



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103642017 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201310537313. 6

(22) 申请日 2013. 11. 04

(73) 专利权人 金发科技股份有限公司

地址 510663 广东省广州市高新技术产业开发区科学城科丰路 33 号

专利权人 珠海万通化工有限公司

(72) 发明人 苑仁旭 徐依斌 李建军 蔡彤旻
焦建 赵巍 曾祥斌

(74) 专利代理机构 广州致信伟盛知识产权代理有限公司 44253

代理人 伍嘉陵

(56) 对比文件

US 6284333 B1, 2001. 09. 04,

US 6120895 A, 2000. 09. 19,

CN 1480478 A, 2004. 03. 10,

JP 昭 56-116749 A, 1981. 09. 12,

审查员 李若松

(51) Int. Cl.

C08G 63/672(2006. 01)

C08G 63/78(2006. 01)

C08G 63/91(2006. 01)

C08G 81/00(2006. 01)

B29C 49/00(2006. 01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种吹塑用聚酯弹性体及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种吹塑用聚酯弹性体及其制备方法,按重量百分数计,包括:热塑性聚酯弹性体 88.0~96.9%;聚酯液晶高分子化合物 3.0~10.0%;异氰脲酸酯化合物 0.1~2.0%。其制备方法是先通过酯化反应或酯交换反应、缩聚反应得到热塑性聚酯弹性体,然后加入聚酯液晶高分子化合物和异氰脲酸酯化合物进行反应,即得。本发明通过在热塑性聚酯弹性体中加入聚酯液晶高分子化合物和异氰脲酸酯化合物,得到的吹塑用聚酯弹性体的熔融指数在 0.5~1.5 之间,具有较高的熔体强度,产品外观质量更好,且加工过程也比较容易,具备优异的力学性能。

CN 103642017 B

1. 一种吹塑用聚酯弹性体,其特征在于,按重量百分数计,包括如下组分:

热塑性聚酯弹性体 88.0~96.9%

聚酯液晶高分子化合物 3.0~10.0%

异氰脲酸酯化合物 0.1~2.0%

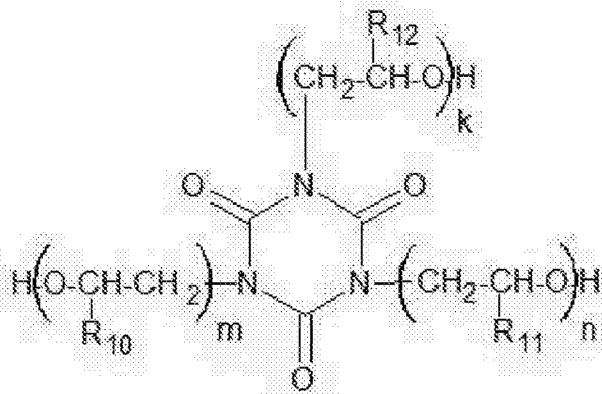
所述异氰脲酸酯化合物包括:

B1 :80%~98 wt %;

B2 :2%~20 wt %;

所述 B1 为碳化二亚胺改性的二异氰酸酯、封闭型异氰酸酯或二异氰酸酯的二聚体或者三聚体;

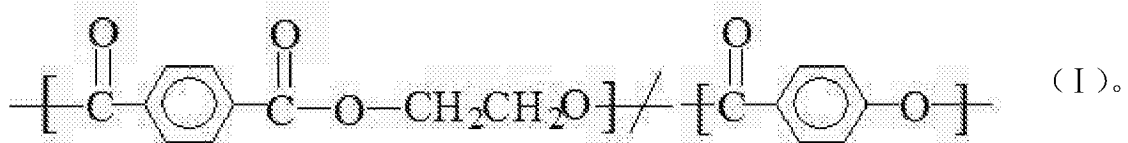
所述 B2 为异氰脲酸酯环多元醇或异氰脲酸酯环聚醚多元醇,具有如式(II)所示的分子结构:



(II)

其中, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 相同或不同,均为 $-H$ 、 $-CH_3$ 或 $-CH_2CH_3$; m 、 n 、 k 为数字,选自满足 $m+n+k=3\sim30$ 条件的任意正数。

2. 根据权利要求 1 所述的吹塑用聚酯弹性体,其特征在于,所述聚酯液晶高分子化合物的熔点范围为 $23\sim250^\circ\text{C}$,粘度范围为 $0.6\sim0.8\text{dl/g}$,具有如下式(I)的结构式:



3. 根据权利要求 1 所述的吹塑用聚酯弹性体,其特征在于,所述二异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、间苯二亚甲基二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯、六次甲基二异氰酸酯、2,6-二异氰酸酯己酸甲酯、甲基环己烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷二异氰酸酯、异亚丙基双(环己烷二异氰酸酯-4)、有机硅二异氰酸酯或含碳化二亚胺的二苯基甲烷二异氰酸酯中的任一种或者两种以上的混合物。

4. 根据权利要求 1 所述的吹塑用聚酯弹性体,其特征在于,所述的热塑性聚酯弹性体包括 $40\sim80\text{wt}\%$ 的聚酯硬段和 $20\sim60\text{wt}\%$ 的聚醚酯软段组成;所述热塑性聚酯弹性体的特性粘度为 $1.3\sim2.1\text{dl/g}$;

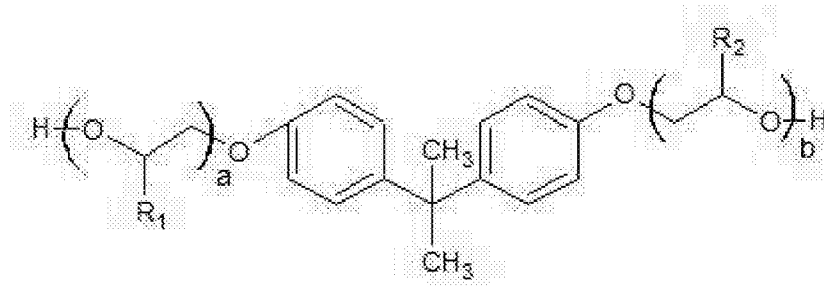
所述聚酯硬段由芳香族二元酸或其酯化衍生物与脂肪族二元醇组成;

所述聚醚酯软段由聚醚共聚物与芳香族二元酸或其酯化衍生物组成。

5. 根据权利要求 4 所述的吹塑用聚酯弹性体, 其特征在于, 所述芳香族二元酸为对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸中的一种或一种以上的混合物; 所述脂肪族二元醇为 1, 3-丙二醇、1, 2-丁二醇、1, 4-丁二醇、1, 2-环己烷二甲醇、1, 3-环己烷二甲醇、1, 4-环己烷二甲醇或异山梨醇中的一种或一种以上的混合物。

6. 根据权利要求 4 所述的吹塑用聚酯弹性体, 其特征在于, 所述聚醚共聚物是由聚乙二醇、聚四氢呋喃和含芳香环的聚醚二元醇组成; 所述聚乙二醇和聚四氢呋喃的数均分子量范围为 800~2000;

所述含芳香环的聚醚二元醇具有式 (III) 所示的分子结构:



(III)

其中, R_1 为 $-H$ 、 $-CH_3$ 或 $-C_2H_5$; R_2 是 $-H$ 、 $-CH_3$ 或 $-C_2H_5$, a 、 b 均为数字, 选自满足 $a+b=2\sim 30$ 条件的任意正数;

所述含芳香环的聚醚二元醇的重量占聚醚共聚物重量分数的 3~15%。

7. 权利要求 1~6 任一项所述吹塑用聚酯弹性体的制备方法, 其特征在于, 包括如下步骤: 首先通过酯化反应或酯交换反应、缩聚反应得到热塑性聚酯弹性体, 然后加入聚酯液晶高分子化合物和异氰脲酸酯化合物进行反应, 得到吹塑用聚酯弹性体。

8. 根据权利要求 7 所述吹塑用聚酯弹性体的制备方法, 其特征在于, 所述酯化反应或酯交换反应在常压 170~220°C 下进行; 所述缩聚反应在减压 100~200Pa, 230~250°C 下进行。

一种吹塑用聚酯弹性体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酯弹性体领域,具体涉及一种吹塑用聚酯弹性体及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚酯热塑性弹性体兼具橡胶与热塑性工程塑料两者的特性,在室温下呈现出橡胶特性,而在高温下又呈现出热塑性塑料的特性,可以塑化成型,加工方便。其分子结构有硬段和软段两部分组成,硬段为芳香族聚酯(PET 或 PBT),以玻璃化转变温度较低的聚醚或者聚酯嵌段作为软段。其硬链段的刚性、极性和结晶性使它具有好的高温性能和抗油、抗溶剂性,软链段聚醚的低玻璃化温度和饱和性使它具有优良的低温性能和抗老化性。其应用范围已经从初期纺织工业的高弹性纤维,扩展到汽车、高分子合金、生物医用材料、电子电器、薄膜等领域,成为一种不可或缺的新型材料。

