

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C08G 65/32
C08G 65/14 C08F283/06
C08G 18/63



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99802228.4

[45] 授权公告日 2004 年 3 月 31 日 [11] 授权公告号 CN 1143874C

[22] 申请日 1999.2.9 [21] 申请号 99802228.4
[30] 优先权
[32] 1998. 2. 9 [33] EP [31] 98200378.2
[86] 国际申请 PCT/EP99/00857 1999.2.9
[87] 国际公布 WO99/40144 英 1999.8.12
[85] 进入国家阶段日期 2000.7.18
[71] 专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
[72] 发明人 M·B·埃莱维尔德 W·卡尔兹恩
R·范凯姆潘
审查员 李 丽

[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
代理人 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 用于聚合物多元醇的大分子单体稳定剂前体

[57] 摘要

本发明涉及一种制备适于在聚合物多元醇中作为稳定剂前体的大分子单体的方法，该方法包括使多元醇与不含任何可聚合双键的环状二羧酸酐反应，然后使如此得到的加合物与含有可聚合双键的环氧化物反应。所得大分子单体的标称分子量至少为 4000 且可用于通过在基础多元醇中在聚合引发剂和大分子单体存在下聚合至少一种烯属不饱和单体而制备聚合物多元醇。如此得到的聚合物多元醇非常适于制造软质聚氨酯泡沫。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备标称分子量为至少 4000 且适于在聚合物多元醇中作为稳定剂前体的大分子单体的方法，该方法包括使平均标称官能度为 2.5 至 6.0 的聚醚多元醇与不含任何可聚合双键的环状二羧酸酐反应，然后使如此得到的加合物与含有可聚合双键的环氧化物反应得到适于在聚合物多元醇中作为稳定剂前体的大分子单体。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中多元醇的标称分子量为 2500-15,000。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中环状二羧酸酐为邻苯二甲酸酐。

4. 根据任一前述权利要求的方法，其中环氧化物为甲基丙烯酸缩水甘油酯或丙烯酸缩水甘油酯。

5. 根据任一前述权利要求的方法，其中加合物在与含可聚合双键的环氧化物反应之前首先部分地与二-或更高官能环氧化物反应。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中多元醇在与环状二羧酸酐反应之前与二-或更高官能异氰酸酯化合物反应。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其中加合物首先部分地与含可聚合双键的环氧化物反应，如此得到的反应产物然后与二-或更高官能环氧化物或二-或更高官能异氰酸酯化合物反应。

8. 根据权利要求 1-7 的方法，该方法还包括在基础多元醇中在聚合引发剂和所述大分子单体的存在下聚合至少一种烯属不饱和单体。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中烯属不饱和单体为 50: 50-100: 0 摩尔比的苯乙烯和丙烯腈。

10. 根据权利要求 8 或 9 的方法，其中烯属不饱和单体的量基于基础多元醇、单体和大分子单体的总重量为 20-55wt%。

用于聚合物多元醇的大分子单体稳定剂前体

本发明涉及一种非常适于在聚合物多元醇中作为稳定剂前体的大分子单体。更具体地说，本发明涉及一种制备适于在聚合物多元醇中作为稳定剂前体的大分子单体的方法，涉及可由该方法得到的大分子单体，涉及使用该大分子单体制备聚合物多元醇的方法及可由该方法得到的聚合物多元醇。

在本发明上下文中，大分子单体是这样一种化合物，其分子至少包括一个或多个可聚合双键和一个或多个多元醇链端。双键可以与烯属不饱和单体共聚，从而成为聚合物链的一部分。从聚合物链伸出的多元醇链端可与其中分散聚合物的液态多元醇介质相容，从而稳定该分散体。在聚合物多元醇体系中使用大分子单体作为分散稳定剂前体这一构思是已知的，例如由 US-A-4, 390, 645, US-A-5, 364, 906 和 EP-A-0, 461, 800 公开。

