



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109280144 A
(43)申请公布日 2019.01.29

(21)申请号 201811104976.8

(22)申请日 2018.09.21

(71)申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市朝阳区人民大街5625号

(72)发明人 杨小牛 张波 赵晓礼 李肖肖 田雨濛

(74)专利代理机构 长春众邦菁华知识产权代理有限公司 22214

代理人 王莹

(51)Int.Cl.
C08G 18/32(2006.01)

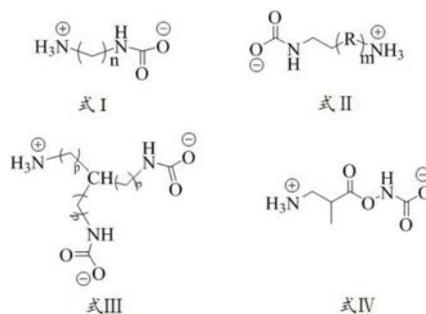
权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

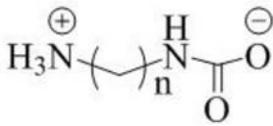
二氧化碳可逆保护的扩链交联剂及其制备方法与应用

(57)摘要

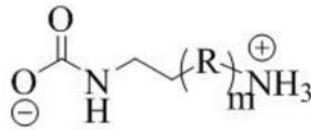
本发明涉及一种二氧化碳可逆保护的扩链交联剂及其制备方法与应用,属于交联扩链剂技术领域。解决了现有脂肪族多元胺和异氰酸酯反应活性太高而不能在聚氨酯弹性体中得以应用的技术问题。本发明的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构式如式I、式II、式III或式IV所示,式中,n、m和p均为整数,1≤n≤20,1≤m≤10,1≤p≤20,R为OCH₂CH(CH₃)或OCH₂CH₂。该扩链交联剂,采用二氧化碳对反应活性高的多元胺进行可逆地保护,使得活性高的多元胺也能够与聚氨酯预聚体在凝胶前充分混合均匀,然后转移到硫化机上,扩链交联剂在合适的硫化温度下释放出活性的多元胺与预聚体反应固化成型,得到最后的聚氨酯弹性体材料。



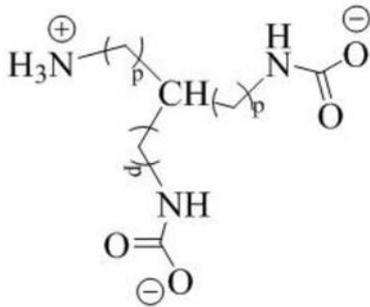
1. 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂, 其特征在于, 结构式如式 I、式 II、式 III 或式 IV 所示:



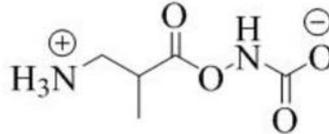
式 I



式 II



式 III



式 IV

式 I、式 II 和式 III 中, n 、 m 和 p 均为为整数, $1 \leq n \leq 20$, $1 \leq m \leq 10$, $1 \leq p \leq 10$, R 为 $OCH_2CH(CH_3)$ 或 OCH_2CH_2 。

2. 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备方法, 其特征在于, 将脂肪族二元胺或脂肪族三元胺溶解在有机溶剂中, 在 $0-35^\circ C$, 二氧化碳的氛围中, $100-400rpm$ 搅拌反应 $5-60min$, 反应完毕后, 过滤, 清洗, 干燥, 得到二氧化碳可逆保护的扩链交联剂。

3. 根据权利要求 2 所述的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备方法, 其特征在于, 所述二氧化碳的气流量为 $1-20ml/min$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备方法, 其特征在于, 所述脂肪族多元胺为脂肪族三元胺或含碳数为六以下的脂肪族二元胺, 反应温度为 $0-10^\circ C$ 。

5. 根据权利要求 2 所述的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备方法, 其特征在于, 所述脂肪族二元胺为脂肪族烷烃二胺、脂肪族醚类二胺或脂肪族酯类二胺; 所述脂肪族三元胺为脂肪族烷烃三元胺。

6. 根据权利要求 5 所述的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备方法, 其特征在于, 所述脂肪族烷烃二胺为乙二胺、1,6-二胺己烷或 1,10-二胺癸烷, 所述脂肪族醚类二胺为 2,2'-氧双(乙胺)、2,2'-[1,2-乙二(氧基)]双-乙胺、2,2'-[氧基双(2,1-乙二基氧基)]双-乙胺或 1-(2-氨基乙氧基)丙-2-胺, 所述脂肪族酯类二胺为 1-氨基-2-丙醇氨基甲酸酯, 所述脂肪族烷烃三元胺为 N,N-双(氨基甲基)-甲烷二胺、N,N-双(2-氨基乙基)-1,2-乙二胺或 N,N-双(4-氨基丁基)-1,4-丁二胺。

7. 根据权利要求 6 所述的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备方法, 其特征在于, 所述脂肪族多元胺为脂肪族烷烃二胺, 搅拌速度 $100-300rpm$, 反应 $5-30min$; 所述脂肪族多元胺为脂肪族醚类二胺、脂肪族酯类二元胺或脂肪族三元胺, 搅拌速度 $100-400rpm$, 反应 $20-60min$ 。

8. 权利要求 1 所述的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用。

9. 根据权利要求 8 所述的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应

用,其特征在于,步骤如下:

步骤一、向反应容器中加入低聚多元醇,真空下脱水后,在惰性气氛保护下,加入二异氰酸酯,70-130℃加热反应,至得到所需NCO含量为3%-9%的聚氨酯预聚体;

步骤二、将二氧化碳可逆保护的扩链交联剂分散于有机溶剂中,加入到聚氨酯预聚体中,搅拌混合均匀,真空度50-500pa冷阱抽5-30min,得到混合物;

步骤三、将步骤二得到的混合物转移到硫化机上的模具内,开模下80-200℃,反应时间5-120min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

10. 根据权利要求7所述的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用,其特征在于,所述步骤一中,低聚多元醇为聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚合物多元醇中的一种或多种,异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、1,5-萘二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯中的一种或多种,低聚多元醇在真空度为50-500pa下,130℃脱水;所述步骤二中,混合均匀的条件是100-300rpm搅拌10-30min。

