



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1800230 B

(45) 授权公告日 2011. 11. 30

(21) 申请号 200510131775. 3

同上.

(22) 申请日 2005. 12. 16

EP 0250351 A2, 1987. 12. 23, 说明书第 3 栏
第 40 行至第 6 栏第 16 行.

(30) 优先权数据

102004061103. 3 2004. 12. 18 DE

审查员 马俊杰

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 H·内夫茨格 E·鲍尔

E·米歇尔斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 庞立志 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C08F 283/02 (2006. 01)

C08G 18/42 (2006. 01)

C08G 101/00 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1204346 A, 1999. 01. 06, 说明书第 4 页第
17 行至第 8 页第 12 行.

CN 1355818 A, 2002. 06. 26, 说明书第 1 页第
20 行至第 2 页第 25 行.

同上.

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

聚酯多元醇中的聚合物分散体

(57) 摘要

本发明涉及聚酯多元醇中的聚合物分散体、
它们的制备方法以及它们在制备聚氨酯,尤其是
微孔聚氨酯中的用途。本发明聚合物分散体包括
含有衍生自琥珀酸结构单元的聚酯多元醇。

1. 制备聚合物分散体的方法,包括自由基聚合:
 - (1) 一种或多种烯属不饱和单体,与
 - (2) 一种或多种聚酯多元醇,其不含烯属不饱和基团且包含一个或多个衍生自琥珀酸的结构单元,
 - 和,任选地,
 - (3) 一种或多种聚酯多元醇,其不含烯属不饱和基团且不包含衍生自琥珀酸的结构单元。
2. 权利要求 1 的方法,其中 (1) 所述一种或多种烯属不饱和单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、异丙基苯乙烯、氯苯乙烯、丁二烯、戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、甲基乙烯基酮和它们的混合物。
3. 权利要求 1 的方法,其中还存在一种或多种聚碳酸酯多元醇。
4. 制备聚合物分散体的方法,包括自由基聚合:
 - (1) 一种或多种烯属不饱和单体,与
 - (4) 一种或多种 OH- 封端的预聚物,其包括以下反应物的反应产物:
 - (a) 一种或多种聚酯多元醇,其包含衍生自琥珀酸的结构单元,与
 - (b) 一种或多种二苯基甲烷基团的芳族多异氰酸酯,其中总单体含量小于 50wt%,
 - 和,任选地,
 - (2) 一种或多种聚酯多元醇,其不含烯属不饱和基团且不包含衍生自琥珀酸的结构单元。
5. 权利要求 4 的方法,其中 (1) 所述一种或多种烯属不饱和单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、异丙基苯乙烯、氯苯乙烯、丁二烯、戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、甲基乙烯基酮和它们的混合物。
6. 权利要求 4 的方法,其中还存在一种或多种聚碳酸酯多元醇。
7. 聚合物分散体,其包括以下组分的自由基聚合产物:
 - (1) 一种或多种烯属不饱和单体,与
 - (2) 一种或多种聚酯多元醇,其不含烯属不饱和基团且包含一个或多个衍生自琥珀酸的结构单元,
 - 和,任选地,
 - (3) 一种或多种聚酯多元醇,其不含烯属不饱和基团且不包含衍生自琥珀酸的结构单元。
8. 聚合物分散体,其包括以下组分的自由基聚合产物:
 - (1) 一种或多种烯属不饱和单体,与
 - (4) OH- 封端的预聚物,其包括以下反应物的反应产物:
 - (a) 一种或多种聚酯多元醇,其不含烯属不饱和基团且包含一个或多个衍生自琥珀酸的结构单元,与
 - (b) 一种或多种二苯基甲烷基团的芳族多异氰酸酯,其中总单体含量小于 50wt%,
 - 和,任选地,

(3) 一种或多种聚酯多元醇,其不含烯属不饱和基团且不包含衍生自琥珀酸的结构单元。

9. 包括使一种或多种多异氰酸酯与一种或多种异氰酸酯反应活性组分进行反应的制备聚氨酯的方法,其改进在于所述异氰酸酯反应活性组分包括权利要求 7 的聚合物分散体。

10. 微孔聚氨酯弹性体,其包括一种或多种多异氰酸酯与一种或多种异氰酸酯反应活性组分的反应产物,改进在于所述异氰酸酯反应活性组分包括权利要求 7 的聚合物分散体。

聚酯多元醇中的聚合物分散体

技术领域

[0001] 相关专利申请的交叉参考

[0002] 本专利申请要求于 2004 年 12 月 18 日提交的德国专利申请 No. 102004061103 在 35U. S. C. § 119(a)-(d) 下的优先权权益。

[0003] 本发明涉及聚酯多元醇中的聚合物分散体,它们的制备方法以及它们在制备聚氨酯尤其是微孔聚氨酯中的用途。

背景技术

[0004] 通常,人们使用多元醇中的固体高分子量聚合物分散体(即聚合物多元醇)来制备柔性聚氨酯泡沫体。例如,这样做的优点是这些泡沫的开孔特性增加以及由于硬度增大使泡沫机械性能得到改善。可提及上下文中的撕裂强度、拉伸应力和压缩形变。这样有可能在低密度下也能够保持那些在更高密度下才能获得的性能。从而显著的节省材料,因此降低成本。

