



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105524259 A

(43) 申请公布日 2016.04.27

(21) 申请号 201410571720.3

*C08G 63/78*(2006.01)

(22) 申请日 2014.10.23

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

申请人 中国石油化工股份有限公司北京化  
工研究院

(72) 发明人 计文希 张龙贵 祝桂香 殷建军  
许宁 韩翎 张伟

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限  
公司 11283

代理人 王崇 李婉婉

(51) Int. Cl.

*C08G 63/183*(2006.01)

*C08G 63/181*(2006.01)

*C08G 63/20*(2006.01)

*C08G 63/52*(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54) 发明名称

一种聚酯弹性体及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚酯弹性体及其制备方法,该方法包括:在酯化反应和/或酯交换反应条件下,使含有二元羧酸(酯)和二元醇的混合物反应;在缩聚反应条件下,在缩聚催化剂存在下,使酯化反应和/或酯交换反应后的产物进行缩聚反应;其中,所述二元羧酸(酯)含有丁二酸(酯)、间苯二甲酸(酯)和对苯二甲酸(酯),所述二元醇含有乙二醇。本发明的聚酯弹性体,其生物可降解性良好、且具有优良的拉伸性能及回弹性能。

1. 一种聚酯弹性体的制备方法,其特征在于,该方法包括:在酯化反应和/或酯交换反应的条件下,使含有二元羧酸(酯)和二元醇的混合物反应;在缩聚反应条件下,在缩聚催化剂存在下,使酯化反应和/或酯交换反应后的产物进行缩聚反应;其中,所述二元羧酸(酯)含有丁二酸(酯)、间苯二甲酸(酯)和对苯二甲酸(酯),所述二元醇含有乙二醇。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述二元羧酸(酯)与二元醇的摩尔比为1:0.8-4,优选为1:0.8-1.5。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中,所述间苯二甲酸(酯)和所述对苯二甲酸(酯)的摩尔比为1:0-10,优选为1:0.1-10。

4. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,以所述二元羧酸(酯)的总摩尔量为100摩尔%,所述丁二酸(酯)的摩尔量为9-90摩尔%,所述间苯二甲酸(酯)和所述对苯二甲酸(酯)的合计摩尔量为10-91摩尔%。

5. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述二元羧酸(酯)还含有除去所述丁二酸(酯)、间苯二甲酸(酯)和对苯二甲酸(酯)以外的二元羧酸(酯),以所述二元羧酸(酯)的总摩尔量为100摩尔%,所述丁二酸(酯)的摩尔量为9-90摩尔%,所述间苯二甲酸(酯)和所述对苯二甲酸(酯)的合计摩尔量为9-81摩尔%,除去所述丁二酸(酯)、间苯二甲酸(酯)和对苯二甲酸(酯)以外的二元羧酸(酯)的摩尔量为1-10摩尔%。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中,除去所述丁二酸(酯)、间苯二甲酸(酯)和对苯二甲酸(酯)以外的二元羧酸(酯)为邻苯二甲酸、5-磺酸钠-对苯二甲酸(酯)、草酸(酯)、己二酸(酯)、癸二酸(酯)中的一种或多种。

7. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述二元醇为乙二醇。

8. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述二元醇还含有除去乙二醇以外的其它的二元醇,以所述二元醇的总摩尔量为100摩尔%,所述乙二醇的摩尔量为90-99.9摩尔%,除去乙二醇以外的其它的二元醇的摩尔量为0.1-10摩尔%。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中,除去乙二醇以外的二元醇为1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己烷二甲醇、二甘醇和三甘醇中的一种或多种。

10. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述丁二酸(酯)为丁二酸、丁二酸单烷基酯和丁二酸二烷基酯中的一种或多种,且所述丁二酸单烷基酯和所述丁二酸二烷基酯中的烷基为碳原子数为1-4的直链烷基;所述间苯二甲酸(酯)为间苯二甲酸、间苯二甲酸单烷基酯和间苯二甲酸二烷基酯中的一种或多种,且所述间苯二甲酸单烷基酯和所述间苯二甲酸二烷基酯中烷基为碳原子数为1-4的直链烷基;所述对苯二甲酸(酯)为对苯二甲酸、对苯二甲酸单烷基酯和对苯二甲酸二烷基酯中的一种或多种,且所述对苯二甲酸单烷基酯和所述对苯二甲酸二烷基酯中烷基为碳原子数为1-4的直链烷基;

优选地,所述丁二酸(酯)为丁二酸、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯和丁二酸二丙酯中的一种或多种;所述间苯二甲酸(酯)为间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二乙酯和间苯二甲酸二丙酯中的一种或多种;所述对苯二甲酸(酯)为对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯和对苯二甲酸二丙酯中的一种或多种。

11. 根据权利要求1-3中任意一项所述的方法,其中,所述混合物中还含有多元醇、多

元酸、不饱和酸（酯）和不饱和醇中的一种或多种，以所述二元羧酸的摩尔量为基准，所述多元醇、多元酸、不饱和酸（酯）或不饱和醇的用量为 0.1-10 摩尔%。

12. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的方法，其中，所述酯化反应和 / 或酯交换反应在催化剂存在下进行，该催化剂选自金属氢氧化物、金属氧化物、金属盐或者钛酸酯化合物中的一种或多种；

优选地，所述催化剂为醋酸锰、醋酸镁、三氧化二锑和钛酸酯中的一种或多种；以所述二元羧酸（酯）的重量为基准，所述催化剂的用量为 0.01-1 重量%。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中，所述酯化反应和 / 或酯交换反应的条件包括：反应温度为 120-280℃，反应绝对压力为 0-0.5MPa，反应时间为 0.5-10 小时。

14. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的方法，其中，所述缩聚催化剂为乙二醇锑、三氧化二锑、二氧化硒、碳原子数为 1-12 的烷基铝、乙酸盐、钛酸酯、三氟甲磺酸盐和有机锡类化合物中的一种或多种；以所述二元羧酸（酯）的重量为基准，所述催化剂的用量为 0.005-1 重量%。

15. 根据权利要求 14 所述的方法，其中，所述缩聚反应的条件包括：反应绝对压力小于 45kPa，聚合温度 200-300℃，聚合时间为 0.5-10 小时。

16. 根据权利要求 1-3 中任意一项所述的方法，其中，所述缩聚反应在热稳定剂和 / 或抗氧剂存在下进行，以所述酯化反应和 / 或酯交换反应后的产物的重量为基准，所述热稳定剂的用量为 0.1-10 重量%，所述抗氧剂的用量为 0.1-5 重量%。

17. 一种由权利要求 1-16 中任意一项所述的方法制备的聚酯弹性体。

18. 根据权利要求 18 所述的聚酯弹性体，其中，所述聚酯弹性体的玻璃化温度在 -60 ~ -8℃。

## 一种聚酯弹性体及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚酯弹性体及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 弹性体是指玻璃化温度低于室温,扯断伸长率 >50%,外力撤出后复原性较好的高分子化合物。根据弹性体是否可塑化分为热固性弹性体和热塑性弹性体两大类。

[0003] 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 通常用作热塑性材料,在结晶性、强度等机械特性、耐化学性、耐热性、电性能、透明性等方面性能优异,在薄膜、纤维、瓶子、挤出成型品等各种用途中大量使用,我国聚对苯二甲酸乙二醇酯产能已高达 2500 万吨。在某些不易回收的应用场合,正是由于聚对苯二甲酸乙二醇酯的上述优异性能,导致一些白色污染存在。为了避免这个问题,提高聚酯的生物可降解性,是聚酯材料的发展方向。

[0004] 使用间苯二甲酸部分替代对苯二甲酸可以破坏 PET 的结晶作用,随着间苯二甲酸含量的增加,甚至会导致 PET 结晶的消失,得到的共聚酯作为热熔胶使用。但是此类共聚酯仍然有一个较高玻璃化温度。

