



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103517929 B

(45)授权公告日 2016.10.12

(21)申请号 201280022465.6

H.R.范德瓦尔

(22)申请日 2012.05.09

(74)专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 11484

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103517929 A

代理人 张永新

(43)申请公布日 2014.01.15

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

C08G 18/08(2006.01)

61/483,798 2011.05.09 US

C08G 18/40(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.11.08

(56)对比文件

EP 0418039 A3,1992.03.11,实施例4,说明书第2页第46行,第7页第8-10.

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/037077 2012.05.09

WO 2010151431 A1,2010.12.29,说明书第2页第8-9行,第11页第17-19行,第13页倒数第1段,第14页第1-3段,第27行,第15页倒数第1段,第17页第3段,第11页第4段,第12页第2段.

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/154820 EN 2012.11.15

EP 0418039 A3,1992.03.11,实施例4,说明书第2页第46行,第7页第8-10.

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州

审查员 郑新艺

(72)发明人 F.M.卡萨蒂 P.库克森

权利要求书2页 说明书11页

(54)发明名称

用于制备聚合物改性的多元醇的接种法

(57)摘要

本发明的实施方式提供了聚合物多元醇和制备聚合物多元醇的方法。所述方法包括提供至少一种第一组合物,所述第一组合物包括至少一种多元醇、至少一种异氰酸酯非反应性种群、和共反应物的至少一种,所述共反应物具有至多400的当量和至少一个连接在氮原子或氧原子上的活性氢原子。所述至少一种异氰酸酯非反应性种群占第一组合物的总重量的小于约5wt.%,种群具有小于10 μ m的最大颗粒直径。在混合下使第一组合物与至少一种多异氰酸酯合并,以形成分散在第一组合物中的聚脲、聚氨酯、和聚氨酯-脲粒群中的至少一种,其中至少90wt.%的粒群具有小于100 μ m的颗粒直径。

1. 制备聚合物多元醇的方法,所述方法包含:

提供第一组合物,所述第一组合物包含至少一种多元醇、至少一种异氰酸酯非反应性种群、和至少一种共反应物,其中:

所述至少一种异氰酸酯非反应性种群占所述第一组合物的总重量的小于5wt.%,所述至少一种异氰酸酯非反应性种群具有小于10 μ m的最大颗粒直径,且所述至少一种异氰酸酯非反应性种群包含下列物质的至少一种的颗粒:碳酸钙、硫酸钡、三水合铝、二氧化钛、气相二氧化硅、乙烯基三甲氧基硅烷改性的预成形的稳定剂、聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯,

所述至少一种共反应物具有至多400的当量和至少一个连接在氮原子或氧原子上的活性氢原子;和

将所述至少一种多元醇与所述颗粒进行接种;

在混合下使所述第一组合物与至少一种多异氰酸酯合并,以形成分散在所述第一组合物中的聚脲、聚氨酯、和聚氨酯-脲粒群中的至少一种,其中至少90wt.%的所述粒群具有小于100 μ m的颗粒直径。

2. 权利要求1的方法,其中所述至少一种异氰酸酯非反应性种群包含下列物质的至少一种的颗粒:丙烯腈、聚苯乙烯、甲基丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯。

3. 权利要求1或2的方法,其中所述聚合物多元醇的固含量是所述聚合物多元醇的重量的15%至40%。

4. 权利要求1或2的方法,其中至少90wt.%的所述粒群具有小于10 μ m的最大直径。

5. 权利要求1或2的方法,其中至少90wt.%的所述粒群具有小于5 μ m的最大直径。

6. 权利要求1或2的方法,其中所述种群具有小于5 μ m的最大颗粒直径。

7. 权利要求1或2的方法,其中所述共反应物包含以下物质中的至少一种:伯胺或仲胺或链烷醇胺。

8. 包含反应体系的反应产物的聚合物多元醇,所述反应体系包含:

第一组合物,所述第一组合物包含至少一种多元醇、至少一种异氰酸酯非反应性种群、和至少一种共反应物,其中:

所述至少一种异氰酸酯非反应性种群占所述第一组合物的总重量的小于5wt.%,所述至少一种异氰酸酯非反应性种群具有小于10 μ m的最大颗粒直径,且所述至少一种异氰酸酯非反应性种群包含下列物质的至少一种的颗粒:碳酸钙、硫酸钡、三水合铝、二氧化钛、气相二氧化硅、乙烯基三甲氧基硅烷改性的预成形的稳定剂、聚乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯,

所述至少一种共反应物具有至多400的当量和至少一个连接在氮原子或氧原子上的活性氢原子;和

所述至少一种多元醇与所述颗粒接种;

至少一种多异氰酸酯,其中所述聚合物多元醇具有粒群,其中至少90wt.%的所述粒群具有小于100 μ m的最大颗粒直径。

9. 权利要求8的聚合物多元醇,其中所述至少一种异氰酸酯非反应性种群包含下列物质的至少一种的颗粒:丙烯腈、聚苯乙烯、甲基丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯。

