



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103732644 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 23

(21) 申请号 201280039275. 5

(22) 申请日 2012. 06. 11

(30) 优先权数据

61/496, 268 2011. 06. 13 US

61/496, 868 2011. 06. 14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/041951 2012. 06. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/173938 EN 2012. 12. 20

(73) 专利权人 因温斯特技术公司

地址 瑞士圣加伦

(72) 发明人 理查德·P·贝蒂

卡里娜·阿劳罗·麦克亚当斯

孙燕慧 托马斯·A·米奇卡

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 贺卫国

(51) Int. Cl.

C08G 18/10(2006. 01)

C08G 18/42(2006. 01)

C09D 175/06(2006. 01)

C05G 3/00(2006. 01)

C07C 51/31(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4233408 A, 1980. 11. 11,

WO 2010/088227 A1, 2010. 08. 05,

CN 101772473 A, 2010. 07. 07,

审查员 赵金玲

权利要求书7页 说明书40页 附图1页

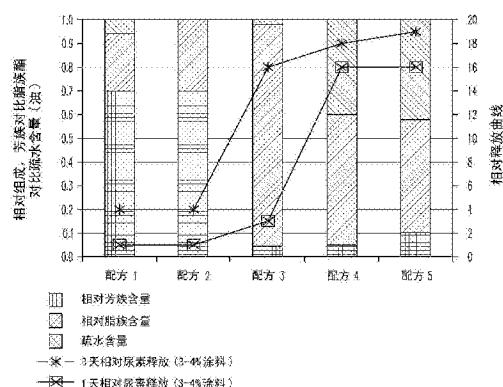
(54) 发明名称

作为用于聚氨酯和聚异氰脲酸酯聚合物的前体的来自环己烷氧化副产物流的脂族聚酯多元醇

(57) 摘要

本发明提供可用作聚氨酯和聚异氰脲酸酯聚合物的组分的聚酯多元醇组合物, 其由环己烷氧化反应副产物, 如来自所述反应的水萃取物和非挥发性蒸馏残留物制备。用于制备作为多种类型的尼龙的制造中重要中间体的己二酸和己内酰胺的工业方法的这种副产物迄今主要仅作为燃料使用。本发明提供增值产物, 用于制备其的方法, 以及用于使用得自该副产物的聚酯多元醇组合物的方法。例如, 本发明提供使用所述多元醇组合物和多官能异氰酸酯制成的聚氨酯 (PU) 和 / 或聚异氰脲酸酯 (PIR) 聚合物。所述的 PU 和 PIR 聚合物可以用作胶粘剂、接合剂 (例如, 用于木材纤维)、涂料 (例如, 用于受控释放肥料), 以及泡沫。

聚合物描述对比相对释放曲线



1. 一种制备多元醇组合物的方法,所述方法包括:
 - (a) 将副产物混合物,任选地在真空下,或任选地在用惰性气体鼓泡下加热,以移除单官能组分和水;
之后,
 - (b) 将一种或多种多羟基化合物,以及任选地,催化剂,
任选地在真空下,或任选地在用惰性气体鼓泡下加入,
并且在加入所述一种或多种多羟基化合物之后,继续加热所得到的混合物以通过蒸馏移除单官能组分和水,
所述副产物混合物包括:
 - i) 任选浓缩的环己烷氧化反应产物的水萃取物;或者,
 - ii) 任选浓缩的环己烷氧化反应产物的非挥发性残留物;或它们的混合物。
2. 权利要求1所述的方法,其中所述单官能化合物在加热和其通过蒸馏移除的步骤之后的残留含量以所述组合物的重量计为10%以下。
3. 权利要求1所述的方法,其中所述单官能化合物在加热和其通过蒸馏移除的步骤之后的残留含量以所述组合物的重量计为5%以下。
4. 权利要求1所述的方法,其中所述单官能化合物在加热和其通过蒸馏移除的步骤之后的残留含量以所述组合物的重量计为2%以下。
5. 权利要求1或2所述的方法,其中所述单官能组分包括一元羧酸和一元醇。
6. 权利要求1或2所述的方法,其中所述多羟基化合物包括二醇、三醇、四醇、糖类或糖醇,或它们的任意组合。
7. 权利要求1或2所述的方法,其中所述多羟基化合物是乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇或山梨糖醇,或它们的组合。
8. 权利要求1或2所述的方法,所述方法还包括将第三组分加入至所述副产物混合物,所述第三组分包括多官能酸,或其活化酯,或其多官能酯,或其酸酐,或者它们的组合,之后加热并通过蒸馏移除单官能化合物。
9. 权利要求8所述的方法,其中所述第三组分包括多官能芳族酸,或其酸酐,或其活化酯,或其多官能酯,或它们的混合物。
10. 权利要求9所述的方法,其中所述第三组分包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四甲酸;其活化酯,其多官能酯,或其酸酐;或它们的任意组合。
11. 权利要求8所述的方法,其中所述第三组分包括多官能脂族酸,或其活化酯,或其多官能酯,或其酸酐;或它们的混合物。
12. 权利要求11所述的方法,其中所述第三组分包括羟基乙酸、柠檬酸、乳酸、苹果酸、富马酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸或己二酸;或其活化酯;或其多官能酯;或其酸酐;或它们的混合物。
13. 权利要求1或2所述的方法,所述方法还包括向所述副产物混合物加入具有两个以上反应性羟基或氨基官能团的多官能交联剂或增链剂。
14. 权利要求13所述的方法,其中所述多官能交联剂或增链剂是乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、环己

烷二甲醇、氢醌双(2-羟乙基)醚、新戊二醇、甘油、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、苯基二乙醇胺、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、季戊四醇、N,N,N',N'-四-(2-羟基丙基)乙二胺、二乙基甲苯二胺或二甲硫基甲苯二胺;或者它们的任意混合物。

15. 权利要求 13 所述的方法,其中所述多官能交联剂或增链剂具有三个以上反应性羟基或氨基官能团。

16. 权利要求 15 所述的方法,其中所述多官能交联剂或增链剂是甘油、三乙醇胺、三羟甲基丙烷、1,2,6-己三醇、季戊四醇、或 N,N,N',N'-四-(2-羟基丙基)乙二胺;或者它们的任意混合物。

17. 权利要求 1 或 2 所述的方法,所述方法包括将所述催化剂加入至所述副产物混合物,其中所述催化剂包括有机金属化合物或强酸。

18. 权利要求 17 所述的方法,其中所述有机金属化合物包括有机汞、有机铅、有机铁、有机锡、有机铋或有机锌化合物,或所述强酸包括甲苯磺酸或二甲苯磺酸。

19. 权利要求 17 所述的方法,其中所述有机金属化合物是钛酸四异丙酯或二月桂酸二丁基锡,或所述强酸是甲苯磺酸或二甲苯磺酸。

20. 权利要求 1 或 2 所述的方法,所述方法还包括将疏水材料加入至所述副产物混合物,之后加热并且通过蒸馏移除单官能组分。

21. 权利要求 20 所述的方法,其中所述疏水材料包括天然油、从其得到的脂肪酸或脂肪酸酯;或它们的混合物。

22. 权利要求 20 所述的方法,其中所述疏水材料包括植物油、从其得到的脂肪酸或脂肪酸酯;或它们的混合物。

23. 权利要求 20 所述的方法,其中所述疏水材料包括动物油、从其得到的脂肪酸或脂肪酸酯,以及它们的混合物。

24. 权利要求 20 所述的方法,其中所述疏水材料包括以下各项中的一种或多种:不可食用植物源油或食用植物源油。

25. 权利要求 20 所述的方法,其中所述疏水材料包括以下各项中的一种或多种:牛油、妥尔油脂肪酸、大豆油、椰子油、蓖麻油或亚麻籽油。

26. 权利要求 20 所述的方法,其中所述疏水材料包括合成油、合成脂肪酸或合成脂肪酸酯。

27. 权利要求 20 所述的方法,其中所述疏水材料是胺化的材料、羟基化的材料,或它们的组合。

28. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述多元醇组合物具有 100 至 500mg KOH/gm 样品的 OH 值;或者,其中所述组合物具有小于 10mg KOH/gm 样品的酸值;或者它们的任意组合。

29. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述多元醇组合物具有 100 至 500mg KOH/gm 样品的 OH 值;或者,其中所述组合物具有小于 5mg KOH/gm 样品的酸值;或者它们的任意组合。

30. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述多元醇组合物具有 100 至 500mg KOH/gm 样品的 OH 值;或者,其中所述组合物具有小于 1mg KOH/gm 样品的酸值;或者它们的任意组合。

31. 权利要求 1 或 2 所述的方法,所述方法还包括加入另一种多元醇、溶剂、催化剂、增链剂、交联剂、固化剂、表面活性剂、发泡剂、填充剂、阻燃剂、增塑剂、光稳定剂、着色剂、蜡、

杀生物剂、矿物、微量营养素、抑制剂或稳定剂。

32. 权利要求 1 或 2 所述的方法,所述方法还包括加入有机或无机添加剂。

33. 权利要求 1 或 2 所述的方法,其中所述副产物混合物是己二酸制造工艺的副产物混合物,或是己内酰胺制造工艺的副产物混合物,或是它们的混合物。

34. 一种多元醇组合物,所述多元醇组合物通过权利要求 1-33 中的任一项所述的方法制备。

35. 一种树脂共混物,所述树脂共混物包含权利要求 34 所述的多元醇组合物,并且任选地还包含催化剂、增链剂、交联剂、固化剂、表面活性剂、发泡剂、填充剂、阻燃剂、增塑剂、光稳定剂、着色剂、蜡、杀生物剂、矿物、微量营养素、抑制剂或稳定剂。

36. 一种树脂共混物,所述树脂共混物包含权利要求 34 所述的多元醇组合物,并且任选地还包含有机或无机添加剂。

37. 权利要求 35 或 36 所述的树脂共混物,所述树脂共混物包含催化剂,当将含有所述催化剂的所述树脂共混物与多官能异氰酸酯接触时所述催化剂适合于催化聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物的形成。

38. 一种制备聚氨酯聚合物的方法,所述方法包括将权利要求 34 所述的多元醇组合物或权利要求 35 或 36 所述的树脂共混物,和多官能异氰酸酯在适合于提供聚氨酯聚合物的条件下组合。

39. 权利要求 38 所述的方法,其中所述多官能异氰酸酯包括脂族二异氰酸酯、环脂族二异氰酸酯、芳族二异氰酸酯、多官能芳族异氰酸酯、有机聚异氰酸酯、改性的聚异氰酸酯、基于异氰酸酯的预聚物,或它们的混合物。

40. 权利要求 38 所述的方法,其中所述多官能异氰酸酯包括单体 MDI、聚合 MDI、脂族二异氰酸酯、环脂族二异氰酸酯、改性的聚异氰酸酯、基于异氰酸酯的预聚物,或它们的混合物。

41. 权利要求 38 所述的方法,其中所述多官能异氰酸酯包含三个以上的异氰酸酯基团。

42. 权利要求 41 所述的方法,其中所述多官能异氰酸酯是聚合 MDI。

43. 权利要求 38-42 中的任一项所述的方法,所述方法还包括将催化剂加入至所述多元醇组合物和所述多官能异氰酸酯。

44. 权利要求 43 所述的方法,其中所述催化剂包含胺或金属羧酸盐或有机金属化合物。

45. 权利要求 44 所述的方法,其中所述胺包括三乙醇胺或重氮双环辛烷,或其中所述金属羧酸盐包括乙酸钾或辛酸钾。

46. 权利要求 38-42 中的任一项所述的方法,所述方法还包括将溶剂加入至所述多元醇组合物和所述多官能异氰酸酯。

47. 权利要求 46 所述的方法,其中所述溶剂包括烃。

48. 权利要求 46 所述的方法,其中所述溶剂包括甲苯。

49. 一种聚氨酯聚合物,所述聚氨酯聚合物通过权利要求 38-48 中的任一项所述的方法制备。

50. 一种制备聚异氰脲酸酯聚合物的方法,所述方法包括将权利要求 34 所述的多元醇

组合物或权利要求 35 或 36 所述的树脂共混物,和多官能异氰酸酯在适合于提供所述聚异氰脲酸酯聚合物的条件下混合。

51. 权利要求 50 所述的方法,其中所述多官能异氰酸酯是 MDI。

52. 权利要求 50-51 中的任一项所述的方法,所述方法还包括将催化剂加入至所述多元醇组合物和所述多官能异氰酸酯。

53. 权利要求 52 所述的方法,其中所述催化剂包括胺、有机金属化合物或金属羧酸盐。

54. 权利要求 53 所述的方法,其中所述胺包括三乙醇胺或重氮双环辛烷,或所述有机金属化合物包括钛酸四异丙酯或二月桂酸二丁基锡,或者所述金属羧酸盐包括乙酸钾或辛酸钾。

55. 一种聚异氰脲酸酯聚合物,所述聚异氰脲酸酯聚合物通过权利要求 50-54 中的任一项所述的方法制备。

56. 一种制备用于形成固体聚合物的预聚物组合物的方法,所述方法包括将权利要求 34 所述的多元醇组合物或权利要求 35 或 36 所述的树脂共混物,与共反应物,以及任选地,催化剂,以及任选地,溶剂,以及任选地,一种或多种选自由以下各项组成的组的另外的成分组合:另一种多元醇、溶剂、催化剂、增链剂、交联剂、固化剂、表面活性剂、发泡剂、填充剂、阻燃剂、增塑剂、光稳定剂、着色剂、蜡、杀生物剂、矿物、微量营养素、抑制剂和稳定剂。

57. 一种制备用于形成固体聚合物的预聚物组合物的方法,所述方法包括将权利要求 34 所述的多元醇组合物或权利要求 35 或 36 所述的树脂共混物,与共反应物,以及任选地,催化剂,以及任选地,溶剂,以及任选地,一种或多种选自由有机添加剂和无机添加剂组成的组的另外的成分组合。

58. 权利要求 56 或 57 所述的方法,其中所述聚合物是聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物,所述共反应物是多官能异氰酸酯,并且所述任选的溶剂是不与所述异氰酸酯反应的非反应性溶剂,或是与所述异氰酸酯反应并且结合到所述聚氨酯或聚异氰脲酸酯中的反应性溶剂。

59. 权利要求 58 所述的方法,其中所述溶剂是芳族烃、不饱和烃、酯、碳酸酯、醚、酮、酰胺、二醇醚、二醇酯、二醇醚酯、卤化碳或二甲亚砜(DMSO);或者它们的任意混合物。

60. 权利要求 59 所述的方法,其中所述芳族烃是甲苯、二甲苯或高沸点芳族烃混合物;或者它们的混合物。

61. 权利要求 60 所述的方法,其中所述高沸点芳族烃混合物是芳族 150。

62. 权利要求 59 所述的方法,其中所述不饱和烃是苧烯。

63. 权利要求 59 所述的方法,其中所述酯是乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸叔丁酯、乙醇酸甲酯、乙醇酸乙酯、乙醇酸丙酯、乙醇酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、丁二酸二异丁酯、戊二酸二异丁酯、己二酸二异丁酯、6-羟基己酸甲酯、5-羟基戊酸甲酯、4-羟基丁酸甲酯、乙酰丙酸甲酯、乙酰丙酸乙酯、丁内酯、戊内酯、3-乙氧基乙基丙酸酯(EEP)、大豆脂肪酸甲酯、异山梨酯,或生物琥珀酸酯;或者它们的任意混合物。

64. 权利要求 59 所述的方法,其中所述酯是得自天然脂肪或油的酯,或是得自碳水化合物化合物的酯,或是包含得自发酵的材料酯。

65. 权利要求 59 所述的方法,其中所述碳酸酯是碳酸二甲酯或碳酸丙二酯;或它们的

混合物。

66. 权利要求 59 所述的方法, 其中所述醚是四氢呋喃或二甲基异山梨醇 ; 或它们的混合物。

67. 权利要求 59 所述的方法, 其中所述酮是丙酮、2- 丁酮、甲基异丁基酮、二异丁酮或异佛尔酮 ; 或它们的混合物。

68. 权利要求 59 所述的方法, 其中所述酰胺是二甲基甲酰胺 (DMF)、二甲基乙酰胺 (DMAC) 或 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP) ; 或它们的混合物。

69. 权利要求 59 所述的方法, 其中所述二醇醚是乙二醇丁基醚 (EB)、二甘醇丁基醚或三丙二醇甲基醚 ; 或它们的混合物。

70. 权利要求 59 所述的方法, 其中所述二醇酯是乙二醇二乙酸酯或丙二醇二乙酸酯 ; 或它们的混合物。

71. 权利要求 59 所述的方法, 其中所述二醇醚酯是丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚丙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇丁基醚乙酸酯或二甘醇丁基醚乙酸酯 ; 或它们的混合物。

72. 权利要求 59 所述的方法, 其中所述卤化的溶剂是二氯甲烷或对 - 氯三氟甲苯。

73. 权利要求 59-72 中的任一项所述的方法, 其中所述催化剂是胺。

74. 权利要求 73 所述的方法, 其中所述胺是三乙醇胺或重氮双环辛烷, 或它们的混合物。

75. 一种预聚物组合物, 所述预聚物组合物通过权利要求 56-74 中的任一项所述的方法制备。

76. 一种泡沫组合物, 所述泡沫组合物包含权利要求 49 所述的聚氨酯聚合物, 或权利要求 55 所述的聚异氰脲酸酯聚合物, 或权利要求 75 所述的预聚物组合物 ; 和发泡剂, 以及, 任选地, 表面活性剂。

77. 权利要求 76 所述的泡沫组合物, 其中所述发泡剂包括具有 3 至 7 个碳原子的烃、氢氟烃、水或二氧化碳 ; 或它们的混合物。

78. 权利要求 77 所述的泡沫组合物, 其中所述氢氟烃是 1,1,1,3,3- 五氟丙烷 (HFC-245fa)、1,1,1,2- 四氟乙烷 (HCF-134a)、1,1- 二氯 -1- 氟乙烷 (HCFC 141-B)、氯二氟甲烷 (HCFC R-22) 或 1,1,1,3,3- 五氟丁烷 (HFC-365mfc) ; 或它们的组合。

79. 权利要求 77 所述的泡沫组合物, 其中所述烃是丁烷、正戊烷、 异戊烷、环戊烷、己烷、环己烷, 或它们的烯烃类似物中的任一个 ; 或它们的组合。

80. 一种制备聚合物泡沫组合物, 所述方法包括将权利要求 75 所述的预聚物组合物, 或权利要求 35 或 36 所述的树脂共混物和多官能异氰酸酯 ; 与包括具有 3 至 7 个碳原子的烃、氢氟烃、水或二氧化碳, 或它们的混合物的发泡剂 ; 以及任选地, 表面活性剂 ; 在适合于所述发泡剂在所述预聚物组合物固化成权利要求 49 或权利要求 55 所述的固体聚合物材料之前在所述预聚物组合物中产生发泡状态的条件组合。

81. 一种密封剂, 所述密封剂包含权利要求 49 所述的聚氨酯聚合物, 权利要求 55 所述的聚异氰脲酸酯聚合物, 或权利要求 75 所述的预聚物组合物。

82. 一种密封物体或其中的空隙的方法, 所述方法包括将权利要求 75 所述的预聚物组合物施加至所要密封的物体, 之后将所述物体上的所述预聚物组合物保持在适合于所述预

聚物组合物形成权利要求 49 或 55 所述的固体聚合物材料的条件下。

83. 一种粘接剂或接合剂,其包含权利要求 49 所述的聚氨酯聚合物,权利要求 55 所述的聚异氰脲酸酯聚合物,或权利要求 75 所述的预聚物组合物。

84. 一种使得两个以上固体对象粘接或接合的方法,所述方法包括将权利要求 75 所述的预聚物组合物施加至所述两个以上固体对象,将所述两个以上固体对象彼此邻近地放置,并且将邻近的对象上的所述预聚物组合物保持在适合于所述预聚物组合物形成权利要求 49 或 55 所述的固体聚合物材料的条件下。

85. 一种涂料,所述涂料包含权利要求 49 所述的聚氨酯聚合物,权利要求 55 所述的聚异氰脲酸酯聚合物,或权利要求 75 所述的预聚物组合物。

86. 一种将涂料涂覆至一个或多个固体对象的方法,所述方法包括将权利要求 75 所述的预聚物组合物涂覆至所述固体对象,之后,将所述对象上的所述预聚物组合物保持在适合于所述预聚物组合物形成权利要求 49 或 55 所述的固体聚合物材料的条件下。

87. 一种带涂层的颗粒肥料组合物,其包括颗粒形式的肥料物质,在所述颗粒形式的肥料物质上具有包含权利要求 49 所述的聚氨酯聚合物或权利要求 55 所述的聚异氰脲酸酯聚合物的涂层。

