



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111527117 A

(43)申请公布日 2020.08.11

(21)申请号 201880081752.1

(22)申请日 2018.12.14

(30)优先权数据

17209216.5 2017.12.21 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.18

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/084866 2018.12.14

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/121355 DE 2019.06.27

(71)申请人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

(72)发明人 H-D.阿尔恩茨 K.川村

G.科斯-纳赛尔 E.米歇尔斯

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 章敏 邵长准

(51)Int.Cl.

C08G 18/48(2006.01)

C08G 18/62(2006.01)

C08G 18/76(2006.01)

C08G 18/79(2006.01)

C08G 18/10(2006.01)

C08G 18/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

聚氨酯杂化聚合物及其制备方法

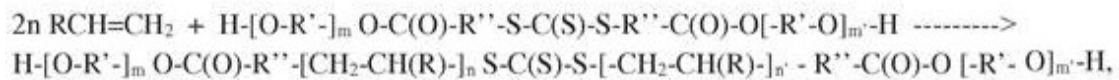
(57)摘要

本发明涉及聚氨酯杂化聚合物及其制备方法。

1. 制备聚氨酯杂化聚合物的方法, 其中使多异氰酸酯(A)与含有异氰酸酯反应性基团的化合物(B)和任选扩链剂和/或交联剂(C)在任选催化剂(D)和任选辅助剂和/或添加剂(E)存在下在0.8:1至3.5:1的NCO基团:OH和/或NH基团的摩尔比下反应, 其特征在于

i) 所用多异氰酸酯(A)是具有10重量%至40重量%的NCO含量的NCO预聚物,

其由至少一种选自脂族和芳族多异氰酸酯的多异氰酸酯(A')和至少一种选自具有> 1000 g/mol, 优选> 1500 g/mol, 更优选 2000 g/mol的数均分子量的聚苯乙烯多元醇和具有> 2000 g/mol, 优选> 3000 g/mol的数均分子量的聚丙烯腈多元醇的多元醇组分(B')和任选至少一种选自聚酯多元醇、聚醚多元醇和聚醚酯多元醇的其它多元醇(B'')制备, 所述多元醇组分(B')具有下式并如下所示制备:



其中R代表芳基C₆H₅或腈基团CN, n、n'、m和m'各自是≥ 1的整数, 且R'和R''彼此独立地为亚烷基, 并且

ii) 所用的含有异氰酸酯反应性基团的化合物(B)是选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚醚酯多元醇和氨基封端聚醚的至少一种化合物。

2. 由多异氰酸酯(A)和含有异氰酸酯反应性基团的化合物(B)在0.8:1至3.5:1的NCO基团:OH和/或NH基团的摩尔比下通过a)、b)和c)在d)、e)存在下的反应制备的聚氨酯杂化聚合物

a) 至少一种NCO预聚物作为多异氰酸酯(A),

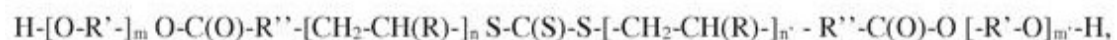
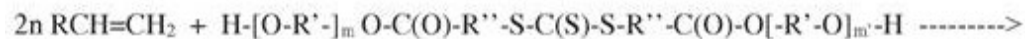
b) 至少一种含有异氰酸酯反应性基团的化合物(B), 其选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚醚酯多元醇和氨基封端聚醚,

c) 任选地, 扩链剂和/或交联剂(C)

d) 任选地, 催化剂(D),

e) 任选地, 辅助剂和/或添加剂(E),

其中所述NCO预聚物具有10重量%至40重量%的NCO含量并由至少一种选自脂族和芳族多异氰酸酯的多异氰酸酯(A')和至少一种选自具有> 1000 g/mol, 优选> 1500 g/mol, 更优选 2000 g/mol的数均分子量的聚苯乙烯多元醇和具有> 2000 g/mol, 优选> 3000 g/mol的数均分子量的聚丙烯腈多元醇的多元醇组分(B')和任选至少一种选自聚酯多元醇、聚醚多元醇和聚醚酯多元醇的其它多元醇(B'')制备, 所述多元醇组分(B')具有下式并如下所示制备:



