

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94118938.4

[51]Int.Cl⁶

C08G 65/04

[43]公开日 1995年8月30日

[22]申请日 94.11.23

[30]优先权

[32]93.11.23[33]US[31]156,534

[71]申请人 阿克奥化学技术公司

地址 美国特拉华

[72]发明人 L-K·比

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 孙 爱

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 改进的双金属氧化物络合催化剂

[57]摘要

本发明提供一种用于环氧化物聚合的催化剂,它含有至少约70wt.%的基本非晶态的双金属氧化物络合物,制备该催化剂的方法,使用该催化剂制备环氧聚合物的方法,和由该聚合获得的聚合物。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种用于环氧化物聚合的催化剂,其特征在于该催化剂含有至少约 70wt. % 的基本上非晶态的双金属氰化物(DMC)络合物。

2. 权利要求 1 的催化剂,其特征在于该催化剂含有至少约 90wt. % 的基本上非晶态的 DMC 络合物。

3. 权利要求 1 的催化剂,其特征在于该催化剂含有至少约 99wt. % 的基本非晶态的 DMC 络合物。

4. 权利要求 1、2 或 3 的催化剂,其特征在于 DMC 络合物为六氰基钴酸锌。

5. 权利要求 4 的催化剂,其特征在于该催化剂是以叔丁基醇作络合剂而制得的。

6. 根据权利要求 1、2 或 3 的组合物,其特征在于该组合物含有至少约 70wt. % 的基本上非晶态的 DMC 络合催化剂,以及至多约 30wt. % 的高晶态 DMC 化合物,该组合物用作环氧化物聚合的催化剂。

7. 一种催化剂,其特征在于该催化剂基本上由用于环氧化物聚合的大体上非晶态的双金属氰化物络合物所组成。

8. 权利要求 7 的催化剂,其特征在于该催化剂含有小于

1wt. %的高晶态 DMC 化合物。

9. 权利要求 7 的催化剂,其特征在于其比表面积小于 30 米²/克。

10. 一种制备双金属氰化物(DMC)络合催化剂的方法。该方法的特征在于:(a)在一种络合剂的存在下,将一种溶于水的金属盐的水溶液与一种溶于水的氰化物金属盐的水溶液均匀混合并反应,生成含有 DMC 络合催化剂沉淀的水溶液混合物;(b)将 DMC 络合催化剂分离并干燥,产生的催化剂至少含有约 70wt. %的基本上非晶态的 DMC 络合物。

11. 权利要求 10 的方法,其特征在于络合剂选自:醇、醛、酮、醚、酯、酰胺、尿素、腈、硫化物、以及这些物质的混合物。

12. 权利要求 11 的方法,其特征在于络合剂为如下一些脂肪族醇:乙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁基醇及这些物质的混合物。

13. 制备环氧化物聚合物的一种方法,该方法的特征在于在至少含有约 70wt. %大体上非晶态的 DMC 络合物的催化剂作用下聚合环氧化物。

14. 权利要求 13 的催化剂,其特征在于催化剂含有至多 30wt. %的高晶态 DMC 化合物。

15. 一种制备环氧化物聚合物的方法,其特征在于在基本上由大体上非晶态的 DMC 络合物组成的催化剂的作用下,进行环氧

化物聚合。

16. 权利要求 13、14 或 15 的方法,其特征在於环氧化物聚合物为聚醚多元醇。

17. 一种低 *Monol* 聚醚多元醇组合物,其特征在於该聚醚多元醇是用权利要求 1—5 的催化剂制得的。

18. 一种低 *Monol* 聚醚多元醇组合物,它是由权利要求 6 的混合物制得的。

19. 一种低 *Monol* 聚醚多元醇组合物,其特征在於具有小于约 0.006 毫克当量/克的不饱和度。

20. 一种改善将 *DMC* 络合催化剂由进行环氧化物聚合后的聚醚多元醇中过滤出来的可滤性的方法,该方法的特征在於使用权利要求 1 的大体上非晶态的 *DMC* 络合物作聚合反应的催化剂。

21. 一种催化剂,其特征在於该催化剂基本上由大体上非晶态的六氟基钴酸锌络合物所组成,该催化剂是在溶于水的脂肪族醇络合剂的存在下制得的,这些脂肪族醇络合剂选自:乙醇、异丙基醇、叔—丁基醇、仲—丁基醇、正—丁基醇和异丁基醇。

22. 权利要求 21 的催化剂,该催化剂的 X 射线衍射图谱显示为(d —间距, Å): 4.82(*br*), 3.76(*br*), 并且没有显示对应於高晶态六氟基钴酸锌的可检测信号(d —间距, 埃): 5.07, 3.59, 2.54, 2.28。

