



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 191 784** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 08 G 65/10, 18/48**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

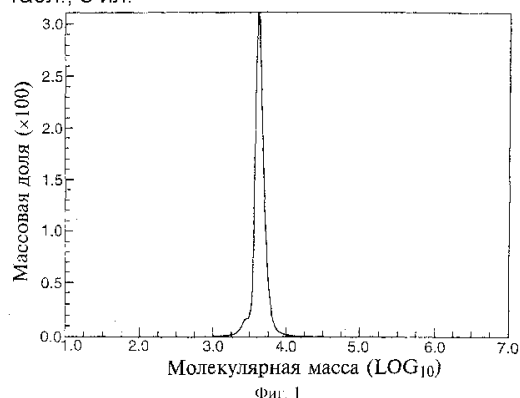
(21), (22) Заявка: 98116663/04, 01.02.1997
(24) Дата начала действия патента: 01.02.1997
(30) Приоритет: 07.02.1996 US 08/597,781
(43) Дата публикации заявки: 10.06.2000
(46) Дата публикации: 27.10.2002
(56) Ссылки: US 5470813 A, 28.11.1995. EP 0654302 A1, 24.05.1995. EP 0659798 A1, 28.06.1995. SU 244612 A, 28.05.1969.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 07.09.1998
(86) Заявка РСТ: EP 97/00436 (01.02.1997)
(87) Публикация РСТ: WO 97/29146 (14.08.1997)
(98) Адрес для переписки: 193036, Санкт-Петербург, а/я 24, "НЕВИНПАТ", А.В.Поликарпову

(71) Заявитель:
АРКО КЕМИКАЛ ТЕКНОЛОДЖИ, Л.П. (US)
(72) Изобретатель: ПАЗОС Хосе (US)
(73) Патентообладатель:
АРКО КЕМИКАЛ ТЕКНОЛОДЖИ, Л.П. (US)
(74) Патентный поверенный:
Поликарпов Александр Викторович

(54) ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИОЛОВ С ПОМОЩЬЮ ДВОЙНОГО МЕТАЛЛОЦИАНИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПОСРЕДСТВОМ НЕПРЕРЫВНОГО ДОБАВЛЕНИЯ СТАРТЕРА

(57)
Изобретение относится к полиолам, катализированным двойным металлоцианидным катализатором, которые получают посредством усовершенствованного способа, в котором стартер непрерывно добавляют в процессе полимеризации эпоксиды. Способ включает непрерывно добавляемый стартер S_c и, факультативно, исходно загруженный стартер S_i. Непрерывно добавляемый стартер включает, как минимум, около 2 эквивалентных процентов от общего использованного объема стартера. Способ позволяет использовать воду и полиоловые стартеры низкой молекулярной массы в процессе DMC-катализированного синтеза полиолов. Способ также позволяет получать полиэфирполиолы, имеющие сниженные уровни содержания полиоловой хвостовой

фракции высокой молекулярной массы, которая может оказывать отрицательное воздействие на технологические свойства пенополиуретана. 3 с. и 11 з.п. ф-лы, 3 табл., 5 ил.



Фиг. 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 191 784** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 08 G 65/10, 18/48**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98116663/04, 01.02.1997
(24) Effective date for property rights: 01.02.1997
(30) Priority: 07.02.1996 US 08/597,781
(43) Application published: 10.06.2000
(46) Date of publication: 27.10.2002
(85) Commencement of national phase: 07.09.1998
(86) PCT application:
EP 97/00436 (01.02.1997)
(87) PCT publication:
WO 97/29146 (14.08.1997)
(98) Mail address:
193036, Sankt-Peterburg, a/ja 24,
"NEVINPAT", A.V.Polikarpovu

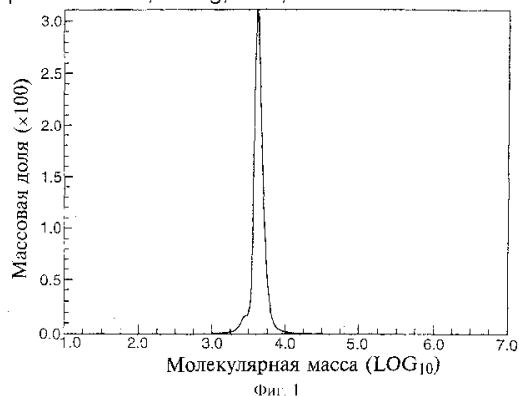
(71) Applicant:
ARKO KEMIKAL TEKNOLODZhi, L.P. (US)
(72) Inventor: PAZOS Khose (US)
(73) Proprietor:
ARKO KEMIKAL TEKNOLODZhi, L.P. (US)
(74) Representative:
Polikarpov Aleksandr Viktorovich

(54) PRODUCTION OF POLYOLS BY THE AID OF DOUBLE METAL CYANIDE CATALYST BY MEANS OF CONTINUOUSLY ADDING STARTING AGENT

(57) Abstract:

FIELD: polymer production and polymerization catalysts. SUBSTANCE: invention provides improved process of catalyzed polymerization of epoxide, in which starting agent is added in the beginning of polymerization process and is further continuously added during the process. The latter represents at least about 2 equivalent % of the total volume of starting agent utilized. In this process, water and low-molecular polyol starting agents can be employed. In addition, polyether-polyols are formed having lowered levels of tail polyol fraction with high molecular mass, which can produce negative effect on processing characteristics of polyurethane foam. EFFECT: enhanced process

efficiency and improved properties of product. 14 cl, 5 dwg, 3 tbl, 21 ex



Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу получения полиэфирполиолов, пригодных для изготовления пенополиуретанов, эластомеров, герметиков, покрывных материалов и клеящих веществ. В частности, настоящее изобретение представляет собой способ получения полиола, в котором используется двойной металлоцианидный (DMC) катализатор. Отличительной особенностью настоящего способа является возможность использования воды либо полиола низкой молекулярной массы в качестве стартера для полимеризации и получения полиолов, состав которых имеет пониженное содержание полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы.

Предпосылки создания изобретения

Двойные металлоцианидные (DMC) комплексы являются высокоактивными катализаторами при получении полиэфирполиолов посредством полимеризации эпоксидов. Упомянутые катализаторы позволяют получать полиэфирполиолы, имеющие узкие распределения молекулярной массы и очень низкую степень ненасыщенности (низкое содержание монолов) даже при высоких молекулярных массах. Следствием недавних усовершенствований явились DMC катализаторы, обладающие исключительно высокой активностью. См., например, патент США 5470813.

Несмотря на то, что DMC катализаторы известны с шестидесятых годов, коммерциализация полиолов, полученных с помощью этих катализаторов, является недавним событием, и большинство промышленных полиэфирполиолов пока что по-прежнему получают с помощью калия гидроксида. Одна из причин затруднительной коммерческой доступности DMC полиолов заключается в том, что обычные полиоловые стартеры, например вода, пропиленгликоль, глицерин, триметилпропан и т.п. очень слабо (если вообще) инициируют DMC-катализируемую полимеризацию эпоксидов, особенно в обычном периодическом способе получения полиолов. В обычном случае, полиоловый стартер и DMC катализатор загружаются в реактор и нагреваются с небольшим количеством эпоксида, катализатор активируется и оставшая часть эпоксида непрерывно добавляется в реактор для завершения полимеризации.

В типичном периодическом способе получения полиолов с использованием КОН либо DMC катализатора весь полиоловый стартер загружают в реактор в самом начале. В случае использования КОН в качестве стартера специалисты в данной области техники хорошо понимают, что в результате непрерывного добавления стартера (как правило, полиола низкой молекулярной массы, например глицерина либо пропиленгликоля) с эпоксидом образуются полиолы, имеющие более широкое распределение молекулярных масс, по сравнению с продуктами, полученными при загрузке всего стартера с самого начала. Это действительно так, поскольку скорость алкоксилирования КОН, по существу, не

зависит от молекулярной массы полиола. В случае непрерывного введения материала низкой молекулярной массы, распределение молекулярной массы расширится.

В общем, полиолы, имеющие широкое распределение молекулярной массы, нежелательны, поскольку они имеют относительно высокую вязкость, что может отрицательно сказаться на обрабатываемости полиуретановых композиций, в частности, в том случае, когда форполимеры получают из полиолов. В дополнение к этому, полиолы с узким распределением молекулярных масс, как правило, позволяют получить полиуретаны с лучшими физическими свойствами.

Специалисты в данной области техники предположили, что непрерывное добавление стартера при синтезе DMC-катализируемых полиолов приведет также к образованию полиолов, имеющих относительно широкое распределение молекулярных масс. Поэтому в области техники, к которой относится синтез полиолов с использованием DMC катализаторов, почти исключительно используются способы, в которых весь стартер загружается в реактор с самого начала с непрерывным добавлением эпоксида в процессе полимеризации.

Одним из исключений является патент США 3404109 (Милгром /Milgrom/). Милгром раскрывает полупромышленный способ получения полиэфирдиола с использованием DMC катализатора и воды в качестве стартера. Согласно способу Милгрима, в бутылку для напитков вносят DMC катализатор, весь подлежащий использованию эпоксид и воду, с последующим нагреванием бутылки, укуренной колпачком, и содержимого для полимеризации эпоксида. Милгром указывает (колонка 7), что "в случае использования значительных количеств воды для получения теломеров низкой молекулярной массы, предпочтительно воду добавлять с постепенным увеличением объема, поскольку значительные количества воды снижают скорость теломеризации". Добавление стартера (воды) с постепенным увеличением объема используется для получения "практичной" скорости реакции. Таким образом, Милгром загружает весь эпоксид в реактор с самого начала, но стартер добавляет с постепенным увеличением объема.