88. 权利要求 87 所述的带涂层的颗粒肥料组合物,其中所述肥料物质是尿素。

89. 权利要求 87 所述的带涂层的颗粒肥料组合物,其中所述肥料物质是小球状或粒状尿素。

90. 权利要求 87-89 中的任一项所述的带涂层的颗粒肥料组合物,其中所述带涂层的颗粒肥料是受控释放的或延时释放的肥料。

91. 权利要求 87-89 中的任一项所述的带涂层的颗粒肥料组合物,其中所述涂层是可生物降解的。

92. 权利要求 87-89 中的任一项所述的带涂层的颗粒肥料组合物,其中所述组合物还包含除草剂、杀虫剂或杀真菌剂,或它们的任意组合。

93. 权利要求 87-89 中的任一项所述的带涂层的颗粒肥料组合物,其中所述多元醇组合物的所述第三组分包括在包含所述多元醇的所述树脂组合物的制备中加入的多官能芳族酸,或其酸酐,或其活化酯,或其多官能酯,或它们的混合物。

94. 权利要求 93 所述的带涂层的颗粒肥料组合物,其中所述组合物展现出比芳族官能团含量较低的比较组合物缓慢的肥料在田地条件下的释放曲线。

95. 一种制备权利要求 87-94 中的任一项所述的带涂层的颗粒肥料组合物的方法,所述方法包括用权利要求 75 所述的预聚物组合物涂布颗粒形式的肥料物质,之后将颗粒形式的肥料物质上的所述预聚物组合物保持在适合于所述预聚物组合物形成权利要求 49 或 55 所述的固体聚合物材料的条件下。

96. 一种制备权利要求 93 所述的组合物的方法,所述方法包括权利要求 95 所述的方法,其中所述多元醇组合物的所述第三组分包括多官能芳族酸,或其酸酐,或其活化酯,或其多官能酯,或它们的混合物;以使得存在比脂族酸,或其酸酐,或其活化酯,或其多官能酯;或比疏水材料更大比例的芳族酸,或其酸酐,或其活化酯,或其多官能酯。

97. 一种纤维增强复合材料,所述纤维增强复合材料包含权利要求 49 所述的聚氨酯聚合物或权利要求 55 所述的聚异氰脲酸酯聚合物和纤维物质。

98. 权利要求 97 所述的纤维增强复合材料,其中所述纤维物质是纤维素。

99. 权利要求 98 所述的纤维增强复合材料,其中所述纤维素物质包括木纤维。

100. 一种制备纤维增强复合材料的方法,所述方法包括将纤维物质与权利要求 75 所述的预聚物组合物接触,之后在适合于所述预聚物组合物形成权利要求 49 或 55 所述的固体聚合物材料的条件下保持所述预聚物组合物与所述纤维物质接触。

作为用于聚氨酯和聚异氰脲酸酯聚合物的前体的来自环己烷氧化副产物流的脂族聚酯多元醇

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2011 年 6 月 13 日提交的美国临时申请 61 / 496, 268, 以及 2011 年 6 月 14 日提交的 61 / 496, 868 的优先权权益, 其公开内容通过引用以它们的全文形式结合在此。

[0003] 背景

[0004] 随着基于石油的材料在价格上升和环境压力增加, 对于来自石化工艺的所有产物, 包括与所需主要产物一起形成的不可避免的副产物的最大可能程度的合理使用存在日益增长的需求。反应副产物通常是可能在组成上复杂的混合物, 其难以直接使用, 并且难以和 / 或经济地提纯。它们经常作为很小或没有价值的材料处理, 例如丢弃或用于燃料价值燃烧。

[0005] 在己二酸或己内酰胺从环己烷的制造中已知的是, 因为化学转化不以 100% 产率完美地进行, 产生副产物流。这些副产物流含有具有官能团的多种分子, 所述官能团中包括一种或多种醇、烯烃、羧酸、内酯、酯和酮基团等, 以及它们的组合。这些副产物流是复杂的混合物。已知的是使用一些副产物流用于它们的燃料价值。在这种用途中, 对副产物流中存在的官能团的价值很少或没有认识或回收。作为结果, 来自己二酸制造的大部分副产物流保持为未充分利用。

[0006] 由环己烷制造己二酸通常包括两个步骤。首先, 使用空气将环己烷氧化为环己醇 (A) 和环己酮 (K) 的混合物, 该混合物被称为 KA。其次, 使用硝酸将 KA 氧化为己二酸, 尼龙-66 前体。

[0007] 相似的“环己烷氧化”步骤也在己内酰胺由环己烷的制造中进行。在己内酰胺制造工艺中, 将环己酮转化为其肟, 之后使其经历分子重排以产生己内酰胺。之后己内酰胺可以聚合以提供尼龙-6。

[0008] 在已知的环己烷氧化工艺中, 通常将环己烷用氧或含有氧的气体以低转化率氧化, 以制备在环己烷中含有环己醇 (A)、环己酮 (K) 和环己基氢过氧化物 (CHHP) 的中间体流。CHHP 是环己烷向 KA 氧化中的重要中间体, 并且在本领域中已知有优化 CHHP 向 KA 转化的多种工艺, 以最大化 KA 的产率。除了 K、A 和 CHHP 之外, 环己烷氧化还产生副产物。在一些情况下, 已经发现这些副产物干扰将 CHHP 转化为 KA 的后续处理。

[0009] 已知可以通过使含有 K、A 和 CHHP 的中间体流与水或苛性碱接触将至少一些干扰副产物移除, 例如美国专利号 3, 365, 490 中描述的, 其通过引用以其全部内容结合在此。该专利描述了环己烷的空气氧化, 之后用硝酸转化成二酸, 如己二酸, 以及副产物废弃流的处理。这种接触或萃取产生两相混合物, 其在相分离之后产生含有 K、A 和 CHHP 的纯化的环己烷流 (可以对其进行已知的高产率工艺以将 CHHP 转化为 KA) 和副产物水流。该副产物水流 (“水洗物”) 包含在环己烷的初始氧化过程中形成的多种单-和二-酸、羟基-酸和其他氧化副产物。

[0010] 无论是否进行水洗作为中间步骤, 将含有 K、A 和 CHHP 的流通过本领域公知的方法

进一步处理,以完成 CHHP 至 K 和 A 的转化。之后将所得到的混合物再次通过本领域公知的方法精制,以回收未转化的环己烷用于再循环并获得纯化的 K 和 A 用于随后向己二酸的氧化或向己内酰胺的转化。总的来说,副产物流,在本文有时称为“副产物”流,其可由环己烷氧化工艺获得,包括“水洗物”(通过环己烷氧化物的水萃取产生的水性流)和“NVR”(来自 KA 精制的高沸点蒸馏底部产物),CAS 注册号 68411-76-7。“水洗物”通过移除至少一些水的浓缩产生已知为“COP 酸”CAS 注册号 68915-38-8 的流。也参见已公开美国专利申请 US2004 / 0054235,其描述了生产“非挥发性残留物”,来自环己烷氧化产物环己醇和环己酮的蒸馏回收的高沸点蒸馏底部产物,被称为“NVR”,其具有低铬含量,更适合于燃烧;通过引用结合在此的 US2012 / 0064252 和 US2012 / 0101009,描述了 NVR、水洗物或 COP 酸通过将游离酸官能团转化为单体酯和低聚酯,并且将低聚酯转化为单体酯的处理。

[0011] 已知“水洗物”、“COP 酸”和“NVR”同时含有单和多官能物质(官能单体),其主要具有的官能团包括酸、过氧化物、酮、醇和酯。还已知存在其他官能团如醛、内酯和烯烃。多个官能团可以组合于单个分子中,如在羟基酸,例如羟基己酸或羟基戊酸中。通常,酸官能团在直链的烷基链的一端,并且羟基可以沿着链存在于多种位置上。这些副产物流内含有的单和多官能材料主要是脂族的。羟基酸的已知实例包括 6-羟基己酸、5-羟基戊酸、3-羟基戊酸和 3-羟基丙酸。类似地,简单的单酸的已知实例包括甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸和己酸。二酸的已知实例包括琥珀酸、戊二酸和己二酸。酮酸的已知实例包括 4-氧代戊酸(也称为乙酰丙酸)和 5-氧代己酸。醇的已知实例包括环己醇、1-丙醇、1-丁醇、1-戊醇和多种二醇如 1,2-、1,3- 和 1,4- 环己二醇,多种丁二醇同分异构体,以及多种戊烷二醇同分异构体。

[0012] 概述

[0013] 发明人在本申请中发现了一种从环己烷氧化副产物提供具有新的和独特的组成的多元醇的新的简单和经济的方法。进一步发现这些多元醇可以用于制备新的和独特的聚氨酯,并且由此获得的聚氨酯可在宽范围的多种应用中使用。通过使用本发明的方法,不需要首先将单独的单体如己二酸从环己烷氧化副产物分离。令人惊讶地,可以将复杂的混合物直接用于提供有用的多元醇的简单方法中。该发现具有很大价值,因为它可以消除对高成本的和复杂的纯化或分离方法的需求。本公开关注于得自环己烷至 KA 的氧化的副产物流的利用。显著地,本发明的多元醇组合物可以作为树脂共混物的组分使用,其可以与共反应物、催化剂和其他成分组合以提供预聚物组合物,其之后可以经历聚合以提供可用作涂料、密封剂、接合剂等等的聚合物材料,如用于受控释放肥料组合物的涂料。

[0014] 本发明可以提供脂族聚酯多元醇组合物、从环己烷氧化副产物制备多元醇组合物的方法、使用脂族聚酯多元醇组合物方法如在树脂共混物的形成中、包含结合有多元醇组合物的树脂共混物的预聚物组合物、制备和使用结合有本发明的多元醇组合物的预聚物组合物方法、用于灵活应用的结合有含多元醇的预聚物组合物的聚氨酯(PU)和聚异氰脲酸酯(PIR)组合物、用于半刚性应用的聚氨酯组合物、用于刚性应用的聚氨酯组合物、泡沫组合物、制备泡沫组合物方法、使用泡沫组合物方法、PIR 和 / 或 PIR 泡沫体、使用 PU 和 / 或 PIR 泡沫体的方法、PU 涂料组合物、制备 PU 涂料组合物方法、使用 PU 涂料组合物方法、PU 胶粘剂组合物、制备 PU 胶粘剂组合物方法、使用 PU 胶粘剂组合物方法、PU 接合剂组合物、制备 PU 接合剂组合物方法、使用 PU 接合剂组合物方法等。

[0015] 例如,本发明可以提供结合有本发明的聚氨酯和聚异氰脲酸酯组合物可用于涂料、胶粘剂、弹性体、密封剂、接合剂等的新材料。更具体地,本发明可以提供结合有通过本发明的方法制备的多元醇组合物的用于受控释放肥料组合物的涂料。

[0016] 本发明可以通过应用本发明的方法,由得自环己烷氧化产物的副产物流开始提供多元醇组合物,其中多元醇组合物通过起始于以下各项中的一种或多种获得:水萃取物(水洗物)、浓缩水萃取物(COP 酸)或非挥发性残留物(NVR);任选地加热移除至少一部分水和至少一部分游离和结合的单官能组分,加入多羟基化合物,并且通过任选地在真空下或任选地在惰性气体鼓泡下加热而移除至少一部分水和至少一部分游离和结合的单官能组分,以形成多元醇组合物。因此,本发明可以由数种来源通过环己烷氧化方法的副产物流的处理提供多元醇组合物。

[0017] 例如,本发明可以提供一种制备多元醇组合物的方法,所述方法包括:

[0018] 将副产物混合物;和一种或多种多羟基化合物;以及任选地,催化剂;任选地在真空下,或者任选地在用惰性气体鼓泡下加热,以通过蒸馏移除单官能组分和水,所述副产物混合物包括:i) 环己烷氧化反应产物的水萃取物,其任选地浓缩;或者, ii) 环己烷氧化反应产物的非挥发性残留物,其任选地浓缩,或者它们的混合物。

[0019] 单官能组分尤其包括,一元羧酸等如甲酸、乙酸等;并且单官能组分还包括单羟基化合物,即,一元醇,如环己醇。

[0020] 此外,该方法可以包括以下步骤:在加入一种或多种多羟基化合物之前,将副产物混合物,任选地在真空下,或任选地在用惰性气体鼓泡下加热,以移除单官能组分和水,之后继续加热所得到的混合物。多元醇可以是二元醇,或者可以是三醇、四醇,或更高级多元醇如糖类、糖醇等。

[0021] 该方法可以还包括在加热和蒸馏过程之前或过程中加入多羧酸,或其酯或酸酐;或加入疏水材料;或它们的任意组合。

[0022] 加热和蒸馏过程可以使用真空、惰性气体鼓泡、过热水蒸气、特定的仪器如多种类型的蒸发器,或它们的组合,以提高质量传递以及水和单官能组分的移除。

[0023] 多羟基化合物和所加入的其他任选的组分的相对量可以调节以提供具有有益的低酸值(如由通过引用结合在此的标准 ASTM 方法测定,优选小于 10mg KOH / gm 样品,更优选小于 5mg KOH / gm 样品)和约 30 至约 500mg KOH / gm 样品或约 100 至约 500mg KOH / gm 样品的有益的高 OH 值(多元醇化学中的标准值,由通过引用结合在此的 ASTM 方法测定)的多元醇产物。如果最初未获得合适的酸和 OH 值,可以将所获得的产物在另外的多元醇(二元醇)的存在下再加热。

[0024] 例如,单官能组分在加热步骤之后的残留含量以重量计可以是反应混合物的约 10% 以下,或者可以是约 5% 以下,或者可以是 2% 以下。例如,该方法可以包括将催化剂加入至副产物混合物,之后加热以移除单官能组分;和/或,该方法可以包括加入多羟基化合物之后加热以移除单官能组分,或者可以包括在多羟基化合物的加入之前、同时和/或之后加热。多羟基化合物可以是:二醇(二元醇)、三醇,或更高官能度多元醇,包括但不限于乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇,或它们的组合。

[0025] 另外,包括多官能(即,多羧基)酸、酯或酸酐;和/或疏水材料的第三组合物可

以,例如,在加热混合物以移除水和单官能组分之前或同时加入。其实例包括多官能芳族酸、酸酐和其多官能酯,(例如,二醇单酯),以及多官能脂族酸、酸酐和其多官能酯。

[0026] 多羧酸可以是:二酸、三酸或更高官能度多羧酸或相应的酯或酸酐,包括但不限于多官能芳族酸、多官能芳族酸酐和多官能芳族酯(例如,二醇单酯),以及多官能脂族酸、酸酐和其多官能酯,如琥珀酸、戊二酸、己二酸、邻苯二甲酸、对苯二甲酸、癸二酸、壬二酸、十二烷二酸、柠檬酸、琥珀酸酐、邻苯二甲酸酐、琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯和它们的组合。

[0027] 疏水材料可以是植物油(即,植物源油),或从其得到的脂肪酸或酯;动物油(即,动物源油),或从其得到的脂肪酸或酯;或合成油,合成脂肪酸,或合成脂肪酸酯。油意指疏水化合物,而与其在室温的物理状态无关;即,油在室温可以是固体,如固体脂肪。

[0028] 因此,更具体地,本发明可以提供制备脂族聚酯多元醇的方法,所述方法包括通过以下方式处理来自水萃取物(水洗物),或浓缩水萃取物(COP 酸),或非挥发性残留物(NVR),或它们的混合物的副产物混合物:加入一种或多种多羟基化合物,并且通过加热和蒸馏将至少一部分水与游离和结合单官能组分一起从混合物移除,以使得全部单官能组分中的以重量计约 10% 以下,或 5% 以下,或 2% 以下保留在混合物中。任选地,可以将第三组合物,或疏水材料,或两者,在加热和蒸馏下加入至副产物混合物;从而形成脂族聚酯多元醇。

[0029] 因此,本发明的方法可以还包括加入多羧酸、酯或酸酐,之后加热以移除单官能组分;和/或该方法可以包括加入疏水材料,之后加热以移除单官能组分。之后,如果酸值和 OH 值对于计划的用途不是优化的,可以将其通过以下方式进一步调节:加入另外的多羟基化合物(例如,二元醇),并且进一步加热,任选地在催化剂的存在下,随着蒸馏移除任意其他的单官能组分和/或水。

[0030] 本发明可以提供通过如上所述的方法制备的组合物。通过本发明的方法制备的组合物可以还包含一种或多种本领域技术人员已知的并且依赖于最终使用的其他组分。这种组分可以包括其他多元醇、溶剂、催化剂、增链剂、交联剂、固化剂(curative)、表面活性剂、发泡剂、填充剂、阻燃剂、增塑剂、光稳定剂、着色剂、蜡、杀生物剂、矿物、微量营养素、抑制剂、稳定剂或其他有机或无机添加剂。

[0031] 本发明的或通过本发明的方法制备的多元醇组合物可用于形成树脂共混物,适合作为预聚物组合物的“B 侧”组分。树脂共混物包括多元醇组合物并且可以还包含其他多元醇、溶剂、催化剂、增链剂、交联剂、固化剂、表面活性剂、发泡剂、填充剂、阻燃剂、增塑剂、光稳定剂、着色剂、蜡、杀生物剂、矿物、微量营养素、抑制剂、稳定剂或其他有机或无机添加剂。

[0032] 本发明的树脂共混物可以与多官能异氰酸酯(“A 侧组分”),如亚甲基二苯基二异氰酸酯(MDI)或聚合 MDI(PMDI)反应,以提供本发明的预聚物组合物,其在 A 侧和 B 侧组分的反应之后可以依赖于所使用的特定条件提供本发明的聚氨酯或聚异氰脲酸酯。因此,本发明还提供聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物组合物,制备聚合物组合物的方法,以及使用聚合物组合物的方法。

[0033] 因此,更具体地,本发明可以提供一种制备脂族聚酯多元醇的方法,所述方法包括通过以下方式处理来自水萃取物(水洗物),或浓缩水萃取物(COP 酸),或非挥发性残留物

(NVR), 或它们的混合物的副产物混合物: 加入一种或多种多羟基化合物, 并且通过加热和蒸馏将至少一部分水与游离和结合的单官能组分一起从该混合物移除, 以使得全部单官能组分中的以重量计约 10% 以下, 或 5% 以下, 或 2% 以下保留在混合物中。任选地, 可以将第三组合物, 或疏水材料, 或两者, 在加热和蒸馏的情况下加入至副产物混合物; 从而形成脂族聚酯多元醇。

[0034] 因此, 本发明的方法可以还包括加入多羧酸、酯或酸酐, 之后加热以移除单官能组分; 和 / 或该方法可以包括加入疏水材料, 之后加热以移除单官能组分。之后, 如果酸值和 OH 值对于计划的用途不是优化的, 它们可以通过以下方式进一步调节: 加入另外的多羟基化合物 (例如, 二元醇), 并且进一步加热, 任选地在催化剂的存在下, 随着蒸馏移除任何其他单官能组分和 / 或水, 直至酸值足够低并且 OH 值足够高。

[0035] 本发明可以通过以下方式提供来自本发明的或通过本发明的方法制备的多元醇的聚氨酯 (PU) 或聚异氰脲酸酯 (PIR) 聚合物: 使多元醇组合物与多官能异氰酸酯反应以提供 PU 或 PIR 预聚物组合物, 其在合适的条件下静置之后可以凝结 (set up) 以提供 PU 或 PIR 聚合物。已知的是使用多种胺和多胺作为固化剂、交联剂或增链剂, 并且应当明白的是当像这样使用伯胺或仲胺时, 在所得到的聚合物中可以存在脲键。本发明的聚合物可以用作涂料, 例如, 受控释放肥料涂层; 胶粘剂; 密封剂; 或接合剂, 例如, 木材接合剂。本发明的或通过本发明的方法制备的 PU 或 PIR 聚合物可以用于纤维增强的组合物, 如木材纤维增强复合材料。本发明的 PU 或 PIR 聚合物可以还包含其他多元醇、溶剂、催化剂、增链剂、交联剂、固化剂、表面活性剂、发泡剂、填充剂、阻燃剂、增塑剂、光稳定剂、着色剂、蜡、杀生物剂、矿物、微量营养素、抑制剂、稳定剂或其他有机或无机添加剂。例如, 本发明的受控释放肥料可以包含含有杀生物剂、微量营养素等的涂层。

[0036] 例如, 本发明的 PU 或 PIR 聚合物可以作为受控释放的肥料涂层使用, 如 Xing 等的已公开的美国专利申请 2010 / 0307211、Ogle 等的美国专利申请 2010 / 0275665、Xing 等的美国专利申请 2010 / 0233332、Xing 等的美国专利申请 2010 / 0186470、Kazemizadeh 等的美国专利 7, 544, 736B2、Kazemizadeh 的已公开的美国申请 2008 / 010878A1、Rosenthal 等的美国专利 7, 267, 707、Rosenthal 等的已公开美国专利申请 2006 / 0222735A1、Duvdevani 等的美国专利 5, 435, 821、Hudson 等的美国专利 5, 538, 531 中的教导, 其全部通过引用以它们的全部内容结合。本发明的 PU 或 PIR 涂覆的颗粒肥料可以通过用本发明的预聚物组合物涂布颗粒肥料材料, 之后允许预聚物组合物凝结以提供肥料材料的聚合物涂层而制备。涂布有本发明的聚合物的肥料可以提供改进的, 即, 更加延长的, 或更好定时或受控释放的肥料组合物。此处, 发明人出乎意料地发现, 通过使用包含芳族组分如芳族多酸、活化的酯、多官能酯或酸酐的第三组分, 可以获得在田地条件下具有改善的延长释放性质的带涂层的肥料组合物。