说 明 书

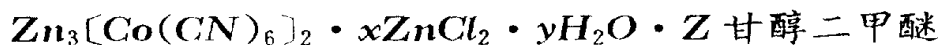
改进的双金属氰化物络合催化剂

本发明涉及双金属氰化物(DMC)络合催化剂组合物。该催化剂在环氧化物聚合反应中具有高活性。本发明包括了制备该催化剂组合物的一种改进方法。以该催化剂组合物制得的聚醚多元醇具有特殊的低不饱和度。

双金属氰化物络合物为公知的环氧化物聚合反应催化剂。该催化剂活性高,并且较之使用碱(氢氧化钾)催化剂能制备出具有低不饱和度的聚醚多元醇。传统的DMC催化剂是通过金属盐与金属氰化物盐的水溶液反应而形成DMC化合物的沉淀来制备。该催化剂可用于制备各种聚合产品,包括聚醚、聚酯以及聚醚酯多元醇。许多这类多元醇可用于制造聚氨酯涂料、合成橡胶、密封胶、泡沫塑料及粘合剂。

传统的DMC催化剂通常在一种低分子量的络合剂存在下制备,典型的络合剂为醚,如甘醇二甲醚(二甲氧基乙烷)和二甘醇二甲醚。醚与DMC化合物络合,加强了催化剂对环氧化物聚合反应活性。在一种传统的制备方法中,氯化锌(过量)和六氰基钴酸钾的水溶液通过简单混合而化合,产生的六氰基钴酸锌再与甘醇二甲醚混

合,制得的活性催化剂的通式如下:



其它已知的络合剂有醇、酮、酯、酰胺、尿素及类似的物质。(例如,可参见美国专利 3,427,256、3,427,334、3,278,459,以及日本专利申请 *Kokai Nos.* 4-145123, 3-281529 及 3-149222)。一般而言都选择用甘醇二甲醚制备的催化剂。这类催化剂有相对高的表面积,典型的表面积范围约为 50—200m²/g。

在无络合剂存在下制得的双金属氰化物化合物为高晶态的(如 X 射线衍射分析所示),而且对环氧化物聚合为非活性的。当使用上述络合剂时,获得的催化剂对环氧化物聚合则为活性的。我们对依照本领域熟知的方法制得的活性 *DMC* 催化剂进行的 X 射线衍射分析结果表明传统 *DMC* 催化剂事实上为一种高晶态的 *DMC* 化合物与一种非晶态组分的混合物。通常传统的 *DMC* 催化剂——通过简单混合而制得——含有至少约 35wt. % 的高晶态 *DMC* 化合物。尚未见到用作环氧化物聚合催化剂的 *DMC* 化合物含有少于 30wt. % 的高晶态 *DMC* 化合物。

双金属氰化物催化剂通常对环氧化物聚合具有良好活性,其活性较之传统的碱催化剂大得多。但由于 *DMC* 催化剂相当贵,人们期望改善其活性以减少催化剂用量。

双金属氰化物催化剂通常要有个“诱导”期。与碱催化剂不同,将环氧化物和多元醇引发剂与 *DMC* 催化剂接触后,通常环氧化物

并非立即聚合。相反,需先用一小部分环氧化物将催化剂活化,而后再开始连续加入其余的环氧化物才是安全的。一小时或一小时多的诱导期是典型的,而就多元醇生产装置中越来越多的循环次数而言又是花费很大的。因而人们期望缩短或消除诱导期。

DMC 催化剂的优点在于该催化剂可使高分子量的聚醚多元醇的合成有相对低的不饱和度。多元醇不饱和度对聚氨酯的有害作用有许多文件证明。(例如,可参见 *C. P. Smith* 等人发表在 *J. Elast. Plast.*, 24(1992) 306 的文章和 *R. L. Mascidi* 发表在 *SPI Proceedings, 32nd Annual Polyurethane Tech./Market. Conf.* (1989) 139. 的文章)。使用 *DMC* 催化剂时,可使多元醇不饱和度低至约 0.015 毫克当量/克。若用一种溶剂如四氢呋喃制备多元醇,甚至可制得有更低不饱和度的聚醚多元醇。然而对工业用多元醇生产,并不特别希望使用溶剂。因而需采用其它方法进一步降低多元醇不饱和度。

使用传统的 *DMC* 催化剂进行环氧化物聚合时,聚醚多元醇产物含少量(约 5—10wt. %)的低分子量多元醇杂质。由于使用单分散性的多元醇可制得改良的聚氨酯,人们期望找到消除这些杂质的途径。

双金属氰化物催化剂残余物通常难以从聚醚多元醇中被除去,为解决这一问题提出了多种方法。从多元醇中除去 *DMC* 催化剂残余物有助于提高长期储存稳定性及以尿烷配方的多元醇性能。许多

