



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93114902.9

[51]Int.Cl⁵

C08G 18/10

[43]公开日 1994 年 6 月 15 日

[22]申请日 93.11.19

[30]优先权

[32]92.11.20[33]US[31]07/980,204

[71]申请人 伍德布里奇泡沫公司

地址 加拿大安大略省

[72]发明人 卡斯帕·J·范维恩

G·罗纳德布莱尔

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 刘国平

C08G 18/72 C08G 18/08

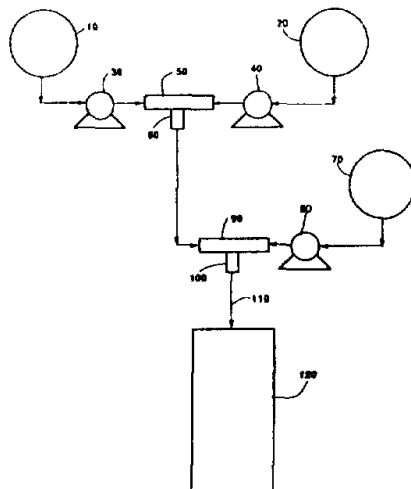
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 改性聚合物多元醇分散体及其生产方法和用途

[57]摘要

本发明涉及一种改性聚合物多元醇分散体, 该分散体包括一分散于多元醇中的加成聚合产物。该加成聚合产物的用量为 25~70% (重量) (以加成聚合产物和多元醇的总重量为基准)。该分散体的粘度为 4,000~50,000mPa·s, 在该分散体的生产完成后, 其粘度基本保持不变。一种生产改性聚合物多元醇分散体的方法以及使用该分散体生产聚氨酯泡沫的方法也在本发明中被公开。



权 利 要 求 书

1、一种改性聚合物多元醇分散体，该分散体包括一分散于多元醇中的加成聚合产物，该加成聚合产物的用量占加成聚合产物和多元醇总重量的**25%~70%**（重量），该分散体的粘度为**4,000~50,000mPa·s**，在改性聚合物多元醇分散体的生产完成后，其粘度基本保持不变。

2、如权利要求1所述的改性聚合物多元醇分散体，其中在改性聚合物多元醇分散体生产完成后，其粘度变化不大于**10%**。

3、如权利要求1所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，在改性聚合物多元醇分散体生产完成后，其粘度变化不大于**5%**。

4、如权利要求3所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，加成聚合产物的用量占加成聚合产物和分散体总重量的**30%~40%**（重量），分散体的粘度为**7000~40,000mPa·s**

5、如权利要求1所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，加成聚合产物是异氰酸盐与醇胺的反应产物。

6、如权利要求5所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，异氰酸盐可从下列一组中选择，它们是：**1,6-环己烷二异氰酸盐、1,4-亚丁基二异氰酸盐、呋喃亚甲基二异氰酸盐、2,4-甲苯二异氰酸盐、2,6-甲苯二异氰酸盐、2,4'-二苯甲烷二异氰酸盐**，

4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸盐、4, 4' - 二苯丙烷二异氰酸盐、4, 4' - 二苯基 - 3, 3' - 二甲基甲烷二异氰酸盐、1, 5 - 亚萘基二异氰酸盐、1 - 甲基 - 2, 4 - 二异氰酸盐 - 5 - 氯苯、2, 4 - 二异氰酰 - 8 - 三嗪、1 - 甲基 - 2, 4 - 二异氰酰环己烷、对 - 亚苯基二异氰酸盐、间 - 亚苯基二异氰酸盐、1, 4 - 亚萘基二异氰酸盐、联茴香胺二异氰酸盐、二亚苄基二异氰酸盐、1, 4 - 亚二甲苯基二异氰酸盐、1, 3 - 亚二甲苯基二异氰酸盐、二 - (4 - 异氰酰苯基) 甲烷、二 - (3 - 甲基 - 4 - 异氰酰苯基) 甲烷、聚亚甲基聚苯基聚异氰酸盐及它们的混合物。

7、如权利要求 5 所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，异氰酸盐可从 2, 4 - 甲苯二异氰酸盐，2, 6 - 甲苯二异氰酸盐及它们的混合物中选择。

8、如权利要求 5 所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，异氰酸盐是一种 75% ~ 85% (重量) 的 2, 4 - 甲苯二异氰酸盐与 15% ~ 25% (重量) 的 2, 6 - 甲苯二异氰酸盐的混合物。

9、如权利要求 5 所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，异氰酸盐可从 2, 4' - 二苯甲烷二异氰酸盐，4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸盐及它们的混合物中选择。

10、如权利要求 5 所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，异氰酸盐是一种 15% ~ 25% (重量) 的 2, 4' - 二苯甲烷二异氰酸盐与 75% ~ 85% (重量) 4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸盐的混合物。

1 1、如权利要求**5**所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，醇胺可从伯、仲、叔链烷醇胺一组中选择。

1 2、如权利要求**6**所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，链烷醇胺可从下列一组中选择，它们是：单乙醇胺、二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、**N**-甲基乙醇胺、**N**-乙基乙醇胺、**N**-丁基乙醇胺、**N**-甲基二乙醇胺、**N**-乙基二乙醇胺、**N**-丁基二乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、**N**-甲基异丙醇胺、**N**-乙基异丙醇胺、**N**-丙基异丙醇胺及它们的混合物。

1 3、如权利要求**8**所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，链烷醇胺可从二乙醇胺和三乙醇胺中选择。

1 4、如权利要求**1 0**所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，链烷醇胺可从二乙醇胺和三乙醇胺中选择。

1 5、如权利要求**5**所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，多元醇是聚醚多元醇。

1 6、如权利要求**1 5**所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，聚醚多元醇的分子量为**2 0 0 ~ 1 0, 0 0 0**。

1 7、如权利要求**1 5**所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，聚醚多元醇的分子量为**2, 0 0 0 ~ 7, 0 0 0**。

1 8、如权利要求**1 5**所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，聚醚多元醇的分子量为**2, 0 0 0 ~ 6, 0 0 0**。

19、如权利要求**5**所述的改性聚合物多元醇分散体，其中，多元醇可从下列一组中选择，它们是：己二酸-亚乙基乙二醇聚酯、聚（亚丁基乙二醇）、聚（亚丙基乙二醇）及羟基终止的聚丁二烯。

20、一种生产改性聚合物多元醇分散体的方法，该方法包括：

（**i**）在存在有惰性多元醇条件下，将异氰酸盐与第一种醇胺进行反应以生成一反应混合物；及

（**ii**）将第二种醇胺在结束异氰酸盐和第一种醇胺反应之前加入到反应混合物中以生成改性聚合物多元醇分散体，该第二种醇胺与第一种醇胺可相同或不相同。

21、如权利要求**20**所述的方法，其中，步骤（**ii**）在步骤（**i**）反应混合物生成后**1~90**秒内进行。

22、如权利要求**20**所述的方法，其中，步骤（**ii**）在步骤（**i**）反应混合物生成后**1~45**秒内进行。

23、如权利要求**20**所述的方法，其中，步骤（**ii**）在步骤（**i**）反应混合物生成后**3~15**秒内进行。

24、如权利要求**20**所述的方法，其中，异氰酸盐可从下列一组中选择，它们是：**1, 6**-环己烷二异氰酸盐、**1, 4**-亚丁基二异氰酸盐、呋喃亚甲基二异氰酸盐、**2, 4**-甲苯二异氰酸盐、**2, 6**-甲苯二异氰酸盐、**2, 4'**-二苯甲烷二异氰酸盐，**4, 4'**-

