



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104774321 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 15

(21) 申请号 201510205782. 7

(22) 申请日 2015. 04. 24

(71) 申请人 广东顺德顺炎新材料有限公司

地址 528325 广东省佛山市顺德区杏坛镇麦
村七溜工业区 5 路 2 号

(72) 发明人 阳瑞 姚大爱 张钊鹏 林远开
符宏孟 郑崇深

(74) 专利代理机构 广州圣理华知识产权代理有
限公司 44302

代理人 顿海舟 陈业胜

(51) Int. Cl.

C08G 63/183(2006. 01)

C08G 63/78(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯及其制备方法,属于高分子化合物及其制备技术领域。其原料按重量百分比计包含如下组分:生物基乙二醇 25-35;精对苯二甲酸 65-75;热稳定剂 0.1-0.5;催化剂 0.1-0.5;抗氧剂 0.1-0.5。本发明制备的生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯与石油基乙二醇制备的聚对苯二甲酸乙二醇酯材料性能相当,具有重要的经济前景和可持续发展的前景。同时本发明开辟了一条新的聚对苯二甲酸乙二醇酯的合成路线。该合成路线更加环保、成本更低。

1. 一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯, 其特征在于, 其原料按重量百分比计包含以下组分:

生物基乙二醇	25-35
精对苯二甲酸	65-75
热稳定剂	0.1-0.5
催化剂	0.1-0.5
抗氧化剂	0.1-0.5。

2. 根据权利要求 1 所述的一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯, 其特征在于, 其原料按重量百分比计包含以下组分:

生物基乙二醇	31
精对苯二甲酸	68
热稳定剂	0.3
催化剂	0.4
抗氧化剂	0.3。

3. 根据权利要求 2 所述的一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯, 其特征在于, 所述生物基乙二醇与精对苯二甲酸的质量百分比为 31:68。

4. 根据权利要求 2 所述的一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯, 其特征在于, 所述催化剂为纳米二氧化硅、二氧化钛、乙二醇锑、三氧化二锑中的一种或几种。

5. 根据权利要求 2 所述的一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯, 其特征在于, 所述热稳定剂为亚磷酸三苯酯、磷酸三苯酯中一种或两种。

6. 根据权利要求 2 所述的一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯, 其特征在于, 所述抗氧化剂为酚类抗氧化剂 1010 和磷酸酯类抗氧化剂 168。

7. 根据权利要求 6 所述的一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯, 其特征在于, 所述酚类抗氧化剂 1010 和磷酸酯类抗氧化剂 168 的重量比为 1:2。

8. 权利要求 2 所述的一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 将精对苯二甲酸和生物基乙二醇混合, 加入到聚合釜, 然后加入催化剂、稳定剂、抗氧化剂进行酯化反应;

(2) 酯化反应结束后抽真空进行缩聚反应, 缩聚反应结束后即制得生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯。

9. 根据权利要求 8 所述的一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 (1) 中酯化反应的酯化温度为 240-250℃, 压力为 0-0.3MPa, 酯化时间为 3-4h。

10. 根据权利要求 8 所述的一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 (2) 中缩聚反应的温度为 270-280℃, 缩聚时间为 5-6h。

一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子化合物及其制备技术领域,尤其是涉及一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为线性饱和热塑性聚酯,是热塑性聚酯中最主要的品种,俗称涤纶树脂。它是对苯二甲酸与乙二醇的缩聚物,与PBT一起统称为热塑性聚酯,或饱和聚酯。PET分子结构规整,分子间作用力较强,分子链具有柔顺性,易结晶,具有较高的结晶度和取向度。

[0003] 近年来,因为PET具有机械强度、刚度、硬度高、滑动性能和耐磨强度好,电气绝缘性好,非常好的耐蠕变性能、低而稳定的磨擦系数、优异的耐磨性等优异的特性。广泛用于纺织、造纸、食品机械、运输、码头、医疗、煤矿、化工等行业。轴承、向导食品加工机器头,活塞,螺丝钉卷等食品的治具,零部件,精密机器的轴承,电绝缘材料等,在国民经济、国防工业以及高新技术产业中有着广泛的应用。

