



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102037042 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 17

(21) 申请号 200980118378. 9

(22) 申请日 2009. 05. 12

(30) 优先权数据

61/054, 176 2008. 05. 19 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 11. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/043529 2009. 05. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02009/142949 EN 2009. 11. 26

(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 J·法卡斯 L·E·海威特

C·P·雅各布斯 S·K·西德哈马里

J·J·小冯托斯克

(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 夏正东

(51) Int. Cl.

C08G 18/42(2006. 01)

C08G 18/66(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1049853 A, 1991. 03. 13, 权利要求 1-14,
说明书实施例 1-4.

US 3741918 A, 1973. 06. 26, 说明书第 2 栏第
22-56 行, 第 8 栏第 29-36 行, 实施例 8.

审查员 田恩涛

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

具有较好耐燃料性的热塑性聚氨酯

(57) 摘要

高分子量的热塑性聚氨酯, 其具有耐脂肪族
烃燃料的特性, 所述聚氨酯适于在构造柔性燃料
容器中作为脂肪族烃燃料的屏蔽物, 该聚氨酯是
聚(二亚乙基己二酸酯) 二醇与非受阻二异氰酸
酯和脂肪族扩链剂反应的反应产物。

1. 热塑性聚氨酯组合物,包含高分子量的热塑性聚氨酯,其具有耐脂肪族烃燃料的特性,所述聚氨酯适于在构造柔性燃料容器中作为脂肪族烃燃料的屏蔽物,该聚氨酯包含聚(二亚乙基己二酸酯)二醇与非受阻二异氰酸酯和脂肪族扩链剂反应的反应产物,其中所述聚氨酯组合物含有 0.1 至 30.0wt% 的增塑剂,基于聚氨酯组合物的重量。

2. 权利要求 1 所述的热塑性聚氨酯组合物,其中二异氰酸酯是 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)。

3. 权利要求 1 所述的热塑性聚氨酯组合物,其中扩链剂是 1,4-丁二醇。

4. 权利要求 3 所述的热塑性聚氨酯组合物,其中所述二异氰酸酯同时与所述扩链剂二醇和所述聚(二亚乙基己二酸酯)二醇反应。

5. 权利要求 4 所述的热塑性聚氨酯组合物,其中相对于所述聚(二亚乙基己二酸酯)二醇,所述扩链剂二醇的量为从 0.1 至 3.0 摩尔。

6. 权利要求 3 所述的热塑性聚氨酯组合物,其中相对于每 1.0 摩尔的所述聚(二亚乙基己二酸酯)二醇和所述扩链剂二醇的总和,所述二异氰酸酯的量是从 0.97 至 1.02 摩尔,和其中所述热塑性聚氨酯的重均分子量是从 80000 至 180000 道尔顿。

7. 权利要求 1 所述的热塑性聚氨酯组合物,其中增塑剂是邻苯二甲酸苄酯丁酯。

8. 成形的热塑性聚氨酯组合物,包含在聚氨酯组合物的聚合期间与增塑剂混合的权利要求 1 中的聚氨酯。

9. 用于含醇燃料的成形的热塑性聚氨酯容器,其由在聚氨酯的聚合期间与增塑剂混合的权利要求 1 中的聚氨酯制得。

10. 储存含醇燃料的柔性容器,其包含:

(a) 增强织物;和

(b) 涂覆到所述织物上的至少一种热塑性聚氨酯组合物;

其中所述热塑性聚氨酯组合物是通过下列物质的反应而制得:

(i) 聚(二亚乙基己二酸酯)二醇;

(ii) 至少一种二醇扩链剂;和

(iii) 至少一种二异氰酸酯,其中所述聚氨酯组合物含有 0.1 至 30.0wt% 的增塑剂,基于聚氨酯组合物的重量。

11. 权利要求 10 所述的柔性容器,其中所述增塑剂的用量为所述聚氨酯组合物的 5 至 20wt% 且所述二醇扩链剂是 1,4-丁二醇。

具有较好耐燃料性的热塑性聚氨酯

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及一种聚氨酯组合物,其由聚(二亚乙基己二酸酯)二醇合成,且展示出优良的耐燃料性,尤其是对含醇的燃料。

