酯基团的异氰酸酯和作为扩链剂的二聚二醇的硬段混合物,并提供了一种制备热塑性聚氨酯组合物的方法和由此方法制得的热塑性聚氨酯组合物。

ISSN 1008-4274

1. 一种供制备热塑性聚氨酯的组合物, 该组合物包含下列起始组分:

(a) 1—80%(重量)的、每分子中含 1.6—2 个端羟基基团、数均分子量为 500—20000 的聚二烯二醇;

(b) 20—99%(重量)的、每分子拥有两个异氰酸酯基团的异氰酸酯和作为扩链剂的二聚二醇的提供硬段的混合物, 以及一种其它不相容的扩链剂。

2. 根据权利要求 1 的组合物, 其中聚二烯二醇的每分子含 1.9—2 个端羟基基团。

3. 根据权利要求 1 的组合物, 其中聚二烯二醇的数均分子量为 1000—10000。

4. 根据权利要求 1 的组合物, 其中聚二烯二醇是氢化的聚丁二烯二醇或氢化的聚异戊二烯二醇。

5. 根据权利要求 1—4 的任何一项组合物, 其中提供硬段的混合物结合有其它扩链剂, 其它扩链剂选自丁二醇、丙二醇、丁基—乙基—丙二醇、三甲基戊二醇及己二醇。

6. 根据权利要求 1—4 的任何一项组合物, 其中所有 NCO 与 OH 的摩尔比为 0.9—1.1。

7. 根据权利要求 1—4 的任何一项组合物, 其中异氰酸酯选自 4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚乙基二异氰酸酯及对苯二异氰酸酯。

8. 根据权利要求 1—4 的任何一项组合物, 其中二聚二醇含有 36 个碳原子。

9. 一种制备热塑性聚氨酯组合物的方法, 该方法包括使根据权利要求 1—8 任何一项组合物中的各组分在一起反应, 而二聚二醇和其它扩链剂是在聚二烯二醇与异氰酸酯的反应过程中或反应后加入参与反应的。

10. 根据权利要求 9 的制备热塑性聚氨酯组合物的方法, 任选地加入至少一种选自填料和稳定剂的其它组分。

制造热塑性聚氨酯的组合物

本发明涉及用于制造热塑性聚氨酯的组合物，并涉及热塑性聚氨酯组合物的制备。

众所周知，由多异氰酸酯与聚合的二元醇反应制成的铸塑和热塑性聚氨酯组合物可用作弹性体、粘合剂、密封剂、弹性体表面涂料以及用于金属和塑料的涂料。

正如下文要详述的，本发明的聚氨酯是由聚二烯二醇、异氰酸酯和较低分子量扩链二元醇制成的。在这种组合物中，聚二烯用作聚氨酯中柔软的橡胶态部分。二异氰酸酯和扩链二元醇一起反应形成聚合物的刚性链段。由于异氰酸酯与醇的反应性，聚二烯以其端部化学键合到硬段上。这样形成了嵌段共聚物。

强度和其它物理性能由嵌段共聚聚氨酯的分子结构所决定。对于高分子量聚合形态来说，软段和硬段是明显地不相容的并分离成独立的微相。在这种结构中，软段作为橡胶状聚合物，它们通过硬段的分隔和玻璃化作用或结晶作用而以物理方式相交联。在最终的高分子量形态中，硬段与软段之间存在不相容性是重要的。没有这种不相容性，就会形成一种低温性能差和上限使用温度低因而应用范围有限的似革状物质。

虽然对于高分子量聚氨酯来说，硬段和软段之间的不相容性是重要的，但这种高度不相容性不能扩展到未反应组分中。为了使化学反应充分并形成高聚物，反应剂之间需要进行紧密接触。如果各反应剂是互不相容的，则只能形成低分子量聚氨酯，因这种聚氨酯强度低，一般没有使用价值。

因此，最适用的嵌段共聚聚氨酯是这样一类聚氨酯，其中各反应组分显示出相容性，而随反应后和分子量增大时，就会分离成橡胶状的软段和刚性的、起增强作用的硬段。这种相容性的平衡可用来设计出具有优异物理性能的多组分聚合物。

