

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
B01J 37/00
C08G 65/10



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98805078.1

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1115196C

[22] 申请日 1998.4.9 [21] 申请号 98805078.1

[30] 优先权

[32] 1997. 5. 16 [33] US [31] 08/857998

[86] 国际申请 PCT/EP98/02098 1998.4.9

[87] 国际公布 WO98/52689 英 1998.11.26

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.12

[71] 专利权人 阿科化学技术公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 J·E·哈耶斯

L·J·朗斯多尔夫

B·H·伊萨尔斯

F·J·阿梅利尼

审查员 许俊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 杨九昌

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 双金属氰化物催化剂的快速活化方法

[57] 摘要

本发明公开了一种用于活化双金属氰化物催化剂的方法。在与采用常规真空汽提法所能达到的结果相比可有效地实现改善汽提的条件下,将多元醇原料或多元醇原料/催化剂混合物在真空中进行加热。真空汽提与在有机溶剂存在下进行的惰性气体吹扫或汽提结合得到原料/催化剂混合物在环氧化物聚合反应中通常能够迅速地活化。迅速活化使得启动更为可靠并减少了循环时间。由本方法获得的多元醇具有用于较好的聚氨酯的更低的粘度、更低的多分散性和更低的不饱和性。

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

- 1、一种方法，其包括：
 - (a) 将多元醇原料与双金属氰化物催化剂混合；和
 - (b) 在用惰性气体进行吹扫的同时或者在有机溶剂存在下进行汽
- 5 提的同时对原料/催化剂混合物在真空中进行加热，上述有机溶剂是有助于从混合物中除去挥发性杂质并且不会与原料反应或使催化剂中毒的溶剂。
- 2、根据权利要求1的方法，其中，惰性气体选自氮气、空气、二氧化碳、氩气、氦气，和其混合物。
- 10 3、根据权利要求1的方法，其中，有机溶剂选自醚、酯、酮、醇、烃、卤代烃，和其混合物。
- 4、根据前述权利要求中任一项的方法，其中，多元醇原料选自：三亚丙基二醇、聚氧化亚烷基二醇、聚四亚甲基醚二醇、丙氧基化甘油、烷氧基化烯丙醇，和其混合物。
- 15 5、根据前述权利要求中任一项的方法，其中，催化剂为六氰基钴酸锌。
- 6、根据前述权利要求中任一项的方法，其中，催化剂基本上为非结晶型。
- 7、根据前述权利要求中任一项的方法，其中，原料/催化剂混合物在60℃至200℃，在小于300mmHg的真空下加热。
- 20 8、根据前述权利要求中任一项的方法，还包括在已汽提的原料/催化剂混合物存在下对环氧化物进行聚合以生产聚醚多元醇。
- 9、根据权利要求8的方法，还包括采用聚醚多元醇制备柔性聚氨酯泡沫。
- 25 10、根据前述权利要求中任一项的方法，其中，已汽提的多元醇原料的含水量小于100ppm。

双金属氰化物催化剂的快速活化方法

发明领域

- 5 本发明涉及双金属氰化物(DMC)催化剂。更具体地说,本发明涉及对多元醇原料(starter)或多元醇原料与DMC催化剂的混合物进行汽提以制备用于环氧化物聚合反应的催化剂的方法。改进的汽提方法使催化剂迅速活化和/或改善了多元醇和聚氨酯。

10 发明背景

- 双金属氰化物(DMC)配合物是公知的环氧化物聚合及合成聚醚多元醇的催化剂。该催化剂发现于60年代(参见美国专利3,278,459和3,829,505)。近年来,由于聚醚多元醇的工业化生产,对DMC催化剂进行的改进更为引人注目(参见美国专利5,158,922、
15 5,426,081、5,470,813和5,482,908)。与常规KOH催化剂相比,DMC催化剂可以使环氧化物快速聚合,从而减少多元醇生产的循环时间。此外,DMC催化剂能生产出高质量的聚醚多元醇产品,这些产品具有低不饱和性、窄分子量分布及低粘度等性能。

- 尽管DMC催化剂提供了很突出的优点,但即使是最好的DMC催化剂也存在某些不足。例如,与KOH不同的是,DMC催化剂通常必须在环氧化物连续加至反应器中之前进行活化。通常,是将多元醇原料和DMC催化剂合并并且在真空下进行加热,此后再加入少量的环氧化物。由反应器中环氧化物分压的下降推断出催化剂活化情况。在典型的环氧化物/原料加入5-15wt%时,引发时间(定义为需要环氧化物分压下降50%所需的时间)可为几分钟至几小时。引发时间长会增加循环时间,这减弱了快速聚合过程在经济上的优势。此外,催化剂在高温下加热时间太长将减少其活性或造成其完全失活。
20 25