[0005] 多元醇中的聚合物分散体在文献中是已知的,其中描述了通过在多元醇中使包含烯烃基的单体反应而制备的分散体,还描述了其它类型的分散体,例如由二胺和多异氰酸酯制备的分散体。同样是清楚的,大多数情况下使用的多元醇是摩尔质量为 1000 到 10,000 克/摩尔的聚醚多元醇,很少使用聚酯多元醇。这一个原因可能是与相应的基于聚醚多元醇的体系相比,聚酯多元醇本身,尤其是基于聚酯多元醇的分散体的粘度相对较高。然而,基于聚酯多元醇的分散体具有商业利益,特别是因为使用聚酯多元醇制备的聚氨酯体系在许多方面的机械性能都优于相应的聚醚基聚氨酯。

[0006] 生产热固性的耐热漆(stoving lacquer)的水性体系公开在 DE-OS4427227 中。这一参考描述了使用分散在水中并用烯属单体的聚合产品填充的聚酯多元醇作为体系组分之一。

[0007] 如果在此类体系中将苯乙烯用作乙烯单体,由于苯乙烯与丙烯腈相比反应活性较低以及链转移速率在许多分子种类中较慢,其它类似分散体稳定性更低。因此,使用苯乙烯作为可自由基聚合的乙烯单体来制备基于聚酯多元醇的分散体要求在聚酯分子中或末端引入接枝点。当仅用苯乙烯作为乙烯单体时,上述情况尤其突出。此类接枝点必须保证形成共价键时自由基生长的聚合物分子的链转移,如有可能,同时保持生长的自由基链。

[0008] 一些此类改性的实施例在 EP-A250351 中给出。例如,在聚酯多元醇链中引入马来酸酐能满足这一功能。更具体地,EP-A0250351 公开了一种方法,其中至少一种烯属不饱和单体在摩尔质量为 1000 到 5000g/mol 的聚酯多元醇中聚合。除了多元羧酸和多元醇的正常结构单元,聚酯多元醇还包括烯组份,尤其是马来酸酐结构单元。然而,引入这些降低聚酯链段自由运动的不饱和多元羧酸或酐的缺点是伴有使用聚酯多元醇或聚酯多元醇混合物的粘度的增加。由于在聚酯链中引入马来酸而导致的极性酯羰基官能团浓度的增加同样也具有相同的增加粘度的效果。增加的粘度进一步限制了本身粘度已经相对较高的聚酯多元醇的可使用性。

[0009] 除这些缺点之外,工业实践发现,多数情况下,用不饱和结构单元改性的聚酯多元醇产出粗糙分割的分散体。事实上,大多数情况下,分散体包括肉眼可见的颗粒而且经常难以滤除。

[0010] 因此,本发明目的是提供一种改进的制备基于聚酯的聚合物多元醇的方法。

发明内容

[0011] 现已发现,使用少量由琥珀酸组成的聚酯(即聚琥珀酸酯多元醇)作为聚酯多元醇组分得到改进的聚酯多元醇分散体。在根据本发明进一步的变化中,有利地随附使用少量用多异氰酸酯和任选地还有聚醚多元醇预扩链(pre-extended)的聚酯多元醇以形成OH-封端的预聚物。

[0012] 因此,本发明涉及包括至少一种聚酯多元醇的聚合物分散体,其中该聚酯多元醇(即“聚琥珀酸酯多元醇”)包括一个或多个衍生自琥珀酸的结构单元。

[0013] 本发明还提供制备该聚合物分散体的方法。该方法包括自由基聚合(1)一种或多种烯属不饱和单体和(2)一种或多种不含烯属不饱和基团且包含一个或多个衍生自琥珀酸的结构单元的聚酯多元醇,和任选地(3)一种或多种不含烯属不饱和基团且不包含衍生自琥珀酸的结构单元的附加聚酯多元醇。

具体实施方式

[0014] 在这里使用的基础聚酯多元醇由不包含烯属结构的组分制备。基础聚酯多元醇是二醇和二羧酸、或它们的酐、或低分子量的酯或半酯、优选那些与单官能醇,如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇和2-丁醇形成的酯或半酯的含羟端基的缩聚产物。

[0015] 适合制备基础聚酯多元醇的二醇的实例为乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇等。数均分子量为250到4,500g/mol的聚醚多元醇也是适合的,尤其是主要包含衍生自1,2-氧化丙烯单元的那些。相应地,丁二醇的醚低聚物,如二丁二醇、三丁二醇或开环聚合四氢呋喃制备的数均分子量为240到3,000g/mol的相应二醇也可能用作二醇。1,6-己二醇相应的化合物即二和三己二醇或低聚物混合物,其可通过1,6-己二醇的共沸醚化获得,也是适合的。

[0016] 此外,也可能随附使用高达约5wt%的具有更高官能度的多元醇。这些更高官能度的多元醇包括,如1,1,1-三羟甲基丙烷、丙三醇或季戊四醇以及由其起始的数均分子量为250到4,500g/mol的聚氧化丙烯和聚氧化乙烯多元醇。

[0017] 作为无烯基的二羧酸,可单独或混合使用脂族和/或芳族化合物。可以提及到的实例包括:戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸等。此外,也可能使用它们的酐以及和低分子量,尤其是单官能度醇形成的酯或半酯。

[0018] 类似地,也能使用环羟基羧酸的酯,优选使用可由 ϵ -己内酯制备的那些。

[0019] 相应地,也可以使用或随附使用碳酸聚酯,即聚碳酸酯多元醇。这些聚碳酸酯多元醇可以通过碳酸二甲酯或碳酸二苯酯与二醇和二醇进行酯交换制备,也可以通过与数均分子量为200到1,000g/mol的羟基封端的酯类低聚物和醚类低聚物二醇进行酯交换制备。

