



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102272187 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200980118569. 5

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
11105

(22) 申请日 2009. 03. 20

代理人 吴培善

(30) 优先权数据

61/038, 274 2008. 03. 20 US

61/144, 540 2009. 01. 14 US

(51) Int. Cl.

C08G 18/76 (2006. 01)

C08G 18/40 (2006. 01)

C08G 18/30 (2006. 01)

C08G 18/48 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 11. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/037751 2009. 03. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02009/117630 EN 2009. 09. 24

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 马宏明 乔治·希门尼斯

德怀特·莱瑟姆 戴维·芭布

伊姆兰·芒希 克里斯托弗·诺克斯

权利要求书 2 页 说明书 23 页

(54) 发明名称

聚醚天然油多元醇及其聚合物

(57) 摘要

聚醚 NOP, 其包含由具有至少约 19 个醚基团的分子结构或由具有至少约 480 的当量的聚醚分子结构隔开的至少两个天然油部分, 所述多元醇下文称为聚醚 NOP。该聚醚 NOP 优选由以下方法制备, 所述方法包括使具有至少约 480 的当量、或每活性氢基团至少约 19 个醚基团的至少一种聚醚引发剂与至少一种天然油或其衍生物在形成至少一种聚醚 NOP 的反应条件下混合。本发明包括该聚醚 NOP (任选和优选与至少一种其它多元醇 (优选包括至少一种聚醚多元醇) 混合) 和至少一种与其有反应性的单体 (优选至少一种多异氰酸酯) 的反应产物或其组合以形成聚氨酯, 优选泡沫体的形式, 特别是高回弹性泡沫体。本发明包括包含至少一种聚醚 NOP、至少一种其聚合物、或至少一种其泡沫体的制品。

1. 一种聚醚 NOP, 包含至少两个天然油部分, 所述至少两个天然油部分由在任意 2 个所述天然油部分之间的具有平均至少约 19 个醚基团的分子结构隔开或由具有至少约 480 的当量的聚醚分子结构隔开, 所述多元醇下文称为聚醚 NOP。

2. 权利要求 1 的聚醚 NOP, 其中所述聚醚 NOP 使用天然油或其衍生物与聚醚引发剂反应而制备。

3. 权利要求 1 或 2 的聚醚 NOP, 其中所述聚醚引发剂的平均当量为每个活性氢基团至少约 600 和至多约 3000。

4. 权利要求 2 或 3 的聚醚 NOP, 其中所述聚醚引发剂的活性氢官能度为至少约 2 和至多约 8。

5. 权利要求 1-4 的聚醚 NOP, 其中所述聚醚 NOP 使用聚醚引发剂的组合而制备。

6. 权利要求 1-5 中任一项的聚醚 NOP, 其中所述聚醚引发剂由式 1 表示

式 1: $R((OCH_2CHY)_b-XH)_p$,

其中 Y 为 H、CH₃ 或高级烷基或它们的混合; X 为活性氢基团; p 为 1 ~ 8; b 足以产生每活性氢基团至少约 480 的当量; 聚醚引发剂侧臂上的醚单元的数量 b 优选为至少约 9.5; R 表示直链、环链或其组合的烷烃 (C-C) 连接基、烯烃 (C=C) 连接基、醚 (C-O-C) 连接基或它们的组合; R 具有 1 ~ 30 个碳原子。

7. 权利要求 2-6 中任一项的聚醚 NOP, 其中所述天然油或其衍生物包含至少一种基于植物油的 (VOB) 单体, 该单体由在得自至少一种天然油的脂肪酸上不饱和位点处的加氢甲酰基化得到。

8. 权利要求 1-7 中任一项的聚醚 NOP, 其中所述聚醚 NOP 由式 2 表示: $R(OCH_2CHY)_bXQ$
p,

其中 R、X、b、和 p 为如式 1 所定义的, 并且各个 Q 独立地表示至少一种天然油部分。

9. 权利要求 1-8 中任一项的聚醚 NOP, 其中各聚醚 NOP 具有平均至少约 0.5 到至多约 8 个在所述聚醚引发剂的各活性氢原子上低聚的脂肪酸部分。

10. 权利要求 1-9 中任一项的聚醚 NOP, 其中用于制备聚醚 NOP 的天然油部分、或天然油或其衍生物包含脂肪酸, 其中至少约 70 重量% 的该脂肪酸为不饱和脂肪酸。

11. 权利要求 1-10 中任一项的聚醚 NOP, 具有以下至少一种特性: (a) 与常规聚醚多元醇的更好的混溶性或相容性, (b) 具有与水的更好的混溶性或相容性, (c) 提供在制备聚氨酯泡沫体中的更好的加工性, (d) 在聚氨酯中提高的拉伸强度, (e) 在聚氨酯中提高的伸长率, 或 (f) 在聚氨酯中提高的回弹性, 其中在各情况中, 用于比较的聚氨酯由相同方法和相同制剂制备, 所不同的是所述聚醚 NOP 由可行的与之相当的常规 NOP 替换, 所述可行的与之相当的常规 NOP 即为具有天然油部分的 NOP, 所述天然油部分由当量低于 480、或不具有醚基团而当量在所述聚醚 NOP 当量的约 ±15% 以内的基团隔开。

12. 权利要求 11 的聚醚 NOP, 其中所述 NOP 具有至少 2 种所列出的特性。

13. 一种聚合物, 其包含权利要求 1 的聚醚 NOP 和不同于该聚醚 NOP 并与其有反应性的至少一种其它单体的反应产物。

14. 权利要求 13 的聚合物, 其为聚氨酯, 其中所述至少一种其它单体为至少一种多异氰酸酯。

15. 权利要求 13-14 中任一项的聚合物, 其中所述聚醚 NOP 与至少一种其它多元醇组合

使用,并且所述聚醚 NOP 或其组合以至少约 10 重量%到至多约 95 重量%的量存在。

16. 权利要求 15 的聚合物,其中所述聚醚 NOP 与至少一种聚醚多元醇组合使用。

17. 一种制品,其包含至少一种权利要求 13 的聚合物。

18. 权利要求 17 的制品,其中所述聚合物至少部分为泡沫体的形式。

19. 权利要求 18 的制品,其中所述泡沫体为高回弹性泡沫体,其具有至少约 40%的回弹性。

20. 一种聚氨酯泡沫体,其包含至少以下物质的反应产物:

聚醚 NOP,其中该聚醚 NOP 包含至少两个天然油部分,所述至少两个天然油部分由在任意 2 个所述天然油部分之间的具有平均至少约 19 个醚基团的分子结构隔开或由具有至少约 480 的当量的聚醚分子结构隔开,所述多元醇下文称为聚醚 NOP ;和

异氰酸酯,其中聚氨酯泡沫体的回弹性为至少约 55%。

21. 权利要求 20 的聚氨酯泡沫体,其中所述回弹性为至少约 60%。

聚醚天然油多元醇及其聚合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2008 年 3 月 20 日的名为“聚醚天然油多元醇及其聚合物”的美国临时专利申请 No. 61/038, 274 和 2009 年 1 月 14 日的名为“开发基于 Renuva (TM) 的多元醇用于回弹性泡沫体应用”的美国临时专利申请 No. 61/144540 的权益, 上述两件专利申请在此以引用的方式纳入。

[0003] 背景

技术领域

[0004] 本发明涉及多元醇, 特别是使用天然油或其衍生物制备的多元醇, 并且涉及由所述多元醇制备的聚合物, 尤其是聚氨酯或脲聚合物。

[0005] 得自天然油、或天然油 (NOP) 的衍生物的多元醇已可用于包括制备聚氨酯在内的多种领域中。聚氨酯可用于各种领域, 包括泡沫体和涂层, 如以下参考文件中所披露于的: W02004096883、W02004096882、W02006047698、W02006047432、W02006065345、W02006047433、W02006047431、W02006047434、W02006118995、W02007019051、和 W02007019063。但是, 所述多元醇的一些性质对某些应用来说还可进行改进。例如, 与从目前可获得的 NOP 看到的情况相比, 期望实现与聚氨酯应用中使用的常规多元醇、特别是与含有环氧乙烷嵌段的多元醇的更好的相容性、混溶性或其组合。这在期望常规多元醇和 NOP 的组合时, 特别是需要储存这样的混合物时是有利的。类似地, 当期望使用与方便地与 NOP 混溶的水相比更多的水时, 需要在目前可获得的 NOP 能达到的水混溶性的基础上提高水混溶性。还需要改进由这些多元醇与共聚单体如异氰酸酯的反应产生的聚合物在拉伸强度、伸长率、回弹性或对得到的聚合物或其最终形式如泡沫体重要的其它物理性质中至少一种性能。而且, 需要改进当 NOP 存在于制剂中时制备聚氨酯聚合物和它们的最终形式、特别是聚氨酯泡沫体期间的加工性。加工性改进的实例表现为: 更宽的锡水平 (定义为可以制备优质泡沫体的锡催化剂浓度范围), 更好的泡沫体流动性, 较高的泡孔含量, 以及在模制应用中在泡沫体制成后较低的压碎力。

发明内容

[0006] 现已发现, 其中天然油部分由具有本文进一步描述的醚基团和至少约 480 的当量的分子结构隔开的 NOP 或 NOP 的混合物, 与天然油部分由较低当量的分子结构或不具有醚基团的分子结构隔开的可行的与之相当的 NOP 相比, 实现了以下至少之一: (a) 与常规聚醚多元醇的更好的混溶性或相容性, (b) 具有与水更好的混溶性或相容性, (c) 制备聚氨酯、优选聚氨酯泡沫体中更好的加工性, (d) 在聚氨酯中提高的拉伸强度, (e) 在聚氨酯中提高的伸长率, 或 (f) 在聚氨酯中提高的回弹性, 其中, 在各种情况中, 用于比较的聚氨酯使用相同的制剂由相同的方法制备, 所不同的是本发明的聚醚 NOP 由可行的与之相当的常规 NOP 替换。

[0007] 在一方面, 本发明为这样的多元醇, 其包含由具有至少约 19 个醚基团的分子结构

隔开的、或由具有至少约 480 的当量的聚醚分子结构隔开的至少两个天然油部分。

[0008] 本发明包括制备聚醚 NOP 的方法,包括将当量为至少约 480 或每活性氢基团平均至少约 9.5 个醚基团的至少一种聚醚引发剂与至少一种天然油或其衍生物在形成至少一种聚醚 NOP 的反应条件下混合。

[0009] 本发明还包括聚合物,其包含本发明的聚醚 NOP 和不同于该聚醚 NOP 并与其有反应性的至少一种其它单体的反应产物,该聚合物优选聚氨酯。本发明还包括制备聚合物的方法,包括将至少一种本发明的聚醚 NOP 与至少一种与其有反应性的单体在形成聚合物的反应条件下混合。

