



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101851329 A

(43) 申请公布日 2010.10.06

-
- (21) 申请号 201010004910.9 *C08G 18/48* (2006.01)
- (22) 申请日 2005.03.21 *C09D 175/08* (2006.01)
- (30) 优先权数据 *C09J 175/08* (2006.01)
10/804894 2004.03.19 US *C09K 3/10* (2006.01)
- (62) 分案原申请数据
200510056003.8 2005.03.21
- (71) 申请人 拜尔材料科学有限责任公司
地址 美国宾夕法尼亚州
- (72) 发明人 E·P·布劳内
- (74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001
代理人 段晓玲 李连涛
- (51) Int. Cl.
C08G 65/28 (2006.01)
C07C 41/03 (2006.01)
C07C 43/10 (2006.01)
C07C 43/11 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

在双金属氧化物催化工艺中起始物进料流的酸化

(57) 摘要

本发明涉及在双金属氧化物催化工艺中起始物进料流的酸化,尤其涉及如下方法:方法为制造较低分子量 DMC 催化多元醇创造条件,所述分子量低于采用非酸化连续加入起始物(CAOS)进料能够达到的分子量,所采取的步骤包括:向起始物进料流中加入过量于恰恰中和起始物碱性所需要的酸的酸。本发明的好处还扩展到不含碱性的起始物。通过本发明方法制造的聚醚多元醇可以用于生产改性聚氨酯产物,例如涂料、粘合剂、密封剂、弹性体和泡沫塑料等。

1. 一种使低分子量起始物多元醇聚烷氧基化的方法,包括:
在烷氧基化反应器中在双金属氰化物(DMC)催化剂存在下建立烷氧基化条件;
向所述反应器中连续加入至少一种环氧烷烃和低分子量起始物多元醇,其用无机质子无机酸和有机酸中的至少一种酸化,其中所述酸占 200ppm 到 300ppm,以所述低分子量起始物多元醇的重量为基准计;和
回收分子量为 260Da-2500Da 的、烷氧基化的低分子量起始物聚醚产物,
其中所述低分子量起始物的分子量低于约 400Da。
2. 按照权利要求 1 的方法,其中所述低分子量起始物多元醇选自甘油、双甘油和聚甘油。
3. 按照权利要求 1 的方法,其中所述低分子量起始物多元醇是甘油。
4. 按照权利要求 1 的方法,其中所述低分子量起始物多元醇选自乙二醇、丙二醇、二丙甘醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇和蔗糖。
5. 按照权利要求 1 的方法,其中所述酸选自无机酸、有机羧酸、磷酸、磺酸以及其组合。
6. 按照权利要求 1 的方法,其中所述酸选自柠檬酸、1,3,5-苯三酸、磷酸、对甲苯磺酸、盐酸、氢溴酸、硫酸、甲酸、草酸、柠檬酸、乙酸、马来酸、马来酐、丁二酸、丁二酸酐、己二酸、己二酰氯、己二酸酐、亚硫酰二氯、三氯化磷、碳酰氯、三氧化硫、亚硫酰二氯五氧化二磷和三氯化磷以及其组合。
7. 按照权利要求 1 的方法,其中所述酸是磷酸。
8. 按照权利要求 1 的方法,其中所述反应器是连续反应器。
9. 按照权利要求 8 的方法,其中所述连续反应器包括管式反应器。
10. 按照权利要求 8 的方法,其中连续加入至少一种环氧烷烃和低分子量起始物多元醇的步骤包括多点加入。
11. 按照权利要求 8 的方法,其中所述连续反应器包括反混反应器。
12. 按照权利要求 1 的方法,其中所述 DMC 催化剂是六氰基钴酸锌。
13. 按照权利要求 1 的方法,其中所述环氧烷烃选自环氧乙烷、环氧丙烷、氧杂环丁烷、1,2-和 2,3-环氧丁烷、环氧异丁烷、表氯醇、氧化环己烯、氧化苯乙烯以及 C₅ ~ C₃₀ α-环氧烷烃。
14. 按照权利要求 1 的方法,其中所述环氧烷烃是环氧丙烷。
15. 按照权利要求 1 的方法,其中所述方法是连续的。
16. 按照权利要求 1 的方法,其中所述方法是半间歇的。
17. 在通过至少一种异氰酸酯和至少一种异氰酸酯反应性化合物的反应生产聚氨酯的方法中,其改进之处包括通过下述步骤生产异氰酸酯反应性化合物:
在烷氧基化反应器中在双金属氰化物(DMC)催化剂存在下建立烷氧基化条件;
向所述反应器中连续加入至少一种环氧烷烃和低分子量起始物多元醇,其用无机质子无机酸和有机酸中的至少一种酸化,其中所述酸占 200ppm 到 300ppm,以低分子量起始物多元醇的重量为基准计;和
回收分子量为 260Da-2500Da 的、烷氧基化的低分子量起始物聚醚产物,
其中所述低分子量起始物的分子量低于约 400Da。

