

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 65/30 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480018412.2

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100355805C

[22] 申请日 2004.6.3

[21] 申请号 200480018412.2

[30] 优先权

[32] 2003.6.3 [33] DE [31] 10324998.2

[86] 国际申请 PCT/EP2004/006011 2004.6.3

[87] 国际公布 WO2004/106408 德 2004.12.9

[85] 进入国家阶段日期 2005.12.28

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 T·奥斯特洛夫斯基 R·鲁佩尔

E·鲍姆 K·阿尔

[56] 参考文献

CN1409736A 2003.4.9

CN1378571A 2002.11.6

CN1379792A 2002.11.13

CN1084523A 1994.3.30

审查员 张代飞

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 刘金辉 林柏楠

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

使用 DMC 催化生产聚醚醇的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备聚醚醇的方法，其包括使至少一种氧化烯与至少一种起始剂化合物在至少一种双金属氰化物存在下反应以得到聚醚醇，并用蒸汽或用惰性气体和蒸汽处理得到的聚醚醇。本发明还涉及可以通过上述方法得到的聚醚醇及这些化合物用于合成聚氨酯的用途。

1. 一种制备至少一种聚醚醇的方法，其至少包括如下步骤：
 - (1) 使至少一种氧化烯与至少一种起始剂化合物在至少一种双金属氰化物存在下反应，得到聚醚醇；然后
 - (2) 用蒸汽或用惰性气体和蒸汽处理来自步骤(1)的聚醚醇，其中在根据步骤(2)的处理期间pH小于10。
2. 如权利要求1所要求的方法，其中仅使用蒸汽进行根据步骤(2)的处理。
3. 如权利要求1或2所要求的方法，其中步骤(2)在步骤(1)之后的12小时内进行。
4. 如权利要求1或2所要求的方法，其中在根据步骤(2)的处理之前，聚醚醇具有的酸值为0.01-0.5 mg KOH/g。
5. 如权利要求1或2所要求的方法，其中在根据步骤(2)的处理之前或期间加入稳定剂。
6. 权利要求1或2所要求的方法，其中所述方法分批进行。
7. 一种聚醚醇，其通过至少包括如下步骤的方法得到：
 - (1) 使至少一种氧化烯与至少一种起始剂化合物在至少一种双金属氰化物存在下反应，得到聚醚醇；然后
 - (2) 用蒸汽或用惰性气体和蒸汽处理来自步骤(1)的聚醚醇，其中在根据步骤(2)的处理期间pH小于10。
8. 通过如权利要求1所要求的方法得到的聚醚醇用于合成聚氨酯的用途。
9. 如权利要求7所要求的聚醚醇用于合成聚氨酯的用途。
10. 如权利要求8所要求的用途，其中所述聚氨酯是挠性聚氨酯泡沫材料。

使用DMC催化生产聚醚醇的方法

本发明涉及一种制备聚醚醇的方法，它包括使至少一种氧化烯与至少一种起始剂化合物在至少一种双金属氰化物存在下反应，得到聚醚醇，然后用蒸汽或用惰性气体和蒸汽处理所得到的聚醚醇，本发明还涉及由该方法得到的聚醚醇及其用于合成聚氨酯的用途。

制备聚醚醇的方法原则上由现有技术已知。聚醚醇用于合成聚氨酯的用途原则上也是已知的。例如，聚醚醇可以通过将氧化烯与多官能起始剂化合物进行碱或酸催化的加聚反应而制备。合适的起始剂化合物例如为水、醇类、酸类或胺类或它们中的两种或更多种的混合物。该制备方法的缺点尤其在于为了从反应产物中分离催化剂残余物，需要进行复杂的纯化步骤。此外，对于以此方式制备的聚醚醇来说，聚氨酯制备中不希望的单官能产物以及具有强烈气味的化合物的含量随着链长度的增加而增大。

多金属氰化物在现有技术中已知用作加聚反应的催化剂，特别是用于氧化烯的开环聚合，例如如EP-A 0 892 002、EP-A 0 862 977和EP-A 0 755 716所述。DMC化合物作为在环氧化物的聚合反应中的催化剂具有高活性。

WO 01/16209描述了一种制备聚醚醇的方法，所述方法通过使氧化乙烯和氧化丙烯与H-官能起始剂化合物在多金属氰化物的存在下进行催化加成而进行。WO 00/78837描述了借助多金属氰化物催化剂由氧化丙烯制备的聚醚多元醇用于制备挠性聚氨酯泡沫材料的用途。其中所存在的问题在于聚醚多元醇中的杂质(可能由副反应形成)导致由其制备的聚氨酯被污染。在本文中特别可以提及导致不悦气味的低分子量化合物。

