

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 63/82

C08J 5/00 C08J 5/18

D01F 6/62



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01817323.3

[43] 公开日 2004 年 1 月 28 日

[11] 公开号 CN 1471553A

[22] 申请日 2001.9.10 [21] 申请号 01817323.3

[30] 优先权

[32] 2000.9.12 [33] JP [31] 276454/2000

[32] 2000.10.13 [33] JP [31] 312950/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/07855 2001.9.10

[87] 国际公布 WO02/22707 日 2002.3.21

[85] 进入国家阶段日期 2003.4.14

[71] 申请人 东洋纺织株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 中嶋孝宏 塚本健一 形舞祥一

吉田文和 佐藤万纪 渡边直树

荫山胜彦 桑田光启 森山畅夫

松本治男 池畠良知 松井义直

松田全央 奥原宗和 福田裕树

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公
司

代理人 陈长会

权利要求书 1 页 说明书 63 页

[54] 发明名称 聚酯聚合反应催化剂和通过使用它
而制成的聚酯和聚酯生产方法

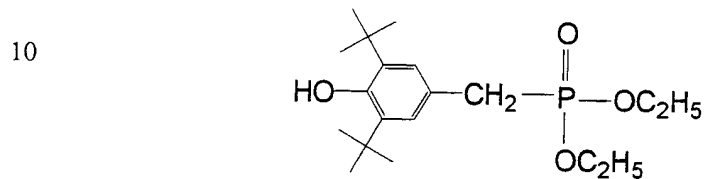
[57] 摘要

本发明提供了一种用于聚酯生产的聚合反应催化剂，它既不含锆化合物也不含铈化合物作为主要组分。它包含铝作为主要金属成分，具有优异的催化活性，且所得聚酯有效地防止在熔体模塑过程中的热变质，且不会减活化或去除催化剂，并具有优异的热稳定性、热氧化稳定性、和耐水解性。该聚合反应催化剂包含至少一种选自铝及其化合物的成分作为第一金属成分，并进一步包含表示为特定化学结构式的磷化合物。使用该催化剂制成的聚酯可用作纤维，膜，片材，包括中空模塑品的各种模塑品，等。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

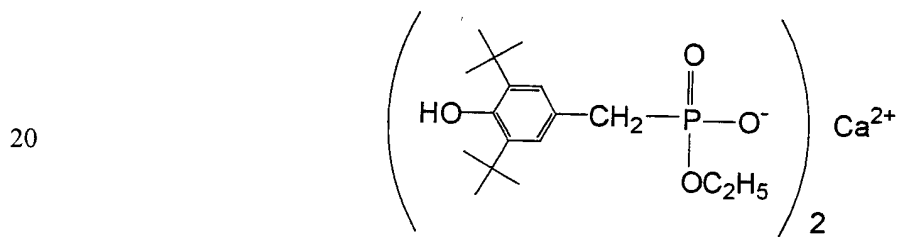
- 1.一种聚酯聚合反应催化剂，其包含至少一种选自铝及其化合物的物
 5 质作为含第一金属的组分，和至少一种选自被表示为化学结构式1和2的
 磷化合物的共存化合物：

[结构式1]



15

[结构式2]



- 2、一种通过使用权利要求1的聚酯聚合反应催化剂而制成的聚酯。
- 25 3、一种在权利要求1的聚酯聚合反应催化剂存在下用于生产聚酯的方法。
- 4、一种通过使用权利要求2的聚酯而制成的纤维。
- 5、一种通过使用权利要求2的聚酯而制成的膜。
- 6、一种通过使用权利要求2的聚酯而制成的模塑中空制品。

聚酯聚合反应催化剂和通过使用它而制成的聚酯和聚酯生产方法

5

技术领域

本发明涉及一种用于聚酯的聚合反应催化剂，通过使用它而制成的聚酯和一种用于生产聚酯的方法，尤其涉及一种不使用锆或铈化合物作为主要催化组分的新颖聚酯聚合反应催化剂，通过使用它而制成的聚酯和一种用于生产聚酯的方法。本发明提供包含由这种不使用锆或铈化合物作为主要催化组分的新颖聚酯聚合反应催化剂制成的聚酯的纤维，膜，片材和中空模塑制品。

10

背景技术

15 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)，聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等代表的聚酯，具有优异的机械和化学特性，并用于各种领域例如用于服装和工业材料的纤维，用于包装或用于磁带的膜，片材，瓶如中空模塑制品，用于电气或电子部件的套管，和工程塑料的其它模塑制品，这取决于每种聚酯的特性。

20 作为典型聚酯，包含芳族二羧酸和亚烷基二醇作为主要组成组分的聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)工业上通过对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲基酯和乙二醇的酯化或酯交换反应，得到对苯二甲酸二(2-羟基乙基)酯，随后在高温下在真空中在催化剂的存在下进行缩聚而制成。

25 作为用于聚酯的缩聚的常规聚酯聚合反应催化剂，广泛使用三氧化铈。三氧化铈是一种便宜的和高度活性的催化剂，但如果三氧化铈用作主要组分，即，当它的使用量表现出实用聚合反应速率时，铈金属在缩聚时沉淀，造成问题如灰色变色或在聚酯中形成不可溶颗粒。为此，需要绝对没有铈或排除铈作为主要催化组分的聚酯。

聚酯中的上述不可溶颗粒造成以下问题：

30 (1)在用于膜的聚酯中，沉淀的铈金属作为聚酯中的不可溶颗粒，不仅

造成出口在熔体挤塑过程中的污染，而且造成膜表面的缺陷。另外，如果具有不可溶颗粒的聚酯用作中空模塑制品的起始原料，难以得到具有优异的透明度的中空模塑制品。

5 (2)用于纤维的聚酯中的不可溶颗粒，不仅造成纤维强度下降，而且在纺丝过程中在纺丝头周围沉积。在生产聚酯纤维时，不造成不可溶颗粒形成的聚酯聚合反应催化剂在生产率角度上是理想的。

作为一种解决上述问题的方法，已经尝试在使用三氧化铋作为催化剂的同时在PET中防止灰色变色和形成不可溶颗粒。在日本专利No.2666502中，例如，黑色不可溶颗粒在PET中的形成通过使用三氧化铋，铋化合物和硒化合物作为缩聚催化剂而防止。另外，JP-A 9-291141描述，如果使用包含钠和铁氧化物的三氧化铋用作缩聚催化剂，铋金属的沉淀得到防止。但这些缩聚催化剂不能实现降低铋在聚酯中的含量的目的。

15 作为一种解决铋催化剂在PET瓶等需要透明度的场合中的问题，例如JP-A 6-279579公开了一种通过规定所用铋和磷化合物的比例而提高透明度的方法。但不能说，由该方法所得聚酯制成的中空模塑制品是足够透明的。

另外，JP-A 10-36495公开了一种用于生产具有优异透明度的聚酯的连续工艺，包括三氧化铋，磷酸和磺酸化合物的使用。但通过这种方法得到的聚酯具有较低的热稳定性，而且问题在于乙醛在所得到的中空模塑制品中含量高。

还已研究替代铋型催化剂如三氧化铋的缩聚催化剂，而且已在先提出钛化合物如四烷氧基钛酸盐或锡化合物，但问题在于，通过使用这些化合物制成的聚酯容易在熔体模塑过程中热降解，且聚酯明显变色。

