

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780041441.4

[51] Int. Cl.

C08G 65/48 (2006.01)

C08G 65/46 (2006.01)

[43] 公开日 2009年9月16日

[11] 公开号 CN 101535375A

[22] 申请日 2007.11.2

[21] 申请号 200780041441.4

[30] 优先权

[32] 2006.11.7 [33] US [31] 11/593, 954

[86] 国际申请 PCT/US2007/023218 2007.11.2

[87] 国际公布 WO2008/057462 英 2008.5.15

[85] 进入国家阶段日期 2009.5.7

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 H·B·森卡拉

R·H·P·R·波拉迪

G·芬尼韦西

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 韦欣华

权利要求书 3 页 说明书 16 页

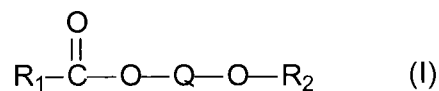
[54] 发明名称

聚亚丙基醚二醇酯

[57] 摘要

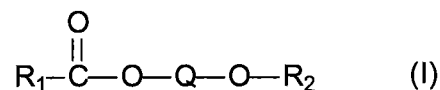
本发明公开了聚亚丙基醚二醇的一羧酸酯(单酯和/或二酯)以及它们的制备方法和最终用途,所述聚亚丙基醚二醇的一羧酸酯基本上不含用于制备聚亚丙基醚二醇酯的催化剂的残余。

1. 一种组合物，所述组合物包含聚亚丙基醚二醇的一羧酸酯，所述聚亚丙基醚二醇的一羧酸酯通过在存在酸催化剂的情况下所述聚亚丙基醚二醇与一羧酸和/或一羧酸等同物进行酯化而获得，其中所述组合物基本上不含所述酸催化剂的酸酯残余。
2. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚亚丙基醚二醇由含羟基的单体缩聚制备，所述含羟基的单体主要包含从可再生来源以生化方法获得的 1,3-丙二醇。
3. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚亚丙基醚二醇具有约 250 至约 5000 的数均分子量和约 1.0 至约 2.2 的多分散性。
4. 权利要求 1 的组合物，其中所述一羧酸或一羧酸等同物由天然来源衍生或生物衍生。
5. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚亚丙基醚二醇与式为 R-COOH 的一羧酸进行酯化，其中 R 为含有 6 至 40 个碳原子的有机基团。
6. 权利要求 1 的组合物，其中所述一羧酸选自月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、苯甲酸、辛酸、棕榈酸、芥酸、棕榈油酸、十五烷酸、十七烷酸、十九烷酸、亚油酸、花生四烯酸、油酸、戊酸、己酸、癸酸和 2-乙基己酸、以及它们的混合物。
7. 权利要求 1 的组合物，其中所述一羧酸包括 2-乙基己酸、苯甲酸、硬脂酸和/或油酸。
8. 权利要求 1 的组合物，所述组合物包含按所述组合物的重量计约 50 至 100 重量% 的二酯和 0 至约 50 重量% 的单酯。
9. 权利要求 1 的组合物，所述组合物包含按所述组合物的重量计约 75 至 100 重量% 的二酯和 0 至约 25 重量% 的单酯。
10. 权利要求 1 的组合物，所述组合物包含下式 (I) 的一种或多种化合物：



其中 Q 代表取出所述羟基之后的聚亚丙基醚二醇残基；R₂ 为 H 或 R₃CO，并且 R₁ 和 R₃ 各自独立地为含有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳族、饱和脂族、不饱和脂族或脂环族有机基团。

11. 权利要求 1 的组合物，所述组合物基本上由下式 (I) 的一种或多种化合物组成：



其中 Q 代表取出所述羟基之后的聚亚丙基醚二醇残基；R₂ 为 H 或 R₃C(O)，并且 R₁ 和 R₃ 各自独立地为含有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳族、饱和脂族、不饱和脂族或脂环族有机基团。

12. 权利要求 1 的组合物，其中所述酸催化剂包含硫酸，所述组合物包含小于约 20ppm 的硫。
13. 功能流体，所述功能流体包含权利要求 1 的组合物。
14. 一种用于制备包含聚亚丙基醚二醇的一羧酸酯的组合物的方法，所述方法包括以下步骤：
- (a) 在存在第一酸催化剂的情况下缩聚含羟基的反应物，以获得包含聚亚丙基醚二醇的聚亚丙基醚二醇组合物，所述含羟基的反应物包含至少 50 摩尔% 的 1,3-丙二醇反应物；
 - (b) 通过在存在第二酸催化剂的情况下将聚亚丙基醚二醇与其中 R 为包含 6 至 40 个碳原子的有机基团的式 R-COOH 的一羧酸和/或其一羧酸等同物共同加热来酯化聚亚丙基醚二醇组合物中的聚亚丙基醚二醇，以获得包含所述第二酸催化剂、所述第一酸催化剂或这二者的残余酸酯的粗制聚亚丙基醚二醇酯；
 - (c) 通过与水共同加热来水解所述粗酯中残余酸酯的主要部分，以形成水与聚亚丙基醚二醇酯的混合物；
 - (d) 除去所述水的主要部分，以获得基本上干燥的基本上不含所述残余酸酯的聚亚丙基醚二醇酯。
15. 权利要求 14 的方法，其中所述第一酸催化剂为第一无机酸催化剂，并且所述第二酸催化剂为第二无机酸催化剂。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述第一和第二无机酸催化剂是相同的。
17. 权利要求 16 的方法，其中所述第二无机酸催化剂包含所述第一无机酸催化剂。
18. 权利要求 14 的方法，所述方法在基本上不存在有机溶剂的条件下实施。
19. 权利要求 14 的方法，其中所述第一和第二酸催化剂独立地选自硫酸、磷酸、盐酸、氢碘酸、沸石、杂多酸、大孔树脂、离子交换树脂以及它们的混合物。
20. 权利要求 14 的方法，其中所述第一和第二酸催化剂包括硫酸。
21. 权利要求 14 的方法，其中所述一羧酸包括 2-乙基己酸、苯甲酸、硬脂酸和/或油酸。
22. 权利要求 14 的方法，其中所述聚亚丙基醚二醇酯包含按所述聚亚丙基醚二醇酯的重量计约 50 至 100 重量% 的二酯和 0 至约 50 重量% 的单酯。
23. 权利要求 14 的方法，其中所述 1,3-丙二醇由使用可再生生物来源的发酵方法制备。
24. 权利要求 14 的方法，其中所述聚亚丙基醚二醇的数均分子量为约 250 至约 5000。

