



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02815695.1

[43] 公开日 2004 年 11 月 10 日

[11] 公开号 CN 1545529A

[22] 申请日 2002.8.9 [21] 申请号 02815695.1

[30] 优先权

[32] 2001.8.10 [33] US [31] 09/927,653

[86] 国际申请 PCT/US2002/027080 2002.8.9

[87] 国际公布 WO2003/014183 英 2003.2.20

[85] 进入国家阶段日期 2004.2.10

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 R·A·哈耶斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 庞立志

权利要求书 2 页 说明书 18 页

[54] 发明名称 含聚(亚烷基醚)二醇的聚酯的生产方法

[57] 摘要

本发明涉及含有 1-90wt% 聚(亚烷基醚)二醇的聚酯的生产方法。该方法包括将(i)具有至少 0.4dL/g 的比浓对数粘度的预形成聚酯聚合物、(ii) 聚(亚烷基醚)二醇和(iii)二羧酸或酸酐共聚,以获得含有 1-90wt% 聚(亚烷基醚)二醇的聚酯的步骤。

ISSN 1008-4274

1. 含有 1-90wt%聚(亚烷基醚)二醇的聚酯的生产方法, 所述方法包括将(i) 具有至少 0.4dL/g 的比浓对数粘度的预形成聚酯聚合物、(ii) 聚(亚烷基醚)二醇和(iii) 二羧酸或酸酐共聚, 以获得所述含有 1-90wt%聚(亚烷基醚二醇)的聚酯的步骤。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述聚酯含有 5-85wt% 聚(亚烷基醚)二醇。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述聚酯含有 8-80wt% 聚(亚烷基醚)二醇。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述共聚包括在将(i) 所述预形成聚酯聚合物、(ii) 所述聚(亚烷基醚)二醇和(iii) 所述二羧酸或酸酐混合和加热之后或同时进行缩聚。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述预形成聚酯聚合物具有高于 0.5dL/g 的比浓对数粘度。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述预形成聚酯聚合物包括聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯)、聚(对苯二甲酸 1,3-亚丙基二醇酯)或聚(对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯)。

7. 权利要求 1 的方法, 其中所述预形成聚酯聚合物通过缩聚来形成。

8. 权利要求 1 的方法, 其中所述预形成聚酯聚合物通过包括将二羧酸组分、二醇组分和多官能支化剂组分在催化剂的存在下在足以形成所述预形成聚酯聚合物的温度下混合的步骤来形成。

9. 权利要求 8 的方法, 其中所述混合包括将 48-50mol%的所述二羧酸组分、48-50mol%的所述二醇组分和 0-2mol%的所述多官能支化剂组分混合。

10. 权利要求 8 的方法, 其中所述二羧酸组分包括具有 2-36 个碳原子的未取代或取代芳族、脂族、不饱和或脂环族二羧酸或二羧酸的低级烷基酯。

11. 权利要求 8 的方法, 其中所述二醇组分包括具有 2-36 个碳原子的未取代、取代、直链、支化、环状脂族、脂族-芳族或芳族二醇, 或具有 250-4,000 的分子量的聚(亚烷基醚)二醇。

12. 权利要求 8 的方法, 其中所述多官能支化剂包括三个或三个

以上羧酸官能团、羟基官能团或它们的混合物。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述预形成聚酯聚合物包括至少两种聚合物的共混物。

14. 权利要求 1 的方法，其中所述聚（亚烷基醚）二醇具有 500
5 - 4,000 的分子量。

15. 权利要求 1 的方法，其中所述二羧酸包括具有 2 - 36 个碳原子的未取代或取代芳族、脂族、不饱和或脂环族二羧酸，和

其中所述酸酐包括具有 2 - 36 个碳原子的未取代或取代芳族、脂族、不饱和或脂环族二羧酸酐。

10 16. 权利要求 1 的方法，其中所述二羧酸或酸酐具有所述聚（亚烷基醚）二醇的 0.1 - 2 摩尔化学计量当量的浓度。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述浓度是 0.1 - 1.25 摩尔化学计量当量。

18. 权利要求 1 的方法，其中所述聚合包括：

15 形成具有低于 0.5dL/g 的比浓对数粘度的含有 1 - 90wt%聚（亚烷基醚）二醇的聚酯的第一次聚合；和

形成具有至少 0.5dL/g 的所述比浓对数粘度的含有 1 - 90wt%聚（亚烷基醚）二醇的所述聚酯的第二次后处理工艺。

19. 权利要求 18 的方法，其中所述第二次后处理工艺是熔体后处
20 理工艺。

20. 权利要求 18 的方法，其中所述第二次后处理工艺是固态聚合。

含聚（亚烷基醚）二醇的聚酯的生产方法

发明背景

5 引入了聚（亚烷基醚）二醇的聚酯在所属领域中是公知的。所述聚酯一般通过在聚酯聚合阶段的开始添加聚（亚烷基醚）二醇来制备。例如，Shivers 在美国专利 3,023,192 中教导了引入了聚（亚烷基醚）二醇的链段共聚醚酯弹性体的生产方法，包括将聚（乙二醇）加入到对苯二甲酸二甲酯、乙二醇和催化剂中，随后聚合。其它类似的生产
10 方法的技术教导包括例如美国专利 3,243,413、3,558,557、3,651,014、3,701,755、3,763,109、3,766,146、3,784,520、3,880,976、4,136,715、4,262,114、4,315,882、4,467,595、4,670,498、4,906,729 和 4,906,714。

偶而，人们还被笼统地教导，聚（亚烷基醚）二醇可以加入到聚
15 酯中和通过再酯化来引入。例如，Frohlich 等人在美国专利 3,663,653 中讲道：“制备本发明的嵌段共聚酯的另一可行性包括将聚四氢呋喃二醇混入到聚酯熔体中。由于再酯化反应，聚四氢呋喃嵌段通过它们的羟基端基键合于聚酯”（美国专利 3,663,653，第 2 栏，6-10 行）。作为另一例子，Wolfe 在美国专利 3,775,374 中讲道：“这些预聚物
20 还能够通过酯交换方法的许多替代酯化来制备；例如，长链二醇能够用高或低分子量短链酯均聚物或共聚物在催化剂的存在下处理，直到发生无规化为止”（美国专利 3,775,374，第 4 栏，40-45 行）。类似的教导可以在 Hoeschele 的美国专利 3,801,547 中找到。作为又一个例子，Buxbaum 等人在美国专利 4,156,774 和 4,315,882 中讲道，
25 “然而，还可以按照以下工序来获得嵌段聚酯，其中例如让均聚酯（例如聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸二甘醇酯）的预缩合物按适当的量比率进行缩聚反应，尤其它们自身或与对苯二甲酸和聚丁二醇的聚酯一起进行缩聚反应”。还例如，Tanaka 等人在美国专利 4,251,652 中教导，这些聚酯可以通过“在 210-270℃ 的温度下将至少一种二羧酸和至少一种二醇缩聚以提供聚酯，然后将所得聚酯与
30 TERATHANE® 在 200-250℃ 的温度下缩聚”。Nelsen 在美国专利 4,355,155 中谈道，“长链二醇能够与高或低分子量短链酯均聚物反