用于挠性泡沫塑料的聚醚的气味是一项重要的质量标准。泡沫与人体的紧密接触意味着这种令人讨厌的气味以及产物逸出可能对身体有害。

因此，需要尽量降低低分子量物质在用于制备泡沫的各组分中的浓度。由于不仅用于制备聚醚醇的起始原料(PO和EO)中含有很多副产物，而且因在反应中的不希望的副反应形成其它组分，因此在合成之后纯化聚醚

醇是必需的。在很多情况下，该类杂质可能导致由聚醚多元醇制得的聚氨酯中含具有强烈气味的化合物。因此，聚氨酯或聚氨酯泡沫材料的应用受到限制。因此，聚醚醇中杂质的减少引起广泛关注。特别是对于汽车和家具工业的应用而言，对尽可能不含有味物质和释放物的聚氨酯的需求增加。

例如，EP-B 0 776 922描述了一种使用双金属氰化物合成聚醚多元醇的方法，其中在减压下除去在氧化烯与起始剂化合物加成之后残留的氧化烯，若需要的话用氮气处理。

由该现有技术出发，本发明的目的是提供其他制备聚醚醇的方法，该方法首先比较经济，此外还得到具有低含量的低分子量副产物的产物。

我们发现，根据本发明该目的可以通过一种制备至少一种聚醚醇的方法实现，该方法至少包括如下步骤：

(1) 使至少一种氧化烯与至少一种起始剂化合物在至少一种双金属氰化物存在下反应，得到聚醚醇；然后

(2) 用蒸汽或用惰性气体和蒸汽处理来自步骤(1)的聚醚醇。

根据本发明方法，首先制备聚醚醇，然后将其用蒸汽或用惰性气体和蒸汽处理。本发明方法得到杂质含量低得惊人的聚醚醇。尤其令人吃惊的是，通过 DMC 催化合成得到的聚醚醇的蒸汽处理相对于通过 KOH 合成得到的聚醚醇的相应处理而言，前者可以更有效地分离杂质。令人吃惊的原因例如是处理仍含有 DMC 催化剂残余物的聚醚醇原则上是有问题的。例如可能出现链降解。

根据本发明，使用蒸汽或使用蒸汽和惰性气体的混合物进行处理导致特别经济的方法，因为蒸汽可以在合成之后被冷凝。由于蒸汽冷凝，必须通过排气系统除去的流体气体量减少。这同时减小了产生减压的真空管和装置的尺寸，从而降低了投资成本。如果使用不可冷凝气体的话，必须对管道和真空装置上的全部流体负荷进行处理。因此在本发明中，特别优选在步骤(2)中仅用蒸汽处理根据步骤(1)得到的聚醚醇。

因此在优选的实施方案中，本发明涉及一种制备至少一种聚醚醇的方法，其中仅使用蒸汽进行根据步骤(2)的处理。

根据本发明进一步优选的是，在步骤(1)的反应产物是新鲜的时候进行

步骤(2)的处理,即汽提步骤。根据本发明,如果产物新鲜,令人讨厌的有味物质的除去在较短时间内进行。这是令人惊讶的,因为催化剂仍然具有活性,且例如可能发生汽提介质(水)与聚醚醇的反应。在20℃下贮存数天的产物基本上更难除去臭味。在本发明上下文中,新鲜产物应理解为该产物在步骤(1)的反应结束后贮存不超过12小时。

因此在本发明方法中,优选步骤(2)在步骤(1)之后的12小时内进行,特别是在步骤(1)之后的6小时内,优选在步骤(1)之后的3小时内,尤其优选在步骤(1)之后的30分钟内进行。

根据本发明,步骤(2)可以在反应容器本身或单独的容器中进行。根据本发明特别优选的是,在步骤(1)之后将聚醚醇用泵抽出反应器,并将其直接转移到汽提容器中,然后在该汽提容器中进行步骤(2)的处理。此外,该实施方案的优点还在于节省了占用反应器的时间,因为步骤(2)在单独的反应容器中进行。

因此在另一实施方案中,本发明还涉及一种制备至少一种聚醚醇的方法,其中步骤(2)在步骤(1)之后的12小时内进行。

所有具有活性氢的化合物都适合用作起始剂化合物。根据本发明,优选的起始剂化合物是OH-官能化合物。

根据本发明,例如下列化合物适合用作起始剂化合物:水,有机二羧酸如琥珀酸、己二酸、邻苯二甲酸和对苯二甲酸,一元或多元醇如乙二醇、1,2-和1,3-丙二醇、二甘醇、双丙甘醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇和蔗糖。单独或混合物形式的氧化乙烯和/或氧化丙烯与水、乙二醇、二甘醇、1,2-丙二醇、双丙甘醇、甘油、三羟甲基丙烷、乙二胺、三乙醇胺、季戊四醇、山梨醇和/或蔗糖的加合物优选用作聚醚多元醇。

