



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103429638 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 22

(21) 申请号 201180061152. 7

WO 2009152954 A1, 2009. 12. 23,

(22) 申请日 2011. 12. 19

WO 2006094979 A2, 2006. 09. 14,

(30) 优先权数据

EP 2028211 A1, 2009. 02. 25,

10195882. 5 2010. 12. 20 EP

US 2009048420 A1, 2009. 02. 19,

EP 1577334 A1, 2005. 09. 21,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

审查员 李娟

2013. 06. 19

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/073164 2011. 12. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/084762 DE 2012. 06. 28

(73) 专利权人 拜耳知识产权有限责任公司

地址 德国蒙海姆

(72) 发明人 K. 洛伦茨 J. 霍夫曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C08G 65/00(2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1528073 A1, 2005. 05. 04,

权利要求书1页 说明书21页

(54) 发明名称

聚醚多元醇的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及通过 DMC 催化的氧化烯加成到包含酸性硫酸盐的起始剂化合物上来制备聚醚多元醇的方法、其用于制备聚氨酯的用途和包含本发明的聚醚多元醇的聚氨酯。

1. 聚醚多元醇(1)的制备方法,所述聚醚多元醇具有3 mg KOH/g至150 mg KOH/g的OH-值,其特征在于,

(i) (i-1) 使H-官能起始剂化合物A1.1)与一种或多种氧化烯A1.2)在碱性催化剂存在下反应,得到具有等效摩尔质量为53 Da至350 Da的烷氧基化物,然后

(i-2)用硫酸中和组分A1),其中通过添加硫酸如此进行粗制氧化烯加成产物的碱性聚合活性中心的中和,以至于对于所使用的酸的66摩尔%至100摩尔%而言,只有第一离解步骤对粗制聚合物中所含的催化剂量的中和起作用,并且其中免于分离所形成的盐,得到组分A),和

(ii) 然后在DMC催化剂B2)存在下使组分A)与一种或多种氧化烯B1)反应。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于,在步骤(i-2)后,在步骤(i-3)中在1至500毫巴的绝对压力下和在20至200°C的温度下除去反应水和随酸引入的痕量水。

3. 根据权利要求1或2的方法,其中选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属氢化物、碱土金属氢化物、碱金属羧酸盐和碱土金属羧酸盐的至少一种化合物作为碱性催化剂。

4. 根据权利要求1或2的方法,其中使用碱金属氢氧化物作为碱性催化剂。

5. 根据权利要求1或2的方法,其中使用氢氧化钠、氢氧化钾和/或氢氧化铯作为碱性催化剂。

6. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于,所述碱性催化剂的浓度为40 ppm至5,000 ppm,基于所得到的产物量A1)计。

7. 根据权利要求1或2之一的方法,其特征在于,使用至少一种胺作为碱性催化剂。

8. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于,在步骤(ii)中,将起始剂多元醇和DMC催化剂B2)预先引入反应器体系中,并将组分A)与一种或多种氧化烯B1)一起连续供入。

9. 根据权利要求8的方法,其特征在于,在步骤(ii)中,使用部分量的组分A)或已预先单独制备的根据权利要求1的聚醚多元醇(1)作为起始剂多元醇。

10. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于,在步骤(ii)中,将全部量的组分A)和DMC催化剂预先引入并且将一种或多种H-官能起始剂化合物与一种或多种氧化烯B1)一起连续供入。

11. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于,在步骤(ii)中,将起始剂多元醇和部分量的DMC催化剂B2)预先引入反应器体系中,并将组分A)与一种或多种氧化烯B1)和DMC催化剂一起连续供入且将聚醚多元醇(1)作为反应产物从反应器体系中连续移出。

12. 根据权利要求11的方法,其特征在于,在步骤(ii)中,使用部分量的组分A)或已预先单独制备的根据权利要求1的聚醚多元醇(1)作为起始剂多元醇。

13. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于,在步骤(i-1)中待计量加入的氧化烯A1.2)包含至少10%环氧乙烷。

聚醚多元醇的制备方法

[0001] 本发明的主题是用于制备聚醚多元醇的无后处理的方法、可通过所述无后处理的方法获得的聚醚多元醇以及本发明的聚醚多元醇用于制备聚氨酯的用途。

[0002] 适用于制备聚氨酯的聚醚多元醇可通过各种制备方法获得。一方面碱催化的氧化烯加成到H-官能起始剂(Starter)化合物上和另一方面使用双金属氰化物化合物作为催化剂(“DMC催化剂”)对氧化烯加成到H-官能起始剂化合物上在工业规模上非常重要。通过(路易斯)酸催化的氧化烯加成到合适的起始剂化合物上是次要的。

[0003] 在碱金属氢氧化物催化下随着聚合物摩尔质量提高,不合意的副反应显著增加。特别地,在此应提到环氧丙烷异构化成烯丙醇,其在高当量重量(或低OH-值)时造成反应混合物中高比例的单官能聚醚物类。所述单官能聚醚分子对聚氨酯体系的完全固化性能和物理性质状况具有不利影响。

[0004] 通过使用DMC催化剂能推动氧化烯,特别是环氧丙烷加成到H-官能起始剂化合物上直至获得极低的OH-值,而没有显著发生上文提到的环氧丙烷生成烯丙醇的异构化。例如US-A 5,470,813、EP-A 700 949、EP-A 743 093、EP-A 761 708、WO-A 97/40086、WO-A 98/16310和WO-A 00/47649中描述的高活性DMC催化剂此外具有极高活性并能在极低催化剂浓度(25 ppm或更低)下制备聚醚多元醇,以致不再必须从最终产物中分离出催化剂。典型实例是EP-A 700 949中描述的高活性DMC催化剂,其除双金属氰化物-化合物(例如六氰合钴酸(III)锌)和有机络合配体(例如叔丁醇)外还包含具有数均分子量大于500 g/mol的聚醚多元醇。

[0005] DMC催化剂的一个特征是它们对例如由大量起始剂,如乙二醇、丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、山梨糖醇或蔗糖造成的高羟基浓度和反应混合物的极性杂质的显著敏感性。那样的话DMC催化剂无法在反应引发阶段期间转化成聚合活性形式,或已进行的氧化烯加成反应会由于连续加入高浓度羟基和极性杂质而停顿。杂质可以例如是水,具有大量紧邻存在的羟基的化合物,如碳水化合物和碳水化合物衍生物,或具有碱性基团的化合物,例如胺。具有紧邻存在的羰基或与羟基相邻的羰基的物质也对催化剂活性具有不利影响。但是,为了使DMC催化的氧化烯加成反应能经受具有高OH-基团浓度的起始剂或具有被视为催化剂毒物的杂质的起始剂,必须降低羟基浓度或使催化剂毒物无害。为此,首先可以由这些起始剂化合物借助碱催化制备预聚物,所述预聚物随后在后处理后借助DMC催化转化成高摩尔质量的所需氧化烯加成产物。这种程序的缺点在于借助碱催化获得的预聚物必须非常小心地后处理以防止由该预聚物引入的痕量碱性催化剂使DMC催化剂失活。

[0006] 通过WO-A 97/29146中公开的连续计量加入起始剂可克服这种缺点。在这种情况下,并非预先将关键的起始剂化合物引入反应器中,而是在反应过程中与氧化烯一起连续供应到反应器中。在这种方法中可预先引入预聚物作为该反应的启动介质,也可以使用少量要制备的产物本身作为启动介质。由此省略必须首先单独制备适合进一步氧化烯加成的预聚物的必要性。

[0007] 同样地,可以根据如WO-A 98/03571中描述的方法无后处理地完全连续制备聚醚多元醇。在这种情况下,除一种或多种氧化烯和一种或多种起始剂外,也将DMC催化剂连续

供应至在烷氧基化条件下的反应器或反应器体系,并在可预先选择的平均停留时间后从反应器或反应器体系连续取出产物。

[0008] 连续计量加入起始剂的方法和完全连续的聚醚多元醇制备法的缺点都在于,具有嵌段结构的聚醚,特别是具有短的内部嵌段的那些,只能非常困难地制备:在连续计量加入起始剂的方法的情况下,起始剂的计量加入必须在第一氧化烯嵌段的计量加入结束前已经结束,以获得具有均匀分布的嵌段长度的产物。在需要具有嵌段等效摩尔质量(Blockäquivalentmolmassen)为53 Da至350 Da的内部嵌段时这特别困难,因为随之必须如此提高计量加入的原料流中的起始剂与氧化烯的比率,以至于又存在达到羟基和极性杂质的临界浓度的危险。在这样的情况下,催化剂在起始剂计量加入阶段的过程中越来越损失活性,这可通过例如由于递增的游离氧化烯浓度造成的反应器中的压力提高观察到。在完全连续的聚醚多元醇制备法中,为了具有嵌段结构的产物,必须安装昂贵的连续通流的反应器级联和停留时间段。此外,连续计量加入起始剂法和完全连续的方法都不太适合在没有后处理的情况下将高熔点起始剂化合物或在熔点以下分解的起始剂化合物,例如糖、山梨糖醇或季戊四醇转化成长链多元醇。这样的起始剂的计量加入必须经由复杂加热的计量段或在溶液中进行。

[0009] “等效摩尔质量”被理解为是指包含活性氢原子的材料的总质量除以活性氢原子数。在含有羟基的材料的情况下,其通过下列公式计算:

[0010] 等效摩尔质量 = $56,100 / \text{OH-值} [\text{mg KOH/g}]$ 。

[0011] 可以例如根据DIN 53240的说明滴定测定或用NIR分光测定OH-值。

[0012] EP-A 0 090 445中要求保护添加催化剂“助催化剂”以提高老一代DMC催化剂的活性。这样的“助催化剂”是至少二价金属阳离子和无金属的阴离子的盐和/或无金属的酸。将该“助催化剂”单独添加到催化剂/起始剂混合物中。要强调,必须不存在碱金属盐,因为这些降低DMC催化剂的活性。考虑到这种背景,本发明特别令人惊讶。

[0013] EP-A 1 400 281中要求保护含盐的,特别是含碱金属卤化物的DMC催化剂,其导致具有降低的高分子杂质含量的聚醚。但是,在本发明中,含有氯化钾的起始剂经证实完全不合适,因为没有观察到催化剂活化。

