

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 65/26
C07D301/32

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00813931.8

[43]公开日 2002 年 11 月 6 日

[11]公开号 CN 1378571A

[22] 申请日 2000. 10. 2 [21] 申请号 00813931. 8
[30] 优先权
[32]1999. 10. 12 [33]DE [31]19949092. 9
[86] 国际申请 PCT/EP00/09629 2000. 10. 2
[87] 国际公布 WO01/27186 德 2001. 4. 19
[85] 进入国家阶段日期 2002. 4. 5
[71] 申请人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 E · 鲍姆 G · H · 格罗什 K · 哈尔
J · 温克勒尔 T · 奥斯特洛夫斯基
G · 赫皮尔
E · 帕尔迪斯

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 隗永良 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 0 页

[54] 发明名称 聚醚醇化合物的制备方法
[57] 摘要

在通过 H - 官能化合物与氧化烯类化合物的催化反应制备聚醚醇化合物的方法中,其中用至少一种多金属氰化物作为催化剂,降低催化活性的引发物质和氧化烯中的碱性和酸性杂质的含量总共低于 100ppm。

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

1. 一种通过 H-官能化合物与氧化烯的催化反应制备聚醚醇化合物的方法，其中用至少一种多金属氟化物作为催化剂，在引发物质和/或氧化烯中碱性和酸性杂质内存在的降低催化剂活性的选自氮、磷、砷、锑、硫、硒、碲、氟、氯、溴和碘的杂原子的含量小于 100ppm。

2. 权利要求 1 所述的方法，其中 H-官能化合物和/或氧化烯化合物在反应之前用多相吸附剂处理，以降低碱性和酸性杂质的浓度。

3. 权利要求 1 所述的方法，其中所用的多相吸附剂是具有碱性或酸性中心的固体。

4. 权利要求 1 所述的方法，其中所用的多相吸附剂是有机离子交换剂。

5. 权利要求 1 所述的方法，其中所用的多相吸附剂是层状硅酸盐、硅铝酸盐、沸石和/或其他具有酸性中心的混合氧化物。

6. 权利要求 1 所述的方法，其中引发物质和氧化烯在用多相吸附剂处理之前混合。

7. 按照权利要求 1-6 任一项所述方法制备的聚醚醇。

聚醚醇化合物的制备方法

本发明涉及利用至少一种多金属氰化物作为催化剂通过 H-官能化合物与氧化烯的催化反应制备聚醚醇化合物的方法。

多金属氰化物催化剂是用于环氧化物的开环聚合反应生成聚醚醇的有效催化剂。在环氧化物聚合反应中，多金属氰化物催化剂可以在低至小于 100ppm 的浓度下使用。W0 97/23,544 甚至公开了小于或等于 15ppm 的催化剂浓度。然而，在低于 100ppm 的多金属氰化物催化剂浓度下所述聚合反应常常会出现许多问题。在聚合过程中可能存在催化剂的逐渐失活。在间歇式过程中，这可能致使以此方式制备的聚醚醇的质量出现显著波动。因此，导致批次与批次之间在分子量分布、粘度和不饱和成分的含量上的不同。

在反应完全停止的情况中，聚合过程中催化剂活性的下降会导致生产车间中出现危险情况。

这些问题的存在使得在工业上禁止以上述低浓度使用多金属氰化物催化剂。另一方面，出于成本的原因，使用浓度明显高于 100ppm 的多金属氰化物催化剂的聚合方法在经济上没有吸引力。

令人惊奇地发现，聚合反应所采用的起始原料如 OH-官能引发物质或氧化烯化合物可能含有浓度达 100ppm 或更高的影响多金属氰化物催化剂的活性的外来物质，这取决于其各自的经历，也就是取决于其制造方法、运输、储存等。这些外来物质可以是有机物，更可取地是含杂原子化合物，所述的杂原子常常属于元素周期表的第 Va 族，如氮、磷、砷、锑、铋，第 VIa 族，如氧、硫、硒、碲，或 VIIa 族，如氟、氯、溴、碘；和无机杂质，其可以同样地含有位于元素周期表的 Va、VIa 和 VIIa 族的原子。这些化合物可以是碱性，例如在水中具有大于 7 的 pH 值。