根据本发明,起始剂化合物也可以以烷氧基化物形式使用。特别优选分子量 M_w 为62-15 000 g/mol的烷氧基化物。

然而,其它适合的起始剂化合物为具有含活性氢原子的官能团(例如羟基)的大分子,特别是在WO 01/16209中提到的那些。

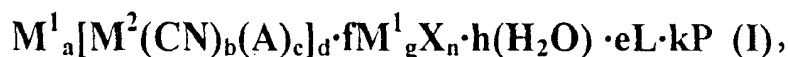
特别优选的起始剂化合物是具有2-24个碳原子的单官能或多官能醇;

根据本发明, 特别优选具有8-15个、尤其是10-15个碳原子的起始剂化合物。

原则上所有合适的氧化烯都可以用于本发明方法。例如合适的是C₂-C₂₀氧化烯如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化-1,2-丁烯、氧化-2,3-丁烯、氧化异丁烯、氧化戊烯、氧化己烯、氧化环己烯、氧化苯乙烯、环氧化十二碳烯、环氧化十八碳烯以及这些环氧化物的混合物、尤其合适的是氧化乙烯、氧化丙烯、氧化-1,2-丁烯、氧化-2,3-丁烯和氧化戊烯, 尤其优选的是氧化丙烯、氧化-1,2-丁烯、氧化-2,3-丁烯和氧化异丁烯。

原则上本领域熟练技术人员已知的所有合适化合物都可以用作DMC化合物。

适合用作催化剂的DMC化合物例如描述在WO 99/16775和DE 10117273.7中。如下式I的双金属氰化物特别适合用作烷氧基化催化剂:



其中

-M¹是至少一种选自Zn²⁺、Fe²⁺、Fe³⁺、Co³⁺、Ni²⁺、Mn²⁺、Co²⁺、Sn²⁺、Pb²⁺、Mo⁴⁺、Mo⁶⁺、Al³⁺、V⁴⁺、V⁵⁺、Sr²⁺、W⁴⁺、W⁶⁺、Cr²⁺、Cr³⁺、Cd²⁺、Hg²⁺、Pd²⁺、Pt²⁺、V²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Ba²⁺、Cu²⁺、La³⁺、Ce³⁺、Ce⁴⁺、Eu³⁺、Ti³⁺、Ti⁴⁺、Ag⁺、Rh²⁺、Rh³⁺、Ru²⁺和Ru³⁺的金属离子,

-M²是至少一种选自Fe²⁺、Fe³⁺、Co²⁺、Co³⁺、Mn²⁺、Mn³⁺、V⁴⁺、V⁵⁺、Cr²⁺、Cr³⁺、Rh³⁺、Ru²⁺和Ir³⁺的金属离子,

-A和X各自相互独立地是选自卤离子、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰离子、硫氰酸根、异氰酸根、氰酸根、羧酸根、草酸根、硝酸根、亚硝酰离子、硫酸氢根、磷酸根、磷酸二氢根、磷酸氢根和碳酸氢根的阴离子,

-L是选自醇、醛、酮、醚、聚醚、酯、聚酯、聚碳酸酯、脲、酰胺、伯胺、仲胺和叔胺、具有吡啶氮的配体、腈、硫化物、磷化物、亚磷酸酯、膦、膦酸酯和磷酸酯的水溶混性配体,

-k是大于0的分数或整数或等于0, 且

-P是有机添加剂,

-a、b、c、d、g和n的选择应保证化合物(I)呈电中性, c可以为0,

-e是配体分子的数目, 为大于0的分数或整数或为0,

-f、h和m各自独立地是大于0的分数或整数或为0。

有机添加剂P的实例是：聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚亚烷基二醇缩水山梨醇酯、聚亚烷基二醇缩水甘油醚、聚丙烯酰胺、聚(丙烯酸酰胺/丙烯酸共聚物)、聚丙烯酸、聚(丙烯酸酰胺/马来酸共聚物)、聚丙烯腈、聚丙烯酸亚烷基二醇酯、聚甲基丙烯酸烷基酯、聚乙烯基甲基醚、聚乙烯基乙基醚、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇、聚-N-乙基吡咯烷酮、聚(N-乙基吡咯烷酮/丙烯酸共聚物)、聚乙烯基甲基酮、聚(4-乙基苯酚)、聚(丙烯酸/苯乙烯共聚物)、噁唑啉聚合物、聚亚烷基亚胺、马来酸和马来酸酐共聚物、羟乙基纤维素、聚乙酸酯、离子型表面活性和界面活性化合物、五倍子酸或其盐、酯或酰胺、多元醇和苷的羧酸酯。