[0020] 根据本发明适合使用的聚酯多元醇具有1.8到3,优选1.85到2.7,最优选1.9到

2.5 的平均羟基官能度,并具有 1,000 到 5,000g/mol,优选 1,300 到 4,800g/mol,最优选 1,600 到 4,500g/mol 的数均分子量。

[0021] 如果使用多种聚酯多元醇,则上文提及的分子量的限制与聚酯多元醇混合物有关。在这种情况下,至少一种单个组分的数均分子量当然可以处于上述限制范围之外,例如在 450 到小于 1,000g/mol 的范围。

[0022] 那些数均分子量为 250 到 4,000g/mol 的多元醇在这里是适合的聚酯多元醇(即聚琥珀酸酯多元醇),其包含一个或多个衍生自琥珀酸的结构单元。优选聚酯多元醇包含琥珀酸(即超过 50wt%,基于 100wt%全部存在的羧酸类)作为主要羧酸组分。特别优选的聚酯多元醇是其中衍生自羧酸类的结构单元的 80wt%衍生自琥珀酸。聚酯多元醇可包含上文列出的所有结构单元作为结构组分。在本发明优选实施方案中,含主要衍生自琥珀酸结构单元的聚酯多元醇(即聚琥珀酸酯多元醇)与一种或多种不含任何衍生自琥珀酸结构单元的聚酯多元醇混合使用。

[0023] 根据本发明,在所有聚酯多元醇组分中聚琥珀酸酯多元醇的比例小于 50wt%,优选小于 30wt%,最优选小于 10wt%。当向基础聚酯多元醇中引入琥珀酸(或通过酯交换或通过直接酯化)时,相应适用有关组成的限制。

[0024] 进一步优选所谓的 OH-封端的预聚物。这些 OH-封端的预聚物是由上述聚琥珀酸酯多元醇(摩尔过量)与一种或多种多异氰酸酯反应制备的。异氰酸酯基与羟基的摩尔比率(即特征值或异氰酸酯指数)为 0 到 0.9,优选 0 到 0.7,最优选 0.3 到 0.6。

[0025] 可用来制备 OH-封端预聚物的适合的多异氰酸酯包括,如脂族和芳族多异氰酸酯两者,如六亚甲基二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯、2,4-和 2,6-甲苯基二异氰酸酯或它们的混合物,和来自二苯基甲烷二异氰酸酯基的多异氰酸酯以及衍生自光气化苯胺-甲醛缩合产物的三元环和/或更高环产物。这些三元环和更高环产物经常称为多亚甲基多(苯基多异氰酸酯)或聚合 MDI(即 PMDI)。萘-1,5-二异氰酸酯也是适合的。

[0026] 尤其优选的多异氰酸酯是那些包含一定量(小于 50wt%)所谓双核物质(即 2,2'-、2,4'-和 4,4'-异构体)的二苯基甲烷系列多异氰酸酯。双核物质也通常称为 MDI 单体。这些尤其优选的多异氰酸酯具有至少 2.2 的平均官能度。

[0027] 聚琥珀酸酯多元醇用量要求:基于整个反应混合物(包括可自由基聚合的乙烯单体 and 任何溶剂),用于改性的物质(即聚琥珀酸酯多元醇或由它制备的 OH-封端的预聚物)为 0.05 到 15wt%。

[0028] 适合的可自由基聚合的乙烯单体的实例包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、异丙基苯乙烯、氯苯乙烯、丁二烯、异戊二烯、戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯酯、丙烯腈、甲基乙烯基酮或这些化合物的组合。优选使用苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈和具有 C_1 - C_{30} -烷基(例如甲基、乙基、丁基、己基、十二烷基等)的甲基丙烯酸烷基酯。特别优选苯乙烯和丙烯腈,优选苯乙烯的用量大于 75wt%,最优选大于 90wt%。

[0029] 根据本发明,这些将整个用于混合物的可自由基聚合的乙烯单体的量(即成品分散体的填充度)是 2 到 55wt%,优选 4 到 40wt%,最优选 5 到 33wt%。通过后续用第二基础聚酯多元醇进行稀释能调节填充度。

[0030] 在本发明的优选实施方案中,使用两种不同的聚酯多元醇(它们至少在数均分子

量方面不同)的组合作为基础聚酯多元醇。只有当具有更高分子量的聚酯多元醇和改性聚酯多元醇的混合物中的乙烯单体的自由基聚合完成后,才将具有更低分子量的聚酯多元醇混入。

[0031] 本身已知的自由基引发剂适合引发在这里的自由基聚合工艺。选自偶氮引发剂的引发剂的实例包括 α, α' -偶氮-2-甲基丁腈、 α, α' -偶氮-2-庚腈、1,1'-偶氮-1-环己腈、二甲基- α, α' -偶氮-异丁酯、4,4'-偶氮-4-氰基戊酸、偶氮-双(2-甲基丁腈)、偶氮-双-异丁腈。可举例提及选自过氧化物、过硫酸盐、过硼酸盐和过碳酸盐的一些实例包括:过氧化二苯甲酰、过氧化乙酰、苯甲酰过氧化氢、叔丁基过氧化氢、过氧化二叔丁基、2-乙基己酸叔丁基过酸酯、二异丙基过氧化二碳酸酯等。

[0032] 通常,自由基聚合在溶剂存在下进行,但也可以在没有溶剂存在的情况下进行。适合的溶剂的实例包括:苯、甲苯、二甲苯、乙腈、己烷、庚烷、二氧杂环己烷、乙酸乙酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等。苯,二甲苯和甲苯是优选的。