在双金属氰化物催化工艺中起始物进料流的酸化

[0001] 本申请是 2005 年 3 月 21 日提交的、申请号为 CN200510056003.8、名称为“在双金属氰化物催化工艺中起始物进料流的酸化”的母亲申请的分案申请，所述母亲申请要求了 2004 年 3 月 19 日提交的美国申请 US10/804894 的优先权。

技术领域

[0002] 本发明一般说涉及催化，更具体地说，涉及在连续加入起始物 (CAOS) 聚醚多元醇生产工艺中进行起始物进料流的酸化以改善双金属氰化物 (“DMC”) 催化剂活性。

背景技术

[0003] 碱催化烷氧基化用于制备聚氧化亚烷基多元醇已有多数。在这样的工艺中，适宜的低分子量羟基起始物分子，如丙二醇或甘油，与一种或多种环氧烷烃类，如环氧乙烷或环氧丙烷，进行烷氧基化反应，形成聚氧化亚烷基聚醚多元醇产物。因为该工艺能使用低分子量起始物，所以组成比 (build ratio) (多元醇重量 / 起始物重量) 较高，因此该工艺能有效地利用反应器容量。在这类烷氧基化中典型地使用强碱催化剂，如氢氧化钠或氢氧化钾。

[0004] 因此，用于合成聚氨酯聚合物的聚氧化亚烷基多元醇的大多数，以及适于其它应用者，含有大量亚丙氧基部分。正如本领域技术人员所认识的，在碱催化丙氧基化作用期间，环氧丙烷竞争重排成烯丙醇，形成亚烷氧基化的单官能物质，结果产生了广范围聚氧化亚烷基一元醇，其分子量范围为烯丙醇本身或其低分子量烷氧基化低聚物至很高分子量的聚醚一元醇。除了产物分子量分布变宽之外，连续形成一元醇使产物官能度降低。例如，2,000Da 当量的聚氧化亚丙基二醇或三醇可以含有 30 ~ 40mol% 一元醇。一元醇含量使所产生的聚氧化亚丙基二醇的官能度从其“名义”官能度或“理论”官能度 2.0 降到“实际”官能度 1.6 ~ 1.7。在三醇的情况下，官能度可以为 2.2 ~ 2.4。随着丙氧基化作用的进一步进行，官能度继续下降，和分子量增长速度变缓。因为这些理由，碱催化聚氧化亚丙基多元醇当量的实用上限仅仅高于 2,000Da。甚至在那些普通当量下，产品也以低的实际官能度和宽的分子量分布为特征。

[0005] 聚氧化亚烷基多元醇的一元醇含量一般通过测定不饱和现象来确定，例如，通过 ASTM D-2849-69，“聚氨酯泡沫塑料多元醇原料的测试”，因为每个一元醇都含有烯丙基端基。对于碱催化多元醇而言，例如上文所述的那些，一般得到的不饱和现象水平为约 0.060meq/g 至 0.10meq/g 以上。进行了许多尝试以降低不饱和现象，因此降低一元醇含量，但是几乎均没有成功。

