

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410063191.2

[51] Int. Cl.

C08G 18/72 (2006.01)

C08G 18/48 (2006.01)

C08G 18/10 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

A61B 19/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1331908C

[22] 申请日 2004.6.3

[21] 申请号 200410063191.2

[30] 优先权

[32] 2003.6.3 [33] US [31] 10/453755

[73] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

共同专利权人 拜尔聚合物有限责任公司

[72] 发明人 L·K·金丁 R·R·罗斯勒

陈珀丽 J·R·克利尔

T·明茨梅 Y·贝雷茨金

M·A·克里斯茨

[56] 参考文献

CN1330669A 2002.1.9

CN1048709A 1991.1.23

CN1392171A 2003.1.22

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 马崇德

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

改性聚氨酯

[57] 摘要

本发明涉及异氰酸酯功能预聚物，由此预聚物生成的聚氨酯水分散体和这种分散体的各种用途。此预聚物由一种二异氰酸酯，一种数均分子量为约 700 至约 16,000 的二羟基化合物，和一种如下式的三羟基化合物： $R-(OH)_3$ ；其中 R 是一种含 2 至 8 个碳原子的饱和直链或支链脂族基团。本发明也涉及到由此预聚物生成的聚氨酯分散体以及所得分散体的各种用途。

1. 一种由下列物质反应制备的聚氨酯水分散体:
- i) 一种 NCO 含量为 1 至 6%重量, 并且由下列物质反应制备的预聚物:
- 5 A) 一种有机二异氰酸酯,
B) 至少一种数均分子量为 700 至 16,000 的二羟基化合物, 和
C) 一种如下式的三羟基化合物:
- $$R-(OH)_3$$
- 其中 R 是一种含 2 至 8 个碳原子的饱和直链或支链脂族基团, 且其中组分
- 10 C) 的量为可使组分 C) 中的羟基基团能达到基于制备预聚物的羟基总当量的 2 到 15%;
- D) 一种含有一个离子基团或潜在离子基团和两个对异氰酸酯基团有反应活性的基团的化合物和
- E) 一种胺或胍链增长剂,
- 15 其中 NCO 与活性氢的当量比为 3:1 到 1.4:1。
2. 权利要求 1 的水分散体, 其中 NCO 与活性氢的当量比为 2:1 到 1.6:1。
3. 权利要求 1 的水分散体, 其中组分 D) 的量为可使分散体中的中和度或季胺化程度为每 100g 固体有 1 至 200 毫当量的离子基团。
4. 权利要求 1 的水分散体, 包含 30 至 60%重量的固体。
- 20 5. 一种水分散体, 其包含 70 至 95%重量的权利要求 2 的分散体和 5 至 30%重量的由在制备时没有使用三羟基化合物的预聚物制备的聚氨酯水分散体。
6. 一种通过将水分散体喷射到基质上并且干燥蒸发掉所含的水以形成薄膜的方法, 其特征在于分散体为权利要求 2 的聚氨酯水分散体。
7. 一种通过包括用凝固剂涂覆基质, 施加分散体到如此涂覆的基质上, 用
- 25 温水处理如此涂覆的基质来除去过量的凝固剂, 加热得到的涂层使其干燥, 并且从基质上取下所得的薄膜的过程以制备薄膜的方法, 其特征在于分散体为权利要求 1 的聚氨酯水分散体。
8. 一种根据权利要求 7 的方法生产的薄膜。
9. 一种根据权利要求 7 的方法生产的医用手套。

改性聚氨酯

5 技术领域

本发明涉及异氰酸酯功能的聚氨酯预聚物，由此预聚物制得的水分散体和此分散体在制备可用于医学应用的物质上的用途。

背景技术

10 在 20 世纪 90 年代初期，在世界范围内采用的抗 HIV，乙肝和丙肝的常用预防方法引起了对胶乳基手套和避孕套显著增长的使用。然而，在卫生领域显著数量的工作人员表现出了过敏反应。天然胶乳含有 I 型和 IV 型过敏原。I 型过敏原可归因于胶乳中天然产生的蛋白质，它甚至可以导致过敏性的休克。IV 型过敏原是胶乳生产中所需的促进剂和添加剂。这些经常导致过敏性的接触性皮炎。还未发现聚氨酯会导致所述的这些过敏反应。

