



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(51) МПК

C08G 18/36 (2006.01)*C08G 63/12* (2006.01)*C08G 18/42* (2006.01)*C08G 18/48* (2006.01)*C07C 69/675* (2006.01)*C07C 213/02* (2006.01)**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21), (22) Заявка: **2005136653/04**, **21.04.2004**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.04.2004(30) Конвенционный приоритет:
25.04.2003 US 60/465,685(43) Дата публикации заявки: **27.05.2006**(45) Опубликовано: **20.04.2009** Бюл. № 11(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **EP 0106491 A2**, **25.04.1984. US 4534907 A**,
13.08.1985. US 4496487 A, **29.01.1985. US**
4546120 A, **08.10.1985. RU 2131440 C1**,
10.06.1999. RU 2138518 C1, **27.09.1999. US**
4561922 A, **31.12.1985.**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: **25.11.2005**(86) Заявка РСТ:
US 2004/012427 (21.04.2004)(87) Публикация РСТ:
WO 2004/096882 (11.11.2004)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

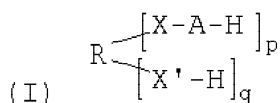
(72) Автор(ы):

ЛЫСЕНКО Зенон (US),
ШРОК Алан К. (US),
БЭББ Дэвид А. (US),
САНДЕРС Аарон. (US),
ЦАВАЛАС Джон (US),
ЖУЭ Рэй (US),
ЧАМБЕРС Ларри (US),
КЕЙЛЛОР Чарльз (US),
ДЖИЛКРИСТ Джеймс Х. (US)

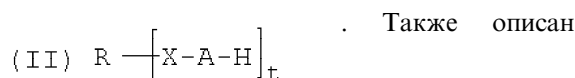
(73) Патентообладатель(и):

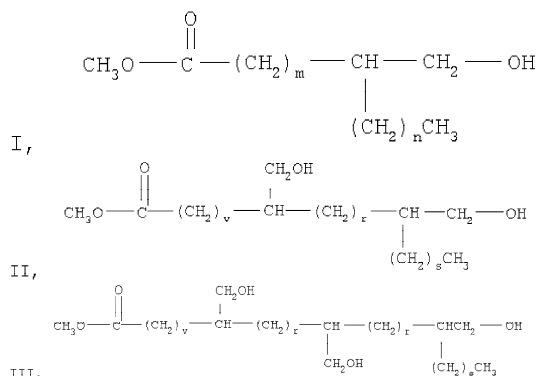
ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US)**(54) СМЕСИ ПОЛИОЛОВ И ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ НИХ ПОЛИУРЕТАНЫ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к смеси полиолов,
которые могут быть использованы для
получения полиуретановых пенопластов.
Данная смесь состоит из полиолов,
выраженных структурами (I) и (II):

и

. Также описан
способ получения смеси полиолов,
включающий (i) смешивание инициатора,
представляющего собой полиол, полиамин,
аминоспирт или их смесь, и мономера,
имеющего, по меньшей мере, одну из
формул (I), (II) и (III):



,
 причем количество соединения (III) составляет, по меньшей мере, 0,05% мас. от смеси полиолов, и (ii) нагревание смеси до температуры реакции, в течение времени реакции, в вакууме и в присутствии катализатора, и способ получения смеси полиолов, включающий (i) нагревание, в

присутствии катализатора, мономера, имеющего, по меньшей мере, одну из формул (I), (II) и (III), причем количество соединения (III) составляет, по меньшей мере, 0,05% мас. от смеси полиолов, до тех пор, пока некоторая часть мономеров не прореагирует, и затем (ii) добавление инициатора в течение времени и при температуре, достаточных для получения смеси полиолов в условиях вакуума, а также полиуретан, содержащий продукт взаимодействия полиизоцианата и заявленной смеси полиолов. Заявленные способы позволяют получать смесь полиолов с высокой молекулярной массой без гелеобразования, при этом, использование такой смеси полиолов при получении пенополиуретанов улучшает размер пор пенопластов, структуру пор, ощущение на ощупь или тактильное качество и его износостойчивость. 4 н. и 28 з.п. ф-лы, 20 табл., 3 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08G 18/36 (2006.01)*C08G 63/12* (2006.01)*C08G 18/42* (2006.01)*C08G 18/48* (2006.01)*C07C 69/675* (2006.01)*C07C 213/02* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005136653/04, 21.04.2004**(24) Effective date for property rights:
21.04.2004(30) Priority:
25.04.2003 US 60/465,685(43) Application published: **27.05.2006**(45) Date of publication: **20.04.2009 Bull. 11**(85) Commencement of national phase: **25.11.2005**(86) PCT application:
US 2004/012427 (21.04.2004)(87) PCT publication:
WO 2004/096882 (11.11.2004)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**LYSENKO Zenon (US),
ShROK Alan K. (US),
BEhBB Dehvid A. (US),
SANDERS Aaron. (US),
TsAVALAS Dzhon (US),
ZhUEh Rehj (US),
ChAMBERS Larri (US),
KEJLLOR Charl'z (US),
DZhILKRIST Dzhejms Kh. (US)**

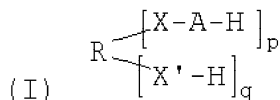
(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ INK. (US)**(54) MIXED POLYOLS AND BASED POLYURETHANES**

(57) Abstract:

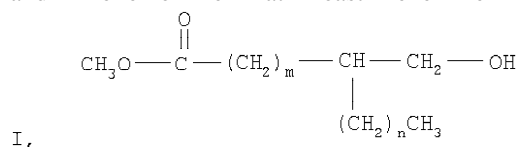
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: mixture consists of polyols
expressed by compositions
and

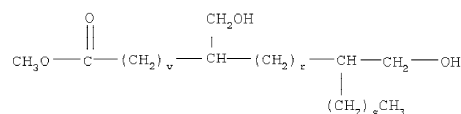


(II) $R-[X-A-H]_t$. Besides there is

disclosed method for producing mixed polyols
including (i) mixing of the initiator representing
polyol, polyamine, amino alcohol or their mixture,
and monomer of at least one formula

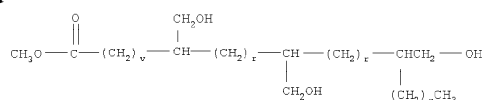


,



II,

and



III,

, herewith amount of composition (III) is at least
0.05 wt % of mixed polyols and (ii) heating of the
mixture to reaction temperature, during reaction
time, in vacuum and with the catalyst added, and
method for making mixed polyols, including (i)
heating with the catalyst added, of monomer
described by least one formula (I), (II) and (III),
and amount of composition (III) is at least 0.05 wt %
of mixed polyols until some monomers react, and
then (ii) adding of the initiator during time and at
temperature sufficient to produce mixed polyols in

vacuum environment, as well as polyurethane containing interaction product of polyisocyanate and specified mixed polyols.

EFFECT: mixed polyols are characterised with high molecular weight without gelling, application

of such mixed polyols in foamed polyurethanes production improves pore size of foam plastics, pore structure, touch perception or tactile quality and its wear resistance.

32 cl, 19 tbl, 67 ex, 3 dwg

R U 2 3 5 2 5 9 2 C 2

R U 2 3 5 2 5 9 2 C 2

Область изобретения

Изобретение относится к усовершенствованным способам получения растительных полиолов, которые можно использовать, например, для получения полиуретановых пенопластов.

Предпосылки создания изобретения

Полиуретаны получают путем взаимодействия полиизоцианатов и полиолов. В первом крупномасштабном коммерческом производстве полиуретанов использовали сложные полиэфиры полиолов, получаемые сложноэфирной конденсацией диолов или полиолов и дикарбоновых кислот с получением эластичного пенопласта. Сложные полифиры полиолов были вытеснены простыми полиэфирами полиолов, так как они имеют низкую стоимость и позволяют получать широкий диапазон полиолов. Простые полиэфиры получают путем полимеризации эпоксидов (оксиранов), получаемых из нефтяного сырья, содержащего исходные соединения с активным водородом (полиолы и полиамины).

Жесткие полиуретановые пенопласты получают с использованием касторового масла или побочных продуктов производства касторового масла. Касторовое масло используют для получения жестких пенопластов, так как оно имеет низкую молекулярную массу (короткую цепь) и большое количество функциональных групп (три гидроксильные группы).

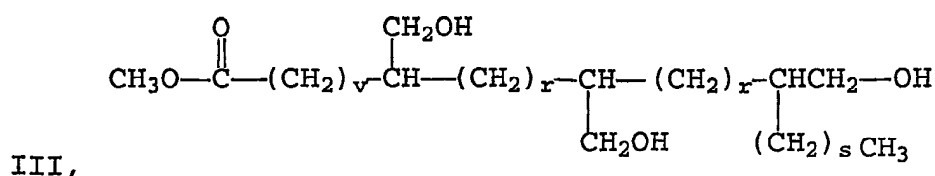
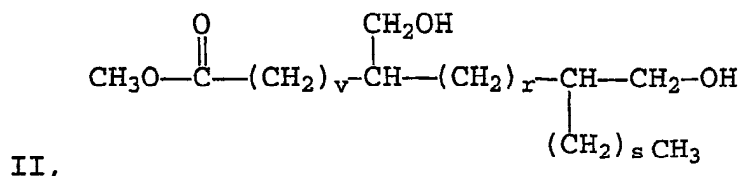
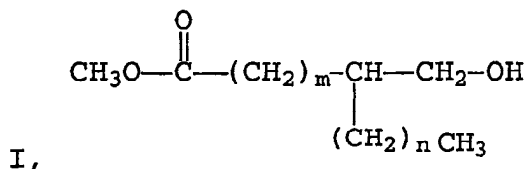
Были предприняты попытки получения полиолов из растительного или возобновляемого сырья, например, описанные в Peerman et al., патенты США №№ 4423162; 4496487 и 4543369. Peerman et al. описывают способ взаимодействия сложного гидроксиэфирного мономера с полиолом или полиамином. Однако Peerman et al. особо описывают проблемы гелеобразования, которых можно избежать путем ограничения степени превращения или путем применения реагентов в количествах, сильно отличающихся от стехиометрических. Поэтому из полученных ими полиолов Peerman et al. описывают только эластомеры (поперечно-сшитые жесткие полиуретаны). Кроме того, описано, что присутствие вторичных гидроксильных групп вызывает запотевание, при этом продукт выглядит влажным и не полностью отвержденным, что ограничивает применение дешевых возобновляемых инициаторов, таких как глицерин.

Соответственно, было бы желательно предложить и способ получения, и растительный полиол, который позволит решить одну или несколько из проблем предыдущего уровня техники, например, одну из описанных выше. В особенности, было бы желательно предоставить полиол на основе растительного масла (VOB), который можно использовать для получения жестких полиуретановых пенопластов в отсутствие любых других полиолов.

Краткое описание изобретения

Первый аспект данного изобретения представляет собой способ получения полиола на основе растительного масла, где указанный способ включает в себя

i) смешивание инициатора, который представляет собой полиол, полиамин, аминоксирт или их смесь, и мономера, полученного из растительного масла (VOB), имеющего, по меньшей мере, одну из формул:



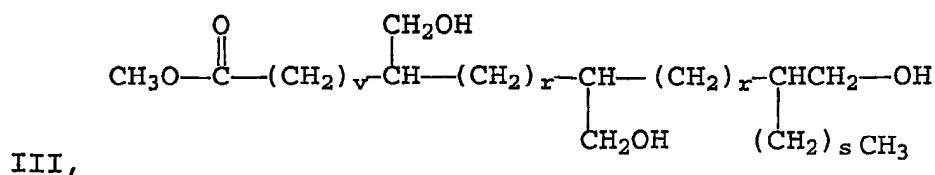
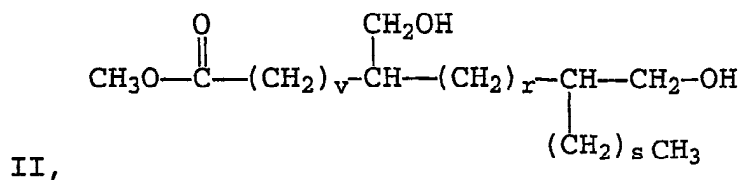
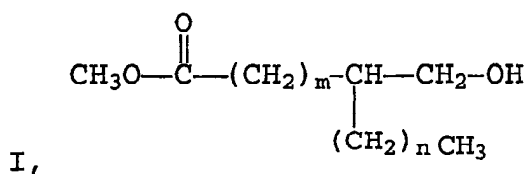
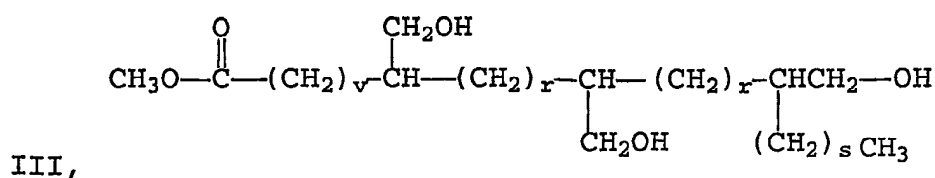
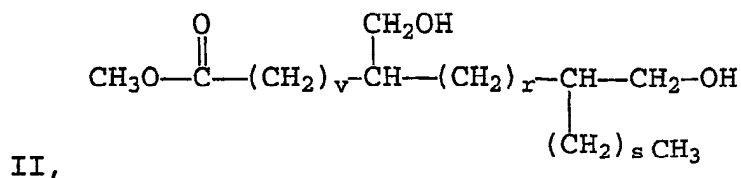
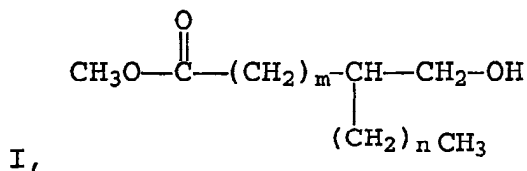
где m, n, v, r и s означают целые числа, причем m больше 3, n больше или равно нулю, а m+n находится в интервале от 11 до 19, v больше 3, r больше или равно нулю, s больше или равно нулю, а v+r+s находится в интервале от 10 до 18, и

ii) нагревание смеси до температуры реакции, в течение времени реакции, в вакууме и в присутствии количества катализатора, достаточного для получения полиола на основе растительного масла. Понятно, что инициатор не содержит сложноэфирной группы, которая может участвовать в переэтерификации в условиях реакции.

Неожиданно было обнаружено, что с помощью способа первого аспекта можно получить незагущенный (в результате гелеобразования) полиол с достаточным количеством гидроксильных функциональных групп и достаточной молекулярной массой для получения жесткого пенопласта после взаимодействия с полиизоцианатом. В данном способе, несмотря на то, что он проводится в вакууме, можно использовать инициаторы, которые могут относительно быстро улетучиваться при температуре реакции, используемой для получения VOB-полиола. Неожиданно было обнаружено, что данный способ позволяет получать новые незагущенные VOB-полиолы, даже если присутствуют VOB-мономеры с тремя гидроксильными группами. Наконец, неожиданно было обнаружено, что данный способ позволяет получить уникальный VOB-полиол, где весь VOB-мономер вступает в реакцию, но данный полиол содержит несколько гидроксильных или аминогрупп инициатора, которые не участвуют в реакции, даже если используется большой избыток VOB-мономера по отношению к стехиометрическому количеству, необходимому для осуществления взаимодействия.

