



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105637014 B

(45)授权公告日 2018.09.14

(21)申请号 201480058165.2

(22)申请日 2014.10.20

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105637014 A

(43)申请公布日 2016.06.01

(30)优先权数据
13189805.8 2013.10.23 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.04.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/072389 2014.10.20

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/059068 DE 2015.04.30

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司
地址 德国勒沃库森

(72)发明人 J.霍夫曼 H-G.皮尔克尔
K.莱默霍尔德 H.内夫茨格
M.沃哈克 S.布劳恩 C.居特勒
A.沃尔夫 J.兰冈克

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 张华 林森

(51)Int.Cl.
C08G 64/34(2006.01)

审查员 尹梦岩

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

制备聚醚碳酸酯多元醇的方法

(57)摘要

本发明涉及制备聚醚碳酸酯多元醇的方法,所述方法通过在双金属氧化物-催化剂的存在下或者在基于金属锌和/或钴的金属配合物催化剂存在下将烯化氧和二氧化碳加成到一种或多种H-官能起始剂物质上来进行,其特征在于,在反应期间,将包含至少1000 ppm组分(K)的一种或多种H-官能起始剂物质连续计量添加到反应器中,其中组分(K)选自至少一种含磷-氧-键的化合物或者可通过与OH-官能化合物反应形成一个或多个P-O-键的磷化合物。

1. 制备聚醚碳酸酯多元醇的方法,所述方法通过在双金属氰化物-催化剂的存在下或者在基于金属锌和/或钴的金属配合物催化剂存在下将烯化氧和二氧化碳加成到一种或多种H-官能起始剂物质上来进行,其特征在于,

(γ) 在反应期间,将包含至少1000 ppm组分K的一种或多种H-官能起始剂物质连续计量加入到反应器中,其中组分K选自至少一种含磷-氧-键的化合物或者可通过与OH-官能化合物反应形成一个或多个P-O-键的磷化合物,其中,组分K选自至少一种下述的化合物:磷酸、膦酸、亚磷酸、次膦酸、亚膦酸、三价膦酸、膦氧化物以及磷酸、膦酸、亚磷酸、次膦酸、亚膦酸、三价膦酸的盐、酯、酰卤和酰胺,硫化磷(V)、三溴化磷、三氯化磷和三碘化磷。

2. 根据权利要求1的方法,其中,组分K以1000 ppm至10000 ppm的量来使用。

3. 根据权利要求1的方法,其中,在步骤(γ)之前,在步骤(α)中,将不含H-官能基团的悬浮剂与DMC-催化剂一起预先置入,并且在该步骤中

(α -1) 反应器中没有预先置入H-官能起始剂物质或者

(α -2) 此外在反应器中预先置入部分量的H-官能起始剂物质。

4. 根据权利要求1或2的方法,其中,在步骤(γ)之前,在步骤(α)中,将部分量的H-官能起始剂物质与DMC-催化剂一起预先置入。

5. 根据权利要求3的方法,其中,在步骤(α)之后和步骤(γ)之前,

(β) 在90-150°C的温度下,将部分量的烯化氧加入到得自步骤(α)的混合物中,并且其中随后中止烯化氧化合物的添加。

6. 根据权利要求1的方法,其中,在步骤(γ)中,在反应期间,在二氧化碳存在下,将包含至少1000 ppm 组分K的一种或多种H-官能起始剂物质和一种或多种烯化氧连续计量加入到反应器中。

7. 根据权利要求1的方法,其中,在步骤(γ)中,所述包含至少1000 ppm 组分K的一种或多种H-官能起始剂物质的计量加入在时间上在添加烯化氧之前结束。

8. 根据权利要求6的方法,其中,在步骤(γ)中,另外将DMC-催化剂连续计量加入到反应器中,并由该反应器中连续除去所产生的反应混合物。

9. 根据权利要求8的方法,其中,

(δ) 将在步骤(γ)中连续除去的反应混合物转移到后续反应器中,该反应混合物具有0.05重量%至10重量%的烯化氧含量,其中通过后续反应器将该反应混合物中的游离烯化氧含量降至低于0.05重量%。

10. 根据权利要求3或5的方法,其中,在步骤(α)中使用至少一种选自下述的化合物作为悬浮剂:4-甲基-2-氧代-1,3-二氧戊环、1,3-二氧戊环-2-酮、丙酮、甲基乙基酮、乙腈、硝基甲烷、二甲亚砜、环丁砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二氧杂环己烷、乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、乙酸乙酯、乙酸丁酯、戊烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、氯仿、氯苯、二氯苯、四氯化碳、 ϵ -己内酯、二氢香豆素、1,3-丙二醇碳酸酯、新戊二醇碳酸酯、3,6-二甲基-1,4-二氧杂环己烷-2,5-二酮、琥珀酸酐、马来酸酐和邻苯二甲酸酐。

11. 根据权利要求1或2的方法,其中,组分K选自至少一种下述的化合物:

磷酸,

磷酸的单-、二-或三烷基酯,

磷酸的单-、二-或三芳基酯,

磷酸的单-、二-或三烷基酯，

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，

磷酸，

磷酸的单-或二烷基酯，

磷酸的单-或二芳基酯，

磷酸的单-或二烷基芳基酯，

亚磷酸，

亚磷酸的单-、二-或三烷基酯，

亚磷酸的单-、二-或三芳基酯，

亚磷酸的单-、二-或三烷基芳基酯，

次磷酸，

亚磷酸和

三价磷酸。

12. 根据权利要求1或2的方法，其中，组分K是磷酸。

13. 根据权利要求1或2的方法，其中，所述一种或多种H-官能起始剂物质选自下述至少一种：乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、二乙二醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇、分子量 M_n 为150至8000 g/mol且官能度为2-3的聚醚碳酸酯多元醇和分子量 M_n 为150至8000 g/mol且官能度为2-3的聚醚多元醇。

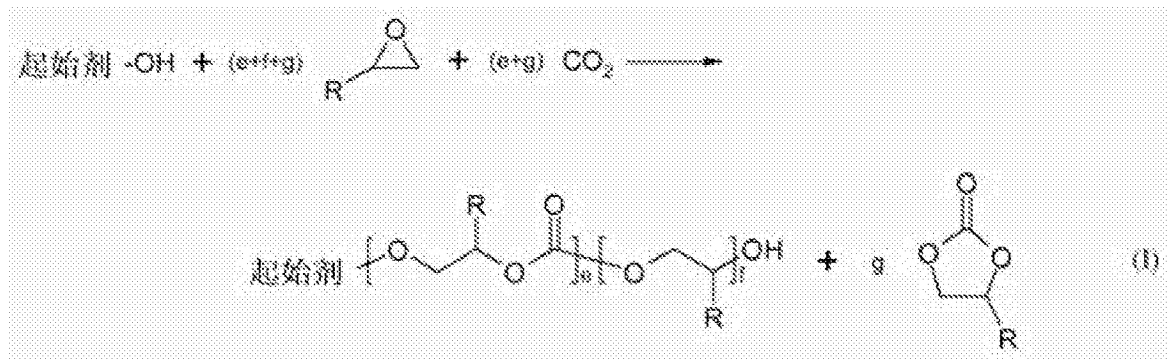
14. 根据权利要求1或2的方法，其中，在步骤(γ)中，所述一种或多种H-官能起始剂物质选自下述至少一种：乙二醇、丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、二乙二醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷和季戊四醇。

制备聚醚碳酸酯多元醇的方法

[0001] 本发明涉及在一种或多种H-官能起始剂物质的存在下通过二氧化碳(CO₂)与烯化氧的催化共聚来制备聚醚碳酸酯多元醇的方法。

[0002] 在H-官能起始剂物质(“起始剂”)的存在下通过烯化氧(环氧化物)和二氧化碳的催化反应制备聚醚碳酸酯多元醇已经被广泛研究超过40年(例如Inoue等, Copolymerization of Carbon Dioxide and Epoxide with Organometallic Compounds; Die Makromolekulare Chemie 130, 210-220, 1969)。该反应在图示(I)中图解示出,其中R表示有机残基如烷基、烷基芳基或芳基,所述有机残基各自也可以包含杂原子例如O、S、Si等,并且其中e、f和g表示整数,且其中仅应如此理解这里在图示(I)中所显示的产品聚醚碳酸酯多元醇,即原则上可以在所得到的聚醚碳酸酯多元醇中重新找到具有所示结构的嵌段,但嵌段的顺序、数目和长度以及起始剂的OH官能度可以变化并且不限于图示(I)中所示的聚醚碳酸酯多元醇。该反应(参见图示(I))在生态上是非常有利的,因为该反应是温室气体如CO₂转化成聚合物。图示(I)中所示的环状碳酸酯(例如对于R=CH₃,为碳酸异丙二醇酯)作为另外的产品生成,实际为副产物。

[0003]



[0004] EP-A 0 222 453公开了一种使用由DMC-催化剂和一种共催化剂如硫酸锌构成的催化剂体系由烯化氧和共催化剂二氧化碳制备聚碳酸酯的方法。该聚合通过使部分烯化氧与所述催化剂体系一次性接触而引发。在此之后才同时计量加入残余量的烯化氧和二氧化碳。在EP-A 0 222 453中在实施例1-7中给出的用于活化步骤的烯化氧化合物相对于H-官能起始剂化合物的60重量%的量是高的并具有这样的缺点,即由于烯化氧化合物的高放热性,这对于工业应用来说构成一定的安全风险。

[0005] WO-A 2003/029325公开了一种制备高分子量脂族聚醚碳酸酯多元醇(重均分子量大于30000 g/mol)的方法,其中使用选自羧酸锌和多金属氰化物化合物的催化剂,所述催化剂是无水的,并且在添加烯化氧之前首先与至少部分量的二氧化碳接触。最高150 bar的CO₂的终压对反应器和安全提出了非常高的要求。甚至通过非常高的150 bar的压力也仅仅引入了大约33重量%的CO₂至最多42重量%的CO₂。所表述的实施例描述了溶剂(甲苯)的使用,在反应后又必须将其热分离,这导致增加的时间耗费和成本耗费。此外,该聚合物具有非常宽的摩尔质量的分布,伴随2.7或更大的不均匀性或多分散性。