15 关于聚氨酯分散体在这种医学应用中用途的许多参考资料中典型的有：美国专利 5,576,382、5,985,955、5,997,969、6,389,602、6,440,498、6,451,908、6,451,963 和 6,514,572；和已公开的美国专利申请 2001/0053815、2002/0028875 和 2002/0028877。

20 然而，在由聚氨酯分散体制备的手套方面已出现了某些问题。当接触一种消毒液，如酒精时会导致这种手套无效。例如，在外科医生戴上手套之前，他们的手已经过 Sterillium® 溶液（溶于异丙醇溶剂中的消毒剂）处理。手术物品或工具可能也已经消毒剂处理。然而，外科医生们在戴上手套之前没有闪蒸掉消毒剂溶剂。当接触到消毒液时，手套通过逐渐扩大的洞、裂缝和发粘而“分解”了。结果，保护外科医生双手的手套的完整性以及外科医生的灵巧性都被
25 损害了。

加拿大专利 1,089,141 描述了用于制备细分的、稳定的阴离子改性聚氨酯水分散体的芳香族与脂肪族或环脂族多异氰酸酯混合物。但是，能够由它们制得的平面材料的耐异丙醇性是弱的。美国专利 6,084,051 描述了提高了储存稳定性的聚氨酯分散体。其中所描述的分散体由一种在生产中包含了三羟甲基丙
30 烷的聚氨酯预聚物所制备的。然而，由它们所制得的平面材料的总体性能不能

满足医学用途。

除了耐异丙醇性，就外科手套而言，它必须适当的柔韧和柔软。外科医生能够在持续的一段时间内进行手术过程并且需要手套有最大程度的舒适、触感和夹持性。另外，因为手套制作过程可能需要在持续的一段时间内对分散体进行连续搅拌，因而聚氨酯分散体的剪切稳定性也是一个非常需要的性质。在长时间的搅拌中，分散体能够保持其最初的粘性，平均粒径和粒径分布即认为剪切稳定。最后，分散体的贮存稳定性也是重要的。

本发明的一个目的是提供适于生产同时结合了令人满意的溶液抗性和良好的最低撕裂强度和最低极限伸长的、并且没有先前工艺所描述缺点的聚氨酯平面材料的、具有异氰酸酯功能的预聚物。

发明内容

上述目的可以通过在用于生产聚氨酯分散体的异氰酸酯预聚物产品中结合小计量的较低分子量的三元醇达到。此三元醇的存在令人惊讶地产生了一种具有极大提高了耐异丙醇性的聚氨酯分散体。

更具体地，本发明涉及具有异氰酸酯功能的预聚物，由此预聚物生产的聚氨酯水分散体和这种分散体的各种用途。

本发明的预聚物含有约 1%重量至约 6%重量含量的 NCO，并且由下列物质反应制备：

- A) 一种有机二异氰酸酯，
- B) 至少一种数均分子量为约 700 至约 16,000 的二羟基化合物，和
- C) 一种如下式的三羟基组分：



其中 R 是一种含 2 至 8 个碳原子的饱和直链或支链脂族基团，并且组分 C) 的量为可使组分 C) 中的羟基基团能达到基于制备预聚物的羟基总当量的约 2 到约 15%。组分 C) 中的羟基基团的量优选为约 4 到约 10%，最优选为约 6 到约 9%。

本发明的聚氨酯分散体由下列物质反应制备：

- i) 上述的预聚物，
- D) 一种含有一个离子或潜在离子基团和两个对异氰酸酯基团有反应活性的基团的化合物和

E) 一种胺或胍链增长剂,

NCO 与活性氢的当量比为约 3:1 到约 1.4:1, 优选为约 2:1 到约 1.6:1。

适合的有机二异氰酸酯包括任何一种每分子含有两个自由异氰酸酯基团的有机化合物(或多种化合物组合物)。实例包括由式 $X(NCO)_2$ 表示的二异氰酸酯, 其中 X 表示一个含 4 到 12 个碳原子的二价脂族烃自由基、一个含 6 到 15 个碳原子的二价环脂族烃自由基、一个含 6 到 15 个碳原子的二价芳族烃自由基或一个含 7 到 15 个碳原子的二价芳脂族烃自由基。组合物作为一种二异氰酸酯组分的其他例子是公知的, 并且, 例如已被 W. Siefken 在 *Justus Liebig's Annalen der Chemie*, 562, pp.75-136 中描述过。

