



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95195845.3

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1101412C

[22] 申请日 1995.10.3 [21] 申请号 95195845.3

[30] 优先权

[32] 1994.10.27 [33] US [31] 08/329,913

[86] 国际申请 PCT/US95/12684 1995.10.3

[87] 国际公布 WO96/13477 英 1996.5.9

[85] 进入国家阶段日期 1997.4.24

[71] 专利权人 美孚石油公司

地址 美国弗吉尼亚州

[72] 发明人 魏力文

[56] 参考文献

JP58083028 1983.05.18 C08G65/20

US4568775 1986.02.04 C08G65/20

US5099074 1992.03.24 C08G65/20

审查员 高胜华

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 使环醚单体聚合以生产聚氧化烯聚合物的方法

[57] 摘要

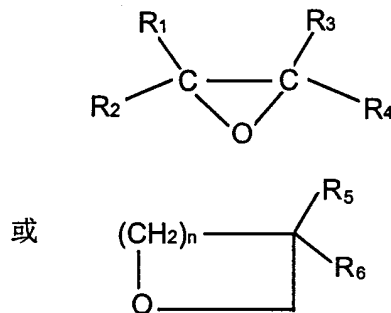
在均匀液相中用很低浓度的杂多酸催化剂使环醚聚合或共聚，产生基本上为线性的聚氧化烯聚合物。聚合产物含有少于 2% 重量的环状低聚物副产品，分子量分布 (Mw/Mn) 为 1 - 2。可用醇类、含酰基化合物和碱类作为封端剂来终止聚合反应或改变所制得聚合物的性质。本方法产生可用作润滑剂的聚氧化烯共聚物和嵌段共聚物。这些共聚物具有高的粘度指数，并可与矿物油和合成烃类润滑剂配伍。较好的共聚单体是四氢呋喃，C₂ - C₂₀ 单环氧化物和环氧丙烷。

1. 一种使环醚单体聚合以生产聚氧化烯聚合物的方法，其特征在于它包括：

将与 0.1-5%重量的杂多酸催化剂接触的、在均匀液相反应混合物中的至少一种环醚单体聚合，聚合的条件足以生产一种聚氧化烯聚合物，而生成的环状低聚物少于 2%重量，所述的杂多酸催化剂包括具有通式 $H_xM_yO_z$ 的混合金属氧化物杂多酸，其中 H 为氢，M 为选自元素周期表中 IA, IIA, IVA, IVB, VA, VB, VIA 或 VIB 族的金属，O 为氧，X 为 1-7 的整数，y 是至少为 1 的整数，z 为 1-60 的整数；其中一摩尔的催化剂含有 0-30 摩尔的结合水。

2. 一种使环醚单体聚合以生产聚氧化烯聚合物的方法，其特征在于它包括：

将与 0.1-5%重量的杂多酸催化剂接触的、在均匀液相反应混合物中的至少一种环醚单体聚合，聚合的条件足以生产一种聚氧化烯聚合物，而生成的环状低聚物少于 2%重量，所述单体具有如下结构：



其中 n 为 1-8 的整数， R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 和 R_6 可以相同或不同，它们可为氢， C_1-C_{20} 烷基，芳基，芳烷基和烷氧基烷基。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于至少有两种环醚单体聚合生成氧化烯共聚物。

4. 如权利要求 3 所述的方法，其特征还在于所述共聚物包括一种聚氧化烯嵌段共聚物。

5. 如权利要求 2 所述的方法，其特征还在于其中的环醚单体包括四氢呋喃。

6. 如权利要求 3 所述的方法，其特征还在于所述的单体包括四氢呋喃和取代或未取代的环氧化物。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征还在于其中的环氧化物包括环氧乙

烷，环氧丙烷，环氧丁烷，氧杂环丁烷或 C_5-C_{20} 环氧化物。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征还在于其中的 C_5-C_{20} 环氧化物包括 α -烯烃环氧化物。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于其中 M 含有钼，钨或钒中的至少一种。

10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于其中的催化剂包括具有通式 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 10H_2O$ 的杂多钨酸。

