

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 65/00

C08G 18/48

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96110753.7

[45]授权公告日 2001 年 10 月 31 日

[11]授权公告号 CN 1074000C

[22]申请日 1996.6.7 [21]申请号 96110753.7 [30]优先权 [32]1995.6.9 [33]DE [31]19521058.1 [73]专利权人 巴斯福股份公司 地址 德国路德维希港 [72]发明人 S·丁施 R·普瑞梓 J·维科勒 [56]参考文献 <table><tr><td>DE2017038</td><td>1970.10.5</td><td>C07C43/11</td></tr><tr><td>EP256252</td><td>1988.8.30</td><td>C08G18/66</td></tr><tr><td>US4209609</td><td>1980.6.24</td><td>C08L71/02</td></tr><tr><td>US5030758</td><td>1991.7.9</td><td>C07C217/28</td></tr></table> 审查员 高胜华	DE2017038	1970.10.5	C07C43/11	EP256252	1988.8.30	C08G18/66	US4209609	1980.6.24	C08L71/02	US5030758	1991.7.9	C07C217/28	[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 代理人 李 勇 权利要求书1页 说明书12页 附图页数0页
DE2017038	1970.10.5	C07C43/11											
EP256252	1988.8.30	C08G18/66											
US4209609	1980.6.24	C08L71/02											
US5030758	1991.7.9	C07C217/28											

[54]发明名称 含芳族化合物的聚醚多元醇的制备

[57]摘要

在 70 - C - 135 - C, 压力 0.1MPa - 1.0MPa 下用烯氧化子加 成到 H - 官能起始物上制备含有芳族化合物的聚醚多元醇的方法中,进行烷氧 基化时使用至少一种含有至少 95wt% 2,3 和 3,4 甲苯二胺异构体、0.5—4wt% 2,4 和 2,6 甲苯二胺异构体和 0.1—1.5wt% 来自甲苯二 胺制备的更易挥发组分的起始物。用这种方法制备的聚醚多元醇可以作为多元 醇混合物的组分用于硬质聚氨酯泡沫体的生产。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 含有芳族化合物的聚醚多元醇，可以在 $70^{\circ}\text{C} - 135^{\circ}\text{C}$ 压力 $0.1\text{MPa} - 1.0\text{MPa}$ 下用烯化氧分子加成到 H-官能起始物上来制备，其中进行烷氧化时使用至少一种含有至少 $95\text{wt}\%$ 2, 3 和 3, 4 甲苯二胺异构体、 $0.5 - 4\text{wt}\%$ 2, 4 和 2, 6 甲苯二胺异构体和 $0.1 - 1.5\text{wt}\%$ 来自甲苯二胺制备中的更易挥发组分的起始物，比例总计为 $100\text{wt}\%$ ，并且甲苯二胺与环氧乙烷的摩尔比从 $1:2.5$ 至 $1:4$ 。

2. 如权利要求 1 所述的含有芳族化合物的聚醚多元醇，其中碱性的、芳族的聚醚多元醇含有小于 $0.05\text{wt}\%$ 的非叔键氮。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的含有芳族化合物的聚醚多元醇，其中碱性的、芳族的聚醚多元醇含有 $\leq 10\text{wt}\%$ 的伯羟基。

4. 如权利要求 1 至 3 中任意一项所述的含有芳族化合物的聚醚多元醇作为多元醇混合物中的一种组分用于制备硬质聚氨酯泡沫体的应用。

说明书

含芳族化合物的聚醚多元醇的制备

本发明涉及用烯化氧分子加成到 H-官能起始物上制备含芳族化合物的聚醚多元醇的方法,其中所使用的起始物是甲苯二胺(TDA)的几个异构体的特定混合物,还涉及用该方法制备的聚醚多元醇和将其作为一种多元醇混合物的组分用于生产硬质聚氨酯泡沫体的应用。