聚亚丙基醚二醇酯

发明领域

本发明涉及聚亚丙基醚二醇的一羧酸酯（单酯和/或二酯）及其制备方法。

发明背景

期望某些聚亚丙基醚二醇的一羧酸单酯和二酯具有使得它们可用于包括润滑剂在内的多种领域的特性。然而，目前制备此类酯的方法还不能生成具有此类最终用途所需的纯度和稳定性的产品。

酯，具体地讲聚亚丙基醚二醇的 2-乙基己酸酯和亚丙基二醇-乙二醇共聚物的 2-乙基己酸酯，分别公开于 US2520733 和 US2481278 中。在这两种情况下，该聚醚二醇均通过 1,3-丙二醇或 1,3-丙二醇和乙二醇的混合物在对甲苯磺酸催化下的缩合反应来制备。然而，所公开的用于酯化所得乙二醇的方法具有两个重要的缺陷。首先，该方法在实例中使用有机溶剂（苯），从而使得该方法在经济和效率方面不具吸引力。其次，所得的产物包含由聚合反应催化剂衍生而来的磺酸酯。因此，所得产物不能用于高温应用，因为这些酯在高温下会被水解并且所得的磺酸会降解产物。

发明概述

在一个实施方案中，本发明涉及包含聚亚丙基醚二醇的酯（单酯、二酯或它们的混合物）的组合物，该聚亚丙基醚二醇的酯通过在存在酸性催化剂的情况下酯化聚亚丙基醚二醇与一羧酸和/或一羧酸等同物而获得，其中该组合物基本上不含酸催化剂的酸酯残余。

优选地，用于酯化反应的聚亚丙基醚二醇由二醇反应物来制备，所述二醇反应物主要包含 1,3-丙二醇，更优选地，1,3-丙二醇衍生自使用可再生生物来源的发酵方法，并且具有约 250 至约 5000 的数均分子量。

本发明的另一个实施方案涉及制备包括聚亚丙基醚二醇一羧酸酯的组合物的方法，该方法包括以下步骤：

(a) 在存在第一酸催化剂（优选第一无机酸催化剂）的情况下，缩聚含羟基的反应物以获得包含聚亚丙基醚二醇的聚亚丙基醚二醇组合物，该含羟基的反应物包含至少 50 摩尔% 的 1,3-丙二醇反应物；

(b) 通过在存在第二酸催化剂（优选第二无机酸催化剂）的情况下将聚亚丙基醚二醇与其中 R 为包含 6 至 40 个碳原子的有机基团的式 R-COOH 的一羧酸和/或其一羧酸等同物共同加热来酯化聚亚丙基醚二醇组合物中的聚亚丙基醚二醇，以获得包含第二酸催化剂、第一酸催化剂或这二者的残余酸酯的粗制聚亚丙基醚二醇酯；

(c) 通过与水共同加热来水解粗酯中残余酸酯的主要部分以形成水和聚亚丙基醚二醇酯的混合物；

(d) 除去水的主要部分以获得基本上干燥的基本上不含残余酸酯聚亚丙基醚二醇酯。

优选地，该方法步骤在基本上不存在有机溶剂的条件下实施。

而且，优选地，第一酸催化剂（第一无机酸催化剂）和第二酸催化剂（第二无机酸催化剂）是相同的。更优选地，第二酸催化剂（第二无机酸催化剂）为来自步骤(a)的第一酸催化剂（第一无机酸催化剂）的剩余。换句话说讲，优选的是将来自步骤(a)的聚亚丙基醚二醇组合物直接用于步骤(b)，而不添加额外的催化剂。

本发明还涉及由该方法制备的某些具体的酯，优选 2-乙基己酸酯、苯甲酸酯、硬脂酸酯和油酸酯。

本发明提供了基本上不含酸催化剂残余的稳定的聚亚丙基醚二醇酯，并且优选地利用基本上不使用有机溶剂的方法进行制备。

此外，本发明的聚亚丙基醚二醇酯可以部分或全部地由可再生原料制成，因此降低了对环境的影响。

优选实施方案详述

如果没有另行指出，本文所提及的所有公布、专利申请、专利和其他参考文献均以引用方式明确地并入本文以适于所有目的，如同被完全描述一样。

本文所用的所有科技术语的含义与本发明所属领域的普通技术人员通

常理解的一样，除非另行定义。如发生矛盾，以本说明书所包括的定义为准。

商标以大写体表示，除非特别指出。

所有百分数、份数、比率等均按重量计，除非另行指出。

当一个数量、浓度或其他数值或参数以范围、优选范围或优选上限数值和优选下限数值的列表形式给出时，它应理解为具体地公开由任何范围上限或优选数值和任何范围下限或优选数值的任何一对所构成的所有范围，而不管所述范围是否被单独地公开。凡在本文中给出某一数值范围之处，该范围都旨在包括其端点，以及位于该范围内的所有整数和分数，除非另行指出。当定义一个范围时，不旨在将本发明的范围限定于所列举的具体数值。

