

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F283/02

C08G 18/42

A43B 13/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410100261.7

[43] 公开日 2005年7月13日

[11] 公开号 CN 1637032A

[22] 申请日 2004.12.10

[21] 申请号 200410100261.7

[30] 优先权

[32] 2003.12.11 [33] DE [31] 10357895.1

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 H·内夫茨格 E·鲍尔

E·米歇尔斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王景朝

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称 在聚酯多元醇中的聚合物分散体

[57] 摘要

本发明涉及在聚酯多元醇中的聚合物分散体，其制备方法以及其用于制备聚氨酯，特别是微孔聚氨酯的用途。

ISSN 1000-4774

1. 一种聚合物分散体, 包含 (a) 在 (b) 和 (c) 存在下进行自由基聚合的产物, 其中
- (a) 至少一种烯属不饱和单体,
 - 5 (b) 至少一种不含烯属不饱和基团的聚酯多元醇,
 - (c) 至少一种 OH-封端预聚物, 包含
 - (1) 四氢呋喃低聚物, 与
 - (2) 亚化学计量比例的多异氰酸酯成分的反应产物。
2. 一种通过使 (a) 在 (b) 和 (c) 存在下进行自由基聚合制备
- 10 聚合物分散体的方法, 其中
- (a) 一种或多种烯属不饱和单体,
 - (b) 至少一种不含烯属不饱和基团的聚酯多元醇,
 - (c) 至少一种通过使 (1) 和 (2) 反应制备的 OH-封端预聚物,
- 其中
- 15 (1) 四氢呋喃低聚物,
 - (2) 亚化学计量比例的多异氰酸酯成分。
3. 权利要求 2 的方法, 其中 (c) OH-封端预聚物是通过使 (1) 四氢呋喃低聚物和 (2) 亚化学计量比例的芳族多异氰酸酯进行反应来制备的。
- 20 4. 权利要求 3 的方法, 其中所述芳族多异氰酸酯包括含有 50wt % 以下二核异构体 (单体二苯甲烷二异氰酸酯) 的二苯甲烷系列的多异氰酸酯。
5. 权利要求 2 的方法, 其中 (a) 烯属不饱和单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、异丙基苯乙烯、氯代苯乙烯、丁二烯、异戊二烯、戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯、丙烯腈、甲基·乙烯基甲酮及其混合物。
- 25 6. 权利要求 2 的方法, 其中 (b) 所述聚酯多元醇包括一种或多种聚碳酸酯多元醇。
- 30 7. 一种聚合物分散体, 包含至少一种 OH-封端预聚物, 所述预聚物包含 (1) 四氢呋喃低聚物与 (2) 亚化学计量比例的多异氰酸酯成分的反应产物。

8. 聚氨酯制备方，包含使一种或多种多异氰酸酯与一种或多种异氰酸酯反应性成分进行反应，其改进之处在于，其中异氰酸酯反应性成分包含权利要求7的聚合物分散体。

9. 一种鞋底，包含一种或多种多异氰酸酯与包含权利要求7的聚合物分散体的异氰酸酯反应性成分的反应产物。

在聚酯多元醇中的聚合物分散体

技术领域

- 5 本发明涉及在聚酯多元醇中的聚合物分散体，其制备方法以及其用于制备聚氨酯，特别是微孔聚氨酯的用途。

背景技术

10 固体高分子量聚合物在多元醇（即聚合物多元醇）中的分散体常常用于制备软质聚氨酯泡沫塑料。其一个优点是，例如，这些泡沫塑料的开孔特征增加，且作为硬度增加的结果，机械性能得到改善。就此而论，也可以谈及撕裂强度、拉伸应力和压缩形变。这些方面使得可以降低泡沫塑料的密度，同时保持本来只有采用较高密度的泡沫塑料才能达到的性能。这样就节约了大量材料，因此降低了成本。

