

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 65/48 (2006.01)

C08G 65/329 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610154875.2

[45] 授权公告日 2010 年 2 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100588673C

[22] 申请日 2006.11.28

[21] 申请号 200610154875.2

[73] 专利权人 王伟松

地址 312300 浙江省上虞市章镇工业新区
浙江皇马化工集团有限公司

[72] 发明人 王伟松 王新荣 孟照平 万庆梅

[56] 参考文献

US5811594A 1998.9.22

CN1311264A 2001.9.5

US6028229A 2000.2.22

审查员 胡华中

[74] 专利代理机构 绍兴市越兴专利事务所

代理人 蒋卫东

权利要求书 1 页 说明书 5 页

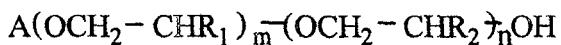
[54] 发明名称

分子链末端为仲羟基的聚醚制备烷基封端聚
醚的方法

[57] 摘要

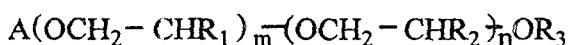
一种分子链末端为仲羟基的聚醚制备烷基封端聚醚的方法，属封端聚醚的合成技术领域，先在分子链末端为仲羟基的聚醚中加入强亲核试剂碱进行反应，反应结束后在反应体系中加入卤代烷继续反应，最后用碱中和及水洗，过滤得到烷基封端聚醚；所述的强亲核试剂碱为甲醇钠的醇溶液，甲醇钾的醇溶液，固体甲醇钠，固体甲醇钾的任一种或一种以上的混合物；所述的卤代烷为 C₁ – C₄ 的氯代烷或溴代烷。本发明的实质是在强亲核试剂甲醇钠或甲醇钾存在下，在真空条件下，抽去反应生成的甲醇，使反应活性低的分子链末端为仲羟基的聚醚充分反应生成相应的醇盐，然后再与卤代烷封端剂反应，反应的活性很高，能有效提高封端率。

1、一种分子链末端为仲羟基的聚醚制备烷基封端聚醚的方法，所述分子链末端为仲羟基的聚醚具有以下通式（I）：



其中：A为C₁—C₂₀的碳链基团，R₁为—H、甲基或乙基，R₂为甲基或乙基，m+n=3—300，聚醚链段为均聚或嵌段共聚；

制备所得的烷基封端聚醚具有以下通式（II）：



其中R₃为C₁-C₄；

其特征在于先在上述通式（I）的聚醚中加入强亲核试剂碱进行反应，反应结束后在反应体系中加入卤代烷继续反应，最后用碱中和及水洗，过滤得到烷基封端聚醚；所述的强亲核试剂碱为甲醇钠的醇溶液，甲醇钾的醇溶液，固体甲醇钠，固体甲醇钾的任一种或一种以上的混合物；所述的卤代烷为C₁-C₄的氯代烷或溴代烷；所述加入强亲核试剂碱进行反应的反应温度为70~120℃，反应时间为0.5~1.5小时，反应压力为-0.085~-0.098Mpa。

2、按权利要求1所述的分子链末端为仲羟基的聚醚制备烷基封端聚醚的方法，其特征在于所述通式（I）的聚醚与强亲核试剂碱的摩尔比为1:1.5~3.0。

3、按权利要求1所述的分子链末端为仲羟基的聚醚制备烷基封端聚醚的方法，其特征在于所述通式（I）的聚醚与卤代烷的摩尔比为1:1.5~3.0。

4、按权利要求1所述的分子链末端为仲羟基的聚醚制备烷基封端聚醚的方法，其特征在于所述加入卤代烷继续反应的反应温度为30~60℃，反应时间为4~8小时。

分子链末端为仲羟基的聚醚制备烷基封端聚醚的方法

技术领域

本发明涉及一种分子链末端为仲羟基的聚醚制备烷基封端聚醚的方法，属封端聚醚的合成技术领域。

背景技术

烷基封端聚醚不但保持原有的单烷基聚醚的许多良好特性，而且由于原先的单烷基聚醚化合物末端羟基上的活泼氢被疏水的烷基取代，提高了整个分子的化学稳定性，从而显现出独特的功能。烷基封端聚醚主要应用在以下几个方面：(1) 利用其对强碱的稳定性，可用于低泡洗涤剂中；(2) 封端聚醚改性有机硅可用作聚氨酯发泡材料生产时的匀泡剂；(3) 作为性能优良的化纤油剂单体；(4) 作为合成润滑油的组分。

