

[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 01805154.5

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1239571C

[22] 申请日 2001.2.22 [21] 申请号 01805154.5
[30] 优先权
[32] 2000. 2. 24 [33] DE [31] 10008635.7
[86] 国际申请 PCT/EP2001/002032 2001. 2. 22
[87] 国际公布 WO2001/062825 德 2001. 8. 30
[85] 进入国家阶段日期 2002. 8. 16
[71] 专利权人 巴斯福股份公司
地址 德国路德维希港
[72] 发明人 T·奥斯特洛夫斯基 K·哈雷
G·H·格罗施 G·赫皮尔
P·德沃克特 D·莱斯
J·温克勒 S·鲍尔
审查员 黄建成

[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 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

聚醚多元醇的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在多金属氰化物络合催化剂存在下通过二元醇或多元醇与环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其混合物的反应制备聚醚多元醇的方法，反应在搅拌釜反应器中进行，反应混合物借助泵通过外部换热器循环。

1. 一种在悬浮的多金属氰化物配合物催化剂存在下在搅拌釜反应器中通过二元醇或多元醇与环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其混合物反应制备聚醚多元醇的方法，其中反应混合物借助泵通过外部换热器循环。

2. 根据权利要求1的方法，其中泵为螺旋泵。

3. 根据权利要求1或2的方法，其中调节泵的输送量使得反应器物料每小时循环5-100次、优选20-50次。

4. 根据权利要求1的方法，其中所述的方法按半间歇方式进行。

5. 根据权利要求1或2的方法，其中反应在80-200℃和1-100巴下进行。

6. 根据权利要求5的方法，其中反应在90-160℃和2-20巴下进行。

7. 根据权利要求1或2的方法，其中多金属氰化物配合物催化剂具有分子式(I)



式中，M1为至少一种选自Zn(II)、Fe(II)、Co(III)、Ni(II)、Mn(II)、Co(II)、Sn(II)、Pb(II)、Fe(III)、Mo(IV)、Mo(VI)、Al(III)、V(IV)、V(V)、Sr(II)、W(IV)、W(VI)、Cu(II)、Cd(II)、Hg(II)、Pd(II)、Pt(II)、V(III)、Mg(II)、Ca(II)、Sr(II)、Ba(II)和Cr(III)的元素；

M2为至少一种选自Fe(II)、Fe(III)、Co(III)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ir(III)、Rh(III)、Ru(II)、V(IV)、V(V)、Co(II)和Cr(II)的元素；

L1为至少一种选自氰化物、羰基、氰酸酯、异氰酸酯、腈、硫氰酸酯和亚硝酰基的配体；

X 为甲酸根、乙酸根或丙酸根;

L2 为至少一种选自醇、醛、酮、醚、聚醚、酯、脲衍生物、酰胺、腈和硫化物的水可混溶的配体;

a、b、d、e、f 和 g 各为大于零的整数或分数;

c、h 和 i 各为大于或等于零的整数或分数;

a、b、c 和 d 的选择应满足电中性条件, 以及

f 和 g 的选择应满足电中性条件;

如果 X 为甲酸根, 其 X 射线衍射图在至少以下 d 数值下有衍射线

6.10 Å ± 0.04 Å
5.17 Å ± 0.04 Å
4.27 Å ± 0.02 Å
3.78 Å ± 0.02 Å
3.56 Å ± 0.02 Å
3.004 Å ± 0.007 Å
2.590 Å ± 0.006 Å
2.354 Å ± 0.004 Å
2.263 Å ± 0.004 Å

如果 X 为乙酸根, 其 X 射线衍射图在至少以下 d 数值下有衍射线

5.20 Å ± 0.02 Å
4.80 Å ± 0.02 Å
3.75 Å ± 0.02 Å
3.60 Å ± 0.02 Å
3.46 Å ± 0.01 Å
2.824 Å ± 0.008 Å
2.769 Å ± 0.008 Å
2.608 Å ± 0.007 Å
2.398 Å ± 0.006 Å

