



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00817318.4

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1192048C

[22] 申请日 2000.12.15 [21] 申请号 00817318.4

[30] 优先权

[32] 1999.12.17 [33] US [31] 60/172,264

[86] 国际申请 PCT/US2000/034202 2000.12.15

[87] 国际公布 WO2001/044348 英 2001.6.21

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.17

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 H·B·孙卡拉 L·E·曼泽尔

审查员 唐少华

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 姜建成

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称 聚三亚甲基醚二醇及其共聚物的制备

[57] 摘要

一种用于制备聚三亚甲基醚二醇的方法, 所述方法包括在低于一个大气压力下, 使用缩聚催化剂将 1, 3 - 丙二醇反应剂缩聚制成聚三亚甲基醚二醇, 其中所述 1, 3 - 丙二醇反应剂选自 1, 3 - 丙二醇和/或聚合度为 2 - 9 的 1, 3 - 丙二醇低聚物或预聚物和它们的混合物。 本发明还涉及具有大于 1, 500 的数均分子量、小于 120 的 Apha 色度、小于 20meq/kg 的不饱和度和小于 2% 的环醚低聚物含量的聚三亚甲基醚二醇。

1. 一种用于制备聚三亚甲基醚二醇的方法，所述方法包括在低于一个大气压力下，使用缩聚催化剂将1,3-丙二醇反应剂缩聚制成聚
5 三亚甲基醚二醇，其中所述1,3-丙二醇反应剂选自1,3-丙二醇和/或聚合度为2-9的1,3-丙二醇低聚物或预聚物和它们的混合物。

2. 权利要求2的方法，其中所述1,3-丙二醇反应剂选自1,3-丙二醇或至少含有90%重量的1,3-丙二醇的混合物。

3. 权利要求3的方法，其中所述缩聚温度为150-210℃。

10 4. 权利要求1-3中任一项的方法，其中所述缩聚压力低于500mmHg(66kPa)。

5. 权利要求4的方法，其中所述缩聚压力低于250mmHg(33kPa)。

6. 权利要求5的方法，其中所述缩聚压力低于100mmHg(13kPa)。

7. 权利要求1的方法，所述方法包括：

15 a) 提供(1)1,3-丙二醇和(2)缩聚催化剂；

b) 将1,3-丙二醇缩聚成聚合度为2-9的1,3-丙二醇低聚物或预聚物或含有一种或多种这些聚合物的混合物；和

c) 在低于一个大气压力下，将所述聚合度为2-9的1,3-丙二醇低聚物或预聚物或含有一种或多种这些聚合物的混合物缩聚成聚三亚甲
20 基醚二醇。

8. 权利要求7的方法，其中步骤b)在大约大气压力下实施，步骤c)的压力低于300mmHg(40kPa)，步骤b)的温度为170-210℃和步骤c)的温度为180-210℃。

9. 权利要求7或8的方法，其中在步骤b)中将1,3-丙二醇缩聚成
25 二聚物和三聚物。

10. 权利要求7或8的方法，其中所述聚三亚甲基醚二醇的数均分子量大于1,000。

11. 权利要求9的方法，其中所述聚三亚甲基醚二醇的数均分子

量大于 1,500。

12. 权利要求 1、2、7 或 8 的方法，其中所得的聚三亚甲基醚二醇具有小于 120 的 APHA 色度。

13. 权利要求 1、2、7 或 8 的方法，其中所述聚三亚甲基醚二醇
5 具有小于 100 的 APHA 色度、小于 20meq/kg 的不饱和度和小于 1% 的环醚含量，1.5 至 2.1 的分散度，且其中所述聚三亚甲基醚二醇具有大于 1,500 的数均分子量。

14. 聚三亚甲基醚二醇，所述聚三亚甲基醚二醇通过权利要求 1、2、7 或 8 的方法制备。

10 15. 聚三亚甲基醚二醇，所述聚三亚甲基醚二醇通过权利要求 9 的方法制备。

16. 聚三亚甲基醚二醇，所述聚三亚甲基醚二醇大于 1,500 的数均分子量、小于 120 的 APHA 色度、小于 20meq/kg 的不饱和度和小于 2% 的环醚低聚物含量。

15 17. 权利要求 14 的聚三亚甲基醚二醇，其中所述聚三亚甲基醚二醇具有小于 100 的 APHA 色度，小于 20meq/kg 的不饱和度和小于 1% 的环醚含量，1.5 至 2.1 的分散度。

