



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101166776 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200680014603.0 *CO8G 63/664*(2006.01)
(22) 申请日 2006.04.27 *CO8G 63/685*(2006.01)
(30) 优先权数据 *CO8G 18/00*(2006.01)
60/676,348 2005.04.29 US
(85) PCT申请进入国家阶段日 (56) 对比文件
2007.10.29 US 4267081, 1981.05.12, 全文.
(86) PCT申请的申请数据 GB 1572913, 1977.01.24, 全文.
PCT/US2006/016173 2006.04.27 WO 99/52623 A1, 1999.10.21, 全文.
(87) PCT申请的公布数据 审查员 叶坤
W02006/118995 EN 2006.11.09
(73) 专利权人 陶氏环球技术公司
地址 美国密歇根州
(72) 发明人 Z·利森科 D·A·巴布
K·J·斯塔特 R·普朗格 张民
A·K·施罗克
(74) 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司
公司 11314
代理人 程伟
(51) Int. Cl.
CO8G 63/06(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 17 页

(54) 发明名称

含有仲醇基团的聚酯型多元醇及其在制备如柔性聚氨酯泡沫的聚氨酯中的应用

(57) 摘要

含有仲羟基基团的共聚多酯是可用于制备聚氨酯的多元醇。其可以通过含有仲羟基的脂肪酸或其酯与含有羟基和 / 或伯氨基或仲氨基基团的引发剂反应制得。尤为关注的共聚多酯包括衍生自聚(环氧乙烷)引发剂的聚(环氧乙烷)链段。

1. 一种在 50℃下为液体的共聚多酯,其具有 (a) 引发剂链段,该引发剂链段为从具有至少两个羟基、伯氨基或仲氨基基团且非丙三醇的引发剂化合物中除去羟基和氨基氢原子所得的残基,和 (b) 每个共聚多酯分子平均至少 3 个酯单元,所述酯单元衍生自具有 7 个或 7 个以上碳原子的含有羟基的脂肪酸或两种或两种以上所述脂肪酸的混合物,其中至少部分含羟基的脂肪酸为含有从脂肪酸的酸根上的羰基碳移开至少 5 个碳原子的仲羟基基团的含仲羟基的脂肪酸,其中共聚多酯含有相对于每个共聚多酯分子为 3.5 至 10 个的衍生自含有羟基的脂肪酸的酯单元,共聚多酯中 5 至 95% 的酯单元衍生自含有仲羟基的脂肪酸,且部分酯单元衍生自含有伯羟基的脂肪酸。

2. 根据权利要求 1 所述的共聚多酯,其中部分酯单元衍生自不含羟基基团的脂肪酸。

3. 根据权利要求 1 所述的共聚多酯,其中含有伯羟基的脂肪酸含有一个或多个羟甲基基团。

4. 根据权利要求 3 所述的共聚多酯,其中部分酯单元衍生自不含羟基基团的脂肪酸。

5. 根据权利要求 1 所述的共聚多酯,其具有 400 至 2000 的羟基当量,且每个分子含有 2 至 3.5 个羟基基团。

6. 根据权利要求 5 所述的共聚多酯,其中含有仲羟基基团的脂肪酸为蓖麻油酸、12- 羟基十八酸、14- 羟基 - 二十碳 -9- 烯酸、14- 羟基二十碳酸或其混合物。

7. 根据权利要求 6 所述的共聚多酯,其含有相对于每个引发剂化合物上的羟基、伯氨基或仲氨基基团为 3.5 至 10 个的酯单元。

8. 任意前述权利要求所述的共聚多酯,其中引发剂链段为聚醚。

9. 一种聚氨酯泡沫,其是通过在发泡剂存在的条件下,使至少一种有机聚异氰酸酯和包括至少一种高当量多元醇的异氰酸酯 - 反应性组分反应制备的,其中至少 10 重量%的高当量多元醇是权利要求 1-7 任意所述的共聚多酯。

10. 一种制备柔性聚氨酯泡沫的方法,包括形成包括至少一种高当量多元醇、至少一种异氰酸酯、至少一种发泡剂、至少一种表面活性剂和至少一种有机锡催化剂的混合物,和使所述混合物经受足以引起混合物膨胀和固化以形成柔性聚氨酯泡沫的条件,其中该高当量多元醇包括至少一种如权利要求 1-7 任意所述的共聚多酯。

含有仲醇基团的聚酯型多元醇及其在制备如柔性聚氨酯泡沫的聚氨酯中的应用

[0001] 本申请要求 2005 年 4 月 29 日提出的美国临时申请 No. 60/676, 348 的权益。

技术领域

[0002] 本发明涉及聚酯型多元醇 (polyester polyols), 制备聚酯型多元醇的方法, 以及由聚酯型多元醇制备的聚氨酯聚合物。

背景技术

[0003] 聚氨酯是通过聚异氰酸酯和多元醇反应制得的。通过使用由二醇或多元醇与二羧酸的酯缩合反应得到的聚酯型多元醇制备柔性泡沫 (flexible foams), 进行了聚氨酯的第一次大规模商业生产。由于聚醚型多元醇的低成本和制备较广范围多元醇的能力, 聚酯型多元醇被聚醚型多元醇 (polyether polyols) 代替。通过在含有活性氢起始化合物 (starting compounds) (如低分子量的多元醇和多胺) 的引发剂化合物存在的条件下, 聚合衍生自石油原料的环氧化物 (环氧乙烷) 制得聚醚。

[0004] 引起关注的是, 以衍生自年可再生资源 (annually renewable resources) 如植物油或动物脂的多元醇产品代替石油基多元醇。由于地理政治事务 (geopolitical issues) 和越来越多的全球需求引起的石油价格的易变性、农业大国变得更少依靠进口原料的需要和建立更可持续的经济的需要, 而驱动了这种关注。

[0005] 已尝试了多种从植物油制备多元醇方法。如, 已由“吹制”大豆油制备了用于柔性聚氨酯泡沫的多元醇。吹制大豆油由其制备工艺得名, 其中用空气氧化大豆油以形成反应性羟基基团。然后, 用低分子量的多元醇如丙三醇或蔗糖对被氧化的材料酯交换。所得聚醚型多元醇倾向于具有余臭、暗色和油状感 (oily feel)。由那些多元醇制备的聚氨酯泡沫倾向于具有不良的物理性质。只有通过将它们以较小比例与常规聚醚型多元醇掺和才能由这些多元醇制得品质良好的泡沫。

[0006] 最近, 已研发出衍生自脂肪酸的高官能度聚酯型多元醇材料, 如 W004/096882 和 W004/096883 所述, 两者均并入本文作为参考, 这些聚酯型多元醇均通过使多羟基引发剂和某些羟甲基化的 (hydroxymethylated) 脂肪酸反应制得。这些多元醇可用于柔性泡沫和其他聚氨酯应用中。然而, 制备这些多元醇需要多个工艺步骤。因此需要更简单的制备方法。此外, 这些多元醇主要具有伯羟基基团, 其活性大于在某些聚氨酯应用上所需的活性。结论是, 使用这些多元醇可能在某些情况下导致窄加工窗口 (narrow processing windows)。这有时表现在配方中对锡催化剂用量的灵敏度上, 在那些情况下, 锡催化剂的用量必须控制在很小的范围内以制得合格的泡沫产品。在很多商业发泡环境中很难达到那样的催化剂用量的精确控制。

[0007] 硬质聚氨酯泡沫 (Rigid polyurethane foams) 由蓖麻油或蓖麻油副产物制得。

[0008] 因此, 需要提供基于可再生资源、能够容易的制备并可用于多种聚氨酯应用的多元醇。尤其需要提供能够在柔性聚氨酯泡沫配方中用作主要或甚至唯一的高当量多元醇组

分的多元醇,以提供具有良好性能的泡沫。更需要的是,能用基于可再生资源的多元醇提供形成聚氨酯泡沫的组分,且其允许相当宽的加工范围 (processing latitude)。

发明内容

[0009] 一方面,本发明为液体共聚多酯,其具有 (a) 引发剂链段,该引发剂链段为从具有至少两个羟基、伯氨基或仲氨基基团且非丙三醇的化合物中除去羟基和氨基氢原子所得的残基,和 (b) 每个共聚多酯分子平均至少 3 个酯单元,该酯单元衍生自具有 7 个或 7 个以上碳原子阿含有羟基的脂肪酸或两种或两种以上所述脂肪酸的混合物,其中至少部分含有羟基的脂肪酸含有从脂肪酸的酸根上的羰基碳移开至少 5 个碳原子的仲羟基基团。本发明的另一方面包括通过使这种液体共聚多酯与聚异氰酸酯反应形成的聚氨酯,以及制备这种聚氨酯的方法。

