

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 63/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819482.1

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100408611C

[22] 申请日 2003.8.6 [21] 申请号 03819482.1
[30] 优先权
[32] 2002.8.9 [33] US [31] 10/215,623
[86] 国际申请 PCT/US2003/024854 2003.8.6
[87] 国际公布 WO2004/015174 英 2004.2.19
[85] 进入国家阶段日期 2005.2.16
[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 H·C·吴
[56] 参考文献
US5436314A 1995.7.25
US3326985A 1967.6.20
US4468476A 1984.8.28
审查员 王名松

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 邵红 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

聚三亚甲基醚酯

[57] 摘要

通过 1,3-丙二醇反应物与约 10~约 0.1mol% 脂族或芳族二酸或二酯的缩聚制备的无规聚三亚甲基醚酯及其制造和应用。由以上权利要求中任何一项的无规聚三亚甲基醚酯,和选自聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚氨酯脲的聚合物制备的热塑性弹性体。

1. 一种通过缩聚以下物质制备的无规聚三亚甲基醚酯:

(a) 80 ~ 99.9 mol%选自 1,3-丙二醇、以及聚合度介于 2 ~ 20 的 1,3-丙二醇的低聚物和预聚物及其混合物的 1,3-丙二醇反应物;

(b) 10 ~ 0.1 mol%脂族或芳族二酸或二酯; 和

(c) 0~10 mol%非 1,3-丙二醇反应物的二醇反应物,

其中缩聚是在缩聚催化剂存在下进行的, 并且其中 mol%是基于 (a)、(b)和(c)的总和。

2. 权利要求 1 的无规聚三亚甲基醚酯, 由 90 ~ 99.9 mol% 1,3-丙二醇反应物与 10 ~ 0.1 mol%脂族或芳族二酸制备。

3. 权利要求 1 的无规聚三亚甲基醚酯, 由 95 ~ 99.5 mol% 1,3-丙二醇反应物与 5 ~ 0.5 mol%脂族或芳族二酸制备。

4. 权利要求 1 至 3 中任何一项的无规聚三亚甲基醚酯, 其中 1,3-丙二醇反应物选自 1,3-丙二醇, 以及聚合度介于 2 ~ 9 的 1,3-丙二醇的低聚物和预聚物及其混合物。

5. 权利要求 4 的无规聚三亚甲基醚酯, 其中 1,3-丙二醇反应物是 1,3-丙二醇。

6. 权利要求 4 的无规聚三亚甲基醚酯, 其中 1,3-丙二醇反应物选自聚合度介于 4 ~ 9 的 1,3-丙二醇的预聚物及其混合物。

7. 权利要求 1 至 3 中任何一项的无规聚三亚甲基醚酯, 其中脂族或芳族二酸或二酯选自对苯二甲酸、联苯甲酸、间苯二甲酸和萘二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、联苯甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯、萘二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二甲酯、及其组合。

8. 权利要求 1 至 3 中任何一项的无规聚三亚甲基醚酯, 其中脂族或芳族二酸是对苯二甲酸。

聚三亚甲基醚酯

技术领域

本发明涉及聚三亚甲基醚酯及其制造和应用。

背景技术

聚三亚甲基醚二醇 (“PO3G”) 及其在热塑性弹性体以及其它领域中的应用已见诸于大量专利和专利申请。PO3G 可通过 1,3-丙二醇的脱水, 或通过氧杂环丁烷的开环聚合制备。PO3G 也可由 1,3-丙二醇, 优选按照 U.S. 2002/7043 A1 和 2002/10374 A1 所述来制备, 在此将这两篇文献收入本文作为参考。

含有聚三亚甲基醚酯软链段和四亚甲基和三亚甲基醚硬链段的聚醚酯弹性体描述在 U.S. 6,562,457 和 6,599,625 中, 在此一并收作参考。聚三亚甲基醚酯酰胺描述在 U.S. 6,590,065, 在此收作参考。聚氨酯和聚氨酯脲描述在 PCT/US02/34106, 在此收作参考。

虽不拟囿于理论但相信, 由于硬与软链段不相容, 导致相分离的发生。这两相构成弹性体基质。硬链段构成晶粒的微畴, 而软链段和部分尚未达到晶序的可结晶硬组分则构成无定形相。本领域技术人员公知, 结晶微畴与无定形相之间界线越分明, 弹性性质就越好。在嵌段聚合物中相分离和微畴的形成直接影响弹性体体系的热行为、动态力学性能、力学和流变学性能, 以及渗透和输运现象。据报道, 弹性体体系的形态及其性能与硬和软链段的结晶状态密切相关。先结晶的嵌段具有“冻结”整个结构的倾向并以此方式迫使其它嵌段结晶。于是, 为了形成 2 个清晰的相形态, 软链段的无定形特性越明显, 就越好, 因为它将需要更长的时间, 也更难结晶 (或者靠其本身或者由软链段相中的硬链段残余诱导)。

U.S. 6,562,457 和 6,599,625 公开, 嵌段聚合物弹性体中结晶较慢的聚三亚甲基醚二醇软链段提供比聚四亚甲基醚二醇软链段好的弹性性质 (例如, 卸载功率、应力衰减、永久变形百分率)。因此, 软链段必须尽可能为无定形, 按照结晶速率衡量。虽然聚三亚甲基醚二醇本身提供优异的软链段, 但仍希望有无定形程度更高和结晶更慢的软链

