

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510095954.6

[51] Int. Cl.

C08F 4/52 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

C08G 64/02 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100564398C

[22] 申请日 2005.8.24

[21] 申请号 200510095954.6

[30] 优先权

[32] 2004.9.4 [33] DE [31] 102004042843.3

[73] 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 S·霍法克

[56] 参考文献

CN1522270A 2004.8.18

US4105641A 1978.8.8

审查员 陈 曦

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

制备低聚碳酸多元醇酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备数均分子量 500 – 5000 克/摩尔的低聚碳酸多元醇酯的方法，该方法包括：在元素周期表中原子序数 39、57、59 – 69 或 71 的金属的乙酰丙酮化物催化剂催化下，通过有机碳酸酯与脂族多元醇的反应，制备该低聚碳酸多元醇酯的工艺。本发明还涉及通过该工艺制得的低聚碳酸多元醇酯。

1. 一种制备数均分子量为500-5000克/摩尔的低聚碳酸多元醇酯的方法，该方法包括：在含有金属乙酰丙酮化物的催化剂存在下，使有机碳酸酯与脂族多元醇进行反应，所述金属乙酰丙酮化物基于在元素周期表中原子序数为39、57、59—69或71的金属。

2. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述催化剂包括基于钇、钆、铽、镨、铈和/或铟的金属乙酰丙酮化物。

3. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述催化剂包含乙酰丙酮化钇(III)。

4. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述方法在80-210℃的温度下进行。

5. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述脂族多元醇包括OH官能度 ≥ 2 、有支链或无支链的脂族伯多元醇。

6. 如权利要求2所述的方法，其特征在于，所述脂族多元醇包括OH官能度 ≥ 2 、有支链或无支链的脂族伯多元醇。

7. 如权利要求3所述的方法，其特征在于，所述脂族多元醇包括OH官能度 ≥ 2 、有支链或无支链的脂族伯多元醇。

8. 如权利要求1所述的方法，其特征在于，所述有机碳酸酯包括碳酸二苯酯或碳酸二甲酯。

9. 如权利要求2所述的方法，其特征在于，所述有机碳酸酯包括碳酸二苯酯或碳酸二甲酯。

10. 如权利要求3所述的方法，其特征在于，所述有机碳酸酯包括碳酸二苯酯或碳酸二甲酯。

11. 如权利要求5所述的方法，其特征在于，所述有机碳酸酯包括碳酸二苯酯或碳酸二甲酯。

12. 如权利要求6所述的方法，其特征在于，所述有机碳酸酯包括碳酸二苯酯或碳酸二甲酯。

13. 如权利要求7所述的方法，其特征在于，所述有机碳酸酯包括碳酸二

苯酯或碳酸二甲酯。

制备低聚碳酸多元醇酯的方法

技术领域

本发明涉及将金属乙酰丙酮化物作为催化剂，用于有机碳酸酯与脂族多元醇的酯交换，制备脂族低聚碳酸多元醇酯的反应，金属乙酰丙酮化物的金属基于门捷列夫元素周期表(PTE)中的原子序数为39、57、59-69或71的金属。

背景技术

低聚碳酸多元醇酯在例如塑料、涂料和粘合剂制造领域中是重要的母体。它们可与异氰酸酯、环氧化物、(环)酯、酸或酸酐发生反应(DE-A 1 955 902)。可通过脂族多元醇与光气(例如DE-A 1 595 446)、与二氯碳酸酯(例如DE-A 857 948)、与碳酸二芳基酯(例如DE-A 1 012 555 7)、环状碳酸酯(例如DE-A 2 523 352)或碳酸二烷基酯(例如WO 2003/002 630)反应来制备所述的低聚碳酸多元醇酯。

已知当碳酸二苯酯之类的碳酸芳基酯与如1,6-己二醇之类的脂族多元醇发生反应时，仅仅通过除去释放出的醇类化合物(例如苯酚)便可以使反应平衡发生移动，从而达到充分反应转化(例如EP-A 0 533 275)。

在使用碳酸烷基酯(例如碳酸二甲酯)时经常也使用酯交换反应催化剂，例如碱金属或碱土金属及其氧化物、醇盐、碳酸盐、硼酸盐或有机酸盐(例如WO 2003/002 630)。

