[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08G 65/20
C08G 65/10

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98805481.7

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1102158C

[22] 申请日 1998.8.21 [21] 申请号 98805481.7

[30] 优先权

[32] 1997. 9. 5 [33] DE [31] 19738863.9

[32] 1998. 1.16 [33] DE [31] 19801419.8

[86] 国际申请 PCT/EP98/05331 1998.8.21

[87] 国际公布 WO99/12992 德 1999.3.18

[85] 进入国家阶段日期 1999.11.25

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 K·埃勒 M·赫斯 R·贝克 A·霍恩 H·儒特

[56] 参考文献

US4235751A 1980.11.25 B01J20/12

US4235751A 1980.11.25 B01J20/12

US4329445A 1982.05.11 C08G65/20

US5262562A 1993.11.16 C07C67/24

审查员 李 丽

[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 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 制备聚四氢呋喃的改进方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备聚四氢呋喃、聚四氢呋喃共聚物或这些聚合物的二酯或单酯的方法，包括在锂蒙脱石催化剂上、在至少一种调聚体和/或共聚用单体存在的条件下进行。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种制备聚四氢呋喃、聚四氢呋喃共聚物、这些聚合物的二酯或单酯的方法，包括在一种多相催化剂上、在有至少一种调聚体/或共聚单体存在的条件下聚合四氢呋喃，其特征在于，使用锂蒙脱石作为催化剂。

2. 按权利要求 1 的方法，其特征在于，使用合成的锂蒙脱石。

3. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于，锂蒙脱石在 200℃-500℃的温度下焙烧。

4. 按权利要求 1-3 中任何一项的方法，其特征在于，锂蒙脱石用酸处理进行活化。

5. 按权利要求 1-4 中任何一项的方法，其特征在于，调聚体和/或共聚单体是水、1,4-丁二醇、2-丁炔-1,4 二醇、分子量为 200-700 道尔顿的聚四氢呋喃、C_1-C_{20} 的单羧酸、C_2-C_{20} 的单羧酸酐、1,2-烯化氧、2-甲基四氢呋喃、3-甲基四氢呋喃、二元醇或这些调聚体和/或共聚体的混合物。

6. 按权利要求 1-5 中任何一项的方法，其特征在于，所用的调聚体是乙酸酐。

7. 按权利要求 1-5 中任何一项的方法，其特征在于，所用的调聚体是甲酸或乙酸。

8. 按权利要求 1-7 中任何一项的方法，其特征在于，催化剂中掺有至少一种元素周期表中的第 7-10 族的过渡金属元素。

9. 按权利要求 1-8 中任何一项的方法，其特征在于，聚合是在氢气存在的条件下进行的。

制备聚四氢呋喃的改进方法

本发明涉及一种制备聚四氢呋喃、聚四氢呋喃共聚物或这些聚合物的二酯或单酯的改进方法，该方法中使用一种锂蒙脱石(hectorite)作为聚合催化剂，并在有至少一种调聚体和/或共聚单体存在下进行。

聚四氢呋喃(“PTHF”)，也叫聚氧化丁二醇(Polyoxybutylene glycol)，它在塑料和合成纤维工业上是一种多用途的中间体。用于制备聚氨酯、聚酯和聚酰亚胺弹性体，其中用作二元醇组分。此外，聚四氢呋喃以及其某些衍生物在许多应用中是有价值的助剂，如分散剂或用于废纸脱墨(脱墨水迹)。

在工业上，在适当的催化剂上，并在有能控制聚合物链长、从而将平均分子量调节到所需范围的试剂(链终止剂或“调聚体”)存在的条件下，通过聚合四氢呋喃来有利地制备 PTHF。所说控制是通过选择调聚体的种类和量进行的。聚合物链一端或两端的附加官能团是通过选择合适的调聚体而引入的。因此，例如通过使用羧酸或羧酸酐作为调聚体，可以制备 PTHF 的单酯或二酯。