[0003] 聚合物的流体性能对聚合物的加工性能具有非常重要的意义。因为通常需要聚合物具有较低的剪切粘度,这样聚合物加工就比较容易。同时,聚合物熔体还必须具有足够的强度和尺寸稳定性,一旦熔体成型以后,在熔体冷却过程中可以保持尺寸稳定性。通常情况下,可以通过提高聚合物的分子量来提高聚合物的熔体强度。然而,聚合物的分子量提高以后,其剪切粘度必定提高,必然导致聚合物成型的时候需要更大的压力,这样设备的能耗就比较高,有时还需要购买更加昂贵的设备,甚至导致加工效率比较低。另外,分子量提高,加工温度需要提高,导致聚合物容易降解。

[0004] 因此,通过在聚酯弹性体中引入长支链来提高聚合物的熔体强度是一种非常有效的途径。如 CN96109103 用聚酯弹性体和多官能团环氧改性的聚酯组合物包括 PET 树脂,聚酯弹性体,多官能团环氧树脂,成核剂和玻璃纤维。该组合物的制备方法具有加工温度为 220~270℃,熔体流动性好,可得到模塑品表面光亮,冲击强度高,易于工业化的聚酯产品。CN200680048076.5 提供一种由芳香族二羧酸与脂肪族或脂环族二醇构成的聚酯所形成的硬段、和主要由脂肪族聚碳酸酯构成的软段结合而成的热塑性聚酯弹性体,兼具出色的耐热性、耐热老化性、耐水性、耐光性以及低温特性。CN02132277.5 通过熔融缩聚制备了聚醚酯弹性体,在弹性体中添加 1)0.3-5 份的多异氰酸酯,2)0.3-5 份的环氧树脂,通过双螺杆反应挤出,可得到表面光滑,熔体强度指数和熔融指数均小于 3.0 的吹塑级聚醚酯弹性体。CN200910247644.X 公开了一种具有高熔体强度的聚酯弹性体泡沫材料及其制备方法,主要由芳香族二甲酸二甲酯(或芳香族二甲酸)、 α, ω -脂肪族二醇、聚醚二醇和无机前驱体组成,复合材料中的无机部分是由无机前驱体原位生成,无机物表面的氢氧根基团与聚酯弹性体两端的羟基发生反应,从而使部分聚酯弹性体分子链接枝到无机物表面,此复合材料比纯聚酯弹性体具有较高的熔体强度,加入发泡剂后即可制得泡沫弹性体,该泡沫塑料的使用温度比一般泡沫塑料高 80~100 度,且具有高强度的特点。

[0005] 然而,上述方法的实际效果有限,有时聚合物的流变性能并未如预期的提高,主要表现在熔融指数并没有足够低,在吹塑加工时熔体不够稳定。有时虽然聚合物的具有较好的流变性能,但是其结晶性能又不够好,导致产品的性能不够均匀,并且加工过程非常难

以控制,可重复性较差,工业化难以实现。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术存在的流变性不佳或加工困难的缺点,提供一种具有较高熔体强度,结晶性能好,产品外观质量更好,耐热性能和力学性能优良的吹塑用聚酯弹性体。

[0007] 本发明另一个目的在于提供上述吹塑用聚酯弹性体的制备方法。

[0008] 本发明上述目的通过如下技术方案予以实现:

[0009] 一种吹塑用聚酯弹性体,按重量百分数计,包括如下组分:

[0010] 热塑性聚酯弹性体 88.0~96.9%

[0011] 聚酯液晶高分子化合物 3.0~10.0%

[0012] 异氰脲酸酯化合物 0.1~2.0%;

[0013] 所述的热塑性聚酯弹性体包括 40~80wt% 的聚酯硬段和 20~60wt% 的聚醚酯软段组成;所述热塑性聚酯弹性体的特性粘度为 1.3~2.1dl/g;

[0014] 所述聚酯硬段由芳香族二元酸或其酯化衍生物与脂肪族二元醇组成;

