

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 63/66 (2006.01)

D02G 3/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02803360.4

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100516112C

[22] 申请日 2002.10.24 [21] 申请号 02803360.4

[30] 优先权

[32] 2001.10.31 [33] US [31] 10/016,023

[86] 国际申请 PCT/US2002/034104 2002.10.24

[87] 国际公布 WO2003/038167 英 2003.5.8

[85] 进入国家阶段日期 2003.6.30

[73] 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 M·B·戈德芬格 H·B·孙卡拉

[56] 参考文献

JP2000-256919A 2000.9.19

JP4-370219A 1992.12.22

US5128185A 1992.7.7

US4906729A 1990.3.6

US4937314A 1990.6.26

审查员 叶楠

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

包含聚 1,3-亚丙基醚酯软链段和 1,3-亚丙基酯硬链段的聚醚酯弹性体

[57] 摘要

一种包含大约 90-大约 60%重量的聚 1,3-亚丙基醚酯软链段和大约 10-大约 40%重量 1,3-亚丙基酯硬链段的聚醚酯弹性体, 及其在纤维和其它成型制品中的用途。 这些纤维具有良好的物理性质, 包括优异的强度和拉伸回复性。

1. 一种聚醚酯弹性体, 所述聚醚酯包含 90-60%重量的聚 1,3-亚丙基醚酯软链段和 10-40%重量的 1,3-亚丙基酯硬链段。

2. 权利要求 1 的聚醚酯弹性体, 所述聚醚酯包含 85-70%重量的聚 1,3-亚丙基醚酯软链段和 15-30%重量的 1,3-亚丙基酯硬链段。

3. 权利要求 1 的聚醚酯弹性体, 所述聚醚酯包含 82-74%重量的聚 1,3-亚丙基醚酯软链段和 18-26%重量的 1,3-亚丙基酯硬链段。

4. 权利要求 1-3 中任一项的聚醚酯弹性体, 其中所述硬链段和软链段的摩尔比率为 2.0-4.5。

5. 权利要求 4 的聚醚酯弹性体, 其中所述硬链段和软链段的摩尔比率为 2.5-4.0。

6. 权利要求 4 的聚醚酯弹性体, 所述聚醚酯的特性粘度为 1.4-2.4dl/g。

7. 权利要求 1-3 中任一项的聚醚酯弹性体, 所述聚醚酯通过提供以下物质并使它们反应制得: (a)聚 1,3-亚丙基醚二醇, (b)1,3-丙二醇和(c)二羧酸、酯、酰氯或酸酐。

8. 权利要求 7 的聚醚酯弹性体, 其中至少 85%重量用来形成聚 1,3-亚丙基醚酯软链段的聚醚二醇为聚 1,3-亚丙基醚二醇, 至少 85%摩尔用来形成 1,3-亚丙基酯硬链段的二醇为 1,3-丙二醇, 和至少 85%摩尔的二羧酸、酯、酰氯或酸酐选自对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯。

9. 权利要求 7 的聚醚酯弹性体, 其中所述聚 1,3-亚丙基醚二醇的数均分子量至少为 1,000。

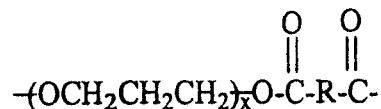
10. 权利要求 7 的聚醚酯弹性体, 其中所述聚 1,3-亚丙基醚二醇的数均分子量至少为 5,000。

11. 权利要求 7 的聚醚酯弹性体, 其中所述聚 1,3-亚丙基醚二醇的数均分子量为 1,500 至 3,500。

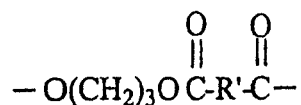
12. 权利要求 1-3 任一项的聚醚酯弹性体, 所述聚醚酯通过提供聚

1,3-亚丙基醚二醇和聚 1,3-亚丙基酯并使它们反应制备。

13. 权利要求 1 的聚醚酯弹性体, 所述聚醚酯包含具有下面结构的软链段:



和具有下面结构的硬链段:



其中 x 为 17 至 86, R 和 R' 可以相同或不同, 为从二羧酸等价物除去羧基官能团后剩余的二价基团。

14. 作为纤维形式的权利要求 1-3 或 13 中任一项的聚醚酯弹性体。

15. 一种织物, 所述织物含有含权利要求 1-13 中任一项的聚醚酯弹性体的纤维。

16. 一种制备权利要求 1-13 中任一项的聚醚酯弹性体的方法, 所述方法通过提供以下物质并使它们反应制得所述聚醚酯弹性体: (a) 聚 1,3-亚丙基醚二醇, (b) 1,3-丙二醇和 (c) 二羧酸、酯、酰氯或酸酐。

17. 一种制备权利要求 1-13 中任一项的聚醚酯弹性体的方法, 所述方法通过提供聚 1,3-亚丙基醚二醇和聚 1,3-亚丙基酯并使它们反应制得所述聚醚酯弹性体。

包含聚 1,3-亚丙基醚酯软链段
和 1,3-亚丙基醚硬链段的聚醚酯弹性体

相关申请的交叉引用

本申请要求 2001 年 10 月 31 日提交的美国专利申请第 10/016,023 号的优先权，该申请通过引用结合到本文中来。

发明领域

所述发明涉及聚醚酯弹性体，及其制造和用途。

技术背景

各种热塑性弹性体(TPE)为一类结合了两种不同类型聚合物(即可以通过加热重新成型的热塑性塑料和为橡胶状聚合物的弹性体)的性质的聚合物。TPE 的一种形式为嵌段共聚物，一般包括一些聚合物性质通常和热塑性塑料的相似的嵌段，和一些性质通常和弹性体的性质相似的嵌段。那些性质类似热塑性塑料的嵌段通常被称为“硬”链段，而那些性质类似于弹性体的嵌段通常被称作“软”链段。认为硬链段在传统的热固化弹性体中提供了类似于化学键的性质，而软链段提供了橡胶状的性质。