10 优选的二异氰酸酯的例子包括四亚甲基二异氰酸酯、甲基亚戊基二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、十二甲撑二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷、4,4'-苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2'-和 2,4-二苯基甲烷二异氰酸酯、对亚二甲苯基二异氰酸酯、对异亚丙基二异氰酸酯、1,3-
15 和 1,4-甲基苯二异氰酸酯和它们的混合物。

1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷; 1,6-己二异氰酸酯; 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯; 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯或它们同分异构体的混合物; 4,4'-, 2,4'-和 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI 单体)或它们同分异构体的混合物是最优选的。

20 选用其他在聚氨酯工艺中公知的异氰酸酯, 例如含有如碳亚二胺基团, 脲基甲酸酯基团, 脲二酮基团, 氨基甲酸乙酯基团和/或缩二脲基团的改性异氰酸酯也是可行的。

25 适合的二羟基化合物是那些含有两个羟基基团并且数均分子量为约 700 至约 16,000, 优选为约 750 至约 5,000 的化合物。实例包括聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚内酯和聚酰胺。多种这些化合物的混合物也在本发明的范围内。

30 聚酯二醇可以通过已知方法从脂族、环脂族或芳族二羧酸或多元羧酸或它们的酐(如, 琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、壬二酸、癸二酸、对苯二酸、异酞酸、邻苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸或苯偏三酸), 酸酐(如, 邻苯二甲酸酐、苯偏三酸酐或琥珀酸酐或它们的混合物)和二元醇, 如乙二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、1,2-丙

二醇、二丙二醇、三丙二醇、四丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-二羟基环己烷、1,4-二羟甲基环己烷、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇或它们的混合物，来制备。当然，环脂族和/或芳族二羟基化合物也可作为二元醇适用于
5 聚酯多元醇的制备。相应的多羧酸酐或相应的多羧酸低醇酯，或它们的混合物，也可以代替自由多羧酸用于聚酯的制备。

聚酯二醇当然也可以是内酯的均聚物或共聚物，尤其是内酯或内酯混合物，例如丁内酯， ϵ -酯和/或甲基- ϵ -己内酯和双官能团起始分子，例如上述的低分子量二元醇通过加成反应而得到的聚合物。相应的 ϵ -己内酯聚合物是优
10 选的。

具有羟基基团的聚碳酸酯也被认为是适合的二羟基组分。它们可以由二醇例如 1,4-丁二醇和/或 1,6-己二醇与二芳基碳酸酯，例如碳酸二苯酯，二烷基或碳酰氯反应制得。

氧化苯乙烯，和环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、环氧丁烷、环氧氯丙烷的加聚反应产物，及它们的共加聚和接枝产物，及由二元醇或它们的混合物
15 缩合而获得的聚醚二醇和由二元醇的烷氧基化作用而获得的聚醚二醇都是适合的聚醚二醇的例子。

上述二羟基化合物的混合物也是适用的。

本发明的三羟基化合物是一种由下式表示的三元醇：

20 $R-(OH)_3$

其中 R 是一种含 2 至 8 个碳原子的饱和直链或支链脂族基团。具体来说，有用的三元醇包括三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、丙三醇、丁三醇的各种同分异构体、戊三醇、己三醇、庚三醇和辛三醇。优选的三醇为三羟甲基丙烷。

所使用三元醇的量为可使此三元醇中的羟基基团能达到基于制备预聚物的羟基总当量的约 2 到约 15%。用于制备预聚物的二异氰酸酯的含量使得预聚物中异氰酸酯的重量含量为约 1 到约 6%并且优选为约 2 到约 3%。
25

组分 D) 是一种含有一个离子或潜在离子基团和两个对异氰酸酯基团有反应活性的基团的化合物。这些化合物包含两个异氰酸酯一反应活性基团和一个离子基团或能够生成一个离子基团的基团。此离子基团或潜在的离子基团可以选自叔胺或季胺基团、一种能够转变成这种基团的基团、羧酸基团、羧酸盐
30

