

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 65/26

C08G 65/10



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97192141.5

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1132870C

[22] 申请日 1997.2.1 [21] 申请号 97192141.5

[30] 优先权

[32] 1996. 2. 7 [33] US [31] 08/597,781

[86] 国际申请 PCT/EP97/00436 1997.2.1

[87] 国际公布 WO97/29146 英 1997.8.14

[85] 进入国家阶段日期 1998.8.7

[71] 专利权人 阿克奥化学技术公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 J·帕佐斯

[56] 参考文献

EP114072 1984.07.25 C08G65/28

EP360487 1990.05.23 C08G65/26

US3404109 1968.10.01 C08G65/26

审查员 高胜华

[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 孙 爱

权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图 3 页

[54] 发明名称 通过连续加入起始物进行双金属氰化物催化多醇的制备

[57] 摘要

双金属氰化物催化多醇的制备是通过一种改进的方法进行的,在该方法中,起始物在环氧化物的聚合过程中连续地加入。此方法包括连续地加入起始物(S₀),任选地初始加入起始物(S_i)。连续加入的起始物包括至少约 2 当量%所用的全部起始物。在 DMC 催化多醇合成过程中,该方法能使用水或低分子量多醇起始物。此外,该方法提供一种聚醚多醇,其具有低含量的高分子量多醇峰尾,而该峰尾能对聚氨酯发泡过程起副作用。

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

1. 一种包括在下面物质存在下，通过聚合环氧化物制备聚醚多醇的方法：
 - (a) 一种双金属氰化物(DMC)催化剂，它包括一种有机配位剂；
 - (b) 一种连续加入的起始物(S_c)；和
 - (c) 任选地，一种初始加入的起始物(S_i)；其中 S_c 包括至少 2 当量% 的所使用的全部起始物；及
其中在聚合过程中，该环氧化物和 S_c 连续地加入到反应器中。
2. 权利要求 1 的方法，其特征在于该环氧化物选自环氧乙烷，环氧丙烷，环氧丁烷及其混合物。
3. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于 DMC 催化剂为一种六氰基钴酸锌催化剂。
4. 权利要求 3 的方法，其特征在于 DMC 催化剂为一种六氰基钴酸锌/叔丁醇配合物。
5. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于生成的聚醚多醇，与不用连续加入起始物制备的聚醚多醇相比，含有减少量的高分子量多醇峰尾。
6. 权利要求 5 的方法，其特征在于 S_c 包括 2-10 当量% 的全部起始物。
7. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于 S_c 选自水和低分子量多醇。
8. 权利要求 7 的方法，其特征在于 S_c 为一种低分子量多醇，选自甘油，三甲醇丙烷，丙二醇，二丙二醇和三丙二醇。
9. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于 S_i 包括一种多醇中间体，其具有平均羟基官能度 1-8，羟基数 5-560mg KOH/g，数均分子量 400-4000。
10. 权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于 S_i 包括一种前聚合形成的聚醚多醇尾料。

通过连续加入起始物进行双金属氰化物催化多醇的制备

发明领域

本发明涉及一种制备聚醚多醇的方法，该聚醚多醇用来制备聚氨酯泡沫体，弹性体，密封胶，涂料以及粘合剂。特别地，本发明为一种使用双金属氰化物(DMC)催化剂的多醇制备方法。该方法独特地使用水或低分子量多醇作为聚合的起始物，且提供具有低含量高分子量多醇峰尾的多醇。

发明背景

双金属氰化物(DMC)配合物对于通过环氧化聚合制备聚醚多醇，为高活性的催化剂。该催化剂制备的聚醚多醇具有窄分子量分布且高分子量具有非常低的不饱和含量(低单醇含量)。近来对 DMC 催化剂的改进导致了其具有异常的活性。参见 US5,470,813。

虽然 DMC 催化剂六十年代已问世，但由这些催化剂来大规模制备多醇是近年来的事，而大多数商用聚醚多醇一直由氢氧化钾来生产。延迟得到商用的 DMC 多醇的一个原因是常规的多醇起始物如水，丙二醇，甘油，三甲醇丙烷引发 DMC 催化环氧化聚合缓慢，特别在典型的批量制备多醇的工艺中。典型地，多醇起始物和 DMC 催化剂加入到反应器中，与少量的环氧化物一起加热，该催化剂成为活性，而其余的环氧化物连续地加入到反应器中以完成聚合。

在一种使用 KOH 或 DMC 催化剂制备多醇的典型批量工艺中，所有的多醇起始物在起始时加入到反应器中。当 KOH 被用作催化剂时，本领域技术人员所公知的是，起始物(通常为低分子量多醇如甘油或丙二醇)与环氧化物一起的加入，与由最初加入所有的起始物获得的产物相比，将生成具有宽分子量分布的多醇。这是确实的，因为与 KOH 的烷氧化速率基本上与多醇分子量无关。如果低分子量物不断被引入，那么分子量分布将加宽。

通常地，具有宽分子量分布的多醇不是所期望的，这是因为它们具有相对高的粘度，其能对聚氨酯配方的加工性有害作用，特别是当预聚物由

多醇形成时。此外，具有窄分子量分布的多醇通常可获得好的物理特性的聚氨酯。

本领域技术人员设想，在 DMC 催化多醇的合成过程中，连续加入起始物也将制备具有相对宽分子量分布的多醇。其后果是，DMC 多醇合成领域教导几乎排除了在初始阶段加入所有的起始物到反应器，且在聚合过程中连续地加入环氧化物。

US3,404,109(Milgrom)是一个例外。Milgrom 公开了一种使用 DMC 催化剂和水作为起始物制备聚醚二醇的小试工艺，Milgrom 告诉用 DMC 催化剂，所有使用的环氧化物，水加入到一个酒瓶中，然后加热该封闭的酒瓶和物料以聚合环氧化物。Milgrom 指出(第 7 栏)“当大量的水被用来生产低分子量调聚物时，最好不断增大水量，因为大量的水降低了调聚合的速率。”增加量的起始物(水)用来获得一种“实用”的反应速率。这样，Milgrom 在初始时加入所有的环氧化物到反应器中，而不断增量地加入起始物。

有趣的是，Milgrom 也指出，不断增量地加入水“也能用来获得比在反应起始时加入全部水所获得的宽分子量分布的调聚物。”换句话说，从 DMC 催化工艺的结果是与用 KOH 催化工艺所获得的结果相同：连续或不断增量加入起始物将获得宽分子量分布的多醇。这样，本领域技术人员从 Milgrom 得知，在 DMC 催化环氧化物聚合过程中，与如果所有的起始物在初始时加入所获得的相比，不断增量加入起始物将生成具有宽分子量分布的多醇。

Heuvelsland(US5,114,619)公开了一种制备聚醚多醇的工艺，其中，包括在一种含氧化物或氢氧化物催化剂的反应混合物中，连续加入水和环氧化物。DMC 催化工艺没有公开。Heuvelsland 的工艺制备了具有减少不饱和的多醇。没有讨论在钨或铈催化剂存在下，连续加入水对于分子量分布的影响。Heuvelsland 注意到，不像加入水，连续加入低分子量二醇，三醇和聚氧化亚烷基二醇，不能减少多醇不饱和。此外，用 KOH 来代替钨或铈催化剂不能得到改进。

