

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08G 65/04

C08G 18/63



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 92103957.3

[45]授权公告日 1997 年 6 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1035188C

[22]申请日 92.4.22 [24]颁证日 97.4.10

[21]申请号 92103957.3

[30]优先权

[32]91.4.22 [33]US[31]689,220

[73]专利权人 陶氏化学公司

地址 美国密歇根

[72]发明人 D·R·莫尔 P·尼尔 K·仆罗曼

G·D·伏格

[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 李 瑛

[56]参考文献

US5008325 1987. 9. 1 C08G18/00

审查员 郑树槐

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备聚合物多元醇的方法

[57]摘要

通过聚合在一种多元醇中的一种或多种含乙烯基的不饱和单体制备聚合物多元醇。使用一种高分子量的具有可聚合的乙烯基不饱和度和低羟基官能度的稳定剂, 该稳定剂在减少稳定剂用量的情况下产生改进的分散体稳定剂。

权 利 要 求 书

1.一种制备聚合物多元醇的方法，在基于原料多元醇的重量的0.1%至10%的稳定剂的存在下至少一种含乙烯基的不饱和单体在一连续的多元醇相中聚合以生成在所述连续的多元醇相中的含乙烯基的不饱和单体的一种聚合物颗粒的分散体，其特征在于所述稳定剂是一种具有末端可聚合的乙烯基不饱和度和平均分子量是从6000至100,000的聚合物，而且其平均羟基官能度为最多1.0羟基/分子。

2.权利要求1所述的方法，其中连续的多元醇相是一种聚醚或几种聚醚的混合物，并且稳定剂是一种聚醚。

3.权利要求2的方法，其特征在于稳定剂的Mn为8000至50,000，平均羟基官能度不大于0.8和综合官能度为2至3。

4.权利要求3的方法，其特征在于含乙烯基的不饱和单体是苯乙烯和丙烯腈的混合物。

5.权利要求4的方法，其特征在于稳定剂的综合官能度为2。

6.权利要求5的方法，其特征在于连续的多元醇相是一种聚醚，它是一种环氧丙烷的聚合物或一种环氧丙烷和环氧乙烷的共聚物。

7.权利要求6的方法，其特征在于连续的多元醇相的平均当量为800至3000，并且官能度为2至4。

8.权利要求7的方法，其特征在于共聚物多元醇的固体百分含量为10-45(重量)%。

9.权利要求4的方法，其特征在于连续的多元醇相是一种聚(环

氧丙烷)或聚(环氧乙烷), 它的平均当量为 85 至 500 而且平均官能度为 3 至 6。

10. 权利要求 3 的方法, 其特征在于存在一种晶种分散体。

11. 权利要求 3 的方法, 其中晶种分散体含有一种稳定剂或其反应产物, 所述稳定剂是一种具有末端可聚合的乙烯基不饱和度和平均分子量为 6000 至 100,000 的聚合物, 而且该聚合物的平均羟基官能度不大于 1.0 羟基/分子。

说明书

制备聚合物多元醇的方法

本发明涉及一种通过乙烯聚合法制备聚合物多元醇的方法。

聚合物多元醇是用于制备聚亚胺酯的公知的制品。在此所指的聚合物多元醇是含乙烯基的不饱和单体的聚合物，所述单体是在一种只有多个含有活泼氢的基团的物料中聚合的。这种产品和用于它们的制备方法在如下专利中均有记载：U. S 4, 172, 825; 4, 233, 425; 4, 242, 249; 4, 287, 323; 4, 320, 221; 4, 350, 780; 4, 390, 645; 4, 394, 491; 4, 451, 255; 4, 460, 715; 4, 574, 137; 4, 661, 531; 4, 689, 354; 4, 745, 153 和 RE32, 733。

在制备聚合物多元醇中最主要的技术问题是生成一种稳定的含有希望的粒子尺寸的颗粒分散体。所述聚合物颗粒趋向于沉降出连续相或结块。通常会生成低分子量的低聚合物并保持溶解在连续相中。这些低聚合物大大增加了聚合物多元醇的粘度。

为减轻这一问题，目前大多数方法使用一种“稳定剂”或“分散剂”，理论上说它可以附到聚合物颗粒的表面上并使它们与多元醇的连续相更相容。这种稳定剂材料通常是由一种与连续相相容的并被改进为含诱导不饱和的材料，如一种多元醇形成的。所述稳定剂被认为与乙烯基单体共聚，使得所得到的聚合物含有可溶于连续相的侧链，从而有助于稳定颗粒避免结块和沉降。

有几种稳定剂是已公知的，但以前所知的最有效的一类是聚醚或由聚醚衍生而来，所述聚醚是封端的以引入可末端聚合的不饱和。这些保护的聚醚可以与单体如苯乙烯和/或丙烯腈均聚或共聚以生成实际的稳定剂。

虽然以前的稳定剂已经获得了好的效果，特别是在与其它方法提纯相联系的情况下，但是仍然需要进一步的改进。常常必须使用相当大量的稳定剂。由于稳定剂是相当贵的原料制备的，使用如此大量是很不经济的。稳定剂本身是一种必须被加工和贮存的附加的原料，所以还是希望它的使用量最小为好。除此以外，这些以前的已知稳定剂并不象所希望的那么有效。仍然希望进一步改进聚合物多元醇的稳定性和颗粒尺寸分布，或使用较少的稳定剂来得到同样的稳定性。

另外，本发明的稳定剂对于由聚合物多元醇制得的聚亚胺酯的物理性质有影响。常常有多个羟基官能团的传统的稳定剂，有时会趋于引起各种物性特别是疲劳特性的缺陷。在某些情况下，所述稳定剂被认为会引起聚亚胺酯泡沫的差的压缩变定。