- 通过增加环氧化物浓度可减少引发时间。但是,初始环氧化物浓度太高会产生不可控制的放热:导致潜在的安全隐患。温度偏离也会对多元醇质量造成负面影响(例如,高粘度、宽分子量分布)。增加反应温度也会减少引发时间。但是,反应温度的增加仅仅能在不会对多元醇质量造成有害影响的边缘范围内进行。
30

- 综上所述,活化 DMC 催化剂的改进方法仍是需要的。优选的是,该方法应能简便易行、成本低廉、装备和原料易得。优选的方法应能使多元醇制造商采用 DMC 催化剂更容易控制环氧化物聚合反应的引发过程。一种有价值的方法将在几分钟(而非几小时)内活化催化剂,并会
- 5 允许使用低初始浓度的环氧化物。一种有价值的方法将给出具有低粘度、低多分散性和低不饱和性的聚醚多元醇。理想的情形是,生产的多元醇将能给出改善的聚氨酯泡沫、密封胶、弹性体、粘合剂和涂料。

发明概述

- 10 本发明提供了一种用于汽提多元醇原料或多元醇原料与双金属氟化物(DMC)催化剂的混合物的方法。在一种方法中,多元醇原料首先与 DMC 催化剂合并并混合。然后,在与采用常规真空汽提法所能达到的结果相比可有效地实现改善汽提的条件下,将该原料/催化剂混合物在真空中进行加热。优选的条件包括:在用惰性气体吹扫混合物的同时进行
- 15 真空汽提和在有机溶剂存在下进行真空汽提。或者,在催化剂不存在下,在可有效地实现改进汽提的条件下对多元醇原料进行真空汽提,使原料与 DMC 催化剂在真空汽提以后再合并。

- 令人惊奇地发现,如上所述对原料以及原料/催化剂混合物进行汽提将对多元醇的生产带来突出的优点。首先,与以常规方式对原料/催化剂混合物进行简单真空汽提的方法相比,原料/催化剂混合物在环氧化物聚合反应中通常能够更迅速的活化(几分钟内)。因此,该方法使得启动更为可靠而无需延长循环时间。我们还发现,与单独采用常规真空汽提法制备的多元醇相比,由本方法获得的多元醇具有改善的性能,包括低粘度、低多分散性和低不饱和性。最后,我们还发现,改
- 20 善的原料/催化剂汽提过程甚至可改善由这种多元醇制得的聚氨酯的性质。
- 25

发明详述

- 本发明的方法包括在与采用常规真空汽提法所能达到的结果相比
- 30 可有效地实现改善汽提的条件下,将多元醇原料或多元醇原料/催化剂混合物在真空中进行加热。

多元醇原料包含一个或多个活性氢基团(-OH、-NH₂等),并能够启动环氧化物的聚合反应。多元醇原料比所期望的反应产物具有更低的分子量。原料的数均分子量优选至少为约200,并包含一个或多个羟基端基。优选的多元醇原料具有的平均羟基官能度为约1至约8。

- 5 适用于作为多元醇原料的化合物是本领域技术人员公知的。其实例包括三亚丙基二醇、聚氧化亚烷基二醇、聚四亚甲基醚二醇、丙氧基化甘油、烷氧基化烯丙醇等,和其混合物。适宜的多元醇原料的其它实例例如参见美国专利5,158,922,该文献引入本文作为参考。

- 10 本发明的方法的价值表现在可用于活化催化剂/原料混合物,其中,原料为烷氧基化烯丙醇,特别是具有1-5个氧化丙烯基单元的丙氧基化烯丙醇。这些原料通常难于活化。烷氧基化烯丙醇,包括高分子量(>2000)的丙氧基化烯丙醇,是制备硅氧烷表面活性剂的有价值的中间体。这些表面活性剂多数具有疏水硅氧烷骨架和与Si-C键相连的更亲水的聚醚侧链。这些“梳型”聚合物是采用过渡金属催化剂将
- 15 一个或多个烷氧基化烯丙醇接枝至硅氧烷骨架上制得的。其实例在下述文献中有述:美国专利5,525,640、5,489,617和5,110,970,所有这些文献均引入本文作为参考。