用 H-官能物质的烷氧基化作用制备聚醚醇类是早就已知的。使用芳族二胺诸如 TDA 的异构体混合物、尤其是 2,4-和 2,6-TDA、2,3-和 3,4-TDA(邻-TDA)及具有高分子量的芳族二胺类的各种混合物也已经有所描述。

GB-A-972 772 描述了 2,4-和 2,6-TDA 及其混合物的烷氧基化作用。

使用邻-TDA 作为起始物用于聚醚醇类的制备在 DE-C-2017038 中被公开。

进一步已知 TDA 异构体的丙氧基化产生了高粘度产物,其处理很成问题。相反,TDA 异构体的乙氧基化产生了低粘度聚醚醇,但其仅含有的伯 OH 基团导致其与异氰酸酯的高反应速率。这使得它们对于在大多数硬质泡沫体的应用中太活泼了。

很适用于硬质泡沫体的聚醚醇在 US-A-4 209609 中被公开。根

据该专利,每摩尔 TDA 约加入 4mol 的环氧乙烷,然后再进一步加入环氧丙烷,环氧乙烷内部嵌入降低了粘度。催化剂优选只在乙氧基化后加入。该方法导致当使用 KOH 作为催化剂时粘度低但不能重复制备具有高游离邻-TDA 含量(1-2wt %)的产物。

在 DD-A-290 201 中,应用是由在 TDA 纯化中作为蒸馏产物获得的胺起始物形成的。它含有 20-50wt % 的 TDA 异构体—尤其是 2,4 和 2,6 二种异构体—和 50-80wt % 基本上含有高分子量化合物诸如芳族化合物和环芳族肼和 TDA 衍生物的重质产物。这些起始混合物使得聚醚醇颜色很暗。

DD-A-290 202 公开了基于起始物是含胺的蒸馏塔顶产物的聚醚醇的制备方法。其含有 10-40wt % 的 2,3-TDA、20-50wt % 的 3,4-TDA、30-60 % 的 2,4—与 2,6-TDA 和约 1wt % 的甲苯胺。该异构体混合物的烷氧基化—有时也与共同起始物和/或蒸馏塔底产物一起—在碱性催化剂的帮助下进行,现在有时是用镍催化剂进行。这导致了仲氨基含量提高。

EP-A-0 318 784 描述了基于邻-TDA 的聚醚醇的制备。其聚醚醇的合成在该处是在特定的胺催化剂帮助下进行。这样制得的产品。据说克服了所有在先描述的缺点诸如在泡沫体中生成裂纹和芯变色。该制备方法产生了基于邻-TDA 的聚醚醇并含有 400-630 数量的 OH,其中 5-20wt % 活性朝着异氰酸酯的基团是仲氨基,而其游离邻-TDA 的含量据说低于 0.2wt %。所述的制备方法导致相当大部分氨基仅仅被单烷氧基化,这样就剩下了相对比例很大的仲氨基。这就是低粘度的明显原因。这样制备的聚醚醇在发泡时具有提高了的起始活性,使得催化剂的用量降低。然而,在发泡地催

化剂用量的降低在某些应用中对许多体系的固化有不利影响。这样,仲氨基与异氰酸酯的快速反应逐步提高分子量和粘度,并显著削弱了体系的流动性,尤其在模塑时,因此就不能达到完全填充,特别在作为冷藏应用的大型模塑制品的情况下。

