



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105473636 B

(45)授权公告日 2017.09.08

(21)申请号 201380078810.2

(22)申请日 2013.10.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105473636 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(30)优先权数据

10-2013-0096100 2013.08.13 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.02.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2013/009222 2013.10.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/023027 KO 2015.02.19

(73)专利权人 乐天化学株式会社

地址 韩国首尔

(72)发明人 李沐烈 田钟烨 朴知慧 李定宰
黄恩英

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 龚泽亮

(51)Int.Cl.

C08G 64/02(2006.01)

C08G 64/20(2006.01)

C08L 69/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1980979 A, 2007.06.13, 权利要求1, 实施例1.

审查员 姜方志

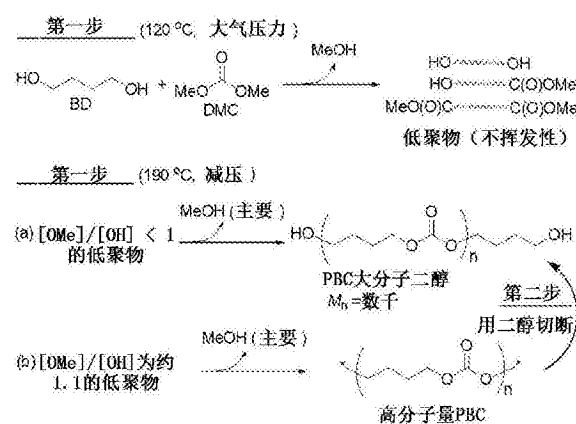
权利要求书4页 说明书15页 附图2页

(54)发明名称

脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇和脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇

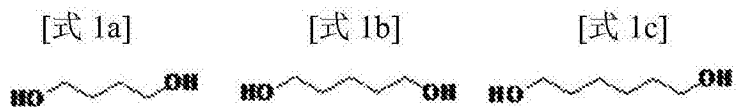
(57)摘要

本发明提供了一种脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇,其包含-OA0-和Z(O-)_a作为重复单元。在该脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇中,所述重复单元-OA0-和Z(O-)_a经羰基(-C(O)-)连接基彼此连接,或与氢键合形成末端-OH基。所述末端-OH基的摩尔数为aZ~aZ+0.2Z,其中Z表示重复单元Z(O-)_a的摩尔数。而且,本发明提供了一种脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇,其包含-OA0-和Z(O-)_a作为重复单元。在该脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇中,重复单元-OA0-和Z(O-)_a经作为连接基的羰基(-C(O)-)和-C(O)YC(O)-连接,或与氢键合形成末端-OH基。

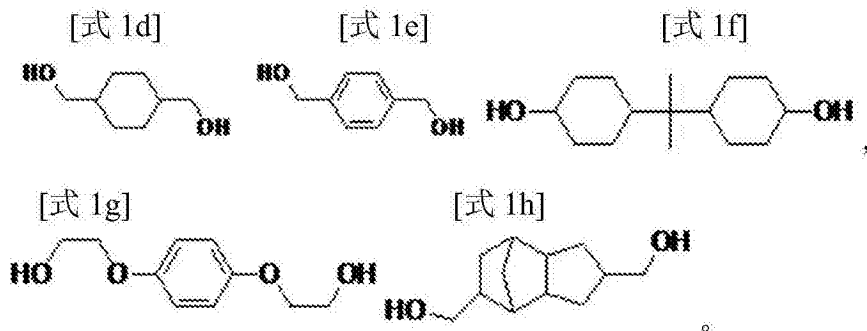


1. 一种脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇,其包含 $-OAO-$ 和 $Z(O-)_a$ 作为重复单元,其中,重复单元 $-OAO-$ 和 $Z(O-)_a$ 经羰基 $(-C(O)-)$ 连接基彼此连接,或与氢键合形成末端 $-OH$ 基,所述末端 $-OH$ 基的摩尔数为 $aZ \sim aZ + 0.2Z$,其中, Z 表示重复单元 $Z(O-)_a$ 的摩尔数,其中, A 是具有取代基或不具有取代基的 C_3-C_{60} 亚烷基或两种以上具有取代基或不具有取代基的 C_3-C_{60} 亚烷基的组合, a 是2~4的整数,条件是,当 a 为2时, Z 是具有取代基或不具有取代基的 C_3-C_{60} 亚烷基, Z 与 A 不同;当 a 为3时, Z 是具有取代基或不具有取代基的 C_3-C_{60} 三价亚烷基;且当 a 为4时, Z 是具有取代基或不具有取代基的 C_4-C_{60} 四价亚烷基;所述亚烷基的主链可以插入 $-O-$ 、 $-N-$ 或亚苯基。

2. 如权利要求1所述的脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇,其中,作为重复单元 $-OAO-$ 的原料的 $HOAOH$ 选自由式1a~1c组成的组:

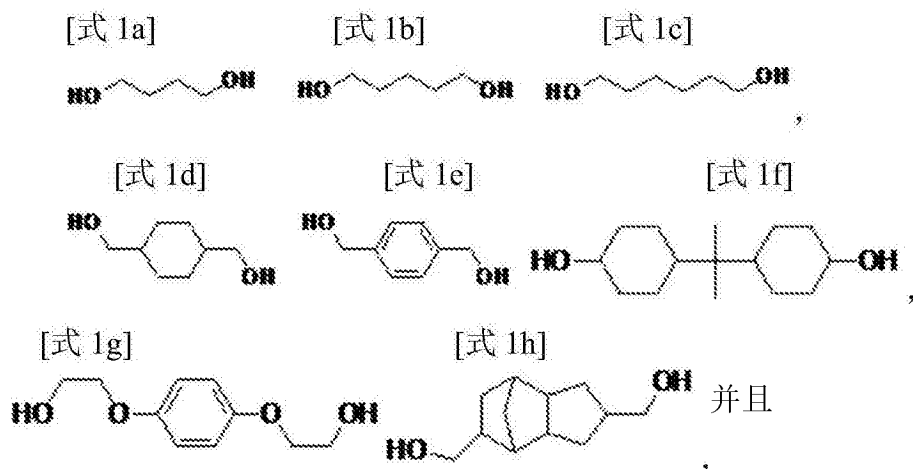


重复单元 $Z(O-)_a$ 中的 a 为2,且作为 $Z(O-)_2$ 的原料的 $Z(OH)_2$ 选自由式1d~1h组成的组:

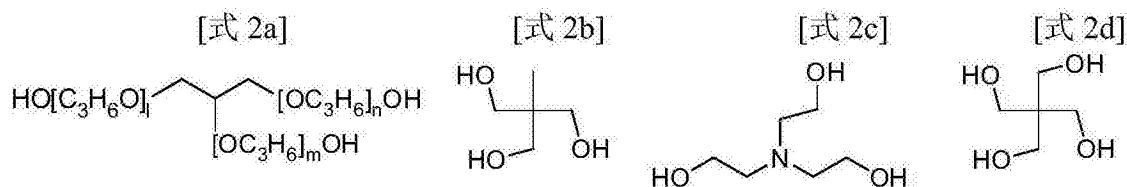


3. 如权利要求2所述的脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇,其中,作为重复单元 $-OAO-$ 的原料的 $HOAOH$ 是下述混合物:80摩尔%~95摩尔%的由式1a表示的二醇化合物和5摩尔%~20摩尔%的由式1b或1c表示的二醇化合物;并且 $Z(O-)_2$ 重复单元以相对于 $-OAO-$ 重复单元为5摩尔%~20摩尔%的量存在。

4. 如权利要求1所述的脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇,其中,作为重复单元 $-OAO-$ 的原料的 $HOAOH$ 选自由式1a~1h组成的组:



作为重复单元 $Z(O-)_a$ 的原料的 $Z(OH)_a$ 选自由式2a~2d组成的组:



在式2a中,分子量 M_n 为260, $1+m+n$ 为3。

5. 如权利要求4所述的脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇,其中,作为重复单元- OA_0 -的原料的 HOA_0H 是下述混合物:80摩尔%~95摩尔%的由式1a表示的二醇化合物和5摩尔%~20摩尔%的选自式1b~1h的二醇化合物;并且 $Z(O^-)_2$ 重复单元以相对于- OA_0 -重复单元为5摩尔%~20摩尔%的量存在。

6. 如权利要求5所述的脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇,其中,作为重复单元 $Z(O^-)_a$ 的原料的 $Z(OH)_a$ 是式2a表示的化合物。

7. 一种脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇,其包含- OA_0 -和 $Z(O^-)_a$ 作为重复单元,其中,重复单元- OA_0 -和 $Z(O^-)_a$ 经作为连接基的羰基(- $C(O)-$)和- $C(O)YC(O)-$ 连接,或与氢键合形成末端-OH基,所述末端-OH基的摩尔数为 $aZ \sim aZ + 0.2Z$,其中, Z 表示重复单元 $Z(O^-)_a$ 的摩尔数,其中, A 是具有取代基或不具有取代基的 C_3 - C_{60} 亚烷基或两种以上具有取代基或不具有取代基的 C_3 - C_{60} 亚烷基的组合, a 是2~4的整数,条件是,当 a 为2时, Z 是具有取代基或不具有取代基的 C_3 - C_{60} 亚烷基, Z 与 A 不同;当 a 为3时, Z 是具有取代基或不具有取代基的 C_3 - C_{60} 三价亚烷基;且当 a 为4时, Z 是具有取代基或不具有取代基的 C_4 - C_{60} 四价亚烷基;所述亚烷基的主链可以插入- O -、- N -或亚苯基;并且 Y 是具有取代基或不具有取代基的 C_5 - C_{20} 亚芳基、两种以上具有取代基或不具有取代基的 C_5 - C_{20} 亚芳基的组合、具有取代基或不具有取代基的 C_5 - C_{20} 杂亚芳基或两种以上具有取代基或不具有取代基的 C_5 - C_{20} 杂亚芳基的组合。

8. 如权利要求7所述的脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇,其中,作为重复单元- OA_0 -的原料的 HOA_0H 是式1a的化合物:

[式1a]



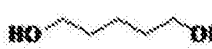
所述 $Z(O^-)_a$ 为 $Z(O^-)_2$,且

作为重复单元 $Z(O^-)_2$ 的原料的 $Z(OH)_2$ 选自由式1a~1h组成的组:

[式 1a]

[式 1b]