[0010] 在第一方面的优选具体实施方案中,引发剂链段为聚醚。

[0011] “衍生的”在本文用作速记术语 (shorthand term),意思是所讨论的酯单元对应于在脂肪酸或其酯参与酯化 (或对于酯,酯交换) 反应以形成共聚多酯多元醇之后得到的残基。该残基相当于分别从脂肪酸或酯中除去 -OH 基团或 -OR 基团得到的残基,和除了酯单元形成分子的末端部分的情况以外从脂肪酸或酯上的任意羟基基团除去氢原子得到的残基。

[0012] 这方面的共聚多酯可用于制备聚氨酯,尤其是柔性 (或弹性) 聚氨酯。某些具体实施方案为尤其适用于制备柔性聚氨酯泡沫的多元醇。因此,本发明的第二部分为在发泡剂 (blowing agent) 存在的条件下,通过使至少一种有机聚异氰酸酯和包括至少一种高当量多元醇的异氰酸酯-反应性组分反应制备的聚氨酯泡沫,其中至少 10 重量%的高当量多元醇是第一部分的共聚多酯。本发明的第三部分是制备聚氨酯泡沫的方法。

[0013] 在另一方面,本发明为液体共聚多酯,其具有 (a) 引发剂链段,该引发剂链段为从具有至少两个羟基、伯氨基或仲氨基基团的化合物中除去羟基和氨基氢原子所得的残基,和 (b) 每个共聚多酯分子平均至少 3.5 个酯单元,该酯单元衍生自具有 7 个或 7 个以上碳原子的含有羟基的脂肪酸或两种或两种以上所述脂肪酸的混合物,其中至少部分含有羟基的脂肪酸含有从脂肪酸的酸根上的羰基碳移开至少 5 个碳原子的仲羟基基团。

[0014] 在每种情况下,大部分重量的共聚多酯来自可便利地从年可再生、自然存在的资源得到的脂肪酸材料。可在有限的工艺步骤内容易地由那些脂肪酸材料制备共聚多酯。使用这些共聚多酯型多元醇可容易地制得品质良好的聚氨酯。已发现即使在作为泡沫配方中唯一的高分子量多元醇组分使用时,也可容易地加工成具有良好物理性能的柔性聚氨酯泡沫的某些共聚多酯的具体实施方案。已发现使用本发明的多元醇在柔性泡沫生产上允许大于当使用某些其他的植物油-基多元醇时所观察到的相当宽的加工范围。对锡催化剂用量的灵敏度降低是通常在本发明中可观察到的具体益处。

[0015] 本发明的共聚多酯是引发剂和含有羟基的脂肪酸的共聚多酯。其包括引发剂链段和衍生自含有羟基的脂肪酸的酯单元。引发剂链段是引发剂化合物,如下所述,与脂肪酸或脂肪酸混合物聚合以形成共聚多酯之后的残留物。酯单元是含有羟基的脂肪酸或其酯聚合之后的残留物。术语“衍生自脂肪酸”在其中用作描述酯单元的速记记录文字 (shorthand),但并非有意要求具体用脂肪酸作为起始材料制备共聚多酯。如下详述,含有羟基的脂肪酸或其对应的酯均可用于制备本发明的共聚多酯。为了本发明的目的,考虑到了由任意这些

起始材料制备的共聚多酯,以具有衍生自含有羟基的脂肪酸的酯单元。

[0016] 引发剂为具有至少两个羟基、伯氨基或仲氨基基团(或这些基团的混合)的有机化合物。对于含有羟基的引发剂,这些基团将会与脂肪酸(酯)反应以形成到它们的酯链接;当引发剂含有氨基基团时,则形成到它们的酰胺链接。引发剂链段相应地为,除去羟基或氨基基团之后残留的引发剂部分。通常优选含有羟基的引发剂,因为含有氨基的引发剂更倾向于形成固体共聚多酯。

[0017] 引发剂化合物可以具有对每一个引发剂化合物中存在的羟基、伯氨基和仲氨基基团,约 31 至约 2000 的当量。更典型地,引发剂当量为 31 至约 750。优选的引发剂当量为约 50 至约 350。尤其优选的引发剂当量为约 75 至约 250。引发剂化合物每个分子合适含有 2 至 12,尤其为 2-6,特别为 2-4 个羟基、伯氨基和/或仲氨基基团。

[0018] 因此,例如,引发剂化合物可为多羟基化合物,如新戊二醇、1,2-丙二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨(糖)醇或蔗糖;链烷二醇如 1,6-己二醇、2,5-己二醇、1,4-丁二醇、1,2-或 1,3-丙二醇、1,4-环己二醇和乙二醇;乙二醇醚如二甘醇、三甘醇、双丙甘醇和三丙二醇;和其他多羟基化合物如 9(10)-羟甲基十八(烷)醇、1,4-二羟甲基环己烷;8,8-二(羟甲基)三环[5,2,1,0^{2,6}]癸烯、Dimerol alcohol(36 个碳原子的二醇,购自 Henkel Corporation)、氢化双酚、9,9(10,10)-二羟甲基十八(烷)醇、1,2,6-己三醇等。在共聚多酯中含有大于 3 个脂肪酸残基的情况下使用丙三醇。

[0019] 多胺引发剂包括乙二胺、新戊二胺、哌嗪、氨基乙基哌嗪(aminoethylpiperazine)、1,6-二氨基己烷、二氨基甲基三环癸烷、二氨基环己烷、二乙烯基三胺(diethylene triamine)、二-3-氨基丙基甲胺和三乙烯基四胺。另一合适的多胺引发剂是胺-封端的聚醚,其通常通过向上述聚醚型多元醇化合物中引入胺基团而形成。在如美国专利 4,433,067 中描述了引入这些氨基基团的方法。当使用多胺引发剂时,共聚多酯将含有酰胺基团。

[0020] 既具有氨基又具有羟基基团的合适的引发剂化合物包括乙醇胺(ethanolamine)、二乙醇胺、三乙醇胺、氨基乙基乙醇胺等。

[0021] 其他有用的引发剂化合物包括多元醇、多胺和氨基乙醇,如美国专利 4,216,344、4,243,818 和 4,348,543 以及英国专利 1,043,507 所述。

[0022] 当共聚多酯用于制备弹性聚氨酯时,优选的引发剂化合物类型为每个分子具有平均两个或两个以上羟基、伯氨基或仲氨基基团的聚醚。合适的这种聚醚包括环氧乙烷、环氧丙烷、2,3-环氧丁烷、四氢呋喃、其混合物等的聚合物或共聚物。聚醚引发剂通常具有约 150 至约 5,000 的分子量,尤其为约 150 至约 3,000,特别为约 300 至约 1,500,最优选为约 300 至 1000。它们每个分子合适具有约 2 至约 12 个羟基基团,优选每个分子含有 2 至 4 个羟基基团。这些羟基基团可为伯羟基或仲羟基基团。

[0023] 为了柔性聚氨酯泡沫的应用,尤其优选的聚醚型多元醇引发剂是环氧乙烷的均聚物或环氧乙烷与一种或多种其他可共聚单体的共聚物,其具有如前述章节所述的分子量。环氧丙烷是尤其优选的可共聚单体。共聚物优选含有 50-99 重量%的环氧乙烷和 1-50 重量%的共聚单体。已发现这些含环氧乙烷的聚醚引发剂可制备易于加工以形成品质良好的聚氨酯泡沫的共聚多酯。

[0024] 为本发明的目的,脂肪酸为在包括酸根上的羰基碳原子的在其最长链上具有至少

7个碳原子的线性或支化脂肪族羧酸。脂肪酸优选含有10至30个碳原子,尤其为12至24个碳原子。脂肪族基团可在链上的一个或多个位置含有碳-碳不饱和键,还可含有惰性取代基如卤素(尤其是氯和溴)或硝基基团。碳-碳不饱和键的存在可能提高由共聚多酯制备的聚氨酯的某些性能。