因为常规的多醇起始物用 DMC 催化剂引发如此缓慢，高分子量的多醇起始物(如 400-700 分子量丙氧基化甘油)通常被使用。优选不用这些高分

子量的多醇起始物，因为它们必须使用指定的反应器分别地合成(如由甘油，环氧丙烷和 KOH)。此外，KOH 催化剂必须在用作 DMC 催化多醇制备的引发剂之前从起始物多醇中除去，因为即使痕量的碱性物质经常减活 DMC 催化剂。这样，需要具有精制能力的常规 KOH 多醇单元来形成可与 DMC 连续使用的起始物多醇。一种可与常规起始物如丙二醇或甘油一起使用的 DMC 催化剂的工艺将是可取的。

对于多醇制造商来说，不寻常高活性 DMC 催化剂存在另外挑战：在使用 DMC 催化剂的反应器中趋于形成胶粘的多醇凝胶，这些凝胶趋于超时积累，使反应器产生污垢且最终迫于停工。最好将这些在常规 KOH 催化多醇合成过程中不被发现的凝胶消除。

当在一种典型的批量聚醚多醇合成过程中，初始时加入所有的起始物的一种后果是，反应器必须经常无效地被使用。例如，为由 2000 分子量聚环氧丙烷二醇(2K 二醇)“起始物”制备 4000 分子量聚环氧丙烷二醇(4K 二醇)，反应器在反应的开始几乎一半充满；为制备 50 加仑的产物，我们将在开始时使用 25 加仑的 2K 二醇起始物。一种可取的工艺将克服如此“增效比率”局限，且有效使用反应器而不管起始物的分子量或最终产物。例如，这样是可取的：选择用仅 5 加仑的 2K 二醇起始物填充我们 50 加仑反应器来制备 50 加仑的 4K 二醇产物。

除了 DMC 催化工艺挑战外，商业上可接受的 DMC 催化多醇受到各种多醇加工和性能的障碍，特别是在柔韧性和成型的聚氨酯泡沫体生产中。DMC 催化多醇通常不能“滴加”到为 KOH 催化多醇设计的泡沫体配方中。这是因为该多醇不能同等地加工。DMC 催化多醇经常给予太多或太少的泡沫稳定性。多醇的批量与批量的不同使泡沫体的配方不能预先设定。这种带有 DMC 催化多醇的泡沫体配方的不可预先设定性还没有弄明白，还没有一致的结论。

一种改进的制备 DMC 催化多醇工艺是需要的。特别需要的是一种消除需要通过 KOH 催化分别合成多醇起始物及能够使用简单的起始物如水，丙二醇和甘油的工艺。一种可取的工艺将是消除反应器被多醇凝胶污垢，有效使用反应器，克服增效比率局限。优选地，该工艺将提供具有相对窄分子量分布的聚醚多醇，因为这些多醇更容易加工且提供具有良好物

理特性的聚氨酯。同时需要的是在聚氨酯配方，特别是柔韧和成型泡沫体上加工和施行更一致的多醇。

发明概述：

本发明是一种制备双金属氟化物催化多醇的改进方法。该方法包括在双金属氟化物(DMC)催化剂存在下，连续地加入起始物(S_c)，任选在初始时加入起始物(S_i)，通过聚合一种环氧化物来制备聚醚多醇。连续加入的起始物包括至少约 2 当量%的全部使用的起始物(全部起始物 = $S_c + S_i$)。在为制备 DMC 催化多醇的常规方法中，在聚合开始时加入所有使用的起始物到反应器中，而本发明的方法在聚合过程中，独特地将环氧化物和 S_c 连续加入到反应混合物中。

本发明的方法具有惊异和可取的优点。首先，不像其它的 DMC 催化多醇制备，本发明的方法有效地使用水或低分子量多醇作为起始物。因为缓慢的引发特性，先前通常不使用的这些起始物。第二，因为水或低分子量的多醇可用作起始物，该方法消除了需要在分别的，指定反应器中通过 KOH 催化合成高花费的高分子量多醇起始物。第三，该方法克服了反应器由于使用 DMC 催化剂而形成的多醇凝胶污垢的问题。第四，本发明的方法可有效地使用反应器，从而克服了许多增效比率局限。第五，本发明的方法意外地生成具有窄分子量分布的聚醚多醇，其对于良好的聚氨酯物理特性是所期望的。尽管现有技术告知要避免连续地加入起始物，但我们惊异地发现，在 DMC 催化多醇合成过程中，连续加入起始物不能获得具有宽分子量分布的多醇。

本发明包括在 DMC 催化多醇合成过程中，由连续加入环氧化物和至少 2 当量%的 S_c 而得的聚醚多醇。这些多醇对于聚氨酯配方提供了惊异的和可取的优点。特别地，与现有技术的 DMC 催化多醇相比，该多醇含有低含量的高分子量峰尾(如多醇具有数均分子量约大于 100,000)。

我惊异地发现，具有低含量的高分子量峰尾的多醇更容易调配到聚氨酯体系中—特别是柔韧性和成型泡沫体—更能提供可预见的加工和性能。我所得出的结论是，先前由 DMC 催化多醇证实的聚氨酯泡沫体性能的变化性在很大程度上是由于存在很少量的高分子量多醇峰尾。本发明含低含量的高分子量峰尾的多醇与由不用连续加入起始物形成的多醇相比，提供

了改进的加工特性，几乎没有坚固泡沫体或泡沫崩溃问题，且提供具有优良物理特性的柔韧和成型聚氨酯泡沫体。

图表的简要描述：

图 1-5 为聚醚多醇样品的凝胶渗透色谱(GPC)的结果，该样品由本发明的 DMC 催化方法，通过连续加入起始物(图 1-3)或通过比较方法(图 4-5)而得。这些图在下面的实施例 5，比较例 6 和实施例 18 中作更详细的解释。

本发明的详细描述：

本发明的方法包括在双金属氟化物(DMC)催化剂存在下，连续地加入起始物(S_c)，任选在初始时加入起始物(S_i)，通过聚合一种环氧化物来制备聚醚多醇。

通常地，使用 DMC 催化可聚合的任何环氧化物可在该方法中使用。优选的环氧化物为环氧乙烷，环氧丙烷，环氧丁烷(如 1,2-环氧丁烷，环氧异丁烷)，氧化苯乙烯等及其混合物。使用 DMC 催化剂聚合环氧化物和含羟基起始物获得聚醚多醇，这如现有技术所公知的。

在 DMC 催化剂存在下能与环氧化物共聚的其它单体可包括在本发明的方法中，以制备其它类型的环氧化物聚合物。例如，环氧化物与环氧乙烷共聚(如 US3,404,109 中所教导的)以获得聚醚，或与酸酐共聚以获得聚酯或聚醚酯(如 US5,145,883 和 3,538,043 中教导的)。

催化剂为双金属氟化物(DMC)催化剂。任何现有技术公知的催化剂均可在本方法中使用。这些公知的催化剂是水溶性金属盐(如氯化锌)和水溶性金属氟化物盐(如六氟基钴酸钾)的反应产物。合适的 DMC 催化剂的制备在许多参考文献中均有描述，例如 US5,518,922，4,477,589，3,427,334，3,941,849，5,470,813 和 5,482,908，在此引入供参考。特别优选的 DMC 催化剂为六氟基钴酸锌。

DMC 催化剂包括一种有机配位剂。如前述参考所教导的，对于活性催化剂来说，配位剂是必需的。优选的配位剂是可与 DMC 化合物配合的水溶性含杂原子的有机化合物。特别优选的配位剂是水溶性脂族醇。叔丁醇为更优选。除了有机配位剂，DMC 催化剂还可包括一种聚醚，如在 US5,482,908 中描述的。

