

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 63/672

C08G 63/82



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99814698.6

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1131258C

[22] 申请日 1999. 10. 18 [21] 申请号 99814698. 6

[30] 优先权

[32] 1998. 10. 23 [33] NL [31] 1010385

[86] 国际申请 PCT/NL99/00647 1999. 10. 18

[87] 国际公布 WO00/24803 英 2000. 5. 4

[85] 进入国家阶段日期 2001. 6. 18

[71] 专利权人 DSM 有限公司

地址 荷兰海尔伦

[72] 发明人 G · I · V · 邦特

G · H · 韦雷莫伊斯布宁

K · 迪克斯特拉

J · M · M · 瓦尼尔

审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵 红

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 共聚多醚酯的制备

[57] 摘要

本发明涉及制备共聚多醚酯的方法, 所述共聚多醚酯包含硬聚酯链段和软链段, 其中所述硬聚酯链段的重复单元衍生自至少一个烷撑二醇和至少一个芳族二羧酸或其酯和所述软链段衍生自至少一个聚环氧烷二元醇, 所述方法包括在催化剂存在下熔融缩合至少一个芳族二羧酸和至少一个烷撑二醇和至少一个聚环氧烷二元醇的聚合, 所用的催化剂是基于钛和二价金属在单一化合物或多个化合物中的组合物, 其特征在于 Ti 与二价金属的摩尔比最多为 1.6, 优选最多 1.5。 本发明可极大地缩短熔融缩聚的时间或得到更高的共聚多醚酯的聚合度, 也可极大地缩短固相后缩合作用的时间。 所述方法对含有高含量软链段的共聚多醚酯和对含有基于聚环氧丙烷二元醇的软链段的共聚多醚酯特别有效。

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

1. 制备共聚多醚酯的方法，所述共聚多醚酯包括含有衍生自至少一种烷撑二醇和至少一种芳族二羧酸或其酯的重复单元的硬聚酯链段和衍生自至少一种聚环氧烷的二元醇的软链段，所述方法包括在基于钛和二价金属的单一化合物的组合物或含钛和二价金属的化合物的组合物的催化剂存在下，通过至少一种芳族二羧酸，至少一种烷撑二醇和至少一种基于环氧丙烷的聚环氧烷的二元醇的熔融缩聚的聚合作用，其特征在于，钛与二价金属的摩尔比最多为 1.6。
2. 根据权利要求 1 的制备共聚多醚酯的方法，其特征在于，钛与二价金属的摩尔比为 1.6-0.625。
3. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，钛与二价金属的摩尔比为 1.5-0.67。
4. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，钛与二价金属的摩尔比为 1.25-0.8。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其特征在于，所述二价金属是镁。
6. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法，其特征在于，所述钛和二价金属以两单独化合物的形式添加。
7. 根据权利要求 6 的方法，其特征在于，添加了四丁醇钛和乙酸镁。
8. 根据权利要求 1 的制备共聚多醚酯的方法，其特征在于，所述聚环氧烷的二元醇是聚环氧丙烷二醇。
9. 根据权利要求 8 的制备共聚多醚酯的方法，其特征在于，在所述聚环氧烷的二元醇中 C:O 的比例为 1.9 至 1.2。
10. 根据权利要求 8 的方法，其特征在于，在所述聚环氧烷的二元醇中 C:O 的比例为 1.5 至 1.2。
11. 根据权利要求 1、8、9 或 10 的方法，其特征在于，所述共聚

