

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480032912.1

[51] Int. Cl.

C08G 63/80 (2006.01)

C08G 63/185 (2006.01)

[43] 公开日 2006年12月13日

[11] 公开号 CN 1878821A

[22] 申请日 2004.11.1

[21] 申请号 200480032912.1

[30] 优先权

[32] 2003.11.6 [33] GB [31] 0325952.0

[86] 国际申请 PCT/IB2004/003572 2004.11.1

[87] 国际公布 WO2005/044895 英 2005.5.19

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.8

[71] 申请人 因维斯塔技术有限公司

地址 瑞士苏黎世

[72] 发明人 M·W·加纳 J·B·昆宁哈姆

D·J·温特 S·D·詹金斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 郭广迅 李连涛

权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 7 页  
按照条约第 19 条的修改 2 页

[54] 发明名称

聚对苯二甲酸乙二醇酯的增强固态聚合方法

[57] 摘要

公开了一种增强聚对苯二甲酸乙二醇酯固态聚合的方法,其中包括至少一个悬挂化学侧基的二元酸和/或二甲基酯的至少一种单体单元与二元醇和二元酸或二甲基酯共聚。至少一个悬挂化学侧基可包括选自如下的基团:叔丁基、己基、戊基、丁基、丙基、乙基、甲基、亚硝酰基(NO<sub>2</sub>)和磺酰基(SO<sub>2</sub>)。

1. 一种增加聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的固态聚合速率的方法, 包括:

共聚至少一种二元醇与至少一种二元酸或二甲基酯和至少一种单体单元, 该单体单元选自包含至少一个悬挂侧基的二元酸和二甲基酯, 其中所述至少一个悬挂侧基选自叔丁基、己基、戊基、丁基、丙基、乙基、甲基、亚硝酰基( $\text{NO}_2$ )和磺酰基( $\text{SO}_2$ )。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述至少一个悬挂侧基选自叔丁基。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述至少一个悬挂侧基选自亚硝酰基( $\text{NO}_2$ )。

4. 权利要求 2 的方法, 其中所述至少一种单体单元包括数量为 PET 的总二元酸含量的约 0.1-约 8 mol% 的叔丁基间苯二甲酸。

5. 权利要求 3 的方法, 其中所述至少一种单体单元包括数量为 PET 的总二元酸含量的约 0.05-约 8 mol% 的 5-硝基间苯二甲酸。

6. 权利要求 3 的方法, 其中所述至少一种单体单元包括 5-硝基间苯二甲酸二甲酯。

7. 权利要求 1 的方法, 其中固态聚合在约 200-约 230°C 的温度下进行并且在下述平均速率下特性粘数增加, 所述平均速率比没有至少一种包括至少一个悬挂侧基的单体单元的 PET 的固态聚合的平均特性粘数速率大至少 5%。

8. 权利要求 7 的方法, 其中平均特性粘数速率增加至少约 0.03 dL/g 每小时。

9. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的固态聚合方法, 其中至少一种二元醇与至少一种二元酸或二甲基酯共聚, 随后进行获得聚合物原料的固态聚合, 其特征在于:

至少一种二元醇和至少一种二元酸或二甲基酯另外与包括至少一个悬挂侧基的至少一种二元酸或二甲基酯共聚, 所述悬挂侧基选自叔丁基、己基、戊基、丁基、丙基、乙基、甲基、亚硝酰基( $\text{NO}_2$ )和磺酰基( $\text{SO}_2$ )。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述至少一个悬挂侧基选自叔丁基。

11. 权利要求 9 的方法, 其中所述至少一个悬挂侧基选自亚硝酰基( $\text{NO}_2$ )。

12. 权利要求 10 的方法，其中所述至少一种单体单元包括数量为 PET 的总二元酸含量的约 0.1-约 8 mol% 的叔丁基间苯二甲酸。

13. 权利要求 11 的方法，其中所述至少一种单体单元包括数量为 PET 的总二元酸含量的约 0.05-约 8 mol% 的 5-硝基间苯二甲酸。

5 14. 权利要求 11 的方法，其中所述至少一种单体单元包括 5-硝基间苯二甲酸二甲酯。

15. 权利要求 9 的方法，其中固态聚合在约 200-约 230°C 的温度下进行并且在下述平均速率下特性粘数增加，所述平均速率比没有至少一种包括至少一个悬挂侧基的单体单元的 PET 的固态聚合的平均特性粘数速率大至少 5%。

10 16. 权利要求 15 的方法，其中平均特性粘数速率增加至少约 0.03 dL/g 每小时。

17. 由权利要求 1 的方法生产的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的聚合物。

15 18. 由权利要求 9 的方法生产的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的聚合物。

## 聚对苯二甲酸乙二醇酯的增强固态聚合方法

### 发明领域

5 本发明涉及通过共聚包括至少一个悬挂化学侧基的至少一种单体单元与其它前体材料增强聚对苯二甲酸乙二醇酯固态聚合的方法。

### 发明背景

10 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)广泛用于许多材料和产品,例如纤维、织物、模塑树脂和苏打瓶。这些用途通常要求相对高分子量的聚合物。在熔体或固态聚合中,已经通过提高预聚物或低聚物的分子量(即提高相对低分子量聚合物原料的分子量)在工业上制备出这种聚合物。预聚物或低聚物典型地通过共聚前体材料制备,该前体材料典型地是至少一种二元酸或二酯和至少一种二醇,例如对苯二甲酸和乙二醇的单体单元。

15 达到高粘度的熔体聚合典型地涉及昂贵的装置设备并要求相对高的温度,它们可加速聚合物降解反应。熔体聚合的典型温度是 250-310°C。相反,固态聚合典型地在相对低的温度下运行,典型地在 160-230°C 的温度下运行。此外,与典型地至多达 0.65 dL/g 的熔体聚合相比,固态聚合可导致产生相对高分子量的材料,典型地为 0.55  
20 dL/g-1.5 dL/g。然而,在工业生产中,固态聚合可能相对缓慢,典型地 0.015-0.025 dL/g 每小时。结果,需要提高固态聚合反应性以更有效地生产较高分子量的聚合物。

### 发明概述

25 在第一方面,本发明涉及增强 PET 共聚物固态聚合的方法。在此第一方面,至少一种二元醇和至少一种二元酸或二甲基酯与选自包含至少一个悬挂侧基的二元酸和二甲基酯的至少一种单体单元共聚。至少一个悬挂化学侧基可包括选自如下的基团:叔丁基、己基、戊基、丁基、丙基、乙基、甲基、亚硝酰基(NO<sub>2</sub>)和磺酰基(SO<sub>2</sub>)。在第二方面,本发明涉及由该方法生产的 PET 聚合物。

30 可用于本发明的具有叔丁基侧基的单体的例子是叔丁基间苯二甲酸。可用于本发明的具有亚硝酰基侧基的单体的例子包括 5-硝基间苯二甲酸和 5-硝基间苯二甲酸二甲酯。当叔丁基间苯二甲酸用于本发明

时，它存在的数量例如可以为 PET 的总二元酸含量的约 0.1-约 8 mol%，如 PET 的总二元酸含量的约 0.1-约 4 mol%。当 5-硝基间苯二甲酸用于本发明时，它存在的数量可以为 PET 的总二元酸含量的约 0.05-约 8 mol%，如 PET 的总二元酸含量的约 0.05-约 2 mol%。

5 本发明的方法可导致固态聚合期间每小时特性粘数的增加，即当固态聚合在约 200-约 230°C 下进行，该增加比没有至少一种具有至少一个悬挂侧基的单体单元的 PET 的固态聚合的平均特性粘数速率大至少 5%。在这种条件下，本发明的方法可例如导致 PET 的固态聚合，其中平均特性粘数速率增加是至少约 0.03 dL/g 每小时。