通常的聚氨酯以聚酯和聚醚作为软段。能适当地平衡这些多元醇相容性的低分子量扩链剂是众所周知的。本发明采用了具有明显不同相容性特征的饱和聚二烯二醇。饱和聚二烯二醇的采用关系到聚氨酯优良的热稳定性、紫外光稳定性和水解稳定性，也关系到聚氨酯优良的低温机械性能。下文所述的新型组合物包含一种能适当地平衡相容性的特殊类型的低分子量扩链剂，并能形成具有高强度和高硬度的聚氨酯。

以聚二烯二醇和某些二元醇扩链剂制得的聚氨酯组合物已公开在 W0 9700901 (公开日期：1997 年 1 月 9 日) 中。此文所述组合物包含低分子量二元醇扩链剂。这类扩链剂的用途在于提高聚氨酯组合物中的硬段含量 (异氰酸酯量加扩链剂量)。这些聚氨酯组合物可用于要求聚氨酯具有高强度和高拉伸性能的各种领域中。其中一个实例是制造显然不能是软而易变曲的滑雪靴。在 W0 9700901 中所述的扩链剂，无论是极性的还是非极性的，都与聚二烯二醇和异氰酸酯是极不相容的。为了使组合物与那些扩链剂相容，则必须使硬段，即异氰酸酯和扩链剂的含量保持较低的水平。这就限制了含聚二烯的聚氨酯所能达到的硬度和强度。在 W09700901 的实施例介绍了硬段含量为 13.8% (重量) — 35.4% (重量) 的组合物。为弥补这种限制，需要采用一种特殊的溶剂方法以使极性的扩链剂如 2-乙基-1, 3-己二醇和 1, 4-丁二醇具有足够的相容性。这一方法的缺点是需除去和回收大量溶剂。因此，不采用溶剂方法而能制成具有高强度和高硬度的这些组合物和其它组合物会是有利的。

现已发现，制成具有优良的硬度和强度性能的热塑性聚氨酯组合物是可能的。

根据本发明，提供了用于制备热塑性聚氨酯 (polyurethanes) 的组合物，该组合物包含下列起始组分：

(a) 1—80% (重量) 的、每分子中含 1.6—2 个端羟基基团、数均分子量为 500—20000 的聚二烯二醇；

(b) 20—99% (重量) 的、每分子拥有两个异氰酸酯基团的异氰酸酯和作为扩链剂的二聚二醇的硬段混合物，以及一种其它不相容的扩链剂。

聚二烯二醇优选为每分子拥有 1.8—2 个，更优选为 1.9—2 个端羟基

基团。聚 烯二醇的数均分子量(M_n)优选为 1000—10000。异氰酸酯(NCO)与总羟基(OH)的摩尔比优选为 0.9—1.1。优选的聚烯二醇是氢化的聚异戊二烯二醇, 或更优选为氢化聚丁二烯二醇。

用于本发明的聚二烯二醇可通过阴离子聚合方法, 如公开在美国专利 5376745, 5391663, 5393843, 5405911 及 5416168 中的方法而可方便地制得。该类聚二烯二醇每分子拥有 1.6—2 个, 更优选为 1.8—2 个而最优选为 1.9—2 个端羟基基团, 其数均分子量范围为 500—20000, 更优选为 1000—10000。氢化的聚丁二烯二醇是优选的, 最好其 1, 4-加成的含量在 30%—70%之间, 以使其粘度降至最低。

聚合反应是以在每个锂位置上构造活性聚合物骨架的单锂或二锂引发剂引发开始的。采用的共轭二烯通常是 1, 3-丁二烯或异戊二烯。阴离子聚合是在一种有机溶剂通常象己烷、环己烷或苯那种烃的溶液中进行, 尽管也可采用如四氢呋喃那类极性溶剂。当共轭二烯为 1, 3-丁二烯并且所得聚合物要进行氢化时, 丁二烯在如环己烷这样的烃溶剂中进行阴离子聚合, 通常是以结构改性剂如二乙醚或甘醇二甲醚(1, 2-二乙氧基乙烷)进行调节以使产物中 1, 4-加成产物的含量符合要求。氢化的聚丁二烯聚合物中 1, 4-丁二烯含量为 40—60%时, 可获得低粘度与高溶解度之间的最佳平衡。在含 6%(体积)二乙醚或约 1000ppm 甘醇二甲醚的环己烷中, 于 50℃进行聚合, 可制得这种丁二烯微结构。

