〔19〕中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1072189A

〔12〕发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92110067.1

[51] Int.Cl[5]

C08G 63/16

〔43〕 公开日 1993 年 5 月 19 日

[22]申请日 92.8.26

[30]优先权

[32]91.8.27 [33]US [31]750,672

[71]申请人 陶氏化学公司

地址 美国密执安州

[72]发明人 P·C·鲁尼

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 侯天军

C08G 63/85

说明书页数: 17 附图页数:

[54]发明名称 用锡催化剂制备聚酯

[57]摘要

在有锡催化剂组合物的情况下由含二羟基的化合物和二羧酸或酐或其低级烷基酯制备聚酯，该组合物包括(1)至少一种有机锡羧酸盐，(2)或者是(a)至少一种有机锡氧化物，或者是(b)至少一种有机锡酸，或者是(c)一种(a)和(b)的混合物。

用本方法制得的聚酯可用于涂料，粘合剂，纤维以及模塑用途。

权　利　要　求　书

1．端羟基或端羧基聚酯的一种制备方法，该方法是使一种含二羟基的化合物同一种含二羧基的化合物或酐或其低级烷基酯，以及任选的一种三官能或多官能含羟基或羧基的化合物或酐或其低级烷基酯，在有锡催化剂的情况下进行反应，其特征在于，反应是在一种具有协同作用的催化剂组合物作反应催化剂的情况下进行的，该组合物包括（1）至少一种有机锡羧酸盐，（2）或者是（a）至少一种有机锡氧化物，或者是（b）至少一种有机锡酸，或者是（c）一种（a）和（b）的混合物。

2．权利要求1的方法，其中，

（i）反应温度为150℃－270℃；

（ii）含二羟基的化合物是一种脂族，环脂族或芳族的含羟基的化合物；

（iii）二羧酸是一种脂族，环脂族或芳族的含羧基的化合物或酐或其低级烷基酯。

3．权利要求1的方法，其中，

（i）反应温度为180℃－250℃；

（ii）含二羟基的化合物是新戊二醇，乙二醇，环已烷二甲醇或它们的任何混合物；

（iii）二羧酸是对苯二甲酸，间苯二甲酸，己二酸或它们的任何混合物。

4．权利要求1，2或3任何一项的方法，其中

（ｉ）有机锡羧酸盐是二丁基锡二乙酸盐，二丁基锡二月桂酸盐或辛酸亚锡；

（ii）有机锡氧化物是二丁基锡氧化物，二甲基锡氧化物或二辛基锡氧化物；

（iii ）有机锡酸是丁基锡酸。

说　　明　　书

用锡催化剂制备聚酯

本发明涉及一种在有锡催化剂制品的情况下制备聚酯的方法。

众所周知，包括有机锡氧化物，氢氧化物，醇盐和羧酸盐在内的有机锡组合物是制备聚酯树脂和含聚酯的组合物的有效催化剂。下列专利公开了锡催化剂在聚酯酯化中的用途，它们是美国专利2，720，507（Caldwell）；美国专利3，162，616（Dombrow 等）；美国专利3，345，339（Allison 等）；美国专利3，716，523（Cook），以及美国专利4，554，334（Jackson，Jr．等）。有机锡催化剂缩短了完成反应所需的时间。美国专利4，970，288（Larkin等）讨论了无毒有机锡酯化催化剂在聚酯生产中制备无毒组合物的用途。

聚酯是通过二元酸或多元酸同二元醇或多元醇缩合而形成一系列酯键制得。可以任选采用一种三官能或多官能醇或酸的官能支化剂来提高聚酯或由它生成的含聚酯的材料的性能。也可以任选采用诸如苯甲酸或硬脂酸之类的单官能单体来调节分子量。

理论上，每当量的酸使用一当量的多元醇。但是，端羟基的聚酯是用过量的多元醇制得。而端羧基的聚酯则是用过量的酸制得。当按照两阶段或多阶段反应制备端羧基聚酯时，通常在第一阶段使用过量的多元醇，然后在第二阶段使这种端羟基的聚酯同过量的酸或酐反应。以上专利所公开的两阶段合成的优点在于，可以制得色