25 为了尝试解决在将这些钛化合物用作缩聚催化剂时所产生的问题，例如JP-A 55-116722提出了一种与钴盐和钙盐一起同时使用四烷氧基钛酸盐的方法。另外，JP-A 8-73581提出了一种与钴化合物一起使用四烷氧基钛酸盐作为缩聚催化剂并同时使用荧光增白剂的方法。通过这些技术，可以减少在四烷氧基钛酸盐用作缩聚催化剂时发生的PET变色，但不能防止PET的热分解。

30 另外为了尝试防止在钛化合物作为催化剂的存在下聚合的聚酯在熔体

模塑过程中的热变质，例如JP-A 10-259296描述了一种聚酯在钛化合物作为催化剂的存在下的聚合反应之后加入磷化合物的方法。但添加剂与聚合物在聚合反应之后的有效混合技术上困难并导致成本较高，因此该已有技术方法在目前情况下不实用。

5 还已知一种将碱金属化合物加入铝化合物以形成具有足够的催化活性的聚酯聚合反应催化剂的方法。如果使用这种已知的催化剂，可得到具有优异热稳定性的聚酯，但结合使用碱金属化合物的该已知的催化剂应该以较大量加入来获得实用的催化活性，结果，增加了归因于碱金属化合物的不可溶颗粒，产生这样的问题：如果PET用于纤维，纤维的可纺
10 丝性和物理性能变得更差，而如果PET用于膜，膜的物理性能变成更差，且耐水解性下降。

锆化合物，作为具有优异的催化活性并得到具有优异的热稳定性和耐水解性的聚酯的非铈催化剂，已经在实际中进行了应用，但该催化剂的问题在于，它非常昂贵且容易在聚合反应过程中从反应体系中蒸馏掉，
15 因此改变了催化剂在反应体系中的浓度并使得聚合反应难以控制，因此锆组分作为主要催化组分在使用中存在问题。

为了防止聚酯在熔体模塑过程中的热变质，还有一种从聚酯中去除催化剂的方法。JP-A 10-251394公开了一种去除从聚酯中去除催化剂的方法，其中将聚酯树脂与作为超临界流体的萃取剂在酸性物质的存在下接
20 触。但使用这些超临界流体的方法技术上困难且导致较高产品成本，因此不是优选的。

根据上述原因，需要一种包含除铈和锆之外的金属组分作为主要催化组分，具有优异的催化活性并得到在熔体模塑过程中几乎不发生热变质并具有优异的热稳定性和耐水解性的聚酯的聚合反应催化剂。

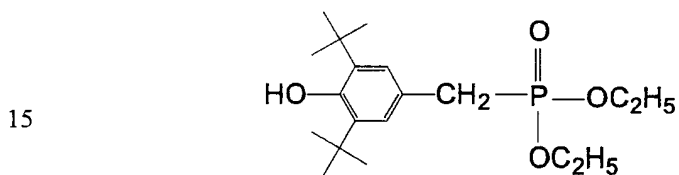
25 本发明提供了一种聚酯聚合反应催化剂，它既不包含铈化合物也不包含锆化合物作为主要催化组分而是包含铝作为主要金属组分，具有优异的催化活性，不会减活化或者去除催化剂，得到有效地防止在熔体模塑过程中发生热变质并具有优异的热稳定性、热氧化稳定性和耐水解性的聚酯。另外，本发明提供由该催化剂制成的聚酯，它在膜、中空模塑制
30 品如瓶、和纤维的溶塑过程中具有优异的热稳定性，热氧化稳定性和耐

水解性而且即使使用纯树脂或再利用在模塑过程中产生的碎屑也具有优异的品质等级；以及一种通过使用该聚酯聚合反应催化剂生产聚酯的方法。本发明的另一目的是提供包含聚酯的纤维，膜，片材和中空模塑制品，所述聚酯使用这种不含锆化合物或铈化合物作为主要催化组分的新型聚酯聚合反应催化剂而制成。

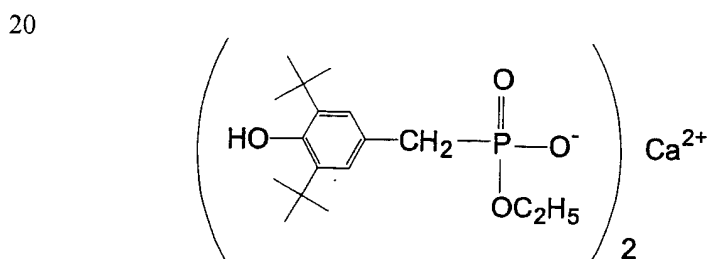
发明内容

本发明的聚酯聚合反应催化剂是特征在于包含至少一种选自铝及其铝化合物的成分作为含第一金属的组分和共存的至少一种选自表示为结构式1和2的磷化合物的成分：

结构式1



结构式2



25

通过使用具有这些特定结构的磷化合物，可以提供一种聚酯聚合反应催化剂，它不含铈化合物或锆化合物作为主要催化组分而是包含铝作为主要金属组分，具有优异的催化活性，且不会减活化或去除催化剂，得到有效地防止在熔体模塑过程中发生热变质并具有优异的热稳定性和耐水解性的聚酯。

30

Irganox 1222和Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)是市售的且分别可用作表示为结构式1和2的化合物。

在本发明中作为催化剂组分的磷化合物已知为抗氧化剂，但即使这些磷化合物与常规含金属的聚酯聚合反应催化剂结合使用，它们对熔体聚合反应的明显促进作用却是未知的。即使通过典型的聚酯聚合反应催化剂如锑化合物，钛化合物，锡化合物或锆化合物，本发明的磷化合物被实际上加入用于聚酯的熔体聚合反应中，但不能认为聚合反应被提升至基本上有用的水平。

相对所得聚酯中的多羧酸组分的整个组成单元的摩尔数，用于本发明的磷化合物的量优选为0.0001-0.1 mol-%，更优选0.005-0.05 mol-%。

通过在本发明中同时使用磷化合物，即使加入聚酯聚合反应催化剂的铝的量小，所得催化剂也可具有足够的催化作用。如果磷化合物的加入量低于0.0001 mol-%，不能表现出加入化合物的作用，而如果该化合物的加入量高于0.1 mol-%，聚酯聚合反应催化剂的催化活性可能下降，且该下降倾向随着例如铝的用量而变化。

有一种防止在不使用磷化合物并使用铝化合物作为主要催化剂组分的情况下因热稳定性下降而变色的方法，该方法包括，减少铝化合物的用量并进一步加入钴化合物，但如果钴化合物在某种程度上加入以实现足够的催化活性，那么热稳定性下降。因此，该方法难以同时满足防止变色和热稳定性。

通过使用根据本发明的、具有上述特定化学结构的磷化合物，可得到一种即使铝作为含第一金属的组分的量低也具有足够的催化作用而不造成问题如热稳定性的下降，不可溶颗粒的形成等的聚酯聚合反应催化剂，而且该聚酯聚合反应催化剂可用于解决聚酯膜，中空模塑制品如瓶，纤维，和工程塑料在熔体模塑过程中的热稳定性等问题。加入磷酸或磷酸盐如三甲基磷酸盐替代本发明中的磷化合物是不实用的，因为这不会带来所加化合物的任何作用。另外，即使本发明的磷化合物按照本发明所规定的量与常规含金属的聚酯聚合反应催化剂如锑化合物，钛化合物，锡化合物或锆化合物结合使用，也不会带来促进熔体缩聚反应的任何作用。即使本发明的磷化合物在本发明所规定的量的范围内单独使用，没