其中R代表芳基C₆H₅或腈基团CN, n、n'、m和m'各自是≥ 1的整数, 且R'和R''彼此独立地为亚烷基。

3. 所述聚氨酯杂化聚合物用于制备疏水致密涂层和疏水硬质和软质泡沫的用途。

聚氨酯杂化聚合物及其制备方法

[0001] 本发明涉及聚氨酯杂化聚合物及其制备方法。

[0002] 聚合物材料的一个重要性质是所用材料的吸水性。例如，聚氨酯的吸水性极大地受所用多元醇影响；例如富含环氧乙烷的聚醚多元醇具有比富含环氧丙烷的聚醚多元醇高的吸水倾向。吸水导致材料变软、溶胀和易于发生机械损伤。尽管通过聚酯多元醇的使用可减少吸水，但这类产物容易发生水解诱发的聚合物降解。

[0003] 对于减少吸水而言有用的是能经由OH、NH或SH基团与异氰酸酯反应并由此可获得聚氨酯杂化材料的部分结晶烃化合物。此类化合物的实例是文献中已知的。这些是含有合适的异氰酸酯反应性基团的聚丙烯酸酯和/或聚苯乙烯。

[0004] Journal of Polymer Science, A部分, Polymer Chemistry 2013, 第51卷, 第318-326页描述了聚苯乙烯二醇的制备, 其例如在作为溶剂的氯苯中与二异氰酸酯反应转化成聚氨酯。在除去溶剂后和在干燥后, 获得聚氨酯沉淀物。需要溶剂才发生转化成聚氨酯的反应。

[0005] Journal of Applied Polymer Science, 第70卷, 第613-627页(1998)描述了在作为溶剂的丁酮中使用聚氨酯大分子偶氮引发剂(PUMAI)制备聚(氨酯-嵌段-甲基丙烯酸甲酯)和聚(氨酯-嵌段-苯乙烯)共聚物。在第一步骤中, 由二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)和偶氮双(2-氰基丙醇)(ACP)在丁酮中制备这些聚氨酯大分子偶氮引发剂(PUMAI)。在丁酮中由此获得的NCO封端的自由基引发剂用羟基聚己内酯(PCL)转化成PUMAI。这些PUMAI随后在嵌段共聚中例如与苯乙烯发生反应。只有低收率。将由此制成的这些嵌段共聚物与聚氨酯和聚苯乙烯的混合物(共混物)比较。

[0006] Polymer 46 (2005), 第11294-11300页描述了由丙烯酸2-羟乙酯封端的异佛尔酮二异氰酸酯-聚四甲基二醇NCO预聚物通过使用4-((苯并二硫杂环戊烯基)甲基)苯甲酸作为RAFT试剂与苯乙烯的RAFT(可逆加成-断裂链转移)聚合制备的聚氨酯-聚苯乙烯共聚物。将苯乙烯组分聚合到已存在的聚氨酯上。所得共聚物膜表现出低吸水性(15-18%)。但是, 与纯聚氨酯膜相比, 聚氨酯-聚苯乙烯共聚物膜总体上表现出明显提高的硬度和拉伸强度, 同时具有极大降低的断裂伸长率。

[0007] 本发明的目的是提供具有低吸水的聚氨酯, 其可同时简单地且不使用溶剂制备并实现起始组分的混合物的快速相稳定性。

[0008] 令人惊讶地, 可以通过将聚苯乙烯和/或聚丙烯腈并入聚氨酯骨架中, 尤其通过使用聚苯乙烯多元醇和/或聚丙烯腈多元醇作为起始化合物实现上述目的, 尽管具有 > 1000 g/mol的数均分子量的聚苯乙烯多元醇化合物和具有 > 3000 g/mol的数均分子量的聚丙烯腈化合物通常是固体, 这在用于制备聚氨酯的常见加工技术中严重限制它们的直接加工性能。因此, 聚苯乙烯多元醇和聚丙烯腈多元醇迄今仅可在溶剂中使用。

