

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96118548.1

[45]授权公告日 2002年8月28日

[11]授权公告号 CN 1089773C

[22]申请日 1996.11.29

[21]申请号 96118548.1

[30]优先权

[32]1995.11.30 [33]US [31]565516

[73]专利权人 阿科化学技术公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 D·W·西姆罗斯 X·H·周

C·V·罗斯

[56]参考文献

US4477589 1984.10.16 B01J31/02

US51009973 1992.3.31 C08G18/28

US5158922 1992.10.27 B01J27/26

US5359019 1994.10.25 C08F222/40

审查员 唐少华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨九昌 田舍人

权利要求书2页 说明书27页 附图页数0页

[54]发明名称 多元醇聚合物分散体的制备方法

[57]摘要

在多元醇分散体的连续相中基本上不含有过渡金属成分的聚合物多元醇和聚合物改性多元醇可以这样制备:不必在基本上除去双金属氰化物配合物催化剂残余物的情况下从包裹的双金属氰化物配合物催化的聚氧化亚烷基聚醚基础多元醇出发,随后使一种或多种可聚合单体原位聚合。

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

权 利 要 求 书

1. 在多元醇聚合物分散体的连续相中基本上消除过渡金属成分的方法，所述分散体是在包含一种或多种双金属氰化物配合物催化的聚氧化亚烷基聚醚多元醇的基础多元醇中一种或多种可聚合单体的原位聚合获得的，所述基础多元醇含有衍生自所述双金属氰化物配合物催化剂的过渡金属，所述方法包括：

a) 选择包含一种或多种通过在包囊双金属氰化物配合物催化剂的存在下用一种或多种烯化氧使一种或多种烷氧基化引发剂分子烷氧基化而制备的聚氧化亚烷基聚醚多元醇的基础多元醇作基础多元醇，所述基础多元醇含有衍生自所述包囊双金属氰化物配合物催化剂的过渡金属；

b) 在所述基础多元醇中使一种或多种可聚合单体聚合形成具有多元醇连续相和包含与所述重金属缔合的聚合物颗粒的分散相的多元醇聚合物分散体；和

c) 回收已从所述多元醇连续相中基本上除去了过渡金属的多元醇聚合物分散体。

2. 权利要求 1 所述的方法，其特征在于基于假拟过渡金属原子量为 62 计，所述多元醇连续相中过渡金属的总含量小于 4ppm。

3. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述多元醇连续相所含的各过渡金属的量小于或等于 2ppm。

4. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述基础多元醇含有不小于 20ppm 的过渡金属。

5. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述的包囊的双金属氰化物配合物催化剂是包囊的六氰基钴酸锌配合物催化剂。

6. 权利要求 5 所述的方法，其特征在于所述六氰基钴酸锌配合物催化剂含有选自叔丁醇和叔丁醇与当量大于 200 Da 的聚氧化亚烷基聚醚多元醇的配位剂。

7. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述基础多元醇中至少过渡金属总量的 75% 与所述分散相缔合。

5 8. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述包裹的双金属氰化物配合物催化的聚氧化亚烷基聚醚多元醇在可聚合单体的原位聚合之前未经处理以除去催化剂残余物。

9. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述包裹的双金属氰化物配合物催化的聚氧化亚烷基聚醚多元醇在可聚合单体的原位聚合之前经过滤，所述经过滤的多元醇仍含有大于 2ppm 的过渡金属。

10 10. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于通过使催化剂或催化剂残余物从储存的聚氧化亚烷基聚醚多元醇中沉积，并选择所述储存的聚氧化亚烷基聚醚多元醇的上清液作为一部分所述基础多元醇，而从所述包裹的双金属氰化物配合物催化的聚氧化亚烷基聚醚多元醇中除去一部分过渡金属。

15 11. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于基础多元醇还包含非包裹的双金属氰化物配合物催化的聚氧化亚烷基聚醚多元醇并且所述基础多元醇含有总量不超过 4ppm 的衍生自所述非包裹的双金属氰化物配合物催化剂的过渡金属。

20 12. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述包裹的双金属氰化物配合物催化剂是在 x-射线衍射图的 d-间距为 5.1 处基本上没有尖峰的基本上无定形的六氟基钴酸锌配合物催化剂。

13. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于所述可聚合单体包括一种或多种乙烯基单体。

14. 权利要求 13 所述的方法，其特征在于所述一种或多种乙烯基单体包括丙烯腈、苯乙烯或其混合物。

说明书

多元醇聚合物分散体的制备方法

5 本发明涉及通过乙烯基单体的原位聚合制备聚合物多元醇的方法并涉及通过多异氰酸酯和异氰酸酯反应性单体的原位聚合制备聚合物改性多元醇的方法，上述两种原位聚合都是在聚氧化亚烷基聚醚基础多元醇的存在下进行的。更具体地说，本发明涉及制备在多元醇连续相中基本上不含催化剂残余物的聚合物多元醇和聚合物改性多元醇的改进的方法。其中用某些双金属氰化物配合物催化的聚氧化亚烷基聚醚多元醇作基础多元醇，并且原位聚合是在基本上未除去双金属氰化物配合物催化剂残余物的情况下进行的。令人惊讶的是从这类多元醇
10 聚合物分散体制备的聚氨酯泡沫塑料所需的催化剂浓度比用常规多元醇作基础多元醇的分散体制备的类似的泡沫塑料所需的催化剂浓度低。
15

本文中“聚合物多元醇”一词是指通过一种或多种乙烯基单体在聚氧化亚烷基“基础”多元醇中的原位聚合制备的聚乙烯基聚合物分散体。本文中“聚合物改性多元醇”一词是指通过二异氰酸酯或多异氰酸酯与异氰酸酯反应性单体(最好是氨基官能单体例如链烷醇胺、二胺等)原位聚合制备的、具有尿素或氨基甲酸酯/尿素聚合物分散相的聚氧化亚烷基聚醚多元醇。大部分这类聚合物多元醇和聚合物改性多元醇都用于聚氨酯领域的各种应用中，包括开孔剂和聚氨酯泡沫塑料的增硬剂，并被用作各类微孔和无孔聚氨酯的补强添加剂。
20

聚合物多元醇的制备方法是已知的，包括分批法、半分批法和全连续法。在所有这些方法中，将一种或多种乙烯基单体例如丙烯腈和苯乙烯在一种或多种基础多元醇中、在有或无附加的稳定剂的存在下
25 原位聚合。送入反应器的单体的用量的选择应使得在最终聚合物多元

醇产物中能获得所需的乙烯基聚合物固体含量。固体水平可以从5%(重量)至60%(重量),然而,最经济的方法是即使在希望获得低固体产物时也以较高的固体负荷生产聚合物多元醇。如果需要较低固体含量的聚合物多元醇,则可以再用一些相同的基础多元醇或其它非聚合物多元醇稀释,或者通过与固体含量较低的聚合物多元醇共混的方法降低固体含量。基础多元醇官能度由所需的特定聚氨酯的最终用途来确定,一般包括2至8个的标称官能度。聚合物多元醇制备的细节将在下文中描述。

