



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101535408 B

(45) 授权公告日 2012.06.20

(21) 申请号 200780041868.4

C08G 18/00 (2006.01)

(22) 申请日 2007.11.08

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

06123735.0 2006.11.09 EP

US 5484851 A, 1996.01.16, 第2栏第25行-第4栏第40行.

JP 特开平6-56943 A, 1994.03.01, 第

0001-0021段, 制造例1-8.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.05.11

审查员 黄军生

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/062042 2007.11.08

(87) PCT申请的公布数据

W02008/055952 DE 2008.05.15

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 C·施诺普法伊尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C08L 71/00 (2006.01)

C08G 65/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

多元醇分散体的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及包含至少一种多元醇和至少一种聚合物粒子混合物的多元醇分散体, 所述聚合物粒子混合物包含至少一种热塑性聚合物 (P) 和至少一种嵌段共聚物 (B), 其中所述嵌段共聚物 (B) 具有至少一个可与热塑性聚合物 (P) 相容的嵌段和至少一个可与多元醇相容的嵌段, 本发明还涉及制备该多元醇分散体的方法, 该多元醇分散体在制备聚氨酯中的用途以及制备聚氨酯的方法。

1. 一种多元醇分散体,其至少包含:

(i) 至少一种选自聚醚醇和聚酯醇的多元醇和

(ii) 至少一种包含至少一种选自聚苯乙烯、取代的聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚酯、聚酰胺和所述聚合物的共聚物的热塑性聚合物 (P) 和至少一种选自聚酯-聚醚嵌段共聚物、聚酰胺-聚醚嵌段共聚物、聚苯乙烯-聚醚嵌段共聚物或聚乙烯-聚醚嵌段共聚物的嵌段共聚物 (B) 的聚合物粒子混合物,

其中嵌段共聚物 (B) 具有至少一个与热塑性聚合物 (P) 相容的嵌段和至少一个与多元醇相容的嵌段,其中所述至少一种嵌段共聚物 (B) 在聚合物粒子混合物中的含量为 0.1-10 重量%,以使用的热塑性聚合物 (P) 的总重量计,和其中各个聚合物粒子混合物的所有聚合物粒子包含相同的热塑性聚合物 (P) 和相同的嵌段共聚物 (B),

其特征在于该热塑性聚合物 (P) 是回收聚合物。

2. 根据权利要求 1 所述的多元醇分散体,其中所述至少一种热塑性聚合物 (P) 选自聚苯乙烯、聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的多元醇分散体,其中多元醇分散体具有 5-65 重量%的固含量。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的多元醇分散体,其中多元醇分散体中包含的聚合物粒子混合物的平均粒径为 0.01-5.0 微米。

5. 一种制备多元醇分散体的方法,所述方法包括下述步骤:

(a) 加热包含至少一种选自聚苯乙烯、取代的聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚氯乙烯、聚丙烯腈、聚酯、聚酰胺和所述聚合物的共聚物的热塑性聚合物 (P),至少一种选自聚醚醇和聚酯醇的多元醇以及至少一种具有至少一个与热塑性聚合物 (P) 相容的嵌段和至少一个与多元醇相容的嵌段的选自聚酯-聚醚嵌段共聚物、聚酰胺-聚醚嵌段共聚物、聚苯乙烯-聚醚嵌段共聚物或聚乙烯-聚醚嵌段共聚物的嵌段共聚物 (B) 的组合物 (I) 从而得到组合物 (II),

(b) 冷却组合物 (II),

其特征在于该热塑性聚合物 (P) 是回收聚合物。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述至少一种热塑性聚合物 (P) 选自聚苯乙烯、聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的方法,其中所述至少一种嵌段共聚物 (B) 的用量为 0.1-10 重量%,以使用的热塑性聚合物 (P) 的总重量计。

8. 根据权利要求 5 或 6 所述的方法,其中该方法中的步骤 (a) 在搅拌下进行。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的多元醇分散体或根据权利要求 5 或 6 所述的方法获得的多元醇分散体在制备聚氨酯中的用途。

10. 一种制备聚氨酯的方法,其中至少一种根据权利要求 1 或 2 所述的多元醇分散体或根据权利要求 5 或 6 所述的方法获得的多元醇分散体与至少一种多异氰酸酯反应。

多元醇分散体的制备方法

[0001] 本发明涉及包含至少一种多元醇和至少一种聚合物粒子混合物的多元醇分散体，该聚合物粒子混合物包含至少一种热塑性聚合物 (P) 和至少一种嵌段共聚物 (B)，其中所述嵌段共聚物 (B) 具有至少一个可与热塑性聚合物 (P) 相容的嵌段和至少一个可与多元醇相容的嵌段。本发明还涉及一种制备此类多元醇分散体的方法，该多元醇分散体在制备聚氨酯中的用途以及一种制备聚氨酯的方法。

[0002] 多元醇分散体经常用于聚氨酯制剂尤其是聚氨酯泡沫制剂中以改善其机械性能。

[0003] 例如在传统的聚醚醇基体中由丙烯腈和苯乙烯的自由基共聚制备接枝多元醇是公知的现有技术。该聚合在包含稳定分散体的聚醚链和参与共聚的烯烃基团的大分子单体存在下进行。通过该方法制备的分散体包含通常具有 1 微米直径的粒子，该粒子具有聚烯烃核和可与基体多元醇相容并且防止粒子附聚的聚醚壳。

[0004] 正如许多专利所述，具有小粒子和单峰粒度分布的接枝多元醇例如可以通过半分批反应制备。

[0005] EP 0 221 412 A2 公开了在聚氧亚烷基 - 聚醚多元醇中的接枝聚合物分散体用于制备聚氨酯泡沫。该接枝聚合物通过自由基聚合制备。US4, 568, 705 和 US 4, 522, 976 公开了同样通过在多元醇自身中的自由基聚合制备的低粘度稳定的接枝聚合物分散体。同样公开了该接枝聚合物在制备聚氨酯中的用途。

[0006] WO 01/27185 公开了制备聚醚 - 聚酯嵌段共聚物的方法，在该方法中聚醚醇与烯化氧在多金属氰化物催化剂存在下反应。其中同样公开了它们在制备聚氨酯中的用途。

[0007] WO 03/076488 也涉及使用至少一种双金属氰化物催化剂制备聚醚醇的方法，还描述了使用其中公开的聚醚醇制备聚氨酯的方法。

[0008] 已知的接枝多元醇或接枝多元醇分散体的缺点是它们的制备首先需要复杂地合成大分子单体，然后将该大分子单体用于聚合中。该聚合本身也需要高水平的安全措施。反应后需要取出未反应的残留单体也是一个缺点。