#### 10 附图简述

参考以下附图在如下详细描述中描述本发明：

图 1 是实施例 1 的配制剂的固态聚合反应速率的图；

图 2 是用于研究硝基对选择的聚合物的流变行为的影响的配制剂的固态聚合反应速率的图；

15 图 3 是实施例 2 的配制剂的固态聚合反应速率的图；

图 4 是使用 500 g 分批式实验室 SSP 装置(Batch Laboratory SSP Rig)的实施例 3 的配制剂的固态聚合反应速率的图；

图 5 是使用 40 kg 分批式实验室 SSP 装置的实施例 3 的配制剂的固态聚合反应速率的图；

20 图 6 是实施例 4 的配制剂的固态聚合反应速率的图；和

图 7 是实施例 5 的配制剂的固态聚合反应速率的图。

#### 发明详述

本发明涉及增强 PET 固态聚合(SSP)的方法。特别地，本发明涉及通过共聚包括至少一个悬挂化学侧基的至少一种单体与其它前体材料增强 PET 的 SSP 反应性。

PET 的 SSP 通常在超过 200°C 的反应温度下在惰性气体如氮气流中进行。对于常规 PET 树脂，此反应速率通常主要由反应温度和气体流率决定。然而，其它因素，诸如羧基/羟基端基平衡，催化剂残基和共聚物水平(包括二甘醇)也可影响 SSP 反应性。

30 在通过 SSP 生产更高分子量聚合物时，需要增强 SSP 反应性。通过增强这种反应性，对于相同的反应温度可改进 SSP 生产速率，或可以降低反应温度同时保持现有的产量。更低温度反应的优点是得到

具有改进加工特性如更低注塑温度、降低的降解产物水平和更低能量消耗的树脂。

根据本发明，PET 的固态聚合可以通过共聚包括至少一个悬挂化学侧基的至少一种单体与其它前体材料而增强。其它前体材料可包括选自例如如下的二元酸、二甲基酯和二元醇：对苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、萘、萘甲酸、1,4-二羧酸、2,6-二羧酸、癸二酸、癸烷 1,10-二羧酸、乙二醇、二甘醇、丙二醇、丁烷 1,4-二醇、聚四亚甲基二醇、聚乙二醇、聚丙二醇和 1,4 羟甲基环己烷。

包括至少一个悬挂化学侧基的单体可包括二元酸和二甲基酯。至少一个悬挂化学侧基可包括选自如下的基团：叔丁基、己基、戊基、丁基、丙基、乙基、甲基、亚硝酰基( $\text{NO}_2$ )和磺酰基( $\text{SO}_2$ )。包括叔丁基侧基的单体的例子是叔丁基间苯二甲酸。包括亚硝酰基侧基的单体的例子包括 5-硝基间苯二甲酸和 5-硝基间苯二甲酸二甲酯。

以下总结涉及本发明的制备 PET 的方法的例子。方法 1-3 描述了制备相对低分子量预聚物原料的方法。方法 4a、4b 和 5 描述了为生产更高分子量聚合物以方法 1-3 生产的原料的 SSP 方法。

#### 方法 1—制备对苯二甲酸(TA)基原料

将乙二醇(Dow Chemical Company)；对苯二甲酸(DuPont Polyester Europe SA)；和间苯二甲酸(BP Chemicals)、5-叔丁基间苯二甲酸(Sigma Aldrich, Inc.)或 5-硝基间苯二甲酸(Sigma Aldrich, Inc.) 在氮气下在加热的钢容器中聚合，该容器装配有搅拌器、冷凝器 and 高压/真空设施。在一分钟内将高压釜中的压力增加到 3 Barg，并也提高容器温度以加热批料直到 255°C。然后脱除水进行聚合。在除去 75% 理论数量的水之后，在十分钟内将容器中的压力降低到大气压。将磷酸和亚磷酸在乙二醇中的溶液加入容器。在 5 分钟之后，将三氧化二锑(Sigma Aldrich, Inc.)和乙酸钴四水合物(Sigma Aldrich, Inc.)在乙二醇中的浆料加入到高压釜中。然后在 30 分钟内将高压釜中的压力降低到小于 1 mBar。然后脱除乙二醇进行聚合。使用搅拌器动力消耗作为指示监测批料的熔体粘度。动力消耗与特性粘数(IV)的关系表用于估计对应于大约 0.65 dl/g 的 IV 的反应终点。然后将真空降低到大约 50 mBar，并随后铸塑聚合物、在水中骤冷和切割成屑片。

#### 方法 2—制备对苯二甲酸二甲酯(DMT)基原料

对苯二甲酸二甲酯(DuPont Polyester Europe SA)和乙二醇在加热的钢容器中聚合, 该容器装配有搅拌器、冷凝器 and 高压/真空设施。然后将获得的浆料在氮气下在环境压力下从 150°C 加热到 270°C。反应释放出甲醇, 将甲醇分离、冷凝并在接收系统中收集。当收集到 90% 理论体积的甲醇时, 将剩余者驱出并作为混合二醇/甲醇馏分收集。将磷酸(Sigma Aldrich, Inc.)和亚磷酸(Sigma Aldrich, Inc.)在乙二醇中的溶液加入容器。在 5 分钟之后, 将三氧化二锑和乙酸钴四水合物在乙二醇中的浆料加入到高压釜中。然后在 30 分钟内将高压釜中的压力降低到小于 1 mBar。然后脱除乙二醇进行单体的聚合。使用搅拌器动力消耗作为指示监测批料的熔体粘度。动力消耗与特性粘数(IV)的关系表用于估计对应于大约 0.65 dl/g 的 IV 的反应终点。然后将真空降低到大约 50 mBar, 并随后铸塑聚合物、在水中骤冷和切割成屑片。

### 方法 3—制备聚合物原料

适用于实施本发明的低分子量聚合物原料可以根据在以下任一美国专利: 5,510,454, 5,532,333, 5,830,982, 5,714,262, 5,633,018, 5,744,074, 5,730,913, 5,786,443, 5,670,606, 5,540,868, 5,811,496, 6,180,756, 6,409,491 和 6,451,966 中描述的方法制备。

例如, 美国专利 5,510,454 描述了低副总理 PET 晶体的制备, 该晶体可以用作由 SSP 制备较高分子量 PET 的原料。这些晶体的聚合度通常为约 5-约 35(聚合度表示聚合物中重复单元的平均数目, 它可以由凝胶渗透色谱测定), 平均结晶尺寸为约 9 nm 或更大, 且熔点为约 270°C 或更小。可以通过结晶 PET, 例如以足以冷却熔融的 PET 的速率在约 210°C-约 120°C 的温度范围中冷却, 或者通过以足以在约 120°C-约 210°C 的温度范围中加热玻璃性 PET 粒子的速率加热而生产这些晶体。

拟用作根据本发明的较高分子量聚酯聚合物原料的预聚物 and 低聚物也可以转化成粒子和结晶, 如在美国专利 5,540,868 中详细描述。在这种情况下, 使预聚物粒料在通常称为造锭机的粒料形成器中熔融, 并在可旋转的容器中通过多个出口计量加入聚合物熔体而形成熔融的聚合物液滴, 每个出口直径典型地为 0.5-5 mm。在固体移动表面上收集液滴。通过在以下定义的最小和最大温度之间与此固体表面接

