



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106928443 B

(45) 授权公告日 2021.04.27

(21) 申请号 201611175235.X
(22) 申请日 2016.12.19
(65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 106928443 A
(43) 申请公布日 2017.07.07
(30) 优先权数据
 14/976,007 2015.12.21 US
(73) 专利权人 科思创有限公司
 地址 美国宾夕法尼亚州
(72) 发明人 K·G·麦克丹尼尔
 R·L·阿德金斯
 D·S·瓦尔迪乌斯

(51) Int.Cl.
 C08G 65/28 (2006.01)
 C08G 18/48 (2006.01)
 C08J 9/08 (2006.01)
 C08G 101/00 (2006.01)
(56) 对比文件
 CN 1847284 A, 2006.10.18
 US 2008114086 A1, 2008.05.15
 CN 103154084 A, 2013.06.12
 CN 1147814 A, 1997.04.16

审查员 余晓兰

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
 代理人 钟守期 周志明

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称
 DMC催化的酯的烷氧基化

(57) 摘要
 本发明涉及一种制备脂族杂化酯/醚多元醇的新的方法。该方法同时将以下物质进行酯交换和烷氧基化：至少一种含酯基的化合物（其不含有醚基）与至少一种或多种含羟基的化合物（其不含有酯基）的混合物，条件是所述混合物的总羟基数小于或等于350；与至少一种环氧烷烃；在催化剂混合物存在下。该催化剂混合物包含至少一种DMC催化剂，以及至少一种非碱性酯交换催化剂。

1. 一种制备脂族杂化酯/醚多元醇的方法,其包括将以下物质
 - (1) 混合物,其包含:
 - (a) 至少一种含酯基的化合物,其不含有醚基,且选自脂肪酸酯、脂肪酸聚酯、亚烷基二酯、亚烷基三酯及它们的混合物;
其中脂肪酸聚酯为以下脂族二酸制备的聚酯的化合物:琥珀酸、己二酸、癸二酸、癩酸、十二烷酸或壬二酸;
和,
 - (b) 至少一种或多种含羟基的化合物,其不含有酯基,且选自醇;
条件是所述混合物的总羟基数小于或等于350;
与
 - (2) 至少一种环氧烷烃;
在(3) 催化剂混合物的存在下,该催化剂混合物包含
 - (a) 至少一种DMC催化剂,
和
 - (b) 至少一种非碱性酯交换催化剂
同时进行
 - (A) 酯交换,
和
 - (B) 烷氧化。
 2. 权利要求1的方法,其中(a)至少一种含酯基的化合物,其不含有醚基,且选自三酰甘油。
 3. 权利要求1的方法,其中(a)至少一种含酯基的化合物,其不含有醚基,且选自烷基酯。
 4. 权利要求1的方法,其中(a)至少一种含酯基的化合物,其不含有醚基,且选自亚烷基聚酯,其为以下脂族二酸制备的聚酯的化合物:琥珀酸、己二酸、癸二酸、癩酸、十二烷酸或壬二酸。
 5. 权利要求1的方法,其中(b)至少一种或多种含羟基的化合物,其不含有酯基,且选自多元醇。
 6. 权利要求1的方法,其中(b)至少一种或多种含羟基的化合物,其不含有酯基,且选自聚醚多元醇、高支化多元醇及它们的混合物。
 7. 权利要求1的方法,其中(1)所述混合物的总羟基数小于或等于325。
 8. 权利要求1的方法,其中(2)所述环氧烷烃包含环氧乙烷、环氧丙烷或它们的混合物。
 9. 权利要求1的方法,其中(1)(a)所述含酯基的化合物包含辛酸甲酯、月桂酸甲酯、硬脂酸甲酯、丙二酸二甲酯、己二酸二甲酯、大豆油、棕榈油或它们的混合物。
 10. 权利要求1的方法,其中(1)(b)所述含羟基的化合物包含(i)含有 C_{12} - C_{15} 高纯度伯醇的共混物的醇,(ii) C_9 - C_{11} 高纯度伯醇的共混物,(iv)官能度为2-8的多元醇,或(vi)它们的混合物。
 11. 权利要求1的方法,其中(1)(b)所述含羟基的化合物包含(iii) C_{12} - C_{13} 高纯度伯醇的共混物。