如果 X 为丙酸根, 其 X 射线衍射图在至少以下 d 数值下有衍射线

5.59 Å ± 0.05 Å

5.40 Å ± 0.04 Å

4.08 Å ± 0.02 Å

3.94 Å ± 0.02 Å

3.76 Å ± 0.02 Å

3.355 Å ± 0.008 Å

3.009 Å ± 0.007 Å

2.704 Å ± 0.006 Å

2.381 Å ± 0.004 Å

或者如果 X 为乙酸根，它有单斜晶体。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中多金属氟化物配合物催化剂基本上或完全是结晶的。

9. 根据权利要求 8 的方法，其中使用锌-钴型的金属氟化物配合物催化剂。

聚醚多元醇的制备方法

本发明涉及一种制备聚醚多元醇的方法。

聚醚多元醇特别是被大量用于生产聚氨酯泡沫。生产聚醚多元醇的已知方法通常在短链引发剂存在下，使用不同的催化剂由环氧烷类进行，所述的催化剂例如为碱、防水双层氢氧化物、酸性体系或路易斯酸体系、有机金属化合物或多金属氰化合物配合物。

多相的多金属氰化物催化剂为高选择性和高活性的催化剂，它们特别适用于生产柔性泡沫聚醚多元醇，此时必需达到高的分子量并需要长的烷氧化时间。通过使用多金属氰化物配合物催化剂，生产费用可降低，同时可得到高质量的聚醚多元醇，它可进一步加工得到几乎没有气味的聚氨酯泡沫，它可进一步加工得到几乎没有气味的聚氨酯泡沫塑料，因此具有高的质量。文献指出，几乎没有可能生成有气味的物质和不饱和组分的二次反应。

但是，由于高活性的结果，在传统的反应器中反应热已不能完全除去。如果多金属氰化物催化的聚醚多元醇的制备在标准的搅拌釜中进行，那么环氧烷的进料速率受换热器的除热速率的限制。

US 5,811,595 提出一种有一个或两个换热器的理想混合反应器。将聚醚多元醇送入换热器的循环物质中，而将环氧乙烷送入反应器。通过喷嘴使环氧乙烷与液相混合。

这一方法的缺点是，为了保持高的除热能力需要高的循环速率，以及泵对多相催化剂造成的机械损坏。此外，高反应性的环氧乙烷被送入反应器，在那里由于使用冷却盘管，除热特别差，特别是在低装料料面时，因为此时换热面积小。由于高反应速率引起过热，它可使产品质量变差。这一点可能由于贮罐中混合差而更加恶化。虽然在贮罐中有用于冷却的盘管，

但在低的装料料面下，由于换热面积小，它们的效率很差。

EP 850 954 公开了这样一种方法，其中反应在液面上的气体空间中进行。借助泵使聚醚多元醇通过换热器循环，并通过喷嘴送入。这样就得到大的液体表面。同时，环氧乙烷和聚醚多元醇通过喷嘴计量送入。大的表面产生良好的传质，因此得到高的反应速率。

由于用这一方法可得到高的反应速率，预料在单个液滴中可产生局部过热，反过来使产品质量变差。此外，对于多相分散的多金属氰化物配合物催化剂来说，在这里为除热所需的高循环速率不是没有问题的；不能排除损坏的危险。

人工扩大气相仍有潜在的危險，特别是在乙氧化的情况下，因为游离的环氧烷在气相中存在。环氧乙烷倾向于气相分解，它可能使反应器爆炸。另一方面，当聚醚多元醇或环氧乙烷通入液体时，预计由于多金属氰化物配合物的存在使环氧烷迅速反应。

