(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102939334 A
(43)申请公布日 2013.02.20

(21)申请号 201180028857.9
(22)申请日 2011.06.07
(30)优先权数据
12/813,746 2010.06.11 US
(85)PCT申请进入国家阶段日
2012.12.11
(86)PCT申请的申请数据
PCT/US2011/001027 2011.06.07
(87)PCT申请的公布数据
WO2011/155982 EN 2011.12.15
(71)申请人 拜尔材料科学有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州
申请人 拜耳材料科技股份有限公司
(72)发明人 R·L·阿德金斯 J·英格兰 N·哈恩
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 朱黎明
(51)Int.Cl.
C08K 5/20(2006.01)
C08K 5/29(2006.01)
C08F 12/08(2006.01)
C08F 20/44(2006.01)
C08F 2/38(2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54)发明名称

由不含腈的偶氮引发剂制备的聚合物多元醇

(57)摘要

本发明涉及用于制备聚合物多元醇的不含腈的偶氮引发剂和由其制备的聚合物多元醇。这些新颖的聚合物多元醇包括在存在至少一种包括不含腈基团的偶氮化合物的自由基聚合引发剂和任选的聚合物控制剂的条件下，基础多元醇、预制的稳定剂和至少一种烯键式不饱和单体。制备这些聚合物多元醇的方法是连续方法，该方法包括在存在至少一种包括不含腈基团的偶氮化合物的自由基聚合引发剂和任选的聚合物控制剂的条件下，基础多元醇、预制的稳定剂和至少一种烯键式不饱和单体进行自由基聚合。

CN 102939334 A

1. 一种聚合物多元醇，其包括在存在以下组分 (4) 和任选的组分 (5) 的条件下组分 (1)、(2) 和 (3) 的反应产物：

(1) 基础多元醇，

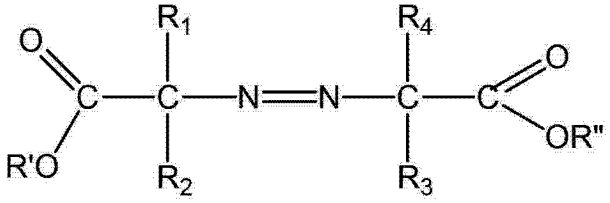
(2) 预制的稳定剂，

(3) 至少一种烯键式不饱和单体，

(4) 至少一种自由基聚合引发剂，所述引发剂包括不含腈基团的偶氮化合物，

(5) 聚合物控制剂。

2. 如权利要求 1 所述的聚合物多元醇，其特征在于，所述的不含腈基团的偶氮化合物组分 (4) 是对应于下式的偶氮羧酸酯：



(I)

式中：

R_1、R_2、R_3 和 R_4 可相同或不同，各自独立地选自：(i) 直链或支链的含 1-9 个碳原子的烷基，它可任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基选自羟基、C_1-C_6 烷氧基和卤素取代基；(ii) C_3-C_{12} 环烷基，它可任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基选自 C_1-C_6 烷基、C_1-C_6 烷氧基、羟基和卤素基团；(iii) 芳烷基，它可任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基选自 C_1-C_6 烷基、C_1-C_6 烷氧基、羟基和卤素基团；以及 (iv) 芳基，它可任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基选自 C_1-C_6 烷氧基、羟基和卤素基团；其中 R_1-R_2 和 R_3-R_4 中至少有一对可形成脂族环；

以及

R’ 和 R” 可相同或不同，独立地选自氢和直链或支链的 C_1-C_{10} 脂族基团。

3. 如权利要求 1 所述的聚合物多元醇，其特征在于，所述的不含腈基团的偶氮化合物组分 (4) 选自：(a) 2,2’- 偶氮二异丁酸二甲酯、(b) 2,2’- 偶氮二异丁酸二乙酯和 (c) 其混合物。

4. 如权利要求 1 所述的聚合物多元醇，其特征在于，以所述聚合物多元醇的总重量计，其固体含量范围为约 20-65 重量%。

5. 如权利要求 1 所述的聚合物多元醇，其特征在于，以总进料为 100 重量%计，所述自由基聚合引发剂的含量为约 0.01-2 重量%。

6. 如权利要求 1 所述的聚合物多元醇，其特征在于，所述的基础多元醇组分 (1) 的官能度为至少约 2 至小于或等于约 10，OH 值为至少约 10 至小于或等于约 1900；所述的烯键式不饱和单体组分 (3) 选自苯乙烯、丙烯腈及其混合物。

7. 如权利要求 6 所述的聚合物多元醇，其特征在于，所述的烯键式不饱和单体组分 (3) 包括苯乙烯和丙烯腈的混合物，苯乙烯比丙烯腈的重量比为 80:20-20:80。

8. 一种制备聚合物多元醇的连续方法，该方法包括：

(A) 在以下组分 (4) 和任选的组分 (5) 存在的条件下，使组分 (1)、(2) 和 (3) 进行自由基聚合：

(1) 基础多元醇，

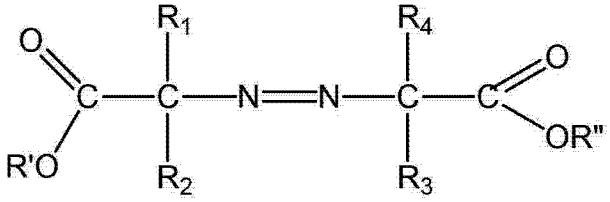
(2) 预制的稳定剂，

(3) 至少一种烯键式不饱和单体，

(4) 至少一种自由基聚合引发剂，所述引发剂包括不含腈基团的偶氮化合物，

(5) 聚合物控制剂。

9. 如权利要求8所述的方法，其特征在于，所述的不含腈基团的偶氮化合物组分(4)对应于下式的偶氮羧酸酯：



(I)

式中：

R_1、R_2、R_3和R_4可相同或不同，各自独立地选自：(i) 直链或支链的含1-9个碳原子的烷基，它可任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基选自羟基、C_1-C_6烷氧基和卤素取代基；(ii)C_3-C_{12}环烷基，它可任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基选自C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、羟基和卤素基团；(iii) 芳烷基，它可任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基选自C_1-C_6烷基、C_1-C_6烷氧基、羟基和卤素基团；以及 (iv) 芳基，它可任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基选自C_1-C_6烷氧基、羟基和卤素基团；其中R_1-R_2和R_3-R_4中至少有一对可形成脂族环；

以及

R'和R"可相同或不同，并且独立地选自：氢和直链或支链的C_1-C_{10}脂族基团。

10. 如权利要求8所述的方法，其特征在于，所述的不含腈基团的偶氮化合物组分(4)选自：(a)2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、(b)2,2'-偶氮二异丁酸二乙酯和(c)其混合物。