11. 如权利要求 1 所述的方法，其特征还在于它还包括在一种链终止剂存在下进行聚合的步骤。

12. 如权利要求 11 所述的方法，其特征还在于所述的链终止剂包括聚环氧烷类低聚物。

13. 如权利要求 12 所述的方法，其特征还在于其中所述的低聚物包括聚四氢呋喃， C_1-C_{20} 烷醇， C_1-C_{20} 羧酸酐或原甲酸三甲酯。

使环醚单体聚合以生产聚氧化烯聚合物的方法

5 本发明涉及聚醚润滑剂的制备，所述的聚醚润滑剂是可与矿物油和合成油配伍的，它是用杂多酸催化剂通过环醚的阳离子聚合或共聚来制备的。这些聚醚润滑剂具有高的粘度指数和窄的分子量分布。

聚醚液体在诸如液压流体，刹车油，切削油和马达油等方面的应用是众所周知的，其对诸如水溶混性，耐久性，润滑性和耐高压性这些结构性能的综合能力
10 与其它流体相比占竞争优势。实践使用的聚醚油类包括聚(亚烷基)二醇类及其封端的单醚类，二醚类，单酯类和二酯类，它们包括聚环氧烷类聚醚均聚物，共聚物和嵌段共聚物，它们主要可以通过 oxiranes 或环氧化物和其它环醚的阴离子聚合或共聚来制备。在聚合反应中加入小分子或大分子封端基团以按所得聚合物的用途调节其性质。

15 一般用碱性催化剂由环醚如环氧乙烷生产聚醚，因为阴离子催化剂生产的产物比使用常规的路易斯酸通过阳离子聚合生产的产物具有显著地较小或较窄的分子量分布。路易斯酸具有较高活性导致大范围的链转移和形成环的反应。另外，对环醚的均聚或共聚有效的酸性催化剂包括诸如发烟硫酸的液体超级酸，氟磺酸或三氟化硼/助聚剂催化剂，是难以处理的并且更难以用环境可接受的方式清
20 除。

这些问题对含四氟呋喃的聚醚的生产有很大关系。已作了很多努力，通过阻止环的形成和使用固体酸催化剂来解决这些问题。

美国专利 No.4,568,775 描述了四氢呋喃或其混合物和其它环醚在与存在于催化剂相中的摩尔杂多酸催化剂含有 0.1-15 摩尔水的杂多酸催化剂接触的条件下的
25 两相聚合方法。由该方法制得的聚醚二醇可用作生产氨基甲酸乙酯起始材料。在两相方法中使用了大量的催化剂。

美国专利 No.4,988,797，在存在过量醇和与酸性催化剂接触条件下使环氧丙烷和四氢呋喃(THF)聚合，其中酸性催化剂与羟基的摩尔比在 0.05:1 和 0.5:1 范围内。该发明尤其涉及环氧丙烷的聚合。

30 美国专利 No.5,180,856 指出了四氢呋喃和缩水甘油醚在链烷醇存在下聚合产生聚醚。反应中使用了路易斯酸催化剂，比如三氟化硼，聚合反应是在存在 0.01-5% (重量)路易斯酸催化剂的条件下进行的。产物可用作润滑剂。溶于聚醚产物中的路易斯酸催化剂必须分离出来，作为废物毁弃。

35 美国专利 No.4,481,123 指出了由四氢呋喃和具有 8-24 个碳原子的烷基的 α -环氧烷类聚合而制备聚醚。聚合反应是在与路易斯酸催化剂接触中进行的。聚合

还可包括 C₁ - C₄ 环氧化物和醇。聚醚产品可用作润滑剂。

本发明的目的是产生具有优异润滑性能的并且可与合成烃马达油和矿物油配伍的聚醚。

5 本发明的另一目的是以单相、低浓度杂多酸催化作为方法生产前述的可与油配伍的聚醚。

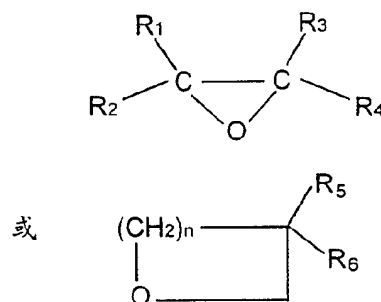
本发明还有一个目的是产生四氢呋喃和环氧化物嵌段和/或无规共聚物，该共聚物包含新颖端基和/或结构单元以提供与油可配伍性和优异的润滑性。