所述的碱性化合物可以是含胺或含磷化合物，例如胺类化合物，胺引发的聚醚醇或磷催化剂。这些物质的残余物可以保留在诸如制造厂或

罐区中。当在多金属氰化物处理中利用前体法时，也就是通过碱性催化由低分子量 OH-官能引发物质制备分子量为 250-800 道尔顿的聚醚醇时，这特别关键。这些前体常常不是在为多金属氰化物催化设计的反应釜而是在多用途反应釜中制备。

此外，起始原料中还可以存在具有酸性特征的物质，即在水中 pH 值小于 7。因此，特别是在前体方法中，最后加工产生的痕量酸可以存在于前体中，其由此可以用作 DMC 催化的 OH-官能引发物质。同样地，如果在装置中先前制备过硫化氢烷氧化物，就可能存在含硫杂质。特别是，外来物质的另一个来源也可以是低分子量引发物质本身。因此，甘油可能很容易含有痕量的碱，这取决于所用的制备方法，如 W0 99/14,258 所述。

依赖于制备方法，不但 OH-官能引发物质而且氧化烯类化合物也可能含有杂质。所以，通过氯醇法制备的环氧丙烷可以含有痕量的氯或含氯化合物。

在通过多金属氰化物催化方式的聚醚醇的工业生产中，工艺过程的波动是人们所不期望的，因此需要寻求可以避免这些波动的方法。

令人惊奇的发现是，当从 OH-官能引发剂和氧化烯类化合物中除去对多金属氰化物催化剂的活性具有不良影响的碱性和/或酸性外来物质时，可以确保多金属氰化物催化剂的恒定活性，并且可以避免聚醚醇质量的波动。更加可取地，在上述化合物中选自氮、磷、砷、锑、硫、硒、碲、氟、氯、溴和碘的杂原子的含量应该在各种情况中小于 100ppm，目的是尽可能小地保持其对多金属氰化物催化剂的影响。另外还发现，通过在多金属氰化物催化的聚合反应之前或过程中用多相吸附剂处理 OH-官能引发物质和/或氧化烯，可以使 OH-官能引发物质和氧化烯化合物中有损于多金属氰化物催化剂的化合物达到这样低的含量。

所以，本发明提供一种通过氧化烯化合物在 H-官能引发物质上的催化加成作用制备聚醚醇类化合物的方法，其中用多金属氰化物化合物作为催化剂，并且，在各种情况下，引发物质和/或氧化烯化合物中碱性和酸性杂质中存在的降低催化剂活性的选自氮、磷、砷、锑、硫、硒、碲、

氮、氯、溴和碘的杂原子的含量小于 100ppm。

本发明还提供一种通过氧化烯化合物在 H-官能引发物质上的催化加成作用制备聚醚醇化合物的方法，其中用多金属氰化物类化合物作为催化剂，并且，在各种情况下，引发物质和/或氧化烯类化合物中碱性和酸性杂质中存在的降低催化剂活性的选自氮、磷、砷、锑、硫、硒、碲、氟、氯、溴和碘的杂原子的含量小于 100ppm，和/或引发物质和/或氧化烯类化合物在反应之前经过多相吸附剂处理。

起始原料的外来物质中的有损于所用的多金属氰化物催化剂的选自氮、磷、砷、锑、硫、硒、碲、氟、氯、溴和碘的杂原子的含量在各种情况中应小于 100ppm，优选小于 50ppm，特别优选小于 25ppm，非常特别优选小于 10ppm，并且尤其是小于 1ppm。按照本发明，各种外来物质中存在的杂原子的可取上限自然取决于其效力(也就是对催化剂的损害)。所以，在具有严重损害作用的外来物质中的选自氮、磷、砷、锑、硫、硒、碲、氟、氯、溴和碘的杂原子上限在各种情况中小于 25ppm，并且优选小于 10ppm，特别优选 1ppm。