应”。Greene 在美国专利 5,128,185 中教导：“例如，长链二醇能够与高或低分子量短链酯均聚物或共聚物在催化剂的存在下反应，直到发生无规化为止”。然而，这些参考文献没有一个在它们的公开文件中举例说明这些方法。如上所述，他们通过单体物质来举例说明生产方法。

少见的是，在背景技术中已举例说明了由预形成聚酯与聚（亚烷基醚）二醇的相互作用来生产所述引入了聚（亚烷基醚）二醇的聚酯的方法。例如，Still 等人在美国专利 4,968,778 和 4,970,275 中讲述了生产引入了聚（亚烷基醚）二醇的聚酯的方法，包括“将通过对苯二甲酸和乙二醇（1:1.4 TA:EG）的反应形成的低分子量聚酯”与聚（亚烷基醚）二醇和催化剂合并，随后加热和后处理。

Takanoo 等人在美国专利 5,331,066 中教导了制备引入了聚（亚烷基醚）二醇的聚酯的方法，包括在将 0.5dL/g 或 0.5dL/g 以上特性粘度的聚酯聚合物和在其端部具有羟基且具有 200-10,000 的数均分子量的聚醚聚合物熔融和混合之后或同时进行缩聚。然而，他们进一步讲道：“如果聚醚的量低于 1 重量份，不能获得所需的聚合物性能，以及如果该量超过 60 重量份，聚醚的质量极度劣化和降低。”

本发明克服了背景技术的缺点，提供了制备引入 1-90wt% 聚（亚烷基醚）二醇，同时保持充分的热性能的聚酯的方法。

发明概述

本发明提供了含有 1-90wt% 聚（亚烷基醚）二醇的聚酯的生产方法。该方法包括将 (i) 具有至少 0.4dL/g 的比浓对数粘度的预形成聚酯聚合物、(ii) 聚（亚烷基醚）二醇和 (iii) 二羧酸或酸酐共聚，以获得含有 1-90wt% 聚（亚烷基醚）二醇的聚酯的步骤。

在本发明的一个实施方案中，二羧酸包括具有 2-36 个碳原子的未取代或取代芳族、脂族、不饱和或脂环族二羧酸。在另一个实施方案中，酸酐包括具有 2-36 个碳原子的未取代或取代芳族、脂族、不饱和或脂环族二羧酸酐。在本发明的又一个实施方案中，二羧酸或酸酐具有所述聚（亚烷基醚）二醇的 0.1-2 摩尔化学计量当量的浓度。

在另一个实施方案中，本发明的方法包括将预形成聚酯与聚（亚烷基醚）二醇和二羧酸或酸酐混合和加热，随后进行标准后处理工艺。

已发现本发明的这样生产的引入了聚(亚烷基醚)二醇的聚酯与用背景技术方法生产的那些相比,保持了可比的热稳定性,而散发的挥发性有机化合物副产物显著减少。

5 发明详述

越来越多的人认识到,需要减少化学方法对环境的有害影响。在典型聚酯聚合技术中,使用过量的二醇,进而必须进行回收和再纯化。例如,就聚(对苯二甲酸乙二醇酯)来说,一般使用40-100%过量乙二醇。对于聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯)和聚(对苯二甲酸1,3-丙二醇酯),一般使用大约20到60%过量二醇。另外,对于用对苯二甲酸二甲酯起始的聚酯聚合(这是制备引入了聚(亚烷基醚)二醇的聚酯的典型方法),还必须回收和再循环大量的甲醇。在所属领域中教导了引入了聚(亚烷基醚)二醇的聚酯的这些聚合方法,例如在美国专利3,023,192、3,243,413、3,558,557、3,651,014、3,701,755、3,763,109、3,766,146、3,784,520、3,880,976、4,136,715、4,262,114、4,315,882、4,467,595、4,670,498、4,906,729和4,906,714中。

作为在制备引入了聚(亚烷基醚)二醇的聚酯的方法中减少挥发性有机化合物(VOC)的释放量的手段,在本领域中笼统地被教导用预形成聚酯开始。这些一般教导例如可以在美国专利3,663,653、3,775,374、3,801,547、4,156,774、4,251,652、4,315,882、4,355,155和5,128,185中找到,这些参考文献因此引入到本申请中供参考。这些参考文献没有举例说明所述方法,因此不能使所属领域的技术人员实施。在美国专利4,968,778和4,970,275中教导了预形成低分子量聚酯在引入了聚(亚烷基醚)二醇的聚酯的生产方法中的用途。

在美国专利5,331,066中教导了具有等于或高于0.5dL/g的特性粘度的高分子量聚酯在制备含有1-60重量份,优选5-35重量份的聚(亚烷基醚)二醇的聚酯中的用途,该专利因此引入到本申请中供参考。然而,它们着重地教导,由于热性能的退化,在制备引入了高于60wt%聚(亚烷基醚)二醇的聚酯中不要使用该方法。

本发明已经令人惊奇地发现了引入了大约1到90wt%聚(亚烷基

醚)二醇的聚酯的生产方法,它显著减少了挥发性有机化合物副产物的含量,同时与用现有技术制备的类似材料相比,保持了可比的热稳定性。

5 本发明的一个方面是制备引入了大约1到90wt%聚(亚烷基醚)二醇的聚酯的方法。所述方法包括将预形成聚酯与聚(亚烷基醚)二醇和二羧酸或酸酐混合和加热,随后用标准后处理方法处理。