二苯甲烷二异氰酸盐、4, 4' - 二苯丙烷二异氰酸盐、4, 4' - 二苯基 - 3, 3' - 二甲基甲烷二异氰酸盐、1, 5 - 亚萘基二异氰酸盐、1 - 甲基 - 2, 4 - 二异氰酸盐 - 5 - 氯苯、2, 4 - 二异氰酰 - 8 - 三嗪、1 - 甲基 - 2, 4 - 二异氰酰环己烷、对 - 亚苯基二异氰酸盐、间 - 亚苯基二异氰酸盐、1, 4 - 亚萘基二异氰酸盐、联茴香胺二异氰酸盐、二亚苄基二异氰酸盐、1, 4 - 亚二甲苯基二异氰酸盐、1, 3 - 亚二甲苯基二异氰酸盐、双 - (4 - 异氰酰苯基) 甲烷、二 - (3 - 甲基 - 4 - 异氰酰苯基) 甲烷、聚亚甲基聚苯基聚异氰酸盐及它们的混合物。

25、如权利要求22所述的方法，其中，异氰酸盐可从2, 4 - 甲苯二异氰酸盐，2, 6 - 甲苯二异氰酸盐及它们的混合物中选择。

26、如权利要求23所述的方法，其中，异氰酸盐是75%~85%（重量）的2, 4 - 甲苯二异氰酸盐与15%~25%（重量）的2, 6 - 甲苯二异氰酸盐的混合物。

27、如权利要求22所述的方法，其中，异氰酸盐是从2, 4' - 二苯甲烷二异氰酸盐，4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸盐及它们的混合物中选择。

28、如权利要求23所述的方法，其中，异氰酸盐是15%~25%（重量）的2, 4' - 二苯甲烷二异氰酸盐与75%~85%（重量）的4, 4' - 二苯甲烷二异氰酸盐的混合物

29、如权利要求**20**所述的方法，其中，醇胺可从伯、仲、叔链烷醇胺及它们的混合物中选择。

30、如权利要求**22**所述中的方法，其中链烷醇胺可从下列一组中选择，它们是：单乙醇胺、二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、**N**-甲基乙醇胺、**N**-乙基乙醇胺、**N**-丁基乙醇胺、**N**-甲基二乙醇胺、**N**-乙基二乙醇胺、**N**-丁基二乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、**N**-甲基异丙醇胺、**N**-乙基异丙醇胺、**N**-丙基异丙醇胺及它们的混合物。

31、如权利要求**23**所述的方法，其中，链烷醇胺可从二乙醇胺、三乙醇胺和它们的混合物中选择。

32、如权利要求**20**所述的方法，其中，多元醇为聚醚多元醇

33、如权利要求**32**所述的方法，其中，聚醚多元醇的分子量为**200~10,000**。

34、如权利要求**32**所述的方法，其中，聚醚多元醇的分子量为**2,000~7,000**。

35、如权利要求**32**所述的方法，其中，聚醚多元醇的分子量为**2,000~6,000**。

36、如权利要求**20**所述的方法，其中，多元醇可从下列一组中选择，它们是：己二酸-亚乙基乙二醇聚酯、聚（亚丁基乙二醇）、聚（亚丙基乙二醇）及羟基终止的聚丁二烯。

37、如权利要求**20**所述的方法，其中，步骤（**i**）可在存在催化剂的条件下进行。

38、如权利要求**37**所述的方法，其中，催化剂可从下列一组中选择，它们是：二价锡的辛酸盐，二丁基锡二月桂酸，三亚乙基二胺及它们的混合物。

39、一种生产聚氨酯的方法，该方法包括将改性聚合物多元醇分散体、催化剂和异氰酸盐进行反应，

其中，改性聚合物多元醇分散体含有分散于多元醇中的加成聚合产物，该加成聚合产物的用量占加成聚合产物和多元醇总重量的**25%~70%**（重量），该分散体的粘度为**4,000~50,000mPa·s**，在改性聚合物多元醇分散体生产完成后，其粘度基本保持不变。

说 明 书

改性聚合物多元醇分散体及其 生产方法和用途

本发明涉及改性的聚合物多元醇分散体及其生产方法和将该分散体用于生产聚氨酯泡沫。更确切地说，本发明涉及改性聚合物多元醇分散体，这些分散体具有较高的固体含量和改进的稳定性。

改性聚合物多元醇分散体是众所周知的。在本文中，这些被用于制造聚氨酯泡沫的分散体，常被称之为**PIPA**（加成聚合的聚异氰酸盐）多元醇。这些术语将在整个说明书中被交替地使用。

有关**PIPA**多元醇的现有技术的记录可在“**PIPA-Process For The Future**”，**Picken, K. , Urthanes Technology, June**，第23-24页中找到（该篇文章也作为本文的引用文献）。**PIPA**多元醇是一种分散体，在该分散体中，多元醇实质上是作为**PIPI**粒子的惰性载体。**PIPA**粒子是利用异氰酸盐和三官能链烷醇胺的反应而形成的（可在任选的一种有机锡催化剂的条件下）。该反应产物是一系列链烷醇胺和具有侧羟基的异氰酸盐基团进一步反应的结果。

最早的涉及**PIPA**多元醇生产的专利是美国专利**4, 374, 209 (Rowlands)**（在本文中

作为引用文献) **Rowlands**在专利中公开了利用醇胺与有机聚异氰酸盐(在存在有多元醇的条件下)进行聚合生产**PIPA**。醇胺(**olamine**)被描述为具有一个或更多个羟基基团的有机化合物,也可为一个具有一个或更多个胺基基团的有机化合物。重要的是醇胺至少应与异氰酸盐进行多官能反应。实际上,多元醇对**PIPA**产物起到惰性载体作用。**Rowlands**的专利表明,该专利的方法能够生产固体含量为1%~35%的**PIPA**多元醇(以多元醇的重量为基准)。值得注意的是,**Rowlands**举例说明**PIPA**多元醇的固体含量可达到产品重量的20%,该值被描述为具有“可接受粘度”的上限值

美国专利**4, 293, 470 (Cuscurida)**(在本文中作为引用文献)公开了一种具有改进的贮存稳定性的聚脲多元醇,更确切地说,所讨论的聚脲多元醇是利用含羟基胺、聚醚多元醇和一有机聚异氰酸盐反应而制备的。然后将该反应产物用仲胺进行骤冷。在**Cuscurida**提供的实施例中,反应产物的骤冷可在最初反应后进行2~3小时。美国专利**4, 452, 923 (Carroll et al.)**(在本文中作为引用的文献)公开了一种改性聚合物多元醇,更确切地说,该专利公开了一种高强度的改性聚合物多元醇,其包括多元醇和含量约40%~80%(重量)的聚异氰酸盐和叔-N-多元醇胺的反应产物(以多元醇和反应产物结合的重量为基准)。叔-N-多元醇被

称作为一种有机化合物，该化合物具有两个或两个以上羟基基团及一个或一个以上的叔胺基团。该反应过程中，催化剂的使用是任选的。从实施例可明显看到：在反应过程中聚异氰酸盐和多元醇的比例对达到本发明所表明的好处是重要的。确切地说，该专利公开了反应是在异氰酸盐基团与由多元醇胺提供的羟基基团的比例为 0.

