

[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 02822898.7

[45] 授权公告日 2009年10月28日

[11] 授权公告号 CN 100554311C

[22] 申请日 2002.11.18 [21] 申请号 02822898.7

[30] 优先权

[32] 2001.11.19 [33] EP [31] 01309728.2

[86] 国际申请 PCT/EP2002/012896 2002.11.18

[87] 国际公布 WO2003/044074 英 2003.5.30

[85] 进入国家阶段日期 2004.5.18

[73] 专利权人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

[72] 发明人 M·B·埃利威尔德

J·H·H·穆尔司

[56] 参考文献

US4456697A 1984.6.26

EP0289159A2 1988.11.2

US2293868A 1942.8.25

审查员 胡华中

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 龙传红

权利要求书1页 说明书9页

[54] 发明名称

有机化合物的烷氧化方法

[57] 摘要

一种方法，其包括在氟化氢和双金属氰化物复合催化剂存在下使引发剂与亚烷基氧化物接触。

1、一种烷氧基化方法，其包括在氟化氢和双金属氟化物复合催化剂存在下使引发剂与亚烷基氧化物接触，其中基于引发剂和亚烷基氧化物的总量，氟化氢的存在量为 0.0005-10wt%，和双金属氟化物复合催化剂的存在量为 5-50ppm。

2、根据权利要求 1 的方法，其中，引发剂是含羟基的引发剂。

3、根据权利要求 1 的方法，该方法包括：(i) 在氟化氢存在下使引发剂与亚烷基氧化物接触，和 (ii) 在双金属氟化物复合催化剂存在下使步骤 (i) 的产物与亚烷基氧化物接触。

4、根据权利要求 3 的方法，其中，步骤 (i) 的产物的数均分子量是 100-2000。

5、根据权利要求 1 的方法，该方法包括：(a) 在双金属氟化物复合催化剂存在下使引发剂与亚烷基氧化物接触，和 (b) 在氟化氢存在下使步骤 (a) 的产物与亚烷基氧化物接触。

6、根据权利要求 5 的方法，其中，步骤 (b) 中存在的亚烷基氧化物是环氧乙烷，并且任选与在环结构中含至少 3 个碳原子的环状醚化合物组合。

7、用权利要求 1-6 中任一项的方法得到的组合物，所述组合物包括聚醚型多元醇和基于组合物总量的 0.0005-10wt% 的氟化氢和 5-50ppm 的双金属氟化物复合催化剂。

有机化合物的烷氧化方法

发明领域

本发明涉及一种方法,其包括在催化剂存在下使引发剂与亚烷基氧化物接触。

发明背景

包括在催化剂存在下使引发剂与亚烷基氧化物接触的方法是众所周知的。亚烷基氧化物在原则上可以主要是任何亚烷基氧化物,如环氧乙烷、环氧丙烷和环氧丁烷。但工业上最常用的亚烷基氧化物是环氧丙烷和环氧乙烷。得到的产物就是所谓的聚环氧烷聚合物,也称为聚醚型多元醇。在制备聚氧亚烷基聚醚产物时,传统上使用碱性催化剂如氢氧化钾。另外,双金属氰化物(DMC)催化剂在本领域是已知的。业已发现,DMC催化剂在连续制备亚烷基氧化物反应产物时特别有利。

在DMC催化方法中,一般来说,使用引发剂,优选使用已经与亚烷基氧化物反应的含羟基的引发剂是有利的。后面将把这种化合物称为烷氧化引发剂。这些烷氧化引发剂一般是借助氢氧化钾催化剂制备的。但是,在将烷氧化引发剂用作制备DMC催化多元醇的引发剂之前必须从中除去氢氧化钾催化剂,因为即使痕量的碱性物质也能够使DMC催化剂失活。

已知用亚烷基氧化物如环氧丙烷或环氧乙烷和环氧丙烷的混合物制备聚醚型多元醇时,通过使这些聚醚型多元醇随后与环氧乙烷反应可以在某些反应中具有更高的反应性。这种技术一般称为环氧乙烷翻转法(tipping)。得到的聚醚型多元醇适用于诸如热固成型或冷固成型的方法。传统上用KOH作为催化剂进行环氧乙烷翻转。但是业已发现:借助DMC催化剂制备的聚醚型多元醇的环氧乙烷翻转需要通过加入过量含水KOH使DMC催化剂失活、除去水、加入环氧乙烷、用磷酸中和并将形成的磷酸钾除去。在对用DMC催化剂制备的聚醚型多元醇进行环氧乙烷