12. 权利要求1的方法,其中(1)(b)所述含羟基的化合物包含(v)官能度为2-8且分子量小于2000的聚醚多元醇。

13. 权利要求1的方法,其中(3)(a)所述DMC催化剂包含无定形的DMC催化剂。

14. 权利要求1的方法,其中(3)(b)所述酯交换催化剂包含钛酸四-2-乙基己酯、钛酸四丁酯或它们的混合物。

15. 权利要求1的方法,其中(3)(a)所述DMC催化剂和(3)(b)所述酯交换催化剂同时加入。

16. 权利要求1的方法,其中(3)(a)所述DMC催化剂在(3)(b)所述酯交换催化剂之前加入。

DMC催化的酯的烷氧化

背景技术

[0001] 本发明涉及一种制备脂族杂化(hybrid)酯/醚多元醇的方法。该方法包括将以下物质同时进行(A)酯交换和(B)烷氧化:(1)混合物,其包含(a)至少一种含酯基的化合物和(b)至少一种含羟基的化合物;与(2)一种或多种环氧烷烃;在(3)催化剂混合物的存在下,该催化剂混合物包含(a)至少一种DMC催化剂和(b)至少一种非碱性酯交换催化剂。所述脂族杂化酯/醚多元醇可用于制备具有各种孔结构、硬度和物理特性的聚氨酯泡沫。

[0002] 聚醚多元醇通常由烷氧化含羟基的多羟基化合物与环氧烷烃(如环氧丙烷(PO)和环氧乙烷(EO))制备。用于生产聚氨酯泡沫的常用聚醚多元醇具有宽范围的羟基数,从小于12至大于900。

[0003] 聚酯多元醇通常由一种或多种二酸或其酸酐与二醇的缩合制备,但混合的或更高官能度的也可使用含酸或含醇的化合物。在一些情况下,在单一的单体化合物中,所用的反应物可既含有酸官能团又含有醇官能团。为了良好地制备,聚酯多元醇需要小心地控制反应物的加入并精确地脱水,以促使酯化反应完全。用于生产聚氨酯泡沫的聚酯多元醇可具有宽范围的羟基数,从小于10至大于700。

[0004] 迄今为止对于聚醚多元醇和聚酯多元醇已经研究和开发的方法和产品的非常全面的综述由Mihail Ionescu提供在标题为“Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes”(Rapra Technology Ltd.,2005)的专题论文中;并且对于由酰基甘油三酸酯(例如植物油)的各种反应制备的多元醇,在Myriam Desrouches等人的名称为“From Vegetable Oils to Polyurethanes:Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products,”(Polymer Reviews,52:38-72,2012;Taylor and Francis Group LLC,publishers)的综述文章中。

[0005] 本发明的目的是克服现有技术的缺陷并提供一种制备脂族杂化酯/醚多元醇的有效且高效的方法。现有技术中并没有描述以下的方法:使用双催化剂系统将含酯基的化合物和含羟基的化合物的混合物与环氧烷烃同时进行酯交换和烷氧化。已经发现,本文所述的方法形成了脂族杂化酯/醚多元醇,其不需要后处理并且系统中不含有干扰多元醇-异氰酸酯反应的催化剂残余物。新方法所需的催化剂基本上是“PH中性的”,因此不会干扰软质泡沫中的聚氨酯催化。

发明内容

[0006] 本发明涉及一种制备脂族杂化酯/醚多元醇的方法。该方法包括将以下物质:

[0007] (1)混合物,其包含:

[0008] (a)至少一种含酯基的化合物,其不含有醚基,并且选自三酰甘油、脂肪酸酯、脂肪酸聚酯、烷基酯、亚烷基二酯、亚烷基三酯、亚烷基聚酯及它们的混合物;

[0009] 和

[0010] (b)至少一种含羟基的化合物,其不含有酯基,并且选自醇、多元醇、聚醚多元醇、高支化多元醇及它们的混合物;

- [0011] 条件是所述混合物的总羟基数小于或等于350；
[0012] 与
[0013] (2) 至少一种环氧烷烃；
[0014] 在(3) 催化剂混合物存在下，该催化剂混合物包含
[0015] (a) 至少一种DMC催化剂，
[0016] 和
[0017] (b) 至少一种非碱性酯交换催化剂，
[0018] 同时进行：
[0019] (A) 酯交换，
[0020] 和
[0021] (B) 烷氧基化。

具体实施方式

[0022] 为说明的目的，现将对本发明进行描述。除在操作实施例中，或者另有说明以外，所有数值参数应理解为在所有情况下由术语“约”前缀和修饰，其中数值参数具有用于确定参数数值的基础测量技术的固有可变特征。所述数值参数的实例包括，但不限于羟基数(OH数)、当量和/或分子量、官能度、数量、百分比等。至少，而并不试图将等同原则的应用限制在权利要求的范围，本说明书中所描述的每个数值参数应当至少根据所记录的有效数字的个数且通过应用普通的舍入技术来解释。