33: 1 ~ 1: 1 下进行的。确实，实施例 1 说明：所观察到的这种比例对于避免生产低强度的多元醇（固体含量为 10 重量百分比）的重要性。也值得注意：除了提供的固体含量值外，高强度的多元醇没有被分离开单独进行完善的分析研究，也没有提供任何粘度数据。确实，Carroll et al 的缺陷之一就是高强度的改性聚合物多元醇必须在生产完成以后立即进行稀释以防止产生凝胶。

到此为止，现有技术的 PIPA 多元醇具有相对不稳定的缺点，尽管事实是：大部分现有技术旨在提供具有相对高的固体含量的多元醇（例如，固体含量为 25 % 或更高）。可问题在于：生产这种高固体含量的多元醇是很困难的（该多元醇在生产完成后不是必须立即进行稀释以防止产生凝胶）。确实，据发明者所知，目前还没有商业化的高固体含量（例如，固体含量大于 20 重量百分比）的改性聚合物多元醇。

如上所述，比较理想的是：得到一种改性聚合物多元醇分散体，其具有高固体含量、低于凝胶点的粘度及多元醇分散体在后续加工时的粘度几乎不增加或增加很

少，提供这样一种改性聚合物多元醇分散体将带来许多优点。其主要的优点是高固体含量的改性聚合物多元醇分散体能在一个地方生产，不用进行稀释就能安全装运到另一个地方的使用者手里，由于大量固体可在同时进行装运，其结果是可大大节省运输成本。

本发明的目的在于提供一种新的改性聚合物多元醇分散体，该分散体可至少消除或减轻上述现有技术的缺陷之一。

本发明的另一个目的在于提供一种生产改性聚合物多元醇分散体新的方法。

本发明的又一个目的在于提供一种生产聚氨酯泡沫的新的方法。

因此，本发明的一个方面在于提供一种改性聚合物多元醇分散体，该分散体含有分散于多元醇中的加成聚合产物，该加成聚合产物的含量为 **25~70%**（重量）（以加成聚合产物和多元醇的总重量计），该分散体的粘度为约 **4000~50,000mPa·s**，在改性聚合物多元醇分散体生产完成后，该粘度基本上保持不变。

本发明的另一个方面在于提供一种生产改性聚合物多元醇分散体的方法，该方法包括：

（i）在惰性多元醇存在下，使异氰酸盐与第一种醇胺进行反应以生成一反应混合物；及

（ii）将第二种醇胺（与第一种醇胺可相同或不相同）在结束异氰酸盐与第一种醇胺间进行的反应之前

加入到反应混合物中以生产改性聚合物多元醇分散体。

本发明的再一个方面在于提供一种生产聚氨酯的方法，该方法包括：将改性聚合物多元醇分散体、一催化剂与一异氰酸盐进行反应；

其中，改性聚合物多元醇分散体包括：一分散于多元醇中的加成聚合产物，该加成聚合产物的含量为 **25 ~ 70% (重量)** (以加成聚合产物和多元醇的总重量计)，该分散体的粘度为约 **4000 ~ 50,000 mPa·s**，在改性聚合物多元醇分散体生产完成后，该粘度基本保持不变。

尽管并不希望受到任何理论和作用方式的约束，但可相信，现有技术的改性聚合物多元醇在后续加工时产生的凝胶和随之而来的粘度的突然增加是聚合物粒子 (**PIPA**) 和多元醇载体之间过度关联的结果。由于异氰酸盐与在多元醇介质中的醇胺反应，使反应混合物的粘度增加。该粘度的增加比从将固体简单加入到介质中预料到的粘度增加要大，并归因于一个限定的交联量，该交联出现于 **PIPA** 粒子和多元醇载体之间。

可认为该交联是 (**i**) 异氰酸盐和醇胺之间， (**ii**) 异氰酸盐和多元醇载体 (例如：生产聚氨酯) 之间竞争反应的结果。过多的反应 (**iii**) 可被认为导致混合物的粘度增加而引起交联量的增加，在高固体含量的条件下，也会引起混合物产生凝胶。在下面一个或更多种情况下可能会引起过度的交联：

1. 过高量的反应多元醇的使用 (例如：多元醇的

伯羟基含量大于 90%)。

2、大量的异氰酸盐的使用 (例如: 异氰酸盐与醇胺的比例为 1:1)。

3、生产高固体含量分散体的组成的使用 (例如: 固体含量大于 20%)。

这样, 为了得到一高固体含量、低粘度的 PIPA 多元醇分散体, 异氰酸盐和多元醇间的反应 (例如, 反应 (ii)) 必须被限制到某一反应程度。要注意的重要情况是, 由于反应 (ii) 产生一个不稳定的分散体, 所以反应 (ii) 不应该被完全取消。确实, 如将反应 (ii) 取消的话, 那么固体就根本不会成为多元醇基质中的一部分, 那么, 固体粒子只能暂时悬浮在多元醇介质中, 因此, 时间过长就会引起沉淀。

本发明的发明者发现, 在含有异氰酸盐、醇胺及多元醇的混合物中, 在一开始反应优先地发生异氰酸盐和醇胺之间。在该反应期间, 当醇胺的活性点开始消耗时, 由于维持在空间上对醇胺上的活性点形成一阻碍作用, 而使其与异氰酸盐的进一步反应受到阻碍, 因此, 使该反应最后衰减至终止。在这一点上, 异氰酸盐与多元醇的反应变得更优选, 其结果是, 混合物的粘度开始突然增加。

本发明的发明者还进一步发现, 在异氰酸盐和原来的醇胺之间的反应结束之前, 连续或不连续地加入第二种醇胺 (与最初使用的醇胺相同或不同) 可允许未反应的异氰酸盐在与多元醇载体反应的整个过程中优先地形

成**PIPA**粒子。换句话说，根据本发明提供的第二种醇胺将导致在**PIPA**粒子形成过程中异氰酸盐的使用及多元醇间相互产生封闭效应。这将允许使合成**PIPA**分散体的过高的粘度得到控制。确实，本发明改性聚合物多元醇分散体具有意想不到和未预料到的稳定性（例如，过长时间内粘度几乎不增加），至今为止，这种稳定性还没有得到。

下面本发明将通过实施例及附图进一步描述本发明。
附图简要说明：

图1为本发明方法实施的一个模型示意图。

图2为改性聚合物多元醇分散体的粘度与固体含量的关系曲线图。

图3为各种改性聚合物多元醇分散体的稳定性作为粘度的函数示意图。

本发明基于一个意想不到的和未预料到的发现：如果在反应过程中首先使用第一种醇胺，其后在控制方式下，将第二种醇胺加入到反应混合物中就可得到具有一个相当高固体含量及长期的稳定性相结合的改性聚合物多元醇的分散体。

本发明的改性聚合物多元醇分散体是利用存在惰性多元醇时，将异氰酸盐与第一种醇胺进行反应以产生一个反应混合物，在结束异氰酸盐与第一种醇胺间反应之前，将二种醇胺加入到反应混合物中以生成改性聚合物多元醇分散体（第二种醇胺与第一种醇胺可相同或不同）。如此生产的分散体通常具有一相对高的固体含量，该

分散体可直接使用或在使用前将其稀释，这将取决于分散体所预定的用途。如果该分散体被直接使用，应小心地将该分散体冷却到一定温度，在这种温度下，可使为了生产聚氨酯而加入到分散体内的任何催化剂和发泡剂（如果存在的话）的挥发将减至最低程度或消除。典型地，应将该分散体冷却到 $10 - 15^{\circ}\text{C}$ 的后续加工温度，优选为 $15 - 45^{\circ}\text{C}$ ，更优选为 $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 。

