



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103772694 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201410034473. 3

(22) 申请日 2014. 01. 24

(71) 申请人 邢台市蓝天精细化工有限公司

地址 055150 河北省邢台市任县经济开发区
光华街 8 号

(72) 发明人 尹慧卿 李森 徐芳

(74) 专利代理机构 石家庄国为知识产权事务所
13120

代理人 张二群

(51) Int. Cl.

C08G 65/28(2006. 01)

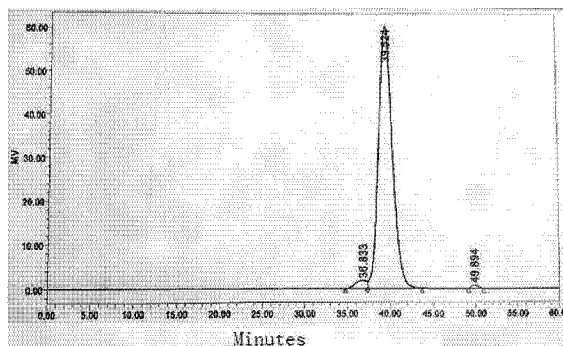
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法,包括下述步骤:(1)以甲基烯基醇为起始剂,在碱性催化剂存在下加入环氧乙烷进行缩合反应,通入完全后保温熟化,得到甲基烯基醇聚氧乙烯醚低聚物;(2)在步骤(1)得到的低聚物中加入碱性催化剂,加入环氧丙烷进行缩合反应,通入完全后保温熟化;(3)在反应器中继续通入环氧乙烷进行缩合反应,至反应器内无压力,然后加入醋酸中和,得到甲基烯基醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚。本发明合成分两步进行,质量增长比最高可达 1:100,产品聚合度高、反应活性高,合成的聚羧酸系减水剂的保坍性能和综合性能优异。



1. 一种嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法,其特征在于包括下述步骤:

(1) 以甲基烯基醇为起始剂,在碱性催化剂存在下加入环氧乙烷进行缩合反应,通入完全后保温熟化,得到甲基烯基醇聚氧乙烯醚低聚物;

(2) 在步骤(1)得到的低聚物中加入碱性催化剂,加入环氧丙烷进行缩合反应,通入完全后保温熟化;

(3) 在反应器中继续通入环氧乙烷进行缩合反应,至反应器内无压力,然后加入醋酸中和,得到甲基烯基醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚。

2. 根据权利要求1所述的嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中甲基烯基醇为2-甲基-2-丙烯基-1-醇或3-甲基-3-丁烯基-1-醇。

3. 根据权利要求1或2所述的嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中甲基烯基醇与环氧乙烷的摩尔比为1:10-30。

4. 根据权利要求1所述的嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中,在40-100℃加入环氧乙烷进行缩合反应,并保温熟化0.5-1小时。

5. 根据权利要求1所述的嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法,其特征在于所述步骤(2)中,在80-150℃加入环氧丙烷进行缩合反应,温熟化1-1.5小时。

6. 根据权利要求1所述的嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法,其特征在于所述碱性催化剂为氢氧化钠、氢化钠和甲醇钠中的一种。

7. 根据权利要求1所述的嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法,其特征在于所述步骤(1)中碱性催化剂的加入量为甲基烯基醇和环氧乙烷质量的0.05%-0.5%。

8. 根据权利要求1所述的嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法,其特征在于所述步骤(2)中催化剂加入量为步骤(1)和步骤(2)所加环氧化物质量总和的0.1-1.2%。

9. 根据权利要求1所述的嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法,其特征在于甲基烯基醇低聚物与步骤(2)和步骤(3)的环氧化物的摩尔比为1:50-150。

10. 根据权利要求9所述的嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法,其特征在于甲基烯基醇低聚物与步骤(2)和步骤(3)的环氧化物的摩尔比为1:60-100。

嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机化学中聚醚的合成。

背景技术

[0002] 近年来,我国国民经济高速增长,建设事业更是持续、快速发展,高速铁路、公路、机场、桥梁隧道、水电、海港码头等重大工程的建设施工,对高性能混凝土(HPC)、自密实混凝土(SCC)、高流动性混凝土(HFC)等需求量越来越大、质量要求越来越高,对混凝土拌合物的工作性要求也综合化和多样化,如高流动性、坍落度损失小,不泌水不离析、可泵性好。

[0003] 减水剂产品经过多年的发展,历经早期的木质素磺酸盐(LS)、六十年代的萘系减水剂(萘磺酸盐甲醛缩合物BNS)、七十年代的三聚氰胺磺酸盐甲醛缩合物(MSF)等,直到1981年聚羧酸系高效减水剂的出现,使得高性能减水剂得到迅速推广。与其它类相比,聚羧酸系高性能减水剂具有减水率高、掺量低、适应性好的特点,且生产过程绿色环保,无“三废”排放。据统计,截止到2006年聚羧酸系高性能减水剂对其它类型减水剂产品的替代率已经达到53%。近三年来,国内聚羧酸系减水剂的发展更加迅速。

[0004] 聚羧酸减水剂是由具有末端双键结构的聚醚大单体和小分子单体(如丙烯酸、丙烯酸酯等)共聚合形成的高分子共聚物。聚羧酸系高性能减水剂常用的聚醚原料(即聚醚大单体)主要有:烯丙醇聚氧乙烯醚(APEG)、甲基烯基聚氧乙烯醚如2-甲基-2-丙烯基-1-醇聚氧乙烯醚(VPEG)、异戊烯醇聚氧乙烯醚(TPEG)等。其中VPEG、TPEG具有更高的反应活性和更优的减水性能。

[0005] 近年来,随着经济建设的发展,国内混凝土使用量尤其是民用商品混凝土增长迅速,但混凝土的主要材料水泥、粉煤灰等胶凝材料存在地域差异较大;砂石料来源多样化和优质原料供应紧张、杂质(如泥土)含量高等问题。对混凝土外加剂尤其是高性能减水剂提出更高要求,如保坍性更好、适应性更广等。聚羧酸系减水剂的合成方面,除了优化聚合工艺、引进具有特殊性能的第三(四)单体外,研发综合性能更好的聚醚大单体也是重要手段。研究表明,通过在分子链上特定位置引入定量的环氧丙烷,制备的高聚合度(相对于常用的聚醚大单体分子量通常在Mw3000以下,聚合度 $n \leq 65$ 而言)嵌段聚醚,用此聚醚大单体合成的聚羧酸减水剂表现出良好的保坍性和综合性能。由于甲基烯基醇聚醚大单体的反应性结构特点和原料中、生产中不易脱除的微量水分等,容易生成PEG;大单体在合成中还容易发生重排反应,生成“内烯”等杂质;嵌段和无规聚醚生产中,环氧丙烷的链转移重排反应还造成分子量偏低、分子量分布宽。这些因素都使得高聚合度聚醚大单体合成存在分子量难以提高、杂质含量高等问题,造成其性能不能满足聚羧酸减水剂聚合要求。

发明内容

[0006] 本发明提供一种嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法,合成分两步进行,质量增长比最高可达1:100,产品聚合度高、反应活性高,合成的聚羧

酸系减水剂的保坍性能和综合性能优异；采用碱性催化剂分批加入，在保证反应顺利进行基础上，降低了催化剂浓度，减少了异构化副反应，提高了双键保留率。

[0007] 本发明所采取的技术方案是：

一种嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的制备方法，包括下述步骤：

(1) 以甲基烯基醇为起始剂，在碱性催化剂存在下加入环氧乙烷进行缩合反应，通入完全后保温熟化，得到甲基烯基醇聚氧乙烯醚低聚物；

(2) 在步骤(1)得到的低聚物中加入碱性催化剂，加入环氧丙烷进行缩合反应，通入完全后保温熟化；

(3) 在反应器中继续通入环氧乙烷进行缩合反应，至反应器内无压力，然后加入醋酸中和，得到甲基烯基醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚。