[0023] 此外，本文中列举的任何数值范围旨在包括在所列举范围内的所有子范围。例如，范围“1至10”旨在包括介于(且包括)所列举的最小值1与所列举的最大值10之间的所有子范围，即，最小值等于或大于1且最大值等于或小于10。除非另有说明，否则包括任何范围的所有端点。本说明书中所列举的任何最大数值限值旨在包括其中所包含的所有较低数值限值，并且本说明书中所列举的任何最小数值限值旨在包括其中所包含的所有较高数值限值。因此，申请人保留修改本说明书，包括权利要求书的权利，以明确地列举包含在本文明确列举的范围内的任何子范围。本说明书中固有地描述了所有这些范围，以使得对明确列举任何该子范围的修改将符合35U.S.C. §112和35U.S.C. §132 (a) 的要求。

[0024] 尽管在某些情况下使用“至少一个(种)”或“一个(种)或多个(种)”，但除非另有说明，否则本文所用的冠词“一个(种) (a)”、“一个(种) (an)”和“该(the)”旨在包括“至少一个(种)”或“一个(种)或多个(种)”。作为示例而并非限制“一组分(a component)”是指一种或多种组分，因此，可考虑多于一种组分，并且可在所描述的实施例的实施方式中采用或使用。此外，单数名词的使用包括复数含义，且复数名词的使用包括单数含义，除非使用的上下文另有要求。

[0025] 除非另有说明，否则本文中以道尔顿(Da)给出的当量和分子量分别为数均当量和数均分子量。

[0026] 异氰酸酯指数是与整个泡沫制剂中所存在于的异氰酸酯反应性基团反应所必须的异氰酸酯官能团的相对化学计量量。其在本申请中以百分比表示；因此制剂中相等化学计量量的异氰酸酯官能团和的异氰酸酯反应性官能团提供了100%的异氰酸酯指数。

[0027] 本发明要求(1) 混合物，其包含：

[0028] (a) 至少一种含酯基的化合物,其不含有醚基,且选自三酰甘油、脂肪酸酯、脂肪酸聚酯、烷基酯、亚烷基二酯、亚烷基三酯、亚烷基聚酯及它们的混合物;

[0029] 和

[0030] (b) 至少一种含羟基的化合物,其不含有酯基,且选自醇、多元醇、

[0031] 聚醚多元醇、高支化多元醇及它们的混合物;

[0032] 条件是混合物的总羟基数小于或等于350,优选小于或等于325。

[0033] 合适的含酯基的化合物——不含有醚基,被用作组分(1)(a)——选自三酰甘油、脂肪酸酯、脂肪酸聚酯、烷基酯、亚烷基二酯、亚烷基三酯、亚烷基聚酯及它们的混合物。合适的含酯基的化合物可由可再生或不可再生的自然资源获得,或者由消费后或工业加工后的废弃物料流的提炼/再加工或循环获得。

[0034] 合适的三酰甘油包括甘油与任意三个脂肪酸的酯化产物。如本文中所述的脂肪酸是指由在烃链末端含有羧基的分子构成的有机酸。三酰甘油的脂肪酸组分可具有不同长度的链。更具体地,脂肪酸的碳含量可在2至34个碳的范围内变化。合适的脂肪酸的一些非限制性实例包括丁酸、月桂酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、棕榈油酸、十七烷酸、十七烷酸、硬脂酸、油酸、己酸、亚油酸、亚麻酸、二十碳烯酸(elcosenoic acid)、山萘酸和芥酸。相同或不同的脂肪酸可被用于酯化甘油并形成三酰甘油。优选的三酰甘油为甘油与选自油酸、硬脂酸、月桂酸和亚油酸的脂肪酸的酯化产物。

[0035] 用作组分(1)(a)的合适的脂肪酸酯是通过脂肪酸与醇的反应而形成的酯,并包括诸如以下的化合物:己酸甲酯、丁酸甲酯、月桂酸甲酯、硬脂酸甲酯,包括乙酸甲酯,以及油酸甲酯、亚油酸甲酯等。本发明优选的脂肪酸酯包括辛酸甲酯、月桂酸甲酯、硬脂酸甲酯等。

[0036] 用作本发明组分(1)(a)的脂肪酸聚酯和亚烷基聚酯包括诸如由任何以下脂族二酸制备的聚酯的化合物:琥珀酸、己二酸、癸二酸、癸酸、十二烷酸或壬二酸。也可以包括二个、三个或更高官能度的聚己内酯。所述聚酯多元醇可用多种甘醇组分制备,并且将包括,例如,聚丁二酸丁二醇酯、1,3己二酸丙二醇酯以及类似的脂族聚酯多元醇。优选的脂肪酸聚酯和亚烷基聚酯包括聚丁二酸丁二醇酯和聚己二酸亚乙基酯。