本发明的关键是在第一种醇胺和异氰酸盐混合形成一反应混合物以后，采取控制的方式将第二种醇胺加入到反应混合物中。通常，第二种醇胺应在异氰酸盐与第一种醇胺间的反应结束之前被加入到所形成的反应混合物中。实际上，是在形成反应混合物后约 $1 \sim 90$ 秒内加入第二种醇胺即可得到合适的结果。如果第二种醇胺在形成反应混合物后不到 1 秒时间内被加入的话，那么就不会有足够的时间用于第一种醇胺和异氰酸盐间的最初反应，而形成一不稳定的分散体。如果第二种醇胺是在形成反应混合物后大于 90 秒加入的话，那么第一种醇胺和异氰酸盐间的最初反应将进行的太久，实质上加入第二种醇胺的益处将失去。优选的是，第二种醇胺在形成反应混合物 $1 \sim 45$ 秒内被加入，尤其优选为 $3 \sim 15$ 秒内被加入。

适用于该过程使用的异氰酸盐没有受到特别的限定，其可在本领域技术人员所熟知的范围内进行选择。如参见英国专利 **NO. 1, 453, 258**（该文献被本发明引用）。非限定的合适的异氰酸盐的例子包括： 1 ，

6-环己烷二异氰酸盐、1,4-亚丁基二异氰酸盐、呋喃亚甲基二异氰酸盐、2,4-甲苯二异氰酸盐、2,6-甲苯二异氰酸盐、2,4'-二苯甲烷二异氰酸盐、4,4'-二苯甲烷二异氰酸盐、4,4'-二苯丙烷二异氰酸盐、4,4'-二苯基-3,3'-二甲基甲烷二异氰酸盐、1,5-亚奈基二异氰酸盐、1-甲基-2,4-二异氰酸盐-5-氯苯、2,4-二异氰酰-s-三嗪、1-甲基-2,4-二异氰酰环己烷、对-亚苯基二异氰酸盐、间-亚苯基二异氰酸盐、1,4-亚萘基二异氰酸盐、联茴香胺二异氰酸盐、二亚苄基二异氰酸盐、1,4-亚二甲苯基二异氰酸盐、1,3-亚二甲苯基二异氰酸盐、二-(4-异氰酰苯基)甲烷、二-(3-甲基-4-异氰酰苯基)甲烷、聚亚甲基聚苯基聚异氰酸盐及它们的混合物。一较优选的异氰酸盐可从下列一组中选择，它们是：2,4-甲苯二异氰酸盐、2,6-甲苯二异氰酸盐及它们的混合物，例如：含有75%~85%（重量）的2,4-甲苯二异氰酸盐和15%~25%（重量）的2,6-甲苯二异氰酸盐的混合物。另一较优选的异氰酸盐可从下列一组中选择，它们是：2,4'-二苯基甲烷二异氰酸盐、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸盐及它们的混合物。更优选的是含有15~25%（重量）的2,4'-二苯基甲烷二异氰酸盐和75~85%（重量）的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸盐。这样一种异氰酸盐可从市场上买到（由帝国化学工业生产，商品名：**Rubina**

te M及由**Dow**化学公司生产，商品名为：**PAP I 4 0 2 7**)

适合于本发明的醇胺（第一种或第二种）并不特别受到限制，其可在本领域技术人员熟知的范围内进行选择。第一种醇胺与第二种醇胺可相同或不相同，优选的是，第一种醇胺不同于第二种醇胺。

优选地，醇胺（第一种或第二种）可从下列一组中选择，它们是：伯、仲、叔链烷醇胺。该组醇胺包括具有至少一个活泼氢的含氢种类的醇胺。

非限定的合适的链烷醇胺的例子包括：单乙醇胺、二乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、**N**-甲基乙醇胺、**N**-乙基乙醇胺、**N**-丁基乙醇胺、**N**-甲基二乙醇胺、**N**-乙基二乙醇胺、**N**-丁基二乙醇胺、单异丙醇胺、二异丙醇胺、三异丙醇胺、**N**-甲基异丙醇胺、**N**-乙基异丙醇胺、**N**-丙基异丙醇胺及它们的混合物。优选的链烷醇胺可从下列一组中选择，它们是：二乙醇胺、三乙醇胺及它们的混合物。更优选的用于本发明方法的第一种醇胺为三乙醇胺以及更优选的本发明方法所使用的第二种醇胺为二乙醇胺。

适用于本发明方法的多元醇并不受到特殊限制，因为实际上所提供的多元醇在异氰酸盐和第一种醇胺间的反应期间是呈惰性的。多元醇可在本领域技术人员熟知的范围内进行选择。参见英国专利**NO. 1, 482, 213**（该文献的内容被本发明引用）。非限定的合适的多元醇的例子包括：己二酸-亚乙基乙二醇聚酯，聚

(亚丁基乙二醇)，聚(亚丙基乙二醇)及羟基终止的聚丁二烯。优选的多元醇为聚醚乙二醇，其分子量优选为约**200~10,000**

在本发明的方法最初反应步骤中，异氰酸盐和第一种醇胺的使用量为：由异氰酸盐提供的异氰酸盐基团(**NCO**)与由第一种醇胺提供的羟基基团(**OH**)的比例优选为**0.33:1~1:1**，较优选为约**0.66:1~0.9:1**，更优选为**0.66:1~0.8:1**。在本发明的第二步反应中，第二种醇胺以优选为**0.5~10%**(重量)被加入，较优选为**1%~5%**(重量)，尤其优选为**2~4%**(重量)(以最初反应步骤中产生的混合物重量为基准)

如果必要的话，异氰酸盐与第一种醇胺间的反应可在存在催化剂下进行。适合于该用途的催化剂是公知的，并可从本领域技术人员熟知的范围内进行选择。合适的催化剂的非限定例子包括：二价锡的辛酸盐、二丁基锡二月桂酸、二亚乙基二胺及它们的混合物。优选的催化剂为二丁基锡二月桂酸，该催化剂的使用量为约**1%**(重量)以下，尤其优选为约**0.1%**(重量)以下，更优选为**0.01~0.05%**(重量)(以在该方法最初步骤中异氰酸盐与第一种醇胺反应物的重量为基准)

正如本领域技术人员所熟知的那样，满足这样一种催化剂的种类和使用量的需求是通常由最初反应物与惰性多元醇载体相比的反应能力来确定。惰性多元醇载体的反应性越强，可优先地启动异氰酸盐与第一种醇胺间的反

应的催化剂用量就越大。

本发明方法中的混合方式和反应物的加入顺序可使用本领域技术人员所熟知的传统加工技术来完成。例如，该方法可采用间歇操作法，其中，将第一种醇胺分散到多元醇中，随着通过控制第二种醇胺的加入，再将聚异氰酸盐加入进去。另一方面，类似的加入顺序可被用于生产线混合工艺中，该工艺包括使用聚氨酯混合机头生产一发泡产品。该工艺可在美国专利**4, 374, 209**中进行详细讨论（本发明引用该文献）。

根据本发明方法的一个方面生产的改性聚合物多元醇分散体具有一理想的性能的结合。更确切地说，该分散体包括一加成聚合产物，该产物的用量为**25~70%**（重量）（以加成聚合产物和多元醇的总重量为基准）。

应该明白的是，本说明书中通篇使用的术语“加成聚合产物”的含义包括了异氰酸盐与醇胺的反应产物。

另外，该分散体的粘度为**4, 000~50, 000 mPa·s**，优选为**4, 000~40, 000 mPa·s**，在改性聚合物多元醇分散体生产完成后，其粘度应保持基本上相同，优选为粘度的变化不超过**10%**，更优选为不超过**5%**。正如现有技术所公知的那样，在改性聚合物多元醇分散体生产完成后，典型的情况是立即使其温度达到均衡。实际上，在分散体生产完成以后其温度立即达到均衡期间所花费时间在**0~2**分钟之内。本发明的改性聚合物多元醇分散体，在温度达到均衡后的期间内，其粘度基本保持相同。相反，现有技术的改