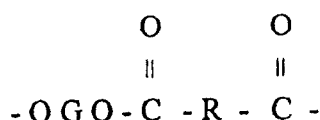
硬和软链段的重量和摩尔比率以及各链段的类型在很大程度上决定了最终得到的 TPE 的性质。例如较长的软链段通常使得各种 TPE 具有较低的初始拉伸模量，而高百分比的硬链段使得各种聚合物具有较高的初始拉伸模量。还会影响其它性质。因此，控制分子量水平可以改变各种 TPE 的性质，并且寻找得到改善的各种 TPE。

各种 TPE 的软链段通常由聚(环氧烷)链段形成。迄今为止，主要的聚醚型多元醇以衍生自环状醚(如环氧乙烷、1,2-环氧丙烷和四氢呋喃)为基础。这些环状醚可通过商业容易地得到，并且当进行开链

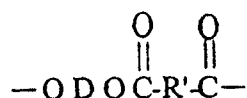
聚合时, 分别得到聚醚型二醇, 如聚亚乙基醚二醇(PEG)、聚(1,2-亚丙基)二醇(PPG)和聚亚丁基醚二醇(PO4G, 也称作 PTMEG)。

在美国专利 3,023,192 中, Shivers 公开了嵌段的共聚醚酯和由它们制备的弹性聚合物纱。所述嵌段的共聚醚酯由(a)二羧酸或成酯衍生物, (b)式 $\text{HO}(\text{RO})_n\text{H}$ 的聚醚和(c)选自双酚和低级脂族二醇的二羟基化合物。R 为二价基团, 代表性的聚醚包括聚乙二醇、聚 1,3-丙二醇、聚 1,4-丁二醇、聚 1,6-己二醇等, n 为一个使聚醚的分子量为大约 350-6,000 的整数。

在美国专利 3,651,014 中, Witsiepe 公开了由重复的长链和短链酯单元组成的共聚醚酯。所述长链酯单元由下式表示:



所述短链酯单元由下式表示:



R 和 R' 为从分子量小于 300 的二羧酸除去羧基后剩余的二价基团。G 为从分子量大于 600、熔点低于 55℃ 的长链聚醚二醇除去末端羟基后剩余的二价基团。D 为从低分子量的二醇中除去端羟基后剩余的二价基团。该专利的共聚酯由二羧酸(或它们的等价物), (b)线性长链二醇和(c)低分子量二醇制备, 但是必须使用至少两种二羧酸(或它们的等价物)或至少两种低分子量二醇。长链二醇包括在第 4 栏中的“聚(1,2 和 1,3 环氧丙烷)二醇”, 但是实施例提到了使用 PO4G 作为长链聚醚型二醇。

在美国专利 4,906,729 中, Greene 等人公开了由含 80-97%摩尔的共聚四氢呋喃和 3-20%摩尔的共聚环状环氧烷(优选为共聚 3-甲基四氢呋喃)的长链聚亚烷基醚二醇形成的含有软链段的嵌段热塑性共

聚醚酯, 及其具有改善的韧性、无负荷强度(unload power)、熔点和残余形变的纤维和薄膜。

在美国专利 4,937,314 中, Greene 公开了包含至少 70%重量衍生自聚(环氧烷)二醇和对苯二甲酸的软链段的热塑性共聚醚酯弹性体。其中硬链段包含 10-30%重量的弹性体和 95-100%重量的聚(对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯)。该说明书公开了所述聚(环氧烷)二醇的分子量为大约 1,500-大约 5,000, 并且碳氧比例为 2-4.3。代表性的聚(环氧烷)二醇包括聚(环氧乙烷)二醇、聚(1,2-环氧丙烷)二醇、聚(1,3-环氧丙烷)二醇、聚(1,4-环氧丁烷)二醇(PO4G)等。在实施例 1 中, 所述软链段以 PO4G 和四氢呋喃/环氧乙烷共聚醚为基础。

在美国专利 5,128,185 中, Greene 描述了衍生自聚(环氧烷)二醇和对苯二甲酸的包含至少 83%重量软链段的热塑性共聚醚酯弹性体。其中硬链段包含 10-17%重量的弹性体和聚(联苯甲酸 1,3-丙二醇酯)。该说明书公开了分子量为大约 1,500-大约 5,000, 碳氧比例为 2.5-4.3 的聚(环氧烷)二醇。代表性的例子包括聚(环氧乙烷)二醇、聚(1,2-环氧丙烷)二醇、聚(1,3-环氧丙烷)二醇、聚(1,4-环氧丁烷)二醇(PO4G)等。在这些实施例 1 中, 所述软链段以 PO4G 和四氢呋喃/3-甲基四氢呋喃为基础。

JP 2000-256919 公开了一种包含聚醚酯型嵌段共聚物的热粘附性聚酯复合纤维, 其中所述共聚物包含由聚对苯二甲酸丙二醇酯聚酯组成的硬链段和由平均分子量为 400-5,000 的聚(环氧烷)二醇组成的软链段。所公开的软链段中包括聚(1,2-环氧丙烷)二醇、聚(环氧乙烷)二醇和聚(1,4-环氧丁烷)二醇, 优选后者。所述复合纤维还含有聚对苯二甲酸丙二醇酯。

所有以上提到的文献通过引用结合在本文中。

现有技术中所示例的各种 TPE 主要是以 PO4G、四氢呋喃和 3-烷基四氢呋喃的共聚物、PEG、PPG 以及它们的共聚物为基础。虽然以这些聚醚为基础可以制备各种聚醚酯 TPE, 但仍需要全面地提

