



(51) МПК
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/36 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011140163/04, 03.03.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 03.03.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 04.03.2009 GB 0903717.7;
 06.04.2009 GB 0905948.6;
 03.06.2009 GB 0909563.9;
 11.06.2009 GB 0910063.7;
 20.07.2009 GB 0912558.4;
 07.10.2009 GB 0917550.6

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2013 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 27.09.2014 Бюл. № 27

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: WO 2009/032894 A1, 12.03.2009. JP 2008056779 A, 13.03.2008. WO 2009/026424 A1, 26.02.2009. WO 2009/152304 A1, 17.12.2009. US 2005/0070620 A1, 31.03.2005. US 6194475 B1, 27.02.2001. RU 2006111985 A, 27.10.2007

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 04.10.2011

(86) Заявка РСТ:
 GB 2010/000381 (03.03.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2010/100421 (10.09.2010)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр. 3, ООО "Юридическая фирма "Городисский и Партнеры"

(72) Автор(ы):

**РОУЛЕНДЗ Джеффри Филип (GB),
 ПАП Франс (FR)**

(73) Патентообладатель(и):

ГРИН ЮРЕТЕЙНЗ ЛИМИТЕД (GB)

(54) ПЕНОПОЛИУРЕТАНЫ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ ПОЛИОЛЫ НА ОСНОВЕ ЛИПИДОВ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения пенополиуретановой пены из полиолов на основе липидов. Описан способ получения полиуретановой пены, содержащей полиол на основе липидов, включающий - (а) получение преполимера способом, включающим стадии: обеспечение наличия полиола на основе липидов,

первого количества мультифункционального изоцианата и первого количества, по меньшей мере, одного катализатора желирования; и объединение полиола на основе липидов, изоцианата и первого количества катализатора желирования с образованием полиол/изоцианатной смеси; взаимодействие полиол/

изоцианатной смеси в основном без использования дополнительного нагрева; с получением преполимера, причем преполимер в основном не в виде пены и имеет в наличии непрореагировавшие функциональные группы ОН, и имеет сниженное количество свободного непрореагировавшего мономера и димерных полиолов по сравнению с полиол/изоцианатной смесью; (b) получение полиуретановой пены способом, включающим стадии: объединение преполимера со стадии (а) со вторым количеством мультифункционального изоцианата и с вспенивающим агентом; и взаимодействие преполимера, изоцианата и вспенивающего агента с получением полиуретановой пены; где первое количество мультифункционального изоцианата составляет от 0,01% до 33% стехиометрического количества мультифункционального изоцианата

(ов), которое потребуется для взаимодействия с имеющимися в наличии гидроксильными группами полиола(ов) в полиол/изоцианатной смеси; где первое количество изоцианата включает по меньшей мере один из 4,4'-метиленис(фенилизоцианат) (MDI) и толуолизоцианат (TDI); и где полиол на основе липидов включает достаточное количество полиола на основе липидов, так что общее количество полиола на основе липидов в полиуретановой пене составляет не менее чем 10% относительно общего количества полиола по массе в пене. Технический результат - получение пенополиуретановой пены, обладающей улучшенными физическими свойствами и остаточной деформацией сжатия. 12 з.п. ф-лы, 1 ил., 6 табл., 57 пр.

(30) (продолжение):

20.07.2009 0912558.4 GB;

07.10.2009 0917550.6 GB

RU 2529469 C2

RU 2529469 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08G 18/12 (2006.01)
C08G 18/36 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01)
C08G 18/22 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011140163/04, 03.03.2010**(24) Effective date for property rights:
03.03.2010

Priority:

(30) Convention priority:
04.03.2009 GB 0903717.7;
06.04.2009 GB 0905948.6;
03.06.2009 GB 0909563.9;
11.06.2009 GB 0910063.7;
20.07.2009 GB 0912558.4;
07.10.2009 GB 0917550.6(43) Application published: **10.04.2013** Bull. № 10(45) Date of publication: **27.09.2014** Bull. № 27(85) Commencement of national phase: **04.10.2011**(86) PCT application:
GB 2010/000381 (03.03.2010)(87) PCT publication:
WO 2010/100421 (10.09.2010)Mail address:
129090, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25, str. 3,
OOO "Juridicheskaja firma "Gorodisskij i Partnery"(72) Inventor(s):
ROULENDZ Dzheffri Filip (GB),
PAP Frans (FR)(73) Proprietor(s):
GRIN JuRETEJNZ LIMITED (GB)(54) **FOAM POLYURETHANES, INCLUDING LIPID-BASED POLYOLS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: claimed invention relates to method of obtaining foam-polyurethane foam from lipid-based polyols. Described is method of obtaining polyurethane foam, which contains lipid-based polyol, including: (a) obtaining prepolymer by method, which includes the following stages: providing presence of lipid-based polyol, first quantity of multifunctional isocyanate and first quantity of, at least, one jellification catalyst; and combination of lipid-based polyol, isocyanate and first quantity of jellification catalyst with formation of polyol/isocyanate mixture; interaction of polyol/isocyanate mixture mainly without application of additional heating; with obtaining prepolymer, with prepolymer being mainly not in form of foam and having

functional groups OH, which have not reacted, and having lower quantity of free monomer that has not reacted and dimeric polyols in comparison with polyol/isocyanate mixture; (b) obtaining polyurethane foam by method, which includes the following stages: combination of prepolymer from stage (a) with second quantity of multifunctional isocyanate and with foaming agent, and interaction of prepolymer, isocyanate and foaming agent with obtaining polyurethane foam; where first quantity of multifunctional isocyanate constitutes from 0.01% to 33% of stoichiometric quantity of multifunctional isocyanate(s), which is required for interaction with present hydroxyl groups of polyol(s) in polyol/isocyanate mixture; where first quantity of isocyanate includes at least one of 4,4'-methylenebis

(phenylisocyanate) (MDI) and tolueneisocyanate (TDI); and where lipid-based polyol includes sufficient quantity of lipid-based polyol so that the total quantity of lipid-based polyol in polyurethane foam constitutes not less than 10% with respect to the total quantity of

polyol by weight in foam.

EFFECT: obtaining foam-polyurethane foam, possessing improved physical properties and residual compression deformation.

13 cl, 1 dwg, 6 tbl, 57 ex

(30) Convention priority:

20.07.2009 0912558.4 GB;

07.10.2009 0917550.6 GB

R U
2 5 2 9 4 6 9
C 2

R U
2 5 2 9 4 6 9
C 2

Настоящее изобретение относится к полиуретановым (PU) пенам, полученным из полиолов на основе липидов, в частности к гибким PU пенам, хотя охватывает также жесткие, полугибкие/полужесткие и микропористые пены.

5 Способы получения полиуретановых пен (например, гибких PU пен) известны в данной области и перечислены, например, на страницах 170-235 *Plastics manual, Volume 7, Polyurethanes, Becker/Braun, 2nd edition, published by Carl Hanser Verlag.*

10 Традиционно PU пены (например, гибкие, полугибкие и жесткие PU пены) могут быть получены путем взаимодействия полиола с мультифункциональным изоцианатом, так что группы NCO и OH из уретановых связей соединяются реакцией присоединения, и полиуретан обычно вспенивается диоксидом углерода, образующимся *in situ* при взаимодействии изоцианата с водой, хотя могут быть использованы другие летучие нереакционноспособные растворители и газы, например ацетон, пентан и инжестируемый диоксид углерода, и механическое вспенивание для формирования полостей пор внутри пены.

15 Данный традиционный способ может быть осуществлен так называемым однократным процессом, при котором полиол, изоцианат и воду и/или растворитель смешивают вместе с катализаторами и другими добавками, так что полиуретан образуется и вспенивается на одной и той же стадии. Процесс можно проводить в условиях повышенного или пониженного атмосферного давления, таким образом, чтобы повлиять на плотность и другие характеристики конечного продукта.

20 Однако также известно использование двухстадийного способа, при котором на первой стадии осуществляют взаимодействие полиола с изоцианатом, с получением так называемого «модифицированного изоцианатом полиола», и на второй стадии его вспенивают путем взаимодействия изоцианата с водой с использованием или без использования инертного растворителя и/или газов, с получением диоксида углерода. Желательно получать уретановые пены (микропористые, жесткие, полугибкие/полужесткие и гибкие) из полиолов на основе липидов, таких как полиолы на основе природных масел (NOP). В настоящий момент, на дату подачи данной заявки, существуют пределы максимального уровня введения NOP в рецептуры уретанов, например, в одной из самых больших потенциальных областей использования NOP, на рынке так называемых традиционных гибких плиточных пен, только не более приблизительно 22 процентов (частей на 100 частей) полиола на основе сырой нефти может быть заменено на NOP. Более высокий уровень введения, чем данный, может быть теоретически возможным, но даже при 30 частей на 100 частей полиола в традиционных гибких пенах материалы не обладают достаточными физико-механическими свойствами (такими как хорошая остаточная деформация сжатия, низкое оседание пены после полного подъема, хорошая перерабатываемость пены и безопасность переработки, хорошая стабильность пены, хорошие сенсорные свойства, включая упругость и твердость по отскоку шарика, хороший SAG (несущий фактор), хорошая воспламеняемость, низкий гистерезис и хорошая твердость пены), требуемыми большинством потребителей. В составах HR (высокоэластичных - high resilient) пен допустимый предел введения NOP может быть таким низким, как 5 частей на 100 частей полиола, но обычно составляет приблизительно 10 частей на 100 частей полиола. При содержании выше уровней, рассмотренных в данном описании, в материале могут возникнуть недопустимые дефекты, например внутренние дефекты или «щели», а также карманы в разрушенной пене, и это может быть визуальным сигналом возникновения нестабильности, приводящей к потере материала или использованию его только в виде отходов. Ограниченное включение NOP видно, например, в примерах с Renosol в WO

2009/026424.

Введение таких материалов на основе NOP в рецептуры уретанов является сложным по двум основным причинам. Первая заключается в том, что NOP по своей структуре являются гидрофобными, так как цепи не содержат кислородных связей (простых или сложных эфирных) по сравнению со стандартными уретановыми исходными материалами на нефтяной основе. Как таковые, они плохо смешиваются и поэтому трудно взаимодействуют с другими компонентами, также присутствующими в рецептурах, которые разработаны до внедрения NOP. Вторая проблема заключается в том, что в NOP группы ОН образуются при участии двойных связей в реакциях трансэтерификации с мультифункциональными спиртами или радикального расщепления/окисления. Во всех этих случаях образуются стерически затрудненные гидроксильные группы, распределенные по конкретным точкам вдоль углеродной цепи природного масла, в противовес возникновением на концах цепи, как в случае стандартных полиолов нефтехимического происхождения (на основе сырой нефти). Гидроксильные группы NOP имеют поэтому естественно более низкую реакционную активность, чем полиолы на традиционной (или алкиленокси) основе.

Запах пен, содержащих полиолы на основе природных масел, может также создавать проблему, поскольку может быть замечен запах «жареного картофеля» или «картофеля «фри» (горячего кулинарного масла». Полагают, что такой запах является следствием присутствия таких материалов, но не ограничивающихся ими, как гексаналь, нонаналь, деканаль и другие альдегиды, и/или кетоны и карбоновые кислоты и другие производные, присутствующих или возникающих в процессе производства из исходных полиолов на основе природного масла, и его следует предпочтительно избегать, минимизировать или удалять. Запах от указанных и других пахнущих материалов уменьшается или исключается на стадии, на которой полиол на основе природного масла превращается в модифицированный изоцианатом полиол при «предварительной обработке» согласно настоящему изобретению.

В соответствии с первым аспектом настоящее изобретение относится к способу получения полиуретановых (PU) пен, предпочтительно гибких PU пен, из смеси модифицированного изоцианатом полиола (например, форполимера) и пенообразующих ингредиентов, где модифицированный изоцианатом полиол получают путем взаимодействия по меньшей мере одного полиола с по меньшей мере одним мультифункциональным изоцианатом, где модифицированный изоцианатом полиол представляет собой невспененный полимер полиола, имеющий доступные ОН группы, где пенообразующие ингредиенты включают по меньшей мере мультифункциональный изоцианат и вспенивающий агент, предпочтительно воду, и отличающийся тем, что (i) по меньшей мере один полиол, из которого получают модифицированный изоцианатом полиол, включает по меньшей мере один полиол на основе липида, который подвергся взаимодействию с изоцианатом в присутствии катализатора структурообразования PU, и/или (ii) модифицированный изоцианатом полиол смешивают с полиолом на основе липидов перед или в момент вспенивания.

В соответствии с другим аспектом, настоящее изобретение относится к пене (пенному продукту), образованной описанным выше способом.

Еще в одном варианте осуществления изобретение относится к стабильному при хранении модифицированному изоцианатом полиолу (например, форполимеру) для использования в производстве полиуретановой пены (предпочтительно гибкой), образующейся при взаимодействии по меньшей мере одного полиола по меньшей мере с одним мультифункциональным изоцианатом, где количество изоцианата составляет

от 0,01% (предпочтительно 0,05%, наиболее предпочтительно 0,1%) до 70%, предпочтительно 60%, предпочтительно 50%, предпочтительно 30% по массе от теоретического количества изоцианата, требуемого для осуществления взаимодействия с доступными гидроксильными группами полиола, где модифицированный изоцианатом полиол имеет гидроксильные группы, доступные для реакции с дополнительным изоцианатом, и где по меньшей мере один полиол, из которого получен модифицированный изоцианатом полиол, включает полиол на основе липидов, который подвергся взаимодействию с изоцианатом, предпочтительно в присутствии катализатора желирования PU.

Также предложен способ получения модифицированного полимером полиола для использования при получении PU пен, где способ требует несущего полиола и где данный несущий полиол представляет собой модифицированный изоцианатом полиол (например, форполимер), полученный путем взаимодействия по меньшей мере одного полиола по меньшей мере с одним мультифункциональным изоцианатом, где модифицированный изоцианатом полиол представляет невспененный, модифицированный изоцианатом полиол, имеющий доступные ОН группы, где пенообразующие ингредиенты включают по меньшей мере мультифункциональный изоцианат и воду, и отличающийся тем, что (i) по меньшей мере один полиол, из которого получен модифицированный изоцианатом полиол, включает полиол на основе липидов, который подвергся взаимодействию с изоцианатом в присутствии катализатора желирования PU, и/или (ii) модифицированный изоцианатом полиол смешивают с полиолом на основе липидов перед или одновременно со вспениванием.

