

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 63/42

C08G 63/668

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99805529.8

[43]公开日 2001年6月13日

[11]公开号 CN 1299385A

[22]申请日 1999.4.1 [21]申请号 99805529.8
[30]优先权
[32]1998.4.28 [33]US [31]09/069,015
[86]国际申请 PCT/US99/07138 1999.4.1
[87]国际公布 WO99/55759 英 1999.11.4
[85]进入国家阶段日期 2000.10.27
[71]申请人 陶氏化学公司
地址 美国密执安州
[72]发明人 J·M·贝克戴特 R·萨伯拉玛尼安
S·L·克兰 J·E·怀特 M·N·芒

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 李 勇

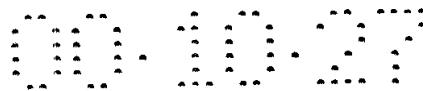
权利要求书3页 说明书7页 附图页数0页

[54]发明名称 制备羟基官能化聚酯类的方法

[57]摘要

制备热塑性的羟基官能化聚酯的方法,包括在封端剂和催化剂的存在下在足以形成羟基官能化聚酯类或聚醚类的条件下将二羧酸或二羧酸类的混合物与二环氧化物在给定的溶剂中接触。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权利要求书

1. 制备热塑性的羟基官能化聚(酯醚类)或聚酯类的方法, 其包括在封端剂、催化剂和溶剂的存在下在足以形成羟基官能化聚酯类的条件下将二羧酸类或二羧酸类的混合物与二环氧化物接触。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述二羧酸是琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,10-癸烷二羧酸、1,12-十二烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、酒石酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸或其组合。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述二环氧化物是二元酚的二缩水甘油醚。

4. 权利要求 3 的方法, 其中所述二环氧化物是双酚 A、4,4'-磺酰基二苯酚、4,4'-氧连二苯酚、4,4'-二羟基二苯酮、间苯二酚、氢醌、9,9-双(4-羟基苯基)芴、4,4'-二羟基联苯、4,4'-二羟基- α -甲基茈、或其组合的二缩水甘油醚。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述二环氧化物是二羧酸的二缩水甘油酯。

6. 权利要求 5 的方法, 其中所述二缩水甘油酯是琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,10-癸烷二羧酸、1,12-十二烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、酒石酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸或其组合的二缩水甘油酯。

7. 权利要求 1 的方法, 其中二缩水甘油醚或二缩水甘油酯的环氧当量重量为 100-4000。

8. 权利要求 1 的方法, 其中所述催化剂是镨类催化剂。

9. 权利要求 8 的方法, 其中所述镨类催化剂是镨盐或铈盐催化剂。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述镨类催化剂是乙基三苯基镨的碘化物、四苯基镨的溴化物或四(正丁基)铈的溴化物、氯化物、碘化物、乙酸盐、甲酸盐、磷酸盐、硼酸盐、三氟乙酸盐、草酸盐和碳酸氢盐。

11. 权利要求 10 的方法，其中所述铊类催化剂是溴化四（正丁基）铵。

12. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂的用量是以反应混合物中二羧酸的摩尔数计的 0.001-10 摩尔%。

13. 权利要求 1 的方法，其中所述封端剂是单官能羧酸或一元酚。

14. 权利要求 13 的方法，其中所述封端剂是单官能羧酸。

15. 权利要求 14 的方法，其中所述单官能羧酸是丙酸、乙酸或苯甲酸。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述单官能羧酸是丙酸。