18. 权利要求 14 的聚三亚甲基醚二醇，其中所述聚三亚甲基醚二醇具有大于 1,650 的数均分子量。

20 19. 权利要求 16 的聚三亚甲基醚二醇，其中所述聚三亚甲基醚二醇具有 4,950 或更低的数均分子量。

20. 权利要求 14 的聚三亚甲基醚二醇，其中所述 APHA 色度小于 50。

聚三亚甲基醚二醇及其共聚物的制备

5 发明领域

本发明涉及由 1,3-丙二醇反应剂制备聚三亚甲基醚二醇 (polytrimethylene ether glycol) 的方法。

本发明的技术背景

10 已知的聚亚烷基醚二醇包括聚乙二醇、聚 1,2-和 1,3-亚丙基醚二醇、聚四亚甲基醚二醇、聚六亚甲基醚二醇和它们的共聚物。这些物质广泛地用作润滑剂或作为制备用于橡胶模塑和纤维、陶瓷和金属处理的润滑剂的原料。这些物质还被用作制备化妆品和医药的原料、用作水性油漆、纸张涂料、粘合剂、赛璐玢、印刷油墨、磨料
15 和表面活性剂的原料或添加剂以及作为用于制备树脂(如醇酸树脂)的原料。这些物质还在共聚物和嵌段共聚物(如聚氨酯、热塑性聚酯和不饱和聚酯树脂)的制备中用作柔软的链段。工业中重要的聚醚二醇的例子包括聚乙二醇、聚(1,2-丙二醇)、环氧乙烷/环氧丙烷共聚多元醇和聚四亚甲基醚二醇。

20 在这些聚醚二醇中，聚(1,2-丙二醇)(PPG)由于成本较低而得到最广泛的使用。这种聚合物是非晶态，在室温下为液体，因而易于处理。但是，PPG 具有第二个羟端基，因此具有高的末端不饱和度。

 聚氧三亚甲基二醇或聚三亚甲基醚二醇或聚(1,3-丙二醇)可衍生自 1,3-丙二醇或氧杂环丁烷。这类聚三亚甲基醚二醇具有伯羟基并具有
25 有低熔点和高的柔软性。

 美国专利第 2,520,733 号公开了 1,3-丙二醇的聚合物和共聚物，以及在脱氢催化剂如碘、无机酸(如硫酸)和有机酸存在下由 1,3-丙二醇制备这些聚合物的方法。在该专利中公开的 1,3-丙二醇衍生的聚合物具有深棕色或黑色的颜色。通过在该专利中公开的处理方法可改

善颜色为浅黄色。提及的聚合物的分子量为大约 100 至大约 10,000; 但是优选的分子量为 200-1,500, 在实施例中显示的最高分子量为 1096。

5 美国专利第 3,326,985 号公开了一种形成平均分子量为 1,200 至 1,400 的聚三亚甲基二醇。首先使用氢碘酸制得平均分子量为大约 900 的聚三亚甲基二醇。随后可进行包括以下步骤的后处理: 在 220-240 °C 的温度和 1-8mmHg 的压力及氮气流下真空气提所述聚二元醇 1-6 小时。该专利声称所得的产物可用于制备聚氨酯弹性体。同时还举例了一个涉及制备分子量为 1,500 的聚三亚甲基二醇的对比实施例。

10 美国专利第 5,403,912 号公开了一种在 130-220°C 的温度及酸树脂催化剂的存在下聚合多羟基化合物(包括具有 2-20 个碳原子的链烷二醇)的方法。提及的分子量为 150-10,000。举例了一种数均分子量为 2050 的 1,10-癸二醇和 1,3-丙二醇的共聚物。

15 在美国专利第 4,970,295 号中公开由氧杂环丁烷和/或氧杂环丁烷与氧杂环戊烷的混合物, 通过开环聚合制备酯封端的聚醚和羟基封端的聚醚的方法。该专利表明所得的聚醚具有 250-10,000、优选 500-4,000 的分子量。S.V.Conjeevaram 等人在 Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Ed., 第 23 卷 429-44 页(1985)中也描述了由氧杂环丁烷合成聚氧三亚甲基二醇。

20 希望由容易得到的材料, 而不是由如商业不可得的氧杂环丁烷来制备所述聚醚二醇。上述由 1,3-丙二醇的缩聚得到的聚三亚甲基醚二醇的分子量较低、严重变色和/或要求较长的反应时间。因此, 已寻求到一种高效的制备几乎没有或没有颜色、分子量符合要求的聚三亚甲基醚二醇的方法。