[0005] 因此,急需一种生物可降解性良好、且具有优良的拉伸性能及回弹性能的聚酯弹性体。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在克服现有技术中存在的上述问题,提供一种生物可降解性良好、且具有优良的拉伸性能及回弹性能的聚酯弹性体。

[0007] 为了解决上述问题,本发明的发明人进行了深入的研究发现,通过使本发明特定的二元羧酸(酯)和特定的二元醇的混合物反应;在缩聚反应条件下,在缩聚催化剂存在下,使酯化反应和/或酯交换反应后的产物进行缩聚反应得到的共聚物,其没有明确的熔点,表现出弹性体性能,体现出优良的拉伸性能、回弹性,并且可以生物降解,由此完成了本发明。

[0008] 也即,本发明提供一种聚酯弹性体的制备方法,其特征在于,该方法包括:在酯化反应和/或酯交换反应条件下,使含有二元羧酸(酯)和二元醇的混合物反应;在缩聚反应条件下,在缩聚催化剂存在下,使酯化反应和/或酯交换反应后的产物进行缩聚反应;其中,所述二元羧酸(酯)含有丁二酸(酯)、间苯二甲酸(酯)和对苯二甲酸(酯),所述二元醇含有乙二醇。

[0009] 本发明还提供一种通过上述方法得到的聚酯弹性体。

[0010] 根据本发明的聚酯弹性体的制备方法,由于使用了具有生物降解性的丁二酸(酯),使得本发明得到的聚酯弹性体具有生物降解性;由于采用特定的二元羧酸(酯)和特定的二元醇,使得得到的共聚物表现出弹性体性能,并体现出优良的拉伸性能、回弹性。

[0011] 根据本发明的聚酯弹性体,具有玻璃化温度低,力学性能好,且回弹性好的优点。

[0012] 本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

## 具体实施方式

[0013] 以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

[0014] 本发明提供的聚酯弹性体的制备方法包括:在酯化反应和/或酯交换反应条件下,使含有二元羧酸(酯)和二元醇的混合物反应;在缩聚反应条件下,在缩聚催化剂存在下,使酯化反应和/或酯交换反应后的产物进行缩聚反应;其中,所述二元羧酸(酯)含有丁二酸(酯)、间苯二甲酸(酯)和对苯二甲酸(酯),所述二元醇含有乙二醇。

[0015] 在本发明中,所述二元羧酸(酯)表示二元羧酸和/或二元羧酸酯,同样地,所述丁二酸(酯)表示丁二酸和/或丁二酸酯,所述间苯二甲酸(酯)表示间苯二甲酸和/或间苯二甲酸酯,所述对苯二甲酸(酯)表示对苯二甲酸和/或对苯二甲酸酯。另外,在本发明中,与上述类似的表示也表示相同的含义。

[0016] 根据本发明,所述二元羧酸(酯)含有丁二酸(酯)、间苯二甲酸(酯)和对苯二甲酸(酯)。

[0017] 优选地,作为所述丁二酸(酯)为丁二酸、丁二酸单烷基酯和丁二酸二烷基酯中的一种或多种,且所述丁二酸单烷基酯和所述丁二酸二烷基酯中的烷基为碳原子数为1-4的直链烷基(更优选为碳原子数为1-3的直链烷基);更优选地,所述丁二酸(酯)为丁二酸、丁二酸二甲酯、丁二酸二乙酯和丁二酸二丙酯中的一种或多种;进一步优选地,所述丁二酸(酯)为丁二酸、丁二酸二甲酯和丁二酸二乙酯中的一种或多种。

[0018] 优选地,作为所述间苯二甲酸(酯)为间苯二甲酸、间苯二甲酸单烷基酯和间苯二甲酸二烷基酯中的一种或多种,且所述间苯二甲酸单烷基酯和所述间苯二甲酸二烷基酯中烷基为碳原子数为1-4的直链烷基(更优选为碳原子数为1-3的直链烷基);更优选地,所述间苯二甲酸(酯)为间苯二甲酸、间苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸二乙酯和间苯二甲酸二丙酯中的一种或多种;进一步优选地,所述间苯二甲酸(酯)为间苯二甲酸和/或间苯二甲酸二甲酯。