Второй аспект данного изобретения представляет собой способ получения полиола на основе растительного масла, причем указанный способ включает в себя

i) нагревание, в присутствии катализатора, мономера, полученного из растительного масла, имеющего, по меньшей мере, одну из формул:



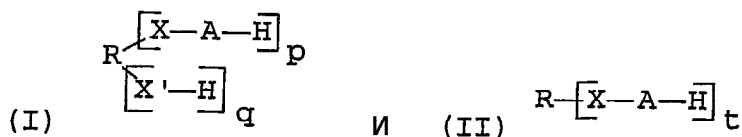
где m, n, v, r и s означают целые числа, причем m больше 3, n больше или равно нулю, а m+n находится в интервале от 11 до 19, v больше 3, r больше или равно нулю, s больше или равно нулю, а v+r+s находится в интервале от 10 до 18, до тех пор, пока некоторая часть VOB-мономеров не прореагирует, и затем

ii) добавление инициатора, который представляет собой полиол, полиамин, аминокспирт или их смесь, к прореагировавшим VOB-мономерам стадии (i) в вакууме,

в течение времени и при температуре, достаточных для получения растительного полиола. Неожиданно было обнаружено, что данный аспект изобретения позволяет получать подобные VOB-полиолы, даже если инициатор добавляют после того, как VOB-мономеры, например, составят значительную молекулярную массу.

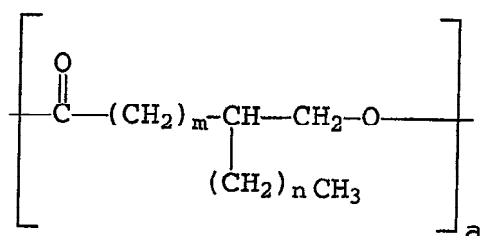
Считается, что данный способ позволяет лучше контролировать молекулярную массу образующегося VOB-полиола.

Третий аспект данного изобретения представляет собой полиол на основе растительного масла, состоящий из

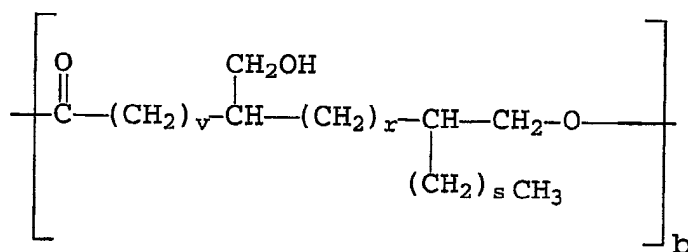


где R означает остаток полиольного, полиаминового или аминспиртового инициатора; X и X' могут быть одинаковыми или разными и означают O, N или NH; p означает целое число от 1 до 5; q означает целое число от 1 до 5, где p+q находится в интервале от 3 до 8, t означает целое число от 3 до 8, а A могут быть одинаковыми или разными и выбраны из группы, состоящей из A1, A2 и A3, где

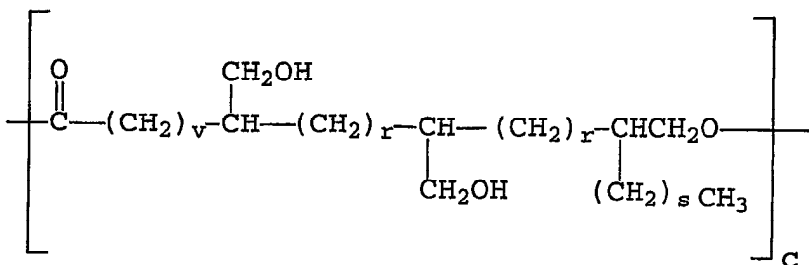
A1 означает



A2 означает



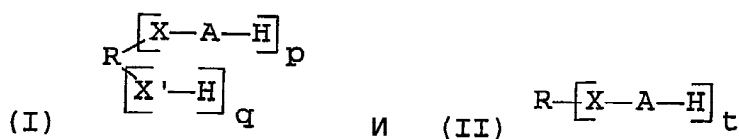
A3 означает



где m, n, v, r, s, a, b и c означают целые числа, причем m больше 3, n больше или равно нулю, а m+n находится в интервале от 11 до 19, v больше 3, r больше или равно нулю, s больше или равно нулю, а v+r+s находится в интервале от 10 до 18, a находится в интервале от 0 до 35, b находится в интервале от 0 до 35, и c находится в интервале от 0 до 35, при условии, что не все значения a, b и c в любой молекуле

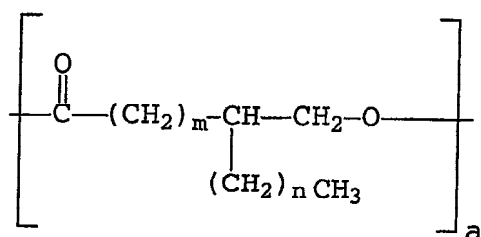
полиола на основе растительного масла равны нулю, и что соотношение $(a+b+c)/(p+q+t)$ в полиоле на основе растительного масла находится в интервале приблизительно от 5 до 100. Следует понимать, что каждая гидроксильная группа или все гидроксильные группы могут взаимодействовать с метиловым сложным эфиром другого VOB-мономера. Следует понимать, что приведенные выше структуры только моделируют реальную степень взаимодействия (т.е., показывают взаимодействие одной гидроксильной группы VOB-мономера). Однако в условиях полимеризации способны взаимодействовать любая гидроксильная группа или все доступные гидроксильные группы. Другими словами, рост цепи может происходить не только по гидроксильной группе, изображенной в вышеприведенных структурах, но и по любому гидроксилу VOB-мономера. Также понятно, что ацилированию может подвергаться несколько гидроксильных групп VOB-мономера.

Четвертый аспект данного изобретения представляет собой полиол на основе растительного масла, состоящий из

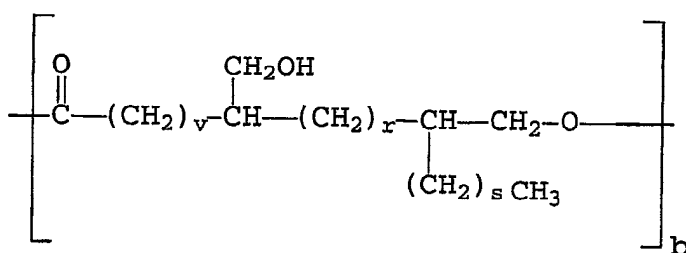


где R означает остаток инициатора, полиола, полиамина или аминоспирта; X и X' могут быть одинаковыми или разными и обозначают O, N или NH; p означает целое число от 1 до 5; q означает целое число от 1 до 5, где $p+q$ находится в интервале от 2 до 8, t означает целое число от 2 до 8, а A могут быть одинаковыми или разными и выбраны из группы, состоящей из A1, A2 и A3, где

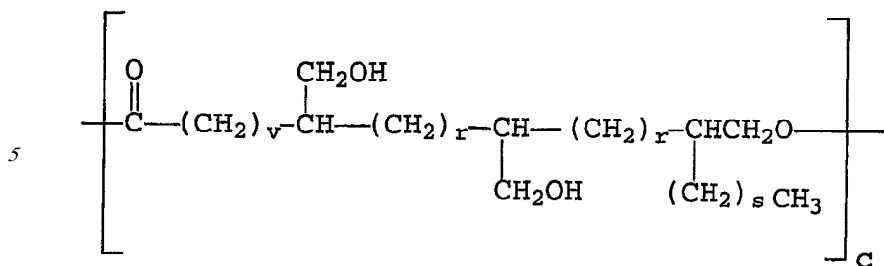
A1 означает



A2 означает



A3 означает



где m , n , v , r , s , a , b и c означают целые числа, причем m больше 3, n больше или равно нулю, а $m+n$ находится в интервале от 11 до 19, v больше 3, r больше или равно нулю, s больше или равно нулю, а $v+r+s$ находится в интервале от 10 до 18, a находится в интервале от 0 до 35, b находится в интервале от 0 до 35 и c находится в интервале от 0 до 35, при условии, что не все значения a , b и c равны нулю, по меньшей мере, часть А представляет собой АЗ, а соотношение $(a+b+c)/(p+q+t)$ в полиоле на основе растительного масла находится в интервале приблизительно от 0 до 100.

Полиолы на основе растительных масел можно использовать во всех случаях, в которых применяются полиолы. Примеры включают в себя любое применение полиуретанов, например, эластомеры, покрытия, адгезивы, герметики, жесткие пенопласты и, в особенности, эластичные пенопласты.

Подробное описание изобретения

Растительные полиолы настоящего изобретения получают путем взаимодействия инициатора с мономером, полученным из растительного масла (VOB). Инициатор имеет, по меньшей мере, один активный водород, который взаимодействует с VOB-мономером. Инициатор может быть представлен формулой:

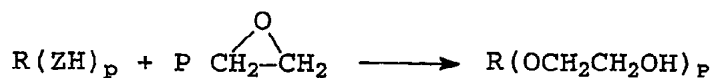


где X означает O , N или NH , а p находится в интервале от 1 до 8. В данной формуле X могут быть одинаковыми или разными. Таким образом, инициатор включает в себя полиолы, полиамины и аминокислоты. R , как правило, означает алкановую ($C-C$), алкеновую ($C=C$) и эфирную ($C-O-C$) связи или их сочетания, в соединениях, содержащих линейную цепь, циклическую цепь, или их сочетания. Атомы углерода в вышеупомянутой цепи могут быть замещены метильной или этильной группой. Как правило, молекулярная масса инициатора чаще всего находится в интервале от 32 до приблизительно 2000. Предпочтительно, молекулярная масса находится в интервале от, по меньшей мере, приблизительно 50, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 60, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 90, до, предпочтительно, не более, чем приблизительно 1400, более предпочтительно, не более, чем приблизительно 1200, и наиболее предпочтительно, не более, чем приблизительно 800.

Примеры полиольных инициаторов включают в себя неопентилгликоль; 1,2-пропиленгликоль; триметилпропан; пентаэритрит; сорбит; сахарозу; глицерин; алкандиолы, такие как 1,6-гександиол; 2,5-гександиол; 1,4-бутандиол; 1,4-циклогександиол; этиленгликоль; диэтиленгликоль; триэтиленгликоль; 9(1)-гидроксиметилдектадеканол, 1,4-бисгидроксиметилциклогексан; 8,8-бис(гидроксиметил)трицикло[5,2,1,0^{2,6}]децен; спирт димерол (диол, содержащий 36 атомов углерода, доступный от Henkel Corporation); гидрированный бисфенол; 9,9(10,10)-бисгидроксиметилдектадеканол; 1,2,6-гексантиол; любое из указанных выше соединений, в котором, по меньшей мере, одна из присутствующих спиртовых или аминогрупп прореагировала с этиленоксидом, пропиленоксидом, или их смесью, а

также сочетания перечисленных соединений.

Если, по меньшей мере, одна из спиртовых групп, присутствующих в любом из указанных выше соединений, взаимодействует с этиленоксидом или пропиленоксидом, это означает, что активный водород гидроксильной группы взаимодействует с
5 образованием простого полиэфирного спирта, представленного следующей формулой:



10 где R такой, как определено выше. Следует понимать, что вместо этиленоксида или пропиленоксида можно использовать другие алкоксилирующие агенты. Аминогруппы тоже могут взаимодействовать с алкоксилирующим агентом.

Примеры полиаминовых инициаторов включают в себя этилендиамин;
15 неопентилдиамин, 1,6-диаминогексан; бисаминометилтрициклодекан;
бисаминоциклогексан; диэтилентриамин; бис-3-аминопропилметиламин и триэтилентетрамин.

Примеры аминоспиртов включают в себя этаноламин, диэтаноламин и триэтаноламин.

20 Другие пригодные инициаторы включают в себя полиолы, полиамины или аминоспирты, описанные в патентах США №№ 4216344; 4243818 и 4348543, а также в патенте Великобритании № 1043507.

Предпочтительно, инициатор выбирают из группы, состоящей из
25 неопентилгликоля; триметилпропана; пентаэритрита; сорбита; сахарозы;
глицерина; 1,2-пропиленгликоля; 1,6-гександиола; 2,5-гександиола; 1,6-гександиола;
1,4-циклогександиола; 1,4-бутандиола; этиленгликоля; диэтиленгликоля;
триэтиленгликоля; бис-3-аминопропилметиламина; этилендиамина;
диэтилентриамина; 9(1)-гидроксиметилоктадеканолоа;
30 1,4-бисгидроксиметилциклогексана; 8,8-бис(гидроксиметил)трицикло[5,2,1,0^{2,6}]децена;
спирта димерол; гидрированного бисфенола;
9,9(10,10)-бисгидроксиметилоктадеканолоа; 1,2,6-гексантиола; любого из указанных
выше соединений, в котором, по меньшей мере, одна из присутствующих спиртовых
или аминогрупп прореагировала с этиленоксидом, пропиленоксидом или их смесью, а
35 также сочетаний перечисленных соединений.

Более предпочтительно, инициатор выбирают из группы, состоящей из
неопентилгликоля; 1,2-пропиленгликоля; триметилпропана; пентаэритрита;
40 этоксилированного пентаэритрита; пропоксилированного пентаэритрита; сорбита;
сахарозы; глицерина; этоксилированного глицерина; пропоксилированного
глицерина; диэтаноламина; алкандиолов, таких, как 1,6-гександиол, 1,4-бутандиол;
1,4-циклогександиола; 2,5-гександиола; этиленгликоля; диэтиленгликоля,
триэтиленгликоля; бис-3-аминопропилметиламина; этилендиамина;
45 диэтилентриамина; 9(1)-гидроксиметилоктадеканолоа,
1,4-бисгидроксиметилциклогексана; 8,8-бис(гидроксиметил)трицикло[5,2,1,0^{2,6}]децена;
спирта димерол; гидрированного бисфенола;
9,9(10,10)-бисгидроксиметилоктадеканолоа; 1,2,6-гексантиола и их сочетаний.

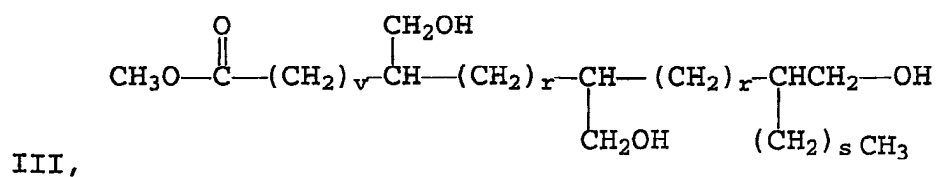
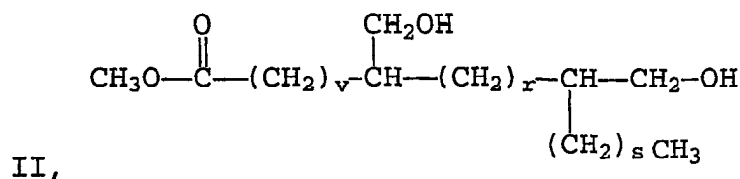
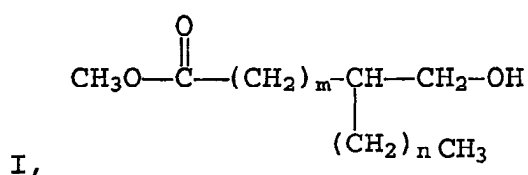
Еще более предпочтительно, инициатор выбирают из группы, состоящей из
50 глицерина; этиленгликоля; 1,2-пропиленгликоля; триметилпропана; этилендиамина;
пентаэритрита; диэтилентриамина; сорбита; сахарозы; или любого из указанных выше
соединений, в котором, по меньшей мере, одна из присутствующих спиртовых или
аминогрупп прореагировала с этиленоксидом, пропиленоксидом или их смесью, а

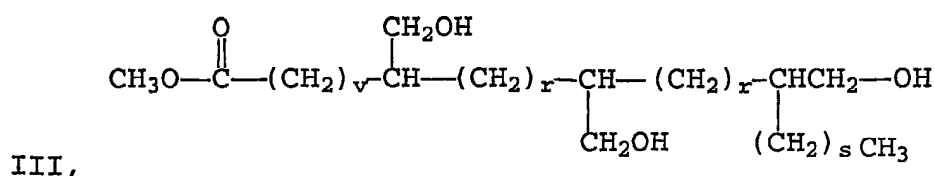
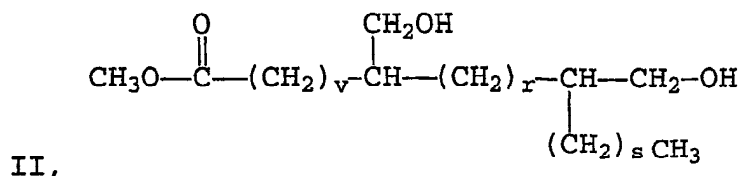
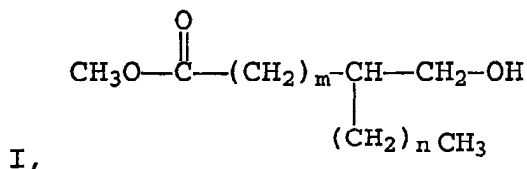
также сочетаний перечисленных соединений.