25

发明概述

本发明涉及一种制备聚三亚甲基醚二醇的方法, 所述方法包括在低于一个大气压力下, 使用缩聚催化剂将 1,3-丙二醇反应剂缩聚制成聚三亚甲基醚二醇, 其中所述 1,3-丙二醇反应剂选自 1,3-丙二醇和/

或聚合度为 2-9 的 1,3-丙二醇低聚物或预聚物和它们的混合物。

优选本发明涉及包括以下步骤的制备聚三亚甲基醚二醇的方法：(a) 提供(1)选自 1,3-丙二醇和/或聚合度为 2-9 的 1,3-丙二醇低聚物或预聚物和它们的混合物的 1,3-丙二醇反应剂，和(2)缩聚催化剂；
5 和(b) 在低于一个大气压力下将所述 1,3-丙二醇反应剂缩聚形成聚三亚甲基醚二醇。

在一个优选的实施方案中，所述 1,3-丙二醇反应剂选自 1,3-丙二醇和/或 1,3-丙二醇二聚物和三聚物和它们的混合物。在另一个优选的实施方案中，所述 1,3-丙二醇反应剂选自 1,3-丙二醇或至少含有 90%
10 重量的 1,3-丙二醇的混合物。而在另一个优选的实施方案中，所述 1,3-丙二醇反应剂为 1,3-丙二醇。

优选在至少 150℃、更优选至少 160℃、甚至更优选至少 170℃ 并最优选至少 180℃ 的温度下实施所述缩聚。优选在最高可达 250℃、
15 优选最高可达 220℃ 并甚至更优选最高可达 210℃ 的温度下实施所述缩聚。

在一个优选的实施方案中，所述方法以间歇的方式实施。本发明可以半间歇的方式实施。

在另一个优选的实施方案中，所述方法以连续的方式实施。

优选所述缩聚压力低于 500mmHg(66kPa)、更优选低于
20 250mmHg(33kPa)、甚至更优选低于 100mmHg(13kPa)并最优选低于 50mmHg(6.6kPa)。可在低于 5mmHg(660Pa)和甚至低于 1mmHg(130Pa) 的压力下实施所述缩聚。

在一个优选的实施方案中，所述缩聚催化剂是均相催化剂。在另一个优选的实施方案中，所述缩聚催化剂是多相催化剂。优选所述
25 所述催化剂选自路易斯酸、布朗斯台德酸、超酸及其混合物。更优选所述催化剂选自无机酸、有机磺酸、杂多酸和金属盐。最优选所述催化剂选自硫酸、氟磺酸、亚磷酸、对甲苯磺酸、苯磺酸、磷钨酸、磷钼酸、三氟甲磺酸、1,1,2,2-四氟乙磺酸、1,1,1,2,3,3-六氟丙磺酸、

三氟甲磺酸铋、三氟甲磺酸铈、三氟甲磺酸镱、三氟甲磺酸钆、三氟甲磺酸镧、三氟甲磺酸铉和三氟甲磺酸锆。所述催化剂还可选自沸石、氟化氧化铝、酸处理的二氧化硅、酸处理的二氧化硅-氧化铝、杂多酸和装载在氧化锆、二氧化钛、氧化铝和/或二氧化硅上的杂多酸。最优选的催化剂为硫酸。

在一个实施方案中，通过将存在于聚合物链上的酸性酯水解并除去至少一种未反应的二元醇和线形和环状的醚低聚物来纯化所得的聚三亚甲基醚二醇。

根据最终的用途，优选所述聚三亚甲基醚二醇的数均分子量(Mn)大于 1,000、1,500、1,650 或 2,000 并小于 5,000、4,950、4,000 或 3,500。

所述聚三亚甲基醚二醇的分散度为 1.5 至 2.1。

优选所述聚三亚甲基醚二醇的 APHA 色度(美国公共卫生协会氯铂酸钾法标准色度)低于 120、更优选低于 100 并最优选低于 50。

优选所述聚三亚甲基醚二醇的不饱和度小于 20meq/kg、更优选小于 15meq/kg。

优选所述聚三亚甲基醚二醇的环醚低聚物含量少于 2%、更优选少于 1%。

所述反应混合物可包含最高可达 50%摩尔的除 1,3-丙二醇低聚物外的共聚单体二醇，基于所有存在的二醇计算。优选的共聚单体二醇为 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、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇及其混合物。更优选作为共聚单体的是 2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇和 2,2-二乙基-1,3-丙二醇。优选当存在所述共聚单体时，它们占有所有存在的二醇的 1-20%摩尔。