10. 权利要求8或9的聚合物多元醇,其中所述聚合物多元醇的固含量是所述聚合物多元醇的重量的15%至40%。

11. 权利要求8或9的聚合物多元醇,其中至少90wt.%的所述粒群具有小于10 μ m的最大

直径。

12. 权利要求8或9的聚合物多元醇,其中至少90wt.%的所述粒群具有小于5 μm 的最大直径。

13. 权利要求8或9的聚合物多元醇,其中所述种群具有小于5 μm 的最大颗粒直径。

14. 权利要求8或9的聚合物多元醇,其中所述共反应物包含以下物质中的至少一种:伯胺或仲胺或链烷醇胺。

15. 包含反应混合物的反应产物的聚氨酯泡沫体,所述反应混合物包含:
权利要求8-14的任一项的聚合物多元醇;和
至少一种多异氰酸酯。

用于制备聚合物改性的多元醇的接种法

技术领域

[0001] 本发明的实施方式涉及多元醇,更具体地涉及聚合物多元醇。

背景技术

[0002] 聚氨酯泡沫体通过在发泡剂的存在下多异氰酸酯和多元醇的反应进行制备。为了改进载荷性能和其它泡沫体性能,已开发了所谓的聚合物多元醇产物。常用类型的聚合物多元醇是乙烯基聚合物颗粒在多元醇中的分散体。乙烯基聚合物颗粒多元醇的实例包括所谓的“SAN”多元醇,它们是苯乙烯-丙烯腈的分散体。其它常用类型的聚合物多元醇是所谓的“PHD”多元醇(聚脲颗粒的分散体)和所谓的“PIPA”(多异氰酸酯加聚物)多元醇(聚氨酯和/或聚氨酯-脲颗粒的分散体)。通过将合适的一种共反应物或多种共反应物引入多元醇或多元醇共混物中、和使共反应物与多异氰酸酯反应从而使共反应物聚合,可以制备PIPA颗粒和PHD颗粒。然而,所得聚合物多元醇可能在高颗粒浓度下具有高粘度。

[0003] 因此,需要接种添加剂以有助于制备具有低粘度和良好储存稳定性的高固体聚合物多元醇。

发明内容

[0004] 本发明的实施方式提供了接种添加剂,以有助于制备具有低粘度的高固体聚合物多元醇。为了不影响聚合物多元醇的形成,接种添加剂在室温可以是固体,并且不参加化学反应,即不与异氰酸酯反应,而仅充当用于在载体多元醇中原位形成颗粒的物理接种。

[0005] 在一种实施方式中,提供了制备聚合物多元醇的方法。所述方法包括提供至少一种第一组合物,第一组合物包括至少一种多元醇、至少一种异氰酸酯非反应性种群(seed population)、和至少一种具有至多400的当量和至少一个连接在氮原子或氧原子上的活性氢原子的共反应物。至少一种异氰酸酯非反应性种群占第一组合物的总重量的小于约5wt.%,并且种群具有小于10 μ m的最大颗粒直径。在混合下使第一组合物与至少一种多异氰酸酯合并,以形成分散在第一组合物中的聚脲、聚氨酯和聚氨酯-脲粒群(particle population)中的至少一种,其中至少90wt.%的粒群具有小于100 μ m的颗粒直径。

[0006] 在另一实施方式中,聚合物多元醇是反应体系的反应产物,所述反应体系包括至少一种第一组合物,第一组合物包括至少一种多元醇、至少一种异氰酸酯非反应性种群、和至少一种具有至多400的当量和至少一个连接在氮原子或氧原子上的活性氢原子的共反应物。所述至少一种异氰酸酯非反应性种群占第一组合物的总重量的小于约5wt.%。反应体系进一步地包括至少一种多异氰酸酯。聚合物多元醇具有粒群,其中至少90wt.%的粒群具有小于100 μ m的最大颗粒直径。

具体实施方式

[0007] 本发明的实施方式提供了聚合物多元醇共混物,其包括PIPA和/或PHD颗粒,所述颗粒已经在异氰酸酯非反应性种子颗粒的存在下于多元醇共混物中原位形成。聚合物多元

醇共混物的固含量可以是聚合物多元醇共混物的重量的约15%至约40%。可以获得这种高固含量而同时保持小颗粒。例如,在一种实施方式中,至少90体积%的颗粒具有小于10 μm 的颗粒直径。

[0008] 多元醇共混物可以包括本领域已知的任何种类的多元醇、和包括本申请所述的那些、和任何其它商业可得多元醇。根据本发明,一种或多种多元醇的混合物也可以用于制备聚合物多元醇。

[0009] 代表性的多元醇包括聚醚多元醇、聚酯多元醇、多羟基封端的缩醛树脂、羟基封端的胺。可以使用的可供选择的多元醇包括基于聚亚烷基碳酸酯的多元醇和基于多磷酸酯的多元醇。优选的是通过向具有2至8个、优选2至6个活性氢原子的引发剂中加入环氧化物(如环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或它们的组合)来制备的多元醇。用于该聚合的催化可为阴离子的或阳离子的,其中催化剂例如KOH、CsOH、三氟化硼、或双金属氰化物络合物(DMC)催化剂(如六氰基钴酸锌、或季磷鎓化合物)。

[0010] 合适的引发剂分子的实例是水,有机二羧酸如丁二酸、己二酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸;和多元醇,尤其是二元醇至八元醇或一缩二亚烷基二醇。