[0037] 本发明可以提供一种泡沫组合物, 包含本发明的或通过本发明的方法制备的预聚物组合物和发泡剂。该泡沫组合物可以是喷雾泡沫。例如, 本发明可以提供喷雾泡沫挤出肥料。

[0038] 因此, 本发明对于 (如何) 提高从大规模化学工业操作, 如包括环己烷向环己醇 / 环己酮产物氧化的步骤的尼龙制造操作得到的副产物流的价值和用途的问题, 通过设计副产物流的在技术上和经济上可行的用途, 提供了技术解决方案。本发明的方法和组合物对

于这些副产物流提供了比仅燃烧该流以利用它们的热值具有更高价值的用途。通过使用这些副产物流的有机组分作为可用于聚合物如聚氨酯和聚异氰脲酸酯的合成的多元醇的来源,本发明解决了由化学处理操作提高使用和经济利益的技术问题。

[0039] 附图简述

[0040] 图 1 显示了与肥料释放的延迟相关的、来自受控释放肥料组合物的五个实施例的在田地条件下的肥料释放率的图,所述受控释放肥料组合物的五个实施例具有相对于脂族组分和疏水组分改变的芳族成分比例。

[0041] 详述

[0042] 除非另外定义,本文使用的所有技术和科学术语具有本公开所属领域的普通技术人员通常理解的含义。虽然与本文描述的那些相似的或等价的任意方法和材料也可以在本公开的实施例或测试中使用,现在描述合适的方法和材料。

[0043] 如在阅读本公开之后对本领域技术人员将显而易见的,本文描述并示例的单独的实施方案的每一个具有分离的组分和特征,它们可以与任何其他数个实施方案的特征容易地分离或组合,而不脱离本公开的范围或精神。任何所述方法可以按照所述的事件顺序或以逻辑上可能的任何其他顺序进行。

[0044] 除非另外指出,本公开的实施方案将采用在本领域技术范围内的化学、聚合物化学、泡沫化学等的技术。这种技术在文献中完整地说明。

[0045] 给出以下实施例以便对本领域普通技术人员提供如何进行本文公开和要求保护的方法以及使用组合物和化合物的完整公开和描述。已经进行了努力以确保数值(例如,量、温度等)的精确度,但是应当考虑到一些误差和偏离。除非另外指出,份是重量份,温度以℃计,并且压力以大气压计。标准温度和压力定义为 20℃和 1 个绝对大气压。

[0046] 如本说明书和所附权利要求中使用的,单数形式“一个”、“一种”和“所述”包括复数形式,除非上下文另外清楚地指出。因此,例如,提及“载体”包括多个载体。在本说明书和后面的权利要求中,参考将定义为具有以下含义的数个术语,除非相反意图是显然的。

[0047] 除非另外提及,所有百分比组成作为重量百分数给出。除非另外提及,当提及组分的溶液时,百分数是指包含溶剂(例如,水)的组合物的重量百分数。

[0048] 除非另作说明,所有聚合物的平均分子量是重均分子量。

[0049] 应当注意的是,比例、浓度、量和其他数字数据在本文可以以范围格式表达。应当明白的是,这种范围格式的使用是为了方便和简洁,并且因此,应当以灵活方式解释以不仅包括作为范围的界限明确陈述的数值,而且包括包含在该范围内的所有单独的数值或子范围,就像每个数值和子范围包括“约 ‘x’ 至约 ‘y’”一样。作为示例,“约 0.1% 至约 5%”的浓度范围应当解释为不仅包括明确地表达的约 0.1 重量%至约 5 重量%的浓度,而且还包括所指出的范围内的单独的浓度(例如,1%、2%、3%和 4%)和子范围(例如,0.5%、1.1%、2.2%、3.3%和 4.4%)。在该实施方案中,术语“约”可以包括根据数值的有效数字的传统舍入。此外,短语“约 ‘x’ 至 ‘y’”包括“约 ‘x’ 至约 ‘y’”。

[0050] 术语“羟基值”是指材料中存在的残留羟基的总量。羟基值,在本文也称为羟基数,以 mg KOH / g(即,mg KOH/克样品)给出,并且根据公知方法如标准 ASTM D1957 或 ASTM E1899 测量。

[0051] 术语多元醇的“平均官能度”,或“平均羟基官能度”是指平均每分子的 OH 基

团的数目。异氰酸酯的平均官能度是指平均每分子 $-NCO$ 基团的数目。

[0052] 术语“酸值”对应地是指材料中存在的羧酸基团的浓度,并且用 $mg\ KOH / g$ (即, $mg\ KOH / 克样品$) 给出,并且根据公知方法如标准 ASTM D4662 或 ASTM D1613 测量。

[0053] 预聚物组合物中存在的异氰酸酯 ($-NCO$) 的量可以以“异氰酸酯反应指数”,也称作“异氰酸酯指数”,“ NCO 指数”或简称“指数”表达。在本文并且在本领域按传统地,100 的异氰酸酯反应指数对应于每个活性氢原子 1.0 个异氰酸酯基 ($-NCO$)。关于 NCO 指数的另外的细节描述在通过引用结合在此的美国专利 6,884,824 中。用于喷雾聚氨酯 (PU) 泡沫的典型的异氰酸酯指数在约 110 至 120 的范围内。如 Huntsman 的“The Polyurethanes Book”[The Polyurethanes Book, David Randall 和 Steve Lee 编辑, Wiley(2003), ISBN0-470-85041-8] 中所述,异氰酸酯指数是所使用的异氰酸酯相对所需的理论当量的过量程度的度量。例如,105 的指数是指使用 5% 过量的异氰酸酯。

[0054] 术语“脂族基团”是指饱和或不饱和直链的或支链的烃基并且包括例如烷基、烯基和炔基。

[0055] 术语“多元醇”或“脂族多元醇”是指具有大于 1 的平均官能度的从来自环己烷氧化方法的脂族官能单体 (副产物) 的混合物制备的多元醇。这种多元醇可以由作为由环己烷氧化方法得到的副产物流的水萃取物或非挥发性残留物制备。

[0056] 术语“烷”或“烷基”是指直链或支链的烃基,其可以具有 1 至 20 个碳原子,如 1 至 12 个碳原子,例如 1 至 8 个碳原子;包括如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、正辛基、十二烷基、戊基、2-乙基己基等的基团。除非另外提及,烷基为任选地被选自以下各项的一个或多个基团取代的:芳基 (任选地取代的)、杂环 (任选地取代的)、碳环 (任选地取代的)、卤代、羟基、保护的羟基、烷氧基 (例如, C_1 至 C_7) (任选地取代的)、聚 (氧化亚烷基) (例如,乙氧基化的或丙氧基化的基团)、酰基 (例如, C_1 至 C_7)、芳氧基 (任选地取代的)、烷基酯 (任选地取代的)、芳基酯 (任选地取代的)、烷酰基 (任选地取代的)、芳酰基 (任选地取代的)、羧基、被保护的羧基、氰基、硝基、氨基、取代的氨基、(单取代的) 氨基、(二取代的) 氨基、被保护的氨基、酰胺、内酰胺、尿素、氨基甲酸酯、磺酰基等。

[0057] 术语“芳族”,“芳”,或“芳基”是指含芳族同素环 (即,烃) 单、二或三环的基团,例如具有 6 至 12 个成员:如苯基、萘基和联苯基。除非另外提及,芳基是任选地被选自以下各项的一个或多个基团取代的:烷基 (任选地取代的烷基)、烯基 (任选地取代的)、芳基 (任选地取代的)、杂环 (任选地取代的)、卤代、羟基、烷氧基 (任选地取代的)、聚 (氧化亚烷基) (例如乙氧基化的或丙氧基化的基团)、芳氧基 (任选地取代的)、烷酰基 (任选地取代的)、芳酰基 (任选地取代的)、烷基酯 (任选地取代的)、芳基酯 (任选地取代的)、氰基、硝基、氨基、取代的氨基、酰胺、内酰胺、尿素、氨基甲酸酯、磺酰基等。任选地,相邻的取代基与它们所连接的原子一起形成 3 至 7 元环。

[0058] 术语或短语“单官能组分”或“单官能化合物”是指游离形式的化合物,或通过酯键结合于其他化合物,其中每个单官能组分或化合物仅含有单一的反应性官能团。例如,甲醇是游离单官能组分,而二酸的甲酯是结合的单官能组分。该术语应当在使用它们的上下文中理解。例如,在制备聚酯多元醇的上下文中,反应性基团将包括羧酸和羟基,因为这些能够与另外的单体化合物中的互补官能团反应以形成酯键。在组分是否是单官能的确定中

不包括非反应性官能团如酮或烯烃,因为这种基团不参与形成聚酯多元醇。换言之,含有一个羟基和一个酮基的单体化合物应当在本文的上下文中被认为是单官能化合物。类似地,含有一个羟基的单体化合物在本文的上下文中将被认为是单官能化合物。

[0059] 单官能组分或化合物(例如,单-酸、单-醇等)可以包括结合的和/或未结合的并且包括:甲酸、乙酸、环己醇(例如,结合的可以包括结合至己二酸的环己醇)、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、丙醇(例如,1-丙醇和2-丙醇)、丁醇(例如,1-丁醇、2-丁醇等)、戊醇(例如,1-戊醇、2-戊醇等)、己醇(例如,1-己醇、2-己醇等)等。涉及“移除单官能组分”单官能化合物,如“移除游离和结合的单官能组分”是指从提及的混合物移除(例如通过加热和蒸馏)游离单官能组分(例如,一元羧酸、单-羟基化合物等)以及可以得自结合的单官能组分的分裂的那些产物,所述结合的单官能组分的分裂在移除的条件(例如,加热、真空、酸催化)下发生,以在处理步骤的过程中产生游离单官能组分,之后将其通过蒸馏等与游离单官能组分一起移除。

[0060] 如本文所使用的“多官能”或“多官能化合物”是指具有能够在加热的条件下以及任选地,如本文公开的催化下形成新键的多于一个官能团的化合物。实例包括二酸、二醇、羟基酸、羟基酯等。

[0061] 以磅/平方英寸表压(psig)表示的压力是相对于一个大气压而言的。1磅/平方英寸=6.895千帕。一个大气压等于101.325千帕,并且一个大气压为约14.7磅/平方英寸绝对压力(psia)或约0磅/平方英寸表压(psig)。

[0062] 当提及数值或范围时,如本文所使用的术语“约”允许值或范围上的一定程度的变化,例如,在所述值或所述范围界限的10%,或5%之内。

[0063] 此外,在以马库什组描述本发明的特征或方面的情况下,本领域技术人员将明白本发明也从而以马库什组的任意单独成员或成员的子组(subgroup)的形式描述。例如,如果X描述为选自由溴、氯和碘组成的组,则完整地描述了对于X是溴的权利要求和对于X是溴和氯的权利要求。此外,在本发明的特征或方面以马库什组描述的情况下,本领域技术人员将明白,本发明也从而以马库什组的单独成员或成员的子组的任意组合描述。因此,例如,如果X描述为选自由溴、氯和碘组成的组,并且Y描述为选自由甲基、乙基和丙基组成的组,则完整地描述了X是溴并且Y是甲基的权利要求。

[0064] 如果将必须是整数的变量的值,例如,烷基中碳原子的数目或环上的取代基的数目,描述为范围,例如,0-4,这意味着该值可以是0至4之间的任意整数,包括0和4,即,0、1、2、3或4。

[0065] 在多种实施方案中,如在本发明的方法中使用的化合物或一组化合物可以是以上列出的实施方案的组合和/或子组合的任意一种或任意组合。

[0066] 在多种实施方案中,提供如任意实施例中所示的,或示例化合物中的化合物。附带条件可以应用于任意所公开类别或实施方案,其中其他以上公开的实施方案或种类中的任意一种或多种可以从这种类别或实施方案排除。

[0067] 如“在适合于提供某某的条件下”或“在足以产生某某的条件下”等的术语,在如本文所使用的合成方法的上下文中是指这样的反应条件,如时间、温度、溶剂、反应物浓度等,这些反应条件在实验者的通常技术的范围内变化,并且提供反应产物的可用的量和产率。所需的反应产物不必然是唯一的反应产物或原材料不必然完全消耗,条件是所需的反应产

物可以分离或以其他方式另外地使用。

[0068] “化学可行”意指其中不违反通常理解的有机结构规则的连接安排或化合物；例如在特定情形下将含有在自然界不存在的五价碳原子的在权利要求的定义范围内的结构将理解为不在权利要求的范围内。本文公开的结构，在全部的它们的实施方案中，意图为仅包括“化学可行的”结构，并且例如在用可变原子或基团显示的结构中不是化学可行的任意所述结构不意图是本文公开或要求保护的。

[0069] 副产物混合物：水洗物、COP 酸和非挥发性残留物

[0070] 可得的环己烷氧化方法副产物流包括“水洗物”（通过环己烷氧化物的水萃取制造的水性流）；“COP 酸”，通过移除至少一些水制造的水洗物的浓缩物；以及非挥发性残留物“NVR”（来自主工艺产物环己醇和环己酮的蒸馏回收的高沸点蒸馏底部产物）。这些副产物流可以转化为本文描述和要求保护的本发明的多元醇组合物，其之后可以，例如，在本发明的聚氨酯和聚异氰脲酸酯聚合物经由本发明的预聚物组合物的制备中使用，所述聚合物和它们的前体预聚物组合物可用于多种产物如涂料、接合剂等，如本文所公开和要求保护的。

[0071] 经由本文提供本发明的多元醇组合物的本发明方法处理的副产物混合物可以得自水洗物、COP 酸、NVR 或它们的组合中的一种或组合。“它们的组合”意指任意一种或两种的组合（水洗物和 COP 酸；水洗物和 NVR；或 COP 和 NVR）或全部三种的组合（水洗物、COP 酸和 NVR）。COP 酸可以通过将环己烷空气氧化产物与水在萃取步骤中接触并且将水洗物水相分离，之后通过蒸发等浓缩而提供。可以将水洗物热处理以破坏可能在储存和运输过程中造成困难的过氧化物。水洗物可以通过部分移除水浓缩以减少储存体积和运输成本。

[0072] 洗涤水可以含有约 70% 至 90 重量%水，例如，约 85 重量%水。COP 酸通常可以含有约 10% 至 70 重量%水，例如，约 10% 至 50 重量%水。NVR 可以含有约 10% 至 50 重量%水。

[0073] 水洗物、COP 酸或 NVR，或它们的组合，可以包括环己烷氧化反应或方法的游离和 / 或结合形式的单官能和多官能副产物。“游离形式”意指没有通过键（例如，酯键）共价结合于其他化合物的单官能化合物，所述键（例如，酯键）在加热和蒸馏过程中（任选地在酯交换催化剂的存在下）断裂。“结合形式”意指单官能化合物通过共价键结合，所述共价键在加热和蒸馏过程中（任选地在酯交换催化剂的存在下）断裂（例如，酯键）。在加热过程中，可以将副产物混合物中存在的游离单官能化合物从混合物蒸出。结合的单官能化合物可以经历水解或酯交换，释放游离形式的单官能化合物，其之后也可以通过蒸馏从混合物移除。

[0074] 在环己烷氧化反应的副产物混合物中存在的化合物的有机组分中存在的一种或多种官能团的类型可以包括：酸（例如，一元羧酸和二元羧酸）、过氧化物（例如，氢过氧化物、二烷基过氧化物）、酮（例如，脂族或环脂族酮）、醇（例如，脂族醇、环脂族醇）、酯（例如，脂族酯、环脂族酯）、醛（例如，脂族醛、醛-酸）、内酯（例如，脂族内酯），以及烯烃（例如，酮-烯烃、烯烃酸、烯烃醇）；或单个分子中相同的或不同的官能团的组合（例如，羟基酸、二-酸、酮-酸、醛-酸、二醇或酸-氢过氧化物）。

[0075] 例如，在副产物混合物中，在热处理之前，单酸（单官能化合物）可以包括：甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸等。这些可以以游离形式，或以结合形式作为甲酸酯、乙酸酯、丙酸酯，以及相似的与羟基化合物的酯存在。二酸可以包括丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二

酸、富马酸、马来酸、草酸、己-2-烯二酸等。这些也可以以游离或结合形式存在,但是不通过蒸馏在加热步骤中移除至任何显著程度。过氧化物可以包括环己基氢过氧化物、羟基己酸氢过氧化物等。酮可以包括环己酮、环戊酮等。

[0076] 酮酸可以包括 α -酮酸(例如,2-氧代酸如丙酮酸)、 β -酮酸(例如,3-氧代酸如乙酰乙酸)、 γ -酮酸(例如,4-氧代酸如乙酰丙酸)、5-氧代己酸等。仅含有一个羧酸基并且没有羟基的酮酸,如以上实例,被认为是本文的单官能化合物,并且可以在加热/蒸馏过程中移除。

[0077] 在副产物混合物中,在热处理之前,单官能醇可以包括环己醇、丙醇(例如,1-丙醇和2-丙醇)、丁醇(例如,1-丁醇、2-丁醇等)、戊醇(例如,1-戊醇、2-戊醇等)、己醇(例如,1-己醇、2-己醇等)。这些可以以游离形式存在,并且也可以以结合形式存在,例如,与羧酸基组合作为其酯。在副产物混合物中,二醇可以包括,1,2-、1,3-和1,4-环己二醇、丁二醇同分异构体、戊二醇同分异构体等。

[0078] 副产物流水洗物、COP酸和NVR的组分可以包括游离和结合的单官能化合物,以及多官能化合物,包括醇、羧酸,以及其他类型的官能化合物如酮、醛、过氧化物,以及其他氧化产物(oxygenate)。醇可以与水洗物、COP酸、NVR或它们的组合中存在的酸官能团形成酯和/或聚酯键。当羧酸是单-甲酸,或醇是单-醇时,酸或醇部分分别是结合的单官能的,其可以在加热和蒸馏步骤的过程中,任选地在催化剂如酸或有机金属化合物的存在下释放并移除。当羧酸是二酸,或醇是二醇时,该多官能化合物可以结合于本发明的多元醇组合物中。对于具有两个不同的反应性官能团的副产物混合物的组分,这些也可以通过本文公开和要求保护的处理步骤结合于本发明的多元醇组合物中。例如,羟基酸可以与它们自身或与混合物中存在的其他多官能材料形成酯或聚酯键。

[0079] 更具体地,己二酸可以与羟基己酸中的醇官能团形成酯键(例如,缩合反应产物)。在一个实施方案中,羟基己酸可以与另一个羟基己酸中的醇官能团形成酯键(例如,缩合反应产物)。之后,这种二酯自身可以在单官能醇的移除和与多羟基组分如二元醇的酯形成的情况下经历酯交换。

[0080] 羟基酸可以包括羟基己酸、羟基戊酸、羟基丁酸、羟基丙酸或羟基乙酸。在一个实施方案中,酸官能团在直链(例如,烷基链)的一端并且羟基可以在沿链的多个位置上存在。羟基己酸可以包括2-羟基-己酸、3-羟基己酸、4-羟基己酸、5-羟基-己酸和6-羟基己酸,其中羟基可以是游离的,也可以结合至结合的单酸,或结合的多酸。羟基戊酸可以包括2-羟基戊酸、3-羟基戊酸、4-羟基戊酸和5-羟基戊酸。羟基丁酸可以包括2-羟基丁酸、3-羟基丁酸和4-羟基丁酸。羟基丙酸可以包括2-羟基丙酸和3-羟基丙酸。

[0081] 来自两个以上不同的反应的副产物混合物,例如,来自己二酸生产的副产物混合物和来自己内酰胺生产的另一个副产物混合物,可以组合为单个副产物混合物,其可以进一步处理成为本发明的多元醇组合物。

[0082] 多元醇方法和组合物

[0083] 本发明的发明人发现,任选地在催化剂如酯交换或水解催化剂的存在下的加热的过程带来在副产物混合物中存在的多种游离和结合形式的化合物中的重排,尤其是,羧酸和它们的酯,以及羟基化合物(醇)如它们的酯的重排。键断裂和形成,并且,已经出乎意料地发现,随着单官能化合物通过蒸馏的移除,残留的产物可以包含本发明的多元醇组合物,

其可用于制备在多种应用中使用的聚氨酯 (PU) 和聚异氰脲酸酯 (PIR) 聚合物。当该酯交换和单官能组分的移除在多羟基化合物, 例如, 二元醇、三醇、四醇或更高级多元醇的存在下进行, 本发明的发明人发现所得到的组合物具有有益的低酸值和有益的高 OH 值以充当尤其适合与聚异氰酸酯制备预聚物组合物的多元醇组合物, 其相互反应并聚合以形成本发明的聚氨酯和聚异氰脲酸酯聚合物。

