



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102372909 A

(43) 申请公布日 2012.03.14

(21) 申请号 201010263527.5

(22) 申请日 2010.08.18

(71) 申请人 东丽纤维研究所(中国)有限公司

地址 226009 江苏省南通经济技术开发区新
开南路 58 号

(72) 发明人 邹美华 祁华

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

C08K 5/134 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/375 (2006.01)

C08K 5/526 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

C08G 63/189 (2006.01)

C08G 63/86 (2006.01)

C08G 63/83 (2006.01)

C08G 63/87 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种耐水解聚酯及其生产方法

(57) 摘要

本发明公开了一种耐水解聚酯及其生产方法,至少含有一种化合物 A 来自无机铈化合物;至少含有一种化合物 B 来自有机酸钙化合物;至少含有一种化合物 C 来自有机酸锂化合物;至少含有一种化合物 D 来自稳定剂有机磷化合物;至少含有一种化合物 E 来自受阻酚类抗氧化剂和/或者磷酸酯类抗氧化剂。本发明得到的聚酯具有优良的耐水解性能。

1. 一种耐水解聚酯,其特征是:

(1) 至少含有一种化合物 A 来自无机铈化合物,聚酯中铈元素含量相对于聚酯的重量为 30 ~ 500ppm;

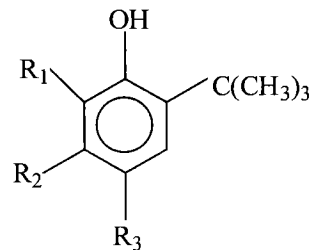
(2) 至少含有一种化合物 B 来自有机酸钙化合物,聚酯中钙元素含量相对于聚酯的重量为 10 ~ 500ppm;

(3) 至少含有一种化合物 C 来自有机酸锂化合物,聚酯中锂元素含量相对于聚酯的重量为 10 ~ 200ppm;

(4) 至少含有一种化合物 D 来自稳定剂有机磷化合物,聚酯中有机磷元素含量相对于聚酯的重量为 10 ~ 1000ppm;

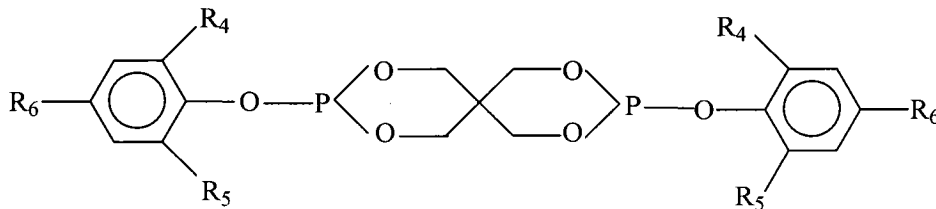
(5) 至少含有一种化合物 E 来自受阻酚类抗氧化剂和 / 或磷酸酯类抗氧化剂,抗氧化剂的添加量相对于聚酯的重量为 0.01 ~ 0.5wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种耐水解聚酯,其特征是:所述受阻酚类抗氧化剂的结构如下所示:



其中, R_1 、 R_2 为氢元素或烷基; R_3 为氢元素、烷基、硫代物、磷酸酯、酯基或苄基。

3. 根据权利要求 1 所述的一种耐水解聚酯,其特征是:所述磷酸酯类抗氧化剂的结构如下所示:



R_4 、 R_5 、 R_6 为氢元素或烷基。

4. 根据权利要求项 1 所述的一种耐水解聚酯,其特征是:所述聚酯的末端羧基含量 $\text{COOH} \leq 15\text{eq/t}$,特性粘度为 0.500 ~ 0.750,耐水解指标 % BB ≤ 0.4 。

5. 一种权利要求项 1 所述的耐水解聚酯的生产方法,包括酯交换反应、缩聚反应,其特征是:

(1) 由芳香族二元羧酸酯与脂肪族二元醇进行酯交换反应得到小分子聚合物,在酯交换反应中加入无机铈化合物、有机酸钙化合物作为催化剂,在酯交换反应结束时添加有机酸锂化合物、有机磷化合物作为缩聚反应中的催化剂;

(2) 缩聚反应前加入受阻酚类抗氧化剂、磷酸酯类抗氧化剂或者主要含有受阻酚类抗氧化剂或磷酸酯类抗氧化剂的复合抗氧化剂;

