



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104302614 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201380022544.1

(22)申请日 2013.02.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104302614 A

(43)申请公布日 2015.01.21

(30)优先权数据
61/604,165 2012.02.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.10.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/MY2013/000042 2013.02.28

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/129911 EN 2013.09.06

(73)专利权人 马来西亚国家石油公司

地址 马来西亚吉隆坡

(72)发明人 H·P·贝内克 D·B·格巴尔克

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.

C07C 67/31(2006.01)

C07C 69/18(2006.01)

C11D 3/10(2006.01)

A61K 31/047(2006.01)

审查员 李敏

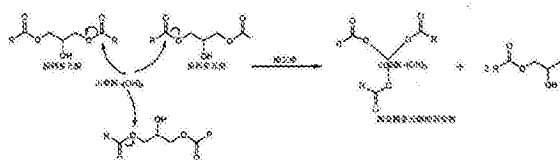
权利要求书3页 说明书18页 附图6页

(54)发明名称

用于生物润滑剂和生物聚合物的生物多元醇及其制备方法

(57)摘要

酯多元醇的生产方法,包括使第一酯多元醇与伯多元醇进行酯交换以生产第二酯多元醇,其中第二酯多元醇具有比第一酯多元醇高的羟基值。



1. 一种用于生产酯多元醇的方法,所述方法包括:

使第一酯多元醇与伯多元醇进行酯交换以生产第二酯多元醇,其中所述第二酯多元醇的羟基值HV大于所述第一酯多元醇的羟基值 HV_i ,和所述第一酯多元醇由下述次序步骤制备:

使脂肪酸馏出物与臭氧在反应物和催化剂的存在下反应以生产反应混合物,其中所述臭氧包括基于所述脂肪酸馏出物的每个碳碳双键为至少两摩尔的臭氧;且

回流所述反应混合物以生产所述具有羟基值 HV_i 的第一酯多元醇。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述脂肪酸馏出物为棕榈脂肪酸馏出物PFAD。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述反应物为溶剂。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述溶剂选自乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸丁酯、异丁酸异丁酯或其混合物。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述催化剂为酸催化剂。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中所述酸催化剂为树脂结合的酸催化剂。

7. 根据权利要求5所述的方法,其中所述酸催化剂选自硫酸、树脂结合的丙磺酸和丙磺酸。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第二酯多元醇的羟基值大于300。

9. 一种用于生产酯多元醇的方法,所述方法包括:

使第一酯多元醇与伯多元醇进行酯交换以生产第二酯多元醇,其中所述第二酯多元醇的羟基值HV大于所述第一酯多元醇的羟基值 HV_i ,和所述第一酯多元醇由下述次序步骤制备:

水解甘油三酯以生产脂肪酸混合物;

用至少一种一元醇酯化所述脂肪酸混合物以形成至少一种脂肪酸烷基酯;

通过所述至少一种脂肪酸烷基酯的蒸馏进行分级以部分地去除饱和化合物;

使所述至少一种分级的脂肪酸烷基酯与臭氧反应以生产臭氧酯混合物,其中所述臭氧包括基于所述至少一种分级的脂肪酸烷基酯的每个碳碳双键为一摩尔的臭氧;且

使所述臭氧酯混合物与伯多元醇进行酯交换以生产所述具有羟基值 HV_i 的第一酯多元醇。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述至少一种一元醇包括甲醇、1-丁醇或其异构体,1-戊醇或其异构体,1-己醇或其异构体,1-庚醇或其异构体,1-辛醇或其异构体,1-壬醇或其异构体,1-癸醇或其异构体,1-十一烷醇或其异构体,1-十二烷醇或其异构体,1-十三烷醇或其异构体,1-十四烷醇或其异构体,十六烷醇或其异构体,或十八烷醇或其异构体。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述至少一种一元醇为甲醇。

12. 根据权利要求10所述的方法,其中所述至少一种一元醇为1-丁醇。

13. 根据权利要求10所述的方法,其中所述至少一种一元醇为1-己醇。

14. 根据权利要求9所述的方法,其中所述饱和化合物包括棕榈酸酯和/或硬脂酸酯。

15. 根据权利要求9所述的方法,其中所述甘油三酯选自棕榈油、油精、棕榈脂肪酸馏出物PFAD或棕榈仁脂肪酸馏出物PKFAD。

16. 根据权利要求9所述的方法,其中所述第二酯多元醇的羟基值大于316。

17. 根据权利要求9所述的方法,其中使所述臭氧酯混合物和所述第一酯多元醇进行酯

交换在锡催化剂的存在下进行。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中所述锡催化剂选自草酸锡或氧化锡催化剂。

19. 根据权利要求9所述的方法,其中所述第二酯多元醇的酸值AV小于0.9。

20. 一种用于生产酯多元醇的方法,所述方法包括:

使第一酯多元醇与伯多元醇进行酯交换以生产第二酯多元醇,其中所述第二酯多元醇的羟基值HV大于所述第一酯多元醇的羟基值HV_i,和所述第一酯多元醇由下述次序步骤制备:

将具有至少一个碳碳双键的物质与臭氧在至少一种与水共沸的一元醇和至少一种溶剂的存在下反应,以生产多种臭氧酯,其中所述臭氧包括至少一第一摩尔臭氧和至少一第二摩尔臭氧,且其中所述反应步骤包括在添加所述第二摩尔臭氧之前,回流所述具有至少一个碳碳双键的物质以去除水;且

使所述多种臭氧酯与伯多元醇进行酯交换以生产所述具有羟基值HV_i的第一酯多元醇。

21. 根据权利要求20所述的方法,其中所述至少一种溶剂包括至少一种与水共沸的溶剂。

22. 根据权利要求20所述的方法,其中所述反应步骤进一步包括酸催化剂。

23. 根据权利要求22所述的方法,其中所述酸催化剂为树脂结合的酸催化剂。

24. 根据权利要求22所述的方法,其中所述酸催化剂选自硫酸、树脂结合的丙磺酸和丙磺酸。

25. 根据权利要求21所述的方法,其中所述至少一种与水共沸的溶剂选自乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸丁酯、异丁酸异丁酯或其混合物。

26. 根据权利要求21所述的方法,其中所述至少一种与水共沸的溶剂为乙酸丁酯。

27. 根据权利要求21所述的方法,其中所述至少一种与水共沸的溶剂为异丁酸乙酯。

28. 根据权利要求20所述的方法,其中所述至少一种与水共沸的一元醇包括至少一种具有至少四个碳原子的一元醇。

29. 根据权利要求20所述的方法,其中所述至少一种与水共沸的一元醇包括1-丁醇或其异构体,1-戊醇或其异构体,1-己醇或其异构体,1-庚醇或其异构体,1-辛醇或其异构体,1-壬醇或其异构体,1-癸醇或其异构体,1-十一烷醇或其异构体,1-十二烷醇或其异构体,1-十三烷醇或其异构体,1-十四烷醇或其异构体,十六烷醇或其异构体,或十八烷醇或其异构体。

30. 根据权利要求20所述的方法,其中所述至少一种与水共沸的一元醇形成共沸组合物,且所述共沸组合物具有4%至90%的范围的水含量的水。

31. 根据权利要求20所述的方法,其中所述至少一种与水共沸的一元醇形成共沸组合物,且所述共沸组合物具有20%至60%的范围的水含量的水。

32. 根据权利要求20所述的方法,其中所述至少一种与水共沸的一元醇形成共沸组合物,且所述共沸组合物具有30%至50%的范围的水含量的水。

33. 根据权利要求20所述的方法,其中所述至少一种与水共沸的一元醇包括水溶性低级醇。

34. 根据权利要求20所述的方法,其中所述至少一种与水共沸的一元醇为1-丁醇。

35. 根据权利要求20所述的方法,其中所述至少一种与水共沸的一元醇为1-己醇。
36. 根据权利要求20所述的方法,其中所述反应步骤包括使具有至少一个碳碳双键的物质在臭氧分解催化剂的存在下反应。
37. 根据权利要求36所述的方法,其中所述臭氧分解催化剂选自路易斯酸和布朗斯台德酸。
38. 根据权利要求20所述的方法,其中所述具有至少一个碳碳双键的物质包括植物油和/或动物脂肪。
39. 根据权利要求38所述的方法,其中所述植物油选自大豆油、红花油、亚麻籽油、玉米油、葵花油、橄榄油、芝麻油、棉花籽油、芥子油、亚麻荠油、麻疯树油、花生油、椰子油、菜籽油、乌柏油、桐油、蓖麻油、藻油、小麦胚芽油、大麻油和棕榈油。
40. 根据权利要求38所述的方法,其中所述动物脂肪选自鱼油、猪油、鸭脂、黄油和其混合物。
41. 根据权利要求38所述的方法,其中所述植物油包括棕榈油。
42. 根据权利要求20所述的方法,其中所述具有至少一个碳碳双键的物质可包括脂肪酸。
43. 根据权利要求42所述的方法,其中所述脂肪酸选自自由:棕榈脂肪酸馏出物,棕榈仁脂肪酸馏出物,分级的棕榈脂肪酸馏出物,油精脂肪酸,分级的油精脂肪酸,牛油脂肪酸,分级的牛油脂肪酸,分级的棕榈仁脂肪酸馏出物,大豆油、红花油、亚麻籽油、玉米油、葵花油、橄榄油、芝麻油、棉花籽油、芥子油、亚麻荠油、麻疯树油、坚果油、花生油、椰子油、菜籽油、乌柏油、桐油、蓖麻油、小麦胚芽油、大麻油、鱼油和藻油,和其混合物组成的组。
44. 根据权利要求20所述的方法,其中所述具有至少一个碳碳双键的物质包括脂肪酸酯。
45. 根据权利要求44所述的方法,其中所述脂肪酸酯包括棕榈脂肪酸烷基酯。
46. 根据权利要求1所述的方法,其中所述伯多元醇选自醛糖类、酮糖类、糖醇类、二糖类或其组合。
47. 根据权利要求1所述的方法,其中所述伯多元醇选自甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、乙二醇、葡萄糖醇、果糖、葡萄糖、蔗糖。

用于生物润滑剂和生物聚合物的生物多元醇及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及多元醇,特别是酯多元醇的制造方法。

背景技术

[0002] 酯醇(ester alcohols),特别是酯多元醇(ester polyols)在聚氨酯类涂料和泡沫体、聚醇应用、和润滑剂的生产中非常有用。本发明提供使用可再生能源如源于植物和动物的油和脂肪、脂肪酸和脂肪酸酯来生产聚氨酯泡沫体、涂料和润滑剂的工艺。源于植物和动物脂肪的化学品为油化学品(oleochemical)。油化学品类似于源于石油的化学品的石油化学制品。附着原油价格升高,对油化学品类物质的需求增加。

