

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96198977.7

[45]授权公告日 2002年6月5日

[11]授权公告号 CN 1085985C

[22]申请日 1996.12.5

[21]申请号 96198977.7

[30]优先权

[32]1995.12.14 [33]US [31]08/572,323

[86]国际申请 PCT/US96/19356 1996.12.5

[87]国际公布 WO97/21756 英 1997.6.19

[85]进入国家阶段日期 1998.6.12

[73]专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72]发明人 S·多赖 D·特鲁欣科斯基

[56]参考文献

US4163115 1979.7.31 C07C67/24

US5130470 1992.7.14 C07C67/26

审查员 高胜华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 钟守期

权利要求书1页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 生产聚四亚甲基醚二乙酸酯的改进方法

[57]摘要

一种生产聚四亚甲基醚二酯的改进方法,包括使用固体酸催化剂(例如 Nafion[®]),并使用羧酸和羧酸酐(例如乙酸和乙酸酐)作分子量控制剂,使四氢呋喃进行聚合,可以有或没有一种或多种取代的 THF 或烯化氧共聚单体参加聚合,其中通过在溶剂/单体蒸发反应条件下进行操作。设定反应压力,同时能达到除去反应热的目的,能够有效地控制反应温度。该方法用于生产高纯度的商品级 PTMEA,能有利地避免当该方法扩大到工业规模时由于大量反应热产生的问题。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种使用固体酸催化剂及用在其羧酸部分具有 1-4 个碳原子的羧酸和其相应的羧酸酐作为分子量控制剂，通过在反应器中聚合 THF 和任
5 选的一种或多种取代的 THF 或烯化氧共聚单体，生产聚四亚甲基醚二酯的方法，其中改进的步骤是：设定聚合反应器压力，以便通过在溶剂/单体蒸发反应条件下进行操作，使 THF 蒸发和/或冷凝能有效地控制反应温度，同时，达到除去反应热。
2. 按照权利要求 1 的方法，其中所述的羧酸是乙酸，所述的羧酸酐
10 是乙酸酐。
3. 按照权利要求 1 的方法，其中聚合反应器是带搅拌的反混式淤浆反应器，通过向反应器中同时和连续加入含有 THF，在其羧酸部分具有 1-4 个碳原子的羧酸和其相应的羧酸酐的溶液，和移出产生的聚四亚甲基醚二酯溶液进行连续操作，其中加入带有或没有一种或多种取代的 THF
15 或烯化氧共聚单体的 THF 的速度决定于上述聚四亚甲基醚二酯的生成速度；加入羧酸酐的速度取决于所要求的上述聚四亚甲基醚二酯的分子量。
4. 按照权利要求 3 的方法，其中所述羧酸是乙酸，所述羧酸酐是乙酸酐。
- 20 5. 按照权利要求 1 的方法，其中所述带有或不带有取代的 THF 或烯化氧共聚单体的 THF，在其羧酸部分具有 1-4 个碳原子的羧酸和其相应的羧酸酐在加入到上述聚合反应器之前进行预混合。
6. 按照权利要求 5 的方法，其中所述羧酸是乙酸，所述羧酸酐是乙酸酐。

说明书

生产聚四亚甲基醚二乙酸酯的改进方法

5 技术领域

本发明涉及制备聚四亚甲基醚二酯的一种改进的方法，更具体地说，但不受这种说法的限制，本发明涉及有或没有第二种环醚共聚单体的四氢呋喃（THF）的聚合方法，该聚合方法使用固体酸催化剂，并且用羧酸和羧酸酐作为分子量控制剂，其中设定反应器压力，通过在溶剂/单
10 体蒸发的反应条件下进行操作，同时除去反应热，而有效地控制反应温度。

背景技术

聚四亚甲基醚二醇（PTMEG）是化学工业中的一种商品，广泛用于和多官能尿烷及聚酯形成嵌段共聚物。PTMEG 商业上是通过使四氢
15 呋喃（THF）和氟磺酸反应，然后用水停止反应制备的。虽然认为这个方法是十分满意的，但由于不能回收并再利用酸，该方法并不是如所希望的那样有效。而且因为酸的毒性和腐蚀性，处理废酸成为问题。

USP No 4,120,903 公开了使用含有 α -氟磺酸基团的聚合物作催化剂及用水或1,4-丁二醇作链终止剂的THF的聚合方法。催化剂的性质
20 使其能够再利用，因之消除了处理催化剂的问题，而且由于催化剂在反应中不溶解，使其在聚合反应完成后能够很容易地从产品中分离出来，十分低的溶解度也减少了催化剂在反应过程中的损失。但是该方法得到的聚四亚甲基醚二醇的分子量为10,000或更高，而商品的分子量通常低于4000，大部分商品的数均分子量为650-3000。