[0019] 优选地,作为所述对苯二甲酸(酯)为对苯二甲酸、对苯二甲酸单烷基酯和对苯二甲酸二烷基酯中的一种或多种,且所述对苯二甲酸单烷基酯和所述对苯二甲酸二烷基酯中烷基为碳原子数为1-4的直链烷基(更优选为碳原子数为1-3的直链烷基);更优选地,所述对苯二甲酸(酯)为对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二乙酯和对苯二甲酸二丙酯中的一种或多种;进一步优选地,所述对苯二甲酸(酯)为对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯。

[0020] 根据本发明,为了进一步提高得到的弹性体的弹性性能,优选地,以所述二元羧酸(酯)的总摩尔量为100摩尔%,所述丁二酸(酯)的摩尔量为9-90摩尔%,所述间苯二甲酸(酯)和所述对苯二甲酸(酯)的合计摩尔量为10-91摩尔%;另外,为了在保持得到的弹性性能的基础上,进一步提高得到的弹性体的生物降解性能,更优选地,以所述二元羧酸(酯)的总摩尔量为100摩尔%,所述丁二酸(酯)的摩尔量为9-45摩尔%,所述间苯二甲酸(酯)和所述对苯二甲酸(酯)的合计摩尔量为55-91摩尔%。

[0021] 根据本发明,为了提高得到的弹性体的力学性能,优选地,所述二元羧酸(酯)还含有除去所述丁二酸(酯)、间苯二甲酸(酯)和对苯二甲酸(酯)以外的二元羧酸(酯)

(以下也称为第二羧酸(酯))。作为所述第二羧酸(酯)可以为邻苯二甲酸、5-磺酸钠-对苯二甲酸(酯)、草酸(酯)、己二酸(酯)、癸二酸(酯)中的一种或多种;优选为癸二酸(酯)和/或己二酸(酯)。

[0022] 根据本发明,在所述二元羧酸(酯)还含有第二羧酸(酯)时,以所述二元羧酸(酯)的总摩尔量为100摩尔%,所述丁二酸(酯)的摩尔量为9-90摩尔%,所述间苯二甲酸(酯)和所述对苯二甲酸(酯)的合计摩尔量为9-81摩尔%,第二羧酸(酯)的摩尔量为1-10摩尔%;优选地,以所述二元羧酸(酯)的总摩尔量为100摩尔%,所述丁二酸(酯)的摩尔量为9-45摩尔%,所述间苯二甲酸(酯)和所述对苯二甲酸(酯)的合计摩尔量为50-81摩尔%,所述第二羧酸(酯)的摩尔量为5-10摩尔%。

[0023] 根据本发明,为了进一步提高得到的弹性体的力学性能,优选地,所述间苯二甲酸(酯)和所述对苯二甲酸(酯)的摩尔比为1:0-10,更优选为1:0.1-10,进一步优选为1:0.5-2。

[0024] 根据本发明,所述二元醇可以为乙二醇。但是为了在保持生物降解性能的基础上,进一步降低共聚物的熔点,优选所述二元醇也可以为乙二醇和除了乙二醇以外的其它的二元醇。

[0025] 在本发明中,当所述二元醇还含有其它的二元醇时,作为所述其它的二元醇优选为1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,4-环己烷二甲醇、二甘醇和三甘醇中的一种或多种;更优选为1,4-丁二醇和二甘醇中的一种或者多种。

[0026] 在本发明中,当所述二元醇还含有其它的二元醇时,优选以所述二元醇的总摩尔量为100摩尔%,所述乙二醇的摩尔量为90-99.9摩尔%,除去乙二醇以外的其它的二元醇的摩尔量为0.1-10摩尔%;更优选以所述二元醇的总摩尔量为100摩尔%,所述乙二醇的摩尔量为90-95摩尔%,除去乙二醇以外的其它的二元醇的摩尔量为5-10摩尔%。