性聚合物多元醇分散体，甚至在后续加工生产的温度达到均衡后（例如，在生产完成后 10 分钟内），甚至更长时间内，其粘度仍在增加

本发明所使用的改性聚合物多元醇分散体的固体含量约 25 ~ 70%（重量），该分散体能够这样被使用或者用较大量的多元醇进行稀释使其固体含量为 1% ~ 20%（重量）后使用。本发明改性聚合物多元醇分散体的优点之一是，该分散体具有足够高的稳定性，其可在一个地方生产及装运到另一个地方进行稀释（随意的）后被用于生产高弹性（HR）发泡体。因此，本发明方法的一个优选的特征是：用该方法生产的本发明的改性聚合物多元醇分散体包括进一步将该分散体进行稀释，以生产一稀释的分散体，该分散体的固体含量约小于 15%（重量），较优选为 1% ~ 15%（重量），更优选为 5% ~ 15%（重量）（该重量是指分散体的重量）

本发明的改性聚合物多元醇分散体，在生产 HR 聚氨酯泡沫方面是有用的。HR 聚氨酯泡沫在生产缓冲元件，如：缓冲座垫等方面具有显著的优点。

在用本发明的改性聚合物多元醇分散体生产 HR 聚氨酯泡沫时，现有技术的传统添加剂可被加入到改性聚合物多元醇分散体中。这种添加剂非限定的例子包括：活化剂、稳定剂（例如：聚硅氧烷-聚亚烷基氧化物嵌段共聚物）、交联剂或链加长剂（例如：低分子量二元醇、三元醇及二胺，诸如：二乙醇胺、三乙醇胺、亚乙

基乙二醇、甘油、二亚丙基乙二醇和亚苯基二胺），发泡剂（例如：水）、阻燃剂（例如：卤代烷基磷酸盐）、填料（例如：硫酸钡）及颜料糊。本领域技术人员可了解到，在一定程度上，这些添加剂（例如：任何非活性的阻燃剂、颜料等）可在生产过程中被加入，而其它一些添加剂（例如：发泡剂、交联剂等）可刚好在生产**HR**聚氨酯泡沫之前被加入到分散体中。

当需要生产**HR**聚氨酯泡沫时，适于该用途的异氰酸盐、催化剂和发泡剂可被加入到分散体中。

该异氰酸盐可与用于生产改性聚合物多元醇分散体的异氰酸盐相同或不相同。合适的这种异氰酸盐的非限定例子为由上所述的内容提供。优选的异氰酸盐可从下列一组中选择，它们是：**2, 4 - 甲苯二异氰酸盐**，**2, 6 - 甲苯二异氰酸盐**及它们的混合物。更优选的异氰酸盐为**75 ~ 85%（重量）**的**2, 4 - 甲苯二异氰酸盐**和**15 ~ 25%（重量）**的**2, 6 - 甲苯二异氰酸盐**的混合物。

合适的催化剂是公知的，催化剂的种类和用量可从本领域技术人员熟知的范围内进行选择。参见美国专利**4, 296, 213**和**4, 518, 778**（这两篇文献均被本文引用）。合适的催化剂非限定的例子包括：叔胺和有机锡化合物。当然，正如本领域技术人员所熟知的那样，两种或二种以上催化剂的结合也可被使用。

合适的发泡剂是公知的，并可在本领域技术人员熟知的范围内进行选择。传统地，在生产聚氨酯泡沫时，

较优选地使用水作为发泡剂。正如所公知的那样，水与聚异氰酸盐反应形成二氧化碳，该二氧化碳作为有效的发泡剂对最终的泡沫产品产生作用。有机发泡剂可选择性地与水一起被使用，尽管这种有机发泡剂的使用通常由于环境问题正被缩减。合适的有机发泡剂的非限定性的实例包括：**HCF**C的发泡剂，例如：**Freon 134a**，**Freon 142b**等。

可知，在生产**HR**聚氨酯泡沫时，用于分散体的多元醇载体是一个反应物。然而，在生产聚氨酯泡沫之前再进一步向分散体中加入多元醇，也属于在本发明的范围之内。

在生产颗粒状 (**shot**) 的任何种类**HR**聚氨酯泡沫过程中，现有技术的预聚物或准预聚物可被使用。

生产的**HR**聚氨酯泡沫的优选类型是一种颗粒状的泡沫

用于生产**HR**聚氨酯泡沫的组成混合方式并不受到特殊限制。传统的混合工艺被使用。通常，在生产模塑产品时，优选的是利用双流式 (**two-stream**) 混合工艺，该工艺具有：一个液流含有聚异氰酸盐或预聚物，和另一个液流含有保持反应混合物的组成。

将通过下面的实施例对本发明作进一步说明，但这些实施例并不限定本发明的范围。在实施例中，除另有说明外，反应物的份数以重量计。

图1为各种实施例中的使用本发明的方法实例的模型示意图。该实例涉及在生产线上进行反应物的混合。如图1所示，多元醇混合容器10被提供，混合容器1

0内含有多元醇混合物、第一种醇胺及任一选择的催化剂。一异氰酸盐容器20也被提供，其中含有异氰酸盐。提供一泵30，该泵30被用于将一部分多元醇混合物从容器10释放到第一个混合机头50内。类似地，提供一泵40，该泵40被用于将一部分异氰酸盐从容器20释放到第一个混合机头50内。如现有技术公知的那样，提供的混合机头允许对多线输入的反应物的体积进行控制（也就是按化学计量进行控制）。第一个混合机头50与第一个混合机60相连接，该混合机60用于将多元醇混合物与异氰酸盐进行混合（可随意搅拌）以提供一均匀的反应混合物。

反应混合物从第一个混合机60出来后，被送入到第二个混合机头90中。第二个混合机头90也通过连接到（直接或间接）醇胺容器70的泵80，接收第二种醇胺的输入。第二个混合机头90与第二个混合机100相连接，该混合机100用于将从第一个混合机60输出的反应混合物与第二种醇胺进行混合（随意地搅拌），第二个混合机100的输出物经由一反应管道110送入到收集容器120中，该容器120接收PIPA分散体产物。

在实施例中，以各种聚醚多元醇和异氰酸盐为例。这些聚醚多元醇和异氰酸盐的特征可分别从表1和表2见到。

表 1

多元醇	羟基数 (mg KOH /g样品)	官能 度 (f)	%亚乙基氧 化物 (TIPP ED)	% 伯羟基
聚醚多元 醇 A	34	2.4	17.5	82
聚醚多元 醇 B	34	2.8	19.0	82
聚醚多元 醇 D	34	2.5	14.0	77
聚醚多元 醇 E	28	3.4	16.0	80
聚醚多元 醇 F	28	2.2	17.0	80

表 2

异氰酸盐	种类	f	基团 NCO	外观
异氰酸盐A (Rubinate M)	聚合的二苯 基甲烷二 异氰酸盐	2.7	31.5	暗棕 色
异氰酸盐B (Lupranate T-80)	80/20的2, 4-/2,6-甲 苯二异氰酸 盐混合物	48.3	2.0	透明 的无 色

实施例 1

本实施例中，容器 10 内的多元醇混合物含有：聚醚多元醇 A、99% 纯度的三乙醇胺 (TEOA，第一种醇胺) 及二丁基锡二月桂酸的混合物。然后，在一固定搅拌下，将该多元醇混合物加热到 55℃，并将混合机头 50 进行校准以提供一化学计量的多元醇混合物和异氰酸盐（如表 3 所示）。在离开第一个混合机 60 后 5 秒钟时，将该反应混合物送入到第二个混合机头 90，