二氧化碳可逆保护的扩链交联剂及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于扩链交联剂技术领域,具体涉及一种二氧化碳可逆保护的扩链交联剂及其制备方法与应用,尤其是该扩链交联剂作为制备聚氨酯弹性体的扩链交联剂的应用。

背景技术

[0002] 聚氨酯弹性体具有高耐磨性,高承载性,优异的抗切割和抗撕裂性,宽的硬度范围,耐臭氧降解性,同时具有便携性和可浇铸性等优异性能。与其他塑料相比,聚氨酯是非脆性的,更耐磨损,并且具有良好的弹性记忆性,可用于各种产品,如飞机挂钩、衬套、星轮、垫圈、叶轮和齿轮等。聚氨酯弹性体按其制品加工方法可以分为浇铸型、热塑性、反应注塑成型和混炼型等。其中,浇铸型聚氨酯弹性体由液体经反应变成固体而成;它可以采用一步法和两步法生产。其制品成型可以加压硫化,又可以常压硫化;既可热硫化,又可室温固化;既可手工浇铸,又可用浇注机连续浇铸成型;所以浇铸成型工艺的多样性为大中型弹性体的制备提供了诸多方便。

[0003] 浇铸型聚氨酯弹性体的原料主要有三大类,即低聚物多元醇、多异氰酸酯和扩链交联剂。低聚多元醇主要有聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇和聚合物多元醇等;多异氰酸酯有甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI)和对苯二异氰酸酯(PPDI)等;扩链交联剂包括扩链剂、扩链交联剂和交联剂,扩链交联剂通常为一些小分子二胺、多元醇或多元胺,其中二胺是浇铸型聚氨酯的重要扩链交联剂。脂肪族多元胺的碱性、活性高,与异氰酸酯反应十分剧烈,成胶速率太快,在浇铸型聚氨酯生产中难以使用,主要用于喷涂聚酯、聚脲和环氧树脂。芳香性二胺在芳环上引入吸电子基团或空间位阻基团的芳胺类,降低了氨基的反应活性,使其活性比较适中得以在聚氨酯弹性体生产中得以应用,并能赋予弹性体良好的物理机械性能,目前使用最多的是芳香族的3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(MOCA),但其存在一定的毒性,并且存在使用条件苛刻、操作寿命短等问题。其它种类的扩链剂产品也存在性能各异、合成困难、成本较高的弊端。

发明内容

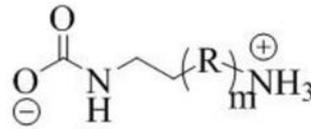
[0004] 本发明的目的是解决现有脂肪族多元胺和异氰酸酯反应活性太高而不能在聚氨酯弹性体中得以应用的技术问题,提供一种二氧化碳可逆保护的扩链交联剂及其制备方法与应用。

[0005] 本发明解决上述技术问题采取的技术方案如下。

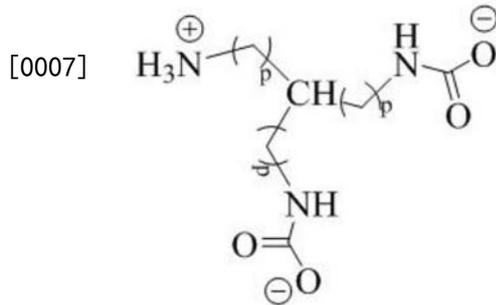
[0006] 本发明提供一种二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构式如式I、式II、式III或式IV所示:



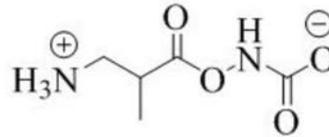
式 I



式 II



式 III



式 IV

[0008] 式 I、式 II 和式 III 中, n 、 m 和 p 均为为整数, R 为 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 或 OCH_2CH_2 , $1 \leq n \leq 20$, $1 \leq m \leq 10$, $1 \leq p \leq 10$ 。

[0009] 本发明还提供一种二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备方法: 将脂肪族二元胺或脂肪族三元胺溶解在有机溶剂中, 在 $0-35^\circ\text{C}$, 二氧化碳的氛围中, $100-400\text{rpm}$ 搅拌反应 $5-60\text{min}$, 反应完毕后, 过滤, 清洗, 干燥, 得到二氧化碳可逆保护的扩链交联剂。

[0010] 优选的是, 所述二氧化碳的气流量为 $1-20\text{ml}/\text{min}$ 。

[0011] 优选的是, 所述脂肪族多元胺为脂肪族三元胺或含碳数为六以下的脂肪族二元胺, 反应温度为 $0-10^\circ\text{C}$ 。

[0012] 优选的是, 所述脂肪族二元胺为脂肪族烷烃二胺、脂肪族醚类二胺或脂肪族酯类二胺, 所述脂肪族三元胺为脂肪族烷烃三元胺; 更优选的是, 所述脂肪族烷烃二胺为乙二胺、1,6-二胺己烷或 1,10-二胺癸烷, 所述脂肪族醚类二胺为 2,2'-氧双(乙胺)、2,2'-[1,2-乙二(氧基)]双-乙胺、2,2'-[氧基双(2,1-乙二基氧基)]双-乙胺或 1-(2-氨基乙氧基)丙-2-胺, 所述脂肪族酯类二胺为 1-氨基-2-丙醇氨基甲酸酯, 所述脂肪族烷烃三元胺为 N,N -双(氨基甲基)-甲烷二胺、 N,N -双(2-氨基乙基)-1,2-乙二胺或 N,N -双(4-氨基丁基)-1,4-丁二胺。

[0013] 优选的是, 所述脂肪族多元胺为脂肪族烷烃二胺, 搅拌速度 $100-300\text{rpm}$, 反应 $5-30\text{min}$; 所述脂肪族多元胺为脂肪族醚类二胺、脂肪族酯类二元胺或脂肪族三元胺, 搅拌速度 $100-400\text{rpm}$, 反应 $20-60\text{min}$ 。

[0014] 本发明还提供上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用。

[0015] 优选的是, 步骤如下:

[0016] 步骤一、向反应容器中加入低聚多元醇, 真空下脱水后, 在惰性气氛保护下, 加入二异氰酸酯, $70-130^\circ\text{C}$ 加热反应, 至得到所需 NCO 含量为 $3\%-9\%$ 的聚氨酯预聚体;

[0017] 步骤二、将二氧化碳可逆保护的扩链交联剂分散于有机溶剂中, 加入到聚氨酯预聚体中, 混合均匀, 真空度 $50-500\text{pa}$ 冷阱抽 $5-30\text{min}$, 得到混合物;