[0003] 多元醇为一类具有至少两个以上的羟基的醇。酯为由羧酸与含羟基化合物如醇或酚反应而衍生的化合物。包含于本发明的酯由酸和醇缩聚而形成。

[0004] 一类生物类润滑剂为通过多元醇的所有有效羟基与脂肪酸的完全酯化而形成的多元醇酯。例如,多元醇酯三羟甲基丙烷(TMP)三油酸酯(trimethylolpropane trioleate)通过多元醇TMP和各种等级的油酸的酯化来制备。与典型的长链饱和脂肪酸酯相比,TMP三油酸酯包含提供较低倾点的不饱和油酸。TMP三油酸酯为目前市场上可得到的常见的生物类润滑剂。

[0005] 酯多元醇为一类由内酯基团和由伯多元醇(primary polyols)(含两个以上羟基的化合物)提供的垂悬羟基组成的化合物。W02007027223和W020102012078505中描述了酯多元醇和它们的制备方法。用于润滑剂的某些酯多元醇的缺点之一为它们的结晶温度相对高。由具有大量饱和脂肪酸(例如,棕榈酸、硬脂酸)的原料中制造的酯多元醇可经历相分离,导致难以加工成有用产品的两个以上的相。

[0006] 因此,在该技术领域,仍需要制备酯多元醇的改进方法。

发明内容

[0007] 本发明的用于制备适于一系列应用的酯多元醇的改进方法可引起技术上的问题。

[0008] 因此,本发明的一方面提供酯多元醇的制备方法,所述酯多元醇包括与伯多元醇进行酯交换第一酯多元醇以生产第二酯多元醇,第二酯多元醇具有比第一酯多元醇的羟基值(HV_i)大的羟基值(HV)。

[0009] 本发明的一个特定方面中,第一酯多元醇可由下述次序步骤制备:

[0010] 使脂肪酸馏出物与臭氧在反应物和催化剂的存在下反应以生产反应混合物,其中臭氧可包括基于脂肪酸馏出物的每个碳碳双键为至少两摩尔的臭氧;且

[0011] 回流所述反应混合物以生产具有羟基值(HV_i)的第一酯多元醇。脂肪酸馏出物可为棕榈脂肪酸馏出物。反应物可为溶剂。特别地,溶剂可选自乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸丁酯、异丁酸异丁酯或其混合物。催化剂可为酸催化剂。第二酯多元醇的羟基值可大于约300。

[0012] 本发明的一个特定方面中,第一酯多元醇可由下述次序步骤制备:

- [0013] 水解甘油三酯以生产脂肪酸混合物；
- [0014] 用至少一种一元醇酯化所述脂肪酸混合物以形成至少一种脂肪酸烷基酯；
- [0015] 通过所述至少一种脂肪烷基酸酯的蒸馏进行分级以部分地移除饱和化合物(saturates)；
- [0016] 使至少一种分级的脂肪烷基酸酯和臭氧反应以生产臭氧酯混合物,其中所述臭氧包括基于至少一种分级的脂肪烷基酸酯的每个碳碳双键为一摩尔的臭氧;且
- [0017] 使臭氧酯混合物和伯多元醇进行酯交换以生产具有羟基值(HV_i)的第一酯多元醇。所述至少一种一元醇可包括1-丁醇或其异构体,1-戊醇或其异构体,1-己醇或其异构体,1-庚醇或其异构体,1-辛醇或其异构体,1-壬醇或其异构体,1-癸醇或其异构体,1-十一烷醇或其异构体,1-十二烷醇或其异构体,1-十三烷醇或其异构体,1-十四烷醇或其异构体,十六烷醇或其异构体或十八烷醇或其异构体。所述饱和化合物可包括棕榈酸酯和/或硬脂酸酯。所述甘油三酯可选自棕榈油、油精、棕榈脂肪酸馏出物(palm fatty acid distillate,PFAD)或棕榈仁脂肪酸馏出物(palm kernel fatty acid distillate,PKFAD)。第二酯多元醇的羟基值可大于约316。臭氧酯的混合物和第一酯多元醇的酯交换可在锡催化剂的存在下进行。第二酯多元醇可具有少于约0.9的酸值(acid value,AV)。
- [0018] 本发明的一个特定方面中,第一酯多元醇可由下述次序步骤制备:
- [0019] 将具有至少一个碳碳双键的物质和臭氧在至少一种与水共沸的一元醇和至少一种溶剂的存在下反应,以生产多种臭氧酯,其中所述臭氧包括至少一第一摩尔臭氧和至少一第二摩尔臭氧,且其中反应步骤包括在添加所述第二摩尔臭氧之前,回流所述具有至少一个碳碳双键的物质;且
- [0020] 使多种臭氧酯与伯多元醇进行酯交换以生产具有羟基值(HV_i)的第一酯多元醇。所述至少一种溶剂包括至少一种与水共沸的溶剂。特别地,所述至少一种与水共沸的溶剂可选自乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸丁酯、异丁酸异丁酯或其混合物。所述反应步骤可进一步包括酸催化剂。至少一种与水共沸的一元醇可形成共沸组合物,且共沸组合物可具有4%至90%范围内的水的水含量。所述反应步骤可包括使具有至少一个碳碳双键的物质在臭氧分解催化剂的存在下的反应。具有至少一个碳碳双键的物质可包括植物油和/或动物脂肪。具有至少一个碳碳双键的物质可包括脂肪酸。所述具有至少一个碳碳双键的物质可包括脂肪酸酯。
- [0021] 根据本发明的任一方面,伯多元醇可选自甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、乙二醇、葡萄糖醇果糖(glucitol fructose)、葡萄糖、蔗糖、醛糖类、酮糖类、糖醇类、二糖类或其组合。
- [0022] 本发明的具体多元醇酯可易于与额外的伯多元醇反应以增加它们的羟基值。另外,它们的制备工序使整个多元醇的合成简单化。不同组成和特性的多元醇已通过一种母多元醇(parent polyol)或母料的酯交换而制成。这个工序的一个优点为母料多元醇(master batch polyol)可连续不断地制成,然后产物多元醇可调整至所需规格。因此,从一种伯多元醇化合物、母料,可生成用于不同的最终应用的多元醇的家族。这增加效率并减少加工成本。
- [0023] 用于生产酯多元醇的母料法(master batch approach)可应用在至少三个领域。在各应用中,低羟基值(HV)多元醇与伯多元醇或多元醇进行酯交换以生产具有较高羟基值

(HV)的酯多元醇。硬质泡沫体多元醇和涂料多元醇可从低羟基值多元醇和伯多元醇,或从母多元醇或具有比目标酯多元醇低的羟基值的软质泡沫体酯多元醇的母料的多元醇进行酯交换而生产。具体应用将决定伯多元醇的量。

[0024] 低羟基值多元醇被羧酸封端(cap)并与伯多元醇混合物酯化。得到的多元醇包含硬质泡沫体和涂料所必须的性质。

[0025] 本发明的一个方面中,低羟基值多元醇进行臭氧分解反应,导致伯羟基(primary hydroxyl groups)不期望的氧化,以形成与减少量的期望的羟基结合的羧酸基团。因此,该材料与各种比的伯多元醇进行酯化和酯交换,以实现酸值大幅度降低的酯多元醇,产生具有大幅度降低的酸值和与通过标准工艺得到的那些相当的性质的软质泡沫体和硬质泡沫体。因此,所述母料法也可通过羧酸官能团和伯多元醇的酯化而成功地应用在具有高酸值的多元醇,以生产非常有用的酯多元醇。

[0026] 支化伯多元醇已示出有效抑制相分离和沉淀。因此,本发明寻求在润滑剂中发现的酯醇结构中引入支化伯多元醇。

[0027] 具体地,本发明中,酯多元醇和多元醇酯具有阻碍多元醇酯链的密堆积(close packing)的支化多元醇,因此抑制结晶。另外,本发明显示用于酯化的羧酸基团的量影响粘性、分子量以及酯多元醇和多元醇酯的交联。由本发明的酯多元醇和多元醇酯形成的润滑剂、泡沫体和聚氨酯涂料具有改进的物理性质,如粘度、倾点和分子量。

[0028] 酯多元醇中,羟基官能团的存在和羟基/羧基比(HCR)的选择引起产物多元醇的羟基含量或羟基值(HV)过大。多元醇合成中,这可通过伯多元醇的相对量和含羧酸基团化合物、二酸和一元醇两者的量来实现。因此,伯多元醇的量越高,得到的产物多元醇的羟基值(HV)越高。

[0029] 在通过在过量伯多元醇的存在下臭氧酸的酯化来生产酯多元醇的一种方法中,由于反应温度的变化、气体喷射率或施加的真空,有时难以控制产物酯多元醇的再现性和品质。在通过溶剂中的臭氧分解来制备酯多元醇的另一方法中,过量臭氧的添加可导致伯多元醇羟基官能团的氧化,从而产生不期望的羧酸官能团。

[0030] 本发明的一个方面是提供修复不合格的酯多元醇以实现符合特定性质的产物的方法。这可通过分析酯多元醇,并基于该分析通过酯交换工艺引入额外的伯多元醇以形成所需的产物多元醇来完成。本发明的另一方面为目前,通过溶剂类臭氧分解方法生产用于聚氨酯应用(软质泡沫体、硬质泡沫体和涂料)的三大类型的酯多元醇,需要在三组不同反应条件下供给臭氧。本发明在仅需要通过臭氧分解制备具有最低羟基值的类型的酯多元醇的同时,允许制备全部三种类型酯多元醇。软质泡沫体多元醇通常具有最低羟基值。

附图说明

[0031] 引入并构成本说明书的一部分的附图说明本发明的各方面,并与上述本发明的一般描述和后述详细描述一起用于解释本发明。

[0032] 图1说明多元醇和山梨醇的酯交换。

[0033] 图2示出本发明方法的简化的方框图。

[0034] 图3说明甘油的预酯化。

[0035] 图4为描述涉及具有碳碳双键的物质在醇的存在下通过臭氧分解转化为作为中间

物的裂解的(cleaved)烷基酯从而生产最终多元醇酯产物的步骤的示意图。

[0036] 图5为说明在通过脂肪酸烷基酯的蒸馏而分级的可选步骤之前,从甘油三酯(例如,棕榈油)和/或棕榈脂肪酸馏出物(PFAD)在与水共沸的一元醇的存在下,经由脂肪酸的臭氧分解的步骤分解为裂解的烷基酯(或臭氧酯)混合物,并在伯多元醇(例如,甘油)的存在下进行酯交换来生产产物酯多元醇的工艺流程图。