多醚酯中软链段的含量为基于共聚多醚酯计至少 30%重量。

12. 共聚多醚酯，所述共聚多醚酯可根据权利要求 1、8、9、10 或 11 的方法获得。

13. 薄膜，所述薄膜使用权利要求 12 的共聚多醚酯获得。

5 14. 制品，所述制品采用权利要求 12 的共聚多醚酯经过重复变形获得。

15. 产品，所述产品由权利要求 12 的共聚多醚酯在熔融时进行造型获得。

共聚多醚酯的制备

5 本发明涉及制备共聚多醚酯的改进方法，共聚多醚酯是热塑弹性
聚合物，它含有硬聚酯链段和软链段，其中所述硬聚酯链段的重复单
元衍生自至少一个烷撑二醇和至少一个芳族二羧酸或其酯，所述软链
段衍生自聚环氧烷二元醇。这种共聚多醚酯通常是通过在熔解状态
10 下结合至少一种烷撑二醇、至少一种芳族二羧酸或其酯和聚环氧烷二
醇的方法制备。如果是从芳族二羧酸酯(如对苯二酸乙酯)开始的，那
么首先发生酯交换反应，其中所述烷撑二醇和所述聚环氧烷二元醇夺
取了所述芳族二羧酸酯中甲基的位置，生成的甲醇在所述酯交换反应
条件下挥发分离出。如果以芳族二羧酸替换所述酯，则其与所述二元
醇直接发生酯化反应。接着，在与一般的酯交换或酯化作用不同的反
15 应条件下所述酯发生缩聚作用得到聚酯(此处特指共聚多醚酯)。随后
继续进行所述熔融缩聚作用，直到缩聚物达到预定的分子量。

在多数情况下，尤其是如果聚环氧烷二元醇是基于环氧丙烷时，
为了达到足够高的分子量所述缩聚作用必须为固相后缩合作用。至于
软共聚多醚酯，其缩聚作用同样比含有较少软链段的硬共聚多醚酯
20 慢。

已经证明在熔融缩合过程可以通过使用催化剂来缩短获得所需
分子量的所必需的时间。为此现已开发出不同的催化剂；在实际应用
中，钛络合物(四丁醇钛(TBT))已发现具有广阔的应用。

在 US-3,801,547 A 和 US-4,687,835 A 中除 TBT 的二价金属盐
25 外，具体使用乙酸镁和乙酸钙作为助催化剂。在上述的专利公布中，
还提及其它钛和镁组合物(如 $\text{Mg}[\text{HTi}(\text{OR}_6)]_2$ 其中 R=烷基)和其它从碱
土金属醇盐和钛酸酯获得的配位的钛酸盐。在该专利中没有给出使用
这些二价金属化合物和钛化合物的混合物的理由，钛和二价金属的摩

尔比一般为 2:1:

尽管存在上述催化剂混合物, 先有方法的水平需要花费一定的时间或如在 US 3,801,547-A 的实施例 2 中所描述的导致至多成为具有最低为 5.1g/10min 的熔体流动指数(MFI)的共聚多醚酯。只有很少量的加工技术能使用具有这么高 MFI 的聚醚酯。

通过使用链的支化, 如使用含有三或更高官能度的醇或酸(如三羟甲基丙烷或 1,2,4-苯三酸)同样能缩短达到某个分子量所需时间, 或能获得含低 MFI 的共聚多醚酯(参见 US-4,205,158-A)。然而, 所得的支化共聚多醚酯产物具有较差的弹性和抗疲劳性能, 这使得它们较不适用于如处于更极端的条件下的汽车波纹管的应用。

另一种能避免在制备软共聚多醚酯类型时反应速度低下的问题的方法包括用间苯二酸部分代替对苯二酸, 这样对于某个肖氏 D 硬度需要更低含量的聚环氧烷链段, 同时增加促进更高的缩聚速度的硬链段的含量。然而, 这个方法有缺陷, 即所述共聚多醚酯的熔点远低于相应的全部基于对苯二酸的共聚多醚酯的熔点, 然而其玻璃化转变温度较高。特别是在高温和极低温的应用(如引擎顶盖下面)中, 这些基于共聚多醚酯的间和对苯二酸证明是较不适合的。另外, 断裂伸长度较低。

因此本发明的目标是寻找一种能提供有利于提高缩聚速度并同时没有上述缺陷, 或只有非常小程度缺陷的方法。

本发明人已令人惊讶地发现, 当在催化剂组合物中选定钛与二价金属的比例远低于 2(与平常的相差较远), 如 1.6 或更低时, 达到指定粘度所需的缩聚时间显著缩短, 这证明没有固相后缩合作用而可能生产适合于注射模塑等应用的共聚多醚酯, 但链支化剂含量远低于如根据在 US-4,205,158-A 中描述的先有技术以熔融状态获得的共聚多醚酯, 或甚至根本没有支链剂。