[0003] 用来储存燃料,例如汽油或喷气燃料的柔性燃料罐要求具有长期的耐燃料性和水解稳定性以及韧性,回弹性和充足的柔韧性以在极端的气候条件下在与脂肪族烃燃料持续接触的同时维持强度和整体性。通常,虽然热塑性聚合物和特定的热塑性聚氨酯可以提供柔韧性,但是他们不变地不能展示出适当的结构强度和柔韧性,并且缺乏长期的耐烃液体燃料性以及必要的水解稳定性。在MIL T52983B(Sept. 17, 1984)中提出了聚合物、聚合物的复合材料,和利用其构造的柔性燃料罐的物理特性和规格,而ASTM D471-79提出了对耐燃料性,特别是对燃料B和D的耐燃料性的测试。燃料罐通常建议用基于聚氨酯聚合物。例如,在U.S. 专利No. 4487913中,在构造典型地包含刚性结构的航空器燃料罐中将复杂热固性聚氨酯聚合物交联。类似地,U.S. 专利No. 4565729公开了基于热固性胺交联的聚氨酯聚合物在航空器上使用的用于刚性结构燃料罐的多层刚性层压材料。

[0004] 在U.S. 专利No. 4689385(面具)和U.S. 专利No. 2657151(雨衣)中描述了涂覆有聚氨酯的织物,其用于不相关的柔性织物结构中。U.S. 专利No. 4169196, U.S. 专利No. 3528948和U.S. 专利No. 3706710中描述了用于常规应用的未增强热塑性聚氨酯弹性体,其基于聚酯多元醇和二异氰酸酯的反应,并且用低分子量二醇来扩链。除了不与织物结合来用于刚性或柔性增强产品外,这些专利中公开的聚合物都仅仅是通用聚氨酯弹性体,其都无需展示出高的耐脂肪族烃燃料性或耐水解性或其他必要的构造柔性燃料罐的结构和应用特性。包含基于聚酯的聚氨酯的其他聚氨酯聚合物在下述专利中公开:U.S. 专利No. 2871218,其描述了耐烃溶剂但溶于极性溶剂中的挤出的塑料片;U.S. 专利No. 4400498,其涉及耐热和耐溶剂的交联聚氨酯,尤其适用于分散填料和颜料且可用于添加剂;U.S. 专利No. 4191818,其涉及用于弹性体铸塑模塑件的耐热的交联结晶聚氨酯;U.S. 专利No. 3214411,其提出了适于在高热注塑工艺中热交联的聚酯聚氨酯聚合物;和U.S. 专利No. 3012992,其描述了承载负荷的交联聚氨酯铸塑件和塑料制品。U.S. 专利No. 4439552描述了多孔聚氨酯泡沫,而U.S. 专利No. 4762884描述了辐射活化的交联聚氨酯。

[0005] 柔性燃料罐的物理、化学和结构要求包括延长的柔韧性和持久性,回弹性和韧性,尤其是延长的耐烃燃料性和水解稳定性,在水或燃料中浸入之前和之后的高抗拉强度,和特定的应力-应变要求,例如抗拉强度,伸长率百分比,和模量。然而,许多通常被认为展示出优良物理特性的聚氨酯聚合物已被发现是不适当的。基于聚己内酯多元醇,聚四亚甲基醚二醇,和聚(四亚甲基己二酸酯)二醇的聚氨酯聚合物也无法令人满意,而且尤其地缺乏令人满意的耐脂肪族烃燃料性。例如,聚己内酯聚氨酯和聚醚聚四亚甲基醚二醇聚氨酯展现了充足的水解稳定性但是缺乏足够的耐液体烃燃料性。

[0006] E. G. Kolycheck的U.S. 专利No. 5047495教导了高分子量的热塑性聚氨酯,其是亚乙基醚低聚物二醇中间体和受阻的二异氰酸酯和扩链剂二醇共同反应的聚合物反应

