

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 65/20 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480009244.0

[45] 授权公告日 2008 年 1 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100362041C

[22] 申请日 2004.3.30

[21] 申请号 200480009244.0

[30] 优先权

[32] 2003.4.1 [33] DE [31] 10314648.2

[86] 国际申请 PCT/EP2004/003336 2004.3.30

[87] 国际公布 WO2004/087786 德 2004.10.14

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.8

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·豪布纳 R·平科斯

[56] 参考文献

US4792627A 1988.12.20

US6414109B 2002.7.2

审查员 汤冬梅

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 隗永良

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

四氢呋喃共聚物的制备

[57] 摘要

本发明涉及聚氧亚烷基二醇的单步制备方法，是在杂多酸存在下使 THF 与 α, ω -二醇进行共聚，其中在 α, ω -二醇中的有机连结氮的含量低于 15ppm。

1. 一种单步制备聚氧亚烷基二醇的方法，其中在杂多酸存在下将四氢呋喃与新戊二醇进行共聚，其中在新戊二醇中的有机连结氮含量低于5 ppm.
2. 权利要求1的单步制备聚氧亚烷基二醇的方法，其中在新戊二醇中的有机连结氮含量是通过工业级新戊二醇的重结晶、溶剂萃取处理或通过用离子交换剂处理而获得的。
3. 权利要求1的单步制备聚氧亚烷基二醇的方法，其中使用了3至20重量%的新戊二醇，基于四氢呋喃。
4. 权利要求2的单步制备聚氧亚烷基二醇的方法，其中使用了3至20重量%的新戊二醇，基于四氢呋喃
5. 权利要求1的单步制备聚氧亚烷基二醇的方法，其中共聚反应在烃存在下实施。
6. 权利要求2的单步制备聚氧亚烷基二醇的方法，其中共聚反应在烃存在下实施。
7. 权利要求3的单步制备聚氧亚烷基二醇的方法，其中共聚反应在烃存在下实施。
8. 权利要求4的单步制备聚氧亚烷基二醇的方法，其中共聚反应在烃存在下实施。
9. 权利要求1到8中任一项的单步制备聚氧亚烷基二醇的方法，其中该方法连续实施。
10. 权利要求1到8中任一项的单步制备聚氧亚烷基二醇的方法，其中共聚反应在20至100℃下实施。
11. 权利要求9的单步制备聚氧亚烷基二醇的方法，其中共聚反应在20至100℃下实施。

四氢呋喃共聚物的制备

本发明涉及制备聚氧亚烷基二醇（聚亚烷基醚二醇）的新方法，该方法通过在杂多酸存在下使四氢呋喃（以下简称为“THF”）与 α,ω -二醇进行共聚反应进行，其中使用了经预先处理过的 α,ω -二醇。

聚氧亚烷基二醇是用来制造弹性纤维、建筑的弹性材料及涂料的重要起始物质。它们尤其可通过 THF 的聚合作用或在阳离子催化剂存在下将 THF 与 α,ω -二醇诸如新戊二醇（以下简称为“NPG”）共聚作用而制备出来。将杂多酸用作催化剂可从例如 EP-A 126 471 得知。此种方法使得单步制得聚亚烷基醚二醇成为可能，而在其它方法中，必须先制得聚氧亚烷基二醇的酯类，且必须在用于聚合物领域之前水解成聚氧亚烷基二醇。

用于此目的的杂多酸可以是市售形式，经干燥且水含量从 1 至 10 摩尔水/摩尔杂多酸，或未经干燥且水含量从 10 至 40 摩尔水/摩尔杂多酸。已经发现杂多酸催化剂的迅速钝化特别不利，尤其是在连续共聚作用和其中催化剂被重复使用的方法中，因为其致使聚合转化率降低。

本发明的目的是要提供一种用适合用来制备 THF 共聚物的 α,ω -二醇，在恒定共聚转化率下，即使是当杂多酸催化剂被重复使用时，制备 THF 共聚物的简便经济方法。

我们已发现此目的可藉由将 THF 与 α,ω -二醇在杂多酸存在下进行共聚反应的聚氧亚烷基二醇单步制备方法来达成，其中在所使用的 α,ω -二醇中的有机结合氮含量低于 15 ppm，优选 10 ppm，尤其优选低于 5 ppm。