根据本发明用于制备包括含有衍生自至少一种烷撑二醇和至少一种芳族二羧酸或其酯的重复单元的硬聚酯链段和衍生自聚环氧烷二

5 元醇的软链段的共聚多醚酯的方法，包括在基于钛和二价金属的单一化合物的组合物或含钛和二价金属的化合物的组合物的催化剂存在下，通过至少一种芳族二羧酸，至少一种烷撑二醇和至少一种聚环氧烷二元醇的熔融缩聚的聚合作用，其特征在于钛与二价金属的摩尔比最多为大约 1.6，优选最多为 1.5。

当钛与二价金属的摩尔比接近 1 时获得最好的结果。

10 在二价金属中，具体非常适合的有碱土金属，如镁、钡和钙，还有锌。优选镁。优选所述钛和所述二价金属结合在两个独立化合物中。在介绍中已经提到的化合物基本上适合用在本发明的方法中。然而，本发明不限于这些。

15 优选所述钛是以有机金属化合物的形式使用，如以钛醇盐(如 TBT)或钛酯的形式使用。优选所述二价金属以可溶于所述反应混合物中的化合物的形式，如以乙酸盐形式(优选乙酸镁)使用。催化剂在反应混合物中的浓度可在宽的范围内变化；一般而言，有用的活性范围在 0.01%(重量)-1%(重量)TBT 内，相对于所使用的对苯二酸或对苯二酸盐计算。优选所述含量为 0.03 至 0.3%(重量)TBT。低于 0.01%(重量)TBT 时一般可观察到没有效果，在含量高于 1%(重量)时，会得到不适合于固相后缩合的缩聚物。一般来说，基于聚环氧丁烷二醇或聚环氧乙烷二醇的共聚多醚酯的共聚反应比基于聚环氧丙烷二醇的共聚多醚酯的共聚反应需要更少量的催化剂就能够满足。对于所述较硬共聚多醚酯类型也一样，其中比较软类型同样需要施加较少量的催化剂。因此，
20 本发明的方法对制备软链段的含量为至少 30%重量的共聚多醚酯尤其有益。

25 可同时或任选分别将所述含钛化合物和所述含二价金属化合物加到缩聚作用中。如果使用芳族二羧酸的酯(如对苯二酸的二甲酯)，只在酯交换已经发生后加入所述含二价金属化合物有时是可取的。随后可在酯交换反应的初始阶段(已释放出甲醇)，将所述含钛化合物全部加入，或分为两个步骤，即在酯交换的开始和在缩聚的开始时加入。

30 制备共聚多醚酯的方法或者可在通常用于熔融缩聚的条件下实施，酯交换反应在高温下发生，一般首选在 150 至 260℃之间，在使

用对苯二甲酸二甲酯的情况下蒸出甲醇，随后在减压下继续进行缩聚作用。优选压力为 0.3 至 30kPa 之间，温度为 230 至 275℃。

所述缩聚作用在越低的压力下完成的时间越短。也可使用干燥的惰性气氛(如循环氮气)代替减压。应避免夹杂氧气。

5 如果需要，所述反应混合物可包含少量链支化剂，然而，根据本发明的方法具有比 US-4,205,258-A 所要求的低得多的浓度的优势，在本专利公开上提及的化合物可做为链支化剂，即含有至少三官能度的醇(如三羟甲基丙烷、季戊四醇和 1,1,4,4-四(羟甲基)环己烷)，含有至少三官能度的羧酸(如 1,2,4-苯三酸、1,3,5-苯三酸、1,1,2,2-乙烷四甲酸)
10 酸)，和含有至少三官能度的羟羧酸(如柠檬酸、3-羟基戊二酸和二羟基戊二酸)。优选官能度是 3 或 4。优选使用含有 3 或 4 官能度的羧酸，如 1,2,4-苯三酸或其酯和 1,2,4-苯三酸酐。优选所述链支化剂的含量小于 0.3 当量/100 摩尔二羧酸，更优选小于 0.2 当量/100 摩尔。