泽优异的聚酯和／或可以用比一阶段反应短的时间制备聚酯。

酯还可以采用酯交换反应制取。在采用酯交换方法时，借助一系列酯交换反应长成聚酯的长链，反应中二元醇取代酯生成乙二醇酯。所包括的是两种酯之间生成两种新酯的反应，还包括所涉及的酯组分是多元醇和多元酸情况的酯交换反应。

正如以上专利所述，聚酯是通过加热缩合混合物制得，温度至少为１７０℃，直到２７５℃或更高的温度，以保持混合物处于流态。反应压力可高于常压，直到２０ｐｓｉｇ（每平方英寸磅表压）或更高的压力，或在常压下进行反应，或在１５毫米Ｈｇ柱（或更低）的真空下进行反应。酯化反应可在有合适的溶剂诸如甲苯或二甲苯的情况下进行。反应器中可导入氮气，氩气，氦气或其它合适的气体以排除其中的空气，并有助于脱除水，低沸点醇，或它们的混合物。聚酯还可以用上面专利所公开的合适的反应性单体诸如苯乙烯或二乙烯基苯稀释。

所希望的是得到一种制备聚酯的方法，它的反应时间较短，所得的聚酯性能改善如色值较低，副产物较少。

本发明涉及一种端羟基或端羧基聚酯的改进方法，该方法是使一种含二羟基的化合物同一种含二羧基的化合物或酐或其低级烷基酯，以及任选一种三官能或多官能含羟基或羧基的化合物或酐或其低级烷基酯，在有锡催化剂的情况下进行反应；其中改进之处在于，反应是在有以下催化剂组合物的情况下进行，该组合物包括（１）至少一种有机锡羧酸盐，（２）或者是（ａ）至少一种有机锡氧化物，或（ｂ）至少一种有机锡酸，或者是（ｃ）一种（ａ）

和（ｂ）的混合物。

本发明方法提供一种比使用催化剂单独任何一种组分更快的反应和／或提供一种在选自色泽，生成副产物等一项或多项性能上得到改进的聚酯产物。

本发明方法可以在通常用于制备聚酯树脂的温度，１５０℃－２７０℃下进行，以１７０℃－２７０℃为佳，又以１８０℃－２５０℃为更佳。反应进行的时间要足以使反应达到所要求的完全程度。对端羟基聚酯来说，当反应混合物羟值低于１５０，通常便认为反应已完全，优选的羟值低于１００，又以低于８０为更佳。对端羧基聚酯来说，当反应混合物酸值低于１００，通常便认为反应已完全，优选的酸值低于９０，又以低于７０为更佳。

温度低于１５０℃，反应一般进行太慢，从而不适合于工业上的要求。

温度高于２７０℃，聚酯会变色和／或形成副产物诸如可产生醚类。

反应适宜于在７００毫米Ｈｇ－１５００毫米Ｈｇ柱的压力下进行。反应温度和压力要加以平衡，从而使水或反应的低沸点醇尽可能快地被脱除，同时又要保持不从反应中蒸出低沸点反应物，通常是二元醇。在减压下完成该反应一般是有益的，通常压力低于１００毫米Ｈｇ柱，以低于５０毫米Ｈｇ柱为佳，又以低于１０毫米Ｈｇ柱为更佳。

在工业规模要达到低于１０毫米Ｈｇ柱的压力一般是困难的。

压力高于１５００毫米Ｈｇ柱，则大大降低了从反应中脱除水或低沸点醇的速度。

反应温度和压力的平衡要使得反应生成的水或低沸点醇（取决于原料是酸还是其低级烷基酯）尽可能快被脱除，同时又要保持不蒸出任何低沸点反应物。

要达到反应所要求的程度所需要的时间取决于很多因素，诸如加热和冷却能力，反应容器的大小，具体的反应物和催化剂。一般说来，实验室规模2升以下的反应，通常不到１２小时完成，以低于１０小时为佳，又以低于8小时为更佳。