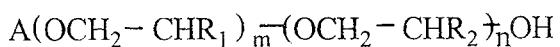
由于烷基封端聚醚具有广泛的用途，使烷基封端聚醚制备方法的研究备受关注。现有烷基封端聚醚的制备通常是在固体碱金属氢氧化物或其溶液的存在下，由聚醚与含有相应烷基的封端剂进行反应制得。如美国专利 US5811594 和 US6028229 介绍了含羟基的聚醚在固体氢氧化钾或氢氧化钠存在下与卤代烷反应生成烷基封端聚醚。在聚醚的封端反应中，碱和聚醚反应生成醇盐是使封端反应进行的关键一步。由于仲羟基的反应活性低于伯羟基的反应活性，通常聚醚分子链末端为伯羟基时，用常规的封端方法所采用的固体碱金属氢氧化物如氢氧化钠或氢氧化钾就可使聚醚生成醇盐。而对于分子链末端为仲羟

基的聚醚，用常规的固体碱金属氢氧化物或其溶液很难使聚醚生成相应的醇盐，从而导致封端率很低。

发明内容

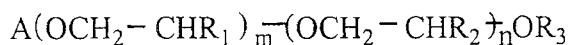
本发明的目的是提供一种能有效提高封端率的分子链末端为仲羟基的聚醚制备烷基封端聚醚的方法。

本发明为分子链末端为仲羟基的聚醚制备烷基封端聚醚的方法，所述分子链末端为仲羟基的聚醚具有以下通式（I）：



其中：A为C₁—C₂₀的碳链基团，R₁为—H、甲基或乙基，R₂为甲基或乙基，m+n=3—300，聚醚链段为均聚或嵌段共聚；

制备所得的烷基封端聚醚具有以下通式（II）：



其中R₃为C₁-C₄；

其特征在于先在上述通式（I）的聚醚中加入强亲核试剂碱进行反应，反应结束后在反应体系中加入卤代烷继续反应，最后用碱中和及水洗，过滤得到烷基封端聚醚；所述的强亲核试剂碱为甲醇钠的醇溶液，甲醇钾的醇溶液，固体甲醇钠，固体甲醇钾的任一种或一种以上的混合物；所述的卤代烷为C₁-C₄的氯代烷或溴代烷。

所述通式（I）的聚醚与强亲核试剂碱的摩尔比可为1：1.5~3.0。

所述加入强亲核试剂碱进行反应的反应温度可为70~120℃，反应时间为0.5~1.5小时，反应压力为-0.085~-0.098Mpa。

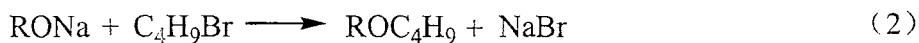
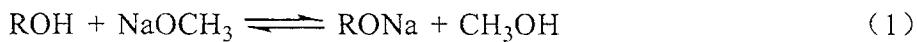
所述通式（I）的聚醚与卤代烷的摩尔比可为1：1.5~3.0。

所述加入卤代烷继续反应的反应温度可为30~60℃，反应时间为4~8小时。

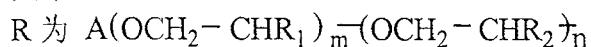
本发明的实质是在强亲核试剂甲醇钠或甲醇钾存在下，在真空条件下，抽去反应生成的甲醇，使反应活性低的分子链末端为仲羟基的聚醚充分反应生成相应的醇盐，然后再与卤代烷封端剂反应，反应的活性很高，解决了将常规的碱金属氢氧化物用于末端为仲羟基聚醚的封端反应时，封端率较低的问题，可使分子链末端为仲羟基的聚醚的封端率达到 90%以上，从而为对分子链末端为仲羟基的聚醚进行烷基封端提供了一种行之有效的方法。

