[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07F 7/22
C08G 63/85

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97198648.7

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1102597C

[22] 申请日 1997.10.6 [21] 申请号 97198648.7

[30] 优先权

[32] 1996.10.9 [33] US [31] 60/027,932

[32] 1997.10.1 [33] US [31] 08/942,116

[86] 国际申请 PCT/US97/18100 1997.10.6

[87] 国际公布 WO98/15559 英 1998.4.16

[85] 进入国家阶段日期 1999.4.8

[71] 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 E·G·布鲁格尔

[56] 参考文献

US4014858 1977.03.29 C08G63/14

审查员 张铁东

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 魏金玺 钟守期

权利要求书 2 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 可溶单烷基锡酸催化剂及其在制备高分子量聚酯中的应用

[57] 摘要

在温度至少为 180℃的条件下，由单烷基锡酸和二元醇反应生产的可溶单烷基锡酸/二元醇液相催化剂及其在制备高分子量聚酯聚合物中的应用。

ISSN1008-4274

1. 可溶的单烷基锡酸催化剂，是将单烷基锡酸与式 I 的二元醇在温度至少 180℃的条件下一起加热所形成的

$$HO-R-OH \qquad (I)$$

式中 R 选自 C_2－C_{50}烷基，环烷基，芳基和它们的组合，藉此单烷基锡酸选择性地与二元醇反应，而产生单烷基锡酸/二元醇液相。

2. 权利要求 1 的可溶性的单烷基锡酸催化剂，其中单烷基锡酸和二元醇一起加热到 200°～210℃范围的温度。

3. 从低分子量反应产物制备高分子量的聚酯聚合物的方法，此反应产物是从一种或多种单，二或三羧酸和一种或多种烷基二元醇或芳基二元醇在酯基转移催化剂或酯化催化剂存在下进行酯基转移反应或酯化反应而得到的，其改进在于包括使所述的一种或多种单，二或三羧酸和所述的一种或多种烷基二元醇或芳基二元醇在单烷基锡酸/二元醇液相催化剂存在下进行酯基转移反应或酯化反应，该液相催化剂是由单烷基锡酸与烷基二元醇或芳基二元醇在温度至少为 180℃二元醇与锡的重量比在 3：1－1000：1 的范围内进行反应而产生的。

4. 根据权利要求 3 的方法，其中酯基转移催化剂或酯化催化剂还包含选自从未反应的锡化物，氧化锑，甘醇酸锑，钛酸盐，锗化物和它们的组合组成的这组物质的常规催化剂。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中单烷基锡酸在其中反应剂中进行加热以产生单烷基锡酸/二元醇催化剂的二元醇反应剂对应于高分子量聚酯聚合物反应产物的烷基二元醇或芳基二元醇部分。

6.根据权利要求 5 的方法，其中一种或多种单，二或三羧酸是选自对苯二甲酸和间苯二甲酸的二羧酸；单烷基锡酸是单丁基锡酸；和烷基二元醇或芳基二元醇是选自 1,2－乙二醇，1,3－丙二醇和 1,4－丙二醇的二醇。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中单丁基锡酸和二醇是在温度在 200°～210℃的范围内进行反应。

8. 制备单烷基锡酸/二元醇可溶催化剂的方法，该方法包括：

(a)将选自单丁基锡酸和单辛基锡酸的单烷基锡酸在二元醇存在下

加热到至少 180℃的温度,直到起始锡化合物选择性地与二元醇反应为止;

(b) 让反应混合物冷却，以产生单烷基锡酸/二元醇液相和固体沉淀物；和任选地还包括

(c) 从单烷基锡酸/二元醇液相中除去固体沉淀物。

9. 权利要求 8 的方法，其中单烷基锡酸和二元醇加热到 200°－210℃的温度范围内。

10. 制备高分子量聚酯聚合物的方法，此高分子量聚合物选自聚（对苯二甲酸乙二醇酯），聚（1,3－对苯二甲酸丙二醇酯）和聚（1,4－对苯二甲酸丁二醇酯），该方法包括:

