

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 65/10

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00136538. X

[43]公开日 2001年8月1日

[11]公开号 CN 1306023A

[22]申请日 2000.12.29 [21]申请号 00136538. X
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街159号
共同申请人 长春市大地精细化工有限责任公司
[72]发明人 周伟平 柳希春 姜连升

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书5页 附图页数0页

[54]发明名称 氧化乙烯开环聚合催化剂的合成方法

[57]摘要

本发明属于氧化乙烯开环聚合催化剂的合成方法。该方法催化剂载体选择金属氧化物或纳米金属氧化物和超细二氧化硅和改进剂组成,改进剂由氧化烯烃和腈的有机化合物组成,用于聚氧化乙烯的合成。在催化剂中加入载体可明显增加催化活性中心的数量。由此得到的催化剂低温活性高,聚合效率高,所得到的聚氧化乙烯的分子量可超过800万。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1.一种氧化乙烯开环聚合催化剂的合成方法，其特征在于将金属钙，纯度大于 99.9%，溶于脱水的氨中，氨与金属钙的重量比为 5:1~50:1，同时加入载体，载体为金属氧化物、纳米金属氧化物和超细二氧化硅，载体与钙的重量比为 0.5:1~5:1。然后加入改进剂，改进剂由环氧丙烷和乙腈组成，改进剂的加入量与钙的重量比为 0.5:1~3:1，其中乙腈的加入量与环氧丙烷加入量的重量比为 0:1~3:1，整个过程保持温度为-50℃~-20℃，待充分反应后将大量氨蒸发，剩下的残余固状物在 150℃~230℃下陈化 1~2 小时，最后得到白色粉状催化剂。

2.如权利要求 1 所述的氧化乙烯开环聚合催化剂的合成方法，其特征在于金属氧化物载体为活性氧化铝。

3. 如权利要求 1 所述的氧化乙烯开环聚合催化剂的合成方法，其特征在于纳米金属载体氧化物为纳米氧化铝。

说明书

氧化乙烯开环聚合催化剂的合成方法

本发明属于氧化乙烯开环聚合催化剂的合成方法。

70年代~80年代美国联合碳化物公司连续公开了两篇用于氧化乙烯开环聚合的碱土金属催化剂专利，并由此催化剂得到分子量大于600万的聚氧化乙烯(PEO)，美国专利 U.S. Pat. No.4193892, U.S. Pat. No.4267309 公开了氧化乙烯开环聚合的碱土金属催化剂，该催化剂的特点是在常温下有高活性，但这些专利都没有给出具体的催化剂合成工艺，而且到目前为止还没有有关聚氧化乙烯载体催化剂的合成方法公开。

本发明的目的是提供一种氧化乙烯开环聚合催化剂的合成方法。该催化剂由碱土金属钙、氨、载体和改进剂组成，用于聚氧化乙烯的合成。

本发明将碱土金属钙溶于脱水的氨中，形成“六氨钙” $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ ，同时加入载体。在催化剂中加入载体可明显增加催化活性中心的数量。由此得到的催化剂低温活性高，聚合效率高，所得到的聚氧化乙烯的分子量可超过800万。

本发明是将金属钙，纯度大于99.9%，溶于脱水的氨中，氨与金属钙的重量比为5:1~50:1，同时加入载体，载体为金属氧化物、纳米金属氧化物和超细二氧化硅，载体与钙的重量比为0.5:1~5:1。然后加入改进剂，改进剂由环氧丙烷和乙腈组成，改进剂的加入量与钙的重量比为0.5:1~3:1，其中乙腈的加入量与环氧丙烷加入量的重量比为0:1~3:1，整个过程保持温度为-50℃~-20℃，待充

分反应后将大量氨蒸发，剩下的残余固状物在 150℃~230℃下陈化 1~2 小时，最后得到白色粉状催化剂。

本发明由于加入催化剂载体，明显提高催化效率，催化剂的加入量小于单体重量的 0.5%，聚合温度为 20~30℃，聚合时间为 2~5 小时。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：