Интересно, что Милгром также указывает на то, что постепенное добавление воды "может использоваться также для получения теломеров с более широким распределением молекулярной массы по сравнению с возможным в том случае, когда вся вода добавляется в начале реакции". Иными словами, результат, ожидаемый от DMC-катализируемого способа, такой же, что и результат, получаемый в случае КОН-катализируемого способа: непрерывное либо постепенно увеличивающееся добавление стартера должно обеспечить получение полиолов с широким распределением молекулярных масс. Таким образом, специалист по описанию Милгрима понимает, что в результате постепенно возрастающего добавления стартера в процессе DMC-катализируемой полимеризации

эпоксиды будут получены полиолы, имеющие более широкое распределение молекулярной массы, по сравнению с тем, которое было бы получено в случае загрузки стартера в полном объеме с самого начала.

Хювелсленд (Heuvelsland) (патент США 5114619) раскрывает способ получения полиэфирполиолов, который включает непрерывное добавление воды и эпоксиды к реакционной смеси, в состав которой входит катализатор на основе оксида либо гидроксида бария или стронция. DMC-катализируемый процесс не раскрывается. Способом Хювелсленда получают полиолы с пониженной степенью ненасыщенности. Влияние непрерывного добавления воды в присутствии катализаторов на основе бария либо стронция на распределение молекулярной массы полиолов не обсуждается. Хювелсленд отмечает, что, в отличие от воды, непрерывное добавление диолов, триолов и полиоксипропиленгликолей низкой молекулярной массы не снижает степени ненасыщенности полиолов. В добавок к этому, замещение КОН катализатора катализатором на основе бария либо стронция не приносит улучшения.

Поскольку традиционные полиоловые стартеры иницируются с DMC катализаторами очень медленно, обычно используют полиоловые стартеры более высокой молекулярной массы (например, пропоксипированный глицерин с молекулярной массой 400-700). Упомянутые полиоловые стартеры с более высокой молекулярной массой, в предпочтительном варианте, удаляют, поскольку их необходимо синтезировать отдельно (например, из глицерина, пропиленоксида либо КОН) в специально предназначенном для этого реакторе. Наряду с этим, КОН катализатор должен удаляться из стартерного полиола перед тем, как он используется в качестве инициатора DMC-катализированного процесса получения полиола, поскольку даже незначительные количества основных веществ часто дезактивируют DMC катализаторы. Таким образом, для получения стартерного полиола, который мог бы продуктивно использоваться с DMC катализатором, оказывается необходимым КОН-полиольное звено, обладающее очищающими способностями. Ценным оказался бы способ, обеспечивающий возможность использования DMC катализатора с традиционным стартером например пропиленгликолем либо глицерином.

Необычайно высокая реакционная способность DMC катализаторов представляет для изготовителей полиолов еще одну проблему: загрязнение реактора. В реакторах, в которых используются DMC катализаторы, могут образовываться липкие полиоловые гели, которые имеют склонность к накоплению с течением времени, загрязняя реактор и вызывая, в конечном счете, его принудительное отключение. Гели, не наблюдаемые при традиционном КОН-катализированном синтезе полиолов, должны, в предпочтительном случае, ликвидироваться.

Одним из последствий загрузки всего объема стартера в самом начале, как в

типичном периодическом способе синтеза полиэфирполиола, часто является неэффективное использование реакторов. Например, для получения полиоксипропилендиола, имеющего молекулярную массу 4000 (4К диол) из полиоксипропилендиолового "стартера", имеющего молекулярную массу 2000 (2К диол), реактор в начале реакции заполняют почти наполовину; для получения 50 галлонов (189,266 л) продукта, необходимо начинать с 25 галлонов (94,633 л) 2К диолового стартера. Ценный способ позволил бы преодолеть подобные ограничения "коэффициента накопления" и обеспечил бы эффективное использование реакторов, независимо от молекулярной массы стартера либо необходимого продукта. Например, было бы неплохо иметь возможность загружать 50 галлоновый реактор всего 5 галлонами 2К диолового стартера и, тем не менее, получать 50 галлонов 4К диолового продукта.

Кроме проблем, возникающих в случае способов с использованием DMC катализа, промышленное внедрение DMC-катализированных полиолов задерживается изменчивостью параметров обработки полиолов и их характеристик, особенно при получении эластичных и формованных пенополиуретанов. DMC-катализированные полиолы, как правило, не могут "вбрасываться" в пенополиуретановые композиции, разработанные для КОН-катализированных полиолов, поскольку процесс обработки полиолов оказывается не эквивалентным. DMC-катализированные полиолы часто обеспечивают слишком высокую либо слишком низкую устойчивость пены. Изменчивость полиолов от партии к партии обуславливает непрогнозируемость пенополиуретановых композиций. Поскольку причины подобной непрогнозируемости пенополиуретановых композиций с DMC-катализированными полиолами хорошо не поняты, получение постоянных результатов оказывается невозможным.

Необходим усовершенствованный способ получения DMC-катализированных полиолов. Особенно необходим способ, исключающий необходимость отдельного синтеза полиолового стартера посредством КОН катализа и позволяющий использовать простые стартеры, например воду, пропиленгликоль и глицерин. Лучший способ должен ликвидировать проблему загрязнения реактора полиоловыми гелями, обеспечения эффективное использование реакторов и возможность преодоления ограничений коэффициента накопления. В предпочтительном варианте, способ должен обеспечивать получение полиэфирполиолов, имеющих относительно узкое распределение молекулярной массы, поскольку эти полиолы гораздо легче обрабатываются и обеспечивают получение полиуретанов с хорошими физическими свойствами. Необходимы также полиолы, которые в составе полиуретановых композиций, в частности эластичных и формованных пенополиуретанов, имеют более постоянные характеристики и технологические свойства.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение представляет

собой усовершенствованный способ получения полиолов, в котором используется двойной металлоцианидный катализатор. Способ включает получение полиэфирполиола посредством полимеризации эпоксида в присутствии двойного металлоцианидного (DMC) катализатора, непрерывно добавляемого стартера (S_c) и, факультативно, исходно загруженного стартера (S_i). Непрерывно добавляемый стартер включает, как минимум, около 2 эквивалентных процентов общего используемого объема стартера (общий объем стартера = $S_c + S_i$). В то время, как в традиционных способах получения DMC-катализированных полиолов весь объем стартера, предназначенный для использования в реакторе, загружается перед началом полимеризации, в способе, соответствующем настоящему изобретению, что является его отличительной особенностью, как эпоксид, так и S_c непрерывно добавляются к реакционной смеси в течение полимеризации.

Способ, соответствующий настоящему изобретению, имеет вызывающие удивление и представляющие ценность преимущества. Во-первых, в отличие от других DMC-катализированных способов получения полиолов, в процессе, соответствующем настоящему изобретению, в качестве стартера эффективно используется вода либо полиол низкой молекулярной массы. Ранее этих стартеров обычно избегали вследствие присущего им свойства очень медленного инициирования. Во-вторых, поскольку в качестве стартера может использоваться вода либо полиол низкой молекулярной массы, способ ликвидирует необходимость в синтезировании дорогостоящего полиолового стартера более высокой молекулярной массы посредством КОН катализа в отдельном, специально предназначенном для этого реакторе. В-третьих, способ ликвидирует проблему загрязнения реактора вследствие образования полиолового геля, которая сопровождает использование DMC катализаторов. В-четвертых, способ, соответствующий настоящему изобретению, обеспечивает эффективное использование реакторов и преодолевает большое количество ограничений, связанных с коэффициентом накопления. В-пятых, способ, соответствующий настоящему изобретению, неожиданно позволяет получать полиэфирполиолы, которые имеют узкое распределение молекулярной массы, обеспечивающие хорошие физические свойства полиуретана. Несмотря на то, что предшествующими способами в данной области техники предусматривается предотвращение непрерывного добавления стартеров, нами, к удивлению, было обнаружено, что непрерывное добавление стартеров в случае DMC-катализированного синтеза полиолов не ведет к получению полиолов с широким распределением молекулярных масс.

Настоящее изобретение включает полиэфирполиолы, полученные посредством непрерывного добавления эпоксида и, как минимум, около 2 экв.% S_c в процессе DMC-катализированного синтеза полиолов. Эти полиолы наделяют полиуретановые композиции вызывающими удивление и

представляющими ценность преимуществами. В частности, в состав упомянутых полиолов входит меньшая, по сравнению с предшествующими DMC-катализированными полиолами, доля хвостовой фракции высокой молекулярной массы (т.е. полиола, имеющего среднечисленную молекулярную массу, превышающую приблизительно 100000).

Изобретатель, к собственному удивлению, обнаружил, что полиолы, имеющие уменьшенное количество хвостовой фракции высокой молекулярной массы, намного легче вводятся в композиции полиуретановых систем, особенно эластичных и формованных пенополиуретанов, и обеспечивают более прогнозируемые характеристики и технологические свойства. Результаты, полученные изобретателем, показывают, что изменения свойств пенополиуретанов, часто наблюдавшиеся в случае DMC-катализированных полиолов,

обусловлены, главным образом, присутствием даже незначительных количеств хвостовой фракции полиолов высокой молекулярной массы. Полиолы, соответствующие настоящему изобретению, в состав которых входит уменьшенное количество хвостовой фракции с высокой молекулярной массой, по сравнению с полиолами, полученными без непрерывной добавки стартера, обеспечивают улучшенные технологические свойства, вызывают меньшее количество проблем, связанных с жесткостью пены либо с ее разрушением, и обеспечивают получение эластичных и формованных пенополиуретанов с великолепными физическими свойствами.

Полиуретан может быть получен путем взаимодействия полиэфирполиола с изоцианатом, в качестве которого может быть использован любой из известных изоцианатов, пригодных для получения полиуретанов, при условиях, обычно используемых при получении полиуретанов.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1-5 представлены результаты гель-проникающего хроматографического (GPC) анализа образцов полиэфирполиола, полученного посредством

DMC-катализированных способов, соответствующих настоящему изобретению, с использованием непрерывного добавления стартера (фиг.1-3) либо сравнительных способов (фиг.4-5). Фигуры подробнее поясняются в представленных далее Примере 5, Сравнительном Примере 6 и Примере 18.