翻转时,难以使用 DMC 催化剂,因为 DMC 催化剂倾向于使环氧乙烷均聚,从而生成环氧乙烷聚合物。

US-A-4456697 中有下述教导:将包括氟化氢和金属醇盐和混合醇盐的混合物的催化剂用于生产在加成产物中烷氧基化分布峰非常尖的烷氧基化有机化合物。

发明概述

现在我们惊奇地发现:氟化氢和双金属氟化物(DMC)催化剂在对方存在下都能够赋予对方良好的催化活性。

因此,本发明涉及一种方法,其包括在氟化氢和双金属氟化物复合催化剂存在下使引发剂与亚烷基氧化物接触。

一种特别优选的方法包括:在制备烷氧基化引发剂时使用氟化氢催化剂,然后在 DMC 催化剂的存在下使烷氧基化引发剂与亚烷基氧化物接触。业已发现:在制备烷氧基化引发剂时氟化氢起催化作用,同时又不会对后续方法中存在的 DMC 催化剂起负作用。在烷氧基化引发剂与 DMC 催化剂反应前不需要将氟化氢催化剂脱除。

另外还发现:如果用氟化氢催化环氧乙烷反应,借助 DMC 催化剂制备的聚醚型多元醇可以随后与环氧乙烷反应,而不需要将 DMC 催化剂脱除。

发明详述

在本发明的方法中存在有氟化氢。氟化氢可以以氟化氢本体加入,也可以现场形成。氟化氢可以现场形成,例如,使用在反应条件下可以从中分离出氟化氢的化合物现场形成氟化氢。氟化氢优选以氟化氢本体加入本发明的方法中。

氟化氢的存在量应该能够催化引发剂与一种或多种亚烷基氧化物反应。催化该反应所需要的量取决于其它反应条件如使用的引发剂、存在的亚烷基氧化物、反应温度、存在的并且可以作为助催化剂反应的其它化合物、以及所需要的产物。基于引发剂和亚烷基氧化物的总量,氟化氢的存在量一般是 0.0005-10wt%, 优选 0.001-5wt%, 更优选 0.002-1wt%。

已经发现：如果还存在有至少包括一种选自元素周期表 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第 63 版, 1982-1983) 中 3a、4a 和 4b 族元素的化合物, 则本发明的方法还可以得到改善。可以认为这些化合物是助催化剂。业已发现, 这些化合物的存在可以提高每克氟化氢转化的亚烷基氧化物的产率。碳可以存在于这些化合物中, 但不是必须存在, 因为已经发现有机化合物和无机化合物都能够改善氟化氢的性能。优选的化合物至少包括选自硼、硅、钛和铝的一种元素。优选的化合物是相对于氟化氢的路易斯酸。因此, 除氟化氢外存在的优选的化合物组是能够接收来自氟化氢的电子对的化合物。优选地, 除任选存在的碳外, 这些化合物至少还包括一种选自元素周期表 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第 63 版, 1982-1983) 中 3a、4a 和 4b 族的元素。已经发现, 效果良好的具体化合物是硼酸、硅胶、玻璃、甲醇钛 (IV)、异丙醇铝 (III)、硅酸烷基酯和硼酸烷基酯。存在的化合物优选包括硼和/或硅。存在的化合物最优选含有硼, 因为已经发现这些化合物能够最大程度地提高氟化氢的活性。优选的包括硼和/或硅的有机化合物选自与一种或多种有机化合物接触的硅氢化物和与一种或多种有机化合物接触的含硼酸。

在本发明的方法中, 引发剂与亚烷基氧化物的接触温度一般是 10-150°C, 优选 50-150°C, 更优选 80-130°C。该方法一般在常压或更高压力下进行。一般来说, 该压力不超过 20 巴, 优选 1-5 巴。具体来说, 在 10-150°C 的温度下, 在常压至不大于 20 巴的压力下引发剂与亚烷基氧化物接触。

本发明的方法可以在有或没有惰性溶剂的情况下进行。合适的惰性溶剂是庚烷、环己烷、甲苯、二甲苯、二乙醚、二甲氧基乙烷和/或氯代烃 (如二氯甲烷、氯仿或 1,2-二氯丙烷)。如果使用溶剂, 则其用量一般是 10-30%。

反应时间从几分钟至几天, 优选几小时。

该方法可以连续、间歇或半间歇地进行。

在本发明的方法中, 使用的亚烷基氧化物原则上可以是任何亚烷基

氧化物。亚烷基氧化物可以是任何含环氧基团的化合物。合适的亚烷基氧化物的例子是缩水甘油、缩水甘油醚、缩水甘油酯和表氯醇。优选地，亚烷基氧化物包括 2-100 个碳原子，优选 2-10 个碳原子，更优选 2-6 个碳原子，更优选 2-4 个碳原子。用于本发明的优选亚烷基氧化物是环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷、氧化苯乙烯、环氧树脂及其混合物。对于大多数领域来说，亚烷基氧化物优选是环氧丙烷和/或环氧乙烷。

