

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 69/96 (2006.01)

C07C 68/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410079804.1

[45] 授权公告日 2008 年 4 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100384809C

[22] 申请日 2004.9.20

[21] 申请号 200410079804.1

[30] 优先权

[32] 2003.9.19 [33] DE [31] 10343471.2

[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 R·巴赫曼

L·贝克尔 H·维托塞克

[56] 参考文献

WO03/002630A2 2003.1.9

US5171830A 1992.12.15

审查员 常晓屿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 顾晋伟 马崇德

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

制备脂肪族低聚碳酸酯二醇的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过碳酸二甲酯(DMC)和脂肪族二醇进行酯交换反应制备脂肪族低聚碳酸酯二醇的改进方法。

1、 一种制备低聚碳酸酯二醇的方法，包括：

碳酸二甲酯和二醇组分在酯交换催化剂存在下，反应压力为 3-6bar、温度 100-200°C 时反应，通过连续引入碳酸二甲酯到反应混合物液相中，并连续从反应混合物中蒸馏除去反应生成的、作为气体甲醇/碳酸二甲酯混合物的甲醇，当完成连续计量添加碳酸二甲酯的过程后，降低反应混合物的温度至 $\leq 190^{\circ}\text{C}$ ，降低反应压力至大气压力，以进一步蒸馏除去甲醇/碳酸二甲酯混合物，在达到大气压力后进一步降低压力，并且在压力降低到 $\leq 100\text{mbar}$ 后，在反应混合物中通入惰性气体流；

其中低聚碳酸酯二醇的数均分子量为 500-5000g/mol.

2、 根据权利要求 1 的方法，其中使用的酯交换催化剂是四异丙氧基钛。

3、 根据权利要求 1 的方法，其中使用的酯交换催化剂是铈(III)乙酰丙酮化物。

4、 根据权利要求 1 的方法，其中二醇组分是 1, 6-己二醇和 ϵ -己内酯的混合物。

制备脂肪族低聚碳酸酯二醇的方法

技术领域

本发明涉及一种通过碳酸二甲酯(DMC)和脂肪族二醇进行酯交换反应制备脂肪族低聚碳酸酯二醇的改进方法。

背景技术

低聚碳酸酯二醇基本上可以通过脂肪族二醇与光气, 双-氯甲酸酯, 二芳基碳酸酯, 环状碳酸酯或二烷基碳酸酯反应制备。这样的二醇在生产塑料、涂料和粘合剂中作为重要的中间产物, 它们可以与例如异氰酸酯、环氧化物、(环状的)酯、酸或酸酐反应。

德国专利 DE-101 30 882A 描述制备低聚碳酸酯二醇的二级反应, 其中碳酸二甲酯(DMC)首先与一种或多种脂肪族二醇在 0.5-100bar 压力和 100-300°C 温度下反应, 过程中反应生成的甲醇和 DMC 形成混合物从反应体系中同时被除去。在第二级反应中, 通过施加 1-1000mbar 压力, 在温度为 160-250°C 反应数小时, 使端羟基去封端。去封端时优选反应温度 200°C 和反应压力 100-200mbar。根据不同情况, 反应在 200°C 进行, 停留时间为 9-50 小时。这样制备的低聚碳酸酯二醇平均摩尔分子量 Mn 在 2000g/mol, 具有 OH 值(OHN)大约为 56mg KOH/g, 然而实际得到的 OH 官能度偏离理论值 2.00。原因是形成的副产物有不希望得到的端基, 它有低的官能度, 如甲基酯, 甲基醚, 乙烯基和其它。

低聚碳酸酯二醇在许多领域应用, 不仅是 OHN, 而且是实际的 OH 官能度(f_{OH}), 并且特别是它们的一致性具有重要的意义。当官能度的偏离超过它们的理论值 0.10 时 (例如低聚碳酸酯二醇 2.00), 导致聚合反应结果中存在小部分端基单官能度聚碳酸酯, 材料具有明显较差的机械性能。因此非常必要, 除了典型的物理参数, 如粘度, OHN, 色值等外, 特别保持实际的 OH 官能度为常数并接近理论值, 例如, 双官能低聚碳酸酯多元醇为 2.00。

发明内容

因此, 本发明为了克服已有的技术问题, 提供了由碳酸二甲酯制备低聚碳酸酯二醇的改进方法, 这样得到的低聚碳酸酯二醇 OH 官能度

> 1.90.