Как использовано в данном описании, катализатор желирования PU означает вещество, используемое для ускорения реакции присоединения, которая протекает между гидроксильными и изоцианатными группами с образованием уретановых связей при получении PU, особенно PU пен, в частности гибких PU пен. Данные катализаторы хорошо известны в данной области, и многие из данных катализаторов широко доступны для использования при получении PU. Подходящие катализаторы могут представлять собой соли металлов, металлоорганические вещества или даже органические соединения, как рассмотрено ниже в данном описании.

Высказано предположение, что изобретение приближает характеристики реакции и динамику NOP (и других полиолов на основе липидов) к характеристикам полиолов на нефтехимической основе, содержащихся в реакционной смеси пены. Характерная гидрофобная природа NOP уменьшается, и реакционная способность NOP становится более приближенной к реакционной способности присутствующего нефтехимического полиола. Авторы изобретения полагают, что результатом является то, что NOP и стандартный полиол более равномерно распределяются по полимерной макроцепи, образующейся при реакции образования конечного уретанового материала, вместо относительно позднего взаимодействия NOP вследствие стерической затрудненности и гидрофобной природы по сравнению со стандартным полиолом, таким образом, избегая отрицательных пластифицирующих эффектов, влияния стабильности и влияния физических свойств, особенно таких, которые влияют на твердость материала, относительное удлинение при разрыве и остаточную деформацию сжатия. Отрицательное влияние на физические свойства, как полагают авторы изобретения, возникает, когда макрополимер, образованный, главным образом, в результате относительно ранней реакции полиола на нефтяной основе, покрывают по наружной поверхности макрополимерными нитями, образованными путем взаимодействия полиуретана с NOP вследствие задержки взаимодействия NOP с

образованием макрополимерной цепи. Авторы считают, что это обусловлено особенным влиянием NOP, которые обладают относительно низкой гидроксильной функциональностью, например полиол на основе пальмового масла от Mesocarg, который является частью настоящего изобретения и имеет заявленную функциональность 1,5, которая очень отличается от функциональности 3, характерной, например, для большинства полиолов на основе сырой нефти, с которыми может быть смешан NOP в ходе получения обычных листов из вспененного материала.

Одним возможным объяснением механизма настоящего изобретения является то, что предварительное взаимодействие NOP (или другого полиола на основе липида) с изоцианатами в действительности увеличивает реакционную способность продукта путем соединения полимерных молекул и образования фрагментов, которые содержат ОН группы, более легкодоступные для реакции. Введение катализатора желирования PU (предпочтительно металлических солей кислот или металлоорганических катализаторов) будет специфическим образом направлять взаимодействие в сторону преимущественного взаимодействия образовавшихся более стерически затрудненных групп, особенно присутствующих олигомеров с более низкой молекулярной массой. Это дополнительно повысит среднюю общую реакционную способность материала. Специалисты в данной области ранее не принимали во внимание данную стадию, так как по теории это дополнительно могло снизить реакционную способность (следовательно, перерабатываемость и конечные физические свойства) материала. Использование рицинолятных солей, в частности, может также создать конкретные комплексы, которые могут захватывать низкомолекулярные соединения или взаимодействовать с ними. Подходящие катализаторы включают соли металлов (например, соли кальция или натрия) органических кислот, не имеющие связей металл-углерод, такие как катализаторы формулы $M(O.CO.R.CH_3)_2$, где M представляет собой металл (предпочтительно олово или цинк), и R представляет собой углеродную цепь, такую как моногидроксильная жирная кислота, например рицинолеат. Предпочтительно используют катализаторы, имеющие длинные углеродные цепи, например, по меньшей мере 6 атомов углерода, более предпочтительно 6-20 атомов углерода. Наиболее предпочтительно в цепи содержится по меньшей мере 12 атомов углерода, например 12-20 атомов углерода. Альтернативные подходящие катализаторы включают дилаурат олова, дипальмитат олова, дистеарат олова, диолеат олова, динеодеканоат цинка и тринеодеканоат висмута. Количество катализатора предпочтительно составляет по меньшей мере 0,001 ммоль/100 г полиола, предпочтительно 0,001-0,1 ммоль/100 г полиола, хотя могут быть использованы также и более высокие уровни содержания, как рассмотрено более подробно ниже в данном описании.

NOP обычно имеют большое широкое распределение молекулярных масс олигомеров, которые взаимодействуют с различными скоростями по мере протекания основной реакции полимеризации полиуретана. Поэтому колоколообразная кривая молекулярно-массового распределения NOP значительно более плоская и низкая, чем обычно характерно для полиольного компонента, по сравнению с узкой высокой кривой, наблюдаемой в случае полиола на нефтяной основе, который совершенствовался и разрабатывался в течение многих лет (См. Polyurethane Handbook Oertel, published by Hanser 1994, 2nd Edition Page 57, и ссылки, цитированные под номерами 29 и 30). В WO 2006/116456 на имя Abraham et al. поясняется, что низкий уровень включения NOP может быть успешным, если 35% олигомеров являются тетрамерами или выше, от 5 до 10% являются тримерами, и димеры ограничены 8-12%. Как полагают, это также приводит к различным олигомерам NOP с различными молекулярными массами,

взаимодействующим на различных стадиях и на различных промежутках от общего времени получения. Это даст различную переработку и избытие образующихся короткоцепочечных полимеров, которые придадут более низкие физические свойства конечному покрытию, клею или пене, чьи свойства характерны для составов, которые

5 имеют даже умеренные уровни содержания материалов на основе NOP.

В изобретении преимущественно протекает превращение короткоцепочечных триглицеридов NOP, в частности мономерных и димерных олигомеров, в высокомолекулярные полимеры. Являясь наиболее нежелательными олигомерами, они будут преимущественно взаимодействовать, так как по своей природе они являются

10 более реакционноспособными в отношении изоцианатов и, таким образом, являются наиболее предпочтительно «обновляемыми». Дополнительные реакции удлинения цепи будут протекать между другими классами олигомеров, приводя к тому, что три и тетрасоединения и т.д., также будут участвовать в реакциях либо с низкомолекулярными олигомерами, либо высокомолекулярными соединениями. Реакция приведет к более

15 крутой и узкой кривой распределения олигомерных соединений в NOP. Поэтому такое образование макромолекул до стадии получения пены приведет к более высокой твердости продукта, лучшей перерабатываемости и лучшим физическим свойствам по сравнению с введением NOP без «предварительной реакции» или «предварительной обработки», как раскрыто в настоящем изобретении.

20 Если весь полиольный элемент (NOP и полиол на нефтехимической основе) является объектом изобретения, тогда пластифицирующий эффект NOP в ходе получения продукта дополнительно минимизируется, смешиваемость элемента на основе NOP, размер макромолекул и оптимизация физических свойств образующегося материала дополнительно улучшаются до максимальной степени. Как результат, содержание

25 полиола на основе липида в полиуретане согласно настоящему изобретению может достигать до 100% (относительно общего содержания полиола по массе) и может составлять по меньшей мере 7% или 16% по массе, и в особенно предпочтительных интервалах может составлять больше 20%, 30%, 35%, 40%, 50%, 75%, 80% или 90% или более по массе, как рассмотрено ниже в данном описании.

30 Пена может представлять собой гибкую пену или, альтернативно, полугибкую, полужесткую, микропористую или жесткую пену. Пены могут быть получены с использованием воды или без нее. Они могут быть вспенены механически. Кроме того, пены могут предусматривать использование вспомогательных нереакционноспособных вспенивающих агентов, какие используют в данной области.

35 В предпочтительном варианте осуществления модифицированный изоцианатом полиол получают путем взаимодействия по меньшей мере одного дополнительного полиола по меньшей мере с одним мультифункциональным изоцианатом. Дополнительным полиолом(ами) может быть любой полиол, рассмотренный в данном описании.

40 Предпочтительно полиолом на основе липидов является моно- или более функциональный ненасыщенный триглицерид жирной кислоты, который претерпел гидроксильрование, такой как полиол на основе природного масла. Однако альтернативно, это может быть полиол на основе животного масла/жира или на основе рыбьего жира. Наиболее предпочтительно полиол на основе липидов включает полиол

45 на основе соевого масла, полиол на основе касторового масла, полиол на основе пальмового масла, полиол на основе рапсового масла или их смеси. Конкретные примеры подходящих полиолов включают Lupranol Balance 50, полиол на основе касторового масла, продаваемый BASF AG, с содержанием природного масла

приблизительно 31%, Soyol 2101 и Soyol D09004, полиолы на основе соевого масла производства United Soy Systems Company of Volga, South Dacota USA; Enviropol 201, полиол на основе рапсового масла от IFS Chemical Group of Roydon, Kings Lyon, Norfolk, England; BiOH 5000, полиол на основе соевого масла производства Cargill Inc. Minnesota, USA; и F6012, полиол на основе масла пальмового мезокарпия производства PolyGreen Chemicals (Malaysia) Sdn. Bhd. Of Kuala Lumpur, Malaysia.

Полиолы на основе липидов могут включать до 100% от общего количества полиола, присутствующего во всей композиции, но предпочтительно количество полиола на основе липидов по существу отличается от 50% по массе от общего количества полиола, присутствующего во всей композиции, например, меньше 45% или больше 55%, предпочтительно меньше 40% или больше 60%, наиболее предпочтительно меньше 30 или больше 70%, или больше 80%, или больше 90%.

Пены, полученные согласно настоящему изобретению, показывают очень хорошие физические свойства и остаточную деформацию сжатия, в частности, когда пены также содержат нереакционноспособные антипирены или другие мягчители, известные в данной области, такие как Mesamoll или Mersolat H-40 оба от Bayer AG, Germany.

Подробно, пены, полученные согласно изобретению, могут быть переработаны без признаков нестабильности, внутренних щелей или даже разрушения, с более высокими соотношениями полиолов на основе природных масел или других полиолов на основе липидов, чем в случае без применения методов по настоящему изобретению. Вследствие этого достигается увеличение совместимости между данными полиолами на основе природного масла и полиолами на нефтехимической основе (сырой нефти), которые образованы совершенно иными исходными материалами. Благодаря тому, что совместимость системы увеличена, снижается или исключается ухудшение механических свойств полученной пены, например, но, не ограничиваясь ими, твердости, сопротивления раздиру или относительного удлинения при разрыве, воспламеняемости и остаточной деформации сжатия, обычно наблюдаемых, когда полиолы на основе природных масел/липидов включены в рецептуру пен.

Результатом проблем известного уровня техники, связанных с совместимостью между полиолами на основе природных масел/липидов и полиолами на нефтехимической основе в рецептуре пен, является образование внутренних разрушений, начиная от усадки пены до внутренних щелей и разрушения пены, что делает пенопласт или уретановый материал непригодными для продажи и может также вызвать коробление и самовоспламенение пены после получения, если нестабильность пены оказывается высокой. Повышение совместимости полиолов на основе природных масел означает, что более высокое процентное содержание полиолов на основе природных масел может быть введено в производство HR пен, которые ранее имели низкий допуск на природные масла и продукты на основе природных масел. Согласно известному уровню техники введение даже низкого содержания (примерно от 5 до 10 ч. на 100 ч. полиола по массе) обычно вызывало нестабильность пен и их разрушение в ходе переработки по HR технологии. HR пены характеризуются меньшей стабильностью, чем традиционные пены, и именно по этой причине они могут выдерживать более низкие уровни введения NOP, чем так называемые пены традиционного типа.

Полиолы на основе липидов, используемые в полиуретановых пенах настоящего изобретения, могут быть получены путем реакции открытия кольца эпоксирированного природного масла. Во многих вариантах осуществления изобретения открытие кольца осуществляют с использованием реакционной смеси, включающей (1) эпоксирированное природное масло, (2) кислотный катализатор реакции открытия кольца и (3) агент

открытия кольца. Также пригодными для использования при получении полиуретановых пен по изобретению являются полиолы на основе модифицированных растительных масел, о которых сообщается в WO 2006/012344F1 (Petrovic et al.) и в WO 2006/116456 F1 (Abraham et al.). Широкий ряд различных полиолов на основе липидов может быть
5 получен с различными характеристиками реакционной способности по гидроксильным числам и функциональности путем изменения условий реакции процесса производства или изменения используемой технологической схемы. Потребность в полиолах на основе липидов с различными характеристиками определяется различными уретановыми средами, в которых используются полиолы. Например, но без ограничений, полиол на
10 основе липидов относительно высокой функциональности, приблизительно 4, но более предпочтительно 5 или 6, и с гидроксильным числом от 200 мг КОН/грамм до 250 или даже 500 может подходить для жестких пен или полужестких пен, тогда как гидроксильное число порядка 56 и функциональность приблизительно от 1,5 до 2, но наиболее предпочтительно в интервале от 2,0 до 2,5 и от 2,5 до 3,5 или больше или от
15 3,5 до 7 или больше, могут быть более подходящими для получения гибких или полугибких пен. См. Low Cost Polyols from Natural Oils by B.G. Colvin of Envirofoam Chemicals Limited, Part of the IFS Chemical Group, Roydon, Kings Lynn, England, представленную на Utach Asia 1995 в докладе, см. страницы 1-9.

Примеры природных масел включают масла растительного происхождения
20 (например, растительные масла), хотя могут быть также использованы животные жиры (такие как лядр и жир) и рыбы жиры. Примеры масел растительного происхождения включают соевое масло, сафлоровое масло, льняное масло, кукурузное масло, подсолнечное масло, оливковое масло, масло канола, кунжутное масло, хлопковое
25 масло, пальмовые масла, рапсовое масло, тунговое масло, ореховое масло, масло меч-травы и их комбинации. Масла растительного происхождения могут быть природными или генетически модифицированными растительными маслами, например сафлоровое масло с высоким содержанием олеиновой кислоты, соевое масло с высоким содержанием олеиновой кислоты и рапсовое масло с высоким содержанием эруковой кислоты.