(a) 在酯基转移催化剂或酯化催化剂存在下为了产生低分子量预聚物，使选自对苯二甲酸和间苯二甲酸的二羧酸与选自 1,2－乙二醇，1,3－丙二醇和 1,4－丁二醇的二元醇进行酯基转移反应或酯化反应，酯化催化剂是单烷基锡酸/二元醇液相催化剂，该液相催化剂是由单烷基锡酸与选自 1,2－乙二醇，1,3－丙二醇和 1,4－丁二醇的二元醇在温度在 200°～210℃的范围内，在锡与二元醇的重量比在 3：1－1000：1 的条件下反应而产生的，和

(b) 以熔体缩合反应或固态聚合使预聚物聚合为高分子量。

11. 权利要求 10 的方法，其中酯基转移催化剂或酯化催化剂还包括选自由本反应锡化合物，氧化锑，甘醇酸锑，钛酸盐，氧化锗和它们的组合组成的这组物质的常规催化剂。

12. 权利要求 11 的方法，其中根据步骤(b)进行生成高分子量的聚合，将选自由单烷基锡酸/二元醇液相催化剂，未反应锡化合物，氧化锑，甘醇酸锑，钛酸盐，锗氧化物和它们的组合组成的这组物质的聚合催化剂引入步骤(b)。

可溶单烷基锡酸催化剂及其在制备高分子量聚酯中的应用

发明背景

本发明涉及新的可溶单烷基锡酸催化剂及其在制备高分子量聚酯聚合物中的应用。尤其是，本发明涉及下述发现，即在制备高分子量聚酯聚合物的（酯基转移）酯化反应中典型地利用这类单烷基锡酸的催化活性可以通过催化剂与亚烷基二元醇的预反应而显著地增加。

美国专利 4,014,858 叙述了制备聚对苯二甲酸丁二酯的第一级聚酯化反应，是通过在每个锡键连有一个有机基团的有机锡催化剂存在下，使(1)含有对苯二甲酸浓度至少 50 %（当量）羧基当量的多羧酸化合物（酸，酐和/或甲基酯）和(2)含有 75 % - 100 %（当量）的 1,4 - 丁二醇的多元醇组分反应，多元醇与以浓度 1.1 - 4 羟基当量/羧基当量存在。

有机锡催化剂可以是具有结构式：$R-Sn(=O)-OH$ 的烃基锡酸，式中每个 R 含 1 - 24 个碳原子，可以是烷基或环烷基。应该指出，由于有机锡催化剂可以与 1,4 - 丁二醇一起加热而不会形成四氢呋喃，所以多元醇组分和催化剂可以预热到起始反应的温度，也就是 165° - 170 ℃的温度，预热过的多元醇组合物然后可以引入加有其它反应剂的反应器中。

发明概述

本发明涉及新的可溶单烷基锡酸催化剂，它是通过单烷基锡酸，特别是单丁基锡酸，与具有化学式：HO - R - OH 的二元醇的加热即反应形成的，式中 R 选自 C_2 - C_{50} 烷基，环烷基，芳基和它们的组合物，单烷基锡酸与二元醇的反应温度是至少 180 ℃，优选地大于约 200 ℃，最优选地是在 200° - 210 ℃的范围内，由此单烷基锡酸选择性地与二元醇反应以产生单烷基锡酸/二元醇液相，和在某些条件下形成固体沉淀物。当与未反应的单烷基锡酸相比较，单烷基锡酸/二元醇液相证实可显著地改进作为酯化反应催化剂的催化活性。

本发明的另一方面是制备高分子量聚酯聚合物（例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)，聚对苯二甲酸丙二酯(PPT)和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)）方法

的一种改进，该方法包括在酯化催化剂存在下使一种或多种单，二或三羧酸和一种或多种烷基（芳基）二元醇进行酯化反应，改进之处包括在单烷基锡酸/二元醇液相催化剂存在下使所述的一种或多种单，二或三羧酸和所述的一种或多种烷基（芳基）二元醇进行酯化反应，单烷基锡酸/二元醇液相催化剂是通过单烷基锡酸在温度大于 180 ℃，优选地大于 200 ℃，最优选地在 200°－ 210 ℃的范围内，二元醇；锡的重量比在 3：1 －约 1000 ：1 的条件下，与烷基（芳基）二元醇反应生产的。该反应的特征也在于形成作为反应副产物的固体沉淀物，反应副产物可以任选地除去。在不论哪一种情况下，所得到的单烷基锡酸/二元醇液相可以作为催化剂直接加到（脂基转移或）酯化反应的混合物中，或者换一种方式，反应的单，二或三羧酸组分可直接加到单烷基锡酸/二元醇液相中。