11. 如权利要求8所述的方法，其特征在于，以所述聚合物多元醇的总重量计，其固体含量范围为约20-65重量%。

12. 如权利要求8所述的方法，其特征在于，以总进料为100重量%计，所述自由基聚合引发剂的含量为约0.01-2重量%。

13. 如权利要求8所述的方法，其特征在于，所述的基础多元醇组分(1)的官能度为至少约2至小于或等于约10，OH值为至少约10至小于或等于约1900；所述的烯键式不饱和单体组分(3)选自苯乙烯、丙烯腈及其混合物。

14. 如权利要求13所述的方法，其特征在于，所述的烯键式不饱和单体组分(3)包括苯乙烯和丙烯腈的混合物，苯乙烯比丙烯腈的重量比为80:20-20:80。

由不含腈的偶氮引发剂制备的聚合物多元醇

技术背景

[0001] 本发明涉及由包括不含腈基团的偶氮化合物的引发剂制备的聚合物多元醇，以及制备这类聚合物多元醇的方法。本发明还涉及制备聚氨酯泡沫材料的方法，所述方法包括使多异氰酸酯与包括本文所述的聚合物多元醇的异氰酸酯活性组分反应。

[0002] 聚合物多元醇及其制备方法是已知的，并且（例如）美国专利 5,196,476、6,013,731 和 7,179,882 对此进行了描述。通常而言，这类物质由偶氮引发剂（例如 2,2'- 偶氮二异丁腈）或过氧化物引发剂（例如过氧新戊酸叔戊酯或过氧二乙基乙酸叔丁酯 (tert-butyl peroxy diethylacetate)）制得。

[0003] 美国专利 6,642,306 描述了聚合物在多元醇中的稳定分散体的制备，其中引发剂是偶氮羧酸酯或对应于特定结构的偶氮羧酸酯的混合物。

[0004] 美国公开专利申请 2007/0254973 描述了高固体稳定接枝多元醇的制备，其中所述引发剂是特定结构的偶氮羧酸酯，即二甲基 -2,2' - 二异丁酸酯 (V601，瓦克化学品公司 (Wako Chemicals))。美国专利 6,642,306 和美国公开专利申请 2007/0254973 解决了在半间歇式（即半连续性）聚合物多元醇（或接枝的多元醇）方法中偶氮羧酸酯引发剂的问题。

[0005] 我们惊讶地发现这些偶氮羧酸酯并不适合于所有的半间歇式聚合物多元醇方法。更重要的是，我们发现这些偶氮羧酸酯在连续性 PMPO 方法中得到更稳健的方法。另外，由所得聚合物多元醇产物制备的聚氨酯泡沫材料与由常规聚合物多元醇制备的聚氨酯泡沫材料相比具有改良的物理性质。

发明内容

[0006] 本发明涉及聚合物多元醇，其包括在存在以下组分 (4) 和任选的组分 (5) 的条件下组分 (1)、(2) 和 (3) 的反应产物：

[0007] (1) 基础多元醇 (base polyol)，

[0008] (2) 预制的稳定剂，

[0009] (3) 至少一种烯键式不饱和单体，

[0010] (4) 至少一种自由基聚合引发剂，所述引发剂包括不含腈基团的偶氮化合物，

[0011] (5) 聚合物控制剂。

[0012] 以所述聚合物多元醇的总重量计，这些聚合物多元醇的固体含量通常为约 20-60 重量％。以总进料为 100 重量％计，所述自由基聚合引发剂的含量通常为约 0.01-2 重量％。对于这些聚合物多元醇，合适的苯乙烯 / 丙烯腈的比例在苯乙烯比丙烯腈 (S/AN) 为约 20:80-80:20（以重量计）的范围内。

[0013] 本发明还涉及制备这些聚合物多元醇的方法。该方法包括：

[0014] (A) 在以下组分 (4) 和任选的组分 (5) 存在的条件下，使组分 (1)、(2) 和 (3) 进行自由基聚合：

[0015] (1) 基础多元醇，

[0016] (2) 预制的稳定剂，

[0017] (3) 至少一种烯键式不饱和单体，

[0018] (4) 至少一种自由基聚合引发剂，所述引发剂包括不含腈基团的偶氮化合物，

[0019] (5) 聚合物控制剂。

[0020] 本发明的另一方面是聚氨酯的制备方法，所述方法包括使多异氰酸酯组分与异氰酸酯活性组分反应，其中至少一部分的异氰酸酯活性组分包括上述聚合物多元醇。

[0021] 发明详述

[0022] 如本文中所用，以下术语具有以下含义。

[0023] 术语“单体”表示具有相对较低分子量的化合物的简单未聚合形式，例如，丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等。

[0024] 词语“可自由基聚合的烯键式不饱和单体”表示包含烯键式不饱和度的单体(>C=C<，即，双键连接的两个碳原子)，所述单体能发生自由基引发的加聚反应。

[0025] 术语“预制的稳定剂”定义为通过使含反应性不饱和度的大分子单体（如，丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯等）与单体（即，丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等），任选地在聚合物控制剂或 PCA（即，甲醇、异丙醇、甲苯、乙苯等）和 / 或任选地在多元醇中反应获得的中间体，以得到共聚物（具有例如低固体含量（如 <20%) 或可溶接枝等的分散体）。

[0026] 术语“稳定性”表示材料保持其稳定形式例如保持在溶液或悬浮液中的能力。

[0027] 术语“聚合物多元醇”指可以通过以下方法制备的组合物：在存在自由基催化剂的条件下，使溶解或分散在多元醇中的一种或多种烯键式不饱和单体发生聚合，形成聚合物颗粒在该多元醇中的稳定分散体。这些聚合物多元醇具有使（例如）由其制备的聚氨酯泡沫材料和弹性体具有比由相应未改性的多元醇所得到的材料更高承重性质的有价值的性质。

[0028] 本文所用的“聚合物残余物”指在对 PMPO 的异丙醇 33％溶液进行过滤后保留在 150 目的筛网上的固体。通常，150 目的筛网保留的聚合物残余物的量应小于 5ppm。使用以下通式计算聚合物残余物的 ppm：

[0029] $$\frac{Wt_{PR}}{Wt_{P}} \times 10^{6}$$

[0030] 式中：

[0031] Wt_{PR} 是以克计的存在于筛网上的聚合物残余物的重量

[0032] 以及

[0033] Wt_{P} 是以克计的未稀释的 PMPO 产物的重量。

[0034] 本文所用“粘度”是以 mPa.s 计，在安东帕公司 (Anton Paar) 的斯塔宾格 (Stabinger)3000 粘度计上在 25℃条件下测定。

[0035] 本发明中用作基础多元醇的合适的多元醇包括，例如，聚醚多元醇。合适的聚醚多元醇包括官能度至少为约 2 的聚醚多元醇，优选至少约 2，更优选至少约 3。合适的聚醚多元醇的官能度小于或等于约 10，优选小于或等于约 8，最优选小于或等于约 6。合适的聚醚多元醇的官能度范围还可在这些上限值和下限值的任意组合之间，包括这些上限值和下限值。合适的聚醚多元醇的 OH 值至少为约 10，优选至少约 15，最优选至少约 20。通常，聚醚多元醇的 OH 值小于或等于约 1900，优选小于或等于约 600，更优选小于或等于约 400，最优选小于或等于约 100。合适的聚醚多元醇的 OH 值范围还可在这些上限值和下限值的任意

组合的之间，包括这些上限值和下限值。合适的聚醚多元醇的（数均）分子量通常大于约200，优选至少约2000，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15,000，优选小于或等于12,000，最优选小于或等于8,000。合适的聚醚多元醇的（数均）分子量范围还可在这些上限值和下限值的任意组合的之间，包括这些上限值和下限值。

[0036] 如本文中所用，羟值定义为由1克多元醇制备的完全邻苯二甲酸酯化的衍生物全部水解所需的氢氧化钾的毫克数。羟值也可以用以下等式定义：

[0037] OH=(56.1x1000xf)/mol.wt.