聚合物改性多元醇的制备方法也是已知的。两种最常用的聚合物改性多元醇是所谓PTPA(多异氰酸酯加聚)多元醇和PHD(聚脲分散体)多元醇。这两种聚合物改性多元醇和其它的聚合物改性多元醇都是通过异氰酸酯(例如二异氰酸酯或多异氰酸酯)与异氰酸酯反应性单体(优选氨基官能化合物:对于PIPA多元醇用链烷醇胺,对于PHD多元醇用二胺或多胺)的加成聚合作用制备的。也可以使用这些异氰酸酯反应性单体以及反应性二元醇的混合物。反应性单体在形成聚合物改性多元醇的连续相的聚氧化亚烷基聚醚多元醇中原位聚合。在许多情况下,一部分多元醇连续相通过与异氰酸酯基团的反应而与聚合物相缔合。下文中将对聚合物改性多元醇进行更详细描述。

在聚合物多元醇和聚合物改性多元醇中,单体一般是在多元醇连续相中可溶解的,初始低分子量低聚物一般也是如此。然而,随着聚合物相的分子量的增长,聚合物变得不溶,形成能够迅速絮凝和/或附聚成为不到一微米至数微米范围的较大颗粒的小颗粒。在下文中,术语“聚合物多元醇”是指乙烯基聚合物的分散体,“聚合物改性多元醇”是指聚脲、聚氨酯脲或其它异氰酸酯衍生的聚合物分散体,术语“多元醇聚合物分散体”是指这两种分散体的集合。

在制备多元醇聚合物分散体中所用的基础多元醇一般含有高比例的聚氧化丙烯部分。聚氧化丙烯聚醚多元醇通常是通过适宜的官能引发剂分子与氧化丙烯或氧化丙烯与氧化乙烯的混合物的碱催化的烷氧

基化制备的。在碱催化的丙氧基化过程中，氧化丙烯向烯丙基醇的竞争性重排连续地将该不饱和一元醇引入聚合反应器中。烯丙基醇起着附加的添加剂的作用，是单官能的，降低了多元醇的实际官能度。低分子量单官能物质的连续产生也加宽了分子量分布。这些作用的结果使得聚氧化亚烷基聚醚多元醇当量的实际上限为大约 2000 Da (Daltons)。

例如，4000 Da 分子量的碱催化聚氧化丙烯二醇可以含有 0.07-0.12 毫当量/克多元醇的不饱和度，数量为 25-40%(重量)的一元醇。结果，多元醇标称官能度由 2 被降低至实际官能度的大约 1.6-1.7 或更低。不饱和度通过是按照 ASTM 试验 D-2849-69 (“聚氨酯泡沫塑料多元醇原材料的试验方法”)进行的。

降低丙氧基化温度和降低碱性催化剂的用量可以允许不饱和度一定程度的减少，但是其代价是大大延长反应时间，这在工业上是不能接受的。此外，不饱和度的减少仅仅是一点。有人提出使用其它的催化剂体系例如氢氧化铯，而不使用更常用的氢氧化钾、氢氧化铟或氢氧化钡、二烷基锌、金属环烷酸盐和金属萘甲酸盐和叔胺。然而，用这些方法不饱和度通过仅降低至大约 0.03-0.04 毫当量/克，表明仍有 10-15%(摩尔)一元醇。在所有这些情况下，必须在将乙烯基单体或其它单体原位聚合制备多元醇聚合物分散体之前除去催化剂残余物。碱性催化剂的去除方法一般是用硅酸镁吸附接着过滤；中和接着过滤或者使用离子交换技术。

在六十年代，人们发现双金属氟化物催化剂例如六氟基钴酸锌可以用于许多聚合反应，参见美国专利 3,427,256, 3,427,334, 3,427,355, 3,829,505, 3,941,849 和 4,242,490。在氧化丙烯的聚合过程中，发现这种催化剂可以产生不饱和度在 0.02 毫当量/克范围的多元醇。然而，即使催化剂的相对活性高，它们相对于活性来说成本也太高。此外，催化剂的去除也是一个问题。双金属氟化物配合物催化剂的精制会使得催化剂的活性稍高一些，参见美国专利 4,472,560, 4,477,589, 4,985,491,

5,100,997 和 5,158,922。这些催化剂(通常是六氟基钴酸锌的 GLYME 配合物)在制备不饱和度为大约 0.015-0.018 毫当量/克的聚氧化丙烯多元醇时是有效的。尽管比先有技术的催化剂活性更大,这些改善的催化剂的成本太高,再加上难以除去催化剂,因而妨碍了大规模工业化。

5 然而,最近 ARCO Chemical Co. 研制出了活性特别大的双金属氟化物配合物催化剂,参见共同未决的美国专利申请 08/156,534 和共同未决的专利申请 08/302,296(通过引用并入本文)。除了比先有技术的双金属氟化物配合物催化剂的活性高得多之外,这些催化剂还适合用来生产不饱和度在 0.003-0.007 毫当量/克范围的聚氧化丙烯多元醇。不但
10 测得的不饱和度特别低,而且尽管不饱和度通过被认为是一元醇含量的量度,凝胶渗透色谱却未检测到低分子量物质。聚氧化丙烯多元醇实际上是单分散的,具有很窄的分子量分布。尽管它是比先有技术催化剂活性高得多的催化剂并且对于滤除催化剂更敏感,但是必须使用精细的过滤器或者在用作生产多元醇聚合物分散体的基础多元醇之前
15 除去催化剂残余物,这样便不合需要地增加了加工时间。

在日本专利申请公告 H2-294319(1990)中,双金属氟化物配合物催化剂被用来制备聚氧化丙烯多元醇,随后通过加入碱金属氢氧化物使双金属氟化物催化剂残余物改变性质,它随后起着烷氧基化催化剂的作用,用氧化乙烯部分将聚氧化丙烯多元醇封端。在除去催化剂残余物之后,以常规方式制备高伯羟基含量聚合物多元醇。通过用氧化乙烯封端的聚氧化丙烯多元醇中进行原位聚合制备的类似的聚合物多元醇公开于美国专利 5,093,380 和 5,300,535 中。
20

在日本专利申请公告 5-39428(1993)中,使用了非特异性六氟基钴酸锌催化剂制备聚氧化丙烯多元醇,随后将其用作制造聚合物多元醇的基础多元醇,可以再加入双金属氟化物催化剂作为乙烯基聚合催化剂。然而,大量双金属氟化物催化剂残余物在聚合物多元醇产物中的存在即使不影响随后的原位乙烯基聚合是不合需要的。例如在食品加工工业和医用假拟体工业中,重金属离子含量必须很低。
25

J.L. Schuchardt 和 S.D. Harper 的 "Preparation of High Molecular Weight Polyols Using Double Metal Cyanide Catalysts" (聚氨酯技术市场第 32 届年会, 1989 年 10 月 1-4 日) 中指出: 双金属氰化物配合物催化剂残余物会增加由含有所述残余物的多元醇制备的异氰酸酯封端的预聚物的粘度, 粘度的增加被认为是由于形成了脲基甲酸盐。 Herrold 等人在美国专利 4,355,188 和许多其它致力于催化剂残余物的去除的专利例如美国专利 3,427,256, 5,248,833, 4,721,818, 5,010,047 和 4,987,271 证实了双金属氰化物配合物催化剂去除的工业意义。

人们希望能提供一种从双金属氰化物配合物催化的聚氧化丙烯聚醚多元醇制备多元醇聚合物分散体的方法, 其中无需除去双金属氰化物配合物催化剂残余物或使其变性, 在多元醇聚合物分散体的多元醇连续相中不出现这类催化剂残余物。人们还希望制备白色或灰白色聚合物多元醇。