可以预料，工业规模所使用的大多数工业生产反应器，基本完成反应的时间低于３６小时，以低于３０小时为佳，又以低于２４小时为更佳。

有机锡盐

本发明可以采用的合适的有机锡羧酸盐包括如下所示的那些羧酸盐，它们是R－Sn（O_2 CR′），
R_2 Sn（O_2 R′）$_2$ ，R_2Sn（O_2 CR′），R－Sn（O_2 CR′）$_3$ 或R－Sn（O_2 CR′）$_2$ Y等；式中各R可以相同或不同，R可以是含１－２０个碳原子（以１－ １２个为佳，又以１－8个为更佳）的烷基，或芳基，烷芳基，或含６－１４个碳原子的环烷基。R基可以是饱和或不饱和基，可以未被取代或用以下这类基团取代如烷基，芳基或含１－２０个碳原子的环烷基，卤素（优选是氯或溴），－NO_2 ；Y是卤素，优选是氯或溴。这

类有机锡羧酸盐包括以下化合物（但不受此所限　　制），它们是醋酸亚锡，月桂酸亚锡，辛酸亚锡，油酸亚锡，草酸亚锡，二苄基锡二乙酸盐，二苄基锡二硬脂酸盐，二丁基甲氧基锡乙酸盐，二丁基锡二乙酸盐，二丁基锡二月桂酸盐，二丁基锡马来酸盐，二月桂基锡二乙酸盐，二辛基锡二乙酸盐，二辛基锡二月桂酸盐，二苯基锡二乙酸盐，甲基锡三月桂酸盐，甲基锡三（2－乙基己酸盐），丁基锡三乙酸盐，丁基锡三月桂酸盐，丁基锡三（2－乙基己酸盐），或它们的任何混合物。这类有机锡羧酸盐中特别适用的例子有二丁基锡二醋酸盐，二丁基锡二月桂酸盐，辛酸亚　锡，二辛基锡二月桂酸盐或它们的任何混合物。

有机锡氧化物

本发明可以采用的合适的有机锡氧化物包括如式R_2SnO所示的那些氧化物，式中R　的定义同上。这类有机锡氧化物包括以下化合物（但不受此所限制），它们是双（甲酯基乙基）锡氧化物，二烯丙基锡氧化物，二苄基锡氧化物，二丁基锡氧化物，二环己基锡氧化物，二月桂基锡氧化物，二甲基锡氧化物，二（1－萘基锡）氧化物，二辛基锡氧化物，二苯基锡氧化物，二乙烯基锡氧化物，或它们的任何混合物。特别适用的有机锡氧化物包括如二丁基锡氧化物，二甲基锡氧化物或它们的任何混合物。

有机锡酸

本发明可以采用的合适的有机锡酸包括如分子式R-SnOOH 或其

相应的酐（RSnO）$_2$ O所示的那些化合物，其中R的定义同上。这类有机锡酸或其酐包括如下化合物（但不受此所限制），它们是苯基锡酸，氯代苄基锡酸，1－十二烷基锡酸，甲基锡酸，1－萘基锡酸，丁基锡酸，辛基锡酸，它们的酐，或其任何混合物。特别适用的有机锡酸或酐包括如丁基锡酸，甲基锡酸，或它们的任何混合物。

催化剂浓度

本发明的锡催化剂用量，其总用量占反应重量的0.001－约3%，以0.01－1.0%为佳，又以0.05－0.2%为更佳。

有机锡羧酸盐催化剂（组分1）的用量占催化剂总量的0.01－99.99摩尔%，以0.01－60摩尔%为佳，又以0.01－30摩尔%为更佳；有机锡氧化物和／或有机锡酸催化剂（组分2）的用量占催化剂总量的0.01－99.99摩尔%，以50－99.99摩尔%为佳，又以70－99.99摩尔%为更佳。

