



(51) МПК

C08G 63/664 (2006.01)*C08G 63/685* (2006.01)*C08G 18/68* (2006.01)*C08G 101/00* (2006.01)*C08J 9/06* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2007144199/05, 27.04.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.04.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
29.04.2005 US 60/676,348

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2009 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 10.03.2011 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 4267081 A1, 12.05.1981. EP 0106491 A2,
25.04.1984. US 3914189 A, 21.10.1975. US
4203877 A, 20.05.1980. RU 2237678 C2,
10.10.2004. RU 2138518 C1, 27.09.1999.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 29.11.2007(86) Заявка РСТ:
US 2006/016173 (27.04.2006)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2006/118995 (09.11.2006)

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):

ЛИСЕНКО Зенон (US),
БАББ Дэвид Алан (US),
СТАТТС Кеннет Дж. (US),
ПРЭНДЖ Роббин (US),
ЧЖАН Минь (US),
ШРОК Алан К. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ, ИНК.
(US)

(54) СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРПОЛИОЛЫ, ИМЕЮЩИЕ ВТОРИЧНЫЕ СПИРТОВЫЕ ГРУППЫ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИУРЕТАНОВ, ТАКИХ КАК ГИБКИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к сложным сополиэфирам, которые применяют для получения гибких пенополиуретанов. Сополиэфир - жидкость при 50°C - включает (а) сегмент инициатора, являющийся простым полиэфиром с молекулярной массой от 300 до 1500 и, по меньшей мере, две гидроксильные группы, и (b) в среднем на одну молекулу сложного сополиэфира, по меньшей мере, три

сложноэфирных звена из гидроксилсодержащей жирной кислоты, содержащей 7 или более атомов углерода, или смеси двух или более упомянутых жирных кислот. Жирные кислоты содержат вторичный гидроксил, удаленный, по меньшей мере, на 5 атомов углерода от карбонильного атома углерода кислотной группы жирной кислоты, и первичный гидроксил с одной или несколькими гидроксиметильными группами.

Сополиэфир содержит от 3,5 до 10 сложноэфирных звеньев на объединенное количество гидроксильных, первичных аминных и вторичных аминных групп соединения инициатора. Изобретение позволяет получить сложный полиэфир с

повышенной функциональностью и пониженной чувствительностью к уровню оловоорганического катализатора, используемого при получении пенополиуретана. 3 н. и 6 з.п. ф-лы, 4 табл.

RU 2 4 1 3 7 3 8 C 2

RU 2 4 1 3 7 3 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08G 63/664 (2006.01)*C08G 63/685* (2006.01)*C08G 18/68* (2006.01)*C08G 101/00* (2006.01)*C08J 9/06* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2007144199/05, 27.04.2006**(24) Effective date for property rights:
27.04.2006

Priority:

(30) Priority:
29.04.2005 US 60/676,348(43) Application published: **10.06.2009 Bull. 16**(45) Date of publication: **10.03.2011 Bull. 7**(85) Commencement of national phase: **29.11.2007**(86) PCT application:
US 2006/016173 (27.04.2006)(87) PCT publication:
WO 2006/118995 (09.11.2006)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**LISENKO Zenon (US),
BABB Dehvid Alan (US),
STATTS Kennet Dzh. (US),
PREhNDZh Robbin (US),
ChZhAN Min' (US),
ShROK Alan K. (US)**

(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ, INK. (US)**(54) POLYESTERPOLYOLS HAVING SECONDARY ALCOHOL GROUPS AND USE THEREOF IN SYNTHESIS OF POLYURETHANES, SUCH AS FLEXIBLE FOAMED POLYURETHANES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to polyesters which are used in synthesis of flexible foamed polyurethanes. Copolyester - a liquid at 50°C - has (a) an initiator segment which is a polyether with molecular weight between 300 and 1500 and at least two hydroxyl groups, and (b) at least three ester links per molecule of copolyester on average, where the said links are from a hydroxyl-containing fatty acid which contains 7 or more carbon atoms, or a mixture of two or more of the said fatty acids. The

fatty acids contain a secondary hydroxyl which lies at least five carbon atoms from the carbonyl carbon atom of the acid group of the fatty acid and a primary hydroxyl with one or more hydroxymethyl groups. The copolyester contains 3.5-10 ester links per total number of hydroxyl, primary amine and secondary amine groups of the initiator compound.

EFFECT: invention enables to obtain a polyester with high functionality and low sensitivity to the level of an organotin catalyst used in synthesis of foamed polyurethane.

9 cl, 4 tbl, 17 ex

Данная заявка заявляет приоритет по предварительной заявке US № 60/676348, поданной 29 апреля 2005 года.

Изобретение относится к сложным полиэфирполиолам, способам получения сложных полиэфирполиолов и к полимерным полиуретанам, полученным из сложных полиэфирполиолов.

Полиуретаны получают в результате проведения реакции между полиизоцианатами и полиолами. Первое крупномасштабное коммерческое получение полиуретанов возникло при использовании сложных полиэфирполиолов, синтезируемых в результате проведения реакции сложноэфирной конденсации между диолами или полиолами и дикарбоновыми кислотами, что приводило к получению гибких пеноматериалов. Сложные полиэфирполиолы были вытеснены простыми полиэфирполиолами вследствие их меньшей стоимости и способности обеспечивать получение широкого ассортимента полиолов. Простые полиэфиры получают в результате проведения полимеризации эпоксидов (оксиранов), произведенных из нефтяного исходного сырья, в присутствии соединений инициаторов, которые включают исходные соединения, содержащие активный водород, такие как низкомолекулярные полиолы и полиамины.

Существует заинтересованность в замене полиолов на нефтяной основе полиольными продуктами, произведенными из ежегодно возобновляемых ресурсов, таких как растительные масла или животные жиры. Движущей силой данной заинтересованности отчасти являются непостоянство цен на нефть вследствие геополитических проблем и возрастающей потребности в ней в мировом масштабе, желание более крупных сельскохозяйственных стран стать менее зависимыми от импортируемого сырья и желание создать более самодостаточную экономику.

Были предприняты попытки использования нескольких подходов к получению полиолов из растительных масел. Например, полиолы для сфер применения гибких пенополиуретанов получали из «продутого» соевого масла. Продутое соевое масло получило свое наименование от способа своего получения, в котором соевое масло подвергают окислению под действием воздуха до получения реакционноспособных гидроксильных групп. После этого окисленный материал подвергают переэтерификации с использованием низкомолекулярного полиола, такого как глицерин или сахароза. Получающиеся в результате простые полиэфирполиолы имеют тенденцию к сохранению остаточного запаха, темной окраски и органолептических характеристик масла. Пенополиуретаны, полученные из данных полиолов, имеют тенденцию к обладанию неудовлетворительными физическими свойствами. Пеноматериалы хорошего качества можно получать из данных полиолов только в результате смешивания их в небольших долях с обычно используемыми простыми полиэфирполиолами.

Не так давно были разработаны материалы в виде сложных полиэфирполиолов повышенной функциональности, произведенные из жирных кислот. Как описывается в документах WO 04/096882 и WO 04/096883, из которых оба посредством ссылки включаются в настоящий документ, данные сложные полиэфирполиолы получают в результате проведения реакции между полигидроксильным инициатором и определенными гидроксиметилированными жирными кислотами. Данные полиолы находят применение в получении гибкого пеноматериала и в других сферах применения полиуретанов. Однако, для получения данных полиолов требуются несколько технологических стадий. Был бы желателен более простой способ получения. В дополнение к этому данные полиолы в основном имеют первичные

гидроксильные группы, которые могут оказаться более реакционноспособными в сопоставлении с тем, что было бы желательно в некоторых сферах применения полиуретанов. Как следствие, использование данных полиолов в некоторых случаях в результате приводит к получению узких технологических окон. Иногда это
5 проявляется в крайней чувствительности к уровням содержания оловосодержащих катализаторов в смеси. В данных случаях для того чтобы получить приемлемый пенопродукт, уровень содержания оловосодержащего катализатора необходимо контролируемо выдерживать в пределах довольно узких диапазонов. Во многих
10 коммерческих средах для пенообразования трудно добиться такого точного контролируемого выдерживания уровней содержания катализатора.

Жесткие пенополиуретаны получали при использовании касторового масла или побочных продуктов переработки касторового масла.

В соответствии с этим было бы желательно получить полиол на основе
15 возобновляемых ресурсов, который можно было бы легко получать и который был бы подходящим для использования в широком ассортименте сфер применения полиуретанов. В частности, желательным было бы получение такого полиола, который можно было бы использовать в рецептурах гибких пенополиуретанов в качестве основного или даже единственного полиольного компонента с высокой
20 эквивалентной массой для получения пеноматериала, обладающего хорошими свойствами. Еще более желательной была бы возможность получения пенополиуретанобразующих композиций при использовании полиола на основе возобновляемых ресурсов, который делает возможным получение разумно широкого
25 технологического интервала.

В одном аспекте данное изобретение относится к жидкому сложному сополиэфир, включающему (а) сегмент инициатора, который представляет собой остаток после удаления гидроксильного и аминного атомов водорода у соединения, отличного от
30 глицерина, которое имеет, по меньшей мере, две гидроксильные, первичные аминные или вторичные аминные группы, и (b) в среднем на одну молекулу сложного сополиэфира, по меньшей мере, три сложноэфирных звена, произведенных из гидроксилсодержащей жирной кислоты, содержащей 7 или более атомов углерода, или смеси двух или более упомянутых жирных кислот, где, по меньшей мере, часть
35 гидроксилсодержащих жирных кислот имеет вторичную гидроксильную группу, которая, по меньшей мере, на 5 атомов углерода удалена от карбонильного атома углерода кислотной группы жирной кислоты. А другие аспекты изобретения включают полиуретан, полученный в результате проведения реакции между данным
40 жидким сложным сополиэфиром и полиизоцианатом, и способ получения такого полиуретана.

В предпочтительном варианте реализации первого аспекта сегментом инициатора является простой полиэфир.

«Произведенный» используют в данном контексте в качестве сокращенного
45 термина, обозначающего то, что рассматриваемое сложноэфирное звено соответствует остатку, который получают после задействования жирной кислоты или ее сложного эфира в реакции этерификации (или переэтерификации в случае сложного эфира) для получения сложного сополиэфирполиола. Остаток эквивалентен тому, что остается после удаления группы -ОН или группы -OR у жирной кислоты или сложного
50 эфира соответственно, и за исключением случаев, в которых сложноэфирное звено образует концевую часть молекулы, после удаления атома водорода у любой гидроксильной группы (групп) жирной кислоты или сложного эфира.

Сложный сополиэфир данного аспекта является подходящим для использования при получении полиуретанов, в частности гибких (или эластомерных) полиуретанов. Определенными вариантами реализации являются полиолы, в частности подходящие для использования при получении гибких пенополиуретанов. В соответствии с этим вторым аспектом изобретения является пенополиуретан, полученный в присутствии пенообразователя в результате проведения реакции между, по меньшей мере, одним органическим полиизоцианатом и вступающим в реакцию с изоцианатом компонентом, который включает, по меньшей мере, один полиол с высокой эквивалентной массой, где, по меньшей мере, 10% (масс.) от полиола с высокой эквивалентной массой составляет сложный сополиэфир первого аспекта. Третьим аспектом изобретения является способ получения пенополиуретана.

