



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 111448232 B

(45) 授权公告日 2022.04.19

(21) 申请号 201880078889.1

C08G 65/02 (2006.01)

(22) 申请日 2018.12.03

C08G 18/22 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111448232 A

(43) 申请公布日 2020.07.24

(30) 优先权数据

15/834,709 2017.12.07 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2018/063552 2018.12.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/112926 EN 2019.06.13

(73) 专利权人 科思创有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72) 发明人 R·L·阿德金斯 A·R·洛夫迪

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

公司 11285

代理人 邹琴琴 王媛

(51) Int.Cl.

C08G 18/50 (2006.01)

C08G 18/63 (2006.01)

C08G 18/81 (2006.01)

C08G 18/76 (2006.01)

C08F 290/06 (2006.01)

(56) 对比文件

EP 0461800 A1, 1991.12.18

WO 2017189300 A1, 2017.11.02

US 5594066 A, 1997.01.14

US 2013281627 A1, 2013.10.24

US 5093412 A, 1992.03.03

CN 1746204 A, 2006.03.15

CN 101173039 A, 2008.05.07

CN 1660919 A, 2005.08.31

CN 105452317 A, 2016.03.30

CN 1067059 A, 1992.12.16

CN 1119020 A, 1996.03.20

US 2014256839 A1, 2014.09.11

US 2006025492 A1, 2006.02.02

CN 106519148 A, 2017.03.22

JP 2002220430 A, 2002.08.09

JP 2004137492 A, 2004.05.13

US 4683272 A, 1987.07.28

CN 105585652 A, 2016.05.18

刘广军,等. 聚合物多元醇(POP)合成工艺研究进展.《广州化学》.2014,第42卷(第23期),

郑金云. 聚合物多元醇中的稳定剂.《聚氨酯工业》.2003,第18卷(第13期),

审查员 杨建

权利要求书4页 说明书23页

(54) 发明名称

胺基聚合物多元醇稳定剂

(57) 摘要

本发明涉及新的由胺基多元醇制备的大分子单体、由这些大分子单体制备的预制稳定剂以及由预制稳定剂制备的聚合物多元醇。本发明还涉及制备这些组合物的方法。合适的胺引发的多元醇的羟基官能度为3至8,数均分子量为4000至15000,并且其包含胺官能度为1至6且数均分子

量为60至1000的胺化合物与环氧烷烃的反应产物。

1. 一种烯键式不饱和大分子单体,其包含以下物质的反应产物:(a) 胺引发的聚醚多元醇,其羟基官能度为3至8,数均分子量为4000至15000,并且其包含以下物质的反应产物:

(i) 胺官能度为1至6且数均分子量为60至1000的胺化合物,其中所述胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基;

与

(ii) 环氧烷烃;

与

(b) 烯键式不饱和化合物,其存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇;

任选地,在以下物质的存在下

(c) 催化剂,

其中所述胺化合物为脂族胺。

2. 根据权利要求1所述的大分子单体,其中 (b) 所述烯键式不饱和化合物以足够的量存在,使得所得大分子单体中存在至少0.10摩尔不饱和物/摩尔多元醇。

3. 根据权利要求1所述的大分子单体,其中 (a) (i) 所述胺化合物不含叔胺基。

4. 根据权利要求1所述的大分子单体,其中 (a) (i) 所述胺化合物包含伯胺基和/或仲胺基以及羟基。

5. 一种制备根据权利要求1所述的大分子单体的方法,其包括(1) 使以下物质反应

(a) 胺引发的聚醚多元醇,其羟基官能度为3至8,数均分子量为4000至15000,并且其包含以下物质的反应产物:

(i) 胺官能度为1至6且数均分子量为60至1000的胺化合物,其中所述胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基;

与

(ii) 环氧烷烃;

与

(b) 烯键式不饱和化合物,其存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇;

任选地,在以下物质的存在下

(c) 催化剂,

其中所述胺化合物为脂族胺。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中 (b) 所述烯键式不饱和化合物以足够的量存在,使得所得大分子单体中存在至少0.10摩尔不饱和物/摩尔多元醇。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中 (a) (i) 所述胺化合物不含叔胺基。

8. 根据权利要求5所述的方法,其中 (a) (i) 所述胺化合物包含伯胺基和/或仲胺基以及羟基。

9. 一种预制稳定剂,其包含以下物质的反应产物:

(1) 烯键式不饱和大分子单体,其包含以下物质的反应产物:

(a) 胺引发的聚醚多元醇,其羟基官能度为3至8,数均分子量为4000至15000,并且其包含以下物质的反应产物:

(i) 胺官能度为1至6且数均分子量为60至1000的胺化合物,其中所述胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基;

与

(ii) 环氧烷烃;

与

(b) 烯键式不饱和化合物,其存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇;

任选地,在以下物质的存在下

(c) 催化剂,

其中所述胺化合物为脂族胺;

与

(2) 至少一种烯键式不饱和单体;

在以下物质的存在下:

(3) 自由基聚合引发剂;

和任选地

(4) 液体稀释剂;

和任选地

(5) 聚合物控制剂。

10. 根据权利要求9所述的预制稳定剂,其中(1)(b)所述烯键式不饱和化合物以足够的量存在,使得所得大分子单体中存在至少0.10摩尔不饱和物/摩尔多元醇。

11. 一种制备根据权利要求9所述的预制稳定剂的方法,其包括(A) 自由基聚合以下物质:

(1) 烯键式不饱和大分子单体,其包含以下物质的反应产物:

(a) 胺引发的聚醚多元醇,其羟基官能度为3至8,数均分子量为4000至15000,并且其包含以下物质的反应产物:

(i) 胺官能度为1至6且数均分子量为60至1000的胺化合物,其中所述胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基;

与

(ii) 环氧烷烃;

与

(b) 烯键式不饱和化合物,其存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇;

任选地,在以下物质的存在下

(c) 催化剂,

其中所述胺化合物为脂族胺;

与

(2) 至少一种烯键式不饱和单体;

在以下物质的存在下:

(3) 自由基聚合引发剂;

和任选地

(4) 液体稀释剂;

和任选地

(5) 聚合物控制剂。

12. 根据权利要求11所述的方法, 其中 (1) (b) 所述烯键式不饱和化合物以足够的量存在, 使得所得大分子单体中存在至少0.10摩尔不饱和物/摩尔多元醇。

13. 一种聚合物多元醇, 其包含以下物质的自由基原位聚合产物:

(A) 基础多元醇;

与

(B) 预制稳定剂, 其包含:

(1) 烯键式不饱和大分子单体, 其包含以下物质的反应产物:

(a) 胺引发的聚醚多元醇, 其羟基官能度为3至8, 数均分子量为4000至15000, 并且其包含以下物质的反应产物: (i) 胺官能度为1至6且数均分子量为60至1000的胺化合物, 其中所述胺基选自伯胺基和/或仲胺基, 并任选地选自叔胺基, 条件是还存在一个或多个伯胺基或仲胺基; 与 (ii) 环氧烷烃;

与

(b) 烯键式不饱和化合物, 其存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇;

任选地, 在 (c) 催化剂的存在下,

其中所述胺化合物为脂族胺;

与

(2) 至少一种烯键式不饱和单体;

在以下物质的存在下:

(3) 自由基聚合引发剂;

和任选地

(4) 液体稀释剂;

和任选地

(5) 聚合物控制剂;

和

(C) 至少一种烯键式不饱和单体;

在以下物质的存在下:

(D) 自由基聚合引发剂;

和任选地

(E) 聚合物控制剂。

14. 根据权利要求13所述的聚合物多元醇, 其中 (B) (1) (b) 所述烯键式不饱和化合物以足够的量存在, 使得所得大分子单体中存在至少0.10摩尔不饱和物/摩尔多元醇。

15. 一种制备根据权利要求13所述的聚合物多元醇的方法, 其包括

(I) 自由基聚合:

(A) 基础多元醇;

(B) 预制稳定剂,其包含:

(1) 烯键式不饱和大分子单体,其包含以下物质的反应产物:

(a) 胺引发的聚醚多元醇,其羟基官能度为3至8,数均分子量为4000至15000,并且其包含以下物质的反应产物:(i) 胺官能度为1至6且数均分子量为60至1000的胺化合物,其中所述胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是还存在一个或多个伯胺基或仲胺基;与(ii) 环氧烷烃;

与

(b) 烯键式不饱和化合物,其存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇;

任选地,在(c) 催化剂的存在下,

其中所述胺化合物为脂族胺;

与

(2) 至少一种烯键式不饱和单体;

在以下物质的存在下:

(3) 自由基聚合引发剂;

和任选地

(4) 液体稀释剂;

和任选地

(5) 聚合物控制剂;

和

(C) 至少一种烯键式不饱和单体;

在以下物质的存在下:

(D) 自由基聚合引发剂;

和任选地

(E) 聚合物控制剂。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中(B) (1) (b) 所述烯键式不饱和化合物以足够的量存在,使得所得大分子单体中存在至少0.10摩尔不饱和物/摩尔多元醇。

胺基聚合物多元醇稳定剂

技术领域

[0001] 本发明涉及用于聚合物多元醇的包含胺引发的聚醚多元醇的稳定剂。这些稳定剂包括烯键式不饱和大分子单体和包含这些大分子单体的预制稳定剂。本发明还涉及包含这些大分子单体和预制稳定剂的聚合物多元醇,以及制备这些组合物的方法。

背景技术

[0002] 聚合物多元醇,也称为填充多元醇,是包含分散于多元醇中的细颗粒的粘性流体。所用固体的实例包括苯乙烯-丙烯腈共聚物和聚脲。通常,该固体通过烯键式不饱和单体在基础多元醇中的原位聚合来制备。聚合物多元醇通常用于制备聚氨酯泡沫,并且特别是软质聚氨酯泡沫。

[0003] 大分子单体是已知的,并且已通过一种或多种烯键式不饱和单体(例如苯乙烯和丙烯腈)共聚而用于稳定聚合物多元醇。由于化学组成的相似性,一个或多个聚醚尾部在能量上倾向于与连续相中的多元醇分子缔合,而不是与苯乙烯-丙烯腈共聚物缔合。聚醚尾部延伸到连续相中,从而在颗粒-流体界面附近形成“刷状”层,其屏蔽了颗粒之间的吸引力范德华力。这种现象称为空间稳定。为了形成有效屏蔽范德华力的刷状层,必须满足几个条件。聚醚尾部必须与连续相在化学组成上相似,以使它们完全延伸到连续相中,并且不会吸附到颗粒上。另外,表面覆盖率和分子量必须足够高,以使界面刷状层足够厚以防止固体颗粒团聚。

[0004] 已知大的大体积分子是有效的大分子单体,因为可使用较少的材料以在空间上稳定颗粒。一般而言,这是由于以下事实:高度支化的聚合物具有比线性分子(例如一元醇)大得多的排除体积,因此需要较少的支化聚合物。多官能多元醇与多异氰酸酯的偶合也是已知的,并且在聚合物多元醇领域中被描述为增加大分子单体分子量的合适方法。