[0084] 因此, 本发明可以提供一种制备多元醇组合物的方法, 所述方法包括:

[0085] 将副产物混合物和一种或多种多羟基化合物, 以及任选地, 催化剂, 任选地在真空下, 或任选地在用惰性气体鼓泡下加热, 以通过蒸馏移除单官能组分和水, 所述副产物混合物包含:

[0086] i) 环己烷氧化反应产物的水萃取物, 其任选地浓缩; 或者,

[0087] ii) 环己烷氧化反应产物的非挥发性残留物, 其任选地浓缩; 或它们的混合物。

[0088] 本发明的方法还可以还包括以下步骤: 在加入一种或多种多羟基化合物之前, 任选地在真空下, 或任选地在用惰性气体鼓泡下加热副产物混合物, 以移除单官能组分和水, 之后, 在加入一种或多种多羟基化合物之后, 继续加热所得到的混合物。当该在加入多羟基化合物之前的另外的加热和蒸馏步骤 (任选地在催化剂如适合于酯交换反应的催化剂的存在下) 发生时, 据信随着单官能组分通过蒸馏移除, 酯形成和酯交换在副产物混合物的多官能组分之间发生。之后, 在加入多羟基化合物, 例如, 二元醇、三醇等, 并且进一步任选地在相同催化剂或其他催化剂的存在下加热时, 随着单官能组分与水一起被蒸馏移除而发生进一步的酯化和酯交换。所使用的多羟基化合物的量可以是约 3% 至 50 重量%。水和单官能化合物的移除可以有助于驱动由副产物混合物中存在的多官能酸和加入的多羟基化合物形成酯。

[0089] 多羟基组分加入之后的加热和蒸馏过程可以继续任何合适的期间以完成水和单官能组分的移除, 例如, 蒸馏过程可以持续直至在通过蒸馏的加热和移除步骤之后单官能化合物的残留含量以组合物的重量计为约 10% 以下, 或为约 5% 以下, 或为约 2% 以下。对于一些最终用途, 单官能化合物的更加完全移除可以是有益的, 而对于其他最终用途, 移除不需要这样苛刻。这可以由特定应用的最终用户确定。

[0090] 催化剂, 或多于单一催化剂的加入可以促进副产物混合物中多种羧酸和羟基化组分和加入的多羟基化合物的酯化并且特别是酯交换。如本领域公知的, 催化剂降低发生反应的活化势垒, 并且与水和单官能组分的加热和蒸馏移除一起, 催化剂的存在可以更快并且有效地使得反应混合物能够达到其多官能组分缩合的有益条件, 以提供具有对于所需用途合适的性质的多元醇组合物。催化剂可以是酯交换或水解催化剂如酸或有机金属化合物, 如下面更详细讨论的。

[0091] 本发明的多元醇组合物可以通过从如上所述的副产物混合物移除水和单官能化合物制备。在一个实施方案中, 该方法包括加热 (例如, 在约 100 至 300°C, 或在约 150°C 至 250°C, 或在约 180°C 至 200°C, 或在约 235°C) 来自以下各项中一种或多种的官能单体的混合物: 水萃取物 (水洗物)、浓缩水萃取物 (COP 酸) 和非挥发性残留物 (NVR), 或它们的混合物, 并且将单官能组分以及任选地, 水移除, 以形成本发明的多元醇组合物。在一个实施方案中, 加热与真空 (例如 10-400mm Hg, 或 40-300mm Hg, 或 300mm Hg, 或 50mm Hg) 组合使用。在一个实施方案中, 将加热与鼓泡或气态物质在混合物的液体表面之下的引入组合使

用,以提高水和单官能化合物的移除(例如,惰性气体如氮,或过热水蒸气)。

[0092] 单官能化合物和任意附带的水可以使用以下方法(或系统)移除:如蒸馏、气液分离(例如,单级闪蒸分离、蒸发(短程、刮膜、降膜、大气压、低于大气压)、多级蒸馏、这些的多种实例,或这些的组合)、通过溶解性差的液-液分离、固-液分离(例如,分馏结晶)、通过分子尺寸和形状分离(例如,膜分离)、后处理(例如,碳脱色、粘土处理等),以及这些的每一个的组合(例如,萃取蒸馏、蒸馏之后的后处理等)。

[0093] 多羟基组分可以基于多元醇组合物的所需性质选择用于多元醇组合物的制备。可以使用任何合适的多羟基化合物;例如,多羟基化合物可以为二羟基化合物(二醇)、三羟基化合物(三醇)、四羟基化合物(四醇)或更高的多羟基化合物。更具体地,多羟基化合物可以是乙二醇、二甘醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇,或山梨糖醇,或它们的组合。

[0094] 虽然不希望拘于理论,据信,适合于作为 PU 或 PIR 聚合物的组分使用的多元醇可以通过,例如,化合物的甲酯如己二酰基羟基己酸酯(adipoylhydroxycaproate)与多羟基化合物的酯交换产生,如通过如下在方案 1 中所示的用二甘醇示例的方法,其中 R 基团或者是氢或者是单价有机基团,例如,环己基,其在水解中产生单官能醇,ROH,例如,环己醇。将副产物单官能醇,例如,环己醇,例如通过蒸馏移除。该反应是可以在酯化和酯交换的条件下,任选地在合适的催化剂的存在下,在水和单官能组分的加热和蒸馏移除的条件下发生的多种反应的示例。

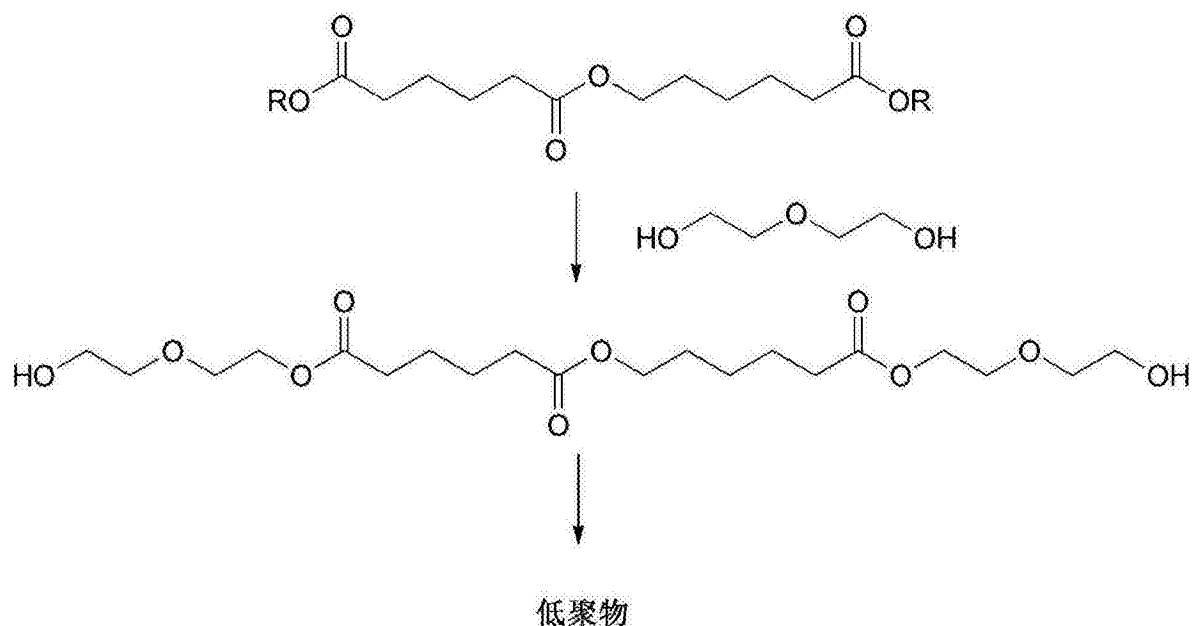
[0095] 当 R 不是氢时,方案 1 显示了在与二甘醇反应中,换言之,产生二羧酸的双(二甘醇)酯的酯交换反应中,结合于多官能羧酸的单官能羟基化合物 ROH 的一个实例。

[0096] 相关的反应包括如方案 2 中所示的其他单官能化合物如单酸。方案 2 示例了结合的单官能羧酸(戊酸)由多羧酸(己二酸)的置换,之后可以将所释放的戊酸通过蒸馏移除并且留下的己二酰基羟基己酸酯与二甘醇反应以形成多元醇聚酯,酯化反应的水(未示例)通过蒸馏移除。

[0097] 在加热和移除单官能组分(任选地在适合于催化酯化和酯交换的催化剂的存在下)的条件下,单官能组分例如单官能酸和醇的移除导致平衡向仅在多官能组分之间形成酯驱动。外加的多羟基化合物,如二元醇,进一步进入这组反应中,以使得羧酸被多羟基化合物的至少一个羟基酯化。例如,当使用二元醇时,一个羟基可以被来自多官能酸的羧酸基酯化,并且另一个羟基可以保持为未被酯化,从而得到含有羟基并且包含酯键的组合物。这样的羟基之后可用于与异氰酸酯反应以形成 PU 和 PIR 聚合物中的氨基甲酸酯键。

[0098] 方案 1:多官能醇二甘醇的酯的形成

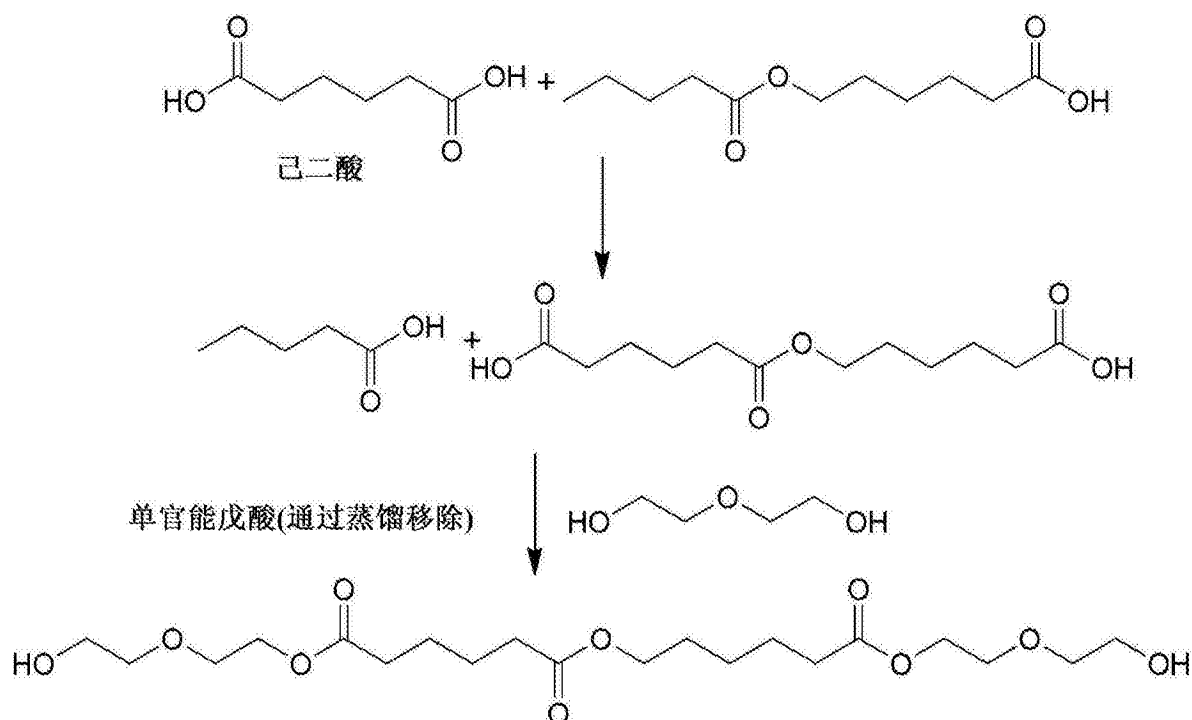
[0099]



[0100] 在以上实例中,当R是H时,二甘醇与二羧酸的反应是酯化,并且释放水,其可以通过蒸馏移除。当R是如烷基或环烷基的基团时,与二甘醇的反应是酯交换,并且释放单官能醇,例如,环己醇,并且之后将其通过蒸馏移除。

[0101] 方案2:单官能戊酸的酯向多官能己二酸的酯的酯交换,之后用二甘醇酯化

[0102]



[0103] 因此,通过本发明的方法制备的一种多元醇是二羟基三酯,其可以分为多元醇-聚酯。如对于本领域技术人员显见的,可以发生进一步的酯交换步骤以提供更高分子量的混合低聚物。在单官能组分的移除之后残留在副产物混合物中的其他双官能、三官能和更高级多官能酯可以类似地经历与本文公开和要求保护的多种多羟基化合物的酯交换反应以提供多种多元醇-聚酯,其可用于与二异氰酸酯、三异氰酸酯以及更高级多异氰酸酯缩合以提供如下面进一步描述的本发明的PU和PIR聚合物。单官能组分的移除降低了

所加热的混合物中的链终止部分的浓度；例如，结合的单官能组分如单官能醇或单官能羧酸的酯将用于消除分子端部上的反应性基团，因为这种酯不包括可以，例如，与异氰酸酯反应以形成氨基甲酸酯（氨基甲酸乙酯）键的另外的官能度。然而，通过置换和从所处环境中移除单官能化合物，酯化可以与双官能或三官能，或更高级多官能化合物（二元醇、多羧基化合物、羟基酯等）发生，形成具有另外的官能度的酯，所述另外的官能度将可用于在随后过程中的氨基甲酸酯键形成以形成聚氨酯聚合物。因此，单官能组分的移除可以用于增加链长度和本发明的多元醇组合物的可用反应性官能度。

[0104] 可以将包括多官能酸，或其活化酯，或其多官能酯或酸酐，或它们的组合的第三组分加入至混合物，据此可以将单官能组分通过蒸馏移除至基于重量为 10% 以下，或 5% 以下，或 2% 以下的水平。“多官能酸”意指具有两个以上羧酸酯基的羧酸。“其活化酯”意指可以在加热副产物混合物的条件下经历酯交换或水解的多官能酸的酯。“其多官能酯”意指多官能羧酸与一种或多种多官能醇的酯，如二元醇酯。“其酸酐”意指分别如上定义的一种或两种多羧酸的分子内或分子间酸酐。

[0105] 例如，第三组分可以包括或者可以是，多官能芳族酸，或其酸酐，或其活化酯，或其多官能酯，或它们的混合物。更具体地，多官能芳族酸，其活化酯，其多官能酯，或其酸酐，可以包括或者可以是，对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、偏苯三酸、均苯四甲酸，或它们的任意组合。所使用的第三组分的量可以是约 1% -30 重量%。

[0106] 例如，第三组分可以包括，或者可以是，多官能脂族酸，或其活化酯，或其多官能酯，或其酸酐；或它们的混合物。更具体地，第三组分可以包括，或者可以是，羟基乙酸、柠檬酸、乳酸、苹果酸、富马酸、马来酸、琥珀酸、戊二酸或己二酸；或其活化酯；或其多官能酯；或其酸酐；或它们的混合物。所使用的第三组分的量可以是约 1% -30 重量%。

[0107] 包含多官能羧酸的第三组分的特性的选择可以影响使用本发明多元醇组合物的产物的性质。例如，如下面描述的，包括如上所述制备的多元醇组分中的芳族酸或其衍生物的聚氨酯聚合物，当作为颗粒肥料的涂层使用时，与不包含芳族酸或其衍生物的聚氨酯聚合物相比，在可比较条件下可以提供更有利的（即，延长的）肥料在应用于土壤之后的释放期间。

[0108] 在制备本发明的多元醇混合物中，可以在加热 / 蒸馏阶段过程中加入具有两个以上反应性羟基或氨基官能团的多官能交联剂或增链剂。例如，多官能交联剂或增链剂可以是乙二醇、二甘醇、三甘醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、1,3- 丙二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇、1,6- 己二醇、环己烷二甲醇、氢醌双 (2- 羟乙基) 醚、新戊二醇、甘油单 - 油酸酯、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲基二乙醇胺、苯基二乙醇胺、三羟甲基丙烷、1,2,6- 己三醇、季戊四醇、N,N,N',N' - 四 - (2- 羟基丙基) 乙二胺、二乙基甲苯二胺或二甲硫基甲苯二胺；或者它们的任意混合物。

[0109] 更具体地，多官能交联剂或增链剂可以具有三个以上反应性羟基或氨基官能团；例如，多官能交联剂或增链剂可以是甘油、三乙醇胺、三羟甲基丙烷、1,2,6- 己三醇、季戊四醇或 N,N,N',N' - 四 - (2- 羟基丙基) 乙二胺；或者它们的任意混合物。

[0110] 在实施本发明的方法中，催化剂，如酯交换催化剂的使用可以增加在制备多元醇混合物中涉及的反应的速率和完成度。例如，催化剂可以是酸，例如，甲苯磺酸或二甲苯磺酸；或者催化剂可以是羧酸盐，例如，乙酸钾或辛酸钾；或者催化剂可以包括有机金属化合

物,例如,有机汞、有机铅、有机铁、有机锡、有机铋或有机锌化合物。更具体地,有机金属化合物可以是作为有效的酯交换催化剂公知的钛酸四异丙基酯或二月桂酸二丁基锡。所使用的特定的催化剂和浓度通过本领域技术人员已知的方法确定。催化剂典型为树脂共混物组合物的约 0.01 至 1 重量%,但如根据催化剂活性需要时可以更高或更低。

[0111] 可以加入至副产物混合物的另外的组分可以包括疏水材料,其加入可以在加热和通过蒸馏移除单官能组分之后。在本发明的多元醇组合物的制备中使用疏水材料可以改变,例如聚氨酯聚合物的性质,所述聚氨酯聚合物随后通过使用本发明的多元醇组合物作为多元醇组分与多异氰酸酯结合在聚氨酯聚合物的形成中制备。例如,疏水材料可以包括天然油、脂肪酸或从其得到的脂肪酸酯;或它们的混合物。更具体地,疏水材料可以包括植物油、脂肪酸或从其得到的脂肪酸酯;或它们的混合物。或者,疏水材料包括动物油、脂肪酸或从其得到的脂肪酸酯,以及它们的混合物。详细地,疏水材料可以包括以下各项中的一种或多种:牛油、妥尔油脂肪酸、大豆油、椰子油、蓖麻油、亚麻籽油、不可食用植物源油或食用植物源油。备选地,疏水材料可以包括合成油、合成脂肪酸或合成脂肪酸酯。或者,疏水材料可以是胺化的材料、羟基化的材料,或它们的组合,如胺、氨基醇、羧基酸,或者它们的组合。

[0112] 任选地,可以加入选自以下各项组成的组的一种或多种另外的成分:另一种多元醇、溶剂、催化剂、增链剂、交联剂、固化剂、表面活性剂、发泡剂、填充剂、阻燃剂、增塑剂、光稳定剂、着色剂、蜡、杀生物剂、矿物、微量营养素、抑制剂、稳定剂,或者有机和无机添加剂。

[0113] 在本发明的多元醇组合物的制备中,可以加入各组分并将混合物进一步处理,例如,通过加热和单官能组分的蒸馏进一步处理直至获得产物的有益的性质。例如,具有用于 PU / PIR 聚合物的制备的有益性质的多元醇组合物具有相对低的游离羧酸含量(其可以表示为上面定义的酸值)。更具体地,适合于制备 PU / PRI 聚合物的多元醇组合物可以具有约 100 至 500mg KOH / gm 样品的 OH 值;或者,可以具有小于 10mg KOH / gm 样品,或小于 5mg KOH / gm 样品,或优选小于 1mg KOH / gm 样品的酸值;或它们的任意组合。具有低酸值,如小于 10mg KOH / gm 样品,或小于 5mgKOH / gm 样品,或优选小于 1mg KOH / gm 样品的酸值的多元醇具有相对少的游离、未酯化的羧基团。具有高 OH 值,如约 100 至 500mg KOH / gm 样品的 OH 值的多元醇具有每质量相对高比例的可用于与多官能异氰酸酯的异氰酸酯基缩合以产生所得到的 PU 或 PIR 聚合物的氨基甲酸酯(氨基甲酸酯)基团的反应性羟基。

[0114] 因此,本发明可以提供使用上面叙述的方法及其变体的任意组合或子组合制备的多元醇组合物。如下面描述的,这些多元醇组合物在很多最终产物中得到应用,从而给予迄今作为化学过程的废弃产物更高的价值。

[0115] 树脂共混物和用于形成 PU 和 PIR 聚合物组合物的预聚物组合物

[0116] 本发明可以提供用于发泡和非发泡应用的树脂共混组合物,其包含本发明的多元醇组合物作为组分。树脂共混物的实施方案包括如本文描述制备的聚酯多元醇,以及另外一种或多种其他组分,如本领域技术人员已知的并且依赖于最终用途的催化剂和改性剂。这种组分可以包括,除了用于反应的催化剂之外,其他改性剂多元醇、溶剂、增链剂、交联剂、固化剂、表面活性剂、发泡剂、填充剂、阻燃剂、增塑剂、光稳定剂、着色剂、蜡、杀生物剂、抑制剂、稳定剂、矿物、微量营养素,或其他有机或无机添加剂。树脂共混物可以是对运输或