[0008] 步骤(1)中甲基烯基醇为 2-甲基-2-丙烯基-1-醇或 3-甲基-3-丁烯基-1-醇。

[0009] 步骤(1)中甲基烯基醇与环氧乙烷的摩尔比为 1:10-30。

[0010] 步骤(1)中，在 40-100℃加入环氧乙烷进行缩合反应，并保温熟化 0.5-1 小时。

[0011] 步骤(2)中，在 80-150℃加入环氧丙烷进行缩合反应，温熟化 1-1.5 小时。

[0012] 碱性催化剂为氢氧化钠、氢化钠、甲基烯基醇钠和甲醇钠中的一种。甲基烯基醇钠为甲基烯丙醇钠或甲基烯丁醇钠。

[0013] 步骤(1)中碱性催化剂的加入量为甲基烯基醇和环氧乙烷质量的 0.05%-0.5%。

[0014] 步骤(2)中催化剂加入量为步骤(1)和步骤(2)所加环氧化物质量总和的 0.1-1.2%。

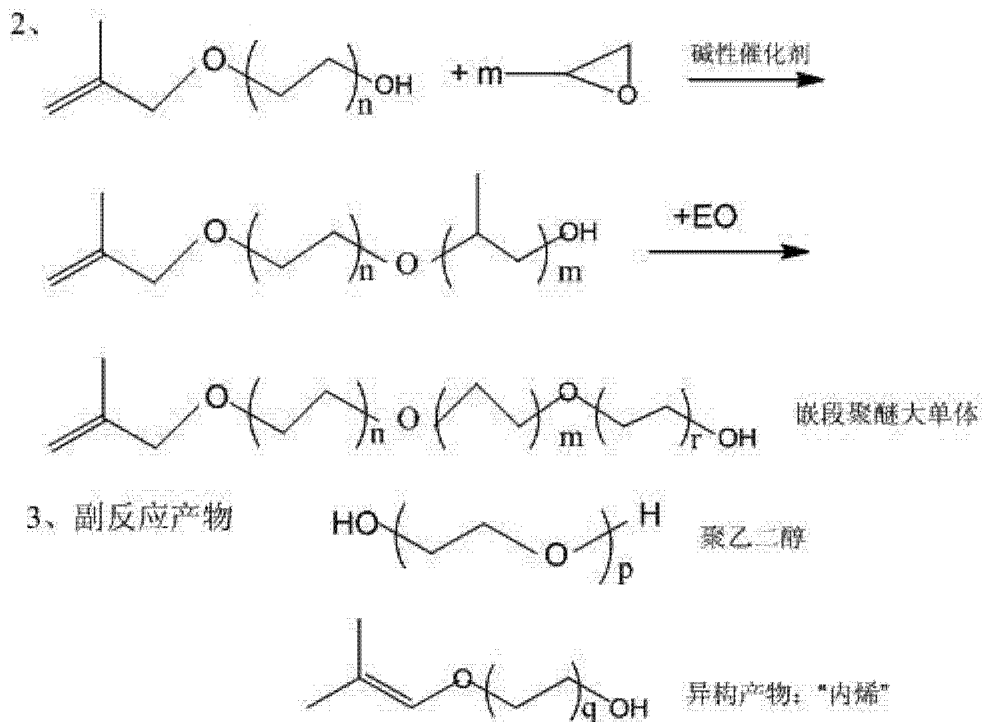
[0015] 甲基烯基醇低聚物与步骤(2)和步骤(3)的环氧化物的摩尔比为 1:50-150。

[0016] 优选的，甲基烯基醇低聚物与步骤(2)和步骤(3)的环氧化物的摩尔比为 1:60-100。

[0017] 嵌段聚醚所加成的环氧化物为环氧乙烷(EO, 简写为 E)和环氧丙烷(PO, 简写为 P)。其中，环氧化物的嵌段顺序为 EPE, 嵌段中环氧丙烷与环氧乙烷的摩尔比为 1:1-30。