[0025] 至少部分脂肪酸具有仲羟基基团,即键合到至少和两个其他碳原子键合的碳原子上的羟基。仲羟基基团键合到从羧酸基团的羰基碳上至少移开5个碳原子的碳原子上,因为位置更靠近羰基的仲羟基倾向于参与副反应,以形成环状内酯如二氢呋喃酮(dihydrofuranones)或四氢吡喃酮(tetrahydropyranones)。羟基优选从羰基碳移开约6至约16个碳原子。当计算羟基基团从羰基碳移开多远时,计入羟基键合到的碳原子,但不计入羰基碳。

[0026] 衍生自含有仲羟基的脂肪酸的酯单元可能组成高达100%的共聚多酯中的酯单元。可选择地,部分酯单元可能衍生自含有伯羟基集团或不含羟基基团的脂肪酸。在这些情况下,衍生自含有仲羟基的脂肪酸的酯单元可能组成从1、5、10、25或50%的共聚多酯中的酯单元,至99%、95%、90%、75%、50%或25%的该酯单元。

[0027] 如果存在,含有伯羟基的脂肪酸合适组成共聚多酯中含有伯羟基和仲羟基的脂肪酸单元总数的约1至约95摩尔%,优选1至80摩尔%,更优选1至50摩尔%。伯羟基基团优选从脂肪酸的羰基碳原子移开至少为5,优选为6至16个碳原子。

[0028] 脂肪酸可能含有一个、两个、三个或三个以上羟基基团。通常优选脂肪酸含有仅仅一个单羟基基团。具有多个羟基基团的脂肪酸倾向于制得支化的共聚多酯,其通常具有较高的羟基官能度。其分子结构通常更复杂和多变。具有仅仅一个单羟基基团的脂肪酸倾向于形成具有由引发剂化合物的选择确立的官能度和支化的共聚多酯。

[0029] 酯单元还可以包括相对少比例(达约30摩尔%,优选为达约20摩尔%,尤其为达约15摩尔%)的不含羟基基团的脂肪酸残留物。这些酯单元担当链终止剂,其存在倾向于减小共聚多酯的羟基官能度以及在聚合过程中调节分子量。

[0030] 每个共聚多酯可能含有3至20或20以上衍生自含有羟基的脂肪酸(或酯)的酯单元。通常,这种酯单元的数目与引发剂一起选择,以使共聚多酯在50°C下为液体,优选在22°C下也为液体。具有对聚氨酯应用特别有用的分子量的液体共聚多酯典型地含有3至12,尤其为3.5至10个衍生自含有羟基的脂肪酸的酯单元。尤其优选的共聚多酯,对每个引发剂化合物上的羟基、伯氨基和仲氨基基团,含有约1至约5,更优选为约1至约3,尤其为约1至约2个衍生自脂肪酸的酯单元。

[0031] 本发明的共聚多酯可以由一步法或两步法制备。此外,可能从某些不饱和脂肪酸(或酯)形成含有仲羟基的脂肪酸(或酯),并一步将其低聚(oligomerize),然后与引发剂化合物反应以形成共聚多酯。

[0032] 在一步法中,引发剂化合物与脂肪酸或其酯组合,并使其经受可使引发剂化合物和脂肪酸聚合以形成共聚多酯的条件。合适的反应条件包括高温、减压(以在其形成时就除去如水和低级醇等缩合产物)和使用催化剂如路易斯酸等以促进反应。通常,公知的形成聚酯的反应条件均合适,前提是反应温度合适地维持在约190°C以下,优选低于170°C,以避免由含有仲羟基的脂肪酸形成内酯。在较高温度下,可观察到脱水反应,导致从含有仲羟基的脂肪酸分子失去羟基基团。这限制了共聚多酯中的分子量和官能度,也引入了

碳-碳不饱和键。真空度通常合适小于 50mm Hg(-6.8kPa)、优选为 0.5 至 20mm Hg(~ 0.07 至 -2.7kPa), 虽然可以使用更高的压力, 甚至常压。反应进行足够形成所需聚合程度的共聚多酯的时间。1 至 72 小时的反应时间通常足够。

[0033] 合适的聚合反应催化剂包括多种路易斯酸, 尤其是锡或钛基聚合反应催化剂。这种催化剂得例子在美国专利 5, 498, 651 和 5, 547, 984 中有所描述, 已将其公开并入本文作为参考。两种或两种以上的催化剂可一起使用或顺序使用。典型的催化剂用量为以单体重量计, 0.01 至 5 重量%, 更典型的用量为约 0.1 至 0.25 重量%。

[0034] 在一步法中, 可以将脂肪酸或酯一次、连续地或两次或两次以上增量 (increments) 加到催化剂。

[0035] 如果使用脂肪酸混合物, 如果需要, 可以将多种脂肪酸 (或酯) 作为混合物加到引发剂, 或以任意顺序加入。脂肪酸 (酯) 加入的顺序可能影响共聚多酯中伯羟基和仲羟基的比例。在使用不含羟基基团的脂肪酸 (酯) 的情况下, 对应的残留物将形成链末端 (chain termini)。

[0036] 在某些具体实施例中, 共聚多酯可能主要具有仲羟基基团。通过 (1) 使用高摩尔比例 (高达 100mole-%) 的含有仲羟基的脂肪酸 (酯) 和 / 或 (2) 在反应接近终点时加入含有仲羟基的脂肪酸 (酯) 有利于仲羟基基团的形成。也可以通过用环氧丙烷或更高级的环氧烷烃烷氧基化 (alkoxylating) 引入仲羟基。

[0037] 在其他具体实施方案中, 共聚多酯可能主要具有伯羟基基团。伯羟基基团可通过使用含有伯羟基的脂肪酸 (酯), 将含有伯羟基的酯单元引入共聚多酯而形成。在这些情况下, 通过 (1) 在共聚多酯合成中使用较高比例的含有伯羟基的脂肪酸 (酯) 和 (3) 在反应接近终点时加入含有伯羟基的脂肪酸 (酯) 以有利于伯羟基基团形成。也可以通过用环氧乙烷烷氧基化引入伯羟基。

[0038] 可以通过多种方式控制分子量, 包括 (1) 选择脂肪酸对引发剂化合物的比例 (2) 包括不含羟基基团的脂肪酸, 并调节其相对含量, 和 (3) 调节反应参数, 如温度、真空度、反应时间和催化剂的类型和用量。通常, 增大脂肪酸对引发剂化合物的比例倾向于增大共聚多酯的分子量。不含羟基基团的脂肪酸形成链末端并因此限制分子量, 同时也降低官能度。因此, 增加其使用量倾向于引起形成相应的较低分子量的共聚多酯。

[0039] 约 3 至约 10 摩尔脂肪酸 (酯) 每当量引发剂化合物的比例通常合适用于制备用于聚氨酯应用的共聚多酯。优选地, 不超过 30mole% 的所用的脂肪酸 (酯) 不含羟基基团。

[0040] 除了首先将脂肪酸 (酯) 低聚到所需的聚合程度, 然后使所得低聚物 (oligomers) 与引发剂化合物反应以形成共聚多酯外, 两步法是类似的。反应条件通常类似于对一步法所述的那些。在两步法的改良中, 由不饱和脂肪酸制得含有羟基的脂肪酸 (酯), 并在单一步骤中低聚, 所得低聚物进一步与引发剂化合物反应。进行这种反应的方法在如美国专利 6, 018, 063 中有所描述。

[0041] 合适的含有仲羟基的脂肪酸和酯具有至少 7 个碳原子, 并优选含有 10-30 个碳原子。这些脂肪酸和酯含有末端酸或酯基团, 以及可能含有惰性取代基如卤素或硝基的无环烃“尾巴”, 如前所述。该烃“尾巴”可含有一个或多个位置的碳-碳不饱和键, 典型地为碳-碳双键。仲羟基基团位于“尾巴”上, 离开酸或酯基团上的羰基碳至少 5 个碳原子。

[0042] 含有仲羟基的脂肪酸 (酯) 优选衍生自自然存在的植物油或动物脂。一种自然

存在的含有仲羟基的脂肪酸是蓖麻油酸,其为在 9- 位置具有碳 - 碳双键且在 12- 位置具有羟基基团的 18 碳原子脂肪酸。这种酸组成了约 87% 的蓖麻油酸中的组分脂肪酸。其氢化的对应物,12- 羟基十八酸 (12- 羟基硬脂酸) 易于通过氢化蓖麻油酸制备。另一种自然存在的含有仲羟基的脂肪酸是 lesquerelic acid 或 14- 羟基 - 十二碳 -9- 烯酸 (14-hydroxy-dodec-9-enoic acid),其组成了约 55-64% 的 lesquerella oil 中的组分脂肪酸。能将其氢化以形成 14- 羟基月桂酸 (14-hydroxydodecanoic acid)。

