(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 102757552 A
(43)申请公布日 2012.10.31

(21)申请号 201210249725.5

(22)申请日 2012.07.19

(71)申请人 苏州瀚海化学有限公司
地址 215123 江苏省苏州市工业园区独墅湖高等教育区仁爱路 166 号

(72)发明人 金旭 叶同奇 黄志远 曲晓飞 许峰

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有限公司 32103
代理人 范晴

(51)Int.Cl.
C08G 63/688(2006.01)
C08G 63/78(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54)发明名称

水溶性共聚多酯及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种水溶性共聚多酯及其制备方法，其特征在于所述水溶性共聚多酯通过以二元羧酸或其酯、间苯磺酸盐、2,5- 呋喃二甲酸、二元醇为原料，依次经酯化或酯交换反应和缩聚反应获得；所述水溶性共聚多酯的玻璃化转变温度为 30~60℃；在 35℃下，邻氯苯酚为溶剂，水溶性共聚多酯的固有粘度至少为 0.25dL/g。该工艺采用生物质基的 2,5- 呋喃二甲酸部分或全部取代对苯二甲酸，减少了化石原料的使用，使该水溶性聚酯更具环保特性和可持续发展性，而且具有更加优良的水溶性。

CN 102757552 A

1. 一种水溶性共聚多酯，其特征在于所述水溶性共聚多酯通过以二元羧酸或其酯、间苯磺酸盐、2,5- 呋喃二甲酸、二元醇为原料，依次经酯化或酯交换反应和缩聚反应获得；所述水溶性共聚多酯的玻璃化转变温度为 30~60℃；在 35℃下，邻氯苯酚为溶剂，水溶性共聚多酯的固有粘度至少为 0.25dL/g。

2. 一种制备权利要求 1 所述的水溶性共聚多酯的方法，其特征在于通过以二元羧酸或其酯、间苯磺酸盐、2,5- 呋喃二甲酸、二元醇为原料进行投料，通过酯化或酯交换反应和缩聚反应获得；具体包含以下步骤：

将二元羧酸或其酯、二元醇、间苯磺酸盐、2,5- 呋喃二甲酸、酯化催化剂或酯交换催化剂混合，在常压惰性环境下，升温到 160~275℃，酯化或酯交换反应进行 1~5 小时；当副产物收集量大于理论值的 95% 后，再加入缩聚催化剂和稳定剂，保持温度在 210~290℃之间，减压到 500Pa 以下，进行缩聚反应 1~8 小时。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于所述方法中酯化或酯交换反应温度控制在 180~270℃，反应时间控制在 2~5 小时；缩聚反应温度控制在 220~290℃，反应压力控制在 100Pa 以下，反应时间控制在 1~6 小时。

4. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于所述二元羧酸或其酯选自对苯二甲酸或其酯、间苯二甲酸或其酯、邻苯二甲酸或其酯、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、1,4- 环己烷二甲酸的一种或两种以上的任意组合；所述二元醇选自乙二醇，二甘醇，1,5- 戊二醇，1,4- 丁二醇，1,3- 丙二醇、1,2- 丙二醇、新戊二醇、己二醇、1,4- 环己烷二甲醇、聚乙二醇的一种或两种以上的任意组合；所述间苯磺酸盐选自间苯二甲酸 -5- 磺酸钠、间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠、间苯二甲酸二乙酯 -5- 磺酸钠、间苯二甲酸 -5- 磺酸钾、间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钾、间苯二甲酸 -5- 磺酸锂的一种或两种以上的任意组合。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述二元羧酸或其酯选用对苯二甲酸或其酯与间苯二甲酸或其酯的混合物；其中对苯二甲酸或其酯用量为相对于酸当量总量的 0mol%~80mol%，所述间苯二甲酸或其酯用量为相对于酸当量总量的 5mol%~30mol%。

6. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于所述间苯磺酸盐选自间苯二甲酸 -5- 磺酸钠、间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠，且间苯磺酸盐的用量为相对于酸当量总量的 5mol%~25mol%。

7. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于所述呋喃二甲酸用量为相对于酸当量总量的 1mol%~80mol%。

8. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于所述方法按醇酸当量比为 (1.5~3.0):1 进行起始投料。

9. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于所述方法中所述酯交换催化剂和酯化催化剂选自醋酸镁、醋酸锌、醋酸锰、氧化二丁基锡、钛酸四丁酯中的一种或两种以上的任意组合；缩聚催化剂选自三氧化二锑、醋酸锑、二氧化锗中的一种或两种以上的任意组合；所述稳定剂选自磷酸、磷酸酯化物、亚磷酸、亚磷酸酯化物的一种或两种以上的任意组合。

水溶性共聚多酯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料合成领域，尤其涉及一种包含来自生物质的原料呋喃二甲酸的水溶性共聚多酯的制备。

背景技术

[0002] 聚酯是由多元酸或其酯和多元醇组分通过酯化或酯交换反应得到的一种高分子树脂，水溶性聚酯则是在聚酯链中引入亲水性基团使其具备亲水性，已广泛应用于纺织浆料、水性涂料以及水性烤漆等诸多领域。

[0003] 现有技术制备水溶性聚酯的主要原料为对苯二甲酸，虽然目前对苯二甲酸的产量很大，能够满足需求，但它是一种来自化石资源的产品，生产过程会产生大量碳排放，随着石油资源的日益枯竭以及人们环保意识的不断提高，寻找基于可再生资源的原料来全部或部分代替石化原料已成为高分子材料领域的发展趋势。

[0004] 现有技术制备水溶性聚酯主要是通过添加第三单体间苯磺酸盐等离子型基团来提供亲水性，水溶性的获得和改善一直是水溶性聚酯研究的一个重要课题，到目前为止，大多数研究都是在现有基础上添加亲水性单体，而鲜少有针对对苯二甲酸等二元羧酸的研究。本发明因此而来。

发明内容

[0005] 本发明目的在于提供一种利用生物质基原料来合成水溶性共聚多酯及其制备方法，其具有与以对苯二甲酸为主要原料得到的水溶性聚酯相似的性能，但具有比后者更为优良的亲水性。

[0006] 为了解决现有技术中的这些问题，本发明提供的技术方案是：

[0007] 一种水溶性共聚多酯，其特征在于所述水溶性共聚多酯通过以二元羧酸或其酯、间苯磺酸盐、2,5-呋喃二甲酸、二元醇为原料，依次经酯化或酯交换反应和缩聚反应获得；所述水溶性共聚多酯的玻璃化转变温度为 30~60℃；在 35℃下，邻氯苯酚为溶剂，水溶性共聚多酯的固有粘度至少为 0.25dL/g。

[0008] 本发明的另一目的在于提供一种制备所述的水溶性共聚多酯的方法，其特征在于通过以二元羧酸或其酯、间苯磺酸盐、2,5-呋喃二甲酸、二元醇为原料进行投料，通过酯化或酯交换反应和缩聚反应获得；具体包含以下步骤：

[0009] 将二元羧酸或其酯、二元醇、间苯磺酸盐、2,5-呋喃二甲酸、酯化催化剂或酯交换催化剂混合，在常压惰性环境下，升温到 160~275℃，酯化或酯交换反应进行 1~5 小时；当副产物收集量大于理论值的 95% 后，再加入缩聚催化剂和稳定剂，保持温度在 210~290℃之间，减压到 500Pa 以下，进行缩聚反应 1~8 小时。

[0010] 优选的，所述方法中酯化或酯交换反应温度控制在 180~270℃，反应时间控制在 2~5 小时；缩聚反应温度控制在 220~290℃，反应压力控制在 100Pa 以下，反应时间控制在 1~6 小时。

[0011] 优选的，所述二元羧酸或其酯选自对苯二甲酸或其酯、间苯二甲酸或其酯、邻苯二甲酸或其酯、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、1,4- 环己烷二甲酸的一种或两种以上的任意组合；所述二元醇选自乙二醇，二甘醇，1,5- 戊二醇，1,4- 丁二醇，1,3- 丙二醇、1,2- 丙二醇、新戊二醇、己二醇、1,4- 环己烷二甲醇、聚乙二醇的一种或两种以上的任意组合；所述间苯磺酸盐选自间苯二甲酸 -5- 磺酸钠、间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠、间苯二甲酸二乙酯 -5- 磺酸钠、间苯二甲酸 -5- 磺酸钾、间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钾、间苯二甲酸 -5- 磺酸锂的一种或两种以上的任意组合。