[0038] 式中：

[0039] OH：表示多元醇的羟值，

[0040] f：表示多元醇的官能度，即每分子多元醇的羟基的平均数，

[0041] 以及

[0042] mol.wt. 表示多元醇的分子量。

[0043] 这类化合物的例子包括聚氧乙烯二醇、聚氧乙烯三醇、聚氧乙烯四醇和更高官能度的多元醇，聚氧丙烯二醇、聚氧丙烯三醇、聚氧丙烯四醇和更高官能度的多元醇，它们的混合物等。当使用混合物时，环氧乙烷和环氧丙烷可同时加入或依次加入，在聚醚多元醇中形成氧乙烯基团和/或氧丙烯基团的内部嵌段、端嵌段或无规分布。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、二甘醇、双丙甘醇、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反应，可形成用于基础多元醇组分的合适的聚醚多元醇。可以使用任何常规的催化剂催化烷氧基化反应，这些催化剂包括例如氢氧化钾(KOH)或双金属氰化物(DMC)催化剂。

[0044] 其它适合用于本发明的基础多元醇的多元醇包括非还原性糖和糖衍生物的环氧烷加合物，磷酸和多磷酸的环氧烷加合物，多酚的环氧烷加合物，由天然油如蓖麻油等制备的多元醇，以及不同于以上所述的多羟基烷烃的环氧烷加合物。

[0045] 多羟基烷烃的环氧烷加合物的例子包括例如1,3-二羟基丙烷、1,3-二羟基-丁烷、1,4-二羟基丁烷、1,4-,1,5-和1,6-二羟基己烷、1,2-,1,3-,1,4-,1,6-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、聚己内酯、木糖醇、阿拉伯糖醇、山梨糖醇、甘露醇等的环氧烷加合物。

[0046] 可使用的其它多元醇包括非还原性糖的环氧烷加合物，其中所述烷氧化物(alkoxides)具有2-4个碳原子。非还原性糖和糖衍生物包括蔗糖；烷基糖苷类，如甲基糖苷、乙基葡糖苷等；二醇葡糖苷类，如乙二醇葡糖苷、丙二醇葡糖苷；丙三醇葡糖苷；1,2,6-己三醇葡糖苷等；以及如美国专利3,073,788中所述的烷基糖苷的环氧烷加合物，其公开内容通过参考结合于此。

[0047] 其它合适的多元醇包括多酚，优选其环氧烷加合物，其中所述环氧烷具有2-4个碳原子。在合适的多酚中，包括例如双酚A、双酚F、苯酚与甲醛的缩合产物、酚醛树脂、各种酚化合物与丙烯醛的缩合产物，包括1,1,3-三（羟苯基）丙烷、各种酚化合物与乙二醛、戊二醛和其它二醛的缩合产物，包括1,1,2,2-四（羟基苯酚）乙烷等。

[0048] 磷酸和多磷酸的环氧烷加合物也是有用的多元醇。这类物质包括环氧乙烷、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。本文可使用磷酸、含

磷的酸、多磷酸例如三聚磷酸、聚偏磷酸等。

[0049] 聚酯多元醇也适合用作本发明的基础多元醇。适用于本发明的聚酯多元醇包括例如官能度为每分子约 2-4 个羟基（即 OH），（数均）分子量为约 300-10000，由 OH 值表征为约 20-400 的聚酯多元醇。这些聚酯多元醇是 (i) 一种或多种脂族或芳族二羧酸或多元羧酸或其酸酐与 (ii) 一种或多种二醇、三醇或多元醇的反应产物。

[0050] 本发明的聚酯多元醇的 OH 值通常至少为 20，优选至少为 25，最优选至少为 35。这些聚酯多元醇的 OH 值还通常小于或等于 400，优选小于或等于 300，更优选小于或等于 150。聚酯多元醇的 OH 值范围可以在这些上限值和下限值的任意组合之间，包括这些上限值和下限值，例如为 20-40，优选为 25-300，更优选为 35-150。

[0051] 这些聚酯多元醇的（数均）分子量通常至少为 300，优选至少为 500，最优选至少为 600。这些聚酯多元醇的（数均）分子量还通常小于或等于 10,000，优选小于或等于 8000，更优选小于或等于 6000。所述聚酯多元醇的（数均）分子量范围可以在这些上限值和下限值的任意组合之间，包括这些上限值和下限值，例如为 300-10,000，优选为 500-8000，更优选为 600-6000。

[0052] 适用于制备本文所述的聚酯多元醇的脂族二羧酸包括，例如饱和或不饱和的 C_4-C_{12} 脂肪酸，包括支链、直链或环状物质例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、马来酸、富马酸、壬二酸、癸二酸、1,11- 十一烷二酸、1,12- 十二烷二酸、1,4- 环己烷二羧酸、2- 甲基戊二酸、1,4- 环 -2- 己烯二羧酸 (hexenedicarboxylic acid) 等。适用于制备本文所述的聚酯多元醇的脂族二羧酸包括，例如 1,1,1- 丙烷三羧酸、乙二胺四乙酸等。优选的脂族二羧酸是琥珀酸、戊二酸、己二酸及其混合物。合适的芳族二羧酸和 / 或多元羧酸包括，例如邻苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2,4,5- 苯四羧酸等。可用于代替的酸酐包括诸如下列化合物：邻苯二甲酸酐、对苯二甲酸酐、马来酸酐、琥珀酸酐等。

[0053] 在制备本文所述的聚酯多元醇中适用于与所述二羧酸和 / 或多元羧酸反应的合适的二醇和三醇包括以下化合物，例如：乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,3- 丁二醇、新戊二醇、二甘醇、双丙甘醇、三甘醇、三丙二醇、甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、戊二醇、己二醇、庚二醇、1,3- 和 1,4- 二羟甲基环己烷及其混合物等。用于制备所述聚酯多元醇的优选的二醇和三醇为二甘醇、乙二醇、丁二醇、新戊二醇及其混合物。