触放置而结晶熔融的液滴，由此它们保持温度的快速变化和在最小和最大温度之间保持足够长的时间以使结晶发生。最小温度定义为  $T_{\min} = T_g + 10^\circ\text{C}$ ，其中  $T_g$  是低聚物的玻璃化转变温度。最大温度定义为  $T_{\max} = T_c + 0.5(T_m - T_c)$ ，其中  $T_m$  是低聚物的熔点而  $T_c$  是最大结晶速率的计算温度， $T_g + 0.5(T_m - T_g)$ 。

然后将结晶粒子引入到任何合适设计的固态聚合反应器中。

方法 4a—使用 500 g 分批式实验室 SSP 装置的常规 PET 的固相聚合

使例如由方法 1 生产的聚合物屑片在加热的带夹套的金属塔中固相聚合，可以使氮气和空气通过该塔。该塔能够包含完全流化的 500 g 聚合物批料而没有损失(以下此 SSP 设备应当称为 500 g 分批式实验室 SSP 装置)。标准聚合方法包括在  $160^\circ\text{C}$  的温度下以  $6 \text{ M}^3/\text{Hr}$  每 kg 聚合物的空气流量在流化的同时结晶树脂。在 10 分钟之后，将温度升高到  $208^\circ\text{C}$  并将气体从空气切换到氮气，采用降低流量的  $1.5 \text{ M}^3/\text{Hr}$  每 kg 聚合物(参见表 1)。

表 1: 选择用于方法 4a 的加工参数

初始装料温度	$160^\circ\text{C}$
停留时间	10 mins
温度	$208^\circ\text{C}$
升温时间	30 mins
批料大小	500 g

方法 4b—使用 40 kg 分批式实验室 SSP 装置的常规 PET 的固相聚合

使例如由方法 1 生产的聚合物屑片在加热的带夹套的金属容器中固相聚合，可以使氮气和空气通过该容器。塔能够包含流化的 40 kg 聚合物批料而没有损失(以下此 SSP 设备应当称为 40 kg 分批式实验室 SSP 装置)。将聚合物原料在  $40^\circ\text{C}$  的温度下加入到反应器中并随后在 30 分钟内升高到  $85^\circ\text{C}$ 。将材料在  $85^\circ\text{C}$  下保持两分钟，然后在 100 分钟内将温度升高到  $115^\circ\text{C}$ 。结晶的最终阶段包括在 60 分钟内将温度升高到  $210^\circ\text{C}$  并随后在取样和测量特性粘数(IV)之前保持两小时。反应在  $210^\circ\text{C}$  下采用  $1.5 \text{ M}^3/\text{Hr}$  每 kg 聚合物的预热氮气流量(参见表 2)。

表 2: 选择用于方法 4b 的加工参数

初始装料温度	40°C
阶段 1 温度	85°C
阶段 1 升温时间	30 mins
阶段 1 停留时间	2 mins
阶段 2 温度	115°C
阶段 2 升温时间	100 mins
阶段 2 停留时间	2 mins
阶段 3 温度	210°C
阶段 3 升温时间	60 mins
阶段 3 停留时间	120 mins
批料大小	40 kg

方法 5—使用 500 g 实验室 SSP 装置的低分子量 PET 的固相聚合

- 通过进一步结晶树脂并同时在 190°C 的温度下以 6 M<sup>3</sup>/Hr 每 kg 聚合物的氮气流量进行流化而固相聚合根据方法 3 制备的聚合物屑片。在 5 分钟之后,将温度升高到 230°C 并将氮气流量降低到 1.5 M<sup>3</sup>/Hr 每 kg 聚合物(参见表 3)。

表 3: 选择用于方法 5 的加工参数

初始装料温度	190°C
停留时间	5 mins
温度	230°C
升温时间	30 mins
批料大小	500 g

- 10 各种分析方法中的一种或多种可用于测定根据本发明制备的 PET 聚合物的 SSP 反应性。例如,在一种方法中,在惰性气体如氮气通过的容器中加热感兴趣的聚合物。在此工艺期间,相对于时间测量聚合物的熔体粘度,并将结果在图上作图。此图的斜率可用于计算每单位时间熔体粘度的增加,它可与参考树脂相比用作 SSP 反应性的指导。
- 15 对于其中相信分子相互作用干扰熔体流变的材料,可用溶液粘度测定

下面的 SSP 反应性。

以下包括用于实施例的分析方法：

#### 熔体粘度

使用 Lloyd Instruments 熔体粘度计在 295°C 的温度下测量熔体粘度。将预先干燥的 PET 样品在氮气吹扫下引入粘度计单元的机筒。然后将机筒装配带接口的变速器以测量挤出物通过校准模头的流量。通过采用 5-30 Barg 的典型操作压力调节机筒中的压力而将在五分钟停留时间之后挤出物的速度控制到 0.5-1 mm/分钟的速度。从由试验确定的回归公式将计算机编程以计算熔体粘度值(log10 粘度)和等效的特性粘数。由计算机产生特性粘数对时间的图并计算降解速率。图到零时间的外推得到以帕秒计的初始特性粘数和等效的熔体粘度。

#### 溶液粘度

使用 U 形管粘度计在 25°C 的温度下测量溶液粘度。将样品在回流条件下溶于邻氯苯酚(测定 min 98%)，冷却并随后对溶剂标准进行测量。每个样品测量四次以保证结果可用别的方式重复，清洁粘度计并再分析样品。

#### 羟基端基(HEG)和二甘醇测定(DEG)

HEG 和 DEG 由核磁共振(NMR)测量。将聚合物样品加入氘化的 d2-1,1,2,2-四氯乙烷(TCE)中并加热到 120°C 以溶解。如果发现材料是高度结晶的，则在采用正常方式溶解之前将它热压并随后骤冷以形成无定形膜(此方法有助于降低当溶解速率低时产生的样品热降解)。然后将样品转移到 5 mm NMR 管并放入 Jeol Eclipse 400 或 500 MHz 仪器(尽管可以使用场强度大于 270 MHz 的任何仪器)。积分在光谱上显示的共振，从其计算 DEG(Mol%)和 OH(端基每 100 个聚合物重复单元)的水平。

**DEG 和 OH 测定的仪器条件如下:**

	观察的核:	1H
	观察频率:	400/500 MHz
	溶剂:	TCE
5	光谱宽度:	10 ppm
	获取时间:	1.3 秒
	脉冲长度:	6.35 微秒
	脉冲延迟:	1 秒
	扫描数:	400
10	化学位移参考:	6.0 ppm
	偏移:	125.8 kHz
	去耦模式:	无
	温度控制:	100°C

#### 15 羧基端基(CEG)测定

通过使用 Metrohm 716 Titrino 滴定测定共聚物的 CEG 浓度 (ppm)。通过在搅拌器热板上加热到不超过 100°C, 将 2 g 聚合物溶于 50 ml 邻甲酚/氯仿混合物(67:20 v/v)。然后将 5.0 ml 0.05 M 的乙醇 NaOH(在含甲醇酒精中的 1M NaOH 5:95 v/v)加入溶液。对乙醇盐酸

20 进行滴定(在含甲醇酒精中的 1M HCl 5:95 v/v)。

#### 差示扫描量热法(DSC)

通过差示扫描量热法(DSC)使用 Perkin Elmer 7 检查聚酯的热行为并使用铟标准物校准。使用 10 mg 样品, 在氮气下将加热和冷却速度

25 度分别设定为 20°C/min 和 10°C/min。

#### XRF(Sb/Co/P)

使用 Spectro(UK Ltd)XRF 分析 PET 的锑(Sb)、钴(Co)和磷(P)。

#### 实施例

30 如下实施例进一步举例说明本发明。

#### 实施例 1

根据方法 1 和 4 由酯化、缩聚和固态聚合制备 PET 共聚物。总

结于表 4 的如下配制剂用于检查 5-硝基间苯二甲酸(NIPA)和间苯二甲酸(IPA)对固态聚合(SSP)性能的影响。

表 4: 实施例 1 的配制剂\*

Mol% IPA	Mol% NIPA	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoAc
		ppm	ppm	ppm	ppm
2	0	160	30	280	220
1.9	0.1	160	30	280	220
1.5	0.5	160	30	280	220
1	1	160	30	280	220
0	2	160	30	280	220