[0006] WO-A 2008/092767公开了一种制备聚醚碳酸酯多元醇的方法,其特征在于,在反

反应器中预先置入一种或多种H-官能起始剂物质,并在反应期间将一种或多种H-官能起始剂物质连续计量加入到该反应器中。这种方法因此具有必须将一种或多种H-官能起始剂物质预先置入反应器中的缺点。

[0007] 申请号为EP12181907.2和EP12181905.6的欧洲专利申请公开了通过在双金属氧化物催化剂存在下将烯化氧和二氧化碳加成在一种或多种H-官能起始剂物质上来制备聚醚碳酸酯多元醇的方法,其特征在于,将不含H-官能基团的悬浮剂预先置入反应器中,并在反应期间将一种或多种H-官能起始剂物质连续计量加入到该反应器中。EP12181907.2此外公开了,在此可以将少量的磷酸(例如90 ppm 85%的 H_3PO_4)加入到该连续计量加入的起始剂物质(例如甘油)中。

[0008] 因此,本发明的目的是提供制备聚醚碳酸酯多元醇的方法,由此实现有利的选择性(即环状碳酸酯对线型聚合连接的碳酸酯的比例低)。

[0009] 现已惊奇地发现,通过在DMC-催化剂的存在下或者在基于金属锌和/或钴的金属配合物催化剂存在下,由一种或多种H-官能起始剂物质、一种或多种烯化氧和二氧化碳制备聚醚碳酸酯多元醇的方法,实现了根据本发明的目的,其特征在于,

[0010] (α) 任选将一种或多种H-官能起始剂物质的部分量和/或不含H-官能基团的悬浮剂预先置入反应器中,在每种情况中任选与DMC-催化剂一起,

[0011] (β) 在90-150°C的温度下,任选将部分量的烯化氧添加到得自步骤(α)的混合物中,并且随后中止添加烯化氧化合物,和

[0012] (γ) 在反应期间,将包含至少1000 ppm,优选1000 ppm-10000 ppm组分K的一种或多种H-官能起始剂物质连续计量加入到反应器中,其中组分K选自至少一种含磷-氧-键的化合物或者可通过与OH-官能化合物反应形成一个或多个P-O-键的磷化合物。

[0013] 步骤(α):

[0014] 任选在步骤(α)中使用的H-官能起始剂物质的部分量可包含组分K,例如以至少100 ppm,优选100-10000 ppm的量。

[0015] 在根据本发明的方法中,可以首先将一种或多种H-官能起始剂物质的部分量和/或不含H-官能基团的悬浮剂预先置入反应器中。随后,将对于该加聚反应而言需要量的DMC-催化剂加入反应器中,所述DMC-催化剂优选是未活化的。在此,添加顺序并非是决定性的。也可以向反应器中先填充DMC-催化剂,随后填充悬浮剂。或者,也可以首先将DMC-催化剂悬浮在惰性悬浮剂中,然后将悬浮液填充到反应器中。通过该悬浮剂提供了足够的与反应器壁的热交换面积或者安装在反应器中的冷却元件,由此能够很好地将释放的反应热引离。此外,该悬浮剂在冷却失效时提供热容,以在这种情况下使温度能保持在反应混合物的分解温度以下。

[0016] 根据本发明使用的悬浮剂不包含H-官能基团。合适的悬浮剂是所有极性非质子的、弱极性非质子的和非极性非质子的溶剂,它们在每种情况中均不包含H-官能基团。也可以使用两种或多种所述悬浮剂的混合物作为悬浮剂。在此可示例性地提及下列极性非质子溶剂:4-甲基-2-氧代-1,3-二氧戊环(在下文中也被称作环状碳酸异丙二醇酯或cPC)、1,3-二氧戊环-2-酮(在下文中也被称作环状的碳酸亚乙酯或cEC)、丙酮、甲基乙基酮、乙腈、硝基甲烷、二甲亚砜、环丁砜、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺和*N*-甲基吡咯烷酮。非极性和弱极性非质子溶剂包括,例如,醚,例如二氧杂环己烷、乙醚、甲基叔丁基醚和四氢呋喃,酯,例

如乙酸乙酯和乙酸丁酯, 烃, 例如戊烷、正己烷、苯和烷基化的苯衍生物 (例如甲苯、二甲苯、乙基苯) 和氯化烃, 例如氯仿、氯苯、二氯苯和四氯化碳。作为悬浮剂, 优选使用4-甲基-2-氧代-1,3-二氧戊环、1,3-二氧戊环-2-酮、甲苯、二甲苯、乙基苯、氯苯和二氯苯以及两种或多种这些悬浮剂的混合物, 特别优选4-甲基-2-氧代-1,3-二氧戊环和1,3-二氧戊环-2-酮或者4-甲基-2-氧代-1,3-二氧戊环和1,3-二氧戊环-2-酮的混合物。

[0017] 同样适合的根据本发明使用的悬浮剂是脂族内酯、芳族内酯、交酯、在碳酸酯基团的氧原子之间具有至少3个任选取代的亚甲基基团的环状碳酸酯、脂族环酞和芳族环酞。

[0018] 在本发明范围内的脂族或芳族内酯是在环中包含酯键的环状化合物, 优选

[0019] 4元环内酯如 β -丙内酯、 β -丁内酯、 β -异戊内酯、 β -己内酯、 β -异己内酯、 β -甲基- β -戊内酯,

[0020] 5元环内酯如 γ -丁内酯、 γ -戊内酯、5-甲基咪喃-2(3H)-酮、5-亚甲基二氢咪喃-2(3H)-酮、5-羟基咪喃-2(5H)-酮、2-苯并咪喃-1(3H)-酮和6-甲基-2-苯并咪喃-1(3H)-酮,

[0021] 6元环内酯如 δ -戊内酯、1,4-二氧己环-2-酮、二氢香豆素、1H-异色烯-1-酮、8H-吡喃并[3,4-b]吡啶-8-酮、1,4-二氢-3H-异色烯-3-酮、7,8-二氢-5H-吡喃并[4,3-b]吡啶-5-酮、4-甲基-3,4-二氢-1H-吡喃并[3,4-b]吡啶-1-酮、6-羟基-3,4-二氢-1H-异色烯-1-酮、7-羟基-3,4-二氢-2H-色烯-2-酮、3-乙基-1H-异色烯-1-酮、3-(羟基甲基)-1H-异色烯-1-酮、9-羟基-1H,3H-苯并[de]异色烯-1-酮、6,7-二甲氧基-1,4-二氢-3H-异色烯-3-酮和3-苯基-3,4-二氢-1H-异色烯-1-酮,

[0022] 7元环内酯, 如 ϵ -己内酯、1,5-二氧杂庚环-2-酮、5-甲基氧杂庚环-2-酮、氧杂庚环-2,7-二酮、硫杂庚环-2-酮、5-氯氧杂庚环-2-酮、(4S)-4-(丙烷-2-基)氧杂庚环-2-酮、7-丁基氧杂庚环-2-酮、5-(4-氨基丁基)氧杂庚环-2-酮、5-苯基氧杂庚环-2-酮、7-己基氧杂庚环-2-酮、(5S,7S)-5-甲基-7-(丙烷-2-基)氧杂庚环-2-酮、4-甲基-7-(丙烷-2-基)氧杂庚环-2-酮、

[0023] 更多元的环内酯, 如(7E)-氧杂环十七碳-7-烯-2-酮。

[0024] 特别优选的是 ϵ -己内酯和二氢香豆素。

[0025] 在本发明范围内的交酯是在环中包含2个或更多个酯键的环状化合物, 优选乙交酯(1,4-二氧杂环己烷-2,5-二酮)、L-丙交酯(L-3,6-二甲基-1,4-二氧杂环己烷-2,5-二酮)、D-丙交酯、DL-丙交酯、meso-丙交酯和3-甲基-1,4-二氧杂环己烷-2,5-二酮、3-己基-6-甲基-1,4-二氧杂环己烷-2,5-二酮、3,6-二(丁-3-烯-1-基)-1,4-二氧杂环己烷-2,5-二酮(在每种情况中包括光学活性形式)。特别优选L-丙交酯。

[0026] 在碳酸酯基团的氧原子之间具有至少3个任选取代的亚甲基基团的环状碳酸酯优选是1,3-丙二醇碳酸酯、新戊二醇碳酸酯(5,5-二甲基-1,3-二氧己环-2-酮)、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇碳酸酯、2,2-二甲基-1,3-丁二醇碳酸酯、1,3-丁二醇碳酸酯、2-甲基-1,3-丙二醇碳酸酯、2,4-戊二醇碳酸酯、2-甲基-1,3-丁二醇碳酸酯、TMP-单烯丙基醚碳酸酯、季戊四醇二烯丙基醚碳酸酯、5-(2-羟基乙基)-1,3-二氧己环-2-酮、5-[2-(苄氧基)乙基]-1,3-二氧己环-2-酮、4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,3-二氧戊环-2-酮、5-乙基-5-甲基-1,3-二氧己环-2-酮、5,5-二乙基-1,3-二氧己环-2-酮、5-甲基-5-丙基-1,3-二氧己环-2-酮、5-(苯基氨基)-1,3-二氧己环-2-酮和5,5-二丙基-1,3-二氧己环-2-酮。特别优选1,3-丙二醇碳酸酯和新戊二醇碳酸酯。