方法涉及对聚合后的多元醇进行某种化学处理。在开发利于从多元醇产物中除去催化剂的催化剂制备方法方面进展甚微。

本发明为一种改进的环氧化物聚合催化剂。本人惊奇地发现基本上非晶态的 *DMC* 络合物对环氧化物聚合比传统 *DMC* 络合物有更高活性。此外，非晶态络合物比传统 *DMC* 催化剂更快被活化（诱导期缩短）。

本发明的催化剂包含至少 70wt. % 大体上非晶态的 *DMC* 络合物，更优先选择的催化剂组合物包含 90—99wt. % 的大体上非晶态的 *DMC* 络合物。

本发明亦包括含有上述大体上非晶态的 *DMC* 络合物和至多约 30wt. % 的高晶态 *DMC* 化合物的组合物；更优先选择的催化剂组合物含有少于 1wt. % 的高晶态 *DMC* 化合物。

本发明包括了制备改进催化剂的一种方法。尽管制备 *DMC* 催化剂的传统方法已有约 30 年了，然而以前还尚未有人提出反应物的混合方法是极其重要的。本人惊奇地发现，制备催化剂时仅仅使反应物均匀混合，便能生产出高活性的、大体上非晶态的 *DMC* 络合物。将一种溶于水的金属盐和一种溶于水的金属氰化物盐的水溶液均匀混合，在络合剂的存在下可产生含有 *DMC* 络合催化剂的混合物水溶液。经分离和干燥后，该催化剂含有至少约 70wt. % 的大体上非晶态的 *DMC* 络合物。

本发明也包括制备环氧化物聚合物的一种方法。该方法包括用

含有至少约 70wt. % 大体非晶态的 *DMC* 络合物的催化剂将环氧化物聚合。

本发明还包括只有使用本发明的催化剂才能制得的聚醚多元醇组合物。这种多元醇具有特殊的低不饱和度而且含有特别少量的低分子量多元醇杂质。

最后，本发明包括改善来自环氧化物聚合后的聚醚多元醇产物中 *DMC* 催化剂的可滤性的方法。该方法包括用本发明的大体上非晶态的 *DMC* 络合物作为聚合反应催化剂。

图 1 为使用一种本发明的催化剂组合物进行聚合反应时环氧丙烷随时间的消耗图，反应中催化剂浓度为 250ppm。依本发明实施例 6 所述可由底线延长线与斜线的交点确定催化剂的诱导期。

与本领域熟知的用于环氧化物聚合的传统 *DMC* 化合物不同，本发明的催化剂含有至少 70wt. % 的大体上非晶态的 *DMC* 络合物。本发明的催化剂含有至少 90wt. % 大体上非晶态的 *DMC* 络合物则更佳；含有至少 99wt. % 的大体上非晶态的 *DMC* 络合物为最佳。

正如本申请所定义的，“大体上非晶态的”即基本上不定形的，无明确的晶体结构，换言之其组分的 X 射线衍射分析图谱特征为基本上没有峰线存在。传统双金属氰化物催化剂的粉末 X 射线衍射 (*XRD*) 图谱中有特征峰线，这些特征峰线表明存在相当大比例的高晶态 *DMC* 组分。不用有机络合剂制备的高晶态六氰基钴酸锌无环

氧化物聚合反应活性,其 XRD 图谱在 d -间距(d -spacing)约 5.07Å、3.59Å、2.54Å 和 2.28Å 处有特征峰线。

按传统方法不加有机络合剂制得的 DMC 催化剂其 XRD 图谱显示出高晶态物质的峰线,此外还有相对无定形物质的宽信号,这表明传统 DMC 环氧化物聚合催化剂事实上为高晶态 DMC 化合物与一种较为无定形组分的混合物。由简单混合制得的典型传统 DMC 催化剂含有至少 35wt. % 高晶态 DMC 化合物。

本发明催化剂与传统 DMC 混合物不同之处在于基本上不含晶状物质。这一点为本发明催化剂 XRD 图谱很少有或根本没有高晶态 DMC 化合物峰线所证明。例如用本发明方法加入叔丁基醇作络合剂制备六氟基钴酸锌催化剂,其 XRD 图谱基本上无晶状六氟基钴酸锌的各个峰线(5.07Å,3.59Å,2.54Å,2.28Å),而仅有两条较宽主线在 4.82Å 和 3.76Å 附近。尖峰实验表明按本发明方法制得的 DMC 催化剂含有少于 1wt. % 的高晶态 DMC 化合物。X 射线衍射分析结果见表 1。

传统 DMC 催化剂一般含至少 35wt. % 高晶态 DMC 化合物。尚未有人提出期望制备大体上非晶态的催化剂,也未提出过减少这类催化剂中高晶态 DMC 化合物含量的潜在价值。据本人的研究结果看,似乎高晶态 DMC 化合物要么是活性的非晶态催化剂的冲淡剂,要么是抑制剂,最好减少或消除其存在。