[0006] 在 19 世纪 60 年代初，发现，双金属氰化物 (“DMC”) 络合物，例如：六氰基钴酸锌的非化学计量甘醇二甲醚络合物，能够制备低一元醇含量的聚氧化亚丙基多元醇，正如不饱和现象为 0.018 ~ 0.020meq/g 所反映的。这说明关于通过碱催化可得到的一元醇含量的明显改进。

[0007] 在 19 世纪 70 年代，General Tire&Rubber 公司，在 U. S. Pat. No. 3,829,505 中，叙述了采用双金属氰化物催化剂制备高分子量二醇、三醇等。但是，催化剂活性，连同催化

剂成本和以多元醇产物中除去催化剂残渣的困难,均妨碍产物商品化。

[0008] 在 19 世纪 80 年代,对重新露面的这类催化剂的兴趣以及具有高活性的改性催化剂和催化剂去除方法的改进,使这类产品短时间商品化。所得多元醇也具有稍低的一元醇含量,正如不饱和现象含量 0.015 ~ 0.018meq/g 所反映的。但是,该方法的经济性仅勉强够格,和在许多情况下,由于产物官能度较高和多元醇分子量较高,所期待的聚合物产品改性并没有实现。

[0009] 在 19 世纪 90 年代,开发出了活性远远高于迄今能够达到的活性的 DMC 催化剂。这些催化剂,例如描述在 U. S. Pat. No. 5,470,813 和 5,482,908 中,经 ARCO Chemical 公司,使 DMC 催化的聚醚多元醇商品化,商品名为 ACCLAIM。与通过先有 DMC 催化剂制备的低不饱和现象 (0.015 ~ 0.018meq/g) 多元醇不同,这些超低不饱和现象多元醇常常显示出聚合物性能的惊人改进,但是配方常常不同于采用传统多元醇所用的配方。这些多元醇典型地具有 0.002 ~ 0.008meq/g 不饱和现象。

[0010] 正如本领域技术人员所理解的,DMC 催化烷氧基化的一个缺点是,在聚醚合成中难以使用低分子量起始物。低分子量起始物的聚烷氧基化一般是缓慢的,常常伴随有催化剂钝化。因此,不直接使用低分子量起始物分子,而是通过低分子量起始物的碱催化丙氧基化作用至当量 200Da ~ 700Da 或更高,在单独工艺中制备低聚起始物。在 DMC 催化剂存在下进行向着目标分子量的进一步烷氧基化。但是,本领域技术人员已知,强碱使 DMC 催化剂钝化。因此在低聚起始物制备中使用的碱性催化剂,必须通过诸如中和、吸附和离子交换等方法除去。几种如此的方法需要进行粘性多元醇的延伸过滤。另外的与从低聚起始物除去催化剂相关的步骤,能够显著增加整个工艺的工艺时间,因而增加了成本。另外,起始物的分子量较高,使工艺组成比显著降低,因此降低了反应器利用率。

[0011] 另一个与采用 DMC 催化剂进行烷氧基化相关的缺点是,常常发现很高的分子量成分。大部分 DMC 催化多元醇产物分子以较窄分子量含有,和因此 DMC 催化多元醇具有很低的多分散性,一般为 1.20 或更低。但是,已确定,很少份额即 1,000ppm 以下的分子,具有超过 100,000

[0012] Da 的分子量。认为很少量但分子量很高的份额导致超低不饱和现象、高官能度多元醇的一些反常性能。但是,这些超高分子量分子,由于存在量极少,所以没有显著改变多分散性。