产物。亚乙基醚低聚物二醇中间体是 (a) 二甘醇 - 脂肪族线性聚酯或 (b) 聚乙二醇, 和数均分子量为从大约 500 到大约 5000 道尔顿。生成的聚氨酯聚合物具有大约 60000 到大约 500000 道尔顿的重均分子量, 展现出优良的耐燃料性且可以用于储存汽油或喷气燃料的增强织物模塑柔性燃料罐或容器。

[0007] 除了汽油和喷气燃料, 特别是汽油共混物, 例如 E85, 其是 85% 乙醇和 15% 汽油的环境友好汽油共混物, 导致了对于储存燃料的更好材料的需求。这些材料需要提供优秀的耐燃料性, 同时能够成形为用于燃料的容器。

[0008] 发明概述

[0009] 高分子量的热塑性聚氨酯 (或者 TPU) 组合物, 其具有耐脂肪族烃燃料的特性, 其中该聚氨酯组合物适于在构造柔性燃料容器中用作脂肪族烃燃料的屏蔽物, 且该聚氨酯是聚(二亚乙基己二酸酯)二醇与非受阻的二异氰酸酯和脂肪族扩链剂反应的反应产物。

[0010] 发明的详细描述

[0011] 本发明涉及聚氨酯组合物, 其由聚(二亚乙基己二酸酯)二醇合成, 其与非受阻的二异氰酸酯和脂肪族扩链剂反应以形成聚合物。该聚氨酯组合物展示出优良的耐燃料性, 尤其是对含醇的燃料。该组合物是可以塑化的和用于模塑织物增强的, 便携式柔性燃料容器。塑化的组合物除了展示出提高了的耐燃料性, 且展示出更好的快速回复 (snap back) 特性。

[0012] 在优选的实施方式中, 聚氨酯由作为大分子二醇的聚(二亚乙基己二酸酯)二醇, 作为扩链剂的 1,4-丁二醇, 和作为二异氰酸酯的亚甲基二苯基异氰酸酯 (MDI) 合成。要引入热塑性聚氨酯 (TPU) 中的优选增塑剂是邻苯二甲酸苄酯丁酯。邻苯二甲酸苄酯丁酯可作为 Santicizer 160 从 Ferro Corporation 商购。

[0013] TPU 聚合物可以通过使多异氰酸酯与中间体例如羟基封端的聚酯, 羟基封端的聚醚, 羟基封端的聚碳酸酯或它们的混合物 (羟基封端的中间体通常指多元醇), 以及一种或多种二元醇扩链剂反应而制备, 所有这些都是本领域技术人员所公知的。Eckstein 等人的 U. S. 专利 No. 6777466 提供了为得到某些 TPU 聚合物的方法的详细公开内容, 其可用于本发明的实施方式和在此全部引入。

[0014] 聚酯 - 醚中间体, 羟基封端的饱和聚酯 - 醚聚合物通过使当量过量的二甘醇和非常少当量的含 4 到 12 个碳原子的脂肪族二羧酸, 优选是烷基二羧酸反应而合成, 所述二羧酸最优选是己二酸。其他的可用的二羧酸包括琥珀酸, 戊二酸, 庚二酸, 辛二酸, 壬二酸和癸二酸。最优选的聚酯 - 醚中间体是聚二甘醇己二酸酯。在本发明的这一方面中, 按二醇过量大约 5 摩尔百分比到大约 50 摩尔百分比的水平, 使过量摩尔数的二甘醇和较少摩尔数的二羧酸反应来制备羟基封端的聚酯 - 醚低聚物链, 其数均分子量在大约 500 到 5000 道尔顿之间, 优选地在大约 700 到 2500 之间。短链聚酯 - 醚低聚物包含重复二亚乙基醚结构, 且包含在当量基础上与一当量二羧酸共同反应的大约 1.05 到 1.5 当量的二甘醇以生产低分子量聚酯 - 醚低聚物中间体。高当量过量的二甘醇控制聚酯 - 醚低聚物的数均分子量优选低于 2500 道尔顿, 而且进一步确保得到羟基封端的线性聚酯 - 醚低聚物。聚酯 - 醚低聚物通过如下方式制备: 使二甘醇和较少当量的二羧酸在大约 150°C 到 230°C 的温度下在酯化催化剂例如氯化亚锡不存在下或存在下反应足以将酸值降低到大约零的时间。