有可见的催化活性。

优选地，通过使用本发明的聚酯聚合反应催化剂而制成的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，满足以下有关热稳定性(TS)参数作为聚酯热稳定性指标的关系(1)，以下有关水解稳定性(HS)参数作为水解稳定性指标的关系(2)和以下有关热氧化稳定性(TOS)参数的关系(3)。

$$TS < 0.3 \quad (1)$$

其中TS是在等式 $TS = 0.245 \{ [IV]_f^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$ 由在以下步骤之后测定的最终特性粘度($[IV]_f$)计算的数值：将1 g具有起始特性粘度($[IV]_i$)约0.65 dl/g的熔体聚合PET树脂屑片放在玻璃试验管中，在130°C下真空干燥12小时，并在熔融态在300°C下在非循环氮气氛中保持2小时。非循环氮气氛是指静止氮气氛，其中将包含如树脂屑片的玻璃试验管连接到真空管线上并通过在减压下引入氮而用氮置换该气氛5次或者更多次，以获得100毛的氮气氛。

$$HS < 0.10 \quad (2)$$

其中HS是在等式 $HS = 0.245 \{ [IV]_f^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$ 中由在以下步骤之后测定的特性粘度($[IV]_f$)计算的数值：将具有起始IV($[IV]_i$)约0.65 dl/g的熔体聚合PET树脂屑片冷冻并研磨得到20目或更低的粉末，随后在130 °C下真空干燥12小时，并将1 g该粉末与100 ml纯化水一起放在烧杯中并随后在密闭体系中在130 °C下在压力下搅拌加热6小时。

用于测量HS的烧杯是一种不能从中洗脱出酸或碱的烧杯。具体地，优选使用不锈钢烧杯，石英烧杯等。

$$TOS < 0.10(3)$$

其中TOS使用等式 $TOS = 0.245 \{ [IV]_f^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$ 中由在以下步骤之后测定的PET特性粘度($[IV]_f$)计算的数值：将具有特性粘度($[IV]_i$)约0.65 dl/g的熔体聚合PET树脂屑片冷冻并研磨得到20目或更低的粉末，随后在130 °C下真空干燥12小时，并将0.3 g该粉末放在玻璃试验管中并在70 °C下真空干燥12小时并随后在干燥空气中在硅胶上在230 °C下加热15分钟。在干燥空气中在硅胶上加热的的方法可以是，例如，其中玻璃试验管在通过将包含硅胶的干燥管连接到试验管的上部而干燥的空气中加热。

在本发明中用于测量TS，TOS和HS的PET树脂屑片通过迅速冷却通过

常规熔体聚合反应而得到的熔融态PET而制成。用于该测量的树脂屑片是，例如，形式为约3 mm长度和约2 mm直径的圆柱体的那些。通过使用如此构成的催化剂，所得聚酯可得到具有优异热稳定性的模塑制品而在生产模塑制品如膜，瓶和纤维时在热熔化过程中较少出现变色和较少形成不可溶颗粒。另外，所得聚酯可得到具有优异的水解稳定性和热氧化稳定性的模塑制品。

TS是更优选0.25或更低，进一步更优选0.20或更低。HS是更优选0.09或更低，进一步更优选0.085或更低。TOS是更优选0.09或更低，进一步更优选0.08或更低。

10 本发明催化剂优选没有碱金属，碱土金属或其化合物。

在本发明的优选的实施方案中，至少一种选自碱金属，碱土金属及其化合物的成分能够作为除了铝或其化合物之外的含第二金属的组分少量共存。含第二金属的组分能够在催化剂体系中共存，这样不仅提高抑制形成二甘醇的作用，而且提高催化活性，从而提供用于增加反应速率的催化组分以有效地提高生产率。

将碱金属化合物或碱土金属化合物加入铝化合物以形成具有足够的催化活性的催化剂的技术是已知的。如果使用这些已知的催化剂，可得到具有优异的热稳定性的聚酯，但结合使用碱金属化合物或碱土金属化合物和铝化合物的已知催化剂应该较大量地加入以获得实用的催化活性，而且碱金属化合物的使用造成所得聚酯的水解稳定性的下降和归因于碱金属的不可溶颗粒的量的增加，且碱金属化合物在生产纤维中的应用造成纤维的生产率和物理性能的下降，而其用于生产膜的应用则造成膜物理性能等的下降。如果结合使用碱土金属化合物，不能在不降低所得聚酯的热稳定性的情况下获得实用的活性，同时变色在加热时明显出现，不可溶颗粒的量增加，且水解稳定性下降。

如果加入碱金属，碱土金属及其化合物，相对构成聚酯的整个多羧酸单元的摩尔数，其量M(mol-%)优选为 1×10^{-6} -0.1 mol-%，更优选 5×10^{-6} -0.05 mol-%，进一步更优选 1×10^{-5} -0.03 mol-%，进一步更优选 1×10^{-5} -0.01 mol-%。碱金属和碱土金属的加入量小使得反应速率增加而不造成如热稳定性的下降，不可溶颗粒的形成，变色，水解稳定性的下降等问

题。如果碱金属，碱土金属及其化合物的量M是0.1 mol-%或更多，热稳定性的下降，不可溶颗粒的形成，变色的增加和水解稳定性的下降可在制造产物时成为问题。如果M低于 1×10^{-6} mol-%，加入金属的作用不明显。

5

实现本发明的最佳方式

作为构成本发明缩聚催化剂的铝或铝化合物，不仅可以使用金属铝，而且没有限制地使用已知的铝化合物。

具体地，铝化合物包括羧酸盐如甲酸铝，乙酸铝，丙酸铝，草酸铝，
10 丙烯酸铝，月桂酸铝，硬脂酸铝，苯甲酸铝，三氯乙酸铝，乳酸铝，柠檬酸铝，酒石酸铝和水杨酸铝，无机酸铝如氯化铝，氢氧化铝，氢氧化氯化铝，硝酸铝，硫酸铝，碳酸铝，磷酸铝和磷酸铝，醇铝如甲醇铝，乙醇铝，n-丙醇铝，异-丙醇铝，n-丁醇铝和 t-丁醇铝，铝螯合化合物如乙酰基丙酮铝，乙酰基乙酸铝，乙基乙酰乙酸铝，乙基乙酰乙酸二-异-
15 丙醇铝，有机铝化合物如三甲基铝和三乙基铝，和其部分水解产物，由醇铝或铝螯合物化合物和羟基羧酸组成的反应产物，和氧化铝的复合氧化铝，氧化铝，硅酸铝，铝，钛，锆，碱金属和碱土金属的超细颗粒。其中，羧酸铝，无机酸铝和螯合物化合物是优选的，其中乙酸铝，乳酸铝，氯化铝，氢氧化铝，氢氧化氯化铝和乙酰基丙酮铝是尤其优选的。

20 在这些铝化合物中，具有较高铝含量的那些，如乙酸铝，氯化铝，氢氧化铝和氢氧化氯化铝，是优选的，而在溶解度角度上，乙酸铝，氯化铝和氢氧化氯化铝是优选的。另外，在不腐蚀装置的角度上特别优选使用乙酸铝。

术语“氢氧化氯化铝”是对也称作聚氯化铝和碱性氯化铝的那些化合物的统称，且可以使用用于自来水的那些。这些物质例如表示为一般结构式 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ ($1 \leq n \leq 5$)。其中，具有低氯含量的那些在不腐蚀装置的角度上是优选的。