17. 权利要求 1 的方法，其中所述封端剂在反应开始时与其它起始物质一起加入。

18. 权利要求 1 的方法，其中所述封端剂在产物达到最大的峰值分子量或数均分子量之前加入反应中。

19. 权利要求 1 的方法，其中所述封端剂在反应中的添加量是以聚合反应混合物中二缩水甘油醚或二缩水甘油酯计的 0.25-3.0 摩尔%。

20. 权利要求 1 的方法，其中所述封端剂在产物达到最大的峰值分子量或数均分子量时加入反应中。

21. 权利要求 1 的方法，其中所述溶剂是醚或聚醚或取代的醚或聚醚，该取代基是不干扰羧酸基与环氧基反应的化合物。

22. 权利要求 1 的方法，其中所述溶剂是酯。

23. 权利要求 18 的方法，其中所述溶剂是二甘醇二甲醚、二噁烷或丙二醇甲基醚乙酸酯。

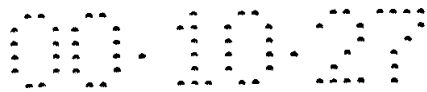
24. 权利要求 1 的方法，其包括在足以溶解全部反应剂的温度下将二羧酸、封端剂、催化剂、二缩水甘油醚或二缩水甘油酯和溶剂混合足以制得聚（羟基酯醚）或聚（羟基酯）的时间。

25. 权利要求 23 的方法，其中反应温度为 100℃-220℃，反应时间为 4-24 小时。

26. 权利要求 1 的方法，其进一步包括通过在聚合物不溶的溶剂中沉淀来分离聚（羟基酯醚）或聚（羟基酯）。

27. 权利要求 1 的方法，其进一步包括通过用真空蒸馏、擦膜蒸发、和/或脱挥发分挤出除去溶剂来分离聚(羟基酯醚)或聚(羟基酯)聚合物，和任选将聚合物造粒。

28. 通过权利要求 1 的方法制备的聚(羟基酯醚)或聚(羟基酯)。



说 明 书

制备羟基官能化聚酯类的方法

本发明涉及制备羟基官能化聚酯类的方法。

当制备聚合物时希望能控制其分子量。不幸的是，由二环氧化物和二酸类如己二酸的反应所制备的聚合物表现出当在聚合温度下保存时分子量随着时间的延长而增加的趋势。这成为一个问题，因为可能耗费数小时以排空反应器的内容物，而在此期间聚合物分子量增加。这种分子量增加的现象即使在标准化学计量计算显示不应发生分子量增加时也会出现。

已经知道通过当已达到期望的分子量时向反应器内容物中加入大量过量的单官能酸来控制分子量。其不利之处是可能需要除去过量的酸或与制备有关的设备的构造材料可能不与所用的酸相容。

美国专利 5,171,820 描述了通过允许二羧酸和二缩水甘油醚在含有作为引发剂的卤化季铵的溶剂中反应来制备羟基官能化聚酯类的方法。该专利教导在聚合反应结束时可加入单官能羧酸。但该封端步骤并不能防止在工业生产的延长加热阶段期间可能另外出现的分子量增加，且需要至少 10 重量%的单官能羧酸以控制分子量。

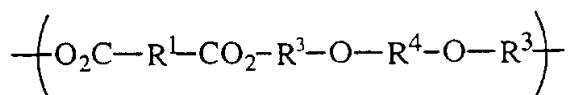
希望提供在给定溶剂中制备羟基官能化聚酯类的方法，其中可通过使用低于现有技术中用量的封端剂来控制聚合物的分子量。

本发明是制备羟基官能化聚酯的方法，其包括在封端剂和催化剂的存在下在足以形成羟基官能化聚醚类或聚酯类的条件下将二羧酸类和二环氧化物在溶剂中反应。本发明的特点是将封端剂在反应开始时与其它起始物质一起加入。可将封端剂在产物达到最大峰值分子量或最大数均分子量之前或之时加入该反应中。

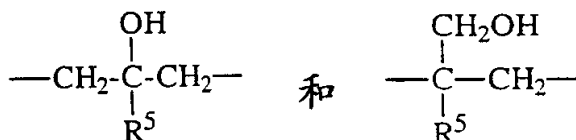
已经发现在反应开始时加入封端剂可降低用于控制聚合物分子量所需的单官能酸类的量。也已经发现与如果在反应结束时加入等量的封端剂或如果在聚合中使用过量的单官能酸相比，在反应开始时加入