这些催化剂可以是结晶或无定形的。当k是0时，优选结晶的双金属氰化物。当k大于0时，优选结晶、半结晶和基本无定形的催化剂。

对改性催化剂而言，存在各种优选实施方案。优选实施方案包括其中k大于0的式(I)催化剂。该优选催化剂含有至少一种双金属氰化物、至少一种有机配体和至少一种有机添加剂P。

在另一优选实施方案中，k是0，e任选也是0，X仅为羧酸根，优选甲酸根、乙酸根或丙酸根。该类催化剂描述在WO 99/16775中。在该实施方案中，优选结晶的双金属氰化物催化剂。此外，还优选描述在WO 00/74845中的双金属氰化物催化剂，其为结晶或薄片状。

改性催化剂通过将金属盐溶液与任选同时含有有机配体L和有机添加剂P的氰基金属化物溶液合并而制备。然后加入有机配体和任选的有机添加剂。在催化剂制备的优选实施方案中，首先制备非活性双金属氰化物相，然后通过重结晶将其转化为活性双金属氰化物相，如PCT/EP01/01893所述。

在催化剂的另一优选实施方案中，f、e和k不是0。如WO 98/06312所述，这些是含有水溶混性有机配体(其量通常为0.5-30重量%)和有机添加剂(其量通常为5-80重量%)的双金属氰化物催化剂。如US 5,158,922所述，催化剂可以在剧烈搅拌(24 000 rpm，使用Turrax)或搅拌下制备。

含有锌、钴或铁或其中两种的双金属氰化物特别适合用作烷氧基化用

催化剂。例如普鲁士蓝特别适合。

优选使用结晶DMC化合物。在优选的实施方案中，使用含有乙酸锌作为另一金属盐组分的Zn-Co型结晶DMC化合物。该类化合物以单斜晶结构结晶且具有薄片状晶体习性。该类化合物例如描述在WO 00/74845或PCT/EP01/01893中。

适合用作催化剂的DMC化合物原则上可以通过本领域熟练技术人员已知的所有方法制备。例如，DMC化合物可以通过直接沉淀、初期润湿法，通过制备前体相并随后重结晶而制备。

DMC化合物可以以粉末、糊或悬浮液的形式使用，或可以成型以得到模制品、引入模制品、泡沫等中或施用在模制品、泡沫等上。

基于最终质量范围，用于烷氧基化的催化剂浓度通常低于2 000 ppm，优选低于1 000 ppm，尤其低于500 ppm，特别优选低于100 ppm，例如低于50 ppm。

加成反应在密闭容器中于约90至240℃、优选120-180℃下进行。将氧化烯在所选定的反应温度下所普遍存在的氧化烯混合物的蒸气压下供入反应混合物中。如果需要的话，可以用至多约30-60%的惰性气体将氧化烯，尤其是氧化乙烯稀释。对于氧化烯，特别是氧化乙烯的爆炸性分解而言，这导致额外的安全性。

如果使用氧化烯混合物，则形成其中各种氧化烯结构单元基本上无规分布的聚醚链。结构单元沿聚醚链的分布差异是因为各组分的反应速率不同，且该差异还可以通过连续供入具有程序控制组成的氧化烯混合物而任意获得。如果使各种氧化烯依次反应，可以得到氧化烯结构单元嵌段式分布的聚醚链。

聚醚链的长度在反应产物内在基本上取决于加入量的化学计量值的平均值左右任意变化。

在步骤(2)的处理之前，即汽提之前或在步骤(1)的合成之前加入酸可以有助于汽提步骤。例如，通过加入酸可以使与醇端基以缩醛键合的醛裂解下来，这可能导致汽提时间更短。因此根据本发明优选的是，在根据步骤(2)的处理期间，pH低于10。然而，根据本发明，该pH不应低于5.0，优选

不应低于5.5,这是因为加入太大量的酸会给随后的聚氨酯合成带来不利影响。据发现,聚醚链可能被酸裂解而形成低分子量产物对汽提结果和汽提时间而言并不是不利的。

因此在另一实施方案中,本发明涉及一种制备至少一种聚醚醇的方法,其中在根据步骤(2)的处理期间,pH低于10。

根据本发明,在加入酸之后的聚醚醇的酸值优选为0.01-0.5,尤其是0.01-0.1,特别优选0.01-0.05 mg KOH/g。

因此在另一优选实施方案中,本发明涉及一种制备至少一种聚醚醇的方法,其中在根据步骤(2)的处理之前,聚醚醇具有的酸值为0.01-0.5 mg KOH/g。

原则上,本领域熟练技术人员已知的所有合适酸在本发明上下文中都适于建立pH或酸值。根据本发明,无机酸如硫酸、磷酸、氯酸、高氯酸、碘酸、高碘酸、溴酸和高溴酸是特别适合的,优选硫酸或磷酸。