[0010] 而且,本发明包括包含本发明的至少一种聚合物或聚醚 NOP 以及包含本发明的至少一种聚醚 NOP 的制品。所述制品包括由本发明的至少一种聚醚 NOP 制备的高回弹性泡沫体。

具体实施方式

[0011] 定义

[0012] 本文所使用的术语“混溶性”是指两种或更多种液体形成均匀的共混物或混合物的趋势或能力。如果形成了分离的液体相或区域,则液体是不混溶的。各分离相可以含有混合物的显著量的两种或多种组分中的每一种。分离可作为分离的层可见,或作为一种液体在另一种液体中的较小的区域可见,所述区域可作为例如雾度可见。为了本发明的目的,混溶性通过使共混物在不搅拌的情况下静置 2 周并观察雾度或分离层形成的程度来确定。两种或更多种液体如果它们是混溶的则在本文中也被称为“相容的”。

[0013] 本文所使用的术语“加工性”是指在制备泡沫体期间或之后不久的显著优势。加工性改进的实例表现为以下:较宽的锡水平(定义为可以制成优质泡沫体的锡催化剂浓度范围),较好的泡沫体流动性,较高的泡孔含量,以及在模制应用中在泡沫体制成后较低的压碎力。

[0014] 术语“回弹度”或“回弹性”用于指作为弹性感受出的泡沫体的品质。其根据 ASTM D3574 试验 H 的规程测量。这种球反弹试验测量已知重量的钢球在规定条件下下落时从泡沫体表面反弹的高度,并以原始下落高度的百分比表示结果。如根据该 ASTM 试验所测得的,高回弹性(HR)泡沫体展现出至少约 40%、更优选至少约 42%、最优选至少约 48% 并且有利地至少约 50% 的回弹性。

[0015] 术语“密度”在本文中用于指每单位体积泡沫体的重量。在聚氨酯泡沫体的情况下,该密度根据 ASTM D3574-01 试验 A 的规程确定。

[0016] 术语“气流”是指以 125Pa(0.018psi) 的压力穿过泡沫体的 1.0 英寸(2.54cm) 厚、2 英寸 × 2 英寸(5.08cm) 的方形横截面的空气体积。单位以立方分米 / 秒表示,并换算成标准立方英尺 / 分钟。测量气流的代表性市售仪器由瑞士苏黎世的 TexTest AG 制造,名为 TexTest Fx3300。这样的测量依照 ASTM D 3574 试验 G 进行。

[0017] 术语“75% CS”指的是在 75% 压缩变形水平且平行于泡沫体上升方向测量的干压缩变定试验。该试验在这里用于将缓冲厚度(cushion thickness)的工作损失和泡沫体厚度的变化联系起来。压缩变定根据 ASTM D 3574-95 试验 I 的规程确定,并且以试样原始厚度的百分比量度。类似地,“50% CS”是指相同的测量(压缩变定),但这时是在试样 50%

的压缩变形水平、平行于泡沫体的上升方向测量。

[0018] 术语“25% IFD”是指对柔性材料（例如，泡沫体）的凹陷变形力（indentation force deflection）的量度，其作为将 100mm 厚、不小于 380mm 见方的试样在 2 次预循环后压缩到 25% 凹陷所需的以磅力或 N 表示的力的量度。在 60 秒后测量该力。IFD 根据 ASTM 3574 B1 的规程测量。类似地，“65% IFD”是指对 65% 凹陷的相同测量。

[0019] 适用于泡沫体的术语“拉伸强度”在本文用于指哑铃形泡沫体（dogbone shaped foam）试样在线性（单轴）扩张力下扩张时可以承受的最大力。应力增加到该材料达到断裂点，这时，断裂时的载荷和扩张用于计算拉伸强度和伸长率，都根据 ASTM D-3574 试验 E 的规程确定并以磅 / 平方英寸 (PSI) 或千帕 (kPa) 量度。

[0020] 适用于聚合物的术语“极限伸长率”在本文中用于指泡沫体试样在断裂前可以获得的线性扩张。泡沫体以用于确定拉伸强度的相同的方法试验，并且结果根据 ASTM D-3574 试验 E 的规程以泡沫体试样原始长度的百分比表示。

[0021] 术语“NCO 指数”是指异氰酸酯指数，如该术语常用于聚氨酯领域中那样。如本文中所使用的，异氰酸酯的当量除以含有与异氰酸酯有反应性的氢的材料的总当量，乘以 100。以另一种方式考虑，其为制剂中存在的异氰酸酯基团和与异氰酸酯有反应性的氢原子的比例，以百分比给出。因此，异氰酸酯指数表示，相对于与制剂中使用的与异氰酸酯有反应性的氢的量反应理论所需的异氰酸酯的量，在制剂中实际使用的异氰酸酯的百分比。

[0022] 如本文中所使用的，“多元醇”是指具有每分子平均大于 1.0 个羟基的有机分子。它还可包含其它官能度，即其它类型的官能团。

[0023] 如本文中所使用的，术语“常规多元醇”为本领域技术人员常用于聚氨酯或脲聚合物的形成中的任何多元醇。常规聚醚多元醇由至少一种环氧烷烃（优选环氧乙烷、环氧丙烷或它们的组合）形成，且不具有得自植物或动物油的分子部分，该类型的多元醇常用于制备聚氨酯泡沫体，尤其是用于实施本发明 HR（高回弹性）聚氨酯泡沫体。聚醚多元醇由本领域技术人员已知的方法制备，如通过烷氧基化合适的起始分子制备。所述方法通常包括使引发剂如水、甘醇、或丙二醇、甘油、山梨糖醇或它们的共混物与环氧烷烃在催化剂的存在下反应。环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、或这些氧化物的组合对烷氧基化反应可以是特别有利的。聚醚多元醇，例如，聚氧乙烯多元醇可以含有烷基取代基。制备聚醚多元醇的方法可以包括环氧烷烃混合物的异相进料（heterogeneous feed）、纯的或接近纯的环氧烷烃多元醇的顺序进料，从而制备具有单组分嵌段的多元醇、或用例如环氧乙烷或环氧丙烷封端的多元醇。其它类型的常规多元醇包括聚酯多元醇、聚丁二烯多元醇、聚醚硅氧烷多元醇、聚四氢呋喃多元醇和它们的组合。这些类型的多元醇都是已知的并且用于聚氨酯化学。

[0024] 术语“天然油多元醇”（下文称为 NOP）在本文中用于指具有羟基的化合物，该化合物是由天然油分离、得到或制备的，所述天然油包括动物和植物油，优选植物油。可用的植物和动物油的实例包括，但不限于，大豆油、红花油、亚麻籽油、玉米油、葵花油、橄榄油、芸苔油、芝麻油、棉籽油、棕榈油、油菜籽油、桐油、鱼油或任何这些油的共混物。或者，任何部分氢化或环氧化天然油或基因改型天然油可以用于获得所需羟基成分。所述油的实例包括，但不限于，高油酸红花油、高油酸大豆油、高油酸花生油、高油酸葵花油（如 NuSun 葵花油）、高油酸芸苔油、和高芥酸油菜籽油（如 Crumbe 油）。天然油多元醇是本领域技术人员熟知的，例如，如 Colvin 等人 UTECH Asia, Low Cost Polyols from Natural Oils,

Paper 36,1995 和“Renewable raw materials--an important basis for urethane chemistry :”Urethane Technology :vol.14, No. 2, Apr. /May 1997, Crain Communications 1997, WO 01/04225, WO 2004/096882 ;WO 2004/096883 ;US 6686435, US 6433121, US 4508853, US 6107403, 美国授权前公布 20060041157 和 20040242910 所披露的。为了本发明的目的,石油区别于天然油。

[0025] 术语“基于天然油的多元醇”在本文中用于指得自天然油的 NOP 化合物。例如,天然油或从其得到的分离物与包括空气、一氧化碳或氧等以及包括胺、醛、羧酸、和醇在内的有机化合物的化合物反应。通常,天然油中的不饱和部分转化成羟基或转化成可以之后与具有羟基化合物反应从而获得多元醇的基团。这样的反应在上段中的参考文献中有述。

[0026] 术语“天然油或其衍生物”在本文中用于指之前所述的天然油,或可从天然油以化学方式或物理方式(优选化学方式)获得的任何物质、化合物或其组合。任选需要多个化学反应。

[0027] 术语“基于植物油的(VOB)单体”在本文中用于指得自 W02004096882 中所述的脂肪酸的单体,该文献在此通过引用以法律允许的程度引入并且也是本领域技术人员所了解的。这些 VOB 单体是基于脂肪酸的,并且优选为脂肪酸的烷基酯,更优选甲酯,该脂肪酸具有至少一个羟基,更优选得自不饱和位点处的反应,最优选得自不饱和位点处的加氢甲酰基化。最优选的,该 VOB 单体为至少一种脂肪酸的甲酯,该脂肪酸具有至少一个羟基,优选至少一个羟甲基,更优选,具有至少一个羟甲基,其中原始脂肪酸具有碳碳双键,最优选在原始脂肪酸上的各碳键位置处具有至少一个羟甲基。

[0028] 术语“天然油部分”在本文中用于指得自或可得自天然油的分子,优选得自或可得自天然油的分子的一部分。该部分任选可得自整个油分子如蓖麻油或可得自油分子的一部分,如得自脂肪酸或脂肪酸酯的一部分。其任选为从天然来源如蓖麻油获得的形式,或为一种或多种化学或物理过程的结果,如参考文献 W02004096882 和 W02004096883 中教导的羟甲基化脂肪酸或酯,环氧化脂肪酸或甘油三酯如参考文献 US20060041157 中教导的,或这种分子的组合,如低聚羟甲基脂肪酸或它们的酯。如本文中所使用的,该术语共同适用于分子的连续部分。也就是说,一系列分子结构如脂肪酸低聚物被视为一个“天然油部分”。因此,如本发明说明书中所使用的,仅具有两个由聚醚部分隔开的脂肪酸低聚物的结构具有 2 个脂肪酸部分,而不是具有与在链段中存在脂肪酸一样的许多脂肪酸部分。

[0029] 术语“羟基数(hydroxyl number)”是指聚合物的组合物中、尤其是多元醇中羟基部分的浓度。羟基数以多元醇的 mg KOH/g 表示。羟基数由用吡啶和乙酸酐进行的乙酰化确定,其中得到的结果为用 KOH 溶液进行的两次滴定之间的差。由此,羟基数可定义为能够中和通过乙酰化与 1 克多元醇结合的乙酸酐的以毫克表示的 KOH 重量。较高的羟基数表示组合物内较高的浓度的羟基部分。对于如何确定组合物的羟基数的说明可见于本领域熟知的教科书中,例如在 Woods, G. 的 The ICI Polyurethanes Book-第二版(ICI Polyurethanes, 荷兰,1990)。