[0037] 图6为描述具有碳碳双键的物质(例如,植物油)在1-丁醇(与水共沸的一元醇)的存在下的两阶段臭氧分解的步骤的示意图。还示出在添加第二摩尔臭氧之前进行回流以最大化醛官能团向缩醛官能团的转化,以经由更有效地缩醛氢化三氧化物(acetal hydrotrioxide)的形成来提高丁酯的有效生产。

具体实施方式

[0038] 定义

[0039] 出于本发明的目的,本发明的方法也可称为“母料方法(master batch method)”或“母料法”。

[0040] 出于本发明的目的,术语“包括”指其中在实施本发明时可共同采用各种化合物、成分、配料或步骤。因此,术语“包括”包含更具限制性的术语“基本上由……组成”、“由……组成”和“具有”。术语“基本上由……组成”可理解为本发明的方法“实质上”包括所述化合物、成分、配料或步骤作为“基本”元素。

[0041] 出于本发明的目的,术语“原料”理解为指如本说明书此处定义的具有至少一个碳碳双键的任何物质。术语原料还指包括至少一个碳碳双键的任何链烯烃(alkene)或烯烃(olefin)。

[0042] 出于本发明的目的,短语“具有至少一个碳碳双键的物质”可包括具有至少一个碳碳双键的任何生物类或非生物类物质、化合物和/或材料。在本发明中,术语“物质”、“化合物”和/或“材料”可相互交换使用。

[0043] 出于本发明的目的,本发明中,用于此处的术语“生物类物质”可理解为指可源于任何生命物质且可包括至少一个碳碳双键的任何物质、化合物和/或材料。特别地,生物类物质可包括任何脂质、废生物质、生物类产物、植物油、动物脂肪、脂肪酸和/或脂肪酸酯等。

[0044] 出于本发明的目的,术语“脂肪酸”理解为指具有长脂族链的任何羧酸(-COOH),其可为饱和或不饱和的。例如,脂肪酸可源于甘油三酯或磷脂质的水解。特别地,脂肪酸可选自:棕榈脂肪酸(palm fatty acids),棕榈仁脂肪酸馏出物(palm kernel fatty acid distillate),牛油脂肪酸(tallow fatty acids),分级的牛油脂肪酸(fractionated tallow fatty acids),分级的棕榈脂肪酸馏出物(fractionated palm fatty acid distillate),分级的棕榈仁脂肪酸馏出物(fractionated palm kernel fatty acid distillate),和大豆油(soybean oil)、红花油(safflower oil)、亚麻籽油(linseed oil)、玉米油(corn oil)、葵花油(sunflower oil)、橄榄油(olive oil)、油菜油(canola oil)、芝麻油(sesame oil)、棉花籽油(cottonseed oil)、芥子油(mustard oil)、亚麻荠油(camelina oil)、麻疯树油(jatropha oil)、花生油(peanut oil)、椰子油(coconut oil)、菜籽油(rapeseed oil)、乌柏油(Chinese tallow oil)、桐油(tung oil)、蓖麻油(castor oil)、鱼油(fish oil)、藻油(algae oil)、小麦胚芽油(wheat germ oil)、豆油(soya oil)

或大麻油(hemp oil)等的脂肪酸,和其混合物组成的组。

[0045] 出于本发明的目的,“脂肪酸酯”可为但不局限于通过脂质的酯交换或借助于甘油三酯的水解得到的脂肪酸的酯化,或本领域内任何其它已知方法来得到。

[0046] 本发明中用于此处的术语“脂质”理解为指包括至少烃链的任何有机化合物,包括但不局限于植物油、动物脂肪、脂肪酸和脂肪酸酯等。例如,脂质可包括甘油三酯。

[0047] 甘油三酯为源于甘油分子和三分子脂肪酸的酯类。甘油三酯的适合实例包括植物油和动物脂肪。特别地,甘油三酯可选自大豆油、红花油、亚麻籽油、玉米油、葵花油、橄榄油、油菜油、芝麻油、棉花籽油、芥子油、亚麻荠油、麻疯树油、花生油、椰子油、菜籽油、乌桕油、桐油、蓖麻油、藻油、小麦胚芽油、豆油、大麻油、鱼油、牛油、鸭脂或黄油等,以及它们的混合物。

[0048] 脂质也可包括甘油酯分子如脂肪酸及其衍生物,包含脂肪酸酯。脂质的适合实例包括但不局限于,棕榈油、棕榈油脂肪酸、油精(olein)、油精脂肪酸、大豆油、牛油、牛油脂肪酸、红花油、亚麻籽油、玉米油、葵花油、橄榄油、油菜油、芝麻油、棉花籽油、芥子油、亚麻荠油、麻疯树油、花生油、椰子油、菜籽油、乌桕油、桐油、蓖麻油、鱼油、藻油、小麦胚芽油、豆油和大麻油。

[0049] 上述油和脂质的副产品,如棕榈脂肪酸馏出物(PFAD)、棕榈仁脂肪酸馏出物、分级的棕榈脂肪酸馏出物、分级的棕榈仁脂肪酸馏出物、大豆油的脂肪酸、棕榈脂肪酸烷基酯、或任何生物类油或脂肪的烷基酯等,或其混合物或馏出物也可用作生物类物质。本发明的具体方面中,具有至少一个碳碳双键的物质可包括脂质。

[0050] 具体地,具有至少一个碳碳双键的物质可为植物油。更具体地,具有至少一个碳碳双键的物质可为棕榈油或棕榈油精。

[0051] 另外,具有至少一个碳碳双键的物质可包括脂肪酸酯。具体地,脂肪酸酯可为棕榈脂肪酸烷基酯。

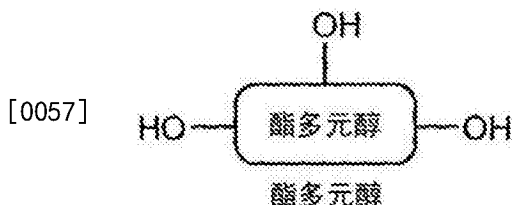
[0052] 本发明中用于此处的非生物类物质可理解为指包括并非源于任何生命物质的化合物、材料和/或物质的并具有至少一个碳碳双键的任何物质。具体地,非生物类物质可由烃、石油化学制品、化石燃料和原油等的合成。更加具体地,非生物类物质可包括至少一种链烯烃。

[0053] 共沸组合物理解为指两种以上成分的组合,其特征在于恒定的最大或最小沸点,其分别低于或高于各成分的沸点,并且其中在该沸点下的共沸馏出物为与两种以上的成分的相对浓度无关的恒定组成。例如,乙醇/水的共沸馏出物组成接近96/4的比,且1-丁醇/水的组成接近57.5/42.5的比,不考虑它们各自的溶液组成如何,只要水和醇成分都保留在蒸馏容器内即可。因此,“与水共沸”理解为指“与水形成共沸组合物”。例如,与水共沸的溶剂理解为指当与水混合时,形成共沸组合物的任何溶剂。

[0054] 更具体地,乙醇和水的共沸的水含量为约4.0%。1-丁醇和水的共沸组合物的水含量为约42.5%。1-己醇和水的共沸组合物的水含量为约33.0%。1-辛醇和水的共沸组合物(沸点:195.0°C)的水含量为约90.0%。

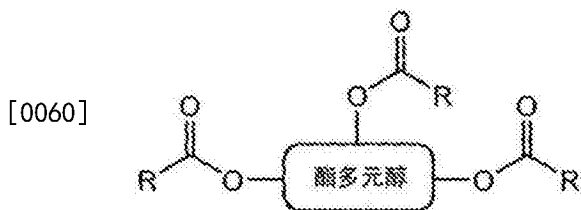
[0055] “一元醇”理解为指任何单羟基的醇,即只具有一个羟基的醇。“多元醇”理解为指任何多羟基的醇,即具有多于一个羟基的醇。

[0056] 根据本发明的酯多元醇包括下述结构:



[0058] 由本发明的方法制备的酯多元醇可称为“产物多元醇”。例如，酯多元醇可包括壬二(单甘油酯)(Azelaic di(monoglyceride))、壬单甘油酯(Nonanoic monoglyceride)、丙二酸单甘油酯(Malonic monoglyceride)、己单甘油酯(Hexanoic monoglyceride)、丙单甘油酯(Propanoic monoglyceride)、棕榈单甘油酯(Palmitic monoglyceride)和硬脂单甘油酯(Stearic monoglyceride)。

[0059] 根据本发明的任一方面的酯多元醇酯包括下述结构：



[0061] 出于本发明的目的，术语“裂解的烷基酯”和“臭氧酯”可相互交换使用来表示通过具有碳碳双键的物质在醇的存在下臭氧分解以形成裂解的烷基酯而形成的酯，其可为生产最终多元醇酯产物的中间物。类似地，术语“臭氧酸”可用于指通过具有碳碳双键的物质的臭氧分解形成的羧酸。例如，脂肪酸的臭氧水解分裂脂肪酸的双键并生产臭氧酸混合物，其可包括例如壬二酸、正壬酸(壬酸)、丙二酸、己酸和丙酸。

[0062] 出于本发明的目的，“树脂结合的(resin-bound)酸催化剂”理解为指已固定在树脂基材上的任何酸催化剂，例如 **SiliaBond[®]** 丙基磺酸(propylsulfonic acid)，或 **Amberlite[®]** IR-120(共价键合至磺酸或羧酸基团的大网状或凝胶状(gellular)树脂或二氧化硅)。固体酸或树脂结合的酸催化剂的一个优点是可以通过简单过滤可从反应混合物中移除。

[0063] 术语“回流(reflux)”和“回流(refluxing)”可相互交换使用，且在本发明中此理解为指在冷凝器附带的容器中沸腾反应混合物，以使蒸汽连续不断冷凝用于再沸腾。术语“回流温度”则理解为指发生回流时的温度。

[0064] 具体地，在添加第二摩尔臭氧之前的回流的步骤，可进一步包括用于从由共沸蒸馏得到的冷凝馏出物中分离水的手段、装置、方法和/或技术。本发明中的共沸蒸馏可包含通过蒸馏分离共沸组合物。例如，共沸蒸馏可包含添加其它成分以生产多相的(即，生产两个不相溶的液相，如水和冷凝馏出物)新的低沸点共沸混合物的技术。这还包含但不局限于使用Barrett或Dean-Stark装置以从通过共沸蒸馏得到的冷凝馏出物中分离水。

[0065] 出于本发明的目的，“虚拟臭氧酸”或“模拟臭氧酸”为期望从示例性原料中生产的酸的组合物，例如，名义上包含72%油酸的分级的油酸可“模拟的”使用由Emery Oleochemicals制造的Edenor OL-72。