[0033] 本发明也提供通过本发明方法制备的聚合物分散体。制备的产物是白色分散体,其包括高分子量聚合物或共聚物、在室温下是固态或优选为液态的常规聚酯多元醇和对于相稳定是必需的进一步改性的聚酯多元醇。例如,它们可具有,在25wt%的聚苯乙烯填充度和50到60的OH值下,15,000到35,000mPas的粘度(25℃),3,000到8,000mPas的粘度(50℃)。生成的聚合物多元醇粘度与用来制备聚合物多元醇的基础聚酯多元醇的粘度成正比,与基础聚酯多元醇的OH值成反比。

[0034] 根据本发明制备的聚合物多元醇适于生产聚氨酯或聚氨酯材料,尤其适于生产微孔聚氨酯弹性体。比如这些微孔聚氨酯弹性体已知适合制造鞋底。本发明也提供鞋底,其包括根据本发明的聚合物分散体与多异氰酸酯或多异氰酸酯预聚物的反应产物。

[0035] 与不用聚合物分散体制备的聚氨酯相比,使用根据本发明的聚合物分散体可以获得当具有相同的密度时具有更大的硬度的聚氨酯。如果也希望保持硬度和密度恒定,当使用根据本发明的聚合物分散体时有可能显著地减少多异氰酸酯的用量。

[0036] 以下实施例用于进一步说明本发明方法的细节。上文公开的发明在精神或范围中并不受限于这些实施例。本领域熟练技术人员容易地理解,可以使用以下程序条件的已知改变。除非另作说明,所有的温度是摄氏温度,所有的百分率是重量百分率。

[0037] 实施例

[0038] A.) 基础聚酯多元醇

[0039] B.) 改性聚酯多元醇的制备

[0040] C.) 根据本发明的分散体的制备

[0041] D.) 对比实施例

[0042] E.) 制造实施例

[0043] A.) 基础聚酯多元醇 A.1 到 A.7

[0044] 制备了基础聚酯多元醇 A.1 到 A.7 并用于实施例。如下制备这些基础聚酯多元醇。

[0045] A.1. 聚醚酯多元醇

[0046] 将重量比 36.53 : 5.19 : 9.53 : 8.67 : 28.97 的己二酸、乙二醇、丁二醇、二乙二醇和双官能聚醚多元醇 (Desmophen[®] L 2830, Bayer AG), 其中双官能聚醚多元醇具有大约 70% 的氧化丙烯含量和大约 30% 的氧化乙烯含量且 OH 值为 28mgKOH/g, 缓慢加热到

200℃,同时脱水。当不再有水形成时,冷却混合物到 120℃并用 180mg 二氯化锡进行催化。在喷水真空下,于 4 小时内缓慢加热反应混合物到 200℃以分离除去其余水分。在这些反应条件下继续保持混合物 24 小时。然后,生成的聚酯多元醇的羟值测定为 39.1mgKOH/g,粘度为 1070mPas (75℃)。

[0047] A. 2. 聚酯多元醇

[0048] 基于聚己二酸酯的聚酯多元醇是通过己二酸和等摩尔量的乙二醇和二乙二醇制备的。该聚酯多元醇具有大约 56mgKOH/g 的 OH 值和大约 520mPas (75℃) 的粘度。

[0049] A. 3. 高分子量基础聚酯多元醇

[0050] 缓慢加热 2779g (26.22mol) 二乙二醇、813g (13.12mol) 乙二醇和 5452g (37.12mol) 己二酸到 200℃以脱水。当不再有水形成时,冷却混合物到 120℃并用 180mg 二氯化锡进行催化。在喷水真空下,于 4 小时内缓慢加热反应混合物到 200℃以分离除去其余水分。在这些反应条件下继续保持混合物 24 小时。然后,生成的基础聚酯多元醇的羟值测定为 27.8mgKOH/g,酸值为 0.8KOH/g。

[0051] A. 4. 低分子量基础聚酯多元醇

[0052] 缓慢加热 3177g (29.97mol) 二乙二醇、932g (15.03mol) 乙二醇和 5256g (36mol) 己二酸到 200℃以脱水。当不再有水形成时,冷却混合物到 120℃并用 180mg 二氯化锡进行催化。在喷水真空下,于 4 小时内缓慢加热反应混合物到 200℃以分离除去其余水分。在这些反应条件下继续保持混合物 24 小时。然后分析生成的基础聚酯多元醇,发现具有 120.1mgKOH/g 的羟值和 0.3mgKOH/g 的酸值。

[0053] A. 5. 低分子量基础聚酯多元醇

[0054] 缓慢加热 2628g (24.79mol) 二乙二醇、1538g (24.79mol) 乙二醇和 5970g (40.89mol) 己二酸到 200℃以脱水。当不再有水形成时,冷却混合物到 120℃并用 180mg 二氯化锡进行催化。在喷水真空下,于 4 小时内缓慢加热反应混合物到 200℃以分离除去其余水分。在这些反应条件下继续保持混合物 24 小时。然后分析生成的基础聚酯多元醇,发现具有 98.1mgKOH/g 的羟值和 0.3mgKOH/g 的酸值。基础聚酯多元醇的粘度为 210mPas (75℃)。

[0055] A. 6. 低分子量基础聚酯多元醇

[0056] 缓慢加热 1208g (11.4mol) 二乙二醇、1208g (19.48mol) 乙二醇、1208g (13.42mol) 丁二醇和 5840g (40mol) 己二酸到 200℃以脱水。当不再有水形成时,冷却混合物到 120℃并用 180mg 二氯化锡进行催化。在喷水真空下,于 4 小时内缓慢加热反应混合物到 200℃以分离除去其余水分。在这些反应条件下继续保持混合物 24 小时。然后分析生成的基础聚酯多元醇,发现具有 60.1mgKOH/g 的羟值和 0.7mgKOH/g 的酸值。基础聚酯多元醇的粘度为 8930mpas (25℃)。