[0030] 术语“伯羟基”是指只有一个其它碳原子与其相连、优选只有氢原子与其相连的碳原子(-CH₂-OH)上的羟基(-OH)。

[0031] 术语“醚基”在本文中用于指在两个碳原子之间的任何氧原子。术语“聚醚”是指具有一个以上醚基团的分子,优选具有由脂族(即由 -CH₂-)或芳族碳原子或其组合隔开的

至少两个醚基的分子。

[0032] 术语“官能度”尤其是“多元醇官能度”在本文中用于指多元醇中羟基的数量，除非特别指出了其它官能团。在化合物的混合物的情况下，官能度为平均官能度。其由与以下说明的甲酰基或羟甲基官能度的平均官能度数值的相同方式获得。

[0033] 为了本发明的目的，术语“平均官能度数值”(AFN)是指具有类似类型的官能团例如羟基的化合物的混合物的官能团平均数。在计算每醛或醇单体组成的甲酰基或羟甲基官能度的AFN的说明中，醛或醇组成的各试样可表示为包含以下组分

[0034] $A+B+C+D+E+F = 1.0$ (等式 1)

[0035] 其中 A = 饱和物的摩尔分率；

[0036] B = 一元醛或一元醇的摩尔分率；

[0037] C = 二醛或二醇的摩尔分率；

[0038] D = 三醛或三醇的摩尔分率；

[0039] E = 乳醇、内酯、和环醚的摩尔分率；

[0040] F = 二聚物和重质物的摩尔分率。

[0041] 基于以上组成，平均官能度数值 (AFN) 可以按如下计算：

[0042] $AFN = 0A+1B+2C+3D+1E+2F$ (等式 2)

[0043] 其中各摩尔分率乘以每个该成分的脂肪酸链中甲酰基或羟甲基官能度数。更具体来说，每成分的甲酰基或羟甲基官能度数如下：(A) 对于饱和物为 0，(b) 对于一元醛和一元醇为 1，(C) 对于二醛和二醇为 2，(D) 对于三醛和三醇为 3。包含乳醇、内酯、和环醚的 E 部分的官能度视为 1。包含二聚物和重质物的 F 部分的官能度视为 2。由于饱和物 (A) 对官能度没有贡献，等式 2 的第一项为零；则等式 (2) 简化为以下：

[0044] $AFN = 1B+2C+3D+1E+2F$ (等式 3)

[0045] 通常，单、二、和三取代的组分的摩尔分率 (B、C、和 D) 可以基于种籽油的 C18 组分的分子量。典型地，C16 和 C20 组分以可实际上在摩尔分率计算中彼此相抵的少量存在。但是，这样的指导不应视作本发明的要求。在种籽油中，其中 C16、C20、或除 C18 之外的其它碳链以显著量存在，可能需要分离单、二、和三取代的组分的各个组分，并且计算它们对 B、C、和 D 摩尔分率的单独贡献。

[0046] 醇成分的平均官能度数值还可通过用于确定羟基数的美国标准试验方法 4274 以经验方式确定。通常，经验方法与计算方法紧密相关。这种经验方法目前不能确定醛组成的平均官能度数值。

[0047] 术语“活性氢官能度”在本文中用于指活性氢原子的数量，所述活性氢原子即为可进行反应、反应性高于多元醇中碳上的氢原子的氢原子。具有至少一个活性氢原子的官能团被称为活性氢基团。所述基团例如羟基、胺基、硫醚和它们的组合。混合物的活性氢官能度为与平均甲酰基或羟甲基官能度所述的相同方式获得的平均活性氢官能度。

[0048] 本申请的所有百分数、优选的用量或测量值、范围及其端点包括端值，亦即“小于约 10”包括约 10。因此，“至少”相当于“大于或等于”，并且，因此，“最多”相当于“小于或等于”。本申请的数值仅仅具有所述的精度。因此，“105”包括至少从 104.5 到 105.49。此外，所有列举包括所列举的两个或更多个成员的组合的端值。从以“至少”、“大于”、“大于或等于”描述的参数或类似参数到以“最多”、“一直到”、“小于或等于”描述的参数或类似参

数之间的所有范围是优选范围,而与每一参数所指的相对优先程度无关。因此,具有有利的下限结合最优选的上限的范围对于本发明实践来说是优选的。所有用量、比值、比例和其它测量值以重量计,否则会另有说明。所有百分数是指根据本发明实践,基于总组成的重量百分数。除非另有说明或者除非本领域的技术人员意识到(因为在其他情况下不可能),否则本申请所述的工艺步骤任选地在与此处讨论的步骤顺序不同的顺序下进行。此外,各步骤任选地单独、同时或者时间重叠的情况下进行。例如,在本领域中,诸如加热和混合之类的步骤常常是单独、同时或时间部分重叠的。除非另有说明,否则,当能引起非所需的效果的元素、材料或步骤没有以使得在不可接受的程度上引起非所需的效果的用量或形式存在时,认为对于本发明的实践来说,它基本上不存在。此外,使用术语“不可接受”或“无法接受”是指与在商业上有用相偏离,或者与给定的情形中有用的状态相偏离,或者在预定极限以外,所述极限将随特定情形和应用而变化且可通过预定,例如性能技术规格来设定。本领域的技术人员会意识到可接受的极限随设备、条件、应用和其他变量而变化,但在其中它们可用的每一情形中,可在没有过度实验的情况下测定。在一些情况下,一个参数的变化或偏离对于实现另一期望的目的来说可能是可接受的。

[0049] 术语“包括”与“含”、“含有”、“包含”或“特征在于”同义,且包括端值或为开放式,不排除额外的未引证的要素、材料或步骤。术语“基本上由...组成”是指除了规定的要素、材料或步骤以外,还可存在含量没有不可接受地实质影响本发明主题的至少一种基本和新型特征的要素、未引证的材料或步骤。术语“由...组成”是指仅仅存在所述的要素、材料或步骤。

[0050] 本发明的聚醚 NOP 是通过使引发剂与天然油或其衍生物,优选基于植物油的 (VOB) 单体反应而制成,所述基于植物油的 (VOB) 单体如 W02004096882 中所述的,并且也代表了本领域技术人员对 VOB 的了解,所述文献在此通过引用以法律允许的最完整的程度引入本申请。在本发明的实施中,引发剂具有至少一种活性氢,其与 VOB 单体反应,并且具有足够的醚基团以使其与水、常规聚醚多元醇、或它们的组合更相容或混溶,或以改进之前所述的加工性或物理性质(统称为“期望的结果”)。所述引发剂在本文中是指聚醚引发剂,包括胺封端的聚醚。已发现,使用由具有每活性氢基团的平均当量为至少约 480、优选平均当量为每活性氢至少约 600、更优选至少约 700、最优选至少约 1000 且任选平均当量为每活性氢最多约 3000、优选最多约 2500、更优选最多约 2000、最优选最多约 1500 的引发剂或引发剂组合制成的 NOP,有利地实现了至少一种期望的结果。因此,天然油部分优选由平均分子量有利地为至少约 1250 道尔顿、优选至少约 1300、更优选至少约 1400、最优选至少约 2000 且任选最多约 6000、优选最多约 5000、更优选最多约 4000、最优选最多约 3000 道尔顿的分子结构隔开。引发剂优选的活性氢官能度在一种实施方式中优选为至少约 2,和在另一种实施方式优选至少约 3,且优选最多约 8,更优选最多约 6 和最优选最多约 4.5。

[0051] 在一种实施方式中,这些特性使用单一引发剂实现,所述引发剂任选具有存在于市售产品中的那些杂质。在另一种实施方式中,所述特性使用制备 NOP 中或 NOP 的组合中的引发剂(下文称为共混物、混合物或掺混物)实现。在各种组合中,有利地至少约 10 重量%、更有利地至少约 15 重量%、优选至少约 20 重量%、更优选至少约 25 重量%、最优选至少约 30 重量%(质量比)的所使用的引发剂的当量为至少约 480,其优选值与之前对引发剂列出的相同。当使用多于一种引发剂时,NOP 为任选地由以物理共混物组合的所得产

物单独制备,在相同反应中一起使用以形成原位组合,或以上两种情况的组合。

[0052] 醚基团优选在聚(环氧烷烃)链中,更优选在聚(环氧丙烷)或聚(环氧乙烷)或它们的组合中,最优选在由聚(环氧乙烷)封端的聚(环氧丙烷)二嵌段结构中。

[0053] 活性氢基团任选为足以在反应条件下与天然油或衍生物反应的任何活性氢基团,优选各活性氢基团独立地为羟基或胺基,更优选羟基,最优选伯羟基。在胺基的情况下,优选伯胺和仲胺。在活性氢基团中,有利地至少约 50 摩尔%、更有利地至少约 60 摩尔%、最有利地至少约 70 摩尔%、优选至少约 80 摩尔%、更优选至少约 85 摩尔%、和最优选至少约 90 摩尔%且至多 100 摩尔%的这些基团为伯羟基或胺基,更优选在各种情况中为伯羟基。在优选的实施方式中,引发剂中这些优选的量的伯羟基以所产生的聚醚 NOP 中伯羟基的优选的量反映出来。

[0054] 因此,优选的引发剂通常由式 1 表示:



[0056] 其中 Y 为 H、CH₃ 或高级烷基(优选 C1 ~ C16,更优选 C1 ~ C8,最优选 C1 ~ C4)或它们的混合;X 为活性氢基团,独立地优选 O、N、或 NH,最优选 O;p 为 1 ~ 8,优选 2 ~ 8;b 足以产生每个活性氢基团至少约 480 的当量,优选为至少约 7 到最多约 70。聚醚引发剂侧臂上的醚单元的数量 b,当所述当量为至少约 480 时,优选为至少约 9,最优选至少约 12,但当所述当量低于约 480 时为至少约 13,更优选至少约 14,最优选至少约 15;并且无论当量如何,b 独立地优选最多约 70,更优选最多约 55,最优选最多约 45,从而平均起来,式 1 化合物的当量为至少约 480,或平均起来,各活性氢与其它活性氢由平均 19 个醚基团(-OCH₂CHY-)隔开,优选满足以上两个条件。在该式中,各 X 任选相同或不同。因此,引发剂涵盖了多元醇、多胺和氨基醇。R 通常表示直链、环链或其组合的烷烃(C-C)、烯烃(C=C)、醚(C-O-C)连接基或它们的组合。R 优选具有至少约 1 个,更优选至少约 2 个,最优选至少约 3 个碳原子,并且独立地优选具有至多约 36 个,更优选最多约 24 个,最优选最多约 12 个碳原子。前述链中的碳原子任选被甲基或乙基取代。应注意的是,聚醚引发剂中各 b 的值任选相同或在聚醚引发剂的各个 (OCH₂CHY)_b-XH 链或“臂”之间变化。而且,本领域技术人员将认识到,在反应中加成分子上的环氧烷烃分子的数量是变化的,因此聚醚引发剂的分子中以及同时制备的分子中的 b 值也是变化的。为了适应变化,之前列出的优选的 b 值应理解为是在聚醚引发剂或其组合的所有链内平均的 b 值。