术语“乙酸铝”是对具有乙酸铝盐结构的那些化合物的统称，表示为碱性乙酸铝，三乙酸铝和乙酸铝溶液，其中碱性乙酸铝在溶解度和溶液
30 稳定性的角度上优选使用。在碱性乙酸铝中，单乙酸铝，二乙酸铝及其

用硼酸稳定的化合物是优选的。如果使用用硼酸稳定的碱性乙酸铝，优选使用由等摩尔或更少的硼酸稳定的碱性乙酸铝，并尤其优选使用由1/2-1/3摩尔硼酸稳定的碱性乙酸铝。用于碱性乙酸铝的稳定剂不仅包括硼酸而且包括脲和硫代脲等。在溶剂如水或二醇中，尤其在水和/或乙二醇中变得稳定化的上述碱性乙酸铝在催化活性和所得聚酯的的质量的角度上优选使用。

以下，具体描述制备碱性乙酸铝的溶液的方法。

(1)碱性乙酸铝的水溶液的制备

将水加入碱性乙酸铝并在室温下搅拌几个小时或更多。搅拌时间优选为12小时或更多。然后，在60°C或更高温度下搅拌几个小时或更多。此时的温度优选为60-80°C。搅拌时间优选为3小时或更多。水溶液的浓度优选为10 g/l-30 g/l，尤其优选15 g/l-20 g/l。

(2)碱性乙酸铝在乙二醇中的溶液的制备

将乙二醇加入以上水溶液。将乙二醇以优选1-5，更优选2-3的体积比加入水溶液。将溶液在普通温度下搅拌几个小时，这样得到在水/乙二醇中的均匀混合溶液。然后，将溶液加热以蒸馏掉水，得到乙二醇溶液。温度优选为80-120°C。温度是更优选90-110°C，此时优选搅拌该溶液几个小时以蒸馏掉水。

关于乳酸铝，溶解在溶剂如水或二醇中，尤其溶解在水和/或乙二醇中的那种在催化活性和所得聚酯的性质角度上优选使用。

以下，具体描述制备乳酸铝在乙二醇中的溶液的方法。

制备出乳酸铝水溶液。该制备可在室温或在加热下，优选在室温下进行。水溶液的浓度是20 g/l-100 g/l，更优选50-80 g/l。将乙二醇加入水溶液。乙二醇以优选1-5，更优选2-3的体积比加入水溶液。该溶液在普通温度下搅拌得到在水/乙二醇中的均匀混合溶液，并随后加热该溶液以蒸馏掉水，得到乙二醇溶液。温度优选为80-120°C。温度更优选是90-110°C，此时该溶液优选搅拌几个小时以蒸馏掉水。

相对所得聚酯中的羧酸组分如二羧酸和多价羧酸的整个组成单元的摩尔数，用于本发明的铝或铝化合物的量优选为0.001-0.05 mol-%，更优选0.005-0.02 mol-%。如果其量低于0.001 mol-%，催化活性不能充分表现，

而如果该量高于0.05 mol-%，热稳定性和热氧化稳定性的下降和归因于铝的不可溶颗粒的形成和变色可能成为问题。因此，本发明缩聚催化剂的明显特征在于，即使加入少量的铝组分，该催化剂也具有明显的催化活性。结果，所得聚酯具有优异的热稳定性和热氧化稳定性，具有较少的归因于铝的不可溶颗粒和变色。

构成在本发明中优选与铝或其化合物结合使用的含第二金属的组分的碱金属或碱土金属，优选为至少一种选自Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr和Ba的成分，其中更优选使用至少一种选自Li, Na, Mg及其化合物的成分。碱金属或碱土金属化合物包括这些金属的盐，例如饱和脂族羧酸盐如甲酸盐，乙酸盐，丙酸盐，丁酸盐和草酸盐，不饱和脂族羧酸盐如丙烯酸盐和甲基丙烯酸盐，芳族羧酸盐如苯甲酸盐，含卤素的羧酸盐如三氯乙酸盐，羟基羧酸盐如乳酸盐，柠檬酸盐和水杨酸盐，无机酸盐如碳酸盐，硫酸盐，硝酸盐，磷酸盐，磷酸盐，碳酸氢盐，磷酸氢盐，硫化氢，亚硫酸盐，硫代硫酸盐，盐酸盐，氢溴酸盐，氯酸盐和溴酸盐，有机磺酸盐如1-丙烷磺酸盐，1-戊烷磺酸盐和萘磺酸盐，有机硫酸盐如月桂基硫酸盐，醇盐如甲醇盐，乙醇盐，n-丙醇盐，异-丙醇盐，n-丁醇盐和叔-丁醇盐，螯合物化合物如乙酰基丙酮，氢化物，氧化物和氢氧化物。

如果使用这些碱金属，碱土金属或其化合物的高度碱性化合物如氢氧化物，它们往往难以溶解在有机溶剂，例如二醇如乙二醇或醇中，因此它们应该作为水溶液加入聚合反应体系，这在聚合反应工艺中可能成为问题。另外，如果使用高度碱性化合物如氢氧化物，聚酯容易在聚合反应过程中经历副反应如水解，同时聚合的聚酯容易变色，且水解稳定性也往往下降。因此，碱金属或其化合物或碱土金属或其化合物在本发明中的优选例子是选自饱和脂族羧酸盐，不饱和脂族羧酸盐，芳族羧酸盐，含卤素的羧酸盐，羟基羧酸盐，硫酸盐，硝酸盐，磷酸盐，磷酸盐，磷酸氢盐，硫化氢，亚硫酸盐，硫代硫酸盐，盐酸盐，溴酸氢盐，氯酸盐和溴酸盐的碱金属盐或碱土金属盐，以及其它无机酸盐，有机磺酸盐，有机硫酸盐，螯合物化合物和氧化物。其中，碱性金属或碱土金属饱和脂族羧酸盐尤其乙酸盐在容易使用和易可得性角度上优选使用。

在优选的实施方案中，钴化合物进一步以低于10 ppm的量(以钴原子计)加入本发明的聚酯。该量是更优选5 ppm或更低，进一步更优选3 ppm或更低。

已知钴化合物自身具有一定程度的聚合反应活性，但如果它的加入量使得表现出足够的催化作用，所得聚酯的热稳定性如上述而被降低。按照本发明得到的聚酯具有优异的热稳定性，而且通过加入如此少量的钴化合物使得其催化作用不明显，所得聚酯的变色可被有效地减小。钴化合物在本发明中的目的是减少变色，且钴化合物可在聚合反应的任何阶段或在聚合反应之后，或在聚合反应和模塑之间的任何阶段加入。

钴化合物并不特别限定，且其具体例子包括乙酸钴，硝酸钴，氯化钴，乙酰基丙酮钴和环烷酸钴或其水合物。其中，乙酸钴·4H₂O是尤其优选的。

在另一优选的实施方案中，使用除钴化合物之外的颜色色调改进剂提高本发明聚酯的颜色色调。颜色色调改进剂是指在加入时改变颜色色调的那些材料。颜色色调改进剂在本发明中并不特别限定，但无机和有机颜料，染料和荧光增白剂是优选的。

如果使用颜料或染料，问题在于，如果增加它们的量，聚合物的亮度下降。因此，出现该聚合物在许多场合中变得不可接受的问题。因此，相对所得聚酯，所用的颜料和染料的总量优选为20 ppm或更低，更优选10 ppm或更低，进一步更优选5 ppm或更低。在该范围内，可有效地防止变色而不会降低聚合物的亮度。