[0037] 适用于组分(1)(a)的烷基酯包括诸如己酸甲酯、丁酸甲酯、月桂酸甲酯、硬脂酸甲酯的化合物,还包括乙酸甲酯、油酸甲酯、亚油酸甲酯等。优选的烷基酯包括辛酸甲酯、月桂酸甲酯、硬脂酸甲酯、辛酸乙酯等。

[0038] 适用于组分(1)(a)的合适亚烷基二酯、亚烷基三酯和亚烷基聚酯包括诸如丙二酸二甲酯、丙二酸二乙酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯、富马酸二甲酯、三甲基-1,2,3-丙烷三羧酸酯等的化合物。优选的亚烷基二酯、亚烷基三酯和亚烷基聚酯包括丙二酸二甲酯、己二酸二甲酯、己二酸二乙酯等。

[0039] 用作混合物的组分(a)的优选化合物包括大豆油、棕榈油、棕榈仁油、菜籽油、芥花油、棉花籽油以及衍生自植物或动物物质的任何类似的三酰甘油酯。

[0040] 混合物的组分(b)包含至少一种含羟基的化合物,其不含有酯基,且其选自醇、多元醇、聚醚多元醇、高支化多元醇及它们的混合物。含有至少一个羟基且不含酯基的合适的化合物通常具有小于2000,或小于1500,或小于1000的数均分子量。

[0041] 合适的醇的一些实例包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、癸醇、十二烷醇、十四烷醇、十八烷醇等。还合适的是醇的共混物,例如 **Neodol® 25**,其是由Shell

Chemical市售可得的C₁₂、C₁₃、C₁₄和C₁₅高纯度伯醇的共混物；**Neodol®**91,其是由Shell Chemical市售可得的C₉、C₁₀和C₁₁高纯度伯醇的共混物；及**Neodol®**23,其是由Shell Chemical市售可得的C₁₂和C₁₃高纯度伯醇的共混物；以及其他。优选的醇是Neodol 23和Neodol 25。

[0042] 适用于本文中的组分(b)的多元醇具有约2至约8的官能度。用于组分(b)的合适的多元醇的实例包括二醇类、甘油类、水、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、蔗糖、山梨糖醇、 α -甲基葡萄糖苷、甘露醇、羟甲基葡萄糖苷、羟丙基葡萄糖苷、1,4-环己二醇、环己烷二甲醇、氢醌、间苯二酚等。合适的二醇或二元醇的实例包括但不限于诸如以下的化合物：乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、2,3-丁二醇、二乙二醇、二丙二醇、二丁二醇、三乙二醇、三丙二醇、新戊二醇等。一些合适的甘油类的实例包括甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等。用于组分(b)的优选的多元醇包括丙二醇、二丙二醇、三乙二醇、甘油、蔗糖、山梨糖醇、三羟甲基丙烷等。

[0043] 用于本发明组分(b)的合适的聚醚多元醇的特征在于官能度为约2至约8。合适的聚醚多元醇的实例包括,例如,通过将具有两个或多个活性氢的起始化合物(例如二醇或甘醇、三醇、四醇、己醇等,及本领域技术人员已知的其他多官能起始物)与一种或多种当量的环氧化物(例如,环氧乙烷、环氧丙烷,环氧丁烷、氧化苯乙烯、表氯醇及诸如四氢呋喃的环醚,或它们的混合物)反应而方便地制备的那些化合物。可使用各种公知的技术和各种催化剂将环氧化物与起始化合物聚合,所述催化剂包括碱金属、碱金属氢氧化物和醇盐、双金属氰化物络合物以及许多其他催化剂。用于聚醚多元醇的优选的起始化合物包括甘油、山梨糖醇、蔗糖等。这些聚醚多元醇可为E0均聚物;P0均聚物;嵌段E0-P0共聚物;E0封端的聚氧丙烯;P0封端的聚氧乙烯;无规E0/P0共聚物;P0聚合物,其用E0和P0的混合端化,以实现所需量的共聚氧化乙烯、共聚氧化丙烯或任何其他所需构型。