15 本发明的方法基本上适合于制备所有类型的共聚多醚酯，所述共聚多醚酯包括衍生自至少一种烷撑二醇和至少一种芳族二羧酸或其酯的重复单元的硬链段和衍生自至少一种聚环氧烷二元醇的软链段。

20 所述亚烷基一般含有 2-6 个碳原子，优选 2-4 个。优选烷撑二醇为乙二醇、丙二醇和丁二醇。聚环氧烷二元醇可使用如聚环氧丁烷二醇、聚环氧丙烷二醇和聚环氧乙烷二醇或它们的组合物，如以环氧乙烷封端的聚环氧丙烷二醇。本发明是非常有效的，当所述聚环氧烷二元醇是聚环氧丙烷二醇或以环氧乙烷封端的聚环氧丙烷二醇时尤为如此。在所述聚烷氧烷的二元醇中 C:O 的比例为 1.9 至 1.2，优选为 1.5 至 1.2。

25 适合用作芳族二羧酸的有对苯二酸、1,4-萘二甲酸、4,4'-联苯二甲酸。更详细地说，丁二醇或丙三醇与对苯二酸或萘二甲酸以及乙二醇与萘二甲酸和联苯二甲酸的混合物(摩尔比 6:4 - 4:6)用作具有高熔点的共聚多醚酯的硬链段是非常有效的。任选可以存在其它二羧酸(如间苯二酸)。然而，通常这些会降低熔点。

现在将通过以下实施例和对比实验对本发明进行说明。

所用原料:

- 芳族二羧酸

DMT = 对苯二甲酸二甲酯

- 烷撑二醇

5 BDO = 丁二醇

- 聚环氧烷二元醇

PL6200 = Pluronic PE6200[®] = 用环氧乙烷二醇封端的聚环氧丙烷, 购自德国 BASF.

环氧乙烷: 环氧丙烷 = 36: 64(%(重量))

10 THF 2000 = 分子量为 2000 的四氢呋喃

- 催化剂

TBT - 四丁醇钛

MgAc = 乙酸镁四水合物

- 稳定剂

15 - Irganox[®] 1330 得自 Ciba-Geigy, 瑞士链支化剂

TMP = 三羟甲基丙烷

D-TMP = 二-三羟甲基丙烷

TMA = 1,2,4-苯三酸

TME-TMA = 1,2,4-苯三酸三甲酯

20

实施例 I 和 II 和对比实验 A

往配备有搅拌器的玻璃反应器中将 250g 的 DMT、280g 的 BDO、334g 的 PL 6200、250mg 的 TBT、3g 的 Irganox[®] 1330 和可变量的 MgAc 和 TMP(见表 1)在连续搅拌下混合和加热至最高 220℃, 在 160-220℃

25 间发生酯交换反应并蒸出甲醇。随后将温度升高至 241℃并减低压力至 0.13kPa, 当所述搅拌器转速固定在 20rpm、扭矩达到 2.0Nm 时, 通过使用氮气慢慢填充反应器和通过加压的方式从反应器中通过阀门移去获得的缩聚物(透明的熔融物)来结束所述熔融反应, 在水浴中冷却

所述透明的聚合物缕(strand)并破碎为片状。将该缩聚物干燥后在减压至约 0.2kPa 下进行后缩合作用。每隔一段时间测量颗粒的相对粘度 η_{rel} (对 0.5g 颗粒在间甲酚中的溶液进行测量)。表 1 给出了达到相对粘度为 3.2 所需的时间。

5

表 1

	TBT [mg]	MgAc [mg]	TMP [% (重量)]*)	缩聚时间 [分钟]	后缩合时间 [小时]
对比实验 A	250	79	-	225	21
实施例 I	250	158	-	210	16
实施例 II	250	158	0.6	190	11

*)相对于 DMT

上表清楚地显示出对总缩聚时间，特别是后缩合时间的正面效果，其中 Ti: Mg 的摩尔比从 2: 1 减少到 1: 1 (对比实验和实施例 I 对比)。

10

有趣的是，还注意到尽管低的温度，所述熔融缩聚只要 3¹/₂ 小时可达到 2.7 的 η_{rel} 。此外还证明通过使用三元醇(TMP)可以减少聚合时间。

15

重复实施例 I，但现在继续所谓缩聚作用直到所述搅拌器扭矩不再增加。获得的缩聚物的 $\eta_{rel} = 3.2$; MFI = 1.2 gr/10 min.