DE-A-4232970 描述了用碱催化将烯化氧分子加成到 TDA 制备聚醚醇的方法。TDA 含有的 2,3-和 3,4-TDA 异构体的量为 $> 50\text{wt } \%$ —以 TDA 的总量为基准,同时环氧乙烷的比例为 $5\text{-}12\text{wt } \%$ —以烯化氧的总量为基准。其进一步要求保护当 TDA 的 2,3 和 3,4 异构体含量提高时烯化氧中环氧乙烷的含量也提高。另外,以 TDA 为基准,TDA 异构体混合物还含有 $< 5\text{wt } \%$ 的芳族单胺,诸如苯胺和/或甲苯胺。在碱性催化剂的帮助下这种异构体混合物的烷氧基化得到具有羟基数量例如 $410\text{-}435 \text{ mg KOH/g}$ 的低粘度聚醚醇。特别在实施例 1 中具有 435mgKOH/g 的羟基数目的产品在 25°C 粘度只有 5100mPas 。该产品含有 $0.002\text{wt } \%$ 的伯和仲氨基。

然而,如果作为起始物的 TDA 含有特别高量的苯胺或甲苯胺或者当伯和仲氨基的含量也特别高时,只有通过使用氢氧化钾水溶液碱催化反应,才能达到在羟基数为 435mg KOH/g 的 5100mPas (20°C)的低粘度。所述的低粘度是用降低起始混合物成多元醇中官能度的方法实现的,正如 EP 0 318 784 中已描述的。用提高环氧乙烷含量的方法也可能降低粘度。然而在实施例中以环氧乙烷的量为基准环氧乙烷的含量仅有 $2.8\text{wt } \%$ 。但是这样的量不能充分在羟基数为 435mgHOH/g 将粘度降低到 5100mPas 。提高伯和仲氨基的含量也同时提高了游离 TDA 残余量的危险性。

US-A-4562 290 描述了基于连位 TDA 的聚醚醇的制备。异构

体组成是约 90wt % 的 2,3-和 3,4-TDA 和约 10wt % 的 2,4-和 2,6-TDA。在 125 ° C 加入 1-3mol 环氧乙烷进行烷氧基化,在高于 140 ° C 加入 4-8mol 环氧丙烷进行丙氧基化。然而,已发现在高温下诸如高于 140 ° C 的合成温度进行连位 TDA 的烷氧基化导致了聚醚醇的颜色变暗或热损伤。

然而由于要改变外观要求,所以总需要颜色更浅的聚醚醇。靠高温进行强迫的合成可以主要使在先前进行乙氧基化形成的 OH 基团上发生丙氧基化从而提高剩余 NH 基团的比例。这种官能度的降低使粘度下降。然而为了许多应用,官能度至少为 4 是绝对必须的。在发泡制备冷藏箱隔热层时,NH 基团比例的提高对于流动性有不利影响。NH 基团与异氰酸酯基团的反应降低了流动性并且妨碍了空间的完全填充。

US-A-4 391 728 只描述了连位 TDA 的丙氧基化。应用由与在 US-A-4 562290 中相同的 TDA 异构体混合物和具有 50-300 当量重量和 2-6 的官能度的聚氧化亚烷基聚醚构成。在丙氧基化中这时的反应温度也高于 140 ° C,这样也导致了在 US-A-4 562290 中已经指出的缺点。

本发明的目的是提供一种经济良好的方法用来制备聚醚多元醇,其基于 TDA 的异构体混合物,如果需要可进一步加入共同起始物,将这样制备的具有良好外观性能的聚醚多元醇用于硬质聚氨酯发泡体系。

我们发现这个目的可以通过用通常方法将烯化氧分子加成到 H-官能起始物上制备含芳族化合物的聚醚多元醇的方法实现,烷氧基化的起始物含有至少 95wt % 的 2,3 和 3,4 TDA 异构体、0.5-

4wt % 的 2,4 和 2,6TDA 异构体和 0.1-1.5wt % 来自 TDA 生产的更易挥发性组分,比例总计 100wt %。

本发明相应地提供一种在 70 ° C-135 ° C 和 0.1MPa-1.0MPa 压力下进行烯化氧分子加成到 H-官能起始物上制备含有芳族化合物的聚醚多元醇的方法,其中进行烷氧基化时使用的起始物含有至少 95wt % 的 2,3 和 3,4TDA 异构体,0.5-4wt % 的 2,4 和 2,6TDA 异构体和 0.1-1.5wt % 来自 TDA 生产的更易挥发性组分。