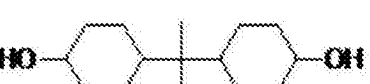
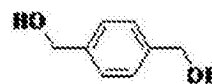
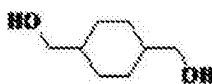
[式 1c]



[式 1d]

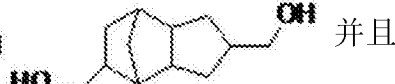
[式 1e]

[式 1f]



[式 1g]

[式 1h]



并且

作为连接基- $C(O)YC(O)-$ 的原料的 $HOC(O)YC(O)OH$ 选自邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯

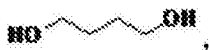
二甲酸。

9. 如权利要求8所述的脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇, 其中, $-C(O)YC(O)-$ 连接基以基于 $-OA0-$ 重复单元为5摩尔%~50摩尔%的量存在, 并且 $Z(O)_2$ 重复单元以相对于 $-OA0-$ 重复单元为5摩尔%~20摩尔%的量存在。

10. 如权利要求9所述的脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇, 其中, 作为连接基 $-C(O)YC(O)-$ 的原料的 $HOC(O)YC(O)OH$ 是间苯二甲酸或邻苯二甲酸。

11. 如权利要求7所述的脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇, 其中, 作为重复单元 $-OA0-$ 的原料的 $H0A0H$ 是式1a的化合物:

[式1a]



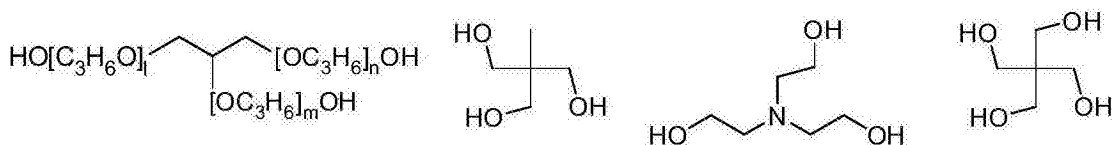
作为重复单元 $Z(O)_a$ 的原料的 $Z(OH)_a$ 选自由式2a~2d组成的组:

[式2a]

[式2b]

[式2c]

[式2d]



在式2a中, 分子量 M_n 为260, $1+m+n$ 为3, 并且

作为连接基 $-C(O)YC(O)-$ 的原料的 $HOC(O)YC(O)OH$ 选自邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。

12. 如权利要求11所述的脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇, 其中, $-C(O)YC(O)-$ 连接基以基于 $-OA0-$ 重复单元为5摩尔%~50摩尔%的量存在, 并且 $Z(O)_a$ 重复单元以相对于 $-OA0-$ 重复单元为5摩尔%~20摩尔%的量存在。

13. 如权利要求12所述的脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇, 其中, 作为连接基 $-C(O)YC(O)-$ 的原料的 $HOC(O)YC(O)OH$ 是间苯二甲酸或邻苯二甲酸, 并且作为重复单元 $Z(O)_a$ 的原料的 $Z(OH)_a$ 由式2a表示。

14. 一种用于制造权利要求1所述的脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇的方法, 其包括:

第一步: 在碱催化剂的存在下使 $H0A0H$ 与碳酸二甲基酯缩合, 同时除去甲醇以制备数均分子量为10000以上的脂肪族聚碳酸酯;

第二步: 使缩合产物与 $Z(OH)_a$ 酯交换;

其中, 在第一步中制得的聚合物链的摩尔数为第二步中添加的 $Z(OH)_a$ 的摩尔数的不到10%;

其中, A是具有取代基或不具有取代基的 C_3-C_{60} 亚烷基或两种以上具有取代基或不具有取代基的 C_3-C_{60} 亚烷基的组合, a是2~4的整数, 条件是, 当a为2时, Z是具有取代基或不具有取代基的 C_3-C_{60} 亚烷基, Z与A不同; 当a为3时, Z是具有取代基或不具有取代基的 C_3-C_{60} 三价亚烷基; 并且当a为4时, Z是具有取代基或不具有取代基的 C_4-C_{60} 四价亚烷基; 所述亚烷基的主链可以插入 $-O-$ 、 $-N-$ 或亚苯基。

15. 如权利要求14所述的方法, 其中, 所述碱催化剂由锂、钠或钾阳离子和通过 $H0-A-OH$ 的去质子化形成的烷氧基阴离子构成, 并且, 基于 $H0-A-OH$, 所述碱催化剂的用量为0.01摩尔%~0.1摩尔%。

16. 一种用于制造权利要求7所述的脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇的方法,其包括:

第一步:在碱催化剂的存在下使HOA₂OH、碳酸二甲基酯与MeOC(O)YC(O)OMe缩合,同时除去甲醇以制备数均分子量为10000以上的脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯;

第二步:使缩合产物与Z(OH)_a酯交换;

其中,A是具有取代基或不具有取代基的C₃-C₆₀亚烷基或两种以上具有取代基或不具有取代基的C₃-C₆₀亚烷基的组合,a是2~4的整数,条件是,当a为2时,Z是具有取代基或不具有取代基的C₃-C₆₀亚烷基;当a为3时,Z是具有取代基或不具有取代基的C₃-C₆₀三价亚烷基;且当a为4时,Z是具有取代基或不具有取代基的C₄-C₆₀四价亚烷基;并且Y是具有取代基或不具有取代基的C₅-C₂₀亚芳基、两种以上具有取代基或不具有取代基的C₅-C₂₀亚芳基的组合、具有取代基或不具有取代基的C₅-C₂₀杂亚芳基或两种以上具有取代基或不具有取代基的C₅-C₂₀杂亚芳基的组合。

17. 如权利要求16所述的方法,其中,所述碱催化剂由锂、钠或钾阳离子和通过HO-A-OH的去质子化形成的烷氧基阴离子构成,并且,基于HO-A-OH,所述碱催化剂的用量为0.01摩尔%~0.1摩尔%。

脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇和脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚碳酸酯大分子多元醇

技术领域

[0001] 本发明涉及脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇、脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚碳酸酯大分子多元醇以及该大分子多元醇的制造方法。更具体而言,本发明涉及能够用作聚氨酯原材料、涂料和润滑剂等的脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚碳酸酯大分子多元醇,以及该大分子多元醇的制造方法。

背景技术

[0002] 脂肪族聚碳酸酯是生物可降解的环境友好聚合物。对于脂肪族聚碳酸酯的量产而言,最合适的工艺是使碳酸二甲基酯(DMC)与二醇缩合。DMC曾经由有毒的碳酰氯制得。已经尝试开发使用一氧化碳或更为环境友好的二氧化碳代替碳酰氯来制造DMC的工艺。一氧化碳或二氧化碳的使用能够实现大规模、低成本生产DMC。文献中有多篇对DMC和二醇的缩合反应的报道。不过,缩合反应较慢并且在获得高分子量聚合物方面有限制。在这些情况下,当前制造的是分子量处于数千量级并具有末端-OH基的低聚大分子二醇,并且其仅有少量用作聚氨酯原料。

[0003] 全球范围内每年制造约1千万吨的聚氨酯。聚氨酯可以应用于热塑性塑料、热固性塑料和弹性体等。大多数用于聚氨酯生产的具有末端-OH基的大分子多元醇是聚醚类化合物,其通过环氧乙烷或环氧丙烷的开环聚合而获得。一些脂肪族聚碳酸酯二醇和脂肪族聚碳酸酯多元醇也用于聚氨酯生产。脂肪族聚碳酸酯二醇和脂肪族聚碳酸酯多元醇以相对极少的量使用,不过其已知具有良好的耐水解性,并对光和氧所致的降解有高抗性(EP 302712)。

发明内容

[0004] 发明要解决的技术问题

[0005] 本发明的目的在于提供一种脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇、脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚碳酸酯大分子多元醇以及该大分子多元醇的制造方法。

[0006] 本发明的一个方面提供了一种脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇,其包含-OA0-和Z(O-)_a作为重复单元,其中,所述重复单元-OA0-和Z(O-)_a经羰基(-C(O)-)连接基彼此连接,或与氢键合形成末端-OH基,所述末端-OH基的摩尔数为 $aZ \sim aZ + 0.2Z$ (其中,Z表示重复单元Z(O-)_a的摩尔数),其中,A是具有取代基或不具有取代基的C₃-C₆₀亚烷基或两种以上具有取代基或不具有取代基的C₃-C₆₀亚烷基的组合,a是2~4的整数,条件是,当a为2时,Z是具有取代基或不具有取代基的C₃-C₆₀亚烷基;当a为3时,Z是具有取代基或不具有取代基的C₃-C₆₀三价亚烷基;且当a为4时,Z是具有取代基或不具有取代基的C₄-C₆₀四价亚烷基。

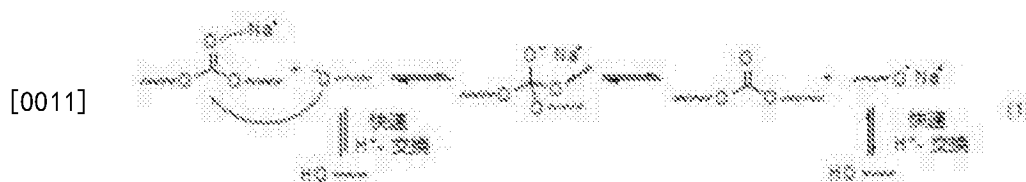
[0007] 如本文所用,术语“大分子二醇”是指其末端均由-OH封闭并且其聚合度为5~25的线性聚合物。术语“大分子多元醇”是指其末端均由-OH封闭并且其聚合度为5~25的支链聚合物。除非另有提及,否则术语“大分子多元醇”意在包括大分子二醇。