段。更无定形的软链段将导致更好的两相形态并进一步改善最终热塑性弹性体。

目前，仍需要改善聚三亚甲基醚二醇及由它制备的热塑性弹性体。本发明提供一种性能优异的新无规聚三亚甲基醚酯和新热塑性弹性体。

发明概述

本发明涉及一种无规聚三亚甲基醚酯，由 1,3-丙二醇反应物与约 10 ~ 约 0.1 mol% 脂族或芳族二酸或二酯的缩聚反应制备。

本发明还涉及一种无规聚三亚甲基醚酯，由约 90 ~ 约 99.9 mol% 1,3-丙二醇反应物，以 1,3-丙二醇和 1,3-丙二醇单元的数量为基准计，与约 10 ~ 约 0.1 mol% 脂族或芳族二酸或二酯的缩聚反应制备。

在另一种实施方案中，本发明涉及一种无规聚三亚甲基醚酯，由约 80 ~ 约 99.1 mol% 1,3-丙二醇反应物，以 1,3-丙二醇和 1,3-丙二醇单元的数量为基准计，约 10 ~ 约 0.1 mol% 脂族或芳族二酸或二酯，以及最高约 10 mol% 非 1,3-丙二醇反应物的二醇反应物，以二醇和二醇单元的数量为基准计，的缩聚反应制备。

在又一种实施方案中，本发明涉及一种无规聚三亚甲基醚酯，由 1,3-丙二醇反应物与约 10 ~ 约 0.1 mol% 脂族或芳族二酸的缩聚反应制备。

该无规聚三亚甲基醚酯优选由约 90 ~ 约 99.9 mol% 1,3-丙二醇反应物和约 10 ~ 约 0.1 mol% 脂族或芳族二酸制备。在另一种实施方案中，它优选由约 80 ~ 约 99.9 mol% 1,3-丙二醇反应物、约 10 ~ 约 0.1 mol% 脂族或芳族二酸，以及最高约 10 mol% 非 1,3-丙二醇反应物的二醇反应物制备。

优选的是，1,3-丙二醇反应物选自 1,3-丙二醇，以及聚合度介于 2 ~ 9 的 1,3-丙二醇的低聚物和预聚物及其混合物。

在一种优选的实施方案中，权利要求 1 的无规聚三亚甲基醚酯是，其中的 1,3-丙二醇反应物是 1,3-丙二醇的那类。在另一种优选的实施方案中，1,3-丙二醇反应物选自聚合度介于 2 ~ 9 的 1,3-丙二醇的预聚物及其混合物。

优选的是，脂族或芳族二酸或酯选自芳族二羧酸和酯，及其组合。

优选脂族或芳族二酸，该二酸优选地选自芳族二羧酸及其组合。优选的是，脂族或芳族二酸是芳族二酸，后者选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯甲酸、萘二甲酸、双（对羧苯基）甲烷、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、4,4'-磺酰联苯甲酸、对-（羟基乙氧基）苯甲酸及其组合。

优选的是，脂族或芳族二酸或二酯选自对苯二甲酸、联苯甲酸、间苯二甲酸和萘二甲酸；对苯二甲酸二甲酯、联苯甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯、萘二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二甲酯；及其组合。

优选的是，芳族二酸选自对苯二甲酸和间苯二甲酸。最优选它是对苯二甲酸。

优选的是，无规聚三亚甲基醚酯由约 95 ~ 99.5 mol%，更优选约 97.5 ~ 99 mol% 1,3-丙二醇反应物与约 5 ~ 约 0.5 mol%，更优选约 2.5 ~ 约 1 mol% 脂族或芳族二酸制备。

在另一种实施方案中，无规聚三亚甲基醚酯优选由约 85 ~ 约 99.5 mol%，更优选约 87.5 ~ 约 99 mol% 1,3-丙二醇反应物，约 5 ~ 约 0.5 mol%，更优选约 2.5 ~ 约 1 mol% 脂族或芳族二酸或二酯，以及最高约 10 mol% 非 1,3-丙二醇反应物的二醇制备。

在一种优选的实施方案中，无规聚三亚甲基醚酯按照包括下列步骤的方法制备：（a）提供（1）1,3-丙二醇反应物，（2）脂族或芳族酸或酯；以及（3）缩聚催化剂；以及（b）使 1,3-丙二醇反应物缩聚生成无规聚三亚甲基醚酯，优选在小于一个大气压的压力下。

在另一种优选的实施方案中，无规聚三亚甲基醚酯由包括下列步骤的连续方法制备：（a）连续提供（i）1,3-丙二醇反应物，（ii）脂族或芳族酸或酯以及（iii）缩聚催化剂；以及（b）使（i）1,3-丙二醇反应物与（ii）脂族或芳族酸或酯连续缩聚生成无规聚三亚甲基醚酯。

本发明还涉及由无规聚三亚甲基醚酯作为软链段，和选自聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚氨酯脲的硬链段聚合物所制备的热塑性弹性体。一种优选的实施方案涉及一种聚醚酯弹性体，它包含自无规聚三亚甲基醚酯的软链段，和亚烷基酯硬链段，优选 $C_2 \sim C_{12}$ 亚烷基酯硬链段，优选四亚甲基酯硬链段或三亚甲基酯硬链段。另一种优选的实施方案涉及一种聚三亚甲基醚酯酰胺，它包含自权利要求 1 的无规聚三亚甲基醚酯的软链段，和酰胺硬链段。又一种优选的实施方案涉及一种聚