[0027] 环酐优选是琥珀酸酐、马来酸酐、邻苯二甲酸酐、1,2-环己二甲酸酐、联苯酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、降冰片烯二酸酐及其氯化产物、琥珀酸酐、戊二酸酐、二甘醇酸酐、1,8-萘二甲酸酐、琥珀酸酐、十二碳烯基琥珀酸酐、十四碳烯基琥珀酸酐、十六碳烯基琥珀酸酐、十八碳烯基琥珀酸酐、3-和4-硝基邻苯二甲酸酐、四氯邻苯二甲酸酐、四溴邻苯二甲酸酐、衣康酸酐、二甲基马来酸酐、烯丙基降冰片烯二酸酐、3-甲基咪喃-2,5-二酮、3-甲基二氢咪喃-2,5-二酮、二氢-2H-吡喃-2,6(3H)-二酮、1,4-二氧杂环己烷-2,6-二酮、2H-吡喃-2,4,6(3H,5H)-三酮、3-乙基二氢咪喃-2,5-二酮、3-甲氧基二氢咪喃-2,5-二酮、3-(丙-2-烯-1-基)二氢咪喃-2,5-二酮、N-(2,5-二氧代四氢咪喃-3-基)甲酰胺和3[(2E)-丁-2-烯-1-基]二氢咪喃-2,5-二酮。特别优选琥珀酸酐、马来酸酐和邻苯二甲酸酐。

[0028] 也可使用两种或更多种所述悬浮剂的混合物作为悬浮剂。在步骤(a)中,最优选使用至少一种选自下述的化合物作为悬浮剂:4-甲基-2-氧代-1,3-二氧戊环、1,3-二氧戊环-2-酮、丙酮、甲基乙基酮、乙腈、硝基甲烷、二甲亚砷、环丁砷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二氧杂环己烷、乙醚、甲基叔丁基醚、四氢咪喃、乙酸乙酯、乙酸丁酯、戊烷、正己烷、苯、甲苯、二甲苯、乙基苯、氯仿、氯苯、二氯苯、四氯化碳、 ϵ -己内酯、二氢香豆素、1,3-丙二醇碳酸酯、新戊二醇碳酸酯、3,6-二甲基-1,4-二氧杂环己烷-2,5-二酮、琥珀酸酐、马来酸酐和邻苯二甲酸酐。

[0029] 在本发明的一种实施方式中,在步骤(a)中,将不含H-官能基团的悬浮剂任选与DMC-催化剂一起预先置入反应器中,并且此时没有H-官能起始剂物质预先置入反应器中。或者,也可在步骤(a)中将不含H-官能基团的悬浮剂和此外部分量的一种或多种H-官能起始剂物质和任选的DMC-催化剂预先置入反应器中。

[0030] 所述DMC-催化剂优选以这样的量来使用,以至于DMC-催化剂在产生的反应产物中的含量为10-10000 ppm,特别优选20-5000 ppm,最优选50-500 ppm。

[0031] 在一种优选的实施方式中,将惰性气体(例如氩气或氮气)、惰性气体-二氧化碳混合物或二氧化碳导入该在90°C-150°C,特别优选100°C-140°C的温度下由(i)部分量的一种或多种H-官能起始剂物质和/或悬浮剂和(ii) DMC-催化剂产生的混合物中,同时施加10 mbar-800 mbar,特别优选50 mbar-200 mbar的减压(绝对)。

[0032] 在另一替代的优选实施方式中,给该在90°C-150°C,特别优选100°C-140°C的温度下由(i)部分量的一种或多种H-官能起始剂物质和/或悬浮剂和(ii) DMC-催化剂产生的混合物至少一次,优选3次,以1.5 bar-10 bar(绝对),特别优选3 bar-6 bar(绝对)施加惰性气体(例如氩气或氮气)、惰性气体-二氧化碳混合物或二氧化碳,并在每种情况中随后将该过压降至大约1 bar(绝对)。

[0033] 该DMC-催化剂可以以固体形式或者作为一种悬浮剂或至少两种悬浮剂的混合物中的悬浮液加入。

[0034] 在另一优选的实施方式中,在步骤(a)中,

[0035] (a-I) 预先置入部分量的一种或多种H-官能起始剂物质和/或悬浮剂并且

[0036] (a-II) 使该部分量的一种或多种H-官能起始剂物质和/或悬浮剂的温度升至50°C-200°C,优选80°C-160°C,特别优选100°C-140°C,和/或将反应器中的压力降至低于500 mbar,优选5 mbar-100 mbar,其中任选引导惰性气体流(例如氩气或氮气流)、惰性气体-二

氧化碳流或二氧化碳流通过该反应器，

[0037] 其中在步骤(α-I)中或者紧随其后

[0038] 在步骤(α-II)中将双金属氧化物催化剂添加到该部分量的一种或多种H-官能起始剂物质和/或悬浮剂中，并且

[0039] 其中该悬浮剂不含H-官能基团。

[0040] 步骤(β)：

[0041] 步骤(β)用于活化DMC-催化剂。该步骤可任选在惰性气氛下、在惰性气体-二氧化碳混合物气氛下或在二氧化碳气氛下进行。将这样的步骤称为本发明范围内的活化，其中在90°C-150°C的温度下将部分量的烯化氧加入到DMC-催化剂悬浮液中，然后中止烯化氧的添加，由此由于随后的放热化学反应观察到会导致温度峰值(“热点”)的放热以及由于烯化氧和任选的CO₂的反应将观察到反应器中的压降。所述活化工序步骤是从将部分量的烯化氧，任选在CO₂存在下，添加到DMC-催化剂中直至出现放热的时期。任选地，该部分量的烯化氧可以在多个单独的步骤中，任选在CO₂存在下，添加到DMC-催化剂中，然后在每种情况中中止烯化氧的添加。在这种情况下，所述活化工序步骤可包括从将第一部分量的烯化氧，任选在CO₂存在下，添加到DMC-催化剂中直至在加入最后一部分量的烯化氧后出现放热的时期。通常，所述活化步骤之前可以是在升高的温度和/或降低的压力下的DMC-催化剂和任选的H-官能起始剂化合物的干燥，任选通入惰性气体通过该反应混合物。

[0042] 一种或多种烯化氧(和任选的二氧化碳)的计量加入原则上可以以不同的方式进行。计量加入的开始可以由真空或在事先选择的预压下进行。该预压优选通过导入惰性气体(例如氮气或氩气)或二氧化碳来设定，其中该压力(绝对)为5 mbar-100 bar，优选10 mbar-50 bar和优选20 mbar-50 bar。

[0043] 在一种优选的实施方式中，在步骤(β)中的活化中使用的一种或多种烯化氧的量为0.1-25.0重量%，优选1.0-20.0重量%，特别优选2.0-16.0重量%(基于步骤(α)中使用的悬浮剂的量计)。该烯化氧可以在一步中或者分份以多个部分量加入。优选在添加烯化氧的一个部分量之后中止烯化氧的添加，直至出现放热，然后才添加烯化氧的下一个部分量。也优选两阶段活化(步骤β)，其中

[0044] (β1) 在第一活化阶段中，在惰性气氛下添加第一部分量的烯化氧，和

[0045] (β2) 在第二活化阶段中，在二氧化碳气氛下添加第二部分量的烯化氧。

[0046] 步骤(γ)：

[0047] 可同时或相继(分份)进行所述包含至少1000 ppm组分K的一种或多种H-官能起始剂物质、一种或多种烯化氧和也任选的二氧化碳的计量加入，例如可以一次性地或连续加入所有二氧化碳的量、H-官能起始剂物质的量和/或步骤(γ)中计量加入的烯化氧的量。在此使用的术语“连续”可如此定义为添加反应物的方式，以维持对共聚有效的反应物浓度，即，例如可以以恒定的计量加入速率、改变的计量加入速率或分份方式计量加入。

[0048] 可行的是，在添加烯化氧和/或H-官能起始剂物质期间，CO₂的压力可以逐渐地或一步步地升高或降低或保持相同。优选地，反应期间的总压力通过补入二氧化碳保持恒定。所述一种或多种烯化氧和/或一种或多种H-官能起始剂物质的计量加入与二氧化碳的计量加入同时或相继进行。可以以恒定的计量加入速率计量加入烯化氧，或者该计量加入速率可以逐渐地或逐步地升高或降低或者可以逐份添加烯化氧。优选地，以恒定的计量加入速

率将烯化氧加入到反应混合物中。如果使用多种烯化氧用于合成聚醚碳酸酯多元醇,则可将烯化氧单独地或作为混合物计量加入。多种烯化氧和/或H-官能起始剂物质的计量加入可同时或相继经由各自分开的计量加入(添加)进行,或者经由一次或多次计量加入进行,其中所述多种烯化氧和/或H-官能起始剂物质可单独地或作为混合物计量加入。通过计量加入H-官能起始剂物质、烯化氧和/或二氧化碳的方式和顺序可以合成无规、交替、嵌段或梯度聚醚碳酸酯多元醇。

[0049] 在一种优选的实施方式中,在步骤(γ)中,所述一种或多种H-官能起始剂物质的计量计入在时间上在添加烯化氧之前结束。

[0050] 优选地,基于计算的引入聚醚碳酸酯多元醇中的二氧化碳的计量,使用过量的二氧化碳,因为由于二氧化碳的反应惰性造成的二氧化碳的过量是有利的。二氧化碳的计量可以通过各反应条件下的总压来确定。已经证实,作为总压(绝对),0.01-120巴,优选0.1-110巴,特别优选1-100巴的范围有利于制备聚醚碳酸酯多元醇的共聚。可以连续或不连续引入二氧化碳。这取决于烯化氧的消耗有多快和产物是否应包含任选不含CO₂的聚醚嵌段。在添加烯化氧时,二氧化碳的量(作为压力给出)同样会改变。也可以将CO₂作为固体加入反应器中并随后可以在选择的反应条件下转为气态、溶解状态、液态和/或超临界状态。

[0051] 根据本发明的方法的一种优选实施方式的特征尤其在于,在步骤(γ)中添加所述一种或多种H-官能起始剂物质的所有量。该添加可以以恒定的计量加入速率、改变的计量加入速率或分份方式进行。

