



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105209544 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 30

---

(21) 申请号 201380029024. 3 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2013. 03. 20 *C08L 71/02*(2006. 01)  
(30) 优先权数据 *C08L 51/06*(2006. 01)  
61/617, 768 2012. 03. 30 US *C08L 23/08*(2006. 01)  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *C08G 18/48*(2006. 01)  
2014. 12. 01 *C08G 18/63*(2006. 01)  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2013/033101 2013. 03. 20  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02014/200452 EN 2014. 12. 18  
(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司  
地址 美国密歇根州  
(72) 发明人 J·M·维尔吉利 D·J·阿德里安  
S·克拉森斯 G·M·斯特兰德伯格  
M·D·瑞德 B·L·文特  
M·F·索南夏因  
(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256  
代理人 吴亦华

权利要求书1页 说明书22页 附图3页

---

(54) 发明名称

官能化聚烯烃在多元醇中的分散体

(57) 摘要

本发明是马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物在多元醇中的稳定分散体。此外,本发明提供了制造所述多元醇分散体的方法,包括分批和连续方法二者。本发明的多元醇分散体可以有利地用于聚氨酯,尤其用于反应性挤出应用、浇铸、粘合剂和密封剂应用,包括涂敷的弹性体涂层和液体浇铸弹性体,以及用于热塑性弹性体(TPE)中,例如热塑性聚氨酯(TPU)或热塑性共聚酯(COPE)。公开了制造这种聚氨酯和热塑性共聚酯的方法。

1. 多元醇分散体,其包含:

- (a) 马来酸酐接枝的烯烃(共)聚合物,
- (b) 伯羟基含量等于或大于 50% 的多元醇,
- (c) 任选的热塑性(共)聚合物树脂,

和

- (d) (a)、(b) 和 / 或任选的 (c) 的任何之间的反应产物。

2. 权利要求 1 的多元醇分散体,其中所述烯烃(共)聚合物选自聚乙烯或聚丙烯的均聚物、包含乙烯和选自 C<sub>3</sub>至 C<sub>12</sub>的 α, β - 不饱和烯烃的一种或多种不饱和单体的无规、嵌段或接枝聚烯烃共聚物、基本线性的乙烯聚合物、线性乙烯聚合物、乙烯 / α - 烯烃嵌段共聚物、或其组合。

3. 权利要求 1 的多元醇分散体,其中所述马来酸酐接枝到所述烯烃(共)聚合物上,所述马来酸酐的量基于所述烯烃(共)聚合物的重量为从 0.01 至 6 重量%。

4. 权利要求 1 的多元醇分散体,其中所述多元醇是聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、多亚烷基多元醇、或末端不饱和含量在 0.0001meq/g 至 0.06meq/g 之间的聚醚多元醇。

5. 权利要求 1 的多元醇分散体,其包含一种或多种热塑性(共)聚合物树脂,选自 LLDPE、HDPE、低分子量聚乙烯、弹性体、聚烯烃弹性体、聚氨酯弹性体、氯化 PE 树脂、聚烯烃蜡、EAA 共聚物、1-十八烯和马来酸酐的线性共聚物、乙烯 / (甲基)丙烯酸酯共聚物、乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物、乙烯 / 乙烯醇共聚物、聚乙烯醇、SAN、或聚氨酯。

6. 制造权利要求 1 的多元醇分散体的方法,所述方法包括以下步骤:

- (i) 在充分加热和充分剪切的条件下,在单一混合器中接触:

- (a) 马来酸酐接枝的烯烃(共)聚合物,
- (b) 伯羟基含量等于或大于 50% 的多元醇,

和

- (c) 任选的所述热塑性(共)聚合物,

以形成所述马来酸酐接枝的烯烃(共)聚合物在所述多元醇中的初始分散体

和

- (ii) 在剪切的同时,充分冷却所述初始分散体以形成稳定分散体。

7. 权利要求 6 的方法,其是分批法。

8. 权利要求 6 的方法,其中所述单一混合器是挤出机并且所述方法是连续的。

9. 包含权利要求 1 的多元醇分散体的聚氨酯(PU)、热塑性弹性体(TPE)或热塑性共聚酯(COPE)。

10. 权利要求 9 的热塑性弹性体,其是热塑性聚氨酯(TPU)。

11. 生产权利要求 10 的热塑性聚氨酯的方法,所述方法包括使以下物质反应的步骤:

- (1) 权利要求 1 的多元醇分散体

与

- (2) 短链二醇与二异氰酸酯的预聚物反应产物。

12. 权利要求 9 的聚氨酯,其用于反应性挤出应用、浇铸应用、液体浇铸弹性体、粘合剂、热熔性粘合剂、溶剂型粘合剂、单组分(1K)粘合剂(湿固化)、双组分(2K)粘合剂、密封剂、或涂敷的弹性体涂层。

## 官能化聚烯烃在多元醇中的分散体

### 技术领域

[0001] 本发明涉及官能化聚烯烃在多元醇中的稳定分散体及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 热塑性聚氨酯树脂 (TPU) 通常通过使多元醇、二异氰酸酯和二醇扩链剂反应而产生。这些树脂的性质在很大程度上取决于所述反应物的相对量。这些树脂与其他热塑性树脂共混以产生具有各种性质的组合物,使得它们适合于许多应用。虽然已经认为非极性聚乙烯或聚丙烯与极性 TPU 通常彼此不相容,但是期望制造表现出下述性质的这样的聚合物共混组合物的方法:期望的 TPU 性质例如机械(拉伸)性质和耐磨性、和期望的聚烯烃性质例如低密度、抗极性溶剂、和低的湿度敏感性。

[0003] 通过熔融共混预形成 TPU 与预形成聚烯烃来生产聚烯烃 /TPU 共混物的尝试取得的成功有限。这样的共混物当形成制品或膜时可具有分层或分离的缺点,例如参见 USP 6, 174, 959, 其中发现脂族异氰酸酯和聚酯多元醇 TPU 和聚丙烯的熔融共混严重不相容和不能成型。USP 4, 883, 837 ;WO 00/63293 ;和 EP 0837097 中公开了利用相容量的一种或多种改性聚烯烃来尝试改善 TPU 和聚烯烃之间的相容性。然而,对于浇铸应用,即制造膜而言,需要多步骤过程:熔融挤出预形成的 TPU 聚合物,然后在惰性溶剂中溶解所述 TPU、聚烯烃和改性聚烯烃,接着除去所述溶剂。其他尝试利用了包含促进交联的硅烷部分的改性聚烯烃,参见 USP 6, 632, 879。然而,所述交联步骤可能慢得不期望,除非使用交联催化剂,但使用这样的催化剂已经显示出降低拉伸和压缩变定性质。

[0004] 或者,在制造增强聚氨酯泡沫中经常包含共聚物多元醇作为组分,所述共聚物多元醇是聚合物在多元醇中的分散体。例如,苯乙烯和丙烯腈 (SAN) 共聚物多元醇是制造增强聚氨酯泡沫中公知的组分。SAN 共聚物多元醇是分散聚合的,该过程不幸地需要从约 6 至 24 小时时间的任何时间。此外,所述聚合本身需要高水平的安全措施,包括需要在反应之后除去未反应的剩余单体。SAN 聚合物比替代聚合物例如聚乙烯和聚丙烯更昂贵。

[0005] USP 6, 512, 024 公开了制造以连续方法制造树脂类材料的稳定水分散体以用于例如可固化电涂层的应用的方法。USP 6, 613, 827 公开了从稳定分散体制造氨基甲酸酯的方法,所述稳定分散体包含马来酸酐官能化的低分子量蜡与单胺多元醇反应的反应产物。美国公布 No. 2010/0048785 公开了利用多元醇分散体制造聚氨酯的方法,所述多元醇分散体包含热塑性聚合物和聚醚嵌段共聚物,其中一种嵌段(例如,聚苯乙烯、聚酰胺、聚乙烯、聚酯等)与所述热塑性聚合物相容并且所述聚醚嵌段与所述多元醇相容。

[0006] 因此,寻求提供性质改进的增强聚合物例如 TPU 的改进方法。优选所述方法利用较低成本的聚合物例如聚乙烯在多元醇中的稳定分散体,并且用于制备比现有技术所述较不资本密集和劳动密集的这种分散体的方法是所希望的。还更希望的是比 SAN 分散聚合工艺更快的方法。

### 发明内容

[0007] 本发明是多元醇分散体,其包含:(a) 马来酸酐接枝的烯烃(共)聚合物,优选聚乙烯或聚丙烯的均聚物、包含乙烯和选自 $C_3$ 至 $C_{12}$ 的 $\alpha$ , $\beta$ -不饱和烯烃的一种或多种不饱和单体的无规、嵌段或接枝聚烯烃共聚物、基本线性的乙烯聚合物、线性乙烯聚合物、乙烯/ $\alpha$ -烯烃嵌段共聚物、或其组合。(b) 伯羟基含量等于或大于50%的多元醇,优选聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、多亚烷基多元醇、或末端不饱和和含量在0.0001meq/g至0.06meq/g之间的聚醚多元醇,(c) 任选的热塑性(共)聚合物树脂,优选选自LLDPE、HDPE、低分子量聚乙烯、弹性体、聚烯烃弹性体、聚氨酯弹性体、氯化PE树脂、聚烯烃蜡、EAA共聚物、1-十八烯和马来酸酐的线性共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/乙醇共聚物、聚乙烯醇、SAN、或聚氨酯。

[0008] 和(d)(a)、(b)和/或任选的(c)的任何之间的反应产物。

[0009] 上文中公开的多元醇分散体,其中所述马来酸酐接枝到所述烯烃(共)聚合物上,所述马来酸酐的量基于所述烯烃(共)聚合物的重量为从0.01至6重量%。

[0010] 本发明的一种实施方式是制造上文中公开的多元醇分散体的方法,所述方法包括以下步骤:

[0011] (i) 在充分加热和充分剪切的条件下,在单一混合器中接触:

[0012] (a) 马来酸酐接枝的烯烃(共)聚合物,

[0013] (b) 伯羟基含量等于或大于50%的多元醇,

[0014] 和

[0015] (c) 任选的所述热塑性(共)聚合物,

[0016] 以形成所述马来酸酐接枝的烯烃(共)聚合物在所述多元醇中的初始分散体

[0017] 和

[0018] (ii) 在剪切的同时,充分冷却所述初始分散体以形成稳定分散体。

[0019] 在本发明的一种实施方式中,上文中公开的方法是分批方法。

[0020] 在本发明的另一种实施方式中,上文中公开的方法是连续方法并且所述单一混合器是挤出机。

[0021] 本发明的另一种实施方式是包含上文中公开的所述多元醇分散体的聚氨酯(PU)、热塑性弹性体(TPE)或热塑性共聚酯(COPE),优选所述热塑性弹性体是热塑性聚氨酯(TPU)。

[0022] 本发明的另一种实施方式是生产上文中公开的所述热塑性聚氨酯的方法,所述方法包括使以下物质反应的步骤:

[0023] (1) 上文中公开的多元醇分散体

[0024] 与

[0025] (2) 短链二醇与二异氰酸酯的反应产物。

[0026] 优选地,通过上文中公开的本发明方法制造的聚氨酯用于反应性挤出应用、浇铸应用、液体浇铸弹性体、粘合剂、热熔性粘合剂、溶剂型粘合剂、单组分(1K)粘合剂(湿固化)、双组分(2K)粘合剂、密封剂、或涂敷的弹性体涂层。

## 附图说明

[0027] 图1是实施例11的光学显微照片。

- [0028] 图 2 是从动态力学分析得到的实施例 12 至 17 的储能模量曲线。
- [0029] 图 3 是从动态力学分析得到的实施例 12 和 18 至 21 的储能模量曲线。
- [0030] 图 4 是实施例 12、13、38 和 39 的抗蠕变性能曲线。
- [0031] 图 5 是实施例 32 的光学显微照片。
- [0032] 图 6 是实施例 34 至 37 的抗蠕变性能曲线。

