



(10) 授权公告号 CN 111479844 B

(45) 授权公告日 2022.07.05

-
- | | |
|---|--|
| (21) 申请号 201880081792.6 | (73) 专利权人 科思创德国股份有限公司 |
| (22) 申请日 2018.12.12 | 地址 德国勒沃库森 |
| (65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111479844 A | (72) 发明人 H·内夫茨格 H·克瑙普
H-P·胡贝尔 A·斯通普夫
S·赖特 |
| (43) 申请公布日 2020.07.31 | (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
专利代理师 章敏 邵长准 |
| (30) 优先权数据
17208595.3 2017.12.19 EP | (51) Int.Cl.
C08G 18/76 (2006.01)
C08G 63/66 (2006.01)
C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/44 (2006.01) |
| (85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.06.18 | 审查员 班会涛 |
| (86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/084517 2018.12.12 | |
| (87) PCT国际申请的公布数据
W02019/121218 DE 2019.06.27 | |

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

聚碳酸酯多元醇、多异氰酸酯预聚物和基于它们的聚氨酯和聚氨酯脲弹性体

(57) 摘要

本发明涉及新型高品质聚碳酸酯多元醇,其制备方法,可由其获得的多异氰酸酯预聚物,以及聚氨酯(PUR)弹性体和聚氨酯脲弹性体,其在要求特别苛刻的应用中具有加工特性、水解和氧化稳定性、机械和动态力学性能的独特组合。

1. 具有根据2013年6月的DIN 53240-1, 没有催化剂, 的40-80 mg KOH/g的OH值和1.9-2.2的平均官能度的聚碳酸酯多元醇, 其包含如下组分的反应产物:

A) 至少一种具有4-8个碳原子的 α, ω -烷二醇, 和

B) 至少一种聚四氢呋喃, 和

C) 二乙二醇

与至少一种

D) 羰基组分, 其选自碳酸二芳基酯、碳酸二烷基酯、环状碳酸亚烷基酯、 COCl_2 和/或其混合物。

2. 如权利要求1所述的聚碳酸酯多元醇, 其特征在于: 所述至少一种具有4-8个碳原子的 α, ω -烷二醇A) 选自1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇和/或其混合物。

3. 如权利要求1或2所述的聚碳酸酯多元醇, 其特征在于: 所述至少一种聚四氢呋喃B) 具有250-2900Da的数均分子量。

4. 如权利要求1或2所述的聚碳酸酯多元醇, 其特征在于: 碳酸酯基团与醚基团的摩尔比为0.2:1-3.5:1。

5. 如权利要求1或2所述的聚碳酸酯多元醇, 其特征在于: 对于在室温下储存超过四周的样品, 根据2010年3月的DIN EN ISO 11357-1通过DSC以10°C/分钟的加热速率测定的熔融吸热最大值为9-59°C。

6. 如权利要求1所述的聚碳酸酯多元醇, 其特征在于: 所述羰基组分D) 是碳酸二苯酯。

7. 制备如权利要求1-5中任一项所述的聚碳酸酯多元醇的方法, 其特征在于: 使用两阶段法, 其中

在第一阶段中, 在催化剂存在下, 由如下组分制备中间产物:

A) 至少一种具有4-8个碳原子的 α, ω -烷二醇,

C) 二乙二醇, 和

D) 至少一种羰基组分, 其选自碳酸二芳基酯、碳酸二烷基酯、碳酸亚烷基酯、 COCl_2 和/或其混合物,

并且在第二阶段中与

B) 至少一种聚四氢呋喃反应。

8. 如权利要求7所述的方法, 其特征在于: 在第二阶段中, 除了

B) 至少一种聚四氢呋喃之外,

为了补偿在第一阶段中部分除去的二醇A) 和/或C), 还加入

A) 至少一种具有4-8个碳原子的 α, ω -烷二醇和/或

C) 二乙二醇。

9. 如权利要求7所述的方法, 其特征在于: 在第一阶段中, 以相对于实际目标羟基值产生2-20个羟基值单位偏差的量过量使用组分A) 和/或C)。

10. 如权利要求7所述的方法, 其特征在于: 所述羰基组分D) 是碳酸二苯酯。

11. NCO预聚物, 其基于如权利要求1-6中任一项所述的聚碳酸酯多元醇。

12. 如权利要求11所述的NCO预聚物, 其具有3-15重量%的NCO含量并通过使如权利要求1-6中任一项所述的聚碳酸酯多元醇与摩尔过量的至少一种多异氰酸酯反应获得, 所述多

异氰酸酯选自1,5-萘二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)、碳二亚胺/脲酮亚胺改性的MDI衍生物、二苯基甲烷系列的更多环同系物、二异氰酸根合甲苯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或其混合物。

13. 如权利要求12所述的NCO预聚物,其特征在于:所述多异氰酸酯选自2,4'-和4,4'-MDI的混合物。

14. 聚氨酯弹性体和聚氨酯脲弹性体,其基于如权利要求11或12所述的NCO预聚物。

15. 聚氨酯弹性体和聚氨酯脲弹性体,其通过使如权利要求11或12所述的NCO预聚物与组分(i)在任选水和任选其它助剂和添加剂存在下和/或组分(ii)在任选水和任选其它助剂和添加剂存在下反应获得:

(i) 至少一种脂族二醇,其具有伯羟基和62-202的数均分子量,和

基于所述至少一种脂族二醇计0-10重量%的量的选自官能度大于2且小于或等于4的短链多元醇和官能度为2的更高分子量多元醇和如权利要求1所述的聚碳酸酯多元醇的化合物,