本发明的所述预形成聚酯起始原料主要包含48-50mol%的一种或多种二羧酸,48-50mol%的一种或多种二醇和0-2mol%多官能支化剂。

10 所述二羧酸组分包括具有2-36个碳的未取代和取代芳族、脂族、不饱和和脂环族二羧酸以及二羧酸的低级烷基酯。合乎需要的二羧酸组分的具体例子包括对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯、2,6-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸二甲酯、2,7-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸二甲酯、3,4'-二苯基醚二甲酸、3,4'-二苯基醚二甲酸二甲酯、4,4'-二苯基醚二甲酸、4,4'-二苯基醚二甲酸二甲酯、3,4'-二苯基硫醚二甲酸、3,4'-二苯基硫醚二甲酸二甲酯、4,4'-二苯基硫醚二甲酸、4,4'-二苯基硫醚二甲酸二甲酯、3,4'-二苯基砜二甲酸、3,4'-二苯基砜二甲酸二甲酯、4,4'-二苯基砜二甲酸、4,4'-二苯基砜二甲酸二甲酯、3,4'-二苯甲酮二甲酸、3,4'-二苯甲酮二甲酸二甲酯、4,4'-二苯甲酮二甲酸、4,4'-二苯甲酮二甲酸二甲酯、1,4-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸二甲酯、4,4'-亚甲基双(苯甲酸)、4,4'-亚甲基双(苯甲酸)二甲酯、草酸、草酸二甲酯、丙二酸、丙二酸二甲酯、丁二酸、丁二酸二甲酯、甲基丁二酸、戊二酸、戊二酸二甲酯、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、己二酸、己二酸二甲酯、3-甲基己二酸、2,2,5,5-四甲基己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、壬二酸二甲酯、癸二酸、1,11-十一烷二甲酸、1,10-癸烷二甲酸、十一烷二酸、1,12-十二烷二甲酸、十六烷二酸、二十二烷二酸、二十四烷二酸、二聚酸、1,4-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸二甲酯、1,3-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸二甲酯、1,1-环己烷二乙酸、5-磺基间苯二甲酸二甲酯的金属盐、富马酸、马来酸酐、马来酸、六氢邻苯二甲酸、邻苯二甲酸等,以及它们的混合物。这些不应被认为是限制性的。所属领域已知的基本上任何二羧酸可以在本发明中使用。

15
20
25
30

所述二醇组分包括具有 2-36 个碳原子的未取代、取代、直链、支化、环状脂族、脂族-芳族或芳族二醇，以及具有大约 250 到 4,000 的分子量的聚(亚烷基醚)二醇。合乎需要的其它二醇组分的具体例子包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、1,14-十四烷二醇、1,16-十六烷二
5 醇、异山梨醇、二聚二醇、4,8-双(羟甲基)-三环[5.2.1.0/2.6]癸烷、1,4-环己烷二甲醇、二甘醇、三甘醇、聚(亚乙基醚)二醇、聚(亚丁基醚)二醇等，以及它们的混合物。这些不应该被认为是限制性的。本领域已知的基本上任何二醇可以在本发明中使用。

10 所述多官能支化剂包括具有三个或三个以上羧酸官能团、羟基官能团或它们的混合物的任何物质。术语“羧酸官能团”包括羧酸、羧酸的低级烷基酯、羧酸的羟乙酸酯等和它们的混合物。合乎需要的多官能支化剂组分的具体例子包括 1,2,4-苯三酸、1,2,4-苯三酸三甲基酯、1,2,4-苯三酸三(2-羟乙基)酯、1,2,4-苯三酸三甲酯、1,2,4-苯
15 三酸酐、1,3,5-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸、1,2,4,5-苯四酸二酐、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸二酐、1,4,5,8-萘四酸二酐、柠檬酸、四氢呋喃-2,3,4,5-四甲酸、1,3,5-环己烷三甲酸、季戊四醇、2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、2,2-双(羟甲基)丙酸、三聚酸等，以及它们的混合物。这些不应该被认为是限制性的。含有三个或三个以上羧酸或羟基
20 官能团的基本上任何多官能物质可以在本发明中使用。

优选，本发明的预形成聚酯起始原料选自聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯)(即聚(对苯二甲酸三亚甲基二
醇)酯)和聚(对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯)。

本发明的预形成聚酯需要具有大于约 0.40dL/g 的比浓对数粘度
25 (它是分子量的指标)。更理想的是，所述预形成聚酯的比浓对数粘度(IV)大于约 0.50dL/g，根据聚酯在三氟乙酸:二氯甲烷溶剂体系的 50:50(重量)溶液中的 0.5%(重量/体积)溶液在室温下测定的结果。这些比浓对数粘度足以在本发明的方法中使用。

本发明的预形成聚酯起始原料可以通过普通缩聚技术来制备。产
30 物组成可以根据所用制备方法有一定程度变化，尤其是在聚合物内存在的二醇的量。这些方法包括二醇单体与酰氯的反应。例如，二羧酸组分的酰氯可以与二醇组分在溶剂，如甲苯中在碱，如吡啶(它中和

所产生的盐酸)的存在下合并。这些工序是已知的。例如参看 R. Storbeck 等人, J. Appl. Polymer Science, 第 59 卷, 1199-1202 页 (1996)。还可以使用其它公知的使用酰氯的变型, 如界面聚合方法, 或各单体可以只是在加热的同时一起搅拌。

- 5 当聚合物使用酰氯制备时, 在产物聚合物中的单体单元的比率与反应单体的比率大约相同。因此, 加到反应器中的单体的比率与在产物中的所需比率大约相同。一般使用化学计量当量的二醇组分和二酸组分来获得高分子量聚合物。

10 优选, 本发明的预形成聚酯通过熔体聚合方法来制备。在熔体聚合方法中, 二羧酸组分(酸, 酯或它们的混合物)、二醇组分和多官能支化剂在催化剂的存在下混合, 并达到足以使单体结合成酯和二酯, 然后低聚物和最后聚合物的高温。聚合方法结束时的聚合产物是熔融产物。一般二醇组分是挥发性的, 在聚合进行的同时从反应器中蒸馏出来。这些工序是已知的。例如参看美国专利 3,563,942、
15 3,948,859、4,094,721、4,104,262、4,166,895、4,252,940、4,390,687、4,419,507、4,585,687、5,053,482、5,292,783、5,446,079、5,480,962 和 6,063,464 以及这里引用的参考文献, 它们在本文引入供参考。

20 本发明的熔体工艺条件, 尤其单体的用量取决于所需的聚合物组成。理想地选择二醇组分、二羧酸组分和支化剂的量, 使得最终聚合产物含有所需量的各种单体单元, 理想地具有等摩尔量的由各二醇和二酸组分衍生的单体单元。因为某些单体, 尤其某些二醇组分的挥发性, 以及取决于诸如反应器是否密封(即处于压力下), 聚合温度上升速度和在聚合物合成中使用的蒸馏塔的效率之类的变量, 一些单体
25 需要在聚合反应的开始以过量引入, 并在反应进行时通过蒸馏来回收。二醇组分的情况尤其是如此。