另外的调聚体不仅起链终止剂的作用，而且还能引入到正在生长的 PTHF 聚合物链中。它们不仅具有调聚体功能，也有共聚单体的功能。因此，它们不仅可以认为是一种调聚体，也可认为是一种共聚单体。这种共聚单体的例子是具有两个羟基的调聚体，如二元醇。这种二元醇的例子是乙二醇、丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇或低分子量 PTHF。合适的共聚用单体是 1,2-烯化氧，例如，环氧乙烷或环氧丙烷，2-甲基四氢呋喃或 3-甲基四氢呋喃。使用这些共聚单体 - 除水、1,4-丁二醇和低分子量 PTHF 外 - 能形成四氢呋喃共聚物。按这样的方式，PTHF 可以化学改性。其例子是使用 2-丁炔-1,4-二醇调聚体，这可以使 PTHF 聚合物链中存在一定比例的 C≡C 三键。由于这些三键的反应活性，用这种方法改性的 PTHF 可以在这些点上进一步化学改性，例如，

通过三键加氢成为双键，然后用其它单体接枝以调整聚合物的性质，通过交联形成具有相当刚性结构的聚合物，或通过其它常规聚合化学方法改性。三键完全加氢也是可能的，并通常导致具有特别低色数的PTHF。

广泛的研究表明，酸性催化剂适合于在工业规模上进行 THF 的聚合，其缺点是所得到的聚合物具有黄色或棕色的变色。随聚合温度的升高和转化率的提高，这种变色会加剧。

例如 PCT/WO 94/05719 公开了一种制备聚四氢呋喃二酯的方法，该方法是在使用酸活化的高岭土、沸石或无定形铝硅酸盐通过聚合 THF 进行的。

DE-A 19513493 公开了一种制备聚四氢呋喃的方法，该方法是在有羧酸酐存在的条件下，使用酸活化的硅镁土(Attapulgite)聚合催化剂进行的。然而，使用 PCT/WO 94/05719 和 DE-A 19513493 中已知的催化剂所获得的转化率低。DE-A 1226560 公开了一种制备聚四氢呋喃二酯的方法，该方法是在有乙酸酐存在的条件下，使用酸性蒙脱石进行的。酸性蒙脱石确实能得到高的转化率，但是聚合物的色数也相应较高。

PTHF 的纯度还取决于所使用的 THF 的质量。

工业级含有少量的杂质，其浓度为 10-500 ppm。这些杂质的化学性质在许多方面是未知的。即使这 TFH 具有很高的纯度(其纯度通常为99.9%)，甚至痕量的杂质也会在聚合中引起上述变色。此外，在变色的同时，在由聚亚丁基醚二元醇(polytetramethylene ether glycols)制备聚酯或聚氨酯时，还观察到反应活性的变化。这些不足是严重的，因为颜色和加工再现性是工业上使用的聚合物的最重要的性质。

现已提出多种处理方法来改进工业级 THF 的质量。例如，DE-A-2801792 公开了一种方法，其中 THF 在聚合前用漂白土处理。尽管这使得聚合物具有提高的色数，但是这种处理方法不能每次都可再现地应用并得到工业级 THF。

聚合后，在单独的脱色过程中使在酸性多相催化剂上获得的聚合

物脱色的方法是已知的。

按照 EP-A 61668，在有加氢催化剂存在的条件下，通过使由阳离子聚合获得的聚合物用氢处理，制备低色数的聚亚丁基醚二醇或其二酯。如果聚合是使用市售 THF 质量级，则加氢脱色要在非常高的氢气压力下进行，如 50-300 巴。

本发明的目的是提供一种制备聚四氢呋喃、四氢呋喃共聚物或这些聚合物的二酯或单酯的方法，该方法能以简单而经济的方式制备低色数的 THF 聚合物和共聚物。由于多相催化的 PTHF 方法的经济活力主要取决于催化剂的产率，本发明的另一目的是：与已知催化剂相比，提高催化剂的活性，同时维持聚合物的低色数。

这一目的是通过一种制备聚四氢呋喃、聚四氢呋喃共聚物或这些聚合物的二酯或单酯的方法实现的，该方法是在一种多相催化剂上、在至少一种调聚体和/或共聚用单体存在的条件下进行的，其特征在于，使用锂蒙脱石作为催化剂，它能完成本发明的任务。

