



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101253226 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 04

(21) 申请号 200680031300. X

(22) 申请日 2006. 08. 17

(30) 优先权数据

102005040617. 3 2005. 08. 27 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 02. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/008113 2006. 08. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02007/025649 DE 2007. 03. 08

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 H·内夫兹格 F·哈尼格

P·诺德曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 温宏艳 林森

(51) Int. Cl.

C08J 3/28(2006. 01)

C08G 63/46(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1401688 A, 2003. 03. 12, 说明书实施例

1.

CN 1401688 A, 2003. 03. 12, 说明书实施例

1.

US 3666724 , 1972. 05. 30, 说明书第 1 栏第 17-20 行.

US 2005/0096482 A1, 2005. 05. 05, 说明书第 [0026] 段, 第 [0045]-[0047] 段, 实施例 6-7.

GB 2061130 A, 1981. 05. 13, 说明书第 1 页第 5 行至第 14 页第 75 行.

审查员 李胤

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

聚酯多元醇的制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及在平衡量条件下借助微波经辐照醇解加速制备聚酯多元醇的方法, 及这些多元醇用于合成发泡的聚氨酯和非发泡的聚氨酯材料的用途。

1. 一种制备聚酯多元醇 (A) 的方法, 其特征在于:
 - a) 聚酯多元醇 (B), 其数均分子量大于聚酯多元醇 (A) 的数均分子量, 与具有 62 至 1000g/mol 的分子量的多元醇 (C) 混合, 其中聚酯多元醇 (B) 不同于多元醇 (C), 和
 - b) 在不存在催化剂的情况下, 将该混合物暴露于微波辐照。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 使用具有均匀微波辐照场的单模微波辐照。
3. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 使用具有非均匀微波辐照场的多模微波辐照。
4. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 微波辐照的能量输入优选多于 200W/l。
5. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 聚酯多元醇 (B) 由下列组分构造: 脂肪族和 / 或芳香族多羧酸单元和具有 62 至 1000g/mol 分子量的脂肪族的、芳脂肪族的和 / 或环脂族的多元醇, 任选为多元醇混合物。
6. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于, 聚酯多元醇 (B) 具有 200 至 6000g/mol 的数均分子量和 1.9 至 4.5 的官能度。
7. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于聚酯多元醇 (B) 含有碳酸酯基。
8. 使用根据权利要求 1 至 7 任一项的方法制备的聚酯多元醇 (A) 生产发泡聚氨酯和非发泡聚氨酯材料的方法。

聚酯多元醇的制备方法及其用途

[0001] 本发明涉及一种制备聚酯多元醇的方法,所述方法借助微波辐照通过高分子聚酯多元醇的醇解制备得到聚酯多元醇。

[0002] 聚酯多元醇是非常有价值的聚氨酯化学原材料,且其作为软链段单元广泛用于工业生产发泡聚氨酯(**geschäumt**)和非发泡(**nicht geschäumt**)聚氨酯(PUR)材料。

[0003] 它们的结构成分主要为脂肪族和/或芳族多羧酸,任选的以它们与单官能团醇形成的低分子酯形式和/或其酸酐形式(包括碳酸及其低分子衍生物),以及62至1000g/mol分子量且优选62至400g/mol的多元醇。这些多元醇可以单独使用或者混合使用。当然在特定情况下,还可以伴随使用部分长链的聚醚多元醇,例如塑料手册“Polyurethane”(“聚氨酯”)第3版第3.1.1章(58页及以后)中所述的那些具有大于1000g/mol分子量的长链聚醚多元醇。在这种情况下,各多羧酸组分和多元醇组分的官能度通常为2。但是,为获得特定性能还可伴随使用官能度不等于2例如为1、3、4等的组分。

[0004] 就聚酯多元醇而言,其具有1.7至4.5的官能度,优选1.90至3.5。根据用途不同,其数均摩尔质量为200至6000g/mol,并且根据其组成不同,其一致性(Konsistenz)可以从无定形态经部分结晶一直达到高度结晶。

[0005] 工业上最重要的制备聚酯多元醇的方法是多羧酸和多元醇的脱水缩聚。该方法可以在存在催化剂或者不存在催化剂的条件下,通过在150至250℃的提高温度、标准压力或者,优选,在100mbar至0.1mbar真空下各个组分相互反应进行。此外,所述缩聚反应还可以在夹带剂(Schleppmittel)例如甲苯辅助下进行。