由于这些原因，人们希望提供一种用于制备一种聚合物多元醇的稳定剂，在聚合物多元醇中，这种稳定剂使用量较少，其稳定性和/或颗粒尺寸分布得到改进。人们进一步希望提供一种用于制备聚亚胺酯泡沫的聚合物多元醇，相对于用一种传统的稳定剂制备的聚合物多元醇它具有改进的特性。

本发明是一种制备一种聚合物多元醇的方法，其中至少一种含乙烯基的不饱和单体在一含有有效量的稳定剂的连续多元醇相中

聚合，以形成在所述连续多元醇相中的含乙烯基的不饱和单体的聚合物颗粒分散体，其特征在于稳定剂是一种具有可末端聚合的乙烯基不饱和度的聚合物，其平均分子量(Mn)为从6000至100,000，并且含有的平均羟基官能度最多约每个分子1.0个羟基。

本发明获得了极好的分散稳定剂、颗粒尺寸分布和其它聚合物多元醇特性。另外，甚至当稳定剂的量比在传统的方法中所用的量少的情况下，仍可见到这些改进。从而，本发明提供了一种以较低的成本获得改进的特性的方法。

另外，按本发明制备的聚亚胺酯泡沫材料与用于传统的稳定剂所制得的那些泡沫材料相比在某些物理特性上显示出了改进。

在本发明的方法中，所用的稳定剂具有低的羟基官能度，可末端聚合的乙烯基不饱和度和平均分子量(Mn)为6000至100,000。Mn优选为8000至50,000，更优选为9000至15,000。所述稳定剂有利地具有一种"综合官能度"，该官能度在此是指每个分子的羟基加上末端的乙烯不饱和基的平均数，值为从2至6，更优选为2至3，再优选为2。所述稳定剂还具有平均羟基官能度为每个分子最多约1.0，优选为小于约0.8，更优选为小于约0.7，最优选为小于约0.6个羟基，如下所述。

有利地稳定剂为一种有机聚合物，该聚合物可与分散体中的"原料多元醇"相容。稳定剂的实际组分通常与原料多元醇的组分一起考虑来选择。由于原料多元醇在大多数情况下会是一种聚酯或聚醚，从而稳定剂相应地优选为一种聚酯或聚醚。最优选的原料多元醇是一种聚醚，从而最优选的稳定剂也是一种聚醚。

有利地聚醚稳定剂为具有一个或多个环的有机氧化物的聚合物。所述氧化物为烯化氧、被取代的烯化氧和其它环中有一个醚键的可聚合的脂环族的化合物如四氢呋喃。适宜的烯化氧包括环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氯甲代氧丙环、氧化苯乙烯和其它环醚，所述环醚能进行开环聚合生成聚醚。由于稳定剂的功能是改进分散颗粒在原料多元醇中的稳定性，稳定剂的成分采用与之相容是有利的。从而，烯化氧的选择典型地使稳定剂的聚醚部分具有如原料多元醇的一种相似结构。就象下面要更详细地讨论的，由于所优选的原料多元醇是环氧丙烷和/或环氧乙烷的聚合物，所以用于制备稳定剂的优选的烯化氧也是环氧丙烷和/或环氧乙烷。稳定剂更优选为一种环氧丙烷的聚合物或环氧丙烷和较少量的环氧乙烷的共聚物。环氧丙烷的共聚物可以是无规共聚物或嵌段共聚物。

由于有时制备大于约2000当量的好质量的聚醚是困难的，常常希望通过偶合较低当量的聚醚来生成本发明的稳定剂。该方法有几点长处。第一，它能让人使用相对低当量的聚醚作为初始物料。这些较低当量的聚醚与非常高的当量的聚醚相比即便宜又质量好。另外，该技术使人能通过选择偶合剂和双官能的聚醚有控制地选择稳定剂的“官能度”。偶合剂是一种具有多个基团的物料，所述基团与一种醇反应生成带有醇氧的共价键。具有这种基团的例子包括异氰酸酯、羧酸、酰基氯、环氧化物和酯类，它们可以进行一种酯交换反应。通过选择一种双官能的聚醚，稳定剂的综合官能度将等于偶合剂的。这样一种双官能的聚醚与一种双官能的偶合剂将生成一种双官能的稳定剂，一种双官能的聚醚与一种三官能的偶合剂的偶合将

生成一种三官能的稳定剂。

典型的偶合剂包括多羧酸如邻苯二甲酸、对苯二甲酸以及相应的酰基氯和它的烷基酯。适用的仍是相对低的分子量(2000或更小,优选为1000或更小), 2至4个官能的, 优选为双官能的, 环氧树脂如双酚类的缩水甘油醚。优选的偶合剂包括如下所述的多异氰酸酯, 二异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯(TDI), 二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和MDI的衍生物是更优选的, 这是基于偶合所述聚醚中使用方便和成本的缘故。

通过偶合剂和聚醚在能使偶合反应发生的条件下形成混合物很容易完成偶合反应。典型地, 可使用适度加热以加速该反应, 还可以使用适当的催化剂。例如, 由聚醚和环氧树脂在适当温度的条件下使用一种适当的催化剂如一种 BF_3 醚合物可很容易地生成酯。聚醚与异氰酸酯化合物的偶合按照如U. S. 4, 546, 122所述的进行是有利的。在聚醚偶合中, 选择聚醚和偶合剂的相对量以使偶合的聚醚具有如前所述的分子量。使用较少化学量的偶合剂, 在任何情况下所需的精确的量将取决于聚醚的分子量, 较低的聚醚分子量将需要较多的偶合剂以得到该种稳定剂所要求的分子量。

通过使用偶合剂指数(定义为偶合剂的当量除以多元醇的当量再乘100)为约60, 优选约65, 更优选为75至90, 优选为约85通常得到良好的结果。较高的指数导致生成较高当量的偶合的多元醇。