在该机头**90**内，该混合物与低凝固级的**99%**纯度的二乙醇胺（**DEOA-LF**，第二种醇胺）进行均匀混合。一发生的迅速的放热反应可使混合物的温度上升到**105℃**，同时生成一稳定的分散体，该分散体的性能如表**3**所示

实施例**2**（比较例）

本实施例将说明加入的第二种醇胺的临界状态。更确切地说，在本实施例中，除了第二种醇胺没有被使用以外，其它步骤均重复实施例**1**的步骤。每种组分的用量可如表**3**所示

在将多元醇混合物（包含第一种醇胺）与异氰酸盐进行混合的基础上，发生一迅速的反应，从第一个混合机**60**出来的混合物在**1**分钟内产生凝胶。因此，该产物的粘度是不可测量的（参见表**3**）

表 3

组成	实施例 1	实施例 2
多元醇混合物： 聚醚多元醇 A TEOA 二丁基锡二月桂 酸	100.0 13.1 0.028	100.0 14.7 0.028
异氰酸盐： 异氰酸盐 A	25.3	28.4
第二种醇胺： EDOA-LF	4.3	0
产物： %固体 粘度 (mPa · s @ 25℃)	30.0 7200	未测定

实施例 3 ~ 12

在这些实施例中，将说明所加入第二种醇胺的变化量的影响。这些实施例的装置和工艺同实施例 1。表 4 提供多元醇混合物的组成、异氰酸盐及第二种醇胺的用量，分散体产物的固体含量及粘度。

显然可见，第二种醇胺没有在实施例 3 和实施例 1 1 中使用，提供这两个实施例仅用于进行比较的目的，不属于本发明的范围。实施例 2 的结果也被提供于表 4 中用于进行比较。表 4 的结果可用图示的方式（如图 2 所示）进行描述。

与加入第二种醇胺相关的影响可明显观察到，所生产的低粘度物体就是证明

表 4

实施例号											
组成	3	4	5	6	7	2	8	9	10	11	12
聚醚多元醇A	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TEOA	11.5	11.5	11.5	11.5	11.5	14.7	14.7	14.7	14.7	22.8	22.8
二丁基锡 二月桂酸 ($\times 10^3$)	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.8	2.8	2.8	2.8	3.3	3.3
异氰酸盐A	22.1	22.1	22.1	22.1	22.1	28.4	28.4	28.4	28.4	44.2	44.2
DEOA-LF	0	1.3	2.7	4.0	5.3	0	2.8	4.3	5.7	0	13.3
% DEOA-LF	0	1	2	3	4	0	2	3	4	0	8
% 固体	25.1	25.7	26.4	27.1	27.8	-	31.6	32.2	32.9	-	44.1
粘度, $\times 10^{-3}$ (m Pa · s @ 25°C)	52.1	11.2	7.1	6.3	5.9	未测定	19.4	15.4	13.1	未测定	37.1

实施例 1 3 - 1 4

这两个实施例对现有技术的 **PIPA** 分散体（实施例 1 3）和本发明范围内的 **PIPA** 分散体（实施例 1 4）的稳定性同时进行研究。一直接的稳定性数据通常通过在长时间内测量分散体的粘度变化来得到。

表 5 提供多元醇混合物组成、多元醇混合物（第一种多元醇为 **TEOA**）的用量，异氰酸盐及第二种多元醇（**DEOA**）（如果使用的话），以及形成的产物的固体含量。

如表 5 所示，实施例 1 3 中没有使用第二种醇胺，那么该实施例仅起到一个比较的作用，并不包括在本发明范围内。在进行多元醇混合物与异氰酸盐进行接触和混合后，在约 1 3 秒内可形成一白色悬浮物（脱流型体），并对其粘度进行长时间追踪观察（如图 3 所示）。经历足够长的时间内粘度得到增加，其结果可从这些观察中清楚地看出来，并表明采用这种形式产物是不稳定的。

在实施例 1 4 中，在约 1 3 秒时立即将第二种醇胺加入，结果形成一纯净的白色悬浮物，该悬浮物的粘度的明显减小（例如，与实施例 1 3 产生的分散体进行比较）。如图 3 所示，实施例 1 4 中形成的分散体的粘度从 3 0 秒起，未发生相对的改变，这可通过分散体的稳定性得到进一步证明。

表 5

组成	实施例 13	实施例 14
聚醚多元醇 F	100.0	100.0
TEOA	46.0	46.0
异氰酸盐 B	54.1	54.1
DEOA	0	10.0
% DEOA	0	5
% 固体	51.2	54.5
粘度 (mPa · s @ 25℃, $\times 10^3$)	120.5	22.0

实施例 15 - 18

这些实施例说明使用本发明的方法生产一相对低含量固体分散体的能力。更进一步地使用各种第二种醇胺

的能力被举例说明。

在这些实施例中，在实施例 1 3 所描述的间歇生产过程中的设备与工艺均被重复使用，除了第二种醇胺在 5 秒钟以后被加入这一点以外

多元醇混合物的组成、多元醇混合物和第二种醇胺的量，及所生产的分散体的粘度均由表 6 提供。在每种情况下分散体的固体含量为 20%。

表 6 的结果清楚地表示出本发明的方法可被用于生产低固体含量的分散体以及各种第二种醇胺可被使用。

表 6

组成	实施例			
	15	16	17	18
多元醇混合物:				
聚醚多元醇 A	100.0	100.0	100.0	100.0
TEOA	8.25	8.25	8.25	8.25
二丁基锡二月桂酸	0.025	0.025	0.025	0.025
异氰酸盐 A	16.0	16.0	16.8	16.8
第二种醇胺:				
DEOA	0	0.85	0	0
甘油	0	0	0.5	0
MDEOA*	0	0	0	0.5
产物:				
粘度 (mPa · s @ 25℃)	7500	5000	5030	4700

* 甲基二乙醇胺

实施例 19-20

这些实施例说明了本发明的各种多元醇的实际应用。在实施例 1 中使用的装置和工艺在这些实施例中也被使用。表 7 提供所使用的多元醇混合物的组成、多元醇混合物的用量、异氰酸盐和第二种醇胺（在这些实施例为：**DEOA-LF**）以及产生的分散体的固体含量和粘度。在这些实施例中使用的多元醇混合物包括：多元醇，**TEOA**（作为第一种醇胺）及催化剂。

所产生的分散体粘度的变化直接涉及到多元醇混合物中所使用的伯羟基的百分比。这些观察得出的结果是：在本发明中，多元醇在反应中扮演一不太重要的角色，其可增加分散体中粒子的稳定性。

表 7

组成	实施例		
	19	20	21
多元醇混合物：			
聚醚多元醇A	100.0	0	0
聚醚多元醇D	0	100.0	0
聚醚多元醇B	0	0	100.0
TEOA	13.1	15.4	15.4
二丁基二月桂酸	0.29	0.29	0.29
异氰酸盐A	25.4	25.4	25.4
第二种醇胺：			
DEOA-LF	4.25	4.25	4.25
产物：			
% 固体	30.0	30.0	30.0
粘度 (mPa · s @ 25℃)	7200	6300	8200

实施例 22 - 23

这两个实施例表明本发明的方法中加入第二种醇胺的临界值。实施例 15 中的装置和工艺在这些实施例中被重复使用。

表 8 提供了多元醇混合物的组成、多元醇混合物和异氰酸盐的用量以及分散体产物的性能。

如表 8 中的结果表明，本发明的方法可被用于提供一相对低固体含量的分散体，对比第二种醇胺没有被加入的情况，该分散体的粘度易于控制。

表 8

组成	实施例 22	实施例 23
聚醚多元醇 E	100.0	100.0
TEOA	8.25	8.25
二丁基锡二月桂酸	0.025	0.025
异氰酸盐 A	16.0	16.0
DEOA-LF	0	2.0
% 固体	19.0	20.5
粘度 (mPa · s @ 25°C)	7600	9100