В еще одном другом аспекте данное изобретение относится к жидкому сложному сополиэфирному, включающему (а) сегмент инициатора, который представляет собой остаток после удаления гидроксильного и аминного атомов водорода у соединения, которое имеет, по меньшей мере, две гидроксильные, первичные аминные или вторичные аминные группы, и (б) в среднем на одну молекулу сложного сополиэфира, по меньшей мере, 3,5 сложноэфирного звена, произведенного из гидроксилсодержащей жирной кислоты, содержащей 7 или более атомов углерода, или смеси двух или более упомянутых жирных кислот, где, по меньшей мере, часть гидроксилсодержащих жирных кислот имеет вторичную гидроксильную группу, которая, по меньшей мере, на 5 атомов углерода удалена от карбонильного атома углерода кислотной группы жирной кислоты.

В любом случае значительная доля массы сложных сополиэфиров происходит из материалов жирных кислот, которые удобно получать из ежегодно возобновляемых ресурсов, встречающихся в природе. Сложные сополиэфиры можно легко получать из данных материалов жирных кислот при ограниченном количестве технологических стадий. При использовании данных сложных сополиэфирполиолов легко получают полиуретаны хорошего качества. Определенные варианты реализации сложного сополиэфира, как было обнаружено, легко переработать до получения гибких пенополиуретанов, обладающих хорошими физическими свойствами, даже в случае использования в качестве единственного высокомолекулярного полиольного компонента в рецептуре пеноматериала. Было обнаружено, что использование полиолов изобретения делает возможным получение более значительного технологического интервала при синтезе гибкого пеноматериала в сопоставлении с тем, что наблюдается при использовании некоторых других полиолов на основе растительных масел. Пониженная чувствительность к уровням содержания оловосодержащего катализатора является специфическим преимуществом, которое часто наблюдают в изобретении.

Сложный сополиэфир изобретения представляет собой сложный сополиэфир, образованный из инициатора и гидроксилсодержащей жирной кислоты. Он включает сегмент инициатора и сложноэфирные звенья, произведенные из гидроксилсодержащей жирной кислоты. Сегмент инициатора представляет собой то, что остается от описанного далее соединения инициатора после прохождения полимеризации с участием жирной кислоты или смеси жирных кислот до получения сложного сополиэфира. Сложноэфирные звенья представляют собой то, что остается после прохождения полимеризации гидроксилсодержащей жирной кислоты или сложного эфира такой жирной кислоты. Термин «произведенный из жирной кислоты» в настоящем документе используют в качестве сокращения для описания

сложноэфирных звеньев, но он не предполагает требования получения сложного сополиэфира конкретно при использовании жирных кислот в качестве исходных материалов. Как описывается более полно далее, для получения сложного сополиэфира изобретения могут быть использованы либо гидроксилсодержащая жирная кислота либо соответствующий сложный эфир. Для целей данного изобретения считается, что сложные сополиэфиры, полученные из любых из данных исходных материалов, включают сложноэфирные звенья, произведенные из гидроксилсодержащей жирной кислоты.

Инициатор представляет собой органическое соединение, имеющее, по меньшей мере, две гидроксильные, первичные аминные или вторичные аминные группы (или смеси данных групп). Данные группы будут вступать в реакцию с жирной кислотой (сложным эфиром) с образованием сложноэфирных связей с ними в случае гидроксилсодержащего инициатора и амидных связей с ними, если инициатор будет иметь аминные группы. Сегмент инициатора соответственно представляет собой часть инициатора, которая остается после удаления гидроксильной или аминной групп. В общем случае предпочтительными являются гидроксилсодержащие инициаторы, поскольку аминоксодержащие инициаторы с большей вероятностью приводят к получению твердых сложных сополиэфиров.

Соединение инициатора может иметь эквивалентную массу в диапазоне от приблизительно 31 до приблизительно 2000 на каждую одну гидроксильную, первичную аминную и вторичную аминную группу, присутствующую в соединении инициатора. Более часто эквивалентная масса инициатора находится в диапазоне от 31 до приблизительно 750. Предпочтительный диапазон эквивалентных масс инициатора находится в пределах от приблизительно 50 до приблизительно 350. В особенности предпочтительный диапазон эквивалентных масс находится в пределах от приблизительно 75 до приблизительно 250. В подходящем случае соединение инициатора имеет от 2 до 12, в особенности 2-6 и в частности 2-4 гидроксильные, первичные аминные и/или вторичные аминные группы на одну молекулу.

Таким образом, например, соединение инициатора может представлять собой полигидроксильное соединение, такое как неопентилгликоль, 1,2-пропиленгликоль, триметилпропан, пентаэритрит, сорбит или сахароза; алкандиол, такой как 1,6-гександиол, 2,5-гександиол, 1,4-бутандиол, 1,2- или 1,3-пропандиол, 1,4-циклогександиол и этиленгликоль; простые эфиры гликоля, такие как диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, дипропиленгликоль и трипропиленгликоль; и другие полигидроксисоединения, такие как 9(10)-гидроксиметилоктадеканол, 1,4-бисгидроксиметилциклогексан; 8,8-бис(гидроксиметил)трицикло[5,2,1,0^{2,6}]децан, спирт Dimerol (диол, содержащий 36 атомов углерода, доступный в компании Henkel Corporation), гидрированный бисфенол; 9,9 (10,10)-бисгидроксиметилоктадеканол, 1,2,6-гексантиол и тому подобное. В тех случаях, когда в сложном сополиэфире содержится более чем три остатка жирной кислоты, подходящим для использования является глицерин.

Полиаминные инициаторы включают этилендиамин, неопентилдиамин, пиперазин, аминоэтилпиперазин, 1,6-диаминогексан, бисаминометилтрициклодекан, бисаминоциклогексан, диэтилентриамин, бис-3-аминопропилметиламин и триэтилететраамин. Еще одним подходящим для использования полиаминным инициатором является простой полиэфир с концевыми аминными группами, который удобно получать в результате введения аминных групп в описанные выше соединения простых полиэфирполиолов. Способы введения данных аминных групп описываются,

например, в патенте США № 4433067. В случае использования полиаминных инициаторов сложный сополиэфир будет иметь амидные группы.

Подходящие для использования соединения инициаторов, имеющие как аминные, так и гидроксильные группы, включают этаноламин, диэтанолмин, триэтанолмин, 5 аминоэтилэтанолмин и тому подобное.

Другие подходящие для использования соединения инициаторов включают полиолы, полиамины и аминоспирты, описанные в патентах США №№ 4216344, 4243818 и 4348543 и британском патенте № 1043507.

В случае необходимости использования сложного сополиэфира для получения эластомерных полиуретанов предпочтительным типом соединения инициатора является простой полиэфир, в среднем имеющий две или более гидроксильные, первичные аминные или вторичные аминные группы на одну молекулу. Подходящие для использования такие простые полиэфиры включают полимеры или сополимеры 15 этиленоксида, пропиленоксида, 2,3-бутиленоксида, тетраметилоксида, их смесей и тому подобного. В общем случае инициаторы на основе простых полиэфиров имеют молекулярную массу в диапазоне от приблизительно 150 до приблизительно 5000, в особенности от приблизительно 150 до приблизительно 3000, в частности от 20 приблизительно 300 до приблизительно 1500, а наиболее предпочтительно от приблизительно 300 до 1000. В подходящем случае они имеют от приблизительно 2 до приблизительно 12 гидроксильных групп на одну молекулу, а предпочтительно имеют от 2 до 4 гидроксильных групп на одну молекулу. Они могут являться либо первичными либо вторичными гидроксильными группами.

В случае сфер применения гибких пенополиуретанов, в особенности предпочтительный инициатор на основе простого полиэфирполиола представляет собой гомополимер этиленоксида или сополимер этиленоксида и одного или 30 нескольких других сополимеризуемых мономеров, имеющие молекулярные массы, описанные в предшествующем абзаце. Пропиленоксид представляет собой в особенности предпочтительный сополимеризуемый мономер. Соплимеры предпочтительно содержат 50-99% (масс.) этиленоксида и 1-50% (масс.) сомономера. Как было обнаружено, данные инициаторы на основе простого полиэфира, содержащего этиленоксид, приводят к получению сложных сополиэфиров, которые 35 легко переработать до получения пенополиуретанов хорошего качества.

Для целей данного изобретения жирными кислотами являются линейные или разветвленные алифатические карбоновые кислоты, содержащие, по меньшей мере, 7 атомов углерода в наиболее длинной цепи, которая содержит карбонильный атом 40 углерода кислотной группы. Жирные кислоты предпочтительно содержат от 10 до 30 атомов углерода, а в особенности от 12 до 24 атомов углерода. Алифатическая группа может включать углерод-углеродную ненасыщенность в любых одном или нескольких положениях по длине цепи и может иметь инертных заместителей, таких как галогены (в особенности хлор или бром) или нитрогруппы. Присутствие углерод- 45 углеродной ненасыщенности может улучшить некоторые свойства полиуретанов, полученных из сложного сополиэфира.

По меньшей мере, часть жирных кислот имеет вторичную гидроксильную группу, то есть ту, которая связана с атомом углерода, который сам связан, по меньшей мере, 50 с двумя другими атомами углерода. Вторичная гидроксильная группа связана с атомом углерода, который, по меньшей мере, на 5 атомов углерода удален от карбонильного атома углерода группы карбоновой кислоты, поскольку вторичные гидроксильные, расположенные более близко к карбонилу, имеют тенденцию к участию в

побочных реакциях с образованием циклических лактонов, таких как дигидрофураноны или тетрагидропираноны. Гидроксильная группа предпочтительно удалена от карбонильного атома углерода на количество атомов углерода в диапазоне от приблизительно 6 до приблизительно 16. Атом углерода, с которым гидроксильная группа связана, учитывается при расчете того, насколько далеко гидроксильная группа удалена от карбонильного атома углерода, но карбонильный атом углерода не учитывается.

Сложноэфирные звенья, произведенные из жирной кислоты, содержащей вторичный гидроксил, могут составлять не более 100% от количества сложноэфирных звеньев в сложном сополиэфире. В альтернативном варианте часть сложноэфирных звеньев может быть произведенной из жирной кислоты, которая имеет первичные гидроксильные группы, или которая не имеет никаких гидроксильных групп. В таких случаях сложноэфирные звенья, произведенные из жирной кислоты, содержащей вторичный гидроксил, могут составлять от 1, 5, 10, 25 или 50 % от количества сложноэфирных звеньев в сложном сополиэфире не более 99%, 95%, 90%, 75%, 50% или 25% от количества сложноэфирных звеньев.

В случае присутствия жирной кислоты (кислот), содержащей первичный гидроксил, она в подходящем случае составляет от приблизительно 1 до приблизительно 95 мольных процентов, предпочтительно от 1 до 80 мольных процентов, а более предпочтительно от 1 до 50 мольных процентов при расчете на объединенное количество звеньев жирных кислот, содержащих первичный и вторичный гидроксилы, в сложном сополиэфире. Первичная гидроксильная группа (группы) удалена предпочтительно, по меньшей мере, на 5, предпочтительно на количество в диапазоне от 6 до 16 атомов углерода от карбонильного атома углерода жирной кислоты.