通过添加一种如公开在美国专利 5391637, 5393843 及 5418296 中的官能化剂可终止阴离子聚合反应, 但最好在终止前添加环氧乙烷。

优选的二锂引发剂是通过 2 摩尔仲丁基锂与 1 摩尔二异丙烯基苯相反应形成的。这种二锂引发剂是用于丁二烯在由 90%(重量)环己烷和 10%(重量)二乙醚组成的溶剂中实施聚合的。二锂引发剂与单体的摩尔比决定了聚合物的分子量。其后, 活性聚合物用 2 摩尔环氧乙烷封闭, 并以 2 摩尔甲醇终止反应, 以得到所需的聚二烯二醇。

也可采用含经甲硅烷基醚(如美国专利 5376745 和 5416168 所公开的)封端的羟基基团的单锂引发剂制造聚二烯二醇。适用的引发剂是羟丙基锂, 其中羟基基团是以三甲基甲硅烷基醚封端的。这种单锂引发剂可用

来在烃或极性溶剂中实施丁二烯的聚合作用。引发剂与单体的摩尔比决定了聚合物的分子量。其后，活性聚合物用1摩尔环氧乙烷封端，并以1摩尔甲醇终止反应以得到单羟基聚二烯聚合物。然后，在水存在下通过酸催化裂解作用而除去甲硅烷基醚，从而制得所需的二羟基聚二烯二醇。

聚丁二烯二醇经氢化作用使二醇中碳-碳双键至少90%，优选为至少95%成为饱和。这些聚合物和共聚物的氢化作用可通过包括如在Raney镍、贵(noble)金属(如铂)催化剂，可溶性过渡金属催化剂以及如美国专利5039755所述的钛催化剂存在下的氢化作用在内的各种已确定的方法来实施。一种特别优选的催化剂是2-乙基己酸镍与三乙基铝的混合物。

聚丁二烯聚合物中理想的1, 2-丁二烯加成产物的含量应不低于约40%，这是因为如果1, 2-丁二烯加成产物含量低于40%的话，该聚合物经氢化后在室温下会呈蜡固状。为了使二醇的粘度降至最低，1, 2-丁二烯含量应在约40%与60%之间。为了降低T_g和粘度，异戊二烯聚合物中1, 4-异戊二烯加成产物应不低于80%。二烯微结构通常是以氯仿溶液、用¹³C核磁共振(NMR)法测定的。

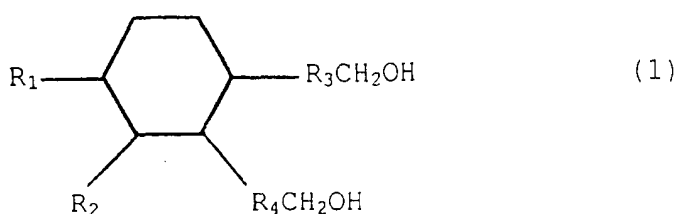
聚二烯二醇的羟基当量通常为约250与约10000之间，优选为500与5000之间。因此，对于二羟基聚二烯聚合物来说，适宜的峰值分子量应在500与20000之间，优选在1000与10000之间。

本文中涉及的峰值分子量是指以已知峰值分子量的聚丁二烯标准样校正的凝胶渗透色谱法(GPC)测定的峰值分子量。这些峰值分子量与数均分子量极其符合。供凝胶渗透色谱分析的溶剂是四氢呋喃。

用于本发明的异氰酸酯是每分子有两个异氰酸酯官能度的二异氰酸酯，当该异氰酸酯与二醇结合时就能形成热塑性聚氨酯组合物。适用的二异氰酸酯的实例包括4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯，二苯甲烷二异氰酸酯异构体的混合物，甲苯二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯，亚乙基二异氰酸酯以及对苯基二异氰酸酯。

优选的异氰酸酯选自4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯，甲苯二异氰酸酯，异佛尔酮二异氰酸酯，六亚甲基二异氰酸酯，亚乙基二异氰酸酯以及对苯基二异氰酸酯。

根据本发明的组合物含有作为扩链剂的二聚二醇。二聚二醇已在美国专利 5101009 中加以叙述, 且该专利规定的术语“二聚二醇”是指下式(1)的二元醇化合物, 式(1)化合物是通过含 15—21 个碳原子的不饱和脂肪酸的二聚合作用, 然后将所得的二聚体溶液还原而制得的, 由此制备的二聚体溶液中主要成分的含量至少为二聚体溶液的 50%(重量):



