



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102414239 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 29

(21) 申请号 201080019855. 9

(22) 申请日 2010. 05. 04

(30) 优先权数据

09006162. 3 2009. 05. 06 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 11. 04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/002697 2010. 05. 04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/127823 DE 2010. 11. 11

(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. 内夫茨格 E. 鲍尔 J. 霍夫曼

K. 洛伦茨 B. 克莱斯切夫斯基

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 石克虎 林森

(51) Int. Cl.

C08G 18/42(2006. 01)

C08G 63/18(2006. 01)

C08G 63/66(2006. 01)

C08G 63/87(2006. 01)

C08G 63/91(2006. 01)

(56) 对比文件

US 4144395 A, 1979. 03. 13,

CN 1814668 A, 2006. 08. 09,

US 4647595 A, 1987. 03. 03,

GB 1108013 A, 1968. 03. 27,

DE 3272396 D1, 1986. 09. 04,

审查员 蔡林歆

权利要求书3页 说明书10页

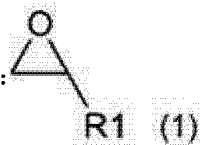
(54) 发明名称

制备具有仲 OH 端基的聚酯多元醇的方法

(57) 摘要

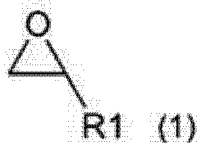
本发明涉及制备具有仲羟基端基的聚酯多元醇的方法,包括使含羧基端基的聚酯与通式(1)

的环氧化物反应的步骤:



代表烷基残基或芳基残基,并且所述反应在存在每分子包含至少一个氮原子的催化剂的条件下进行。所述方法特点在于含羧基端基的聚酯表现出 $\geq 25\text{mgKOH/g}$ 至 $\leq 400\text{mgKOH/g}$ 的酸值和 $\leq 5\text{mgKOH/g}$ 的羟值,并且其中含羧基端基的聚酯由醇的每摩尔羟基使用酸组分的 $\geq 1.03\text{mol}$ 至 $\leq 1.90\text{mol}$ 的羧基或羧基等价物制备。得到的包括仲羟基端基的聚酯多元醇可用于制备聚氨酯聚合物的目的。

1. 制备具有仲羟基端基的聚酯多元醇的方法,包括使含羧基端基的聚酯与通式(1)的环氧化物反应的步骤:



其中 R1 代表烷基残基或芳基残基,并且所述反应在存在每分子包含至少一个氮原子的催化剂的条件下进行,特征在于所述含羧基端基的聚酯表现出 ≥ 25 mg KOH/g 至 ≤ 400 mg KOH/g 的酸值和 ≤ 5 mg KOH/g 的羟值,并且其中含羧基端基的聚酯由醇的每摩尔羟基使用酸组分的 ≥ 1.03 mol 至 ≤ 1.90 mol 的羧基或羧基等价物制备。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述含羧基端基的聚酯在与通式(1)的环氧化物反应前即刻制得。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中所述含羧基端基的聚酯能由以下组分反应得到:

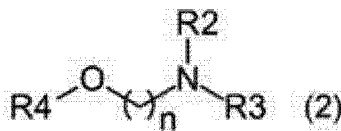
乙二醇和二甘醇以及它们的高级同系物、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、甘油、季戊四醇和/或 1,1,1-三羟甲基丙烷

与

丁二酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,10-癸烷二羧酸、1,12-十二烷二羧酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯均四酸、苯偏三酸和/或己内酯。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中所述催化剂选自:

(A) 通式(2)的胺:



其中满足:

R2 和 R3 彼此独立地是氢、烷基或芳基;或者

R2 和 R3 与载有它们的 N 原子一起形成脂族、不饱和或芳族的杂环;

n 为 1—10 的整数;

R4 是氢、烷基或芳基;或者

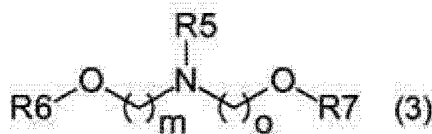
R4 代表 $(\text{CH}_2)_x \text{N}(\text{R41})(\text{R42})$, 其中满足:

R41 和 R42 彼此独立地是氢、烷基或芳基;或者

R41 和 R42 与载有它们的 N 原子一起形成脂族、不饱和或芳族的杂环;

x 为 1—10 的整数;

(B) 通式(3)的胺:



其中满足：

R5 是氢、烷基或芳基；

R6 和 R7 彼此独立地是氢、烷基或芳基；

m 和 o 彼此独立地是 1—10 的整数；

和 / 或：

(C) 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷、二氮杂双环 [5.4.0] 十一-7-烯、二烷基苄胺、二甲基哌嗪、2,2'-二吗啉基二乙醚和 / 或吡啶。

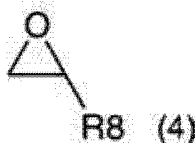
5. 根据权利要求 1 的方法, 其中通式 (1) 的环氧化物中 R1 是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、环己基或苯基。

6. 根据权利要求 4 的方法, 其中通式 (2) 的胺中 R2 和 R3 是甲基, R4 是氢和 $n = 2$, 或者 R2 和 R3 是甲基, R4 是 $(CH_2)_2$ $N(CH_3)_2$ 和 $n = 2$ 。