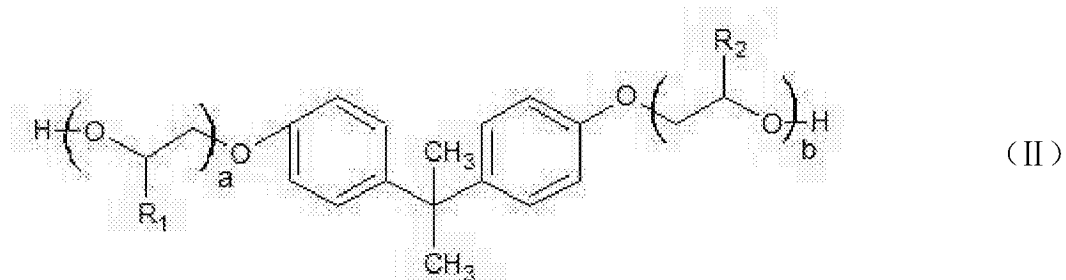
[0015] 所述聚醚酯软段由聚醚共聚物与芳香族二元酸或其酯化衍生物组成;

[0016] 所述芳香族二元酸为对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸中的一种或一种以上的混合物;所述脂肪族二元醇为 1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇或异山梨醇中的一种或一种以上的混合物。

[0017] 所述聚醚共聚物是由聚乙二醇、聚四氢呋喃和含芳香环的聚醚二元醇组成;所述聚乙二醇和聚四氢呋喃的数均分子量范围为 800~2000;

[0018] 所述含芳香环的聚醚二元醇具有式(II)所示的分子结构:

[0019]

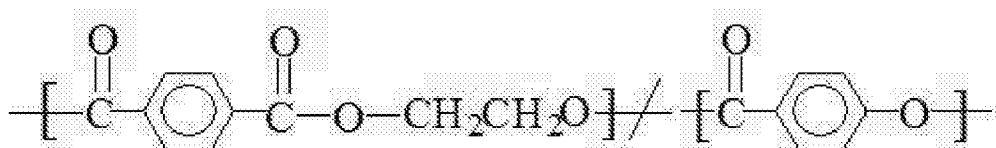


[0020] 其中, R_1 为 $-H$ 、 $-CH_3$ 或 $-C_2H_5$; R_2 是 $-H$ 、 $-CH_3$ 或 $-C_2H_5$, a 、 b 均为数字,选自满足 $a+b=2\sim 30$ 条件的任意正数;

[0021] 所述含芳香环的聚醚二元醇的重量占聚醚共聚物重量分数的 3~15%。

[0022] 所述聚酯液晶高分子化合物具有如下式(I)的结构式:

[0023]



[0024] (I)。

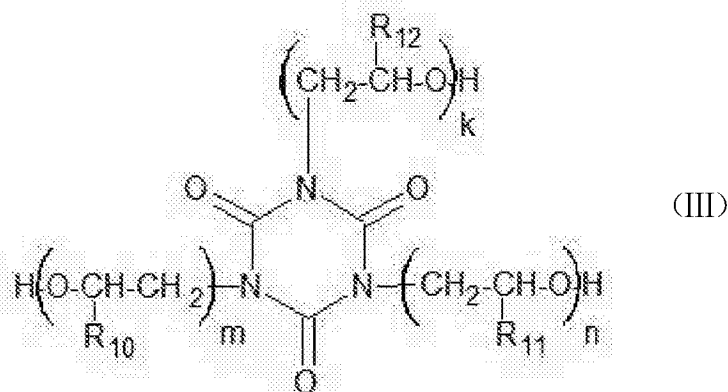
[0025] 所述聚酯液晶高分子化合物的熔点范围为 23-250℃, 粘度范围为 0.6~0.8dl/g。

[0026] 所述异氰脲酸酯化合物包括 :B1 :80%~98 wt % ;B2 :2%~20 wt % ;

[0027] 所述 B1 为碳化二亚胺改性的二异氰酸酯、封闭型异氰酸酯或二异氰酸酯的二聚体或者三聚体 ;所述二异氰酸酯是甲苯二异氰酸酯、二苯基甲烷二异氰酸酯、间苯二亚甲基二异氰酸酯、异氟尔酮二异氰酸酯、六次甲基二异氰酸酯、2,6-二异氰酸酯己酸甲酯、甲基环己烷二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己烷二异氰酸酯、异亚丙基双(环己烷二异氰酸酯-4)、有机硅二异氰酸酯或含碳化二亚胺的二苯基甲烷二异氰酸酯中的任一种或者两种以上的混合物。