另外，优选使用锡或有机锡化合物，如氧化双(三丁基锡)、二月桂酸二丁锡或氧化二丁锡(DE-A 2 523 352)和钛化合物如四醇钛、四异丙醇钛或二氧化钛(例如EP-B 0 343 572，WO 2003/002 630)作为酯交换反应催化剂。

但是，现有技术中用于碳酸烷基酯与脂族多元醇反应制备脂族低聚碳酸多元醇的酯交换反应催化剂存在一些缺点。近来，研究发现有机锡化合物是对人潜在的致癌物质。当使用氧化双(三丁基锡)、氧化二丁锡或月桂酸二丁锡之类以前优选的化合物作为催化剂时，它们会残留在随后的低聚碳酸多元醇酯产物中，因此这些组分是人们所不希望有的。

当使用碱金属或碱土金属或其醇盐之类的强碱时，在完成低聚合反应时，需要在另外的处理步骤中对产物进行中和。比较起来，当使用Ti化合物作为催

化剂时,形成的产物在储存时会发生不希望的变色(变黄),这是由于除了Ti(VI)化合物之外还有Ti(III)化合物存在和/或受钛形成络合物的倾向的因素引起的。

除了所述不希望的变色之外,含钛的催化剂对在羟基封端低聚碳酸酯的进一步反应中作为聚氨酯原料的含异氰酸酯化合物具有很高的催化活性。当在高温下钛催化剂催化的低聚碳酸多元醇酯与芳族(聚)异氰酸酯反应时(例如,在制备铸塑弹性体或热塑性聚氨酯(TPUs)时),这种性质特别明显。所述缺点造成的后果可能十分严重,由于使用含钛的低聚碳酸多元醇酯,会缩短反应混合物的寿命或反应时间,使得这些低聚多元醇无法再应用于这些领域。为了避免这种缺点,在合成结束之后的至少一个附加步骤中,对产物中残留的酯交换反应催化剂进行非常彻底的钝化。

EP-B1091993揭示了通过加入磷酸进行钝化,US-A4891421也提出,在产物中加入适量的水使得钛化合物水解从而钝化,减活完成后,再通过蒸馏将其从产物中除去。

目前使用的催化剂还不能降低反应温度(通常为150-230℃),以基本上防止在高温下可能生成的如醚或乙烯基之类的副产物。在随后的聚合反应中,例如聚氨酯与多官能(聚)异氰酸酯的反应中,这些不希望的端基作为反应的链终止剂,会降低网状结构密度,从而导致差的产物性能(例如耐溶剂性或耐酸性)。

另外,用已知现有技术的催化剂制得的低聚碳酸多元醇酯的醚基(例如甲醚、己醚等)含量很高。低聚碳酸多元醇酯中存在这些醚基会造成,例如基于这些低聚碳酸多元醇酯的铸塑弹性体对热空气的稳定性不足,这是由于材料中的醚键在这些条件下发生断裂,从而使得材料发生破坏。

在并非作为本申请优先权日公开的德国专利申请第10321149.7号中,描述铪的乙酰丙酮化物为用于脂族低聚碳酸多元醇酯酯交换反应的有效催化剂。

本发明的一个目的是为有机碳酸酯与脂族多元醇的酯交换反应来制备脂族低聚碳酸多元醇酯提供合适的催化剂。

本发明中,通过使用元素周期表中原子序数39、57、59-69或71的金属的乙酰丙酮化物作为有机碳酸酯与脂族多元醇的酯交换反应的催化剂,从而达到了该目的。

发明内容

本发明涉及在基于元素周期表中原子序数39、57、59-69或71的金属的金属乙酰丙酮化物催化剂存在下,通过有机碳酸酯与脂族多元醇的反应,制备数均

分子量为500-5000克/摩尔的低聚碳酸多元醇酯的方法。本发明还涉及采用所述方法制得的低聚碳酸多元醇酯。

具体实施方式

所述在元素周期表中原子序数为39、57、59-69或71金属的乙酰丙酮化物优选钇、镨、钕、钐、钆、铽、镱、铟和/或镱的乙酰丙酮化物，更优选钇、钐、铽、镱、铟和/或铟的乙酰丙酮化物。

乙酰丙酮化物中的金属较好以+III氧化态存在。特别优选乙酰丙酮钇(III)作为催化剂。本发明所用的乙酰丙酮化物可以固态或溶液用于该方法，例如将其溶解于一种反应物中。以所用反应物的总重量为基准计，催化剂的浓度为0.01ppm-10000ppm，较好0.1ppm-5000ppm，更好0.1ppm-1000ppm。在本发明的方法中，可以使用单独的金属乙酰丙酮化物或金属乙酰丙酮化物的混合物作为催化剂。

