



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110105552 B

(45) 授权公告日 2021.09.14

(21) 申请号 201910317514.2

(22) 申请日 2019.04.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110105552 A

(43) 申请公布日 2019.08.09

(73) 专利权人 广东大盈新材料科技有限公司
地址 528000 广东省佛山市顺德区高新区
(容桂) 华天路4号

(72) 发明人 翁卓林 邓慕建 祁永华

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

代理人 左恒峰

(51) Int. Cl.

C08G 63/49 (2006.01)

C08G 18/68 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105585699 A, 2016.05.18

CN 104387568 A, 2015.03.04

CN 103435791 A, 2013.12.11

CN 101250256 A, 2008.08.27

CN 103694458 A, 2014.04.02

审查员 安娜

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种生物质环保聚酯多元醇及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种生物质环保聚酯多元醇,包括以下重量百分比的组分:二元羧酸45-56%、蓖麻油20-30%、生物质多元醇30-42%、催化剂0.00-0.05%和抗氧剂0.5-1.0%。本发明加入生物质材料降低了多元醇的熔点,改变了聚酯多元醇的结晶能力和结晶温度,降低其结晶温度,结晶温度下降了20-40℃,提高了聚氨酯制品在低温下的柔韧性及耐寒性能,一般聚酯多元醇制品在-30℃下,非常容易开裂,本发明生物质聚酯多元醇所得的聚氨酯制品能做-30℃下保持性能不变。

1. 一种生物质环保聚酯多元醇,其特征在于,包括以下重量百分比的组分:二元羧酸45-56%、蓖麻油20-30%、多元醇30-42%、催化剂0.00-0.05%和抗氧化剂0.5-1.0%;所述多元醇由生物质多元醇和二元醇组成,所述生物质多元醇为大豆油多元醇和棕榈油多元醇中的一种或几种,所述二元醇为1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇或甲基丙二醇中的一种或几种。

2. 根据权利要求1所述的生物质环保聚酯多元醇,其特征在于,所述二元羧酸选自癸二酸、丁二酸、二聚酸和壬二酸中的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的生物质环保聚酯多元醇,其特征在于,所述催化剂选自钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯、有机锡和有机铋中的一种或几种;抗氧化剂选自抗氧化剂1010、抗氧化剂1035、抗氧化剂1076、亚磷酸三苯酯和亚磷酸三壬基苯酯中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的生物质环保聚酯多元醇,其特征在于,所述生物质环保聚酯多元醇的分子量为500-3000。

5. 权利要求1-4中任一项所述的生物质环保聚酯多元醇的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将生物质多元醇、二元醇和配方中1/3-1/2的催化剂混合搅拌升温,再进行保温反应,后降温反应,得到生物质多元醇的醇解产物;

将二元羧酸和配方中1/3-1/2的抗氧化剂加入醇解产物中,先升温,再进行保温反应,再加入剩余的催化剂和抗氧化剂反应;

降温,抽真空,得到生物质环保聚酯多元醇。

6. 根据权利要求5的所述的制备方法,其特征在于,在氮气保护下将生物质多元醇、二元醇和配方中1/3-1/2的催化剂混合倒入反应釜中搅拌升温到200-220℃,再进行保温反应2-3h;保温完毕后降低温度到130-150℃反应0.5-2小时。

7. 根据权利要求5的所述的制备方法,其特征在于,将二元羧酸和配方中1/3-1/2的抗氧化剂加入得到的醇解产物中并升温至210-240℃,升温过程中保持馏温在98-100℃,保温反应1-2h,再加入剩余的催化剂和抗氧化剂在220-240℃连续反应1-5h。

8. 根据权利要求5的所述的制备方法,其特征在于,当酸值小于25mgKOH/g时,降温至200-220℃,抽取真空度至-0.1Mpa,并控制酸值在0.1-0.8mgKOH/g,得到分子量为500-3000的生物质环保聚酯多元醇。

9. 根据权利要求1所述的生物质环保聚酯多元醇,其特征在于,生物质环保聚酯多元醇应用于制备聚氨酯胶黏剂、合成革和/或人造革鞋底的发泡料中。

一种生物质环保聚酯多元醇及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酯多元醇,尤其涉及一种生物质环保聚酯多元醇及其制备方法。