高这些聚醚酯 TPE 的物理性能, 包括拉伸强度、伸长率和拉伸回复性, 包括拉伸残余形变和回复力。本发明对于实现这些性质的整体平衡提高有明显的优势。特别意料不到的是在回复力上有大的提高, 并且在应力衰变上有大的减少。

发明概述

本发明涉及含有大约 90-大约 60%重量的聚 1,3-亚丙基醚酯软链段和大约 10-大约 40%重量 1,3-亚丙基醚硬链段的聚醚酯弹性体。优选包含至少大约 70%重量, 更优选至少大约 74%重量的聚 1,3-亚丙基醚酯软链段, 和优选最高包含大约 85%重量, 更优选最高包含大约 82%重量的聚 1,3-亚丙基醚酯软链段。优选至少包含大约 15%重量, 更优选至少大约 18%重量和优选最多包含大约 30%重量, 更优选最多大约 26%重量的 1,3-亚丙基醚硬链段。

硬链段和软链段的摩尔比率优选为至少大约 2.0, 更优选至少大约 2.5, 更优选最多大约 4.5, 更优选最多大约 4.0。

所述聚醚酯的特性粘度优选为至少大约 1.4dl/g, 更优选至少大约 1.6dl/g, 更优选最多大约 2.4dl/g, 更优选最多大约 1.9dl/g。

所述聚醚酯优选通过提高以下物质并使它们反应来制备: (a) 聚 1,3-亚丙基醚二醇, (b) 1,3-丙二醇和(c) 二羧酸、酯、酰氯或酸酐。

在一个优选实施方案中, 至少 40%重量用来形成聚 1,3-亚丙基醚酯软链段的聚醚二醇为聚 1,3-亚丙基醚二醇, 最高可达 60%重量的用来形成聚 1,3-亚丙基醚酯软链段的聚醚二醇为优选选自聚亚乙基醚二醇、聚亚丙基醚二醇、聚(1,4-亚丁基醚二醇)、聚(1,6-亚己基醚二醇)以及四氢呋喃和 3-烷基四氢呋喃的共聚物, 以及它们的混合物。

在一个优选实施方案中, 至少 85%重量用来形成聚 1,3-亚丙基醚酯软链段的聚合醚二醇为聚 1,3-亚丙基醚二醇。

优选所述聚 1,3-亚丙基醚二醇的数均分子量为至少大约 1,000, 更优选至少大约 1,500。优选所述聚 1,3-亚丙基醚二醇的数均分子量

小于大约 5,000, 更优选最高可达大约 3,500。

在一个优选的实施方案中, 至少 75%摩尔用来形成 1,3-亚丙基酯硬链段的二醇为 1,3-丙二醇, 最高可达 25%摩尔的二醇为除 1,3-丙二醇外并优选具有 2-15 个碳原子的二醇, 更优选选自乙二醇、异丁二醇、丁二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基 1,3-丙二醇、1,6-己二醇和 1,10-癸二醇、二羟基环己烷、环己烷二甲醇、氢醌双(2-羟乙基)醚, 以及它们的混合物。

除了 1,3-丙二醇外, 优选的二醇含有 2-8 个碳原子。最优选为乙二醇和 1,4-丁二醇, 以及它们的混合物。

在一个优选实施方案中, 至少 85%摩尔用来形成 1,3-亚丙基酯硬链段的二醇为 1,3-丙二醇。

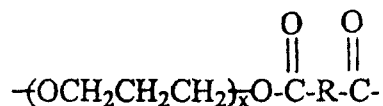
优选所述二羧酸、酯、酰氯或酸酐为芳族二羧酸或酯, 更优选选自对苯二甲酸二甲酯、联苯甲酸酯、间苯二甲酸酯、邻苯二甲酸酯和萘二甲酸酯; 对苯二甲酸、联苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸和萘二甲酸; 以及它们的混合物。更优选芳族二酯。

在一个优选的实施方案中, 至少 50%摩尔(更优选至少 70%摩尔, 甚至优选至少 85%摩尔)的二羧酸、酯、酰氯或酸酐选自对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯。

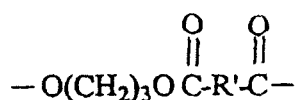
在另一个优选的实施方案中, 所述二羧酸、酯、酰氯或酸酐选自对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯。

在另一个实施方案中, 本发明涉及通过提供聚 1,3-亚丙基醚二醇和聚 1,4-亚丁基酯并使它们反应制备得的聚醚酯。

在一个实施方案中, 本发明涉及包含以下结构的软链段:



和以下结构的硬链段的聚醚酯:



其中 x 为大约 17 至大约 86，R 和 R' 可以相同或不同，为从二羧酸等价物除去羧基官能团后剩下的二价基团。

本发明还涉及由所述聚醚酯制成的纤维。

优选的纤维包括单组分长丝、人造短纤维、多组分纤维如双组分纤维(至少一种成分为所述聚醚酯)。所述纤维可用来制成机织、编织和非机织织物。

本发明还涉及制备聚醚酯、纤维和织物的方法。

本发明的聚醚酯可用于制备具有至今为止未达到的良好拉伸和拉伸回复性质的可熔纺的热塑性弹性体。

本发明详细描述

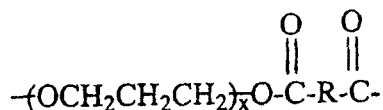
本发明涉及包含大约 90-大约 60%重量的聚 1,3-亚丙基醚酯软链段和大约 10-大约 40%重量的 1,3-亚丙基醚硬链段的聚醚酯弹性体。优选包含至少大约 70%重量，更优选至少大约 74%重量的聚 1,3-亚丙基醚酯软链段，和优选最多包含大约 85，更优选最多大约 82%重量的聚 1,3-亚丙基醚酯硬链段。优选包含至少大约 15，更优选至少大约 18%重量，优选最多大约 30%重量，更优选最多大约 26%重量的 1,3-亚丙基醚硬链段。