7. 根据权利要求 4 的方法, 其中通式 (3) 的胺中 R5 是甲基, R6 和 R7 是氢, $m = 2$ 和 $o = 2$ 。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中与通式 (1) 的环氧化物反应在 $\geq 70^\circ\text{C}$ 至 $\leq 150^\circ\text{C}$ 的温度进行。

9. 能由含羧基端基的聚酯与通式 (4) 的环氧化物在存在每分子包含至少一个氮原子的催化剂的条件下反应得到的具有仲羟基端基的聚酯多元醇,



其中 R8 代表烷基残基或芳基残基, 特征在于含羧基端基的聚酯表现出 $\geq 25 \text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 400 \text{ mg KOH/g}$ 的酸值和 $\leq 5 \text{ mg KOH/g}$ 的羟值, 并且其中所述含羧基端基的聚酯由醇的每摩尔羟基使用酸组分的 $\geq 1.03 \text{ mol}$ 至 $\leq 1.90 \text{ mol}$ 的羧基或羧基等价物制备。

10. 根据权利要求 9 的聚酯多元醇, 其中所述含羧基端基的聚酯能由以下组分反应得到：

乙二醇和二甘醇以及它们的高级同系物、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、甘油、季戊四醇和 / 或 1,1,1-三羟甲基丙烷

与

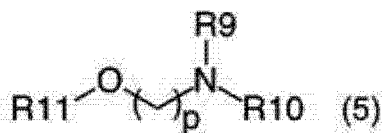
丁二酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,10-癸烷二羧酸、1,12-十二烷二羧酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯均四酸、苯偏三酸和 / 或己内酯。

11. 根据权利要求 9 的聚酯多元醇, 其中仲羟基的摩尔比例为 $\geq 50 \text{ mol}\%$ 至 $\leq 100 \text{ mol}\%$ 。

12. 根据权利要求 9 的聚酯多元醇, 其中通式 (4) 中 R8 是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、环己基或苯基。

13. 聚酯多元醇组合物, 包含根据权利要求 9 的聚酯多元醇以及另外的：

(A) 通式 (5) 的胺：



其中满足：

R9 和 R10 彼此独立地是氢、烷基或芳基；或者

R9 和 R10 与载有它们的 N 原子一起形成脂族、不饱和或芳族的杂环；

p 为 1—10 的整数；

R11 是氢、烷基或芳基；或者

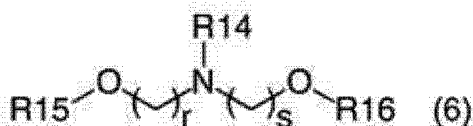
R11 代表 $(\text{CH}_2)_y \text{N}(\text{R12})(\text{R13})$ ，其中满足：

R12 和 R13 彼此独立地是氢、烷基或芳基；或者

R12 和 R13 与载有它们的 N 原子一起形成脂族、不饱和或芳族的杂环；

y 为 1—10 的整数；

(B) 通式 (6) 的胺：



其中满足：

R14 是氢、烷基或芳基；

R15 和 R16 彼此独立地是氢、烷基或芳基；

r 和 s 彼此独立地是 1—10 的整数；

和 / 或：

(C) 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷、二氮杂双环 [5.4.0] 十一-7-烯、二烷基苄胺、二甲基哌嗪、2,2'-二吗啉基二乙醚和 / 或吡啶。

14. 聚氨酯聚合物，其能由多异氰酸酯与根据权利要求 9 的聚酯多元醇或者与根据权利要求 13 的聚酯多元醇组合物反应得到。

制备具有仲 OH 端基的聚酯多元醇的方法

[0001] 本发明涉及制备具有仲羟基端基的聚酯多元醇的方法,包括使含羧基端基的聚酯与环氧化物反应的步骤。其进一步涉及可通过该方法得到的具有仲羟基端基的聚酯多元醇,和能由多异氰酸酯与该聚酯多元醇反应得到的聚氨酯聚合物。

[0002] 用于制备聚氨酯聚合物的工业重要的聚酯多元醇由于用于它们合成的 α, ω -二醇而因此表现出伯羟基端基。使用全部或部分具有仲羟基端基的二元醇—例如 1,2-丙二醇或二丙二醇—得到就端基而言,一定程度地就像构成它们的二元醇那样的聚酯多元醇。在 1,2-丙二醇的情形中,约 50% 的羟基端基将是仲羟基的。

[0003] 仅表现出仲羟基端基的二元醇—例如 2,3-丁二醇—由于商购获得的数量和成本,因此在工业规模上不重要。在聚酯合成中,在具有仲羟基的所有二元醇的情形中另外的恶化因素是与二羧酸的转化速度低。

[0004] 另外,特别不利的是由于许多短的烷基侧基,因此由这类聚酯制得的聚氨酯的性能明显差于由 α, ω -二醇得到的聚氨酯的性能。因此,用具有至少部分仲羟基端基的上述二元醇制备的常规聚酯多元醇的生产成本更贵,有时材料成本更贵,并且还不那么适合于制备高质量聚氨酯。出于该原因,迄今与聚酯多元醇相比,具有仲羟基端基的聚酯多元醇在工业上不具有重要意义。

