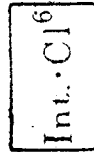


公告本

申請日期	88.6.17
案 號	82107271
類 別	C09C 41/03

(以上各欄由本局填註)



A4
322470⁶⁴

322470

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	由雙金屬氰化物催化之多元醇來製備以環氧 乙烷封閉之多元醇的製程
	英 文	PROCESS FOR MAKING ETHYLENE OXIDE-CAPPED POLYOLS FROM DOUBLE METAL CYANIDE-CATALYZED POLYOLS
二、發明人 創作	姓 名	裴斯 F · 巴宙斯 Jose F. Pazos
	國 籍	美國
	住、居所	美國賓夕法尼亞州19083哈伯鎮K-54公寓 葛南達爾路400號
三、申請人	姓 名 (名稱)	艾可化學技術股份有限公司 ARCO Chemical Technology, L.P.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德拉威爾州19807格林維爾肯尼路4001號238室
	代 表 人 姓 名	瑪格瑞特 M · 布屈南 Margaret M. Buchanan

322470

(由本局填寫)

承辦人代碼：

大 類：

I P C 分類：

C6

D6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
美國 1995年 6月21日 08/493,372

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(/)

發明領域

本發明係關於製造具有高一級經含量之聚醚多元醇之方法。說的更清楚一點，本發明係關於由雙金屬氰化物催化多元醇來製備以環氧乙烷封閉之多元醇的製程。

發明背景

在聚胺基甲酸乙酯工業上，長期以來環氧乙烷封閉之多元醇皆具有相當重要的價值，這是因為它們的一級經基對於聚異氰酸鹽具有相當好的反應性。EO-封閉之多元醇通常是以二步驟的方式來製造。首先，在有鹼性觸媒（通常為氫氧化鉀）存在的情況下，使環氧丙烷（或是環氧丙烷和環氧乙烷之混合物）進行聚合，而產生一種多元醇，其含有的經基幾乎都是或完全為二級經基。接著，將環氧乙烷加至此種含有觸媒的混合物中，以將部分的或大多數的二級經基轉化成一級經基。此方法在丙氧化和乙氧化的步驟中皆使用了相同的觸媒（通常為KOH）。

雙金屬氰化物（DMC）觸媒，如六氰鈷酸鋅（Zinc hexacyanocobaltate）對於聚醚多元醇的製造可提供多項優點。與由KOH催化之多元醇相比，其可製得相當低未飽和程度的多元醇。對於製造聚胺基甲酸乙酯而言，低未飽和的多元醇對於性質的改善很有幫助。DMC觸媒也具有相當好的活性，因此可有效的製造多元醇。現在已知的最佳DMC觸媒為活性高到足以在低濃度下使用，而通常就不必要再進行多元醇返回點的純化。

五、發明說明(2)

雖然對於製造聚醚多元醇而言，DMC觸媒具有許多的優點，但其仍存在一項重要的缺點：不能直接使用DMC催化劑來製造環氧乙烷封閉的多元醇。換句話說，無法以DMC催化的方式來製備氧化丙烯多元醇，然後再簡單的加入EO以封閉多元醇（如同KOH一樣的方式）。當EO被加至以DMC觸媒所製成的聚氧化丙烯多元醇中時，所得的產物為非均勻相的混合物：(1)大多數為未反應的聚氧化丙烯多元醇；和(2)小部分高度乙氧化的聚氧化丙烯多元醇和/或聚氧化乙烯。

由DMC-催化之多元醇來製造EO-封閉多元醇的方法通常會牽涉到再催化作用。例如，可參閱美國專利第4,355,188號和4,721,818號。首先，以DMC催化的方式製成一種氧化丙烯多元醇（或者是無規的EO-PO共聚物）。接著，再加入一種鹼性觸媒，如鹼金屬、鹼金屬氫化物、鹼金屬烷氧化物、鹼金屬氫氧化物等。此種鹼性觸媒會使DMC觸媒鈍化。一般而言，接著必需將多元醇予以汽提，以除去水或是隨著鹼性觸媒進入的醇類（即使是只有極少的量）。最後再加入環氧乙烷以環氧乙烷（氧化乙烯）單元封閉此多元醇。