所述聚醚酯优选具有至少大约 1.4dl/g，更优选至少大约 1.6 dl/g，优选最高大约 2.4 dl/g，更优选最高大约 1.9 dl/g 的特性粘度。

本文中，“聚 1,3-亚丙基醚酯软链段”和“软链段”用来指聚醚二醇和形成酯连接的二羧酸等价物的反应产物，其中至少 40%重量用来形成软链段的聚醚二醇为聚 1,3-亚丙基醚二醇(PO3G)。优选至少 45%重量，更优选至少 50%重量，甚至优选至少 85%重量，最优选大约 95-100%重量的用来形成软链段的聚醚二醇为 PO3G。

当提到聚 1,3-亚丙基醚二醇、二羧酸等价物等时, 应理解指的是各类型中的一种或多种物质。因此, 例如当提到至少 40%重量的用于形成软链段的聚醚二醇为聚 1,3-亚丙基醚二醇时, 应理解可用一种或多种聚 1,3-亚丙基醚二醇。

当用 PO3G 来形成软链段时, 可以表示为含有以下结构的单元:



其中 R 代表从二羧酸等价物中除去羧基官能团后剩下的二价基团。

可使用较大分子量范围的 PO3G。优选 PO3G 的数均分子量(Mn)为至少大约 1,000, 更优选至少大约 1,500, 最优选至少大约 2,000。Mn 优选小于大约 5,000, 更优选小于大约 4,000, 最优选小于大约 3,500。因此, 在上式中 x 为至少大约 17, 更优选至少大约 25, 最优选至少大约 34, 小于大约 86, 更优选小于大约 67, 最优选小于大约 60。可用于本发明的 PO3G 在 2000 年 12 月 15 日提交的美国专利申请第 09/738,688 和 09/738,689 号, 以及它们相应的 PCT 申请 WO 01/44348 和 01/44150 中有描述, 这些专利申请均通过引用结合在本文中。

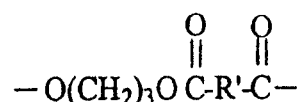
PO3G 可用任何本领域熟知的方法制备。例如, PO3G 可通过 1,3-丙二醇的脱水或环氧丙烷开环聚合制得。该方法不是关键的, 只要聚醚二醇符合最终聚合物产物的规定即可。制备 PO3G 的方法在 2000 年 12 月 15 日提交的美国专利申请第 09/738,688 和 09/738,689 号, 以及它们相应的 PCT 申请 WO 01/44348 和 01/44150 中有描述, 这些专利申请均通过引用结合在本文中。

最高可达 60%重量的软链段可以包含除了 PO3G 外的聚醚二醇。优选选自聚亚乙基醚二醇(PEG)、聚 1,3-亚丙基醚二醇(PPG)、聚 1,4-亚丁基醚二醇(PO4G)、聚 1,6-亚己基醚二醇以及四氢呋喃和 3-烷基四氢呋喃的共聚物(THF/3MeTHF)。其它聚醚二醇优选具有至少大约

1,000, 更优选至少大约 1,500, 优选最高可达大约 5,000, 更优选最高可达大约 3,500 的数均分子量。一个特别重要的共聚物为四氢呋喃和 3-甲基四氢呋喃的共聚物(THF/3MeTHF)。优选最高可达 55%重量, 更优选最高可达 50%重量, 最优选最高可达 15%重量的用来形成软链段的聚亚乙基醚二醇为 PO3G。

“1,3-亚丙基酯硬链段”和“硬链段”指的是二醇和形成酯链连接的二羧酸等价物的反应产物, 其中大于 50%摩尔, 更优选至少 75%摩尔, 甚至优选至少 85%摩尔, 最优选 95-100%摩尔的用来形成硬链段的二醇为 1,3-丙二醇。

当使用 1,3-丙二醇来形成硬链段时, 硬链段可以表示为含有以下结构的单元:



R'代表从二羧酸等价物除去羧基官能团后剩下的二价基团。在大多数情况下, 用来制备本发明聚醚酯的软链段和硬链段的二羧酸等价物是相同的。

硬链段也可以用小于 50%摩尔(优选最高可达 25%摩尔, 更优选最高可达 15%摩尔)的除了丁二醇外的二醇制备。优选这些其它二醇的分子量小于 400g/mol。优选其它的二醇为脂族二醇, 并且可以为非环或环状的脂族二醇。优选具有 2-15 个碳原子的二醇, 如乙二醇、异丁二醇、丁二醇、1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇和 1,10-癸二醇, 二羟基环己醇、环己烷二甲醇、氢醌双(2-羟乙基)醚。特别优选含有 2-8 个碳原子的脂族二醇。最优选的二醇选自乙二醇和 1,4-丁二醇。可以使用两种或多种其它二醇。

“二羧酸等价物”指的是从制备本发明的化合物观点出发的二羧酸和它们的等价物, 以及它们的混合物。等价物为和聚醚二醇(glycol)和二醇(diols)反应时与二羧酸的作用实质上完全相同的化合物。

所述二羧酸等价物可为芳族、脂族或环脂族二羧酸。在这点上，“芳族二羧酸等价物”为其中每个羧基连接到以下将提到的苯环体系的碳原子上的二羧酸等价物。“脂族二羧酸等价物”为成群众每个羧基连接到完全饱和的碳原子上或一个作为烯属双键的部分的碳原子上的二羧酸等价物。如果碳原子在环上，则等价物为“环脂族”。