当术语“约”用于描述值或范围的端点时，公开内容应被理解为包括具体的值或所涉及的端点。

如本文所用，术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其他变型都旨在覆盖非排他性的包括。例如，包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素，而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。另外，除非明确地有相反的指示，否则“或”是指包括性的“或”而不是排他性的“或”。例如，以下任何一种情况均满足条件 A 或 B: A 是真的（或存在的）且 B 是假的（或不存在的）、A 是假的（或不存在的）且 B 是真的（或存在的）、以及 A 和 B 都是真的（或存在的）。

“一个”或“一种”被用于描述本发明的要素或组分。这仅仅是为方便并且给出本发明的一般含义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个，并且单数也包括复数，除非很明显地另指他意。

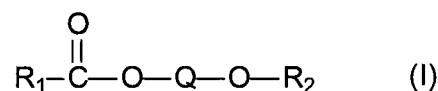
本文的材料、方法和实施例仅仅是例证性的，其并非意图进行限制，除非具体指明。尽管与本文所述方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明的实践或测试，但是本文描述了合适的方法和材料。

如前文所述，本文所述的发明涉及包含聚亚丙基醚二醇的酯（单酯、二酯或它们的混合物）的组合物，聚亚丙基醚二醇的酯通过聚亚丙基醚二醇与特定一羧酸（或等同物）的酸催化酯化而获得，其中该组合物基本上

不含酯化反应中酸催化剂的酸酯残余。

当利用硫酸催化剂（如硫酸）时，组合物包含的硫优选地小于约 20ppm，更优选小于约 10ppm。

本发明的组合物可以描述为包含下式 (I) 的一种或多种化合物：



其中 Q 代表取出羟基之后的聚亚丙基醚二醇残基；R₂ 为 H 或 R₃CO，并且 R₁ 和 R₃ 各自独立地为含有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳族、饱和脂族、不饱和脂族或脂环族有机基团。

优选如下地制备聚亚丙基醚二醇酯：将主要包含 1,3-丙二醇的含羟基单体（包含 2 个或更多个羟基的单体）缩聚以形成聚亚丙基醚二醇，然后用一羧酸（或等同物）酯化。

酯组合物优选地包含按酯的总重量计约 50 至 100 重量%，更优选约 75 至 100 重量% 的二酯和 0 至约 50 重量%，更优选 0 至约 25 重量% 的单酯。优选地，单酯和二酯为 2-乙基己酸的酯。

聚亚丙基醚二醇 (P03G)

出于本发明的目的，P03G 是低聚的或聚合的醚二醇，其中至少 50% 的重复单元为亚丙基醚单元。更优选地约 75% 至 100%，还更优选约 90% 至 100%，甚至更优选约 99% 至 100% 的重复单元为亚丙基醚单元。

P03G 优选地由包含 1,3-丙二醇的单体缩聚来制备，从而产生含有 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ 连接基（例如，亚丙基醚重复单元）的聚合物或共聚物。如上文所述，至少 50% 的重复单元是亚丙基醚单元。

除了亚丙基醚单元外，可以存在较少量的其他单元，如其他聚亚烷基醚重复单元。在此公开内容的上下文中，术语“聚亚丙基醚二醇”涵盖了由基本上纯的 1,3-丙二醇以及那些包含最多约 50 重量% 共聚单体的低聚物和聚合物制得的 P03G。

用于制备 P03G 的 1,3-丙二醇可以通过各种已知的化学途径或生物化学转化途径中的任何途径获得。优选的途径描述于例如 US5015789、US5276201、US5284979、US5334778、US5364984、US5364987、

US5633362、US5686276、US5821092、US5962745、US6140543、US6232511、US6235948、US6277289、US6297408、US6331264、US6342646、US7038092、US20040225161A1、US20040260125A1、US20040225162A1 和 US20050069997A1 中，这些专利的公开内容以引用方式并入本文以适于所有目的，如同被完全描述一样。

优选地，1,3-丙二醇以生化方式由可再生来源（“生物衍生的”1,3-丙二醇）获得。

尤其优选的1,3-丙二醇来源经由使用可再生生物来源的发酵方法获得。作为得自可再生来源的起始原料的例证性实例，已经描述了一种利用来自诸如玉米原料的生物和可再生资源制备的原料来得到1,3-丙二醇(PDO)的生化途径。例如，能够将甘油转化为1,3-丙二醇的细菌菌株存在于菌种克雷白氏杆菌属(*Klebsiella*)、柠檬酸细菌属(*Citrobacter*)、梭菌属(*Clostridium*)、和乳酸杆菌(*Lactobacillus*)中。该技术公开于一些公布中，包括前面所引入的US5633362、US5686276和US5821092(其公开内容以引用方式并入本文以适于所有目的，如同被完全描述一样)。US5821092特别公开了一种使用重组生物体来由甘油生物制备1,3-丙二醇的方法。该方法引入了用对1,2-丙二醇特异的异源pdu二醇脱水酶基因转化的大肠杆菌。转化过的大肠杆菌在甘油的存在下生长，甘油作为碳源，并且从生长培养基中分离1,3-丙二醇。由于细菌和酵母都能够将葡萄糖(如玉米糖)或其他碳水化合物转化为甘油，因此公开于这些公布中的方法提供了快速、廉价且环保的1,3-丙二醇单体来源。