氨酯或聚氨酯弹性体，由 (a) 无规聚三亚甲基醚酯，(b) 二异氰酸酯和 (c) 二醇或二胺增链剂制备。

少量对苯二甲酸的引入提供如下优点：(a) 缩短达到要求分子量的反应时间；以及 (b) 提供一种进一步降低结晶速率的措施，从而提供，与聚三亚甲基醚二醇制备的那些相比，更强无定形特性的在由聚三亚甲基醚酯制备的热塑性弹性体中的软链段。其它优点将在下文给出。

发明详述

本发明涉及一种无规聚三亚甲基醚酯，由 1,3-丙二醇反应物与约 10 ~ 约 0.1 mol% 脂族或芳族二酸或二酯制备，及其制造和应用。

所谓“1,3-丙二醇反应物”是指 1,3-丙二醇和聚合度介于 2 ~ 20，优选 2 ~ 9 的 1,3-丙二醇的低聚物和预聚物，以及其混合物。另外，“低聚物”用来指 1,3-丙二醇的二聚体和三聚体；“预聚物”用来指聚合度介于 4 ~ 20 的基于 1,3-丙二醇的化合物，而“聚三亚甲基醚二醇”和“聚三亚甲基醚酯”用来指 M_n 等于或大于 500 的聚合物。本发明优选的原材料是 1,3-丙二醇，为简单计，本申请人在本发明的描述中将称为 1,3-丙二醇。

非 1,3-丙二醇的二醇，以及此种二醇的低聚物和预聚物可用于本发明的制备中，并在这里统称“二醇反应物”。无规聚三亚甲基醚酯可包含最高约 10 mol% 自此类二醇反应物的重复单元，以二醇反应物中的二醇和二醇单元的数量为基准计。合适的二醇包括脂族二醇，例如，1,6-己二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、3,3,4,4,5,5-六氟-1,5-戊二醇、2,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1,6-己二醇、3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-十六氟-1,12-十二烷二醇，环脂族二醇，例如，1,4-环己烷二醇、1,4-环己烷二甲醇和异山梨醇，以及多羟基化合物，例如，甘油，三羟甲基丙烷，和季戊四醇。优选的二醇选自 2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、异山梨醇，及其混合物。在一种优选的实施方案中，此类重复单元在聚三亚甲基醚酯中不存在。

脂族或芳族二酸或二酯可以是脂族（包括环脂族）或芳族，或其

组合，优选地选自芳族二羧酸和酯（优选地短链烷基酯，更优选甲基酯），及其组合。优选脂族或芳族二酸，最优选芳族二羧酸及其组合。

优选的是，脂族或芳族二酸是芳族二酸，选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、联苯甲酸、萘二甲酸、双（对-羧苯基）甲烷、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、4,4'-磺酰联苯甲酸、对-（羟基乙氧基）苯甲酸及其组合。这些化合物当中，对苯二甲酸和间苯二甲酸及其混合物是优选的，其中以对苯二甲酸为最优选。

优选的是，脂族或芳族二酯选自对苯二甲酸二甲酯、联苯甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯、萘二甲酸二甲酯和邻苯二甲酸二甲酯；及其组合。这些当中，对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯及其混合物是优选的，其中以对苯二甲酸二甲酯为最优选。

最优选对苯二甲酸。

聚三亚甲基醚酯的数均分子量（Mn）至少约 500，更优选至少约 1,000，进一步优选至少约 1,500，最优选为 2,000 左右。Mn 优选最高约 3,000，更优选最高约 2,500。这里当提到分子量时，除非另外指出，都是指 Mn。

本发明无规聚三亚甲基醚酯是这样的聚三亚甲基醚，它主要含聚醚残基，同时在聚合物中无规地分布着占少数比例的聚酯键。尤其是，本发明涉及 1,3-丙二醇的聚合物的制备，它包含少量对苯二甲酸，所述对苯二甲酸基团沿着聚合物链稀疏地分布着。对苯二甲酸酯单元沿主要是聚三亚甲基醚的聚合物主链分布，并优选不含 2 个连续的对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯基团，即，基本上，并且优选完全地，没有单体顺序（对苯二甲酸基）-1,3-亚丙基-（对苯二甲酸基）。

本发明聚三亚甲基醚酯的性质类似于聚三亚甲基醚二醇的性质。例如，本发明聚三亚甲基醚酯的熔点比可比（的）聚三亚甲基醚二醇的熔点低少数几度（例如，4~7℃），而 Tg 则比可比聚三亚甲基醚二醇的高出最高约 20℃。此种 Tg 的升高与对苯二甲酸含量相关联。

本发明无规聚三亚甲基醚酯通过 1,3-丙二醇与对苯二甲酸的缩聚（包括（a）酯化或酯交换和（b）醚化）来制备。聚三亚甲基醚酯的制备采用 0.1~10 mol%，优选至少 0.5 mol%，最优选至少 1 mol%，优选最高 5 mol%，最优选最高 2.5 mol% 二酸或二酯的摩尔比。高于 10 mol%，将出现显著数量重复酯顺序的生成（例如，出现单体顺序（对