我们现在惊讶地发现, 从某些双金属氰化物配合物催化的聚氧化丙烯聚醚多元醇出发, 不必除去双金属氰化物配合物催化剂残余物, 可以制得多元醇聚合物分散体, 获得在多元醇聚合物分散体的连续多元醇部分仅含有特别低水平的催化剂残余物的多元醇聚合物分散体。本发明的聚合物多元醇通常是白色至灰白色, 可以不必考虑双金属氰化物配合物残余固体的逐渐沉淀或含羰基聚醚多元醇分解产物的产生。使用本发明的多元醇聚合物分散体的聚氨酯泡沫塑料配方中的催化剂水平意外地降至比用常规多元醇作基础多元醇的分散体制备泡沫塑料所需的水平低的程度。

用作随后的多元醇聚合物分散体的制备所用的基础多元醇的聚氧化亚烷基多元醇包括至少一种通过氧化丙烯与一种或多种具有适当官能度的引发剂分子, 可选地与一种或多种除氧化丙烯之外的其它烯化氧, 在下文定义的包囊的双金属氰化物配合物催化剂存在下聚合制备的聚氧化亚烷基聚醚多元醇。可选地与后者使用的除氧化丙烯之外的其它烯化氧包括(但不限于)氧化乙烯、1,2-和 2,3-氧化丁烯、氧化苯乙

烯、氧化 C_{5-20}^{α} -烯烃、表氯醇、氯化氧化丁烯等。特别优选氧化丁烯。当与氧化丙烯一起还使用除氧化丙烯之外的其它烯化氧时，该附加的烯化氧可以在聚合的任何阶段加入，或者单独或者与附加的氧化丙烯一起加入，形成嵌段、无规或嵌段/无规聚氧化亚烷基聚醚多元醇。然而，当使用氧化乙烯作附加的烯化氧时，氧化乙烯必须与氧化丙烯或其它高级烯化氧一起加入以形成无规或嵌段/无规聚氧化亚烷基多元醇。单独用氧化乙烯多烷氧化基化会产生在聚氧化亚烷基多元醇中含有大量聚氧化乙烯而不是所需的氧化乙烯嵌段或封端的产物。

适宜的引发剂分子包括二至八官能的常规引发剂分子，例如乙二醇、丙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇、蔗糖等。然而，业已发现，双金属氟化物配合物催化的低分子量引发剂的烷氧化基化、特别是低分子量 VICINAL 二醇引发剂(例如上述的引发剂)会导致低的初始烷氧化基化速率和在明显的催化活性出现之前延长的“诱导期”。因此，最好使用上述化合物或其它单体引发剂的低聚聚烷氧化基化产物作引发剂来制备基础聚氧化亚烷基多元醇。

适宜的低聚物引发剂可以通过将单体引发剂进行常规碱催化或者通过用其它的催化剂例如二乙基锌、NAPHTHENATE 钙等催化来制备。然而，对具体的催化剂要求并不严格，当使用碱性催化剂时，应当在继续用双金属氟化物配合物催化剂烷氧化基化之前用常规处理方法从低聚物引发剂中除去催化剂残余物，否则后者可能失活。低聚物引发剂可以包括用氧化丙烯、氧化丙烯和氧化乙烯的混合物或其它烯化氧、高级烯化氧或全氧化乙烯烷氧化基化的单体引发剂。优选从全氧化丙烯或氧化丙烯与氧化乙烯的混合物制备的低聚物引发剂。低聚物引发剂的当量最好为 100-1000 Da，优选 150-500 Da。除非另有说明，以 Da(道尔顿)为单位表示的分子量和当量分别是数均分子量和数均当量。

制备基础多元醇的烷氧化基化条件是在双金属氟化物配合物烷氧化基化中常规使用的条件。将引发剂，最好是低聚物聚氧化亚烷基多元醇

引发剂，投入搅拌的反应器中，加入双金属氰化物配合物催化剂，用氮气吹扫反应器。在所需的烷氧基化温度(通常为 50 °C 至 160 °C，更优选 70-130 °C)下加入氧化丙烯，监视反应器压力直至观察到压力降低，表明了诱导期的终点。然后，可选地与其它烯化氧一起加入附加的氧化丙烯，直至达到所需的分子量。反应压力通常保持在 6 巴以下。加入烯化氧后，将反应器在烷氧基化温度下保持一段时间，以使未反应的烯化氧反应，将反应器通大气，可选地使用氮气流，在中等至低真空下汽提除去所有残余的烯化氧。

过去，在用上述方法制备了聚氧化亚烷基多元醇后，通过过滤、变性、用螯合剂处理或结合使用这些方法将多元醇产物处理，以除去残余的双金属氰化物催化剂。然而，在本发明的实践中，如果使用包囊的双金属氰化物配合物催化剂，则不必除去双金属氰化物配合物催化剂残余物至常规聚醚多元醇所需的程度。本发明的实质还包括迅速过滤聚氧化亚烷基多元醇例如通过粗过滤器以除去部分催化剂残余物，或者将多元醇存放在没有搅拌的槽中并使部分催化剂残余物沉析出来。然而，在上述两种方法中，在乙烯基聚合之前，在基础多元醇中残余的双金属氰化物配合物残余物的量一般会超过诱导藕合等离子体试样分析或其它相当的分析手段的探测极限，该探测极限一般是大约 1ppm。最好不从基础多元醇中除去大部分双金属氰化物配合物催化剂残余物。

例如，用包囊的六氟基钴酸锌配合物催化剂以在最终多元醇中 250ppm 的催化剂浓度制备的聚氧化丙烯多元醇在简单过滤或常规存放沉析后，可以含有 47ppm Zn 和 16ppm Co。在聚合物多元醇制备之后，Zn 和 Co 在多元醇聚合物分散体连续相中的水平可以降至商业上可接受的 2ppm Zn 和 <1ppm Co。用包囊的双金属氰化物催化剂以较低的催化剂水平和/或通过更彻底的过滤，使用或不使用其它的催化剂去除方法制备基础多元醇可能产生在聚合制备分散相之前例如分别为 3ppm 和 2ppm 的 Zn 和 Co 水平。尽管这些过渡金属水平是低的，它

们还可以通过原位聚合进一步降低形成分散的聚合物相，其中催化剂残余物浓集在分散相中。

因而，不论初始过渡金属含量是高还是低，只要使用包囊的双金属氟化物配合物催化剂，都可以用本发明的方法进一步降低。最令人惊讶的时，在相同的条件下，非包囊的双金属氟化物催化剂基本上保持
5 在连续相中。本发明方法允许包囊的双金属氟化物配合物催化剂残余物保留在多元醇中，而无需任何去除催化剂的后处理或仅除去一部分催化剂残余物的后处理程序，例如粗糙的迅速过滤本身对于非聚合物、双金属氟化物配合物催化的多元醇的纯化是不适宜的。

10 适合用于本发明方法中的基础多元醇可以含有 4ppm 至超过数百 ppm 的过渡金属。基础多元醇优选含有 4-100ppm、更优选 5-50ppm、最优选 10-40ppm 的过渡金属。在分散相原位聚合后，连续相中剩余的催化剂总含量优选小于 4ppm、更优选小于 3ppm、最优选各金属小于大约 1ppm 的探测下限。本发明方法的有益结果也特别表现在从基础多元醇除去催化剂进入聚合物分散相的程度，而不考虑连续相过渡金属含量。优选基础多元醇中的至少 60%过渡金属分配介入聚合物分散相，更优选至少 70%，最优选至少大约 90%(均以重量计)。当然最希望高的分配百分数和最小的连续相过渡金属含量。