此種再催化方法具有一些重要的缺陷。第一，許多鹼性觸媒（特別是鹼金屬和鹼金屬氫化物）為高反應性、對水份敏感，並且難以安全處理。第二，需要使用一個專用的反應器進行鹼催化的EO封閉作用，因為DMC觸媒會受到殘留鹼性物質的毒化（即使是只有微量的鹼性物質）。因此，在同一個反應器中進行另一次DMC-催化反應之前，用於鹼催化

五、發明說明(3)

EO封閉作用的反應器必需徹底的清洗乾淨。在大規模的製程中，這是相當難以執行的，因此需要一個用於EO封閉作用的專屬反應器。第三，汽提多元醇以除去水份或醇類是相當費時、大量消耗能量的一項工作，並且經常產生一些偶發事件。汽提不完全會產生含有聚環氧乙烷的混濁多元醇（微量的水份或醇類與環氧乙烷的反應產物），而混濁的多元醇是不受歡迎的商業產物。

因此，現今需要一種由DMC-催化多元醇來製造EO封閉多元醇的改良方法。此種方法較好是能夠克服再催化作用的需求。它可避免高反應性、水份敏感的乙氧化觸媒，並且在添加環氧乙烷之前，可以不必將水份或醇類自多元醇中間產物中汽提出來。較好的方法將可不需只為了EO封閉反應而準備一個專用反應器。理想上，此方法應易於進行，並且可提供一種製造具有高含量一級羟基之低未飽和多元醇。

發明總結

本發明係關於一種由雙金屬氧化物催化之多元醇來製造環氧乙烷封閉之多元醇的方法。此方法包括將含有活性雙金屬氧化物(DMC)觸媒的第一種多元醇與含有鹼性觸媒的第二種多元醇摻合在一起。然後將所得的多元醇摻合物與環氧乙烷反應，而產生一種環氧乙烷封閉之多元醇。

吾人驚訝的發現：可藉著首先將其與含鹼之多元醇摻合，然後再將環氧乙烷加至多元醇摻合物中的方式，成功的

五、發明說明()

封閉 DMC-催化的多元醇(其不能直接被乙氧化)。本發明之方法克服了一些 EO-封閉之 DMC 多元醇的再催化方法之主要缺點。第一，本發明克服了任何使用反應性金屬或金屬氫化物的需求；鹼性觸媒(通常為氫氧化鉀)係用來催化進行第二種多元醇乙氧化作用。第二，因為用於將多元醇摻合物乙氧化的反應器也可用來製造摻合物的催化的多元醇成份，因此並不需要 EO 封閉反應的專用反應器。第三，也是最重要的一點，本發明之方法不需在乙氧化反應之前將水份或醇類自多元醇中間產物中汽提出來。

本發明提供了一種簡單且有效的方法來製造多元醇，其具有較低的未飽和程度(與以 DMC 催化法來製備的結果相比)，並且一級羟基的含量亦高。

發明詳述

本發明係一種藉由乙氧化多元醇摻合物的方式來製備環氧乙烷封閉多元醇的方法。此種多元醇摻合物包括含有活性雙金屬氧化物觸媒的第一種多元醇，和含有鹼性觸媒的第二種多元醇。此種多元醇摻合物係與環氧乙烷反應，而產生一種環氧乙烷封閉之多元醇。

第一種多元醇係以一種雙金屬氧化物(DMC)觸媒製成的。一般而言，任何已知的 DMC 觸媒皆可使用。在此技藝中，適合的 DMC 觸媒已為人所熟知。在美國專利第 3,427,256 號、3,427,335 號、3,829,505 號、4,477,589 號和 5,158,922 號中，對於觸媒以及它們的製法皆有完整的敘述，其中所揭

五、發明說明()

露的內容在此併為本文之參考。其中以六氟鉍酸鋅為佳。近年來，已開發出多種高活性的DMC觸媒，例如同在審查中的EP-A-0654302號歐洲專利申請案中即有敘述，並且這些觸媒很適合用來製造第一種多元醇。

