



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95104355.2

[51]Int.Cl⁶

C08G 59/16

[43]公开日 1996年1月10日

[22]申请日 95.3.30

[30]优先权

[32]94.3.30 [33]US[31]220149

[32]94.4.18 [33]US[31]228845

[71]申请人 阿克奥化学技术公司

地址 美国特拉华

[72]发明人 J·A·克朗

L·S·杨

[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 任宗华

权利要求书 3 页 说明书 20 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制造聚醚酯的方法

[57]摘要

在强质子酸或强质子酸的金属盐存在下,使选自羧酸和酐的羧基化合物同聚醚反应,制备聚醚酯。强质子酸或强质子酸的金属盐可催化羧基化合物插入聚醚的碳-氧键生成聚醚酯。聚醚酯在聚氨酯和不饱和聚酯工业中有广泛的用途。

权 利 要 求 书

1. 一种由聚醚制造聚醚酯的方法,特征在于,聚醚同从羧酸和酸酐选出的至少一种羧基化合物进行反应,反应在催化剂存在下进行,催化剂选自 pK_a 小于 0 的质子酸、该酸的金属盐和上述酸与上述盐的混合物,催化剂用量应有效的促进羧基化合物插入聚醚的碳—氧键,并生成聚醚酯。

2. 权利要求 1 的方法,特征在于,聚醚是选自聚氧亚丙基多元醇、聚氧亚乙基多元醇、环氧乙烷—环氧丙烷共聚物、聚四亚甲基醚二醇、氧杂环丁烷多元醇和四氢呋喃同环氧化物的共聚物的聚醚多元醇。

3. 权利要求 1 的方法,特征在于,羧基化合物包括选自直链的、带支链的或环状的 C_3 — C_{40} 脂肪族二元羧酸和 C_8 — C_{40} 芳香族二元羧酸中的二元羧酸。

4. 权利要求 2 的方法,特征在于,羧基化合物包括选自己二酸、顺丁烯二酸、富马酸、邻苯二甲酸和间苯二甲酸中一种或多种二元羧酸。

5. 权利要求 1—4 中任一项所述方法,特征在于,羧基化合物包含由酐和水反应就地产生的羧酸。

6. 权利要求 1 的方法,特征在于,羧基化合物包含无环酐。

7. 权利要求 2 的方法,特征在于,羧基化合物包含无环酐。
8. 权利要求 1、2、3、4、6 或 7 中任一项所述方法,特征在于,质子酸选自芳基磺酸、烷基磺酸和卤代烷基—和芳基磺酸、卤化氢、卤代磺酸、四氟硼酸、杂多酸和硫酸。
9. 权利要求 1、2、3、4、6 或 7 中任一项所述方法,特征在于,质子酸用量范围基于聚醚量计为 0.01—1%重量。
10. 权利要求 1、2、3、4、6 或 7 中任一项所述方法,特征在于,金属盐是选自芳基磺酸、烷基磺酸、卤代的烷基和芳基磺酸、四氟硼酸、硫酸、杂多酸和卤代磺酸的质子酸衍生的金属盐。
11. 权利要求 10 的方法,特征在于,金属盐包括选自周期表 IA 族、II A 族、IB 族、III A 族、IVA 族、VA 族和 VIII 族的金属。
12. 权利要求 10 的方法,特征在于,金属盐用量范围基于聚醚用量计为百万分之一到百分之一重量。
13. 权利要求 1、2、3、4、6 或 7 中任一项所述方法,特征在于,反应温度范围为 100°C—220°C。
14. 权利要求 1、2、3、4、6 或 7 中任一项所述方法,特征在于,聚醚酯进一步同二醇反应,得到酸值降低的新聚醚酯。
15. 权利要求 1、2、3、4、6 或 7 中任一项所述方法,特征在于,羧基化合物包括不饱和二元羧酸和环状不饱和酐中至少一个,生成不饱和聚醚酯。
16. 制造固化的聚醚酯产品的方法,该方法包括:

(a)用权利要求 15 的方法制备不饱和聚醚酯树脂；

(b)将不饱和聚醚酯树脂同一乙烯基单体和一自由基引发剂混合。

(c)在有效生成固化聚醚酯产品的温度下加热混合物。

17. 权利要求 16 的方法,特征在于,在(b)步进行树脂与乙烯基单体和自由基引发剂混合之前,(a)步得到的不饱和聚醚酯树脂进一步同二醇反应得到一新的酸值降低的聚醚酯。