EP-B-0 633 060 公开一种用于气-液反应的反应器，它有换热介质流经的换热板围绕的中央搅拌设备，搅拌器的旋转方向相对于反应器半径是0-70度配置。可通过在产生热的位置直接除热来确保更高的生产率、高的产品质量和低的催化剂消耗。EP-B-0 633 060 的反应器特别适用于强放热的催化加氢反应。

本发明的一个目的是提供这样一种方法，所述的方法在多金属氰化物配合物催化剂存在下使用简单的聚醚多元醇制备设备，时空产率得到提高以及不存在局部过热，因此没有更高的二次反应程度，也就是有更高的产品质量保证。

我们已发现，这一目的可通过一种在多金属氰化物配合物催化剂存在下在搅拌釜反应器中二元醇或多元醇与环氧乙烷、环氧丙烷、环氧丁烷或其混合物反应制备聚醚多元醇的方法来实现。

在本发明中，反应混合物借助泵通过外部换热器循环。

KOH 催化的即均相催化的聚醚多元醇的制备在有外部换热器的搅拌釜反应器中进行是已知的。由于在外部换热器中除热的结果，反应器的尺

寸对换热面积没有限制。

但是，相应于本发明的方法，由于使用多相催化剂例如多金属氰化物配合物催化剂，有可能产生有关催化剂在换热器和循环管道中沉积以及由于循环对催化剂产生机械损坏的问题。

但是，令人吃惊的是，已发现细的催化剂在泵的循环管道或换热器中没有沉积。

而且，尽管有很高的循环速率，但未观测到由于泵的运转箱之间的剪切对催化剂的机械损坏；对于悬浮的多相催化剂来说，人们预计所述的损坏是存在的。

对于可使用的搅拌釜反应器没有任何限制。优选使用有中央搅拌器的立式反应器，特别是圆柱形立式反应器。将原料送入搅拌釜中的液体反应混合物中。反应混合物借助泵通过外部换热器循环。

各种类型的泵都可用于反应混合物循环。

螺旋泵特别优选用于这一目的。在这类泵中，由于螺纹法兰的特殊外形设计，主轴形成密闭的室，室内的物料在主轴旋转时从泵的吸入侧到压力侧轴向和完全连续排料。螺旋泵的优点是，其输送量基本上与粘度无关，在反应过程中粘度是变化的。因此，在反应过程的任何时间可确保充分地除热。

原则上，对外部换热器没有限制。特别优选的是，换热器为板型或盘管型。盘管型换热器的优点是，它们使催化剂受到较小的机械应力。所以，这类换热器也用于分散液的制备。

优选这样来调节泵的输送量，以致每小时反应器的物料循环 5-100 次、优选 20-50 次。按反应器中得到的产品总量计，优选将反应混合物中多金属氰化物配合物催化剂的浓度调节到小于 250ppm、优选小于 100ppm、特别优选小于 50ppm。所述的方法特别优选用半间歇步骤进行，也就是首先加入引发剂和催化剂，然后将环氧烷计量送入反应器。为了能控制反应温度，反应热被取出。反应优选在 80-200℃ 和 1-100 巴下进行。

特别优选的是，反应在 90-160℃ 和 2-20 巴下进行。

原则上，对可使用的多金属氰化物配合物催化剂没有限制；可使用无定形的，但半结晶形的或结晶形的是优选的。特别优选使用的多金属氰化物配合物催化剂为式（I）的催化剂



式中，M1为至少一种选自 Zn(II)、Fe(II)、Co(III)、Ni(II)、Mn(II)、Co(II)、Sn(II)、Pb(II)、Fe(III)、Mo(IV)、Mo(VI)、Al(III)、V(IV)、V(V)、Sr(II)、W(IV)、W(VI)、Cu(II)、Cd(II)、Hg(II)、Pd(II)、Pt(II)、V(III)、Mg(II)、Ca(II)、Sr(II)、Ba(II)和 Cr(III)的元素；