本发明的优点和益处将在下面的发明内容部分详述。

本发明将通过实施方案进行说明，但并不仅限于实施方案。除了操作实施例，或其它说明，所有表述的质量，百分含量等等均应该理解为可以被“大约”修饰。

通过连续计量加入 DMC，同时快速从反应混合物中除去甲醇，并且监测去封端步骤的反应温度，可以实现本发明的目的。

本发明目的是提供一种制备低聚碳酸酯二醇的方法，其中第一步，碳酸二甲酯和二醇组分在酯交换催化剂存在下在压力为 3-6bar，温度为 100-200°C，优选 130-200°C，更优选 140-200°C 反应，二醇可以是脂肪族二醇，或脂肪族二醇混合物，或脂肪族二醇与内酯的混合物，并连续引入 DMC 到反应混合物液相中，并连续从反应混合物中蒸馏除去反应生成的、作为气体甲醇/碳酸二甲酯混合物的甲醇。在第二步，当完成连续计量添加碳酸二甲酯的过程后，首先降低反应混合物的温度至 $< 190^{\circ}\text{C}$ ，优选 $< 180^{\circ}\text{C}$ ，然后压力缓慢降至大气压力，在此过程中进一步将甲醇/碳酸二甲酯混合物蒸馏除去，在达到大气压力后进一步降低压力，并且在压力降低到 $< 100\text{mbar}$ 后，在反应混合物中通入惰性气体流。

基于化学计量的要求，在酯交换相因蒸馏损失而需要额外添加的 DMC 的量为 5-25%，优选 5-20%。连续添加 DMC 并直接从混合物中除去甲醇，在酯交换温度 100-200°C 和压力 3-6bar，能够保证甲基醚端基的副产物明显减少或防止，这将有利于增加 OH 官能度。

本发明中 DMC 在混合物中的浓度基本上通过以下步骤进行调节，一方面，要求副产物和额外的 DMC 量最少，另一方面，时空产率不会被削弱。优选通过保持压力和温度恒定，这会（依赖温度）建立一定程度的碳酸二甲酯分压，总压力最好由通入反应器的气性气体来控制。用这样的方式加入 DMC 是重要的，DMC 自生的压力不超过预计的总压力。这会确保副产物明显减少和要求化学计量的过量 DMC 最少。此外，可以通过连续的控制压力，保持酯交换温度不变，控制计量的 DMC 量，使得制备的低聚碳酸酯二醇具有期望的摩尔质量和摩尔质量分布，不需要后继的化学计量校正（如通过添加更多的 DMC 或二醇/二醇混合物）。

在第二步反应过程中（去封端），在完成持续的计量添加 DMC 后，反应混合物的温度首先降到 $< 190^{\circ}\text{C}$ ，优选 $< 180^{\circ}\text{C}$ 。然后缓慢降低压力至大气压力，在此过程中进一步蒸馏除去甲醇/DMC 的混合物。在达到大气压力后进一步逐渐降低压力，并且在压力降低到 $< 100\text{mbar}$ 后，在反应混合物中通入惰性气体流。除了真空条件，生成甲醇蒸出时带走的压力或仍然存在的 DMC 都会产生影响。这个过程促进形成额外的端羟基，其有利于增加 OH 官能度并提高产品质量。

使用的惰性气体不影响化学反应过程。例如氮气，氩气，甲烷和天然气。优选氮气。

去封端步骤的一个明显特征是控制该阶段的温度。当反应温度升高超过 190°C ，副产物的量增加。结果大量生成乙烯基端基，导致 OH 官能度的明显减少。因此对于本发明的方法来说，需要设定去封端时反应温度 $< 190^{\circ}\text{C}$ ，优选 $< 180^{\circ}\text{C}$ 。目的是防止乙烯基端基的生成，这样 OH 官能度就会增加。

在压力 $< 100\text{mbar}$ ，反应温度 $< 190^{\circ}\text{C}$ ，优选 $< 180^{\circ}\text{C}$ ，反应 10-50 个小时后，通入惰性气体，优选氮气，使压力增加到大气压。随后，产品的性质如 OH 值，粘度，数均分子量，OH 官能度等均可被测定。