Наиболее предпочтительно, инициатор представляет собой глицерин, пентаэритрит, сахарозу, сорбит, этоксилированный глицерин, пропоксилированный глицерин, этоксилированный пентаэритрит, пропоксилированный пентаэритрит или их смеси.

Неожиданно было обнаружено, что при применении способа настоящего изобретения предпочтительно использовать инициатор, который содержит, по меньшей мере, одну вторичную гидроксильную группу, или вторичную аминогруппу (например, глицерин). Это является неожиданным, поскольку в данной реакции VOB-мономер может взаимодействовать, например, с глицерином, таким образом, что полученный полиол на основе растительного масла имеет, по меньшей мере, несколько молекул полиола, в которых, по меньшей мере, одна из первичных гидроксильных групп глицерина не прореагировала с VOB-мономером, а вторичная гидроксильная группа прореагировала. Это подробно описано ниже.

VOB-мономер представляет собой мономер, полученный из растительного масла, имеющий, по меньшей мере, одну из формул:





где m, n, v, r и s означают целые числа, причем m больше 3, n больше или равно нулю, а m+n находится в интервале от 11 до 19, v больше 3, r больше или равно нулю, s больше или равно нулю, а v+r+s находится в интервале от 10 до 18.

VOB-мономер может быть получен из любого животного жира или растительного масла, содержащего триглицериды, которые при омылении основанием, таким, как водный раствор гидроксида натрия, дают жирную кислоту и глицерин, причем, по меньшей мере, часть жирных кислот составляют ненасыщенные жирные кислоты (т.е., содержащие, по меньшей мере, одну углерод-углеродную двойную связь).

Предпочтительные растительные масла дают, по меньшей мере, приблизительно 70 процентов по массе ненасыщенных жирных кислот. Более предпочтительно, растительные масла дают, по меньшей мере, приблизительно 85 процентов, более предпочтительно, по меньшей мере, 87 процентов, и наиболее предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 90 процентов по массе ненасыщенных жирных кислот. Следует понимать, что можно использовать определенные жирные кислоты,

полученные из растительного масла, животного жира или любого другого источника. Другими словами, для непосредственного получения VOB-мономера можно использовать, например, алкильные эфиры пальмитолеиновой, олеиновой, линолевой, линоленовой и арахидоновой кислот. Предпочтительно, однако, как указано ранее, использовать растительное масло. Предпочтительные масла включают в себя,

например, соевое масло, сафлоровое масло, хлопковое масло, льняное масло, арахисовое масло, оливковое масло, подсолнечное масло, масло канолы, рапсовое масло, кукурузное масло, пальмовое масло или их сочетание. Более предпочтительно, растительное масло представляет собой соевое масло, подсолнечное масло, масло канолы, кукурузное масло, рапсовое масло или их сочетание. Наиболее предпочтительно, растительное масло представляет собой соевое масло, подсолнечное масло, масло канолы или их сочетание. Понятно, что растительное масло может быть получено из генетически модифицированного организма, такого, как генетически

модифицированные соя, подсолнечник или канола.

Затем из алкильных эфиров ненасыщенных жирных кислот с помощью любых подходящих способов, таких, как известные в данной области, можно получить VOB-мономеры (гидроксиметилловые сложные эфиры). Например, гидроксиметильную группу можно ввести методом гидроформилирования с использованием кобальтового или родиевого катализатора с последующим гидрированием формильной группы и получением гидроксиметильной группы после каталитического или химического восстановления. Способы получения гидроксиметилловых сложных эфиров описаны в патентах США №№ 4216343; 4216344; 4304945 и 4229562, особенно, 4083816. Можно использовать другие известные способы получения гидроксиметилловых эфиров жирных кислот, такие, как описанные в патентах США №№ 2332849 и 3787459.

При получении VOB-мономеров формилирование алкильных эфиров жирных кислот может быть полным или частичным. Другими словами, в алкильных эфирах жирных кислот конкретного растительного масла может остаться несколько ненасыщенных (C=C) связей. Предпочтительно, однако, чтобы количество ненасыщенных связей, оставшихся после формилирования, было таким, как описано в одновременно поданной заявке под названием "ALDEHYDE AND ALCOHOL COMPOSITIONS DERIVED FROM SEED OILS", авторы Donald Morrison et al., номер дела 63104, в предварительной заявке США № 60/465663, поданной 25 апреля 2003, и в одновременно поданной не предварительной заявке, заявляющей приоритет на ее основании, включенных в данное описание в качестве ссылки. После формилирования алкильные эфиры жирных кислот гидрируют так, чтобы по существу не осталось ненасыщенных связей (т.е., самое большее, следовые количества и, предпочтительно, отсутствие детектируемого уровня ненасыщенности).

VOB-мономер и инициатор смешивают вместе с помощью подходящих средств, таких, как известные в данной области. Например, простое перемешивание является достаточным.

VOB-мономер и инициатор нагревают до температуры реакции, в течение времени реакции, в вакууме и в присутствии количества катализатора, достаточного для получения растительного полиола. Используемая температура реакции зависит, например, от VOB-мономера, инициатора и катализатора, однако при использовании оловянного или титанового катализатора температура реакции, как правило, находится в интервале, по меньшей мере, приблизительно от 140°C до приблизительно 300°C. Предпочтительно, температура реакции находится в интервале от, по меньшей мере, приблизительно 150°C, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 180°C, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 190°C, до, предпочтительно, не более чем приблизительно 250°C, более предпочтительно, не более чем приблизительно 220°C и, наиболее предпочтительно, не более чем приблизительно 210°C.

Катализатором может быть любой подходящий катализатор, такой как оловянный, титановый, ферментный катализатор (например, липаза), карбонатный катализатор (например, K_2CO_3 , $NaHCO_3$) или их сочетание.

В предпочтительном воплощении катализатором является фермент, такой как липаза, который позволяет снизить температуру реакции до интервала от приблизительно ниже 100°C до приблизительно комнатной температуры. Это, в свою очередь, позволяет использовать инициаторы (например, сахар), которые разлагаются при более высоких температурах, используемых в случае оловянных или титановых катализаторов.

Аналогично, время реакции зависит от переменных, описанных выше для температуры реакции. Как правило, время находится в интервале, по меньшей мере, приблизительно от 10 минут до не более чем приблизительно 24 часов.

Предпочтительно, время реакции находится в интервале от, по меньшей мере, 5 приблизительно 15 минут, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 30 минут, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 1 часа, до, предпочтительно, не более чем приблизительно 12 часов, более предпочтительно, не более чем приблизительно 9 часов и, наиболее 10 предпочтительно, не более чем приблизительно 5 часов.

Было обнаружено, что при получении VOB-полиола ключевым условием является проведение реакции в вакууме. Это справедливо, даже если инициатор является летучим при температуре реакции. Летучесть означает, что инициатор может 15 испариться в вакууме в течение существенно меньшего времени, чем общее время реакции. Например, если инициатором является глицерин, глицерин в реакционном сосуде без VOB-мономера испарится в вакууме, составляющем приблизительно 20 торр, в течение приблизительно 120 минут при 200°C. Как правило, вакуум составляет, по меньшей мере, приблизительно 100 торр. Предпочтительно, вакуум составляет, по 20 меньшей мере, приблизительно 50 торр, более предпочтительно, вакуум составляет, по меньшей мере, приблизительно 20 торр.

В предпочтительном воплощении, особенно, при использовании летучего инициатора, VOB помещают в реактор под вакуумом при температуре реакции и в течение времени, значения которых достаточны для переэтерификации значительного 25 количества VOB-мономера (например, по меньшей мере, приблизительно 10 процентов сложноэфирных групп VOB-мономера подвергаются переэтерификации), и затем добавляют инициатор для получения VOB-полиола. Данный способ позволяет осуществлять точный контроль за молекулярной массой без существенной потери 30 летучего инициатора.

Также обнаружено, что количество катализатора является критическим условием при использовании только оловянного или титанового катализатора. Это особенно справедливо, если инициатор является летучим, как описано ранее. Количество катализатора должно представлять собой некоторое минимальное количество, 35 ускоряющее взаимодействие инициатора с VOB-мономером в достаточной степени, чтобы получить VOB-полиол. Количество катализатора зависит, например, от конкретного типа катализатора, VOB-мономера и инициатора.

Если используется оловянный катализатор, количество катализатора обычно 40 находится в интервале, по меньшей мере, приблизительно от 100 ч./млн до не более чем приблизительно 2500 ч./млн массы олова по отношению к общей массе реакционной смеси. Предпочтительно, количество оловянного катализатора обычно находится в интервале от, по меньшей мере, приблизительно 250 ч./млн, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 500 ч./млн, и, наиболее 45 предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 1000 ч./млн, до предпочтительно не более чем приблизительно 2000 ч./млн, более предпочтительно, не более чем приблизительно 1500 ч./млн. Оловянным катализатором может быть любой подходящий оловянный катализатор, например, известный в данной области.

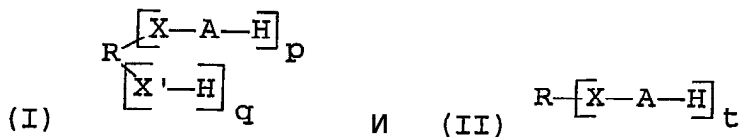
Примеры оловянных катализаторов включают в себя октаноат олова (II), 50 2-этилгептаноат олова (II), дилаурат дибутилолова (IV), а также другие оловянные катализаторы, которые функционируют подобным образом. Предпочтительно, оловянный катализатор представляет собой октаноат олова (II), 2-этилгептаноат

олова (II), дилаурат дибутилолова (IV) или их сочетание.

Если используется титановый катализатор, количество катализатора обычно находится в интервале, по меньшей мере, приблизительно от 100 ч./млн до не более чем приблизительно 2500 ч./млн массы титана по отношению к общей массе
 5 реакционной смеси. Предпочтительно, количество титанового катализатора составляет от, по меньшей мере, приблизительно 250 ч./млн, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 500 ч./млн, и, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 1000 ч./млн, до предпочтительно, не более чем приблизительно 2000
 10 ч./млн, более предпочтительно, не более чем приблизительно 1500 ч./млн. Титановым катализатором может быть любой подходящий катализатор, например, известный в данной области. Примеры титановых катализаторов включают в себя тетраизопропоксид титана, тетраизобутоксид титана, или любой алкоксид титана (IV), функционирующий подходящим образом. Предпочтительно, титановый катализатор
 15 представляет собой тетраизопропоксид титана.

Отношение VOB-мономера к реакционноспособным группам инициатора, как правило, находится в интервале от, по меньшей мере, стехиометрического (т.е., если в качестве инициатора используют 1 моль глицерина, количество VOB-мономера
 20 составляет, по меньшей мере, 3 моля) до не более чем приблизительно 100. Предпочтительно, отношение VOB-мономера к реакционноспособным группам инициатора находится в интервале от, по меньшей мере, 2, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 5, еще более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 7, и, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 10,
 25 до, предпочтительно, не более чем приблизительно 50, более предпочтительно, не более чем приблизительно 25, и, наиболее предпочтительно, не более чем приблизительно 20. Неожиданно было обнаружено, что при использовании указанных повышенных соотношений, даже если в реакции участвует VOB-мономер, содержащий несколько гидроксильных групп, может образоваться незагущенный и даже
 30 жидкий VOB-полиол.

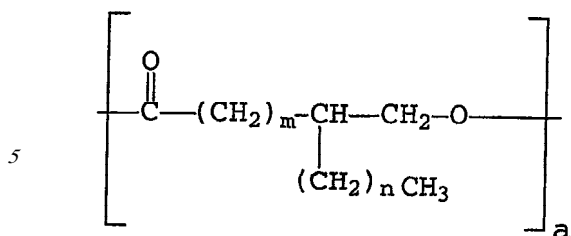
При применении способа настоящего изобретения неожиданно было обнаружено, что может образовываться VOB-полиол, по меньшей мере, часть которого включает в себя молекулу полиола, которая содержит, по меньшей мере, одну
 35 непрореагировавшую функциональную группу инициатора, даже если во всем VOB-полиоле отношение VOB-мономера к реакционноспособным участкам инициатора составляет, по меньшей мере, 5. Другими словами, VOB-полиол включает в себя



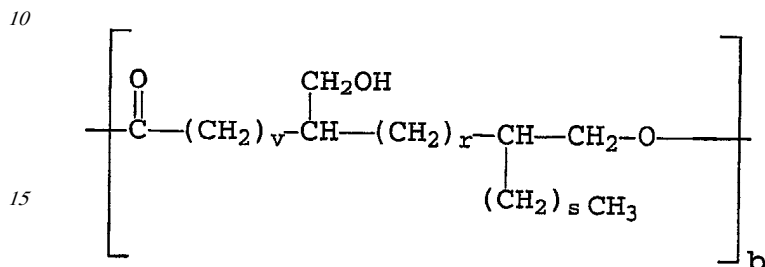
45 где R означает остаток полиольного, полиаминового или аминоспиртового инициатора;

X и X' могут быть одинаковыми или разными и означают O, N или NH; p означает целое число от 1 до 5; q означает целое число от 1 до 5, где p+q находится в интервале от 3 до 8, t означает целое число от 3 до 8, а A могут быть одинаковыми или разными и
 50 выбраны из группы, состоящей из A1, A2 и A3, где

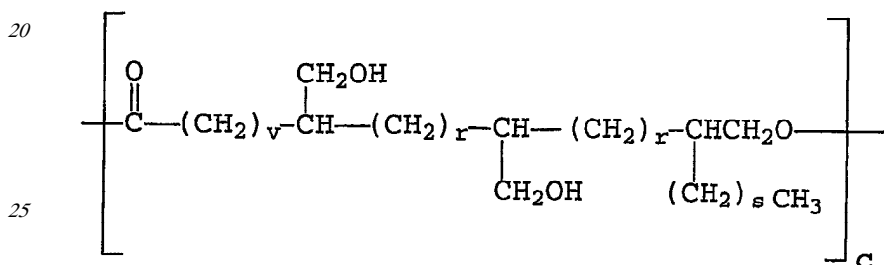
A1 означает



A2 означает



A3 означает

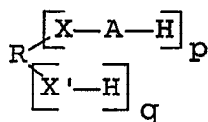


где m , n , v , r , s , a , b и c означают целые числа, причем m больше 3, n больше или равно нулю, а $m+n$ находится в интервале от 11 до 19, v больше 3, r больше или равно нулю, s больше или равно нулю, а $v+r+s$ находится в интервале от 10 до 18, a находится в интервале от 0 до 35, b находится в интервале от 0 до 35 и c находится в интервале от 0 до 35, при условии, что не все значения a , b и c в любой молекуле полиола на основе растительного масла равны нулю, и что отношение $(a+b+c)/(p+q+t)$ в полиоле на основе растительного масла находится в интервале приблизительно от 5 до 100. Отношение $(a+b+c)/(p+q+t)$ соответствует отношению VOB-мономера к реакционноспособным группам инициатора.