优选所述催化剂(如固体催化剂)的使用浓度为所述反应混合物重量的 0.1-20%。优选可溶性催化剂的使用量不多于 5%重量。

优选硫酸的使用量占所述反应混合物重量的 0.1-5%、更优选 0.25-2.5%。

优选采用 1,3-丙二醇实施所述方法, 并且其纯度高于 99%。在另一个优选的实施方案中, 采用 1,3-丙二醇和最高可达 10%的低分子量低聚物实施所述方法。

5 在一个特别优选的实施方案中, 所述聚三亚甲基醚二醇具有 1,500-4,950 的数均分子量和小于 120 的 APHA 色度, 在减压阶段的压力小于 250mmHg(33kPa)并且缩聚温度为 170-190℃。

本发明还涉及制备聚三亚甲基醚二醇的方法, 所述方法包括以下步骤:

a) 提供(1)1,3-丙二醇和(2)缩聚催化剂;
10 b) 将 1,3-丙二醇缩聚成聚合度为 2-9 的 1,3-丙二醇低聚物或预聚物或含有一种或多种这些聚合物的混合物; 和

c) 在低于一个大气压力下, 将所述聚合度为 2-9 的 1,3-丙二醇低聚物或预聚物或含有一种或多种这些聚合物的混合物缩聚成聚三亚甲基醚二醇。

15 优选步骤 b)在大约大气压力下实施, 步骤 c)的压力低于 300mmHg(40kPa), 步骤 b)的温度为 150-210℃和步骤 c)的温度为 170-250℃。更优选步骤 b)的温度为 170-210℃和步骤 c)的温度为 180-210℃。优选在步骤 b)中将 1,3-丙二醇缩聚成二聚物和三聚物。优选步骤 c)的压力低于 250mmHg(33kPa)并且聚三亚甲基醚具有 1,650
20 至 4,950 的数均分子量。

本发明还涉及通过任何这些方法制备的聚三亚甲基醚二醇。优选所述聚三亚甲基醚二醇具有大于 1,650 的数均分子量。

另外, 本发明涉及具有大于 1,500 的数均分子量、小于 120 的 APHA 色度、小于 20meq/kg 的不饱和度和小于 2%的环醚低聚物含量的聚三亚甲基醚二醇。优选本发明的聚三亚甲基醚二醇具有 1.5 或
25 更高、优选 2.1 或更低的分散度和-5 至+5、优选-2 至+1 的碱度, 优选具有 1,650 至 4,000 的数均分子量, 优选具有小于 100 的 APHA 色度, 小于 15meq/kg 的不饱和度和小于 1%的环醚含量。

本发明的详细描述

本发明涉及通过 1,3-丙二醇反应剂的酸催化缩聚(该反应有时也称为脱水反应)合成三亚甲基醚二醇聚合物和共聚物。

5 此处的“1,3-丙二醇反应剂”是指 1,3-丙二醇和/或聚合度为 2-9 的 1,3-丙二醇低聚物或预聚物及其混合物;“低聚物”是指 1,3-丙二醇的二聚物和三聚物;和“预聚物”用来指具有 4-9 的聚合度的 1,3-丙二醇基化合物。此处当提到“聚三亚甲基醚二醇”或其共聚物时,指的是具有 1000 或更高的 Mn 的聚合物或共聚物。

10 聚三亚甲基醚二醇有时称为“聚氧三亚甲基二醇”或“3G 多元醇”, 1,3-丙二醇有时称为“三亚甲基二醇”或“3G”。

所述缩聚可以一个或多个阶段实施,其中至少一个阶段是在减压下实施,即是在低于 1 个大气压力(760mmHg, 101kPa)下实施。

15 所述缩聚可以间歇式、半间歇式(即一系列的间歇反应器)或连续的方式,在任何常规用于连续方法的设备中实施。优选在惰性气体(优选采用氮气)吹扫的辅助下将缩合水从反应物质中移出。

控制所述方法的温度以得到所需产物的良好的产率。优选所述温度至少为 150℃、更优选至少 160℃、仍更优选至少 170℃并且最优选至少 180℃。优选所述温度不高于 250℃、更优选不高于 220℃并且最优选不高于 210℃。