30 所要加入到特定反应器中的单体的确切量容易由熟练从业者决定, 但通常是在以下范围内。常常需要加入过量的二酸和二醇, 以及在聚合反应进行时理想地通过蒸馏或其它蒸发方式来脱除过量二酸和二醇。二醇组分理想地以超过在最终产物中的所需引入量的 0-100% 的量加入。对于在聚合条件下挥发的二醇组分的例子, 如乙二醇、1,3-丙二醇或 1,4-丁二醇, 理想地以 30-100% 过量添加。对于二醇组分

的低挥发性例子，如二聚二醇，不需要以过量添加。

以上对于单体给出的范围是非常宽的，因为在聚合过程中单体损失的变化很大，取决于蒸馏塔和其它类型的回收和再循环系统等的效率，因此仅仅是近似值。加入到特定反应器中以获得特定组成的单体的确切量容易由熟练从业者来决定。

在聚合方法中，将单体合并，在与催化剂或催化剂混合物混合的同时逐渐加热到 230℃ 到大约 300℃，理想地 250-295℃ 的温度。确切的条件和催化剂取决于二酸是作为真正的酸还是作为二甲酯来聚合。催化剂可以与反应剂一起最初引入，和/或可以在加热时分一次或多次加入到混合物中。所用催化剂可以随反应进行而改变。加热和搅拌持续足够时间和达到足够温度（一般通过蒸馏除去过量反应剂），以获得适于本发明的具有足够高分子量的熔融聚合物。

可以使用的催化剂包括 Li、Ca、Mg、Mn、Zn、Pb、Sb、Sn、Ge 和 Ti 的盐，如乙酸盐和氧化物，包括二醇加合物和 Ti 醇盐。这些在本领域中是普遍已知的，以及所用具体催化剂或催化剂的组合或顺序可以容易地由熟练从业者来选择。取决于例如二酸单体是作为游离二酸还是作为二甲酯聚合和二醇组分的确切化学本体，优选的催化剂和优选的条件可以不同。

本发明的所述聚（亚烷基醚）二醇可以具有大约 500 到大约 4000 的分子量。可用于本发明的聚（亚烷基醚）二醇的具体例子例如包括聚（乙二醇）、聚（1,3-丙二醇）、聚（1,4-丁二醇）、聚（四氢呋喃）、聚（亚戊基二醇）、聚（亚己基二醇）、聚（亚庚基二醇）、聚（乙二醇）-聚（丙二醇）-聚（乙二醇）嵌段共聚物、4,4'-异丙叉基二酚乙氧基化物（双酚 A 乙氧基化物）、4,4'-(1-苯基乙叉基)双酚乙氧基化物（双酚 AP 乙氧基化物）、4,4'-乙叉基双酚乙氧基化物（双酚 E 乙氧基化物）、双(4-羟苯基)甲烷乙氧基化物（双酚 F 乙氧基化物）、4,4'-(1,3-亚苯基二异丙叉基)双酚乙氧基化物（双酚 M 乙氧基化物）、4,4'-(1,4-亚苯基二异丙叉基)双酚乙氧基化物（双酚 P 乙氧基化物）、4,4'-磺酰基二酚乙氧基化物（双酚 S 乙氧基化物）、4,4'-环己叉基双酚乙氧基化物（双酚 Z 乙氧基化物）等，以及它们的混合物。这些不应被认为是限制性的。所属领域已知的基本上任何聚（亚烷基醚）二醇可以在本发明的方法中使用。

在本发明的方法中所添加的聚(亚烷基醚)二醇的量可以是制备引入了1-90wt%聚(亚烷基醚)二醇的聚酯所需的量。优选,在本发明的方法中所添加的聚(亚烷基醚)二醇的量是制备引入5-85wt%聚(亚烷基醚)二醇的聚酯所需的量。更优选,在本发明的方法中所添加的聚(亚烷基醚)二醇的量是制备引入8-80wt%聚(亚烷基醚)二醇的聚酯所需的量。

所述二羧酸或酸酐组分包括具有2-36个碳的未取代和取代芳族、脂族、不饱和和脂环族二羧酸以及具有2-36个碳的未取代和取代芳族、脂族、不饱和和脂环族二羧酸酐。合乎需要的二羧酸或酸酐组分的具体例子包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、3,4'-二苯基醚二甲酸、4,4'-二苯基醚二甲酸、3,4'-二苯基硫醚二甲酸、4,4'-二苯基硫醚二甲酸、3,4'-二苯基砜二甲酸、4,4'-二苯基砜二甲酸、3,4'-二苯甲酮二甲酸、3,4'-二苯甲酮二甲酸二甲酯、4,4'-二苯甲酮二甲酸、1,4-萘二甲酸、4,4'-亚甲基双(苯甲酸)、草酸、丙二酸、丁二酸、甲基丁二酸、戊二酸、2-甲基戊二酸、3-甲基戊二酸、己二酸、3-甲基己二酸、2,2,5,5-四甲基己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,11-十一烷二甲酸、1,10-癸烷二甲酸、十一烷二酸、1,12-十二烷二甲酸、十六烷二酸、二十二烷二酸、二十四烷二酸、二聚酸、1,4-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,1-环己烷二乙酸、5-磺基间苯二甲酸的金属盐、富马酸、马来酸酐、马来酸、六氢邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、丁二酸酐、邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、1,8-萘二甲酸酐、2,3-萘二甲酸酐等,以及它们的混合物。这些不应被认为是限制性的。所属领域已知的基本上任何二羧酸和酸酐可以在本发明中使用。

二羧酸或酸酐组分应该以聚(亚烷基醚)二醇组分的0.10-2.0摩尔化学计量当量的量添加。优选,二羧酸或酸酐组分应该以聚(亚烷基醚)二醇组分的0.10-1.25摩尔化学计量当量的量添加。更优选,二羧酸或酸酐组分应该以聚(亚烷基醚)二醇组分的基本摩尔化学计量当量添加。

本发明的方法包括将预形成聚酯、聚(亚烷基醚)二醇和二羧酸或酸酐在足够的温度下一起混合达足以形成本发明的引入了聚(亚烷基醚)二醇的聚酯的时间,随后进行第二个后处理工艺,以提高本发