本发明包括含有至少约 70wt. % 的基本上非晶态的本发明

DMC 络合催化剂和至多约 30wt. % 的高晶态 DMC 化合物的组合物。较佳的本发明组合物含有至少约 90wt. % 大体上非晶态的 DMC 络合催化剂及至多约 10wt. % 的高晶态 DMC 化合物。含有至少约 99wt. % 的大体上非晶态的 DMC 络合催化剂及至多约 1wt. % 的高晶态 DMC 化合物的本发明组合物为最佳。

本发明催化剂组合物的比表面相对较低。传统 DMC 化合物比表面范围约为 50 到 200 米²/克。而本发明催化剂的比表面最好小于 30 米²/克。比表面小于 20 米²/克则更好。

用于本发明的双金属氰化物为水溶性金属盐与水溶性金属氰化物盐反应的产物。适宜的水溶性金属盐的通式为 $M(X)_n$, 其中 M 可选自下列金属离子: $Zn(II)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Mn(II)$ 、 $Co(II)$ 、 $Sn(II)$ 、 $Pb(II)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Mo(IV)$ 、 $Mo(VI)$ 、 $Al(III)$ 、 $V(V)$ 、 $V(IV)$ 、 $Sr(II)$ 、 $W(IV)$ 、 $W(VI)$ 、 $Cu(II)$ 和 $Cr(III)$ 。 M 的更佳选择为 $Zn(II)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Co(II)$ 和 $Ni(II)$ 。通式中阴离子 X 的合适选择可为卤素阴离子、羟离子、硫酸根离子、碳酸根离子、氰酸根离子、草酸根离子、硫氰酸根离子、异氰酸根离子、异硫氰酸根离子、羧酸根离子及硝酸根离子。通中的 n 值为 1 到 3 且与 M 的化合价态平衡。合适的金属盐例子有但不限于: 氯化锌、溴化锌、乙酸锌、丙酮基乙酸锌、苯甲酸锌、硝酸锌、硫酸亚铁、溴化亚铁、氯化亚钴、硫氰酸亚钴、甲酸亚镍、硝酸亚镍、以及类似的盐, 此外还有其混合物。

用来制备本发明所用的双金属氰化物化合物的水溶性金属氰化

物盐的优选通式为 $(Y)_aM'(CN)_b(A)$ 。其中 M 可选自下列金属离子： $Fe(II)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Co(II)$ 、 $Co(III)$ 、 $Cr(II)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Mn(II)$ 、 $Mn(III)$ 、 $Ir(III)$ 、 $Ni(II)$ 、 $Rh(II)$ 、 $Ru(II)$ 、 $V(IV)$ 和 $V(V)$ ，更为优选的 M' 为下列金属离子： $Co(II)$ 、 $Co(III)$ 、 $Fe(II)$ 、 $Fe(III)$ 、 $Cr(III)$ 、 $Ir(III)$ 和 $Ni(II)$ 。水溶性金属氰化物盐可含有一种或多种这些金属。通式中 Y 为碱金属或碱土金属阳离子。通式中阴离子 A 可以是：卤素阴离子、羟离子、硫酸根离子、碳酸根离子、氰酸根离子、草酸根离子、硫氰酸根离子、异氰酸根离子、异硫氰酸根离子、羧酸根离子和硝酸根离子。 a 和 b 均为大于或等于1的整数； a 、 b 和 c 的电荷总数与 M' 的电荷数平衡。合适的水溶性金属氰化物盐包括但不限于：六氰基钴(III)酸钾、六氰基亚铁酸钾、六氰基铁酸钾、六氰基钴(III)酸钙、六氰基铈(III)酸锂及类似物。

用于本发明的双金属氰化物的例子有六氰基钴(III)酸锌、六氰基铁(III)酸锌、六氰基铁(II)酸锌、六氰基铁(II)、酸镍(II)、六氰基钴(III)酸钴(II)及其类似物。更多的适宜双金属氰化物的例子列于美国专利5,158,922,这里引入其中的论述作为参考。

本发明的催化剂组合物是在络合剂存在下制得的。一般地,络合剂必须是溶于水。合适的络合剂为本领域熟知的那些,例如,在美国专利5,158,922中所述的络合剂。络合剂可在制备过程中加入,亦可在催化剂沉淀后立即加入。通常要使用过量的络合剂。较好的络合剂为能与双金属氰化物络合的水溶性含杂原子有机化合物。合适

的络合剂包括(但不限于)醇、醛、酮、醚、酯、酰胺、尿素、腈、硫化物及其混合物。优选的络合剂是下面一组溶于水的脂肪醇:乙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇。