根据本发明的一个实施方案，在其中加热单烷基锡酸从而产生单烷基锡酸/二元醇液相催化剂的二元醇反应物对应于要生产的高分子量聚酯聚合物的烷基（芳基）二元醇部分，虽然这种对应并未被视作是对新的单烷基锡酸/二元醇液相催化剂使用的限制。这种新催化剂可以应用在单，二或三羧酸和烷基（芳基）二元醇的任何（脂基转移或）酯化反应中。

本发明的另一方面是制备单烷基锡酸/二元醇可溶性催化剂的一种方法，该方法包括在二元醇存在下将选自单丁基锡酸和单辛基锡酸的单烷基锡酸加热到大于 180 ℃，优选大于 200 ℃，和最优选在 200°－ 210 ℃的温度范围内，以产生相应的单烷基锡酸/二元醇液相。单烷基锡酸/二元醇液相可以任选地通过除去可能存在于液相中的任何沉淀物而进一步得到精制。改进的单烷基锡酸/二元醇可溶性催化剂显示出优良的热稳定性。这种改进的催化剂大大地减少了酯化反应的时间，也就是使溶液“澄清”的时间，也改进了利用熔体缩聚方法或固态缩聚方法进行高分子量聚合物的生产。

发明详述

本发明在于这种发现，即在催化浓度的单烷基锡酸存在下，在发生第一级聚酯化反应中，例如在对苯二甲酸和烷基（芳基）二元醇（例如 1,4 －丁二醇）之间的反应中，通过催化剂与二元醇之间的预反应，即在二元醇与锡的重量比由 3：1 到约 1000：1，温度至少是 180 ℃，优选地大于 200 ℃，和最优选地在 200°－ 210 ℃的范围内使单烷基锡酸与二元

醇一起加热由此产生了单烷基锡酸/二元醇液相，可显著地增加单烷基锡酸的催化活性。反应的特征可能也在于作为沉淀物的固体反应副产物的形成，这种固体反应副产物可以任选地通过过滤或任何其它方便的固/液分离方法从液相中除去。然后单烷基锡酸/二元醇液相可以作为催化剂直接引入（酯基转移或）酯化反应混合物中。

虽然上述单烷基锡酸/二元醇液相催化剂的催化活性增加的初始发现是发生在与生产低分子量预聚物方法中的第一级聚酯化有关的情况，但是催化活性的增加在与这样的成为高分子量的预聚物的固态聚合有关的情况下也观察到了，而不会形成不需要的升华物。除此之外，在熔体最后完成期间，也未观察到单烷基锡酸/二元醇液相催化剂的催化活性的降低。

还未鉴定过在二元醇液相中形成的锡类物质的分子结构，但是乙基格氏衍生作用后紧接着色谱/质谱分析的结果表明至少一部分的单烷基锡酸起始化合物是选择性地反应的，也就是说在升高温度下在二元醇存在时，该化合物发生了歧化反应，或结构重组，结果形成了二烷基锡和三烷基锡的结构物。而固体沉淀物主要是无机锡。

在实施本发明的过程中，单烷基锡酸与上述的二元醇共热到至少 180 ℃的反应温度，由此，锡化合物选择性地与二元醇反应。正如本领域的技术人员所熟知的那样，反应温度主要取决于所选择的二元醇反应物。因此，反应温度可以最低为 180 ℃，至到高达 240 ℃甚至更高。例如当二元醇分子式为 $HO(CH_2)_nOH$ 的，且式中 n 是 2 - 20 的亚烷基二元醇时，则反应的温度典型地将在 200° - 210 ℃的范围内。