- 本发明的方法用来活化双金属氟化物(DMC)催化剂。DMC催化剂为一类公知的环氧化物聚合催化剂。适宜的DMC催化剂和其制备方法
- 20 在下述文献中有述:美国专利3,278,457、3,829,505、3,941,849、4,472,560、5,158,922、5,470,813、5,482,908,所有这些文献均引入本文作为参考。通常,在有机配位剂(如甘醇二甲醚、叔丁醇)存在下,使金属盐(如氯化锌)和金属氟化物盐(如六氟基钴酸钾)的水溶液合并,产生DMC配合物沉淀。特别优选六氟基钴酸锌。

- 25 可由本发明方法活化任何DMC催化剂,例如,包括:原始DMC-甘醇二甲醚催化剂(例如,参见美国专利3,278,457、3,829,505、3,941,849、4,472,560);基本上无结晶的更新鲜的DMC催化剂(例如,参见美国专利5,470,813和5,482,908);掺入约2-80wt%聚醚或其它官能化聚合物如聚丙烯酰胺的DMC催化剂(例如,参见美国专利
- 30 5,482,908和系列申请号08/731,495)。“官能化聚合物”包含一个或多个含氧、氮、硫、磷或卤素的官能团,其中,聚合物或由其得到的水溶性盐具有相当优良的水溶解性,即,在室温下至少约3wt%

的聚合物或其盐可溶解于水或水和与水混溶的有机溶剂的混合物中)。本发明的方法适用于各种形式的 DMC 催化剂, 包括粉末、糊(例如, 参见系列申请号 08/588, 751)或悬浮液(参见美国专利 4, 472, 560)。本发明的方法可用于活化用在间歇过程、半间歇过程和连续过程的 DMC 催化剂, 也可用于活化用于在聚合过程中包含有连续加入部分或全部原料的过程中的催化剂。

在与采用常规真空汽提法所能达到的结果相比可有效地实现改善汽提的条件下, 将多元醇原料或多元醇原料和 DMC 催化剂混合物在真空中进行加热和汽提。与常规真空汽提过程相比, 可以任何所需方式实现对汽提过程的改善。优选的方法包括惰性气体吹扫与真空汽提组合、刮板式薄膜蒸发、在有机溶剂存在下的真空汽提等。令人惊奇地发现, 原料和原料/催化剂混合物汽提的改善导致催化剂迅速活化, 并产生高质量的多元醇。

进行汽提的温度并不关键。但是, 优选汽提温度为约 60℃ 至约 200℃; 更优选约 80℃ 至约 150℃。汽提优选在减压(低于 760mmHg)下进行。汽提过程优选在反应器压力低于约 300mm 下进行; 更优选压力低于约 200mm。

可在加入 DMC 催化剂之前对多元醇原料进行汽提。我们发现, 通过改善汽提使原料的含水量减少将加快催化剂的活化并得到更好的多元醇。优选原料的含水量被减少至低于约 100ppm; 更优选低于约 50ppm。多元醇原料的含水量也可通过本领域技术人员公知的方法降低, 例如, 包括就地加入一种干燥剂(如硫酸镁、分子筛)。

在加入 DMC 催化剂之前对多元醇原料进行汽提时, 通常优选多元醇原料与 DMC 催化剂同时存在下进行汽提步骤。如在下面的实施例 10 和比较实施例 11 中所阐明, 如果原料和催化剂同时存在于真空汽提过程中, 则催化剂活化通常会更快。

在真空汽提过程中, 原料或原料/催化剂混合物可用惰性气体进行吹扫。优选地, 吹扫以有效地产生在环氧化物聚合过程中迅速活化的原料/催化剂混合物的方式进行。适宜的惰性气体应有助于从原料/催化剂混合物中除去未与原料反应或对 DMC 催化剂有害的挥发性杂质。适宜的惰性气体包括: 例如, 氮气、空气(优选干燥空气)、二氧化碳、氩气、氦气等, 和其混合物。吹扫过程通常这样进行: 在低于

原料/催化剂混合物的表面下的一个或多个位置上注入气体。充气装置可用来进一步对气体进行分布。调节惰性气体的流速以产生最大催化剂活化作用。通常, 优选所述流速为约 0.001 至约 0.1 磅气体/小时/磅原料。

5 通过改进汽提而带来的改善程度将取决于许多因素, 例如, 包括: 原料多元醇的初始含水量、催化剂的用量和类型、原料的性质以及多元醇产物的分子量。所采用的具体汽提条件也是特别重要的, 通过调节温度、真空程度、惰性气体的用量和汽提时间以使原料/催化剂混合物的活化和/或产生更好的多元醇的方面产生最大的效益。

10 与仅以常规方式进行真空汽提的原料/催化剂混合物相比, 由本发明方法制备的原料/催化剂混合物在环氧化物聚合过程中能够更迅速地活化。事实上, 正如表 1-3 所举例说明的那样, 催化剂具有的初始活性通常大 5-20 倍(与表 2 的初始 K_{app} 值相比), 而引发时间通常要短 2 或 3 倍(参见表 1 和 3)。