基团、磺酸基团和磺酸盐基团。此可转变为上述类型盐基的基团的至少部分转化可以在与水混合之前或过程中发生。具体的化合物包括如德国公开专利申请 2,446,440 和 2,437,218 描述的含有磺酸盐基团的二元醇；含有羧酸盐基团或能够转变成羧酸盐基团的羧基和/或在加拿大专利 928,323 中所描述的那种类型的二氨基磺酸盐基团，如 N-(2-氨基乙基)-2-氨基乙烷磺酸 (AAS)、二羟甲基丙酸或 N-(2-氨基乙基)-2-氨基丙酸的二元醇。其他有用的化合物包括含有叔胺氮的氨基乙醇（其中叔氮原子在异氰酸酯加聚过程中或过程后通过中和作用或季胺化作用至少可以部分转变成叔胺或季胺基团）。具体的有用化合物包括 N-甲基二乙醇胺，N-丁基二乙醇胺，N-甲基二异丙醇胺，N-乙基二乙醇胺，N-乙基二异丙醇胺或 N,N'-双-(2-羟乙基)-全氢化吡嗪。

根据本发明当把阳离子中心引入分散的聚氨酯或 NCO-预聚物中的时候，优选使用含有上述举例方式提到的那种类型的合成组分来获得，这些在组分在相应的胺基上引入的叔氨基团再与无机或有机酸（如盐酸、乙酸、富马酸、马来酸、氰基乙酸、乳酸、酒石酸、草酸、N-甲基-N-(甲基甲酰胺基)-氨甲烷磺酸或磷酸）的中和作用或与适当季胺化剂如氯乙烷、碘甲烷、硫酸二甲酯、苄基氯、氯乙酸乙酯或溴乙酰胺的季胺化作用现时进行转化。其他适合的中和剂或季胺化剂的例子可以从德国公开专利申请 2,827,156 中得到。实质上，这种包含叔氮的合成组分的中和或季胺化可以在异氰酸酯加聚反应之前或过程中进行，虽然这并不是优选的。通过含有叔胺基团的聚酯多醇中叔胺基团随后的中和作用或季胺化作用在聚异氰酸酯加聚产物中引入叔胺或季胺基团也是可能的。然而这也不是优选的。

根据本发明当把羧酸酯基团引入分散的聚氨酯或 NCO-预聚物中时，可以通过使用包含羧酸酯基团，例如已中和的羧酸基团，和异氰酸酯一反应活性基团如二羟甲基丙酸三乙胺盐的组分完成，或通过由引入包含自由羧基基团和异氰酸酯一反应活性基团的化合物来完成，所引入羧基基团随后进行了中和反应。一种对引入羧酸酯基团特别适合的方法是在聚氨酯或 NCO-预聚物的制备时使用自由二羟甲基丙酸，接着用一种适当的中和剂，如三乙胺或氢氧化钠，中和羧基。

当磺酸酯基团引入聚氨酯或 NCO-预聚物时，最好通过使用含磺酸酯基团和异氰酸酯一反应活性基团的化合物，如上述根据德国公开专利申请 2,446,440

或2,437,128所说的包含磷酸酯基团的脂族二醇。

离子或潜在离子组分量的使用，更精确而言为中和度或季胺化度的选择，以使最终获得的聚氨酯的每100g固体包含至多约200，优选约1至约200，更优选约2至约150，最优选约5至约100毫当量的离子团，特别是 N^+ ， $-COO^-$ 或 $-SO_3^-$ 。

据本发明在分散的聚氨酯或NCO-预聚物中同时引入羧基和磷酸酯基也是可能的。根据德国公开专利申请2,721,985的指导，阴离子基团（羧酸盐和/或磷酸盐基团）和铵基的同时引入在原理上也是可能的，但并不是优选的。

组分E)是一种氨基或胍类链增长剂，优选包含至少两个氨基或胍类氨基基团并且分子量为约32至约400。特别有用的化合物包括二胺、己二胺、异氰尿酸二胺、2,4-二氨基甲苯、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、二亚乙基三胺，三亚乙基四胺，胍和水合胍。这些化合物也可以封端的形式使用，如特别是相应的脲亚胺或甲脲连氮形式（胺或胍与简单酮如丙酮、甲乙酮或甲基异丁酮的反应产物）。当使用封端的链增长剂时，异氰酸酯一反应活性基团只能在水的水解影响下释放。

本发明的聚氨酯水分散体一般是通过D. Dieterich在Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Vol. E20, pp 1670-1681 (1987)中描述的方法制备。所谓的“丙酮法”是优选的。在这种方法中水分散体是按多步工艺合成的。