[0005] 已知预制稳定剂(PFS)可用于制备在高固含量下具有较低粘度的聚合物多元醇。通常,预制稳定剂为通过以下方法获得的中间体:使包含反应性不饱和物(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯等)的大分子单体与单体(即丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等)任选地在稀释剂或溶剂(即甲醇、异丙醇、甲苯、乙苯、聚醚多元醇等)中反应以得到共聚物(具有例如低固含量(例如<20%)的分散体,或可溶性接枝物等)。因此,在预制稳定剂方法中,大分子单体与单体反应以形成由大分子单体和单体组成的共聚物。这些包含大分子单体和单体的共聚物通常称为预制稳定剂(PFS)。可以控制反应条件,使得一部分共聚物从溶液中析出而形成固体。在许多应用中,获得具有低固含量(例如3至15重量%)的分散体。优选地,控制反应条件使得粒径小,从而使颗粒能够在聚合物多元醇反应中充当“种子”。

[0006] 出乎意料地已发现,通过在聚醚多元醇合成期间将胺引发的化合物引入分子中,与常规的大分子单体相比,所得的聚合物多元醇具有更低的粘度,并且如泡沫沉降所测量的,所得的聚氨酯泡沫明显更稳定。

发明内容

[0007] 本发明涉及一种烯键式不饱和大分子单体,其包含以下物质的反应产物:(a)胺引发的聚醚多元醇,其羟基官能度为3至8,数均分子量为4000至15000,与(b)烯键式不饱和化合物,其存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇,任选地在(c)至少一种催化剂的存在下;并且所述(a)胺引发的聚醚多元醇包含(i)胺官能度为1至6且分子量为60至1000的胺化合物与(ii)一种或多种环氧烷烃的反应产物,其中胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是当存在叔胺基时还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基。

[0008] 本发明还涉及一种预制稳定剂,其包含以下物质的自由基聚合产物:(1)上述新的烯键式不饱和大分子单体,与(2)至少一种烯键式不饱和单体;在以下物质的存在下:(3)至少一种自由基聚合引发剂;和任选地(4)液体稀释剂;和任选地(5)聚合物控制剂。

[0009] 本发明还涉及一种聚合物多元醇,其包含以下物质的自由基原位聚合产物:(A)基础多元醇,与(B)本文中所述的新的预制稳定剂,和(C)至少一种烯键式不饱和单体,在(D)至少一种自由基聚合引发剂和任选地(E)聚合物控制剂的存在下。

[0010] 本发明还涉及一种聚氨酯泡沫,其包含在催化剂、发泡剂和/或表面活性剂的存在下,二异氰酸酯或多异氰酸酯与异氰酸酯反应性组分的反应产物,所述异氰酸酯反应性组分包含本文中所述的聚合物多元醇。

[0011] 本发明还涉及一种制备新的烯键式不饱和大分子单体的方法。该方法包括:(1)使(a)羟基官能度为3至8且数均分子量为4000至15000的胺引发的聚醚多元醇与(b)烯键式不饱和化合物任选地在(c)至少一种催化剂的存在下反应,所述(a)胺引发的聚醚多元醇包含(i)胺官能度为1至6且分子量为60至1000的胺化合物与(ii)一种或多种环氧烷烃的反应产物,其中胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是当存在叔胺基时还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基,所述(b)烯键式不饱和化合物的存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇。

[0012] 本发明还涉及一种制备预制稳定剂的方法。该方法包括(A)自由基聚合以下物质:(1)上述烯键式不饱和大分子单体;与(2)至少一种烯键式不饱和单体;在以下物质的存在下:(3)至少一种自由基聚合引发剂;和任选地(4)液体稀释剂;和任选地(5)聚合物控制剂。

[0013] 本发明还涉及一种制备这些聚合物多元醇的方法。该方法包括(I)自由基聚合以下物质:(A)基础多元醇、(B)上述的预制稳定剂和(C)烯键式不饱和单体,在(D)自由基聚合引发剂和任选地(E)聚合物控制剂的存在下。

[0014] 本发明还涉及一种制备聚氨酯泡沫的方法。该方法包括在催化剂、发泡剂和/或表面活性剂的存在下,使包含二异氰酸酯或多异氰酸酯的反应混合物与包含本文中所述的聚合物多元醇的异氰酸酯反应性组分反应。

具体实施方式

[0015] 现在,将出于说明而非限制的目的描述本发明。除在操作实施例中或另有说明之外,所有数值参数都应理解为在所有情况下均由术语“约”来引述和修饰,其中数值参数具有用于测定参数数值的基本测量技术的固有可变性特征。这种数值参数的实例包括但不限于OH值、当量和/或分子量、官能度、量、百分比等。至少并且不试图将等同原则的应用限制

于权利要求书的范围,本说明书中记载的每个数值参数都应至少按照所记录的有效数字的数值并通过应用常规的舍入法来解释。

[0016] 另外,本文所述的任何数值范围旨在包括归入所述范围内的所有子范围。例如,“1至10”的范围旨在包括所述最小值1和所述最大值10之间(包括端值)的所有子范围,即,具有等于或大于1的最小值和等于或小于10的最大值的所有子范围。除非另外说明,否则包括任何范围的所有端值。在本说明书中所述的任何上限值旨在包括归入其中的所有下限值,并且在本说明书中所述的任何下限值旨在包括归入其中的所有上限值。因此,申请人保留修改本说明书、包括权利要求书的权利,以明确限定归入本文明确描述的范围内的任何子范围。所有这些范围固有地记载于本说明书中,以使对明确限定任何这些子范围的修改符合35U.S.C. §112和35U.S.C. §132(a)的要求。

[0017] 尽管在某些实例中使用“至少一种”或“一种或多种”,除非另有说明,本文中使用的语法冠词“一种(a)”、“一种(an)”和“所述(the)”旨在包括“至少一种”或“一种或多种”。例如且非限制性地,“组分”意指一种或多种组分,因此可预期多于一种组分并且可在所记载的实施方案的实施中利用或使用。此外,使用的单数名词包括复数,并且使用的复数名词包括单数,除非上下文另有说明。

[0018] 除非另有说明,本文中给出的以道尔顿(Da)计的当量和分子量分别为如本文中所述通过GPC进行测定的数均当量和数均分子量。

[0019] 本文中数均分子量和重均分子量—— M_n 和 M_w ——分别通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用基于DIN 55672-1的方法进行测定,采用氯仿作为洗脱液,使用混合床柱(Agilent PL Gel;SDVB;3微米孔径:1xMixed-E+5微米孔径:2xMixed-D)、折射率(RI)检测,并使用聚乙二醇作为标准品进行校准。

[0020] 异氰酸酯指数是与整个泡沫制剂中存在的异氰酸酯反应性基团反应所需的异氰酸酯官能团的相对化学计量量。其在本申请中以百分比表示;因此,在制剂中等化学计量量的异氰酸酯官能团和异氰酸酯反应性官能团具有的异氰酸酯指数为100%。

[0021] 术语“单体”意指具有较低分子量的化合物的简单未聚合的形式,例如丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等。

[0022] 短语“可聚合的烯键式不饱和单体”意指包含能够进行自由基诱导的加成聚合反应的烯键式不饱和和键($>C=C<$,即两个双键碳原子)的单体。

[0023] 术语“预制稳定剂”定义为通过以下方法获得的中间体:使用至少一种自由基引发剂,在聚合物控制剂(PCA)的存在下并任选地在稀释剂中使包含反应性不饱和物(例如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯等)的大分子单体与一种或多种单体(例如丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等)反应,以得到共聚物(即具有例如低固含量(例如<30%)的分散体,或可溶性接枝物等)。

[0024] 术语“稳定性”意指材料保持稳定形式的能力,例如在溶液或悬浮液中保持的能力。具有良好稳定性的聚合物多元醇通常还具有良好的过滤性。

[0025] 短语“聚合物多元醇”是指这样的组合物,其可通过在自由基催化剂的存在下使溶解或分散于多元醇中的一种或多种烯键式不饱和单体聚合以形成聚合物颗粒在多元醇中的稳定分散体来制备。这些聚合物多元醇具有有益的特性,例如,由其制备的聚氨酯泡沫和弹性体显示出比相应的未改性的多元醇所提供的承载性能更高的承载性能。

[0026] 如本文中所用,短语“摩尔不饱和物/摩尔多元醇”是通过将所用的不饱和化合物(例如TMI、马来酸酐等)的摩尔数除以多元醇的摩尔数而确定的计算值。多元醇的摩尔数是基于如本文中所述通过GPC测定的多元醇的分子量。

[0027] 如本文中所用,短语“多元醇进料”是指存在于聚合物多元醇中或存在于制备聚合物多元醇的方法中的基础多元醇进料的量。

[0028] 如本文中所用,短语“总进料”是指存在于各种产物(即预制稳定剂、聚合物多元醇等)的每一种中和/或存在于制备各种产物的每一种的方法中的所有组分的量的总和。

[0029] 聚合物多元醇的总固含量(即,聚丙烯腈和聚苯乙烯的重量百分比)通过称为近红外(NIR)光谱的分析技术进行测量。总固体的具体的NIR测量是关于ASTM D6342-12《聚氨酯原料:通过近红外(NIR)光谱测定多元醇的羟值》的一种变化形式。所使用的变化形式包括(1)使用与聚丙烯腈和聚苯乙烯相关的吸收带替代与羟值相关的吸收带,以及(2)在反射模式而非透射模式下获取NIR光谱。使用反射模式是由于聚合物多元醇是不透明的,因此是关于红外辐射的散射材料。由于PMP0反射的NIR辐射多于其透射的NIR辐射,因此在反射模式下测量NIR光谱得到了更高质量的用于校准和测量目的的光谱。用作标准的校准根据ASTM D6342-12进行开发。另外,与聚丙烯腈和聚苯乙烯相关的吸收带用于计算总的聚合物中苯乙烯与丙烯腈的重量比。本领域技术人员将认识到,这是对用于控制S/AN比的主要机制的分析确认,其是总的反应器进料中单体的重量%。

[0030] 羟值或OH值根据ASTM D4274-11进行测定,并以mg[KOH]/g[多元醇]进行记录。

[0031] 如本文中所用,“粘度”是在25℃下以毫帕斯卡·秒(mPa·s)计进行测量。在25℃下在Anton Paar SVM3000粘度计上测量粘度,其已被证明会得到与可根据ASTM-D4878-15产生的结果相同的结果。使用已知粘度的矿物油参照标准品校准仪器。

[0032] 烯键式不饱和大分子单体包含以下物质的反应产物:(a)胺引发的聚醚多元醇,其羟基官能度为3至8且数均分子量为4000至15000;与(b)烯键式不饱和化合物,其以足够的量存在使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇;任选地,在(c)至少一种催化剂的存在下。

[0033] 合适的胺引发的聚醚多元醇的数均分子量可为至少约4000,或至少约5000,或至少约6000。这些胺引发的聚醚多元醇的数均分子量可为约15000以下,或约14000以下,或约13000以下。这些胺引发的聚醚多元醇的数均分子量可在这些上限值和下限值的任意组合之间,包括端值,例如至少约4000至约15000以下,或至少约5000至约14000以下,或至少约6000至约13000以下。

[0034] 这些胺引发的聚醚多元醇的羟基官能度可为至少约3,或至少约3.5,或至少约4。这些胺引发的聚醚多元醇的羟基官能度还可为8以下,或7.5以下,或7以下。通常,这些聚醚多元醇的羟基官能度可在这些上限值和下限值的任意组合之间,包括端值,例如至少约3至约8以下,或至少约3.5至约7.5以下,或至少约4至约7以下。