Жирные кислоты могут иметь одну, две, три или более гидроксильные группы. В общем случае предпочтительно, чтобы жирные кислоты имели бы только одну гидроксильную группу. Жирные кислоты, которые имеют несколько гидроксильных групп, имеют тенденцию приводить к получению разветвленных сложных сополиэфиров, которые зачастую характеризуются повышенной гидроксильной функциональностью. Их молекулярные структуры обычно являются более сложными и переменными. Жирные кислоты, имеющие только одну гидроксильную группу, имеют тенденцию приводить к получению сложных сополиэфиров, характеризующихся наличием функциональностей и разветвления, что определяет выбор соединения (соединений) инициатора.

Также возможно и включение в сложноэфирные звенья относительно небольшой доли (не более приблизительно 30 мольных процентов, предпочтительно не более приблизительно 20 мольных процентов, а в особенности не более приблизительно 15 мольных процентов) остатков жирных кислот, которые не имеют гидроксильной группы. Данные сложноэфирные звенья выступают в роли агентов обрыва цепи, и их присутствие имеет тенденцию приводить к уменьшению гидроксильной функциональности сложного сополиэфира и к получению умеренной молекулярной массы в ходе реализации способа полимеризации.

Каждый сложный сополиэфир может содержать от 3 до 20 или более сложноэфирных звеньев, произведенных из гидроксилсодержащей жирной кислоты (кислот) (или сложного эфира (эфиров)). В общем случае количество таких сложноэфирных звеньев выбирают вместе с инициатором таким образом, чтобы сложный сополиэфир представлял бы собой жидкость при 50°C, а предпочтительно также и при 22°C. Жидкие сложные сополиэфиры, имеющие молекулярную массу, в

частности подходящую для использования в сферах применения полиуретанов, обычно содержат от 3 до 12, а в особенности от 3,5 до 10 сложноэфирных звеньев, произведенных из гидроксилсодержащей жирной кислоты (кислот). В частности, предпочтительные сложные сополиэфиры содержат от приблизительно 1 до
 5 приблизительно 5, более предпочтительно от приблизительно 1 до приблизительно 3, а в особенности от приблизительно 1 до приблизительно 2 сложноэфирных звеньев, произведенных из жирной кислоты, на каждую одну гидроксильную, первичную аминную и вторичную аминную группу соединения инициатора.

10 Сложный сополиэфир изобретения можно получать одностадийным способом или двухстадийным способом. В дополнение к этому жирную кислоту, содержащую вторичный гидроксил (или сложный эфир), можно получать из определенных ненасыщенных жирных кислот (или сложных эфиров) и олигомеризовать в одну стадию с последующим проведением реакции с соединением инициатора до получения
 15 сложного сополиэфира.

В одностадийном способе соединение инициатора объединяют с жирными кислотами (кислотой) или сложными эфирами жирных кислот (кислоты) и подвергают воздействию условий, при которых соединение инициатора и жирная кислота
 20 (кислоты) полимеризуются до получения сложного сополиэфира. Подходящие для использования условия проведения реакции включают повышенную температуру, пониженное давление (для удаления продуктов конденсации, таких как вода и низшие спирты, по мере их образования) и использование катализатора, такого как кислота Льюиса, для промотирования прохождения реакции. В общем случае подходящими
 25 для использования являются хорошо известные условия проведения реакции для получения сложных полиэфиров при том условии, что температуры реакции в подходящем случае будут выдерживаться на уровне меньшем, чем приблизительно 190°C, а предпочтительно меньшем, чем 170°C, во избежание образования лактонов из
 30 жирных кислот, содержащих вторичные гидроксилы. При повышенных температурах может наблюдаться реакция дегидратации, которая в результате приводит к утрате молекулами жирных кислот, содержащих вторичные гидроксилы, гидроксильных групп. Это ограничивает молекулярную массу и функциональность сложного сополиэфира, а также вводит углерод-углеродную ненасыщенность. В общем случае
 35 подходящим для использования является вакуум меньший, чем 50 мм ртутного столба (~ 6,8 кПа), предпочтительно находящийся в диапазоне от 0,5 до 20 мм ртутного столба (от ~ 0,07 до ~ 2,7 кПа), хотя могут быть использованы и более высокие давления и даже атмосферное давление. Реакцию проводят в течение периода
 40 времени, достаточного для получения сложного сополиэфира с желательной степенью полимеризации. В общем случае достаточным является период реакции продолжительностью от 1 до 72 часов.

Подходящие для использования катализаторы полимеризации включают широкий ассортимент кислот Льюиса, в частности катализаторы полимеризации на основе
 45 олова или титаната. Примеры таких катализаторов описываются в патенте США 5498651 и патенте США 5547984, описания которых посредством ссылки включаются в настоящий документ. Два или более катализатора можно использовать совместно или последовательно. Обычное количество катализатора находится в
 50 диапазоне от 0,01 до приблизительно 5 процентов при расчете на массу мономеров, при этом более часто встречающееся количество находится в диапазоне от приблизительно 0,1 до 0,25 массового процента.

В одностадийном способе жирные кислоты (кислоту) или сложные эфиры можно

добавлять к инициатору все сразу, непрерывно или в две или более порции.

В случае использования смеси жирных кислот различные жирные кислоты (или сложные эфиры) можно добавлять к инициатору при желании в виде смеси или добавлять последовательно в любом порядке. Порядок добавления жирной кислоты (сложного эфира) может оказать влияние на соотношение между количествами первичных и вторичных гидроксидов в сложном сополиэфире. В тех случаях, в которых используют жирную кислоту (сложный эфир) без гидроксильных групп, соответствующие остатки будут формировать концевые группы цепи.

В некоторых вариантах реализации сложный сополиэфир в основном может иметь вторичные гидроксильные группы. Образованию вторичных гидроксильных групп благоприятствуют (1) использование высокой молярной доли (не более 100% (мол.)) жирных кислот (сложных эфиров), содержащих вторичный гидроксил, и/или (2) подача жирной кислоты (сложного эфира), содержащей вторичный гидроксил, ближе к концу реакции. Вторичные гидроксиды также можно вводить в результате проведения алкоксидирования под действием пропиленоксида или высшего алкиленоксида.

В других вариантах реализации сополимер в основном может иметь первичные гидроксильные группы. Первичные гидроксильные группы можно получать в результате введения в сложный сополиэфир сложноэфирных звеньев, содержащих первичный гидроксил, благодаря использованию жирных кислот (сложных эфиров), содержащих первичный гидроксил. В таких случаях образованию первичных гидроксильных групп благоприятствуют (1) использование повышенной доли жирной кислоты (сложных эфиров), содержащей первичный гидроксил, во время синтеза сложного сополиэфира и (3) подача жирной кислоты (сложного эфира), содержащей первичный гидроксил, ближе к концу реакции. Первичные гидроксиды также можно вводить в результате проведения алкоксидирования под действием этиленоксида.

Молекулярную массу можно регулировать несколькими способами, включающими (1) выбор соотношений между количествами жирных кислот и соединением инициатора, (2) введение жирных кислот, не имеющих гидроксильных групп, и регулирование их имеющихся соотносительных количеств и (3) регулирование параметров реакции, таких как температура, вакуум, время реакции и тип и количество катализатора. В общем случае увеличение соотношения между количествами жирных кислот и соединений инициаторов имеет тенденцию приводить к увеличению молекулярной массы сложного сополиэфира. Жирные кислоты, которые не имеют гидроксильных групп, образуют концевые группы цепи и таким образом ограничивают молекулярную массу при одновременном уменьшении функциональности. Поэтому их использование в повышенных количествах имеет тенденцию приводить к образованию соответственно более низкомолекулярных сложных сополиэфиров.

В общем случае подходящей для использования при получении сложного сополиэфира, предназначенного для использования в сферах применения полиуретанов, является доля жирных кислот (сложных эфиров) в диапазоне от приблизительно 3 до приблизительно 10 молей, приходящаяся на один эквивалент соединения инициатора. Предпочтительно не более чем 30% (мол.) используемых жирных кислот (сложных эфиров) не имеют гидроксильных групп.

Двухстадийный способ подобен данному, за исключением того, что жирные кислоты (сложные эфиры) сначала олигомеризуют до достижения желательной степени полимеризации, а получающиеся в результате олигомеры после этого вводят в

реакцию с соединением инициатора до получения сложного сополиэфира. В общем случае условия проведения реакции подобны тем, что описываются для одностадийного способа. В модификации двухстадийного способа гидроксилсодержащую жирную кислоту (сложный эфир) получают из ненасыщенной жирной кислоты и олигомеризуют в одну стадию, при этом получающийся в результате олигомер после этого вводят в реакцию с соединением инициатора. Способы проведения такой реакции описываются, например, в патенте США № 6018063.

Подходящие для использования жирные кислоты, содержащие вторичный гидроксил, и сложные эфиры содержат, по меньшей мере, семь атомов углерода, а предпочтительно содержат от 10 до 30 атомов углерода. Данные жирные кислоты и сложные эфиры имеют концевую кислотную или сложноэфирную группу и ациклический углеводородный «хвост», который может включать инертное замещение, такое как галоген или нитро, что обсуждалось ранее. Углеводородный «хвост» может иметь одно или несколько положений углерод-углеродной ненасыщенности, обычно углерод-углеродной двойной связи. Вторичные гидроксильные группы (группа) располагаются на «хвосте» на удалении, по меньшей мере, в пять атомов углерода от карбонильного атома углерода кислотной или сложноэфирной группы.

Жирная кислота, содержащая вторичный гидроксил (сложный эфир), предпочтительно произведена из встречающихся в природе растительного масла или животного жира. Встречающейся в природе жирной кислотой, содержащей вторичный гидроксил, является рицинолевая кислота, которая представляет собой жирную кислоту, содержащую 18 атомов углерода и имеющую углерод-углеродную двойную связь в положении 9, а гидроксильную группу - в положении 12. Данная кислота составляет приблизительно 87% от жирных кислот, составляющих касторовое масло. Ее гидрированного партнера - 12-гидроксиоктадекановую кислоту (12-гидроксистеариновую кислоту) - легко получить в результате гидрирования рицинолевой кислоты. Еще одной встречающейся в природе жирной кислотой, содержащей вторичный гидроксил, является лещверелловая кислота или 14-гидроксидодец-9-еновая кислота, которая составляет приблизительно 55-64% от жирных кислот, составляющих лещверелловое масло. Ее можно гидрировать до получения 14-гидроксидодекановой кислоты.

Жирные кислоты, содержащие вторичный гидроксил, также можно получать из ненасыщенных жирных кислот в результате проведения реакции между водой и углерод-углеродной двойной связью. Этого можно добиться в результате проведения реакции с водной перхлорной кислотой при повышенных температурах. Как упоминалось ранее, данный способ получения можно реализовать в условиях, при которых получающаяся в результате гидроксилсодержащая жирная кислота полимеризуется с образованием олигомера, которому иногда дают наименование «эстолид». Такой способ описывается, например, в патенте США № 6018063 и в работе Isbell et al., *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, 71 (4) 379 (1994). Олеиновая кислота, которая имеет углерод-углеродную двойную связь в положении 9,10, является подходящей для использования исходной жирной кислотой, позволяющей получить 9- или 10-гидроксиоктадекановую кислоту после прохождения реакции гидролиза. Олеиновая кислота представляет собой компонент оливкового и соевого масла. Подобным же образом подходящими для использования в качестве исходных материалов являются и другие ненасыщенные карбоновые кислоты, получаемые из растительных масел и/или

животных жиров.