10 按照本发明，在均匀液相，使用很低浓度的杂多酸催化剂使环醚聚合或共聚以产生基本上线性的聚氧化烯聚合物。聚合反应的产物包含少于 2% (重量) 的环状低聚物副产品，并且其分子量分布(Mw/Mn)为 1 至 2。许多醇类，含酰基化合物和亲核化合物可用作端基终止聚合或适当地改变所产生的聚合物的性质。较好的共聚单体是四氢呋喃，C₂ - C₂₀ 单环氧化物和环氧丙烷。

15 本方法产生新颖的聚氧化烯共聚物和嵌段共聚物，它们可用作润滑剂。共聚物包括通过环醚单体的开环加成聚合而形成的重复嵌段环氧烷类单元，以高粘度指数为其特征。它们也可与矿物油和合成烃润滑剂配伍。尤其适用于润滑剂或润滑剂添加料的是那些分子量为 250 - 10,000，分子量分布(Mw/Mn)为 1 - 2，粘度指数为 180 - 400 (ASTM D2270)，在矿物油和合成油中的溶解度至少为 5% (重量) 以及含有 <2% (重量) 环状聚氧化烯低聚物的共聚物。

20 环醚单体是通过使在均匀液相反应混合物中的至少一种环醚单体与 0.1-5% (重量) 的杂多酸催化剂接触，在有或没有可溶解该催化剂的溶剂(如甘醇二甲醚)或极性物质的情况下聚合而生成聚氧化烯聚合物。进行聚合的条件可产生环状低聚生成物的含量小于 2% (重量) 的聚氧化烯聚合物或共聚物。根据所用的反应物和聚合工艺而生成聚氧化烯均聚物，共聚物或嵌段共聚物。杂多酸催化剂残留物可作为碱金属盐由聚醚产物中除去，经酸化后重新使用。

25 本发明中可用的单体具有如下结构：



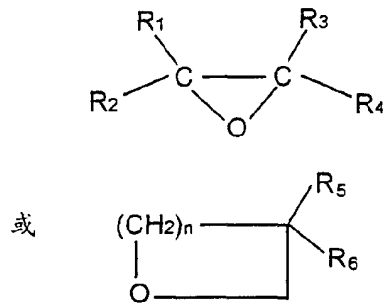
式中 n 为 1 - 8 的整数，R₁，R₂，R₃，R₄，R₅ 和 R₆ 可以相同或不同，它们可以为氢，C₁ - C₂₀ 烷基，芳基，芳烷基或烷氧基烷基。

30 较好的嵌段共聚物包括结构为 A-B-A 的聚氧化烯嵌段共聚物，结构 A-B-A 中 A 和 B 含有重复的 C₂ + 环氧烷类单体或共聚单元以提供共聚或均聚嵌段。

较好是 A 包括取代或未取代氧乙烯或四氢呋喃重复单元，而 B 包括含有 C₂ + 环氧烷类单体或共聚单体单元的聚醚二醇。

本文中的“环醚”包括含有氧作为杂元素的完全饱和的杂环，这些包括环氧化物或 oxiran，环氧丙烷或 oxetan，环氧丁烷或四氢呋喃(THF)，以及环氧戊烷或四氢吡喃。所有这些醚类可以是取代的或未取代的。

本发明中使用的较好的环醚为 THF 和 C₃ - C₂₀ α-烯烃的环氧化物(称为α-环氧化物)。通常，环醚具有下述结构：



10 式中 n 为 1 - 8 的整数，R₁，R₂，R₃，R₄，R₅ 和 R₆ 可以相同或不同，它们可以为氢，C₁ - C₂₀ 烷基，芳基，芳烷基或烷氧基烷基。

环醚单体是通过开环聚合进行聚合或共聚产生聚氧乙烯聚合物或共聚物。可以用酸性或碱性催化剂来引发聚合。但是诸如路易斯酸这样的酸性催化剂通常导致产品更大的多分散性，而碱性催化剂会产生较窄的多分散性。然而按照本发明
15 已发现：用某些低浓度的杂多酸催化剂引发聚合时，环醚可以聚合为分子量分布窄的聚氧烯烃(polyoxyalkenes)。