本发明还提供由这种方法制备的含有芳族化合物的聚醚多元醇,以及提供它们作为多元醇混合物的组分用以产生硬质聚氨酯泡沫体的应用。

用于本发明聚醚醇的起始混合物含有至少 95wt % 的 2,3 和 3,4TDA 异构体、 0.5-4wt % 的 2,4 和 2,6TDA 异构体和 0.1-1.5wt % 来自 TDA 生产的更易挥发性组分,比例总计 100wt %。

来自 TDA 生产的更易挥发性组分优选含有甲苯胺和苯胺。

具有本发明组成的 TDA 特别是作为制备 TDA-含有 80 % 2,4-TDA 和 20 % 2,6-TDA,是制备用途最广的工业异氰酸酯之一的甲苯二异氰酸酯 80/20 的起始物——的副产物,另外,由于在整体 TDA 中含有少量的 2,4-和 2,6-TDA,对于在使用 2,3 和 3,4 异构体生成的聚醚醇中形成结构变化是适宜的,并且得到了极佳的粘度和流动性。

另外,起始物混合物中可以含有通常的 H-官能添加物,一般是醇的和/或胺共起始物,例如二醇类诸如甘醇——如 1,2-亚乙基甘醇和/或丙二醇及其同系物、三醇类诸如甘油和/或低级脂族胺。

聚醚多元醇的制备采用已知的碱催化烯化氧加成方法。

进行烯化氧加成时使用低级烯化氧,诸如环氧乙烷、环氧丙烷

和环氧丁烷。特别是在希望制备低粘度的聚醚多元醇的情况下优选使用环氧乙烷和环氧丙烷。

用于制备含有芳族化合物的聚醚多元醇的本发明的方法最好这样进行, 烷氧基化的第一步是无催化的乙氧基化, TDA 与环氧乙烷的摩尔比是从 1:2.5 至 1:4, 优选从 1:2.6 至 1:3, 得到含量特别低的伯羟基基团, 接着第二步是用 0.03-0.15wt % 的 KOH 轻度催化的丙氧基化。

使用的碱性催化剂是碱金属和/或碱土金属的氢氧化物和/或碳酸盐, 尤其是氢氧化钾, 以反应混合物总量为基准, 用量为 0.03-0.3wt %。

当使用这种方法时, 根据本发明制备的聚醚醇的羟基数是 340-420mg KOH/g。这样合成的产品在确定的羟基数在 25。C 时的粘度为 5000-20000mPas, 官能度为 3.95-4。

对于发泡反应很重要的伯羟基基团的含量 < 10 %, 一般在 5 % 左右, 仲氨基的含量 < 0.05 %。伯氨基没有检测到。

特别适用于在冷藏箱应用中发泡体系的多元醇成分是由含有本发明组分的 TDA 异构体混合物衍生的聚醚醇, 其平均分子量为 500-700g/mol, 但特别是 540-570g/mol 的。

基于 TDA 异构体混合物的本发明的聚醚醇的特别优点是极低的仲氨基含量, 并使硬质泡沫体应用需要的 TDA 起始的聚醚醇的官能度为 3.95-4。

根据本发明组分的 TDA 异构体混合物烷氧基化生成的聚醚醇对于含有异氰酸酯基团的反应物活泼性很低。这说明随着起始物中 2,3 和 3,4 异构体含量的提高而降低了该反应的活性。这样,

正如本发明提供的组分,起始物中 2,3 和 3,4TDA 异构体含量非常高就会使得聚醚醇的反应活性保持在低水平上。这样有利于通过催化对发泡体系进行高度控制并同时得到足够低的粘度使工艺过程不出现问题。