В предпочтительном воплощении, по меньшей мере, часть VOB-полиола содержит заместитель A3. Данное конкретное воплощение является предпочтительным, поскольку оно позволяет получить полиол, содержащий достаточное количество гидроксильных функциональных групп и имеющий достаточную молекулярную массу, для применения в получении, например, эластичных полиуретановых пенопластов с использованием VOB-полиола в качестве единственного полиола, взаимодействующего с изоцианатом с получением полиуретанового пенопласта. Предпочтительно, количество заместителя A3 в VOB-полиоле находится в интервале от, по меньшей мере, приблизительно 0,01 массовых процентов по отношению к общей массе VOB-полиола, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 0,02 массовых процентов, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 0,05 массовых процентов, до предпочтительно, не более чем приблизительно 25 массовых процентов, более предпочтительно, не более чем приблизительно 20 массовых процентов, и, наиболее предпочтительно, не более чем приблизительно 10 массовых процентов, по отношению к общей массе VOB-полиола.

Если VOB-полиол содержит АЗ, отношение $(a+b+c)/(p+q+t)$ находится в интервале от более чем 0 до приблизительно 100. Предпочтительно, отношение $(a+b+c)/(p+q+t)$ находится в интервале от, по меньшей мере, приблизительно 0,25, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 0,5, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 1, до, предпочтительно, не более чем приблизительно 50, более предпочтительно, не более чем приблизительно 25, и, наиболее предпочтительно, не более чем приблизительно 20.

В другом предпочтительном воплощении, при применении инициатора, содержащего, например, вторичную гидроксильную или аминогруппу, часть VOB-полиола может содержать структуру



где, по меньшей мере, одна группа X'-H означает первичную гидроксильную группу или первичную аминогруппу, и, по меньшей мере, один X-A-H находится в положении, соответствующем вторичной гидроксильной группе или вторичной аминогруппе инициатора. Предпочтительно, VOB-полиол, по меньшей мере, частично, состоит из указанной выше структуры, где все группы X'-H представляют собой первичные гидроксильные группы или первичные аминогруппы, а все группы X-A-H находятся в положении, соответствующем вторичной гидроксильной группе или вторичной аминогруппе инициатора.

VOB-полиол можно использовать для получения полиуретанов путем взаимодействия с полиизоцианатами, такими, как известные в данной области, с помощью известных способов получения таких полиуретанов. Предпочтительно, полиуретан представляет собой эластичный пенопласт. Более предпочтительно, полиуретан представляет собой эластичный пенопласт, полученный в результате взаимодействия VOB-полиола с полиизоцианатом в отсутствие какого-либо другого полиола. Другими словами, VOB-полиол является единственным полиолом, используемым для получения эластичного пенопласта.

Как правило, VOB-полиол может иметь средневзвешенную молекулярную массу приблизительно от 350 до приблизительно 10000. Предпочтительно, средневзвешенная молекулярная масса находится в интервале от, по меньшей мере, приблизительно 500, более предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 1000, и, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 1200, до, предпочтительно, не более чем приблизительно 10000, более предпочтительно, не более чем приблизительно 6000, и, наиболее предпочтительно, не более чем приблизительно 3000. Предпочтительно VOB-полиол является жидкостью, и неожиданно было обнаружено, что используемый способ позволяет получать полиолы с высокой молекулярной массой без гелеобразования.

VOB-полиолы можно использовать вместе с любыми добавками, широко используемыми в данной области для получения полиуретановых полимеров. В объеме данного изобретения можно использовать любой диапазон добавок, таких как вспенивающие средства, катализаторы, поверхностно-активные вещества, средства, открывающие поры, красители, наполнители, добавки, увеличивающие несущую нагрузку, такие как сополимерные полиолы, воду, внутренние антиадгезионные смазочные средства (для выемки из форм), антистатические средства, противомикробные средства и другие средства, известные специалистам в данной

области.

Хотя можно использовать весь диапазон поверхностно-активных веществ, которые обычно применяются для получения полиуретановых пенопластов, некоторые поверхностно-активные вещества предпочтительны для получения пенопластов, содержащих в качестве полиольного компонента композиции пенопласта высокий процент растительных полиолов. В частности, неожиданно обнаружено, что при получении блоков эластичных пенопластов высокоэффективные алкоксилсилановые поверхностно-активные вещества, такие, как используемые обычно для получения особых категорий эластичного пенопласта, таких как пенопласты с низкой эластичностью или "вязкоупругие" пенопласты, значительно улучшают свойства блоков эластичных пенопластов, в том случае, если полиольная составляющая пенопласта на 100 процентов состоит из VOB-полиола. Предпочтительны такие поверхностно-активные вещества, как L626, доступный от Crompton Corporation, или другие боковые цепи полиолов с привитым силиконовым фрагментом. Наблюдается улучшение таких свойств, как размер пор пенопласта, структура пор, ощущение на ощупь или "тактильное ощущение", которое определяется как эстетическое ощущение или тактильное качество пенопласта, которое отражает его дисперсность, структуру и износоустойчивость, а также пористость пенопласта. При использовании предпочтительных поверхностно-активных веществ можно получать блоки пенопластов, которые содержат полиолы, на 100% состоящие из VOB-полиолов, указанные свойства которых сравнимы с аналогичными свойствами блоков пенопластов, которые содержат полиолы, состоящие на 100% из традиционных технических EO/PO полиолов.

Также было обнаружено, что из VOB-полиолов данного изобретения можно получать полиуретановые пенопласты с широким диапазоном концентраций воды. Как правило, концентрация воды может варьировать от приблизительно 1 части на тысячу до приблизительно 10 частей на тысячу частей полиола по массе. Предпочтительно, концентрация воды находится в интервале от, по меньшей мере, приблизительно 2, более предпочтительно, 3 и, наиболее предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 4, до предпочтительно, не более чем приблизительно 9, более предпочтительно, не более чем 8, и, наиболее предпочтительно, не более чем приблизительно 6 частей на тысячу частей полиола по массе.

Примеры

Примеры 1-27. Способы получения полиолов из метиловых эфиров жирных кислот растительного происхождения

Гидроксиметилированные метиловые эфиры жирных кислот соевого масла и 9,(10)-гидроксиметилстеарат (из метилолеата) получают по способу, описанному в указанной выше одновременно поданной заявке под заголовком "ALDEHYDE AND ALCOHOL COMPOSITIONS DERIVED FROM SEED OILS", изобретатели Donald Morrison, et al., номер дела 63104.

Глицерин получают от Sigma-Aldrich Chemical Company (CAS# [56-81-5]) и перегоняют в вакууме при 20 мм/183°C. Перегнанный глицерин до использования хранят в атмосфере азота.

CEI-625 представляет собой полиол EO со средней молекулярной массой 625, получаемый с использованием глицерина в качестве инициатора. Он производится Dow Chemical Company.

Триметилпропан [77-99-6] получают от Sigma-Aldrich Chemical Co.

1,6-гександиол [629-11-8] получают от Sigma-Aldrich Chemical Co.

CEI-1200 представляет собой полиол ЕО со средней молекулярной массой 1200, получаемый с использованием глицерина в качестве инициатора. Он производится Dow Chemical Company.

PE-270 представляет собой полиол на основе пентаэритрита, этоксилированный этиленоксидом с получением средней молекулярной массы 270. PE-270 получают от Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI.

Тетрол 600 представляет собой пентаэритрит, этоксилированный с получением средней молекулярной массы 600. Его получают от Dow Chemical Co.

Тетрол 800 представляет собой пентаэритрит, этоксилированный с получением средней молекулярной массы 800. Его производит Sigma Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, и продает под названием этоксилат пентаэритрита [30599-15-6].

Сахарозу [57-50-1] получают от Imperial Sugar Co.

D-Сорбит [50-70-4] получают от Sigma Aldrich Chemical Co.

Пентаэритрит [115-77-5] получают от Sigma Aldrich Chemical Co.

N-метилпирролидинон (NMP) [872-50-4] получают от Sigma Aldrich Chemical Co.

Диэтиленгликоль [111-46-6] получают от Sigma Aldrich Chemical Co.

Воранол 370 представляет собой смесь сахарозы и глицерина, пропоксированного до получения молекулярной массы ~800. Он имеет среднее количество функциональных групп 6,85 и производится Dow Chemical Co.

Карбонат калия [584-08-7] получают от Sigma Aldrich Chemical Co.

Этилендиамин [107-15-3] получают от Sigma Aldrich Chemical Co.

Vanox 945 представляет собой комплект антиоксидантов, получаемый от RT Vanderbilt Co. Inc. Это смесь, которая содержит 60-70 процентов бензоламина, -N-фенила-, продукта взаимодействия с 2,4,4-триметилпентена и 2-метилпропена [184378-08-3], 20-25 процентов

тетракис(метилен(3,5-ди-*t*-бутил-4-гидроксигидроциннамат))метана [6683-19-8], 9 процентов технологического нефтяного масла, <3,0 процентов веществ, экстрагируемых ДМС [64742-52-5], <1 процента дифениламина [122-39-4], 1 процент фенотиазина [92-84-2].

Ирганокс 5057 представляет собой бензоламин, -N-фенил-, продукт взаимодействия с 2,4,4-триметилпентеном [68411-46-1], производимый Ciba Co.

Октаноат олова (II) [301-10-0] получают от City Chemical Co.

Изопропоксид Ti (IV) [546-68-9] получают от Sigma Aldrich Chemical Co.

Октаноат олова (II) [301-10-0] получают от City Chemical Co.

Ацетат кальция [62-54-4] получают от Sigma Aldrich Chemical Co.

Этилгексаноат олова (II) [301-10-0] получают от Sigma Aldrich Chemical Co.

Дилаурат дибутилолова [77-58-7] получают от Sigma Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI.

Катализатор липазу получают из *candida antarctica* и держат на акрилатных шариках. Данный липазный катализатор на полимерной подложке получают от Sigma Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI.

Анализ эквивалентной массы по гидроксильным группам проводят методом титрования Olin.

Процент кислотности измеряют, используя метод тестирования ASTM с обозначением D 4662-93.

Значения молекулярной массы (Mn, Mw, Mz, Mp, PD) измеряют методом гель-проникающей хроматографии, используя колонки Polymer Labs PL Gel и

полиэтиленоксид или полистирол в качестве стандартов.

Примеры 1-17. Общий способ полимеризации, использующийся для получения растительных полиолов из метиловых эфиров жирных кислот

Мономер - гидроксиметилированный метиловый эфир жирной кислоты переносят в трехгорлую реакционную колбу объемом от 500 мл до 5000 мл, объем колбы обычно выбирается специалистом в данной области в зависимости от количества используемых исходных веществ. Реактор оборудуют механической мешалкой, встроенным в корпус конденсатором, приспособлением для продувания азота, обогревающей рубашкой с терморегуляцией и термометром. Присоединяют вакуумную линию, оборудованную ловушкой с сухим льдом и регулятором вакуума. Добавляют инициатор и мономер, содержимое реактора перемешивают и дегазируют при нагревании до 50°C в вакууме 20 торр. После стабилизации температуры добавляют катализатор и температуру увеличивают до конечной заданной температуры реакции. Начальное значение вакуума составляет 100 торр, давление медленно понижают до 5-20 торр. Нагревание продолжают при заданной температуре реакции, пока метанол не перестанет испаряться, обычно в течение, по меньшей мере, приблизительно 1 часа и не более 28 часов. Нагревание продолжают и добавляют небольшой поток азота через устройство для продувания азота, поддерживая давление от 5 до 20 торр. Полимеризации дают протекать в течение, по меньшей мере, 1 часа и не более 28 часов. В некоторых конкретных случаях добавляют антиоксидант, такой как Vanox 945 или Irganox 5057, непосредственно перед перенесением жидкого полимера в стеклянный сосуд в атмосфере азота.

В нижеследующих таблицах приведены составы, использующиеся для получения полиолов данного изобретения. Нижеследующие примеры предназначены для иллюстрации, но не для ограничения объема данного изобретения. Во всех таблицах термин "соотношение М/І" означает молярное соотношение мономера гидроксиметилированного метилового эфира жирной кислоты и инициатора. Катализаторы имеют следующие обозначения: Sn (II) означает октаноат олова; Sn (IV) означает дилаурат дибутилолова; Ti (IV) означает тетраизопропоксид титана; Ca означает ацетат кальция.

Примеры 1-10. Полиолы, полученные из 9(10)-гидроксиметилстеарата

Полиолы получают из 9(10)-гидроксиметилстеарата с использованием конкретного инициатора и катализатора с помощью описанного выше способа, как подробно описано ниже в таблице I.

Таблица I: Примеры 1-10. Свойства полиолов и условия их получения:

№ Примера	Инициатор (моль)	Инициатор, название	Молярное соотношение М/І	Катализатор (ч./млн)	Температура (°C)	Время реакции (ч)	Вязкость (сП при 25°C)	Кислотность (мэкв./г)	Процент гидроксильных групп	HE W	MP	Mp	Mw	Mz	PD
1	0,483	Глицерин	8,38	Sn (II) 996	205	27	260	0,0145	4,209	404	430	786	1210	1841	1,53
2	0,2463	Триметилпропан	1,5	Sn (II) 97	210	14	--	--	1,49	1140	7863	4125	10,222	19,111	2,48
3	0,0337	1,4-Гександиол	9,04	Sn (II) 2400	210	14	--	--	1,62	1047	8617	5088	13,217	25293	2,60
4	0,757	CEI-1200	4,68	Sn (II) 1000	205	4	3410	0,0112	2,088	814	4200	2937	4427	6192	1,51
5	0,422	CEI-625	6,99	Sn (II) 1227	195	12	6100	0,0064	2,3674	718	5281	2847	4823	7035	1,69
6	0,6223	CEI-625	6,51	Sn (II) 1012	205	24	2920	0,00168	1,999	850	5440	3118	5295	7473	1,698 ₂

7	0,6243	CEI-625	6,48	Ti (IV) 1018	205	3	4540	0,0030	2,123	801	4451	2893	4524	6340	1,56
8	0,6234	CEI-625	6,54	Sn (IV) 995	205	1	2420	0,0023	1,837	925	3803	2629	3591	4573	1,37
9	0,4049	CEI-625	10,0	Ca 2494	205	27	3170	0,00392	1,746	974	5073	2967	5248	7552	1,77
10	0,060	Тетрол 800	5,09	Ti (IV) 1000	205	14	2790	--	2,56	663	5678	3073	6189	11,675	2,01

Примеры 11-18. Полиолы, полученные из гидроксиметилированных метиловых эфиров жирных кислот растительных масел

Полиолы на основе растительного масла получают с помощью общего способа из гидроксиметилированных метиловых эфиров жирных кислот соевого масла, данные полиолы приведены ниже в таблице II.

Таблица II: Примеры 11-18. Свойства и условия реакции:															
№ Примера	Инициатор (моль)	Инициатор, название	Молярное соотношение М/И	Катализатор (ч./млн)	Температура (°C)	Время реакции (ч)	Вязкость (сП при 25°C)	Кислотность (мэкв./г)	Процент гидроксильных групп	HE W	MP	Mn	Mw	Mz	PD
11	0,395	CEI-625	7,96	Sn (II) 1188	195	12	5140	0,0030	2,02	841	4472	2959	5018	6770	1,70
12	0,523	CEI-625	5,98	Sn (II) 1365	195	12	4100	0,00248	2,254	754	4009	2615	4342	6413	1,66
13	0,512	CEI-625	5,95	Sn (II) 891	195	6	2730	0,00064	1,881	904	3118	2347	3612	5185	1,54
14	0,404	Тетрол 600	9,98	Sn (II) 995	205	3	2680	0,0086	1,512	1124	4643	2877	4595	6410	1,60
15	1,445	CEI-625	6,03	Sn (II) 701	195	10	3450	0,00143	2,2524	755	3977	2858	4304	6065	1,51
16	0,637	CEI-625	5,99	Sn (II) 827	195	12	3720	0,0059	2,233	761	4000	2687	4270	6152	1,59
17	2,09	PE-270	1,0	Sn (II) 1097	195	9	4100	0,0037	11,67	145	1082	1053	1450	2014	1,38
18	1,25	CEI-625	1,55	Sn (II) 1034	195	10	1160	0,00401	5,22	325	1299	1491	2047	2861	1,37

Примеры 19-22. Крупномасштабное получение полиолов на основе растительного масла с использованием инициатора CEI-625 и катализатора октаноата двухвалентного олова:

Гидроксиметилированные метиловые эфиры соевого масла и CEI-625 объединяют в реакторе при перемешивании, кислород удаляют из реактора под вакуумом и реактор заполняют азотом. В реактор добавляют катализатор (октаноат олова) и продолжают перемешивание. В реактор медленно подают азот и смесь нагревают до 205°C, поддерживая вакуум 80 торр. Нагревание продолжают минимум 4 часа при постоянном вакууме и медленной подаче азота. Смесь охлаждают до 62°C и добавляют антиоксидант Irganox 5057 (121 грамм), продолжая перемешивать.