(ii) 至少一种芳族二胺扩链剂,其选自4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)(MBOCA)、3,3',5,5'-四异丙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,5-二甲基-3',5'-二异丙基-4,4'-二氨基苯基甲烷、3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺、3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺(DETDA)、4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)、3,5-二甲硫基-2,4-甲苯二胺、3,5-二甲硫基-2,6-甲苯二胺、3,5-二氨基-4-氯苯甲酸异丁酯,或其混合物。

16. 如权利要求14或15所述的聚氨酯弹性体和聚氨酯脲弹性体用于制备技术部件的用途。

17. 如权利要求14或15所述的聚氨酯弹性体和聚氨酯脲弹性体作为辊涂材料或靴压滚筒、作为清管器、清管器盘、密封件、管道涂层、管材或电缆的加固元件、传送带或筛子、刮刀、轮、辊或电子浇铸料的用途。

18. 包含如权利要求14或15所述的聚氨酯弹性体和聚氨酯脲弹性体的辊涂涂层、靴压滚筒、电子铸件、清管器、清管器盘、密封件、管道涂层、管材或电缆的加固元件、刮刀、轮、辊、传送带或筛子。

聚碳酸酯多元醇、多异氰酸酯预聚物和基于它们的聚氨酯和聚氨酯脲弹性体

[0001] 本发明涉及高品质聚碳酸酯多元醇,其制备方法,可由其获得的多异氰酸酯预聚物,以及聚氨酯(PUR)弹性体和聚氨酯脲弹性体,其在要求特别苛刻的应用中具有加工特性、水解和氧化稳定性、机械和动态力学性能的独特组合。

[0002] 聚氨酯弹性体在60多年前首次基于1,5-萘二异氰酸酯(NDI;Desmodur® 15,来自Covestro Deutschland AG)、长链聚酯多元醇和短链烷二醇以Vulkollan®商品名商业化。

[0003] 除了聚酯多元醇之外,所用的长链多元醇还有聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇和聚醚酯多元醇。长链多元醇的选择主要取决于各自应用的要求。在这一方面,也称为“定制性能”。例如当水解稳定性和低温性能重要时,使用聚醚多元醇。对于聚酯多元醇,在机械性能和UV稳定性方面优于聚醚多元醇。然而,缺点是例如低的耐微生物性。聚碳酸酯多元醇以一定的方式组合了聚醚多元醇和聚酯多元醇的优点,但是与后者相比相对昂贵。

[0004] 聚碳酸酯多元醇的优点尤其在于它们的UV稳定性、水解稳定性和它们的机械性能。

[0005] 聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇以及它们的混合类型聚酯碳酸酯多元醇相对于聚醚多元醇的缺点是它们的低温特性通常较不利。这由结构所致,并且是由于羰基的极性升高,其通常导致聚酯多元醇和聚碳酸酯多元醇是部分结晶的,而聚醚多元醇,特别是作为商业上最大群组的基于环氧丙烷的类型是无定形的。通过已知的Beaman和Bayer经验法则(M.D. Lechner, K. Gehrke和E.H. Nordmeier, Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Verlag 1993, 第327页)

$$[0006] \quad T_g = 2/3 T_m \quad (I)$$

[0007] 对于部分结晶体系解释了玻璃化转变温度(T_g)和熔融温度(T_m)之间的关系。例如当聚碳酸酯多元醇的部分结晶成分的熔融温度为约70°C (343K)时,则无定形区域的玻璃化转变温度为-43°C (230K)的数量级。这些值基本上也适用于聚碳酸酯多元醇以并入的形式作为软段多元醇存在于分段的多嵌段共聚聚氨酯(例如热塑性聚氨酯弹性体(TPU)或聚氨酯浇铸弹性体的形式)中。由此可见,希望提供具有尽可能低熔程的聚碳酸酯多元醇。一方面,由此易于加工,另一方面,由于此时玻璃化转变温度同样降低,使用温度范围向较低温度扩展。

[0008] 使用温度范围在上限方面受到硬段(例如氨基甲酸酯、脲、异氰脲酸酯基团等),即源自多异氰酸酯基础单元的结构单元的热特性限制。

[0009] 使用1,6-己二醇作为用于例如如在聚氨酯化学中所用的聚碳酸酯多元醇或聚己二酸酯多元醇的二醇组分的缺点是在其它方面相同的参数(分子量和官能度)的情况下粘度增加和熔点相对高。

[0010] 人们一直在尝试改变对于聚氨酯弹性体而言在技术上最重要的聚碳酸酯多元醇,即己二醇聚碳酸酯多元醇的熔程,以使得可以模拟尽可能多应用的特定要求。例如在DE-A3717060中,己二醇部分地被例如己二醇醚单元代替,结果是结晶成分相对于纯己二醇聚碳酸酯多元醇而言减少以及熔程向较低温度偏移。然而,该方法的缺点是这些己二醇醚单