[0035] 合适的胺引发的聚醚多元醇包含以下物质的反应产物:(i)胺官能度为1至6且数均分子量为60至1000的胺化合物,与(ii)环氧烷烃,任选地在(iii)烷氧基化催化剂的存在下;其中胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是当存在叔胺基时还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基。

[0036] 用于制备胺引发的聚醚多元醇的合适的烷氧基化催化剂包括例如氢氧化钠、氢氧

化钾、甲醇钠或甲醇钾、硬脂酸钠、氧化钙和N-甲基咪唑。双金属氰化物(DMC)催化剂也是合适的,例如公开于美国专利5,428,908、5,783,513、6,303,533和6,303,833中的那些,其公开内容通过引用方式纳入本文中。

[0037] 用于胺引发的聚醚多元醇(a)的合适的胺化合物(i)的数均分子量为约60至约1000。这些胺化合物的数均分子量可为至少60,或至少约70,或至少约80。合适的胺化合物的数均分子量还可为约1000以下,或约800以下,或约600以下。通常,这些胺化合物的数均分子量可在这些上限值和下限值的任意组合之间,包括端值,例如约60至约1000,或约70至约800,或约80至约600。

[0038] 适用于本文的胺化合物的胺官能度为约1至约6。这些胺化合物的官能度为至少约1,或至少约2。这些胺化合物的官能度还可为约6以下,或约4以下。通常,合适的胺化合物的胺官能度可在这些上限值和下限值的任意组合之间,包括端值,例如约1至约6,或约2至约4。

[0039] 适用于本文的胺化合物应满足上述官能度要求,其中胺基选自伯胺基和/或仲胺基。根据本发明,胺化合物还可任选地包含一个或多个叔胺基,条件是还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基,并且遵循上述针对伯胺基和/或仲胺基的官能度的要求。在本文中,仅包含叔胺基的胺化合物不适合作为胺化合物(i)。包含伯胺基和/或仲胺基以及一个或多个羟基的胺化合物也可用作本文中的含胺基化合物。这些类型的化合物的适用性是基于化合物的胺官能度和数均分子量。显然,含胺基化合物中所存在的任何羟基官能度均会影响最终产物(即胺引发的多元醇)的整体官能度。

[0040] 合适的胺化合物的一些实例包括,例如,通过将甲苯硝化然后还原而获得的粗制甲苯二胺(2,3-甲苯二胺、3,4-甲苯二胺、2,4-甲苯二胺和2,6-甲苯二胺或其混合物)、苯胺、4,4'-亚甲基二苯胺、通过本领域已知的方法使苯胺与甲醛反应而制备的由亚甲基二苯胺和三胺或较高分子量的多胺的异构体组成的亚甲基桥接的多苯基多胺、氨、烷醇胺(例如单乙醇胺、二乙醇胺)、有机胺(例如甲胺、乙二胺、二亚乙基三胺等)以及苯酚或取代的苯酚与烷醇胺和甲醛或多聚甲醛的曼尼希反应(Mannich reaction)产物。还可使用上述胺的混合物。优选脂族胺或脂族胺的混合物。这些脂族胺的实例为单乙醇胺、二乙醇胺、甲胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺等。

[0041] 用于制备胺引发的聚醚多元醇的环氧烷烃的实例包括:环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯、环氧氯丙烷及其混合物。环氧烷烃可作为混合物添加或顺序添加以制备嵌段共聚物。在一个实施方案中,环氧烷烃包括环氧乙烷、环氧丙烷和/或其混合物。当以混合物形式使用时,可将环氧乙烷添加到主链中(即多元醇使用环氧丙烷进行封端)或可添加以形成环氧乙烷封端。

[0042] 如本领域中所已知的,环氧化反应通常通过在催化剂的存在下,在适度升高的压力下,在90℃至180℃的高温下,使胺化合物与一种或多种环氧烷烃接触而发生。在一些实施方案中,在将约5至30重量%的待添加的100重量%的环氧烷烃与胺起始剂接触并使其反应之后,然后将基于最终多元醇的重量计约0.001至0.500重量%的催化剂加入到环氧化混合物中,最后,加入剩余量的环氧烷烃以完成环氧化反应。

[0043] 合适的包含羟基反应性基团的烯键式不饱和化合物以足够的量存在,以确保所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇。合适的烯键式不饱和化合物的一

些实例包括以下化合物：例如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、马来酸酐、3-异丙烯基- α ， α -二甲基苄基异氰酸酯、甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、异佛尔酮二异氰酸酯和甲基丙烯酸2-羟乙酯的加合物、甲苯二异氰酸酯和丙烯酸2-羟丙酯的加合物等。

[0044] 本文中用于大分子单体的合适的催化剂(c)实际上包括已知适用于氨基甲酸酯反应的任何催化剂都可用作本发明的组分(c)。合适的聚氨酯催化剂是本领域众所周知的；广泛的列表见于美国专利5,011,908中，其公开内容通过引用的方式纳入本文中。合适的有机锡催化剂包括羧酸的锡盐和二烷基锡盐。实例包括辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、油酸亚锡等。还有催化剂例如新癸酸铋(III)。

[0045] 烯键式不饱和大分子单体通常包含(a)胺引发的聚醚多元醇与(b)含有羟基反应性基团的烯键式不饱和化合物任选地在(c)至少一种催化剂的存在下，在约25℃至约250℃的温度下反应约1小时至约10小时的反应产物，所述烯键式不饱和化合物的存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇(或至少0.10摩尔不饱和物/摩尔多元醇)。优选该反应在约60℃至约200℃的温度下进行约2小时至约7小时。

[0046] 本文中预制稳定剂包含以下物质的自由基聚合产物：(1)本文中所述的大分子单体，与(2)至少一种烯键式不饱和单体，在(3)至少一种自由基聚合引发剂和任选地(4)液体稀释剂以及任选地(5)聚合物控制剂的存在下。

[0047] 关于本发明的预制稳定剂以及制备这些预制稳定剂的方法，(1)烯键式不饱和大分子单体如本文中所述。在一个实施方案中，大分子单体(1)可包含(a)数均分子量为4000至15000、官能度为3至8的胺引发的聚醚多元醇和(b)含有羟基反应性基团的烯键式不饱和化合物，两者均如上所述。

[0048] 用于本发明的预制稳定剂的合适的(2)烯键式不饱和单体包括，例如，脂族共轭二烯，例如丁二烯和异戊二烯；单亚乙烯基芳族单体，例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(叔丁基)苯乙烯、氯苯乙烯、氰基苯乙烯和溴苯乙烯； α ， β -烯键式不饱和羧酸及其酯，例如丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸丁酯、衣康酸、马来酸酐等； α ， β -烯键式不饱和腈和酰胺，例如丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-(二甲基氨基甲基)丙烯酰胺等；乙烯基酯，例如乙酸乙烯酯；乙烯基醚、乙烯基酮、乙烯基卤化物和亚乙烯基卤化物，以及多种可与上述单体加合物或反应性单体共聚的其他烯键式不饱和物质。应当理解，两种或更多种上述单体的混合物也适合用于制备预制稳定剂。在上述单体中，优选单亚乙烯基芳族单体(特别是苯乙烯)和烯键式不饱和腈(特别是丙烯腈)。

[0049] 当使用单体的混合物时，优选使用两种单体的混合物。这些单体通常以80:20(苯乙烯:丙烯腈)至20:80(S:AN)或75:25(S:AN)至25:75(S:AN)的重量比使用。

[0050] 合适的用于预制稳定剂的自由基聚合引发剂(3)包括，例如，过氧化物(包括烷基氢过氧化物和芳基氢过氧化物、烷基过氧化物和芳基过氧化物)、过酸酯、过硫酸盐、过硼酸盐、过碳酸盐、偶氮化合物等。一些具体的实例包括以下催化剂：例如，过氧化氢、二(叔丁基)过氧化物、叔丁基过氧化乙酸二乙酯、过辛酸叔丁酯、叔丁基过氧化异丁酸酯、1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷、叔丁基过氧化3,5,5-三甲基己酸酯、过苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧化新戊酸酯、叔戊基过氧化新戊酸酯、叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、1,1-二(叔戊基过氧化)环己烷、月桂酰过氧化物、枯烯氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、偶氮二(异丁腈)、2,2'-

偶氮双-(2-甲基丁腈)等。这些引发剂可以单独使用,或可以两种或更多种组分的混合物形式使用。

[0051] 合适的自由基引发剂存在的浓度范围为约0.01至约2重量%,或约0.05至1重量%,或约0.05至0.5重量%,或在前述上限和下限的任意组合之间,包括端值,基于组分的总重量计(即100%重量的大分子单体、烯键式不饱和单体、自由基聚合引发剂和任选地液体稀释剂和/或链转移剂的组合重量)。

[0052] 合适的用于本发明的预制稳定剂的稀释剂(4)包括,例如,化合物如一元醇(即,单羟基醇)、多元醇、烃、醚等,以及它们的混合物。合适的一元醇包括含有至少一个碳原子的所有醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、2-戊醇、3-戊醇等,以及它们的混合物。优选的一元醇为异丙醇。

[0053] 合适的用作稀释剂(4)的多元醇包括,例如,聚(氧亚丙基)二醇、三醇和更高官能度的多元醇。所述多元醇包括聚(氧亚丙基-氧亚乙基)多元醇;但是,期望氧亚乙基含量应为100重量%的氧亚烷基基团的小于约50重量%。环氧乙烷可以任何方式沿聚合物链引入。换言之,环氧乙烷可作为末端嵌段引入内部嵌段中,或者可沿聚合物链无规分布。在本领域中众所周知,多元醇包含变化量的非诱导的不饱和度。不饱和程度不以任何不利的方式影响本发明的聚合物多元醇的形成。

[0054] 所使用的多元醇的羟值可在宽范围内变化。通常,本发明中所使用的多元醇的羟值范围可为约20mg KOH/g多元醇以下至约280mg KOH/g多元醇以上。羟值以mg KOH/g多元醇记录,并且定义为完全水解由1克多元醇制备的全邻苯二甲酸化的衍生物所需的氢氧化钾的毫克数。羟值还可通过以下公式定义:

$$[0055] \quad OH = (56.1 \times 1000 \times f) / m.w.$$

[0056] 其中:

[0057] OH = 多元醇的羟值;

[0058] f = 官能度,即每分子多元醇的平均羟基数;

[0059] 和

[0060] $m.w.$ = 多元醇的分子量。

[0061] 所使用的确切的多元醇取决于待制备的聚氨酯产物的最终用途。当由多元醇制备的聚合物多元醇转化为聚氨酯时,适当选择羟值的分子量以产生软质或半软质的泡沫或弹性体。对于半软质泡沫而言,多元醇优选具有约50mg KOH/g多元醇至约150mg KOH/g多元醇的羟值,而对于软质泡沫而言,其优选具有约30mg KOH/g多元醇至约70mg KOH/g多元醇的羟值。这样的限定并非旨在是限制性的,而是仅对上述多元醇共反应物的众多可能的组合的说明。

[0062] 在本发明中用作稀释剂的优选的多元醇组分通常包括,例如,合适的具有4个或更多个羟基的起始剂物料的环氧烷烃加合物,所述起始剂物料为例如季戊四醇、山梨糖醇、山梨糖醇的二醚、甘露糖醇、甘露糖醇的二醚、阿拉伯糖醇、阿拉伯糖醇的二醚、蔗糖、聚乙烯醇或缩水甘油的低聚物、它们的混合物等。