[0011] 示例性的多元醇引发剂包括,例如,乙二醇,1,2-丙二醇和1,3-丙二醇、一缩二乙二醇、一缩二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、新戊二醇;1,2-丙二醇;三羟甲基丙烷;丙三醇;1,6-己二醇;2,5-己二醇;1,4-丁二醇;1,4-环己二醇;乙二醇;一缩二乙二醇;二缩三乙二醇;9(1)-羟甲基十八烷醇、1,4-双羟甲基环己烷;8,8-双(羟甲基)三环[5,2,1,0^{2,6}]癸烯;Dimerol醇(得自Henkel Corporation的36碳二醇);蓖麻油;环氧化植物油;氢化双酚;9,9(10,10)-双羟甲基十八烷醇;1,2,6-己三醇;和它们的组合。

[0012] 多元醇可以是例如聚(环氧丙烷)均聚物、环氧丙烷和环氧乙烷的无规共聚物(其中聚(环氧乙烷)的含量是例如约1wt.%至约30wt.%)、环氧乙烷封端的聚(环氧丙烷)聚合物、以及环氧乙烷封端的环氧丙烷和环氧乙烷的无规共聚物。对于块状泡沫体应用,这类聚醚优选每分子含有2-5个,尤其是含有2-4个,和优选含有2-3个主要的仲羟基基团,并且每个羟基基团对应的当量为约400至约3000,尤其是约800至约1750。对于高回弹块状泡沫体和模塑泡沫体应用,这类聚醚优选每分子含有2-6个、尤其是含有2-4个主要的伯羟基基团,并且每个羟基基团对应的当量为约1000至约3000,尤其是约1200至约2000。当使用多元醇的共混物时,标称平均官能度(每分子含羟基基团的数目)将优选在上述指定的范围内。对于粘弹性泡沫体,还使用具有大于150的羟值的较短链多元醇。对于半硬质泡沫体的制备,优选使用具有30至80的羟值的三官能多元醇。

[0013] 聚醚多元醇可以含有低端基不饱和度(例如,小于0.02meq/g或小于0.01meq/g),如使用所谓的双金属氰化物(DMC)催化剂制备的那些,或可以具有高于0.02meq/g的不饱和度,条件是它低于0.1meq/g。聚酯多元醇一般每分子含有约2个羟基基团,且每个羟基基团对应的当量为约400-1500。

[0014] 多元醇共混物由少量的悬浮的异氰酸酯非反应性颗粒进行接种,当所述颗粒与异氰酸酯合并时,其不显示出发生化学反应。异氰酸酯非反应性颗粒的实例包括PVC、聚乙烯、聚丙烯或乙烯基聚合物颗粒和无机矿物(如气相二氧化硅、三水合铝、二氧化钛、碳酸钙、或硫酸钡)。乙烯基聚合物颗粒包括丙烯腈、聚苯乙烯、甲基丙烯腈、甲基丙烯酸甲酯、和苯乙

烯-丙烯腈的颗粒。多元醇共混物可以包括约0.02重量%至约5重量%的种子颗粒,基于多元醇共混物的总重量。本申请包括和公开了约0.02%至约5.0%的所有独立的数值和子区间;例如,固含量可以为下限值多元醇共混物重量的0.02%、0.05%、0.1%、0.15%、0.2%、0.25%、0.3%、0.35%、0.4%、0.45%、0.5%、0.6%、0.67%、0.7%、0.75%、0.8%、0.85%、0.9%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、或4%至上限值多元醇共混物重量的0.25%、0.3%、0.35%、0.4%、0.45%、0.5%、0.6%、0.67%、0.7%、0.75%、0.8%、0.85%、0.9%、0.95%、1.5%、2%、2.5%、3%、4%、或5%。

[0015] 为了制备乙烯基聚合物颗粒的分散体,将一种或多种烯属不饱和单体和至少一种稳定剂(二者均在下文更详细地进行描述)分散在多元醇相中。通常,通过形成单体在连续相中的搅拌的混合物、和使混合物经受足以使单体聚合形成分散的聚合物颗粒的条件,来进行聚合反应。适合进行这种聚合反应的条件是公知的,其描述于例如WO 2006/065345和WO 2008/005708中,将它们的内容通过参考并入本申请。

[0016] 合适的烯属不饱和单体是下述的那些物质:其可在连续相不会显著分解的温度(如低于150℃、尤其是低于130℃的温度)聚合,并且当聚合时其在多元醇共混物中具有低溶解度。合适的单体的实例包括脂族共轭二烯(如丁二烯);单亚乙烯基芳族化合物(如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基萘和其它惰性取代的苯乙烯); α , β -烯属不饱和羧酸和酯(如丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸2-羟基乙酯和甲基丙烯酸2-羟基乙酯); α , β -烯属不饱和腈(如丙烯腈);丙烯酰胺;乙烯基酯类(如醋酸乙烯酯);乙烯基醚类;乙烯基酮类;乙烯基卤化物和亚乙烯基卤化物;等等。在这些单体中,优选单乙烯基芳族化合物和 α , β -不饱和腈。苯乙烯和丙烯腈是优选的单体。可以优选苯乙烯和丙烯腈(SAN)的混合物,尤其是在其中苯乙烯占单体混合物的重量的约25%至95%、特别是约50%至75%的混合物。