用于环氧化物聚合的 *DMC* 化合物的传统制备方法在许多文献中有充分的说明,这些文献包括美国专利 5,158,922、4,843,054; 4,477,589、3,427,335; 3,427,334、3,427,256、3,278,457 和 3,941,849 和日本专利申请 *Kokai*4-145123。这里将这些文献有关传统催化剂制备适宜的 *DMC* 催化剂的论述全都引入,作为参考。

本发明包括制备本发明的基本非晶态的 *DMC* 催化剂组合物的方法。本方法包括两个步骤。首先,一种溶于水的金属盐和一种溶于水的金属氰化物盐的水溶液充分混合并在络合剂的存在下进行反应,生成含有沉淀的 *DMC* 络合物催化剂的含水混合物。其次,将催化剂分离并烘干。可将络合剂加入两种盐的水溶液中任意一种中,也可分别加入两种盐溶液中,或在催化剂沉淀后立即加入 *DMC* 化合物中。优先选择在均匀混合反应物之前将络合剂与上述任意一种或两种反应物盐溶液预先混合。所得的催化剂组合物是基本上非晶态的,正如 X 射线衍射分析表明的那样,基本上无高晶态 *DMC* 化合物存在。

我惊奇地发现将反应物均匀混合是制备低结晶度的催化剂所必需的。在传统方法中,溶于水的金属盐与溶于水的金属氰化物盐在含水介质中混合并且通常利用电磁或机械搅拌简单混合在一起。这

种方法使得 催化剂中含有大量高晶态 *DMC* 组分, 通常可达到约 35wt. % 以上。我发现使用一种将反应物均匀混合的有效方法可制得对环氧化物聚合特别有用的基本上非晶态的催化剂。将反应物均匀混合的适当方法包括均一化, 冲击混合, 剪切搅拌等诸如此类的操作。例如, 将反应物均一化后, 催化剂混合物中结晶态物质的量将会减小或消除, 且比由简单混合制得催化剂中存在的结晶态物质质量要小得多。

本发明包括制备环氧化物聚合物的方法。该方法包括在本发明的双金属氟化物催化剂组合物存在下聚合环氧化物。优先选用的环氧化物有环氧乙烷、环氧丙烷、氧化丁烷、氧化苯乙烯及诸如此类的环氧化物, 还可为上述物质的混合物。可使用本方法制备无规或嵌段共聚物。例如, 环氧化物共聚物可能是在含羟基官能团的引发剂存在下 环氧化物聚合生成的聚醚多元醇。

用来与环氧化物在 *DMC* 化合物存在下共聚的其它单体亦能包括于本发明方法中来制备其它类的环氧化物共聚物。使用传统 *DMC* 催化剂制备的本领域众所周知的任何共聚物都能用本发明催化剂制备。例如, 环氧化物与螺[4,4]—二氧乙烷(*oxetane*)共聚制聚醚(如美国专利 3, 278, 457 和 3, 404, 109 所示), 或与酸酐共聚制聚醚或聚醚酯多元醇(如美国专利 5, 145, 883 和 3, 538, 043 所示)。采用双金属氟化物催化剂制备聚醚、聚酯和聚醚酯多元醇已有许多文献描述, 例如, 美国专利 5, 223, 583、5, 145, 883、4, 472, 560、3,

941,849、3,900,518、3,518,043、3,404,109、3,278,458、3,278,457, 以及 *J. L. Schuchardt* 和 *S. D. Harper* 所著, *SPI Proceedings, 32nd Annual Polyurethane Tech/Market, Conf(1989)360*, 这里将有关用 *DMC* 催化剂合成多元醇的论述全部引入作为参考。

与传统 *DMC* 催化剂相比, 本发明的非晶态 *DMC* 催化剂具有较高活性(见表 2)。例如, 以叔丁基醇为络合剂并经过均一化制得的六氰基钴酸锌催化剂(*X* 射线分析表明其高晶态 *DMC* 化合物含量小于 1wt. %)。与经过简单混合制得的同样催化剂(其高晶态 *DMC* 化合物含量约 35wt. %) 相比, 其活性在催化剂浓度为 100ppm 时高出 65%, 在 135—250ppm 时高出 200%。聚合反应速率较高, 则生产同量多元醇可使用较少的昂贵 *DMC* 催化剂从而降低成本。生产者使活性较高的催化剂也可降低间生产次数, 提高生产率。

本发明的非晶态催化剂组合物用于合成聚醚多元醇时比传统催化剂的诱导期短(参见表 3)。传统 *DMC* 催化剂在进行环氧化物聚合时不能立即具有活性。一般地, 将多元醇引发剂、催化剂及少量环氧化物混合并加热至反应温度时, 环氧化物不能立即聚合。生产者必须等待(通常数小时), 直至催化剂变得有活性, 少量的环氧化物开始反应后, 才能将其余环氧化物安全地连续加入聚合反应器。本发明基本无定形的催化剂比含有多达 35wt. % 高晶态 *DMC* 化合物的传统催化剂较快活化。由于减少了加入环氧化物时耽误的时间, 催