聚合物多元醇常用于制造软质聚氨酯泡沫。软质聚氨酯泡沫广泛用于许多应用中。主要应用领域是汽车和飞机工业，家具和工业制品。例如，全泡沫座位、座位的上层垫以及背部和头部限制器均由软质聚氨酯泡沫制造且广泛用于汽车和飞机中。其他应用包括使用软质聚氨酯泡沫作为地毯衬垫、基垫和床垫、摩托车的发泡座位鞍，汽车本体与其灯具之间的垫圈、用于发动机的空气过滤器的辐向密封体以及汽车部件和发动机部件上用于降低声音和振动的绝缘层。应理解各种具体应用对所使用软质泡沫具有具体要求。在这方面重要的特征是泡沫的密度、硬度、回弹性和衰减行为且为了与各种应用配合，这些特性应进行最优地平衡和调节。

制造聚合物多元醇，即其中聚合物稳定分散于基础多元醇中的体系，通常所遇到的问题是得到同时具有较高固体聚合物含量和易于处理的足够低粘度的聚合物多元醇。具有这种性能组合的聚合物多元醇对由

该聚合物多元醇生产的任何聚氨酯泡沫的性能是有利的。为了使聚合物颗粒稳定分散于液体多元醇介质中，通常要求分散稳定剂前体。

JP-A-02/247208 公开了一种高分子量聚醚酯多元醇，作为聚合物多元醇的分散稳定剂。该分散稳定剂通过含烯丙基的聚醚酯多元醇的聚合得到，而后者又通过使聚醚多元醇与烯丙基缩水甘油醚、饱和二羧酸酐和烯化氧在单一步骤中反应得到。随后通过将该分散稳定剂溶于聚醚多元醇中并使用自由基聚合引发剂聚合其中的烯属不饱和单体而得到聚合物多元醇。

尽管 JP-A-02/247208 中公开的分散稳定剂得到了具有较高聚合物含量(在实施例中约为 45wt%)和较低粘度(在实施例中约为 5000-5500mPa.s)的聚合物多元醇，但仍有改进的余地，也许就分散稳定剂的最终性能而言无需太多改进，但在施用该稳定剂的有效性上需更多改进。就此而言，得到稳定化聚合物多元醇体系的工艺步骤数目、制备该稳定剂所必需的组分(包括中和剂和聚合催化剂)数目、该稳定剂的加工性能和处理容易性以及制备该稳定剂的方式是重要的。本发明的目的在于使所有这些方面最优化。此外，最终稳定剂应具有优异的稳定性能，以能够形成聚合物含量高且粘度低的聚合物多元醇。若可得到该稳定剂，从技术前景和商业前景二者来看这将是诱人的。

本发明提供了一种制备大分子单体的方法，该大分子单体适于作为聚合物多元醇的分散稳定剂前体且具有优异的稳定性能。

因此，本发明涉及一种制备适于在聚合物多元醇中作为稳定剂前体的大分子单体的方法，该方法包括使多元醇与不含任何可聚合双键的环状二羧酸酐反应，然后使如此得到的加合物与含有可聚合双键的环氧化物反应。

本发明方法的主要优点在于其不涉及制备分离的稳定剂的单独聚合步骤。相反的是得到稳定剂前体(即大分子单体)。实际的稳定剂在形成分散的聚合物过程中在大分子单体与构成该聚合物的单体反应时形成。因此，另一优点是在该大分子单体的制备中，无需单独的聚合催化剂或中和剂。而且，根据本发明方法得到的大分子单体远没有根据 JP-A-

02/247208 得到的聚合稳定剂粘稠, 因此更易处理且加工性能更好, 即更易共混入聚合反应体系中。

在 GB-A-1, 217, 005 中, 公开了一种制备多元醇聚合物的方法, 其中聚醚多元醇首先多元羧酸的环状酐反应, 然后使如此得到的中间产物与 1, 2-环氧化物如环氧乙烷和环氧丙烷反应。含有烯属不饱和度以便引入由烯属不饱和单体得到的聚合物的聚合物链中的环氧化物没有被公开。GB-A-1, 217, 005 也没有公开聚合物多元醇体系。