就本专利申请的目的而言，有机结合氮特别是胺的氮或有机铵化合物的氮。由从文献，例如从 F. Ehrenberger, Quantitative organische Elementaranalyse, Verlag Chemie, 1991, 第 37 章, pp382-384 所得知的化学发光测定法来确定。

至于 α,ω -二醇, 使用除 1,4-丁二醇外的市售 C_2 - C_{10} -烷二醇, 例如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、2-甲基丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、二甘醇、三甘醇、平均分子量由 200 至 600 道尔顿的与此处所提及的 C_2 - C_{10} -烷二醇的低分子量 THF 共聚物或其混合物。所使用共聚单体优选为平均分子量从 200 至 600 道尔顿的低分子量 THF 共聚物及新戊二醇, 尤其优选新戊二醇。1,4-丁二醇并非使用于本发明目的的共聚单体, 因其导致聚四氢呋喃均聚物而不能得到共聚物。

通过本身是已知的方法来处理商业上可获得的工业级 α,ω -二醇, 将有机结合氮的总比例降低至 10 ppm 以下。

纯化用于本发明方法的固体工业级 α,ω -二醇的一种可能方式是从有机溶剂中重结晶 α,ω -二醇。

适当的有机溶剂包括 C_1 - C_{10} -二醇, 诸如甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇; C_1 - C_{10} -醚, 诸如四氢呋喃、二乙醚、丁基甲基醚; 及卤化溶剂, 诸如氯仿或二氯甲烷及其混合物。优选使用 C_1 - C_{10} -醇, 尤其优选甲醇。

在生产规模下, 另一种可能性是已知的薄层或悬浮结晶方法, 其中纯化是通过在熔体中进行结晶, 而杂质保留于熔体中来实现的。

另一种纯化本发明所使用的 α,ω -二醇的方法是利用饱和或不饱和的脂族、环脂族或烯类的 C_4 - C_{15} -烃类或 C_4 - C_{15} -醚类对饱和的、含水的、含醇的或含四氢呋喃的 α,ω -二醇溶液进行溶剂萃取。然而, 也可使用含有卤素原子诸如氯的烃类。含有至少为 50 重量%比例的烃或醚的前述提及的溶剂种类的混合物也适用于萃取。

在生产规模下, 液-液萃取可依习惯方式以一步或多步来进行, 一般可达 5 步。适当的设备及程序对本领域技术人员而言是已知, 且在例如

“Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Electronic Release” 中有描述。分批萃取可在例如搅拌容器中进行。连续萃取的例子有筛盘塔、搅拌塔及萃取器组, 例如混合器-沉降器, 的使用。也可使用膜

萃取器，例如中空纤维模块。

此外，从例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, electronic release, 2000 中所得知的所有已知的无机和有机离子交换剂可用来从 α,ω -二醇中除去有机结合氮。其它适当的酸离子交换剂，也称为阳离子交换剂，是强酸离子交换剂，它们含有经由苯基连结到有机聚合物框架上的磺酸基，且以商业化产品的形式以任何可能的形状（例如以颗粒或以凝胶的形状）在市场上出售，例如得自 Rohm & Haas, Darmstadt 的 Amberlite® Ir 120、Amberjet® 1200 H 及 Duolite® C20、得自 Dow Chemical, Midland, Michigan, USA 的 Dowex® HCR、得自 Bayer AG, Leverkusen 的 Lewatit® K2621 及 Lewatit® S100。弱酸离子交换剂也适用，市场上出售的通常为聚丙烯酸酯，例如得自 Rohm & Haas, Darmstadt 商业化产品形式的 Amberlite® IRC 76 和 Duolite® C433。其它适当的离子交换剂为粘土矿及 H 形式的沸石。当连续进行共聚反应时，可经由装有离子交换剂的预先反应器将 α,ω -二醇输送到聚合反应器中。将 α,ω -二醇与 THF 和，若需要，烃和水的混合物，即聚合反应的反应介质，从离子交换剂上通过是有利的。

根据本发明，在适于将有机连结氮从根据本发明使用的 α,ω -二醇中除去至 5 ppm 以下的纯化方法中，优选使用离子交换剂处理。

根据本发明，在共聚反应中，基于所使用的四氢呋喃， α,ω -二醇的用量从 1 至 60 重量%，优选从 2 至 40 重量%，尤其优选从 3 至 20 重量%。

在共聚反应中，基于 THF 和 α,ω -二醇的总量，四氢呋喃的用量从 40 至 99 重量%，优选从 60 至 98 重量%，尤其优选从 80 至 97 重量%。