15 文献上已知并记载了多元醇中的聚合物分散体。除了可通过使含有烯烃基团的单体在多元醇中进行反应而制得的分散体之外，文献还叙述了其它类型的分散体，例如，自二胺和多异氰酸酯制备者。文献还清楚叙述了，所用的原料多元醇一般是分子量为 1,000~10,000 g/mol 的聚醚多元醇，或者，偶尔使用聚酯多元醇。只偶尔使用聚酯多元醇的一个
20 理由可能是，尤其与基于聚醚多元醇的相应体系比较，聚酯多元醇本身、特别是所得的基于聚酯多元醇的分散体的粘度较高。尽管如此，基于聚酯多元醇的分散体在技术上也令人感兴趣，其原因特别是，自其制备的聚氨酯体系，与基于聚醚多元醇的相应聚氨酯相比，许多方面有更好的机械性能。

25 关于用于生产可热固化烤漆的水相体系，DE-OS 4427227 叙述了填充烯烃单体的聚合物的聚酯多元醇水分散体作为体系成分之一的应用。

如果在所述体系中采用苯乙烯作乙烯基单体，则由于与丙烯腈比较其反应性较低以及与许多种分子相比链转移速度较慢，所以本来类似的分散体就不太稳定。因此，应用苯乙烯作为通过自由基聚合制备基于聚
30 酯多元醇的分散体的可聚合乙烯基单体，需要将接枝点结合到或结合在聚酯多元醇分子的末端。如果仅仅应用苯乙烯作为乙烯基单体，那末特

别适用这项技术。所述接枝点必须保证聚合物分子的链转移通过自由基方法增长以形成共价键，以及，如果可能，则形成生长自由基链。

这种改性的一些实例列在 EP - A 250351 中。例如，将马来酸酐结合到聚酯多元醇链中能够完成这个任务。EP - A 0250351 公开了一种方法，其中使至少一种烯键不饱和单体在分子量为 1,000 ~ 5,000 g/mol 的聚酯多元醇中进行聚合。在该特定情况下，除了惯常结构单元多羧酸和多元醇之外，聚酯多元醇还含有烯烃成分，特别是结构单元马来酸酐。

但是，这类不饱和多羧酸或酐的结合会导致聚酯链段自由活动性下降，其缺点是所用的聚酯多元醇或聚酯多元醇混合物的粘度连带地发生增加。相似地，由于马来酸结合到聚酯链中极性酯羰基基团含量的增加，也产生了增加粘度的作用。增加粘度进一步限制本身粘度已经较高的聚酯多元醇的适用性。

除了这些缺点之外，在工业实践中，已经发现，在许多情况下，采用不饱和结构单元改性的聚酯多元醇形成粗分散体，其通常含有肉眼可见的粒子并且常常难以进行过滤。

所以本发明的目的是提供一种制备基于聚酯多元醇的聚合物多元醇的改进方法。

现已发现，将少量能够通过使四氢呋喃低聚物与亚化学计量比例的多异氰酸酯进行反应制得的 OH 预聚物——附随物质用作聚酯多元醇的成分，得到了改性聚酯多元醇分散体。

发明内容

所以本发明涉及聚合物分散体。该聚合物分散体包含至少一种 OH - 封端预聚物，所述预聚物包含 (1) 四氢呋喃低聚物与 (2) 亚化学计量比例的多异氰酸酯成分的反应产物。

本发明还提供一种制备聚合物分散体的方法。按照本发明，所述聚合物分散体是通过使 (a) 一种或多种烯属不饱和单体，在 (b) 至少一种没有烯属不饱和基团的聚酯多元醇，和 (c) 通过使 (1) 四氢呋喃低聚物，和 (2) 亚化学计量比例多异氰酸酯成分进行反应制备的 OH - 封端预聚物存在下，进行自由基聚合来制备的。

本发明还涉及包含下述自由基聚合产物的聚合物分散体，即，(a) 一种或多种烯属不饱和单体，在 (b) 至少一种聚酯多元醇成分与 (c)

包含(1)四氢呋喃低聚物与(2)亚化学计量比例多异氰酸酯成分的反应产物的OH-封端预聚合物存在下进行自由基聚合的产物。

具体实施方式

5 适用于本发明的原料聚酯多元醇是从不含烯烃成分的组分制备者。原料聚酯多元醇是二醇和二羧酸或其酐、或低分子酯或半酯,优选具有诸如甲醇、乙醇、丙醇-1、丙醇-2、丁醇-1和丁醇-2等单官能醇者的缩聚产物。这些缩聚产物含有羟端基。