[0009] 从上述现有技术出发，本发明的目的是提供能够简单、廉价地制备的多元醇分散体。

[0010] 本发明的另一个目的是提供其性能可以容易调整的多元醇分散体。

[0011] 根据本发明，该目的通过一种多元醇分散体而实现，所述多元醇分散体至少包含：

[0012] (i) 至少一种多元醇和

[0013] (ii) 至少一种包含至少一种热塑性聚合物 (P) 和至少一种嵌段共聚物 (B) 的聚合物粒子混合物，

[0014] 其中嵌段共聚物 (B) 具有至少一个可与热塑性聚合物 (P) 相容的嵌段和至少一个可与多元醇相容的嵌段。

[0015] 对本发明而言，多元醇为多醇，并且对本专利申请而言，也可以是具有分子量分布的多元醇混合物。

[0016] 对本发明而言，聚合物或嵌段共聚物是可以通过聚合物领域技术人员公知的方法

来表征的聚合化合物,并且通常具有分子量分布。通常各个分子的结构也可以在聚合物常见范围内有所不同。

[0017] 对本发明而言,聚合物粒子混合物是这样一种聚合物粒子的混合物,其中各个聚合物粒子混合物的所有聚合物粒子包含相同的热塑性聚合物(P)和相同的嵌段共聚物(B),但是,例如在各个聚合物粒子中的热塑性聚合物(P)对嵌段共聚物(B)的比率不同或者各个聚合物粒子的粒径不同。

[0018] 根据本发明,聚合物粒子优选具有这样一种结构,其中嵌段共聚物(B)在每种情况中位于聚合物粒子的表面。根据本发明,嵌段共聚物(B)因此在本发明多元醇分散体中用作表面活性物质。热塑性聚合物(P)和嵌段共聚物(B)例如可以在聚合物粒子中以共结晶的形式存在。

[0019] 可以简单的方式制备本发明的多元醇分散体。尤其没有必要在多元醇中进行聚合,在这种情况下需要将单体取出。因此,也存在较宽范围的结合多元醇和热塑性聚合物(P)的可能方式,即对于可以通过在各个多元醇中聚合制备的具体聚合物没有限制。根据本发明,热塑性聚合物(P)尤其也可以是散装塑料或回收产物。

[0020] 对本发明而言适合用作多元醇的化合物是羟基官能度为2-8,优选2-6和平均分子量为300-8000克/摩尔,优选300-5000克/摩尔的化合物。多羟基化合物的羟基值一般为20-160,优选为28-70。

[0021] 羟基值例如可以通过羟基与乙酸酐的定量反应并用KOH滴定所形成的乙酸来测定。

[0022] 平均分子量例如可以通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定。原则上本领域技术人员公知合适的方法。可以使用例如聚苯乙烯作为GPC测试的标样,或者尤其是对于酯的测试可以使用聚甲基丙烯酸甲酯作为GPC测试的标样。

[0023] 粘度和碘价也适合于表征多元醇。

[0024] 在本文中,粘度例如是10-100000mPas,尤其是25-50000mPas,优选是30-30000mPas,尤其优选是40-10000mPas,更优选是50-5000mPas。

[0025] 对本发明而言,多元醇的碘价例如是<10克碘/100克聚合物,尤其是<5克碘/100克聚合物,优选<2.5克碘/100克聚合物,尤其优选<2.0克碘/100克聚合物。

[0026] 优选使用聚醚醇或聚酯醇作为多元醇。

[0027] 适合用于本发明目的的多元醇例如可以通过使用带羟基的起始剂分子用环氧丙烷和环氧乙烷烷氧化来制备。适合的化合物例如描述于W003/076488中。

[0028] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种上述的多元醇分散体,其中至少一种多元醇选自聚醚醇和聚酯醇。

[0029] 根据本发明,适合的热塑性聚合物(P)是本领域技术人员公知的用于该用途的所有聚合物,只要它们是热塑性聚合物。

[0030] 适合用于本发明目的的热塑性聚合物(P)尤其是聚苯乙烯,取代的聚苯乙烯(例如烷基取代的聚苯乙烯),聚丙烯酸酯,聚甲基丙烯酸酯,聚烯烃(例如聚乙烯,聚丙烯,聚丁二烯),聚氯乙烯,聚丙烯腈,聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯),聚酰胺(例如尼龙)。

[0031] 根据本发明,原则上对于适合的嵌段共聚物(B)可用的所有热塑性聚合物可以分散在多元醇中。

[0032] 尤其优选聚苯乙烯和其它聚烯烃,聚酯和聚酰胺。

[0033] 适合用于本发明目的的热塑性聚合物(P)通常具有50000–5000000克/摩尔的平均分子量,例如100000–1000000克/摩尔。对本发明而言,通常使用GPC测定分子量,一般使用聚苯乙烯标样。

[0034] 适合用于本发明目的的热塑性聚合物(P)通常具有在使用温度以上的玻璃化转变温度(T_g)。适合用于本发明目的的热塑性聚合物(P)通常具有大于25℃,尤其大于60℃,尤其优选大于80℃的玻璃化转变温度。通常使用DSC测定玻璃化转变温度。

[0035] 适合用于本发明目的的热塑性聚合物(P)可以通过本领域技术人员公知的所有常规聚合方法来制备。适合的方法例如是自由基或阴离子聚合方法。

[0036] 根据本发明,也可以使用上述聚合物的共聚物作为热塑性聚合物(P),例如苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物,苯乙烯和丙烯腈或苯乙烯和乙烯的共聚物。

[0037] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种上述的多元醇分散体,其中至少一种热塑性聚合物(P)选自聚苯乙烯,聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0038] 根据本发明,优选使用回收的材料(即由回收的方法得到的聚合物)作为热塑性聚合物(P)。此类回收的聚合物例如可以是聚乙烯或聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0039] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种上述的多元醇分散体,其中至少一种热塑性聚合物(P)是回收的聚乙烯或回收的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0040] 本文首要的优点是能够在高价值应用中以这种方式使用低价格回收的塑料。

[0041] 根据本发明,使用的嵌段共聚物(B)是具有至少一个可与热塑性聚合物(P)相容的嵌段和至少一个可与多元醇相容的嵌段的嵌段共聚物。

[0042] 根据本发明,该嵌段共聚物还可以包含其它嵌段。各个嵌段的长度可以不同。

[0043] 根据本发明,嵌段共聚物(B)优选不具有含酰亚胺键的结构。优选嵌段共聚物(B)不是官能化的马来酸酐与单胺多元醇的反应产物或乙烯–丙烯酸共聚物与单胺多元醇的反应产物,尤其不是官能化的马来酸酐与单胺多元醇的反应产物或乙烯–丙烯酸共聚物与具有酰亚胺键的单胺多元醇的反应产物。