[0057] A. 7. 聚酯多元醇

[0058] 基于聚己二酸酯的聚酯多元醇。该聚酯多元醇由己二酸与乙二醇和丁二醇的混合物制备。生成的聚酯多元醇特征为大约 56mgKOH/g 的 OH 值和大约 620mPas (75℃) 的粘度。

[0059] B.) 改性多元醇的制备

[0060] 制备了改性多元醇 B. 1 到 B. 8 并用于如下所述的实施例。以下组分用于制备这些改性多元醇:

[0061] 异氰酸酯 A :

[0062] 二苯基甲烷系列多异氰酸酯, NCO 基含量为大约 33.5, 官能度大约为 2.9 ;特征还在于 :聚合物含量为大约 56%, 单体含量为大约 44%。单体含量中, 大约 39 到 40% 是 MDI4, 4' - 异构体, 其余为 MDI2, 2' - 和 2, 4' - 异构体的混合物。

[0063] 异氰酸酯 B :

[0064] 二苯基甲烷二异氰酸酯, NCO 基含量大约为 33.5%, 官能度大约为 2, 包含大约 99wt% 的 4, 4' - 异构体, 其余为 2, 2' - 和 2, 4' - 异构体的混合物。聚醚多元醇 A :

[0065] 聚氧化丙烯的三甲羟基丙烷引发聚醚, 具有 OH 值为 28mgKOH/g。

[0066] 如下制备这些改性多元醇。

[0067] B. 1. 聚琥珀酸酯多元醇的制备

[0068] 在二氯化锡催化作用下 (40mg), 以熔融缩聚方式在 200℃ 使 1122g (7.48mol) 三甘醇和 578g (5.78mol) 琥珀酸酐反应, 最后在真空中脱水。生成的聚琥珀酸酯多元醇的 OH 值为 116.5mgKOH/g, 酸值为 0.2mgKOH/g。

[0069] B. 2. OH 预聚物的制备

[0070] 以 B. 1. 制备的 481.5g 聚琥珀酸酯多元醇在 115℃ 与 62.5g 异氰酸酯 A 反应 3 小时直到达到 NCO 的含量为 0% NCO。生成的 OH- 封端预聚物具有 67.5mg KOH/g 的 OH 值。

[0071] B. 3. OH 预聚物的制备

[0072] 以 B. 1. 制备的 481.5g 聚琥珀酸酯多元醇与 62.5g 异氰酸酯 B 在 80℃ 反应 1 小时并在 100℃ 进一步反应 2 小时直到达到 NCO 的含量为 0% NCO。生成的 OH- 封端预聚物具有 2240mPas (75℃) 的粘度和 51.7mg KOH/g 的 OH 值。

[0073] B. 4. OH 预聚物的制备

[0074] 以 A. 4. 制备的 463g 聚己二酸酯多元醇与 62.5g 异氰酸酯 B 在 80℃ 反应 1 小时并在 100℃ 进一步反应 2 小时直到达到 NCO 的含量为 0% NCO。粘度测定为 2680mPas (75℃)。生成的 OH- 封端预聚物具有 53.5mgKOH/g 的 OH 值。

[0075] B. 5. OH 预聚物的制备

[0076] 以 A. 4. 制备的 463g 聚己二酸酯多元醇与 62.5g 异氰酸酯 B 在 80℃ 反应 1 小时, 然后在 100℃ 反应 1 小时, 然后在 110℃ 进一步反应 2 小时直到达到 NCO 的含量为 0% NCO。粘度测定为 2950mPas (75℃)。生成的 OH- 封端预聚物具有 56.9mgKOH/g 的 OH 值。

[0077] B. 6. 包含丙烯酸酯端基的聚醚多元醇的制备

[0078] 在 50℃ 将 144g 丙烯酸甲酯缓慢添加到 4,000g 聚醚多元醇 A 和 1g 四异丁酸钛中, 并在高温下从反应混合物中除去甲醇。包含丙烯酸酯端基的生成的聚醚多元醇具有 21mgKOH/g 的 OH 值和 1700mPas (25℃) 的粘度。

[0079] B. 7. 包含马来酸的聚酯多元醇的制备

[0080] 在二氯化锡催化作用下 (40mg), 以熔融缩聚方式在 200℃ 使 1,148g (7.65mol) 三甘醇和 583g (5.95mol) 马来酸酐以及 0.5g 对苯二酚反应, 最后在真空中脱水。包含马来酸的生成的聚酯多元醇具有 112mgKOH/g 的 OH 值并且酸值测定为 0.9mgKOH/g。

[0081] B. 8. 包含马来酸的聚己二酸酯的制备

[0082] 在二氯化锡催化作用下 (200mg), 以熔融缩聚方式在 200℃ 使 5,548g (38mol) 己二酸、196g (2mol) 马来酸酐、1,728g (27.87mol) 乙二醇和 1,728g (16.3mol) 二乙二醇反

应。生成的多元醇具有 55mgKOH/g 的 OH 值；酸值测定为 0.2mg KOH/g。该多元醇具有 2550mPas (25℃) 的粘度。

[0083] C.) 根据本发明的聚合物分散体的制备

[0084] C.1. 由 OH 预聚物 (B.2.) 制备聚合物分散体

[0085] 将 476g 聚酯多元醇 A.2. 与 8.7gOH 预聚物 B.2.、100g 甲苯和 1g 偶氮-双(2-甲基丁腈) 搅拌混合。使弱氮气流通过该溶液达 20 分钟, 加入 80g 苯乙烯, 在搅拌的同时于 30 分钟内将该混合物加热到 80℃。在 80℃ 保持 20 分钟后, 于 30 分钟内将温度升至 120℃。