### 具体实施方式

[0033] “分散体”是指处于分子或离子水平（真溶液）或胶态水平（具有直径最高达数百微米的粒度）的分散体。

[0034] “稳定分散体”是指稳定而不发生分散相明显聚结至少一天，优选至少一周，更优选至少一个月，还更优选三个月，甚至更优选至少六个月，最优选至少一年。

[0035] “稳定剂”是指界面活性化合物，其稳定化或促进制备聚合物在多元醇中的分散体。

[0036] “单一混合器”是指包含以相同混合速率运行的一个或多个混合器的混合装置。单一混合器的例子包括在单个轴上结合了一个或多个搅拌叶片的烧杯或槽以及具有全部以相同的速率转动的多个混合元件的挤出机。

[0037] 本发明的多元醇分散体包括马来酸酐接枝聚烯烃均聚物或共聚物（即，（共）聚合物）。术语共聚物在本文中使用时是指包含共聚合在一起的两种或更多种单体的聚合物。所述聚烯烃可以是均聚物例如聚乙烯、聚丙烯等或无规、嵌段或接枝聚烯烃共聚物，其包含乙烯和一种或多种不饱和单体例如 C<sub>3</sub>至 C<sub>12</sub>的  $\alpha$ ， $\beta$ - 不饱和烯烃（C<sub>3</sub>至 C<sub>12</sub>的  $\alpha$ - 烯烃），优选丙烯、1- 丁烯、1- 己烯、4- 甲基-1- 戊烯、1- 庚烯或 1- 辛烯。优选的聚烯烃均聚物是聚乙烯均聚物例如线性低密度聚乙烯（LLDPE）、低密度聚乙烯（LDPE）、高密度聚乙烯（HDPE）、或者无规立构、间同立构或全同立构聚丙烯均聚物（PP）。优选的聚烯烃共聚物是聚乙烯共聚物，其中所述共聚物的主要摩尔部分（至少 50%）由乙烯单元与上文所述的不饱和单体之一共聚合组成。优选的共聚物是乙烯-丙烯（EP）、乙烯-丁烯（EB）、和乙烯-辛烯（EO）共聚物。

[0038] 共聚物形式的聚烯烃的说明性实施方式是从任何一种上述烯烃单体（但优选乙烯）以至少 50% 的最低摩尔比例与含乙烯基官能团的单体共聚获得的那些，所述含乙烯基官能团的单体例如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、马来酸酐、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2- 羟乙酯、丙烯酸钠、丙烯酸锌、封端异氰酸酯、或如 USP 3, 264, 272 所述来自  $\alpha$ - 烯烃与  $\alpha$ ， $\beta$ - 烯键式不饱和羧酸的聚合的离子型烃聚合物，USP 3, 264, 272 的公开内容以其全部内容通过引用并入本文中。

[0039] 所述烯烃（共）聚合物可以由本领域已知的所有消费者方法制备，例如参见，例如，“Olefin Polymers”，14 册，Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology，217 至 335 页（1967 年）。

[0040] 或者，用于本发明的所述聚烯烃可以是基本线性的乙烯聚合物或线性乙烯聚合物（S/LEP），或其混合物。优选地，S/LEP 的聚合通过溶液聚合方法在 20°C 至 250°C 的温度下利用限制几何构型催化剂技术发生。基本线性的乙烯聚合物和线性乙烯聚合物二者都是已知

的。基本线性的乙烯聚合物和它们的制备方法充分描述于 USP 5, 272, 236 和 5, 278, 272, 它们二者以其全部内容通过引用并入本文中。线性乙烯聚合物和它们的制备方法充分公开于 USP 3, 645, 992 ; 4, 937, 299 ; 4, 701, 432 ; 4, 937, 301 ; 4, 935, 397 ; 和 5, 055, 438 ; 它们全部以其全部内容通过引用并入本文中, 以及 EP 129, 368 ; EP 260, 999 ; 和 WO 90/07526。例如, 这样的聚合物可通过 Dow Chemical Company 的商品名 ENGAGE™ 聚烯烃弹性体和 AFFINITY™ 聚烯烃塑性体、ExxonMobil 的 EXACT™ 聚烯烃弹性体和 Mitsui 的 TAFMER™ 聚烯烃弹性体商业购买。

[0041] 例如, USP 7, 355, 089 ; 7, 504, 347 ; 7, 514, 517 ; 7, 524, 911 ; 7, 557, 147 ; 7, 579, 408 ; 7, 582, 716 ; 7, 592, 397 ; 7, 608, 668 ; 和 7, 622, 179 ( 它们全部以其全部内容通过引用并入本文中 ) 中公开了制造乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃嵌段共聚物的优选方法。例如, 一种这样的方法包括将乙烯与除乙烯之外任选的一种或多种可加成聚合的单体在使用催化剂组合物的加成聚合条件下接触, 所述催化剂组合物包含从组合以下物质得到的混合物或反应产物 :

[0042] (A) 第一种烯烃聚合催化剂, 其具有高的共聚单体引入指数 (incorporation index),

[0043] (B) 第二种烯烃聚合催化剂, 其共聚单体引入指数小于催化剂 (A) 的共聚单体引入指数的 90%, 优选小于 50%, 最优选小于 5%, 和

[0044] (C) 链穿梭剂。

[0045] 用于本发明的优选烯烃嵌段共聚物是 (i)  $\alpha$  - 烯烃共聚物, 具体是包含一个或多个硬链段和一个或多个软链段的  $\alpha$  - 烯烃嵌段共聚物并且其特征在于如下描述的一个或多个方面 :

[0046] (i. a) 具有从 1.7 至 3.5 的重均分子量 / 数均分子量比率 ( $M_w/M_n$ ), 至少一个以摄氏度 ( $^{\circ}\text{C}$ ) 计的熔点 ( $T_m$ ), 和以克 / 立方厘米 (g/cc) 计的密度 (d), 其中  $T_m$  和 d 的数值对应于以下关系 :

[0047]  $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$  或  $T_m > -6553.3 + 13735(d) - 7051.7(d)^2$ ; 或

[0048] (i. b) 具有从 1.7 至 3.5 的  $M_w/M_n$ , 并且特征在于以焦耳 / 克 (J/g) 计的熔融热 ( $\Delta H$ ) 以及以摄氏度计的  $\Delta T$ , 其定义为差示扫描量热术 (DSC) 的最高峰和结晶分级分析 (CRYSTAF) 的最高峰之间的温差, 其中  $\Delta T$  和  $\Delta H$  的数值具有以下关系 :

[0049] 对于  $\Delta H$  大于零并且最大 130J/g,  $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$ ,

[0050] 对于  $\Delta H$  大于 130J/g,  $\Delta T \geq 48^{\circ}\text{C}$ ,

[0051] 其中 CRYSTAF 峰利用至少 5% 的累计聚合物确定, 并且如果少于 5% 的聚合物具有可识别的 CRYSTAF 峰, 那么 CRYSTAF 温度是  $30^{\circ}\text{C}$  ; 或

[0052] (i. c) 其特征在于用乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃互聚物的压缩成型膜测量的在 300% 应变和 1 个周期下的弹性恢复 (Re) 百分比, 并具有以克 / 立方厘米 (g/cc) 计的密度 (d), 其中当乙烯 /  $\alpha$  - 烯烃互聚物基本上不含交联相时, Re 和 d 的数值满足以下关系 :

[0053]  $Re > 1481 - 1629(d)$  ; 或

[0054] (i. d) 当利用 TREF 分级时, 具有在  $40^{\circ}\text{C}$  和  $130^{\circ}\text{C}$  之间洗脱的分子级分, 其特征在于所述级分具有大于或等于  $(-0.2013)T + 20.07$  量的摩尔共聚单体含量, 更优选大于或等于  $(-0.2013)T + 21.07$  的量, 其中 T 是以  $^{\circ}\text{C}$  测量的 TREF 级分的峰洗脱温度数值 ; 或

[0055] (i. e) 具有 25°C 时的储能模量 ( $G'$  (25°C)) 和 100°C 时的储能模量 ( $G'$  (100°C)), 其中  $G'$  (25°C) 与  $G'$  (100°C) 的比率在 1:1 至 9:1 的范围内, 或

[0056] (i. f) 当利用 TREF 分级时, 具有在 40°C 和 130°C 之间洗脱的分子级分, 其特征在于所述级分具有至少 0.5 且最大 1 的嵌段指数, 并且分子量分布  $M_w/M_n$  大于 1.3; 或

[0057] (i. g) 具有大于零且最大 1.0 的平均嵌段指数, 并且分子量分布  $M_w/M_n$  大于 1.3。

[0058] 用于表征这种烯烃嵌段共聚物的试验方法在 USP 7, 355, 089 和 USP 公布 No. 2006/0199930 (两篇文献以其全部内容通过引用并入本文中) 中进一步详细论述。利用标准结晶分析分级, 或 CRYSTAF, 来确定分支分布。CRYSTAF 利用可从西班牙 Valencia 的 PolymerChar 商购的 CRYSTAF 200 装置测定。将样品在 160°C 下在 1, 2, 4-三氯苯中溶解 (0.66mg/mL) 1hr, 并在 95°C 下稳定 45 分钟。在 0.2°C/min 的冷却速率下, 取样温度范围从 95 到 30°C。使用红外检测器测量所述聚合物溶液的浓度。累计溶解浓度根据温度降低时聚合物结晶来测量。累积图谱的分析导数反映了聚合物的短链分支分布。

[0059] CRYSTAF 峰值温度和面积通过 CRYSTAF 软件 (2001. b 版, PolymerChar, 西班牙 Valencia) 中包括的峰分析模块来确定。CRYSTAF 峰寻找程序将峰值温度确定为  $dW/dT$  曲线中的最大值, 并确定导数曲线中所确定的峰任一侧上最大正拐点之间的面积。为了计算 CRYSTAF 曲线, 优选的处理参数是温度极限为 70°C 和高于所述温度极限的平滑参数为 0.1, 低于所述温度极限的平滑参数为 0.3。

[0060] 分析型升温洗脱分级分析 (TREF) 根据以下文献中描述的方法进行: USP 4, 798, 081 和 Wilde, L.; Ryle, T. R.; Knobloch, D. C.; Peat, I. R.; Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers, J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982), 它们以其全部内容通过引用并入本文。

[0061] 马来酸酐以及其他不饱和的含杂原子物质可以通过任何常规方法接枝到所述聚合物, 通常在自由基引发剂例如过氧化物和偶氮类化合物等的存在下, 或通过电离辐射接枝到所述聚合物。有机引发剂是优选的, 例如任何一种过氧化物引发剂, 例如过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过苯甲酸叔丁酯、过氧化苯甲酰、过氧化氢异丙苯、过辛酸叔丁酯、甲基乙基酮过氧化物、2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧基)己烷、2, 5-二甲基-2, 5-二(叔丁基过氧基)-3-己炔、月桂基过氧化物和过乙酸叔丁酯。合适的偶氮化合物是 2, 2'-偶氮双(异丁腈)。所述有机引发剂在不同温度下具有不同的反应性, 并且可以产生不同类型的自由基用于接枝。本领域技术人员可以根据接枝条件的需要选择适当的有机引发剂。

[0062] 所述接枝反应可以在熔体中、溶液中、以固态和以溶胀状态进行。所述马来化可以在多种设备中进行, 例如但不限于, 双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、Brabender 和批式反应器。

[0063] 所述接枝马来酸酐接枝的烯烃(共)聚合物可以或可以不含少量水解产物和/或其他衍生物。优选地, 所述马来酸酐接枝的烯烃(共)聚合物具有等于或大于 250 道尔顿的重均分子量, 优选等于或大于 500 道尔顿的重均分子量, 和更优选等于或大于 1, 000 道尔顿的重均分子量。优选地, 所述马来酸酐接枝的烯烃(共)聚合物具有等于或小于 250, 000 道尔顿的重均分子量, 优选等于或小于 100, 000 道尔顿的重均分子量, 和更优选等于或小于 25, 000 道尔顿的重均分子量。所述重均分子量 ( $M_w$ ) 通过凝胶渗透色谱 (GPC) 测量。