第一種多元醇係以一般在此技藝已知的方法來製備。將一種雜環單體（通常為一種環氧化物）與一種活性的含氫引發劑（通常為低分子量的多元醇）在DMC觸媒存在的情況下進行反應，而生成第一種多元醇。適合的雜環單體、活性的含氫引發劑，以及使用DMC觸媒來製造聚醚多元醇的方法皆在美國專利第3,829,505號、3,941,849號、4,355,188號和4,472,560號中有所說明，其中所揭露的內容在此併為本文之參考。

第一種多元醇為任何一種可以DMC催化方法製得的聚醚多元醇。較佳的第一種多元醇為聚氧化丙烯多元醇和環氧丙烷及環氧乙烷的無規共聚物。第一種多元醇之名義官能度以2至8之間為佳，又以2到3之間為更佳。第一種多元醇所具有的經基數通常介於約5到500毫克KOH/克，而以大約介於10到100毫克KOH/克之間為佳。第一種多元醇的數目平均分子量通常約介於200到25,000之間，又以約介於500到10,000之間為佳。第一種多元醇具有低未飽和程度，通常約低於0.04毫當量/克，又以低於約0.02毫當量/克為佳，並且以低於約0.01毫當量/克為更佳。

第一種多元醇係與第二種多元醇摻合。第二種多元醇是

五、發明說明()

以習於製造傳統聚醚多元醇者已熟知的方法，使用一種鹼性觸媒製備而成的。在鹼性觸媒存在的情況下，使一種雜環單體（通常為一種環氧化物）與一種活性的含氫引發劑（通常為低分子量的多元醇）進行反應，而生成第二種多元醇。適合的雜環單體、活性的含氫引發劑、鹼性觸媒，以及使用鹼性觸媒來製造聚醚類的方法皆在美國專利第 4,495,081號、4,687,851號、3,317,508和 3,445,525號中有所說明，其中所揭露的內容在此併為本文之參考。第二種多元醇較好是以鹼金屬氫氧化物（如氫氧化鉀）做為鹼性觸媒所製成的多元醇。

第二種多元醇為任何一種可以鹼性催化方法製得的聚醚多元醇。較佳的第二種多元醇為聚氧化丙烯多元醇、環氧丙烷及環氧乙烷的無規共聚物，和 EO 封閉之多元醇。第二種多元醇之名義官能度以 2 到 8 之間為佳，又以 2 到 3 之間為更佳。第二種多元醇所具有的經基數通常介於大約 20 到 1800 毫克 KOH/克，而以大約介於 30 到 500 毫克 KOH/克之間為佳。第二種多元醇的數目平均分子量通常約介於 76 到 8000 之間，又以約介於 500 到 6,000 之間為佳。

第一種和第二種多元醇係以任何一種適當的方式摻合在一起的。這些多元醇較好為互溶的。通常，這些多元醇不需具有相同或類似的官能度、經基數或分子量。在某些用途上，較好是使用特性非常不同的第一種和第二種多元醇。另一方面，也常將具有大約相同經基數的多元醇摻合在

五、發明說明()

一起，以簡化配製聚胺基甲酸乙酯的方法。

第一種和第二種多元醇在摻合物中的相對用量可在相當大的範圍內變動。在摻合物中，通常較好是使用大約10到90重量%的第一種多元醇，和大約10到90重量%的第二種多元醇。更好的情況是，摻合物含有約30到70重量%的第一種多元醇，及30到70重量%的第二種多元醇。

當這些多元醇摻合在一起時，第二種多元醇中的部分鹼性觸媒會使得第一種多元醇中的DMC觸媒純化。剩下的鹼性觸媒可用來催化多元醇摻合物的乙氧化反應。在多元醇摻合物中之鹼性觸媒（通常為KOH）的含量約介於0.05到2重量%之間，其足以進行環氧乙烷的封閉步驟。更佳的含量範圍約介於0.1到1.0重量%之間。