[0028] 所述 B2 为异氰脲酸酯环多元醇或异氰脲酸酯环聚醚多元醇, 具有如式 (III) 所示的分子结构 :

[0029]



[0030] 其中, R_{10} 、 R_{11} 、 R_{12} 相同或不同, 均为 $-H$ 、 $-CH_3$ 或 $-CH_2CH_3$; m 、 n 、 k 为数字, 选自满足 $m+n+k=3\sim 30$ 条件的任意正数。

[0031] 本发明所述的吹塑用聚酯弹性体的制备方法, 包括如下步骤 : 首先将芳香族二元酸或其酯化衍生物、脂肪族二元醇、聚醚共聚物依次通过酯化反应或酯交换反应和缩聚反应合成热塑性聚酯弹性体 ; 然后加入聚酯液晶高分子化合物、异氰脲酸酯化合物反应, 得到吹塑用聚酯弹性体。

[0032] 所述聚酯液晶高分子化合物、异氰脲酸酯化合物异与聚酯弹性体的反应可以在反应釜、挤出机或者捏合机中进行。

[0033] 已有技术中热塑性聚酯是由二元醇和二元酸通过缩聚反应得到的聚合物。经由不同种类的二元酸和二元醇, 可以合成多种具有不同特征的聚酯。商品化的主要品种主要有 : 聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸-1,4-环己烷二甲酯、聚萘二甲酸丁二醇酯以及聚酯液晶聚合物系列、聚芳酯、聚酯弹性体等。随着聚酯种类和生产厂家的不同, 其合成制备工艺和合成方法也存在差别。通常, 聚酯生产有间歇式生产过程和连续式生产过程两种。根本的, 聚酯合成的化学过程基本上经由酯化反应阶段、酯交换反应阶段、缩聚反应阶段, 根据聚酯种类和合成控制方法的不同, 每一个阶段的设备配置和工艺要求又存在各自的特点。

[0034] 本发明热塑性聚酯弹性体, 其制备方法包括有酯化反应阶段、酯交换反应阶段和缩聚反应阶段, 本发明的制备方法的工艺条件可以参考已有技术, 本发明制备方法中的酯化或酯交换反应阶段温度范围为 150~240℃, 优选 170~220℃, 可在常压下进行, 缩聚反应

阶段可在减压条件以及 160~250℃ 范围内进行, 优选 230~250℃。

[0035] 通过缩聚反应制备聚酯弹性体时可以通过在反应过程中添加适量的催化剂来催化反应, 这类催化剂包括基于元素 Ti、Ge、La、Ce、Zn、Fe、Mn、Co、V、Zr、Li、Ca 的混合物, 尤其是这些元素的有机金属混合物, 如这些元素的有机酸盐、烷氧基盐以及乙酰丙酮盐。

[0036] 在缩聚反应过程中, 为了防止不必要的降解和 / 或交联反应, 可以在这个反应过程中加入适量的稳定剂, 这类稳定剂包括: 亚磷酸三烷基酯、磷酸三烷基酯、磷酸、亚磷酸、位阻酚类抗氧剂、胺类抗氧剂等。

[0037] 本发明所涉及聚酯弹性体中添加的催化剂的含量在 0.01% 重量份到 3% 重量份, 优选 0.5% 重量份到 2% 重量份。对于高效钛系催化剂, 其添加量可以控制在百万分之一重量份的数量级范围内。当反应进行到除去多余二元醇时, 或者在形成低聚物后, 加入催化剂。催化剂可以配成一定浓度的溶液加入, 也可以将不同元素基催化剂进行一定的配伍加入反应物中。

[0038] 与现有技术相比, 本发明具有如下有益效果:

[0039] 1) 本发明的吹塑用聚酯弹性体是在热塑性聚酯弹性体中引入少量的聚酯液晶高分子材料, 聚酯液晶高分子材料的引入可以改善热塑性聚酯的结晶性能, 使其结晶速度增加, 提高材料的力学性能, 降低成型周期。同时, 聚酯液晶高分子材料的加入也可以改变热塑性聚酯材料的软硬程度、提高材料的加工性能和力学性能;

[0040] 2) 本发明还通过在热塑性聚酯弹性体中引入异氰酸酯化合物, 异氰酸酯化合物的加入可以提高热塑性聚酯弹性体与聚酯液晶高分子材料的相容性, 同时使异氰酸酯化合物与聚酯弹性体的端羟基或端羧基反应, 提高聚酯弹性体的熔体强度; 所加入的多元异氰酸酯可以使聚酯弹性体的分子具有支链结构, 进而使聚酯弹性体的熔体强度提高, 有利于提高吹塑产品的加工稳定性;