[0064] 优选地, 在所述聚烯烃链上接枝的马来酸酐组分的量等于或大于 0.01 重量% (基

于烯烃(共)聚合物的重量),更优选等于或大于0.1重量%,并且甚至更优选等于或大于0.8重量%。优选地,在所述聚烯烃链上接枝的马来酸酐组分的量等于或小于6重量%(基于烯烃(共)聚合物的重量),更优选等于或小于3重量%,甚至更优选等于或小于2重量%,并且甚至更优选等于或小于1.2重量%。在优选实施方式中,接枝了0.8重量%至1.2重量%的马来酸酐。0.01和6重量%之间的所有个别值和子范围被认为在本发明范围内,并在此公开。马来酸酐的水平通过滴定分析、FTIR分析或任何其他适当的方法测定。

[0065] 所述马来酸酐接枝的烯烃(共)聚合物在本发明的多元醇分散体中的存在量等于或大于2重量%,更优选等于或大于5重量%,还更优选等于或大于10重量%,其中重量%是基于所述多元醇分散体的总重量。所述马来酸酐接枝的烯烃(共)聚合物在本发明的多元醇分散体中的存在量等于或小于80重量%,更优选等于或小于60重量%,还更优选等于或小于50重量%,其中重量%是基于所述多元醇分散体的总重量。

[0066] 本发明的其他实施方式提供了接枝有其他含羰基化合物的烯烃(共)聚合物。在一种实施方式中,这些接枝的烯烃(共)聚合物可以具有与上面对于所述接枝马来酸酐烯烃(共)聚合物所述的相同或类似的重均分子量。在另一种实施方式中,这些接枝烯烃(共)聚合物利用与如上所述用于所述接枝马来酸酐烯烃(共)聚合物相同或相似量的接枝化合物和引发剂制备。在另一种实施方式中,这些接枝烯烃(共)聚合物含有与如上所述的接枝马来酸酐相同或相似水平的接枝化合物。

[0067] 其他含羰基化合物包括但不限于,马来酸二丁酯、马来酸二环己酯、马来酸二异丁酯、马来酸双十八酯、N-苯基马来酰亚胺、柠康酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、溴代马来酸酐、氯代马来酸酐、纳迪克酸酐、甲基纳迪克酸酐、烯基琥珀酸酐、马来酸、富马酸、富马酸二乙酯、衣康酸、柠康酸、巴豆酸、其酯、其酰亚胺、其盐、及其Diels-Alder加合物。

[0068] 适合用于本发明的多元醇是聚碳酸酯多元醇、聚酯多元醇、多亚烷基多元醇,优选聚醚多元醇。用于本发明的所述多元醇优选具有1至30的官能度(每分子的活泼氢),优选地,优选1至8。更优选2至8,更优选2至4,以及羟值225至5.61,优选75至14。理想地,所述多元醇具有低水平的不饱和度。不饱和度是多元醇中烯丙基或丙烯基类型不饱和度的度量,由多元醇制造期间环氧丙烷异构化以消除醇官能团而产生,可能形成不期望的单官能醇(一元醇)链。优选地,本发明的多元醇具有低水平的不饱和度,例如等于或小于0.03毫当量/克(meq/g),优选小于0.02meq/g,更优选小于0.015meq/g多元醇。用于本发明中的多元醇可以具有等于或大于0.0001meq/g,优选等于或大于0.0005meq/g的不饱和度值。不饱和度可根据美国实验与材料协会(ASTM)方法D-4671测定。

[0069] 用于本发明的优选多元醇具有高的伯羟基含量,基于所述多元醇中伯羟基和仲羟基总数的百分比,优选所述伯羟基含量等于或大于50%,更优选等于或大于60%,更优选等于或大于75%,和最优选等于或大于80%。

[0070] 用于本发明的合适的多元醇具有等于或大于300g/mol的平均分子量,更优选等于或大于400g/mol,并且甚至更优选从600g/mol起。合适的多元醇具有等于或小于8,000g/mol的平均分子量,更优选等于或小于5,000g/mol,并且甚至更优选等于或小于4,000g/mol。所述平均分子量可例如利用凝胶渗透色谱(GPC)测定。合适的方法原则上是本领域技术人员已知的。作为GPC测量的标准品,有可能使用例如聚苯乙烯,或者特别是对于酯的测量,使用聚甲基丙烯酸甲酯。



[0071] 多元醇可以通过在亚烷基中具有 2 至 4 个碳原子的一种或多种环氧烷和含有 2 至 8、优选 2 至 4 个活性氢原子的引发剂反应而制备。已确定的制造方法，例如阴离子或阳离子聚合，适合于制备这些多元醇。合适的阴离子聚合方法可以使用碱金属氢氧化物例如氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化铯，或者碱金属醇化物例如甲醇化、乙醇化或异丙醇化钠、钾或铯作为催化剂。合适的阳离子聚合方法可以使用路易斯酸例如五氯化锑、氟化硼-乙醚络合物或过渡金属催化剂，例如钴、锌或其共混物。双金属氰化物 (DMC) 催化剂对于制备多元醇特别有用。一些 DMC 催化剂和它们的制备的例子可以见于 USP 3,427,334 ;3,941,849 ;4,477,589 ;5,158,922 ;5,470,813 ;5,482,908 ;和 7,348,460，它们全都以其全部内容通过引用并入本文。用于制备聚醚多元醇的合适环氧烷包括四氢呋喃、环氧乙烷、1,3-环氧丙烷、1,2-或 2,3-环氧丁烷、环氧苯乙烷和表氯醇。环氧乙烷和环氧丙烷是优选的。所述环氧烷可以个别地、顺序上交替地、或作为混合物使用。可能的引发剂分子包括水、有机二羧酸、烷基中具有 1 至 4 个碳的脂族和芳族 N-单烷基、N,N-、N,N' 二烷基取代的二胺、和单烷基叔胺。其他引发剂分子包括烷醇胺，例如乙醇胺、二乙醇胺 N-甲基和 N-乙烯乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、肼和酰肼。优选使用多官能醇、特别是二和三官能醇，例如乙二醇、丙二醇 (propylene glycol)、三亚甲基二醇 (trimethylene glycol)、二乙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇和蔗糖。

[0072] 优选的多元醇可以个别地或以混合物的形式使用并包括聚醚多元醇，尤其是烷氧基化产品，包括环氧乙烷、环氧丙烷、或环氧丁烷均聚物、无规共聚物、或嵌段共聚物，例如可得自 The Dow Chemical Company 的 VORANOL™ 牌多元醇，和 PTMEG (聚四亚甲基醚二醇) 多元醇。聚酯多元醇，包括包含己内酯和己二酸酯的那些，聚碳酸酯多元醇，或多亚烷基多元醇 (氢化或未氢化的) 也是本发明的优选多元醇。任何前述多元醇的无规或嵌段共聚物多元醇，例如 PTMEG-聚己内酯共聚物多元醇 (可得自 Perstorp) 或聚酯己二酸酯和聚碳酸酯多元醇的共聚物也是本发明优选的多元醇。

[0073] 所述多元醇在本发明的多元醇分散体中的存在量等于或大于 20 重量%，更优选等于或大于 40 重量%，还更优选等于或大于 50 重量%，其中重量%是基于所述多元醇分散体的总重量。所述多元醇在本发明的多元醇分散体中的存在量等于或小于 98 重量%，更优选等于或小于 95 重量%，还更优选等于或小于 90 重量%，其中重量%是基于所述多元醇分散体的总重量。

[0074] 用于本发明的合适的热塑性 (共) 聚合物树脂包括聚乙烯 (PE) 聚合物，包括 PE 均聚物、PE 共聚物、接枝改性的 PE 均聚物和共聚物、聚丙烯 (PP) 聚合物和共聚物、聚苯乙烯 (PS) 聚合物和共聚物，弹性体、聚烯烃蜡和热塑性聚氨酯树脂是合适的预形成聚合物树脂的其它例子，预形成聚合物在本文中使用时是指单体的聚合反应产物以形成聚合物。

[0075] 优选的热塑性 (共) 聚合物树脂的具体例子包括线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 树脂例如 DOWLEX™ LLDPE 树脂，可得自 The Dow Chemical Company；高密度聚乙烯 (HDPE) 树脂例如 DOWLEX™ HDPE 树脂和 UNIVAL™ DMDA HDPE 树脂，二者可得自 The Dow Chemical Company；低分子量聚乙烯；弹性体例如聚丁二烯，聚异戊二烯，聚异丁烯，ENGAGE™ 聚烯烃弹性体、AFFINITY™ 聚烯烃弹性体，二者可得自 The Dow Chemical Company，可得自 Lubrizol 的 PELLETHANE™ 聚氨酯弹性体，和可得自 The Dow Chemical Company 的 TYRIN™ 氯化 PE 树脂；聚烯烃蜡例如可得自 Eastman Kodak Company 的 EPOLENE™ 聚烯烃蜡；乙烯

/ 丙烯酸 (EAA) 共聚物, 例如可得自 The Dow Chemical Company 的 PRIMACOR™ 树脂; 乙烯 / (甲基) 丙烯酸酯共聚物例如乙烯 / 甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯 / 甲基丙烯酸酯 / 甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物、乙烯 / 丙烯酸丁酯共聚物; 乙烯 / 乙酸乙烯酯共聚物; 乙烯 / 乙二醇共聚物; 聚乙烯醇; SAN 聚合物例如可得自 The Dow Chemical Company 的 TYRIL™ 树脂; 和可得自 Lubrizol 的 ISOPLAST™ 聚氨酯工程树脂; 马来酸化的苯乙烯类嵌段共聚物例如聚(苯乙烯-嵌段-乙烯-共-丁烯-嵌段-苯乙烯) (SEBS)、聚(苯乙烯-嵌段-异戊二烯-嵌段-苯乙烯) (SIS)、和聚(苯乙烯-嵌段-丁二烯-嵌段-苯乙烯) (SBS) 共聚物, 丙烯腈、丁二烯和苯乙烯三元共聚物 (ABS), 和乙烯丙烯二烯单体橡胶 (EPDM)。

[0076] 如果存在于本发明的多元醇分散体中, 则所述热塑性(共)聚合物树脂的存在量等于或大于 0.5 重量%, 更优选等于或大于 2 重量%, 并且更优选等于或大于 3 重量%, 其中重量%是基于所述多元醇分散体的总重量。如果存在于本发明的多元醇分散体中, 则所述热塑性(共)聚合物树脂的存在量等于或小于 50 重量%, 更优选等于或小于 45 重量%, 还更优选等于或小于 40 重量%, 其中重量%是基于所述多元醇分散体的总重量。

[0077] 当合并在一起时, 本发明的多元醇分散体的组分, 特别是所述马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物、多元醇和任选的热塑性(共)聚合物, 可以一起反应以由此形成反应产物, 例如但不限于, 所述烯烃(共)聚合物和多元醇的酯, 其包含由多元醇端羟基和马来酸酐基团之间的反应形成的羧酸基团。除了所述马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物、多元醇和任选的热塑性(共)聚合物之外, 本发明的多元醇分散体还包含所述马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物和 / 或多元醇和 / 或任选的热塑性(共)聚合物之间的任何反应产物。

[0078] 所述马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物、多元醇和任选的热塑性(共)聚合物之间的反应可以在存在或不存在酯化催化剂例如对甲苯磺酸下进行。

[0079] 从胺封端多元醇(例如 JEFFAMINE™ 胺封端多元醇)和 MAH 接枝烯烃的反应产生了基于酰亚胺和酰胺的反应产物。

[0080] 或者, 所述反应可以发生在封端异氰酸酯接枝烯烃(共)聚合物、多元醇和任选的热塑性(共)聚合物之间, 例如  $\alpha, \alpha'$ -二甲基间异丙烯基苄基异氰酸酯和苯乙烯的反应产物, 其随后用醇封端。