Подробное описание изобретения

Способ, соответствующий настоящему изобретению, включает получение полиэфирполиола посредством полимеризации эпоксида в присутствии двойного металлоцианидного (DMC) катализатора, непрерывно добавляемого стартера (S_c) и, факультативно, исходно загруженного стартера (S_i).

В общем, в способе может быть использован любой эпоксид, полимеризуемый с помощью DMC катализатора. К числу предпочтительных эпоксидов относятся этиленоксид, пропиленоксид, бутиленоксид (например, 1,2-бутиленоксид, изобутиленоксид), оксид стирола и т.п., а также их смеси. В данной области техники

хорошо известно, что в результате полимеризации эпоксидов с помощью DMC катализаторов и стартеров, в состав которых входят гидроксильные группы, получают полиэфирполиолы.

В способ, соответствующий настоящему изобретению, могут включаться другие мономеры, сополимеризующиеся с эпоксидом в присутствии DMC катализатора, для получения эпоксидных полимеров других типов. Например, эпоксиды сополимеризуются с оксетанами (что раскрывается в патенте США 3404109) с образованием полиэфиров либо с ангидридами с образованием полиэфиров либо простых и сложных полиэфиров (что раскрывается в патентах США 5145883 и 3538043).

Катализатором является двойной металлоцианидный (DMC) катализатор. Для использования в этом способе пригоден любой DMC катализатор, известный в данной области техники. К этим общеизвестным катализаторам относятся продукты реакции водорастворимой соли металла (например, хлорида цинка) и водорастворимого цианида металла (например, гексацианокобальтата калия). Получение подходящих DMC катализаторов описано во многих источниках, в том числе, например, в патентах США 5158922, 4477589, 3427334, 3941849, 5470813 и 5482908, которые включены в настоящее описание ссылкой. Особо предпочтительными DMC катализаторами являются гексацианокобальтаты цинка.

В состав DMC катализатора входит органический комплексообразователь. Как раскрывается в предшествующих источниках, комплексообразователь необходим для активного катализатора. Предпочтительными комплексообразователями являются водорастворимые органические соединения, в состав которых входит гетероатом, которые могут образовывать комплексные соединения с DMC соединением. Особо предпочтительными комплексообразователями являются водорастворимые алифатические спирты. Наиболее предпочтительным является третбутиловый спирт. В состав DMC катализатора, как описано в патенте США 5482908, наряду с органическим комплексообразователем, может входить полиэфир.

Предпочтительными DMC катализаторами для использования в упомянутом способе являются высокоактивные катализаторы, например, описанные в патентах США 5482908 и 5470813. Высокая активность позволяет использовать катализаторы в очень малых концентрациях, предпочтительно, в концентрациях, достаточно низких для того, чтобы исключить необходимость удаления катализаторов из готовых полиэфирполиоловых продуктов.

В процессе, соответствующем настоящему изобретению, используется непрерывно добавляемый стартер (S_c). В традиционных процессах получения полиолов, в том числе в KOH-катализированном и DMC-катализированном процессах, катализатор и весь объем стартера, предназначенный для использования, загружают в реактор в начале полимеризации с последующим непрерывным добавлением

эпоксиды. В противоположность этому, в процессе, соответствующем настоящему изобретению, при добавлении эпоксиды непрерывно добавляется, как минимум, около 2 экв.% общего объема стартера. S_c может смешиваться с эпоксидом либо добавляться в виде отдельного потока.

S_c в предпочтительном варианте, представляет собой воду либо полиол низкой молекулярной массы. Полиолы низкой молекулярной массы, как определяется в этом описании, имеют 1 или более гидроксильных групп и среднечисленную молекулярную массу, приблизительно, менее 300. К числу пригодных полиолов низкой молекулярной массы относятся, например, глицерин, пропиленгликоль, дипропиленгликоль, этиленгликоль, триметилпропан, сахароза, сорбит, трипропиленгликоль и т.п., а также их смеси. Предпочтительными непрерывно добавляемыми стартерами являются вода, пропиленгликоль, дипропиленгликоль, глицерин и триметилпропан. S_c может быть также полиол, имеющий среднечисленную молекулярную массу, приблизительно, более 300 и менее среднечисленной молекулярной массы целевого полиолового продукта. В состав S_c может входить весь используемый объем стартера; таким образом, способ, соответствующий настоящему изобретению, может использоваться для получения DMC-катализированного полиола только из основного стартера, например пропиленгликоля либо глицерина.

Стартерами S_c могут быть также другие активные соединения, включающие водород, известные как инициаторы DMC-катализируемой полимеризации эпоксидов, в том числе, например, спирты, тиолы, альдегиды и кетоны, в состав которых входят енолизируемые водороды, малоновые эфиры, фенолы, карбоновые кислоты и ангидриды, ароматические амины, ацетилены и т.п., а также их смеси. Примеры подходящих активных соединений, включающих водород, представлены в патентах США 3900518, 3941849 и 4472560, которые включены в настоящее описание в качестве ссылки.

Количество используемого S_c составляет, как минимум, около 2 экв.% от общего используемого количества стартера. Общее количество стартера (S_t) составляет непрерывно добавляемый стартер (S_c) плюс объем исходно загруженного стартера (S_i). Таким образом, $S_t = S_c + S_i$. Эквивалентный процент (экв. %) непрерывно добавляемого стартера равняется $[S_c / (S_c + S_i)] \cdot 100$. Количество S_c , используемое в конкретном случае, зависит от многих факторов, в том числе, от размеров реактора, целевой молекулярной массы, природы S_c , причин использования S_c и других факторов. Например, если S_c используют только для ликвидации полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы в традиционном во всех остальных отношениях способе DMC-катализируемого получения полиола, необходимое количество S_c может быть небольшим; количество S_c , используемое с этой целью, в предпочтительном случае, составляет, приблизительно, от 2 до 10 экв.%. И, наоборот, может возникнуть

необходимость в добавлении большей части либо всего объема стартера в виде S_c , в частности, когда необходимо удаление полиолового стартера на основе KOH.

S_c может добавляться непрерывно в любой необходимый момент в процессе полимеризации. Например, поначалу может быть добавлен чистый эпексид с последующим непрерывным добавлением эпексида и S_c . В ином варианте, S_c добавляется с эпексидом на начальных стадиях полимеризации с последующим добавлением чистого эпексида. Последний упомянутый вариант иллюстрируется Примером 19.

Способ, соответствующий настоящему изобретению, факультативно включает исходно загруженный стартер (S_i), который может быть таким же либо отличаться от непрерывно добавляемого стартера. Исходно загруженный стартер может быть "остатком" предшествующего процесса получения полиола. Например, с помощью DMC катализа можно получить полиоксипропилендиол, имеющий молекулярную массу 2000 (2К диол), затем удалить 90% продукта. 10% "остаток" 2К диола может использоваться в качестве S_i для получения другой партии 2К диола (либо диола большей молекулярной массы). "Остаточный" процесс иллюстрирует представленный ниже Пример 7.

В общем, S_i представляет собой полиол, имеющий среднечисленную молекулярную массу меньше либо равную среднечисленной молекулярной массе полиолового продукта, полученного из S_i . Кроме того, S_i , в общем, имеет гидроксильное число, превосходящее либо равное гидроксильному числу целевого полиолового продукта. S_i может быть полиолом низкой молекулярной массы, например глицерином либо пропиленгликолем, при условии, что количество, используемое в качестве S_i , меньше количества, достаточного для дезактивации DMC катализатора. В более предпочтительном варианте, однако, S_i , в случае его использования, может представлять собой полиол более высокой молекулярной массы и иметь номинальное количество функциональных гидроксильных групп полиола, подлежащего получению. Предпочтительными S_i являются полиэфирполиолы, имеющие среднее количество функциональных гидроксильных групп от 1 до 8, среднечисленные молекулярные массы в пределах, приблизительно, 400-30000 и гидроксильные числа в пределах, приблизительно, от 560 до 5 мг KOH/g.

При включении S_i в способ, соответствующий настоящему изобретению, используемое количество зависит от многих факторов, включая, например, размеры реактора, природу S_i , молекулярные массы S_i и целевого продукта, причины использования S_i и другие факторы. В предпочтительном варианте, количество S_i , в случае его использования, находится в пределах, приблизительно, от 1 до 98 экв. % от общего используемого объема стартера. До 98 экв.% S_i может использоваться, например, в случае применения его для

ликвидации полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы при получении полиолов с помощью традиционного во всех иных отношениях DMC-катализированного способа. С другой стороны, S_i может быть полностью исключен либо использован в незначительных количествах, когда целью является получение полиолового продукта, главным образом, из непрерывно добавляемого стартера.

Процесс, соответствующий настоящему изобретению, может осуществляться в присутствии инертного растворителя. Предпочтительными инертными растворителями являются алифатические и ароматические углеводороды (например, толуол, гексаны) и эфиры (например, тетрагидрофуран). Часто необходимо получить первоначальную партию полиола, используя инертный растворитель, в частности, когда стартер представляет собой, главным образом, непрерывно добавляемый стартер. Последующие партии полиола можно в последующем получать, используя "остаточный" способ.

Как будет понятно специалистам в данной области техники, существует множество приемлемых путей использования способа, соответствующего настоящему изобретению, причем каждый из них имеет свои собственные преимущества. Общей особенностью для всех видоизменений способа является постоянное добавление, как минимум, 2 экв.% стартера в процессе полимеризации эпексида. Далее иллюстрируется всего несколько вариаций на данную тему.