[0063] 当使用一元醇和多元醇的混合物作为稀释剂用于预制稳定剂时,多元醇优选仅构成少量的稀释剂,而一元醇构成大量的稀释剂。通常,多元醇占100重量%的稀释剂的小于30重量%,或小于约20重量%,或小于约15重量%。存在于稀释剂中的多元醇组分的量低于

在预制稳定剂中发生胶凝的浓度。

[0064] 通常,稀释剂的量>40重量%,基于100重量%的PFS(预制稳定剂)计。

[0065] 聚合物控制剂(5)也可存在于本发明的预制稳定剂和制备预制稳定剂的方法中。用于本发明该方面的合适的聚合物控制剂包括,例如,异丙醇、乙醇、叔丁醇、甲苯、乙苯、三乙胺、十二烷基硫醇、十八烷基硫醇、四氯化碳、四溴化碳、氯仿、二氯甲烷。聚合物控制剂通常也称为分子量调节剂。这些化合物以常规的量使用以控制共聚物的分子量。

[0066] 用于制备预制稳定剂的合适方法类似于例如美国专利5,196,476、5,268,418和7,759,423中所记载的已知方法,其公开内容通过引用的方式纳入本文中。通常,制备预制稳定剂的方法与制备聚合物多元醇的方法类似。温度范围不是关键性的,并且可在约80℃至约150℃以上且优选约115℃至约125℃左右变化。应选择催化剂和温度,以使催化剂相对于连续流反应器的反应器中的保持时间或半间歇反应器的进料时间具有合理的分解速率。

[0067] 在该方法中所采用的混合条件通过使用反向混合反应器(例如搅拌烧瓶或搅拌高压釜)来获得。该类型的反应器使反应混合物保持相对均匀,并防止例如在管式反应器中出现的局部高的单体与大分子单体之比,其中所有单体都在反应器的起始处添加。另外,更有效的混合可通过使用外部泵环绕反应器截面上的回路来获得。例如,反应器内容物料流可从反应器底部经由外部管道除去,并返回至反应器的顶部(或反之亦然),以便增强组分的内部混合。如果需要,该外部回路可包含热交换器。

[0068] 所选择的用于制备预制稳定剂的条件的组合不应导致预制稳定剂中的交联或凝胶形成,这会不利地影响制备的聚合物多元醇组合物的最终性能。过低的稀释剂浓度、过高的前体和/或单体浓度、过高的催化剂浓度、过长的反应时间和前体中过高的不饱和度的组合可因交联或胶凝而导致预制稳定剂无效。

[0069] 本文中制备预制稳定剂的特别优选的方法是例如记载于美国专利5,196,476和美国专利5,268,418中的那些方法,其公开内容通过引用的方式纳入本文中。优选的稀释剂和相对浓度、烯键式不饱和单体和相对浓度、自由基引发剂和相对浓度以及工艺条件公开于参考文献美国专利5,196,476、5,268,418和美国专利7,759,423中。

[0070] 显然,本发明的大分子单体与这些参考文献所述的大分子单体不同,因此产生结构上不同的预制稳定剂。

[0071] 本发明的聚合物多元醇包含(A)基础多元醇、(B)本文中所述的预制稳定剂和(C)一种或多种烯键式不饱和单体在(D)至少一种自由基引发剂和任选地(E)聚合物控制剂的存在下的自由基原位聚合产物,并且制备聚合物多元醇的方法包括自由基聚合这些组分。所得聚合物多元醇显示出固含量,即20至70重量%,基于100重量%的所得聚合物多元醇计。优选聚合物多元醇的固含量为40至55重量%。这些聚合物多元醇还显示出良好的粘度(即2000至15000mPa·s)和良好的过滤性。

[0072] 用于本发明该方面的合适的基础多元醇(A)包括例如基础多元醇,例如聚醚多元醇。合适的聚醚多元醇包括官能度为至少约2、优选至少约2且更优选至少约3的那些。合适的聚醚多元醇的官能度小于或等于约8、优选小于或等于约6且最优选小于或等于约5。合适的聚醚多元醇的官能度还可在这些上限值和下限值的任意组合之间,包括端值。合适的聚醚多元醇的OH值为至少约10mg KOH/g多元醇、优选至少约15mg KOH/g多元醇且最优选至少约20mg KOH/g多元醇。聚醚多元醇的OH值通常还小于或等于约180mg KOH/g多元醇、优选小

于或等于约100mg KOH/g多元醇且最优选小于或等于约70mg KOH/g多元醇。合适的聚醚多元醇的OH值还可在此些上限值和下限值的任意组合之间,包括端值。合适的聚醚多元醇的(数均)分子量通常大于约600、优选至少约2000且最优选至少约3000。聚醚多元醇的(数均)分子量通常小于或等于15000、更优选小于或等于12000且最优选小于或等于8000。合适的聚醚多元醇的(数均)分子量还可在此些上限值和下限值的任意组合之间,包括端值。

[0073] 这些聚醚多元醇的官能度还可为约2至约8、优选约2至约6且最优选约3至约5;OH值为约10mg KOH/g多元醇至180mg KOH/g多元醇、优选约15mg KOH/g多元醇至约100mg KOH/g多元醇,且最优选约20mg KOH/g多元醇至约70mg KOH/g多元醇;以及(数均)分子量为大于600至约15000、优选约2000至12000且最优选约3000至8000。

[0074] 所述化合物的实例包括聚氧亚乙基二醇、三醇、四醇和更高官能度的多元醇;聚氧亚丙基二醇、三醇、四醇和更高官能度的多元醇;聚氧亚烷基二醇、三醇、四醇和更高官能度的多元醇;它们的混合物等。用于这些化合物的合适的起始剂或引发剂包括例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、乙二胺、甲苯二胺等。通过起始剂的烷氧基化,可形成合适的用于基础多元醇组分的聚醚多元醇。

[0075] 用于本发明的其他合适的基础多元醇包括非还原性糖和糖衍生物的环氧烷烃加合物、磷酸和多聚磷酸的环氧烷烃加合物、多酚的环氧烷烃加合物、由天然油例如蓖麻油等制备的多元醇,以及除上述那些以外的多羟基烷烃的环氧烷烃加合物。

[0076] 示例性的多羟基烷烃的环氧烷烃加合物包括例如以下多羟基烷烃的环氧烷烃加合物:1,3-二羟基丙烷、1,3-二羟基丁烷、1,4-二羟基丁烷、1,4-二羟基己烷、1,5-二羟基己烷和1,6-二羟基己烷、1,2-二羟基辛烷(dihydroxyoctant)、1,3-二羟基辛烷、1,4-二羟基辛烷、1,6-二羟基辛烷和1,8-二羟基辛烷、1,10-二羟基癸烷、丙三醇、1,2,4-三羟基丁烷、1,2,6-三羟基己烷、1,1,1-三羟甲基乙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷、季戊四醇、己内酯(caprolactane)、聚己内酯、木糖醇、阿拉伯糖醇、山梨糖醇、甘露糖醇等。

[0077] 可使用的其他多元醇包括非还原性糖的环氧烷烃加合物,其中烷氧化物具有2至4个碳原子。非还原性糖和糖衍生物包括蔗糖、烷基糖苷(例如甲基糖苷、乙基葡萄糖苷等)、二醇葡萄糖苷(例如乙二醇葡萄糖苷、丙二醇葡萄糖苷、丙三醇葡萄糖苷、1,2,6-己三醇葡萄糖苷等)以及烷基糖苷的环氧烷烃加合物,如美国专利3,073,788中所公开,其公开内容通过引用的方式纳入本文中。

[0078] 其他合适的多元醇包括多酚,优选地其环氧烷烃加合物,其中环氧烷烃具有2至4个碳原子。在合适的多酚中包括例如双酚A、双酚F、苯酚和甲醛的缩合产物、酚醛清漆树脂(novolac resin)、各种酚类化合物和丙烯醛的缩合产物(包括1,1,3-三(羟基苯基)丙烷)、各种酚类化合物和乙二醛、戊二醛和其他二醛的缩合产物(包括1,1,2,2-四(羟基苯基)乙烷)等。

[0079] 磷酸和多聚磷酸的环氧烷烃加合物也是有用的多元醇,这些包括环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、环氧丁烷、3-氯-1,2-环氧丙烷等作为优选的环氧烷烃。磷酸(Phosphoric acid)、磷酸(phosphorus acid)、多聚磷酸(例如三聚磷酸(tripolyphosphoric acid))、聚偏磷酸(polymetaphosphoric acid)等均可在本文中根据需要使用。

[0080] 用于本发明该方面的合适的(B)预制稳定剂包括上文所述的那些。

[0081] 适用于本发明的聚合物多元醇和制备这些聚合物多元醇的方法的(C)烯键式不饱和单体包括上述关于预制稳定剂的制备所述的那些烯键式不饱和单体。其他合适的单体包括,例如,脂族共轭二烯,例如丁二烯和异戊二烯;单亚乙烯基芳族单体,例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(叔丁基)苯乙烯、氯苯乙烯、氰基苯乙烯和溴苯乙烯; α,β -烯键式不饱和羧酸及其酯,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸丁酯、衣康酸、马来酸酐等; α,β -烯键式不饱和腈和酰胺,例如丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-(二甲基氨基甲基)丙烯酰胺等;乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯;乙烯基醚、乙烯基酮、乙烯基卤化物和亚乙烯基卤化物,以及多种可与上述单体加合物或反应性单体共聚的其他烯键式不饱和物质。应当理解,两种或更多种上述单体的混合物也适合用于制备预制稳定剂。在上述单体中,优选单亚乙烯基芳族单体(特别是苯乙烯)和烯键式不饱和腈(特别是丙烯腈)。根据本发明的该方面,优选这些烯键式不饱和单体包括苯乙烯及其衍生物、丙烯腈、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、偏二氯乙烯,其中特别优选的单体为苯乙烯和丙烯腈。

[0082] 优选以足够的量使用苯乙烯和丙烯腈,使得苯乙烯与丙烯腈的重量比(S:AN)可为约80:20至20:80,或约75:25至25:75。无论它们是否包含本发明的烯键式不饱和大分子单体或预制稳定剂,这些比例都适用于聚合物多元醇及制备其的方法。

[0083] 总体而言,存在于聚合物多元醇中的一种或多种烯键式不饱和单体的量为至少约20重量%,基于100重量%的聚合物多元醇计。优选固含量为约20至约70重量%,或约30至约60重量%,或约40至约55重量%。

[0084] 合适的自由基引发剂包括如前所述的用于制备预制稳定剂的那些。在有用的引发剂中是那些在形成稳定剂所用的温度范围内具有令人满意的半衰期的催化剂,即半衰期应为在任何给定时间在反应器中停留时间的约25%以下。用于本发明该部分的优选的引发剂包括酰基过氧化物,例如二癸酰过氧化物和二月桂酰过氧化物;烷基过氧化物,例如叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯、1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷、1,1-二(叔戊基过氧化)环己烷、叔丁基过新戊酸酯(t-butylperpivalate)、叔戊基过辛酸酯(t-amyl peroctoate)、叔戊基过氧化新戊酸酯、2,5-二甲基己烷-2,5-二-全-2-乙基己酸酯、叔丁基过新癸酸酯(t-butylperneodecanoate)、过苯甲酸叔丁酯和1,1-二甲基-3-羟丁基过氧化-2-乙基己酸酯,以及偶氮催化剂,例如偶氮二(异丁腈)、2,2'-偶氮双-(2-甲氧基丁腈),及它们的混合物。最优选上述烷基过氧化物和偶氮催化剂。