具体实施方式

本发明的实施例以甲醇钠的甲醇溶液为强亲核试剂，溴丁烷为封端剂，反应方程式如下：



其中：



A 为 C₁—C₂₀ 的碳链基团，R₁ 为—H、甲基或乙基，R₂ 为甲基或乙基，m+n=3—300，聚醚链段为均聚或嵌段共聚。

由于该类碱物质是具有烷氧基的强亲核试剂，其碱性大于碱金属氢氧化物，具有较高的反应活性，在合适的负压条件，抽去反应生产的甲醇，可使上述反应方程式（1）向右进行，从而使聚醚生成相应的醇盐，然后再加入卤代烷，制得封端率较高的产品。

本发明所述实施例中封端率的定义为：

$$\text{封端率} = \frac{\text{封端前聚醚羟值} - \text{封端后聚醚羟值}}{\text{封端前聚醚羟值}} \times 100\%$$

实施例 1：

在备有电子恒速搅拌器、回流冷凝管、温度计及滴液漏斗的 1000ml 的圆底烧瓶中加入烯丙醇聚氧丙烯醚（羟值 73）400g，甲醇

钠的醇溶液 188g，在真空度—0.085~—0.098 条件下，90~95℃反应 1 小时，降温至 45~50℃，滴加 164g 溴丁烷，约 3 小时滴完，滴加完毕后继续在 45~50℃反应 4 小时。加入 200g 水，在 40~45℃搅拌 0.5 小时，然后静置分层，移去水相，用碱中和至 PH 为 6~8，真空脱水，加入硅藻土助滤剂过滤后得到烷基封端聚醚产品。

现有技术对比例 1：

在备有电子恒速搅拌器、回流冷凝管、温度计及滴液漏斗的 1000ml 的圆底烧瓶中加入烯丙醇聚氧丙烯醚（羟值 73）400g，固体氢氧化钾 59g，90~95℃反应 1 小时，降温至 45~50℃，滴加 164g 溴丁烷，约 3 小时滴完，滴加完毕后继续在 45~50℃反应 4 小时。加入 200g 水，在 40~45℃搅拌 0.5 小时，然后静置分层，移去水相，用碱中和至 PH 为 6~8，真空脱水，加入硅藻土助滤剂过滤后得到烷基封端聚醚产品。

实施例 2：

在备有电子恒速搅拌器、回流冷凝管、温度计及滴液漏斗的 1000ml 的圆底烧瓶中加入烯丙醇聚醚（EO/PO=55/45，嵌段，末端为 PO 链段，羟值为 36）600g, 甲醇钠的醇溶液 176g, 在真空度—0.085~—0.098 条件下，90~95℃反应 1 小时，降温至 40~45℃，滴加 148g 溴丁烷，约 3 小时滴完，滴加完毕后继续在 40~45℃反应 4 小时。加入 300g 水，在 40~45℃搅拌 0.5 小时，然后静置分层，移去水相，用碱中和至 PH 为 6~8，真空脱水，加入硅藻土助滤剂过滤后得到烷基封端聚醚产品。

现有技术对比例 2：

在备有电子恒速搅拌器、回流冷凝管、温度计及滴液漏斗的

1000ml 的圆底烧瓶中加入烯丙醇聚醚 (EO/PO=55/45, 嵌段, 末端为 PO 链段, 羟值为 36) 600g, 固体氢氧化钾 54.8g, 90~95℃ 反应 1 小时, 降温至 40~45℃, 滴加 148g 溴丁烷, 约 3 小时滴完, 滴加完毕后继续在 40~45℃ 反应 4 小时。加入 300g 水, 在 40~45℃ 搅拌 0.5 小时, 然后静置分层, 移去水相, 用碱中和至 PH 为 6~8, 真空脱水, 加入硅藻土助滤剂过滤后得到烷基封端聚醚产品。

上述实施例和现有技术对比例中工艺参数及反应结果列于下表:

	封端剂	强亲核试剂 碱	聚醚/碱/封端剂	封端率
实施例 1	溴丁烷	甲醇钠的 甲醇溶液	1: 2.0: 2.3	93%
现有技术 对比例 1	溴丁烷	氢氧化钾	1: 2.0: 2.3	30%
实施例 2	溴丁烷	甲醇钠的 甲醇溶液	1: 2.5: 2.8	90%
现有技术 对比例 2	溴丁烷	氢氧化钾	1: 2.5: 2.8	35%