在通过烯化氧的聚合或通过前述偶合步骤制备聚醚中, 形成了末端的羟基由于本发明的稳定剂具有最多约每个分子1.0个羟基, 有必
要将大量的羟基保护起来并用可聚合的含乙烯基的不饱和基取代它

们。方便的做法是末端为羟基的聚醚与具有一个乙烯基和一个与羟基反应的共反应基的双官能化合物反应以在聚醚上形成一个键。不饱和的异氰酸酯、羧酸、羧酸氯化物、羧酸酐和环氧化物是适合的。优选的是不饱和的异氰酸酯如异氰酸根甲基丙烯酸乙酯和 α, α -二甲基间异丙基苄基异氰酸酯(TMI)。这样保护的聚醚的制备如在U. S. 3, 931, 450和4, 390, 645中有记载。本发明中, 足够量的羟基被反应以使所得的稳定剂每个分子具有如前所述的平均数的羟基。如果希望, 可以使差不多全部的羟基反应以使稳定剂基本上不含羟基。

通过使1000至6000当量的1, 2-环氧丙烷的聚合物或1, 2-环氧丙烷和环氧乙烷的共聚物与二异氰酸酯在指数为65至85, 特别是75至85下反应生成末端为羟基的低聚物, 然后用一种如上所述的双官能的化合物保护至少约50%的剩余的羟基, 从而制得最优选的稳定剂。

聚合物多元醇的制备是按照本发明通过在一连续多元醇相中在有效量的上述稳定剂的存在下聚合至少一种含乙烯基的不饱和单体。构成分散体的连续相的原料多元醇是一种每个分子平均具有多个异氰酸酯反应基的物料。用于制备聚合物多元醇的这种多元醇已知的种类非常广泛包括在U. S. 4, 394, 491的栏3-5中所述的那些。然而, 优选的用于制备柔韧的泡沫材料和其它弹性的聚亚胺酯的多元醇是聚醚和聚酯多元醇, 它们的当量从500至8000, 优选800至3000, 更优选1000至2500。这些优选的聚醚和聚酯多元醇还有利地具有名义官能度从2至6, 优选2至4, 更优选2至3。特别优选的是聚醚多元

醇，它们为一种 C_2-C_4 氧化烯或四氢呋喃的聚合物，特别是1, 2-环氧丙烷的聚合物，它仍可以是无规共聚或嵌段聚合的，基于总重的环氧乙烷的重量百分比不超过约20%。用于制备模塑的或高弹性的块状泡沫材料的最优选的是名义上三官能的1, 2-环氧丙烷的聚合物，所述环氧丙烷具有8-20重量百分比的环氧乙烷封端。用于传统的块状泡沫材料的最优选的是名义上三官能的1, 2-环氧丙烷的聚合物和1, 2-环氧丙烷与最多约15% 重量的环氧乙烷的共聚物。

对于制备硬泡沫材料，优选的是具有85至500当量和2至8的平均官能度，优选为每个分子3至6个羟基的聚醚。

在此所用的含有乙烯基的不饱和单体为除了稳定剂化合物之外的具有可聚合的乙烯不饱和度的化合物。所适用的这种单体在U. S. 4, 581, 418中有记载。这些包括脂肪族的共轭二烯如丁二烯；单亚乙烯基芳香族化合物如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯和亚萘基乙烯，包括其它不活泼地取代的苯乙烯；含 α , β -乙烯基的不饱和羧酸和酯如丙烯酸，甲基丙烯酸、异丁烯酸甲酯和2-羟乙基丙烯酸酯；含 α , β -乙烯基不饱和腈如丙烯腈；丙烯酰胺；乙烯基酯如乙酸乙烯基酯、乙烯基醚、乙烯基酮、乙烯基和亚乙烯基卤化物。这些中，优选的是单乙烯基芳香族化合物和 α , β -不饱和的腈，特别优选的是苯乙烯和 α , β -不饱和腈的混合物。最优选的是苯乙烯和丙烯腈以重量比25:75至95:5的混合物。

如果制备一种稳定的分散体，单体的量并不非常关键。这样可以使固体的占分散体重量的百分数为从1，优选10，更优选20至

60, 优选50, 更优选45。本发明中, "固体"被认为是等于在制备分散体中所用的含乙烯基的未饱和单体的重量。如下所述, 如果使用加入晶种法, "固体"被认为等于在制备晶体分散体中所用的含乙烯基的不饱和单体和在制备产品分散体中所用的那些的总量。

该方法的实施是通过将含乙烯基的不饱和单体与原料多元醇在稳定剂的存在下, 在使单体聚合的条件下进行结合而生成分散在原料多元醇中的不连续的聚合物颗粒。为有利起见, 这样的条件包括升温 and 搅拌。温度为20至150, 优选为80至130, 更优选为105至125 °C通常是适当的, 在某种程度上取决于具体的单体和所用的自由基引发剂。另外, 为了促进不连续的聚合物颗粒的生成, 优选在过程中搅拌反应混合物。

虽然在反应开始时将全部组分加入反应器中是可能的, 但通常优选为分步加入单体, 更优选为还分步加入稳定剂, 自由基引发剂以及有时可分步加入原料多元醇。分步加入这些组分提供了对反应温度的较好控制, 并且提供了具有更均匀颗粒尺寸的更稳定的产品。在这种分步加入法中, 将少量的原料多元醇、稳定剂和可供选择地一种晶种分散体放入反应器中并加热到所希望的聚合温度。然后, 将一种单体物流在反应条件下经过适当的时间加入到反应器中, 如U.S. 4, 460, 715所述。通常单体物流的加入进行5分至5小时, 优选15分至2小时, 更优选30至90分。虽然最优选为将稳定剂物流在速度大致正比于分散体颗粒的表面积的增加速度下加入, 但稳定剂物流也优选为使用相似的时间加入。如共同待批申请号503, 210, 申请日1990年4月2日中所述。另外, 尽管在一单独的物流中使单体