[0014] EP-A 1 577 334中要求保护在用连续计量加入起始剂的DMC-催化的氧化烯加成法中优选磷酸酸化的起始剂,如果要用DMC催化制备相对短链的聚醚,即在计量加入阶段期间存在相对高的起始剂/氧化烯比率,这带来提高的催化剂寿命。没有提到(酸性)盐的添加。在本发明范围内进行的研究表明,含磷酸盐的起始剂化合物阻碍DMC催化剂的活化。

[0015] WO-A 99/14258中同样要求保护在用连续计量加入起始剂的DMC催化的氧化烯加成法中的经酸化的起始剂。仍强调磷酸作为特别优选的酸。没有提到硫酸的盐。

[0016] US-B 6,642,423要求保护获得具有含环氧乙烷的内部嵌段的聚醚的方法。这些可通过DMC催化的环氧乙烷加成到低分子起始剂化合物,如甘油上、接着添加环氧丙烷嵌段或富含环氧丙烷的嵌段而在一个阶段中直接获得。该方法没有利用硫酸盐的存在将抑制高分子杂质形成的有利作用,并且此外非常昂贵,因为与低分子起始剂化合物,如甘油接触的DMC催化剂只能在极高的浓度下活化。

[0017] EP-A 1 528 073中要求保护在反应器中两阶段制备具有环氧乙烷末端嵌段的典型长链多元醇。在每种情况下由前一批次产生的残留碱度在计量加入用于下一批次的起始

剂和DMC催化剂之前或过程中通过添加酸除去,所述酸形成在可溶于具有环氧乙烷末端嵌段的长链多元醇中的盐。通常只有烷基苯磺酸适用于此,因为留在反应器中的多元醇残留物具有高等效摩尔质量并且不能溶解纯无机酸的盐。在使用烷基苯磺酸时不利的是高成本,这一方面由酸的高价格,另一方面由该酸相对较高的摩尔质量造成。此外,所要求保护的方法始终还需要后处理步骤,如蒸馏/过滤或离子交换,其中除去以常规方式获得的大量盐。

[0018] WO-A 2006/094979要求保护用于制备DMC催化剂的简化方法,其中由于在催化剂沉淀过程中存在强无机酸,原位制备氰基金属酸盐。如此制成的催化剂是传统DMC催化剂,仅用其不能实现用于制备具有具有嵌段等效摩尔质量为53 Da至350 Da的具有内部嵌段的长链嵌段共聚醚的无后处理的一锅法。

[0019] 在WO-A 01/53381中,使用路易斯酸或布朗斯台德酸与DMC催化剂的组合,其应导致缩短启动氧化烯加成反应时的诱导期。没有明确通过某些酸/酸性盐与DMC催化剂的组合可获得的对聚醚品质的协同效应;相反,所得聚醚多元醇的分析数据,特别是伯羟基的含量的含量,直接了当地表明了同时进行的酸催化或DMC催化的氧化烯加成反应。

[0020] EP-A 1 073 689中要求保护在路易斯酸性条件下进行的具有OH-值为100至150 mg KOH/g的多元醇前体的制备,接着DMC-催化的环氧丙烷加成步骤。不进行路易斯酸性催化剂(基本上是镧系元素的全氟烷基磺酸盐)与DMC步骤前的前体的分离。因此这是无后处理的一锅法,但是其中,在EP-A 0 855 417中描述的路易斯酸催化剂形成挥发性副产物的引人注目的倾向及其高成本被认为是不利的。

[0021] WO-A 2007/082596教导了用碱金属盐或铵盐改性的DMC催化剂的制备,其以提高的活性为特征。用WO-A 2007/082596中公开的方法不可能进行由低分子起始剂化合物开始的无后处理的方法。根据WO 2007/082596的教导无法实现含硫酸盐的起始剂在分子杂质形成方面的积极作用。

[0022] 目的因此是提供以低倾向于形成分子杂质为特征的用于制备聚醚多元醇的无后处理的方法。本发明的方法优选也应适合提供具有特别亲水的内部嵌段的聚醚多元醇。此外,相较于仅基于根据现有技术的无填料聚醚多元醇的柔性泡沫,基于根据本发明的聚醚多元醇的聚氨酯-柔性泡沫具有更高的压硬(Stauchhärte)。

[0023] 令人惊讶地已发现,上述目的通过聚醚多元醇(1)的制备方法得以实现,所述聚醚多元醇(1)具有3 mg KOH/g至150 mg KOH/g,优选10 mg KOH/g至60 mg KOH/mg,特别优选20 mg KOH/g至50 mg KOH/g的OH-值,其特征在于,

[0024] (i) (i-1) 使H-官能起始剂化合物A1.1)与一种或多种氧化烯A1.2)在碱性催化剂存在下反应,得到具有等效摩尔质量为53 Da至350 Da的烷氧基化物,然后

[0025] (i-2) 用硫酸中和组分A1),其中通过添加硫酸如此进行粗制环氧烷加成产物的碱性聚合活性中心的中和,以至于对所使用的酸的66摩尔%至100摩尔%而言,仅第一离解步骤对粗制聚合物中所含的催化剂量的中和起作用,并且其中免于分离所形成的盐,得到组分A),和

[0026] (ii) 然后使组分A)与一种或多种氧化烯B1)在DMC催化剂B2)存在下反应。

[0027] 本发明的另外的主题是可根据本发明的方法获得的包含酸性硫酸盐的聚醚多元醇,这些聚醚多元醇用于制备聚氨酯的用途和包含本发明的聚醚多元醇的聚氨酯。

[0028] 在本发明的方法的一个实施方式中,将酸性硫酸盐A2)单独添加到聚醚多元醇A1)中,并且随后使可如此获得的组分A)在步骤ii)中进一步反应。基于A1)的量计,将A2)以95至12,000 ppm的量,优选以95至2,400 ppm的量,且特别优选以95至1,700 ppm的量添加到A1)中。

[0029] 酸性硫酸盐A2)被理解为是指硫酸氢盐A2.1)和硫酸盐A2.2),其中A2.1) : A2.2)的重量比为50-100 : 50-0。

[0030] 硫酸氢盐A2.1)是

[0031] 碱金属-(即Li、Na、K、Rb、Cs)硫酸氢盐,

[0032] 碱土金属-(即Be、Ca、Mg、Sr、Ba)硫酸氢盐,或

[0033] 通式 $[NR^1R^2R^3H]^+[HSO_4]^-$ 的硫酸氢铵,其中

[0034] $R^1R^2R^3$ 可以彼此独立地为H、 C_1-C_{20} -烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基)、 C_5-C_{20} -环烷基(例如环戊基、环己基)、 C_6-C_{20} 芳基(例如苯基),且其中残基 R^1 、 R^2 和/或 R^3 也可以彼此如此相连,以产生环铵离子,如哌嗪鎓、咪唑啉鎓、吡啶鎓、吗啉鎓,和

[0035] 硫酸盐A2.2)是

[0036] 碱金属-(即Li、Na、K、Rb、Cs)硫酸盐,

[0037] 碱土金属-(即Be、Ca、Mg、Sr、Ba)硫酸盐,或

[0038] 通式 $[NR^1R^2R^3H]^+[HSO_4]^-$ 的硫酸铵,其中

[0039] $R^1R^2R^3$ 可以彼此独立地为H、 C_1-C_{20} -烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基)、 C_5-C_{20} -环烷基(例如环戊基、环己基)、 C_6-C_{20} 芳基(例如苯基),且其中残基 R^1 、 R^2 和/或 R^3 也可以彼此如此相连,以产生环铵离子,例如哌嗪鎓、咪唑啉鎓、吡啶鎓、吗啉鎓。

[0040] 在本发明的方法中,优选使用碱金属硫酸氢盐,非常特别优选硫酸氢钾作为硫酸氢盐A2.1),并优选使用碱金属硫酸盐,且非常特别优选硫酸钾作为硫酸盐A2.2)。

[0041] 在本发明的方法的一个优选实施方式中,在通过用硫酸中和聚醚多元醇A1)的方法期间制备组分A2),形成组分A),并且不过滤步骤直接在DMC催化的步骤(ii)中与一种或多种氧化烯B1)反应以制备本发明的聚醚多元醇(1)。因此,在本发明的方法的这种优选实施方式中,通过下列步骤制备组分A):

[0042] (i-1) H-官能起始剂化合物A1.1)与一种或多种氧化烯A1.2)在碱性催化剂存在下反应直至组分A1)达到53 Da至350 Da的等效摩尔质量,然后

[0043] (i-2) 用硫酸中和组分A1),其中通过添加硫酸如此进行粗制氧化烯加成产物的碱性聚合活性中心的中和,以至于对于所使用的酸的66摩尔%至100摩尔%而言,仅第一离解步骤对粗制聚合物中所含的催化剂量的中和起作用,并且其中免于分离所形成的盐,和

[0044] (i-3) 任选地,在1至500毫巴的绝对压力下和在20至200°C,优选80至180°C的温度下除去反应水和随酸引入的痕量水。

[0045] 下面详细描述本发明的方法:

[0046] 步骤(i)、步骤(i-1)至(i-3):

[0047] (i-1)

[0048] 在本发明的方法的一个实施方式中,在步骤(i-1)中将H-官能起始剂化合物(组分A1.1)预先引入反应器中并向其中加入碱性催化剂,并使该混合物与一种或多种氧化烯A1.2)反应。

[0049] 碱金属氢氧化物、碱金属-和碱土金属氢化物、碱金属-和碱土金属羧酸盐或碱土金属氢氧化物可用作碱性催化剂。碱金属选自Li、Na、K、Rb、Cs，而碱土金属选自Be、Ca、Mg、Sr、Ba。