[0043] 含有仲羟基的脂肪酸也可由不饱和脂肪酸通过碳 - 碳双键与水反应制得。这可能通过与含水高氯酸 (aqueous perchloric acid) 在高温下反应达到。如前所述,这种制备方法可能在所得含有羟基的脂肪酸聚合以形成有时名为“estolide”的低聚物的条件下进行。这种方法在如美国专利 6,018,063 和 Isbell 等人, J. Amer. Oil Chem. Soc., 71(4)379 (1994) 中有所描述。在 9,10- 位置具有一个碳 - 碳双键的油酸 (Oleic acid) 是一种合适的起始脂肪酸,在水解反应后可制得 9 或 10- 羟基十八酸。油酸是橄榄油和大豆油的组分。其他可从植物油或动物脂肪得到的不饱和羧酸也类似地可用作起始材料。

[0044] 另一类含有仲羟基的脂肪酸可通过使如油酸等不饱和脂肪酸和蚁酸在酸催化条件下反应,然后与水基皂化 (saponification) 制得。这些方法在如美国专利 2,759,953 中有所描述。这种方法既适用于油酸也适用于其他不饱和脂肪酸。

[0045] 也可以使用所谓的“吹制的”脂肪酸。这些脂肪酸在如钴等催化剂存在的条件下与湿空气反应,以主要形成二羟基脂肪酸。对于大豆油,所得产物主要是 9,10- 二羟基硬脂酸。John 等人, J. Appl. Polym. Sci. 86,3097 (2002) 和 Swern 等人, JACS, 67,1134 (1945) 描述了制备这类吹制的大豆油的方法。

[0046] 合适的含有伯羟基的脂肪酸 (酯) 包括在 WO 04/096882 中描述的羟甲基化的脂肪酸和酯。这类羟甲基化的脂肪酸 (酯) 的例证包括 9, (10) 羟甲基硬脂酸及其甲酯,以及其他从植物油和动物脂得到的羟甲基化的脂肪酸混合物。这些含有伯羟基的脂肪酸可以通过如美国专利 4,731,486 和 4,633,021,以及 WO 04/096882 所述的甲基甲酰化 (methylformylation) 和氢化方法制备,其均并入本文作为参考。原材料为不饱和脂肪酸或酯,或其混合物,如从大豆油等植物油制得的脂肪酸或酯混合物等。在脂肪酸 (酯) 中的碳 - 碳双键位置引入醛 (-CHO) 基团。某些脂肪酸基团包括多个碳 - 碳双键位置。接下来的氢化步骤将 -CHO 基团转化为羟甲基 (-CH₂OH) 基团,同时氢化任意残留的碳 - 碳键以除去几乎全部碳 - 碳不饱和键。

[0047] 不含羟基基团的脂肪酸 (酯) 是大部分自然存在的植物油和动物脂肪的组分。尤其是在其他植物油中,十六酸 (棕榈酸) 和十八酸 (硬脂酸) 是大豆油和玉米油的组分脂肪酸。

[0048] 通常可通过水解为脂肪酸甘油三酯 (triglyceride) 的相应的植物油或动物脂得到脂肪酸。脂肪酸酯可通过使起始油或脂与低级醇如乙醇,或更优选地甲醇,反应以在酯交换中形成相应的乙基或甲基酯而制得。依照这样得到的脂肪酸或酯结构的不同,其可在共聚多酯形成反应中用作单体而无需改性,或可如上所述改性以加入伯羟基或仲羟基基团和 / 或除去碳 - 碳双键。

[0049] 从自然存在的油或脂肪得到的脂肪酸和酯通常为对应于起始材料的组分脂肪酸的混合物。为使在混合物含有所需比例达到对本发明有用的脂肪酸 (酯) 的范围内,脂肪

酸（酯）可以作为单体或待进一步改性（例如，以赋予羟基基团和 / 或除去碳 - 碳双键）的反应物直接使用。在脂肪酸（酯）组分未达所需比例的情况下，需要将它们纯化和 / 或与其他脂肪酸（酯）掺和以得到所需的脂肪酸（酯）混合物。

[0050] 因此，例如从蓖麻油得到的脂肪酸混合物含有约 87 摩尔%的含有仲羟基基团的蓖麻油酸。其余脂肪酸为饱和与不饱和、含有二羟基和不含羟基的材料的混合物。这种脂肪酸混合物合适无需进一步改性即用于制备本发明的共聚多酯。然而，二羟基 - 取代的脂肪酸的存在倾向于赋予共聚多酯少量支化。因此，可能需要减少那样的材料的比例。此外，需要调节混合物中不含羟基的脂肪酸的比例以在某种程度上控制共聚多酯分子量和官能度。也需要提供某些具有伯羟基的脂肪酸。

[0051] 衍生自蓖麻油的脂肪酸（酯），例如，可以以其自然比例使用；将其纯化以增加蓖麻油酸含量；将其还原以制备饱和的仲醇；和 / 或将其与含有伯羟基的脂肪酸掺和，以制备具有所需的系列属性的脂肪酸（酯）混合物。也可能掺和不同的多种蓖麻油衍生的脂肪酸（酯）或将其与另一含有仲羟基的脂肪酸掺和。Lesquerella oil 衍生的脂肪酸（酯）可被纯化或用类似方法与其他脂肪酸掺和。当氢化这些脂肪酸（酯）以除去碳 - 碳双键时，上述纯化和 / 或掺和步骤可在氢化步骤之前或之后进行。

[0052] 可以通过如蒸馏和重结晶的方法纯化脂肪酸混合物。蒸馏法利用在高温下（在给定的压力下），混合物中含有羟基的脂肪酸和不含羟基的脂肪酸之间沸点温度的不同。如，通过氢化从蓖麻油中得到的蓖麻油酸甲酯 (methyl ricinolate) 制得的 12- 羟基硬脂酸甲酯 (methyl 12-hydroxystearate)，在 $\sim 4\text{mm Hg}$ ($\sim 0.55\text{kPa}$) 下在 202°C 沸腾。一般在蓖麻油脂肪酸酯氢化时制得的硬脂酸甲酯，在上述条件下在 181°C 沸腾。这种沸点温度的不同可用作通过精馏分离的基础。然而，将含有羟基的脂肪酸暴露在这样的温度下可能导致脱水，失去羟基基团并形成不饱和基团。

[0053] 重结晶法也是合适的，并且具有在低温下进行的优点，因而脱水反应不会发生至任意显著的程度。从脂肪酸（酯）混合物的溶液或溶液混合物进行重结晶。烃溶剂，如烷烃，尤其是 $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ 的烷烃，合适用于分离含有羟基的脂肪酸酯和不含羟基的脂肪酸酯。也可使用液化丙烷。在某种程度的高温（如 $35\text{-}70^\circ\text{C}$ ）下，将高负载的 (a high loading of) 脂肪酸酯溶于溶剂中，将混合物冷却以沉淀出所需的脂肪酸酯。然后用冷溶剂洗涤沉淀的结晶，之后在真空中在某种程度的高温下除去残留的溶剂。

[0054] 如果需要，可能将上述共聚多酯烷氧化，以在一个或多个羟基基团上引入聚醚链。也可通过与氨或伯胺反应将其胺化，然后氢化，以用伯胺或仲胺基团代替羟基基团。也可通过用二异氰酸酯封端共聚多酯的 OH 基团，然后通过与水反应，将该引入的封端异氰酸酯基团转化为氨基基团引入伯胺或仲胺基团。

[0055] 本发明的共聚多酯可具有约 400 至约 10,000 或更大的当量。优选的当量为 500 至 2000，尤其优选为 500 至 1200。共聚多酯的羟基官能度优选为约 1.8 至约 6，尤其优选为约 2 至约 3.5 羟基基团 / 分子。优选的分子量为 900 至 5000，尤其优选为 1500 至 3500。

[0056] 本发明的共聚多酯可用于制备聚氨酯。依照共聚多酯分子量、官能度和组成，其可用于制备多种聚氨酯材料，包括硬质微孔 (rigidcellular) 和无孔 (non-cellular) 材料，无孔弹性体、carpet backings、粘合剂、密封胶等。