[0012] 优选的，所述方法中的二元羧酸或其酯选用对苯二甲酸或其酯与间苯二甲酸或其酯的混合物；其中对苯二甲酸或其酯用量为相对于酸当量总量的 0mol%~80mol%，所述间苯二甲酸或其酯用量为相对于酸当量总量的 5mol%~30mol%。

[0013] 优选的，所述间苯磺酸盐选自间苯二甲酸 -5- 磺酸钠、间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠，且间苯磺酸盐的用量为相对于酸当量总量的 5mol%~25mol%。

[0014] 优选的，所述呋喃二甲酸用量为相对于酸当量总量的 1mol%~80mol%。

[0015] 优选的，所述方法按醇酸当量比为 (1.5~3.0):1 进行起始投料。

[0016] 优选的，所述方法中酯交换催化剂或酯化催化剂选自醋酸镁、醋酸锌、醋酸锰、氧化二丁基锡、钛酸四丁酯的一种或两种以上的任意组合；缩聚催化剂选自三氧化二锑、醋酸锑、二氧化锗中的一种或两种以上的任意组合；所述稳定剂选自磷酸、磷酸酯化物、亚磷酸、亚磷酸酯化物的一种或两种以上的任意组合。

[0017] 本发明人经长期研究发现，植物纤维素通过一系列转化可以高产率地得到 2,5- 呋喃二甲酸，这是一种与对苯二甲酸结构相似的化合物，因此可部分或全部取代对苯二甲酸进行水溶性聚酯的合成。本发明使用来源于生物质的 2,5- 呋喃二甲酸部分或全部取代对苯二甲酸，不仅更具环保性，而且由于 2,5- 呋喃二甲酸中含有可形成氢键的醚氧键，使得其亲水性大大加强。

[0018] 一种制备水溶性共聚多酯的方法，其特征在于所述方法包括以二元羧酸或其酯、二元醇、间苯磺酸盐、2,5- 呋喃二甲酸为原料进行投料，通过酯化或酯交换反应和缩聚反应获得水溶性共聚多酯；其中所述原料按醇酸当量比为 (1.5~3.0) :1 参与反应。

[0019] 本发明的制备方法中首先，将二元羧酸或其酯、二元醇、间苯磺酸盐、2,5- 呋喃二甲酸和酯交换或酯化催化剂混合一起加入反应釜，在惰性环境常压下，升温到 160~275℃酯化或酯交换反应进行 1~5 小时，优选的升温到 180~270℃，酯化或酯交换反应进行 2~5 小时；反应终点为副产物收集量大于理论值的 95%。酯交换或酯化的催化剂选用醋酸镁、醋酸锌、醋酸锰、氧化二丁基锡、钛酸四丁酯中的一种或多种。

[0020] 然后，再加入缩聚催化剂和稳定剂，保持温度在 210~290℃，减压到 500Pa 以下，缩聚 1~8 小时；优选的在 220~290℃，减压到 100Pa 以下，缩聚 1~6 小时。缩聚催化剂选自三氧化二锑、醋酸锑、二氧化锗中的一种。稳定剂为一种磷酸及其酯化物，或亚磷酸及其酯化物。

[0021] 本发明方法中所述的二元羧酸或其酯选自但不局限于：对苯二甲酸或其酯，间苯二甲酸或其酯，邻苯二甲酸或其酯，丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、1,4- 环己烷二甲酸；所述的间苯磺酸盐选自但不局限于：间苯二甲酸 -5- 磺酸钠、间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠、间苯二甲酸二乙酯 -5- 磺酸钠、间苯二甲酸 -5- 磺酸钾、间苯二甲酸二甲

酯 -5- 磺酸钾、间苯二甲酸 -5- 磺酸锂。所述的二元醇选自但不局限于 :乙二醇,二甘醇,1,5- 戊二醇,1,4- 丁二醇,1,3- 丙二醇、1,2- 丙二醇,新戊二醇,己二醇,1,4- 环己烷二甲醇,聚乙二醇 ;按醇酸比为 (1.5~3.0):1,优选 (1.5~2.5):1 进行投料制备。