锂蒙脱石是一种粘土，具体是绿土族中的一个成员。在本发明方法中，可以使用天然－或合成锂蒙脱石，优选使用合成锂蒙脱石。用氟取代羟基得到氟代锂蒙脱石，氟代锂蒙脱石也可用作本发明方法中的合成锂蒙脱石。合成绿土描述在例如 GB-A 2164636 中，合成锂蒙脱石可以从 Laporte 购得，其商标为 Laponit® RD，(Laponite Technical Bulletin L 104/90/A)。合成锂蒙脱石可以包括来自其生产过程的可变的水量。通过干燥，锂蒙脱石失去所吸附的水。由于脱羟基，焙烧也可以释放水。按本发明使用的锂蒙脱石优选含有小于 1%重量的碱金属离子。

优选通过在 80℃-200℃、优选 100℃-150℃、在大气压下将市售含水锂蒙脱石干燥 1-20 小时，得到基本无水的锂蒙脱石。然而，干燥可以在减压和低温下进行。干燥后的锂蒙脱石可以在 150℃-600℃，优选 200℃-500℃下焙烧 0.5-12 小时，优选 1-5 小时。

在使用前，用于本发明方法的锂蒙脱石优选用无机酸活化，如盐酸、硫酸、硝酸或磷酸，特别优选用硫酸和/或盐酸，或如使用甲酸或

柠檬酸的有机酸活化。

酸活化是通过将粉末锂蒙脱石悬浮在所使用的酸中进行的，悬浮液的固含量可以在 1-50%重量范围内，这种活化方法由 komadel 等人描述在粘土和粘土集录. 44 (1996)，228-236 中，悬浮液在 30℃-120℃，优选 50℃-110℃下反应 0.5-24 小时，优选 1-12 小时，同时搅拌。然后，分离出以这种方式酸活化的锂蒙脱石，并用水洗涤，以按上述方法干燥，必要时可以焙烧。

锂蒙脱石可以粉末形式用于本发明方法，例如，如果本发明方法是在悬浮液中进行的；或有利地以成型颗粒的形式使用，例如，以圆柱体、球形、环状或粒状形式使用，特别是催化剂被放置在固定床中时是这样，例如当使用回路反应器(loop reactors)或过程是连续的时，这是优选的。

用于制备 PTHF 二酯的合适调聚体－它引起聚合反应的链断开－是由 C_2-C_{20} 单羧酸衍生的羧酸酐，例如乙酸酐、丙酸酐和丁酸酐。使用这些调聚体获得的 PTHF 二酯可以各种方法转化为 PTHF(例如，描述在 US 4460796 中)。

用于制备 PTHF 的单羧酸单酯的调聚体是 C_1-C_{20} 的一元羧酸，优选 C_1-C_8 的一元羧酸，特别甲酸、乙酸、丙酸、2-乙基己酸、丙烯酸和甲基丙烯酸。

用于制备 PTHF 共聚物的合适调聚体是 1,4-丁炔二醇。所获得的共聚物可以通过将三键加氢转化为 PTHF，但这样也表现出令人感兴趣的性质。

其它 THF 共聚物可以通过使用 1,2-烯化氧，优选环氧乙烷或环氧丙烷，2-甲基四氢呋喃、3-甲基四氢呋喃或如乙二醇或 1,6-己二醇的二元醇来获得。

使用水和/或 1,4-丁二醇作为调聚体，通过本发明方法可以一步获得 PTHF。必要时，也可以将分子量为 200-700 道尔顿的低分子量、开环 PTHF 作为调聚体循环到聚合反应中，转化成高分子量 PTHF。因为 1,4-丁二醇和低分子量 PTHF 具有两个羟基，它们被引入到 PTHF 链中，不

仅作为调聚体引入到端部，也可作为共聚单体引入 PTHF 链中。

调聚体优选以其在 THF 中的溶解形式输入到聚合反应中。因为调聚体能终止聚合反应，PTHF 的平均分子量可以通过调聚体的用量来控制。反应混合物中调聚体量越大，PTHF 或相关 PTHF 衍生物的平均分子量就越低。根据聚合混合物中调聚体的含量，可以受控的方式制备平均分子量为 250-10000 的 PTHF 或相关 PTHF 衍生物。本发明方法优选用于制备平均分子量为 500-10000、特别优选 650-5000 道尔顿的 PTHF 或相关 PTHF 衍生物。

聚合反应通常在 0-80℃，优选 25℃至 THF 沸点的温度下进行。对聚合反应来说，所用的压力通常并不重要，所以，通常在常压或聚合系统的自生压力下进行，但 THF 与高挥发性 1,2-烯化氧的共聚反应例外，它在超过一个大气压下进行是有利的。

