



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105452317 B

(45)授权公告日 2018.02.16

(21)申请号 201480015442.1

D·S·瓦尔迪乌斯

(22)申请日 2014.03.07

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105452317 A

代理人 苏萌 钟守期

(43)申请公布日 2016.03.30

(51)Int.Cl.

(30)优先权数据

13/826,911 2013.03.14 US

C08G 18/28(2006.01)

C08G 18/63(2006.01)

C08G 18/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.09.14

C08J 9/04(2006.01)

C08G 101/00(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/021704 2014.03.07

(56)对比文件

CN 101792512 A,2010.08.04,

CN 101250260 A,2008.08.27,

CN 101792512 A,2010.08.04,

US 2010/0305344 A1,2010.12.02,

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/159048 EN 2014.10.02

审查员 孙捷

(73)专利权人 科思创有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 R·L·阿德金斯 J·英格兰德

权利要求书3页 说明书23页

(54)发明名称

基于天然油多元醇的新的聚合物多元醇

(57)摘要

本发明涉及稳定的、低粘度的聚合物多元醇,以及用于制备这些稳定的、低粘度的聚合物多元醇的方法。这些聚合物多元醇包括(a)基础多元醇组分,其包括平均羟基官能度为1.7至5.0、数均分子量为约350至约725且OH数为190至500的天然油基础多元醇。

1. 一种稳定的、低粘度的聚合物多元醇,其包括以下物质的自由基聚合产物:

(a) 透明液态基础多元醇组分,其包括平均羟基官能度为1.7至5.0、数均分子量为350至725且OH数为190至500的天然油基础多元醇,且其包括以下物质的酯交换/烷氧基化产物:

(i) 至少一种引发剂,其包括至少一种Zerewitinoff-活性氢原子,所述引发剂包括一种含羟基化合物、其混合物和/或其烷氧基化物,

(ii) 天然油组分,所述天然油组分包含大豆油,条件是所述大豆油不包括羟基化大豆油,

以及

(iii) 至少一种烯化氧,

在以下物质的存在下

(iv) 至少一种碱性催化剂;

其中所述烯化氧完全反应;

(b) 至少一种烯键式不饱和单体,选自苯乙烯、丙烯腈及其混合物;

以及,任选地,

(c) 预制的稳定剂;

在以下物质存在下:

(d) 自由基聚合引发剂;

以及,任选地,

(e) 链转移剂。

2. 权利要求1所述的稳定的、低粘度的聚合物多元醇,其中(a) (iv) 所述碱性催化剂包括以下的一种或多种化合物:氢氧化钾、氢氧化钠、甲醇钠、甲醇钾、硬脂酸钠、氧化钙和N-甲基咪唑。

3. 权利要求1所述的稳定的、低粘度的聚合物多元醇,其中(a) (iv) 所述碱性催化剂包括于真空甘油起始介质中的氢氧化钾。

4. 权利要求1所述的稳定的、低粘度的聚合物多元醇,其中(a) 所述透明液态基础多元醇的平均羟基官能度为2.4至4.4、数均分子量为400至600且OH数为300至400。

5. 权利要求1所述的稳定的、低粘度的聚合物多元醇,其中(a) (i) 所述包括至少一种Zerewitinoff-活性氢原子的引发剂为含羟基化合物,选自蔗糖、甘油及其混合物。

6. 权利要求1所述的稳定的、低粘度的聚合物多元醇,其中(d) 所述自由基聚合引发剂选自过氧化物、偶氮化合物及其混合物。

7. 权利要求1所述的稳定的、低粘度的聚合物多元醇,其中(a) (iii) 所述烯化氧包括环氧乙烷、环氧丙烷或其混合物。

8. 权利要求1所述的稳定的、低粘度的聚合物多元醇,其中(b) 所述烯键式不饱和单体包括重量比为80:20至20:80的苯乙烯和丙烯腈的混合物。

9. 权利要求5所述的稳定的、低粘度的聚合物多元醇,其中(a) (i) 所述引发剂包括来自真空甘油起始介质的甘油和蔗糖的混合物。

10. 一种用于制备稳定的、低粘度的聚合物多元醇的方法,其包括:

(1) 自由基聚合:

(a) 透明液态基础多元醇组分,其包括官能度为1.7至5.0、分子量为350至725且OH数为190至500的天然油基础多元醇,且其包括以下物质的酯交换/烷氧基化产物:

(i) 至少一种引发剂,其包括至少一种Zerewitinoff-活性氢原子,所述引发剂包括一种含羟基化合物、其混合物和/或其烷氧基化物,

(ii) 天然油组分,所述天然油组分包含大豆油,条件是所述大豆油不包括羟基化大豆油,

以及

(iii) 至少一种烯化氧,

在以下物质的存在下

(iv) 至少一种碱性催化剂;

其中所述烯化氧完全反应;

(b) 至少一种烯键式不饱和单体,选自苯乙烯、丙烯腈及其混合物;

以及,任选地,

(c) 预制的稳定剂;

在以下物质存在下:

(d) 自由基聚合引发剂;

以及,任选地,

(e) 链转移剂。

11. 权利要求10所述的方法,其中(a) (iv)所述碱性催化剂包括以下的一种或多种化合物:氢氧化钾、氢氧化钠、甲醇钠、甲醇钾、硬脂酸钠、氧化钙和N-甲基咪唑。

12. 权利要求10所述的方法,其中(a) (iv)所述碱性催化剂包括于真空甘油起始介质中的氢氧化钾。

13. 权利要求10所述的方法,其中(a)所述透明液态基础多元醇的平均羟基官能度为2.4至4.4、数均分子量为400至600且OH数为300至400。

14. 权利要求10所述的方法,其中(a) (i)所述包括至少一种Zerewitinoff-活性氢原子的引发剂为含羟基化合物,选自蔗糖、甘油及其混合物。

15. 权利要求10所述的方法,其中(d)所述自由基聚合引发剂选自过氧化物、偶氮化合物及其混合物。

16. 权利要求10所述的方法,其中(a) (iii)所述烯化氧包括环氧乙烷、环氧丙烷或其混合物。

17. 权利要求10所述的方法,其中(b)所述烯键式不饱和单体包括重量比为80:20至20:80的苯乙烯和丙烯腈的混合物。

18. 权利要求14所述的方法,其中(a) (i)所述引发剂包括来自真空甘油起始介质的甘油和蔗糖的混合物。

19. 用于制备聚氨酯泡沫材料的方法,其包括使多异氰酸酯组分与异氰酸酯反应性组分在至少一种发泡剂、至少一种催化剂和至少一种表面活性剂存在下反应,其中所述异氰酸酯反应性组分包括权利要求1所述的聚合物多元醇。

20. 一种聚氨酯泡沫材料,其包括多异氰酸酯组分与异氰酸酯反应性组分在至少一种发泡剂、至少一种催化剂和至少一种表面活性剂存在下的反应产物,其中所述异氰酸酯反

应性组分包括权利要求1所述的聚合物多元醇。

基于天然油多元醇的新的聚合物多元醇

[0001] 聚合物多元醇是通过将一种或多种乙烯基单体进料至由聚醚或聚酯多元醇组成的液相中进行分散聚合而制得的接枝聚合物,所述聚酯多元醇最常见地由环氧丙烷和环氧乙烷的低聚的低聚物组成。所述聚合物多元醇通常用于聚氨酯工业中,特别是用于制造聚氨酯泡沫材料(polyurethane foam),或其他的聚氨酯产品如粘合剂、密封胶和弹性体中。

[0002] 本发明涉及新的聚合物多元醇,以及制备这些稳定的、低粘度聚合物多元醇的方法。这些聚合物多元醇的特征在于固体含量为至少30重量%,基础多元醇的总羟基数为至少190。它们包括(a)基础多元醇组分,其包括平均羟基官能度为1.7至5.0、数均分子量为约350至约725、OH数为190至500的天然油多元醇,以及(b)接枝聚合物,其由原位发生的烯类聚合方法获得并被预制的稳定剂稳定为胶体。通常,所述分散的固体包括苯乙烯-丙烯腈共聚物。

[0003] 关于基础多元醇组分,基于快速可更新的自然来源的原材料的多元醇(包括脂肪酸甘油三酯,如植物油、糖、山梨醇和甘油)的发展,这类多元醇已经以不同方式使用,包括作为材料用于制备聚氨酯材料。此外,最近,两篇独立的综述文献中涵盖了利用植物油和其他甘油三酯或甚至脂肪酸酯来制备多元醇和聚氨酯的化学和方法(Desroches等,“From Vegetable Oils to Polyurethanes:Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products”,Polymer Reviews,2012,52,第38-79页中;以及Pfister等,“Recent Advances in Vegetable Oil based Polyurethanes”,ChemSusChem,2011,4,第703-717页中)。从这些综述中可看出,为了将快速可更新的自然来源的原材料掺入多元醇和聚氨酯中,已经研究了几种不同的且多功能(versatile)的路线。

[0004] 甚至比聚氨酯更广泛地,使甘油或单糖(如蔗糖或山梨醇)与脂肪酸二甘油酯或脂肪酸三甘油酯反应,或在某些情况下与脂肪酸甲酯反应是本领域公知的,并且已被实施以支持许多不同的应用。例如,Osipow等(“Methods of Preparation...Fatty Acid Esters of Sucrose”,Ind.Eng.Chem.,1956,48(9),第459-1462页)讨论了蔗糖的特定脂肪酸酯(包括蔗糖单酯和蔗糖二酯)的制备历史和方法。相同作者的相关文章还报道了采用多种脂肪酸制备的这些酯的物理性质,包括其作为适合用作乳化剂和洗涤剂的可能的表面活性剂的特征。(Osipow等,“Surface Activity of Monoesters...Fatty Acid Esters of Sucrose”,Ind.Eng.Chem.,1956,48(9),第1462-1464页)。

[0005] 根据Berne-Allen(1965) (“Tallow Derived Surfactants:Superior Adjuvants for Agricultural Sprays”,Fette-Seifen-Anstrichmittel,1965,67(7),第509-511页),牛油和蔗糖的反应产物已被用作配制农业喷雾制剂的辅助剂。特别是,发现甘油酯蔗糖牛油酯是合适的,并且被推荐用于田间施用试验。

[0006] 最近,为制备用于营养用途的低卡路里值的合成脂肪代用品已付出了很多努力。根据美国专利5,288,884和5,298,637以及欧洲专利619291 A1(1994),由于它们是通过使含有羟基的化合物(如甘油或蔗糖)与环氧化合物(oxirane)如环氧丙烷反应,随后与脂肪酸进行酯化以形成“酯化的烷氧基化的多元醇”而制备的,因此这些是更复杂的。为制备所需的酯化的烷氧基化的多元醇,这些步骤看起来是冗长的和劳动密集的。同样,为了制备用