生物衍生的1,3-丙二醇，例如通过上文所述和参考的方法制备的那种，包含由植物所吸收的来自大气二氧化碳的碳，该植物构成了制备1,3-丙二醇的原料。这样，优选用于本发明上下文的生物衍生的1,3-丙二醇仅含有可再生的碳，而不含有化石燃料基或石油基的碳。因此，基于利用生物衍生的1,3-丙二醇的P03G和弹性体对环境具有较小的影响，这是因为组合物所用的1,3-丙二醇没有耗减化石燃料，并且降解后将碳释放回到大气中以被植物再次利用。因此，本发明组合物的特征是更加天然，并且与包含石油基二醇的类似组合物相比，对环境的影响更小。

生物衍生的1,3-丙二醇、P03G和P03G酯可以通过双碳同位素指纹分

析来与由石化来源或由化石燃料来源的碳所制备的相似化合物相区别。该方法可用于区别化学上相同的材料，并且按生物圈（植物）组成的生长来源（可能是年）来分配共聚物中的碳。同位素 ^{14}C 和 ^{13}C 为该问题带来了补充信息。放射性碳同位素年代测定法 (^{14}C)（其核半衰期是 5730 年）能够明确地使得在化石（“死的”）和生物圈（“活的”）原料之间分配样本碳（Currie, L. A. “Source Apportionment of Atmospheric Particles”, Characterization of Environmental Particles, J. Buffle 和 H.P. van Leeuwen 编辑, IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series (Lewis Publishers, Inc) (1992) 3-74) 第 I 卷中的 1。放射性碳年代测定法的基本假设是大气中 ^{14}C 浓度的恒定不变导致活的生物体中 ^{14}C 恒定不变。当处理分离的样本时，样本的年代可以通过如下关系近似地推导出：

$$t = (-5730/0.693) \ln(A/A_0)$$

其中 t = 年代，5730 年是放射性碳的半衰期，而 A 和 A_0 分别是样本和现代标准品的具体 ^{14}C 活性 (Hsieh, Y., Soil Sci. Soc. Am J., 56, 460, (1992))。然而，由于从 1950 年开始的大气核试验和 1850 年开始的化石燃料燃烧的原因， ^{14}C 获得了第二个地球化学时间特征。在 20 世纪 60 年代中期，在大气 CO_2 中，并且因此在活的生物圈中，其浓度接近核试验峰值的两倍。自此以来它已在逐渐地恢复至稳态的宇宙成因（大气）基线同位素比例 ($^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$)，该比例为大约 1.2×10^{-12} ，具有近 7 至 10 年的延长“半衰期”。（后一种半衰期不能按字面意思理解；相反，人们必须使用详细的大气核输入/衰变函数来追踪大气和生物圈中 ^{14}C 在核年代开始之后的变化。）正是后一种生物圈 ^{14}C 的时间特征让人们看到了对近代生物圈碳进行年代测定的希望。 ^{14}C 可通过加速器质谱 (AMS) 来测量，其结果以“现代碳的份数” (f_M) 为单位给出。 f_M 由美国国家标准技术研究院 (NIST) 标准参考材料 (SRM) 4990B 和 4990C（分别称为草酸标准 HOxI 和 HOxII）定义。基本定义涉及 0.95 乘以 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比率 HOxI（参考 AD 1950）。这大致相当于衰变校正过的工业革命前的木材。对于当前的活生

物圈（植物材料）， $f_M \approx 1.1$ 。

稳定的碳同位素比率 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) 提供了来源辨别和分配的补充途径。在给定的生物来源材料中的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 比率是在二氧化碳被固定时大气二氧化碳中的 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 的比率，并且还反映了精确的代谢途径。还可发生区域变化。石油、 C_3 植物（阔叶）、 C_4 植物（草本）、以及海相碳酸盐均在 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 和相应的 $\delta^{13}\text{C}$ 值上显示出显著差异。此外，由于代谢途径的原因， C_3 和 C_4 植物的脂类物质的分解不同于衍生自相同植物的碳水化合物组分材料。在测量的精密度内，由于同位素分馏效应， ^{13}C 显示出很大的变化，对于本发明来说最显著的是光合作用机制。植物中碳同位素比率的差异的主要原因与植物中光合作用碳代谢的途径的差异密切相关，尤其是在初级羧化反应期间所发生的反应，即大气 CO_2 的最初固定。植物的两大类为那些采用“ C_3 ”（或 Calvin-Benson）光合循环的植物和那些采用“ C_4 ”（或 Hatch-Slack）光合循环的植物。如硬木和针叶的 C_3 型植物在温带气候区占主导。在 C_3 型植物中，初级 CO_2 固定或羧化反应涉及酶核酮糖-1,5-二磷酸羧化酶，并且第一个稳定的产物是 3-碳化合物。另一方面， C_4 型植物包括如热带牧草、玉米和甘蔗之类的植物。在 C_4 型植物中，涉及另一种酶，磷酸烯醇式丙酮酸羧化酶的额外的羧化反应是初级羧化反应。第一个稳定的碳化合物是 4-碳酸，其随后被脱羧。由此释放的 CO_2 由 C_3 循环再次固定。

C_4 和 C_3 型植物均表现出 $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ 同位素比率范围，但是典型的值为大约 -10 至 -14 每千 (C_4) 和 -21 至 -26 每千 (C_3) (Weber 等人, J. Agric. Food Chem., 45, 2942 (1997))。煤和石油一般落在后一个范围里。 ^{13}C 测量度最初是以拟箭石化石 (pee dee belemnite, PDB) 石灰岩为零来定义的，其中数值以与此材料的偏差的千分数给出。“ $\delta^{13}\text{C}$ ”值是千分数（千分之几），缩写为 ‰，以如下进行计算：

$$\delta^{13}\text{C} \equiv \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{样本}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准品}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{标准品}}} \times 1000\text{‰}$$