化剂的这一特点也是其经济优势。

使用本发明催化剂制备的聚醚多元醇有特别低的不饱和度，其不饱和度均小于 0.007 毫克当量/克，这至少比用传统 *DMC* 催化剂制得的多元醇不饱和度低 50% (参见表 4)。本发明制得的更好的多元醇其不饱和度低于 0.006 毫克当量/克，再好一些的低于 0.005 毫克当量/克。相对用传统催化剂制得的多元醇，本发明多元醇不饱和度有所降低，这将对由多元醇制得的聚胺酯有益。

由本发明催化剂制得的聚醚多元醇平均羟基官能度约为 2 到 8，再好一些可达约 2 到 6 最好的可达 2 到 3。较佳多元醇平均分子量范围约为 500—50,000，再好一些的约为 1,000—12,000，最好的约为 2,000—8,000。

以本发明催化剂制得的多元醇低分子量多元醇杂质含量比用传统催化剂所制要低得多。本发明多元醇的凝胶渗透色谱分析 (*GPC*) 表明无可测出的低分子量多元醇杂质。相反，以甘醇二甲醚作络合剂用通常方法制得的传统 *DMC* 催化剂所制多元醇有一特征 *GPC* 峰，说明含有约 5—10wt. % 的低分子量多元醇杂质。

有趣的是，用本发明催化剂制得的多元醇通常比用传统甘醇二甲醚制得的多元醇更透明；一般地，前者甚至在室温下储藏数周后仍是透明的，而后者储藏时会很快变混浊。

本发明基本无定形催化剂的另一好处在于它比传统的 *DMC* 化合物更易于在合成多元醇之后从聚醚多元醇中被除去。如何由聚

醚多元醇中除去 *DMC* 化合物曾是许多研究的主题(例如,可参见美国专利 5,144,047、4,987,271、4,877,906、4,721,818 和 4,355,188)。其中大多数方法使催化剂不可逆地失活。

本发明催化剂可由简单过滤多元醇而分离出来。分离催化剂的另一方法是首先用诸如庚烷的溶剂将多元醇稀释以降低其粘度,然后再汽提多元醇/庚烷混合物以获得纯化的多元醇。美国专利 5,010,047 中提高的方法亦可用于由多元醇中回收本发明催化剂。本发明催化剂的优点在于甚至可以不用溶剂,仅通过热过滤就可干净地回收催化剂。而对用传统甘醇二甲醚催化剂制得的多元醇进行热过滤后,多元醇中仍留有大量 *DMC* 化合物。分离出的本发明催化剂还可再生并用于另一环氧化物聚合反应,因为上述简单过滤方法通常不会使催化剂失活。

下面的实施例子仅用来说明本发明。本领域的熟练人员会认识到在本发明精神和权利要求范围内的各种变化。

均化法制备六氟基钴酸锌

实施例 1. 叔丁醇作络合剂(催化剂 *D*)

六氟基钴酸钾(8.0克)加入到烧杯内的脱离子水(150毫升)中,并用均化器混合该混合物,直到固体溶解为止。在第二个烧杯中,将氯化锌(20克)溶于脱离子水(30毫升)中。将氯化锌水溶液与钴盐溶液相混合,并用均化器均匀地混合该溶液。溶液混合后,立即将叔丁醇(100毫升)和脱离子水(100毫升)的混合物慢慢地加入到六氟

基钴酸锌的悬浮液中，并对形成的混合物均化 10 分钟。用离心分离法将固体分离，然后加入 250 毫升 70 : 30(体积比)的叔丁醇和脱离子水的混合物并均化 10 分钟。用离心分离法再次分离固体，且加入 250 毫升叔丁醇并最终均化 10 分钟。利用离心分离将催化剂分出，并在 50—℃和 30 英寸(汞)压力下于真空烘箱中烘干到恒重。此催化剂标记为催化剂 D。

均化法制备六氟基钴酸钾

实施例 2. 异丙醇为络合剂(催化剂 E)

实施例 1 的制备方法作如下改变。用异丙醇替代叔丁醇。将氯化锌和六氟基钴酸钾溶液进行混合并在异丙醇存在下对其均化，然后在 20Psi 下用 0.45 微米的过滤器过滤催化剂淤浆。重复实施例 4 的洗涤步骤，但分离催化剂是采用过滤的方式而不是离心方式。洗涤后的催化剂按上述方法烘干到恒重。此催化剂标记为催化剂 E。