(3) 将所得小分子聚合物进行缩聚反应得到耐水解聚酯。

一种耐水解聚酯及其生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种耐水解聚酯及其生产方法。

背景技术

[0002] 聚酯本身具有优良的特性,特别是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚对苯二甲酸丙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯,由于其机械、物理、化学性能优异,如机械强度高、耐热、耐化学试剂、透明性好特点,在各种领域被广泛用作纤维、薄膜、树脂和其他模塑产品。然而,大部分的聚酯在高温潮湿的环境下的耐水解性不佳。在此种条件下,聚酯极易受其残存末端羧基催化而水解,造成物理性能的劣化。

[0003] 由于聚酯末端基对湿气敏感的特性大幅度地限制了聚酯在产业上的应用,因此,为了扩展其应用领域,实有必要针对上述问题寻求在性能上得以改善的聚酯。

[0004] 在干热情况下,聚酯的耐水解性极佳,它比同样温度下的氧化降解要稳定 5000 倍,比同样温度下的热降解稳定 1000 倍,但在湿热下却极易发生水解断裂。在 100℃ 以上,相对湿度为 100% 的条件下,聚酯的水解速度比相同温度下的热降解快 10^4 倍,比在空气中的氧化降解快 500 倍。这是因为聚酯主链含有酯键,末端基是羧基和羟基,聚酯耐水解性能较差,特别是因为聚酯水解为自加速反应,酸含量增加会加速水解,则末端羧基的含量越高,聚酯的耐水解性越差。水解使的聚酯材料的力学及其他性能迅速严重恶化,这就极大地限制了它在很多领域中的应用。

[0005] 国外对聚酯的水解稳定性作了不少的研究,早在 1959 年, Daniels 就提出通过减少聚酯端羧基含量的方法来改善聚酯的水解稳定性,之后,有人提出用交联,表面涂层的方法,但较多的还是通过添加助剂的方法来达到的。

[0006] 目前大多以加入含有功能官能团的封端剂来改进聚酯的耐水解性。已知专利 CN 1312327A 报道含有环氧和氨基基团高分子封端剂来改善聚酯的耐水解性,但封端剂的制备过程复杂。还有重要的一点就是如环氧基团化合物,共混反应活性不高,添加量很多,会导致成本增加。再者 Bhatt 在公开的国际申请 W083/1253 中揭示了通过加入将某些预掺混到另一热塑性材料中的聚酯稳定剂可以提高聚酯单丝的水解稳定性。推荐的稳定剂为碳化二亚胺。此外,混入稳定剂的热塑性材料可能对聚酯制品的其它性能产生不利的影

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种耐水解聚酯及其生产方法。

[0008] 本发明的技术解决方案是:

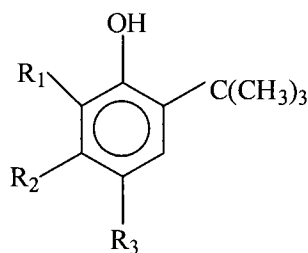
[0009] 一种耐水解聚酯,(1) 至少含有一种化合物 A 来自无机铈化合物,聚酯中铈元素含量相对于聚酯的重量为 30 ~ 500ppm;(2) 至少含有一种化合物 B 来自有机酸钙化合物,聚酯中钙元素含量相对于聚酯的重量为 10 ~ 500ppm;(3) 至少含有一种化合物 C 来自有机酸锂化合物,聚酯中锂元素含量相对于聚酯的重量为 10 ~ 200ppm;(4) 至少含有一种化合物 D 来自稳定剂有机磷化合物,聚酯中有机磷元素含量相对于聚酯的重量为 10 ~ 1000ppm;

(5) 至少含有一种化合物E来自受阻酚类抗氧化剂和/或磷酸酯类抗氧化剂,抗氧化剂的添加量相对于聚酯的重量为0.01~0.5wt%。

[0010] 适于本发明的聚酯有:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)、聚萘酸乙二醇酯(PEN)、PET的共聚物、PBT的共聚物、PTT的共聚物、PEN的共聚物等。其中又以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为佳。

[0011] 本发明中所用到的抗氧化剂为酚类抗氧化剂或磷酸酯类中的至少一种。酚类抗氧化剂优选具有以下结构的:

[0012]