В нижеследующих примерах FAME означает источник метилового эфира жирной кислоты, используемого для полимеризации, HMS означает гидроксиметилстеарат, а Soy означает гидроксиметилированное соевое масло. Катализатор Sn (II) представляет собой октаноат двухвалентного олова. Свойства полиолов и условия их получения для примеров 19-22 приведены в таблице III.

Таблица III: Свойства и условия реакции, примеры 19-22:															
№ Примера	FAME, кг	Инициатор CEI-625, кг	Молярное соотношение М/И	Катализатор (ч./млн)	Температура (°C)	Время реакции (ч)	Вязкость (сП при 25°C)	Кислотность (мэкв./г)	Процент гидроксильных групп	HE W	MP	Mn	Mw	Mz	PD

19	HMS 38,83	11,39	10:1	Sn (II) 1002	225	4,5	2800	0,00354	2,06	825	5136	3121	5136	7179	1,64 56
20	HMS 70,31	20,59	10:1	Sn (II) 1000	205	4	3010	0,000713	2,0421	832	4970	3015	5039	7072	1,67 13
21	Soy 26,15	11,8	6:1	Sn (II) 1005	195/2 0	12	3940	0,002	2,256	772, 30	4040	2669	4367	6403	1,64
22	Soy 26,15	11,8	6:1	Sn (II) 1000	195/2 0	12	3570	0,00489	2,363	779, 56	3925	2578	4293	6409	1,67

Примеры 23-24. Получение полиолов с использованием липазы в качестве катализатора и сахара в качестве инициатора

Мономер - гидроксиметилированный метиловый эфир жирной кислоты, полученный из соевого масла, переносят в трехгорлую реакционную колбу объемом от 1000 мл до 5000 мл, объем колбы обычно выбирается специалистом в данной области в зависимости от количества используемых исходных веществ. Реактор оборудуют механической мешалкой, встроенным в корпус конденсатором, приспособлением для продувания азота, обогревающей рубашкой с терморегуляцией и термометром. Присоединяют вакуумную линию, оборудованную ловушкой с сухим льдом и регулятором вакуума.

Реагенты (мономер и инициатор) взвешивают в колбе и нагревают до 50°C в вакууме 20 торр. После дегазации добавляют катализатор (0,5 г). В реакторе поддерживают температуру 50°C и вакуум 20 торр в течение 6 часов. Затем реактор нагревают до 60°C в вакууме 20 торр и данные условия поддерживают еще 12 часов. Реактор охлаждают до 50°C и продукт фильтруют через воронку со слоем стекловаты. Продукт отверждается при стоянии при комнатной температуре, свойства полученного полиола и условия реакции приведены в таблице IV.

Таблица IV: Свойства и условия реакции, примеры 23 и 24:

№ Примера	Инициатор (моль)	Инициатор, название	Молярное соотношение М/И	Катализатор липаза (ч./млн)	Температура (°C)	Время реакции (ч)	Вязкость (сП при 25°C)	Кислотность (мэкв./г)	Процент гидроксильных групп	HEW	MP	Mn	Mw	Mz	PD
23	0,0786/ 0,0672	Глицерин/ сахароза	1,49	0,50	50	42	5300	0,0356	8,110	209,6	836	1126	1454	2542	1,29
24	0,0798	Глицерин	8,34	0,50	50	42	592	0,00643	3,563	477,1	800	1207	1504	1954	1,25

Примеры 25-26. Растительные полиолы, получаемые с использованием сахара в качестве инициатора и NMP в качестве сорастворителя

Мономер - гидроксиметилированный метиловый эфир жирной кислоты, полученный из соевого масла, переносят в трехгорлую реакционную колбу объемом от 1000 мл до 5000 мл. Реактор оборудуют механической мешалкой, встроенным в корпус конденсатором, приспособлением для продувания азота, обогревающей рубашкой с терморегуляцией и термометром. Присоединяют вакуумную линию, оборудованную ловушкой с сухим льдом и регулятором вакуума. Реагенты (мономер и инициатор) взвешивают в колбе и нагревают до 195°C в вакууме 20 торр. Данную температуру поддерживают в системе в течение 3 часов, в это время происходит удаление воды. Систему нагревают до 195°C в вакууме 20 торр в течение 5 часов, чтобы удалить остаток воды.

Систему открывают и добавляют 0,71 грамм катализатора. Реактор нагревают до 195°C в вакууме 20 торр и данные условия поддерживают 6 часов. Реактор охлаждают до 170°C и добавляют 522 грамма NMP (N-метилпирролидон) и еще 0,71 грамм катализатора. Данную температуру поддерживают в течение 2 часов. Затем добавляют 40 г карбоната калия и поддерживают вакуум на уровне 100 торр.

Температуру поддерживают в течение 3 часов. Реактор содержит прозрачную темно-желтую очень вязкую жидкость. NMP удаляют. Когда NMP уже не удаляется, реактор останавливают и оставляют при 80°C, чтобы избежать образования твердого вещества. Реактор нагревают до 180°C и его содержимое медленно сливают через воронку, содержащую слой стекловаты, чтобы удалить весь твердый карбонат. Чтобы обеспечить текучесть жидкости, используют инфракрасную лампу. В данных примерах катализатор Sn (II) представляет собой октаноат олова. Свойства и условия реакции для примеров 25 и 26 приведены в таблице V.

Таблица V: Свойства и условия реакции, примеры 25 и 26:

№ Примера	Инициатор (моль)	Инициатор, название	Молярное соотношение М/И	Катализатор (ч./млн) Sn (II)	Температура (°C)	Время реакции (ч)	Вязкость (сП при 25°C)	Кислотность (мэкв./г)	Процент гидроксильных групп	HE W	Mr	Mn	Mw	Mz	PD
25	0,98	Сорбит	3,0	1204	195	8	> 196000	0,01007	7,064	240	5856	2750	4885	7433	1,78
26	1,90	Пентаэритрит	2,0	942	205	10	> 196000	0,00335	6,223	273	1213	2904	4542	6670	1,56

Примеры 27-28. Растительные полиолы, полученные с использованием сокатализаторов Sn(II)/K₂CO₃

В нижеследующих примерах катализаторы имеют следующие обозначения: Sn(II) означает октаноат двухвалентного олова, а K₂CO₃ означает карбонат калия.

Мономер гидроксиметилированный метиловый эфир жирной кислоты переносят в трехгорлую реакционную колбу объемом от 1000 мл до 5000 мл, объем колбы обычно выбирается специалистом в данной области в зависимости от количества используемых исходных веществ. Реактор оборудуют механической мешалкой, встроенным в корпус конденсатором, приспособлением для продувания азота, обогревающей рубашкой с терморегуляцией и термометром. Присоединяют вакуумную линию, оборудованную ловушкой с сухим льдом и регулятором вакуума.

Реагенты (мономер и инициатор) взвешивают в колбе и нагревают до 90°C в вакууме 100 торр. Через 30 минут вакуум сбрасывают и добавляют K₂CO₃. Реактор нагревают до 120°C в вакууме 100 торр и через час добавляют октаноат олова. Давление уменьшают до 50 торр и через 6 часов система становится на вид вязкой и слегка желтой. Реактор нагревают до 60°C и продукт переносят в контейнер для хранения.

Таблица VI: Свойства и условия реакции, примеры 27 и 28:

№ Примера	Инициатор (моль)	Инициатор, название	Молярное соотношение М/И	Катализатор K ₂ CO ₃ /Sn (II) (ч./млн)	Температура (°C)	Время реакции (ч)	Вязкость (сП при 25°C)	Кислотность (мэкв./г)	Процент гидроксильных групп	HE W	Mr	Mn	Mw	Mz	PD
27	1,14	Воранол 370	0,90	4699/509	90-110	6	2680	0,00081	9,338	182	831	795	826	858	1,04
28	1,02	Диэтиленгликоль	2,93	7040/598	120	6	3230	--	4,075	417	3573	2823	4064	5657	1,44

Пример 29. Растительный полиол, полученный с использованием амин-содержащего инициатора

Смесь гидроксиметилированных метиловых эфиров жирных кислот, полученных из соевого масла (соевый мономер) (100 г), переносят в трехгорлую колбу объемом 250 мл, оборудованную магнитной мешалкой, конденсатором/приспособлением для

продувания азота с влагоуловителем, обогревающей рубашкой с терморегуляцией и термометром. Добавляют этилендиамин (9,12 г) и нагревают до 140°C в атмосфере N₂.

После стабилизации температуры добавляют катализатор - 2-этилгексаноат олова (II) (0,1133 г) и смесь перемешивают в течение ночи. Линию подачи азота заменяют на вакуумную линию. Вакуум постепенно снижают до 50 торр. Протекание реакции периодически отслеживают, чтобы обеспечить стабильный вакуум.

Полимеризацию продолжают в течение ночи. Вакуум удаляют, а полиол охлаждают и собирают. Полиол является твердым при 25°C, а значения Mr, Mn, Mw, Mz и PD для полиола составляют 955, 1034, 1316, 1598 и 1,27.

Пример 30. Полиол на основе растительного масла, при получении которого используется другой порядок добавления мономера и инициатора

В колбе взвешивают только VOB-мономер (смесь гидроксиметилированных метиловых эфиров жирных кислот, полученных из соевого масла) (8,5 моль) и реактор нагревают в вакууме 20 торр до 50°C. После дегазирования вакуум удаляют, добавляют 1,58 г катализатора (октаноата олова II) и систему нагревают до 195°C при 20 торр. Протекание реакции тщательно отслеживают, чтобы удостовериться, что степень гомополимеризации не достигла величины, при которой начинается

гелеобразование. Через 4 часа раствор становится заметно вязким даже при 195°C, реактор останавливают, берут образец и оставляют в атмосфере азота в течение ночи. Инициатор CEI-625 взвешивают (1,38 моль) в колбе и реактор нагревают до 195°C в вакууме 20 торр. Раствор является заметно мутным даже после нагревания.

Приблизительно через 2 часа при 195°C система становится прозрачной, а раствор гораздо менее вязким. Приблизительно через 8 часов реактор охлаждают до 100°C, добавляют 9,1 грамма Irganox 1076 и 5,1 грамма Vanox 945 и полиол собирают в стеклянный контейнер для хранения. Свойства полученного полиола приведены в таблице VII.

Таблица VII: Свойства, пример 30:									
№ Примера	Вязкость (сП при 25°C)	Кислотность (мэкв./г)	Процент гидроксильных групп	HEW	Mr	Mn	Mw	Mz	PD
30	3440	0,00323	2,573	660	4725	3163	4560	6184	1,44

Примеры 31-67. Способы получения полиуретанов из растительных полиолов:

Все образцы пенопластов получают в соответствии с нижеследующим общим способом.

Химические компоненты, которые используются для получения эластичных и жестких полиуретановых пенопластов, включают в себя, без ограничения:

Диэтаноламин (DEOA) представляет собой сшивающее средство для получения формованного пенопласта, которое производится Dow Chemical Co.

Dabco 33LV представляет собой смесь 33 процентов кристаллического диэтилентриамин и 67 процентов дипропиленгликоля. Это катализатор, использующийся при получении формованных пенопластов, который производится Air Products and Chemicals, Inc.

Dabco DC 5164 представляет собой силиконовое поверхностно-активное вещество, использующееся при получении формованных пенопластов, которое производится Air Products and Chemicals, Inc.

Tegostab-b8708 представляет собой силиконовое поверхностно-активное вещество, использующееся при получении формованных пенопластов, которое производится Degussa Goldschmidt Chemicals Corp.

Niax A-400 представляет собой аминовый катализатор, использующийся при получении формованных пенопластов, который содержит 40 процентов соли третичного амина и карбоновой кислоты (промышленная тайна), 40 процентов воды, 20 процентов бис(2-диметиламиноэтилового) эфира и 4 процента гидроксильного соединения (промышленная тайна). Производится Crompton OSi Specialties Co.

Niax A-300 представляет собой аминовый катализатор, использующийся при получении формованных пенопластов, который содержит 40 процентов соли третичного амина и карбоновой кислоты (промышленная тайна), 20 процентов триэтилендиамина и 40 процентов воды, производится Crompton OSi Specialties Co.

Polycat 58 представляет собой запатентованную композицию аминового катализатора, использующегося при получении формованных пенопластов, производится Air Products and Chemicals.

Polycat 5 представляет собой пентаметилдиэтилентриамин. Катализатор, использующийся при получении жестких пенопластов, производится Air Products and Chemicals, Inc.

Polycat 8 представляет собой N,N-диметилциклогексиламин. Катализатор, использующийся при получении жестких пенопластов, производится Air Products and Chemicals, Inc.

DC-5160, силиконовое поверхностно-активное вещество, использующееся при получении блоков эластичных пенопластов, которое производится Air Products & Chemicals, Inc.

L-626 представляет собой поверхностно-активное вещество, использующееся при получении блоков вязкоупругих эластичных пенопластов с низкой упругостью, которое производится Crompton Corp.

D-8264 представляет собой оптимизированную смесь аминового катализатора, использующуюся при получении блоков пенопластов, которая производится Air Products & Chemicals, Inc.

Для получения данных композиций используют перегнанную деионизированную воду.

T-95, который представляет собой катализатор октаноат двухвалентного олова, 33 процента по массе в диоктилфталате, производится Air Products and Chemicals, Inc.

Voranol 3137A, который представляет собой полиол со случайным распределением мономеров (heterofed) с молекулярной массой 3100, средним количеством функциональных групп 2,7, содержанием этиленоксида 13 мас.%, производится Dow Chemical Company.

Voranol 3943A, который представляет собой сополимерный полиол с эквивалентной массой 1807, содержащий Voranol 3136 (прозрачный гетерополиол, MB 3100, содержащий 13 процентов EO) и 43 мас.% твердых веществ стирол/ацетонитрил, производится Dow Chemical Company.

Voranol 3512: количество функциональных групп 2,7, MB 3500, 13 мас.% этиленоксида, полиол со случайным распределением мономеров, производится Dow Chemical Company.

Voranol 3010, который представляет собой полиол со случайным распределением мономеров, количество функциональных групп 2,8, MB 3000, содержит 8 процентов этиленоксида, производится Dow Chemical Company.

Voranol 3022J представляет собой полиол, содержащий только пропиленоксид, количество функциональных групп 2,6, MB 3000, производится Dow Chemical Company.

Specflex NC-632 представляет собой полиол с эквивалентной массой 1750, количество функциональных групп 4,7, который содержит пропиленоксидный блок и 15 процентов концевого этиленоксида, используется при получении эластичного формованного пенопласта. Производится Dow Chemical Co.

5 Specflex NC-700 представляет собой сополимер полиола на основе Voranol 4735 (полиол с эквивалентной массой 1580, количество функциональных групп 3,0, содержит пропиленовый блок и 17 процентов концевого этиленоксида), содержащий 40 процентов твердых веществ (стирол-акрилонитрил), используется при
10 получении эластичных формованных пенопластов. Номинальная эквивалентная масса 2600. Производится Dow Chemical Co.