[0013] U. S. Pat. No. 5,777,177 和 5,689,012 公开了,通过在烷氧基化期间连续加入起始物 (“CAOS”),可以最大减少聚氧化亚丙基多元醇中的高分子量“尾”。在间歇和半间歇工艺中,低分子量起始物,如丙二醇或二丙甘醇,随着聚烷氧基化的进行而连续加入,而不是开始时全部加入。已经发现,持续存在低分子量物质使产生的高分子量尾的量下降,同时还增加了组成比,其原因在于,大比例的最终多元醇产物衍生自低分子量起始物本身。令人惊异地,多分散性仍然低,与预期的分子量分布的大量变宽相反。已经发现,在连续加入工艺中,在连续的而不是间歇的生产中连续加入起始物,也导致不太低分子量尾,同时使组成比达到以前仅仅通过使用碱催化的传统半间歇工艺可得到的组成比。

[0014] 不幸的是,当将广泛应用的三官能起始物甘油使用在间歇型连续加入起始物工艺中或者在连续型连续加入起始物工艺中时,DMC 催化剂逐渐钝化,并且常常不能得到所要求分子量的聚醚,或者在获得时,诸如高分子量尾的量、多分散性等产物特征也差于最佳值。

似乎,在低分子量约 260 ~ 2500 中,当甘油与环氧丙烷之比高于在制造高分子量多元醇时的这个比时,甘油和其它低分子量起始物能够起抑制剂作用,并使催化剂受应力 (stress the catalyst)。在这种受应力状态下,任何其它影响可以更加明显。因为甘油通过依赖于碱的工艺衍生自植物或动物物质,其含有可以使 DMC 催化剂活性受损的一种或多种碱性杂质。McDaniel 等认识到这点并且在 U. S. Pat. No. 6, 077, 978 中叙述了,在将甘油引发剂作为连续加入的起始物加到反应器之前,将很少量 (即,最高约 100ppm) 的酸加到甘油中,以中和碱性杂质。合成甘油可以含有自制造工艺的痕量碱残渣。除了加入酸之外的据说有用的方法,按照 '978 专利,包括:通过酸吸附剂吸附,和离子变换以便或者中和杂质或者把它们交换成酸性部分。但是,加入酸是 McDaniel 等的、在高 CAOS/ 氧化物比下 CAOS 进料期间增加 DMC 催化剂的抵抗钝化的能力的,优选方法。'978 专利在第 6 栏第 55 ~ 58 行叙述,应该使用的量为“需要加入 100ppm 以下酸,以总低分子量起始物为基准计,优选约 5ppm ~ 50ppm,最优选约 10ppm ~ 30ppm”。McDaniel 等未能提供关于加入比中和甘油中碱性杂质所需要的酸更大量的酸的任何叙述或暗示。

[0015] 理想的是,能够利用低分子量起始物分子于采用 DMC 催化生产低分子量多元醇。更理想的是,制备高分子量尾成分极少的 DMC 催化多元醇。还更理想的是,以高组成比制备聚烷氧基化多元醇。但是,如果发生催化剂钝化,那么这些目的均不能达到。

发明内容

[0016] 所以,本发明提供一种制造较低分子量 DMC 催化多元醇的方法,所述分子量低于迄今采用非酸化连续加入起始物 (CAOS) 进料能够达到的分子量。向 CAOS 进料流中加入过量于中和低分子量起始物碱性所需要的酸的酸。本发明方法对于给定工艺可以使用比迄今需要的少的催化剂。通过本发明方法提供的聚醚多元醇可以为制造改性聚氨酯产品创造条件,例如:涂料、粘合剂、弹性体、密封剂和泡沫塑料等。

[0017] 本发明的这些和其它优点及益处将自下文的发明详述显而易见。

具体实施方式

[0018] 现在为了举例说明并非为了限制叙述本发明。在说明书中,除了操作实施例或另有说明之处,所有表示数量、百分率、OH 值和官能度等的数字均理解为在所有情况下都被词“约”所修饰。本文给出的以道尔顿 (Da) 为单位的当量和分子量分别为数均当量和数均分子量,除非另外指出。