[0050] 同样地，可以使用有机碱性催化剂，例如胺。这些包括脂族胺或链烷醇胺，如N,N-二甲基苄胺、二甲基氨基乙醇、二甲基氨基丙醇、N-甲基二乙醇胺、三甲胺、三乙胺、N,N-二甲基环己胺、N-甲基吡咯烷、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、二氮杂双环[2,2,2]辛烷、1,4-二甲基哌嗪或N-甲基吗啉。同样地，也可以有效使用的是芳香胺，如咪唑和烷基取代的咪唑衍生物、N,N-二甲基苄胺、4-(N,N-二甲基)氨基吡啶以及得自4-乙烯基吡啶或乙烯基咪唑和二乙烯基苯的部分交联共聚物。M. Ionescu等人在“Advances in Urethanes Science and Technology”，1998，14，151-218中给出合适的胺的全面概述。优选的胺催化剂是叔脂族胺或链烷醇胺以及咪唑和上述咪唑-或吡啶衍生物。基于所得产物A1)的量的计，这样的胺催化剂可以以200 ppm至10,000 ppm的浓度来使用；该浓度范围优选为200 ppm至5,000 ppm。优选的无机碱性催化剂是碱金属氢氧化物，非常特别优选氢氧化钾。可以将这样的含碱金属的催化剂作为水溶液或作为固体加入H-官能起始剂化合物中。在使用无机碱性催化剂的情况下，基于所得产物A1)的量的催化剂浓度为40 ppm至5,000 ppm，优选40 ppm至1,000 ppm，特别优选40 ppm至700 ppm。在开始计量加入一种或多种氧化烯之前，可以在1至500毫巴的绝对压力下的真空中，在20至200℃，优选在80至180℃的温度下除去溶液水和/或在活性氢原子与催化剂反应时释放的水。

[0051] 具有0.05至50当量%的H-官能起始剂化合物的预制的氧化烯-加成产物，所谓的“聚合烷氧基化物”也可用作碱性催化剂。该催化剂的烷氧基化物含量被理解为是指被碱，通常碱金属氢氧化物通过脱质子化而除去的活性氢原子相对于该催化剂的氧化烯加成产物中原始存在的所有活性氢原子的比例。聚合的烷氧基化物的使用量当然取决于如前一段中所述的产物A1)量所需的催化剂浓度。

[0052] H-官能起始剂化合物是包含至少一个泽列维季诺夫活性氢原子，有时也仅称作“活性氢”，的那些化合物。根据泽列维季诺夫(Zerewitinoff)发现的方法，键合到N、O或S上的氢如果通过与甲基碘化镁反应产生甲烷，则被称作泽列维季诺夫活性氢。具有泽列维季诺夫活性氢的化合物的典型实例是包含羧基、羟基、氨基、亚氨基或硫醇基作为官能团的化合物。合适的H-官能起始剂化合物大多数具有1至35，优选1至8的官能度。它们的摩尔质量为17 g/mol至1,200 g/mol。除优选使用的羟基官能起始剂外，还可以使用氨基官能起始剂。羟基官能起始剂化合物的实例是甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇和更高级的脂族一元醇，特别是脂肪醇、苯酚、烷基取代酚、丙二醇、乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、己二醇、戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,12-十二烷二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、氢醌、焦儿茶酚、间苯二酚、双酚F、双酚A、1,3,5-三羟基苯，以及得自甲醛和苯酚或脲的含有羟甲基的缩合产物。也可以使用基于氢化淀粉水解产物的高官能度起始剂化合物。这些描述在例如EP-A 1 525 244中。合适的含有氨基的H-官能起始剂化合物的实例是氨、乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、异丙醇胺、二异丙醇胺、乙二胺、六亚甲基二胺、苯胺、甲苯胺的异构体、二氨基甲苯的异构体、二氨基二苯基甲烷的异构体以及在苯胺与甲醛缩合产生二氨基二苯基甲烷时产生的更多核的产物，此外得自甲醛与三聚氰胺的含有羟甲基的缩合产物，以及曼尼希碱。此外也可以使用环状羧酸酐和多元醇的

开环产物作为起始剂化合物。实例是得自一方面邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐和另一方面乙二醇、二乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、己二醇、戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,12-十二烷二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇或山梨糖醇的开环产物。此外,也可以使用单官能或多官能羧酸直接作为起始剂化合物。

[0053] 此外,也可以将所提到的起始剂化合物的预制的氧化烯加成产物添加到该方法中,所述提到的起始剂化合物即优选具有160至1,000 mg KOH/g,优选250至1,000 mg KOH/g的OH-值的聚醚多元醇的现成氧化烯加成产物。在根据本发明的工艺中,也可以使用优选具有6至800 mg KOH/g范围的OH-值的聚酯多元醇作为共起始剂(Co-Starter),以制备聚醚酯。适用于此的聚酯多元醇可以例如根据已知方法由具有2至12个碳原子的有机二元羧酸和具有2至12个碳原子,优选2至6个碳原子的多元醇,优选二醇来制备。

[0054] 此外,作为H-官能起始剂,可以使用聚碳酸酯多元醇、聚酯碳酸酯多元醇或聚醚碳酸酯多元醇,优选聚碳酸酯二醇、聚酯碳酸酯二醇或聚醚碳酸酯二醇作为共起始剂,优选各自具有6至800 mg KOH/g的羟基值。这些例如通过光气、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸二苯酯与双官能或更高官能的醇或聚酯多元醇或聚醚多元醇的反应来制备。

[0055] 在本发明的方法中,无氨基的具有羟基的H-官能起始剂化合物优选充当活性氢的载体,例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇和更高级的脂族一元醇,特别是脂肪醇、苯酚、烷基取代酚、丙二醇、乙二醇、二乙二醇、二丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、己二醇、戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,12-十二烷二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、蔗糖、氢醌、焦儿茶酚、间苯二酚、双酚F、双酚A、1,3,5-三羟基苯、得自甲醛与苯酚的含有羟甲基的缩合产物,和氢化淀粉水解产物。也可以使用不同的H-官能起始剂化合物的混合物。

[0056] 在步骤(i-1)中,在惰性气氛下,在80至180°C,优选在100至170°C的温度下,使与碱性催化剂一起预先引入反应器中的H-官能起始剂化合物A1.1)与一种或多种氧化烯A1.2)反应,其中将所述氧化烯以常用方式连续地如此供应至反应器中,以便不超过所用反应器体系的安全压力极限。特别是在计量加入含有环氧乙烷的氧化烯混合物或纯环氧乙烷时应注意,在启动-和计量加入阶段期间在反应器中保持足够的惰性气体分压。这例如可通过稀有气体或氮气来调节。在氧化烯的计量加入阶段期间,当然可以在所述极限内改变反应温度:对于敏感的H-官能起始剂化合物,例如蔗糖有利的是,首先在低反应温度下烷氧基化并且在起始剂充分转化时才转换至更高的反应温度。可以以各种方式向反应器供应氧化烯:可以例如经由浸渍管或位于充分混合的区域中的反应器底部附近的分配环计量加入到气相中或直接计量加入到液相中。当计量加入到液相中时,应将计量装置设计成自排空,例如通过在分配环下侧上安装计量孔。通常,应通过装置相关措施,例如通过安装止回阀防止反应介质流回计量装置中。如果计量加入氧化烯混合物,可将各氧化烯单独地或作为混合物供应至反应器中。例如可以通过位于共用计量段中的混合装置实现氧化烯的预混(“在线共混”)。在泵压力侧将氧化烯逐一或经预混计量加入到例如经过热交换器的循环泵送回路中也经证实有用。在氧化烯/反应介质流中集成高剪切混合装置有利于与反应介质充分混合。通过冷却使放热的氧化烯加成反应的温度保持在所需水平。根据设计用于放热反应的聚合反应器的现有技术(例如Ullmann的 Encyclopedia of Industrial Chemistry, 卷B4, 167页及以后几页, 第5版, 1992),通常经由反应器壁(例如双夹套、半盘管)以及借助于布置在反应器内部和/或在外部布置在循环泵送回路中的其它热交换表面,例如在冷却

盘管、冷却套管、板式热交换器、管束式热交换器或混合器热交换器上的实现这样的冷却。应该如此设计这些以致甚至在计量加入阶段开始时(即在低装料位时)也可以有效冷却。

[0057] 通常,在所有反应阶段应通过设计和使用商业上惯用的搅拌装置确保反应器内容物的充分混合,其中在此合适的特别是单阶段或多阶段布置的搅拌器或跨越装料高度大面积作用的搅拌器类型(参见例如Handbuch Apparate;Vulkan-Verlag Essen, 第1版(1990), 第188-208页)。技术上,在这种情况下特别相关的是跨越整个反应器内容物平均引入的通常在0.2至5 W/l范围的混合能量与相应地在搅拌装置本身的区域中和可能地在较低装料位处存在的较高局部功率输入。为了实现最佳搅拌作用,可以根据一般现有技术中在反应器中布置扰流器(例如平板-或管式扰流器)和冷却盘管(或冷却套管)的组合,这些也可贯穿容器底部。也可以根据计量加入阶段过程中的装料位改变混合装置的搅拌器功率,以确保关键反应阶段中特别高的能量输入。例如,特别充分地混合在反应开始时可能存在的含固体的分散体(例如在使用蔗糖时)是有利的。此外,特别在使用固体H-官能起始剂化合物时,应该通过选择搅拌器单元来确保,保证反应混合物中的固体充分分散。在此优选使用底扫型搅拌阶段(bodengängige Rührstufen)和特别适合悬浮的搅拌装置。此外,搅拌器几何形状应有助于减轻反应产物的发泡。如果在真空中在1至500毫巴的绝对压力下另外除去残留氧化烯,可能例如在计量加入-和后反应阶段结束后观察到反应混合物的发泡。实现液体表面的连续充分混合的搅拌装置经证实适合这样的情况。视要求,搅拌轴具有底轴承和任选另外的在容器中的支承轴承。在这样的情况下,可以从上或从下驱动搅拌轴(借助该轴的中心或偏心布置)。

[0058] 或者,也可以仅通过热交换器引导的循环泵送回路实现必要的充分混合,或将其作为除搅拌器装置而外的另外的混合组件来运行,由此按需要循环泵送(通常每小时1至50次)反应器内容物。

[0059] 非常多种多样的反应器类型适用于实施本发明的方法。优选使用具有1:1至10:1的高度/直径比的圆柱形容器。作为反应器底合适的例如是球形底、碟形底(Klöpferboden)、平底或锥形底。

[0060] 在步骤(i-1)中的氧化烯计量加入阶段结束后可紧接着后反应阶段,其中残留氧化烯反应掉。如果在反应器中不能再检出进一步压降,则达到该后反应阶段的终点。痕量的未反应的环氧化物可在该反应阶段后任选在1至500毫巴的绝对压力下的真空中除去。可以用水水解该碱性氧化烯加成产物。但是,这种水解步骤不是实施本发明的方法所必需的。基于该碱性氧化烯加成产物的量计,水量在这种情况下为最多15重量%。