Еще один тип жирной кислоты, содержащей вторичный гидроксил, можно получить в результате проведения реакции между ненасыщенной жирной кислотой, такой как олеиновая кислота, и муравьиной кислотой в условиях кислотного катализа с последующим омылением под действием водного основания. Такие способы описываются, например, в патенте США № 2759953. Данный способ может быть использован и для других ненасыщенных жирных кислот, а также олеиновой кислоты.

Подходящими для использования также являются и так называемые продукты жирные кислоты. Данные жирные кислоты вступают в реакцию с влажным воздухом в присутствии катализатора, такого как кобальт, с образованием главным образом жирной дигидроксикислоты. В случае соевого масла получающийся в результате продукт в основном представляет собой 9,10-дигидроксистеариновую кислоту. Способы получения таких продуктов соевых масел описываются в работе John et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 86, 3097 (2002) и Swern et al., *JACS*, 67, 1134 (1945).

Подходящие для использования жирные кислоты (сложные эфиры), содержащие первичный гидроксил, включают гидроксиметилированные жирные кислоты и сложные эфиры, описанные в документе WO 04/096882. Примеры таких гидроксиметилированных жирных кислот (сложных эфиров) включают 9,(10)-гидроксиметилстеариновую кислоту и ее метиловые сложные эфиры и смеси других гидроксиметилированных жирных кислот, полученные из растительных масел или животных жиров. Данные жирные кислоты, содержащие первичный гидроксил, можно получать по способу метилформилирования и гидрирования, описанному, например, в патентах США №№ 4731486 и 4633021, например и документе WO 04/096882, все из которых посредством ссылки включаются в настоящий документ. Материалом исходного сырья являются ненасыщенная жирная кислота или сложный эфир или их смесь, такая как смесь жирных кислот или сложных эфиров, полученная из растительного масла, такого как соевое масло. Альдегидные группы (-CHO) вводят в положениях углерод-углеродных двойных связей в жирной кислоте (сложном эфире). Некоторые группы жирных кислот имеют несколько положений углерод-углеродных двойных связей. Последующая стадия гидрирования обеспечивает превращение групп -CHO в гидроксиметильные группы (-CH₂OH) при одновременном гидрировании любых остаточных углерод-углеродных связей для удаления, по существу, всей углерод-углеродной ненасыщенности.

Компонентами большинства встречающихся в природе растительных масел и животных жиров являются жирные кислоты (сложные эфиры), не имеющие гидроксильных групп. В частности, жирными кислотами, составляющими соевое масло и кукурузное масло, помимо прочих растительных масел, являются гексадекановая (пальмитиновая) кислота и октадекановая (стеариновая) кислота.

В общем случае жирные кислоты можно получать в результате гидролиза соответствующих растительного масла или животного жира, которые представляют собой триглицерид жирной кислоты. Сложные эфиры жирных кислот можно синтезировать в результате проведения реакции между исходным маслом или жиром и низшим спиртом, таким как этанол, или предпочтительно метанол, до получения соответствующего этилового или метилового сложного эфира в ходе прохождения перетерификации. В зависимости от структуры таким образом полученных жирной кислоты или сложного эфира их можно без модифицирования использовать в качестве мономера в реакции получения сложного сополиэфира или их можно модифицировать так, как это описывается выше, для добавления первичной или вторичной

гидроксильных групп и/или удаления углерод-углеродных двойных связей.

В общем случае жирные кислоты и сложные эфиры, полученные из масел или жиров, встречающихся в природе, представляют собой смеси, соответствующие жирным кислотам, составляющим исходный материал. В той степени, в которой смесь
5 будет содержать жирные кислоты (сложные эфиры), которые являются подходящими для использования в изобретении, с желательным соотношением, жирные кислоты (сложные эфиры) можно будет использовать непосредственно в качестве либо мономеров либо реагентов для последующего модифицирования (с приданием
10 гидроксильных групп и/или удалением углерод-углеродных двойных связей, например). В тех случаях, в которых компоненты в виде жирных кислот (сложных эфиров) не будут присутствовать с желательным соотношением, их можно будет очищать и/или смешивать с другими жирными кислотами (сложными эфирами) до
15 получения желательной смеси жирных кислот (сложных эфиров).

Таким образом, например, смесь жирных кислот, полученная из касторового масла, содержит приблизительно 87% (мол.) рицинолевой кислоты, которая имеет вторичную гидроксильную группу. Остальные жирные кислоты представляют собой смесь насыщенных и ненасыщенных дигидроксилсодержащих и гидроксилнесодержащих
20 материалов. Данная смесь жирных кислот без дополнительного модифицирования является подходящей для использования при получении сложных сополиэфиров изобретения. Однако присутствие дигидроксизамещенных жирных кислот имеет тенденцию к приданию сложному сополиэфиру небольшой степени разветвленности. По этой причине может оказаться желательным уменьшение доли данных материалов.
25 В дополнение к этому может оказаться желательным некоторое регулирование в данной смеси доли гидроксилнесодержащих жирных кислот в целях контролируемого выдерживания молекулярной массы и функциональности сложного сополиэфира. Также может оказаться желательным и обеспечение наличия некоторого количества
30 жирных кислот, имеющих первичные гидроксильные группы.

Жирные кислоты (сложные эфиры), произведенные, например, из касторового масла, можно использовать в их природных соотношениях; очищать для увеличения уровня содержания рицинолевой кислоты; восстанавливать до получения насыщенных вторичных спиртов; и/или смешивать с жирной кислотой, содержащей первичный
35 гидроксил, для того чтобы получить смесь жирных кислот (сложных эфиров), обладающую желательным набором признаков. Также можно смешивать различные партии жирных кислот (сложных эфиров), произведенных из касторового масла, или смешивать их с еще одной жирной кислотой, содержащей вторичный гидроксил.
40 Жирные кислоты (сложные эфиры), произведенные из лесквереллового масла, можно очищать или смешивать с другими жирными кислотами аналогичным образом. В случае гидрирования данных жирных кислот (сложных эфиров) для удаления углерод-углеродных двойных связей до или после стадии гидрирования можно проводить описанные стадии очистки и/или смешивания.

Смеси жирных кислот можно очищать по способам, таким как перегонка и перекристаллизация. Способы перегонки используют разницу температур кипения при повышенной температуре (при заданном давлении) для гидроксилсодержащих и гидроксилнесодержащих жирных кислот (сложных эфиров) в смеси. Например,
50 метил-12-гидроксистеарат, который получают в результате гидрирования метилрицинолята (полученного из касторового масла), кипит при ~ 202°C при ~ 4 мм ртутного столба (~ 0,55 кПа). Метилстеарат, который обычно получают при гидрировании сложных эфиров жирных кислот касторового масла, в данных условиях

кипит при $\sim 181^{\circ}\text{C}$. Данную разницу температур кипения можно использовать в качестве основания для разделения при помощи фракционной перегонки. Однако воздействие на гидроксилсодержащие жирные кислоты таких температур может привести к дегидратации с потерей гидроксильной группы и образованием ненасыщенности.

Подходящими для использования также являются и способы перекристаллизации, которые используют пониженные температуры, так что реакции дегидратации в какой-либо значительной степени не протекают. Перекристаллизацию проводят из растворителя или смеси растворителей для смеси жирных кислот (сложных эфиров). Подходящими для использования при отделении сложных эфиров гидроксилсодержащих жирных кислот от сложных эфиров гидроксилнесодержащих жирных кислот являются углеводородные растворители, такие как алканы, в частности $\text{C}_5\text{-C}_{10}$ алканы. Также может быть использован и сжиженный пропан. Крупную партию загрузки сложных эфиров жирных кислот растворяют в растворителе при несколько повышенной температуре (такой как $35\text{-}70^{\circ}\text{C}$) и смесь охлаждают до выпадения желательного сложного эфира жирной кислоты в осадок. После этого выпавшие в осадок кристаллы можно промывать холодным растворителем с последующим удалением остаточного растворителя в вакууме при несколько повышенной температуре.

Сложный сополиэфир, описанный ранее, при желании можно алкоксилировать для размещения на одной или нескольких гидроксильных группах цепей простых полиэфиров. Для замены гидроксильных групп на первичные или вторичные аминные группы его также можно аминировать в результате проведения реакции с аммиаком или первичным амином с последующим гидрированием. Первичные или вторичные аминные группы также можно вводить в результате блокирования групп OH сложного сополиэфира диизоцианатом, а после этого превращения таким образом введенных концевых изоцианатных групп в аминные группы при проведении реакции с водой.

Сложный сополиэфир изобретения может иметь эквивалентную массу в диапазоне от приблизительно 400 до приблизительно 10000 или более. Предпочтительная эквивалентная масса находится в диапазоне от 500 до 2000, в особенности от 500 до 1200. Гидроксильная функциональность сложного сополиэфира предпочтительно находится в диапазоне от приблизительно 1,8 до приблизительно 6, в особенности от приблизительно 2 до приблизительно 3,5 гидроксильной группы на одну молекулу. Предпочтительные молекулярные массы находятся в диапазоне от 900 до 5000, в особенности от 1500 до 3500.

Сложный сополиэфир изобретения является подходящим для использования при получении полиуретанов. В зависимости от молекулярной массы, функциональности и состава сложного сополиэфира его можно использовать для получения широкого ассортимента полиуретановых материалов, в том числе жестких пористых и непористых материалов, непористых эластомеров, оснований ковровых покрытий, клеев, герметиков и тому подобного.

Сферой применения полиуретана, представляющей особенный интерес, является гибкий пеноматериал, поскольку данная сфера применения несомненно представляет собой наибольшую сферу потребления полиолов, произведенных из исходного сырья в виде масла. Гибкий пенополиуретан получают в результате проведения реакции между полиолом или смесью полиолов и, по меньшей мере, одним органическим полиизоцианатом. Реакцию проводят в присутствии пенообразователя.

Полиол или смесь полиолов включает один или несколько полиолов с высокой эквивалентной массой, один из которых представляет собой сложный сополиэфир изобретения. Под «полиолом с высокой эквивалентной массой» понимается полиол, имеющий атомную массу, превышающую, по меньшей мере, в 400 раз совокупное количество гидроксильных, первичных аминных и вторичных аминных групп в молекуле полиола.