THF 与 α,ω -二醇在作为催化剂的杂多酸存在下，以本身是已知的方式进行共聚反应，如在例如 EP-A 126 471 中所描述的。

本发明的共聚反应优选在烃存在下来进行。将水与该烃的混合物从该共聚溶液馏出。就本专利申请的目的而言，术语“混合物”涵盖通常的非共沸混合物及烃-水共沸物。这种操作模式被描述于 2002 年 8 月 30 日的

BASF Aktiengesellschaft 的德国专利申请 102 399 47.6 中，其标题为“Preparation of tetrahydrofuran copolymers”，因此特别结合于此作为参考。

所用的烃类应适于与水形成共沸物。所用的烃类是例如具有 4 至 12 个碳原子的脂族或环脂族烃，或具有 6 至 10 个碳原子的芳族烃，或其混合物。可特别提及例如戊烷、己烷、庚烷、辛烷、癸烷、环戊烷、环己烷、苯、甲苯、二甲苯、或萘，在这些当中，优选戊烷、环戊烷及辛烷，尤其优选戊烷。

添加到共聚反应的新鲜进料中的烃的量从 1×10^{-4} 重量%（对应于 1 ppm）到 30 重量%，基于含有 α, ω -二醇与 THF 的新鲜进料，优选从 1 ppm 至 16 重量%，尤其优选从 1 至 10 重量%。然而，也可将该烃进料至蒸馏塔顶部，以分离烃与水的混合物。分子量可经由自该共聚反应所除去的水的总量来调节。通常，通过配位，1 摩尔杂多酸键结合了 10 至 40 分子的水。被用作催化剂的杂多酸应含有从约 1 至 10 分子水/分子杂多酸。此外，作为共聚单体的 α, ω -二醇的共聚反应还释出水。在共聚溶液的水含量愈高，所得的共聚物的分子量愈低。

就本专利申请的目的而言，术语“平均分子量”或“平均摩尔质量”指的是存在于所形成的聚合物中的聚合物分子的分子量的数均值 M_n 。

根据本发明，所使用的杂多酸为无机多酸，与异多酸相比，其具有至少两个不同的中心原子。杂多酸是由金属（例如铬、钼、钒或钨）与非金属（例如砷、碘、磷、硒、硅、硼或碲）所形成的弱多元含氧酸，为部分混合酸酐形式。可提及的实例有十二钨磷酸 $H_3(PW_{12}O_{40})$ 及十钼磷酸 $H_3(PMo_{12}O_{40})$ 。杂多酸也可含有铜系金属或镧系金属作为第二中心原子（参照 Z. Chemie 17 (1977), 第 353 至 357 页，及 19 (1979), 308）。杂多酸通常可表示成通式 $H_{8-n}(Y^n M_{19} O_{40})$ ，其中 n = 元素 Y（例如硼、硅、锌）的化合价（参照 Heteropoly- und Isopolyoxometalates, Berlin; Springer 1983）。在本发明方法中，磷钨酸、磷钼酸、硅钼酸及硅钨酸特别可用作催

化剂。

用作催化剂的杂多酸可在干燥形态（从 1 至 10 摩尔水/摩尔杂多酸）或未干燥形态（从 10 至 40 摩尔水/摩尔杂多酸）下被用于共聚反应中。

将存在于共聚反应器中的水（部分为来自杂多酸的结晶水，部分为反应过程中所形成的水）直接从共聚反应中除去，即在从 40 至 120℃ 的温度下，尤其优选从 50 至 70℃，和在从 150 毫巴至 2 巴的压力下，优选为 230 毫巴，借助于惯用的蒸馏装置，作为加入了带有水的新鲜进料的烃的混合物，从共聚反应器中除去，不经中间处理步骤（诸如相分离）。

所形成的蒸汽优选在表面冷凝器中冷凝；然而，骤冷冷凝器及喷雾冷凝器也可。将所得的冷凝液送去溶剂处理以除去来自系统的水。将部分冷凝液再循环至反应器尤其有利，即通过蒸发冷却的手段来除去反应热。为了在需要取出的冷凝液中得到尽可能高的水含量，可在反应器与冷凝器之间安装一个多级逆流精馏塔，并以返回的冷凝液作为回流液。