本发明方法可以分批或连续进行。本发明方法优选分批进行。

因此在另一实施方案中,本发明涉及一种制备至少一种聚醚醇的方法,所述方法分批进行。

根据本发明,可将纯泡罩塔或搅拌泡罩塔用于步骤(2)的处理,条件是该方法以分批操作进行。根据本发明,优选使用纯泡罩塔。在分批操作中,发现纯泡罩塔比搅拌泡罩塔更有效。这是令人惊讶的,因为预想的是气泡在搅拌泡罩塔中的停留时间更长,破裂的是大气泡且因此汽提步骤应更有效。

根据本发明,还可以在步骤(1)的反应之前或之后或在步骤(2)的处理期间,向反应混合物或组分之一中加入稳定剂。所述稳定剂可以防止由于氧化工艺而形成不希望的副产物。因此在另一优选的实施方案中,本发明涉及一种制备至少一种聚醚醇的方法,其中在步骤(2)的处理之前或期间加入稳定剂。

在本发明中,原则上可以使用本领域熟练技术人员已知的所有稳定剂。这些组分包括自由基接受剂、过氧化物分解剂、增效剂和金属减活剂。所使用的抗氧化剂例如是空间受阻酚类和芳族胺。

合适酚的实例是烷基化的一元酚类, 如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)、2-丁基-4,6-二甲基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基苯酚、2,6-二叔丁基-4-乙基苯酚、2,6-二叔丁基-4-正丁基苯酚、2,6-二叔丁基-4-异丁基苯酚、2,6-二环戊基-4-甲基苯酚、2-(α -甲基环己基)-4,6-二甲基苯酚、2,6-二(十八烷基)-4-甲基苯酚、2,4,6-三环己基苯酚、2,6-二叔丁基-4-甲氧基甲基苯酚、线性壬基苯酚或在侧链支化的壬基苯酚如2,6-二壬基-4-甲基苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十一烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十七烷-1'-基)苯酚、2,4-二甲基-6-(1'-甲基-十三烷-1'-基)苯酚及其混合物;

烷硫基甲基苯酚类, 如2,4-二辛硫基甲基-6-叔丁基苯酚、2,4-二辛硫基甲基-6-甲基苯酚、2,4-二辛硫基甲基-6-乙基苯酚、(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸辛基酯(Irganox I1135)或2,6-二(十二烷硫基甲基)-4-壬基苯酚;

生育酚类, 如 α -生育酚、 β -生育酚、 γ -生育酚、 δ -生育酚及其混合物;

羟基化的硫代二苯基醚类, 如2,2'-硫代双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-硫代双(4-辛基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-3-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(6-叔丁基-2-甲基苯酚)、4,4'-硫代双(3,6-二仲戊基苯酚)、硫代二苯基胺(吩噻嗪)或4,4'-双(2,6-二甲基-4-羟基苯基)二硫化物;

亚烷基双苯酚类, 如2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-乙基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-叔丁基-4-丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双[4-甲基-6-(α -甲基环己基)苯酚]、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-环己基苯酚)、2,2'-亚甲基双(6-壬基-4-甲基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(4,6-二叔丁基苯酚)、2,2'-亚乙基双(6-叔丁基-4-异丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双[6-(α -甲基苄基)-4-壬基苯酚]、2,2'-亚甲基双[6-(α,α -二甲基苄基)-4-壬基苯酚]、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、2,6-双(3-叔丁基-5-甲基-2-羟基苄基)-4-甲基苯酚、1,1,3-三(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)丁烷、1,1-双(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-3-正十二烷基巯基丁烷、乙二醇双[3,3-双(3'-叔丁基-4'-羟基苯基)丁酸酯]、双(3-叔丁基-4-羟基-5-甲基苯基)二环戊二烯、1,1-双(3,5-二甲基-2-羟基苯基)丁烷、2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙烷、2,2-双(3,5-二叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)-4-正十二烷基巯基丁烷或1,1,5,5-四(5-叔丁基-4-羟基-2-甲基苯基)戊烷;

以及其它酚类, 如(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯(PS40)、(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(Irganox I1076)、N,N'-六亚甲基双(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰胺)、四[亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酰基)]甲烷、2,2'-草酰氨基双[乙基-3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)]丙酸酯或三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)异氰脲酸酯。