于制备多种类型的聚氨酯泡沫材料的天然油多元醇,美国公开专利申请20020058774 A1已公开了大豆油和山梨醇的酯交换反应。

[0007] 现有技术没有公开乙烯基单体在基础多元醇中的接枝聚合,所述基础多元醇是由含有羟基的化合物(如蔗糖、甘油、山梨醇)烷氧基化或由它们制成的烷氧基化的起始物(starter)等制备的,它们同时与脂肪酸二甘油酯或脂肪酸三甘油酯进行酯交换。当多元醇介质为本发明的天然油多元醇时,所述的接枝聚合步骤特别难以实施。多元醇介质和烯类聚合物之间的接枝量对单体比例非常敏感,比在常规的PMP0中更加敏感。当与常规的聚醚多元醇相比,当利用NOP时,它需要仔细地选择反应条件、自由基聚合引发剂以及稳定剂类型和浓度,以成功地制备均匀且相稳定的PMP0产物。

[0008] 一般来说,因为由可更新资源制备的产品在生态产品负担计算(有时称为“生态平衡”)和生命周期库存分析(life cycle inventory analyse)中被有利地评价,并且石油化学品或基于化石的原材料的可用性可能会衰退,并且长期来看它们的成本可能会显著地升高,所以将来使用可更新的组分制备多元醇和聚氨酯化学品将会进一步增加。

[0009] 蔗糖、甘油和山梨醇以及其他单糖或寡糖作为聚氨酯配方中的多元醇组分的增加的使用可能会由于它们在聚氨酯配方所采用的其他聚醚或聚酯多元醇中的低的溶解性或高的不相容性而变得复杂,例如,特别是在蔗糖的情况中。另一问题在于它们的高密度的羟基基团,即使在少量使用时,这些物质趋向于不利地赋予多元醇掺合物组分高的OH数。这些因素使得在多数聚氨酯配方中,以任何显著的量使用天然化合物如蔗糖或甘油是非常不切实际的。

[0010] 天然油或脂肪酸甘油三酯可容易地从可再生资源中大量获得并因此构成聚氨酯原材料的廉价基础。特别是在硬质泡沫材料配方中,这类化合物通过对许多物理发泡剂的高溶解能力来区分,例如,典型地,基于烃的那些物理发泡剂,如戊烷的多种异构体。缺点在于只有少数脂肪酸甘油三酯具有对于与异氰酸酯的反应而言必需的活泼氢原子。蓖麻油和雷斯克勒(lesquerella)油是例外,这在贸易中是不常见的。由于蓖麻油的大规模种植仅位于地球的特定区域,主要在印度、中国和巴西,以及它在其他工业应用中宽范围的既定用途,因此甚至可以说蓖麻油的可用性是有限的,并且它的价格通常相对地高。

[0011] 在泡沫材料配方中使用天然油本身的另一问题是它们与许多其他的多元醇组分、特别是与大多数聚醚多元醇的不相容性。对这些问题已提出了许多解决方案。

[0012] 这些解决方案包括在烯化氧加合物的制备中使用双金属氢化物催化剂,所述烯化氧加合物基于来自可再生资源的起始物组分,目标是使聚氨酯化学能够得到这些物质,如在DE-A 33 23 880和WO 2004/20497中描述的。通过将烯化氧与羟基化的甘油三酯的加成来制备用于基于烃的发泡剂的增溶剂,即,其中烯类不饱和基团已经与氢过氧化物部分反应以向甘油三酯分子中添加羟基基团的天然油。DE 101 38 132公开了蓖麻油或羟基化的脂肪酸化合物以及烯化氧的OH加合物作为柔性聚氨酯体系中的疏水组分。

[0013] 包括美国专利6,686,435、6,548,609、6,107,433和2,752,376的多个专利公开了环氧化的脂肪酸衍生物的开环以及它们在聚氨酯体系中的用途。另请参见EP-A 259 722、DE-A 36 30 264、WO 91/05759。

[0014] WO 2004/96744、WO 2004/96882和WO 2004/096883A中公开了不饱和脂肪酸酯的羟基化和羟甲基化的方法,以及通过酯交换使其进一步反应以形成支化的缩合物及其在聚

氨酯体系中的用途。

[0015] 美国专利6,359,022中公开了在使用烷烃发泡剂的表格配方中将疏水组分(三甘油酯、邻苯二甲酸衍生物和多元醇)的酯交换产物作为OH组分。EP-A 905 158和EP-A 610 714中也描述了脂肪酸衍生物的酯化或酯交换产物。WO 200640333和WO 200640335中描述了通过与脂肪酸的酯化而制备的疏水改性的寡糖。

[0016] DE-A 198 12 174公开了在两阶段方法中,多官能的醇和甘油三酯的酯交换产物与烯化氧的反应,以及预制的聚醚多元醇与甘油三酯的酯交换反应。此外,美国公开专利申请2008/0114086提供了基于可再生原材料的新的聚醚-酯多元醇,其适用于聚氨酯化学。

[0017] 美国专利5,854,358中描述了包含天然油组分的聚合物多元醇。特别地,这些是在多元醇和蓖麻油-多元醇产物的存在下通过单体的聚合而制备的。这些蓖麻油-多元醇产物是采用蓖麻油改性的羟基化合物,其分子量为6000至100,000,且官能度为2至6。然而,由于它们的低羟基数,这些聚合物多元醇不适用于硬质和半硬质泡沫材料配方。

[0018] WO 2006/065345公开了从基于植物油的含有羟基材料制备的聚合物多元醇。这些聚合物多元醇的连续相包括至少一种含有羟甲基的聚酯多元醇,所述含有羟甲基的聚酯多元醇是通过脂肪酸或脂肪酸酯的加氢甲酰基化和氢化而衍生的。这些方法步骤相对昂贵,是要求在加氢甲酰基化的必需的均相催化中利用过渡金属如铑的资本密集型方法。本发明既不要求外来催化也不要求资本密集的方法。

[0019] US 2010/0160469中的聚合物多元醇包括自由基聚合产物,所述自由基聚合产物是在自由基引发剂和任选地链转移剂的存在下,由至少一种烯键式不饱和单体和基础多元醇反应得到。合适的基础多元醇选自(a)天然油,其天然地包含至少一个羟基基团,(b)天然油的羟基化衍生物,(c)多元醇,其包括具有天然地包含羟基基团的天然油与一个或多个烯化氧的烷氧基化产物,(d)多元醇,其包括天然油的羟基化衍生物与一个或多个烯化氧的烷氧基化产物,以及(e)其混合物。这些聚合物多元醇不是由本发明的基础多元醇制备的,本发明不要求所包含的任何脂肪酸链是包含天然存在的羟基的相对罕见的类型,或被另外的且相对昂贵的加工步骤羟基化。

[0020] 美国专利7,456,229公开了制备硬质和半硬质泡沫材料的方法,其包括使多异氰酸酯与异氰酸酯反应性组分反应,其中所述异氰酸酯反应性组分包括特征为高固体含量和高羟基数的聚合物多元醇。尽管该文献公开了由天然油(如,例如,蓖麻油、氧化的大豆油等)制备的多元醇可适用于其中的聚合物多元醇的基础多元醇,但这些应当与本发明的方法不同,通过本发明可容易地采用大量且廉价的不具有游离羟基基团的甘油三酯与烷氧基化或未烷氧基化的糖或寡糖或甘油或聚甘油、或其任意混合物来形成基础多元醇,随后借助于所选择的反应物的摩尔比而拥有羟基基团,并提供合适的基础多元醇,由该基础多元醇可在下一步骤中制备聚合物多元醇。此外,美国专利7,456,229中的所有实例使用从甘油或丙二醇开始、随后与烯化氧EO和PO进行加成的常规基础多元醇而不是天然油多元醇。

[0021] 上面所描述的产品以及向聚氨酯组分中掺入可更新的内容物的方法的缺点包括所有这些方法制备了这样的多元醇混合物,它们通常更适用于制备柔性泡沫材料或粘合剂、弹性体、密封胶类型的聚氨酯。换言之,所述多元醇混合物的羟基数范围通常不适用于制备在预期范围内具有良好机械性能的硬质或半硬质聚氨酯泡沫材料。此外,使用蓖麻油或化学改性的天然油是昂贵的,并且如果这些被用于构成用于聚合物多元醇的基础多元

醇,则所得的聚合物多元醇也是昂贵的。

[0022] 此外,我们已发现将低分子量的可再生内容物多元醇与此处所描述的乙烯基单体的分散聚合组合使用是有趣且有益的。所得的聚合物多元醇可特别适用于某些类型的硬质和半硬质聚氨酯泡沫材料,因为存在两种效果,它们均有助于赋予聚氨酯泡沫材料具有坚硬的和刚性的机械特征:(1)低分子量可再生内容物多元醇的相对高的羟基值,(2)细小且很好分散的聚合颗粒,其在形成聚氨酯热固性聚合物中的发泡过程期间倾向于充当“强化中心”。特别地,本发明的聚合物多元醇特别有利于制造通常用于汽车应用中的吸收能量的半硬质泡沫材料。对于吸收声音的半导体泡沫材料也是如此。还发现本发明的聚合物多元醇特别有利于制备具有更高的可更新资源内容物但仍保持适当的绝缘和机械特性的绝缘泡沫材料。

[0023] 发明概述

[0024] 本发明涉及稳定的、低粘度的聚合物多元醇,以及制备这些聚合物多元醇的方法。本文的新的聚合物多元醇包括以下物质的自由基聚合产物:

[0025] (a) 透明液态基础多元醇组分,其包括平均羟基官能度为1.7至5.0、数均分子量为约350至约725且OH数为190至500的天然油基础多元醇,且其包括以下物质的酯交换/烷氧基化产物:

[0026] (i) 至少一种引发剂,其包括至少一种Zerewitinoff-活性氢原子,

[0027] (ii) 天然油组分或天然油组分的混合物,

[0028] 以及

[0029] (iii) 至少一种烯化氧,

[0030] 在以下物质的存在下

[0031] (iv) 至少一种碱性催化剂(优选KOH,最优选在VGSM中的KOH);

[0032] 其中所述烯化氧完全反应;

[0033] (b) 至少一种烯键式不饱和单体;

[0034] 以及,任选地,

[0035] (c) 预制的稳定剂;

[0036] 在以下物质存在下:

[0037] (d) 自由基聚合引发剂;

[0038] 以及,任选地,

[0039] (e) 链转移剂。

[0040] 用于制备这些稳定的、低粘度的聚合物多元醇的方法,其包括:

[0041] (1) 自由基聚合:

[0042] (a) 透明液态基础多元醇组分,其包括官能度为1.7至5.0、分子量为约350至约725且OH数为190至500的天然油基础多元醇,且其包括以下物质的酯交换/烷氧基化产物:

[0043] (i) 至少一种引发剂,其包括至少一种Zerewitinoff-活性氢原子,

[0044] (ii) 天然油组分或天然油组分的混合物,

[0045] 以及

[0046] (iii) 至少一种烯化氧,

[0047] 在以下物质的存在下

[0048] (iv) 至少一种碱性催化剂(优选KOH,最优选在VGSM中的KOH);