[0044] 可用作组分(b)的高支化多元醇可具有约9至约15的官能度。用于本发明混合物(1)的组分(b)的合适的高支化多元醇包括,例如,高支化聚醚多元醇,其通过将环氧醇在一种或多种膦的存在下反应而形成,所述膦如在美国专利9,096,713中所公开的,其公开内容通过引用并入本文中;具有至少两个可用于反应的羟基的高支化多元醇化合物,例如树枝状聚合物;高支化大分子及其他基于树枝状的结构,如在美国专利8,647,611和美国专利7,754,824中所公开的,其公开内容通过引用并入本文中;等等。

[0045] 根据本发明,组分(b)优选为一种或多种以下物质:甘油、蔗糖、山梨糖醇、聚甘油或其低聚物和混合物、三羟甲基丙烷、三甘醇二丙二醇、丙二醇或它们的混合物。

[0046] 适合于本发明所要求保护方法的组分(2)的环氧烷烃包括环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯、表氯醇等。在本文中还可使用环氧烷烃的混合物。环氧烷烃可相继地使用或同时使用。本发明优选的环氧烷烃包括环氧乙烷和/或环氧丙烷。

[0047] 催化剂混合物(3)包含(a)至少一种DMC催化剂和(b)至少一种非碱性酯交换催化剂。

[0048] 合适的双金属氰化物(DMC)催化剂(3)(a)包括结晶的催化剂和非结晶的(即,基本上无定形的)催化剂。结晶的DMC催化剂是已知的并且描述在,例如,美国专利6,303,833和美国专利6,303,533中,其公开内容通过引入并入本文中。

[0049] 优选的DMC催化剂显示出基本上非结晶特性(基本无定形的),例如美国专利5,482,908和美国专利5,783,513中所公开的,其全部内容通过引用并入本文中。这些催化剂比先前研究的催化剂显示出显著的改进,因为副产物环状碳酸酯的量降低。因此,使用基本上非结晶的DMC催化剂来制备这些聚碳酸酯具有明显的优势,因为所产生的碳酸亚丙基酯的量比美国专利4,500,704和4,826,953中的催化剂和方法所产生的要低。

[0050] 美国专利5,482,908和5,783,513中公开的催化剂不同于其他DMC催化剂,因为这些催化剂显示出基本上非结晶的形态。此外,这些催化剂是基于配体如叔丁醇和多齿配体(聚环氧丙烷多元醇)的结合物。

[0051] 可用于本发明的双金属氰化物化合物的实例包括,例如,六氰基钴(III)酸锌、六氰基铁(III)酸锌、六氰基铁(II)酸镍、六氰基钴(III)酸钴等。合适的双金属氰化物络合物的其他实例列于美国专利第5,158,922号中,其教导通过引用并入本文中。优选六氰基钴(III)酸锌。

[0052] 本发明的固体DMC催化剂包含有机络合剂。通常,络合剂必须相对易溶于水。合适的络合剂是在本领域中已知的那些,例如,在美国专利第5,158,922号中所教导的那些络合剂。在催化剂制备期间或在催化剂沉淀后立即加入络合剂。通常,使用过量的络合剂。优选的络合剂是可与双金属氰化物化合物络合的水溶性含杂原子的有机化合物。合适的络合剂包括,但并不限于醇、醛、酮、醚、酯、酰胺、脲、腈、硫化物及它们的混合物。优选的络合剂是选自乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇的水溶性脂族醇。特别优选叔丁醇。

[0053] 本发明的固体DMC催化剂包含约5重量%至约80重量%的具有数均分子量大于约500的聚醚,基于催化剂的量计。优选的催化剂包含约10重量%至约70重量%的聚醚;最优选的催化剂包含约15重量%至约60重量%的聚醚。需要至少约5重量%的聚醚,以与在不存在聚醚的情况下所制备的催化剂相比显著改善催化剂活性。含有大于约80重量%的聚醚的催化剂通常不再具有活性,并且它们不适于分离和使用,因为它们通常是粘性糊剂而不是粉末状固体。

[0054] 合适的聚醚包括通过环醚的开环聚合制备的那些,并且包括环氧化物聚合物、氧杂环丁烷聚合物、四氢呋喃聚合物等。可使用任何催化方法来制备聚醚。所述聚醚可具有任何所需的端基,包括例如羟基、胺基、酯基、醚基等。优选的聚醚是具有平均羟基官能度为约2至约8且数均分子量在约1000至约10,000、更优选约1000至约5000范围内的聚醚多元醇。这些通常通过在含活性氢的引发剂及碱性、酸性或有机金属催化剂(包括DMC催化剂)的存在下聚合环氧化物来制备。有用的聚醚多元醇包括聚(氧化亚丙基)多元醇、EO-封端的聚(氧化亚丙基)多元醇、混合EO-PO多元醇、环氧丁烷聚合物、具有环氧乙烷和/或环氧丙烷的环氧丁烷共聚物、聚四亚甲基醚二醇等。聚乙二醇通常不适用于本发明。在一个实施方案中,聚(氧化亚丙基)多元醇可为数均分子量在约2000至约4000范围内的特定二醇和/或三醇。