Пригодные для использования природные масла включают триглицериды жирных
30 кислот. Жирные кислоты могут быть насыщенными или ненасыщенными и могут содержать цепи длиной в интервале приблизительно от C12 до приблизительно C24. Ненасыщенные жирные кислоты включают мононенасыщенные и полиненасыщенные жирные кислоты. Обычные насыщенные жирные кислоты включают лауриновую кислоту (додекановую кислоту), миристиновую кислоту (тетрадекановую кислоту),
35 пальмитиновую кислоту (гексадекановую кислоту), стеариновую кислоту (октадекановую кислоту), арахидиновую кислоту (эйкозеновую кислоту) и лигноцеровую кислоту (тетракозановую кислоту). Обычные мононенасыщенные жирные кислоты включают пальмитолеиновую (C16 ненасыщенную) кислоту и олеиновую (C18 ненасыщенную) кислоту. Обычные полиненасыщенные жирные кислоты включают
40 линолевую кислоту (C18 диненасыщенную кислоту), линоленовую кислоту (C18 триненасыщенную кислоту) и арахидоновую кислоту (C20 тетраненасыщенную кислоту). Триглицеридные масла получают из сложных эфиров жирных кислот, произвольно расположенных в трех местах трифункциональной молекулы глицерида. Различные растительные масла будут иметь различное количество данных жирных кислот.
45 Количество жирной кислоты для данного растительного масла будет также меняться в зависимости от таких факторов, как, например, место произрастания культуры, зрелость культуры, погода во время сезона выращивания и т.п. Вследствие этого трудно обеспечить конкретный или уникальный состав для любого данного растительного

масла; состав обычно представляют в средних статистических величинах. Например, соевое масло содержит смесь стеариновой кислоты, олеиновой кислоты, линолевой кислоты и линоленовой кислоты в отношении приблизительно 15:24:50:11. Это соответствует средней молекулярной массе приблизительно 800-860 грамм/моль, среднему числу двойных связей приблизительно от 4,4 до приблизительно 4,7 на триглицерид и йодному числу приблизительно от 120 до 140.

В качестве примера природного масла, используемого для получения полиола на основе липидов, может быть пальмовое масло. Как использовано в данном описании, «на основе пальмового масла» относится к маслу или фракциям масла, полученным из мезокарпия и/или сердцевин фрукта дерева масленичной пальмы. Масла на основе пальмовых масел включают пальмовое масло, пальмовый олеин, пальмовый стеарин, масло сердцевин плода пальмового дерева, олеин пальмовой сердцевин, стеарин пальмовой сердцевин и их смеси. Масла на основе пальмы могут быть сырыми, рафинированными, дегуммированными, обесцвеченными, дезодорированными, фракционированными или кристаллизованными. Во многих вариантах осуществления изобретения масла на основе пальмы являются рафинированными, обесцвеченными и дезодорированными (т.е. масло «RBD»).

Модифицированные изоцианатом полиолы согласно изобретению могут быть стабильными при хранении материалами, полученными путем взаимодействия изоцианата и полиола полностью или по существу в отсутствие воды.

Модифицированным изоцианатом полиолом является предварительно полученный и вспененный под воздействием реакции изоцианата и вспенивающего агента, которым предпочтительно является вода, с выделением диоксида углерода на последующей стадии, и данная стадия может быть осуществлена вскоре после получения модифицированного изоцианатом полиола в том же или другом оборудовании, или в случае стабильного при хранении модифицированного изоцианатом полиола, который получен или подан полностью отдельно, на последующей стадии с использованием другого аппарата, если требуется.

Как использовано в данном описании, термин «модифицированный изоцианатом полиол» охватывает модифицированный уретаном полиол (или форполимер), т.е. полимерный материал, полученный путем взаимодействия полиола с изоцианатом, имеющим уретановые связи, для использования при получении конечного продукта полиуретанового материала. Кроме того, как использовано в данном описании, ссылка на невспененный, модифицированный изоцианатом полиол означает модифицированный изоцианатом полиол, полученный по существу без какого-либо вспенивания. На практике вспенивание может протекать до обычной или незначительной степени вследствие неизбежного присутствия следов воды, например, содержащейся в исходном полиольном материале, которая может взаимодействовать с изоцианатом. Однако предпочтительно, чтобы намеренно или случайно не добавлять какую-либо воду при производстве модифицированного изоцианатом полиола, и условия реакции и ингредиенты подбирать таким образом, чтобы обеспечить ингибирование или минимизацию образования диоксида углерода при реакции изоцианат/вода, особенно если материал предназначен для получения микропористых пенопластов.

Также следует понимать, что способ по изобретению может предусматривать использование одного модифицированного изоцианатом полиола, т.е. полимерного материала, полученного путем взаимодействия одного полиола с одним мультифункциональным изоцианатом, или он может предусматривать использование многих модифицированных изоцианатом полиолов, полученных путем взаимодействия

любого числа полиолов с любым числом мультифункциональных изоцианатов, с получением одного или более комплексов многих различных модифицированных изоцианатом полиолов и необязательно одного или более различных полимеров.

Например, полиол на основе природных масел может быть использован для получения одного модифицированного изоцианатом полиола для применения в способе по изобретению. Альтернативно, полиол на основе природного масла и дополнительный полиол может быть использован для получения либо нескольких модифицированных изоцианатом полиолов и необязательно одного или более сополимеров. Также могут быть использованы смеси различных полиолов на основе природных масел, а также могут быть использованы различные комбинации металлических катализаторов. Выбор различных катализаторов и различные уровни их использования могут быть использованы для изменения свойств полученного модифицированного изоцианатом полиола.

Модифицированный изоцианатом полиол может быть получен смешиванием полиола на основе липидов или смеси одного или более полиолов на основе липидов и/или одного или более дополнительных полиолов с изоцианатом или смесью изоцианатов и возможно в присутствии одного или более других ингредиентов, таких как катализатор (ы). Такое смешивание может быть осуществлено как периодический процесс, например, при перемешивании, или как непрерывный процесс путем подачи сырья в смесительную головку или т.п. Смешивание может быть проведено при температуре окружающей среды и может поддерживаться в течение любого подходящего промежутка времени, например 24 часов, хотя могут быть использованы и другие температуры и значительно более короткие промежутки времени порядка нескольких минут или секунд или часа, в зависимости от природы реагентов и любых других ингредиентов, включая тип и уровень содержания используемого катализатора.

Дополнительным полиолом может быть полиол любого типа. Например, он может быть полиолом на нефтехимической основе или на основе сырой нефти, и они могут быть любого подходящего типа, или полиолом на основе липидов, таким как NOR. Обычно простые и сложные полиэфирполиолы используются при получении PU пен, и согласно настоящему изобретению предпочтительно, чтобы дополнительный полиол включал или был полностью, или по меньшей мере преимущественно простым полиэфирполиолом. Когда используется простой полиэфирполиол, то он может быть материалом любого типа, который может быть выбран для получения удовлетворительного продукта и с хорошими технологическими свойствами, так что он может быть полностью или преимущественно образован пропиленоксидом (PO), хотя помимо PO также может быть использован и этиленоксид (EO), с получением концевой этиленоксидной группы полиола, или смесь этилен- и пропиленоксида (так называемый гетерополиол) может быть добавлена для получения полиола с воздействием на его реакционную способность и свойства полученного уретанового материала. Известны также блочные и произвольные последовательности различных алкиленоксидов, полимеризуемых сбоку полимерных цепей полиолов на основе природных масел. Однако возможно также использовать смеси простых и сложных полиэфирполиолов. Подходящие полиолы могут иметь ОН функциональность от 2 до 6, в частности от 2 до 4, и могут иметь молекулярную массу (ММ) в интервале 400-10000. Триолы являются особенно предпочтительными, хотя могут быть использованы полиолы более низкой или более высокой функциональности в зависимости от желаемых свойств конечного продукта, например, жестких пен, которые обычно требуют полиолов с относительно низкой молекулярной массой, но более высокой функциональностью.

Также могут быть использованы некоторые дополнительные полиолы, содержащие встроенные катализаторы; см., например, Waddington and al. патент США 6762274/Dow Chemical Company.

Примеры простых полиэфирполиолов, которые могут быть использованы согласно изобретению, описаны, например, на страницах 44-54 и 75-78 *Plastics Manual, Volume 7, Polyurethanes, Becker/Braun, 2nd edition, Published by Carl Hanser Verlag*, и будут включать полиолы, которые содержат полимерные дисперсии (как хорошо известно в данной области), т.е. так называемые полимерные полиолы или модифицированные полимером полиолы (как описано в *Polyurethane Handbook - Oertel, Second Edition, February 1993, Published by Hanser/Gardner Publications Inc., pages 23, 56, 85, 198, 219 и 221*).

Следует, безусловно, отметить, что полимерные полиолы, как рассмотрено выше, получены из сырой нефти в результате процесса нефтепереработки и не основаны на природных маслах. В настоящее время будет возможно посредством настоящего изобретения получить полимерные полиолы, содержащие полиолы на основе природных масел, путем образования полимерных дисперсий в модифицированных изоцианатами полиолах, действующих как несущие полиолы и полученных таким новым способом.

Предпочтительный дополнительный полиол на основе сырой нефти представляет собой триол, который является аддуктом пропиленоксида и глицерина, и имеет молекулярную массу порядка 3000. Коммерческими примерами являются Voranol® 3008 (Dow Chemical Company или DESMOPHEN® 20WB56 (Bayer) и Lupranol 4070 от BASF AG. Также могут быть использованы другие полиолы, которые содержат какое-либо количество этиленоксида, например гетерополиол PuraCol 1388 от BASF Corporation, USA, который имеет молекулярную массу приблизительно 3000 и гидроксильное число 56. Данный полиол в настоящее время получают с использованием катализаторов на основе двух металлов, и он доступен под торговой маркой Pluracol 4156 от BASF Corporation, USA. Их использование в настоящем изобретении является взаимозаменяемым.

Полимерные полиолы (также известные как модифицированные полимерами полиолы) получают формированием твердых или находящихся вне фазы жидких дисперсий в основании, или «несущем полиоле», таким образом, что между основанием, носителем, полиолом и диспергированным жидким полиолом или твердым по существу не происходит какой-либо химической реакции. Диспергированная жидкая или твердая полимерная фаза обычно образуется внутри несущего полиола, а не просто диспергирована физически в несущем полиоле. Относительно высокомолекулярные простые полиэфирполиолтриолы с молекулярными массами от 4000 до 7000 с 14-30% или больше объемных концевых этиленоксидных групп могут быть использованы с одним или более полиолами на основе природных масел согласно изобретению в качестве разбавителя или несущего полиола, с получением модифицированных полимером полиолов, раскрываемых в настоящем изобретении. Другим аспектом технологии поэтому является получение полимерного полиольного материала, как описано в патенте США 4374209, из модифицированного изоцианатом полиола на основе природных масел или комбинаций полиолов на основе природных масел и полиолов нефтехимической природы, как раскрыто в настоящем изобретении, и использование данного модифицированного изоцианатом полиола в качестве несущего полиола для производства полимерного полиола. Он также может быть использован для получения модифицированного изоцианатом полиола с использованием полимерного полиола, как описано в патенте США 4374209, и полиола на основе природных масел или смеси полиол на основе природных масел/полиол нефтехимической

природы в качестве компонента несущего полиола в патенте США 4374209 с получением модифицированного изоцианатом полиола для настоящего изобретения. Данный материал может быть использован при получении пен HR (высокой упругости - High resilience) и высокой несущей нагрузки (high load bearing). Несущие полиолы, полученные описанным выше образом, могут быть использованы при получении PHD от Bayer AG, PIPA от Shell Chemicals и «Copolymer Polyols» от Bayer Materials Science AG, которые обычно получают введением полимочевины, аддукта триэтаноламина и акрилонитрила и/или стирола, что хорошо известно в данной области.

Относительные пропорции полиола и изоцианата, которые взаимодействуют с образованием модифицированного изоцианатом полиола, и ММ (молекулярная масса) полиола могут быть выбраны по необходимости. Количество изоцианата может составлять 0,01-99% от теоретически требуемого количества для реакции с доступными ОН группами, предпочтительно от 0,01 до 70% или 60% или 50%, предпочтительно от 0,01 до 33%, более предпочтительно от 0,01 до 30%, более предпочтительно от 0,1 до 30%, более предпочтительно от 3% до 25% или 30%. NOP низкой функциональности, такие как на основе пальмового масла, особенно пригодны для высоких реакционных процентов. Вязкость увеличивается с долей изоцианата, и верхний предел зависит от требований транспортировки. Количество доступных ОН групп, необходимых для взаимодействия согласно изобретению, может зависеть от относительной разницы между функциональностями содержащихся NOP и полиолов на основе сырой нефти, с большим количеством ОН групп, необходимых для взаимодействия, так как расширяется промежуток между двумя функциональностями. Полиолы на основе пальмового масла с функциональностями порядка 1,5 могут использовать преимущество от более высоких стехиометрических реакций с изоцианатом по сравнению с примером полиолов на основе сои с ОН функциональностью от 2 до 3, предназначенных для взаимодействия с изоцианатом согласно изобретению, в смеси, содержащей полиол на основе сырой нефти с функциональностью приблизительно 3.

На практике гидроксильное число модифицированного изоцианатом полиола можно определить по зависимости:

$$\text{ОН(модифицированный изоцианатом полиол)} = \text{ОН(полиол)} - (\text{ч. на } 100 \text{ ч. полиола} (\text{NCO}) \times 561 / \text{EW}(\text{NCO}))$$

ОН(полиол) представляет собой гидроксильное число разбавителя или кополиола в смеси NOP и может обычно составлять 56.

Ч. на 100 ч. полиола(NCO) представляет пропорцию NCO как частей по массе на сто частей полиола, и EW(NCO) представляет эквивалентную массу изоцианата, которая составляет 87 для T (т.е. молекулярная масса, деленная на теоретическую функциональность).

Использование катализаторов желирования PU позволяет получать модифицированные изоцианатами полиолы со значительно более низкой вязкостью, чем в случае, если, например, используют тепло и давление полностью или частично для проведения реакции ОН-изоцианат. Одним из результатов и задач изобретения поэтому является минимизация увеличения вязкости образующегося компонента на основе модифицированного изоцианатом полиола и поэтому минимизация в целом вязкости пенообразующих составов. Это обусловлено тем, что более низкая вязкость полиольных материалов ниже, например, 8000, но лучше - ниже 3000 мПа·с, приводит к характеристикам более легкой переработки в непрерывном способе получения пен, хотя могут быть использованы более высокие вязкости до 20000 мПа·с. Все измерения вязкости (в мПа·с) проводят с использованием вискозиметра Брукфильда. Если не

указано иное, вязкость измеряют при 25°C.

Количество изоцианата, используемого при получении модифицированного изоцианатом полиола, содержащего полиол на основе липидов, или модифицированного изоцианатом полиола, использованного в качестве растворителя, до стадии получения пены, будет влиять на физико-механические свойства пены или продукта, полученного в итоге, например твердость пены, плотность, физико-механические свойства и остаточная деформация сжатия. Более высокие количества изоцианата в модифицированном изоцианатом полиоле приведут к получению пен, например, с более высокой твердостью (несущей способностью). Тип выбранного изоцианата также будет влиять на остаточный запах модифицированного изоцианатом полиола и поэтому на запах полученной таким образом пены. Уровень и тип используемого катализатора также будет влиять на вязкость системы и реакционную способность и свойства конечного продукта, включая запах.