[0049] 其中所述烯化氧完全反应;

[0050] (b) 至少一种烯键式不饱和单体;

[0051] 以及,任选地,

[0052] (c) 预制的稳定剂;

[0053] 在以下物质存在下:

[0054] (d) 自由基聚合引发剂;

[0055] 以及,任选地,

[0056] (e) 链转移剂。

[0057] 发明详述

[0058] 现将出于说明的目的而描述本发明。除工作实施例之外,或者另有说明,在本说明书中表示数量、百分比、OH数、官能度等的所有数字都应理解为被术语“约”修饰。依照本发明可使用本文所公开的所有范围的上限和下限值的任何组合,除非另有说明。

[0059] 下列术语具有下列含义。

[0060] 如本文所使用的,羟基数被定义为由1克多元醇制备的完全邻苯二甲酸酯化的衍生物的完全水解所需的氢氧化钾的毫克数。羟基数也可通过以下方程定义:

[0061]
$$OH = (56.1 \times 1000) / Eq.Wt.$$

[0062] 其中:

[0063] OH 代表多元醇的羟基数,

[0064] Eq.Wt. 代表多元醇的平均当量。

[0065] 如本文所使用的,多元醇的官能度代表多元醇的平均官能度,即,每分子的羟基基团的平均数。

[0066] 如本文所使用的,术语分子量指的是数均分子量,除非另有说明。

[0067] 术语“天然油”被定义为不是从石油中衍生的起始材料,而是被定义为从植物包括水果、坚果和/或植物的种子、任何其他天然存在的植物油、动物脂肪和/或油、或任何其他非石油、非化石中衍生的油中衍生的起始材料。这些天然衍生的材料利用了“新鲜碳”,即,在至少过去的100年中,通常在过去的10年中,常常在过去的一年中,通过光合作用的方法从大气中将碳“固定”或掺入植物物质中。此外,它们是环境友好的基于生物的材料。因此,这些起始材料也经常被称为“生物基的”、“可更新的”、“可再生的”或“天然油”材料。

[0068] 由上面所定义的各种非石油资源制备的多元醇,包括基础多元醇,经常被称为“基于可更新资源的多元醇”、“生物基多元醇”、“生物多元醇”和/或“天然油多元醇”。虽然一些可更新资源材料如蓖麻油中包含天然存在的羟基基团,但是大多数天然油都必须通过化学方法(如羟基化、环氧化、臭氧分解、加氢甲酰基化/氢化或其他合适的方法)转化为含有羟基的多元醇。

[0069] 术语“烯键式不饱和单体”意指具有相对较低分子量的化学化合物的简单未聚合形式,例如丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等。

[0070] 词语“可自由基聚合的烯键式不饱和单体”意指含有烯键式不饱和的单体($>C=C<$,即,双键连接的两个碳原子),所述单体能发生自由基引发的加成聚合反应。

[0071] 术语“预制的稳定剂”被定义为通过使含有反应性不饱和度的大分子单体(如丙烯

酸酯、甲基丙烯酸酯、马来酸酯等)与单体(即,丙烯腈、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯等),任选地在聚合物控制剂(polymer control agent)PCA,(即,甲醇、异丙醇、甲苯、乙苯等)和/或任选地在多元醇中反应获得的中间体,以得到共聚物(具有例如低固体含量(如<20%),或可溶接枝等的分散体)。

[0072] 术语“稳定性”意指材料保持其稳定形式如保持在溶液或悬浮液中的能力。

[0073] 词语“聚合物多元醇”指可通过以下方法制备的组合物:在自由基催化剂的存在下,使溶解或分散在多元醇中的一种或多种烯键式不饱和单体聚合,形成聚合物颗粒在该多元醇中的稳定分散体。与由相应未改性的多元醇提供的载荷性质相比,这些聚合物多元醇具有赋予例如由其制备的聚氨酯泡沫材料和弹性体更高的载荷性质的有价值的性质。

[0074] 如本文所使用的流体“粘度”是指应被更精确地称为“运动粘度”的性质,其本身被定义为粘度除以流体的密度。在流体力学中,粘度是跨越区域所施加的剪切应力与垂直于该区域的速度梯度的比值。本文所使用的粘度以单位“在25℃下测量的厘沱(cSt)”而报告,并且通常在Cannon Fenske或其他合适的粘度计中进行测量。

[0075] 如本文所使用的,术语“VGSM”是指真空甘油起始介质(vacuum glycerin start medium)。更具体而言,VGSM是指作为引发剂用于液态聚醚多元醇组分的甘油,其中甘油被用作唯一的引发剂或甘油可与另外的低分子量引发剂组合用作引发剂。依照本发明,当使用VGSM时,起始介质通常还包含一种或多种碱性催化剂,使得该起始介质还可提供反应必需的催化剂。

[0076] 适合于本发明的基础多元醇为透明液态聚醚多元醇,其包括平均羟基官能度为1.7至5.0(优选2.4至4.4)、数均分子量为约350至约725(优选400至600)且OH数为190至500(优选300至400)的天然油基础多元醇。本文中适合作为基础多元醇的透明液态聚醚多元醇可被描述为可更新或可再生的内容物聚醚多元醇。

[0077] 这些可更新或可再生的内容物聚醚多元醇包括以下物质在(iv)至少一种碱性催化剂存在下的酯交换/烷氧基化产物:(i)至少一种具有Zerewitinoff活性氢原子的引发剂,其可包括,例如,含羟基化合物、含胺基化合物、其任何混合物、或其烷氧基化物;(ii)天然油组分,和(iii)至少一种烯化氧。用于制备可更新的或可再生的内容物聚醚多元醇的合适的碱性催化剂包括,例如氢氧化钠、氢氧化钾、甲醇钠或甲醇钾、硬脂酸钠、氧化钙和N-甲基咪唑。氢氧化钾是优选的碱性催化剂。

[0078] 在本发明的一个实施方案中,其中碱性催化剂包括氢氧化钾,氢氧化钾存在于真空甘油起始介质(VGSM)中。因此,在该实施方案中,所述碱性催化剂是借助于真空甘油起始介质而被加入至反应中。本发明的该实施方案还包括甘油作为引发剂。

[0079] 先前已发现了用于制备合适的基础多元醇的简单的一锅一步法,该方法公开于美国公开专利申请20080114086中,其全部公开内容以引文的方式纳入本说明书。该方法使得能够制备适合用作聚合物多元醇中的基础多元醇的聚醚多元醇。这些基础聚醚多元醇可通过以下方法制备:在碱催化下,使(i)至少一种引发剂,其包括至少一种Zerewitinoff活性氢原子,(ii)至少一种天然油组分,与(iii)至少一种烯化氧反应,得到基础聚醚多元醇。如上所述,引发剂(i)包括至少一种Zerewitinoff活性氢原子,其可包括,例如,含羟基化合物、含胺基化合物、其任何混合物、或其烷氧基化物。

[0080] 这些低分子量基础聚醚多元醇具有性质的罕见组合。更具体而言,这些低分子量

聚醚多元醇具有高密度的OH基团和甘油三酯,并且改进了这两类物质彼此之间的以及与常规的基础聚醚多元醇之间的相容性或混溶性。

[0081] 用于制备这些低分子量基础多元醇的方法确保了天然油组分被完全掺入所形成的聚醚多元醇中。所得液态聚醚多元醇的OH数在190至500mg KOH/g的范围内。

[0082] 合适的起始物化合物或引发剂包括至少一种Zerewitinoff活性氢原子。这些引发剂的至少一种Zerewitinoff活性氢原子可以是氨基的氢原子或羟基的氢原子。包括含羟基化合物的合适的引发剂通常具有1.7至8的官能度,在某些情况下还具有最高达35的官能度。它们的摩尔质量可为60g/mol至1200g/mol的范围。除羟基官能的引发剂化合物之外,含胺基化合物也可用作引发剂。优选起始物化合物的官能度大于或等于3。含羟基的引发剂化合物的实例为丙二醇、乙二醇、甘油、二甘醇、二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、己二醇、戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、三甘醇、三丙二醇、1,2-环己二醇、1,12-十二烷二醇、甘油、三羟甲基丙烷、三羟甲基乙烷、1,2,6-三羟基己烷、2,3,4-三羟基戊烷、三乙醇胺、季戊四醇、山梨醇、蔗糖、 α -甲基葡萄糖苷、果糖、氢醌、邻苯二酚、间苯二酚、双酚F、双酚A、1,3,5-间苯三酚、甲醛和含有羟甲基的苯酚或三聚氰胺或脲的缩合物、和曼尼希(Mannich)碱。也可使用基于氢化淀粉水解产品的高官能的起始物化合物。这类化合物记载于例如美国专利6,710,096中,据此将其公开内容以引文的方式纳入。合适的含氨基的引发剂化合物的实例为铵、乙醇胺、二乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺、乙二胺、六亚甲基二胺、苯胺、甲苯胺的异构体、二氨基甲苯的异构体、二氨基二苯基甲烷的异构体、以及在苯胺与甲醛为得到二氨基二苯基甲烷的缩合反应中所获得的具有相对高的环含量的产物。此外还可使用来自环状羧酸酐和多元醇的开环产物作为引发剂化合物。实例为来自以下两方面物质的开环产物,一方面有邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐和马来酸酐,另一方面有乙二醇、二甘醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、己二醇、戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,12-十二烷二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇或山梨醇。当然也可使用各种引发剂化合物的混合物。

[0083] 在一实施方案中,可使用甘油的烷氧基化物,其包含足够的氢氧化钾含量以至于它可被用作液体介质来递送足够的氢氧化钾催化剂以供应更大批量的多元醇。其实例是被称作“真空甘油起始介质”(VGSM)的材料。VGSM可在适合的密闭耐压反应器中、在110℃至160℃的温度范围内、采用低水平的氢氧化钾催化剂(例如0.2%)通过甘油的烷氧基化而制备。一旦获得例如为1020或类似数值的羟基数,就中断烷氧基化反应,但在该点添加更多的氢氧化钾,以提高氢氧化钾在所得多元醇起始物中间体中的终浓度,使得它在0.7至1.0重量%的范围内。随后通过将温度保持在115℃至130℃的范围内并在通入氮气的同时抽真空以加速从液体多元醇溶液中除去水蒸气的传质,小心且充分地将所得混合物脱水。当在氮气氛围中和50℃至120℃的温度下储存时,所得VGSM是储存稳定的。所述VGSM的含湿量为0.05%的水或更少。

[0084] 在一实施方案中,来自如本文所述的真空甘油起始介质的甘油包括用于液态聚醚多元醇组分的引发剂。甘油可被用作唯一的引发剂或可与其他引发剂化合物组合使用。当使用真空甘油起始介质时,所述介质通常还包括一种或多种碱性催化剂,使得该介质还可提供用于反应的催化剂。在该实施方案的优选版本中,所述引发剂包括来自真空甘油起始介质的甘油,和蔗糖。