明的聚酯的分子量。

在本发明的方法中使用的温度应该足以熔化预形成聚酯和提供有效的预形成聚酯、聚（亚烷基醚）二醇和二羧酸或酸酐之间的反应速度。一般，本发明的加工温度为 150 - 350℃。优选，该加工温度范围
5 为大约 220℃到 300℃。

本发明的方法所需的时间是预形成聚酯的确切化学本体、聚（亚烷基醚）二醇的确切化学本体、二羧酸或酸酐的确切化学本体、加工温度、所利用的工艺设备、混合强度等的复杂函数。本发明的方法需要有效量的时间来提供本发明的产物。本发明的方法所用的时间可以
10 是 0 到大约 5 小时。一般，本发明的方法所用的时间超过 1 分钟。优选，加工时间超过 5 分钟。更优选加工时间超过 20 分钟。

任选地，在本发明的方法中可以使用添加的催化剂。一般发现，本发明的方法可以依赖在预形成聚酯中引入的残留催化剂来进行。然而，如果需要的话，预期使用另外的催化剂可以增加工艺速度。可以
15 使用的另外的催化剂包括 Li、Ca、Mg、Mn、Zn、Pb、Sb、Sn、Ge 和 Ti 的盐，如乙酸盐和氧化物，包括二醇加合物和 Ti 醇盐。这些在本领域中是普遍已知的，以及所用具体催化剂或催化剂的组合或顺序可以由熟练从业者容易地选择。

该方法可以在本领域的任何已知设备中进行。例如，预形成聚酯、聚（亚烷基醚）二醇、二羧酸或酸酐和任选的其它催化剂可以加入到
20 搅拌式高压釜中和加热到熔化所述预形成聚酯、聚（亚烷基醚）二醇和二羧酸或酸酐，再在该温度下混合达足以完成该方法的时间。然而，进一步设想，预形成聚酯、聚（亚烷基醚）二醇、二羧酸或酸酐和任选的附加催化剂可以进给单或双螺杆挤出机，熔融和混合，进而进给
25 输送管道，使得有足够的时间完成本发明的过程。所述输送管道可以存在另外的混合，如通过静态混合机。作为选择，从挤出机排出的熔融混合物可以进给连续聚合器（CP）多容器系统。各容器构成了连续搅拌式反应器（CSR）。这些不应被认为是限制性的。可完成本发明的方法的所属领域已知的基本上所有设备可以在本发明中使用。

30 优选，本发明的方法包括这样制备的产物的后处理，以达到所需的产物分子量。这可以通过用惰性气体，如氮气喷射熔融产物，或通过施加真空来进行。在惰性气体喷射下或在真空下的加热可以持续到

熔融聚合物达到所需的分子量为止，该分子量通常通过熔体粘度增加到预定水平来确定。该粘度增加通过保持搅拌的搅拌马达所需的扭矩的增加来观测。通过该熔体后处理工艺能够获得至少 0.5dL/g，通常高达大约 0.65dL/g 或 0.65dL/g 以上的比浓对数粘度，而无需其他增加分子量的手段。

任选地，可以使用固态聚合来获得较高的比浓对数粘度（分子量）。

在挤出、冷却和造粒后，用本发明的方法制备的产物可以基本是非结晶的。非结晶材料能够通过将它加热到玻璃化转变温度以上的温度并维持长时间来变成半结晶材料。这样诱发了结晶，使得产物然后能够加热到更高温度，以提高分子量。

该聚合物还可以在固态聚合之前通过用诱发结晶的聚酯的相对不良溶剂处理来结晶。这些溶剂降低了玻璃化转变温度（ T_g ），以便于结晶。用于聚酯的溶剂诱发的结晶是已知的，并且描述在美国专利 5,164,478 和 3,684,766 中，它们在这里引入供参考。

半结晶聚合物通过的高温下（但低于聚合物的熔融温度），将造粒或粉碎的聚合物投入到惰性气体（通常氮气）流中，或者使之处于 1 托的真空下达延长的时间来进行固态聚合。

用本发明的方法生产的引入了聚（亚烷基醚）二醇的聚酯可以引入添加剂、填料或所属领域通常教导的其它材料。所述添加剂可以包括热稳定剂、抗氧化剂、UV 吸收剂、UV 稳定剂、加工助剂、蜡、润滑剂、颜色稳定剂等，所述填料可以包括碳酸钙、玻璃、高岭土、滑石、粘土、炭黑等。所述其它材料可以包括成核剂，颜料，染料，去光剂，如二氧化钛和硫化锌，抗粘连剂，如二氧化硅，抗静电剂，阻燃剂，增白剂，氮化硅，金属离子螯合剂，防玷污剂，硅油，表面活性剂，拒污剂，改性剂，粘度调节剂，锆酸，增强纤维等。这些添加剂、填料和其它材料可以通过利用任何已知强化混合方法的单独熔体配混方法，如挤出，通过与固体颗粒材料的精细混合，如粒料共混，或通过在发明的方法中共进料而在发明的引入了聚（亚烷基醚）二醇的聚酯内引入。作为选择，添加剂、填料和其它材料可以在发明的方法之前引入到预形成聚酯起始原料中。如果所述添加剂、填料和其它材料在发明的方法之前或期间引入，重要的是确保它们不影响本发

明的方法。

用本发明的方法生产的引入了聚(亚烷基醚)二醇的聚酯可以与所属领域通常教导的其它聚合物共混。所述其它聚合物可以包括聚烯烃,如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚4-甲基戊烯、聚苯乙烯等,环烯烃聚合物,改性聚烯烃,如各种 α -烯烃的共聚物,不饱和酸的缩水甘油酯,离聚物,乙烯/乙烯基共聚物如乙烯/氯乙烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/甲基丙烯酸共聚物等,热塑性聚氨酯,聚氯乙烯,聚偏二氯乙烯共聚物,液晶聚合物,氟化聚合物,如聚四氟乙烯、乙烯-四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、多氟烷氧基共聚物、聚偏二氯乙烯、聚乙烯叉基共聚物、乙烯-氯三氟乙烯共聚物等,聚酰胺,如尼龙-6、尼龙-66、尼龙69、尼龙610、尼龙611、尼龙612、尼龙11、尼龙12和共聚物等,聚酰亚胺,聚苯硫醚,聚苯醚,聚砜,聚醚砜,橡胶,聚碳酸酯,聚丙烯酸酯,萜烯树脂,聚缩醛,苯乙烯/丙烯腈共聚物,苯乙烯/马来酸酐共聚物,苯乙烯/马来酰亚胺共聚物,香豆酮/茚共聚物等,以及它们的混合物。