Voranol 3136: среднее количество функциональных групп 2,7, полиол со случайным распределением мономеров (heterofed), MB 3100, содержит 13 мас.% этиленоксида, используется при получении блоков пенопластов. Производится Dow Chemical Co.

15 Voranol 360: полиэфирполиол, среднее количество функциональных групп 4,5, MB 725. Производится Dow Chemical Co.

Voranol CP 1421: среднее количество функциональных групп 2,94, полиол со случайным распределением мономеров (heterofed), MB 5000, содержит 80 процентов
20 этиленоксида, используется при получении эластичных листов и формованных пенопластов, производится Dow Chemical Co.

DABCO T-9 представляет собой стабилизированный октаноат двухвалентного олова, катализатор, используемый при получении блоков эластичных пенопластов, производится Air Products and Chemicals, Inc.

25 VORANATE T-80 представляет собой TDI (толуолдиизоцианат) типа I с эквивалентной массой 87. Используется при получении эластичных пенопластов, производится Dow Chemical Co.

30 RAPI 27 представляет собой полимерный MDI (метилендиизоцианат), количество функциональных групп 2,7, эквивалентная масса 134. Используется при получении жестких пенопластов, производится Dow Chemical Co.

Firemaster-550 представляет собой смесь сложных эфиров галогенированных арилов и ароматических фосфатов. Используется в качестве ингибитора горения при
35 получении эластичных пенопластов. Производится Great Lakes Chemical Co.

L6900 представляет собой силиконовое поверхностно-активное вещество, использующееся при получении жестких пенопластов. Производится Crompton Osi
Specialties Co.

40 HCFC Forane 141b представляет собой хлорфторуглеродное вспенивающее средство, использующееся при получении жестких пенопластов. Производится Atonfina Chemicals, Inc.

Dypol 6862 представляет собой не содержащий растворителя бледно-желтый разветвленный полимерный спирт со сложноэфирными и простыми эфирными группами, производится Dyflex.

45 Baylith L представляет собой 50%-ную смесь молекулярных сит размером 3 ангстрема с касторовым маслом, производится Bayer.

VORANATE M 220 представляет собой полимерный MDI с количеством функциональных групп 2,7, производится Dow Chemical Company.

50 ISONATE M 143 представляет собой модифицированный карбодиимидом чистый MDI, производится Dow Chemical Company.

Общий способ получения полиуретанов из полиолов на основе растительного масла (VOB)

Все полиольные компоненты данной композиции, за исключением оловянного катализатора (октаноат двухвалентного олова в диоктилфталате, Т-95), отдельно отмеряют и взвешивают в металлическом сосуде емкостью в одну кварту. Содержимое предварительно смешивают в течение 15 секунд при 1800 об/мин с помощью стержневого миксера. К перемешиваемым компонентам добавляют оловянный катализатор, распределенный по объему, и перемешивают еще 15 секунд при 1800 об/мин. Затем в сосуд добавляют стехиометрическое количество толуолдиизоцианата (Voramate Т-80) и энергично перемешивают 3 секунды при 2400 об/мин. Содержимое сосуда выливают в деревянный ящик размером 15"×15"×10", выстланный полиэтиленовым пакетом. Регистрируют время продувания и другие характеристики реакции. Блоки пенопласта оставляют отверждаться в течение ночи в вентилируемом вытяжном устройстве. Затем их помещают на хранение в условиях окружающей среды и оценивают физические свойства с помощью метода ASTM с обозначением D 3574-95.

Где указано, другие характеристики блоков пенопластов получают на обычной машине непрерывного действия (Polymech или UBT), отличающейся головкой смесителя с возвратно-поступательным движением и вводом под высоким давлением всех потоков кроме полиола. Температуру полиола и изоцианата поддерживают около 23°C. Выход полиола составляет 20 кг/мин. (Полиолы, используемые в примерах 34-36 и в примерах 49-51, смешивают с Voranol 3137A в резервуаре для полиола или в головке смесителя).

С помощью общего способа получают пенопласты в соответствии с композициями, которые вместе с результатами механического тестирования приведены в нижеследующих таблицах:

Примеры 31-33. Блоки пенопластов, полученные из полиолов, содержащих гидроксиметилстеарат				Таблица VIII:
№ Примера	31	32	33	
Компоненты				
Voranol-3137A	80	65	50	
Полиол примера 6	20	35	50	
Вода	4,5	4,5	4,5	
D-8264	0,12	0,12	0,12	
DC5160	1	1	1	
Т-95, мил	0,4	0,4	0,4	
Индекс	110	110	110	
TDI	57,8	58,2	58,5	
Свойства				
Продувание	96	95	94	
Поток воздуха	4,2	4,3	3,3	
Установка компрессора	3,7	4,3	4,4	
Плотность	1,44	1,54	1,51	
25 процентов IFD	39,8	41,3	43,2	
65 процентов IFD	71,6	76,8	82,1	
Направляющий фактор	27,6	26,8	28,6	
Упругость	38	37	36	
Растяжение	12,7	12,5	12,1	
Разрыв	1,7	1,7	1,6	
Удлинение	104	90	74	

Таблица IX: Примеры 31-33. Блоки эластичных пенопластов, полученные из полиолов, содержащих гидроксиметилстеарат, на машине непрерывного действия				
№ Примера		34	35	36
Компоненты				
5	Voranol* 3137A	80	65	50
	Смесь полиолов примеров 19 и 20	20	35	50
	Вода	4,5	4,5	4,5
	D-8264	0,12	0,12	0,12
	DC-5160	1,0	1,0	1,0
10	DABCO T9	0,2	0,2	0,2
	Voranate T-80	57,8	58,1	58,4
Свойства пенопластов				
	Плотность (кг/м ³)	21,1	21,2	21,4
15	CFD 40 процентов (кПа)	3,9	4,3	4,5
	IFD 40 процентов	156,2	168,4	175,9
	Фактор SAG	2,7	2,8	2,9
	Гистерезис (проценты)	45	49	53
	Упругость (проценты)	40	36	36
20	Направляющий фактор	7,4	7,9	8,2
	Поток воздуха (куб. фт/мин)	3,1	2,4	2,1
	Растяжение (кПа)	89	80	78
	Удлинение (проценты)	142	128	102
	Разрыв (Н/м)	426	337	309

25 Данные примеры получают на машине для изготовления блоков пенопластов непрерывного действия с индексом TDI 110.

Таблица X: Примеры 37-41. Эластичный формованный пенопласт, полученный из полиолов, содержащих гидроксиметилстеарат					
№ Примера	37	38	39	40	41
Компоненты					
Specflex NC-632	70,00	60,00	50,00	70,00	70,00
Specflex NC-700	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00
Смесь полиолов примеров 19 и 20	10,00	20,00	30,00	10,00	10,00
Voranol* CP 1421				1,00	
Polycat 58					0,30
Niax A-300	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Niax A-400	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Tegostab-b8708	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Dabco 33LV	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Dabco DC 5164	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Чистый DEOA	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Вода	3,70	3,70	3,70	3,70	3,70
Всего частей	106,35	106,35	106,35	107,35	106,65
Содержание воды в смеси	3,65	3,65	3,65	3,61	3,64
ОН# смеси полиолов	56,91	60,24	63,58	56,60	59,72
Индекс	100	100	100	100	100
Свойства пенопластов					
Плотность ядра	32,1	32,8	33,2	33,5	33,0
CFD 50 процентов	4,9	5,5	5,6	5,0	4,7
Усилие растяжения	106	114	125	109	102
Удлинение	104	101	106	105	100
Усилие разрыва	281	271	284	255	266
Упругость	58	57	55	57	61
Поток воздуха	1,61	2,49	1,68	2,28	2,62
Установка компрессора 50 процентов	6,5	6,4	8,1	6,0	6,2

Установка компрессора 90 процентов	11,3	11,3	13,5	8,7	9,7
Установка влажного компрессора 70 процентов	21,3	20,7	24,3	17,0	22,1
Таблица XI:					
Примеры 42-44. Эластичный пенопласт, полученный из растительного полиола в виде смеси с традиционным EO/PO полиолом 35 процентов и 50 процентов (мас./мас.)					
№ Примера	42		43		44
Компоненты					
Voranol-3137a	65		50		65
Полиол примера 12	35		50		
Полиол примера 13					35
Вода	4,5		4,5		4,5
DC-5160	1		1		1
D-8264	0,12		0,12		0,12
T-95	0,4		0,5		0,7
Индекс	110		110		110
TDI	58,4		58,9		57,7
Продувание	126		105		95
Поток воздуха (куб. фут/мин)	4,3		2,5		2,6
Плотность (фунт/куб. фут)	1,48		1,41		1,4
Разрыв (фунт/лин. дюйм)	1,4		1		1,3
Среднее (фунт/кв. дюйм)	12,2		13,3		12,8
Процент удлинения	69,5		67,8		83,7
CS_90orig	4,2		4,9		4,3
IFD_Slab:					
25 процентов	39,2		47,2		44,9
65 процентов	76,3		92,2		84,3
Упругость	30		33		33
Направляющий фактор	26,5		33,5		32,1
Таблица XII:					
Пример 45: Эластичный пенопласт, полученный из растительного полиола в виде 65-процентной (мас./мас.) смеси с традиционным EO/PO полиолом					
№ Примера	45				
Voranol 3136	35				
Полиол примера 15	65				
Вода	4,5				
D-8264	0,12				
L-626	1				
DC5160	1				
T-95, мил	0,32				
Индекс	110				
TDI	59,4				
Продувание (сек)	88				
Поток воздуха	Не определялось				
Установка компрессора	Не определялось				
Плотность	Не определялось				
25 процентов IFD	Не определялось				
65 процентов IFD	Не определялось				
Направляющий фактор	Не определялось				
Упругость	Не определялось				
Растяжение	Не определялось				
Разрыв	Не определялось				
Таблица XIII:					
Примеры 46-48: Эластичные пенопласты, полученные из растительного полиола в виде 100 процентов полиольного компонента, с разными индексами изоцианата					

	№ Примера	46	47	48
	Voranol-3137A			
	Полиол примера 15	100	100	100
5	Вода	4,5	4,5	4,5
	D-8264	0,12	0,12	0,12
	L-626	3	3	3
	DC5160			
	T-95, мил	0,38	0,28	0,38
10	Индекс	100	110	120
	TDI	57,4	63,1	68,8
	Продувание		87	104
	Поток воздуха	0,91	0,63	0,31
	Плотность	1,56	1,52	1,48
	25 процентов IFD	39,6	37,8	49,6
15	65 процентов IFD	87,9	93,6	95,5
	Направляющий фактор	25,4	24,9	33,5
	Упругость	28	29	32
Таблица XIV:				
Примеры 49-51: Непрерывное получение блоков эластичного пенопласта из полиола на основе растительного масла с концентрацией 20 процентов, 35 процентов и 50 процентов				
20	№ Примера	49	50	51
	Компоненты			
	Voranol-3137A	80	65	50
	Смесь полиолов примеров 21 и 22	20	35	50
25	Вода	4,5	4,5	4,5
	D-8264	0,12	0,12	0,12
	DC5160	1	1	1
	DABCO T-9	0,16	0,14	0,12
	Индекс	110	110	110
	Voranate T80	57,4	58,4	58,8
30				
	Свойства			
	Поток воздуха	4,5	4,1	4,1
	Установка компрессора 75 процентов	3,5	4,7	7,8
	Плотность (кг/м ³)	22,8	23,4	22,5
35	40 процентов IFD	166,6	167,5	186,4
	Направляющий фактор	7,3	7,2	8,3
	SAG	2,7	2,7	2,9
	Упругость (проценты)	42	39	39
	Растяжение (кПа)	60	61	75
	Разрыв (Н/м)	279	266	194
40	Удлинение	88	93	71

Таблица XV: Пример 52: Эластичный пенопласт, полученный из растительного полиола и сополимерного полиола	
45	№ Примера
	52
	Компоненты
	Voranol-3136
	Voranol-3943A
	Полиол примера 15
	Вода
50	D-8264
	DC5160
	T-95, мил
	Индекс
	TDI

Продувание (сек)	93
Поток воздуха	4
Установка компрессора	1,9
Плотность	1,48
25 процентов IFD	37,61
65 процентов IFD	92,3
Направляющий фактор	25,4
Упругость	31

Таблица XVI: Примеры 53-56: Эластичные формованные пенопласты, полученные из растительного полиола и сополимерного полиола				
№ Примера	53	54	55	56
Компоненты				
Specflex NC-632	70,00	60,00	50,00	40,00
Specflex NC-700	20,00	20,00	20,00	20,00
Смесь полиолов примеров 21 и 22	10,00	20,00	30,00	40,00
Voranol CP 1421				
Polycat 58				
Niax A-300	0,25	0,25	0,25	0,25
Niax A-400	0,10	0,10	0,10	0,10
Tegostab-b8708	0,80	0,80	0,80	0,80
Dabco 33LV	0,30	0,30	0,30	0,30
Dabco DC 5164	0,20	0,20	0,20	0,20
Чистый DEOA	1,00	1,00	1,00	1,00
Вода	3,70	3,70	3,70	3,70
Всего частей	106,35	106,35	106,35	106,35
Содержание воды в смеси	3,65	3,65	3,65	3,65
ОН# смеси полиолов	57,71	61,84	65,98	70,12
Индекс	100	100	100	100
Плотность ядра	35,4	36,8	35,5	33,8
CFD 50 процентов	5,6	6,6	6,2	6,4
Усиление растяжения	107	134	109	107
Удлинение	103	107	93	84
Усиление разрыва	223	220	237	198
Упругость	53,5	52	48,5	43,5
Поток воздуха	1,0	1,7	1,5	1,3
Потеря твердости после усталостной нагрузки	32	34	37	40
Установка компрессора 50 процентов	7	8	10	12
Установка компрессора 90 процентов	9	10	14	17
Установка влажного компрессора 70 процентов	17	20	22	24

Пример 57: Эластичный пенпласт, полученный из растительного полиола с использованием высокого содержания воды в композиции

Пример 57. Компоненты и характеристики		Таблица XVII:
№ Примера	57	
Voranol-3137A	50	
Полиол примера 16	50	
Вода	6	
D-8264	0,1	
DC5160	1	
T-95, мил	0,35	

Индекс	110
TDI	75,1
Продувание	107
Поток воздуха	4,3
Плотность	1,15
25 процентов IFD	33,5
65 процентов IFD	78,8
Направляющий фактор	29,1
Упругость	34

Примеры 58-62. Жесткие пенопласты, полученные из растительных полиолов Общий способ получения жестких пенопластов:

Количество компонентов пенопласта рассчитывают в зависимости от общей массы смеси, соответствующей размеру контейнера, в котором получают пенопласт, в соответствии с соотношениями, приведенными в таблице XVIII для примеров 58-62. Изоцианатный компонент взвешивают отдельно в сосуде для смешивания. Все компоненты, за исключением изоцианата, объединяют в сосуде для смешивания и перемешивают при 1000 об/мин в течение 6 секунд. Затем к смеси всех других компонентов полиола добавляют изоцианат и полученную смесь перемешивают при 1000 об/мин в течение 6 секунд. Затем смесь выливают в контейнер для получения пенопласта. Определяют следующие характеристики: время гелеобразования, причем считается, что гелеобразование произошло, если шпатель для языка, вставленный в смесь, оставляет след после удаления (не на поверхности, а внутри пенопласта), и время (высыхания пленки) до исчезновения отлипа, то есть время, которое необходимо, чтобы поверхность пенопласта перестала быть липкой, или не прилипла к пальцам. Результаты данных примеров приведены в таблице XVIII.