20 在一个优选的实施方案中,本发明的方法以两阶段方式实施,其中第一阶段为在大约 1 大气压力下实施的缩合反应,第二阶段为在减压下实施的缩聚反应。所述第一阶段的缩合反应在大约 1 个大气压力下实施以避免由于施加真空而造成 1,3-丙二醇的损失。实施第一阶段是为了将一些或全部的 1,3-丙二醇转化成低聚物或预聚物,优选转化成低聚物(二聚物和三聚物),这些聚合物由于沸点较高而在真
25 空下不会被除去。第二阶段为 1,3-丙二醇反应剂,优选为所述低聚物的缩聚反应。

在两阶段间歇式反应中,优选所述方法的第一阶段在 150℃至 210

℃、更优选 170℃至 210℃下实施。优选第二阶段在 170℃至 250℃、更优选 180℃至 210℃下实施。

在另一个优选的实施方案中，所述方法以连续方式实施。优选此处的温度范围如上定义的常规条件，优选 150℃至 250℃、更优选
5 170℃至 220℃并且最优选 180℃至 210℃。

所述缩聚反应在减压，即低于 1 大气压力(760mmHg)下实施。压力与温度有关并因此可作变化。更低的温度一般要求更低的压力，而更高的温度一般允许在更高的压力下操作。当所述缩聚在低于 220℃的温度下实施时，优选的压力低于 500mmHg(66kPa)；在 150℃下
10 实施时，优选的压力为 100mmHg(13kPa)或更低。

通常优选所述减压反应阶段的缩聚压力低于 250mmHg(33kPa)、更优选低于 100mmHg(13kPa)、仍更优选低于 50mmHg(6.6kPa)并最优选低于 5mmHg(660Pa)。还可使用低于 1mmHg(130Pa)的压力。

对于两阶段间歇式方法或其它类似的包括多阶段的间歇式方
15 法，优选所述缩聚反应压力低于 250mmHg(33kPa)。

当以连续方式操作时，优选所述缩聚压力低于上述定义，最优选低于 250mmHg(33kPa)或更低。

无论是以间歇方式还是连续方式实施，随着反应进行都可将压力降低。在连续方法中一旦达到稳定状态，优选至少在每一阶段内的压力保持恒定。
20

当至少进行 2 阶段时，还可使用高于 1 大气压力(101kPa)，甚至高于 50psi(340kPa)或更高的压力。一般高压是在开始或在反应进行的早期阶段时使用，而低压(真空)是在后面的阶段中使用。在反应接近结束时使用更低的压力以完成所需的 Mn 和低聚合物颜色。如果采
25 用多阶段反应方法，则第一阶段后各阶段的压力可低至 0.1mmHg(13kPa)。

在本发明方法中使用的催化剂为脱水缩聚催化剂。优选的均相缩聚催化剂为那些具有小于大约 4、优选小于大约 2 的 pKa 的酸，包

括无机酸、有机磺酸、杂多酸、全氟烷基磺酸及其混合物。还优选的有各种具有小于大约 4 的 pKa 的酸的金属盐，包括金属磺酸盐、金属三氟乙酸盐、金属三氟甲磺酸盐及其混合物，包括所述酸及它们的共轭酸的混合物。催化剂的具体例子包括硫酸、氟磺酸、亚磷酸、对甲苯磺酸、苯磺酸、磷钨酸、磷钼酸、三氟甲磺酸、1,1,2,2-四氟乙磺酸、1,1,1,2,3,3-六氟丙磺酸、三氟甲磺酸铋、三氟甲磺酸铊、三氟甲磺酸镱、三氟甲磺酸铈、三氟甲磺酸镧、三氟甲磺酸铈和三氟甲磺酸铈。优选的催化剂为硫酸。

10 优选的多相催化剂为沸石、酸处理的二氧化硅、酸处理的二氧化硅-氧化铝、酸处理的粘土、多相杂多酸和硫酸化氧化铈。

也可使用催化剂前体。例如 1,3-二溴丙烷，其与 1,3-丙二醇反应后得到溴化氢，可起脱水催化剂的作用。采用 1,3-二碘丙烷和其它二卤烷烃也可得到类似的结果。

15 通常，催化剂的浓度基于所述 1,3-丙二醇反应剂的重量计算一般为大约 0.1%或更高、更优选大约 0.25%或更高，并且以所述反应混合物的重量计算优选为大约 20%或更低、更优选 10%或更低、甚至更优选 5%或更低和最优选 2.5%或更低的浓度使用。对于多相催化剂而言，催化剂浓度可高至 20%重量；对于可溶性催化剂而言，该浓度可低至 5%重量。