[0009] 本发明的方法的特征特别在于, 由聚苯乙烯多元醇和/或聚丙烯腈多元醇与多异氰酸酯制备NCO预聚物, 其在进一步步骤中加工成聚氨酯杂化聚合物。

[0010] 本发明的主题是由多异氰酸酯(A)和含有异氰酸酯反应性基团的化合物(B)在0.8:1至3.5:1的NCO基团:OH和/或NH基团的摩尔比下通过a)、b)和c)在d)、e)存在下的反应

制备的聚氨酯杂化聚合物

- a) 至少一种NCO预聚物作为多异氰酸酯(A),
- b) 至少一种含有异氰酸酯反应性基团的化合物(B),其选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚醚酯多元醇和氨基封端聚醚,
- c) 任选地,扩链剂和/或交联剂(C)
- d) 任选地,催化剂(D),
- e) 任选地,辅助剂和/或添加剂(E),

其中所述NCO预聚物具有10重量%至40重量%的NCO含量并由至少一种选自脂族和芳族多异氰酸酯的多异氰酸酯(A')和至少一种选自具有> 1000 g/mol,优选> 1500 g/mol,更优选 2000 g/mol的数均分子量的聚苯乙烯多元醇和具有> 2000 g/mol,优选> 3000 g/mol的数均分子量的聚丙烯腈多元醇的多元醇组分(B')和任选至少一种选自聚酯多元醇、聚醚多元醇和聚醚酯多元醇的其它多元醇(B'')制备。

[0011] 本发明的另一主题是制备聚氨酯杂化聚合物的方法,其中使多异氰酸酯(A)与含有异氰酸酯反应性基团的化合物(B)和任选扩链剂和/或交联剂(C)在任选催化剂(D)和任选辅助剂和/或添加剂(E)存在下在0.8:1至3.5:1的NCO基团:OH和/或NH基团的摩尔比下反应,其特征在于

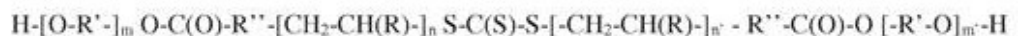
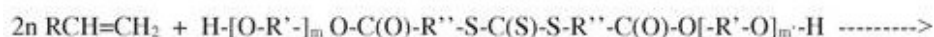
- i) 所用多异氰酸酯(A)是具有10重量%至40重量%的NCO含量的NCO预聚物,

其由至少一种选自脂族和芳族多异氰酸酯的多异氰酸酯(A')和至少一种选自具有> 1000 g/mol,优选> 1500 g/mol,更优选 2000 g/mol的数均分子量的聚苯乙烯多元醇和具有> 2000 g/mol,优选> 3000 g/mol的数均分子量的聚丙烯腈多元醇的多元醇组分(B')和任选至少一种选自聚酯多元醇、聚醚多元醇和聚醚酯多元醇的其它多元醇(B'')制备,并且

ii) 所用的含有异氰酸酯反应性基团的化合物(B)是选自聚酯多元醇、聚醚多元醇、聚醚酯多元醇和氨基封端聚醚的至少一种化合物。

[0012] 本发明的方法能将聚苯乙烯单元和/或聚丙烯腈单元直接并入聚氨酯中。

[0013] 所用的聚苯乙烯多元醇和聚丙烯腈多元醇是具有下式并如下所示制备的化合物:



R在此代表芳基C₆H₅或代表腈基团CN。n、n'、m和m'各自是≥ 1的整数。R'和R''是亚烷基。

[0014] 作为可用于加工异氰酸酯封端预聚物的异氰酸酯基团反应性化合物(B),可以使用可用于制备聚氨酯并具有至少两个含氢原子的异氰酸酯反应性基团的各种化合物。作为异氰酸酯基团反应性化合物,优选使用聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚醚酯多元醇和氨基封端聚醚或其混合物。特别优选的是聚醚多元醇。