[0018] 步骤三、将步骤二得到的混合物转移到硫化机上的模具内, 开模下 $80-200^\circ\text{C}$, 反应

时间5-120min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

[0019] 优选的是,所述步骤一中,低聚多元醇为聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚合物多元醇中的一种或多种。

[0020] 优选的是,所述步骤一中,异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI)、对苯二异氰酸酯(PPDI)中的一种或多种。

[0021] 优选的是,所述步骤一中,低聚多元醇在真空度为50-500pa下,130℃脱水。

[0022] 优选的是,所述步骤二中,混合均匀的条件是100-300rpm搅拌10-30min。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

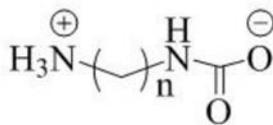
[0024] 本发明二氧化碳可逆保护扩链交联剂,采用二氧化碳对反应活性高的脂肪族多元胺进行可逆地保护,可逆地屏蔽掉脂肪族多元胺的活性,使得活性高的脂肪族多元胺也能够与聚氨酯预聚体在凝胶前充分混合均匀,然后转移到硫化机上,扩链交联剂在合适的硫化温度下释放出活性的脂肪族多元胺与预聚体反应固化成型,得到最后的聚氨酯弹性体材料。现有工业应用的二胺类扩链剂是在二胺分子中引入较大的位阻基团或者吸电子基团,永久地降低二胺的反应活性,其二胺的种类和结构单一。因此,相较于现有技术,本发明的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进一步拓宽了不同形式的脂肪族多元胺作为交联扩链剂在聚氨酯弹性体材料中的应用。

[0025] 本发明的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备方法和在制备聚氨酯弹性体中应用方法,皆非常简单,易于操作。

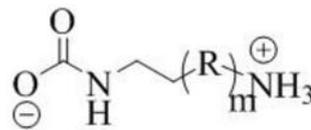
具体实施方式

[0026] 为了使本发明更加清楚明白,以结合具体实施方式,对本发明进行进一步详细说明。应当理解此处所描述的具体实施方式仅用以解释本发明,并不是对本发明专利要求的限制。

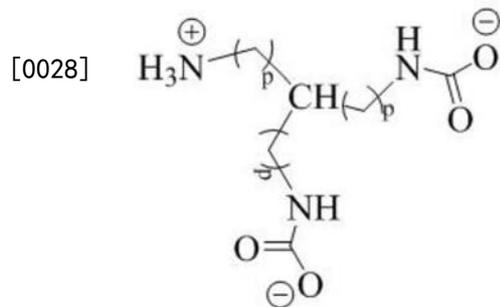
[0027] 本发明的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构式如式I、式II、式III或式IV所示:



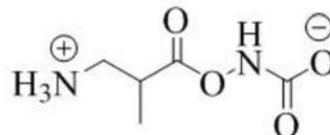
式 I



式 II



式 III



式 IV

[0029] 式I、式II和式III, n、m和p均为整数, R为 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ 或 OCH_2CH_2 ; $1 \leq n \leq 20$, 优选为 $2 \leq n \leq 15$, 更优选的为 $2 \leq n \leq 10$; $1 \leq m \leq 10$, 优选为 $1 \leq m \leq 5$, 更优选的为 $1 \leq m \leq 3$; $1 \leq p \leq 20$,

优选为 $1 \leq p \leq 10$,更优选的为 $1 \leq p \leq 5$ 。

[0030] 本发明的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备方法:将脂肪族二元胺或脂肪族三元胺溶解在有机溶剂中,在 $0-25^{\circ}\text{C}$ 下,气流量为 $1-20\text{ml}/\text{min}$ 的二氧化碳氛围中, $100-400\text{rpm}$ 搅拌反应 $5-60\text{min}$,反应完毕后,过滤,清洗,干燥,得到二氧化碳可逆保护的扩链交联剂。

[0031] 其中,有机溶剂没有特殊限制,能够起到溶解对应原料的作用即可,优选为四氢呋喃(THF)。脂肪族二元胺可以为脂肪族烷烃二胺,如乙二胺、1,6-二胺己烷、1,10-二胺癸烷;可以为脂肪族醚类二胺2,2'-氧双(乙胺)、2,2'-[1,2-乙二(氧基)]双-乙胺、2,2'-[氧基双(2,1-乙二基氧基)]双-乙胺、1-(2-氨基乙氧基)丙-2-胺;可以为脂肪族酯类二胺,如1-氨基-2-丙醇氨基甲酸酯。脂肪族三元胺为脂肪族烷烃三元胺,如N,N-双(氨基甲基)-甲烷二胺、N,N-双(2-氨基乙基)-1,2-乙二胺、N,N-双(4-氨基丁基)-1,4-丁二胺。清洗剂通常采用乙醚。

[0032] 上述技术方案中,根据脂肪族多元胺的不同,优选反应温度和时间有所不同:当脂肪族多元胺为脂肪族烷烃二胺时,优选搅拌速度 $100-300\text{rpm}$,反应 $5-30\text{min}$;当脂肪族多元胺为脂肪族醚类二胺、脂肪族酯类二元胺、脂肪族三元胺时,优选搅拌速度 $100-400\text{rpm}$,反应 $20-60\text{min}$;当脂肪族多元胺为脂肪族三元胺或者含碳数量为六以下的脂肪族二元胺时,优选反应温度为 $0-10^{\circ}\text{C}$,该温度可以通过采用冰水浴反应获得。

[0033] 本发明的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用,通常步骤如下:

[0034] 步骤一、向反应容器中加入低聚多元醇,真空度为 $50-500\text{pa}$ 下, 130°C 脱水后,在惰性气氛保护下,加入二异氰酸酯, $70-130^{\circ}\text{C}$ 加热反应,至得到所需NCO含量为 $3\%-9\%$ 的聚氨酯预聚体;

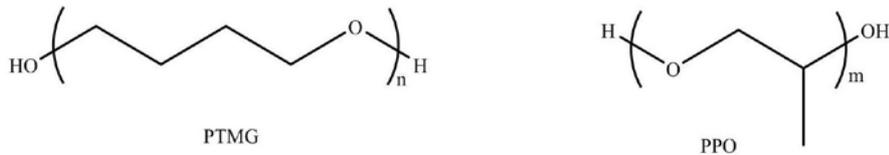
[0035] 步骤二、将二氧化碳可逆保护的扩链交联剂分散于有机溶剂中,加入到聚氨酯预聚体中, $100-300\text{rpm}$ 搅拌 $10-30\text{min}$ 混合均匀,真空度 $50-500\text{pa}$ 冷阱抽 $5-30\text{min}$,得到混合物;