[0066] 本发明人已提出本领域中的问题，并开发了用于制备适合于一系列应用的酯多元醇的母料方法、改进方法。

[0067] 因此,本发明的一个方面是提供用于制备酯多元醇的方法,所述酯多元醇包括使第一酯多元醇和伯多元醇进行酯交换以生产第二酯多元醇,第二酯多元醇具有比第一酯多元醇的羟基值(HV_i)大的羟基值(HV)。

[0068] 本发明的一个特定方面中,第一酯多元醇可由下述次序步骤制备:

[0069] 使脂肪酸馏出物与臭氧在反应物和催化剂的存在下反应以生产反应混合物,其中臭氧可包括基于脂肪酸馏出物的每个碳碳双键为至少两摩尔的臭氧;且

[0070] 回流所述反应混合物以生产具有羟基值(HV_i)的第一酯多元醇。脂肪酸馏出物可为棕榈脂肪酸馏出物。第二酯多元醇的羟基值可大于约300。

[0071] 本发明的一个特定方面中,反应物可为溶剂。特别地,溶剂可选自乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸丁酯、异丁酸异丁酯,或其混合物。

[0072] 本发明的一个特定方面中,催化剂可为酸催化剂。特别地,所述酸催化剂可为树脂结合的酸催化剂。更特别地,所述酸催化剂可选自硫酸(H₂SO₄)、树脂结合的丙磺酸(propanesulfonic acid)和丙磺酸。

[0073] 本发明的一个特定方面中,第一酯多元醇可由下述次序步骤制备:

[0074] 水解甘油三酯以生产脂肪酸混合物;

[0075] 用至少一种一元醇酯化所述脂肪酸混合物以形成至少一种脂肪酸烷基酯;

[0076] 通过所述至少一种脂肪烷基酸酯的蒸馏进行分级以部分地移除饱和化合物;

[0077] 使至少一种分级的脂肪烷基酸酯与臭氧反应以生产臭氧酯混合物,其中所述臭氧包括基于至少一种分级的脂肪烷基酸酯的每个碳碳双键为一摩尔的臭氧;且

[0078] 使臭氧酯混合物和伯多元醇进行酯交换以生产具有羟基值(HV_i)的第一酯多元醇。第二酯多元醇的羟基值可大于约316。第二酯多元醇可具有少于约0.9的酸值(AV)。

[0079] 本发明的一个特定方面中,所述至少一种一元醇可包括1-丁醇或其异构体,1-戊醇或其异构体,1-己醇或其异构体,1-庚醇或其异构体,1-辛醇或其异构体,1-壬醇或其异构体,1-癸醇或其异构体,1-十一烷醇或其异构体,1-十二烷醇或其异构体,1-十四烷醇或其异构体,十六烷醇或其异构体,或十八烷醇或其异构体。特别地,所述至少一种醇可为甲醇。或者,所述至少一种醇可为1-丁醇。或者,所述至少一种醇可为1-己醇。

[0080] 本发明的一个特定方面中,所述饱和化合物可包括棕榈酸酯和/或硬脂酸酯。

[0081] 本发明的一个特定方面中,使臭氧酯混合物和第一酯多元醇进行酯交换可在锡催化剂的存在下进行。特别地,所述锡催化剂可选自草酸锡或氧化锡催化剂。

[0082] 本发明的一个特定方面中,所述甘油三酯可选自棕榈油、油精、棕榈脂肪酸馏出物(PFAD)或棕榈仁脂肪酸馏出物(PKFAD)。

[0083] 本发明的一个特定方面中,第一酯多元醇可由下述次序步骤制备:

[0084] 将具有至少一个碳碳双键的物质和臭氧在至少一种与水共沸的一元醇和至少一种溶剂的存在下反应,以生产多种臭氧酯,其中所述臭氧包括至少一第一摩尔臭氧和至少一第二摩尔臭氧,且其中反应步骤包括在添加第二摩尔臭氧之前,回流所述具有至少一个碳碳双键的物质;且

[0085] 多种臭氧酯和伯多元醇进行酯交换以生产具有羟基值(HV_i)的第一酯多元醇。

[0086] 本发明的一个特定方面中,所述至少一种溶剂包括至少一种与水共沸的溶剂。特

别地,所述至少一种与水共沸的溶剂可选自乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸丁酯、异丁酸异丁酯或其混合物。更特别地,所述至少一种与水共沸的溶剂可为乙酸丁酯。或者,所述至少一种与水共沸的溶剂可为异丁酸乙酯。

[0087] 本发明的一个特定方面中,所述反应步骤可进一步包括酸催化剂。特别地,所述催化剂可为酸催化剂。更特别地,所述酸催化剂可为树脂结合的酸催化剂。且进一步特别地,所述酸催化剂可选自硫酸(H_2SO_4)、树脂结合的丙磺酸和丙磺酸。

[0088] 本发明的一个特定方面中,所述至少一种与水共沸的一元醇可包括至少一种具有至少四个碳原子的一元醇。特别地,所述至少一种与水共沸的一元醇可包括1-丁醇或其异构体,1-戊醇或其异构体,1-己醇或其异构体,1-庚醇或其异构体,1-辛醇或其异构体,1-壬醇或其异构体,1-癸醇或其异构体,1-十一烷醇或其异构体,1-十二烷醇或其异构体,1-十四烷醇或其异构体,十六烷醇或其异构体或十八烷醇或其异构体。特别地,所述至少一种与水共沸的一元醇可包括水溶性低级醇。更特别地,所述至少一种与水共沸的一元醇可包括1-丁醇。或者,所述至少一种与水共沸的一元醇可包括1-己醇。

[0089] 本发明的一个特定方面中,所述至少一种与水共沸的一元醇可形成共沸组合物,且所述共沸组合物可具有4%至90%的范围的水含量的水。特别地,所述共沸组合物可具有20%至60%的范围的水含量的水。更特别地,所述共沸组合物可具有30%至50%的范围的水含量的水。

[0090] 本发明的一个特定方面中,所述反应步骤可包括使具有至少一个碳碳双键的物质在臭氧分解催化剂的存在下反应。特别地,所述臭氧分解催化剂可选自路易斯酸和布朗斯台德酸。

[0091] 本发明的一个特定方面中,所述具有至少一个碳碳双键的物质可包括植物油和/或动物脂肪。特别地,所述植物油可选自大豆油、红花油、亚麻籽油、玉米油、葵花油、橄榄油、油菜油、芝麻油、棉花籽油、芥子油、亚麻荠油、麻疯树油、花生油、椰子油、菜籽油、乌柏油、桐油、蓖麻油、藻油、小麦胚芽油、豆油、大麻油和棕榈油。更特别地,所述植物油可包括棕榈油。或者,所述动物脂肪可选自鱼油、猪油、鸭脂、黄油和其混合物。

[0092] 本发明的一个特定方面中,所述具有至少一个碳碳双键的物质可包括脂肪酸。特别地,所述脂肪酸可选自:棕榈脂肪酸馏出物,棕榈仁脂肪酸馏出物,分级的棕榈脂肪酸馏出物,油精脂肪酸,分级的油精脂肪酸,牛油脂肪酸,分级的牛油脂肪酸,分级的棕榈仁脂肪酸馏出物,和大豆油、红花油、亚麻籽油、玉米油、葵花油、橄榄油、油菜油、芝麻油、棉花籽油、芥子油、亚麻荠油、麻疯树油、坚果油、花生油、椰子油、菜籽油、乌柏油、桐油、蓖麻油、小麦胚芽油、豆油、大麻油、鱼油和藻油等的脂肪酸,和其混合物组成的组。

[0093] 本发明的一个特定方面中,所述具有至少一个碳碳双键的物质可包括脂肪酸酯。特别地,所述脂肪酸酯可包括棕榈脂肪酸烷基酯。

[0094] 根据本发明的任一方面,所述伯多元醇可选自甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、乙二醇、葡萄糖醇果糖、葡萄糖、蔗糖、醛糖类、酮糖类、糖醇类、二糖类,或其组合。

[0095] 原料酯多元醇(starting ester polyol)与一个以上的伯多元醇的酯交换可用于制备具有不同交联性质和羟基值(HV)的改性的酯多元醇。通过调整反应条件,可控制最终

产物的HV。这种酯交换典型地发生在其中副产物不允许泄漏(escape)的无释放(non-release)条件下。

[0096] 这个工序的原理图示出于图1中,其中原料酯多元醇正与伯多元醇山梨醇进行酯交换。化学计量将取决于结合率。图1中,山梨醇六个羟基中的三个参与与具有甘油二酯官能团的原料酯多元醇的酯交换反应。变为共价连接至山梨醇的原多元醇(original polyol)的部分现在具有增加的交联度。羟基的最终数量为原材料中羟基的总数(9个羟基),以使最终多元醇混合物的羟基值(HV)增加并超过其原始值。因此,用于任何酯多元醇制备方法的母料法涉及制成最低HV多元醇(典型地,软质泡沫体多元醇)然后通过添加合适的量和以提供最终多元醇羟基值(HV)和交联度所需类型的多元醇,单独地将该多元醇转化为涂料酯多元醇或硬质泡沫体酯多元醇。如图1所示,产物多元醇也可具有增加的交联度以及增加的羟基值(HV)。

[0097] 图2示出本发明工艺的简化的方框图。使酯多元醇进行酯交换以生产其中最初酯多元醇(initial ester polyol)的羟基值(HV_i)少于产物多元醇的羟基(HV)的酯多元醇。

[0098] 改性的酯多元醇的制备程序基于酯多元醇和伯多元醇的酯交换反应。已开发了三种不同的方法用于制备酯多元醇且现存数据显示母料工艺可适用于通过各方法生产的酯多元醇。酯多元醇由这些方法之一形成之后,使酯多元醇进行酯交换以生产具有比最初酯多元醇的原始羟基值(HV_1)高的羟基值(HV_2)的酯多元醇(其中, $HV_{2i} > HV_1$)。

[0099] 三种方法用于制备酯多元醇,称作方法1、2和3。方法1为通过脂肪酸类甘油三酯与臭氧在伯多元醇和臭氧分解催化剂的存在下反应并回流反应混合物来生产酯多元醇的溶剂类方法(W02007/027223)。方法2由脂肪酸的氧化臭氧分解生产中间物臭氧酸,且臭氧酸与伯多元醇进行酯交换以生产酯多元醇(W02010/078505)。方法3涉及在溶液中的脂肪酸类甘油三酯、脂肪酸酯或脂肪酸在一元醇和臭氧分解催化剂的存在下臭氧分解以形成中间物裂解的烷基酯,然后与伯多元醇进行酯交换以形成酯多元醇。

[0100] 第一和第三方法之间的差别之一是第三方法包含在与水共沸的一元醇和溶剂的存在下生产臭氧酯的反应。生产酯多元醇的第三方法与第一臭氧分解方法相比使用降低量的臭氧。