[0017] 用于制备乙烯基聚合物颗粒的一类稳定剂包括与多元醇共混物相容(即在存在的相对比例下与多元醇共混物形成单相的混合物)并含有可聚合的烯类不饱和度的大分子单体。该大分子单体可以包括聚醚部分,所述聚醚部分一般是环氧丙烷和/或环氧乙烷的聚合物。聚合物由双官能的封端剂进行封端,所述封端剂具有羟基反应性基团和烯类不饱和度。这种封端剂的实例包括具有烯类不饱和度的异氰酸酯、羧酸、羧酸酐、羧酸酐和环氧化物,和羟基反应性硅烷(如乙烯基三甲氧基硅烷)。大分子单体的数均分子量可以是约2000-50,000,优选8,000至约15,000。大分子单体每分子可以平均含有约1个至约7个或更多个羟基基团。特别感兴趣的大分子单体具有约8,000至15,000的数均分子量和不超过1.0个羟基基团/分子的平均值。特别感兴趣的另一大分子单体具有约8,000至15,000的数均分子量和3-7个羟基基团/分子的平均值。

[0018] 另一类合适的稳定剂包括具有约5,000至约50,000、尤其是约8,000至约15,000的分子量的聚醚,它们不含有额外的烯属的可聚合的不饱和度。通过使较低分子量的聚醚多元醇与偶联剂(如多异氰酸酯、具有两个或更多个羟基反应性基团(如烷氧基基团)的某些硅烷、聚环氧化物、多羧酸或相应的酐和酸酐等)反应,来方便地制备这些稳定剂。

[0019] 通过采用搅拌使单体、稳定剂和多元醇共混物合并从而形成混合物、和使所述混合物经受聚合反应条件,可以制备乙烯基聚合物颗粒。可在反应初始向反应容器中加入所有组分,也可在反应进行期间连续地或分批地向反应容器中加入单体和稳定剂。当使用大分子单体型稳定剂时,在主要的单体进料开始之前少量的单体可能发生聚合。稳定剂加入

的速率可以与分散的颗粒的表面积增长速率大致成比例。

[0020] 聚合反应可以在自由基引发剂的存在下进行。选择自由基引发剂的量,以提供商业上合理的反应速率而同时控制放热。自由基引发剂的一般用量是约0.1wt.%至约5wt.%、优选约0.2wt.%至约2wt.%、和更优选约0.25wt.%至约1wt.%,基于单体。自由基引发剂可以在反应的初始全部加入,或其可以在反应进行期间连续地或分批地加入(尤其是当单体是如此加入时)。合适的自由基引发剂的实例包括过氧化酯、过氧化物、过硫酸盐(酯)、过硼酸盐(酯)、过碳酸盐(酯)、偶氮化合物等。合适的自由基引发剂的具体实例包括过氧化氢、过辛酸叔丁酯、二(叔丁基)过氧化物、过氧化月桂酰、枯烯氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、2,2'-偶氮二[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)(AMBN)、己酸叔戊基过氧基2-乙酯和它们的任意两种或更多种的混合物。

[0021] 形成乙烯基聚合物颗粒的聚合反应可以在链转移剂的存在下进行,这是因为这些物质的使用在某些情况下改善了聚合物多元醇产物的稳定性和过滤性能。合适的这种链转移剂包括硫醇,如叔十二烷基硫醇、 α -甲苯硫酚、1-十四烷基硫醇、2-辛硫醇、1-庚硫醇、1-辛硫醇、2-萘硫酚、1-萘硫酚、1-己硫醇、乙硫醇、和1-十二烷基硫醇。其它合适的链转移剂包括苜硫醚、碘仿、碘等。链转移剂的合适用量是约0.1%至约5%,尤其是约0.25%至约2.5%、和优选约0.5%至约1%,基于单体的重量。

[0022] 无机矿物包括例如气相二氧化硅、三水合铝、二氧化钛、碳酸钙、或硫酸钡。优选地,无机矿物的颗粒直径小于1 μ m。气相二氧化硅是通过在O₂-H₂火焰中煅烧SiCl₄制备得到的合成的无定形SiO₂。实例包括得自Evonik Industries的AEROSIL。

[0023] 为了制备聚氨酯-脲颗粒(PIPA)或脲颗粒(PHD)在接种的多元醇共混物中的分散体,将形成PIPA或PHD的共反应物加入多元醇共混物中,多元醇共混物已包含异氰酸酯非反应性种子颗粒,所述种子颗粒的含量低于多元醇的5%,优选低于多元醇的5%,更优选多元醇的0.01%至2%。共反应物是具有至多400的当量和多个连接在氧原子或氮原子上的活性氢原子的物质。

[0024] 如果需要PHD聚合物多元醇,形成PHD的共反应物可以包括胺,如氨、苯胺和取代的苯胺、以及脂肪胺。形成PHD的共反应物还可以包括二胺,如乙二胺、1,6-六亚甲基二胺、链烷醇胺和胍。