[0041] 3) 本发明的热塑性聚酯弹性体的聚醚软段中引入含芳香环的聚醚二元醇, 可以使聚酯弹性的耐热性能有一定的提高;

[0042] 4) 本发明的吹塑用聚酯弹性体可以用来吹塑成型, 得到的制品的熔融指数在 0.5-1.5 之间,

[0043] 具有较高的熔体强度, 产品外观质量更好, 且加工过程也比较容易, 具备优异的力学性能。

具体实施方式

[0044] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明, 以下实施例为本发明具体的实施方式, 但本发明的实施方式并不受下述实施例的限制。

[0045] 实施方式中相关指标的测试方法如下:

[0046] 1、特性粘度测定方法: 在 25℃ 测定, 以苯酚-邻二氯苯混合液 (质量比 3:2) 作为溶剂, 采用乌氏粘度计测定样品的特性粘度, 样品浓度为 0.005 g/mL;

[0047] 2、熔融指数测试条件: 230℃, 2.16kg;

[0048] 液晶高分子化合物, 自制, 参照现有技术, 在带有搅拌器的反应器中, 加入一定量的精制的 PHB、乙酸酐和乙酸, 在硫酸的催化作用下, 然后加入聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和适量的三氟化二锑, 用氮气置换空气, 在一定的真空度下, 将物料加热, 然后充氮

气,升温继续反应,得土黄色不透明的 PET/PHB 共聚酯。

[0049] 实施例 1

[0050] 在烧瓶中加入 30g DMT, 25g BDO 以及 25g PTMEG (Mn=1000), 0.25g 含芳香环的聚醚二元醇(其中 $R_1=R_2=H$, $a=b=1$), 同时加入 20mg 钛酸四丁酯和 10mg 抗氧剂 1010, 升温在 170 ~ 180°C 下常压进行酯交换反应, 脱除副产物甲醇, 生成对苯二甲酸混二醇酯和其低聚物, 待甲醇留出量为理论量的 95% 时, 结束酯交换反应; 将酯交换反应后产物压后, 转入高真空 (100-200Pa) 阶段进行共缩聚反应, 温度升至 230 ~ 250°C, 通过搅拌功率数值控制缩聚反应终点, 充氮气, 消真空, 得聚酯弹性体; 所述聚酯弹性体特性粘度为 1.2 dL/g, 把得到的 50g 聚酯弹性体, 2g 聚酯液晶高分子化合物, 抗氧剂 1098 10mg 加入到烧瓶中, 在 230°C 熔融, 然后加入 0.5g 二苯基甲烷二异氰酸酯, 0.02g B2 (R_{10}, R_{11}, R_{12} 均为 -H, $m=n=k=1$), 聚合物的粘度快速上升, 在 230°C 反应 30min, 取出聚合物, 熔融指数为 0.6g/10min。

[0051] 实施例 2

[0052] 在烧瓶加入 50g DMT, 40g BDO 以及 56g PTMEG (Mn=1000), 2.5g 含芳香环的聚醚二元醇(其中 $R_1=H$, $R_2=CH_3$, $a=b=1$) 同时加入 50mg 钛酸四丁酯和 40mg 抗氧剂 1010, 升温在 160 ~ 180°C 下常压进行酯交换反应, 脱除副产物甲醇, 生成对苯二甲酸混二醇酯和其低聚物, 待甲醇留出量为理论量的 95% 时, 结束酯交换反应; 将酯交换反应后产物压后, 转入高真空 (100-200Pa) 阶段进行共缩聚反应, 温度升至 230 ~ 250°C, 通过搅拌功率数值控制缩聚反应终点, 充氮气, 消真空, 得聚酯弹性体; 所述聚酯弹性体特性粘度为 0.82dL/g, 把得到的 50g 聚酯弹性体, 5g 聚酯液晶高分子化合物, 加入到烧瓶中, 在 240°C 熔融, 然后加入 0.5g 六亚甲基二异氰酸酯, 0.02g B2 (R_{10}, R_{11}, R_{12} 均为 -H, $m=n=k=1$) 聚合物的粘度快速上升, 在 240°C 反应 30min, 取出聚合物, 熔融指数为 1.0g/10min。