[0101] 母料法涉及具有低羟基值(HV)的酯多元醇例如软质泡沫体酯多元醇的制备,然后与以增加产物酯多元醇HV和/或按需提供交联所需的特定成分进行酯交换。该方法允许可转化为涂料酯多元醇和硬质泡沫体酯多元醇的软质泡沫体酯多元醇的制备。

[0102] 应用于方法1的母料法

[0103] 使用方法1的母料法可使用未改性的棕榈油作为原材料或原料以生产最初酯多元醇。原料的臭氧分解反应在溶剂和催化剂的存在下进行。所述溶剂选自乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸丁酯、异丁酸异丁酯,或其混合物。

[0104] 伯多元醇,例如优选用于润滑剂应用的三羟甲基丙烷(TMP)或甘油在臭氧的存在下很容易氧化导致升高产物酸值的酸结构,这在润滑剂应用中是不期望的。由于低溶剂溶解度,甘油和TMP也需要预酯化以升高酯多元醇的羟基值(HV)。另外,许多伯多元醇在可接受的溶剂中具有有限的溶解度,需要具有额外成本的预酯化步骤,尤其是较高沸点的酯溶剂,如异丁酸乙酯。

[0105] 图3说明甘油的预酯化,其提高在各种溶剂中的溶解度。如图3所示,伯多元醇预酯化可通过伯多元醇与适当的甘油三酯、脂肪酸、脂肪酸酯、酸酐或酸性氯化物反应来进行。由于增溶的羟基化成分的存在,预酯化的伯多元醇在酯溶剂中的使用也适当增加甘油的溶解度。

[0106] 如图3所示,在与臭氧和过量的醇反应之前,在脂肪酸甘油的位点已酯交换为酯的改性油的使用,允许杂化(hybrid) C_9 或壬二酸酯(反应混合物的主成分)的生产,其中壬二酸二酯的一端的酯不同于另一端的酯。为了生产杂化酯组合物,用于臭氧分解的醇不同于用于在脂肪酸甘油位点进行酯交换酯的醇。

[0107] 图4示出生产酯多元醇的方法1。方法1为生产酯醇产物的脂肪酸的低温臭氧分解。如果伯多元醇如甘油用于该方法中(且过量),大体上,一个羟基将用于生成酯官能团且剩余的醇基在生成酯甘油酯时将保持垂悬。一种方法涉及生物类油、油衍生物或改性油的臭氧分解和酯交换的组合以生产酯。如图4所示,如果原料为其中取代基R为醇的具有碳碳双键的物质,可制成酯多元醇。

[0108] 图4中,具有碳碳双键的物质或烯烃的臭氧分解在催化剂的存在下在约 0°C - 20°C 作为反应溶剂的醇中进行。方法1典型地包括臭氧分解催化剂的使用。臭氧分解催化剂一般为路易斯酸或布朗斯台德酸。适合的催化剂包括且不局限于三氟化硼、三氯化硼、三溴化硼、卤化锡(例如,氯化锡)、卤化铝(例如,氯化铝)、沸石(固体酸)、分子筛(固体酸)、硫酸、磷酸、硼酸、醋酸和卤化氢酸(例如,盐酸)。臭氧分解催化剂可为树脂结合的酸催化剂,如SiliaBond丙基磺酸,或Amberlite[®] IR-120(共价接合至磺酸或羧酸基团的大网状或凝胶树脂或二氧化硅)。固体酸或树脂结合的酸催化剂的一个优点是简单过滤可将其从反应混合物中移除。

[0109] 方法1可一般在约 -80°C 至约 80°C 的温度范围内发生,优选约 0°C 至约 40°C ,更优选约 10°C 至约 20°C 。如果需要的话,所述工艺可以在溶剂的存在下发生。适合的溶剂包括且不局限于,酯溶剂、酮溶剂、氯化溶剂、酰胺溶剂、或其组合。适合的溶液的实例包括且不局限于,乙酸乙酯、丙酮、甲基乙基酮、氯仿、二氯甲烷和N-甲基吡咯烷酮。

[0110] 然后典型地将所述反应物在同一反应容器中回流一小时。然后在 45°C 经13小时以上将臭氧重启并喷射至混合物。然后将所述混合物回流2小时以上。

[0111] 然后用硫酸镁干燥溶剂并过滤。通过短径分馏(short path distillation)来纯化产物以得到干净且淡黄色的液体。当所述醇为多元醇时,生产酯多元醇。适合的多元醇包括且不局限于甘油,三羟甲基丙烷,季戊四醇,丙二醇,或糖醇如山梨醇和其它醛糖类和酮糖类如葡萄糖和果糖。

[0112] 如图4所示,对于各双键方法1使用两摩尔臭氧,其增加生产成本。此外,第二摩尔臭氧的反应比需要二阶反应器的第一摩尔的更慢,且使得伯多元醇更容易氧化。方法1的酯多元醇典型地具有高酸值(AV),这需要通过锡催化的自酯化(self-esterification)来缓和。

[0113] 当易受氧化影响的伯多元醇用于方法1时,得到的产物可通过具有高羧酸含量而受损。例如,在羟基与反应位点之比低时,除了酯多元醇外可生成多元酸。为了缓和伯多元醇不需要的氧化,使用伯多元醇与反应基团的最低可能之比是有利的。然而,受损材料或多元醇可通过方法1转化为满足所需结构规格的软质泡沫体多元醇和硬质泡沫体多元醇,并

且还生产高性能泡沫体产物。这是母料法的一个方面的实例,在该实例中具有低HV的原料多元醇(starting polyol)或甚至多元酸可通过额外的伯多元醇的酯交换如所期望地那样转化从而得到适合于各种用途的较高HV材料。

[0114] 在强氧化剂如臭氧的存在下使用溶剂将需要额外的安全控制。溶剂的使用需要有效捕集并将导致回收或较高成本。中间物缩醛的不完全转化将导致进行氧化和水解不稳定的产物多元醇,这在润滑剂应用中是不推荐的。目前,方法1生产具有有限范围的多元醇分子量的酯多元醇。使用碱水冲洗的酸中和工艺可增溶低分子量多元醇,导致产量大幅度减少,伴随着离析(isolation)和生产成本升高。

[0115] 表A中,所述原材料为具有1.10的羟基/反应位点比的LRB52781-107-5(“107”)。

[0116] 所述原材料(52781-107-5)的特征在于羟基值(HV)为14.4和酸值(AV)为27.6。为了参考,硬质泡沫体多元醇原材料称作多元酸107。

[0117] 在多元酸107的酯化和酯交换之后的目标产物是羟基值(HV)为354的硬质泡沫体多元醇和羟基值(HV)为61的软质泡沫体多元醇,其相当于方法2中的硬质泡沫体多元醇17和软质泡沫体多元醇18。在多元酸107的酯化和酯交换之后使用方法1形成的产物是羟基值(HV)为300的硬质泡沫体多元醇和羟基值(HV)为15.8的软质泡沫体多元醇。得到的羟基值(HV)的两个值比期望的低大约40-50HV单位。这是因为方法1中用于酯交换的甘油均保持水分的事实。甘油的另一个缺点是当以低分子量多元醇为目标时,甘油进行了大量的氧化。

[0118] 这些结果总结在表A中。

[0119]

通过将母料法应用到方法1的酯多元醇而得到的硬质和软质泡沫体酯多元醇					
	原材料	硬质泡沫体	多元醇	软质泡沫体	多元醇
		目标	得到的多元醇	目标	得到的多元醇
LRB	52781-107-5 “多元酸107”	52781-17-33	52921-5-22	52781-18-31	52921-4-24
HV	14.4	354	300	61	15.8
AV	27.6	0.9	0.0	0.8	0.0

[0120] 表A.方法1由多元酸52781-107-5得到的硬质和软质泡沫体多元醇应用于方法2的母料法

[0121] 方法2涉及从脂肪酸到产生臭氧酸的臭氧酸的最初生产,和随后这些臭氧酸与多元醇或多元醇混合物酯化以生产酯多元醇。方法2的评价开始于具有与从示例的棕榈原料的臭氧分解期望的臭氧酸类似的组成的虚拟臭氧酸(virtual ozone acids)的酯化。虚拟臭氧酸混合物易于以高产量与伯多元醇混合物酯化。

[0122] 特别地,模拟虚拟臭氧酸用于分级的PFAD和棕榈脂肪酸的臭氧分解,分级的PFAD和棕榈脂肪酸为用于方法2的适合的原材料的实例。使用氧化锡作为酯化催化剂,将相当于分级的PFAD原料的虚拟臭氧酸与单一伯多元醇或伯多元醇混合物酯化。羟基/羧基比从2.48的高值变化到1.10的低值。由这些原料中制备的酯多元醇典型地具有对于液压油应用

过高的粘性、结晶开始温度(crystallization onset temperatures, COTs)和250℃下的挥发百分比。然而,发现使用不同封端酸(capping acid)由分级的PFAD得到的特定酯多元醇的封端有利地导致粘性、COTs和挥发值降低,这与高体积液压油所需的那些相匹配。因此,制备一系列酯多元醇以满足液压油基础材料以及聚氨酯衍生的硬质泡沫体、软质泡沫体和涂料的需要。

[0123] 另外,由PFAD全部组分的臭氧分解期望的虚拟臭氧酸的酯化中,从1.85至1.10改变羟基/羧基比的同时,使用伯多元醇甘油、TMP和Me-PG制备一系列酯多元醇。已发现用TMP部分地替换甘油能提供性质提高的酯多元醇,特别与不存在用TMP部分地替换甘油制备的酯多元醇相比,相分离减少。

[0124] 图5为描述根据方法2的工艺步骤经由分级的脂肪酸烷基酯的氧化性臭氧分解生产酯多元醇的简化方框图。当进行水解时原料如棕榈油、油精或棕榈脂肪酸馏出物(PFAD)提供脂肪酸的来源。一般地,所述原料可通过蒸汽裂解(splitting)来水解以生成脂肪酸。然后所述脂肪酸和与水共沸的一元醇酯化以生产脂肪酸烷基酯。与水共沸的一元醇可与或者不与其它共沸溶剂一起使用。所述一元醇可选自甲醇、1-丁醇或其异构体,1-戊醇或其异构体,1-己醇或其异构体,1-庚醇或其异构体,1-辛醇或其异构体,1-壬醇或其异构体,1-癸醇或其异构体,1-十一烷醇或其异构体,1-十二烷醇或其异构体,1-十三烷醇或其异构体,1-十四烷醇或其异构体,十六烷醇或其异构体,或十八烷醇或其异构体。或者,所述脂肪酸烷基酯可由甘油三酯和一元醇之间的酯交换反应而产生。

