

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 64/34

C08G 64/18

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99811778.1

[43]公开日 2001年11月14日

[11]公开号 CN 1322220A

[22]申请日 1999.8.9 [21]申请号 99811778.1

[30]优先权

[32]1998.8.20 [33]US [31]09/137,919

[86]国际申请 PCT/EP99/05763 1999.8.9

[87]国际公布 WO00/14141 英 2000.3.16

[85]进入国家阶段日期 2001.4.5

[71]申请人 阿克佐诺贝尔公司

地址 荷兰阿纳姆

[72]发明人 K-S·金 S·达沙弗斯基

C·B·彼得森

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 刘金辉

权利要求书1页 说明书6页 附图页数0页

[54]发明名称 二氧化碳和氧化烯的单羧酸终止的聚合物

[57]摘要

一种可用作表面活性剂的聚合物组合物,其通过氧化烯(如氧化乙 烯)、二氧化碳和单羧酸链终止剂(如含有脂肪烷基的单羧酸链终止剂)的反应而形成。

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

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

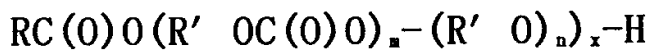
1. 一种聚合物组合物，通过氧化烯、二氧化碳和单羧酸链终止剂的反应形成。

2. 如权利要求 1 所述的组合物，其中链终止剂含有脂肪烷基。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的组合物，其中氧化烯为氧化乙烯。

4. 如权利要求 1—3 中任一项所述的组合物，其中氧化烯为氧化乙烯且链终止剂为在其烷基中含约 8 至约 18 个碳原子的单羧酸。

5. 一种聚合物组合物，具有如下结构：



其中 R 为含约 8 至约 18 个碳原子的脂肪烷基，各 R' 独立地为含 2—4 个碳原子的亚烷基，其中 m 和 n 为 1 至约 30，x 为约 1 至约 30，且 m 与 n 之比为约 5：95 至约 60：40。

6. 如权利要求 5 所述的组合物，其中多于 50%，优选基本上所有的 R' 基团含两个碳原子。

7. 如权利要求 5 所述的组合物，其中多于 50%，优选基本上所有的 R' 基团含三个碳原子。

8. 如权利要求 6 所述的组合物，其中 R 为含约 8 至约 18 个碳原子的脂肪烷基且 m 与 n 之比为约 5：95 至约 60：40。

9. 如权利要求 7 所述的组合物，其中 R 为含约 8 至约 18 个碳原子的脂肪烷基且 m 与 n 之比为约 5：95 至约 60：40。

说 明 书

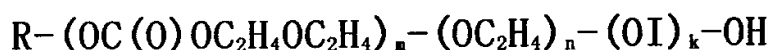
二氧化碳和氧化烯的单羧酸终止的聚合物

发明背景

现有技术描述了很多由二氧化碳和氧化烯的反应形成的聚合物体系。

在授予 H. C. Stevens 的美国专利 3, 248, 415 中, 教导了高分子量聚碳酸酯可以由二氧化碳和 1, 2-环氧化物形成。这些聚碳酸酯如第 1 栏第 42—46 行教导用羟基终止。

更近的授予 R. F. Harris 的美国专利 4, 745, 162 描述了表面活性剂的合成, 其为具有酸端基的聚(碳酸亚烷基酯)多元醇。这些化合物为醇终止的物质且具有如下通式



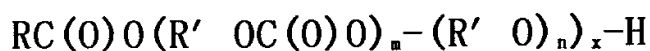
其中 R 为烷基, 如脂肪烷基, 且其中 m 可以为约 1—约 40, n 可以为约 0—200, k 可以为约 0—约 8。部分 I 为来自二醇或多元醇的未取代或取代残基。通过醇终止的物质与二元酸反应得到酸官能的聚(碳酸亚烷基酯)多元醇。

发明概述

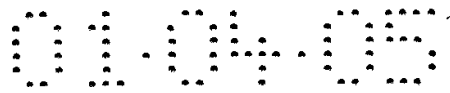
本发明涉及由氧化烯、二氧化碳和单羧酸链终止剂的反应形成的聚合物组合物。

本发明优选实施方案的描述

本发明依赖于二氧化碳、氧化烯(优选氧化乙烯)和单羧酸链终止剂的反应在优选的实施方案中产生下式的终产物:



其中 R 为烷基, 优选含有约 8—约 18 个碳原子的脂肪烷基, 其中各 R' 独立地为含 2—4 个, 优选 2 或 3 个碳原子的亚烷基, 其中各 m 和 n 为 1—约 30, 且其中 x 为约 1—约 30。这些组合物的分子量为约 500—约 4, 000。在这些组合物中碳酸酯(“m”)与醚键(“n”)的总比率为



约 5 : 95 至约 60 : 40 且脂肪酸与羟基的端基比为约 15 : 85 至约 40 : 60。应注意 m 和 n 的值对于各单元 x 可变化。若未以其他方式提及, 则本文本中给出的 m 和 n 的值为所有 m 和 n 个基团的数均值。