在 GB-A-1, 126, 025 中, 公开了一种制造改性聚合多元醇的方法, 其中在基本无水条件下在自由基聚合催化剂和分子中含有至少 0.7 个烯属不饱和基团的聚合多元醇存在下聚合烯属不饱和化合物。合适的是通过使羟基化聚合物与不饱和环氧化物如烯丙基缩水甘油醚反应得到聚合多元醇。然而, GB-A-1, 126, 025 并未公开使用二羧酸的环状酐且未公开在聚合物多元醇体系中使用改性的聚合多元醇。

用于制备本发明方法中的大分子单体的多元醇合适的是聚醚多元醇, 通常也称聚氧化烯多元醇。该类聚醚多元醇典型地是通过使具有许多活性氢原子的起始化合物与一种或多种烯化氧反应而得到, 所述烯化氧如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或它们中两种或更多种的混合物。合适的聚醚多元醇是标称分子量为 2500—15000 且平均标称官能度(F_n)至少为 2.0 的那些。优选该多元醇还具有高的伯羟基含量, 合适的是至少 70%。已发现使用分子量为 5000—14000、 F_n 为 2.5—6.0 和伯羟基含量为 70—100%, 更优选 75—95% 的多元醇是特别有利的。该多元醇的羟值为 20—150mgKOH/g, 更合适的是 25—75mgKOH/g。

所用二羧酸酐应具有环状结构且不应含有任何可聚合烯属不饱和度, 即它必须不含能够与在聚合物多元醇体系中用于制备聚合物的烯属不饱和单体共聚的双键。合适的酐包括琥珀酸酐、戊二酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐和邻苯二甲酸酐, 其中优选邻苯二甲酸酐。

含有可聚合双键的环氧化物原则上讲可以是任何含有烯属不饱和度的 1, 2-环氧化物。实例包括缩水甘油醚类, 如烯丙基缩水甘油醚, 以及缩水甘油酯类, 如丙烯酸缩水甘油酯或甲基丙烯酸缩水甘油酯。被发

现得到很好结果的环氧化物是甲基丙烯酸缩水甘油酯。

还发现为了增加大分子单体的分子量，可以应用额外的反应步骤，其涉及与二-或更高官能(即多官能)环氧化物或二-或更高官能(即多官能)异氰酸酯化合物的反应。

所用的任何多官能环氧化物与由多元醇与酐之间反应得到的大分子单体前体链上存在的酸基反应，从而实际上使各种大分子单体前体链交联。与多官能环氧化物的反应可以在与含可聚合双键的环氧化物反应之前或之后直接进行。因此，通过多元醇与环状酐反应形成的加合物可在与含有可聚合双键的环氧化物反应之前首先部分地与二-或更高官能环氧化物反应。或者，所述加合物首先部分地与含可聚合双键的环氧化物反应，然后使如此得到的反应产物与二-或更高官能环氧化物反应。

所用的任何多官能异氰酸酯与大分子单体前体链上存在的合适反应性基团，合适的是羟基，反应，从而交联各种大分子单体前体链。多官能异氰酸酯可以在多元醇与环状酐反应之前与多元醇反应或者可以与含可聚合双键的环氧化物与多元醇和环状酐之间反应得到的加合物之间反应得到的反应产物反应。因此可以在多元醇与环状酐反应之前或与含可聚合双键的环氧化物反应之后直接应用二-或更高官能异氰酸酯。

合适的多官能环氧化物包括具有两个或更高官能度的环氧树脂，如双酚 A 的二缩水甘油醚，可溶可熔酚醛树脂的多缩水甘油醚或甲基二苯胺的四缩水甘油醚。合适的二环氧化物以商标名 EPIKOTE 828 市售。合适的多官能异氰酸酯包括常用于制造聚氨酯的那些且尤其包括 2, 4-甲苯二异氰酸酯(2, 4-TDI)、2, 6-TDI、2, 4-TDI 和 2, 6-TDI 的混合物以及 4, 4'-二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)。