20 本发明方法将提供具有改进分子量、反应时间和聚合物颜色的聚三亚甲基醚二醇。用于本发明方法的原料可为任何 1,3-丙二醇反应剂或其混合物。原料的质量对于制备高质量聚合物是重要的。用在本发明方法中的 1,3-丙二醇可通过任何各种化学途径或通过各种生物化学转化途径得到。在美国专利 5,015,789、5,276,201、5,284,979、
25 5,334,778、5,364,984、5,364,987、5,633,362、5,686,276、5,821,092、5,962,745、6,140,543 和 WO98/57913、00/10953 和 WO 00/14041 中描述了这些途径。优选所述 1,3-丙二醇具有高于 99%的纯度。可在使用前将这些 1,3-丙二醇基原料纯化，例如在高温及一定的反应时间下

采用酸催化剂处理, 以将杂质反应形成可如 WO 00/10953 中描述的方法分离的形式。

5 在一些情况下, 要求使用最高可达 10% 或更高的商业可得的低分子量低聚物。由此, 优选所述原料主要由 1,3-丙二醇及其二聚物和三聚物组成。最优选的原料由 90% 重量或更高、更优选 99% 重量或更高的 1,3-丙二醇组成。

10 用于本发明方法的原料除了 1,3-丙二醇和/或其低聚物外, 还可含有最高可达 50% 重量(优选 20% 重量或更少)的共聚单体二醇。适用于本发明方法的共聚单体二醇包括脂族二醇, 如 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、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; 环脂族二醇, 如 1,4-环己二醇、1,4-环己二甲醇和异山梨糖醇; 多羟基化合物, 如甘油、三羟甲基丙烷和季戊四醇。优选的共聚单体二醇选自 2-甲
15 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、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、异山梨糖醇及其混合物。如果需要可往所述聚合混合物或最终的聚合物中加入热稳定剂、抗氧化剂和着色材料。

20 当采用本发明的方法聚合 1,3-丙二醇时, 其中至少一个阶段是在减压下实施, 而不是在大气压力下实施, 这样可得到许多改进。一个显著的优点是显著减少了聚醚二元醇的脱色。例如, 在真空 175 °C 下加热含有 1% 重量硫酸的 1,3-丙二醇 8 小时得到的聚合物具有比在大气压力下得到的聚合物低得多的颜色值(表 1)。另外, 在减压实施方案中制备的聚三亚甲基醚二醇具有比公开的缩聚反应得到的聚
25 合物高得多的数均分子量。

本发明的方法制得的聚醚二醇还可通过本领域已知的方法进一步进行纯化以除去存在的酸。应认识到在某些应用中, 所述产物可在没有进一步纯化下直接使用。但是, 以下描述的纯化方法显著改

进了所述聚合物的质量和官能度,所述方法包括(1)水解步骤,水解在聚合过程中形成的酸性酯,和(2)一般包括:(a)水萃取步骤,除去酸、未反应的单体、低分子量的线形低聚物和环状醚低聚物(OCE),
5 (b)固体碱处理,中和存在的残余酸和(c)聚合物的干燥和过滤步骤,除去残余的水和固体。经过精制的聚三亚甲基醚二醇的性质列于表2中(实施例4和5)。

本发明的方法提供了高纯度、高分子量的聚三亚甲基醚二醇聚合物,所述聚合物具有至少1,000、更优选至少1,500、甚至更优选至少1,650和最优选2,000的数均分子量(Mn)。优选所述Mn小于
10 5000(如优选4,950或更低),更优选小于4,000,最优选小于3,500。上述纯化方法还可用于进一步提高分子量。经过纯化的聚合物基本不含酸端基。对于数均分子量为2350的聚合物,其羟基值为47.5。

所述聚合物(在任何后纯化(post purification)步骤之前)最好具有小于120、优选小于100和更优选小于50的APHA色度。所述聚合物
15 (在后纯化步骤之后)具有小于20meq/kg、优选小于15meq/kg的低不饱和度。同时OCE含量(在任何后纯化步骤之前)小于2%、优选(在任何后纯化步骤之后)小于1%。所述聚三亚甲基醚二醇的分散度(在后纯化步骤之后)为1.5至2.1。所述聚三亚甲基醚二醇(在任何后纯化步骤之后)的碱度为-5至+5,优选-2至+1。