所述二羧酸等价物可包含任何取代基团或它们的组合，只要取代基不干扰聚合反应或对聚醚酯产物的性质有负面影响即可。二羧酸等价物包括二羧酸、二羧酸二酯和形成二酯的衍生物如酰卤(如酰氯)和酸酐。

特别优选的二羧酸等价物选自二羧酸和二羧酸的二酯。更优选为二羧酸的二甲酯。

优选的二羧酸为芳族二羧酸或它们的二酯，或含有少量的脂族或环脂族二羧酸或二酯。最优选的二羧酸为芳族二羧酸的二甲酯。

可用于本发明的代表性的芳族二羧酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯甲酸、萘二甲酸、具有苯核的取代的二羧酸化合物如双(p-羧基苯基)甲烷、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、4,4'-磺酰基二苯甲酸等，和 C_1 - C_{10} 烷基和其它环取代衍生物如卤代、烷氧基或芳基衍生物。同样可存在能提供芳族二羧酸的羧基酸，如 p-(羧基乙氧基)苯甲酸。可用于本发明的代表性的脂族和环脂族二羧酸有癸二酸、1,3-或 1,4-环己烷二甲酸、己二酸、十二烷二酸、戊二酸、丁二酸、乙二酸、壬二酸、二乙基丙二酸、富马酸、柠康酸、烯丙基丙二酸、4-环己烷-1,2-二甲酸、庚二酸、辛二酸、2,5-二乙基己二酸、2-乙基辛二酸、2,2,3,3-四甲基丁二酸、环戊烷二甲酸、十氢-1,5-(或 2,6-)萘二甲酸、4,4'-二环己烷二甲酸、4,4'-亚甲基双(环己基二甲酸)、3,4-呋喃二甲酸和 1,1-环丁烷二甲酸。以前面提到的脂族二羧酸的二酯、酰卤和酸酐形式存在的二羧酸等价物也可用于提供本发明的聚醚酯。代表性的芳族二酯包括对苯二甲酸二甲酯、联苯甲酸酯、间苯二甲酸酯、邻苯二甲酸酯和萘二甲酸酯。

上面所述当中, 优选对苯二甲酸、联苯甲酸、间苯二甲酸和萘二甲酸; 对苯二甲酸二甲酯、联苯甲酸酯、间苯二甲酸酯、萘二甲酸酯和邻苯二甲酸酯, 以及它们的混合物。特别优选的二羧酸等价物为苯二甲酸等价物, 特别是选自对苯二甲酸和间苯二甲酸和它们的二酯, 特别是二甲酯、对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯。另外, 可以使用两种或多种二羧酸。例如, 对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯可以和少量其它的二羧酸等价物一起使用。在一个实施例中, 使用了对苯二甲酸和间苯二甲酸的二酯混合物。

在一个优选实施方案中, 至少 50%摩尔(更优选至少 70%摩尔, 甚至优选至少 85%摩尔和最优选大约 95-100%摩尔)的二羧酸、酯、酰氯或酸酐选自对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯。

聚醚酯优选通过提供以下物质并使它们反应制备: (a) 聚 1,3-亚丙基醚二醇, (b) 1,3-丙二醇和(c) 二羧酸、酯、酰氯或酸酐。也可提供其它前述的聚醚二醇、二醇等并使它们反应制备。

根据所用的原料二羧酸等价物, 本发明的聚醚酯可由常规的酯交换反应、酯化反应或酯基转移作用方便地制得。例如, 在催化剂存在下, 将对苯二甲酸二甲酯和聚 1,3-亚丙基醚二醇以及过量的 1,3-丙二醇于 150-250℃下加热, 同时蒸馏去酯交换产生的甲醇。一般该反应在大约 1 大气压下进行。反应产物为对苯二甲酸二甲酯和聚 1,3-亚丙基醚二醇和 1,3-丙二醇的酯交换反应产物的混合物, 主要为对苯二甲酸双(羟丁基)酯和不定量的(羟基-聚 1,3-亚丙基醚)对苯二甲酸酯和少量相应低聚物。所述混合物随后经聚合或缩聚得到具有聚 1,3-亚丙基醚二醇软链段和对苯二甲酸丙二醇酯硬链段(1,3-丙二醇和对苯二甲酸二甲酯的缩合产物)的弹性体聚醚酯的共聚物。所述聚合(缩聚)反应包括另外的酯交换以及蒸馏以除去二醇来提高分子量。缩聚反应一般在真空下进行。压力范围一般为 0.01-18 mmHg (1.3-2400Pa), 更优选 0.05-4 mmHg (6.7-553 Pa), 更优选 0.05-2 mmHg。一般缩聚在 220℃-260℃的温度下实施。

除了上述方法外，酯交换和聚合步骤可以包括除上述外的其它作为选择的方法。例如，聚 1,3-亚丙基醚二醇可以和聚 1,3-亚丙基酯(如聚对苯二甲酸丙二醇酯)在催化剂(如上述用于酯交换反应的催化剂，优选钛催化剂如钛酸四丁酯)存在下反应直到发生随机化。两种方法都产生嵌段聚合物。

为了避免在高温下过长的停留时间以及可能伴随的热降解，在酯交换中可采用催化剂。在酯交换方法中有用的催化剂包括钛、镧、锡、锑、锆和锌的有机和无机化合物。优选钛催化剂，如钛酸四异丙酯和钛酸四丁酯，添加量为至少大约 25ppm(优选至少大约 50ppm，更优选至少大约 70ppm)，最高可达大约 1,000ppm(优选最高可达大约 700ppm，更优选最高可达大约 400ppm)，基于最终的聚合物重量计算。钛酸四异丙酯和钛酸四丁酯作为缩聚催化剂同样有效。可以在酯交换或直接酯化反应后和聚合之前加入其它的催化剂。优选的催化剂为钛酸四丁酯(TBT)。