[0036] 步骤三、将步骤二得到的混合物在 30s 内转移到硫化机上的模具内,开模下 $80-200^{\circ}\text{C}$,反应时间 $5-120\text{min}$,在此过程中,扩链交联剂释放出活性的二胺与聚氨酯预聚体反应,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

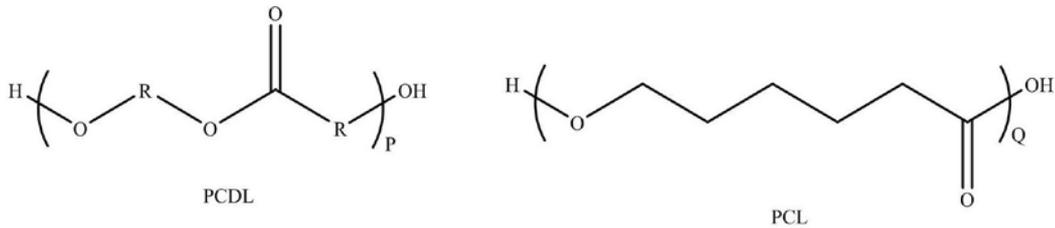
[0037] 上述技术方案中,步骤一通过二正丁胺法检测聚氨酯预聚体的NCO的含量;该检测方法为本领域技术人员熟知技术,即称取质量为 m (大约 0.5g)的预聚体,将其放入 250ml 的锥形瓶中,加入 25ml 的无水甲苯,盖上瓶塞,振荡使样品完全溶解,用移液管吸取二正丁胺无水甲苯溶液 20ml 于锥形瓶中,盖上瓶塞,振摇约 15min ,加入 100ml 的异丙醇,滴入 $4-6$ 滴溴甲酚蓝指示剂,用盐酸标准溶液(浓度为 C_1)滴定至溶液由蓝色变黄色消耗盐酸体积 V_2 ,同时对空白二正丁胺消耗的盐酸体积 V_1 进行标定,按照下式进行NCO含量的计算;

[0038]
$$\text{NCO}\% = (V_1 - V_2) * C_1 \times 4.2 / m.$$

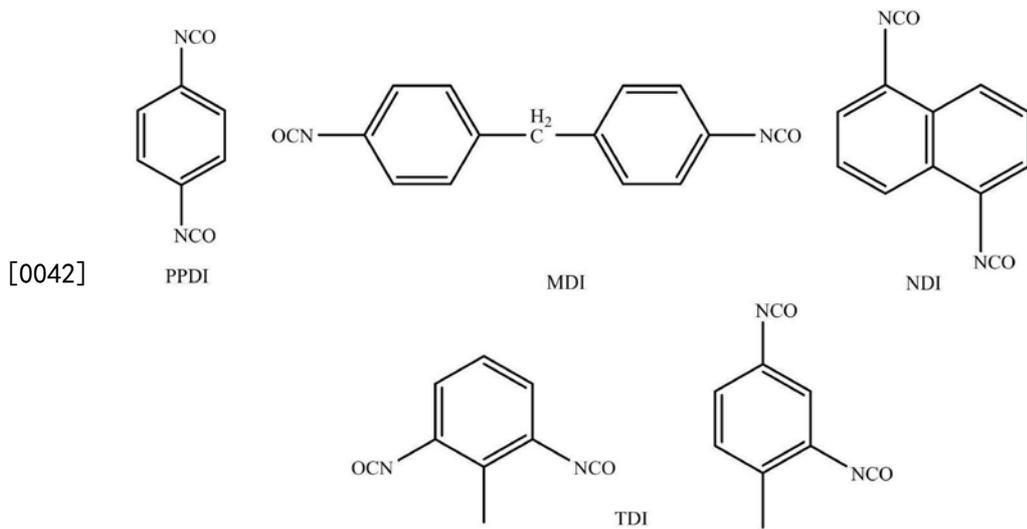
[0039] 上述技术方案中,步骤一的低聚多元醇为聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚合物多元醇中的一种或多种。优选为聚四氢呋喃多元醇(PTMG),聚合度 n 为 $11-33$;聚环氧丙烷多元醇(PPO),聚合度 m 为 $13-39$;聚碳酸酯多元醇(PCDL),聚合度为 $4-17$,R为四亚甲基、五亚甲基或六亚甲基;聚 ϵ -己内酯多元醇(PCL),聚合度 Q 为 $7-22$;结构式分别如下所示:



[0040]



[0041] 上述技术方案中,步骤一的异氰酸酯为甲苯二异氰酸酯(TDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)、1,5-萘二异氰酸酯(NDI)、对苯二异氰酸酯(PPDI)中的一种或多种;结构式分别如下所示:

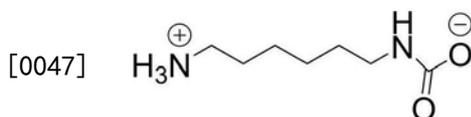


[0043] 上述技术方案中,步骤二的有机溶剂起到溶解的作用,没有特殊限制,优选为四氢呋喃(THF)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)或丙酮。

[0044] 以下结合实施例进一步说明本发明,实施例中所采用的聚氨酯原料皆为商品纯,其余试剂和药品皆为分析纯,可通过商购获得。

[0045] 实施例1

[0046] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构如下:



[0048] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂制备:将1,6-二胺己烷(5.81g,50mmol)溶于500ml四氢呋喃中,二氧化碳的流量为5ml/min,以100rpm的转速搅拌0.5h,过滤,用乙醚冲洗,干燥,获得二氧化碳可逆保护的扩链交联剂。

[0049] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0050] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PPO(分子量1000),在真空度300pa,130℃下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入16.9g MDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,计算得到其NCO含量为5.6%。

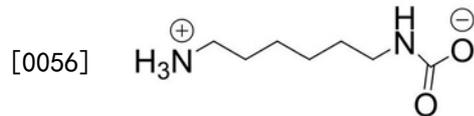
[0051] 步骤二、将5.35g的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液中,以300rpm的转速搅拌2h,转移到聚氨酯预聚体中,70℃以100rpm的转速搅拌2h,在真空度为400pa下脱去体系中的四氢呋喃1h,得到混合物。