[0044] 各个嵌段的长度通常为5–60个重复单元,例如10–40个重复单元,优选为15–20个重复单元。

[0045] 对本发明而言适用作嵌段共聚物(B)的聚合物例如是聚酯–聚醚嵌段共聚物,聚酰胺–聚醚嵌段共聚物,聚苯乙烯–聚醚嵌段共聚物或聚乙烯–聚醚嵌段共聚物。根据本发明,可以使用二嵌段或三嵌段共聚物。

[0046] 对本发明而言适用作嵌段共聚物(B)的聚合物例如是聚酯–聚醚嵌段共聚物,聚酰胺–聚醚嵌段共聚物,聚苯乙烯–聚醚嵌段共聚物或聚乙烯–聚醚嵌段共聚物。

[0047] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种上述的多元醇分散体,其中至少一种嵌段共聚物(B)选自聚酯–聚醚嵌段共聚物,聚苯乙烯–聚醚嵌段共聚物和聚乙烯–聚醚嵌段共聚物。

[0048] 例如可以使用双金属氰化物催化剂由短链聚酯或聚酰胺的烷氧基化来制备聚醚–聚酯嵌段共聚物或聚醚–聚酰胺嵌段共聚物。

[0049] 可以使用例如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、1,2-环氧异丁烷和它们彼此的任意混合物作为烯化氧。

[0050] 优选使用环氧乙烷、环氧丙烷及其混合物。

[0051] 可以单独使用烯化氧,或者如果使用两种或更多种不同的烯化氧,则可以任意的混合比使用。而且,在合成过程中可以不连续地或连续地改变烯化氧的混合比。

[0052] 大量具有羟基端基的所需短链聚酯可以购买;这些在聚氨酯体系中同样用作聚酯醇。

[0053] 嵌段共聚物(B)可以由本领域技术人员公知的所有常规方法来制备。适合的方法例如描述于“良好限定的聚(苯乙烯-嵌段-环氧丙烷)嵌段共聚物的阴离子合成(Anionic synthesis of well-defined, poly[(styrene)-block-(propylene oxide)] block copolymers”; R. P. Quirk, G. M. Lizarraga; Macrom. Chem. a. Phys., 2001, 1395-1404。

[0054] 聚酯-聚醚嵌段共聚物的结构例如描述于W0 01/271185或W003/76488,其相关内容并入本文中作为参考。

[0055] 聚酯-聚醚嵌段共聚物也可以通过例如相对长链聚乙二醇与双官能酸(例如对苯二甲酸或己二酸)和其它二醇(例如单乙二醇,二甘醇或1,4-丁二醇)的缩合反应来制备。

[0056] 合成聚苯乙烯-聚醚嵌段共聚物的可能方式例如是苯乙烯与烯化氧的活性阴离子聚合。尤其可以使用上述的那些烯化氧,尤其优选环氧乙烷或环氧丙烷或其混合物。

[0057] 适合用于本发明目的的嵌段共聚物优选具有3000-30000克/摩尔,尤其是6000-15000克/摩尔的分子量。通常使用GPC测定分子量。

[0058] 嵌段共聚物(B)的比例通常为0.1-10重量%,优选为0.2-5重量%,尤其为0.5-3重量%,以使用的热塑性聚合物(P)的总重量计。

[0059] 嵌段共聚物的所需量取决于聚合物粒子混合物的所需平均粒径和使用的嵌段共聚物(B)的分子量。所需粒径越大,根据本发明使用的嵌段共聚物越少。

[0060] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种上述的多元醇分散体,其中至少一种嵌段共聚物(B)在聚合物粒子混合物中的含量为0.1-10重量%,以使用的热塑性聚合物(P)的总重量计。

[0061] 在一个优选的实施方案中,本发明提供一种多元醇分散体,所述多元醇分散体至少包含:

[0062] (i) 至少一种多元醇和

[0063] (ii) 至少一种至少包含聚苯乙烯作为热塑性聚合物(P)和至少一种聚苯乙烯-聚醚嵌段共聚物作为嵌段共聚物(B)的聚合物粒子混合物。

[0064] 在另一个优选的实施方案中,本发明提供一种多元醇分散体,所述多元醇分散体至少包含:

[0065] (i) 至少一种多元醇和

[0066] (ii) 至少一种至少包含聚对苯二甲酸乙二醇酯作为热塑性聚合物(P)和至少一种聚酯-聚醚嵌段共聚物作为嵌段共聚物(B)的聚合物粒子混合物。

[0067] 同样在一个优选的实施方案中,本发明提供一种多元醇分散体,所述多元醇分散体至少包含:

[0068] (i) 至少一种多元醇和

[0069] (ii) 至少一种至少包含聚乙烯作为热塑性聚合物(P)和至少一种聚乙烯-聚醚嵌段共聚物作为嵌段共聚物(B)的聚合物粒子混合物。

[0070] 在一个优选的实施方案中,本发明提供一种多元醇分散体,所述多元醇分散体至少包含:

[0071] (i) 至少一种聚醚醇作为多元醇和

[0072] (ii) 至少一种至少包含聚苯乙烯作为热塑性聚合物 (P) 和至少一种聚苯乙烯-聚醚嵌段共聚物作为嵌段共聚物 (B) 的聚合物粒子混合物。

[0073] 在另一个优选的实施方案中,本发明提供一种多元醇分散体,所述多元醇分散体至少包含:

[0074] (i) 至少一种聚醚醇作为多元醇和

[0075] (ii) 至少一种至少包含聚对苯二甲酸乙二醇酯作为热塑性聚合物 (P) 和至少一种聚酯-聚醚嵌段共聚物作为嵌段共聚物 (B) 的聚合物粒子混合物。

[0076] 同样在一个优选的实施方案中,本发明提供一种多元醇分散体,所述多元醇分散体至少包含:

[0077] (i) 至少一种聚醚醇作为多元醇和

[0078] (ii) 至少一种至少包含聚乙烯作为热塑性聚合物 (P) 和至少一种聚乙烯-聚醚嵌段共聚物作为嵌段共聚物 (B) 的聚合物粒子混合物。

[0079] 在一个优选的实施方案中,本发明提供一种多元醇分散体,所述多元醇分散体至少包含:

[0080] (i) 至少一种聚酯醇作为多元醇和

[0081] (ii) 至少一种至少包含聚苯乙烯作为热塑性聚合物 (P) 和至少一种聚苯乙烯-聚醚嵌段共聚物作为嵌段共聚物 (B) 的聚合物粒子混合物。

[0082] 在另一个优选的实施方案中,本发明提供一种多元醇分散体,所述多元醇分散体至少包含:

[0083] (i) 至少一种聚酯醇作为多元醇和

[0084] (ii) 至少一种至少包含聚对苯二甲酸乙二醇酯作为热塑性聚合物 (P) 和至少一种聚酯-聚醚嵌段共聚物作为嵌段共聚物 (B) 的聚合物粒子混合物。

[0085] 同样在一个优选的实施方案中,本发明提供一种多元醇分散体,所述多元醇分散体至少包含:

[0086] (i) 至少一种聚酯醇作为多元醇和

[0087] (ii) 至少一种至少包含聚乙烯作为热塑性聚合物 (P) 和至少一种聚乙烯-聚醚嵌段共聚物作为嵌段共聚物 (B) 的聚合物粒子混合物。

[0088] 本发明多元醇分散体中包含的聚合物粒子混合物的平均粒径为 0.01-5.0 微米。平均粒径优选为 0.05-4.0 微米,尤其为 0.1-3.0 微米,优选为 0.5-2.0 微米,尤其优选为 0.75-1.0 微米。

[0089] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种上述的多元醇分散体,其中多元醇分散体中包含的聚合物粒子混合物的平均粒径为 0.01-5.0 微米。

[0090] 本发明多元醇分散体的总固含量可以在宽范围内变化。本发明多元醇分散体例如具有 5-65 重量%,有利地具有 10-50 重量%的总固含量。

[0091] 可以利用动态光散射和 Fraunhofer 衍射测定粒径及其分布。

[0092] 对本发明而言,多元醇分散体的固含量是聚合物粒子混合物与所用多元醇的百分

比率。固含量例如可以由固体质量与多元醇分散体总质量的重量百分比率测得。

[0093] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种上述的多元醇分散体,其中多元醇分散体的固含量为 5-65 重量%。

[0094] 本发明多元醇分散体可以包含一种或多种多元醇。多元醇在例如 OH 值、化学结构、官能度或伯 OH 基团含量上可以不同。根据本发明,本发明多元醇分散体也可以包含一种或多种不同的聚合物粒子混合物。

[0095] 根据本发明,多元醇分散体也可以另外包含接枝多元醇。这例如可以添加到本发明多元醇分散体中。

[0096] 本发明还提供一种制备多元醇分散体的方法,所述方法包括下述步骤:

[0097] (a) 加热包含至少一种热塑性聚合物 (P)、至少一种多元醇和至少一种具有至少一个可与热塑性聚合物 (P) 相容的嵌段和至少一个可与多元醇相容的嵌段的嵌段共聚物 (B) 的组合物 (I) 从而得到组合物 (II),

[0098] (b) 冷却组合物 (II)。

[0099] 本发明的方法使得能够以简单的方式廉价地制备多元醇分散体。

[0100] 在本发明方法的步骤 (a) 中,将组合物 (I) 加热到使所用热塑性聚合物 (P) 熔融的温度。使用的其它组分优选在选择的温度下不分解。

[0101] 根据本发明,在步骤 (a) 中加热组合物时热塑性聚合物 (P) 熔融。根据本发明此处形成一种乳液,在该乳液中嵌段共聚物 (B) 优选主要位于热塑性聚合物 (P) 和多元醇的界面上。对本发明而言,组合物 (II) 优选是一种乳液。

[0102] 根据本发明,在冷却组合物 (II) 时聚合物液滴固化或结晶从而形成包含至少一种热塑性聚合物 (P) 和至少一种嵌段共聚物 (B) 的聚合物粒子混合物。

[0103] 根据本发明,在步骤 (a) 中不仅加热组合物 (I) 还发生混合,从而使热塑性聚合物 (P) 在组合物 (II) 中优选以微细液滴的形式存在。

[0104] 根据本发明,通过强烈混合,优选通过搅拌在高温下一起掺入热塑性聚合物和表面活性嵌段共聚物。这样优选首先导致在多元醇中形成熔融聚合物液滴的乳液。可以通过引入的搅拌能量和添加的嵌段共聚物 (B) 的类型和量来控制液滴大小。

[0105] 乳液冷却使聚合物液滴固化,其中嵌段共聚物 (B) 的可与热塑性聚合物 (P) 相容的区域优选在其中部分结晶,从而牢固地结合到聚合物粒子。嵌段共聚物的聚醚嵌段优选位于聚合物粒子的表面上,并能够影响所得分散体的稳定性。

[0106] 根据本发明,本发明方法的步骤 (a) 或步骤 (b) 或步骤 (a) 和步骤 (b) 在搅拌下进行。

[0107] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种上述制备多元醇分散体的方法,其中该方法的步骤 (a) 在搅拌下进行。

[0108] 根据本发明,步骤 (a) 中的温度必须在热塑性聚合物 (P) 的熔点以上。

[0109] 根据本发明,步骤 (a) 中的加热也可以在挤出机中进行,优选在双螺杆挤出机中进行。

[0110] 对于某些应用,聚合物粒子具有窄的粒径分布可以是有利的。特别地,多元醇分散体不包含大的粒子(即直径大于 10 微米的粒子)可以是有利的,这些大的粒子可能会在加工过程中导致出现问题,例如堵塞过滤器、滤网或喷嘴。因此在本发明方法的一个实施方案

中,在步骤 (b) 的冷却之后利用单级或多级过滤来纯化本发明方法所得的多元醇分散体。

[0111] 适合用于本发明方法的多元醇尤其是上面所述的多元醇。

[0112] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种上述制备多元醇分散体的方法,其中至少一种多元醇选自聚醚醇和聚酯醇。

[0113] 适合用于本发明方法的热塑性聚合物 (P) 尤其是上面所述的聚合物。

[0114] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种上述制备多元醇分散体的方法,其中至少一种热塑性聚合物 (P) 选自聚苯乙烯、聚乙烯和聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0115] 适合用于本发明方法的嵌段共聚物 (B) 尤其是上面所述的嵌段共聚物。

[0116] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种上述制备多元醇分散体的方法,其中至少一种嵌段共聚物 (B) 选自聚酯-聚醚嵌段共聚物、聚苯乙烯-聚醚嵌段共聚物和聚乙烯-聚醚嵌段共聚物。

[0117] 根据本发明,嵌段共聚物 (B) 和热塑性聚合物 (P) 的用量对应于聚合物粒子混合物中的所需比率。

[0118] 在另一个实施方案中,本发明因此还提供一种上述制备多元醇分散体的方法,其中至少一种嵌段共聚物 (B) 的用量为 0.1-10 重量%,以使用的热塑性聚合物 (P) 的总重量计。