[0019] 本发明向连续加入的起始物 (CAOS) 进料流中加入过量于中和低分子量起始物碱性所需要的酸的酸。迄今认为,加入过量酸充其量也不过没有影响,最坏则是有负面影响,其原因在于:将 DMC 催化剂在贮存期间暴露于在甘油中的磷酸中的实验,表明催化活性随时间显著下降。本发明方法出乎意料地能够制造分子量比采用非酸化 CAOS 进料能够达到的分子量低的 DMC 催化多元醇 (250Da ~ 2,500Da)。本发明对于给定工艺也可以使用比迄今需要的少的催化剂。甘油和其它低分子量起始物能够起抑制剂的作用并使催化剂受应力。加入酸具有正面影响,使反应进行至完成。甚至对于几乎没有或没有碱性的起始物,也不可预料地发现了这种正面影响。

[0020] 所以,本发明提供一种关于低分子量起始物的聚烷氧基化的方法,包括:在烷氧基

化反应器中在双金属氧化物催化剂存在下建立烷氧基化条件；向所述反应器中连续加入至少一种用至少一种无机质子无机酸和有机酸酸化的环氧烷烃和低分子量起始物，其中所用酸的量为 100ppm 以上，以低分子量起始物的重量为基准计；和回收烷氧基化的低分子量起始物聚聚醚产物。本方法可以以半间歇工艺或以连续加工工艺进行。在两者之一的情况下，将低分子量起始物进料流酸化至超过和大于起始物中所存在的碱性杂质的水平。本发明还旨在通过本发明方法制造的多元醇以及并入这些多元醇的聚氨酯产物。

[0021] 本文中术语“连续的”意指一种加入相关反应物的方式，以这种方式加入结果能维持反应物的有效浓度为基本连续的水平。连续起始物加入，例如，可以是真正的连续的，或者可以是以间距较小的增量加入。增量加入反应物的方式使得所加入的物料的浓度在下一次增量加入之前经某段时间降低到基本为零，这样操作应该无损于本发明。然而，在连续反应过程中，优选将催化剂的量维持在基本相同的水平上，但是浓度将随着向反应器中加入环氧烷烃和起始物而改变。基本不影响产物性能的反应物的增量加入仍属本文所用术语“连续的”。

[0022] 在本发明方法中，聚氧化亚烷基多元醇通过在双金属氧化物络合物催化剂存在下低分子量起始物的烷氧基化来制备。在使用 DMC 催化剂的传统间歇工艺中，初始加入反应器中所有引发剂（起始物），加入 DMC 催化剂，和加入小百分率的环氧烷烃。显著压力降表明催化剂已经活化。替代地，可以使用与引发剂混合的预活化催化剂母料。反应器温度维持在 70℃～150℃，其余环氧丙烷在较低压力下加入，即 10psig 以下。在传统方法中，一般使用当量为 200～700Da 或更高的低聚起始物。

[0023] 采用传统方法，例如，制备 3,000Da 分子量的聚丙氧基化的甘油三醇，可以通过使 1,500Da 分子量的低聚丙氧基化甘油起始物丙氧基化，直至分子量达到 3,000Da，来实施。其组成比为 3,000Da/1,500Da 或 2.0。这种低组成比不能有效利用反应器容量，因为对于单独起始物而言，仅应用反应器总容量的约 40%。另外，产物含有少量但是值得注意的量的很高分子量（>100,000Da）份额。认为这种高分子量份额（“尾”）成为在某些聚氨酯系统中瘪泡的原因之一。

[0024] 在典型连续加入起始物（“CAOS”）工艺中，聚烷氧基化通过与催化剂一起加入少量低聚起始物和加入初始环氧烷烃，以象传统工艺中那样活化。然而，在连续加入起始物工艺中，除了环氧烷烃之外，还加入低分子量起始物，优选以混合反应器进料流的形式加入。其量可以为 1.8wt%，以低分子量起始物/环氧烷烃混合流的重量为基准计，作为非限制性实例。因为使用较小量低聚物起始物和连续加入低分子量“单体”起始物，可以以较高组成比制备 3,000Da 分子量的甘油多元醇，例如，组成比 5。该工艺效率增加近似 100%，以环氧丙烷利用率为基准计。所得产物也具有不太高分子量尾。