适宜二醇的例子包括下列化合物,例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、新戊二醇、二甘醇、三甘醇和四甘醇等。数均分子量为250~4,500 g/mol的聚醚多元醇也是适宜的,特别是主要含有自1,2-环氧丙烷衍生的单元者。所以,丁二醇的醚低聚物,如双丁甘醇和三丁甘醇,或可通过四氢呋喃开环聚合制得的、数均分子量240~3,000 g/mol的相应二醇也能用作二
15 醇。相应化合物1,6-己二醇、双己甘醇和三己甘醇、或可通过1,6-己二醇共沸醚化制得的低聚物混合物也是适宜的。

也能够混入最高5wt%高级官能多元醇。所述高级官能多元醇包括,例如,1,1,1-三羟甲基丙烷、甘油或季戊四醇,和聚环氧丙烷及聚环氧乙烷多元醇,此处所述多元醇基于作起始分子的后者,数均分子量为
20 250~4,500 g/mol。

适宜的非烯烃二羧酸包括脂族和芳族化合物,或者单独应用或者以混合物的形式应用。可以述及的例子包括丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。也能
25 应用相应的酐及其具有低分子的酯或半酯,和优选地单官能醇。

类似地,环羟基羧酸的酯也能应用。优选能自 ϵ -己内酯制造者。

所以,也能使用或混合碳酸的聚酯,即,聚碳酸酯多元醇。这些能够通过下述方法制备:碳酸二甲酯或碳酸二苯酯与二醇或三醇的酯交换反应,和与数均分子量为200~1,000 g/mol的、含羟端基的低聚酯二醇
30 和低聚醚二醇的酯交换反应。

按照本发明适用的聚酯多元醇的平均羟基官能度为1.8~3,优选为1.85~2.7,和特别优选为1.9~2.5,数均分子量为1,000~5,000,优选

为 1,300~4,800, 和特别优选为 1,600~4,500 g/mol.

如果原料聚酯多元醇成分包含几种聚酯多元醇, 那末上段所述的分子量范围指的是聚酯多元醇的混合物。在这种情况下, 当然可能的是, 至少一种特定成分的数均分子量范围落在所述的范围之外, 例如, 450~
5 1,600 g/mol.

适用于本发明的 OH-封端的预聚物能够通过使 (1) 四氢呋喃低聚物 (“THF” 低聚物) 与 (2) 亚化学计量比例多异氰酸酯成分进行反应来制取。本来已知的 THF 低聚物, 一般通过在酸催化下四氢呋喃开环聚合进行制备。其通常每个分子含有两个羟端基, 数均分子量为 200~3,
10 000, 优选为 240~2,000, 特别优选为 250~1,000 g/mol。在这种情况下异氰酸酯基团与羟基基因的起始摩尔比为 0:1 至 0.9:1, 优选为 0:1 至 0.7:1, 和特别优选为 0.3:1 至 0.6:1.

用作用于制备 OH-封端预聚物的多异氰酸酯成分的适宜化合物包括, 例如, 脂族和芳族多异氰酸酯, 例如, 六亚甲基二异氰酸酯、异氰
15 尔酮二异氰酸酯、2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯或其混合物, 二苯甲烷二异氰酸酯系列的多异氰酸酯, 包括它们的高级核代表化合物 (即, PMDI 或聚 MDI), 或其混合物, 和萘 1,5-二异氰酸酯。

特别优选使用二苯甲烷系列的多异氰酸酯, 包括所谓的双核系列 (2,
2'-, 2,4'-和 4,4'-异构物) 的比例为 50wt% 以下者, 即, 其中单体
20 MDI 含量小于 50wt% 者, 或具有至少 2.2 平均官能度者。

在本发明中所使用的 OH-封端预聚物的量, 使其比例为约 0.05~
约 15wt%, 以所有的反应批料为基准计, 所述批料包括可通过自由基聚合反应聚合的乙烯基 (即烯属不饱和) 单体和任何溶剂。