特别是，已经发现含有胺、膦或硫化物的碱性化合物对于多金属氰化物类化合物来说是强力催化剂毒物。按照本发明，来源于这些化合物的起始原料中的氮、磷或硫含量应该小于 25ppm，优选小于 10ppm，并且特别优选 1ppm。酸性化合物是较弱的多金属氰化物的催化剂毒物，特别是那些含有氮、磷、砷、锑、氧、硫、硒和/或卤素原子的酸性化合物。因此，按照本发明，起始原料中相应杂原子的含量在各种情况中不超过 100ppm，优选 50ppm，特别优选 25ppm。

根据本发明，优选利用固体来除去起始原料中的有害外来物质。WO 99/14,258 中所述的可均匀溶于起始原料中的“中和剂”的应用存在缺点，这使得外来物质与加入其中使其无害的物质同时保留在产物内。这可能导致有时会促进氧化烯分子加成反应中不期望副产物的形成，或者损害设备元件，例如形成沉积物。

一方面，如果使用多相吸附剂，它们可以与被吸附的外来物质一起很容易地从起始原料中分离。因此可以排除终产物被外来物质或吸附材

料污染。

在各种情况中，适用的多相吸附剂可以根据起始原料杂质的酸性或碱性特性来选择。为了除去具有碱性特性的外来物质，按照本发明利用具有酸性中心的固体(中心的 pK_a 小于 7)。此类可用于本发明的具有酸性中心的固体特别是有机离子交换剂，并且也可以是无机物，如层状硅酸盐、硅铝酸盐、沸石和其他具有酸性中心的混合氧化物。在酸性离子交换剂的情况中，可以使用强酸或弱酸离子交换剂，这取决于碱性特征的强度。

多种有机离子交换剂公开在 Ullmann 的 Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th rev.ed. (1989), A14 卷, 394 - 458 页。有机离子交换剂基于聚苯乙烯或聚丙烯酸基质或酚 - 甲醛或聚烷基胺树脂。强酸离子交换剂一般含有磺酸基，而酸性离子交换剂带有羧基。

为了除去具有酸性特性的外来物质，使用具有碱性中心的固体(该中心的 pK_b 小于 7)。特别是，这些固体可以是：碱性有机离子交换剂；碱性金属氧化物如水滑石，掺杂碱土金属氧化物，碳酸盐或氢氧化物；或业已制成为碱性的固体，例如可以通过用元素周期表的第 Ia 族(如锂、钠、钾、铷或铯)和第 IIa 族(铍、镁、钙、锶或钡)的金属盐浸渍且随后干燥和/或煅烧的含有金属氧化物的固体来制得。在碱性有机离子交换剂的情况中，同样也可以在强碱离子交换剂和弱碱离子交换剂之间作出选择，这取决于外来物质的酸性特性。其聚合物基质相当于酸性离子交换剂的聚合物基质的强碱离子交换剂一般具有季铵基团，而弱碱离子交换剂带有胺基作为碱性基团。

也可以利用如活性炭、氧化铝类化合物、氧化硅类化合物、非官能化聚苯乙烯 - 二乙烯基苯聚合物等的吸附剂，它们无法被直接称作为酸性或碱性材料。

对于所有多相吸附剂，应确保它们不会使被它们处理的起始原料污染上有害于多金属氰化物催化剂的物质。

按照本发明，采用多相吸附剂处理起始原料可以以多种方式进行。一种除去起始原料中有害外来物质的优选实施方案包括，把多相吸附剂

装填为床，并且令被处理的起始原料通过该装填为固定、移动、流化或悬浮床的吸附剂。装配此类方法的多种可行途径可以特别参见 Konrad Dorfner, "Ion Exchangers", Walter de Gruyter-Verlag, Berlin, 1991; 或 Ullmann 的 Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th rev. ed. (1989), A14 卷, 394 - 459 页。

为了同时降低酸性外来物质和碱性外来物质的浓度，可以把不同的吸附剂装填在一个床内，或者顺序装填在不同的床内。

本发明的方法的另一实施方式包括，将吸附剂搅拌到起始原料中，并且经过数分钟或若干小时的搅拌时间后通过过滤或离心将它们与起始原料分离。一种特定的实施方式提供了，不是在烷氧化作用之前分离除去所述的多相吸附剂，而是在烷氧化作用之后将其与多金属氰化物一起除去。然而，在这种特定的实施方式中，应该对吸附剂进行选择，从而可以排斥多相吸附剂对多金属氰化物的不良影响。