[0081] 本发明还提供了制造本发明的多元醇分散体的方法。所述方法可以是分批、连续、或分批和连续的组合, 例如参见 USP 6, 613, 827 和 6, 512, 024 以及美国专利申请 No. 2010/0048785, 它们全都以其全部内容通过引用并入。优选地, 本发明的多元醇分散体在单一混合器中制成, 在分批方法中合适的剪切源的例子包括搅拌叶片, 例如 Cowles 型叶片、高剪切定子-转子分散器和超声混合器。优选地, 所述方法是其中所述混合器是挤出机的连续方法。通常, 在所述连续方法中, 多元醇添加发生在所述马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物和热塑性树脂(如果使用的话)的下游, 优选在所述马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物和热塑性树脂(如果使用的话)被加热和熔融之后。优选所述多元醇添加符合所述挤出机中设计用于引入低粘度流体的元件、例如齿轮混合元件。

[0082] 通常, 所述挤出机包括具有任何数量和类型的混合元件和添加端口的单或双螺杆构造。技术人员在无需过度试验下可确定将对目标体系提供充分混合的许多不同构造。通常, 所述挤出机包括正向元件区, 或正向和反向元件的组合, 其中发生预形成聚合物树脂的添加和加热。优选地, 所述挤出机包括具有 2 个或更多个包含齿轮混合器的区的双螺杆构

造,所述区中发生稳定剂和多元醇的添加。更优选地,所述挤出机包括双螺杆构造,所述构造包含正向和反向元件区、2个或更多个齿轮混合器、符合齿轮混合器的稳定剂添加端口、和符合齿轮混合器的2个或更多个多元醇添加端口的组合。还更优选地,所述挤出机包括双螺杆构造,所述构造包含5个或更多个齿轮混合器、符合一个齿轮混合器的稳定剂添加端口、和符合后面的齿轮混合器的两个多元醇添加端口。

[0083] 施加充分的热来软化或熔融被分散的所述马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物和热塑性树脂(如果使用的话)。熔融或软化所述马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物和热塑性树脂(如果使用的话)促进它分散到所述多元醇中。加工温度( $T_p$ )通常超过所述聚合物的玻璃化转变温度( $T_g$ )和结晶聚合物的结晶熔融温度( $T_m$ )。理想地,足够的热形成马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物和热塑性树脂(如果使用的话)的熔融聚合物。许多合适的热源是可利用的,包括蒸汽、红外辐射、超声发生器、加热罩、电热元件和摩擦。

[0084] 当所述马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物和热塑性树脂(如果使用的话)分散到多元醇中时,还施加充分的剪切。所述马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物和热塑性树脂(如果使用的话)当最初接触多元醇时,具有的粒度比本发明的稳定分散体中所期望的大。充分的剪切将所述马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物和热塑性树脂(如果使用的话)碎裂成具有稳定分散体所期望的体积平均粒度的粒子。亦即,充分的剪切降低了与多元醇接触的所述马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物和热塑性树脂(如果使用的话)的粒度。充分的剪切还将期望的马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物和热塑性树脂(如果使用的话)在给定温度下分散到期望的多元醇中。构成充分剪切的要素取决于初始分散体中的马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物和热塑性树脂(如果使用的话)和多元醇,以及当施加剪切时所述聚合物和多元醇的温度。技术人员根据马来酸酐接枝烯烃(共)聚合物、热塑性树脂(如果使用的话)、多元醇的给定组合以及温度可以容易地确定构成充分剪切的要素。

[0085] 所述初始分散体在剪切的同时冷却至足够低的温度以形成稳定分散体。将初始分散体冷却到低于在其中分散的所述聚合物的 $T_g$ 的温度通常是足够的。优选地,所述初始分散体冷却到环境温度(通常定义为 $23^{\circ}\text{C}$ )。许多冷却手段是合适的。所述初始分散体经常可仅仅通过撤去热源和让其接近环境温度而充分冷却。激冷的流体、例如水应用于所述混合器外部可促进冷却。本领域技术人员可确定最适合于他们的具体混合器构造的冷却方法。

[0086] 本发明的方法包括在将预形成聚合物分散到多元醇中时将其碎裂成期望的粒度。这种方法与例如USP 4,014,846中公开的需要在聚合物固体分散到多元醇中之前将其细分的方法相反。聚合物在多元醇中分散的同时碎裂成期望的粒度节省了在制造多元醇分散体中的聚合物时的加工步骤。

[0087] 期望地,本发明多元醇分散体具有的分散聚合物的体积平均粒度(平均 $d_{50}$ )等于或小于50微米,更优选等于或小于20微米,更优选等于或小于12微米,更优选等于或小于6微米,更优选等于或小于3微米,更优选等于或小于2微米,和最优选等于或小于1微米。通常本发明的多元醇分散体具有的分散聚合物的体积平均粒度等于或大于0.01微米,更优选等于或大于0.05微米,更优选等于或大于0.1微米,更优选等于或大于0.5微米,和最优选等于或大于0.75微米。粒度测定可利用标准光散射技术完成。

[0088] 本发明因此还在另一种实施方式中提供了如上所述的多元醇分散体,其中所述多

- 元醇分散体中包含的所述聚合物粒子混合物具有在 0.01 至 50.0 微米范围内的平均粒径。
- [0089] 本发明的多元醇分散体的总固体含量可在宽范围内变化。本发明的多元醇分散体具有,例如,从 5 至 65 重量%的总固体含量,有利地从 5 至 40 重量%。
- [0090] 粒径和它们的分布可利用动态光散射和 Fraunhofer 衍射测定。或者,粒径和它们的分布可以通过光学显微术利用校准的玻璃显微镜载玻片测定。
- [0091] 对于本发明的目的而言,所述多元醇分散体的固体含量是聚合物粒子混合物与所用多元醇的百分比。所述固体含量可例如根据重量分析从所述多元醇分散体的固体质量与总质量的百分比确定。
- [0092] 本发明因此还在另一种实施方式中提供了如上所述的多元醇分散体,其中所述多元醇分散体具有 5 至 65 重量%的固体含量。
- [0093] 本发明的多元醇分散体或可通过本发明的方法获得的多元醇分散体特别对于生产聚氨酯和热塑性聚氨酯是合适的。本发明因此还提供了如上所述的多元醇分散体或可通过如上所述的方法获得的多元醇分散体在生产聚氨酯和热塑性聚氨酯中的应用。
- [0094] 本发明的多元醇分散体可以有利地用于聚氨酯,包括软质泡沫、硬质泡沫、弹性体和涂料,尤其是用于涂料、粘合剂、密封剂和弹性体 (CASE) 应用,包括涂敷的弹性体涂层和液体浇铸弹性体,反应性挤出应用,和在热塑性弹性体 (TPE) 中,例如热塑性聚氨酯 (TPU) 或热塑性共聚酯 (COPE)。优选的粘合剂应用包括热熔性 PU 粘合剂、溶剂型 PU 粘合剂、单组分 (1K) PU 粘合剂 (湿固化) 和双组分 (2K) PU 粘合剂,例如参见 WO 99/10401 和美国专利申请 No. 2009/0159205,它们以其全部内容通过引用并入本文。
- [0095] 生产聚氨酯和热塑性聚氨酯的方法和起始材料原则上是本领域技术人员已知的。对于聚氨酯来说,通常是至少一种多元醇组分与至少一种多异氰酸酯反应。本发明因此还提供了生产聚氨酯的方法,其中至少一种如上所述的多元醇分散体或可通过如上所述的方法之一获得的多元醇分散体与至少一种多异氰酸酯反应。
- [0096] 根据本发明,聚氨酯的生产特别地通过如下来实现:有机和/或改性的有机多异氰酸酯与本发明的上述多元醇分散体和具有对异氰酸酯有反应性的氢原子的其他化合物(如果适用)在催化剂以及其他助剂和添加剂(如果适用)存在下进行反应,所述助剂和添加剂例如扩链剂、交联剂、催化剂、阻燃剂、稳定剂、润滑剂、填料、染料、颜料、水解抑制剂、抑真菌和抑菌物质,以及在聚氨酯泡沫情况下的水和/或其他发泡剂。
- [0097] 根据本发明,本发明的多元醇分散体或通过本发明的方法可获得的多元醇分散体可单独使用或与至少一种其他多元醇一起或与至少一种接枝多元醇一起或与至少一种其他多元醇和至少一种接枝多元醇一起使用。
- [0098] 关于可用于添加到本发明的多元醇分散体的其他起始组分,可以提供以下详细资料:
- [0099] 作为多异氰酸酯,根据本发明,原则上可能使用本领域技术人员已知的所有多异氰酸酯,特别是脂族、环脂族、芳脂族并优选芳族多官能异氰酸酯。合适的多异氰酸酯的例子是:在亚烷基中具有 4 至 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 1,4-二异氰酸酯并优选六亚甲基 1,6-二异氰酸酯;环脂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何混合物、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸

根合-甲基环己烷 (IPDI)、六氢甲苯 2,4- 和 2,6- 二异氰酸酯以及相应的异构体混合物、二环己基甲烷 4,4'-、2,2'- 和 2,4'- 二异氰酸酯以及相应的异构体混合物、并优选芳族二异氰酸酯和多异氰酸酯例如 1,5- 萘二异氰酸酯、甲苯 2,4- 和 2,6- 二异氰酸酯和相应的异构体混合物、二苯甲烷 4,4'-、2,4'- 和 2,2'- 二异氰酸酯和相应的异构体混合物、二苯甲烷 4,4'- 和 2,2'- 二异氰酸酯的混合物、多苯基多亚甲基多异氰酸酯、二苯甲烷 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。

[0100] 所述有机二异氰酸酯和多异氰酸酯可个别地或以它们的混合物的形式使用。

[0101] 优选使用甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷二异氰酸酯异构体的混合物、二苯甲烷二异氰酸酯和粗 MDI 或甲苯二异氰酸酯与二苯甲烷二异氰酸酯和 / 或粗 MDI 的混合物。特别优选使用二苯甲烷 2,4'- 二异氰酸酯或 4,4'- 二异氰酸酯的比例为至少 30 重量%的二苯甲烷二异氰酸酯异构体的混合物。

[0102] 还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得到的产物。其可以提到的例子是包含酯、脲、双缩脲、脲基甲酸酯、碳二亚胺、异氰脲酸酯、脲二酮 (uretdione) 和 / 或氨基甲酸酯基团的二异氰酸酯和 / 或多异氰酸酯。具体的例子是:有机、优选芳族多异氰酸酯,其包含氨基甲酸酯基团并且 NCO 含量基于总重量为从 43 至 15 重量%、优选从 31 至 21 重量%;通过与例如低分子量二醇、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甲烷 4,4'- 二异氰酸酯,所述聚氧亚烷基二醇对于泡沫应用而言平均分子量为从 3000 至 6000g/mol,而对于 CASE 应用而言从 500 至 4000g/mol;改性二苯甲烷 4,4'- 二异氰酸酯,改性二苯甲烷 4,4'- 和 2,4'- 二异氰酸酯混合物或改性粗 MDI 或甲苯 2,4- 或 2,6- 二异氰酸酯。所述二亚烷基二醇或聚氧亚烷基二醇可个别地或作为混合物使用;例子是:二乙二醇,二丙二醇,1,4- 丁二醇,1,3- 丙二醇,聚氧乙烯、聚氧丙烯和聚氧丙烯-聚氧乙二醇、三醇和 / 或四醇。包含 NCO 基团并且基于总重量具有从 1 至 25 重量%、优选从 4 至 20 重量%的 NCO 含量的预聚物也是合适的,所述预聚物从聚酯多元醇和 / 或优选聚醚多元醇和二苯甲烷 4,4'- 二异氰酸酯、二苯甲烷 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。其他合适的多异氰酸酯是包含碳二亚胺基团和 / 或异氰脲酸酯环的液体多异氰酸酯,并且其具有的 NCO 含量基于总重量为从 43 至 15 重量%、优选 31 至 21 重量%,例如基于二苯甲烷 4,4'-、2,4'- 和 / 或 2,2'- 二异氰酸酯和 / 或甲苯 2,4- 和 / 或 2,6- 二异氰酸酯的液体多异氰酸酯。所述改性多异氰酸酯根据本发明也可彼此混合或与未改性的有机多异氰酸酯例如二苯甲烷 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。特别有用的改性有机多异氰酸酯是包含 NCO 基团并且有利地通过异氰酸酯与多元醇和具有对异氰酸酯有反应性的官能团的其他化合物 (如果适用) 反应而形成的预聚物。