元只能很复杂地制备,以致于重要应用在经济上是不可行的。

[0011] H.Tanaka和M.Kunimura (Polymer Engineering and Science, 第42卷, 第6期, 第1333页, (2002)) 指出了至少消除上述缺点的通过由1,6-己二醇和1,12-十二烷二醇制备共聚碳酸酯多元醇的途径,这些共聚碳酸酯多元醇具有比它们的均聚碳酸酯多元醇显著降低的熔融温度。通过所用的测量方法,他们测定了己二醇聚碳酸酯多元醇的熔点为47.4℃且1,12-十二烷聚碳酸酯多元醇的熔点为65.5℃,而具有70重量份己二醇 : 30重量份1,12-十二烷二醇的组成的共聚碳酸酯多元醇在29.1℃下熔融,因此熔程比均聚物降低18.3℃和36.3℃。熔化热[J/g]也以类似的方式表现,当聚碳酸酯多元醇由70份己二醇和30份1,12-十二烷二醇构成时,熔化热具有最小值。

[0012] 尽管这些方法在原则上是非常有前途的并且此外也已应用于由其构成的热塑性聚氨酯弹性体,但是该途径迄今为止不能或至少不能以显著程度在技术上实施。

[0013] 其关键原因在于,特别是1,12-十二烷二醇具有不利的价格,以致于由此所得的聚碳酸酯多元醇或共聚碳酸酯多元醇以及因此最终聚氨酯弹性体价格如此之高,以致于其超过了可由使用或一起使用1,12-十二烷二醇而产生的优点。

[0014] 这意味着必须承受可能的技术优点太昂贵的代价。

[0015] 因此,本申请的目的是提供作为聚氨酯,尤其聚氨酯浇铸弹性体和/或热塑性聚氨酯的基础单元的聚碳酸酯多元醇,其起始化合物容易获得和可广泛商业购得且同时具有水解稳定性和有利的低温性能以及相同的机械性能和UV稳定性。

[0016] 此外,本发明的目的是提供聚氨酯,其没有上述缺点例如有限的可得性和差的经济性并且特别基于所述聚碳酸酯多元醇。

[0017] 因此,本发明的目的是具有40-80 mg KOH/g的OH值和1.9-2.2的平均官能度的聚碳酸酯多元醇,其包含如下组分的反应产物

[0018] A) 至少一种具有4-8个碳原子的 α, ω -烷二醇,和

[0019] B) 至少一种聚四氢呋喃,和任选

[0020] C) 二乙二醇

[0021] 与至少一种

[0022] D) 羰基组分,其选自碳酸二芳基酯、碳酸二烷基酯、环状碳酸亚烷基酯和 COCl_2 ,优选碳酸二苯酯,和/或其混合物。

[0023] 根据本发明,所述聚碳酸酯多元醇的摩尔质量为1200-2500Da。在75℃下测量的聚碳酸酯多元醇的粘度为500-5000 mPas,优选1000-3500 mPas,更优选1500-3000 mPas。平均官能度为1.9-2.2。这通过此外任选加入一元醇或多元醇来实现。在此上下文中,多元醇的实例是1,1,1-三羟甲基丙烷且一元醇的实例是1-辛醇。低于2的官能度也可通过所用的碳酸二烷基酯和碳酸二芳基酯不完全反应完以形成烷基碳酸酯端基和芳基碳酸酯端基来获得。

[0024] 在本发明的一个实施方案中,所述至少一种具有4-8个碳原子的 α, ω -烷二醇(A)选自1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇和1,8-辛二醇,优选1,6-己二醇,和/或其混合物。

[0025] 在本发明的另一个实施方案中,所述至少一种聚四氢呋喃(B)具有250-2900 Da,优选600-2500,更优选650-2000的数均分子量。

[0026] 在本发明的另一个实施方案中,碳酸酯基团与醚基团的摩尔比为0.2:1-3.5:1,优选0.3:1-3:1,更优选0.4:1-2.8:1。

[0027] 在本发明的另一个实施方案中,对于在室温下储存超过四周的样品,通过DSC以10°C/min的加热速率测定的熔融吸热最大值为9-59°C,优选10-50°C。

[0028] 然而,如在实践中所示,组分A)、B)和任选的C)与作为羰基组分D)的碳酸二苯酯的反应不能通过本领域技术人员已知的方法进行。通常,所有原料将一起预先装载,并通过脂族羟基使醇组分从相应的碳酸酯中,例如苯酚从碳酸二苯酯中,或HCl从光气中释放和蒸馏出来。

[0029] 然而,不利地已显示,在批次中存在所有组分的情况下,缩聚反应以相当大的程度被破坏,这意味着在本实例中,从碳酸二苯酯中消去苯酚在早的时间点就停止。结果,聚碳酸酯多元醇的目标摩尔质量远远未达到;此外,这样的产物具有非NCO反应性的端基,例如苯氧基端基和碳酸苯基酯端基。当然,这种产物作为制备聚氨酯的原料是完全无用的和因此没有价值的。