[0085] 本文中所用的引发剂的量不是关键性的,并且可在宽范围内变化。通常,引发剂的量为约0.01至2重量%,基于100重量%的最终聚合物多元醇计。催化剂浓度的增加导致单体转化率增加最高到某个点,但是在此之后,进一步增加并不会导致转化率的实质性提高。考虑到包括成本在内的所有因素,所选择的特定催化剂浓度通常会最佳值。

[0086] 合适的聚合物控制剂包括例如一种或多种一元醇,其通常为包含至少一个碳原子的醇,例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、2-戊醇、3-戊醇、烯丙醇等,以及它们的混合物。优选的一元醇为异丙醇。其他已知的聚合物控制剂包括化合物例如乙苯和甲苯。根据本发明,最优选的聚合物控制剂包括异丙醇、乙醇、叔丁醇、甲苯、乙苯等。

[0087] 聚合物控制剂可以基本上纯的形式(即,以可商购获得的形式)使用,或可从聚合

物多元醇方法中以粗制形式回收并以原样重复使用。例如,如果聚合物控制剂为异丙醇,则将其从聚合物多元醇方法中回收,并在随后存在异丙醇的产物周期(product campaign)中的任何时间使用(即,例如美国专利7,179,882的表1中PFS A和PFS B的制备,其公开内容通过引用的方式纳入本文中)。在总的聚合物控制剂中粗聚合物控制剂的量可在0重量%至100重量%的范围内。

[0088] 包含本发明的预制稳定剂的聚合物多元醇通过利用以下文献中所公开的方法进行制备:例如,美国专利4,148,840、4,242,249、4,954,561、4,745,153、5,494,957、5,990,185、6,455,603、4,327,005、4,334,049、4,997,857、5,196,476、5,268,418、5,854,386、5,990,232、6,013,731、5,554,662、5,594,066、5,814,699和5,854,358,其公开内容通过引用的方式纳入本文中。如其中所述,在该方法中,整个反应混合物中保持低的单体与多元醇之比。这通过采用提供将单体快速转化为聚合物的条件来实现。实际上,在半间歇和连续操作的情况下,通过控制温度和混合条件,以及在半间歇操作的情况下,还通过将单体缓慢地加入到多元醇中来保持低的单体与多元醇之比。

[0089] 在制备聚合物多元醇的方法中,温度范围不是关键性的,并且可在约100℃至约140℃或可能更高的范围内变化,或其可在115℃至125℃的范围内变化。如本文中已指出的,应选择催化剂和温度,以使催化剂相对于连续流反应器的反应器中的保持时间或半间歇反应器的进料时间具有合理的分解速率。

[0090] 所采用的混合条件是使用反向混合器(例如搅拌烧瓶或搅拌高压釜)获得的那些。该类型的反应器使反应混合物保持相对均匀,从而防止局部高的单体与多元醇之比,例如当在管式反应器中将所有单体都加入到反应器的起始处进行操作时出现这种情况。另外,更有效的混合可通过使用外部泵在环绕反应器截面的回路来获得。例如,反应器内容物流可从反应器底部经由外部管道除去,并返回至反应器的顶部(或反之亦然),以便增强组分的内部混合。如果需要,该外部回路可包括热交换器。

[0091] 在本发明的该方面,优选使用如记载于U.S.5,196,476和5,268,418中的方法,因为这些方法可制备具有宽范围的单体组成、聚合物含量和聚合物多元醇的聚合物多元醇,具有必要的所需稳定性的所述聚合物多元醇不能用其他方法来制备。然而,是否必须利用U.S.5,916,476和5,268,418中所公开的方法取决于工艺参数是否使得在不使用这些方法中的任何一种的情况下可制备令人满意的聚合物多元醇。

[0092] 本发明的聚合物多元醇包含分散体,其中聚合物颗粒(同样是单个颗粒或单个颗粒的团聚物)的尺寸相对较小,并且在优选的实施方案中,全部基本上小于约1至3微米。然而,当使用高含量的苯乙烯时,颗粒将倾向于更大;但是所得聚合物多元醇是非常有用的,特别是在最终用途的应用中需要尽可能少的焦烧时。在优选的实施方案中,基本上所有的产物(即约99重量%以上)会通过用于过滤障碍(过滤性)试验的过滤器,该试验将结合实施例进行描述。这确保了可在目前用于大批量生产聚氨酯产品的所有类型的相对复杂的机器系统中成功地对聚合物多元醇产物进行加工,包括采用冲击型混合的那些机器系统,其需要使用不能容许任何显著量的相对较大的颗粒的过滤器。当约50重量%的产物通过过滤器时,可满足不太严格的应用。一些应用还可发现有用的产品,其中仅约20重量%或甚至更少通过过滤器。

[0093] 根据本发明,稳定剂以足够的量存在以确保令人满意的稳定性会产生所需的过滤

障碍、可离心固含量和粘度。在这方面,预制稳定剂的量通常为约1至约20重量%(或约2至约15重量%),基于总进料计。如本领域技术人员所了解和理解的,各种因素(包括例如自由基引发剂、固含量、S:AN的重量比、工艺条件等)将影响预制稳定剂的最佳量。

[0094] 包含聚合物多元醇的聚氨酯(优选聚氨酯泡沫)及其制备方法也是本发明的一部分。用于这些聚氨酯的合适的聚合物多元醇包括由基于本文中所述的新的的大分子单体的预制稳定剂制备的那些。这些聚氨酯包含多异氰酸酯组分或其预聚物与包含本发明的聚合物多元醇的异氰酸酯反应性组分的反应产物。制备这些聚氨酯的方法包括使多异氰酸酯组分或其预聚物与包含本发明的聚合物多元醇的异氰酸酯反应性组分反应。

[0095] 制备软质聚氨酯泡沫的方法包括在(III)一种或多种催化剂、(IV)一种或多种发泡剂和任选地(V)一种或多种表面活性剂的存在下,使(I)多异氰酸酯组分与(II)包含本文中所述的新的聚合物多元醇的异氰酸酯反应性组分反应。另外,还可存在如上文所述的交联剂、扩链剂、其他异氰酸酯反应性组分等,以及各种其他添加剂和助剂。

[0096] 用于多异氰酸酯组分(I)的合适的多异氰酸酯包括本领域已知的适用于制备软质聚氨酯泡沫的那些。多异氰酸酯可以是双官能的或多官能的,并且包括例如(环)脂族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯、芳族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯以及芳脂族二异氰酸酯和/或多异氰酸酯。合适的芳族多异氰酸酯和芳族二异氰酸酯的一些具体实例包括化合物例如甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、多亚甲基多苯基多异氰酸酯等,还可使用这些二异氰酸酯和/或多异氰酸酯彼此和/或与其他二异氰酸酯和/或多异氰酸酯的混合物或共混物,包括(环)脂族异氰酸酯和/或芳脂族异氰酸酯。

[0097] 本文中用于制备软质聚氨酯泡沫的用作组分(II)异氰酸酯反应性组分的合适的化合物包括本文中所述的新的聚合物多元醇。根据本发明,异氰酸酯反应性组分(II)可另外包含常规的(即,不包含固体)异氰酸酯反应性组分,例如聚氧亚烷基多元醇、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚硫醚、聚缩醛、聚碳酸酯、聚碳酸酯醚多元醇等,以及它们的混合物。这些异氰酸酯反应性化合物的官能度为2至8,或2至6,或2至4,且数均分子量为1000至12000,或1000至8000,或2000至6000。另外,可使用较低分子量的异氰酸酯反应性组分例如交联剂和/或扩链剂。这些较低分子量的异氰酸酯反应性组分包括扩链剂,其官能度可为2且数均分子量为61至500;和交联剂,其官能度可为3至4且数均分子量为92至小于1000,或92至小于或等于750。合适的扩链剂的实例包括乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,2-丙二醇和1,3-丙二醇、1,3-丁二醇和1,4-丁二醇和2,3-丁二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇等。合适的交联剂的一些实例包括丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二乙醇胺、三乙醇胺等。还可使用含有高环氧乙烷含量的聚醚多元醇。

[0098] 需要至少一种聚氨酯催化剂来催化一元醇、多元醇和水与多异氰酸酯的反应。为此,通常使用有机胺和有机锡化合物。合适的聚氨酯催化剂是本领域众所周知的;广泛的列表见于美国专利5,011,908中,其公开内容通过引用的方式纳入本文中。合适的有机锡催化剂包括羧酸的锡盐和二烷基锡盐。实例包括辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酸二丁基锡、油酸亚锡等。合适的有机胺催化剂为叔胺,例如三甲胺、三乙胺、三亚乙基二胺、双(2,2'-二甲基氨基)乙基醚、N-乙基吗啉、二亚乙基三胺等。优选的催化剂为胺催化剂,例如在二丙二醇中的双(二甲基氨基乙基)醚和在二丙二醇中的三亚乙基二胺。这些可分别以Niax A-1和Niax A-33商购可得。

[0099] 对于每100重量份的异氰酸酯反应性混合物,聚氨酯催化剂的用量通常为约0.05至约3重量份、更优选约0.1至约2重量份。

[0100] 用于本发明的合适的(III)发泡剂包括例如化学发泡剂和/或物理发泡剂。用于本发明的合适的发泡剂的一些实例包括水、甲酸、二氧化碳、氯氟烃、高度氟化和/或全氟化的烃、氯化烃、脂族和/或脂环族烃,例如丙烷、丁烷、戊烷、己烷等,或缩醛类,例如甲缩醛等。在本发明中可使用发泡剂的混合物。当使用物理发泡剂时,通常将其加入到体系的异氰酸酯反应性组分中。但是,还可将这些加入到多异氰酸酯组分中或加入到异氰酸酯反应性组分和多异氰酸酯组分的组合中。发泡剂还可以异氰酸酯反应性组分的乳液形式使用。在本文中水和一种或多种辅助发泡剂的组合也是合适的。另外,水可用作唯一的发泡剂。

[0101] 发泡剂或发泡剂混合物的用量为0.5至20重量%、优选0.75至10重量%,在每种情况下均基于100重量%的组分(B)计。当水为发泡剂时,其通常以0.5至10重量%、优选0.75至7重量%的量存在,基于100重量%的组分(B)计。水的添加可以与所述其他发泡剂的使用相结合。

[0102] 表面活性剂优选用于制备泡沫。已知表面活性剂有助于稳定泡沫直至其固化。用于本发明的合适的表面活性剂是聚氨酯工业中众所周知的那些。各种有机硅表面活性剂是可商购获得的。合适的表面活性剂的实例包括DC-5043、DC-5164和DC-5169,以及Niax L-620(Momentive Performance Materials的产品)和Tegostab B8244(Evonik-Goldschmidt的产品)。本领域技术人员已知的许多其他硅氧烷表面活性剂可代替这些合适的硅氧烷。对于每100份异氰酸酯反应性混合物,表面活性剂的用量通常为约0.1至4份、优选约0.2至3份。可存在于软质泡沫制剂中的其他任选组分包括例如阻燃剂、抗氧化剂、颜料、染料、液体和固体填料等。这种市售添加剂在使用时以常规的量包含在泡沫中。