[0025] 如果需要PIPA聚合物多元醇,形成PIPA的共反应物可以包括二醇,如乙二醇;和链烷醇胺,如单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、三异丙醇胺、2-(2-氨基乙氧基乙醇)、羟基乙基哌嗪、单异丙醇胺、二异丙醇胺及其混合物。可以考虑的其它链烷醇胺包括N-甲基乙醇胺、苯基乙醇胺、和二醇胺。也可以提供形成PHD和PIPA的共反应物的混合物以形成混合的PHD-PIPA颗粒。

[0026] 将所述至少一种形成PHD和/或PIPA聚合物的共反应物添加到共混物中,添加浓度为全部多元醇共混物重量的约2wt.%至约40wt.%,优选为约5wt.%至约30wt.%。本申请包括和公开了约5wt.%至约50wt.%的所有独立的数值和子区间;例如,固含量可以为下限值聚合物多元醇重量的5wt.%、8wt.%、10wt.%、15wt.%、20wt.%、25wt.%、或30wt.%至上限值聚合物多元醇重量的20wt.%、25wt.%、30wt.%、35wt.%、或40wt.%。

[0027] PIPA和/或PHD颗粒的组合物可能不仅取决于共反应物的结构;多元醇共混物的组

成也可能影响颗粒组成。多元醇(如丙三醇)和仅含有醇的胺(如三乙醇胺)将聚氨酯引入颗粒中;氨基醇(如三乙醇胺)将聚氨酯-脲引入颗粒中;伯胺或仲胺(如胍或乙二胺)将聚脲引入颗粒中。另一共反应物可以是另外地形成聚双脲和聚脲基甲酸酯的水。一般地,通过低于标定指数(under-indexing)得到异氰酸酯反应性颗粒,即通过使用的多异氰酸酯用量低于使共反应物完全反应所需的理论用量。另外地,聚合物本身可以含有反应基团,如聚脲,然而这些反应基团的反应性不如羟基或仲胺部分。除共反应物与多异氰酸酯的反应之外,认为载体多元醇在某种程度上与异氰酸酯反应,因此,全部的这些异氰酸酯反应性种子含有聚氨脂聚合物部分。

[0028] 另外,催化剂可以与多元醇共混物合并。可以使用催化量的金属有机物。用作催化剂的金属有机化合物包括以下金属的那些金属有机化合物:铋、铅、锡、钛、铁、锑、铀、镉、钴、钷、铝、汞、锌、镍、铈、钼、钒、铜、锰、锆、铬等。这些金属催化剂的一些实例包括硝酸铋、新癸酸铋、2-乙基己酸铅、苯甲酸铅、油酸铅、二月桂酸二丁基锡、三丁基锡、三氯丁基锡、二甲基锡、二新癸酸二甲基锡、氯化锡、辛酸亚锡、油酸亚锡、蓖麻醇酸亚锡、二(2-乙基己酸)二丁基锡、辛酸锌、蓖麻醇酸锌、氯化铁、三氯化锑、乙醇酸锑、乙醇酸锡、乙酰基丙酮化铁等。催化剂可以加速二异氰酸酯与链烷醇胺上的伯羟基基团的反应。

[0029] 在搅拌下,将至少一种多异氰酸酯加入多元醇共混物中。如本领域已知,可以通过在搅拌的反应器中高压或低压注射或通过使用串联的静态混合机发生混合。可以用于本发明的多异氰酸酯包括脂族、脂环族、芳基脂族和芳族异氰酸酯。

[0030] 合适的芳族多异氰酸酯的实例包括二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)的4,4'-异构体、2,4'-异构体和2,2'-异构体、其混合物以及聚合的MDI和单体MDI的共混物,甲苯-2,4-二异氰酸酯和甲苯-2,6-二异氰酸酯(TDI),间亚苯基二异氰酸酯和对亚苯基二异氰酸酯,氯代亚苯基-2,4-二异氰酸酯、亚联苯基-4,4'-二异氰酸酯,4,4'-二异氰酸酯-3,3'-二甲基联苯,3-甲基二苯基-甲烷-4,4'-二异氰酸酯和二苯基醚二异氰酸酯和2,4,6-三异氰酸基甲苯和2,4,4'-三异氰酸基二苯醚。

[0031] 可以使用多异氰酸酯的混合物,如商业可得的甲苯二异氰酸酯的2,4-异构体和2,6-异构体的混合物。粗制的多异氰酸酯也可以用于本发明的实施,如通过甲苯二胺的混合物的光气化作用得到的粗制的甲苯二异氰酸酯,或通过粗制的亚甲基二苯胺的光气化作用得到的粗制的二苯基甲烷二异氰酸酯。也可以使用TDI/MDI共混物。

[0032] 脂族多异氰酸酯的实例包括亚乙基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、环己烷1,4-二异氰酸酯、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、上述芳族多异氰酸酯的饱和类似物、及其混合物。

[0033] 将至少一种多异氰酸酯加入到多元醇共混物中,以得到约30至约150(如约50至约120、约60至约110、或约60至90)的异氰酸酯指数。为了最少化异氰酸酯与多元醇的反应,异氰酸酯指数可以保持在低于100。异氰酸酯指数是制剂中存在的异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性氢原子的比例,以百分比计。因此,异氰酸酯指数表示实际用于制剂的异氰酸酯相对于与制剂中使用的异氰酸酯反应性氢的量反应在理论上所需的异氰酸酯量的百分比。