当去封端后产品的数均分子量太高时，可以通过添加适当量的二醇和/或二醇混合物，并在 $100-200^{\circ}\text{C}$ （类似第一步反应过程）重新加热反应混合物 1-5 个小时得以校正。校正后不必进行新的去封端步骤，只要在校正前所有的端羟基已经处于游离形式，并且添加多元醇组分不会使端羟基重新封端。

当去封端后产品的数均分子量太低时，可以通过添加适当量的 DMC 并在 $100-200^{\circ}\text{C}$ （类似第一步反应过程）重新加热反应混合物 1-5 个小时得以校正。由于这样就造成了新的封端，因此，随后需要进行新的去封端反应（类似第二步反应过程）。然而新的去封端反应时间可以大大减少，因为新增加的校正量 DMC 很少。然而，仍然需要以前述提到的第二步反应过程中相似的方式控制反应温度。

本发明使用的酯交换催化剂包括钛化合物（例如四异丙氧基钛，四丁氧基钛等）或锆化合物（例如锆(III)庚二酸盐，锆(III)乙酰丙酮化物等）或其混合物。优选使用四异丙氧基钛或/和锆(III)乙酰丙酮化物。更优选使用四异丙氧基钛。

催化剂的使用量为 0.01-1000ppm, 优选 0.1-500ppm, 更优选 1-200ppm, 以制备的总的低聚碳酸酯二醇的量计算。当使用钛化合物作为催化剂并且已经得到预先确定的特性后, 可以通过添加 1 到 2 倍催化剂重量的二丁基磷化合物使催化剂失活。当采用钨化合物作为催化剂时, 可以省却失活操作。催化剂可以留在产品中, 不需要任何随后的掩蔽, 沉淀或其它除去或失活处理。

根据本发明的方法, 采用的二醇组分可以是脂肪族二醇或脂肪族二醇的混合物或脂肪族二醇与内酯的混合物,

可以采用链中具有 4-50 个碳原子(支化或非支化的)的脂肪族二醇, 其中可以含有杂原子, 如氧原子(O), 硫原子(S)或氮原子(N)。合适的二醇例子如 1, 4-丁二醇, 1, 5-戊二醇, 1, 6-己二醇, 1, 7-庚二醇, 1, 12-十二烷二醇, 环己烷二甲醇, 3-甲基-1, 5-戊二醇, 2, 4-二乙基-1, 5-戊二醇, 三羟甲基丙烷, 季戊四醇, 双(2-羟乙基)醚, 双(6-羟己基)醚, 还原不饱和脂肪酸的二聚体制得的二醇(二聚体二醇), 数均分子量<500g/mol 的短链 C_2 或 C_3 聚醚二醇, 数均分子量<700g/mol 的短链 C_4 聚醚二醇及其混合物。

可以使用二醇和内酯的加合产物(酯多元醇), 如 ϵ -己内酯, 戊内酯等, 以及二醇和内酯的混合物, 在此情况中不需要任何初始的内酯和二醇的酯交换反应。

根据本发明的方法, 优选使用 1, 6-己二醇和/或 1, 5-戊二醇和/或 1, 4-丁二醇的混合物, 1, 12-十二烷二醇和/或环己烷二甲醇的混合物。更优选使用 1, 6-己二醇, 1, 5-戊二醇或 1, 4-丁二醇, 最优选使用 1, 6-己二醇。

根据本发明的方法可以制备低聚碳酸酯二醇, 低聚碳酸酯二醇酯, 低聚碳酸酯二醇醚及其混合物, 其中数均分子量为 500-5000g/mol, 优选 500-2000g/mol, OH 官能度为 1.85-2.00, 优选 1.90-2.00。每一情况中残留的甲醇和 DMC 量<0.10mol%, 同时, 含有的乙烯基端基<0.10mol%, 并且含有的甲基醚端基<5.0mol%。摩尔百分含量可以视为以 1mol 由具有两个端羟基的理论目标化合物为基础计得的百分数。