在第一阶段中（在预聚物制备之后）将本发明的预聚物溶于一种不含异氰酸酯一反应活性基团的有机的、至少是能与水部分混溶的溶剂。优选的溶剂是丙酮。然而，其它溶剂如，2-丁酮、四氢呋喃、二恶烷，N-甲基酰胺、N-甲基乙酰胺或N-甲基吡咯烷酮也可以这样使用或加入少量。选择用量以使结果是固体含量为约20至约80%重量，优选为约30至约50%重量。

然后预聚物溶液与含有阴离子基团（或潜在阴离子基团）的化合物和链增长化合物的混合物反应，更好地是以NCO:活性氢为约3:1到约1.4:1，优选为约2:1到约1.6:1，的当量比溶于前述溶剂的一种或水中以得到高分子量的聚氨酯树脂。组分用量为使最终获得的聚氨酯的每100g固体包含至多约200，优选约1至约200，更优选约2至约150，最优选约5至约100毫当量的离子基团，特别是 N^+ ， $-COO^-$ 或 $-SO_3^-$ 。

当使用一种含自由羧酸基团或磷酸基团的组分时，在添加分散必须用的水之前酸基与一种中和剂以相对于自由酸基的约 50 至 100 当量%的比值进行中和。

5 通过向溶液中加水高分子量的聚氨酯树脂以细分的分散体形式沉淀。任选地完全或部分地减压蒸馏出有机溶剂。水量为可使水分散体包含约 30 至约 60%重量，优选约 35 至约 50%重量的固体。

分散体可以按常规工艺（例如，通过喷雾或通过浸渍或凝固过程）进行处理以得到薄膜、薄片、表面涂层、镀膜、末道漆和广泛用于各种各样基质的浸渍。如果使用喷雾过程，分散体被喷射到基质上并且干燥以蒸发掉其中的水。
10 如果使用浸渍或凝固过程，则先将一种凝固剂加入到基质（或模腔），然后将分散体加到基质上，用温水处理湿的涂层来除去过量的凝固剂，然后加热涂层使其干燥，取下所得的薄膜。分散体特别适合薄膜产品和通过浸渍或凝固工艺来制备聚氨酯手套和避孕套。

根据预期的用途，聚氨酯分散体也可以包含常规的助剂和添加剂，例如，
15 增塑剂、颜料、消泡剂、柔软感添加剂或填料。

将本发明的水分散体和其它分散体，如聚丙烯酸酯分散体，天然或合成橡胶乳液，如 NBR（丁腈橡胶）、氯丁橡胶，或其它均聚物和共聚物，如乙基乙酸乙烯酯或乙基乙烯醇组合也是可能的。事实上，当本发明的分散体与目前所用的由不含三元醇的预聚物制备的聚氨酯水分散体结合时也能获得本发明
20 的好处。在这种结合分散体中，本发明分散体存在的含量以组合分散体总重量为基准为约 70 至约 95%重量，优选为约 80 至约 90%重量。

由本发明的聚氨酯分散体生产的材料具有令人满意的耐溶剂性，同时具有良好的最低撕裂强度和最低极限伸长。

具体实施方式

25 通过下面的实施例进一步说明但不是为了限定本发明，除非另有说明，实施例中的所有份数和百分比均以重量计。

实施例

实施例 1

30 将以下原料装进一个带有加热套、搅拌器、氮气入口、回流冷凝器和加料漏斗的反应器：385.5g 聚酯二醇（OH No.66；己二酸己二醇新戊二醇酯）和

1.52g 三羟甲基丙烷 (TMP)。然后打开搅拌器, 加热混合物至 70°C。在此温度下加入 70.1g 1,6-己二异氰酸酯 (Desmodur® H, 拜尔公司)。使反应混合物升温到 75°C, 然后保持在 75°C 直到异氰酸酯的重量含量达到 2.98% (理论值为 3.30%)。将混合物用 815g 丙酮稀释, 并且冷却到 41.5°C。将 3.84g 1,2-乙二胺和 9.95g 乙二胺-2-乙基磺酸的钠盐 (AAS 的盐) 溶于 140g 蒸馏水的溶液在 30 秒内加入。15 分钟以后加入 710g 蒸馏水, 随后减压蒸馏出丙酮。