[0085] 根据本发明,引发剂的来源可以是真空起始介质或可直接添加的引发剂,不借助于起始介质。还可能使用这些的组合,即,引发剂如来自起始介质(特别是来自如本文所述的真空反应起始介质)的甘油,以及包括如上所述的含有羟基化合物(如蔗糖)的其他引发剂。

[0086] 此外,所提到的引发剂化合物的预制的烯化氧加成产物,即OH数为300至1250mg KOH/g的聚醚多元醇,还可作为唯一的羟基或胺基官能度的来源或与其他引发剂化合物组合用于该方法中。在本发明的方法中除了起始物化合物外,还可采用OH数在300至1200mg KOH/g范围内的聚酯多元醇。适合于此的聚酯多元醇可以,例如,从具有2至12个碳原子的有机二元羧酸和具有2至12个碳原子、优选2至6个碳原子的多元醇(优选二醇)来制备。

[0087] 合适的烯化氧为,例如,环氧乙烷、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷或2,3-环氧丁烷、1,2-环氧戊烷、甲基缩水甘油基醚、苯基缩水甘油基醚和氧化苯乙烯。优选地,将环氧丙烷和环氧乙烷单独地、在混合物中或连续地加入反应混合物中。具有环氧乙烷端嵌段的产品特征在于,例如稍微更强的“亲水性质”和所得泡沫材料的物理性质包括其绝热性质,所述“亲水性质”可影响泡沫材料配方以及在用于绝缘目的的硬质泡沫材料的情况中的发泡剂的选择。

[0088] 如本发明所使用的一般术语“天然油组分”描述的是脂肪酸酯和/或脂肪酸甘油酯,特别是脂肪酸甘油三酯,和/或基于其他单官能醇或多官能醇的脂肪酸酯。如在蓖麻油情况中,脂肪酸酯的脂肪酸根可携带羟基。当然在本发明的方法中还可使用脂肪酸酯,随后采用羟基将其脂肪酸根改性。以这种方式改性的脂肪酸根可通过,例如,烯属双键的环氧化以及随后通过亲核物质或通过加氢甲酰基化/氢化进行的环氧化化合物的开环而制备。为此目的,通常还采用大气氧在升高的温度下对不饱和的油进行处理。

[0089] 从天然存在的脂肪和油得到的所有脂肪酸甘油三酯适合用作本发明方法的天然油组分。通过实例可提到的有亚麻荠籽油(camelina oil)、芥花籽油(canola oil)、椰子油、棉籽油、亚麻籽油(flaxseed oil)、花生油(groundnut oil)、椰子油、亚麻籽油(linseed oil)、棕榈仁油、橄榄油、玉米油、芥子油、棕榈油、花生油(peanut oil)、蓖麻油、雷斯克勒(lesquerella)油、绣线菊(limnanthes)(白芒花籽(meadowfoam))油、菜籽油、红花油、黄豆(soya)或大豆油、葵花籽油、鲱鱼油、沙丁鱼油、鳕鱼肝油、牛油、黄油和猪油。此外,在本发明中还可使用得自经过育种的遗传修饰或菌株改进的植物油。这类改性植物油的实例为“高芥酸含量菜籽油”或芥花籽油。此外,来源于麻疯树(Jatropha Curus)的脂类和从多种藻类和微藻类的菌株中获得的脂类也适用于本发明。此外,在本发明的方法中当然还可使用其他的单官能醇或多官能醇的脂肪酸酯,以及每甘油分子中含有小于3个脂肪酸根的脂肪酸甘油三酯。还可使用脂肪酸甘油(三)酯和其他单官能醇或多官能醇的脂肪酸酯的混合物。

[0090] 此外,应理解许多来源于动物或植物的脂肪和油已通过氢化方法处理,以改善它们的储存期限并提高它们的熔点温度。这在本领域中是众所周知的。本发明中还可使用氢化的脂肪或油形式的任何上述脂肪或油,例如氢化牛油、或氢化大豆油。类似地,在脂肪和油工业中众所周知的是为了允许分子内反应以增加脂肪或油的平均分子量,在没有空气的条件下对不饱和油进行加热处理;这种热处理的产物被称为“聚合油(bodied oil)”。应知晓在本发明中也可使用任何聚合油或脂肪,例如聚合大豆油。

[0091] 在这一点上要强调的是制备本文所述的液体基础多元醇的酯交换/烷氧基化方法特别适合于将脂肪酸根中不含OH基的脂肪酸酯(例如,基于月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、棕榈油酸、油酸、芥酸、亚油酸、亚麻酸、桐酸或花生四烯酸的脂肪酸酯或其混合物)转化为所需的基础聚醚多元醇。这是因为将脂肪酸链掺入多元醇中不要求这些链为随后的氨基甲酸乙酯反应提供羟基。基础聚醚多元醇的配方使得总是有足够的羟基,而不需要天然油组分提供任何这类贡献。

[0092] 低分子量基础多元醇的适当的制备要求对反应物的量进行适当的选择,所述反应物被选择以形成基础聚醚多元醇。特别地,必须注意反应物的摩尔比。通过选择适量的反应物使得所形成的基础多元醇组分具有如本文指定的所需的羟基数和所需的平均官能度,这将有助于确保天然油组分被完全掺入(即,完全反应)基础多元醇中。还必须确定有足够量的Zerewitinoff活性氢原子使得所得基础多元醇的羟基数和理论平均官能度落在本文指定的范围内。这是通过如下方法实现的:对为形成基础多元醇所选择的反应物的组合进行羟基平衡,检查计算结果,随后对反应物的量进行调整,直至计算值看起来是明智的选择。

[0093] 对于各反应物,必须知晓详情如例如,纯度、成分、分子量和Zerewitinoff活性氢原子的浓度。然后可假定各反应物的相对量用于所提议的基础多元醇。例如,这通常是通过考虑能够用于合适的反应装置的各反应物的质量来完成的。不管所选择的反应物的量是多少,根据所有这些反应物对基础多元醇的有效组成列表,并以以基础多元醇的摩尔和有效重量分数这两种方式进行计算。

[0094] 然后对于所有所提议的反应物,通过对(反应物的重量分数) × (反应物的羟基数)的乘积进行加和来计算基础多元醇的预期的羟基数。

[0095] 为适用于本发明,该数值应落在190至500的范围内,最优选在300至400的范围内。

[0096] 计算基础多元醇的预期的平均官能度是必要的。这是通过计算商值确定的,其中分子由所有反应物的Zerewitinoff活性氢原子化合物的质量除以所述化合物的当量的总和组成;分母由所有反应物的各天然油组分的摩尔数的总和加上对所有反应物的各Zerewitinoff活性氢原子化合物的摩尔数的总和组成。该计算方法提供基础多元醇的平均官能度的理论值,其不考虑环氧丙烷异构化为丙烯醇时所形成的额外的羟基,因为该反应对于基础多元醇的合成中所感兴趣的羟基数范围不会产生任何显著程度的改变。

[0097] 为适用于本发明,所得基础多元醇应当具有1.7至5.0范围内的平均官能度。

[0098] 这些计算为本领域的普通技术人员提供了一种方法,通过该方法可选择反应物的适当组合并改变这些反应物的摩尔比,其中所有的各反应物将被完全地掺入基础多元醇组分中。

[0099] 还可通过采用多种不同的反应物和多种摩尔比例制备基础多元醇来实验性地研究多种组合。一些可用于检查所有反应物完全掺入的实验技术包括,例如,目测基础多元醇是否超过一相、过滤基础多元醇以检查残留的固体反应物、尺寸排阻色谱法和类似的液相或气相色谱技术(可采用反应物组分或纯的化合物标准品进行校正以确定基础多元醇的相对组成)。

[0100] 作为一般规则,在常温和常压下存在两个或更多液相的基础多元醇被认为不能作为反应物的可接受的组合。基础多元醇组分中超过一个液相表明反应物未完全掺入基础多元醇中。

[0101] 在本发明的基础多元醇的制备中所使用的天然油组分的量为5至85重量%，优选20至60重量%，基于终产物的量计。

[0102] 在本发明的一个实施方案中，使用碱金属或碱土金属氢氧化物、优选氢氧化钾作为碱性催化剂。所述催化剂可以以水溶液或无水的形式添加至反应混合物中。优选地，在向反应混合物中添加天然油组分之前，将溶液中存在的任何水或通过OH基团的去质子化而形成的水除去。可通过例如在减压下、在80至150℃温度下的热处理进行脱水，且可任选地通过惰性气体汽提辅助进行。在添加天然油组分之前，可通过与少量的烯化氧反应而将残留的痕量水从反应混合物中最终除去。通常，对于此，基于反应器中所包含的反应混合物的总量计，5重量%的烯化氧是足够的。催化剂浓度为0.02至1重量%，基于终产物的量计，且优选使用0.05至0.25重量%的催化剂。

[0103] 在本发明的另一实施方案中，使用烷氧基化物含量为0.05至50当量%（“聚合的烷氧基化物”）的羟基官能的起始物化合物的烯化氧加成产物作为碱性催化剂。烷氧基化物含量应理解为意指通过碱对催化剂中的所有Zerewitinoff活性氢原子进行去质子化而除去的Zerewitinoff活性氢原子的含量。

[0104] 在一个单独的反应步骤中，通过使烯化氧与已在上面对到的具有Zerewitinoff活性氢原子的起始物化合物进行碱催化的加成反应可制备用作催化剂的聚合烷氧基化物。常规地，在聚合烷氧基化物的制备中被用作催化剂的碱金属或碱土金属氢氧化物（例如KOH）的量为0.1至1重量%，基于待制备的量计，在真空下使反应化合物脱水，在惰性气体氛围中、在100至150℃下进行烯化氧加成反应直至OH数达到150至1200mg KOH/g；然后通过添加另外的碱金属或碱土金属氢氧化物以及随后的脱水，调整产物至上述烷氧基化物含量为0.05至50当量%。该方法形成VGSM（真空甘油起始介质）。以这种方式制备的聚合烷氧基化物可在惰性气体氛围中单独储存。它们已被长期用于制备长链聚醚多元醇。常规地选择本发明的方法中所使用的聚合烷氧基化物的量以使得其与碱金属或碱土金属氢氧化物的量相当，基于本发明的终产物计，为200ppm至1重量%。当然也可使用作为混合物的聚合烷氧基化物。

[0105] 在进行本发明的方法之前，聚合烷氧基化物还可在相同的反应器中直接地原位制备。在这种情况下，通过在上面对到的段落中所描述的步骤在反应器中制备对聚合反应批次而言必要的聚合烷氧基化物的量。当然在该步骤中应确保还可在反应开始时对极低量的起始物化合物（即，引发剂化合物）进行搅拌。如果合适，这可通过使用惰性溶剂（如甲苯和/或THF）实现。