18. 由权利要求 1、2、3、4、6 或 7 中任一项所述方法制得的聚醚酯。

19. 由权利要求 17 的方法制得的固化聚醚酯产品。

说 明 书

制造聚醚酯的方法

本发明涉及一种制造聚醚酯的方法。具体说,本发明是一种由聚醚同选自羧酸和酸酐等的羧基化合物制造聚醚酯的方法。聚醚酯具有广泛用途,特别是在不饱和聚酯和聚氨酯工业。

近来,我们报导发现了一种新的反应,在此反应中,环状酐随机地插入到聚醚的碳—氧键中,生成既具有醚也具有酯官能团的聚合物组份(参见美国申请系列 07/979,760 号)。诸如氯化锌或溴化锌等路易斯酸可催化此反应。

例如当聚醚多元醇同环状饱和酐反应时,产品是可用于聚氨酯的饱和聚醚酯多元醇。环状不饱和酐,如顺式丁烯二酸酐可用于本法,以制造不饱和聚醚酯树脂。不饱和树脂可同乙烯基单体反应,制造固化的聚醚酯产品。

同通常的不饱和聚酯树脂的合成相比,通常酐的插入制造聚醚酯的方法具有很大的灵活性。只要通过调节所用环状不饱和酐的比例,就可控制聚醚酯中酯键间的聚醚链的平均长度以及交联度。从单一的聚醚多元醇和单一环状不饱和酐可得到不饱和度大不相

同的产品。

我们还在聚醚同非环状酐制造二醇二酯的反应中使用了路易斯酸催化插入方法(美国专利号 5,254,723)。用此法,可将相对粗的聚醚多元醇同醋酸酐的混合物转换成二醇二醋酸酯的混合物。此种二醇二醋酸酯用蒸馏法极易提纯,可用作溶剂或化学中间体。

酐插入反应的路易斯酸催化法存在一些缺点。例如,催化剂活性要比希望的低。一般来说,在制造聚醚酯中要得到较高活性至少需要约 1% 重量的路易斯酸催化剂。其次,聚醚酯产品常比希望的颜色要深。第三,在聚醚酯产品中大量残余路易斯酸的存在对各种最终用途的性能可能产生不利的影晌。第四,在制造聚醚酯中产生大量挥发性副产物。此外,对于用在制造操作中由于路易斯酸常侵蚀反应器和其他加工设备,所以是不为人满意的。

所以,需要一种通过酐插入制造聚醚酯的改进方法。优选地,此法象路易斯酸催化法那样,可用于制造各种聚醚酯。优选地,此法使用少量催化剂以降低催化剂成本,并使残余催化剂对聚醚酯性能的影响减至最小。一种优选的方法可得到浅色产品。此外,需要一种方法可以用于普通的反应器和制造设备。

路易斯酸催化插入法制造聚醚酯的一个关键限制是,此反应似乎不能使用羧酸。而实际上,各种环状酐的成本和来源限制了可以制造的聚醚酯产品的种类。

由于可得到的二元羧酸的品种繁多,以及大多数二元羧酸相对

于相应的酸酐的成本要低,所以,一种可以将二元羧酸插入到聚醚中得到聚醚酯的方法是很有价值的。一种优选的方法应能使用通常用于制造聚酯树脂的脂肪和芳香二元羧酸,如间苯二酸、己二酸等。优选的方法应避免酐插入反应制造聚醚酯的路易斯酸催化法的某些其他缺点,如产生挥发性副产物。理想的方法应使可用于各种产品(包括不饱和聚酯和聚氨酯)的聚醚酯的颜色要浅。

我们现在发现一种通过聚醚同羧基化合物反应,由聚醚制造聚醚酯的方法。此法避免了路易斯酸方法的许多缺点,并且酐或酸都可用作羧基化合物。

按照本发明,提供一种从聚醚制造聚醚酯的方法。此法包括使聚醚同由羧酸和酸酐中选择至少一种羧基化合物,在选自 pK_a 值小于 0 的质子酸、该酸的金属盐和该酸与该盐的混合物的一种催化剂的存在下进行反应,催化剂量应足以促使羧基化合物随机插入聚醚的碳—氧键中而生成聚醚酯。

我们意外地发现,强的质子酸和这些酸的金属盐比原来发现的能促进酐插入反应的路易斯酸有几个重要的优点。首先,这种催化剂有高得多的活性。结果催化剂量可以减少,从而降低了成本,并使残余催化剂量对聚醚酯的质量和性能的不利影响减至最低。第二,同用路易斯酸催化剂的方法相比,本发明的方法可使用普通的反应器和制造设备。第三,用本发明方法制得的产品同用路易斯酸制得的产品相比,颜色比较浅。最后,用本发明方法制得的聚醚酯同