另外，优选将荧光增白剂单独或与另一颜色色调改进剂结合使用，这是由于颜色色调被改进，这样例如可以减少颜料或染料的用量。作为荧光增白剂，常规使用的那些可单独或混合使用。相对所得聚酯，其量优选为50 ppm或更低，更优选5-25 ppm。

本发明中的无机颜料并不特别限定，只要可以改变颜色色调，且其例子包括二氧化钛，炭黑，氧化铁黑，镍钛黄，黄色氧化物，镉黄，铬黄，铬钛黄，铁酸锌颜料，红色氧化物，镉红，钼红，氧化铬，尖晶石绿，铬橙，镉橙，群青，普鲁士蓝，钴蓝等。其中，氧化铬，群青，普鲁士蓝和钴蓝是优选的，和群青和钴蓝是更优选的。这些无机颜料可根据需

要单独或两种或多种混合使用。

有机颜料和染料在本发明中并不特别限定，只要可以改变它们的颜色色调，且其例子是由颜色指数表示的那些，如颜料红 5, 22, 23, 31, 38, 48:1, 48:2, 48:3, 48:4, 52, 53:1, 57:1, 122, 123, 144, 146, 151, 5 166, 170, 177, 178, 179, 187, 202, 207, 209, 213, 214, 220, 221, 247, 254, 255, 263, 272, 颜料橙 13, 16, 31, 36, 43, 61, 64, 71, 颜料棕 23, 颜料黄 1, 3, 12, 13, 14, 17, 55, 73, 74, 81, 83, 93, 94, 95, 97, 109, 110, 128, 130, 133, 136, 138, 147, 150, 151, 154, 180, 181, 183, 190, 191, 191:1, 199, 颜料绿 7, 36, 颜料蓝 15, 15:1, 10 15:2, 15:3, 15.4, 15:6, 29, 60, 64, 68, 颜料紫 19, 23, 37, 44, 溶剂红 52, 117, 135, 169, 176, 分散红 5, 溶剂橙 63, 67, 68, 72, 78, 溶剂黄 98, 103, 105, 113, 116, 分散黄 54, 64, 160, 溶剂绿 3, 20, 26, 溶剂蓝 35, 45, 78, 90, 94, 95, 104, 122, 132, 溶剂紫 31, 等。另外，可以提及基于蒽醌，酞菁，喹吡啶酮，异二氢吲哚，二噁嗪，喹酞酮，茈，萘环酮，苯并咪唑啉酮，二芳基化物，还原染料，靛，喹酞酮，二酮吡咯并吡咯和蒽吡咯烷酮的其它染料/颜料。

其中，颜料红色187, 263, 颜料蓝15:1, 15:3, 29, 60, 颜料紫19, 溶剂红135, 溶剂蓝45, 90, 104, 122和蒽醌-和酞菁-基染料/颜料是尤其优选的。

20 所选的颜料和/或染料是优选满足以下条件的那些:第一，颜料和染料不应可从聚合物中萃取以带来最大的安全。它们应该对日光和对宽范围内的温度和潮湿条件稳定。升华或颜色色调改变不应在生产聚酯时在非常高的温度下发生。另外，颜料和染料是优选对聚酯聚合物的物理性能没有不利影响的那些。

25 颜料和/或染料并不特别限定，只要它们满足这些条件并且提高聚酯的颜色色调，例如，根据颜色色调等使用蓝色1, 4-二(2, 6-二烷基苯氨基)蒽醌作为主要组分并结合红色蒽醌和蒽吡啶酮(3H-二苯并[fi, j]异喹啉-2, 7-二酮)的颜色色调改进剂在日本专利申请国家出版物(延迟公开)No.2000-511211中例举，且可以使用这些物质。这些染料具有合适的颜色特性，对热，光，湿度和各种环境因素稳定，可在聚合反应过程中

30

引入聚酯聚合物结构，并解决已知的有机染料的许多问题。另外，它们对UV射线，高温，糖酵解和水解稳定。蓝色和红色组分的量可根据需要改变以有效地用于具有不同着色度的聚酯。

作为本发明中的荧光增白剂，可单独或结合使用通常使用的那些。

5 例如，可以例举并优选使用苯并噁唑啉-基荧光增白剂，优选 UVITE XOB，UVITE XOB-P 和 UVITE XOB-ONE(由 Ciba Specialty Chemicals 制造)，HOSTALU XKS(由 Clariant 制造)，和描述于 JP-A 10-1563 的那些。

不同种类的颜色色调改进剂可以任意比率结合以获得无色颜色色调。另外，颜色色调改进剂可在任何聚合反应阶段或在聚合反应之后或聚合反应和模塑之间的任何阶段加入。如果在聚合反应过程中加入，颜色色调改进剂优选以粉末形式或作为溶解在一种聚酯单体中的其混合物而加入。如果在聚合反应之后加入，颜色色调改进剂优选作为粉末或母料加入。

如果在颜料的分散性等方面存在问题，优选根据需要使用分散剂。分散剂并不特别限定，只要它有助于颜料的分散，其例子包括N，N'-亚烷基-二-脂肪酸酰胺如N，N'-亚乙基-二-肉豆蔻酸酰胺，N，N'-亚乙基-二-硬脂酸酰胺，N，N'-亚乙基-二-油酸酰胺，N，N'-亚甲基-二-肉豆蔻酸酰胺，N，N'-亚甲基-二-硬脂酸酰胺，N，N'-亚甲基-二-油酸酰胺，等。其中，N，N'-亚甲基-二-硬脂酸酰胺是优选的。分散剂的加入量根据性能而变化，但相对于颜料，分散剂的加入量可以是10-200 wt-%，优选40-150 wt-%。

根据本发明的聚酯生产可按照常规工艺的相同方式进行，只是将本发明的聚酯聚合反应催化剂用作催化剂。例如，PET通过其中对苯二甲酸和乙二醇和根据需要的其它可共聚组分直接反应以形成酯同时蒸馏掉水，随后在减压下缩聚的直接酯化方法制成，或通过其中对苯二甲酸二甲基酯和乙二醇和根据需要的其它可共聚组分进行酯基转移反应同时蒸馏掉甲醇，随后在减压下缩聚的酯交换反应方法而制成。如果需要，也可进行固态聚合反应以增加特性粘度。为了在固态聚合反应之前促进结晶，使熔体聚合聚酯吸收水蒸气并随后通过加热而结晶，或直接用水蒸气喷射聚酯屑片并随后通过加热而结晶。

熔体缩聚反应可在间歇体系的反应装置或在连续体系的反应装置中进行。在任一体系中，酯化反应或酯交换反应可在一个阶段或分开的阶段中进行。熔体缩聚反应也可在一个阶段或分开的阶段中进行。类似于熔体缩聚反应，固态聚合反应可以在间歇体系的反应装置或在连续体系的反应装置中进行。熔体缩聚和固态聚合反应可连续或接续进行。用于在连续体系中生产聚对苯二甲酸乙二醇酯的工艺以下根据优选的实施方案详细进行描述。