[0106] 在本发明的第三实施方案中，脂族或芳族胺被用作碱性催化剂。可被用作催化剂的胺为，例如，脂族胺或烷醇胺，如N,N-二甲基苄胺、二甲氨基乙醇、二甲氨基丙醇、N-甲基二乙醇胺、三甲胺、N,N-二甲基环己胺、N-甲基吡咯烷、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、二氮杂二环[2,2,2]辛烷、1,4-二甲基哌嗪或N-甲基吗啉。还可容易地使用芳族胺，如咪唑和烷基取代的咪唑衍生物、N,N-二甲基苯胺、4-(N,N-二甲基)氨基吡啶和4-乙烯基吡啶或乙烯基咪唑和二乙烯基苯的部分交联的共聚物。M. Ionescu等在“Advances in Urethanes Science and Technology”，1998, 14, 151-218中给出了可使用的胺的全面概述。优选地，除了所提到的咪唑和咪唑或吡啶衍生物之外，使用脂族叔胺或烷醇胺。可使用的催化剂的浓度为200ppm至10000ppm，基于最终产物计，且优选浓度在200ppm至5000ppm范围内。

[0107] 用于制备本发明的透明液态基础多元醇组分的方法将如下详细地实施：首先将低分子量起始物化合物、催化剂和最后天然油组分引入至反应器中，并与烯化氧在惰性气氛中、在80℃至170℃、优选100℃至150℃（或如果使用胺催化剂为80℃至150℃）下反应，以常规方式连续地将烯化氧供入至反应器中，使得不超过所使用的反应器系统的安全压力限。所述反应通常在10mbar至10bar的压力范围内进行。在烯化氧计量阶段结束之后，通常紧接着后反应阶段，其中使残留的烯化氧反应。当在反应釜中未检测到压力的进一步下降时，则后反应阶段达到终点。为了确定排除水的存在，在添加天然油组分之前，还可在真空中、在80℃至150℃（或如果使用胺催化剂为40℃至130℃）下进行脱水，任选地通过额外的惰性气体汽提。如果使用胺作为催化剂，这些也可在所述脱水步骤之后首次添加。在添加天然油组分之前，也可首先通过使一定量的烯化氧聚合而预延长（prelengthen）起始物化合物。如果仅通过先计量的烯化氧而脱除起始物化合物中的痕量水，则一般而言，基于反应物的含量计，5重量%的烯化氧就足够了。

[0108] 如果使用胺催化剂，这些通常留在终产物中。如果使用其他催化剂，为得到本发明的基础聚醚多元醇，对所得反应产物进行后处理是必要的。

[0109] 当使用碱性催化剂时，可通过中和作用从基础聚醚多元醇中除去任何残留的碱度。对由于中和作用而在基础聚醚多元醇中形成的任何沉淀出的盐可通过例如过滤而除去。换言之，按照处理聚醚多元醇的常规方法，对基础聚醚多元醇进行处理。

[0110] 通过采用羧酸（通常以大于化学计量的量使用）中和烷氧基化物的端基，以常规的方式对本发明的基础聚醚多元醇进行后处理。还可使用吸附剂进行后处理，如在例如WO 2003/106535中所描述的。此外，如在例如WO 2001/10880或DE-A 34 01 780中所表明的，还可通过酸阳离子交换剂上的离子交换进行后处理。

[0111] 使用吸附剂是有利的，特别是在制备少（中试（pilot））量的本发明的产物时。必须通过过滤将它们从终产物分离出来。如果使用的是羧酸，例如乳酸，则可能在多元醇中获得可溶性的碱金属盐，其可保留在产物中，条件是基础聚醚多元醇的预期用途可容许残余的碱金属烷氧化物的浓度。

[0112] 待被用作烯键式不饱和单体（即本发明组分（b））的合适的化合物包括，例如，那些已知的在聚醚多元醇中有用的烯键式不饱和单体。适合的单体包括，例如，脂族共轭二烯，如丁二烯和异戊二烯；单亚乙烯基芳族单体如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、（叔丁基）苯乙烯、氯苯乙烯、氰基苯乙烯和溴苯乙烯； α , β -烯键式不饱和羧酸及其酯如丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸丁酯、衣康酸、马来酸酐等； α , β -烯键式不饱和腈和酰胺如丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-（二甲基氨基甲基）丙烯酰胺等；乙烯基酯如乙酸乙烯酯；乙烯基醚、乙烯基酮、乙烯基和亚乙烯基卤化物，以及可与上述单体加合物或反应性单体共聚的多种其他烯键式不饱和材料。应理解两种或更多种上述单体的混合物也可适用于制备预制的稳定剂中。在上述单体中，优选单亚乙烯基芳族单体，特别是苯乙烯，和烯键式不饱和腈，特别是丙烯腈。根据本发明的这一方面，优选这些烯键式不饱和单体包括苯乙烯及其衍生物、丙烯腈、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、偏二氯乙烯，特别优选的单体是苯乙烯和丙烯腈。

[0113] 优选使用足够量的苯乙烯和丙烯腈，使得苯乙烯与丙烯腈的重量比（S:AN）为约80:20至20:80，更优选约75:25至60:40。这些比例适合于聚合物多元醇及其制备方法，不管

它们是否包括本发明的烯键式不饱和大分子单体或预制的稳定剂。

[0114] 总之,存在于聚合物多元醇中的烯键式不饱和单体的量为至少约20重量%,优选至少约30重量%,更优选至少约40重量%,最优选至少约45重量%,基于100重量%的聚合物多元醇计。存在于聚合物多元醇中的烯键式不饱和单体的量为约60重量%或更小,优选约55重量%或更小。通常本发明的聚合物多元醇的固体含量位于这些上限值和下限值的任意组合之间,包括上限值和下限值,例如20%至60重量%,优选30%至55重量%,更优选40%至55重量%,最优选45%至55重量%,基于聚合物多元醇的总重量计。

[0115] 根据本发明,预制的稳定剂、组分(c)是任选的。然而,优选预制的稳定剂存在于聚合物多元醇及制备这些聚合物多元醇的方法中。合适的预制的稳定剂包括,例如本领域中已知的那些,包括但不限于本文所讨论的参考文献中所描述的那些。优选的预制稳定剂包括在以下文献中所讨论的那些,例如美国专利4,148,840 (Shah)、5,196,476 (Simroth)、5,364,906 (Critchfield)、5,990,185 (Fogg)、6,013,731 (Holeschovsky等)、6,455,603 (Fogg)和7,179,882 (Adkins等),据此将其公开内容以引文的形式纳入。

[0116] 用于制备预制的稳定剂的方法与用于制备聚合物多元醇的方法类似。温度范围并不是关键性的,可在约80℃至约150℃或更大的范围内变化,优选的范围为115℃至125℃。应选择催化剂和温度,使得催化剂在反应器中就在连续流动反应器中的滞留时间或在半连续(semi-batch)反应器中的进料时间而言,具有合理的分解速率。

[0117] 所采用的混合条件为使用返混式(back mixed)反应器(例如搅拌中的烧瓶或搅拌中的高压釜)获得的那些混合条件。这种类型的反应器使反应混合物保持相对均匀并从而防止局部的高的单体与大分子单体比例,如在管式反应器中发生的情况,其中所有单体是在反应器的始端添加的。

[0118] 本发明的预制的稳定剂、组分(c),包括在稀释剂中的分散体和任何未反应的单体,其中预制的稳定剂很可能作为单个分子、或者作为“胶束”中的或小聚合物颗粒表面上的分子团而存在。

[0119] 待被用作本发明组分(d)的合适的自由基引发剂包括,例如,那些已知的适合于聚合物多元醇的自由基引发剂。用于本发明的合适的自由基聚合引发剂的实例包括引发剂,例如,过氧化物包括烷基和芳基氢过氧化物两者、过硫酸盐、过硼酸盐、过碳酸盐、偶氮化合物等。一些具体实例包括催化剂如过氧化氢、二(叔丁基)过氧化物、过氧化二乙基乙酸叔丁酯(t-butylperoxy diethyl acetate)、过辛酸叔丁酯、过氧异丁酸叔丁酯、过氧化3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔戊酯、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、月桂酰过氧化物、过氧化氢异丙苯、叔丁基氢过氧化物、偶氮二(异丁腈)、2,2'-偶氮双-(2-甲基丁腈)等。

[0120] 有用的引发剂还包括,例如在用于形成聚醚多元醇的温度范围内具有令人满意的半衰期的那些催化剂。通常,催化剂的半衰期应为在任何指定的时间时在反应器中的滞留时间的约25%或更小。优选用于本发明该部分的引发剂包括酰基过氧化物,如二癸酰基过氧化物和二月桂酰基过氧化物;烷基过氧化物,如过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、新戊酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔戊酯、过辛酸叔戊酯、2,5-二甲基己烷-2,5-二-过-2-乙基己酸酯(2,5-dimethylhexane-2,5-di-per-2-ethyl hexoate)、过新癸酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯和过氧化-2-乙基己酸1,1-二甲基-3-羟基丁酯(1,1-dimethyl-3-hydroxybutyl peroxy-2-

ethylhexanoate);和偶氮催化剂,例如偶氮二(异丁腈)、2,2'-偶氮双-(2-甲氧基-丁腈)及其混合物。最优选上述的烷基过氧化物和偶氮催化剂。

[0121] 本文所用的自由基引发剂的量并不关键,可在宽泛的范围内变化。一般而言,引发剂的量为0.01至2重量%,基于100重量%的最终聚合物多元醇计。催化剂浓度的增加导致单体转化率增加至某一点,但是过了该点,进一步增加并不会引起转化率的大量增加。考虑到所有因素包括成本,所选的特定催化剂的浓度通常是最佳值。

[0122] 此外,聚合物多元醇和制备这些聚合物多元醇的方法可任选地包括链转移剂,即组分(e)。链转移剂的用途及其性质为本领域已知。链转移剂通常也被称为聚合物控制剂(PCA)、分子量调节剂和/或反应调节剂。通常,链转移剂是用于控制聚合物多元醇的分子量。

[0123] 合适的链转移剂及其制备方法是已知的,并记载于例如美国专利3,953,393、4,119,586、4,463,107、5,324,774、5,814,699和6,624,209中,据此其公开内容以引文的形式形成纳入。任何已知的链转移剂在本文都可能是合适的,只要它对聚合物多元醇的性能不产生不利影响。适合用作链转移剂的材料的一些实例包括以下化合物:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、正戊醇、2-戊醇、3-戊醇、烯丙醇、甲苯、乙苯;硫醇,包括例如十二烷基硫醇、十八烷基硫醇、乙烷硫醇、甲苯硫醇等;卤代烃,例如二氯甲烷、四氯化碳、四溴化碳、氯仿等;胺,如二乙胺、三乙胺、烯醇-醚等。如果用于本发明中,链转移剂的存在量通常为约0.1至约10重量%,更优选约0.2至约8重量%,基于聚合物多元醇(在汽提之前)的总量计。虽然没有要求,但通常在该过程结束时通过常规方法(如真空蒸馏)将链转移剂从产物中除去。