的聚合不以显著量发生直至单体已移动为分散的颗粒。优选在与单体流近似相同的时间加入自由基引发剂。自由基引发剂和稳定剂作为原料多元醇中的溶剂被加入是有利的。

所有物料加入以后，将混合物在升高温度下保持一适当的时间以保证单体基本上反应完全通常是有利的。一般地，所有物料加完以后这种附加的加热持续5分至2小时，优选为5分至1小时。

反应还优选在惰性气氛如氮气或氩气下进行，特别是如果使用轻微正压(最多100psig)更是如此。已经发现这样可以改进产品的相容性和过滤性。

如前所述，在最优选的实施例中使用一种晶种分散体。晶种分散体优选将乙烯基聚合物的颗粒分散，在乙烯基聚合物中单体物流的单体比在连续相中更易溶。分散的晶种颗粒最优选为与被用来制备产品分散体的单体相同的聚合物。晶种分散体的固体含量为5%至50%，优选为10%至40%，更优选为20%至30% 是有利的。晶种颗粒的平均粒径至少约30nm， 优选为50至200nm和更优选为50至150nm。

连续相、稳定剂、单体和其它组分的相对比例在某种程度上取决于所用的具体物料和所希望的产品分散体的特性和用途。选择稳定剂的量使得获得具有最少的颗粒凝聚的稳定的分散体。我们相信稳定剂在制备分散体中至少起到两种单独的作用。第一，它帮助颗粒的成核作用。另外，它使颗粒不易凝结和沉降。在实现这两种功能中，这种稳定剂是有效的。然而，在某些情况下如在优选的放入晶种技术中，颗粒的成核作用是与后来的颗粒增长分开进行的。在这种情况下，在该成核步骤中所用的稳定剂可以是本发明的那种，

但并不必须如此。在成核步骤中使用一种不同的稳定剂的情况下，本发明的稳定剂用于颗粒增长步骤。当进行单独的成核步骤时，优选在成核步骤中使用本发明的稳定剂。当颗粒的成核和增长不单独进行时，稳定剂使用本发明的那种。

本发明的主要优点是稳定剂的效能，在使用很小量时得到非常好的结果。已发现当使用量为原料多元醇重量的百分之0.1至10，优选为0.5至3，更优选为0.5至1.5时，本发明的稳定剂是有效的。

如前所述，常常希望在聚合过程中将自由基引发剂加入到反应混合物中。加入足够的自由基引发剂以提供商业上可接受的聚合速度。典型地，基于单体的重量，自由基引发剂的用量为从0.1%至1.75%，优选为0.2%至1%，更优选为0.25%至0.8%。所包括的这些引发剂为过氧化酯、过氧化物、过硫酸盐、过硼酸盐、过碳酸盐和偶氮化合物。这些催化剂的实例包括过氧化氢、叔丁基过辛酸盐、过氧化二叔丁基、月桂酰过氧化物、氢过氧化枯烯，氢过氧化叔丁基、2, 2'-偶氮=[2, 4-二甲基]戊腈、2-(叔丁基偶氮)-2-甲基丁腈、2-(叔丁基偶氮)-2, 4-二甲基戊腈、偶氮二(异丁腈)偶氮二(甲基丁腈)以及这些催化剂的混合物。前述催化剂中，偶氮催化剂，特别是偶氮二(异丁腈)和偶氮二(甲基丁腈)是优选的。

对进行乙烯基聚合反应有用的其它添加剂可供选择地用于制备产品聚合物多元醇。其中值得注意的是链转移剂，如U. S. 4, 689, 354中所述的。优选的链转移剂包括各种硫醇如叔十二烷硫醇、2-甲苯硫醇、1-十四烷硫醇、2-辛烷硫醇、1-庚烷硫醇、1-辛烷硫醇、2-萘硫醇、1-萘硫醇、1-己硫醇、乙硫醇、1-十二烷硫醇、

苄硫醚、碘仿和碘。已经发现链转移剂的使用在某些情况下能改进产品聚合物多元醇的稳定性和过滤性，特别是当基于乙烯基单体重的用量为百分之0.1至5，优选为0.25至2.5，最优选为0.5至1.0时是如此。

所得到的产品是具有如前所述的固体百分数的乙烯基聚合物在多元醇中的分散体。与在大多数先有技术过程中制得的那些相比，所述分散的乙烯基聚合物颗粒趋于具有窄的颗粒尺寸分布。平均颗粒尺寸为150至2000，优选为200至1000，更优选为300至600nm是有利的。分散体的粘度在很重要的程度上取决于固体和连续相成分的百分比，但优选不超过12,000CKS，更优选为小于8,000CKS和最优选为小于5,000CKS。

产品聚合物多元醇可用于制备聚亚胺酯、如U.S. 4,390,645和4,689,354中所述。聚合物多元醇最适用聚亚胺酯的类型在很大程度上取决于形成连续相的多元醇的官能度和当量。一般来说，低当量(小于约500，优选小于约300)，高官能度的聚合物多元醇特别适于制备硬聚亚胺酯泡沫材料，作为交联剂用于弹性聚亚胺酯和用于制备结构聚合物。较高当量的官能度为2至4的聚合物多元醇特别适用于制备柔韧的聚亚胺酯泡沫材料和用于形成非蜂窝状的或微蜂窝状的聚亚胺酯高弹性的软块。

产品聚合物多元醇特别适于制备弹性的聚亚胺酯，如热塑性的高弹性和特别柔韧的聚亚胺酯泡沫材料。在制备这种泡沫材料中，聚合物多元醇在发泡剂的存在下与聚异氰酸酯反应。还可以存在附加的异氰酸酯反应物料以及助剂如表面活性剂、催化剂、着色剂、