[0054] 所述基础多元醇还可以包括一种或多种常规的聚丁二烯多元醇、聚己内酯、聚硫醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚缩醛等。应理解如果需要，还可以使用各种可用多元醇的掺混物或混合物。

[0055] 根据本发明的预制的稳定剂是任选的。但是，较好地，在聚合物多元醇中以及制备这些聚合物多元醇的过程中存在预制的稳定剂。合适的预制稳定剂包括，例如，本领域已知的那些稳定剂，包括但不限于在本文列举的文献中所述的那些。优选的预制稳定剂包括在以下文献中讨论的那些稳定剂，例如，美国专利第 4,148,840 号 (Shah)、第 5,196,476 号 (Simroth)、第 5,364,906 号 (Critchfield)、第 5,990,185 号 (Fogg)、第 6,013,731 号 (Holeschovsky 等)、第 6,455,603 号 (Fogg) 和第 7,179,882 号 (Adkins 等)，这些文献的内容通过参考结合于本文。

[0056] 合适的预制稳定剂包括通过大分子与一种或多种单体（即丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等）反应获得所谓的中间体，以得到共聚物（具有低固体含量如 <25% 或可溶接

枝等的分散体）。大分子可以采用通过与如多异氰酸酯、环氧树脂等的材料偶联连接聚醚多元醇方式，或者其他方式获得，以制备高分子量多元醇。大分子优选含有反应性不饱和度并且通常可通过选择的反应性不饱和的化合物与多元醇反应来制备。术语“反应性不饱和化合物”表示能够与多元醇直接或间接地形成加合物，并具有与使用的特定单体体系有足够的反应性的碳－碳双键的任何化合物。更具体地，优选含 α、β 不饱和度的化合物。满足这一条件的合适化合物包括马来酸酯、富马酸酯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯。虽然不是 α，β 不饱和的化合物，但是同样可以使用由取代的乙烯基苯如氯甲基苯乙烯形成的多元醇加合物。可用于形成前体稳定剂的合适 α，β 不饱和化合物的说明性例子包括：马来酸酐、富马酸、富马酸二烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸乙二醇酯、富马酸乙二醇酯、甲基丙烯酸异氰酸基乙基酯、1,1-二甲基－间－异丙烯基苄基－异氰酸酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸和甲基丙烯酸以及它们的酸酐，甲基丙烯酰氯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。前体稳定剂中烯键式不饱度水平可以明显变化。不饱和度的最低水平和最高水平由前体稳定剂能够赋予聚合物多元醇组合物的分散体稳定性来限制。使用的不饱和度的具体水平进一步取决于用来制备该前体稳定剂的多元醇的分子量和官能度。任选的，还可以包含稀释的聚合物控制剂（即，分子量调节剂）。

[0057] 通常，适用于本发明的预制稳定剂衍生自以下物质：

[0058] (a) 大分子、大分子单体或其他合适的前体稳定剂；

[0059] (b) 可自由基聚合的烯键式不饱和单体，

[0060] 优选丙烯腈和可与之共聚的至少一种其他烯键式不饱和共聚单体；

[0061] (c) 自由基聚合引发剂；

[0062] (d) 任选地，聚合物控制剂，其中，(a)、(b) 和 (c) 是可溶性的，但是产生的预制稳定剂是基本不溶的；

[0063] 和 / 或

[0064] (e) 任选地，一种或多种多元醇。

[0065] 一般而言，以总制剂的重量百分数计，用于形成预制稳定剂的组分量如下：

[0066] (a)10-40，更优选 15-35；

[0067] (b)10-30，更优选 15-25；

[0068] (c)0.01-2，更优选 0.1-2；

[0069] (d)30-80，更优选 40-70；

[0070] 以及

[0071] (e)0-20，更优选 0-10。

[0072] 在上面提出的用于预制稳定剂的制剂中，组分 (a)、(b)、(c) 和任选 (d) 以及任选 (e) 的重量％合计为预制稳定剂组分 (2) 的 100 重量％。

[0073] 用于本发明的合适预制稳定剂包括包含可自由基聚合的烯键式不饱和单体和醇加合物的自由基聚合产物的那些稳定剂，所述醇加合物具有以下平均式：

[0074] $A(OROX)_{\geq 1}$

[0075] 其中，A 是多价有机部分，其自由价为≥ 1，R 是包含环氧烷部分的二价残基，X 是一个或多个含反应性不饱和度、能与 A 共聚的有机部分，以及氢，大约有一个 X 是含反应性不饱和度的有机部分，其余 X 是氢，其中，加合物还可以与有机多异氰酸酯进一步加合。

[0076] 用作大分子、大分子单体或前体稳定剂（即上述组分 (a)）的合适化合物包括，例如，含反应性不饱和度的化合物（例如，丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯、富马酸酯、异丙烯基苯基、乙烯基甲硅烷基等），可通过使含反应性不饱和度的化合物与具有以下平均式 $A(OROX)_{\geq 1}$ 的醇反应来获得。例子包括但不限于，马来酸酐、富马酸、富马酸二烷基酯、马来酸二烷基酯、马来酸乙二醇酯、富马酸乙二醇酯、甲基丙烯酸异氰酸基乙基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸和甲基丙烯酸以及它们的酸酐、甲基丙烯酰氯和甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙烯基甲氧基硅烷等。

[0077] 反应性不饱和化合物也可以是例如甲基丙烯酸羟甲酯或甲基丙烯酸羟乙酯与多元醇通过使用有机多异氰酸酯偶联方式（如在美国专利第 4,521,546 号中所述，该专利通过参考结合于本文），或者通过与不饱和单异氰酸酯例如 1,1- 二甲基 - 间 - 异丙烯基苄基异氰酸酯等反应方式的反应产物。其他合适的前体稳定剂化合物可以通过使含硅原子的化合物与聚醚多元醇反应获得，例如如美国专利第 4,883,832 号 (Cloetens 等）中所述，该专利通过参考结合于本文。

[0078] 能用于上述组分 (b) 的合适化合物包括反应性不饱和化合物，特别是可自由基聚合的那些化合物。合适化合物的一些例子包括：脂族共轭二烯、单亚乙烯基芳族单体、α，β - 烯键式不饱和羧酸及其酯、α，β - 烯键式不饱和腈和酰胺、乙烯基酯、乙烯基醚、乙烯基酮、卤代乙烯和偏二卤代乙烯、以及其他各种能与上述单体加合物或反应性单体共聚的烯键式不饱和材料。这些单体为聚合物多元醇化学领域已知。两种或更多种这类单体的混合物在此也是合适的。

[0079] 优选的单体是单亚乙烯基芳族单体（特别是苯乙烯），以及烯键式不饱和腈（特别是丙烯腈）。具体地，优选使用丙烯腈与共聚单体，并保持体系中约 5-15 重量％的最小丙烯腈量。苯乙烯一般被优选作为共聚单体，但是也可以使用其他单体。最优选的单体混合物包含丙烯腈和苯乙烯。丙烯腈的重量比例范围可约为共聚单体混合物的 20-80 重量％，更典型地约为 25-55 重量％，苯乙烯可相应地为该混合物的约 80-20 重量％，更优选为 75-45 重量％。