本发明的产物可以使用现有技术已知常用于生产二氧化碳/氧化烯聚合物组合物的技术来形成。在本发明组合物的制备中可以使用宽范围的催化剂。已发现有用的众知催化剂是锌盐, 如戊二酸锌。还可以使用下列额外物质作为该反应的催化剂: 碱(土)金属碳酸盐, 如钠、钾和/或钙的碳酸盐; 碱(土)金属氢氧化物, 如钠、钾和/或钙的氢氧化物; 或叔胺, 如 N -烷基吗啉中的一种或多种。还可以使用碱金属和/或碱土金属的锡酸盐, 如三水合锡酸钠和三水合锡酸钾。催化剂可以约 0.5% 至约 15% 的量使用, 基于用于该反应中的氧化烯重量。

用于本发明的合适氧化烯试剂包括环氧化物如氧化乙烯、氧化丙烯和 1,2-氧化丁烯。若需要, 可以使用氧化烯混合物和/或氧化烯的组成可以在工艺过程中改变。若使用 2 种或更多种氧化烯, 则各 R' 的值可随工艺条件而改变。优选仅使用一种氧化烯。

合适的单官能羧酸链终止剂包括 C_2 — C_{20} 烷基羧酸。优选使用 C_8 — C_{18} 烷基羧酸, 如月桂酸、硬脂酸和油酸。然而也可以使用其他羧酸。待用于本发明方法中的酸可以呈混合物形式, 例如可从天然源得到。

用于进行该反应的优选溶剂为二氯甲烷, 但可以将其他溶剂用于该聚合反应。若需要, 可以不使用溶剂。

在进行该反应时, 将氧化烯、链终止剂、催化剂、溶剂(若使用)和二氧化碳加入设计成耐高压的反应容器中。将该反应容器密封, 升温至约 60°C 至约 150°C , 优选约 110 — 130°C 。在与二氧化碳反应的过程中将压力维持为约 7 至约 60 barg, 优选约 10—25 barg。

本发明组合物可用作表面活性剂。

优选链终止剂具有疏水基团(如脂肪烷基), 而该低聚物结构的其余部分为亲水性的(且是潜在可生物降解的), 因为存在来自二氧化碳试剂的部分。

本发明由下列实施例说明。

实施例 1

本实施例说明用于聚合反应以生产本发明产物的催化剂的制备。

将 50g 戊二酸在 200ml 甲醇中的溶液缓慢加入 25g 氧化锌在 175ml 甲醇中的搅拌淤浆中。该酸加完后，维持搅拌，将混合物加热到 60℃ 并保持 4 小时。过滤分离固体，用 250ml 甲醇洗涤两次并在 60℃ 下真空干燥 12 小时。

实施例 2

本实施例说明使用实施例 1 所制备的催化剂生产本发明产物的聚合反应。

在装备有搅拌器、热电偶、气体导入口和排气口的 1 升高压釜中进行聚合。通用聚合程序如下：首先将 10.2g 戊二酸锌和链终止剂—月桂酸 (2.5g) 加入高压釜中，将其密封并用少量氮气流在 95℃ 下吹扫密封的高压釜 4 小时。然后向该系统加入 300ml 二氯甲烷溶剂和 100g 氧化乙烯并用 7.1 巴 CO₂ 加压。然后将高压釜加热到 120℃ 的所需反应温度。向高压釜中加入额外的 CO₂ 直至压力为 18.5—32.1 巴，并不关闭 CO₂ 气体进料以维持压力。

反应结束后，将反应器冷却至室温，并释放压力。为了在打开高压釜之前蒸除氧化乙烯，将其再次加热到 60℃，使排气管连接涤气塔开口。下一实施例中的表 1 说明使用的反应条件。

实施例 3

本实施例说明使用的回收和提纯程序。

如下处理含二氯甲烷的聚合物和齐聚物：首先，若需要的话再次加入二氯甲烷至约 300ml。使用分液漏斗进行两次 3.7% 重量 HCl 的洗涤而除去催化剂。另外用水洗涤两次，用 0.1M NaOH 洗涤两次并最后用水洗涤两次。然后将聚合物分成两部分：甲醇可溶部分和甲醇不溶部分。这通过在搅拌下将二氯甲烷溶液缓慢加入甲醇中完成。除去甲醇不溶部分并在真空烘箱中干燥。在本实施例中，甲醇可溶部分是唯一需要的产物且通过蒸发溶剂而分离。聚合条件和甲醇可溶产物的表征数据列于下表 1 中：

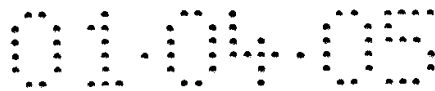


表 1: 聚合条件和甲醇可溶产物特性

操作 #	条件				产物			
	LA g	时间 Hr	温度 ℃	压力 巴	甲醇可溶物 g	LA/OH	MW g/mol	结构 m:n
1	2.5	18	123	19	51.1	16/84	1100	13:87
2	5.0	18	119	18.4	31.1	39/61	400	8:92
3	1.25	18.5	120	19	40.8	14/86	900	13:87
4	5	18	120	25	34.9	37/63	600	13:87
5	5	18	120	32.1	32.3	40/60	700	15:85