1985 年 5 月 3 日由 V. W. Day 和 W. G. Klemperer 在 Science, Vol. 228, Number 4699, 发表的“Metal oxide chemistry in solution: The Early Transition Metal Polyoxoanions”一文中披露了可用于本发明的杂多酸催化剂。所述的杂多酸催化剂包括通式为 H_xM_yO_z 的混合金属氧化物杂多酸，式中 H 为氢，M 为选自元素
20 周期表 IA，IIA，IVA，IVB，VA，VB，VIA 或 VIB 族的金属，O 为氧，X 为 1 - 7 的整数，y 是至少为 1 的整数，Z 为 1 - 60 的整数，其中一摩尔催化剂包含 0 - 30 摩尔水合的水。较好的催化剂为其中 M 至少包含钼，钨或钒中的一种的那些催化剂。尤其好的催化剂为具有通式 H₄PW₂₁O₄₀，H₄SiW₁₂O₄₀，
25 H₃PMo₁₂O₄₀ 和 H₄PMo₁₂O₄₀ 的杂多钨酸。最好的催化剂具有通式 H₃PW₁₂O₄₀。可用于本发明的其他杂多酸的例子包括：

12-钼磷酸，5-钼-2-磷酸，12-钨磷酸，12-钼钨磷酸，6-钼-6-钨磷酸，12-钼钒磷酸，12-钼硅酸，12-钼钨硼酸，9-钼镍酸，6-钨钴酸，12-钨锆酸等等。

30 聚氧烯烃聚合物可在一低浓度的含有 0.1-5%(重量)杂多酸催化剂单一液相系统中有效地形成。该方法对于系统中的含水量基本上是不灵敏的。一摩尔典型天然状态的未处理的杂多酸一般包含许多摩尔的水合水，其摩尔数可以超过 30 摩

尔，取决于是哪一种酸。有用的一组催化剂包括那些每摩尔催化剂至少含有 16 摩尔水合水的催化剂。不管它的水合度，杂多酸催化剂在本发明的环醚聚合方法中都是有效的，其中干的催化剂或每摩尔催化剂含有超过 15 摩尔水的催化剂都可以使用。

5 聚合反应温度为 $-40\text{ }^{\circ}\text{C} - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，通常在 $0\text{ }^{\circ}\text{C} - 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行，持续时间应足以完成聚合反应。聚合反应较好是在无溶剂条件下进行，虽然在单一液相中可以使用不反应的溶剂来进行聚合反应。当聚合反应完成时，可用碱溶液，较好的是以碱金属碳酸盐水溶液处理混合物，使反应猝灭，通过过滤回收废催化剂，将其再生和再用。

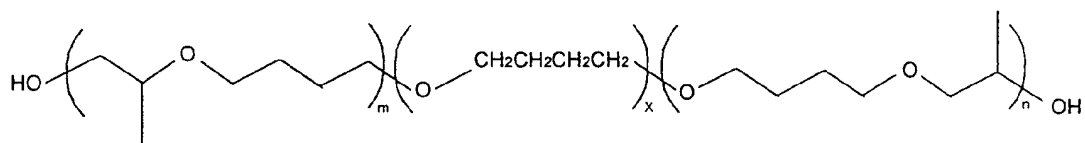
10 按需要使用不同的引发剂，链转移剂和链终止剂来控制分子量和提供所需的封端基团。这些试剂可以选自本领域公知的任何亲核试剂。例如水，乙酸酐，醇类和原甲酸烷基酯可用以调节聚合物或共聚物的分子量并使端部的羟基封盖成为酯类或醚类。

15 具有优越性质的嵌段共聚物可通过环醚和一种或多种含有端部活性氢部分的低聚物的混合物聚合而制得，所述的嵌段共聚反应是用单液相中 0.10-5%(重量)的杂多酸催化。在此以前所描述的任一种环醚单体，都可单独或组合起来作为共聚单体，用以制备嵌段共聚物。

低聚物应选自可溶解在聚合混合物中并包含至少一个，更好是两个端部活性氢的低聚合材料。

20 对嵌段共聚反应尤其好的低聚物为低聚的二元醇类；尤其是低聚的聚环氧丁烷二醇(polytetramethylene oxide glycol)。其它有用的低聚二元醇包括聚环氧乙烷二醇(polyethylene oxide glycol),聚环氧丙烷二醇和聚酯二醇(如聚己二酸亚乙酯二醇)，这些和其它低聚的二醇导致 A-B-A 型嵌段共聚物的生成。

25 在嵌段共聚物结构 A-B-A 中，B 链段对应于低聚的二醇部分，而 A 链段为环醚聚合所产生的聚醚部分。例如，对溶液中 THF 和环氧丙烷(PO)混合物与聚丁二醇的聚合，产物具有如下结构：