[0057] R 基团任选例如用于聚醚的多元醇引发剂,包括新戊二醇;1,2-丙二醇;三羟甲基丙烷;季戊四醇;山梨糖醇;蔗糖;甘油;烷烃二醇如 1,6-己烷二醇;2,5-己烷二醇;1,4-丁烷二醇;1,4-环己烷二醇;乙二醇;二甘醇;三甘醇;9(1)-羟甲基十八醇;1,4-双羟甲基环己烷;8,8-双(羟甲基)三环[5,2,1,0^{2,6}]癸烯;Dimerol 醇(36 碳二醇,可购自 Henkel Corporation);氢化双酚;9,9(10,10)-双羟甲基十八醇;1,2,6-己烷三醇;存在于其中的至少一个醇或胺基已与环氧乙烷、环氧丙烷或它们的混合反应的前述物质的任一种;以及它们的组合。

[0058] 可以形成式 1 的 R 基团的示例性的多胺包括乙二胺;新戊二胺、1,6-二氨基己烷;二氨基甲基三环癸烷;二氨基环己烷;二亚乙基三胺;双-3-氨基丙基甲胺;和三亚乙基四胺。示例性的氨基醇包括乙醇胺、二乙醇胺、和三乙醇胺。任选使用的其它化合物包括描述于美国专利 4,216,344;4,243,818 和 4,348,543 以及英国专利 1,043,507 中的多元醇、多

胺或氨基醇。

[0059] 优选地,形成 R 的引发剂选自新戊二醇;三羟甲基丙烷;季戊四醇;山梨糖醇;蔗糖;甘油;1,2-丙二醇;1,6-己烷二醇;2,5-己烷二醇;1,6-己烷二醇;1,4-环己烷二醇;1,4-丁烷二醇;乙二醇;二甘醇;三甘醇;双-3-氨基丙基甲胺;乙二胺;二亚乙基三胺;9(1)-羟甲基十八醇;1,4-双羟甲基环己烷;8,8-双(羟甲基)三环[5,2,1,0²,6]癸烯;Dimerol 醇;氢化双酚;9,9(10,10)-双羟甲基十八醇;1,2,6-己烷三醇;存在于其中的至少一个醇或胺基已与环氧乙烷、环氧丙烷或它们的混合反应的前述物质的任一种;以及它们的组合。

[0060] 更优选形成 R 的引发剂选自新戊二醇;1,2-丙二醇;三羟甲基丙烷;季戊四醇;乙氧基化季戊四醇;丙氧基化季戊四醇;山梨糖醇;蔗糖;甘油;乙氧基化甘油;丙氧基化甘油;二乙醇胺;烷烃二醇如 1,6-己烷二醇、1,4-丁烷二醇;1,4-环己烷二醇;2,5-己烷二醇;乙二醇;二甘醇,三甘醇;双-3-氨基丙基甲胺;乙二胺;二亚乙基三胺;9(1)-羟甲基十八醇、1,4-双羟甲基环己烷;8,8-双(羟甲基)三环[5,2,1,0²,6]癸烯;Dimerol 醇;氢化双酚;9,9(10,10)-双羟甲基十八醇;1,2,6-己烷三醇和它们的组合。

[0061] 甚至更优选地,形成 R 的引发剂选自甘油;乙二醇;1,2-丙二醇;三羟甲基丙烷;双-3-氨基丙基甲胺;乙二胺;季戊四醇;二亚乙基三胺;山梨糖醇;蔗糖;或存在于其中的至少一个醇或胺基已与环氧乙烷、环氧丙烷或它们的混合反应的前述物质的任一种;以及它们的组合。

[0062] 形成 R 的引发剂最优选为甘油、三羟甲基丙烷、双-3-氨基丙基甲胺;季戊四醇、甘油或已被乙氧基化或丙氧基化的季戊四醇或它们的混合,蔗糖、山梨糖醇或它们的混合。

[0063] 然后,为了形成聚醚引发剂,存在于其中的各活性氢基团通过本领域技术人员熟知的方式与至少一种环氧烷烃、优选环氧乙烷或环氧丙烷或它们的组合、并且最优选环氧丙烷嵌段然后环氧乙烷嵌段反应,以形成聚醚多元醇。该聚醚多元醇优选用于与天然油或其衍生物反应的多元醇。或者,该多元醇通过本领域技术人员熟知的方式进行反应以将一个或多个羟基转化成替代的活性氢基团。在这种情况下,最优选的环氧烷烃为环氧丙烷。

[0064] 聚醚引发剂与至少一种天然油或其衍生物、优选至少一种基于植物油的 (VOB) 单体反应,这描述于 W02004096882 中。根据本发明的实践,该天然油或其衍生物任选为与聚醚引发剂上的至少一种活性氢基团有反应性的任何天然油或天然油的衍生物。优选该天然油或其衍生物具有至少一种酸、酸酐、酰氯、或酯基团,其与聚醚引发剂上的至少一种活性氢基团有反应性从而形成至少一种酯或酰胺。该天然油或其衍生物在本文中以 VOB 单体为例,但该示例不意图将本发明限制于 VOB 单体。

[0065] VOB 单体或其它脂肪酸或其衍生物任选由以下方式形成:甘油三酯组成的任何动物脂肪或植物油在用碱如氢氧化钠水溶液皂化时产生脂肪酸和甘油,其中至少一部分脂肪酸优选为不饱和脂肪酸(即含有至少一个碳双键)。优选的植物油为产生至少约 70 重量% 不饱和脂肪酸的那些。更优选,植物油产生至少约 85 重量%,更优选至少 87 重量%,和最优选至少约 90 重量%的不饱和脂肪酸。应理解的是,任选使用可从植物油、动物脂肪或任何其它来源得到的特定脂肪酸。也就是说,例如,任选使用棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸脂肪酸烷基酯直接形成 VOB 单体。但是,优选使用如前所述的植物油。优选

的植物油包括,例如,大豆油、红花油、棉花油、亚麻籽油、花生油、橄榄油、葵花油、芸苔油、油菜籽油、玉米油、棕榈油或其组合。更优选植物油为大豆油、葵花油、芸苔油、玉米油、油菜籽油、或其组合。最优选植物油为大豆油、葵花油、芸苔油或其组合。应理解,植物油任选由基因修饰的有机体如基因修饰的大豆油、葵花油或芸苔油获得。

[0066] 然后,饱和脂肪酸烷基酯优选通过任何合适的工艺如本领域已知的那些形成为优选的 VOB 单体。例如,羟甲基任选地通过利用钴或铑催化剂的加氢甲酰基化,然后进行甲酰基的氢化引入以通过催化或通过化学还原来获得羟甲基。形成羟甲基酯的工序描述于美国专利 4,216,343;4,216,344;4,304,945 和 4,229,562,尤其是 4,083,816。还可使用由脂肪酸形成羟甲基酯的其它工艺,如美国专利 2,3324,849 和 3,787,459 所描述的。

[0067] 在形成优选的 VOB 单体中,脂肪酸烷基酯任选完全甲酰基化或只部分甲酰基化。也就是说,特定植物油的脂肪酸烷基酯任选具有一些残余不饱和 (C=C) 键。但是,优选地,甲酰基化后残余的不饱和键的量如 W02004096744 中所述,该文献在此通过引用以法律允许的程度纳入本申请。在脂肪酸烷基酯被甲酰基化后,使它们氢化,使得令人期望地基本上没有残余不饱和键(即痕量,至多且优选没有可检测量的不饱和度)。

[0068] 至少一种天然油或其衍生物和至少一种聚醚引发剂通过任何合适的方式如本领域已知的那些反应形成至少一种聚醚 NOP。例如,W0200496882 和 W02004096883 中教导的方法,上述文献在此通过引用以法律允许的程度纳入本申请并且代表了本领域技术人员的知识。天然油部分任选地在官能化(即羟基或它们的前体形成或引入到脂肪酸部分上)之前或之后与引发剂反应。

[0069] 在优选的实施方式中,形成官能化的天然油部分,然后通过本领域技术人员已知的任何方式例如酯交换反应,与聚醚引发剂进行反应,其中酯连接基通过聚醚引发剂与官能化脂肪酸的甲基酯的反应、或者通过酸、氯化物或酸酐形式的天然油或衍生物酯化来形成。本实施方式的天然油部分任选通过本领域技术人员已知的任何方式而官能化,例如通过环氧化(和开环)、胺化、与如马来酸酐或高氯酸的化合物反应、空气氧化、臭氧分解、加氢甲酰基化、与水(如吹制油(其中在催化剂的存在下的湿空气)),优选通过环氧化或加氢甲酰基化。

[0070] 在另一种实施方式中,VOB 为酸形式或甲基酯形式的不饱和脂肪酸单元。该单体单元任选利用与用于与官能化的 VOB 反应使用的相同化学原理与聚醚引发剂(或其组合)反应。在该 VOB 与聚醚引发剂反应后;然后其通过本领域技术人员已知的任何反应(如对于在与聚醚引发剂反应前进行官能化而列出的那些)而官能化。官能团直接可用于形成聚氨酯,或任选进行进一步的化学反应以形成可用的官能团,如环氧官能团的开环以形成可用于这种目的的 NOP。

[0071] 本发明得到的多元醇,在此称为聚醚 NOP,包含由具有至少约 19 个醚基团或具有至少约 480 当量、优选同时满足以上两个条件的分子结构隔开的至少两个天然油部分。当聚醚引发剂具有多于 2 个与天然油或其衍生物有反应性的活性氢基团时,各天然油部分彼此由平均至少约 19 个醚基团或分子量为至少约 480 的结构隔开,优选同时满足以上两个条件。本领域目前已知的且不是根据本发明的 NOP 在此称为常规 NOP。

[0072] 因此,优选的聚醚 NOP 由式 2 表示:

[0073] $R(OCH_2CHY)_bXQ)_p,$

[0074] 其中 R、X、b、和 p 如式 1 中所定义的,并且各 Q 独立地表示至少一个天然油部分。分子中的 Q 任选相同或不同。Q 有利地具有至少一个天然油的结构,或者,优选具有一个或更多个脂肪酸或其衍生物的结构,更优选至少一个羟基官能脂肪酸或其衍生物的结构,最优选至少一个羟甲基甲基脂肪酸或其衍生物的结构。更优选 Q 表示一系列脂肪酸衍生物,其最优选通过至少一个羟基或酯基团,优选各脂肪酸衍生物上羟甲基的羟基与另一脂肪酸衍生物分子或分子部分的酸或酯(优选甲基酯)酯化或酯交换而低聚。优选至少约平均 0.5,更优选至少约 0.8,最优选至少约 1 个脂肪酸低聚形成各天然油部分 Q。各 Q 中的脂肪酸或脂肪酸衍生物的数量优选最多约 8,更优选最多约 5,最优选最多约 3。

[0075] 任选使用得到的聚醚 NOP 制备聚氨酯,通过使其与多异氰酸酯如本领域已知的那些利用已知方法进行反应制备这种聚氨酯。优选地,聚氨酯为柔性泡沫体、刚性泡沫体或弹性体的形式。聚醚 NOP 任选与或不与常规非 NOP 多元醇或常规 NOP 一起使用。当与至少一种常规非 NOP 一起使用时,聚醚 NOP 或组合的聚醚 NOP 的量优选为与构成余量的一种或多种非 NOP 一起使用的总多元醇的至少约 1 重量%、更优选至少约 20 重量%、最优选至少约 50 重量%和任选最多约 100 重量%、优选最多约 95 重量%、更优选最多约 90 重量%和最优选最多约 80 重量%。在另一种实施方式中,至少一种聚醚 NOP 任选与至少一种非本发明的 NOP 一起使用,并且它们任选与或不与至少一种常规多元醇一起使用。当根据本发明的实践在没有至少一种常规聚醚多元醇的情况下至少一种常规 NOP 与至少一种聚醚 NOP 一起使用时,聚醚 NOP 或总的聚醚 NOP 的量优选为与构成余量的作为常规 NOP 的至少一种 NOP 一起使用的总多元醇的至少约 5 重量%、更优选至少约 10 重量%、最优选至少约 20 重量%、和任选最多约 95 重量%、优选最多约 90 重量%、更优选最多约 85 重量%和最优选最多约 80 重量%。在另一种实施方式中,其中至少一种聚醚 NOP 与至少一种常规多元醇和作为常规 NOP 的至少一种 NOP 一起使用,聚醚 NOP 或组合的聚醚 NOP 的量优选为所使用的多元醇的至少约 5 重量%、更优选至少约 10 重量%、最优选至少约 20 重量%和任选最多约 95 重量%、优选最多约 90 重量%、更优选最多约 85 重量%和最优选最多约 80 重量%,而常规多元醇或其组合优选为与构成余量的根据本发明的实践的至少一种聚醚 NOP 一起使用的总多元醇的至少约 5 重量%、更优选至少约 10 重量%、最优选至少约 20 重量%和任选最多约 95 重量%、优选最多约 90 重量%、更优选最多约 85 重量%和最优选最多约 80 重量%。常规 NOP 多元醇包括之前教导的包含具有聚醚链的引发剂但当量小于约 480 的 NOP。

[0076] 特别是为了制备泡沫体、优选模制泡沫体、更优选 HR 模制泡沫体的目的,本发明的聚醚 NOP 或其组合优选具有足够的反应性以与所选择的异氰酸酯或其组合反应,使得产生具有期望的性质的泡沫体。为此,当官能团都是羟基时,有利地,聚醚 NOP 上羟基数量的平均至少约 75%、更有利地平均至少约 76%、最有利地平均至少约 77%、优选平均至少约 78%、更优选平均至少约 79%、最优选平均至少约 80% 为伯羟基。

[0077] 本发明的聚醚 NOP 任选与本领域常见的任何添加剂一起使用以制备聚氨酯聚合物。任意的各种添加剂如发泡剂、催化剂、表面活性剂、开孔剂 (cell opener)、着色剂、填料、负载增强添加剂如共聚物多元醇、水、内脱膜剂、抗静电剂、抗微生物剂、和本领域技术人员已知的其它添加剂都可用于本发明的范围内。

[0078] 本发明的 NOP 多元醇在包括一定量的天然油多元醇和相对高水平的聚醚多元醇、特别是环氧乙烷封端的聚醚多元醇的配制体系中是最有用的。例如,在 HR 模制泡沫体中,

用于制备泡沫体的配制的共混物的相容性是优异的并且物理性质得到了改进。物理性质的优点还见于 HR 石板泡沫体。物理性质的优点包括较高的回弹性、较高的舒适因子、较好的拉伸、撕裂或伸长率。在各种情况中,将包含本发明的聚醚 NOP 的制剂与相同的制剂(所不同的是使用可行的与之相当的常规 NOP 多元醇代替本发明的 NOP 多元醇,)进行比较,并且两种被比制剂以相同方式制备和加工。可行的与之相当的常规 NOP 为本领域技术人员目前已知的 NOP 并且不是根据本发明的,所述常规 NOP 具有这样的性质,所述性质表现为,本领域技术人员有理由期待其在所述制剂意图制备的类型的制品(例如,HR 模制泡沫体)中起类似的作用。这些性质包括聚醚 NOP 的约 ± 15 重量%以内、优选约 ± 10 重量%以内的当量;以及独立地优选包括以下 (a) 和 (b) 中的至少之一:(a) 平均官能度为聚醚 NOP 的约 ± 1 个单位内,更优选约 ± 0.7 个单位内;或 (b) 活性伯氢基团的平均百分比优选在聚醚 NOP 的约 ± 2 个百分点以内,更优选约 ± 1 个百分点以内;优选 (a) 和 (b) 两者。

[0079] 还发现本发明的聚醚 NOP 在多种水浓度制备的聚氨酯泡沫体中都是可用的。通常,水浓度的范围可为每 100 重量份多元醇约 0 份到每 100 份多元醇约 10 份。优选地,水浓度为每 100 重量份多元醇至少约 2 份,更优选 3 份和最优选至少约 4 份到优选最多约 9 份,更优选最多 8 份和最优选最多约 6 份。

[0080] 注意,其中天然油部分由具有至少约 19 个醚基团或当量为至少约 480 的分子结构隔开的 NOP 或 NOP 的混合物,与可行的与之相当的(如前所述)、天然油部分由较低当量分子结构或不具有醚基团的分子结构隔开的常规 NOP 相比,实现以下至少之一:(a) 与常规聚醚多元醇的更好的混溶性或相容性,(b) 与水更好的混溶性或相容性,(c) 制备聚氨酯、优选聚氨酯泡沫体中更好的加工性,(d) 在聚氨酯中提高的拉伸强度,(e) 在聚氨酯中提高的伸长率,或 (f) 在聚氨酯中提高的回弹性,其中,在各种情况中,用于比较的聚氨酯使用相同的制剂由相同的方法制备,所不同的是本发明的聚醚 NOP 由可行的与之相当的常规 NOP 替换,优选包括 (a) 或 (c) 至少之一,更优选 (a) 和 (c) 两者。加工性改进由以下至少之一表示:较宽的锡水平(定义为可以制备优质泡沫体的锡催化剂浓度的范围),较好的泡沫体流动性,较高的泡孔含量和,在模制应用中,制成泡沫体后较低的压碎力。

[0081] 本发明的目的和优点由以下实施例进一步展示。在这些实施例中引述的特定材料及其量、以及其它条件和细节不应用于限制本发明。其实它们只是整个发明的示例。除非另有说明,所有百分比、份和比例都是以重量计。本发明的实施例以数字编号,而不是本发明的实施例的比较例以字母编号。

[0082] 实施例

[0083] 以下材料用于本发明的实施例中:

[0084] NO-1 为加氢甲酰基化的氢化脂肪酸甲基酯混合物,其得自 W02004096744 的用于加氢甲酰基化的实施例 1 以及用于氢化的实施例 17 教导的大豆油,该文献在此通过引用纳入本申请。

[0085] INT-1 为甘油引发的聚(环氧乙烷),其羟基数为 267 且分子量为大约 620。

[0086] INT-2 为多官能聚醚多元醇,其标称官能度为 4.2、羟基数为 31 且平均当量为 1810,可购自 The Dow Chemical Company,商标名为 Specflex™ NC630。

[0087] INT-3 为三官能聚醚多元醇,其羟基数为 48 且平均当量为 1168,可购自 The Dow Chemical Company,商标名为 Voranol™ 3512。

[0088] INT-4 为三官能聚醚多元醇,其羟基数为 36 且平均当量为 1558,可购自 The Dow Chemical Company,商标名为 DWS4002。

[0089] INT-5 为聚醚多元醇,其由甘油引发,使用 KOH 催化剂用环氧丙烷丙氧基化达分子量 3700g/mol,然后使用 KOH 催化剂与 EO 反应以达到分子量 4600g/mol。

[0090] PEPO-1 为共聚物多元醇,其固含量为 40 重量%且羟基数为 22,可购自 The Dow Chemical Company,商标名为 Specflex™ NC 701。

[0091] PEPO-2 为蔗糖 / 甘油共引发的多元醇,其具有 75 重量%的环氧乙烷且当量为 1795,可购自 The Dow Chemical Company,商标名为 Voranol™ 4053。

[0092] PEPO-3 为共聚物多元醇,其固含量为 40 重量%且羟基数为 30,可购自 The Dow Chemical Company,商标名为 VORANOL™ 3943A

[0093] CAT-1 为交联剂二乙醇胺 (DEOA),可购自 The Dow Chemical Company。

[0094] CAT-2 为胺催化剂,可购自 Air Products and Chemicals,商标名为 Dabco™ BLV。

[0095] CAT-3 为硅氧烷表面活性剂,可购自 GE Silicones,商标名为 Niax™ U2000。

[0096] CAT-4 为锡催化剂,可购自 Air Products and Chemicals,商标名为 T-12。

[0097] CAT-5 为硅氧烷表面活性剂,可购自 Goldschmidt 化学,商标名为 Tegostab™ B-8715。

[0098] CAT-6 为硅氧烷表面活性剂,可购自 GE Silicones,商标名为 Niax™ L2125。

[0099] CAT-7 为甘油。

[0100] NCO-1 为甲苯二异氰酸酯,其为甲苯二异氰酸酯的 2,4- 和 2,6- 异构体以重量计 80 : 20 的混合物,可购自 The Dow Chemical Company,商标名为 T-80。