各组分的用量可以在宽范围内变化。多元醇和环状酐合适的是以 0.2: 1-4: 1，优选 0.5: 1-2: 1 的酐: 多元醇摩尔比使用。以相对于起始多元醇的摩尔比表达的环氧化物量通常为 0.2: 1-4: 1，优选 0.5: 1-2: 1。以相对于起始多元醇的摩尔比表达的多官能环氧化物或异氰酸酯用量通常为 1: 10-1: 1。

除以上组分外，可以使用少量催化剂来促进多官能环氧化物(若使

用的话)和大分子单体前体链之间的反应。这类催化剂在本领域是已知的且包括有机磷化合物,如四甲基碘化磷、四甲基溴化磷、四甲基氢氧化磷、三甲基苄基溴化磷、三甲基苄基氯化磷、乙基三苯基碘化磷、乙基三(对甲苯基)溴化磷、乙基三(对甲苯基)氯化磷以及许多其他(烷基)_n(Ar)_m卤化磷,其中 $n+m=4$, Ar 代表芳族基团,如苯基、甲苯基或苄基。其他合适催化剂包括咪唑,如 2-甲基咪唑和叔胺,如三乙胺、三丙胺和三丁胺。

制备大分子单体时的温度可为 60-150℃,合适的是 75-135℃。

根据本文前述方法生产的大分子单体合适地具有至少 4000 的标称分子量。因此本发明也涉及一种可由本文前述方法得到的标称分子量至少 4000,优选 5000-50000 的大分子单体。

如前所述,该大分子单体是液体多元醇介质中的聚合物分散体的优异稳定剂前体。因此,本发明另一方面涉及制备聚合物多元醇的方法,该方法包括在基础多元醇中在聚合引发剂和前述大分子单体存在下聚合至少一种烯属不饱和单体。

基础多元醇可以是任何已知适于在聚合物多元醇体系中作为液体介质的多元醇。因此,原则上可以使用任何用于聚氨酯体系的市售多元醇。实例包括 CARADOL SC46-02, CARADOL MC36-03, CARADOL SC56-02 和 CARADOL MH56-03。所用基础多元醇可以与制备大分子单体所用多元醇相同,但也可以不同。

用于制备分散的聚合物的合适烯属不饱和单体包括乙烯基芳族烃,如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、甲基苯乙烯和各种其他烷基取代的苯乙烯,其中优选使用苯乙烯。乙烯基芳族单体可以单独使用或与其他烯属不饱和单体结合使用,后者如丙烯腈,甲基丙烯腈、偏二氯乙烯、各种丙烯酸酯和共轭二烯如 1,3-丁二烯和异戊二烯。用于本发明的优选烯属不饱和单体是摩尔比为 50: 50-100: 0 的苯乙烯和丙烯腈。然而,特别优选只使用苯乙烯或组合使用苯乙烯: 丙烯腈摩尔比为 55: 45-80: 20 的苯乙烯和丙烯腈,分别得到分散的聚合物聚苯乙烯和苯乙烯-丙烯腈(SAN)共聚物。

烯属不饱和单体的用量基于基础多元醇、单体和大分子单体的总重量为 10-60wt%。然而优选的是烯属不饱和单体量为 20-55wt%，更优选 30-50wt%，基于基础多元醇，单体和大分子单体的总重量。

单体的聚合通过存在聚合引发剂而进行。此类引发剂通常的用量基于单体总重量为 0.01-5wt%。合适的聚合引发剂在本领域是已知的且包括过氧化物和偶氮化合物。过氧化物实例是过氧化二苯甲酰、过氧化月桂酰，叔丁基过氧化氢、过氧化苯甲酰和过氧化二叔丁基。合适的偶氮化合物实例是偶氮二异丁腈(AIBN)和偶氮二(2-甲基丁腈)(AMBN)。