[0005] 将希望获得在它们内部包含 α, ω -二醇单元并且在它们的链端包含具有仲羟基的单元的聚酯多元醇。这类结构将具有对多异氰酸酯减少的反应活性的结果并且使得例如在聚氨酯柔性泡沫领域中,除了主要驱动水反应的胺催化剂外可以还有另外的氨基甲酸酯化催化剂例如锡盐。特别地,这开辟了广泛用于聚酯聚氨酯泡沫领域的可能性,这两种反应彼此更好地匹配和因此例如在聚酯聚氨酯柔性泡沫制备中获得加工优点。

[0006] DE 36 13 875 A1 中公开了在聚酯多元醇合成中羧基的官能化。为了制备具有小于 1 的酸值、约 20—约 400 的羟值和适宜地 2—3 的官能度的聚酯多元醇的目的,使多元羧酸和/或其酐和多元醇缩合。这有利地在没有常规酯化催化剂存在下在 150°C—250°C 温度和任选地在降低压力下进行。进行缩聚直到 20—5 的酸值,并且然后在叔胺存在下将得到的缩聚物每个羧基用 1 mol—5 mol 环氧烷,例如 1,2-环氧丙烷和/或优选环氧乙烷烷氧基化。叔胺选自 N-甲基咪唑、二氮杂双环-[2,2,2]辛烷、二氮杂双环[5,4,0]十一-7-烯和五甲基二亚乙基三胺。相对于缩聚物的重量,催化剂适宜地以 0.001 重量%—1.0 重量%的量使用。有利地,烷氧基化在 100°C—170°C 温度和 1 巴—10 巴压力下进行。

[0007] 在根据 DE 36 13 875 A1 的方法中,酯化混合物缩聚直到 20—5 的酸值。必要的是,熔融缩合不过早终止。如果例如烷氧基化在 25 或更大的酸值下进行,则酯化混合物的水含量将过高。然而这将导致不希望的副反应。如果聚酯的合成在 20—5 的酸值下终止,则这意味着已经存在比较高比例的来自醇组分的端羟基和因此通常为伯羟基。为了缩短合成时间,然后残余羧基与环氧化物反应,其中得到来自环氧化物的端羟基。

[0008] EP 0 010 804 A1 公开了基于羧基终止的聚酯、环氧化合物和式 $[Y-CH_2-CH_2-N(-CH_3)_3]^+_n X^{n-}$ 的胆碱化合物的粉末涂料,其中 X 是 OR 或 $-O-C(O)-R$ 并且 R 是氢或 C_{1-40} 基团和 X^{n-} 是阴离子。优选地,Y 是 OH 或 $-O-C(O)-R$ 基团。这些粉末涂料较不

易泛黄并且没有毒性。然而根据该文献,环氧化合物表现出每分子平均两个或更多个环氧基。这里环氧化合物用于使聚酯分子彼此交联,并且不用于合成 OH 终止的聚酯分子。

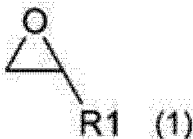
[0009] DE 28 49 549 A1 公开了通过以下方式制备聚醚聚酯多元醇的方法:使聚醚多元醇与多羧酸酐转化形成酸半酯。随后使酸半酯与环氧烷反应形成具有小于 5 mg KOH/g 酸值的产品。环氧烷与酸半酯的反应在相对于初始聚醚多元醇为 50 ppm — 100 ppm 在烷基链中具有 2 — 4 个碳原子的三烷基胺存在下进行。然而,得到的多元醇仍然基于聚醚并且不基于聚酯。

[0010] US 4,144,395 公开了制备聚醚酯的方法,其中通过聚醚多元醇与酐反应形成半酯,所述半酯与环氧化物反应形成聚醚酯,其中使用烷基胺作为催化剂。在 US 4,144,395 的实施例 1 和 2 中作为由马来酸 (0.75 mol) 和三官能聚醚多元醇 (0.75 mol) 形成的中间得到的半酯在结构上不同于根据本发明使用的含羧基端基的聚酯。

[0011] 因此仍然需要存在替代性的用于具有仲羟基端基的聚酯多元醇的制备方法。

[0012] 本发明提供制备具有仲羟基端基的聚酯多元醇的方法,包括使含羧基端基的聚酯与通式 (1) 的环氧化物反应的步骤:

[0013]



[0014] 其中 R1 代表烷基残基或芳基残基,并且所述反应在存在每分子包含至少一个氮原子的催化剂的条件下进行。根据本发明的方法特点在于含羧基端基的聚酯表现出 ≥ 25 mg KOH/g 至 ≤ 400 mg KOH/g 的酸值和 ≤ 5 mg KOH/g 的羟值,并且其中含羧基端基的聚酯由醇的每摩尔羟基使用酸组分的 ≥ 1.03 mol 至 ≤ 1.90 mol 的羧基或羧基等价物制备。

[0015] 根据本发明制备的聚酯多元醇具有这样的优点:由于在进一步加工形成聚氨酯聚合物并且特别是聚氨酯泡沫中它们的仲羟基端基较低的反应速率,因此可以使用较大范围的催化剂体系。特别地,有时可以使用锡催化剂作为胺催化剂的替代。较小比例的胺催化剂对性能例如聚氨酯的气味和耐老化性具有有利的影响。