苯二甲酸基)-1,3-亚丙基-(对苯二甲酸基))。生成此种顺序的后果是，(a)降低多元醇链的柔性，因此降低其作为软链段的效力。

该方法可以是间歇的、半连续的、连续的等，并且酸或二酯可在反应之前或期间加入。本发明聚三亚甲基醚酯优选采用 U.S. 2002/7043 A1 和 2002/10374 A1，一并收入本文作为参考，中描述的方法，再利用二酸或二酯与 1,3-丙二醇反应物的反应制备。因此，在一种实施方案中，无规聚三亚甲基醚酯采用包括下列步骤的方法制备：(a) 提供 (1) 1,3-丙二醇反应物，(2) 脂族或芳族酸或酯；以及 (3) 缩聚催化剂；以及 (b) 使 1,3-丙二醇反应物缩聚生成无规聚三亚甲基醚酯，优选在小于一个大气压的压力下。在一种其优选的实施方案中，该方法包括下列步骤：(a) 提供 (1) 1,3-丙二醇和 (2) 缩聚催化剂；(b) 使 1,3-丙二醇缩合生成聚合度介于 2~20，优选 2~9 的 1,3-丙二醇的低聚物或预聚物，或者包含其中一种或多种的混合物，以及 (c) 使该低聚物或预聚物或其混合物在小于一个大气压的压力下缩聚生成聚三亚甲基醚酯。该脂族或芳族酸或酯可在步骤 (b) 之前或期间的、或者步骤 (c) 之前的、或者二者的任何时间加入。优选的是，步骤 b) 在接近大气压的压力下进行，步骤 c) 中的压力小于 300 mm 汞柱 (40 kPa)，步骤 b) 中的温度为约 150~约 210℃，步骤 c) 中的温度为约 150~约 250℃。

本发明聚三亚甲基醚酯可采用 U.S. 2002/10374 A1 的程序连续地生产，优选通过在二醇已达到要求分子量的聚合阶段和在水解步骤之前顺序地加入二酸或二酯。因此，在另一种优选的方法中，无规聚三亚甲基醚酯采用包括下列步骤的连续方法制备：(a) 连续提供 (i) 1,3-丙二醇反应物，(ii) 脂族或芳族酸或酯以及 (iii) 缩聚催化剂；以及 (b) 使 (i) 1,3-丙二醇反应物与 (ii) 脂族或芳族酸或酯连续缩聚生成无规聚三亚甲基醚酯。优选的是，缩聚在 2 或更多个反应阶段中进行。优选的是，缩聚在大于约 150℃，更优选大于约 180℃，并优选小于约 250℃，更优选小于约 210℃ 的温度进行。优选的是，缩聚在小于一个大气压，优选至少约 50 mm 汞柱的压力下进行。在一种优选的连续方法中，缩聚在上流并流塔式反应器中进行，并且 1,3-丙二醇反应物和聚三亚甲基醚二醇朝上与气体和蒸汽并流地流动，优选此时反应器具有 3~30 级，更优选 8~15 级。1,3-丙二醇反应物可从一个或多个位

置喂入反应器。在另一种优选的实施方案中，缩聚在逆流立式反应器中进行，其中1,3-丙二醇反应物和聚三亚甲基醚二醇以与气体和蒸汽呈逆流的方式流动。优选的是，该反应器具有2或更多级。优选的是，1,3-丙二醇反应物从反应器顶部喂入，优选将1,3-丙二醇反应物也从多个位置喂入反应器。在另一种优选的实施方案中，缩聚优选这样实施：先在至少一个预聚合反应器中进行，随后在塔式反应器中继续地进行，1,3-丙二醇反应物包含90 wt%或更高1,3-丙二醇，并且在预聚合反应器中，1,3-丙二醇在催化剂存在下聚合到至少是5的聚合度。最优选的是，在至少一个预聚合反应器中，1,3-丙二醇在催化剂存在下聚合到至少是10的聚合度，并且塔式反应器包含3~30级。优选的是，至少一个预聚合反应器是充分混合罐式反应器。二酸或二酯可从一个或多个位置喂入，优选在塔的较早级喂入，例如，在头2/3的级（例如，15级反应器的级1~10）当中任何地方。

这些反应优选的缩聚催化剂描述在 U.S. 2002/7043 A1 和 2002/10374 A1，一并收作参考。它们包括均相催化剂，例如，路易斯酸、布朗斯台德酸、超酸及其混合物。例子包括无机酸、有机磺酸、杂多酸及其金属盐。优选硫酸、氟磺酸、亚磷酸（phosphorus acid）、对-甲苯磺酸、苯磺酸、磷钨酸、磷钼酸、三氟甲磺酸、1,1,2,2-四氟乙磺酸、1,1,1,2,3,3-六氟丙磺酸、三氟甲磺酸铋、三氟甲磺酸铊、三氟甲磺酸镱、三氟甲磺酸铕、三氟甲磺酸镧、三氟甲磺酸铈和三氟甲磺酸钆。多相催化剂，例如，沸石、氟化氧化铝、酸-处理的二氧化硅、酸-处理的二氧化硅-氧化铝、杂多酸和以氧化锆、二氧化钛、氧化铝和/或二氧化硅为载体的杂多酸也可使用。优选上面提到的均相催化剂，最优选硫酸。

二酸或二酯的加入，能加速聚合反应动力学（即，反应时间更短），和，与仅仅由1,3-丙二醇进行的可比聚合反应相比，在相同反应时间内生成较高分子量聚合物（即，无规聚三亚甲基醚酯）。

提纯（间歇或连续等）可按照 U.S. 2002/7043 A1 和 2002/10374 A1，一并收作参考，中所描述的水解或利用其它措施实施。本发明聚三亚甲基醚酯的分子量在水解步骤期间不降低，这表明对苯二甲酸1,3-丙二醇酯键在本发明聚三亚甲基醚酯的主链中保持不变。