二醇化合物

本发明可以适用的二醇化合物（每分子含两个羟基）包括如饱和或不饱和的脂族、环脂族或芳族二醇。这些二醇每分子可含2－20个碳原子，以2－12个碳原子为佳，又以2－8个碳原子为更佳。这类二醇可包括以下化合物（但不受此所限制），它们是乙

二醇，丙二醇，1，4－丁二醇，1，3－丁二醇，1，2－丁二醇，戊二醇，已二醇，庚二醇，新戊二醇，壬二醇，癸二醇，2，2，4－三甲基－1．3－戊二醇，二甘醇，一缩二丙二醇，环已烷二甲醇，2－甲基－1，3－丙二醇或它们的任何混合物。这类二醇中特别合适的包括如新戊二醇，乙二醇，环已烷二甲醇或它们的任何混合物。

有机二羧酸，酐和酯

本发明可以适用的有机二羧酸包括如含2－20个碳原子的脂族，环脂族或芳族二羧酸。这些二羧酸可以是饱和或不饱和的酸。适用的还有它们的酐。这类二羧酸或酐包括以下这些化合物（但不受此限制），它们是已二酸，对苯二甲酸，草酸，丁二酸，癸二酸，富马酸，壬二酸，辛二酸，邻苯二甲酸，间苯二甲酸，六氢邻苯二甲酸，丁二酸酐，邻苯二甲酸酐或它们的任何混合物。特别适用的这类酸或酐包括如对苯二甲酸，间苯二甲酸，已二酸或它们的任何混合物。

适用的还有上述的任何二羧酸的C_1－C_4低级烷基酯。特别适用的这类酯包括如已二酸，对苯二甲酸，草酸，丁二酸，癸二酸，富马酸，壬二酸，辛二酸，邻苯二甲酸，间苯二甲酸，六氢邻苯二甲酸，以上这类酸的甲基，乙基或丙基的单酯和二酯，或它们的任何混合物。

单官能反应剂

某些情况下，要求在反应中加入单官能化合物以调节分子量。适用的这类单官能反应剂包括如苯甲酸，叔丁基苯甲酸，苯基苯甲酸，硬脂酸，叔丁基苯酚，苄醇或它们的任何混合物。

如果使用这些单官能化合物的话，其用量占反应总重量的0．01－10%（重量），以1－8%（重量）为佳，又以2－5%（重量）为更佳。

多官能反应剂

某些情况下，要求在被制备的聚酯中加入链支化剂。为此，往反应混合物中加入三官能或多官能反应剂。这种反应剂可以是含羟基或酸或酐官能团的任何一种。本发明特别可以适用的三或多官能反应剂包括如1，2，4－苯三酸酐，三羟甲基丙烷，丙三醇，三羟乙基丙烷，季戊四醇或它们的任何混合物。

这些多官能化合物的用量占反应物总重量的0．01－10%（重量），以0．1－7%（重量）为佳，又以0．1－5%（重量）为更佳。

反应溶剂

需要的话，本发明的制备聚酯的方法可在有合适溶剂的情况下进行，其例子有芳烃，醚，砜，氯代芳烃，环丁砜，亚砜，或它们的任何混合物。特别适用的这类溶剂包括如甲苯，二甲苯，二苯醚，二甲基环丁砜或它们的任何混合物。

溶剂的用量可占反应物重量的40－95%（重量），以45

－９０％（重量）为佳，又以５０－９０％（重量）为更佳。

用本发明方法制得的聚酯可用于涂料，粘合剂，纤维，以及模塑用途。

以下的实施例是本发明的举例说明。

实施例１－１７

装置

在一个２升烧瓶中实施这些实施例，该烧瓶装有加热套，搅拌器，温度计，氮气入口（最初固定在５毫升／分），并连有一根内装不锈钢丝的油加热柱子（保持在１００℃）。该柱子同一个装有冷凝器的Dean-Stark分子器相连，以收集水份。