合适胺的实例是2,2,6,6-四甲基哌啶、N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、癸二酸双(N-甲基-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)酯、丁基化和辛基化的二苯胺(Irganox I5057和PS30)、N-烯丙基二苯基胺、4-异丙氧基二苯基胺、N-苄基-1-萘基胺、N-苄基-2-萘基胺、4-二甲基苄基二苯基胺等。

增效剂例如包括选自如下的化合物: 亚磷酸酯、亚磷酸酯和羟基胺, 例如亚磷酸三苄基酯、亚磷酸二苄基·烷基酯、亚磷酸苄基·二烷基酯、亚磷酸三(壬基苄基)酯、亚磷酸三月桂基酯、亚磷酸三(十八烷基)酯、亚磷酸三(2,4-二叔丁基苄基)酯、二亚磷酸二异癸基·季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二叔丁基苄基)·季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,6-二叔丁基-4-甲基苄基)·季戊四醇酯、二亚磷酸双异癸氧基·季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苄基)·季戊四醇酯、二亚磷酸双(2,4,6-三叔丁基苄基)·季戊四醇酯、三亚磷酸三硬脂基·山梨醇酯、二亚磷酸四(2,4-二叔丁基苄基)·4,4'-联苯基酯、6-异辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯(phosphocin)、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12-甲基-二苯并[d,g]-1,3,2-二氧杂磷杂环辛烯(phosphocin)、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苄基)·甲基酯、亚磷酸双(2,4-二叔丁基-6-甲基苄基)·乙基酯、N,N-二苄基羟基胺、N,N-二乙基羟基胺、N,N-二辛基羟基胺、N,N-二月桂基羟基胺、N,N-二(十四烷基)羟基胺、N,N-二(十六烷基)羟基胺、N,N-二(十八烷基)羟基胺、N-十六烷基-N-十八烷基羟基胺、N-十七烷基-N-十八烷基羟基胺或来自氢化动物脂肪胺的N,N-二烷基羟基胺;

金属减活剂例如为N'-二苄基草酰胺、N-水杨醛-N'-水杨酰肼、N,N'-双(水杨酰)肼、N,N'-双(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基丙酰基)肼、3-水杨酰基氨基-1,2,4-三唑、双(苄亚甲基)草酸二酰肼、N,N'-草酰二苯胺、间苯二甲酸

二酰肼、癸二酸二苯基酰肼、N,N'-二乙酰基己二酸二酰肼、N,N'-双水杨酰基草酸二酰肼以及N,N'-双水杨酰基硫代丙酸二酰肼。

本发明优选的稳定剂是2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)、(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸辛基酯(Irganox I1135)、硫代二苯基胺(吩噻嗪)、(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸甲酯(PS40)、(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸十八烷基酯(Irganox I1076)以及丁基化和辛基化的二苯基胺(Irganox I5057和PS30)。

此外,本发明还涉及通过本发明方法得到的聚醚醇。因此,本发明还涉及一种通过包括至少如下步骤的方法得到的聚醚醇:

(1) 使至少一种氧化烯与至少一种起始剂化合物在至少一种双金属氰化物存在下反应,得到聚醚醇;然后

(2) 用蒸汽或用惰性气体和蒸汽处理来自步骤(1)的聚醚醇。

由本发明方法得到的聚醚醇含有的杂质含量特别低。这基本上由该多元醇的微弱气味和低雾化值和VOC值得到证实,而这对于汽车和家具工业是相当重要的。

由于杂质含量低,根据本发明制备的聚醚醇特别适合用于制备聚氨酯。因此,本发明还涉及通过本发明方法得到的聚醚醇或本发明的聚醚醇用于合成聚氨酯的用途。

根据本发明制备的聚醚醇尤其适于制备聚氨酯泡沫材料、聚氨酯铸塑外壳和弹性体。根据本发明制备的聚醚醇优选用于合成挠性聚氨酯泡沫材料。它们例如可以是挠性胶板泡沫材料或挠性模制泡沫材料。因此在另一实施方案中,本发明还涉及通过本发明方法得到的聚醚醇或本发明的聚醚醇用于合成聚氨酯的用途,所述聚氨酯是挠性聚氨酯泡沫材料。

特别优选的聚氨酯泡沫材料是用于汽车和家具工业中的泡沫材料。该类聚氨酯例如适于生产各种模制品,特别是挠性聚氨酯胶板泡沫模制品。这里,杂质含量低具有优势,因为这防止了从成型挠性泡沫制品中发出的令人讨厌的气味的出现。此外,VOC和雾化值也低。