用简单混合法制备六氟基钴酸锌催化剂

对比实施例 3. 叔丁醇为络合剂(催化剂 B)

通常采用日本专利申请 *Kokai No. 4—145123* 的制备方法。将六氟基钴酸钾(4.0 克)加入到烧杯中脱离子水(75 毫升)中，并搅拌该混合物直到固体溶解为止。在第二个烧杯中，将氯化锌(10 克)溶解于脱离子水(15 毫升)中。将氯化锌水溶液与钴盐溶液混合，并用磁搅拌棒对溶液进行混合。溶液混合后，立即将叔丁醇(50 毫升)和脱离子水(50 毫升)慢慢地加入六氟基钴酸锌的悬浮液中，并对其

混合 10 分钟。利用离心分离法分离固体,然后加入 100 毫升 70 : 30 (体积比) 的叔丁醇和脱离子水的混合物并搅拌 10 分钟。利用离心分离法再次分离固体,且加入 100 毫升叔丁醇并最终搅拌 10 分钟。离心分离出的催化剂在 50℃ 和 30 英寸(汞)压力于真空烘箱中烘干到恒重。该催化剂标记为催化剂 B。

用简单混合法制备六氟基钴酸锌催化剂

对比实施例 4. 异丙醇为络合剂(催化剂 C)

除用异丙醇代替叔丁醇及用 0.8 微米过滤器而不是用离心法分离固体外,其余均采用对比实施例 3 的制备方法。催化剂按上述方法分离和烘干。该催化剂标记为催化剂 C。

对比实施例 5. 晶体六氟基钴酸锌的制备(无络合剂(催化剂 A))

将六氟基钴酸钾(4.0 克)溶于烧杯中的脱离子(150 毫升)。在第二个烧杯中將氯化锌(10 克)溶于脱离子(15 毫升)中。两种水溶液快速混合并进行 10 分钟磁性搅拌。采用离心分离法分离沉淀的固体。分离出的固体在脱离子水(100 毫升)中再变成淤浆并搅拌 10 分钟,然后再采用离心分离法回收固体。催化剂在 50℃ 和 30 英寸(汞)压力下于真空烘箱中烘干到恒重。该催化剂标记为催化剂 A。

实施例 6. 环氧聚合物:速率实验…一般方法

将聚氧化丙烯三醇(分子量为 700)的起始剂(70 克)和六氟基钴酸锌催化剂(0.057 到 0.143 克,在成品多元醇中为 100—

250PPM,见表 2)加入到 1 升的搅拌反应器。搅拌混合物并加热到 105℃,在真空下汽提以除去聚氧化丙烯三醇起始剂中微量水。用氮气将反应器加压至约 1Psi。将 1 份环氧丙烷(10—11 克)加入到反应器,并仔细地监测反应器压力。直到反应器中出现加速压力降时才加入更多的环氧丙烷,压力降是催化剂已被活化的证明。当确认催化剂已活化,则将其余的环氧丙烷在 22—24Psi 恒压下,约 1—3 小时内逐渐加入。环氧丙烷加入完成后,则将混合物保持在 105℃,直到压力恒定。残留的未反应的单体在真空下从多元醇产品中除去,并将多元醇冷却和回收。

为确定反应速率,绘制环氧丙烷消耗量(克)与反应时间(分)的曲线(见图 1)。测定在最陡点的曲线斜率以求得反应速率,反应速率以每分钟转化的环氧丙烷克数计。切线与曲线的基线延长线的交点即为催化剂活化所需的诱导时间(以分钟计)。表 2 和表 3 列出了催化剂浓度为 100—250ppm 时所测得的不同催化剂的反应速率和诱导时间值。

实施例 7. 聚醚多元醇合成:催化剂对多元醇不饱和度,催化剂去除及多元醇质量的影响

将聚氧化丙烯三醇(分子量为 700)起始剂(685 克)和六氟基钴酸锌催化剂(1.63 克)加入到一个两加仑的搅拌反应器中。搅拌混合物并加热到 105℃,在真空下对混合物进行汽提以除去聚氧化丙烯三醇起始剂中微量水分。将环氧丙烷(102 克)加入反应器,反应器起

始压力为 30 英寸(汞)真空,仔细监测反应器的压力。直到反应器中出现加速压力降才加入更多的环氧丙烷;该压力降是催化剂已活化的根据。当确认催化剂已活化,则将其余的环氧丙烷在约 2 个多小时中逐渐加入到反应器,同时将反应压力维持在 40Psi 以下。环氧丙烷加入完成后,则将混合物保持在 105℃直到压力恒定。在真空下从多元醇产品中汽提除去残留的未反应单体。在 100℃下,通过连接在反应器底部的筒式过滤器对热的多元醇产品进行过滤以除去催化剂。通过 X—射线分析确定残留的锌和铜的量。