[0080] 适合用作本发明合适的预制稳定剂中的组分 (c) 的自由基聚合引发剂包括任何适合于将烯键式不饱和聚合物接枝到多元醇的自由基催化剂。用于本发明的合适自由基聚合引发剂的例子包括以下引发剂，例如，过氧化物，包括烷基和芳基的氢 - 过氧化物，过硫酸盐，过硼酸盐，过碳酸盐，偶氮化合物等。适用于预制稳定剂的引发剂的偶氮化合物包括常规偶氮化合物（例如偶氮二（异丁腈）、2,2’- 偶氮二 -(2- 甲基丁腈）等）和不含腈基的偶氮化合物。本发明还描述了不含腈基的偶氮化合物作为合适的自由基聚合引发剂用于催化本文聚合物多元醇反应。这些催化剂为聚合物多元醇化学领域已知。还可以使用在用于形成预制稳定剂的温度范围内具有满意的半衰期的催化剂，即半衰期应等于或小于在指定温度在反应器中的停留时间的约 25％。

[0081] 以各组分的总重量为基准（即 PFS 的 100 重量％），合适的催化剂浓度范围约为 0.01-2 重量％，优选约为 0.05-1 重量％，最优选 0.05-0.3 重量％。考虑到所有因素包括费用，选择的具体催化剂的浓度通常是最佳值。

[0082] 根据本发明，聚合物控制剂 (d) 是任选的，预制稳定剂的组分 (a)、(b) 和 (c) 在聚合物控制剂 (d) 中是可溶的，而制成的预制稳定剂组分在其中是基本不溶的。当存在聚合

物控制剂时，该聚合物控制剂可以是一种聚合物控制剂或者聚合物控制剂的混合物。根据本发明用作聚合物控制剂的合适化合物包括各种单醇（即，单羟基醇）、芳烃、醚和其他液体。优选单醇，因为其易于从所述组合物中汽提。单醇的选择并不精确严格，但是不应在反应条件下形成两个相，而应容易从最终聚合物 / 多元醇汽提。

[0083] 适合用作本发明中的组分 (e) 的多元醇组分通常包括上述 $A(OH)_{>3}$ 的环氧烷加合物。尽管用作组分 (e) 的多元醇可以包括上面所述的各种多元醇，包括在美国专利第 4,242,249 号（其内容通过参考结合于本文）中，第 7 栏 39 行至第 9 栏 10 行中所述的较宽种类的多元醇，但是，优选多元醇组分 (e) 与形成用于制备预制稳定剂 (PFS) 的前体中使用的多元醇相同或等同。通常，不必将多元醇汽提。

[0084] 因为组分的数量，组分在进料中的浓度的可变性，以及温度、压力和停留时间或反应时间的操作条件的可变性，能对这些因素进行实质性选择同时仍能实现本发明的益处。因此，通过测试具体的组合以确定生成具体最终聚合物多元醇产物的最合适的操作模式是明智的。

[0085] 制备预制稳定剂的方法与制备聚合物多元醇的方法类似。温度范围并不严格，可以在约 80℃至 150℃或者更高的范围变化，优选范围为 115-125℃。应选择催化剂和温度，使得催化剂在连续流反应器中相对于在该反应器中的保持时间 (hold-up time) 或者在半间歇式反应器中相对于进料时间具有合理的分解速率。

[0086] 采用的混合条件为使用反混反应器（如搅拌中的烧瓶或搅拌中的高压釜）获得的混合条件。这种类型的反应器使反应混合物保持相对均相，因此防止局部的高的单体与大分子单体的比例，例如在管式反应器中发生的情况，所有单体都在该管式反应器的始端加入。

[0087] 本发明的预制稳定剂包括在稀释剂和任何未反应的单体中的分散体，该分散体中，预制的稳定剂可能以单独分子或为“胶束”的分子组存在，或者存在于小聚合物颗粒的表面。

[0088] 用作烯键式不饱和单体即本发明的组分 (3) 的合适化合物包括，例如，上文关于预制稳定剂中所述的那些烯键式不饱和单体。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、甲基丙烯酸 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、卤代乙烯和偏二卤代乙烯以及能与上述单体加合物或反应性单体共聚的各种其它烯键式不饱和物质。应理解，两种或更多种上述单体的混合物也适合用于制备预制的稳定剂。上述单体中，优选单亚乙烯基芳族单体（特别是苯乙烯），以及烯键式不饱和腈（特别是丙烯腈）。根据本发明的这一方面，优选的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，特别优选的单体是苯乙烯和丙烯腈。

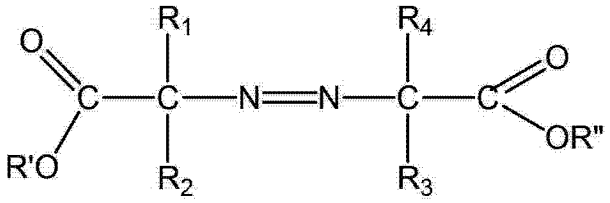
[0089] 较好地，使用足够量的苯乙烯和丙烯腈，使得苯乙烯与丙烯腈的重量比 (S:AN) 约为 80:20 至 20:80，更优选约为 75:25 至 25:75。不管它们是否包含烯键式不饱和大分子单

体或是本发明的预制稳定剂，这些比值适合于聚合物多元醇及其制备方法。

[0090] 总之，在含有预制稳定剂的聚合物多元醇中存在的烯键式不饱和单体的量，以所述聚合物多元醇的 100 重量％为基准，优选至少为约 20 重量％，更优选至少约 40 重量％，最优选至少约 45 重量％。在所述聚合物多元醇中存在的烯键式不饱和单体的量优选为等于或小于约 65 重量％，更优选为至少等于或小于约 60 重量％。以所述聚合物多元醇的总重量为基准，本发明的聚合物多元醇的固体含量范围通常在这些上限值和下限值的任意组合之间，包括这些上限值和下限值，例如 20-65 重量％，优选 30-60 重量％。更优选所述固体含量为小于 60 重量％，更特别优选所述固体含量为小于或等于约 59 重量％，最优选所述固体含量为小于或等于约 58 重量％，最特别优选所述固体含量为小于或等于约 55 重量％。

[0091] 用作本发明中的组分 (4) 的合适自由基引发剂包括，例如任意不含腈基的偶氮化合物。这些本文也称作不含腈的偶氮引发剂。此类不含腈基的偶氮化合物的合适例子包括对应于下式 (I) 结构的偶氮羧酸酯 ：

[0092]



(I)

