

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 65/10

C08G 18/48 C07F 19/00

B01J 31/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00806680.9

[43] 授权公告日 2003 年 8 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1117789C

[22] 申请日 2000.4.18 [21] 申请号 00806680.9

[30] 优先权

[32] 1999.4.28 [33] DE [31] 19919267.7

[86] 国际申请 PCT/EP00/03495 2000.4.18

[87] 国际公布 WO00/66648 德 2000.11.9

[85] 进入国家阶段日期 2001.10.23

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 W·谢菲尔 J·霍夫曼

P·古普塔 P·奥姆斯

审查员 李 丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 温宏艳 罗才希

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 结晶聚醚多元醇及其制备方法和应用

[57] 摘要

本发明涉及一种结晶聚醚多元醇，它可这样生产：首先，氧化丙烯与多羟基化合物在含锌和/或铝原子的烷氧基化合物存在下进行反应，以便制取平均分子量 M_n 介于 500 ~ 5000 的结晶聚醚多元醇，随后，如此获得的结晶聚醚多元醇再与，以结晶多元醇数量为基准 10 ~ 90wt% 环氧化物在使氧化丙烯不按有规立构方式聚合的催化剂存在下进行反应，以便制取平均分子量 M_n 介于 1000 ~ 20 000 的结晶聚醚多元醇。本发明还涉及该结晶聚醚多元醇的生产方法及其在生产聚氨酯材料，尤其是聚氨酯泡沫塑料、弹性体和涂料中的应用。

ISSN 1008-4274

1. 一种结晶聚醚多元醇，它可这样生产：首先，氧化丙烯与多羟基化合物在含锌和/或铝原子的烷氧基化合物存在下进行反应，从而生成平均分子量 M_n 介于 500~5000 的结晶聚醚多元醇，随后，如此获得的结晶聚醚多元醇再与，以结晶多元醇的量为基准 10~90 重量%的环氧化物在使氧化丙烯不按有规立构方式聚合的催化剂存在下进行反应，从而生成平均分子量 M_n 介于 1000~20,000 的结晶聚醚多元醇。

2. 一种生产结晶聚醚多元醇的方法，其特征在于：首先，氧化丙烯与多羟基化合物在含锌和/或铝原子的烷氧基化合物存在下进行反应，从而生成平均分子量 M_n 介于 500~5000 的结晶聚醚多元醇，随后，如此获得的结晶聚醚多元醇再与，以结晶多元醇的量为基准 10~90 重量%的环氧化物在使氧化丙烯不按有规立构方式聚合的催化剂存在下进行反应，从而生成平均分子量 M_n 介于 1000~20,000 的结晶聚醚多元醇。

3. 权利要求 1 的结晶聚醚多元醇在生产聚氨酯材料，尤其是聚氨酯泡沫塑料、聚氨酯弹性体和聚氨酯涂料中的应用。

结晶聚醚多元醇及其制备方法和应用

5 本发明涉及结晶聚醚多元醇、其制备方法，以及其用于生产聚氨酯材料，特别是聚氨酯泡沫塑料、聚氨酯弹性体和聚氨酯涂料的应用。

10 结晶聚醚多元醇，特别是聚(氧化丙烯)多元醇，是已知的，并且在聚氨酯(PUR)应用领域以其产品机械性能的改善而著称。在PUR配方中使用它的一个显著缺点是此类多元醇粘度过高，即便在60~100℃下其熔融状态下也如此，因而常常必须在溶剂中进行反应。由于这样的高粘度，结晶聚醚多元醇的生产和提纯也变得相当困难。这类产物的高粘度主要是由于聚合物成分的分子量特别高所致。

因此，本发明的目的是提供一种减粘的结晶聚醚多元醇，以避免上述加工期间的缺点。

15 本发明目的是通过提供一种新型结晶聚醚多元醇达到的。

20 据此，本发明涉及一种结晶聚醚多元醇，它可这样生产：首先，氧化丙烯与多羟基化合物在含锌和/或铝原子的烷氧基化合物存在下进行反应，从而生成平均分子量 M_n 介于500~5000的结晶聚醚多元醇，随后，如此获得的结晶聚醚多元醇再与，以结晶多元醇数量为基准10~90 wt%环氧化物在使氧化丙烯不按有规立构方式聚合的催化剂存在下进行反应，从而生成平均分子量 M_n 介于1000~20,000的结晶聚醚多元醇。