酯交换反应的反应温度优选40-250℃，更优选60-230℃，最优选80-210℃。酯交换反应既可在常压下进行，也可在 10^{-3} - 10^3 巴的减压或高压条件下进行。根据所需的碳酸酯多元醇分子量来确定有机碳酸酯与脂族多元醇的比例，使碳酸酯多元醇的分子量达到500-5000克/摩尔。

合适的碳酸酯包括碳酸芳基酯、碳酸烷基酯或碳酸亚烷基酯，这些有机碳酸酯制备简便而且效果好。其实例包括碳酸二苯酯(DPC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)和碳酸亚乙酯。优选碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯，特别是碳酸二苯酯或碳酸二甲酯。

有机碳酸酯的反应参与物包括含有2-100个碳原子的脂族醇，所述脂族醇可为直链、环状、有支链、无支链、饱和或不饱和的脂族醇，其OH官能度 ≥ 2 (伯、仲或叔)。这些多元醇的羟基官能度优选最多为10，更优选最多为6，最优选最多为3。

实例包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、环己烷二甲醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二聚二醇和二甘醇。

本发明也可使用多元醇，通过内脂或环氧化物与OH官能度 ≥ 2 (伯、仲或叔)的脂族醇(直链、环状、有支链、无支链、饱和或不饱和)发生开环反应制得的，

例如 ϵ -己内酯和1,6-己二醇的加合物或 ϵ -己内酯和三羟甲基丙烷的加合物,及其混合物。

最后,所用反应物也可作为上文提到的多元醇的混合物。

优选OH官能度 ≥ 2 的脂族或脂环族、有支链或无支链的多元伯醇或仲醇。特别优选OH官能度 ≥ 2 、有支链或无支链的脂族多元伯醇。

当使用上述乙酰丙酮化物时,可免除最后对酯交换催化剂的减活,所述减活是通过例如,加入磷酸、磷酸二丁酯或草酸之类的掩蔽剂或水之类的沉淀剂进行的。因此所得的含有金属乙酰丙酮化物的低聚碳酸多元醇酯不需进一步处理,便适合作为例如制备聚氨酯的原料。

与使用现有技术的催化剂制得的低聚碳酸多元醇酯相比,本发明的低聚碳酸多元醇酯的醚基含量较低。这对由这些低聚碳酸多元醇酯为原料随后所制得产物(例如NCO-端基预聚物)的性质具有直接影响。与现有技术低聚碳酸多元醇酯制成的预聚物相比,本发明的低聚碳酸多元醇酯的贮存稳定性更高。另外,以这些低聚碳酸酯二醇制成的铸塑弹性体具有更高的热空气稳定性。

另外还发现,基于元素周期表中原子序数为39、57、59-69或71的金属的乙酰丙酮化物也可有效地用于催化其它酯化或酯交换反应,例如用于聚酯或聚异氰酸酯的制备。由于催化剂对多元醇和聚异氰酸酯的反应没有不利影响,在进一步反应时催化剂可留在产物当中。

由下面的实施例进一步说明发明,但是这些实施例并非为了限制,除非另外注明,实施例中所有的分数和百分数均以重量计。

实施例

以下实施例中所述的异氰酸基含量是根据DIN EN ISO 11909的三重测量法(triple determination)测定的。根据DIN EN ISO 3219,使用德国Haake, Karlsruhe的Roto Vicso仪测量粘度。

实施例2和实施例3中列出的化合物,与理论羟基官能化目标化合物不同,具有端基甲基醚基,由 ^1H 核磁共振检测和相应信号的积分计算测定化合物的含量。所给出的含量可认为是基于1摩尔含两个端羟基的理论目标化合物所列出的化合物的分数。

实施例1

在20毫升的轧有凸纹的玻璃容器中，在所有情况下，碳酸二甲酯(3.06克)和1-己醇(6.94克)以1:2的摩尔比与固定量($5.7 \cdot 10^{-6}$ 摩尔)的催化剂(见表1)混合，然后用具有出气口的天然橡胶制隔膜将反应容器密封。当所用的催化剂在室温下为固态时，在开始时用一种反应物将其溶解。反应混合物在搅拌下加热到80℃反应6小时。冷却到室温之后，使用气相色谱结合适当的质谱对产物进行分析。通过对特定气相色谱的积分计算，确定反应产物(特别是碳酸甲基己酯和碳酸二己酯)的含量，通过这些含量可以评价所用酯交换催化剂的活性。这些活性研究的结果列于表1。