20 本发明方法制备的多元醇聚合物分散体是独特的产物，总的来说，双金属氟化物配合物催化剂残余物存在于聚合物多元醇或聚合物改性多元醇中，但浓集在聚合物分散相中，并且在多元醇连续相中基本上不含有它。这样的多元醇聚合物分散体以前从未公开过。

25 本发明所用的双金属氟化物配合物催化剂是包囊的双金属氟化物催化剂。当使用这种催化剂时，催化剂残余物与聚合物颗粒分散相缔合，并从聚氧化亚烷基聚醚多元醇连续相中被除去。我们不希望囿于任何特定的理论，我们认为聚合物颗粒实际上包裹了双金属氟化物配合物催化剂残余物。可聚合单体优先聚合到或贴到双金属氟化物配合物残余物上，聚合物将残余物包围起来，或者双金属氟化物配合物颗

粒残余物起着聚合物颗粒附聚或絮凝的成核部位的作用，或者聚合物颗粒或附聚物起着催化剂残余物的吸附部位的作用。

5 不论是可行的机理还是机理的组合，净结果是双金属氰化物配合物残余物被从聚氧化亚烷基聚醚多元醇连续相中除去。当通过过滤或离心使不连续的聚合物相与多元醇相分离后，发现当使用包囊双金属
10 氰化物配合物催化剂时，聚合物颗粒实际上含有所有的催化剂残余物，而多元醇相中几乎那样或根本没有。测得的过渡金属例如锌和钴在聚氧化亚烷基多元醇成分连续相中的量接近或低于通常的探测极限。因此，术语“包囊的双金属氰化物催化剂”是指与多元醇聚合物分散体中的聚合物分散相的聚合物颗粒缔合使得在多元醇连续相中没有大量双金属氰化物催化剂残余的双金属氰化物催化剂。最好从多元醇连续相中除去至少 75%(重量)的双金属氰化物配合物残余物(用总 Zn/Co 浓度表示)。

15 我们惊讶地发现，先有技术使用的双金属氰化物配合物催化剂——六氟基钴酸锌·GLYME 催化剂不是包囊的双金属氰化物催化剂。这类催化剂的残余物的大部分保留中多元醇连续相中(参见本文的实施例 5)。为测定任意特定的双金属氰化物配合物催化剂是否包囊
20 的双金属氰化物配合物催化剂，可以几次简单的试验。在该试验中，通过在 25ppm 至 250ppm 双金属氰化物配合物催化剂(基于基础多元醇产物的重量计)存在下的使 200-500Da 当量低聚物聚氧化丙烯引发剂烷氧化化而用待测的双金属氰化物配合物催化剂制备聚氧化亚烷基聚醚基础多元醇。在多元醇产物中的过渡金属例如 Co 和 Zn 的量可以用例如诱导藕合等离子体技术测定，通过丙烯腈和苯乙烯的 1:2 混合物在有效量的乙烯基聚合引发剂(例如 0.5%(重量)偶氮二异丁腈)存在下
25 的原位聚合生成具有构成 20-50%(重量)聚合物多元醇产物的聚合物多元醇的分散相的聚合物多元醇。然后，将聚合物分散相与多元醇连续相分离并测定多元醇相的过渡金属含量。如果在原位乙烯基聚合之前，多元醇相比基础多元醇中含有小于 25%总量的过渡金属，或者如

果不论多元醇连续相的过渡金属含量的相对百分数是否从较高的水平降低至接近或低于探测极限(1-2ppm), 那么催化剂便是包囊的双金属氰化物配合物催化剂。用这种试验加以鉴定的包囊的双金属氰化物配合物催化剂可以用来制备本发明的聚合物多元醇和聚合物改性多元醇。

适宜的包囊的双金属氰化物配合物催化剂公开在共同未决的美国专利申请 08/156,534 和共同未决的美国专利申请 08/302,296 中(通过引用并入本文)。包囊的双金属氰化物配合物催化剂的例子示于本文的实施例 1-6 中。本文的描述和试验方法通过使用优选的六氰基钴酸锌配合物催化剂得到说明, 应当理解, 也可以使用其它金属的包囊双金属氰化物配合物。在这种情况下, 这里就 Co 和 Zn 所提出的定义、范围、界限等应当对于具体所用的金属用相同的界限等量化, 例如对于六氰基高铁酸锌为 Zn 和 Fe; 对于六氰基高铁酸镍为 Ni 和 Fe; 对于六氰基铬酸亚铁为 Fe 和 Cr。由于其催化活性通常较高, 非常优选含有锌作阳离子和在含氰化物阴离子中的钴的配合物。为了将催化剂残余物定义为 ppm 的形式, 假定理论金属原子量为 62。对于任何给定的金属的相应的 ppm 水平可以通过将具体金属残余物水平乘以适当的原子量/理论金属原子量比而获得。例如, 如果金属是原子量为大约 51 amu 的钒, 5ppm 金属残余物水平将变成 $5\text{ppm} \times (51/62)$ 。

制备包囊的双金属氰化物配合物催化剂的优选的配合剂是叔丁醇和叔丁醇与一种或多种低聚物聚氧化亚烷基聚醚多元醇(优选叔羟基基团至少部分封端的聚醚多元醇)的组合。聚醚多元醇配合剂的当量优选大于 200 Da, 更优选大于 500 Da, 最优选在 1000-3000 Da 的范围内。包囊的双金属氰化物配合物催化剂一般是非定比配合物, 它基本上是非晶态的, 这可从结晶性双金属氰化物本身——对于六氰基钴酸锌配合物催化剂即六氰基钴酸锌——对应的 X-射线衍射图实际上没有尖峰看出。一般来说, 催化剂也具有可测的比先有技术催化剂例如常规制备的六氰基钴酸锌·GLYME 催化剂大的粒度。

用来制备聚合物多元醇的原位乙烯基聚合是常规的，不同之处仅在于存在包囊的双金属氟化物配合物残余物。适宜聚合物多元醇制备的实例可以参见美国专利 3,304,273, 3,383,351, 3,652,639, 3,655,553, 3,823,201, 3,953,393, 4,119,586, 4,524,157, 4,690,965, 4,997,857, 5,021,506, 5,059,641, 5,196,746 和 5,268,418(通过引用并入本文)。可以采用分批法、半分批法或全连续法。优选连续法。

在半分批法中，反应器容器装有有效的搅拌装置，例如螺旋桨式搅拌机或循环盘管，向其中投入基础多元醇总量的 30-70%。然后向反应器中加入溶解在附加的多元醇中的可聚合乙烯基单体。可以将乙烯基聚合催化剂加到乙烯基单体溶液中，在加到反应器中之前将其保持在较低的温度下，或者可以以独立液流的形式加入。反应器本身保持在可以使聚合催化剂活化的温度。在大多数情况下，乙烯基聚合催化剂是自由基聚合引发剂。在加入所需量的乙烯基单体之后，使反应器“充分蒸煮”，以基本上完成乙烯基聚合，然后可以汽提除去未反应单体。

连续法可以在一个或多个串联的反应器中实施，第二个反应器有助于在连续取出产物的同时使乙烯基单体的反应基本完全，或者可以在连续的管式反应器中沿反应器长度方向上逐渐添加进行。