[0052] 步骤三、将步骤二得到的混合物在30s内转移到硫化机中,硫化温度80℃,开模反应10min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

[0053] 对实施例1的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析,核磁碳谱数据(氘代试剂是重水):164.77ppm,40.98ppm,39.25ppm,29.20ppm,26.86ppm,25.82ppm,5.08ppm。证明确实得到的如上结构式所示扩链交联剂。

[0054] 实施例2

[0055] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构如下:



[0057] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备:将1,6-二胺己烷(5.81g,50mmol)溶于500ml四氢呋喃中,二氧化碳的流量为8ml/min,以100rpm的转速搅拌0.5h,过滤,用乙醚冲洗,干燥,获得二氧化碳可逆保护的扩链交联剂。

[0058] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0059] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PCDL(分子量2000),加热到130℃,在-0.98MPa下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入8.45gMDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定得到NCO含量为3.36%。

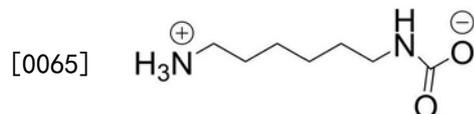
[0060] 将步骤二、将7g二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液中,以100rpm的转速搅拌2h,转移到聚氨酯预聚体中,70℃以150rpm的转速搅拌2h,在真空度400pa下脱去体系中的四氢呋喃1h,得到混合物。

[0061] 步骤三、将步骤二的混合物30s内转移到硫化机中,硫化温度100℃,开模反应20min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

[0062] 对实施例2的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析,结果与实施例1相同。

[0063] 实施例3

[0064] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构如下:



[0066] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备:将1,6-二胺己烷(5.81g,50mmol)溶于500ml四氢呋喃中,二氧化碳的流量为10ml/min,以200rpm的转速搅拌0.5h,过滤,用乙醚冲洗,干燥,获得二氧化碳可逆保护的扩链交联剂。

[0067] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0068] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PTMG(分子量1000),加热到130℃,在-0.98MPa下脱水2h,降温到90℃,氮气保护下,加入23.5gTDI80,反应4h,得到聚氨酯预聚体,滴定得到NCO含量为9.89%。

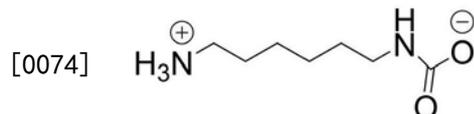
[0069] 步骤二、将10.8g的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液中,以300rpm的转速搅拌2h,转移到聚氨酯预聚体中,70℃以300rpm的转速搅拌2h,在真空度450pa下脱去体系中的四氢呋喃1h,得到混合物。

[0070] 步骤三、将步骤二得到的混合物30s内转移到硫化机中,硫化温度130℃,开模反应20min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

[0071] 对实施例3的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析,结果与实施例1相同。

[0072] 实施例4

[0073] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构如下:



[0075] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备:将1,6-二胺己烷(5.81g,50mmol)溶于500ml四氢呋喃中,二氧化碳的流量为10ml/min,以200rpm的转速搅拌0.5h,过滤,用乙醚冲洗,干燥,获得二氧化碳保护的扩链交联剂。

[0076] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0077] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PCL(分子量2000),加热到130℃,在真空度400pa下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入5.48gPPDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定得到NCO含量为3.66%。

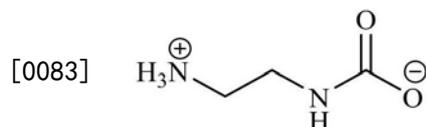
[0078] 步骤二、将7g二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液中,以250rpm转速搅拌2h,转移到聚氨酯预聚体中,70℃以250rpm的转速搅拌2h,在真空度200pa下脱去体系中的四氢呋喃1h,得到混合物。

[0079] 步骤三、将步骤二得到的混合物30s内转移到硫化机中,硫化温度150℃,开模反应30min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

[0080] 对实施例4的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析,结果与实施例1相同。

[0081] 实施例5

[0082] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构如下:



[0084] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备:将乙二胺(2g,33mmol)溶于500ml四氢呋喃中,在5℃条件下,二氧化碳的流量为3ml/min,以200rpm的转速搅拌40min,过滤,用乙醚冲洗,干燥,获得二氧化碳保护的扩链交联剂。

[0085] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0086] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PCL(分子量2000),加热到130℃,在真空度300pa下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入5.48gPPDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定得到NCO含量为3.66%。

[0087] 步骤二、将1.03g二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液

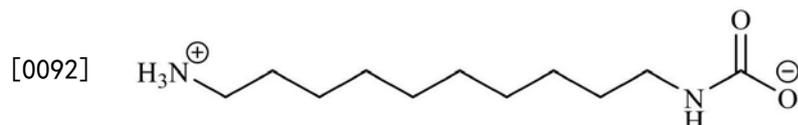
中,以250rpm转速搅拌2h,转移到聚氨酯预聚体中,70℃以250rpm的转速搅拌2h,在真空度300pa下脱去体系中的四氢呋喃1h,得到混合物。

[0088] 步骤三、将步骤二得到的混合物在30s内转移到硫化机中,硫化温度150℃,开模反应30min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

[0089] 对实施例5的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析,核磁碳谱数据(氘代试剂是重水):166.98ppm,42.71ppm,41.2ppm。证明实施例5确实制备了如上结构式所示的扩链交联剂。

[0090] 实施例6

[0091] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构如下:



[0093] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备:将1,10-二胺癸烷(2g,9.2mmol)溶于500ml四氢呋喃中,二氧化碳的流量为20ml/min,以200rpm的转速搅拌40min,过滤,用乙醚冲洗,干燥,获得二氧化碳保护的扩链交联剂。

[0094] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0095] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PCL(分子量2000),加热到130℃,在真空度300pa下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入5.48gPPDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定得到NCO含量为3.66%。

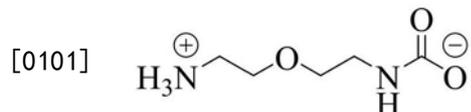
[0096] 步骤二、将2.06g二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液中,以250rpm转速搅拌2h,转移到聚氨酯预聚体中,70℃以250rpm的转速搅拌2h,在真空度300pa下脱去体系中的四氢呋喃1h,得到混合物。