可获得一种分散相的粒度约为 155nm 并且固体含量为 38% 重量的细颗粒分散体。

实施例 2

10 将以下原料装进一个带有加热套、搅拌器、氮气入口、回流冷凝器和加料漏斗的反应器: 377.0g 聚酯二醇 (OH No.66; 己二酸己二醇新戊二醇酯) 和 2.99g 三羟甲基丙烷 (TMP)。然后打开搅拌器, 加热混合物至 70°C。在此温度下加入 70.5g 1,6-己二异氰酸酯 (Desmodur® H, 拜尔公司)。使反应混合物升温到 70 至 75°C, 然后保持在 75°C 直到异氰酸酯的重量含量达到 2.94% (理论值为 3.30%)。将混合物用 815g 丙酮稀释, 并且冷却到 41.5°C。将 3.84g 1,2-乙二胺和 9.95g 乙二胺-2-乙基磺酸的钠盐 (AAS 的盐) 溶于 140g 蒸馏水的溶液在 30 秒内加入。15 分钟以后加入 710g 蒸馏水, 随后减压蒸馏出丙酮。

可获得一种分散相的粒度约为 135nm 并且固体含量为 38% 重量的细颗粒分散体。

20 对比实施例 A—没有三元醇

将以下原料装进一个带有加热套、搅拌器、氮气入口、回流冷凝器和加料漏斗的反应器: 1133.0g 聚酯二醇 (OH No.66; 己二酸己二醇新戊二醇酯)。然后打开搅拌器, 加热混合物至 70°C。在此温度下加入 201g 1,6-己二异氰酸酯 (Desmodur® H, 拜尔公司)。使反应混合物升温到 85°C, 然后保持在 85°C 直到异氰酸酯的重量含量达到 2.84% (理论值为 3.32%)。将混合物用 2405g 丙酮稀释, 并且冷却到 47°C。将 11.5g 1,2-乙二胺和 5303g 乙二胺-2-乙基磺酸的钠盐 (AAS 的盐) 溶于 300g 蒸馏水的溶液在 30 秒内加入。15 分钟以后加入 1800g 蒸馏水, 随后减压蒸馏出丙酮。

30 可获得一种分散相的粒度约为 87nm 并且固体含量为 40% 重量的细颗粒分散体。

对比实施例 B—使用三胺代替三元醇

将以下原料装进一个带有加热套、搅拌器、氮气入口、回流冷凝器和加料漏斗的反应器：380.0g 聚酯二醇 (OH No.66: 己二酸己二醇新戊二醇酯)。然后打开搅拌器，加热混合物至 70°C。在此温度下加入 67.2g 1,6-己二异氰酸酯 (Desmodur® H, 拜尔公司)。使反应混合物升温到 70 至 75°C，然后保持在 75°C 直到异氰酸酯的重量含量达到 2.98% (理论值为 3.32%)。将混合物用 795g 丙酮稀释，并且冷却到 41.5°C。将 3.49g 1,2-乙二胺，0.38g 二亚乙基三胺和 8.05g 乙二胺-2-乙基磺酸的钠盐 (AAS 的盐) 溶于 100g 蒸馏水的溶液在 30 秒内加入。15 分钟以后加入 610g 蒸馏水，随后减压蒸馏出丙酮。

10 可获得一种固体含量为 41% 重量的细颗粒分散体。

薄膜的制备和测试—实施例 1 和 2

凝固剂溶液由碳酸钙和硝酸钙的混合物组成。将凝固剂溶液加热到 140°F 并连续搅拌。将一瓷管预热到 150°F。把瓷管浸入凝固剂溶液然后慢慢取出。将瓷管旋转使凝固剂分布均匀。瓷管风干 60 秒。然后把瓷管浸入聚氨酯分散体并慢慢取出。将瓷管旋转使分散体分布均匀。将涂覆层风干 60 秒。将此涂覆过的瓷管浸入装有 120°F 水的容器中 2 分钟。再将瓷管置于 300°F 烘箱中 8 分钟。在固化的薄膜上撒上玉米淀粉并且转动薄膜使其从瓷管上脱离。通过从一侧切割聚氨酯管即可得到一张平面薄膜。从聚氨酯薄膜上切割出一哑铃状试样。哑铃状的末端被拉伸以使薄膜的中心部分伸长 100%，即，1 英尺的部分伸长至 2 英尺。将 1 滴 Sterillum 溶液 (消毒剂在异丙醇中的溶液) 沉积在薄膜拉伸部分的中心。薄膜的膨胀量或断裂量如表 1 所列。