[0015] 羟基封端的聚酯 - 醚低聚物中间体进一步与非受阻二异氰酸酯及扩链剂二醇一

起在低聚物,二异氰酸酯,和扩链剂二醇的所谓一步法或同时共反应中反应来生成具有重均分子量广泛地从大约 60000 到 500000 道尔顿,优选从大约 80000 到 180000 道尔顿,和最优从大约 100000 到 180000 道尔顿的非常高分子量线性链聚氨酯。重均分子量 (Mw) 是用聚苯乙烯标样由 GPC 测量的。在本发明这一方面中,基于聚酯-醚低聚物的非常高分子量线性聚氨酯的独特之处在于,不同寻常的高分子量聚氨酯聚合物是利用低分子量聚酯-醚低聚物生成的。

[0016] 热塑性聚氨酯优选地以一步法工艺通过使二亚乙基醚酯低聚物二醇中间体,芳香族或脂肪族非受阻二异氰酸酯,和扩链剂二醇共同反应来制得。以摩尔数为基准,对应每摩尔的低聚物二醇中间体,扩链剂二醇的量是从大约 0.1 到大约 3.0 摩尔,较好地是从大约 0.2 到大约 2.1 摩尔,和优选地从大约 0.5 到大约 1.5 摩尔。以摩尔数为基准,对应于每 1.0 摩尔的扩链剂二醇和低聚物二醇二者的总和(即扩链剂二醇 + 低聚物二醇 = 1.0),高分子量聚氨酯聚合物包含从大约 0.97 到大约 1.02 摩尔,和优选大约 1.0 摩尔的非受阻二异氰酸酯。

[0017] 有用的非受阻二异氰酸酯包含芳香族的非受阻二异氰酸酯和包含,例如,1,4-二异氰酸根合苯 (PPD I),4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯) (MDI),1,5-萘二异氰酸酯 (NDI),间二甲苯异氰酸酯 (XDI),以及非受阻环状脂肪族二异氰酸酯,例如 1,4-环己基二异氰酸酯 (CHDI),和 H12 MDI。最优的二异氰酸酯是 MDI。适用的扩链剂二醇(即扩链剂)是含 2 到 6 个碳原子和含有仅仅一个伯醇基团的脂肪族短链二醇。优选的二醇包括二甘醇,1,3-丙二醇,1,4-丁二醇,1,5-戊二醇,和 1,6-己二醇,其中最优选的二醇是 1,4-丁二醇。

[0018] 在本发明中,羟基封端的二亚乙基醚酯低聚物中间体,非受阻二异氰酸酯,和脂肪族扩链剂二醇在一步法聚合工艺中在高于大约 100°C 和通常大约 120°C 的温度下同时共反应,因反应是放热的,反应温度会增加到大约 200°C 到 250°C。

[0019] 生成的本发明的高分子量热塑性聚氨酯尤其可用作聚合物粘结剂熔体,例如通过熔体涂覆而施加到增强织物,如尼龙,其可以在热量和压力下模塑成用于储存汽油燃料的柔性燃料罐。柔性燃料罐也可以通过如下方式制备:将 TPU 涂覆的织物的片材焊接在一起以产生燃料罐。焊接可以通过热焊接,RF 焊接或溶剂焊接实现。