用路易斯酸制得的聚醚酯相比,在用乙烯基单体进行交联反应时,固化快而完全,从而,固化产品的物理性能得到改进。

我们还发现,羧酸插入聚醚生成聚醚酯的反应,在强质子酸(pK_a 小于 0) 或强质子酸的金属盐存在下进行很顺利,而用路易斯酸催化剂则不能进行此反应。这样,本发明方法可使产生的挥发性副产品降至最低,获得的聚醚酯颜色浅、质量高。

象路易斯酸催化法一样,本发明方法也是高度灵活的。因为酯键间聚醚链平均长度可以方便地通过调节所用羧基化合物比例加以控制,所以可用几种简单的原料制得一系列产品。所得到的产品用途广泛,特别是在聚氨酯和不饱和聚酯工业。

而且,由于可用于本发明方法的脂肪和芳香族羧酸(特别是二元羧酸)众多,所以可以制成各种组合的聚醚酯,并拓宽了插入反应的应用范围。由于反应所用的二元羧酸简单易得,如间苯二酸和己二酸,所以本发明方法是制造聚醚酯的经济而通用方法。由本发明方法制得的聚醚酯用途广泛,特别是用于不饱和聚酯和聚氨酯工业。

在本发明的方法中,在一强质子酸或一强质子酸金属盐的存在下使一聚醚同选自羧酸和酸酐的至少一种羧基化合物进行反应。作为催化剂的质子酸或强质子酸金属盐的用量足以有效促使羧基化合物插入到聚醚的碳—氧键中生成聚醚酯。可以使用一种或多种酸、一种或多种酐以及一种或多种酸同一种或多种酐的混合物。

适用于本发明中的聚醚是那些由环状醚,如环氧化物、氧杂环

丁烷、氧杂环戊烷等碱或酸催化开环聚合得到的那些。聚醚具有氧亚烷基重复单元(—O—A—),其中A具有2—10个碳原子,优选为2—4个碳原子。聚醚可有不同的端基,这取决于聚醚如何制得或如何改性。例如,聚醚可有羟基、酯、醚、酸、烯基或胺基端基等或这些基团的混合端基。可以使用不同类型的聚醚混合物。

本发明方法用的优选的聚醚是聚醚多元醇。适宜的聚醚多元醇包括,如聚氧亚丙基多元醇、聚氧亚乙基多元醇、环氧乙烷—环氧丙烷共聚物、聚四亚甲基醚二醇、氧杂环丁烷多元醇和四氢呋喃同环氧化物的共聚物。一般来说,这些多元醇有平均羟基官能团2—8个,数均分子量250—25,000。聚醚多元醇可以由聚氨酯泡沫塑料、弹性体、密封胶等得到的再循环多元醇。

可用于本发明方法的羧酸包括一元、二元和多元羧酸。可以用饱和羧酸,也可以用不饱和羧酸。一般优选用二元羧酸。如果使用不饱和和二元羧酸,不饱和键嵌入聚醚酯中,并可用于交联。特别优选的是直链的、带支链的和环状的 $C_3—C_{40}$ 脂肪族二元羧酸和 $C_8—C_{40}$ 芳香族二元羧酸。

适宜用于本发明的羧酸包括如醋酸、丙酸、癸酸、苯甲酸、硬脂酸、亚油酸、油酸、己二酸、辛二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、庚二酸、衣庚酸、壬二酸、癸二酸、顺丁烯二酸、富马酸、柠康酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、二聚酸、四氢邻苯二甲酸、卤代邻苯二甲酸和四氢邻苯二甲酸等。优选的羧酸是己二酸、顺丁烯二酸、富马

酸、邻苯二甲酸和间苯二甲酸。

在本发明的一个具体实施方案中，不用羧酸，而是用酐和至少约一摩尔当量的水来就地产生羧酸。例如，将顺丁烯二酸酐、水、催化剂和多元醇混合之，并在足以引起顺丁烯二酸酐水解产生顺丁烯二酸的较温和的温度(40—60℃)下加热。然后，升高混合物的反应温度以促使二元酸插入到聚醚中得到聚醚酯产品。参见下面实施例4。

用于本发明方法的酐可以是环状的，也可以是无环的，可以是饱和的，也可是不饱和的。在“环状”酐中，酐官能团含于环中，如邻苯二甲酸酐和顺丁烯二酸酐。“无环”酐没有这种环，包括醋酸酐、丙酸酐等。“饱和”酐不含烯键，尽管它们可含芳香环。邻苯二甲酸酐、丙酸酐和丁二酸酐是饱和酐的实例。“不饱和”酐含有烯键。此烯键嵌入聚醚酯中，并可用于交联。不饱和酐的实例包括顺丁烯二酸酐、衣康酸酐等。