[0034] 至少一种形成PHD和/或PIPA聚合物的共反应物和多异氰酸酯可以在不施用外部热量和大气压的情况下成功反应,然而也可以接受较高的温度和压力。例如,反应温度可以为约25°C至约100°C,压力可以为大气压至约100psi。

[0035] 乙烯基聚合物、PHD和/或聚合物多元醇的乙烯基聚合物、PHD和/或PIPA聚合物固含量可以为约5wt.%至约40wt.%、优选约10wt.%至约30wt.%，基于乙烯基聚合物、PHD和/或PIPA的总重量。本申请包括和公开了约5wt.%至约50wt.%的所有独立的数值和子区间；例如，固含量可以从下限值5wt.%、8wt.%、10wt.%、15wt.%、20wt.%、25wt.%、或30wt.%的PHD和/或PIPA聚合物固体重量至上限值20wt.%、25wt.%、30wt.%、35wt.%、或40wt.%的PHD和/或PIPA聚合物固体重量，PHD和/或PIPA聚合物固体的平均粒度直径可以低于约10 μ m，其根据ASTM D1921测得。

[0036] 所得聚合物多元醇的粘度可以小于20,000cps，优选小于12,000cps，和优选小于10,000cps，其根据ISO3219方法在25 $^{\circ}$ C测得。

[0037] 由以上成分制备的聚合物多元醇随后可以引入到得到聚氨酯产物的制剂中。本申请实施的聚合物多元醇可以与多异氰酸酯(如以上提及的那些)联用或可以与本领域公知的其它多元醇组合，并与多异氰酸酯反应形成所得的聚氨酯泡沫体产物。

[0038] 通常，通过将多异氰酸酯(如以上列出的多异氰酸酯或它们的组合)和聚合物多元醇在发泡剂、催化剂和其它任选的所需成分的存在下混合，来制备聚氨酯泡沫体。另外的多元醇和/或聚合物多元醇也可以在聚合物多元醇组合物与多异氰酸酯反应之前加入到聚合物多元醇共混物中。该反应的条件使得多异氰酸酯和多元醇组合物反应形成聚氨酯和/或聚脲聚合物而同时发泡剂产生使反应的混合物膨胀的气体。

[0039] 该共混物的总固含量(包括乙烯基聚合物、PIPA和/或PHD固体)可以为约5wt.%至约50wt.%或更多，基于共混物的总质量。在一种实施方式中，含量是约20wt.%至40wt.%。本申请包括和公开了约5wt.%至约50wt.%的所有独立的数值和子区间；例如，固含量可以从下限值多元醇共混物的重量的5wt.%、8wt.%、10wt.%、15wt.%、20wt.%、25wt.%、或30wt.%至上限值多元醇共混物的重量的20wt.%、25wt.%、30wt.%、35wt.%、或40wt.%。另外，可以将固体填料(如矿物)或阻燃剂(如三聚氰胺)或可再生的聚氨酯泡沫体粉末以至多50%的水平、更优选低于20%的水平引入泡沫体制剂中。

[0040] 该共混物还可以包括一种或多种用于多元醇(和水，若存在)与多异氰酸酯的反应的催化剂。可以使用任何合适的氨基甲酸酯催化剂，包括叔胺化合物、具有异氰酸酯反应性基团的胺和金属有机化合物。示例性的叔胺化合物包括三亚乙基二胺、N-甲基吗啉、N,N-二甲基环己胺、五甲基二亚乙基三胺、四甲基亚乙基二胺、双(二甲基氨基乙基)醚、1-甲基-4-二甲基氨基乙基-哌嗪、3-甲氧基-N-二甲基丙胺；N-乙基吗啉、二甲基乙醇胺、N-椰油基吗啉、N,N-二甲基-N',N'-二甲基异丙基丙二胺、N,N-二乙基-3-二乙基氨基-丙胺和二甲基苄胺。示例性的金属有机催化剂包括有机汞、有机铅、有机铁和有机锡催化剂，其中有机锡催化剂在这些催化剂中是优选的。适当的锡催化剂包括氯化亚锡、羧酸的锡盐(如二月桂酸二丁基锡)。本申请也可以任选地使用用于异氰酸酯三聚作用的催化剂(得到异氰脲酸酯)，如碱金属醇盐。胺催化剂的用量通常可以是制剂的0.02%至5%，或者金属有机催化剂的用量可以是制剂的0.001%至1%。

[0041] 另外，在制备聚氨酯聚合物时可以期望使用某些其它成分。这些其它成分尤其是乳化剂、有机硅表面活性剂、防腐剂、阻燃剂、着色剂、抗氧化剂、增强剂、UV稳定剂等。

[0042] 泡沫体可以通过所谓的预聚物方法形成，其中首先使化学计量过量的多异氰酸酯与高当量多元醇反应以形成预聚物，在第二步中使形成的预聚物与扩链剂和/或水反应，形

成期望的泡沫体。发泡法也可以是合适的。也可以使用所谓的一步法。在这样的一步法中，将多异氰酸酯与所有的异氰酸酯反应性组分同时混合在一起并使其反应。适合用于本申请的三种广泛使用的一步法包括块状泡沫体法、高回弹性块状泡沫体法、和模塑泡沫体法。