[0057] 尤为关注的聚氨酯应用为柔性泡沫，因为这种应用代表了衍生自油原料的多元醇

绝大部分的消耗。通过使多元醇或多元醇混合物与至少一种有机聚异氰酸酯反应制得柔性聚氨酯泡沫。在发泡剂存在的条件下进行反应。

[0058] 多元醇或多元醇混合物含有一种或多种高当量的多元醇,其中一种为本发明的共聚多酯。“高当量多元醇”表示具有至少 400 倍于多元醇分子上的羟基、伯胺基和仲胺基团总数的原子质量的多元醇。

[0059] 共聚多酯可为在制备泡沫中使用的唯一高当量多元醇。然而,如果需要,一种或多种附加的高当量多元醇可与共聚多酯一起使用。合适的这类附加的高当量多元醇包括聚醚型多元醇和聚酯型多元醇。聚醚型多元醇包括,例如,环氧丙烷、环氧乙烷、1,2-环氧丁烷、四氢呋喃的聚合物,其嵌段和/或无规共聚物等,它们通过在引子化合物(starter compound)存在的条件下聚合单体制得。尤为关注的是聚(环氧丙烷)均聚物,环氧丙烷和环氧乙烷的无规共聚物,其中聚(环氧乙烷)含量为,如,约 1 重量%至约 30 重量%,环氧乙烷-封端的聚(环氧丙烷)聚合物和环氧乙烷-封端的环氧丙烷和环氧乙烷无规共聚物。对板料泡沫(slabstock foam)应用,该聚醚优选含有 2-4,尤其是 2-3 个主要仲羟基基团/分子,并具有约 400 至约 3000,尤其是约 800 至约 1750 的当量/羟基基团。对高回弹板料和模塑的泡沫(high resiliency slabstock and molded foam)应用,该聚醚优选含有 2-4,尤其是 2-3 个主要仲羟基基团/分子,并具有约 1000 至约 3000,尤其是约 1200 至约 2000 的当量/羟基基团。聚醚型多元醇可含有低末端不饱和基团(如,小于 0.02meq/g 或小于 0.01meq/g),如用所谓的双金属氰化物(DMC)催化剂制得的那些,如美国专利 3,278,457、3,278,458、3,278,459、3,404,109、3,427,256、3,427,334、3,427,335、5,470,813 和 5,627,120 所述。聚酯型多元醇典型地含有约 2 个羟基基团/分子并具有约 400-1500 的当量/羟基基团。也可使用多类聚合物多元醇。聚合物多元醇包括聚合物粒子,如聚脲、聚氨酯-脲、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚苯乙烯-共聚-丙烯腈聚合物粒子在多元醇(典型地为聚醚型多元醇)中的分散体。在美国专利 4,581,418 和 4,574,137 中描述了合适的聚合物多元醇。

[0060] 此外,本发明的多元醇可与另一衍生自可再生资源的多元醇掺和,尤其是如前所述的“吹制的”大豆多元醇或衍生自羟甲基化的脂肪酸或酯的多元醇,如 WO 04/096882 中所述。

[0061] 本发明的共聚多酯合适组成所有柔性泡沫配方中使用的高当量多元醇总重的至少 10%,至少 25%,至少 35%,至少 50%,或至少 65%。共聚多酯可组成高当量多元醇总重的 75%或更多,85%或更多,90%或更多,95%或更多或甚至 100%。

[0062] 除了上述高当量多元醇外,在柔性泡沫配方中可存在一种或更多交联剂。当制备高回弹板料或模塑的泡沫时尤其如此。如果使用,以 100 重量份高当量多元醇计,合适的交联剂用量为约 0.1 重量份至约 1 重量份,尤其是约 0.25 重量份至约 0.5 重量份。

[0063] 为了本发明的目的,“交联剂”为具有三个或三个以上异氰酸酯反应性基团/分子并具有小于 400 的当量/异氰酸酯反应性基团的材料。交联剂优选每个分子含有 3-8,尤其是 3-4 个羟基、伯胺或仲胺基团,并具有 30 至约 200,尤其是 50-125 的当量。合适的交联剂的例子包括二乙醇胺、单乙醇胺、三乙醇胺、单-、二-或三(异丙醇)胺、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。

[0064] 泡沫配方中也可以使用一种或多种增链剂。为了本发明的目的,增链剂为具有两

个异氰酸酯-反应性基团/分子,和小于 400,尤其为 31-125 的当量/异氰酸酯-反应性基团的材料。异氰酸酯-反应性基团优选为羟基、伯脂肪胺或伯芳胺、仲脂肪胺或仲芳胺基团。代表性的增链剂包括乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、双丙甘醇、三丙二醇、乙二胺、苯二胺、二(3-氯-4-氨基苯基)甲烷和 2,4-二氨基-3,5-二乙基甲苯。如果使用,以 100 重量份高当量多元醇计,增链剂含量典型地为约 1 重量份至约 50 重量份,尤其为约 3 重量份至约 25 重量份。典型地在板料和高回弹板料泡沫配方中略去增链剂。

[0065] 用于制备聚氨酯泡沫的有机聚异氰酸酯可为聚合的聚异氰酸酯、芳族异氰酸酯、脂环族异氰酸酯或脂肪族异氰酸酯。示例性异氰酸酯包括间-苯二异氰酸酯、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯、1,6-己二异氰酸酯、四亚甲基-1,4-二异-氰酸酯、环己烷-1,4-二异氰酸酯、六氢化甲苯二异氰酸酯、亚萘基-1,5-二异氰酸酯、甲氧苯基-2,4-二异氰酸酯、二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,4'-亚联苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲氧基-4,4'-二苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基-4-4'-二苯基二异氰酸酯、3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、4,4',4''-三苯基甲烷三异氰酸酯、聚亚甲基聚苯基异氰酸酯(PMDI)、甲苯-2,4,6-三异氰酸酯和 4,4'-二甲基二苯基甲烷-2,2',5,5'-四异氰酸酯。优选地,聚异氰酸酯为二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷-2,4'-二异氰酸酯、PMDI、甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯或其混合物。通常将二苯甲烷-4,4'-二异氰酸酯、二苯甲烷-2,4'-二异氰酸酯及其混合物称为 MDI,其均可使用。通常将甲苯-2,4-二异氰酸酯、甲苯-2,6-二异氰酸酯及其混合物称为 TDI,其均可使用。

[0066] 用于制备柔性泡沫的聚异氰酸酯用量一般用异氰酸酯指数(isocyanate index)表示,即, NCO 基团对反应混合物中的异氰酸酯-反应性基团(如果用水作为发泡剂,包括由水提供的那些)比例的 100 倍。在常规板料泡沫的制备中,异氰酸酯指数典型地为约 95 至 140,尤其为约 100 至 115。在模塑的和高回弹板料泡沫(molded and highresiliency slabstock foam)中,异氰酸酯指数典型地为约 50 至约 150,尤其为约 85 至约 110。

[0067] 聚异氰酸酯和多元醇组分形成泡沫的反应在发泡剂存在下进行。合适的发泡剂包括气体如空气、氮气或氩气,以及物理发泡剂如多种低沸点的含氯氟烃(chlorofluorocarbons)、含氟烃、烃等。在物理发泡剂中优选具有低或零全球变暖和臭氧-贫化潜力的含氟烃和烃。在聚氨酯形成反应条件下分解或反应的化学发泡剂也可以使用。显然最优选的化学发泡剂为水,其与异氰酸酯基团反应以放出二氧化碳并形成脲键。优选水作为唯一发泡剂使用,这种情况下,以 100 重量份高当量多元醇计,典型地使用约 1 重量份至约 7 重量份,尤其为约 2.5 重量份至约 6 重量份的水。水也可与物理发泡剂,尤其是含氟烃或烃发泡剂组合使用。此外,在起沫法(frothing process)中,如二氧化碳、空气、氮气或氩气等气体可用作发泡剂。

[0068] 在泡沫配方中也使用表面活性剂。一般在制备聚氨酯泡沫中使用的多种硅氧烷表面活性剂可用于制备本发明的泡沫。这些硅氧烷表面活性剂的例子可以以商品名 Tegostab™(Th. Goldschmidt and Co.)、Niax™(GE OSi Silicones)和 Dabco™(Air Products and Chemicals)购得。表面活性剂的用量将在某种程度上根据具体用途和具体催化剂变化,但总的来说,以 100 重量份高当量多元醇计,为 0.1 重量份至 6 重量份。