[0025] 上述典型 CAOS 工艺当制造高分子量多元醇（例如，2500Da 以上）时，能够很好地运行，然而，当制造较低分子量多元醇（250～2500Da）时，催化剂常常部分或完全钝化，特别是在应用甘油一般三羟基起始物在 CAOS 工艺之处。这可通过反应器中环氧丙烷压力增加说明。反应变慢或基本停止。产物会达不到所要求的分子量。发现产物多分散性宽，高分子量尾的量较高。

[0026] 现已令人惊异地发现，在起始物以连续加入的起始物的形式加入反应器之前，向起始物中加入过量酸，即其量大于恰恰中和低分子量起始物碱性所需要的量，能够使用低

分子量起始物生产低分子量 (250Da ~ 2,500Da) 多元醇,而不发生催化剂钝化,高分子量尾的量也不增加,多元醇多分散性也没有可观增加。

[0027] 用于本发明工艺的低分子量起始物包括含有碱性的、使 DMC 催化剂钝化的杂质的,分子量 400Da 以下者,更优选 300Da 以下者。这些低分子量起始物分子的非限制性实例包括甘油、双甘油和聚甘油,一般说它们全都通过使用强碱来制备。一般说,甘油通过甘油三酯水解或皂化来获得,而双甘油和聚甘油可以通过甘油的碱催化缩合得到。适宜的低分子量起始物分子的另外实例包括各种羟甲基化苯酚和通过甲醛与脲、苯酚、和甲酚等的碱催化反应制备的相似产物。本发明的有益作用没有预料到地还扩展到没有碱性的起始物分子,如乙二醇、丙二醇、二丙甘醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇和蔗糖等。

[0028] 低分子量起始物也可以与诸如下述的其它起始物混合,如乙二醇、丙二醇、二丙甘醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇和蔗糖等,以生产共引发聚醚多元醇。其它起始物或较低低聚物一次完全加入反应器中的反应不是“连续加入起始物”工艺。但是,必须理解,烷氧基化的最终部分,如果需要的话,可以在不加入低分子量起始物的条件下进行。这一“完成”步骤通过提供足够的反应时间利于降低中等分子量低聚物,这样使后加入的低分子量起始物烷氧基化成为高分子量,从而最大减小多分散性。

[0029] 虽然实际上任何有机或无机酸都可以在本发明方法中使用,可用的酸包括但不限于无机酸和有机羧酸,膦酸,磺酸和其它酸。作为无机酸,优选磷酸,作为有机酸可以使用柠檬酸和 1,3,5- 苯三羧酸。与碱反应的酸衍生物如酰基氯和酸酐等也可使用。有机酸如膦酸、磺酸,如对甲苯磺酸等也可以使用。适宜的无机酸的例子包括盐酸、氢溴酸和硫酸等,有用的羧酸或其酸化衍生物包括甲酸、草酸、柠檬酸、乙酸、马来酸、马来酐、丁二酸、丁二酸酐、己二酸、己二酰二氯和己二酸酐等。将无机酸母体如亚硫酸二氯、三氯化磷、碳酰氯、三氧化硫、亚硫酸二氯五氧化二磷和三氯化磷等看做本文中的无机酸。

[0030] 在本发明方法中加入的酸的量为过量于仅仅中和甘油所需要的酸量,即 100ppm 以上,更优选酸量为 100ppm 以上至 2,000ppm,最优选 200ppm ~ 300ppm。可以加入本发明方法中的酸量为上面所列数值的任何组合,包括所列数值。

[0031] 在 CAOS 工艺连续形式中,反应可以使用一种低聚起始物引发,但是一经开始连续引发则通过另外的低聚起始物,优选通过循环自反应较后阶段的低聚物或聚合物来进行。环氧烷烃,与起始物或低分子量烷氧基化产物一起,在沿反应器的多点加入,反应器可以是,例如,管式反应器(多点加入)。连续搅拌罐式反应器(CSTR)或反混反应器也可以应用。