首先，描述通过酯化反应的低聚合物生产。制备出包含1.02-1.5摩尔，优选1.03-1.4摩尔乙二醇每摩尔对苯二甲酸或其酯衍生物的淤浆并连续加料到酯化反应工艺。

进行酯化反应的同时，乙二醇在由1-3个串联连接的酯化反应器组成的多级装置中回流，在此过程中反应所形成的水或醇通过蒸馏柱由反应体系排出。酯化反应在第一阶段的温度是240-270°C，优选245-265°C，压力是0.2-3 kg/cm²G(0.02-0.3 Mpa · G，即，在压力0.02-0.3 MPa=大气压+0.02-0.3 MPa下)，优选0.5-2 kg/cm²G。酯化反应在最终阶段的温度通常是250-290°C，优选255-275°C，并且压力通常是0-1.5 kg/cm²G，优选0-1.3 kg/cm²G。如果反应在三个或更多阶段中进行，用于中间阶段的酯化反应条件是在第一阶段和最终阶段的条件之间的中间条件。酯化反应度优选在相应的阶段中均匀增加。理想地，酯化度最后达到90%或更多，优选93%或更多。通过这些酯化反应，可得到分子量约500-5000的低缩合产物。

如果对苯二甲酸用作起始原料，酯化反应可在不存在催化剂的情况下进行，因为对苯二甲酸作为酸具有催化活性，但反应也可在聚合反应催化剂的共存下进行。

由于聚对苯二甲酸乙二醇酯的主链中的二氧基对苯二甲酸乙二醇酯单元的比率可被保持为低水平(5 mol-%或更低，相对整个的总二醇组分)，反应优选在少量叔胺如三乙基胺，三-n-丁基胺和苄基二甲基胺，季氢氧化铵如四乙基氢氧化铵，四-n-丁基氢氧化铵和三甲基苄基氢氧化铵，和碱性化合物如碳酸锂，碳酸钠，碳酸钾和乙酸钠的存在下进行。

如果低聚物通过酯交换反应而制成，一种包含1.1-1.6摩尔，优选1.2-1.5摩尔乙二醇每摩尔对苯二甲酸二甲基酯的溶液被制备出来并被连续加料

到酯交换反应工艺。

进行酯化反应的同时，乙二醇在由1或2个串联连接的酯化反应器组成的多级装置中回流，在此过程中反应所形成的甲醇通过蒸馏柱由反应体系排出。酯化反应在第一阶段的温度是180-250⁰C，优选200-240⁰C。酯交换反应在最终阶段的温度通常是230-270⁰C，优选240-265⁰C，和Zn，Cd，Mg，Mn，Co，Ca和Ba脂肪酸盐和羧酸盐，和Pb，Zn，Sb和Ge氧化物用作酯交换反应催化剂。具有分子量约200-500的低缩合产物通过这些酯交换反应而得到。

然后，将所得低缩合产物加料到多级液体相缩聚工艺中。缩聚反应条件选择使得缩聚反应在第一反应阶段的温度是250-290⁰C，优选260-280⁰C，压力是500-20 毛，优选200-30毛，且缩聚反应在最终阶段的温度是265-300⁰C，优选275-295⁰C，和压力是10-0.1 毛，优选5-0.5毛。如果反应在三个或更多阶段中进行，缩聚反应在中间体阶段的反应条件是在第一阶段和最终阶段的反应条件之间的中间条件。优选，特性粘度在相应的缩聚反应阶段中均匀增加。

如果在如用于矿泉水的低味饮料或耐热中空模塑产物中需要低含量的乙醛或低含量环状三聚体，将如此得到的熔体缩聚聚酯进行固态聚合反应。聚酯在本领域已知的方法中进行固态聚合反应。首先，将进行固态聚合反应的聚酯通过在惰性气体中或在减压下或在水蒸气中或在包含水蒸气的气氛中在温度100-210⁰C下加热1-5小时。然后，固态聚合反应在惰性气体气氛中或在减压下在温度190-230⁰C下进行1-30小时。

降低环状三聚体的含量的方法不限于固态聚合反应。例如，可以使用本领域已知的用热水等减活化催化剂的方法或在惰性气体中热处理的方法。本领域已知的热处理包括描述于如JP-A 2-298512，JP-A 8-120062等的那些方法。

热处理的温度是从180⁰C至聚酯熔点的温度。用于普通聚对苯二甲酸乙二醇酯的温度优选为190-260⁰C，尤其优选200-250⁰C。

用于热处理的时间优选为2小时或更多。通常，处理时间优选为2-60小时，更优选2-40小时。

水蒸气在用于热处理的气氛中的含量优选为1000 ppm或更低，更优选

500 ppm或更低，进一步更优选400 ppm或更低。氧浓度优选为1000 ppm或更低，更优选500 ppm或更低，进一步更优选100 ppm或更低，最优选50 ppm或更低。

所用的惰性气体优选为对在本发明中得到的聚酯惰性的气体，且其例子包括氮气，二氧化碳气体，氦气等。尤其是，氮气是便宜的并因此而优选。

作为用于热处理的条件，可以选择非循环惰性气体气氛或具有循环惰性气体物流的气氛作为惰性气体气氛。

如果热处理在基本上非循环惰性气体中进行，聚酯在热-处理腔中在稍微加压的条件下使用上述的惰性气体热处理。如果热处理在基本上循环惰性气体物流中进行，热处理通常在正常压力下进行，但可在不高于5 kg/cm²的加压条件下进行。在这种情况下，用于生产本发明聚酯的二醇组分优选包含在该气氛中。另一方面，惰性气体的流速与聚酯的特性粘度密切相关，因此流速应该根据所包含的二醇的浓度，所需聚酯的特性粘度和热处理温度而适当确定。

用于热处理的装置理想地是其中聚酯可与惰性气体均匀接触的装置。这些热处理装置包括，例如，静态干燥器，旋转干燥器，流化床干燥器，具有搅拌叶片的干燥器，和玻璃试验管。

本发明催化剂不仅在缩聚反应中而且在酯化反应和酯交换反应中具有催化活性。例如，利用烷基二羧酸酯如对苯二甲酸二甲基酯和二醇如乙二醇之间的酯交换反应的聚合反应通常在酯交换反应催化剂如钛化合物或锌化合物的存在下进行，但本发明催化剂也可用于替代这些催化剂或与这些催化剂共存。另外，本发明催化剂另外不仅在熔体聚合反应中而且在固态聚合反应和溶液聚合反应中具有催化活性，且在任何方法中，可生产出聚酯。

本发明的缩聚催化剂可在聚合反应的任意阶段加入反应体系。例如，催化剂可在酯化反应或酯交换反应之前或过程中或就在缩聚反应之前或过程中加入反应体系。尤其是，铝或其化合物优选刚好在缩聚反应之前加入。

加入本发明缩聚催化剂的方法并不特别限定，且催化剂可以粉末或纯

净态或以在溶剂如乙二醇中的溶液或淤浆形式加入。或者，铝金属或其化合物和优选为磷化合物的另一组分，在本发明中可作为混合物加入，或这些组分可分开加入。或者，铝金属或其化合物和优选为磷化合物的另一组分，可同时加入聚合反应体系，或这些组分可在不同的阶段分开加入。另外，催化剂可一批或分批加入。

如果将构成本发明缩聚催化剂的铝化合物和磷化合物的混合物用作催化剂，磷化合物在本发明中可加入事先制备的铝化合物的溶液，或铝化合物可加入事先制备的磷化合物的溶液以制备催化剂。或者，这两种组分的溶液可混合或可将这两种组分同时溶解在溶剂中。作为溶剂，可以使用甘醇如乙二醇，水或其它溶剂，但优选使用水和/或乙二醇。溶液可在普通温度下或在加热下制备。该催化剂不仅可作为溶液而且可作为包含两种组分的淤浆或包含粉末形式的这两种组分的混合物使用。