[0016] 含羧基端基的聚酯的酸值可以基于标准 DIN 53402 测量并且还可以为 ≥ 30 mg KOH/g 至 ≤ 300 mg KOH/g 或者 ≥ 50 mg KOH/g 至 ≤ 250 mg KOH/g。含羧基端基的聚酯的羟值可以基于标准 DIN 53240 测量并且还可以为 ≤ 3 mg KOH/g 或 ≤ 1 mg KOH/g。

[0017] 原则上,包括羧基端基的所有聚酯适合于与通式 (1) 的环氧化物反应,只要它们符合根据本发明的酸值和羟值条件。这些聚酯也被同义地表示为聚酯羧酸盐/酯 (Polyestercarboxylate)。聚酯羧酸盐/酯可以通过低分子量多元醇和低分子量多元羧酸,包括其的酐和其的烷基酯缩聚制备。此外,可以使用或者可以附随使用羟基羧酸,包括其的内酐 (内酯)。

[0018] 可根据本发明使用的聚酯羧酸盐/酯主要具有羧基端基。例如, ≥ 90 mol%、 ≥ 95 mol% 或 ≥ 98 mol% 比例的端基可以是羧基。相反,根据本发明作为得自羟值的规格标准的结果,它们仅具有非常次要程度的羟基端基。与之前解释的无关,羧基端基的数目可以例如为羟基端基数目的 ≥ 5 倍或者甚至 ≥ 10 倍。合适的聚酯羧酸盐/酯可以表现出 ≥ 400 Da 至 $\leq 10,000$ Da, 优选 ≥ 450 Da 至 ≤ 6000 Da 的分子量。同样,与之前解释的无关,聚酯

羧酸盐 / 酯中羧基端基的数目可以为 2、3、4、5 或 6。聚酯羧酸盐 / 酯的平均官能度可以为例如 ≥ 2 至 ≤ 3 。

[0019] 能够用于制备聚酯羧酸盐 / 酯的低分子量多元醇特别为具有 ≥ 2 至 ≤ 8 的羟基官能度的那些。它们例如具有 ≥ 2 至 ≤ 36 , 优选 ≥ 2 至 ≤ 12 个 C 原子。一般而言, 如果多元醇是 α, ω -多元醇, 特别是 α, ω -二醇或者占至少 90 mol% 的 α, ω -二醇, 则是有利的。十分特别优选选自以下的多元醇: 乙二醇和二甘醇以及它们的高级同系物、还有 1, 3- 丙二醇、1, 4- 丁二醇、1, 5- 戊二醇、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, 11- 十一烷二醇、1, 12- 十二烷二醇和它们的高级同系物, 另外还有 2- 甲基 -1, 3- 丙二醇、新戊二醇、3- 甲基 -1, 5- 戊二醇, 另外还有甘油、季戊四醇、1, 1, 1- 三羟甲基丙烷和 / 或具有 5 - 12 个 C 原子的碳水化合物, 例如异山梨醇。

[0020] 另外, 同样可使用 1, 2- 丙二醇、二丙二醇和它们的高级同系物。

[0021] 当然, 也可以使用多元醇混合物, 其中所述多元醇贡献所有羟基的至少 90 mol%。

[0022] 能够用于制备聚酯羧酸盐 / 酯的低分子量多元羧酸或其的酸等价物, 例如酐特别具有 2 - 36, 优选 2 - 12 个 C 原子。低分子量多元羧酸可以是脂族或芳族的。它们可以选自丁二酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、戊二酸、己二酸、癸二酸、辛二酸、壬二酸、1, 10- 癸烷二羧酸、1, 12- 十二烷二羧酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯均四酸和 / 或苯偏三酸。

[0023] 当然, 也可以使用低分子量多元羧酸混合物, 其中所述多元羧酸贡献所有羧基的至少 90 mol%。

[0024] 如果使用或附随使用羟基羧酸, 包括其的内酐 (内酯), 则这些优选来源于己内酯和 6- 羟基己酸。

[0025] 缩聚优选不用催化剂进行, 但也可以通过本领域技术人员已知的催化剂催化。缩聚可以通过常用方法例如在升高的温度、在真空中、作为共沸物酯化和通过氮吹工艺 (Stickstoffblasverfahren) 进行。为了得到根据本发明设定的酸值和羟值的目的, 缩聚不在特定阶段终止而是通过除去形成的水直到醇的 OH 基尽可能完全转化, 形成羧基端基而进行。

[0026] 通式 (1) 的环氧化物是具有取代基 R1 的末端环氧化物, R1 可以是烷基残基或芳基残基。在整个发明的上下文中, 术语 ‘烷基’ 通常包括选自正烷基例如甲基、乙基或丙基, 支链烷基和 / 或环烷基的取代基。在整个发明的上下文中, 术语 ‘芳基’ 通常包括选自单核碳芳基或杂芳基取代基例如苯基和 / 或多核碳芳基或杂芳基取代基的取代基。