链转移剂也可以少量加入或存在于聚合反应介质中。链转移剂的使用及其性质在本领域是已知的。链转移剂能控制各种聚合物分子之间发生的交联且因此可以影响聚合物多元醇的稳定性。如果使用，链转移剂的合适用量基于反应物总重量为 0.1-6wt%，优选 0.2-5wt%。合适链转移剂的实例是 1-丁醇、2-丁醇、异丙醇、乙醇、甲醇、水、环己烷和硫醇，如十二烷硫醇、乙硫醇、1-庚硫醇、2-辛硫醇和甲苯硫醇。

也可以使用其他化合物，如促进各组分混合的化合物，具有粘度降低效果的化合物和/或能使一种或多种所用组分更好地溶于反应介质中的化合物。具有粘度降低效果，因而使各组分更好混合的化合物实例是甲苯。

在该方法中使用来制备本发明聚合物多元醇的各种组分可以不同方式混在一起。这可以分批完成或以连续操作完成。原则上讲，任何已知方式适用于本发明。例如，一种方法是通过将单体、聚合引发剂和部分(10-90%)基础多元醇投入含有剩下的基础多元醇(90-10%)、大分子单体和任选的链转移剂的反应器中制备聚合物多元醇。其他助剂如甲苯也可以使用且可以存在于进料和/或反应器中。

本发明另一方面涉及一种聚合物多元醇，其基于聚合物多元醇总重量包含 20-55wt%的衍生自至少一种烯属不饱和化合物的聚合物，该聚合物分散在基础多元醇中且用上述大分子单体稳定。该聚合物多元醇可由上述方法制备。

本发明的聚合物多元醇非常适于通过与合适的多异氰酸酯在合适的

聚氨酯催化剂、合适的发泡剂和任选的交联剂存在下反应制备软质聚氨酯泡沫。该反应通常也称为发泡。因此，本发明也涉及一种可通过使包含前述聚合物多元醇和多异氰酸酯组分的组合物发泡而得到的软质聚氨酯泡沫。

聚氨酯催化剂在本领域是已知的且包括许多不同化合物。许多聚氨酯催化剂例如在美国专利说明书 5,011,908 中给出。对本发明而言，合适的催化剂包括锡基催化剂如羧酸的锡盐和二烷基锡盐。具体实例为辛酸亚锡、油酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、乙酸二丁基锡和二乙酸二丁基锡。其他合适的催化剂是叔胺，如二(2,2'-二甲氨基)乙基醚，三甲胺，三乙胺，三亚乙基二胺和二甲基乙醇胺。市售叔胺催化剂的实例是以商品名 NIAx、TEGOAMIN 和 DABCO(均为商标)销售的那些。催化剂用量通常为 0.01-2.0 重量份/100 重量份聚合物多元醇(php)。优选的催化剂量为 0.05-1.0php。

使用交联剂生产聚氨酯泡沫是众所周知的。已知多官能甘醇胺(glycol amine)可用于该目的。最常用且也可用于制备本发明软质聚氨酯泡沫的多官能甘醇胺为二乙醇胺(常缩写为 DEOA)。如果使用，交联剂用量至多为 3.0php，但最合适的用量是 0.2-1.5php。