酯交换聚合反应一般在不加溶剂的熔融状态下进行，但是可添加惰性溶剂以利于在低温下除去挥发性成分，如水和二醇。该技术在聚 1,3-亚丙基醚二醇或二醇和二羧酸等价物反应时，尤其是涉及直接酯化，也就是二羧酸等价物为二酸时较为有用。可使用其它特殊的聚合技术来制备特殊的聚合物。聚合(缩聚)可以通过在固相中，在真空或惰性气体流中加热来自聚 1,3-亚丙基醚二醇、二羧酸等价物和 1,3-丙二醇反应的细碎固态产物以除去释放出的二醇来完成。这种类型的缩聚反应在这里被称作“固相聚合”(或缩写为“SPP”)。

对于以上所述的方法或聚醚酯制备的任一阶段可以使用间歇或连续的方法。优选通过酯交换方法进行连续聚合。

在制备本发明的聚醚酯弹性体时，有时需要掺入已知的支化剂来提高熔体强度。在一些例子中，支化剂一般的使用浓度为 0.00015 至 0.005 当量/100g 聚合物。所述支化剂可以为含 3-6 个羟基的多元醇、3 或 4 个羧基的聚羧酸、或者总共含 3-6 个羟基和羧基的羟基酸。

代表性的多元醇支化剂包括甘油、山梨糖醇、季戊四醇、1,1,4,4,-四(羟甲基)环己烷、三羟甲基丙烷和1,2,6-己烷三醇。适合的聚羧酸支化剂包括1,2,3-苯三酸、1,2,4-苯三酸、1,3,5-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸、1,1,2,2,-乙烷四甲酸、1,1,2-乙烷三甲酸、1,3,5-戊烷三甲酸、1,2,3,4-环戊烷四甲酸等酸。虽然这些酸都可以直接使用,但优选使用它们的低烷基酯。

改变组成(二羧酸等价物、1,3-丙二醇、聚1,3-亚丙基醚二醇、其它二醇、其它聚醚二醇等)、硬链段的重量百分比以及硬和软链段的摩尔比率将影响所述聚醚酯的性质。

优选的硬链段重复单元和软链段的摩尔比率(HS/SS)取决于硬链段重复单元的组成、硬链段的重量百分比和聚醚二醇的分子量。硬链段和软链段的摩尔比率优选为至少大约2.0,更优选至少大约2.5,并且优选最高可达大约4.5,更优选最高可达大约4.0。当该比率小于该范围的最小值时,聚合物将具有不符合需要的低韧性和低熔点。当该比率高于5时,聚合物的熔融加工较为困难。当共聚物的硬链段和软链段的摩尔比率为2.5-4.0时,达到了加工性和性能的最佳平衡。

本发明的聚醚酯可用于制备纤维、薄膜和其它成型的制品。

所述纤维包括单组分和多组分纤维,如双组分纤维(至少一种组分为所述聚醚酯),可以为连续长丝或人造短纤维。所述纤维可用于制备机织、编织和非机织织物。非机织织物可用常规的技术制造,例如采用用于熔喷织物、纺粘织物、梳理织物和粘合织物(包括热粘合(热空气粘合和点粘合)和空气缠结)等的技术。

所述纤维的纤度优选为至少大约10旦(11分特),并且优选最高可达大约2,000旦(2,200分特),更优选最高可达大约1,200旦(1,320分特),最优选最高可达大约120旦(132分特)。

纺丝速度可为至少大约200米/分钟(m/min),更优选至少大约400m/min,甚至优选至少大约500m/min,并且最高可达大约

1,200m/min 或以上。

所述纤维可被拉伸大约 1.5 倍至大约 6 倍，优选至少大约 1.5 倍，并优选最高可达大约 4 倍。优选的拉丝技术为一步拉伸法。在大多数情况下，优选不拉伸这些纤维。

所述纤维可被热定形，并且优选温度为至少大约 140℃，优选最高可达大约 160℃。

在纺丝或随后的加工中可以使用油剂，包括硅油、矿物油和其它用于聚酯和聚醚酯弹性体等的纺丝油剂。

所述纤维具有拉伸性，并且具有良好的耐氯性，可以在一般的聚酯染色条件下染色，并且具有良好的物理性质，包括超高的强度和拉伸回复性，特别是具有提高的未负荷强度和应力衰变。

可采用已知的技术将常规的添加剂掺入到聚醚酯或纤维中。这些添加剂包括消光剂(例如 TiO_2 ，硫化锌或氧化锌)，着色剂(如染料)、稳定剂(如抗氧化剂、紫外线稳定剂、热稳定剂等)、填料、阻燃剂、颜料、杀菌剂、抗静电剂、光亮剂、增量剂、加工助剂、增粘剂和其它功能性添加剂。

实施例

以下的实施例用来举例说明本发明，但并不对其作出限定。在这里，除非特别指出，否则所有百分比、份数都以重量计。

硬链段重量百分比计算

根据以下公式计算硬链段的重量百分比：

$$\frac{100(M_{hs})[(w_1/M_1) - (w_2/M_2)]}{(M_{hs})[(w_1/M_1) - (w_2/M_2)] + (M_{ss})(w_2/M_2)}$$

其中：

W_1 为二羧酸等价物的重量

W_2 为二醇的重量

M_1 为二羧酸等价物的分子量, 以原子质量单位(amu)计算

M_2 为二醇的分子量, 以原子质量单位(g/mol)计算

M_{hs} 为硬链段重复单位的分子量, 以原子质量单位(g/mol)计算

M_{ss} 为软链段的分子量, 以原子质量单位(g/mol)计算

数均分子量(M_n)