根据本发明的模制品例如有床垫、衬垫、用于汽车工业或软垫家具的成型制品。

下面的实施例将对本发明进行进一步说明。

实施例

通用制备方法:

催化剂的制备:

根据EP-A 0 862 947中的实施例1进行催化剂的制备。

用80g浓度为37%的盐酸将来自Bayer AG的200mL强酸性离子交换剂K2431再生,用水洗涤直到流出液呈中性。然后向交换柱中加入17.8 g六氟合钴酸钾在100 mL水中的溶液。然后洗脱柱子直到流出液再次呈中性。将由此得到的368g洗脱液加热至40℃,在搅拌下加入20.0g乙酸锌在100 mL水中的溶液。所得到的悬浮液在40℃下继续搅拌10分钟。然后加入84 g乙二醇二甲基醚,该溶液在40℃下再搅拌30分钟。随后吸滤出固体,在过滤器上用300 mL乙二醇二甲基醚洗涤。由此处理的固体在室温下干燥。通过原子吸收光谱法测定钾含量。未检测到钾(检测极限为10 ppm)。将催化剂分散于用磷酸处理的丙氧基化物(通过KOH催化、甘油起始制备, OH数: 298 mg KOH/g)中,使得所得到的DMC浓度为4.53%。

多元醇的合成:

在20L搅拌釜式反应器中,将44 g 浓度为4.53%的DMC催化剂悬浮液(基于所制备的产物,相当于100 ppm的DMC催化剂)加入到3200 g甘油起始的丙氧基化物(用磷酸处理, OH数为298 mg KOH/g)中并在120℃和约40毫巴的减压下进行脱水,直到水含量低于0.02%。然后,计量加入约400g氧化丙烯,等待一段时间以使反应开始,这可以通过温度的短暂升高和反应器中压力快速降低而检测到。然后,在相同温度下,在约2.5小时内计量加入14 910 g氧化丙烯和1 940 g氧化乙烯的16 450 g混合物。计量加料结束后,在反应器中的压力达到恒定后,在减压下蒸除未转化的单体和其它挥发性组分,排出产物。

所得到的无色聚醚醇具有下述特性:

OH数	48.8 mg KOH/g (根据ASTM D 2849测定)
酸值	0.013 mg KOH/g
水含量	0.011%

粘度(25°C)	566 mPa·s
Mw	3 055 g/mol
D	1.375

实施例1

将直接来自反应器中的新鲜产物进行汽提。该产物中的一部分在氮气下冷却，并在20°C下贮存5天(氮气雾化)。然后也将该产物进行汽提。起始样品面积之间的差异构成该方法的测量的常规误差。

汽提步骤使用具有双加热夹套和环形分配器($d = 4$ cm)的泡罩塔(ID = 10 cm)，环形分配器在底部且具有许多用于引入气体的孔。使用市购恒温器(用导热油操作)使泡罩塔温度保持恒定。汽提所需要的水通过电水蒸发器(GESTRA GmbH, Bremen, DINO电蒸汽发生器，型号NDD 18)气化，并经环形分配器供入泡罩塔中。通过真空泵使泡罩塔中的压力恒定保持在300毫巴。相同的气体分配器用于氮气。氮气取自市购的压缩气筒(6.0级质量)。

为了进行汽提，借助泵将制备的多元醇在惰性条件和室温下泵送入泡罩塔中，所述泡罩塔用氮气提供惰性气氛。然后将多元醇加热至汽提温度。同时，调节泡罩塔中的压力。通过环形分配器供入蒸汽和/或氮气，其量通过蒸汽流量计或转子流量计监控。在用蒸汽进行汽提步骤之后，断开蒸汽，借助氮气(13 L(S.T.P.)/h)干燥产物。氮气经由相同的环形分配器供入。

液面上空间面积通过气相色谱法测定。首先用4 000 ppm BHT稳定多元醇。将约3 g样品引入10 mL样品瓶中，样品瓶用耐高温的隔片密闭。然后，将样品引入自动取样器中并在140°C下加热整2小时。在该程序过程中，在液体上方形成气相(液面上空间)。加热时间结束后，气相通过气相色谱法分析。液面上空间面积通过火焰离子化检测器测定。

分析条件:

柱子:	DB-Wax (0.25 mm ID, 0.25 μ m薄膜厚度, 30 m)
载气:	氮气
燃烧气体:	氮气和合成空气(优化的)
允许压力:	GC 7.5 psi
流速:	0.5 mL/分钟

温度(检测器): 250℃
 温度(注射器): 150℃
 温度(烘箱): 10分钟 50℃/10°/分钟, 240℃ 20分钟
 分流比: 1:20
 平衡时间: 001
 浴温: 140℃(120℃)
 阀/回路温度: 150℃(130℃)
 积分方法: PO 2.MTH