用在该方法中的优选的 DMC 催化剂为高活性催化剂如那些在

US5,482,908 和 5,470,813 中描述的。高活性可使催化剂在非常低的浓度下使用，优选使用在一种足够低以克服任何需要从最终的聚醚多醇产物中除去该催化剂的浓度。

本发明的方法使用一种连续加入的起始物(S_c)。包括 KOH 催化和 DMC 催化方法在内的制备多醇的常规方法是，在聚合起始时，将催化剂和所有使用的起始物加入到反应器中，然后连续地加入环氧化物。与之相反，本发明的方法在加入环氧化物期间，连续地加入 2 当量%的全部起始物。 S_c 可与环氧化物混合，或可作为单独的物流加入。

S_c 优选水或低分子量的多醇。本申请中所限定的低分子量多醇具有 1 或多个羟基，数均分子量约小于 300。适合的低分子量多醇包括甘油，丙二醇，二丙二醇，乙二醇，三甲醇丙烷，蔗糖，山梨醇，三丙二醇等，及其混合物。优选的连续加入的起始物为水，丙二醇，二丙二醇甘油和三甲醇丙烷。 S_c 也可是一种数均分子量约大于 300 且小于最终多醇产物数均分子量的多醇。 S_c 可含有所使用的全部起始物组份；这样，本发明的方法可用来只是从基本起始物如丙二醇或甘油来制备 DMC 催化多醇。

S_c 也可公称为 DMC 催化环氧化物聚合引发剂的其它活性含氢化合物，如包括醇，硫醇，醛和含烯醇化氢的酮，丙二酸酯，酚，羧酸和酐，芳族胺，乙炔等，及其混合物。合适的含氢化合物的例子显示在 US3,900,518，3,941,849 和 4,472,560 中，在此引用供参考。

S_c 的用量至少约为 2 当量%的全部的起始物用量。全部起始物用量(S_t)为连续加入的起始物(S_c)加上最初加入的起始物(S_i)。即 $S_t = S_c + S_i$ 。连续加入的起始物的当量%(eq.%)等于 $[S_c / (S_c + S_i)] \times 100$ 。在具体情况下的 S_c 的用量取决于许多因素，包括反应器的尺寸，目标分子量， S_c 的同一性，使用 S_c 的原因，以及其它因素。例如，如果 S_c 在其它常规 DMC 催化多醇方法中仅用来消除高分子量多醇峰尾时，所需的 S_c 的用量可以很少；为此目的，约 2-10eq.% 的用量为优选。相反地，可加入多数或全部起始物 S_c ，特别是当希望消除 KOH 基的多醇起始物时。

S_c 可在聚合过程中的任何所期望的时间连续加入。例如，可在起始阶段加入纯环氧化物，然后连续加入环氧化物和 S_c 。在另一种情况下， S_c 与环氧化物在聚合的早期加入，之后加入纯环氧化物。实施例 19 阐述了后种

方法。

本发明的方法任选地包括一种初始加入的起始物(S_0)，其可与连续加入的起始物相同或不同。该初始加入的起始物可以为一种前面多醇制备的“尾料”。例如，一种可使用 2000 分子量 DMC 催化的聚环氧丙烷二醇(2K 二醇)，然后生成 90% 的产物。剩余 10% 的 2K 二醇“尾料”将用作 S_i ，用于制备其它批次的 2K 二醇(或一种高分子量的二醇)。以下的实施例 7 阐述一种“尾料”方法。

通常地， S_i 为一种其数均分子量小于或等于由 S_i 制得的多醇产物分子量的多醇。 S_i 通常也具有大于或等于目标多醇产物的羟基数。该 S_i 可以是一种低分子量多醇如甘油或丙二醇，其条件为， S_i 的用量为小于足够减活 DMC 催化剂的量。然而，更优选地，当使用该 S_i 时，其为一种高分子量的多醇，且具有名义上的即将制得的多醇的羟基。优选的 S_i 为具有平均官能团 1-8 如 2-8，数均分子量约 400-30,000，优选 400 ~ 4000，羟基数约 560-5 如 560 ~ 28mg KOH/g 的聚醚多醇。

当本发明的方法含有 S_i 时，其用量取决于许多因素，例如包括反应器的尺寸， S_i 的同一性， S_i 的分子量和目标产物，使用 S_i 的原因以及其它因素。当使用 S_i 时，其优选的用量约为 1-98eq. % 的所用全部起始物。例如，当 S_i 用于消除在其它常规 DMC 催化多醇制备中的高分子量多醇峰尾时，其用量可高达 98eq. %。在另一方面，当为了主要由连续加入的起始物生成多醇产物时， S_i 的用量可以完全忽略或仅是微量。

本发明的方法可在惰性溶剂存在下进行。优选的惰性溶剂为脂族或芳族烃(如甲苯，己烷)和醚(如四氢呋喃)。经常希望使用惰性溶剂来制备首批多醇，特别是当起始物主要由连续加入的起始物组成时。然后使用“尾料”方法制备后续批次的多醇。

本发明的方法有许多可取之处，本领域技术人员将知道具有自身优点的每一个。所有该方法的主要不同点是，在环氧化物聚合过程中，连续加入至少 2eq. % 的起始物。一些主要的不同点将在下面阐述。

一种是使用本发明方法的起始物，用一种常规方法来制备多醇起始物。例如，甘油被丙氧基化以制备几百分子量的丙氧基化甘油多醇起始物，该产物被精制，除去 KOH 残基。然后多醇起始物与 DMC 催化剂化合，之后用一些环氧丙烷活化。加入附加的含少量水，丙二醇或甘油(S_0)的环氧丙

烷以制备一种几千分子量的聚醚多醇产物。该 S_c 包括约 2-10eq.% 的所有起始物。最终的聚醚三醇产物与不用连续加入起始物制得的相比，含有低含量的高分子量多醇峰尾(如具有数均分子量大于约 100,000 的多醇，使用光散射检测仪通过凝胶渗透色谱测定)。以下实施例 8-10 和 12-15 将阐述这种方法。

可使用上述方法来制备一种含聚醚三醇和聚醚二醇混合物的产物。如此混合物在配比增强的物理特性的聚氨酯产物中，常常是可取的。在这种情况下，连续加入的起始物为一种二醇如丙二醇，或一种三醇/二醇混合物(如甘油和丙二醇)。最终的多醇产物含有所期望比例的聚醚多醇和三醇组份。实施例 12-15 阐述使用该方法制备三醇/二醇混合物。

在本发明的另一种方法中，多数或所有的全部起始物与环氧化物一起连续加入到含活性 DMC 催化剂的反应混合物中。这种克服了需要由 KOH 制备多醇起始物的方法阐述在实施例 1-5 中。反应混合物最初只是含有 DMC 催化剂和溶剂(如甲苯)，而没有 S_i 。含少部分水或低分子量的多醇起始物(S_c)的环氧化物连续地加入到反应混合物中，然后催化剂进行活化。然后一部分反应产物用作补充聚合的起始物(S_i)。这样，使用常规低分子量多醇起始物如丙二醇或甘油，通过将它们连续加入到反应混合物中，成功地制备出 DMC 催化多醇；相反地，在常规的方法中(其中，所有的起始物在初始时加入)，没有使用这些起始物，因为它们将减活 DMC 催化剂。