新的高活性的单烷基锡酸催化剂在二元醇中仍是可溶的，并以这种形式，出乎意料地显示出在生产高分子量聚酯聚合物方面的总的催化活性要比未反应的单烷基锡酸大的多。使用本发明新的单烷基锡酸催化剂可得到的另一个重要的好处是，在（酯基转移或）酯化反应期间形成不需要的副产物较少，这就意味着在（酯基转移或）酯化期间，羧酸端基的转化率比使用典型的未反应的单烷基锡酸催化剂可得到的转化率要高。单烷基锡酸/二元醇液相催化剂的催化活性是足够高的，以致一般可以实现 在缩聚期间生成高分子量的聚合作用，而无需进一步加催化剂。可是在（酯基转移或）酯化后和/或对于缩聚反应可以加入另外的单烷基锡酸/二元醇液相催化剂。此外，在（酯基转移或）酯化 - 缩聚反应程序

的任何阶段，也可以将本发明的单烷基锡酸/二元醇液相催化剂与选自由未反应的锡化合物，例如二丁基锡氯氧化物和单丁基氯氧化物；氧化锑；甘醇酸锑；钛酸盐；氧化锗等等组成的一组物质的一种或多种常规催化剂结合使用。

在按照优选实施方案实施本发明时，单烷基锡酸优选单丁基锡酸和烷基（芳基）二元醇优选选自由 n 是 2－20 的 $HO(CH_2)_nOH$ 组成的这组物质的亚烷基二元醇，装入搅拌反应器中，反应器的温度增加到 205℃。根据二元醇的化学结构和它与单烷基锡酸的反应能力，然后反应器维持在 205℃～210℃ 1－10 小时。在这期间，水可以通过蒸馏头蒸出并加以收集。在选定的时间后，让反应器冷却到环境温度。反应的特征在于形成了固体沉淀物，虽然并不需要单独的冷却步骤和将沉淀物除去，但是这种固体沉淀物可以利用过滤除去。

反应产物是单烷基锡酸/二元醇液相，然后单烷基锡酸/二元醇液相一般在约 180℃的初始温度下，以合适的反应量加到（酯基转移或）酯化反应器中）此反应器含有烷基（芳基）二元醇和单，二或三羧酸。如上所述，根据实施本发明的另一个实施方案，单烷基锡酸/二元醇液相也可以直接加到（酯基转移或）酯化反应器中，无需首先提供单独的冷却步骤。在那种情况下，在加入后，反应器的温度调节到 180°－225℃，在该温度下维持约 2 小时。在这期间，不需要的副产物，例如四氢呋喃和过量的二元醇将蒸馏除去。接近该反应时间终了时，反应混合物一般由不透明转化为澄清透明，这表明酸端基官能团的（酯基转移或）酯化几近完成。然后反应混合物能够冷却到环境的温度，即室温，可以测出酸端基的浓度。

在过程开始时，当与现有技术的将各反应剂和反应的单烷基锡酸催化剂单个加到反应器中方法相比较时，如果所有其它的因素都相等，该反应在不到 60 分钟的时间内能够达到完成，完成时反应混合物中酸端基的浓度一般将在 100 毫当量/kg 范围内，有时小于 100 毫当量/kg，至少约是在相应的现有技术反应混合物中观测到的浓度的 1/2。此外也已经观测到，如果其它的因素不变，由于单烷基锡酸/二元醇液相催化剂浓度的增加，反应的速度即羧酸进入溶液的速度也增加了。

利用任何合适的熔体加工方法例如固态聚合（SSP），一般酯化的低分子量聚合物可以转化为高分子量的聚合物，也就是说，发生了聚合。

当使用固态聚合来聚合利用本发明的单烷基锡酸/二元醇（酯基转移或）酯化催化剂所生产的低分子量聚酯聚合物时，固态反应速度比根据现有技术获得的速度提高了，而在固态聚合期间形成的升华物即有害的环状低聚物显著地减少了，通常可以避免。