长时间储存具有足够稳定性的组合物,同时保持其与预期共反应物足够的反应性以形成具有适合于预期功能的性质的预聚物和聚合物。树脂共混物可以含有共反应物,条件是树脂共混物的共反应物组分和多元醇组分以对于预期目的足够低的速率反应。

[0117] 树脂共混物可以包含如本文描述制备的多元醇和上述组分中的一种或多种,可以排除共反应性组分如聚异氰酸酯。不包括共反应性组分的树脂共混物具有比含有这种成分的树脂共混物更长的架藏寿命,并且在使用时可以与共反应性组分如异氰酸酯共混。然而,树脂共混物可以,在一些特定情况下,在其中过早反应不是问题的条件下,也包括共反应物。然而,树脂共混物典型地不含有共反应物,直至在使用时加入适合于预聚物组合物和所得到的聚合物例如聚氨酯的制备的共反应物,例如,多异氰酸酯。

[0118] “预聚物组合物”是指这样的组合物,该组合物在多元醇组分和共反应物的相互反应之前可以是半液体或可流动的,并且可以通过混合两种相互反应性组分获得,其在反应之后可以“凝结”以形成固体聚合物材料。例如,形成聚氨酯的预聚物组合物可以包括本发明的多元醇组合物或树脂共混物,加上多官能异氰酸酯作为共反应物,以及如上面列出的其他任选的成分如催化剂。在多元醇组合物与共反应物,如“B 侧”多官能异氰酸酯的相互反应之前,预聚物组合物的物理状态可以是依赖于特定组分具有更大或更低粘度的液体或半液体,也可以是可延展软凝胶。当反应在本发明的多元醇组合物与共反应物的反应性基团,例如,异氰酸酯基团之间发生时,多元醇的羟基可以与异氰酸酯基反应以形成氨基甲酸酯(氨基甲酸乙酯)键。在树脂共混物中存在含有氨基的改性剂等,与异氰酸酯基反应同样可以产生脲基团。随着该共价反应在预聚物组合物中进行,该物质的物理状态从液体或半液体状态改变为固体状态,其中存在聚合产物。当预聚物组合物固化为固体聚合物产物时,将其描述为材料“凝固”或“凝结”。如果溶剂存在于预聚物组合物中,可以将溶剂至少部分地在浓缩或“凝结”过程中蒸发。

[0119] 通过这种方式,当预聚物组合物是可流动的、可喷射的或可散布时,可以完成预聚物组合物作为涂料、胶粘剂、密封剂、接合剂等向一个或多个对象的应用,但是静置合适的时间期间,如数分钟至数小时,并且在合适的温度,如室温以上(或在特定的组合中,低于室温),混合物经历聚合/交联,并且产生固体的材料,如果是柔性的。室温意指约 20℃至 25℃的范围内的温度。备选地,涂料、胶粘剂、密封剂、接合剂等可以通过以下方式涂覆至一个或多个对象:将树脂共混物和共反应物或者同时地或者相继地分别涂覆,以使得预聚物组合物原位形成在一个或多个对象的一个或多个表面上。

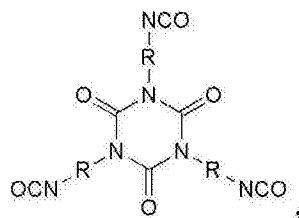
[0120] 应当明白的是,所得到的聚氨酯或聚异氰脲酸酯聚合物可以仍具有粘性的质地,并且可以仍含有任选的溶剂等的残留物,但是液体至固体的相转移已经发生。该固体材料之后提供涂层或密封效果,并且,如果粘合至一个或多个对象,提供粘合效果。

[0121] 液体或半液体预聚物组合物可以通过使用发泡剂发泡,所述发泡剂即,在固化预聚物组合物内液化并膨胀的挥发性材料发泡,从而在材料中产生泡沫,其之后存在于含有固体聚合物反应产物的最终的泡沫体结构中。泡沫体可以同样是粘性的,依赖于它们接触的对象性质,并且可以用作绝缘体、包装等。或者,泡沫体可以凝结而不具有粘附性,产生固体泡沫体阻挡物、片材、包装粒(packing peanut)等。

[0122] 包含本发明的多元醇组合物和多官能异氰酸酯的预聚物组合物,依赖于条件和共混物中存在的反应物的比例,可以产生聚氨酯聚合物,或聚异氰脲酸酯聚合物,或可以包含

两种官能团的聚合物,如本领域中已知的。聚氨酯聚合物含有主要的式 $R-NH-C(=O)-O-R'$ 的氨基甲酸酯基,其中 R 和连接的氮-羰基得自异氰酸酯共反应物,并且 $R'-O$ 得自多元醇,应明白 R 和 R' 具有与其连接的其他官能团,它们自身进一步连接,提供高分子量聚合物物质。聚异氰脲酸酯聚合物除了氨基甲酸酯键之外含有三嗪环,其据信经由三个二异氰酸酯分子的反应形成以产生下式的中间体

[0123]



[0124] 其之后可以在环外异氰酸酯基与多元醇羟基反应以产生 PIR 聚合物,即 PU 聚合物的一种变体。因此,PIR 聚合物可以是比一些 PU 聚合物更高度交联,并且更刚性的,虽然两种类型的聚合物都含有直链的聚氨酯区域。已知的是使用多种胺和多胺作为固化剂,交联剂或增链剂,并且应当明白的是当如此使用伯胺或仲胺时,在所得到的聚合物中可以存在脲键。脲键具有结构 $R-NH-C(=O)-NR'R''$,其中 R 和连接的氮-羰基得自异氰酸酯共反应物,并且 $-NR'R''$ 得自伯胺或仲胺,应明白 R' 或 R'' 中的任一个可以是但不都是 H,并且 R、 R' 和 R'' 具有与其连接的其他官能团,它们自身进一步连接,提供高分子量聚合物物质。

[0125] 在本领域已知是使用更高相对量的共反应物异氰酸酯,如 MDI,以及使用聚酯多元醇,如本发明的多元醇组合物,可以有利于超过氨基甲酸酯连接基团的聚异氰脲酸酯连接基团的形成。

[0126] 因此,本发明可以提供用于形成聚合物的预聚物组合物,其包含本发明的多元醇、共反应物,以及任选地,催化剂,和任选地,溶剂。例如,共反应物可以是用于形成 PU 或 PIR 聚合物的多官能异氰酸酯。

[0127] 预聚物组合物可以包括本发明的聚酯多元醇,共反应物如二异氰酸酯,以及任选地用于非发泡应用如基于聚氨酯的涂料、接合剂、胶粘剂、密封剂和弹性体的催化剂。预聚物组合物可以包括多元醇组合物、共反应物和用于涂层应用的催化剂。其他组分可以包括;例如,可以用于涂层应用的溶剂。包含本发明的多元醇组合物的预聚物组合物还可以包括本领域技术人员已知的聚氨酯制剂组分的任一种或组合,如在“Z. Wirpsza 的 Polyurethanes Chemistry, Technology, and Applications (Ellis Horwood, 1993) 书中描述的。

[0128] 因此,本发明可以提供用于聚氨酯聚合物的方法和组合物,所述制备方法包括将本发明的多元醇组合物,或通过本发明的方法制备的多元醇组合物,和多官能异氰酸酯混合。多官能异氰酸酯是每分子具有至少 2 个异氰酸酯官能团的异氰酸酯。例如,多官能异氰酸酯可以包括,或者可以是,单体亚甲基二苯基二异氰酸酯 (MDI)、聚合 MDI、脂族二异氰酸酯、环脂族二异氰酸酯、芳族二异氰酸酯、多官能芳族异氰酸酯、有机聚异氰酸酯、改性的聚异氰酸酯、基于异氰酸酯的预聚物,或它们的混合物。更具体地,多官能异氰酸酯可以包括平均每分子多于两个异氰酸酯基。例如,多官能异氰酸酯可以是具有约 2.1 至约 3.3 的平均官能度的聚合 MDI (PMDI)。

[0129] 当将多元醇组合和多官能异氰酸酯混合时,可以加入催化剂。例如,催化剂可以包括胺,例如,三乙醇胺或重氮双环辛烷;或催化剂可以包括有机金属化合物如钛酸四异丙酯或二月桂酸二丁基锡;或催化剂可以包括金属羧酸盐,如乙酸钾或辛酸钾。

[0130] 依赖于 PU 或 PIR 聚合物的用途,当将树脂共混物和多官能异氰酸酯混合时,可以加入溶剂。例如,溶剂可以包括烃,如甲苯。

[0131] 类似地,本发明可以提供一种制备聚异氰脲酸酯聚合物的方法,所述方法包括将本发明的树脂共混物,或通过本发明的方法制备的树脂共混物,和 MDI 混合。当将树脂组合物和 MDI 混合时,该方法可以还包括加入催化剂,如胺如三乙醇胺或重氮双环辛烷(例如,来自 Air Products Corp. 的 DABCO® 系列催化剂)。

[0132] 使用本发明的多元醇组合制备的 PU / PIR 聚合物的实例在下面的实施例中更详细地描述。

[0133] 本发明可以提供泡沫组合物,所述泡沫组合物包含本发明的或通过本发明的方法制备的树脂共混物,和多官能异氰酸酯,以及发泡剂。结合有本发明的或通过本发明的方法制备的聚酯多元醇树脂的泡沫组合物可以在刚性应用如器具、喷雾以及其他原位倒入应用中使用。结合有本发明的或通过本发明的方法制备的聚酯多元醇共混物树脂的泡沫组合物可以在柔性应用中如在用于汽车应用、家具 / 床减震应用、包装应用等的厚板或模制泡沫体中使用。

[0134] 用于制备 PU 或 PIR 聚合物的预聚物组合物可以包括本发明的多元醇组合或树脂共混物,并且共反应物如二异氰酸酯或聚异氰酸酯还可以包括表面活性剂、催化剂和用于发泡应用的气泡剂。

[0135] 用于在发泡应用中使用的表面活性剂包括本领域技术人员用于制备合适的 PU 和 / 或 PIR 喷雾泡沫体的目的已知的任意表面活性剂。在一个实施方案中,表面活性剂可以包括基于硅氧烷的表面活性剂、基于有机物的表面活性剂,以及它们的混合物。在一个实施方案中,表面活性剂是预聚物组合物的约 0.25 至 3.0 重量%。

[0136] 因此,本发明可以提供一种泡沫组合物,所述泡沫组合物包含本发明的或通过本发明的方法制备的聚氨酯聚合物,或本发明的或通过本发明的方法制备的聚异氰脲酸酯聚合物,以及发泡剂,以及,任选地,表面活性剂。如上所述,包含所述聚合物的泡沫体可以通过以下方式形成:将作为聚合物前体的液体或半液体预聚物组合物发泡,之后预聚物组合物组分凝结产生固体泡沫体材料。在例如粘性液体预聚物组合物中产生泡沫的气泡剂可以是任意合适的挥发性材料。例如,发泡剂可以包含具有 3 至 7 个碳原子的烃、氢氟烃、水、二氧化碳,或它们的混合物。更具体地,氢氟烃发泡剂可以是 1,1,1,3,3- 五氟丙烷 (HFC-245fa)、1,1,1,2- 四氟乙烷 (HCF-134a)、1,1- 二氯 -1- 氟乙烷 (HCFC141-B)、氯二氟甲烷 (HCFC R-22)、1,1,1,3,3- 五氟丁烷 (HFC-365mfc),或它们的组合。更具体地,烃发泡剂可以是丁烷、正戊烷、异戊烷、环戊烷、己烷、环己烷,它们的烯烃类似物中的任一个,或它们的组合。

[0137] 或者,发泡剂可以包含两种以上发泡剂(例如,发泡剂、共发泡剂等)。例如,发泡剂可以是 1,1,1,3,3- 五氟丙烷,并且共发泡剂可以是水,其中 1,1,1,3,3- 五氟丙烷可以是发泡剂的约 60 至 99 重量%,并且水可以是发泡剂的约 1 至 40 重量%。

[0138] 一种或多种发泡剂的总量可以是预聚物组合物的约 5 至 25 重量%也可以是约 8

至 15 重量%。

[0139] 因此,本发明可以提供一种制备泡沫组合物的方法,所述方法包括将本发明的多元醇、多官能异氰酸酯以及发泡剂混合,以产生包含发泡剂的预聚物组合物,其泡沫并凝结以产生固体聚合物材料形成的泡沫体。可以将混合物喷射,原位发泡,或以其中需要泡沫体的任何合适的方式另外地应用。

[0140] 催化剂可以在制备本发明的泡沫组合物中使用。催化剂可以包括基于金属的催化剂、基于胺的催化剂,或它们的混合物。基于金属的催化剂可以包括,但不限于,有机汞、有机铅、有机铁、有机锡、有机铋、有机锌催化剂(例如,辛酸锡和二月桂酸二丁基锡),以及它们的组合。基于胺的催化剂可以包括,但不限于,三亚乙基二胺、N-甲基吗啉、五甲基二亚乙基三胺、二甲基环己基胺、四甲基乙二胺、1-甲基-4-二甲基氨基乙基-哌嗪、3-甲氧基-N-一甲基-丙基胺、N-乙基吗啉、二乙基乙醇胺、N-可可烷基吗啉、N,N-二甲基-N',N'-二甲基异丙基-亚丙基二胺、N,N-二乙基-3-二乙基氨基丙基胺、二甲基-苄基胺、三乙醇胺、三异丙醇胺,或它们的任意组合。催化剂可以以预聚物组合物的约 0.001 至 10 重量%存在。

[0141] 在多种应用中,包含本发明的多元醇和共反应物,如多官能异氰酸酯的预聚物组合物可以包含溶剂,例如,用于涂布应用、接合剂应用、粘结剂应用等。在一个实施方案中,溶剂可以是在使用温度是液体并且能够溶解预聚物组合物的一种或多种物质。溶剂可以是不与异氰酸酯反应的非反应性溶剂,或与异氰酸酯反应并且结合至聚氨酯中的反应性溶剂。反应性溶剂的使用可以有助于减少在预聚物组合物的使用过程中挥发性有机化合物(VOC)的排放。合适的溶剂可以包括但是不限于甲苯、二甲苯和其他芳族溶剂,包括高沸点混合物如芳族 150(例如,Exxon Mobil Chemical 的 Solvesso 150®)、烯烃和其他不饱和烃、酯溶剂如乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸叔丁酯、乙醇酸甲酯、乙醇酸乙酯、乙醇酸丙酯、乙醇酸丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乳酸丙酯、乳酸丁酯、琥珀酸二甲酯、戊二酸二甲酯、己二酸二甲酯、丁二酸二异丁酯、戊二酸二异丁酯、己二酸二异丁酯、6-羟基己酸甲酯、5-羟基戊酸甲酯、4-羟基丁酸甲酯、乙酰丙酸甲酯、乙酰丙酸乙酯、丁内酯、戊内酯、3-乙氧基乙基丙酸酯(EEP)、得自天然脂肪和油的酯如大豆脂肪酸甲酯、得自其他生物基材料的酯如异山梨酯或生物琥珀酸酯、碳酸酯如碳酸二甲酯或碳酸丙二酯、醚如四氢呋喃和二甲基异山梨醇、酮如丙酮、2-丁酮、甲基异丁基酮、二异丁酮、以及异佛尔酮、酰胺如二甲基甲酰胺(DMF)或二甲基乙酰胺(DMAC)、二醇醚如乙二醇丁基醚(EB)、二甘醇丁基醚、和三丙二醇甲基醚、二醇酯如乙二醇二乙酸酯和丙二醇二乙酸酯、二醇醚酯如丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚丙酸酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、乙二醇丁基醚乙酸酯、二甘醇丁基醚乙酸酯、卤化的溶剂如二氯甲烷和对-氯三氟甲苯,以及其他,包括二甲亚砜(DMSO)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)等。在美国,某些溶剂可以是比其他优选的,因为它们被认为是无 VOC 的或因为它们具有低光化反应性。在 United States Code of Federal Regulations, Title 40, 部分 51.100 中列出了无 VOC 溶剂,并且包括,丙酮、乙酸甲酯、碳酸二甲酯、二氯甲烷、乙酸叔丁酯、碳酸丙二酯和对-氯三氟甲苯等。低光化反应性是指溶剂参与贡献于地平面臭氧和“烟雾”的光化学反应的倾向。光化反应性的一种度量是如 William P. L. Carter 教授等的工作中描述的最大增量反应性(MIR);参见例如空气和废物管理协会杂志(the Journal of the Air and Waste Management Association),第 44 卷,第 881-899 页,1994

年1月20日出版的William P. P. Carter的“用于挥发性有机化合物的臭氧反应性标度的开发 (Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds)”。琥珀酸二甲酯和戊二酸二甲酯是分别具有0.23和0.42的所需的低MIR值的溶剂的两个实例。

[0142] 预聚物组合物,例如,用于发泡应用的预聚物组合物,可以通过本领域技术人员已知的方法制备。例如,可以将本发明的树脂共混组合物加入至共混物槽并在环境条件下与共反应物和催化剂(如果使用)混合,并且,如果共混物槽是压力额定的,可以最后加入发泡剂并且将所有组合物混合预定时间期间直至产生均匀的混合物。当将组合物分配并释放压力时,预聚物组合物的发泡出现以在凝结后提供发泡的聚合物。

[0143] 如上所述,本公开的实施方案包括用于涂料、胶粘剂、密封剂、弹性体和接合剂的组合物,所述组合物包含本发明的多元醇组合物或包含多元醇的树脂共混物与多官能异氰酸酯的反应产物。本公开的实施方案还包括原位倾倒泡沫组合物、器械用泡沫组合物、喷雾泡沫组合物、聚异氰脲酸酯泡沫组合物,其包含多元醇组合物与多官能异氰酸酯的反应产物。多元醇组合物可以包括本文描述的任意多元醇组合物。

[0144] 例如,多官能异氰酸酯可以包括平均官能度至少为2的任意异氰酸酯,其可以用于制成合适的聚氨酯和/或聚异氰脲酸酯泡沫体。

[0145] 如上所述,本公开可以提供包含聚氨酯和/或聚异氰脲酸酯泡沫的聚合物泡沫体。PU和/或PIR泡沫可以包含脂族聚酯多元醇组合物、共反应物聚异氰酸酯、催化剂、表面活性剂和发泡剂。脂族聚酯多元醇组合物可以包含本文描述的任意脂族聚酯多元醇组合物。此外,催化剂、表面活性剂和发泡剂可以是本文描述的任意催化剂、表面活性剂和发泡剂。

[0146] 可以使用预聚物组合物制备用于喷射或其他类型应用的具有约100至400范围内的NCO指数的聚氨酯和/或聚异氰脲酸酯泡沫。在一个实施方案中,用于该用途的脂族聚酯多元醇共混组合物可以具有至少约1.5的平均官能度和至少约120的总羟基值。

[0147] PU和/或PIR泡沫体可以以多元醇组合物和聚异氰酸酯的多种体积比制备以获得特定的异氰酸酯指数。该比例通常称为A:B,其中根据美国的通常用法,“A”(或A侧组分)是聚异氰酸酯并且“B”(或B侧组分)是多元醇组合物,虽然A侧和B侧在世界的其他部分(例如,在欧洲)可能具有其他含义。在一个实施方案中,该比例可以为约1:1至4:1。

[0148] A侧组分可以是本文公开的制剂的聚异氰酸酯,其可以结合聚合MDI(PMDI)。如本领域技术人员已知的,典型地使用来自Bayer Corporation的Mondur® MR Lite和来自Huntsman Corporation的Rubinate® M。然而,不希望A侧组分仅限于本文具体地示例的那些。例如,本公开的制剂的A侧组分可以选自有机聚异氰酸酯、改性的聚异氰酸酯、基于异氰酸酯的预聚物,以及它们的混合物。这种选择还可以包括脂族和环脂族异氰酸酯,但芳族并且尤其是多官能芳族异氰酸酯是尤其有用的。

[0149] 本发明还可以提供包含本发明的或通过本发明的方法制备的聚氨酯聚合物,或者本发明的或通过本发明的方法制备的聚异氰脲酸酯聚合物的密封剂、胶粘剂或接合剂。例如,本发明可以提供包含本发明的或通过本发明的方法制备的聚氨酯聚合物,或本发明的或通过本发明的方法制备的聚异氰脲酸酯聚合物;以及纤维素物质的纤维增强复合材料。

更具体地,纤维素物质可以包括木纤维,如下面的实施例中更详细地描述的。提供本发明的预聚物组合物,其包含本发明的多元醇、共反应物,以及任选地催化剂,以及任选地溶剂。这种预聚物组合物可以按需要在多种密封剂和胶粘剂应用中使用。