M2为至少一种选自 Fe(II)、Fe(III)、Co(III)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ir(III)、Rh(III)、Ru(II)、V(IV)、V(V)、Co(II)和 Cr(II)的元素；

L1为至少一种选自氰化物、羰基、氰酸酯、异氰酸酯、腈、硫氰酸酯和亚硝酰基的配体；

X为甲酸根、乙酸根或丙酸根；

L2为至少一种选自醇、醛、酮、醚、聚醚、酯、脲衍生物、酰胺、腈和硫化物的水可混溶的配体；

a、b、d、e、f和g各为大于零的整数或分数；

c、h和i各为大于或等于零的整数或分数；

a、b、c和d的选择应满足电中性条件，以及

f和g的选择应满足电中性条件；

如果X为甲酸根，其X射线衍射图在至少以下d数值下有衍射线

$$6.10 \text{ \AA} \pm 0.04 \text{ \AA}$$

$$5.17 \text{ \AA} \pm 0.04 \text{ \AA}$$

$$4.27 \text{ \AA} \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$3.78 \text{ \AA} \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$3.56 \text{ \AA} \pm 0.02 \text{ \AA}$$

$$3.004 \text{ \AA} \pm 0.007 \text{ \AA}$$

$$2.590 \text{ \AA} \pm 0.006 \text{ \AA}$$

$$2.354 \text{ \AA} \pm 0.004 \text{ \AA}$$

$$2.263 \text{ \AA} \pm 0.004 \text{ \AA}$$

如果 X 为乙酸根，其 X 射线衍射图在至少以下 d 数值下有衍射线

5.20 Å ± 0.02 Å
4.80 Å ± 0.02 Å
3.75 Å ± 0.02 Å
3.60 Å ± 0.02 Å
3.46 Å ± 0.01 Å
2.824 Å ± 0.008 Å
2.769 Å ± 0.008 Å
2.608 Å ± 0.007 Å
2.398 Å ± 0.006 Å

如果 X 为丙酸根，其 X 射线衍射图在至少以下 d 数值下有衍射线

5.59 Å ± 0.05 Å
5.40 Å ± 0.04 Å
4.08 Å ± 0.02 Å
3.94 Å ± 0.02 Å
3.76 Å ± 0.02 Å
3.355 Å ± 0.008 Å
3.009 Å ± 0.007 Å
2.704 Å ± 0.006 Å
2.381 Å ± 0.004 Å

或者如果 X 为乙酸根，它有单斜晶体。

所用的多金属氰化物配合物催化剂优选为锌-钴型。

通入搅拌能量使所有的组分在搅拌釜中充分地混合。换热器的外配置和大量的循环流体实际上使反应器没有反应温度梯度。由于避免了局部过热，二次反应基本上受到抑制以及基本上不需要催化剂的活化。

由于良好的除热和由此导致的高的环氧烷计量速率，因此可达到高的时空产率。

由于使用有外部换热器的搅拌釜反应器，一个特殊的优点是，与在包含内冷却盘管或套管冷却的传统搅拌釜反应器中得到的产品相比，可得到较低的产品粘度。由于使用有外部换热器的搅拌釜，得到粘度为 595 毫帕·秒的聚醚多元醇；另一方面，在其他条件不变下，在套管冷却的搅拌釜的方法中，得到粘度为 827 毫帕·秒的聚醚多元醇。此外，当使用有外部换热器的搅拌釜反应器时，观测到对称的分子量分布。未观测到高分子量的组分。通过使用有外部换热器的搅拌釜反应器，有可能使不饱和组分的含量从 0.061 降到 0.005 毫克当量/克，而使环缩醛的含量从 6ppm 降到 0.04ppm。

参考以下实施方案更详细地说明本发明。

粘度按 DIN 51550 测定。

不饱和化合物的含量用碘值来测定。为此，在第一个试验步骤中，将不饱和的部分溴化，然后过量的溴与碘化钾溶液反应，使碘沉积。通过用硫代硫酸盐溶液滴定沉积的碘得到以毫克当量/克表示的不饱和组分的含量。