实施例 24 - 25

在这些实施例中, PIPA 分散体被用于生产 HR

聚氨酯泡沫。

在实施例 24 中，使用实施例 1 中制备的分散体。在实施例 25 中，使用的是用传统方法制备的 PIPA 分散体，该分散体已商业化（由 Woodbridge Foam Corporation 生产，商品名为：RB221）

表 9 提供了所使用的 PIPA 混合物和异氰酸盐的组成，它们被用于生产 HR 聚氨酯泡沫。使用传统的双流式混合工艺，将 PIPA 混合物和异氰酸盐在异氰酸盐指数为 100 时进行混合。

所生产的泡沫的物理性能可被测量并如表 10 所示。显然，本发明的 PIPA 分散体（实施例 24）与用传统方法生产的 PIPA 的物理性能相似。使用本发明的 PIPA 分散体的优点是：当将该分散体稀释到其固体含量达到传统的 PIPA 分散体的固体含量时，可获得较低粘度的产物。更确切地说，在实施例 25 中使用的 RB221 PIPA 分散体的固体含量为 20%。在实施例 25 中，该分散体被稀释到固体含量为 12%（以多元醇 A 稀释物为基准）。

在实施例 24 中使用的多元醇分散体（例如：从实施例 1 中得到）的固体含量为 30%，该分散体被稀释到固体含量为 12%（以多元醇 A 稀释物为基准）。实施例 24 中稀释的 PIPA 分散体与实施例 25 中传统方式稀释的 PIPA 分散体的重量区别在于：前者的粘度比后者的粘度明显减小（前者为 2650 mPa·s，

后者为 $3500\text{mPa} \cdot \text{s}$)

表 9

	实施例 24	实施例 25
PIPA 混合物:		
聚醚多元醇 A	60.00	40.00
PIPA 多元醇	40.00	60.00
H ₂ O	4.00	4.00
DEOA-LF	0.60	1.70
DABCO 33LV	1.50	1.50
NIAX A1	0.08	0.08
DC 5043	1.00	1.00
异氰酸盐:		
异氰酸盐 B	52.2	52.0
异氰酸盐指数	100	100

DEOA-LF (稳定剂) 为: 85% (重量) 的纯 DEOA 与 15% (重量) 的水的混合物 (可从 Union Carbide Corporation 得

到)。

DABCO 33LA (催化剂) 为: **33%** (重量) 的三亚乙基二胺在 **67%** (重量) 的二亚丙基乙二醇中形成的溶液 (可从 **Air Products and Chemical Inc.** 得到)

Niax A1 (催化剂) 为: **70%** (重量) 的二 - (二甲基氨基乙基) 醚在 **30%** (重量) 二亚丙基乙二醇中的混合物 (可从 **Union Carbide Corporation** 得到)。

Dabco DC5043 为: 聚硅氧烷 - 聚亚烷基氧化物封闭 (**block**) 表面活性剂 (可从 **Air Products and Chemicals Inc** 得到)

表 1 0

物理性能	实施例 2 4	实施例 2 5
孔密度 (kg/m^3)	2 9	3 0
拉伸强度 (kPa)	1 5 5	1 6 0
伸长率 (%)	1 5 0	1 5 0
撕裂张度 (N/m)	2 4 5	2 5 5
压缩永久变形 (%)	1 1	1 4
压缩永久变形 潮湿老化以后 (6 小时, 1 0 5℃下)	2 3	2 4