可通过自由基聚合反应聚合的适宜乙烯基 (即烯属不饱和) 单体的一些例子是苯乙烯、2-甲基苯乙烯、乙基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯
25 基苯、异丙基苯乙烯、氯代苯乙烯、丁二烯、异戊二烯、戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、醋酸乙烯、丙烯腈、甲基·乙烯基甲酮或这些化合物的组合。优选使用苯乙烯、2-甲基苯乙烯、丙烯腈、
甲基丙烯腈和含有 C₁~C₃₀ 烷基基团 (例如甲基、乙基、丁基、己基、
30 十二烷基等) 的甲基丙烯酸烷基酯。特别优选使用苯乙烯和丙烯腈, 苯乙烯的使用比例优选为 75wt% 以上, 特别优选 90wt% 以上。

按照本发明, 可通过自由基聚合反应聚合的这些乙烯基单体在最终

聚合物分散体中的比例，即，在成品分散体中的填料（固体）含量，为约2~约55wt%，优选为约4~约40wt%，特别优选为约5~约33wt%。填料含量能够通过采用第二原料聚酯多元醇对聚合物分散体进行后稀释来调节。

- 5 在优选实施方案中，所用的原料聚酯多元醇成分由两种就其数均分子量而论相异的不同聚酯多元醇组成。在该优选实施方案中，仅仅在较高分子量的聚酯多元醇和OH-封端的预聚物的混合物中乙烯基单体的自由基聚合反应终止时，将具有较小分子量的聚酯多元醇混入。

自由基聚合反应采用任何本身已知的自由基引发剂引发。来自偶氮引发剂群的适宜引发剂的例子包括 α, α' -偶氮-2-甲基丁腈、 α, α' -偶氮-2-庚腈、1,1'-偶氮-1-环己烷腈、 α, α' -偶氮异丁酸二甲酯、4,4'-偶氮-4-氰基戊酸、偶氮二(2-甲基丁腈)和偶氮二异丁腈。作为来自过氧化物、过硫酸盐、过硼酸盐和过碳酸盐这一组的其它适宜引发剂的例子可以述及过氧化二苯酰、过氧化乙酰、氢氧化苯甲酰、氢过氧化叔丁基、过氧化二叔丁基、2-乙基己酸叔丁基过酸酯、过氧化二碳酸二异丙酯等。

自由基聚合反应一般在溶剂存在下进行，但是也能在没有溶剂下进行。用于本发明的适宜溶剂的例子包括溶剂如苯、甲苯、二甲苯、乙腈、己烷、庚烷、二噁烷、醋酸乙酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等。优选苯、二甲苯和甲苯。

本发明也涉及通过按照本发明方法制得的聚合物分散体。所制得的产物（即聚合物分散体）是白色分散体，含有高分子量聚合物或共聚物、在室温下是固体，优选，是液体的普通聚酯多元醇，以及相稳定所必须的OH-封端预聚物。作为例子，对于填料（即，固体）含量为25wt%聚苯乙烯和OH值为50~60而言，这些聚合物分散体的粘度在25℃能够为15,000~35,000 mPas，在50℃下为3,000~8,000 mPas。聚合物分散体的粘度与所用的原料聚酯多元醇的粘度成正比，与原料聚酯多元醇的OH值成反比。

按照本发明制备的聚合物多元醇适于制备聚氨酯或聚氨酯材料，特别是制备微孔聚氨酯弹性体，例如，用于诸如生产鞋底所使用者。本发明还涉及作为按照本发明的聚合物分散体与多异氰酸酯或多异氰酸酯预聚物的反应产物的聚氨酯（优选能够用于生产鞋底的微孔聚氨酯）。本发

明也涉及包含聚合物分散体和多异氰酸酯或多异氰酸酯预聚物的反应产物的鞋底。

按照本发明的聚合物分散体所形成的聚氨酯，与没有聚合物分散体制备的相同密度聚氨酯相比，具有较高硬度。如果不仅所得聚氨酯的密度而且其硬度均保持恒定，本方法通过采用按照本发明的聚合物分散体能够以显著减少的多异氰酸酯量来实施。

如下实施例进一步举例详述了本发明方法。在前述公开内容中陈述的本发明，在精神或范围方面，均不受这些实施例所限制。本领域技术人员易于理解，能够应用下述方法诸条件的各种已知变更方案。除非另有叙述，否则所有温度均为摄氏度，所有百分数均为重量百分数。

