



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121270358 A

(43) 申请公布日 2026.01.06

(21) 申请号 202410892528.8

(22) 申请日 2024.07.04

(71) 申请人 万华化学集团股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
重庆大街59号

(72) 发明人 倪晨 刘洋 秦承群 崔通通
刘佳奇 刘斌

(51) Int. Cl.

C07C 39/367 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

C07C 37/62 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

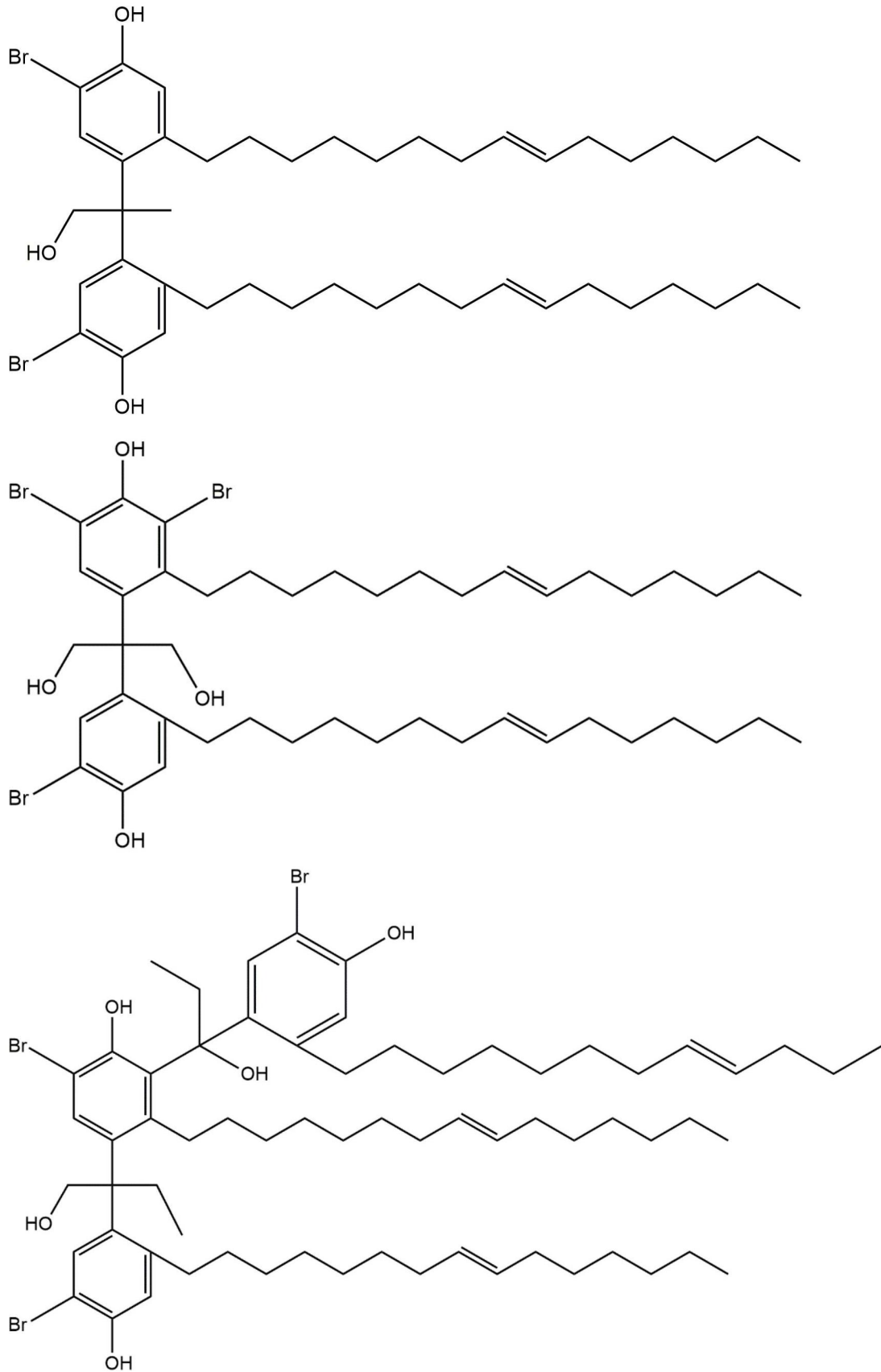
(54) 发明名称

一种生物基阻燃多元醇及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开一种生物基阻燃多元醇及其制备方法和用途。包括以下步骤：将生腰果酚、羟基酮在强酸性离子交换树脂的催化下生成含有3~5个羟基官能度的生物基多元醇，再与溴进行反应，以生成含溴的生物基阻燃多元醇。该方法制备的生物基多元醇阻燃性能好，酚羟基与异氰酸酯生成的氨基甲酸酯键在较低温度下即可实现可逆分解，具备良好的循环使用性能，且生物基含量高，是一种绿色环保的生物基材料。

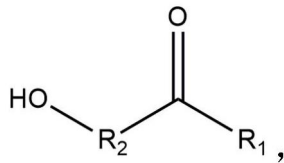
1. 一种生物基阻燃多元醇,其结构式包含以下一种或多种:



2. 一种权利要求1所述的生物基阻燃多元醇的制备方法,包括以下步骤:生物基腰果酚

和羟基酮反应生成生物基多元醇,再与溴反应生成含溴的生物基阻燃多元醇。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述的羟基酮的结构式为:



其中 R_1 为烷基,任选的含有羟基,优选甲基、乙基、异丙基或羟甲基, R_2

