

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 65/26 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580008592.0

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 100503687C

[22] 申请日 2005.3.17

[21] 申请号 200580008592.0

[30] 优先权

[32] 2004.3.18 [33] DE [31] 102004013408.1

[86] 国际申请 PCT/EP2005/002848 2005.3.17

[87] 国际公布 WO2005/090440 德 2005.9.29

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.18

[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 R·鲁佩尔 E·鲍姆

T·奥斯特洛夫斯基 K·阿尔

E·布洛伊尔

[56] 参考文献

CN1355819A 2002.6.26

CN1397578A 2003.2.19

EP0705872A2 1996.4.10

审查员 陈 辉

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

用于合成聚氨酯的聚醚醇和制备聚醚醇的方法

[57] 摘要

本发明涉及聚醚醇以及通过在双金属氰化物 (DMC) 催化剂的存在下让环氧烷与任选已经与环氧烷反应的至少一种饱和 OH 组分反应制备聚醚醇的方法, 其中在反应之前或期间添加抗氧化剂。本发明还涉及将聚醚醇加工为聚氨酯的方法。

1、一种制备聚醚醇的方法，该方法包括在双金属氰化物催化剂的存在下让饱和环氧烷与至少一种饱和 OH 化合物或预先与饱和 OH 化合物低聚或聚合的环氧烷反应，其中，在反应之前或期间添加抗氧化剂，使用比双金属氰化物催化剂更多的抗氧化剂，以所使用的双金属氰化物催化剂的质量为基准计。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中所述抗氧化剂的总用量为所使用的双金属氰化物催化剂质量的至少 1.5 倍。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述抗氧化剂选自下列中的一种或多种化合物：位阻酚、N,N-二取代羟胺、位阻仲环胺、二芳基胺、有机膦酸衍生物、N,N-二取代胍化合物、草酰胺化合物、苯并呋喃和内酯。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中以所要制备的聚醚醇的质量为基准计，所述抗氧化剂以 7 - 4000ppm 的浓度使用。

5、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述抗氧化剂刚好在下列工艺步骤(a)-(g)之一之前添加：(a) 添加 OH 化合物，(b) 添加双金属氰化物催化剂，(c) 研磨双金属氰化物催化剂，(e) 除去水，(f) 添加环氧烷，(g) 环氧烷与 OH 化合物的反应。

6、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中以所要制备的聚醚醇的质量为基准计，双金属氰化物催化剂的量是 5 - 1000ppm。

7、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中获得了羟基值为 10 - 350mg KOH/g 的聚醚醇。

8、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中获得了 OH 官能度为 1 - 8 的聚醚醇。

9、一种制备聚氨酯的方法，该方法包括下列步骤：

A) 通过根据权利要求 1 或 2 的方法制备聚醚醇，

B) 让由步骤 A)获得的聚醚醇与异氰酸酯反应，形成聚氨酯。

用于合成聚氨酯的聚醚醇和制备聚醚醇的方法

本发明涉及通过 DMC 催化制备适于合成聚氨酯的高质量聚醚醇的方法以及由这些聚醚醇制备聚氨酯的方法。

聚醚醇是制备聚氨酯和聚氨酯泡沫塑料的重要原材料。聚醚醇通常通过环氧烷催化加成到 OH 官能化合物上来制备。在工业上使用的催化剂尤其是碱金属氢氧化物或双金属氰化物催化剂 (DMC 催化剂)。使用 DMC 催化剂的优点是: 与用碱金属氢氧化物的催化比较, 环氧烷的加成反应以更高的反应速率进行, 并且不希望有的副产物的形成减少。通过 DMC 催化合成聚醚醇的方法是已知的, 例如在 EP-B1-0862947、DD203735 或 WO 99/51661 中描述过。使用 DMC 催化剂的缺点首先是 DMC 催化剂的高敏感性, 其次是初始反应诱导困难, 这反映在长诱导时间上。DMC 催化剂的敏感性常常会导致催化剂活性的降低, 并因此部分或完全抑制环氧烷的反应。催化剂的活性降低不仅导致工艺不经济, 而且导致烷氧基化反应器的潜在不安全状态。此外, 必须提高催化剂的量和/或反应温度, 以补充活性的降低。虽然取决于聚醚醇的进一步用途, 少量的催化剂能够保留在产品中, 但在使用增加量的催化剂的反应的情况下, 必须进行复杂的提纯步骤来除去催化剂成分。另外, 降低的催化剂活性导致形成较低质量的聚醚醇, 即, 具有相对大量的杂质/副产物, 尤其低分子量化合物, 即使它们能够被分离, 也存在很大难度。制备聚氨酯或柔性或刚性泡沫塑料的这种聚醚醇的进一步加工结果同样获得了较低质量的产品, 这例如可以通过存在于聚醚醇中的副产物、尤其低分子量化合物 (例如甲醛) 的脱气来反映。