15 快速活化具有附加的优点。当初始活性较高时, 催化剂的引发更为安全且更具预见性。此外, 由于原料/催化剂混合物通常可在初始加热过程中活化, 从而减少了循环时间。快速活化也允许更快的环氧化物进料直线上升, 未反应的环氧化物在反应器中积聚更少, 大大减少了不希望发生的温度偏离的危险。这种温度偏离会导致误操作以及

20 产品质量变差。

通常, 优选通过惰性气体吹扫来活化原料/催化剂混合物, 但是, 也可以采用任一种可比采用常规真空汽提法提供更大程度汽提的其它方法。第二种优选的方法是在有机溶剂存在下真空汽提混合物。适宜的溶剂为那些有助于从混合物中除去挥发性杂质而不会与原料反

25 应或使催化剂中毒的溶剂。适宜的有机溶剂包括: 例如, 醚(包括四氢呋喃和环氧丙烷)、酯、酮、醇、烃、卤代烃等, 和其混合物。溶剂可一次性加入或分多次加入到原料/催化剂混合物中, 或者, 可在真空汽提过程连续引入。优选在该过程中对有机溶剂进行回收、纯化和再利用。溶剂的用量应有效地产生如下的催化剂/原料混合物, 即

30 与未在有机溶剂存在下进行真空汽提的原料/催化剂混合物相比, 所述的催化剂/原料混合物将在环氧化物聚合过程中更迅速地活化。

本发明一个方法包括在已汽提的原料/催化剂混合物存在下对一

种或多种环氧化物进行聚合以制备聚醚多元醇。采用 DMC 催化剂制备环氧化物聚合物的方法完整地描述于下述文献中：美国专利 3,829,505、3,941,849、5,158,922、5,470,813 和 5,482,908 中，这些文献均引入本文作为参考。适宜的环氧化物包括：例如，环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯等，和其混合物。该方法可用于制备无规共聚物或嵌段共聚物。

有效的汽提改善了多元醇的质量。与未用本发明方法活化原料/催化剂混合物而制得的多元醇相比，采用原料/催化剂混合物产生的聚醚多元醇具有低不饱和性、低多分散性(较窄的分子量分布)和低粘度。低粘度和低多分散性使多元醇更易于在下游应用中进行加工。低不饱和性(低 monol 含量)意味着，具有更为精确羟基官能团的多元醇和具有改善物理性能的聚氨酯(例如，拉伸强度、撕裂强度、压缩形变)。

由本发明方法生产的聚醚多元醇的价值还体现在其用于制备具有改善性能的聚氨酯泡沫、涂料、密封胶、粘合剂和弹性体。例如，与采用非本发明方法制得的多元醇制得的泡沫相比，由所述多元醇制备的模塑柔性泡沫具有更易于通过压碎而打开的单元。如实施例 28 所示，泡沫具有减少的力-压碎比(force-to-crush ratios)，这表明质量优异且舒适性好。

下面的实施例仅用于说明本发明。本领域的技术人员可以看出，在不背离本发明的精神和权利要求保护范围下可做出许多变化。

实施例 1-12

改善汽提对催化剂活化的影响

25

这些实施例显示出，对于活化双金属氰化物催化剂而言，采用惰性气体与真空汽提结合将比常规真空汽提法或根本未进行汽提更为有效。本发明的方法非常适合于对现有技术中所述的各种 DMC 催化剂进行活化。例如，该方法可处理各种催化剂中的配位剂(甘醇二甲醚、叔丁醇)以及含聚醚的催化剂。该方法也可处理粉末催化剂和糊状催化剂。结果示于表 1。

实施例 13-16

改善汽提对初始催化剂活性的影响

如表 2 的结果所示, 用氮气吹扫在真空下进行汽提对初始催化剂
5 活性具有显著的影响。这种影响几乎等同于 400mol.wt. 二醇或
700mol.wt. 三醇原料。

实施例 17-17

改善汽提对多元醇性质的影响

10

这些实施例显示出, 与采用常规真空汽提或根本未采用汽提的
方法所制得的多元醇相比, 采用惰性气体与真空汽提组合可得到具
有改善物理性质的多元醇。如表 3 的结果所示, 通过氮气吹扫帮助
15 的真空汽提导致催化剂更快的引发、更低的多元醇粘度、更窄的分子量
分布 (M_w/M_n) 和更低的不饱和性。