[0055] 本发明的催化剂可通过任何合适的方法进行表征。例如,使用热重分析和质谱分析方便地鉴定和定量聚醚和有机络合剂。通过元素分析容易地定量金属。

[0056] 本发明的催化剂也可使用粉末X-射线衍射来表征。所述催化剂显示出以特征d-间距为中心的宽线。例如,使用叔丁醇和约4000的分子量的聚(氧化亚丙基)二醇制备的六氰基钴酸锌催化剂具有以约5.75和4.82埃的d-间距为中心的两个宽信号,以及以约3.76埃的

d-间距为中心的稍微更窄的信号。该衍射图的特征还在于,与在约5.07、3.59、2.54和2.28埃的d-间距处对应的高度结晶的六氰基钴酸锌的尖锐线不存在。

[0057] 选择本发明方法中的DMC催化剂浓度,以确保在给定的反应条件下良好地控制聚烷氧基化反应。催化剂浓度为至少0.001重量%或更高、至少约0.0024重量%或更高,或至少约0.0025重量%或更高。催化剂浓度还通常小于或等于约0.2重量%,或小于或等于约0.1重量%,或小于或等于约0.06重量%。因此,催化剂浓度可在约0.001重量%至约0.2重量%的范围内,或在约0.0024重量%至约0.1重量%的范围内,或在约0.0025至约0.06重量%的范围内,基于所产生的多元醇的重量计。基本上非结晶的DMC催化剂可以这些值的任何组合之间的量存在,包括所列举的数值。

[0058] 合适的非碱性酯交换催化剂(3)(b)包括诸如以下的催化剂:例如,乙酸、磷酸、对甲苯磺酸、甲磺酸、钛酸四丁酯、钛酸四-2-乙基己酯、辛酸亚锡、双(二丁基氯化锡)氧化物等。也可以使用这些催化剂的混合物。用于本发明的优选的非碱性酯交换催化剂是钛酸四-2-乙基己酯和钛酸四丁酯。

[0059] 根据本发明,可以将包含DMC催化剂和酯交换催化剂的所有组分组合,并将该体系活化。

[0060] 本发明的方法包括在DMC烷氧基化催化剂和酯交换催化剂的存在下将含酯的起始物和含羟基的起始物的混合物与环氧烷烃反应。根据本发明,可将所述DMC烷氧基化催化剂预先活化。也可将所述DMC烷氧基化催化剂在所有组分和酯交换催化剂的存在下活化。

[0061] 下面给出了将环氧烷烃插入酯的典型方法。该方法可以在例如1.5升压力反应器中进行,该反应器配备有:

[0062] 1.过程控制,如果温度、压力或进料参数中的任一个超出了所制定的极限值,其具有关闭功能;

[0063] 2.环氧乙烷(EO)和/或环氧丙烷(PO)(或其他所需的氧化物)的进料系统;

[0064] 3.真空能力;

[0065] 和

[0066] 4.各种压力、温度等装置和仪表。

[0067] 通常,将起始材料和DMC催化剂装入反应器中,并在约100°C至约130°C的温度下用氮气吹扫来吹脱约30分钟。真空是可选的,但如果需要可以使用。将反应器内容物加热(至约100°C至约150°C的温度),并加入氧化物以引发催化剂。在引发DMC催化剂之后,加入酯交换催化剂,并在约130°C至约170°C的温度下将剩余的氧化物加入反应器。在氧化物进料约30分钟至60分钟后,残余的氧化物均被消化。

[0068] 真空吹脱是可选的,但如果进行,通常进行20分钟至30分钟。

[0069] 如果需要,酯交换催化剂可在用氧化物活化DMC催化剂之前与其同时加入。

[0070] 通过上述描述应理解,在某些实施方案中,本发明涉及制备脂族杂化酯/醚多元醇的方法,其包括同时将以下物质进行(A)酯交换和(B)烷氧基化:(1)混合物,其包含(a)至少一种含酯基的化合物,其不含有醚基,且选自三酰甘油、脂肪酸酯、脂肪酸聚酯、烷基酯、亚烷基二酯、亚烷基三酯、亚烷基聚酯及它们的混合物,和(b)至少一种或多种含羟基的化合物,其不含有酯基,且选自醇、多元醇、聚醚多元醇、高支化多元醇及它们的混合物,条件是所述混合物的总羟基数小于或等于350;与(2)至少一种环氧烷烃;在(3)催化剂混合物的存