TDA 的乙氧基化在 100-130 °C 进行,轻微催化的丙氧基化在 110-135 °C 进行,压力可以是 0.1-1.0MPa。

烷氧基化之后接着进行通常的后续反应直到转化完全。在嵌段聚合物的情况中,接着用已知的氯气方法进行分离。这样形成的粗聚醚多元醇从未反应的环氧烷和挥发性化合物中分离出来并通过蒸馏脱水,优选在减压下进行,用酸中和然后过滤的方法除去催化剂。进行中和时优选使用一元的和/或多元的有机和/或无机酸—例如磷酸、盐酸或硫酸、 CO_2 , 但也可以是酸的盐, 离子交换剂或难以还原的金属氧化物类。

游离 TDA 的含量最高为 180ppm。

这样获得的聚醚醇特别可作为生产聚氨酯塑料的原料,尤其是硬质聚氨酯泡沫体。为了这个目的,其与异氰酸酯和/或含异氰酸酯基团的化合物和—如果需要—另外的多元醇在辅料和/或填充剂诸如催化剂和发泡剂的存在下进行反应和发泡。

使用的异氰酸酯成分是一般的异氰酸酯,诸如甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、多苯基多亚甲基多异氰酸酯,以及含有异氰酸酯基团的预聚物或含有异氰脲酯或脲酮基团的异氰酸酯。

硬聚氨酯泡沫体优选用多苯基多亚甲基多异氰酸酯制备。

使用的发泡剂通常是挥发性的、基本惰性的, 优选有机化合

物，例如烃类，诸如正-戊烷、正-己烷、环戊烷、环己烷和/或完全或部分地卤代的—优选氯代和/或氟代的—烃类，例如一氟三氯甲烷或二氟二氯甲烷。

使用的催化剂优选一般的胺催化剂，例如二甲基环己胺。

这样制备的泡沫体，尤其在使用戊烷或环戊烷作为发泡剂时，具有低热导率、极好的流动性、规则的泡沫结构、最适宜的固化和使用寿命长等特性。该方法生成不龟裂的泡沫体。这样比在先产品它们就具有改进性能。尤其是用于冷藏箱和多层元件。

根据本发明基于 TDA 异构体混合物制备聚醚醇用下列实施例具体说明。

实施例 1

在装配有搅拌器、计量器、加热器、冷却器和压力测量器的 1L 高压釜内，含有 96.4wt % 2,3-和 3,4-TDA、3.45wt % 2,4-和 2,6-TDA、0.15wt % 挥发性组分的 122g TDA 用氮气处理并在 95-110 °C、压降从 5.0 至 1.0bar 条件下与 110g 环氧乙烷(约 2.5mol) 反应，在 110 °C 补充反应 1.5 小时。接着，在氮气冲洗后，反应混合物与 1g 氢氧化钾水溶液(48 % 浓度)混合并搅拌均匀。再在 100-120 °C 压降从 6.0 至 1.0bar 将 328g 环氧丙烷计量加入。在 115 °C 补充反应 2.5 小时。碱性的聚醚醇用水进行水解并用磷酸中和。然后，将其真空蒸馏并过滤。

所得聚醚醇具有下列性质：

羟基数：	386mgKOH/g
25 °C 的粘度：	5750mPas
伯 OH 含量：	5wt %

仲氨基含量: 0.02wt %

对比实施例 1

将含有 88.2wt %, 2,3-和 3,4-TDA、11.5wt % 2,4-和 2,6-TDA、0.29wt % 挥发性组分的 122gTDA 加入到实施例 1 所述类型的高压釜中。在 125 ° C 压降从 5.0 至 1.0bar 下与 110g 环氧乙烷反应, 混合物在 110 ° C 补充反应 1.5 小时。接着用氮气冲洗后, 反应混合物与 1g 氢氧化钾水溶液(48 % 强度)混合并搅拌均匀。再在 145-150 ° C 压降从 6.0 至 1.0bar 将 328g 环氧丙烷计量加入。在 115 ° C 补充反应 2.5 小时。碱性的聚醚醇用水进行水解并用磷酸中和。然后, 将其真空蒸馏并过滤。