[0061] (i-2)

[0062] 根据本发明,来自步骤(i-1)的粗制、任选水解的、氧化烯加成产物A1)的碱性聚合活性中心的中和在步骤(i-2)中通过添加硫酸如此进行,以至于对于所使用的酸的66摩尔%至100摩尔%而言,仅第一离解步骤对粗制聚合物中所含的催化剂量的中和起作用。这可以例如通过使用比中和碱性催化剂所需的量多至少50%的硫酸实现。因为硫酸的第二离解步骤也具有足够的pKa,所有例如在本发明的方法中每摩尔待中和的催化剂使用例如0.75至1摩尔硫酸,所述催化剂选自氢氧化钠、氢氧化钾和/或氢氧化铯。在水解和中和时,温度可以在宽范围内改变;在这种情况下界限取决于中和容器的材料的耐腐蚀性或多元醇结构。如果在产物中存在对水解敏感的基团,例如酯基团,则可以例如在室温下进行中和。在这样的

情况中也推荐摒弃上游的单独的水解步骤。根据本发明的方法,免于分离所形成的盐。

[0063] (i-3)

[0064] 在完成中和之后,任选可在步骤(i-3)中,在1至500毫巴的绝对压力下的真空中除去通过添加稀酸引入的痕量水或过量的水解水。在需要时,可在中和期间或中和之后在如此获得的组分A)中加入抗老化剂或抗氧化剂。进一步的后处理步骤,例如过滤是不必要的。组分A)具有53 Da至350 Da的等效摩尔质量。

[0065] 步骤(ii)

[0066] 在根据本发明的方法的一个实施方式中,在步骤(ii)中将DMC催化剂添加到获自步骤(i-1)至(i-3)的组分A)中并与一种或多种氧化烯B1)反应直至获得具有OH-值为3 mg KOH/g至150 mg KOH/g,优选10 mg KOH/g至60 mg KOH/g,特别优选20 mg KOH/g至50 mg KOH/g的聚醚多元醇(1)。此外,如例如WO 99/14258中所述,可以在添加DMC催化剂之前另外将少量(1至500 ppm)的其它有机或无机酸添加到组分A)中。组分A)在步骤(ii)中在DMC催化下与一种或多种氧化烯B1)的反应原则上可以在与步骤(i-1)至(i-3)中制备组分A)的相同的反应器中进行。基于最终产物(1)的量计算的DMC-催化剂浓度在10至1,000 ppm的范围。

[0067] DMC催化剂B2)原则上是由现有技术已知的(参见例如US-A 3,404,109、US-A 3,829,505、US-A 3,941,849和US-A 5,158,922)。例如在US-A 5,470,813、EP-A 700 949、EP-A 743 093、EP-A 761 708、WO 97/40086、WO 98/16310和WO 00/47649中描述的DMC催化剂在环氧化物的聚合中具有极高活性并能在极低催化剂浓度(25 ppm或更低)下制备聚醚多元醇,因此通常不再必须从最终产物中分离催化剂。典型实例是EP-A 700 949中描述的高活性DMC催化剂,其除双金属氰化物化合物(例如六氰合钴酸(III)锌)和有机络合配体(例如叔丁醇)外还包含具有数均分子量大于500 g/mol的聚醚多元醇。

[0068] 还可以使用EP申请号10163170.3中公开的碱性DMC催化剂。

[0069] 适用于制备双金属氰化物化合物的无氰化物的金属盐优选具有通式(I)

[0070] $M(X)_n$ (I)

[0071] 其中

[0072] M选自金属阳离子 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} ;M优选是 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 或 Ni^{2+} ,

[0073] X是一种或多种(即不同的)阴离子,优选为选自卤离子(即氟离子、氯离子、溴离子、碘离子)、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根的阴离子;

[0074] 如果X = 硫酸根、碳酸根或草酸根,则n是1,且

[0075] 如果X = 卤离子、氢氧根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根或硝酸根,则n是2,

[0076] 或者合适的无氰化物的金属盐具有通式(II)

[0077] $M_r(X)_3$ (II)

[0078] 其中

[0079] M选自金属阳离子 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 和 Cr^{3+} ,

[0080] X是一种或多种(即不同的)阴离子,优选为选自卤离子(即氟离子、氯离子、溴离

子、碘离子)、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根的阴离子;

[0081] 如果X = 硫酸根、碳酸根或草酸根,则r是2,且

[0082] 如果X = 卤离子、氢氧根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根或硝酸根,则r是1,

[0083] 或合适的无氰化物的金属盐具有通式(III)

[0084] $M(X)_s$ (III)

[0085] 其中

[0086] M选自金属阳离子 Mo^{4+} 、 V^{4+} 和 W^{4+} ,

[0087] X是一种或多种(即不同的)阴离子,优选为选自卤离子(即氟离子、氯离子、溴离子、碘离子)、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根的阴离子;

[0088] 如果X = 硫酸根、碳酸根或草酸根,则s是2,且

[0089] 如果X = 卤离子、氢氧根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根或硝酸根,则s是4,

[0090] 或合适的无氰化物的金属盐具有通式(IV)

[0091] $M(X)_t$ (IV)

[0092] 其中

[0093] M选自金属阳离子 Mo^{6+} 和 W^{6+} ,

[0094] X是一种或多种(即不同的)阴离子,优选为选自卤离子(即氟离子、氯离子、溴离子、碘离子)、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根的阴离子;

[0095] 如果X = 硫酸根、碳酸根或草酸根,则t是3,且

[0096] 如果X = 卤离子、氢氧根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根或硝酸根,则t是6。

[0097] 合适的无氰化物的金属盐的实例是氯化锌、溴化锌、碘化锌、乙酸锌、乙酰丙酮锌、苯甲酸锌、硝酸锌、硫酸铁(II)、溴化铁(II)、氯化铁(II)、氯化钴(II)、硫氰酸钴(II)、氯化镍(II)和硝酸镍(II)。也可以使用不同金属盐的混合物。

[0098] 适用于制备双金属氰化物化合物的金属氰化物盐优选具有通式(V)

[0099] $(Y)_aM'(CN)_b(A)_c$ (V)

[0100] 其中

[0101] M'选自Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ir(III)、Ni(II)、Rh(III)、Ru(II)、V(IV)和V(V)中的一种或多种金属阳离子,M'优选是Co(II)、Co(III)、Fe(II)、Fe(III)、Cr(III)、Ir(III)和Ni(II)中的一种或多种金属阳离子,

[0102] Y选自碱金属(即 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+)和碱土金属(即 Be^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+})中的一种或多种金属阳离子

[0103] A选自卤离子(即氟离子、氯离子、溴离子、碘离子)、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根或硝酸根中的一种或多种阴离子,且

[0104] a、b和c是整数,其中如此选择a、b和c的值,以使该金属氰化物盐为电中性;a优选

为1、2、3或4;b优选为4、5或6;c优选具有值0。

[0105] 合适的金属氰化物盐的实例是六氰合钴酸(III)钾、六氰合铁酸(II)钾、六氰合铁酸(III)钾、六氰合钴酸(III)钙和六氰合钴酸(III)锂。

[0106] 优选的在根据本发明的DMC催化剂中所含的双金属氰化物化合物是通式(VI)的化合物

[0107] $M_x[M'_x, (CN)_y]_z$ (VI),

[0108] 其中M如式(I)至(IV)中定义,且

[0109] M'如式(V)中定义,且

[0110] x、x'、y和z是整数并选择以使该双金属氰化物化合物为电中性的。

[0111] 优选地,

[0112] $x = 3, x' = 1, y = 6$ 和 $z = 2$,

[0113] $M = Zn(II), Fe(II), Co(II)$ 或 $Ni(II)$ 且

[0114] $M' = Co(III), Fe(III), Cr(III)$ 或 $Ir(III)$ 。

[0115] 合适的双金属氰化物化合物的实例是六氰合钴酸(III)锌、六氰合铈酸(III)锌、六氰合铁酸(III)锌和六氰合钴酸(III)钴(II)。可以从例如US-A 5,158,922(第8栏,第29-66行)中获悉合适的双金属氰化物化合物的另外的实例。特别优选使用六氰合钴酸(III)锌。

[0116] 例如在US-A 5,158,922(特别参见第6栏,第9至65行)、US-A 3,404,109、US-A 3,829,505、US-A 3,941,849、EP-A 700 949、EP-A 761 708、JP-A 4145123、US-A 5,470,813、EP-A 743 093和WO-A 97/40086)中公开了在DMC催化剂的制备过程中添加的有机络合配体。例如,作为有机络合配体,使用含杂原子,如氧、氮、磷或硫的水溶性有机化合物,其能与双金属氰化物化合物形成络合物。优选的有机络合配体是醇、醛、酮、醚、酯、酰胺、脲、腈、硫化物和它们的混合物。特别优选的有机络合配体是脂族醚(如二甲氧基乙烷)、水溶性脂族醇(如乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇和2-甲基-3-丁炔-2-醇)、既包含脂族或环脂族醚基团又包含脂族羟基基团的化合物(如乙二醇单叔丁基醚、二乙二醇单叔丁基醚、三丙二醇单甲基醚和3-甲基-3-氧杂环丁烷-甲醇)。非常优选的有机络合配体选自二甲氧基乙烷、叔丁醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、乙二醇单-叔丁基醚和3-甲基-3-氧杂环丁烷-甲醇中的一种或多种化合物。

[0117] 任选地,在制备本发明的DMC催化剂时使用选自聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚烷撑二醇失水山梨糖醇酯、聚烷撑二醇缩水甘油醚、聚丙烯酰胺、聚(丙烯酸-共-丙烯酸)、聚丙烯酸、聚(丙烯酸-共-马来酸)、聚丙烯腈、聚丙烯酸烷基酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、聚乙烯基甲基醚、聚乙烯基乙基醚、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚-N-乙烯基吡咯烷酮、聚(N-乙烯基吡咯烷酮-共-丙烯酸)、聚乙烯基甲基酮、聚(4-乙烯基苯酚)、聚(丙烯酸-共-苯乙烯)、噁唑啉聚合物、聚亚烷基亚胺、马来酸-和马来酸酐共聚物、羟乙基纤维素和聚缩醛、或缩水甘油醚、糖苷、多元醇的羧酸酯、胆汁酸或其盐、酯或酰胺、环糊精、磷化合物、 α, β -不饱和羧酸酯或离子表面活性或界面活性化合物的化合物类别的一种或多种络合组分。