优选的乙烯基单体是苯乙烯和丙烯腈。然而，许多乙烯基单体也是适宜的，非限制性实例有甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、甲基丙烯腈、1,1-二氟乙烯等。适宜的乙烯基单体的列表可以在上述的对比文献中找到。使用乙烯基单体的混合物是有利的，优选重量比为 10:1 至 1:10、更优选 1:4 至 4:1、最优选 1:1 至 1:3 的丙烯腈与苯乙烯的混合物。特别优选包括至少大约 50%(重量) 苯乙烯和一种或多种其它单体的乙烯基单体混合物。

聚合催化剂最好是自由基聚合引发剂例如偶氮二烷基腈，例如偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二(4-氰基戊酸)、偶氮二(二甲基戊腈)，优选 AIBN；过氧化物，例如过氧化酯和过氧化酮等。也可以使用氧化还

原聚合引发剂。

原位乙烯基聚合最好在稳定剂或稳定剂前体的存在下进行。稳定剂前体可以包含一种或多种键合后能够参与聚合的基团上的聚氧化亚烷基部分，优选反应性不饱和烯基团。稳定剂和稳定剂前体的实例在上述专利中有述，包括通过如马来酸酐与聚氧化亚烷基多元醇反应并用烷基或聚氧化亚烷基将剩余的半酯的游离羧基封端而制备的聚醚酯多元醇；异氰酸根合乙基丙烯酸酯等化合物与聚氧化丙烯多元醇的反应产物；或者其它不饱和异氰酸酯即 TMI, 1-(1-异氰酸根合-1-甲基乙基)-3-(1-甲基乙基苯)与聚氧化亚烷基多元醇的反应产物。稳定剂前体在反应混合物中的浓度可以达到小于 0.01%(摩尔)至大约 0.3%(摩尔)，优选 0.01%(摩尔)至大约 0.1%(摩尔)。

也可以加入反应调节剂和聚合物控制剂。反应调节剂属于链转移剂一类，并被认为能够限制产生的乙烯基聚合物的分子量。反应调节剂的实例包括链烷醇例如异丙醇和异丁醇；硫醇例如十二烷基硫醇；卤代烃，特别是含有溴和/或碘等的卤代烃。反应调节剂的其它实例可以在上述专利中找到。聚合物控制剂包括通常不被认为是链转移剂的低分子量液体，参见美国专利 4,652,589(通过引用并入本文)。适宜的聚合物控制剂包括水、环己烷和苯。

如上所述，聚合物改性多元醇是通过一种或多种二或多异氰酸酯与可以是异氰酸酯本身的一部分的异氰酸酯反应性成分的原位聚合制备的。例如，在适宜的催化剂存在下，使二或多异氰酸酯与其本身聚合的方法可以用来生产多异氰酸酯分散体(PID)或含有许多异氰酸酯衍生的连接键的分散体，例如异氰尿酸酯、碳化二亚胺等，常常与多元醇连续相的一部分的反应有关，以引入氨基甲酸酯键，或者当存在氨基官能团时，引入脲键。

然而，优选的聚合物改性多元醇是那些通过二或多异氰酸酯与氨基官能的单体，最好是二氨基官能的单体或链烷醇胺单体原位聚合制备的，生产 PHD 和 PIPA 聚合物改性多元醇。通过链烷醇胺/异氰酸酯

反应混合物的反应制备聚合物改性多元醇可以参见美国专利 4,293,470; 4,296,213; 4,374,209; 4,452,923 和 PCT 公告申请 WO 94/12553(均通过引用并入本文)、一般来说, 将在链烷醇基团中具有 2 至大约 8 个碳原子的一或三链烷醇胺, 例如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、二异丙醇胺、二异丙醇胺、N-甲基异丙醇胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、羟基乙基哌嗪等溶于聚氧化亚烷基基础多元醇中, 在搅拌下滴加二或多异氰酸酯、最好是 TDI 或 MDI, 在这期间, 温度一般会升至大约 40-50 °C。通常不需要催化剂, 尽管在某些情况下可以加入象辛酸亚锡或二月桂酸二丁基锡之类的催化剂。通常让反应进行 0.5-2 小时, 在这期间, 获得白色分散体。一般来说, 一部分多元醇也会反应, 参见 Goethals 编辑的 TELECHELIC POLYMERS: SYNTHESIS AND APPLICATIONS, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 1989, p.211..

在 PCT 公告的申请 WO 94/12553 中公开了一种改进的基本上连续的制备具有高固体份和粘度最低的 PIPA 多元醇的方法。在公开的方法中, 将聚氧化亚烷基基础多元醇与第一链烷醇胺例如三乙醇胺混合, 送入用来提供所需量的异氰酸酯的高压混合头中, 优选聚合物二苯基甲基二异氰酸酯或 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯的 80:20 的混合物。过一会儿之后, 例如 5 秒钟之后, 可以再将一定量的与第一链烷醇胺相同或不同的链烷醇胺加到在第二高压混合头中的反应混合物中。用这一方法可以获得稳定的、非凝胶、高固体具有可用粘度的分散体, 固体含量有时超过 50%(重量)。

PHD 聚合物改性多元醇也是优选的聚合物改性多元醇。这样的多元醇被描述在下述文献中(均通过引用并入本文):

described in Goethals, *op.cit.*, U.S. Patent Nos. 3,325,421; 4,042,537; and 4,089,835; and also in M.A. Koshute et al., "Second Generation PHD Polyol For Automotive Flexible Molding", POLYURETHANES WORLD CONGRESS, 1987 - September 29 - October 2, 1987, pp. 502-507; and K.G. Spider et al., "PHD Polyols, A New Class of PUR Raw

Materials," J. CELL PLAS., January/February 1981, pp. 43-49, all herein incorporated by reference.

5 一般来说,对于 PIPA 多元醇,将异氰酸酯反应性单体(这里是胺或多胺)加到基础多元醇中。对于低溶解性胺来说,要使用高速搅拌以形成细碎分散。然后缓慢加入异氰酸酯,在这期间温度将升高。经过一段时间后以允许充分反应后,获得白色聚脲分散体。聚合物颗粒混入了一部分多元醇连续相。优选的二胺是胍和乙二胺,尽管可以使用其它二胺和酰胍。优选的异氰酸酯是常规的芳族异氰酸酯例如亚甲基二亚苯基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、聚亚苯基聚亚甲基多异氰酸酯等,包括改性的异氰酸酯例如氨基甲酸酯、尿素、碳化二亚胺、脲二酮、脲亚胺和脲基甲酸盐改性的异氰酸酯。脂族和异佛尔酮二异氰酸酯也可用来制备 PHD(和 PIPA)聚合物改性多元醇。固体水平可以采用至少 10-40%,特别是 10%(重量)或 20%(重量)至大约 30%(重量)。10 可以使用公开于美国专利 4,089,835 公开连续法。

用于原位聚合以生成多元醇聚合物分散体的基础多元醇应当主要包括含有大量在包囊双金属氰化物催化剂存在下制备的氧化丙烯部分的聚氧化丙烯多元醇,至少有 5ppm 的催化剂(基于 Co 和 Zn 或其它金属的相应当量的重量计)保留在多元醇中。该基础多元醇的主要成分未进行催化剂去除处理,只是可选地进行粗过滤以除去大的颗粒或通过15 在无搅拌的贮罐中使催化剂残余物自然沉析。这一聚氧化亚烷基的主要部分(大于 50%(重量))可以与其它基础多元醇成分例如常规催化的聚氧化亚烷基多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇等混合。然而,如果使用从非包囊的双金属氰化物催化剂制备的聚氧化亚烷基多元醇,则非包囊的双金属氰化物催化剂残余物必须基本上完全去除,或者这种多元醇的量必须限制在不超过 3-4ppm 非包囊双金属氰化物配合物催化剂残余物(基于 Co 和 Zn 或其它金属的相应当量的重量计)。聚氧化亚烷基聚醚多元醇成分的官能度可以从小于 2 至 8 或更多,优选 2-8,25