[0022] 基于酸当量的总量,优选的对苯二甲酸或其酯用量为 0mol%~80mol%,间苯二甲酸或其酯用量为 5mol%~30mol%,间苯磺酸盐用量为 5mol%~25mol%,2,5- 呋喃二甲酸的用量为 1mol%~80mol%。

[0023] 本发明制备得到的水溶性共聚多酯,用 DSC 测试其玻璃化温度在 30~60℃;在 35℃下,邻氯苯酚为溶剂,其固有粘度在至少 0.25dL/g。在间苯磺酸盐含量相同的情况下,该聚酯树脂的水溶性明显好于以对苯二甲酸为主体的水溶性聚酯。

[0024] 本发明的水性溶性聚酯,其中“水溶性”等同于其他描述。如“水分散性”、“水驱散性”和“水性”等。通常,以水作为单一介质作用于该聚酯时,其既包含溶解的和分散的。

[0025] 相对于现有技术中的方案,本发明的优点是 :

[0026] 本发明制备工艺通过使用生物质基的 2,5- 呋喃二甲酸部分或全部取代对苯二甲酸,减少了化石原料的使用,使该水溶性聚酯更具环保特性和可持续发展性,同时由于呋喃环上氧的亲水作用,使得该树脂具有更加优良的水溶性,当配制成水溶液作为水溶性材料时具有更好的水溶稳定性。

具体实施方式

[0027] 以下结合具体实施例对上述方案做进一步说明。应理解,这些实施例是用于说明本发明而不限于限制本发明的范围。实施例中采用的实施条件可以根据具体厂家的条件做进一步调整,未注明的实施条件通常为常规实验中的条件。

[0028] 以下实施例中,实施例 1~4 是本发明范围内的具体实施例 ;实施例 5 ～ 6 为本发明的对比实施例 ;实施例 7 用于证实本发明的共聚多酯具有很好的水溶性 ;实施例 8 用于证实本发明的共聚多酯具有良好的水溶稳定性。

[0029] 实施例 1

[0030] 将间苯二甲酸 2.66kg、间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠 4.74kg、乙二醇 19.84kg 和呋喃二甲酸 19.97kg 投入到在 100L 不锈钢反应釜中,并加入醋酸锌 30g,钛酸四丁酯 20g,在氮气体系下,升温到 180 ～ 200℃保温反应 1.5 小时,再逐渐升温到 220 ～ 240℃反应 3.5 小时,当收集副产物量达到 5.9kg 时酯化反应结束。加入 28g 的醋酸锑和 13g 的磷酸三苯酯,在 0.5 小时内逐步减压到 100Pa 以下进行缩聚反应。反应 5 小时后得到聚合物产物。

[0031] 产品用 DSC 分析,测得玻璃化温度 (Tg) 为 46℃;在 35℃下,测其固有粘度 0.44dL/g ;

[0032] 实施例 2

[0033] 将对苯二甲酸 15.96kg、间苯二甲酸 2.66kg、间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠 4.74kg、乙二醇 14.88kg 和呋喃二甲酸 4.99kg 投入到在 100L 不锈钢反应釜中,并加入醋酸锌 30g,钛酸四丁酯 20g,在氮气体系下,升温到 180 ～ 200℃保温反应 1 小时,再逐渐升温到 220 ～ 240℃反应 2.5 小时,当收集副产物量达到 5.9kg 时酯化反应结束。加入 28g 的醋酸锑和 13g 的磷酸三苯酯,在 0.5 小时内逐步减压到 100Pa 以下进行缩聚反应。反应 4 小时后得到聚合物产物。

[0034] 产品用 DSC 分析，测得玻璃化温度 (Tg) 为 50℃；在 35℃下，测其固有粘度 0.39dL/g；

[0035] 实施例 3

[0036] 将对苯二甲酸 10.64kg、间苯二甲酸 2.66kg、间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠 4.74kg、乙二醇 14.88kg、二甘醇 3.39kg 和呋喃二甲酸 9.98kg 投入到在 100L 不锈钢反应釜中，并加入醋酸锌 30g，钛酸四丁酯 20g，在氮气体系下，升温到 180 ～ 200℃保温反应 1.5 小时，再逐渐升温到 220 ～ 240℃反应 3 小时，当收集副产物量达到 5.9kg 时酯化反应结束。加入 28g 的醋酸锑和 13g 的磷酸三苯酯，在 0.5 小时内逐步减压到 100Pa 以下进行缩聚反应。反应 4.5 小时后得到聚合物产物。