[0032] 用于本发明方法的环氧烷烃包括,但不限于,环氧乙烷、环氧丙烷、氧杂环丁烷、1,2- 和 2,3- 环氧丁烷、环氧异丁烷、表氯醇、环己烯化氧、氧化苯乙烯以及高级环氧烷烃,例如 C₅ ~ C₃₀ α- 环氧烷烃。优选单独环氧丙烷或者环氧丙烷与环氧乙烷或其它环氧烷烃的混合物。其它可聚合的单体也可以应用,例如,在 U. S. Pat. No. 3,404,109、3,538,043 和 5,145,883 中公开的酐和其它单体,其全部内容在本文引入供作参考。

[0033] 本发明方法可以使用任何双金属氰化物(DMC)催化剂。双金属氰化物络合物催化剂是低分子量有机络合剂和任选其它络合剂与双金属氰化物盐,例如,六氰基钴酸锌的非化学计量络合物。本领域技术人员已知适宜的 DMC 催化剂。示例性的 DMC 催化剂包括适于制备低不饱和聚氧化亚烷基聚醚多元醇者,例如公开在 U. S. Pat. No. 3,427,256、3,427,334、

3, 427, 335、3, 829, 505、4, 472, 560、4, 477, 589 和 5, 158, 922 中, 其全部内容引入本文供作参考。在本发明方法中更优选的 DMC 催化剂是能够制备“超低”不饱和聚醚多元醇者。这些催化剂公开在 U. S. Pat. No. 5, 470, 813 和 5, 482, 908、5, 545, 601、6, 689, 710 和美国公开的专利申请号 No. 2004-0044240-A1, 其全部内容引入本文供作参考。在本发明方法中特别优选的是, 通过叙述在 U. S. Pat. No. 5, 482, 908 的方法制备的那些六氰基钴酸锌催化剂。

[0034] 选择 DMC 催化剂的浓度, 以便保证在给定反应条件下能够良好控制聚烷氧基化。优选催化剂浓度为 0.0005wt% ~ 1wt%, 更优选为 0.001wt% ~ 0.1wt%, 最优选为 0.001 ~ 0.01wt%, 以生产的聚醚多元醇的量为基准计。DMC 催化剂存在于本发明方法中的量可以为这些值的任何组合, 包括所列数值。

[0035] 实施例

[0036] 以下实施例进一步举例说明本发明, 但不限制本发明。虽然下文采用甘油作起始物叙述本发明方法, 但是, 同等地, 本发明方法能够适用于其它经合成、处理或贮存的, 以致能使 DMC 催化剂钝化的碱性杂质存在于多元醇中的低分子量起始物, 优选起始物分子量为 300Da 以下, 更优选为 200Da 以下。本发明也能够扩展到不含碱性杂质的那些起始物。

[0037] 使用连续加入起始物 (CAOS) 的比较和过量酸化的丙氧基化作用在 20kg 反应器中进行。在每种情况下, 将足以提供组成比为 8 的量的 700Da 分子量丙氧基化甘油起始物, 与在最终产物中足以提供最终催化剂浓度为 30ppm 的量的六氰基钴酸锌络合物 DMC 催化剂一起喂入反应器中。使用工业用甘油和丙二醇。

[0038] 在加入低聚起始物和催化剂之后, 采用氮气喷射器在 5 ~ 30mmHg 下汽提反应器 30 ~ 40min, 反应器温度 130°C。加入环氧丙烷, 其量相当于起始物加料量的 4 ~ 6wt%, 监测反应器压力以保证发生了催化剂活化。

[0039] 压力下降在 500torr 以下, 重新启动环氧丙烷喂料在活化之后, 将环氧丙烷以“赤热”组成比加到反应器中。“赤热”组成比的定义是, 所加入的环氧丙烷的量与初始起始物的重量的和对初始起始物重量之比。