在本發明之方法的第二個步驟中，多元醇摻合物係與環氧乙烷進行反應，而產生一種環氧乙烷封閉之多元醇。用來封閉多元醇之環氧乙烷(EO)的量係由許多因素來決定，包括聚醚所需的氧化乙烯含量、所需的一級羟基含量、多元醇的分子量和官能度，以及其它因素。一般而言，所使用EO的量將介於大約5到30重量%，其係以環氧乙烷封閉多元醇的量為基準。

本發明之方法係用來製造具有高一級羟基含量之聚醚多元醇。不同用途所需之一級羟基的比例各異。通常產物所需的一級羟基含量約為50%到95%，又以大約70%到90%之間為佳。這些產物可以本發明之方法製得。

五、發明說明()

乙氧化反應的步驟通常是藉由將第一種和第二種多元醇之摻合物加熱至所需之反應溫度，並且在混合物中逐量加入環氧乙烷的方式來進行。此技術基本上與現今使鹼性觸媒來進行環氧乙烷封閉多元醇之方法相同。例如在美國專利第4,355,188號中就敘述了一些適當的製法，其中所揭露的內容在此併為本文之參考。反應溫度一般介於約50℃到約220℃的範圍內。在EO添加完全之後，此反應一般是維持在相同或稍高的溫度下進行，以完成此聚合反應。

在乙氧化反應之後，EO-封閉的產物通常會加以純化，以除去殘留的觸媒。任何適於純化多元醇的方式都可使用，包括以離子交換樹脂來處理、用水沖洗，或者是以吸附劑來處理（如矽酸鎂）。在美國專利第3,715,402號、3,823,145號、4,721,818號和4,355,188號中，曾對於適合用來純化EO-封閉之多元醇的方法有所敘述，其中所揭露的內容在此併為本文之參考。

依本發明之方法所製得之聚醚多元醇具有高含量的一級羟基。此項特色使得它們非常適用於需要“反應性”多元醇的聚胺基甲酸乙酯之領域。同時，這些多元醇與只使用鹼性觸媒所製成的多元醇相比，其具有非常低的飽和度。當需要非常低的未飽和度時，在摻合物中之DMC-催化多元醇的比例就要增加。低飽和度的多元醇，如本發明之方法所製得的多元醇，可對於聚胺基甲酸乙酯提供許多具體的優勢，包括改善抗拉伸性質及較低的壓縮變形。

五、發明說明()

高一級羟基含量、低未飽和度的多元醇雖在以前即可製得，但是其只有藉由在乙氧化反應之前小心進行汽提操作的再催化程序才可達成。即使是良好的汽提操作，此種再催化方法常會產生混濁的多元醇。令人驚訝的，本發明之方法可產生具有高一級羟基含量和低未飽和度的多元醇。除此之外，本發明之方法可產生不混濁的產物，而且無需進行汽提操作。

依本發明之方法所製成的多元醇特別適用於製造聚胺基甲酸乙酯泡沫、彈性體、封閉劑、塗料和黏著劑。這些多元醇對於模製聚胺基甲酸乙酯泡沫特別有用，其係在相當冷的溫度下製造，並且為了充分的反應性，其需要相當高的一級羟基含量。

以下的實施例純粹是用來說明本發明。習於此技藝者將可了解許多其它可能的變動情形，只要其符合本發明之精神及本專利所申請之範圍。

實施例 1

在一升的帕而反應器中裝入羟基數為 41.5 毫克 KOH / 克且未飽和度為 0.008 毫當量 / 克的聚氧化丙三醇 polypropylene triol (247 克)，並且其含有 25 ppm 的活性鉬酸六氟鋅觸媒。在反應器中同時也加入一種以 KOH 催化而製成的粗製丙三醇起始之聚氧化丙三醇 (134 克)，其羟基數為 41.5 毫克 KOH / 克，未飽和度為 0.046 毫當量 / 克，並且 KOH 的含量為 0.71 重量 %。

五、發明說明()