因此, 对于能防止或至少减低催化活性下降的利用 DMC 催化法制备聚醚醇的方法存在着需求。此外, 对于诱导时间缩短的利用 DMC 催化法制备聚醚醇的方法存在着需求。还需要制备高质量聚醚醇的 DMC 催化的

方法,其中仅需要少量的催化剂,使得可以省略分离催化剂的后处理步骤。同样,对于尤其适于制备聚氨酯(优选刚性和/或柔性泡沫塑料)并且仅具有少量的杂质(尤其低分子量化合物)的高质量聚醚醇存在着需求。

EP-B1-0 090 444 声称通过 DMC 催化法制备的聚醚醇的储存稳定性可以通过将常规抗氧化剂加入到所制备的聚醚醇中来增加。EP-B1-0 090 444 及其引用的文件提到了大量的这些化合物。现已令人惊奇地发现,在 DMC 催化的聚合步骤之前和/或期间添加特定的稳定剂化合物能够减低或甚至防止催化剂活性的降低和/或明显减少反应的诱导时间。这使得可以制备高质量聚醚醇。

本发明因此提供了通过在双金属氰化物(DMC)催化剂的存在下让饱和环氧烷与至少一种饱和 OH 化合物或预先与饱和 OH 化合物低聚或聚合的环氧烷反应来制备聚醚醇的方法。在本发明的方法中,在反应之前或期间添加抗氧化剂,使用比 DMC 催化剂更多的抗氧化剂(以所使用的 DMC 催化剂的质量为基准计)。

本发明进一步提供了聚醚醇,该聚醚醇可以按上述方式制备并且具有 1-8 的 OH 官能度,优选 30-300mg KOH/g 的羟基值,优选 10-1000ppm 的 DMC 催化剂浓度,进一步包括其量为 DMC 催化剂质量的至少 1.5 倍的抗氧化剂。

本发明同样提供了制备聚氨酯的方法,该方法包括下列步骤:

A) 通过以上方法制备聚醚醇,

B) 让由步骤 A) 获得的聚醚醇与异氰酸酯和/或多异氰酸酯反应,形成聚氨酯。

对于本发明来说,聚醚醇是具有一个以上的醚官能团和至少一个醇官能团的化合物。通过本发明方法制备的聚醚醇优选用于制备聚氨酯。聚醚醇可以在环氧烷与 OH 官能化合物(即,饱和 OH 化合物,或预先与饱和 OH 化合物低聚或聚合的环氧烷)的反应中制备。所述聚醚醇优选具有 1-8、更优选 1.5-6.5、尤其优选 2-6 的平均 OH 官能度。此外,所述聚醚醇优选具有 10-350mg KOH/g、更优选 30-300mg KOH/g 的羟基值。

羟基值通过标准方法（参见 Rompp, Lexikon der Chemie, 第3卷, 第10版, 第1852页, Thiem Verlag 1997）来测定。所述聚醚醇优选具有 50 - 5000mPas 的粘度；所述粘度根据 DIN 53015 在 25℃ 下测定。

用于本发明的 OH 官能化合物是饱和醇；适合的 OH 官能化合物优选是一元、二元或多元的脂族、芳族、线性、环状、直链和/或支化饱和醇，例如乙醇，丙醇，糖醇或糖类，例如水解淀粉和葡萄糖浆。含有其它官能团的羟基化合物例如羟基羧酸、羟基醛、羟基酮或氨基醇同样是适合的，只要所述其它官能团适用于 DMC 催化即可。所述其它官能团优选是位阻的。在本文中，位阻是指与该官能团相邻的至少一个位置、优选两个位置被烷基和/或芳基取代。烷基取代基可以优选具有 1 - 16 个碳原子，并且可以是饱和的、线性或环状的，支化或非支化的。