[0093] 式中 ：

[0094] R_1、R_2、R_3 和 R_4 可相同或不同，各自独立地选自 ：(i) 直链或支链的含 1-9 个碳原子的烷基，优选 1-4 个碳原子，它可任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基选自羟基、C_1-C_6 烷氧基和卤素取代基 ；(ii) C_3-C_{12} 环烷基，它可任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基选自 C_1-C_6 烷基、C_1-C_6 烷氧基、羟基和卤素基团 ；(iii) 芳烷基，它可任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基选自 C_1-C_6 烷基、C_1-C_6 烷氧基、羟基和卤素基团 ；以及 (iv) 芳基，它可任选地被一个或多个取代基取代，所述取代基选自 C_1-C_6 烷氧基、羟基和卤素基团 ；并且 R_1-R_2 和 R_3-R_4 中至少有一对可形成脂族环 ；

[0095] 以及

[0096] R’和 R”可相同或不同，并且独立地选自氢和直链或支链的 C_1-C_{10}，优选 C_1-C_4 脂族基团。

[0097] 根据本发明，优选 R_1、R_2、R_3 和 R_4 各自独立地选自可为直链或支链的 C_1-C_4 烷基，R’和 R”各自独立地表示甲基或乙基。

[0098] 一些合适的不含腈的偶氮化合物的具体例子包括 ：2,2’- 偶氮二异丁酸二甲酯、2,2’- 偶氮二异丁酸二乙酯、2,2’- 偶氮二异丁酸 2- 甲基乙基酯、2,2’- 偶氮二 (2- 甲基 - 丁酸二甲酯)、2,2’- 偶氮二 (2- 甲基丁酸二乙酯)、2,2’- 偶氮二 (2- 甲基丁酸 2- 甲基乙基酯)。优选 2,2’- 偶氮二异丁酸二甲酯、2,2’- 偶氮二异丁酸二乙酯。

[0099] 本文所述的偶氮羧酸酯的一个优点在于其低熔点。通常，这些偶氮羧酸酯的熔点低于 27℃，这意味着这些化合物在室温条件下通常是液体。作为液体，这些偶氮羧酸酯比现有引发剂 (例如，偶氮二 (异丁腈)，即 AIBN) 通常更容易分散在所述基础多元醇中。

[0100] 这些偶氮羧酸酯的制备是采用常规两步法，其中首先通过 Pinner 反应在存在 HCl 的条件下使所述偶氮腈与醇反应转化为相应的偶氮亚氨基醚盐酸盐，随后在存在形成的

HCl 的条件下进行水解。其它改进的方法是已知的，并描述于（例如）DE2254472、EP 80275 和 EP 230586、以及美国专利第 4,950,742 号中，这些文献的内容通过参考结合于此。这些酯还可通过在存在芳族溶剂的条件下使偶氮腈与醇和盐酸反应来制备，其中当所述醇是甲醇时，HCl 与偶氮腈的摩尔比为 >2，以及当使用乙醇和更高级醇时，HCl 与偶氮腈的摩尔比为 >3。

[0101] 根据本发明，以 PMPO 法总进料为 100 重量％计，所述不含腈的偶氮引发剂的含量为约 0.05-2.0 重量％。以总进料为 100 重量％计，存在（于总聚合物多元醇进料中）的不含腈的偶氮引发剂的量优选为至少约 0.05 重量％，更优选至少约 0.10 重量％，最优选至少约 0.15 重量％。如本文所用，术语“总进料”指的是用于制备所述聚合物多元醇所加入的全部组分的总量。所述不含腈的偶氮引发剂的含量优选为等于或小于约 2.0 重量％，更优选等于或低于约 1.5 重量％，最优选等于或低于约 1.0 重量％。以总进料计，这些引发剂的含量范围通常在这些上限值和下限值的任意组合之间，包括这些上限值和下限值，例如，0.05-2.0 重量％，优选 0.1-1.5 重量％，更优选 0.15-1.0 重量％，最优选 0.2-0.8 重量％。考虑到所有因素包括费用，选择的具体催化剂的浓度通常将是最佳值。

[0102] 此外，所述聚合物多元醇及制备所述聚合物多元醇的方法包括聚合物控制剂，即组分 (5)。聚合物控制剂的用途及其特性为本领域已知。聚合物控制剂通常也称作分子量调节剂和 / 或反应缓和剂 (reaction moderators)。通常，聚合物控制剂用来控制聚合物多元醇的分子量。

[0103] 合适的聚合物控制剂及其制备方法是已知的，并且在例如以下专利中描述 :美国专利第 3,953,393 号，第 4,119,586 号，第 4,463,107 号，第 5,324,774 号，第 5,814,699 号和第 6,624,209 号，其内容通过参考结合于本文。任何已知的聚合物控制剂在此都是合适的，只要该聚合物控制剂不会对聚合物多元醇的性能产生不利影响即可。适合用作聚合物控制剂的材料的一些例子包括以下化合物 :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 ;烯丙基醇 ;甲苯 ;乙苯 ;硫醇类，包括例如十二烷基硫醇、十八烷基硫醇、乙烷硫醇、甲苯硫醇等 ;卤代烃类，例如二氯甲烷、四氯化碳、四溴化碳、氯仿等 ;胺类，例如二乙胺、三乙胺、烯醇 - 醚等。如果本发明中使用聚合物控制剂，以聚合物多元醇（汽提之前）的总重量为基准，聚合物控制剂的含量通常约为 0.1-10 重量％，更优选约 0.2-5 重量％。

[0104] 优选的聚合物控制剂是乙醇、异丙醇、叔丁醇、甲苯和乙苯。

[0105] 聚合物多元醇优选通过使用低的单体与多元醇比例来制备，在该过程期间在反应混合物中保持该比例不变。这通过采用提供单体快速转化成聚合物的条件来实现。实际中，在连续操作的情况下，通过控制温度和混合条件来保持低的单体与多元醇比例不变。

[0106] 所述温度范围并不是关键性的，其可在约 80-140℃或更高的范围变化，优选范围为 115-125℃。如本文所指出的，应选择催化剂和温度，使得催化剂在连续流反应器中相对于在该反应器中的保持时间或者在半间歇式反应器中相对于进料时间具有合理的分解速率。

[0107] 采用的混合条件为使用反混反应器（如搅拌中的烧瓶或搅拌中的高压釜）获得的混合条件。这种类型的反应器使反应混合物保持相对均相，并因此防止局部的高的单体与多元醇的比例，例如在管式反应器中当在所有单体被加入至该反应器的始端的条件下操作

该类反应器所发生的情况。

[0108] 本发明的聚合物多元醇包括分散体，该分散体中聚合物颗粒（同样是单独颗粒或单独颗粒的聚集体）的粒度较小，在优选实施方式中，重均粒度小于约 10 微米。然而，当使用高含量苯乙烯时，所述颗粒趋于较大；但是所得聚合物多元醇是非常有用的，特别是最终用途的应用要求尽可能小的烧焦情况时。