[0103] 软质泡沫使用工业上众所周知的方法进行制备。这些方法可包括连续或不连续的自由起发块状泡沫法和模塑泡沫法。在常规的块状方法中,将异氰酸酯通过混合头连续地与其他制剂化学品一起混合,然后进入槽,溢出到移动的传送带上。或者,将反应混合物直接沉积到移动的传送带上。在另一个实施方案中,将高压液态二氧化碳进料到一种或多种制剂组分(通常为多元醇)中,进入混合头,并使树脂共混物通过起泡装置,在所述气泡装置中降低压力并将所得泡沫沉积到传送带上。泡沫膨胀并起发,由于其沿着传送带向下移动而形成连续的泡沫板,将其切成所需长度的块状或小圆包状(bun)用于固化和存储。固化一天或多天后,可将这些泡沫小圆包切成所需的形状用于最终用途的应用。在不连续方法中,将反应物通过混合头或在大混合室内迅速混合在一起。然后将反应混合物沉积到大盒子或其他合适的容器中,在其中进行泡沫膨胀以形成具有容器的横向尺寸的小圆包。

[0104] 常规的模塑泡沫方法通常采用一次注射的方法,其中将特定量的异氰酸酯料流(“A”侧)快速与特定量的其余制剂组分(“B”侧)结合并混合。可使用另外的料流以引入一种或多种不包括在“B”侧料流中的特定组分。将混合物迅速沉积到模具中,然后闭合。泡沫膨胀填充模具,并产生具有模具形状和尺寸的部件。

[0105] 根据本发明,在异氰酸酯指数范围为70至130,或80至120,或90至110情况下制备软质泡沫。术语“异氰酸酯指数”(其也可称为NCO指数)在本文中定义为反应性异氰酸酯基团(当量)与活性氢基团(当量)之比乘以100%。

[0106] 尽管不太优选,但是还可使用预聚物方法来制备泡沫。在该方法中,很大一部分的

异氰酸酯反应性混合物与多异氰酸酯反应,然后使所得预聚物与其余组分反应。

[0107] 在第一个实施方案中,本发明涉及包含以下物质的反应产物的烯键式不饱和大分子单体:(a)胺引发的聚醚多元醇,其羟基官能度为3至8且数均分子量为4000至15000,与(b)烯键式不饱和化合物,其存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇,任选地在(c)催化剂的存在下;所述(a)胺引发的聚醚多元醇包含(i)胺官能度为1至6且分子量为60至1000的胺化合物与(ii)环氧烷烃的反应产物,其中胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基。

[0108] 在第二个实施方案中,本发明涉及第一个实施方案的大分子单体,其中(b)烯键式不饱和化合物以足够的量存在,使得所得大分子单体中存在至少0.10摩尔不饱和物/摩尔多元醇。

[0109] 在第三个实施方案中,本发明涉及第一个和/或第二个实施方案的大分子单体,其中(a)胺引发的聚醚多元醇的数均分子量为约5000至约14000,且羟基官能度为约3.5至约7.5。

[0110] 在第四个实施方案中,本发明涉及第一个至第三个实施方案中至少一项的大分子单体,其中(a)(i)胺化合物的数均分子量为约70至约800,且胺官能度为约2至约4。

[0111] 在第五个实施方案中,本发明涉及第一个至第四个实施方案中至少一项的大分子单体,其中(a)(i)胺化合物不含叔胺基。

[0112] 在第六个实施方案中,本发明涉及第一个至第五个实施方案中至少一项的大分子单体,其中(a)(i)胺化合物包含伯胺基和/或仲胺基以及羟基。

[0113] 在第七个实施方案中,本发明涉及第一个至第六个实施方案中至少一项的大分子单体,其中(a)(i)胺化合物包括单乙醇胺、二乙醇胺、甲胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或其混合物。

[0114] 在第八个实施方案中,本发明涉及第一个至第七个实施方案中至少一项的大分子单体,其中(b)烯键式不饱和化合物包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、马来酸酐、3-异丙烯基- α,α -二甲基苄基异氰酸酯、甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、异佛尔酮二异氰酸酯和甲基丙烯酸2-羟乙酯的加合物、甲苯二异氰酸酯和丙烯酸2-羟丙酯的加合物,或其混合物。

[0115] 在第九个实施方案中,本发明涉及第一个至第八个实施方案中至少一项的大分子单体,其中(c)催化剂包括氨基甲酸酯催化剂。

[0116] 在第十个实施方案中,本发明涉及一种制备烯键式不饱和大分子单体的方法,所述方法包括(1)使以下物质反应:(a)胺引发的聚醚多元醇,其羟基官能度为3至8且数均分子量为4000至15000,与(b)烯键式不饱和化合物,其存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇,任选地在(c)催化剂的存在下;所述(a)胺引发的聚醚多元醇包含(i)胺官能度为1至6且分子量为60至1000的胺化合物与(ii)环氧烷烃的反应产物,其中胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基。

[0117] 在第十一个实施方案中,本发明涉及第十个实施方案的方法,其中(b)烯键式不饱和化合物以足够的量存在,使得所得大分子单体中存在至少0.10摩尔不饱和物/摩尔多元醇。

[0118] 在第十二个实施方案中,本发明涉及第十个和/或第十一个实施方案的方法,其中

(a) 胺引发的聚醚多元醇的数均分子量为约5000至约14000,且羟基官能度为约3.5至约7.5。

[0119] 在第十三个实施方案中,本发明涉及第十个至第十二个实施方案中至少一项的方法,其中(a)(i)胺化合物的数均分子量为约70至约800,且胺官能度为约2至约4。

[0120] 在第十四个实施方案中,本发明涉及第十个至第十三个实施方案中至少一项的方法,其中(a)(i)胺化合物不含叔胺基。

[0121] 在第十五个实施方案中,本发明涉及第十个至第十四个实施方案中至少一项的方法,其中(a)(i)胺化合物包含伯胺基和/或仲胺基以及羟基。

[0122] 在第十六个实施方案中,本发明涉及第十个至第十五个实施方案中至少一项的方法,其中(a)(i)胺化合物包括单乙醇胺、二乙醇胺、甲胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或其混合物。

[0123] 在第十七个实施方案中,本发明涉及第十个至第十六个实施方案中至少一项的方法,其中(b)烯键式不饱和化合物包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、马来酸酐、3-异丙烯基- α,α -二甲基苄基异氰酸酯、甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、异佛尔酮二异氰酸酯和甲基丙烯酸2-羟乙酯的加合物、甲苯二异氰酸酯和丙烯酸2-羟丙酯的加合物或其混合物。

[0124] 在第十八个实施方案中,本发明涉及第十个至第十七个实施方案中至少一项的方法,其中(c)催化剂包括氨基甲酸酯催化剂。

[0125] 在第十九个实施方案中,本发明涉及一种预制稳定剂,其包含以下物质的反应产物:(1)烯键式不饱和大分子单体,与(2)至少一种烯键式不饱和单体,在以下物质的存在下:(3)自由基聚合引发剂,和任选地(4)液体稀释剂,和任选地(5)聚合物控制剂;所述(1)烯键式不饱和大分子单体包含以下物质的反应产物:(a)胺引发的聚醚多元醇,其羟基官能度为3至8且数均分子量为4000至15000,与(b)烯键式不饱和化合物,其存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇,任选地在(c)催化剂的存在下;所述(a)胺引发的聚醚多元醇包含(i)胺官能度为1至6且分子量为60至1000的胺化合物与(ii)环氧烷烃的反应产物,其中所述胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基。

[0126] 在第二十个实施方案中,本发明涉及第十九个实施方案的预制稳定剂,其中(1)(b)烯键式不饱和化合物以足够的量存在,使得所得大分子单体中存在至少0.10摩尔不饱和物/摩尔多元醇。

[0127] 在第二十个实施方案中,本发明涉及第十九个和/或第二十个实施方案的预制稳定剂,其中(1)(a)(i)胺化合物不含叔胺基。

[0128] 在第二十二个实施方案中,本发明涉及第十九个至第二十个实施方案中至少一项的预制稳定剂,其中(1)(a)(i)胺化合物包含伯胺基和/或仲胺基以及羟基。

[0129] 在第二十二个实施方案中,本发明涉及第十九个至第二十二个实施方案中至少一项的预制稳定剂,其中(1)(a)(i)胺化合物包括单乙醇胺、二乙醇胺、甲胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或其混合物。

[0130] 在第二十二个实施方案中,本发明涉及第十九个至第二十二个实施方案中至少一项的预制稳定剂,其中(1)(b)烯键式不饱和化合物包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、马来酸酐、3-异丙烯基- α,α -二甲基苄基异氰酸酯、甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、异佛尔

酮二异氰酸酯和甲基丙烯酸2-羟乙酯的加合物、甲苯二异氰酸酯和丙烯酸2-羟丙酯的加合物或其混合物。

[0131] 在第二十五个实施方案中,本发明涉及第十九个至第二十四个实施方案中至少一项的预制稳定剂,其中(2)烯键式不饱和单体包括苯乙烯、丙烯腈或其混合物。

[0132] 在第二十六个实施方案中,本发明涉及第十九个至第二十五个实施方案中至少一项的预制稳定剂,其中(3)所述自由基聚合引发剂包括过氧化物化合物、偶氮化合物或其混合物。

[0133] 在第二十七个实施方案中,本发明涉及第十九个至第二十六个实施方案中至少一项的预制稳定剂,其中(5)所述聚合物控制剂包括异丙醇。

[0134] 在第二十八个实施方案中,本发明涉及一种制备预制稳定剂的方法,所述方法包括(A)自由基聚合以下物质:(1)烯键式不饱和大分子单体,与(2)至少一种烯键式不饱和单体,在以下物质的存在下:(3)自由基聚合引发剂,和任选地(4)液体稀释剂,和任选地(5)聚合物控制剂;所述(1)烯键式不饱和大分子单体包含以下物质的反应产物:(a)胺引发的聚醚多元醇,其羟基官能度为3至8且数均分子量为4000至15000,与(b)烯键式不饱和化合物,其存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇,任选地,在(c)催化剂的存在下;所述(a)胺引发的聚醚多元醇包含(i)胺官能度为1至6且分子量为60至1000的胺化合物与(ii)环氧烷烃的反应产物,其中所述胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基。

[0135] 在第二十九个实施方案中,本发明涉及第二十八个实施方案的制备预制稳定剂的方法,其中(1)(b)烯键式不饱和化合物以足够的量存在,使得所得大分子单体中存在至少0.10摩尔不饱和物/摩尔多元醇。

[0136] 在第三十个实施方案中,本发明涉及第二十八个和/或第二十九个实施方案的制备预制稳定剂的方法,其中(1)(a)(i)胺化合物不含叔胺基。

[0137] 在第三十一个实施方案中,本发明涉及第二十八个至第三十个实施方案中至少一项的制备预制稳定剂的方法,其中(1)(a)(i)胺化合物包含伯胺基和/或仲胺基以及羟基。

[0138] 在第三十二个实施方案中,本发明涉及第二十八个至第三十一个实施方案中至少一项的制备预制稳定剂的方法,其中(1)(a)(i)胺化合物包括单乙醇胺、二乙醇胺、甲胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或其混合物。

[0139] 在第三十三个实施方案中,本发明涉及第二十八个至第三十二个实施方案中至少一项的制备预制稳定剂的方法,其中(1)(b)烯键式不饱和化合物包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、马来酸酐、3-异丙烯基- α,α -二甲基苄基异氰酸酯、甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、异佛尔酮二异氰酸酯和甲基丙烯酸2-羟乙酯的加合物、甲苯二异氰酸酯和丙烯酸2-羟丙酯的加合物或其混合物。