实施例 III-X 和对比实验 B

20

使用与实施例 I 和 II 和对比实验 A 同样的原料。在装备有搅拌器的具有约 100 升的反应容器中混合 20.7kg DMT、14.7 kg BDO、27.6 kg PL 6200、250 g Irganox® 和可变量的 TBT 和 MgAc。在一些实验中还加入了 TMP 或 D-TMP。

所述酯交换反应在稍微比大气压低的压力下进行。所述缩聚作用在真空 ($P < 0.1\text{kPa}$) 242℃ 下进行。在所有的实验中，当所述搅拌器的扭

矩在每分钟 30 转的固定速度下达到 9.0Nm 时停止缩聚作用，将所述缩聚物在水浴中纺成缕并造粒。表 2 中显示了总的实验结果。

	TBT [ppm]*)	MgOAc [ppm]*)	Ti/Mg	缩聚时间 [min.]	备注
对比实验 B	1000	315	2: 1	310	
实施例 III	1000	630	1: 1	234	
实施例 IV	1000	788	1: 1.25	199	
实施例 V	1250	630	1.25: 1	216	
实施例 VI	1000	945	1: 1.5	217	
实施例 VII	1000	630	1: 1	212	247°C
实施例 IX	1000	630	1: 1	209	0.3%(重量) TMP
实施例 X	1000	630	1: 1	189	0.3%(重量) D-TMP

*)相对 DMT

5 从表 2 中对比实验 B 与实施例 III-VII 的比较显示的结果可清楚地看到较高的镁浓度对缩聚速度的影响。显然 Ti/Mg 最适宜的比例约为 1: 1.25。

10 还有，显然增加 Ti 浓度的效果小于同样增加 Mg 浓度的效果(实施例 V 与 IV 比较)。实施例 IX 和 X 显示了链支化剂对缩聚时间的影响效果只和改变 Ti/Mg 的比例从 1 到 1.25 所得的效果相似。

15 所得的颗粒以常规的方式在滚动干燥器中在 190°C 和 0.3kPa 下继续进行固相缩合作用是没有问题的。根据该方法所得的缩聚物颗粒($\eta_{rel}=2.2-2.3$)与从对比实验 B 得到的颗粒($\eta_{rel}=2.8$)比较节约了 25% 的时间。

实施例 XI 和对比实验 D

在实施例 I 的玻璃反应器中混合 349g 的 DMT、240g 的 BDO、237g 的 PL 6200、0.45g 的 TME-TMA 和可变量的 TBT 和 MgAc，如表

3 所示。

所述缩聚作用在 238℃ 下进行。和其它实施例描述的一样，在缩聚作用前，一半的 TBT 和 MgAc 没有加入。在转速为 20rpm，扭矩为 2.1Nm 下获得的缩聚物在 190℃、0.2kPa 及氮气氛围中进行固相后缩合反应。在一定的时间间隔测量在间甲酚中的相对粘度 η_{rel} 。

表 3

	TBT [mg]	MgOAc [mg]	Ti/Mg [摩尔比]	缩聚作用 [分钟]	备注
实施例 XI	500	500	1: 1.6	150	存 在 有 0.07%(重量) TME-TEA
对比实验 D	500	160	2: 1	230	