[0069] 泡沫配方通常包括催化剂。具体的催化剂包(catalyst package)的选择将在某种程度上随着泡沫配方中的其他成分变化而变化。催化剂可催化多元醇-异氰酸酯(胶凝)

反应或水-异氰酸酯(起泡)反应(当水用作起泡剂时),或两者。在制备水-吹制的泡沫中,典型地使用至少一种有利发泡反应的催化剂,和至少一种有利胶凝反应的其他催化剂的混合物。

[0070] 已知多种材料可催化聚氨酯形成反应,包括叔胺、叔膦、多种金属螯合物、酸性金属盐、强碱、多种金属醇化物和酚盐以及有机酸金属盐。最重要的催化剂为叔胺催化剂和有机锡催化剂。叔胺催化剂的例子包括:三甲基胺、三乙基胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基乙醇胺、N,N,N',N'-四甲基-1,4-丁二胺、N,N-二甲基哌嗪、1,4-重氮双环-2,2,2-辛烷、双(二甲基氨基乙基)醚、三乙烯基二胺和烷基基团含有4至18个碳原子的二甲基烷基胺。通常使用这些叔胺催化剂的混合物。合适的可购得的催化剂的例子包括Niax™ A1(双(二甲基氨基乙基)醚在丙二醇中,购自GE OSi Silicones)、Niax™ B9(N,N-二甲基哌嗪和N,N-二甲基十六烷基胺在聚(环氧烷烃)多元醇中,购自GE OSi Silicones)、Dabco™ 8264(双(二甲基氨基乙基)醚、三乙烯基二胺和二甲基羟乙胺混合物在双丙甘醇中,购自Air Products and Chemicals)、和Dabco™ 33LV(三乙烯基二胺在双丙甘醇中,购自Air Products and Chemicals)、Niax™ A-400(专有的叔胺/羧酸盐和双(2-二甲基氨基乙基)醚的掺合物在水中和专有的羟基化合物,购自GE OSi Silicones);Niax™ A-300(专有的叔胺/羧酸盐和三乙烯基二胺在水中,购自GE OSi Specialties Co.);Polycat™ 58(专有的胺催化剂,购自Air Products and Chemicals)、Polycat™ 5(五甲基二乙烯基三胺,购自Air Products and Chemicals)和Polycat™ 8(N,N-二甲基环己胺,购自Air Products and Chemicals)。

[0071] 有机锡催化剂的例子为氯化锡、氯化亚锡、辛酸亚锡、油酸亚锡、二月桂酸二甲基锡(dimethyltin dilaurate)、二月桂酸二丁基锡、通式为 $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$ 的其他有机锡化合物(R为烷基或芳基,n为0-2)等。如有使用,有机锡催化剂通常和一种或多种叔胺催化剂结合使用。有机锡催化剂倾向于为强胶凝作用催化剂,因此其较叔胺催化剂更不优选,如果使用,优选少量使用,尤其是在高回弹板料泡沫配方中。关注的可购得的有机锡催化剂包括Dabco™ T-9和T-95催化剂(均为辛酸亚锡组合物,购自Air Products and Chemicals)。

[0072] 典型地,少量使用催化剂,如以100重量份高当量多元醇计,每种催化剂用量为约0.0015重量份至约5重量份。含有本发明的多元醇的聚氨酯配方的优势是,较之其他衍生自植物油多元醇所观察到的,其通常对锡催化剂较不敏感。这种更广的加工范围使得这些多元醇更易在商业级操作中使用,尤其在制备柔性聚氨酯泡沫的情况下。

[0073] 除了前述组分,泡沫配方还可含有多种其他任意的成分,如开孔剂(cell openers);如碳酸钙的填料;如二氧化钛、氧化铁、氧化铬、偶氮/重氮染料、酞菁、二恶嗪(dioxazines)和碳黑的颜料和/或着色剂;如玻璃纤维、碳纤维、flaked glass、云母、滑石等的增强剂;杀虫剂;防腐剂;抗氧化剂;阻燃剂等。

[0074] 通常,通过在所需发泡剂、表面活性剂、催化剂和其他所需的任意成分存在时,在可使聚异氰酸酯和多元醇组合物反应以形成聚氨酯和/或聚脲聚合物,同时起泡剂产生使反应混合物膨胀的气体的条件下,混合聚异氰酸酯和多元醇组合物制得聚氨酯泡沫。泡沫可能通过所谓的预聚物法形成(如美国专利4,390,645中所述),其中化学计量过量的聚异氰酸酯首先与高当量多元醇反应以形成预聚物,第二步骤使预聚物与增链剂和/或水反应以形成所需泡沫。起沫法(如美国专利3,755,212、3,849,156和3,821,130中所述)也是

合适的。优选所谓的一步法（如美国专利 2,866,744 中所述）。在这种一步法中，同时集合聚异氰酸酯和所有的聚异氰酸酯 - 反应性组分，并使其反应。三个合适用于本发明的广泛应用的一步法包括板料泡沫法、高回弹板料泡沫法和模塑泡沫法。

[0075] 板料泡沫可通过混合泡沫成分和将其分散至料槽或其他区域，并在此使得反应混合物反应，在没有空气下自由发泡（某些时候在膜或其他柔性覆盖物下）并固化制得。在普通商业级板料泡沫生产中，泡沫成分（或其多种混合物）被独立泵抽至混合头，并在此混合和分散至由纸张或塑料固定成为线条的传送带上。在传送带上发泡和固化以形成泡沫胶块 (foam bun)。典型地，所得泡沫密度为约 1 至约 5 磅 / 立方英尺 (pcf) (16-80kg/m³)，尤其为约 1.2 至约 2.0pcf (19.2-32kg/m³)。

[0076] 根据本发明优选的板料泡沫配方使用水作为主要或更优选为唯一发泡剂，制备出具有约 1.2 至约 2.0pcf (19.2-32kg/m³)，尤其为约 1.2 至约 1.8pcf (19.2-28.8kg/m³) 的密度的泡沫。为得到这样的密度，以高当量多元醇的重量计，使用约 3 重量%至约 6 重量%，优选约 4 重量%至约 5 重量%的水。

[0077] 高回弹板料 (HR slabstock) 泡沫通过与制备常规板料泡沫类似的方法制备。HR 板料泡沫的特征在于显示出 55%或更高的 Bashore 回弹分数 (rebound score) 每 ASTM 3574.03。这些泡沫倾向于使用与常规板料泡沫相比，某种程度上更高的催化剂量制备，以减少固化泡沫所需能量。仅用水吹制的 HR 板料泡沫配方倾向于使用与做常规板料配方相比更低的水用量，因而制备出稍高密度的泡沫。以 100 份高当量多元醇计，水用量倾向于为约 2 至约 3.5 份，尤其为约 2.5 至约 3 份。泡沫密度典型地为约 2 至约 5pcf (32-80kg/m³)，尤其为约 2.1 至约 3pcf (33.6-48kg/m³)。

[0078] 可根据本发明所述，通过转移反应物（多元醇组合物包括共聚多酯、聚异氰酸酯、起泡剂和表面活性剂）至封闭模，并在其中发生发泡反应以制备成形的泡沫而制造模塑泡沫。可使用所谓的“冷 - 模塑”法，其中模具不预热至明显高于室温，或“热 - 模塑”法，其中模具被加热以促进固化。对于制备高回弹模塑的泡沫优选冷 - 模塑法。模塑泡沫的密度为 2.0 至约 5.0 磅 / 立方英尺 (32-80kg/m³)。

[0079] 本发明的多元醇也可用于通过机械起沫法 (mechanical frothing process) 制备泡沫。在这种方法中，将空气、氮气或其他气体搅打入 (whipped into) 含有高当量多元醇、聚异氰酸酯和任选的催化剂、上述表面活性剂、交联剂、增链剂和其他组分的混合物。然后，典型地将泡沫反应混合物 (frothed reaction mixture) 涂到基材上，并使其在基材上固化以形成粘合的微孔层。尤其重要的起沫应用是用附着的聚氨酯垫 (attached polyurethane cushion) 形成地毯。这种 carpet-backing 法在如美国专利 6,372,810 and 5,908,701 中有所描述。