25 USP No 4,163,115 公开了使用含有磺酸基的氟化树脂催化剂，使THF和/或THF和共聚单体聚合为聚四亚甲基醚二酯的聚合方法，其中通过加入到反应介质中的酰基阳离子前体调节分子量。该专利公开了使用乙酸酐和乙酸结合固体酸的催化剂。聚合产物通过剥离可以循环使用的未反
30 应的THF和乙酸/乙酸酐被分离出来。分离出的产品是聚合的四氢呋喃的二乙酸酯（PTMEA），它必须被转变成相应的二羟基产品，即聚四亚甲基醚二醇（PTMEG），才能作为原料在大多数尿烷的最终用途中得到使用。

发明的公开

按照本发明，业已发现，生产 PTMEA 的聚合反应热大约是对参加反应的 THF 为 6000Cal/gm·摩尔，对于较高分子量的聚合物这一反应热将降低，这就使人们想起封端反应（酯化）应该是能量释放最大的反应步骤。因为反应热很大，将该方法放大到商业规模是很困难的。更具体地说，Nafion[®] 的高度活性建议，对该聚合过程使用淤浆反应器，因为淤浆反应器通过夹套和蛇管能够极有效地分散反应热。但是当上述反应扩大到商业规模时，即便使用夹套反应器也不能除去大量的反应热。本发明通过蒸发冷凝的方法除去大量的反应热从而解决了上述问题。这种方法包括在真空条件下操作反应器，在此条件下，在选择操作压力以控制除去反应热的速度并有效地控制反应器的温度的同时蒸发 THF。蒸发的 THF 然后被冷凝并回流回反应器。以这种方式，大量的反应热可从反应器中除去，同时可以控制反应温度。

从与生产 PTMEA 相关的上述问题看，本发明提供了一种生产聚四亚甲基醚二酯的改进方法。该方法使用固体酸催化剂，用羧酸及羧酸酐作分子量控制剂，使 THF 与任意的一种或多种取代的 THF 或烯化氧共聚单体在反应器中聚合，其中的改进包括以下步骤：通过在溶剂/单体蒸发反应条件下进行操作，设定聚合反应器的压力，以使 THF 的蒸发和/或冷凝能有效地控制反应温度，同时除去反应热。在一个优选的实施方案中，聚合反应器是带搅拌的反混式淤浆反应器，通过同时和连续向反应器中加入含有 THF，羧酸及羧酸酐的溶液，并且除去产生的聚四亚甲基醚二酯溶液而进行连续操作。其加入 THF 和任选的一种或多种取代的 THF 或烯化氧的速度，由生成聚四亚甲基醚二酯的速度决定；加入羧酸酐的速度由所需聚四亚甲基醚二酯的分子量决定。在另一实施方案中，THF 和任选的一种或多种取代的 THF 或烯化氧共聚单体，羧酸及羧酸酐在装入上述聚合反应器之前预先混合。优选的羧酸是乙酸，优选的羧酸酐是乙酸酐。

本发明的目的是提供一种改进的制备聚四亚甲基醚二酯的方法，该二酯能够方便地转变为工业级的聚四亚甲基二醇，PTMEG，其中聚合反应器的温度通过选择反应器压力，同时在溶剂/单体蒸发反应条件下操作除去反应热得到控制。完成上述目的及实现和完成附加的目的通过仔细阅读说明书及权利要求书会更清楚。

实现本发明的方式

按照本发明方法制备的聚四亚甲基醚二酯组合物是在羧酸和羧酸酐存在下，通过酸催化的环状醚或其混合物的开环聚合反应生产的，本领域公知的任何聚醚，其中四氢呋喃是主要的和/或占支配地位的反应物，即大部分 THF 加入到 PTMEA 产品中。更具体地说，上述聚醚二酯是从四氢呋喃 (THF) 的聚合得到的，其中有或者没有烷基取代的四氢呋喃共聚单体，优选例如 3 - 甲基四氢呋喃 (3 - Me THF) 参加聚合；以及是从 THF 和/或 3 - Me THF 和烯化氧或相当的共聚单体进行共聚得到的。这样，以下说明和实施例主要是指 THF，同时应该理解为其它共聚单体也可以任选地存在。同时为了说明及请求保护本发明的内容，术语“聚四亚甲基醚”一般包括均聚的 THF 聚合物骨架和相应的共聚聚合物两方面。