背景技术

[0002] 传统制备聚酯多元醇的原料己二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸和丁二酸都来源于石油资源,而石油是一种不可再生资源,随着石油资源日益消耗,原料越来越贵,越来越难找。因此,利用可再生资源生产聚氨酯材料越来越受到人们重视。生物质多元醇是一种天然的多元醇原料,具有比重高、燃点高、凝固点低的特点,用生物质多元醇制得的聚氨酯产品具有较好的耐水性、力学性能和热稳定性。但由于生物质多元醇羟值低,反应活性差,固化慢、易收缩,需对其改性以提高其羟值,增大聚氨酯的交联密度,增加刚性基团。

[0003] 因此,急需研究一种生物质环保聚酯多元醇,其结合聚酯多元醇和生物质多元醇的优点,可以提高聚氨酯的耐水解性、耐低温性、柔韧性;并且可用于生产合成无溶剂聚氨酯、水性聚氨酯,应用于制备聚氨酯胶黏剂、合成革、人造革鞋底的发泡料中。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种生物质环保聚酯多元醇及其制备方法,通过对传统聚酯多元醇生产工艺调整,结合传统聚酯多元醇和生物质多元醇的优点,得到生物质环保聚酯多元醇。使用生物质环保聚酯多元醇制得的聚氨酯产品具有较好的热稳定性、耐水性、柔韧性和力学性能。

[0005] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0006] 一种生物质环保聚酯多元醇,包括以下重量百分比的组分:二元羧酸45-56%、蓖麻油20-30%、生物质多元醇30-42%、催化剂0.00-0.05%和抗氧剂0.5-1.0%。

[0007] 优选地,所述二元羧酸选自癸二酸、丁二酸、二聚酸和壬二酸中的一种或几种。更优选地,所述二元羧酸选自质量比为1:0.8-2.0丁二酸和二聚酸。

[0008] 优选地,所述生物质多元醇选自1,3-丙二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、甲基丙二醇、大豆油多元醇和棕榈油多元醇中的一种或几种。更优选地,生物质多元醇选自1,3-丙二醇、大豆油多元醇和棕榈油多元醇中的一种或几种。

[0009] 优选地,所述催化剂选自钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯、有机锡和有机铋中的一种或几种;所述抗氧剂选自抗氧剂1010、抗氧剂1035、抗氧剂1076、亚磷酸三苯酯和亚磷酸三壬基苯酯中的一种或几种。更优选地,所述抗氧剂选自抗氧剂1010和亚磷酸三苯酯中的一种或两种。

[0010] 优选地,生物质环保聚酯多元醇的分子量为500-3000。

[0011] 一种生物质环保聚酯多元醇的制备方法,包括以下步骤:

[0012] 将生物质多元醇、二元醇和配方中1/3-1/2的催化剂混合搅拌升温,再进行保温反应,后降温反应,得到生物质多元醇的醇解产物;

[0013] 将二元羧酸和配方中1/3-1/2的抗氧剂加入醇解产物中,先升温,再进行保温反应,再加入剩余的催化剂和抗氧剂反应;

[0014] 降温,抽真空,得到生物质环保聚酯多元醇。

[0015] 优选地,在氮气保护下将生物质多元醇、二元醇和配方中1/3-1/2的催化剂混合倒入反应釜中搅拌升温到200-220℃,再进行保温反应2-3h;保温完毕后降低温度到130-150℃反应0.5-2小时。

[0016] 优选地,将二元羧酸和配方中1/3-1/2的抗氧剂加入得到的醇解产物中并升温至210-240℃,升温过程中保持反应釜里馏温在98-100℃,保温反应1-2h,再加入剩余的催化剂和抗氧剂在220-240℃连续反应1-5h。

[0017] 优选地,当酸值小于25mgKOH/g时,降温至200-220℃,抽取真空度至-0.1Mpa,并控制酸值在0.1-0.8mgKOH/g,得到分子量为500-3000的生物质环保聚酯多元醇。

[0018] 一种生物质环保聚酯多元醇,所述生物质环保聚酯多元醇应用于制备聚氨酯胶黏剂、合成革和/或人造革鞋底的发泡料中。

[0019] 本发明的有益技术效果是:

[0020] 1、本发明加入生物质材料降低了多元醇的熔点,改变了聚酯多元醇的结晶能力和结晶温度,降低其结晶温度,结晶温度下降了20-40℃,提高了聚氨酯制品在低温下的柔韧性及耐寒性能,一般聚酯多元醇制品在-30℃下,非常容易开裂,本发明生物质聚酯多元醇所得的聚氨酯制品能做-30℃下保持性能不变。

[0021] 2、本发明的得到的生物质环保聚酯多元醇具有优异的耐高温性能,有很强的耐碱性,耐洗水性,玻璃化温度低。使用生物质环保聚酯多元醇制得的聚氨酯产品具有良好的热稳定性,经120℃烘烤7天后保持性能80%以上,同时具有很强的耐碱性,经10%氢氧化钠浸泡48小时性能保持80%以上。

[0022] 3、本发明使用的生物质多元醇来源于自然、属于可再生资源,有利于聚氨酯产业向环保和可持续方向发展。

具体实施方式

[0023] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚明了,下面通过实施例,对本发明进行进一步详细说明。但是应该理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限制本发明的范围。除非另有定义,本文所使用的所有的技术术语和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同,本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。

[0024] 实施例1

[0025] 一种生物质环保聚酯多元醇,包括以下重量份数的组分:

组分	重量(克)	百分比(%)
丁二酸	248.0	24.8
二聚酸	248.0	24.8
3-甲基-1,5-戊二醇	131.5	13.15
甲基丙二醇	47.0	4.7
蓖麻油	248.4	24.84

大豆油多元醇	69	6.9
钛酸四丁酯	0.1	0.01
抗氧化剂1010	1.7	0.17
亚磷酸三苯酯	6.3	0.63
总重量	1000	100.00

[0027] 一种生物质环保聚酯多元醇的制备方法,包括以下步骤:

[0028] (1) 将蓖麻油、大豆油多元醇、3-甲基-1,5-戊二醇、甲基丙二醇和配方中1/2的钛酸四丁酯混合倒入反应釜中,在氮气保护下搅拌升温到210℃,进行保温反应2h,逐步降低温度到150℃反应,得到生物质多元醇的醇解产物;

[0029] (2) 加入丁二酸、二聚酸、配方中1/2的抗氧化剂1010和配方中1/2的亚磷酸三苯酯到步骤(1)得到的产物中,升温至240℃,升温过程保持反应釜馏温在98℃,进行保温反应1.5h,再加入剩余的钛酸四丁酯、抗氧化剂1010和亚磷酸三苯酯在240℃连续反应3h;

[0030] (3) 当酸值小于25mgKOH/g时,降温至220℃,抽取真空度至-0.1Mpa,并控制酸值在0.5-0.8mgKOH/g,得到分子量为800的生物质环保聚酯多元醇。

[0031] 实施例2

[0032] 一种生物质环保聚酯多元醇,包括以下重量份数的组分:

组分	重量(克)	百分比(%)
丁二酸	217.84	21.784
二聚酸	326.76	32.676
3-甲基-1,5-戊二醇	96.45	9.645
甲基丙二醇	32.15	3.215
蓖麻油	213.67	21.367
大豆油多元醇	106.83	10.683
钛酸四丁酯	0.3	0.03
抗氧化剂1010	1.5	0.15
亚磷酸三苯酯	4.5	0.45
总重量	1000	100.00

[0034] 一种生物质环保聚酯多元醇的制备方法,包括以下步骤:

[0035] (1) 将蓖麻油、大豆油多元醇、3-甲基-1,5-戊二醇、甲基丙二醇和配方中1/2的钛酸四丁酯混合倒入反应釜中,在氮气保护下搅拌升温到210℃,进行保温反应2h,逐步降低温度到140℃反应,得到生物质多元醇的醇解产物;

[0036] (2) 加入丁二酸、二聚酸、配方中1/2的抗氧化剂1010和配方中1/2的亚磷酸三苯酯到步骤(1)得到的产物中,升温至230℃,升温过程保持反应釜馏温在98℃,进行保温反应1.5h,再加入剩余的钛酸四丁酯、抗氧化剂1010和亚磷酸三苯酯在230℃连续反应4h;

[0037] (3) 当酸值小于25mgKOH/g时,降温至215℃,抽取真空度至-0.1Mpa,并控制酸值在0.5-0.8mgKOH/g,得到分子量为1000的生物质环保聚酯多元醇。