[0018] 本发明的合成反应式(以 2-甲基-2-丙烯基-1-醇为例)如下：





聚羧酸减水剂所用聚醚大单体不同于一般的非离子表面活性剂类单体聚醚如饱和醇醚、烷基酚醚等,主要是其分子机构中含有可与不饱和羧酸发生聚合的双键,形成的聚羧酸系减水剂为主、侧链梳状结构的大分子,聚醚大单体构成其中的亲水性聚醚侧链对产品性能影响很大。聚醚大单体中不饱和双键在烷氧化反应中容易发生自聚等副反应,造成不饱和度降低、杂质含量增高。因此,严格控制反应条件和选择适当的催化剂是合成高质量聚醚大单体的关键,不饱和度或者双键保留率是反映聚醚大单体质量的重要指标。聚醚大单体中的双键是与不饱和羧酸等共聚反应的前提,双键保留率高才能使聚醚大单体在聚合反应中转化率高,产品中残留单体含量低,以减小对产品性能的不利影响。

[0019] 采用上述技术方案所产生的有益效果在于:

1、本发明的嵌段型高聚合度大单体甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的合成分两步进行,质量增长比最高可达 1:100,产品聚合度高、反应活性高,合成的聚羧酸系减水剂的保坍性能和综合性能优异。

[0020] 2、本发明采用碱性催化剂分批加入,在保证反应顺利进行基础上,降低了催化剂浓度,减少了异构化副反应,提高了双键保留率。

附图说明

[0021] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0022] 图 1 是实施例 1 得到产品的 GPC 谱图。

具体实施方式

[0023] 下述实施例中的碱性催化剂均由市场购得。

[0024] 实施例 1

2-甲基-2-丙烯基-1-醇聚氧乙烯(87.5)聚氧丙烯(10)醚的制备

(1) 在外循环式乙氧基化反应器中加入 3780g 2-甲基-2-丙烯基-1-醇(52.5mol) 和 50g 珠状氢氧化钠,真空脱水 1 小时,用氮气置换三次,开启循环泵,逐渐将釜温升高至 100℃,通入环氧乙烷 46200g,通入完全后保温熟化反应 0.5 小时后,降温到 60℃,得到甲基烯醇聚氧乙烯醚低聚物(简称 TPEG-20B)。

[0025] (2)在步骤(1)得到的低聚物(TPEG-20B)10000g 和 52.3g 甲醇钠加入反应器中,用氮气置换三次,开启循环泵,逐渐升温至 100℃,真空脱醇 1 小时;然后通入环氧丙烷 6090g,通入完全后继续保温熟化 1 小时,至反应压力不再降低。

[0026] (3) 打开环氧乙烷进料阀,开始通入环氧乙烷 31200g,大约 3.5 小时通完,继续反应至反应器内无压力。反应完毕后,降温、加醋酸中和、切片,得到 2-甲基-2-丙烯基-1-醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚产品,测定其羟值为 13.05mgKOH/g。

[0027] 实施例 2

2-甲基-2-丙烯基-1-醇聚氧乙烯(110)聚氧丙烯(20)醚的制备

(1) 在外循环式乙氧基化反应器中加入 2590g 2-甲基-2-丙烯基-1-醇(35.97mol) 和 25g 氢化钠,真空脱水 1 小时,用氮气置换三次,开启循环泵,逐渐将釜温升高至 80℃,通入环氧乙烷 47483g,通入完全后保温熟化反应 1 小时后,降温到 60℃,将该中间体(简称 TPEG-30B)用氮气压送至中间贮罐并用氮气保护。

[0028] (2)将在步骤(1)得到的低聚物(TPEG-30B)11620g 和 285.8g 氢氧化钠加入 60L 外循环式乙氧基化反应器中,用氮气置换三次,开启循环泵,逐渐升温至 130℃,真空脱水 0.5 小时;然后通入环氧丙烷 9683g,通完后继续保温反应 1 小时,直至反应压力不再降低。