在另一个实施方案中，THF 和共聚反应所使用的烃与水的混合物同时被馏出；视烃而定，THF 可形成三元共沸物。

以与水的混合物或以水及烃与四氢呋喃混合物的形态被馏出的烃可通过适当的固体吸附剂（例如在分子筛上）进行干燥，并被送回至共聚反应中。也可以想到相分离成为含水相和烃。含水相含有最多 5 重量%的 THF，优选<1 重量%。此外，各烃的浓度<1 重量%。可通过蒸馏从含水相回收 THF 及烃，并再循环。然而，含水相也可丢弃。

在烃/水混合物已经被分离后所残留的共聚物溶液优选送至相分离器。添加额外量的烃可使杂多酸自产物相中被分离出来。优选将杂多酸重复用于后续的共聚反应。这种本身是已知的、可从例如 EP-A 181 621 得知的方法导致杂多酸自有机相沉淀出来。就烃而言，优选使用已使用于共聚反应的烃。优选将杂多酸重复使用于后续共聚反应中。

本发明方法可以以连续或分批来实施或为半分批方式来实施。半分批或半连续模式的操作是一种将杂多酸首先与 20 至 50 重量%的其它起始物

质一起装料的操作。然后在反应期间内计量加入其余的起始物质。在连续及分批方法中，杂多酸的用量在从 1 至 300 份重是有利的，优选从 5 至 150 份重，基于 100 份重所用单体（THF 及 α,ω -二醇）。也可添加较大量的杂多酸到反应混合物中。

杂多酸可以固体形态引入到反应中，在那里通过与其它反应物接触而逐渐被溶剂化，形成液态催化剂相。另一种方法是将固体杂多酸与要使用的 α,ω -二醇和/或 THF 调成浆状，并以液态催化剂相的形式将所得到的催化剂溶液引入到反应器中。催化剂相或单体起始物质可先置于反应器中。然而，也可同时将两种成份引入反应器中。

在连续操作模式下，水通常是经由液面调节器以从 0.1 至 5 重量%，优选 0.1-3.5 重量%，尤其优选 0.1- 重量%的量计量至反应器中，基于单体 THF 及共聚单体的总量。新鲜单体有利地以对应于其中从反应装置中所排出的产物与未反应单体的量引入。停留时间及由此的聚合时间也可依此方式控制，因而提供影响及设定所形成的聚合物的平均分子量及分子量分布的另一方式。

可通过在线电导测量来监控共聚反应。

在分批式方法中，视所需的目标分子量而定，优选在 0.1-2.5 μS 电导率范围内停止共聚反应。为了提高有机产物的氧化稳定性，可加入 10-500ppm 的自由基清除剂，尤其优选 50-300 ppm。250 ppm 的 2,6-二叔丁基-4-甲基甲酚（BHT）特别适于作自由基清除剂。

通过共聚物溶液的电导率来控制平均分子量详述于 2002 年 2 月 17 日的申请人的德国专利申请 DE 10259036.2 中，由此特别结合在此作为参考。

通常，在分批式方法中，视催化剂的量及反应温度而定，共聚反应的反应时间从 0.5 至 70 小时，优选从 5 至 50 小时，尤其优选从 10 至 40 小时。在连续方法中，停留时间通常设定为从 1 至 50 小时，优选从 10 至 40 小时。在连续反应的开始，所述的反应系统需要花费一些时间，直至建立稳态平衡，在此期间有利地使反应器出口保持封闭，即不从反应装置排出

任何产物溶液。

通常在 20 至 100℃ 的温度下进行共聚反应，优选从 30 至 80℃。最好在大气压下进行，但是在加压下反应，通常是在反应系统的自生压力下，也是可以使用和有利的。

不论是在分批、半连续或连续方式下实施本方法，反应器都应装有有效的混合装置，例如搅拌器。

适当的反应器包括对本领域技术人员而言是已知的且具有用于含水蒸气蒸发所需的内部或/和外部自由表面积 of 液体反应器，其中在液体中可获得足够高的剪切力来将催化剂相悬浮于均质单体/聚合物相中（搅拌容器、循环反应器、喷射回路、脉冲内构件）。特别有利的结构类型为喷射回路，因为反应器所必需的加热可以以简单的方式被整合到液体回路中。水/烃混合物从反应混合物中连续或分批地蒸发，由此反应器内容物的水含量被设定在有利于反应的值。