式中 R_1 — R_4 分别是不饱和的线形有机基团, 它们的碳原子总数为 22—34。具体地说, R_1 与 R_2 可以是相同的或不相同的烷基基团, 而 R_3 与 R_4 可以是相同的或不相同的亚烷基基团。

通式(1)规定的二聚二醇的典型实例是 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的碳原子总数为 28 的那些二聚二醇, 即, 含 36 个碳原子的二聚二醇。

优选的二聚二醇含 36 个碳原子。一种非常适用的二聚酸是由中等分子量的不饱和 C_{18} 脂肪酸经二聚作用而制成的, 可从美国 Henkel Corp. 商购。

该二聚二醇扩链剂是本发明的重要方面, 因为该二聚二醇与本发明聚二烯聚氨酯组合物中的聚二烯和聚氨酯组分是相容的。由于它们的高度相容性, 因此掺混入聚氨酯组合物中扩链剂的数量可保证在不采用专门的溶剂基加工技术的情况下, 能与硬段含量高达 90% 或以上的异氰酸酯相混合, 而对下文所述常用的低分子量极性二醇扩链剂来说是需要采用这种溶剂基加工技术的。据推理, 由于较大的脂族骨架(如 C_{36}), 端羟基对分子极性的贡献是低的, 因而二聚二醇相容性是较高的。

聚氨酯组合物中硬段的百分含量是很重要的, 因为它决定了最终聚氨酯的强度、硬度和刚度。通过掺入较高比例的二异氰酸酯和扩链剂可提高硬段的百分含量。通常, 这些硬段组分是极性的, 只能与其它脂族

组分勉强相容。由于二聚二醇扩链剂的低极性及由此产生的与饱和聚二烯多醇的相容性，因而采用二聚二醇能得到具有高硬度、高强度和极性的饱和聚氨酯结构。

二聚二醇的优点在聚氨酯组合物中硬段含量为 30%或 30%以上时，就更为明显。在这种含量下，聚二烯二醇与二聚二醇的相容性较与本文所述的其它链扩剂的相容性高得多。此外，该二聚二醇可用来使该组合物中硬段含量提高至 90%或 90%以上。

二聚二醇扩链剂与其它扩链剂结合使用，正如已经发现的，它可用于提高其它以前使用的、基本上与这些聚氨酯组分不相容、并需要专门处理才能使它们充分与其它组分反应的扩链剂的相容性。这类不相容的极性扩链剂包括没有碳侧链的线形扩链剂如 1, 4-丁二醇, 1, 3-丙二醇, 乙二胺及 1, 6-己二醇。这类不相容的扩链剂的用量可占扩链剂总量的 1—90%(重量)。其它支链扩链剂也可包括在内，但它们不会象线形扩链剂那样有助于增进聚氨酯组合物的结晶度，而会象二聚二醇那样有助于提高聚氨酯组合物的硬度和强度。这类支链扩链剂包括含有甲基、乙基或较高级碳侧链的低分子量二醇，侧链能使这些二醇的极性降低，从而与非极性的氢化聚二烯固有地具有更相容性。这类扩链剂的实例是 2-乙基-1, 3-己二醇 (PEP 二醇), 1, 2-丙二醇, 2-乙基-2-丁基-1, 3-丙二醇 (BEP 二醇) 以及 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇 (TMP 二醇)。

根据本发明的一个优选实施方案，硬段混合物也可包含其它扩链剂，它们选自丁二醇，丙二醇，丁基—乙基—丙二醇，三甲基戊二醇以及己二醇。

一种优选的制备热塑性聚氨酯方法是制备预聚物的方法，其中异氰酸酯组分首先与聚二烯二醇反应生成异氰酸酯封端的预聚物，然后预聚物再与二聚二醇和另一种所选的扩链剂反应。采用无溶剂的预聚物方法可配制制造弹性体的聚氨酯组合物。

对于无溶剂预聚物方法来说，聚二烯二醇经加热到至少 70℃，但不超过 100℃，然后在氮气流下与所需量的异氰酸酯混和至少 30 分钟。再添加所需量的二聚二醇和其它扩链剂并充分混合之。然后，将混合物

