



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110305311 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 30

(21) 申请号 201910704765.6

(22) 申请日 2019.07.31

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 110305311 A

(43) 申请公布日 2019.10.08

(73) 专利权人 长华化学科技股份有限公司  
地址 215699 江苏省苏州市江苏扬子江国际化工园北京路20号

(72) 发明人 茅金龙 高晨栋 张浩 陈凤秋

(74) 专利代理机构 上海硕力知识产权代理事务所(普通合伙) 31251

代理人 张惠明

(51) Int. Cl.

C08G 65/28 (2006.01)

C08G 65/30 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107652426 A, 2018.02.02

CN 107141465 A, 2017.09.08

WO 2018145949 A1, 2018.08.16

审查员 胡新亮

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法

(57) 摘要

本发明涉及一种烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法,主要解决现有技术中存在的醛类含量偏高,导致VOC值高、气味大的问题。本发明通过采用磷腈催化剂制备烯丙醇甲基封端聚醚后再精制的精制方法,取得了较好的技术效果,可用于烯丙醇甲基封端聚醚的精制工业生产中。

1. 一种烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法,包括以下步骤:

步骤1:在待精制的烯丙醇甲基封端聚醚中加入水,搅拌得到物料I;搅拌时间为1~3小时,搅拌温度为40~90℃,所述水的加入量为待精制的烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的5~15%;

步骤2:在物料I中加入磷酸水溶液中和得到物料II;中和时间为0.1~2小时,中和温度为60~90℃,调节pH至4~5.5,所述磷酸水溶液的加入量为待精制的烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的0.2~2%;

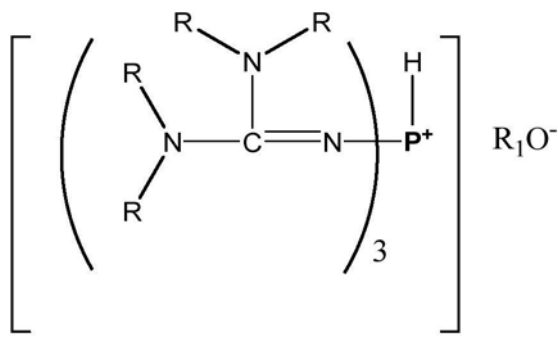
步骤3:在物料II中加入吸附剂,搅拌升温至预定温度80~100℃,搅拌时间为0.1~2小时得到物料III;所述吸附剂为硅酸镁,所述吸附剂的加入量为待精制的烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的0.5~1.5%,其中硅酸镁的粒径为1~80um,比表面积 $\geq 40\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容 $\leq 0.5\text{m}^3/\text{g}$ ;

步骤4:将物料III升温并真空脱水,脱水温度为105~115℃,脱水后水分要求为 $\leq 0.08\%$ ;脱水后加入受阻酚类抗氧化剂搅拌后即得到物料IV;搅拌时间为1~3小时,搅拌温度为60~100℃,所述受阻酚类抗氧化剂的加入量为待精制的烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的0.01~0.1%;所述的受阻酚类抗氧化剂选自1076或1315中的至少一种;

步骤5:将温度降至40~80℃,在物料IV中加入活性炭或分子筛,搅拌0.5~4小时后,过滤后得到精制的烯丙醇甲基封端聚醚,所述活性炭的加入量为待精制的烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的0.3~0.8%;

其中,所述的烯丙醇甲基封端聚醚由反应物料与磷脒催化剂接触得到,其分子量分布系数为1.01~1.21;

所述的磷脒催化剂具有以下通式(IV):



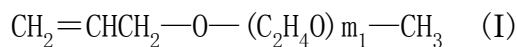
其中R为1-10个碳原子的烷基或6-10个碳原子的芳基, $\text{R}_1$ 为1-4个碳原子的烷基。

2. 根据权利要求1所述的烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法,其特征在于步骤1中搅拌时间为1.5~2小时,搅拌温度为60~85℃,所述水的加入量为待精制的烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的8~11%;步骤2中中和时间为0.5~1.5小时,调节pH至4.5~5,所述磷酸水溶液的加入量为待精制的烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的0.5~1.5%;步骤3中搅拌升温至预定温度85~95℃,搅拌时间为0.5~1.5小时;步骤5中所述活性炭或分子筛的加入量为待精制的烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的0.5~0.7%。

3. 根据权利要求1所述的烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法,其特征在于待精制的烯丙醇甲基封端聚醚原料中甲醛含量 $\geq 6\text{ppm}$ ;乙醛含量 $\geq 8\text{ppm}$ ;丙烯醛含量 $\geq 5\text{ppm}$ ;气味等级 $\geq 4$ 。

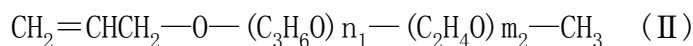
4. 根据权利要求1所述的烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法,其特征在于精制后烯丙醇甲基封端聚醚中甲醛含量 $\leq 1.5\text{ppm}$ ;乙醛含量 $\leq 2\text{ppm}$ ;丙烯醛含量为 $\leq 1\text{ppm}$ ;气味等级 $\leq 3$ 。