20 以下实施例对本发明作出说明,而并非对其作出限定,除非另有声明,否则其中所有份数、百分数等均以重量计。

实施例

在以下实施例中使用购自E.I.du Pont de Nemours and
25 Company(Wilmington, DE)的工业品级的1,3-丙二醇。该原料的纯度>99.8%。2-甲基-1,3-丙二醇(98%)购自Lyondell(Houston, TX)和新戊二醇(99%)购自Aldrich,这些原料均买来即用,不作进一步处理。通过本领域已知的方法分析聚三亚甲基醚二醇的粗产物和经过提纯的

产物。采用 NMR 波谱法通过端基分析或通过滴定测定所述聚三亚甲基醚二醇的数均分子量。根据 ASTM E222 测定羟基值,同时也正是采用这种方法分析物质是否在本发明的范围内。通过 GPC 分析所得聚合物的多分散性(Mw/Mn)。根据待测定样品的颜色强度,使用两种不同的色标。对于淡着色的产物,采用铂-钴(APHA)标准(ASTM D1209),而对于深着色产物,采用加德纳标准(ASTM D154)。由差示扫描量热法得到所述聚合物的熔点、结晶温度和玻璃化转变温度。按照 ASTM D-4671 测定聚醚二醇的不饱和度。通过已知的内标法测定所述聚合物样品的碱度。使用 GC/AED 技术和化合物分离技术(compound independent technique),以 2-甲基-1,3-丙二醇作为内标监控碳的碳 496nm 发射谱线对所述聚醚样品的 OCE 进行定量测定。使用 ASTM 方法 D445-83 和 ASTM 方法 D792-91 分别测定绝对(动态)粘度和聚合物的密度。

实施例 1

使用硫酸催化剂制备聚三亚甲基醚二醇

往装备有氮气入口、机械搅拌器和蒸馏头的 250mL 三颈圆底烧瓶中装入 152g(2.0mol)的 1,3-丙二醇。使氮气鼓泡通过所述液体大约 15 分钟,随后往所述二醇中加入 0.76g(0.5%重量)的浓硫酸催化剂。在大气压力及氮气气氛下机械搅拌所述混合物并加热至 170-185℃。通过蒸馏除去反应形成的水,并在所述聚合反应过程中连续收集。持续所述反应 8 小时,此后在保持氮气气氛下将所得的反应混合物冷却。由此得到的产物具有 830 的数均分子量(NMR 测定)和 80 的 AHPA 色度。

实施例 2

使用硫酸催化剂制备聚三亚甲基醚二醇

往装备有氮气入口、机械搅拌器和蒸馏头的 250mL 三颈圆底烧

瓶中装入 152g 的 1,3-丙二醇和 1.52g(1.0%重量)的浓硫酸催化剂。在氮气气氛下机械搅拌所述混合物并加热至 165-175℃。通过蒸馏除去反应形成的水并收集。持续所述反应 8.0 小时。对所得粗产物进行分析并且所得的聚醚的性质在表 1 中报导。

5

实施例 3

在减压下使用硫酸催化剂制备聚三亚甲基醚二醇

将 1,3-丙二醇(152g)和浓硫酸(1.52g)装入 250mL 的三颈圆底烧瓶中，并在氮气气氛及 175℃下加热 1 小时 40 分钟。在此期间共收集到 23.8mL 馏出物，这相应于大于 2.5 的 DP。此时，将所述烧瓶与真空泵连接，继续所述反应，使得总反应时间达到 8 小时。初始时保持压力在大约 250mmHg(33kPa)，随后降低至 1mmHg(130Pa)并将反应温度保持在 175℃。分析所得的聚醚二醇，并将聚合物性质与实施例 2 得到的聚合物的性质进行比较，结果如表 1 所示。

15

表 1
聚三亚甲基醚二醇的性质

性质	实施例 2	实施例 3
数均分子量(NMR)	1,570	1,860
颜色	5 加德纳	110 APHA

由表 1 可见，由减压下一阶段方法制备的聚合物明显降低了颜色并保持了合理的高分子量，适合用作弹性体共聚物。

20

实施例 4

减压下使用硫酸催化剂制备聚三亚甲基醚二醇

往装备有氮气入口、机械搅拌器和蒸馏头的 5L 三颈圆底烧瓶中装入 1,3-丙二醇(3.04kg)和浓硫酸(30.4g)。使氮气鼓泡通过所述反应混合物 15 分钟。在氮气气氛、搅拌及 160℃下实施聚合。在收集瓶