[0030] 因此,本发明的另一目的是提供方法,该方法首次可靠且尽可能简单地获得本发明的聚碳酸酯多元醇。

[0031] 令人惊讶地发现,随后加入组分B)克服了上述缺点。

[0032] 因此本发明另一主题是

[0033] 制备聚碳酸酯多元醇的方法,其特征在于:使用两阶段法,其中

[0034] 在第一阶段中,在催化剂存在下,由如下组分制备中间产物

[0035] A) 至少一种具有4-8个碳原子的 α, ω -烷二醇,

[0036] C) 任选的二乙二醇,和

[0037] D) 至少一种羰基组分,其选自碳酸二芳基酯、碳酸二烷基酯、碳酸亚烷基酯和 COCl_2 ,更优选碳酸二苯酯,和/或其混合物,

[0038] 并且在第二阶段与

[0039] B) 至少一种聚四氢呋喃反应。

[0040] 实际上,中间产物的理论计算和实验测定的羟基值之间可能存在偏差;实验测定的羟基值与理论预期通常实际上相差3-10个OH值单位,但是它们在某些情况下甚至相差大于10个OH值单位,因为在蒸馏除去所消去的低分子量反应产物例如苯酚时,当使用碳酸二苯酯作为羰基源时,可能损失A) 具有4-8个碳原子的 α, ω -烷二醇和任选的C) 二乙二醇。一方面可以通过在初步试验中测定该损失并相应地使用更多的物质A) 具有4-8个碳原子的 α, ω -烷二醇和任选的C) 二乙二醇,即计算比实际所需更高的羟基值来补偿该损失,或者另一方面通过在第二反应阶段的情况下在阶段2中添加在第一阶段中发生的A) 和/或C) 的损失并使后者与B) 聚四氢呋喃一起反应来补偿实验发现的太低的中间产物羟基值。

[0041] 因此,本发明另一主题是如所述制备聚碳酸酯多元醇的方法,其中在第二阶段中,除了

[0042] B) 至少一种聚四氢呋喃之外,

[0043] 为了补偿在第一阶段中部分除去的二醇A) 和/或C),还加入

[0044] A) 至少一种具有4-8个碳原子的 α, ω -烷二醇和/或

[0045] C) 二乙二醇。

[0046] 本发明的另一主题是如所述制备聚碳酸酯多元醇的方法,其中

[0047] 在第一阶段中,以相对于实际目标羟基值产生2-20个羟基值单位偏差的量过量使用组分A)和/或C)。

[0048] 在本发明方法的一个实施方案中,所述催化剂是碱性催化剂。在第二阶段结束后,所述催化剂可以用布朗斯台德酸中和。

[0049] 在本发明方法的另一个实施方案中,这两个阶段中的反应在100°C-225°C,优选160°C-210°C的温度下发生。

[0050] 用于本发明方法的催化剂是例如碱性催化剂,如五水合碳酸氢氧化镁,以及碱金属和碱土金属的氧化物、氢氧化物、醇盐、羧酸盐和酚盐。

[0051] 布朗斯台德酸的实例是盐酸、有机基无机酸例如磷酸二丁酯,以及己二酸、苹果酸、琥珀酸、葡萄糖酸或柠檬酸。

[0052] 本发明的聚碳酸酯多元醇随后可以优选经由预聚物阶段进一步加工成聚氨酯材料(PUR),这通过使本发明的聚碳酸酯多元醇任选在一起使用具有羟基和/或氨基端基的短链有机化合物和/或水的情况下与多异氰酸酯,优选二异氰酸酯反应来进行。

[0053] 因此,本发明的另一主题是基于或包含本发明的聚碳酸酯多元醇作为构造单元的NCO预聚物。特别地,根据本发明,NCO含量为3-15重量%的NCO预聚物可通过本发明的聚碳酸酯多元醇与摩尔过量的至少一种多异氰酸酯反应获得,优选NCO基团与OH基团的比率为1.8:1-10:1,优选2.0:1-5:1,更优选2.1:1-3:1,所述多异氰酸酯选自1,5-萘二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(2,4'-MDI)、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-MDI)或其混合物、2,4'-和4,4'-MDI的混合物、以及碳二亚胺/脲酮亚胺改性的MDI衍生物、和二苯基甲烷系列的更多环同系物、二异氰酸根合甲苯、六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯或其混合物。

[0054] 本发明的另一主题是基于或包含本发明NCO预聚物的聚氨酯弹性体和聚氨酯脲弹性体。

[0055] 特别地,根据本发明,聚氨酯弹性体和聚氨酯脲弹性体可通过本发明的NCO预聚物与如下(i)或(ii)在任选水和任选其它助剂和添加剂存在下反应获得:(i)至少一种具有伯羟基和62-202的数均分子量的脂族二醇,和基于所述至少一种脂族二醇计0-10重量%的量的选自官能度>2-4的短链多元醇和官能度为2的更高分子量的多元醇和本发明的聚碳酸酯多元醇的化合物;(ii)至少一种芳族二胺扩链剂,其选自4,4'-亚甲基双(2-氯苯胺)(MBOCA)、3,3',5,5'-四异丙基-4,4'-二氨基二苯基甲烷、3,5-二甲基-3',5'-二异丙基-4,4'-二氨基苯基甲烷、3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺、3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺(DETDA)、4,4'-亚甲基双(3-氯-2,6-二乙基苯胺)、3,5-二甲硫基-2,4-甲苯二胺、3,5-二甲硫基-2,6-甲苯二胺、3,5-二氨基-4-氯苯甲酸异丁酯或其混合物。

[0056] 优选用作脂族二醇的是丁二醇、己二醇、1,4-环己二醇、2,2'-硫基二乙醇或其混合物。

[0057] 当水用作扩链剂和/或发泡剂时,所述聚氨酯弹性体优选具有0.3-0.95g/cm³,优选0.5-0.9的密度。

[0058] 所述聚氨酯和聚氨酯脲弹性体优选通过浇铸法制备,其中基本上区分两种方法:一方面是NCO预聚物法,其中长链多元醇和化学计量过量的多异氰酸酯反应形成具有NCO基

团的预聚物,然后用具有羟基或氨基端基的短链有机化合物和/或水进行扩链。另一方面,聚氨酯浇铸弹性体也可以通过一步法制备,其中长链多元醇和具有羟基或氨基端基的短链有机化合物和/或水混合,然后与多异氰酸酯反应。