[0103] 经常希望,但不是必需,在所述反应混合物中包含催化剂以用于从本发明的多元醇分散体制造聚氨酯。用于生产聚氨酯的催化剂特别地是强烈加速活泼氢原子、特别是含羟基化合物与所述有机的、如果适用的话改性的多异氰酸酯的反应的化合物。可能的催化剂是有机金属化合物,优选有机锡化合物例如有机羧酸的锡 (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。

[0104] 这种类型的合适化合物是,例如,二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二

丁基锡和二乙酸二辛基锡。所述有机金属化合物单独地或优选与强碱性胺结合使用。可以提到的例子是脒例如 2,3-二甲基-3,4,5,6-四氢嘧啶,叔胺例如三乙胺、三丁胺、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'-四甲基己-1,6-二胺, 五甲基二亚乙基三胺, 双(二甲基氨基乙基)醚, 双(二甲基氨基丙基)脲, 二甲基哌嗪, 1,2-二甲基咪唑, 1-氮杂双环[3.3.0]辛烷并优选 1,4-二氮杂双环-[2.2.2]辛烷, 以及氨基烷醇化合物例如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺和 N-乙基二乙醇胺和二甲基乙醇胺。

[0105] 其他可能的催化剂是:三(二烷基氨基烷基)-s-六氢三嗪,特别是三(N,N-二甲基氨基丙基)-s-六氢三嗪,四烷基氢氧化铵例如四甲基氢氧化铵,碱金属氢氧化物例如氢氧化钠,和碱金属醇化物例如甲醇钠和异丙醇钾,以及具有 10 至 20 个碳原子和如果适当的话 OH 侧基的长链脂肪酸的碱金属盐。

[0106] 基于形成的组分的重量,优选使用 0.0001 至 5 重量%、特别是 0.001 至 1 重量%的催化剂或催化剂组合。

[0107] 本发明的多元醇分散体可以有利地用于 TPU。TPU 弹性体可以整体制备。在一次性方法中,全部组分相继或同时混合在一起并使聚合进行。在两步预聚物或“半预聚物”技术中,全部或部分多元醇与所述异氰酸酯预反应。所述预聚物然后与剩余的多元醇和扩链剂反应,以形成所述聚合物。反应的聚合物物质可以浇铸成片,烘箱固化以完成聚合,任选切碎成丸粒以便使用。

[0108] 或者,所述聚合物可以由反应性挤出形成,其中所述成分进给到能够充分混合的挤出机中。在挤出机中聚合之后,所述聚合物挤出物冷却并直接切碎,然后包装。

[0109] TPU 弹性体被称作分段型嵌段共聚物,包含硬和软链段嵌段。本发明的 TPU 的软链段嵌段由上文中公开的多元醇分散体形成。它们通过氨基甲酸酯键与硬链段连接,所述硬链段由氨基甲酸酯嵌段构成,所述氨基甲酸酯嵌段由短链二醇例如 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、二乙二醇、1,3-和 1,4-环己烷二甲醇或其混合物与二异氰酸酯反应而形成。

[0110] 最常用的聚酯二醇由己二酸或壬二酸与稍过量的乙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,3-和 1,4-环己烷二甲醇或其混合物的酯化而形成。优选分子量从 500 至 3,000g/mol 的二醇,更优选分子量从 1,000 和 2,000g/mol 的二醇。产物的低酸值对确保最佳水解稳定性是必需的。

[0111] 越来越重要的一类聚酯二醇是聚己内酯。它们由 ε-己内酯与起始物二醇的开环聚合形成,所述起始物二醇例如二乙二醇或 1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,3-和 1,4-环己烷二甲醇或其混合物。它们产生的聚氨酯除了水解稳定性稍改善以外,具有类似于聚(己二酸丁二醇酯)二醇聚氨酯的性质。用来自 1,6-己二醇和光气的聚碳酸酯二醇,可达到更好的抗水解性。

[0112] 1,4-丁二醇通常用作硬链段扩链剂。乙二醇因为它的相对挥发性和因为所生成的氨基甲酸酯可在 TPU 加工温度下经历分子内分解,所以用途有限。在需要改善的温度性能和压缩变定的应用中,双-β-羟乙基氢醌已经用作扩链剂。

[0113] 前面用于聚氨酯制备的任何所述二异氰酸酯均可以使用。二异氰酸根合二苯甲烷(MDI)是选择用于 TPU 的异氰酸酯。商业 MDI 含有约 98%的所述 4,4'-异构体,而 2,4'-异构体占其余的大部分。

[0114] 经常希望,但不是必需,在所述反应混合物中包含催化剂以制备本发明的 TPU 组合物。可使用本领域适宜用于催化异氰酸酯与含活泼氢化合物的反应的任何催化剂,例如前面用于上文聚氨酯制备中的任何所述催化剂。

[0115] 对于需要保色性良好和对紫外光稳定的应用而言,主要使用 4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯(H<sub>12</sub>MDI)。所述其他异氰酸酯是异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),以及 1,3-和 1,4-双异氰酸根合甲基环己烷。抗氧化剂和紫外稳定剂是长期曝光应用所需要的。

[0116] 蜡也可以添加于所述 TPU 组合物以帮助脱模,和硅藻土用于增加滑爽和作为膜中的防粘连剂。抗氧化剂,例如受阻酚,和苯并三唑类型的紫外稳定剂用于改善耐环境性能。

[0117] 由于所述分散相,即所述多元醇分散体中的固体,所述热塑性聚氨酯的化学、物理和流变性质,特别是拉伸、耐溶剂性、和热机械性质,与没有添加本发明的多元醇分散体而产生的热塑性弹性体相比得到改善。

[0118] 以下实施例进一步说明、但是不限制本发明。

[0119] 实施例

[0120] 以下材料用于实施例 1 至 31:

[0121] “多元醇 -1”是甘油引发的环氧丙烷和 17.4%环氧乙烷封端的多元醇,羟值为 34,当量为 1650,和伯羟基摩尔%大于 50%,可作为 VORANOL™ 4703 得自 The Dow Chemical Company;

[0122] “多元醇 -2”是甘油引发的环氧丙烷和 17.6%环氧乙烷封端的多元醇,羟值为 35,当量为 1580,和伯羟基摩尔%大于 50%,可作为 VORANOL™ 4735 得自 The Dow Chemical Company;

[0123] “多元醇 -3”是丙二醇引发的环氧丙烷和 28.5%环氧乙烷封端的多元醇,羟值为 61,当量为 925,和伯羟基摩尔%大于 50%;

[0124] “多元醇 -4”是丙二醇引发的环氧丙烷多元醇,羟值为 56,当量为 1002,和伯羟基摩尔%小于 10%,可作为 VORANOL 220-056 得自 The Dow Chemical Company;

[0125] “多元醇 -5”是聚四亚甲基醚二醇多元醇,羟值为 112,当量为 500,可作为 TEREthane™ 1000 得自 Sigma-Aldrich,并且伯羟基摩尔%大于 50%;

[0126] “MA-g-P0-1”是 1 重量%马来酸酐接枝的低密度聚乙烯(LDPE),所述 LDPE 可作为 AMPLIFY™ GR202 得自 The Dow Chemical Company 并且熔体流动速率(MFR)在 190°C 和 2.16kg 条件下(ASTM D1238 用于所有 MFR 测量,除非另作说明)为 8 克/10 分钟(g/10min),和密度为 0.93 克/立方厘米(g/cm<sup>3</sup>);

[0127] “MA-g-P0-2”是 1 重量%马来酸酐接枝的基本线性的乙烯-辛烯茂金属催化共聚物,177°C 布氏粘度为 15,000cP 和在马来酸酐接枝之前的密度为 0.86g/cm<sup>3</sup>;

[0128] “MA-g-P0-3”是 1 重量%马来酸酐接枝的基本线性的乙烯-辛烯茂金属催化共聚物,177°C 布氏粘度为 13,000cP 和在马来酸酐接枝之前的密度为 0.86g/cm<sup>3</sup>;

[0129] “MA-g-P0-4”是 1 重量%马来酸酐接枝的极低密度聚乙烯(VLDPE),所述 VLDPE 可作为 AMPLIFY™ GR209 得自 The Dow Chemical Company 并且在 190°C 和 2.16kg 的条件下 MFR 为 2g/10min,和密度为 0.8985g/cm<sup>3</sup>,

[0130] “MA-g-P0-5”是 1 重量%马来酸酐接枝的 LDPE,所述 LDPE 可作为 AMPLIFY GR216 得自 The Dow Chemical Company 并且在 190°C 和 2.16kg 的条件下 MFR 为 1.25g/10min,和

密度为  $0.87\text{g}/\text{cm}^3$ ;

[0131] “MA-g-P0-6”是 1.2 重量%马来酸酐接枝的聚丙烯均聚物 (PP), 所述聚丙烯均聚物可作为 POLYBOND™ 3000 得自 Chemtura 并且在  $190^\circ\text{C}$  和 2.16kg 条件下 MFR 为  $400\text{g}/10\text{min}$ , 和密度为  $0.91\text{g}/\text{cm}^3$ ;

[0132] “NRH-g-P0”是从马来酸酐接枝的 ENGAGE™ 8407 (可得自 The Dow Chemical Company) 与 2 至 4 重量%氨乙基哌嗪进行反应性挤出而产生的胺官能化聚烯烃树脂, 并且在  $190^\circ\text{C}$  和 2.16kg 条件下 MFR 为 5 至  $10\text{g}/10\text{min}$ ;

[0133] “OH-g-P0-1”是从马来酸酐接枝的 ENGAGE™ 8407 (可得自 The Dow Chemical Company) 与 1 至 2 重量%单乙醇胺进行反应性挤出而产生的羟基官能化聚烯烃树脂, 并且在  $190^\circ\text{C}$  和 2.16kg 条件下 MFR 为 5 至  $10\text{g}/10\text{min}$ ;

[0134] “OH-g-P0-2”是从马来酸酐接枝的 INFUSE™ D9807 (可得自 The Dow Chemical Company) 与 1 至 2 重量%单乙醇胺进行反应性挤出而产生的羟基官能化聚烯烃树脂, 并且在  $190^\circ\text{C}$  和 2.16kg 条件下 MFR 为 3 至  $8\text{g}/10\text{min}$ ;

[0135] “聚酐”是 1-十八烯和马来酸酐以 1:1 摩尔比的固体线性共聚物, 分子量为 20,000 至 25,000 和熔点为  $115^\circ\text{C}$  至  $135^\circ\text{C}$ , 可作为 PA-18LV 得自 Chevron Phillips;

[0136] “EAA-1”是包含 20.5%丙烯酸的乙烯和丙烯酸共聚物, 在  $190^\circ\text{C}$ , 2.16kg 条件下的 MFR 为 300, 可作为 PRIMACOR™ 5980i 得自 The Dow Chemical Company;

[0137] “EAA-2”是包含 9.7%丙烯酸的乙烯和丙烯酸共聚物, 在  $190^\circ\text{C}$  和 2.16kg 条件下的 MFR 为 11, 可作为 PRIMACOR 3440 得自 The Dow Chemical Company; 和

[0138] “EAA-3”是包含 5%丙烯酸的乙烯和丙烯酸共聚物, 可作为 426717 得自 Sigma Aldrich。

[0139] 对实施例 1 至 39 测定 / 进行以下性质 / 分析:

[0140] “d50”是通过光散射技术利用 Beckman Coulter LS 13320 (聚苯乙烯模型) 在异丙醇中测量的体积平均粒度分布, 粒度以微米报告;