[0015] 作为组分(B''),优选使用聚醚多元醇、聚酯多元醇和聚醚酯多元醇或其混合物。

[0016] 合适的聚醚多元醇可由一种或多种在亚烷基中具有2至4个碳原子的环氧烷通过已知方法制备,例如通过使用碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾、或碱金属醇盐如甲醇钠、乙醇钠、乙醇钾或异丙醇钾作为催化剂并在加入至少一种含有结合的2至8个反应性氢原子的起始剂分子下的阴离子聚合,或通过使用路易斯酸如五氯化锑和氟化硼醚合物、

或漂白土作为催化剂的阳离子聚合。也可使用多金属氰化物化合物,所谓的DMC催化剂作为催化剂。合适的环氧烷的实例是四氢呋喃、1,3-环氧丙烷、1,2-和2,3-环氧丁烷、氧化苯乙烯,优选环氧乙烷和1,2-环氧丙烷。环氧烷可独立地、交替相继地或作为混合物使用。

[0017] 可考虑的起始剂分子的实例是:水、有机二羧酸如琥珀酸、己二酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸,脂族和芳族、任选N-单-、N,N-和N,N'-二烷基取代的在烷基中具有1至4个碳原子的二胺,如任选单-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-和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'-二氨基二苯甲烷。

[0018] 另外可考虑的起始剂分子是:烷醇胺,如乙醇胺、二乙醇胺、N-甲基-和N-乙基乙醇胺、N-甲基-和N-乙基二乙醇胺和三乙醇胺,和氨。优选使用多元醇,特别是二元至八元醇,如乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、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、葡萄糖、果糖和蔗糖。

[0019] 聚醚多元醇,优选聚氧乙烯多元醇、聚氧丙烯多元醇和聚氧丙烯-聚氧乙烯多元醇具有1.5至5.0,优选1.8至4.2,特别是2.0至3.5的数均官能度和优选32至1500,更优选60至1000,特别是60至800的数均分子量。

[0020] 在此优选通过使用不同起始剂获得不同官能度。

[0021] 可根据本发明使用的聚酯多元醇主要具有羟基端基。与此相比,它们只具有极少量的羧酸端基。

[0022] 合适的聚酯多元醇可具有250 Da至10000 Da,优选300 Da至6000 Da的分子质量。聚酯多元醇中的羟基端基数可为2至6。聚酯多元醇的平均官能度优选为 > 2 至 < 3 。

[0023] 可用于制备聚酯多元醇的低分子量多元醇优选是具有2至6的羟基官能度的那些。在优选实施方案中,它们具有2至36,更优选2至12个碳原子。用于形成聚酯的醇组分中的所有醇基团的优选至少90摩尔%,更优选100摩尔%源自非支化 α, ω -二醇(基于用于形成聚酯的醇组分中的醇基团的总含量为100摩尔%计)。

[0024] 非常特别优选的是选自下列组的多元醇:乙二醇和二乙二醇(包括其更高级同系物)、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇(包括其更高级同系物)。

[0025] 当然也可使用这些多元醇与彼此或与其它多元醇的混合物,其中在下一情况下所列举的多元醇优选贡献所有羟基的至少90摩尔%。

[0026] 即使不优选,原则上可以另外使用选自下列组的多元醇:1,2-丙二醇、二丙二醇及其更高级同系物、2-甲基丙-1,3-二醇、新戊二醇、3-甲基戊-1,5-二醇、甘油、季戊四醇、1,1,1-三羟甲基丙烷和具有5至12个碳原子的碳水化合物(例如异山梨醇)。这些同样可与彼此或与其它多元醇混合。但是,在各种情况下,如果使用这些多元醇,上文认定为非常特别优选的非支化 α, ω -二醇贡献所有羟基的至少90摩尔%。

[0027] 可用于制备聚酯多元醇的低分子量多羧酸等同物特别具有2至36,优选2至12个碳原子。低分子量多羧酸等同物可以是脂族或芳族的。它们优选选自:琥珀酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、戊二酸、己二酸、癸二酸、辛二酸、壬二酸、1,10-癸烷二甲酸、1,12-十二烷二甲酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、均苯四酸和偏苯三酸。