[0008] 本文所用的术语“烷基”意在包括直链、支链和环状烃基。术语“亚烷基”是指由烷

基衍生的二价基团。例如,亚烷基包括:亚甲基、亚乙基、亚异丁基、亚环己基、亚环戊基乙基、2-亚丙烯基和3-亚丁炔基。亚烷基的主链可以插入-O-或亚苯基。本文描述的“具有取代基或不具有取代基”表述中的术语“具有取代基”的意思是烃中的一个或多个氢原子可各自独立地由相同或不同的取代基替代。合适的取代基包括但不限于: $-R^a$ 、-卤素、 $-O^-$ 、 $=O$ 、 $-OR^b$ 、 $-SR^b$ 、 $-S^-$ 、 $=S$ 、 $-NR^cR^c$ 、 $=NR^b$ 、 $=N-OR^b$ 、三卤甲基、 $-CF_3$ 、 $-CN$ 、 $-OCN$ 、 $-SCN$ 、 $-NO$ 、 $-NO_2$ 、 $=N_2$ 、 $-N_3$ 、 $-S(O)_2R^b$ 、 $-S(O)_2NR^b$ 、 $-S(O)_2O^-$ 、 $-S(O)_2OR^b$ 、 $-OS(O)_2R^b$ 、 $-OS(O)_2O^-$ 、 $-OS(O)_2OR^b$ 、 $-P(O)(O^-)_2$ 、 $-P(O)(OR^b)(O^-)$ 、 $-P(O)(OR^b)(OR^b)$ 、 $-C(O)R^b$ 、 $-C(S)R^b$ 、 $-C(NR^b)R^b$ 、 $-C(O)O^-$ 、 $-C(O)OR^b$ 、 $-C(S)OR^b$ 、 $-C(O)NR^cR^c$ 、 $-C(NR^b)NR^cR^c$ 、 $-OC(O)R^b$ 、 $-OC(S)R^b$ 、 $-OC(O)O^-$ 、 $-OC(O)OR^b$ 、 $-OC(S)OR^b$ 、 $-NR^bC(O)R^b$ 、 $-NR^bC(S)R^b$ 、 $-NR^bC(O)O^-$ 、 $-NR^bC(O)OR^b$ 、 $-NR^bC(S)OR^b$ 、 $-NR^bC(O)NR^cR^c$ 、 $-NR^bC(NR^b)R^b$ 和 $-NR^bC(NR^b)NR^cR^c$,其中, R^a 选自由烷基、环烷基、杂烷基、杂环烷基、芳基、芳烷基、杂芳基和杂芳烷基组成的组; R^b 各自独立地是氢或 R^a , R^c 各自独立地是 R^b ,条件是两个 R^c 基团与其所连接的氮原子一起可以形成4元、5元、6元或7元杂环烷基,并且可以可选地包括1~4个相同或不同的选自由O、N和S组成的组中的其他杂原子。作为具体实例, $-NR^cR^c$ 意为包括 $-NH_2$ 、 $-NH$ -烷基、N-吡咯烷基和N-吗啉基。作为另一实例,具有取代基的烷基意为包括-亚烷基-O-烷基、-亚烷基-杂芳基、-亚烷基-杂环烷基、-亚烷基-C(O)OR^b、-亚烷基-C(O)NR^bR^b和 $-CH_2-CH_2-C(O)-CH_3$ 。所述一个或多个取代基与其所连接的原子一起可以可选地形成环,包括环烷基和杂环烷基。

[0009] 图1比较了现有的用于制造脂肪族聚碳酸酯大分子二醇的方法与本发明的用于制造脂肪族聚碳酸酯大分子二醇的方法。根据本发明的方法,脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇通过下述过程制造:使作为二醇的HOAOH与DMC在碱催化剂的存在下缩合同时除去甲醇,从而制得数均分子量为10000以上的脂肪族聚碳酸酯(第一步);以及用二醇、三醇或四醇化合物 $Z(OH)_a$ (其中a为2~4的整数)对该高分子量缩合产物进行酯交换(第二步)。在第二步中,酯交换在第一步中使用的催化剂的存在下根据反应式1图示的机理进行,并在180℃~190℃的缩合温度下快速推进而在数小时内达到平衡。平衡表明,反应式1中所示的重复单元-OAO-和 $Z(O^-)_a$ 无规地分布在聚合物链之中或之间。

[0010] (反应式1)



[0012] 图2显示了大分子二醇的链分布,其中,在第二步中使用作为切断材料的二醇化合物 $Z(OH)_2$ 进行酯交换后,重复单元-OAO-和 $Z(O^-)_2$ 无规分布。最终的大分子二醇的聚合度(DP)通过将重复单元-OAO-和 $Z(O^-)_2$ 的总摩尔数 $N+Z$ 除以第一步中形成的聚合物链的摩尔数与第二步中添加的二醇化合物 $Z(OH)_2$ 的摩尔数 Z 之和而算出。当第一步中制得的聚合物具有足够高的分子量时,第一步中形成的聚合物链的摩尔数 N/n 与第二步中添加的二醇化合物 $Z(OH)_2$ 的摩尔数 Z 相比是微不足道且可忽略的,因而,DP可以定义为 $(N+Z)/Z$ 。从统计学角度来看,当DP表达为与 $(N+Z)/Z$ 近似的自然数a时,包含 $kZ(O^-)_2$ 重复单元的链的数目的几率 f_k 可表示为 ${}_aC_k(1-1/a)^{a-k}(1/a)^k$ 。例如,实施例1~9中制造的大分子二醇的 f_k 值可以如下计算。高分子量脂肪族碳酸酯由111mmol的HOAOH以约90%的收率制得。因此,N为约100。在

第二步中添加16.7mmol的Z(OH)₂作为切断剂。因此,DP(即a)经计算为约7((100+16.7)/16.7)。在这种情况下,不具有Z(O-)₂单元的链数目的机率f₀、具有一个Z(O-)₂单元的链数目的机率f₁、具有两个Z(O-)₂单元的链数目的机率f₂、具有三个Z(O-)₂单元的链数目的机率f₃和具有四个Z(O-)₂单元的链数目的机率f₄分别经计算为35%、40%、19%、5.3%和0.9%。从另一角度来看,在切断过程中-OH基的总摩尔数保持不变。也就是说,第二步中初始添加的Z(OH)₂中的-OH基的总数与最终的大分子二醇中的-OH基的数目相同(也就是,Σx_k=Z)。所添加的Z(OH)₂的摩尔数应当与最终的大分子二醇中包含的Z(O-)₂单元的摩尔数相等(也就是说,Σk·x_k=Z)。由两个等式可以得出f₀=f₂+2f₃+3f₄+...。当将实施例1~9中获得的f_k值代入其中时,满足该等式。

[0013] 在第二步中,可以添加三醇化合物Z(OH)₃作为酯交换用切断剂。作为反应的结果,获得了下述大分子多元醇,其中重复单元-OA0-和Z(O-)₃无规地分布在聚合物链之中或之间。大分子多元醇的链的统计分布也可以按照与大分子二醇(图3)相同的方式推出。

[0014] 本发明基于在碱催化剂的存在下制造高分子量脂肪族聚碳酸酯的技术。用于制造分子量为数万量级的脂肪族聚碳酸酯的有效技术的开发仍处于早期阶段。图2和3示出的等式基于以下假定:第一步中制得的聚合物的DP极高,由此切断前的聚合物链的摩尔数与第二步中添加的Z(OH)₂的摩尔数Z相比极小,可忽略不计。如果第一步中制得的聚合物的DP不高,则切断前的聚合物链的摩尔数与第二步中添加的Z(OH)₂的摩尔数Z相比不可忽略。最终大分子多元醇链的摩尔数是切断前的第一步中的聚合物链的摩尔数(即N/n)与第二步中添加的Z(OH)₂的摩尔数之和。这导致最终大分子多元醇中的不具有Z(O-)_a单元的链数目x₀因切断前聚合物链的摩尔数而增大。通常,不具有Z(O-)_a单元的大分子二醇链是高度结晶性的,这将使最终产物呈蜡状,或引起油状的最终产物结晶,使得最终产物悬浮。呈蜡状或悬浮油状的大分子多元醇并不适合用作聚氨酯原材料、涂布剂或润滑剂。另一缺点是线性聚合物链不能参与交联。

[0015] 本发明的特征在于,由于切断前在第一步中制得的聚合物具有足够高的分子量,聚合物链的摩尔数(即,图2和3中的N/n)与第二步中添加的切断剂的摩尔数(即,图2和3中的Z)相比是可忽略不计的(<10%)。在此种特殊的情况中,可得出以下等式:

[0016] 1) 通过切断具有无穷大DP的聚合物而制得的大分子多元醇的DP, a = (Z+N)/Z;

[0017] 2) 通过切断DP为n的聚合物而制得的大分子多元醇的DP, a' = (Z+N)/(Z+N/n);

[0018] 3) 当聚合物链的摩尔数N/n是切断剂的摩尔数Z的十分之一时,即N/n = (1/10)Z时, a' = (Z+N)/(Z+N/n) = (Z+N)/(Z+0.1Z) = (10/11)a;

[0019] 4) 当聚合物链的摩尔数N/n是切断剂的摩尔数Z的十分之一时,即N/n = (1/10)Z时,基于等式1)~3)可满足关系n = 10(N/Z) = 10(a-1) = 10[(10/11)a'-1]。

[0020] 所关注的大分子多元醇的DP(即a')为5~20(见下文)。在以上等式中,当a'为5时,n为35。也就是说,切断前的聚合物的DP比切断后的最终大分子多元醇的DP大7倍。当a'为20时,n为171。也就是说,切断前的聚合物的DP比切断后的最终大分子多元醇的DP高约8.5倍。换言之,当切断前的聚合物的DP比切断后的最终大分子多元醇的DP大至少7倍时,切断前在第一步中制得的聚合物链的摩尔数(即,图2和3中的N/n)与第二步中添加的切断剂的摩尔数(即图2和3中的Z)相比是可忽略不计的(<10%)。假设切断剂的分子量与切断前的聚合物的重复单元的分子量大致相同,则当切断前的聚合物的分子量比切断后的大分子多元醇的

分子量高约10倍时,可充分满足上述关系。参照下文实施例部分中的表1~3,切断前的聚合物的分子量比大分子多元醇的分子量高10倍。

[0021] 更理想的是,切断前的聚合物链的摩尔数相对于切断剂的摩尔数为小于5%。也就是说,当 $N/n = (1/20)Z$ 时,基于上述等式可满足关系: $n = 20(N/Z) = 20(a-1) = 10[(20/21)a' - 1]$ 。当 a' 为5时, n 为75,这表明切断前的聚合物的DP比切断后的最终大分子多元醇的DP大15倍。当 a' 为20时, n 为360,这表明切断前的聚合物的DP比切断后的最终大分子多元醇的DP大18倍。假设切断剂的分子量与切断前的聚合物的重复单元的分子量大致相同,则切断前的聚合物的分子量比切断后的最终大分子多元醇的分子量高约20倍以上就足够了。在下文实施例部分中,大多数切断前的聚合物具有比大分子多元醇高至少20倍的分子量。