为亚烷基,优选亚甲基或亚乙基。

4. 根据权利要求2或3所述的方法,其特征在于,所述羟基酮包含羟基丙酮、二羟基丙酮、1-羟基-2-丁酮、1-羟基-2-戊酮、1-羟基-3-戊酮中的一种或多种。

5. 根据权利要求2-4任一项所述的方法,其特征在于,所述生物基材料腰果酚和羟基酮在强酸性离子交换树脂中进行反应。

6. 根据权利要求2-5任一项所述的方法,其特征在于,腰果酚和羟基酮的mol比为1.5:1~2.5:1,优选1.5:1~2:1。

7. 根据权利要求2-6任一项所述的方法,其特征在于,所述强酸性离子交换树脂包含带有磺酸基的交联苯乙烯树脂,优选三养社TRILITE、三菱DIAION、赛默飞POROS树脂中的一种或多种。

8. 根据权利要求2-7任一项所述的方法,其特征在于,所述生物基多元醇与溴反应的催化剂为溴化铁,加入量为反应物总量的2wt%~5wt%,优选3wt%。

9. 根据权利要求2-8任一项所述的方法,其特征在于,所述生物基多元醇与溴反应的mol比为1:2~1:8,优选1:2。

10. 权利要求1所述的生物基多元醇在制备聚氨酯泡沫的用途。

一种生物基阻燃多元醇及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及多元醇领域和聚氨酯泡沫领域,具体涉及一种阻燃多元醇及其制备方法和用途。

背景技术

[0002]

[0003] 腰果酚从天然腰果壳油中经先进技术提炼而成,其中酚羟基可提供体系对接触面的湿润和活性,苯环结构使其具有良好的耐高温性能,而含有不饱和双键的烃基直链能提供良好的韧性,憎水性及低渗透性和自干性。酚羟基与异氰酸酯形成的氨基甲酸酯键较弱,存在热可逆性,在较低温度下即可断裂,恢复室温即恢复氨基甲酸酯键,为聚氨酯产品循环利用提供可能。

[0004] 目前腰果酚由于羟基官能度较低,并未广泛应用于聚氨酯泡沫领域,CN117701217A直接使用腰果酚配入聚氨酯配方中,由于腰果酚官能度仅为1,只能作为改性助剂使用;CN117623877A使用腰果酚与甲醛反应制备官能度为2的双酚,但该方法由于甲醛反应活性高,很难制备出分子量分布窄的产品,通常伴有大量多官副产物的产生。