[0052] 此外已证实,对于根据本发明的方法而言,用于制备聚醚碳酸酯多元醇的共聚(步骤(γ))有利地在50-150°C,优选在60-145°C,特别优选在70-140°C并且非常特别优选在90-130°C下进行。如果将温度设定为低于50°C,则该反应通常进行得非常缓慢。在温度高于150°C时,不希望的副产物的量急剧增加。

[0053] 烯化氧、H-官能起始剂化合物和DMC-催化剂的计量加入可以经由不同的或共同的计量加入点进行。在一种优选的实施方式中,烯化氧和H-官能起始剂化合物经由不同的计量加入点连续供入到反应混合物中。所述一种或多种H-官能起始剂物质的添加可以连续计量加入到反应器中或者分份进行。

[0054] 步骤(α)、(β)和(γ)可在同一反应器中或各自单独地在不同的反应器中进行。特别优选的反应器类型是管式反应器、搅拌釜、回路反应器。

[0055] 可在搅拌釜中制备聚醚碳酸酯多元醇,其中根据实施方式和运行方式用反应器夹套、内置冷却面和/或位于泵送回路中的冷却面来冷却反应釜。在将产品在反应结束后才取出的半间歇应用中和在将产品连续取出的连续应用中都应特别注意烯化氧的计量加入速率。可如此调整这一速率,使得尽管二氧化碳有抑制作用,但烯化氧仍能足够快地反应。在活化步骤(步骤 β)期间的反应混合物中,游离烯化氧的浓度为优选 > 0至100 重量%,特别优选> 0至50 重量%,最优选> 0至20 重量%(各基于反应混合物的重量计)。在反应(步骤 γ)期间的反应混合物中,游离烯化氧的浓度为优选 > 0至40 重量%,特别优选> 0至25 重量%,最优选> 0至15 重量%(各基于反应混合物的重量计)。

[0056] 在一个优选的实施方式中,按照步骤(α)和(β)产生的活化的包含DMC-催化剂的混合物在同一反应器中与一种或多种烯化氧、一种或多种起始剂物质和二氧化碳进一步反应。在另一优选的实施方式中,按照步骤(α)和(β)产生的活化的包含DMC-催化剂的混合物

在另外的反应容器(例如搅拌釜、管式反应器或回路反应器)中与烯化氧、一种或多种起始剂物质和二氧化碳进一步反应。

[0057] 在管式反应器中进行反应时,将按照步骤(a)和(B)产生的活化的包含DMC-催化剂的混合物、一种或多种H-官能起始剂物质、一种或多种烯化氧和二氧化碳通过管连续泵送。反应参与物的摩尔比根据希望的聚合物而变化。在一个优选的实施方式中,在此情况下将二氧化碳以其液体或超临界形式计量加入,以能实现组分最优的混合。为了更好地充分混合反应参与物,有利地安装例如由Ehrfeld Mikrotechnik BTS GmbH市售的混合元件,或混合器-热交换器元件,其同时改进混合和热导出。

[0058] 同样可将回路反应器用于制备聚醚聚碳酸酯多元醇。在此项目下,通常包括具有物质循环的反应器,例如射流回路反应器,其也可以连续工作,或者具有合适的用于使反应混合物循环的装置的设计成环状的管式反应器,或者多个串联的管式反应器的回路。因此使用回路反应器是特别有利的,因为这里可实现回混,由此可保持反应混合物中的游离烯化氧的浓度在最佳范围,优选在> 0%至40重量%,特别优选> 0%至25重量%,最优选> 0%至15重量%的范围(各自基于反应混合物的重量计)。

[0059] 优选地,所述聚醚碳酸酯多元醇以连续方法来制备,所述连续方法包括连续共聚和连续添加一种或多种H-官能起始剂物质。

[0060] 因此,本发明的主题也是这样一种方法,在该方法中,在步骤(γ)中将包含至少1000 ppm 组分K的一种或多种H-官能起始剂物质、一种或多种烯化氧和DMC-催化剂在二氧化碳存在下连续计量加入到反应器中(“共聚”),和其中将产生的反应混合物(包含反应产物)从反应器中连续移除。在此,在步骤(γ)中优选将DMC-催化剂连续悬浮加入到H-官能起始剂化合物中。

[0061] 例如,制备活化的包含DMC-催化剂的混合物用于根据步骤(a)和(B)制备聚醚碳酸酯多元醇的连续方法,然后根据步骤(γ)

[0062] (γ 1) 分别计量加入部分量的一种或多种H-官能起始剂物质、一种或多种烯化氧和二氧化碳,以引发共聚,和

[0063] (γ 2) 在共聚进行期间,在二氧化碳存在下,分别连续计量加入其余量的DMC-催化剂、一种或多种起始剂物质和烯化氧,其中同时将产生的反应混合物从反应器中连续移除。

[0064] 在步骤(γ)中,优选将DMC-催化剂悬浮加入到H-官能起始剂化合物中,其中如此选择量,以使DMC-催化剂在产生的反应产物中的含量为10至10000 ppm,特别优选20至5000 ppm,最优选50至500 ppm。

[0065] 优选地,在第一反应器中进行步骤(a)和(B),然后将产生的反应混合物转移到用于根据步骤(γ)的共聚的第二反应器中。但是,也可以在一个反应器中进行步骤(a)、(B)和(γ)。

[0066] 也已发现,本发明的方法可以用于制备大量的聚醚碳酸酯多元醇产物,其中最初使用在根据步骤(a)和(B)在部分量的H-官能起始剂物质中和/或在悬浮剂中活化的DMC-催化剂,并且在共聚(γ)期间添加没有事先活化的DMC-催化剂。

[0067] 因此,本发明优选实施方式的一个特别有利的特征是在步骤(γ)中连续加入的部分量的DMC-催化剂能够使用“新鲜的”没有活化的DMC-催化剂。类似于步骤(B)进行的DMC-

催化剂的活化不仅包括操作人员的额外的注意,由此提高了生产成本,而且其还需要压力-反应容器,由此也提高了建造相应生产装置时的投资成本。在此,将“新鲜的”催化剂定义为是指固体形式的或在起始剂物质或悬浮剂中的悬浮液形式的未活化的DMC-催化剂。能够在步骤(γ)中使用新鲜的未活化的DMC-催化剂的本发明的方法能够在工业制备聚醚碳酸酯多元醇时显著节约成本,并且是本发明的优选实施方式。

[0068] 这里使用的术语“连续的”可以定义为添加相关催化剂或反应物的模式,由此保持基本上连续有效的DMC-催化剂或反应物的浓度。该催化剂添加可以真正连续地进行或者以相对紧密的间隔增量进行。同样地,起始剂的连续添加也可以真正连续地进行或者以增量的方式进行。如此增量添加DMC-催化剂或反应物,以至于所添加的材料的浓度对于下一次增量添加之前的一段时间而言基本上降至零,就没有偏离本发明。但是,优选的是,在该连续反应进行的主要部分期间DMC-催化剂浓度保持在同一浓度,和在该共聚方法的主要部分期间存在起始剂物质。因此,基本上不影响产物性质的DMC-催化剂和/或反应物的增量添加在这里使用的术语的这层意义上是“连续的”。可行的是,例如,提供再循环回路,在其中将部分反应的混合物送回到该方法中的前一个点,由此消除由于增量添加造成的不连续。

[0069] 步骤(δ)

[0070] 在步骤(δ)中,任选可将在步骤(γ)中连续除去反应混合物转移到后续反应器中,该反应混合物通常包含0.05重量%至10重量%的烯化氧含量,其中通过后续反应器将该反应混合物中的游离烯化氧含量降至低于0.05重量%。例如管式反应器、回路反应器或搅拌釜可充当后续反应器。

[0071] 该后续反应器中的压力优选在与进行反应步骤(γ)的反应装置中相同的压力下。但是,该后续反应器中的压力也可选择更高的或更低的。在另一优选的实施方式中,在反应步骤(γ)之后完全或部分释放二氧化碳,并在常压或轻微过压下运行该后续反应器。该后续反应器中的温度优选在50℃至150℃,且特别优选80℃至140℃。

[0072] 根据本发明获得的聚醚碳酸酯多元醇具有例如至少1,优选1至8,特别优选1至6和非常特别优选2至4的官能度。分子量优选为400至10000 g/mol并特别优选500至6000 g/mol。

[0073] 烯化氧

[0074] 对于根据本发明的方法而言,通常可以使用具有2-24个碳原子的烯化氧(环氧化物)。具有2-24个碳原子的烯化氧是例如选自以下的一种或多种化合物:氧化乙烯、氧化丙烯、1-氧化丁烯、2,3-氧化丁烯、2-甲基-1,2-氧化丙烯(氧化异丁烯)、1-氧化戊烯、2,3-氧化戊烯、2-甲基-1,2-氧化丁烯、3-甲基-1,2-氧化丁烯、1-氧化己烯、2,3-氧化己烯、3,4-氧化己烯、2-甲基-1,2-氧化戊烯、4-甲基-1,2-氧化戊烯、2-乙基-1,2-氧化丁烯、1-氧化庚烯、1-氧化辛烯、1-氧化壬烯、1-氧化癸烯、1-氧化十一碳烯、1-氧化十二碳烯、4-甲基-1,2-氧化戊烯、丁二烯一氧化物、异戊二烯一氧化物、氧化环戊烯、氧化环己烯、氧化环庚烯、氧化环辛烯、氧化苯乙烯、甲基苯乙烯氧化物(Methylstyroloxid)、蒎烯氧化物(Pinenoxid)、作为单-、二-和三甘油酯的单-或多环氧化的脂肪、环氧化脂肪酸、环氧化脂肪酸的C₁-C₂₄酯、表氯醇、缩水甘油和缩水甘油的衍生物,例如甲基缩水甘油醚、乙基缩水甘油醚、2-乙基己基缩水甘油醚、烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯和环氧官能的烷基氧基硅烷,例如3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水