很多引发剂都可以用在本发明的方法中。引发剂优选是含羟基的引发剂。一般使用的含羟基的引发剂是含至少一个活性氢原子的化合物。优选的含羟基的引发剂是水和平均含至少一个羟基的有机化合物。含羟基的引发剂优选是含 1-10 个羟基的有机化合物。优选的含羟基的引发剂的例子是水、二元醇如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇、甘油、二-和聚甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、三乙醇胺、山梨糖醇、碳水化合物如蔗糖、聚乙烯醇、聚乙烯醇和乙烯、苯酚、苯酚衍生物和甘露糖醇的共聚物。

如果用本发明的方法制备聚醚型多元醇，则含羟基的引发剂优选是传统上用于具体聚醚型多元醇的引发剂。这些引发剂对于本领域普通技术人员来说是公知的。

另外，引发剂可以是上述烷氧基化引发剂，该引发剂已经与一种或多种亚烷基氧化物进行过接触。这种引发剂可以是低聚物，也可以是聚合物。借助 DMC 催化剂制备的聚醚型多元醇引发剂特别适用于下述方法：在氟化氢存在下，聚醚型多元醇与环氧乙烷接触，并且任选与在环结构中含至少 3 个碳原子的环状醚化合物组合。在环结构中含至少 3 个碳原子的环状醚化合物的环结构中优选含 3-6 个碳原子。在环结构中含至少 3 个碳原子的环状醚化合物优选是四氢呋喃。

优选借助 DMC 催化剂制备聚醚型多元醇引发剂。这种聚醚型多元醇一般含有 5-100ppm 的 DMC 催化剂，优选含 5-60ppm 的 DMC 催化剂。聚醚型多元醇引发剂优选是用下述方法得到的化合物：在 DMC 催化剂存在下，使选自二乙二醇、二丙二醇、甘油、二-和聚甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷、山梨糖醇和甘露糖醇的一种或多种化合物与环氧丙烷或环

氧丙烷和环氧乙烷的混合物接触。这种聚醚型多元醇引发剂的分子量优选是 1000-100000，更优选 1000-50000，最优选 2000-10000。

更具体地说，本发明包括一种方法，其包括：(a)在双金属氰化物复合催化剂存在下使引发剂与亚烷基氧化物接触，和(b)在氟化氢存在下使步骤(a)的产物与亚烷基氧化物接触。本发明的方法可以将步骤(a)直接得到的产物送往步骤(b)。“步骤(a)直接得到的产物”表示步骤(a)的反应产物在于步骤(b)中进行反应之前没有质变，例如没有进行催化剂的脱除或其它纯化措施。但是，步骤(a)得到的产物在制备后和进一步在步骤(b)中接触之前可以储存一段时间。

在 DMC 催化剂存在下亚烷基氧化物的反应在本领域是公知的。这些方法一般包括在 DMC 催化剂存在下使引发剂与亚烷基氧化物接触，例如，EP-A-090444 和 EP-A-090445 中所述的方法。DMC 催化剂在本领域是公知的。业已发现：从原则上讲，任何已知的适用于使亚烷基氧化物与引发剂接触方法的 DMC 催化剂都可用在本发明中。

一般来说，根据现有技术制备且适用于亚烷基氧化物聚合的 DMC 催化剂的粉末 X 射线衍射图中在约(d 晶面间距，埃) 5.07 处没有探测到对应于高度结晶的六氰钴酸锌的信号。更具体地说，这种 DMC 催化剂在(d 晶面间距，埃)：4.82(br)、3.76(br)处具有粉末 X 射线衍射图，而在约(d 晶面间距，埃)：5.07、3.59、2.54 和 2.28 处没有探测到对应于高度结晶的六氰钴酸锌的信号。

日本申请 4-145123 中已经描述了用于制备适用于本发明的 DMC 催化剂的方法。所制备的催化剂是具有作为有机配位体配位的叔丁醇的双金属氰化物配合物。双金属氰化物复合催化剂是用下述方法制备的：使金属盐，优选 Zn(II) 或 Fe(II) 盐的水溶液或其在水和有机溶剂混合物中的溶液与聚氰金属酸(盐)，优选与含 Fe(III) 或 Co(III) 的盐混合，然后使叔丁醇与所制得的双金属氰化物配合物接触，除去余量的溶剂和叔丁醇。在参考实施例 1 中，用减压过滤法除去余量的溶剂和叔丁醇。将得到的滤饼用 30wt% 的叔丁醇水溶液洗涤和过滤，并且重复这一操作。在 40℃ 下减压干燥滤饼，然后将滤饼粉碎。