[0140] 在第三十四个实施方案中,本发明涉及第二十八个至第三十三个实施方案中至少一项的制备预制稳定剂的方法,其中(2)烯键式不饱和单体包括苯乙烯、丙烯腈或其混合物。

[0141] 在第三十五个实施方案中,本发明涉及第二十八个至第三十四个实施方案中至少一项的制备预制稳定剂的方法,其中(3)自由基聚合引发剂包括过氧化物化合物、偶氮化合物或其混合物。

[0142] 在第三十六个实施方案中,本发明涉及第二十八个至第三十五个实施方案中至少一项的制备预制稳定剂的方法,其中(5)聚合物控制剂包括异丙醇。

[0143] 在第三十七个实施方案中,本发明涉及包含以下物质的自由基原位聚合产物的聚合物多元醇:(A)基础多元醇,与(B)预制稳定剂,(C)至少一种烯键式不饱和单体,在(D)自由基聚合引发剂和任选地(E)聚合物控制剂的存在下;所述(B)预制稳定剂包含(1)烯键式不饱和大分子单体,与(2)至少一种烯键式不饱和单体,在以下物质的存在下:(3)自由基聚合引发剂,和任选地(4)液体稀释剂,和任选地聚合物控制剂;所述(1)烯键式不饱和大分子单体包含以下物质的反应产物:(a)胺引发的聚醚多元醇,其羟基官能度为3至8且数均分子量为4000至15000,与(b)烯键式不饱和化合物,其存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇,任选地,在(c)催化剂的存在下;所述(a)胺引发的聚醚多元醇包含(i)胺官能度为1至6且分子量为60至1000的胺化合物与(ii)环氧烷烃的反应产物,其中所述胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基。

[0144] 在第三十八个实施方案中,本发明涉及第三十七个实施方案的聚合物多元醇,其中(B)(1)(b)烯键式不饱和化合物以足够的量存在,使得所得大分子单体中存在至少0.10摩尔不饱和物/摩尔多元醇。

[0145] 在第三十九个实施方案中,本发明涉及第三十七个和/或第三十八个实施方案的聚合物多元醇,其中(B)(1)(a)(i)胺化合物不含叔胺基。

[0146] 在第四十个实施方案中,本发明涉及第三十七个至第三十九个实施方案中至少一项的聚合物多元醇,其中(B)(1)(a)(i)胺化合物包含伯胺基和/或仲胺基以及羟基。

[0147] 在第四十一个实施方案中,本发明涉及第三十七个至第四十个实施方案中至少一项的聚合物多元醇,其中(B)(1)(a)(i)胺化合物包括单乙醇胺、二乙醇胺、甲胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或其混合物。

[0148] 在第四十二个实施方案中,本发明涉及第三十七个至第四十一个实施方案中至少一项的聚合物多元醇,其中(B)(1)(b)烯键式不饱和化合物包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、马来酸酐、3-异丙烯基- α,α -二甲基苄基异氰酸酯、甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、异佛尔酮二异氰酸酯和甲基丙烯酸2-羟乙酯的加合物、甲苯二异氰酸酯和丙烯酸2-羟丙酯的加合物或其混合物。

[0149] 在第四十三个实施方案中,本发明涉及第三十七个至第四十二个实施方案中至少一项的聚合物多元醇,其中(B)(2)烯键式不饱和单体包括苯乙烯、丙烯腈或其混合物。

[0150] 在第四十四个实施方案中,本发明涉及第三十七个至第四十三个实施方案中至少一项的聚合物多元醇,其中(B)(3)自由基聚合引发剂包括过氧化物化合物、偶氮化合物或其混合物。

[0151] 在第四十五个实施方案中,本发明涉及第三十七个至第四十四个实施方案中至少一项的聚合物多元醇,其中聚合物多元醇的固含量为20至70重量%。

[0152] 在第四十六个实施方案中,本发明涉及第三十七个至第四十五个实施方案中至少一项的聚合物多元醇,其中(C)不饱和单体包括苯乙烯、丙烯腈或其混合物。

[0153] 在第四十七个实施方案中,本发明涉及第三十七个至第四十六个实施方案中至少一项的聚合物多元醇,其中(D)自由基聚合引发剂包括过氧化物化合物、偶氮化合物或其混

合物。

[0154] 在第四十八个实施方案中,本发明涉及一种制备聚合物多元醇的方法,所述方法包括(I)自由基聚合以下物质:(A)基础多元醇,与(B)预制稳定剂,(C)至少一种烯键式不饱和和单体,在(D)自由基聚合引发剂和任选地(E)聚合物控制剂的存在下;所述(B)预制稳定剂包含(1)烯键式不饱和大分子单体,与(2)至少一种烯键式不饱和单体,在以下物质的存在下:(3)自由基聚合引发剂,和任选地(4)液体稀释剂,和任选地聚合物控制剂;所述(1)烯键式不饱和大分子单体包含以下物质的反应产物:(a)胺引发的聚醚多元醇,其羟基官能度为3至8且数均分子量为4000至15000,与(b)烯键式不饱和化合物,其存在量使得所得大分子单体中存在至少0.08摩尔不饱和物/摩尔多元醇,任选地,在(c)催化剂的存在下;所述(a)胺引发的聚醚多元醇包含(i)胺官能度为1至6且分子量为60至1000的胺化合物与(ii)环氧烷烃的反应产物,其中所述胺基选自伯胺基和/或仲胺基,并任选地选自叔胺基,条件是还存在一个或多个伯胺基和/或仲胺基。

[0155] 在第四十九个实施方案中,本发明涉及第四十八个实施方案的方法,其中(B)(1)(b)烯键式不饱和化合物以足够的量存在,使得所得大分子单体中存在至少0.10摩尔不饱和物/摩尔多元醇。

[0156] 在第五十个实施方案中,本发明涉及第四十八个和/或第四十九个实施方案中至少一项的方法,其中(B)(1)(a)(i)胺化合物不含叔胺基。

[0157] 在第五十一个实施方案中,本发明涉及第四十八个至第五十个实施方案中至少一项的方法,其中(B)(1)(a)(i)胺化合物包含伯胺基和/或仲胺基以及羟基。

[0158] 在第五十二个实施方案中,本发明涉及第四十八个至第五十一个实施方案中至少一项的方法,其中(B)(1)(a)(i)胺化合物包括单乙醇胺、二乙醇胺、甲胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三亚乙基四胺或其混合物。

[0159] 在第五十三个实施方案中,本发明涉及第四十八个至第五十二个实施方案中至少一项的方法,其中(B)(1)(b)烯键式不饱和化合物包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、马来酸酐、3-异丙烯基- α,α -二甲基苄基异氰酸酯、甲基丙烯酸2-异氰酸根合乙酯、异佛尔酮二异氰酸酯和甲基丙烯酸2-羟乙酯的加合物、甲苯二异氰酸酯和丙烯酸2-羟丙酯的加合物或其混合物。

[0160] 在第五十四个实施方案中,本发明涉及第四十八个至第五十三个实施方案中至少一项的方法,其中(B)(2)烯键式不饱和单体包括苯乙烯、丙烯腈或其混合物。

[0161] 在第五十五个实施方案中,本发明涉及第四十八个至第五十四个实施方案中至少一项的方法,其中(B)(3)自由基聚合引发剂包括过氧化物化合物、偶氮化合物或其混合物。

[0162] 在第五十六个实施方案中,本发明涉及第四十八个至第五十五个实施方案中至少一项的方法,其中聚合物多元醇的固含量为20至70重量%。

[0163] 在第五十七个实施方案中,本发明涉及第四十八个至第五十六个实施方案中至少一项的方法,其中(C)不饱和单体包括苯乙烯、丙烯腈或其混合物。

[0164] 在第五十八个实施方案中,本发明涉及第四十八个至第五十七个实施方案中至少一项的方法,其中(D)自由基聚合引发剂包括过氧化物化合物、偶氮化合物或其混合物。

[0165] 在第五十九个实施方案中,本发明涉及包含以下物质的反应产物的聚氨酯泡沫:(I)二异氰酸酯或多异氰酸酯组分,与(II)异氰酸酯反应性组分,所述异氰酸酯反应性组分

包含第三十七个至第四十七个实施方案中至少一项的聚合物多元醇,在(III)催化剂、(IV)发泡剂和(V)表面活性剂的存在下。

[0166] 在第六十个实施方案中,本发明涉及一种制备聚氨酯泡沫的方法,所述方法包括使以下物质反应:(I)二异氰酸酯或多异氰酸酯组分,与(II)异氰酸酯反应性组分,所述异氰酸酯反应性组分包含第三十七个至第四十七个实施方案中至少一项的聚合物多元醇,在(III)催化剂、(IV)发泡剂和(V)表面活性剂的存在下。

[0167] 以下实施例进一步说明本发明组合物的制备和用途的细节。在前述公开内容中阐述的本发明在精神或范围上均不受这些实施例的限制。本领域技术人员将容易理解,可以使用以下制备步骤的条件和方法的已知变化形式来制备这些组合物。除非另有说明,所有温度均为摄氏度,所有份数和百分数分别为重量份和重量百分数。

[0168] 实施例

[0169] 在工作实施例中使用以下材料。

[0170] 多元醇1:山梨糖醇的环氧丙烷加合物,其包含8%环氧乙烷作为封端,其中羟值为28

[0171] 多元醇2:丙三醇的环氧丙烷加合物,其包含12%环氧乙烷,其中羟值为52且粘度为520mPa·s

[0172] PCA:异丙醇,聚合物控制剂

[0173] TMI:异丙烯基二甲基苄基异氰酸酯(不饱和脂族异氰酸酯),可由Allnex以**TMI**[®]商购获得

[0174] 引发剂A:2,2'-偶氮二异丁腈,自由基聚合引发剂,可从E.I.Du Pont de Nemours and Co.以VAZO 64商购获得

[0175] 引发剂B:叔丁基过氧化-2-乙基己酸酯

[0176] 催化剂A:新癸酸铋,可从Vertellus以名称CosCat 83商购获得

[0177] 催化剂B:Niax Catalyst A-1,可从Momentive Performance Materials商购获得

[0178] 催化剂C:Dabco Catalyst T-9,可从Evonik商购获得

[0179] 表面活性剂A:Niax Silicone L-620,可从Momentive Performance Materials商购获得

[0180] Iso A:2,4-甲苯二异氰酸酯和2,6-甲苯二异氰酸酯异构体的80/20混合物

[0181] 粘度:动态粘度,在25℃下以mPa·s记录

[0182] 过滤:过滤性通过以下方法进行测定:将一重量份聚合物多元醇的样品(例如200克)用两重量份无水异丙醇(例如400克)稀释以消除任何施加粘度的限制(viscosity-imposed limitation),并使用相对于筛网的固定横截面积(例如1 1/8英寸直径或2.86cm)固定量的材料,以使所有的聚合物多元醇和异丙醇溶液在重力作用下通过700目筛网。700目筛网由荷兰斜纹织物(Dutch twill weave)制成。所使用的实际筛网的标称开口为30微米。以百分比记录在600秒内通过筛网的样品量,而100%的值表示超过99重量%通过筛网。

[0183] 测试方法:

[0184] OH值(羟值):