[0028] 当然也可使用这些低分子量多羧酸等同物与彼此或与其它多羧酸等同物的混合

物,其中在后一情况下所列举的多羧酸优选贡献所有羧基的至少90摩尔%。

[0029] 如果使用或一起使用羟基羧酸(包括它们的内酐(内酯)),则优选使用己内酯和/或6-羟基己酸。

[0030] EP1702941A1中描述的化合物可用作聚醚酯多元醇。

[0031] 可用的氨基封端聚醚多元醇的实例是来自Huntsman的所谓的Jeffamine[®],例如D-230、D-400、D-2000、T-403、T-3000、T-5000或来自BASF的相应产品,例如聚醚胺D230、D400、D200、T403、T5000,或聚四氢呋喃胺(BASF产品:聚四氢呋喃胺1700)。

[0032] 使用具有至少两个异氰酸酯反应性基团的物质作为扩链剂和/或交联剂(C),其中该物质具有至少一个游离SH、OH或NH基团。具体地,实例包括下列化合物:乙二胺、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、甘油、2,3-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2-甲基丙-1,3-二醇、1,2-戊二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基丙-1,3-二醇、2-甲基丁-1,4-二醇、2-甲基丁-1,3-二醇、单乙二醇、1,1,1-三羟甲基乙烷、3-甲基-1,5-戊二醇、1,1,1-三羟甲基丙烷、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、2-乙基己-1,6-二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,11-十一烷二醇、1,12-十二烷二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,4-环己二醇、1,3-环己二醇、甲苯二胺或其衍生物,如3,5-二乙基甲苯-2,4-二胺、三乙二醇二胺和水。在这一优选实施方案中,扩链剂的分子量优选为100至400 g/mol,更优选100至200 g/mol,特别是100至150 g/mol。

[0033] 如果与聚苯乙烯多元醇发生后续反应,用于制备预聚物的多异氰酸酯(A')优选是芳族多异氰酸酯。优选使用通式R(NCO)_z的芳族多异氰酸酯,其中R是具有芳基(Aromaten)的多价有机基团且z是至少2的整数。这些的实例是:4,4'-苯二异氰酸酯、1,3-邻二甲苯二异氰酸酯、1,3-对二甲苯二异氰酸酯、1,3-间二甲苯二异氰酸酯、2,4-二异氰酸根合-1-氯苯、2,4-二异氰酸根合-1-硝基苯、2,5-二异氰酸根合-1-硝基苯、间苯二异氰酸酯、对苯二异氰酸酯、甲苯2,4-二异氰酸酯、甲苯2,6-二异氰酸酯、甲苯2,4-二异氰酸酯和2,6-二异氰酸酯的混合物、萘1,5-二异氰酸酯、1-甲氧基苯2,4-二异氰酸酯、二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷2,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷2,2'-二异氰酸酯、联苯4,4'-二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯、萘1,5-二异氰酸酯和3,3'-二甲基二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯;三异氰酸酯,如三苯甲烷4,4',4''-三异氰酸酯和甲苯2,4,6-三异氰酸酯,和四异氰酸酯,如4,4'-二甲基二苯甲烷2,2'-5,5'-四异氰酸酯。

[0034] 特别优选的是甲苯二异氰酸酯、二苯甲烷2,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯、多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯和衍生物,例如碳二亚胺、脲酮亚胺和/或异氰脲酸酯形式的这些异氰酸酯的改性化合物,及其混合物。

[0035] 相反,如果与聚丙烯腈多元醇发生后续反应,对于制备该预聚物优选可考虑本身已知的脂族、脂环族和/或芳脂族多异氰酸酯及其混合物。这些的实例在此包括1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯、苯二亚甲基二异氰酸酯、环己烷1,4-二异氰酸酯(CHDI)、甲基二环己基二异氰酸酯(H12-MDI),以及脲基甲酸酯、缩二脲和碳二亚胺形式的这些异氰酸酯的改性化合物,以及异氰酸酯二聚物和三聚物(U. Meier-Westhues, Polyurethanes - Coatings, Adhesives and Sealants, Hannover: Vincentz Network, 2007 (European Coatings Tech Files) ISBN 3-87870-334-1)。