合适的发泡剂包括水、丙酮、(液态)二氧化碳、卤代烃、脂族烷烃和脂环族烷烃。由于完全氯化、氟化的烷烃(CFC)具有臭氧削弱作用，使用这类发泡剂通常并不是优选的，但可以在本发明范围内使用它们。其中至少一个氢原子未被卤原子取代的卤代烷烃(所谓的 HCFC)没有或很少有臭氧削弱作用且因此是用于物理发泡泡沫中的优选卤代烃。非常合适的 HCFC 类发泡剂为 1-氯-1,1-二氟乙烷。使用水作为(化学)发泡剂也是众所周知的。水与异氰酸酯基团根据众知的 NCO/H₂O 反应进行反应，从而释放二氧化碳，导致发生发泡。最后，开发出脂族和脂环族烷烃作为替代 CFC 的发泡剂。此类烷烃的实例是正戊烷和正己烷(脂族)以及环戊烷和环己烷(脂环族)。应当理解以上发泡剂可以单独使用或以两种或更多种的混合物使用。发泡剂的用量是常用的那些，即在使用水时为 0.1-5php，在使用卤代烃、脂族烷烃和脂环族烷烃时为约 0.1-20php。

此外,也可使用其他众知的辅助剂,如阻燃剂,泡沫稳定剂(表面活性剂)和填料。有机聚硅氧烷表面活性剂最常在聚氨酯生产中用作泡沫稳定剂。许多此类有机聚硅氧烷表面活性剂是可市购的。通常而言,这类泡沫稳定剂的用量基于聚合物多元醇反应物和多异氰酸酯反应物的反应混合物至多为 5wt%。

本发明最后一方面涉及包含前述软质聚氨酯泡沫的成型制品。

本发明由下列实施例进一步说明,但本发明范围并不限于这些具体实施方案。

在实施例 1-6 中,描述了七种不同大分子单体(即稳定剂前体)的制备。实施例 7 说明几种大分子单体在制备聚合物多元醇中的应用。

实施例 1

在装有搅拌器、加热器、热电偶、冷凝器、入口和出口装置的 1 升反应器中在氮气保护下加入:

-778g 环氧乙烷封端的聚氧化烯三醇,其 OH 值为 36mgKOH/g 且标称分子量为 4700;

-38g 邻苯二甲酸酐;和

-60g 甲基异丁基酮。

加热所得混合物至 120℃ 并搅拌一夜。

然后在 120℃ 下将 40.1gEpikote828(双酚 A 的二缩水甘油醚)与 10ml 二氯甲烷中的 0.3g 乙基三苯基碘化镊一起加入并搅拌一夜。然后将 8.4g 甲基丙烯酸缩水甘油酯与 10ml 二氯甲烷中的 0.1g 乙基三苯基碘化镊一起加入并将所得混合物搅拌一夜。

所得产物为透明的浅黄色液体,粘度为 28, 100mPa. s. 该稳定剂前体进一步称为 SP-1。

实施例 2

如实施例 1 所述制备稳定剂前体 SP-2,不同的是使用 34g 邻苯二甲酸酐且在下一步中同时加入 39.0gEpikote 828 和 5.1g 甲基丙烯酸缩水甘油酯。

所得产物为透明的浅黄色液体,粘度为 37, 800mPa. s.

实施例 3

如实施例 1 所述在反应器中制备稳定剂前体 SP-3。在氮气保护下向该反应器中加入 3340g OH 值为 28mgKOH/g 且标称分子量为 12,000 的环氧乙烷封端的聚氧化烯六醇以及 40g 邻苯二甲酸酐(=1.0 摩尔当量)和 60g 甲基异丁基酮。在 120℃ 下搅拌一夜后,加入 37.4g 甲基丙烯酸缩水甘油酯(=1.0 摩尔当量)和在 10ml 二氯甲烷中的 0.34g 乙基三苯基碘化磷并将混合物搅拌一夜。

所得产物为透明的黄色液体,粘度为 2300mPa. s.

实施例 4(对比)

如实施例 3 所述制备稳定剂前体 SP-4,不同的是在第一步中使用 975g OH 值为 46mgKOH/g 且标称分子量为 3600 的聚氧化烯三醇作为多元醇。

所得产物为透明的浅黄色液体,粘度为 730mPa. s.