本发明方法中作为原料的 THF 可以是市场上能买到的任何 THF。THF 优选水份含量少于约 0.001 重量%，过氧化物含量少于 0.002 重量%，任选含有氧化抑制剂，如丁基化的羟基甲苯，以防形成不需要的付产品及生成颜色。如果需要，可以用约 0.1 - 50 重量% THF 的，能够和 THF 共聚的烷基取代的四氢呋喃作为共同反应剂。优选的烷基取代的 THF 是 3 - Me THF。

用于本发明的固体酸催化剂，广义地包括一般本技术领域公知的，能够使环醚及类似物开环聚合的任何强酸性固相催化剂。作为实例但不受其限制，这种催化剂包括含有磺酸基并且任选地含或不含羧酸基的聚合催化剂，高酸性天然粘土（例如酸性蒙脱土）和/或沸石，酸性锆/锡硫酸盐化合物等。特别优选的固体酸催化剂是其聚合物链为四氟乙烯或三氟氯乙烯和含有磺酸基前体（还可含或不含羧酸基）的全氟烷基乙烯基醚的共聚物，如 USP No 4,163,115 和 5,118,869 所公开并教导的；以及由 E.I 杜邦公司 (E.I dupont de Nemours and Compuny) 以商品名 Nafion[®] 出售的产品。在以下说明和实施例中，催化剂 Nafion[®] 是最好的，因为本发明改进方法的优点和利益就是在于使用了这种高活性的催化剂。但是，上述的其它多相催化剂对于本发明的目的也相当于 Nafion[®]，特别是当这些催化剂的活性接近于 Nafion[®] 的活性时，本发明方法的一种或多种优点和/或利益也能得到实现。

作为本发明的分子量控制剂，和相应的羧酸一起使用的羧酸酐是通

常的羧酸酐，它的羧酸部分含有 1 - 36 个碳原子，特别优选 1 - 4 个碳原子。这种酸酐的实例是乙酸酐，丙酸酐等。因为其使用效果最优选的酸酐是乙酸酐，以下的说明和实施例将仅用最优选的乙酸和乙酸酐的结合。当使用马来酸酐时，PTMEG 的二马来酸酯被转变为 PTMEG 是通过
5 氢化反应进行，而不是通过酯基转移/甲醇分解进行（例如参见 USP No. 5,130,470）。本发明中使用的最优选的乙酸/乙酸酐组合是从任何这种市场上可买到的商品得到/制备的。

羧酸和羧酸酐的作用目前看来，一般和 USP No4,167,115 所建议并教导的化学机理是一致的，其中羧酸酐是酰基阳离子前体，在 THF 和固
10 体酸催化剂存在下，它通过和 THF 形成酰基氧鎓离子引发反应，并且同时产生羧酸分子。这又导致开环聚合（即通过氧鎓离子机理进行链增长反应），并且最后通过和羧酸反应终止。虽然本发明不着眼于简单的解释机理，但目前可以认为，对于像 Nafion[®] 这样的高活性固体酸催化剂，
15 最初的引发步骤应该看作是可逆的和分子量最终是依赖于引发/终止的比例（即从机理上/数学上，不依赖于链增长速度）。这一发现导致了一个特定的利益，即能够通过改变向反应器中加入的原料混合物来控制 PTMEA 产品的分子量。更具体地说，对于给定的催化剂载荷，THF 浓度及操作条件，产品的分子量取决于羧酸对羧酸酐的比例。事实上，在
20 恒定或稳定状态的羧酸浓度下，加入到反应器中的羧酸酐的数量或速度，对于决定分子量就成为起主导作用的操作参数。因之本发明的方法对于控制产品的更重要的商业上重要的特征，提供了容易且可靠的制造方法。

反应流程和反应器的设计

本发明的典型的总反应流程可参照制备聚四亚甲基醚二乙酸酯的特别
25 优选的实施方案说明，即用 Nafion[®] 作催化剂，在乙酸（HOAc）和乙酸酐（ACAN）存在下通过聚合四氢呋喃（THF）来完成。在此实施方案中，可将 THF，HOAc 和 ACAN 的混合物，任选地预先贮存于预混筒中，连续加入到含有固体酸 Nafion[®] 的单级反应器中，Nafion[®] 是如 USP
30 4,163,115 中所述的聚合催化剂。可以理解，在连续的工业化生产中，可以预想不使用预混筒或者用稳定的混合器等代替预混筒，只要根据本文所述和/或实施例的要求适当考虑对包括各再循环流的原料流给以合适的数量控制即可。因之这些变化等应该认为等同于本发明的目的。