[0022] 通过使用 $Z(OH)_a$ 切断高分子量聚合物而制得的最终大分子多元醇的末端大多以-OH封闭。此种切断是本发明的特征。如果切断前的聚合物的分子量不足够高,则该聚合物中包含的封端基团的摩尔数与 $Z(OH)_a$ 中-OH的摩尔数相比并非可忽略不计的,结果,相当数量的包含在该聚合物中的封端基团将保留在最终的大分子多元醇中。在第一步中,DMC与作为二醇的HOAOH的缩合反应将提供以-OH和-C(O)OCH₃封端的脂肪族聚碳酸酯。在末端-OH基过量存在的情况下,缩合反应在主要除去二醇的同时进行。不过,反应速率很慢并且收率也较低,使得难以获得高分子量的聚合物(见图1的(a))。基于此种缩合反应,已报道了一种用于直接制造大分子多元醇的方法(EP0302712B1)。根据此方法,添加大量(1摩尔%)的Na作为催化剂来促进该缩合反应。由于该相当大量的催化剂,应当将反应产物溶解于二氯甲烷中,并通过用稀酸水溶液洗涤而中和。已经进行许多尝试来在除去DMC的同时制备以过量-C(O)OCH₃基封端的高分子量聚合物。不过,在聚合物的分子量增大至一定程度后,反应速率大大降低,导致聚合物的分子量的增大有限。基于此种方法,Sivaram等报道了通过使用1,3-二苯氧基四正丁基二锡氧烷作为催化剂使DMC与各种二醇(如,1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇和1,4-双(羟甲基)环己烷)缩合,从而制备重均分子量为6,000~8,000的聚合物(Polymer第36卷,4851-4854,1995)。美国专利第5,171,830号公开了一种通过使用叔胺或烷基铵盐作为催化剂使DMC与多种二醇缩合,从而制备分子量为2,400左右的脂肪族聚碳酸酯的方法。根据最近的报道,已经尝试通过使用1-正丁基-3-甲基咪唑鎓-2-羧酸盐(1摩尔%)作为催化剂使各种二醇与DMC缩合来合成脂肪族聚碳酸酯(Polym.Chem.,2012,3,1475)。不过,脂肪族聚碳酸酯的数均分子量不高于6,700。Chuncheng Li等报道了通过使用TiO₂/SiO₂/聚(乙烯基吡咯烷酮)混合物作为固体催化剂使DMC与1,4-丁二醇缩合来制备数均分子量为数万的脂肪族聚碳酸酯(Polym Int 2011;60:1060-1067;Journal of Macromolecular Science,Part A:Pure and Applied Chemistry(2011)48,583-594)。这些已报道的方法均需要在制备聚合物后通过洗涤除去催化剂。由于通过这些方法制得的聚合物都具有末端-C(O)OCH₃基,对分子量并非相当高的聚合物的切断将导致制得包含相当数量的末端-C(O)OCH₃基的大分子多元醇,其并不适合用作聚氨酯原料。相反,本发明的方法的特征在于,在主要除去甲醇的同时由二醇和DMC制得具有极高分子量的聚合物(其中-OH和-OCH₃以约1:1的比率存在),然后切断为大分子多元醇(图1的(b))。通过切断高分子量聚合物,切断前的聚合物中的封端基团的摩尔数可以极大地降低至可忽略不计的水平,由此制得末端基团主要为-OH基的大分子多元醇。

[0023] 在完成二醇单体的脱水后,制得-OH和-OCH₃以约1:1的比率存在的低聚物,然后进

行缩合。这能够显著地提高反应速率。因此,即便在存在少量的碱催化剂的情况下,也能够制得高分子量脂肪族聚碳酸酯(图1的(b))。该缩合催化剂可以用于随后的切断反应而不需要除去。碱催化剂可以包括锂、钠或钾阳离子,并且其用量基于HOAOH可以是0.01摩尔%~0.1摩尔%,优选为0.02摩尔%~0.05摩尔%。过量催化剂的存在可能对分子量的增大具有负面影响。随着反应进行,催化剂可能参与其中,并可能影响最终大分子二醇和多元醇的物理性质。同时,催化剂以小于0.01摩尔%的量存在将不会导致反应速率增大使得难以制备高分子量聚合物。由于在缩合完成后添加的HO-A-OH大多合并入聚合物链中,HOAOH与最初添加的催化剂的摩尔比和最终大分子多元醇中的-OAO-单元与催化剂的摩尔比之间没有明显的变化。

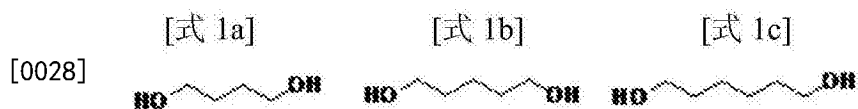
[0024] 使用少量的催化剂还避免了除去在反应完成后剩余的催化剂的必要。最终大分子多元醇中存在的最初添加的催化剂是由碱金属阳离子与封端基团的烷氧基阴离子构成的盐。尽管碱催化剂保持为未被除去或未被中和,但其不会在室温下改变最终的大分子多元醇,因而其可以应用于聚氨酯生产而无需去除。由于与二氯化二丁基锡或叔胺盐酸盐的反应,催化剂可以转化为二丁基锡化合物或叔胺,其是常用的聚氨酯生产用催化剂。最初添加的碱催化剂的总量也可以用于氨基甲酸酯生产。作为另选,可以中和一部分碱催化剂,且其剩余的部分可以用作聚氨酯生产用催化剂。碱催化剂可以使用三聚氰胺苯基膦酸酯或酰卤进行中和。

[0025] 如图1(a)所示的常规方法,用于直接制造脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇的方法在EP 302712、EP 2,036,937和EP 798,328中已知。不过,该已知的方法并不适于通过切断高分子量聚合物制造本发明要求保护的大分子多元醇,其中,末端-OH基的摩尔数为 $aZ \sim aZ + 0.2Z$ (其中Z表示作为重复单元的Z(O-)_a的摩尔数)。根据该常规方法,在制造大分子多元醇的过程中,缩合反应在除去副产物甲醇的同时进行。不过,参与缩合反应的DMC与甲醇一起被馏除,使其难以根据最初添加的反应物的组成来控制最终产物的分子量。在根据该常规方法通过HOAOH和Z(OH)_a与DMC的缩合制造大分子多元醇的情况下,-OH基的最初摩尔数对应于Z(OH)_a的摩尔数Z与a的乘积和HOAOH的摩尔数与2的乘积之和。随着缩合反应进行,-OH的摩尔数下降并接近aZ。当使缩合反应进一步进行时,-OH的摩尔数下降至低于aZ。此时,许多支化的聚合物链开始相互交联,导致分子量剧烈增大,并使缩合产物最终胶凝化。当末端-OH基的数目接近 $aZ \sim aZ + 0.2Z$,更优选 $aZ + 0.1Z$ 时,在一系列连续的缩合过程中,实用中将难以淬灭反应(参见比较例1)。经酯交换切断而制得的大分子多元醇的链分布(其是本发明的特征)可以由统计分析精确预测(图2和3),而通过缩合制得的大分子多元醇的链分布不容易通过统计分析预测。

[0026] 与本发明的方法相似,1992年9月1日公布的US 5,143,997公开了一种通过使聚碳酸酯二醇与三羟甲基丙烷(作为三醇化合物)或季戊四醇(作为四醇化合物)进行酯交换来制造聚碳酸酯多元醇的方法。在切断前,大分子二醇的数均分子量低至2000,并以-OH封端。也就是说,大分子多元醇通过图1(a)所示的方法制得,并被切断为具有较低分子量(≤ 1000)的大分子多元醇,其适合用作聚氨酯原料。具体而言,通过在钛酸四丁酯((nBuO)₄Ti)作为催化剂的存在下使数均分子量为2000的聚(碳酸六亚甲基酯)二醇与三羟甲基丙烷(CH₃C(CH₂OH)₃)或季戊四醇(C(CH₂OH)₄)在220℃进行酯交换8小时,来制得数均分子量为500~1000的聚(碳酸六亚甲基酯)多元醇。切断前的聚碳酸酯二醇使用基本上相同摩尔数的季

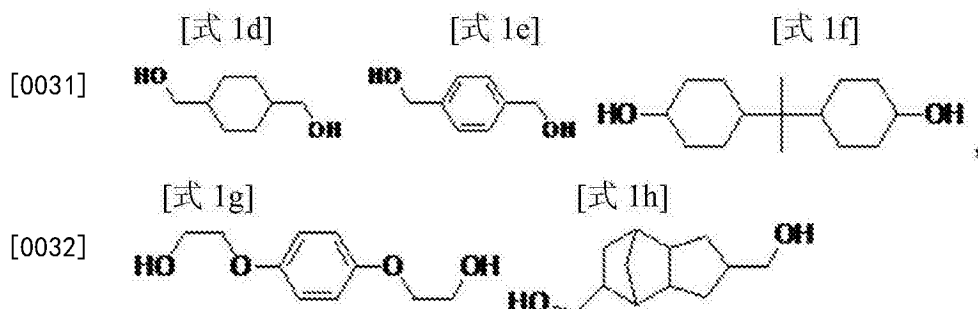
戊四醇($C(CH_2OH)_4$)作为切断剂进行切断,从而制造分子量为1000的大分子多元醇。此时,末端-OH基的摩尔数为 $4Z+2Z$ (其中, Z 表示季戊四醇的摩尔数),其超出了本发明要求保护的范围($4Z+0.2Z$)。在此情况下,相当数量的仅包含单元-OAO-而非单元 $Z(O-)_a$ 的聚合物链将存在于大分子多元醇中,并作为晶体析出在最终产物中。此种结晶使得最终产物呈蜡状或悬浮油状(比较例2)。1摩尔的分子量为2000的聚碳酸酯二醇与4摩尔的季戊四醇的酯交换将得到分子量为500的大分子多元醇。在此情况中,末端-OH基的摩尔数为 $4Z+0.5Z$ (其中, Z 表示季戊四醇的摩尔数),其超出了本发明要求保护的范围($4Z+0.2Z$)。本发明的方法与现有技术的区别在于,将高分子量聚合物切断为具有较宽分子量分布的大分子多元醇,使最终产物中不含切断剂的链的数目最小化,并且使用的催化剂种类不同。

[0027] 具体而言,本发明提供了一种脂肪族聚碳酸酯大分子二醇,其中,作为重复单元-OAO-的原料的H0A0H选自由式1a~1c组成的组:



[0029] 重复单元 $Z(O-)_a$ 为 $Z(O-)_2$ (即 a 为2),且

[0030] 作为 $Z(O-)_2$ 的原料的 $Z(OH)_2$ 选自由式1d~1h组成的组:



[0033] 式1a~1h的二醇化合物目前以工业规模制备并正在使用中。

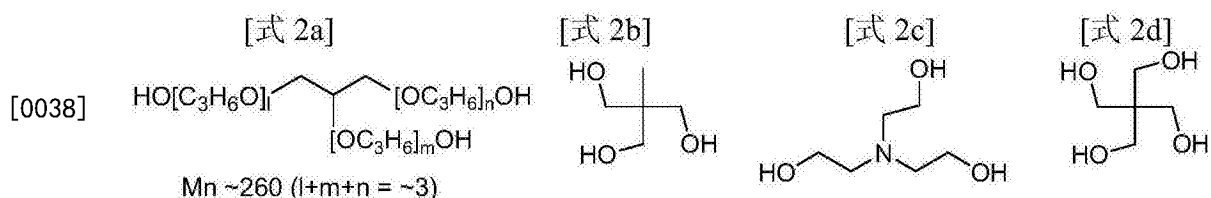
[0034] 更具体而言,作为重复单元-OAO-的原料的H0A0H是下述混合物:80摩尔%~95摩尔%的由式1a表示的1,4-丁二醇和5摩尔%~20摩尔%的由式1b或1c表示的 二醇化合物;且 $Z(O-)_2$ 重复单元以相对于-OAO-重复单元为5摩尔%~20摩尔%的量存在。由于其价格低廉,将1,4-丁二醇作为二醇化合物使用能够高度经济地制造大分子多元醇。1,4-丁二醇是制造生物可降解性聚合物所必需的重要化合物。近来已经建立了在工业上由煤制造1,4-丁二醇的其他工厂。通过生物质发酵制造1,4-丁二醇的工艺目前正在积极地开发中。不过,基于1,4-丁二醇的脂肪族聚碳酸酯多元醇的使用仍不足,因为使用1,4-丁二醇作为主要成分制得的聚碳酸酯二醇是高结晶性的,其致使最终产物呈蜡状。当通过图1(a)所示的常规缩合工艺制造大分子多元醇时,作为副产物的甲醇需要去除。不过,由于1,4-丁二醇的低沸点和高极性,难以选择性地除去甲醇。因此,图1(a)所示的缩合工艺不适于制造大分子多元醇。出于这些原因,尽管1,4-丁二醇价格低廉,使用1,4-丁二醇作为主要成分的大分子多元醇的开发仍不令人满意。1,6-己二醇目前用作脂肪族聚碳酸酯二醇的主要原料,但其与1,4-丁二醇相比较为昂贵。

[0035] 通过本发明的方法制得的大分子多元醇的分子量(即DP)随添加的切断剂的量而变化。当 $Z(O-)_2$ 重复单元相对于-OAO-重复单元以5摩尔%的量存在时,最终的大分子二醇

或大分子多元醇的DP为21(=105/5)。同时,当Z(O-)₂重复单元相对于-OAO-重复单元以20摩尔%的量存在时,最终的大分子二醇或大分子多元醇的DP为6(=120/20)。在此范围内,最终产物适合用作聚氨酯原料、涂布材料或润滑剂等。

[0036] 通过使1,6-己二醇、1,5-戊二醇和1,4-丁二醇中的一种与DMC缩合而获得的脂肪族聚碳酸酯二醇为结晶固体的形式。出于此种原因,脂肪族聚碳酸酯二醇作为聚氨酯原料并不理想(Journal of Applied Polymer Science,第111卷,217-227(2009))。粘稠状大分子二醇通常用作聚氨酯生产用原料。该原料常常通过使两种以上二醇的混合物与DMC缩合而获得(EP 302712;US 2010/0292497A1)。在下文的实施例5、6、8和9中,使用廉价的1,4-丁二醇作为主要成分和5摩尔%~20摩尔%的另一种二醇来制备高分子量脂肪族聚碳酸酯,该聚碳酸酯随后用另一种二醇Z(OH)₂作为切断剂进行切断,从而制得存在三种重复单元的大分子二醇。二醇的使用增大了最终产物可能呈粘稠状的可能性。

[0037] 本发明还提供了一种支化的脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇,其中,作为重复单元-OAO-的原料的HOAOH选自由式1a~1h组成的组,且作为重复单元Z(O-)_a的原料的Z(OH)_a选自由式2a~2d组成的组:



[0039] 支化的大分子多元醇在氨基甲酸酯生产过程中是可交联的,由此能够用作重要的硬质泡沫或涂布剂的原料。

[0040] 出于上述原因,脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇是有商业吸引力的,其中,作为重复单元-OAO-的原料的HOAOH是80摩尔%~95摩尔%的1,4-丁二醇与5摩尔%~20摩尔%的选自由1b~1h组成的组中的二醇的混合物,且Z(O-)_a重复单元以相对于-OAO-重复单元为5摩尔%~20摩尔%的量存在。

[0041] 式2a的切断剂Z(OH)_a是商业上最为常用的化合物。使用该化合物进行切断有利于粘性材料的制造(实施例22~35)。

[0042] 本发明的另一方面提供了一种脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇,其包含-OAO-和Z(O-)_a作为重复单元,其中,重复单元-OAO-和Z(O-)_a经作为连接基的羰基(-C(O)-)和-C(O)YC(O)-连接,或与氢键合形成末端-OH基,其中,A是具有取代基或不具有取代基的C₃-C₆₀亚烷基或两种以上具有取代基或不具有取代基的C₃-C₆₀亚烷基的组合,a是2~4的整数,条件是,当a为2时,Z是具有取代基或不具有取代基的C₃-C₆₀亚烷基;当a为3时,Z是具有取代基或不具有取代基的C₃-C₆₀三价亚烷基;且当a为4时,Z是具有取代基或不具有取代基的C₄-C₆₀四价亚烷基;且Y是具有取代基或不具有取代基的C₅-C₂₀亚芳基、两种以上具有取代基或不具有取代基的C₅-C₂₀亚芳基的组合、具有取代基或不具有取代基的C₅-C₂₀杂亚芳基或两种以上具有取代基或不具有取代基的C₅-C₂₀杂亚芳基的组合。

[0043] 尚没有关于-OAO-重复单元经羰基(-C(O)-)和-C(O)YC(O)-无规地连接的脂肪族聚碳酸酯-芳香族聚酯共聚物的报道。本发明的大分子多元醇通过以下方式制得:以与常规方法相似的方式制备高分子量脂肪族聚碳酸酯,向脂肪族聚碳酸酯添加芳香族二酯以制备脂肪族聚碳酸酯和芳香族聚酯的无规共聚物,并使用Z(OH)_a切断该无规共聚物。该脂肪族

聚碳酸酯-芳香族聚酯大分子多元醇是具有如图2和3中所分析的链分布的结构新型化合物。

[0044] 考虑到原料的价格,下述脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇在商业上是经济的,其中,作为重复单元-OA0-的原料的HOAOH是1,4-丁二醇,重复单元 $Z(O-)_a$ 中的a为2,作为重复单元 $Z(O-)_2$ 的原料的 $Z(OH)_2$ 选自由式1a~1h组成的组,作为连接基-C(O)YC(O)-的原料的HOC(O)YC(O)OH选自邻苯二甲酸、间苯二甲酸和对苯二甲酸。

[0045] 当-C(O)YC(O)-连接基以基于-OA0-重复单元为5摩尔%~50摩尔%的量存在时,容易合成大分子多元醇。同时,当 $Z(O-)_2$ 重复单元以基于-OA0-重复单元为5摩尔%~20摩尔%的量存在时,大分子多元醇的DP优选处于适用于聚氨酯、涂料和润滑剂的范围内。

[0046] 作为连接基-C(O)YC(O)-的原料的连接体HOC(O)YC(O)OH优选为间苯二甲酸或对苯二甲酸,因为可容易获得粘稠形式的最终产物(实施例37~39)。

[0047] 当作为重复单元 $Z(O-)_a$ 的原料的 $Z(OH)_a$ 选自由式2a~2d组成的组时,大分子多元醇可以是支化的。支化的大分子多元醇适合用作交联性聚氨酯原料。

[0048] 本发明还提供了一种用于制造脂肪族聚碳酸酯大分子多元醇的方法。具体而言,本发明的方法包括在碱催化剂的存在下使HOAOH与DMC缩合,同时除去甲醇以制备数均分子量为10000以上的脂肪族聚碳酸酯(第一步),并使缩合产物与 $Z(OH)_a$ 酯交换(第二步)。在这一点上,US 5,143,997和US 8,344,092描述了下述方法:其中,通过使用三醇或四醇化合物进行酯交换,将具有2000的低分子量(Mn)的脂肪族聚碳酸酯二醇切断为具有更低分子量($Mn < 1000$)的大分子多元醇。这些方法使用四烷氧基钛化合物作为酯交换催化剂。

[0049] 本发明的方法与已知方法的区别在于,所使用的碱催化剂较为简单。本发明的方法的优势在于,在第一步中使用的用于制备高分子量脂肪族聚碳酸酯的催化剂可继续使用而无需去除,代替添加新的碱催化剂。本发明的方法与已知方法的区别还在于,对分子量为10,000以上的脂肪族聚碳酸酯进行酯交换反应。对脂肪族聚酯的数均分子量的上限没有特别限制。例如,脂肪族聚碳酸酯的数均分子量可以是10000~200000,优选为10000~100000。

[0050] 碱催化剂由锂、钠或钾阳离子和通过HO-A-OH的去质子化形成的烷氧基阴离子构成。基于HO-A-OH,碱催化剂的用量为0.01摩尔%~0.1摩尔%。在以上限定的范围内使用碱催化剂在经济上是可取的,并适于在第一步中制备高分子量聚合物。

[0051] 本发明还提供了一种用于制造脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子多元醇的方法,其包括在碱催化剂的存在下使HOAOH、DMC与MeOC(O)YC(O)OMe缩合,同时除去甲醇以制备数均分子量为10000以上的脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯(第一步),并使缩合产物与 $Z(OH)_a$ 酯交换(第二步)。