\*所有的水平如加入那样。

5

所有样品在 500 g 分批式实验室 SSP 装置上根据方法 4a 制备,并由熔体粘度法测量反应性数据。结果总结于图 1 和表 5。

表 5: 实施例 1 的配制剂的分析结果

Mol% IPA	Mol% NIPA	SSP 速率	钴	P	Sb	CEG	HEG	HEG	HEG:CEG 比例	DEG
		IV/Hr	ppm	ppm	ppm	ppm	每 100 单元	ppm		Mol%
2	0	0.017	46	37	184	25	0.9	46.88	1.88	2.7
1.9	0.1	0.0291	50	58	199	23				3.08
1.5	0.5	0.0347	52	38	187	29				3.43
1	1	0.0613	49	46	195	23				3.48
0	2	0.0898	-	-	-					

## 10 实施例 1 的结论

与 2% IPA 参考共聚物相比,特征为 0.1-2 Mol%的 NIPA 水平的所有共聚物展示更高的 SSP 速率。对于采用此方式生产的聚酯共聚物所有测量的参数在可接受的范围内。

相信 SSP 反应性中此明显增大一部分可能是由于硝基对聚物流变行为的影响。为证明是否此影响是显著的,根据方法 2 和 4 制备 2%

的 5-硝基间苯二甲酸二甲酯(DMNI)材料(参见下表 6)。然后在 500 g 分批式实验室 SSP 装置上根据方法 4a 研究共聚物, 并使用熔体和溶液粘度法收集反应性数据。此数据在图 2 中图示说明。

表 6: 研究硝基对所选择聚物流变行为的影响的配制剂\*

Mol% DMNI	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoAc
	ppm	ppm	ppm	ppm
0	160	30	280	220
2	160	30	280	220

5 \*所有的水平如加入那样。

从图 2 可见, 在由熔体和溶液粘度测量的 SSP 速率之间存在相当大的差异, 这表明硝基的确影响此共聚物的熔体流变。然而, 由溶液粘度法测量在对苯二甲酸二甲酯(DMT)MV 对照物和 2% DMNI 之间仍然存在显著的差异, 表明确实改进了实际的 SSP 反应性。

10 实施例 2

根据方法 2 和 4 由酯化、缩聚和固态聚合制备 PET 共聚物。总结于表 7 的如下配制剂用于检查相对于均聚物 DMNI 对固态聚合(SSP)性能的影响。

表 7: 实施例 2 的配制剂\*

Mol% DMNI	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoAc
	ppm	ppm	ppm	ppm
0	160	30	280	220
2	160	30	280	220
1	160	30	280	220
0.5	160	30	280	220

15 \*所有的水平如加入那样。

所有样品均在 500 g 分批式实验室 SSP 装置上根据方法 4a 制备并且反应性数据由熔体粘度法测量。结果总结于图 3 和表 8。

表 8: 实施例 2 的配制剂的分析结果

Mol% DMNI	SSP 速率	钴	P	Sb	CEG	HEG	HEG	HEG:CEG 比例	DEG
	IV/Hr	ppm	ppm	ppm	ppm	每 100 单元	ppm		Mol%
0	0.0203	20	49	188	20	-	-	-	1.22
2	0.0793	44	50	214	28.3	1.7	88.54	3.13	1.33
1	0.061	46	52	197	24.2	-	-	-	1.33
.5	0.0329	45	53	201	22.9	-	-	-	1.27

### 实施例 2 的结论

当由熔体粘度法测量时, 相对于均聚物标准配制剂, 所有的 DMNI 共聚物展示显著更高的 SSP 速率。对于采用此方式生产的聚酯共聚物, 所有测量的参数在接受的范围内。

根据以上数据, 相信硝基影响熔体流变, 并因此影响熔体粘度测量。尽管使用熔体粘度法测量在此套试验中收集的所有反应性数据, 相信速率增强不能仅由此现象解释, 并且硝基的存在积极地影响 SSP 反应性。

### 实施例 3

根据方法 1 和 4 由直接酯化、缩聚和固态聚合制备一系列 PET 共聚物。在表 9 中总结的如下配制剂用于突出在 IPA 的固态聚合(SSP)性能相对于 5-叔丁基间苯二甲酸(tBIPA)之间的差异。

表 9: 实施例 3 的配制剂\*

Mol% tBIPA	Mol% IPA	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoAc
		ppm	ppm	ppm	ppm
0	0	200	30	250	165
1	0	200	30	250	165
1.67	0	200	30	250	165
2	0	200	30	250	165
3	0	200	30	250	165
4	0	200	30	250	165
0	1	200	30	250	165
0	1.67	200	30	250	165
0	2	200	30	250	165
0	3	200	30	250	165
0	4	200	30	250	165

\*所有的水平如加入那样。

在 500 g 分批式实验室 SSP 装置和 40 kg 分批式实验室 SSP 装置上研究树脂的 SSP 性能。使用的方法分别在方法 4a 和 4b 中详细说明。  
5 除非另外说明所有的速率由熔体粘度法评定。40 kg 实验室 SSP 装置的结果总结于图 4。500 g 实验室 SSP 装置的结果总结于图 5 和表 10。

当与同等水平 IPA 共聚物比较时，观察到在 0.1-2 Mol% 范围中 tBIPA 共聚物的 SSP 速率一致性地更高。

10 当与同等水平 IPA 共聚物比较时，观察到在 0.1-4 Mol% 范围中 tBIPA 共聚物的 SSP 速率一致性地更高。

表 10: 使用 500 g 分批式实验室 SSP 装置的实施例 3 配制剂的分析结果

Mol% tBIPA	Mol% IPA	SSP 速率	钴	P	Sb	CEG	HEG	HEG	HEG:CEG 比例	DEG
		IV/Hr	ppm	ppm	ppm	ppm	每 100 单元	ppm		Mol%
0	0	0.0237	41	58	258	26.35	0.91	47.40	1.80	2.02
1	0	0.0199	41	59	183	38.04	0.81	42.19	1.11	1.98
1.67	0	0.0256	39	47	212	20.47	0.93	48.44	2.37	2.01
2	0	0.0239	40	53	158	31.94	0.68	35.42	1.11	1.93
3	0	0.0283	40	53	220	20.81	0.94	48.96	2.35	2.12
4	0	0.0314	39	51	172	35.04	0.62	32.29	0.92	1.8
0	1	0.0133	43	57	184	61.83	0.37	19.27	0.31	1.88
0	1.67	0.0205	41	50	173	31.07	0.83	43.23	1.39	1.93
0	2	0.0218	42	45	174	30.6	0.84	43.75	1.43	1.81
0	3	0.0239	39	58	232	26.42	0.91	47.40	1.79	1.93
0	4	0.0289	40	61	215	41.7	0.64	33.33	0.80	1.97

### 实施例 3 的结论

5 使用 500 g 分批式实验室 SSP 装置和 40 kg 分批式实验室 SSP 装置两者, 相对于同等水平 IPA 共聚物, 特征为 tBIPA 的共聚物展示一致更高的 SSP 速率。对于采用此方式生产的聚酯共聚物, 所有测量的参数在接受的范围内。