[0027] 根据本发明,所述二元羧酸(酯)与二元醇的用量比可以在较宽的范围内变动,优选地,所述二元羧酸(酯)与二元醇的摩尔比为1:0.8-4,更优选为1:0.8-1.5,更优选为1:1.0-1.5。

[0028] 根据本发明,为了进一步提高得到的弹性体的稳定性、回弹性以及力学性能,优选地,所述混合物中还含有多元醇、多元酸、不饱和酸和不饱和醇中的一种或多种。

[0029] 根据本发明,所述的多元酸和多元醇是指羧基和羟基的官能团数大于2的化合物,包括但不限于柠檬酸、甘油、葡萄糖酸、三羟甲基丙烷、1,3,5-均苯三甲酸、1,2,4-偏苯三甲酸、1,2,4-偏苯三甲酸酐、季戊四醇、双季戊四醇等,优选三羟甲基丙烷、柠檬酸、1,3,5-均苯三甲酸中的一种或多种。

[0030] 根据本发明,所述不饱和酸(酯)或不饱和醇是指具有烯炔双键的醇或酸(酯)化合物,包括但不限于环氧大豆油、富马酸、富马酸酯、衣康酸或衣康酸酯。优选为富马酸和/或富马酸二甲酯。

[0031] 作为所述多元醇、多元酸、不饱和酸(酯)或不饱和醇的用量,优选以所述二元羧酸(酯)的摩尔量为基准,所述多元醇、多元酸、不饱和酸(酯)或不饱和醇的用量为0.1-10摩尔%,更优选为0.5-5摩尔%,进一步优选为2-5摩尔%。

[0032] 根据本发明,对于所述酯化反应和/或酯交换反应的条件没有特别的限定,可

以为本领域常用的条件。例如所述酯化反应和 / 或酯交换反应可以在催化剂下进行,也可以不在催化剂下进行。是否在催化剂下进行,本领域技术人员根据反应的原料可以适当地进行选择。另外,所述酯化反应和 / 或酯交换反应的具体条件例如包括:反应温度为 120-280℃,反应绝对压力为 0-0.5MPa,反应时间为 0.5-10 小时;优选地,反应温度为 180-250℃,反应绝对压力为 0.1-0.4MPa,反应时间为 1-4 小时。

[0033] 根据本发明,所述酯化反应和 / 或酯交换反应可以在催化剂的存在下进行,也可以没有催化剂的情况下进行。优选所述酯化反应和 / 或酯交换反应在催化剂的存在下进行,酯交换过程催化剂选自金属氢氧化物、金属氧化物、金属盐或者钛酸酯化合物中的一种或多种,优选金属醋酸盐或者钛酸酯。更优选所述催化剂为醋酸锰、醋酸镁、三氧化二锑和钛酸酯中的一种或多种。

[0034] 作为上述催化剂的用量可以为本领域的常规用量,例如,以所述二元羧酸(酯)的重量为基准,所述催化剂的用量为 0.01-1 重量%,优选为 0.03-0.2 重量%,更优选为 0.03-0.1 重量%。

[0035] 根据本发明,在使二元羧酸(酯)和二元醇的混合物反应后;在缩聚反应条件下,在真空条件下,在缩聚催化剂存在下,使酯化反应和 / 或酯交换反应后的产物进行缩聚反应。所述聚合条件为在缩聚催化剂存在下,反应绝对压力小于 45kPa,聚合温度 200-300℃,聚合时间为 0.5-10 小时。

[0036] 为了更好的控制聚合物质量,所述缩聚可分为预聚合和终缩聚两个阶段。所述预聚合阶段,在 45kPa ~ 5kPa 的真空条件下,将酯化产物进行预缩聚反应。优选的,所述的预缩聚条件包括反应温度为 200-240℃,反应绝对压力为 30kPa-5kPa 之间,反应时间为 0.5-4 小时