发明内容

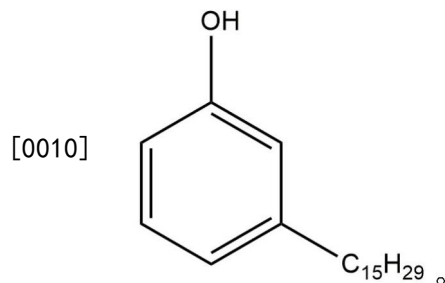
[0005] 为解决上述问题,本发明的目的在于提供一种生物基阻燃多元醇及其制备方法,使合成的聚氨酯泡沫在环保可循环利用的同时还具备一定的阻燃性能。

[0006] 为达到以上发明目的,本发明的技术方案如下:

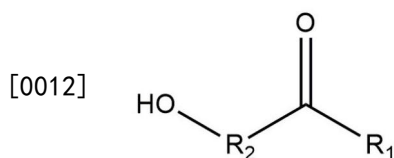
[0007] 一种生物基阻燃多元醇的制备方法,包括以下步骤:生物基腰果酚和羟基酮反应生成生物基多元醇,再与溴反应生成含溴的生物基阻燃多元醇。

[0008] 本发明所述的生物基阻燃多元醇由于苯环上溴的吸电子效应,酚羟基在与异氰酸酯反应后生成的氨基甲酸酯键更加不稳定。溴的加入不仅引入了卤素阻燃,还提高了多元醇的可循环利用性。

[0009] 本发明所述的腰果酚为从天然腰果壳油中提炼而成,酚羟基的间位含有不饱和的碳15直链,其结构式为:



[0011] 本发明所述的羟基酮的结构式为:



[0013] 其中R₁为碳数任意的烷基,任选的可以含有羟基,如甲基、乙基、异丙基、羟甲基等,R₂为碳数任意的亚烷基,如亚甲基、亚乙基等。

[0014] 作为一个优选的方案,本发明所述羟基酮包含羟基丙酮、二羟基丙酮、1-羟基-2-丁酮、1-羟基-2-戊酮、1-羟基-3-戊酮等中的一种或多种。

[0015] 作为一个优选的方案,本发明所述的生物基阻燃多元醇的制备方法,包括以下步骤:

[0016] (1) 生物基材料腰果酚和羟基酮在强酸性离子交换树脂中进行反应;

[0017] 本发明所述步骤(1)中,腰果酚和羟基酮的mol比为1.5:1~2.5:1,优选1.5:1~2:1。

[0018] 本发明所述步骤(1)中,反应温度为120°C~180°C,优选140°C。

[0019] 本发明所述步骤(1)中,空速为80h⁻¹~130h⁻¹。

[0020] 作为一个优选的方案,步骤(1)反应完成后,进行精制脱除反应生成的水,脱除温度140°C~160°C,脱除真空度-80kPa~-99kPa,脱除时间1h~5h。

[0021] 本发明所述步骤(1)中,所述强酸性离子交换树脂包含带有磺酸基的交联苯乙烯树脂,颗粒状。合适的例子包括但不限于三养社TRILITE系列、三菱DIAION系列、赛默飞POROS树脂等中的一种或多种。