### 实施例 4

10 根据方法 1 和 4a 由直接酯化、缩聚和固态聚合制备四种 PET 共聚物。总结于表 11 的如下配制剂用于证明在 IPA 的固态聚合(SSP)性能相对于 tBIPA 之间的差异。结果总结于图 6 和表 12。

表 11: 实施例 4 的配制剂\*

Mol% tBIPA	Mol% IPA	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoAc
		ppm	ppm	ppm	ppm
2	0	160	30	280	220
8	0	160	30	280	220
0	2	160	30	280	220
0	8	160	30	280	220

\*所有的水平如加入那样。

表 12: 实施例 4 的配制剂的分析结果

Mol% tBIPA	Mol% IPA	SSP 速率	钴	P	Sb	CEG	HEG	HEG	HEG:CEG 比例	DEG
		IV/Hr	ppm	ppm	ppm	ppm	每 100 单元	ppm		Mol%
2	0	0.036	40	42	188	27	1	52.08	1.93	3.4
8	0	0.0292	27	36	190	23	0.9	46.88	2.04	2.4
0	2	0.017	46	37	184	25	0.9	46.88	1.88	2.7
0	8	0.0255	24	47	183	24	1	52.08	2.17	2.9

## 5 实施例 4 的结论

相对于同等水平 IPA 的共聚物，两种 tBIPA 共聚物展示出更高的 SSP 速率。尽管在 2% tBIPA 配制剂中更高的 DEG 对于此比较的目的可具有进一步增加的 SSP 速率差异，但对于采用此方式生产的聚酯共聚物，所有测量的参数在接受的范围内。

10

## 实施例 5

根据方法 3 和 5 由直接酯化、缩聚和固态聚合制备两种 PET 共聚物。使用的两种配制剂是分别具有 1.42 Mol% tBIPA 和 2.33 Mol% IPA 水平的标准配制剂。结果总结于图 7 和表 13。

表 13: 实施例 5 的配制剂的分析结果

Mol% tBIPA	Mol% IPA	钴 ppm	P ppm	Sb ppm	CEG ppm	HEG 每 100 单元	HEG ppm	HEG:CEG 比例	DEG Mol%
1.42	0	1.7	6.7	281	83	3.5	182.29	2.20	1.45
0	2.33	1.5	0	241	176	3.5	182.29	1.04	1.44

### 实施例 5 的结论

- 5 当在 230°C 的温度下与 2.33 Mol% IPA 共聚物比较时, 1.42 Mol% tBIPA 共聚物展示显著更高的 SSP 速率。此速率增强可允许 SSP 温度的降低, 同时保持反应器产量, 与加工特性中的潜在益处。