[0029] (3) 打开环氧乙烷进料阀,开始通入环氧乙烷 29568g,大约 4 小时通完,继续反应至反应器内无压力。反应完毕后,降温、加醋酸中和、切片,得到 2-甲基-2-丙烯基-1-醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚产品,经测定羟值为 9.48mgKOH/g。

[0030] 实施例 3

3-甲基-3-丁烯基-1-醇聚氧乙烯(60)聚氧丙烯(10)醚的制备

(1)在外循环式乙氧基化反应器中加入 3050g3-甲基-3-丁烯基-1-醇(3-甲基-3-丁烯-1-醇,35.46mol) 和 74.6g 甲醇钠,真空脱醇 1 小时,用氮气置换三次,开启循环泵,逐渐将釜温升高至 40℃,真空脱醇 1 小时,真空度控制在 -0.065MPa,然后开始通入环氧乙烷 15602g,通入完全后保温熟化反应 0.5 小时后,降温到 60℃,将该中间体(简称 TPEG-10A)用氮气压送至中间贮罐并用氮气保护。

[0031] (2)在步骤(1)得到的低聚物(TPEG-10A)5839g 和 264.6g 甲醇钠加入 60L 外循环式乙氧基化反应器中,用氮气置换三次,开启循环泵,逐渐升温至 150℃,真空脱醇 1 小时;然后通入环氧丙烷 6444g,通完后继续保温反应 1.5 小时,直至反应压力不再降低。

[0032] (3) 打开环氧乙烷进料阀,开始通入环氧乙烷 24420g,大约 3.5 小时通完,继续反应至反应器内无压力。反应完毕后,降温、加醋酸中和、切片,得到 3-甲基-3-丁烯基-1-醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚产品,测定测定其羟值为 16.97mgKOH/g。

[0033] 实施例 4

3-甲基-3-丁烯基-1-醇聚氧乙烯(85)聚氧丙烯(10)醚的制备

(1) 在外循环式乙氧基化反应器中加入 4300g3-甲基-3-丁烯基-1-醇(50mol) 和 186.5g 甲醇钠,真空脱醇 0.5 小时,用氮气置换三次,开启循环泵,逐渐将釜温升高至 60℃,

真空度控制在 -0.065MPa ，然后开始通入环氧乙烷 33000g ，通入完全后保温熟化反应 1 小时后，降温到 60°C ，将该中间体（简称 TPEG-15A）用氮气压送至中间贮罐并用氮气保护。

[0034] (2) 在步骤 (1) 得到的低聚物 (TPEG-15A) 7460g 和 388g 氢氧化钠加入 60L 外循环式乙氧基化反应器中，用氮气置换三次，开启循环泵，逐渐升温至 80°C ，真空脱水 0.5 小时；然后通入环氧丙烷 5800g ，通完后继续保温反应 1 小时，直至反应压力不再降低。

[0035] (3) 打开环氧乙烷进料阀，开始通入环氧乙烷 30800g ，大约 3.5 小时通完，继续反应至反应器内无压力。反应完毕后，降温、加醋酸中和、切片，得到 3-甲基-3-丁烯基-1-醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚产品，测定其羟值为 12.86mgKOH/g 。

[0036] 上述实施例 1-4 中所制备的甲基烯基聚氧乙烯聚氧丙烯醚的分析检验结果如下表：

序号	分子量 (Mw)	PEG 含量 (%)	“内烯”含量 (%)	不饱和度 (mmol/g)	双键保留率 (%)
实施例 1	4298	1.3	0.9	0.2116	95.3
实施例 2	5917	2.5	1.3	0.1629	96.4
实施例 3	3306	1.3	0.5	0.2982	98.4
实施例 4	4362	1.7	0.7	0.2224	97.0