聚醚酯、聚醚二醇和热塑性弹性体中常用的传统添加剂可以采用已知技术结合到1,3-丙二醇反应物、聚三亚甲基醚酯和热塑性弹性体以

及由聚三亚甲基醚酯制备的其它产物中。此类添加剂包括消光剂（例如， TiO_2 、硫化锌或氧化锌）、着色剂（例如，染料）、稳定剂（例如，抗氧化剂、紫外光稳定剂、热稳定剂等）、填料、阻燃剂、颜料、抗菌剂、抗静电剂、荧光增白剂、增量剂、加工助剂、增稠剂以及其它功能添加剂。作为具体例子，抗氧化剂能防止聚醚在贮存期间遭受氧化。优选的抗氧化稳定剂是2,6-二叔丁基-对-甲酚，亦称作丁基化羟基甲苯或BHT，按照50~500 $\mu\text{g/g}$ 的用量使用，以聚合物重量为基准计。最优选的用量是100 $\mu\text{g/g}$ 。

聚三亚甲基醚酯可按照与聚三亚甲基醚二醇相同的方式使用。

本发明还涉及由该无规聚三亚甲基醚酯作为软链段并采用选自聚醚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚氨基脲的硬链段聚合物制备的热塑性弹性体，而其制备和应用则描述在 U.S. 6,562,457、6,599,625 和 6,590,065 和 PCT/US02/34106 中，在此收作参考。

在一种实施方案中，本发明涉及一种聚醚酯弹性体，它包含聚三亚甲基醚酯软链段和亚烷基酯硬链段。它们是嵌段聚合物。它们优选含有 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 亚烷基酯硬链段。优选四亚甲基酯硬链段，例如，描述在 U.S. 6,562,457 中，以及三亚甲基酯硬链段，例如描述在 U.S. 6,599,625 中，一并收作参考。优选的聚醚酯弹性体，乃至其制备和应用与 U.S. 6,562,457 和 6,599,625 中描述的基本相同。

该聚醚酯弹性体优选包含约 90~约 60 wt% 聚三亚甲基醚酯软链段和约 10~约 40 wt% 亚烷基酯硬链段。它们优选含有至少约 70 wt%，更优选至少约 74 wt% 聚三亚甲基醚酯软链段，并优选含有最高约 85%，更优选最高约 82 wt% 聚三亚甲基醚酯软链段。它们优选含有至少约 15 wt%，更优选至少约 18 wt%，并优选含有最高约 30 wt%，更优选最高约 26 wt% 亚烷基酯硬链段。

硬链段与软链段之间的摩尔比优选至少为约 2.0，更优选至少约 2.5，并优选最高约 4.5，更优选最高约 4.0。

聚醚酯优选这样制备：提供（a）聚三亚甲基醚酯，（b）二醇，优选 1,4-丁二醇或 1,3-丙二醇和（c）二羧酸、酯、酰氯或酸酐并使它们起反应。优选地，二羧酸、酯、酰氯或酸酐是芳族二羧酸或酯，更优选地选自对苯二甲酸二甲酯、联苯甲酸二甲酯、间苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯和萘二甲酸二甲酯；对苯二甲酸、联苯甲酸、间苯

二甲酸、邻苯二甲酸和萘二甲酸；及其混合物。最优选对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯。

本发明还涉及由聚醚酯制备的纤维。优选的纤维包括单组分长丝、短纤维、多组分纤维如双组分纤维（含有该聚醚酯作为至少一种组分）。该纤维被用于制备机织、针织和非织造布。

本发明聚醚酯可用于制备具有优异强度和拉伸-回复性能的可熔纺热塑性弹性体。

在另一种实施方案中，本发明涉及聚三亚甲基醚酯酰胺，类似于U.S. 6,590,065中描述的那些，在此收作参考，及其制造和应用。它们是嵌段聚合物。它们含有聚三亚甲基醚酯软链段和聚酰胺硬链段。

该聚酰胺链段优选地具有至少约300，更优选至少约400的平均摩尔质量。其平均摩尔质量优选最高约5,000，更优选最高约4,000，最优选最高约3,000。

聚三亚甲基醚酯酰胺优选地包含1直至平均最高约60个聚亚烷基醚酯酰胺重复单元。优选的是，它平均具有至少约5，更优选至少约6个聚亚烷基醚酯酰胺重复单元。优选的是，它平均具有最高约30，更优选最高约25个聚亚烷基醚酯酰胺重复单元。

聚酰胺链段，有时亦称作硬链段，其重量百分率，优选至少为约10%，最优选至少约15%，并优选最高约60%，更优选最高约40%，最优选最高约30%。聚三亚甲基醚酯链段，有时亦称作软链段，其重量百分率优选最高为约90%，更优选最高约85%，并优选至少为约40%，更优选至少约60%，最优选至少约70%。

该聚三亚甲基醚酯酰胺包含聚酰胺硬链段，其通过酯键连接着聚三亚甲基醚酯软链段，并通过羧端基聚酰胺或其二酸酐、二酰氯或二酯酸等价物，与聚醚酯在能生成酯键的条件下起反应来制备。优选的是，它通过羧端基聚酰胺和包含至少50 wt%，更优选至少75 wt%，最优选约85~100 wt%聚三亚甲基醚酯的聚醚酯之间的反应制备。