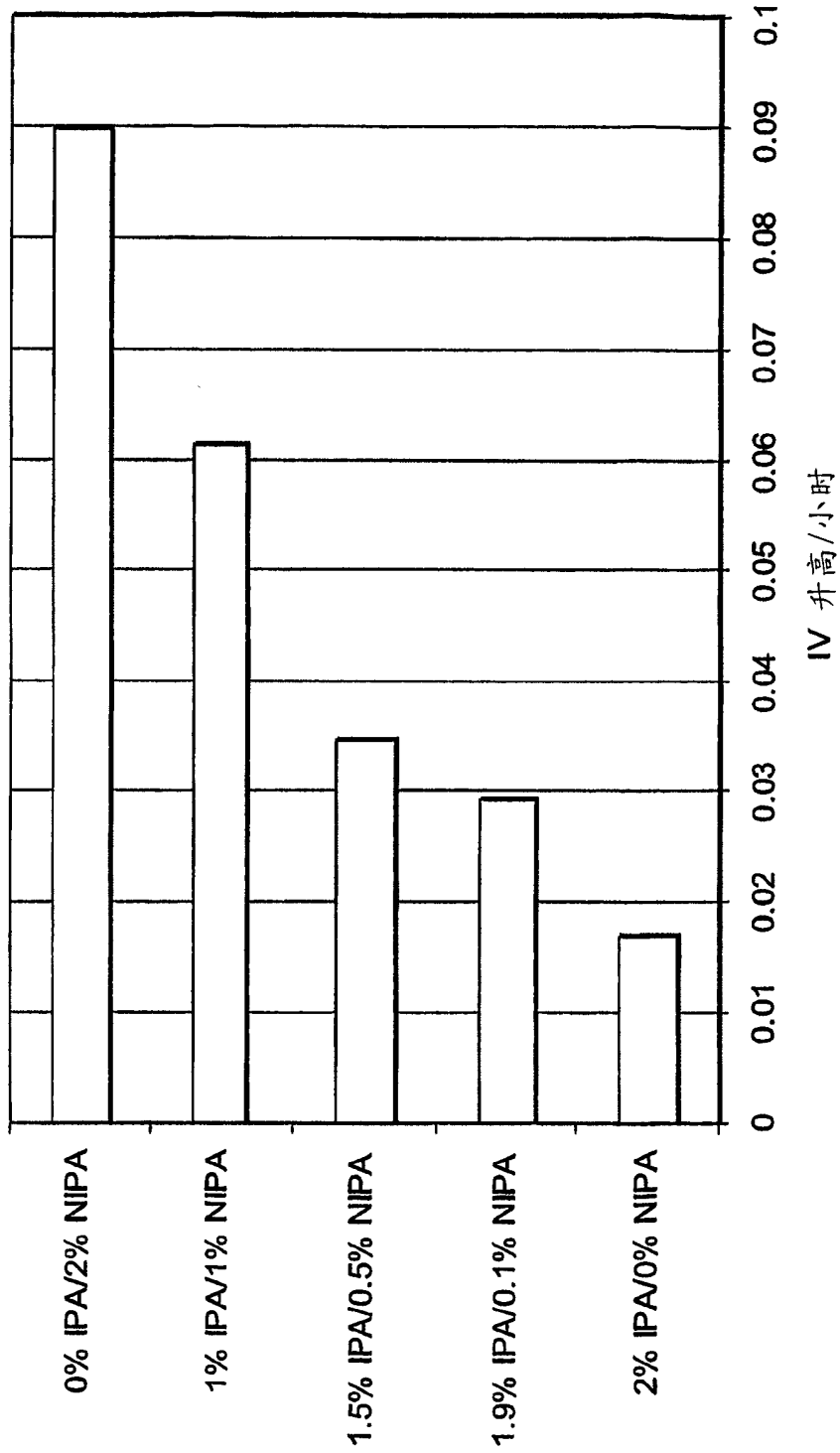


图 1

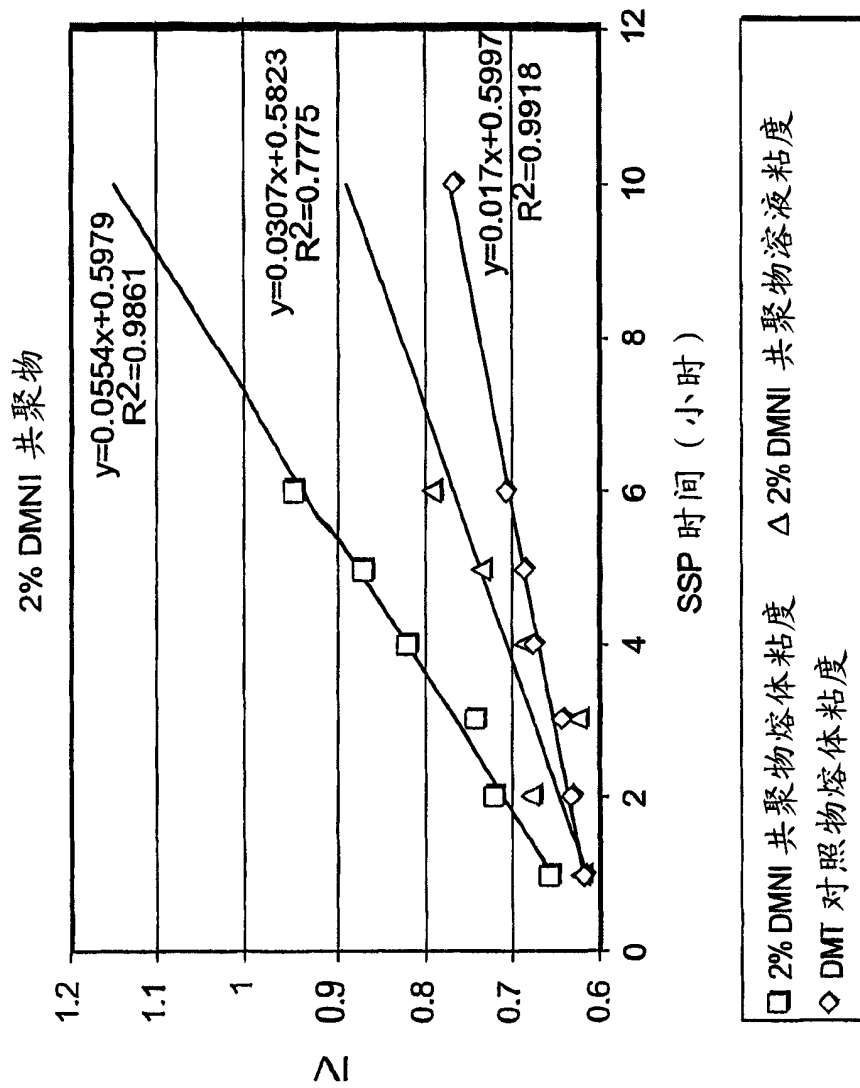


图 2

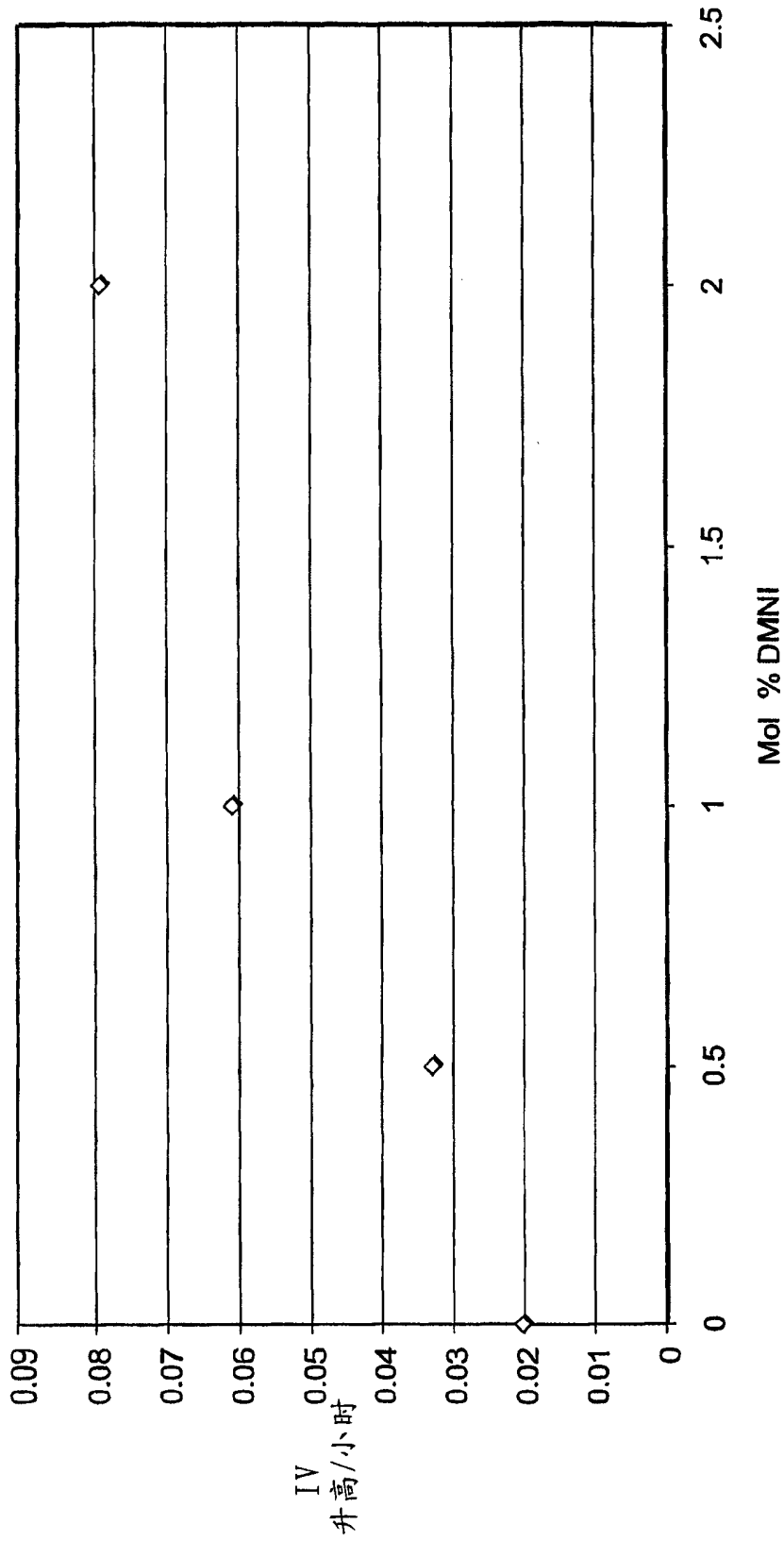


图 3

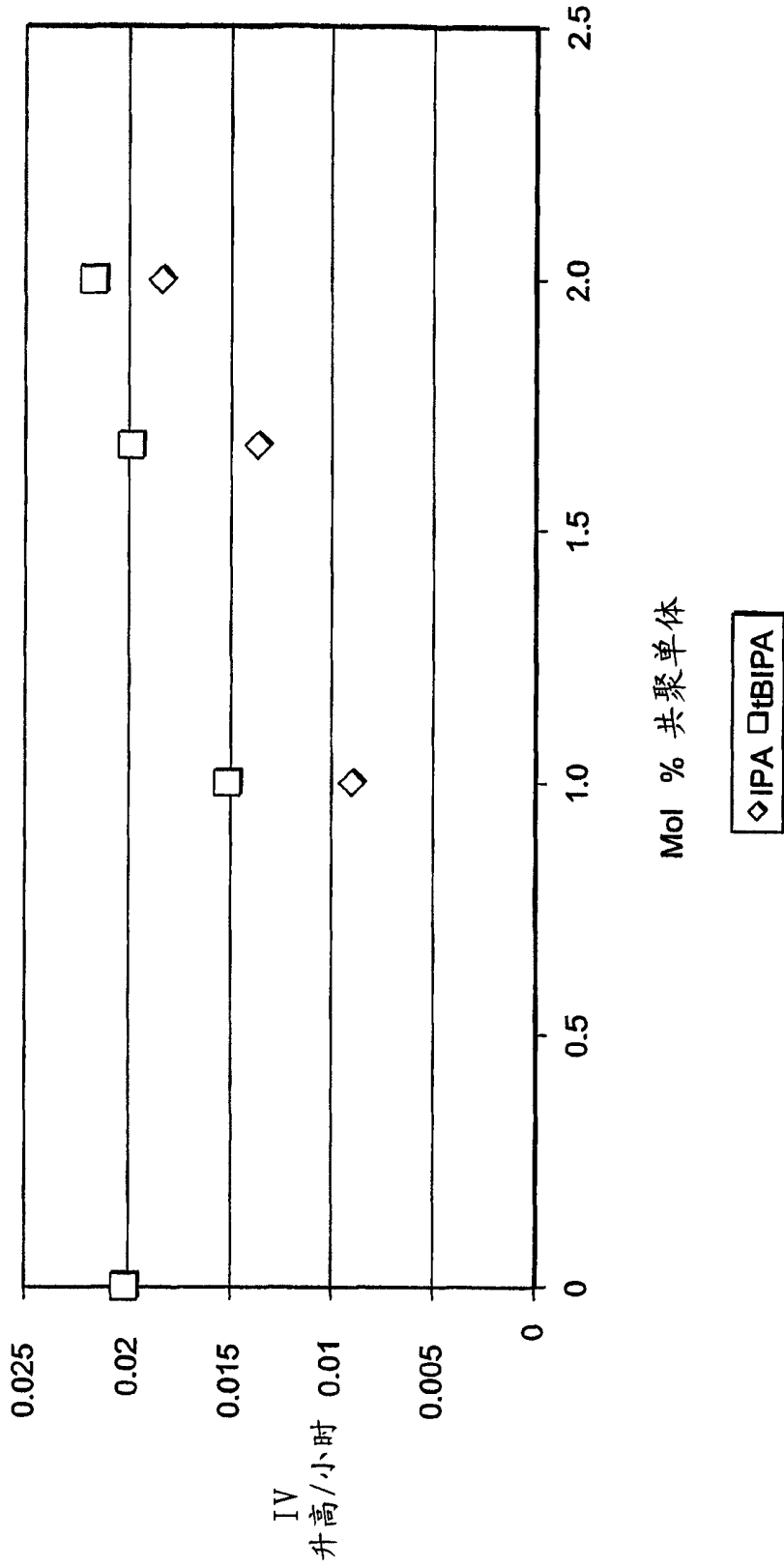


图 4

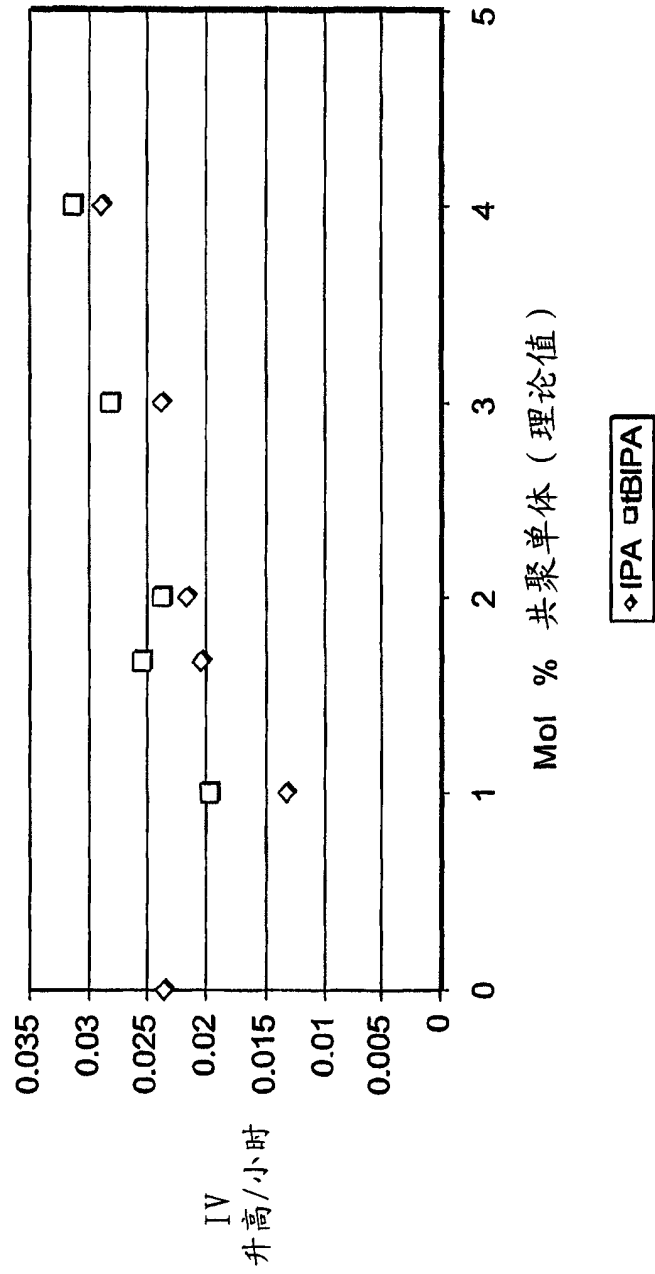


图 5

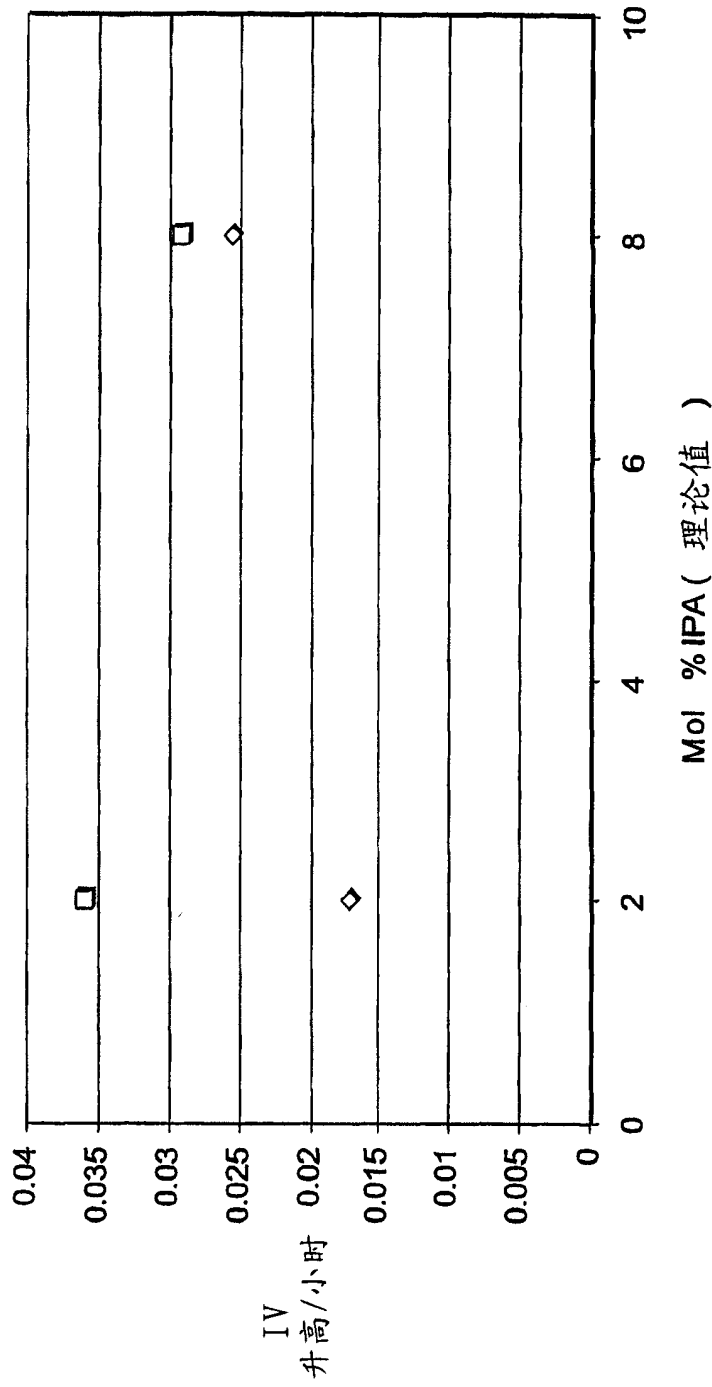


图 6

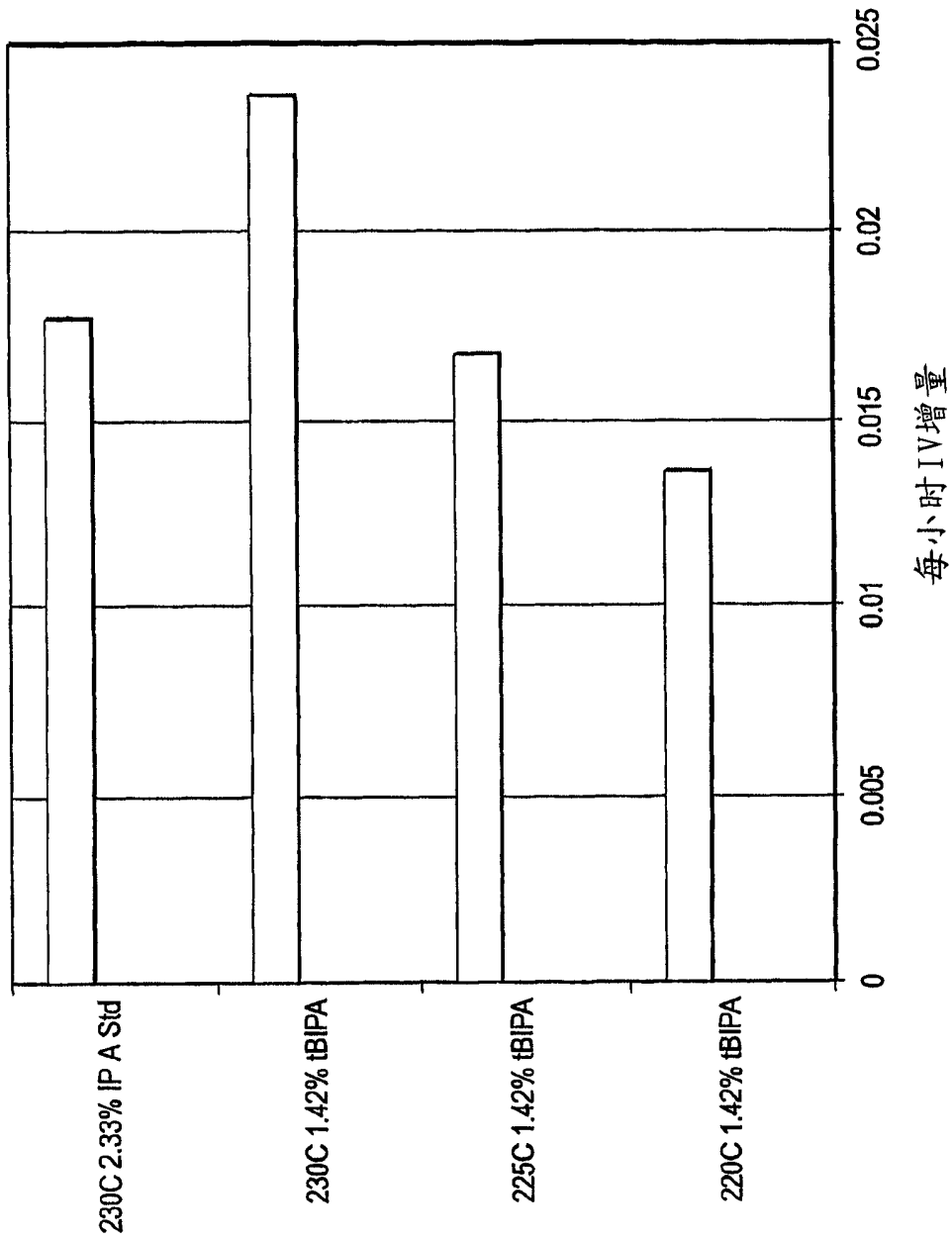


图 7

1. 一种增加聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)固态聚合速率的方法, 包括:

(i) 共聚至少一种二元醇与至少一种二元酸或二甲基酯和至少一种单体单元, 所述单体单元选自包含至少一个悬挂侧基的二元酸和二甲基酯, 其中所述至少一个悬挂侧基选自叔丁基、己基、戊基、丁基、丙基、乙基、甲基、亚硝酰基( $\text{NO}_2$ )和磺酰基( $\text{SO}_2$ )以制备聚合物原料; 和