具有 2 - 8 个羟基的醇、优选在支化或非支化烷基链中或在环脂族框架中具有 2 - 8 个碳原子的脂族或环脂族醇通常用于本发明的目的。对于本发明来说，特别优选的是多官能醇，其选自甘油，三羟甲基丙烷，季戊四醇，二季戊四醇和第三季戊四醇，山梨醇，蔗糖，乙二醇及其同系物，例如二甘醇，丙二醇及其同系物，例如双丙甘醇，1,3-丙二醇，1,2-、1,3-、2,3-和 1,4-丁二醇以及戊二醇类和己二醇类，例如 1,5-戊二醇和 1,6-己二醇。低分子量醇（即，具有 1 - 8 个碳原子的醇）和相对高分子量醇均是适合的。同样适用于本发明目的的 OH 化合物是预先与一种或多种 OH 化合物低聚或聚合的环氧烷。这种低聚或聚合 OH 化合物还可以预先使用除了 DMC 催化剂以外的催化剂单独制备。所述 OH 化合物可以单独或作为与环氧烷、环氧烷混合物的混合物按连续、嵌段或无规方式在 DMC 催化剂的存在下反应。

还可以一起使用 H 官能化合物与所述 OH 官能化合物。H 官能化合物是具有至少一个 H 官能团并且在 DMC 催化作用下与环氧烷或聚环氧烷反应而不钝化该催化剂的化合物，该化合物优选是饱和的。

原则上可以使用适合于 DMC 催化的所有饱和的环氧烷。适合的环氧烷例如是环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、1,1-二甲基环氧乙烷和它们的混

合物。优选使用环氧乙烷和环氧丙烷以及它们的混合物。

环氧烷可以单独或以嵌段的形式加上，当使用两种以上的不同环氧烷时，作为混合嵌段按任意混合比使用。此外，环氧烷的混合比可以在合成的添加过程中连续或间断改变。在活化之后，如果适当的话，可以将其它 OH 官能化合物并行引入到所述环氧烷中，如在 DD 203734/735 中所述那样。聚醚链的结构可以根据所述聚醚醇的用途而改变。因此，在聚醚醇用于柔性聚氨酯块状泡沫塑料的情况下，优选在所述链的末端加上基本上由环氧丙烷组成、优选完全由环氧丙烷组成的嵌段。在聚醚醇用于模塑柔性聚氨酯材料的情况下，优选在所述链的末端加上基本上由环氧乙烷组成、优选完全由环氧乙烷组成的嵌段。

原则上还可以使用能够与环氧烷聚合的饱和化合物，只要它们没有抑制 DMC 催化剂或使 DMC 催化剂中毒的官能团即可。适合的此类化合物例如是未取代或取代的（例如卤素取代的）C₅-C₁₂-烯烃氧化物，氧杂环丁烷类，内酯和/或酸酐，例如甲基氧杂环丁烷、己内酯、马来酸酐和/或邻苯二甲酸酐。

环氧烷的反应可以在通常用于制备聚醚醇的条件下进行，如在由 Günter Oertel 编辑的 *Kunststoffhandbuch*, 第 7 卷, “聚氨酯”, Karl Hanser Verlag, Munich, 1993, 第 3 版, 第 63-65 页中所述的。该制备优选在保护气氛下, 尤其在氮气和/或氩气气氛下进行。

环氧烷在低分子量 OH 官能化合物和/或 H 官能化合物、尤其具有 2-8 个碳原子的醇上的加成反应优选在 1-20 巴、尤其 2-10 巴的压力以及 60-140℃、尤其 80-130℃ 的温度下进行。

反应的开始通过温度和压力的增加来指示。反应的诱导时间由添加反应剂的时间到达到最高温度或最大压力的时间测定，其中采用作为最高温度或最大压力出现的第一最大值测定诱导时间。

对于本发明来说，原则上可以使用现有技术中已知的所有类型的 DMC。优选使用通式 (1) 的双金属氰化物催化剂：



其中

M^1 是选自 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mo^{4+} 、 Mo^{6+} 、 Al^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Sr^{2+} 、 W^{4+} 、 W^{6+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cd^{2+} 中的金属离子，