所得聚醚醇有下列性质:

羟基数: 382mg KOH/g

25 ° C 时的粘度: 4920mPas

伯 OH 含量: 7wt %

仲氨基含量: 0.19wt %

与实施例 1 相对比产品为褐色。

实施例 2

在与实施例 1 相同的高压釜中, 含有 97.6wt % 2,3-和 3,4-TDA、2.29wt % 2,4 和 2,6-TDA 和 0.11wt % 挥发性组分的 150gTDA 用氮气处理并在 100-115 ° C 压降从 6.0 至 2.0bar 与 150g 环氧乙烷(约 3mol)反应, 再在 110 ° C 补充反应 1.5 小时。接着, 在用氮气冲洗后, 反应混合物与 0.8g 氢氧化钾水溶液混合并搅拌均匀。再在 105-120 ° C 压降从 5.0 至 1.0bar 下将 390g 环氧丙烷计量加入。在 115 °

C 补充

反应 3.5 小时。

在聚醚醇纯化后,得到下列值:

羟基数:	417mg KOH/g
25 ° C 时的粘度	16440mPas
伯 OH 含量:	6.5wt %
仲氨基含量:	0.011wt %

对比实施例 2

在与实施例 1 相同的高压釜中加入含有 67.9wt % 2,3-和 3,4-TDA 、 31.26wt % 2,4-和 2,6-TDA 和 0.84wt % 挥发性组分的 150gTDA,和 2g 氢氧化钾水溶液混合并搅拌均匀。在 120 ° C 计量入 150g 环氧乙烷,再量入 390g 环氧丙烷。在 115 ° C 补充反应的时间为 3.5 小时。

在聚醚醇纯化后,得到下列值:

羟基数:	403mg KOH/g
25 ° C 时的粘度:	13120mPas
伯 OH 含量:	12.4wt %
仲氨基含量:	0.24wt %

实施例 3a 和 3b

在与实施例 1 相同的高压釜中,含有 97.1wt %(实施例 3a)或 95.7wt %(实施例 3b)2,3-和 3,4-TDA 的 122gTDA 用氮气处理并在 95-115 ° C 压降从 6.0 至 1.0bar 与 176g 环氧乙烷(约 4mol)反应,在 110 ° C 进行 1.5 小时补充反应。接着,用氮气冲洗后,反应混合

物与 1g 氢氧化钾水溶液混合并搅拌均匀。然后在 100-120 ° C 降压从 6.0 到 1.0bar 计量加入 262g 环氧丙烷。在 110 ° C 补充反应的时间为 2.5 小时。

在聚醚醇纯化后,得到表 1 所列数值。对比实施例 3a 和 3b

使用含 88.2wt % (对比实施例 3a) 或 67.9wt % (对比实施例 3b) 2,3-和 3,4-TDA 的 TDA 与实施例 3a 和 3b 相同的合成。

在聚醚醇纯化后,得到表 1 所列数值。

表 1

	实施例 3a	实施例 3b	对比 实施例 3a	对比 实施例 3b
2,3-/3,4-TDA 含量 wt%	97.1	95.7	88.2	67.9
2,4-/2,6-TDA 含量 wt %	2.75	4.13	11.51	31.26
挥发性甲苯胺 苯胺 wt %	0.15	0.17	0.29	0.84
羟基数 mg KOH/g	344	350	346	351
25 时的粘度 mPa s	4400	4410	4410	4460
伯 OH 含量 wt %	8.1	8.2	8.4	8.2
仲氨基含量 wt %	0.010	0.009	0.007	0.011
在发泡中使用 的胺催化剂 份数	102	100	96	91

为了获得相对反应的体系,必须随着提高 2,3/3,4 异构体含量而提高胺催化剂的使用量。