抗氧化剂、填充物和脱模剂。

聚异氰酸酯是一种每个分子具有平均至少两个异氰酸酯基的有机化合物。芳香族的和脂肪族的聚异氰酸酯可用于制造泡沫材料，考虑到可得性和成本，芳香族的聚异氰酸酯是高优选的。这种聚异氰酸酯包括m-亚苯基二异氰酸酯、2,4-和/或2,6-甲苯二异氰酸酯(TDI)、亚己基-1,6-二异氰酸酯、2,4'-和/或4,4'-二甲苯二异氰酸酯(MDI)，聚亚甲基对聚苯聚异氰酸酯(PMDI)，氢化的MDI或PMDI、环己烷-1,4-二异氰酸酯四亚甲基-1,4-二异氰酸酯、亚萘基-1,5-二异氰酸酯、1-甲氧苯基-2,4-二异氰酸酯，4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4,4'-联苯二异氰酸酯和甲苯-2,4,6-三异腈酸酯。TDI、MDI和PMDI是优选的。前述的预聚物以及含有碳化二亚胺、脲基甲酸酯或缩二脲键的前述的衍生物是有用的。

用于本发明的目的的发泡剂包括在聚合物多元醇与聚异氰酸酯反应的条件下能产生气体的任何物料。水、各种低沸点的烃和卤代烃，释放氮气的偶氮化合物和类似物料是适合的。适用的烃和卤代烃包括戊烷、己烷、庚烷、戊烯和庚烯、二氯二氟甲烷、三氯氟甲烷、二氯二氟甲烷、1,1,1-三氯乙烷和二氯甲烷。水和水与低沸点的烃和卤代烃的混合物是优选的。

常常希望在制备泡沫材料时用另一种醇稀释聚合物多元醇，特别是当聚合物多元醇的固体重量百分比超过约20%时更是如此。适用于此目的醇取决于聚亚胺酯的所希望的特性，在制备柔韧泡沫材

料中，优选的当量为1000至2500和平均官能度为2至4的那些。其它的与形成聚合物多元醇的连续相相容的多元醇也是有利的。通常希望使用足够量的这种其它多元醇以使该醇和聚合物多元醇的混合物中的固体百分数为2%至30%，优选为5%至20%。

在制备聚亚胺酯中还常常并优选使用催化剂。所用的两种主要类型的催化剂是叔胺和有机金属催化剂。叔胺催化剂的实例包括如三亚乙基二胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、二乙基乙醇胺、N-椰子吗啉、1-甲基-4-二甲氨基乙基哌嗪、3-甲氧基-N-二甲基丙基胺和双(N, N-二甲胺乙基)醚。叔胺催化剂的常用量为每100份多元醇(包括聚合物多元醇)从0.1至5，优选0.2至2份。适用的有机金属催化剂包括有机铅、有机铁、有机汞、有机铋和优选的有机锡化合物。有机锡化合物的实例包括二丁锡化二月桂酸、二甲锡化二月桂酸、亚锡辛酸盐和氯化亚锡。有机金属催化剂的使用量为每100份多元醇(包括聚合物多元醇)0.001至0.5，优选为0.05至0.2份。

在制备泡沫材料中使用一种表面活性剂是有利的，以稳定反应混合物不致发生晶胞皱缩直至它足够熟化以保持它的蜂窝状结构。适宜它的表面活性剂包括聚硅氧烷表面活性剂，它们中大多数是嵌段共聚物，该共聚物包含至少一个聚(氧化烯)段和一个聚(二甲基硅氧烷)段。其它表面活性剂包括长链醇的聚乙二醇酯、长链烷基酸 硫酸 酯的叔胺或链烷胺盐，烷基磺酸酯和烷基芳基磺酸。通常每100份多元醇(包括聚合物多元醇)使用0.1至3，优选0.3至1份重量的表面活性剂是适当的。

另外，交联剂如二乙醇胺和亚甲基双(邻-氯苯胺)，增链剂如

α ， ω -亚烷基乙二醇和乙二醇醚以及芳香二胺，着色剂，保存剂和填充物可以用于该配方中。使用交联剂和增链剂以改进泡沫材料的加工性能和特性是本领域中公知的。

泡沫材料可以用模塑或自由升高的方法制造。在制造模塑的泡沫材料过程中，反应混合物被引入一模具中，在其中混合物反应并膨胀，充填模具并呈现模具的内部形状。在制备自由升高或块状泡沫材料中允许反应混合物自由升高抵抗重力。模塑和自由升高方法都是公知的如在U. S. 4, 485, 133中有记载。

所得到的泡沫材料可广泛地用于缓冲和能量吸收的应用场合，如汽车座、靠手和挡泥板，包装，床上用品和毛毯下衬。

下面给出的实施例是为阐明本发明并将不以任何方式被理解为限制本发明。除非另有说明，全部份数和百分比都是以重量给出。

实施例1

A稳定剂的制备

稳定剂A的制备为将一种4000分子量的，一般为双官能的环氧乙烷保护的聚(1, 2-环氧丙烷)与甲苯二异氰酸酯在65指数下反应。该反应是通过将TDI与二醇混合并加热到约90°C 下在一定量的二丁锡二月桂酸催化剂的存在下持续约2小时实现的。向所得到的产品中每当量的最初加入的二醇加入0.3当量的 α ， α -二甲基间-异丙基苄基异氰酸酯(TMD™，一种美国Cyanamid公司的产品)。使该混合物在90°C下反应4小时。所得到的稳定剂(稳定剂A)具有的平均分子量(Mn)为8000至12, 000，稳定剂A的平均羟基官能度小于约每个分子0.3个OH基。

以相似的方式制备稳定剂B，不同的是所用的TDI的指数为75，而且每当量的初始二醇使用0.2当量的TMI™异氰酸酯。所得到的稳定剂B的Mn为9000至15,000和平均羟基官能度小于约每个分子0.5个OH基。