[0052] 本发明的效果

[0053] 根据本发明的方法,可制得分子量为10000以上的脂肪族聚碳酸酯或脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯,并且通过使用各种醇化合物($Z(OH)_a$)作为切断剂进行酯交换来对该高分子量聚合物或共聚物进行链切断,从而制得具有较低分子量的大分子多元醇。大分子多元醇具有可精确控制的分子量和可预测的独特的聚合物链分布。本发明的大分子多元醇的特征在于,末端-OH基的摩尔数独特地处于 $aZ \sim aZ + 0.2Z$ 的范围内(其中,Z表示切断剂 $Z(OH)_a$ 的摩尔数)。切断使得大分子多元醇能够具有各种结构和组成,增大了大分子多元醇

可以用作聚氨酯原料、涂料或润滑剂等的可能性。

附图说明

[0054] 图1比较了(a)用于制造脂肪族聚碳酸酯大分子二醇的常规方法与(b)本发明的用于制造脂肪族聚碳酸酯大分子二醇的方法。

[0055] 图2显示了使用二醇作为切断剂而获得的大分子二醇的链的统计分布。

[0056] 图3显示了使用三醇作为切断剂而获得的大分子二醇的链的统计分布。

具体实施方式

[0057] 将参照下述实施例(包括比较例)详细阐述本发明的效果。不过,这些实施例仅出于说明目的而提供,而不意在限制本发明的范围。钠与1,4-丁二醇反应并溶解于其中,然后向其中添加邻苯二甲酰氯。邻苯二甲酰氯的用量为0.25当量/当量钠。在80℃搅拌过夜后,混合物在0.15mmHg的真空下于120℃蒸馏,以获得无水1,4-丁二醇。

[0058] 实施例1~9:式1a(以及可选的式1b或式1c)与DMC的缩合以及缩合产物随后用式1d~1h中的一种进行切断

[0059] 第一步:将1,4-丁二醇(式1a)和可选的1,5-戊二醇(式1b)或1,6-己二醇(式1c)置于三颈烧瓶中,使得总摩尔数为111mmol。如表1所示,1,5-戊二醇或1,6-己二醇的用量为0~10摩尔%。将NaH(0.056mmol,0.05摩尔%)添加到烧瓶中形成 $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{O}^-\text{Na}^+$,并随后向其中添加15.7g(174mmol)碳酸二甲基酯。在烧瓶的一个颈上连接机械搅拌器,在烧瓶的另一颈上连接配备有真空管和氮气管的歧管,并在烧瓶的剩余一个颈上连接蒸馏单元。在将反应烧瓶浸入120℃恒温槽后,进行反应1小时,同时在环境压力下馏除所形成的甲醇和一部分DMC。在190℃的升高温度和570mmHg的减压下除去挥发物0.5小时、在380mmHg进行1小时以及在190mmHg进行2小时的情况下,反应继续进行总共3.5小时。然后,在0.3mmHg的高真空下(该高真空使用真空泵保持)除去挥发物的情况下,使反应在190℃再进行2小时。

[0060] 第二步:使用选自式1b~1h的二醇作为切断剂。将切断剂添加到第一步中获得的缩合产物中。基于最初添加的二醇,切断剂的用量为15摩尔%(16.7mmol)。反应进行3小时,同时从190℃缓慢冷却至150℃。在反应开始的10分钟内,观察到反应混合物的粘度有显著的降低。由于该反应,缩合产物由切断剂切断。实验结果汇总于表1中。

[0061] 表1:式1a(和可选的式1b或1c)与DMC的缩合产物用式1b~1h中的一种切断时获得的实验结果

[0062]

	HOAOH	切断剂, Z(OH) ₂ (15 摩尔%)	收率 ^a (%)	切断前-M _n (M _w /M _n) ^b	切断后-M _n (M _w /M _n) ^b	T _g (°C) ^c	1 天后状 态	7 天后状 态
实施例 1	1a	1b	81	90000 (1.71)	2400 (1.70)	-12	蜡状	蜡状
实施例 2	1a	1c	88	89000 (1.82)	2000 (1.70)	-12	蜡状	蜡状
实施例 3	1a	1d	88	40000 (1.56)	1800 (1.57)	-48	透明油状	轻微悬浮
实施例 4	1a	1e	91	58000 (1.63)	2000 (1.56)	-45	透明油状	蜡状
实施例 5	1a+1b (90:10)	1e	90	54000 (1.56)	1900 (1.60)	-48	透明油状	透明油状
实施例 6	1a+1c (90:10)	1e	83	66000 (1.62)	1900 (1.60)	-49	透明油状	透明油状
实施例 7	1a+1c (90:10)	1f	89	64000 (1.78)	2000 (1.62)	-31	蜡状	蜡状
实施例 8	1a+1c (90:10)	1g	91	79000 (1.59)	2200 (1.65)	-40	橙色油状	橙色油状
实施例 9	1a+1c (90:10)	1h	93	77000 (1.63)	2200 (1.60)	-38	透明油状	透明油状

[0063] ^a由所获得的缩合产物的实际质量相对于缩合产物的理论最大质量计算出的值；^b通过GPC基于聚苯乙烯标样在40℃的THF中测得的值；^c通过DSC测得的玻璃化转变温度。

[0064] 表1的结果验证了脂肪族聚碳酸酯大分子二醇的制造,并显示出,通过切断,缩合产物的分子量减小至至少1/10,更优选减小至1/20(这是本发明的特征),并且大多数大分子多元醇以油状形式获得(其部分为蜡状形式)。特别是,当式1a和式1b或1c的二醇组合使用时,而非单独使用式1a的二醇作为HOAOH时,可容易获得油状大分子二醇。

[0065] 实施例10~21:式1a(和可选的式1c)与DMC的缩合以及缩合产物随后用式2a~2d中的一种进行切断

[0066] 重复实施例1~9的第一步。

[0067] 重复实施例1~9的第二步,不同之处在于使用选自式2a~2d的二醇作为切断剂。实验结果汇总于表2中。

[0068] 表2:式1a(和可选的式1c)与碳酸二甲基酯的缩合产物用式2a~2d中的一种切断时获得的实验结果

[0069]

	HOAO H	切断剂, Z(OH) _a (15 摩尔%)	收率 ^a (%)	切断前- M _n (M _w /M _n) ^b	切断后- M _n (M _w /M _n) ^b	T _g (°C) ^c	1 天后状 态	7 天后状 态
实施例 10	1a	2a	81	69000 (1.62)	2200 (1.81)	-49	蜡状	蜡状
实施例 11	1a	2b	86	43200 (1.58)	2100 (1.96)	-45	蜡状	蜡状
实施例 12	1a	2c	85	49900 (1.54)	2000 (1.84)	-57	蜡状	蜡状
实施例 13	1a	2d	82	50000 (1.61)	1300 (1.71)	-41	蜡状	蜡状
实施例 14	1a+1c (95:5)	2a	81	53000 (1.43)	2100 (1.85)	-50	透明油状	蜡状
实施例 15	1a+1c (95:5)	2b	87	87000 (1.63)	2200 (1.87)	-48	透明油状	悬浮油状
实施例 16	1a+1c (95:5)	2c	84	50000 (1.72)	1000 (1.31)	-69	黄色油状	黄色油状
实施例 17	1a+1c (95:5)	2d	89	39000 (1.58)	2500 (1.93)	-44	透明油状	悬浮油状
实施例 18	1a+1c (90:10)	2a	93	65000 (1.62)	2300 (1.84)	-58	透明油状	透明油状
实施例 19	1a+1c (90:10)	2b	85	50000 (1.53)	2400 (1.83)	-51	透明油状	透明油状
实施例 20	1a+1c (90:10)	2c	82	21200 (1.59)	1800 (1.88)	-62	黄色油状	黄色油状
实施例 21	1a+1c (90:10)	2d	73	50200 (1.73)	1800 (1.75)	-48	悬浮油状	悬浮油状

[0070] ^a由所获得的缩合产物的实际质量相对于缩合产物的理论最大质量计算出的值；^b通过GPC基于聚苯乙烯标样在40℃的THF中测得的值；^c通过DSC测得的玻璃化转变温度。

[0071] 表2的结果揭示了，高分子量脂肪族聚碳酸酯用式2a~2d的切断剂进行切断能够制造具有较低分子量的大分子多元醇。切断前在第一步中制得的聚合物经确认具有比切断后制得的大分子多元醇高至少10倍(通常至少20倍)的分子量，这是本发明的特征。当式1a和式1c的二醇组合使用时，而非单独使用式1a的二醇作为HOAOH时，可容易获得油状大分子多元醇。

[0072] 实施例22~35：式1a和式1b~1h的一种与DMC的缩合以及缩合产物随后用式2a切断

[0073] 第一步：将1,4-丁二醇(式1a)和选自式1b~1h中的其他二醇置于三颈烧瓶中，使得总摩尔数为111mmol。如表1所示，其他二醇的用量为5摩尔%~10摩尔%。将NaH(0.056mmol, 0.05摩尔%)添加到烧瓶中形成HO(CH₂)₄O⁻Na⁺，并随后向其中添加15.7g(174mmol)碳酸二甲基酯(DMC)。后续工序以与实施例1~9相同的方式进行。

[0074] 第二步：将作为切断剂的式2a的三醇添加到第一步中获得的缩合产物中。基于最初添加的二醇，切断剂的用量为15摩尔%(4.43g, 16.7mmol)。反应进行3小时，同时从190℃缓慢冷却至150℃。在反应开始的10分钟内，观察到反应混合物的粘度有显著的降低。由于该反应，缩合产物由切断剂切断。实验结果汇总于表3中。

[0075] 表3：式1a、式1b~1h中的一种与碳酸二甲基酯的缩合产物用式2a切断时获得的实验结果

[0076]