[0141] “Ts”和“Tb”分别是拉伸强度和拉伸断裂, 并利用 ASTM D638 在 INSTRON™ 4201 上用第 5 类样品几何形状以 2 英寸 / 分 (“/min) 伸长速率测定, 报告的值代表 5 个样品条的平均值;

[0142] “肖氏 (Shore)A”是根据 ASTM D2240 测定的硬度;

[0143] “压缩变定”根据 ASTM D395B 利用 25%变形的条件 (定义为样品在压缩下的高度除以样品在压缩之前的高度) 和在  $70^\circ\text{C}$  下 24hr 的变形时间测定;

[0144] “抗蠕变性”在 RHEOMETRIC SCIENTIFIC™ RSA3 固体分析仪上在  $150^\circ\text{C}$  下测量, 在 0.25 英寸  $\times$  0.5 英寸  $\times$  0.06 英寸 (高度  $\times$  宽度  $\times$  厚度) 样品上用 10g 恒定应力, 让所述测量进行 24hr 或直到间隙增加超过 30%;

[0145] “光学显微术”利用以透射光和正交偏光镜运行的 LEICA POLYVAR 2 光学显微镜在溶解在 4ml 乙醇中的 0.2ml 分散体样品上进行,  $1/4\lambda$  滤波器用于提高对比度。

[0146] “储能模量”通过动态力谱学 (DMS) 测定并且在 RHEOMETRIC SCIENTIFIC ARES II 流变仪上利用 1 英寸  $\times$  0.5 英寸  $\times$  0.06 英寸 (高度  $\times$  宽度  $\times$  厚度) 样品测量, 应变扫描在 0.178 赫兹 (Hz) 下从 0.1% 进行到 2% 以确定所述样品的应变无关区域, 并且这种应变 (通常 1%) 用于在  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  的温度匀变速率下测量温度依赖性动态力学响应; 和



[0147] “耐溶剂性”通过在指定溶剂（丙酮，乙醇 (EtOH)，四氢呋喃 (THF)，和二氯甲烷 (DCM)）中浸泡 4 小时的样品的重量分析来测量，样品从用于拉伸测量的压缩成型材料裁下并具有约 150 毫克 (mg) 的初始重量，所述样品在重量增加测量之前干燥表面液体，耐溶剂值报告为 4 小时之后所述样品的重量增加%。

#### [0148] 实施例 1

[0149] 包含马来酸酐接枝聚烯烃的多元醇分散体通过分批方式制备。顶部敞开的不锈钢圆筒形容器 (20.3cm 高, 6.5cm ID) 配备搅拌器 (4.5 厘米直径 Cowles 叶片)、加热罩、热电偶和经顶部的连续氮气吹扫。所述容器放在升降台上, 使得可以通过调节容器的上升来调节所述容器中搅拌器的深度。

[0150] 多元醇 -3 (160g, 真空烘箱中 60°C 下干燥过夜), 在 400 转 / 分钟 (RPM) 的搅拌下添加到所述容器。所述容器加热到 170°C。MA-g-P0-3 (40g, 以 cm 大小的片, 在真空烘箱中 150°C 下干燥过夜) 用 30 分钟添加到所述容器。一旦加入所述聚烯烃, 就将所述均质液体在 170°C 下以约 1000RPM 搅拌 30 分钟, 之后, 关掉加热罩并让所述分散体在同样的搅拌下冷却到 60°C, 形成粗分散体。

[0151] 所述分散体通过光学显微术和光散射检查来测定粒度。光学显微术揭示双峰分布: 约 100 微米 ( $\mu\text{m}$ ) 宽  $\times$  数百微米长的细长粒子, 和大量尺寸低于 20  $\mu\text{m}$  的球形粒子。该材料样品的体积平均粒度分布在异丙醇中通过光散射技术 (Beckman Coulter LS 13320, 聚苯乙烯模型) 测量, 揭示 d50 为 300  $\mu\text{m}$  的宽分布。

#### [0152] 实施例 2

[0153] 包含马来酸酐接枝聚烯烃的多元醇分散体通过分批方式制备。顶部打开的不锈钢圆筒形容器 (20.3cm 高, 6.5cm ID) 配备搅拌器 (4.5 厘米直径 Cowles 叶片)、加热罩、热电偶和经顶部的连续氮气吹扫。所述容器放在升降台上, 使得可以通过调节容器的上升来调节所述容器中搅拌器的深度。

[0154] 多元醇 -1 (188.17g, 真空烘箱中 60°C 下干燥过夜), 在 500RPM 搅拌下添加到所述容器中。所述容器加热到 130°C。MA-g-P0-1 (56.00g, 以 cm 大小的片, 在真空烘箱中 150°C 下干燥过夜) 和聚酐 (11.2g, 直接来自 1 磅容器) 加入到所述容器。所述烧杯中以质量计的标称组成是 16.8g 多元醇 : 1g 聚酐 : 5g MA-g-P0-1。澄清的多元醇迅速变成乳状。MA-g-P0-1 片浮在乳状液的顶部。所述容器的温度用 20 分钟增加到 170°C。在 170°C 下 20 分钟之后, 液相变得更稠, MA-g-P0-1 片消失, 并将所述搅拌器增加到 2000RPM。一旦所有所述 MA-g-P0-1 片消失, 就从热源取出容器并将所述粘弹性的凝胶状稠分散体倒入玻璃罐中冷却。

[0155] 所述冷却的凝胶状分散体 (24.43g) 利用手持式转子定子混合器 (Pro250™ 匀化器) 与额外的稀释剂多元醇 -1 (42.09g) 共混, 得到可倾注的稳定分散体 (稳定至少 24 小时)。样品的光学显微术显示通常约 20  $\mu\text{m}$  大小的小的浑圆粒子。体积平均粒度分布 d50 为 14.5  $\mu\text{m}$ 。

#### [0156] 实施例 3

[0157] 包含马来酸酐接枝聚烯烃的多元醇分散体通过分批方式制备。Haake 共混器 (筒大小为 60g) 预热到 170°C。所述筒装入多元醇 -1 (29.4g 液体, 在真空烘箱中 60°C 下干燥过夜)、聚酐 (1.77g, 直接来自 1 磅容器) 和 MA-g-P0-1 (31.43g, 以 cm 大小的片, 在真空烘箱中 150°C 下干燥过夜); 所述混合物标称质量比是 16.6g 多元醇 -1 : 1g 聚酐 : 17.8g MA-g-P0-1。

一旦所有材料均已添加,所述捏和元件的速度增加到 200RPM 并且所述组分共混 37 分钟。从所述筒回收在增稠连续相中的白色凝胶状聚烯烃分散体。在额外的聚醚多元醇 (5 重量% 烯烃) 中稀释的所述凝胶的光学显微术显示了尺寸范围为从 25  $\mu\text{m}$  至 200  $\mu\text{m}$  的粒子。

[0158] 实施例 4

[0159] 在充氮下在 6L 不锈钢批式反应器中装入 4.720kg 多元醇 -2 和 0.280kg 聚酞。所述反应器在搅拌的同时加热到 140°C 并在 140°C 再保持 2 小时。所述反应器冷却到 60°C 并从所述反应器排出反应混合物。

[0160] 实施例 5

[0161] 包含马来酸酐接枝聚烯烃的多元醇分散体通过连续方式制备。Cooperion ZSK-25 (双螺杆共旋转挤出机) 预热到 170°C。所述挤出机配备两个液体进给器 (A 和 B) 和一个固体进给器。所述固体进给器连接到熔融区。液体进给器 A 连接到分散区而液体进给器 B 连接到稀释区。液体进给器 A 用实施例 4 填充。液体进给器 B 没有使用。固体进给器用 MA-g-PO-2 填充。固体进给速率设定在 2.5kg/hr。液体进给器 A 的进给速率设定在 2.5kg/hr (总进给速率 5kg/hr)。挤出机停留时间为约 3 分钟,6 分钟之后开始取样。

[0162] 实施例 6

[0163] 实施例 5 的挤出机后稀释。100g 的实施例 5 用 200g 多元醇 -2 稀释并施加高剪切混合 (ULTRA-TURRAX™, IKA) 5 分钟。这产生在多元醇中稳定的烯烃分散体 (17.5 固体%)。光学显微术和 Coulter 计数器显示粒子尺寸在 5  $\mu\text{m}$  至 15  $\mu\text{m}$  范围内。

[0164] 实施例 7

[0165] 包含马来酸酐接枝聚烯烃的多元醇分散体通过连续方式制备。Cooperion ZSK-25 (双螺杆共旋转挤出机) 预热到 170°C。所述挤出机配备两个液体进给器 (A 和 B) 和一个固体进给器。所述固体进给器连接到熔融区。液体进给器 A 连接到分散区而液体进给器 B 连接到稀释区。液体进给器 A 用实施例 4 填充。液体进给器 B 用实施例 6 填充。固体进给器用 MA-g-PO-2 填充。固体进给速率设定在 1.2kg/hr。液体进给器 A 的进给速率设定在 2.8kg/hr。液体进给器 B 的进给速率设定在 12kg/hr (总进给速率 16kg/hr)。挤出机停留时间为大约 3 分钟并在 6 分钟之后开始取样。挤出物是含 8.48% 固体的稳定分散体 (稳定至少 72 小时)。所述分散体的光学显微术和 Coulter 计数器分析显示粒度在 10  $\mu\text{m}$  至 20  $\mu\text{m}$  范围内的球状粒子。

[0166] 实施例 8 至 11

[0167] 包含马来酸酐接枝聚烯烃的多元醇分散体通过分批方式制备。实施例 8 至 11 在预热至 170°C 的 Haake 混合器 (筒大小为 60g) 中制备。实施例 8 至 11 的组成在表 1 中提供。所述筒添加多元醇 -1, 然后添加聚酞 (如果存在), 然后添加在 150°C 下真空干燥过夜的 MA-g-PO-1 和 / 或 EAA-1 的 cm 大小片。搅拌器速度设置在 200RPM, 所述材料加热和共混 60 分钟。收集所生成的凝胶状分散体并通过光学显微术检查。在每种情况下, 分散体由 5 至数百微米尺寸的粒子 (在显微镜下通过眼睛判断) 形成。图 1 显示了实施例 11 的光学显微照片, 实施例 11 用多元醇 -1 稀释并用 Pro250™ 匀化器混合以产生包含 2.5% EAA-1 和 2.5% MA-g-PO-1 的分散体)。

[0168] 表 1

[0169]

实施例	多元醇-1, g	聚醚, g	EAA-1, g	MA-g-PO-1, g
8	28.32	1.68	30	0
9	28.32	1.68	15	15
10	30	0	30	0
11	30	0	15	15

[0170] 实施例 12 至 21

[0171] 以一步分批法制造包含本发明多元醇分散体的聚氨酯弹性体。实施例 12 至 21 利用在所述多元醇分散体中总计 20 或 22 重量%聚烯烃（作为 MA-g-PO 或 MA-g-PO 和任选的 EAA 的混合物）制备。所述多元醇分散体首先在 Haake 混合器中通过添加大约 7.9g（所有质量是针对 22 重量%分散体规定的）MA-g-PO 的 1x1x1cm 片或任选 MA-g-PO 与 EAA 的混合物（在真空烘箱中 150°C 下干燥过夜），然后添加 28.1g 多元醇-3（在真空烘箱中 60°C 下干燥过夜）并使其在 170°C 下反应性分散 3 至 5min 来制备。所述聚烯烃共聚物多元醇分散体然后与 40 重量%的 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI)/1,4-丁二醇 (BDO) (18.9g MDI, 5.1g BDO) 在 2-乙基己酸锡 (II) 催化剂 (0.2 重量%) 存在下在 190°C 至 200°C 下反应 5min, 形成 TPU 弹性体（异氰酸酯指数 1.05）。所生成的 TPU 从 Haake 混合器取出并压缩成型 (20,000 磅, 190 至 210°C) 成板用于性质评价。多元醇分散体组成和 TPU 拉伸性能概括在表 2 中。图 2 和图 3 显示了对实施例 12 至 21 的动态力学分析的储能模量。实施例 12 至 16 的耐溶剂性概括在表 4 中。图 4 显示了实施例 12 和 13 的蠕变性能。