在惰性气体氛围下实施本发明方法有利。任何惰性气体诸如氮或氩皆可用于此目的。在使用前也可类似地除去存在于反应物中的任何水和过氧化物。

该反应可在常规反应器中或适于连续处理的反应器组合中实施，例如在装有可以确保乳液状共聚混合物充分混合的内构件的管式反应器中或在串联的搅拌容器中。

就本发明目的而言，乳液状共聚混合物是/摩尔杂多酸中含有 2 至 10 摩尔水的混合物。

本发明方法可经济地在不损失催化剂活性且有良好产率、选择性和狭窄的分子量分布以及低色值的纯态的情况下制得聚氧亚烷基二醇，尤其是 THF 与新戊二醇的共聚物。该共聚物结合 α,ω -二醇共聚单体的程度从 5 至 50 重量%，基于共聚物，及平均分子量 M_n 从 600 至 6000。可根据本发明制备的聚氧亚烷基二醇可用于例如生产适于用作高弹性复合材料的特殊聚氨酯。从根据本发明制备出来的共聚物衍生而得到的聚胺酯聚合物具

有高的断裂伸长率、延伸期间的低应力变化、拉伸和复原时的低滞后损失以及即使在很低温度下的高弹性。

实施例

OH 数的测定

羟基数是以氢氧化钾的毫克量来表示，它等价于在 1 克物质乙酰化时被结合的酸性酸的量。

羟基数是通过在过量的乙酐将存在下将羟基酯化来测定。反应后，过量的乙酐用水加以水解，并用氢氧化钠反滴定成乙酸。

有机连结氮的测定

有机连结氮的测量根据由 Fr. Ehrenberger, Quantitative Organische Elementaranalyse, Verlag Chemie, 1991, 第 382 至 384 页所述的方法来实施的，使用 ANTEK 的 ANTEK 9000 立式 N-分析器进行。

实施例 1

在一个装有磁性搅拌器且叠置有逆流精馏塔（30 块理论板）的 10 公升夹壁式反应器内，将 5047 克 THF 与 266 克工业级新戊二醇的混合物加以搅拌，以获得均匀溶液。在搅拌的同时，向其中添加 4125 克十二磷钨酸（ $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，其中 $x=4-7$ ）。随后所得乳液于 95°C 下搅拌 5 小时。将由 5 份商品 NPG（有机氮含量：15 ppm）、2 份戊烷并且其余的是 THF 所组成的新戊二醇/THF/正戊烷混合物以 200 克/小时的速度连续经由装有阳离子交换剂（购自 Bayer AG, Leverkusen 的 Lewatit® S100）的预反应器进料至反应容器内。通经预反应器后，在除去挥发性成份之后 NPG 仍含有 <1 ppm 的有机连结氮。反应温度保持在 $66-67^\circ\text{C}$ 。将蒸发的 THF/戊烷/水混合物冷凝。在相分离之后将所获得的水丢弃。

将从聚合反应器连续获得的输出物与 250 克戊烷掺合, 并进行相分离。重催化剂相被再循环至聚合反应器中。在 20℃ 下将上层相各自配置成固定床的阳离子与阴离子交换剂的组合物中通过。

在 1.0 巴及 75℃ 下以单级的方式将 THF 从已依此方式除去微量酸的反应器输出物中蒸发出来, 并再循环到反应中。然后在 15 毫巴及 170℃ 下, 将未反应的 NPG 也类似地单级蒸发并再循环至反应中。

通过取样所测定到的共聚物转化率在实验开始时为约 37%。催化剂在历时 2000 小时后仅轻度钝化。操作 2000 小时之后, 平均聚合转化率为 36%。对应于 0.012%/日的平均钝化率。

得到平均 OH 数为 58 毫克 KOH/克的共聚物。

对比实施例 2

使用商品工业级 NPG (有机连结氮含量: 15 ppm) 重复实施例 1 的程序, 但去掉装有离子交换剂的预反应器。

通过取样所测定到的共聚物转化率在实验开始时为 37%。催化剂在历时 2000 小时后严重钝化。操作 2000 小时之后, 平均聚合转化率为 30.6%。对应的平均钝化率为约 0.08%/日。