30 其中 A 链段为 THF/PO 共聚物，而 B 链段为聚丁二醇低聚体残留物。

35 所述具有结构 A-B-A 的聚氧化烯嵌段共聚物为聚醚二醇，其中 $C_2 +$ 环氧烷类单元组成 B 块，而取代的或未取代的氧化烯(较好是带有四氢呋喃的氧化乙烯)重复单元组成 A 块，嵌段共聚物的分子量为 250 - 10,000，分子量分布(Mw/Mn)为 1 - 2，粘度指数为 180 - 400，较好至少为 200，在矿物油和合成油中的溶解度至少为 5 % (重量)，并且包含小于 2%(重量)环状聚氧化烯低聚物。

下述的实施例是用来说明本发明的，实施例中所用的原料溶液按表 1 详细说明的那样来制备，所用的环醚单体是无水级的。直接使用购来的工业用水合杂多酸(HPW)催化剂(含有 20 - 30 hydrates)，或在使用前先在真空中干燥(120 °C/3 小时)或煅烧(250 °C，过夜)。

5 实施例 1 - 4 用以说明 THF 与环氧化合物的共聚反应。实施例 1 - 4 所描述的聚合反应是使用表 1 所列的原料组分来进行的。

实施例	1	2	3	4
<u>原料组分¹</u>				
THF,ml	150	240	100	250
PO,ml	175	110	100	-
BO,ml	-	-	-	250
AA,ml	2	2	0	0
TMO,ml	0	0	7.5	0

<u>实 验</u>				
HPW,g	1.5	1	0.5	1.5
温度,°C	65	35	70	80

注 1: THF 代表四氢呋喃，PO 代表环氧丙烷，BO 代表环氧丁烷，AA 代表乙酰，TMO 代表原甲酸三甲酯。

10

实施例 1:

向已装有杂多酸(HPW)催化剂(真空中干燥过的 $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 10H_2O$)的烧瓶中加入含有四氢呋喃，环氧丙烷和乙酸酐的原料液，在加料期间，允许温度升至 50 °C。余下的料液是以足以使反应温度保持在 65 °C 的速率加到上述溶液中。加料
15 后，让溶液冷却到室温并以 0.5 毫升 20 % 碳酸钠水溶液使其猝灭。过滤所得到的混合物以除去包含废催化剂的不溶性盐类并真空汽提除去轻馏分。四氢呋喃和氧化丙烯的共聚物的回收率为 91 %，该回收率是基于所用的单体并用核磁共振(NMR),红外(IR)和凝胶渗透色谱法(GPC)分析得到的。产品的粘滞性能为：运动
20 粘度 KV@100 = 32 厘沱，粘度指数(VI)208，倾点低于-45 °C。

20

实施例 2:

按照实施例 1 所述的步骤，以 87 % 产率制得四氢呋喃和环氧丙烷的高粘度共聚物。产品的粘滞性能为 609 厘沱，倾点为-10 °C，VI 为 324。

25

实施例 3:

除使用 20ml 原料外，其他按实施例 1 所述的步骤，以 95 % 产率制得四氢呋

喃和环氧丙烷的低粘度共聚物，产品粘滞性能为 13 厘沱，227VI 和倾点低于-49℃。

实施例 4：

- 5 按实施例 1 所述的步骤，以 86 % 产率制得的四氢呋喃和环氧丁烷的共聚物，产品粘滞性能为：25 厘沱，165VI，倾点-45℃。

实施例 5 说明了 THF 和环氧丙烷在低分子量 THF 低聚物存在下用杂多酸催化剂进行共聚产生一种嵌段共聚物。实施例 6 说明了使用一种低分子量醇作为链终止剂的本发明方法。

10

实施例 5：

将含有 433 克四氢呋喃和 360 克环氧丙烷的溶液加至装有 2 克杂多钨酸和 250 克 THF 低聚物(分子量 250 克)的烧瓶中。发生放热反应使温度升至 60℃。整个加料期间使用冰浴使温度维持在该值。加料后，用 1 克 2 % 碳酸钠使溶液猝灭。

- 15 过滤所得到的混合物以除去含有废催化剂的不溶性盐类，真空汽提以除去轻馏分。制得四氢呋喃和环氧丙烷的共聚物，其产率为 96 %，KV100 = 14 厘沱。