[0124] 优选的链转移剂为乙醇、异丙醇、叔丁醇、甲苯和乙苯。

[0125] 优选通过使用低的单体与多元醇比来制备聚合物多元醇,在该方法期间在反应混合物中始终保持所述低的单体与多元醇比例。这是通过采用能单体快速转化为聚合物的条件而实现的。在实践中,在半连续和连续操作的情况中通过控制温度和混合条件,以及在半连续操作的情况中还通过向多元醇中缓慢添加单体来保持低的单体与多元醇比例。

[0126] 所述温度范围并不是关键的,可在约100℃至约140℃或更大的范围内变化,优选的范围为115℃至125℃。如本文已指出的,应选择催化剂和温度,使得催化剂在反应器中就在连续流动反应器中的滞留时间或在半连续反应器中的进料时间而言,具有合理的分解速率。

[0127] 采用的混合条件为使用返混式反应器(例如搅拌中的烧瓶或搅拌中的高压釜)获得的那些混合条件。这种类型的反应器使反应混合物保持相对均匀并从而在所述反应器是在反应器的始端添加所有单体而操作时,防止局部的高的单体与大分子单体比例,如管式反应器中发生的情况。

[0128] 本发明的聚合物多元醇包括分散体,其中聚合物颗粒(同样是单独的颗粒或单独颗粒的聚集体)的粒度较小,在优选实施方案中,重均粒度小于约10微米。然而,当使用高含量的苯乙烯时,所述颗粒趋于变得更大;但所得聚合物多元醇是非常有用的,特别是其中最终的应用要求尽可能小的烧焦。

[0129] 聚合反应后,通常通过真空蒸馏的常规方法从产物中对挥发性成分、特别是单体的任何残余物或链转移剂进行汽提,任选地在降膜式蒸发器的薄层中。不含单体的产物可

原样使用,或被过滤除去可能已产生的任何大颗粒。

[0130] 在优选的实施方案中,全部产物(即100%)将通过在150目过滤阻碍(filtration hindrance)(过滤性)测试中使用的过滤器,所述测试将结合实施例进行描述。这确保聚合物多元醇产物可在所有类型的较复杂的机械系统中成功地进行处理,所述机械系统目前用于大批量生产聚氨酯产物,包括采用冲击型混和的那些系统,所述系统需要使用不能容忍任何显著量的较大颗粒的过滤器。

[0131] 根据本发明,以下材料和方法适用于从上述聚合物多元醇制备聚氨酯泡沫材料。一般而言,聚氨酯泡沫材料是通过使多异氰酸酯组分与氰酸酯反应性组分在至少一种发泡剂、至少一种催化剂和至少一种表面活性剂的存在下反应而制备的。

[0132] 适合的多异氰酸酯是本领域的技术人员已知的,包括未改性的异氰酸酯、改性的多异氰酸酯和异氰酸酯预聚物。这类有机多异氰酸酯包括例如由W.Siefken在Justus Liebigs Annalen der Chemie,562,第75至136页中所描述的脂族、环脂族、芳脂族、芳族和杂环类的多异氰酸酯。这类异氰酸酯的实例包括由下式代表的那些异氰酸酯,

[0133] $Q(NCO)_n$

[0134] 其中,n为2-5、优选2-3的数字;且Q为含有2-18个、优选6-10个碳原子的脂族烷基,含有4-15个、优选5-10个碳原子的环脂族烷基,含有8-15个、优选8-13个碳原子的芳脂族烷基,或含有6-15个、优选6-13个碳原子的芳族烷基。

[0135] 合适的异氰酸酯的实例包括亚乙基二异氰酸酯、1,4-四亚甲基二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、1,12-十二烷二异氰酸酯、环丁烷-1,3-二异氰酸酯、环己烷-1,3-和-1,4-二异氰酸酯及这些异构体的混合物、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(异佛尔酮二异氰酸酯,例如德国Auslegeschrift 1202785和美国专利3401190)、2,4-和2,6-六氢甲苯二异氰酸酯及这些异构体的混合物、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(氢化MDI或HMDI)、1,3-和1,4-亚苯基二异氰酸酯、2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯及这些异构体(TDI)的混合物、二苯基甲烷2,4'-和/或-4,4'-二异氰酸酯(MDI)、亚萘基-1,5-二异氰酸酯、三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯;聚苯基聚亚甲基多异氰酸酯型,其可通过使苯胺与甲醛缩合,然后由光气化(粗品MDI)而获得,在例如GB 878,430和GB 848,671中有描述;降冰片烷二异氰酸酯,如美国专利3,492,330中描述的;美国专利3,492,330中描述的间和对异氰酸根合苯基磺酰基异氰酸酯类;在例如美国专利3,227,138中描述的全氯代芳基多异氰酸酯型;在美国专利3,152,162中描述的含碳二亚胺基的改性聚异氰酸酯型;在例如美国专利3,394,164和3,644,457中描述的含氨基甲酸酯基团的改性多异氰酸酯型;在例如GB 994,890、BE 761,616和NL 7,102,524中描述的含脲基甲酸酯的改性多异氰酸酯型;在例如美国专利3,002,973、德国Patentschriften1,022,789、1,222,067和1,027,394,以及德国Offenlegungsschriften1,919,034和2,004,048中描述的含异氰脲酸酯的改性多异氰酸酯型;在德国Patentschrift 1,230,778中描述的含脲基的改性多异氰酸酯型;在例如德国Patentschrift 1,101,394、美国专利3,124,605和3,201,372,以及GB 889,050中描述的含缩二脲基的多异氰酸酯型;在例如美国专利3,654,106中描述的通过调聚反应获得的多异氰酸酯;在例如GB 965,474和GB 1,072,956、美国专利3,567,763以及德国Patentschrift 1,231,688中描述的含酯基的多异氰酸酯;如在德国Patentschrift 1,072,385中描述的上述的异氰酸酯与缩醛的反应产物;以及在美国专利3,455,883中描述的含聚合脂肪酸基团

的多异氰酸酯。也可使用在商业规模制备异氰酸酯时积聚的含有异氰酸酯的蒸馏残余物,任选地在一种或多种上述多异氰酸酯的溶液中。本领域的技术人员将认识到还可使用上述多异氰酸酯的混合物。

[0136] 一般而言,优选使用易获得的多异氰酸酯,如2,4-和2,6-甲苯二异氰酸酯及这些异构体(TDI)的混合物;通过苯胺与甲醛缩合,随后光气化(粗品MDI)获得的聚苯基-聚亚甲基-多异氰酸酯型;以及含有碳二亚胺基、氨基甲酸酯基、脲基甲酸酯基、异氰脲酸酯基、脲基、或缩二脲基团(改性多异氰酸酯)的多异氰酸酯。

[0137] 在本发明的柔性泡沫材料的制备中也可采用异氰酸酯封端的预聚物。预聚物可通过使过量的有机多异氰酸酯或其混合物与较小量的含有活性氢的化合物反应而制备,所述含有活性氢的化合物是通过公知的Zerewitinoff试验确定的,如Kohler在“Journal of the American Chemical Society,”49,3181 (1927)中描述的。这些化合物及其制备方法是本领域技术人员熟知的。使用任何一种具体的活性氢化合物不是关键的;在本发明的实践中可采用任何这样的化合物。

[0138] 根据本发明,用于本文的聚氨酯泡沫材料的异氰酸酯反应性组分包括上述的聚合物多元醇。显而易见的是常规多元醇组分,例如聚醚、聚酯、聚缩醛、聚碳酸酯、聚酯醚、聚酯碳酸酯、聚硫醚、聚酰胺、聚酯酰胺、胺封端的聚醚、聚硅氧烷、聚丁二烯和聚丙酮、聚丁二烯、聚己酸内酯,以及常规的聚合物多元醇,非基于天然油多元醇的PHD改性多元醇及/或PIPA改性多元醇;以及低分子量交联剂、扩链剂和反应性改性剂等,及其混合物等,也可以作为异氰酸酯-反应性组分的一部分存在。还显而易见的是还可向异氰酸酯反应性组分中添加天然油多元醇(如被用作或描述为适用于制备本发明的聚合物多元醇的那些基础多元醇)以进一步增加泡沫材料的可更新的内容物。以这种方式添加的可更新多元醇不会消除用于制备聚合物多元醇的基础多元醇中所要求的可更新多元醇的量。根据本发明,本文的异氰酸酯反应性组分优选包括5至100重量%的本发明的聚合物多元醇(即,其中基础多元醇包括本文上面描述的天然油多元醇的聚合物多元醇)和0至95重量%的常规多元醇组分,异氰酸酯活性组分总计为100重量%。

[0139] 适合于本文的聚氨酯泡沫材料的组分(III)的发泡剂包括但不限于下列化合物,例如水、二氧化碳、二氯甲烷、丙酮、氟碳化合物、含氯氟烃、氢氯氟烃(hydrochlorofluorocarbons)、全氟化碳和低沸点烃类。一些适合的氢氯氟烃实例包括化合物,如1,1-二氯-1-氟乙烷(HCFC-141b)、1-氯-1,1-二氟乙烷(HCFC-142b)、和氯二氟甲烷(HCFC-22);一些合适的氢氟烃(hydrofluorocarbons)包括如1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)、1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)、1,1,1,3,3,3-六氟-丙烷(HFC-236fa)、1,1,2,3,3,3-六氟丙烷(HFC-236ea)和1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(HFC-356mffm);一些合适的全氟化烃包括化合物如全氟戊烷或全氟己烷;一些合适的烃类包括化合物如丁烷、戊烷、环戊烷、己烷的各种异构体,或其混合物。更优选的发泡剂为水和二氧化碳,最优选水。

[0140] 根据本发明,所使用的发泡剂的量通常为可制备具有本文所述的密度的泡沫材料的量。正如本领域普通技术人员将知晓并且理解的,必须使用较大的发泡剂以形成较低密度的泡沫材料,而较高密度的泡沫材料需要较小量的发泡剂。所用发泡剂的量通常应当制备密度为约0.5pcf或更大、优选约1.0pcf或更大、更优选约1.2pcf或更大、最优选约1.5pcf或更大的泡沫材料。所用发泡剂的量通常还应当制备密度小于或等于20pcf、优选小

于或等于10pcf、更优选小于或等于8pcf、最优选小于或等于5pcf的泡沫材料。在本发明中所用发泡剂的量应当制备密度范围介于这些上限值和下限值的任何组合之间、包括这些上限值和下限值的泡沫材料,例如至少约0.5至约20pcf、优选约1.0至约10pcf、更优选约1.2至约8pcf、最优选约1.5至约5pcf。

[0141] 适合于本发明的聚氨酯泡沫材料的催化剂包括,例如胺化合物和有机金属化合物。这些催化剂的适合的实例包括叔胺,如三乙胺、三丁胺、N-甲基吗啉、N-乙基-吗啉、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、五甲基二亚乙基三胺和更高的同系物(如在例如DE-2,624,527和2,624,528中所描述的)、1,4-二氮杂二环(2.2.2)辛烷、N-甲基-N'-二甲基-氨基乙基哌嗪、双-(二甲基氨基烷基)哌嗪、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基环己胺、N,N-二乙基苄胺、二-(N,N-二乙基氨基乙基)己二酸酯、N,N,N',N'-四甲基-1,3-丁二胺、N,N-二甲基-β-苯乙胺、1,2-二甲基咪唑、2-甲基咪唑、单环和双环胺以及双-(二烷基氨基)烷基醚,如2,2-双-(二甲基氨基乙基)醚。