[0101] 水为去离子水。

[0102] 实施例 1 ~ 5 和比较例 A- 制备多元醇

[0103] 比较例 A :制备多元醇 -1

[0104] 将 NO-1 (34092g) 与 INT-1 引发剂 (15595g) 一起加入 30 加仑 (114 升) 带夹套的不锈钢反应器容器。该反应器容器配备有氮气分配器、用于气体分散的涡轮机、真空系统、和作为加热介质的热油。将混合物通过在 500mmHg (66.7kPa) 和氮气流 (1.0 标准立方英寸 / 分钟 scfm (0.47 标准升 / 秒)) 下加热到 150°C 而脱挥。搅拌器的速度设定在 200rpm。加入乙基己酸锡 (24.84g),并将反应混合物在大气压和 1.2scfm (0.57 标准升 / 秒) 的氮气流下加热到 195°C。将压力降低到 500mmHg (66.7kPa) 并使反应另外继续 2 小时。获得羟基数为 91 且在 25°C 的粘度为 2000 厘泊 (cP) 的多元醇 -1。ASTM 4274 的规程用于确定羟基数。ASTM D4878 规程用于确定粘度。

[0105] 实施例 1 :制备多元醇 -3

[0106] 重复比较例 A 的工序,所不同的是使用 NO-1 (11885.5g)、2- 乙基己酸锡 (下文称作锡催化剂) (27.50g)、以及 INT-2 (37686g) 和 INT-1 (5428.5g) 作为共引发剂。获得了羟基数为 46 且在 25°C 的粘度为 1650CP 的多元醇 -3。

[0107] 实施例 2 :制备多元醇 -4

[0108] 重复比较例 A 的工序,所不同的是使用 NO-1 (14342.6g)、锡催化剂 (27.5g)、和 INT-2 (34107.6g) 和 INT-1 (6549.9g) 作为共引发剂。获得了羟基数为 51 且在 25°C 的粘度为 1710cP 的多元醇 -4。

[0109] 实施例 3 :制备多元醇 -5

[0110] 重复比较例 A 的工序,所不同的是使用 N0-1 (18078.5g)、和锡催化剂 (27.5g)、以及 INT-2 (28666g) 和 INT-1 (8255.5g) 作为共引发剂。获得了羟基数为 57 且在 25℃ 的粘度为 1770cP 的多元醇 -5。

[0111] 实施例 4 :制备多元醇 -8

[0112] 重复比较例 A 的工序,所不同的是使用 N0-1 (9619.5g)、锡催化剂 (27.5g)、和 INT-2 作为引发剂 (45380.5g)。获得了羟基数为 25 且在 25℃ 的粘度为 2080cP 的多元醇 -8。

[0113] 实施例 5 :制备多元醇 -10

[0114] 重复比较例 A 的工序,所不同的是使用 N0-1 (29848g)、锡催化剂 (27.8g)、以及 INT-4 (12170g) 和 INT-1 (13628g) 作为共引发剂。获得了羟基数为 77 且在 25℃ 的粘度为 1680cP 的多元醇 -10。

[0115] 实施例 6 :制备多元醇 -12

[0116] 重复比较例 A 的工序,所不同的是使用 N0-1 (13000g)、锡催化剂 (26.58g)、和 INT-5 作为引发剂 (40150g)。获得了羟基数为 29 且在 25℃ 的粘度为 1770cP 的多元醇 -12。

[0117] 实施例 7 :制备多元醇 -13

[0118] 重复比较例 A 的工序,所不同的是使用 N0-1 (16000g)、锡催化剂 (26.74g)、和 INT-5 作为引发剂 (37470g)。获得了羟基数为 27 且在 25℃ 的粘度为 2130cP 的多元醇 -13。

[0119] 实施例 8 :制备多元醇 -14

[0120] 重复比较例 A 的工序,所不同的是使用 N0-1 (14013g)、锡催化剂 (26.98g)、和 INT-2 作为引发剂 (39952g)。获得了羟基数为 24 且在 25℃ 的粘度为 2780cP 的多元醇 -14。

[0121] 由此,实施例 1-13 获得了以下多元醇 :

[0122] 多元醇 -1 :由 N0-1 和 INT-1 的酯交换制备的天然油多元醇,其羟基数为 91 且在 25℃ 的粘度为 2000 厘泊 (cP)。参见比较例 A。多元醇 -1 不是本发明的实施例,因为引发剂仅为天然油部分之间提供了每天然油部分约 207 当量的隔开。

[0123] 多元醇 -2 :30 重量%的多元醇 1 和 70 重量% INT-2 的物理共混物,其计算的羟基数为 46。

[0124] 多元醇 -3 :由 N0-1、INT-1 和 INT-2 的酯交换制备的天然油多元醇原位共混物,其羟基数为 46 且在 25℃ 的粘度为 1650cP。参见实施例 1。多元醇 -3 为本发明的实施例,因为 INT-2 提供了天然油部分之间的每天然油部分平均约 1810 当量的隔开。

[0125] 多元醇 -4 :由 N0-1、INT-1 和 INT-2 的酯交换制备的天然油多元醇,其羟基数为 51 且在 25℃ 的粘度为 1710cP。参见实施例 2。多元醇 -4 为本发明的实施例,因为 INT-2 提供了天然油部分之间的每天然油部分平均约 1810 当量的隔开。

[0126] 多元醇 -5 :由 N0-1、INT-1 和 INT-2 的酯交换制备的天然油多元醇,其羟基数为 57 且在 25℃ 的粘度为 1770cP。参见实施例 3。多元醇 -5 为本发明的实施例,因为 INT-2 提供了天然油部分之间的每天然油部分平均约 1810 当量的隔开。

[0127] 多元醇 -6 :82.5 重量%的多元醇 4 和 17.5 重量%的 INT-2 的物理共混物,其计算的羟基数为 46。

[0128] 多元醇 -7 :65 重量%的多元醇 5 和 35 重量%的 INT-2 物理共混物,其计算的羟基数为 46。

[0129] 多元醇 -8 :由 N0-1 和 INT-2 的酯交换制备的天然油多元醇,其羟基数为 25 且在 25°C 的粘度为 2080cP。参见实施例 4。多元醇 -8 为本发明的实施例,因为 INT-2 提供了天然油部分之间的每天然油部分平均约 1810 当量的隔开。

[0130] 多元醇 -9 :40 重量%的多元醇 -1 和 60 重量%的 INT-3 的物理共混物,其计算的羟基数为 50.6。

[0131] 多元醇 -10 :由 N0-1、INT-1 和 INT-4 的酯交换制备的天然油多元醇,其羟基数为 77 且在 25°C 的粘度为 1680cP。参见实施例 5。多元醇 -10 为本发明的实施例,因为 INT-4 提供了天然油部分之间的每天然油部分平均约 1558 当量的隔开。

[0132] 多元醇 -11 :52 重量%的多元醇 -10 和 48 重量%的 INT-3 的物理共混物,其计算的羟基数为 63。

[0133] 多元醇 -12 :由 N0-1 和 INT-5 的酯交换制备的天然油多元醇,其羟基数为 29 且在 25°C 的粘度为 1770cP。参见实施例 6。多元醇 -12 为本发明的实施例,因为 INT-2 提供了天然油部分之间的每天然油部分平均约 1530 当量的隔开。

[0134] 多元醇 -13 :由 N0-1 和 INT-5 的酯交换制备的天然油多元醇,其羟基数为 27 且在 25°C 的粘度为 2130cP。参见实施例 7。多元醇 -13 为本发明的实施例,因为 INT-2 提供了天然油部分之间的每天然油部分平均约 1530 当量的隔开。

[0135] 多元醇 -14 :由 N0-1 和 INT-2 的酯交换制备的天然油多元醇,其羟基数为 24 且在 25°C 的粘度为 2780cP。参见实施例 8。多元醇 -14 为本发明的实施例,因为 INT-2 提供了天然油部分之间的每天然油部分平均约 1810 当量的隔开。

[0136] 实施例 9 天然油多元醇的相容性

[0137] 在制备后,将各共混多元醇(多元醇 -2、多元醇 -3、多元醇 -6、多元醇 -7、多元醇 -9、和多元醇 -11),无论是通过物理共混或是通过原位制备的,在 23°C 的温度和大气压下在密闭玻璃瓶中储存 2 周。2 周后,目视观察各共混物的表示共混物组分的不相容性的雾度和相分离。没有雾度称作透明;没有相分离称作稳定。透明和稳定的共混物组分解释为相容。观察到多元醇 -2 的组分不相容(在 2 周内混浊和相分离)。类似地,观察到多元醇 -9 的组分不相容。这符合这些共混物中的多元醇 -1 即 NOP 都不是本发明的实施例的事实。观察到称为多元醇 -3、多元醇 -6、多元醇 -7、和多元醇 -11 的共混物的组分是相容的,也就是说,它们在 2 周后是透明和稳定的。这些观察结果符合各情况中的 NOP 是本发明的实施例的事实。

[0138] 比较例 B 和实施例 10-12 :分别得自多元醇 1、12、13 和 14 的泡沫体

[0139] 泡沫体由多元醇 1、12、13 和 14 使用高压冲击混合泡沫体机(可购自 Cannon USA, 商标名为 Cannon A 40)形成,该泡沫体机具有 TDI/ISO 罐、多元醇罐、混合头(可购自相同来源,商标名为 Cannon FLP-HP-14 混合头)。将甲苯二异氰酸酯(TDI)直接泵入 TDI/ISO 罐并调节到 78 °F (26°C)。将表 1 中显示的多元醇侧的组分(即除了异氰酸酯反应物或其组合之外的各种物质)称重加入共混容器并混合。然后,将得到的多元醇共混物泵入多元醇罐并调节到 78 °F (26°C)。一旦组分温度稳定在 78 °F (26°C),就使用混合头产出泡沫体垫。混合头压力设置对于 0.8mm ISO 孔口为 137 巴且对于 1.0mm 多元醇孔口为 170 巴。计量各组分以符合表 1 中表示的期望的重量份。通过利用高压冲击混合将各组分混合并在之前列出的条件下使用混合头倒入试验模具。物理性质泡沫体垫(15" ×15" ×4.5")

(38×38×11cm) 在 150 °F (66°C) 的模具温度和 6 分钟的固化时间下制备。当脱模时, 称重部件, 然后立即挤压以打开泡孔窗口 (cell window)。将泡沫体挤压 3 次。第一次在 2 英寸 (5.08cm)、接下来在 1½ 英寸 (3.81cm) 和最后在 1 英寸 (2.54cm) 以确保泡沫体不分开。然后使泡沫体样品老化 7 天, 然后进行切割以根据 ASTM D 3574 工序进行物理性质试验以得到表 2 中所示的结果。