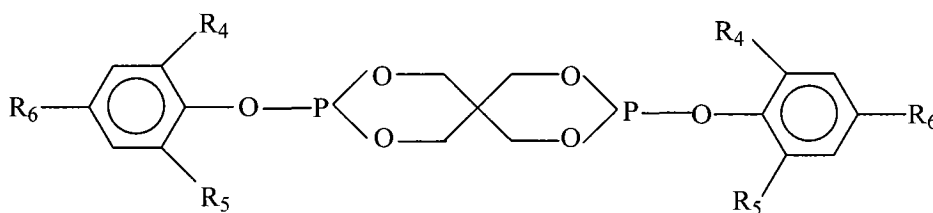


[0013] 结构式中, R_1 、 R_2 为氢元素或烷基; R_3 为氢元素、烷基、硫代物、磷酸酯、酯基或苄基。

[0014] 当 R_1 、 R_2 和 R_3 是烷基时,烷基的碳元素优选为 $C_1 \sim C_5$,更优选为 $C_3 \sim C_4$ 。

[0015] 磷酸酯类抗氧化剂优选具有以下结构的:

[0016]



[0017] R_4 、 R_5 、 R_6 为氢元素或烷基。

[0018] 当 R_4 、 R_5 和 R_6 是烷基时,烷基的碳元素优选为 $C_1 \sim C_5$,更优选为 $C_3 \sim C_4$ 。

[0019] 本发明使用所述的抗氧化剂,得到的聚酯具有良好的耐水解性能。

[0020] 本发明所得耐水解聚酯的末端羧基含量 $\text{COOH} \leq 15\text{eq/t}$,特性粘度为 0.500~0.750,耐水解指标 %BB ≤ 0.4 。

[0021] 本发明的耐水解聚酯,可以由如下方法制得,包括酯交换反应、缩聚反应,具体是:

[0022] (1) 由芳香族二元羧酸酯与脂肪族二元醇进行酯交换反应得到小分子聚合物,在酯交换反应中加入无机铈化合物、有机酸钙化合物作为催化剂,在酯交换反应结束时添加有机酸锂化合物、有机磷化合物作为缩聚反应中的催化剂;

[0023] (2) 缩聚反应前加入受阻酚类抗氧化剂、磷酸酯类抗氧化剂或者主要含有受阻酚类抗氧化剂或磷酸酯类抗氧化剂的复合抗氧化剂;

[0024] (3) 将所得小分子聚合物进行缩聚反应得到耐水解聚酯。

[0025] 可用于本发明的无机铈化合物并不特别限定,且优选的化合物包括三氧化二铈,五氧化二铈等,其中优选使用三氧化二铈。本发明使用的铈化合物活性适中,且成本相对较低。

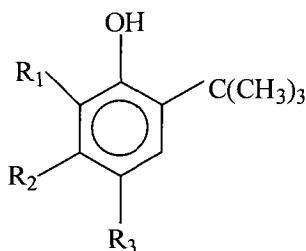
[0026] 有机酸钙化合物是草酸钙、醋酸钙、硬脂酸钙等；本发明优选的钙化合物为醋酸钙。本发明使用的有机酸钙得到的聚合物异物较少。

[0027] 有机酸锂化合物是醋酸锂、丁基锂、苯基锂等，本发明优选的锂化合物为醋酸锂。本发明使用的有机酸锂得到的聚合物的二甘醇含量较小。

[0028] 本发明中所用到的稳定剂有机磷化合物，可以是三价或五价磷的有机化合物，可以简单列举的有磷酸三甲酯、磷酸三苯酯，可以是市售的磷系的三价和五价的抗氧化剂，如市售 PEP36、AP1500、AX-71。在此不进行更具体的列举。本发明中优选的磷酸三甲酯。本发明中使用的稳定剂，得到聚合物的羧基值较小。

[0029] 本发明中所用到的抗氧化剂为酚类抗氧化剂或磷酸酯类中的至少一种。酚类抗氧化剂优选具有以下结构的：

[0030]

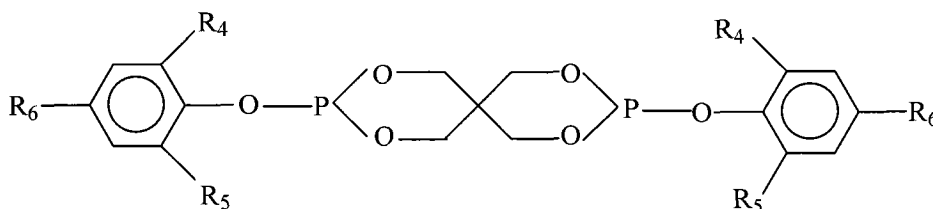


[0031] 结构式中， R_1 、 R_2 为氢元素或烷基； R_3 为氢元素、烷基、硫代物、磷酸酯、酯基或苄基。

[0032] 当 R_1 、 R_2 和 R_3 是烷基时，烷基的碳元素优选为 $C_1 \sim C_5$ ，更优选为 $C_3 \sim C_4$ 。

[0033] 磷酸酯类抗氧化剂优选具有以下结构的：

[0034]