专利申请 W001/72418 中已经描述了用于制备 DMC 催化剂的另一种方法。所述方法包括下述步骤：

(a) 使金属盐水溶液与金属氢化盐水溶液组合，并使这些溶液接触，其中，该反应的至少一部分是在存在有机络合剂的情况下进行的，从而形成固体 DMC 配合物在含水介质中的分散液；

(b) 使步骤 (a) 中得到的分散液与基本上不溶于水且能够从含水介质中萃取在步骤 (a) 中形成的固体 DMC 配合物的液体组合，形成的两相系统由第一含水层和含有 DMC 配合物与加入的液体的层组成；

(c) 除去第一含水层；和

(d) 从含 DMC 催化剂的层中回收 DMC 催化剂。

DMC 催化剂在催化剂活化前一般需要一个诱导期。催化剂和引发剂混合，脱除痕量的水和空气。如果开始导入的亚烷基氧化物有明显的压力降，则证明催化剂被活化。活化后，随着其它亚烷基氧化物的加入，聚合反应快速进行。预活化的催化剂/引发剂混合物可以储存备用，只是要注意排除湿气、氧气等。低分子量的引发剂可能具有很长的诱导期，在某些情况下，和低分子量引发剂如水、乙二醇和丙二醇在一起时，DMC 催化剂可能不会被活化，或者短暂活化后又失活。

一旦活化，DMC 催化剂和分子量非常低的引发剂一起使用时效率下降。例如，丙二醇和水通常非常缓慢地被氧烷基化，有时导致催化剂失活。因此，通常使用较高分子量的引发剂，如分子量为 100-5000 的引发剂。这些引发剂可以用传统的碱催化剂制备。但是，必须从这些引发剂中仔细地去除碱性催化剂，因为即使痕量的强碱也能够使 DMC 催化剂失活。

现在已经发现：用本发明的方法可以制备烷氧基化引发剂，该烷氧基化引发剂本体可以用在 DMC 催化方法中。因此具体来说，本发明的方法涉及到包括下述步骤的方法：(i) 在氟化氢存在下使引发剂与亚烷基氧化物接触，和 (ii) 在双金属氟化物复合催化剂存在下使步骤 (i) 的产物与亚烷基氧化物接触。一般来说，步骤 (i) 中制备的烷氧基化引发剂的数均分子量是 100-10000。更具体地说，该烷氧基化引发剂的数均分

子量一般至多是8000，更优选至多是4000，最优选至多是2000。优选地是，本发明制备的烷氧基化引发剂的平均羟基官能度是1-8，其羟基数是5-560mg KOH/g。

本发明的方法可以将步骤(i)直接得到的产物送往步骤(ii)。“步骤(i)直接得到的产物”表示步骤(i)的反应产物在于步骤(ii)中进行反应之前没有质变，例如没有进行催化剂的脱除或其它纯化措施。但是，步骤(i)得到的产物在制备后在步骤(ii)中接触之前可以进一步储存一段时间。

本发明还涉及包括可由本发明的方法得到的聚醚型多元醇的组合物。本发明还涉及一种组合物，其包括聚醚型多元醇和基于组合物总量的0.0005wt%-10wt%的氟化氢和5-50ppm的双金属氟化物复合催化剂。

一般来说，可以用下述步骤进行本发明的制备烷氧基化引发剂的方法。将氟化氢、引发剂(优选甘油)及任选的包括硅和/或硼的有机化合物引入反应容器，然后使反应容器达到所需的反应温度，具体来说是0-150℃。本领域普通技术人员都清楚，温度越高，反应进行得越快。因此，一般优选在该温度范围的较高侧实施本发明的方法。然后用泵将需要量的亚烷基氧化物计量加入反应容器。制备的丙氧基化甘油低聚物的数均分子量优选是100-2000。然后使该低聚物和DMC催化剂组合，再加入亚烷基氧化物。如果连续进行DMC催化方法，则优选连续加入亚烷基氧化物，该亚烷基氧化物任选含有少部分低分子量引发剂如水、丙二醇或甘油，以生成聚醚型多元醇。亚烷基氧化物完全加入并且在预定温度下保持后反应时间后，可以通过蒸馏除去挥发性组分。然后可以加入任何所需的抗氧化剂。