[0118] 优选地,在制备本发明的DMC催化剂时,在第一步骤中,在有机络合配体(例如叔丁醇)存在下,使相对于金属氰化物盐化学计量过量(至少50摩尔%)使用的金属盐(例如氯化锌)(即无氰化物的金属盐与金属氰化物盐的摩尔比至少为2.25比1.00)和金属氰化物盐

(例如六氰合钴酸钾)的水溶液反应,以形成包含双金属氰化物化合物(例如六氰合钴酸锌)、水、过量无氰化物的金属盐和有机络合配体的悬浮液。有机络合配体在这种情况下可存在于无氰化物的金属盐和/或金属氰化物盐的水溶液中,或将其直接添加到在双金属氰化物化合物沉淀后获得的悬浮液中。在剧烈搅拌下混合无氰化物的金属盐和金属氰化物盐的水溶液和有机络合配体经证实是有利的。任选地,随后用另外的络合组分处理第一步骤中形成的悬浮液。该络合组分在这种情况下优选与水 and 有机络合配体混合使用。使用混合喷嘴,特别优选使用如WO-A 01/39883中描述的射流分散器进行用于实施第一步骤的优选方法(即悬浮液的制备)。

[0119] 在第二步骤中,通过已知技术,如离心或过滤从该悬浮液中分离固体(即本发明的催化剂的前体)。

[0120] 在用于制备催化剂的一个优选实施方案中,分离的固体随后在第三方法步骤中用有机络合配体的水溶液洗涤(例如通过再悬浮和随后通过过滤或离心再分离)。以这样的方式,可以从本发明的催化剂中除去水溶性副产物,如氯化钾。优选地,该水性洗涤液中有机络合配体的量在40—80 重量%之间,基于所有溶液计。

[0121] 在第三步骤中,任选地将另外的络合组分加入该水性洗涤液中,所述络合组分优选在0.5—5 重量%之间,基于整个溶液计。

[0122] 此外,将分离的固体洗涤多于一次是有利的。为此,可以例如重复第一洗涤操作。但优选使用非水溶液进行进一步洗涤操作,例如有机络合配体和另外的络合组分的混合物。

[0123] 随后,任选在粉末化之后,在通常20—100°C的温度下和在通常0.1 mbar到常压(1013 mbar)的压力下,将经分离并任选洗涤的固体干燥。

[0124] 在WO-A 01/80994中描述了通过过滤、滤饼洗涤和干燥从悬浮液中分离本发明的DMC催化剂的优选方法。

[0125] DMC催化的反应步骤(ii)通常根据与在步骤(i-1)至(i-3)中的在碱催化下进行的组分A)的制备相同的工艺技术原理进行。下面论述DMC催化的反应步骤(ii)的几个工艺技术的特点。

[0126] 在一个实施方式中,将DMC催化剂添加到组分A)中。在加热至60至160°C,优选100至140°C,非常特别优选120至140°C后,在一个优选工艺方案中,反应器内容物在搅拌下用惰性气体汽提优选10至60分钟的时间。在用惰性气体汽提时,将惰性气体导入液相中同时施加5至500毫巴绝对压力下的真空,来除去挥发性成分。在计量加入通常5至20重量%的氧化烯后,基于预先引入的组分A)的计量,使DMC催化剂活化。可以在将反应器内容物加热至60至160°C,优选100至140°C,非常特别优选120至140°C的温度之前、之中或之后进行一种或多种氧化烯的添加;其优选在汽提后进行。催化剂的活化通过反应器压力的加速降低可识别,由此表明氧化烯转化开始。可随后向反应混合物连续供应所需量的氧化烯或氧化烯混合物,其中选择20至200°C,但优选50至160°C的反应温度。在许多情况中,催化剂的活化已经如此快地发生,以至于可以省去计量加入用于活化催化剂的单独量的氧化烯并可以直接开始连续计量加入一种或几种氧化烯。在DMC催化的反应步骤中也可以在所述界限内改变氧化烯计量加入阶段过程中的反应温度。同样地,在DMC催化的反应步骤中可以以不同方式向反应器供应一种或多种氧化烯:可以例如经由浸渍管或位于充分混合的区域中的反应

器底部附近的分配环计量加入到气相中或直接计量加入到液相中。在DMC催化法的情况下，计量加入到液相中是优选方案。

[0127] 在氧化烯计量加入结束后可接着进行后反应阶段，其中可通过监测压力来量化未反应的氧化烯的浓度降低。任选可使后反应阶段结束后的反应混合物例如在真空中在1至500毫巴的绝对压力下或通过汽提定量除去少量未反应的氧化烯。将惰性气体或水蒸汽导入液相中同时施加真空（例如通过通入在5至500毫巴的绝对压力下的惰性气体），通过汽提来除去挥发性成分，例如（残留）氧化烯。挥发性成分例如未反应的氧化烯的脱除，在真空中或通过汽提，在20至200℃，优选在50至160℃的温度下并且优选在搅拌下进行。这样的汽提操作也可以在所谓的汽提塔中进行，其中与产物流反向引导惰性气体流或水蒸汽流。在达到恒压后或通过真空和/或汽提除去挥发性成分后，可以从反应器中排出产物。

[0128] 在本发明的方法的另一实施方式中，在步骤(ii)中，将起始剂多元醇和DMC催化剂B2)预先引入反应器体系中并将组分A)与一种或多种氧化烯B1)一起连续供入。氧化烯加成产物，例如聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯碳酸酯多元醇、聚醚碳酸酯多元醇（在每种情况下例如具有3至1,000 mg KOH/g，优选3至300 mg KOH/g范围的OH-值）、部分量的组分A)和/或已预先单独制备的根据本发明的最终产物(1)适合作为步骤(ii)中的起始剂多元醇。优选使用部分量的组分A)或已预先单独制备的根据本发明的最终产物(1)作为步骤(ii)中的起始剂多元醇。特别优选使用已预先单独制备的根据本发明的最终产物(1)作为步骤(ii)中的起始剂多元醇。

[0129] 如果在组分A)的计量加入结束后改变氧化烯的组成，则也可以用这种方式制备具有多嵌段结构的聚醚多元醇。但是也可以同时结束组分A)的计量加入和氧化烯的计量加入。在试剂的计量加入结束后可接着进行后反应阶段，其中通常可通过监测压力来量化氧化烯的消耗。可以在达到恒压后，任选如上所述在施加真空后或通过汽提除去未反应的氧化烯后，排出产物。

[0130] 在步骤(ii)中也可以预先引入全部量的组分A)和DMC催化剂，并且将一种或多种H-官能起始剂化合物，特别是具有等效摩尔质量例如在9.0至350 Da，优选30.0至350 Da的那些与一种或多种氧化烯B1)一起连续供入。

[0131] 在根据本发明的方法的另一实施方式中，从反应器中连续取出反应产物(1)。在这种程序中，在步骤(ii)中，将起始剂多元醇和部分量的DMC催化剂B2)预先引入反应器体系中并与将组分A)与一种或多种氧化烯B1)和DMC催化剂B2)一起连续供入和从反应器中连续取出反应产物(1)。例如具有3至1000 mg KOH/g，优选3至300 mg KOH/g的OH-值的氧化烯加成产物，例如聚醚多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚酯碳酸酯多元醇、聚醚碳酸酯多元醇，部分量的组分A)和/或已预先单独制备的根据本发明的最终产物(1)适合作为步骤(ii)中的起始剂多元醇。优选使用部分量的组分A)或已预先单独制备的根据本发明的最终产物(1)作为步骤(ii)中的起始剂多元醇。特别优选使用已预先单独制备的根据本发明的最终产物(1)作为步骤(ii)中的起始剂多元醇。

[0132] 在这种情况下，可紧接着例如在反应器级联中或在管式反应器中进行连续后反应步骤。可以如上所述在真空中和/或通过汽提除去挥发性成分。

[0133] 例如在WO-A 97/29146和WO-A 98/03571中描述了根据在DMC络合物催化下的氧化烯加成法制备聚醚的各种工艺方案。

[0134] 优选地,DMC催化剂留在最终产物中,但也可以例如通过用吸附剂处理将其分离。例如在US-A 4,987,271、DE-A 3132258、EP-A 406 440、US-A 5,391,722、US-A 5,099,075、US-A 4,721,818、US-A 4,877,906和EP-A 385 619中描述了用于分离DMC催化剂的方法。

[0135] 对于根据本发明的方法而言,具有2至24个碳原子的氧化烯(环氧化物)可用于碱催化的氧化烯加成步骤(i-1),得到组分A1),和用于DMC催化的氧化烯加成步骤(ii)。所述具有2至24个碳原子的氧化烯是例如选自下述的一种或多种化合物:环氧乙烷、环氧丙烷、1-环氧丁烷、2,3-环氧丁烷、2-甲基-1,2-环氧丙烷(环氧异丁烷)、1-环氧戊烷、2,3-环氧戊烷、2-甲基-1,2-环氧丁烷、3-甲基-1,2-环氧丁烷、1-环氧己烷、2,3-环氧己烷、3,4-环氧己烷、2-甲基-1,2-环氧戊烷、4-甲基-1,2-环氧戊烷、2-乙基-1,2-环氧丁烷、1-环氧庚烷、1-环氧辛烷、1-环氧壬烷、1-环氧癸烷、1-环氧十一烷、1-环氧十二烷、4-甲基-1,2-环氧戊烷、一氧化丁二烯(Butadienmonoxid)、一氧化异戊二烯、环氧环戊烷、环氧环己烷、环氧环庚烷、环氧环辛烷、氧化苯乙烯、氧化甲基苯乙烯、氧化蒎烯、环氧化一次或多次的脂肪,如甘油单酯、甘油二酯和甘油三酯、环氧化脂肪酸、环氧化脂肪酸的C₁-C₂₄酯、表氯醇、缩水甘油和缩水甘油衍生物,例如甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯以及环氧化物官能的烷氧基硅烷,例如3-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三丙氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油氧基丙基-乙基二乙氧基-硅烷、3-缩水甘油氧基丙基三异丙氧基硅烷。