[0172] 表 2

[0173]

实施例	多元醇	MA-g-PO, wt%	EAA, wt%	Tb, %	Ts, psi
12*	多元醇-3			1315	2443
13	多元醇-3	MA-g-PO-1,22		1210	4880
14	多元醇-3	MA-g-PO-2,20		1130	3090
15	多元醇-3	MA-g-PO-4,22		1204	5631
16	多元醇-3	MA-g-PO-5,22		1233	4660
17	多元醇-3	MA-g-PO-6,22		1287	6238
18	多元醇-3	MA-g-PO-1,16	EAA-2,4	710	2400
19	多元醇-3	MA-g-PO-1,10	EAA-2,10	1010	2520

20	多元醇-3	MA-g-PO-2,16	EAA-3,4	1600	3220
21	多元醇-3	MA-g-PO-2,10	EAA-3,10	1500	5010

[0174] \* 不是本发明的实施例

[0175] 实施例 22 至 25

[0176] 以一步分批法制造聚氨酯弹性体 (TPU), 所述弹性体包含本发明的多元醇分散体 (实施例 22 和 23) 或不具有分散的聚烯烃的多元醇 (实施例 24 和 25)。实施例 24 和 25 不是本发明的实施例。实施例 22 至 25 的 TPU 利用总计 14 或 23 重量% 聚烯烃来制备。对于实施例 22 和 23, 所述多元醇分散体在 Haake 混合器中制备 (170°C, 3-5min), 然后分别与 36 和 34 重量% 的 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI)/1,4-丁二醇 (BDO) 在 2-乙基己酸锡 (II) 催化剂 (0.2 重量%) 存在下在 190 至 200°C 下反应 5min 以形成 TPU 弹性体 (异氰酸酯指数 1.05)。对于实施例 24 和 25, 所述多元醇与 40 重量% 的 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI)/1,4-丁二醇 (BDO) 在 Haake 混合器中反应以形成 TPU 弹性体 (异氰酸酯指数 1.05)。所生成的由多元醇单独制成的 TPU (实施例 24 和 25) 然后在挤出机中在 190°C 下与 MA-g-PO-2 熔融共混 5min, 得到硬链段组成为 36 和 34 重量% 的 TPU (MA-g-PO-2 被认为贡献软链段组成)。

[0177] 组成和 TPU 硬度、拉伸性能、和压缩变定性能概括在表 3 中。实施例 20 至 25 的耐溶剂性能在表 4 中描述。

[0178] 表 3

[0179]

实施例	多元醇	MA-g-PO, wt%	肖氏 A	Tb, %	Ts, psi	压缩变定, %
22	多元醇-3	MA-g-PO-2,14	79	1653	4080	55
23	多元醇-3	MA-g-PO-2,23	75	1758	4745	52
24*	多元醇-3	MA-g-PO-2,14	82	1262	1517	64
25*	多元醇-3	MA-g-PO-2,23	75	1094	1354	68

[0180] \* 不是本发明的实施例

[0181] 表 4

[0182]

实施例	EtOH	THF	DCM	丙酮
12	81	448	294	89
13	22	122	54	28
14	36	216	142	47

15	31	204	82	42
16	28	170	40	25
20	38	280	189	52
21	37	419	188	56
22	87	51	1000	266
23	71	50	634	240

[0183]

24*	74	55	1000	285
25*	81	50	1000	292

[0184] 1000%表明样品在溶剂浸泡之后溶解或破碎成片

[0185] 实施例 26

[0186] 在充氮下在 6L 不锈钢批式反应器中装入 4450kg 多元醇 -2 和

[0187] 550kg 聚酞。所述反应器在搅拌的同时加热到 140℃并在 140℃下再保持 2 小时。所述反应器冷却到 60℃并从所述反应器排出反应混合物。

[0188] 实施例 27

[0189] 多元醇分散体通过连续方法制造。将 Cooperion ZSK-25 双螺杆共旋转挤出机预热到 170℃。所述挤出机配备一个液体和一个固体进给器。所述固体进给器连接到熔融区。所述液体进给器连接到分散区并用实施例 26、11 重量%聚酞和多元醇 -3 的反应产物填充。固体进给器用 MA-g-PO-2 填充。所述固体（即 MA-g-PO-2）的进给速率设定在 1.6kg/hr。所述液体进给器的进给速率设定在 2.4kg/hr。6 分钟（2 段停留时间）之后开始取样，产生 46.7 重量%固体的分散体浓缩物。所生成的分散体浓缩物随后利用顶部敞开的圆筒形容器（20.3cm 高，6.5cm ID）用额外的多元醇 -3 在 100℃下稀释到 18 重量%的最终固体水平，所述圆筒形容器配备搅拌器（4.5cm 直径 Cowles 叶片）、加热罩、热电偶和经顶部的连续氮气吹扫。所述容器放在升降台上，使得可以通过调节容器的上升来调节所述容器中搅拌器的深度。所生成的分散体的平均粒度是 6.7 μm (d<sub>10</sub> = 2.94, d<sub>50</sub> = 5.25, 和 d<sub>90</sub> = 10.55 μm) 和粘度是 6,500cP (23℃, Brookfield#31)。

[0190] 实施例 28 至 31

[0191] 实施例 28 和 29 是利用实施例 27 的多元醇分散体以分批法制备的本发明的 TPU。实施例 30 和 31 是用多元醇 -3 制成的 TPU 并且不是本发明的实施例。所述多元醇分散体和多元醇在 2-乙基己酸锡 (II) 催化剂 (0.2 重量%) 存在下在 190-200℃下与 30 或 35 重量%的 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI) 和 1,4-丁二醇 (BDO) 在 Haake 混合器中反应 5min (异氰酸酯指数 1.05-1.10) (190-200℃下 5min)。TPU 组成和性质、拉伸、硬度和压缩变定性能概括在表 5 中。

[0192] 表 5

[0193]

实施例	MDI/BDO, %	肖氏 A	Tb, %	Ts, psi	压缩变定, %
28	30	75	1383	1514	65
29	35	81	1630	3014	53
30	30	66	1916	1099	
31	35	78	2152	2731	

[0194] 实施例 32

[0195] 实施例 32 是通过连续方法制造的多元醇分散体。将 Cooperion ZSK-25 双螺杆共旋转挤出机预热到 170°C。所述挤出机配备一个液体和一个固体进给器。所述固体进给器连接到熔融区。所述液体进给器连接到分散区并用多元醇-3 填充。所述固体进给器用 4 比 1 (基于重量) 的 MA-g-PO-3 和 EAA-1 填充。固体进给速率设定在 2.5kg/hr。液体进给器的进给速率设定在 2.5kg/hr。6 分钟 (2 段停留时间) 之后开始取样, 产生 50 重量%固体的分散体浓缩物。所生成的分散体浓缩物随后冷却, 粒化, 并进给到与熔融区相连的挤出机的固体进给器中。所述液体进给器再次连接到分散区并用多元醇-3 填充。固体进给速率设定在 2.0kg/hr。液体进给器的进给速率设定在 0.5 至 0.75kg/hr。6 分钟 (2 段停留时间) 之后开始取样, 产生 23 至 25 重量%固体的分散体浓缩物。所生成的分散体的平均粒度是 12.7 μm (4.9 μm 模式) 和粘度是 2,240cP (25°C, 锥 / 板流变仪), SR 100s<sup>-1</sup>。图 5 显示了实施例 32 的光学显微照片。

[0196] 实施例 33

[0197] 实施例 33 是通过连续方法制造的多元醇分散体。将 Cooperion ZSK-25 双螺杆共旋转挤出机预热到 100°C。所述挤出机配备两个液体进给器和一个固体进给器。所述固体进给器连接到熔融区。两个液体进给器连接到所述分散区并用多元醇-3 填充。固体进给器用 MA-g-PO-3 填充。固体进给速率设定在 2.0kg/hr, 总进给速率 10kg/hr。液体进给器 A 和 B 的进给速率介于 1 至 7kg/hr 之间。6 分钟 (2 段停留时间) 之后开始取样, 所得到的材料在 Cowles 混合器中搅拌的同时迅速冷却。所生成的分散体的平均粒度是 377 μm (116 μm 模式) 和粘度是 3600cP (25°C, 锥 / 板流变仪), SR 100s<sup>-1</sup>。

[0198] 实施例 34 至 37

[0199] 实施例 34 至 37 是以一步分批法制造的聚氨酯弹性体, 其包含本发明的多元醇分散体。实施例 34 至 37 利用在多元醇分散体中总计 22 重量%的官能化聚烯烃制备。MA-g-PO 树脂与单乙醇胺或氨乙基哌嗪一起反应性挤出, 以产生分别具有羟基和仲胺官能团的酰亚胺化 (immidized) 产物。所述多元醇分散体首先在 Haake 混合器中通过添加大约 7.9g (所有质量是针对 22 重量%分散体规定的) MA-g-PO 的 1x1x1cm 片或任选 MA-g-PO 与 EAA 的混合物 (在真空烘箱中 150°C 下干燥过夜), 然后添加 28.1g 多元醇-5 (在真空烘箱中 60°C 下干燥过夜) 并使其在 170°C 下反应性分散 3 至 5min 来制备。所述聚烯烃共聚物多元醇分散体然后与 40 重量%的 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI)/1,4-丁二醇 (BDO) (19.8g MDI, 4.2g BDO) 在 2-乙基己酸锡 (II) 催化剂 (0.2 重量%) 存在下在 190-200°C 下反应

5min 以形成 TPU 弹性体（异氰酸酯指数 1.05）。所生成的 TPU 从 Haake 混合器取出并压缩成型（20,000 磅，190-210℃）成板用于性质评价。实施例 34 至 37 的多元醇分散体组成和 TPU 拉伸性能概括在表 6 中和耐溶剂性能在表 7 中。实施例 34 至 37 的蠕变性能显示在图 6 中。

[0200] 表 6

[0201]

实施例	多元醇	MA-g-PO, wt%	Tb, %	Ts, psi
34*	多元醇-5		1320	3100
35	多元醇-5	NRH-g-PO, 22	1150	2170
36	多元醇-5	OH-g-PO-1, 22	1540	5830
37	多元醇-5	OH-g-PO-2, 22	1260	4700

[0202] \* 不是本发明的实施例

[0203] 表 7

[0204]

实施例	EtOH	THF	DCM	丙酮
34*	39	1000	519	90

[0205]

35	35	1000	174	1000
36	28	1000	254	52
37	32	250	222	52

[0206] \* 不是本发明的实施例

[0207] 1000% 表明样品在溶剂浸泡之后溶解或破碎成片

[0208] 实施例 38 和 39

[0209] 实施例 38 和 39 是以一步分批法制造的聚氨酯弹性体，其包含非本发明的多元醇分散体。实施例 38 和 39 不是本发明的实施例。实施例 39 利用在所述多元醇分散体中总计 22 重量%的 MA-g-PO-1 制备。所述多元醇分散体首先在 Haake 混合器中通过添加 7.9g（所有质量是针对 22 重量%分散体规定的）MA-g-PO 的 1x1x1cm 片（在真空烘箱中 150℃ 下干燥过夜），然后添加 28.1g 多元醇-4（在真空烘箱中 60℃ 下干燥过夜）并使其在 170℃ 下反应性分散 3-5min 来制备。所述聚烯烃共聚物多元醇分散体然后与 40 重量%的 4,4'-亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI)/1,4-丁二醇 (BDO) (18.8g MDI, 4.2g BDO) 在 2-乙基己酸锡 (II) 催化剂 (0.2 重量%) 存在下在 190 至 200℃ 下反应 5min 以形成 TPU 弹性体（异氰酸酯指数 1.05）。所生成的 TPU 从 Haake 混合器取出并压缩成型（20,000 磅，190-210℃）成板用于性质评价。实施例 38 和 39 的多元醇分散体组成和 TPU 拉伸性能概括在表 8 中和耐