实施例 5

如实施例 4 所述制备稳定剂前体 SP-5,不同的是在第一步之前将实施例 4 所用多元醇与 0.5 摩尔当量 4,4'-MDI 在辛酸锡催化剂存在下进行偶联反应。然后将 961g 所得 OH 封端的预聚物与 11.3g 邻苯二甲酸酐和 11.0g 甲基丙烯酸缩水甘油酯一起加入反应器中。

棕色产物的粘度为 4990mPa. s.

实施例 6

如实施例 5 所述制备稳定剂前体 SP-6,不同的是使用较低量的邻苯二甲酸酐和甲基丙烯酸缩水甘油酯,即 7.2g 邻苯二甲酸酐和 6.8g 甲基丙烯酸缩水甘油酯。

所得透明的浅黄色产物具有 6500mPa. s 的粘度。

实施例 7

如下所述使用大分子单体 SP-1 至 SP-6 在标为 PP-1 至 PP-8 的试验中制备聚合物多元醇。试验 PP-1 至 PP-7 说明本发明,而试验 PP-8 引入作为对比。聚合物为聚苯乙烯(S/AN 比=100/0)或苯乙烯/丙烯腈共聚物(S/AN 比=60/40)。

在装有加热器、搅拌器、热电偶和入口及出口装置的 1 升反应器中在氮气保护下加入表 I 所示量的反应物。加热反应器内容物(即部分基础多元醇、大分子单体和作为链转移剂的异丙醇)至反应温度后,在 3 小时内加入进料,但 PP-5 中进料期为 2 小时。加料完成后,将反应产物保持在反应温度下 2 小时,随后在 120℃ 下真空汽提残余单体 5 小时。所用基础多元醇为实施例 4 所述多元醇。

表 I 所用缩写 AMBN 和 AIBN 分别代表偶氮二(2-甲基丁腈)和偶氮二(异丁腈)。

结果示于表 II。

从表 II 可以看出,本发明大分子单体(即 SP-1, SP-2, SP-3, SP-5 和 SP-6)产生稳定的聚合物多元醇,其可以高转化率(相对于单体加料量)得到且在高固含量(基于所用单体量为约 40wt%)下具有低粘度(即 < 10,000mPa. s)。在所有情况下平均粒径小于 2 μ m,表明颗粒可以保持稳定分散的状态。

因分子量太低而不是本发明的大分子单体(SP-4)不产生稳定的聚合物多元醇体系(试验 PP-8),因为在聚合反应过程中体系发生固化。

表I 聚合物多元醇的制备

聚合物多元醇	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5	PP-6	PP-7	PP-8
S/AN	100/0	100/0	100/0	60/40	60/40	100/0	100/0	100/0
大分子单体	SP-1	SP-2	SP-3	SP-3	SP-1	SP-5	SP-6	SP-4
反应温度(℃)	90	90	90	100	100	90	90	90
聚合引发剂	AMBN	AIBN	AIBN	AMBN	AMBN	AMBN	AMBN	AIBN
反应器内容物								
基础多元醇(g)	180	180	160	120	120	161	159	161
大分子单体(g)	20	20	40	26	26	23	20	20
异丙醇(g)	30	30	30	20	20	30	30	30
进料								
总单体(g)	410	420	410	260	260	471	473	425
引发剂(g)	4.7	4.1	4.0	3.5	3.5	5.4	5.4	4.2
基础多元醇(g)	390	380	390	240	240	476	476	431
甲苯(g)	-	-	-	65	65	-	-	-
大分子单体(g)	-	-	-	-	-	9.5	10.2	11.7

表 II 聚合物多元醇的性能

聚合物多元醇	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	PP-5	PP-6	PP-7	PP-8
转化率(%)	98	96	97	99	99	98	99	(*)
固含量(wt%)	41	41	40	40	39	40	40	-
粘度(mPa. s)	7000	5700	8100	4440	9150	4990	8200	-
平均粒径(μm)	0.73	1.3	1.4	0.25	0.44	1.7	1.4	-

(*)因反应混合物在反应期间固化而使试验无效。