用于本发明但不限于此的适宜的酐的具体实例包括醋酸酐、丙酸酐、顺丁烯二酸酐、邻苯二甲酸酐、丁二酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、柠康酸酐、衣康酸酐以及这些酸酐的芳基、烷基和卤取代衍生物。可以使用各种酐的混合物。在需要不饱和聚醚酯时，顺丁烯二酸酐或顺丁烯二酸酐和邻苯二甲酸酐的混合物是特别优选的。

如上所指出的，在本发明的方法中可以使用羧酸和酐的混合物。

强的质子酸可催化本发明的反应。适宜的质子酸为 pK_a 值小于0的无机和有机质子酸。一般来说，此种质子酸比有机羧酸强。适宜

的酸包括芳基磺酸、烷基磺酸和卤代的芳基和烷基磺酸。卤化氢、卤代磺酸、四氟硼酸、杂多酸和硫酸也可以用。可以使用不同酸的混合物。适宜酸的实例包括对一甲苯磺酸、三氟甲磺酸(triflic acid)、三氟甲磺酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸、四氟硼酸、硫酸、磷钨酸、磷钼酸等,但不限于这些酸。优选的质子酸是硫酸、对一甲苯磺酸和磷钨酸。

质子酸的用量应足以促使羧基化合物随机插入聚醚的碳—氧键并得到聚醚酯。优选的用量取决于许多因素,包括所要求的反应速率、所用聚醚和羧基化合物类型、催化剂类型、反应温度以及其他考虑。如果不用催化剂,则不会发生羧基化合物的插入反应,如果催化剂用量太少,则插入反应要比所希望的慢。一般来说,催化剂优选用量为基于聚醚用量计约为0.01—1%(重量)的范围。更为优选的为0.05—0.5%(重量)。

我们还发现,强质子酸的金属盐是本发明方法的有效催化剂。金属盐是由 pK_a 小于0的质子酸得到的。因此,用于本发明的金属盐一般是由上述适用于本发明方法的质子酸衍生的。可以使用强质子酸和该酸的金属盐的混合物。

用作本发明的催化剂的优选金属盐是芳基磺酸、烷基磺酸、卤代芳基和烷基磺酸、四氟硼酸、硫酸、杂多酸和卤代磺酸的金属盐。磺酸盐,特别是三氟甲磺酸盐尤为优选。

优选的金属盐包括强质子酸(pK_a 小于0)的金属盐,其中的金属选自周期表IA族、IIA族、IIB族、IB族、IIIA族、IVA族、VA

族和VIII族。因此,金属可以是如锂、钾、镁、锌、铜、铝、锡、铋、铁、镍。此处所提到的周期表族是指美国化学会采用的周期表。

适宜的金属盐包括三氟甲磺酸锂、三氟甲磺酸钠、三氟甲磺酸镁、三氟甲磺酸锌、三氟甲磺酸亚铜(II)、四氟硼酸锌、对一甲苯磺酸锌、三氟甲磺酸铝、四氟硼酸银、四氟硼酸亚铁(II)、四氟硼酸镍(II)、三氟甲磺酸锡(II)等,但不限于这些。可以使用金属盐混合物。

金属盐的用量应能有效地促使羧基化合物随机插入聚醚的碳—氧键并生成聚醚酯。就质子酸催化剂来说,优选用量取决于许多因素,包括所要求的反应速率,所用聚醚和羧基化合物类型、催化剂类型、反应温度和其他因素。一般来说,优选金属盐用量按所用聚醚量计算为百万分之一($10^{-4}\%$ 重量)到百分之一范围内。更为优选的用量是约百万分之十到百分之零点五范围内。

本发明的方法是将聚醚、羧基化合物和催化剂以任一所要求的顺序或方式混合起来,然后在所要求的反应温度下加热,反应在可有效促使羧基化合物插入以生成聚醚酯的条件下顺利地进行。随着反应的进展,测定酸值,随着反应进行,酸值将降低,然后停滞不变。本法可根据需要间歇地、半间歇地或连续地进行。聚醚和羧基化合物的相对用量可根据所要产品类型、所要求的交联度和其他因素而大幅度变化。通过实施例,一般酐的优选用量按制造的聚醚酯量计算,优选约在2—80%重量范围内。更为优选的范围为10—50%重量,最优选的范围为20—40%重量。

用本发明方法得到的聚醚酯通常含有大量的羧酸端基。一般来说，优选是将聚醚酯产品同诸如丙二醇、乙二醇、二丙二醇等二醇一起加热，用二醇酯化这些羧酸端基。得到的聚醚酯具有羟基端基和低的酸值。低酸值的组合物常是某些应用所需要的，例如配制聚氨酯密封胶和弹性体。