[0004] 随着我国环境友好型社会的逐步建设,石油资源的开采逐年减少。目前,全世界聚酯生产工业的原料都是从石油产品中提取而来,而聚酯行业在整个化纤行业中占70%以上的产量,有限的石油资源严重制约了聚酯行业的发展。生物基聚酯主要采用玉米秸秆等可再生农业废弃物制造,资源丰富。开发出能够代替石油资源产品的生物基聚酯,摆脱聚酯对石油资源的依赖,是开发环境友好型聚酯行业的一个重要方向。生物基乙二醇(BioEG)的制备是通过玉米秸秆等发酵制备多糖,进一步制得多元醇,由多元醇催化裂解得到。同石油基乙二醇不同,生物基乙二醇质量分数最高仅为98%左右,低于常规聚酯聚合所需乙二醇的纯度99.5%。但是,不同纯度的生物基乙二醇中的其他组分,是包括丙二醇、丁二醇、戊二醇等在内的二元醇,所以,生物基乙二醇被称为多组分二元醇。这表明:理论上以生物基乙二醇为主要成分的多组分二元醇,可与PTA共聚。发展生物质可再生资源的利用,用于合成化工原料逐渐成为趋势,通过可再生的生物质资源生产聚酯,对于节约石油资源、减少二氧化碳排放具有非常重要的意义。这也为合成聚对苯二甲酸乙二醇酯提供了一个新的途径,其合成的原材料来源更丰富、成本越低。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的缺点,提供了一条新的聚对苯二甲酸乙二醇酯的合成路线,即提供了一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯及其制备方法。本发明制备的生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯环保、成本更低,是一条可持续发展的合成路线,利用由玉米芯、玉米秸秆等生物质通过发酵等工艺合成制备的生物基乙二醇(BioEG)与精聚对苯二甲酸(PTA)通过缩聚反应进行聚合,以制备一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)材料,达到性能与常用的石油基乙二醇制备的PET性能相当。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用了下述技术方案:

[0007] 一种生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯,其原料按重量百分比计包含以下组分:

[0008]

生物基乙二醇	25-35
精对苯二甲酸	65-75
热稳定剂	0.1-0.5
催化剂	0.1-0.5
抗氧化剂	0.1-0.5。

[0009] 优选的,其原料按重量百分比计包含以下组分:

[0010]

生物基乙二醇	31
精对苯二甲酸	68
热稳定剂	0.3
催化剂	0.4
抗氧化剂	0.3。

[0011] 优选的,所述生物基乙二醇与精对苯二甲酸的质量百分比为 31:68。

[0012] 优选的,所述催化剂为纳米二氧化硅、二氧化钛、乙二醇锑、三氧化二锑中的一种或几种。

[0013] 优选的,所述热稳定剂为亚磷酸三苯酯、磷酸三苯酯中一种或两种。

[0014] 优选的,所述抗氧化剂为酚类抗氧化剂 1010 和磷酸酯类抗氧化剂 168。

[0015] 优选的,所述酚类抗氧化剂 1010 和磷酸酯类抗氧化剂 168 的重量比为 1:2。

[0016] 本发明还提供了所述生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯的制备方法,包括以下步骤:

[0017] (1) 将精对苯二甲酸和生物基乙二醇混合,加入到反应釜,然后加入催化剂、稳定剂、抗氧化剂进行酯化反应;

[0018] (2) 酯化反应结束后抽真空进行缩聚反应,缩聚反应结束后即制得生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0019] 优选的,所述步骤 (1) 中酯化反应的酯化温度为 240-250℃,压力为 0-0.3MPa,酯化时间为 3-4h。

[0020] 优选的,所述步骤 (2) 中缩聚反应的温度为 270-280℃,缩聚时间为 5-6h。

[0021] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0022] 1、能替代石油基乙二醇制备的聚对苯二甲酸乙二醇酯材料,性能相当,具有重要的经济前景和可持续发展的前景。利用由玉米芯、玉米秸秆等生物质通过发酵等工艺合成制备的生物基乙二醇 (BioEG) 与精聚对苯二甲酸 (PTA) 通过缩聚反应进行聚合,制备得到生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 材料,达到性能与常用的石油基乙二醇制备的 PET 性能相当。