连续加入几乎任何期望比例的起始物的能力，对于方法效率具有重要的影响。通常反应器尺寸和起始物质限制可用来制备一种具体产物的“增效比率”。本发明的方法在很大程度上克服了如此增效比率的限制。

例如，设想我们要由 2000 分子量二醇起始物(2K 二醇)制备 100 加仑的 4000 分子量的聚环氧丙烷二醇(4K 二醇)。在常规的方法中，反应器中加入约 50 加仑 2K 二醇和 DMC 催化剂，加入环氧丙烷以制备 100 加仑的 4K 二醇。方法效率被增效比率 2(100 加仑/50 加仑)所限制；对于起始物来说，反应器的空间仅用了一半。

考虑使用连续加入起始物来改进该方法：在本发明的一种方法中，我们的反应器用仅加 10 加仑 2K 二醇起始物来制备 100 加仑的 4K 二醇产物(10/1 增效比率)。20%(20 加仑)的最终 4K 二醇产物由 2K 二醇起始物行

生。包括 1.6 % (重量) 在环氧丙烷进料中的丙二醇满足了余下的起始物的需求。这样, 80 加仑的最终产物是 4K 加入作为 S_c 的丙二醇衍生的二醇。总之, 本发明的方法提高了反应器利用率, 减少了相对昂贵的 2K 二醇起始物的用量。由 2K 二醇制备 4K 二醇的明显固有的增效比率限制得以消除: 我们选择一种方便的增效比率和一种二醇起始物(高至 4K 分子量), 以及连续加入计算量的起始物(S_c), 与环氧化物一起制备 4K 的二醇产物。

除了上述阐述的方法效率的优点之外, 本发明还具有许多优点。首先, 对于 DMC 催化多醇合成过程, 本发明能够使用水和低分子量多醇起始物。与之相反, 常规的 DMC 催化多醇方法使用配合起始物(如丙氧基化甘油)来避免用低分子量多醇起始物缓慢引发的问题。

第二, 由于水或低分子量多醇可用作起始物, 该方法消除了需要在分别的, 指定反应器中通过 KOH 催化合成高花费的高分子量多醇起始物。如此多醇起始物需要在它们用来开始 DMC 催化合成之前除去 KOH 残基, 因为碱可减活 DMC 催化剂。通常只是需要具有精制能力的常规 KOH 多醇单元制备能与 DMC 催化剂一起使用的起始物多醇。总之, 本发明的方法克服了常规 DMC 催化多醇合成的主要局限。

第三, 本发明的方法意外地制备出具有窄分子量分布的聚醚多醇, 其为良好的聚氨酯物理特性所希望的。通常现有技术告知, 在 KOH 催化方法中, 连续加入起始物将生成非常宽分子量分布的多醇。我惊异地发现, 在 DMC 催化多醇合成情况下, 连续加入起始物获得了窄分子量分布的多醇(参见实施例 5 和比较例 6)。

本发明的方法可用来制备宽范围的聚醚多醇产物。这些多醇优选具有数均分子量约为 400-30,000, 更优选约为 500-10,000。该多醇具有平均羟基官能度约为 1-8, 优选约 2-3。此外, 该多醇优选具有羟基数约为 560-5mg KOH/g, 更优选约为 280-15mg KOH/g。与使用 KOH 制得的多醇相比, 该多醇具有低不饱和。优选地, 该多醇的不饱和少于约 0.02meq/g, 更优选少于约 0.008meq/g。

本发明包括由本发明方法制得的聚醚多醇。该多醇通过在 DMC 催化多醇合成中, 连续加入环氧化物和至少约 2eq.% 的 S_c 而制备。对于聚氨酯配方, 这些多醇提供了惊异和可取的优点。特别地, 与先前的 DMC 催化

多醇相比，该多醇含有低含量的高分子量多醇峰尾。

高分子量多醇峰尾的量可使用光散射测定仪，通过凝胶渗透色谱(GPC)分析进行量化(参见实施例 A)。通过这种技术，我们明显地看到，在由本发明方法制得的样品中，高分子量多醇峰尾得以减少。“高分子量多醇峰尾”是具有数均分子量约大于 100,000 的多醇产物部分，由在实施例 A 中描述的 GPC 技术测定。在聚合过程中连续加入平均 2eq.% 起始物获得了很好的效果。

通常地，在由本发明方法制得的样品中的高分子量多醇峰尾的量取决于产物分子量；成比例地，更高分子量峰尾存在于具有高数均分子量的多醇中。对于使用典型的环氧化物加入时间为 6 小时，在 130 °C 下聚合的情况，高分子量多醇峰尾的量与多醇产物数均分子量之间的关系大致表示如下：

$$y = P_z x^2$$

其中， y 为高分子量多醇峰尾的量，以 ppm 计， x 为多醇产物的数均分子量除以 1000， P_z 的值约为 30-40。例如，对 8000 分子量聚环氧丙烷二醇来说，计算的峰尾大致的量为 $35 \times (8000/1000)^2 = (35)(64) = 2240$ 。这与试验中测得的约 2000ppm 值吻合得很好。如表 3 所示，快速加入环氧化物(更苛刻的条件)生成大量的峰尾。

多醇样品的高分子量多醇峰尾的量可通过上述的 GPC 直接测定。评估峰尾量的其它方法是评定“临界泡沫体试验”中的多醇样品。在该试验中，聚氨酯泡沫体通过使用一种敏感配方来制备，该配方被设计成，当在数均分子量约 3000 的样品中的高分子量多醇峰尾的含量超过约 300ppm 时，使泡沫体崩溃。详细的泡沫体试验展示在实施例 B 中。泡沫体试验为在商品聚氨酯泡沫体配方的成功和预先设定的可靠性提供了重要的信息。

我惊异地发现，具有低含量的高分子量峰尾的多醇更容易调配到聚氨酯体系中，特别是柔韧性和成型泡沫体，因为它们更能提供预先设定的加工和性能。我所得出的结论是，先前由 DMC 催化多醇证实的聚氨酯泡沫体性能的变化性在很大程度上是由于存在很少量的高分子量多醇峰尾。本发明的多醇—特别是那些具有羟基数约 50-60mg KOH/g 且含少于约 300ppm 高分子量峰尾(凝胶渗透色谱测定)的多醇，提供了改进的加工特

性，几乎没有坚固泡沫体或泡沫崩溃问题，且提供具有优良物理特性的柔韧和成型聚氨酯泡沫体。

以下的实施例只是阐述本发明。本领域技术人员将意识到，许多改变均为本发明的精神所在且在权利要求的范围内。

实施例 1-2

通过 DMC 催化和连续加入起始物进行聚醚多醇的制备

在足量甲苯(200ml)中悬浮的六氟基钴酸锌/叔丁醇配合物催化剂(30mg，如在 EP-A-0743093 中实施例 8-11 中描述的方法制备)，进入到带有搅拌器的 1 升不锈钢反应器中。将含 1.9wt.% 丙二醇的环氧丙烷(20g)加入到反应器中，然后将混合物加热至 130 °C 以活化催化剂。(在该实施例中，丙二醇为“连续加入的起始物”或“S_c”)