为了避免形成醚过氧化物，聚合反应在惰性气氛中进行是有利的，惰性气体例如为氮气、氢气、二氧化碳或稀有气体，氮气是优选的。

在氢气氛下进行聚合反应是特别有利的。这一方案能使所获得的聚合物的色数特别低。氢气分压可以从 0.1-50 巴内选择。当在有氢气存在的条件下进行聚合反应时，通过掺入带有元素周期表中第 7-10 族的过渡金属的钙蒙脱石，能进一步改进色数，所说过渡金属例如为钌、铼、镍、铁、钴、钯和/或铂。

本发明方法可以间歇地或连续地进行，由于经济的原因，连续方法通常是优选的。

在间歇过程中，THF、相应调聚体和/或共聚单体以及催化剂通常在给定温度下、在搅拌罐或回路反应器中进行，直到达到了所需的 THF 转化率。反应时间可以是 0.5-40 小时，优选 1-30 小时，这取决于催化剂的添加量。在聚合反应中，催化剂的用量通常是所用 THF 重量的 1-90%，优选 4-70%，特别优选 8-60%。

在不连续过程中，通过除去反应流出物中的催化剂来处理流出物，通常使用过滤、滗析或离心。不含催化剂的聚合流出物通常通过蒸馏来处理，其中，未转化的 THF 被蒸馏出去，必要时，通过减压蒸馏从

聚合物中除去低分子量 PTHF 低聚物。

实施例

催化剂制备

催化剂 A

80 g 合成锂蒙脱石(Laponit®RD，购自 Laporte 公司，其近似组成为 $Na_{0.46}Mg_{5.46}Li_{0.46}Si_8(OH)_4O_{20}\cdot nH_2O$)在 400℃下焙烧 2 小时。

催化剂 B

100 g 合成锂蒙脱石(Laponit®RD，购自 Laporte 公司)在 4 升 1N 硫酸中、在 60℃下搅拌 6 小时，然后，酸活化的锂蒙脱石过滤，用 5 升蒸馏水洗涤，在 120℃下干燥 3 小时，再在 200℃下焙烧 7 小时。

催化剂 C

按制备催化剂 B 的方法制备催化剂 C，例外的是，酸活化是在 100C 下进行。

比较催化剂 V1(相当于 DE-A1226560)

比较催化剂 V1 是酸活化的蒙脱石，购自 Sudchemie 公司，其商标是 Tonsil® Optimum 210 FF。

比较催化剂 V2(相当于 WO 94/05719)

在室温下，在 240 g 氯化铝于 2.16 g 蒸馏水的溶液中，搅拌 600 g 高岭土(从 Amberger Kaolinwerke 购得的 Kaolin TEC 2®)1 小时。然后过滤出高岭土，在 120℃下干燥 18 小时，再在 650℃下焙烧 2 小时。冷却后的酸活化高岭土被粉碎成细粉。

比较催化剂 V3(相当于 DE-A 19513493)

650 g 硅镁土，LVM (Floridin®，购自 Chemie-Mineraline AG，不莱梅，德国)，在 8.2 g 浓度为 36.5%的盐酸于 1491.8 g 水的溶液中搅拌 30 分钟。然后，滗析酸活化的硅镁土，用水洗涤，在 120℃下干燥 7 小时，再在 300℃下焙烧 2 小时。

间歇 THF-聚合

在 182 g 四氢呋喃中的 10 g 催化剂和 18 g 乙酸酐悬浮在 500 ml 的玻璃烧瓶中，在 50℃下搅拌 45 分钟。然后过滤该催化剂，按 DIN 53409 和 ASTM-D-1209 的方法确定滤液的色数。再在旋转蒸发器上浓缩滤液，称量获得的聚四氢呋喃二乙酸酯，以确定转化率。测定的色数和转化率列于下表 1 中。

表 1

催化剂	转化率(%重量)	滤液的色数[APHA]
A	6.0	15
B	10.5	15
C	13.1	10
V1	8.3	25
V2	1.5	5
V3	2.0	10

实验结果表明，与比较催化剂 V2 和 V3 相比，本发明的催化剂 A、B 和 C 得到了低色数和较高的转化率。而且，与比较催化剂 V1 相比，在转化率高出 6%重量时，催化剂 A、B 和 C 得到了相当低的色数。