[0136] 优选使用环氧乙烷和/或环氧丙烷,优选至少10%环氧乙烷,和非常特别优选纯环氧乙烷用作为用于制备聚醚多元醇A1)的氧化烯A1.2)。

[0137] 优选使用环氧乙烷和/或环氧丙烷作为步骤(ii)中的氧化烯B1)。

[0138] 根据本发明的方法优选的是,在从碱催化的氧化烯加成(i-1)至(i-3)变成DMC催化的氧化烯加成步骤(ii)时同样改变氧化烯混合物的组成。如果在DMC催化的氧化烯加成步骤(ii)过程中使用不同的氧化烯,则可以将其又作为混合物或相继计量加入。在后一计量加入方式中,在DMC催化下进一步生长的聚醚链获得更复杂的嵌段结构。为了根据连续的起始剂-组分A)-计量加入法获得给定的DMC嵌段结构,所述连续的起始剂-组分A)-计量加入应该与第一氧化烯嵌段的计量加入一起终止或在其结束之前不久终止。纯环氧乙烷或具有高环氧乙烷比例的环氧丙烷和环氧乙烷的混合物通常作为末端嵌段计量加入,以使制成的聚醚多元醇具有40至100%伯OH-端基。

[0139] 根据本发明的方法在DMC催化下可与氧化烯共聚的其它单体是例如内酯、交酯、酸酐、环状碳酸酯和二氧化碳。在US-A 3,538,043、US-A 4,500,704、US-A 5,032,671、US-A 6,646,100、EP-A 222 453和WO-A 2008/013731中描述了它们的用途。

[0140] 在DMC-催化的氧化烯加成步骤(ii)后获得的聚醚多元醇(1)的OH-值具有3 mg KOH/g至150 mg KOH/g,优选10至60 mg KOH/g,特别优选20至50 mg KOH/g的值。任选还可以向最终产物中加入抗老化剂,例如抗氧化剂。

[0141] 任选在发泡剂存在下、在催化剂存在下,聚醚多元醇(1)可以单独地或任选在与其它异氰酸酯反应性组分的混合物中与有机多异氰酸酯和任选与其它添加剂,例如泡孔稳定剂反应,并由此充当实心的或发泡的聚氨酯,特别是聚氨酯-柔性泡沫,例如聚氨酯-柔性块状泡沫和聚氨酯柔性成型泡沫的组分。

[0142] 包含本发明的聚醚多元醇(1)的聚氨酯,优选实心的或发泡的聚氨酯,特别是聚氨酯-柔性泡沫,例如聚氨酯-柔性块状泡沫和聚氨酯柔性成型泡沫同样是本发明的主题。

实施例

[0143] 高分子杂质的含量的测定

[0144] 根据US 6,013,596中描述的方法测定高分子杂质的含量。

[0145] OH-值和粘度

[0146] 根据DIN 53240的说明测定OH-值。借助于旋转粘度计(Physica MCR 51,制造商:Anton Paar)根据DIN 53018的说明测定粘度。

[0147] 分子量分布

[0148] 借助尺寸排阻色谱法(SEC)测定分子量分布。使用来自Agilent的设备Agilent 1100 Series。给出该摩尔质量分布 M_w/M_n 的多分散度PD,其中 M_w 代表重均摩尔质量,而 M_n 代表数均摩尔质量。进一步的细节:

[0149] - 柱组合:1预柱PSS, 5 μ l, 8 x 50 mm;2 PSS SVD, 5 μ l, 100 $^\circ$ A, 8 x 300 mm;2 PSS SVD, 5 μ l, 1000 $^\circ$ A, 8 x 300 mm;PSS是柱制造商(Polymer Standard Solutions, Mainz)

[0150] - 评估软件:来自PSS的WIN GPC

[0151] - 溶剂:THF (Merck LiChrosolv)

[0152] - 流速:1 ml/min

[0153] - 检测器类型:RI检测器(折光指数),Shodex RI 74

[0154] - 所用校准标样:来自PSS的基于聚苯乙烯的校准标样。

[0155] 所用原材料

[0156] 用于氧化烯加成的催化剂(DMC催化剂):

[0157] 双金属氰化物催化剂,其包含六氰合钴酸锌、叔丁醇和具有数均摩尔质量为1000 g/mol的聚丙二醇;描述在WO-A 01/80994,实施例6中。

[0158] 聚合的烷氧基化物I(用于制备化合物A1)的碱性催化剂)的制备

[0159] 在氮气氛下,将3677.2克甘油和13.33克45重量% 的KOH在水中的溶液置于10升实验室高压釜中。关闭该高压釜,将搅拌器转速设定为450 转/分钟并将该混合物加热至110 $^\circ$ C。绝对压力降至100毫巴并将2313.7克环氧丙烷经4.6小时计量加入到该高压釜中。在110 $^\circ$ C下180分钟的后反应时间后,将绝对压力再缓慢降至100毫巴,最后使该批料在18毫巴绝对压力下的真空中脱水,直至在110 $^\circ$ C的温度下获得10毫巴的绝对压力。聚合的烷氧基化物I的碱值为1.0 mg KOH/g,其KOH含量相应地为0.1%。其OH-值为1121 mg KOH/g。烷氧基化物含量相应地为0.09%。

[0160] 聚合烷氧基化物II(用于制备化合物A1)的碱性催化剂)的制备

[0161] 在氮气氛下,将1278.5克三羟甲基丙烷和21.7克45重量% 的KOH在水中的溶液置于10升实验室高压釜中。关闭该高压釜,将搅拌器转速设定为450 转/分钟并将该混合物加热至107 $^\circ$ C。将绝对压力降至100毫巴,并将653.4克环氧丙烷经3小时计量加入到该高压釜中。在107 $^\circ$ C下30分钟的后反应时间后,该批料在10毫巴的绝对压力下充分加热30分钟。在冷却至25 $^\circ$ C后,在氮气氛下加入45.1克45重量% 的KOH在水中的溶液。将该混合物加热至

107℃,在真空中除去水直至达到10毫巴的绝对压力。然后在107℃下经8.5小时计量加入4063.6克环氧丙烷,在120分钟的后反应时间后,将该混合物在1毫巴绝对压力下的真空中充分加热30分钟。在冷却至25℃后,在氮气氛下加入539.4克45重量%的KOH在水中的溶液。将该混合物加热至107℃并在真空中除去水直至达到10毫巴的绝对压力。聚合烷氧基化物II的碱值为44.1 mg KOH/g,其KOH含量相应地为4.41%。OH-值为260 mg KOH/g。烷氧基化物含量相应地为17%。

[0162] IRGANOX® 1076

[0163] 3-(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)丙酸十八烷基酯(BASF SE)。

[0164] 实施例1

[0165] 在氮气氛下,将325.5克山梨糖醇和3.075克44.82%的KOH在水中的溶液置于10升实验室高压釜中。关闭该高压釜并在110℃下经3小时时间和在450 转/分钟的搅拌器转速下在100至120毫巴的绝对压力下通过经由位于液面下方的带有5个孔的分配环将每分钟50毫升氮气引入液相来汽提其内容物。在搅拌(450 转/分钟)下将该混合物加热至150℃,并经3.22小时将1135.1克环氧丙烷如此计量加入到高压釜中,以获得5巴的恒定绝对压力。在2.45小时的后反应时间后,用氮气将反应器压力调节至2.7巴的绝对压力,并经9.07小时计量加入4540.2克环氧乙烷。在该计量加入时间期间,在达到5巴绝对反应器压力时中断计量加入两次,在每种情况下使该混合物反应掉,通过排出氮气将压力降至2.5巴(绝对),然后重新开始计量加入氧化烯。在环氧乙烷计量加入结束后紧接着持续1.5小时的后反应时间。在10毫巴压力(绝对)下充分加热30分钟的时间后,将该混合物冷却至25℃。基于KOH计算出的催化剂浓度为230 ppm。在80℃下将6.475克11.82%的硫酸添加到2006.2克碱性产物(A1-1)中并将该混合物在80℃下搅拌0.5小时。在加入1.028克IRGANOX® 1076后,在1毫巴绝对压力下在110℃下脱水3小时。获得具有在25℃下的粘度为730 mPas的透明产物(A-1)。

[0166] 在氮气氛下,将558.3克聚醚多元醇A-1)转移到10升实验室高压釜中。在添加0.051克DMC催化剂后,在130℃和450 转/分钟搅拌(框式搅拌器)下,在100至120毫巴的绝对压力下的真空中,经由位于液面下方的分配环每分钟引入50毫升氮气,将高压釜的内容物汽提30分钟。然后,同样在130℃下和在以450 转/分钟的搅拌下,经由该分配环经3.05小时的时间计量加入441.7克环氧丙烷。环氧丙烷的计量加入在0.05巴的压力(绝对)下开始;在计量加入阶段过程中达到的绝对最大压力为0.8巴。在0.35小时的后反应时间后,将该混合物在1毫巴绝对压力下在130℃下充分加热0.5小时,然后冷却至80℃并加入0.535克IRGANOX® 1076。聚醚多元醇1的OH-值为57.2 mg KOH/g且在25℃下的粘度为1010 mPas。通过尺寸排阻色谱法(聚苯乙烯标样)测得1.10的多分散度(Mw/Mn)。高分子杂质的含量列在表1中。

[0167] 实施例2(对比)

[0168] 以与实施例1中类似的方式制备碱性预产物,仅将催化剂浓度(KOH)从230 ppm提高至1960 ppm。在80℃下,将201.5克水和31.52克11.95%的硫酸添加到2123克碱性预产物(A1-2)中。在80℃下搅拌0.5小时后,加入0.849克IRGANOX® 1076,蒸馏除去水并将该混合物在1毫巴绝对压力下在110℃下充分加热3小时。在80℃下经深层过滤器(T 750)过滤后,获得具有在25℃下的粘度为720 mPas的透明中间产物。