[0119] 本发明多元醇分散体或可通过本发明方法获得的多元醇分散体尤其适合用于制备聚氨酯。

[0120] 因此本发明还提供了上述多元醇分散体或可通过上述方法获得的多元醇分散体在制备聚氨酯中的用途。

[0121] 本发明多元醇分散体在制备聚氨酯中的使用,尤其是在制备聚氨酯泡沫中的使用,使得发泡行为尤其是开孔行为能受到积极的影响。分散相(即多元醇分散体中的固体相)使得聚氨酯泡沫的硬度相对于不添加本发明多元醇分散体制备的泡沫而有所增加。

[0122] 原则上本领域技术人员公知用于制备聚氨酯的方法和原料。通常使至少一种多元醇组分与至少一种多异氰酸酯反应。

[0123] 因此本发明还提供一种制备聚氨酯的方法,其中至少一种上述多元醇分散体或可通过一种上述方法获得的多元醇分散体与至少一种多异氰酸酯反应。

[0124] 根据本发明,聚氨酯的制备尤其是通过有机和/或改性的有机多异氰酸酯与上述本发明多元醇分散体和如果合适其它具有异氰酸酯反应性氢原子的化合物在催化剂、如果合适水和/或其它发泡剂和如果合适其它辅助剂和添加剂存在下的反应而进行。

[0125] 根据本发明,本发明多元醇分散体或可通过本发明方法获得的多元醇分散体可单独使用,或与至少一种其它多元醇一起使用,或与至少一种接枝多元醇一起使用,或与至少一种其它多元醇和至少一种接枝多元醇一起使用。

[0126] 关于除了本发明多元醇分散体之外还可以使用的其它起始组分,下面进行详述:

[0127] 根据本发明,原则上可以使用本领域技术人员公知的所有多异氰酸酯作为多异氰酸酯,尤其是脂族、脂环族、芳脂族和优选芳族多官能异氰酸酯。

[0128] 适合的多异氰酸酯的例子有:在亚烷基中具有 4-12 个碳原子的亚烷基二异氰酸酯,例如十二烷-1,12-二异氰酸酯,2-乙基-四亚甲基-1,4-二异氰酸酯,2-甲基五亚甲基-1,5-二异氰酸酯,四亚甲基-1,4-二异氰酸酯和优选的六亚甲基-1,6-二异氰酸酯;

脂环族二异氰酸酯,例如环己烷-1,3-和1,4-二异氰酸酯以及这些异构体的任意混合物,1-异氰酸酯基-3,3,5-三甲基-5-异氰酸酯基-甲基环己烷(IPDI),六氢甲苯-2,4-和2,6-二异氰酸酯以及相应异构体混合物,二环己基甲烷-4,4'-、2,2'-和2,4'-二异氰酸酯以及相应异构体混合物,和优选的芳族二异氰酸酯和多异氰酸酯,例如甲苯-2,4-和2,6-二异氰酸酯以及相应异构体混合物,二苯基甲烷-4,4'-、2,4'-和2,2'-二异氰酸酯以及相应异构体混合物,二苯基甲烷-4,4'-和2,2'-二异氰酸酯、多苯基多亚甲基多异氰酸酯的混合物,二苯基甲烷-4,4'-、2,4'-和2,2'-二异氰酸酯和多苯基多亚甲基多异氰酸酯的混合物(粗MDI)以及粗MDI和甲苯二异氰酸酯的混合物。

[0129] 有机二异氰酸酯和多异氰酸酯可以单独使用或以其混合物的形式使用。

[0130] 优选使用甲苯二异氰酸酯,二苯基甲烷二异氰酸酯异构体的混合物,二苯基甲烷二异氰酸酯和粗MDI的混合物或甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯和/或粗MDI的混合物。尤其优选使用具有至少30重量%的二苯基甲烷-2,4'-二异氰酸酯比例的二苯基甲烷二异氰酸酯异构体的混合物。

[0131] 也经常使用改性的多官能异氰酸酯,即通过有机二异氰酸酯和/或多异氰酸酯的化学反应获得的产物。可提及的例子有包含酯、脲、缩二脲、脲基甲酸酯、碳二亚胺、异氰脲酸酯、二氮杂环丁二酮和/或氨基甲酸酯基团的二异氰酸酯和/或多异氰酸酯。具体的例子为包含氨基甲酸酯基团并且以总重量计NCO含量为43-15重量%,优选31-21重量%的有机的、优选芳族的多异氰酸酯,通过与例如平均分子量至多为6000克/摩尔,尤其平均分子量至多为1500克/摩尔的低分子量二醇、三醇、二亚烷基二醇、三亚烷基二醇或聚氧亚烷基二醇反应而改性的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,改性的二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,改性的二苯基甲烷-4,4'-和2,4'-二异氰酸酯混合物或改性的粗MDI或甲苯-2,4-或2,6-二异氰酸酯。二亚烷基二醇或聚氧亚烷基二醇可以单独使用或作为混合物使用;例子是:二甘醇,一缩二丙二醇,聚氧乙烯,聚氧丙烯和聚氧丙烯-聚氧乙烯二醇,三醇和/或四醇。包含NCO基团并且基于总重量NCO含量为25-35重量%,优选21-14重量%的预聚物也适合,所述预聚物由聚酯多元醇和/或优选聚醚多元醇和二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯,二苯基甲烷-2,4'-和4,4'-二异氰酸酯的混合物,甲苯-2,4-和/或2,6-二异氰酸酯或粗MDI制备。其它适合的多异氰酸酯是包含碳二亚胺基团和/或异氰脲酸酯环并且基于总重量NCO含量为43-15重量%,优选31-21重量%的液体多异氰酸酯,例如基于二苯基甲烷-4,4'-、2,4'-和/或2,2'-二异氰酸酯和/或甲苯-2,4-和/或2,6-二异氰酸酯的那些。

[0132] 根据本发明,改性的多异氰酸酯也可以彼此混合,或与未改性的有机多异氰酸酯(例如二苯基甲烷-2,4'-、4,4'-二异氰酸酯,粗MDI,甲苯-2,4-和/或2,6-二异氰酸酯)混合。

[0133] 尤其有用的改性的有机多异氰酸酯是包含NCO基团且有利地通过异氰酸酯与多元醇和如果合适具有异氰酸酯反应性官能团的其它化合物反应形成的预聚物。

[0134] 除了上面所述的本发明多元醇分散体,如果合适也可以加入具有异氰酸酯反应性氢原子的其它化合物。

[0135] 此处可能的化合物例如是具有至少两个反应性氢原子的化合物。有利的是使用官能度为2-8,优选为2-3且平均分子量为300-8000,优选为300-5000的该化合物。多羟基