[0027] 在根据本发明的方法中, 环氧化物与羧基端基的摩尔比可以例如为 $\geq 0.9:1$ 至 $\leq 10:1$, 优选 $\geq 0.95:1$ 至 $\leq 5:1$ 并且更优选 $\geq 0.98:1$ 至 $\leq 3:1$ 。

[0028] 聚酯羧酸盐 / 酯与环氧化物的反应在存在分子中包括至少一个氮原子的催化剂条件下进行。相对于反应批料的总质量, 该含氮催化剂的量可以例如为 ≥ 10 ppm 至 $\leq 10,000$ ppm, 优选 ≥ 50 ppm 至 ≤ 5000 ppm 并且更优选 ≥ 100 ppm 至 ≤ 2000 ppm。

[0029] 由于聚酯的羧基与环氧化物反应, 因此取决于对环氧化物环上的攻击位点发生开环, 产生了伯或仲醇。优选 $\geq 80\%$ 、 $\geq 90\%$ 或 $\geq 95\%$ 的羧基与环氧化物反应, 并且优选得到 ≥ 50 mol% 至 ≤ 100 mol% 或者 ≥ 60 mol% 至 ≤ 85 mol% 比例的仲羟基。

[0030] 在根据本发明的方法的一个实施方案中, 含羧基端基的聚酯由醇的每摩尔羟基使

用酸组分的 $\geq 1.03 \text{ mol}$ 至 $\leq 1.90 \text{ mol}$ 的羧基或羧基等价物制备。由于羧基或其的等价物例如酐过量,因此可以确保聚酯的占主要比例的端基或者甚至所有的端基是羧基。在下面与环氧化物的反应中,这些然后可以进一步转化成相应的醇。羧基的过量也可以为每摩尔羟基 $\geq 1.04 \text{ mol}$ 至 $\leq 1.85 \text{ mol}$ 或者 $\geq 1.05 \text{ mol}$ 至 $\leq 1.5 \text{ mol}$ 。

[0031] 在根据本发明方法的另一个实施方案中,含羧基端基的聚酯在与通式 (1) 的环氧化物反应前即刻制得。这意味着在制得聚酯后使用每分子具有至少一个氮原子的催化剂与环氧化物直接进行反应。有利地,通过环氧化物加入得自聚酯合成的反应混合物进行反应。这有利地在同一生产设备中进行。以该方式,节省了生产时间。

[0032] 在根据本发明的方法的另一个实施方案中,含羧基端基的聚酯能由以下组分反应得到:

[0033] 乙二醇和二甘醇以及它们的高级同系物、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、甘油、季戊四醇和/或 1,1,1-三羟甲基丙烷

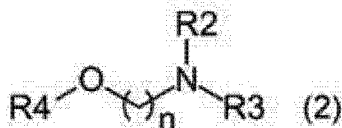
[0034] 与

[0035] 丁二酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,10-癸烷二羧酸、1,12-十二烷二羧酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯均四酸、苯偏三酸和/或己内酯。

[0036] 在根据本发明方法的另一个实施方案中,催化剂选自:

[0037] (A) 通式 (2) 的胺:

[0038]



[0039] 其中满足:

[0040] R2 和 R3 彼此独立地是氢、烷基或芳基;或者

[0041] R2 和 R3 与载有它们的 N 原子一起形成脂族、不饱和或芳族的杂环;

[0042] n 为 1—10 的整数,即 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10;

[0043] R4 是氢、烷基或芳基;或者

[0044] R4 代表 $-(\text{CH}_2)_x-\text{N}(\text{R41})(\text{R42})$, 其中满足:

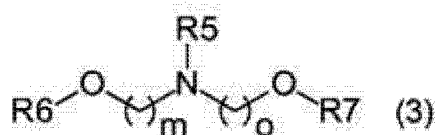
[0045] R41 和 R42 彼此独立地是氢、烷基或芳基;或者

[0046] R41 和 R42 与载有它们的 N 原子一起形成脂族、不饱和或芳族的杂环;

[0047] x 为 1—10 的整数,即 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10;

[0048] (B) 通式 (3) 的胺:

[0049]



[0050] 其中满足:

[0051] R5 是氢、烷基或芳基；

[0052] R6 和 R7 彼此独立地是氢、烷基或芳基；

[0053] m 和 o 彼此独立地是 1—10 的整数,即 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10；

[0054] 和 / 或；

[0055] (C) 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷、二氮杂双环 [5.4.0] 十一-7-烯、二烷基苄胺、二甲基哌嗪、2,2'-二吗啉基二乙醚和 / 或吡啶。

[0056] 所述催化剂可以使得在聚酯多元醇中得到较高比例的所希望的仲 OH 端基的方式影响羧基与环氧化物的反应。

[0057] 通式 (2) 的胺可以在最广义上被描述为氨基醇或其的醚。如果 R4 是氢,在聚酯多元醇与多异氰酸酯反应时,催化剂能够引入聚氨酯基质。为了防止催化剂逸出到聚氨酯表面,所谓的雾化问题或 VOC(挥发性有机化合物)问题,这是有利的,在胺的情形中催化剂逸出可能伴随着不利的气味问题。