聚酯按以下的两个工序或阶段制备：

阶段１－端羟基聚酯的制备

在烧瓶中装入以下物料：

对苯二甲酸	８６７．３克（５．１摩尔）
新戊二醇	５７０．０克（５．５摩尔）
三羟甲基丙烷	１０．７克（０．１摩尔）
锡催化剂	共４．７６毫摩尔

加热混合物到１８０℃，在该温度保持３０分钟。再升温到２００℃共３０分钟，然后升温到２２０℃共２小时，再升到２３０℃共１小时，最后升温到２５０℃。用Ｉ．Ｃ．Ｉ（帝国化学工业）锥板粘度计定期测量酸值和粘度来监控反应。当粘度达５０泊（１７５℃），酸值达１４，树脂呈透明状，第一阶段反应完成。在该阶段计算得到的聚酯的羟值为５８。

阶段2－端羧基聚酯的制备

在含有第一阶段反应产物的反应器里加入：

间苯二甲酸　　126.6克（0.8摩尔）

加入间苯二甲酸一小时之后，氮气流速被提高到10毫升／分。45分钟后，流速又提高到20毫升／分，直至最终酸值达38，最终粘度达190泊（175℃），此时，将树脂倒入铝箔盘。这些实施例中所有树脂的APHA（美国公共卫生协会）色值，用树脂在四氢呋喃中的10%（重量）溶液测得为≤20。

结果示于表1。

表 1

实施例号	催化剂	到达第一阶段的时间（分）	到达最终酸值的时间（分）
1 *	丁基锡酸	415	635
2 *	二甲基锡氧化物	400	630
3 *	二丁基锡氧化物	475	655
4	二辛基锡氧化物	475	670
5 *	二丁基锡二乙酸盐	500	>635
6 *	二丁基锡二月桂酸盐	470	695
7 *	辛酸亚锡	>690	≫690
8 *	丁基氯代锡二氢氧化物	425	670
9 *	丁基氯代锡二氢氧化物/二丁基锡二月桂酸盐[c]	450	720
10	丁基锡酸/二丁基锡二乙酸盐[c]	420[a]	600
11	丁基锡酸/二丁基锡二月桂酸盐[c]	360	495
12	丁基锡酸/辛酸亚锡[c]	455[b]	590
13	二丁基锡氧化物/二丁基锡二乙酸盐[c]	450	620
14	二丁基锡氧化物/二丁基锡二月桂酸盐[c]	415	615
15	二丁基锡氧化物/辛酸亚锡[c]	410	575
16	二甲基锡氧化物/二丁基锡二月桂酸盐[c]	420[b]	600
17	二辛基锡氧化物/二丁基锡二月桂酸盐[c]	420	550

表1的附注

（＊）不是本发明的实施例。

（a）不快于单个催化剂，但是，在一个不同的催化剂摩尔比时，反应快于单个催化剂（见实施例18）。

（b）在第一阶段不快于单个催化剂，但象上面那样，一个不同的催化剂比会快于单个的催化剂。

（c）摩尔比为50／50。

实施例18

采用丁基锡酸／二丁基锡二乙酸盐不同的摩尔比，完全按照上面的方法制备实施例10（上面）制得的聚酯。当如实施例10那样采用等摩尔量的这两种催化剂时，完成第一阶段反应的时间（420分）不快于单独用丁基锡酸的时间（415分）。在该实施例18中，使用0.80克丁基锡酸（3.83毫摩尔）和0.32克二丁基锡二乙酸盐（0.91毫摩尔）。完成第一阶段的时间是360分钟，达到最终的酸值38的时间是525分钟。最终树脂的APHA色值为10。该实施例证实，在基本上等摩尔的浓度（单个催化剂为4.76毫摩尔，混合催化剂为4.74毫摩尔）下，同只用一种催化剂相比较，显出两种催化剂的协同作用。另外，该实施例还证实，对特定的聚酯反应来说，催化剂混合物的等摩尔浓度不一定是最佳条件。

实施例19－24

采用二丁基锡氧化物（DBTO）和／或二丁基锡二乙酸盐（DBTDA）不同摩尔比的催化剂按照两阶段方法制备酸值较高的聚酯。所有反应中所用的锡催化剂量共4.76毫摩尔。