在下,该催化剂混合物包含(a)至少一种DMC催化剂,和(b)至少一种非碱性酯交换催化剂。

[0071] 在某些实施方案中,本发明涉及前一段的制备脂族酯/醚多元醇的方法,其中(1)所述的混合物的总羟基数小于或等于325。

[0072] 在某些实施方案中,本发明涉及前两段的制备脂族酯/醚多元醇的方法,其中(2)所述的环氧烷烃包括环氧乙烷、环氧丙烷或它们的混合物。

[0073] 在某些实施方案中,本发明涉及前三段的制备脂族酯/醚多元醇的方法,其中(1)(a)所述含酯基的化合物包括辛酸甲酯、月桂酸甲酯、硬脂酸甲酯、丙二酸二甲酯、己二酸二甲酯、大豆油、棕榈油或它们的混合物。

[0074] 在某些实施方案中,本发明涉及前四段的制备脂族酯/醚多元醇的方法,其中(1)(b)所述含羟基的化合物包含(i)含有 C_{12} - C_{15} 高纯度醇的共混物的醇,(ii) C_9 - C_{11} 高纯度伯醇的共混物,(iii) C_{12} - C_{13} 高纯度伯醇的共混物,(iv)官能度为2-8的多元醇,(v)官能度为2-8且分子量小于2000的聚醚多元醇,或(vi)其混合物。

[0075] 在某些实施方案中,本发明涉及前五段的制备脂族酯/醚多元醇的方法,其中(3)(a)所述DMC催化剂包含无定形的DMC催化剂。

[0076] 在某些实施方案中,本发明涉及前六段的制备脂族酯/醚多元醇的方法,其中(3)(b)所述酯交换催化剂包含钛酸四-2-乙基己酯、钛酸四丁酯或它们的混合物。

[0077] 在某些实施方案中,本发明涉及前七段的制备脂族酯/醚多元醇的方法,其中(3)(a)所述DMC催化剂和(3)(b)所述酯交换催化剂同时加入。

[0078] 在某些实施方案中,本发明涉及前八段的制备脂族酯/醚多元醇的方法,其中(3)(a)所述DMC催化剂在(3)(b)所述酯交换催化剂之前加入。

[0079] 以下实施例进一步说明本发明方法的细节。在前述公开中所阐述的本发明在精神或范围上并不限于这些实施例。本领域技术人员将容易理解,可使用以下方法条件的已知变型。除非另有声明,否则所有温度均为摄氏度,并且所有份数和百分比分别为重量份和重量百分比。

[0080] 实施例

[0081] 在工作实施例中使用以下材料:

- 酯 A:** 辛酸甲酯, 99%纯度
- 酯 B:** 大豆油, 由 Cargill 市售可得
- 醇 A:** C13 一元醇, 可作为 Neodol® 25 由 Shell Chemical 市售可得
- 多元醇 A:** 丙氧基化山梨糖醇多元醇, 其官能度为 6、数均分子量为约 1685 且 OH 值为约 200
- 多元醇 B:** 甘油起始的聚醚多元醇, 其官能度为 3、OH 值为 56 且含有约 8 重量%的环氧乙烷(基于 100 重量%的环氧烷烃含量计)
- EO:** 环氧乙烷
- [0082] **催化剂 A:** 无定形的双金属氰化物 (DMC) 催化剂, 类似于美国专利 5,482,908 的实施例 2 和 3 中所公开的那些
- 催化剂 B:** 钛酸四-2-乙基己酯, 可作为 Tyzor TOT®由 Dorf Ketal Specialty 市售可得
- 催化剂 C:** 辛酸锡, 以商品名 Dabco T-9 市售可得
- 催化剂 D:** 在二丙二醇中的三亚乙基二胺, 以商品名 NIAx C-183 市售可得
- 表面活性剂 A:** 有机硅表面活性剂, 以商品名 NIAx L-635 市售可得
- 异氰酸酯 A:** 甲苯二异氰酸酯, 其包含 80 重量%的 2,4-异构体和 20 重量%的 2,6-异构体