用 NMR 波谱法或滴定法分析端羟基来测定聚 1,3-亚丙基醚二醇的数均分子量(M_n)。羟基数目按照 ASTM E222 方法测定, 并且应当使用该方法来分析某物是否在本发明的范围内。

特性粘度

特性粘度(IV)的测定按照 ASTM 2857-70 方法进行。在称重前将聚合物试样在 70℃ 下干燥 3 小时。在 30℃ 下使用试样的 0.5% 间甲苯酚溶液进行试验。为了提高效率、准确性和精度, 使用了 AutoVisc® Automatic Measuring System(Design Scientific, Gainesville, GA, U.S.A., 现由 Cannon Instruments, State College, PA, U.S.A. 生产, 名字为 AutoVisc® I)自动粘度测量系统进行测定。使用高密度的红外纤维光学检测系统代替手工操作, 使用空气浴代替油浴或水浴进行恒温。所述 AutoVisc 超过了 ASTM D-445“透明或不透明液体运动粘度的标准测试方法”的准确度要求。

纤维纺丝工艺 1

为了进行熔融纺丝, 使用一个内径 2.2cm(7/8 英寸), 长为 12.7cm(5 英寸)的圆柱管。管上装有液压驱动活塞, 将样品装入该活塞的顶端。活塞有一个可以替换的 Teflon® 末端, 以便光滑地安装在管内。使用一个围绕在管底部四分之一处的环形电加热器来控制管的温度。在管加热器内的热电偶记录管的温度。管底部连接有一个纺丝孔, 其内部包括一个环形通道, 直径为 1.27cm(0.5 英寸), 长为

0.64cm(0.25 英寸), 连接在管空腔的底部。所述纺丝孔空腔装有以下目数的不锈钢滤网, 从底部开始(也就是说从最近到出口)按以下顺序嵌入: 50、50、325、50、200、50、100、50。在滤网层叠的顶部安装了一个可以压缩的环状铝制密封圈。在过滤器的底部是一个长约 2.5cm(1 英寸), 内径为 0.16cm(1/16 英寸)的环状通道, 通道的低处逐渐变细(垂直角度为 60 度), 连接长为 0.069cm(0.027 英寸), 内径为 0.023cm(0.009 英寸)的出口孔板。纺丝孔的温度通过一个单独的环状加热器来控制。出来的长丝以 40m/s 的速度缠绕在一套进料辊上, 然后以 160m/min(4 倍拉伸速度)的速度通过一套拉伸辊, 送至最后的包装。拉伸辊和进料辊的速度比率定义为拉伸比率。这里报道的物理性质为拉伸比率为 4 的纤维。

纤维纺丝工艺 2

除了拉伸辊在 80m/min(拉伸比率为 2 倍)下操作外, 其它和纤维纺丝工艺 1 一样操作。

纤维的韧性和伸长率

断裂韧性(T, 以克/旦(gpd)计量)和断裂伸长率(E)采用装有丙烯酸接触界面的 Series 2712(002) Pneumatic Action Grips 的 Instron® Tester 来测量。试验重复三次, 报道的为平均值。

用于韧性和伸长率试验的纤维的平均旦数在报道中用 Den 1 表示。

纤维的未负荷强度、应力衰减和残余形变百分比

用于未负荷强度、应力衰减和残余形变百分比试验的纤维的平均旦数在报道中用 Den 2 表示。

未负荷强度在 $\text{dN/tex}_{\text{eff}} \times 1000$ 中进行。每个测试中采用长为 2 英寸(5cm)的长丝。使用了 0-300%伸长率循环进行独立测试。将试样在恒定的 1000%/分钟的伸长速率下循环 5 次, 然后在第五次拉伸后保持

在 300%伸长率处半分钟后测试未负荷强度(也就是在特定的伸长率下的应力)。当从这次最后的拉伸卸载时,在不同的伸长率处测试其应力(或未负荷强度)。未负荷强度在这里使用一般的形式“UPx/y”表示为有效未负荷强度,其中 x 为纤维被拉伸五次后的伸长率, y 为测量所述应力(或未负荷强度)时的伸长率。

应力衰减以纤维在第五次负载循环后试样在 300%伸长率处保持 30 秒后其应力的损失百分比。

$$S=((F-C)*100)/F$$

其中:

S=应力衰减, %

F=在全拉伸时的应力

C=在 30 秒后的应力

由记录纸上的应力/应力曲线来计算残余形变百分比。

缩写

为了简便,本文中使用了下面几个缩写:

3GT	聚对苯二甲酸丙二醇酯
3GT 硬链段	由 1,3-丙二醇和对苯二甲酸二甲酯(DMT)形成的聚对苯二甲酸丙二醇酯硬链段
POG4	聚 1,4-亚丁基醚二醇
POG4 软链段	由聚 1,4-亚丁基醚二醇和 DMT 形成的聚 1,4-亚丁基醚二醇软链段
THF/3MeTHF	四氢呋喃和 3-甲基四氢呋喃的共聚物
THF/3MeTHF 软链段	THF/3MeTHF 的软链段
PO3G	聚 1,3-亚丙基醚二醇
PO3G 软链段	由聚 1,3-亚丙基醚二醇和 DMT 形成的

	软链段
PO3G/3GT 弹性体	包含 PO3G 软链段和 3GT 硬链段的弹性体
PO4G/3GT 弹性体	包含 PO4G 软链段和 3GT 硬链段的弹性体
THF/3MeTHF/3GT 弹性体	包含 THF/3MeTHF 软链段和 3GT 硬链段的弹性体