[0150] 本发明的预聚物组合物也可以用于涂布肥料以提供涂布 PU / PIR 聚合物的颗粒肥料,其在田地条件下可以具有延长的或受控的释放性质。因此,本发明可以提供颗粒肥料组合物,其包括具有涂层的颗粒形式的肥料物质,所述涂层包含本发明的或通过本发明的方法制备的聚氨酯聚合物,或本发明的或通过本发明的方法制备的聚异氰脲酸酯聚合物。结合在本文中的肥料物质可以是尿素,如小球状尿素或粒状尿素。如图 1 中所示,以及在下面在实施例中更详细描述,使用不同的涂层制剂可以获得在田地条件下肥料释放的不同程度的延迟。例如,图 1 显示了含有更高含量的得自如上所述的第三组分的芳基的 PU 组合物,可以获得比含有低含量的芳基的 PU 组合物可以获得的更加延长的释放期间。该涂层,其可以通过物理或通过生物过程,或者两者进行分解,可以是可生物降解的。

[0151] 可以将聚合物涂料根据在肥料粒子上产生预聚物涂层的多种方法涂布至颗粒肥料材料。例如,可以将本发明的树脂共混物与共反应物多官能异氰酸酯,任选地与如上所述的催化剂、溶剂等混合,其中之后将所得到的预聚物在仍然在流体条件下涂布至肥料粒子。或者,预聚物组合物可以通过以下方法在肥料粒子上原位形成:同时或者相继地分别涂覆 B 侧树脂共混物和 A 侧异氰酸酯,以使得预聚物原位形成,之后凝结以在肥料粒子上提供聚合物涂层。

[0152] 本发明的带涂层的肥料可以还包含除草剂、杀虫剂或杀真菌剂,或它们的任意组合,如在聚氨酯涂层中或在粒子本身中。带涂层的肥料粒子还可以包含微量营养素,例如在聚氨酯涂层中,用于与结合至颗粒肥料中的尿素或其他含 N 肥料的氮,或其他元素如 P 或 K 一起受控释放。

[0153] 以预聚物组合物形式使用其中其第三组分包括在多元醇组合物的制备中加入的多官能芳族酸,或其酸酐,或其酯,或它们的混合物的多元醇制备的颗粒肥料,可以展现出出乎意料地有利的受控释放性质。如图 1 中所示,并且在下面的实施例中更详细地描述的,包含芳族官能团(其包括多官能芳族酸,其酯,或其酸酐,或它们的混合物)的多元醇组合物,当结合至用于颗粒尿素肥料的 PU 聚合物涂层中时,展现比具有更低含量的芳族官能团的可比较组合物更慢的肥料在田地条件下的释放曲线。在图 1 中,根据本文描述的方法制备配方 1-5 以提供具有所指出含量的芳族组分、脂族组分和疏水组分的样品。

[0154] 在图 1 中,给出了每类组分,即,芳族、脂族和疏水组分的相对含量,并且对于 1 天和 3 天肥料释放结果给出了数据,其对于 3-4% 涂层表示为从 0 至 20 范围内的相对释放曲线。图 1 显示了组合物中芳族材料的含量与肥料含量的释放延迟之间的高度相关性。如可以看出的,在配方 1 和 2 中,在 70% 的芳族成分比例,尽管改变了脂族和疏水比例,相对释放曲线是相同的;然而,当芳族含量降低并且脂族含量增加时,在配方 3 中,相对释放曲线速率增加,并且配方 4 和 5 中疏水比例的增加产生还要更高的相对释放曲线。因此,本发明可以提供制备带涂层的肥料的方法,所述方法包括将本发明的预聚物组合物涂覆至颗粒肥料材料,如小球状尿素或粒状尿素,其中相对释放曲线可通过根据本文公开和要求保护的方法制备的多元醇组合物中芳族、脂族和疏水组分的相对比例的改变而调节。

[0155] 可以调节在用于颗粒肥料的聚氨酯涂层的形成中使用的多元醇组合物,以提供对

带涂层的肥料粒子的制备中涉及的多种问题的解决方案。下面的表 3 显示了当观察到所述问题的迹象时可以进行的一些调节。

[0156] 表 3 :用于 PU 聚合物涂层中多元醇组分的调节的指示

[0157]

问题	解决方案
释放太快。	增加涂层厚度。
	减少每单位厚度的涂层渗透性。
	降低肥料(所要涂布的肥料)的溶解性
释放太慢	降低涂层厚度。
	增加每单位厚度的涂层渗透性。
	增加基体(所要涂布的肥料)的溶解性
释放曲线对于目标应用不平衡	通过优化使用二醇的类型和改性剂含量改性脂族聚酯多元醇骨架。改性剂可以包含芳基、疏水基(如油)等
归因于粘性的处理问题	通过共混其他聚醚和/或油改性在 PU 涂层中使用的预聚物组合物 通过调节指标和/或催化剂改性 PU 涂层制剂 改变处理条件,例如预加热原材料(至某点)以将化学分布平均化 更低多元醇粘度 通过优化使用二醇的类型和改性剂含量改性脂族聚酯多元醇骨架。改性剂可以包含芳基、疏水基(如油)等
归因于涂层不稳定性的处理和操作问题	通过优化使用二醇的类型和改性剂含量改性脂族聚酯多元醇骨架。改性剂可以包含芳基、疏水基(如油)等 通过使用官能化的二醇增加多元醇的总官能度。

[0158] 本发明还可以提供包含本发明的聚氨酯聚合物,或本发明的聚异氰脲酸酯聚合物和纤维物质的纤维增强复合材料。纤维物质可以是纤维素,如木纤维。本发明还可以提供一种制备纤维增强复合材料的方法,所述方法包括将纤维物质与本发明的预聚物组合物接触,之后保持预聚物组合物与纤维物质在适合于预聚物组合物形成本发明的固体 PU 或 PIR 聚合物材料的条件下接触。下面提供实施例。

实施例

[0159] NVR、COP 酸和聚酯多元醇的分析

[0160] 如本文在别处指出的,NVR 和 COP 酸含有单和多官能分子,其带有可以彼此反应的

醇和羧酸官能团,其通过公知的缩合反应形成酯键。当两个以上这种单体分子通过酯键的形成连接时,将所得到的较大分子称为酯低聚物。当至少一个单体分子是多官能的时,可以通过酯键连接 3 以上单体分子形成酯低聚物。酯低聚物,尤其是更高分子量的低聚物,不能经受气相色谱法 (GC) 分析,因为它们不是足够挥发性的或稳定的。因此,NVR “按原样”的 GC 分析可能给出组合物的不完全图像。例如,NVR 中含有的一些己二酸作为游离己二酸存在,但是一些也通过己二酸与 NVR 中存在的羟基化合物的反应形成的酯低聚物以结合形式存在。这种酯低聚物的一个实例将是由己二酸和 6- 羟基己酸形成的酯低聚物。NVR 可以在分析之前通过用通常的衍生化试剂如双 (三氟甲基) 三氟乙酰胺 (BSTFA) 处理而衍生化,但是即使在这种处理之后,NVR 的直接分析仅显示游离己二酸的量,其仅代表游离和结合的和酯低聚物状态中含有的全部己二酸的一部分。

[0161] 所发现的是可以通过甲醇醇解方法分析 NVR,其中允许 NVR 与过量的甲醇在酯化催化剂如硫酸的存在下反应。酯低聚物与过量的甲醇的酯交换形成通过 GC 容易地分析的单体甲酯。该分析方法的益处是它提供了所含有的单体物种存在的分析,不管它们作为单体或酯低聚物。

[0162] 甲醇醇解分析通过将~ 1g 样品和 0.125g 辛二酸内标与 10g 在甲醇中的 10% 硫酸一起回流而进行。将所得到的混合物用 50mL 去离子水稀释并且用三个 20-mL 部分的二氯甲烷萃取。将二氯甲烷萃取物通过气相色谱法在 HP-FFAP 柱上使用通过使用已知组成的可信材料标定的方法分析。下面的表 4 总结了来自使用甲醇醇解方法获得的 NVR 和 COP 酸的数个不同样品的分析结果。下表还显示如通过 BSTFA 衍生化和 GC 分析测定的“游离己二酸”,用于与通过甲醇醇解方法测定的“全部己二酸”比较。

[0163] 环己烷氧化副产物如水洗物、COP 酸和 NVR 的准确组成可以变化,但是特征双官能组分己二酸和 6- 羟基己酸都通常以游离和 / 或结合 (即酯化) 状态存在。特征单官能组分包括但是不限于丁酸、戊酸和己酸。可以将这些单官能组分至少部分地移除,以在完成本发明的聚酯多元醇的形成之前和 / 或过程中形成精制的混合物。

[0164] 表 4 :NVR 和 COP 酸的部分组成

[0165]

组分	NVR-A	NVR-B	NVR-C	NVR-D	NVR-E	COP
水	22.0	27.8	23.6	19.6	23.6	38
全部丁酸	1.6	0.5	2.0	1.0	1.7	0.08
全部戊酸	11.0	4.6	11.4	7.4	11.7	0.6
全部己酸	4.0	2.5	3.6	3.5	4.4	0.03
全部琥珀酸	0.5	0.6	0.4	0.4	0.4	0.7
全部戊二酸	2.1	1.5	1.5	1.4	1.9	2.1
全部己二酸	12.4	15.3	9.3	12.1	11.3	18.9

(游离己二酸)	3.1	3.9	2.7	3.0	2.9	NT
全部 HCA*	14.5	22.0	16.0	19.1	12.0	20.4

[0166] *HCA= 羟基己酸 ;COP=COP 酸 ;NT= 未测试。

[0167] 用于将涂料涂覆至肥料的程序

[0168] 通常,涂料包含能够彼此反应以形成聚氨酯聚合物的部分 A 和部分 B。部分 B 可以是包含至少一种多元醇和任选地如上所述的其他组分的预聚物组合物。尤其是,其他组分可以包含其他异氰酸酯-反应性化合物如增链剂或交联剂、一种或多种催化剂,以及一种或多种溶剂。部分 A 包括至少一种异氰酸酯和任选地一种或多种溶剂。计算反应物的相关量以制备具有所需的异氰酸酯指数的聚氨酯,其中异氰酸酯指数作为异氰酸酯与异氰酸酯-反应性基团的摩尔比计算。如上所述,异氰酸酯指数可以作为百分数表达,其中 100 是指异氰酸酯与异氰酸酯-反应性基团的摩尔比为 100%。异氰酸酯指数也可以表达为简单的比例而不是百分数,并且两种表达是等价的:例如,1 的异氰酸酯指数等价于 100% 的指数,并且是指等摩尔数的异氰酸酯和异氰酸酯-反应性基团,而异氰酸酯指数 1.05 等价于 105%,并且是指异氰酸酯超过异氰酸酯-反应性基团 5% 摩尔过量。

[0169] 涂布程序 A

[0170] Büchi R-210 旋转蒸发器装有干冰-冷却冷凝器。1/4" 长度 PTFE 管连接至液体入口,并且延伸至蒸发器烧瓶的上颈部区域。将水浴预热至固化温度,典型 60-80℃。

[0171] 1 升,梨形的,Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150.0g 肥料并且连接至 Büchi R-210 旋转蒸发器。将该装置抽真空至 50-60mm Hg 并且将肥料预热至固化温度。将蒸发器烧瓶最初在 Büchi 上“2”的设定下旋转,对应于~ 45rpm。

[0172] 将 Büchi 烧瓶从水浴升起并且允许反应物(或混合物或反应物,任选地包括溶剂)通过液体入口进入,使用真空以将反应物通过液体入口和 PTFE 管吸到 Büchi 装置中至在旋转蒸发器烧瓶中的肥料上。可以使用少量的溶剂作为“驱赶物(chaser)”以将粘附于液体入口和 PTFE 管上的反应物冲洗至肥料上。

[0173] 将旋转 Büchi 烧瓶降至水浴中并且继续加热/旋转足以将一种或多种反应物涂布至肥料上的时间。按需要调节旋转速度以对烧瓶内含物施加翻滚运动。

[0174] 按需要重复步骤 3 和 4 以加入形成一次单一涂布全部所需的反应物。

[0175] 在容纳了形成一次单一涂布全部所需的反应物之后,继续加热和旋转足以固化涂料的时间。

[0176] 按所需重复步骤 3 至 6 以形成所需要的尽可能多的另外的涂层。

[0177] 涂布程序 B

[0178] 除了使用步骤 3 的改变版本以最小化溶剂使用之外,涂布程序 B 与涂布程序 A 相同。在改变的步骤 3 中,不使用旋转蒸发器入口。而是,将 Büchi 烧瓶从旋转蒸发器移除,并且将反应物直接加入至 Büchi 烧瓶。不需要或使用溶剂“驱赶物”。将烧瓶用手振荡~ 30 秒以将液体反应物分散至尿素上。之后将烧瓶连接至旋转蒸发器并且如以上的涂布程序 A 中完成程序。

[0179] 涂层重量测量

[0180] 使用以下程序测定涂覆至尿素肥料的聚合物涂层的重量和重量百分比。

[0181] 将大约 5g 的带涂层的尿素肥料称量至研钵中,并且使用杵将带涂层的样品研磨成粉,以破坏涂层

[0182] 将研磨成粉的样品转移至 150mL 烧瓶并且用~ 50mL 去离子水搅拌 10 分钟以溶解样品的水溶性部分(即尿素)。涂料保持为未溶解。

[0183] 使用真空烧瓶、70mm Büchner 漏斗和 Whatman#42 过滤纸的称过皮重的片组装真空过滤装置。将烧瓶的内容物倾倒入通过过滤器组件以将未溶解的涂料收集在过滤纸上。将烧瓶用~ 50mL 另外的去离子水冲洗以将全部涂料转移至称过皮重的过滤纸上。

[0184] 将带有涂料的过滤纸在 100℃烘箱中干燥 1 小时、冷却并称重。减去纸皮重量并且计算涂料重量。基于步骤 1 中使用的肥料的初始重量计算涂层的重量百分比。

[0185] 肥料受控释放的测试

[0186] 使用以下实验室测试以测量带涂层的尿素肥料的相对释放率。该测试不测量实际使用中的释放率,而是提供涂层减缓尿素在水中的溶解的效力的相对测量。测试期间可以是显示所感兴趣的样品之间的性能差异的任意所需的时间期间。过短的测试期间不可以很好地区别对于所有的测试样品是否观察到非常小的释放。过长的测试期间可能不能良好区别对于所有测试样品是否观察到实际上的完全释放。我们发现 68 小时的测试期间区分了一些商业的受控释放的尿素肥料以及使用本发明制备的受控释放的肥料的性能。

[0187] 20mL 闪烁管装有 2.0g 带涂层的肥料和 8.0g 去离子水。

[0188] 将闪烁管牢固封盖并且连接(使用弹性带)至旋转水平轴以使得它将以~ 7rpm 颠倒翻转。记录开始时间。

[0189] 在所需的测试期间之后,使~ 5mL 的液体通过 0.45 μ m 注射器过滤器并将滤液收集在配衡铝箔称量盘中。记录毛重并且计算滤液的净重。

[0190] 将含有滤液的铝盘放置在 100℃氮吹扫的烘箱中直至所有的水蒸发。记录干毛重并且计算干燥的残留物的重量。

[0191] 由来自步骤 4 的干燥的残留物的重量和在步骤 3 中测量的滤液的净重计算滤液的百分比固体(固含量)。

[0192] 如果减去来自步骤 1 中的带涂层的肥料重量的涂层重量并且除以肥料和水的总重量(10g)计算出所溶解的带涂层的肥料样品中含有 100%的尿素,预期最大百分比固体。

[0193] 通过将步骤 5 的结果除以步骤 6 的结果计算百分比释放。

[0194] 多元醇实施例 1

[0195] 使用 NVR-D 和二甘醇如下制备具有羟基值 168 的多元醇。

[0196] 3 升圆底烧瓶装有 565g NVR-D(参见表)和 225g 二甘醇。烧瓶装备有蒸馏引出、冷凝器,以及蒸馏物接收器、真空连接器、电磁搅拌器,以及浸没管(鼓泡器)以在液体表面下接纳氮。将混合物加热并用氮鼓泡同时将压力降低至~ 300mm Hg。将蒸馏物收集在蒸馏物接收器中。当观察到没有更多蒸馏物从顶部出来时,将真空用氮破坏并允许混合物冷却至<100℃。将所收集的蒸馏物移除并被发现为重量 153g。蒸馏物的分析显示它含有包括环己醇、丁酸、戊酸和己酸的单官能组分,但未检测到包括己二酸和 6-羟基己酸的所需的双官能物种。将氮鼓泡器移除,加入 0.15g 四异丙醇钛,并且将混合物在真空中加热。将温度升高至 196℃并将压力降低至 142mm,历时~ 1 小时。在另外的 2.6 小时的过程中将压力进一步降低至~ 42mm Hg,同时将温度保持在 196-200℃范围内。将加热移除并允许混合物

在氮下冷却。

[0197] 分析反应混合物的羟基值。发现羟基值为 158mg KOH / g。加入二甘醇 (4.56g) 并且将反应混合物加热至 180°C 持续 1 小时以将多元醇与外加的二甘醇再平衡。产物多元醇具有 168mg KOH / g 的羟基值, 在 23°C 为 324cSt 的粘度, 以及 464g 重量。

[0198] NVR-D 原材料和多元醇产物都使用上面描述的甲醇醇解方法分析。发现 NVR-D 进料中戊酸与己二酸的重量比为 0.61 并且在多元醇产物中仅为 0.32, 显示多元醇产物含有相对于如在 NVR-D 原材料中存在的己二酸仅为 52% 的单官能戊酸。如上所述, 冷凝物的分析显示单官能组分与冷凝物一起被至少部分地移除, 从而解释了在多元醇产物中发现的降低量。己二酸与 6-羟基己酸的重量比在 NVR-D 原材料中为 0.63 并且在多元醇产物中为 0.66, 显示这两种所需的双官能分子的相对量基本上未被多元醇制备所改变。

[0199] 多元醇实施例 2

[0200] 使用 NVR-E、对苯二甲酸和二甘醇如下制备具有羟基值 168 的多元醇。

[0201] 500-mL 圆底烧瓶装有 113g NVR-E (参见表) 和 13.5g 对苯二甲酸。烧瓶装备有蒸馏引出、冷凝器和蒸馏物接收器、真空连接器、电磁搅拌器和浸没管 (鼓泡器) 以在液体表面下接纳氮。将混合物加热至 154°C 并用氮鼓泡同时将压力降低至 ~143mm Hg。将蒸馏物收集在蒸馏物接收器中。当观察到没有更多蒸馏物从顶部出来时, 将真空用氮破坏。允许混合物冷却至 91°C, 之后加入 0.02g 四异丙醇钛。将混合物加热至 159°C 并用氮鼓泡同时将压力降低至 148mm Hg。当观察到没有更多蒸馏物从顶部出来时, 将真空用氮破坏。将蒸馏物移除并被发现为重量 32.4g。加入二甘醇 (70g) 并将反应混合物加热至 156°C 并用氮鼓泡同时将压力降低至 283mm Hg。在 3 小时之后, 加入 0.02g 另外的四异丙醇钛, 移除氮鼓泡, 并且将混合物在真空下加热。将温度保持在 174-208°C 的范围内, 同时将压力降低至 41mm Hg。在这些条件下 7.5 小时之后, 收集 57.9g 蒸馏物。反应混合物称重为 104.8g 并且分析显示酸值为 0.21mg KOH / g 并且羟基值为 131mg KOH / g。加入二甘醇 (4.23g) 并且将反应混合物加热至 180°C 持续 1 小时以平衡。将加热移除并且允许混合物在氮下冷却。最终的产物重量为 109.1g, 酸值为 0.80mg KOH / g, 羟基值为 168mg KOH / g, 并且粘度在 23°C 为 947cSt。

[0202] NVR-E 原材料和多元醇产物都使用上面描述的甲醇醇解方法分析。戊酸与己二酸的重量比发现为在 NVR-E 进料中为 1.04 并且在多元醇产物中仅为 0.53, 显示多元醇产物含有相对于如在 NVR-E 原材料中存在的己二酸仅为 51% 的单官能化戊酸。

[0203] 多元醇实施例 3

[0204] 使用 NVR-D 和新戊二醇如下制备具有羟基值 168 的多元醇。

[0205] 500-mL 圆底烧瓶装有 113g NVR-D (参见表) 和 68.3g 新戊二醇。烧瓶装备有蒸馏引出、冷凝器, 以及蒸馏物接收器、真空连接器、电磁搅拌器, 以及浸没管 (鼓泡器) 以在液体表面下接纳氮。将混合物加热至 151°C 并用氮鼓泡同时将压力降低至 298mm Hg。将蒸馏物收集在蒸馏物接收器中。当观察到没有更多蒸馏物从顶部出来时, 将真空用氮破坏并且允许混合物冷却至 <100°C。所收集的蒸馏物的重量为 32.9g。将氮鼓泡器移除, 加入 0.03g 四异丙醇钛, 并且将混合物加热并且保持在 173-202°C 范围同时将压力降低至 40mm Hg。将加热移除并允许混合物在氮下冷却。