这些其它聚合物可以通过利用任何已知强化混合方法的单独熔体配混方法,如用单或双螺杆挤出机的挤出,通过与固体颗粒材料的精细混合法,如混合、搅拌或粒料共混操作,或通过在本发明的方法中共进料而在本发明的引入了聚(亚烷基醚)二醇的聚酯内引入。作为选择,其它聚合物可以在本发明的方法之前引入到预形成聚酯起始原料中。如果所述其它聚合物在本发明的方法之前或期间引入的话,重要的是确保它们不影响本发明的方法。

在本发明的方法中生产的引入了聚(亚烷基醚)二醇的聚酯可用作纤维或模制部件的弹性体。

实施例和对比实施例

试验方法:

差示扫描量热法(DSC)用TA Instruments 2920型号机进行。将样品在氮气氛围下以20℃/min的速度加热到300℃,以20℃/min的速度程控冷却到室温和然后以20℃/min的速度再次加热到300℃。下述所观测到的样品玻璃化转变温度(T_g)和晶体熔融温度(T_m)来自第二次加热。

热解重量分析 (TGA) 同时在空气中和在氮气环境中以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的温度上升速度从室温升到 500°C 来进行。记录下达到 1、5、10、25 和 50wt% 损失的温度。

在 “Preparative Methods of Polymer Chemistry”, W. R. Sorenson 和 T. W. Campbell, 1961, 35 页中定义了比浓对数粘度 (IV)。它以 50:50wt% 三氟乙酸: 二氯甲烷酸溶剂体系的 0.5g/100mL 的浓度在室温下通过 Goodyear R-103B 方法测定。

实验室相对粘度 (LRV) 是 0.6g 聚酯样品溶解在 10mL 的含有 80ppm 硫酸的六氟异丙醇 (HFIP) 中的溶液的粘度与含硫酸的六氟异丙醇本身的粘度的比率, 二者在 25°C 下用毛细管粘度计测定。LRV 可以在数值上与 IV 相关。在利用该关系的场合下, 标注术语 “计算的 IV”。

用 Hewlett Packard 5890 Series II Plus 进行甲醇的气相色谱法 (GC) 分析。用 Hewlett 5890 Series II 进行乙二醇的气相色谱法分析。水分析用 Mitsubishi CA-06 湿度计进行。

对比实施例 CE1

向玻璃反应器添加对苯二甲酸二甲酯 (101.14g)、乙二醇 (51.73g)、聚 (乙二醇) (300.00g, 平均分子量 = 1,500)、乙酸锰 (II) 四水合物 (0.178g) 和三氧化二锑 (III) (0.144g)。在微弱的氮气吹扫下在搅拌的同时将所得反应混合物加热到 180°C 。然后经 0.66 小时将所得反应混合物加热到 190°C 。在 190°C 下搅拌 0.42 小时之后, 经 0.25 小时将所得反应混合物加热到 200°C 。在 200°C 和微弱的氮气吹扫下搅拌 0.33 小时之后, 经 0.83 小时将所得反应混合物加热到 215°C 。在 215°C 下搅拌 1 小时之后, 经 2 小时将所得反应混合物加热到 285°C 。在 285°C 和微弱的氮气吹扫下搅拌 0.50 小时后, 已收集了总共 27.25g 的馏出物。然后逐步施加真空。将所得反应混合物在完全真空 (压力 < 100 毫托) 和 285°C 下搅拌 3.0 小时。然后用氮气解除真空, 让所得反应混合物冷却到室温。在将反应混合物处于真空下的同时收集了另外 31.41g 的馏出物。回收了 371.04g 的产物。

以上制备的聚合物所测得的实验室相对粘度 (LRV) 是 32.16。计算的比浓对数粘度 (IV) 等效值为 0.83dL/g。

用以上制备的聚合物进行差示扫描量热法 (DSC)。在第一加热循

环中，晶体熔点 T_m 在 39.9°C 观测到 (40.4J/g)。在程控冷却循环中没有发现转变。在第二加热循环中，晶体熔点 T_m 在 35.3°C 观测到 (49.5J/g)。

在氮气环境中进行热解重量分析 (TGA)，结果表明 1wt% 损失在 342°C 的温度下，5wt% 损失在 376°C 的温度下，10wt% 损失在 386°C 的温度下，25wt% 损失在 399°C 的温度下，以及 50wt% 损失在 412°C 的温度下。在空气环境中进行热解重量分析 (TGA)，结果表明 1wt% 损失在 210°C 的温度下，5wt% 损失在 237°C 的温度下，10wt% 损失在 252°C 的温度下，25wt% 损失在 280°C 的温度下，以及 50wt% 损失在 312°C 的温度下。

馏出物通过气相色谱法 (GC) 和湿度计进行分析。总馏出物 (58.66g) 测得含有 41.83wt% 甲醇 (24.54g)、47.99wt% 乙二醇 (28.15g) 和 1.04wt% 水 (0.61g)。当将甲醇和乙二醇组分相加在一起时，该馏出物含有 89.92wt% 挥发性有机化合物 (52.69g)。

对比实施例 CE2

向玻璃反应器添加聚(对苯二甲酸乙二醇酯) (100.00g ，比浓对数粘度 (IV) 0.62dL/g) 和聚(乙二醇) (300.00g ，平均分子量 = 1,500)。在微弱的氮气吹扫下在搅拌的同时将所得反应混合物加热到 180°C 。然后在微弱的氮气吹扫下经 1 小时将所得搅拌反应混合物加热到 285°C 。在反应混合物于 285°C 下搅拌 3 小时之后，已经收集了总共 1.35g 的馏出物。然后逐步施加真空。将所得反应混合物在完全真空(压力 <100 毫托) 和 285°C 下搅拌 3.0 小时。然后用氮气解除真空，让所得反应混合物冷却到室温。在将反应混合物处于真空下的同时收集了另外 6.95g 的馏出物。回收了 379g 的产物。

以上制备的聚合物所测得的实验室相对粘度 (LRV) 是 18.47。计算的比浓对数粘度 (IV) 等效值为 0.58dL/g 。

用以上制备的聚合物进行差示扫描量热法 (DSC)。在第一加热循环中，晶体熔点 T_m 在 40.9°C 观测到 (23.0J/g)。在程控冷却循环中没有发现转变。在第二加热循环中，晶体熔点 T_m 在 34.1°C 观测到。

在氮气环境中进行热解重量分析 (TGA)，结果表明 1wt% 损失在 340°C 的温度下，5wt% 损失在 374°C 的温度下，10wt% 损失在 384°C 的温度下，25wt% 损失在 397°C 的温度下，以及 50wt% 损失在 410°C 的温