	HOAO H	切断剂, Z(OH) _a (15 摩 尔%)	收率 ^a (%)	切断前-M _n (M _w /M _n) ^b	切断后-M _n (M _w /M _n) ^b	T _g (°C) ^c	1 天后状 态	7 天后状 态
实施例 22	1a+1b (95:5)	2a	85	64000 (1.55)	2000 (1.74)	-44	悬浮油状	悬浮油状
实施例 23	1a+1d (95:5)	2a	85	35000 (1.72)	2000 (1.86)	-42	轻微悬浮	轻微悬浮
实施例 24	1a+1e (95:5)	2a	83	38000 (1.58)	2000 (1.71)	-46	悬浮油状	轻微悬浮
实施例 25	1a+1f (95:5)	2a	82	48000 (1.64)	2000 (1.81)	-40	轻微悬浮	轻微悬浮
实施例 26	1a+1g (95:5)	2a	83	45000 (1.56)	2100 (1.86)	-41	轻微悬浮	轻微悬浮
实施例 27	1a+1h (95:5)	2a	96	43000 (1.57)	1900 (1.83)	-48	透明油状	透明油状
实施例 28	1a+1b (90:10)	2a	85	85000 (1.45)	2000 (1.79)	-46	透明油状	透明油状
实施例 29	1a+1d (90:10)	2a	82	45000 (1.61)	2200 (1.84)	-43	透明油状	透明油状
实施例 30	1a+1e (90:10)	2a	85	51000 (1.51)	2000 (1.75)	-38	透明油状	透明油状
实施例 31	1a+1f (90:10)	2a	91	58000 (1.61)	2100 (1.82)	-32	透明油状	透明油状
实施例 32	1a+1g (90:10)	2a	82	44000 (1.56)	1900 (1.80)	-36	轻微悬浮	轻微悬浮
实施例 33	1a+1h (90:10)	2a	87	81000 (1.77)	2100 (1.94)	-40	透明油状	透明油状
实施例 34	1a+1b (90:10)	2a (5 摩尔%)	87	60000 (1.40)	4500 (1.83)	-46	蜡状	蜡状
实施例 35	1a+1b (90:10)	2a (10 摩尔%)	85	87000 (1.50)	3200 (1.58)	-43	蜡状	蜡状

[0077] ^a由所获得的缩合产物的实际质量相对于缩合产物的理论最大质量计算出的值；^b通过GPC基于聚苯乙烯标样在40℃的THF中测得的值；^c通过DSC测得的玻璃化转变温度。

[0078] 表3的结果显示,大多数通过用式2a作为切断剂来对高分子量脂肪族聚碳酸酯(使用1,4-丁二醇作为主要原料制得)进行切断而制得的大分子多元醇处于油状形式。切断前在第一步中制得的所有聚合物经确认具有比切断后制得的大分子多元醇高至少10倍(通常至少20倍)的分子量。

[0079] 实施例36~39:式1a、DMC与MeOC(O)YC(O)OMe的缩合以及缩合产物随后用式1a或1d切断

[0080] 第一步:将1,4-丁二醇(式1a,10.0g,111mmol)置于三颈烧瓶中,然后将NaH(0.111mmol,0.1摩尔%)添加到其中形成HO(CH₂)₄O⁻Na⁺。随后,以表4所示的量添加碳酸二甲基酯(DMC)和邻苯二甲酸二甲酯(或间苯二甲酸二甲酯或对苯二甲酸二甲酯)。DMC的添加量与通过从对应于1.57当量/当量1,4-丁二醇的摩尔数减去邻苯二甲酸酯的摩尔数而算出的摩尔数相对应。在烧瓶的一个颈上连接机械搅拌器,在烧瓶的另一颈上连接配备有真空管和氮气管的歧管,并在烧瓶的剩余一个颈上连接蒸馏单元。在将反应烧瓶浸入120℃恒温槽后,在环境压力下馏除所形成的甲醇和一部分DMC的同时,进行反应1小时。在190℃的升高温度和570mmHg的减压下除去挥发物0.5小时、在380mmHg进行1小时以及在190mmHg进行2小时的情况下,反应继续进行总共3.5小时。然后,在0.3mmHg的高真空下(该高真空使用真空泵保持)除去挥发物的同时,使反应在210℃的升高温度再进行2小时。

[0081] 第二步:将作为切断剂的1,4-丁二醇(式1a)添加到第一步中获得的缩合产物中。

基于最初添加的二醇,切断剂的用量为15摩尔%(1.50g,16.7mmol)。反应进行3小时,同时从210℃缓慢冷却至150℃。在反应开始的10分钟内,观察到反应混合物的粘度有显著的降低。由于该反应,缩合产物由切断剂切断。实验结果汇总于表4中。

[0082] 表4:式1a、DMC与MeOC(O)YC(O)OMe的缩合产物用式1a或1d(15摩尔%)切断时获得的实验结果

[0083]

	-C(O)YC(O)- (相对于 1a 的摩尔%)	切断剂, Z(OH) ₂	收率 (%) ^a	切断前- M _n (M _w /M _n) ^b	切断后- M _n (M _w /M _n) ^b	T _g (°C) ^c	1 天后状态	7 天后状态
实施例 36	对苯二甲酸酯 (30摩尔%)	1a	89	80900 (1.57)	2700 (1.62)	-42	蜡状	蜡状
实施例 37	间苯二甲酸酯 (30摩尔%)	1a	89	69700 (1.50)	2500 (1.60)	-36	轻微悬浮 油状	悬浮油状
实施例 38	邻苯二甲酸酯 (30摩尔%)	1a	91	58600 (1.52)	2300 (2.1)	-43	轻微悬浮 油状	轻微悬浮 油状
实施例 39	邻苯二甲酸酯 (30摩尔%)	1d	89	83600 (1.57)	3300 (1.70)	-27	轻微悬浮 油状	轻微悬浮 油状

[0084] ^a由所获得的缩合产物的实际质量相对于缩合产物的理论最大质量计算出的值;^b通过GPC基于聚苯乙烯标样在40℃的THF中测得的值;^c通过DSC测得的玻璃化转变温度。

[0085] 表4的结果显示,具有权利要求8~10所述的新型结构的脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子二醇可通过切断而容易制得,这是本发明的特征。特别是,间苯二甲酸酯或邻苯二甲酸酯重复单元的存在经确认增大了可制造油状形式的大分子二醇的可能性。

[0086] 实施例40~60:式1a、DMC和MeOC(O)YC(O)OMe的缩合以及缩合产物随后用式2a~2d中的一种进行切断

[0087] 重复实施例36~39的第一步,不同之处在于,将邻苯二甲酸二甲酯(或间苯二甲酸二甲酯或对苯二甲酸二甲酯)的添加量调整为10摩尔%~50摩尔%。当邻苯二甲酸酯的用量不大于20摩尔%时,最终在0.3mmHg的高真空和190℃(而非210℃)下除去挥发物。

[0088] 重复实施例36~39的第二步,不同之处在于,使用选自式2a~2d的二醇作为切断剂。实验结果汇总于表5中。

[0089] 表5:式1a、DMC与MeOC(O)YC(O)OMe的缩合产物用式2a~2d中的一种(15摩尔%)切断时获得的实验结果

[0090]

	-C(O)YC(O)- (相对于 1a 的 摩尔%)	切断剂, Z(OH) _a	收率 (%) ^a	切断前- M _n (M _w /M _n) ^b	切断后- M _n (M _w /M _n) ^b	T _g (°C) ^c	1 天后状 态	7 天后状 态
实施例 40	间苯二甲酸酯 (10摩尔%)	2a	88	72000 (1.42)	2400 (1.83)	-43	透明油状	透明油状
实施例 41	间苯二甲酸酯 (20摩尔%)	2a	87	78000 (1.56)	2600 (1.85)	-38	透明油状	透明油状
实施例 42	间苯二甲酸酯 (30摩尔%)	2a	87	68000 (1.50)	2600 (1.82)	-35	透明油状	透明油状
实施例 43	间苯二甲酸酯 (4摩尔%)	2a	90	82600 (1.58)	2400 (1.95)	-29	轻微悬浮	悬浮油状
实施例 44	间苯二甲酸酯 (50摩尔%)	2a	91	75200 (1.56)	2700 (1.83)	-28	蜡状	蜡状
实施例 45	间苯二甲酸酯 (30摩尔%)	2b	89	107200 (1.47)	2300 (1.73)	-28	透明油状	透明油状
实施例 46	间苯二甲酸酯 (30摩尔%)	2c	86	80900 (1.50)	1900 (1.65)	-44	棕色油状	棕色油状
实施例 47	间苯二甲酸酯 (30摩尔%)	2d	88	94400 (1.39)	2400 (1.84)	-24	透明油状	透明油状
实施例 48	对苯二甲酸酯 (10摩尔%)	2a	90	72900 (1.38)	2400 (1.83)	-44	悬浮油状	悬浮油状
实施例 49	对苯二甲酸酯 (20摩尔%)	2a	89	73500 (1.39)	2600 (1.88)	-39	蜡状	蜡状
实施例 50	对苯二甲酸酯 (30摩尔%)	2a	91	118100 (1.41)	2800 (1.97)	-35	蜡状	蜡状
实施例 51	对苯二甲酸酯 (40摩尔%)	2a	85	80800 (1.49)	2800 (1.91)	-33	蜡状	蜡状
实施例 52	对苯二甲酸酯 (50摩尔%)	2a	87	78600 (1.44)	2900 (1.87)	-33	蜡状	蜡状
实施例 53	对苯二甲酸酯 (30摩尔%)	2b	90	81700 (1.53)	3000 (2.10)	-28	蜡状	蜡状
实施例 54	对苯二甲酸酯 (30摩尔%)	2c	89	102700 (1.63)	1800 (1.70)	-49	棕色蜡状	棕色蜡状
实施例 55	对苯二甲酸酯 (30摩尔%)	2d	90	82500 (1.44)	2100 (1.63)	-25	蜡状	蜡状
实施例 56	邻苯二甲酸酯 (10摩尔%)	2a	87	83000 (1.61)	2200 (1.74)	-41	透明油状	透明油状
实施例 57	邻苯二甲酸酯 (20摩尔%)	2a	87	47800 (1.60)	2300 (1.71)	-36	透明油状	透明油状
实施例 58	邻苯二甲酸酯 (30摩尔%)	2a	89	62300 (1.49)	2500 (1.62)	-27	透明油状	透明油状
实施例 59	邻苯二甲酸酯 (30摩尔%)	2b	85	71100 (1.56)	2400 (1.74)	-29	透明油状	透明油状
实施例 60	邻苯二甲酸酯 (30摩尔%)	2d	88	76400 (1.63)	1900 (1.51)	-24	透明油状	透明油状

[0091] ^a由所获得的缩合产物的实际质量相对于缩合产物的理论最大质量计算出的值；^b通过GPC基于聚苯乙烯标样在40℃的THF中测得的值；^c通过DSC测得的玻璃化转变温度。

[0092] 表5的结果显示了具有各种组成的脂肪族聚碳酸酯-co-芳香族聚酯大分子二醇的制造。特别是，间苯二甲酸酯或邻苯二甲酸酯重复单元的存在经确认增大了可制造油状形式的大分子二醇的可能性。