Сложным сополиэфиром может являться единственный полиол с высокой эквивалентной массой, используемый при получении пеноматериала. Однако при желании вместе со сложным сополиэфиром можно использовать один или несколько дополнительных полиолов с высокой эквивалентной массой. Подходящие для использования такие дополнительные полиолы с высокой эквивалентной массой включают простые полиэфирполиолы и сложные полиэфирполиолы. Простые полиэфирполиолы включают, например, полимеры пропиленоксида, этиленоксида, 1,2-бутиленоксида, тетраметиленоксида, их блок-сополимеры и/или статистические сополимеры и тому подобное, которые получают в результате проведения полимеризации мономера (мономеров) в присутствии соединения инициатора. Особенный интерес представляют гомополимеры поли(пропиленоксида), статистические сополимеры пропиленоксида и этиленоксида, в которых уровень содержания поли(этиленоксида), например, находится в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 30 % (масс.) при расчете на количество полимерных поли(пропиленоксидов) с концевыми этиленоксидными фрагментами и статистических сополимеров пропиленоксида и этиленоксида с концевыми этиленоксидными фрагментами. В случае сфер применения блочных пеноматериалов такие простые полиэфиры предпочтительно имеют 2-4, в особенности 2-3 в основном вторичных гидроксильных групп на одну молекулу и эквивалентную массу, приходящуюся на одну гидроксильную группу, в диапазоне от приблизительно 400 до приблизительно 3000, в особенности от приблизительно 800 до приблизительно 1750. В случае сфер применения высокоэластичных блочных и формованных пеноматериалов такие простые полиэфиры предпочтительно имеют 2-4, в особенности 2-3 в основном первичных гидроксильных групп на одну молекулу и эквивалентную массу, приходящуюся на одну гидроксильную группу, в диапазоне от приблизительно 1000 до приблизительно 3000, в особенности от приблизительно 1200 до приблизительно 2000. Простые полиэфирполиолы могут характеризоваться низким уровнем содержания концевой ненасыщенности (например, меньшим чем 0,02 мэкв./г, или меньшим чем 0,01 мэкв./г), таким, как в случае тех из них, которые получают при использовании так называемых биметаллических цианидных катализаторов (DMC), что описывается, например, в патентах США №№ 3278457, 3278458, 3278459, 3404109, 3427256, 3427334, 3427335, 5470813 и 5627120. Сложные полиэфирполиолы обычно имеют приблизительно 2 гидроксильные группы на одну молекулу и эквивалентную массу, приходящуюся на одну гидроксильную группу, равную приблизительно 400-1500. Также могут быть использованы и полимерные полиолы различных сортов. Полимерные полиолы включают дисперсии частиц полимеров, таких как частицы полимерных полимочевины, полиуретанмочевины, полистирола, полиакрилонитрила и сополимера стирола-акрилонитрила, в полиоле, обычно простом полиэфирполиоле. Подходящие для использования полимерные полиолы описываются в патентах США №№ 4581418 и 4574137.

В дополнение к этому полиол изобретения можно смешивать с другим полиолом, произведенным из возобновляемых ресурсов, в частности с полиолом «продутого»

соевого масла, описанным ранее, или полиолом, произведенным из гидроксиметилированных жирной кислоты или сложного эфира, описанным в документе WO 04/096882.

5 В подходящем случае сложный сополиэфир изобретения составляет, по меньшей мере, 10%, по меньшей мере, 25%, по меньшей мере, 35%, по меньшей мере, 50% или, по меньшей мере, 65% при расчете на совокупную массу всех полиолов с высокой эквивалентной массой, используемых в рецептуре гибкого пеноматериала. Сложный сополиэфир может составлять 75% или более, 85% или более, 90% или более, 95% или
10 более или даже 100% от совокупной массы полиолов с высокой эквивалентной массой.

В дополнение к описанным выше полиолам с высокой эквивалентной массой в рецептуре гибкого пеноматериала могут присутствовать один или несколько сшивателей. В частности, это имеет место в случае получения высокоэластичного блочного или формованного пеноматериала. В случае использования сшивателей их
15 подходящие количества находятся в диапазоне от приблизительно 0,1 до приблизительно 1 массовой части, в особенности от приблизительно 0,25 до приблизительно 0,5 массовой части, при расчете на 100 массовых частей полиолов с высокой эквивалентной массой.

20 Для целей данного изобретения «сшивателями» являются материалы, имеющие на одну молекулу три или более группы, вступающие в реакцию с изоцианатом, и эквивалентную массу, приходящуюся на одну группу, вступающую в реакцию с изоцианатом, меньшую чем 400. Сшиватели предпочтительно имеют 3-8, в особенности 3-4 гидроксильные, первичные аминные или вторичные аминные группы
25 на одну молекулу и эквивалентную массу в диапазоне от 30 до приблизительно 200, в особенности 50-125. Примеры подходящих для использования сшивателей включают диэтаноламин, моноэтаноламин, триэтаноламин, моно-, ди- или три(изопропанол)амин, глицерин, триметилпропан, пентаэритрит и тому подобное.

30 В рецептуре пеноматериала также можно использовать один или несколько удлинителей цепи. Для целей данного изобретения удлинителем цепи является материал, имеющий на одну молекулу две группы, вступающие в реакцию с изоцианатом, и эквивалентную массу, приходящуюся на одну группу, вступающую в реакцию с изоцианатом, меньшую чем 400, в особенности равную 31-125. Группами,
35 вступающими в реакцию с изоцианатом, предпочтительно являются гидроксильная, первичная алифатическая или ароматическая аминная или вторичная алифатическая или ароматическая аминная группы. Представительные удлинители цепи включают этиленгликоль, диэтиленгликоль, 1,2-пропиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль, этилендиамин, фенилендиамин, бис(3-хлор-4-аминофенил)метан
40 и 2,4-диамино-3,5-диэтилтолуол. В случае использования удлинителей цепи они обычно присутствуют в количестве в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 50, в особенности от приблизительно 3 до приблизительно 25 массовых частей при расчете на 100 массовых частей полиола с высокой
45 эквивалентной массой. В рецептурах блочных и высокоэластичных блочных пеноматериалов удлинители цепи обычно опускают.

Органическим полиизоцианатом, используемым при получении пенополиуретана, могут являться полимерный полиизоцианат, ароматический изоцианат,
50 циклоалифатический изоцианат или алифатический изоцианат. Примеры полиизоцианатов включают м-фенилендиизоцианат, толуилен-2,4-диизоцианат, толуилен-2,6-диизоцианат, гексаметилен-1,6-диизоцианат, тетраметилен-1,4-диизоцианат, циклогексан-1,4-диизоцианат, гексагидротолуилендиизоцианат,

нафтилен-1,5-диизоцианат, метоксифенил-2,4-диизоцианат, дифенилметан-4,4'-диизоцианат, 4,4'-бифенилендиизоцианат, 3,3'-диметокси-4,4'-бифенилдиизоцианат, 3,3'-диметил-4,4'-бифенилдиизоцианат, 3,3'-диметилдифенилметан-4,4'-диизоцианат, 4,4',4''-трифенилметантриизоцианат, полиметилениполифенилизоцианат (PMDI),

толуилен-2,4,6-триизоцианат и 4,4'-диметилдифенилметан-2,2',5,5'-тетраизоцианат.

Предпочтительно полиизоцианатом являются дифенилметан-4,4'-диизоцианат, дифенилметан-2,4'-диизоцианат, PMDI, толуилен-2,4-диизоцианат, толуилен-2,6-диизоцианат или их смеси. В общем случае дифенилметан-4,4'-диизоцианат, дифенилметан-2,4'-диизоцианат и их смеси имеют обозначение MDI, и все они могут быть использованы. В общем случае толуилен-2,4-диизоцианат, толуилен-2,6-диизоцианат и их смеси имеют обозначение TDI, и все они могут быть использованы.

Количество полиизоцианата, использованного при получении гибкого пеноматериала, обычно выражают через изоцианатный индекс, то есть помноженное на 100 соотношение между количествами групп NCO и групп, вступающих в реакцию с изоцианатом, в реакционной смеси (включая те из них, присутствие которых обеспечивает вода в случае ее использования в качестве пенообразователя). При получении обычного блочного пеноматериала изоцианатный индекс обычно находится в диапазоне от приблизительно 95 до 140, в особенности от приблизительно 100 до 115. В формованном и высокоэластичном блочном пеноматериале изоцианатный индекс обычно находится в диапазоне от приблизительно 50 до приблизительно 150, в особенности от приблизительно 85 до приблизительно 110.

Реакцию между полиизоцианатом и полиольным компонентом до получения пеноматериала проводят в присутствии пенообразователя. Подходящие для использования пенообразователи включают газы, такие как воздух, азот или аргон, и физические пенообразователи, такие как различные низкокипящие хлорфторуглероды, фторуглероды, углеводороды и тому подобное. В числе физических пенообразователей предпочтительными являются фторуглероды и углеводороды, характеризующиеся низкими или нулевыми потенциалами в отношении глобального потепления и истощения озонового слоя. Подходящими для использования также являются и химические пенообразователи, которые разлагаются или вступают в реакцию в условиях проведения реакции получения полиуретана. Несомненно наиболее предпочтительным химическим пенообразователем является вода, которая вступает в реакцию с изоцианатными группами с высвобождением диоксида углерода и образованием мочевиновых связей. Воду предпочтительно используют в качестве единственного пенообразователя, в случае чего обычно используют от приблизительно 1 до приблизительно 7, в особенности от приблизительно 2,5 до приблизительно 6 массовых частей воды на 100 массовых частей полиола с высокой эквивалентной массой. Воду также можно использовать в комбинации с физическим пенообразователем, в особенности фторуглеродным или углеводородным пенообразователем. В дополнение к этому в качестве пенообразователя в способе вспенивания можно использовать газ, такой как диоксид углерода, воздух, азот или аргон.

В рецептуре пеноматериала также используют и поверхностно-активное вещество. При получении пеноматериалов данного изобретения можно использовать широкий ассортимент силиконовых поверхностно-активных веществ, которые обычно используют при получении пенополиуретанов. Примеры таких силиконовых поверхностно-активных веществ коммерчески доступны под торговыми

наименованиями Tegostab™ (Th. Goldschmidt and Co.), Niax™ (GE OSi Silicones) и Dabco™ (Air Products and Chemicals). Количество поверхностно-активного вещества будет несколько варьироваться в соответствии с конкретной сферой применения и конкретным поверхностно-активным веществом, но в общем случае оно будет
 5 находится в диапазоне от 0,1 до 6 массовых частей на 100 массовых частей полиола с высокой эквивалентной массой.

Рецептура пеноматериала в общем случае будет включать катализатор. Выбор конкретного пакета компонентов катализатора будет несколько варьироваться в зависимости от других ингредиентов в рецептуре пеноматериала. Катализатор может
 10 катализировать реакцию полиол - изоцианат (гелеобразование) или реакцию вода - изоцианат (пенообразование) (в случае использования воды в качестве пенообразователя) или обе реакции. При получении пеноматериалов с использованием в качестве пенообразователя воды обычным является использование смеси, по
 15 меньшей мере, одного катализатора, который благоприятствует прохождению реакции пенообразования, и, по меньшей мере, одного другого катализатора, который благоприятствует прохождению реакции гелеобразования.