[0185] OH值根据ASTM D4274-11进行测定,以mg[KOH]/g[多元醇]记录。

[0186] 粘度:

[0187] 粘度在25℃下在Anton Paar SVM3000粘度计上进行测量,其已被证明会得到与可根据ASTM-D4878-15产生的结果相同的结果。仪器使用已知粘度的矿物油参照标准品进行校准。

[0188] 凝胶渗透色谱法:

[0189] 数均分子量和重均分子量(M_n 和 M_w)分别通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用基于DIN 55672-1的方法进行测定,采用氯仿作为洗脱液,使用混合床柱(Agilent PL Gel;SDVB;3微米孔径:1xMixed-E+5微米孔径:2xMixed-D)、折射率(RI)检测,并使用聚乙二醇作为标准品进行校准。

[0190] 固含量和S:AN比例:

[0191] 聚合物多元醇的总固含量(即,聚丙烯腈和聚苯乙烯的重量百分比)通过称为近红外(NIR)光谱的分析技术进行测量。总固体的具体的NIR测量是关于ASTM D6342-12《聚氨酯原料:通过近红外(NIR)光谱测定多元醇的羟值》的一种变化形式。所使用的变化形式包括(1)使用与聚丙烯腈和聚苯乙烯相关的吸收带替代与羟值相关的那些吸收带,以及(2)在反射模式而非透射模式下获取NIR光谱。使用反射模式是由于聚合物多元醇是不透明的,因此是关于红外辐射的散射材料。由于PMP0反射的NIR辐射多于其透射的NIR辐射,因此在反射模式下的NIR光谱的测量会得到用于校准和测量目的的更高质量光谱。用作标准的校准根据ASTM D6342-12进行开发。另外,与聚丙烯腈和聚苯乙烯相关的吸收带用于计算总的聚合物中苯乙烯与丙烯腈的重量比。本领域技术人员将认识到,这是用于控制S/AN比的主要机制的分析确认,即总的反应器进料中单体的重量%。

[0192] 多元醇的制备

[0193] 实施例1:预催化的多元醇3的制备:

[0194] 由于所用反应器的体积有限,因此使用表1中列出的成分和用量制备预催化的起始剂聚醚多元醇组合物。为了制备聚醚多元醇组合物,在环境温度下向20kg反应器中装入三亚乙基四胺(TETA)。将反应器温度升高至107℃,并采用真空蒸馏在轻微氮气喷雾通过TETA的情况下将TETA脱水。然后将反应器在真空下在107℃下密封,并以足以保持反应压力低于5psig的速率将所需第一用量的环氧丙烷(P01)加入反应器中。一旦进料所需量的P01,将反应器在107℃下保持足够的时间以使任何未反应的P0完全反应。然后将反应器冷却至80℃,并加入所需量的氢氧化钾水溶液(KOH)。将反应器温度升高至107℃,并采用真空蒸馏在轻微氮气喷雾通过混合物的条件下将催化的混合物脱水。然后将反应器在真空下在107℃下密封,并以足以保持反应压力低于20psig的速率将所需第二用量的P0(P02)加入反应器中。一旦进料所需量的P02,将反应器在107℃下保持足够的时间以使任何未反应的P0完全反应。P02添加完成后,将反应混合物在107℃下真空汽提。然后将反应器冷却,并收集预催化的起始剂多元醇(多元醇3)。

[0195] 表1:预催化的起始剂多元醇3

[0196]	TETA ¹	TETA OH#	KOH ²	PO 1 ³	PO 2 ³	最终	最终 KOH
	(g)	(计算值)	(g)	(g)	(g)	OH#	(重量%)
	1979.4	2301.9	1059.7	3463.8	12838.2	226.0	2.575

[0197] ¹ 三亚乙基四胺,工业级,60%,购自Sigma-Aldrich

[0198] ² 购自Fisher Scientific的氢氧化钾水溶液(45%溶液)

[0199] ³ 购自Lyondell Chemical Company的环氧丙烷

[0200] 实施例2:聚醚多元醇4的制备:

[0201] 使用表2中列出的成分和用量制备聚醚多元醇组合物。为了制备聚醚多元醇组合物,在环境温度下向20kg反应器中装入预催化的起始剂聚醚多元醇(来自实施例1的多元醇3)。将反应器温度升高至107℃,并采用真空蒸馏在轻微氮气喷雾通过起始剂混合物的情况下将起始剂混合物脱水。然后将反应器在真空下在107℃下密封,并以足以保持反应压力低于40psig的速率将所需量的P0加入反应器中。一旦进料所需量的P0,将反应器在107℃下保持足够的时间以使任何未反应的P0完全反应。然后以足以保持反应压力低于30psig的速率将所需量的环氧乙烷(E0)加入反应器中。一旦进料所需量的E0,将反应器在107℃下保持足够的时间以使所有的E0完全反应。E0添加完成后,将反应器冷却至80℃,并加入所需量的水和硫酸以完全中和KOH。硫酸与KOH反应形成不溶的硫酸钾盐。将反应器温度升高至125℃,并采用真空蒸馏在轻微氮气喷雾通过混合物的条件下将混合物脱水。将反应器冷却至90℃,并向反应器中装入Irganox1076并搅拌30分钟。然后将硫酸钾盐从最终的聚醚多元醇中过滤出。

[0202] 表2:聚醚多元醇4

[0203]	<u>预催化的起</u>	<u>PO¹</u>	<u>EO²</u>	<u>去离子水</u>	<u>硫酸³</u>	<u>Irganox</u>	<u>最终</u>	<u>最终粘度</u>
	<u>始剂多元醇3</u>	<u>(g)</u>	<u>(g)</u>	<u>(g)</u>	<u>(g)</u>	<u>1076⁴</u>	<u>OH#</u>	<u>(mPa·s)</u>
	<u>(g)</u>					<u>(g)</u>		
	2311.4	14069.1	2243.7	1336.8	66.5	11.2	32.3	1420

[0204] ¹ 购自Lyondell Chemical Company的环氧丙烷

[0205] ² 购自BASF Corporation的环氧乙烷

[0206] ³ 硫酸,96%,购自Sigma-Aldrich

[0207] ⁴ 购自Ciba Specialty Chemicals Corporation的Irganox 1076

[0208] 实施例3:大分子单体的制备:

[0209] 大分子单体A:通过将多元醇1(3000g)与TMI(61g)和催化剂A(200ppm)在75℃下加热2小时而制备,得到粘度为2022mPa·s的产物。

[0210] 大分子单体B:通过将多元醇4(3000g)与TMI(61g)和催化剂A(200ppm)在75℃下加热2小时而制备,得到粘度为1398mPa·s的产物。

[0211] 实施例4:预制稳定剂(PFS)的制备:

[0212] 预制稳定剂在两阶段反应体系中进行制备,所述两阶段反应体系包括装有叶轮和4个挡板的连续搅拌釜式反应器(CSTR)(第一阶段)和活塞流反应器(第二阶段)。在每个反应器中的停留时间为约60分钟。将反应物从进料罐通过连续静态分流混合器(in-line static mixer)然后通过通入反应器的进料管连续地泵送至反应器,使其充分混合。将反应混合物的温度控制在120±5℃。来自第二阶段反应器的产物通过旨在将每个阶段的压力控制在65psig的压力调节器连续地溢流。然后使产物(即预制稳定剂)通过冷却器并进入收集容器中。针对PFS A(由大分子单体A制备)和PFS B(由大分子单体B制备)的预制稳定剂的配

方公开于表3中。

[0213] 表3:预制稳定剂组成

[0214]	组分	PFS
	PCA类型	异丙醇
	PCA,重量%	60.0%
	大分子单体,重量%	24.0%
	单体,重量%	15.9%
	苯乙烯/丙烯腈重量比	50:50
	引发剂B,重量%	0.1%

[0215] 实施例5:聚合物多元醇的制备:

[0216] 表4涉及本发明的聚合物多元醇的制备。这些聚合物多元醇在两阶段反应体系中进行制备,所述两阶段反应体系包括装有叶轮和4个挡板的连续搅拌釜式反应器(CSTR)(第一阶段)和活塞流反应器(第二阶段)。在每个反应器中的停留时间为约60分钟。将反应物从进料罐通过连续静态分流混合器然后通过通入反应器的进料管连续地泵送至反应器,使其充分混合。将反应混合物的温度控制在 $115 \pm 5^\circ\text{C}$ 。来自第二阶段反应器的产物通过旨在将每个阶段的压力控制在45psig的压力调节器连续地溢流。然后使产物(即聚合物多元醇)通过冷却器并进入收集容器中。将粗产物真空汽提以除去挥发物。由汽提之前粗聚合物多元醇中测得的残余单体浓度计算出产物中总聚合物的重量%。

[0217] 表4:聚合物多元醇A和B的配方:

		PMPO A	PMPO B
	基础多元醇	2	2
	多元醇(进料的重量%)	51.72	49.92
	PFS	A	B
[0218]	PFS(进料的重量%)	5.50	6.88
	苯乙烯(进料的重量%)	27.48	27.74
	丙烯腈(进料的重量%)	14.71	14.80
	引发剂	A	A
	引发剂(进料的重量%)	0.25	0.29
	PCA(进料的重量%)	3.64	4.5
	总的聚合物(重量%)	44	45
[0219]	粘度 mPa·s @ 25°C	3524	3317
	过滤性-700目(%)	100	100
	平均粒径(微米)	1.11	1.30

[0220] 实施例6-7:泡沫的制备:使用表5中的常规配方制备自由起发泡沫:

[0221] 表5:泡沫配方:

[0222]	组分	重量份
	PMPO	74.9
	水	1.7
	表面活性剂A (L-620)	0.34
	催化剂B (A-1)	0.02
	催化剂C (T-9)	0.07
	Iso A (TDI)	22.9
	NCO指数	115

[0223] 将除了催化剂C (Dabco T-9催化剂) 和异氰酸酯组分以外的所有配方成分加入到装有挡板的半加仑圆柱形容器中。使用具有两个涡轮机叶轮的搅拌器在2400rpm下将内容物混合60秒。然后将混合物脱气15秒。在此时加入催化剂C (Dabco T-9催化剂)。脱气后,将内容物在2400rpm下混合15秒,在此期间加入异氰酸酯组分,其中剩余混合时间为约7秒。然后将混合物倒入14x 14x 6英寸 (35.6cm x 35.6cm x 15.2cm) 的纸板箱中,在其中所述混合物自由起发直至反应完成。使用足以得到高度为约9英寸 (22.8cm) 高的泡沫小圆包块的批料尺寸。起发曲线通过声纳进行测量,并且泡沫沉降%记录于表6中。较小的沉降%表明泡沫更稳定。

[0224] 表6:由聚合物多元醇制备的泡沫:

	实施例	6*	7
[0225]	PMPO	PMPO A	PMPO B
	沉降%	0.17	0.11

[0226]	泡沫外观	良好	良好
--------	-------------	-----------	-----------

[0227] *比较实施例

[0228] 从表6的实施例中可以看出,如通过泡沫的沉降%所测量的,使用包含胺基多元醇的大分子单体来形成PMPO产生了更稳定的泡沫。

[0229] 尽管上文出于说明的目的已对本发明进行了详细描述,但是应当理解,这种细节仅是出于该目的,并且本领域技术人员可在不偏离本发明的精神和范围的前提下对其进行改变,除非可能受到权利要求书的限制。