25 本发明还涉及一种生产结晶聚醚多元醇的方法，其特征在于，首先，氧化丙烯与多羟基化合物在含锌和/或铝原子的烷氧基化合物存在下进行反应，从而生成平均分子量 M_n 介于500~5000的结晶聚醚多元醇，随后，如此获得的结晶聚醚多元醇再与，以结晶多元醇数量为基准10~90 wt%环氧化物在使氧化丙烯不按有规立构方式聚合的催化剂存在下进行反应，从而生成平均分子量 M_n 介于1000~20,000的结晶聚醚多元醇。

30 按照本发明，作为中间体获得的结晶聚醚多元醇与环氧化物之间的反应可按任何要求的方式催化实现，例如通过酸、碱或配位催化，优选通过碱金属氟化物或双金属氟化物(DMC)的催化实现。

丙基、丁基和异丁基等基团。

使用前，上述含铝和/或锌原子的烷氧基化合物通常用引发剂多元醇进行处理和改性(如描述在 DE 19 748 359 中)。

5 对于所获中间体结晶聚醚多元醇与环氧化物之间随后进行的非有规立构反应，优选采用下列物质作为催化剂：碱金属氢氧化物，例如钾和/或铯的氢氧化物，碱土金属氢氧化物，例如锶和/或钡的氢氧化物，以及双金属氰化物(DMC)催化剂(参见Kirk-Othmer(3), 18, pp. 616 - 645)。

10 适合使环氧化物加成聚合到作为中间体获得的结晶聚醚多元醇上的双金属氰化物催化剂，是众所周知的(例如参见，美国专利 3 404 109、美国专利 3 829 505、美国专利 3 941 849 和美国专利 5 158 922)。与借助诸如碱金属氢氧化物之类的碱性催化剂的聚醚多元醇传统制备方法相比，采用此种 DMC 催化剂制备聚醚多元醇尤其可导致含末端双键的单官能聚醚，即所谓一元醇(monool)，的比例的降低。
15 DMC 催化剂通常可通过金属盐水溶液与金属氰化物盐水溶液在低分子量有机络合配体，如醚，的存在下起反应获得。在典型的催化剂制备中，例如，氯化锌(过量)水溶液与六氰合钴酸钾的水溶液进行混合，随后向生成的悬浮体中加入二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚)。过滤并用甘醇二甲醚水溶液洗涤催化剂以后，便获得下列通式的活性催化剂，

20
$$\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot x\text{ZnCl}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O} \cdot z \text{甘醇二甲醚}$$
(参见 EP 700 949)。

另外，改良的 DMC 催化剂，例如描述在 EP-A 700 949、EP-A 743 093、EP-A 761 708、WO 97/40086、WO 98/16310、DE-A 197 45 120、DE-A 197 57 574 和 DE-A 198 102 269 中的那些，还具有异常高的
25 活性，故能以非常低的催化剂浓度生成聚醚多元醇，所以不再需要将催化剂从多元醇中分离出来。

优选用于在中间体上进行加成反应的环氧化物是氧化丙烯、环氧丁烷、环氧乙烷或氧化苯乙烯。氧化丙烯是最优选使用的。环氧化物彼此之间的混合物当然也可使用。

30 为了对含铝和/或锌原子的烷氧基化合物实施上述改性，令这些化合物与引发多元醇在约 20 - 200°C 进行反应，结果烷氧基基团，或者还有烷基基团，被引发剂多元醇所取代。催化剂的该反应是按照使

1 当量引发剂多元醇与数量相当于含有总共 10^{-3} - 1 mol, 优选总共 10^{-2} - 0.6 mol 铝和/或锌的催化剂进行反应的方式进行的。优选采用此种含改性 Al 和/或 Zn 原子的烷氧基化合物。取代反应期间生成的醇, 还有可能生成的链烷烃, 通过在真空下加热赶出。

5 随后, 将氧化丙烯加入到优选使用并用引发剂多元醇, 即, 用上面提到的多羟基化合物进行了改性的“Teyssie 催化剂”中。氧化丙烯是在 50 - 150°C, 优选 80 - 160°C, 在 0.5 - 20 bar, 优选 1 - 5 bar 总压下, 按照引发剂多元醇总量的克数与氧化丙烯总量的克数之和除以引发剂多元醇摩尔数等于 600 - 3000, 优选 800 - 2500 g/mol 的用量加入的。