將此多元醇混合物加熱至117℃，並且加入環氧丙烷(20克)。經過45分鐘之後，溫度升高至125℃，將此混合物維持在125℃達90分鐘。將氮氣通入反應器中，直到反應器中的壓力約為20psig為止。將環氧乙烷(100克)以1克/分鐘的速率加入，並且在添加環氧乙烷之後，使混合物維持在125℃達一小時。將產物(491克)通過活化的苯乙烯/二乙烯基苯陽離子交換樹脂，以使之精煉。

精製多元醇的羟基數為33毫克KOH/克，未飽和度為0.017毫當量/克，氧化乙烯的含量為20.5重量%，並且一級羟基的含量為80%。此產物不含濁霧，並且在數月後仍能維持澄清。

上述的實施例僅用來做為說明。以下的申請專利範圍內容則是明訂本發明涵蓋範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

1. 一種製造環氧乙烷封閉之多元醇的方法，該方法包括：
 - (a)將含有一種活性雙金屬氰化物觸媒的第一種多元醇與含有一種鹼性觸媒的第二種多元醇摻合；以及
 - (b)使所得的多元醇摻合物與環氧乙烷進行反應，以產生環氧乙烷封閉之多元醇，可選擇性的在第一個反應之後，使該種所得之多元醇摻合物與另一種環氧烷進行反應。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中第一種多元醇係選自聚氧化丙烯多元醇和環氧丙烷及環氧乙烷之無規共聚物。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中第一種多元醇含有一種六氰鈷酸鋅觸媒。
4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中第二種多元醇含有一種鹼金屬氫氧化物觸媒。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中第二種多元醇含有氫氧化鉀觸媒。
6. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中此種多元醇摻合物含有大約10到90重量%的第一種多元醇和大約10到90重量%的第二種多元醇。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中此種多元醇摻合物含有大約30到70重量%的第一種多元醇和大約30到70重量%的第二種多元醇。
8. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中此種多元醇摻合

六、申請專利範圍

物含有大約0.05到2重量%的鹼性觸媒。

9. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中步驟(b)中所使用之環氧乙烷的量係介於大約5到30重量%之間，其係以環氧乙烷封閉之多元醇的量為基準。

10 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中環氧乙烷封閉之多元醇含有至少大約50%的一級經基端基。

11 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中環氧乙烷封閉之多元醇含有至少大約70%的一級經基端基。

12 如申請專利範圍第1項之方法，該方法包括：

(a)將含有一種活性六氟鉻酸鋅觸媒的第一種多元醇與含有一種鹼金屬氫氧化物觸媒的第二種多元醇摻合；以及

(b)使所得的多元醇摻合物與環氧乙烷進行反應，以產生環氧乙烷封閉之多元醇；

其中第一種多元醇係選自聚氧化丙烯多元醇和環氧丙烷及環氧乙烷之無規共聚物；

其中此多元醇摻合物含有大約10到90重量%的第一種多元醇及大約10到90重量%的第二種多元醇；

其中在步驟(b)中所使用環氧乙烷的量係介於大約5到30重量%之間，其係以環氧乙烷封閉之多元醇的量為基準，其中環氧乙烷封閉之多元醇含有至少大約70%的一級經基端基。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 由雙金屬氰化物催化之多元醇來製備)
以環氧乙烷封閉之多元醇的製程

本發明係關於一種製造低度未飽和的高度一級多元醇的方法，包括將一種以雙金屬氰化物(DMC)催化所製成的多元醇與一種以鹼性催化所製成的多元醇摻合，並且該此摻合物與環氧乙烷反應，而產生一種環氧乙烷封閉之多元醇。此方法克服了傳統上以再催化方法自DMC-催化多元醇來製造EO-封閉之多元醇的一些問題。

英文發明摘要(發明之名稱：)

PROCESS FOR MAKING ETHYLENE OXIDE-CAPPED POLYOLS
FROM DOUBLE METAL CYANIDE-CATALYZED POLYOLS

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

A process for making high-primary, low-unsaturation polyols comprises blending a polyol made by double metal cyanide (DMC) catalysis with a polyol made by basic catalysis, and reacting the polyol blend with ethylene oxide to produce an ethylene oxide-capped polyol. The process overcomes problems of the conventional recatalysis approach to making EO-capped polyols from DMC-catalyzed polyols.