[0053] 实施例 3

[0054] 在烧瓶中加入 35g DMT, 20g BDO 以及 48g PTMEG (Mn=2000), 3g 含芳香环的聚醚二元醇(其中 $R_1=H$, $R_2=CH_3$, $a=b=1$), 同时加入 50mg 钛酸四丁酯和 15mg 抗氧剂 1010, 升温在 170 ~ 180°C 下常压进行酯交换反应, 脱除副产物甲醇, 生成对苯二甲酸混二醇酯和其低聚物, 待甲醇留出量为理论量的 95% 时, 结束酯交换反应; 将酯交换反应后产物压后, 转入高真空 (60Pa) 阶段进行共缩聚反应, 温度升至 230 ~ 250°C, 通过搅拌功率数值控制缩聚反应终点, 充氮气, 消真空, 得聚酯弹性体; 所述聚酯弹性体特性粘度为 1.5dL/g, 把得到的 50g 聚酯弹性体, 4g 聚酯液晶高分子化合物, 抗氧剂 TLTD 10mg 加到烧瓶中, 在 230°C 熔融, 然后加入 0.5g 六亚甲基二异氰酸酯, 0.03g B2 (R_{10}, R_{11}, R_{12} 均为 -H, $m=n=k=2$) 聚合物的粘度快速上升, 在 230°C 反应 7min, 取出聚合物, 熔指为 0.7g/10min。

[0055] 实施例 4

[0056] 在 20L 反应釜中加入 4.5kg DMT, 3kg BDO 以及 4.2kg PTMEG (Mn=1500), 20g 含芳香环的聚醚二元醇(其中 $R_1=H$, $R_2=CH_3$, $a=b=2$), 同时加入 1g 钛酸四丁酯和 0.5g 抗氧剂 1010, 升温在 160 ~ 180°C 下常压进行酯交换反应, 脱除副产物甲醇, 生成对苯二甲酸混二醇酯和其低聚物, 待甲醇留出量为理论量的 95% 时, 结束酯交换反应; 将酯交换反应后产物压后, 转入高真空 (60Pa) 阶段进行共缩聚反应, 温度升至 260 ~ 270°C, 通过搅拌功率数值控制缩聚反应终点, 充氮气, 消真空, 得聚酯弹性体; 所得聚物的分子量为 1.0dl/g, 把聚酯弹性体 60g, 4g 聚酯液晶高分子化合物, 抗氧剂 445 10mg 加入到 Haake 捏合机中 230°C 熔融

2min, 然后加入 0.3g 六亚甲基二异氰酸酯三聚体, 0.01g B2 (R10、R11、R12 均为 -H, m=1, n=k=2) 扭矩快速上升, 表明聚合物的粘度快速上升, 在 230℃ 反应 10min, 取出聚合物, 熔融指数为 1.2g/10min。

[0057] 实施例 5

[0058] 在烧瓶中加入 35g DMT, 54g BDO 以及 37g PTMEG (Mn=2000), 2.5g 含芳香环的聚醚二元醇 (其中 R1=H, R2=CH₃, a=b=2) 同时加入 20mg 钛酸四丁酯和 15 抗氧剂 1010, 升温在 160 ~ 180℃ 下常压进行酯交换反应, 脱除副产物甲醇, 生成对苯二甲酸混二醇酯和其低聚物, 待甲醇留出量为理论量的 95% 时, 结束酯交换反应; 将酯交换反应后产物压后, 转入高真空 (60Pa) 阶段进行共缩聚反应, 温度升至 260 ~ 270℃, 通过搅拌功率数值控制缩聚反应终点, 充氮气, 消真空, 得聚酯弹性体; 所得聚物的分子量为 1.0dl/g, 把聚酯弹性体 60g, 3g 聚酯液晶高分子化合物, 10mg 抗氧剂 330 加入到静态混合器中 230℃ 熔融 2min, 然后加入 0.3g 六亚甲基二异氰酸酯三聚体, 0.01g B2 (R10、R11、R12 均为 -CH₃, m=n=k=2) 扭矩快速上升, 表明聚合物的粘度快速上升, 在 230℃ 反应 15min, 取出聚合物, 熔融指数为 1.0g/10min。