注: 所有操作使用 10.2g 戊二酸锌催化剂

MW 和 m:n 比: 由 NMR 测定

结构: 碳酸酯 (m) 和醚 (n) 键之比

LA: 月桂酸

LA/OH: 由 NMR 测定的端基之比

实施例 4

本实施例说明在前一实施例中形成的甲醇可溶产物的表面性能。

由 Fisher Autotensionmat 表面张力分析仪测量表面张力。样品的临界胶束浓度 (CMC) 与表面张力一起示于表 2 中。低 CMC 和低表面张力的产物说明它们具有良好的表面性能:

表 2: CO₂ 齐聚物的表面性能

操作 #	表面性能	
	CMC, g/100ml	表面张力 @ 0.1%重量, mN/m
1	0.025	33.3
2	0.014	28.8
3	0.028	31.4
4	0.023	32.5
5	0.025	31.2

实施例 5

将实施例 2 和 3 的通用聚合和产物回收程序用于本实施例。

在本实施例中, 所有聚合在 60—95℃ 的较低温度下进行且得到甲醇可溶产物和甲醇不溶性高聚物。表 3 和 4 说明聚合条件和产物特性。

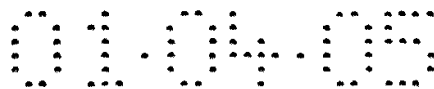


表 3: 聚合条件和甲醇可溶产物特性

操作 #	条件			产物产量		甲醇可溶产物		
	时间	温度	压力	甲醇不溶物	甲醇可溶物	η_{inh}	MW	结构
	小时	℃	巴	克	克	ml/g	g/mol	m : n
6	4	85	25	16.5	7.8	0.41	1400	17 : 83
7	6	95	14.3	31.1	12.1	0.20	900	45 : 55
8	4	60	57.1	7.9	3.4	0.092	1000	80 : 20
9	4	85	25	49.3	6.4	0.305	2100	28 : 72
10	4	85	25	36.1	5.8	0.12	900	55 : 45

注: 操作 4: 比例: 催化剂/链终止剂=10g/1g

MW: 由 NMR 测定

结构: 碳酸酯 (m) 与醚 (n) 键之比

表 4: CO₂ 齐聚物的表面性能

操作 #	表面性能	
	CMC, g/100ml	π , mN/m
6	0.01	44
7	0.002	42
9	0.01	42
10	0.005	48

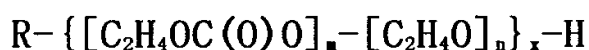
注: $\pi = \gamma_{\text{溶剂}} - \gamma_{\text{溶液}}$ 。对水而言, 使用 72mN/m 的 $\gamma_{\text{溶剂}}$ 。对于 $\gamma_{\text{溶液}}$, 使用浓度高于 CMC 的值的平均。

实施例 6

下表说明根据 OECD 的试验指南 (Ecotoxicology and Environmental Safety, 24, 319-327 (1992)) 由密封瓶试验测试的碳酸亚烷基酯齐聚物各自的生物降解百分数:

#	样品			生物降解 (%)				
	m/n	R/OH	Mn	0 天	7 天	14 天	21 天	28 天
6	14/86	23/77	2,400	0	3	20	40	52
4	28/72	57/43	2,100	0	15	40	47	57
7	43/53	53/47	1,400	0	20	38	55	63
5	55/45	52/48	900	0	45	67	72	78

样品的结构式如下:



其中 $R=CH_3(CH_2)_{10}C(O)O-$; $m=1-5$; $n=1-25$; 和 $x=1-30$ 。

结果表明所有测试的碳酸亚烷基酯齐聚物是可生物降解的。

对比例 6

该实施例用于提供本发明和含于授予 R. F. Harris 的美国专利 4,745,162 实施例 1 和 2 中的某些公开内容之间的对比。

将碳酸亚乙酯 (33.2g, 0.38mol)、正十二烷醇 (5.96g, 0.037mol) 和三水合锡酸钠催化剂 (0.38g) 加入装备有搅拌器、冷凝器、热电偶的三颈烧瓶中并将所得反应混合物维持在氮气氛下, 同时加热到 160℃ 并保持 21 小时。反应之后, 通过将产物与丙酮 (100ml) 和 4g CELATOM FW-60 过滤剂一起搅拌 3 小时, 然后过滤并除去溶剂而除去催化剂。产物的产量为 20.7g。

NMR 分析表明产物具有如下特性: 碳酸酯: 醚键之比: 36:64; 十二烷基: OH 的端基之比: 42:58; 分子量: 600g/mol; 表面张力: 36.2mN/m; 以及 CMC: 0.016g/100ml。

前述实施例仅用于说明本发明的某些实施方案且因此不应认为限制本发明。所要求保护的范同如下列权利要求书所述。