[0022] (2) 步骤(1)的产物生物基多元醇与溴反应生成阻燃生物基多元醇。

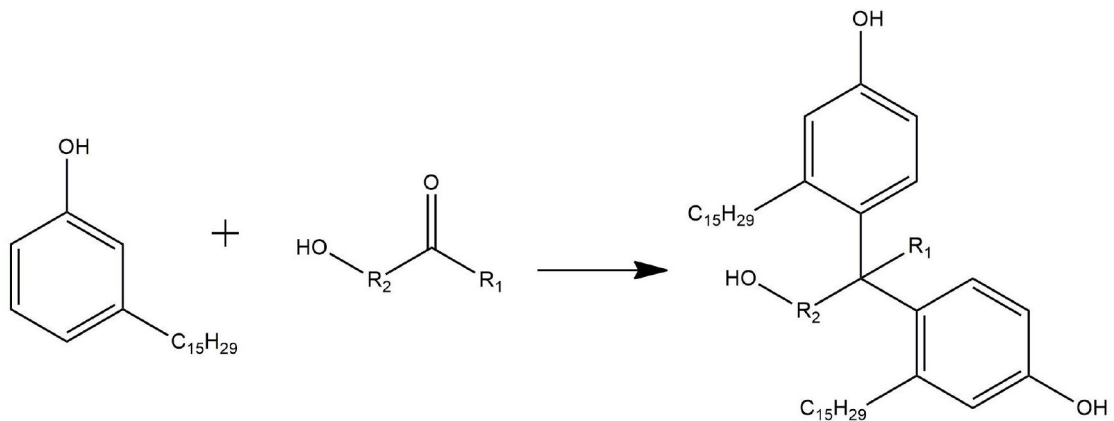
[0023] 本发明所述步骤(2)中,所述生物基多元醇与溴反应的催化剂为溴化铁,加入量为反应物总量的2wt%~5wt%,优选3wt%。

[0024] 本发明所述步骤(2)中,所述生物基多元醇与溴反应的mol比为1:2~1:8,优选1:2。

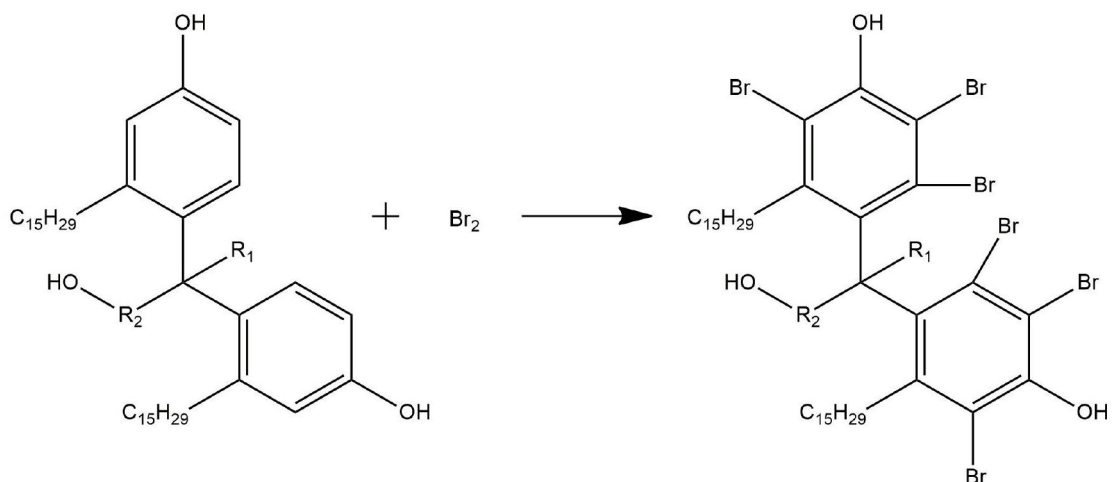
[0025] 本发明所述步骤(2)中,反应温度20°C~50°C,优选30°C。

[0026] 本发明所述步骤(2)中,反应时间为1h~5h。

[0027] 本发明的反应过程如下所示:



[0028]



[0029] 作为一个优选的方案,本发明所述步骤(2)反应完成后,脱除未反应的溴和产生的溴化氢,脱除温度 $60^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$,脱除压力为 $-60\text{kPa} \sim -90\text{kPa}$,脱除时间 $1\text{h} \sim 3\text{h}$ 。

[0030] 采用生物基腰果酚与羟基酮合成生物基多元醇,在尽可能保障生物基含量的同时增加其官能度,平均官能度可依据需要调整腰果酚和羟基酮的比例即可。该种生物基多元醇由于腰果酚存在长烷基侧链,柔性更强,为略粘稠的液体,更方便使用;在加入溴改性后,由于溴的引入,使该种多元醇具有了一定的阻燃性能。