倾入用脱模剂处理过的加热模具中，在 90—110℃ 下使模具中混合物固化几个小时就可形成聚氨酯组合物。

制备热塑性聚氨酯的第二种优选方法是一步法。该方法是将聚二烯二醇与扩链二醇相混合并加热到 90℃—100℃。将二异氰酸酯单独加热到 70℃—80℃。然后将二异氰酸酯导入聚二烯二醇与扩链二醇混合物中并对该多组分混合物强烈地搅拌 1 分钟。将反应混合物倾入已预热到 105℃、已涂过聚四氟乙烯的模子中，在 138×10^6 帕 (20000 磅/英寸²) 压力下保持 1 小时。得到的聚氨酯在常压和 105℃ 下后固化 16 小时。

聚合过程可在催化剂存在下进行。用来加速 NCO/OH 反应的催化剂是叔胺(如四甲基丁二胺和三乙基胺)、吡啶、1, 4-重氮(2, 2, 2)双环-辛烷及有机金属化合物(如二辛酸锡和二月桂酸二丁基锡)。这些催化剂的用量范围为 0.001%(重量)—1.0%(重量)。

本发明还提供制备热塑性聚氨酯组合物的方法，该方法包括使如上规定的本发明组合物的各组分在一起反应，而二聚二醇和其它扩链剂(如果采用的话)是在聚二烯二醇与异氰酸酯的反应过程中或反应后加入参与反应的。

此外，按照本发明，还提供了随时根据上述方法制备的、任选含至少一种选自填料和稳定剂的其它组分的热塑性聚氨酯(polyurethane)组合物。

在本发明的配方中可使用各种填料。适用的填料包括碳酸钙、白土、滑石、氧化锌、二氧化钛和二氧化硅。填料的常用量为 0—约 800phr(每 100 重量份树脂，即(a)+(b))，视所用填料的类型和该配方预期的用途而定。优选的填料为二氧化硅和二氧化钛。填料应是完全干燥的，以避免吸附的水分干扰多异氰酸酯与饱和的、多羟基化聚二烯聚合物之间的反应。

技术上已知的稳定剂也可掺混入该组合物中。稳定剂可以保护产品在使用期间免受如氧气、臭氧及紫外辐射的影响。稳定剂也能在高温加工过程起防止热氧化降解的稳定作用。会干扰氨基甲酸酯固化反应的抗氧化剂和紫外抑制剂必须避免使用。优选的抗氧化剂是空间位阻酚化合

物如丁基化的羟基甲苯。优选的紫外抑制剂是紫外吸收剂如苯并三唑化合物。配方中稳定剂用量主要决定于该产品的预期用途。如果加工和耐用性要求适中的话,则配方中稳定剂的用量应低于约 1phr。如果聚氨酯在高温下混和或产品必须使用许多年的话,则稳定剂的浓度可以达约 10phr 之多。

本发明一个特别优选的实施方案提供了制造热塑性聚氨酯的组合物,该组合物包含 1—80%(重量)、每分子拥有 1.9—2.0 个端羟基基团、1, 4-加成物为 40%—60%及数均分子量为 1000—10000 的氢化聚丁二烯二醇和 20—99%(重量)的硬段混合物,该硬段混合物包含每分子拥有 2 个异氰酸酯基团的异氰酸酯以及包含二聚二醇与一种或多种选自 2-乙基-1, 3-己二醇, 2, 2, 4-三甲基-1, 3-戊二醇, 2-乙基-2-丁基-1, 3-丙二醇, 1, 4-丁二醇及 1, 6-己二醇的二醇的混合扩链剂,以使总 NCO/OH 摩尔比为 0.9—1.1。

还可从下述说明性实施例中进一步了解本发明,其中:

每分子拥有 1.93 个端羟基基团、数均分子量(Mn)为 3400 及 1, 2-加成的丁二烯为 50%的线形氢化丁二烯二醇聚合物是从 Shell Chemical Company(美国)获得的,牌号为 KLP-L2203。该聚合物在 25℃下是粘性液体,但稍升高温度(60℃时粘度为 2.5 帕·秒(2500 厘泊))就容易流动。该长链二醇在参与反应前经氮气流下于 90℃加热几小时干燥处理。这一步骤是在 500 毫升玻璃反应器中进行的。