Изоцианаты могут быть использованы для снижения запаха модифицированного изоцианатом полиола и/или пены, особенно, если получены из полиолов на основе природных масел. Модифицированные изоцианатами полиолы на основе относительно более реакционноспособных TDI обычно показывают более низкие параметры запаха по сравнению с модифицированными изоцианатами на основе MDI полиолами. Таким образом, предпочтительно использовать TDI в качестве мультифункционального изоцианата, особенно для того, чтобы снизить запах модифицированного изоцианатом полиола и/или пен, полученных с использованием или без использования присутствующих полиолов на основе природных масел. Предпочтительно TDI используется в количествах от 0,01% (или 0,1%) до 99%, предпочтительно от 10/20/30/33/40/50% до 99% в расчете на указанное выше стехиометрическое количество, требуемое для взаимодействия со всеми гидроксильными группами присутствующего полиола на основе липидов и/или полиола на основе сырой нефти (NOP или другие), наиболее предпочтительно от 1% до 99% или больше, чем 0,1 частей на сто частей полиола, по массе. Предпочтительно также использовать катализатор, так как полагают, что катализатор дополнительно усиливает снижающее запах действие. Катализаторы, которые являются солями металлов органических кислот, содержащих связи металл-углерод, являются предпочтительными, как катализаторы формулы $M(O.CO.R.CH_3)_2$, где M представляет собой металл (предпочтительно олово или цинк), и R представляет собой углеродную цепь, такую как рицинолеат.

Предпочтительно используют катализаторы, имеющие длинные цепи, например, по меньшей мере 6 атомов углерода, более предпочтительно 6-20 атомов углерода. Наиболее предпочтительно в цепи содержится по меньшей мере 12 атомов углерода, например 12-20 атомов углерода. Боковые группы, такие как гидроксилы, двойные связи или карбонилы, являются предпочтительными для ускорения присоединения пахнущих соединений ковалентно, путем комплексообразования или образования водородных связей.

В качестве примера катализатором может быть соль металла одноосновной жирной кислоты, такая как металлическая соль рицинолеата. Предпочтительными примерами являются дирицинолеат олова и цинка, а также их Ca и Na соли. Альтернативные подходящие катализаторы включают дилаурат олова, дипальмитат олова, дистеарат олова, диолеат олова, динеодеканоат цинка и тринеодеканоат висмута.

Приведенные выше катализаторы являются предпочтительными из-за их снижающего запах действия. Не желая быть связанными с какой-либо теорией, авторы изобретения полагают, что катализатор может быть частью структуры, которая входит в комплексы

или вводит пахнущие соединения.

Количество катализатора составляет предпочтительно по меньшей мере 0,001 ммоль/100 г полиола, предпочтительно 0,001-0,1 ммоль/100 г полиола, хотя также могут быть использованы более низкие и более высокие количества, как рассмотрено выше.

5 Альтернативно, количество катализатора составляет по меньшей мере 0,001 ч. на 100 ч. полиола по массе, предпочтительно 0,001-0,75 ч. на 100 ч. полиола по массе, чтобы достичь оптимального снижения запаха. Следует также отметить, что катализатор, используемый для достижения снижения запаха, может быть тем же или другим, что и любой катализатор, используемый при вспенивании модифицированного изоцианатом полиола. Содержание катализатора также может быть таким же или более высоким, чем содержание, необходимое для получения модифицированного изоцианатом полиола, даже до содержания, требуемого для получения равномерной пены. Если используют тот же катализатор для создания запаха и последующего образования модифицированного изоцианатом полиола или для снижения запаха, последующего получения модифицированного изоцианатом полиола и последующего получения пены, то количество катализаторов может быть введено на стадии снижения запаха в количестве, требуемом для реакции образования конечной пены, и в таком случае не потребуются добавления какого-либо дополнительного катализатора в ходе получения модифицированного изоцианатом полиола и получения пены или на последней стадии получения. Конкретное содержание катализатора будет составлять поэтому от 0,001 ч. на 100 ч. полиола по массе до 0,75 ч. на 100 ч. полиола по массе, но содержание вне данных пределов может быть использовано при условии, что останется удовлетворительной перерабатываемость пены или уретанового материала на конечной стадии производства. Обычно количество катализатора, добавляемого только для снижения запаха, будет минимальным для достижения эффекта. Минимизация содержания катализатора на данной или любой стадии реакции модифицированного изоцианатом полиола до конечного получения уретанового продукта дает максимальную гибкость по рецептуре и свободу на последующих стадиях, давая, таким образом, возможность выбирать и использовать различные катализаторы в различных количествах в ходе последующего получения и вспенивания модифицированного изоцианатом полиола и другой технологической стадии. Избыточное содержание одного катализатора на любой стадии может, например, повлиять на перерабатываемость конечной пены, вероятно, например, давая слишком быструю или слишком медленную реакционную активность или слишком много или слишком мало открытых пор. Кроме того, использование различных катализаторов в ходе различных стадий снижения запаха или получения модифицированного изоцианатом полиола может привести к возникновению нежелательных профилей реакционной активности пены или свойств пены, как отмечено в данном описании, или это могут быть реакционная способность или физическое взаимодействие между катализаторами, которые также вызовут перечисленные выше проблемы в ходе получения пены, покрытия или клея или в конечных физических свойствах полученной пены или уретанового материала.

Для пояснения катализатор желирования PU или катализаторы могут быть введены для осуществления одной или нескольких из следующих функций: дезодорация, катализ реакции модифицированного изоцианатом полиола, катализ реакции пенообразования (как рассмотрено дополнительно ниже по тексту). Одинаковые или различные катализаторы желирования PU могут быть использованы для данных функций. Количество катализатора, используемого для дезодорации и/или для реакции модифицированного изоцианатом полиола, в целом может лежать в интервале от 0,0001

ч. на 100 ч. полиола до 1,0 ч. на 100 ч. полиола (выраженное в частях на сто частей по массе чистого каталитического компонента относительно общего содержания полиольного компонента), предпочтительно от 0,001 до 0,75 ч. на 100 ч. полиола по массе (выраженное в частях на сто частей по массе чистого каталитического компонента относительно общего количества полиольного компонента), хотя количество выше и ниже указанных пределов также может быть использовано. Если используется, то катализатор желирования PU для стадии вспенивания может быть дополнительным или включенным в вышеуказанный интервал.

Если единственной целью получения модифицированного изоцианатом полиола на основе липидов является снижение его запаха, то могут быть использованы очень малые количества подходящего реакционного изоцианата, предпочтительно в присутствии катализатора, например, от 0,01% (или 0,1%) до 1% в расчете на стехиометрически требуемое, хотя также могут быть использованы количества до 5/10/12/25/35%. Нет необходимости всегда использовать очищенный изоцианатный материал, если единственной целью является исключение запаха NOP полиолов. Поток сырого изоцианата, но который является достаточно реакционноспособным относительно обладающего запахом компонента, будет достаточным для удаления или снижения содержания вызывающих запах компонентов. Запах может быть удален на одной стадии получения модифицированного изоцианатом полиола, и получение модифицированного изоцианатом полиола, требуемого для вспенивания, может происходить при использовании альтернативного изоцианата на последующей стадии.

Запах пены является важным фактором, особенно когда пену используют в автомобилях, где деталь из пенопласта находится в замкнутом пространстве без доступа воздуха и подвергается нагреву, например, в результате солнечного нагревания. Также важно, когда конечную пену используют в спальнях принадлежностях, для подушек и матрасов, где имеет место длительный контакт лица пользователя с материалом. Поэтому по этим причинам предприняты любые попытки снизить запах пен и уретановых продуктов в целом. Исключение или снижение запаха пен, содержащих полиольные материалы на основе природных масел, как видно в настоящем изобретении, является неожиданным и не вытекающим из предшествующего уровня техники.

Возможно также удалять или снижать запах полиолов за счет использования изобретения как части процесса с полиолом на основе сырой нефти или способа получения NOP. Способ получения NOP может включать распыление потока, вероятно, после нагревания, в камере или емкости, которая находится под некоторым вакуумом. Целью является удаление более легких компонентов с дальнейшей очисткой NOP от избытка растворителей, включающих продукты, образованные в ходе реакции, или такие, которые добавлены в реакционную смесь как часть процесса получения NOP. Некоторые из таких удаленных материалов будут высоко летучими материалами, которые могут усиливать запах конечного NOP. Рицинолеиновая кислота и/или ее соли металлов, предпочтительно Zn, Sn, Na или Ca, могут быть, таким образом, инжесктированы в то же вакуумное пространство или добавлены в виде диспергированных компонентов жидкого вводимого потока NOP. Снижающие/поглощающие запах присадки, в частности рицинолеиновая кислота или ее соли, могут быть введены на любой подходящей стадии и любым подходящим образом в ходе получения модифицированного изоцианатом полиола (или действительно любого другого полиола) или PU пены, полученной с ними согласно изобретению. Обнаружено, что рицинолеиновая кислота является особенно эффективным дезодорантом. Когда добавка является также катализатором желирования PU, такая как соль рицинолеиновой

кислоты, то добавка может быть использована в качестве (или только) катализатора желирования PU для модифицированного изоцианатом полиола или в процессе вспенивания или, альтернативно, она может быть использована только в качестве снижающая/поглощающая запах добавка.

5 Кроме того, альтернативно, может быть введен диизоцианат, предпочтительно TDI в комбинации с рицинолеиновой кислотой или ее солью металла, с получением находящегося в воздухе модифицированного изоцианатом полиола и удалением или
10 снижением запаха существующего NOP. TDI также может быть реагентом в модифицированном изоцианатом полиоле или методе вспенивания или, альтернативно, он может быть использован только в качестве снижающая/поглощающая запах добавка. Данный метод снижения запаха в ходе получения реального полиола применим также к способу производства полиолов на основе сырой нефти.

Как указано выше, дезодорирующий эффект по изобретению может найти применение в полиолах, отличных от полиолов на основе липидов, и комбинация рицинолеиновой
15 кислоты и/или солей рицинолеиновой кислоты с TDI может быть особенно эффективной для таких других полиолов. Рицинолеиновая кислота может быть особенно эффективной для дезодорации. Количество рицинолеиновой кислоты, если используется (для полиолов на основе липидов или других), может составлять от 0,001 ч. на 100 ч. полиола до 1,0 ч. на 100 ч. полиола, предпочтительно от 0,001 ч. на 100 ч. полиола до 0,75 ч. на 100 ч.
20 полиола, предпочтительно от 0,1 ч. на 100 ч. полиола до 0, ч. на 100 ч. полиола по массе, хотя также может быть использовано количество выше и ниже указанных пределов. Рицинолеиновая кислота может быть введена полностью для дезодорации, не для катализа, и она может сопровождаться одним или более катализаторами желирования PU вне вышеуказанного интервала для кислоты.

25 Уровень содержания данных материалов, которые используют для снижения запаха от процесса производства NOP, будет зависеть от типа и степени содержания различных материалов, создающих запах. Можно добавлять достаточное количество, чтобы обеспечить достаточный эффект, однако могут быть использованы уровни содержания от 1% общего потока на основе сырой нефти или потока полиола на основе природного
30 масла до уровня 5 ч./млн. Но могут оказаться необходимыми уровни использования вне данного интервала. Некоторые из материалов, создающих запах, имеют чрезвычайно низкие обонятельные пределы детекции (пороги запаха). Например, некоторые альдегиды, которые могут присутствовать, например нонаналь, могут быть детектированы приблизительно 99% людей приблизительно при содержании 2 ч./млн.
35 (частей на миллион), так что потребуются очень низкий уровень использования рицинолеатных соединений для добавления или распыления в производственной среде для поглощения запаха TDI, или другой диизоцианат также может быть введен в производственный поток одновременно с рицинолеатным материалом, чтобы усилить действие рицинолеатной соли при дезодорации, а также получить модифицированный
40 изоцианатом полиол на основе NOP с присущими преимуществами, рассмотренными в данном описании.

См. WO 2006/116456 на имя Abraham et al., для рассмотрения уровней содержания различных пахучих материалов, найденных после получения NOP.

Средняя функциональность NOP и других присутствующих полиолов может меняться
45 от менее 1,5 до 2 и от 2 до 6, в частности от 2 до 4 или особенно от 4 до 7 или более, в зависимости от конечного использования. NOP содержат многочисленные реакционные гидроксильные центры, и олигомеры способны к «ассоциации» или образованию димеров или тримеров, и поэтому данный NOP может быть использован в рецептурах как

жестких, так и гибких пен.

Вязкость определяется главным образом количеством используемого изоцианата относительно теоретического количества изоцианата по массе, требуемого для взаимодействия со всеми доступными гидроксильными группами полиола, а также исходной вязкостью и типом полиола или смеси полиолов, используемой для получения модифицированного изоцианатом полиола, и типом и содержанием катализатора, используемого для проведения реакции изоцианата с гидроксильными группами. В целом, как отмечено, количество его может составлять от 0,01 (но особенно 0,1%) до 99%. Модифицированный изоцианатом полиол низкой вязкости может составлять от 0,01% (или 0,1%) до 30% или, альтернативно, от 0,01% (или 0,1%) до 23% или 25% или 33% требуемого изоцианата, особенно от 0,01 (или 0,1%) до 12%, например от 3% до 12%, тогда как модифицированный изоцианатом полиол высокой вязкости может составлять от 30% до 99%, особенно от 30% до 50%.

Любые подходящие катализаторы желирования PU могут быть использованы для реакции присоединения изоцианата методом с использованием модифицированного изоцианатом полиола, в частности для ее инициирования и/или роста. Предпочтительными являются сильные катализаторы желирования PU. Подходящие катализаторы желирования включают соединения олова, такие как диоктоат олова, дилаурат дибутилолова, или третичные амины, такие как 1,4-диаза(2,2,2)бициклооктан, или другие вещества, которые используются в данной области, такие как октоат цинка и т.п. Если необходимо, одновременно могут быть использованы два или более различных катализаторов. Другими катализаторами, которые могут быть использованы, являются катализаторы на основе висмута (например, от Shepherd Chemical Company of Ohio, USA) или Kosmos EF и Kosmos 54 и аналогичные материалы (от Evonic of Essen, Germany) на основе рицинолеата, а также материалы, как описано в PCT/EP2008/002282 и в патенте США 6194475 B1 (Voinowitz et al.). Предпочтительно для инициирования или промотирования реакции не используют ни нагревание, ни приложение давления, так как это безопаснее и дешевле. Кроме того, использование тепла будет способствовать ускорению взаимодействия изоцианат - гидроксил во всех содержащихся липидах и возникновению беспорядочно высокоструктурированного полимера со значительно большей вязкостью, чем в случае, когда используют катализаторы желирования PU, в частности металлосодержащие. Тепло является неупорядоченным катализатором, особенно нежелательным в реакциях роста в такой системе, где существует большое разнообразие полимерных цепей различной длины и активностей. Использование тепла в качестве катализатора также приводит к частичному поглощению антиоксиданта, добавленного к NOP и полиолам на основе сырой нефти после получения, для предотвращения преждевременной вулканизации и самовоспламенения готовой PU пены. Так что применение тепла в качестве катализатора требует замещения поглощенного антиоксиданта, что нехарактерно для случая предпочтительного варианта осуществления настоящего изобретения, когда используется катализатор желирования PU при обычных температурах.