[0059] 实施例 6

[0060] 在烧瓶中加入 50g DMT, 54g BDO 以及 60g PTMEG (Mn=1000), 4g 含芳香环的聚醚二元醇 (其中 R1=-H, R2=-CH₃, a=b=2) 同时加入 50mg 钛酸四丁酯和 20mg 抗氧剂 1010, 升温在 160 ~ 180℃ 下常压进行酯交换反应, 脱除副产物甲醇, 生成对苯二甲酸混二醇酯和其低聚物, 待甲醇留出量为理论量的 95% 时, 结束酯交换反应; 将酯交换反应后产物压后, 转入高真空 (60Pa) 阶段进行共缩聚反应, 温度升至 260 ~ 270℃, 通过搅拌功率数值控制缩聚反应终点, 充氮气, 消真空, 得聚酯弹性体; 所述聚酯弹性体特性粘度为 1.7dl/g, 把得到的 50g 聚酯弹性体, 3g 聚酯液晶高分子化合物, 20mg 抗氧剂 168, 加入到烧瓶中, 在 230℃ 熔融, 然后加入 0.5g 六亚甲基二异氰酸酯三聚体, 0.01g B2 (R10、R11、R12 均为 -CH₃, m=n=k=2) 聚合物的粘度快速上升, 在 230℃ 反应 30min, 取出聚合物, 熔融指数为 1.1g/10min。

[0061] 实施例 7

[0062] 按实施例 6 制得聚酯弹性体 60g, 3g 聚酯液晶高分子化合物, 加入到 Haake 捏合机中 230℃ 熔融 2min, 然后加入 0.3g 六亚甲基二异氰酸酯三聚体, 0.01g B2 (R10、R11、R12 均为 -CH₃, m=n=k=2) 扭矩快速上升, 表明聚合物的粘度快速上升, 在 230℃ 反应 15min, 取出聚合物, 熔融指数为 0.8g/10min。

[0063] 对比例 1

[0064] 按实施例 1 制得聚酯弹性体 50g, 抗氧剂 1098 10mg 加入到烧瓶中, 在 230℃ 熔融 2min, 然后加入 0.5g 二苯基甲烷二异氰酸酯, 扭矩快速上升, 表明聚合物的粘度快速上升, 在 230℃ 反应 15min, 取出聚合物, 熔融指数为 0.8g/10min。

[0065] 对比例 2

[0066] 按实施例 2 制得聚酯弹性体 50g 加入到烧瓶中 240℃ 熔融 2min, 然后加入 5g 聚酯液晶高分子化合物, 在 230℃ 反应 15min, 取出聚合物, 熔融指数为 15g/10min。

[0067] 对比例 3

[0068] 按实施例 3 制得的 50g 聚酯弹性体, 4g 聚酯液晶高分子化合物, 抗氧剂 TLTD

10mg 加到烧瓶中,在 230℃ 熔融,然后加入 0.5g 六亚甲基二异氰酸酯,在 230℃ 反应 15min,取出聚合物,熔融指数为 3.0g/10min。

[0069] 实施例 1~7 和对比例 1~3 所制得的吹塑用聚酯弹性体的性能测试结果如表 1 所示,产品的硬段含量通过核磁确认,软硬段的总含量为 100%。

[0070] 表 1

[0071]

实施例	测试标准	软段含量 [%]	熔融指数 g/10min	硬度 [邵 D]	拉伸强度 [MPa]	断裂伸长率 [%]	t _{1/2} 135℃ [小时]	制品外观
实施例 1	ISO	43	0.6	50	31	450	450	光滑
实施例 2	ISO	50	1.0	45	32	460	500	光滑
实施例 3	ISO	55	0.7	40	30	350	480	光滑
实施例 4	ISO	45	1.2	47	32	420	480	光滑
实施例 5	ISO	48	1.0	45	30	350	450	光滑
实施例 6	ISO	60	1.1	35	28	350	500	光滑
实施例 7	ISO	60	0.8	35	30	410	500	光滑
对比例 1	ISO	43	0.8	47	25	480	400	光滑
对比例 2	ISO	50	1.5	43	30	470	485	光滑
对比例 3	ISO	55	3.0	40	30	470	440	光滑

[0072] t_{1/2} 为断裂伸长率降至原料的一半所用的时间。

[0073] 由上述结果可以看出,本发明通过在热塑性聚酯弹性体中加入聚酯液晶高分子化合物和异氰脲酸酯化合物,得到的制品的熔融指数在 0.6-1.2 之间,具有较高的熔体强度,产品的外观光滑,且具备优异的力学性能。