根据本发明方法制备得到的低聚碳酸酯二醇可以和异氰酸酯、环氧化物、(环状的)酯、酸或酸酐反应, 并用作如制备聚合物、塑料、纤维、涂料、和粘合剂的原料。同样的, 根据本发明方法制备得到的低聚

碳酸酯二醇可以作为原料用于聚氨酯铸塑弹性体。它们同样适合作为结构成分用于水分-硬化涂料，和作为粘结剂或者粘结剂组分和/或反应性稀释剂用于含溶剂或含水聚氨酯涂料。此外，它们可以用作结构成分用于含游离 NCO 基团的聚氨酯预聚物或者用于聚氨酯分散体或聚氨酯溶液。由本发明方法生产的低聚碳酸酯二醇也可以用来生产热塑性塑料，例如脂肪族和/或芳香族聚碳酸酯、热塑性聚氨酯等。

具体实施方式

实施例中所列的内容，其中化合物和理论的目标化合物不同，通过¹H NMR 分析仅具有一个或没有端羟基存在，完整的评价适当的信号以及数均分子量。报道的摩尔百分含量是以 1mol 由具有两个端羟基的理论目标化合物为基础计得的百分数。在计算 OH 官能度时，这样的计算值解释为链端分子的分数的分数，并且加以适当的考虑。

实施例 1

最初，在反应器中加入 9,270kg 的 1,6-己二醇，8,950kg 的 ε-己内酯，70°C 搅拌，反应器装配有一个蒸馏柱和冷凝管。加入 1.5kg 的四异丙氧基钛，随后，反应器中随着引入氮气绝对压力增加到 5.2bar，保持压力稳定，加热容器内温度到 200°C。在 15 小时内，计量加入 7,300kg 碳酸二甲酯。同时，生成的甲醇与碳酸二甲酯馏分被蒸馏除去。在加料完成后，继续搅拌 0.5 小时。随后温度降至 180°C。并且反应器内压力在 3 小时内减少至大气压。

然后反应器绝对压力在 12 小时内减少到 90mbar。在达到 90mbar 后，2m³/h 的氮气通过浸入反应混合液的导气管导入，从而除去残余的甲醇，真空度同时减少到大约 30mbar。反应混合物在温度 180°C、压力 <60mbar 搅拌整整 26 小时。OH 值和粘度每 4 小时测定一次。产品的 OH 值可以通过添加总量约 250kg 的 1,6-己二醇校正到目标值。在整个去封端时间完成后，2.0kg 的二丁基磷化合物搅拌加入反应混合物中。随后，向反应器中充气，反应混合物冷却到 100°C。得到 20000kg 清澈的，无色的树脂，其在室温下是非晶态的，并具有以下数据特征：

数均分子量：	2,000g/mol
OH 值：	57.8mg KOH/g
23°C 时的粘度：	15,800mPas

色度(APHA):	60 hazen
OH 官能度:	1.94
含有的端乙烯基量:	0.0mol%
含有的端甲基醚基量:	1.7mol%

比较例 1

最初, 在搅拌反应器中加入 67.1kg 的 ϵ -己内酯, 69.5kg 的 1,6-己二醇, 30.2kg 的碳酸二甲酯和 11kg 的四异丙氧基钛。在真空排气, 充入氮气两次后, 混合物加热到 140°C。反应器中随着引入氮气绝对压力增加到 5.2bar, 使用压力计控制压力, 保持压力稳定。在回流情况下, 温度在 2 小时内升到 194°C, 保持这种状况 1 个小时。此后打开接受器通道, 将混合甲醇和 DMC 的馏分蒸出。蒸馏 2 小时后, 通过一个浸入管将 30.2kg 的 DMC 在 186-192°C、7 小时内计量加入。同时, 继续蒸馏出甲醇和碳酸二甲酯混合物馏分到接受器中。完成 DMC 的加料后, 温度在 1 小时内上升到最初的 196°C, 在此情况下继续搅拌 4 小时。随后温度在 1 小时内上升到 200°C, 继续搅拌 2 小时。