溶剂性能在表 9 中。实施例 38 和 39 的蠕变性能显示在图 5 中。

[0210] 表 8

[0211]

实施例	多元醇	MA-g-PO, wt%	肖氏 A	Tb, %	Ts, psi
38*	多元醇-4		50	145	46
39*	多元醇-4	MA-g-PO-1,22	80	302	453

[0212] \* 不是本发明的实施例

[0213] 表 9

[0214]

实施例	EtOH	THF	DCM	丙酮
38*	13	1000	1000	1000
39*	70	41	83	1000

[0215] \* 不是本发明的实施例

[0216] 1000%表示样品在溶剂浸泡之后溶解或破碎成片



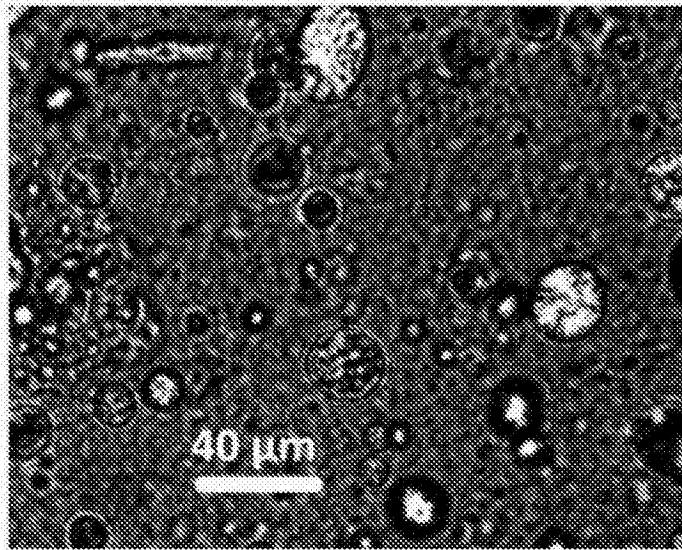


图 1

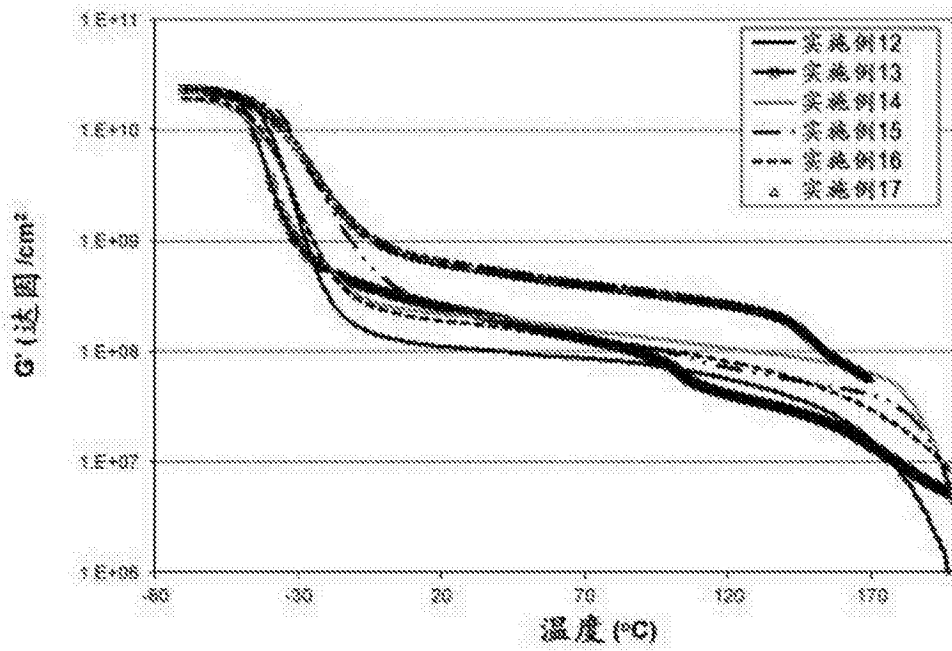


图 2

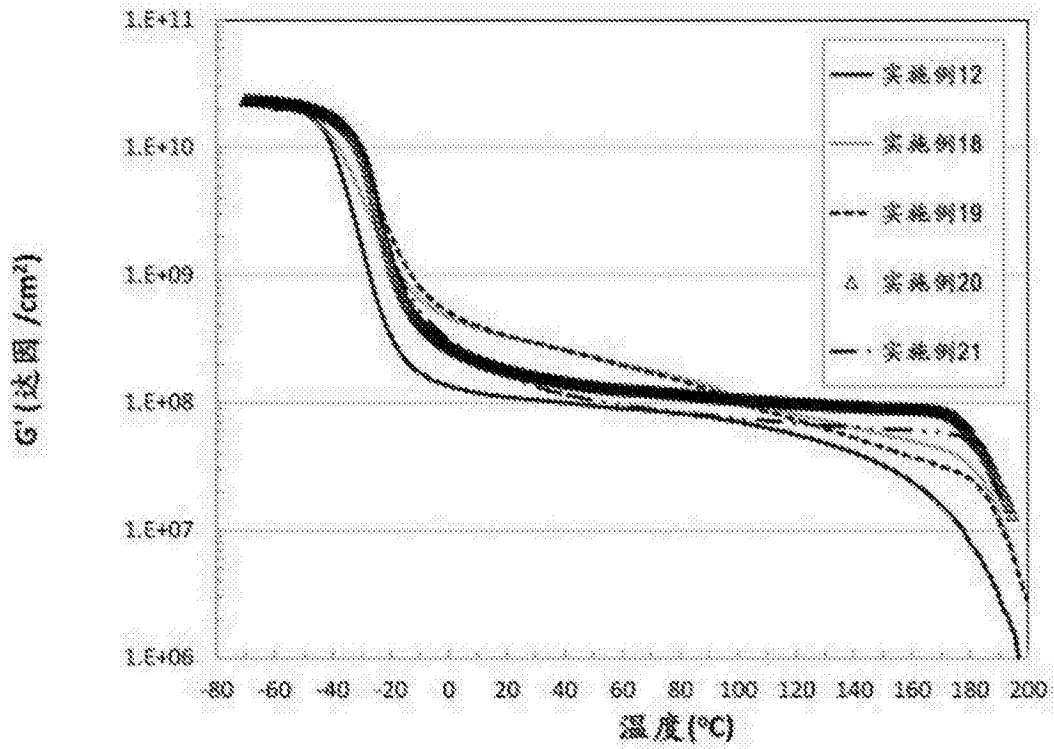


图 3

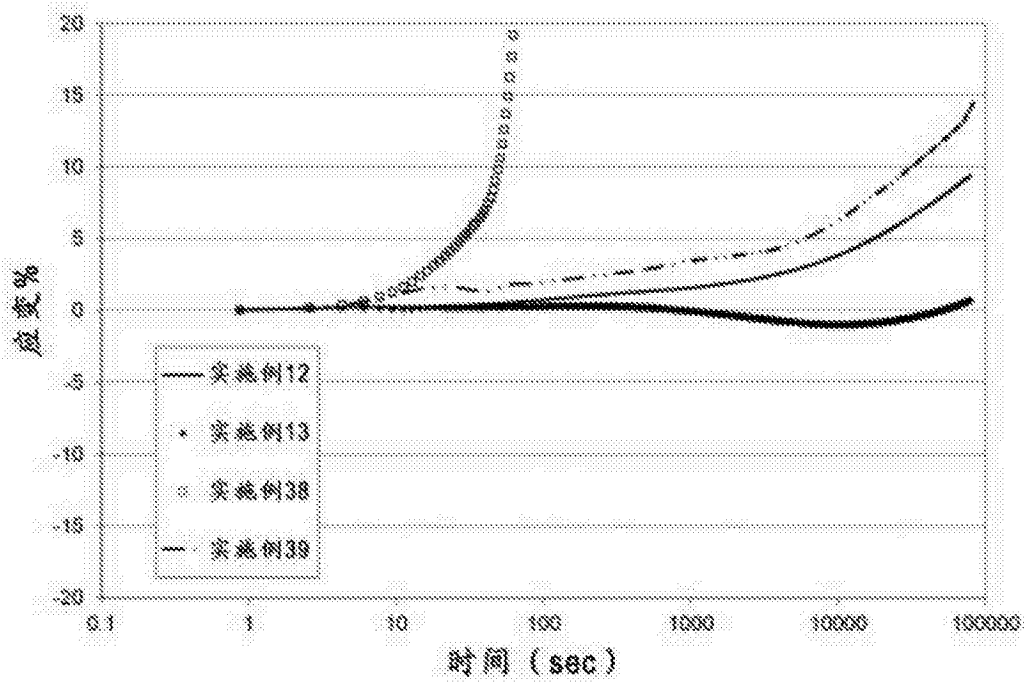


图 4

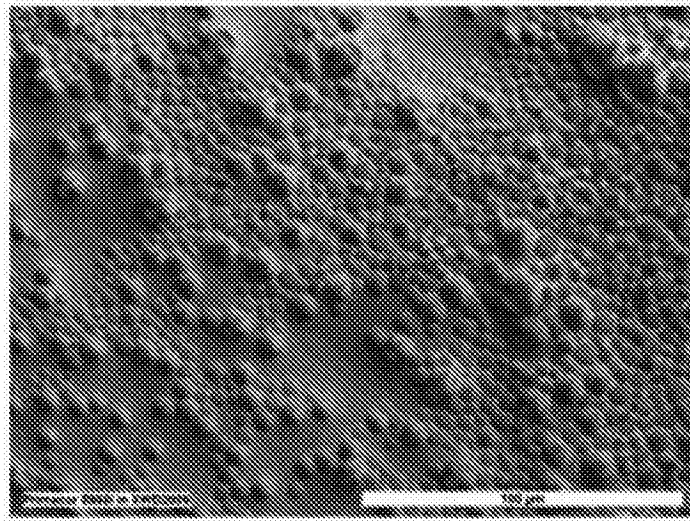


图 5

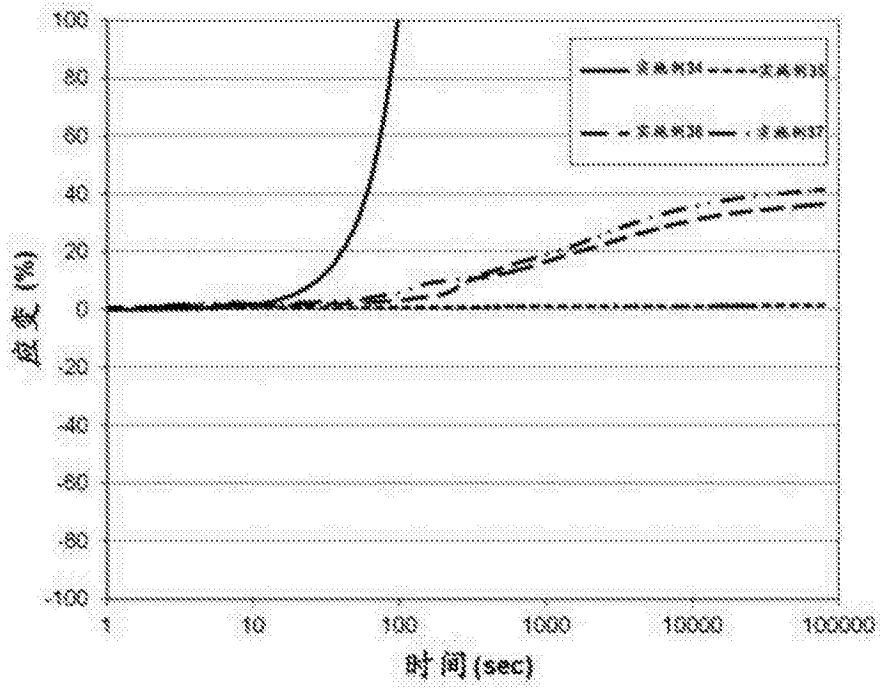


图 6