5. 根据权利要求1所述的烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法,其特征在于烯丙醇甲基封端聚醚具备通式(I)的结构:



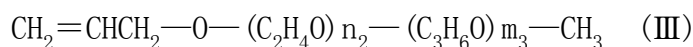
其中: $m_1=1\sim 290$ , $m_1$ 的取值为正整数。

6. 根据权利要求1所述的烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法,其特征在于烯丙醇甲基封端聚醚具备通式(II)的结构:



其中: $n_1=1\sim 154$ ; $m_2=1\sim 89$ ,其中 $n_1$ 和 $m_2$ 的取值为正整数。

7. 根据权利要求1所述的烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法,其特征在于烯丙醇甲基封端聚醚具备通式(III)的结构:



其中: $n_2=1\sim 62$ ; $m_3=1\sim 196$ ,其中 $n_2$ 和 $m_3$ 的取值为正整数。

## 烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法,特别是关于采用磷腈催化剂合成烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法。

### 背景技术

[0002] 现有技术中,以KOH、NaOH或甲醇钠的碱催化剂合成的烯丙醇聚醚相对分子量较小,分子量分布宽等缺点。以双金属DMC为催化剂反应,该反应有诱导期且反应温度高,不能直接用环氧乙烷封端获得伯羟基,聚醚分子的头-尾(H-T)选择率低,制品有超高分子量拖尾现象,起始剂要求高等缺点。此外,上述两种催化剂中均含有金属成分,残留在聚醚中影响聚醚稳定性和使用性能。

[0003] 烯丙醇甲基封端聚醚是一种带双键的长链单体,其继承了烯丙醇聚醚良好性能,由于末端羟基被甲基取代,通过硅氢加成制备的聚硅氧烷聚醚避免了羟基存在带来的影响,具有更好的应用性能,在聚氨酯匀泡剂、消泡剂、涂料流平剂、个人护理品、农药增效剂等领域中具有较好的前景。

[0004] 随着环保意识的增强,针对生活日用品以及汽车内饰等材料的环保要求也越来越高,聚氨酯相关产品中的挥发性有机化合物(VOC)、高气味等问题已经成为限制其应用的重要因素。现有技术中硅酸镁的粒径大小124 $\mu\text{m}$ ,比表面积为35 $\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容为0.8 $\text{m}^3/\text{g}$ 。现有技术中气味测试方法是将样品置于玻璃容器中,在80 $\pm$ 2 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘2h $\pm$ 10min,然后将容器从烘箱中取出,放在空气中冷却至60 $\pm$ 5 $^{\circ}\text{C}$ ,由测试者来评价气味。评估人数至少在3人,每个人所给的分数之间的差距不能大于2分,如果大于2分,就要重新进行评估,人数为5人。

[0005] 中国专利CN201610985779.6涉及一种低气味聚醚多元醇的精制方法及其应用,其所述的精制方法包括如下步骤:(1)向粗制聚醚多元醇中加入吸附剂吸附;(2)中和剂中和,然后加入吸附剂;(3)负压脱水、过滤得到精制聚醚多元醇;其中,所述粗制聚醚多元醇为使用碱金属催化合成的聚醚多元醇,所述复配抗氧化剂包括抗氧化剂1010和抗氧化剂DPDP。采用该发明的精制方法的气味。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中烯丙醇甲基封端聚醚存在的醛类含量偏高,导致VOC值高、气味大的问题,提供一种新的烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法。本发明提供的烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法,具有VOC值低、气味小的优点。

[0007] 为解决上述技术问题之一,本发明采用的技术方案如下:一种烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法,包括以下步骤:

[0008] 步骤1:在待精制的烯丙醇甲基封端聚醚中加入水,搅拌得到物料I;搅拌时间为1~3小时,搅拌温度为40~90 $^{\circ}\text{C}$ ,所述水的加入量为待精制的烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的5~15%;

[0009] 步骤2:在物料I中加入磷酸水溶液中和得到物料II;中和时间为0.1~2小时,中和温

度为60~90℃,调节PH至4~5.5,所述磷酸的加入量为烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的0.2~2%;

[0010] 步骤3:在物料Ⅱ中加入吸附剂,搅拌升温至预定温度80~100℃,搅拌时间为0.1~2小时得到物料Ⅲ;所述吸附剂为硅酸镁,所述吸附剂的加入量为待精制的烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的0.5~1.5%,其中硅酸镁的粒径为1~80um,比表面积 $\geq 40\text{m}^2/\text{g}$ ,孔容 $\leq 0.5\text{m}^3/\text{g}$ ;

[0011] 步骤4:将物料Ⅲ升温并真空脱水,脱水温度为100~120℃,脱水后水分要求为 $\leq 0.1\%$ ,脱水后加入受阻酚类抗氧化剂搅拌后即可得到物料Ⅳ;搅拌时间为1~3小时,搅拌温度为60~100℃,所述受阻酚类抗氧化剂的加入量为烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的0.01~0.1%;