[0058] 通式 (3) 的胺可以在最广义上被描述为氨基(双)醇或其的醚。如果 R6 或 R7 是氢,则这些催化剂同样能够引入聚氨酯基质。

[0059] 在根据本发明的方法的另一个实施方案中,通式 (1) 的环氧化物中 R1 是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、环己基或苯基。在这方面优选 R1 是甲基。然后使用的环氧化物是环氧丙烷。

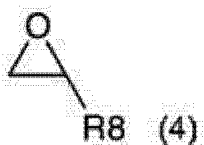
[0060] 在根据本发明的方法的另一个实施方案中,通式 (2) 的胺中 R2 和 R3 是甲基,R4 是氢和 $n = 2$,或者 R2 和 R3 是甲基,R4 是 $-(CH_2)_2-N(CH_3)_2$ 和 $n = 2$ 。因此总的出现 N,N-二甲基乙醇胺或双(2-(二甲基氨基)乙基)醚。

[0061] 在根据本发明的方法的另一个实施方案中,通式 (3) 的胺中 R5 是甲基,R6 和 R7 是氢, $m = 2$ 和 $o = 2$ 。因此总的出现 N-甲基二乙醇胺。

[0062] 在根据本发明的方法的另一个实施方案中,与通式 (1) 的环氧化物反应在 $\geq 70^\circ\text{C}$ 至 $\leq 150^\circ\text{C}$ 的温度进行。反应温度可以优选为 $\geq 80^\circ\text{C}$ 至 $\leq 130^\circ\text{C}$ 。

[0063] 本发明进一步提供能由含羧基端基的聚酯与通式 (4) 的环氧化物在存在每分子包含至少一个氮原子的催化剂的条件下反应得到的具有仲羟基端基的聚酯多元醇：

[0064]



[0065] 其中 R8 代表烷基残基或芳基残基,并且其中含羧基端基的聚酯表现出 $\geq 25 \text{ mg KOH/g}$ 至 $\leq 400 \text{ mg KOH/g}$ 的酸值和 $\leq 5 \text{ mg KOH/g}$ 的羟值。聚酯羧酸盐/酯与环氧化物的反应在分子中包括至少一个氮原子的催化剂存在下进行。相对于反应批料的总质量,该含氮催化剂的量可以例如为 $\geq 10 \text{ ppm}$ 至 $\leq 10,000 \text{ ppm}$,优选 $\geq 50 \text{ ppm}$ 至 $\leq 5000 \text{ ppm}$ 并且更优选 $\geq 100 \text{ ppm}$ 至 $\leq 2000 \text{ ppm}$ 。

[0066] 特别地,该聚酯多元醇可借助于根据本发明的方法得到。聚酯可以用常规方法,例如通过完全水解和借助于 HPLC 分离水解产物来分析。如已经提及的,根据本发明的聚酯多元醇具有这样的优点:由于在进一步加工形成聚氨酯聚合物并且特别是聚氨酯泡沫中它们的仲羟基端基较低的反应速率,因此可以使用较大范围的催化剂体系。

[0067] 含羧基端基的聚酯的酸值可以基于标准 DIN 53402 测量并且还可以为 ≥ 30 mg KOH/g 至 ≤ 300 mg KOH/g 或者 ≥ 50 mg KOH/g 至 ≤ 250 mg KOH/g。含羧基端基的聚酯的羟值可以基于标准 DIN 53240 测量并且还可以为 ≤ 3 mg KOH/g 或 ≤ 1 mg KOH/g。

[0068] 有利地,由其合成含羧基端基的聚酯的醇组分是 α, ω -多元醇,特别是 α, ω -二醇或者比例为至少 90 mol% 的 α, ω -二醇。

[0069] 在根据本发明的聚酯多元醇的一个实施方案中,含羧基端基的聚酯能由以下组分反应得到:

[0070] 乙二醇和二甘醇以及它们的高级同系物、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、甘油、季戊四醇和/或 1,1,1-三羟甲基丙烷

[0071] 与

[0072] 丁二酸、富马酸、马来酸、马来酸酐、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,10-癸烷二羧酸、1,12-十二烷二羧酸、邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、苯均四酸、苯偏三酸和/或己内酯。

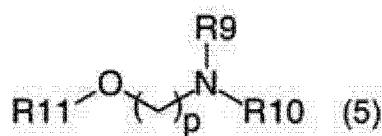
[0073] 在根据本发明的聚酯多元醇的另一个实施方案中,仲羟基的摩尔比例为 ≥ 50 mol% 至 ≤ 100 mol%。该摩尔比例理解为整个聚酯多元醇中的摩尔比例,即不相对于单个分子而言。其可以例如借助于 $^1\text{H-NMR}$ 光谱确定。所述比例也可以为 ≥ 60 mol% 至 ≤ 99 mol%。聚酯多元醇中仲羟基的比例越大,在聚氨酯制备过程中反应速率越慢,并且催化剂的变型方案出现更多的可能。

[0074] 在根据本发明的聚酯多元醇组合物的另一个实施方案中,在通式 (4) 中 R_8 是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、环己基或苯基。优选地 R_8 是甲基。然后聚酯多元醇通过环氧丙烷制备。