Началом одного из способов использования способа, соответствующего настоящему изобретению, является традиционный способ получения полиолового стартера. Например, глицерин пропоксилируется для получения пропоксилированного глицеринполиолового стартера с молекулярной массой в несколько сотен, и продукт очищается для удаления остаточных количеств KOH. После этого упомянутый полиоловый стартер объединяют с DMC катализатором и активируют некоторым количеством пропиленоксида. Дополнительное количество пропиленоксида, в состав которого входит небольшое количество воды, пропиленгликоля либо глицерина (S_c), добавляют для получения полиэфирполиолового продукта молекулярной массой несколько тысяч. S_c включает, приблизительно, от 2 до 10 экв. % от общего используемого объема стартера. В состав конечного полиэфиртриолового продукта входит уменьшенное количество полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы (т.е. полиола, имеющего среднечисленную молекулярную массу, приблизительно, более 100000, судя по результатам измерений, выполненных посредством гель-проникающей хроматографии с использованием детектора рассеяния света) по сравнению с полиолами, полученными без постоянного добавления стартера. Подобный вариант иллюстрируют представленные далее примеры 8-10 и 12-15.

Описанные ранее способы могут использоваться для получения продукта, в состав которого входит смесь

полиэфиртриола и полиэфирдиола. Подобные смеси часто необходимы в составе полиуретановых продуктов с улучшенными физическими свойствами. В подобном варианте непрерывно добавляемым стартером является диол, например пропиленгликоль либо смесь триола/диола (например, глицерина и пропиленгликоля). В состав конечного полиолового продукта входит необходимая пропорция полиэфирдиоловых и триоловых компонентов. Примеры 12-15 иллюстрируют применение способа для получения триолово/диоловых смесей.

В другом способе, соответствующем настоящему изобретению, большая часть либо весь объем стартера в целом непрерывно добавляют вместе с эпексидом к реакционной смеси, в состав которой входит активный DMC катализатор. Этот способ, исключая необходимость получения полиолового стартера из КОН, иллюстрируется в Примерах 1-5. Изначально в состав реакционной смеси входит только DMC катализатор и растворитель (например, толуол) без S_i . После активации катализатора к реакционной смеси непрерывно добавляют эпексид, в состав которого входит небольшое количество воды либо полиолового стартера (S_c) небольшой молекулярной массы. После этого часть реакционного продукта используется как стартер (S_i) для дополнительной полимеризации. Таким образом, DMC-катализированные полиолы успешно получают с использованием традиционных полиоловых стартеров низкой молекулярной массы, например пропиленгликоля либо глицерина, непрерывно добавляя их к реакционной смеси; в противоположность этому, эти стартеры не используют в традиционных способах (в которых весь стартер загружают с самого начала) из-за склонности этих стартеров к дезактивации DMC катализаторов.

Возможность непрерывного добавления почти любого необходимого количества стартера имеет важные последствия для эффективности процесса. Размеры реактора и исходные материалы, как правило, ограничивают "коэффициент накопления", который может использоваться для получения конкретного продукта. Подобные ограничения по коэффициенту накопления в значительной степени ликвидируются способом, соответствующим настоящему изобретению.

Предположим, например, что мы хотим получить 100 галлонов (388,533 л) полиоксипропилендиола с молекулярной массой 4000 (4К диол) из диолового стартера с молекулярной массой 2000 (2К диол). Согласно традиционному способу, в реактор загружают около 50 галлонов (189,266 л) 2К диола и DMC катализатора и добавляют пропиленоксид для получения 100 галлонов 4К диола. Эффективность процесса ограничивается коэффициентом накопления 2 (100 галлонов/50 галлонов); половина объема реактора оказывается необходимой только для стартера.

Рассмотрим, каким образом способ может быть усовершенствован с помощью непрерывного добавления стартера; в одном из способов, соответствующих настоящему изобретению, в наш реактор загружается

всего 10 галлонов (37,853 л) 2К диолового стартера для получения 100 галлонов 4К диолового продукта (коэффициент накопления 10/1). Двадцать процентов (20 галлонов (75,707 л)) конечного 4К диолового продукта получают из 2К диолового стартера. Остальная потребность в стартере покрывается посредством включения 1,6% (мас.) пропиленгликоля в подаваемый пропиленоксид. Таким образом, 80 галлонов (302,826 л) конечного продукта составляет 4К диол, полученный из пропиленгликоля, добавленного в виде S_c . В целом, способ, соответствующий настоящему изобретению, обеспечивает лучшее использование реактора и сокращает необходимое количество сравнительно дорогого 2К диолового стартера. Ликвидируются присущие получению 4К диола из 2К диола ограничения по коэффициенту накопления: мы берем традиционный коэффициент накопления и диоловый стартер (молекулярная масса до 4К) и непрерывно добавляем вычисленное количество стартера (S_c) с эпексидом для получения 4К диолового продукта.

Способ, соответствующий настоящему изобретению, наряду с преимуществами по эффективности, описанными в представленном выше примере, имеет еще целый ряд преимуществ. Во-первых, настоящее изобретение позволяет использовать воду и полиоловые стартеры низкой молекулярной массы для DMC-катализированного синтеза полиолов. В противоположность этому, в традиционном DMC-катализированном способе получения полиолов используются комплексные стартеры (например, пропоксиглицирин), для избежания проблем, обусловленных медленным иницированием в случае использования полиоловых стартеров низкой молекулярной массы.

Во-вторых, поскольку в качестве стартера может использоваться вода либо полиол небольшой молекулярной массы, способ ликвидирует необходимость в синтезировании дорогостоящего полиолового стартера более высокой молекулярной массы посредством КОН катализа в отдельном, специально предназначенном для этого реакторе. Такие полиоловые стартеры требуют удаления остатков КОН перед их использованием для запуска DMC-катализированного синтеза, поскольку основания дезактивируют DMC катализаторы. Таким образом, для получения стартерного полиола, который мог бы продуктивно использоваться с DMC катализатором, оказывается необходимым традиционное КОН-полиольное звено, обладающее очищающими способностями. В целом, способ, соответствующий настоящему изобретению, преодолевает упомянутое основное ограничение традиционного DMC-катализированного синтеза полиолов.

В-третьих, способ, соответствующий настоящему изобретению, неожиданно, позволяет получать полиэфирполиолы, имеющие узкое распределение молекулярной массы, необходимое для обеспечения хороших физических свойств полиуретанов. В способах, используемых в данной области техники, в целом, указывается, что непрерывное добавление стартеров в

КОН-катализируемом способе приведет к получению полиолов, имеющих очень широкое распределение молекулярной массы. Изобретатель, к собственному удивлению, обнаружил, что непрерывное добавление стартера, в случае DMC-катализируемого синтеза полиолов, позволяет получать полиолы с узким распределением молекулярных масс (см. Пример 5 и Сравнительный пример 6).

Способ, соответствующий настоящему изобретению, может использоваться для получения разнообразных полиэфирполиоловых продуктов. Эти полиолы, в предпочтительном варианте, имеют среднечисленную молекулярную массу в пределах, приблизительно, от 400 до 30000, в более предпочтительном варианте, приблизительно, от 500 до 10000. Эти полиолы имеют среднее количество функциональных гидроксильных групп в пределах, приблизительно, от 1 до 8, в предпочтительном варианте, приблизительно, от 2 до 3. В дополнение к этому, упомянутые полиолы, в предпочтительном варианте, имеют гидроксильное число в пределах, приблизительно, от 560 до 5 мг КОН/г, в более предпочтительном варианте, приблизительно, от 280 до 15 мг КОН/г. Упомянутые полиолы имеют низкую степень ненасыщенности, по сравнению с полиолами, полученными с использованием КОН. В предпочтительном варианте, упомянутые полиолы имеют степень ненасыщенности, приблизительно, менее 0,02 мэк/г, в более предпочтительном варианте, приблизительно, менее 0,008 мэк/г.

Настоящее изобретение включает полиэфирполиолы, полученные с помощью способа, соответствующего настоящему изобретению. Полиолы получают посредством непрерывного добавления эпоксида и, как минимум, около 2 экв.% S_c в процессе DMC-катализируемого синтеза полиолов. Эти полиолы наделяют полиуретановые композиции преимуществами, вызывающими удивление и представляющими ценность. В частности, в состав этих полиолов входит сокращенный объем полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы, по сравнению с предшествующими DM C-катализируемым и полиолами.

Количество полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы может определяться количественно посредством анализа средствами гель-проникающей хроматографии (GPC) с использованием детектора рассеяния света (см. Пример А). Благодаря этому в образцах, полученных с помощью способа, соответствующего настоящему изобретению, мы наблюдаем значительно сокращенные уровни полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы. "Полиоловая хвостовая фракция высокой молекулярной массы" представляет собой часть полиолового продукта, имеющую среднечисленную молекулярную массу, приблизительно, более 100000, судя по результатам измерения с помощью GPC, как описано в Примера А. Выгодным оказывается непрерывное добавление в процессе полимеризации даже 2 экв.% упомянутого стартера.

В общем, количество полиоловой

хвостовой фракции высокой молекулярной массы в образцах полиолов, полученных с помощью способа, соответствующего настоящему изобретению, зависит от молекулярной массы продукта; пропорционально большее количество хвостовой фракции высокой молекулярной массы присутствует в полиолах, имеющих более высокие среднечисленные молекулярные массы. В случае

полимеризации при 130°C с типичной продолжительностью добавления эпоксида, составляющей 6 часов, зависимость между количеством полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы и среднечисленной молекулярной массой полиолового продукта, выражается, приблизительно, следующим образом:

$$y = P_z x^2$$

где: y - количество полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы в частях на миллион (ppm), x - среднечисленная молекулярная масса полиолового продукта, деленная на 1000, а значение P_z находится в пределах, приблизительно, от 30 до 40. Приблизительное количество хвостовой фракции, вычисленное для полиоксипропилендиола с молекулярной массой 8000, например, составляло бы $35 \cdot (8000/1000)^2 = (35)(64) = 2240$. Это значение хорошо коррелирует с экспериментально измеренным значением, составляющим, приблизительно, 2000 ppm. Как показано в Таблице 3, при ускоренном добавлении эпоксида (более напряженные условия) образуется большее количество хвостовой фракции.