[0080] 本发明的泡沫可用作家具缓冲垫、汽车坐位、汽车仪表盘、包装应用、其他缓冲和能量管理应用、carpet backing、衬垫及其他常规聚氨酯泡沫的用途。

[0081] 本发明的共聚多酯也用作弹性、基本无孔聚氨酯泡沫配方，如铸塑弹性体 (cast elastomer) 和反应注射成型 (RIM) 配方中的高当量多元醇组分。合适的 RIM 配方在如美国专利 4,433,067、4,876,019 和 4,412,543 中有所描述。

[0082] 接下来的实施例仅为举例说明本发明提供，但无意限制本发明的范围。除非特别说明，所有份和百分数均为重量计。

具体实施方式

[0083] 实施例 1

[0084] 从 Biddle Sawyer 得到的粗 (~85%) 12-羟基硬脂酸甲酯通过首先在 50°C 下, 在溶剂中形成 26.7% 的溶液, 从庚烷中重结晶纯化。溶液在搅拌下迅速降至室温。通过过滤收集形成的沉淀。然后将溶液冷却至 12-15°C, 得到第二沉淀, 再次过滤。分别用冷庚烷洗涤沉淀, 组合, 并在 60-70°C 真空解吸以除去溶剂。所得材料的纯度为约 95%。

[0085] 将 18.83 份纯化的 12-羟基硬脂酸甲酯, 与 4.85 份、分子量约为 625 的三官能聚(环氧乙烷)(Voranol™ IP625, 购自 Dow Chemical) 加入装有加热的 (60°C) 回流冷凝器的反应器中。将混合物在 ~4mm Hg (~0.55kPa) 真空、125°C 下加热约 1 小时脱挥发。加入 0.03 份己酸乙酯锡, 并在 11mm Hg (~1.6kPa) 真空、缓慢氮气吹扫下, 将反应混合物加热至 165°C, 持续约 25 小时。得到测得的 M_n 为 2880 (相对于理论 M_n 2696)、羟基数为 44.2 的共聚多酯。其羟基当量为 1269。NMR 证明起始酯几乎不脱水形成烯烃。

[0086] 实施例 2

[0087] 将 475.7 份粗 12-羟基硬脂酸甲酯 (见实施例 1), 与 123.4 份 IP625 聚醚型多元醇加入装有加热的 (60°C) 回流冷凝器的反应器中。将混合物在 ~4mm Hg 真空、125°C 下加热约 1 小时脱挥发。加入 0.6 份己酸乙酯锡, 并在 6mm Hg (~0.82kPa) 真空、缓慢氮气吹扫下, 在 165°C 下聚合混合物 15 小时。得到测得的 M_n 为 2562 (相对于理论 M_n 2465)、羟基数为 48.6 的共聚多酯。其羟基当量为 1155。NMR 证明起始酯几乎不脱水形成烯烃。

[0088] 实施例 3

[0089] 使用 564 份纯化的 12-羟基硬脂酸甲酯 (见实施例 1), 133.1 份 IP625 多元醇和 0.7 份锡催化剂重复实施例 1。在这种情况下, 聚合反应进行 26 小时。得到测得的 M_n 为 2640 (相对于理论 M_n 2897)、羟基数为 64.5 的共聚多酯。其羟基当量为 870。

[0090] 实施例 4

[0091] 如前所述, 将 511.7 份粗 12-羟基硬脂酸甲酯 (见实施例 1) 和 83.7 份 IP625 多元醇加入反应器。混合物在全真空 (full vacuum) 下加热至 120°C 30 分钟。在氮气下打破真空, 加入 0.5 份双-(二丁基氯化亚锡) 氧化物。反应混合物在 15mm Hg (~2.0kPa) 真空下加热至 165°C, 然后在 4mm Hg (~0.55kPa) 下, 在相同的温度下再加热 72 小时。得到测得的 M_n 为 3161 (相对于理论 M_n 3514)、羟基数为 42.5 的共聚多酯。其羟基当量为 1320。

[0092] 实施例 5

[0093] 使用 507.1 份粗 12-羟基硬脂酸甲酯 (见实施例 1)、128.0 份 IP625 多元醇和 0.5 份二-(二丁基氯化亚锡) 氧化物重复实施例 4。得到测得的 M_n 为 2930 (相对于理论 M_n 2498)、羟基数为 53.3 的共聚多酯。其羟基当量为 1053。

[0094] 实施例 6

[0095] 使用 377.2 份粗 12-羟基硬脂酸甲酯 (见实施例 1), 184.9 份 IP625 多元醇和 0.5 份二-(二丁基氯化亚锡) 氧化物重复实施例 4。得到测得的 M_n 为 1816 (相对于理论 M_n 1589)、羟基数为 78.5 的共聚多酯。其羟基当量为 715。

[0096] 实施例 7

[0097] 使用 374 份高纯化 (96.8%) 的 12-羟基硬脂酸甲酯, 85.3 份 IP625 多元醇和 0.4

份双-(二丁基氯化亚锡)氧化物重复实施例 4。得到测得的 M_n 为 3260 (相对于理论 M_n 3008)、羟基数为 60.0 的共聚多酯。其羟基当量为 936。

[0098] 实施例 8

[0099] 使用 377 份粗 12-羟基硬脂酸甲酯 (见实施例 1), 185.0 份 IP625 多元醇和 0.5 份双-(二丁基氯化亚锡)氧化物, 重复实施例 4。得到测得的 M_n 为 1755 (相对于理论 M_n 1588)、羟基数为 77.3 的共聚多酯。其羟基当量为 726。

[0100] 实施例 9

[0101] 将 100 份从实施例 6 得到的共聚多酯与 1 份硅氧烷表面活性剂 (Niax™ L620, 购自 OSi Specialties)、3 份水和一份叔胺催化剂 (DabcoB-9, 购自 Air Products and Chemicals) 掺和, 加入足够的甲苯二异氰酸酯的 2,4- 和 2,6- 异构体以 80/20 混合的混合物, 以提供为 100 的异氰酸酯指数。反应物经过短时间搅拌, 倾入开口杯中, 并使之在环境条件下发泡。除了在测试前未使泡沫老化, 所得泡沫的拉伸强度、抗撕强度和伸长根据 ASTM D-3574 筛分。其结果列于表 1。

[0102] 实施例 10

[0103] 重复实施例 9, 这次使用 100 份从实施例 7 得到的共聚多酯。拉伸、撕裂和伸长均如实施例 9 所述测得, 其结果列于表 1。

[0104] 实施例 11

[0105] 再次重复实施例 9, 这次使用 100 份从实施例 8 得到的共聚多酯和 0.05 份有机锡催化剂 (Dabco T-12, 购自 Air Products and Chemicals) 如 ASTM D-3574 测得拉伸、撕裂、伸长, 以及密度和气流。结果列于表 1。

[0106] 实施例 12

[0107] 重复实施例 11, 用 2 份其他硅氧烷表面活性剂 (DC-5043, 购自 AirProducts and Chemicals) 代替之前的实施例中使用的硅氧烷表面活性剂。拉伸强度、抗撕强度和伸长如实施例 11 所述测得, 结果列于表 1。

[0108] 表 1

[0109]

	实施例号			
性质	9	10	11	12
抗撕强度, lb/in (N/m)	1.0 (175)	1.4 (245)	1.7 (298)	1.9 (333)
拉伸强度, psi (kPa)	7.4 (51)	7.6 (52)	8.7 (60)	9.7 (67)
伸长, %	94	72	93	106
密度, pcf (kg/m ³)	ND	ND	2.51 (40)	2.08 (33)
气流, L/min	ND	ND	3.99	0.74

[0110] 实施例 13

[0111] 将 550 份从 Biddle Sawyer 得到的粗 ($\sim 85\%$) 12-羟基硬脂酸甲酯、5000 份聚(羟甲基)脂肪酸甲酯和 2480 份 IP625 聚醚型多元醇加入装有回流冷凝器的反应器中。粗 12-羟基硬脂酸甲酯和聚(羟甲基)脂肪酸酯具有下述近似组成:

[0112]

组分	粗 12-羟基硬脂酸甲酯 (wt-%)	聚(羟甲基)脂肪酸甲酯 (wt-%)
硬脂酸甲酯	10	16.5
十六酸甲酯	1	10.0
单醇	85	38.9
二醇	1	29.4
三醇	1	2.6
内半缩醛 / 环酯	1	1.4
内酯	1	0.5
二聚物	0	0.6