由于 PDB 基准材料 (RM) 逐渐耗尽，IAEA、USGS、NIST 和其他选择的国

际同位素实验室合作开发出了一系列可供选择的 RM。与 PDB 的偏差千分数用 $\delta^{13}\text{C}$ 表示。通过高精度的稳定比率质谱 (IRMS) 在质量为 44、45 和 46 的分子离子上对 CO_2 进行测量。

因此，生物衍生的 1,3-丙二醇和包括生物衍生的 1,3-丙二醇的组合物可以根据 ^{14}C (f_M) 和显示新物质组成的双碳同位素指纹分析而与石化衍生的相似物质完全区别开。区分这些产物的能力有利于跟踪商业应用中的这些材料。例如，可以将包含“新”和“旧”两种碳同位素特征图的产物与仅由“旧”材料制成的产物区别开。因此，可以在商业上根据其独特的特征图来跟踪即用材料，并且用于限定竞争、确定储存寿命，尤其是用于评估对环境的影响。

如气相色谱分析所确定，优选地，用作反应物或用作反应物组分的 1,3-丙二醇的纯度按重量计大于约 99%，并且更优选大于约 99.9%。尤其优选的是之前并入的 US7038092、US20040260125A1、US20040225161A1 和 US20050069997A1 中所公开的纯化的 1,3-丙二醇，以及在 US20050020805A1 中公开的由其制成的 P03G（该文献的公开内容以引入方式并入本文以适于所有目的，如同被完全描述一样）。

纯化的 1,3-丙二醇优选地具有下列特性：

(1) 220 nm 处的紫外线吸收小于约 0.200，250 nm 处小于约 0.075，并且在 275 nm 处小于约 0.075；和/或

(2) 组合物具有的 L*a*b* “b” 色值小于约 0.15（根据 ASTM D6290），并且在 270 nm 处的吸收小于约 0.075；和/或

(3) 过氧化物组合物小于约 10ppm；和/或

(4) 采用气相色谱测量，总有机杂质（除 1,3-丙二醇之外的有机化合物）的浓度小于约 400ppm，更优选小于约 300ppm，还更优选小于约 150ppm。

用于制备 P03G 的起始原料将取决于所需的 P03G、起始原料的可获得性、催化剂、设备等，并且包括“1,3-丙二醇反应物”。所谓“1,3-丙二醇反应物”是指 1,3-丙二醇、优选地聚合度为 2 至 9 的 1,3-丙二醇低聚物和预聚物、以及它们的混合物。在某些情况下，可能期望在低分子量低聚物可用时使用多至 10% 或更多的低分子量低聚物。因此，起始原料优选

地包括 1,3-丙二醇以及它的二聚体和三聚体。尤其优选的起始原料由按 1,3-丙二醇反应物的重量计约 90 重量% 或更多的 1,3-丙二醇, 并且更优选 99 重量% 或更多的 1,3-丙二醇构成。

P03G 可以经由本领域已知的多种方法来制备, 如 US6977291 和 US6720459 中所公开的方法。优选的方法如在之前并入的 US20050020805A1 中所提出。

如上所述, 除了亚丙基醚单元之外, P03G 还可包含少量的其他聚亚烷基醚重复单元。因此, 用于制备聚亚丙基醚二醇的单体除了 1,3-丙二醇反应物外, 还可以包含多至 50 重量% (优选约 20 重量% 或更少, 更优选约 10 重量% 或更少, 并且还更优选约 2 重量% 或更少) 的共聚单体多元醇。适用于本方法的共聚单体多元醇包括脂族二醇, 例如乙二醇、1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、3,3,4,4,5,5-六氟-1,5-戊二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇、和 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十六氟-1,12-十二烷二醇; 脂环族二醇, 例如 1,4-环己二醇、1,4-环己烷二甲醇和异山梨醇; 以及多羟基化合物, 例如甘油、三羟甲基丙烷、和季戊四醇。共聚单体二醇的优选组选自由下列组成的组: 乙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、C₆-C₁₀二醇 (如 1,6-己二醇、1,8-辛二醇和 1,10-癸二醇) 和异山梨醇、以及它们的混合物。非 1,3-丙二醇的尤其优选的二醇是乙二醇, 并且 C₆-C₁₀二醇也是尤其有用的。

一种优选的包含共聚单体的 P03G 是聚(亚丙基-乙烯醚)二醇, 如 US2004/0030095A1 中所描述 (该文献的公开内容以引用方式并入本文以适于所有目的, 如同被完全描述一样)。优选的聚(亚丙基-乙烯醚)二醇通过酸催化下从 50 至约 99 摩尔% (优选约 60 至约 98 摩尔%, 并且更优选约 70 至约 98 摩尔%) 的 1,3-丙二醇与多至 50 至约 1 摩尔% (优选约 40 至约 2 摩尔%, 并且更优选约 30 至约 2 摩尔%) 的乙二醇进行缩聚反应来制备。

用于本发明的优选 P03G 的 Mn (数均分子量) 为至少约 250, 更优选至少约 1000, 并且还更优选至少约 2000。所述 Mn 优选小于约 5000, 更优选小于约 4000, 并且还更优选小于约 3500。还可使用 P03G 的共混物。例

如，P03G可包括较高分子量的P03G和较低分子量的P03G的共混物，优选地其中较高分子量的P03G的数均分子量为约1000至约5000，而较低分子量的P03G的数均分子量为约200至约950。共混的P03G的Mn优选地仍然在上述范围内。