[0059] 除了聚氨酯浇铸弹性体之外,还可以由本发明的聚碳酸酯多元醇通过本领域技术人员已知的方法制备可热塑加工的聚氨酯弹性体。

[0060] 除了根据本发明使用的组分之外,当制备聚氨酯弹性体或聚氨酯脲弹性体时,还可以使用常见的催化剂和助剂。

[0061] 催化剂的实例是三烷基胺、二氮杂双环辛烷、二辛酸锡、二月桂酸二丁基锡、N-烷基吗啉、辛酸铅、辛酸锌、辛酸钙、辛酸镁、相应的环烷酸盐、对硝基苯酚盐。

[0062] 稳定剂的实例是布朗斯台德酸和路易斯,例如盐酸、苯甲酰氯、有机基无机酸例如磷酸二丁酯,以及己二酸、苹果酸、琥珀酸、葡萄糖或柠檬酸。

[0063] UV稳定剂和水解稳定剂的实例是例如2,6-二丁基-4-甲基苯酚和碳二亚胺。

[0064] 同样可以使用的可并入染料是具有能够与NCO基团反应完的泽列维季诺夫活性氢原子的那些。

[0065] 泽列维季诺夫活性氢原子被理解是指与氮、氧或硫键合的活性的,即可以作为质子相对容易地分离出去并具有一定酸性的那些。羧基、羟基、氨基和亚胺基以及硫醇基团的泽列维季诺夫活性氢原子可以通过由T. 泽列维季诺夫发现的用于确定有机化合物结构的方法(泽列维季诺夫反应、泽列维季诺夫测定)来测定。酸性化合物与丁醚或其它醚中的甲基碘化镁(泽列维季诺夫试剂,公式例如 $\text{ROH} + \text{CH}_3\text{MgI} \rightarrow \text{ROMgI} + \text{CH}_4$)的反应能够通过气体体积测量所形成的甲烷来测定活性氢原子数(每个活性氢原子一个当量)。在个别情况下,也可以以此方式定量检测C-H酸性化合物(羰基化合物、腈、炔、硝基化合物、砜)的活性氢。

[0066] 其它助剂和添加剂包括乳化剂、泡沫稳定剂、泡孔调节剂和填料。G. Oertel, Polyurethane Handbook, 第2版, Carl Hanser Verlag, München, 1994, 第3.4章中包含综述。

[0067] 本发明的聚氨酯弹性体的用途是在技术部件领域中,因此是极其多样的,并例如包括辊涂层、造纸工业中的靴压滚筒、清管器、清管器盘、密封件、石油和天然气工业中的管道涂层、海上工业中的管材和电缆的加固元件、采矿领域中的传送带和筛子,以及刮刀、轮、辊或电子浇铸料。

[0068] 因此,本发明的主题同样是包含本发明的聚氨酯和聚氨酯脲弹性体的技术部件、辊涂层、靴压滚筒、电子铸件、清管器、清管器盘、密封件、管道涂层、管材或电缆的加固元件、刮刀、轮、辊、传送带或筛子。

[0069] 应借助下面的实施例更进一步解释本发明。

[0070] 实验部分

[0071] 原料

[0072] 碳酸二苯酯 Lanxess AG

[0073] 己二醇 BASF SE

[0074] 二乙二醇 Ineos GmbH

[0075] 聚四氢呋喃650 OH值174.7 mg KOH/g,来自Sigma-Aldrich

- [0076] 聚四氢呋喃1000 OH值113.7 mg KOH/g,来自Invista公司
- [0077] 聚四氢呋喃2000 OH值55.8 mg KOH/g,来自BASF SE
- [0078] 磷酸二丁酯 Fluka
- [0079] TEG 四乙二醇,来自Sigma Aldrich公司
- [0080] 五水合碳酸氢氧化镁 Merck
- [0081] Desmodur[®] 0118 T 单体二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯 (MDI),具有250g/mol的分子量和33.6重量%NCO的NCO含量,来自Covestro Deutschland AG公司
- [0082] Baytec C2208 没有醚基团的聚碳酸酯多元醇,来自Covestro Deutschland AG公司,具有约56mg KOH/g的羟基值,2的官能度和1600mPas的粘度(75°C)。
- [0083] 丁二醇: 1,4-丁二醇,来自Sigma Aldrich公司
- [0084] Baytec XL B: 标准交联剂,来自Covestro Deutschland AG公司,用于制备热浇铸和冷浇铸聚氨酯弹性体,具有约1245 mg KOH/g的羟基值和约19.5°C的熔点。
- [0085] Baytec XL TR: 交联剂,来自Covestro Deutschland AG公司,用于制备热浇铸和冷浇铸聚氨酯弹性体,在室温下以无色薄片形式存在,其在高于60°C时熔融得到同样无色的液体。羟基值为约1254mg KOH/g的OH值。
- [0086] Baytec VP.PU 0385: 具有醚基团的聚碳酸酯多元醇,来自Covestro Deutschland AG公司,具有56 mg KOH/g的羟值和2的官能度。
- [0087] 分析方法
- [0088] 羟值: OH值根据DIN 53240-1的规程(不用催化剂的方法,2013年6月版)测定。
- [0089] 胺值: 总碱值根据DIN 51639-1,2014年11月版
- [0090] 酸值 根据DIN EN ISO 2114 (2002年6月)测定。
- [0091] 粘度: 动态粘度:来自Anton Paar公司的MCR 51流变仪,根据DIN 53019-1 (2008年9月版)用CP 50-1测量锥,直径50mm,角度1°在25、100、200和500 s⁻¹的剪切速率下。本发明和非本发明的多元醇显示出与剪切速率无关的粘度值。
- [0092] 为了光度测定聚碳酸酯多元醇中的芳族端基(苯氧基和碳酸苯基酯)以及游离苯酚,使用来自Perkin Elmer公司的Lambda 25 UV/Vis光谱仪。
- [0093] DSC最大值: DIN EN ISO 11357-1,2010年3月版。
- [0094] -40°C至+100°C的加热曲线的以°C示出的峰最大值(吸热),加热速率为10°C/分钟,借助来自TA Waters公司的Q20 DSC仪器测定,其中在测量之前样品已在室温下储存超过四周。
- [0095] 肖氏硬度: DIN ISO 7619-1;2012年2月版
- [0096] 100%应力,300%应力,断裂应力和断裂伸长率:DIN 53504 (2009年10月1日版)
- [0097] 抗撕裂蔓延强度: ISO 34-1 (2016年9月1日版)。使用角形试样。
- [0098] 冲撞弹性: DIN 53512 (2000年4月1日版)
- [0099] 磨损 DIN ISO 4649 (2014年3月版)
- [0100] 密度 DIN EN ISO 1183-1 (2014年4月版)
- [0101] DVR -压缩永久变形,22 h 70°C,根据ISO 815-1 (2016年9月1日版)
- [0102] 玻璃化转变温度,动态力学分析,DMA:
- [0103] 玻璃化转变温度根据仪器制造商的规程借助动态力学分析 (DMA) 测定,其中使用