[0206] 分析反应混合物的酸值和羟基值。酸值被发现为 0.41mg KOH / g。羟基值被发

现为 142mg KOH / g。加入新戊二醇 (2.50g) 并且将反应混合物加热至 180℃ 持续 1 小时以用加入的新戊二醇再平衡多元醇。产物多元醇具有酸值 0.68mg KOH / g, 羟基值 167mg KOH / g, 667cSt 的 23℃ 的粘度, 以及重量 89.6g。

[0207] 使用上面描述的甲醇醇解方法分析 NVR-D 原材料和多元醇产物两者。发现 NVR-D 进料中戊酸与己二酸的重量比为 0.61 并且在多元醇产物中仅为 0.33, 显示多元醇产物含有相对于如在 NVR-D 原材料中存在的己二酸仅 54% 的单官能戊酸。

[0208] 多元醇实施例 4

[0209] 使用 NVR-D、对苯二甲酸和二甘醇如下制备具有羟基值 169 的多元醇。

[0210] 2L 圆底烧瓶装有 508.5g NVR-D (参见表) 和 60.75g 对苯二甲酸。烧瓶装备有蒸馏引出、冷凝器和蒸馏物接收器、真空连接器、电磁搅拌器、浸没管 (鼓泡器) 以在液体表面下接纳氮。将混合物加热和用氮鼓泡同时将压力降低至 ~ 150mm Hg。将水和 NVR 的低沸点组分顶部蒸馏并收集在蒸馏物接收器中。当观察到没有更多蒸馏物从顶部出来时, 将真空用氮破坏, 允许混合物冷却至 118℃, 并且加入 0.1g 四异丙醇钛。将反应混合物用氮鼓泡并加热至 160℃ 同时将压力降低至 300mm Hg。当不再看到更多的蒸馏物出来时, 将真空用氮破坏并允许混合物冷却至 69℃。将累积的蒸馏物从蒸馏物接收器排出并且发现为重量 143.1g。蒸馏物的分析显示它含有包括环己醇、丁酸、戊酸和己酸的单官能组分, 但未检测到包括己二酸和 6-羟基己酸的所需的双官能物种。将二甘醇 (315g) 加入至反应混合物。将反应混合物用氮鼓泡并加热至 160℃ 同时将压力降低至 300mm Hg。在 3 小时之后, 移除氮鼓泡并加入 0.1g 四异丙醇钛。将反应混合物加热至 200℃ 同时将压力降低至 150mm Hg。在 1 小时之后, 将压力降低至 40mmHg 并保持 4.5 小时。将加热移除并允许混合物在氮下冷却。

[0211] 分析反应混合物的羟基值。羟基值发现为 148mg KOH / g。加入二甘醇 (10.6g) 并且将反应混合物加热至 180℃ 持续 1 小时以用外加的二甘醇再平衡多元醇。产物多元醇重量为 515g 并且具有酸值 0.43mg KOH / g, 羟基值 169mg KOH / g, 以及 773cSt 的在 23℃ 的粘度。

[0212] 将 NVR-D 原材料和多元醇产物都使用上面描述的甲醇醇解方法分析。发现 NVR-D 进料中戊酸与己二酸的重量比为 0.61 并且在多元醇产物中仅为 0.31, 显示多元醇产物含有相对于如在 NVR-D 原材料中存在的己二酸仅 51% 的单官能戊酸。如上所述, 冷凝物的分析显示单官能组分随着冷凝物至少部分地移除, 解释了在多元醇产物中发现的降低量。

[0213] 多元醇实施例 5

[0214] 使用 COP 酸和二甘醇如下制备具有羟基值 168 的多元醇:

[0215] 500mL 圆底烧瓶装有 150g COP 酸 (参见表)。烧瓶装备有具有冷凝器的短程蒸馏头、真空连接器、电磁搅拌器, 以及氮入口管以在液体表面下接纳氮。将压力降低至 300mm Hg 并且将混合物加热至 150℃, 同时用氮的缓慢流动鼓泡。在 ~ 3 小时之后, 加入 0.03g 四异丙醇钛, 将氮入口管移除, 将压力降低至 40mm Hg, 并且将混合物加热至 200℃ 并保持另外的 ~ 3 小时。将混合物冷却并加入 45.0g 二甘醇。将压力降低至 40mm 并将混合物加热至 200℃ 持续 3.5 小时。将混合物冷却并且发现酸值为 9.3mg KOH / g。加入另外的 0.02g 四异丙醇钛, 将压力降低至 40mm Hg, 并且将混合物加热至 200℃ 持续另外的 2 小时。测量酸值并且发现其为 0.63mg KOH / g。测量羟基值并且发现其为 145mg KOH / g。加入另外

的 2.89g 二甘醇并且将混合物在大气压力下加热至 180℃ 并保持 1 小时。发现产物重量为 119g。发现酸值为 1.01mg KOH / g, 发现羟基值为 168mg KOH / g, 发现水含量为 0.06 重量%, 并且发现粘度在 21℃ 为 542cSt。

[0216] 将 COP 酸原材料和多元醇产物都使用上面描述的甲醇醇解方法分析。戊酸与己二酸的重量比发现在 COP 酸进料中为 0.0372 并且在多元醇产物中仅为 0.015, 显示多元醇产物含有相对于如在 COP 酸原材料中存在的己二酸仅 40% 的单官能戊酸。己二酸与 6- 羟基己酸的重量比在原材料和产物中都为 0.96, 显示这两个所需双官能分子的相对量未通过多元醇制备改变。

[0217] 多元醇实施例 6

[0218] 使用 NVR-D、甘油和二甘醇如下制备具有羟基值 188 的多元醇。

[0219] 500mL 圆底烧瓶装 113g NVR-D (参见表)。烧瓶装备有蒸馏引出、冷凝器, 以及蒸馏物接收器、真空连接器、电磁搅拌器, 以及浸没管 (鼓泡器) 以在液体表面下接纳氮。将混合物用氮鼓泡同时将压力降低至 ~ 300mm Hg 并且将内含物加热至 150℃。将蒸馏物收集在蒸馏物接收器中。在 ~ 4.5 小时之后, 未观察到更多蒸馏物从顶部出来, 将真空用氮破坏并允许混合物冷却。将所收集的蒸馏物移除并发现重量为 30.2g。将氮鼓泡器移除, 加入 0.3g 四异丙醇钛、10.0g 甘油和 28g 二甘醇, 并且将混合物加热至 185℃ 同时将压力降低至 40mm Hg。在 7 小时之后, 将混合物冷却。发现酸值为 1.76mg KOH / g。加入约 0.03g 四异丙醇钛并且将温度升高至 200℃ 同时将压力降低至 40mm Hg。在 1 小时之后, 发现酸值为 0.90mg KOH / g 并且羟基值为 223mg KOH / g。将所收集的蒸馏物移除并发现重量为 20.3g。将反应混合物再次加热并保持在 200-212℃ 和 40mmHg, 直至收集另外的 6.7g 蒸馏物。将加热移除并且允许混合物在氮下冷却。发现产物称量为 88.6g 并且具有酸值 0.25mg KOH / g, 羟基值 188mgKOH / g, 以及在 23℃ 的粘度为 725cSt。

[0220] 将 NVR-D 原材料和多元醇产物都使用上面描述的甲醇醇解方法分析。发现 NVR-D 进料中戊酸与己二酸的重量比为 0.61 并且在多元醇产物中仅为 0.38, 显示多元醇产物含有相对于如在 NVR-D 原材料中存在的己二酸仅 62% 的单官能戊酸。

[0221] 多元醇实施例 7

[0222] 将来自己二酸制造厂的含有 40% 水的 1500 克的 COP 酸装入配备有搅拌器、回流冷凝器、分离柱、顶部接收器以及热电偶的 2 升玻璃反应器。将所含有的物理水在高达 160℃ 的温度煮去。在脱水至小于 1% 水之后, 加入 630 克的二甘醇和一种或多种酯化催化剂。将反应混合物在恒定搅拌下在大气压力加热至 235℃ 的最大温度, 直至获得理论顶部产物。将所得到的混合物的酸值降低至 <2mg KOH / 克样品 (AN) 的目标规格。最终的产物的分析如下: OH 值 = 190mg KOH / 克样品, AN = 1.5mg KOH / 克样品, 粘度 = 在 25℃ 1390cps。在 COP 脱水 and 酯化步骤过程中, 将单官能组分移除并发现为存在于水副产物中。

[0223] 多元醇实施例 8

[0224] 装入来自自己二酸制造厂含有 40% 水的 1200 克的 COP 酸。将水从 COP 酸使用与多元醇实施例 7 中描述的相同的反应设备移除。随后, 加入 648 克二甘醇、200 克妥尔油脂肪酸和一种或多种催化剂, 并且使用与多元醇实施例 7 中相同的反应条件反应。最终的产物的分析如下: OH 值 = 190mg KOH / 克样品, AN = <2mg KOH / 克样品, 粘度 = 在 25℃ 250cps。

[0225] 多元醇实施例 9

[0226] 将来自己二酸制造厂含有 40% 水的 821 克的 COP 酸装入一升反应器中并使用与多元醇实施例 7 中描述的相同的反应设备脱水。在脱水至 <1% 水之后, 加入 168 克二甘醇、32 克的乙二醇和 16 克季戊四醇, 并且使用与多元醇实施例 7 中相同的反应条件反应。最终的产物的分析如下: OH 值 = 199mg KOH / 克样品克, AN = 2.8mg KOH / 克样品, 粘度 = 在 25°C 1080cps。

[0227] 多元醇实施例 10

[0228] 使用 NVR-E、对苯二甲酸和二甘醇如下制备具有羟基值 163 的多元醇。

[0229] 500-mL 圆底烧瓶装有 113g NVR-E (参见表) 和 27g 对苯二甲酸。烧瓶装备有蒸馏引出、冷凝器和蒸馏物接收器、真空连接器、电磁搅拌器, 以及浸没管 (鼓泡器) 以在液体表面下接纳氮。将混合物加热至 154°C 并用氮鼓泡同时将压力降低至 ~ 156mm Hg。将蒸馏物收集在蒸馏物接收器中。当观察到没有更多蒸馏物从顶部出来时, 将真空用氮破坏。允许混合物冷却至 122°C, 之后加入 0.02g 四异丙醇钛。将混合物加热至 154°C 并用氮鼓泡同时将压力降低至 153mm Hg。当观察到没有更多蒸馏物从顶部出来时, 将真空用氮破坏。加入二甘醇 (70g) 并且将反应混合物加热至 150°C 并用氮鼓泡同时将压力降低至 295mm Hg。在 4 小时之后, 允许混合物冷却。将蒸馏物移除并发现重量为 33.2g。加入另外的 0.02g 另外的四异丙醇钛, 移除氮鼓泡, 并且将混合物在真空中加热。将温度保持在 184-202°C 范围内同时将压力降低至 40mm Hg。在 6.5 小时之后, 收集 36g 蒸馏物。

[0230] 反应混合物重量 138.8g 并且分析显示酸值为 0.53mg KOH / g, 羟基值为 163mg KOH / g, 并且粘度为在 23°C 1181cSt。

[0231] 将 NVR-E 原材料和多元醇产物都使用上面描述的甲醇醇解方法分析。发现戊酸与己二酸的重量比在 NVR-E 进料中为 1.04 并且在多元醇产物中仅为 0.69, 显示多元醇产物含有相对于如 NVR-E 原材料中存在的己二酸仅 66% 的单官能戊酸。

[0232] 用于刚性泡沫体应用的多元醇实施例 11

[0233] 在如上所述制备脂族聚酯多元醇之后制备手工混合刚性聚氨酯泡沫体。使用如在器具应用中使用的聚氨酯泡沫体的成分如选择聚醚、催化剂、表面活性剂、水和 245fa, 制备用于对照的多元醇树脂 (B 侧)。制备与对照类似的不同多元醇 (B 侧), 其中一部分聚醚被多元醇实施例 9 代替, 如下面的表 5 中所示。在两次运行中, 在手工混合发泡之前将使用的 MDI 和 B 侧预冷却至 15°C 以使得能够在实验室中操作发泡剂。含有脂族聚酯多元醇的聚氨酯泡沫体显示与来自全部聚醚配方的 PUR 泡沫体等价的性质。

[0234] 表 5: 用于刚性泡沫体应用的多元醇实施例

[0235]

B 侧组分	泡沫体实施例	对照泡沫体
多元醇实施例 9	30	0
胺引发的聚醚多元醇 (OH=800)	35	50
蔗糖 - 甘油引发的聚醚多元醇 (OH=360)	35	50
硅氧烷表面活性剂	2	2

催化剂	2	2
水	2	3
HFC245-fa	17	20
指标	1. 10	1. 10
反应性, 秒		
乳膏	11	10
凝胶	35	38
T. F.	45	50
E. R.	45	44
泡沫体性质		
测量密度, pcf	2. 06	2. 07
K 因子, 初始 :	0. 139	0. 140
冷冻测试, 28D, 体积%改变	-0. 7%	-0. 5%
湿度老化, 28D, 体积%改变	2%	2%
压缩, 平行, psi	36	44
垂直, psi	19	21

[0236] 尿素涂层比较例 A- 尿素上的基于蓖麻油的涂层

[0237] 该实施例描述了采用如上所述的涂布程序 A 使用蓖麻油制备带涂层的尿素。

[0238] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 尿素小球 (Aldrich 货号 51460, 99.0% 纯度)。由 4.20g Vertellus DB 蓖麻油 (得自 HallStar Company, 羟基值 165mg KOH / g) 和 0.49g 三乙醇胺在无水甲苯中制备 B 部分的溶液至总计 42g。由 3.30g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (PMDI, Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 在无水甲苯中制备 A 部分的溶液至总计 42g。计算蓖麻油多元醇和异氰酸酯的量以给出 8 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 1.05 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并将合并的溶液立即加入如上所述的涂布设备以进行一次涂布。允许涂层在 60℃ 固化 50 分钟。随后增加五次另外的涂布, 在涂布之间允许 50 分钟固化时间, 总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60℃ 固化总计 2.5 小时。

[0239] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 4.14 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 55%。

[0240] 尿素涂层比较例 B

[0241] Vigoro® Ultra-Turf® 29-0-4 肥料购自 Lowe's。标签标明该产品含有 29% 尿素氮, 其中 4.5% 是从带涂层的尿素缓慢释放 N。所采用的涂层的准确性质没有被公开。视觉观察显示白色不带涂层的尿素以及绿色带涂层的尿素。将绿色带涂层的尿素粒子物理分离用于分析和释放测试。

[0242] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 3.1 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 72%。

[0243] 尿素涂层比较例 C

[0244] 从 Harrell's 购买由 Agrium Advanced Technologies 制造的 Polyon® 43-0-0 受控-释放肥料。根据产品文献, Polyon® 43-0-0 是 100% 带聚合物涂层的、受控释放的尿素, 没有不带涂层的、立即释放的尿素。未公开所采用的涂层的准确性质。视觉观察显示所有粒子是绿色带涂层的尿素。

[0245] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 6.0 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为 68 小时内 3%。

[0246] 尿素涂层比较例 D

[0247] 如上测试 Agrium Duration75 带涂层的尿素并且发现具有 4.38 重量%涂层和在 68 小时内 12% 的释放。

[0248] 尿素涂层比较例 E

[0249] 如上测试 Agrium XCU43-0-0 带涂层的尿素并且发现其具有 6.36 重量%涂层和在 68 小时内 64% 的释放。

[0250] 尿素涂层比较例 F

[0251] 肖氏草坪养料 (Shaw's Turf Food), 来自 Knox Fertilizer 的 SurfCote36-0-6 肥料被观察为带蓝色涂层的尿素和棕色不规则粒子的混合物。将带蓝色涂层的尿素与棕色粒子物理分离, 如上测试, 并且发现具有 4.37 重量%涂层和在 68 小时内 78% 的释放。

[0252] 尿素涂层比较例 G

[0253] 该实施例描述主要使用芳族多元醇, 可得自 INVISTA 的 Terate® 258, 以使用上面描述的涂布程序 A 制备带涂层的尿素。

[0254] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 尿素小球 (Aldrich 货号 51460, 99.0% 纯度)。制备溶液 B, 其包含在无水甲苯和无水四氢呋喃 (THF) 的 50 / 50 混合物中的 3.60g Terate® 258 多元醇 (INVISTA, 羟基值 256mg KOH / g) 和 0.49g 三乙醇胺以构成总计 42g。制备溶液 A, 其包含无水甲苯中的 3.91g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 以构成总计 42g。计算蓖麻油多元醇和异氰酸酯的量以给出 8 克多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 105 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并将合并的溶液立即加入如上所述的涂布设备以进行一次涂布。允许涂层在 60°C 固化 50 分钟。随后增加五次另外的涂布, 在涂布之间允许 50 分钟固化时间, 总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60°C 固化总计 2.5 小时。

[0255] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现为 3.80 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现为在 68 小时内 16%。

[0256] 尿素涂层实施例 1

[0257] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇根据上面描述的程序 A 制备带涂层的尿素。

[0258] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 尿素小球 (Aldrich 货号 51460, 99.0% 纯度)。制备溶液 B, 其包含无水甲苯中的 4.20g 多元醇实施例 1 的多元醇和 0.49g 三乙醇胺以构成总计 42g。制备溶液 A, 其包含无水甲苯中的 3.34g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 以构成总计 42g。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 8 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 1.05 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并将合并的溶液立即加入如上所述的涂布设备以进行一次涂布。允许涂层在 60°C 固化 50 分钟。随后增加五次另外的涂布, 在涂布之间允许 50 分钟固化时间, 总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60°C 固化总计 2.5 小时。

[0259] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 4.37 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 65%。

[0260] 尿素涂层实施例 2

[0261] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇采用上面描述的程序 B 制备带涂层的尿素。

[0262] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 颗粒状的尿素 (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO)。制备溶液 B, 其包含无水甲苯中的 3.86g 多元醇实施例 1 的多元醇和 0.49g 三乙醇胺以构成总计 12g。制备溶液 A, 其包含无水甲苯中的 3.15g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 以构成总计 12g。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 7.5 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 1.05 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并将合并的溶液立即加入至如上面的程序 B 中描述的涂布烧瓶以进行一次涂布。允许涂层在 60°C 固化 50-55 分钟。随后增加五次另外的涂布, 在涂布之间允许 50-55 分钟固化时间, 总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60°C 固化总计 2.5 小时。

[0263] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 4.40 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 28%。

[0264] 尿素涂层实施例 3

[0265] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇采用上面描述的程序 B 制备带涂层的尿素。

[0266] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 粒状尿素 (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO)。通过将 3.86g 多元醇实施例 1 的多元醇和 0.49g 三乙醇胺溶解在无水甲苯中以构成总计 6g, 制备溶液 B。通过将 3.15g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 溶解在无水甲苯中以构成总计 6g, 制备溶液 A。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 7.5 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 1.05 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并且将合并溶液立即直接加入至如上面的涂布程序 B 中描述的蒸发器烧瓶以进行一次涂布。允许涂层在 80°C 固化 30 分钟。随后以相同的方式增加五次另外的涂布, 在涂布之

间允许 30 分钟固化时间,总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 80℃固化总计 2 小时。

[0267] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 3.38 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 56%。

[0268] 尿素涂层实施例 4

[0269] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇使用上面描述的程序 B 制备带涂层的尿素。

[0270] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 139g 的来自上面的尿素涂层实施例 2 的带涂层的尿素。通过将 3.86g 多元醇实施例 1 的多元醇和 0.49g 三乙醇胺溶解在无水甲苯中以构成总计 12g,制备溶液 B。通过将 3.15g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986,30% NCO) 溶解在无水甲苯中以构成总计 12g,制备溶液 A。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 7.5 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 1.05 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并且将合并溶液立即直接加入至如上面的涂布程序 B 中描述的蒸发器烧瓶以进行一次涂布。允许涂层在 60℃固化 50 分钟。随后以相同的方式增加五次另外的涂布,在涂布之间允许 50 分钟固化时间,总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60℃固化总计 2.5 小时。因为来自尿素涂层实施例 2 的带涂层的尿素已经具有 6 个涂层,该实施例的产物具有总计 12 个涂层。

[0271] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 7.24 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 5%。

[0272] 尿素涂层实施例 5

[0273] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇根据上面描述的程序 A 制备带涂层的尿素。

[0274] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 尿素小球 (Aldrich 货号 51460, 99.0%纯度)。制备溶液 B,其包含无水甲苯中的 3.85g 多元醇实施例 6 的多元醇和 0.49g 三乙醇胺以构成总计 42g。制备溶液 A,其包含无水甲苯中的 3.63g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986,30% NCO) 以构成总计 42g。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 8 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 1.15 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并且将合并溶液立即加入如上面的涂布程序 A 中描述的涂层装置以进行一次涂布。允许涂层在 60℃固化 50 分钟。随后增加五次另外的涂布,在涂布之间允许 50 分钟固化时间,总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60℃固化总计 2.5 小时。