[0125] 然后将所述脂肪酸烷基酯通过蒸馏而分级,其中饱和酯如棕榈酸酯和硬脂酸酯从混合物中去除或部分去除。之后,分级的脂肪酸烷基酯进行氧化性臭氧分解,其中所有有效双键(不饱和酸)将分解(break down)以生产包含大部分为饱和脂肪酸烷基酯混合物的臭氧酯混合物。氧化性臭氧分解可使用壬酸作为反应溶剂在接近环境温度下发生,以生产中间物臭氧化物。所述臭氧化物可注入在约100℃至110℃下操作的第二氧化装置,其中将通入氧气以生成臭氧酯混合物。具体地,臭氧酯混合物可包含壬二半酯(Azelaic hemiester);C₃、C₆和C₉的一元酸;以及棕榈酸烷基酯和硬脂酸烷基酯。

[0126] 随后,使臭氧酯混合物与伯多元醇进行酯交换以形成酯多元醇。所述伯多元醇可选自甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、乙二醇、葡萄糖醇果糖、葡萄糖、蔗糖、醛糖类、酮糖类、糖醇类、二糖类,或其组合。然而,如果臭氧酯中需要减少饱和酸(例如,棕榈酸和硬脂酸)含量,所述臭氧酯混合物可在氧化性臭氧分解之后分级。

[0127] 如表B所列,母料法用于将由方法2生产的软质泡沫体多元醇(52781-94-33)转化为硬质泡沫体多元醇(52781-101-28)。由该方法得到的所述硬质泡沫体多元醇101具有比期望的低大约40-50单位的羟基值(HV)。该条件还归于使用保持水分的甘油作为伯多元醇。

通过将母料法应用到方法2的酯多元醇而得到的硬质泡沫体酯多元醇			
		硬质泡沫体多元醇	
[0128]	起始材料	目标	得到的多元醇
LRB	52781-94-33	52781-17-33	52781-101-28
HV	56.2	354	316
AV	0.0	0.9	[[]]

[0129] 表B. 由软质泡沫体多元醇52781-94-33得到的方法2硬质和涂料多元醇

[0130] 如表B所示, 母料法用于将方法2的软质泡沫体多元醇(52781-94-33)转化为硬质泡沫体多元醇(52781-101-28)。所得到的硬质泡沫体(多元醇101)具有与从目标多元醇17(52781-17-33)得到泡沫体的那些相比的特性。特别地, HV从56.2升高至316。因此, 母料法也可成功地应用到方法2工艺。发现方法2中的酯化产量基本上定量至预测的值。分级的PFAD和棕榈脂肪酸适合用于方法2的原材料。因为臭氧化物粘度限制, 不能使用非分级的PFAD和棕榈脂肪酸。制备一系列酯多元醇以满足液压油基础材料、以及聚氨酯衍生的硬质和软质泡沫体以及涂料的需要。发现用TMP部分地替换甘油可提供相维持性提高的酯多元醇, 这在全部PFAD组成多元醇中是重要的。

[0131] 候选多元醇典型地具有对于液压油应用过高的粘性、结晶开始温度、和250°C下的挥发百分比。在源于分级的和非分级的PFAD的润滑剂类多元醇上与多达五个羧酸进行羧酸封端评价研究。发现从分级的PFAD得到的特定多元醇的封端有利地导致粘性、COTs和挥发值降低, 这与需要用于高体积液压油的那些相匹配。从全部组分PFAD(多元醇11R)得到的一种多元醇的酸封端研究示出在这些性质上的一些减少。然而, 得到的多元醇未最优化用于液压油应用的特性。

[0132] 基于这三个性能性质的评价, 最好封端酸为壬酸。壬酸也显著地增加衍生液压油的生物类含量百分比。

[0133] 本发明的这个实例中, 通过母料工艺(master batch process)得到的硬质泡沫体多元醇提供硬质泡沫体, 其性能与由目标硬质泡沫体酯多元醇得到的相当。

[0134] 方法2在臭氧水解步骤期间使用最小量的高沸点溶剂, 因此可燃性顾虑和成本最小化。酯化步骤不使用溶剂, 其不需要回收, 因此降低成本。方法2仅使用每双键一摩尔的臭氧。伯多元醇不暴露在臭氧中, 因此排除竞争性氧化反应。对于在润滑剂、泡沫体和涂料的应用已证实了宽范围的多元醇分子量和HV值。另外, 该方法不产生缩醛中间物, 因此相对于方法1的多元醇改进氧化性和水解稳定性, 其为润滑剂应用的主要优势。

[0135] 将方法2的多元醇酯应用母料法的缺点为氧化性臭氧水解步骤需要粘度相对低的液体进料。因此, 未分级的棕榈酸(PFAD)作为原料是不合格的。而且, PFAD包含单甘油酯和甘油二酯的重要馏出物, 可能与氧化性臭氧水解工艺不相容。另外, 氧化性臭氧水解步骤在丙二酸脱羧基导致大约2.5质量%损失的情况下进行。

[0136] 应用至方法3的多元醇的母料法

[0137] 方法3能使用宽种类的原料如全部组分或分级的PFAD、PKFAD、棕榈油及其衍生物(由于棕榈原料优异的溶解度)、1-丁醇,和方法3的工艺溶剂中的丁酯。当原料的价格不稳定时各种原料的选项提供使用较低成本的选项。另外,PFAD多元醇用作良好润滑剂的候选。在臭氧水解步骤中不存在伯多元醇,因此不存在不期望的竞争氧化。

[0138] 硫酸是优选的臭氧水解催化剂,其比其它催化剂酸便宜。固体离子交换树脂(Amberlyte IRA-67)用于中和酸催化剂,因此不需要冲洗,导致产物酯多元醇几乎定量的产量。固体锡催化剂用于酯交换步骤,通过过滤易于去除。所述锡催化剂可包含草酸锡或氧化锡催化剂。宽范围的产物多元醇已证实具有基本上相当于来自方法2的那些的性质。

[0139] 原料中每摩尔碳碳双键需要两摩尔臭氧。方法3还需要用于臭氧水解反应的二阶反应器。臭氧水解在溶剂中进行。

[0140] 如图6所示,本发明的方法3包括例如,使原料如植物油等和至少一第一摩尔臭氧在酸性催化剂和溶剂的存在下反应。具有至少一个碳碳双键的至少一种物质的任何适合的生物类或非生物类材料可表示原材料且可相互交换使用。所述具有至少一个碳碳双键的至少一种物质的生物类材料由 $RCH=CH$ 表示,其中R可表示不同大小的组分。上面的路线中,回流之后,得到的缩醛与至少一第二摩尔臭氧反应。

[0141] 根据特定方面,如图6所示,所述方法3进一步包括使原料和至少一第一摩尔臭氧和至少一第二摩尔臭氧反应,并进一步包括在添加第二摩尔臭氧之前,回流缩醛。W02007027223中记载的常规方法和本发明之间的差别之一是仅在W02007027223中添加第二摩尔臭氧之后进行回流。

[0142] 另外,如图6的上面的路线所示,根据本发明的方法3包括在添加所述第二摩尔臭氧之前,通过共沸蒸馏回流和移除水。

[0143] 如图6所示,在添加第二摩尔臭氧之前回流:(1)移动醛/缩醛平衡至缩醛侧,(2)用一元醇(例如,1-丁醇)部分酯化所有的羧酸官能团,和(3)通过排除水将丁氧基氢化过氧化物(示于下面路线的另外一半反应途径)转化至丁酯。

[0144] 特别地,在添加第二摩尔臭氧之前的回流的步骤可进一步包括用于从由共沸蒸馏得到的冷凝馏出物中分离水的手段、装置、方法和/或技术。本发明中的共沸蒸馏可包含分离通过蒸馏的共沸组合物。例如,共沸蒸馏可包含添加其它成分以生产多相的(即,生产两个不相溶的液相,如水和冷凝馏出物)新低沸点共沸混合物的技术。

[0145] 例如,在添加第二摩尔臭氧之前的回流的步骤包括且不局限于,使用Barrett或Dean-Stark装置以从由共沸蒸馏得到的冷凝馏出物中分离水。更特别地,本发明中在所有的双键已被臭氧消耗之后进行回流。

[0146] 根据本发明的方法3可在至少一种适合的溶剂的存在下进行。例如,可使用通过参考引入此处的W02007027223所记载的适合的溶剂。

[0147] 根据特定方面,根据本发明的方法3中,所述一元醇可在至少一种与水(也称作辅助溶剂)共沸的溶剂的存在下使用。特别地,所述方法包括至少第一摩尔臭氧和第二摩尔臭氧的添加,且进一步包括在添加所述第二摩尔臭氧之前,在至少一种与水共沸的溶剂的存在下回流。

[0148] 特别地,所述一元醇可为水溶性低级醇,其与水以任何比例易混合且可在所述辅

助溶剂的存在下使用。本发明此处定义水溶性低级醇为具有少于四个碳原子的一元醇。水溶性低级醇的实例包括且不局限于,1-丙醇、2-丙醇、乙醇和甲醇。

[0149] 特别地,所述与水共沸的溶剂选自乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸甲酯、异丁酸乙酯、乙酸丁酯、丁酸丁酯、异丁酸异丁酯,或其混合物。

[0150] 优选地,与水共沸产生共沸蒸馏组合物的溶剂具有相对高的水组分。另外,优选冷凝后水基本上不溶于溶剂/水共沸组合物。这些组合的性质(combined properties)允许例如,当使用简单设备如Barrett或Dean Stark装置时,通过回流反应混合物和从冷凝物的溶液中分离水来有效地去除最初臭氧突破(breakthrough)后存在的水。臭氧突破相当于所有有效的碳双键的氧化。

[0151] 根据本发明的方面,观察到第一臭氧突破(例如,完成所有双键的消耗后)之后进行回流,具体目的是从反应混合物中去除水以移动醛+一元醇以形成非循环的缩醛+水的平衡偏向缩醛一侧。因此,方法3不同于常规方法,因为当在溶剂的存在下使用一元醇,添加臭氧直到最初臭氧突破且完成所有双键的消耗。因此,添加第二摩尔臭氧,通过与一元醇反应以将任何存在的缩醛转化为酯官能团。然而,在一元醇的情况下第二摩尔臭氧的吸收不充分,因为在常规方法中,由第一摩尔臭氧的吸收生成的醛官能团只有小比例转化为无环缩醛官能团。

[0152] 表C和表D记载从所述方法3得到的硬质泡沫体、涂料和润滑剂类多元醇的性质具有与目标多元醇中观察的那些相当的性能性质。使用方法3的源于多元醇5的硬质泡沫体类似于由目标多元醇17得到的泡沫体。而且,源于多元醇4的软质泡沫体具有类似于从多元醇18得到的那些的性质,但具有显著较高的回弹性(resilience)。