在 1 小时内, 压力减至大气压(1040mbar), 接着在 4 小时内降到 100mbar。保持温度 200°C 不变, 17 小时后, 得到反应产物, 具有 OH 值 35.1mg KOH/g, 粘度 50,000mPas。在 140°C 和一个大气压下, 添加总量为 3kg 的 1, 6-己二醇后, 温度上升到 200°C, 压力减少至 100mbar, 反应混合物继续去封端反应 10 小时。另一个 2kg 的 1, 6-己二醇在上述相同情况下被添加后, 温度 200°C、压力 100mbar 进一步实现去封端反应 30 小时。反应混合物冷却到 80°C 后, 充满氮气, 14g 的二丁基磷化合物搅拌加入反应混合物中。得到反应产物具有以下数据特征:

数均分子量:	1,880g/mol
OH 值:	60.3mg KOH/g
23°C 时的粘度:	13,000mPas
色度(APHA):	8 hazen
OH 官能度:	1.88
含有的端乙烯基量:	4.0mol%
含有的端甲基醚基量:	1.9mol%

比较例 2

最初，在搅拌反应器中加入 192.4kg 的 ϵ -己内酯，199.2kg 的 1,6-己二醇，86.7kg 的碳酸二甲酯和 32g 的四异丙氧基钛。在真空排气，充入氮气两次后，混合物加热到 140°C。反应器中随着引入氮气绝对压力增加到 5.2bar，使用压力计控制压力，保持压力稳定。在回流情况下，温度在 2 小时内升到 194°C，保持这种状况 1 个小时。此后打开接受器通道，将混合甲醇和 DMC 的馏分蒸出。

加热容器内温度到 185°C。通过控压计，保持压力在 5.2bar 不变。达到温度后，在 11 个小时内通过浸管计量加入 8.5kg 碳酸二甲酯，通时，加热蒸馏除去含有甲醇和碳酸二甲酯的馏分到接收器中。蒸馏 2 小时后，通过一个浸入管进一步将 86.7kg 的 DMC 在 194°C、3 小时内计量加入。同时，继续蒸馏出甲醇和碳酸二甲酯混合物馏分到接受器中。完成 DMC 的加料后，温度在 1 小时内上升到最初的 196°C，在此情况下继续搅拌 3 小时。随后温度在 0.5 小时内上升到 200°C，继续搅拌 2 小时。

在 1.5 小时内，压力减至大气压(1040mbar)，接着在 4 小时内降到 135mbar，继续在 8 小时内降至 100mbar。保持温度 200°C 不变。在温度 200°C，压力 100mbar，继续去封端反应 40 小时后，反应混合物冷却到 80°C 后，充满氮气。最后，42g 的二丁基磷化合物搅拌加入反应混合物中。得到反应产物具有以下数据特征：

数均分子量：	1,920g/mol
OH 值：	53.3mg KOH/g
23°C 时的粘度：	15,000mPas
色度(APHA)：	477hazen
OH 官能度：	1.79
含有的端乙烯基量：	2.5mol%
含有的端甲基醚基量：	3.4mol%

尽管本发明通过之前的实施例进行了详细的说明，但它应该理解为在本发明的目的下，除非被权利要求所限制，本领域技术人员可以通过本发明的精神和范围进行变化。

综上所述，本发明提供的部分技术方案如下：

1、 一种制备低聚碳酸酯二醇的方法，包括：

碳酸二甲酯和二醇组分在酯交换催化剂存在下，反应压力为 3-6bar、温度 100-200°C 时反应，通过连续引入碳酸二甲酯到反应混合物液相中，并连续从反应混合物中蒸馏除去反应生成的、作为气体甲醇/碳酸二甲酯混合物的甲醇，当完成连续计量添加碳酸二甲酯的过程后，降低反应混合物的温度至 $\leq 190^{\circ}\text{C}$ ，降低反应压力至大气压力，以进一步蒸馏除去甲醇/碳酸二甲酯混合物，在达到大气压力后进一步降低压力，并且在压力降低到 $\leq 100\text{mbar}$ 后，在反应混合物中通入惰性气体流。

2、 根据技术方案 1 的方法，其中使用的酯交换催化剂是四异丙氧基钛。

3、 根据技术方案 1 的方法，其中使用的酯交换催化剂是铈(III)乙酰丙酮化物

4、 根据技术方案 1 的方法，其中二醇组分是 1, 6-己二醇和 ϵ -己内酯的混合物。