封端剂导致更稳定的最终产物(关于过量的分子量增加)。由于只使用少量封端剂,所以本发明方法不需要从聚合物或溶剂回收体系回收未反应的单官能酸。

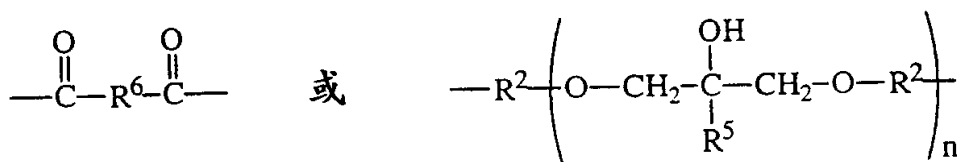
通过本发明方法制备的聚(羟基酯醚类)或聚(羟基酯类)具有下式所示的重复单元:



其中, R^1 是二价有机基, 其主要是烃类; R^3 是:



和 R^4 是:



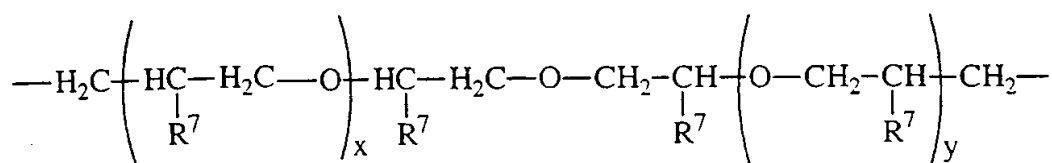
其中 R^2 和 R^6 独立地是二价有机基, 其主要是烃类; R^5 是氢或烷基, n 是 0-100。

在优选的聚合物中, R^1 、 R^2 和 R^6 独立地是任选被至少一个羟基取代的亚烷基、亚环烷基、亚烷基亚芳基、亚烷基氧亚烷基、聚(亚烷基氧亚烷基)、亚烷基氮亚烷基、聚(亚烷基氮亚烷基)、亚烷基硫亚烷基、聚(亚烷基硫亚烷基)、亚烷基磺酰基亚烷基、聚(亚烷基磺酰基亚烷基)、亚芳基、二亚烷基亚芳基、二亚芳基酮、二亚芳基砜、二亚芳基氧、亚烷基-二亚芳基、二亚芳基硫或这些基团的组合。

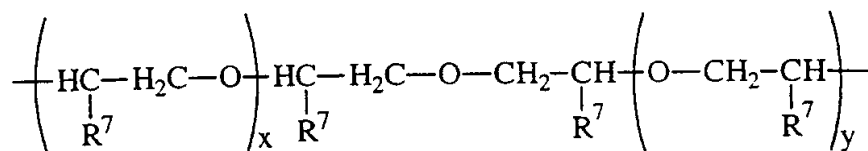
在更优选的聚合物中, R^1 是任选被至少一个羟基取代的亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲

基、九亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基、1,4-亚环己基、1,3-亚环己基或1,2-亚环己基; R^2 和 R^6 独立地是任选被至少一个羟基取代的亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、五亚甲基、六亚甲基、七亚甲基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、十二亚甲基、1,4-亚环己基、1,3-亚环己基或1,2-亚环己基。

更优选, R^1 和 R^6 如下式所示:



和 R^2 如下式所示:



其中 R^7 独立地是氢或甲基, x 和 y 独立地是0-100。

在最优选的聚合物中, R^1 和 R^6 独立地是间亚苯基、对亚苯基或2,6-亚萘基; R^2 独立地是间亚苯基、对亚苯基、亚萘基、二亚苯基-亚异丙基、磺酰基二亚苯基、羰基二亚苯基、氧连二亚苯基、或9,9-芴二亚苯基; R^5 是氢; R^7 独立地是氢或甲基。

一般地, 本发明方法包括在封端剂和催化剂的存在下在足以形成羟基官能化聚醚类或聚酯类的条件下将二羧酸类和二环氧化物在给定的溶剂中反应。将封端剂在反应开始时与其它起始物质一起加入。

可用于本发明的二羧酸类包括琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、1,10-癸二羧酸、1,12-十二烷二羧酸、1,4-环己二羧酸、酒石酸、对苯二酸和间苯二酸。