Обычно будет использоваться любой добавленный катализатор желирования PU в небольших количествах, например, порядка 0,004% по массе для соли олова, такой как дилаурат дибутилолова, октоат олова или высшие гомологи, хотя, как указано выше, также могут быть использованы другие катализаторы.

Другие ингредиенты и добавки включают, в частности, вспомогательные агенты, такие как агенты удлинения цепи, агенты поперечного сшивания и агенты обрыва цепи.

Что касается мультифункционального изоцианата, то им предпочтительно является

диизоцианат, более предпочтительно ароматический диизоцианат, в частности TDI (толуолдиизоцианат). Однако другие мультифункциональные изоцианаты, предпочтительно имеющие функциональность от 2 до 5, могут быть использованы по отдельности или в любой подходящей комбинации. Один и тот же изоцианат может
5 быть использован как при получении модифицированного изоцианатом полиола, так и при последующем получении пены, или могут быть использованы различные изоцианаты.

Таким образом, мультифункциональным изоцианатом может быть любой или несколько из следующих:

10 TDI (смеси всех изомеров толуолдиизоцианата),
MDI (метиленидифенилизоцианат),
такие, которые могут быть чистыми или полимерными вариантами (так называемыми ароматическими изоцианатами).

В частности, мультифункциональным изоцианатом является полиизоцианат,
15 содержащий две или более изоцианатных групп, и обычно используют стандартные коммерческие ди- и/или триизоцианаты. Примерами подходящих соединений являются алифатические, циклоалифатические, арилалифатические и/или ароматические изоцианаты, такие как коммерчески доступные смеси 2,4- и 2,6-изомеров диизоцианаттолуола (=толуолдиизоцианат, TDI), которые поставляются на рынок под
20 торговыми марками Caradate® T80 (Shell) или Voranate® T80 и T65 (Dow Chemicals). Также могут быть использованы 4,4'-диизоцианатдифенилметан (=4,4'-метиленидифенилизоцианат); MDI) и смеси TDI и MDI. Однако также можно использовать модифицированные изоцианатом полиолы на основе TDI или MDI и полиолы. Могут
25 быть использованы также модифицированные или смешанные изоцианаты (например, Desmodur® MT58 от Bayer). Примерами алифатических изоцианатов являются 1,6-гексаметилендиизоцианаты или триизоцианаты, такие как Deamodur® N100 или N3300 от Bayer.

Изоцианат предпочтительно содержится в количестве до 33% или 50%, предпочтительно до 30% (или указано иное, как обсуждено выше) от количества,
30 требуемого для осуществления взаимодействия гидроксильных групп полиола и всеми другими гидроксильными группам, содержащимися в смеси полиолов.

Реакционноспособные в отношении изоцианатов монофункциональные соединения, такие как одноатомные спирты, первичные и вторичные амины, могут быть использованы в качестве агента обрыва цепи.

35 Также могут быть добавлены и другие дополнительные агенты, используемые в данной области, такие как неактивные антипирены, мягчители или наполнители.

Может быть введен модифицированный изоцианатом полиол, или перед вспениванием он может быть смешан с другими веществами. Например, может быть добавлен
40 непрореагировавший полиол одного или отличного типа, например, для разбавления модифицированного изоцианатом полиола, с получением более низкой вязкости или с модификацией реакционной способности системы или свойств образующейся пены.

Модифицированный изоцианатом полиол может быть вспенен традиционным образом с использованием обычных устройств, например, таких, как описано на страницах 171-
45 178 справочника *Plastics Manual, Volume 7, Polyurethanes*, Backer/Braun, 2nd edition, published by Carl Hanser Verlag, и использованием традиционных рецептур пен, таких, как описано, например, на страницах 187-193 *Plastics Manual, Volume 7, Polyurethanes*, Backer/Braun, 2nd edition, published by Carl Hanser Verlag.

Обычно для получения пены модифицированный изоцианатом полиол должен быть смешан водой и/или другим летучим вспенивающим агентом, изоцианатом, одним или более катализатором и одним или более другими ингредиентами, такими как стабилизатор пены.

5 Вспенивание может быть осуществлено периодическим или непрерывным способом, и смесь может быть вспенена азотом или другим инертным газом, известным в данной области.

Более подробно, ингредиенты для вспенивания могут включать один или более из следующих:

10 а) Изоцианаты, такие как алифатические, циклоалифатические, арилалифатические и/или ароматические изоцианаты. Примерами являются коммерчески доступные соединения 2,4- и 2,6-изомеров диизоцианатотолуола (=толуодиизоцианат, TDI). Торговыми марками являются Caradate® T80 от Shell, Voranate® T80 и T65 от Dow Chemical. Можно также использовать 4,4'-диизоцианатодифенилметан (=4,4'-метиленис
15 (фенилизоцианат); MDI) и смеси MDI и TDI.

Кроме того, также могут быть использованы модифицированные изоцианатами полиолы, которые содержат концевые изоцианатные группы и основаны на TDI или MDI и полиолах. Другую возможность открывают модифицированные или смешанные
20 изоцианаты (например, Desmodur® MT58 от Bayer). Примерами алифатических изоцианатов являются 1,6-гексаметилендиизоцианаты или триизоцианаты, например Desmodur® N100 или N3300 от Bayer.

Изоцианат(ы) может быть тем же или отличным от изоцианата(ов), используемого для получения модифицированного изоцианатом полиола.

25 б) Вода, предпочтительно от 0,5 до 10 частей по массе на сто частей полиола или модифицированного изоцианатом полиола или смеси полиол/модифицированный изоцианатом полиол по массе. Хотя могут быть использованы количества вне указанных пределов, например, свыше 10 частей по массе, в производстве жестких пен, полученных и распределенных с помощью распылительного пистолета.

30 в) Жидкий пентан, также ацетон и другие материалы, известные в данной области, также могут быть использованы в качестве дополнительных вспенивающих агентов.

35 д) Необязательно могут быть использованы другие добавки, особенно которые хорошо известны в области вспенивания PU, такие как катализаторы, в частности амин, такой как DMEA (диметилэтаноламин), DABCO® 33 LV (третичный амин от Air Products) и/или металлоорганические соединения, такие как оловосодержащий катализатор, например Kosmos 29 (лаурат дибутилолова), Kosmos 19 (октоат олова), оба от Evonik
40 Goldschmidt of Essen Germany, катализаторы на основе висмута или другие катализаторы, такие как октоат олова, стабилизаторы пены, известные в данной области, например силиконовое поверхностно-активное вещество, такое как из серия Tegostab® от Evonik Goldschmidt или серии Silbyk® от ВУК-Chemie; агенты роста цепи и/или структурирующие агенты, такие как диэтаноламин, глицерин, сорбит, которые могут вводиться для
45 исключения расщеплений, и технологические добавки, известные в данной области; а также антипирены; наполнители. Применение того же самого катализатора желирования на стадии получения модифицированного изоцианатом полиола и стадии вспенивания приведет к дополнительному увеличению стабильности, технологической безопасности, физико-механических свойств и параметров воспламенения полученной конечной пены (например, применение Kosmos EF для получения модифицированных изоцианатами полиола(ов), а также в качестве катализатора желирования в реакции вспенивания, в случае чего будет достигнута степень снижения запаха пены, если, например, TDI будет

использован в качестве изоцианата для получения пены). Эти и другие добавки, известные в данной области относительно традиционных процессов вспенивания, могут быть использованы в любой комбинации.

5 е) Азот для вспенивания и регулирования структуры пор (размер и распределение по размерам).

f) Инжекция жидкого диоксида углерода и/или других газов также является хорошо известным методом регулирования плотности и размера пор при производстве пены.

10 Для вспенивания также можно, если необходимо, работать при пониженном или повышенном давлении; технологические условия для этого раскрыты, например, в патенте США 5194453.

Если в процессе производства необходим газ, то им предпочтительно является азот, или воздух, или диоксид углерода, который может быть использован.

15 Кроме модифицированного изоцианатом полиола также могут быть использованы смеси модифицированного изоцианатом полиола с любым простым полиэфирполиолом и/или сложным полиэфирполиолом или другими полиолами.

Для лучшей иллюстрации изобретения ниже будут представлены примеры.

Примеры

20 Сравнительный пример 1 представляет модифицированный изоцианатом полиол известного уровня техники, полученный в соответствии со способом, описанным в РСТ/ЕР 2005/005314, пример Р, см. страницы 27 и 29 (Fritz Nauer), но при использовании другого катализатора желирования. Примеры 2-10 по изобретению, хотя вновь при использовании другого катализатора, представляют модифицированные изоцианатами полиолы для использования в настоящем изобретении, которые получены аналогичным сравнительному примеру 1 способом. Пример 11 представляет чистый полиол на основе 25 природного масла. Все количества представлены в частях по массе до 3 значащих знаков, и представлены параметры различных физико-механических свойств.

	Пример 1 (сравнительный)	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6
30 L4070 (масс. ч.)	99,0			49,0		49,4
Green A (масс. ч.)		99,0				
Green B (масс. ч.)			99,0	50,1		
Green C (масс. ч.)					99,0	50,2
M220 (масс. ч.)	1,00	1,01	1,02	1,00	1,08	1,06
Kosmos EF (масс. ч.)	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
35 Гидроксильное число	51	45	51	51	145	99
Вязкость (мПа·с при 25°C)		1320	5800	2120	1320	2130
Запах		Нет	Слегка маслянистый	Слегка маслянистый	Слегка спиртовой	Слегка спиртовой
Процент прореагировавших ОН групп	8,3	9,5	8,5	8,3	3,2	9,0

40 Green A представляет собой полиол на основе касторового масла (Lupranol Balance 50), продаваемый BASF, с содержанием природного масла приблизительно 31%. Остальное представляет пропиленоксид и этиленоксид, которые являются аддуктами с исходным касторовым маслом. Он имеет гидроксильное число 50.

Green B представляет собой полиол на основе соевого масла (BiOH 5000), производимый Gargil Inc. Он имеет гидроксильное число 56.

45 Green C представляет собой полиол на основе мезокарпия масленичной пальмы (A6012), производимый PolyGreen Chemicals (Malaysia) Sdn. Bhd of Kuala Lumpur, Malaysia. Он имеет гидроксильное число 158.

Green D представляет собой полиол на основе сои Soyol D09004 Lot P090203 от United

Soy Systems Company of Volga, South Dakota USA. Гидроксильное число 71.

Grenn E представляет собой полиол на основе сои, называемый Soyol 2101 от United Soy Systems Company of Volga, South Dakota USA, гидроксильное число 66.

Grenn F представляет собой Enviropol R201 и является NOP на основе рапсового масла от IFS Chemical Group of Roydon, Kings Lynn, England, с гидроксильным числом 500.

Lupranol 4070 представляет собой трифункциональный полиол с глицериновым началом и пропиленоксидной основной цепью с пропиленоксидным концом от BASF AG of Ludwigshafen, Germany. Он имеет молекулярную массу 3000 и гидроксильное число 56.

Pluracol 1388 (также называемый как Pluracol 4156, который является вариантом DMC 1388) представляет собой трифункциональный полиол от BASF Corporation, USA. Он имеет молекулярную массу приблизительно 3000 и гидроксильное число 56. Он является «гетерополиолом», т.е. он имеет произвольное распределение этилена и пропиленоксида на конце молекулярных цепей.

Voranol RA 800 представляет собой простой полиэфирполиол, производимый Dow Chemical Company, и имеет гидроксильное число от 780 до 820 и находит применение в рецептурах жестких уретановых пен.

Voranol CP 450 представляет собой жесткий полиол от Dow Chemical Company с гидроксильным числом 400.

B1048 представляет собой силиконовый стабилизатор жесткой пены от Evonik GmbH of Essen, Germany.

BF2370 представляет собой силиконовое поверхностно-активное вещество от Evonik GmbH of Essen, Germany.

BF8232 представляет собой силиконовое поверхностно-активное вещество от Evonik GmbH of Essen, Germany.

Tegoamine PMDETA и Tegoamine DMCHA, оба представляют собой аминные катализаторы от Evonik GmbH of Essen, Germany.

Вспенивающий агент Solkane 365/227 является продуктом от Solvay Fluor Company of Hannover, Germany.

Voranate M220 представляет собой полимерный MDI, производимый Dow Chemical Company.

Wannate PM220 представляет собой полимерный MDI от Yantai Wanhua, Yantai, Singdong, PR China.

TCCP представляет собой Fyrol PCF on Supresta Inc. of the USA.

Dabco представляет собой DABCO® 33LV (третичный амин от Air Products).

A1 представляет собой Niah A1 и является аминным катализатором от Air Products.

Sn Oct 33% представляет собой Kosmos 19 от Evonik GmbH of Essen, Germany и является раствором 33% октоата олова в несущем растворителе.

DEOA 90% представляет собой раствор 90 частей диэтанолamina в 10 частях воды.

Kosmos EF представляет собой катализатор, включающий рицинолеат олова, и производится Evonik GmbH of Essen, Germany.

Kosmos 54 представляет собой катализатор, включающий рицинолеат цинка, и производится Evonik GmbH of Essen, Germany.

Дилаурат дибутиллолова (DBTL) доступен от Sigma-Aldrich Company, Dorset, UK.

Рицинолеиновая кислота была от Sigma-Aldrich Company, Dorset, UK.