更优选 2-6。对于任何给定的基础多元醇成分的官能度取决于所需的最终用途。例如，弹性体通常需要低的官能度，例如 2-3，而聚氨酯泡沫塑料需要 2.5-4.0 的官能度。这里“官能度”是指摩尔标称官能度。

“标称”官能度是指基于在引发剂分子中可烷氧化基团的数目的理论官能度。

基础多元醇的羟基值可以为大约 5 至超过 100，但优选在 10-70 的范围内，更优选在 20-60 的范围内。羟基值可以按照 ASTM D-2849-69 测定。多元醇聚合物分散体的羟基值和官能度可以通过加入除用于原位聚合的基础多元醇之外的其它多元醇来随后调节。多元醇聚合物分散体的固体含量的范围为聚合物多元醇总重量的大约 10%(重量)至大约 60%(重量)或更高。制备的聚合物多元醇优选固体含量在较高范围即 25-60%(重量)、更优选在 30-50%(重量)，并在必要时与附加的多元醇混合以降低固体含量。以这种方法，反应器容量和产物输出达到最大。聚合物改性多元醇成本含有稍低水平的固体，以限制聚合物改性多元醇产物的粘度。固体含量为 10-50%(重量)、更优选 10-30%(重量)是适宜的。

双金属氰化物配合物催化剂试样的 X-射线衍射图用单色 $\text{CuK } \alpha 1$ 辐射 $\lambda = 1.54059$ 埃)分析。用 0.02 度 2θ 以 2 秒/步的计量时间逐步扫描的方式，用 Semimens D500 Kristalloflex 衍射仪(40kV, 30mA)测定。各种与单色计和检测器相连的 1 度的各种窄缝分别为 0.05 度和 0.15 度。各试样都从 5 度至 70 度的 2θ 测定。水合水可以引起测定的 d-间距的微量改变。

下述方法可以用来测定催化剂活性。向一升的搅拌的反应器中投入聚氧化丙烯三醇(分子量 700)起始物(70 克)和六氰基钴酸锌催化剂(0.057-0.143 克，在最终多元醇中达 100-250ppm 的水平)。将混合物搅拌，加热至 105 °C，真空汽提从三醇起始物中除去微量水。用氮气将反应器加压至 1 磅/平方英寸。一次向反应器中加入氧化丙烯(10-11 克)仔细监测反应器压力。当反应器中出现压力的加速降低时再加入附加

的氧化丙烯；压力降低表明了催化剂开始活化。当催化剂活化被证实以后，在 20-24 磅/平方英寸的恒定压力下用大约 1-3 小时逐渐加入剩下的氧化丙烯(490 克)。加完氧化丙烯后，将混合物于 105 °C 保持，直至压力恒定。然后，真空汽提从多元醇产物中除去残余的未反应单体，
5 将多元醇冷却并回收之。

反应速率从 PO 消耗(克)对反应时间(分钟)作图测定。测定在最陡处曲线的斜率得到每分钟 PO 转化的克数表示的反应速率。该直线与曲线的基线延伸的水平线的交点作为催化剂活化所需的诱导时间(分钟)。

10 聚氨酯泡沫塑料，特别是水发泡软质聚氨酯泡沫塑料是通过使多元醇成分与异氰酸酯成分反应制备的。多元醇成分常常含有聚合物多元醇或加合物改性多元醇，含有或不含有负极的非聚合物多元醇。一般来说，必须使用锡催化剂和胺催化剂来生产稳定的泡沫塑料。我们惊讶地发现，当在聚氨酯泡沫塑料多元醇成分中使用本发明的多元醇
15 聚合物分散体例如 PIPA 聚合物改性多元醇，与从常规催化的(碱性催化剂)基础多元醇制备的聚合物改性多元醇用来制备聚合物改性多元醇的类似配方相比，催化剂的用量、特别是锌催化剂的用量可以明显降低，而仍能够生产稳定的泡沫塑料。这一出人意料的结果允许更大的加工范围并且更经济有效。

20 上面已经一般性地描述了本发明，参考具体的实施例可以进一步理解本发明，除非特别指明，本文提供的实施例仅为说明的目的，无意对本发明进行限制。

实施例 1-6 和比较例 1:

25 双金属氰化物催化剂的制备

实施例 1

将六氟基钴酸钾(8.0 克)加入在烧杯中去离子水(150 毫升)中，用均

化器将该混合物混合直到固体溶解。在第二个烧杯中，将氯化锌(20克)溶解在去离子水(30毫升)中。用均化器将氯化锌水溶液与钴盐溶液合并使溶液紧密混合。将溶液合并后，立即将叔丁醇(100毫升)和去离子水(100毫升)缓慢加入六氟基钴酸锌的悬浮液中，将混合物均化 10
5 分钟。将固体离心分离，然后与 250 毫升 70/30(v:v)的叔丁醇和去离子水混合物均化 10 分钟。再次将固体离心分离，最后与 250 毫升叔丁醇均化 10 分钟。离心分离出催化剂，在 50 °C 和 30 英寸(Hg)下在烘箱中干燥至恒重。催化剂在 105 °C 和催化剂浓度为 250ppm(基于产物多元醇计)的条件下表现出 10.5 克氧化丙烯/分钟的氧化丙烯初始聚合速
10 率，在 X-射线衍射(XRD)谱的 d-间距为 5.07, 3.59, 2.54 和 2.28 处没有尖峰，表面积为 14 平方米/克。

实施例 2

将实施例 1 的方法改变如下。用异丙醇代替叔丁醇。在将氯化锌与六氟基钴酸钾溶液合并和在异丙醇存在下均化之后，在 20 磅/平方
15 英寸的压力下使催化剂浆液通过 0.45 微米过滤器过滤。也重复实施例 1 的洗涤步骤，但采用过滤而不采用离心来分离催化剂。洗涤的催化剂向上述那样干燥至恒重。催化剂的氧化丙烯初始聚合速率为 1.70 克/分钟，象实施例 1 的催化剂一样，XRD 谱没有尖峰出现。

20

实施例 3

将六氟基钴酸钾(8.0克)溶解在烧杯中的去离子(DI)水(140毫升)中(溶液 1)。将氯化锌(25克)溶解在第二个烧杯中的 DI 水(40毫升)中(溶液 2)。第三个烧杯装有溶液 3: DI 水(200毫升)、叔丁醇(2毫升)和由分子量为 4000 的聚氧化丙烯二元醇通过双金属氟化物催化制备的多元
25 醇(2克)的混合物。

用均化器将溶液 1 和 2 混合。立即将叔丁醇和 DI 水的 50/50(体积比)混合物(总共 200 毫升)加到六氟基钴酸锌混合物中，将产物均化

10 分钟。将溶液 3 (多元醇/水/叔丁醇混合物) 加到六氟基钴酸锌的水性浆液中, 将产物磁性搅拌 3 分钟。将混合物加压过滤通过 5 μ m 过滤器以分离固体。