以相似的方式制备稳定剂C，不同的是所用的TDI的指数为85，而且每当量初始二醇使用0.1当量的TMI™异氰酸酯。所得到的稳定剂C的Mn为10000至20,000和平均羟基官能度小于约每个分子约0.7个OH基。

稳定剂D的制备为使用与稳定剂B相同的物料相对量，但使二醇TDI和TMI™异氰酸酯同时混合和反应。稳定剂D的特性和稳定剂B特性基本相同。

B使用具有用传统稳定剂成核颗粒的晶种共聚物多元醇制备共聚物多元醇

将313份含25%固体的70/30 S/AN晶体在多元醇A中的分散体放入一适当的容器中。晶种分散体的颗粒中值直径为约90nm。多元醇A的当量为1600，名义上三官能的聚(环氧丙烷) 用环氧乙烷封端。晶种分散体还包含有40.6%的一种传统的稳定剂，该稳定剂是将TMI™异氰酸酯与一种1600当量的名义上为三官能的含有87% Po和13% EO的无规共聚物反应，在摩尔比为0.2:1下制得的。将5110份多元醇A和40份稳定剂A加入容器中，所得到的混合物在氮气层下边搅拌边被加热到125℃。在保持混合物的温度在约125℃时，将几种物流加入反应器中。一种物流是丙烯腈物流，在每分钟26.32份的速率下丙烯腈进料57分钟。在丙烯腈物流后两分钟开始以每分钟

63.6份的速率加入苯乙烯持续55分钟。在加入苯乙烯物流的同时开始加入在多元醇A中含16%稳定剂A的混合物，以每分钟67.5份的初始速率持续10分钟，以每分42.8份的速率再持续10分钟，以每分钟35.9份的速率又持续34分钟。在开始加入丙烯腈物流的同时将多元醇A中含0.85%偶氮双(2-甲基丁腈)的一种混合物以每分钟39.6份的速率加入容器中持续57分钟，然后以90.7份/分的速率再持续43分钟。在加入苯乙烯物流的同时开始将多元醇A中含3.3% 十二烷硫醇的一种混合物以27.5份/分的速率加入到容器中。接着加入所有物流，将混合物温度保持在125℃ 并在真空下抽提以除去易挥发性物料。所得到的产品记为共聚物多元醇样品1-A。该样品中的稳定剂A的总量为2%。样品1-A是一种含有25%固体的均匀的高质量的分散体。它的粘度在25℃时为2500CKS而且中值颗粒尺寸为360nm。这种颗粒尺寸是出人意料地小，而且归因于在聚合早期由于稳定剂的有效性使之颗粒聚集大量减少。使用含有12.5% 传统稳定剂如用于制备晶种颗粒的那种，所预期的中值颗粒尺寸为约500nm。这样，该稳定剂在使用量大大降低的情况下给出了改进的效果。

以相同的方式制备另一种共聚物多元醇(样品号1-13)样品，不同的是稳定剂的用量减小到含1.5%。获得非常相似的结果，而且在实验误差内其粘度和颗粒尺寸与样品1-A相同。

因为产品共聚物的中值颗粒尺寸与晶种的使用量成反比，使用与样品1-A相同的步骤，希望制备一种中值颗粒尺寸为500nm的共聚物多元醇，只是晶种的用量降至120份。所得到的共聚物多元醇(样品1-C)的粘度为2160CKS和中值颗粒尺寸490nm。重复该步骤制

备样品1—D，只是稳定剂用量减至1%。再次获得了出色的结果，产品的粘度2410CKS，而且中值颗粒尺寸510nm。

如样品1—C制备另一种共聚物多元醇(样品1—E)，只是用稳定剂B代替稳定剂A，样品1—E的粘度2540CKS和中值颗粒尺寸4567nm。当稳定剂B的量减少到0.5%获得了基本相同的结果，当改用0.5%的稳定剂D时，也是如此。用0.25%的稳定剂B但用与样品1—E相同的方式制得的共聚物多元醇(样品1—F)的粘度为2270CKS和中值颗粒尺寸为630nm。这样本发明的稳定剂在非常低的使用量下稳定分散体是有效的。

重复样品1—A的步骤，这次用0.25%的稳定剂C代替稳定剂A。所得到的共聚物多元醇(样品1—G)的粘度为2030CKS，中值颗粒尺寸为520nm，并具有出色的质量。

C用本发明的稳定剂使共聚物多元醇成核

将含于多元醇A中的16%的稳定剂B溶液6659份放入一适当的容器中。在搅拌和氮气层下将该溶液加热并保持在125°C，同时加入几种进料物流。以26.32份/分的速率加入丙烯腈物流并持续57分钟。在居先加入丙烯腈物流后开始两分钟以63.6份/分的速率加入苯乙烯物流并持续55分。在居先加入丙烯腈物流后开始7分钟以29.64份/分的速率加入含16%稳定剂B的多元醇A溶液。丙烯腈物流开始加入的同时开始以86.7份/分的初始速率加入含1.77%偶氮双(2—甲基丁腈)的多元醇A浆液并持续59分，在45.5份/分的速率下再持续43分钟。接着加入所有的物流，将混合物在真空下抽提以除去易挥发物料。产品为具有粘度为5660CKS和中值颗粒直径110nm的含

25%固体的分散体。

使用该分散体(晶种分散体A) 作为晶种分散体制备产品共聚物多元醇。用与样品1-A相同的方式制备共聚物多元醇样品1-H, 只是用213份晶种分散体A代替在制备样品1-A中所用的晶种共聚物多元醇而且所加稳定剂B的量是0.5%。产品是一种均匀的, 稳定的分散体, 粘度为2370CKS和中值颗粒尺寸为490nm。

实施例2

A,稳定剂E-J的制备

用与稳定剂A相同的普通方法制备稳定剂E,只是所用的TDI的指数为60, 而且每当量的初始二醇使用0.5当量的TMI™异氰酸酯。稳定剂E的Mn为7900—8550, 平均为约0.75羟基/分子。