[0097] 步骤三、将步骤二得到的混合物在30s内转移到硫化机中,硫化温度150℃,开模反应30min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

[0098] 对实施例6的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析,核磁碳谱数据(氘代试剂是重水):163.24ppm,42.5ppm,40.2ppm,32.5ppm,30.9ppm,29.3ppm,26.7ppm,25.5ppm。证明实施例6确实制备了如上结构式所示的扩链交联剂。

[0099] 实施例7

[0100] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构如下:



[0102] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备:将2,2'-氧双(乙胺)(2g,19.2mmol)溶于500ml四氢呋喃中,二氧化碳的流量为13ml/min,以200rpm的转速搅拌25min,过滤,用乙醚冲洗,干燥,获得二氧化碳保护的扩链交联剂。

[0103] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0104] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PTMG(分子量2000),加热到130℃,在真空度300pa下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入7.1g NDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定得到NCO含量为3.47%。

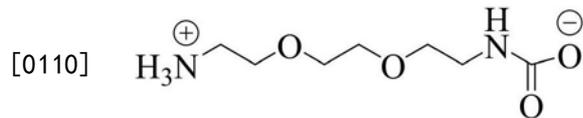
[0105] 步骤二、将1.52g二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液中,以250rpm转速搅拌2h,转移到20g步骤一得到的聚氨酯预聚体中,70℃以300rpm的转速搅拌1h,在真空度300pa下脱去体系中的四氢呋喃1h,得到混合物。

[0106] 步骤三、将步骤二得到的混合物在30s内转移到硫化机中,硫化温度100℃,开模反应10min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

[0107] 对实施例7的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析,核磁碳谱数据(氘代试剂是重水):163.84ppm,74.4ppm,69.8ppm,42.6ppm,41.5ppm。证明本发明确实制备了如下式的扩链交联剂前体。证明实施例7确实制备了如上结构式所示的扩链交联剂。

[0108] 实施例8

[0109] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构如下:



[0111] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备:将2,2'-[1,2-乙二(氧基)]双-乙胺(3g,20.3mmol)溶于500ml四氢呋喃中,二氧化碳的流量为10ml/min,以200rpm的转速搅拌40min,过滤,用乙醚冲洗,干燥,获得二氧化碳保护的扩链交联剂。

[0112] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0113] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PCL(分子量2000),加热到130℃,在

[0114] 真空度300pa下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入7.1g NDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定得到NCO含量为3.47%。

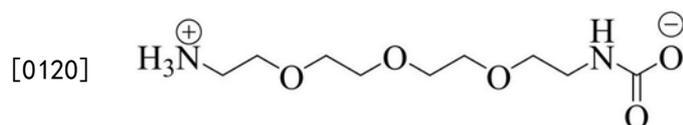
[0115] 步骤二、将1.7g二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液中,以250rpm转速搅拌2h,转移到22g步骤一得到的聚氨酯预聚体中,70℃以300rpm的转速搅拌1h,在真空度400pa下脱去体系中的四氢呋喃1h,得到混合物。

[0116] 步骤三、将步骤二得到的混合物在30s内转移到硫化机中,硫化温度130℃,开模反应15min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

[0117] 对实施例8的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析,核磁碳谱数据(氘代试剂是重水):163.59ppm,74.7ppm,70.8ppm,70.3ppm,70.1ppm,42.6ppm,41.5ppm。证明实施例8确实制备了如上结构式所示的扩链交联剂。

[0118] 实施例9

[0119] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构如下:



[0121] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备:将2,2'-[氧基双(2,1-乙二基氧基)]双-乙胺(2g,10.4mmol)溶于500ml四氢呋喃中,二氧化碳的流量为10ml/min,以200rpm的转速搅拌50min,过滤,用乙醚冲洗,干燥,获得二氧化碳保护的扩链交联剂。

[0122] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0123] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PP0(分子量2000),加热到130℃,在

[0124] 真空度300pa下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入8.45g MDI,反应1.5h,得到

聚氨酯预聚体, 滴定得到NCO含量为3.34%。

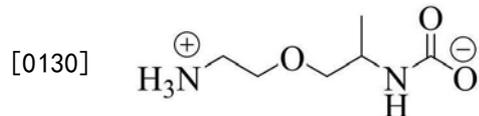
[0125] 步骤二、将1.87g二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液中, 以300rpm转速搅拌2h, 转移到20g步骤一得到的聚氨酯预聚体中, 70℃以300rpm的转速搅拌1h, 在真空度400pa下脱去体系中的四氢呋喃1h, 得到混合物。

[0126] 步骤三、将步骤二得到的混合物在30s内转移到硫化机中, 硫化温度130℃, 开模反应20min, 合模固化成型, 得到聚氨酯弹性体。

[0127] 对实施例9的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析, 核磁碳谱数据(氘代试剂是重水): 163.37ppm, 74.3ppm, 71.9ppm, 70.5ppm, 70.1ppm, 69.6ppm, 69.2ppm, 43.6ppm, 41.5ppm。证明实施例9确实制备了如上结构式所示的扩链交联剂。

[0128] 实施例10

[0129] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂, 结构如下:



[0131] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备: 将1-氨基-2-丙醇氨基甲酸酯(2g, 18.5mmol)溶于500ml四氢呋喃中, 二氧化碳的流量为15ml/min, 以300rpm的转速搅拌40min, 过滤, 用乙醚冲洗, 干燥, 获得二氧化碳保护的扩链交联剂。

[0132] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0133] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PPO(分子量2000), 加热到130℃, 在

[0134] 真空度300pa下脱水2h, 降温到70℃, 氮气保护下, 加入8.45g MDI, 反应1.5h, 得到聚氨酯预聚体, 滴定得到NCO含量为3.34%。

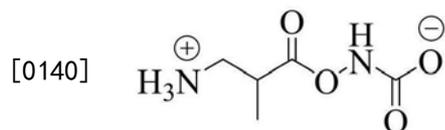
[0135] 步骤二、将1.28g二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液中, 以300rpm转速搅拌2h, 转移到20g步骤一得到的聚氨酯预聚体中, 70℃以300rpm的转速搅拌1h, 在真空度400pa下脱去体系中的四氢呋喃1h, 得到混合物。