[0037] 为了更好的进行缩聚反应,增加聚合物分子量,经过预缩聚的聚合物还需要进一步的降低压力,提高温度,进行熔融缩聚。优选地,所述熔融缩聚反应的条件包括:反应温度为 220-300℃,反应绝对压力为 1500Pa 以下,反应时间为 0.5-6 小时。

[0038] 所述缩聚催化剂可以为本领域常用的各种用于酯缩聚的催化剂,例如所述缩聚催化剂可以选自金属氢氧化物、金属氧化物、金属盐或者钛酸酯化合物中的一种或多种,优选为乙二醇锑、三氧化二锑、二氧化硒、碳原子数为 1-12 的烷基铝、乙酸盐、钛酸酯、三氟甲磺酸盐和有机锡类化合物中的一种或多种;更优选为乙二醇锑、钛酸四丁酯和二氧化硒中的一种或多种。

[0039] 作为所述缩聚催化剂的用量可以为本领域的常规用量,例如,以所述二元羧酸(酯)的重量为基准,所述催化剂的用量为 0.005-1 重量%,优选为 0.03-0.2 重量%,更优选为 0.03-0.1 重量%。

[0040] 根据本发明,本发明对缩聚催化剂的加入方式没有特别要求,缩聚催化剂可以一次加入,也可以分批连续加入。另外,对于缩聚催化剂的加入时机也没有特别的要求,可以在酯化反应和 / 或酯交换反应中添加,也可以在缩聚反应中添加。

[0041] 根据本发明,优选的情况下,所述缩聚反应在热稳定剂和 / 或抗氧剂存在下进行。所述稳定剂和抗氧剂可以为本领域常用的各种稳定剂和抗氧剂。所述稳定剂优选为磷化合物,所述磷化合物优选为磷酸、亚磷酸、次磷酸、多聚磷酸、磷酸正丁酯、磷酸异丙酯、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯、磷酸三苯酯等的一种或多种。所述抗氧剂可以为受阻酚、硫代二丙酸双

酯和芳香胺类抗氧剂的一种或者多种,优选为 2,6-三级丁基-4-甲基苯酚、双(3,5-三级丁基-4-羟基苯基)硫醚、四(β-(3,5-三级丁基-4-羟基苯基)丙酸)季戊四醇酯、抗氧剂 1222 和抗氧剂 1010 中的一种或多种。

[0042] 以所述酯化反应和 / 或酯交换反应后的产物的重量为基准,所述热稳定剂的用量为 0.1-10 重量%,优选为 0.3-8 重量%,进一步优选为 0.5-5 重量%;所述抗氧剂的用量为 0.1-5 重量%,优选为 0.3-3 重量%,进一步优选为 0.5-2.5 重量%。

[0043] 根据本发明,优选地,该方法还包括在酯化反应和 / 或酯交换反应过程中,或者在缩聚过程中,加入扩链剂以增加端基的反应速率,提高产物的分子量。优选地,所述扩链剂选自包含两个或两个以上环氧基团、异氰酸酯基团的化合物、双恶唑啉或有机酸酐中的一种或多种。进一步优选所述扩链剂为二异氰酸酯、邻苯二甲酸酐、均苯四甲酸酐、双恶唑啉和环氧树脂中的至少一种。另外,扩链剂的用量可以为本领域的常规用量,例如以二元羧酸(酯)为基准,为 0.1-3 重量%。

[0044] 根据本发明,可以添加作为色调调节剂的蓝系调节剂和 / 或红系调节剂。色调调节剂可以是染料,也可以是钴盐。根据目的,可以使用一种或多种。

[0045] 根据本发明,根据需要也可以含有少量的其它功能添加剂,例如紫外线吸收剂、阻燃剂、荧光增白剂、消光剂、抗静电剂、抗菌剂、开口剂等。对于上述添加剂的用量没有特别的限定,可以为本领域的常规用量,在此不在累述。