5 将固体滤饼在叔丁醇(140 毫升)、DI 水(60 毫升)和附加的分子量为 4000 的聚氧化丙烯二醇(2.0 克)中再次制浆, 将混合物均化 10 分钟, 象上述那样过滤, 然后将固体滤饼在叔丁醇(200 毫升)和附加的分子量为 4000 的聚氧化丙烯二醇(1.0 克)中再次制浆, 均化 10 分钟, 并过滤之。将所得固体催化剂于 50 $^{\circ}$ C (30 英寸 Hg) 真空干燥至恒重。干燥的粉状催化剂是 10.7 克。

10 固体催化剂的元素分析、热重分析和质谱分析表明: 多元醇 = 21.5%(重量); 叔丁醇 = 7.0%(重量); 钴 = 11.5%(重量)。催化剂的氧化丙烯聚合速率为 3.3 公斤氧化丙烯/克 Co/分钟, 象实施例 1 和 2 的催化剂一样, XRD 谱没有尖峰出现。

15 实施例 4

15 将六氟基钴酸钾(40 克)在 DI 水(700 毫升)中的溶液(溶液 1)投入一加仑的玻璃压力反应器中。将氯化锌(125 克)溶解在装有 DI 水(200 毫升)的烧杯中(溶液 2)。将叔丁醇(500 毫升)溶解在装有 DI 水(500 毫升)的烧杯中(溶液 3)。将分子量为 4000 的聚氧化丙烯二醇(60 克, 与实施
20 例 3 所用的相同)悬浮在 DI 水(1000 毫升)和叔丁醇(10 毫升)中制得第四种混合物(溶液 4)。

25 在 3000 转/分的搅拌下将溶液 1 与 2 合并, 接着立即向所得六氟基钴酸锌混合物中缓慢添加溶液 3。将搅拌速率增加至 900 转/分, 将混合物于室温下搅拌 2 小时。将搅拌速率降低至 300 转/分, 加入溶液 4。将产物混合 5 分钟, 象实施例 1 那样加压过滤, 分离出固体催化剂。将固体在叔丁醇(700 毫升)和 DI 水(300 毫升)中再次制浆, 在 900 转/分下搅拌 2 小时。将搅拌速率降低至 300 转/分, 加入分子量为 4000 的聚氧化丙烯二醇。将混合物搅拌 5 分钟, 如上述那样过滤。

将固体在叔丁醇(1000 毫升)中再次制浆, 于 900 转/分搅拌 2 小时。将搅拌速率降至 300 转/分, 加入分子量为 4000 的聚氧化丙烯二醇。将混合物搅拌 5 分钟, 象上述那样过滤。将所得固体催化剂于 50 °C (30 英寸 Hg) 真空干燥至恒重。将催化剂容易地压碎成细碎的干燥粉末。

5 固体催化剂的元素分析、热重分析和质谱分析表明: 多元醇 = 45.8%(重量); 叔丁醇 = 7.4%(重量); 钴 = 6.9%(重量)。催化剂的氧化丙烯聚合速率为 6.69 克氧化丙烯/克 Co/分钟, 象实施例 1-3 的催化剂一样, XRD 谱没有尖峰出现。

10 实施例 5

按照实施例 3 的方法, 不同之处在于用分子量为 2000 的聚氧化丙烯二醇代替分子量为 4000 的聚氧化丙烯二醇, 也使用双金属氧化物催化剂。

15 固体催化剂的元素分析、热重分析和质谱分析表明: 多元醇 = 26.5%(重量); 叔丁醇 = 3.2%(重量); 钴 = 11.0%(重量)。催化剂的氧化丙烯聚合速率为 2.34 公斤氧化丙烯/克 Co/分钟, 象实施例 1-4 的催化剂一样, XRD 谱没有尖峰出现。

实施例 6

20 重复实施例 4, 不同之处在于使用用氧化异丁烯封端以提供大约 50%叔羟基的 4000 Da 二醇。催化剂表现出比实施例 4 的催化剂更高的活性。

比较例 1

25 本实施例说明非包囊双金属氧化物配合物催化剂的制备。将氯化锌(26.65 克; 0.1956mol)在水(26.65 克)中的溶液迅速加到充分搅拌的六氟基钴酸钾(13.00 克, 0.0391mol)在水(263.35 克)的溶液中。在氯化锌的添加过程中, 将六氟基钴酸钾溶液保持在 40 °C。添加后立即形成

六氟基钴酸锌白色沉淀物。在 40 °C 下搅拌 15 分钟后，将二甲氧基乙烷(glyme)(84.00 克, 0.9321mol)加到水性催化剂浆液中。将所得溶液再搅拌 30 分钟，用水平篮离心过滤器和轻质尼龙织物过滤介质过滤回收六氟基钴酸锌·二甲氧基乙烷水配合物催化剂。过滤速率较快，过滤介质的孔的堵塞最小。用 300 毫升二甲氧基乙烷洗涤并在环境温度下空气干燥后，所得滤饼十分柔软，很容易压碎成细粉末。

催化剂的氧化丙烯聚合速率为 3.50 氧化丙烯/分钟。

实施例 7-15 和比较例 2-4

聚氧化亚烷基聚醚多元醇的合成

向 5 加仑的搅拌着的反应器中投入聚氧化丙烯三醇(分子量 700)引发剂(685 克)和六氟基钴酸锌催化剂(1.63 克)。将混合物搅拌加入至 105 °C，真空汽提以便从三醇引发剂中除去微量水。将氧化丙烯(102 克)送入反应器中，初始时在真空度为 30 英寸(Hg)下进行，仔细监视反应器压力。直到在反应器中出现加速的压降时再加入附加的氧化丙烯；压力的降低表明催化剂开始活化。当催化剂的活化被证实以后，逐渐加入剩余的氧化丙烯(5713 克)，用大约 2 小时加完，同时将反应器压力保持在低于 40 磅/平方英寸。加完氧化丙烯后，将混合物于 105 °C 保温，直至观察到压力恒定。然后从多元醇产物中气体除去残余的未反应单体。当希望去除催化剂时，将热多元醇产物在 100 °C 下，通过连接在反应器底部的过滤板(0.45-1.2 微米)过滤除去催化剂。残余的 Zn 和 Co 用 X-射线分析定量。

象上述那样用包囊的和非包囊的六氟基钴酸锌制备聚醚二醇(从聚丙二醇出发，分子量 450)。产生的多元醇的多元醇不饱和度示于表 I 中。

表 1

实施例	催化剂	羟基值和官能度	多元醇不饱和度
比较例 2, 3 & 4	比较例 1	54 (三醇) 27 (三醇) 15 (三醇)	0.016 0.017 0.019
实施例 7 实施例 8 实施例 9 实施例 10	实施例 1	27 (三醇) 56 (二醇) 27 (二醇) 14 (一醇)	0.005 0.004 0.005 0.004
实施例 11	实施例 3	30 (三醇)	0.006
实施例 12	实施例 4	29 (三醇)	0.004
实施例 13	实施例 5	31 (三醇)	0.004
实施例 14	实施例 6	14 (二醇)	0.005
实施例 15	实施例 6	28 (三醇)	0.004

实施例 16-21 和比较例 5

以连续法制备聚合物多元醇，均使用通过用氧化乙烯将马来酸酐/聚氧化丙烯多元醇半酯封端和在吗啉存在下使马来酸酯不饱和度异构化成富马酸酯预制的稳定剂。预制的稳定剂的制备是按照美国专利 5,268,418 的实施例 1 进行的。

使用连续聚合体系，采用装有挡板和高速搅拌机的槽式反应器。将进料成分通过在线混合器后连续泵送到反应器中，以确保在进入反应器之前进料成分的完全混合。反应器的内部温度控制在 $115\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。使反应器的内容物充分混合。产物从反应器顶部流出，进入第二个也控制在 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内的未搅拌的反应器中。随后，产物从第二反应器的顶部流出，连续通过后压调节器，调节器使两个反应器的压力均为大约 45 磅/平方英寸（表压）。粗产物随后流过一个冷却器进入收集容器中。在聚合物多元醇中聚合物的重量百分数从粗产物中未反应单体的量分析测定。测试前将粗产物真空汽提以除去挥发性物质。所有聚合物多元醇都是稳定的组合物。在各实施例中，以每小时的份数表示的进料速率如下：多元醇 236.2；预制的稳定剂 25.2；催化剂

(AIBN), 1.5; 丙烯腈, 60.9; 苯乙烯 142.1.