[0086] 于 2 小时内, 将预先制备的 600g 聚酯多元醇 A.2.、14.3g OH 预聚物 B.2.、200g 甲苯、5.4g 偶氮-双(2-甲基丁腈) 和 430g 苯乙烯的溶液计量加入到上述的混合物中, 起始速度为 300rpm, 在 20 分钟之后速度增加到 350rpm, 再过 40 分钟之后, 增加到 400rpm。当计量添加完成后, 使混合物反应 5 分钟。

[0087] 然后于 30 分钟内, 将另一预先制备的 38g 聚酯多元醇 A.2.、3.5gOH 预先聚物 B.2.、50g 甲苯和 0.6g 偶氮-双(2-甲基丁腈) 的溶液计量加入到上述混合物中。当添加完成后, 使混合物在 120℃ 反应 2 小时。

[0088] 通过对反应混合物施用喷水真空来使生成的混合物大量除去溶剂和任何未反应的苯乙烯。为了完工, 施用真空油泵, 在 2 小时后, 0.5 毫巴下, 最大可能程度除去苯乙烯和甲苯。

[0089] 生成的聚合物分散体可用 200 μm 筛网过滤, 且是相稳定的, 具有粘度为 18,600mPas (25℃), 或 3690mPas (50℃)。聚合物分散体中的填充度 (即固体含量) 为大约 26.7wt%, OH 值为 54mgKOH/g。

[0090] C.2. 由 OH 预聚物 (B.2.) 制备聚合物分散体

[0091] 初始使用的物质: 476g 聚酯多元醇 A.2.

[0092] 3.0gOH 预聚物 B.2.

[0093] 100g 甲苯

[0094] 80g 苯乙烯

[0095] 0.6g 偶氮-双(2-甲基丁腈)

[0096] 66g1,4-丁二醇

[0097] 上述物质置于 115℃ 的反应器中。如上在实施例 C.1. 中所述, 计量加入以下混合物:

[0098] 计量加入物 1: 600g 聚酯多元醇 A.2.

[0099] 14.3g OH 预聚物 B.2.

[0100] 200g 甲苯

[0101] 533g 苯乙烯

[0102] 5.4g 偶氮-双(2-甲基丁腈)

[0103] 计量加入物 2: 38g 聚酯多元醇 A.2.

[0104] 3.5g OH 预聚物 B.2.

[0105] 50g 甲苯

[0106] 0.6g 偶氮-双(2-甲基丁腈)

[0107] 生成的聚合物分散体可用 200 μm 筛网过滤, 且是相稳定的, 具有粘度为

18, 600mPas (25℃), 或 3850mPas (50℃)。聚合物分散体中的填充度 (即固体含量) 为大约 32wt%, OH 值为 69.6mgKOH/g。

[0108] C. 3. 由 OH 预聚物 (B. 2.) 制备聚合物分散体

[0109] 初始使用的物质: 476g 聚酯多元醇 A. 2.

[0110] 3.0gOH 预聚物 B. 2.

[0111] 100g 甲苯

[0112] 80g 苯乙烯

[0113] 0.6g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)

[0114] 66g1,4- 丁二醇

[0115] 上述物质置于 115℃ 的反应器中。如上在实施例 C. 1. 中所述, 计量加入以下混合物:

[0116] 计量加入物 1: 600g 聚酯多元醇 A. 2.

[0117] 14.3gOH 预聚物 B. 2.

[0118] 200g 甲苯

[0119] 738g 苯乙烯

[0120] 5.4g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)

[0121] 计量加入物 2: 38g 聚酯多元醇 A. 2.

[0122] 3.5gOH 预聚物 B. 2.

[0123] 50g 甲苯

[0124] 0.6g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)

[0125] 生成的聚合物分散体可用 200 μ m 筛网过滤, 且是相稳定的, 具有粘度为 32, 100mPas (25℃), 或 7410mPas (50℃)。聚合物分散体中的填充度 (即固体含量) 为大约 40wt%, OH 值为大约 68.9mgKOH/g。

[0126] C. 4. 由聚琥珀酸酯多元醇 (B. 1.) 制备聚合物分散体

[0127] 初始使用的物质: 476g 聚酯多元醇 A. 3.

[0128] 3.0g 聚琥珀酸酯多元醇 B. 1.

[0129] 100g 甲苯

[0130] 80g 苯乙烯

[0131] 1g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)

[0132] 上述物质置于 115℃ 的反应器中。如上在实施例 C. 1. 中所述, 计量加入以下混合物:

[0133] 计量加入物 1: 600g 聚酯多元醇 A. 3.

[0134] 14.3g 聚琥珀酸酯多元醇 B. 1.

[0135] 200g 甲苯

[0136] 800g 苯乙烯

[0137] 6.4g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)

[0138] 计量加入物 2: 38g 聚酯多元醇 A. 3.

[0139] 4g 聚琥珀酸酯多元醇 B. 1.