表1

树脂试样	异丙醇试验结果
实施例1	薄膜膨胀1英寸
实施例2	薄膜膨胀1/4英寸
对比实施例A	薄膜断裂
对比实施例B	薄膜断裂

25 实施例 3

90 重量份实施例 1 的分散体与 10 重量份对比实施例 A 的分散体混合。

实施例 4

80 重量份实施例 1 的分散体与 20 重量份对比实施例 A 的分散体混合。

对比实施例 C

- 5 90 重量份实施例 1 的分散体与 10 重量份增塑剂 Santicizer 160 (邻苯二甲酸丁苄酯) 混合。

薄膜的制备和测试—实施例 3 和 4

- 用制备实施例 1 和 2 一样的方法制备薄膜。将薄膜用同样的方法测试，目标是具有通过 2 英寸拉伸的能力。另外，拉力试验根据 ASTM D412 进行操作。目标是具有约 600 的断裂伸长率%，在 100% 时约 300psi 的模量以及 >3000psi 的极限断裂。

结果如表 2 所列。

表2

树脂试样	异丙醇试验结果	伸长率%	100%伸长率下的模量 psi	断裂时的拉伸强度 psi
实施例 1	通过 2 英寸拉伸	560	400	3600
实施例 A	未通过 2 英寸拉伸	650	200	1600
实施例 3	通过 2 英寸拉伸	620	320	3250
实施例 4	通过 2 英寸拉伸	630	300	2950
实施例 C	未通过 2 英寸拉伸	580	310	2500

15

实施例 5

- 将以下原料装进一个带有加热套、搅拌器、氮气入口、回流冷凝器和加料漏斗的反应器：268.01g 聚酯二醇 (OH No.66；己二酸己二醇新戊二醇酯)，2.4g 三羟甲基丙烷 (TMP) 和 53.44g 1,6-己二醇邻苯二甲酸酯 (Stepanol PH 56 20 一种含 OH 数为 56 的聚酯二醇)。然后打开搅拌器，加热混合物至 70°C。在此温度下加入 61.75g 1,6-己二异氰酸酯 (Desmodur® H, 拜尔公司)。使反应混合物升温到 75°C，然后保持在 70°C 直到异氰酸酯的重量含量达到 3.23% (理论值为 3.41%)。将混合物用 675g 丙酮稀释，并且冷却到 43.5°C。将 2.27g

1, 2-乙二胺和 17.6g 乙二胺-2-乙基磺酸的钠盐 (AAS 的盐) 溶于 120g 蒸馏水的溶液在 5 分钟内加入。5 分钟后加入 595g 蒸馏水, 随后减压蒸馏出丙酮。

可获得一种分散相的粒度约为 184nm 并且固体含量为 38%重量的细颗粒分散体。

- 5 同实施例 1 到 4 一样制备薄膜, 并根据 ASTM D0412 的操作进行拉力试验。薄膜都通过了 2 英寸拉伸试验。

结果如表 3 所列。

表 3

配方	100%时的 应力 (psi)	200%时的 应力 (psi)	300%时的 应力 (psi)	500%时的 应力 (psi)	最大负荷 时的应力 (psi)	最大负荷 时的应变%
目标	低于 300				高于 2500	高于 650
实施例 3	320	401.5	506.9	1012.8	2868.1	626.2
实施例 5	263.8	335.6	440.0	786.6	2470.3	720.7

10

因为手套生产要求分散体的连续搅拌, 所以要进行工艺的模拟。在室温下缓慢搅拌分散体试样一星期。之后将其粘度和粒度与初始的相比。通常, 如果分散体没有剪切稳定性, 其粘度和粒度会显著提高。结果如表 4。

15

表 4

组成	初始平均粒度, 微米	最终平均粒度 (混 合后), 微米	初始粘度, 25°C, cps	混合后最终粘 度, 25°C, cps
实施例 3	0.220	8.32	120	1100
实施例 5	0.154	6.4	207	960

尽管之前为了说明的目的已经详细的描述了本发明, 但应当理解所描述的细节只是为了说明的目的, 除在权利要求书中所限定的范围, 本领域技术人员还可以在不脱离本发明的精神和范围的情况下对其作各种变化。

20