10 在优选的实施方案中, 在作为中间体获得结晶温度为约 20 - 60°C, 优选 20 - 40°C, 且平均分子量 M_n 介于 500 - 5000, 优选 600 - 3000 的聚醚多元醇以后, 该产物随后如上面所述, 以碱金属氢氧化物和/或以碱土金属氢氧化物作为碱进行处理, 其中碱的用量为 0.1 - 2 g, 15 优选 0.2 - 1 g 每 100 g 获得的聚醚多元醇。加成反应期间生成的水或挥发性有机化合物任选地借助真空加热移出。

在环氧化物进一步加成之前, 可从中间体中移出催化剂, 例如通过与酸起反应, 然后分离出生成的金属盐。然而, 优选的方法是, 该催化剂到了最终产物时再分离出来。

20 环氧化物在作为中间体获得的结晶聚醚多元醇上的加成反应可在常压或在 0.5 - 20 bar, 优选 1 - 5 bar (绝对) 的总压, 以及 80 - 200°C, 优选 90 - 150°C 的温度下进行, 其中环氧化物用量的计算原则是使生成的羟基丙基醚的平均分子量 M_n 介于 1000 - 20,000, 优选 1500 - 10,000, 按 GPC (采用聚苯乙烯作为标准物) 确定, 或者通过端 25 羟基基团含量确定。

按本发明另一优选实施方案, 不是采用碱性催化, 而是采用双金属氟化物催化剂可以使环氧化物与作为中间体获得的结晶聚醚多元醇发生反应。这种情况下, 同样优选不对含铝和/或锌原子的催化剂实施中间分离。

30 在此程序期间, 双金属氟化物催化剂的浓度优选地选择为能够在给定条件下达到对环氧化物的加成聚合的良好控制。催化剂浓度一般介于, 以要制备的聚醚多元醇数量为基准, 0.0005 - 1 wt%, 优选介

于 0.001~0.1 wt%。在双金属氟化物催化剂存在下的加成聚合可在 0.5~20 bar，优选 1~5 bar 的总压和 50~200℃，优选 70~160℃ 的温度下进行。

5 部分结晶聚醚多元醇与氧化丙烯之间反应的一种选择例如是，向反应器中连续地引入含有催化剂、部分结晶聚醚多元醇和氧化丙烯的混合物，其中还可含有溶剂，引入的方式应考虑在放热反应开始以后能保证迅速撤热，例如通过巨大的反应器表面面积。还可使混合物保持在循环状态，以便使反应进行到底。

与环氧化物的反应完成以后，按本发明生产的该聚醚多元醇接受 10 含水酸的处理以去除或降低金属含量，其间 pH 值被调节到小于或等于 6 的数值。这当然仅指的是，中间体制备好以后，含铝和/或锌原子的催化剂未被移出的情况。生成的金属盐可通过以水萃取或者通过沉淀，任选地再加入适当溶剂，例如甲苯，而从聚醚多元醇中去除。合适的酸包括盐酸、磷酸、硫酸、苯甲酸、柠檬酸和/或乳酸等。其他后处理的例子包括以离子交换或吸附剂进行处理，不过其优选程度 15 均较次。

环氧化物与作为中间体获得的聚醚多元醇之间的加成聚合反应可在本体中或者在惰性有机溶剂如甲苯和/或四氢呋喃中进行。溶剂的用量，相对于生成的聚醚多元醇数量，通常介于 10~30 wt%。

20 按本发明方法生产的结晶聚醚多元醇非常适合生产聚氨酯材料，例如 PUR 弹性体，PUR 泡沫塑料和 PUR 涂料，仅作为例子。上述 PUR 材料的生产技术是已知的，例如描述在《塑料手册》，卷 7，第 3 版，Carl Hanser 出版社，1983。

不能不令人吃惊的是，竟然成功地获得了在 20℃ 以上结晶的聚 25 醚多元醇，尽管第 1 步获得的、准备进行减粘(超过 50%)的结晶聚醚多元醇随后还要与环氧化物按非有规立构反应进一步聚合，其结晶性能依然得以保持不变。

实施例

实例 1

30 40 份二- μ -氧代[双(1-甲基乙氧基)-铝]锌的 0.35 M 溶液，加入到 440 份基于氧化丙烯的羟基聚醚中，该聚醚在三羟甲基丙烷上开始聚合并且其羟基值对应于 380 mg KOH/g，该批料在 130℃ 加热 3 h。