优选用于本文的P03G通常为多分散体，所述多分散体具有优选约1.0至约2.2，更优选约1.2至约2.2，并且还更优选约1.5至约2.1的多分散性（即Mw/Mn）。多分散性可通过使用P03G共混物来调节。

用于本发明的P03G的色值优选小于约100 APHA，并且更优选小于约50 APHA。

一羧酸及其等同物

P03G的酯化是通过与一羧酸和/或其等同物进行反应来实施的。

所谓“一羧酸等同物”是指在与聚合的乙二醇和二醇反应方面表现基本与一羧酸一样的化合物，如相关领域的普通技术人员将通常认识到的那样。出于本发明目的的一羧酸等同物包括例如一羧酸的酯、形成酯的衍生物，如酰卤（如酰氯）和酸酐。

优选地，使用具有式R-COOH的一羧酸，其中R为含有6至40个碳原子的取代或未取代的芳族、脂族或脂环族有机部分。

不同的一羧酸和/或等同物的混合物也是适合的。

如上文所述，一羧酸（或等同物）可以是芳族、脂族或脂环族的。就这一点而言，“芳族”的一羧酸是其中羧基连接到苯环系中的碳原子上的一羧酸，例如下文所提及的那些。“脂族”的一羧酸是其中羧基连接到完全饱和碳原子或是组成烯属双键的碳原子上的一羧酸。如果碳原子在环上，则等同物是“脂环族”的。

一羧酸（或等同物）可包含任何取代基或它们的组合（例如酰胺、胺、羰基、卤化物、羟基等官能团），只要取代基不干扰酯化反应或不利地影响所得酯产物的性质。

一羧酸和等同物可来自任何来源，但是优选地由天然来源衍生或生物衍生。

下列酸和它们的衍生物是特别优选的：月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、花生酸、苯甲酸、辛酸、棕榈酸、芥酸、棕榈油酸、十五烷酸、

十七烷酸、十九烷酸、亚油酸、花生四烯酸、油酸、戊酸、己酸、癸酸和2-乙基己酸、以及它们的混合物。尤其优选的酸或其衍生物是2-乙基己酸、苯甲酸、硬脂酸和油酸。

酯化方法

为制备酯，可以使 P03G 优选地在存在惰性气体的情况下在约 100°C 至约 275°C，优选约 125°C 至约 250°C 的温度范围内与一羧酸接触。该方法可以在大气压或真空下实施。在接触期间，形成了水并且其可以在惰性气流中或真空下被移除以驱使反应完成。

为利于 P03G 与羧酸的反应，一般使用酯化催化剂，优选无机酸催化剂。无机酸催化剂的实例包括但不限于硫酸、盐酸、磷酸、氢碘酸、以及非均相催化剂，如沸石、杂多酸、大孔树脂 (amberlyst) 和离子交换树脂。优选的酯化酸催化剂选自由下列组成的组：硫酸、磷酸、盐酸和氢碘酸。尤其优选的无机酸催化剂是硫酸。

所用的催化剂的量可以为反应混合物的约 0.01 重量% 至约 10 重量%，优选为反应混合物的 0.1 重量% 至约 5 重量%，并且更优选约 0.2 重量% 至约 2 重量%。

可以使用羧酸或它的衍生物与二醇羟基的任何比率。酸与羟基的优选比率为约 3:1 至约 1:2，其中可调节该比率以改变产物中单酯与二酯的比率。一般来讲，为得到更多二酯产物，使用稍大于 1:1 的比率。为得到更多单酯产物，使用 0.5:1 或更低的酸与羟基的比率。

用于酯化的优选方法包括：使用无机酸催化剂将 1,3-丙二醇反应物缩聚成聚亚丙基醚二醇，然后加入羧酸并进行酯化，而不分离和纯化 P03G。在该方法中，使用酸催化剂来实施 1,3-丙二醇反应物的醚化或缩聚反应，以形成聚亚丙基醚二醇，如 US6977291 和 US6720459 中所公开。醚化反应还可使用包含酸和碱这二者的缩聚催化剂来实施，如在 JP2004-182974A 中所描述。持续缩聚或醚化反应直到达到所需的分子量，然后将计算量的一羧酸加入到反应混合物中。持续反应，同时移除副产物水。在这一阶段，酯化反应和醚化反应同时发生。因此，在该优选的酯化方法中，用于二醇缩聚的酸催化剂也用于酯化反应。如果需要，可在酯化阶段加入额外的酯化催化剂。

在一个可供选择的方法中，可以采用如下方法使纯化的 P03G 进行酯化反应：加入酯化催化剂和羧酸，然后加热并移除水。

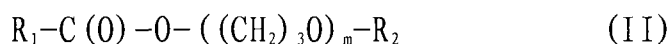
无论采用哪种酯化方法，酯化步骤之后都要移除所有副产物，然后移除缩聚和/酯化反应留下的催化剂残余，以便获得稳定的、尤其是在高温下稳定的酯产物。这可通过如下水解反应来完成：在约 80℃至约 100℃下用水处理粗酯产物，处理的时间足够水解来自催化剂的任何残余酸酯而不会显著影响羧酸酯。所需的时间可以在约 1 至约 8 小时内变化。如果水解在压力下进行，则可能用较高的温度及相应较短的时间。此时，根据反应条件，产物可包含二酯、单酯、或二酯与单酯的组合、以及少量的酸催化剂、未反应的羧酸和二醇。通过诸如水洗、碱中和、过滤和/或蒸馏的已知常规技术来进一步纯化水解聚合物以移除水、酸催化剂和未反应的羧酸。未反应的二醇和酸催化剂可以通过例如去离子水洗涤来移除。未反应的羧酸还可通过例如去离子水或碱水溶液洗涤、或通过真空汽提来去除。