在上述本发明的方法中可以同时处理 OH-官能引发物质和氧化烯类化合物。然而，常常是相对挥发的氧化烯类化合物还可以通过蒸馏、萃取或萃取蒸馏来纯化。

由起始原料除去碱性或酸性杂质适宜在 10 - 120℃ 下进行，并且氧化烯类化合物的处理是在低于 25℃ 下进行。压力适宜介于 1 巴 (bar) - 10 巴的范围内，并且对其进行选择使被处理的起始原料在该纯化步骤中为液态。

不同的 OH-官能引发物质如甘油在室温下具有不同的粘度，其给上述本发明的纯化方法造成困难。在这样的情况中，优选利用可以降低粘度的方法。

因此，譬如可以升高温度，或者可以用与起始原料混溶的惰性液体稀释被纯化的起始原料。所述的惰性液体应能很容易地重新除去并能降低粘度。

如果采用如 WO 97/29,146 所述的一种方法，其中将引发物质/氧化烯混合物引入初始装填的引发物质中，则通过上述方法纯化该初始装填的引发物质。为了纯化氧化烯中的引发物质，其一般不同于起始装填的

引发物质，可以用一种或多种多相吸附剂处理氧化烯和引发物质的整个物流。这里，引发物质和氧化烯的同时进行纯化和降低引发物质的粘度是有利的。

此外，上述纯化的时间点可以根据不同的粘度进行选择，粘度取决于烷氧化作用的程度。所以，分子量为 400 - 600 道尔顿的甘油丙氧基化物具有比甘油起始原料本身低的粘度。所以，有利的是纯化作为多金属氟化物催化剂引发物质的甘油丙氧化物而不是纯化甘油本身。

本发明通过下列实施例举例说明。

实施例 1

在烧瓶中，将 3000g 的摩尔质量为 400g/mol 的聚丙二醇与 2.5% (重量) 的 Amberlite® UP252 离子交换剂一起在室温下搅拌 5 小时。随后通过过滤除去离子交换剂。在用 Amberlite 处理之前和之后测定聚丙二醇的下列数据。

	未处理	处理后
酸值, mg KOH/g	0.013	0.061
PH	7.1	5.4
碱度, ppm	3.0	无法检测到
钾, ppm	0.6	<0.5
钠, ppm	2.3	1.4
氮, ppm	6	3
氯, ppm	1	1

将 128g 的未处理聚丙二醇，或在第二个试验中将 128g 的经处理的聚丙二醇与 50ppm 多金属氟化物催化剂 (六氟基钴酸锌) 一起引入高压釜内，在 3 毫巴下脱水 3 小时，随后与 72g 环氧丙烷在 130℃ 下反应。

在未处理聚丙二醇的情况中，4 小时后没有发生反应。停止了试验。

在 Amberlite® 处理的聚丙二醇的情况中，该反应在 8 分钟后开始并且记录下压力由 7 升至 13.8 巴。200g 的产物总重量证实聚丙二醇的转化率为 100%。

实施例 2

在烧瓶中，将 3000g 由甘油和环氧丙烷衍生且摩尔质量为 420g/mol 的聚醚醇与 2.5%(重量)的 Amberlite® UP252 离子交换剂一起在 50℃下搅拌 5 小时。随后通过过滤除去该离子交换剂。测定聚醇的下列数据。

	未处理	处理后
酸值, mg KOH/g	0.010	0.257
PH	7.9	5.2
碱度, ppm	18.6	无法检测到
钾, ppm	1.6	<0.5
钠, ppm	2.5	<0.5
氮, ppm	6	<1
氯, ppm	2	<1

将 128g 的未处理的上述聚醚醇，或在第二个试验中将 128g 的经处理上述聚醚醇与 100ppm 的实施例 1 的多金属氰化物催化剂一起引入高压釜内，在 3 毫巴下脱水 2 小时，随后与 72g 的环氧丙烷在 130℃下反应。活性试验得到下列结果：

	未处理	处理后
反应开始的时间, 分钟	40	5
最大压力, bar	7.1	11.5
产物重量, g	167	200