当要制备的高分子量聚合物是聚碳酸酯时，可以使用本发明的方法获得好的效果。在这种情况下，单烷基锡酸/二元醇液相催化剂优选地由单丁基锡酸得到，双酚 A 与碳酸二烷基酯和/或碳酸二芳酯，例如碳酸二酚酯或碳酸二甲酯反应。当所需要的高分子量聚合物是液晶聚合物（LCP）时，待由其制备单烷基锡酸/二元醇液相催化剂的起始二元醇将选自芳香族二元醇，例如对苯二酚，或选自羟基酸，例如羟基苯甲酸。

实例

在下述的实例中，选择单丁基锡酸来例示本发明，根据本领域熟知的公开程序，利用单烷基锡酸相应的三氯化单烷基锡的水解可以制备根据本发明使用的单烷基锡酸，但是为方便起见产业上可从 WITCO 公司，格林威治，CT06831 购得单烷基锡酸。

催化剂制备

250 克 1,4－丁二醇和 15 克单丁基锡酸装入 500 毫升装有搅拌器和蒸馏头的树脂反应釜中。反应混合物的温度增加到 205℃。在 205℃的温度下，溶液变得澄清，混合物再在 205°－210℃之间保持两个小时。然后让混合物冷却过夜使之沉淀，然后沉淀进行过滤。液体的热重分析显示有 2.73%的灰。

酯化反应

装有搅拌器和蒸馏头的 2 升反应釜加有 800 克的对苯二甲酸，485 克的 1,4－丁二醇和 100 克的二元醇/催化剂溶液。然后反应混合物加热到 220℃，这时水和少量的四氢呋喃和过量的 1,4－丁二醇被除去。在 1 小时后，反应混合物澄清透明，温度增加到 230℃，并保持两小时。然后让混合物冷却，通过滴定进行的羧酸端基分析表明 114 毫当量/kg。

为进行比较，使用相同的原料，也就是各自数量相同的对苯二甲酸和 1,4－丁二醇进行了第二次实验。在第二次实验中，催化剂是未反应的单丁基锡酸。3 小时后，中止反应。反应混合物未变成澄清透明的，反应物的最终羧酸含量是 407 毫当量/kg。

在实施本发明的过程中能够使用的代表性的锡催化剂将包括下列物质:

单甲基锡酸

单乙基锡酸

单正丙基锡酸

单正丁基锡酸（单丁基锡酸，也就是MBSA，有时叫做单丁基氧化锡）

单正戊基锡酸

单正己基锡酸

单－2－丁基锡酸

单异丁基锡酸

单叔丁基锡酸

单异丙基锡酸

单－环己基锡酸

在实施本发明的过程中能够使用的代表性的二元醇包括下列物质:

1,2－乙二醇

1,3－丙二醇

1,2－丙二醇

1,4－丁二醇

1,2－丁二醇

1,5－戊二醇

1,6－己二醇

1,8－辛二醇

1,10－癸二醇

1,12－十二二醇

环己－1,4－二醇

环己－1,3－二醇

环己－1,2－二醇

1,4－二羟甲基环己烷

4,4′－二羟基联苯基对苯二酚

甲基－1,4－对苯二酚

甲基对苯二酚

叔－丁基对苯二酚

氯代对苯二酚

苯基对苯二酚

1,2,4 - 丁三醇

4,4′ - 异亚丙基二酚（双酚 A）

4,4′ - 二羟基联苯基（双酚）

2,6 - 二羟基萘

2,3 - 二羟基萘

1,6 - 二羟基萘

双（4 - 羟基苯基）醚

1,4 - 二羟基萘

2,2 - 双 -（4 - 羟基苯基）- 戊烷

2,4′ - 二羟基联苯基甲烷

双 -（2 - 羟基苯基）甲烷

双 -（4 - 羟基苯基）- 甲烷

1,1 - 双 -（4 - 羟基苯基）- 乙烷

3,3 - 双 -（4 - 羟基苯基）- 戊烷

2,2 - 双 -（3,5 - 二溴 - 4 - 羟基苯基）丙烷

（"四溴代双酚 - A"或 TBBA）

2,2 - 双（3,5 - 二甲基 - 4 - 羟基苯基）丙烷

（"四甲基双酚 A"）

双 -（4 - 羟基 - 5 - 硝基苯基）- 甲烷

1 - 双（4 - 羟基苯基）- 1 - 苯基乙烷（"双酚 - AP"或"双 - AP"）

9.9 - 双（4 - 羟基苯基）芴（"BHPF"）

1,1 - 双（4 - 羟基苯基）环己烷

间苯二酚

双 -（4 - 羟基苯基）砜

2,4′ - 二羟基二苯基砜

5′ - 氯 - 2,4′ - 二羟基二苯基砜，双 -（4 - 羟基苯基）二苯基二砜

4,4′ - 二羟基二苯基醚

4,4′ - 二羟基 - 3,3′ - 二氯二苯基醚

4,4′ - 二羟基 - 2,5 - 二羟基二苯基醚

二甘醇

二甲基丁二醇
氢化双酚 A
甘油
山梨醇
新戊二醇
2 - 甲基 - 1,3 - 丙二醇
1,2,6 - 己三醇
三羟甲基乙烷
三羟甲基丙烷
季戊四醇
对环己二醇
甘露糖醇
二戊赤藓醇(dipentaerythritd)
鉴于这些二元醇在商业上获得和应用，其中 1,2 - 乙二醇， 1,3 - 丙二醇和 1,4 - 丁二醇是优选的。
下列为实施本发明时可使用的二羧酸:
对苯二酸
间苯二酸
2,6 - 萘二羧酸
2,7 - 萘二羧酸
甲氧基对苯二酸
乙氧基对苯二酸
氟对苯二酸
氯对苯二酸
溴对苯二酸
甲基对苯二酸
甲氧基间苯二酸
联苯基 - 4,4′ - 二羧酸
二苯基醚 - 4,4′ - 二羧酸
萘 - 2,6 - 二羧酸
萘 - 1,5 - 二羧酸
萘 - 1,4 - 二羧酸

琥珀酸
己二酸
壬二酸
癸二酸
十亚甲基二羧酸
邻苯二甲酸
三苯六甲酸
焦苯六甲酸
四氢邻苯二甲酸
六氢邻苯二甲酸

根据本发明能够使用的混合的醇和酸的代表是下列的物质:

4－羟基苯甲酸
4－羟基－3－氯苯甲酸
4－羟基－3－甲基苯甲酸
间－羟基苯甲酸
4－羟基－3,5－二甲基苯甲酸
2－羟基－6－萘甲酸
1－羟基－5－萘甲酸
1－羟基－4－萘甲酸

根据本发明可使用的酯的实例是下列的物质:

对苯二甲酸二甲酯
间苯二甲酸二甲酯
邻苯二甲酸二甲酯
双（2－羟基乙基）对苯二甲酸酯
双（3－羟基丙基）对苯二甲酸酯
双（4－羟基丁基）对苯二甲酸酯
双（2－羟基乙基）萘二甲酸酯
双（2－羟基乙基）间苯二甲酸酯
双〔2－（2－羟基乙氧基）乙基〕对苯二甲酸酯
双〔2－（2－羟基乙氧基）乙基〕间苯二甲酸酯
双〔（4－羟基甲基环己基）甲基〕对苯二甲酸酯
双〔（4－羟基甲基环己基）甲基〕间苯二甲酸酯

单烷基锡酸/二元醇液相催化剂和本发明的方法对制备下列高分子量聚合物是特别有用的:

聚（对苯二甲酸乙二醇酯），即 PET 或 2GT

聚（ 1,3 －对苯二甲酸丙二醇酯），即 PPT 或 3GT

聚（ 1,4 －对苯二甲酸丁二醇酯），即 PBT 或 4GT

聚（萘二甲酸乙二醇酯）

聚（间苯二甲酸乙二醇酯）

聚（ 3 －噁－ 1,5 －对苯二甲酸戊二烷酯）

聚（ 3 －噁－ 1,5 －间苯二甲酸戊二烷酯）

聚〔对苯二甲酸 1,4 －双（羟甲基）环己酯

聚〔间苯二甲酸 1,4 －双（羟甲基）环己酯

上述为实施本发明的实例和所列出的反应物都只供作例示说明用，并设想要限制本发明的范围。