[0140] 100g 甲苯

- [0141] 0.6g 偶氮-双(2-甲基丁腈)
- [0142] 在过滤之前,混合物的 OH 值测定为 18.4mgKOH/g。该混合物与 1,127g 基础聚酯多元醇 A.4 混合。
- [0143] 生成的聚合物分散体可用 200 μ m 筛网过滤,且是相稳定的,具有粘度为 27,200mPas (25℃),或 5620mPas (50℃)。该聚合物分散体的填充度(即固体含量)为大约 24.3wt%,OH 值为大约 58.3mgKOH/g。
- [0144] D.) 对比实施例
- [0145] D.1. 由 OH 预聚物 B.3. 制备聚合物多元醇:
- [0146] 初始使用的物质: 476g 聚酯多元醇 A.3.
- [0147] 3.0gOH 预聚物 B.3.
- [0148] 100g 甲苯
- [0149] 80g 苯乙烯
- [0150] 1g 偶氮-双(2-甲基丁腈)
- [0151] 上述物质置于 115℃ 的反应器中。并计量加入以下混合物。附加细节描述在上述实施例 C.1.) 中,除非另有说明:
- [0152] 计量加入物 1: 600g 聚酯多元醇 A.3.
- [0153] 14.3gOH 预聚物 B.3.
- [0154] 200g 甲苯
- [0155] 800g 苯乙烯
- [0156] 6.4g 偶氮-双(2-甲基丁腈)
- [0157] 计量加入物 2: 38g 聚酯多元醇 A.3.
- [0158] 4gOH 预聚物 B.3.
- [0159] 100g 甲苯
- [0160] 0.6g 偶氮-双(2-甲基丁腈)
- [0161] 在过滤之前,混合物的 OH 值测定为 18mgKOH/g。然后该混合物与 1,136g 聚酯多元醇 A.4. 混合。
- [0162] 所得的分散体不能被过滤。
- [0163] D.2. 由 OH 预聚物 B.4. (即基于聚己二酸酯的 OH-封端预聚物) 制备聚合物分散体
- [0164] 初始使用的物质: 476g 聚酯多元醇 A.3.
- [0165] 3.0gOH 预聚物 B.4.
- [0166] 100g 甲苯
- [0167] 80g 苯乙烯
- [0168] 1g 偶氮-双(2-甲基丁腈)
- [0169] 上述物质置于 115℃ 的反应器中。如上在实施例 C.1. 中所述,计量加入以下混合物:
- [0170] 计量加入物 1: 600g 聚酯多元醇 A.3.
- [0171] 21gOH 预聚物 B.4.
- [0172] 200g 甲苯

- [0173] 800g 苯乙烯
- [0174] 6.4g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)
- [0175] 计量加入物 2 : 38g 聚酯多元醇 A. 3.
- [0176] 4gOH 预聚物 B. 4.
- [0177] 100g 甲苯
- [0178] 0.6g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)
- [0179] 在过滤之前,混合物的 OH 值测定为 17.7mgKOH/g。然后该混合物与 1,123g 聚酯多元醇 A. 4. 混合。
- [0180] 有困难地可用 200 μ m 的筛网过滤生成的分散体。大量滤渣残留,以致认为过滤性能不足。然而,分散体是相稳定的并具有粘度为 30,100mPas (25℃) 或 5550mPas (50℃)。生成的分散体的填充度 (即固体含量) 为大约 24.1wt%, OH 值为大约 57.7mgKOH/g。
- [0181] D. 3. 由 OH 预聚物 B. 5. (即基于聚己二酸酯的 OH- 封端预聚物) 制备聚合物分散体
- [0182] 初始使用的物质 : 476g 聚酯多元醇 A. 3.
- [0183] 3.0gOH 预聚物 B. 5.
- [0184] 100g 甲苯
- [0185] 80g 苯乙烯
- [0186] 1g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)
- [0187] 上述物质置于 115℃ 的反应器中。如上在实施例 C. 1. 中所述,计量加入以下混合物 :
- [0188] 计量加入物 1 : 600g 聚酯多元醇 A. 3.
- [0189] 21gOH 预聚物 B. 5.
- [0190] 200g 甲苯
- [0191] 800g 苯乙烯
- [0192] 6.4g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)
- [0193] 计量加入物 2 : 38g 聚酯多元醇 A. 3.
- [0194] 4gOH 预聚物 B. 5.
- [0195] 100g 甲苯
- [0196] 0.6g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)
- [0197] 在过滤之前,分散体的 OH 值测定为 18mgKOH/g。然后该分散体与 1,123g 聚酯多元醇 A. 4. 混合。
- [0198] 有困难地可用 200 μ m 的筛网过滤生成的分散体。大量滤渣残留,以致认为过滤性能不足。然而,分散体是相稳定的并具有粘度为 26,800mPas (25℃) 或 5340mPas (50℃)。分散体的填充度 (即固体含量) 为大约 23.9wt%, OH 值为大约 57.7mgKOH/g。
- [0199] D. 4. 由聚醚多元醇 B. 6. (即包含丙烯酸酯基的聚醚多元醇) 制备聚合物分散体
- [0200] 初始使用的物质 : 476g 聚酯多元醇 A. 7.
- [0201] 8.7g 改性多元醇 B. 6.
- [0202] 200g 甲苯
- [0203] 80g 苯乙烯