[0043] 通过将泡沫体成分混合并将它们分配到反应混合物反应的槽或其它区域中、对抗大气自由(有时在膜或其它软质遮盖物下)发起并固化,可以制备块状泡沫体。在普通工业规模的块状泡沫体制备中,将泡沫体成分(或它们的各种混合物)独立地泵送到混合头,在混合头中将其混合并分配在衬有纸或塑料的输送带上。在输送带上发生发泡和固化以形成泡沫块。所得泡沫体的密度通常为约 $10\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $80\text{kg}/\text{m}^3$ 、特别是约 $15\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $60\text{kg}/\text{m}^3$,优选为约 $17\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $50\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0044] 在大气压下,块状泡沫体制剂每100重量份多元醇可以含有约0.5重量份至约8重量份,优选约2重量份至约5重量份的水。在降低的压力下,这些含量降低。

[0045] 高回弹性块状(HR块状)泡沫体可以使用与用于制备常规块状泡沫体的那些类似方法制备,所不同的是使用较高当量的多元醇。HR块状泡沫体的特征在于根据ASTM 3574.03表现出45%或更高的球回弹分数。水含量通常是每100重量份(高当量)的多元醇含有约1份至约6份、特别是2份至约5份。

[0046] 根据本发明通过将反应物(多元醇组合物(包括共聚酯)、多异氰酸酯、发泡剂和表面活性剂)转移至发生发泡反应从而得到成型泡沫体的封闭的模具(由钢、铝或环氧树脂制成)中,可以制备模塑泡沫体。可以使用所谓的“冷模塑”法(其中不将模具预加热至显著高于环境温度)或“热模塑法”(其中加热模具以促使固化)。优选冷模塑法来制备高回弹模塑泡沫体。模塑泡沫体的密度通常为 $30\text{kg}/\text{m}^3$ 至 $70\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0047] 实施例

[0048] 提供下列实施例说明本发明的实施方式,但不意图限制本发明的范围。如无另外说明,所有的份和百分数均基于重量。

[0049] 使用下列物质:

[0050]

- VORANOL* CP-4702 甘油引发的聚环氧丙烷多元醇, 其由聚环氧乙烷封端, 羟值为 33-38, 平均分子量为 4,700, 和在 25 °C 的粘度为 820 cps。得自 The Dow Chemical Company。
- VORANOL* 4735 甘油引发的聚环氧丙烷多元醇, 其由聚环氧乙烷封端, 羟值为 33-38, 平均分子量为 4,700, 和在 25 °C 的粘度为 820 cps, 得自 The Dow Chemical Company。
- SPECFLEX * NC 700 接枝的聚醚多元醇, 其含有 40% 共聚的苯乙烯和丙烯腈(SAN)。
- VTMSP 乙烯基三甲氧基硅烷改性的预成形的稳定剂, 其根据 EP-0 162 589 B1 的实施例 3 制得。
- TRIGONOX 27 含有过氧化二乙基乙酸叔丁基戊基酯 (tert-butyl amyl peroxy diethylacetate) 的自由基聚合引发剂, 以商标 TRIGONOX 121 售自 Akzo Chemie。
- 苯乙烯 得自 Aldrich。
- 丙烯腈 得自 Aldrich。
- PFS SAN 种子 如 WO 97/15605 的实施例 1 中所述使用预成形的稳定剂(PFS)制得, 所不同的是采用 56.8 份 VORANOL CP-4702、35.0 份 VTMSP、0.2 份 TRIGONOX 27、5.6 份苯乙烯、和 2.4 份丙烯腈。在通过真空剥离除去残留的单体之后, PFS 的聚合物含量是 5wt.%-7wt.%的固体, 其粒度为 0.2-0.3 μm , 在 25 °C 的粘度为 3500 cPs -4500 cPs。
- PIPA 种子 10%固体的 PIPA 多元醇, 基于 90 份 Voranol CP 4735 作为载体多元醇, 4.7 份三乙醇胺与 5.3 份 VORANATE T-80 使用 0.02 份 METATIN 1230 作为催化剂进行反应。种子 A 在 25 °C 的粘度为 2,500 mPa.s, 羟值为 49.7 mg KOH/g。所有 PIPA 颗粒的粒度小于 5 μms 。
- 气相二氧化硅种子 无定形硅酸酐(CAS# 112945-52-5)粉末, 其粒度为 0.014 μm , 得自 Aldrich。

[0051]

- SAN 种子 SPECFLEX* NC 700, 含有 40%共聚的苯乙烯和丙烯腈(SAN)的接枝的聚醚多元醇。得自 The Dow Chemical Company。
- 三乙醇胺 得自 Aldrich。
- 二月桂酸二丁基锡 以商标 Dabco T-12 得自 Air Products & Chemicals Inc。
- KOSMOS 54 蓖麻醇酸锌催化剂, 得自 Evonik Industries。
- VORANATE* T-80 甲苯二异氰酸酯 (80wt.% 2,4-甲苯二异氰酸酯和 20wt.% 2,6-甲苯二异氰酸酯)组合物, 得自 The Dow Chemical Company。
- METATIN 1230 二甲基锡催化剂, 得自 Acima Specialty Chemicals。