[0153]

样品 多元醇方法一 Jeffol SG 360 参考标准 (HV 300)	由分级的 PFAD 多元醇得到的硬质泡沫体的性质										
	无	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1
52781-17-33 (HV 354)	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0	0
52781-101-28 (HV 316)	0	0	0	100	0	0	0	0	0	0	0
52781-55-33 (HV 322)	0	0	0	0	0	100	80	0	0	0	0
52921-5-22 (HV 300)	0	0	0	0	0	0	0	0	100	80	0
52781-73-29 (HV 300)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
甘油	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	100
% 巴特尔多元醇	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
异氰酸酯指数	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
上升时间, 秒	125	120	85	135	71	110	80	126	105	105	115
无上升密度, pcf	2.20	2.40	2.30	2.27	2.04	2.20	2.15	2.20	2.30	2.17	
评论	1200 时 轻微收缩	1200 时 明显收缩	1200 时 未收缩	1200 时 轻微收缩	1200 时 未收缩	1200 时 未收缩	1200 时 未收缩	1200 时 未收缩	1200 时 未收缩	1200 时 未收缩	1200 时 未收缩
抗压强度 @ 产量, psi	26.7±2.0	52.8±4.8	36.5±2.6	28.1±1.8	21.4±0.3	28.0±3.9	22.6±6.1	29.3±2.1	29.7±4.1	30.9±2.5	
压缩应力 @ 产量, psi	5.1±0.1	5.8±1.6	5.2±0.9	4.8±0.5	4.9±0.3	4.8±0.2	5.0±0.2	5.3±0.2	6.3±2.6	4.7±0.3	
来源	标准石油多元醇	通过方法 2 制备的吕标多元醇	由硫酸泡沫多元醇 52781-94-33 制备	由丁基酯交换	由“多元醇” 52781-107-5 醇化 / 酯交换	最初的水抽提之后的“修复的”方法 1 的硬质泡沫体多元醇					

表 C. 从分级的 PFAD 多元醇得到的硬质泡沫体的性质

[0154]

	硬质泡沫体多元醇		涂料多元醇		润滑剂类多元醇	
	目标	得到的多元醇	目标	得到的多元醇	目标	得到的多元醇
LRB	52781-17-33	52781-95-33	52781-22-28	52781-113-24	52781-111-26	52921-1-23
HV	354	392	231	268.8	52.4	56.9
AV	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

表 D. 使用方法 3 由分级的 PFAD 丁酯制备的硬质泡沫体、涂料和润滑剂类多元醇

[0155] 应用于通过修复多元醇生产的酯多元醇的母料法

[0156] 与方法1的多元醇相比,方法2的酯多元醇已转化为高性能的硬质泡沫体和缓和性能的软质泡沫体,并作为用于头接头(head-to-head)的目标。源于分级的PFAD的方法2的多元醇52781-17-33转化至高品质硬质泡沫体,因此作为用于通过应用于方法1的母料法而制备的目标。

[0157] 使用2.5的羟基/羧基比制备方法2的酯多元醇,并引入山梨醇和甘油来提供交联和Me-PG来提供抗相分离性。

[0158] 除了分级的PFAD用山梨醇(需要用来提供溶剂溶解度)预酯化和使用2.5的羟基/羧基比外,通过引入相同的试剂进行该酯多元醇的方法1版本的制备。使用硫酸进行臭氧水解,并在臭氧水解之后进行水性碱冲洗以去除硫酸。然而,观察到相对低的产量且NMR分析显示冲洗程序明显地已去除了很大一部分原料甘油和Me-PG。

[0159] 因此,使用“缺失”的甘油和Me-PG的量进行酯交换以得到“修复”的多元醇52781-73-29(多元醇73)。该多元醇的羟基值(HV)为360,其与目标多元醇17羟基值(HV)(354)相比是非常有利的。更重要地,当多元醇73转化为硬质泡沫体时,其组合的性质显示出完全类似于由多元醇17得到的硬质泡沫体。表C示出由这两种酯多元醇以及由其它酯多元醇得到的硬质泡沫体的性能数据。这些结果提供了该酯交换法可用于“修复”有缺陷的酯多元醇并改进其性质的证据。

[0160] 表E比较了原材料和使用方法1、2、3和所述改性方法(修复有缺陷的酯多元醇)由所述母料得到的产物多元醇。

[0161]

方法	多元醇编号 (原料)	羟基值 (HV ₁)	多元醇编号 (产物)	羟基值 (HV _t)	增长百分比 (%)
1	No. 107	14.4	No. 5	300	90.8%
1	No. 107	14.4	No. 4	15.8	4.64%
2	No. 94-33	56.2	No. 101	316	69.8%
2					
2			No. 32-30	207	
3	No. 17	354	No. 95	392	5.09%
3	No. 22	231	No. 113	268.8	7.56%
3	No. 57或111		No. 1	56.9	
Mod. 1	No. 17	354	No. 73	360	

[0162] 表E:由将所述母料方法应用至方法1、2、3和所述改性方法的产物而得到的酯多元醇之间的对比表

[0163] 参考引文列表:

[0164] 1.Yeong等,美国预授权公布No.2005/0112267

[0165] 2.Robiah等,“Preparation and Characterization of Trimethylolpropane Esters from Palm Kernel Oil Methyl Esters”