Количество полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы в полиоловом образце может измеряться непосредственно с помощью GPC, как описывалось ранее. Иным способом определения количества хвостовой фракции является исследование полиолового образца с помощью "критического испытания на вспенивание". При проведении упомянутого испытания, пенополиуретан получают посредством приготовления чувствительной композиции, которая обеспечивает разрушение пены в том случае, когда уровень полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы в образце, имеющем среднечисленную молекулярную массу около 3000, превысит приблизительно 300 ppm. Подробнее испытание на вспенивание описано в Примере В. Испытание на вспенивание предоставляет важную информацию относительно вероятности получения удачных и предсказуемых характеристик в промышленных композициях пенополиуретанов.

Изобретатель, к собственному удивлению, обнаружил, что полиолы, имеющие уменьшенное количество хвостовой фракции высокой молекулярной массы, намного легче вводятся в композиции полиуретановых систем, особенно эластичных и формованных пенополиуретанов, поскольку они обеспечивают более прогнозируемые характеристики и технологические свойства. Результаты, полученные изобретателем, показывают, что изменения характеристик пенополиуретанов, ранее наблюдавшиеся в случае DMC-катализируемых полиолов,

обусловлены, главным образом, присутствием даже незначительных количеств хвостовой фракции полиолов высокой молекулярной массы. Полиолы, соответствующие настоящему изобретению, в частности, те из них, которые имеют гидроксильное число в пределах, приблизительно, 50-60 мг КОН/г и в состав которых входит, приблизительно, менее 300 ppm хвостовой фракции высокой молекулярной массы, судя по измерениям, выполненным с помощью гель-проникающей хроматографии, обеспечивая улучшенные технологические свойства, вызывают меньшее количество проблем, связанных с жесткостью пены либо ее разрушением, и обеспечивают получение эластичных и формованных пенополиуретанов с великолепными физическими свойствами.

Нижеследующие примеры просто иллюстрируют настоящее изобретение; специалистам в данной области техники будут очевидны многочисленные вариации, которые могут осуществляться в пределах духа настоящего изобретения и объема пунктов прилагаемой формулы изобретения.

Примеры 1-2

Получение полиэфирполиолов посредством DMC катализа и непрерывного добавления стартера

Комплексный катализатор на основе цинка гексацианокобальтата/третбутилового спирта (30 мг), приготовленный, как описано в Примерах 8-11 EP-A-0743093, суспендировали в количестве толуола (200 мл), достаточном для обеспечения работы мешалки в реакторе емкостью 1 литр, изготовленном из нержавеющей стали. В реактор добавляли пропиленоксид, в состав которого входило 1,9% (мас.) пропиленгликоля (20 г), и смесь нагревали до 130°C для активации катализатора. В этом примере пропиленгликоль является "непрерывно добавляемым стартером" или "S_c".

Давление в реакторе падает через 2-3 минуты, что свидетельствует о активации катализатора. В реактор в течение 2,5 часа при 130°C непрерывно добавляют дополнительное количество смеси пропиленоксида/пропиленгликоля (280 г; 1,9% (мас.) пропиленгликоля). Толуол удаляют посредством десорбирования под вакуумом. В реактор в течение последующих 2,5 часа при 130°C непрерывно добавляют дополнительное количество смеси пропиленоксида/пропиленгликоля (300 г). В результате образуется 4К диол (гидроксильное число = 28 мг КОН/г), уровень DMC катализатора в котором составляет 50 ppm. Половину этого продукта (300 г) удаляют из реактора и анализируют (см. Пример 1, Таблица 1).

К оставшимся 300 г 4К диола (в состав которого входит 50 ppm активного DMC катализатора) в течение 5 часов при 130°C непрерывно добавляют дополнительное количество смеси пропиленоксида/пропиленгликоля (300 г; 1,9% (мас.) пропиленгликоля). (В этом примере, пропиленгликоль является "S_c", в то время, как 4К диол, полученный в Примере 1 и оставленный в реакторе, представляет собой "S_i" или "исходно загруженный стартер".)

Полученным продуктом является 4К диол (гидроксильное число = 28 мг КОН/г), уровень DMC катализатора в котором составляет 25 ppm. Диоловый продукт удаляется и анализируется (см. Пример 2, Таблица 1).

Примеры 3-5

Получение полиэфирполиолов посредством DMC катализа и непрерывного добавления стартера

Общий способ Примеров 1-2 используется для получения 8К диола (из воды), 6К триола (из глицерина) или 2К диола (из пропиленгликоля).

300 г 8К диола (гидроксильное число = 14 мг КОН/г), в состав которого входит 50 ppm активного катализатора на основе цинка гексацианокобальтата, используется в качестве S_i (исходно присутствующего стартера) для получения следующего 8К диола следующим образом. В течение 2 часов при 130°C к смеси полиолового стартера/катализатора (S_i) непрерывно добавляется пропиленоксид (300 г), в состав которого входит 0,20% (мас.) воды. (В данном случае "S_c"-вода). Полученным продуктом является 8К диол (гидроксильное число = 13,5 мг КОН/г), уровень DMC катализатора в котором составляет 25 ppm. Продукт удаляют и анализируют (Пример 3, Таблица 1).

Подобным же образом, 300 г 6К триола (гидроксильное число = 28 мг КОН/г) используется в качестве S_i для получения следующего 6К триола. В течение 2 часов при 130°C к S_i непрерывно добавляют пропиленоксид (300 г), в состав которого входит 1,5% (мас.) глицерина. (В данном случае "S_c"-глицерин). Полученным продуктом является 6К триол (гидроксильное число = 27,7 мг КОН/г), уровень DMC катализатора в котором составляет 25 ppm. (Пример 4, Таблица 1).

2К диол получают, как описано ранее, из 300 г 2К диола, в состав которого входит 50 ppm активного катализатора на основе цинка гексацианокобальтата (S_i). Непрерывно добавляемым стартером, S_c, является пропиленгликоль. Пропиленоксид (300 г), в состав которого входит 3,8% (мас.) пропиленгликоля, непрерывно добавляется, как описывалось ранее. Продуктом является 2К диол (гидроксильное число = 56,2 мг КОН/г), уровень DMC катализатора в котором составляет 25 ppm. (Пример 5, Таблица 1).

На фиг. 2 представлена гель-проникающая хроматограмма исходно загруженного 2К стартера (S_i). На фиг. 3, которая, практически, идентична фиг. 2, представлена гель-проникающая хроматограмма 2К полиолового продукта, полученного из 2К S_i.

Сравнительный пример 6

Влияние непрерывного добавления стартера: КОН катализ

В этом примере описана попытка получения 2К диола из 300 грамм 1,4 К диола, в состав которого входит 2500 ppm катализатора на основе калия гидроксида. Вначале 1,4К стартер был получен традиционным способом путем добавления пропиленоксида к полиоксипропилендиолу (молекулярная масса 425) посредством КОН катализа. 1,4К диол имел гидроксильное число = 80 мг КОН/г, Mn=1476; максимальную молекулярную массу = 1683 и Mw/Mn=1,11.

На фиг. 4 представлена гель-проникающая хроматограмма 1,4К диолового стартера.

Как и в Примере 5, непрерывно добавляемым стартером, S_c , является пропиленгликоль. В течение 4 часов к смеси КОН/1,4К полиола непрерывно добавляли пропиленоксид (300 г), в состав которого входит 3,8% (мас.) пропиленгликоля. Продуктом является 2К диол (гидроксильное число = 64,2 мг КОН/г). См. Сравнительный пример 6, Таблица 1. На фиг. 5 представлена гель-проникающая хроматограмма 2К диолового продукта.

Как наглядно показано на фиг. 4 и 5, в результате непрерывного добавления стартера в случае КОН-катализированного процесса образуется мультидисперсный продукт, имеющий широкое распределение молекулярной массы. Специалист ожидал бы подобных же результатов и в случае DMC-катализированного процесса, в котором производится непрерывное добавление стартера. На удивление, однако, непрерывное добавление пропиленгликоля к S_i в процессе DMC-катализированной полимеризации приводит к образованию монодисперсного продукта. (Сравни фиг. 4 и 5 с фиг. 2 и 3).

Пример 7

"Остаточный" способ получения полиэфирдиола с использованием непрерывного добавления стартера

4К полиоксипропилендиол получают традиционным способом из комплексного катализатора на основе цинка гексацанокобальтата/третбутилового спирта, пропиленоксида и полиэфирдиолового стартера (молекулярная масса 725, гидроксильное число = 155 мг КОН/г). Полиэфирдиоловый стартер представляет собой очищенный продукт, полученный из пропиленгликоля и пропиленоксида посредством КОН катализа. Посредством добавления пропиленоксида в течение 3,3 часа при 130°C к диолу (молекулярная масса 725) и DMC катализатору был получен 4К диол, в состав которого входило 125 ppm DMC катализатора. Продукт имел гидроксильное число = 30 мг КОН/г; степень ненасыщенности = 0,0049 мэк/г; $M_w=3960$; $M_n=3700$; и $M_w/M_n=1,07$.

Из реактора удаляли около 80% продукта. Остальную часть 4К диола ("остаток", около 150 г) использовали, как стартер (S_i) для следующего цикла полимеризации. В течение 5 часов при 130°C к "остатку" 4К диола непрерывно добавляют пропиленоксид (600 г), в состав которого входит 1,8% (мас.) пропиленгликоля. В данном случае, S_c - пропиленгликоль. Полученным продуктом является 4К диол, уровень DMC катализатора в котором составляет 25 ppm. Продукт имеет гидроксильное число = 29 мг КОН/г; степень ненасыщенности = 0,0049 мэк/г; $M_w=4600$; $M_n=3930$; и $M_w/M_n=1,17$.

Примеры 8-10

Влияние непрерывного добавления 5-22% стартера (воды)

8К полиоксипропилендиол получают из исходно загруженного 2К полиоксипропилендиола (S_i) и пропиленоксида, в состав которого входят различные количества воды, следующим образом.