为了通过缩短聚合反应时间来提高生产率，有效地并优选地将本发明缩聚催化剂在另一缩聚催化剂如锑化合物，锆化合物或钛化合物的共存下使用，其量不造成在聚酯的性能，可加工性和颜色色调方面的上述问题。

相对于通过聚合反应得到的聚酯，锑化合物的加入量优选是以锑原子计的50 ppm或更低。锑化合物的加入量更优选是30 ppm或更低。大于50 ppm的锑量不是优选的，因为锑金属沉淀造成灰色变色或在聚酯中形成不可溶颗粒。

相对通过聚合反应得到的聚酯，锆化合物的加入量优选为以锆原子计的20 ppm或更低。锆化合物的加入量更优选是10 ppm或更低。大于20 ppm的锆量在经济上是不利的并因此不优选。

相对通过聚合反应得到的聚酯，钛化合物的加入量优选为以钛原子计的5 ppm或更低。钛化合物的加入量更优选是3 ppm或更低，进一步更优选1 ppm或更低。钛的加入量高于5 ppm并不理想，因为所得树脂明显变色且热稳定性明显下降。

可用于本发明的锑化合物并不特别限定，且优选的化合物包括三氧化锑，五氧化锑，乙酸锑，葡糖氧化锑等，其中优选使用三氧化锑。锆化合物包括，但不限于二氧化锆，四氯化锆等，其中二氧化锆是优选的。

所用的二氧化锆可以是结晶的或无定形的。

可用于本发明的钛化合物包括，但不限于，钛酸四-n-丙基酯，钛酸四-异丙基酯，钛酸四-n-丁基酯，钛酸四-异丁基酯，钛酸四-叔-丁基酯，钛酸四环己基酯，钛酸四苯基酯，钛酸四苄基酯，草酸钛酸锂，草酸钛酸钾，草酸盐钛酸铵盐，氧化钛，钛和硅或锆和碱金属或碱土金属的复合氧化物，钛的原酯或缩合原酯，由钛和羟基羧酸的原酯或缩合原酯组成的反应产物，由钛，羟基羧酸和磷化合物的原酯或缩合原酯组成的反应产物，具有钛的原酯或缩合原酯和至少2个羟基基团的多价醇，和由2-羟基羧酸和碱组成的反应产物，其中的钛和硅复合氧化物，钛和镁的复合氧化物，和由钛，羟基羧酸和磷化合物的原酯或缩合原酯组成的反应产物是优选的。

锡化合物包括二丁基氧化锡，甲基苯基氧化锡，四乙基锡，六乙基二氧化锡，三乙基氢氧化锡，单丁基羟基氧化锡，三异丁基乙酸锡，二苯基二月桂酸锡，单丁基三氯化锡，二丁基硫化锡，二丁基羟基氧化锡，甲基锡酸，锡酸乙基酯等，其中优选使用单丁基羟基氧化锡。

本发明中的聚酯是指包含一种或多种选自多价羧酸(包括二羧酸和其成酯衍生物)的成分和一种或多种选自多价醇(包括二醇)的成分的聚酯，包含一种或多种选自羟基羧酸和其成酯衍生物的聚酯，或包含环状酯的聚酯。

二羧酸包括饱和脂族二羧酸如草酸，丙二酸，琥珀酸，戊二酸，己二酸，庚二酸，辛二酸，壬二酸，癸二酸，癸烷二羧酸，十二烷二羧酸，四癸烷二羧酸，六癸烷二羧酸，3-环丁烷二羧酸，1，3-环戊烷二羧酸，1，2-环己烷二羧酸，1，3-环己烷二羧酸，1，4-环己烷二羧酸，2，5-降冰片烷二羧酸和二聚体酸或其成酯衍生物，不饱和脂族二羧酸如富马酸，马来酸和衣康酸或其成酯衍生物，和芳族二羧酸如邻苯二甲酸，间苯二甲酸，对苯二甲酸，双酚酸，1，3-萘二羧酸，1，4-萘二羧酸，1，5-萘二羧酸，2，6-萘二羧酸，2，7-萘二羧酸，4，4'-联苯二羧酸，4，4'-联苯砜二羧酸，4，4'-联苯醚二羧酸，1，2'-二(苯氧基)乙烷-p，p'-二羧酸，扑酸和蒽二羧酸或其成酯衍生物。

在这些二羧酸中，对苯二甲酸，间苯二甲酸和萘二羧酸对于所得聚酯

的物理性能而言特别优选使用，且如果需要使用其它二羧酸作为组成组分。

除这些二羧酸之外的多价羧酸包括乙烷三羧酸，丙烷三羧酸，丁烷四羧酸，均苯四酸，1, 2, 4-苯三酸，1, 3, 5-苯三酸，3, 4, 3', 4'-联苯四羧酸和其成酯衍生物。

二醇包括脂族二醇如乙二醇，1, 2-丙二醇，1, 3-丙二醇，二甘醇，三甘醇，1, 2-亚丁基二醇，1, 3-亚丁基二醇，2, 3-亚丁基二醇，1, 4-亚丁基二醇，1, 5-戊烷二醇，新戊基二醇，1, 6-己烷二醇，1, 2-环己烷二醇，1, 3-环己烷二醇，1, 4-环己烷二醇，1, 2-环己烷二甲醇，1, 3-环己烷二甲醇，1, 4-环己烷二甲醇，1, 4-环己烷二乙醇，1, 10-十亚甲基二醇，1, 12-十二烷二醇，聚乙二醇，聚三亚甲基二醇和聚四亚甲基二醇，和芳族二醇如对苯二酚，4, 4-二羟基双酚，1, 4-二(β -羟基乙氧基)苯，1, 4-二(β -羟基苯基)砜，二(p -羟基苯基)醚，二(p -羟基苯基)砜，二(p -羟基苯基)甲烷，1, 2-二(p -羟基苯基)乙烷，双酚A，双酚C，2, 5-萘二醇，和在这些二醇上加成有氧化乙烯的二醇。

在这些二醇中，乙二醇，1, 3-丙二醇，1, 4-亚丁基二醇和1, 4-环己烷二甲醇尤其优选用作主要组分。

除这些二醇之外的多价醇包括三羟甲基甲烷，三羟甲基乙烷，三羟甲基丙烷，季戊四醇，甘油，和己烷三醇。

羟基羧酸包括乳酸，柠檬酸，苹果酸，酒石酸，羟基乙酸，3-羟基丁酸， p -羟基苯甲酸， p -(2-羟基乙氧基)苯甲酸，4-羟基环己烷羧酸或其成酯衍生物。

环状酯包括 ϵ -己内酯， β -丙内酯， β -甲基- β -丙内酯， δ -戊内酯，二醇化物和环二酯。

多价羧酸或羟基羧酸的成酯衍生物包括烷基酯，酰氯和其酸酐。

用于本发明的聚酯是其主要酸组分为对苯二甲酸或其成酯衍生物或萘二羧酸或其成酯衍生物的聚酯，优选其主要二醇组分为亚烷基二醇的聚酯。

其主要酸组分为对苯二甲酸或其成酯衍生物的聚酯是其中对苯二甲酸或其成酯衍生物的总含量优选为相对整个酸组分的70 mol-%或更多，更优

选80 mol-%或更多和最优选90 mol-%或更多的聚酯。其主要酸组分为萘二羧酸或其成酯衍生物的聚酯是其中萘二羧酸或成酯衍生物的总含量优选为相对整个酸组分的70 mol-%或更多，更优选80 mol-%或更多和最优选90 mol-%或更多的聚酯。