[0012] 步骤5:将温度降至40~80℃,在物料Ⅳ中加入活性炭或分子筛,搅拌0.5~4小时后,过滤后得到精制的烯丙醇甲基封端聚醚,所述活性炭的加入量为烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的0.3~0.8%。

[0013] 上述技术方案中,优选地步骤4中脱水温度为105~115℃,脱水后水分要求为 $\leq 0.08\%$ ;步骤5中受阻酚类抗氧化剂选自1076、1315或PU68中的至少一种。

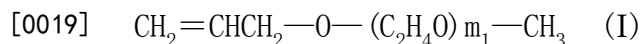
[0014] 上述技术方案中,优选地,步骤1中搅拌时间为1.5~2小时,搅拌温度为60~85℃,所述水的加入量为待精制的烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的8~11%;步骤2中中和时间为0.5~1.5小时,调节PH至4.5~5,所述磷酸的加入量为烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的0.5~1.5%;步骤3中搅拌升温至预定温度85~95℃,搅拌时间为0.5~1.5小时;步骤5中所述活性炭或分子筛的加入量为烯丙醇甲基封端聚醚质量百分比的0.5~0.7%。

[0015] 上述技术方案中,优选地,精制的烯丙醇甲基封端聚醚原料中甲醛含量 $\geq 6\text{ppm}$ ;乙醛含量 $\geq 8\text{ppm}$ ;丙烯醛含量 $\geq 5\text{ppm}$ ;气味等级 $\geq 4$ 。

[0016] 上述技术方案中,优选地,精制后烯丙醇甲基封端聚醚中甲醛含量 $\leq 1.5\text{ppm}$ ;乙醛含量 $\leq 2\text{ppm}$ ;丙烯醛含量为 $\leq 1\text{ppm}$ ;气味等级 $\leq 3$ 。

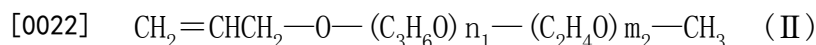
[0017] 上述技术方案中,优选地,烯丙醇甲基封端聚醚由磷腈催化剂接触制备得到,其分子量分布系数为1.01~1.21。

[0018] 上述技术方案中,优选地,烯丙醇甲基封端聚醚具备通式(I)的结构:



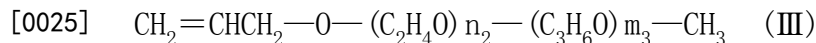
[0020] 其中: $m_1=1\sim 290$ , $m_1$ 的取值为正整数。

[0021] 上述技术方案中,优选地,烯丙醇甲基封端聚醚具备通式(Ⅱ)的结构:



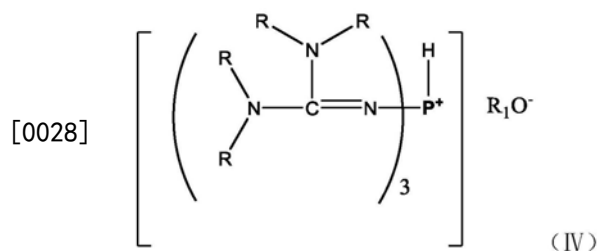
[0023] 其中: $n_1=1\sim 154$ ; $m_2=1\sim 89$ ,其中 $n_1$ 和 $m_2$ 的取值为正整数。

[0024] 上述技术方案中,优选地,烯丙醇甲基封端聚醚具备通式(Ⅲ)的结构:



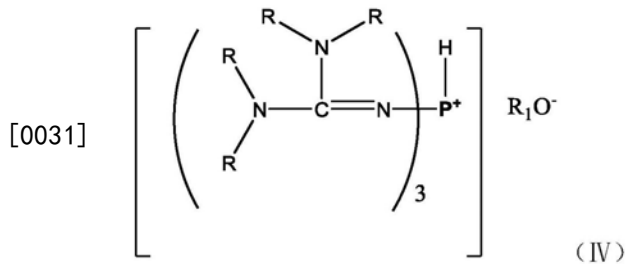
[0026] 其中: $n_2=1\sim 62$ ; $m_3=1\sim 196$ ,其中 $n_2$ 和 $m_3$ 的取值为正整数。

[0027] 上述技术方案中,优选地,磷腈催化剂具有以下通式(Ⅳ):



[0029] 其中R为1-10个碳原子的烷基或6-10个碳原子的芳基,  $R_1$ 为1-4个碳原子的烷基。

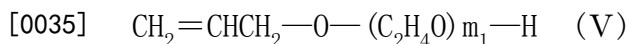
[0030] 上述技术方案中, 优选地, 磷腈催化剂具有以下通式 (IV) :



[0032] 其中R为甲基,  $R_1$ 为甲基。

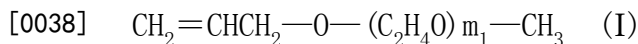
[0033] 上述技术方案中, 优选地, 烯丙醇甲基封端聚醚的制备方法, 包括以下步骤:

[0034] (1) 以烯丙醇为起始剂, 采用磷腈催化剂, 烯丙醇与环氧乙烷接触, 得到烯丙醇聚氧乙烯醚物料A, 所述烯丙醇聚氧乙烯醚物料A具有通式 (V) 的结构:



[0036] 其中:  $m_1=1\sim 290$ ,  $m_1$ 的取值为正整数;

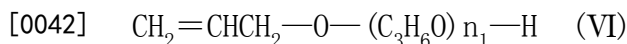
[0037] (2) 烯丙醇聚氧乙烯醚物料A与含碱金属试剂接触得到物料B, 脱除物料B中的甲醇得到物料C, 物料C与一氯甲烷气体连续接触, 得到烯丙醇甲基封端聚醚, 烯丙醇甲基封端聚醚分子量分布系数为1.01~1.21, 所述烯丙醇甲基封端聚醚具有通式 (I) 的结构:



[0039] 其中:  $m_1=1\sim 290$ ,  $m_1$ 的取值为正整数。

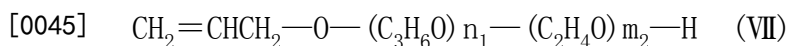
[0040] 上述技术方案中, 优选地, 烯丙醇甲基封端聚醚的制备方法, 包括以下步骤:

[0041] (1) 以烯丙醇为起始剂, 采用磷腈催化剂, 烯丙醇与环氧丙烷接触, 得到烯丙醇聚醚物料①, 所述烯丙醇聚醚物料①的结构如通式 (VI) 所示:



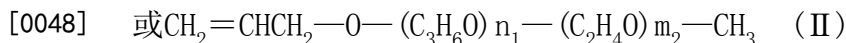
[0043] 其中:  $n_1=1\sim 154$ , 其中 $n_1$ 的取值为正整数;

[0044] (2) 在上述磷腈催化剂的存在下, 物料①再与环氧乙烷接触, 得到烯丙醇聚醚物料②, 所述烯丙醇聚醚物料②的结构如通式 (VII) 所示:



[0046] 其中:  $n_1=1\sim 154$ ;  $m_2=1\sim 89$ , 其中 $n_1$ 和 $m_2$ 的取值为正整数。

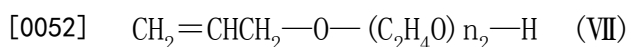
[0047] (3) 烯丙醇聚醚物料②与含碱金属试剂接触得到物料③, 脱除物料③中的甲醇得到物料④, 物料④与一氯甲烷气体连续接触, 得到烯丙醇甲基封端聚醚, 所述烯丙醇甲基封端聚醚具有通式 (II) 的结构:



[0049] 其中:  $n_1=1\sim 154$ ;  $m_2=1\sim 89$ , 其中 $n_1$ 和 $m_2$ 的取值为正整数。

[0050] 上述技术方案中, 优选地, 烯丙醇甲基封端聚醚的制备方法, 包括以下步骤:

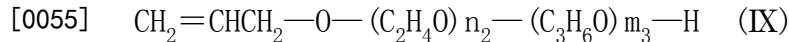
[0051] (1) 以烯丙醇为起始剂, 采用磷腈催化剂, 烯丙醇与环氧乙烷接触, 得到烯丙醇聚醚物料 $\alpha$ , 所述烯丙醇聚醚物料 $\alpha$ 的结构如通式 (VIII) 所示:



[0053] 其中:  $n_2=1\sim 62$ , 其中 $n_2$ 的取值为正整数;

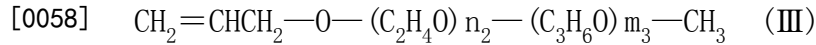
[0054] (2) 在上述磷腈催化剂存在下, 物料 $\alpha$ 再与环氧丙烷接触, 得到烯丙醇聚醚物料 $\beta$ ,

所述烯丙醇聚醚物料 $\beta$ 的结构如通式 (IX) 所示:



[0056] 其中: $n_2=1\sim 62$ ; $m_3=1\sim 196$ ,其中 $n_2$ 和 $m_3$ 的取值为正整数;

[0057] (3) 烯丙醇嵌段聚醚物料 $\beta$ 与含碱金属试剂接触得到物料 $\gamma$ ,脱除物料 $\gamma$ 中的甲醇得到物料 $\delta$ ,物料 $\delta$ 与一氯甲烷气体连续接触,得到烯丙醇嵌段甲基封端聚醚,所述烯丙醇嵌段甲基封端聚醚具有通式 (III) 的结构:



[0059] 其中: $n_2=1\sim 62$ ; $m_3=1\sim 196$ ,其中 $n_2$ 和 $m_3$ 的取值为正整数。

[0060] 本发明中的制备方法中由于采用不含金属离子的磷腈催化剂制备得到烯丙醇甲基封端聚醚,在烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法中采用吸附剂硅酸镁与活性炭或分子筛的组合,同时对硅酸镁的粒径大小、比表面积和孔容提出了要求,有效吸附烯丙醇甲基封端聚醚中的小分子物质。使用该方法得到的烯丙醇甲基封端聚醚中甲醛含量可降低至0.72ppm,乙醛含量可降低至1.28ppm,丙烯醛含量可降低至0.94ppm,气味等级可降低至3,从而使得烯丙醇聚醚中的VOC含量有效降低并且降低气味的优点,取得了较好的技术效果。