实施例

- A) 原料聚酯多元醇
- B) OH-封端的预聚物和改性聚酯多元醇
- 15 C) 聚合物分散体

A) 原料聚酯多元醇

A. 1. 聚醚酯多元醇

该聚醚酯多元醇的制备方法，包括缓慢加热己二酸、乙二醇、丁二醇、二甘醇以及具有含量约 70% 的环氧丙烷和含量约 30% 的环氧乙烷的、OH 值 28mg KOH/g 的二官能聚醚多元醇至 200°C，所述反应物重量比为 36.53 : 5.19 : 9.53 : 8.67 : 28.97，同时除去水。当停止形成水时，将所得混合物冷却至 120°C，并用 180mg 二氯化锡进行催化。将反应混合物在喷水真空下缓缓加热至 200°C 历时 4hr，同时再除去水。将所得混合物在这样的反应条件下静置另外 24hr，然后测定聚醚酯多元醇 A. 1. 的羟基值，为 39.1 mg KOH/g，粘度为 1070 mPas (75°C)。

A. 2. 高分子量原料聚酯多元醇

该聚酯多元醇的制备方法，包括缓慢加热 2779g (26.22mol) 二甘醇、813g (13.12mol) 乙二醇和 5452g (37.12mol) 己二酸至 200°C，同时除去水。当停止形成水时，将所得混合物冷却至 120°C 并用 180mg 二氯化锡进行催化。将反应混合物在喷水真空下缓缓加热至 200°C 历时 4hr，

同时再除去水。将所得混合物在这样的反应条件下静置另外 24hr, 然后测定聚酯多元醇 A. 2. 的羟基值, 为 27.8 mg KOH/g, 酸值为 0.8 mg KOH/g。

5 A. 3. 低分子量原料聚酯多元醇

该聚酯多元醇的制备方法, 包括缓慢加热 2628g (24.79mol) 二甘醇、1538g (24.79mol) 乙二醇和 5970g (40.89mol) 己二酸至 200℃, 同时除去水。当停止形成水时, 将所得混合物冷却至 120℃, 和用 180mg 二氧化锡进行催化。将反应混合物在喷水真空下缓缓加热至 200℃ 历时
10 4hr, 同时再除去水。将所得混合物在这样的反应条件下静置另外 24hr, 然后测定聚酯多元醇 A. 3. 的羟基值, 为 98.1 mg KOH/g, 酸值为 0.3 mg KOH/g。聚酯多元醇 A. 3. 的粘度为 210 mPas (在 75℃下)。

A. 4. 原料聚酯多元醇

15 市售聚己二酸酯聚酯多元醇, 制备自己二酸以及乙二醇与丁二醇的混合物, OH 值近似 56 mg KOH/g, 粘度近似 620 mPas (在 75℃)。

A. 5. 低分子量原料聚酯多元醇

该聚酯多元醇的制备方法, 包括缓慢加热 1208g (11.4mol) 二甘醇、
20 1208g (19.48mol) 乙二醇和 1208g (13.42mol) 丁二醇和 5840g (40mol) 己二酸至 200℃, 同时除去水。当停止形成水时, 将所得混合物冷却至 120℃, 和用 180mg 二氧化锡进行催化。将反应混合物在喷水真空下缓缓加热至 200℃ 历时 4hr, 同时再除去水。将所得混合物在这样的反应条件下静置另外 24hr, 然后测定聚酯多元醇 A. 5. 的羟基值, 为 60.1 mg KOH/g,
25 酸值为 0.7 mg KOH/g。聚酯多元醇 A. 5. 的粘度为 8930 mPas (在 25℃下)。

B) OH-封端预聚物和改性聚酯多元醇

B. 1. OH-封端预聚物 (按照本发明)

该 OH-封端预聚物的制备方法, 包括使 1260g 数均分子量为 650
30 g/mol 的聚四氢呋喃 (poly-THF 650, BASF AG) 与 244g 二苯甲烷系列的多异氰酸酯在 100℃ 下反应 3hr 直至 NCO 含量达到 0%。OH-封端预聚物 B. 1. 的 OH 值为 91.1 mg KOH/g, 测定粘度, 在 25℃ 下为 73,900

mPas, 在 50℃ 下为 15,100 mPas.