[0093] 比较例1：尝试通过式1a与DMC的缩合来直接制造低分子量二醇

[0094] 将1,4-丁二醇(式1a, 10.0g, 111mmol)和NaH(0.222mmol, 0.2摩尔%)置于三颈烧

瓶中以形成 $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{O}^-\text{Na}^+$ 。然后,进一步添加15.3g (170mmol) 碳酸二甲基酯(DMC)。与前述用来合成分子量处于数千量级且末端均以-OH封闭的低聚物的实施例中所使用的量相比,DMC的用量较少。在烧瓶的一个颈上连接机械搅拌器,在烧瓶的另一颈上连接配备有真空管和氮气管的多歧管,并在烧瓶的剩余一个颈上连接蒸馏单元。在将反应烧瓶浸入120℃恒温槽后,在环境压力下馏除所形成的甲醇和一部分DMC的同时,进行反应1小时。反应在环境压力和180℃的升高温度下再进行1小时,直至馏除的挥发物(甲醇或DMC)的量达到可忽略不计的水平。在380mmHg的减压下进行1小时反应后,对反应混合物进行取样,进行 ^1H NMR分析。结果,对应于 $-\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})-$ 、 $-\text{OCH}_3$ 和 $-\text{OH}$ 的积分值分别为10.1、0.71和1.0。在同样的压力下再继续进行1小时的反应后,积分值分别改变至11.5、0.63和1.0。这些结果表明,反应速度极低。为了更有效地除去副产物,使反应在0.3mmHg的高真空下进一步进行2小时。 ^1H NMR分析揭示,与 $-\text{OCH}_3$ 基对应的峰完全消失,并且最终聚合物仅以 $-\text{OH}$ 封端。聚合物的分子量(M_n)为20000,其高于所期望的数值。在于380mmHg的减压下反应期间,周边的 $-\text{OH}$ 基与烷氧基阴离子形成氢键从而使烷氧基阴离子的亲核进攻减弱,并且还与所形成的甲醇形成氢键从而妨碍甲醇的有效脱除。此种氢键结合可解释为是反应低速率的原因。当压力进一步降低至0.3mmHg时,丁二醇、DMC和 $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OC}(\text{O})\text{OCH}_3$ 以及甲醇均被脱除,结果,链相互连接,导致分子量的快速增大。因此,聚合物的分子量经确认是难以控制的。

[0095] 比较例2:低分子量缩合产物使用式2a进行切断

[0096] 将10摩尔%的1,4-丁二醇(式1a)和式1e的二醇置于三颈烧瓶中,使得总摩尔数为111mmol。将NaH(0.056mmol,0.05摩尔%)添加到烧瓶中形成 $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{O}^-\text{Na}^+$,并随后向其中添加14.5g (161mmol) 碳酸二甲基酯(DMC)。随后的工序按照与实施例22~35相同的方式进行。在第一步中,获得了数均分子量为5000的聚合物。该聚合物的切断得到了数均分子量为1900的大分子多元醇。切断前的聚合物的分子量为比切断后的大分子多元醇高约2.5倍的量级。大分子多元醇中存在的相对较大数量的不含 $\text{Z}(\text{O}-)_3$ 的高结晶性线性链使得该大分子多元醇呈蜡状。该大分子多元醇的外形与数均分子量(M_n)处于同一水平的大分子多元醇进行比较。例如,通过使用相同的切断剂(式2a)对在第一步中使用相同组成制得的高分子量聚合物($M_n=51000$)进行切断而制得的实施例30的大分子多元醇($M_n=2000$)处于适用于聚氨酯和润滑剂的透明油状形式。

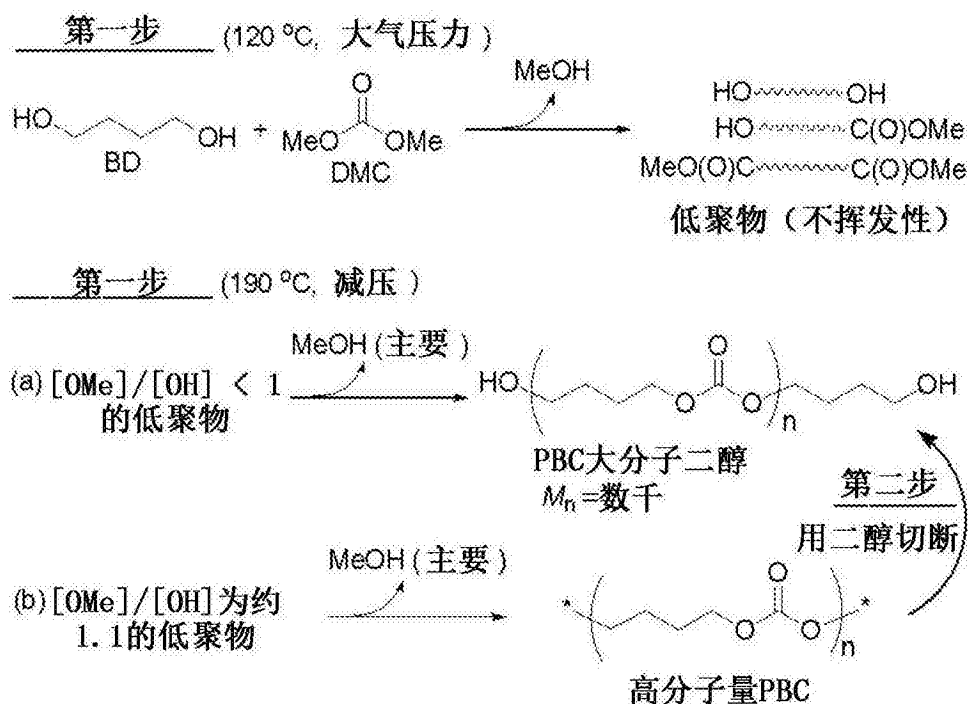


图1

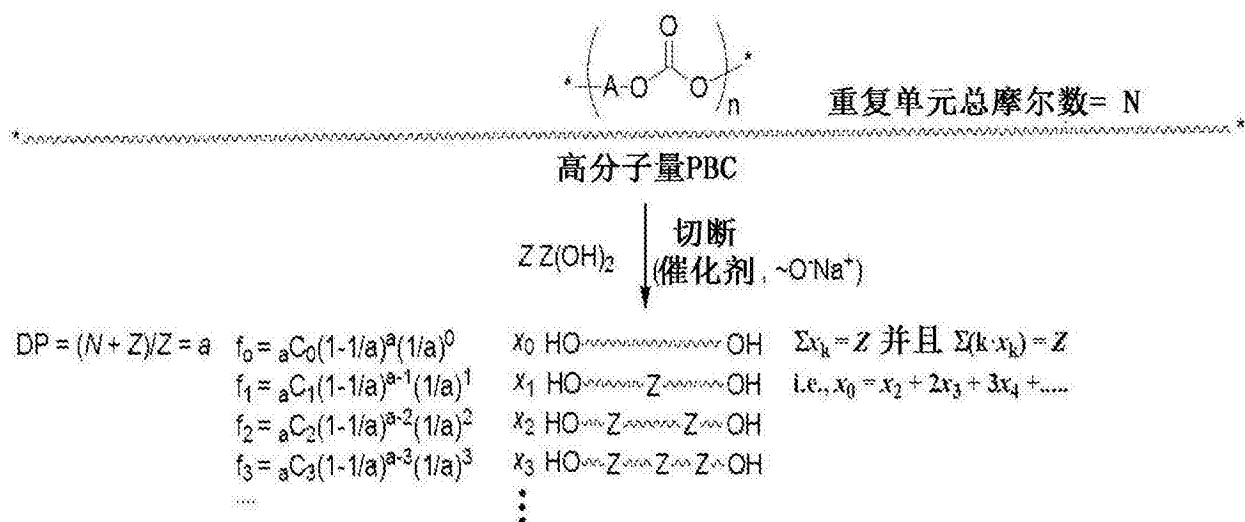


图2

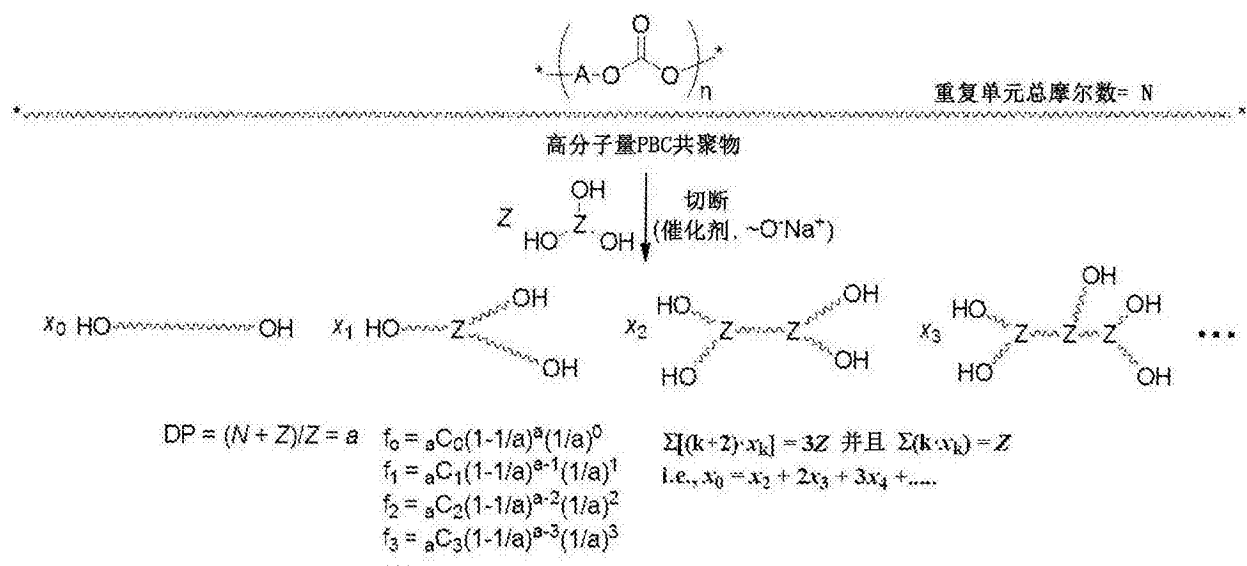


图3