[0142] 可用于制备本发明的聚氨酯泡沫材料的其他适合的催化剂包括,例如有机金属化合物,并且特别是有机锡化合物。可被认为适合的有机锡化合物包括那些含有硫的有机锡化合物。这些催化剂包括,例如硫醇二正辛基锡(di-n-octyltin mercaptide)。其他类型的适合的有机锡催化剂包括,优选羧酸的锡(II)盐,例如,乙酸锡(II)、辛酸锡(II)、乙基己酸锡(II)和/或月桂酸锡(II),以及锡(IV)化合物,例如二丁基氧化锡、二氯二丁基锡、二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、马来酸二丁基锡和/或二乙酸二辛基锡。

[0143] 适合于本发明的表面活性剂或泡沫稳定剂包括,例如聚硅氧烷、聚醚硅氧烷,优选不溶于水或在水中具有低溶解度的那些化合物,如这些化合物,通常是具有这样的结构,即环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物连接于聚二甲基硅氧烷残基。这些泡沫稳定剂描述于,例如美国专利2,834,748、2,917,480和3,629,308中,据此其公开内容以引文的形式纳入。也可使用包括非硅氧烷型的其他的表面活性剂。

[0144] 在本发明的聚氨酯成形配方中可任选地包括合适的添加剂,例如泡孔调节剂(cell regulators)、反应抑制剂、阻燃剂、增塑剂、颜料、填料等。合适的添加剂的另外的实例(其可任选地包括在本发明的柔性聚氨酯泡沫材料中)可在例如,Kunststoff-Handbuch,第VII卷,Vieweg&Hochtlen编辑,Carl Hanser Verlag,Munich 1993,第3版,第104至127中找到。

[0145] 以下实施例进一步详细地说明本发明的组合物的制备和用途。在上述公开中陈述的本发明的精神或范围不受这些实施例的限制。本领域技术人员容易理解,可使用以下制备步骤的条件和方法的已知变更来制备这些组合物。除非另有说明,所有温度是摄氏度,所有份数和百分数分别是重量份数和重量百分数。

实施例

[0146] 为制备基础多元醇,采用以下的原材料:

[0147] SB0:大豆油(精炼的,即经脱卵磷脂、中和、脱色和蒸汽汽提处理的),从Cargill Inc.,Minneapolis,MN获得。

[0148] VGSM:真空甘油起始介质,OH数为1020mg KOH/gm,氢氧化钾浓度为0.80(重量)%(通过HCl滴定测量并计算为“KOH”的重量百分数)。

[0149] 抗氧化剂A: 3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯, 从Ciba作为**IRGANOX®** 1076购得。

[0150] 真空甘油起始介质 (VGSM) 的制备:

[0151] 在室温下, 将77.7kg甘油和2.44kg氢氧化钾水溶液(45%)装入至80加仑(大约300升)不锈钢压力级烷氧基化反应器中。将所述反应器用氮气清洗, 密封, 并加热至110℃。通入稳定的且充分搅拌的液相, 随后对蒸汽空间施加真空。使氮气以低速率喷入穿过液相以加速传质。使通过真空除去的水蒸汽在反应器外部冷凝, 并在一至两个小时的时段后, 在确定水被冷凝的速率已大大减小时中断真空, 出于所有实际目的不再除去额外的水。为准备环氧丙烷的进料, 中断真空并将反应器密封。在施加冷却时向反应其中逐渐供入环氧丙烷(61.2kg), 以使得液相的温度保持在105℃。将所述PO后反应完全。产物在氮气中冷却。该产物中间体, 即VGSM, 其特征在于羟基数为1020 (mg KOH/gm) 且作为“KOH”的氢氧化钾浓度为0.80重量%。

[0152] 如表1所述的以下两种基础多元醇(基础多元醇A和基础多元醇B)是经由下面描述的方法制备的。

[0153] 表1: 基础多元醇

[0154]

基础多元醇	引发剂/ NOP/AO	OH数	平均官能度 (计算值)	粘度 (cSt)	可更新资源 含量, 重量 %	植物油含 量, 重量%
基础多元醇A	Suc/Gly/ SBO/PO	397	3.5	2470	64	37
基础多元醇B	Gly/SBO /EO	207	2.1	133	57	45

[0155] NOP: 天然油

[0156] AO: 烯化氧

[0157] Suc: 蔗糖

[0158] Gly: 甘油

[0159] SBO: 大豆油

[0160] PO: 环氧丙烷

[0161] EO: 环氧乙烷

[0162] 根据以下步骤制备这些基础聚醚多元醇。在制备这两种基础聚醚多元醇时采用KOH型催化剂。借助上述真空甘油起始介质(VGSM)提供基本上无水形式的KOH。

[0163] 基础多元醇A的制备:

[0164] 基础多元醇A为具有高含量的可更新资源的短链聚醚多元醇。该基础多元醇是如下制备的:

[0165] 在室温下, 将41.3kg VGSM、34.7kg蔗糖和82.1kg大豆油(经精炼、漂白和脱臭处理的)装入80加仑(大约300升)不锈钢压力级烷氧基化反应器中, 所述反应器处于穿过蒸汽空间的“氮气吹扫”下。

[0166] 将反应器密封, 并采用氮气加压至1.5bar的绝对压力, 然后释放该压力。再重复该操作两次以确保在加热之前反应器内没有空气。采用氮气在反应器内部建立0.5至1.0bar

的绝对压力。将反应器的内容物加热至115℃。

[0167] 在液相的温度保持在115℃时,逐渐向反应器中供入环氧丙烷(P0)。通过反馈回路控制系统控制P0的进料速率以保持恒定的压力。

[0168] 在300分钟内供入总计为61.8kg的环氧丙烷。在115℃至120℃下,使反应器中的混合物进行后反应,直至压力降低至稳定值,这表明所有的P0已反应。

[0169] 将反应器的内容物冷却至90℃,随后加入0.63kg浓度为88%(重量/重量)的乳酸水溶液以中和基础多元醇的残余碱性。将该反应混合物加热回升至110℃,对反应器的蒸汽空间施加完全的真空以从多元醇产物中除去水分。加入足够量的抗氧化剂A以相当于基础多元醇产物中500ppm的抗氧化剂。使其充分混和,随后冷却并在氮气“氛围(blanket)”下从反应器中排除产物。

[0170] 该聚醚多元醇产物(基础多元醇A)为具有均匀外观的透明液体。由目测未发现未反应的蔗糖颗粒存在于反应容器中,也没有从液体多元醇产物中沉降出来。基础多元醇A的分析特性列于表2A中:

[0171] 表2A:基础多元醇A的特性

[0172]

羟基数, (mg KOH/gm)	397
在25℃下的粘度, mPa-sec	2470
MW分布, 经由GPC的多分散性	1.44
经由GPC的Mw平均值	591
经由GPC的Mw峰值	667

[0173] 通过理论计算,该聚醚的平均羟基官能度估计为3.5。通过理论质量平衡,该基础多元醇的可更新物含量为63.6%。

[0174] 基础多元醇B的制备:

[0175] 基础多元醇B为具有高含量的可更新资源的短链聚醚多元醇。该基础多元醇是如下制备的:

[0176] 在室温下,将45.2kg VGSM和99.8kg大豆油(经精炼、漂白和脱臭处理的)装入80加仑(大约300升)不锈钢压力级烷氧化化反应器中,所述反应器处于穿过蒸汽空间的“氮气吹扫”下。

[0177] 将反应器密封,并采用氮气加压至2bar的绝对压力,然后释放该压力。再重复该操作两次以确保所述反应器内没有空气。将反应器的内容物加热至125℃,并在反应器中建立1.1bar的绝对氮气压力。

[0178] 在冷却反应器时,逐渐向反应器中供入环氧乙烷(E0),以使得液相的温度保持在125℃。通过反馈回路控制系统和安全性提案控制E0的进料速率,以限制在任何时间存在于反应器的蒸汽空间的未反应的氧化物总量,并通常保持恒定的压力。

[0179] 在300分钟内供入总量为74.9kg的环氧乙烷。使反应混合物在125℃至130℃下进行后反应,直至压力降低至稳定值,这表明所有的E0已反应。

[0180] 将反应器的内容物冷却至90℃,随后加入0.63kg浓度为88%(重量/重量)的乳酸水溶液以中和所述多元醇的残余碱性。将该反应混合物加热回升至110℃,对反应器的蒸汽空间施加完全的真空以从多元醇产物中除去水分。加入足够量的抗氧化剂A以相当于多元

醇产物中500ppm的抗氧化剂。使其充分混和,随后冷却,并在氮气“氛围”下从反应器中排出产物。

[0181] 该聚醚产物为具有均匀外观的透明液体。基础多元醇B的分析特性列于表2B中:

[0182] 表2B:基础多元醇B的特性

[0183]

羟基数, (mg KOH/gm)	207
在25℃下的粘度, mPa-sec	144
颜色, Gardner	2
pH (异丙醇/水)	8
MW分布, 经由GPC的多分散性	1.15
经由GPC的Mw平均值	625
经由GPC的Mw峰值	748

[0184] 通过理论计算,该聚醚的平均羟基官能度估计为2.1。通过理论质量平衡,该基础多元醇的可更新物含量为57%。

[0185] 随后在独立的方法中使用这两种基础多元醇,基础多元醇A和基础多元醇B,制备聚合物多元醇(PMPO)。

[0186] 使用以下组分制备聚合物多元醇:

[0187] 多元醇A:山梨醇的环氧丙烷加合物,含8%环氧乙烷且羟基数为28。

[0188] 基础多元醇A:透明液态聚醚多元醇,其官能度为3.6、数均分子量为591且OH数为397,且其包括如上所述的VGSM、蔗糖和大豆油与环氧丙烷的酯交换/烷氧基化产物。

[0189] 基础多元醇B:透明液态聚醚多元醇,其官能度为2.1、数均分子量为629且OH数为207,且其包括如上所述的VGSM和大豆油与环氧乙烷的酯交换/烷氧基化产物。