说明书附图

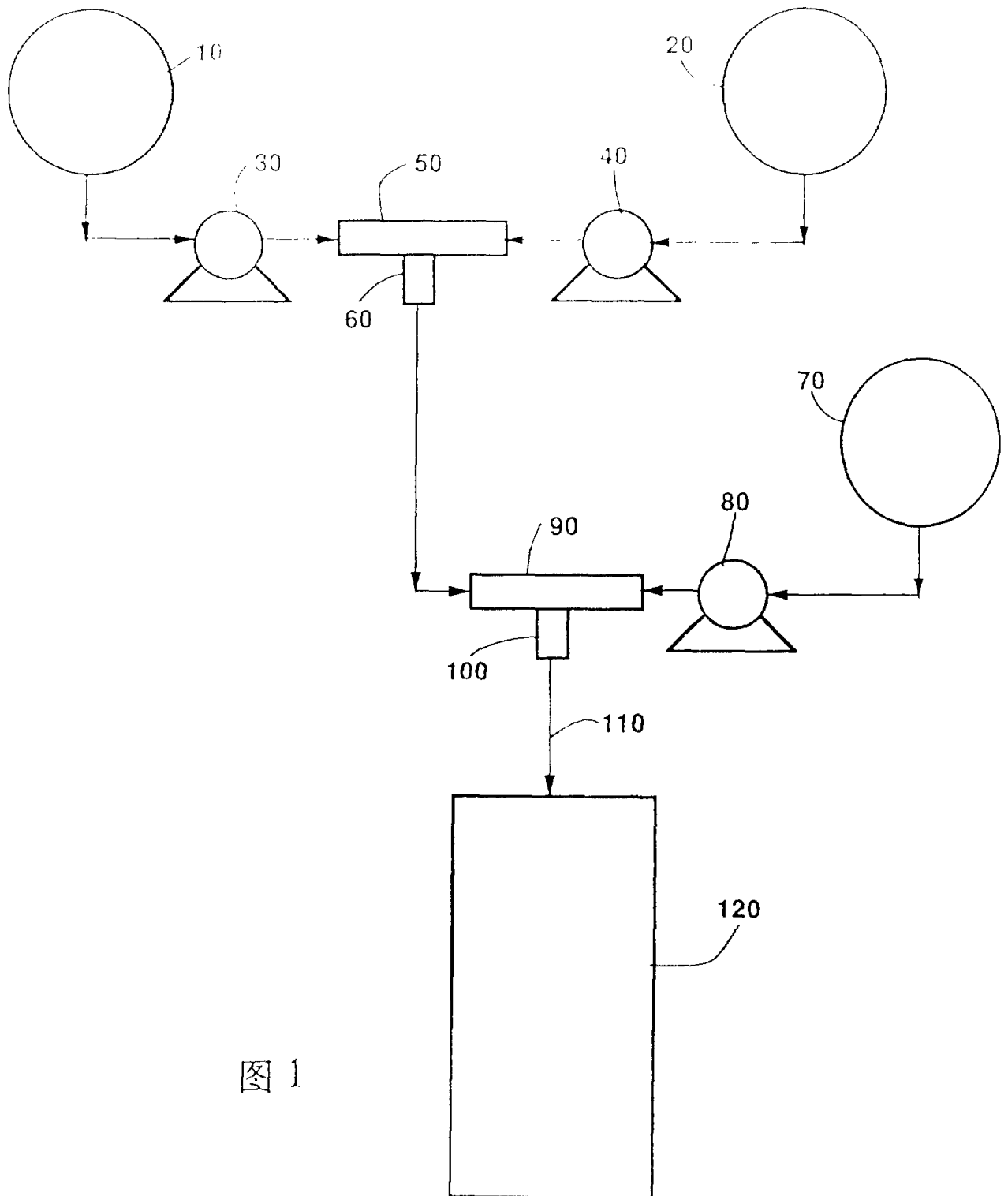


图 1

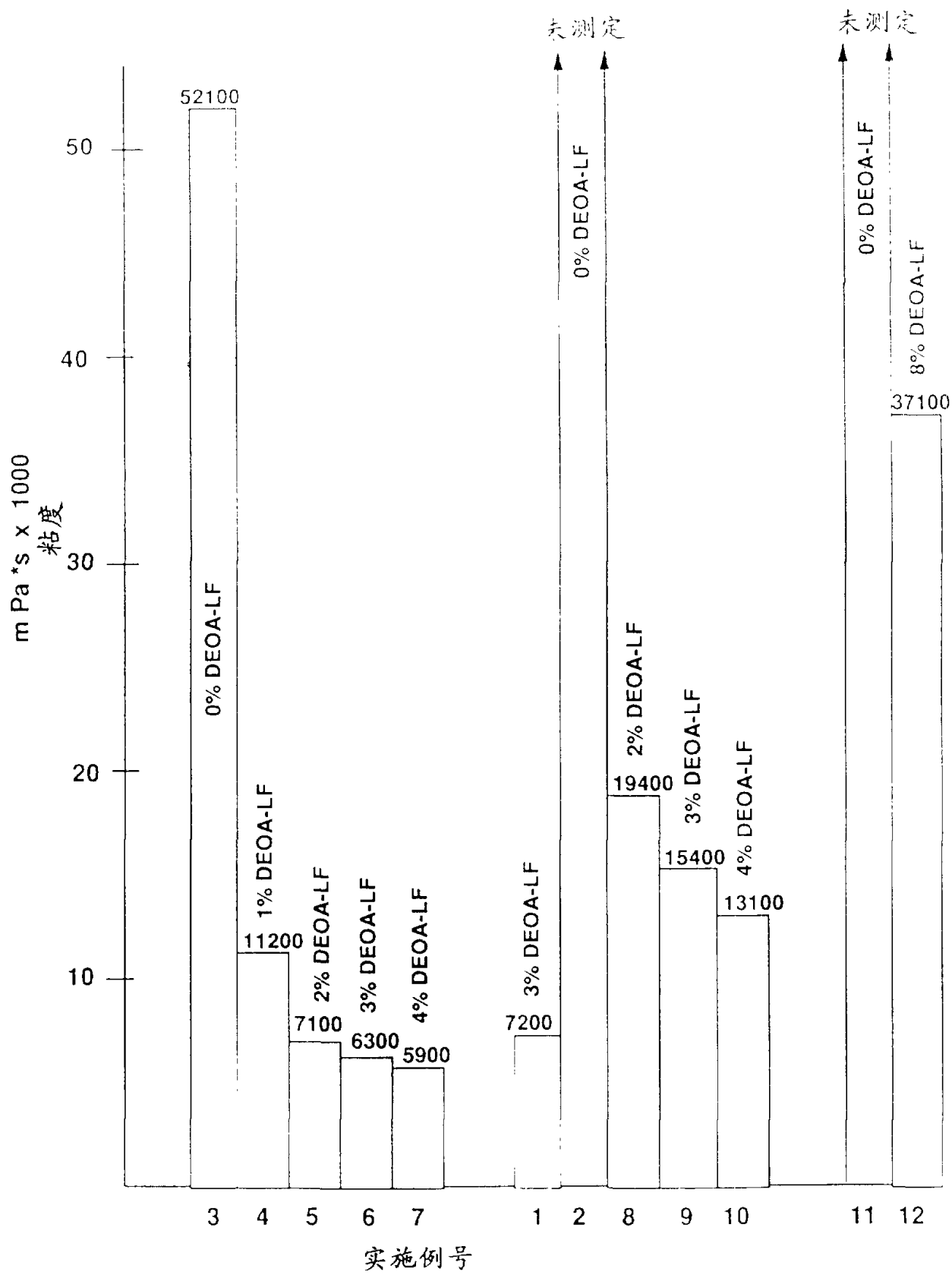


图 2

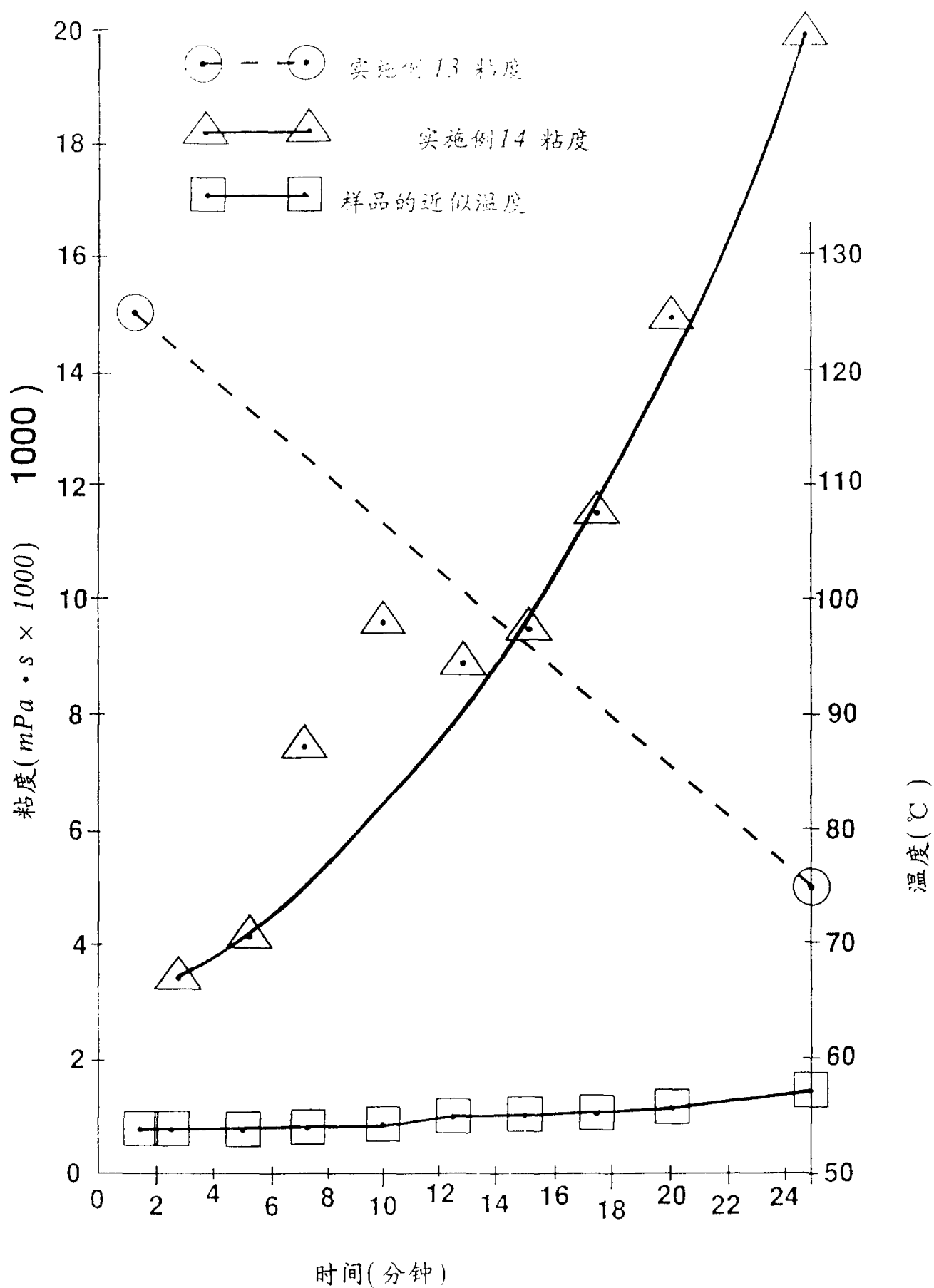


图 3