Частей по массе (масс. ч.)	Пример 1 Сравнительный	Пример 7	Пример 8	Пример 9	Пример 10	Пример 11	Пример 12	Пример 13	Пример 14
L4070	99,0		99,0		97,0				

	Green B		99,0		99,0		100	99,0	99,0	99
	M220	1,00			1,00					
	Kosmos EF	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003				
	Kosmos 54							0,003		
	DBTL								0,003	
5	Sn Oct33%									0,03
	TDI		1,0	1,0		3,0		1,0	1,0	0,4
	Smell BMW test VDA 270									
10	Panellist 1	2	1	1-2	3	2	3	1-2	3	3
	Panellist 2	2	1	2	3	2	3	2	3	3
	Panellist 3	2	1	1	3	1	2-3	1	2-3	3
	Panellist 4	2	1	1	3	1	3	1	3	3
	Panellist 5	2	1	1	3	1	3	1	3	3

Тест на запах по BMW проводят согласно протоколу VDA 270/DIN 10955. Кратко, это означает, что каждый член комиссии по оценке запаха выставляет оценку запаха согласно следующей шкале: 1 = запаха нет (Kein); 2 = незначительный запах (Nicht Stoerend); 3 = легко определяемый, но не раздражающий (Stoerend); 4 = некомфортный запах (Stark Stoerend); 5 - очень резкий запах (Extrem); 6 = невыносимый запах (Unertraeglich). Как можно видеть, Green B (показанный в примере 11) имеет запах 3 или 2-3, по оценке всех пяти членов комиссии по оценке запаха. Когда данный полиол на основе природного масла использован при получении модифицированного изоцианатом полиола примеров 7, 8, 10 и 12 (т.е. модифицированного изоцианатом полиола, включающего TDI) с металлическими солями рицинолеиновой кислоты в качестве катализатора, уровень запаха снижается. Использование альтернативного металлического катализатора DBTL даже в комбинации с TDI, в примере 13, не снижает запаха Green B. Использование октоата олова (пример 14) имеет эффект, аналогичный эффекту от использования DBTL, и аналогичным образом не снижает запах. Модифицированный изоцианатом полиол примера 9 (который не содержит TDI) не снижает запах по сравнению с запахом одного Green B. Кроме того, модифицированный изоцианатом полиол сравнительного примера 1 имеет в среднем больший запах, чем модифицированные изоцианатом полиолы по изобретению примеров 7, 8, 10 и 12. Идентификация и общее удаление пахучих веществ очень сложны. Некоторый запах от одних соединений может быть замаскирован другим запахом в оценочном тесте на запах. Так, авторы изобретения обнаружили, что иногда запах NOP был снижен до оценок 3-2, но запах был оценен как полностью измененный от «кислого» до «сладкого». Иными словами, предварительная обработка изоцианат/катализатор по изобретению может удалить некоторый процент дающих запах соединений в зависимости от количества используемых изоцианата и катализатора и обуславливает оценку запаха от 3 до 2 или вероятно 1. Она также обеспечивает полное удаление соединений, но оставляет или выявляет другие соединения как дающие запах молекулы или комплексы. Таким образом, оценка может упасть от 3 до 2, но с оценкой членов комиссии по оценке запаха «другой» запах на уровне 2.

	Частей по массе (масс. ч.)	Пример 15	Пример 16	Пример 17	Пример 18
45	Green D	100,0		100,0	
	Green E		100,0		100
	Рицинолеиновая кислота			0,1	0,1
	Тест на запах по BMW VDA 270				
	Panellist 1	3	3	2	2
	Panellist 4	3	3	2	2

Panellist 5	3	3	2	2
Panellist 6	3	3	2	2

Примеры 14-17 показывают эффекты от добавления и смешения рицинолеиновой кислоты с различными соевыми полиолами, Green D и Green E при комнатной температуре приблизительно 18 градусов по Цельсию после выдерживания смеси при стоянии в течение 7 дней.

Согласно отчету комиссии по оценке запаха запах снизился, на что указывают более низкие баллы, после контакта с рицинолеиновой кислотой, а также запах имел «измененный характер». Уровень содержания рицинолеиновой кислоты может быть значительно изменен для удаления запахов от приблизительно 0,01 ч. на 100 ч. полиола до 0,5 ч. на 100 ч. полиола. Верхний предел и нижний предел могут меняться в зависимости от эффекта присутствующей кислоты при любом уровне содержания на технологические свойства любой последующей реакции уретана. Не установлено каких-либо отрицательных эффектов при переработке гибкой пены с содержанием рицинолеиновой кислоты приблизительно 0,5 ч. на 100 ч. полиола. Температура и давление или вакуум в среде, в которой рицинолеат контактирует с NOP перед или в ходе или после процесса получения NOP, будут влиять на скорость и степень достигаемого снижения запаха. Сравнительный пример А представляет стандартную пену и сравнительные примеры В-Д (показанные ниже) представляют известные решения в области пен, полученных в соответствии со способом, описанным в примере Р (см. страницы 27 и 29) РСТ/ЕР2005/005314 (Fritz Nauer), хотя и при использовании различных катализаторов. Примеры Е-У и ZB-ZR (также показанные ниже) представляют собой пены, полученные для пояснения способа настоящего изобретения. Все количества даны в частях на сто частей всего полиола (ч. на 100 ч.), а также представлены различные физико-механические свойства. Касательно примеров по изобретению следует отметить следующее:

Примеры Е и G содержат Green B в отсутствие какого-либо модифицированного изоцианатом полиола примеров 1-6. Они дают менее благоприятную стабильность (пена Е разрушается) или имеют пену с внутренними полостями, и она является очень мягкой. Примеры F, M, N и O, однако, все содержат по меньшей мере один модифицированный изоцианатом полиол примеров 1-6 и дают хорошую перерабатываемость: все из таких последних пен являются более твердыми, чем в примере G, и имеют лучшую усадку при сжатии даже при более высоких уровнях введения NOP, чем G. Пены F и G имеют аналогичное содержание полиола на основе природного масла (NOP), но пена F, которая содержит модифицированный полиол по изобретению, является более жесткой, чем пена G. Сравнение примера H и I показывает аналогичное улучшение перерабатываемости за счет комбинации Green A с модифицированным изоцианатом полиолом в рецептуре состава I по сравнению с H. Сравнение между H и J показывает улучшение технологической безопасности и твердости, когда материал на основе NOP модифицирован изоцианатом до введения в состав пены.

Пену L можно сравнить с N. Пена L имеет меньшую стабильность, чем N. Оба содержат одинаковые уровни Green B, но все полиолы, содержащиеся в пене N, были подвергнуты реакции присоединения изоцианата по изобретению. Пена N имеет более высокую твердость, чем пена L. Аналогичным образом можно сравнить пены K и E. Обе основаны на Green B, но если пена E распадалась, пена K, в основе которой лежало то же процентное содержание Green B, претерпевшая обработку согласно изобретению,

образовывала жизнеспособную стабильную пену, несмотря на тот факт, что она была очень неструктурированной и показывала внешние признаки несоответствующего желирования в режиме, выбранном для исследования NOP по изобретению. Все пены в примерах A-ZF состояли из приблизительно 3,35 ч. на 100 ч. полиола воды, и количества TDI поддерживали постоянным на величине приблизительно 47,5 ч. на 100 ч. полиола. Данный уровень содержания TDI представляет очень высокий индекс примерно 118, и как таковой был использован для «напряженной» переработки примеров пен по изобретению. В примерах ZJ и ZK индекс TDI был снижен до менее экстремального уровня 105.

Пены O и R имели одинаковые уровни содержания TDI и NOP, и разбавляющие полиолы представляли пример согласно изобретению. Пена R имеет высокий уровень содержания нереакционного антипирена по сравнению с пеной O, поэтому она имеет меньшую твердость, чем O, как можно было бы ожидать, но неожиданно хороший показатель усадки при сжатии. Обычно добавление антипирена к уретановым составам приводит к ухудшению величин усадки при сжатии.

Пример Q аналогичен примеру G, но содержит нереакционноспособный антипирен. Пена имеет внутренние расщепления и вновь становится мягкой. Добавление модифицированного изоцианатом полиола, как видно из примера R, исключает образование расщеплений, пена является более твердой, с улучшенной упругостью и сроком службы. Обычно более высокая твердость ассоциируется со снижением упругости. Показатели остаточной деформации сжатия примера R остаются отличными, особенно по сравнению с примером P, который имеет более низкий уровень содержания NOP. Горючесть улучшена во всех примерах пен, содержащих модифицированный изоцианатом полиол. Все примеры пен, содержащих модифицированный изоцианатом Green B, по сравнению с содержащими немодифицированный Green B показали пониженный запах в специальном тесте. Запах содержащих NOP пен, подвергнутых обработке по изобретению, был по существу удален или снижен, но, безусловно, нормальный «запах пены» амина и непрореагировавших несущих растворителей, который может быть связан с некоторыми силиконами и продуктами деструкции октоата олова, используемого в качестве катализатора желирования PU, все же сохраняется, пока пена остается относительно свежеполученной.

Примеры S и H содержат Green A без каких-либо форполимеров примеров 1-6. Пена S содержит антипирен, добавленный в рецептуру, по сравнению с пеной H. Показатели остаточной деформации сжатия лучше в рецептуре с содержанием антипирена. Примеры S и T являются одинаковыми, но в T присутствует Green A в качестве модифицированного изоцианатом полиола и делает пену по существу более твердой, чем S, причем присутствие Green A в качестве модифицированного изоцианатом полиола улучшает перерабатываемость. В S и T по сравнению с H добавлен нереакционноспособный антипирен. Пена T, которая содержит модифицированный изоцианатом полиол, является более твердой, чем S. Пример U содержит Green C без какого-либо модифицированного изоцианатом полиола. Пример V показывает присоединение модифицированного изоцианатом полиола при том же содержании NOP 20 ч. на 100 ч. полиола без потери физико-механических свойств, тогда как проявились свойства при одинаковом времени отверждения. Пример W по сравнению с X имеет такие же различия в физико-механических свойствах, включая твердость, хотя X содержит модифицированный изоцианатом полиол, по сравнению с W. В пределах ошибки эксперимента параметры остаточной деформации сжатия в случаях W и X являются одинаковыми. Пример Y показывает эффект частичного замещения

модифицированного изоцианатом полиола в рецептуре стандартным полиолом на твердость пены. В примере Y твердость пены лежит между величинами примеров W и X.

Примеры ZB и ZC показывают увеличение твердости пены, когда модифицированный NOP разбавлен модифицированным изоцианатом полиолом примера 1 по сравнению с разбавлением традиционным полиолом на основе сырой нефти.

Пример ZF показывает пену с чрезвычайно высоким уровнем, 65 ч. на 100 ч., полиолов на основе природного масла (полученных из полиолов на основе касторового масла и соевого масла, которые оба прошли изоцианатную модификацию по изобретению), которая безопасно перерабатывается в стабильную пену. Пример ZK показывает пену примера ZJ, но полученную с добавлением следовых количеств диэтаноламина, который способен действовать в качестве слабой технологической добавки и обычно используется для исключения небольшой нестабильности и поверхностных щелей в рецептурах гибких пен. Перерабатываемость ZK улучшается и твердость повышается по сравнению с ZJ.

15

	Пример А	Пример В	Пример С	Пример D
L4070	100,00	0,00	0,00	100,00
Green A	0,00	0,00	0,00	0,00
Green B	0,00	0,00	0,00	0,00
Green C	0,00	0,00	0,00	0,00
Сравнительный пример 1	0,00	100,00	100,00	0,00
Пример 2	0,00	0,00	0,00	0,00
Пример 3	0,00	0,00	0,00	0,00
Пример 4	0,00	0,00	0,00	0,00
Пример 5	0,00	0,00	0,00	0,00
Пример 6	0,00	0,00	0,00	0,00
ТССР	0,00	0,00	10,10	10,25
BF2370	0,80	0,81	0,00	0,00
B8232	0,00	0,00	0,80	0,80
Dabco	0,20	0,21	0,21	0,22
A1	0,09	0,11	0,09	0,11
SnOct 33%	0,38	0,34	0,40	0,40
DEOA 90%	0,00	0,00	0,00	0,00
Добавленная вода	3,36	3,34	3,36	3,34
Вода, всего	3,41	3,34	3,36	3,39
TDI	47,43	47,31	47,42	47,63
Индекс	113,73	117,46	117,12	114,81
Образование эмульсии	10,00	11,00	11,00	10,00
Подъем				
Спускание	0,06	0,06	0,06	0,07
	ОК	хорошая	хорошая	плохая
Перерабатываемость	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая
Плотность	26,75	27,95	32,00	30,10
CLD 40%	3,49	4,54	4,42	3,29
Твердость по отскоку шарика	35,00	32,00	36,00	36,00
CLD после НА	2,51	2,99		

HALL %	28,37	31,72	31,67	30,09
Время продолжения горения			>20	>20
Остаточная деформация сжатия 75%	4,30	6,50	2,80	2,50
Гистерезисные потери	31,50	34,00	32,80	31,60
SAG	2,21	2,40	2,40	2,43
Длина горения			полностью	полностью
			20,00	полностью
			40,00	50,00

45

			70,00	110,00
Ч. на 100 ч. полиола компонента Green (приблизительно)	Nil	Nil	Nil	Nil

	Пример E	Пример F	Пример G	Пример H	Пример I	Пример J	Пример K
5 L4070	0,00	0,00	80,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Green A	0,00	0,00	0,00	100,00	79,67	0,00	0,00
Green B	100,00	20,03	19,97	0,00	0,00	0,00	0,00
Green C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сравнительный пример 1	0,00	79,97	0,00	0,00	20,33	0,00	0,00
Пример 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00
10 Пример 3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
Пример 4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пример 5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пример 6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
TCCP	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
BF2370	0,80	0,80	0,80	0,79	0,79	0,79	0,78
15 B8232	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Dabco	0,20	0,19	0,20	0,20	0,20	0,19	0,21
A1	0,10	0,09	0,11	0,10	0,09	0,10	0,10

SnOct 33%	0,35	0,40	0,34	0,42	0,41	0,35	0,45
DEOA 90%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20 Добавленная вода	3,36	3,36	3,37	3,34	3,33	3,34	3,27
Вода, всего	3,41	3,37	3,42	3,42	3,39	3,34	3,27
TDI	47,47	47,07	47,70	47,67	47,42	47,41	46,99
Индекс	113,95	115,45	114,24	116,54	116,67	120,42	118,60
Образование эмульсии	11,00	12,00	12,00	11,00	12,00	11,00	30,00
Подъем							
25 Спускание	0,07	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,10
	Медленно	плохая	плохая	плохая	хорошая	хорошая	Отсутствие вулканизации
Перерабатываемость	Разрушение	хорошая	щели	хорошая	хорошая	хорошая	Отсутствие поперечного сшивания
Плотность		27,40	27,00	26,95	27,45	29,35	30,2
30 CLD 40%		4,09	3,22	3,72	3,89	4,92	
Твердость по отскоку шарика		30,00	30,00	40,00	33,00	39,00	
CLD после НА		3,24	2,53	2,85	2,87	3,55	
HALL %		28,12	25,78	23,39	27,51	27,03	
Время продолжения горения							
Остаточная деформация сжатия 75%		23,50	28,80	5,00	5,20	6,80	
35 Гистерезис		38,10	37,20	33,40	33,10	35,00	
SAG		2,59	3,00		2,28	2,47	
Длина горения							
Ч. на 100 ч. полиола компонента Green (приблизительно)	100	20	20	30	25	30	100