DMC催化剂的活性非常强，因此聚合速度很高。它们的活性足以使其以非常低的浓度使用，如25ppm或更低。在如此低的浓度下，催化剂常常残留在产物中而对产物质量不会有负面影响。

为了得到环氧乙烷翻转的聚醚型多元醇，随后可以使如此得到的聚醚型多元醇在氟化氢存在下再与亚烷基氧化物优选为环氧乙烷反应。

业已发现可以用本发明的方法制备的聚醚型多元醇适用于本领域

公知的用于传统亚烷基氧化物反应产物的领域，如将聚氧亚烷基聚醚用在塑料、表面活性剂和/或泡沫塑料中的聚氨酯中。因此，本发明还涉及到一种方法，其包括任选在发泡剂存在下使本发明的聚醚型多元醇组合物与含至少 2 个异氰酸根基团的化合物反应。该组合物还可以含有传统的添加剂如聚氨酯催化剂，聚氨酯催化剂可以是凝胶催化剂和/或发泡剂、填料、阻燃剂、泡沫稳定剂(表面活性剂)和着色剂。

下面举例说明本发明。

实施例 1

向浸在水浴中的机械搅拌反应器中加入 45g 甘油、处于 4.5g 甘油中的 0.5g 氟化氢和 0.25g 四甲氧基硅烷 $(\text{MeO})_4\text{Si}$ 。4 小时后，在将反应混合物的温度维持在 40-60°C 的同时加入 250g 环氧丙烷。搅拌过夜后，用氮气气提反应产物。

气提的产物是 300g 透明液体，其重均分子量是 550，用三氟乙酰咪唑衍生后用 ^1H NMR 测定的伯羟基含量是 45%。其产率是 0.50kg 环氧丙烷/g 氟化氢。

向机械搅拌反应器中加入 89.6g 得到的产物和 40mg 如 WO-A-01/72418 的实施例 1 所述制备的 DMC 催化剂分散液。在 130°C 的温度下在 150 分钟内向该混合物中加入 311g 环氧丙烷。加入环氧丙烷后，在 2 小时内加入 388g 环氧丙烷和 12.2g 甘油。

得到的反应产物的重均分子量约为 3000，其重均分子量和数均分子量之比是 1.06。羟基数是 56，粘度是 237cSt (40°C)。

实施例 2

向浸在水浴中的机械搅拌反应器中加入 48.5g 甘油、处于 1.35g 甘油中的 0.15g 氟化氢和 0.13g 硼酸三甲酯 $(\text{MeO})_3\text{B}$ 。4 小时后，在将反应混合物的温度维持在 40-60°C 的同时加入 270g 环氧丙烷。在 60°C 下用氮气气提反应产物。

气提的产物是 315g 无色液体，其重均分子量是 580，其产率是 1.77kg 环氧丙烷/g 氟化氢。

向机械搅拌反应器中加入 65.5g 该产物和 12mg 如 WO-A-01/72418

的实施例 1 所述制备的 DMC 催化剂分散液。在 130°C 温度下在 300 分钟内向该混合物中加入 355g 环氧丙烷。该加入操作后，在 1.5 小时内加入 368g 环氧丙烷和 9.2g 甘油。

得到的反应产物的重均分子量是 3000，羟基数是 56，粘度是 375cSt (40°C)。

实施例 3

向在水浴中冷却的机械搅拌反应器中加入 51.3g 借助 DMC 催化剂制备的聚醚型多元醇。该聚醚型多元醇是甘油的环氧丙烷加成物，其分子量是 2769，含有 20ppm 的 DMC 催化剂(基于最终产物)，该催化剂按照 WO-A-01/72418 的实施例 2 所述制备。再加入 0.58g 溶液，该溶液是在 45g 同样的聚醚型多元醇中有 5g 氟化氢的溶液。然后加入 0.10g 硼酸三甲酯。均化后，加入环氧乙烷，使温度不超过 30°C。加入 10.0g 环氧乙烷后，将温度升高到 60°C，用氮气气提该混合物，除去剩余的环氧乙烷。已经发现：气提后的反应容器及其内容物的重量增加了 9.8g，然后在环境温度下加入 1ml 水，将混合物甲苯 10 分钟。加入 21g 甲苯和 1g 硅胶，再将混合物搅拌 10 分钟。将反应产物过滤和将溶剂蒸发后，得到透明产物。产物的重均分子量(凝胶渗透色谱法测定)从原始的 2769 增加到 3236。产物的分子量分布(定义为重均分子量与数均分子量之比)从起始多元醇的 1.09 增加到产物的 1.43。利用在三氟乙酰咪唑衍生剂和 CDCl_3 中进行的核磁共振(NMR)测定的伯羟基含量达到 87-88%。