所用的异氰酸酯是 4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)。该异氰酸酯是从 Aldrich Chemical Co.获得的,呈片状,并在使用前贮存于冷冻箱中。当分装时,二异氰酸酯是在充氮的干燥箱中处理的。二聚二醇是从 Henkel Corp.获得的并经分子筛干燥。扩链的短链二醇于使用前在 50—60℃的真空条件下干燥 2—3 小时。

热塑性聚氨酯是采用预聚合物方法合成的。将所需的全部二异氰酸酯添加到干燥的热聚合物中。长链二醇与二异氰酸酯在 90℃下反应 90 分钟,在反应期间采用高转矩气动机械搅拌器连续搅拌粘性混合物。在预聚合物合成结束时,将大块预聚合物加到已预热的大口玻璃罐中,然后

将所需量的热扩链二醇(单一二聚二醇或与另一种二醇相结合)添加到预聚合物中并用高速“Cafcamo”混合机搅拌。该混合过程进行2—3分钟,然后将混合物倾入涂有脱模剂的铝质平底锅中,于90℃真空下保持16小时使聚氨酯完全固化。在各种情况下,总NCO/OH摩尔比为1.00。

供机械性能试验的试样是在150℃—170℃的Carver压机中以熔融压制热塑性聚氨酯的方法制备的。制备对动态机械性能试验(DMA)和拉伸试验用的试样厚度为0.03厘米(12密耳)。其抗拉强度和伸长率试验结果与用0.32厘米(1/8英寸)厚的试样测定结果没有明显的差别。硬度测定是在厚度为0.32厘米(1/8英寸)的试样叠合成0.64厘米(1/4英寸)厚的试样上进行的。试验结果列于附表中。

动态机械性能试验是采用Imass“Rheovibron”试验仪在11赫兹条件下进行的。在100℃—200℃范围内测定该材料的动态响应。低温软段的 T_g 是以该材料从完全玻璃化状态加热到 $\tan \delta$ 最大时的温度来表示。流动温度被规定为弹性模量随硬段的软化而开始急剧下降时的温度。

拉伸性能是采用“Instron”拉伸试验机测定的,伸长速率为每分钟10英寸。

硬度是采用配置有肖氏A探头的硬度计测定的。当探头与试样接触时和经过10秒钟松弛后立即记录硬度值。

对照实施例1

按通常所述的无溶剂预聚合物方法,以纯二聚二醇为扩链剂制备热塑性聚氨酯。制备的聚氨酯分别含硬段为22%、30%、37.5%、45%、80%和90%(重量)。这些聚合物的物理性能分别列在表1中PU1—PU6项内。因为这一系统具有适当的相容性平衡,因此,可使硬段掺入量高达90%(重量)。测得的强度范围为:从含22%硬段时的 552×10^3 帕(80磅/英寸²)至含80%硬段时的 27×10^6 帕(3911磅/英寸²)。瞬时肖氏A硬度范围为:从含22%硬段时的48至含90%硬段时的87。

对照实施例2

按通常所述的预聚合物方法,用纯2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇为扩链剂制备热塑性聚氨酯。制备的聚氨酯分别含硬段为22%、30%、45%、和

80%(重量)。这些聚合物的物理性能分别列于表 1 中 PUA—PUD 项内。硬段含量低的聚氨酯具有好的物理性能,硬段含量高于 45%时相容性不良,其性能也差。可看到硬段含量为 30%时具有最大强度 23×10^6 帕 (3350 磅/英寸²)。硬段含量为 45%时,强度降低至 11.7×10^6 帕 (1700 磅/英寸²)而硬段含量为 80%时,强度进一步降低至 2.62×10^6 帕 (380 磅/英寸²)。

对照实施例 3

按通常所述的预聚合物方法,以纯丁二醇为扩链剂制备热塑性聚氨酯。制备的聚氨酯分别含硬段为 20%、25%和 30%(重量)。这些聚合物的物理性能分别列于表 1 中 PUE—PUG 项目内。在不致因相容性不良而限制反应程度并影响物理性能的情况下,系统中只能掺混入低含量硬段。硬段含量为 20%时达到了最高强度 (8.14×10^6 帕 (1180 磅/英寸²))。当硬段含量增加到 25%和 30%时,强度分别降至 6.76×10^6 帕 (980 磅/英寸²)和 1.17×10^6 帕 (170 磅/英寸²)。