二醇的优选用量是对于每个残余的羧酸端基至少一个当量的二醇。一般来说，这相当于将聚醚酯同至少约5—10%重量的二醇一起加热。二醇同聚醚酯加热的温度一般和用于插入反应所要求的温度相同，加热到混合物的酸值降到所要求的水平。通过汽提去除过量二醇。例如，使一种聚醚多元醇和30%重量的顺丁烯二酸反应得到酸值为100—200毫克KOH/克范围内的聚醚酯，然后将产品同10%重量丙二醇加热，生成酸值位于30—80毫克KOH/克范围内的新的聚醚酯产品，可制造一种热固性不饱和聚醚酯树脂。

用本发明的方法制造聚醚酯可选择任何实用的反应温度，只要该温度足以促进羧基化合物插入聚醚。然而，一般说温度低于60℃，则反应太慢而不适用。优选温度范围是80℃—250℃。更优选的范围是100℃—220℃，最优选的范围为150℃—200℃。

尽管不是必需的，但在一种惰性气体氮、氩等气氛下进行反应是优选的。在羧酸插入过程中应将反应混合物充分搅拌。反应一般在5—12小时内完成。

在将反应产物聚醚酯用于聚氨酯或聚酯用途之前，必要时可将

催化剂从产品中除去。一般不需要除去催化剂,但对某些最终应用,特别是对残余酸或盐的存在敏感的最终应用,要求除去催化剂。任何一种目前已知的从聚醚和聚酯树脂中除去酸或盐的方法都可以使用。常可用普通的过滤或吸附法除去盐。酸催化剂可以除去,例如用碱性离子交换树脂、水洗、吸附于碱性氧化铝或硅酸镁上,或将该酸转变成盐,而将盐过滤除去。

本发明的方法同由聚醚制造聚醚酯的路易斯酸催化法比较,具有几个明显的优点。第一,强质子酸或金属盐的用量比路易斯酸需要量要低得多。路易斯酸催化法一般需要至少约1%重量的催化剂(见对比实施例8,表1),而本发明的方法只用0.2%重量的强质子酸(参见实施例2),尤其是只用0.003%重量(30ppm)的金属盐(参见实施例1和6)。使用较少的催化剂从而节省了催化剂的费用。

残存催化剂量多可对聚醚酯树脂的性能有不利的影晌。路易斯酸用量高,足以影响产品性能。我们发现,使用强质子酸和金属盐催化剂的量少使得产品聚醚酯质量高(参见实施例9和对比实施例10)。

用本发明的方法制得的聚醚酯树脂比用路易斯酸催化剂制得的聚醚酯树脂固化快(参见实施例1—2和对比实施例8的SPI胶凝试验的结果)。本发明的聚醚酯固化快而完全。得到的产品具有改进的物理性能(参见实施例9和对比实施例10)。

本发明的方法的另一优点是,以强质子酸或金属盐作催化剂得

到的产品常常是颜色浅得多。特别是最终产品需要透明和无色时(例如涂层),颜色浅是重要的。

还有一个优点是,本发明的方法可以使用普通的反应器和制造设备。由于路易斯酸常侵蚀普通设备所用的金属,特别是路易斯酸需要催化用量较多,所以路易斯酸用于制造操作中是不能令人满意的。相反,用于本发明的方法中的许多强质子酸和金属盐不会侵蚀普通的制造反应器和设备。

还有一个优点是能够使用二元羧酸,因为相应的酸酐不易得到,或者即使可以得到,但也比二元羧酸贵的多。由于可以使用二元羧酸,本发明可制造多种聚醚酯,并大大地拓宽了制造聚醚酯的插入反应的实用性。

能够用酸代替酐,避免了路易斯酸催化的酐插入反应的另一缺点。在路易斯酸方法中产生的挥发性副产物,包括少量的醛和环状醚,在本发明的方法中可大幅度减少或不产生。

根据所用羧基化合物的类型、不饱和羧酸与饱和羧酸的相对比例、羧基化合物与聚醚的相对比例、聚醚成分的性质和分子量以及其他因素,可以制得各种的聚醚酯。

使聚醚同至少某种比例的不饱和羧基化合物反应,可制得不饱和聚醚酯树脂。为实现此目的,在过程中优选利用一种不饱和二元羧酸,或包括一环状不饱和酐,如顺丁烯二酸酐。不饱和聚醚酯树脂可以象传统的不饱和聚酯树脂一样使用。例如,聚醚酯树脂可以同