度下。在空气环境中进行热解重量分析 (TGA)，结果表明 1wt%损失在 201℃ 的温度下，5wt%损失在 236℃ 的温度下，10wt%损失在 258℃ 的温度下，25wt%损失在 302℃ 的温度下，以及 50wt%损失在 345℃ 的温度下。

- 5 馏出物通过气相色谱法 (GC) 和湿度计分析。总馏出物 (8.30g) 测得含有 0.10wt% 甲醇 (0.008g)、85.76wt% 乙二醇 (7.12g) 和 8.21wt% 水 (0.68g)。当将甲醇和乙二醇组分相加在一起时，该馏出物含有 85.86wt% 挥发性有机化合物 (7.13g)。

对比实施例 CE3

- 10 向玻璃反应器添加聚(对苯二甲酸乙二醇酯) (100.00g, 比浓对数粘度 (IV) 0.62dL/g)、聚(乙二醇) (300.00g, 平均分子量 = 1,500) 和三氧化二锑 (III) (0.144g)。在微弱的氮气吹扫下在搅拌的同时将所得反应混合物加热到 180℃。然后在微弱的氮气吹扫下经 1.7 小时将所得搅拌反应混合物加热到 285℃。在反应混合物于 285℃ 下搅拌 15 1.6 小时之后，已经收集了总共 0.91g 的馏出物。然后逐步施加真空。将所得反应混合物在 285℃ 和完全真空 (压力 < 100 毫托) 下搅拌 3.0 小时。然后用氮气解除真空，让所得反应混合物冷却到室温。在将反应混合物处于真空下的同时收集了另外 9.35g 的馏出物。回收了 379.7g 的产物。

- 20 以上制备的聚合物所测得的实验室相对粘度 (LRV) 是 34.74。计算的比浓对数粘度 (IV) 等效值为 0.87dL/g。

- 用以上制备的聚合物进行差示扫描量热法 (DSC)。在第一加热循环中，晶体熔点 T_m 在 40.6℃ 观测到 (24.8 J/g)。在程控冷却循环中没有发现转变。在第二加热循环中，晶体熔点 T_m 在 31.9℃ 观测到 25 (5.9 J/g)。

- 在氮气环境中进行热解重量分析 (TGA)，结果表明 1wt%损失在 338℃ 的温度下，5wt%损失在 376℃ 的温度下，10wt%损失在 386℃ 的温度下，25wt%损失在 400℃ 的温度下，以及 50wt%损失在 413℃ 的温度下。在空气环境中进行热解重量分析 (TGA)，结果表明 1wt%损失 30 在 209℃ 的温度下，5wt%损失在 243℃ 的温度下，10wt%损失在 258℃ 的温度下，25wt%损失在 285℃ 的温度下，以及 50wt%损失在 332℃ 的温度下。

馏出物通过气相色谱法 (GC) 和湿度计分析。总馏出物 (10.26g) 测得含有 0.21wt% 甲醇 (0.02g)、84.33wt% 乙二醇 (8.65g) 和 12.91wt% 水 (1.33g)。当将甲醇和乙二醇组分相加在一起时, 该馏出物含有 84.54wt% 挥发性有机化合物 (8.67g)。

5

实施例 1

向玻璃反应器添加聚(对苯二甲酸乙二醇酯) (61.59g, 比浓对数粘度 (IV) 0.62dL/g)、聚(乙二醇) (300.00g, 平均分子量 = 1,500) 和对苯二甲酸 (33.23g)。在微弱的氮气吹扫下将所得搅拌反应混合物加热到 180℃。然后在微弱的氮气吹扫下经 2 小时将所得搅拌反应混合物加热到 285℃。在 285℃ 和微弱的氮气吹扫下搅拌 1 小时之后, 已经收集了总共 3.00g 的馏出物。然后逐步施加真空。将所得反应混合物在完全真空 (压力 < 100 毫托) 和 285℃ 下搅拌 1.7 小时。然后用氮气解除真空, 让反应混合物冷却到室温。在将反应混合物处于真空下的同时收集了另外 3.09g 的馏出物。回收了 354g 的产物。

以上制备的聚合物所测得的实验室相对粘度 (LRV) 是 11.15。计算的比浓对数粘度 (IV) 等效值为 0.45dL/g。

用以上制备的聚合物进行差示扫描量热法 (DSC)。在第一加热循环中, 晶体熔点 T_m 在 44.7℃ 观测到 (38.9 J/g)。在程控冷却循环中没有发现热转化。在第二加热循环中, 晶体熔点 T_m 在 34.7℃ 观测到 (38.4 J/g)。

在氮气环境中进行热解重量分析 (TGA), 结果表明 1wt% 损失在 328℃ 的温度下, 5wt% 损失在 371℃ 的温度下, 10wt% 损失在 382℃ 的温度下, 25wt% 损失在 397℃ 的温度下, 以及 50wt% 损失在 410℃ 的温度下。在空气环境中进行热解重量分析 (TGA), 结果表明 1wt% 损失在 207℃ 的温度下, 5wt% 损失在 243℃ 的温度下, 10wt% 损失在 262℃ 的温度下, 25wt% 损失在 297℃ 的温度下, 以及 50wt% 损失在 340℃ 的温度下。

馏出物通过气相色谱法 (GC) 和湿度计分析。总馏出物 (6.09g) 测得含有 0.15wt% 甲醇 (0.01g)、11.28wt% 乙二醇 (0.69g), 和 72.46wt% 水 (4.41g)。当将甲醇和乙二醇组分相加在一起时, 该馏出物含有 11.43wt% 挥发性有机化合物 (0.70g)。

结果，以实施例 1 代表的本发明的方法所释放的挥发性有机化合物比以对比实施例 CE1 代表的背景技术方法所释放的挥发性有机化合物少 75.3 倍，比以对比实施例 CE2 代表的背景技术方法所释放的挥发性有机化合物少 10.2 倍，以及比以对比实施例 CE3 代表的背景技术方法所释放的挥发性有机化合物少 12.4 倍。