Таблица XVIII: Результаты примеров 58-62

№ Примера	58	59	60	61	62
Компоненты					
Voranol 360	50	75	50	25	0
Полиол примера 25	50				
Полиол примера 27		25	50	75	100
Polycat 5	1	1	1	1	1
Polycat 8	2	2	2	2	2
Polycat 46	1	1	1	1	1
L-6900	2,15	2,15	2,15	2,15	2,15
Вода	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58
HCFC-141b	20	20	20	20	20
RAP 27	137	137	137	137	137
Свойства					
Время гелеобразования (сек)	29	35	41	40	30
Время исчезновения отлипа (сек)	40	63	66	65	45
Плотность короны (фунт/куб. фут)	1,59	1,41	1,38	1,499	1,446

Примеры 63 и 64: Эластомеры и покрытия, полученные из полиола на основе растительного масла

Полиолы примеров смешивают вместе, добавляя молекулярные сита (Baylith L), и перемешивают вручную в течение 5 минут. Затем смесь дегазируют в вакуумной печи до исчезновения пузырьков.

Способ получения эластомерных пластин или покрытий

Полиол данного примера и изоцианат перемешивают при комнатной температуре в

течение минимум 1 минуты до достижения полной однородности. Полученную смесь выливают в форму толщиной 2 мм для получения эластомера или на плоскую поверхность для получения покрытия. Отверждение тонкого слоя (2 мм) в атмосферных условиях дает хороший эластомер без пузырьков. Альтернативно, заливку отверждают в духовке в течение 1 часа при 75°C.

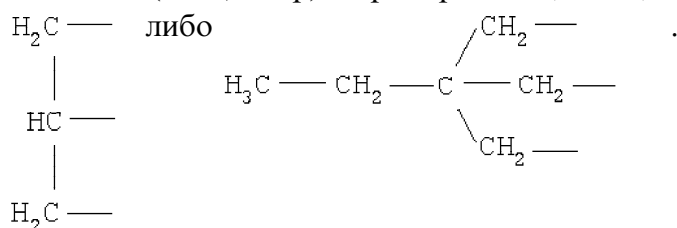
Полученный образец перед анализом полиуретана выдерживают 7 дней при комнатной температуре или, альтернативно, после отверждения его выдерживают 10 часов при 75°C.

Таблица XIX: Примеры 62 и 63. Компоненты и результаты

№ Примера		62	63
Компоненты			
Касторовое масло			
Durrol 6862			
Полиол примера 18		100	100
Baylith L		5	5
VORANATE M 220		42,5	
ISONATE M 143			45,5
Свойства			
Усилие растяжения	МПа	4,7	4,0
Удлинение	процент	56	76
Усилие разрыва	Н/см	56	56
Предельный срок хранения (время гелеобразования)	мин	48	55
Твердость по Шору А (7 дней)		70	73
Твердость по Шору D (7 дней)		24	20

Структуры соединений в примерах 1-30.

Все продукты в примерах 1-30 являются смесями соединений формул (1) и (2), где R, X, A, p, p+q, t и (a-f-b+c) / (p+q+t) имеют значения, представленные в нижеследующей таблице. A представляет собой A1, A2, A3. A1 определяется как в п.1, где m равно 7 и n равно 8. A2 определяется как в п.1, где v+r+s=14. A3 определяется как в п.1, где v+r+s=13. В примерах 1-10 и 19-20 количество A3 равно приблизительно нулю. A3 в количестве больше, чем 0,05 мас.%, присутствует в каждом из примеров 11-18 и 21-30. «Initiator» (инициатор) в примерах 4-13, 15-16, 18-22 и 30 представляет собой



Пример . No.	R	x	A	P	p+q	t	(a+b+c)/(p+q+t)
1	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \text{ ---} \\ \\ \text{HC} \text{ ---} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \text{ ---} \end{array} $	O	A1	1-2	3	3	~0,4

5	2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \\ \diagup \\ \text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 - \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 - \end{array}$	O	A1	1-2	3	3	~2,2
10	3	$\begin{array}{c} \\ - (\text{CH}_2)_3 - \text{CH} - \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	O	A1	~1	2	2	~4,2
15	4	$\begin{array}{c} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9.4} - \\ \diagup \\ - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{9.4} - \text{Initiator} \\ \diagdown \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9.4} - \end{array}$	O	A1	1-2	3	3	~1,0
20	5	$\begin{array}{c} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \\ \diagup \\ - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4.7} - \text{Initiator} \\ \diagdown \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \end{array}$	O	A1	1-2	3	3	~1,2
25	6	$\begin{array}{c} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \\ \diagup \\ - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4.7} - \text{Initiator} \\ \diagdown \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \end{array}$	O	A1	1-2	3	3	~1,4
30	7	$\begin{array}{c} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \\ \diagup \\ - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4.7} - \text{Initiator} \\ \diagdown \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \end{array}$	O	A1	1-2	3	3	~1,4
35	8	$\begin{array}{c} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \\ \diagup \\ - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4.7} - \text{Initiator} \\ \diagdown \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \end{array}$	O	A1	1-2	3	3	~1,1
40	9	$\begin{array}{c} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \\ \diagup \\ - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4.7} - \text{Initiator} \\ \diagdown \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \end{array}$	O	A1	1-2	3	3	~1,3
45	10	$\begin{array}{c} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4 - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4 - \\ \\ \text{C} \\ \\ - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4 - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4 - \end{array}$	O	A1	1-3	4	4	~2,2
50	11	$\begin{array}{c} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \\ \diagup \\ - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4.7} - \text{Initiator} \\ \diagdown \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \end{array}$	O	A1, A2, A3	1-2	3	3	~1,3
	12	$\begin{array}{c} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \\ \diagup \\ - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4.7} - \text{Initiator} \\ \diagdown \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \end{array}$	O	A1, A2, A3	1-2	3	3	~1,3
	13	$\begin{array}{c} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \\ \diagup \\ - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4.7} - \text{Initiator} \\ \diagdown \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \end{array}$	O	A1, A2, A3	1-2	3	3	~1,0
	14	$\begin{array}{c} - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3 - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3 - \\ \\ \text{C} \\ \\ - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3 - \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3 - \end{array}$	O	A1, A2, A3	1-3	4	4	~0,9
	15	$\begin{array}{c} (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \\ \diagup \\ - (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4.7} - \text{Initiator} \\ \diagdown \\ (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{4.7} - \end{array}$	O	A1, A2, A3	1-2	3	3	~1,3

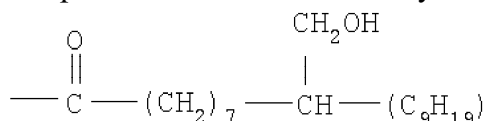
5	16		O	A1, A2, A3	1-2	3	3	~1,3
	17		O	A1, A2, A3	1-3	4	4	~0,3
	18		O	A1, A2, A3	1-2	3	3	~0,5
	19		O	A1,	1-2	3	3	~1,4
	20		O	A1,	1-2	3	3	~1,3
20	21		O	A1, A2, A3	1-2	3	3	~1,1
	22		O	A1, A2, A3	1-2	3	3	~1,1
	23		O	A1, A2, A3	1-4	~4,5	~4,5	~0,3
35	24		O	A1, A2, A3	1-2	3	3	~0,8
	25		O	A1, A2, A3	1-5	6	6	~0,7
	26		O	A1, A2, A3	1-3	4	4	~1,2
50	27		O	A1, A2, A3	1-4	~4,5	~4,5	~0,15

28	$\text{---C}_2\text{H}_4\text{---O---C}_2\text{H}_4\text{---}$	O	A1, A2, A3	1	2	2	~2,3
29	$\text{---C}_2\text{H}_4\text{---}$	NH	A1, A2, A3	1	2	2	~0,8
30	$\begin{array}{c} \text{---(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_{4.7}\text{---Initiator} \\ \text{---(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_{4.7}\text{---} \end{array}$	O	A1, A2, A2	2	3	3	~1,4

Спектры ионизации лазерной десорбцией, с использованием матрицы (MALDI) для смеси полиолов, полученных по примерам 11-13, 15-16, 18, 19-22 и 30 (фиг.1-3).

Полиол, подвергаемый анализу с получением MALDI-спектра, получали из инициатора, имеющего среднюю молекулярную массу 625. Данный инициатор получают добавлением этиленоксида к глицерину. Средняя молекулярная масса инициатора, составляющая 625, соответствует продукту реакции 1 моль глицерина и 12,2 моль этиленоксида. Инициатор представляет собой смесь веществ, в которой отдельные молекулы содержат от 8 до 17 звеньев этиленоксида.

Полиол, подвергавшийся анализу с получением MALDI-спектра, получали взаимодействием данного инициатора с гидроксиметилированными жирными кислотами соевого масла. С данными гидроксиметилированными жирными кислотами вводятся звенья, соответствующие звеньям A1, A2 и A3 согласно настоящему изобретению. Звенья A1 в полученной смеси имеют примерно следующую формулу:



Каждое из этих звеньев имеет среднюю молекулярную массу 296.

Звенья A2 имеют дополнительную гидроксиметильную группу и имеют среднюю молекулярную массу 316. Звенья A3 имеют две дополнительные гидроксиметильные группы и имеют среднюю молекулярную массу 346. Кроме того, имеются некоторые звенья, не имеющие гидроксиметильных групп, молекулярная масса которых составляет около 265.

В методе MALDI образец ионизируют и ионизированные частицы образуют натриевые соли. На фиг.1 можно видеть повышенную концентрацию пиков, помеченных как A, в области интервала молекулярных масс приблизительно от 825 до несколько больше чем 1000. Данные пики соответствуют молекулам полиола с $r=1$. Диапазон различных значений пиков в этой области имеет место потому, что отдельные молекулы имеют различное число звеньев EO, и потому, что некоторые молекулы содержат звенья A1, другие - звенья A2, некоторые молекулы содержат звенья A3, а некоторые содержат звенья, не имеющие гидроксиметильных групп.

На фиг.1 можно также видеть другую группу пиков, помеченную как B, с молекулярной массой в диапазоне от около 1100 до около 1350. Это соответствует молекулам полиола с $r=2$.

Также на фиг.1 показана группа пиков, имеющих молекулярную массу примерно от 1450 до 1600, которые соответствуют молекулам полиола формулы II. Данная группа обозначена как C.

В спектре MALDI также наблюдаются дополнительные пики, указывающие на присутствие молекул олигомеров, помеченные как D, E и F. Они соответствуют молекулам полиола формулы II, в которых значение индекса a, b или c имеет значение больше 1.

На фиг.2 показан спектр MALDI с более высоким разрешением для более узкого

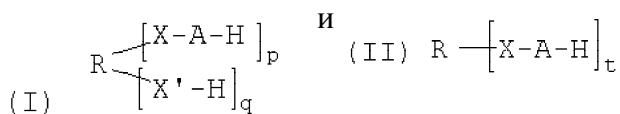
диапазона молекулярных масс. Показанные пики, соответствующие молекулярным массам примерно 1504, 1548, 1593 и 1636, позволяют установить наличие частиц (молекул) полиола, в которых присутствует звено А3.

На фиг.3 показан спектр MALDI с еще более высоким разрешением для диапазона молекулярных масс для того же образца. Наличие пиков с молекулярными массами около 1208 и 1251 позволяет установить наличие молекул полиола, в которых присутствует звено А3.

Таким образом, прилагаемые фиг.1-3 показывают, что: (1) полиол, полученный, по крайней мере, в соответствии с примерами 11-13, 15-16, 18, 19-22 и 30, представляет собой смесь молекул полиолов, имеющих структурные формулы I и II, и (2) данные полиолы содержат также звенья А3.

Формула изобретения

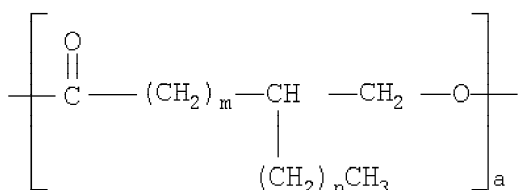
1. Смесь полиолов, состоящая из полиолов структуры



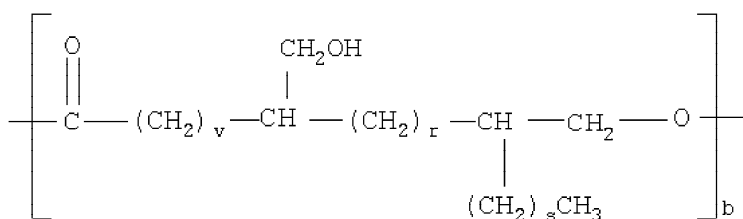
где R означает остаток полиольного, полиаминового или аминоспиртового инициатора;

X и X' могут быть одинаковыми или различными и означают O, N или NH; p означает целое число от 1 до 5; q означает целое число от 1 до 5, где p+q находится в интервале от 2 до 8, t означает целое число от 2 до 8, а A могут быть одинаковыми или различными и выбраны из группы, состоящей из А1, А2 и А3, где

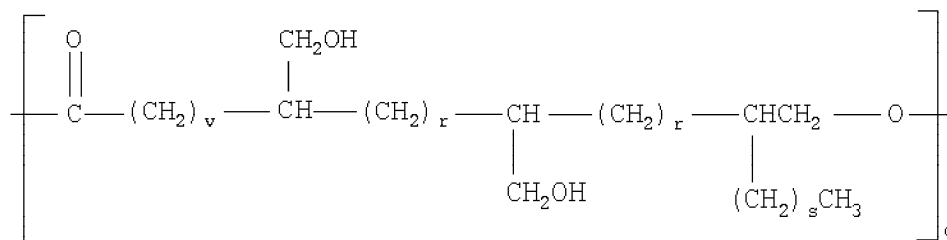
А1 означает



А2 означает



А3 означает



где m, n, v, r, s, a, b и c означают целые числа, причем m больше 3, n больше или равно нулю, а m+n находится в интервале от 11 до 19, v больше 3, r больше или равно нулю, s больше или равно нулю, а v+r+s находится в интервале от 10 до 18, а

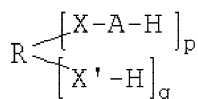
находится в интервале от 0 до 35, b находится в интервале от 0 до 35, c находится в интервале от 0 до 35, где количество компонента А3 составляет по меньшей мере 0,05 мас.% от смеси полиолов, и соотношение (a+b+c)/(p+q+t) в смеси полиолов находится в интервале значений от больше чем 0 до 100.

2. Смесь полиолов по п.1, где (a+b+c)/(p+q+t) находится в интервале приблизительно от 0,5 до 50.

3. Смесь полиолов по п.2, где (a+b+c)/(p+q+t) находится в интервале приблизительно от 1 до 25.

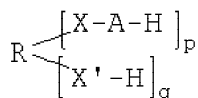
4. Смесь полиолов по п.1, где инициатор содержит вторичную гидроксильную группу.

5. Смесь полиолов по п.1, где, по меньшей мере, часть полиолов имеет структуру



где, по меньшей мере, одна группа X'-H представляет собой первичную гидроксильную группу или первичную аминогруппу, и, по меньшей мере, один X-A-H находится в положении, соответствующем вторичной гидроксильной группе или вторичной аминогруппе инициатора.

6. Смесь полиолов по п.5, где, по меньшей мере, часть полиола имеет структуру



где все группы X'-H представляют собой первичную гидроксильную группу или первичную аминогруппу, и все группы X-A-H находятся в положении, соответствующем вторичной гидроксильной группе или вторичной аминогруппе инициатора.

7. Смесь полиолов по п.6, где инициатор представляет собой глицерин.

8. Смесь полиолов по п.1, где инициатор выбран из группы, состоящей из неопентилгликоля; 1,4-циклогександиола; 2,5-гександиола; 1,6-гександиола; 1,2-пропиленгликоля; триметилпропана; пентаэритрита; сорбита; сахарозы; глицерина; 1,6-гександиола; 1,4-бутандиола; этиленгликоля; диэтиленгликоля; триэтиленгликоля; бис-3-аминопропилметиламина; этилендиамина; диэтилентриамина; 9(1)-гидроксиметилдектадеканола; 1,4-бисгидроксиметилциклогексана; 8,8-бис(гидроксиметил)трицикло[5,2,1,0^{2,6}]децена; спирта Dimerol; гидрированного бисфенола; 9,9(10,10)-бисгидроксиметилдектадеканола; 1,2,6-гексантиол; любого из указанных выше соединений, в котором, по меньшей мере, одна из присутствующих спиртовых или аминогрупп прореагировала с этиленоксидом, пропиленоксидом или их смесью; а также сочетания перечисленных соединений.