[0006] 与此不同的是,衍生自碳酸的聚酯多元醇通过例如由碳酸二苯酯、碳酸二甲酯或者光气在脱苯酚、甲醇或盐酸的条件下缩聚反应制备,所述方法中同样可使用催化剂。

[0007] 羧基对羟基的化学计量比与其结构成分の数均官能度相结合,以本领域技术人员公知的方式决定了聚酯多元醇的摩尔质量和官能度。用于聚氨酯行业的聚酯多元醇通常具有小于3.5mg KOH/g的酸值,优选小于3mg KOH/g。

[0008] 本技术领域经常发生的问题是,当基本上完成了缩聚反应时,虽然酸值处于上述范围内,但是相应的OH数低于设想的值。这些聚酯多元醇具有几乎100%的羧基转化率,所以它们不得不通过加入进一步的多元醇以就目标OH数进行改善(nachbessern)。该改善以如下方式进行,预先计算好的数量的多元醇经计量添加并且在升高温度例如180-250℃酯化较长时期内,例如4-10小时,也即达到平衡。这在化学上涉及醇解反应。由于已经通过搅拌多元醇和待改善的聚酯多元醇达到了OH数,所述醇解反应不必使OH数达到目标值,而是需要使聚酯多元醇的各低聚物分布(Verteilung)达到根据Flory低聚物分布函数的聚酯平衡(P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca 1953, 第317页起)。醇解反应的放弃(Verzicht)意指经改善而未达到平衡的聚酯多元醇含有过高的不希望比例的游离、小分子未酯化多元醇。这接着导致改变由此形成的聚氨酯的材料性能。例如,作为不同硬链段比例的结果,软链段区域的玻璃化转变温度改变,同时伴随着材料硬度的变化。由于每一批需补充计量添加的多元醇数量通常都不相同,因此,不能保证聚氨酯材料性能的重现性。上述这些内容实质上就是不能免去附加的平衡

步骤的原因,即使该步骤是成本昂贵和耗时的并且是不希望的。

[0009] 需要补充计量添加的短链多元醇的原因可以是不足量的多元醇或者过量的多羧酸。该原因可以通过技术手段基本上消除。另一方面,不可能再现地预测副反应的程度,这导致例如由二甘醇形成二噁烷、由 1,4-丁二醇形成四氢呋喃或由 1,6-己二醇生成氧杂环庚烷(Oxepan)。这些环化反应的程度决定性地取决于反应过程,即,特别是反应温度、使用的酯化催化剂的类型和数量、以及引入反应的杂质,例如经由前体。

[0010] 上述不可估计的影响因素导致环醚形成的程度不可预测,如同解释的那样,不得不通过补充计量添加和平衡多元醇来抵消直到尽可能到达 Flory 低聚物平衡。

[0011] 在 Flory 平衡中的给定类型的聚酯多元醇总是具有相同的低聚物分布并且因此导致由此生成的 PUR 材料具有一致的材料性能。

[0012] 因此,本发明的目的是提供达到 Flory 平衡的聚酯多元醇混合物和制备这些混合物的简单省时的方法,其中获得 Flory 平衡的聚酯多元醇混合物的方法温度要尽可能地低。

[0013] 令人惊讶的是,上述目的可以使用微波辐照有利地完成。

[0014] 因此,本发明的主题是一种通过醇解制备聚酯多元醇(A)的方法,其特征在于:

[0015] a) 聚酯多元醇(B),其数均分子量大于聚酯多元醇(A)的数均分子量,与具有 62 至 1000g/mol 优选 62 至 400g/mol 的分子量的多元醇(C)混合,其中聚酯多元醇(B)不同于多元醇(C),和

[0016] b) 使该混合物经受微波辐照。

[0017] 上下文中的微波辐照指的是频率范围为 300MHz 至 300GHz 或者波长范围为 1m 至 1mm(Römpp, Chemie Lexikon, Thieme Verlag, 第 9 扩增版, 1995, 2785 页)。

[0018] 适当的聚酯多元醇(B)典型地具有 200 至 6000g/mol 的平均分子量和 1.9 至 4.5 且优选 1.95 至 3.5 的官能度。其优选为多羧酸和多元醇的反应产物。

[0019] 优选使用不含酯基的多元醇作为组分(C)。其官能度为 1 至 4, 优选 2。多元醇(C)的分子量低于聚酯多元醇(B)的分子量。

[0020] 虽然文献中描述了许多通过在溶剂中的微波辐照制备小分子化合物的合成方法,但是没有文献提及采用这种方法制备聚酯多元醇或者,特别是,没有提及在溶剂中制备(B. L. Hayes, Microwave Synthesis, Chemistry at the Speed of Light, CEM Publishing, Matthews, NC 28105, 第 77-156 页)。