В реактор из нержавеющей стали

емкостью 1 литр загружают комплекс цинка гексацанокобальтата/третбутилового спирта (0,015 г, 25 ppm в готовом полиоле) и 2К полиоксипропилендиол (S_i) (PPG-2025 диол, использованное количество указано в Таблице 2). В реактор добавляют пропиленоксид (S_c), содержащий различные количества воды (от 125 до 500 ppm, см. Таблицу 2) (20 г), и смесь нагревают при 130 °C для активации катализатора. После падения давления (через 5-10 минут) в реактор в течение 1 часа добавляют оставшееся количество смеси пропиленоксида/воды. (Это очень быстрое добавление пропиленоксида, по сравнению с обычным промышленным процессом, следствием которого, как полагают, является получение продуктов, имеющих относительно широкое распределение молекулярной массы). Вода в пропиленоксиде представляет от 5,5 до 22% от общего использованного количества стартера. Продуктом в каждом случае является 8К полиоксипропилендиол (см. Примеры 8-10, Таблица 2).

Сравнительный пример 11

Без непрерывного добавления стартера

Используется методика Примеров 8-10, за исключением того, что используется пропиленоксид, не содержащий дополнительной воды. Таким образом, единственным присутствующим стартером является 2К полиоксипропилендиол, загруженный с самого начала (S_i). В течение 1 часа, как описывалось ранее, добавляют пропиленоксид; 8К диол выделяют и определяют его характеристики (см. Сравнительный пример 11, Таблица 2).

Результаты Примеров 8-10 и Сравнительного примера 11 демонстрируют вызывающие удивление и представляющие ценность преимущества непрерывного добавления от 5,5 до 22% стартера в виде воды. Непрерывное добавление воды обеспечило получение 8К полиоксипропилендиолового продукта, имеющего существенно более узкое распределение молекулярной массы и значительно сниженную вязкость (см. Таблицу 2).

Примеры 12-15

Влияние непрерывного добавления 2-9% стартера

Методика Примеров 8-10, в общем, использовалась на объеме 38 л (10 галлонов) для получения полиолов, пригодных для получения эластичных полиуретановых пластин (триолы, все вторичные гидроксильные концевые группы, гидроксильное число = 52 мг КОН/г).

Исходно присутствующим стартером, S_i , является LHT-240 триол (аддукт глицерина/пропиленоксида, гидроксильное число = 240 мг КОН/г). Катализатором является комплекс цинка гексацанокобальтата/третбутилового спирта, используемый в количестве 25 ppm в готовом полиоле. После активации катализатора при 130°C в течение около 4 часов при 130°C добавляется смесь пропиленоксида и этиленоксида (около 20% (мас.) этиленоксида) до достижения гидроксильного числа около 69 мг КОН/г. В конце полимеризации в течение 2 часов при 130°C вводится замыкающая 25% порция

пропиленоксида. В Примерах 12 и 13 как в смесь пропиленоксида/этиленоксида, так и в замыкающую 25% порцию пропиленоксида включается вода (200-500 ppm). В Примерах 14 и 15, одновременно со смесью пропиленоксида/этиленоксида (PO/EO) и замыкающей порцией пропиленоксида (PO), но отдельным потоком, добавляется пропиленгликоль (2000 ppm). Добавленная вода либо пропиленгликоль представляют от 2 до 9% от общего использованного количества стартера. Общее время подачи эпоксидов составляет 3-6 часов. Гидроксильные числа образовавшихся полиэфиртриолов составляют около 52 мг КОН/г (см. Таблицу 3). Эти продукты действительно являются смесями триола/диола, поскольку добавление пропиленоксида к воде либо пропиленгликолю вызывает повышение содержания диола в этих материалах.

Каждый из этих образцов полиолов подвергается "критическому испытанию на вспенивание", описанному в Примере А (далее). "Прохождение" испытания на вспенивание означает, что полиоловый образец включает, приблизительно, менее 300 ppm полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы, т.е. полиола, имеющего среднечисленную молекулярную массу, приблизительно, больше 100000, судя по результатам измерений посредством гель-проникающей хроматографии (GPC). Содержание полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы в каждом образце также оценивалось на основании анализа, выполненного средствами гель-проникающей хроматографии.

Сравнительные примеры 16 и 17

Без непрерывного добавления стартера Используется методика Примеров 12-15, за исключением того, что 25% пропиленоксида, добавленные в качестве замыкающей порции, не содержат ни воды, ни пропиленгликоля. Продуктом являются полиэфиртриолы, гидроксильные числа которых составляют около 52 мг КОН/г.

Оба упомянутые образца не прошли "критического испытания на вспенивание" Примера А. Этот результат позволяет предположить, что в состав полиолов входит, приблизительно, более 300 ppm полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы. Результаты гель-проникающей хроматографии подтверждают присутствие более чем 200 ppm полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы (см. Таблицу 3).

Пример 18

Получение 4К диола посредством непрерывного добавления воды

В этом примере 4К полиоксипропилендиол получают, используя воду в качестве S_c и PPG-725 диол в качестве S_i. Вода составляет 33% от общего использованного количества стартера.

В реактор загружают PPG-725 диол (150 г) и комплекс цинка гексацианокобальтата/третбутилового спирта (0,030 г, приготовленный, как описано в Примерах 8-11 EP-A-0743093. Катализатор активируют при 130°C чистым пропиленоксидом (22 г). Давление в реакторе в течение 15 минут падает от 145 до 83 КПа (с 21 фунта/кв. дюйм до 12 фунтов/кв. дюйм),

свидетельствуя о активации катализатора. После этого добавляют пропиленоксид, содержащий воду (1500 ppm, 0,15% (мас.), 3 г/мин) до тех пор, пока добавленными не окажутся, в целом, 450 г.

Половину полиолового продукта (около 300 г) из реактора удаляют и дополнительно добавляют 300 г пропиленоксида, в состав которого входит 1500 ppm воды. Полученный полиэфирполиол имеет гидроксильное число = 26 мг КОН/г; степень ненасыщенности = 0,047 мэк/г; M_n=4272; M_w=4478; M_{макс}=4278 и M_w/M_n= 1,048. На фиг. 1 представлена гель-проникающая хроматограмма упомянутого продукта.

Пример 19

Получение PPG-725 посредством непрерывного добавления

В этом примере показано, каким образом получить PPG-725 диол посредством непрерывного добавления пропиленоксида, в состав которого входит 10% (мас.) пропиленгликоля.

В реактор загружают PPG-425 диол (полиоксипропилендиол, молекулярная масса 425, 150 г) и катализатор на основе цинка гексацианокобальтата/третбутилового спирта (0,075 г, приготовленный, как описано в Примерах 8-11 EP-A-0743093). Катализатор активируют чистым пропиленоксидом (23 г). Давление в реакторе в течение 26 минут снижается и добавляют дополнительное количество пропиленоксида (105 г). На этой стадии предполагаемая молекулярная масса продукта составляет около 725 г/моль. Вместо чистого пропиленоксида начинают подавать смесь пропиленгликоля (10% (мас.)) в пропиленоксиде. Эту смесь (495 г) добавляют со скоростью 4 г/мин. Общее время добавления эпоксида составляет около 2 часов. Упомянутый продукт представляет собой полиоксипропилендиол, молекулярная масса 725, в состав которого входит около 100 ppm активного DMC катализатора.

После этого PPG-725 диол используют в качестве стартера для получения полиоксипропилендиола, молекулярная масса 2900, "традиционным способом", добавляя чистый пропиленоксид (450 г) к 150 г PPG-725 диола со скоростью 4 г/мин.

Пример А

Методика гель-проникающего хроматографирования (GPC)

Полиэфирполиоловые образцы анализируют посредством гель-проникающей хроматографии с использованием нестабилизированного тетрагидрофурана (доступного от компании Burdick and Jackson) в качестве элюента (скорость потока = 1 мл/мин). Прибор включает изократический насос высокого давления Hitachi, автоматический дозатор для ввода проб Hitachi (либо ручной клапанный дозатор), одиночную колонку PLgel 5 мкм MIXED-D 300 • 7,5 мм (доступную от компании Polymer Laboratories) и испарительный детектор рассеяния света Sedex (от компании Richard Scientific). Для ограничения объема пробы, поступающей на детектор, используют электромеханический клапан переключения Valco.

Прибор калибруют для определения времени элюирования стандартных образцов полистирола, номинальная молекулярная масса 100000 (доступны от компании Polymer

Laboratories). Полиоловые образцы получают посредством растворения 1% (в массовом отношении) полиола в тетрагидрофуране. Образцы фильтруют с помощью 0,2 мкм шприца-фильтра и в хроматографическую колонку вводят образцы объемом 250 мкл. В процессе работы хроматографический эфлюент пропускают на детектор на полминуты дольше времени элюирования стандартного полистиролового образца, молекулярная масса 100000 (около 6 минут). К этому моменту остальную часть образца (большая часть материала низкой молекулярной массы) отводят от детектора в сбросный поток. Подачу образца на детектор возобновляют к концу прогона для восстановления нулевой линии.

Площадь полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы (т.е. полиол, элюированный до объема элюирования стандартного полистиролового образца, молекулярная масса 100000) в образце определяется электронным интегрированием. Концентрации хвостовой фракции высокой молекулярной массы вычисляют, используя площадь хвостовой фракции высокой молекулярной массы, площади полистироловых стандартов известной концентрации и зависимость между $\log$ максимальной площади и $\log$ концентрации калибровочной кривой. Представленные значения являются средним двух отдельных измерений одного и того же полиолового образца.

Пример В. Критическое испытание на вспенивание

Традиционные одномоментные эластичные пенополиуретаны смешиваются вручную и выливаются с использованием представленных далее "напряженных" композиций. Композиция определяется, как "напряженная", поскольку ей преднамеренно придана чувствительность к присутствию полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы. Если уровень хвостовой фракции превышает, приблизительно, 200 ppm, как правило, наблюдается разрушение пены.