M^2 是选自 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{3+} 、 V^{4+} 、 V^{5+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Rh^{3+} 、 Ru^{2+} 、 Ir^{3+} 中的金属离子，

M^1 和 M^2 是相同或不同的，

A 是选自卤离子、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰根、硫氰酸根、异氰酸根、氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根中的阴离子，

X 是选自卤离子、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰根、硫氰酸根、异氰酸根、氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根中的阴离子，

L 是选自醇、醛、酮、醚、聚醚、酯、脲、酰胺、腈、硫化物中的水混溶性配体，

和

选择 a、b、c、d、g 和 n，使得该化合物是电中性的，和

e 是所述配体的配位数或 0，

f 是大于 0 的分数或整数或等于 0，

h 是大于 0 的分数或整数或等于 0。

此类化合物一般是已知的，例如可以按照 EP-B1-0 862 947 所述的方法通过将水溶性金属盐的水溶液与六氰金属化物(hexacyanometalate)，尤其盐或酸的水溶液合并，视需要而定在两种溶液的合并期间或之后添加水溶性配体来制备。

DMC 催化剂通常作为固体制备，并且照这样使用。该催化剂一般作为粉末或悬浮液使用。然而，同样可以采用本领域技术人员已知的使用催化剂的其它方式。在一个优选实施方案中，DMC 催化剂用惰性或非惰性悬浮介质通过适当的措施（例如研磨）分散，所述介质例如可以是所要生产的产品或中间产物。这样生产的悬浮液如果适当的话在通过本领域技术人员已知的方法（例如，用或不用惰性气体比如氮气和/或惰性气体汽提）除

去干扰量的水之后使用。适合的悬浮介质例如是甲苯，二甲苯，四氢呋喃，丙酮，2-甲基戊酮，环己酮以及根据本发明的聚醚醇和它们的混合物。该催化剂优选作为在多元醇中的悬浮液使用，如 EP-A-0 090 444 所述的。

在本发明的聚醚醇合成中，通常使用基于预计的终产物的质量计的 5 - 1000ppm 优选 10 - 500ppm 的 DMC 催化剂。

对于本发明来说，抗氧化剂是适于抑制聚醚醇的自氧化的一种或多种化合物。用于本发明目的的抗氧化剂因此是自由基清除剂和/或过氧化物分解剂和/或金属离子钝化剂。它们通常是用于增加聚醚醇的储存稳定性的化合物。该抗氧化剂优选是有机化合物。另外，用于本发明目的的抗氧化剂是适于聚醚的 DMC 催化的合成的化合物。适于本发明的抗氧化剂是选自下列组中的一种或多种化合物：

- (i) 位阻酚类和/或
- (ii) N,N-二取代羟胺和/或
- (iii) 环胺和/或
- (iv) 二芳基胺和/或
- (v) 有机亚磷酸酯和亚膦酸酯和/或
- (vi) N,N-二取代脍化合物和草酸的酰胺化合物和/或
- (vii) 内酯。

所述(i)组的化合物例如是：

- (i)a 生育酚类：

例如 α -生育酚， β -生育酚， γ -生育酚， δ -生育酚和它们的混合物；

(i)b 在酚环的至少两个位置上、优选至少在 2 和 4 位上被烷基取代的酚类，其中烷基可以是线性、支化或环状的，优选各自具有 1 - 16 个碳原子。这种酚类例如是三烷基化一元酚，例如：

2,6-二叔丁基-4-甲基酚，2-丁基-4,6-二甲基酚，2,6-二叔丁基-4-甲氧基酚，2,6-二叔丁基-4-乙基酚，2,6-二叔丁基-4-正丁基酚，2,6-二叔丁基-异丁基酚，2,6-二环戊基-4-甲基酚，2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基酚，2,6-二(十八烷基)-4-甲基酚，2,4,6-三环己基酚，2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基酚，线

性壬基酚类或在侧链上支化的壬基酚类,例如 2,6-二壬基-4-甲基酚, 2,4-二甲基-6-(1'-甲基十一烷-1'-基)酚, 2,4-二甲基-6-(1'-甲基十七烷-1'-基)酚, 2,4-二甲基-6-(1'-甲基十三烷-1'-基)酚, 以及它们的混合物;

(i)c 烷基硫代烷基酚:

例如, 2,4-二辛基硫代甲基-6-叔丁基酚, 2,4-二辛基硫代甲基-6-甲基酚, 2,4-二辛基硫代甲基-6-乙基酚, 2,6-双十二烷基硫代甲基-4-壬基酚和它们的混合物;

(i)d 二酚的硫醚, 例如其中苯酚单元各自在环的两个或三个位置上携带烷基的化合物, 其中烷基可以是线性、支化或环状的, 优选各自具有 1 - 16 个碳原子, 例如:

2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基酚), 2,2'-硫代双(4-辛基酚), 4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基酚), 4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基酚), 4,4'-硫代双(3,6-二仲戊基酚), 4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫化物和它们的混合物;

(i)e 烷叉基双酚, 例如其中苯酚单元各自在环的两个或三个位置上携带烷基的化合物, 其中烷基可以是线性、支化或环状的, 优选各自具有 1 - 16 个碳原子, 还可以携带其它取代基, 例如 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基酚), 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基酚), 2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-丁基酚), 2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)酚], 2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基酚), 2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基酚), 2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基酚), 2,2'-乙叉基双(4,6-二叔丁基酚), 2,2'-乙叉基双(6-叔丁基-4-异丁基酚), 2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基酚], 2,2'-亚甲基双[6-(α,α -二甲基苄基)-4-壬基酚], 1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷, 2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基-苄基)-4-甲基酚, 1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基-苯基)丁烷, 1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷, 乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟苯基)丁酸酯], 双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)-二环戊二烯, 1,1-双(3,5-二甲基-2-羟苯基)丁烷, 2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基)丙烷, 2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷, 1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷, 例如还有(3,5-二叔丁基-4-羟

苯基)丙酸甲酯, (3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯, N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺), 四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸)]甲烷, 2,2'-草酰胺基双[乙基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸酯, 三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯和它们的混合物。

所述(ii)组的化合物例如是:

N,N-二苄基羟基胺, N,N-二乙基羟基胺, N,N-二辛基羟基胺, N,N-二月桂基羟基胺, N,N-二(十四烷基)羟基胺, N,N-二(十六烷基)羟基胺, N,N-二(十八烷基)羟基胺, N-十六烷基-N-十八烷基羟基胺, N-十七烷基-N-十八烷基羟基胺, 由氢化牛油脂肪胺获得的 N,N-二烷基羟基胺和它们的混合物。

所述(iii)组的化合物例如是:

在氮官能团邻近被烷基化的环状仲胺, 例如烷基化哌啶, 例如 2,2,6,6-四甲基哌啶, N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯, 双(N-甲基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯和它们的混合物; 和/或

所述(iv)组的化合物例如是:

二苯基胺类, 丁基二苯基胺类, 辛基二苯基胺类, N-烯丙基二苯基胺, 4-异丙氧基-N,N-二苯基胺, 4-二甲基苄基-N,N-二苯基胺, N-苄基-2-萘基胺, N-苄基-1-萘基胺和它们的混合物。

所述(v)组的化合物例如是:

亚磷酸和磷酸的烷基酯和/或芳基酯, 例如亚磷酸三苯酯, 亚磷酸二苯基烷基酯, 亚磷酸苯基二烷基酯, 亚磷酸三(壬基苯基)酯, 亚磷酸三月桂基酯, 亚磷酸三(十八烷基)酯, 亚磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯, 二异癸基季戊四醇二亚磷酸酯, 双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯, 双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯, 双异癸基氧基季戊四醇二亚磷酸酯, 双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯, 双(2,4,6-三叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯, 三硬脂基山梨醇基三亚磷酸酯, 四(2,4-二叔丁基苯基)-4,4'-亚联苯基二亚磷酸酯, 6-异辛基氧基-2,4,8,10-四-叔丁

基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂-磷杂环辛烯, 6-氟-2,4,8,10-四-叔丁基-12-甲基二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂-磷杂环辛烯, 双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲基亚磷酸酯, 双(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙基亚磷酸酯和它们的混合物。

所述(vi)组的化合物例如是:

N,N'-取代或二取代的胼衍生物, 草酸的芳基化二酰胺和/或芳基化水杨酸衍生物, 例如:

N,N'-二苯基草酰胺, N-水杨醛基-N'-水杨酰基胼, N,N'-双(水杨酰基)胼, N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟苯基-丙酰基)胼, 3-水杨酰基氨基-1,2,4-三唑, 双(苄叉基)(草酸二酰胼), N,N'-草酰二苯胺, 间苯二甲酸二酰胼, 癸二酸双(苯基酰胼), N,N'-二乙酰基(己二酸二酰胼), N,N'-双(水杨酰基)(草酸二酰胼), N,N'-双(水杨酰基)(硫代丙酸二酰胼)和它们的混合物。

所述(vii)组的化合物例如是如在 EP-A1-1 291 384 或 EP-B1-0 644 190 中所述的苯并呋喃酮。

抗氧化剂可以一起或逐渐添加。同样可以单独地、逐渐或一起添加多种抗氧化剂。由在组(i)到(viii)之一内的化合物的混合物或不同组的化合物的混合物组成的抗氧化剂同样是适合的。

优先选择在后处理过程中分离简单和/或适于聚氨酯合成的抗氧化剂, 使得它们能够保留在聚醚醇中, 该方法可以不需要用于除去抗氧化剂的后处理步骤。

抗氧化剂在环氧烷与该一种或多种 OH 化合物的 DMC 催化的反应之前添加。该添加优选在其中能够由于外部加热或由于释放的热而出现超过 50°C 的温度的工艺步骤之前进行; 这种步骤尤其是: (a) 添加 OH 化合物, (b) 添加 DMC 催化剂, (c) 研磨 DMC 催化剂, (d) 除去悬浮介质, (e) 除去水, (f) 添加环氧烷, (g) 环氧烷与 OH 化合物的反应。优选选择刚刚在以下工艺步骤之前添加抗氧化剂: 引入 DMC 催化剂, 引入 OH 化合物, 引入环氧烷, 如果存在的以下步骤: 使用惰性或非惰性悬浮介质研磨固体 DMC 催化剂, 除去该悬浮介质, 脱水。

抗氧化剂可以以 10 - 4000ppm/化合物, 优选 20 - 3000ppm/化合物的量使用, 以所要制备的聚醚醇的质量为基准计。该抗氧化剂以大于 DMC 催化剂的量的总量使用, 其中术语“量”是指催化剂的质量。优先选择大于 1 的抗氧化剂与 DMC 催化剂的质量比, 以所使用的催化剂的质量为基准计。优选选择抗氧化剂的用量为催化剂用量的至少 1.5 倍, 更优选 1.5 - 1000 倍, 最优选 2 - 500 倍。

如果适当, 可以按本领域技术人员已知的惯用量添加更多的抗氧化剂和/或其它抗氧化剂用于储存和进一步加工产品。

根据本发明制备的聚醚醇可以优选用于制备聚氨酯, 例如刚性或柔性泡沫塑料形式的聚氨酯, 包埋组合物, 涂料或交联剂。聚氨酯可以按照本身已知的方法通过让聚醚醇与异氰酸酯或多异氰酸酯反应来制备, 如在 *Kunststoff-Handbuch*, 第 VII 卷, “聚氨酯”, 第三版, 1993 年, Dr. G. Oertel 编辑(Carl Hanser Verlag Munich)中所述的。取决于所需的聚氨酯的性能, 可以单独使用本发明的聚醚醇, 或与具有至少两个可与异氰酸酯基反应的氢原子的其它化合物一起使用本发明的聚醚醇。具有至少两个能够与异氰酸酯基反应的氢原子并且能够与本发明的聚醚醇一起用于与多异氰酸酯反应的化合物包括聚醚醇, 如果适当的话, 还有双官能或多官能醇和具有 62 - 1000g/mol 的分子量的胺, 称为扩链剂和交联剂。还可以使用催化剂、发泡剂和常用助剂和/或添加剂。

以下通过实施例说明本发明。

实施例

实施例 1 (对比例):

将 0.03g 的如 EP-B1-0 862 947 中实施例 1 所述制备的 DMC 催化剂(对应于 150ppm)加入到 10g 的分子量 (Mw) 为 400g/mol 的聚丙二醇(下文称之为 PPG 400)中, 用出自 IKA 的 Ultra-Turrax T 25 分散装置分散 5 分钟, 获得浓缩物。添加另外 120g 的 PPG400, 用 Ultra-Turrax 将该混合物再次均化 5 分钟。然后将该 PPG 400/DMC 混合物投入到搅拌高压釜内, 在 100℃和 3 毫巴下抽空 2 小时。随后在 130℃下引入 70g 的环氧丙烷。