[0021] 令人惊讶的是地发现,微波辐照可以显著促进聚酯多元醇的醇解,即使是在非常低的温度下也是如此。

[0022] 市售的微波装置包括单模(Mono-Mode)装置和多模(Multi-Mode)装置两种。根据实施方式不同,可以实现 10W 至几百 W 的能量输入。当然,如果需要的话,还可以使用更大或更小的能量输入来进行操作。

[0023] 市售的 CEM 公司的单模微波装置“Discover”(频率 2.45GHz),例如,可用于典型的试验设备。在下面将详细描述的工作中使用了 100ml 反应容器。该 CEM 公司的装置的特点尤其在于它可以为微波装置产生相对高的能量密度并且通过同时冷却还可以较长时间的保持能量密度。还可以保持非常低的反应混合物的温度负荷。

[0024] 优选的能量密度大于 200 瓦特/升。更优选在冷却反应混合物的同时射入微波能,

以便尽管在高的能量输入下仅达到相对低的反应温度。优选使用压缩空气实现冷却,但是还可以使用其他冷却体系,特别是那些具有液体冷却介质的体系。

[0025] 当然,使用的微波装置不局限于单模装置,还可以使用如上所述的多模装置。多模装置可与常见的家用电器可相比较,并且具有非均匀的微波场,即出现在微波室内部的所谓热斑 (Hotspot) 和冷斑 (Coldspot),这是由于这种不均匀的微波分布导致的,其通过微波盘的旋转基本得到补偿。

[0026] 另一方面,单模装置具有均匀微波场并且它们专门的室设计除去了上述热斑和冷斑。

[0027] 通过使用泵和合适的管反应器,本发明的方法不仅可以间歇进行还可以连续进行。还可以将若干微波装置串联或者并联。

[0028] 还可以通过添加催化剂促进使用微波辐照的聚酯多元醇的醇解反应,虽然反应优选在不存在催化剂的条件下进行。

[0029] 该方法还可以在高压或低压的条件下进行。如果除了醇解之外,还希望例如降低酸值,即例如不得不从反应混合物中除掉少量的水,那么低压是特别有利的。

[0030] 在一种反应组分的沸点低于方法的反应温度(例如由其他限制条件预先确定)的情况下,则考虑在高压条件下进行方法操作。

[0031] 该方法优选在无溶剂条件下进行。在特定情况下,还可任选伴随使用溶剂,例如对于具有非常高分子量和/或相应高粘度的聚酯多元醇。

[0032] 通过下述实施例对本发明进行更为详细的阐述。

[0033] 实施例

[0034] 比较例

[0035] 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝器的 4l 四颈瓶中,将 1500g 具有 50mg KOH/g 羟基数和 0.4mg KOH/g 酸值的聚己二酸丁二醇酯和 30g 1,4-丁二醇在 70℃ 快速搅拌。取出一个样品(“零值样品”)并随后将反应温度升至 200℃。在该温度下,再在反应 1、2、4 和 8h 后取出样品用于气相色谱分析。

[0036]

反应时间	游离丁二醇
[小时]	[重量%]
0	2.6
1	2.3
2	1.9
4	1.6
8	1.5

[0037] 完全成酯 (Einesterung) 的理论值 :0.8 重量%。

[0038] 比较例显示即使在 200℃ 反应 8 小时仍未能足够达到 Flory 平衡量。

[0039] 实施例 1 (根据本发明)

[0040] 在 100ml 单颈瓶中, 将 100g 具有 50mg KOH/g 羟基数和 0.4mgKOH/g 酸值的聚己二酸丁二醇酯和 2g 1,4- 丁二醇在 70℃ 快速搅拌。然后将混合物置于 CEM 公司单模微波装置 (Discover) 中暴露于微波辐照, 其中调节下列反应条件 : 反应时间 : 2 小时, 压缩空气连续冷却下 300W 恒定微波能输入。红外传感器测定的最大反应温度为 89℃。

[0041] 然后采用气相色谱法分析反应混合物游离丁二醇的比例。测得 1.0 重量% 的游离丁二醇 ; 理论值 : 大约 0.8%。

[0042] 零值样品的游离丁二醇值为 2.6 重量% (理论值 : 2.4%)。

[0043] 试验比较显示, 根据本发明的方法中, 实际上低温条件下仅 2 小时后就已达到 Flory 平衡 (大约 90℃ 而不是对比试验的 200℃)。