甘油基氧基丙基三丙氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基-甲基二甲氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基-乙基二乙氧基硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基三异丙氧基硅烷。优选地,使用氧化乙烯和/或氧化丙烯,特别是氧化丙烯作为烯化氧。

[0075] 组分K

[0076] 适合作为组分K的化合物的特征在于,其包含至少一个磷-氧-键。作为组分K合适的是例如磷酸和磷酸盐、磷酸酰卤、磷酸酰胺、磷酸酯以及磷酸单酯和磷酸二酯的盐。

[0077] 在本发明范围内,将上下文中在组分K下提及的酯在每种情况中理解为是指烷基酯、芳基酯和/或烷芳基酯衍生物。

[0078] 作为磷酸酯合适的是,例如,磷酸与具有1-30个碳原子的醇的单酯、二酯或三酯,焦磷酸与具有1-30个碳原子的醇的单酯、二酯、三酯或四酯和多磷酸与具有1-30个碳原子的醇的单酯、二酯、三酯、四酯或多酯。适合作为组分K的例如是下列化合物:磷酸三乙酯、磷酸二乙酯、磷酸单乙酯、磷酸三丙酯、磷酸二丙酯、磷酸单丙酯、磷酸三丁酯、磷酸二丁酯、磷酸单丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三(2-乙基己基)酯、磷酸三(2-丁氧基乙基)酯、磷酸二苯酯、磷酸二甲苯酯、果糖-1,6-二磷酸酯、葡萄糖-1-磷酸酯、磷酸-双(二甲基酰胺)-酰氯、磷酸-双-(4-硝基苯基)酯、磷酸环丙基甲基酯二乙酯、磷酸二苄基酯、磷酸二乙酯-3-丁烯酯、磷酸二-十六烷基酯、磷酸二异丙基酯-酰氯、磷酸二苯酯、磷酸二苯酯-酰氯、磷酸-2-羟基乙基甲基丙烯酸酯、磷酸单-(4-氯苯基酯)二酰氯、磷酸单-(4-硝基苯基酯)二酰氯、磷酸单苯基酯-二酰氯、磷酸三癸酯、磷酸三甲苯基酯、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯、磷酸三吡咯烷(pyrolidid)、硫代磷酰氯、磷酸二酰氯-二甲基酰胺、磷酸二酰氯-甲酯、磷酰溴、磷酰氯、氯化磷酰喹啉钙盐和0-磷酰乙醇胺、磷酸二氢碱金属盐和磷酸二氢铵盐、碱金属磷酸氢盐、碱土金属磷酸氢盐和磷酸氢铵、磷酸碱金属盐、磷酸碱土金属盐和磷酸铵。

[0079] 将磷酸的酯(磷酸酯)也理解为是指可通过磷酸的丙氧基化得到的产物(例如可作为Exolit® OP 560得到)。

[0080] 也适合作为组分K的是膦酸和亚膦酸以及膦酸的单酯和二酯和亚膦酸的单酯、二酯和三酯以及它们各自的盐、酰卤和酰胺。

[0081] 作为膦酸酯合适的是例如膦酸、烷基膦酸、芳基膦酸、烷氧基羰基烷基膦酸、烷氧基羰基膦酸、氰基烷基膦酸和氰基膦酸与具有1-30个碳原子的醇的单酯或二酯,或者烷基二膦酸与具有1-30个碳原子的醇的单酯、二酯、三酯或四酯。作为亚膦酸酯合适的是例如亚膦酸与具有1-30个碳原子的醇的单酯、二酯或三酯。其包括,例如,苯基膦酸、丁基膦酸、十二烷基膦酸、乙基己基膦酸、辛基膦酸、乙基膦酸、甲基膦酸、十八烷基膦酸及其单-和二-甲酯、-乙酯、-丁酯、-乙基己酯或-苯酯,丁基膦酸二丁酯、苯基膦酸二辛酯、膦酰基甲酸三乙酯、膦酰基乙酸三甲酯、膦酰基乙酸三乙酯、2-膦酰基丙酸三甲酯、2-膦酰基丙酸三乙酯、2-膦酰基丙酸三丙酯、2-膦酰基丙酸三丁酯、3-膦酰基丙酸三乙酯、2-膦酰基丁酸三乙酯、4-膦酰基巴豆酸三乙酯、(12-膦酰基十二烷基)膦酸、膦酰基乙酸、膦酰基乙酸-P,P-双-(2,2,2-三氟乙基)-甲酯、膦酰基乙酸-P,P-二乙基-三甲基甲硅烷基酯、膦酰基乙酸-P,P-二甲基-叔丁基酯、膦酰基乙酸-P,P-二甲酯钾盐、膦酰基乙酸-P,P-二甲基乙酯、16-膦酰基十六烷酸、6-膦酰基己酸、N-(膦酰基甲基)甘氨酸、N-(膦酰基甲基)甘氨酸-单异丙基胺盐、N-(膦酰基甲基)亚氨基二乙酸、(8-膦酰基辛基)膦酸、3-膦酰基丙酸、11-膦酰基十一烷酸、膦酸频哪醇酯、亚磷酸三月桂酯、三-(3-乙基氧杂环丁基-3-甲基)亚磷酸酯、七(二丙二

醇)亚磷酸酯、亚磷酸-双-(二异丙基酰胺)-2-氰基乙酯、亚磷酸-双-(二异丙基酰胺)-甲酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸-(二乙基酰胺)-2-苄基酯、亚磷酸-(二乙基酰胺)-二叔丁基酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸-(二异丙基酰胺)-二烯丙基酯、亚磷酸-(二异丙基酰胺)-二苄基酯、亚磷酸-(二异丙基酰胺)-二叔丁基酯、亚磷酸-(二异丙基酰胺)-二甲酯、亚磷酸-(二甲基酰胺)-二苄基酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸-二甲基-三甲基甲硅烷基酯、亚磷酸二苯酯、亚磷酸甲酯-二酰氯、亚磷酸-单-(2-氰基乙酯)-二异丙基酰胺-酰氯、亚磷酸-(*o*-亚苯基酯)-酰氯、亚磷酸三丁酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三异丙酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三(叔丁基二甲基甲硅烷基)酯、亚磷酸-(三-1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙基)酯、亚磷酸-三(三甲基甲硅烷基)酯、亚磷酸-二苄基酯。也将亚磷酸的酯理解为是指可通过亚磷酸的丙氧基化得到的产物(例如可作为Exolit® OP 550得到)。

[0082] 也适合作为组分K的是次磷酸、亚磷酸和三价磷酸及其各自的酯。合适的次磷酸酯例如是次磷酸、烷基次磷酸、二烷基次磷酸或芳基次磷酸与具有1-30个碳原子的醇的酯。合适的亚磷酸酯例如是亚磷酸或芳基亚磷酸与具有1-30个碳原子的醇的单酯和二酯。这包含例如二苄基次磷酸或9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物。

[0083] 适合作为组分K的磷酸、膦酸、亚磷酸、次磷酸、亚磷酸或三价磷酸的酯通常通过磷酸、焦磷酸、多磷酸、膦酸、烷基膦酸、芳基膦酸、烷氧基羰基烷基膦酸、烷氧基羰基膦酸、氰基烷基膦酸、氰基膦酸、烷基二膦酸、亚磷酸、亚磷酸、次磷酸、三价磷酸或其卤素衍生物或其磷氧化物与具有1-30个碳原子的羟基化合物反应得到,所述具有1-30个碳原子的羟基化合物如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、己醇、庚醇、辛醇、壬醇、癸醇、十二烷醇、十三烷醇、十四烷醇、十五醇、十六醇、十七醇、十八醇、十九醇、甲氧基甲醇、乙氧基甲醇、丙氧基甲醇、丁氧基甲醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、苯酚、羟基乙酸乙酯、羟基乙酸丙酯、羟基丙酸乙酯、羟基丙酸丙酯、1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,2,3-三羟基丙烷、1,1,1-三羟甲基丙烷或季戊四醇。

[0084] 适合作为组分K的磷氧化物包含键合在磷上的一个或多个具有1-30个碳原子的烷基、芳基或芳烷基。优选的磷氧化物具有通式 $R_3P=O$,其中R是具有1-20个碳原子的烷基、芳基或芳烷基。合适的磷氧化物例如是三甲基磷氧化物、三(正丁基)磷氧化物、三(正辛基)磷氧化物、三苯基磷氧化物、甲基二苄基磷氧化物及其混合物。

[0085] 此外适合作为组分K的是可通过与OH官能化合物(例如水或醇)的反应形成一个或多个P-O-键的磷化合物。可使用的这种磷化合物的实例包括硫化磷(V)、三溴化磷、三氯化磷和三碘化磷。

[0086] 也可以使用上述化合物的任意混合物作为组分K。

[0087] 在本发明的一种实施方式中,组分K选自至少一种下述的化合物:磷酸、膦酸、亚磷酸、次磷酸、亚磷酸、三价磷酸、磷氧化物,以及磷酸、膦酸、亚磷酸、次磷酸、亚磷酸和三价磷酸的盐、酯、酰卤和酰胺,硫化磷(V)、三溴化磷、三氯化磷和三碘化磷。

[0088] 优选地,组分K选自至少一种下列化合物:

[0089] 磷酸,

[0090] 磷酸的单-、二-或三烷基酯,

[0091] 磷酸的单-、二-或三芳基酯,

[0092] 磷酸的单-、二-或三烷芳基酯,

- [0093] $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$,
[0094] 磷酸,
[0095] 磷酸的单-或二烷基酯,
[0096] 磷酸的单-或二芳基酯,
[0097] 磷酸的单-或二烷芳基酯,
[0098] 亚磷酸,
[0099] 亚磷酸的单-、二-或三烷基酯,
[0100] 亚磷酸的单-、二-或三芳基酯,
[0101] 亚磷酸的单-、二-或三烷芳基酯,
[0102] 次磷酸,
[0103] 亚磷酸和
[0104] 三价磷酸。
[0105] 特别优选组分K是磷酸。