表1

所用催化剂和反应产物的含量

编号	催化剂	碳酸甲基己酯的含量[面积%]	碳酸二己酯的含量[面积%]	总含量[面积%]
1	无催化剂	4.0	0.1	4.1
2	氧化二丁锡	5.1	0.2	5.3
3	二月桂酸二丁锡	3.4	0.1	3.5
4	氧化双(三丁基锡)	3.7	0.0	3.7
5	四异丙醇钛	1.9	0.0	1.9
6	碳酸镁	2.1	0.1	2.2
7	乙酰丙酮化铈(III)	6.0	0.3	6.3
8	乙酰丙酮化钪(III)	29.4	13.5	42.9
9	乙酰丙酮化镧(III)	13.7	1.2	14.9
10	乙酰丙酮化铈(III)	0.8	0.0	0.8
11	乙酰丙酮化镨(III)	23.3	4.7	28.0
12	乙酰丙酮化铈(III)	19.5	2.9	22.4
13	乙酰丙酮化钪(III)	27.4	8.7	36.1
14	乙酰丙酮化钪(III)	25.9	6.4	32.3
15	乙酰丙酮化铈(III)	27.6	8.5	36.1

16	乙酰丙酮化镓(III)	27.5	7.9	35.4
17	乙酰丙酮化钛(III)	28.5	8.2	36.7
18	乙酰丙酮化铪(III)	28.3	9.0	37.3
19	乙酰丙酮化铪(III)	24.8	6.5	31.3
20	乙酰丙酮化镨(III)	26.9	7.3	34.2

从上面的实验可以很清楚地看出, 本发明所用的金属乙酰丙酮化物很适于作为制备低聚碳酸多元醇酯用的酯交换催化剂。实验7和10显示, 并非所有的过渡金属乙酰丙酮化物都适用于催化酯交换反应。

实施例2

使用乙酰丙酮化钪(III)制备脂族低聚碳酸多元醇酯

在开始时, 向装有蒸馏附件、搅拌器和接收器的51压力反应器中加入1759克1,6-己二醇和0.02克乙酰丙酮化钪(III)。通入压力为2巴的氮气, 加热混合物到160℃。然后在3小时内计量供给1245.5克碳酸二甲酯, 同时压力升高到3.9巴。然后将反应温度升高到185℃, 搅拌反应混合物1小时。最后, 在3小时内再次计量供给1245.5克碳酸二甲酯, 在此过程中压力升高到7.5巴。添加完毕后, 再搅拌该混合物2小时, 在此过程中压力升高到8.2巴。在整个酯交换过程中, 通向蒸馏装置和接收装置的通道始终敞开, 使得生成的甲醇能够在与碳酸二甲酯混和物中被蒸馏出来。最后, 在15分钟内将反应混合物的压力减到标准压力, 将温度降低到150℃, 在此温度下再蒸馏该混合物1小时。然后, 降低压力至10毫巴, 除去过量的碳酸二甲酯和甲醇, 并对OH基端基进行去封端(decap)(活化)。2小时后, 在1小时内将温度最终升高到180℃并再保持4小时。所得的低聚碳酸酯二醇的OH数为5毫克KOH/克。

对该反应混合物充气, 将反应混合物与185克1,6-己二醇混和, 并在标准压力下加热到180℃保持6小时。随后在180℃下将压力降低到10毫巴并保持6小时。

充气并将反应混合物冷却到室温之后, 得到具有下面特征数据的无色蜡状的低聚碳酸酯二醇: $M_n=2000$ 克/摩尔; OH数=56.5毫克KOH/克; 甲基醚含量: <0.1摩尔%; 粘度: 在75℃下为2800 mPas。