[0109] 聚合反应后，任选地在降膜式蒸发器的薄层中，通常通过真空蒸馏的常规方法从所述产物中汽提挥发性成分，特别是任何单体的残余物。在优选的实施方式中，全部产物（即 100%）将通过 150 目过滤阻力 (filtration hindrance)（过滤性）测试中使用的过滤器，该测试将结合实施例描述。这确保所述聚合物多元醇产物可在全部类型的目前用于大批量生产聚氨酯产物的较复杂的机械系统中成功地进行处理，所述系统包括采用冲击型混合、必须使用不能容忍任何显著量的较大颗粒（即 >30 微米）的过滤器的那些系统。

[0110] 以下实施例进一步详细说明本发明组合物的制备和用途。在上文中陈述的本发明的精神或范围不受这些实施例的限制。本领域技术人员容易理解，可用以下制备步骤的条件和过程的已知变化来制备这些组合物。除非另有说明，所有温度是℃，所有份数和百分数分别是重量份数和重量百分数。

实施例

[0111] 实施例中使用以下组分：

[0112] 多元醇 A：甘油的环氧丙烷加合物，含 12% 环氧乙烷，羟值为 48。

[0113] 多元醇 B：山梨糖醇的环氧丙烷加合物，含 8% 环氧乙烷，羟值为 28。

[0114] 多元醇 C：山梨糖醇的环氧丙烷加合物，含 16% 环氧乙烷，羟值为 28。

[0115] 多元醇 D：甘油的环氧丙烷加合物，含 12% 环氧乙烷，羟值为 52。

[0116] 多元醇 E：甘油的环氧丙烷加合物，含 20% 环氧乙烷，羟值为 36。

[0117] 多元醇 F：甘油和山梨糖醇的环氧丙烷 / 环氧乙烷加合物，含 18％环氧乙烷，羟值为 32。

[0118] PCA：异丙醇，聚合物控制剂。

[0119] SAN：苯乙烯：丙烯腈。

[0120] TMI：异丙烯基二甲基苄基异氰酸酯（不饱和脂族异氰酸酯），可以TMI®从西特克工业公司 (Cytec Industries) 购得。

[0121] 引发剂 A：2,2’- 偶氮二 (2- 甲基丁腈），自由基聚合引发剂，可以 VAZO 67 从 E.I. 杜邦内穆尔公司 (E.I.Du Pont de Nemours and Co.) 购得。

[0122] 引发剂 B：2,2’- 偶氮二异丁腈，自由基聚合引发剂，可以 VAZO 64 从 E.I. 杜邦内穆尔公司购得。

[0123] 引发剂 C：2,2’- 偶氮二（异丁酸二甲酯），自由基聚合引发剂，可以 V601 从瓦克化学品公司购得。

[0124] 引发剂 D：2,2’- 偶氮二（异丁酸二乙酯），自由基聚合引发剂，可以 DEAB 从阿科玛公司 (Arkema) 购得。

[0125] 引发剂 E：过氧化叔丁基，自由基聚合引发剂，可从 Pergan 马歇尔有限责任公司 (Pergan Marshall LLC.) 购得。

[0126] DEOA-LF：二乙醇胺，可从空气产品公司（Air Products）购得的泡沫材料交联剂/泡沫材料改性剂。

[0127] DC 5043：硅酮表面活性剂，可以 DC 5043 从空气产品公司购得。

[0128] 33LV：1,4- 乙二哌嗪（1,4-Ethylenepiperazine）催化剂，可以 DABCO 33LV 从空气产品公司购得。

[0129] NIAX A-1：胺催化剂，可以 NIAX A-1 从迈图性能材料公司（Momentive Performance Materials）购得。

[0130] TDI：甲苯二异氰酸酯，其包含约 80 重量％的 2,4- 异构体和约 20 重量％的 2,6- 异构体。

[0131] 粘度：粘度是通过安东帕公司的斯塔宾格粘度计测量的（单位为 mPa.s，在 25℃条件下）。

[0132] 过滤阻力（即过滤性）：过滤性采用以下方式测定：用 2 重量份的无水异丙醇（例如 400 克）对 1 重量份的聚合物多元醇样品（例如，200 克）进行稀释，以消除任何粘度施加的限制，相对于筛网的固定横截面（如 1.125 英寸直径）使用固定量的材料，使得全部聚合物多元醇和异丙醇溶液在重力下通过 150 目的筛网。所述 150 目筛网具有平均网孔开口为 105 微米的正方形网孔，是“标准泰勒”150 正方形网孔的筛网。

[0133] 聚合物残余物：待空气干燥残余溶剂后，留在 150 目筛网上的可见聚合物残余物的量，测量值以 ppm 计。由（残余物重量（克）/ 未稀释的 PMPO 重量（克））$x10^6$ 计算。

[0134] 制备大分子单体的通用方法：

[0135] 大分子单体 1：甘油起始的用环氧乙烷封端的环氧丙烷的聚醚，其包含 13％环氧乙烷，羟值为 19，不饱和含量为 0.097meq/g（参见美国专利第 4,837,246 号分散剂 5）。

[0136] 大分子单体 2：通过在 75℃条件下将多元醇 B（100 份）、TMI（2 份）和 100ppm 辛酸亚锡催化剂加热 2 小时来制备。

[0137] 大分子单体 3：通过在 75℃条件下将多元醇 C（100 份）、TMI（2 份）、MDI（1.5 份）和 100ppm 辛酸亚锡催化剂加热 2 小时来制备。

[0138] 半间歇式 PMPO 制备比较实施例 1-4 的通用方法：

[0139] 在氮气下将预加料置于 3L 玻璃反应器中，并加热至 125℃。在 4 小时内，将多元醇和单体进料泵送到该反应器中。使该反应混合物在 125℃条件下消化 1 小时，将残余单体真空汽提，并从反应器中除去所述产物以得到总固体含量为 25％的白色液体多元醇。

[0140] 表 1. 半间歇式 PMPO 进料

[0141]

	总进料的重量％
预加料	
多元醇 A	12.31
大分子单体 1	3.16
多元醇进料	
多元醇 A	59.27
引发剂	参见表 2
单体进料	
苯乙烯	17.41
丙烯腈	7.46

[0142] 将如表 1 所示的半间歇式进料用于各比较实施例 1-4。各实施例的引发剂以及引发剂的各自量如表 2 中所示。如表 2 中所示，比较实施例 1-4 说明在半间歇式 PMPO 法中引发剂 C（即偶氮酯 V601）和引发剂 D（偶氮酯 DEAB）相比所述 VAZO 67 对照得到的产物品质较差，如聚合物残余物浓度所测。通常，使用 150 目筛网过滤后存在的聚合物残余物的量应小于 5ppm。

[0143] 表 2. 半间歇式 PMPO 实施例

[0144]

比较实施例	引发剂（重量%）	粘度 (mPa.s)	聚合物残余物 (ppm)
1	A(0.39)	1805	3
2	C(0.39)	1765	17
3	C(0.30)	1698	32
4	D(0.35)	1744	21