利用由传统方法(搅拌)和本发明方法(均化法)制得的六氟化钴酸锌催化剂,并按上述方法制备聚醚二醇(由聚丙烯二醇起始剂而得,分子量为 450)和聚醚三醇。本发明催化剂对环氧化聚合速率,诱导时间,多元醇不饱和度,催化剂去除及多元醇质量的影响分别见表 2、表 3、表 4、表 5 和表 6。

上面的实施例仅为举例说明。本发明的范围由权利要求确定。

表 1. DMC 催化剂特性

标号	催化剂	X 射线衍射图谱 (d-间距 埃) ¹						表面积 (米 ² / 克)
		5.07	4.82	3.76	3.59	2.54	2.28	
A	Zn-Co 络合物 晶体 ²	X	无	无	X	X	X	454
B	叔丁醇 搅拌 ²	X	X	X	X	X	X	82
C	异丙醇 搅拌 ²	X	无	X	X	X	X	n.m.
D	叔丁醇 均化 ³	无	X	X	无	无	无	14
E	异丙醇 均化 ³	无	X	X	无	无	无	n.m.

X=存在 X 射线衍射线; n. m. =未测量

采用单色 CuK_{α1} 射线 ($\lambda=1.54059\text{\AA}$) 进行样品分析。所用西门子 D500 Kristalloflex 衍射仪功率选择为 40KV×30mA, 以 0.02°2 θ 分步扫描方式操作, 计时方法为 2 秒/步。1°的发射狭缝分别与 0.05° 和 0.15°的单色器和监测器孔隙相接。每种样品的分析范围为 5°到 70°2 θ 。

¹样品的水化可能会使测定的 d-间距产生微小改变。

²比较例子

³本发明催化剂

表 2. 催化剂对环氧化物聚合反应速率的影响

标号	催化剂	催化剂量 (ppm)	聚合反应速率 (克/分)
F	甘醇二甲醚 ^{1, 2}	250	3.50
		130	1.78
		100	1.46
B	叔丁醇搅拌 ²	250	3.64
		130	2.50
		100	2.29
D	叔丁醇均一化 ³	250	10.5
		130	7.40
		100	3.84
C	异丙醇搅拌 ²	250	< 0.3
E	异丙醇均 ³	250	1.70

¹催化剂 F 按美国专利 5,158,922 方法制备。

²比较例子

³本发明催化剂

表 3. 催化剂对诱导期的影响(105°C)

标号	催化剂	催化剂浓度 (p p m)	诱导期 (分)
F	甘醇二甲醚 ^{1, 2}	100	230
		250	180
B	叔丁醇搅拌 ²	100	220
		130	180
		250	90
D	叔丁醇均一化 ³	100	140
		130	130
		250	85

¹催化剂 F 按美国专利 5,158,922 方法制备。

²比较例子

³本发明催化剂

表 4. 催化剂对多元醇不饱和度的影响

标号	催化剂	多元醇羟基数 (毫克KOH/克) 和官能度	溶 剂	多元醇不饱和度 (毫克当量/ 克)
F	甘醇二甲醚 ^{1, 2}	54 (三醇)	none	0.016
		27 (")	none	0.017
		15 "	none	0.019
B	叔丁醇搅拌 ²	35 "	none	0.011
		27 "	none	0.010
		14 "	none	0.011
D	叔丁醇均一化 ³	27 "	none	0.005
		56 (二醇)	none	0.004
		27 "	none	0.005
		14 "	none	0.004
		31 (三醇)	氢呋喃	0.003
		12 "	烷	0.006

¹ 催化剂 F 按美国专利 5, 158, 922 制备。

² 比较例子。

³ 本发明催化剂。

表 5. 催化剂对催化剂的除去的影响

标号	催化剂	多元醇羟基数 (毫克KOH/克) 和官能度	过滤温度 (°C)	溶 剂	残留催化剂 (ppm)	
					Zn	Co
F	甘肅二甲 酸 1,2	27 (三醇)	100	无	28	12
B	TBA 搅拌 ²	25 (")	100	无	6	3
D	TBA 均一化 ³	25 (")	100	无	5	< 2
		14 (二醇)	100	无	4	< 2
		29 (")	100	无	3	< 2
		14 (三醇)	100	无	4	< 2
		27 (")	25	烷	3	< 2
		14 (二醇)	25	烷	6	< 2

¹催化剂 F 按美国专利 5,158,922 方法制备。

²比较例子。

³本发明催化剂。

表 6. 催化剂对多元醇是否含杂质的影响

标号	催化剂	低分子量多元醇 杂质含量 (Wt. %, GPC 法测得)	外观(25°C下, 三周后)
<u>F</u>	甘醇二甲醚	5-10	混浊
<u>D</u>	叔丁醇	未检测出	透明

图 1