[0136] 步骤三、将步骤二得到的混合物在30s内转移到硫化机中, 硫化温度100℃, 开模反应60min, 合模固化成型, 得到聚氨酯弹性体。

[0137] 对实施例10的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析, 核磁碳谱数据(氘代试剂是重水): 163ppm, 78.1ppm, 74.9ppm, 49.6ppm, 41.5ppm, 17.3ppm。证明实施例9确实制备了如上结构式所示的扩链交联剂。

[0138] 实施例11

[0139] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂, 结构如下:



[0141] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备: 将1-氨基-2-丙醇氨基甲酸酯(2g, 16.9mmol)溶于500ml四氢呋喃中, 二氧化碳的流量为10ml/min, 以300rpm的转速搅拌30min, 过滤, 用乙醚冲洗, 干燥, 获得二氧化碳保护的扩链交联剂。

[0142] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0143] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PCDL(分子量2000), 加热到130℃, 在

[0144] 真空度300pa下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入8.45g MDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定得到NCO含量为3.34%。

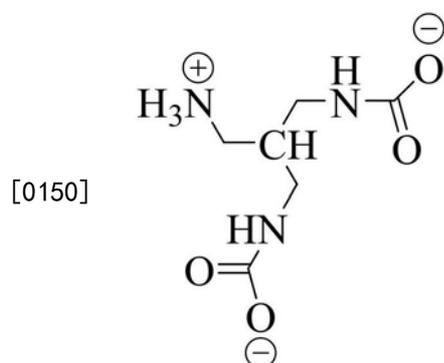
[0145] 步骤二、将1.28g二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液中,以300rpm转速搅拌2h,转移到20g步骤一得到的聚氨酯预聚体中,70℃以300rpm的转速搅拌1h,在真空度400pa下脱去体系中的四氢呋喃1h,得到混合物。

[0146] 步骤三、将步骤二得到的混合物在30s内转移到硫化机中,硫化温度100℃,开模反应20min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

[0147] 对实施例10的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析,核磁碳谱数据(氘代试剂是重水):178.9ppm,158ppm,41.7ppm,36.4ppm,14.2ppm。证明实施例10确实制备了如上结构式所示的扩链交联剂。

[0148] 实施例12

[0149] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构如下:



[0151] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备:将N,N-双(氨基甲基)-甲烷二胺(2g,16.9mmol)溶于500ml四氢呋喃中,在0℃下,二氧化碳的流量为5ml/min,以300rpm的转速搅拌40min,过滤,用乙醚冲洗,干燥,获得二氧化碳保护的扩链交联剂。

[0152] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0153] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PTMG(分子量2000),加热到130℃,在真空度300pa下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入8.45g MDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定得到NCO含量为3.34%。

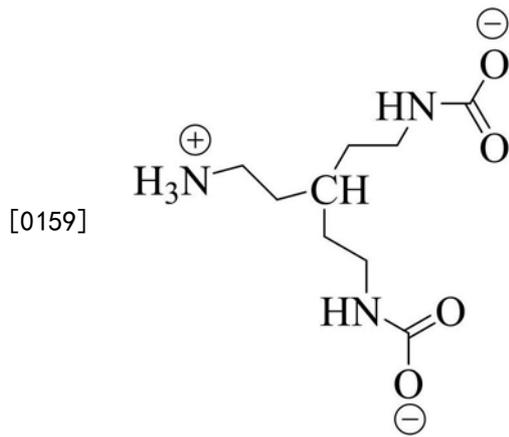
[0154] 步骤二、将1.35g二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液中,以300rpm转速搅拌2h,转移到20g步骤一得到的聚氨酯预聚体中,60℃以300rpm的转速搅拌1h,在真空度400pa下脱去体系中的四氢呋喃1h,得到混合物。

[0155] 步骤三、将步骤二得到的混合物在30s内转移到硫化机中,硫化温度80℃,开模反应10min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

[0156] 对实施例11的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析,核磁碳谱数据(氘代试剂是重水):164ppm,40.5ppm,38.9ppm,38.1ppm。证明实施例11确实制备了如上结构式所示的扩链交联剂。

[0157] 实施例13

[0158] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构如下:



[0160] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备:将N,N-双(2-氨基乙基)-1,2-乙二胺(2g,13.7mmol)溶于500ml四氢呋喃中,在5℃下,二氧化碳的流量为10ml/min,以300rpm的转速搅拌40min,过滤,用乙醚冲洗,干燥,获得二氧化碳保护的扩链交联剂。

[0161] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0162] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PTMG(分子量2000),加热到130℃,在

[0163] 真空度300pa下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入5.4g PPDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定得到NCO含量为3.6%。

[0164] 步骤二、将1.99g二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液中,以300rpm转速搅拌2h,转移到20g步骤一得到的聚氨酯预聚体中,60℃以300rpm的转速搅拌1h,在真空度300pa下脱去体系中的四氢呋喃1h,得到混合物。

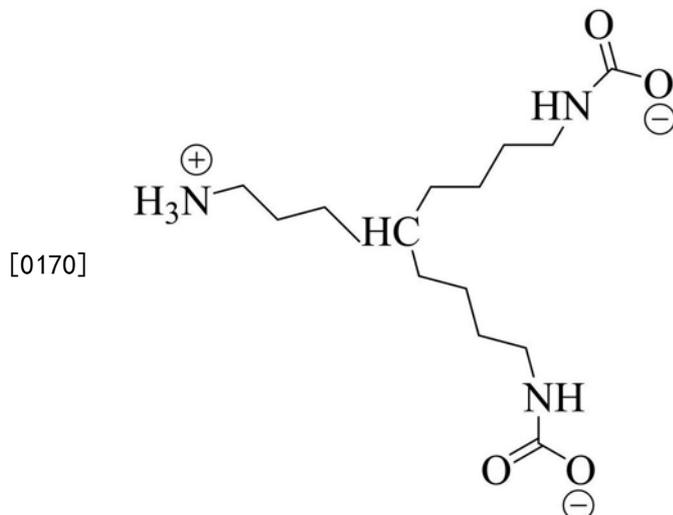
[0165] 步骤三、将步骤二得到的混合物在30s内转移到硫化机中,硫化温度100℃,开模反应15min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

[0166] 对实施例12的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析,核磁碳谱数据(氘代试剂是重水):163ppm,56.4ppm,53.6ppm,40.7ppm,39.6ppm,38.1ppm。

[0167] 证明实施例12确实制备了如上结构式所示的扩链交联剂。

[0168] 实施例14

[0169] 二氧化碳可逆保护的扩链交联剂,结构如下:



[0171] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂的制备:将N,N-双(4-氨基丁基)-1,4-丁二

胺 (3g, 13mmol) 溶于500ml四氢呋喃中,在10℃下,二氧化碳的流量为20ml/min,以300rpm的转速搅拌40min,过滤,用乙醚冲洗,干燥,获得二氧化碳保护的扩链交联剂。

[0172] 上述二氧化碳可逆保护的扩链交联剂在制备聚氨酯弹性体中的应用:

[0173] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PCL(分子量2000),加热到130℃,在

[0174] 真空度300pa下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入5.4g PPDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定得到NCO含量为3.6%。

[0175] 步骤二、将2.71g二氧化碳可逆保护的扩链交联剂均匀分散在20ml四氢呋喃溶液中,以300rpm转速搅拌2h,转移到20g步骤一得到的聚氨酯预聚体中,60℃以300rpm的转速搅拌1h,在真空度300pa下脱去体系中的四氢呋喃1h,得到混合物。

[0176] 步骤三、将步骤二得到的混合物在30s内转移到硫化机中,硫化温度100℃,开模反应15min,合模固化成型,得到聚氨酯弹性体。

[0177] 对实施例13的二氧化碳可逆保护的扩链交联剂进行核磁分析,核磁碳谱数据(氘代试剂是重水):163ppm,56.9ppm,42.2ppm,39.9ppm,38.1ppm,27.6ppm,25.9ppm,24.4ppm。证明实施例13确实制备了如上结构式所示的扩链交联剂。

[0178] 对比例1

[0179] 二醇做扩链剂的聚氨酯弹性体的制备:

[0180] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PCL(分子量2000),在真空度300pa,130℃下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入5.48g PPDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定NCO含量为3.66%;

[0181] 步骤二、将2.02g的1,6-己二醇加入到聚氨酯预聚体中搅拌充分混合均匀,转移到130℃硫化机上,得到醇扩链聚氨酯弹性体。

[0182] 对比例2

[0183] 二醇做扩链剂的聚氨酯弹性体的制备:

[0184] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PCDL(分子量2000),在真空度400pa,130℃下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入8.45g MDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定NCO含量为3.36%;

[0185] 步骤二、将2g的1,6-己二醇加入到聚氨酯预聚体中搅拌充分混合均匀,转移到130℃硫化机上,得到醇扩链聚氨酯弹性体。

[0186] 对比例3

[0187] 二醇做扩链剂的聚氨酯弹性体的制备:

[0188] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PTMG(分子量2000),在真空度500pa,130℃下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入23.5gTDI80,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定NCO含量为9.89%。

[0189] 步骤二、将7.97g的1,6-己二醇加入到聚氨酯预聚体中搅拌充分混合均匀,转移到130℃硫化机上,得到醇扩链聚氨酯弹性体。

[0190] 对比例4

[0191] 二醇做扩链剂的聚氨酯弹性体的制备:

[0192] 步骤一、向三口烧瓶中加入33.8g PCL(分子量2000),在真空度350pa,130℃下脱水2h,降温到70℃,氮气保护下,加入5.48g PPDI,反应1.5h,得到聚氨酯预聚体,滴定NCO含

量为3.66%。

[0193] 步骤二、将2.02g的1,6-己二醇加入到聚氨酯预聚体中搅拌充分混合均匀,转移到130℃硫化机上,得到醇扩链聚氨酯弹性体。

[0194] 对实施例1-13和对比例1-4得到的聚氨酯弹性体进行机械性能的测试。测试方法为:(1)将聚氨酯弹性体,根据国标GB/T528-2009中规定的4#哑铃试样的大小裁制5个相同的样品,测量拉伸前每个样品的拉伸长度、宽度和厚度;(2)拉伸采用INSTRON5982型电子拉力试验机,拉伸速率是200mm/min,预加载的力为2牛顿,拉伸完成后,计算每个样品的拉伸应力、伸缩率和拉断强度。检测结果如表1和表2所示。

[0195] 表1实施例1-4和对比例1-4的聚氨酯弹性体机械性能测试结果

[0196]

项目	实施 例 1	对比 例 1	实施 例 2	对比 例 2	实施 例 3	对比 例 3	实施 例 4	对比 例 4
拉伸强度 (MPa)	33.1	1.5	18.4	6.9	105.2	10.6	30.6	17.0
断裂强度 (MPa)	7.3	3.8	3.4	7.1	12.4	18.1	15.6	32.6
断裂伸长 率%	143.7	782	228	750	27.39	699	418.3	1139

[0197] 从表1可以看出,未保护的二胺直接与预聚体混合,由于反应太剧烈,成胶速度太快,先完成扩链的聚氨酯包裹住还未来得及反应的预聚体,导致其不能与后续加入的二胺均匀混合完成扩链,最后转移到硫化机上热压成型时,内部大量未完成扩链反应的预聚体被挤出,整个聚氨酯膜几乎没有强度。用保护的二胺成功完成扩链反应,相对于用1,6-己二醇扩链的预聚体来说,由于用二胺扩链引入了更多的氢键作用,聚氨酯得到更高的拉伸强度,但是其断裂伸长率有一定程度的降低。

[0198] 表2实施例5-13的聚氨酯弹性体机械性能测试结果

[0199]

项目	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	实施 例 9	实施 例 10	实施 例 11	实施 例 12	实施 例 13	实施 例 14
拉伸强度 (MPa)	10.1	18.9	12.4	24.1	30.5	38.6	27.9	43.9	27.5	16.2
断裂强度 (MPa)	9.4	7.5	8.6	18.7	24.3	6.5	8.5	24.3	16.3	7.3
断裂伸长 率%	439.3	229	300.4	425.5	626.3	170.8	270.6	130.7	226.3	346.0

[0200] 从表2中可以得到,脂肪醚类二元胺、酯类二元胺和脂肪族的三元胺利用二氧化碳保护脱保护以后扩链也能得到很好的机械性能。

[0201] 从实施例1-13可以看出,本发明的二氧化碳可逆保护多元胺的方法在聚氨酯常见体系中都能实现低分子量的多元胺作为扩链剂制备聚氨酯弹性体,并且制备的聚氨酯弹性体具备很好的机械性能。

[0202] 显然,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法和核心思想。应当指出,对于所述领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明方法原理的前体下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围。