化合物的羟基值一般为 20-160, 优选为 28-70。

[0136] 根据本发明使用的多羟基化合物例如聚醚多元醇由公知的方法制备。例如, 它们可以通过使用碱金属氢氧化物(例如氢氧化钠或氢氧化钾)或碱金属醇盐(例如甲醇钠, 乙醇钠或乙醇钾或异丙醇钾)作为催化剂, 添加具有 2-8 个, 优选 2-3 个反应性氢原子的至少一种起始剂分子进行的阴离子聚合来制备, 或通过使用路易斯酸(例如五氯化锑, 氟化硼醚合物等)或漂白土作为催化剂进行的阳离子聚合来制备。多羟基化合物同样也可以由一种或多种在亚烷基中具有 2-4 个碳原子的烯化氧通过双金属氰化物催化来制备。对于特别的应用, 也可以将单官能起始剂加入到聚醚结构中。

[0137] 适合的烯化氧例如是四氢呋喃, 1,3- 环氧丙烷, 1,2- 或 2,3- 环氧丁烷, 氧化苯乙烯并优选环氧乙烷和 1,2- 环氧丙烷。烯化氧可以单独使用, 或依次使用或作为混合物使用。

[0138] 可能的起始剂分子例如是: 水, 有机二羧酸, 例如丁二酸, 己二酸, 邻苯二甲酸和对苯二甲酸, 脂族和芳族的任选 N- 单烷基-, N,N- 二烷基- 和 N,N'- 二烷基取代的在烷基中具有 1-4 个碳原子的二胺, 例如任选的单烷基- 和二烷基- 取代的乙二胺, 二亚乙基三胺, 三亚乙基四胺, 1,3- 丙二胺, 1,3- 或 1,4- 丁二胺, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- 和 1,6- 六亚甲基二胺, 苯二胺, 2,3-, 2,4- 和 2,6- 甲苯二胺和 4,4'-, 2,4'- 和 2,2'- 二氨基二苯基甲烷。其它可能的起始剂分子是: 链烷醇胺, 例如乙醇胺、N- 甲基乙醇胺和 N- 乙基乙醇胺; 二链烷醇胺, 例如二乙醇胺、N- 甲基二乙醇胺和 N- 乙基二乙醇胺; 三链烷醇胺例如三乙醇胺, 以及氨。优选使用多羟基, 尤其是二羟基和 / 或三羟基的醇, 例如乙二醇、1,2- 和 2,3- 丙二醇、二甘醇、一缩二丙二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇。

[0139] 聚醚多元醇, 优选聚氧丙烯多元醇和聚氧丙烯-聚氧乙烯多元醇, 优选具有 2-8, 尤其 2-3 的官能度和 300-8000 克 / 摩尔, 优选 300-6000 克 / 摩尔和尤其是 1000-5000 克 / 摩尔的平均分子量。适合的聚氧四亚甲基二醇例如具有至多约 3500 克 / 摩尔的平均分子量。

[0140] 多羟基化合物, 尤其是聚醚多元醇, 可以单独使用或以混合物的形式使用。

[0141] 除了所述的聚醚多元醇, 还可以使用例如聚醚多胺和 / 或其它选自聚酯多元醇、聚硫醚多元醇、聚酰胺酯、包含羟基的聚缩醛和包含羟基的脂族聚碳酸酯的多元醇或至少两种上述多元醇的混合物。

[0142] 多羟基化合物的羟基值一般为 20-80, 优选为 28-70。

[0143] 适合的聚酯多元醇可以例如由具有 2-12 个碳原子的有机二羧酸, 优选具有 4-6 个碳原子的脂族二羧酸与具有 2-12 个碳原子, 优选 2-6 个碳原子的多羟基醇, 优选二醇, 通过常规的方法来制备。有机多元羧酸和 / 或其衍生物与多羟基醇一般有利地以 1 : 1-1 : 1.8 的摩尔比, 优选 1 : 1.05-1 : 1.2 的摩尔比在不存在催化剂条件下或优选在酯化催化剂存在下, 有利地在惰性气体(例如氮气、一氧化碳、氦气、氩气等)气氛中, 在 150-250℃, 优选 180-220℃ 的熔体中, 如果合适在减压下缩聚至有利地小于 10, 优选小于 2 的所需酸值。

[0144] 可能的包含羟基的聚缩醛例如是可由二元醇例如二甘醇, 三甘醇, 4,4'- 二羟基乙氧基二苯基二甲基甲烷, 己二醇与甲醛制备的化合物。也可以由环状缩醛聚合来制备适合的聚缩醛。可能的具有羟基的聚碳酸酯是那些本身已知的类型, 其可以例如由二醇(例如 1,3- 丙二醇, 1,4- 丁二醇和 / 或 1,6- 己二醇, 二甘醇, 三甘醇或四甘醇)和碳酸二芳基酯

(例如二碳酸苯酯或光气)反应来制备。聚酰胺酯包括例如由多元饱和和 / 或不饱和羧酸或其酸酐和多元饱和和 / 或不饱和氨基醇、或多元醇和氨基醇和 / 或多胺的混合物获得的主要为线性的缩合物。适合的聚醚多胺可以由上述聚醚多元醇通过公知的方法来制备。可以提到的例子是聚氧亚烷基多元醇的氰基烷基化和随后所形成脘的氢化,或在氢和催化剂存在下聚氧亚烷基多元醇用胺或氨进行部分或完全胺化。

[0145] 多羟基化合物可以单独使用或以混合物的形式使用。

[0146] 根据本发明,可以不使用或一起使用增链剂和 / 或交联剂来制备聚氨酯。

[0147] 可以使用分子量小于 400 克 / 摩尔,优选 60-300 克 / 摩尔的二醇和 / 或三醇作为增链剂和 / 或交联剂。例子是具有 2-14 个,优选 4-10 个碳原子的脂族、脂环族和 / 或芳脂族二醇,例如乙二醇,1,3- 丙二醇,1,10- 癸二醇,邻 -、间 -、对 - 二羟基环己烷,二甘醇,一缩二丙二醇和优选 1,4- 丁二醇,1,6- 己二醇和双(2- 羟乙基)对苯二酚;三醇例如 1,2,4- 和 1,3,5- 三羟基环己烷,三乙醇胺,二乙醇胺,丙三醇和三羟甲基丙烷和基于环氧乙烷和 / 或 1,2- 环氧丙烷和上述二醇和 / 或三醇作为起始剂分子的低分子量含羟基聚烯化氧。