用与稳定剂A相同的普通方法制备稳定剂F, 不同的是(1)用4000 MW的, 名义双官能的聚(环氧丙烷)代替制备稳定剂A所用的保护的二醇, TDI的指数为60和(3)每当量的初始二醇使用0.35当量的TMI™异氰酸酯。稳定剂F的Mn约为10,100和含约0.25羟基/分子。

用与稳定剂F相同的方式制备稳定剂G, 只是TDI指数为65而且每当量的初始二醇使用0.2当量的TMI™异氰酸酯。稳定剂G的Mn为约8900并含约0.85羟基/分子。

用与稳定剂E相同的方式制备稳定剂H, 只是用143当量的改良的碳化二亚胺"液体MDI"代替在制备稳定剂E中所用的TDI。稳定剂H的Mn为约9600和平均含约0.75羟基/分子。

用与稳定剂E相同的方式制备稳定剂I, 只是用纯二苯甲烷二异氰酸酯MDI代替在制备稳定剂E中所用的TDI。稳定剂I的Mn为约7600和

平均含约0.75羟基/分子。

用与稳定剂I相同的一般方式制备稳定剂J，只是MDI的指数为85并且每当量的初始二醇使用0.1当量的TMI™异氰酸酯。稳定剂J的Mn为约13,500和含约0.7羟基/分子。

B，制备共聚物多元醇2-A至2-G

用下述一般步骤制备共聚物多元醇样品2-A。将372.5份多元醇B，1000当量的名义上三官能的含92%PO和8%EO的混合物的无规共聚物和27.5份的稳定剂B加入到一适当的容器中。然后在搅拌下将容器中物料加热到125℃。制备含7.7份偶氮双(2-甲基丁腈)的675份多元醇B的引发剂浆液，并以初始速度1.13份/分加入到反应器中。在开始加入引发剂浆液进料物流后一分钟开始以初始速率0.58份/分将含327.5份多元醇B和22.5份稳定剂B的稳定剂混合物加入到反应器中。在开始加入稳定剂混合物进料物流的同时开始以1.81份/分的初始速率将含752.5份苯乙烯，322.5份丙烯腈和8.1份十二烷醇硫醇的一种单体混合物加入反应器中。所有进料物流是在保持反应器中的物流温度为125℃下进行的。单体混合物和稳定剂混合物进料一小时后，每种物流的进料速率增加，以使剩余的稳定剂混合物加入并持续45分，加入剩余的单体混合物并持续60分钟，加入剩余的引发剂浆液并持续90分。所有进料物流加完后，容器中的物料保持在125℃下并持续附加的30分钟，所得到的产物在真空下抽提以除去易挥发杂质。所得到的共聚物多元醇的名义上的固体含量为43%。用HDC测量中值颗粒尺寸并列于表2中。测量分散体的Brookfield粘度并列于表2中。

用与样品 2 - A 相同的方式制备共聚物多元醇样品 2 - B 至 2 - G,不同的是稳定剂的选用。所用的稳定剂列于表 1 中。粘度和颗粒尺寸特性也列于表 1 中。

表 1

共聚物多元醇样品	稳定剂	粘度(CKS)	中值颗粒尺寸(nm)
2-A	E	5750	700
2-B	B	7500	560
2-C	I	5700	670
2-D	J	6650	850
2-E	F	8600	550
2-F	G	7500	650
2-G	H	6450	670

所有的分散体是均匀和稳定的,并可用于制备高质量的柔韧聚亚胺酯泡沫材料。特别出人意料的是使用了低含量的稳定剂。当使用由5000分子量的聚醚三醇和0.2摩尔TMI摩尔三醇制备的传统稳定剂时,为获得相似质量的产品的需的稳定剂的量为在制备样品 2 - A 至 2 - G 中所用的稳定剂量的三倍,基于含于稳定剂中的诱导的不饱和的量。

G, 由共聚物多元醇样品 2 - A 至 2 - G 制备聚亚胺酯泡沫材料

通过在室温下将100分共聚物多元醇样品2-A、3份水、1份硅氧烷表面活性剂、0.083份叔胺催化剂、0.08份有机锡催化剂和提供1.15异氰酸酯指数的充足的TDI迅速混合制备一种块状柔韧的聚

亚胺酯泡沫材料。将该混合物倒入一开口的模具中并允许其升高和固化。所得到的泡沫材料被称为样品2-A，而且其物理特性被列于后面的表2中。以相似的方式制备柔韧的聚亚胺酯泡沫材料样品2-C至2-G，用共聚物多元醇样品2-C至2-G分别代替共聚物多元醇2-A。测量泡沫材料样品2-C和2-G的物理性质并列于表2中。为比较起见，如实施例2-B所述的用传统稳定剂制备的共聚物多元醇制得的泡沫材料也被评价。

表 2

特性	对比例	泡沫材料号		
		2-A	2-C	2-G
密度, pef(kg/m ³)	2.01(32.3)	2.08(33.3)	1.97(31.6)	2.08(33/3)
张应力., psi(KPa)	26.6(180.5)	25.9(178.6)	25.5(175.8)	26.4(182.0)
剪应力., pli(nm)	1.9(333)	2.0(350)	2.0(350)	2.0(350)
延伸率, %	87	78	86	80
压缩变定, %	42.4	14.9	8.6	14.5
弹性, %	23	20	23	18
空气流量, ft ³ /min(m ³ /sec)	2.3(0.011)	2.4(0.011)	3.4(0.016)	2.1(0.010)
25% ILD, lb.(N)	123(547)	122(542)	109(485)	115(512)
65% ILD, lb.(N)	233(1036)	235(1045)	212(943)	223(992)
ret. 25% ILD, lb.(N)	58(258)	62(276)	57(253)	61(271)
滞后变形, %	48	51	52	53
模数	1.90	1.93	1.95	1.94