如苯乙烯那样的乙烯基单体共用,然后在自由基引发剂存在下加热,以制得固化聚醚酯产品。适宜的乙烯基单体和自由基引发剂是那些熟知的用于固化传统的不饱和聚酯的物质。其他可用的乙烯基单体和自由基引发剂的特殊实例现出在申请系列号 07/979,760 中,其内容在此供参考。

用本发明的方法由聚醚和二元或多元羧酸和/或环状酐制得的饱和和不饱和聚醚酯可在如制造聚氨酯泡沫材料、弹性体、密封胶或粘合剂中用于代替聚醚或聚酯多元醇。

由聚醚同无环酐或一元羧酸反应制得的聚醚酯产品一般具有不同的用途。如果无环酐大量过量,则产品将是低分子量的二醇二酯,可用作溶剂或化学中间体(例如参见美国专利 5,254,723)。具有一个或多个末端酯基的聚醚,一般由聚醚同一元羧酸或同小比例的酐反应得到。由于无环酐或一元羧酸的插入引起的链断裂,此产品的分子量将比原料聚醚低。由于插入反应是在聚醚链的随机位置发生,所以产品具有宽的分子量分布。这些产品在如功能流体和钻采泥浆的特殊应用以及各种聚氨酯和不饱和聚酯应用中具有实用性。本发明的方法可以加以调节以制造具有所希望的功能和性质的产品。

下列实施例仅用来阐明本发明。熟悉这方面技术的人将懂得许多变化方案是属于本发明的精髓和权利要求范围之内。

实施例 1 由聚醚(三氟甲磺酸锌作催化剂)制备聚醚酯树脂以

及用苯乙烯固化此树脂

在装备有机械搅拌器、蒸馏柱、热电偶和氮气入口的一升树脂釜中加入聚醚三醇(400克,3000分子量的环氧丙烷/环氧乙烷共聚物,其中含10%重量的环氧乙烷重复单元)、顺丁烯二酸酐(171克)和三氟甲磺酸锌(0.017克)。将混合物加热到185℃约3.5小时,此时,酸值降至150。加入丙二醇(63克),再继续加热3小时,得到酸值62的产品。经真空汽提,得到清澈的浅黄色聚醚酯树脂。

将聚醚酯树脂同苯乙烯混合(60%重量树脂)。在SPI 180°F胶凝时间试验中,树脂在7分37秒处显示364°F的放热峰。见表1。

实施例2 由聚醚(对一甲苯磺酸作为催化剂)制备聚醚酯树脂以及用苯乙烯固化该树脂

和实施例1装备相同的两升树脂釜中,加入同样的聚醚三醇(1000克)、顺丁烯二酸酐(428克)和对一甲苯磺酸(2.86克)。将混合物加热到185℃ 6小时,此时酸值降至147。加入丙二醇(142克),再继续加热3小时,得到酸值为80的产品。经真空汽提后,获得清澈的浅黄色聚醚酯树脂。

将聚醚酯树脂同苯乙烯混合(60%重量树脂)。在SPI 180°F胶凝时间试验中,树脂在7分32秒显示一375°F放热峰。见表1。

实施例3—7 用强质子酸($pK_a < 0$)和强质子酸金属盐由聚醚制备聚醚酯树脂。

用各种强质子酸(pK_a 小于0)或强质子酸金属盐作催化剂,按

照实施例 1 的方法进行。催化剂用量、反应时间和产品颜色列于表 1。

每种得到的聚醚酯树脂进行 SPI 180°F 胶凝时间试验,所观测到的放热峰也列于表 1。

实施例 1—7 的结果表明,强质子酸(pK_a 小于 0)和强质子酸金属盐是本发明方法的由聚醚和酐制造聚醚酯的有效催化剂。

对比实施例 8 由聚醚(氯化锌作催化剂)制备聚醚酯树脂以及用苯乙烯固化此树脂

在和实施例 1 装备相同的一升树脂釜中,加入同样的聚醚三醇(400 克)、顺丁烯二酸酐(171 克)和氯化锌(5.71 克)。将混合物加热到 185°C 约 8.5 小时,此时,酸值降至 140。加入丙二醇(63 克),并继续加热 3.5 小时,得到酸值 63 的产品。经真空汽提后,获得稍为混浊的棕色聚醚酯树脂。

将聚醚酯树脂同苯乙烯混合(60%重量树脂)。在 SPI 180°F 胶凝时间试验中,该树脂在 11 分 10 秒显示一 342°F 放热峰。

此实施例表明,用路易斯酸,如氯化锌作催化剂也可制得聚醚酯树脂。但与本发明方法制得的树脂相比,催化剂用量大,聚醚酯树脂颜色深,在 SPI 180°F 胶凝时间试验中树脂的反应慢。