## 具体实施方式

[0061] 实施例1:

[0062] 一、制备通式 (I) 中的烯丙醇甲基封端聚醚的制备方法:

[0063] 1、在5L高压反应釜中加入烯丙醇30g,采用本发明中通式 (IV) 的磷腈催化剂(其中R为甲基, $R_1$ 为甲基)2.2g,通入环氧乙烷2418g,反应温度为80~90℃,氮气置换3次,加完后熟化至压力不下降,脱气出料得反应产物烯丙醇聚氧乙烯醚,

[0064] 2、步骤1的反应产物烯丙醇聚氧乙烯醚投入固体甲醇钠38g,氮气置换3次,开启搅拌,接触温度在65~75℃范围波动,压力条件下在-0.095~-0.098MPa范围波动,脱甲醇2小时,降温至53~58℃,负压状态下,缓慢通入38.5g一氯甲烷,维持釜内压力-0.02MPa,继续反应至压力不下降为止,脱气出料后得制得烯丙醇甲基封端聚醚粗醚通式 (I);

[0065] 二、通式 (I) 中烯丙醇甲基封端聚醚粗醚的精制方法。

[0066] 3、称取1000g烯丙醇甲基封端聚醚粗醚,其分子量为4500,分子量分布为1.08的烯丙醇甲基封端聚醚,其中烯丙醇甲基封端聚醚中甲醛含量为6.2ppm,乙醛含量为8.4ppm,丙烯醛含量为5.5ppm,气味等级为4,在烯丙醇甲基封端聚醚中加入100g水,搅拌温度为85℃,搅拌时间为1.5小时,得到物料I;

[0067] 4、在物料I中加入磷酸水溶液8g,中和搅拌0.5小时,中和温度为70℃,pH调节至4.2,得到物料II;

[0068] 5、在物料II中加入8g硅酸镁吸附剂,搅拌升温至90℃,搅拌45分钟得到物料III,其中硅酸镁的粒径为40um,比表面积为95m<sup>2</sup>/g孔容为0.1m<sup>3</sup>/g。

[0069] 6、将物料III升温并真空脱水,脱水温度为110℃,脱水至水分要求为0.08%,脱水后加入0.4gPU68,搅拌1小时,搅拌温度为80℃,得到物料IV

[0070] 7、将温度降至60℃,在物料IV中加入4g活性炭,搅拌1.5小时,过滤得到精制的烯丙醇甲基封端聚醚,其中精制的烯丙醇甲基封端聚醚的质量检测数据如表4所示。

[0071] 实施例2和实施例3以及比较例1按照实施例1的各个步骤进行,唯一的区别为反应

原料种类、催化剂种类、原料配比、反应时间和温度不同,具体见表1。

[0072] 表1实施例1至实施例3与比较例1各组分的原料重量百分比

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1
步骤 1				
起始剂 (g)	烯丙醇	烯丙醇	烯丙醇	烯丙醇
	30	50	50	50
本发明中通式 (IV) 的磷 腈催化剂(其中 R 为甲基, R1 为甲基) (g)	2.20	2.17	1.55	1.55
环氧乙烷 (g)	2418	2967	2170	2170
反应温度 (°C)	80~90	80~90	80~90	80~90
氮气置换 次数	3	3	3	3
[0073] 烯丙醇聚氧乙烯醚 (g)	2447	3017	2220	2220
烯丙醇: 环氧乙烷的摩尔 质量比	1:111.68	1:78.2	1:57.21	1:57.21
步骤 2				
甲醇钠 (g)	38.0	55.8	57.5	57.5
一氯甲烷 (g)	38.5	56.5	58.0	58.0
脱醇温度 (°C)	65~75	55~85	65~75	65~75
氮气置换	3	3	3	3
烯丙醇聚氧乙烯醚: 甲醇钠: 一氯甲烷的摩尔 质量比	1:1.3:1.4	1:1.2:1.3	1:1.2:1.3	1:1.2:1.3
烯丙醇甲基封端聚醚	2485	3072.8	2277.5	2277.5



分子量	4500	3500	2500	2500	
分子量分布	1.08	1.06	1.05	1.05	
甲醛含量 (ppm)	6.2	5.3	4.9	4.9	
乙醛含量 (ppm)	8.4	7.2	4.9	4.9	
丙烯醛 (ppm)	5.5	4.8	4.3	4.3	
气味等级	4	4	4	4	
步骤 3					
通式 (I) 中烯丙醇甲基封端聚醚粗醚 (g)	1000	1000	1000	1000	
水 (g)	100	110	100	100	
搅拌温度 (°C)	85	55	50	50	
搅拌时间 (小时)	1.5	2	3	3	
步骤 4					
磷酸水溶液 (g)	8	11	11	11	
中和时间 (小时)	0.5	2	1.5	1.5	
PH 调节至	4.2	4.8	4.9	4.9	
中和温度 (°C)	70	80	85	85	
步骤 5					
硅酸镁 吸附剂	粒径 (um)	40	10	8	124
	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	95	120	125	35
	孔容 (m <sup>3</sup> /g)	0.1	0.05	0.06	0.8
	重量 (g)	8	6	5	5
搅拌温度 (°C)	90	90	90	90	