负载损失计算值, %	41	31	21	39
高度损失计算值, %	3.9	4.0	3.4	3.0

从表2中的数据可以看到本发明的泡沫材料样品的性质与对比例的那些非常相似, 只是在压缩变定和疲劳特性(计算的负载损失和高度损失)方面有很大改进。另外, 本发明的泡沫材料样品固化得稍微慢些, 至少在反应的初始阶段, 这表明本发明的共聚物多元醇提供了改进的加工性能。

实施例3

通过TDI和4500分子量的名义上双官能的聚(环氧乙烷)以65的指数反应, 然后用0.3当量的TMI/当量初始二醇保护所得物料, 使用制备稳定剂A所用的一般步骤制得稳定剂K。该稳定剂的Mn为9000至12000并含约0.25羟基/分子。

以相似的方式制备稳定剂L, 只是用4000MW名义上双官能的聚(环氧丙烷)代替用于制备稳定剂J的聚(EO)二醇。该稳定剂的Mn为8000至10,000并含约0.25%羟基/分子。

按照实施例2—B中所述的一般步骤制备适于制备硬聚亚胺酯泡沫材料的一种共聚物多元醇(样品3—A), 只是有几处改进。用稳定剂K代替稳定剂B。用多元醇C代替多元醇B, 多元醇C是一种分子量为400, 名义上三官能的聚(环氧乙烷)。固体含量为25%。基于单体的十二烷硫醇的量为0.75。获得了一种稳定的分散体, 它在冷却后结晶。然而再加热后, 固体颗粒重新均匀分散。

当用稳定剂A代替稳定剂K重复前面实验时, 所得到的分散体是不稳定的。我们相信这是由于在制备稳定剂A时所用的二醇有非常大的

氧化丙烯含量，上述氧化丙烯使得它的多元醇C，一种EO均聚物相对不相容的缘故。另一方面，稳定剂K是由环氧乙烷均聚物制得的，环氧乙烷与多元醇C是完全易混合的。这指出了稳定剂的组分与原料多元醇的组分匹配的重要性。

用与样品3—A相同的方法制备另一种共聚物多元醇，但有下列不同之处。用多元醇D，一种分子量为400，名义上双官能的聚(PO)代替多元醇C。稳定剂L代替稳定剂K，而且基于单体的十二硫烷醇量为3%。固体含量为40%。得到一种稳定剂的分散体。当在含固体45%下重复实验时得到了相似的结果。另外，用该法将苯乙烯与丙烯腈的比改为50：50、30：70和0：100制备稳定的含固体45%的分散体。

实施例4

按与稳定剂K相同的方式制备稳定剂M，只是用分子量为2900，名义上的双官能的聚(四氢呋喃)聚合物代替制备稳定剂K所用的二醇。按照实例2—B所述的一般步骤使用稳定剂M制备共聚物多元醇(样品4—A)，但有下列例外。用分子量为2000，名义上的双官能的聚(四氢呋喃)聚合物代替多元醇B。所有加入到反应器中的物料除了初始载料外混成单一进料物流而不是三个进料物流，该单一物流进料持续总共60分钟。获得一种稳定的分散体，该分散体由于多元醇连续相的结晶固化一段时间。在重新熔化后分散体保持稳定。该分散体用于制备热塑性聚亚胺酯，它可以在后来被挤压成型而不会大量地损坏颗粒。

象样品4—A一样也用稳定剂M制备另一种共聚物多元醇，只是用分子量700，名义上双官能的聚(四氢呋喃)聚合物代替分子量为2000

的二醇。得到一种稳定的分散体。

实施例5

用与稳定剂B相同的方式制备稳定剂N，只是所用的多元醇为2000分子量，名义上的双官能的环氧乙烷覆盖聚(环氧丙烷)。稳定剂N的Mn为约7100并含约0.4羟基/分子。按与实例2—C所述的相同的方式制备共聚物多元醇样品5—A，只是用稳定剂N代替稳定剂B，所有加到反应器中的物料除了初始载料以外混成一单一进料物流而不用三股进料物流，所述单一物流进料持续总共60分钟。所得的分散体的粘度为5600CKS和中值颗粒尺寸为660nm。

用与稳定剂N相同的方式制备稳定剂P，只是每当量的初始二醇只使用0.125当量的TMI™异氰酸酯。稳定剂P的Mn为约6900并含约1.0羟基/分子。用与样品5—A相同的方式制备共聚物多元醇样品5—B，只是用稳定剂P代替。它的粘度为5400CKS和中值颗粒尺寸690nm。

按与稳定剂N相同的方式制备稳定剂Q，只是每当量初始二醇使用0.25当量TMI™异氰酸酯。稳定剂P的Mn为约7100并基本上含有0个羟基/分子。用与样品5—A相同的方式制备共聚物多元醇样品5—C，只是用稳定剂Q代替。它的粘度为8000CKS，并且中值颗粒尺寸为460nm。

实施例6

用下述方法制备稳定剂R，将729.3份的1910当量的，名义上双官能的环氧乙烷保护的聚(环氧丙烷)和51.5份的180当量的双酚A的二环氧甘油醚和0.2份的BF₃醚合物在50℃下加热2小时。

然后用KOH溶液中和所得到的偶合的多元醇，并与19.2份TMI™异氰酸酯和0.2份有机锡催化剂一起在90℃下加热2小时。所得到的稳定剂R的分子量为9000至15,000和平均官能度约0个羟基/分子。

用与共聚物多元醇2-A相同的方式制备共聚物多元醇6-A，只是使用稳定剂R。所得到的分散体的粘度5000CKS和中值颗粒尺寸为530nm。

用与共聚物多元醇5-A相同的方式制备共聚物多元醇6-B，只是使用稳定剂R。所得到的分散体的粘度为6000CKS和中值颗粒尺寸为580nm。