[0020] 在制造成形体,例如燃料罐时,本发明的聚合物能被塑化来辅助成形体的生成和提供更好的温度快速回复特性。可用的增塑剂的类型可以是用于 TPU 的任何已知增塑剂。最常见的可用增塑剂类型是邻苯二甲酸酯,最优选邻苯二甲酸苄酯丁酯。本发明中的增塑剂包括基于邻苯二甲酸酯的增塑剂,例如,邻苯二甲酸二-正丁基酯,邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (DOP),邻苯二甲酸二正辛酯,酞酸二异癸酯,邻苯二甲酸二异辛酯,邻苯二甲酸辛基癸基酯,邻苯二甲酸丁基苄基酯,和二-2-乙基己基磷酸酯间苯二甲酸酯;基于脂肪族酯的增塑剂,例如己二酸二(2-乙基己基)酯 (DOA),己二酸二-正癸酯,己二酸二异癸酯,癸二酸二丁酯,和癸二酸二(2-乙基己基)酯;基于均苯四酸酯的增塑剂,例如偏苯三酸三辛酯和偏苯三酸三癸酯;基于磷酸酯的增塑剂,例如磷酸三丁酯,磷酸三(2-乙基己基)酯,2-乙基己基二苯基磷酸酯,和磷酸三甲苯酯;基于环氧的增塑剂,例如基于环氧的大豆油;和基于聚酯的聚合物增塑剂。对于从毒物学角度来考虑的敏感应用,例如儿童玩具和食品接触,可以使用二-异壬基-环己烷-1,2-二羧酸酯 (BASF 的 Hexamol[®] DINCH) 作为增塑剂。

单独的增塑剂可以使用或者两种或多种增塑剂的组合都可以使用。如配制 TPU 领域的技术人员充分理解的那样,所需的增塑剂的选择取决于 TPU 聚合物的最终应用。使用的增塑剂的量,如果存在,是占聚氨酯组合物的大约 0.1 到大约 30.0wt%。优选地,增塑剂的用量是占聚氨酯组合物的大约 5.0 到大约 20.0wt%。

[0021] 对于一些应用,本发明的 TPU 组合物中可以使用辅助添加剂。诸如着色剂,抗氧化剂,抗臭氧剂,光稳定剂,和类似物等添加剂都能用到 TPU 组合物中。优选地,辅助的添加剂以少量存在,例如占 TPU 组合物的 0-5,和更优选地 0.1 到 1wt%。惰性填料,例如滑石,粘土,碳酸钙和类似物,可以按照 TPU 组合物的 0-50wt% 的量来使用。优选地,TPU 组合物中不存在惰性填料。如果使用了阻燃剂和抑烟剂,它们的使用量通常是 TPU 组合物的 5-50wt%。

[0022] 本发明的优点可以通过下面的阐明性实施例来更好地理解。

实施例:

[0023] 制备了本发明的聚氨酯聚合物样品和在 E85 燃料共混物中经历燃料浸入测试及结果列于下表 1。为了提供与本发明聚合物的对比,制备了商业上的聚氨酯组合物和那些结果也列于表 1 中。

[0024] 实施例 1

[0025] 向预加热 (70°C),搅拌的储存槽中加入 100 重量份的具有数均分子量 1000 道尔顿的聚(二亚乙基醚己二酸酯)二醇 (PDEEAG;Lexorez 1100-110,购自 Inolex) 和重量份都为 0.5 份的稳定剂 7000F(Raschig) 和 Irganox 1010(Ciba)。向第二个预加热 (50°C),搅拌的储存槽中加入 1,4-丁二醇 (BDO;Lyondell)。向第三个预加热 (55°C),搅拌的储存槽中加入 4,4'-亚甲基双(苯基异氰酸酯)(MDI;Bayer)。

[0026] 聚氨酯组合物在连续基础上通过将 PDEEAG 溶液 (47.88 重量份),BDO(10.66 重量份),和 MDI(41.46 重量份)计量加入静态混合器采用快速混合以形成 100 重量份聚氨酯聚合物而形成。聚合物熔体加入被加热到 180-200°C 的双螺杆挤出机 (Werner & Pfleiderer) 中,在挤出机中继续转化,每 100 重量份的聚氨酯聚合物加入 0.3 重量份的亚乙基双(硬脂酰胺)(Acrawaw C, Lonza) 到沿挤出机的进料口。聚合物混合物传送到水下切粒机中。将粒料收集到加热 (105°C) 料仓中和干燥大约 3 小时。

[0027] 实施例 2

[0028] 向预加热 (70°C),搅拌的储存槽中加入 100 重量份的具有数均分子量 1000 道尔顿的 PDEEAG,23.54 重量份的邻苯二甲酸苄酯丁酯 (Santicizer 160,购自 Ferro Corp.) 和重量份都为 0.6 份的稳定剂 7000F 和 Irganox 1010。向第二个预加热 (50°C),搅拌的储存槽中加入 BDO。向第三个预加热 (55°C),搅拌的储存槽中加入 MDI。