[0106] H-官能起始剂物质

[0107] 可以使用具有烷氧基化活性H原子的化合物作为合适的H-官能起始剂物质 (“起始剂”),其具有18至4500 g/mol,优选62至500 g/mol和特别优选62至182 g/mol的摩尔质量。相对于使用借助于前述烷氧基化制备的低聚起始剂,能够使用具有小摩尔质量的起始剂是明显的优点。由于能够省略单独的烷氧基化方法,尤其实现了经济性。

[0108] 具有活性H原子的烷氧基化活性基团是例如-OH、-NH₂ (伯胺)、-NH- (仲胺)、-SH和-CO₂H,优选-OH和-NH₂,特别优选-OH。作为H-官能起始剂物质使用例如选自以下的一种或多种化合物:单-或多官能的醇、多官能胺、多官能硫醇(Thiole)、氨基醇、硫醇(Thioalcohol)、羟基酯、聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚酯醚多元醇、聚醚碳酸酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚碳酸酯、聚乙烯亚胺、聚醚胺、聚四氢呋喃(例如得自BASF的PolyTHF[®])、聚四氢呋喃胺、聚醚硫醇、聚丙烯酸酯多元醇、蓖麻油、蓖麻油酸单-或二甘油酯、脂肪酸单甘油酯、化学改性的脂肪酸的单-、二-和/或三甘油酯,和每分子平均包含至少2个OH基团的C₁-C₂₄-烷基脂肪酸酯。举例来说,每分子平均包含至少2个OH基团的C₁-C₂₄-烷基脂肪酸酯是商业产品,如Lupranol Balance[®] (BASF SE)、Merginol[®]型(Hobum Oleochemicals GmbH)、Sovermol[®]型(Cognis Deutschland GmbH & Co. KG)和Soyol[®]TM型(USSC Co.)。

[0109] 作为单官能起始剂物质可以使用醇、胺、硫醇和羧酸。作为单官能醇可使用:甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、叔丁醇、3-丁烯-1-醇、3-丁炔-1-醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、炔丙醇、2-甲基-2-丙醇、1-叔丁氧基-2-丙醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、1-庚醇、2-庚醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、3-辛醇、4-辛醇、苯酚、2-羟基联苯、3-羟基联苯、4-羟基联苯、2-羟基吡啶、3-羟基吡啶、4-羟基吡啶。可用的单官能胺是:丁胺、叔丁胺、戊胺、己胺、苯胺、氮丙啶、吡咯烷、哌啶、吗啉。作为单官能硫醇可使用:乙硫醇、1-丙硫醇、2-丙硫醇、1-丁硫醇、3-甲基-1-丁硫醇、2-丁烯-1-硫醇、硫酚。作为单官能羧酸可以提及:甲酸、乙酸、丙酸、丁酸,脂肪酸如硬脂酸、棕榈酸、油酸、亚油酸、亚麻酸、苯甲酸、丙烯酸。

[0110] 适合作为H-官能起始剂物质的多元醇是,例如,二元醇(例如乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-丁烯二醇、1,4-丁炔二醇、新戊二醇、1,5-戊二

醇、甲基戊二醇(例如3-甲基-1,5-戊二醇)、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、双(羟基甲基)环己烷(例如1,4-双(羟基甲基)环己烷)、三甘醇、四甘醇、聚乙二醇类、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、二丁二醇和聚丁二醇);三元醇(例如三羟甲基丙烷、甘油、异氰脲酸三羟基乙酯、蓖麻油);四元醇(例如季戊四醇);多元醇(例如山梨醇、己糖醇(Hexit)、蔗糖、淀粉、淀粉水解物、纤维素、纤维素水解物、羟基官能化的脂肪和油,特别是蓖麻油),和这些上述醇与各种量的 ϵ -己内酯的所有改性产物。

[0111] 所述H-官能起始剂物质也可以选自聚醚多元醇的物质类别,其具有18-4500 g/mol的分子量Mn和2-3的官能度。优选的是由重复的氧化乙烯-和氧化丙烯单元构成的聚醚多元醇,其优选具有35-100 %的氧化丙烯单元含量,特别优选具有50-100 %的氧化丙烯单元含量。在此可以是氧化乙烯和氧化丙烯的无规共聚物、梯度共聚物、交替的或嵌段共聚物。

[0112] H-官能起始剂物质也可以选自聚酯多元醇的物质类别。使用至少二官能的聚酯作为聚酯多元醇。聚酯多元醇优选由交替的酸-和醇单元组成。作为酸组分使用例如琥珀酸、马来酸、马来酸酐、己二酸、邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐或者所述酸和/或酐的混合物。作为醇组分使用例如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-双-(羟基甲基)环己烷、二甘醇、二丙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、季戊四醇或者所述醇的混合物。如果使用二元或多元的聚醚多元醇作为醇组分,则获得聚酯醚多元醇,其同样可以用作用于制备聚醚碳酸酯多元醇的起始剂物质。

[0113] 此外,可以使用聚碳酸酯二醇作为H-官能起始剂物质,其例如通过光气、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸二苯酯与二官能醇或聚酯多元醇或聚醚多元醇的反应来制备。聚碳酸酯的例子例如可在EP-A 1359177中找到。

[0114] 在本发明的另一实施方式中,可以使用聚醚碳酸酯多元醇作为H-官能起始剂物质。特别地,使用可根据在此描述的根据本发明的方法得到的聚醚碳酸酯多元醇。为此,在一个单独的反应步骤中预先制备用作H-官能起始剂物质的这些聚醚碳酸酯多元醇。

[0115] H-官能起始剂物质通常具有1-8,优选2或3的官能度(即每分子的聚合活性H原子的数目)。H-官能起始剂物质单独或者作为至少两种H-官能起始剂物质的混合物使用。

[0116] 所述H-官能起始剂物质特别优选是选自以下的一种或多种化合物:乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、二甘醇、二丙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨醇、分子量为150至8000 g/mol且官能度为2-3的聚醚碳酸酯多元醇和分子量为150至8000 g/mol且官能度为2-3的聚醚多元醇。

[0117] 所述聚醚碳酸酯多元醇的制备通过二氧化碳和烯化氧在H-官能起始剂物质上的催化加成来进行。在本发明范围内,“H-官能”被理解是指起始剂物质每分子的烷氧基化活性H原子的数目。

[0118] 根据本发明,在反应期间连续计量加入到反应器中的一种或多种H-官能起始剂物质包含至少1000 ppm,优选1000 ppm至10000 ppm的组分K。

[0119] DMC-催化剂

[0120] 用于烯化氧的均聚中的DMC-催化剂原则上是由现有技术已知的(参见例如US-A

3 404 109、US-A 3 829 505、US-A 3 941 849和US-A 5 158 922)。描述于例如US-A 5 470 813、EP-A 700 949、EP-A 743 093、EP-A 761 708、WO 97/40086、WO 98/16310和WO 00/47649中的DMC-催化剂具有非常高的活性,并在非常小的催化剂浓度下可实现聚醚碳酸酯多元醇的制备,因此通常不再需要从制成的产品中分离催化剂。典型的实例是描述在EP-A 700 949中的高活性DMC-催化剂,其除了双金属氰化物化合物(例如六氰合钴(III)酸锌)和有机配合物配体(例如叔丁醇)而外,还包含数均分子量大于500 g/mol的聚醚。

[0121] 该DMC催化剂优选通过以下步骤获得:

[0122] (i) 在第一步骤中,在一种或多种有机配合物配体例如醚或醇的存在下,使金属盐的水溶液与金属氰化物盐的水溶液反应,

[0123] (ii) 由此在第二步骤中通过已知技术(如离心分离或过滤)从由(i)得到的悬浮液分离固体,

[0124] (iii) 由此任选在第三步骤中用有机配合物配体的水溶液洗涤已经分离的固体(例如通过再悬浮和随后通过过滤或离心分离重新分离),

[0125] (iv) 由此然后将得到的固体,任选在粉末化后,在通常20-120°C的温度下和在通常0.1 mbar -常压 (1013 mbar)的压力下干燥,

[0126] 并且其中在第一步骤中或者在双金属氰化物化合物沉淀(第二步骤)后即刻加入一种或多种有机配合物配体,优选过量(基于双金属氰化物化合物计),和任选另外的形成配合物的组分。

[0127] 包含于DMC-催化剂中的双金属氰化物-化合物是水溶性金属盐和水溶性金属氰化物盐的反应产物。

[0128] 例如,将氯化锌水溶液(优选过量,基于金属氰化物盐计例如六氰合钴酸钾计)和六氰合钴酸钾混合,并随后将二甲氧基乙烷(甘醇二甲醚)或叔丁醇(优选过量,基于六氰合钴酸锌计)加入所形成的悬浮液中。

[0129] 适合用于制备双金属氰化物化合物的金属盐优选具有通式(II)

[0130] $M(X)_n$ (II)

[0131] 其中

[0132] M选自金属阳离子 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} ,优选地,M是 Zn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 或 Ni^{2+} ,

[0133] X是一种或多种(即不同的)阴离子,优选选自卤离子(即氟离子、氯离子、溴离子、碘离子)、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根的阴离子;

[0134] 如果X = 硫酸根、碳酸根或草酸根,则n为1,并且

[0135] 如果X = 卤离子、氢氧根、羧酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根或硝酸根,则n为2,

[0136] 或者合适的金属盐具有通式(III)

[0137] $M_r(X)_3$ (III)

[0138] 其中

[0139] M选自金属阳离子 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Co^{3+} 和 Cr^{3+} ,