实施例 6：

除就地使用 130 克 2-乙基己醇为封端剂以外，其余均按实施例 5 所述的步骤。

- 20 原料为含有 160 克 THF 和 160 克环氧丁烷(BO)的溶液。THF/BO 聚醚产物的平均分子量为 300。汽相色谱(GC)显示没有生成环状低聚物。

表 2 示出了实施例 5 和 6 所制得的共聚物的 GPC 数据和环状低聚物含量，并用现有技术的共聚物——BASF 和美国专利 No.4,638,097(THF 聚醚)和 2,801,578(THF/环氧烷类聚醚)——和这些结果比较。

25

表 2

GPC 数据 (普遍校准)

	KV100 °C	Mw	Mn	Mw/Mn
实施例 5, THF/PO 聚醚	14	1013	1096	1.08
对比例 THF/EO 聚醚	43	1585	2710	1.72
对比例 THF 聚醚	固体	2020	5770	2.86

环状低聚物形成

	环状低聚物	平均分子量
实施例 5	<2%	1000
实施例 6	0%	300
对比例 THF 聚醚	2-5%	400
对比例 THF/AO 聚醚	20 %	

实施例 7:

将含有 28 % 水合水(hydrate)的 HPW 催化剂(0.46 克)加至 THF(8.1 克), 环氧丁烷(9.4 克)和 0.30 克水的溶液中。形成一个单相溶液, 可以看到即时的放热反应, 在不到 15 秒内就达到 30 °C。到 30 °C 时, 将附加的 2.2 克水加到系统内。在温度开始下降前至少使该温度维持 10 分钟, 在这段时间内由于共聚合反应, 单相溶液变得更粘。

实施例 8:

10 用 2.5 克水重复实施例 7。

实施例 9:

除了用 3.1 克 HPW 催化剂和 1.2 克 H₂O 形成催化剂相以外, 按照实施例 7 所述的步骤, 进行两相反应。快速搅拌下, 没有观察到放热反应。

15 本发明实施例 7 和 8 的单相聚合对实施例 9 的两相聚合的比较结果示于表 3。

表 3
单相对两相

水(克)	HPW* (克)	摩尔比**	相	诱导期
0.30	0.46	160	1 相	15 秒(20-30 °C)
2.50	0.46	1086	1 相	适度放热
1.20	3.10	100	2 相	无限期

* HPW=含 28 % 水合水的杂多钨酸催化剂

20 ** 摩尔比=[水]/[HPW]

实施例 10:

用含有 5 个水合水的杂多钨酸制备的嵌段共聚物的 GPC 分析, 显示这些嵌段共聚物的环状低聚物成分很低(<1%)并展现窄的分子量分布(MWD,GC/粘滞探测器: 1.09 至 1.96, 见下表 4)。例如: 表 4 中, 如实施例 10 所示的本发明的嵌段共聚物, ISO 680 级的 THF/EO/BO 嵌段共聚物基本上不具有环状物, MWD 为 1.96。另一方面, Polyram 460 (Bayer AG) 一种 ISO 460 级 THF/EO/PO 流体, 具有大量的环状物, 并且 MWD=3.7, 实施例 10 的润滑剂性能: KV@100 °C 为 97 厘沲, KV@40 °C 为 741 厘沲, 粘度指数为 225, 倾点-39 °C。

30

表 4
嵌段共聚物的 GPC 分析

流 体	化 合 物	MW	(GPC*.VI)	MWD	MW	(GPC*.RI)	MWD
实施例 10	THF/BO THF/EO	2912	5695	1.96	3256	7753	2.38
实施例 10 的 B 段	THF/EO	1585	2710	1.70	1437	3296	2.73
实施例 11	THF/PO THF	1897	2068	1.09	876	1155	1.32
实施例 11 的 B 段	THF	345	380	1,10	275	410	1.49
Polygram 460	THF/EO/BO	2002	7399	3.70	2115	9175	4.34

*GPC 探测器 VI: 粘度测定法, RI: 折射率

- 5 本发明方法提供了一种很有用的合成聚醚流体的方法。这种方法能使四氢呋喃和环氧化物共聚得到具有独特与油配伍性的新的聚醚流体, 这种独特的与油配伍性在常规的聚醚流体中是不能得到的。这些新的流体对于合成润滑剂有很大用处, 可提供低摩擦力/附着力从而使润滑剂应用于汽车或工业上时可以节省燃料。