在通过反应器期间，THF 开环，形成由乙酸酯封端的四亚甲基氧化物聚合物，单级反应器的温度通过设定压力来控制，以便使聚合在 THF 蒸发条件下进行。优选反应器装有低压（即真空）回流装置，因此可将 THF 聚合为 PTMEA 所放出的反应热通过减压下在顶部回流从反应器内排除。反应器的压力（真空度）能通过所需的操作温度下确定反应物的蒸气压来建立/选择，反应器的温度对于约 175 及 800mmHg 的压力在 20 - 65 °C 变化，对于压力为 200 及 550mmHg 优选在 35 °C 和 55 °C 之间。例如，在乙酸酐中聚合，反应器的操作温度是 50 °C，在反应器中 PTMEA/THF/乙酸酐/乙酸混合物的蒸气压是 375mmHg，因此通过维持稳定的反应器压力于约 375mmHg，并且通过提供适当尺寸的热交换器来冷凝 THF/乙酸酐/乙酸，能够间接地保持反应器的恒定温度 50 °C。温度/压力关系对本领域的技术人员来说很容易确定，并且能够通过如冷凝器的冷却能力这样的物理条件限定。可以预见在工业规模的生产中，可以有利地利用蒸发冷凝过程，通过使用夹套反应器，采用或不采用冷却均可除去反应热。

在上述优选实施方案中得到的产品是聚四亚甲基醚二醇的二乙酸酯（PTMEA）的溶液及未反应的 THF，乙酸酐和乙酸。反应消耗的 THF 的数量是温度，接触时间，加入的组份及催化剂浓度的函数。PTMEA 的分子量主要决定于加入的组份，特别是原料中乙酸酐的浓度。可以通过降低反应器内原料中的乙酸酐浓度来提高 PTMEA 的分子量。原料中的乙酸主要是防止聚合反应失控，同时消除反应物的胶化。

对于本发明的目的，聚合反应器有意识地并有利地在减压下（即真空下）操作，因之在 THF 蒸发冷凝条件下可以生产出工业级的 PTMEA。以此种方式，反应混合物的冷却是借助于除去蒸发的 THF，并且通过设定反应器压力控制温度。因为 THF 的固有的有限转化会在反应器流出物中产生大量未反应的 THF（一般观察到的转化率为约 35 %），聚合步骤预期跟随着于真空下大量 THF 的闪蒸，并且任何残留物及包括乙酸和乙酸酐的其它高沸点物质能被排出并再循环。因此本发明的改进方法可以利用固体催化剂如 Nafion[®] 的异常的活性，同时能够避免与反应过热有关的传统产品的质量问题的，在 PTMEA 产品中能够除去残留的高沸点物。

该聚合反应可以分批进行，也可以连续进行。但是为了利用如 Nafion[®] 催化剂的高反应活性，并且同时处置反应放出的热，可以体会到

在蒸发冷凝条件下，连续地操作带搅拌的筒式反应器是更优选的。为了实现上述目的，建造了额定容量为每小时约 100 磅 PTMEA 的连续搅拌的反应器，并且用于以下几个实施例中，其中除去反应热是使用夹套式反应器而不使用 THF 蒸发冷凝方法。在此单元中使用原料筒以预混用于聚合过程的各组份。主要根据聚合物的生产速率（约 100 磅/小时）确定 THF 的最初投料速度；加入乙酸酐的流速取决于所需聚合物的分子量（例举如下）。在聚合反应期间乙酸酐被大量消耗，必须连续地补加到预混筒中，而乙酸在反应中是不被消耗的，并且和未反应的 THF 一起返回到循环流中。如前述，循环流的产生是因为在聚合反应器中 THF 只能有限地转变为 PTMEA。

以所需的组合物含有 THF，乙酸酐和乙酸的预混混物流连续地被泵入玻璃衬里的带搅拌的筒式反应器，后者被设计为使物料停留约 30 - 60 分钟。必须用有衬里的反应器，以便消除由于催化剂的磺酸官能基和金属反应而使催化剂活性减低的潜力。另外上述衬里可以是特氟隆（Teflon[®]）的或类似材料的，但优选是玻璃的。反应器内含有相对于原料重量为约 2 - 40 % 重量的催化剂，优选约 5 - 15 %，最优选 10 %，催化剂用搅拌器不断地悬浮。对于制造分子量范围 650 - 2000 的标准商品级 PTMEG 所用的一般聚合原料的组成被确定并在以下实施例中举出。加入到聚合反应器中的原料中的乙酸酐浓度在决定 PTMEG 产品的分子量方面作为关键性的参数被确定，如在实施例中所表明的，该分子量一般随着乙酸酐浓度降低而提高。