[0140] 表 1 比较例 (CS)B 和实施例 (EX)10-13 的泡沫体的制剂

[0141]

	制剂 1-CS B*	制剂 2-EX10	制剂 3-EX11	制剂 4-EX12	制剂 5-EX13
PEPO-2	50	0	0	0	0
多元醇-1	30	0	0	0	0
PEPO-3	20				
多元醇 12		80	70		
多元醇 13				70	
多元醇 14					70
PEPO-1		20	30	30	30
CAT-1	0.7	1.6	1.6	0.8	0.8
CAT-2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.04
CAT-3	0.05	0.08	0.08	0.04	0.04
CAT-4	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
CAT-5	0.8				
CAT-6		1	1	1	1
CAT-7				1	1
水	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
NCO-1					
指数	85	100	100	100	100
制剂稳定性	不稳定, 4 小时内相分离成 2 层	稳定超过 2 周	稳定超过 2 周	稳定超过 2 周	稳定超过 2 周

[0142] * 不是本发明的实施例。

[0143] 表 2 : 实施例 10-13 的泡沫体的性质

[0144]

物理性质(单位)	确定方法	泡沫体	泡沫体	泡沫体	泡沫体	泡沫体
		1 CS B	2EX 10	3EX 11	4EX 12	5EX 13
气流(ft ³ /min)	ASTM 3574 G	0.8	0.4	0.4	1.2	1.5
气流(升/秒)	换算值	1.4	0.7	0.7	2.0	2.5
密度(lb/ft ³)	ASTM3574-01 试验 A	1.95	2	2	2.05	2.1
密度 kg/m ³	换算值	31.2	32.0	32.0	32.8	33.6
75%干压缩变定(%)	ASTM 3574-01 试验	21	18	17	10	11
75%湿压缩变定(%)	ASTM 3574-01 试验	22	18	18	13	14
25% IFD(lb)	ASTM 3574	24	26	31	28	30
25% IFD(N)	换算值	107	116	138	125	133
65% IFD(lb)	ASTM 3574	64	68	78	79	87
65% IFD(N)	换算值	285	302	347	352	387
回弹度(%)	ASTM 3574 H	50.8	55.2	54.6	52	54.4
拉伸强度(psi)	ASTM 3574	15	17	19	17	15
拉伸强度(kPa)	换算值	103	117	131	117	103
撕裂强度(lb/ft)	ASTM 3574	1.2	1.06	1.17	1.13	1.06
撕裂强度(N/m)	换算值	17.7	15.6	17.2	16.6	15.6
伸长率%	ASTM 3574	104	94	109	81	78

[0145] * 不是本发明的实施例。

[0146] 这些结果表明,其中天然油部分由具有醚基团和当量为至少约 480 的分子结构隔开的 NOP,与天然油部分由较低当量的分子结构或不具有醚基团的分子结构隔开的 NOP 相比,实现了以下至少之一:与使用隔开天然油部分的较小聚醚基团的 NOP 制成的泡沫体相比,(a) 与常规聚醚多元醇的更好的混溶性或相容性,(b) 具有与水更好的混溶性或相容性,(c) 在聚氨酯中提高的拉伸强度,(d) 在聚氨酯中提高的伸长率,或(e) 在聚氨酯中提高的回弹性。这些实施例和比较例中的撕裂强度视为在实验误差内是相当的。

[0147] 比较例 C 和 D 以及实施例 14

[0148] 对于比较例 C 和 D(CS C 和 CS D) 以及实施例 14(EX 14),使用以下材料:

[0149]

- 多元醇 12 由 NO-1 和 INT-5 的酯交换制备的天然油多元醇, 其羟基数为 29 且在 25°C 的粘度为 1770 cP。参见实施例 6。多元醇-12 为本发明的实施例, 因为 INT-2 提供了天然油部分之间的每天然油部分约 1530 当量的平均隔开。
- VORANOL* 4820 4800MW 的聚醚多元醇, 具有 17%EO 封端, 可购自 the Dow Chemical Company。
- SPECFLEX* NC700 接枝聚醚多元醇, 其含有 40%共聚合苯乙烯和丙烯腈 (SAN)。可购自 the Dow Chemical Company。
- BIOH Polyol 500 可再生资源多元醇。可购自 Cargill。
- VORANATE T80 甲苯二异氰酸酯(80 重量%的 2,4-甲苯二异氰酸酯和 20 重量%的 2,6-甲苯二异氰酸酯)组成, 可购自 The Dow Chemical Company
- ORTEGOL 204 豚、山梨糖醇和 25%水的交联剂共混物。可购自 Evonik Industrieso
- NIAX L2100 硅氧烷表面活性剂, 可购自 Momentive Performance Materials
- KOSMOS 54 基于蓖麻油酸锌的稳定化催化剂。可购自 Evonik Industries。
- NIAX A1 70%的双(2-二甲基氨基乙基)醚和 30%的二丙二醇。可购自 Momentive Performance Materials。
- DABCO 33LV 三亚乙基二胺在丙二醇中 33%的溶液, 可购自 Air Products & Chemicals Inc。
- DEOA 85% 二乙醇胺, 具有 15%的水。
- KOSMOS 29 辛酸亚锡催化剂。可购自 Evonik Industries。

[0150] 使用的试验方法列于表 3 中:

[0151] 表 3: 试验方法

[0152]

性质	单位	标准
密度	kg m ⁻³	ISO 845
CFD 40%	kPa	ISO 3386

IFD 40%	N	BS EN ISO 2439
拉伸	kPa	ISO 1798
伸长率	%	ISO 1798
回弹性	%	ASTM D3574
挤压气流	scfm	ASTM D3574
压缩变定 75%	%	ISO 1856
压缩变定 90%	%	ISO 1856
动态疲劳	N	BS EN ISO 2439

[0153] 大约 1.0kg 的泡沫体通过以下方式制备。首先使用混合器在 2500rpm 混合除锡催化剂和异氰酸酯之外的所有泡沫体组分 20 秒。然后加入锡催化剂,接着在 2500rpm 再混合 10 秒。最后,加入异氰酸酯并在 2500rpm 混合 10 秒。然后将混合物倒入 25×25×20 的盒子并使其膨胀。记录完全膨胀和喷出时间。然后将泡沫体转移到 140℃ 的炉子中 10 分钟。泡沫体的制剂和试验结果示于表 4:

[0154] 表 4:用于制备泡沫体的制剂

[0155]

泡沫体编号	CS C	EX 14	CS D
VORANOL4820	70		55
多元醇-12		70	
BiOH500			15
SPECFLEXNC700	30	30	30
ORTEGOL 204	1.80	1.80	1.80
DEOA 85%	0.60	0.60	0.60
水	1.50	1.50	1.50
NIAX A1	0.10	0.10	0.10
DABCO 33LV	0.15	0.15	0.15
NIAX L2100	0.80	0.80	0.80

KOSMOS 29	0.10	0.10	0.10
KOSMOS 54	0.50	0.50	0.50
TDI (T-80)	30.6	29.8	31.3
TDI 指数	110	110	110
密度 /kg m ⁻³	47	49	46
CFD 40/kPa	3.3	3.4	3.5
挤压气流 /scfm	4.5	3.9	4.2
回弹性 /%	56	56	44

[0156] 为了获得比较数据,指数、水、催化剂、硅氧烷和交联剂水平均保持恒定对三种类型的泡沫体都保持恒定。NOP 泡沫体中的可再生含量也保持恒定(14%)并且以泡沫体(来自植物来源的碳)中的可再生碳计算,该可再生碳为泡沫体 11 中总碳的比例。假设 BiOH 500 多元醇具有 76.8%碳,其中 97%为可再生碳。

[0157] 基于 VORANOL 4820 (CS C) 和多元醇 12 (EX 14) 的泡沫体的回弹性为 56%,高于用于定义 HR 泡沫体的 55%,相反,虽然有相当的泡沫体硬度和气流,但基于 BiOH 500 (CS D) 共混物的泡沫体获得的值为显著较低的 44%。对基于比较性 NOP 的泡沫体测得的较低回弹性有可能是由于因较低当量的多元醇而引起的提高的相混合造成的。

[0158] 比较例 E 和实施例 15

[0159] 对于比较例 E (CS E) 和实施例 15 (EX 15),使用与比较例 C 和实施例 14 相同的材料。但是,使用 Polymech 机器利用连续发泡工艺制备泡沫体。将各泡沫体组分用高剪切混合器在 4900rpm 混合,并分配到线速度为 3.7m/min 的传送器上。将泡沫体切割成块,并表征各块的上部、中心和底部。使所有泡沫体固化 7 天,然后进行物理性质试验。泡沫体的制剂和试验结果示于表 5:

[0160] 表 5- 泡沫体性质测量

[0161]

泡沫体编号	CS E	EX15
VORANOL4820	70	
多元醇 12		70
SPECFLEXNC700	30	30
ORTEGOL 204	1.80	1.80

DEOA 85%	0.60	0.60
水	1.50	1.50
NIAX A1	0.10	0.10
DABCO 33LV	0.15	0.15
NIAX L2100	0.80	0.80
KOSMOS 29	0.10	0.10
KOSMOS 54	0.50	0.50
TDI (T-80)	30.6	29.8
TDI 指数	110	110
密度 /kg m ⁻³	48.3	49.5
CFD 40% /kPa	3.2	3.0
IFD 40% /N	140	130
SAG 因子	2.8	3.1
拉伸强度 /kPa	92	84
伸长率 /%	126	131
回弹性 /%	61	60
气流 /scfm	3.1	3.9
75%的压缩变定 /%	3.7	4.4

[0162] 用多元醇 12 (EX15) 制得的泡沫体具有与 VORANOL 4820 泡沫体 (CS E) 相当的加工范围和泡孔结构, 并且制得的泡沫体没有明显的颜色气味。拉伸强度和伸长率与对照泡沫体相当。对 CS E 和 EX 15 测得的回复性质 (回弹性) 分别为 61% 和 60%。机器上制得的泡沫体测得的回弹性 (60%) 与实验室样品 (56%) 相比的提高可能是由于宏观机械 (泡孔构造, cellular architecture) 上的差异和改进的混合造成的。

[0163] 本发明的实施方式包括:

[0164] 1. 聚醚 NOP, 包含至少两个天然油部分, 所述至少两个天然油部分由在任何 2 个所述天然油部分之间具有平均至少约 19 个醚基团的分子结构隔开, 或由具有至少约 480 的当量的聚醚分子结构隔开, 所述多元醇下文称为聚醚 NOP。