	Пример L	Пример M	Пример N	Пример O	Пример P	Пример Q	Пример R
40 L4070	49,83	72,10	0,00	49,93	0,00	80,03	49,72
Green A	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Green B	0,00	0,00	0,00	0,00	19,89	19,97	0,00
Green C	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Сравнительный пример 1	0,00	0,00	0,00	0,00	80,11	0,00	0,00
45 Пример 2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пример 3	50,17	27,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пример 4	0,00	0,00	100,00	50,07	0,00	0,00	50,28
Пример 5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Пример 6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

	TCCP	0,00	0,00	0,00	0,00	9,91	10,09	10,08
	BF2370	0,79	0,80	0,81	0,80	0,00	0,00	0,00
	BF8232	0,00	0,00	0,00	0,00	0,81	0,80	0,79
	Dabco 33LV	0,20	0,20	0,25	0,20	0,20	0,22	0,21
	A1	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11	0,10	0,11
5	SnOct 33%	0,45	0,45	0,45	0,44	0,44	0,40	0,42
	DEO A 90%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Добавленная вода	3,35	3,36	3,34	3,37	3,34	3,33	3,36
	Вода, всего	3,38	3,40	3,34	3,39	3,35	3,38	3,38
	TDI	47,58	47,43	47,42	47,56	47,77	47,60	47,68
10	Индекс	116,01	114,60	117,59	115,52	117,80	114,93	116,10
	Образование эмульсии	15,00	11,00	13,00	12,00	11,00	11,00	11,00
	Подъем							
	Спускание	0,08	0,06	0,07	0,06	0,07	0,08	0,07
		осаждение	хорошая	осаждение	хорошая	хорошая	плохая	хорошая
	Перерабатываемость	щели	(небольшие) щели	(небольшие) щели	хорошая	хорошая	щели	хорошая
15	Плотность	27,30	27,00	27,90	27,35	30,45	29,60	30,00
	CLD 40%	4,20	3,88	4,59	4,17	4,01	3,16	3,56
	Твердость по отскоку шарика	45,13	33,00	45,43	27,00	35,00	31,00	34,00

	CLD после НА	3,22			3,13			
	HALL %	23,33	27,06		26,62	27,43	31,15	29,49
20	Время продолжения горения					12,00	>20	1,00
	Остаточная деформация сжатия 75%	65,3	15,10	25,20	27,40	27,40		5,20
	Гистерезис		39,10		39,00	37,10	34,50	36,50
	SAG		2,77		2,71	2,60	2,56	2,66
	elongation	120						
25	Длина горения					125,00	полностью	60,00
						60,00	110,00	полностью
						30,00	75,00	65,00
						40,00	полностью	80,00
	Ч. на 100 ч. полиола компонента Green (приблизительно)	50	30	50	25	20	20	25

30		Пример S	Пример T	Пример U	Пример V	Пример W	Пример X	Пример Y
	L4070	0,00	0,00	80,02	0,00	69,93	0,00	35,02
	Green A	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Green B	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Green C	0,00	0,00	19,98	20,22	30,07	29,86	30,07
	Сравнительный пример 1	0,00	0,00	0,00	79,78	0,00	70,14	34,91
35	Пример 2	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Пример 3	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Пример 4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Пример 5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Пример 6	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
40	TCCP	11,15	9,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	BF2370	0,00	0,00	0,80	3,34	0,79	0,80	0,80
	B8232	0,80	0,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

45	Dabco	0,20	0,20	0,19	0,21	0,20	0,19	0,20
	A1	0,09	0,09	0,09	0,11	0,10	0,11	0,11
	SnOct 33%	0,45	0,38	0,43	0,43	0,37	0,37	0,36
	DEOA 90%	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	Добавленная вода	3,35	3,34	3,34	3,34	3,34	3,32	3,35
	Вода, всего	3,43	3,34	3,44	3,39	3,46	3,40	3,45
	TDI	47,70	47,52	48,55	48,06	49,71	49,64	50,04
	Индекс	116,41	120,83	108,11	109,33	106,69	109,03	108,13

	Образование эмульсии	11,00	11,00	12,00	11,00	17,00	15,00	15,00
	Подъем							
	Спускание	0,07	0,07	0,07	0,06	0,08	0,08	0,08
		хорошая	ОК	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая
5	Перерабатываемость	щели	хорошая	хорошая		хорошая	хорошая	хорошая
	Плотность	29,20	30,45	27,35	27,70	27,80	27,85	27,60
	CLD 40%	3,30	3,92	4,24	4,85	4,56	5,05	4,76
	Твердость по отскоку шарика	40,00	35,00	30,00	28,00	30,00	28,00	27,00
	CLD после НА							
	HALL %	28,48	28,83	31,37	29,07	32,02	29,90	31,51
10	Время после горения	0,00	0,00					
	Остаточная деформация сжатия 75%	3,50	5,00	6,90	8,40	11,30	11,70	13,30
	Гистерезис	31,60	32,70	38,40	39,90	42,10	43,10	42,30
	SAG	2,34	2,43	2,43	2,50	2,58	2,73	2,68
15	Длина горения	70,00	50,00					
		75,00	85,00					
		65,00	полностью					
		70,00	полностью					
	Ч. на 100 ч. полиола компонента Green (приблизительно)	30	30	20	20	30	30	30

		Пример ZB	Пример ZC	Пример ZF
20	L4070	49,79	0,00	0,00
	Green A	0,00	0,00	0,00
	Green B	0,00	0,00	0,00
	Green C	0,00	0,00	0,00
	Сравнительный пример 1	0,00	49,97	0,00
	Пример 2	0,00	0,00	49,44
25	Пример 3	50,21	50,03	50,56
	Пример 4	0,00	0,00	0,00
	Пример 5	0,00	0,00	0,00
	Пример 6	0,00	0,00	0,00
	ТССР	0,00	0,00	0,00
	BF2370	0,79	0,79	0,82
30	B8232	0,00	0,00	0,00
	Dabco	0,19	0,21	0,20
	A1	0,10	0,11	0,11
	SnOct 33%	0,43	0,40	0,39
	DEOA 90%	0,20	0,21	0,19
	Добавленная вода	3,32	3,34	3,33
35	Вода, всего	3,36	3,36	3,35
	TDI	46,97	47,60	47,69
	Индекс	114,01	116,69	118,48
	Образование эмульсии	12,00	12,00	11,00
	Подъем			0,08
	Спускание	0,08	0,08	
40		хорошая	хорошая	none
	Перерабатываемость	хорошая (плотная)	хорошая (плотная)	щели
	Плотность	27,80	28,80	28,45
	CLD 40%	4,34	5,07	4,88
	Твердость по отскоку шарика	25,00	26,00	27,00
	CLD после НА			
45	HALL %	28,00	25,25	27,87
	Время продолжения горения			
	Остаточная деформация сжатия 75%	58,00	69,20	64,50
	Гистерезис	45,00	47,80	46,20
	SAG	2,99	3,10	3,00

Длина горения			
Ч. на 100 ч. полиола компонента Green (приблизительно)	25	25	65

		Пример ZJ	Пример ZK
5	L4070	0,00	0,00
	Green A	0,00	0,00
	Green B	0,00	0,00
	Green C	0,00	0,00
	Сравнительный пример 1		
	Пример 2	49,4	49,6
10	Пример 3	50,6	50,4
	Пример 4	0,00	0,00
	Пример 5	0,00	0,00
	Пример 6	0,00	0,00
	TCCP	0,00	0,00
	BF2370	0,82	0,82
15	BF8232	0,00	0,00
	Dabco 33LV	0,20	0,20
	A1	0,11	0,11
	SnOct 33%	0,39	0,39
	DEO A 90%	0,00	0,19
	Добавленная вода	3,33	3,33
20	Вода, всего	3,35	3,35

	TDI	45,5	46,2
	Индекс	105	105
	Образование эмульсии		
	Подъем		
25	Спускание		
		хорошая	хорошая
	Перерабатываемость	(небольшие) щели	хорошая
	Плотность	26,6	29,9
	CLD 40%	2,23	4,4
	Твердость по отскоку шарика	23	25
30	CLD после HA		
	HALL %	23,3	23
	Время продолжения горения		
	Остаточная деформация сжатия 75%	63	64,7
	Гистерезис	45	47
	SAG	3,0	2,85
35	Длина горения		
	Ч. на 100 ч. полиола компонента Green (приблизительно)	65	65

	ZM	ZN	ZP	ZQ	ZR
	P1388 (4156)		49		
	L4070			49	
40	Модифицированный соевый Green B	51	51	51	51
	H1388 Модифицированный изоцианатом полиол		49		
	L 4070 Модифицированный изоцианатом полиол	49			
	(P1388/Соевый Green B) модифицированный изоцианатом полиол				100
	Dabco 33lv	0,2	0,2	0,2	0,2
45	Амин A1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Sn Oct 33%	0,7	0,7	0,7	0,7
	Silicone BF2370	0,8	0,8	0,8	0,8
	Вода, всего	4	4	4	4
	TDI ч. на 100 ч. полиола	51,9	51,9	52,2	52,2

	Плотность	22,6	21,5	22,4	21,5	22,5
	Твердость 40% CLD кПа	2,87	2,92	4,0	2,95	3,7
	Твердость после старения во влажной атмосфере HALL	2,1	2,42	3,12	2,39	2,78
5	Потеря твердости, %	26,8	17,1	22	18,9	24,8
	Гистерезис	44	46,5	48,8	47,1	44
	Предел прочности при разрыве, кПа	80	86	87	91	103
	Удлинение, %	162	171	126	160	182
	Остаточная деформация сжатия 75%	16,5	11,6	14,3	15	8,5
	Ч. на 100 ч. полиола компонента Green (приблизительно)	51	51	51	51	51
10	Перерабатываемость	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная	Отличная
	P1388 (BASF)	3000 моль масс. гетерополиол				
	L 4070 (Europe)	3000 моль масс. весь ПО полиол				
	Модифицированный соевый полиол	Соевый полиол Green B, подвергнутый взаимодействию с 1 ч. на 100 ч. полиола TDI в присутствии 0,004 ч. на 100 ч. полиола Kosmos EF				
15	P1388, модифицированный изоцианатом полиол	P1388, подвергнутый взаимодействию с 1 ч. на 100 ч. полиола TDI и 0,004 ч. на 100 ч. полиола Kosmos EF				
	L4070, модифицированный изоцианатом полиол	L 4070, подвергнутый взаимодействию с 1 ч. на 100 ч. полиола TDI и 0,004 ч. на 100 ч. полиола Kosmos EF				
	(P1388/соевый полиол Green B) смесь	Смесь 51/49 соевого полиола Green B и P1388, подвергнутая взаимодействию с 1 ч. на 100 ч. полиола TDI и 0,004 ч. на 100 ч. полиола. Kosmos EF				

В пене примеров ZM-ZR в отличие от примеров A-ZK уровень содержания воды был увеличен приблизительно от 3,35 ч. на 100 ч. полиола до 4,0 ч. на 100 ч. полиола, и в этом случае дали возможность измениться уровню содержания TDI, но сам по себе индекс TDI поддерживали постоянным приблизительно 105. Модифицированный изоцианатом полиол NOP основан на материале на основе соевого масла и разбавлен различными полиолами на основе сырой нефти, а также различными модифицированными изоцианатом полиолами на основе различных полиолов на основе сырой нефти, и затем вспенен согласно показанной рецептуре. В отличие от примеров A-ZK, в примерах ZM-ZR, а также в дополнительных данных, представленных ниже, изоцианат TDI использовали вместо полимерного MDI с получением различных показанных модифицированных изоцианатом полиолов. Пену примера ZR получали из модифицированного изоцианатом полиола, полученного из смеси 51/49 NOP и полиола на основе сырой нефти. Наилучшие результаты получали, если все или максимально возможное число содержащихся NOP и других разбавляющих полиолов были модифицированы изоцианатами до получения пены, как в примере ZR. В этом рецепте полиол на основе соевого масла и сырой нефти был усилен, и комбинация его со стандартным простым полиэфирполиолом была доведена до максимальной степени совместимости. Все полиолы, содержащиеся в ZR, были совместно модифицированы изоцианатом. Физические свойства ZR являются превосходными в примерах ZN-ZQ. ZR также дает отличные показатели остаточной деформации сжатия и превосходные физико-механические свойства всех других пен в ряду ZM-ZR. Технологические свойства всех пен оценены как отличные. При сравнении ZM с ZN, а затем ZP с ZQ можно видеть, что введение полиола на основе сырой нефти, который содержит некоторое количество этиленоксида, Pluracol 1388, либо в качестве разбавителя, либо в качестве кополиола для NOP, в процессе модификации изоцианатом, дополнительно появляются преимущества по твердости и другим свойствам по сравнению со всеми типами полиолов, содержащих пропиленоксид, например L 4070.

Очевидно, что могут быть использованы различные изоцианатные индексы, известные в области составления рецептур, например индексы могут меняться от 75 до 140, и содержание воды от 0,5 до 6 и до 10 ч. на 100 ч. полиола или больше.

В примерах, иллюстрирующих изобретение:

«Вода добавленная» означает общее количество воды, добавленной в рецептуру пены.

«Вода всего» означает общее количество содержащейся воды из всех источников в рецептуре.

5 TDI означает TDI 180/20, смесь изомеров толуолдиизоцианата.

«Индекс» означает количество изоцианата в процентном выражении, добавленное сверх стехиометрического количества, требуемого присутствующими реагентами.

10 Время «кремообразования» (образования эмульсии) представляет время после первоначального смешения реагентов с образованием кремообразной смеси (эмульсии) перед быстрым расширением массы пены (в минутах и секундах).

Время «подъема» представляет общее время между начальным смешением ингредиентов и концом подъема пены (в минутах и секундах).