实施例 9 固化聚醚酯产品的制备:用三氟甲磺酸锌催化剂制得的树脂

将实施例 1 的聚醚酯树脂同苯乙烯混合(60%重量树脂),倾入

模中,用环烷酸钴(0.5%重量)和过氧化甲乙酮(MEKP)(1.5%重量)固化。固化产品的抗张强度为6400磅/英寸²,抗张模量337,000磅/英寸²。在5%应变下的挠曲强度12,200磅/英寸²,挠曲模量360,000磅/英寸²。

对比实施例10 固化聚醚酯产品的制备:用氯化锌催化剂制得的树脂

对比实施例8的聚醚酯树脂同苯乙烯混合(60%重量树脂),注入模中,用环烷酸钴(0.5重量)和MEKP(1.5%重量)固化。固化产品的抗张强度4900磅/英寸²,抗张模量249,000磅/英寸²,5%应变下的挠曲强度9,300磅/英寸²,挠曲模量274,000磅/英寸²。

实施例9和对比实施例10的结果表明,由本发明的方法制得的聚醚酯与用路易斯酸制得的聚醚酯树脂相比,固化的聚醚酯产品性能优越。

对比实施例11—12 用弱质子酸($pK_a > 0$)由聚醚制备聚醚酯树脂

用50%的磷酸(11克)作催化剂,按照实施例1进行实验。反应混合物迅速变为暗褐色。加热数小时后,酸值不变。这说明顺丁烯二酸酐未被消耗。用草酸(1.1克)代替磷酸,得到相似的结果。

这些结果表明, pK_a 值大于0的酸不是本发明酐插入反应的有效催化剂。

实施例13 用邻苯二甲酸酐和顺丁烯二酸酐制备聚醚酯树脂

在和实施例 1 装备相同的三升树脂釜中加入相同的聚醚三醇(1650 克)、顺丁烯二酸酐(487 克)、邻苯二甲酸酐(326 克)和三氟甲磺酸锌(0.074 克)。将混合物加热到 185℃。6.5 小时后,酸值是 150。加入丙二醇(425 克),再继续加热 6 小时,直到酸值达到 67。经真空汽提后,得到清澈的浅黄色树脂。

将聚醚酯树脂同苯乙烯混合(60%重量树脂),如上所述用环烷酸钴(0.5%重量)和 MEKP(1.5%重量)固化,得到具有硬而光滑表面的清亮的固体聚醚酯产品。

实施例 14 用顺丁烯二酸酐和聚乙二醇制备聚醚酯树脂

在一三颈圆底烧瓶中装入聚乙二醇(1500 分子量,150 克)、顺丁烯二酸酐(43 克)和三氟甲磺酸锌(0.07 克)。将混合物加热到 185℃约 3.5 小时,此时酸值降到 94。加入丙二醇(28 克),继续加热 4.5 小时。此后酸值是 45。经真空汽提后,得到一种清澈的黄色液体。将此树脂同苯乙烯混合(60%重量树脂)。如上述固化后,得到清亮的硬产品。

实施例 15—21 聚醚酯树脂的制备

用下列每个化合物作催化剂重复实施例 1 的方法:三氟甲磺酸锂($\text{Li}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$)、三氟甲磺酸铝($\text{Al}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$)、三氟甲磺酸锡(II) ($\text{Sn}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$)、三氟甲磺酸银($\text{Ag}(\text{O}_3\text{SCF}_3)$)、四氟硼酸镍(II) ($\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$)、四氟硼酸铁(II) ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$)和四氟硼酸锌($\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$)。每种情况都得到聚醚酯产品。

表 1

通过酞插入由聚醚制备聚醚酯						
实施例号	催化剂	催化剂 的重量%	反应时间 (小时)	散热峰(°F) 凝胶试验	颜 色	
1	三氟甲磺酸锌	0.003	6.5	364	黄	
2	对甲苯磺酸	0.2	9.0	375	浅黄	
3	硫酸	0.4	5.0	354	黄	
4	磷钨酸	0.18	8.5	350	浅黄	
5	对甲苯磺酸锌	0.5	11	370	浅黄	
6	三氟甲磺酸铜	0.003	5.0	290	黄	
7	三氟甲磺酸镁	0.03	10	340	黄	
C 8	氯化锌	1.0	12	342	琥珀色	
C 1 1	磷酸		***	NA	NA	
C 1 2	草酸		***	NA	NA	