[0023] 2、开辟了一条新的聚对苯二甲酸乙二醇酯的合成路线。该合成路线更加环保、成本更低,是一条可持续发展的合成路线。

具体实施方式

[0024] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明,但本发明要求保护的范围并不局限于实施例表达的范围。

[0025] 实施例 1

[0026] 制备生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯,包括如下步骤:

[0027] (1) 按表 1 的配方 1 进行备料;

[0028] (2) 先将 PTA 和 BioEG 混合均匀后加入聚合釜,加入 TiO_2 、 SiO_2 和 Sb_2O_3 作为催化剂;加入亚磷酸三苯酯作为稳定剂,加入抗氧化剂 1010 和抗氧化剂 168 作为抗氧剂进行酯化反应,其中抗氧化剂 1010 和抗氧化剂的重量比为 1:2。在温度为 240°C ,压力为 0.3MPa,酯化时间为 4h 的条件下进行酯化反应。酯化完成抽真空缩聚,在温度 270°C 进行缩聚反应,反应时间为 5.5h;缩聚完成后即可得到生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。

[0029] 制备石油基聚对苯二甲酸乙二醇酯,包括如下步骤:

[0030] (1) 按表 1 的配方 2 进行备料;

[0031] (2) 反应步骤和参数同制备生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯,最后制得石油基聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0032] 表 1 制备聚对苯二甲酸乙二醇酯配方

[0033]

组分		配方 1	配方 2
		质量百分比 (wt%)	质量百分比 (wt%)
生物基乙二醇 (BioEG)		31	/
石油基乙二醇		/	31
精对苯二甲酸 (PTA)		68	68
催化剂	TiO_2	0.1	0.1
	SiO_2	0.2	0.2
	Sb_2O_3	0.1	0.1
热稳定剂	亚磷酸三苯酯	0.3	0.3
抗氧剂	(重量比) 抗氧化剂 1010: 抗氧化剂 168=1:2	0.3	0.3

[0034] 实施例 2

[0035] 将实施例 1 配方 1 制备的生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯,和配方 2 制备的石油基聚对苯二甲酸乙二醇酯进行如表 2 所示的测试,测试结果也如表 2 所示:

[0036] 表 2 聚对苯二甲酸乙二醇酯的测试结果

[0037]

测试项目	测试标准	配方 1	配方 2
拉伸强度 MPa	GB 1040	55	60
断裂伸长率%	GB 1040	25	20
弯曲强度 MPa	GB 9341	85	90
弯曲模量 MPa	GB 9341	2000	2300
悬臂梁缺口冲击强度 KJ/M2	GB 1843	5.5	5.2
热变形温度 °C	GB 1634	90	93
密度 g/cm3	GB 1033	1.33	1.33
特性粘度 dl · g ⁻¹	GB 14190	0.680	0.681
熔点 °C	GB 19466	245	260

[0038] 以上测试结果表明：本发明制备的生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯与同条件、同用量下制备的石油基聚对苯二甲酸乙二醇酯在拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度、弯曲模量、悬臂梁缺口冲击强度、热变形温度、密度、特性粘度、熔点这些性能上都相当，有些性能甚至优于石油基聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0039] 而本发明制备的生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯其成本更低且更加环保，其利用由玉米芯、玉米秸秆等生物质通过发酵等工艺合成制备的生物基乙二醇 (BioEG) 与精聚对苯二甲酸 (PTA) 通过缩聚反应进行聚合，制备得到生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 材料。

[0040] 因此，本发明提供的生物基聚对苯二甲酸乙二醇酯及其制备方法具有重要的经济前景，具体可持续发展的前景。

[0041] 根据上述说明书的揭示和教导，本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行变更和修改。因此，本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本发明的一些修改和变更也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。此外，尽管本说明书中使用了一些特定的术语，但这些术语只是为了方便说明，并不对本发明构成任何限制。