来自TA Instruments公司的DMA2980仪器,并且其中所述测量在所谓的单悬臂模式中进行(操作说明书中未显示日期/版本)。

[0104] 所示出的玻璃化转变温度是 $\tan\delta$ 曲线具有最大值处的温度。在此,将样品在 -80°C 下平衡,然后在 $100\mu\text{m}$ 的振幅和 1Hz 的频率下以 $3^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的加热速率加热至最大 230°C 。特征值:这是指配方中NCO基团与NCO反应性基团的摩尔比乘以100。

[0105] 浇铸时间:从搅拌加入交联剂结束直至反应物料粘度显著增加的时间。如果超过浇铸时间,则反应熔体不再能浇铸而不造成品质损失,例如空气夹杂、差的视觉表面品质直至成品部件中物理性能不足。

[0106] 提取时间:浇铸到热表面(110°C)上的反应物料能够从该表面上以尺寸稳定的形式提取所需要的时间。

[0107] 工作台温度:浇铸工作台温度, 110°C 。

[0108] 模具温度:模具温度, 110°C 。

[0109] 脱模时间:能够将在 110°C 的模具温度下浇铸的试样以尺寸稳定且不粘的形式脱模所需要的时间。

[0110] 在基于NDI的配方的情况下,将试样在脱模后立即在循环空气干燥箱中在 110°C 下热后处理24小时。在测定机械性能之前,将试样在室温和约50%相对空气湿度下储存四周。

[0111] 实施例

[0112] 1.) 聚碳酸酯多元醇的合成,两阶段法(本发明)

[0113] 本发明实施例A-1至A-5根据如下方法制备:

[0114] 实施例A-1:由聚四氢呋喃、二乙二醇和己二醇制成的聚碳酸酯多元醇

[0115] 在由10升四颈烧瓶、加热夹套、热传感器、用于引入氮气的磨砂玻璃连接适配器、搅拌器、柱、经加热(45°C)的蒸馏桥、具有经加热(45°C)的龙头的经加热(45°C)的下行克莱森冷凝器、作为接收器的双颈烧瓶、用于顶部温度的温度计、隔膜泵和油泵组成的蒸馏装置中,最初装载 4386.9g (20.38 mol) 碳酸二苯酯、 2054g (17.35 mol) 己二醇、 474g (4.47 mol) 二乙二醇和 122mg 五水合碳酸氢氧化镁,并在搅拌和 N_2 覆盖下缓慢加热至 180°C 。在标准压力下在 180°C 下搅拌2小时,然后冷却至 110°C 并施加真空。当压力达到15毫巴时,蒸馏出苯酚,其中顶部温度为最大 80°C 。

[0116] 当苯酚蒸馏减慢时,底部温度小步升至最终 200°C 。在这些反应条件下,反应在一小时内完成。

[0117] 随后将压力降低至约0.5-1毫巴,以除去残余的苯酚。苯酚的最终称重为 3848g (理论值为 3850g)。在冷却至约 80°C 后,取样以测定OH值和端基:

[0118] OH值: 46.3mg KOH/g

[0119] 端基:碳酸苯基酯端基0.07重量%,苯酚和苯氧基端基:不可测。

[0120] 测得所得中间产物的质量为 3007g ,向其中加入 506g 聚四氢呋喃1000 (OH值 113.7mg KOH/g)。在搅拌下在 N_2 覆盖下加热至 200°C 6小时。在冷却至约 80°C 后,取样以测定OH值和粘度。然后在 80°C 下通过搅拌引入 720mg 磷酸二丁酯进行中和。

[0121] OH值: 57.8mg KOH/g

[0122] 粘度: 2200 mPas (75°C)。

[0123] 2.) 聚碳酸酯多元醇的合成,一阶段法(非本发明)

[0124] 非本发明实施例A-6和A-7根据如下方法制备:

[0125] 实施例A-6:由聚四氢呋喃1000、二乙二醇和己二醇制成的聚碳酸酯多元醇

[0126] 在由10升四颈烧瓶、加热夹套、热传感器、用于引入氮气的磨砂玻璃连接适配器、搅拌器、柱、经加热(45°C)的蒸馏桥、具有经加热(45°C)的龙头的经加热(45°C)的下行克莱森冷凝器、作为接收器的双颈烧瓶、用于顶部温度的温度计、隔膜泵和油泵组成的蒸馏装置中,最初装载4214 g (19.67 mol) 碳酸二苯酯、2436.6 g (20.76 mol) 己二醇、1044.3 g (1.05 mol) 聚四氢呋喃1000和160 mg五水合碳酸氢氧化镁,并在搅拌和N₂覆盖下缓慢加热至180°C。在标准压力下在180°C下搅拌2小时,然后冷却至110°C并施加真空。因为在达到15毫巴时没有苯酚蒸馏出来(与本发明的实施例不同),逐步升高温度,其中在底部温度145°C下苯酚蒸馏以小程度开始,但是其中顶部温度快速上升至110°C并且蒸馏出己二醇而非苯酚(与本发明的实施例不同)。

[0127] 底部温度多次降低至140°C虽然使得不希望的己二醇蒸馏结束,但未导致进一步形成苯酚,即当底部温度升高时,顶部温度反复升高至110°C。

[0128] 弃置批料。

[0129] 3.) 聚碳酸酯多元醇的合成,一阶段法(非本发明)

[0130] 非本发明实施例A-8和A-9根据如下方法制备:

[0131] 实施例A-8:由二乙二醇和己二醇制成的聚碳酸酯多元醇

[0132] 在由6升四颈烧瓶、加热夹套、热传感器、用于引入氮气的磨砂玻璃连接适配器、搅拌器、柱、经加热(45°C)的蒸馏桥、具有经加热(45°C)的龙头的经加热(45°C)的下行克莱森冷凝器、作为接收器的双颈烧瓶、用于顶部温度的温度计、隔膜泵和油泵组成的蒸馏装置中,最初装载2865.1 g (13.38 mol) 碳酸二苯酯、1181 g (10.06 mol) 己二醇、468.6 g (4.42 mol) 二乙二醇和80 mg五水合碳酸氢氧化镁,并在搅拌和N₂覆盖下缓慢加热至180°C。在标准压力下在180°C下搅拌2小时,然后冷却至110°C并施加真空。

[0133] 当达到15毫巴时,蒸馏出苯酚,其中顶部温度为最大80°C。

[0134] 当苯酚蒸馏减慢时,底部温度小步升至最终200°C。在这些反应条件下,反应在一小时内完成。

[0135] 随后将压力降低至约0.1-0.5毫巴,以除去残余的苯酚。苯酚的最终称重为2517 g (理论值为2515 g)。在冷却至约80°C后,取样以测定OH值和端基。然后在80°C下通过搅拌引入470 mg磷酸二丁酯进行中和。

[0136] OH值:48.4 mg KOH/g

[0137] 端基:碳酸苯基酯端基0.02重量%,苯酚0.01重量%和苯氧基端基0.04重量%。

[0138] 粘度:4480 mPas (75°C)

[0139]

表 1: 本发明和非本发明的聚碳酸酯多元醇的配方和分析数据

实施例	A-1, 本发明	A-2, 本发明	A-3, 本发明	A-4, 本发明	A-5, 本发明	A-6, 对比	A-7, 对比	A-8, 对比	A-9, 对比
配制剂:									
碳酸二苯酯	4386.9 [g]	4362.7	4150.2	3031.0	4307.0	4214.2	4319.0	2865.1	2533.7
1,6-己二醇	2054.0 [g]	2562.7	2479.6	1814.0	1910.3	2436.6	2427.6	1181.0	1255.7
聚四氢呋喃650	- [g]	-	-	-	-	-	1040.4	-	-
聚四氢呋喃1000	506 [g]	540	-	-	930.0	1044.3	-	-	-
聚四氢呋喃2000	- [g]	-	900	1814.0	-	-	-	-	-
二乙二醇	474 [g]	-	-	-	536.5	-	-	468.6	-
四乙二醇	- [g]	-	-	-	-	-	-	-	434.4
蒸馏出的苯酚, 实验	3848 [g]	3826	3637	2660	3777	-	-	2517	2226
蒸馏出的苯酚, 理论	3850 [g]	3829	3642	2660	3780	3699	3791	2515	2224
碳酸氢氧化镁	148 [mg]	138	160	160	160	160	320	80	80
磷酸二丁酯	866 [mg]	807	937	933	933	-	-	468	468
计算性能:									
碳酸酯基团/kg产物	5.57 [mol/kg]	5.53	4.87	3.56	5.03	-	-	6.69	5.92
醚基团/kg产物	3.39 [mol/kg]	2.15	3.58	6.27	4.56	-	-	2.21	3.36
碳酸酯基团/醚基团的摩尔比	1.64 [mol/kg/mol/kg]	2.57	1.36	0.57	1.10	-	-	3.03	1.76
性能:									
前体的OH值(实验)	46.3 [mgKOH/g]	34.8	44.7	55.2	37.6	-	-	-	-
终产物的OH值(实验)	57.8 [mgKOH/g]	54.8	55.8	50.0	52.0	-	-	48.4	52.9
在75°C下的粘度	2200 [mPa*s]	2130	1680	2600	2540	-	-	4480	2210
DSC最大值	33 [°C]	47	47	43	15	-	-	无定形	33
苯氧基端基	0 [重量%]	0	0	0	0	-	-	0.044	0.033
苯酚	0 [重量%]	0	0	0.02	0	-	-	0.011	0.085
碳酸苯基酯端基	0.07 [重量%]	0.21	0.22	0	0.09	-	-	0.017	0
模式	2-阶段	2-阶段	2-阶段	2-阶段	2-阶段	1-阶段终止	1-阶段终止	1-阶段	1-阶段