25

收集到 525g 水馏出物后，将所述三颈圆底烧瓶与真空泵连接并将压力在一段时间内缓慢降低至 1-5mmHg。通过在不同的时间间隔使用 NMR 端基分析方法分析样品来监控反应产物的分子量。在得到所需的分子量(大约 2000)后停止聚合，如下对所得产物进行纯化。往所述

5 聚合物中加入等体积的水并将所述反应混合物保持在 90℃下，在氮气气氛下以 180rpm 的搅拌速率搅拌 16 小时。16 小时后关闭加热器和搅拌器，静置所述混合物使其发生相分离。倾析除去上层水相，采用蒸馏水进一步洗涤聚醚相 3 次以萃取出大部分的酸和低聚物。在所述聚醚二醇中残留的酸采用过量的氢氧化钙中和。在减压 100℃

10 下干燥所述聚合物 2-3 小时，随后将经过干燥的聚合物通过预涂布有 Celite 助滤剂的 Whatman 滤纸过滤。分析所述聚醚二醇并将所述聚合物的性质列在表 2 中。

实施例 5

15 聚三亚甲基醚二醇的制备

按照实施例 4 相同的方法制备，不同之处在于所述水解步骤在 100℃下实施 6 小时。如实施例 4 的描述纯化所得的粗制聚合物，将聚合物的性质列在表 2 中。

表 2

经过纯化的聚三亚甲基醚二醇的性质

实施例	4	5
数均分子量	2360	2452
羟基值	47.5	45.8
多分散性(Mw/Mn(GPC))	1.88	1.66
颜色(APHA)	100	80
碱度, meqOH/30kg	-1.35	0.5
不饱和度 meq/kg	12.5	-
OCE, %重量	0.65	0.91
粘度@40℃, cP	940	890
密度@40℃, g/cc	1.027	1.025
熔点, °C	22.8	21.2
结晶温度, °C	-34	-34
玻璃化转变温度(Tg), °C	-73	-74

实施例 6-13

5

使用酸催化剂制备聚三亚甲基醚二醇

按照实施例 1 相同的方法, 采用各种脱水催化剂和反应条件制备聚三亚甲基醚二醇。各实施例的结果列于表 3 中。所列出的数据包括催化剂、催化剂的量、反应温度和时间、压力条件和所得产物的数均分子量。

表 3

实施例	催化剂	数量 %重量	反应温 度(℃)	反应时 间(小时)	大气压/ 减压	Mn
6	硫酸	1.0	175-190	16.0	减压 ¹	4480
7	1,1,1,2,3,3-六氟 丙磺酸	1.0	180-190	4.45	大气压	2184
8	对甲苯磺酸	1.25	190-200	5.0	大气压	365
9	亚磷酸	2.0	210	26.0	大气压	532
10	1,1,2,2-四氟乙磺 酸	1.0	168-175	4.10	减压 ²	2967
11	磷钨酸	1.0	190-200	2.30	大气压	462
12	三氟甲磺酸铜	2.0	190-195	8.0	大气压	123
13	1,3-二碘丙烷	3.9	170-190	14.45	大气压	719

¹所用压力为 100mmHg 下至 1mmHg(13kPa 至 130Pa)。

²所用压力为 250mmHg 下至 100mmHg(33kPa 至 13kPa)。

5

实施例 14

在减压下，使用硫酸催化剂制备

1,3-丙二醇和 2-甲基-1,3-丙二醇的共聚物

往 250mL 的烧瓶中装入 1,3-丙二醇(136.8g, 1.8mol)、2-甲基-1,3-
丙二醇(18.0g, 0.196mol)和浓硫酸(1.55g)。在氮气气氛及 175℃下加
10 热所述反应混合物 1 小时 40 分钟。在此阶段共收集到 24.2mL 馏出
物。此时，将所述烧瓶与真空泵连接，继续所述反应，使得总反应
时间达到 8 小时 10 分钟。初始时保持压力在大约 250mmHg(33kPa)，
随后降低至 1mmHg(130Pa)并将反应温度保持在 175℃-190℃。由 NMR
测量所述共聚物的数均分子量为 2692。

实施例 15

在减压下，使用硫酸催化剂制备

1,3-丙二醇和 2,2-二甲基-1,3-丙二醇的共聚物

5 按照实施例 14 的方法，不同之处在于使用 21g(0.2mol)的 2,2-二甲基-1,3-丙二醇代替 2-甲基-1,3-丙二醇。由 NMR 测量所述共聚物的数均分子量为 2690。