[0145] 制备预制稳定剂 (PFS) 的通用方法：

[0146] 在两阶段反应系统中制备预制的稳定剂 (PFS A 和 PFS B)，该反应系统包括装有叶轮和 4 块隔板的连续搅拌罐式反应器 (CSTR)（第一阶段）和塞流式反应器（第二阶段）。在各反应器中的停留时间约为 60 分钟。将反应物从进料罐通过在线静态混合器，然后通过进料管连续泵送至反应器，在反应器中良好混合。将反应混合物的温度控制在 120℃。来自第二阶段反应器的产物连续溢流通过压力调节器，该压力调节器是设计用来将各阶段中压力控制在 65psig。然后将产物即预制的稳定剂通过冷却器，进入收集容器中。所述预制的稳定剂制剂示于表 3。

[0147] 表 3. 预制的稳定剂组成：

[0148]

	PFS A	PFS B
PCA 类型	异丙醇	异丙醇
进料中的 PCA 浓度，重量%	30 - 80%	30 - 80%
大分子单体	大分子单体 2	大分子单体 3
进料中的大分子单体浓度，重量%	10 - 40%	10 - 40%
进料中的单体* 浓度，重量%	10 - 30%	10 - 30%
引发剂 E 浓度，重量%	0.1 - 2%	0.1 - 2%

[0149] *SAN=50/50

[0150] 在上述预制的稳定剂组成中，所述重量%浓度是以总进料为基准。

[0151] 聚合物多元醇的制备：（用于实施例 5-11）

[0152] 这一系列实施例涉及聚合物多元醇的制备。在两阶段反应系统中制备聚合物多元醇，该反应系统包括装有叶轮和 4 块隔板的连续搅拌罐式反应器 (CSTR)（第一阶段）和塞

流式反应器（第二阶段）。在各反应器中的停留时间约为 60 分钟。将反应物从进料罐通过在线静态混合器，然后通过进料管连续泵送至反应器，在反应器中良好混合。表 4 说明用于制备如其中所述的聚合物多元醇 A1、A2、B1、B2 和 B3 的基本进料组成。所述聚合物多元醇 A1、A2、B1、B2 和 B3 的性质和其它特性如表 5 的实施例 5-9 中所述。将反应混合物的温度控制在 115℃。来自第二阶段反应器的产物连续溢流通过压力调节器，该压力调节器是设计用来将各阶段中压力控制在 45psig。然后将产物即聚合物多元醇通过冷却器，进入收集容器中。PMPO 的通常运行时间是约 19 小时。将所述粗产物真空汽提以除去挥发物。在汽提之前，通过粗产物聚合物多元醇中测量的单体的浓度来计算产物中聚合物的总重量百分数。将上述预制的稳定剂 (PFS A 和 PFS B) 用于制备表 4 和表 5 中的 PMPO A1、A2、B1、B2 和 B3。在表 5 中，实施例 5 和 7 是现有技术的代表性对照实施例，实施例 6、8 和 9 代表要求保护的本发明。

[0153] 表 4. 聚合物多元醇组成：

[0154]

PMPO	A1	A2	B1	B2	B3
多元醇（重量%）	D(45.93)	D(45.93)	E(52.11)	E(52.11)	E(52.11)
PFS（重量%）	A(5.84)	A(5.84)	B(6.92)	B(6.92)	B(6.92)
引发剂（重量%）	B(0.25)	C(0.25)	B(0.29)	C(0.29)	C(0.20)
苯乙烯（重量%）	31.23	31.23	25.76	25.76	25.76
ACN（重量%）	16.75	16.75	14.92	14.92	14.92
总固体%	50	50	43	43	43

[0155] 表 5. 聚合物多元醇实施例

[0156]

实施例	PMPO	引发剂（重量%）	粘度 (mPa.s)	聚合物残余物 (ppm)
5	A1	B(0.25)	5623	0
6	A2	C(0.25)	5498	0
7	B1	B(0.29)	5551	2
8	B2	C(0.29)	5396	0
9	B3	C(0.20)	5239	2

[0157] 实施例 5-9 说明，与半间歇式实施例 1-4 相反，引发剂 C（即 V601）的使用不会导致较差品质的 PMPO，如聚合物残余物所测。实施例 6 在聚合物残余物的量方面与对照实施

例 5 一样好，并在粘度方面优于对照实施例 5；实施例 8 和 9 在聚合物残余物的量方面与对照实施例 7 一样好，并在粘度方面优于对照实施例 7。

[0158] 另外，表 6 中的实施例 10 和 11 清楚地说明，引发剂 C 的使用实际上改进了 PMPO 方法。在实施例 10 和 11 中，试图分别运行如实施例 5 和 6 中所述的相同方法，以连续方式进行 67 小时，与通常 19 小时运行形成对比（如上述实施例 5 和 6 中所示）。42 小时后，由于聚合物累积 (buildup) 使得实施例 10 中的运行关闭。实施例 11 中的运行连续整个 67 小时，且没有明显的聚合物累积。这为引发剂 C 显著减少反应器聚合物结垢提供了证据。除了引发剂 C 产生较低粘度的 PMPO，由于减少反应器结垢而允许更长时间的运行是一个显著的优点。

[0159] 表 6. PMPO A 的延长的运行结果

[0160]

	实施例 10	实施例 11
引发剂	B	C
运行时间（小时）	42	67*

[0161] * 运行手动停止。无明显聚合物累积。

[0162] 我们还发现，使用引发剂 C（即 V601）改良了由所述 PMPO 制备的泡沫材料的性质。所述基本泡沫材料制剂列于下表 7 中。实施例 12-14 的各具体 PMPO 示于表 8 中。实施例 12-14（参见表 8）说明了与使用引发剂 B（即 Vazo 64）的对照 PMPO（即表 5 中的实施例 7）相比在泡沫材料性质方面的改进。

[0163] 表 7. 泡沫材料制剂

[0164]

组分	PPHP
PMPO	55
多元醇 F	45
水（蒸馏的）	3.02
DEOA-LF	1.38
DC 5043	1.0
DABCO 33LV	0.35
NIAX A-1	0.08
TDI	38.33
指数	100

[0165] 表 8. 泡沫材料性质结果

[0166]

	实施例 12	实施例 13	实施例 14
PMPO	实施例 7	实施例 8	实施例 9
密度，ft/lb3	2.2	2.2	2.2
IFD 25%,lb	33.9	35.2	37.6
IFD 65%,lb	100.4	105.7	111.4
拉伸，psi	18.5	19.7	20.2
伸长，%	100.3	104.5	104.0
撕裂，psi	1.33	1.62	1.59
压缩变形， %	31.2	30.6	27.5

[0167] 虽然在前文中为了说明起见对本发明进行了详细的描述，但应理解，这些详细描述仅仅是为了说明，在不偏离本发明的精神和范围的情况下本领域技术人员可对其进行修改，本发明仅由权利要求书限定。