[0169] 在氮气氛下,将561.0克该中间产物转移到10升实验室高压釜中。在添加0.054克

DMC催化剂后,在130℃和450 转/分钟搅拌(框式搅拌器)下,在100至120毫巴的绝对压力下,经由位于液面下方的分配环每分钟引入50毫升氮气,将高压釜的内容物汽提30分钟。然后,同样在130℃下和在以450 转/分钟的搅拌下,经由该分配环经2.93小时的时间计量加入440.0克环氧丙烷。环氧丙烷的计量加入在0.05巴的压力(绝对)下开始;在计量加入阶段过程中达到的绝对最大压力为0.75巴。在0.33小时的后反应时间后,将该混合物在10毫巴绝对压力下在130℃下充分加热0.5小时,然后冷却至80℃并加入0.545克IRGANOX® 1076。聚醚多元醇2的OH-值为58.9 mg KOH/g且在25℃下的粘度为1010 mPas。通过尺寸排阻色谱法(聚苯乙烯标样)测得1.18的多分散度(Mw/Mn)。高分子杂质的含量列在表1中。

[0170] 表1:

[0171]

	实施例1	实施例2(对比)
用于中和碱性预产物(A1)的Mol硫酸/mol KOH	0.95	0.52
OH-值[mg KOH/g]	57.2	58.9
在25℃下的粘度 [mPas]	1010	1010
Mw/Mn	1.10	1.18
高分子杂质的含量[ppm]:		
40,000 – 100,000 Da	801	3790
100,000 – 200,000 Da	0	216
> 200,000 Da	0	0

[0172] 实施例3

[0173] 在氮气氛下,将820.7克甘油和1.471克44.82%的KOH在水中的溶液置于10升实验室高压釜中。关闭该高压釜并在110℃下经3小时时间和在450 转/分钟的搅拌器转速(框式搅拌器)下在100至120毫巴的绝对压力下通过经由位于液面下方的分配环将每分钟50毫升氮气引入液相来汽提其内容物。在搅拌(450 转/分钟)下将该混合物加热至150℃,并向高压釜加载氮气直至2.5巴的绝对压力。然后将1289.2克环氧丙烷和3884.5克环氧乙烷的混合物经10.53小时如此计量加入到高压釜中,以至于获得最大5巴的绝对压力。在氧化烯计量加入结束后紧接着持续3.25小时的后反应时间。在10毫巴绝对压力下充分加热30分钟的时间后,将混合物冷却至25℃。基于KOH计算出的催化剂浓度为110 ppm。在氮气氛下,在80℃下将3.547克11.80%的硫酸添加到2417.1克反应产物A1-3中并将该混合物在80℃下搅拌1小时。在加入1.210克IRGANOX® 1076后,该产物在18毫巴绝对压力(水喷射真空)下脱水1小时,然后在110℃和1毫巴压力(绝对)下脱水3小时。获得具有在25℃下的粘度为231 mPas的透明产物(A-3)。

[0174] 在氮气氛下,将896.1克产物A-3)转移到10升实验室高压釜中。在加入0.1054克磷酸后,将混合物在室温下搅拌20分钟。然后加入0.185克DMC催化剂,在130℃和450 转/分钟搅拌下,在100至120毫巴的绝对压力下的真空中,经由位于液面下方的分配环每分钟引入50毫升氮气,将高压釜的内容物汽提30分钟。然后,同样在130℃下和以450 转/分钟的搅拌下,经由该分配环经6.02小时的时间计量加入1275.3克环氧丙烷和3828.1克环氧乙烷的混合物。环氧丙烷的计量加入在2.5巴的绝对压力下开始;在计量加入阶段过程中达到的绝对最大压力为3.94巴。在0.4小时的后反应时间后,将该混合物在10毫巴压力(绝对)下在130

℃下充分加热0.55小时,然后冷却至80℃并加入3.008克IRGANOX® 1076。聚醚多元醇3的OH-值为36.5 mg KOH/g且在25℃下的粘度为1380 mPas。通过尺寸排阻色谱法(聚苯乙烯标样)测得1.30的多分散度(Mw/Mn)。

[0175] 实施例4(对比)

[0176] 如实施例3中一样制备碱性预产物A1-4。在80℃下将2.5888克10.35%的硝酸添加到2148.2克碱性预产物A1-4中。在80℃下搅拌1小时后,加入1.081克IRGANOX® 1076并将该混合物在1毫巴压力(绝对)下在110℃下充分加热3小时。获得在25℃下的粘度为229 mPas的透明产物A-4。

[0177] 在氮气氛下,将500克产物A-4转移到10升实验室高压釜中。在加入0.093克磷酸后,将混合物在25℃下搅拌20分钟。然后加入0.120克DMC催化剂,在130℃和450 转/分钟搅拌下,在100至120毫巴的绝对压力下,经由位于液面下方的分配环每分钟引入50毫升氮气,将高压釜的内容物汽提30分钟。然后,同样在130℃下和在以450 转/分钟搅拌下,经由该分配环经4.33小时的时间计量加入1198克环氧丙烷:环氧丙烷的计量加入在0.05巴的绝对压力下开始;在初始活化DMC催化剂(可通过停止加入环氧丙烷计量后加速的压降识别)后,绝对压力在计量加入阶段过程中连续升高,以致计量加入必须中断两次并最终在计量加入1198克上述环氧丙烷(原始预期的环氧丙烷量的70%)后终止。

[0178] 实施例5

[0179] 在氮气氛下,将466.5克聚合的烷氧基化物I和560.4克甘油置于10升实验室高压釜中。关闭该高压釜并在搅拌(框式搅拌器)下,在450 转/分钟的搅拌器转速下,将其内容物加热至150℃。在达到该温度后,向高压釜加载氮气直至2.6巴的绝对压力。然后经总共11.2小时的时间将5178.3克环氧乙烷如此计量加入到高压釜中,以至于达到最大5巴的绝对压力。由于升高的装料位造成气体空间的压缩,必须4次中断环氧乙烷的计量加入,在每种情况下使该混合物反应至恒定压力水平并在计量加入下一份之前将绝对压力重新调整至2.6巴。在环氧乙烷计量加入结束后紧接着持续1.42小时的后反应时间。在真空中充分加热30分钟的时间后,将该混合物冷却至25℃。基于KOH计算的催化剂浓度为100 ppm。在氮气氛下,在80℃下,将3.910克11.82%的硫酸添加到2938.8克反应产物A1-5中并将该混合物在80℃下搅拌1小时。在加入1.472克IRGANOX® 1076后,使该产物在18毫巴的绝对压力(水喷射真空)下脱水1小时,然后在110℃和1毫巴绝对压力下充分加热3小时。获得具有在25℃下的粘度为235 mPas的透明产物A-5。

[0180] 在氮气氛下,将260.4克产物A-5转移到2升实验室高压釜中。在添加0.061克DMC催化剂后,在130℃和450 转/分钟搅拌(多级螺旋桨搅拌器)下,在100至120毫巴的绝对压力下,经由位于液面下方的分配环每分钟引入50毫升氮气,将高压釜的内容物汽提30分钟。然后,同样在130℃下和在以450 转/分钟的搅拌下,经由该分配环经4.65小时的时间计量加入939.6克环氧丙烷。环氧丙烷的计量加入在0.05巴的压力(绝对)下开始;在计量加入阶段过程中达到的绝对最大压力为1.2巴。在0.33小时的后反应时间后,将该混合物在10毫巴绝对压力下在130℃下充分加热0.5小时,然后冷却至80℃并加入0.628克IRGANOX® 1076。聚醚多元醇5的OH-值为53.4 mg KOH/g且在25℃下的粘度为602 mPas。通过尺寸排阻色谱法(聚苯乙烯标样)测得1.03的多分散度(Mw/Mn)。高分子杂质的含量列在表2中。

[0181] 实施例6(对比)

[0182] 如实施例5中一般制备碱性预产物A1-6。在80℃下,将2.5376克20.35%的高氯酸添加到2869.1克碱性产物A1-6中。在80℃下搅拌1小时后,将该产物在18毫巴压力(绝对)(水喷射真空)下脱水1小时,然后在加入1.455克IRGANOX® 1076后,在110℃和1毫巴压力(绝对)下充分加热3小时的时间。获得具有在25℃下的粘度为236 mPas的透明产物A-6。

[0183] 在氮气氛下,将259.6克产物A-6转移到2升实验室高压釜中。在添加0.060克DMC催化剂后,在130℃和450 转/分钟搅拌(多级螺旋桨搅拌器)下,在100至120毫巴的绝对压力下,经由位于液面下方的分配环每分钟引入50毫升氮气,将高压釜的内容物汽提30分钟。然后,同样在130℃下和在以450 转/分钟的搅拌下,经由该分配环经4.65小时的时间计量加入940.4克环氧丙烷。环氧丙烷的计量加入在0.05巴的压力(绝对)下开始;在计量加入阶段过程中达到的绝对最大压力为1.3巴。在0.97小时的后反应时间后,将该混合物在10毫巴绝对压力下在130℃下充分加热0.5小时,然后冷却至80℃并加入0.657克IRGANOX® 1076。聚醚多元醇6的OH-值为53.6 mg KOH/g且在25℃下的粘度为613 mPas。通过尺寸排阻色谱法(聚苯乙烯标样)测得1.05的多分散度(Mw/Mn)。高分子杂质的含量列在表2中。

[0184] 表2:

[0185]

	实施例5	实施例6(对比)
用于中和碱性预产物A1)的中和酸(mol酸/mol KOH)	硫酸(0.9)	高氯酸 (1.0)
OH-值[mg KOH/g]	53.4	53.6
在25℃下的粘度 [mPas]	602	613
Mw/Mn	1.03	1.05
高分子杂质的含量[ppm]:		
40,000 - 100,000 Da	656	945
100,000 - 200,000 Da	0	260
> 200,000 Da	0	0