实施例 2

向玻璃反应器添加聚（对苯二甲酸乙二醇酯）（61.59g，比浓对数粘度（IV）0.62dL/g），聚（乙二醇）（300.00g，平均分子量=1,500），对苯二甲酸（33.23g）和三氧化二锑（0.144g）。在微弱的氮气吹扫下将所得搅拌反应混合物加热到 180℃。然后在微弱的氮气吹扫下经 1.5 小时将所得搅拌反应混合物加热到 285℃。在 285℃下搅拌 1.3 小时之后，已经收集了总共 4.67g 的馏出物。然后逐步施加真空。将所得反应混合物在完全真空（压力<100 毫托）和 285℃下搅拌 3.2 小时。然后用氮气解除真空，让反应混合物冷却到室温。在将反应混合物处于真空下的同时收集了另外 2.60g 的馏出物。回收了 373g 的产物。

以上制备的聚合物所测得的实验室相对粘度（LRV）是 17.19。计算的比浓对数粘度（IV）等效值为 0.56dL/g。

用以上制备的聚合物进行差示扫描量热法（DSC）。在第一加热循环中，晶体熔点 T_m 在 38.9℃观测到（44.4 J/g）。在程控冷却循环中没有发现热转化。在第二加热循环中，晶体熔点 T_m 在 34.2℃观测到（38.6J/g）。

在氮气环境中进行热解重量分析（TGA），结果表明 1wt%损失在 316℃的温度下，5wt%损失在 369℃的温度下，10wt%损失在 381℃的温度下，25wt%损失在 396℃的温度下，以及 50wt%损失在 409℃的温度下。在空气环境中进行热解重量分析（TGA），结果表明 1wt%损失在 197℃的温度下，5wt%损失在 228℃的温度下，10wt%损失在 245℃的温度下，25wt%损失在 281℃的温度下，以及 50wt%损失在 327℃的温度下。

馏出物通过气相色谱法（GC）和湿度计分析。总馏出物（7.27g）测得含有 0.10wt%甲醇（0.007g），18.50wt%乙二醇（1.34g），和 70.89wt%水（5.51g）。当将甲醇和乙二醇组分相加在一起时，该馏出物含有 18.61wt%挥发性有机化合物（1.35g）。

结果，以实施例 2 代表的本发明的方法所释放的挥发性有机化合物比以对比实施例 CE1 代表的背景技术方法所释放的挥发性有机化合物少 39.0 倍，比以对比实施例 CE2 代表的背景技术方法所释放的挥发性有机化合物少 5.3 倍，以及比以对比实施例 CE3 代表的背景技术方法所释放的挥发性有机化合物少 6.4 倍。

实施例 3

向玻璃反应器添加聚（亚丁基二醇）（平均分子量 = 2000）（150.0g），间苯二甲酸（5.0g），异丙醇钛（IV）（0.045g）和聚（对苯二甲酸亚丙基二醇酯）（150.0g，实验室相对粘度（LRV）49.42；计算的比浓对数粘度（IV）等效值为 1.14dL/g）。逐步施加真空。在完全真空（压力<100 毫托）下经 0.25 小时将所得反应混合物加热到 180℃。在完全真空下在搅拌的同时经 1.25 小时将反应混合物加热到 255℃。将所得反应混合物在完全真空和 255℃下搅拌 3.8 小时。然后用氮气解除真空，让反应混合物冷却到室温。在整个工艺过程中收集了总共 1.4g 的馏出物。

以上制备的聚合物所测得的比浓对数粘度（IV）为 1.2dL/g。

用以上制备的聚合物进行差示扫描量热法（DSC）。在第一加热循环中，晶体熔点 T_m 在 218.3℃观测到（12.8 J/g）。在程控冷却循环中，发现了具有 173.4℃的起始温度和 164.5℃的峰结晶温度的结晶温度（18.0J/g）。在第二加热循环中，晶体熔点 T_m 在 217.3℃观测到（17.3J/g）。

实施例 4

向玻璃反应器添加聚（乙二醇）-聚（丙二醇）-聚（乙二醇）嵌段共聚物（平均分子量 = 2000，10wt%乙二醇含量）（15.00g）、间苯二甲酸（1.25g）、钛（IV）和聚（对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯）（135.0g，实验室相对粘度（LRV）58.5；计算的比浓对数粘度（IV）等效值为 1.3dL/g）。在微弱的氮气吹扫下在搅拌的同时经 4 小时将所得反应混合物加热到 255℃。将反应混合物在 255℃和微弱的氮气吹扫下搅拌 1.25 小时。然后逐步施加真空。所得反应混合物在 255℃和完全真空（压力<100 毫托）下搅拌 3.17 小时。然后用氮气解除真空，让反应混合物冷却到室温。在整个工艺过程中收集了总共 0.30g 的馏出物。

以上制备的聚合物所测得的实验室相对粘度（LRV）为 32.99。计

算的比浓对数粘度 (IV) 等效值为 0.84dL/g。

用以上制备的聚合物进行差示扫描量热法 (DSC)。在第一加热循环中, 晶体熔点 T_m 在 225.3℃ 观测到 (44.4 J/g)。在程控冷却循环中, 发现了具有 192.8℃ 的起始温度和 187.4℃ 的峰结晶温度的结晶温度 (47.5J/g)。在第二加热循环中, 晶体熔点 T_m 在 222.6℃ 观测到 (41.4J/g)。

实施例 5

向玻璃反应器添加聚(亚丁基二醇)(平均分子量 = 2000)(37.50g)、丁二酸酐(1.88g)、异丙醇钛(IV)(0.10g)和聚(对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯)(112.50g, 实验室相对粘度(LRV) 58.5; 计算的比浓对数粘度(IV)等效值为 1.3dL/g)。在微弱的氮气吹扫下在搅拌的同时经 1.25 小时将所得反应混合物加热到 255℃。将反应混合物在搅拌和微弱的氮气吹扫下在 255℃ 加热 1.25 小时。然后逐步施加真空。所得反应混合物在 255℃ 和完全真空下(压力<100 毫托)搅拌 2.5 小时。然后用氮气解除真空, 让反应混合物冷却到室温。在整个工艺过程中收集了总共 0.3g 的馏出物。

以上制备的聚合物所测得的实验室相对粘度(LRV)为 43.78。计算的比浓对数粘度(IV)等效值为 1.04 dL/g。

用以上制备的聚合物进行差示扫描量热法(DSC)。在第一加热循环中, 晶体熔点 T_m 在 224.6℃ 观测到 (29.9 J/g)。在程控冷却循环中, 发现了具有 192.0℃ 的起始温度和 187.3℃ 的峰结晶温度的结晶温度 (32.1J/g)。在第二加热循环中, 晶体熔点 T_m 在 223.1℃ 观测到 (25.4J/g)。

应该认识到, 上述实施方案仅用来说明, 本领域的技术人员可以想出许多变化。因此, 本发明不应被认为受限于本文公开的实施方案。