将金属钙，纯度大于 99.9%，活性氧化铝载体和脱水氨加入反应釜，氨与钙的重量比为 10:1，保持温度在-35℃，活性氧化铝与钙的重量比为 1:1，再加入改进剂，改进剂的加入量与钙的重量比为 2:1，其中乙腈与环氧丙烷的重量比为 0.5:1，保持温度在-35℃。充分反应后将反应釜加热，将氨蒸发并回收，最后维持反应釜温度在 180℃，陈化 1 小时，得到白色粉状催化剂。

实施例 2：

将金属钙、活性氧化铝和脱水氨加入反应釜，然后加入同上改进剂，整个过程保持温度为-50℃，其它与实施例 1 相同。

实施例 3：

将金属钙、活性氧化铝和脱水氨加入反应釜，然后加入同上改进剂，整个过程保持温度为-20℃，其它与实施例 1 相同。

实施例 4：

将催化剂载体由活性氧化铝改为悬浮二氧化硅，其它与实施例 1 相同。

实施例 5:

将催化剂载体由活性氧化铝改为纳米氧化铝, 其它与实施例 1 相同。

表 1 改变催化剂合成温度和载体得到的聚合物分子量

项目 例	载体	温度 (°C)	PEO 分子量 (万)
实施例 1	活性氧化铝	-35	620
实施例 2	活性氧化铝	-50	850
实施例 3	活性氧化铝	-20	380
实施例 4	悬浮二氧化硅	-35	710
实施例 5	纳米氧化铝	-35	750

注: 聚合时载体催化剂与单体的重量比均为 0.5%。

实施例 6:

将活性氧化铝载体与钙的重量比变为 0.5:1, 其它与实施例 1 相同。

实施例 7:

将活性氧化铝载体与钙的重量比变为 5:1, 其它与实施例 1 相同。

实施例 8:

将氨与金属钙的重量比变为 5:1, 其它与实施例 1 相同。

实施例 9:

将氨与金属钙的重量比变为 50:1, 其它与实施例 1 相同。

实施例 10:

将过量的氨蒸发后，维持陈化温度 150℃1 小时，其它与实施例 1 相同。

实施例 11:

将过量的氨蒸发后，维持陈化温度 230℃1 小时，其它与实施例 1 相同。

表 2 改变载体与钙和氨与钙的重量比和陈化温度得到的聚合物分子量

项目 例	氨:钙 (重量比)	载体:钙 (重量比)	陈化温度 (°C)	PEO 分子 量 (万)
实施例 1	10:1	1:1	180	620
实施例 6	10:1	0.5:1	180	710
实施例 7	10:1	5:1	180	760
实施例 8	5:1	1:1	180	450
实施例 9	50:1	1:1	180	860
实施例 10	10:1	1:1	150	730
实施例 11	10:1	1:1	230	490

注：聚合时载体催化剂与单体的重量比均为 0.5%。

实施例 12:

将改进剂的加入量与钙的重量比变为 0.5:1，其中乙腈与环氧丙烷的重量比仍为 0.5:1，其它与实施例 1 相同。

实施例 13:

将改进剂的加入量与钙的重量比变为 3:1，其中乙腈与环氧丙烷的重量比仍为 0.5:1，其它与实施例 1 相同。

实施例 14:

将改进剂中其中乙腈与环氧丙烷的重量比变为 0:1，其它与实施例 1 相同。

实施例 15:

将改进剂中其中乙腈与环氧丙烷的重量比变为 3:1，其它与实施例 1 相同。

表 3 改变改进剂与钙和乙腈与环氧丙烷的重量比得到的聚合物分子量

项 目 例	改进剂:钙 (重量比)	乙腈:环氧丙烷 (重量比)	PEO 分子量 (万)
实施例 1	2:1	0.5:1	620
实施例 12	0.5:1	0.5:1	410
实施例 13	3:1	0.5:1	560
实施例 14	2:1	0:1	420
实施例 15	2:1	3:1	400

注：聚合时载体催化剂与单体的重量比均为 0.5%。