[0031] 本发明制备的生物基多元醇十分适合各种聚氨酯泡沫的合成。合成的聚氨酯泡沫,由于酚羟基与异氰酸酯反应为可逆反应,高温下,酚羟基与异氰酸酯反应生成的氨基甲酸酯键会发生断裂,而多元醇中溴的引入会使苯环电负性增强,从而大大降低氨基甲酸酯键断裂的温度,使聚氨酯泡沫在较低的温度下即可实现分解。

[0032] 与现有技术相比,本申请具有以下有益效果:

[0033] 使用生物基腰果酚与羟基酮反应,提供了一种多羟基官能度,高生物基含量的多元醇合成方法;

[0034] 通过溴的引入增加了多元醇的阻燃性能;

[0035] 通过溴的引入,降低了酚羟基与异氰酸酯可逆反应的温度,增加了聚氨酯泡沫的可循环利用的性能。

具体实施方式

[0036] 实施例或对比例中使用的部分原料说明如下：

[0037] 腰果酚：牌号MD503，安徽美东生物材料有限公司，酚含量99.11%。

[0038] 羟基丙酮：试剂纯，阿拉丁。

[0039] 二羟基丙酮：阿拉丁。

[0040] 1-羟基-2-丁酮：95%，阿拉丁。

[0041] 强酸性离子交换树脂：色可赛思HD-8

[0042] 溴：试剂纯，阿拉丁。

[0043] 溴化铁：98%，阿拉丁。

[0044] 性能测试

[0045] 羟值测试：GB/T 7383-2007

[0046] 粘度：GB/T 12008.7-2010

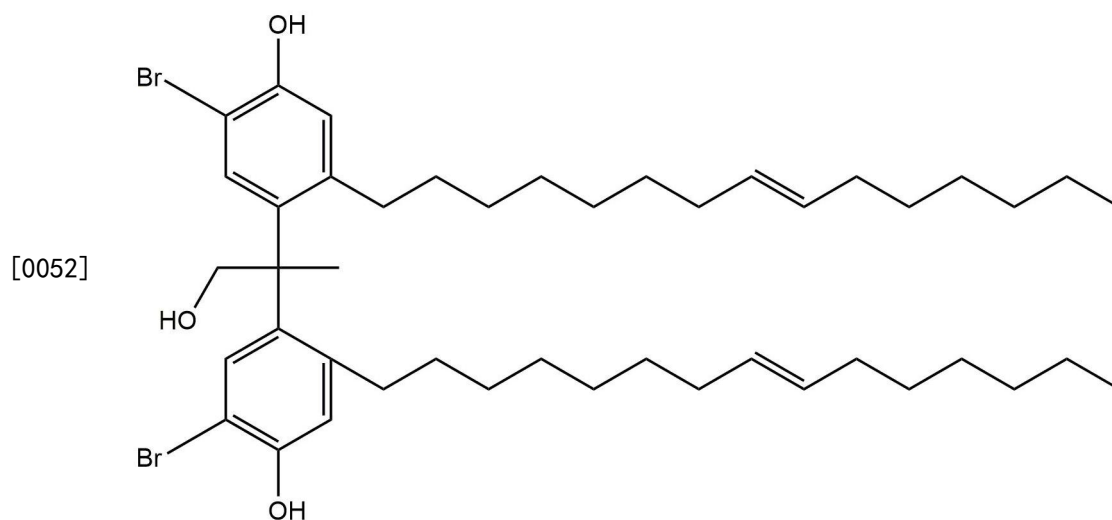
[0047] 生物基含量测试：GB/T 39715.4-2021

[0048] 氧指数：GB/T 2406.2-2009

[0049] 实施例1

[0050] 将腰果酚302g和羟基丙酮37g混合后加入到填充强酸性离子交换树脂的固定床反应器中，反应温度120℃，空速100h⁻¹。产品合成后进入反应釜中脱挥，脱挥温度150℃，真空度-90kPa脱挥2h。