[0075] 本发明进一步提供聚酯多元醇组合物,其包含根据本发明的聚酯多元醇以及另外的:

[0076] (A) 通式 (5) 的胺:

[0077]



[0078] 其中满足:

[0079] R_9 和 R_{10} 彼此独立地是氢、烷基或芳基;或者

[0080] R_9 和 R_{10} 与载有它们的 N 原子一起形成脂族、不饱和或芳族的杂环;

[0081] p 为 1—10 的整数,即 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10;

[0082] R_{11} 是氢、烷基或芳基;或者

[0083] R_{11} 代表 $-(\text{CH}_2)_y-\text{N}(\text{R}_{12})(\text{R}_{13})$, 其中满足:

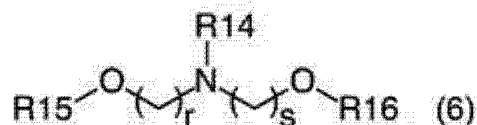
[0084] R_{12} 和 R_{13} 彼此独立地是氢、烷基或芳基;或者

[0085] R_{12} 和 R_{13} 与载有它们的 N 原子一起形成脂族、不饱和或芳族的杂环;

[0086] y 为 1—10 的整数,即 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10;

[0087] (B) 通式 (6) 的胺:

[0088]



[0089] 其中满足：

[0090] R14 是氢、烷基或芳基；

[0091] R15 和 R16 彼此独立地是氢、烷基或芳基；

[0092] r 和 s 彼此独立地是 1—10 的整数，即 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10；

[0093] 和 / 或：

[0094] (C) 二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷、二氮杂双环 [5.4.0] 十一-7-烯、二烷基苄胺、二甲基哌嗪、2,2'-二吗啉基二乙醚和 / 或吡啶。

[0095] 这些化合物在某些变型中也可用作人们所说的发泡催化剂 (Treibkatalysator)，即是说它们优先催化异氰酸酯基团与水反应，形成二氧化碳，较少程度地催化异氰酸酯基团与羟基反应形成氨基甲酸酯基。因此，该组合物可以立即进一步用于制备聚氨酯。优选 N,N-二甲基乙醇胺、双(2-(二甲基氨基)乙基)醚或 N-甲基二乙醇胺。相对于根据本发明的多元醇，这些化合物 (A)、(B) 和 / 或 (C) 的量可以为例如 $\geq 10 \text{ ppm}$ 至 $\leq 10,000 \text{ ppm}$ ，优选 $\geq 50 \text{ ppm}$ 至 $\leq 5000 \text{ ppm}$ 并且更优选 $\geq 100 \text{ ppm}$ 至 $\leq 2000 \text{ ppm}$ 。

[0096] 本发明进一步提供能由多异氰酸酯与根据本发明的聚酯多元醇或者与根据本发明的聚酯多元醇组合物反应得到的聚氨酯聚合物。

[0097] 将基于以下实施例进一步阐述本发明。在这方面，使用的材料和缩写具有下面的意义和供应源：

[0098]	二甘醇 (DEG)：	Ineos
[0099]	己二酸：	BASF
[0100]	2,2,2-二氮杂双环辛烷 (DABCO)：	Aldrich
[0101]	咪唑：	Aldrich
[0102]	N-甲基咪唑：	Acros Organics
[0103]	二甲基苄胺 (DMBA)：	Aldrich
[0104]	N,N-二甲基乙醇胺 (DMEA)：	Aldrich
[0105]	N-甲基二乙醇胺 (MDEA)：	Aldrich
[0106]	双(2-(二甲基氨基)乙基)醚 (DMAEE)：	Alfa Aesar
[0107]	2,2'-二吗啉基二乙醚 (DMDEE)：	Aldrich
[0108]	1,1,1-三羟甲基丙烷 (TMP)：	Aldrich

[0109] 如下进行分析：

[0110] 粘度：由 Anton Paar 生产的流变仪 MCR 51

[0111] 伯和仲 OH 基的比例：借助于 $^1\text{H-NMR}$ (Bruker DPX 400，含氘氯仿 (Deuteriochloroform))

[0112] 羟值：基于标准 DIN 53240

[0113] 酸值：基于标准 DIN 53402

[0114] A) 聚酯羧酸盐 / 酯的制备

[0115] 实施例 A-1:

[0116] 在装有加热套、机械搅拌器、内温度计、40cm 填料柱、柱头、下降式高效冷凝器以及隔膜真空泵的 4 升 4 颈烧瓶中,在氮气覆盖下装入 3646 g (34.4 mol) 二甘醇和 5606 g (38.4 mol) 己二酸,并且在 1 小时内伴随着搅拌加热至 200℃,其中在 100℃的顶部温度蒸馏出水。随后在 90 分钟内使内压缓慢降至 15 毫巴并且再使反应完全进行 24 小时。进行冷却,并且测得以下产品性能:

[0117] 羟值: 0.5 mg KOH/g

[0118] 酸值: 58.3 mg KOH/g

[0119] 粘度: 690 mPas (75℃)、320 mPas (100℃)

[0120] 实施例 A-2:

[0121] 类似于实施例 A-1 中的步骤,使 3184 g (30.04 mol) 二甘醇、349 g (2.06 mol) 1,1,1-三羟甲基丙烷和 5667 g (38.82 mol) 己二酸转化成聚酯羧酸盐/酯。