反应混合物冷却至 95℃，然后抽真空(0.3 mbar)1 h。加入 100 份甲苯，随后再次在 0.3 mbar 下蒸出甲苯，直至达到 130℃ 的温度。

随后，在 110℃ 滴加 400 份氧化丙烯，滴加期间保持温度不低于 80℃。

- 5 随后，加入 0.1 份双金属氧化物催化剂(按 EP 743 093 制备)，继而在 110℃ 滴加 1160 份氧化丙烯。

当确认不再有回流物时，将产物溶解在二氯甲烷中，并以 10% 硫酸处理直至该粗产物的 pH 小于 5，随后用水洗涤。产物以碳酸氢盐水溶液中和，并用水洗涤。分离出有机相，并赶出溶剂。

- 10 该产物，在 25℃ 结晶， M_n 等于 2190，按 GPC(以聚苯乙烯为标准物)确定，其粘度对应于 $\eta=260$ mPas(60℃)。

对比例

- 15 40 份二- μ -氧代[双(1-甲基乙氧基)-铝]锌的 0.35 M 溶液，加入到 440 份基于氧化丙烯的羟基聚醚中，该聚醚在三羟甲基丙烷上开始聚合并且其羟基值对应于 380 mg KOH/g，该批料在 130℃ 加热 3 h。反应混合物冷却至 95℃，然后抽真空(0.3 mbar)1 h。加入 100 份甲苯，随后再次在 0.3 mbar 下蒸出甲苯，直至达到 130℃ 的温度。

- 20 随后，在 110℃ 滴加 1560 份氧化丙烯。当确认不再有回流物时，将产物溶解在二氯甲烷中，并以 10% 硫酸处理直至该粗产物的 pH 小于 5，随后用水洗涤。产物以碳酸氢盐水溶液中和，并用水洗涤。赶出有机相的溶剂。

该产物，在 25℃ 结晶， M_n 等于 2230，按 GPC(以聚苯乙烯为标准物)确定，其粘度对应于 $\eta=16800$ mPas(60℃)。

实例 2

- 25 40 份二- μ -氧代[双(1-甲基乙氧基)-铝]锌的 0.35 M 溶液，加入到 420 份基于氧化丙烯的羟基聚醚中，该聚醚在丙二醇上开始聚合并且其羟基值对应于 265 mg KOH/g，该批料在 130℃ 加热 3 h。反应混合物冷却至 95℃，然后抽真空(0.3 mbar)1 h。加入 100 份甲苯，随后再次在 0.3 mbar 下蒸出甲苯，直至达到 130℃ 的温度。

- 30 随后，在 110℃ 滴加 750 份氧化丙烯，滴加期间保持温度不低于 80℃。加入 0.05 份双金属氧化物催化剂，继而在 110℃ 滴加 850 份氧化丙烯。

当确认不再有回流物时，将产物溶解在甲苯中，并以 10%硫酸处理直至该粗产物的 pH 小于 5，随后用水洗涤。

产物以碳酸氢盐水溶液中和，并用水洗涤。分离出有机相，并赶出溶剂。

- 5 该产物，在 25℃ 结晶， M_n 等于 2150，按 GPC(以聚苯乙烯为标准物)确定，其粘度对应于 $\eta=510$ Pas(60℃)。

实例 3

- 10 40 份二- μ -氧代[双(1-甲基乙氧基)-铝]锌的 0.35 M 溶液，加入到 440 份基于氧化丙烯的羟基聚醚中，该聚醚在甘油上开始聚合并且其羟基值对应于 250 mg KOH/g，该批料在 130℃ 加热 3 h。反应混合物冷却至 95℃，然后抽真空(0.3 mbar)1 h。

加入 100 份甲苯，随后再次在 0.3 mbar 下蒸出甲苯，直至达到 130℃ 的温度。

- 15 随后，在 110℃ 滴加 400 份氧化丙烯，滴加期间保持温度不低于 80℃。

随后加入 0.02 份双金属氧化物催化剂，继而在 110℃ 滴加 1000 份氧化丙烯。

当确认不再有回流物时，将产物溶解在甲苯中，并以 10%硫酸处理直至该粗产物的 pH 小于 5，随后用水洗涤。

- 20 产物以碳酸氢盐水溶液中和，并用水洗涤。分离出有机相，并赶出溶剂。

该产物，在 25℃ 结晶， M_n 等于 3406，按 GPC(以聚苯乙烯为标准物)确定，其粘度对应于 $\eta=670$ mPas(60℃)。