实施例 1 - 4

在上述实验工厂中使用的固相酸催化剂是当量为 1,100，平均颗粒直径 $1/16^{11}$ 及 $1/8^{11}$ 到 $1/4^{11}$ 长的 Nafion[®] 全氟磺酸树脂粉末，以特意生产四种标准商业级的 PTMEA 聚合物产品。在聚合反应器中催化剂的浓度是 10 重量%，停留时间为 60 分钟。与四个流程有关的数据列于下表 1。除另有说明外，所有百分数都是重量百分数。

表 1

商品级	反应器中原料 浓度(%)		温度 (°C)	转化率 (%)	蒸馏得到的低分子 量齐聚物的百分数
	ACAN	HOAc			
PTMEG-650	7.3	3.0	50	39	20%
PTMEG-1000	4.5	3.0	50	35	7.5%
PTMEG-1800	2.3	3.0	40	33	3.5%
PTMEG-2100	1.7	3.0	40	33	3.0%

在该聚合反应器中制造的标准级聚合物的分子量分布比用氟磺酸 (FSA) 方法生产的 PTMEG 宽得多。这是因为在 FSA 方法中有洗涤步骤, 因此在废酸中的低分子量齐聚物从聚合物中被除去。在标准的 ACAN 方法中需采用使分子量分布变窄的步骤, 以使 ACAN 方法制造的 PTMEG 能够和工业上常规的 PTMEG 相比。使分子量分布变窄的步骤用 USP No 5,282,929 及 5,302,255 所述的短程蒸馏法完成 (在甲醇分解后将 PTMEA 转变为 PTMEG, 在此操作中大部分低分子量聚合物从主要产品中被分离出来。蒸馏液中的分子量一般约为 250, 并且无论主要产品 PTMEG 的分子量如何基本上都是恒定的。如表 1 所表明的, 在短程蒸馏中分离出来的 PTMEG 250 的百分数依赖于产品的分子量。

聚合反应热被证明是约 6000Cals/克摩尔反应的 THF, 对于高分子量聚合物该热量值下降说明, 封端反应 (酯化) 应该认为是释放能量最多的机理步骤。因为 Nafion[®] 的活性高, 所以采用淤浆反应器对于该聚合方法是优选的。原则上讲, 淤浆反应器由于通过夹套和蛇管分散反应热是极有效的, 因此在实施例的试验装置中仅用一定量的冷却水通过夹套以除去热量。但是由于大量的反应热, 对于将本方法扩大成工业规模仍然是困难的。夹套反应器不能除去大量的反应热。本发明是通过蒸发冷凝方法除去大量的反应热而解决了这一困难。该方法包括在 THF 被蒸发的真空条件下操作反应器, 然后蒸发的 THF 被冷凝并且回流回反应器内, 以这种方式除去大量的反应热。

如上述, 反应器压力 (真空度) 通过在反应器所需操作温度下测定反应器中物料的蒸气压来确定。对于压力在约 175 - 800mmHg 之间, 温度变化为 20 - 65 °C, 对于压力为 200 - 550mmHg 之间, 优选温度分别

为 35 - 55 °C 之间。例如乙酸酐聚合反应器在 50 °C 下操作，反应器中 PTMEA/THF/乙酸酐/乙酸混合物的蒸气压约为 375mmHg，因此通过维持恒定的反应器压力约 375mmHg，并且提供适当大小的热交换器以便冷凝 THF/乙酸酐/乙酸，可以间接地维持恒定的反应器温度 50 °C。温度/压力的关系对本领域的技术人员很易确定，并且可以通过如冷凝器的冷却能力这样的物理条件限定。在大规模的工业化生产中可以想像，蒸发冷凝的方法，通过使用夹套反应器，无论是否冷却，均有利于除去放出的反应热。

工业实用性

10 本发明的改进方法的利益和优点是很多的并且是很重要的。例如按照本发明制造聚四亚甲基醚二酯的改进方法，包括使用固体酸催化剂及使用羧酸和羧酸酐作分子量控制剂使四氢呋喃进行聚合，其中通过在溶剂/单体蒸发反应条件下进行操作，在选择和/或控制反应器压力的同时除去反应热，能够有效地控制反应温度。该方法用于生产高纯度的商品级
15 PTMEA，当该方法扩大到工业规模时，能够有利地避免由于大量反应热引起的问题。