[0029] 聚氨酯组合物在连续基础上通过将 PDEEAG 溶液 (53.14 重量份),BDO(9.59 重量份),和 MDI(37.28 重量份)计量加入静态混合器采用快速混合以形成 100 重量份聚氨酯聚合物而形成。聚合物熔体加入被加热到 180-200°C 的双螺杆挤出机中,在挤出机中转化继续,100 重量份的聚氨酯聚合物加入 0.3 重量份的亚乙基双(硬脂酰胺)到沿挤出机的进料口。聚合物混合物传送到水下切粒机中。将粒料收集到加热 (105°C) 料仓中和干燥大约 3 小时。

[0030] 实施例 3

[0031] 向预加热 (70°C), 搅拌的储存槽中加入 100 重量份的具有数均分子量 1000 道尔顿的 PDEEAG, 53.03 重量份的邻苯二甲酸苄酯丁酯和重量份都为 0.66 份的稳定剂 7000F 和 Irganox 1010。向第二个预加热 (50°C), 搅拌的储存槽中加入 BDO。向第三个预加热 (55°C), 搅拌的储存槽中加入 MDI。

[0032] 聚氨酯组合物在连续基础上通过将 PDEEAG 溶液 (58.39 重量份), BDO (8.51 重量份), 和 MDI (33.10 重量份) 计量加入静态混合器采用快速混合以形成 100 重量份聚氨酯聚合物而形成。聚合物熔体加入被加热到 180-200°C 的双螺杆挤出机中, 在挤出机中转化继续, 每 100 重量份的聚氨酯聚合物加入 0.3 重量份的亚乙基双 (硬脂酰胺) 到沿挤出机的进料口。聚合物混合物传送到水下切粒机中。将粒料收集到加热 (105°C) 料仓中和干燥大约 3 小时。

[0033] 实施例 4

[0034] 向预加热 (70°C), 搅拌的储存槽中加入 100 重量份的具有数值平均分子量 1000 道尔顿的 PDEEAG, 和重量份都为 0.72 份的稳定剂 7000F 和 Irganox 1010。向第二个预加热 (50°C), 搅拌的储存槽中加入 BDO。向第三个预加热 (55°C), 搅拌的储存槽中加入 MDI。

[0035] 聚氨酯组合物在连续基础上通过将 PDEEAG 溶液 (35.49 重量份), BDO (14.76 重量份), 和 MDI (49.75 重量份) 计量加入静态混合器采用快速混合以形成 100 重量份聚氨酯聚合物而形成。聚合物熔体加入被加热到 180-200°C 的双螺杆挤出机中, 在挤出机中转化继续, 每 100 重量份的聚氨酯聚合物加入 0.3 重量份的亚乙基双 (硬脂酰胺) 到沿挤出机的进料口。聚合物混合物传送到水下切粒机中。将粒料收集到加热 (105°C) 料仓中和干燥大约 3 小时。

[0036] 实施例 5

[0037] 向预加热 (70°C), 搅拌的储存槽中加入 100 重量份的具有数均分子量 1000 道尔顿的 PDEEAG, 31.88 重量份的邻苯二甲酸苄酯丁酯和重量份都为 0.8 份的稳定剂 7000F 和 Irganox 1010。向第二个预加热 (50°C), 搅拌的储存槽中加入 BDO。向第三个预加热 (55°C), 搅拌的储存槽中加入 MDI。

[0038] 聚氨酯组合物在连续基础上通过将 PDEEAG 溶液 (41.99 重量份), BDO (13.27 重量份), 和 MDI (44.73 重量份) 通过静态混合器来快速混合形成质量比 100 份的聚氨酯聚合物。聚合物熔体加入被加热到 180-200°C 的双螺杆挤出机中, 在挤出机中转化继续, 每 100 重量份的聚氨酯聚合物加入 0.3 重量份的亚乙基双 (硬脂酰胺) 到沿挤出机的进料口。聚合物混合物传送到水下切粒机中。将粒料收集到加热 (105°C) 料仓中和干燥大约 3 小时。