实施例 28

改善汽提对柔性聚氨酯泡沫性质的影响

20 柔性泡沫由 TDI 预聚物按照下述文献所述进行制备: 申请序号
08/544, 629, 1995 年 10 月 18 日提交。TDI 预聚物是使 1 摩尔的 TDI
与 1 摩尔的多元醇羟基进行反应制成的。唯一的区别是, 多元醇 A 是
由原料/DMC 催化剂混合物制备的, 所述混合物在制备多元醇前未用
任何气体吹扫在 50mm 下进行真空汽提, 而多元醇 B 也是由原料/DMC
25 催化剂混合物制备的, 但所述混合物在以 0.01 磅/小时氮气/磅原料
下用氮气进行吹扫的同时在 140mm 下进行真空汽提。由多元醇 A 制备
的泡沫具有的 1-3 循环的力-压碎值为 376/236/182。

表 1 改善汽提对催化剂活性的影响

实施例号	催化剂 ¹	Amt. ² (ppm)	三醇原料 mw	汽提条件 ³	引发时间 ⁴ (min)
1	A	177	450	真空/氮气	5
C2	A	177	450	仅真空	46
3	A	113	700	真空/氮气	2
4	A	113	700	真空/空气	5
C5	A	113	700	仅真空	22
6	B	1143	700	真空/氮气	12
C7	B	1143	700	仅真空	16
8	C	114	700	真空/氮气	14
C9	C	114	700	无	>80
10	D	113	700	真空/氮气	30
C11	D	113	700	真空/氮气 ⁵	105
C12	D	113	700	仅真空	65

¹ 六氟基钴酸锌催化剂:

A=叔丁醇配合物, 糊状, (30%固体), 如申请号 08/588,751 中所制备

B=甘醇二甲醚配合物, 粉末, 如美国专利 5,158,922 中所制备

C=叔丁醇/1K 聚(PO)二醇配合物, 如美国专利 5,482,908 中所制备

D=叔丁醇配合物, 粉末, 如美国专利 5,470,813 中所制备

² 以固体重量为基准的多元醇原料中的浓度

³ 催化剂和原料一起在 130℃ 和真空下进行汽提

⁴ 初始压力下降 50% 需要的时间

⁵ 仅对原料进行汽提

表 2 改善汽提对初始催化剂活性的影响					
实施例号	催化剂 ¹	Amt. ² (ppm)	原料	汽提条件 ³	初始 K_{app} ⁴ (min ⁻¹)
13	C	114	400mw 二醇	真空/氮气	0.30
C14	C	114	400mw 二醇	无	0.058
15	C	114	700mw 三醇	真空/氮气	0.28
C16	C	114	700mw 三醇	无	0.069
¹ 六氟基钴酸锌催化剂“C”为叔丁醇/1K 聚(P0)二醇配合物, 如美国专利 5,482,908 中所制备 ² 以固体重量为基准的多元醇原料中的浓度 ³ 催化剂和原料一起在 130℃ 和真空下进行汽提 ⁴ 由环氧丙烷分压的指数衰减度作为时间的函数的直线图测得的速度常数					

由多元醇 B 制得的泡沫具有的 1-3 循环的力 - 压碎值为 349/122/95.

- 5 结果表明, 高质量泡沫可由按照本发明方法汽提的原料/催化剂混合物制备的多元醇获得。

表3 汽提对多元醇性质的影响¹

实施 例号	产品	汽提条件 ²	P0 压力 (psia)	引发时间 (min)	粘度 (cps)	M _w /M _n	不饱和性 (meq/g)
17	4K 二醇	真空/氮气	25	11	944	1.15	0.0039
18	4K 二醇	真空/氮气	15	12	912	1.13	0.0039
C19	4K 二醇	仅真空	25	79	1010	1.30	0.0049
C20	4K 二醇	无	25	>100	1124	1.44	0.0051
C21	4K 二醇	无	25	45	1033	1.35	0.0047
22	6K 三醇	真空/氮气	25	5	1372	1.10	0.0041
23	6K 三醇	真空/氮气	12	6	1357	1.05	0.0040
C24	6K 三醇	无	25	49	1554	1.19	0.0045
C25	6K 三醇	无	40	25	1540	1.15	0.0042
26	3K 三醇	真空/氮气	25	2	615	1.07	0.0037
C27	3K 三醇	无	25	46	656	1.17	0.0038
¹ 采用的六氟基钴酸锌催化剂为“D”，叔丁醇配合物，如美国专利 5,470,813 中所制备，在最后多元醇中的用量为 25ppm							
² 催化剂和原料一起在 130℃ 和真空下进行汽提							

前述实施例仅用于说明；下述权利要求限定本发明的范围。