[0122] 产品分析:

[0123] 羟值: 0.3 mg KOH/g

[0124] 酸值: 70.3 mg KOH/g

[0125] 粘度: 1620 mPas (75℃)

[0126] B) 聚酯多元醇的制备

[0127] 组 B 的实施例的一般性操作步骤:

[0128] 在 500 ml 玻璃加压反应器中,在保护气体(氮气)下预先装入表 1—4 中所述量的相应聚酯羧酸盐/酯以及 0.20 g(相对于整个批料为 1000 ppm)的相应催化剂,并且然后加热至 125℃。随后在规定时间内计量加入表 1—4 中所述量的环氧丙烷,其中将反应器的压力保持在 4.2 巴(绝压)。在 125℃下伴随着搅拌的规定的后续反应时间后,在 90℃(1 毫巴)蒸馏出容易挥发的成分,并且随后使反应混合物冷却至室温。

[0129] 结果在下表 1—4 中给出。

[0130] 表 1

[0131]

实施例	B-1	B-2	B-3	B-4
聚酯羧酸盐/酯	A-1	A-1	A-1	A-1
聚酯羧酸盐/酯 [g]	178.1	178.1	178.1	178.1
催化剂	DMEA	N-甲基咪唑	DMEA	DMEA
催化剂的量 [ppm]	1000	1000	1000	1000
环氧丙烷 [g]	21.9	21.9	21.9	21.9
计量添加时间 [min]	62	84	65	76
后续反应 [min]	60	60	40	20
羟值 [mgKOH/g]	55.6	59.5	54.2	55.4
酸值 [mgKOH/g]	0.03	0.01	0.45	0.35
粘度 [mPas, 25℃]	7640	7260	7695	7790
OH 基 1°/2° [mol/mol]	32/68	80/20	31/69	30/70

[0132] 表 2

[0133]

实施例	B-5	B-6	B-7	B-8
聚酯羧酸盐 / 酯	A-1	A-1	A-1	A-2
聚酯羧酸盐 / 酯 [g]	183.1	178.1	178.1	174.05
催化剂	DMEA	MDEA	MDEA	DMEA
催化剂的量 [ppm]	1000	1000	1000	1000
环氧丙烷 [g]	16.9	21.9	21.9	25.95
计量添加时间 [min]	32	82	102	87
后续反应 [min]	300	60	40	60
羟值 [mgKOH/g]	55.7	54.6	54.0	65.2
酸值 [mgKOH/g]	0.01	0.54	1.33	0.04
粘度 [mPas, 25°C]	1620	7790	7890	18,155
OH 基 1° / 2° [mol/mol]	38/62	32/68	35/65	38/62

[0134] 表 3

[0135]

实施例	B-9	B-10	B-11	B-12
聚酯羧酸盐 / 酯	A-2	A-1	A-1	A-1
聚酯羧酸盐 / 酯 [g]	174.05	178.1	178.1	178.1
催化剂	MDEA	DMAEE	DABCO	咪唑
催化剂的量 [ppm]	1000	1000	1000	1000
环氧丙烷 [g]	25.95	21.9	21.9	21.9
计量添加时间 [min]	195	80	70	53
后续反应 [min]	60	60	105	60
羟值 [mgKOH/g]	65.8	54.9	53.5	58.4
酸值 [mgKOH/g]	0.04	0.11	0.56	0.01
粘度 [mPas, 25°C]	15,790	8200	8340	7775
OH 基 1° / 2° [mol/mol]	32/68	50/50	31/69	79/21

[0136] 表 4

[0137]

聚酯羧酸盐/酯	A-1	A-1	A-1	A-2	A-1
聚酯羧酸盐/酯[g]	178.1	178.1	178.1	174.05	178.1
催化剂	DMDEE	DMBA	二甲基哌嗪	DABCO	吡啶
催化剂的量[ppm]	1000	1000	1000	1000	1000
环氧丙烷[g]	21.9	21.9	21.9	25.95	21.9
计量时间[min]	115	110	125	190	52
后续反应[min]	60	60	60	60	60
羟值[mg KOH/g]	50.4	54.7	52.8	64.5	58.3
酸值[mg KOH/g]	2.32	0.02	1.07	0.06	3.06
粘度[mPas, 25°C]	8380	7620	8010	18,140	8005
OH 基 1°/2° [mol/mol]	30/70	34/66	30/70	33/67	35/65

[0138] 在使用的聚酯羧酸盐 / 酯 A-1 和 A-2 中, 实际上存在的全都是羧基端基, 并且没有羟基端基。这可以基于反应得到聚酯后的羟值读出, 所述羟值低于 1 mg KOH/g。聚酯羧酸盐 / 酯与环氧化物的反应同样几乎相对于聚酯羧酸盐 / 酯的所有羧基定量进行。该转化可

从低的酸值和从正好对应于聚酯羧酸盐 / 酯 A-1 和 A-2 的原始酸值的羟值辨别。因此每个羟基形成一个 OH 基。某些催化剂使得能够获得例如至少 50 mol% 的所希望的仲 OH 端基。