上述表 1 中，PEG 和“内烯”杂质含量的测定采用凝胶渗透色谱 (GPC) 和液相色谱 (LC) 测定；分子量 Mw 采用羟值测定法；不饱和度采用 GB/T 12008.7-92 测定；双键保留率为实际不饱和度与理论不饱和度的计算值。

[0037] 实施例 1、2 为 2-甲基-2-丙烯基-1-醇聚氧乙烯聚氧丙烯醚，实测分子量接近理论分子量，双键保留率 $\geq 95\%$ ，PEG 含量控制在 3% 以下。“内烯”杂质含量控制在 2% 以下，达到或超过了目前常规聚合度大单体聚醚的质量要求。

[0038] 实施例 1 产品的 GPC 谱图，图 1 中，RT : 36.833 、 39.524 、 49.894 min 分别为 PEG 杂质峰、产品主峰和其它小分子杂质峰，积分面积计算的相对含量分别为 1.30% 、 98.32% 、 0.38% 。

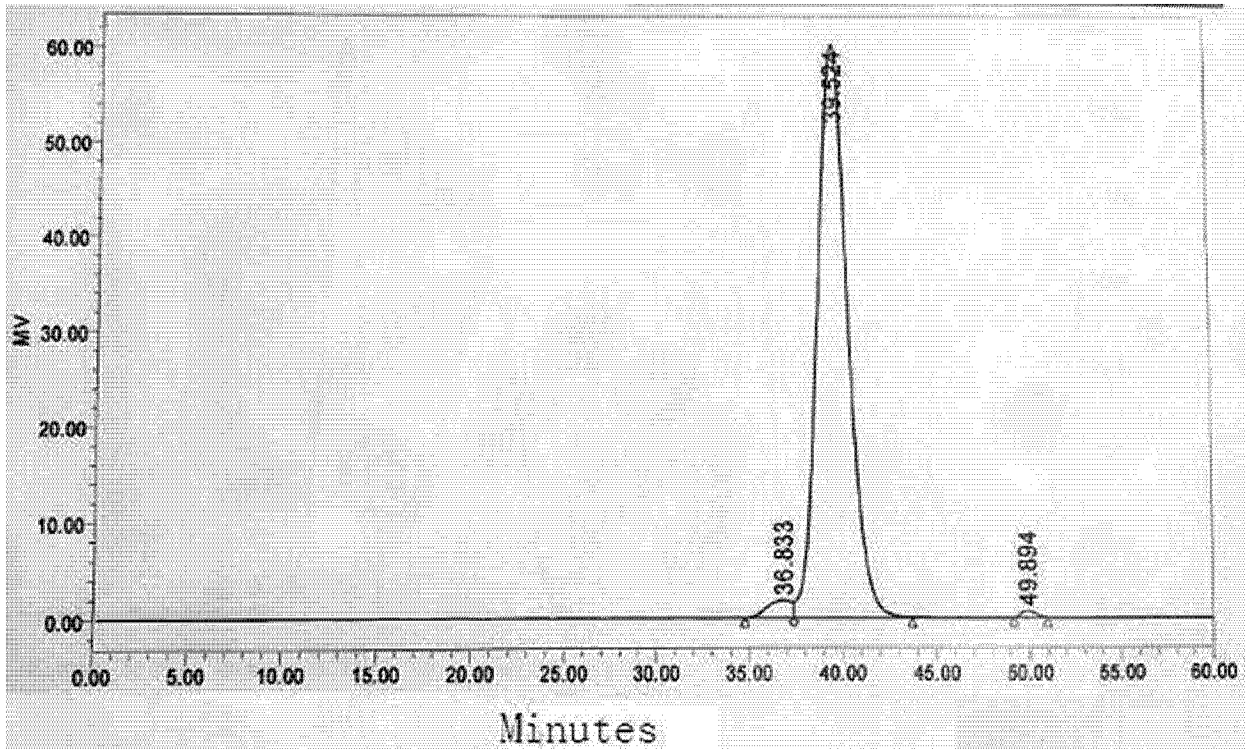


图 1