[0035] R_4 、 R_5 、 R_6 为氢元素或烷基。

[0036] 当 R_4 、 R_5 和 R_6 是烷基时，烷基的碳元素优选为 $C_1 \sim C_5$ ，更优选为 $C_3 \sim C_4$ 。

[0037] 本发明所选用酯交换法合成的聚酯，并且在聚酯合成过程中添加聚酯用抗氧化剂来提高聚酯的耐水解性，得到低末端羧基含量的聚酯，制得的聚酯可制成各种形式的成品如单丝、纤维、薄膜等，以供各领域应用。

[0038] 本发明的优点比较明显，所得的聚酯耐水解性优良，其末端羧基含量不超过 15eq/t，聚酯切片经过水解处理后的 BB% 不超过 0.4，并且聚酯切片中异物含量低下。

[0039] 下面说明本发明各项指标的测定方法及评价方法。

[0040] (1) 特性粘度 (IV) (dL/g)

[0041] 将 1.6 克的聚酯溶于 20ml 的邻氯苯酚溶液中，在 25℃ 下测定其特性粘度 (IV)。

[0042] (2) 羧基含量 (COOH)

[0043] 采用光学滴定法测定。将聚酯溶于邻-甲酚和氯仿的混合液（重量比 70 : 30）中，加入溴百里酚蓝指示剂，然后用 0.05N 的氢氧化钾的乙醇溶液中进行滴定。

[0044] (3) 耐水解性指标 % BB

[0045] 取一定量聚酯粒料置于密封的耐水解处理体系, 在 155°C、100%湿度的饱和水蒸气条件下处理 4h, 然后处理后的样品干燥后测定其特性粘度, 比较处理前后聚酯切片粘度的变化, 反应在聚酯切片的 % BB 的变化。

[0046] $\% \text{BB} = 0.27 \times ([\text{IV}_1]^{-4/3} - [\text{IV}_0]^{-4/3})$

[0047] 方程中, IV_0 代表水解处理前聚酯的特性黏度, IV_1 代表水解处理后聚酯的特性黏度。

具体实施方式

[0048] 为了进一步说明本发明以上的优点, 下面将从列举的实施例和对比实施例进行详细的说明。然而, 本发明并不只限于下述的实施例。

[0049] 实施例 1:

[0050] 一种耐水解聚酯, 是采用酯交换法合成的聚酯。在酯交换过程中加入无机铈化合物、有机酸钙化合物作为催化剂, 在酯交换反应结束时添加有机酸锂化合物, 有机磷化合物作为缩聚反应中的催化剂;

[0051] 将所得小分子聚合物进行缩聚反应和固相聚合; 聚酯用抗氧剂在缩聚反应前添加。

[0052] 聚酯是由对苯二甲酸二甲酯与乙二醇进行酯交换所得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0053] 使用的铈化合物是三氧化二铈, 钙化合物是醋酸钙, 锂化合物是醋酸锂, 稳定剂磷化合物是磷酸三甲酯。

[0054] 对苯二甲酸二甲酯 (DMT): 等级是高纯度, 伊朗;

[0055] 乙二醇: BASF 公司;

[0056] 三氧化二铈, 五氧化二铈化合物: AR, 上海试四赫维化工公司;

[0057] 醋酸钙, 草酸钙化合物: AR, 上海文昊生化科技有限公司;

[0058] 醋酸锂, 苯基锂化合物: AR, 上海恒信化学试剂;

[0059] 磷酸三甲酯, 磷酸三苯酯: AR, 上海润捷化学试剂有限公司

[0060] 受阻酚抗氧剂: 四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯(以下简称 Ir1010), AR, 宁波金海雅宝公司

[0061] 受阻酚抗氧剂: 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯(以下简称 Ir1330) AR, 宁波金海雅宝公司

[0062] 受阻酚抗氧剂: 4,4'-硫代双(6-特丁基间甲酚)(以下简称 Ir300)