Известен широкий ассортимент материалов, катализирующих прохождение реакций получения полиуретана, включающих третичные амины, третичные фосфины, различные хелаты металлов, кислые соли металлов, сильные основания, различные
 20 алкоголяты и феноляты металлов и металлсодержащие соли органических кислот. Катализаторами, имеющими наибольшее значение, являются третичные аминные катализаторы и оловоорганические катализаторы. Примеры третичных аминных катализаторов включают: триметиламин, триэтиламин, N-метилморфолин, N-этилморфолин, N,N-диметилбензиламин, N,N-диметилэтанолламин, N,N,N',N'-тетраметил-1,4-бутандиамин, N,N-диметилпиперазин, 1,4-дiazобисцикло-2,2,2-октан, бис(диметиламиноэтиловый) эфир, триэтилендиамин и диметилалкиламины, где
 30 алкильная группа содержит от 4 до 18 атомов углерода. Зачастую используют смеси данных третичных аминных катализаторов. Примеры подходящих для использования коммерчески доступных катализаторов включают Niax™ A1 (бис(диметиламиноэтиловый) эфир в пропиленгликоле, доступный в компании GE OSi Silicones), Niax™ B9 (N,N-диметилпиперазин и N,N-диметилгексадециламин в
 35 поли(алкиленоксиде) с концевыми гидроксильными группами, доступные в компании GE OSi Silicones), Dabco™ 8264 (смесь бис(диметиламиноэтилового) эфира, триэтилендиамина и диметилгидроксиэтиламина в дипропиленгликоле, доступная в компании Air Products and Chemicals) и Dabco™ 33LV (триэтилендиамин в
 40 дипропиленгликоле, доступный в компании Air Products and Chemicals), Niax™ A-400 (смесь запатентованной соли третичного амина/карбоновой кислоты и бис(2-диметиламиноэтилового) эфира в воде и запатентованного гидроксильного соединения, доступная в компании GE OSi Silicones); Niax™ A-300 (запатентованная соль третичного амина/карбоновой кислоты и триэтилендиамин в воде, доступные в
 45 компании GE OSi Specialties Co.); Polycat™ 58 (запатентованный аминный катализатор, доступный в компании Air Products and Chemicals); Polycat™ 5 (пентаметилдиэтилентриамин, доступный в компании Air Products and Chemicals) и Polycat™ 8 (N,N-диметилциклогексиламин, доступный в компании Air Products and Chemicals).
 50

Примерами оловоорганических катализаторов являются хлорид четырехвалентного олова, хлорид двухвалентного олова, октаноат двухвалентного олова, олеат двухвалентного олова, дилаурат диметилолова, дилаурат дибутилолова,

другие оловоорганические соединения, описываемые формулой $\text{SnR}_n(\text{OR})_{4-n}$, где R представляет собой алкил или арил, а n равен 0-2, и тому подобное. В общем случае оловоорганические катализаторы используют в сочетании с одним или несколькими третичными аминными катализаторами, если их вообще используют.

Оловоорганические катализаторы имеют тенденцию к тому, чтобы выступать в роли сильных катализаторов гелеобразования, так что они являются менее предпочтительными в сопоставлении с третичными аминными катализаторами, и в случае их применения их предпочтительно используют в небольших количествах, в особенности в рецептурах высокоэластичных пеноматериалов. Представляющие интерес коммерчески доступные оловоорганические катализаторы включают катализаторы Dabco™ T-9 и T-95 (из которых оба представляют собой композиции на основе октаноата двухвалентного олова, доступные в компании Air Products and Chemicals).

Катализаторы обычно используют в небольших количествах, при этом, например, каждый катализатор используют в количестве в диапазоне от приблизительно 0,0015 до приблизительно 5 массовых частей на 100 массовых частей полиола с высокой эквивалентной массой. Преимущество рецептур полиуретана, включающих полиол изобретения, заключается в том, что зачастую они являются менее чувствительными к уровням содержания оловосодержащих катализаторов в сопоставлении с тем, что наблюдается для других полиолов, произведенных из растительных масел. Более значительные технологические интервалы облегчают использование данных полиолов в операциях коммерческого масштаба, в особенности в случае получения гибкого пенополиуретана.

В дополнение к вышеупомянутым компонентам рецептура пеноматериала может включать различные другие необязательные ингредиенты, такие как добавки для получения открытых пор; наполнители, такие как карбонат кальция; пигменты и/или красители, такие как диоксид титана, оксид железа, оксид хрома, азо-/диазо-красители, фталоцианины, диоксазины и технический углерод; армирующие наполнители, такие как стекловолокно, углеродное волокно, чешуйчатое стекло, слюда, тальк и тому подобное; биоциды; противостарители; антиоксиданты; антипирены; и тому подобное.

В общем случае пенополиуретан получают в результате перемешивания полиизоцианата и полиольной композиции в присутствии пенообразователя, поверхностно-активного вещества, катализатора (катализаторов) и при желании других необязательных ингредиентов в таких условиях, чтобы полиизоцианат и полиольная композиция вступали бы в реакцию с образованием полимерных полиуретана и/или полимочевины в то время, как пенообразователь будет приводить к образованию газа, который будет вспенивать реакционную смесь. Пеноматериал можно получать по так называемому способу с использованием форполимера (описанному в патенте США № 4390645, например), в котором сначала стехиометрический избыток полиизоцианата вводят в реакцию с полиолом (полиолами) с высокой эквивалентной массой до получения форполимера, который на второй стадии вводят в реакцию с удлинителем цепи и/или водой до получения желательного пеноматериала. Подходящими для использования также являются и способы вспенивания (описанные, например, в патентах США №№ 3755212, 3849156 и 3821130). Предпочтительными являются так называемые способы с разовой загрузкой (такие как описанные в патенте США № 2866744). В таких способах с разовой загрузкой полиизоцианат и все компоненты, вступающие с полиизоцианатом в реакцию, сводят вместе одновременно, стимулируя прохождение между ними

реакции. Три широко используемых способа с разовой загрузкой, которые являются подходящими для использования в данном изобретении, включают способы получения блочных пеноматериалов, способы получения высокоэластичных блочных пеноматериалов и способы получения формованных пеноматериалов.

Блочный пеноматериал обычно получают в результате перемешивания ингредиентов пеноматериала и дозирования их в лоток или другую область, где в реакционной смеси проходят реакция, самопроизвольное вспенивание в условиях воздействия атмосферы (иногда под пленочным или другим гибким покрытием) и отверждение. При обычном получении блочного пеноматериала в коммерческих масштабах ингредиенты пеноматериала (или их различные смеси) независимо закачивают в смесительную головку, где их перемешивают и откуда дозируют на транспортер, который выложен бумагой или пластиком. На транспортере происходят вспенивание и отверждение до получения лепешки из пеноматериала. Получающиеся в результате пеноматериалы обычно имеют плотность в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 5 фунтов на один кубический фут (фунт/куб. фут) ($16-80 \text{ кг/м}^3$), в особенности от приблизительно 1,2 до приблизительно 2,0 фунт/куб. фут ($19,2-32 \text{ кг/м}^3$).

В предпочтительной рецептуре блочного пеноматериала, соответствующей изобретению, в качестве основного или более предпочтительного единственного пенообразователя используют воду, и она приводит к получению пеноматериала, имеющего плотность в диапазоне от приблизительно 1,2 до приблизительно 2,0 фунт/куб. фут ($19,2-32 \text{ кг/м}^3$), в особенности от приблизительно 1,2 до приблизительно 1,8 фунт/куб. фут ($19,2-28,8 \text{ кг/м}^3$). Для получения таких плотностей используют от приблизительно 3 до приблизительно 6, предпочтительно от приблизительно 4 до приблизительно 5 массовых частей воды на 100 массовых частей полиола с высокой эквивалентной массой.

Высокоэластичный блочный (ВЭ-блочный) пеноматериал получают по способам, подобным тем, которые используют для получения обычного блочного пеноматериала. ВЭ-блочные пеноматериалы характеризуются показателем упругого восстановления по Бэйшору, равным 55% или более, согласно документу ASTM 3574.03. Данные пеноматериалы имеют тенденцию к получению при использовании несколько более высоких уровней содержания катализатора в сопоставлении с тем, что имеет место в случае обычно используемых блочных пеноматериалов, к уменьшению потребления энергии при отверждении пеноматериала. Рецептуры ВЭ-блочных пеноматериалов, вспениваемые только при использовании воды, имеют тенденцию к использованию более низких уровней содержания воды в сопоставлении с тем, что имеет место в обычно используемых рецептурах блочных материалов, и, таким образом, к обеспечению получения пеноматериалов с несколько более высокими плотностями. Уровни содержания воды имеют тенденцию к нахождению в диапазоне от приблизительно 2 до приблизительно 3,5, в особенности от приблизительно 2,5 до приблизительно 3 частей на 100 частей полиолов с высокой эквивалентной массой. Плотности пеноматериалов обычно находятся в диапазоне от приблизительно 2 до приблизительно 5 фунт/куб. фут ($32-80 \text{ кг/м}^3$), в особенности от приблизительно 2,1 до приблизительно 3 фунт/куб. фут ($33,6-48 \text{ кг/м}^3$).

В соответствии с изобретением формованный пеноматериал можно получать в результате перевода реагентов (полиольной композиции, включающей сложный сополиэфир, полиизоцианат, пенообразователь и поверхностно-активное вещество) в

закрытую форму, где происходит реакция вспенивания до получения профилированного пеноматериала. Могут быть использованы либо так называемый способ холодного формования, в котором форму предварительно не нагревают до температуры, значительно превышающей температуры окружающей среды, или способ горячего формования, в котором для стимулирования прохождения отверждения форму нагревают. При получении высокоэластичного формованного пеноматериала предпочтительными являются способы холодного формования. Плотности формованных пеноматериалов имеют тенденцию к нахождению в диапазоне от 2,0 до приблизительно 5,0 фунтов на один кубический фут (32-80 кг/м³).

Полиолы изобретения также являются подходящими для использования при получении пеноматериала по способу механического вспенивания. В таких способах при помощи воздуха, азота или другого газа производят взбивание реакционной смеси, содержащей полиол (полиолы) с высокой эквивалентной массой, полиизоцианат и необязательно катализаторы, поверхностно-активные вещества, описанные ранее, сшиватели, удлинители цепи и другие компоненты. После этого вспененную реакционную смесь обычно наносят на подложку, где ей дают возможность отвердиться до получения прилипшего пористого слоя. Сфера применения вспенивания, имеющая особенное значение, относится к получению ковра с прикрепленной полиуретановой подкладкой. Такие способы получения оснований ковровых покрытий описываются, например, в патентах США №№ 6372810 и 5908701.

Пеноматериал изобретения является подходящим для использования в качестве мягкой набивки для мебели, мягкой набивки в автомобильных сиденьях, автомобильных приборных щитках, в сферах применения при упаковывании, другой мягкой набивки и в сферах применения при управлении расходом энергии, в основаниях ковровых покрытий, уплотнениях и в других сферах применения, для которых используют обычные пенополиуретаны.

Сложный сополиэфир изобретения также является подходящим для использования в качестве полиольного компонента с высокой эквивалентной массой в рецептурах эластомерных, по существу, непористых пенополиуретанов, таких как рецептуры для получения отлитых эластомеров и для реакционного литьевого формования (RIM). Подходящие для использования рецептуры для RIM описываются, например, в патентах США №№ 4433067, 4876019 и 4412543.

Следующие далее примеры приведены для иллюстрации изобретения, но они не предназначены для ограничения его объема. Все части и процентные содержания являются массовыми, если только не указано другого.