[0038] 实施例3

[0039] 一种生物质环保聚酯多元醇,包括以下重量份数的组分:

[0040]	组分	重量(克)	百分比(%)
	丁二酸	227.27	22.727
	二聚酸	272.73	27.273
	3-甲基-1,5-戊二醇	101.35	10.135
	甲基丙二醇	48.65	4.865
[0041]	蓖麻油	245.56	24.556
	大豆油多元醇	94.44	9.444
	钛酸四丁酯	0.50	0.050
	抗氧化剂 1010	1.90	0.190
	亚磷酸三苯酯	7.60	0.760
	总重量	1000	100.00

[0042] 一种生物质环保聚酯多元醇的制备方法,包括以下步骤:

[0043] (1) 将蓖麻油、大豆油多元醇、3-甲基-1,5-戊二醇、甲基丙二醇和配方中1/2的钛酸四丁酯混合倒入反应釜中,在氮气保护下搅拌升温到215℃,进行保温反应2.5h,逐步降低温度到145℃反应,得到生物质多元醇的醇解产物;

[0044] (2) 加入丁二酸、二聚酸、配方中1/2的抗氧化剂1010和配方中1/2的亚磷酸三苯酯到步骤(1)得到的产物中,升温至236℃,升温过程保持反应釜馏温在98℃,进行保温反应1.5h,再加入剩余的钛酸四丁酯和抗氧化剂1010和亚磷酸三苯酯在236℃连续反应3h;

[0045] (3) 当酸值小于25mgKOH/g时,降温至215℃,抽取真空度至-0.1Mpa,并控制酸值在0.5-0.8mgKOH/g,得到分子量为800的生物质环保聚酯多元醇。

[0046] 对比例1

[0047] 一种传统聚酯多元醇,包括以下重量份数的组分:

	组分	重量(克)	百分比(%)
	己二酸	546	54.60
[0048]	1,4-丁二醇	447	44.70
	钛酸四丁酯	0.5	0.050
	抗氧化剂 1010	1.3	0.13
[0049]	亚磷酸三苯酯	5.2	0.52
	总重量	1000	100.00

[0050] 一种传统聚酯多元醇的制备方法,包括以下步骤:

[0051] (1) 将己二酸和1,4-丁二醇混合,在氮气保护下搅拌升温到150℃,待反应出水,逐步升温至230℃,保温反应2h;

[0052] (2) 加入钛酸四丁酯、抗氧剂1010和亚磷酸三苯酯在230℃反应1h;

[0053] (3) 取样检测酸值小于25mgKOH/g时,逐步抽真空度至-0.1Mpa,并控制酸值在0.5-0.8mgKOH/g,得到分子量为1000的传统聚酯多元醇。

[0054] 实施例1-3制备的生物质环保聚酯多元醇和对比例1制备的传统聚酯多元醇的性能的对比,结果如表1所示:

[0055] 表1

性能	实施例 1	实施例 2	实施例 3	对比例 1
结晶温度(℃)	-4-0	-3-0	-5-0	30-50
[0056] 低温耐曲折性能	6.3 万次开裂	6.5 万次开裂	6 万次开裂	2 万次开裂
耐碱性能	36 小时	40 小时	36 小时	6 小时

[0057] 从表1可得,加入生物质材料降低了多元醇的熔点,改变了聚酯多元醇的结晶能力和结晶温度,降低其结晶温度,结晶温度下降了20-40℃,提高了聚氨酯制品在低温下的柔韧性及耐寒性能,一般聚酯多元醇制品在-30℃下,非常容易开裂,本发明生物质聚酯多元醇所得的聚氨酯制品能做-30℃下保持性能不变。

[0058] 将实施例3生物质环保聚酯多元醇与传统聚酯多元醇、生物质多元醇性能比较,结果如表2所示:

[0059] 表2

性能	传统聚酯元醇	生物质多元醇	生物质环保聚酯多元醇
结晶温度(℃)	30-50	-18~-10	-5-0
低温耐曲折性能	2万次开裂	10万次开裂	6万次开裂
耐碱性能	6小时	48小时	36小时

[0061] 从表2可得,本发明的生物质环保聚酯多元醇结合了传统聚酯元醇和生物质多元醇的优点,结晶温度下降了20-40℃,提高了聚氨酯制品在低温下的柔韧性及耐寒性能。