可用于本发明的二环氧化物包括二元酚类的二缩水甘油醚类, 如美国专利 5,246,751; 5,115,075; 5,089,588; 4,480,082 和 4,438,254 所述, 或二羧酸类的二缩水甘油酯类, 如美国专利 5,171,820 所述。其它

合适的二环氧化物包括 α, ω -二缩水甘油基氧-亚异丙基-双酚基环氧树脂（商品名为 D.E.R.TM300 和 600 系列环氧树脂）、 α, ω -二缩水甘油基氧-四溴亚异丙基-双酚基苯氧基树脂，如 QuatrexTM6410，两者都是陶氏化学公司的产品。优选的二环氧化物是环氧当量重量为 100-4000 的环氧树脂。最优选的二环氧化物是双酚 A、4,4'-磺酰基二苯酚、4,4'-氧连二苯酚、4,4'-二羟基二苯酮、间苯二酚、氢醌、9,9'-双(4-羟基苯基)芴、4,4'-二羟基二联苯或 4,4'-二羟基- α -甲基芪的二缩水甘油醚类和上述二羧酸的二缩水甘油酯类。

可用于本发明的封端剂包括能与环氧化物基团反应的单官能亲核试剂，并包括单官能羧酸类、一元酚类、仲胺类和硫醇类。优选的封端剂是单官能羧酸类。更优选的封端剂是苯甲酸、乙酸和丙酸，其中最优选丙酸。

本发明方法只需要前述已知方法中的封端剂用量的一部分。一般地，本发明方法只需要在聚合混合物中的 0.25-3.0 摩尔%（以二缩水甘油醚或二缩水甘油酯计）的封端剂以有效控制在聚合物工业生产的延长加热阶段期间可能另外出现的分子量增加。

一般地，二羧酸和二环氧化物的反应需要催化剂或能催化该反应的任何物质。当可使用能催化该反应的任何物质时，优选的催化剂是镧类催化剂。优选的镧类催化剂包括镧或铵盐催化剂。更优选的镧类催化剂包括溴化四丁铵、乙基三苯基镧的碘化物、四苯基镧的溴化物和四（正丁基）铵的溴化物及其相应的氯化物、碘化物、溴化物、乙酸盐、甲酸盐、磷酸盐、硼酸盐、三氟乙酸盐、草酸盐和碳酸氢盐，其中最优选溴化四（正丁基）铵。

最有利地进行聚合反应的条件取决于各种因素，包括特定的反应剂、溶剂和如果使用的催化剂。一般地，该反应在无氧化气氛如氮气气氛或其它惰性气体气氛中进行。该反应可纯净地进行（无溶剂或其它稀释剂）。但是，为确保均相的反应混合物和在该温度下调节放热反应，通常希望使用对反应剂惰性的有机溶剂。

最有利使用的时间和温度将根据所用的特定单体、特别是其活性、

特定的低聚物和有机液体而变化。一般地，形成聚酯类或聚醚类的反应温度为 80℃-220℃，和最优选 120℃-140℃，反应时间为 30 分钟至 24 小时，更优选 3 小时至 24 小时，和最优选 4 小时至 20 小时。

有机液体反应介质中最有利使用的单体浓度取决于各种因素，包括特定的单体和所用的有机液体和所制备的聚合物。一般地，以二酸对环氧化物的化学计量比为 0.8: 1.0 至 1.2: 1.0 来使用单体。

可使用在大气压、低于大气压或高于大气压下能将单体溶解至合适的程度和能经加热至合适的聚合温度且不干扰羧酸基与环氧基的反应的任何惰性有机溶剂。合适的溶剂的例子包括环戊酮、环己酮、环庚酮、环辛酮、环己基吡咯烷酮；和醚类或羟基醚类如二噁烷、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、二甘醇乙基醚、二甘醇甲基醚、二丙二醇甲基醚、二丙二醇二甲基醚、丙二醇苯基醚、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚和三丙二醇甲基醚；甲苯、茛、二甲苯、苯、二丙二醇一甲醚乙酸酯、卤化溶剂如二氯苯；碳酸亚丙酯、萘、二苯醚、丁内酯、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺、酯类如乙酸乙酯或乙酸丁酯和其混合物。优选的溶剂是二甘醇二甲醚、二噁烷和丙二醇甲基醚乙酸酯。