用液上 GC-MS 分析在样品温度 130℃ 下测定环缩醛的含量， $m/e=130$ 的微量质量被检测。

对比例 1

通过平均分子量为 400 克/摩尔的聚环氧丙烷预聚合物与环氧丙烷的烷氧基化来制备聚醚多元醇。在有内冷却盘管的搅拌釜反应器中以 KOH 作为催化剂，得到对称的分子量分布，没有高分子量馏分。经处理（中和）的产品的粘度为 495 毫帕·秒（25℃），不饱和组分的含量为 0.061 毫克当量/克以及环缩醛的含量为 1.7ppm。得到的时空产率为 105 公斤/米³/小时。

对比例 2

在有外冷却盘管的搅拌釜中重复对比例 1 相同的合成。在这里，分子量分布也是对称的，但测定出高分子量组分。经处理（中和）的产品的粘度为 503 毫帕·秒（25℃）。测出不饱和组分的含量为 0.060 毫克当量/克，而环缩醛的含量为 1.75ppm。得到的时空产率为 115 公斤/米³/小时。

对比例 3

用 Zn-Co 型多金属氰化物配合物催化剂代替 KOH 催化剂，前者用两步法制备，其中首先制得酸，然后通过沉淀来制得催化剂。为此，将 7 升钠型的强酸性离子交换剂（即 Amberlite[®]252(来自 Rohm & Haas)）装入长 1 米、体积 7.7 升的交换柱中。然后通过将 10% 盐酸以 2 床层体积/小时的速率通过交换柱 9 小时，流出液中的钠含量小于 1ppm 之后，离子交换剂转变成酸型。用水洗涤离子交换剂。然后将再生的离子交换剂用于制备基本上不含碱的六氰基钴酸。为此，将 0.24 摩尔六氰基钴酸钾水溶液以 1 床层体积/小时的速率通过离子交换剂。2.5 床层体积以后，用水代替六氰基钴酸钾溶液。得到的 2.5 床层体积的平均含量为 4.5%（重量）六氰基钴酸以及碱含量小于 1ppm。

为了制备催化剂，首先将 8553.5 克乙酸锌溶液（二水合乙酸锌的含量为 8.2%（重量），用于控制晶体形态的 Pluronic[®] PE6200(即环氧乙烷和环氧丙烷的嵌段共聚物)的含量为 1.3%（重量））装入 20 升反应器，并在搅拌下加热到 60℃。然后在 60℃ 下在不断搅拌下，将 9956 克六氰基钴酸溶液（钴含量为 9 克/升，Pluronic[®] PE6200 的含量为 1.3%（重量））在 20 分钟内加入。将得到的悬浮液在 60℃ 下进一步搅拌 60 分钟。此后，过滤出如此得到的固体并洗涤滤饼 6 次。然后将湿滤饼分散在分子量为 400 克/摩尔的聚丙二醇中。

如此制得的分散液用作催化剂。反应在有套管冷却的搅拌釜反应器中进行。加入催化剂以后，在减压下进行 1 小时脱水和丙氧基化。得到对称的分子量分布，没有高分子量组分。25℃ 下的粘度为 827 毫帕·秒。不饱

和组分的含量只有 0.0062 毫克当量/克，而环缩醛的含量为 0.05ppm。得到的时空产率为 220 公斤/米³/小时。

实施例 1

重复对比例 3，但在有外部换热器的搅拌釜反应器中进行。如在对比例 3 中一样，得到完全对称的分子量分布，没有高分子量组分。25℃下的粘度为 595 毫帕·秒。不饱和组分的含量为 0.0061 毫克当量/克，而环缩醛的含量为 0.04ppm。得到的时空产率为 290 公斤/米³/小时。因此，使用外部换热器得到更高的时空产率，同时产品的质量提高。