[0051] 将所得产品330g与溴化铁6.6g，溴160g加入三口烧瓶中，35℃回流反应3h，后升温至80℃，-70kPa脱挥3h即得产品A。

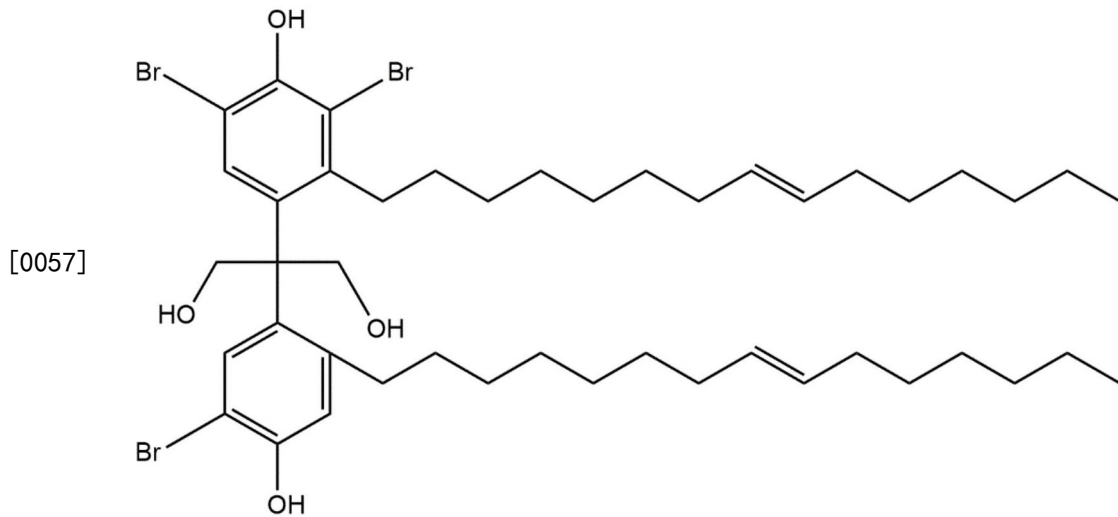


[0053] 产品A核磁表征结果：¹H-NMR (CDCl₃, 100MHz), δppm, 7.23, 5.35, 6.84, 1.77, 4.11, 3.65, 2.62, 1.59, 1.29, 2.18, 5.48, 1.31, 0.88.

[0054] 实施例2

[0055] 将腰果酚302g和二羟基丙酮54g混合后加入到填充强酸性离子交换树脂的固定床反应器中，反应温度150℃，空速130h⁻¹。产品合成后进入反应釜中脱挥，脱挥温度140℃，真空度-80kPa脱挥5h。