在一种优选的实施方案中，羧端基聚酰胺是内酰胺、氨基酸或其组合与二羧酸的缩聚产物。优选的是，羧端基聚酰胺是C₄~C₁₄内酰胺与C₄~C₁₄二羧酸的缩聚产物。更优选的是，羧端基聚酰胺是选自月桂内酰胺、己内酰胺和十一内酰胺及其混合物的内酰胺与选自琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、对苯

二甲酸和间苯二甲酸及其混合物的二羧酸的缩聚产物。替代地，羧端基聚酰胺是氨基酸与二羧酸，优选 $C_4 \sim C_{14}$ 氨基酸，与优选 $C_4 \sim C_{14}$ 二羧酸的缩聚产物。更优选的是，羧端基聚酰胺是选自 11-氨基-十一烷酸和 12-氨基-十二烷酸及其混合物的氨基酸，与选自琥珀酸、己二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二酸、十二烷二酸、对苯二甲酸和间苯二甲酸及其混合物的二羧酸的缩聚产物。

在另一种优选的实施方案中，羧端基聚酰胺是二羧酸与二胺的缩合产物。优选的是，羧端基聚酰胺是 $C_4 \sim C_{14}$ 烷基二羧酸和 $C_4 \sim C_{14}$ 二胺的缩合产物。更优选的是，聚酰胺选自尼龙 6-6、6-9、6-10、6-12 和 9-6。

本发明还涉及包含聚三亚甲基醚酯酰胺的成形制品。优选的成形制品包括纤维、布料和薄膜。

可用本发明无规聚三亚甲基醚酯制备聚氨酯和聚氨酯脲。

少量对苯二甲酸的引入提供一种进一步降低包括聚三亚甲基醚酯的最终产物的结晶速率的措施。因此，由本发明无规聚三亚甲基醚酯制备的热塑性弹性体具有，与由可比聚三亚甲基醚二醇制备的可比热塑性弹性体相比，低得多的结晶速率，因此其软链段的无定形特性更强。例如， M_n 为 1210 的聚三亚甲基醚二醇在 35°C 的结晶半衰期是 5.75 min，而含 1 mol% 对苯二甲酸（相当于 2 wt%）的本发明可比无规聚三亚甲基醚酯在 35°C 的结晶半衰期是 16.13 min。本发明无规聚三亚甲基醚酯的结晶半衰期比聚三亚甲基醚二醇的长，从而导致其聚醚链结晶较慢。因此，本发明聚三亚甲基醚酯，与均相聚醚如聚三亚甲基醚二醇相比，将在更长的时间停留在无定形状态。这在本发明聚三亚甲基醚酯被用作热塑性弹性体中的软链段时仍然成立。此种在更长时间内保持在无定形状态的倾向导致硬与软链段之间较好的相分离，从而在热塑性弹性体中提供较好弹性回复性能。

本发明的聚合物也可用于其它领域，作为类似的已知的聚合物聚醚，例如，聚四亚甲基醚二醇和聚三亚甲基醚二醇。例如，它们可作为原材料之一用于通过注塑、吹塑、挤塑和压塑制造成形制品，和通过反应挤塑以制造涂料、层合材料和粘合剂，制造包装和工业薄膜，以及制造泡沫塑料和铸造弹性体。

实例

给出下面例子的目的在于说明本发明，而不是限制它。所有份数、百分数等，均指重量而言，除非另行指出。

试验方法

试验方法 1、差示扫描量热计 (DSC) 和结晶测定:

熔点 (T_m)、结晶温度 (T_c)、玻璃化转变温度 (T_g)，以及熔化热 (ΔH) 采用美国材料试验学会 ASTM D-3418 (1988) 的方法确定，其中使用杜邦 DSC 仪器型号 2100 (杜邦公司, Wilmington, DE (“杜邦”))，并按照制造商的说明书进行。加热和冷却速率是每分钟 10 °C。结晶温度范围是通过将每种样品从 -100 °C 加热到 50 °C 并使其冷却至环境温度确定的。根据所获得的 DSC 扫描曲线，确定 T_g 和 T_c 值。5 mol% 和 10 mol% TPA (对苯二甲酸) 样品要求一个以上加热和冷却循环，才能探测到非常低的熔化热，表明当 TPA 含量增加时结晶变得更加困难。在这些多次循环中， T_g 保持不变，表明组成没有变化。当 TPA 含量高于 10 mol% (例如，对比例 B 和 C) 时，探测不出明确的 T_m 和 T_g 。在对比例 B 和 C 中由于没有明显的熔融峰，测不出熔化热。

试验方法 2、等温结晶速率 ($t_{1/2}$)

结晶速率是这样获得的：采用 W. Wang 等人在《大分子》卷 30, pp.4544 ~ 4550 (1997) 中描述的等温结晶方法，采用 Perkin-Elmer (Shelton, CT) DSC-7 仪器，按照制造商的说明测定。样品 (6 ~ 8 mg) 分别以 50 °C/min 从 25 °C 加热到 100 °C 并在该上限温度保持 1 min。随后，样品以 200 °C/min 迅速冷却至 -15 °C ~ -35 °C 并保持 30 ~ 75 min 直至结晶完成。

在所有实例中，采用一种纯度 >99.8% 的工业级 1,3-丙二醇 (杜邦公司供应)。对苯二甲酸和 95 ~ 98% 硫酸，ACS 试剂级，以从 Sigma-Aldrich Fine Chemicals (Oakville, Ontario, 加拿大) 供货形式使用。