[0148] 如果将增链剂、交联剂或其混合物用于制备本发明的聚氨酯,则它们的用量以多元醇化合物的总重量计至多为 10 重量%。

[0149] 可以使用含氯氟烃(CFC)和通常聚氨酯化学领域公知的高度氟化和 / 或全氟化的烃作为发泡剂。根据本发明,尤其也可以使用脂族和 / 或脂环族烃,尤其是戊烷和环戊烷,或缩醛(例如甲缩醛)和 CO₂ 作为发泡剂。通常将这些物理发泡剂加入到多元醇组分中。然而也可以将它们加入到异氰酸酯组分中,或作为两者的结合既加入到多元醇组分中也加入到异氰酸酯组分中。

[0150] 也可以一起使用多种发泡剂,尤其是以在多元醇组分中的乳液的形式使用。如果使用乳化剂,则使用的乳化剂通常是包含作为侧基连接的聚氧亚烷基和氟代链烷基团并且氟含量为约 5-30 重量%的低聚丙烯酸酯。该产品在塑料化学领域中是充分已知,并且在例如 EP 0351 614 A 中公开。发泡剂或发泡剂混合物的用量为 1-25 重量%,优选为 1-15 重量%,在每种情况中以使用的组分的总重量计。

[0151] 此外可以且通常向多元醇组分中加入以使用的组分的总重量计 0.5-15 重量%,优选 1-5 重量%的水作为发泡剂。可以在添加水时结合使用所述的其它发泡剂。

[0152] 对本发明而言,优选使用水作为发泡剂。

[0153] 用于制备聚氨酯的催化剂尤其是强烈加速反应性氢原子(特别是含有羟基的化合物)与有机、如果合适改性的多异氰酸酯反应的化合物。可能的催化剂是有机金属化合物,优选有机锡化合物,如有机羧酸锡(II)盐,例如乙酸锡(II),辛酸锡(II),乙基己酸锡(II)和月桂酸锡(II),以及有机羧酸的二烷基锡(IV)盐。

[0154] 这类合适的化合物例如是,二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、顺丁烯二酸二丁基锡和二乙酸二辛基锡。有机金属化合物可以单独使用或优选与强碱性胺结合使用。可提及的例子是脒类如 2,3- 二甲基 -3,4,5,6- 四氢嘧啶、叔胺如三乙基胺、三丁基胺、二甲基苄胺, N- 甲基吗啉、N- 乙基吗啉、N- 环己基吗啉、N, N, N', N' - 四甲基乙二胺、N, N, N', N' - 四甲基丁二胺、N, N, N', N' - 四甲基 -1,6 己二胺、五甲基二亚乙基三胺、双(二甲氨基乙基)醚、双(二甲氨基丙基)脲、二甲基哌嗪、1,2- 二甲基咪唑、1- 氮杂双环 -[3.3.0]- 辛烷,以及优选的 1,4- 二氮杂双环 -[2.2.2]- 辛烷,和氨基链烷醇化合物如

三乙醇胺、三异丙醇胺、N- 甲基二乙醇胺和 N- 乙基二乙醇胺以及二甲基乙醇胺。

[0155] 其它可能的催化剂是：三（二烷基氨基烷基）-s- 六氢化三嗪，尤其是三（N，N- 二甲基氨基丙基）-s- 六氢化三嗪，氢氧化四烷基铵如氢氧化四甲基铵，碱金属氢氧化物如氢氧化钠，和碱金属醇盐如甲醇钠和异丙醇钾，也可以是具有 10-20 个碳原子和如果合适 OH 侧基的长链脂肪酸的碱金属盐。

[0156] 优选使用 0.001-0.5 重量%，尤其是 0.05-2 重量%的催化剂或催化剂组合，以形成组分的重量计。

[0157] 如果合适，也可以向反应混合物中添加其它辅助剂和 / 或添加剂用于制备本发明的聚氨酯。可提及的例子是阻燃剂、稳定剂、填料、染料、颜料和水解抑制剂，以及抑制真菌和抑制细菌的物质。

[0158] 合适的阻燃剂例如为磷酸三甲苯酯、三（2- 氯乙基）磷酸酯、三（2- 氯丙基）磷酸酯、四（2- 氯乙基）亚乙基二磷酸酯、甲磷酸二甲酯、二乙基二乙醇氨基甲基膦酸酯，以及市购的含卤或无卤阻燃剂。除了以上提到的卤代磷酸酯，也可以使用无机或有机阻燃剂，如红磷、水合氧化铝、三氧化锑、五氧化二砷、多磷酸铵和硫酸钙，可膨胀石墨或三聚氰酸衍生物如三聚氰胺，或至少两种阻燃剂的混合物，如多磷酸铵和三聚氰胺的混合物，如果合适也可以是玉米淀粉或多磷酸铵，三聚氰胺和可膨胀石墨和 / 或任选的芳族聚酯以使多异氰酸酯加聚产物阻燃。发现添加三聚氰胺尤其有效。通常发现有利的是使用 5-50 重量%，优选 5-30 重量%的所述阻燃剂 / 100 重量%使用的其它组分。

[0159] 使用的稳定剂尤其是表面活性物质，即有助于原料均质化和如果合适也适于调节聚氨酯的孔结构的化合物。可以提及的例子为乳化剂如蓖麻油硫酸酯或脂肪酸的钠盐和脂肪酸的胺盐，例如油酸二乙胺、硬脂酸二乙醇胺、蓖麻油酸二乙醇胺，磺酸盐，如十二烷基苯二磺酸或二萘基甲二磺酸和蓖麻油酸的碱金属盐或铵盐；泡沫稳定剂，例如硅氧烷 - 氧杂链烯（oxalkylene）共聚物和其它有机聚硅氧烷，乙氧基化烷基酚、乙氧基化脂肪醇、石蜡油、蓖麻油酯或蓖麻油酸酯、Turkey 红油和花生油，和泡孔调节剂例如石蜡，脂肪醇和二甲基聚硅氧烷。使用的稳定剂主要是在水中可溶的有机聚硅氧烷。这些是包含环氧乙烷和环氧丙烷的聚醚链接枝在其上的聚二甲基硅氧烷基团。通常表面活性物质的用量为 0.01-5 重量%，以使用的 100 重量%的其它组份计。