[0052] *SPECFLEX、VORANATE、和VORANOL是The Dow Chemical Company的商标。

[0053] 使用锥板式粘度计在20℃测试多元醇粘度。

[0054] 实施例1以及对比例1和2

[0055] PIPA多元醇制剂是基于500g.VORANOL CP-4702、三乙醇胺和种子多元醇(实施例1和对比例1)的总质量,将其预称重后加入900ml聚丙烯的烧杯中并以1500rpm混合60秒。加入VORANATE T-80并混合20秒。最后,加入二月桂酸二丁基锡并混合另外的100秒。随后使PIPA多元醇熟化,在72小时后于20℃测试粘度。从表1可见,可以使用非反应性种子(实施例1,PFS SAN种子),并且当使用反应性种子(对比例2,PIPA种子)时与不用种子制备的PIPA多元醇相比,仍可获得类似的粘度降低。

[0056] 表1

[0057]

| | 对比例1 | 对比例2 | 实施例1 |
|-----------------|-------|--------|-----------|
| | 无种子 | PIPA种子 | PFS SAN种子 |
| VORANOL CP-4702 | 80.0 | 78.4 | 78.4 |
| PIPA种子 | | 1.60 | |
| PFS SAN种子 | | | 1.60 |
| 三乙醇胺 | 9.38 | 9.38 | 9.38 |
| 二月桂酸二丁基锡 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| VORANATE T-80 | 10.62 | 10.62 | 10.62 |
| 指数 | 97 | 97 | 97 |
| 固体% | 20 | 20 | 20 |
| 粘度/mPa.s | 15000 | 9550 | 9600 |
| 平均粒度/μm | 8.2 | 3.6 | 6.8 |

[0058] 实施例2和对比例3

[0059] PIPA多元醇制剂是基于500g.VORANOL CP-4702、三乙醇胺和种子多元醇(实施例

2)的总质量,将其预称重后加入900ml聚丙烯的烧杯中并以1500rpm混合60秒。加入VORANATE T-80并混合20秒。最后,加入METATIN1230并混合另外的100秒。随后使PIPA多元醇熟化,在24小时后于20℃测试粘度。

[0060] 表2

[0061]

| | 对比例 3 | 实施例 2 |
|-----------------------------|--------|----------|
| | 无种子 | 气相二氧化硅种子 |
| VORANOL CP-4702 | 80 | 80 |
| 三乙醇胺 | 9.38 | 9.38 |
| METATIN Katalysator 1230 | 0.01 | 0.01 |
| VORANATE T-80 | 10.64 | 10.64 |
| 气相二氧化硅种子 | | 0.05 |
| 粘度/ mPa.s | 19,564 | 15,353 |

[0062] 实施例3以及对比例4和5

[0063] 使用连续法在设计用于制备聚氨酯泡沫体的POLYMECH高压混合头中制备PIPA多元醇制剂。使用下列物料:VORANOL4735;三乙醇胺、METATIN1230;含有SAN种子或PIPA种子和2份VORANOL CP4735(分别用于实施例3和对比例4)的多元醇的共混物;和VORANATE T-80。对于对比例3,总产量是20.2kg/min;对于对比例4,总产量是20.7kg/min,和对于实施例3,总产量是19.5kg/min。表3给出了各组分所使用的重量份。实施例3的所有颗粒的颗粒直径小于100 μ m。SAN种子的使用降低了PIPA多元醇的粘度。

[0064] 表3

[0065]

| | 对比例 3 | 对比例 4 | 实施例 3 |
|--|-------|---------|--------|
| | 无种子 | PIPA 种子 | SAN 种子 |
| VORANOL 4735 | 78 | 76 | 78 |
| PIPA 种子 | | 1.98 | |
| SAN 种子 | | | 0.35 |
| 三乙醇胺 | 9.38 | 9.38 | 9.38 |
| METATIN 1230 (10 wt.% 在 Voranol 4735 中) | 2 | 2 | 2 |
| VORANATE T-80 | 10.64 | 10.64 | 10.64 |
| 指数 | 97 | 97 | 97 |
| %固体 | 20 | 20 | 20 |
| 粘度/ mPa.s | 8,010 | 6,940 | 7,430 |
| OH 值 | 67.5 | 62.5 | 68.2 |

[0066] 实施例4、5和6

[0067] 根据实施例2的步骤操作(bench)PIPA的,但使用不同的催化剂。所有接种的PIPA多元醇在20℃具有低粘度。

[0068] 表4

[0069]

| | 实施例 4 | 实施例 5 | 实施例 6 |
|--------------------|-------|-------|-------|
| VORANOL CP 4702 | 79.4 | 78.2 | 78.2 |
| 三乙醇胺 | 9.38 | 9.38 | 9.38 |
| SPECFLEX NC 700 | 0.4 | | |
| VTMSP | | 1.6 | |
| PFS SAN 种子 | | | 1.6 |
| KOSMOS 54 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| VORANATE T-80 | 10.62 | 10.62 | 10.62 |
| 粘度/ mPa.s | 3,933 | 4,105 | 4,300 |

[0070] 尽管前述指示了本发明的实施方式,但是在不脱离本发明的基本范围和本质时,可以设计其它的和进一步的本发明的实施方式,本发明的基本范围和本质由所附权利要求确定。