Сторону В получают из полиолового образца, подлежащего анализу (100 частей, обычно, полиэфиртриол, молекулярная масса 3000), воды (6,5 части), дихлорметана (15 частей), катализатора А-1 (продукт компании Air Products, 0,1 части), катализатора Т-9 (продукт компании Air Products, 0,25 части) и поверхностно-активного вещества L-550 (продукт компании Dow Corning, 0,5 части). Толуилендиизоцианат (78,01 части, индекс NCO/OH 110) быстро добавляют к компонентам стороны В, ингредиенты хорошо смешивают и выливают в коробку. Пена поднимается и отверждается; регистрируют % осадения (либо разрушения).

Предшествующие примеры приведены лишь в качестве иллюстрации; последующие пункты формулы определяют объем настоящего изобретения.

Формула изобретения:

1. Способ, включающий получение полиэфирполиола посредством полимеризации эпоксидов в присутствии (а) двойного металлоцианидного (DMC) катализатора, (b) непрерывно добавляемого стартера S_c , (с) необязательно, исходно

загруженного стартера S_i , где S_c включает, как минимум, около 2 экв. % от общего объема использованного стартера и где эпоксид и S_c непрерывно добавляются в реактор в процессе полимеризации.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что эпоксид выбирают из числа этиленоксида, пропиленоксида, бутиленоксидов и их смесей.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что DMC катализатором является катализатор на основе цинка гексацианокобальтата.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что DMC катализатором является комплексный катализатор на основе цинка гексацианокобальтата/третбутилового спирта.

5. Способ по любому из предшествующих пп.1-4, отличающийся тем, что в состав полученного полиэфирполиола входит уменьшенное количество полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы по сравнению с полиэфирполиолом, полученным без непрерывного добавления стартера.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что в состав S_c входит приблизительно 2-10% от общего объема стартера.

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что S_c выбирают из воды и полиолов низкой молекулярной массы.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что S_c представляет собой полиол низкой молекулярной массы, выбираемый из глицерина, триметилпропана, пропиленгликоля, дипропиленгликоля и трипропиленгликоля.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что S_i включает полиоловый промежуточный продукт, имеющий среднее число гидроксильных функциональных групп приблизительно 2-8, гидроксильное число в пределах приблизительно 28-560 мг КОН/г и среднечисленную молекулярную массу в пределах приблизительно 400-4000.

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что в состав S_i входит часть полиэфирполиола, полученного в процессе предшествующей полимеризации.

11. Полиэфирполиол, полученный посредством DMC катализа, в состав которого входит количество хвостовой фракции высокой молекулярной массы, меньшее, чем у, вычисленное по формуле $y = P_z X^2$, где у - количество полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы в частях на миллион (ppm), X - среднечисленная молекулярная масса полиэфирполиола, деленная на 1000, P_z имеет значение в пределах приблизительно 30-40, где хвостовая фракция имеет среднечисленную молекулярную массу приблизительно более 100000, судя по результатам измерений, выполненным средствами гелепроникающей хроматографии с использованием испарительного детектора рассеяния света и полистироловых стандартов.

12. Полиэфирполиол по п.11, имеющий гидроксильное число в пределах приблизительно 50-60 мг КОН/г и включающий приблизительно менее 300 ppm полиоловой хвостовой фракции высокой молекулярной массы.

13. Полиуретан на основе
полиэфирполиола по любому из пп.11 и 12.

14. Полиуретан по п.13 в форме пены.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

RU 2 1 9 1 7 8 4 C 2

RU 2 1 9 1 7 8 4 C 2

Таблица 1

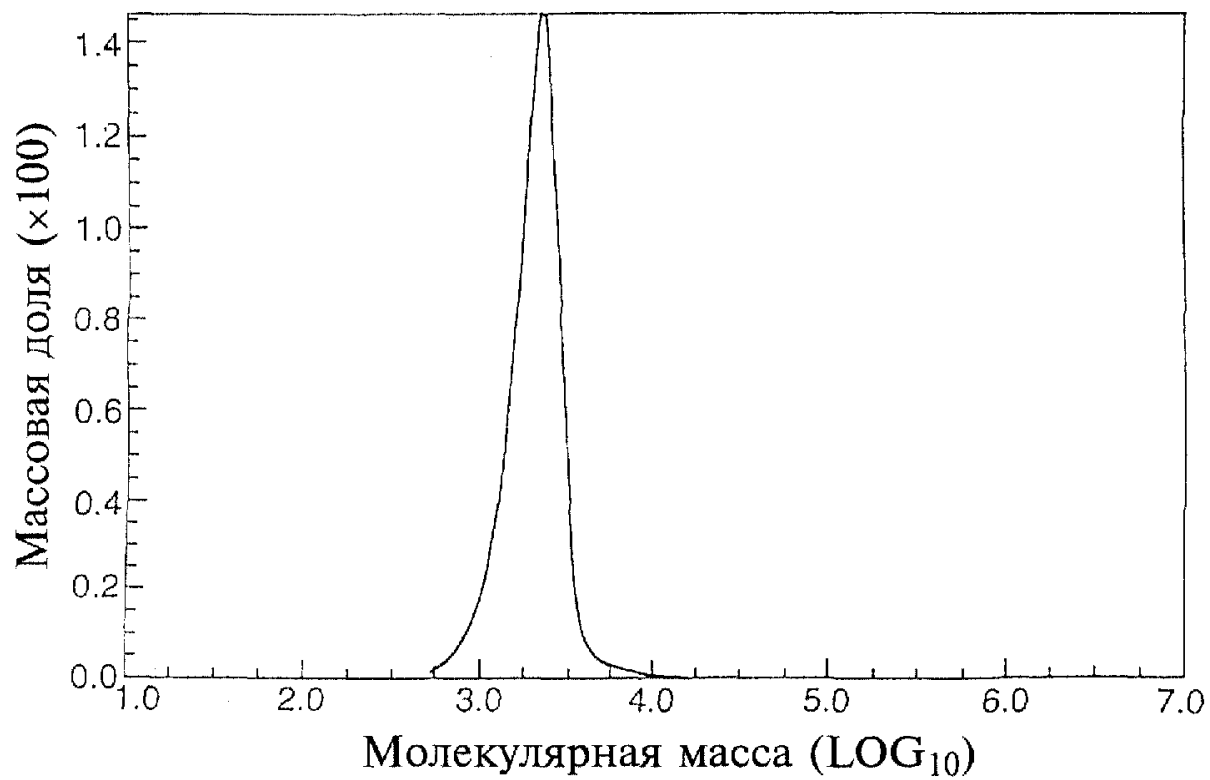
Получение полиэфирполиолов с использованием DMC катализатора и непрерывного добавления									
Пр. №	Исходно загрузенный стартер (S _i)	Непрерывно добавляемый стартер (S _c)	Концентрация S _c в PO % (мас.)	Катализатор	Уровень содержания катализатора (ppm)	Физические свойства полиола			
						Гидроксильное число	Степень ненасыщенности	Вязкость	Мак. молекулярная масса
1	нет (толуол)	пропиленгликоль	1,9	Zn-Co "A"	50	28,2	0,007	997	3080
2	4K диол	пропиленгликоль	1,9	Zn-Co "A"	25	28,3	0,007	1040	3040
3	8K диол	вода	0,20	Zn-Co "B"	25	13,5	0,007	3790	9400
4	6K триол	глицерин	1,5	Zn-Co "A"	25	27,7	0,007	2210	4760
5	2K диол	пропиленгликоль	3,8	Zn-Co "A"	25	56,2	0,007	380	2340
C6	1,4K диол	пропиленгликоль	3,8	KOH	2500	64,2	0,052	---	3300, 1830, 1030
Zn-Co "A" – комплексный катализатор на основе цинка гексацанокобальтата/третбутилового спирта, порошок, полученный как описано в примерах 8-11 патентов США № 5712216 и 6018017. Zn-Co "B" – комплексный катализатор на основе цинка гексацанокобальтата/третбутилового спирта/полиэфирполиола, полученный как описано в патенте США № 5482908. Смесь PO/стартер непрерывно добавляют в течение 2-5 часов (см.Примеры).									