[0037] 产品用 DSC 分析，测得玻璃化温度 (Tg) 为 43℃；在 35℃下，测其固有粘度 0.42dL/g；

[0038] 实施例 4

[0039] 将对苯二甲酸 9.31kg、间苯二甲酸 3.99kg、间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠 7.11kg、乙二醇 16.86kg 和呋喃二甲酸 8.74kg 投入到在 100L 不锈钢反应釜中，并加入醋酸锌 30g，钛酸四丁酯 20g，在氮气体系下，升温到 180 ～ 200℃保温反应 1.5 小时，再逐渐升温到 220 ～ 240℃反应 3 小时，当收集副产物量达到 6.1kg 时酯化反应结束。加入 28g 的醋酸锑和 13g 的磷酸三苯酯，在 0.5 小时内逐步减压到 100Pa 以下进行缩聚反应。反应 4 小时后得到聚合物产物。

[0040] 产品用 DSC 分析，测得玻璃化温度 (Tg) 为 51℃；在 35℃下，测其固有粘度 0.40dL/g；

[0041] 实施例 5

[0042] 将对苯二甲酸 21.28kg、间苯二甲酸 2.66kg、间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠 4.74kg、乙二醇 16.86kg 投入到 100L 不锈钢反应釜中，并加入醋酸锌 30g，钛酸四丁酯 20g，在氮气体系下，升温到 180 ～ 200℃保温反应 1 小时，再逐渐升温到 220 ～ 240℃反应 3 小时，当收集副产物量达到 5.9kg 时酯化反应结束。加入 28g 的醋酸锑和 13g 的磷酸三苯酯，在 0.5 小时内逐步减压到 100Pa 以下进行缩聚反应。反应 4 小时后得到聚合物产物。

[0043] 产品用 DSC 分析，测得玻璃化温度 (Tg) 为 52℃；在 35℃下，测其固有粘度 0.41dL/g；

[0044] 实施例 6

[0045] 将对苯二甲酸 18.62kg、间苯二甲酸 3.99kg、间苯二甲酸二甲酯 -5- 磺酸钠 7.11kg、乙二醇 16.86kg 投入到 100L 不锈钢反应釜中，并加入醋酸锌 30g，钛酸四丁酯 20g，在氮气体系下，升温到 180 ～ 200℃保温反应 1 小时，再逐渐升温到 220 ～ 240℃反应 3 小时，当收集副产物量达到 6.1kg 时酯化反应结束。加入 28g 的醋酸锑和 13g 的磷酸三苯酯，在 0.5 小时内逐步减压到 100Pa 以下进行缩聚反应。反应 4.5 小时后得到聚合物产物。

[0046] 产品用 DSC 分析，测得玻璃化温度 (Tg) 为 51℃；在 35℃下，测其固有粘度 0.42dL/g；

[0047] 实施例 7

[0048] 上述所得共聚多酯破碎过筛，取 6 ～ 8 目的颗粒在相同条件下分别溶于 50℃的去离子水中，记录完全溶解所需的时间。

[0049]

	溶解时间(min)	CV(%)
实施例 1	22.42	6.6
实施例 2	29.65	4.5
实施例 3	26.63	5.1
实施例 4	19.34	6.8
实施例 5	32.56	4.6
实施例 6	23.22	3.7

[0050] 实施例 8

[0051] 将上述样品用去离子水制备成不同固含量（分别为 10%、15%、25%）的水溶液，室温下放置一个月后观察溶液的状态，详见下表：

[0052]

	固含量(%)	状态
实施例 1	10	澄清
实施例 1	15	澄清
实施例 1	25	澄清
实施例 2	10	微浊
实施例 3	10	澄清
实施例 3	15	澄清
实施例 3	25	微浊
实施例 4	10	澄清
实施例 5	10	微浊
实施例 5	15	微浊
实施例 5	25	浑浊
实施例 6	10	澄清

[0053] 上述实例只为说明本发明的技术构思及特点，其目的在于让熟悉此项技术的人是能够了解本发明的内容并据以实施，并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所做的等效变换或修饰，都应涵盖在本发明的保护范围之内。