在约 2-3min 内，反应器的压力降低，这表明催化剂已活化。在 130 °C 下，2.5 小时内，将补加的环氧丙烷/丙二醇混合物(280g; 1.9 % (重量) 丙二醇)连续地加入到反应器中。甲苯经真空汽提而去除。在 130 °C 下，下一个 2.5 小时内，将补加的环氧丙烷/丙二醇混合物(300g)连续地加入到反应器中。获得的产物为 4000 分子量二醇(羟基数 = 28mg KOH/g)，其中 DMC 催化剂的含量为 50ppm。该产物的一半(300g)从反应器中取出，对其进行分析(参见实施例 1，表 1)。

在 130 °C 下，5 小时内，将补加的环氧丙烷/丙二醇混合物(300g; 1.9 % (重量) 丙二醇)连续地加入到剩余的 300g 4000 分子量二醇(含 50ppm 活性 DMC 催化剂)中(在该实施例中，丙二醇为“S_i”或“初始加入的起始物。”)。获得的产物为 4000 分子量二醇(羟基数 = 28mg KOH/g)，其中 DMC 催化剂的含量为 25ppm。取出该二醇产物，对其进行分析(参见实施例 2，表 1)。

实施例 3-5

通过 DMC 催化和连续加入起始物进行聚醚多醇的制备

依实施例 1-2 的普通方法制备 8000 分子量二醇(由水)，6000 分子量三醇(由甘油)，或 2000 分子量二醇(由丙二醇)。

将含 50ppm 活性六氟基钴酸锌催化剂的 300g 的 8000 分子量二醇(羟基数 = 14mg KOH/g)用作 S_i(初始时存在的起始物)来制备如下其它的 8000 分子量二醇。在 130 °C 下，2 小时内，将含 0.20 % (重量) 水的环氧丙烷

(300g)连续地加入到多醇起始物/催化剂混合物(S_i)中(这里的“ S_c ”为水)。获得的产物为 8000 分子量二醇(羟基数 = 13.5mg KOH/g), 其中 DMC 催化剂的含量为 25ppm。取出该产物, 对其进行分析(参见实施例 3, 表 1)。

类似地, 将 300g 的 6000 分子量三醇(羟基数 = 28mg KOH/g)用作 S_i 来制备其它的 6000 分子量三醇。在 130 °C 下, 2 小时内, 将含 1.5 % (重量) 甘油的环氧丙烷(300g)连续地加入到 S_i 中(这里的“ S_c ”为甘油)。获得的产物为 6000 分子量三醇(羟基数 = 27.7mg KOH/g), 其中 DMC 催化剂的含量为 25ppm(实施例 4, 表 1)。

如上述的由含 50ppm 活性六氟基钴酸铈催化剂(S_i)的 300g 的 2000 分子量二醇制备 2000 分子量二醇。连续加入的起始物 S_c 为丙二醇。如上所述, 连续加入含 3.8 % (重量) 丙二醇的环氧丙烷(300g)。获得的产物为 2000 分子量二醇(羟基数 = 56.2mg KOH/g), 其中 DMC 催化剂的含量为 25ppm(参见实施例 5, 表 1)。

图 2 为初始加入的 2000 分子量起始物(S_i)的 GPC 图。实际上与图 2 相同的图 3 为由 2000 分子量 S_i 制备的 2000 分子量多醇产物的 GPC 图。

比较例 6

连续加入起始物的效果: KOH 催化

该实施例描述了一种由 300g 含 2500ppm 氢氧化钾催化剂的 1400 分子量二醇制备 2000 分子量二醇的尝试。首先以常规形式, 使用 KOH 催化剂, 通过将环氧丙烷加入到 425 分子量聚环氧丙烷二醇中来制备 1400 分子量的起始物。1400 分子量二醇具有的羟基数 = 80mg KOH/g, $M_n = 1476$; 峰分子量 = 1683, $M_w/M_n = 1.11$ 。图 4 显示出 1400 分子量二醇起始物的图。

如在实施例 5 中, 连续加入的起始物 S_c 为丙二醇。在 4 小时内, 连续加入含 3.8 % (重量) 丙二醇的环氧丙烷(300g)到 KOH/1400 分子量多醇混合物中。获得的产物为 2000 分子量二醇(羟基数 = 64.2mg KOH/g)。参见比较例 6, 表 1。图 5 显示出 2000 分子量二醇产物的图。

如图 4 和 5 放大所阐述的, 在 KOH 催化方法情况下, 连续加入起始物生成一种多分散的产物, 其具有宽的分子量分布。本领域技术人员将从连续加入起始物的 DMC 催化方法中得到相同的结果。然而, 惊异的是, 在

DMC 催化聚合的过程中,将丙二醇连续地加入到 S_i 可生成一种单分散的产物。(图 2 和 3 与图 4 和 5 进行比较)

实施例 7

连续加入起始物制备聚醚二醇的尾料方法

4000 分子量聚环氧丙烷二醇的制备是通过六氟基钴酸铈-叔丁醇配合物催化剂与 725 分子量聚醚二醇起始物(羟基数 = 155mg KOH/g)的常规方法进行的。聚醚二醇起始物为一种由丙二醇和环氧丙烷通过 KOH 催化的提纯产物。在 130 °C 下, 3.3 小时内, 将环氧丙烷加入到 725 分子量二醇和 DMC 催化剂中, 得到含 125ppm DMC 催化剂的 4000 分子量二醇。其具有羟基数 = 30mg KOH/g; 不饱和 = 0.0049meq/g; $M_w = 3960$; $M_n = 3700$; $M_w/M_n = 1.07$ 。

排放反应器, 移出约 80 % 的产物。剩余的 4000 分子量二醇(“尾料”, 约 150g)用作其它聚合运转的起始物(S_i)。在 5 小时内, 130 °C 下, 连续加入含 1.8 % (重量) 丙二醇的环氧丙烷(600g)到 4000 分子量二醇尾料中。这里的 S_c 为丙二醇。生成的产物为 4000 分子量的含 25ppm DMC 催化剂的二醇; 其具有羟基数 = 29mg KOH/g; 不饱和 = 0.0049meq/g; $M_w = 4600$; $M_n = 3930$; $M_w/M_n = 1.17$ 。

实施例 8-10

连续加入 5-22%起始物(水)的效果

由初始加入的 2000 分子量聚环氧丙烷二醇(S_i)和含如下各种量水的环氧丙烷制备 8000 分子量聚环氧丙烷二醇。

将六氟基钴酸铈/叔丁醇配合物(0.015g, 最终的多醇中 25ppm)和 2000 分子量聚环氧丙烷二醇(S_i)(PPG-2025 二醇, 用量显示在表 2 中)加入到 1 升不锈钢反应器中。含各种量水(125-500ppm, 参见表 2)的环氧丙烷(20g)(S_c)加入到反应器中, 然后将混合物加热至 130 °C 以激活催化剂。在压力降低之后(约 5-10min), 在 1 小时内, 将剩余的环氧丙烷/水混合物加入到反应器中。(与典型的商业方法相比, 这是非常迅速地加入环氧丙烷, 期望得到具有相对宽分子量分布的产物)。环氧丙烷中的水量为所使用的全部起始物的 5.5-22%。每种情况下的产物均为 8000 分子量聚环氧丙烷二醇(参见实施例 8-10, 表 2)。

比较例 11

没有起始物连续加入

依实施例 8-10 的过程，除了所使用的环氧丙烷不含水。这样，存在的起始物仅为初始加入的 2000 分子量聚环氧丙烷二醇(S_i)。如上所述，在 1 小时内加入环氧丙烷，将生成的 8000 分子量二醇分离和表征(参见比较例 11，表 2)。