装置

在一个2升烧瓶中实施这些实施例，该烧瓶装有加热套，搅拌器，温度计，氮气入口（最初固定在5毫升／分），并连有一根内装不锈钢丝的油加热柱子（保持在100℃）。该柱子同一个装有冷凝器的Dean-Stark分水器相连，以收集水份。

聚酯按以下的两个工序或阶段制备：

阶段1　端羟基聚酯的制备

在烧瓶中装入以下物料：

对苯二甲酸	441.6克（2.7摩尔）
新戊二醇	454.1克（4.4摩尔）
己二酸	156.0克（1.1摩尔）
锡催化剂	共4.76毫摩尔

加热混合物到180℃，在该温度保持30分钟。再升温到200℃共30分钟，然后升温到220℃共2小时，再升到230℃共1小时，最后升温到240℃。用I.C.I锥板粘度计定期测量酸值和粘度来监控反应。当粘度达10泊（175℃），酸值为10，树脂呈透明状，第一阶段反应完成。在该阶段计算得到的聚酯的羟值为87。

阶段2一端羧基聚酯的制备

往反应器里添加：

间苯二甲酸　　239.9克（1.4摩尔）

加入间苯二甲酸一小时之后，氮气流速被提高到10毫升／分。在合成时间共490分钟之后，此时记录最终的酸值和粘度，将树脂倒入铝箔盘。结果表明，到第一阶段末了的合成时间，同单个的催化剂DBTO或DBTDA相比，混合锡催化剂较短，而且在490分钟全部合成时间时最终的酸值也较低。结果示于表2。

表　2

实施例号	催化剂	摩尔比	到第一阶段的时间（分）	最终的酸值
19*	DBTO[a]	—	400	128
20*	DBTDA[b]	—	390	98
21	DBTO/DBTDA	0.13	370	90
22	DBTO/DBTDA	0.25	355	88
23	DBTO/DBTDA	0.50	370	89
24	DBTO/DBTDA	0.94	340	87

*　不是本发明的实施例

a　DBTO是二丁基锡氧化物

b　DBTDA是二丁基锡二乙酸盐

实施例25－27

按一步法制备端羧基聚酯

装置

在一个2升烧瓶中实施下面的实施例，该烧瓶装有加热套，搅拌器，温度计，氮气入口（最初固定在5毫升／分），并连有一根内装不锈钢丝的油加热柱子（保持在100℃）。该柱子同一个装有冷凝器的Dean-Stark分水器相连，以收集水份。

按一步法制备端羧基聚酯。所有反应均使用总量8.03毫摩尔的催化剂。当采用两种催化剂时，各催化剂使用等摩尔用量，共计8.03毫摩尔。

在烧瓶中装入以下物料：

对苯二甲酸	762.6克（4.6摩尔）
新戊二醇	607.0克（5.8摩尔）
1，4－环已烷二羧酸	225.0克（1.3摩尔）
1，2，4－苯三酸酐	16.1克（0.1摩尔）
锡催化剂	共计8.03毫摩尔

加热混合物到180℃，在该温度保持30分钟。再升温到200℃共30分钟，然后升温到220℃共1.5小时，再升到230℃共1小时，升到240℃共1.5小时，最后升温到250℃。当反应时间到达405分钟，各反应的氮气流速被提高到10毫升／分。在反应时间总计为405分钟和465分钟时测定树脂的酸值（AN）和粘度（用 ICI锥板粘度计150℃时的值）。结果示于下面表Ⅲ。

表 3

实施例号	催化剂	405分钟时的酸值	405分钟时的粘度	465分钟时的酸值	465分钟时的粘度
25 *	二丁基锡氧化物	62	56	48	108
26 *	二辛基锡二月桂酸盐	59	62	45	128
27	二丁基锡氧化物／二辛基锡二月桂酸盐	51	72	39	144

* 不是本发明的实施例