[0036] 特别优选的是1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和甲基二环己基二

异氰酸酯。

[0037] 可考虑用作制备异氰酸酯封端预聚物的合适多元醇(B')的是基于丙烯腈或苯乙烯并可通过RAFT聚合获得的多元醇。

[0038] 所用催化剂(D)可以是对于聚氨酯制备而言常见的所有催化剂。例如在“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第三版1993,第3.4.1章中描述了这样的催化剂。在此,可考虑的实例是有机金属化合物,优选有机锡化合物,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),和有机羧酸的二烷基锡(IV)盐,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,以及羧酸铋,如新癸酸铋(III)、2-乙基己酸铋和辛酸铋或混合物。

[0039] 另外可能的催化剂是强碱性胺催化剂。这些的实例是脒,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、二甲基苄基胺、N-甲基-、N-乙基-和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'-四甲基己二胺、五甲基二亚乙基三胺、四甲基二氨基乙基醚、双(二甲基氨基丙基)脒、二甲基哌嗪、1,2-二甲基咪唑、1-氮杂双环[3.3.0]辛烷,优选1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷,和烷醇胺化合物,如三乙醇胺、三异丙醇胺、N-甲基-和N-乙基二乙醇胺和二甲基乙醇胺。这些催化剂可独立地或作为混合物使用。任选使用金属催化剂和碱性胺催化剂的混合物作为催化剂(D)。催化剂(D)可例如作为催化剂或催化剂组合以基于组分(A)至(E)的重量计0.001重量%至5重量%,特别是0.05重量%至2重量%的浓度使用。

[0040] 所用辅助剂和/或添加剂(E)可以是发泡剂、触变添加剂、填料、抗氧化剂、染料、颜料、脱模剂、荧光增白剂和抗热、光和/或UV辐射的稳定剂、增塑剂或表面活性物质。

[0041] 合适的脱模剂的实例包括:脂肪酸酯与多异氰酸酯的反应产物、含有氨基的聚硅氧烷和脂肪酸的盐、具有至少8个碳原子的饱和或不饱和脂(环)族羧酸和叔胺的盐,以及特别是内脱模剂,如例如EP 153 639中公开的通过褐煤酸和至少一种具有至少10个碳原子的脂族羧酸的混合物与具有60至400 g/mol的分子量的至少双官能烷醇胺、多元醇和/或多胺的酯化或酰胺化制备的羧酸酯和/或羧酰胺,如例如DE-A-3 607 447中公开的有机胺、硬脂酸的金属盐和有机单-和/或二羧酸或其酐的混合物,或如例如US 4 764 537中公开的亚氨基化合物、羧酸的金属盐和任选羧酸的混合物。

[0042] 所用发泡剂可以是在聚氨酯制备中已知的所有发泡剂。这些可包括化学和/或物理发泡剂。例如在“Kunststoffhandbuch”,第7卷,“Polyurethane”,Carl Hanser Verlag,第三版1993,第3.4.5章中描述了这样的发泡剂。在此,化学发泡剂被理解是指通过与异氰酸酯反应形成气体产物的化合物。这样的发泡剂的实例是水或羧酸。在此,物理发泡剂被理解是指溶解或乳化在用于聚氨酯制备的原材料中并在聚氨酯形成条件下蒸发的化合物。这些的实例是烃、卤代烃和其它化合物,如氟代烷烃(氢氟烃,例如HFC245fa或HFC365mfc),如全氟己烷,氢氯氟烃、氢氟烯烃(HF01336mzz、HF01233zd)和醚、酯、酮和/或缩醛。

[0043] 该聚氨酯杂化聚合物可用于制备疏水致密涂层和疏水硬质和软质泡沫。

[0044] 实施例:

所用原材料:

KOH纯度98%	<i>Sigma-Aldrich</i> Chemie GmbH
CS ₂ 纯度99%	<i>Sigma-Aldrich</i> Chemie GmbH
2-溴丙酸纯度> 99%	<i>Sigma Aldrich</i> Chemie GmbH
Cr (III)Cl ₃ 纯度99%	<i>Acros Organics</i>
甲苯纯度99.8%	<i>Sigma-Aldrich</i> Chemie GmbH
PO (环氧丙烷) 纯度99.5%	<i>Sigma-Aldrich</i> Chemie GmbH。

[0045] RAFT试剂的制备:

提供三硫代碳酸钾 (K₂CS₃) 并使K₂CS₃与2-溴丙酸反应以形成三硫代碳酸酯中间化合物

I

根据Macromolecules (2015), 第45卷, 第4958页中的公开制备三硫代碳酸钾。在搅拌的同时向烧瓶中最初装载1230毫升去离子水和215克KOH, 然后加入273克二硫化碳并搅拌。

[0046] 在室温下向其中逐滴加入250克2-溴丙酸并随后搅拌72小时。该反应溶液用CH₂Cl₂洗涤并用浓HCl酸化, 过滤并干燥。在旋转蒸发器上分离出挥发性成分。中间化合物I的收率为45.32 g和36%(理论值: 207.8 g, 0.82 mol)。

[0047] 中间化合物I的丙氧基化以形成RAFT试剂II

在氮气下向高压釜中最初装载在120克甲苯中的18.75克中间化合物I以及0.16催化剂CrCl₃。然后在氮气气氛下计量加入58克环氧丙烷, 加热到80°C并搅拌3.5小时。然后提高反应温度到100°C并在此温度下继续搅拌6小时。

[0048] 在高压釜冷却后过滤并在旋转蒸发器上蒸发。收率为86%。

[0049] RAFT试剂II可具有例如下列结构:

$$\text{H}[\text{-O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)}]_m\text{-O-C(O)-CH(CH}_3\text{)-S-C(S)-S-CH(CH}_3\text{)-C(O)-O-[CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O-}]_{m'}\text{H}$$
, 其中m和m' ≥ 1。

[0050] RAFT试剂II与苯乙烯反应以形成α, ω-聚苯乙烯二醇III

向三颈烧瓶中最初装载19.31克RAFT试剂II、108.5克苯乙烯、521.8克二氧杂环己烷和2.58克2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)。然后用氮气置换该装置内的气氛。该反应在氮气下在60°C下进行22小时。在反应结束时, 在真空下在旋转下蒸发并干燥。收率为87.97 g (69%)。数均分子量为2100 g/mol。

[0051] 经由NCO预聚物制备聚氨酯-聚苯乙烯杂化聚合物和聚氨酯聚合物

所用的起始化合物:

聚苯乙烯二醇III: 数均分子量M_w: 2100 g/mol, 玻璃化转变温度T_G: 40°C, 分解温度T_D: 190°C

催化剂 来自Air Products的Dabco 33LV

多异氰酸酯1 具有33.6重量%的异氰酸酯含量的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯(来自Covestro Deutschland AG的Desmodur® 44M)

多异氰酸酯2 含有低聚脲酮亚胺的4,4'-二苯甲烷二异氰酸酯, 其具有29.5重量%的异氰酸酯含量(来自Covestro Deutschland AG的Desmodur® CD-S)

聚醚多元醇1 由环氧丙烷获得的由甘油起始的聚醚多元醇, 其具有42 mg KOH/g的OH值

聚醚多元醇2 线性的由丙二醇起始的环氧丙烷聚醚多元醇,其具有56 mg KOH/g的OH值

聚醚多元醇3 由环氧丙烷和环氧乙烷获得的由甘油起始的聚醚多元醇,其具有35 mg KOH/g的OH值

三丙二醇

在研钵中研磨聚苯乙烯二醇III,在80°C下添加到多异氰酸酯组分中,由此其溶解并反应以形成NCO预聚物。

[0052] 使用相应的液体多元醇混合物以相同方式制备第二NCO预聚物。

[0053] 在表1中获知各自的材料和量的数据。

[0054] 表1:

	实施例 1 [重量%]	实施例 2 对比[重量%]
聚苯乙烯二醇 III	35.45	
聚醚多元醇 1		3.0
聚醚多元醇 2		20.0
三丙二醇		6.0
二苯甲烷二异氰酸酯	58.3	66.0
多异氰酸酯 2	6.25	5.0
总计	100.0	100.0
预聚物的异氰酸酯含量[重量%]	20.0	19.8
在 25°C下的粘度[mPas]	260	650

[0055] 这两种NCO预聚物可以在聚氨酯化学中的常见条件(室温、剧烈搅拌)下反应以形成聚氨酯。

[0056] 这两种NCO预聚物根据表2中给出的量反应以形成聚氨酯或聚氨酯-聚苯乙烯杂化聚合物。

[0057] 表2:

		实施例 1' [重量份]	实施例 2' 对比[重量份]
聚醚多元醇 3		100	100
催化剂		0.1	0.1
来自实施例 2 的 NCO 预聚物			14.5
来自实施例 1 的 NCO 预聚物		14.5	
最终产物中的聚苯乙烯二醇含量	[重量%]	4.5	---
在多久后达到相容	[min]	2	2
胶凝时间	[min]	24	23
最终产物的性质:			
在 24 小时后		不粘	发粘
15 天后的硬度	肖氏 A	42	37
21 天后的硬度	肖氏 A	42	42
DSC TG1	[°C]	-59.7	-61.1
吸水	[重量%]	4.1	4.4
拉伸试验/断裂伸长率	[%]	104	106
在 100%伸长率下的应力	[N/mm ²]	1.12	1.09

[0058] 在加工过程中,首先没有显著差异。反应混合物在搅拌2分钟后变清澈,但含有聚苯乙烯二醇预聚物的反应混合物明显更迅速凝固。

[0059] 令人惊讶地,在聚苯乙烯二醇的低含量(在最终产物中4.5重量%)下,最终产物已表现出明显较低的吸水倾向(大约7%),而其它物理机械性质与对比产物同样好。

[0060] 试样的制备:

首先使用IKA RW20搅拌器将催化剂与多元醇密切混合5分钟。然后将这一混合物在室温下添加到最初装载在纸杯中的量的各自预聚物中,并用木棍轻轻搅拌。将大约80克质量转移到具有可移除框架的未调温的铝模具(9x9x2cm³)中。使反应混合物在这些条件下固化。

[0061] 试验方法:

以[重量%]计的NCO含量根据EN ISO 11909:2007

以[mPas]计的粘度根据DIN 53019-1 (2008)在25°C下

以[肖氏A]计的硬度根据DIN 53506

以[重量%]计的吸水基于ISO 15512 (2016):

从铸造板中冲压出具有5 cm的直径和大约1 cm的厚度的圆盘。它们在含干燥剂的干燥器中在50°C下干燥4天直至恒重。然后用水替代干燥剂。样品在这些条件下在50°C下储存3天,此后作为重量增加而测定吸水。

[0062] 以[N/mm²]计的拉伸/应力测量根据DIN 53571 (1986)

DSC测量根据EN ISO 11357-1 (2009)

以[min]计的胶凝时间是从混合过程开始直至达到胶凝点所经过的时间。使用来自Gelnorm公司的胶凝计时器(Gel Timer)测定胶凝点。

[0063] 以[min]计的相容性是在搅拌的同时反应组分从浑浊乳状液转变成清澈均匀混合

物所需的时间。

[0064] 令人惊讶地,不可能通过所谓的一步法制备聚氨酯杂化聚合物。甚至在50℃的加工温度下,聚苯乙烯二醇看起来也没有足够快地溶解在由聚醚多元醇、催化剂和二苯甲烷二异氰酸酯组成的反应混合物中以能够参与反应。但是,令人惊讶地发现,如果经由预聚物途径进行制备,可以不用溶剂进行制备。