[0165] 2. 制备实施方式 1 的聚醚 NOP 的方法,包括将具有至少约 480 的当量的或每活性氢基团至少约 19 个醚基团的至少一种聚醚引发剂与至少一种天然油或其衍生物在形成至少一种聚醚 NOP 的反应条件下混合。

[0166] 3. 一种聚合物,其包含实施方式 1 和至少一种不同于该聚醚 NOP 的其它单体的反应产物,并且所述其它单体与实施方式 1 具有反应性从而形成聚合物,所述单体优选为至少一种多异氰酸酯。

[0167] 4. 制备聚合物的方法,包括将至少一种实施方式 1 的聚醚 NOP 与至少一种与其有反应性的单体在形成聚合物的反应条件下混合。

[0168] 5. 一种制品,其包含至少一种实施方式 3 的聚合物。

[0169] 6. 一种组合物,包含至少一种实施方式 1 的聚醚 NOP。

[0170] 7. 实施方式 6 的组合物,其还包含至少一种多异氰酸酯化合物。

[0171] 8. 一种组合物,包含至少一种实施方式 3 的聚合物。

[0172] 9. 由任意其它实施方式的至少一种聚醚制成的至少一种泡沫体,优选至少一种模制泡沫体,更优选至少一种高回弹性泡沫体,最优选至少一种模制高回弹性泡沫体。

[0173] 10. 任意其它实施方式的泡沫体,其与相同制剂的泡沫体(所不同的是使用可行的与之相当的常规 NOP 多元醇代替本发明的聚醚 NOP) 相比具有以下至少之一:较高的回弹性,较高的舒适因子,较好的拉伸、撕裂或伸长率,并且其中被比制剂都以相同方式制备和加工(即使用相同工艺),其中所述可行的与之相当的常规 NOP 的当量在所述聚醚 NOP 的约 ± 15 重量%以内,优选在约 ± 10 重量%以内;并且优选具有以下(a)和(b)至少之一:(a) 平均官能度为聚醚 NOP 的约 ± 1 个单元以内,更优选约 ± 0.7 个单元以内;或(b) 活性伯氢基团的平均百分比优选在聚醚 NOP 的约 ± 2 个百分点以内,更优选约 ± 1 个百分点以内;最优选(a)和(b)两者。

[0174] 11. 由任意其它实施方式的至少一种聚醚 NOP 形成的泡沫体,其中形成制剂的泡沫体,基于多元醇和水的总重量,包含每 100 份约 0、2、3、4 或 10 份到优选最多约 9、8、或 6 份的水。

[0175] 12. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体,其中所述聚醚 NOP 使用天然油或其衍生物与聚醚引发剂反应而制备。

[0176] 13. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体,其中所述聚醚引发剂的当量为每个活性氢基团至少平均约 480、600、700 或 1000 中的任一个和任选最多平均约 3000、2500、2000、或 1500 中的任一个。

[0177] 14. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体,其中聚醚引发剂的分子结构的平均分子量有利地为至少约 960、1200、或 1400 道尔顿中的任一个,并且任选最多约 6,000、5000、4000 或 3000 道尔顿中的任一个。

[0178] 15. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体,其中所述聚醚引发剂的活性氢官能度为至少约 2 或 3,并且任选最多约 8、6 或 4.5 中的任一个。

[0179] 16. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体,其中聚醚引发剂的组合用于制备聚醚 NOP 或用于制备包括至少一种聚醚 NOP 的 NOP 的组合,其中至少一种聚醚引发剂以至少约 10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%或 30

重量%中的任一个和任选最多约 100、95、90、85、或 80 重量%中的任一个的量存在。

[0180] 17. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体,其中所述聚醚 NOP 以至少约 10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%或 30 重量%中的任一项、和任选最多约 100 重量%的量存在。

[0181] 18. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体,其中所述聚醚引发剂包含至少 2 个聚(环氧烷烃)链,更优选为聚(环氧丙烷)或聚(环氧乙烷)或它们的组合,最优选为聚(环氧乙烷)封端的聚(环氧丙烷)的二嵌段结构,其中优选所述环氧烷烃包含至少约 5 重量%、10 重量%、或 15 重量%中任一项的环氧乙烷。

[0182] 19. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体,其中所述聚醚引发剂的每醚氧的当量为至多约 500、250、或 100 中的任一个。

[0183] 20. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体,其中所述聚醚引发剂具有至少 2 种活性氢基团,各自独立地选自羟基或胺基,更优选羟基,最优选伯羟基。

[0184] 21. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体,其中所述聚醚引发剂由以下表示式 1:



[0186] 其中 Y 为 H、CH₃ 或高级烷基(优选 C1 ~ C16,更优选 C1 ~ C8,最优选 C1 ~ C4)或它们的混合;X 为活性氢基团,优选 O、N、或 NH,最优选 O;p 为 1 ~ 8,优选 2 ~ 8;b 足以产生每个活性氢基团至少约 480 的当量,优选为至少约 7 到最多约 70。当所述当量为至少约 480 时,聚醚引发剂侧臂上的醚单元的数量 b 优选至少约 7,更优选至少约 9,最优选至少约 12,但当所述当量低于约 480 时为至少约 13,更优选至少约 19,最优选至少约 15;并且无论当量如何,b 独立地优选为最多约 70,更优选最多约 55,最优选最多约 45。在该式中,各 X 任选相同或不同。R 通常表示直链、环链或其组合的烷烃(C-C)连接基、烯烃(C=C)连接基、醚(C-O-C)连接基或它们的组合。前述链中的碳可被甲基或乙基取代。

[0187] 22. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体,其中所述天然油或其衍生物包含至少一种基于植物油的(VOB)单体、脂肪酸的烷基酯(更优选甲基酯),其具有至少一个羟基,更优选得自不饱和位点处的反应,最优选得自不饱和位点处的加氢甲酰基化;最优选具有至少一个羟基、有利地至少一个伯羟基、优选至少一个羟甲基基团、更优选具有至少一个羟甲基的至少一种脂肪酸的甲基酯,其中原始脂肪酸具有碳碳双键,最优选在原始脂肪酸上的各双键的位点处具有至少一个羟甲基。

[0188] 23. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体,其中所述 VOB 单体由甘油三酯组成的任意动物脂肪或植物油形成,优选其中至少一部分脂肪酸为不饱和脂肪酸,更优选其中有至少约任意 70 重量%、85 重量%、87 重量%或 90 重量%的不饱和脂肪酸,更优选选自棕榈油酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、花生四烯酸脂肪酸烷基酯和它们的组合。

[0189] 24. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体,其中所述聚醚 NOP 由式 2 表示:R(OCH₂CHY)_b(XQ)_p,

[0190] 25. 其中 R、X、b、和 p 的定义与式 1 中的相同,并且各 Q 独立地表示至少一种天然

油部分；更优选 Q 表示一系列脂肪酸衍生物，其最优选通过至少一个羟基、优选各脂肪酸衍生物的羟甲基上的羟基与另一脂肪酸衍生物分子或分子部分的酸或酯（优选甲基酯）的酯交换而低聚。

[0191] 26. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体，其中所述聚醚 NOP 的低聚在聚醚引发剂的各活性氢原子上的脂肪酸部分为平均至少约 0.5、0.8、或 1 个中的任一个，任选至多约 8、5 或 3 个中的任一个。

[0192] 27. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体，其中所述聚醚 NOP 具有足够的反应性以与选定的异氰酸酯或其组合反应，使得产生具有期望的性质的泡沫体，有利地，当所述聚醚 NOP 的活性氢官能团都为羟基时，所述聚醚 NOP 上的羟基数目的平均至少约 75%、76%、77%、78%、79%、或 80% 为伯羟基。

[0193] 28. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体，其中使用至少一种聚醚 NOP 制备聚氨酯，以及聚醚 NOP 或总的聚醚 NOP 的量为与构成余量的一种或多种非 NOP 一起使用的总多元醇的至少约 1 重量%、20 重量%、或 50 重量%中的任一个和任选最多约 100 重量%、95 重量%、90 重量%、或 80 重量%中的任一个。

[0194] 29. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体，其中至少一种聚醚 NOP 在基本没有常规聚醚多元醇的情况下与至少一种非聚醚 NOP（不具有至少约 480 当量和至少约 19 个醚单元的聚醚隔开的天然油部分的 NOP）组合使用以制备聚氨酯，并且聚醚 NOP 或总的聚醚 NOP 的量为与构成余量的作为常规 NOP 的至少一种 NOP 一起使用的总多元醇的至少约 5 重量%、更优选至少约 10 重量%或 20 重量%中的任一个和任选最多约 95 重量%、90 重量%、85 重量%或 80 重量%中的任一个。

[0195] 30. 任意其它实施方式的聚醚 NOP、方法、组合物、聚合物、聚氨酯、制品、或泡沫体，其中至少一种聚醚 NOP 与至少一种非聚醚 NOP 和至少一种常规多元醇组合使用，并且聚醚 NOP 或总的聚醚 NOP 的量为所使用的总多元醇的至少约 5 重量%、10 重量%或 20 重量%中的任一个和任选最多约 95 重量%、90 重量%、85 重量%或 80 重量%；并且独立地，常规多元醇或其组合存在的量为与构成余量的根据本发明的实践作为常规 NOP 的至少一种 NOP 一起使用的总多元醇的至少约 5 重量%、10 重量%或 20 重量%和任选最多约 95 重量%、90 重量%、85 重量%或 80 重量%。

[0196] 31. 具有以下至少之一并且更优选具有以下的 2、3、4、5 或 6 种特性的任意其它实施方式的泡沫体：(a) 与常规聚醚多元醇的更好的混溶性或相容性，(b) 与水更好的混溶性或相容性，(c) 制备聚氨酯、优选聚氨酯泡沫体中更好的加工性，(d) 在聚氨酯中提高的拉伸强度，(e) 在聚氨酯中提高的伸长率，或 (f) 在聚氨酯中提高的回弹性，其中，在各种情况中，用于比较的聚氨酯由相同方法使用相同制剂制备，所不同的是本发明的聚醚 NOP 由可行的与之相当的常规 NOP 替换；优选包括至少一种 (a) 或 (c)，更优选 (a) 和 (c) 两者。所述可行的与之相当的常规 NOP 的当量优选在聚醚 NOP 的约 ± 15 重量%以内，更优选约 ± 10 重量%以内；优选具有以下 (a) 和 (b) 至少之一：(a) 平均官能度为聚醚 NOP 的约 ± 1 个单位以内，更优选约 ± 0.7 个单位以内；或 (b) 活性伯氢基团的平均百分比优选在聚醚 NOP 的性伯氢基团的约 ± 2 个百分点以内，更优选约 ± 1 个百分点以内；最优选 (a) 和 (b) 两者。