[0275] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 3.46 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 35%。

[0276] 尿素涂层实施例 6

[0277] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇根据上面描述的程序 A 制备带涂层的尿素。

[0278] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 尿素小球 (Aldrich 货号 51460, 99.0%纯度)。制备溶液 B,其包含无水甲苯中 5.35g 多元醇实施例 1 的多元醇和 0.10g DABCO 8154®催化剂 (Air Products) 以构成总计 42g。制备溶液 A,其包含无水甲苯中的

2.53g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 以构成总计 42g。计算多元醇的量 (包括 DABCO 8154® 催化剂的羟基含量) 和异氰酸酯的量以给出 8 克的多元醇、DABCO® 和异氰酸酯的总重量和 1.05 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并将合并的溶液立即加入如上所述的涂布设备以进行一次涂布。允许涂层在 60°C 和 55mm Hg 固化 45 分钟。随后以相同的方式增加五次另外的涂布, 在涂布之间允许 45-55 分钟固化时间, 总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60°C 固化总计 2.5 小时。

[0279] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 4.45 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 86%。

[0280] 尿素涂层实施例 7

[0281] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇采用上面描述的程序 B 和甲苯溶剂制备带涂层的尿素。

[0282] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 粒状尿素 (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO)。通过将 3.92g 多元醇实施例 7 的多元醇和 0.49g 三乙醇胺溶解在无水甲苯中以构成总计 9g, 制备溶液 B。通过将 3.09g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 溶解在无水甲苯中以构成总计 9g, 制备溶液 A。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 7.5 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 1.05 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并且将合并溶液立即直接加入至如上面的涂布程序 B 中描述的蒸发器烧瓶以进行一次涂布。允许涂层在 60°C 固化 50 分钟。随后以相同的方式增加五次另外的涂布, 在涂布之间允许 50 分钟固化时间, 总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60°C 固化总计 2.5 小时。

[0283] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 3.40 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 11%。

[0284] 尿素涂层实施例 8

[0285] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇采用上面描述的程序 B 和乙酸叔丁酯溶剂制备带涂层的尿素。

[0286] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 粒状尿素 (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO)。通过将 3.86g 多元醇实施例 1 的多元醇和 0.49g 三乙醇胺溶解在无水乙酸叔丁酯中以构成总计 9g, 制备溶液 B。通过将 3.15g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 溶解在无水乙酸叔丁酯中以构成总计 9g, 制备溶液 A。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 7.5 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 1.05 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并且将合并溶液立即直接加入至如上面的涂布程序 B 中描述的蒸发器烧瓶以进行一次涂布。允许涂层在 60°C 固化 50 分钟。随后以相同的方式增加五次另外的涂布, 在涂布之间允许 50 分钟固化时间, 总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60°C 固化总计 2.5 小时。

[0287] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 3.52 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 22%。

[0288] 尿素涂层实施例 9

[0289] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇采用上面描述的程序 B 和甲苯溶剂制备带涂层的尿素。

[0290] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 粒状尿素 (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO)。通过将 3.86g 多元醇实施例 6 的多元醇和 0.49g 三乙醇胺溶解在无水甲苯中以构成总计 9g, 制备溶液 B。通过将 3.26g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 溶解在无水甲苯中以构成总计 9g, 制备溶液 A。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 7.5 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 1.03 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并且将合并溶液立即直接加入至如上面的涂布程序 B 中描述的蒸发器烧瓶以进行一次涂布。允许涂层在 60°C 固化 50 分钟。随后以相同的方式增加五次另外的涂布, 在涂布之间允许 50 分钟固化时间, 总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60°C 固化总计 2.5 小时。

[0291] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 3.25 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 27%。

[0292] 尿素涂层实施例 10

[0293] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇采用上面描述的程序 B 和丙酮溶剂制备带涂层的尿素。

[0294] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 粒状尿素 (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO)。通过将 3.86g 多元醇实施例 1 的多元醇和 0.49g 三乙醇胺溶解在无水丙酮中以构成总计 9g, 制备溶液 B。通过将 3.15g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 溶解在无水丙酮中以构成总计 9g, 制备溶液 A。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 7.5 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 1.05 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并且将合并溶液立即直接加入至如上面的涂布程序 B 中描述的蒸发器烧瓶以进行一次涂布。允许涂层在 60°C 固化 50 分钟。随后以相同的方式增加五次另外的涂布, 在涂布之间允许 50 分钟固化时间, 总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60°C 固化总计 2.5 小时。

[0295] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 4.25 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 48%。

[0296] 尿素涂层实施例 11

[0297] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇根据上面描述的程序 A 制备带涂层的尿素。

[0298] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 尿素小球 (Aldrich 货号 51460, 99.0% 纯度)。制备溶液 B, 其包含无水甲苯中的 4.20g 多元醇实施例 2 的多元醇和 0.49g 三乙醇胺以构成总计 42g。制备溶液 A, 其包含无水甲苯中的 3.33g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 以构成总计 42g。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 8 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 105 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并将合并的溶液立即加入如上所述的涂布设备以进行一次涂布。允许涂层在 60°C 固化 50 分钟。随后增加五次另外的涂布, 在涂布之间允许 50 分钟固化时间, 总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60°C 固化总计 2.5 小时。

[0299] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 4.50 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 43%。

[0300] 尿素涂层实施例 12

[0301] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇采用上面描述的程序 B 制备带涂层的尿素。

[0302] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 粒状尿素 (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO)。通过将 3.86g 多元醇实施例 1 的多元醇和 0.49g 三乙醇胺溶解在无水 DBE®-LVP 酯中以构成总计 6g, 制备溶液 B。通过将 3.15g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 溶解在无水 DBE®-LVP 酯中以构成总计 6g, 制备溶液 A。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 7.5 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 105 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并且将合并溶液立即直接加入至如上面的涂布程序 B 中描述的蒸发器烧瓶以进行一次涂布。允许涂层在 80°C 固化 30 分钟。随后以相同的方式增加五次另外的涂布, 在涂布之间允许 30 分钟固化时间, 总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 80°C 固化总计 2 小时。

[0303] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 3.29 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 100%。

[0304] 尿素涂层实施例 13

[0305] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇采用上面描述的程序 B 制备带涂层的尿素。

[0306] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 粒状尿素 (Lange-Stegmann Company, St. Louis, MO)。通过将 3.86g 多元醇实施例 1 的多元醇和 0.49g 三乙醇胺溶解在无水碳酸丙二酯中以构成总计 6g, 制备溶液 B。通过将 3.15g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 溶解在无水碳酸丙二酯中以构成总计 6g, 制备溶液 A。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 7.5 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 105 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并且将合并溶液立即直接加入至如上面的涂布程序 B 中描述的蒸发器烧瓶以进行一次涂布。允许涂层在 60°C 固化 50 分钟。随后以相同的方式增加五次另外的涂布, 在涂布之间允许 30 分钟固化时间, 总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60°C 固化总计 2.5 小时。

[0307] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 3.43 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 100%。

[0308] 尿素涂层实施例 14

[0309] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇根据上面描述的程序 A 制备带涂层的尿素。

[0310] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 尿素小球 (Aldrich 货号 51460, 99.0% 纯度)。制备溶液 B, 其包含无水甲苯中的 4.00g 多元醇实施例 1 的多元醇, 0.10g DABCO 8154® 催化剂 (Air Products) 和 0.49g 三乙醇胺, 以构成总计 42g。制备溶液 A, 其包含无水甲苯中的 3.40g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986,

30% NCO) 以构成总计 42g。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 8 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 105 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并将合并的溶液立即加入如上所述的涂布设备以进行一次涂布。允许涂层在 60℃ 固化 50 分钟。随后增加五次另外的涂布,在涂布之间允许 50 分钟固化时间,总计 6 次相同涂布。允许最终的涂层在 60℃ 固化总计 2.5 小时。

[0311] 使用上面描述的程序测量涂层重量并发现为 3.90 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 71%。

[0312] 尿素涂层实施例 15

[0313] 该实施例描述使用本发明的基于 NVR 的多元醇根据上面描述的程序 A 制备带涂层的尿素。

[0314] 1 升梨形的 Büchi 旋转蒸发器烧瓶装有 150g 尿素小球 (Aldrich 货号 51460, 99.0% 纯度)。制备溶液 B, 其包含无水甲苯中的 3.95g 多元醇实施例 1 的多元醇和 0.49g 三乙醇胺以构成总计 42g。制备溶液 A, 其包含无水甲苯中的 3.58g 聚合亚甲基二苯基二异氰酸酯 (Sigma Aldrich 产品号 372986, 30% NCO) 以构成总计 42g。计算多元醇和异氰酸酯的量以给出 8 克的多元醇、三乙醇胺和异氰酸酯的总重量和 105 的异氰酸酯指数。将溶液 A 和溶液 B 各自分为 6 等份。将六分之一的溶液 A 与六分之一的溶液 B 合并并将合并的溶液立即加入如上所述的涂布设备以进行一次涂布。允许涂层在 60℃ 固化 50 分钟。随后增加五次另外的涂布,在涂布之间允许 50 分钟固化时间,总计 6 次相同涂布。在第 6 次涂层固化之后,加入甲苯中的 0.1g Exxal13 异十三烷基醇 (ExxonMobil Chemical) 并且允许其在 60℃ 固化 2 小时。

[0315] 使用上面描述的程序测量涂层重量并且发现其为 4.18 重量%。使用上面描述的程序测量释放率并且发现其为在 68 小时内 45%。

[0316] 表 6: 尿素涂层结果的总结

[0317]

涂层实施例	多元醇实施例	重量%涂层	释放%
比较例 C	--	6.04	3%
尿素涂层实施例 4	1	7.24	5%
尿素涂层实施例 7	7	3.40	11%

[0318]

比较例 D	--	4.38	12%
比较例 G	--	3.80	16%
尿素涂层实施例 8	1	3.52	22%
尿素涂层实施例 9	6	3.25	27%

尿素涂层实施例 2	1	4.40	28%
尿素涂层实施例 5	6	3.46	35%
尿素涂层实施例 11	2	4.50	43%
尿素涂层实施例 15	1	4.18	45%
尿素涂层实施例 10	1	4.25	48%
比较例 A	---	4.14	55%
尿素涂层实施例 3	1	3.38	56%
比较例 E	---	6.36	64%
尿素涂层实施例 1	1	4.37	65%
比较例 B	---	3.10	70%
尿素涂层实施例 14	1	3.90	71%
比较例 F	---	4.31	78%
尿素涂层实施例 6	1	4.45	86%
尿素涂层实施例 12	1	3.29	100%
尿素涂层实施例 13	1	3.43	100%

[0319] 上面的表 6 总结了本发明的尿素涂层实施例和比较例的涂层重量和释放测试结果。从该表容易看出的是比较例展现出 3% 至高达 78% 的非常宽范围内的释放率, 并且本发明的尿素涂层实施例依赖于多元醇的组成、预聚物组合物的组成、涂层的厚度, 以及涂布方法的其他细节跨越相似范围的释放率。本发明提供可以调节以获得宽范围的释放率的多元醇、预聚物组合物和涂层。

[0320] 喷雾泡沫体挤出肥料

[0321] 具有基于异氰酸酯组分和包括多元醇的异氰酸酯-反应性组分的涂层的聚氨酯包裹的缓效肥料。用于制备这种粒子的方法包括: 将包括多元醇的异氰酸酯-反应性组分涂覆至肥料粒子上以形成带涂层的肥料粒子, 将异氰酸酯组分涂覆至所述带涂层的肥料粒子上; 并形成聚氨酯包裹的肥料粒子。

[0322] 通过制备以下“B”侧共混物制备喷雾泡沫制剂: 76.40 重量% 的根据实施例 1 由 NVR-D 和二甘醇制备的具有羟基值 168 的多元醇; 5.00 重量% 的由 Albermarle[®] Corporation 获得的 Saytex[®] RB-79; 1.00 重量% 的 DABCO DC 193[®]; 3.00 重量% 的得自 Air Products 的 Polycat[®] 30; 2.00 重量% 的得自 BASF Corporation 的 Pluracol[®] 220;

8.00 重量%的来自 Honeywell 的 Enovate™3000 (HFC-245fa) ;3.00 重量%的来自 Tosoh Specialty Chemicals USA, Inc. 的 Toyocat® TRX 和 1.60 重量%的水。将该“B”侧共混物与由 Huntsman Corp. 在商品名 Rubinate® M 下获得的“A”侧聚异氰酸酯一起以 1 : 1 的体积比通过高压喷雾发泡机喷雾。

[0323] 将从喷雾机得到的泡沫体引导至大量尿素小球 (Aldrich 货号 51460, 99.0 % 纯度) 上以使得尿素小球占所得到的泡沫体的总质量的约 10 重量%。没有尿素内含物, 泡沫体将具有 1.80 磅 / 立方英尺的密度, 具有在与上升平行方向超过 21psig 的压缩强度和大于 94% 的闭孔含量。泡沫体当在室温 (72° F / >20 % RH) 喷雾时显示在尿素基体上良好的粘附。

[0324] 备选地, “A”侧和“B”侧共混物可以是使用本领域中已知的任意合适的挤出工具与用空气输送的大量尿素小球一起共线引导, 以提供包含遍及泡沫体分散的尿素的挤出物。

[0325] 可以将挤出物进一步处理为短段, 用于作为具有基于异氰酸酯组分和包括多元醇的异氰酸酯 - 反应性组分的涂层的尿素缓释肥料使用。

[0326] 用于在木材接合应用中使用的脂族聚酯多元醇

[0327] 在合成板由纤维素和 / 或木质素纤维素材料的制备中使用聚氨酯接合剂已经描述在文献中, 包括通过引用以它们的全部内容结合在此的美国专利 4609513、4752637、4833182、4898776。

[0328] 使用来自环己烷氧化的副产物的脂族聚酯多元醇制备用于在合成板由纤维素和 / 或木质素纤维素材料的制备中使用的基于聚氨酯的接合剂。

[0329] 多元醇可以由以下成分以所指出的比例制备, 其具有 100 至 400 的范围内的 OH 值:

[0330] 用于在木材接合应用中使用的脂族聚酯多元醇的制备

[0331]	成分 *	量
[0332]	如上所述的来自环己烷氧化工艺的副产物	60-70 %
[0333]	二甘醇	30-40 %
[0334]	催化剂	

[0335] 程序:

[0336] 将 840 克的如本文描述的来自环己烷氧化工艺的预干燥的副产物和 420 克的二甘醇装入至配备有搅拌器、温度计和维格勒柱 (vigreux column) 的 2 升 3 颈圆底烧瓶中。在 150℃ 加入基于钛酸盐的催化剂并且将各成分加热至 235℃ 直至将全部 99.5% 的理论上的水移除, 并且获得以下性质:

[0337] 酸数 < 2mg KOH / 克样品

[0338] 羟基值: 150-180mg KOH / 克样品。

[0339] 粘度 < 1000cps, 在 25℃。

[0340] 聚氨酯接合剂组合物

[0341] 聚氨酯接合剂由多元醇共混物与聚异氰酸酯反应构成。多元醇共混物可以由上面列出的脂族聚酯多元醇、芳族聚酯多元醇、其他聚醚、聚氨酯催化剂以及表面活性剂组成。接合剂体系的聚异氰酸酯是每分子具有至少 2 个活性异氰酸酯基的任意有机聚异氰酸酯化合物或这种化合物的混合物。

[0342] 接合剂组成：

[0343] 多元醇共混物
..... 10-50%

[0344]

脂族聚酯多元醇 = 50-100%

芳族聚酯多元醇 = 0-50%

其他聚醚 = 0-50%

表面活性剂 = 0-5%

[0345]

聚氨酯催化剂 = 0-5%

[0346] 聚异氰酸酯
.... 50-90%

[0347] 使用具有本发明的聚酯多元醇的聚氨酯接合剂的木材接合方法

[0348] (实施例引自通过引用以其全部内容结合在此的美国专利 4609513。))

[0349] 将木纤维用 1% 的上面描述的多元醇共混物之后用 3% 的聚异氰酸酯如 Rubinate M 相继处理。将处理后的所得物在约 500psi 压力和约 350° F 的温度在未处理的钢压板之间压缩模制。将操作重复 40-50 次并且之后以纤维板仍然释放而在最后在没有粘性的情况下终止。

[0350] 虽然本发明已经足够详细地描述和示例以使本领域技术人员进行和使用它, 多种备选、修改以及改进将对于本领域技术人员是显见的而不脱离权利要求的精神和范围。

[0351] 本文提及的所有专利和出版物通过引用以如同将每个单独的出版物具体地并且单独地指出通过引用以其全部内容结合的相同程度结合在此。

[0352] 所采用的术语和表达作为描述性而非限制性术语使用, 并且在这种术语和表达的使用中没有排除所示并描述的特征的任何等价形式或其部分的任何意图, 而是应认识到在所要求的本发明的范围内多种修改是可能的。因此, 将明白的是虽然本发明通过优选的实施方案和任选的特性具体地公开, 本领域技术人员可以采取本文公开的概念的修改和变更, 并且这种修改和变更被认为是在后附权利要求所定义的本发明的范围内。

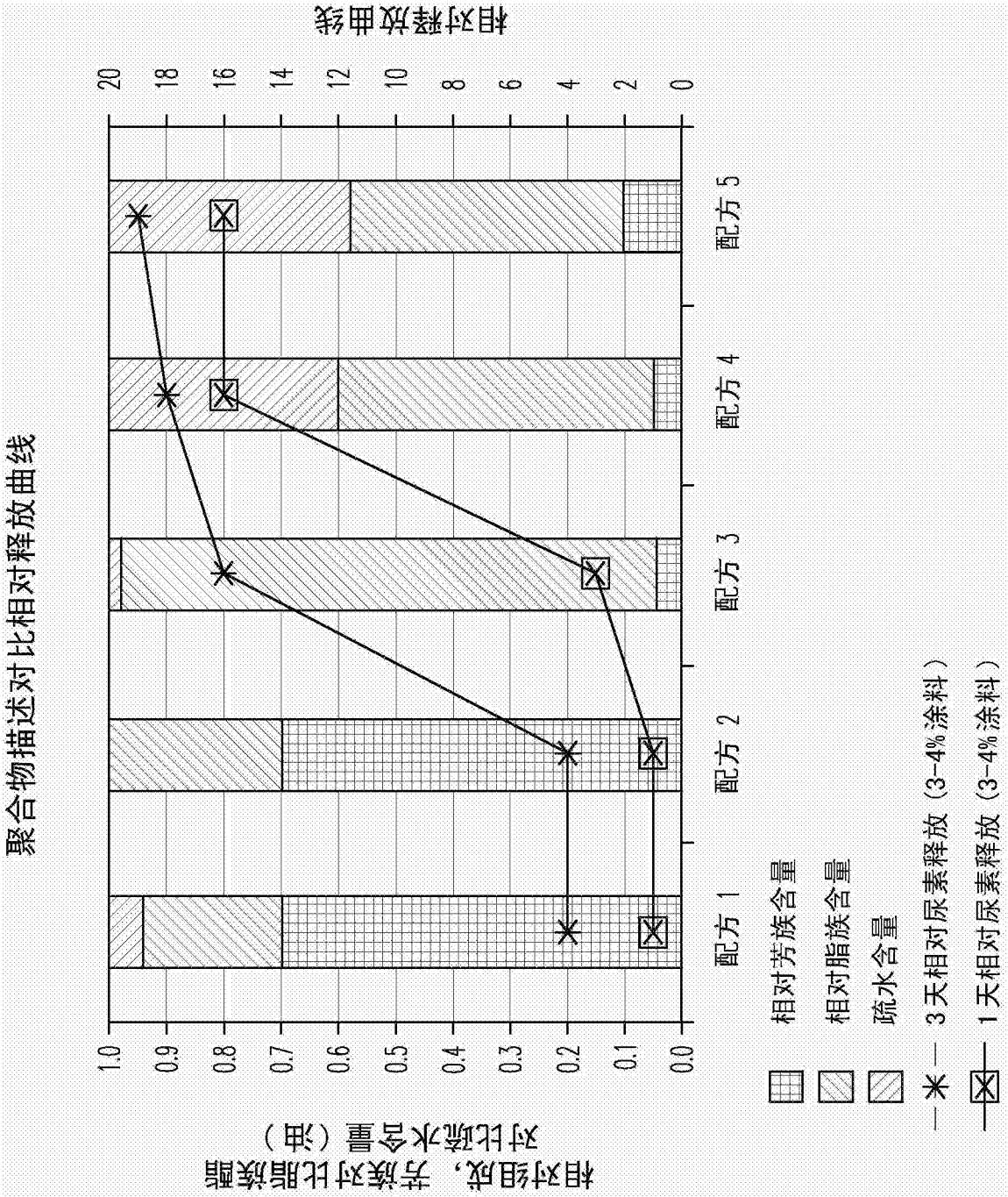


图 1