[0039] 实施例 6

[0040] 向预加热 (70°C), 搅拌的储存槽中加入 100 重量份的具有数值平均分子量 1000 道尔顿的 PDEEAG, 71.81 重量份的邻苯二甲酸苄酯丁酯和重量份都为 0.9 份的稳定剂 7000F 和 Irganox 1010。向第二个预加热 (50°C), 搅拌的储存槽中加入 BDO。向第三个预加热 (55°C), 搅拌的储存槽中加入 MDI。

[0041] 聚氨酯组合物在连续基础上通过将 PDEEAG 溶液 (48.50 重量份), BDO (11.78 重量份), 和 MDI (39.72 重量份) 计量加入静态混合器采用快速混合以形成 100 重量份聚氨酯聚合物而形成。聚合物熔体加入被加热到 180-200°C 的双螺杆挤出机中, 在挤出机中转化继续, 每 100 重量份的聚氨酯聚合物加入 0.3 重量份的亚乙基双 (硬脂酰胺) 到沿挤出机的

进料口。聚合物混合物传送到水下切粒机中。将粒料收集到加热 (105°C) 料仓中和干燥大约 3 小时。

[0042] 对比样 1

[0043] 这是一种商业可得的聚氨酯组合物,其是利用上述实施例中相似的工艺从聚(四亚甲基醚)二醇, BDO, 和 MDI 制得。

[0044] 对比样 2

[0045] 这是一种商业可得的聚氨酯组合物,其是利用上述实施例中相似的工艺从聚(四亚甲基己二酸酯)二醇, BDO, 和 MDI 制得。

[0046] 实施例 1-6 中描述的聚氨酯组合物和对比样 1 和 2 在 1- 英寸直径的单螺杆挤出机 (Killion) 中挤出成 10- 密耳和 30- 密耳厚的薄膜。这些薄膜用来做特性测试的。表 1 总结了特性数据。这些数据表明使用 PDEEAG 的聚氨酯,相对于对比聚氨酯具有超好的耐 E85 燃料性。同时也可以观察到,加入邻苯二甲酸苄酯丁酯增塑剂后,在改进低温柔韧性的同时,还进一步减少了体积膨胀。

[0047] 表 1- 耐 E85 性数据 (23°C 暴露)

[0048]

实施例	1	2	3	4	5	6	对比样 1	对比样 2
肖氏硬度	95A	-	-	62D	-	-	92A	92A
Santicizer 160, %	0	10	20	0	10	20	0	0
起始数据								
应力@100%应变, psi	2490	1660	1200	4275	3240	2320	-	-
应力@300%应变, psi	4870	3340	2380	4635	5900	4820	-	-
应力@破裂, psi	7410	8090	7640	4960	7400	7330	8900	-
应变@破裂, %	415	475	525	360	360	420	465	-

[0049]

浸入 (6 天)								
应力@100%应变, psi	815	825	775	1300	1120	1160	-	-
应力@300%应变, psi	1570	1600	1450	3490	2800	2840	-	-
应力@破裂, psi	4580	5030	4980	6830	5720	5860	4800	-
应变@破裂, %	555	560	590	435	420	430	635	-
体积变化, %	18.1	4.8	-6.4	11.8	9.4	-3.5	26	-
重量变化, %	11.4	0.9	-9.4	8.3	4.6	-7.2	-	-
E85 渗透性, g/m ² *24h; 50%RH, 23℃	40	50	-	5	15	-	140	1200
Tg, °C (DSC)	-13	-23	-36	15	-23	-33	-22	-43
测试方法								
肖氏硬度-ASTM D2240								
应力/应变-ASTM D412								
浸入后体积和质量变化-ASTM D471								
渗透性-ASTM D814								

[0050] 虽然本发明已经引用特定实施例和实施方式来详细描述了,但是此处包含的实施例和实施方式只是仅仅为了阐释说明而不限于此。本领域的技术人员可以很容易的对本发明变化和修改。本发明包括所有的修改和等价物。权利要求的目的是阐述本发明的范围限制。