[0046] 根据本发明,优选的情况下,该方法还包括:在缩聚反应结束后,通入惰性气体将压力升至 0.1-1MPa,然后进行冷却和切粒。所述冷却和切粒为本领域所公知,在此不再累述。

[0047] 本发明还提供一种通过上述方法制备而得到的聚酯弹性体。

[0048] 根据本发明的聚酯弹性体,其玻璃化温度在  $-60 \sim -8^{\circ}\text{C}$ ,断裂伸长率为 450% 以上,具有玻璃化温度低,力学性能好,且回弹性好的优点。

[0049] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0050] 以下实施例和对比例中,采用 DSC 方法测试聚酯弹性体的玻璃化温度;采用 GB/T 528-2009 的方法测试聚酯弹性体的拉伸强度和断裂伸长率;采用标准 ISO 14855 堆肥实验测定聚酯的生物降解性能。

[0051] 以下实施例和对比例中,压力均为绝对压力。

[0052] 实施例 1

[0053] 在间歇反应釜中加入 16.6g(0.1mol)的间苯二甲酸、166g(1.0mol)的对苯二甲酸、93g(1.5mol)的乙二醇、13g(0.11mol)的丁二酸和乙二醇锑(以上述二元羧酸(酯)的重量为基准,用量为 0.01 重量%),在  $220 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、压力 0.25MPa 下酯化和酯交换 1 小时后结束酯化,将反应釜压力泄至常压,加入磷酸三甲酯(以酯化和酯交换反应后的产物的重量为基准,用量为 0.1 重量%)后,逐渐减压升温,在  $200^{\circ}\text{C}$ 、压力为 30kPa 的条件下缩聚 0.5 小时,然后,继续升温并减压,45 分钟后反应釜真空达 1500Pa,将反应温度维持在  $250 \sim 260^{\circ}\text{C}$ ,再经过 110 分钟聚合后结束聚合反应,用氮气消除真空,经水冷,切粒可得聚酯弹性体 A1。对 A1 进行测定,其玻璃化温度、拉伸强度、断裂伸长率和生物降解性能如表 1 所示。

[0054] 实施例 2

[0055] 在间歇反应釜中加入 16.6g(0.1mol)的间苯二甲酸、62.0g(1.0mol)的乙二醇、



106g(0.9mol)的丁二酸和醋酸镁(以上述二元羧酸的重量为基准,用量为0.1重量%),用氮气置换三次,在160~240℃常压下酯交换10小时后结束酯化。然后加入磷酸(以酯化和酯交换反应后的产物的重量为基准,用量为0.5重量%)、乙二醇锑(以上述二元羧酸(酯)的重量为基准,用量为0.03重量%)并搅拌均匀后,逐渐减压升温,在220℃、压力为10kPa的条件下缩聚4小时,然后,继续升温并减压,15分钟后反应釜真空达90Pa,将反应温度维持在250~260℃,再经过80分钟后结束聚合反应用氮气消除真空,经水冷,切粒可得聚酯弹性体A2。对A2进行测定,其玻璃化温度、拉伸强度、断裂伸长率和生物降解性能如表1所示。

#### [0056] 实施例3

[0057] 在间歇反应釜中加入166g(1.0mol)的间苯二甲酸、32.2g(0.2mol)的对苯二甲酸、155g(2.4mol)的乙二醇、118g(1.0mol)的丁二酸二甲酯和乙二醇锑(以上述二元羧酸(酯)的重量为基准,用量为0.03重量%),在220~250℃、压力0.25MPa下酯化和酯交换4小时后结束酯化,将反应釜压力泄至常压,加入磷酸三甲酯(以酯化和酯交换反应后的产物的重量为基准,用量为0.5重量%)后,逐渐减压升温,在200℃、压力为30kPa的条件下缩聚0.5小时,然后,继续升温并减压,15分钟后反应釜真空达600Pa,将反应温度维持在240-250℃,再经过90分钟聚合后结束聚合反应,用氮气消除真空,经水冷,切粒可得聚酯弹性体A3。对A3进行测定,其玻璃化温度、拉伸强度、断裂伸长率和生物降解性能如表1所示。