Пример 1

«Сырой» (~ 85%) метил-12-гидроксистеарат, полученный в компании Biddle Sawyer, очищают в результате перекристаллизации из гептана при получении сначала 26,7%-ного раствора в растворителе при 50°C. Раствор быстро охлаждают до комнатной температуры при перемешивании. Образуется осадок, который собирают в результате фильтрации. После этого раствор охлаждают до 12-15°C, что в результате приводит к образованию второго осадка, который снова отфильтровывают. Осадки по отдельности промывают холодным гептаном, объединяют и подвергают вакуумной отгонке при 60-70°C для удаления растворителя. Степень чистоты получаемого в результате материала составляет приблизительно 95%.

В реакционную емкость, оборудованную нагретым (60°C) дефлегматором, загружают 18,83 части очищенного метил-12-гидроксистеарата вместе с 4,85 частями трифункционального поли(этиленоксида) с молекулярной массой ~ 625 (Voranol™ IP

625 от компании Dow Chemical). Смесь обезгаживают в результате нагревания при 125°C в вакууме ~ 4 мм ртутного столба (~ 0,55 кПа) в течение приблизительно часа. Добавляют 0,03 части этилгексаноата олова и реакционную смесь нагревают до 165°C в вакууме 11 мм ртутного столба (~ 1,6 кПа) при слабой продувке азотом в течение периода времени продолжительностью, равной приблизительно 25 ч. Получают сложный сополиэфир, характеризующийся измеренной величиной M_n 2880 (в сопоставлении с теоретической величиной M_n 2696) и гидроксильным числом 44,2. Гидроксильная эквивалентная масса составляет 1269. Анализ по методу ЯМР выявляет признаки образования небольшого количества олефина вследствие дегидратации исходного сложного эфира.

Пример 2

В реактор, имеющий нагретый (60°C) дефлегматор, загружают 475,7 части «сырого» метил-12-гидроксистеарата (см. пример 1) и 123,4 части простого полиэфирполиола IP625. Смесь обезгаживают в результате нагревания при 125°C в вакууме ~ 4 мм ртутного столба в течение приблизительно часа. Добавляют 0,6 части этилгексаноата олова и смесь полимеризуют в течение 15 ч при 165°C в вакууме 6 мм ртутного столба (~ 0,82 кПа) и при слабой продувке азотом. Получают сложный сополиэфир, характеризующийся измеренной величиной M_n 2562 (в сопоставлении с теоретической величиной M_n 2465) и гидроксильным числом 48,6. Гидроксильная эквивалентная масса составляет 1155. Анализ по методу ЯМР не выявляет признаков образования олефина вследствие дегидратации исходного сложного эфира.

Пример 3

Пример 1 повторяют при использовании 564 частей очищенного метил-12-гидроксистеарата (см. пример 1), 133,1 части полиола IP625 и 0,7 частей оловосодержащего катализатора. В данном случае полимеризацию проводят в течение 26 ч. Получают сложный сополиэфир, характеризующийся измеренной величиной M_n 2640 (в сопоставлении с теоретической величиной M_n 2897) и гидроксильным числом 64,5. Гидроксильная эквивалентная масса составляет 870.

Пример 4

В реакционную емкость, описанную ранее, загружают 511,7 части «сырого» метил-12-гидроксистеарата (см. пример 1) и 83,7 части полиола IP625. Смесь нагревают до 120°C в полном вакууме в течение 30 мин. Вакуум нарушают, используя азот, и добавляют 0,5 части оксида бис(дибутилхлоролова). После этого реакционную смесь нагревают до 165°C в вакууме 15 мм ртутного столба (~ 2,0 кПа) с последующим нагреванием при той же самой температуре при 4 мм ртутного столба (~ 0,55 кПа) в течение еще 72 ч. Получают сложный сополиэфир, характеризующийся измеренной величиной M_n 3161 (в сопоставлении с теоретической величиной M_n 3514) и гидроксильным числом 42,5. Гидроксильная эквивалентная масса составляет 1320.

Пример 5

Повторяют пример 4 с использованием 507,1 части «сырого» метил-12-гидроксистеарата (см. пример 1), 128,0 частей полиола IP625 и 0,5 частей оксида бис(дибутилхлоролова). Получают сложный сополиэфир, характеризующийся измеренной величиной M_n 2930 (в сопоставлении с теоретической величиной M_n 2498) и гидроксильным числом 53,3. Гидроксильная эквивалентная масса составляет 1053.

Пример 6

Повторяют пример 4 с использованием 377,2 части «сырого» метил-12-гидроксистеарата (см. пример 1), 184,9 части полиола IP625 и 0,5 частей оксида

бис(дибутилхлоролова). Получают сложный сополиэфир, характеризующийся измеренной величиной M_n 1816 (в сопоставлении с теоретической величиной M_n 1589) и гидроксильным числом 78,5. Гидроксильная эквивалентная масса составляет 715.

Пример 7

Повторяют пример 4 с использованием 374 частей высокоочищенного (96,8%) метил-12-гидроксистеарата, 85,3 части полиола IP625 и 0,4 части оксида бис(дибутилхлоролова). Получают сложный сополиэфир, характеризующийся измеренной величиной M_n 3260 (в сопоставлении с теоретической величиной M_n 3008) и гидроксильным числом 60,0. Гидроксильная эквивалентная масса составляет 936.

Пример 8

Повторяют пример 4 с использованием 377 частей «сырого» метил-12-гидроксистеарата (см. пример 1), 185,0 частей полиола IP625 и 0,5 части оксида бис(дибутилхлоролова). Получают сложный сополиэфир, характеризующийся измеренной величиной M_n 1755 (в сопоставлении с теоретической величиной M_n 1588) и гидроксильным числом 77,3. Гидроксильная эквивалентная масса составляет 726.

Пример 9

100 частей сложного сополиэфира из примера 6 смешивают с 1 частью силиконового поверхностно-активного вещества (Niax™ L620 от компании OSI Specialties), 3 частями воды и 1 частью третичного аминного катализатора (Dabco B-9, от компании Air Products and Chemicals). Добавляют количество смеси 2,4- и 2,6-изомеров толуилендиизоцианата с составом 80/20, достаточное для получения изоцианатного индекса 100. В течение короткого промежутка времени реагенты перемешивают, выливают в открытую чашку и оставляют для прохождения пенообразования в условиях окружающей среды. Получающийся в результате пеноматериал анализируют по пределу прочности при растяжении, пределу прочности при раздирании и относительному удлинению в соответствии с документом ASTM D-3574, за исключением того, что до проведения испытания пеноматериал старению не подвергают. Результаты приведены в таблице 1.

Пример 10

Повторяют пример 9 на этот раз при использовании 100 частей сложного сополиэфира из примера 7. Предел прочности при растяжении, предел прочности при раздирании и относительное удлинение измеряют так, как описывается в примере 9, и результаты приведены в таблице 1.

Пример 11

Опять повторяют пример 9 на этот раз при использовании 100 частей сложного сополиэфира из примера 8 и 0,05 части оловоорганического катализатора (Dabco T-12, от компании Air Products and Chemicals). Предел прочности при растяжении, предел прочности при раздирании и относительное удлинение измеряют в соответствии с документом ASTM D-3574, как и плотность и воздушный поток. Результаты приведены в таблице 1.

Пример 12

Повторяют пример 11, замещая 2 частями еще одного силиконового поверхностно-активного вещества (DC-5043, от компании Air Products and Chemicals) силиконовое поверхностно-активное вещество, использованное в более ранних примерах. Предел прочности при растяжении, предел прочности при раздирании и относительное удлинение измеряют так, как описывается в примере 11, и результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Свойство	№ примера			
	9	10	11	12
Предел прочности при раздирании, фунт/дюйм (н/м)	1,0 (175)	1,4 (245)	1,7 (298)	1,9 (333)
Предел прочности при растяжении, фунт/дюйм ² (кПа)	7,4 (51)	7,6 (52)	8,7 (60)	9,7 (67)
Относительное удлинение, %	94	72	93	106
Плотность, фунт/куб. фут (кг/м ³)	Не определяли	Не определяли	2,51 (40)	2,08 (33)
Воздушный поток, л/мин	Не определяли	Не определяли	3,99	0,74

Пример 13

В реактор, имеющий дефлегматор, загружают 550 частей «сырого» (~ 85%) метил-12-гидроксистеарата, полученного в компании Biddle Sawyer, 5000 частей метиловых сложных эфиров поли(гидроксиметиловых) жирных кислот и 2480 частей простого полиэфирполиола IP625. «Сырой» метил-12-гидроксистеарат и сложный эфир поли(гидроксиметиловой) жирной кислоты имеют следующие приблизительные составы:

Компонент	«Сырой» метил-12-гидроксистеарат (% (масс.))	Метиловый сложный эфир поли(гидроксиметиловой) жирной кислоты (% (масс.))
Метилстеарат	10	16,5
Метилпальмитат	1	10,0
Монолы	85	38,9
Диолы	1	29,4
Триолы	1	2,6
Лактолы/циклические простые эфиры	1	1,4
Лактоны	1	0,5
Димеры	0	0,6

В данном сложном сополиэфире приблизительно 8,6 мольного процента сложноэфирных звеньев произведены из жирных кислот, содержащих вторичный гидроксил. Приблизительно 64% произведены из жирных кислот, содержащих первичный гидроксил. Остальные сложноэфирные звенья в основном произведены из гидроксилнесодержащих жирных кислот.

Смесь обезгаживают в результате нагревания при 125°C в вакууме ~ 4 мм ртутного столба (~ 0,55 кПа) в течение приблизительно часа. После этого добавляют 4,15 ч./млн этилгексаноата олова и смесь полимеризуют в течение 24 ч при 195°C в вакууме 6 мм ртутного столба (~ 0,82 кПа) и при слабой продувке азотом. Получают сложный сополиэфир, характеризующийся измеренной величиной M_n 1643 и гидроксильным числом 96 (теоретическая величина 94). Сложный сополиэфир характеризуется средней гидроксильной функциональностью, равной приблизительно 2,8 гидроксильная группа/молекула.

Пример 14

В реактор, имеющий дефлегматор, загружают 1388 частей «сырого» (~ 85%) метил-12-гидроксистеарата, описанного в примере 13, 4163 части сложных эфиров поли(гидроксиметиловых) жирных кислот, описанных в примере 13, и 2440 частей простого полиэфирполиола IP625. Смесь обезгаживают в результате нагревания при 125°C в вакууме ~ 4 мм ртутного столба (~ 0,55 кПа) в течение приблизительно часа. После этого добавляют 4,15 ч./млн этилгексаноата олова и смесь полимеризуют в течение 36 ч при 195°C в вакууме 6 мм ртутного столба (~ 0,82 кПа) и при слабой продувке азотом. Получают сложный сополиэфир, характеризующийся измеренной

величиной M_n 1651 и гидроксильным числом 92 (теоретическая величина 87). Сложный сополиэфир характеризуется средней гидроксильной функциональностью, равной приблизительно 2,7 гидроксильная группа/молекула.