实施例 8-10 和比较例 11 阐述了以水的形式连续加入 5.5-22% 起始物的惊异和有价值的优点。连续加入水导致了 8000 分子量聚环氧丙烷二醇产物，该产物基本上具有窄分子量分布且戏剧性地降低了粘度(参见表 2)。

实施例 12-15

连续加入 2-9% 起始物的效果

基本上采用实施例 8-10 的步骤，以 38 升规模(10 加仑)制备用于生产柔韧胶料聚氨酯泡沫体(三醇，所有第二羟基端基，羟基数 = 52mg KOH/g)的多醇。

初始的起始物 S_i 为 LHT-240 三醇(甘油/环氧丙烷加合物，羟基数 = 240mg KOH/g)。催化剂为六氟基钴酸锌/叔丁醇配合物，在最终多醇中的用量为 25ppm。然后在 130 °C 下活化催化剂，在 130 °C 下，约 4 小时内，加入环氧丙烷与环氧乙烷的混合进料(约 20 % (重量) EO)，直到羟基数达到约为 69mg KOH/g。在聚合的后期引入 25 % 封端的环氧丙烷，其在 130 °C，2 小时内加入。在实施例 12 和 13 中，水(200-500ppm)包含在混合的 PO/EO 进料和用作封端的 25 % 环氧丙烷中。在实施例 14 和 15 中，丙二醇(2000ppm)与 PO/EO 进料和 PO 封端一并加入，但其作为一股独立的物流进入。相对所用全部量的起始物，加入的水或丙二醇为 2-9%。环氧化物的全部进料时间为 3-6 小时。生产的聚醚三醇的羟基数约为 52mg KOH/g(参见表 3)。这些产物实际上是三醇/二醇混合物，因为将环氧丙烷加到水或丙二醇使这些物质的二醇含量得以增加。

这些多醇样品的每一个均通过了“临界泡沫体试验”，其在以下的实施例 A 中描述。在泡沫体试验中“通过”意味着多醇样品含少于约 300ppm 的高分子量多醇峰尾，如数均分子量大于约 100,000 的多醇，由凝胶渗透色谱(GPC)测定。对于每一个样品，高分子量多醇峰尾的量也可由 GPC 分析

连续评估。

比较例 16 和 17

没有起始物连续加入

采用实施例 12-15 的步骤，除了作为封端加入的 25 % 环氧丙烷不含水或丙二醇之外。产物为羟基数约为 52mg KOH/g 的聚醚三醇。

两个样品没能通过实施例 A 的“临界泡沫体试验”。此结果意味着该多醇含有大于约 300ppm 的高分子量多醇峰尾。GPC 结果证实了其含大于约 200ppm 的高分子量多醇峰尾(参见表 3)。

实施例 18

通过连续加入水制备 4000 分子量二醇

在该实施例中，4000 分子量聚环氧丙烷二醇是通过使用作为 S_c 的水和作为 S_i 的 PPG-725 二醇进行制备的。水的含量为所使用全部量起始物的 33 %。

PPG-725 二醇(150g)和六氟基钴酸铈/叔丁醇配合物(0.030g，其制备描述在 EP-A-0743039 的实施例 8-11 中)加入到反应器中。在 130 °C 用纯环氧丙烷(22g)激活催化剂。反应器的压力在 15min 内，从 145 降到 83KPa 表压(21psig 至 -12psig)，这显示出催化剂已活化。然后以 3g/min 加入含水(1500ppm，0.15 % (重量))环氧丙烷，直到加完全部的 450g 为止。

从反应器中排放出一半多醇产物(约 300g)，然后加入补加的 300g 含 1500ppm 水的环氧丙烷。生成的聚醚多醇具有的羟基数 = 26mg KOH/g，不饱和度 = 0.047meq/g， $M_n = 4272$ ， $M_w = 4478$ ， $M_{峰} = 4278$ 。 $M_w/M_n = 1.048$ 。图 1 显示了该产物所获的 GPC 图。

实施例 19

通过连续加入进行 PPG-725 二醇的制备

该实施例显示出如何通过连续加入含 10 % (重量) 丙二醇的环氧丙烷来制备 PPG-725 二醇。

PPG-425 二醇(425 分子量的聚环氧丙烷二醇，150g)和六氟基钴酸铈/叔丁醇催化剂(0.075g，其制备描述在 EP-A-0743039 的实施例 8-11 中)加入到反应器中。用纯环氧丙烷(23g)激活催化剂。在 15min 内，反应器的压力降低，加入更多的环氧丙烷(105g)。此时，所期望的产物分子量约为

725g/mole。进料由纯环氧丙烷变成环氧丙烷的丙二醇(10% (重量))混合物。以 4g/min 加入该混合物(495g)。加入环氧化物的全部时间约为 2 小时。产物为 725 分子量的含约 100ppm 活性 DMC 催化剂的聚环氧丙烷二醇。

然后该 PPG-725 二醇用作起始物来制备 2900 分子量的聚环氧丙烷二醇, 通过以 4g/min 将纯环氧丙烷(450g)加入到 PPG-725 二醇中的“常规方法”进行。

实施例 A

凝胶渗透色谱(GPC)技术

使用不稳定的四氢呋喃(由 Burdick 和 Jackson 商购)作为洗脱溶剂(流速 = 1ml/min), 通过凝胶渗透色谱来分析聚醚多醇样品。仪器的组成有 Hitachi isocratic 高压泵, Hitachi 自动样品注射系统(或手动阀注射器), 单 Plgel 5 μ m MIXED-D 300x7.5mm 色谱柱(从 Polymer Laboratories 商购), 以及 Sedex 蒸发光散射测定仪(从 Richard Scientific 商购)。电动 Valco 开启阀用来限制样品到达测定仪的量。

测定面值 100,000 分子量的聚苯乙烯标准样(从 Polymer Laboratories 商购)的洗脱时间, 从而对仪器进行校正。通过在四氢呋喃中溶解 1% (重量) 多醇制备多醇样品。该样品经 0.2 μ m 注射器过滤, 将 250 μ l 注射到色谱柱中。在一次运转中, 色谱流出物可通过测定仪, 直到标准 100,000 分子量聚苯乙烯样品洗脱时间达到(约 6min)以后的半分钟。此时, 其余样品(多数低分子量材料)从测定仪转移到废物流中。流入测定仪的样品重新流向运转的末端, 再建立一条基线。

样品中的高分子量多醇峰尾的面积(如洗脱高至洗脱体积 100,000 分子量聚苯乙烯标准的多醇)由电子积分测定。使用高分子量峰尾面积, 所知的聚苯乙烯标样浓度的面积, 以及对数峰面积-对数浓度校正曲线来计算高分子量峰尾的浓度。报告的值为一多醇样品的两次分别测量的平均值。

实施例 B: 临界泡沫体试验

常规的一次性注射柔韧聚氨酯泡沫体是使用下列“重压”配方进行手工混合及浇铸。该配方的特征为重压, 因为其对于高分子量多醇峰尾的存在趋于敏感。如果峰尾的含量大于约 200ppm, 那么通常就可观察到泡沫体的崩溃。

B组份的制备是由即将分析的多醇样品(100份, 典型为3000分子量聚醚三醇), 水(6.5份), 二氯甲烷(15份), A-1催化剂(Air Products的产品, 0.1份), T-9催化剂(Air Products的产品, 0.25份), 以及L-550表面活性剂(Dow Corning的产品, 0.25份)进行的。甲苯二异氰酸酯(78.01份, 110NCO/OH指数)迅速地加入到B组份组份中, 将该配方进行很好地混合, 然后倒入一种饼形盒中。泡沫体形成且固化, 然后记录%沉降(或崩溃)。