[0063] AR, 宁波金海雅宝公司

[0064] 受阻酚抗氧剂: 2,6-二叔丁基对甲基苯酚(以下简称 Ir264)

[0065] AR, 宁波金海雅宝公司

[0066] 亚磷酸酯抗氧剂: 双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷酸酯(以下简称 PEP36) AR, 宁波金海雅宝公司

[0067] 亚磷酸酯抗氧剂: 双(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(以下简称 AT626) AR, 宁波金海雅宝公司

- [0068] 复合抗氧剂:Ir1010 与 AT626 的组合物,两者的质量比为 1 : 1。
- [0069] (下简称 PW9225)AR,宁波金海雅宝公司
- [0070] 抗氧剂:磷酸(PA)AR,上海谦仕化工有限公司
- [0071] 具体反应过程如下:
- [0072] 在 140°C 的温度下,使 500 份(重量)对苯二甲酸二甲酯于 320 份(重量)乙二醇进行酯交换化反应(EI 反应),将其置于配有精馏塔的聚合烧瓶中,并添加作为酯交换中催化剂的三氧化二锑 300ppm(锑元素的含量为 250ppm)、醋酸钙 900ppm(钙元素的含量为 205ppm)(其中添加量均为相对于聚酯重量的添加量)进行混合,在常压下进行反应,当所述反应完成时,烧瓶内温度为 235°C,甲醇馏分馏出后,添加醋酸锂 1180ppm(锂元素的含量为 80ppm),磷酸三甲酯 680ppm(磷元素的含量为 150ppm)(其中添加量均为相对于聚酯重量的添加量)后,得到小分子的聚合物。
- [0073] 将所得小分子的聚合物与受阻酚 0.03wt% 抗氧剂 Ir1010(其中添加量均为相对于聚酯重量的添加量)进行混和,在大气压下经一小时减压至 300Pa 左右,温度经一个半小时升温至 290°C,当所述反应完成时,烧瓶内的温度为 290°C,最终压力为 200Pa 左右,所得聚酯的粘度为 0.655。
- [0074] 聚酯水解处理前的 COOH 含量 14.5eq/t,经过水解处理后测定其 BB% 为 0.38。
- [0075] 实施例 2:
- [0076] 受阻酚抗氧剂的添加量相对于聚酯重量为:
- [0077] 受阻酚抗氧剂 Ir1330 :0.03wt% ;
- [0078] 三氧化二锑中锑金属含量 :300ppm ;
- [0079] 草酸钙中钙金属含量 :200ppm ;
- [0080] 醋酸锂中锂金属含量 :90ppm ;
- [0081] 磷酸三甲酯中磷元素含量 :186ppm。
- [0082] 其余同实施例 1,聚酯水解处理前的 COOH 含量 10.3eq/t,经过水解处理后测定其 BB% 为 0.29。
- [0083] 实施例 3:
- [0084] 受阻酚抗氧剂的添加量相对于聚酯重量为:
- [0085] 受阻酚抗氧剂 Ir264 :0.03wt% ;
- [0086] 五氧化二锑中锑金属含量 :350ppm ;
- [0087] 醋酸钙中钙金属含量 :180ppm ;
- [0088] 醋酸锂中锂金属含量 :100ppm ;
- [0089] 磷酸三甲酯中磷元素含量 :200ppm。
- [0090] 其余同实施例 1,聚酯水解处理前的 COOH 含量 11.2eq/t,经过水解处理后测定其 BB% 为 0.31。
- [0091] 实施例 4:
- [0092] 受阻酚抗氧剂的添加量相对于聚酯重量为:
- [0093] 受阻酚抗氧剂 Ir300 :0.03wt% ;
- [0094] 三氧化二锑中锑金属含量 :300ppm ;
- [0095] 醋酸钙中钙金属含量 :200ppm ;