实施例3（对比例）

使用已知的现有技术的催化剂制备脂族低聚碳酸酯二醇

在开始时，向装有蒸馏附件、搅拌器和接收器的51压力反应器中加入1759克1,6-己二醇和0.02克四异丙醇钛。通入压力为2巴的氮气，混合物加热到160℃。然后在3小时内计量供给622.75克碳酸二甲酯，同时压力升高到3.9巴。然后将反应温度升高到180℃，在1小时内再次加入622.75克碳酸二甲酯。最后，在2小时内，在185℃下再次计量供给1245.5克碳酸二甲酯，在此过程中压力升高到7.5巴。添加完毕后，在此温度下再搅拌该混合物1小时。在整个酯交换过程中，通向蒸馏装置和接收装置的通道始终敞开，使得生成的甲醇能够在与碳酸二甲酯的混和物中被蒸馏出来。最后，在15分钟内降低反应混合物的压力到标准压力，温度降低到160℃，在此温度下再蒸馏此混合物1小时。然后，通过将压力减小到15毫巴，除去过量甲醇和碳酸二甲酯，并对OH基端基进行去封端（活化）。在这些条件下再蒸馏4小时后对该反应混合物充气。所得的低聚碳酸酯二醇的OH数为116毫克KOH/克。然后将反应混合物与60克碳酸二甲酯混和，在2.6巴的压力下加热到185℃，保持6小时。

随后，在185℃降低压力到15毫巴保持8小时。对反应产物充气，并加入0.04克作为催化剂去活化剂的磷酸二丁脂，并冷却反应混合物至室温后，得到具有以下特征数据的无色蜡状的低聚碳酸酯二醇： $M_n=2000$ 克/摩尔；OH数=56.5毫克KOH/克；甲基醚含量：3.8摩尔%；粘度：在75℃下为2600 mPas。

实施例2中制得的低聚碳酸酯二醇的醚含量明显低于实施例3所得的低聚碳酸多元醇酯的醚含量。醚含量对由这些多元醇制得的铸塑弹性体的热空气稳定性有直接的影响。

实施例4

以实施例2中的脂族低聚碳酸酯二醇为原料制备聚氨酯预聚物

起初，在80℃下，在装有搅拌装置和回流冷凝器的250毫升三颈烧瓶中加入50.24克二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯。将99.76克实施例2中制得的脂族低聚碳酸酯二醇加热到80℃，然后在氮气气氛下缓慢加入到上述三颈烧瓶中（异氰酸

酯基与羟基的当量比为1.00:0.25)。添加完毕后,再搅拌该混合物30分钟。

得到液态高粘度聚氨酯预聚物,该预聚物具有以下特征数据:异氰酸基含量:8.50重量%;粘度:在70℃为6600mPas。

随后,该预聚物在80℃下再保存72小时,然后检测粘度和异氰酸基含量。储存之后,所得的液态产物具有以下特征数据:异氰酸基含量:8.40重量%;粘度:在70℃下为7000mPas(即粘度增加6.1%)。

实施例5(对比例)

使用实施例3中的脂族低聚碳酸酯二醇为原料制备聚氨酯预聚物

起初,在80℃下,在装有搅拌装置和回流冷凝器的250毫升三颈烧瓶中加入50.24克二苯甲烷4,4'-二异氰酸酯。将99.76克实施例3中制得的脂族低聚碳酸酯二醇加热到80℃,然后在氮气气氛下缓慢加入到上述三颈烧瓶中(异氰酸酯基与羟基的当量比为1.00:0.25)。添加完毕后,再搅拌混合物30分钟。

得到液态高粘度聚氨酯预聚物,该预聚物具有以下特征数据:异氰酸基含量:8.5重量%;粘度:在70℃下为5700mPas。

随后,该预聚物在80℃下再保存72小时,然后检测粘度和异氰酸基含量。储存之后,得到了固体(胶凝的)产物。

通过实施例4与实施例5的比较可以明显看出,实施例5制得的预聚物在储存过程中粘度提高很多,以至胶凝,而实施例4当中粘度的提高为6.4%,完全在20%的临界水平以下。

很明显可以看出,使用本发明的一种或多种催化剂制得的脂族低聚碳酸多元醇酯,与那些使用现有技术催化剂(甚至即使已经对这些已知催化剂进行了附加的“钝化”)制得的产物相比,它们与(聚)异氰酸酯反应生成(聚)氨酯时活性明显较低,因此也更有利于反应。

尽管本发明出于举例说明的目的在上文中进行了详细的描述,应当理解这些详细描述仅仅是出于该目的,除了权利要求书中的限制以外,在不背离本发明的精神和范围下,本领域的技术人员可以对本发明进行各种变动。