15 «Спускание» отражает, выделяет ли пена небольшие пузырьки, как только фаза подъема при вспенивании подошла к концу. Когда пузырьки выделяются, это обычно является признаком хорошей и стабильной пены. Оно не имеет единиц.

Переработка описывает, замедляется ли пенообразование в ходе фазы подъема, ослабела ли она, осела ли она обратно после завершения фазы подъема.

Плотность измеряется в кг/м^3 .

20 SAG фактор (фактор поддержки) представляет число, рассчитанное как отношение 65% величины отклонения сжимающей силы, CLD, к величине 25% отклонения сжимающей силы, CLD, (высокие значения являются хорошим показателем). SAG факторы, рассчитанные с использованием величин отклонения сжимающей нагрузки, как широко используемые в Соединенных Штатах, например, будут иметь более высокие значения SAG фактора по сравнению с такими же измерениями на тех же пенах с
25 использованием метода испытания CLD. (Например, IFD SAG фактор может быть 2,3, и SAG фактор от измерений CLD может быть ниже приблизительно 2,1).

Твердость по отскоку шарика является мерой эластичности пены. Маленький стальной шарик падает на пену, и ее восстановленная высота выражается в процентах
30 начального вертикального пути.

«HALL» представляет потерю нагрузки при старении во влажной атмосфере (Humid Age Load Loss). Пену помещают в термостат с влажностью, определяют ее твердость и сравнивают с ее исходной твердостью в процентах.

35 «Остаточная деформация сжатия» - Пену сжимают до 75% от ее исходной высоты в условиях нагревания (не экстремальной влажности) и сравнивают конечную высоту пены после данного испытания с ее исходной высотой.

Длина горения - это часть теста на вертикальное горение CAL TB117 и показывает, как далеко распространяется пламя по вертикальному образцу в данном хорошо известном методе испытания на воспламеняемость.

40 CLD 40% представляет нагрузку при сжимающей деформации и признана как метод испытания твердости пены. Пену сжимают до 40% ее начальной высоты и измеряют силу, требуемую для этого (в кПа).

CLD после НА представляет нагрузку при сжимающей деформации после старения во влажной атмосфере (HALL тест).

45 Прочность при сжатии (вертикальная) представляет собой твердость жесткой пены, испытанной в направлении, параллельном направлению подъема, с использованием метода испытания BS4370, в кПа.

Время после воспламенения представляет собой время между моментом, когда пламя удалено с образца, и продолжением распространения пламени при горении образца (в

секундах).

Гистерезисные потери представляют меру энергии, поглощенной пеной при ее сжатии и последующем восстановлении. Чем уже кривая гистерезиса, тем меньше величина при испытании и свидетельствует об эластичной пене, при этом широкая кривая

5

характерна для более вязкоупругой пены с худшей эластичностью. Удлинение представляет относительное удлинение при разрыве. Образец пены растягивают до неизбежного ее разрыва. Относительное удлинение при разрыве измеряют в процентах растяжения образца до разрушения, отнесенных к его исходной

10

длине. Предел прочности при разрыве представляет собой силу, необходимую для разрыва пены при растяжении, кПа.

Дополнительные данные									
Модификация NOP изоцианатами									
Масс. Ч.	ч. на 100 ч. полиола	ч. на 100 ч. полиола	ч. на 100 ч. полиола	ч. на 100 ч. полиола	ч. на 100 ч. полиола	ч. на 100 ч. полиола	ч. на 100 ч. полиола	ч. на 100 ч. полиола	ч. на 100 ч. полиола
Green E		99	99			97,5			75
Green C	99				99		96,5	97,5	75
P1388									25
DBTL			0,002	0,002					
Sn Oct 33%	0,03	0,03							
Kosmos EF					0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
TDI 80/20	2,7	0,4	1	1	2,6	3,6	2,4	1	1
% содержания всех прореагировавших ОН групп	11	4	11	4	28	15	10	9	9
Пены с использова- нием модифициро- ванных изоцианата- ми NOP									
Модифицированные изоцианатами NOP	0	50	50	0	50	0	0	100	0
P1388	50	50	50	50	50	50	50	0	0
Dabco 33LV	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Амин А1	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Sn Oct 33%	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70	0,70
Silicone B2370	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
Изомодифицирован- ный Green C	50			50		50	50		100
Вода	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
TDI (индекс)	105	105	105	105	105	105	105	105	90
TDI ч. на 100 ч. по- лиола	58,7	51,2	51,2	58,7	50,1	58,7	58,7	50,9	56,5
Плотность, кг/м ³	21,8	22,7	22,8	22,3	22,1	22,3	22,6	21,7	24,4
Твердость 40% CLD, кПа	5,74	3,78	3,56	5,73	3,77	5,5	5,6	3,91	3,77
Твердость после влажного старения, HALL %	4,61	2,79	2,65	4,41	2,87	4,5	4,52	3,02	2,72
Потеря твердости, %	19,7	26,2	25,6	23	23,9	18,2	19,3	22,8	27,8
Гистерезис %	19	25	25	19	24	21	20	25	20
Прочность, кПа	93	90	88	94	88	105	92	70	79

	Относительное удлинение, %	83	122	125	80	110	85	78	71	88
	Замечания по переработке	Отлично	Отлично	Отлично	Отлично	Отлично	Отлично	Отлично	Отлично	Отлично
5	Содержание Green ч. на 100 ч. полиола, приблизительно %	50	50	50	50	50	50	50	75	75

Представленная выше таблица показывает получение различных модифицированных изоцианатом NOP с доступными гидроксильными группами, содержащимися в полиольном компоненте, в количестве от 4% до 28%, вступающими во взаимодействие. Кроме того, показано использование различных металлических катализаторов в различных количествах для ускорения взаимодействий гидроксильных и изоцианатных групп по изобретению. Изменение процента ОН групп, взаимодействующих на стадии получения модифицированного изоцианатом полиола, будет влиять на перерабатываемость и физические свойства. В частности, конечная пена будет более твердой по мере увеличения процента гидроксидов, участвующих в реакции. Кроме того, меняя содержание и тип металлического катализатора, можно влиять на перерабатываемость и физико-механические свойства и особенно на твердость пены.

В представленных выше дополнительных примерах показан некоторый интервал воплощения изобретения. Легко образуются отличные пены, и процент замены традиционных полиолов на основе сырой нефти на NOP показан при уровнях 50 и 75%.

Дополнительные данные для жестких пен

	ч. на 100 ч. полиола	ZS	ZT	ZU	ZW	ZX	ZY
	Модификация изоцианатом						
25	Voranol CP450	0	0		70		70
	NOP Green F	0	0	100	30	100	30
	Катализатор DBTL	0	0	0,004	0,004		
	Катализатор Kosmos EF	0	0			0,004	0,004
	Wannate pMDI	0	0	1	1	1	1
30	Реакция вспенивания						
	Изомодифицированный полиол из примеров выше	0	0	30	100	30	100
	Voranol CP 450	100	70	70	0	70	0
	NOP Green F	0	30	0	0	0	0
35	Вода	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Silicone B1048	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
	Амин PMDETA	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Амин DMCHA	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
	Вспенивающий агент 365/227	12	12	12	12	12	12
	Wannate pMDI (Индекс)	110	110	110	110	110	110
40	Плотности центрального кубика (ядра), кг/м ³	43,7/47,64	43,2/48,5	42,8/46,4	43,1/46,4	41,8/44,4	42,3/45,9
	Прочности при вертикальном сжатии BS 4370 (кПа)	214/253	222/254	212/232	224/250	195/226	208/236
	Средняя вертикальная прочность (кПа) при 45 кг/м ³	226,5	232,5	224	239	233,5	229

Готовили пары жестких пен с использованием каждой из представленных выше рецептур. Статистический анализ пар данных из представленных выше рецептур показывает, что пена с самой высокой величиной средней прочности при сжатии по вертикальной оси, при плотности тестированного ядра 45 кгс/м³ является пеной из ZW,

которая получена с использованием смеси NOP и жесткого полиола, которые прореагировали с изоцианатом при использовании DBTL в качестве катализатора желирования PU. Данная пена на 2,8% тверже, чем самая близкая другая пена, ZT, полученная из смеси одного NOP и жесткого полиола. ZS не содержит NOP и является самой мягкой пеной. Вышеуказанные жесткие пены ZU-ZY также показывают, что выбор катализатора желирования PU для процесса модификации изоцианатом может влиять на образующийся макрополимер и свойства полученного уретанового материала. Полимерный MDI использовали при получении модифицированных изоцианатами полиолов и пен в приведенных выше примерах жестких пен.

10 Испытания на совместимость

Фотография, изображенная на чертеже, показывает разделение, которое происходит, справа, когда 20 масс. ч. Green C тщательно смешивают с 80 масс. ч. Voranol RA 800, стандартным жестким полиолом, и оставляют выстаиваться на 12 часов при комнатной температуре приблизительно при 18°C. Смесь показывает почти полное разделение 15 двух полиолов за данный короткий промежуток времени. В банке слева показана идентичная смесь NOP и Voranol RA 800, которые были смешаны и подвергнуты взаимодействию с 1 ч. на 100 ч. полиола TDI и 0,004 ч. на 100 ч. полиола Kosmos EF, как описано в настоящем изобретении. В данном случае по существу нет разделения двух 20 несовместимых полиолов через те же 12 часов, что указывает на то, как изобретение повышает совместимость NOP в уретановой системе, давая преимущества, заявленные в настоящем изобретении. Данная характеристика позволяет получать транспортируемую и стабильную при хранении предварительно смешанную полимерную систему, которая содержит NOP как часть присутствующего полиола, что находит 25 применение в мировой промышленности по производству систем для жестких и гибких пен.

Следует, безусловно, понимать, что изобретение не предназначено для ограничения деталями представленных выше примеров рецептур, которые описаны только в качестве примеров.

В дополнение к предоставлению способа получения полиуретановой пены 30 изобретение относится к новым стабильным при хранении модифицированным изоцианатами полиолам для применения при получении указанных пен, как раскрыто выше в данном описании.

Формула изобретения

35 1. Способ получения полиуретановой пены, содержащей полиол на основе липидов, включающий

- (а) получение преполимера способом, включающим стадии:
 обеспечение наличия полиола на основе липидов, первого количества мультифункционального изоцианата и первого количества, по меньшей мере, одного 40 катализатора желирования; и
 объединение полиола на основе липидов, изоцианата и первого количества катализатора желирования с образованием полиол/изоцианатной смеси; взаимодействие полиол/изоцианатной смеси в основном без использования дополнительного нагрева; с получением преполимера, причем преполимер в основном не в виде пены и имеет в 45 наличии непрореагировавшие функциональные группы ОН, и имеет сниженное количество свободного непрореагировавшего мономера и димерных полиолов по сравнению с полиол/изоцианатной смесью;

(b) получение полиуретановой пены способом, включающим стадии:

объединение преполимера со стадии (а) со вторым количеством мультифункционального изоцианата и с вспенивающим агентом; и взаимодействие преполимера, изоцианата и вспенивающего агента с получением полиуретановой пены;

5 где первое количество мультифункционального изоцианата составляет от 0,01% до 33% стехиометрического количества мультифункционального изоцианата(ов), которое потребуется для взаимодействия с имеющимися в наличии гидроксильными группами полиола(ов) в полиол/изоцианатной смеси;

10 где первое количество изоцианата включает по меньшей мере один из 4,4'-метиленбис(фенилизоцианат) (MDI) и толуолизоцианат (TDI); и

где полиол на основе липидов включает достаточное количество полиола на основе липидов, так что общее количество полиола на основе липидов в полиуретановой пене составляет не менее чем 10% относительно общего количества полиола по массе в пене.

15 2. Способ по п.1, где общее количество полиола на основе липидов полиуретановой пены составляет не менее 30% относительно общего количества полиола по массе в пене.

3. Способ по п.1, где первое количество катализатора желирования составляет от 0,001 до 0,1 миллимолей на каждые 100 грамм общего полиольного компонента полиол/изоцианатной смеси.

20 4. Способ по п.1, где полиол на основе липидов включает по меньшей мере один из полиола на основе касторового масла, полиола на основе пальмового масла, полиола на основе рапсового масла и полиола на основе соевого масла.

5. Способ по п.1, где полиол на основе липидов включает достаточное количество полиола на основе липидов, так что общее количество полиола на основе липидов в 25 полиуретановой пене составляет не менее чем 40% относительно общего количества полиола по массе в пене.

6. Способ по п.1, где полиол на основе липидов включает достаточное количество полиола на основе липидов, так что общее количество полиола на основе липидов в 30 полиуретановой пене составляет не менее, чем 50% относительно общего количества полиола по массе в пене.

7. Способ по п.1, где полиол на основе липидов включает достаточное количество полиола на основе липидов, так что общее количество полиола на основе липидов в полиуретановой пене составляет не менее чем 75% относительно общего количества полиола по массе в пене.

35 8. Способ по п.1, где преполимер, полученный на стадии (а), имеет вязкость не выше 8000 мПа·с при температуре 25°C.

9. Способ по п.1, где преполимер, полученный на стадии (а), имеет вязкость не выше 3000 мПа·с при температуре 25°C.

40 10. Способ по п.1, включающий следующие дополнительные стадии получения преполимера:

обеспечение по меньшей мере одного синтетического полиола, выбранного из полиола на основе липида или полиола на нефтехимической основе;

45 объединение синтетического полиола с полиолом на основе липидов, первым количеством мультифункционального изоцианата и первым количеством катализатора с образованием полиол/изоцианатной смеси; и

взаимодействие полиол/изоцианатной смеси с получением преполимера, где преполимер содержит в основном весь полиол, который находится в полиуретановой пене.

11. Способ по п.1, где преполимер содержит в основном весь полиол, который содержится в полиуретановой пене, и где полиол включает полиол на основе липидов, так что общее содержание полиола на основе липидов в полиуретановой пене составляло не менее 90% относительно общего количества полиола по массе в пене.

5 12. Способ по п.1, где первое количество мультифункционального изоцианата составляет от 0,1% до 20% от стехиометрического количества мультифункционального изоцианата(ов), которое потребуется для взаимодействия со всеми имеющимися гидроксильными группами полиола (ов) в полиол/изоцианатной смеси.

10 13. Способ по п.1, где стадия (b) получения полиуретановой пены включает объединение преполимера со вторым количеством мультифункционального изоцианата, с вспенивающим агентом, и дополнительно со вторым количеством катализатора желирования; и взаимодействие преполимера, изоцианата, вспенивающего агента и второго количества катализатора желирования с получением полиуретановой пены.

15

20

25

30

35

40

45



ФИГ.1