- [0096] 苯基锂中锂金属含量 :110ppm ;
- [0097] 磷酸三甲酯中磷元素含量 :150ppm。
- [0098] 其余同实施例 1。聚酯水解处理前的 COOH 含量 10.8eq/t, 经过水解处理后测定其 BB% 为 0.30。
- [0099] 实施例 5 :
- [0100] 亚磷酸酯抗氧剂的添加量相对于聚酯重量为 :
- [0101] 受阻酚抗氧剂 AT626 :0.06wt% ;
- [0102] 三氧化二锑中锑金属含量 :300ppm ;
- [0103] 醋酸钙中钙金属含量 :205ppm ;
- [0104] 醋酸锂中锂金属含量 :122ppm ;
- [0105] 磷酸三苯酯中磷元素含量 :250ppm。
- [0106] 其余同实施例 1。聚酯水解处理前的 COOH 含量 14.4eq/t, 经过水解处理后测定其 BB% 为 0.37。
- [0107] 实施例 6 :
- [0108] 亚磷酸酯抗氧剂的添加量相对于聚酯重量为 :
- [0109] 受阻酚抗氧剂 PEP36 :0.04wt% ;
- [0110] 三氧化二锑中锑金属含量 :300ppm ;
- [0111] 醋酸钙中钙金属含量 :300ppm ;
- [0112] 醋酸锂中锂金属含量 :130ppm ;
- [0113] 磷酸三甲酯中磷元素含量 :350ppm。
- [0114] 其余同实施例 1。聚酯水解处理前的 COOH 含量 13.2eq/t, 经过水解处理后测定其 BB% 为 0.35。
- [0115] 实施例 7 :
- [0116] 复合亚磷酸酯抗氧剂的添加量相对于聚酯重量为 :
- [0117] 受阻酚抗氧剂 PW9225 :0.1wt% ;
- [0118] 三氧化二锑中锑金属含量 :300ppm ;
- [0119] 醋酸钙中钙金属含量 :205ppm ;
- [0120] 醋酸锂中锂金属含量 :122ppm ;
- [0121] 磷酸三甲酯中磷元素含量 :250ppm。
- [0122] 其余同实施例 1。聚酯水解处理前的 COOH 含量 11.0eq/t, 经过水解处理后测定其 BB% 为 0.27。
- [0123] 比较例 1 :
- [0124] 不添加任何稳定剂和抗氧剂, 其余同实施例 7。聚酯水解处理前的 COOH 含量 25.9eq/t, 经过水解处理后测定其 BB% 为 0.648。
- [0125] 比较例 2 :
- [0126] 不添加稳定剂, 抗氧剂为磷酸 (PA), 其添加量为 :0.05wt%, 其余同实施例 7。聚酯水解处理前的 COOH 含量 24.2eq/t, 经过水解处理后测定其 BB% 为 0.642。
- [0127] 各实施例和比较例中制备的聚酯的物理性能列于表 1 中。
- [0128] 本发明实施例和对比实施例中可以看出, 在聚酯反应前添加受阻酚类抗氧剂或磷

酸酯抗氧化剂,或者两者混合的抗氧化剂,可以得到耐水解性优良的聚酯,聚酯末端羧基含量低下,%BB值低下。本专利中所涉及的受阻酚类抗氧化剂由于其特殊的结构,可以更好的发挥捕捉自由基的作用,使其不再参与氧化循环。本专利中所涉及的磷酸酯类抗氧化剂具有特殊的结构,可以比较容易的分解氢过氧化物,使其成为无害的产物。此外,本专利中将使用复配的抗氧化剂,该抗氧化剂是由受阻酚类抗氧化剂和磷酸酯类抗氧化剂组成,组合后的抗氧化剂既具有捕捉自由基的作用,又具有分解氢过氧化物的效果。

[0129] 虽然出于示例性目的的公开了本发明的优选实施方案,但本领域普通技术人员可以理解在不脱离权利要求的本发明的范围和精神内,可以得到的各种改性、加入和替代。

[0130] 表 1

[0131]

项目	试验配方						聚酯物性		
	铈元素含量 ppm	钙元素含量 ppm	锂含量 ppm	有机磷含量 ppm	抗氧化剂	抗氧化剂添加量 wt%	IV	水解前 COOH 含量 eq/t	%BB
实施例 1	250	205	80	150	Ir1010	0.02	0.648	14.5	0.38
实施例 2	300	200	90	186	Ir1330	0.03	0.655	10.3	0.29
实施例 3	350	180	100	200	Ir264	0.03	0.652	11.2	0.31
实施例 4	300	250	110	250	Ir300	0.03	0.647	10.8	0.30
实施例 5	300	205	122	250	AT626	0.06	0.651	14.4	0.37
实施例 6	300	300	130	350	PEP36	0.04	0.641	13.2	0.35
实施例 7	300	205	122	250	PW922 5	0.1	0.640	11.0	0.27
比较例 1	300	205	122	/	/	0	0.648	25.9	0.55
比较例 2	300	205	122	/	PA	0.05	0.642	24.2	0.51