[0186] 实施例7

[0187] 在氮气氛下,将13.56克聚合的烷氧基化物II和1215.2克三羟甲基丙烷置于10升实验室高压釜中。关闭该高压釜并通过加热至80℃熔融其内容物。在灌装喷嘴关闭后,在25℃下通过三次用氮气加压至3巴绝对压力和随后释放过压至大气压来除去残留氧。然后在搅拌(框式搅拌器)下,在450 转/分钟的搅拌器转速下,将该混合物加热至150℃。在达到该温度后,向高压釜加载氮气至2.4巴的绝对压力。然后经总共8.41小时的时间将4771.5克环氧乙烷如此计量加入到高压釜中,以至于获得最多4.8巴的绝对压力。由于升高的装料位造成气体空间的压缩,环氧乙烷的计量加入必须中断3次,在每种情况下使该混合物反应至恒定压力水平并在计量加入下一份之前将绝对压力重新调节至2.4巴。在环氧乙烷计量加入结束后紧接着持续50分钟的后反应时间。在10毫巴的绝对压力下充分加热30分钟的时间后,将该混合物冷却至25℃。基于KOH计算出的催化剂浓度为100 ppm。在氮气氛下,在80℃下,将3.690克11.887%的硫酸添加到2783.0克反应产物A1-7中并将该混合物在80℃下搅拌1小时。然后将该产物在18毫巴压力(绝对)(水喷射真空)下脱水1小时,然后在110℃和1毫巴压力(绝对)下充分加热3小时。在加入1.401克IRGANOX® 1076后,获得具有在25℃下的粘度为269 mPas的透明产物A-7。

[0188] 在氮气氛下,将100克产物A-7转移到1升不锈钢压力反应器中。在加入0.014克DMC催化剂后,将该混合物加热至130℃并在搅拌和通入50毫升氮气/分钟的条件在0.1巴绝对压力下汽提30分钟。然后在0.1巴的绝对反应器压力下开始计量加入364克环氧丙烷,其中该DMC催化剂在计量加入开始时直接为活性。计量加入时间为30分钟,在此期间绝对反应器压力升至2.8巴。在130℃下30分钟的后反应时间后,在10毫巴的绝对压力下在90℃下经30分钟蒸馏除去易挥发的组分,然后将反应混合物冷却至25℃。

[0189] 聚醚多元醇7的OH-值为52.4 mg KOH/g,粘度(25℃)为701 mPas。

[0190] 实施例8(对比)

[0191] 如实施例7中一般制备碱性预产物A1-8。在80℃下将0.2055克85%的磷酸添加到987.1克碱性预产物A1-8中。然后使该产物在18毫巴绝对压力(水喷射真空)下脱水1小时,然后在110℃和1毫巴绝对压力下充分加热3小时。在加入0.495克IRGANOX® 1076后,获得具有在25℃下的粘度为268 mPas的透明产物A-8。

[0192] 在氮气氛下,将100克产物A-8转移到1升不锈钢压力反应器中。在加入0.014克DMC催化剂后,将该混合物加热至130℃并在搅拌和通入50毫升氮气/分钟的条件在0.1巴的绝对压力下汽提30分钟。然后在0.1巴的绝对反应器压力下开始计量加入环氧丙烷。在130℃下,在6分钟内计量加入总共75克环氧丙烷,没有观察到催化剂活化。在环氧丙烷计量加入期间,反应器中的绝对压力升至5.8巴。在环氧丙烷的计量加入停止后,在30分钟内没有出现催化剂的活化。

[0193] 实施例9

[0194] 在氮气氛下,将1049.0克丙二醇和2.748克44.63%的KOH在水中的溶液置于10升实验室高压釜中。在灌装喷嘴关闭后,在25℃下通过四次用氮气加压至3巴绝对压力和随后释放过压至大气压来除去残留氧。在搅拌下(以450 转/分钟的多级螺旋桨搅拌器)将该混合物加热至150℃,并经14小时的时间将3963.0克环氧丙烷计量加入到高压釜中。在氧化烯计量加入结束后紧接着是持续6小时的后反应时间。在150℃和在10毫巴绝对压力下充分加热30分钟的时间后,将该混合物冷却至80℃。基于KOH计算出的催化剂浓度为245 ppm。在氮气氛下,在80℃下,将17.862克12.01%的硫酸添加到反应产物A1-9中并将该混合物在80℃下搅拌1小时。在加入3.015克IRGANOX® 1076后,将该产物在18毫巴绝对压力(水喷射真空)下脱水1小时,然后在110℃和1毫巴绝对压力下脱水3小时。所得产物A-9具有57 mPas的在25℃下的粘度和309 mg KOH/g的OH-值。

[0195] 在氮气氛下,将217.9克产物A-9转移到2升实验室高压釜中。在添加0.041克DMC催化剂后,在130℃和450 转/分钟搅拌(螺旋桨搅拌器)下,在100至120毫巴的绝对压力下,经由位于液面下方的分配环每分钟引入50毫升氮气,将高压釜的内容物汽提30分钟。然后,同样在130℃下和在以450 转/分钟的搅拌下,经由该分配环经0.42小时的时间计量加入41.1克环氧丙烷,环氧丙烷的计量加入在0.05巴的压力(绝对)下开始。在30分钟的后反应时间后,向反应器加载氮气直至2.5巴的绝对压力。然后经1.18小时计量加入342.9克环氧乙烷。在这种情况下如此操作,以至于达到最大5巴的绝对压力。在0.25小时的后反应时间后,经3.85小时的时间计量加入另外418.3克环氧丙烷。紧接着是0.95小时的后反应时间,此后加工该产物在10毫巴的绝对压力下的真空中在130℃下充分加热0.5小时,然后冷却至80℃,并加入0.616克IRGANOX® 1076。聚醚多元醇9的OH-值为66.1 mg KOH/g。通过尺寸排阻色谱

法(聚苯乙烯标样)测得1.22的多分散度(M_w/M_n)。

[0196] 实施例10

[0197] 在氮气氛下,将1049.0克丙二醇和2.748克44.63%的KOH在水中的溶液置于10升实验室高压釜中。在灌装喷嘴关闭后,在25℃下通过四次用氮气加压至3巴绝对压力和随后释放过压至大气压来除去残留氧。在搅拌下(以800 转/分钟的锚式搅拌器)将该混合物加热至150℃,并经6小时的时间将901.3克环氧丙烷计量加入到高压釜中。在氧化烯计量加入结束后紧接着是持续0.72小时的后反应时间。在150℃和在10毫巴绝对压力下充分加热30分钟的时间后,将该混合物冷却至80℃。催化剂浓度为519 ppm。在氮气氛下,在80℃下,将7.153克12.01%的硫酸添加到反应产物A1-10中并将该混合物在80℃下搅拌0.5小时。在加入0.625克IRGANOX® 1076后,将该产物在18毫巴绝对压力(水喷射真空)下脱水1小时,然后在110℃和1毫巴绝对压力下脱水3小时。所得产物A-10具有68 mPas的在25℃下的粘度和333 mg KOH/g的OH-值。

[0198] 在氮气氛下,将101.1克产物A-10转移到2升实验室高压釜中。在添加0.243克DMC催化剂后,在130℃和450 转/分钟搅拌(螺旋桨搅拌器)下,在100至120毫巴的绝对压力下,经由位于液面下方的分配环每分钟引入50毫升氮气,将高压釜的内容物汽提30分钟。然后,同样在130℃下和在以800转/分钟的搅拌下,经由该分配环经7.22小时的时间计量加入1099.8克环氧丙烷,环氧丙烷的计量加入在0.05巴的压力(绝对)下开始。在30分钟的后反应时间后,将产物在10毫巴的绝对压力下在130℃下充分加热30分钟,然后冷却至80℃,并加入0.631克IRGANOX® 1076。该聚醚多元醇10的OH-值为29.2 mg KOH/g。通过尺寸排阻色谱法(聚苯乙烯标样)测得1.19的多分散度(M_w/M_n)。

[0199] 用根据实施例1(本发明)和实施例(对比)制备的聚醚多元醇制造聚氨酯-柔性块状泡沫

[0200] 所用的其它原材料:

[0201] Arcol® 1108: 具有OH-值为48 mg KOH/g的聚醚多元醇,通过完全连续的DMC-催化的氧化烯加成法制备,其中使以重量比为89.2 / 10.8的环氧丙烷和环氧乙烷的混合物加成到起始剂化合物的混合物(重量比为83.5 / 16.5的甘油和丙二醇)上。

[0202] Tegostab® B2370: 聚醚硅氧烷基泡沫稳定剂(Evonik Goldschmidt GmbH, 德国)

[0203] Addocat® 108: 用于制造聚氨酯-柔性泡沫的胺型催化剂的混合物

[0204] Dabco® T-9 Catalyst: 2-乙基己酸的锡(II)盐

[0205] T80: 2,4-和2,6-TDI的80:20重量比的混合物,且具有48重量%的NCO含量。

[0206] T65: 2,4-和2,6-TDI的65:35重量比的混合物,且具有48重量%的NCO含量。

[0207] 在常规用于制造聚氨酯-柔性块状泡沫的加工条件下,在单级法中借助块状发泡来加工起始组分。加工的特性值在所有情况中均为108。该特性值是指多异氰酸酯中的异氰酸酯基团与多元醇制剂中异氰酸酯反应性氢的量的比例。特性值108相当于异氰酸酯基团与异氰酸酯反应性氢的比率为1.08:

[0208] 特性值 = [(异氰酸酯使用量) : (异氰酸酯计算量)] • 100。

[0209] 根据DIN EN ISO 845测定容积密度。

[0210] 根据DIN EN ISO 3386-1-98在40%变形、第4次循环时测定压硬(CLD 40%)。

[0211] 根据DIN EN ISO 1798测定拉伸强度。

[0212] 根据DIN EN ISO 1856-2000在90%变形下测定压力变形后剩余(DVR 90%)。

[0213] 表3: 聚氨酯-柔性块状泡沫;配方和性质

[0214]

实施例		11	12(对比)
多元醇醚多元醇1(来自实施例1)		50	—
多元醇醚多元醇2(来自实施例2)		—	50
Arcol [®] 1108		50	50
水		3.50	3.50
Tegostab [®] B 2370		1.20	1.20
Addocat [®] 108		0.10	0.10
Dabco [®] T9 Catalyst		0.16	0.16
T80		22.61	22.69
T65		22.61	22.69
泡孔结构		细	细
容积密度	[kg/m ³]	30.0	30.9
拉伸强度	[kPa]	74	75
压硬	[kPa]	5.5	4.6
DVR 90%	[%]	5.6	5.6

[0215] 表3中所列的结果表明,用包含根据本发明的方法制成的聚醚多元醇的聚醚多元醇的混合物制成的柔性泡沫具有比完全以非根据本发明的聚醚多元醇为基础制成的柔性泡沫(对比例12)明显更高的压硬(实施例11)。