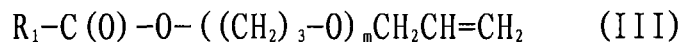
水解之后通常是一个或多个水洗步骤以移除酸催化剂，然后干燥，优选在真空下干燥，以获得酯产物。水洗还用来移除未反应的二醇。所存在的任何未反应的一羧酸还可用水洗去除，然而也可以通过碱水洗涤或真空汽提来去除。

如果需要，可以通过在减压下分馏来进一步将产物分馏以分离低分子量的酯。

可使用质子核磁共振和波长 X 射线荧光光谱法来鉴别和定量存在于聚合物中的任何残余催化剂（如硫）。质子核磁共振可以鉴别例如存在于聚合物链中的硫酸酯基团，而波长 X 射线荧光法可测定存在于聚合物中的总硫（无机和有机硫）。由上述方法制得的本发明的酯基本上不含硫，因此可用于高温应用。

优选地，纯化后的 P03G 酯基本上不含酸催化剂端基，但是可含有极低含量的不饱和端基，主要是烯丙基端基，范围为约 0.003 至约 0.03meq/g。可以认为此类 P03G 酯包含（基本上由其组成）具有下式(II)和(III)的化合物：





其中 Q 代表取出羟基之后的聚亚丙基醚二醇残基；R₂ 为 H 或 R₃C(O)；R₁ 和 R₃ 各自独立地为含有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳族、饱和脂族、不饱和脂族、或脂环族有机基团；m 的范围使得 Mn 在约 200 至约 5000 的范围内；并且式 (III) 化合物的含量使得烯丙基端基（优选所有不饱和末端或端基）的含量在约 0.003 至约 0.03 meq/g 的范围内。

本发明的酯，具体地讲双-2-乙基己酸酯，具有如功能流体的用途，所述功能流体包括例如润滑剂、变压器液体、热转换器液体、增塑剂和个人护理载体。

实施例

本发明将在下面的实施例中进一步限定。尽管这些实施例指出了本发明的优选实施方案，但是其仅以例证方式给出。根据上面的论述和这些实施例，本领域技术人员可以确定本发明的基本特征，并且在不脱离本发明的实质和范围的前提下，可以对本发明作出多种改变和变型使其适用于多种用途和条件。

所有份数、百分数等均按重量计，除非另外指明。

实施例中所用的 1,3-丙二醇采用 US2005-0069997A1 中所描述的生物学方法制备，纯度 >99.8%。

数均分子量 (Mn) 通过使用核磁共振光谱法的端基分析来测定。该方法还用于鉴别和定量聚合物中的硫酸酯和未反应的羧酸。

聚合物中总硫的量通过使用波长分散 X 射线荧光 (WDXRF) 光谱 (PANalytical PW2400 WDXRD 型光谱仪) 分析样本来测定。

实施例 1

该实施例描述聚亚丙基醚二醇的 2-乙基己酸酯的合成。

将 1,3-丙二醇 (2.4kg, 31.5 摩尔) 加入装配有搅拌器、冷凝器和氮气入口的 5L 烧瓶中。在室温下用干燥氮气吹洗烧瓶中的液体 30 分钟，然后一边以 120rpm 搅拌，一边加热至 170°C。当温度达到 170°C 时，加入 12.6g (0.5 重量%) 浓硫酸。使反应在 170°C 下进行 3 小时，然后使温度升至 180°C 并且在 180°C 下保持 135 分钟。共收集 435mL 馏出液。冷却反

应混合物，然后加入 2.24kg (14.6 摩尔) 2-乙基己酸(99%)。然后在氮气流下一边以 180rpm 持续搅拌，一边使反应温度升至 160℃，并且在此温度下保持 6 小时。在此阶段又收集到 305mL 馏出的水。停止加热和搅拌，静置反应混合物。将产物轻轻倒出，与约 5g 下层不混溶副产物相分离。副产物相的核磁共振分析确定不存在羧酸酯。

将 2.0kg 聚亚丙基醚二醇酯产物与 0.5kg 水混合，然后将所得混合物在 95℃ 下加热 6 小时。将水相从聚合物相中分离，然后用 2.0kg 水洗涤聚合物相两次。将所得产物在 120℃、200 毫托下加热以去除挥发物(255g)。

使用质子核磁共振分析所得酯产物。未发现与硫酸酯和未反应的 2-乙基己酸相关的峰。计算出的数均分子量为 525。使用 WDXRF 光谱法分析聚合物时未检测到硫。

比较实施例 1

该比较实施例描述了聚亚丙基醚二醇的 2-乙基己酸酯的制备，所述制备并未水解粗酯中的残余酸酯。这对应于 US2520733 中所述的方法。

将 300g (3.95 摩尔) 1,3-丙二醇和 6.1g 对甲苯磺酸一水合物(2 重量%)的混合物加入如实施例 1 中所述的 2L 反应烧瓶中，用干燥氮气吹洗 30 分钟以去除空气和水分。然后将烧瓶内容物加热至 180℃ 并保持此温度 8 小时，在此期间，56.9g 副产物从反应混合物中馏出。将产物冷却，然后加入 124g (0.85 摩尔) 2-乙基己酸和 308g 甲苯，并将所得混合物在 110℃ 下加热 12 小时。冷却所得反应混合物，然后将其转移至分液漏斗中。加入蒸馏水(1000mL)，并搅拌所得混合物，使其分层，随后移除水层。重复水洗 4 次。收集有机层，然后在减压下移除甲苯。