[0040] “赤热”组成比必须保证在加入甘油或丙二醇之前催化剂完全活化。第一“赤热”组成比指的是当丙二醇启动时的组成比。相对于环氧丙烷进料计, 丙二醇以重量比 2.3wt% 进料。第二“赤热”组成比指的是, 甘油进料启动, 在此时, 相对于环氧丙烷计, 甘油以重量比 17.1% 进料。甘油、丙二醇和环氧丙烷共进料持续进行直到反应器内容物达到最终批料重量的 60% (对于丙二醇, 40% 非 CAOS 完成)。在此时, 丙二醇进料停止, 而甘油和环氧丙烷进料继续。丙二醇和环氧丙烷共进料持续进行直到反应器内容物达到最终批料重量的 90%, 在此时, 甘油进料停止 (对于甘油, 10% 非 CAOS 完成)。环氧丙烷进料持续进行直到该批料终点。在该批料整个过程中均监测反应器压力, 如果压力超过 45psia, 则切断环氧丙烷和 CAOS 进料。

[0041] 在比较例 C1 中, 甘油以 60ppm 磷酸酸化。在该批料期间, 在反应器内容物达到最终批料重量 89% 时, 反应器压力为 45psia, 关闭反应物进料。虽然 60ppm 酸大于足以中和在甘油中测定出的碱性杂质, 但是在该批料期间最大压力比将甘油酸化到 240ppm 磷酸的批料期间 (实施例 2) 观察到的最大压力高 43%。实施例 2 批料正常完成, 最大压力达到 32psia。实施例 2 存在酸的显著过量, 显示出对催化剂活性相当大的有益影响。

[0042] 这些实施例的结果总结在下文表 1 中。

[0043] 表 1

[0044]

	Ex. C1	Ex. 2
目标分子量 (Da)	700	700
目标 OH#(mg KOH/g)	238	238
初始起始物 OH#(mg KOH/g)	238	238
甘油中磷酸浓度 (ppm)	60	240
PG “赤热” 组成比	1. 1	1. 1
甘油 “赤热” 组成比	1. 25	1. 25
在 CAOS 进料期间 PG/ 环氧丙烷比 (%)	2. 3	2. 3
在 CAOS 进料期间甘油 / 环氧丙烷比 (%)	17. 1	17. 1
在产物中最终催化剂浓度 (ppm)	30	30
反应温度 (°)	130	130
进料时间 (hr)	6	6
总组成比 (%)	8	8
PG 非 -CAOS 完成 (%)	40	40
甘油非 -CAOS 完成 (%)	10	10
在批料期间最大压力 (psia)	46 (批料关闭)	32

[0045] 术语在烷氧化反应器中“建立烷氧化条件”被认为是显然的。这些条件建立在反应器温度、环氧烷烃压力、催化剂水平、催化剂活化度、可烷氧基化的化合物在反应器中的存在等使得在向反应器中加入未反应环氧烷烃时就发生烷氧基化的时候。作为非限制性实例，在连续加入起始物的批料形式中，烷氧化条件最初通过遵循在前述实施例中详述的步骤来建立。所谓关于加入环氧烷烃和甘油起始物的“连续加入”意指真正连续的，或者增量加入，后者提供与连续加入这些组分基本相同的结果。术语“烷氧化低分子量起始物聚醚”意指通过使甘油起始物烷氧化制备的聚氧化亚烷基聚醚。烷氧化甘油起始物聚醚是一种聚丙氧基化的、甘油引发的三醇。在本文中应用的术语“起始物”和“引发剂”除非另有说明均是相同的。

[0046] 通过本发明的方法生产的聚醚多元醇可以与一种或多种异氰酸酯进行反应，从而

提供改性的聚氨酯产物,包括但不限于涂料、粘合剂、密封剂、弹性体和泡沫塑料等。

[0047] 本发明的前述实施例出于举例说明的目的而提供,它们是非限制性的。本领域技术人员显而易见,在不偏离本发明精神和范围的条件下,可以对本文所述实施方案以各种方式进行改进或修正。本发明范围通过所附权利要求来判断。