在升高温度和压力之后，记录最大值，由此确定反应的诱导时间，该诱导时间同时用作催化活性的衡量标准。为测定诱导时间而选择的时间点是达到第一最大值（温度或压力的最大值）的时间。在全部环氧丙烷反应（这可以通过压力下降到恒定水平来确认）之后，用氮气使高压釜变成惰性，从高压釜中排出聚醚醇，进行分析。

实施例 2:

工序如实施例 1 所述，只是在抽空阶段之后立即将 0.2g(1000ppm)的 2,6-二叔丁基-4-甲基酚（BHT）加入到反应混合物中。

实施例 3:

工序如实施例 1 所述，只是在抽空阶段之前将 0.2g(1000ppm)的 BHT 加入到反应混合物中。

实施例 4:

工序如实施例 1 所述，只是在抽空阶段之后将 0.2g(1000ppm)的 α -生育酚加入到反应混合物中。

实施例 5:

工序如实施例 1 所述，只是将 0.1g(500ppm)的 N,N-双十六烷基羟基胺加入到反应混合物中。

实施例 6:

工序如实施例 1 所述，只是在抽空阶段之后将 0.1g(500ppm)的亚磷酸三苯酯加入到反应混合物中。

实施例 7:

工序如实施例 1 所述，只是在抽空阶段之后将 0.5g(2000ppm)的 N,N-二苯基草酰胺加入到反应混合物中。

实施例 8（对比例）:

工序如实施例 1 所述，只是反应使用 0.005g(25ppm)的 DMC 催化剂进行。

实施例 9:

工序如实施例 8 所述，只是在抽空阶段之后立即将 0.05g(250ppm)的

BHT 加入到反应混合物中。

实施例 10:

工序如实施例 8 所述, 只是在抽空阶段之前将 0.05g(250ppm)的 BHT 加入到反应混合物中。

实施例 11:

工序如实施例 8 所述, 只是在抽空阶段之后立即将 0.01g(50ppm)的 BHT 加入到反应混合物中。

实施例 12 (对比例):

在 20L 搅拌釜反应器中, 将 3200g 的平均摩尔质量为约 1000g/mol 的甘油丙氧基化物与 11g 的 5.53% DMC 催化剂悬浮液混合, 将该混合物在 120℃和大约 40 毫巴的真空下脱水, 直至水含量低于 0.02%为止。随后引入大约 400g 的环氧丙烷, 等候反应开始, 这能够在 21 分钟之后通过温度的短暂增高和反应器压力的快速下降来确认。随后经大约 2.5 小时计量加入包括 14910g 环氧丙烷和 1940g 环氧乙烷的 16450g 混合物。在达到恒定的反应器压力后, 在减压下蒸馏出未反应的单体和其它挥发性成分, 再排出产物。所获得的无色聚醚醇具有下列性能: OH 值: 49.4mg KOH/g, 酸值: 0.053mg KOH/g, 水含量: 0.011%, 粘度 (25℃): 716mPas, Mw: 4704g/mol, D: 1.381。

实施例 13:

工序如实施例 12 所述, 只是在使高压釜惰性化之后将 10g 的 BHT (500ppm, 基于最终量) 加入到反应混合物中。在仅仅 3 分钟后记录到了反应的开始。所获得的无色聚醚醇具有以下性能: OH 值: 48.2mg KOH/g, 酸值: 0.027mg KOH/g, 水含量: 0.009%, 粘度 (25℃): 543mPas, 分子量 (Mw): 3844g/mol, 密度 (D): 1.101。

表 1 示出了实施例 1-11 的结果。

表 1:

实施例	DMC 的量 [ppm]	稳定剂	量 [ppm]	诱导时间 (分钟)
1	150	-	-	14
2	150	BHT	1000	4
3	150	BHT	1000	5
4	150	α -生育酚	1000	5
5	150	双十六烷基羟胺	500	7
6	150	亚磷酸三苯酯	500	4
7	150	二苯基草酰胺	2000	2
8	25	-	-	27
9	25	BHT	250	6
10	25	BHT	250	5
11	25	BHT	50	10