[0056] 将所得产品346g与溴化铁17.3g，溴320g加入三口烧瓶中，20℃回流反应5h，后升温至60℃，-90kPa脱挥2h即得产品B。

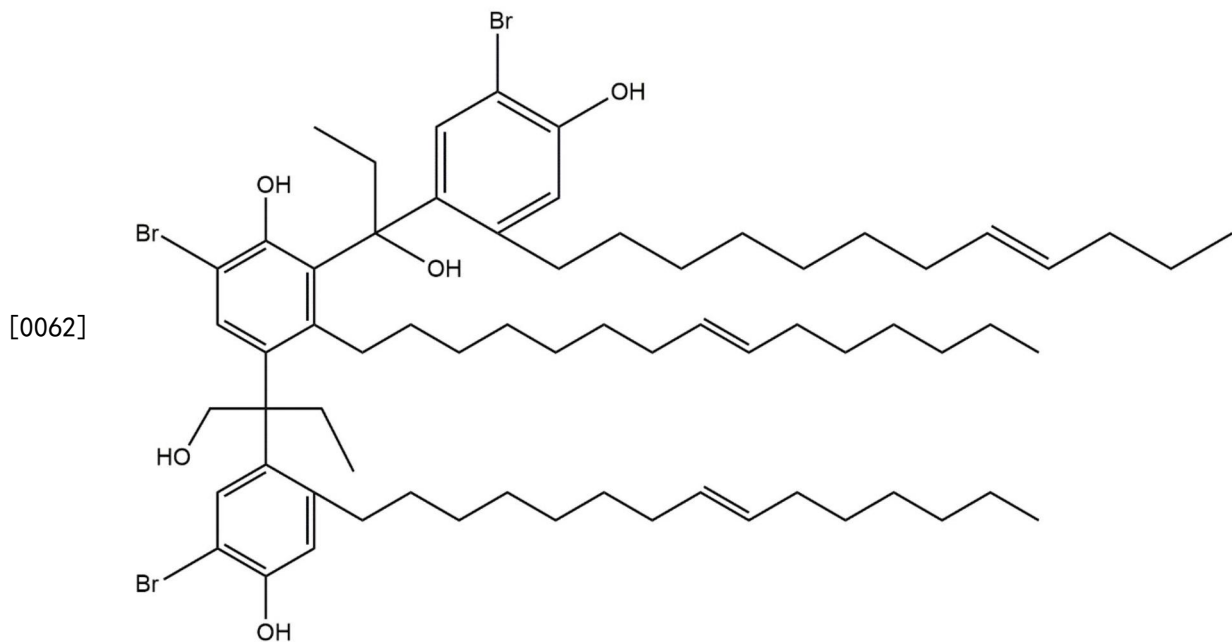


[0058] 产品B核磁表征结果： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz), δ ppm, 3.65, 4.11, 7.17, 5.35, 2.62, 1.59, 1.29, 2.18, 5.48, 2.18, 1.31, 0.88.

[0059] 实施例3

[0060] 将腰果酚302g和1-羟基-2-丁酮59g混合后加入到填充强酸性离子交换树脂的固定床反应器中,反应温度 180°C ,空速 80h^{-1} 。产品合成后进入反应釜中脱挥,脱挥温度 160°C ,真空度-99kPa脱挥1h。

[0061] 将所得产品378g与溴化铁11.34g,溴480g加入三口烧瓶中, 50°C 回流反应1h,后升温至 100°C , -80kPa脱挥1h即得产品C。



[0063] 产品C核磁表征结果： $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz), δ ppm, 3.65, 4.11, 1.91, 5.35, 2.62, 1.59, 1.29, 2.18, 5.48, 1.31, 0.88.

[0064] 对比例1

[0065] 将蔗糖650g,山梨醇100g,二乙二醇160g,棕榈油510g,和12g脂肪胺催化剂加入反应釜中,升温至 105°C 后,加入3056g环氧丙烷,反应3h至压力无变化,在 105°C , -97kPa条件下脱挥2h得到聚醚多元醇产品D。

[0066] 聚醚多元醇指标见表1。

[0067] 表1

	羟值 mgKOH/g	粘度 cP	生物基含量%
多元醇 A	166	3530	89.3
多元醇 B	179	5355	87.5
多元醇 C	146	6346	88.5

[0068]

[0069]

多元醇 D	183	5830	40
-------	-----	------	----

[0070] 将实施例1、2、3和对比例1中所制得的多元醇按如下配方复配成组合料,再与PM2000按1:1比例混合进行发泡测试,其氧指数使用GB/T 2406.2-2009方法进行测试,测试结果见表2:

[0071] 表2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
多元醇	100	100	100	100
均泡剂 M8815	2	2	2	2
催化剂 PC8	1	1	1	1
水	1.1	1.1	1.1	1.1
发泡剂	25	25	25	25
氧指数%	18.1	23.6	24.2	24.8

[0072]

[0073] 可见,该生物基多元醇在引入溴后可显著增加泡沫的阻燃性能。

[0074] 将聚氨酯泡沫以10°C/h的速率升温,记录聚氨酯泡沫失去泡沫结构,开始塌陷的温度,即为该聚氨酯泡沫分解的温度,测试结果如表3:

[0075] 表3

		分解温度℃
[0076]	多元醇 A	105
	多元醇 B	127
[0077]	多元醇 C	135
	多元醇 D	268

[0078] 可见该结构的聚氨酯泡沫的氨基甲酸酯键可在较低温度下分解,当温度降低后,氨基甲酸酯键将再次生成,以实现聚氨酯的循环再生。