PO3G 的制备

数均分子量为 2360 的 PO3G 可以根据 2000 年 12 月 15 日提交的同时待审的美国专利申请系列号 09/738,688(相应于 WO 01/44348)中的实施例 4 的方法制备。

数均分子量为 3080 的 PO3G 可以按照上述的方法在 2L 的反应器中制备。聚合反应在 160-170℃ 下进行 36 小时，在 100℃ 下将所得聚合物水解 6 小时。

弹性体的制备

使用两个树脂釜来制备弹性体。直径为 80mm，容量为 500ml 的釜底部用 o 型圈和夹子连接在三颈釜的顶部。一个接头上安装了通向冷阱的接受管，用于冷凝挥发性反应副产物。冷阱依次连接能输送惰性气体如氩气或氮气或提供真空的歧管。使用装备有不锈钢搅拌桨，并连接 ColeParmer Servodyne® Controller 4445-30 扭矩测量仪的机械搅拌器搅拌反应液。扭矩测量仪使得每次试验在预定的转矩读数时可重现地停止。

实施例 1

在树脂釜中装入 50.0g(21.3mmol)数均分子量为 2360 的 PO3G 聚醚二醇、16.3g(214mmol)的 1,3-丙二醇、19.0g(97.8mmol)的对苯二甲

酸二甲酯和 0.3g Ethanox[®]330 抗氧化剂。将容器抽称真空, 并且填充 N₂ 产生惰性环境(三次)。在正压氮气流下, 加入 1.0mL 的催化剂溶液。所述催化剂为 Tyzor[®] TBT 钛酸四丁酯(得自于 E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE), 以 5% 的 1,3-丙二醇溶液使用。通过浸入一个锡/铋金属浴中加热反应液。聚合反应在 N₂ 及 240 °C 下进行 45 分钟。然后引入真空, 在 90 分钟内压力从 1 大气压降低至 0.05-0.10mmHg(6.7-13.3Pa)。于 240 °C 的真空下继续反应直到达到足够的粘度。往容器中填充氮气, 并趁热取出聚合物。一般分离产率为 70-90%。按照纤维纺丝工艺 1 制备纤维。性质见表 1。

比较实施例 A

重复实施例 1, 但是用分子量为 2000 的 PO4G(聚 1,4-亚丁基醚二醇)代替 PO3G。性质见表 1。

比较实施例 B

重复实施例 1, 但是用分子量为 2117 的四氢呋喃和 3-甲基四氢呋喃的共聚物(92%THF/8% 3MeTHF)代替 PO3G。性质见表 1。

实施例 2

使用纺丝工艺 2(用两倍拉伸比率代替 4 倍拉伸比率)重复实施例 1。性质见表 1。

比较实施例 C

重复实施例 2, 但是用分子量为 2000 的 PO4G(聚 1,4-亚丁基醚二醇)代替 PO3G。性质见表 1。

比较实施例 D

重复实施例 2, 但是用分子量为 2117 的四氢呋喃和 3-甲基四氢呋喃的共聚物(92%THF/8% 3MeTHF)代替 PO3G。性质见表 1。

表 1

实施 例	SS	HS	%HS	HS/SS (摩尔比率)	IV	拉伸 比率	Den 1	韧性 (g/旦)	伸长率 (%)	Den 2	未负荷 强度	应力 衰减(%)	残余形 变 (%)
1	PO3G	3GT	23.0	3.59	1.58	4 倍	87	0.56	425	78	121	13.24	41
A	PO4G	3GT	23.0	3.15	1.72	4 倍	120	0.54	430	119	55	26.57	33
B	THF/3- MeTHF	3GT	22.8	3.22	1.73	4 倍	89	0.63	372	93	88	25.15	28
2	PO3G	3GT	23.0	3.59	1.58	2 倍	74	0.38	591	79	82	12.2	50
C	PO4G	3GT	23.0	3.15	1.72	2 倍	80	0.44	532	77	54	22.00	42
D	THF/3- MeTHF	3GT	22.8	3.22	1.73	2 倍	74	0.42	443	68	94	19.56	26.1

由表 1 可见, 衍生于聚 1,3-亚丙基醚二醇软链段的聚醚酯弹性体在拉伸回复性(未负荷强度、%残余形变和应力衰减)项目上和本领域已知的聚醚酯相比性能有所改善, 特别是更高的未负荷强度和更小的应力衰减。

更高的未负荷强度表明达到期望的收缩力所需要的材料更少。更小的应力衰减表明用本发明的纤维做成的弹性衣服在重复或持续使用后仍然能保持它的弹性。

实施例 3

使用数均分子量为 3080 的聚 1,3-亚丙基醚二醇以及改变反应物的量重复实施例 1。性质见表 2。

实施例 4

使用纺丝工艺 2(用 2 倍的拉伸速率来代替 4 倍拉伸速率)重复实施例 3。性质见表 2。

表 2

实施例	%HS	HS/SS (摩尔比率)	PO3G Mn	IV	拉伸比率	Den 1	韧性 (g/旦)	伸长率 (%)	Den 2	未负荷 强度	应力 衰减(%)	残余 形变 (%)
3	17	3.19	3080	1.55	4 倍	70	0.44	434	87	83	11.15	29
4	17	3.19	3080	1.55	2 倍	68	0.27	642	58	69	11.08	32

前述本发明实施方案的公开是为了举例说明和描述的目的。这些公开并非是穷举性的，或是将本发明限制于所公开的具体形式中。根据上述公开，对本文所描述的实施方案作出各种变体和修改对于本领域的技术人员来说将是显而易见的。本发明的范围仅受附加的权利要求书及其等价物的限定。