5 所用的多元醇是按照上述实施例制备的。多元醇制备过程中聚氧化亚烷基含量、类型(三醇, 二醇)、羟基值、催化剂类型、催化剂浓度示于表 II 中。还示出了所得聚合物多元醇的聚合物固体、用来制备聚合物多元醇的多元醇中初始 Zn/Co 浓度、聚合物多元醇中的 Zn/Co 浓度(连续相加分散相)和仅在多元醇(连续)相中的 Zn/Co 浓度。

表 2

实施例	基础多元醇 催化剂类型 (用量, ppm)	基础多元醇 羟基类型	基础多元醇 组成	Zn/Co 基础 多元醇中的 用量(ppm)	Zn/Co 在聚合 物多元醇中的 用量(ppm)	Zn/Co 在聚合 物连续相中的 用量(ppm)	聚合物 重固体, %
比较例 5	比较例 1(125)	47.2/ 三醇	10% EO 无规	30/13	18/8	8/8	44.6
16	实施例 1 (250)	27.1/ 二醇	0% EO	47/16 ²	27/10	2/<1	44.8
17	实施例 3 (25)	51.8/ 三醇	12% EO 无规	2/1 ¹	<1/<1	<1/<1	45.1
18	实施例 1 (25)	51.7/ 三醇	12% EO 无规	5/2	1.5/<1	<1/<1	45.8
19	实施例 1 (25)	51.7/ 三醇	12% EO 无规	2.8/1.5 ¹	2.1/1.1	<1/<1	45.3
20	实施例 3 (25)	52.1/ 三醇	12% EO 无规	4/2	1.7/<1	<1/<1	45.4
21	实施例 3 (25)	56.8/ 三醇	12% EO 无规	3/2	2.2/<1	<1/<1	44.9

从表 2 可以看出,从用包囊双金属氟化物催化剂(比较例 5)制备的基础多元醇制备聚合物多元醇时在聚合物多元醇连续相中 Zn/Co 含量几乎没有降低,尽管开始时这类催化的多元醇 Zn/Co 含量较低(Zn/Co = 30/31)。然而,当用包囊双金属氟化物催化剂(实施例 16-21)制备聚合物多元醇时,即使象在实施例 16 中那样初始过渡金属含量高, Zn/Co 含量也都明显降低,通常降低至低探测不到的大约 1 ppm 的水平。这样的多元醇可用于许多不适合使用 Zn/Co 含量高的多元的醇的应用之中。

实施例 22-23: 聚合物改性多元醇的合成

实施例 22

在大约 25 °C 的温度下,将 48.7 克三乙醇胺加到 900 克三官能聚氧化亚烷基多元醇中,该聚氧化亚烷基多元醇的羟基值为 35、伯羟基含量为 13%、不饱和度为大约 0.0062 毫当量/克,它是通过含有残余双金属氟化物催化剂残余物的丙三醇引发的低聚物在包囊的双金属氟化物配合物催化剂催化下的烷氧化制备的。经过充分混合后,将搅拌器调到高速,在氮气覆盖下用大约 5 秒钟的时间加入 51.7 克甲苯。然后向混合物中加入溶解在少量附加的多元醇中的 0.3 克 T-12 锡催化剂。

温度升至大约 40 °C,接着在慢速下搅拌反应混合物直至冷却。用来制备聚合物改性多元醇的基础多元醇含有 6.7 ppm Zn 和 2.8ppm Co。得到在分散相中催化剂残余物较浓的白色分散体。多元醇连续相中的 Zn 和 Co 浓度仅分别为 0.5ppm 和 < 0.2ppm。

实施例 23

重复实施例 22 的过程,但反应器的投料为 1000 克多元醇、230 克二乙醇胺和 0.03 克 T-12 锡催化剂。经过充分混合的加热至 54 °C

后，提高搅拌速率，用 5 秒钟的时间加入 271.0 克甲苯二异氰酸酯。温度迅速升至大约 105 °C 的极大值。添加异氰酸酯大约 10 秒钟后，加入 50 克 DEPA-LF (低冷冻二乙醇胺)。随后在缓慢搅拌下让反应冷却。获得过渡金属浓集在聚合物分散相中的高固体份 PIPA 聚合物改性多元醇分散体。

比较例 6

象实施例 22 那样制备聚合物改性多元醇，使用相同比例的反应剂，但使用不饱和度为 0.027 毫当量/克的常规碱催化的基础多元醇。

实施例 24-25 和比较例 7 和 8

聚氨酯泡沫塑料的制备

从按照实施例 22 和 23 所述的方法合成的本发明的聚合物改性多元醇和按照比较例 6 所述的方法合成的常规聚合物改性多元醇制备了一系列全水发泡聚氨酯泡沫塑料。配方和泡沫塑料的质量示于下表 III 中。

表 3

聚合物改性多元醇实施例号	实施例 24	实施例 25	比较例 7	比较例 8
基础多元醇	22	23	C-6	C-6
不饱和度	0.0062	0.0062	0.027 ¹	0.027 ¹
OH, %	35	35	35	35
伯 OH, %	13	13	7	7
聚合物改性多元醇				
基础多元醇,g	900	1000	900	900
三乙醇胺,	48.7	230	48.7	48.7
甲苯二异氰酸酯,g	51.7	271.0	51.7	51.7
二月桂醇二丁基锡,g	0.3	0.03	0.3	0.3
二乙醇胺(低冷冻),g	--	50	--	--
泡沫塑料配方				
PIPA 多元醇,g	100	100	100	100
DEOA-LF,g	1.18	1.18	1.18	1.18
B-8707 硅氧烷,g	0.5	0.5	0.5	0.5
水,g	2.42	2.42	2.42	2.42
A-1 胺催化剂,g	0.11	0.11	0.11	0.11
I-12 锡催化剂,g	0.07	0.07	0.07	0.25
TDI,g	39	39	39	39
外观	良好	良好	塌陷	非常多孔

¹ 常规碱催化的基础多元醇

可以看出，采用低饱和度基础多元醇的本发明的聚合物改性多元醇(实施例 22 和 23)在每 100 份多元醇 0.07 份锌催化剂的条件下发泡良好，而从常规催化的基础多元醇(比较例 6)在相同的催化剂浓度条件下不能够产生稳定的泡沫塑料，泡沫塑料表现出塌陷，即使在锌催化剂水平几乎高四倍的情况下也只能够产生质量差、非常多孔的泡沫塑料。这些结果是完全出人意料的。

现在已经充分地描述了本发明。本领域的普通技术人员显然能够在不违背本文所述的本发明的实质或范围的情况下对其作出变化或改动。