实例 1

1,3-丙二醇的聚三亚甲基醚和对苯二甲酸的制备——聚三亚甲基醚酯产物的特性鉴定。

在 250 mL 配备氮气进口、机械搅拌器和蒸馏头的三颈圆底烧瓶中加入 152 g (2.0 mol) 1,3-丙二醇和 3.32 g (0.02 mol, 1 mol%，以二醇

为基准计)对苯二甲酸(TPA)。氮气穿过液体以 0.5 L/min 鼓泡 15 min, 随后将 1.55 g 98%硫酸催化剂(总单体的 1 wt%)加入到二醇和酸的混合物中。混合物在大气压压力和氮气覆盖下进行机械搅拌并加热至 170 °C。聚合反应期间, 反应水借助蒸馏移出并连续收集。反应持续 10 h, 该时间结束后, 反应混合物在维持氮气氛围条件下冷却。如此获得的粗聚三亚甲基醚酯的数均分子量(M_n)为 1358, 按照 NMR(如下所述)确定。

采用以上程序获得的粗聚三亚甲基醚酯通过水解进行提纯。等体积水加入到该粗聚三亚甲基醚酯中, 如此形成的混合物在配备水冷却冷凝器的 500 mL 圆底烧瓶中, 在氮气氛下在 100 °C 保持回流。1 h 后, 将混合物冷却并使其分离成为两相。滗析掉水相, 收集聚醚相。水解的聚三亚甲基醚酯在真空烘箱内在 60 °C 干燥过夜。数均分子量, 根据水解聚三亚甲基醚酯的 NMR(核磁共振)测定, 未发生改变。实例 1 的组成和数均分子量(M_n)载于表 1。

实例 2~4

1,3-丙二醇和对苯二甲酸的聚三亚甲基醚的制备——聚三亚甲基醚酯产物的特性鉴定。

实例 2~4 按照实例 1 的程序制备, 不同的是, TPA 的用量调整到 8.3、16.6 和 33.2 g(二醇总量的 2.5、5 和 10 mol%)。实例 2~4 的组成和 M_n 数值载于表 1。

对比例 A

1,3-丙二醇的聚合——聚三亚甲基醚二醇产物的特性鉴定。

对比例 A 按照实例 1 的程序制备, 只是不包括 TPA。对比例 A 是聚(1,3-丙二醇)。对比例 A 的组成和 M_n 载于表 1。

对比例 B 和 C

1,3-丙二醇和对苯二甲酸的聚三亚甲基醚的制备——聚三亚甲基醚酯产物的特性鉴定。

对比例 B 和 C 按照实例 1 的程序制备, 不同的是, TPA 的用量调整到 15~20 mol%, 以二醇总量为基准计。组成和 M_n 数值载于表 1。

表 1、聚合物组成

实例 #	TPA 含量 (mole %)	粗聚合物Mn	提纯聚合物Mn
A	0	1208	1210
1	1	1358	1395
2	2.5	1465	1419
3	5	1785	1793
4	10	2395	2260
B	15	-	2919
C	20	-	4173

表 1 提供实例 1~4 和对比例 A~C 的细节。该表格表明,聚醚聚合能力在 TPA 存在下得到改善。1,3-丙二醇在相同条件(1%硫酸催化剂, 170℃)在 10 h 的固定聚合时间的聚合反应中, TPA 的加入明显提高了最终聚合物的分子量。具体地说, 1~10 mol%之间的 TPA 加入量导致产物聚合物分子量, 与对比例 A 相比, 增加 12~98%。另外, 聚三亚甲基醚二醇(对比例 A)提纯采用的水解程序也可用于其它例子的粗聚三亚甲基醚酯的提纯而不会降低分子量。当将表 1 的数据与 NMR 光谱分析结果(如上面讨论的)比较时, 可以看出, 聚三亚甲基醚酯从化学式量上与单体进料组成相同。例如在实例 3 的情况下, 喂入了 5 mol%TPA, 测定出有 5.14 mol%存在于产物聚三亚甲基醚酯中。

表 2、玻璃化转变温度 (T_g)、结晶 (T_c) 和熔点温度 (T_m) 以及熔化热

实例 #	TPA 含量	T_g (°C)	T_m (°C)	熔化热 (J/g)
对比例A	Control (0% TPA)	-80.05	18.2	89.1
1	1% mole TPA (2 wt, %)	-77.17	13.0	75.04
2	2.5 mole % TPA (5 wt, %)	-75.59	12.23	9.5
3 #1*	5 mole % TPA (10 wt, %)	-72.15	11.46	4.59
3 #2*	5 mole % TPA (10 wt, %)	-71.81	11.79	3.13
4	10 mole % TPA (20 wt. %)	-63.88	14.41	8.54
对比例B	15 mole % TPA (30 wt. %)	-	-	-
对比例C	20 mole % TPA (40 wt. %)	-	-	-

* 重复实例

表 2 中的数据表明,随着 TPA 百分数的增加, T_g 升高并且结晶时间延长。

还表明,实例 1~4 的 T_m 近似于对比例 A 的,但低 4~7℃。对比例 1~4 的 T_g 数值也从 -77~-64℃,近似于对比例 A (T_g -80℃) 的 T_g 。鉴于作为热塑性弹性体中的软链段的聚醚,其 T_m 和 T_g 都要求低,因此本发明的聚三亚甲基醚酯很好地适合此种用途。表 2 也表明,实例 1~4 的熔化热值小于对比例 A 的。聚合物中的熔化热是聚合物结晶度的直接度量,因此表明该聚合物的结晶度小于 3G 对比例的。对比例 B 和 C 的熔化热无法测出。