两个聚合产物 XI 和 D，固相后缩合作用产生以下结果：

XI

hrs/ η_{rel} = 0/2.37、4/3.04、8/3.3、16/4.3、24/4.6、40/5.3 和 48/5.6

在 230℃ 下 24、40 和 48 小时后的熔体流动指数 MFI 分别为 10、1.9 和 1.6 g/10min.，表明可获得适合应用所有加工技术的产品。

D: 0/2.40、4/2.98、8/3.2、16/4.1、24/4.2、40/4.4、48/4.4

15 实施例 XII 和对比实验 E 和 F

为了在平膜生产线的薄膜挤塑中使用，对比了三种工业规模生产的具有肖氏 D 硬度为 38 的基于 PBT 和环氧乙烷封端的聚环氧丙烷的共聚多醚酯。

20 共聚多醚酯 1: 工业产品，使用 US-4,205,158-A 的方法生产，来自美国 Dupont de Nemours 的 Hytrel® 4056。

共聚多醚酯 2: 来自 DSM 的 Arnitel 380®，使用 Ti:Mg = 2:1 的混合催化剂(TBT/MgAc)生产。

共聚多醚酯 3: 根据本发明的方法使用 Ti:Mg = 1:1(摩尔比)的混合催化剂(TBT/MgAc)生产的共聚多酯。组成如实施例 IX，但使用了

TME-TMA 而不是 TMP.

在通常的平膜生产线中以最高的速度(接近 100m/min.)生产具有 2.5m 宽的平膜模头薄膜。模头压力大约与所述三种共聚多醚酯的相同。

5 研究表明, 在这个最大速度稳定生产最薄的薄膜是可能的。另外, 目视评价所述薄膜的质量。

对于共聚多醚酯 1, 稳定生产最小厚度为 30 μ 是可能的。在更薄的厚度, 所述薄膜的宽度和收卷辊的位置发生变化。

另外, 可清楚地观察到凝胶的形成。

10 共聚多醚酯 2 产出透明没有凝胶的薄膜。获得的最薄薄膜的厚度为 25 μ m.

根据本发明的共聚多醚酯 3, 在最高的生产速度下仍能稳定地生产出薄膜厚度<10 μ m 的透明的薄膜。

15 实施例 XIII 和对比实验 G 和 H

测试了三种工业规模生产的具有肖氏 D 硬度为 38 的基于用环氧乙烷封端的聚环氧丙烷二醇的共聚多醚酯用于波纹管的吹塑的稳定性。

20 共聚多醚酯 4, 来自 DuPont de Nemours 的 Hytrel G®, 通过 US 4,205,158-A 的方法获得, 证明尽管经过进一步的固相后缩合作用, 但由于熔融粘度和强度太低, 因此不适合于通过吹塑方式加工。

共聚多醚酯 5, Arnitel PM® 380, 采用先有技术以 Ti:Mg =2:1(摩尔)的混合催化剂(TBT/MgAc)经过固相后缩合作用生产的共聚多醚酯。

25 证明共聚多醚酯 5 由于熔融粘度/强度太低无法用吹塑方式加工。

共聚多醚酯 6, 根据本发明通过固相后缩合共聚多醚酯 3 达到 1.5g/10min(在 240°C 和 2.16kg)的 MFI 获得。由共聚多醚酯 6 生产具有

很好的抗疲劳性能的波纹管中没有遇到任何困难。

实施例 XIV 和对比实验 I 和 J

在工业生产装置中，混合 459kg 的 DMT、320kg 的 BDO、780kg 的 p THF 2000、13kg 的基于 Irg 1330 和催化剂的热氧化稳定剂、615g 的 TBT 分别加 393、195 和 0 g 的 MgAc(XIV、I 和 J)。

在所述酯交换反应中蒸馏出甲醇后，升高温度至 246℃并在连续搅拌下继续缩聚直至搅拌器的搅拌功率为 13kw。随后将所述反应容器中所含物质在水浴中纺丝并破碎为颗粒。

所述三种不同共聚多醚酯的相对粘度证明为 3.43 ± 0.02 。

制备所述三种共聚多醚酯的缩聚时间为：实施例 XIV 121 分钟、对比实验 I 170 分钟和 J 234 分钟。

根据本发明的共聚多醚酯的颜色质量，比对比实验 I 和 J 获得的共聚多醚酯的颜色好得多。