[0074]

[0075]

搅拌时间 (小时)	0.75	0.75	0.75	0.75
步骤 6				
脱水温度 (°C)	110	105	115	115
脱水至水分要求 (%)	0.08	0.09	0.06	0.06
PU68 (g)	0.4	--	0.8	0.8
1076 (g)	--	--	--	--
1315 (g)	--	0.5	--	0.5
搅拌温度 (°C)	80	90	80	80
搅拌时间 (小时)	1	2.5	3	3
步骤 7				
温度降至 (°C)	60	70	75	75
活性炭 (g)	4	--	3	3
ZSM-5 分子筛 (g)	--	4	--	--
搅拌时间 (小时)	1.5	3	3.5	3.5

[0076] 实施例4

[0077] 一、制备通式 (II) 中烯丙醇甲基封端聚醚粗醚的制备方法:

[0078] 1) 在5L高压反应釜中加入烯丙醇40g,采用本发明中通式 (IV) 的磷腈催化剂 (其中R为甲基,R<sub>1</sub>为甲基) 4.8g,通入环氧丙烷1214.1g,反应温度为75~85°C,氮气置换3次,加完后熟化至压力不下降,得烯丙醇聚醚物料①;

[0079] 2) 通入环氧乙烷1467.9g,物料①再与环氧乙烷反应,反应温度为90~100°C,氮气置换3次,加完后熟化至压力不下降,得到烯丙醇聚醚物料②;

[0080] 3) 步骤2的烯丙醇聚醚物料②投入固体甲醇钠48.3g,氮气置换3次,开启搅拌,接触温度在70~80°C范围波动,压力条件下在-0.095~-0.098MPa范围波动,脱甲醇2小时,降温至35~45°C,负压状态下,缓慢通入48.3g一氯甲烷,维持釜内压力-0.02MPa,继续反应至压力不下降为止,脱气出料后得制得通式 (II) 的烯丙醇甲基封端聚醚粗醚;

[0081] 二、通式 (II) 中烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法

[0082] 4) 称取1000g烯丙醇甲基封端聚醚粗醚,其分子量为4000,分子量分布为1.09的烯丙醇甲基封端聚醚,其中烯丙醇甲基封端聚醚中甲醛含量为6.2ppm,乙醛含量为8.4ppm,丙

烯醛含量为5.3ppm, 气味等级为4, 在烯丙醇甲基封端聚醚中加入100g水, 搅拌温度为65℃, 搅拌时间为2小时, 得到物料I;

[0083] 5) 在物料I中加入磷酸水溶液10g, 中和搅拌1小时, 中和温度为65℃, pH调节至4.7, 得到物料II;

[0084] 6) 在物料II中加入6g硅酸镁吸附剂, 搅拌升温至90℃, 搅拌45分钟得到物料III, 其中硅酸镁的粒径为25um, 比表面积为105m<sup>2</sup>/g孔容为0.06m<sup>3</sup>/g。

[0085] 7) 将物料III升温并真空脱水, 脱水温度为110℃, 脱水至水分要求为0.05%, 脱水后加入0.3g1076, 搅拌1.5小时, 搅拌温度为70℃, 得到物料IV

[0086] 8) 将温度降至50℃, 在物料IV中加入6g zsm-5活性炭, 搅拌1.5小时, 过滤得到精制的烯丙醇甲基封端聚醚, 其中精制的烯丙醇甲基封端聚醚的质量检测数据如表4所示。

[0087] 实施例5、实施6以及比较例2按实施例4的各个步骤进行, 唯一的区别为反应原料种类、催化剂种类、原料配比、反应时间和温度不同, 具体见表2

[0088] 表2实施例4至6中及比较例2中各组分的原料重量百分比

	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 2
[0089] 步骤 1				

[0090]

起始剂 (g)	烯丙醇	烯丙醇	烯丙醇	烯丙醇
	40	50	60	40
本发明中通式 (IV) 的磷腈催化剂 (其中 R 为甲基, RI 为甲基) (g)	4.8	3.1	1.55	4.8
步骤 1 反应温度 (°C)	75~85	75~85	75~85	75~85
环氧丙烷 (g)	1214.1	1422	775.5	1214.1
烯丙醇聚醚物料① (g)	1258.9	1475.1	837.05	1258.9
步骤 2				
步骤 2 反应温度 (°C)	90~100	90~100	90~100	90~100
环氧乙烷 (g)	1467.9	1113.8	715.6	1476.9
氮气置换次数	3	3	3	3
烯丙醇聚醚物料② (g)	2735.8	2588.9	1552.65	2735.8
环丙分子量占烯丙醇聚醚物料②的分子量的百分含量	45%	55%	50%	45%
环乙分子量占烯丙醇聚醚物料②的分子量的百分含量	53.55%	43.07%	46.14%	53.55%
步骤 3				
甲醇钠 (g)	48.3	55.9	67.0	48.3