[0190] CTA:异丙醇,链转移剂。

[0191] SAN:苯乙烯:丙烯腈单体。

[0192] TMI:异丙烯基二甲基苯基异氰酸酯(不饱和的脂族异氰酸酯),由Cytec Industries作为**TMI®**出售。

[0193] TBPO:过氧辛酸叔丁酯。

[0194] AIBN:2,2'-偶氮二异丁腈,自由基聚合引发剂,可从E.I.DuPont de Nemours and Co.作为VAZO 64商购获得。

[0195] TAPP:过氧新戊酸叔戊酯,自由基聚合引发剂,可从Akzo-Nobel和United Initiators商购获得。

[0196] 粘度:通过Cannon-Fenske粘度计测量的粘度(cSt,在25℃下)。

[0197] 过滤

[0198] 阻力(即过滤性):过滤性是通过以下方式测定的:用2重量份的无水异丙醇(例如400克)对1重量份的聚合物多元醇样品(例如,200克)进行稀释,以消除任何粘度施加的限制,相对于筛网的固定横截面(例如11/8直径)使用固定量的材料,以使得全部聚合物多元醇和异丙醇溶液在重力下通过150目的筛网。所述150目筛网具有平均网孔开口为105微米正方形网孔,且其是“标准泰勒”150正方形网孔筛网。

[0199] 制备大分子单体的一般程序:

[0200] 大分子单体A:通过在75℃下将多元醇A(100份)、TMI(2份)和100ppm辛酸亚锡催化剂加热2小时来制备。

[0201] 制备预制的稳定剂的一般程序:

[0202] 在两阶段反应系统中制备预制的稳定剂,该反应系统包括配备有叶轮和4块挡板的连续搅拌釜反应器(CTSR)(第一阶段)和塞流反应器(第二阶段)。在各反应器中的滞留时间为约60分钟。将反应物从进料罐中经过在线静态混合器,然后经过进料管连续地泵入反应器中,在反应器中充分混合。将反应混合物的温度控制在120℃。使来自第二阶段反应器的产物连续地溢流经过压力调节器,该压力调节器被设计为将各阶段的压力控制在65psig。然后使产物即预制的稳定剂穿过冷却器并进入收集容器中。所述预制的稳定剂配方示于表3。

[0203] 表3:预制的稳定剂组成:

[0204]

预制的稳定剂	PFS A
CTA类型	异丙醇
进料中的CTA,重量%	30-80%
大分子单体	大分子单体A

[0205]

进料中的大分子单体,重量%	10-40%
进料中的单体,重量%	10-30%
TBPO浓度,重量%	0.01-2%

[0206] 在表3中,所述重量%浓度是基于总进料计的。

[0207] 聚合物多元醇制备:

[0208] 这一系列实施例涉及聚合物多元醇的制备。在两阶段反应系统中制备聚合物多元醇,该两阶段反应系统包括配备有叶轮和4块挡板的连续搅拌釜反应器(CTSR)(第一阶段)和塞流反应器(第二阶段)。在各反应器中的滞留时间为约60分钟。将反应物从进料釜经过在线静态混合器,然后经过进料管连续地泵入反应器中,在反应器中充分混合。将反应混合物的温度控制在115℃或120℃。使来自第二阶段反应器的产物连续地溢流经过压力调节器,该压力调节器被设计为将各阶段的压力控制在45psig。然后使产物即聚合物多元醇穿过冷却器,进入收集容器中。对所述粗产物进行真空汽提以除去挥发物。在汽提之前,从在粗聚合物多元醇中所测量的单体的浓度计算产物中的总聚合物的重量百分数。将上述表3中的预制的稳定剂PFS A用于制备表4中的实施例中的聚合物多元醇。所有百分数是以总进料的重量%来表达的。

[0209] 表4:聚合物多元醇1-5

[0210]

实施例	PMPO 1	PMPO 2	PMPO 3	PMPO 4	PMPO 5
基础多元醇 (在总进料中的重量%)	A(65.3%)	A(63.6%)	A(60.6%)	B(46.8%)	B(46.8%)
SAN单体 (在总进料中的重量%)	28.6%	27.7%	30.6%	40.3%	40.3%
S:AN重量比	65:35	65:35	65:35	62:38	50:50
PFS A (在总进料中的重量%)	5.5	8.3	8.3	12.5	12.5
总CTA (在总进料中的重量%)	3.6%	5%	5%	7.5%	7.5%
AIBN引发剂 (在总进料中的重量%)	0.25%	0%	0%	0%	0%
TAPP引发剂 (在	0%	0.38%	0.5%	0.4%	0.4%

[0211]

总进料中的重量%)					
固体 (重量%)	26%	24%	28%	37%	39%
粘度 (cSt, 在25℃下)	7355	7292	9723	1787	12903
OH数	293*	290	266	114	116
150目过滤	100%	100%	100%	100%	100%

[0212] *该OH数为理论值和计算值,而不是测量的。

[0213] 将表4中所形成的所有聚合物多元醇是如本文所定义的储存稳定的。在实验室老化6个月后,这些聚合物多元醇的过滤特性未显著改变。将聚合物多元醇3-5被用于制备杯状泡沫材料,所述杯状泡沫材料使用表5中所列的烃发泡的 (hydrocarbon-blown) 聚异氰脲酸酯配方。

[0214] 除了上述聚合物多元醇之外,使用以下组分制备这些泡沫材料。

[0215] 聚酯多元醇A:由邻苯二甲酸酐和二甘醇制备聚酯多元醇,官能度为约2,数均分子量为约468,OH数为约240,可从Stepan Company, Northfield, IL作为**Stepanpol®PS-2412**商购获得。

[0216] 多元醇B:蔗糖、丙二醇和水的环氧丙烷加合物,官能度为约5.2且羟基数为约470。

[0217] Fyrol PCF:磷酸三(2-氯异丙基)酯,阻燃剂。

[0218] Saytex RB-79:四溴邻苯二甲酸酐的二酯/醚二醇,阻燃剂。

[0219] Tegostab B-8465:适用于稳定PIR泡沫的硅氧烷表面活性剂,是Evonik Goldschmidt Corp., Hopewell, VA的产品。

[0220] 催化剂A:于25%二甘醇中的75%辛酸钾,可作为Dabco K15商购获得。

[0221] 催化剂B:用于聚氨酯泡沫材料制备的胺催化剂,CAS号为86003-73-8,可从Air Products and Chemicals Corp.,Allentown,PA作为POLYCAT 43商购获得。

[0222] 催化剂C:双(2-二甲基氨基乙基)(甲基)胺,可从Bayer MaterialScience LLC of Pittsburgh,PA作为Desmorapid PV商购获得。

[0223] 发泡剂A:环戊烷和2-甲基丁烷的70:30pbw混合物,其可从ExxonMobil Chemical Company of Houston,TX作为EXXSOL™1600商购获得。

[0224] 由列于下表中的重量份的组分来制备聚异氰酸酯泡沫材料。首先将多元醇和其他组分组合,随后使其与异氰酸酯反应。在实验室中,使用为本领域技术人员已知的手动混合步骤来制备这些泡沫材料。

[0225] 表5:由聚合物多元醇制备泡沫

[0226]

泡沫材料实施例	泡沫材料 1 (对照)	泡沫材料2	泡沫材料3	泡沫材料4	泡沫材料5
泡沫材料配方	pbw	pbw	pbw	pbw	pbw
聚酯多元醇A	49.21				
基础多元醇B		50.15			
PMPO 5				49.21	
PMPO 4					49.21
PMPO 3			49.21		
多元醇B	16.40	16.40	16.40	16.40	16.40
Fyrol PCF	13.80	13.80	13.81	13.81	13.81
Saytex RB-79	3.41	3.41	3.41	3.41	3.41
Tegostab B-8465	2.27	2.27	2.27	2.27	2.27
催化剂A	1.73	1.40	1.73	1.73	1.73
催化剂B	0.84	0.70	0.84	0.84	0.84
催化剂C	0.20	0.18	0.20	0.20	0.20
水	0.29	0.29	0.30	0.30	0.30
发泡剂A	11.85	11.40	11.83	11.83	11.83
多元醇, 总计	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Iso, 总计(异氰酸酯A)	157.2	146.7	166.2	166.3	155.6
异氰酸酯指数	281	280	282	405	381
手动混合反应性 @25℃ (I/R):					
乳白时间(sec)	13	10	30	10	9
凝胶时间(sec)	32	31	74	34	30
上升时间(sec)	64	58	116	71	75
消粘时间(sec)	65	58	126	81	81
自由上升密度(pcf)	2.74	2.98	2.89	2.45	2.46

[0227] 如通过乳白时间和凝胶时间所指示的,泡沫材料配方的一般反应性特征清楚地表

明由PMP0 3制备的泡沫材料进行反应是相当慢的。由于该聚合物多元醇是采用基础多元醇A制备的,该聚合物多元醇几乎不包含高浓度的伯羟基端基,所以这并不令人惊讶。泡沫材料4和5具有最低的泡沫密度,它们是在较高的异氰酸酯指数下制备的。

[0228] 由实施例中的PMP0制备的手动混合泡沫材料通常为半硬质的和易碎的,具有吸收能量的泡沫材料的共性。

[0229] 为制备燃烧箱部件,使用上述相同的配方在实验室中重新制备泡沫,只是量更大。在小规模的实验室燃烧试验“Mobay小型隧道试验”中,测试所得泡沫材料的可燃性行为。

[0230] 该测试的结果在下表6中给出。

[0231] 表6:

[0232]

泡沫材料实施例	泡沫材料1	泡沫材料3	泡沫材料4	泡沫材料5
Mobay小型隧道试验, 烟度值	283	486	384	314
Mobay小型隧道试验, 火焰蔓延值 (Flame Spread Value)	28	37	38	36

[0233] Mobay小型隧道试验:

[0234] 在该小规模隧道测试中的性能大致与用于进行ASTM E-84测试的斯坦纳隧道(Steiner Tunnel)所得的结果相关。将核心泡沫材料样品切割为67/8"×48"×最高达为2"厚度(17.46cm×121.92cm×最高达5.08cm)。将样品置于隧道中,并通过燃烧器点燃,所述燃烧器的位置使得焰舌位于距离隧道起始端的14"(35.56)处。在定时的间隔时,通过操作者透过安装在隧道“底部(floor)”的视窗观察而记录来自燃烧着的泡沫材料的火焰沿隧道的进程。所述操作者实际上通过查看放置于升高的隧道装置下方的角镜的反射来监测火焰。隧道通风系统中的光学遥感器收集用于计算烟度指数的数据。48英寸(121.92cm)样品(FSC₄₈)的火焰蔓延常数使用以下方程进行计算:

$$[0235] \quad \frac{\text{平均距离} - 14}{FSC_{48}} = \frac{29.9 - 14}{22}$$

[0236] 基于在斯坦纳隧道和拜耳小型隧道中对测试样品所得的结果进行历史比较,25或更小的FSC₄₈和250或更小的烟度指数对应于25或更小的E-84蔓延,其具有450或更小的烟度指数。然而,重要的是,要注意到由拜耳小型隧道测试得到的任何结果描述了在受控的实验室条件下材料对热和火焰的响应,并且这些结果不应用于评估或管理在实际的火灾情况下与它们有关的着火危险。

[0237] 虽然在前文中为了说明的目的对本发明进行了详细的描述,但应理解,这些详细描述仅仅是为了说明,在不偏离本发明的精神和范围的情况下,本领域技术人员可以对其进行修改,只是本发明可通过权利要求书限定。