Таблица 2

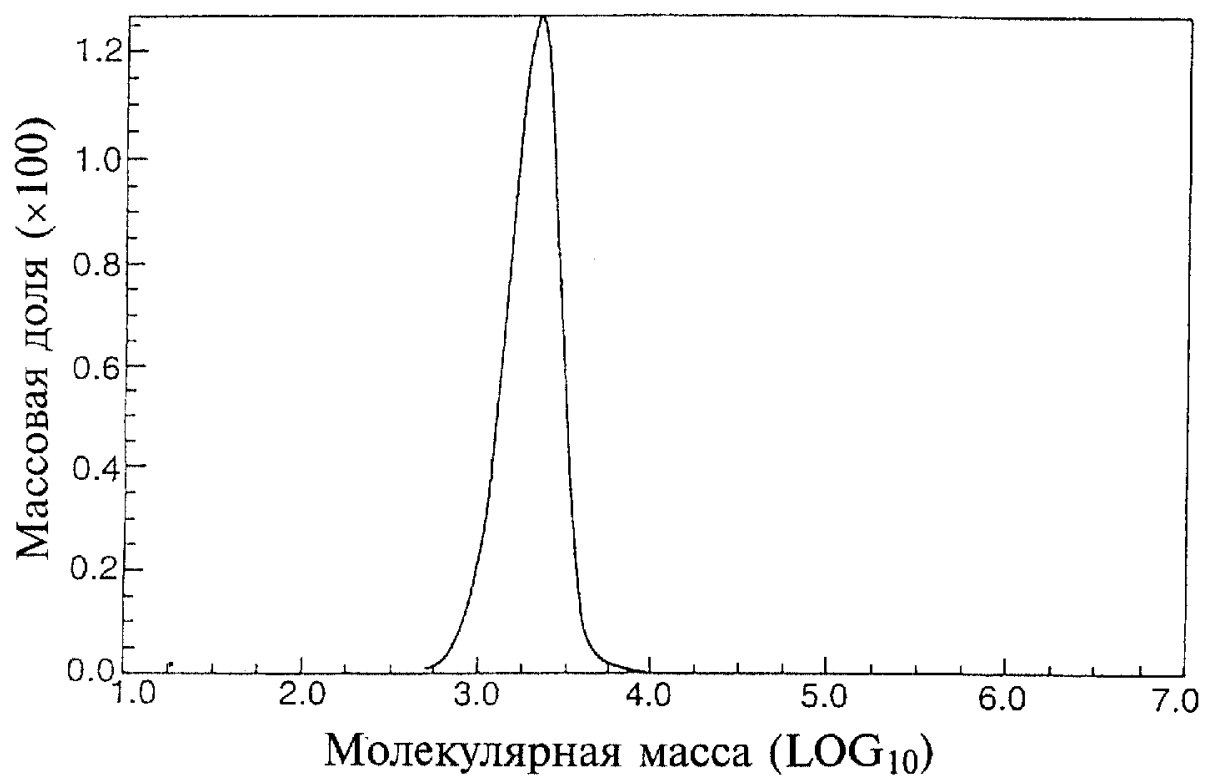
Непрерывное добавление стартера: Влияние количества добавленной воды на свойства полиола									
Пр. №	Исходно загрузенный стартер (S_1)	Непрерывно добавляемый стартер (S_c) % (масс.)	Концентрация S_c в PO	Катализатор	Уровень содержания катализатора (ppm)	Физические свойства полиола			
						Гидроксильное число	Степень ненасыщенности	Вязкость	Молекулярная масса M_w/M_n
8	2К диол	вода	500	Zn-Co "A"	25	12,0	0,009	4090	5790
9	2К диол	вода	250	Zn-Co "A"	25	15,1	0,010	4500	5890
10	2К диол	вода	125	Zn-Co "A"	25	14,1	0,010	5000	5860
C11	2К диол	нет	0	Zn-Co "A"	25	14,4	0,011	9260	5640
Zn-Co "A" – комплексный катализатор на основе цинка гексацианокобальтата/третбутилового спирта, порошок, полученный как описано в примерах 8-11 патентов США № 5712216 и 6018017. Смесь PO/стартер непрерывно добавляют в течение 1 часа.									

Таблица 3

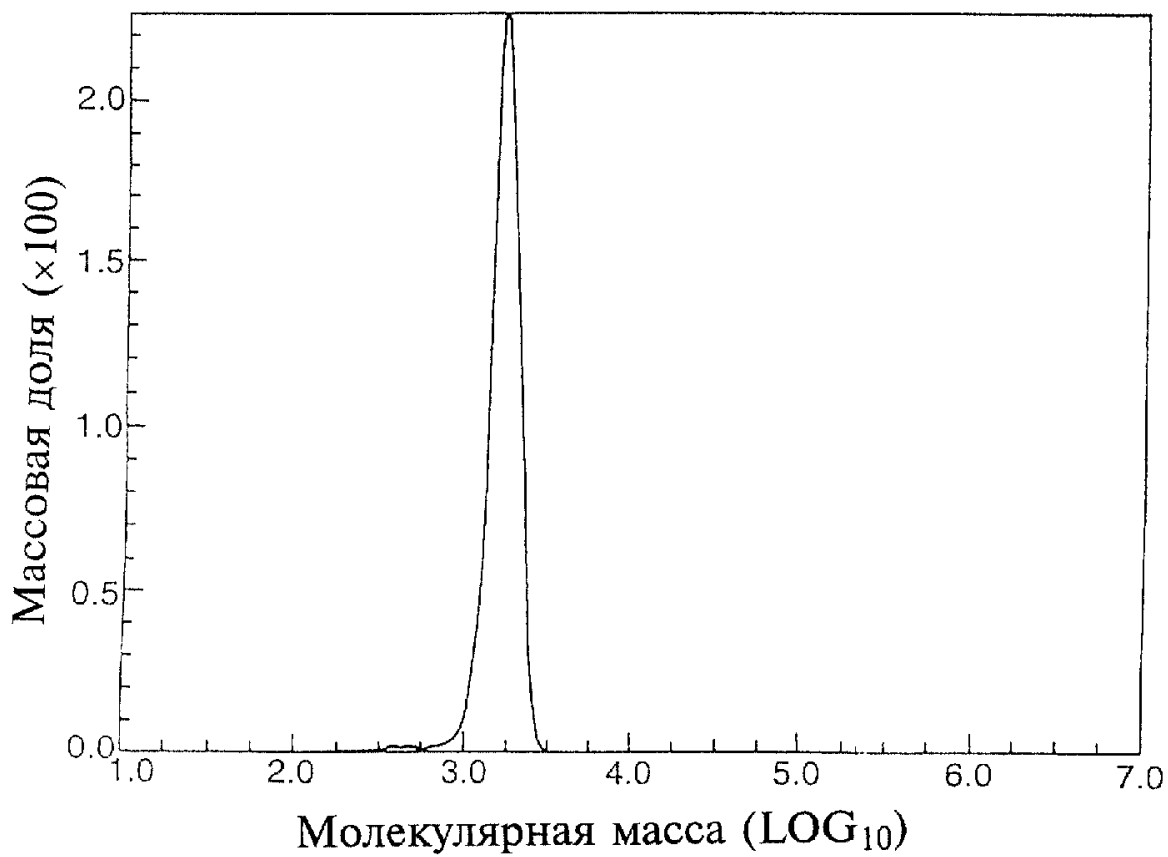
Непрерывное добавление стартера: Влияние добавления небольших количеств стартера на свойства полиола							
Пр. №	Непрерывно добавляемый стартер (S _c)	Концент-рация S _c в РО (масс.)%	Замыкающая порция полиэтилена (%)	Время подачи (час)	Физические свойства полиола		
					Испытание на вспенивание	Образуется ли гель?	Гидро-кислородное число (мг КОН/г) лярная масса >100K в ppm)
12	вода	500	25	6	испытание пройдено	нет	51,7
13	вода	200	25	6	испытание пройдено	нет	52,6
14	пропилен-гликоль	2900	25	3	испытание пройдено	нет	52,8
15	пропилен-гликоль	1760	25	3	испытание пройдено	нет	51,5
C16	нет	0	25	6	испытание не пройдено	да	51,7
C17	нет	0	25	3	испытание не пройдено	да	51,8
Подробное описание критического испытания на вспенивание см. в Примере В. Хвостовая фракция – полиол, имеющий Mn>100000, судя по результатам измерений, выполненных средствами гель-проникающей хроматографии (См. Пример А).							



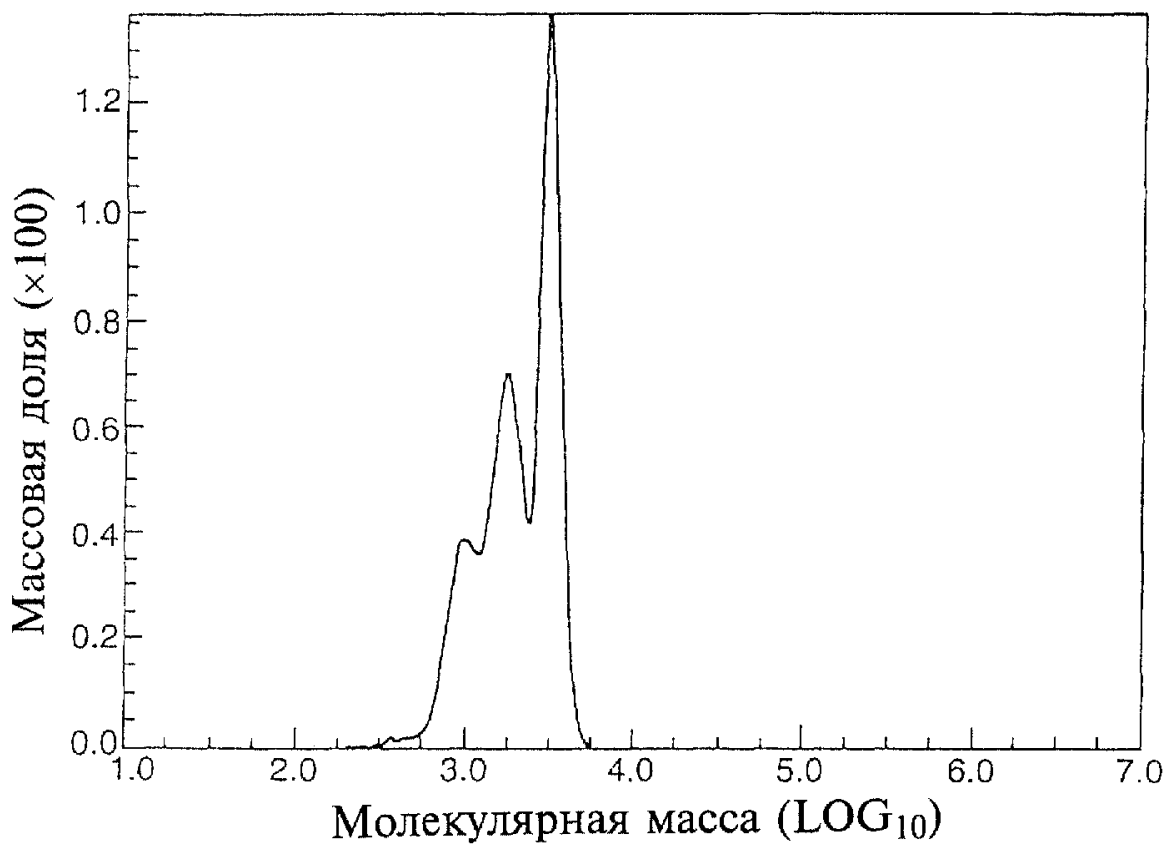
Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5