[0140] X是一种或多种(即不同的)阴离子,优选选自卤离子(即氟离子、氯离子、溴离子、

碘离子)、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根的阴离子；

[0141] 如果X = 硫酸根、碳酸根或草酸根，则r为2，并且

[0142] 如果X = 卤离子、氢氧根、羧酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根或硝酸根，则r为1，

[0143] 或者合适的金属盐具有通式 (IV)

[0144] $M(X)_s$ (IV)

[0145] 其中

[0146] M选自金属阳离子 Mo^{4+} 、 V^{4+} 和 W^{4+} ，

[0147] X是一种或多种(即不同的)阴离子，优选选自卤离子(即氟离子、氯离子、溴离子、碘离子)、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根的阴离子；

[0148] 如果X = 硫酸根、碳酸根或草酸根，则s为2，并且

[0149] 如果X = 卤离子、氢氧根、羧酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根或硝酸根，则s为4，

[0150] 或者合适的金属盐具有通式 (V)

[0151] $M(X)_t$ (V)

[0152] 其中

[0153] M选自金属阳离子 Mo^{6+} 和 W^{6+} ，

[0154] X是一种或多种(即不同的)阴离子，优选选自卤离子(即氟离子、氯离子、溴离子、碘离子)、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、草酸根和硝酸根的阴离子；

[0155] 如果X = 硫酸根、碳酸根或草酸根，则t为3，并且

[0156] 如果X = 卤离子、氢氧根、羧酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根或硝酸根，则t为6。

[0157] 合适的金属盐的例子是氯化锌、溴化锌、碘化锌、乙酸锌、乙酰丙酮锌、苯甲酸锌、硝酸锌、硫酸铁(II)、溴化铁(II)、氯化铁(II)、氯化铁(III)、氯化钴(II)、硫氰酸钴(II)、氯化镍(II)和硝酸镍(II)。也可使用不同的金属盐的混合物。

[0158] 适合于制备双金属氰化物的金属氰化物盐优选具有通式 (VI)

[0159] $(Y)_a M'(CN)_b (A)_c$ (VI)

[0160] 其中

[0161] M'选自以下的一种或多种金属阳离子： $Fe(II)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)$ 、 $Cr(II)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Mn(II)$ 、 $Mn(III)$ 、 $Ir(III)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Rh(III)$ 、 $Ru(II)$ 、 $V(IV)$ 和 $V(V)$ ，优选地，M'是一种或多种以下的金属阳离子： $Co(II)$ 、 $Co(III)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Ir(III)$ 和 $Ni(II)$ ，

[0162] Y选自以下的一种或多种金属阳离子：碱金属(即 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+)和碱土金属(即 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+})，

[0163] A选自以下的一种或多种阴离子：卤离子(即氟离子、氯离子、溴离子、碘离子)、氢氧根、硫酸根、碳酸根、氰酸根、硫氰酸根、异氰酸根、异硫氰酸根、羧酸根、叠氮离子、草酸根

或硝酸根,并且

[0164] a、b和c是整数,其中如此选择a、b和c的值,以赋予该金属氰化物盐电中性;a优选为1、2、3或4;b优选为4、5或6;c优选具有数值0。

[0165] 合适的金属氰化物盐的例子是六氰合钴(III)酸钠、六氰合钴(III)酸钾、六氰合高铁(II)酸钾、六氰合高铁(III)酸钾、六氰合钴(III)酸钙和六氰合钴(III)酸锂。

[0166] 含于该DMC催化剂中的优选的双金属氰化物是通式(VII)的化合物

[0167] $M_x[M'_{x'}(CN)_y]_z$ (VII),

[0168] 其中M如式(II)至(V)中所定义,并且

[0169] M'如式(VI)中所定义,以及

[0170] x、x'、y和z是整数,并且如此选择,以赋予该双金属氰化物电中性。

[0171] 优选地,

[0172] $x = 3, x' = 1, y = 6$ 和 $z = 2$,

[0173] $M = Zn(II), Fe(II), Co(II)$ 或 $Ni(II)$,和

[0174] $M' = Co(III), Fe(III), Cr(III)$ 或 $Ir(III)$ 。

[0175] 合适的双金属氰化物化合物a的例子是六氰合钴(III)酸锌、六氰合铈(III)酸锌、六氰合高铁(III)酸锌和六氰合钴(III)酸钴(II)。合适的双金属氰化物化合物的进一步例子例如可在US 5 158 922 (栏8, 29-66行)中获悉。特别优选使用六氰合钴(III)酸锌。

[0176] 在制备DMC-催化剂时添加的有机配合物配体例如公开在US5158922(尤其参见栏6, 行9-65)、US3404109、US3829505、US3941849、EP-A700949、EP-A761708、JP4145123、US5470813、EP-A743093和WO-A97/40086)中。例如,作为有机络合配体使用具有杂原子的水溶性有机化合物,所述杂原子如氧、氮、磷或硫,它们可与双金属氰化物-化合物形成配合物。优选的有机配合物配体是醇、醛、酮、醚、酯、酰胺、脲类、腈类、硫醚及其混合物。特别优选的有机配合物配体是脂族醚(如二甲氧基乙烷)、水溶性脂族醇(如乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇和2-甲基-3-丁炔-2-醇)、包含脂族或脂环族醚基团和脂族羟基的化合物(例如乙二醇-单叔丁基醚、二乙二醇-单叔丁基醚、三丙二醇-单甲基醚和3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇)。最优选的有机配合物配体是选自下述的一种或多种化合物:二甲氧基乙烷、叔丁醇、2-甲基-3-丁烯-2-醇、2-甲基-3-丁炔-2-醇、乙二醇单叔丁基醚和3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇。

[0177] 任选地,在制备该DMC-催化剂时使用一种或多种选自下述化合物类别的形成配合物的组分:聚醚、聚酯、聚碳酸酯、聚烷二醇脱水山梨醇酯、聚烷二醇缩水甘油醚、聚丙烯酰胺、聚(丙烯酰胺-共-丙烯酸)、聚丙烯酸、聚(丙烯酸-共-马来酸)、聚丙烯腈、聚丙烯酸烷基酯、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-共-丙烯酸)、聚乙烯基甲基酮、聚(4-乙基苯酚)、聚(丙烯酸-共-苯乙烯)、噁唑啉聚合物、聚亚烷基亚胺、马来酸-和马来酸酐共聚物、羟乙基纤维素和聚缩醛,或者多元醇的缩水甘油醚、糖苷、羧酸酯,胆汁酸或其盐、酯或酰胺,环糊精、磷化合物、 α, β -不饱和羧酸酯或离子表面活性或界面活性化合物。

[0178] 优选地,在制备该DMC催化剂时,在第一步骤中,在有机配合物配体(例如叔丁醇)的存在下,使以基于金属氰化物盐计化学计量过量(至少50 mol%)使用的金属盐(例如氯化

锌)的水溶液(即是说至少2.25:1.00的金属盐与金属氰化物盐的摩尔比)和金属氰化物盐(例如六氰合钴酸钾)的水溶液反应,由此形成包含双金属氰化物-化合物(例如六氰合钴酸锌)、水、过量金属盐和有机配合物配体的悬浮液。

[0179] 在此,所述有机配合物配体可以存在于金属盐和/或金属氰化物盐的水溶液中,或者将其直接加入在双金属氰化物化合物析出后得到的悬浮液中。已经证明,在强烈搅拌下将金属盐和金属氰化物盐的水溶液与所述有机配合物配体混合是有利的。然后任选地用另外的形成配合物的组分处理在第一步骤中形成的悬浮液。在此,优选在与水和有机配合物配体的混合物中来使用所述形成配合物的组分。用于进行第一步骤(即制备悬浮液)的一个优选方法使用混合喷嘴,特别优选使用如WO-A 01/39883中所述的喷射分散器来进行。

[0180] 在第二步中,由悬浮液分离固体(即所述催化剂的前体)通过本领域技术人员已知的技术,例如离心分离或过滤进行。

[0181] 在一个优选的实施方案中,随后在第三工艺步骤中用有机配合物配体的水溶液洗涤分离的固体(例如通过再悬浮和随后通过过滤或离心分离的重新分离)。以这样的方式,可从催化剂中除去例如水溶性副产物如氯化钾。优选地,该水性洗涤液中有机配合物配体的量在40-80 重量%之间,基于整个溶液计。

[0182] 在第三步骤中,任选地将另外的形成配合物的组分加入该水性洗涤液中,所述形成配合物的组分优选在0.5-5 重量%之间,基于整个溶液计。

[0183] 此外,多于一次地洗涤所分离的固体是有利的。优选地,在第一洗涤步骤(iii-1)中用所述有机配合物配体的水溶液洗涤(例如通过再悬浮和随后通过过滤或离心分离来重新分离),以用这样的方式从催化剂中除去例如水溶性副产物如氯化钾。特别优选地,在所述水性洗涤液中该有机配合物配体的量在40-80 重量%之间,基于第一洗涤步骤的整个溶液计。在进一步的洗涤步骤(iii-2)中,将第一洗涤步骤重复一次或多次,优选1-3次,或者优选地使用非水性溶液,例如有机配合物配体和另外的形成配合物的组分(优选在0.5-5 重量%范围,基于步骤(iii-2)的洗涤液的总量计)的混合物或溶液作为洗涤液,并且用其洗涤固体一次或多次,优选1-3次。

[0184] 随后,该经分离和任选经洗涤的固体,任选在粉末化之后,在通常20-100°C的温度下和在通常0.1毫巴-常压(1013毫巴)的压力下进行干燥。

[0185] 一种优选的通过过滤、滤饼洗涤和干燥从悬浮液中分离DMC催化剂的方法描述于WO-A 01/80994中。

[0186] 除了优选使用的基于六氰合钴酸锌($Zn_3[Co(CN)_6]_2$)的DMC-催化剂而外还可以使用其它的本领域技术人员由现有技术已知的用于环氧化物和二氧化碳共聚的基于金属锌和/或钴的金属配合物催化剂用于根据本发明的方法。这尤其包含所谓的锌-戊二酸盐-催化剂(记载在例如M. H. Chisholm等人, *Macromolecules* 2002, 35, 6494中)、所谓的锌-二亚胺盐-催化剂(记载在例如S. D. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 14284中)和所谓的钴盐催化剂(记载在例如US 7,304,172 B2、US 2012/0165549 A1中)。