9. Смесь полиолов по п.8, где инициатор представляет собой глицерин или глицерин, где, по меньшей мере, одна из спиртовых групп глицерина прореагировала с этиленоксидом или пропиленоксидом.

10. Смесь полиолов по п.1, где смесь полиолов представляет собой жидкость и имеет средневзвешенную молекулярную массу, по меньшей мере, 350.

11. Смесь полиолов по п.10, где средневзвешенная молекулярная масса составляет, по меньшей мере, приблизительно 1500.

12. Смесь полиолов по п.11, где средневзвешенная молекулярная масса составляет,

по меньшей мере, приблизительно 1800.

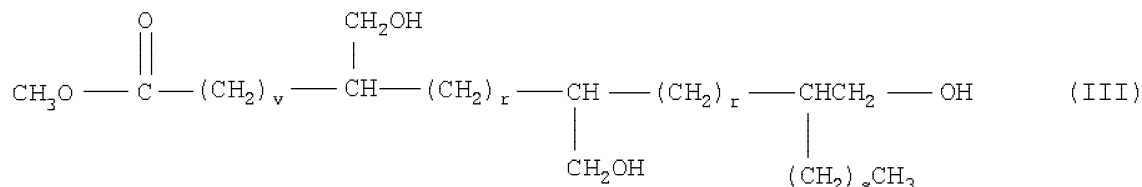
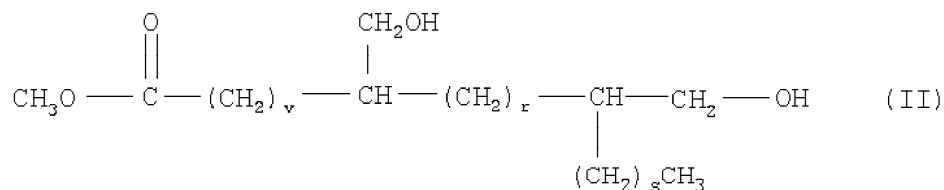
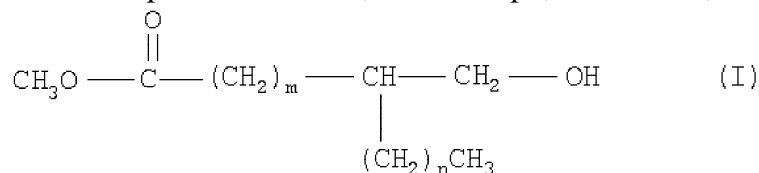
13. Смесь полиолов по п.1, где смесь полиолов представляет собой жидкость и имеет среднюю молекулярную массу, по меньшей мере, 350.

14. Смесь полиолов по п.13, где средняя молекулярная масса составляет, по меньшей мере, приблизительно 1500.

15. Смесь полиолов по п.14, где средняя молекулярная масса составляет, по меньшей мере, приблизительно 1800.

16. Способ получения смеси полиолов, включающий

i) смешивание инициатора, который представляет собой полиол, полиамин, аминоксирит или их смесь, и мономера, имеющего, по меньшей мере, одну из формул



где m, n, v, r и s означают целые числа, причем m больше 3, n больше или равно нулю, m+n находится в интервале от 11 до 19, v больше 3, r больше или равно нулю, s больше или равно нулю, а v+r+s находится в интервале от 10 до 18,

ii) нагревание смеси до температуры реакции в течение времени реакции, в вакууме и в присутствии количества катализатора, достаточного для получения смеси полиолов,

где количество вступившего в реакцию соединения III составляет по меньшей мере 0,05 мас.% от смеси полиолов.

17. Способ по п.16, где катализатор представляет собой оловянный катализатор, а количество катализатора составляет, по меньшей мере, приблизительно 100 частей на миллион по отношению к общей массе смеси.

18. Способ по п.17, где количество катализатора составляет, по меньшей мере, приблизительно 250 частей на миллион.

19. Способ по п.16, где катализатор представляет собой титановый катализатор, а количество катализатора составляет, по меньшей мере, приблизительно 100 частей на миллион по массе.

20. Способ по п.19, где количество катализатора составляет, по меньшей мере, приблизительно 500 частей на миллион.

21. Способ по п.17, где катализатор выбран из группы, состоящей из этилгептаноата олова (II), октаноата олова (II), дилаурата дибутилолова (IV) и их сочетания.

22. Способ по п.19, где катализатор представляет собой тетраизопропоксид титана, тетраизобутоксид титана или их сочетание.

23. Способ по п.16, где катализатор представляет собой ферментный катализатор.

24. Способ по п.23, где катализатор представляет собой липазу.

25. Способ по п.16, где катализатор включает в себя карбонатный катализатор.

26. Способ по п.25, где карбонатный катализатор представляет собой K_2CO_3 ,

$NaHCO_3$ или их сочетание.

27. Способ по п.16, где инициатор содержит, по меньшей мере, одну вторичную гидроксильную группу или вторичную аминогруппу.

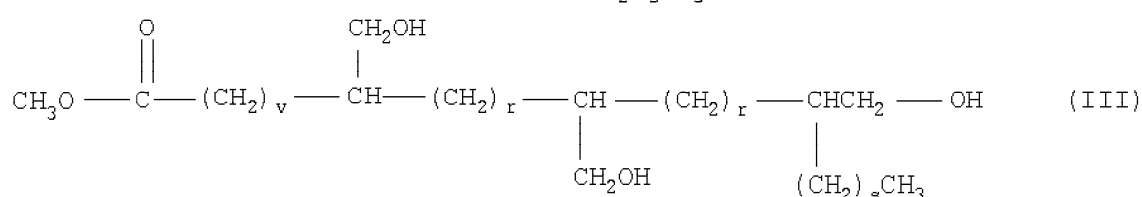
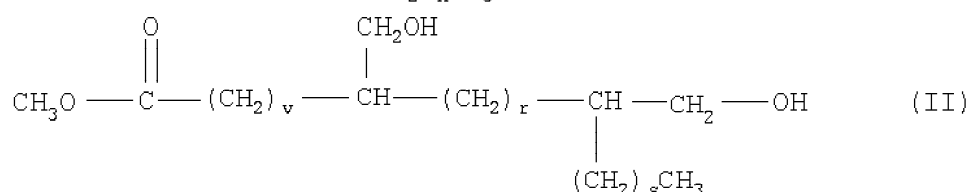
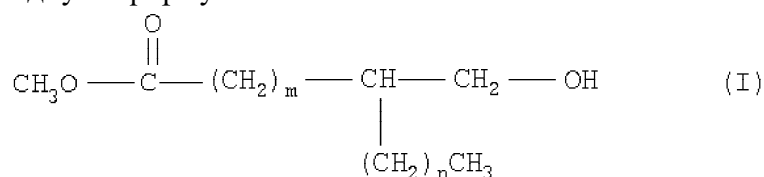
28. Способ по п.16, где инициатор представляет собой глицерин.

29. Способ по п.16, где инициатор обладает летучестью, такой, что при температуре и вакууме, соответствующим условиям реакции, инициатор в отсутствии мономера по существу испарится в течение не более чем приблизительно 120 мин.

30. Полиуретан, содержащий продукт взаимодействия полиизоцианата и смеси полиолов по п.1.

31. Способ получения смеси полиолов, включающий:

i) нагревание в присутствии катализатора мономера, имеющего, по меньшей мере, одну из формул

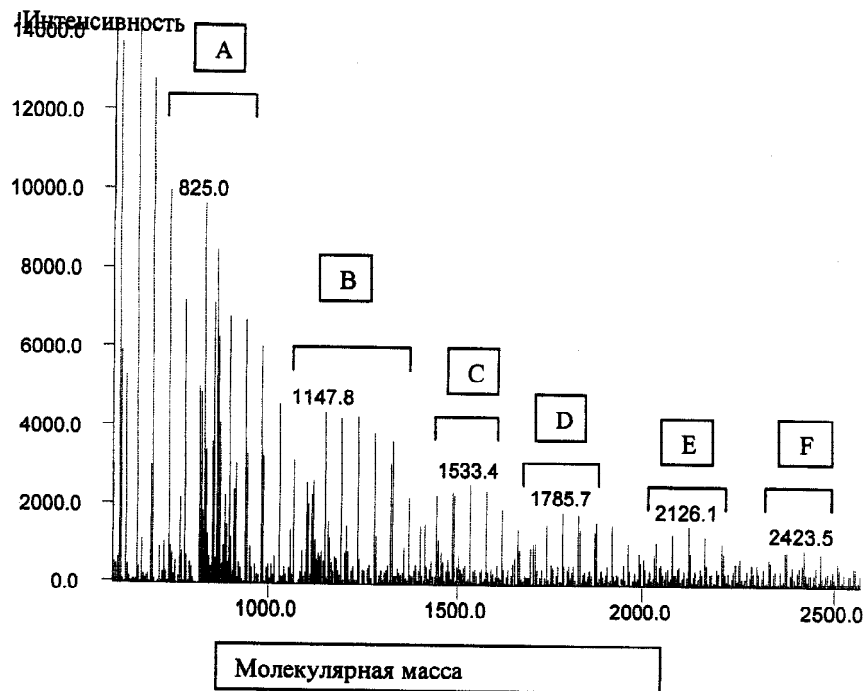


где m, n, v, r и s означают целые числа, причем m больше 3, n больше или равно нулю, m+n находится в интервале от 11 до 19, v больше 3, r больше или равно нулю, s больше или равно нулю, v+r+s находится в интервале от 10 до 18, до тех пор, пока некоторая часть мономеров не прореагирует, и затем

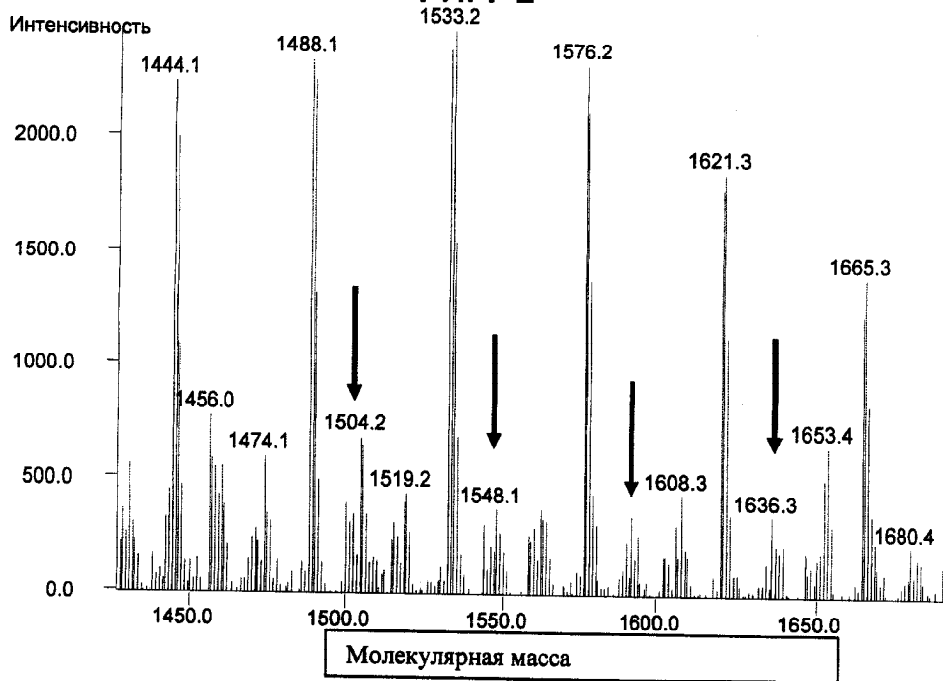
ii) добавление инициатора, который представляет собой полиол, полиамин, аминоспирт или их смесь, к прореагировавшим мономерам со стадии (i), в течение времени и при температуре, достаточных для получения смеси полиолов в условиях вакуума,

где количество вступившего в реакцию соединения III составляет по меньшей мере 0,05 мас.% от смеси полиолов.

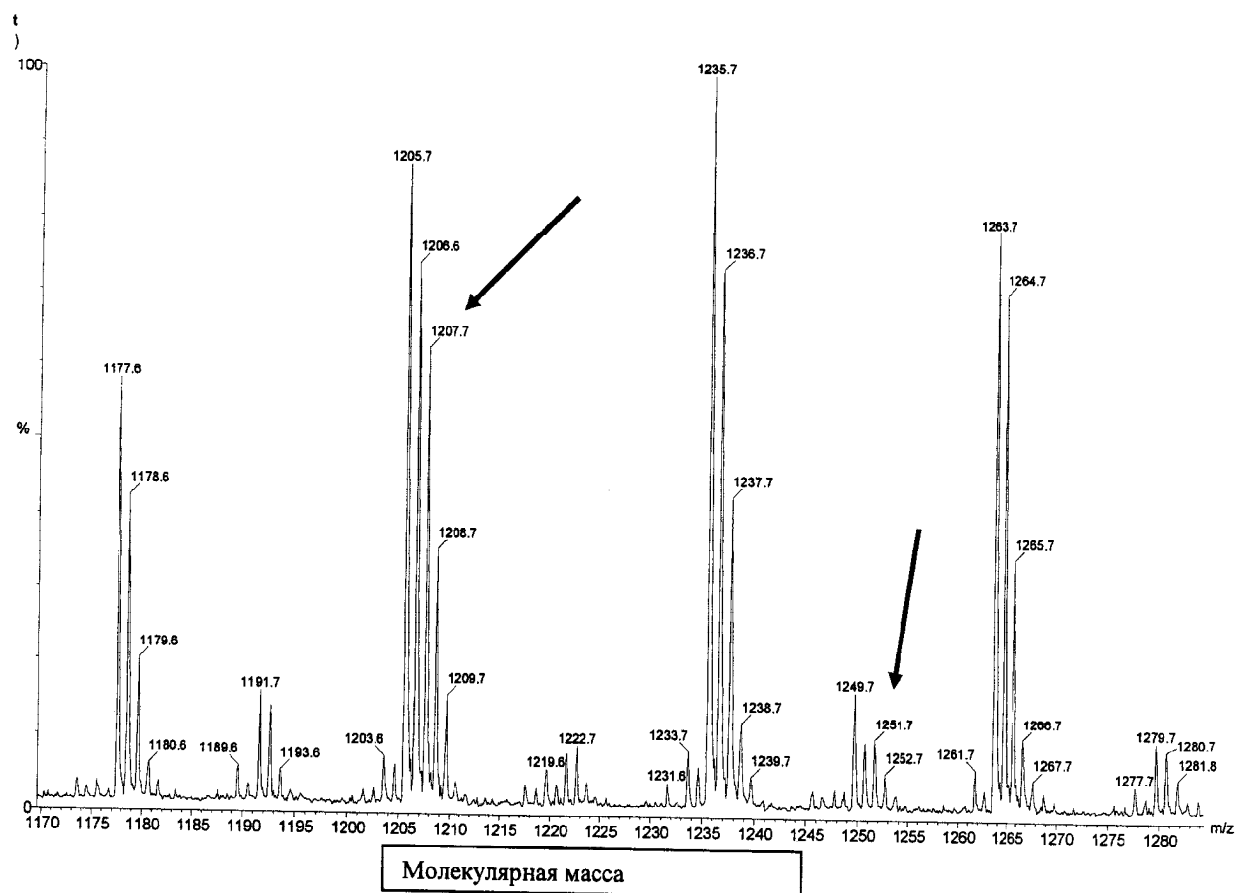
32. Способ по п.31, где инициатор является летучим в условиях реакции стадии (ii).



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3