[0091]

一氯甲烷 (g)	48.3	56.6	67.9	48.3
与含碱金属试剂接触温度 (°C)	70~80	65~75	60~70	70~80
与一氯甲烷接触温度 (°C)	35~45	40~50	40~50	35~45
氮气置换 次数	3	3	3	3
烯丙醇聚醚物料②:甲醇钠:一 氯甲烷的摩尔质量比	1:1.3:1.4	1:1.2:1.3	1:1.2:1.3	1:1.3:1.4
烯丙醇甲基封端聚醚 (g)	2784.1	2644.8	1619.65	2784.1
分子量	4000	3000	1500	4000
分子量分布	1.09	1.08	1.07	1.09
甲醛含量 (ppm)	6.2	4.9	4.3	6.2
乙醛含量 (ppm)	8.4	4.9	4.6	8.4
丙烯醛含量 (ppm)	5.3	4.3	4.0	5.3
气味等级	4	4	4	4
步骤 4				
采用通式 (II) 甲基封端聚醚多 元醇粗醚	1000	1000	1000	1000
水 (g)	100	80	120	100
搅拌温度 (°C)	65	65	75	65
搅拌时间 (小时)	2	1.5	2.5	2

[0092]

步骤 5					
磷酸水溶液 (g)		10	20	15	10
中和时间 (小时)		1	1	1.5	1
PH 调节至		4.7	5.5	5.1	4.7
中和温度 (°C)		65	70	65	65
步骤 6					
硅 酸 镁 吸 附 剂	粒径 (um)	25	5	3	124
	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	105	130	135	35
	孔容 (m <sup>3</sup> /g)	0.06	0.1	0.2	0.06
重量 (g)		6	6	5	6
搅拌温度 (°C)		90	80	90	90
搅拌时间 (小时)		0.75	1	1.5	0.75
步骤 7					
脱水温度 (°C)		110	110	120	110
脱水至水分要求 (%)		0.05	0.04	0.06	0.05
PU68 (g)		--	0.5	--	--

	1076 (g)	0.3	--	0.5	0.3
	1315 (g)	--	--	--	--
	搅拌温度 (°C)	70	80	85	70
	搅拌时间 (小时)	1.5	1.5	2	1.5
[0093]	步骤 8				
	温度降至 (°C)	50	55	80	50
	活性炭 (g)	--	4	--	--
	ZSM-5 分子筛 (g)	6	--	5	6
	搅拌时间 (小时)	1.5	2	2.5	1.5

## [0094] 实施例7

[0095] 一、制备通式(III)中烯丙醇甲基封端聚醚的制备方法:

[0096] 1) 在5L高压反应釜中加入烯丙醇50g,采用本发明中通式(IV)的磷腈催化剂(其中R为甲基,R1为甲基)2.07g,通入环氧乙烷1242.7g,反应温度为85~95°C,氮气置换3次,加完后熟化至压力不下降,得烯丙醇嵌段聚醚物料a;

[0097] 2) 通入环氧丙烷1293g,物料a再与环氧丙烷反应,反应温度为65~75°C,氮气置换3次,加完后熟化至压力不下降,得到烯丙醇嵌段聚醚物料b;

[0098] 3) 步骤2的烯丙醇嵌段聚醚物料b投入固体甲醇钠60.5g,氮气置换3次,开启搅拌,与甲醇钠接触温度在70~80°C范围波动,压力条件下在-0.095~-0.098MPa范围波动,脱甲醇2小时,降温至35~45°C,负压状态下,缓慢通入60.9g一氯甲烷,维持釜内压力-0.02MPa,继续反应至压力不下降为止,脱气出料后得制得通式(III)的烯丙醇甲基封端聚醚。

[0099] 通式(III)中烯丙醇甲基封端聚醚的精制方法

[0100] 4) 称取1000g烯丙醇甲基封端聚醚粗醚,其分子量为3000,分子量分布为1.07的烯丙醇甲基封端聚醚,其中烯丙醇甲基封端聚醚中甲醛含量为5.3ppm,乙醛含量为7.2ppm,丙烯醛含量为4.8ppm,气味等级为4,在烯丙醇甲基封端聚醚中加入90g水,搅拌温度为75°C,搅拌时间为2.5小时,得到物料I;

[0101] 5) 在物料I中加入磷酸水溶液10g,中和搅拌1.5小时,中和温度为75°C,pH调节至4.8,得到物料II;

[0102] 6) 在物料II中加入5g硅酸镁吸附剂,搅拌升温至90°C,搅拌45分钟得到物料III,其中硅酸镁的粒径为15um,比表面积为115m<sup>2</sup>/g孔容为0.06m<sup>3</sup>/g;