[0187] 可按照根据本发明的方法得到的聚醚碳酸酯多元醇具有小的副产物含量并可以毫无问题地加工,特别是通过与二-和/或多异氰酸酯反应生成聚氨酯,特别是聚氨酯软泡沫。优选使用基于H-官能起始剂物质的聚醚碳酸酯多元醇用于聚氨酯应用,所述H-官能起始剂物质具有至少2的官能度。此外,可按照根据本发明的方法得到的聚醚碳酸酯多元醇可

用于如洗涤剂组合物和清洁剂组合物、钻井液、燃料添加剂、离子型和非离子型表面活性剂、润滑剂、用于造纸或织物生产或者化妆品组合物的加工化学药品的应用。本领域技术人员已知,取决于各自的应用领域,待使用的聚醚碳酸酯多元醇必须满足一定的物质性能,例如分子量、粘度、官能度和/或羟值。

实施例

[0188] 原材料:

[0189] 作为DMC-催化剂,对所有实施例使用根据WO 01/80994 A1中的实施例6制备的DMC-催化剂。

[0190] 引入将生成的聚醚碳酸酯多元醇的CO₂的含量(“引入的CO₂”)和碳酸异丙二醇酯与聚醚碳酸酯多元醇的比例借助于¹H-NMR (Bruker公司, DPX 400, 400 MHz;脉冲程序zg30,等待时间d1: 10 s, 64次扫描)来确定。在每一情形下将样品溶解在氘代氯仿中。¹H-NMR (基于TMS = 0 ppm)中的相关共振如下:

[0191] 环状碳酸酯(作为副产物形成)在4.5 ppm共振,由引入聚醚碳酸酯多元醇的二氧化碳生成的碳酸酯(在5.1-4.8 ppm共振),未反应的PO具有在2.4 ppm的共振,聚醚多元醇(即没有引入的二氧化碳)具有在1.2-1.0 ppm的共振。

[0192] 在反应混合物中,引入聚合物中的碳酸酯的摩尔比根据式(X)如下计算,其中使用以下缩写:

[0193] F(4.5) = 环状碳酸酯在4.5 ppm处的共振面积(对应于H原子)

[0194] F(5.1-4.8) = 聚醚碳酸酯多元醇和环状碳酸酯的H原子在5.1-4.8 ppm处的共振面积

[0195] F(2.4) = 游离的未反应的PO在2.4 ppm处的共振面积

[0196] F(1.2-1.0) = 聚醚多元醇在1.2-1.0 ppm处的共振面积

[0197] 考虑相对强度,根据下式(VIII)将反应混合物中聚合链接的碳酸酯(“线型碳酸酯”LC)换算成mol%:

$$[0198] \quad LC = \frac{F(5.1-4.8) - F(4.5)}{F(5.1-4.8) + F(2.4) + 0.33 * F(1.2-1.0)} * 100 \quad (VIII)$$

[0199] 根据式(IX)计算反应混合物中聚合链接的碳酸酯(LC')的重量比(以重量%计)

$$[0200] \quad LC' = \frac{[F(5.1-4.8) - F(4.5)] * 102}{N} * 100\% \quad (IX)$$

[0201] 其中,根据式(X)计算N值(“分母”N):

$$[0202] \quad N = [F(5.1-4.8) - F(4.5)] * 102 + F(4.5) * 102 + F(2.4) * 58 + 0.33 * F(1.2-1.0) * 58 \quad (X)$$

[0203] 系数102得自于CO₂的摩尔质量(摩尔质量44 g/mol)和氧化丙烯的摩尔质量(摩尔质量58 g/mol)的总和,系数58得自于氧化丙烯的摩尔质量。

[0204] 根据式(XI)计算反应混合物中环状碳酸酯(CC')的重量比(以重量%计):

$$[0205] \quad CC = \frac{F(4.5) * 102}{N} * 100\% \quad (XI)$$

[0206] 其中根据式 (X) 计算N值。

[0207] 为了由反应混合物的组成的值计算基于聚合物份额计的组成 (其由以下组成: 在不含CO₂的条件下进行的活化步骤时由氧化丙烯合成的聚醚, 和在CO₂存在下进行的活化步骤时和在共聚时由起始剂、氧化丙烯和二氧化碳合成的聚醚碳酸酯多元醇), 通过计算消除反应混合物的非-聚合物组分 (即环状碳酸异丙二醇酯和可能存在的未反应的氧化丙烯)。借助于系数F = 44/(44+58) 将聚醚碳酸酯多元醇中碳酸酯重复单元的重量比例换算成二氧化碳的重量比例。将所述聚醚碳酸酯多元醇 (“引入的CO₂”; 参见下文的实施例和表1) 中的CO₂含量数据标准化成聚醚碳酸酯多元醇分子, 所述分子在共聚和活化步骤期间形成。

[0208] 所形成的环状碳酸异丙二醇酯的量通过存在于反应混合物中的环状碳酸异丙二醇酯的总量和作为初始进料使用的碳酸异丙二醇酯的量的质量平衡来确定。

[0209] 实施例 1-7: 在cPC作为悬浮剂和连续计量加入甘油 (包含组分K) 的情况下制备聚醚碳酸酯多元醇:

[0210] 步骤 (α):

[0211] 将136 mg干燥的未活化的DMC-催化剂悬浮在120 g 4-甲基-2-氧代-1,3-二氧戊环 (在下文中也被称作环状碳酸异丙二醇酯或cPC) 中, 然后将该悬浮液填充到具有气体计量加入装置的1 L压力反应器中。随后, 将该悬浮液加热至130°C, 并经30min以26-30 L/h通入氮气, 同时施加75-100 mbar的减压。

[0212] 步骤 (β):

[0213] 在该反应器中, 在130°C、1200转/分钟和在用氮气调节的大约100 mbar的预压下, 一次性加入10 g的氧化丙烯 (PO) 的量。该反应的启动可通过温度峰值 (“热点”) 和通过降至起始压力的压降来识别。在首次压降后, 用p = 50 bar 的CO₂加载该反应器, 随后一次性加入另外10 g PO用于活化。在一个等待时间后重新出现温度峰值, 并且反应器中的压力显示为压降。

[0214] 步骤 (γ):

[0215] 在进行活化之后, 将氧化丙烯 (482 g) 以2.2 g/min和包含下表1中给出的类型和量的组分K的18 g 甘油以0.1 g/min同时计量加入到反应器中。同时, 将反应温度从130°C以1°C/min降至105°C。通过对CO₂ 的消耗来观察反应进度, 其中通过连续调节补入将反应器中的压力恒定保持在上述给定的压力下 (参见步骤 (β))。在结束PO添加后, 在105°C和反应压力下继续搅拌 (1200 转/分钟), 直至CO₂ 的消耗停止。该后续反应持续大约3小时。借助¹H NMR测定引入到聚醚碳酸酯多元醇中的CO₂含量和环状与线型碳酸酯的比例。

[0216] 表1: 聚醚碳酸酯多元醇制备的结果

实施例	组分K: H ₃ PO ₄ [ppm] ^{a)}	环状/ 线型碳酸酯	引入的 CO ₂ [重量%]
1*	104 ± 4 ^{b)}	0.096 ± 0.007 ^{b)}	17.8 ± 0.3 ^{b)}
2*	178	0.103	18.5
3*	876	0.095	17.0
4	1279	0.077	17.1
5	4465	0.070	17.4
6	6660	0.066	18.0
7	7380	0.051	17.7

[0218] a) 基于甘油中的含量 (ppm) 计, 给出的组分K的量。

[0219] b) 得自4个相同的实验的平均值 ± 标准偏差。

[0220] * = 对比实施例。

[0221] 实施例 8和9用于连续制备聚醚碳酸酯多元醇:

[0222] 实施例 8 (对比):

[0223] 在连续运行的具有气体计量加入装置和产物排放管的60 L压力反应器(其中预先置入包含200 ppm活化DMC-催化剂的32.9 L三官能的聚醚碳酸酯多元醇 (CO₂含量: 21重量%))中, 在107°C和74 bar(绝对)下, 在搅拌(7 Hz)下以给出的计量加入速率计量加入下述组分:

[0224] · 氧化丙烯 以7.83 kg/h

[0225] · 二氧化碳以2.6 kg/h

[0226] · 包含0.69重量% DMC-催化剂 (未活化) 和170 ppm (基于起始剂混合物计) H₃PO₄ 的甘油/丙二醇 (85重量%/15重量%) 的混合物 以0.31 kg/h。

[0227] 将反应混合物经由产物排放管连续地从反应器中取出, 由此保持反应体积恒定 (32.9 L)。为使反应完全, 将该反应混合物转移至调温至107°C的后续反应器中 (反应体积为10.4 L的管式反应器)。20小时的反应时间后, 在后续反应器的下游取样, 并借助¹H NMR测定该样品中引入的CO₂含量和环状与线型碳酸酯的比例。

[0228] 引入的CO₂: 20.67重量%

[0229] 环状/线型碳酸酯: 0.140。

[0230] 实施例9:

[0231] 与实施例 8 (对比) 类似地进行实施例 9, 但是将H₃PO₄-量(基于起始剂混合物计) 从170 ppm提高至7000 ppm。在20小时的反应时间后, 在后续反应器的下游取样, 并借助¹H NMR测定该样品中引入的CO₂含量和环状与线型碳酸酯的比例。

[0232] 引入的CO₂: 21.95重量%

[0233] 环状/线型碳酸酯: 0.084。