[0140] 4.) NCO预聚物的合成

[0141] NCO预聚物通过使表1的实施例A-1至A-5和A-8至A-9的聚碳酸酯多元醇与Desmodur 0118T反应来合成:

[0142] 实施例B-1 (本发明) :

[0143] 在50°C和氮气覆盖下且在搅拌下,在配有加热夹套、搅拌装置和内部温度计的6升三颈烧瓶中最初装载1850g (7.4mol) Desmodur 0118T。然后在搅拌下在约10分钟的过程内加入3001g预热至80°C的实施例A-1的聚碳酸酯多元醇。然后在氮气下在80°C下进一步搅拌。在2小时后结束反应。NCO含量为10.04重量%,粘度为1760 mPas (75°C)。

[0144] 表2:基于MDI的NCO预聚物的配方和分析数据;起始称重由多元醇的羟基值和Desmodur 0118T的NCO含量得到。

实施例:	预聚物	B-1 本发明	B-2 本发明	B-3 本发明	B-4 本发明	B-5 本发明	B-8 (V)	B-9 (V)
来自下列实施例的多元醇	初始称重							
A-1, 本发明	[g]	X	-	-	-	-	-	-
A-2, 本发明	[g]	-	X	-	-	-	-	-
A-3, 本发明	[g]	-	-	X	-	-	-	-
A-4, 本发明	[g]	-	-	-	X	-	-	-
A-5, 本发明	[g]	-	-	-	-	X	-	-
A-8, 对比	[g]	-	-	-	-	-	X	-
A-9, 对比	[g]	-	-	-	-	-	-	X
Baytec C2208	[g]	-	-	-	-	-	-	-
Desmodur 118T	[g]	X	X	X	X	X	X	X
NCO含量	[NCO 重量%]	10.04	9.9	10	10.1	9.9	10.0	9.98
粘度, 75°C	[mPas]	1760	2010	1890	2230	2020	4480	2210

[0145] 5.) 基于4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的浇铸弹性体的制备

[0146] 实施例C-1, 本发明:

[0147] 将100份预热至70°C并脱气的预聚物(来自实施例B-1)与10.15份1,4-丁二醇搅拌30秒。将反应熔体浇铸到115°C热的金属模具中,并在110°C下继续回火24小时。在室温下储存21天后,测定机械数据(表3)。所有的量数据是重量数据。

[0148] 如在以上实施例C-1中所述制备本发明实施例C-2至C-5和对比例C-8至C-9 (V)。

[0150]

表3: 通过MDI预聚物(B-1至B-10(V))与丁二醇反应制备聚氨酯和聚氨酯弹性体C-1至C-9(V)和性能; MDI预聚物和丁二醇的重量份由预聚物的NCO含量和所示的特征值得到。

		C-1 本发明	C-2 本发明	C-3 本发明	C-4 本发明	C-5 本发明	C-8 (V)	C-9 (V)
配方:								
	预聚物	B-1 本发明	B-2 本发明	B-3 本发明	B-4 本发明	B-5 本发明	B-8 (V)	B-9 (V)
	MDI预聚物	X	X	X	X	X	X	X
	预聚物的NCO含量	10.04	9.9	10	10.1	9.9	10.0	9.98
	粘度(70°C)	2750	3085	2965	2970	2965	4330	2810
	丁二醇	X	X	X	X	X	X	X
	特征值	103	103	103	103	103	103	103
加工:	预聚物温度	70	70	70	70	70	70	70
	浇铸时间	250	260	250	220	250	180	180
	脱模时间	-	-	-	-	-	60	60
	机械性能:							
	肖氏A	97A	95.5A	96A	97A	95.5A	98A	98A
	肖氏D	53D	47D	48D	53D	47D	55D	58D
	100%应力	15.7	15.7	14.5	13.3	13.2	18.3	16.2
	300%应力	32.4	41.6	33.9	26	32	30.3	34
	断裂应力	52	57	47	54	52	49	44
	断裂伸长率	410	382	391	474	417	414	400
	抗撕裂蔓延强度, 无缺口	159	151	149	152	152	176	163
	抗撕裂蔓延强度, 有缺口	112	82	82	101	69	124	104
	冲撞弹性	42	42	42	48	43	41	45
	磨损	65	65	55	50	45	66	89
	密度	1.19	1.18	1.17	1.16	1.19	1.16	1.16
	DVR 22小时70°C	52	43	46	47	46	36	34
	玻璃化转变温度, DMA	-9.0	-13.9	-13.4	未测定	-12.1	5.8	-2.7

[0151] 表3表明,本发明的浇铸弹性体C-1至C-5在拉力-应变特性方面很好地达到由非本发明实施例C-8 (V) 至C-9 (V) 所说明的的给定值水平。这同样适用于抗撕裂蔓延强度、磨损特性以及通过稍许推论而同样适用于压缩永久变形 (DVR)。然而,本发明的浇铸弹性体在此具有较低的玻璃化转变温度并因此显示出有利的低温特性。