[0083] **实施例1:**

[0084] **方法:**将150g酯A、10g醇A和29mg (即50ppm) 催化剂A加入到1.5L不锈钢反应器容器中。将内容物在约120°C下用氮气吹扫且非真空地进行吹脱30min。将内容物加热至约150°C同时加入约30psia的氮气的同时。加入13g环氧乙烷 (EO) 以活化催化剂A。在将EO消化至基线psia后,将反应器的内容物进行吹脱以在反应器上获得部分真空。将0.584g催化剂B溶于5mL酯A的溶液加入反应器中,并且加入氮气以得到总共约30psia的氮气。在约150°C下、在约4小时内将总共416gEO加入反应器中。在EO加入完成以后,将反应器内容物在约150°C下加热约20min,以使EO压力达到基线,然后在约130°C下吹脱约20min。将产物移出反应器。GPC分析显示出甲基酯完全转化,并且NMR分析与具有端甲基醚基团(即O-Me醚)的产物且与聚环氧乙烷链一致。最终产物的多分散性为1.13。

[0085] **实施例2:**

[0086] 将1944g多元醇B、968g酯B和0.42g (即60ppm) 催化剂A加入1.5L不锈钢反应器容器中。将内容物在约130°C的温度下吹脱约30min。加入169g环氧丙烷 (PO) 和35g环氧乙烷以活

化催化剂A。在催化活化并且将PO和环氧乙烷(EO)消化至基线之后,加入氮气至大气压力。施加真空以将压力降低至约100mm。将催化剂B(35mL)加入反应器中。施加真空以将反应器压力降低至约100mm。在约170°C的温度下、在约4个小时内尽可能快地将总共3337g的PO和694g的EO加入反应器中。在PO和EO加入完成之后,将反应器内容物在约170°C下加热约30min,以使反应器压力达到基线。随后在全真空下、在约170°C的起始温度下吹脱,并冷却至约50°C,然后加入1000ppm维生素E(即多元醇的标准抗氧化剂)。

[0087] 实施例2的产物的OH值为约64,在25°C下的粘度为约516cks且多分散性为约1.36。

[0088] 实施例3:

[0089] 将1766g多元醇A、177mg磷酸、876g的酯B和0.42g(即60ppm)催化剂A加入1.5L不锈钢反应容器中。将内容物在130°C下用氮气吹扫吹脱30min。将反应器抽空,并加入150g环氧丙烷和60g环氧乙烷以活化催化剂A。在催化剂活化并且将PO和EO消化至基线之后,加入氮气至大气压力。将催化剂B(35mL)加入反应器中。施加真空以将反应器压力降低至约100mm。在170°C下、在约6个小时内尽可能快地将总共3054g PO和1241g EO加入反应器中。在PO和EO加入完成之后,将反应器内容物在约170°C下加热约30min,以使反应器压力达到基线。随后在全真空下、在约170°C的起始温度下吹脱,并冷却至约50°C,然后加入1000ppm维生素E抗氧化剂(即多元醇的标准抗氧化剂)。

[0090] 产物的OH值为约56.4,在25°C下的粘度为约695cks且多分散性为约1.59。

[0091] 实施例4:按照以下制备多元醇X:

[0092] 将多元醇A(1773g)加入两加仑不锈钢反应器中,然后加入701g酯B、177mg磷酸和0.42g催化剂A。将反应器在约130°C下吹脱约30min,并加入132g PO和68g EO,用于催化剂活化。加入催化剂B(35ml),并且施加真空以将反应器压力降低至约100mm。将该体系加热至约170°C,并且在约6个小时内加入总共2986g环氧丙烷和1540g环氧乙烷。随后在全真空下吹脱约30分钟。产物的OH值为约58.6,在25°C下的粘度为约940cks且多分散性为约1.72。

[0093] 然后对TDI聚氨酯泡沫制剂中的多元醇X进行评价。结果列于表1中。

[0094] 表1:软质聚氨酯泡沫中的多元醇X的评价

	组分		实施例 5	实施例 6
	多元醇 B		100	
	多元醇 X			100
	水 (经过蒸馏)		4.2	4.2
	表面活性剂 A		1.2	1.2
	催化剂 C		0.22	0.34
	催化剂 D		0.15	0.2
[0095]	异氰酸酯 A		51.81	52.25
	指数 (100 A/B)		105	105
	收缩		零	零
	孔结构		精细 (A)	精细 (A)
	测试细节	单位	对照	多元醇 X
	密度	lb/ft³	1.51	1.52
	弹性	%	33	27
	IFD 25%	lb/50in²	28	25
	IFD 65%	lb/50in²	59	55
[0096]	S.F. 65%/15%		2.08	2.21
	湿固化 50%	%	18.71	21.27

[0097] 其中“S.F.”是指支撑因子 (Support Factor)。

[0098] 尽管为了说明的目的在前文中已详细描述了本发明,但是应当理解,这样的详述仅是为该目的,并且本领域技术人员可在不背离本发明的精神和范围的情况下进行变化,除了其可能受到权利要求的限制外。