表1.1

条件: 6 kg 产物, 80 g 水/分钟, 反应器直径 10 cm。液面上空间面积在 140℃下测定, 加热 2 小时, 稳定产物(4 000 ppm BHT)。T = 120℃,
 $\eta_{120^\circ\text{C}}$, 新鲜产物 = 11 mPa·s, $\eta_{120^\circ\text{C}}$, 老化产物 = 12.5 mPa·s

汽提时间, 小时	新鲜产物, 面积	老化产物, 面积
0	254 871	248 957
2	51 240	122 415
4	24 888	74 521
6	2 419	10 248

实施例 2

实施例 2 类似于实施例 1 进行。在汽提中使用新鲜产物。

表2.1

条件: 6 kg 产物, 在蒸汽汽提中 80 g 水/分钟, 在氮气汽提期间 13 L(S.T.P.)/分钟, 反应器直径 10 cm。液面上空间面积在 140℃下测定, 加热 2 小时, 稳定产物(4 000 ppm BHT)。T = 120℃, $\eta_{120^\circ\text{C}}$, 新鲜产物 = 11 mPa·s

汽提时间, 小时	新鲜 DMC 产物, 蒸汽汽提, 面积	新鲜 DMC 产物, 氮气汽提, 面积
0	254 871	254 880
2	51 240	112 548
4	24 888	58 745
6	2 419	14 525

实施例 3

实施例 3 类似于实施例 1 进行。然后通过加入磷酸使最初产物的 pH 达到 6.0 或 8.0。

表 3.1

条件: 6 kg 产物, 80 g 蒸汽/分钟, 反应器直径 10 cm。液面上空间面积在 140℃ 下测定, 加热 2 小时, 稳定产物(4 000 ppm BHT)。T = 120℃,

$\eta_{120^{\circ}\text{C}, \text{新鲜产物}, \text{pH} = 6.0} = 11 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\eta_{120^{\circ}\text{C}, \text{新鲜产物}, \text{pH} = 8.0} = 11 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

汽提时间, 小时	新鲜 DMC 产物, 蒸汽汽提, 面积 pH = 6.0	新鲜 DMC 产物, 蒸汽汽提, 面积 pH = 8.0
0	254 871	254 825
2	51 240	75 254
4	24 888	42 587
6	2 419	9 874

实施例 4

实施例 4 类似于实施例 1 进行。使用体积为 20 L 的搅拌釜。该搅拌釜装有倾斜叶片式搅拌器。借助反应器底部的气体分配器环供入蒸汽。

表 4.1

条件: 10 kg 产物, 用 250 g 蒸汽/分钟进行蒸汽汽提, 反应器直径 10 cm。液面上空间面积在 140℃ 下测定, 加热 2 小时, 稳定产物(4 000 ppm BHT)。

T = 120℃, $\eta_{120^{\circ}\text{C}, \text{新鲜产物}} = 11 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

汽提时间, 小时	新鲜 DMC 产物, 有搅拌器, 面积	新鲜 DMC 产物, 无搅拌器, 面积
0	258 154	257 998
2	121 416	56 522
4	58 745	23 356
6	15 423	5 487

实施例 5

实施例 5 类似于实施例 1 进行。为了研究加入稳定剂的影响, 一方面在合成之前加入稳定剂, 另一方面在汽提之前加入稳定剂。为了对比, 进行

没有加入稳定剂的第三个实验。对于情况二和三，使用相同产物。仅对在没有搅拌器的泡罩塔中进行的蒸汽汽提进行测试。使用1 000 ppm Irganox I1135作为稳定剂。

表 5.1

条件: 6 kg 产物, 80 g 蒸汽/分钟, 反应器直径 10 cm。液面上空间面积在 140°C 下测定, 加热 2 小时, 稳定产物(4 000 ppm BHT)。T = 120°C, $\eta_{120^\circ\text{C}}$, 新鲜产物, 不含稳定剂 = 11 mPa·s, $\eta_{120^\circ\text{C}}$, 新鲜产物, 含稳定剂 = 11 mPa·s, $\eta_{120^\circ\text{C}}$, 使用稳定剂制备的新鲜产物 = 11 mPa·s

汽提时间, 小时	新鲜 DMC 产物, 不含稳定剂的产 物, 面积	新鲜 DMC 产物, 在汽提前加入稳定 剂, 面积	新鲜 DMC 产物, 在合成前加入稳定 剂, 面积
0	254 871	255 223	198 547
2	51 240	23 548	19 874
4	24 888	9 854	5 875
6	2 419	223	275
汽提后的稳 定剂含量	0	850	800