B. 2. OH-封端预聚物 (比较)

5 该 OH-封端预聚物的制备方法, 包括使 463g 聚己二酸酯多元醇 A. 3. 与 62.5g 二苯甲烷系列多异氰酸酯进行反应直至 NCO 含量达到 0%。该反应首先在 80℃ 下进行 1 hr, 然后在 100℃ 下进行 1 hr, 最后在 110℃ 下再进行 2 hr。OH-封端预聚物 B. 2. 的粘度为 2,950 mPas (在 75℃)。

B. 3. 含有丙烯酸酯端基的聚醚多元醇 (比较)

10 聚醚多元醇的制备方法, 包括在 50℃ 下把 144g 丙烯酸甲酯加入 4,000 g OH 值为 28 mg KOH/g 的、基于 TMP 起始分子的聚环氧丙烷和 1 g 四异丁酸钛中, 同时在高温下从反应混合物中除去甲醇。含有丙烯酸酯端基的聚醚多元醇 B. 3. 的 OH 值为 21 mg KOH/g, 在 25℃ 下的粘度为 1,700 mPas.

15

B. 4. 含有马来酸的聚酯多元醇 (比较)

20 聚酯多元醇的制备方法, 包括在 200℃ 下使 1148g (7.65mol) 三甘醇、583g (5.95mol) 马来酐和 0.5g 氢醌进行反应, 最后在真空下在二氯化锡 (40mg) 催化下以熔融缩聚反应进行, 同时除去水。聚酯多元醇 B. 4. 的 OH 值为 112 mg KOH/g, 测定酸值, 为 0.9 mg KOH/g.

B. 5. 含有马来酸的聚酯多元醇 (比较)

25 聚酯多元醇 B. 5. 的制备方法, 包括在 200℃ 下使 5548g (38mol) 己二酸、196g (2mol) 马来酐、1728g (27.87mol) 乙二醇和 1728g (16.3mol) 二甘醇进行反应, 最后在真空下在二氯化锡 (200mg) 催化下以熔融缩聚反应进行, 同时除去水。聚酯多元醇 B. 5. 的 OH 值为 55 mg KOH/g, 测定酸值, 为 0.2mg KOH/g。聚酯多元醇 B. 5. 的粘度在 25℃ 下为 2,550 mPas.

C) 聚合物分散体

30 C. 1. 聚合物分散体的制备 (按照本发明)

聚合物分散体 C. 1. 通过将 476g 聚醚酯多元醇 A. 1. 与 3g OH-封端预聚物 B. 1.、100g 甲苯和 1 g 偶氮二(2-甲基丁腈) 搅拌进行制备。

使平缓氮气流经过所得溶液 20 min, 加入 80g 苯乙烯, 和将所得混合物加热至 80℃ 历时 30min。在 80℃ 下经过 20min 之后, 使温度上升到 115℃ 也历时 30min。

5 将预先制备的 600g 聚醚酯多元醇 A. 1、21g OH-封端预聚物 B. 1、200g 甲苯、5.4g 偶氮二(2-甲基丁腈)和 430g 苯乙烯的溶液, 计量加入上述混合物中历时 2hr, 初始旋转速度为 300 rpm, 在 20min 后该速度增加到 350rpm, 和在再过 40min 之后增加到 400 rpm。在该计量加料结束时, 使反应继续进行 5min。

10 然后计量加入另外的预先制备的 38g 聚醚酯多元醇 A. 1、2g OH-封端预聚物 B. 1、50g 甲苯和 0.6g 偶氮二(2-甲基丁腈)的溶液历时 30min。在加料结束时, 使反应在 120℃ 下继续进行 2 hr。

为对所得反应混合物进行后加工, 首先将其置于喷水真空下以便深度除去溶剂和任何未反应的苯乙烯。这一过程通过施加油泵真空完成, 在这样 2hr 之后, 在 0.5 mbar 下非常深度地除去苯乙烯和甲苯。

15 所制得的聚合物分散体用 100μm 筛过滤, 其相稳定, 25℃ 粘度为 18,500 mPas, 50℃ 粘度 4,350 mPas。填料含量(即固体含量)约 25.5 wt%, 和 OH 值为 61.4 mg KOH/g。

20 C. 2. 采用基于聚己二酸酯的 OH-封端预聚物制备聚合物分散体(比较)

初始拼料:

476g 聚酯多元醇 A. 2.