[0113] 在该共聚多酯中,约 8.6mol% 的酯单元衍生自含有仲羟基的脂肪酸。约 64% 衍生自含有伯羟基的脂肪酸。其余酯单元绝大部分衍生自不含羟基的脂肪酸。

[0114] 混合物通过在 $\sim 4\text{mm Hg}$ ($\sim 0.55\text{kPa}$) 真空、 125°C 下加热约 1 小时脱挥发。加入 4.15ppm 己酸乙酯锡,并在 6mm Hg ($\sim 0.82\text{kPa}$) 真空、缓慢氮气吹扫下,在 195°C 下聚合混合物 24 小时。得到测得的 M_n 为 1643、羟基数为 96 (理论上为 94) 的共聚多酯。该共聚多酯具有约 2.8 羟基基团 / 分子的平均羟基官能度。

[0115] 实施例 14

[0116] 将 1388 份实施例 13 中所述的粗 ($\sim 85\%$) 12-羟基硬脂酸甲酯、4163 份实施例 13 中所述的聚(羟甲基)脂肪酸酯、和 2440 份 IP625 聚醚型多元醇加入装有回流冷凝器的反应器中。混合物通过在 $\sim 4\text{mm Hg}$ ($\sim 0.55\text{kPa}$) 真空、 125°C 下加热约 1 小时脱挥发。加入 4.15ppm 己酸乙酯锡,并在 6mm Hg ($\sim 0.82\text{kPa}$) 真空、缓慢氮气吹扫下,在 195°C 下聚合混合物 36 小时。得到测得的 M_n 为 1651、羟基数为 92 (理论上为 87) 的共聚多酯。该共聚多酯具有约 2.7 羟基基团 / 分子的平均羟基官能度。

[0117] 在该共聚多酯中,约 21.7mol% 的酯单元衍生自含有仲羟基的脂肪酸。约 53.4% 衍生自含有伯羟基的脂肪酸。其余酯单元绝大部分衍生自不含羟基的脂肪酸。

[0118] 为了评估配方中对有机锡催化剂用量的灵敏度,从共聚多酯实施例 13 和 14 分别制备了一系列柔性聚氨酯泡沫。除了泡沫样品 14-3,在每种情况下,50 份共聚多酯型多元醇与 50 份名义上的 3 官能、1000 当量、87% 的环氧丙烷和 13% 的环氧乙烷 (以 Voranol $\text{\textcircled{R}}$

3136 polyol 购自 Dow Chemical) 的无规共聚物掺和。对于泡沫样品 14-3, 这些组分的比例为 75 : 25。将 0.6 份硅氧烷表面活性剂 (Niax™ L620, 购自 GE)、4.5 份水和 0.15 份叔胺催化剂 (Dabco 8264, 购自 Air Products and Chemicals) 加入掺和物。反应物在 3000rpm 下搅拌 15 秒。如下表所示, 在混合物中加入一定量的辛酸亚锡 (商品名 Niax® T-9 催化剂), 并加入足够的甲苯二异氰酸酯的 2,4- 和 2,6- 异构体以 80/20 混合的混合物, 以提供为 102 的异氰酸酯指数。反应物在 3000rpm 下搅拌 3 秒钟, 然后倾入开口为 15×15×8 的 (38×38×20cm) 盒中, 并使其在环境条件下发泡。在根据 ASTM D-3574 得到物理性质之前, 使得泡沫老化 7 天。其结果列于下表 2。

[0119] 表 2

[0120]

样品号	13-1	13-2	13-3	14-1	14-2	14-3
共聚多酯	Ex. 13	Ex. 13	Ex. 13	Ex. 14	Ex. 14	Ex. 14
锡催化剂份	0.11	0.12	0.14	0.11	0.14	0.18
气流 ft ³ /min(L/min)	2.53 (71.6)	2.32 (65.7)	2.75 (77.9)	5.38 (152)	4.04 (114)	1.78 (50.4)
90% 压缩永久形变, %	12.1	12.4	13.7	11.3	23.9	51.4
密度, lb/ft ³ (kg/m ³)	1.68 (26.9)	1.65 (26.4)	1.67 (26.8)	1.72 (27.5)	1.75 (28.0)	1.68 (26.9)
25% ILD, lb(N)	60.7 (270)	62.9 (280)	55.6 (247)	36.2 (161)	35.3 (157)	37.0 (165)
65% ILD, lb(N)	107.6 (478)	108.9 (484)	99.9 (444)	67.0 (298)	67.1 (298)	67.1 (298)
Return 25% ILD, lb(N)	34.1 (152)	36.5 (162)	32.3 (144)	20.6 (92)	20.0 (89)	19.9 (88)
支撑系数, %	1.77	1.73	1.80	1.85	1.90	1.81
滞后, %	56.1	58.0	58.0	56.9	56.6	53.6
回弹力, %	38	46	45	35	37	33
抗撕强度, N/m	254	282	257	345	381	362
拉伸强度, kPa	105	110	117	87	96	98
伸长, %	75	73	87	122	138	143

[0121] 包括共聚多酯实施例 13 的配方,在以 100 份多元醇计,锡催化剂在 0.11 至 0.14 份的范围内,即整个测试范围内,进行良好。其结果是显而易见的,共聚多酯多元醇中仅有小比例的酯单元衍生自含有仲羟基的脂肪酸。

[0122] 当更多共聚多酯中的酯单元来自含有仲羟基的脂肪酸时,对于泡沫样品 14-1, 14-2 和 14-3,可见达到更广的加工范围。这些配方在以 100 份多元醇计,锡催化剂含量在 0.11 至 0.18 份的范围内进行良好。共聚多酯实施例 14 中的较高仲羟基基团比例的存在,使其在某种程度上活性更低,优选某种程度上更大的胶凝作用催化剂(在此情况下,为有机锡催化剂)用量。

[0123] 实施例 15

[0124] 将均为 2776 份、如实施例 13 所述的同样的粗(~85%)12-羟基硬脂酸甲酯和聚(羟甲基)脂肪酸甲酯,和 2380 份 IP625 聚醚型多元醇加入装有回流冷凝器的反应器中。混合物通过在~4mm Hg(~0.55kPa)真空、125°C下加热约 1 小时脱挥发。加入 4.15ppm 己酸乙酯锡,并在 6mm Hg(~0.82kPa)真空、缓慢氮气吹扫下,在 195°C下聚合混合物 48 小时。得到测得的 M_n 为 1476、羟基数为 109(理论上为 79)的共聚多酯。该共聚多酯具有约 2.9 羟基基团/分子的平均羟基官能度。

[0125] 在该共聚多酯中,约 43.5mol%的酯单元衍生自含有仲羟基的脂肪酸。约 35.5% 衍生自含有伯羟基的脂肪酸。其余酯单元绝大部分衍生自不含羟基的脂肪酸。

[0126] 采用如实施例 13 和 14 所述的方法使该共聚多酯形成柔性聚氨酯泡沫。形成具有约 1.7 磅/立方英尺(26kg/m³)的密度的泡沫。该共聚多酯比共聚多酯实施例 13 和 14,具有更多的仲羟基基团,因此该配方要求某种程度上更高的胶凝作用催化剂用量。

[0127] 实施例 16 和 17

[0128] 使用下述配方,通过实施例 14 所述的一般方法制备聚氨酯泡沫。在这个例子中,通过实施例 4 中所述的一般方法制备共聚多酯。其测得的 M_n 为 2785,所得羟基数为 54。其羟基当量为 1050,羟基官能度为约 2.65。

[0129]

组分	重量分数	
	实施例 16	实施例 17
Voranol [®] 3163 聚醚型多元醇	75	50
共聚多酯	25	50
水	4.5	4.5
Niax [®] L-620 硅氧烷表面活性剂	1	1
Niax [®] B-9 叔胺催化剂	1	1
Niax [®] T-9 有机锡催化剂	0.14	0.14
2,4- 和 2,6-TDI 的 80/20 混合物	至 104 指数	至 104 指数

[0130] 泡沫样品 16 具有 5.28 立方英尺 / 分钟 (149 升 / 分钟) 的气流和 1.74pcf (27.8kg/m³) 的密度。泡沫样品 17 具有 5.30 立方英尺 / 分钟 (150 升 / 分钟) 的气流和 1.73pcf (27.7kg/m³) 的密度。