(ii) 使聚合物原料进行固态聚合。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述至少一个悬挂侧基选自叔丁基。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述至少一个悬挂侧基选自亚硝酰基( $\text{NO}_2$ )。

4. 权利要求 2 的方法, 其中所述至少一种单体单元包括数量为 PET 的总二元酸含量的约 0.1-约 8 mol% 的叔丁基间苯二甲酸。

5. 权利要求 3 的方法, 其中所述至少一种单体单元包括数量为 PET 的总二元酸含量的约 0.05-约 8 mol% 的 5-硝基间苯二甲酸。

6. 权利要求 3 的方法, 其中所述至少一种单体单元包括 5-硝基间苯二甲酸二甲酯。

7. 权利要求 1 的方法, 其中固态聚合在约 200-约 230°C 的温度下进行并且在下述平均速率下特性粘数增加, 所述平均速率比没有至少一种包括至少一个悬挂侧基的单体单元的 PET 的固态聚合的平均特性粘数速率大至少 5%。

8. 权利要求 7 的方法, 其中平均特性粘数速率增加至少约 0.03 dL/g 每小时。

9. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的固态聚合方法, 其中至少一种二元醇与至少一种二元酸或二甲基酯共聚以制备聚合物原料, 随后进行聚合物原料的固态聚合, 其特征为:

在制备聚合物原料时至少一种二元醇和至少一种二元酸或二甲基酯另外与包括至少一个悬挂侧基的至少一种二元酸或二甲基酯共聚, 所述悬挂侧基选自叔丁基、己基、戊基、丁基、丙基、乙基、甲基、亚硝酰基( $\text{NO}_2$ )和磺酰基( $\text{SO}_2$ )。

10. 权利要求 9 的方法, 其中所述至少一个悬挂侧基选自叔丁基。

11. 权利要求 9 的方法, 其中所述至少一个悬挂侧基选自亚硝酰基( $\text{NO}_2$ ).

12. 权利要求 10 的方法, 其中所述至少一种单体单元包括数量为 PET 的总二元酸含量的约 0.1-约 8 mol% 的叔丁基间苯二甲酸。

5 13. 权利要求 11 的方法, 其中所述至少一种单体单元包括数量为 PET 的总二元酸含量的约 0.05-约 8 mol% 的 5-硝基间苯二甲酸。

14. 权利要求 11 的方法, 其中所述至少一种单体单元包括 5-硝基间苯二甲酸二甲酯。

10 15. 权利要求 9 的方法, 其中固态聚合在约 200-约 230°C 的温度下进行并且在下述平均速率下特性粘数增加, 所述平均速率比没有至少一种包括至少一个悬挂侧基的单体单元的 PET 的固态聚合的平均特性粘数速率大至少 5%。

16. 权利要求 15 的方法, 其中平均特性粘数速率增加至少约 0.03 dL/g 每小时。

15