[0160] 对本发明而言，填料，尤其是增强填料是已知和常用的有机和无机填料，增强材料，加重剂，用于改善漆料耐磨性的试剂，涂料组合物等。具体例子为无机填料如硅质矿物，例如片状硅酸盐如叶蛇纹石、蛇纹石、角闪石、闪石、纤蛇纹石和滑石，金属氧化物如高岭土、铝氧化物、钛氧化物和铁氧化物，金属盐如白垩、重晶石，和无机颜料如硫化镉和硫化锌、以及玻璃等。优选使用高岭土（瓷土），硅酸铝和硫酸钡与硅酸铝的共沉淀物，以及天然和合成的纤维状矿物，例如硅灰石、金属纤维和尤其是各种长度的玻璃纤维，如果合适它们也可以涂布有胶料。可能的有机填料例如为碳、松香、环戊二烯基树脂和接枝聚合物，以及纤维素纤维、聚酰胺、聚丙烯腈、聚氨酯、基于芳族和 / 或脂族二羧酸酯的聚酯纤维，尤其是碳纤维。该无机和有机填料可以单独使用，或作为混合物使用，有利地基于使用的其它组分的重量以 0.5-50 重量%，优选 1-40 重量%的量添加到反应混合物中，但是天然纤维和合成纤维组成的毡垫、非织造纤维和织造纤维的含量最高可达 80 重量%。

[0161] 上述的其它常用辅助剂和添加剂的进一步细节也可以从技术文献中找到，例如

J. H. Saunders 和 K. C. Frisch 的专著“高聚物”卷 XVI, “聚氨酯”, 第 1 部分和第 2 部分, Interscience 出版社, 1962 和 1964, 或者上面所引用的 Kunststoffhandbuch, “聚氨酯”, 卷 VII, Hanser-Verlag, Munich, Vienna, 第一版和第三版。

[0162] 为了制备本发明的聚氨酯, 有机和 / 或改性的有机多异氰酸酯、多元醇分散体和如果合适具有异氰酸酯反应性氢原子的其它化合物以及其它成分反应的量为多异氰酸酯的 NCO 基团与其它组分的反应性氢原子总和的当量比小于 0.95 : 1, 优选小于 0.70 : 1。

[0163] 可以通过例如一步法, 如通过高压或低压技术, 在开放或封闭模具如金属模具中制备聚氨酯泡沫。通过将反应混合物连续施用到合适的传送带或不连续地引入到开放的块状模具中以制备块状泡沫也是常用的。

[0164] 模制泡沫也可以通过双组分法制备。

[0165] 块状泡沫通常通过多组分法制备。在块状泡沫情况下反应产物在混合头中结合, 并且直接或经过一个槽施用于开放的发泡条。

[0166] 此处温度优选为 20-25°C。

[0167] 将起始组分在 15-90°C, 优选 20-60°C, 尤其 20-35°C 下混合, 并引入到开放模具中, 或如果合适在超级大气压下引入到密闭模具中, 或在连续工作站中施用于容纳反应组合物的带上。可以通过搅拌器、搅拌螺杆或喷嘴中的高压混合来进行机械混合。该模具温度有利地为 20-110°C, 优选为 30-60°C, 尤其为 35-55°C。

[0168] 聚氨酯泡沫在模制泡沫情况下有利地具有 10-150 千克 / 立方米, 优选 40-60 千克 / 立方米的密度, 在块状泡沫情况下优选具有 14-100 千克 / 立方米, 尤其 20-80 千克 / 立方米的密度。压缩强度则为 1-20kPa, 优选为 1.5-12kPa。

[0169] 本发明多元醇分散体在高剪切应力下表现了良好的流动性, 因此尤其适用于制备聚氨酯泡沫。因此制备后纯化多元醇分散体的过滤速率增加或者相同的生产量需要较小的过滤面积。

[0170] 此外, 在进一步加工成聚氨酯最终产品的过程中, 它们显示良好的贮存稳定性和非常好的加工性能。在具有复杂几何形状的泡沫型材 (汽车地毯背衬, 汽车座等) 情况下, 反应混合物良好流动, 这减少了空隙的形成。

[0171] 当使用本发明多元醇分散体时, 由于改善了开孔行为, 可以限制开孔多元醇以及其它加工助剂例如在高回弹泡沫配方中的使用, 这使得配方廉价, 消除了可能的计量误差根源, 并且改善了泡沫的性能。可特别值得提及的是例如在模制泡沫情况下改善了断裂伸长和抗撕裂传播性, 或者在传统具有增加的承载能力的块状泡沫情况下改善了拉伸强度、伸长率和压缩变定值。

[0172] 本发明通过下述非限制性实施例进行说明。

[0173] 实施例

[0174] 实施例 1: 聚酯嵌段 (二甘醇和对苯二甲酸的低聚酯) 的合成:

[0175] 将 925.3g 对苯二甲酸二甲酯和 546.2g 二甘醇在多颈烧瓶中加热到 180°C。通过蒸馏头将缩合反应形成的甲醇蒸馏掉。在甲醇形成变慢后, 加入 4ppm 0.1% 四丁醇钛甲苯溶液, 并将温度升高到 220°C。在这些条件下继续反应至完成; 总反应时间为 40 小时。冷却得到黄棕色粘性产物, 其冷却后固化成蜡状材料。

[0176] 酸值: 1.1mg KOH/g, 羟基值: 42mg KOH/g。

[0177] 实施例 2:嵌段共聚物的合成

[0178] 在高压釜中将 100g 实施例 1 的酯与 150mg DMC 催化剂混合并加热到 120℃ 的反应温度。在该温度下以不使内压力上升到 6 巴以上的速率缓慢滴加 200g 环氧丙烷。约一小时后反应完成,并获得 290g 粘性的浅黄色产物。根据 GPC 分析,产物的平均分子量约为 5000 克 / 摩尔,并具有宽分子量分布。

[0179] 对于 GPC 分析,使用 HP 1090 仪器和 Polymer Laboratories 类型“5 μ m Mixed C” 300 * 7.5mm 的柱设置,以 THF 溶液的形式测试样品 (6ml 中有 50mg)。用 Polymer Laboratories 的聚苯乙烯标样进行标定。

[0180] 实施例 3:多元醇分散体的制备

[0181] 将 200g 的 Lupranol 2081 放入配有搅拌器的圆底烧瓶中,并在氮气气氛下加热到 170℃。在该温度下,将 10g 实施例 2 制备的粉末状嵌段共聚物和 150g 来自回收的饮料瓶的粉碎的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 在剧烈搅拌下缓慢加入。将温度迅速升到 250℃ 使粉碎的 PET 熔融。为了保持尽可能低的热应力,分散体形成后通过水浴迅速冷却。冷却完成后得到羟基值为 26mg KOH/g 的稳定分散体。