3.0g OH-封端预聚物 B. 2.

100g 甲苯

25 80g 苯乙烯

1 g 偶氮二(2-甲基丁腈)

将这些拼料加热至 115℃, 和将如下混合物以类似于实施例 C. 1. 的方式计量加入其中:

加入 1:

30 600g 聚酯多元醇 A. 2.

21g OH-封端预聚物 B. 2.

200g 甲苯

800g 苯乙烯
6.4g 偶氮二(2-甲基丁腈)

加入 2:

38g 聚酯多元醇 A. 2.
5 4g OH-封端预聚物 B. 2.
100g 甲苯
0.6g 偶氮二(2-甲基丁腈)

在过滤前测定所得聚合物分散体的 OH 值, 为 18mg KOH/g。将所得批料与 1,123g 聚酯多元醇 A. 3. 混合。

10 所得分散体采用 200 μ m 筛不容易过滤。留下了值得重视的过滤残余物, 因此该过滤行为能够定等为不满意。但是, 该分散体相稳定, 粘度为在 25 $^{\circ}$ C 下 26,800 mPas, 在 50 $^{\circ}$ C 下 5,340 mPas, 填料含量(即固定含量)约 23.9wt%, OH 值为 57.7 mg KOH/g。

15 C. 3. 采用含有丙烯酸酯基团的聚醚多元醇制备聚合物分散体(比较)
初始拼料:

476g 聚酯多元醇 A. 4.
8.7g 改性聚醚多元醇 B. 3.
200g 甲苯
20 80g 苯乙烯
0.6g 偶氮二(2-甲基丁腈)

将这些拼料加热至 115 $^{\circ}$ C, 和将如下混合物以类似于实施例 C. 1. 的方式计量加入其中:

加入 1:

25 538g 聚酯多元醇 A. 4.
43g 改性聚醚多元醇 B. 3.
200g 甲苯
738g 苯乙烯
5.4g 偶氮二(2-甲基丁腈)

30 加入 2:

100g 聚酯多元醇 A. 4.
10.4g 改性聚醚多元醇 B. 3.

50g 甲苯

所得分散体不稳定，形成两相。填料含量为约 40wt%。

C. 4. 采用含有马来酸单元的聚酯多元醇制备聚合物分散体（比较）

5 初始拼料：

476g 聚酯多元醇 A. 3.

8.7g 改性聚酯多元醇 B. 4.

200g 甲苯

80g 苯乙烯

10 0.6g 偶氮二（2-甲基丁腈）

33g 异丙醇

将这些拼料加热至 115℃，并将如下混合物以类似于实施例 C. 1. 的方式计量加入其中：

加入 1：

15 600g 聚酯多元醇 A. 3.

43g 改性聚酯多元醇 B. 4.

200g 甲苯

533g 苯乙烯

5.4g 偶氮二（2-甲基丁腈）

20 加入 2：

38g 聚酯多元醇 A. 3.

10.4g 改性聚酯多元醇 B. 4.

50g 甲苯

0.6g 偶氮二（2-甲基）丁腈

25 所得分散体不能过滤。

C. 5. 采用含有马来酸单元的聚己二酸酯制备聚合物分散体（比较）

初始拼料：

830g 聚酯多元醇 A. 5.

30 50g 甲苯

将这些拼料加热至 120℃，并将如下混合物以类似于实施例 C. 1. 的方式计量加入其中：

加入:

353g 聚酯多元醇 A. 5.

62g 改性聚酯多元醇 B. 5.

200g 甲苯

5 523g 苯乙烯

13g 偶氮二(2-甲基丁腈)

所得反应产物不能过滤。

10 虽然上文出于举例说明的目的详述了本发明，但是应当理解，该详述仅仅为了所述目的，本领域技术人员能够在不偏离本发明的精神和范围的条件下对其进行变更，除非可以受限于本权利要求书。

Title of Invention:

Polymer dispersions in polyesterpolyols

Abstract:

The present invention relates to polymer dispersions in polyester polyols, to a process for their preparation of these polymer dispersions and to their use for the preparation of polyurethanes, especially microcellular polyurethanes.