前述的实施例只是为了说明的需要; 下面的权利要求则限定了本发明的范围。

| 表 1. 使用 DMC 催化剂和连续加入起始物来制备聚醚多醇 | | | | | | | | | | | |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------------|--------------|-----------|--------|-------|------|------|------|-------|
| 实施例 | 初始加入的起始物(S _i) | 连续加入的起始物(S _c) | PO 中 S _c 的浓度(% (重量)) | 催化剂 | 催化剂量(ppm) | 多醇物理特性 | | | | | |
| | | | | | | OH | 不饱和 | 粘度 | 峰 MW | Mn | Mw/Mn |
| 1 | 没有 (甲苯) | 丙二醇 | 1.9 | Zn-Co "A" | 50 | 28.2 | 0.007 | 997 | 3080 | 2800 | 1.22 |
| 2 | 4K 二醇 | 丙二醇 | 1.9 | Zn-Co "A" | 25 | 28.3 | 0.007 | 1040 | 3040 | 2750 | 1.21 |
| 3 | 8K 二醇 | 水 | 0.20 | Zn-Co "B" | 25 | 13.5 | 0.007 | 3790 | 9400 | 8130 | 1.22 |
| 4 | 6K 三醇 | 甘油 | 1.5 | Zn-Co "A" | 25 | 27.7 | 0.007 | 2210 | 4760 | 5070 | 1.26 |
| 5 | 2K 二醇 | 丙二醇 | 3.8 | Zn-Co "A" | 25 | 56.2 | 0.007 | 380 | 2340 | 1880 | 1.16 |
| C6 | 1.4K 二醇 | 丙二醇 | 3.8 | KOH | 2500 | 64.2 | 0.052 | - | 3300 | 1790 | 1.31 |
| | | | | | | | | | 1830 | | |
| Zn-Co"A"为六氟基钴酸锌/叔丁醇配合物催化剂, 粉末, 其制备如共同未决申请 No.08/435,116 中的实施例 8-11 所述。 | | | | | | | | | | | |
| Zn-Co"B"为六氟基钴酸锌/叔丁醇/聚醚多醇配合物催化剂, 其制备如 US5,482,908 中所述。 | | | | | | | | | | | |

PO/起始物混合物在 2-5 小时内连续加入(参见实施例)。

| 表 2. 连续加入起始物: 加入水的量对多醇性质的影响 | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|---------------------------|------------------------------------|-------------------------|--------------------|------------|--------|-------|------|------|------|-------|
| 实施例 | 初始加入的起始物(S _i) | 连续加入的起始物(S _c) (% (重量)) | PO 中 S _c 的浓度 | S _c 催化剂 | 催化剂量 (ppm) | 多醇物理特性 | | | | | |
| | | | | | | OH | 不饱和 | 粘度 | 峰 MW | Mn | Mw/Mn |
| 8 | 2K 二醇 | 水 | 500 | Zn-Co "A" | 25 | 12.0 | 0.009 | 4090 | 4940 | 5790 | 1.51 |
| 9 | 2K 二醇 | 水 | 250 | Zn-Co "A" | 25 | 15.1 | 0.010 | 4500 | 4910 | 5890 | 1.59 |
| 10 | 2K 二醇 | 水 | 125 | Zn-Co "A" | 25 | 14.1 | 0.010 | 5000 | 4760 | 5860 | 1.73 |
| C11 | 2K 三醇 | 没有 | 0 | Zn-Co "A" | 25 | 14.4 | 0.011 | 9260 | 4150 | 5640 | 2.17 |

Zn-Co"A"为六氟基钴酸锌/叔丁醇配合物催化剂, 粉末, 其制备如共同未决 No.08/435,116 中的实施例 8-11 描述。

PO/起始物混合物在 1 小时内连续加入。

| 表 3. 连续加入起始物: 加入低含量的起始物对多醇性质的影响 | | | | | | | | |
|---------------------------------|---------------------------|----------------------------------|-----------|----------|---|---|------|-----|
| 实施例 | 连续加入的起始物(S _c) | PO 中 S _c 的浓度 (% (重量)) | PO 封端 (%) | 进料时间 (h) | 多醇物理性质 泡沫体试验 凝胶泡沫 OH (mg KOH/g) 峰尾 >100K mw, ppm) | | | |
| 12 | 水 | 500 | 25 | 6 | 通过 | 否 | 51.7 | 180 |
| 13 | 水 | 200 | 25 | 6 | 通过 | 否 | 52.6 | 180 |
| 14 | 丙二醇 | 2900 | 25 | 3 | 通过 | 否 | 52.8 | 144 |
| 15 | 丙二醇 | 1760 | 25 | 3 | 通过 | 否 | 51.5 | 300 |
| C16 | 没有 | 0 | 25 | 6 | 失败 | 是 | 51.7 | 396 |
| C17 | 没有 | 0 | 25 | 3 | 失败 | 是 | 51.8 | 648 |