*** 几小时后, 无反应, 中断加热

NA = 由于未得到树脂产品, 所以无数据

实施例 22 用对一甲苯磺酸作催化剂由聚丙二醇和己二酸制备聚醚酯

在一升反应釜中装入聚丙二醇(分子量约 2000, 500 克)、己二酸(125 克)和对一甲苯磺酸(6.25 克)。将混合物加热到 185℃。4 小时后,酸值降至 40 毫克 KOH/克。加入丙二醇(294 克),继续再加热 4 小时,直到酸值小于 2。通过汽提除去过量丙二醇,得到浅黄色聚醚酯产品(607 克)。凝胶渗透色谱(GPC)结果; M_n (数均分子量)=1975; M_w (重均分子量)/ M_n (数均分子量)=1.65。

实施例 23 用对甲苯磺酸作催化剂由聚丙二醇和间苯二甲酸制备聚醚酯

间苯二甲酸(64 克)、聚丙二醇(分子量约为 2000, 255 克)和对甲苯磺酸(3.2 克)在 185℃加热 11 小时,得到的混合物的酸值为 50 毫克 KOH/克。加入丙二醇(158 克),再继续加热 3 小时,以将酸值降至 2 以下。通过汽提除去过量丙二醇,得到黄色聚醚酯产品(315 克)。

实施例 24 用三氟甲磺酸锌作催化剂由聚丙二醇和己二酸制备聚醚酯。

按照实施例 22 的方法,但用三氟甲磺酸锌代替对一甲苯磺酸作为催化剂。在 185℃加热 5.5 小时后,酸值为 51 毫克 KOH/克。加入丙二醇(300 克),继续再加热 10 小时将酸值降至 2 以下。将过量

丙二醇汽提除去,得到 530 克浅黄色聚醚酯产品。

实施例 25 用对甲苯磺酸作催化剂由聚丙二醇和顺丁烯二酸制备聚醚酯:由顺丁烯二酸酐和水就地产生顺丁烯二酸

在装备有机械搅拌器、氮气喷管、热电偶和蒸馏柱的二升树脂釜中,加入聚醚三醇(分子量 3000,全 PO 三醇,975 克)。顺丁烯二酸酐(525 克)和对一甲苯磺酸(1.5 克)。将混合物加热到约 55℃,直到得到一均相溶液。然后加入水(152 克),搅拌混合物,直至由于顺丁烯二酸酐和水的水解反应放热。反应混合物的温度逐渐升至 185℃,维持在此温度直到酸值降到 138 毫克 KOH/克。加入丙二醇(243 克),继续加热,直到酸值降到 53。经真空汽提后,得到清澈的几乎水白色树脂。

将树脂与苯乙烯混合(60%重量树脂)。在 SPI 180°F 胶凝时间试验(塑料工业学会,树脂技术委员会试验程序,1986 年公布)中,树脂在 5 分 40 秒显示一 425°F 放热峰。此树脂可用环烷酸钴和过氧化甲乙酮或过氧化苯甲酰和过苯甲酸叔丁酯的混合物进行固化,得到一清亮的硬质塑料制品。

实施例 26 通过间苯二甲酸和顺丁烯二酸酐的插入反应制备聚醚酯

在一升树脂釜中加入和实施例 4 所用相同的聚醚三醇(400 克)、间苯二甲酸(133 克)和对一甲苯磺酸(6.7 克)。将混合物加热到 185℃ 12 小时,使酸值降到 100 毫克 KOH/克。然后加入顺丁烯

二酸酐(133克),继续加热4小时,此后,酸值为113。加入丙二醇(52克),将混合物加热到185°F,使酸值降到66。混合物经真空汽提,得到清澈的黄色树脂。树脂同苯乙烯混合,如前面讨论的方法进行固化,得到清亮的硬质塑料制品。

实施例27 由聚醚多元醇和椰子脂肪酸制备低粘度聚醚二酯流体

在一升反应器中,加入300克的聚氧亚丙基三醇(分子量3000,粘度=500厘泊)、350克椰子脂肪酸(一元羧酸混合物,平均分子量=214)和8.6克对-甲苯磺酸。将混合物在195°C加热14小时,直到酸值为12毫克KOH/克。加入二丙二醇(15克),将混合物再加热1小时,得到650克聚醚酯产品。将产品用甲苯稀释,用碳酸氢钠水溶液洗涤。真空下除去甲苯,得到酸值<2毫克KOH/克、平均分子量约800的液体产品。平均聚醚链有约7个氧亚丙基单元。产品的室温粘度约33厘泊,在40°C粘度约为17厘泊。

上述的实施例作为说明用。下面的权利要求确定本发明的范围。