В данном сложном сополиэфире приблизительно 21,7 мольного процента сложноэфирных звеньев произведены из жирных кислот, содержащих вторичный гидроксил. Приблизительно 53,4% произведены из жирных кислот, содержащих первичный гидроксил. Остальные сложноэфирные звенья в основном произведены из гидроксилсодержащих жирных кислот.

Для того чтобы оценить чувствительность к уровням содержания оловоорганического катализатора в рецептуре, из сложного сополиэфира из примеров 13 и 14 по отдельности получали серию гибких пенополиуретанов. В каждом случае, за исключением образца пеноматериала 14-3, 50 частей сложного сополиэфирполиола смешивали с 50 частями номинального трифункционального статистического сополимера 87% пропиленоксида и 13% этиленоксида с эквивалентной массой 1000 (коммерчески доступного в компании Dow Chemical под наименованием полиол Voranol® 3136). В случае образца пеноматериала 14-3 соотношение между количествами данных компонентов представляет собой 75:25. К данной смеси добавляют 0,6 части силиконового поверхностно-активного вещества (Niax™ L620 от компании GE), 4,5 части воды и 0,15 части третичного аминного катализатора (Dabco 8264 от компании Air Products and Chemicals). Реагенты перемешивают при 3000 об/мин в течение 15 с. К данной смеси добавляют количество октаноата двухвалентного олова (доступного под наименованием катализатора Niax® T-9), указанное в приведенной далее таблице, и количество смеси 2,4- и 2,6-изомеров толуилендиизоцианата с составом 80/20, достаточное для получения изоцианатного индекса 102. Данную смесь перемешивают при 3000 об./мин в течение 3 с, а после этого выливают в открытый контейнер с размерами 15 × 15 × 8 дюймов (38 × 38 × 20 см) и оставляют для прохождения пенообразования в условиях окружающей среды. Пеноматериал оставляют для прохождения старения в течение семи дней до получения оценок физических свойств в соответствии с документом ASTM D-3574. Результаты приведены в представленной далее таблице 2.

Таблица 2						
№ образца	13-1	13-2	13-3	14-1	14-2	14-3
Сложный сополиэфир	Пример 13	Пример 13	Пример 13	Пример 14	Пример 14	Пример 14
Части оловосодержащего катализатора	0,11	0,12	0,14	0,11	0,14	0,18
Воздушный поток, фут ³ /мин (л/мин)	2,53 (71,6)	2,32 (65,7)	2,75 (77,9)	5,38 (152)	4,04 (114)	1,78 (50,4)
Остаточная деформация при 90%-ном сжатии, %	12,1	12,4	13,7	11,3	23,9	51,4
Плотность, фунт/фут ³ (кг/м 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)
Нагрузка при 25%-ном вдавливании, фунт (Н)	60,7 (270)	62,9 (280)	55,6 (247)	36,2 (161)	35,3 (157)	37,0 (165)
Нагрузка при 65%-ном вдавливании, фунт (Н)	107,6 (478)	108,9 (484)	99,9 (444)	67,0 (298)	67,1 (298)	67,1 (298)
Восстановление для нагрузки при 25%-ном вдавливании, фунт (Н)	34,1 (152)	36,5 (162)	32,3 (144)	20,6 (92)	20,0 (89)	19,9 (88)
Фактор нагружения, %	1,77	1,73	1,80	1,85	1,90	1,81
Гистерезис, %	56,1	58,0	58,0	56,9	56,6	53,6
Эластичность, %	38	46	45	35	37	33
Предел прочности при раздирании, Н/м	254	282	257	345	381	362
Предел прочности при растяжении, кПа	105	110	117	87	96	98

Относительное удлинение, %	75	73	87	122	138	143
----------------------------	----	----	----	-----	-----	-----

Рецептура, содержащая сложный сополиэфир из примера 13, хорошо себя зарекомендовала в технологическом процессе в диапазоне уровней содержания катализатора от 0,11 до 0,14 части на 100 частей полиола, что представляет собой полный диапазон, подвергнутый испытанию. Данный результат имеет большое значение, поскольку только небольшая доля сложноэфирных звеньев в сложном сополиэфирполиоле произведена из жирных кислот, содержащих вторичный гидроксил.

Если из жирных кислот, содержащих вторичный гидроксил, будет произведена более значительная доля сложноэфирных звеньев в сложном сополиэфире, то тогда будет достигаться еще более значительный технологический интервал, что можно видеть по образцам пеноматериалов 14-1, 14-2 и 14-3. Данные рецептуры хорошо себя зарекомендовали в технологическом процессе в диапазоне уровней содержания оловосодержащего катализатора от 0,11 до 0,18 части на 100 частей полиола. Присутствие в сложном сополиэфире из примера 14 более высокой доли вторичных гидроксильных групп делает его несколько менее реакционно-способным, и предпочтительными будут несколько более высокие уровни содержания катализатора гелеобразования (в данном случае оловоорганического катализатора).

Пример 15

В реактор, имеющий дефлегматор, загружают 2776 частей каждого представителя, выбираемого из того же самого «сырого» (~ 85%) метил-12-гидроксистеарата и тех же самых метиловых сложных эфиров поли(гидроксиметиловых) жирных кислот, что и описанные в примере 13, совместно с 2380 частями простого полиэфирполиола IP625. Смесь обезгаживают в результате нагревания при 125°C в вакууме ~ 4 мм ртутного столба (~ 0,55 кПа) в течение приблизительно часа. После этого добавляют 4,15 ч./млн. этилгексаноата олова и смесь полимеризуют в течение 48 ч при 195°C в вакууме 6 мм ртутного столба (~ 0,82 кПа) и при слабой продувке азотом. Получают сложный сополиэфир, характеризующийся измеренной величиной M_n 1476 и гидроксильным числом 109 (теоретическая величина 79). Сложный сополиэфир характеризуется средней гидроксильной функциональностью, равной приблизительно 2,9 гидроксильная группа/молекула.

В данном сложном сополиэфире приблизительно 43,5 мольного процента сложноэфирных звеньев произведены из жирных кислот, содержащих вторичный гидроксил. Приблизительно 35,5% произведены из жирных кислот, содержащих первичный гидроксил. Остальные сложноэфирные звенья в основном произведены из гидроксилнесодержащих жирных кислот.

Из данного сложного сополиэфира получают гибкий пенополиуретан по способу, описанному в связи с примерами 13 и 14. Получают пеноматериал, имеющий плотность, равную приблизительно 1,7 фунт/кубический фут (26 кг/м³). Данный сложный сополиэфир имеет больше вторичных гидроксильных групп, чем любой из сложных сополиэфиров из примеров 13 и 14, и таким образом рецептура требует наличия несколько более высоких уровней содержания катализатора гелеобразования.

Примеры 16 и 17

Пенополиуретаны получают по общему способу, описанному в примере 14, при использовании рецептур, приведенных далее. В данном случае сложный сополиэфир получают по общему способу, описанному в примере 4. Он характеризуется измеренной величиной M_n 2785, и получают гидроксильное число 54. Гидроксильная

эквивалентная масса составляет 1050, а гидроксильная функциональность равна приблизительно 2,65.

Компонент	Массовые части	
	Пример 16	Пример 17
Простой полиэфирполиол Voranol® 3163	75	50
Сложный сополиэфир	25	50
Вода	4,5	4,5
Силиконовое поверхностно-активное вещество Niah® L-620	1	1
Третичный аминный катализатор Niah® B-9	1	1
Оловоорганический катализатор Niah® T-9	0,14	0,14
Смесь 2,4- и 2,6-TDI с составом 80/20	До индекса 104	До индекса 104

Пеноматериал из примера 16 характеризуется воздушным потоком 5,28 кубический фут/мин (149 л/мин) и плотностью 1,74 фунт/куб. фут (27,8 кг/м³). Пеноматериал из примера 17 характеризуется воздушным потоком 5,30 кубический фут/мин (150 л/мин) и плотностью 1,73 фунт/куб. фут (27,7 кг/м³).

Формула изобретения

1. Сложный сополиэфир, который является жидкостью при 50°C, включающий (а) сегмент инициатора, который представляет собой остаток после удаления гидроксильного и аминного атомов водорода у соединения инициатора, являющегося простым полиэфиром, имеющим молекулярную массу от 300 до 1500, которое имеет, по меньшей мере, две гидроксильные группы, и (b) в среднем на одну молекулу сложного сополиэфира, по меньшей мере, три сложноэфирных звена, произведенных из гидроксилсодержащей жирной кислоты, содержащей 7 или более атомов углерода, или смеси двух или более упомянутых жирных кислот, где, по меньшей мере, часть гидроксилсодержащих жирных кислот представляет собой жирные кислоты, содержащие вторичный гидроксил, которые имеют вторичную гидроксильную группу, которая, по меньшей мере, на 5 атомов углерода удалена от карбонильного атома углерода кислотной группы жирной кислоты, где сложный сополиэфир содержит от 3,5 до 10 сложноэфирных звеньев, произведенных из гидроксилсодержащей жирной кислоты, на одну молекулу сложного сополиэфира, от приблизительно 5 до приблизительно 95% сложноэфирных звеньев в сложном сополиэфире произведены из жирной кислоты, содержащей вторичный гидроксил, а часть сложноэфирных звеньев произведена из жирной кислоты, содержащей первичный гидроксил.

2. Сложный сополиэфир по п.1, где часть сложноэфирных звеньев произведена из жирной кислоты, не имеющей гидроксильных групп.

3. Сложный сополиэфир по п.1, где жирная кислота, содержащая первичный гидроксил, имеет одну или несколько гидроксиметильных групп.

4. Сложный сополиэфир по п.3, где часть сложноэфирных звеньев произведена из жирной кислоты, не имеющей гидроксильных групп.

5. Сложный сополиэфир по п.1, который имеет гидроксильную эквивалентную массу в диапазоне от 400 до 2000 и имеет от 2 до 3,5 гидроксильных групп на одну молекулу.

6. Сложный сополиэфир по п.5, где жирной кислотой, имеющей вторичные гидроксильные группы, являются рицинолевая кислота, 12-гидроксиоктадеканол, 14-гидроксидодец-9-еновая кислота, 14-гидроксидодекановая кислота или их смесь.

7. Сложный сополиэфир по п.6, который содержит от 3,5 до 10 сложноэфирных звеньев на объединенное количество гидроксильных, первичных аминных и

вторичных аминных групп соединения инициатора.

8. Пенополиуретан, полученный в присутствии пенообразователя в результате проведения реакции между, по меньшей мере, одним органическим полиизоцианатом и вступающим в реакцию с изоцианатом компонентом, который включает, по меньшей мере, один полиол с высокой эквивалентной массой, где, по меньшей мере, 10 мас.% от полиола с высокой эквивалентной массой составляет сложный сополиэфир по любому из пп.1-7.

9. Способ получения гибкого пенополиуретана, включающий получение смеси, содержащей, по меньшей мере, один полиол с высокой эквивалентной массой, по меньшей мере, один изоцианат, по меньшей мере, один пенообразователь, по меньшей мере, одно поверхностно-активное вещество и, по меньшей мере, один оловоорганический катализатор, и воздействие на упомянутую смесь условий, достаточных для стимулирования вспенивания и отверждения смеси до получения гибкого пенополиуретана, по любому из пп.1-7.