在聚合物的合成中，通过传统方法从反应混合物中回收聚合物。例如，含有作为沉淀的聚合物的反应混合物可经过滤除去固体聚合物。然后可用水、甲醇和醚或作为聚合物的非溶剂但为杂质的良溶剂的其它溶剂淋洗固体聚合物。聚合物也可通过将反应混合物倒入聚合物的非溶剂中并收集沉淀产物来分离。另外，聚合物产物可通过用真空蒸馏、擦膜蒸发或脱挥发分挤出除去溶剂来分离。

以下实施例只用于说明目的，并不限制本发明的范围。除另有说明以外，所有份数和百分比以重量计。

实施例 1

在该反应中使用配备有机械搅拌器（气动）、冷凝器（冷水）和氮气入口（为保持充入氮气）的 1 升反应器。用加热罩和热监控[®]控温仪（使用玻璃温度计）控制温度。将反应剂 D.E.R.331[™]（186.1 克），己

二酸 (73.07 克)、丙酸 (0.37 克)、溴化四丁铵 (TBA Br) (1.66 克) 和丙二醇甲基醚乙酸酯 (261 克) 称重并直接加入反应器中。总固含量是 50%。

搅拌反应混合物并加热至 120℃。每隔 1 小时取等份试样 (在第一个 7 小时中), 并进行 GPC 和比浓粘度检测。其结果如表 I 所示。

用 THF 将反应混合物稀释至约 20% 的固含量, 并在水中沉淀聚合物。将反应混合物倒入含冷己烷的高速混合器中以沉淀 PHEE 聚合物。这需要进行数次以从聚合物中除去丙二醇甲基醚乙酸酯。然后将产物在真空烘箱中于 35℃ 干燥 24 小时。

对比实施例 A

除在聚合结束时而不是聚合开始时加入丙酸以外, 重复实施例 1 所述的工序。其结果如表 I 所示。

表 I

时间 (小时)	在反应开始时加入丙酸			在反应结束时加入丙酸		
	Mw ¹	Mp ²	Mn ³	Mw ¹	Mp ²	Mn ³
0	710	255	429	471	255	322
1	7977	7577	3395	2292	1651	1066
2	22506	21722	7049	9881	9324	3745
3	32114	27522	8513	49392	26001	6609
4	35354	28150	8338	67818	31329	7820
5	36513	28553	8109	74546	30299	7725
6	37192	28553	8645	82245	31681	8372
7	37823	28756	8145	91814	31069	7710

¹Mw=重均分子量

²Mp=峰值分子量

³Mn=数均分子量

术语“重均分子量”和“数均分子量”是本领域熟知的, 并描述于例如 John Wiley 和 Sons 所著的《聚合物科学与工程百科全书》第二版第 10 卷 1-11 页。术语“峰值分子量”

指反应峰值时聚合物的重均分子量。

上表中的数据显示在反应结束时加入丙酸并不象在反应开始时加入丙酸那样有助于控制分子量。

该数据也显示，在给定的—组条件下，聚合物的峰值分子量和数均分子量在反应数小时后达到最大值并保持不变，而重均分子量随着时间的延长而增加。

实施例 2

除使用苯甲酸代替丙酸作为封端剂以外，重复实施例 1 所述的工序。其结果如表 II 所示。

表 II

时间 (小时)	M_p	M_n	M_f
0	255	306	419
1	5369	2138	5678
2	14868	5897	19037
3	27184	6761	32436
4	27796	6855	34624
5	29062	7289	39705
6	29062	7195	40066
7	28776	7239	41514
8	28896	7026	42130

通过本发明方法制备的聚合物用于制备不渗透容器和不渗透膜，并在使用传统制造技术如挤出、压塑、注塑、吹塑和通常用于生产制品的相似制造技术来生产模塑、挤出或发泡制品、容器、薄膜、层合薄膜或涂料中用作模塑、挤出和铸塑树脂。这些制品的例子包括薄膜、泡沫塑料、片材、管材、棒、袋子和箱子。