- [0204] 0.6g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)
- [0205] 上述物质置于 115℃ 的反应器中。如上在实施例 C. 1. 中所述, 计量加入以下混合物:
- [0206] 计量加入物 1 : 538g 聚酯多元醇 A. 7.
- [0207] 43g 改性多元醇 B. 6.
- [0208] 200g 甲苯
- [0209] 738g 苯乙烯
- [0210] 5.4g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)
- [0211] 计量加入物 2 : 100g 聚酯多元醇 A. 7.
- [0212] 10.4g 改性多元醇 B. 6.
- [0213] 50g 甲苯
- [0214] 生成的分散体不稳定 ; 即形成两个分离相。该分散体的填充度 (即固体含量) 为大约 40wt %。
- [0215] D. 5. 由聚酯多元醇 B. 7. (即包含马来酸基的聚酯多元醇) 制备聚合物分散体
- [0216] 初始使用的物质 : 476g 聚酯多元醇 A. 4.
- [0217] 8.7g 改性多元醇 B. 7.
- [0218] 200g 甲苯
- [0219] 80g 苯乙烯
- [0220] 0.6g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)
- [0221] 33g 异丙醇
- [0222] 上述物质置于 115℃ 的反应器中。如上在实施例 C. 1. 中所述, 计量加入以下混合物:
- [0223] 计量加入物 1 : 600g 聚酯多元醇 A. 4.
- [0224] 43g 改性多元醇 B. 7.
- [0225] 200g 甲苯
- [0226] 533g 苯乙烯
- [0227] 5.4g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)
- [0228] 计量加入物 2 : 38g 聚酯多元醇 A. 4.
- [0229] 10.4g 改性多元醇 B. 7.
- [0230] 50g 甲苯
- [0231] 0.6g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)
- [0232] 所得的分散体不能被过滤。
- [0233] D. 6. 由多元醇 B. 8. (即包含马来酸基的聚己二酸酯) 的聚合物分散体
- [0234] 初始使用的物质 : 830g 聚酯多元醇 A. 6.
- [0235] 50g 甲苯
- [0236] 上述物质置于 120℃ 反应器中。如上在实施例 C. 1. 中所述, 计量加入以下混合物:
- [0237] 计量加入物 : 353g 聚酯多元醇 A. 6.
- [0238] 62g 改性多元醇 B. 8.
- [0239] 200g 甲苯

[0240] 523g 苯乙烯

[0241] 13g 偶氮 - 双 (2- 甲基丁腈)

[0242] 反应产物不能被过滤。

[0243] E.) 制造实施例

[0244] 为了制备聚氨酯测试样品,在 40℃下各个异氰酸酯组分(以下列出)与 45℃下的包含聚合物分散体的各个多元醇组分(以下列出)在低压加工设备(即 PSA 95, K1 Öckner DESMA SchuhmaschinenGmbH)中进行混合。将该混合物引入到温度被调节到 50℃的铝模(尺寸:200*200*10mm)中,闭模,4 分钟后从模具中取出弹性体。

[0245] 在储存 24 小时后,根据 DIN53505,使用肖氏 A 型硬度计测量所制备的弹性体板的硬度。

[0246] E1. 聚氨酯弹性体的制备:

[0247] 多元醇组分的组成:

[0248] 71.00wt%的聚酯多元醇 A. 2.

[0249] 15.00wt%的聚合物分散体 C. 1.

[0250] 11.45wt%的乙二醇

[0251] 0.80wt%的三乙醇胺

[0252] 0.45wt%的二氧杂双环 [2. 2. 2] 辛烷

[0253] 1.10wt%的水

[0254] 0.20wt%的泡孔稳定剂 (Dabco@DC 193, Air Products)

[0255] 用所述的多元醇组分处理 NCO 预聚物,该 NCO 预聚物具有 19.3wt%的 NCO 含量并包括二苯甲烷二异氰酸酯与聚酯多元醇反应产物。多元醇组分与异氰酸酯组分的混合比率为 100 : 122(重量份)。由一个样品制备了具有自由泡沫密度为 140kg/m³的自由发泡泡沫。上述一般方法中描述的测试样品由剩余的异氰酸酯预聚物组分与多元醇组分制备。这些测试样品具有模体密度为 350kg/m³并在 4 分钟后可从模具中取出。这些测试样品的肖氏 A 硬度为 51。

[0256] E2. 聚氨酯弹性体的制备:

[0257] 多元醇组分的组成:

[0258] 50.55wt%的聚酯多元醇 A. 2.

[0259] 35.50wt%的聚合物分散体 C. 1.

[0260] 11.40wt%的乙二醇

[0261] 0.80wt%的三乙醇胺

[0262] 0.45wt%的二氧杂双环 [2. 2. 2] 辛烷

[0263] 1.10wt%的水

[0264] 0.20wt%的泡孔稳定剂 (Dabco@ DC 193, Air Products)

[0265] 用所述的多元醇组分处理 NCO 预聚物,该 NCO 预聚物具有 19.3wt%的 NCO 含量并包括二苯甲烷二异氰酸酯与聚酯多元醇反应产物。多元醇组分与异氰酸酯组分的混合比率为 100 : 120(重量份)。由一个样品制备了具有自由泡沫密度为 153kg/m³的自由发泡泡沫。上述一般方法中描述的测试样品由剩余的异氰酸酯预聚物组分与多元醇组分制备。这些测试样品具有模体密度为 350kg/m³并可在 4 分钟后从模具中取出。这些测试样品的肖

氏 A 硬度为 56。

[0266] 这些实施例说明：增加根据本发明聚合物分散体的量制备的弹性体会使硬度提高，而密度保持不变。在乙二醇恒量下，在与多异氰酸酯组分实际一致的混合比率下（100：120 或 100：122），在多元醇组分中增加根据本发明多元醇分散体的量导致材料的硬度增加 5 个单位（units）（56 而不是 51）。

[0267] 虽然为了举例说明，上文中已经对本发明进行了详细描述，但需要理解的是，这些细节仅仅是为了达到说明目的，在不背离本发明精神和范围的条件下，除非受到权利要求限制，本领域技术人员可以对本发明作出改变。