详细的临界泡沫体试验显示在实施例 B 中。
峰尾为 Mn>100,000 的多醇, 由凝胶渗透色谱测定(参见实施例 A)。

图 1

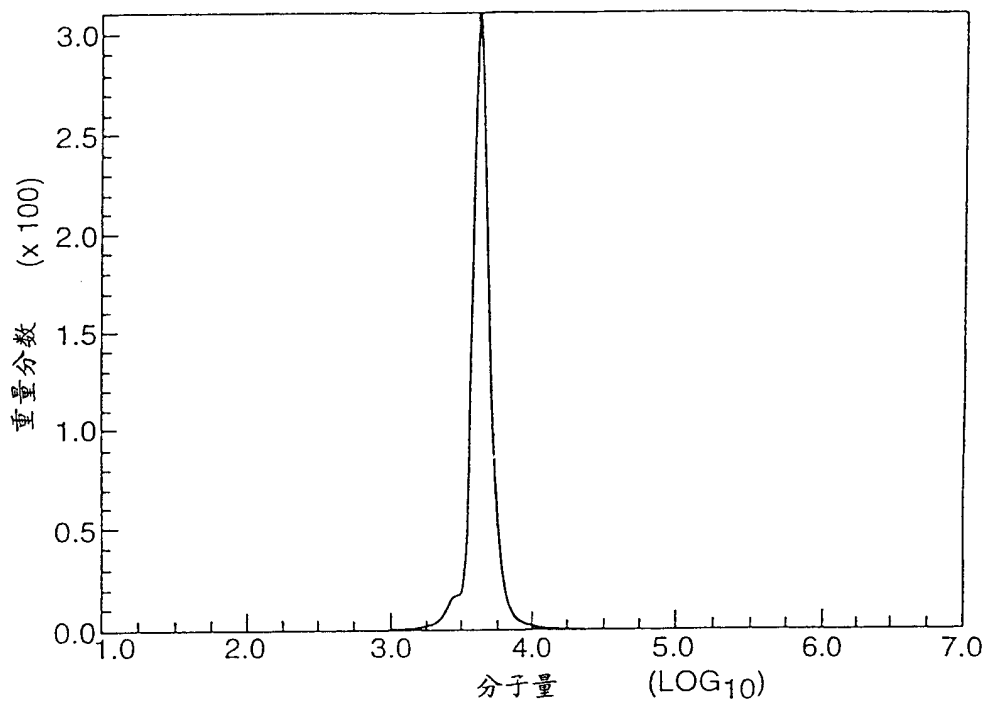


图 2

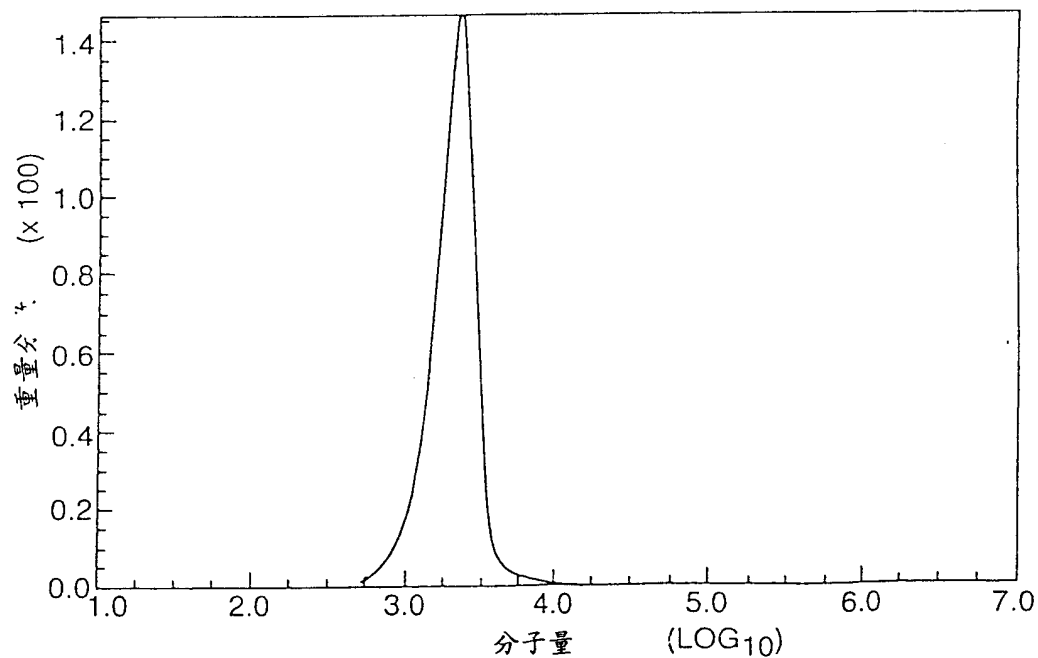


图 3

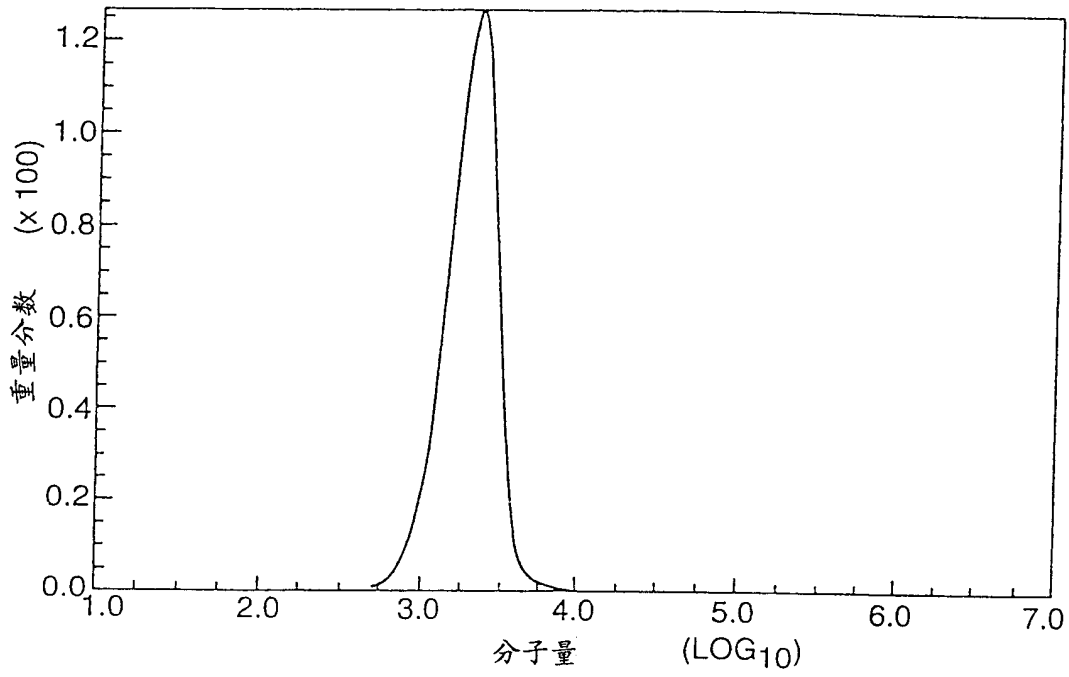


图 4

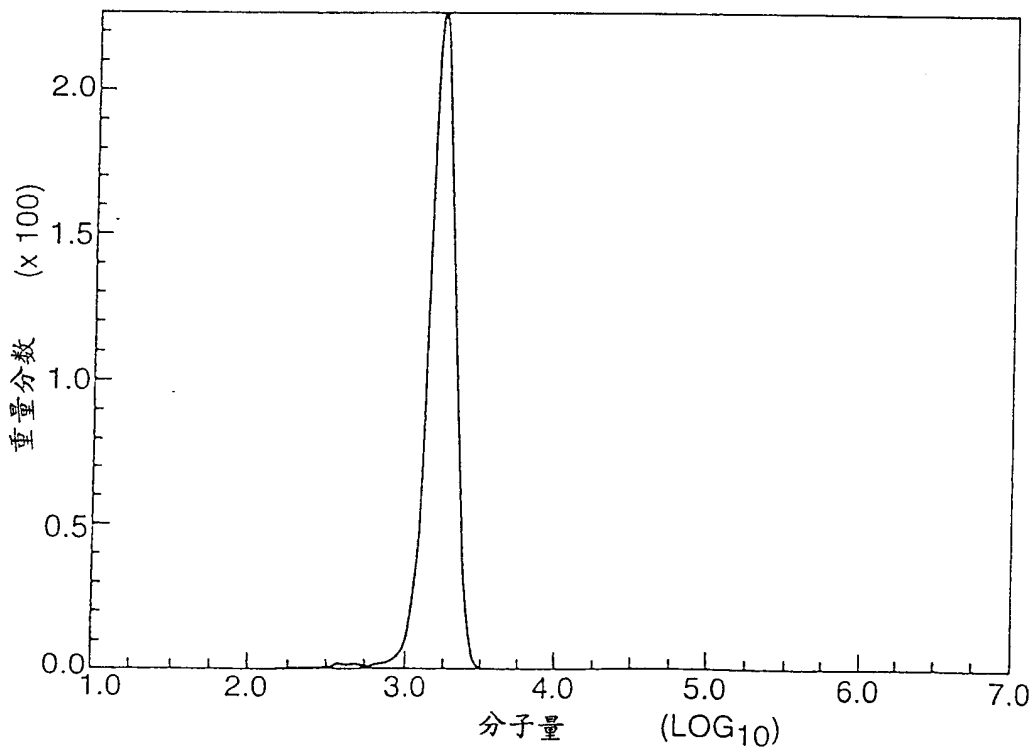


图 5