#### [0058] 实施例4

[0059] 按照实施例1的方法进行,不同的是:用癸二酸代替部分的对苯二甲酸,且癸二酸的用量为实施例1中的二元羧酸(酯)的用量10摩尔%;用1,4-丁二醇代替部分的乙二醇,且1,4-丁二醇的用量为实施例1中的二元醇的用量10摩尔%,得到聚酯弹性体A4。对A4进行测定,其玻璃化温度、拉伸强度、断裂伸长率和生物降解性能如表1所示。

#### [0060] 实施例5

[0061] 按照实施例3的方法进行,不同的是:用己二酸代替部分的间苯二甲酸,且己二酸的用量为实施例1中的二元羧酸(酯)的用量5摩尔%;用二甘醇代替部分的乙二醇,且二甘醇的用量为实施例1中的二元醇的用量5摩尔%,得到聚酯弹性体A5。对A5进行测定,其玻璃化温度、拉伸强度、断裂伸长率和生物降解性能如表1所示。

#### [0062] 实施例6

[0063] 按照实施例1的方法进行不同的是,在酯化和酯交换反应中还添加有柠檬酸,且柠檬酸的用量为实施例1中的二元羧酸(酯)的用量1摩尔%,得到聚酯弹性体A6。对A6进行测定,其玻璃化温度、拉伸强度、断裂伸长率和生物降解性能如表1所示。

#### [0064] 实施例7

[0065] 按照实施例1的方法进行不同的是,在酯化和酯交换反应中还添加有富马酸二甲酯,且富马酸二甲酯的用量为实施例1中的二元羧酸(酯)的用量10摩尔%,得到聚酯弹性体A7。对A7进行测定,其玻璃化温度、拉伸强度、断裂伸长率和生物降解性能如表1所示。

#### [0066] 对比例1

[0067] 按照实施例1的方法进行,不同的是,用相同摩尔量的对苯二甲酸代替丁二酸,得

到聚合物 D1。对 D1 进行测定,其玻璃化温度、拉伸强度、断裂伸长率和生物降解性能如表 1 所示。

[0068] 对比例 2

[0069] 按照实施例 1 的方法进行,不同的是,用相同摩尔量的丁二酸代替间苯二甲酸和对苯二甲酸,得到聚合物 D2。对 D2 进行测定,其玻璃化温度、拉伸强度、断裂伸长率和生物降解性能如表 1 所示。

[0070] 表 1

[0071]

弹性体	玻璃化温度 (°C)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	生物降解性能 (分解率%, 15d)	生物降解性能 (分解率%, 30d)	生物降解性能 (分解率%, 60d)
A1	-10	0.7	1000	55	80	90
A2	-15	0.3	1000	85	90	97
A3	-12	0.2	800	82	90	98
A4	-60	0.6	900	89	93	97
A5	-35	1.3	650	90	93	95
A6	-8	8.9	450	76	82	91
A7	-25	0.1	850	83	87	92
D1	62(熔点 245)	70	220	-	-	-
D2	-12(熔点 104)	15	600	75	90	90

[0072] “-”表示无法降解。

[0073] 从表 1 可以看出,用本发明提供的聚合物表现出了优良的生物降解性能,生物降解率可以达到 98%。同时不具备聚合物结晶能力,这样避免了结晶对弹性的影响。更重要的是,本发明提供的弹性体拉伸强度,断裂伸长率,降解性能可以通过共聚的形式进行改性,满足成型类的产品的要求。本发明提供的聚合物能够用于制备橡胶,薄膜等材料制品。

[0074] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于上述实施方式中的具体细节,在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,这些简单变型均属于本发明的保护范围。

[0075] 另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

[0076] 此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。