表 3、对比例 A 和实例 1 的等温结晶速率 ($t_{1/2}$) 与 T_{min}

结晶温度 (℃)	$T_{1/2}$, 对比例 A (对照样)	$T_{1/2}$, 实例 1 (3G+1 mol% TPA)
-30	6.62 min	15.13 min
-35	5.75 min	16.13 min

结晶 $T_{1/2}$ 是一级结晶过程的半衰期。 $T_{1/2}$ 值越长,结晶越慢,表明对应的体系较偏于无定形。表 3 值的数据表明,对比例 A 在 -30℃ 结晶温度的 $T_{1/2}$ 是 6.62 min。相比之下,实例 1 (1 mol% TPA) 在同一温度的 $T_{1/2}$ 是 15.13 min。相似地,在 -35℃ 下比较例 A 的 $T_{1/2}$ 是 5.75 min,实例 1 为 16.13 min。本发明聚三亚甲基醚酯的此种结晶半衰期的增加意味着聚醚链结晶较慢,因此聚三亚甲基醚酯比其它聚醚如聚四亚甲基醚二醇和未改性聚三亚甲基醚二醇更长地保持在无定形状态。于是,当用实例 1 的聚三亚甲基醚酯作为热塑性弹性体中的软链段时,该软链段能更长地保持在无定形状态,从而导致较好的硬与软链段畴的相分离。进而,在最终产物中出现较好弹性回复性能。

在实例 4 的情况下,进行了相同的等温结晶测定。在本实例中未能检测到结晶,即,它或者过分慢或者未发生。因此,具有 10%TPA 含量的此种组合物是全无定形的,故显著不同于聚醚二醇对照样。

实例 5

聚三亚甲基醚酯结构

本发明无规聚三亚甲基醚酯的结构采用质子(400 MHz)核磁共振(NMR)谱加以探明。NMR谱是在25℃采用2% (w/v) 在 CDCl_3 中的溶液从本发明聚三亚甲基醚酯样品获得的。鉴定多元醇特征的一般NMR方法描述在Gunatilake等人,《聚合物》275~283,27(3), (1992)中。NMR谱被用来证实本发明无规聚三亚甲基醚酯的结构,并推算出本发明无规聚三亚甲基醚酯的摩尔百分数组成。另外,NMR分析还查明,TPA单元的分布为无规,并且,当TPA含量小于约10 mol%时聚合物不含明显数量的顺序(对苯二甲酸基)-1,3-亚丙基-(对苯二甲酸基)。

在质子NMR谱中,位于3.70~3.82 ppm的三重峰对应于键合在 CH_2OH 端基中的 α 碳上的质子。位于3.40~3.68 ppm的多重峰对应于与醚基团 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 邻接的质子。1.7~1.9 ppm之间的信号对应于三亚甲基 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 基团中的中心 $-\text{CH}_2-$,正如在聚三亚甲基醚二醇中观察到的。与聚三亚甲基醚二醇相对照,在8.1 ppm的单峰对应于在 $-\text{pC}_6\text{H}_4-$ 中的芳族质子,而在4.4的三重峰对应于连接在酯($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$)每一侧的 αCH_2 质子。位于2 ppm的多重峰对应于连接在酯部分($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$)上的 $\beta\text{-CH}_2$ 。

测量选择的峰和峰群的积分面积并用它来确定:

(1) TPA的摩尔浓度。从实例3的聚合物测出的值是5.12%,对应于10.54 wt%的重量百分数,与喂入到本发明聚三亚甲基醚酯合成反应中的TPA重量(10%)一致。同一程序也被用来评估实例1~4和对比例B和C的聚合物的摩尔浓度。)

(2) 实例1~4和对比例A、B和C的聚三亚甲基醚酯的分子量,以及

(3) 顺序(对苯二甲酸基)-1,3-亚丙基-(对苯二甲酸基)的不存在。该顺序存在于含有大于10 mol% TPA的对比例聚三亚甲基醚酯中,并以位于4.5和2.2 ppm的三重峰鉴别。这两个三重峰不存在于具有较低TPA含量的本发明聚三亚甲基醚酯(实例1~4)或对比例A中。例如,对比例C(20 mol% TPA)的NMR谱表现出在4.5和2.2 ppm的三重峰信号。这些信号乃是块状顺序结构(对苯二甲酸基)-1,3-亚丙基-(对苯二甲酸基)在聚合物中的特征。特别是,2.2 ppm的信号对应于连接在该顺序中的 β 碳的质子。据估计,在对比例C中,约8 mol%

TPA 单元在块状顺序中，而其余的则无规地分布。

最后，本发明粗无规聚三亚甲基醚酯水解以后，NMR 和在 $1400 \sim 800 \text{ cm}^{-1}$ 的衰减全反射傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱显示对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯顺序的酯键在本发明聚三亚甲基醚酯中保持不变。电感耦合等离子体原子发射光谱术 (参见, 《分析仪器手册》 pp. 231 ~ 232, (G.W. Ewing, 主编, Marcel Dekker, 1997)) 的硫分析表明水解步骤脱除约 96% 或更多的硫酸根基团。

本发明实施方案的上述公开旨在说明和描述本发明。不拟作为穷尽的或将本发明恰好限制于所公开的形式。这里所描述的各种实施方案的许多变换和修改方案从本公开的内容来看对于本领域技术人员是显然的。