使用 ^1H 核磁共振(DMSO- d_6 为溶剂)对产物 2-乙基己酸酯进行分析，显示对甲苯磺酸酯基团(7.5 和 7.8ppm)和未反应的对甲苯磺酸基团(7.1 和 7.5ppm)的峰。使用 X 射线荧光进一步分析聚合物，显示存在 1000ppm 的硫。因此，使用 US2520733 中所述条件获得的酯包含大量的酸催化剂残余。

比较实施例 2

该比较实施例描述了尝试水解存在于比较实施例 1 所获得的聚合物中

的对甲苯磺酸酯基团。

将部分产物(50g)与 50mL 蒸馏水混合, 并将所得混合物回流 6 小时。移除水相, 并用水洗涤有机相 4 次, 然后在减压下干燥。

使用质子核磁共振对所得聚合物进行分析, 仍然显示出在 7.5 和 7.8ppm 处与对甲苯磺酸酯基团相关的峰, 但是没有对应于对甲苯磺酸的峰。使用 X 射线荧光对聚合物进行分析, 显示总硫的量由 1000ppm 降至 420ppm, 这表明在上述反应条件下磺酸酯的水解不完全。

这些结果表明 US2520733 所描述的条件不能生成不含酸催化剂(该酸催化剂用于制备聚亚丙基醚二醇)残余的聚亚丙基醚二醇的有机酯。

实施例 2

在该实施例中, 实施例 1 中所获得的酯被分馏成不同分子量的若干馏分。

在 160°C、130 毫托、流速为 7 毫升/分钟条件下, 使实施例 1 中所获得的产物通过短程蒸馏设备。收集到两种馏分。挥发性馏分的数均分子量为 370。在 180°C、110 毫托和 4.5 毫升流速下使非挥发性馏分再次通过短程蒸馏单元。此次操作所获得的挥发性馏分的数均分子量为 460, 很大程度上对应于三聚体酯和四聚体酯。

实施例 3

该实施例描述了制备分子量高于实施例 1 中所制备的那些的聚亚丙基醚二醇的 2-乙基己酸酯。

原料和方法与实施例 1 中所描述的相同, 不同的是硫酸的量增至 14.9g (0.6 重量%), 并且聚合时间由 315 分钟增至 525 分钟。聚合期间共收集到 545.3mL 馏出液。通过加入 943.8g (6.5 摩尔) 实施例 1 中所描述的 2-乙基己酸来实施酯化。酯化期间收集到的馏出液为 113mL。

水解后, 通过中和剩余在产物中的游离的硫酸来纯化产物。中和反应的进行方式如下。将产物(1516g)转移至反应烧瓶中, 加入 0.15g 存在于 15mL 去离子水中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$, 在氮气流下一边搅拌一边将混合物加热至 70°C。中和反应持续 3 小时, 然后在减压下于 110°C 干燥产物 2 小时并过滤, 以移除固体。过滤之后分析产物, 其数均分子量为 870。

实施例 4

该实施例描述了共聚醚乙二醇酯。

将 1,3-丙二醇 (0.762kg, 10 摩尔) 和乙二醇 (0.268kg, 4.32 摩尔) 加入装配有搅拌器、冷凝器和氮气入口的 5L 烧瓶中。在室温下用干燥氮气吹洗烧瓶中的液体 30 分钟, 然后一边以 120rpm 搅拌, 一边加热至 170°C。当温度达到 170°C 时, 加入 5.2g (0.5 重量%) 浓硫酸。使反应在 170°C 下进行 3 小时, 然后使温度升至 180°C 并且在 180°C 下保持 135 分钟。共收集到 258mL 馏出液。冷却反应混合物, 然后加入 0.5kg (3.4 摩尔) 2-乙基己酸 (99%)。然后, 在氮气流下一边以 180rpm 持续搅拌, 一边使反应温度升至 160°C, 并且在此温度下保持 6 小时。在此阶段又收集到 63mL 馏出的水。按实施例 1 中所描述的对产物进行水解并纯化。

使用质子核磁共振分析所得酯产物。未发现与硫酸酯和未反应的 2-乙基己酸相关的峰。计算出的数均分子量为 620。使用 WDXRF 光谱法分析聚合物时未检测到硫。

实施例 5

该实施例描述了聚亚丙基醚二醇硬脂酸酯的合成。

将 1,3-丙二醇 (1.504kg, 19.8 摩尔) 加入装配有搅拌器、冷凝器和氮气入口的 5L 烧瓶中。在室温下用干燥氮气吹洗烧瓶中的液体 30 分钟, 然后一边以 120rpm 搅拌, 一边加热至 170°C。当温度达到 170°C 时, 加入 7.8g (0.5 重量%) 浓硫酸。使反应在 170°C 下进行 3 小时, 然后使温度升至 180°C 并且在 180°C 下保持 140 分钟。共收集到 276mL 馏出液。冷却反应混合物, 然后将 0.1kg 产物转移至装配有搅拌器、冷凝器和氮气入口的 1L 烧瓶中, 然后加入 0.188kg (0.66 摩尔) 硬脂酸。然后在氮气流下一边以 180rpm 持续搅拌一边使反应温度升至 140°C, 并且在此温度下保持 3 小时。在此阶段又收集到 10mL 馏出的水。按实施例 1 所描述的对产物进行水解。分离水层, 然后将产物分散在温水中并过滤。

使用质子核磁共振分析所得酯产物。未发现与硫酸酯和未反应的硬脂酸相关的峰。计算出的数均分子量为 780。使用 WDXRF 光谱法分析聚合物时未检测到硫。