[0166] 3.Robiah等,马来西亚专利No1.140833

[0167] 4.WO2007027223

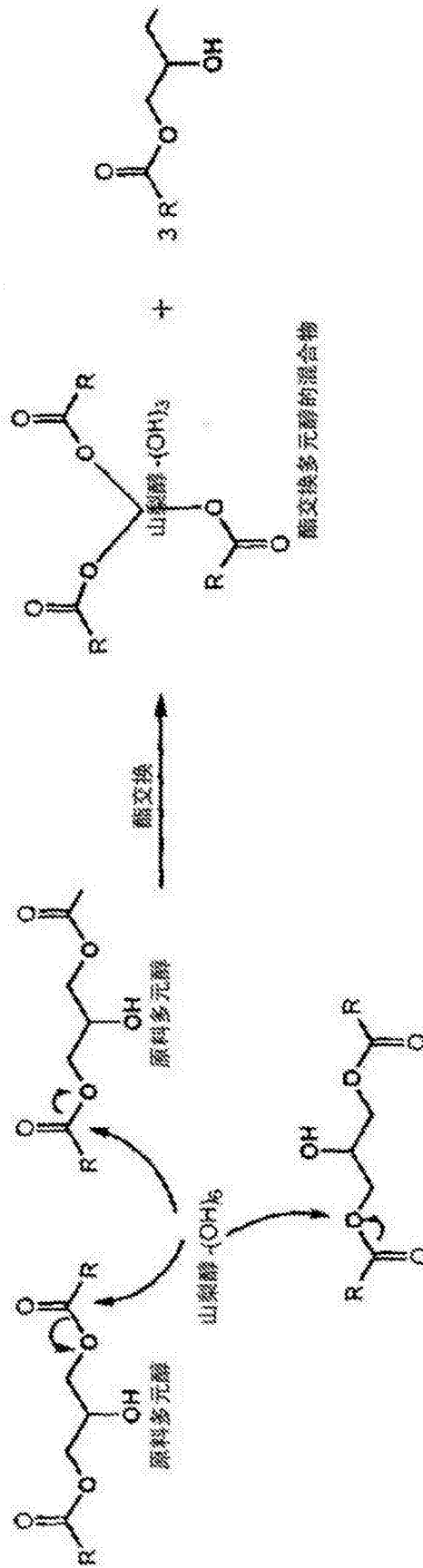


图1

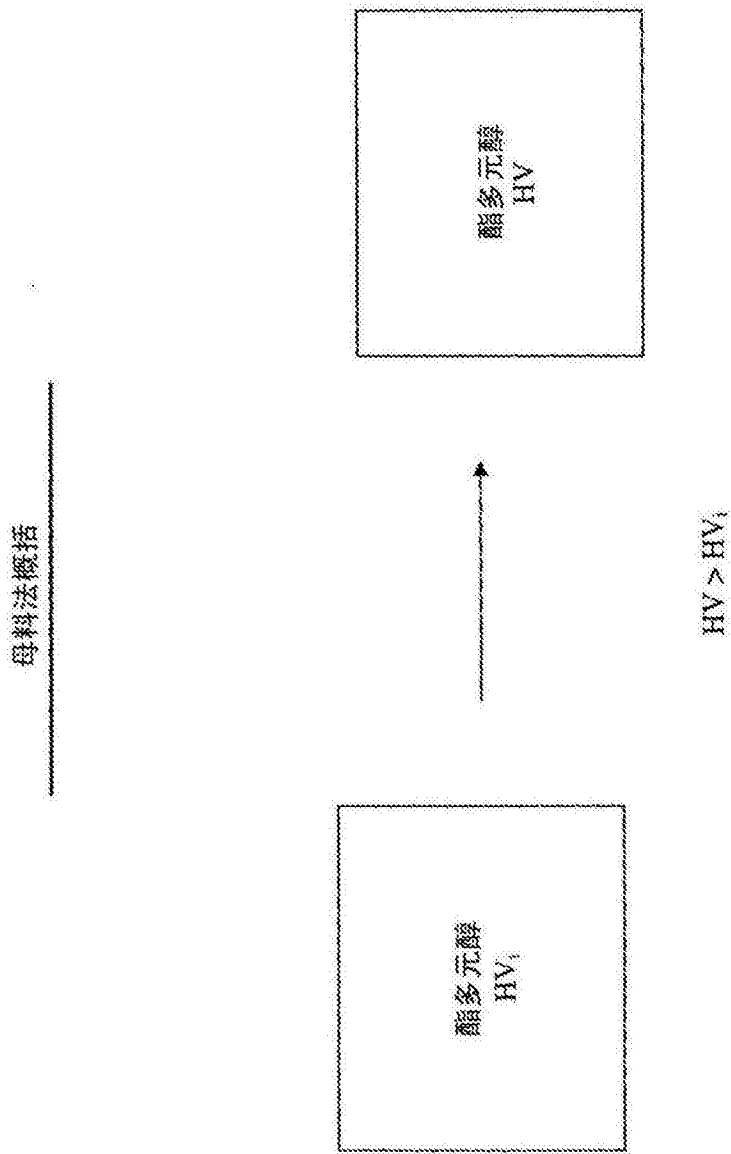


图2

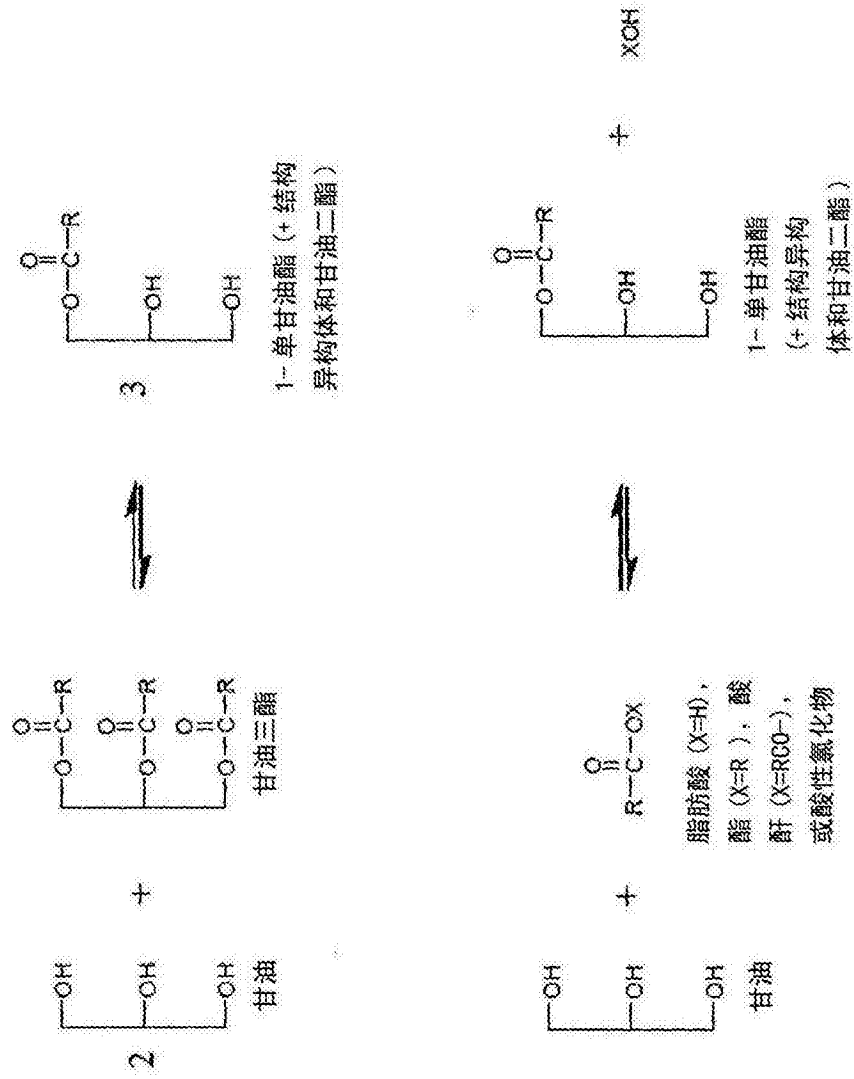
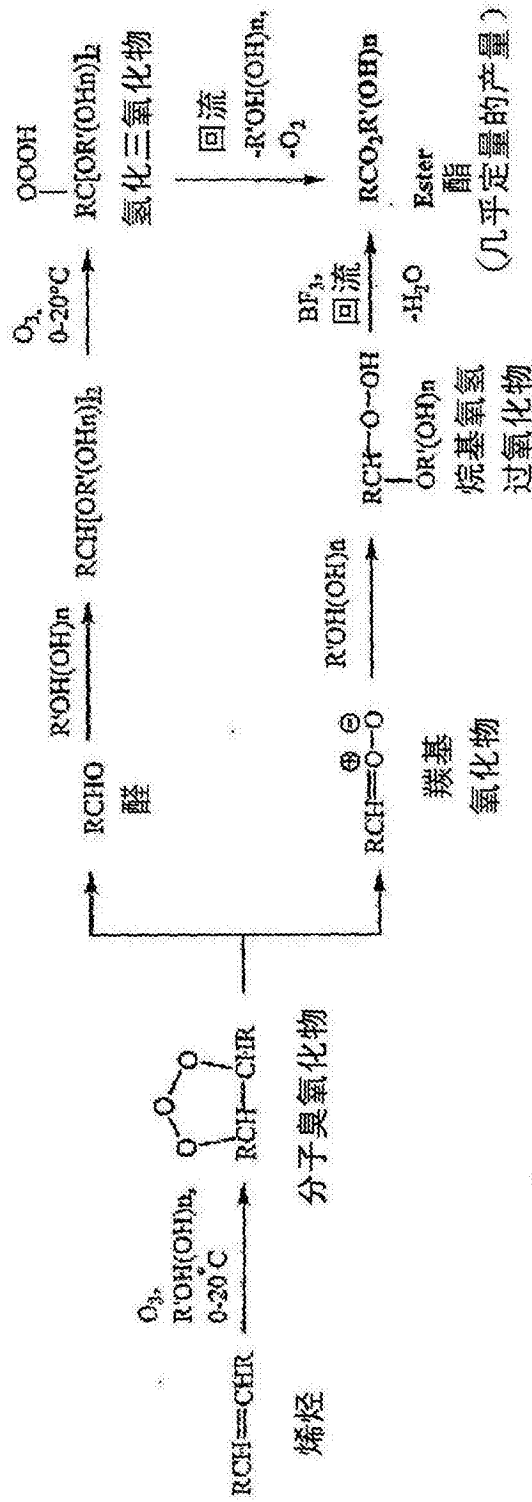


图3甘油的预酯化

方法 1



备注：上面的途径中醛与 R'OH(OH)_n 的反应中 BF₃ 典型地用作催化剂。终产物典型地为酯多元醇，RCO₂R'(OH)_n

图4

方法 2

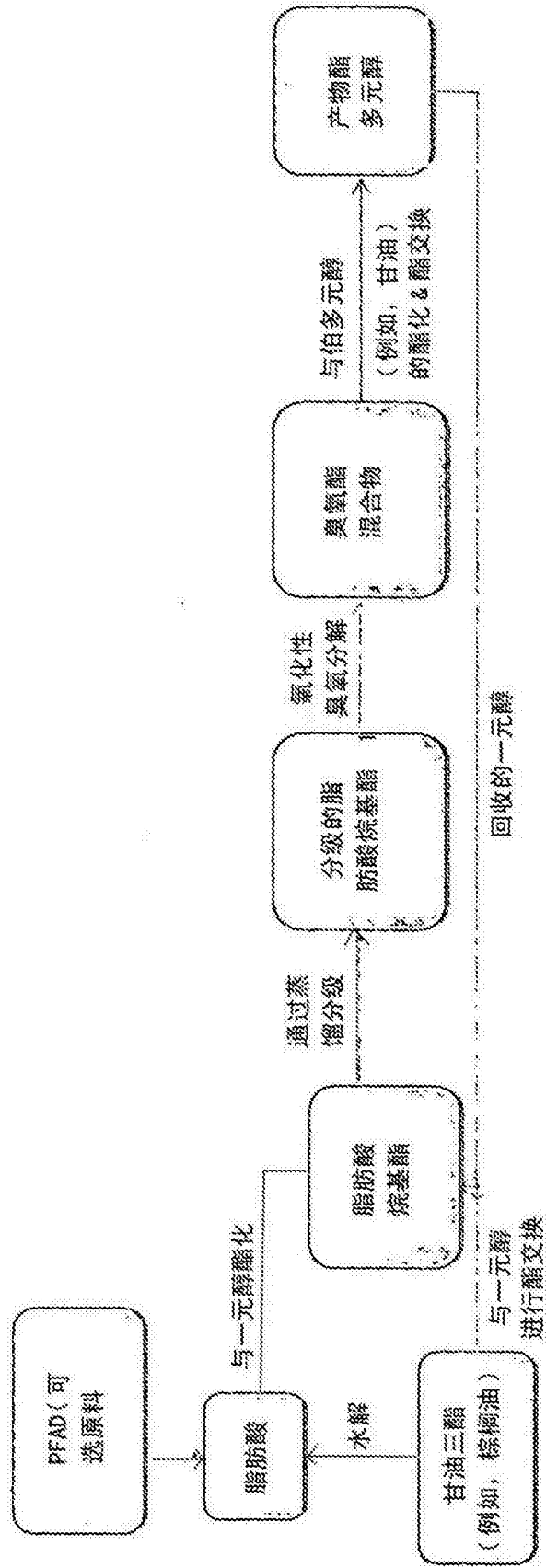


图5

方法 3

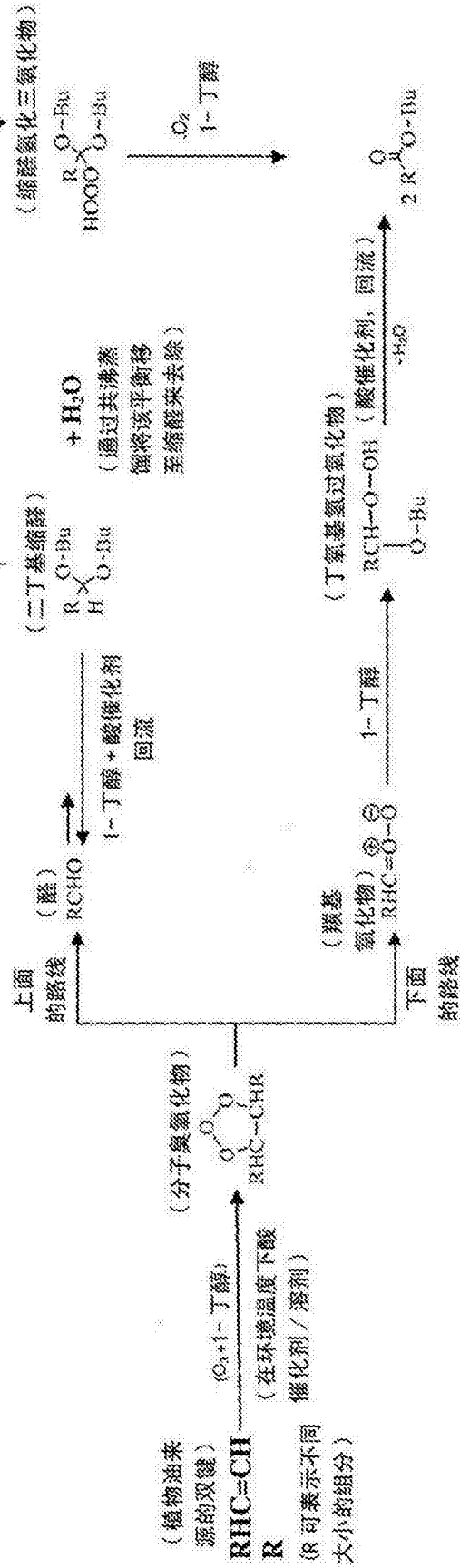


图6