表 1
含单一扩链二醇的聚氨酯弹性体的物理性能

聚合 物	硬段含量 (%)	二聚二醇含 量 (%wt)	低 T _g (℃)	流动温 度 (℃)	抗拉强度 (× 10 ⁶ 帕) (磅/英寸 ²)	拉伸伸 长 (%)	瞬时 硬度 肖氏 A	10 秒 硬度 肖氏 A
PU1	22.0	100	-36	50	0.552 (80)	870	48	37
PU2	30.0	100	-37	60	1.03 (150)	880	54	46
PU3	37.5	100	-36	80	5.03 (730)	1040	72	66
PU4	45.0	100	-40	84	5.17 (750)	850	67	60
PU5	80.0	100	37	125	27 (3911)	440	87	86
PU6	90.0	100	44	60	10.7 (1550)	250	87	87
PUA	22.0	0*	-37	118	13.4 (1940)	820	56	51
PUB	30.0	0*	-36	141	23 (3350)	540	69	66
PUC	45.0	0*	-35	110	11.7 (1700)	300	61	61
PUD	80.0	0*	-36	30	2.62 (380)	16	76	73
PUE	20.0	0+	-37	160	8.14 (1180)	490	57	55
PUF	25.0	0+	-38	165	6.76 (980)	360	67	66
PUG	30.0	0+	-37	97	1.17 (170)	150	63	57

* 以纯丁基-乙基-丙二醇 (BEPD) 为扩链剂

+ 以纯丁二醇为扩链剂

实施例 1

按通常所述的预聚合物方法，以二聚二醇与 2-丁基-2-乙基-1, 3-丙二醇的混合物制备热塑性聚氨酯。硬段含量为 30%—45%(重量)。二聚二醇占所需扩链剂总量的 50%或 75%(重量)。各组合物和这些聚氨酯的性能列于表 2 中 PU7—PU11 项目内。通过比较具有 45%硬段使用 75/25 二聚二醇/BEP 二醇混合物的 PU11 与表 1 中具有 45%硬段使用 100%BEP 二醇的 PUC 的性能可以看到二聚二醇的相容效果。这种扩链剂混合物提高了相容性，

从而导致强度和伸长率的提高。

实施例 2

按通常所述的预聚合方法使用二聚二醇与丁二醇的混合物制备热塑性聚氨酯。硬段含量为 30%(重量)。二聚二醇占所需扩链剂总量的 50%(重量)。测得的物理性能列于表 2 中 PU12 项内。通过比较 PU12 与表 1 中具有 30%硬段使用 100%丁二醇的 PUG 的性能可看到二聚二醇的相容性效果。二聚二醇的存在能进一步提高反应程度, 并从而使流动温度、强度和伸长率有明显提高。

实施例 3

除以下述丁二烯二醇聚合物代替前述丁二烯二醇聚合物外, 其余按实施例 1 中 PU7 制备热塑性聚氨酯, 所用的丁二烯二醇聚合物是以仲丁基锂和二异丙基苯为引发剂系统合成的, 其 M_n 为 3525(用 ^1H NMR 法测定), OH 当量为 2060 克/摩尔。测得的物理性能列于表 2 中 PU13 项内, 可以看到所列性能与 PU7 的性能大体上相同。

表 2

含混合扩链二醇的聚氨酯弹性体的物理性能

聚合物	硬段含量 (%)	二聚二醇含 量 (%wt)	低 T_g ($^{\circ}\text{C}$)	流动温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	抗拉强度 ($\times 10^6$ 帕) (磅/英寸 ²)	拉伸伸 长 (%)	瞬时 硬度 肖氏 A	10 秒 硬度 肖氏 A
PU7	30.0	50*	-36	110	13.7 (1980)	700	65	58
PU8	30.0	75*	-37	107	15.2 (2210)	750	69	59
PU9	37.5	50*	-33	123	14.5 (2110)	520	74	68
PU10	37.5	75*	-35	91	6.9 (1000)	780	64	54
PU11	45.0	75*	-37	96	15.4 (2230)	590	77	68
PU12	30.0	50+	-36	173	21 (3043)	710	58	51
PU13	30.0	50*			18 (2610)	790	64	57

* 其余为 BEP 二醇

+ 其余为丁二醇