[0103] 7) 将物料III升温并真空脱水,脱水温度为120°C,脱水至水分要求为0.06%,脱水后加入0.6g1076,搅拌2小时,搅拌温度为80°C,得到物料IV;

[0104] 8) 将温度降至65°C,在物料IV中加入5g活性炭,搅拌2.5小时,过滤得到精制的烯丙醇甲基封端聚醚,其中精制的烯丙醇甲基封端聚醚的质量检测数据如表4所示。

[0105] 实施例8与比较例3按实施例7的各个步骤进行,唯一的区别为反应原料种类、催化

剂种类、原料配比、反应时间和温度不同,具体见表3

[0106] 表3实施例7至实施例8以及比较例3各组分的原料重量百分比

	实施例 7	实施例 8	比较例 3
步骤 1			
起始剂 (g)	烯丙醇	烯丙醇	烯丙醇
	50	100	50
[0107] 本发明中通式 (IV) 的磷腈催化剂 (其中 R 为甲基, R1 为甲基) (g)	2.07	1.55	2.07
步骤 1 反应温度 (°C)	85~95	85~95	85~95
环氧乙烷 (g)	1242.7	1580.8	1242.7



烯丙醇嵌段聚醚物料 $\alpha$ (g)	1294.86	1682.35	1294.86
步骤 2			
步骤 2 反应温度 (°C)	65~75	65~75	65~75
环氧丙烷 (g)	1293	905.1	1293
氮气置换次数	3	3	3
烯丙醇嵌段聚醚物料 $\beta$ (g)	2587.86	2587.75	2587.86
环丙分子量占烯丙醇聚醚物料 $\beta$ 的分子量的百分含量	50%	35%	50%
环乙分子量占烯丙醇聚醚物料 $\beta$ 的分子量的百分含量	48.06%	61.13%	48.06%
步骤 3			
甲醇钠 (g)	60.5	111.7	60.5
与甲醇钠接触温度 (°C)	70~80	60~70	70~80
一氯甲烷 (g)	60.9	113	60.9
与一氯甲烷接触温度 (°C)	35~45	40~50	35~45
氮气置换 次数	3	3	3
烯丙醇嵌段聚醚:甲醇钠:一氯 甲烷的摩尔质量比	1:1.3:1.4	1:1.2:1.3	1:1.3:1.4
烯丙醇甲基封端聚醚 (g)	3192.85	2699.45	3192.85
分子量	3000	1500	3000

[0108]

分子量分布	1.07	1.04	1.07
甲醛含量 (ppm)	5.3	4.3	5.3
乙醛含量	7.2	4.6	7.2
丙烯醛含量 (ppm)	4.8	4.0	4.8
气味等级	4	4	4
甲醛含量 ppm	5.3	4.3	5.3
乙醛含量 ppm	7.2	4.6	7.2
丙烯醛 ppm	4.8	4.0	4.8
气味等级	4	4	4
步骤 4			
通式 (III) 中待精制的烯丙醇 甲基封端聚醚粗醚 (g)	1000	1000	1000
水 (g)	90	110	90
搅拌温度 (°C)	75	85	75
搅拌时间 (小时)	2.5	2	2.5
步骤 5			
磷酸水溶液 (g)	10	12	10
中和时间 (小时)	1.5	1	1.5
PH 调节至	4.8	5.0	4.8
中和温度 (°C)	75	80	75
步骤 6			

[0109]

[0110]

硅酸镁吸附剂	粒径 (um)	15	2	124
	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	115	140	35
	孔容 (m <sup>3</sup> /g)	0.06	0.3	0.8
	重量 (g)	5	6	5
搅拌温度 (°C)		90	85	90
搅拌时间 (小时)		0.75	2	0.75
步骤 7				
脱水温度 (°C)		120	100	120
脱水至水分要求 (%)		0.06	0.05	0.06
PU68 (g)		--	-	-
1076 (g)		0.6	--	0.6
1315 (g)		--	0.5	--
搅拌温度 (°C)		80	90	80
搅拌时间 (小时)		2	1.5	2
步骤 8				
温度降至 (°C)		50	75	50
活性炭 (g)		5	3	5
ZSM-5 分子筛 (g)		--	-	-
搅拌时间 (小时)		2.5	1.5	2.5

[0111] 表4实施例1至8和比较例1至3制备的精制烯丙醇甲基封端聚醚质量检测数据

[0112]

	甲醛含量 (ppm)	乙醛含量 (ppm)	丙烯醛含 (ppm)	气味等级
实施例1	1.32	1.81	0.92	3
实施例2	0.93	1.34	0.91	3

实施例3	0.91	1.21	0.85	3
实施例4	1.23	1.54	0.82	3
实施例5	0.82	1.12	0.88	3
实施例6	0.77	1.22	0.92	3
实施例7	0.89	1.41	0.88	3
实施例8	0.72	1.28	0.94	3
比较例1	2.73	3.36	2.41	4
比较例2	2.61	3.42	2.32	4
比较例3	2.85	3.22	2.35	4