- 5 其主要二醇组分为亚烷基二醇的聚酯是其中亚烷基二醇的总含量优选为相对整个二醇组分的70 mol-%或更多，更优选80 mol-%或更多和最优选90 mol-%或更多的聚酯。本文所用的亚烷基二醇可在其分子链中包含取代基基团或脂环族结构。

用于本发明的萘二羧酸或其成酯衍生物是优选以上作为二羧酸例举的那些，即，1, 3-萘二羧酸，1, 4-萘二羧酸，1, 5-萘二羧酸，2, 6-萘二羧酸或2, 7-萘二羧酸，或其成酯衍生物。

作为用于本发明的亚烷基二醇，优选使用以上作为二醇例举的那些，即，乙二醇，1, 2-丙二醇，1, 3-丙二醇，1, 2-亚丁基二醇，1, 3-亚丁基二醇，2, 3-亚丁基二醇，1, 4-亚丁基二醇，1, 5-戊烷二醇，新戊基二醇，1, 6-己烷二醇，1, 2-环己烷二醇，1, 3-环己烷二醇，1, 4-环己烷二醇，1, 2-环己烷二甲醇，1, 3-环己烷二甲醇，1, 4-环己烷二甲醇，1, 4-环己烷二乙醇，1, 10-十亚甲基二醇，1, 12-十二烷二醇等。可同时使用两种或多种这些化合物。

本发明的聚酯包括聚对苯二甲酸乙二醇酯，聚对苯二甲酸丁二醇酯，20 聚丙烯对苯二甲酸酯，聚(对苯二甲酸1, 4-环己烷二亚甲基酯)，聚萘二甲酸乙二醇酯，聚萘二甲酸亚丁基酯，聚萘二甲酸亚丙基酯及其共聚物，其中聚对苯二甲酸乙二醇酯及其共聚物是尤其优选的。

本发明聚酯也可包含已知的磷化合物作为可共聚组分。磷化合物优选为双官能磷型化合物，例如，(2-羧基乙基)甲基次膦酸，(2-羧基乙基)苯基次膦酸，和9, 10-二氢-10-氧杂-(2, 3-羧基丙基)-10-磷菲-10-氧化物。25 这些磷型化合物可作为可共聚组分而包含以提高如所得聚酯的阻燃性。

在优选的实施方案中，将具有碱金属磺酸盐基的多羧酸用作本发明聚酯的可共聚组分，这样提高聚酯在用作纤维时的染色性能。

用作可共聚单体的含金属磺酸盐基团的化合物包括，但不限于此，5-30 钠磺基间苯二甲酸，2-钠磺基对苯二甲酸，5-锂磺基间苯二甲酸，2-锂磺

基对苯二甲酸，5-钾磺基间苯二甲酸和2-钾磺基对苯二甲酸或其低级烷基酯衍生物。在本发明中，优选使用5-钠磺基间苯二甲酸或其成酯衍生物。

相对构成聚酯的酸组分，含金属磺酸盐基团的化合物的共聚量优选为
5 0.3-10.0 mol-%，更优选0.80-5.0 mol-%。如果该化合物的共聚量太低，所得聚酯用阳离子染料的可染色性差，而如果该化合物的聚量太高，由所得聚酯制成的纤维可能纤维生产率差且由于增稠现象而不能获得足够的强度。另外，如果含金属磺酸盐的化合物的共聚量是2.0 mol-%或更多，所得改性的聚酯纤维也可在正常压力下被赋予可染色性。通过选择合适的
10 容易被染色的单体，可适当地降低含金属磺酸盐基团的化合物的用量。容易被染色的单体包括，但不限于，长链二醇化合物如聚乙二醇，聚四甘醇和脂族二羧酸如己二酸，癸二酸和壬二酸。

当聚酯依照本发明的工艺被聚合之后，聚酯的热稳定性可通过从聚酯
15 中去除催化剂或通过加入磷型化合物以减活化该催化剂而进一步得到改进。

本发明聚酯可包含其它任何聚合物，抗静电剂，消泡剂，染色改进剂，染料，颜料，去光泽剂，荧光增白剂，稳定剂，抗氧化剂和其它添加剂。作为抗氧化剂，可以使用芳族胺型或苯酚型抗氧化剂，而作为稳定剂，
20 可以使用磷型稳定剂如磷酸和磷酸盐或硫或胺型稳定剂。

这些添加剂可在聚酯聚合反应过程中或之后或在聚酯模塑的过程中的
25 任意阶段加入，且加入添加剂的合适的阶段根据该化合物的特性和聚酯模塑制品的性能要求而变化。

通过使用本发明的聚酯聚合反应催化剂，聚合的聚酯可以以常规方式
30 通过熔体纺丝而用于生产纤维，其中聚酯的纺丝和拉伸可在1或2个步骤中进行。另外，也可使用通过卷曲，热定型和切割来生产人造纤维的任何工艺和生产纤维如单丝的任何已知的工艺。

所得纤维可以是具有各种形状截面的各种纤维，中空纤维，复合纤维和原浆染色的纱线，而用于制造纱线时，可以使用例如已知的技术如束混合和混合纺丝。

另外，聚酯纤维可作为纤维结构如织制织物或无纺织物使用。

聚酯纤维可用作衣服的纤维，窗帘、地毯、futon棉和纤维填料中当的内部和被褥纤维，用于工业材料如用于轮胎连线和绳的高张力弦，市政工程 and 建筑材料，和汽车材料如气袋的纤维，和用于各种织物，针织品，网的各种纤维，和人造纤维或长丝纤维的无纺织物。

5 本发明的聚酯树脂优选用作中空模塑制品。

中空模塑制品包括用于矿泉水，果汁，酒或威士忌酒的饮料容器，婴儿瓶，用于罐装食品的容器，用于头发调理剂和化妆品的容器，用于家庭和餐具洗涤剂的容器。

在这些容器中，本发明的中空模塑制品特别优选作为利用聚酯的卫生
10 条件，强度和耐溶剂性的耐压容器、耐热和耐压容器、和耐醇容器。

为了生产中空模塑制品，预先封端当模塑制品通过下面当方法得到：在该方法中，将通过熔体聚合反应或固态聚合反应得到的聚酯屑片通过如真空干燥进行干燥，并随后通过挤塑模塑机器或注射模塑机器而模塑；或通过一种其中在熔体聚合反应之后，将熔体以熔融态加入模塑机器并
15 模塑的直接模塑方法而得到。将该预先模塑的制品进行吹塑如拉伸吹塑，直接吹塑，挤塑吹塑，得到最终的中空模塑制品。当然，通过模塑机器如挤塑模塑机器或注射模塑机器得到的模塑制品可用作最终中空容器。

在生产这些中空模塑制品时，本发明的聚酯可与在生产工艺中产生的碎屑树脂或由市场回收的聚酯树脂混合。即使与这些回收树脂混合，本
20 发明的聚酯树脂也难以被劣化，从而得到高质量的中空模塑制品。

另外，这些容器可具有多层结构，其中提供有作为中间层的气体隔绝树脂层如聚乙烯基醇或聚甲基亚二甲苯基二胺己二酸酯或光遮蔽树脂层或回收的聚酯层。另外，蒸气沉积和CVD(化学蒸气沉积)之类的技术可用于将容器涂覆以金属如铝或金刚石状碳。

25 为了提高模塑制品的开口等的可结晶性，也可加入其它树脂如聚乙烯和无机成核材料如滑石。

另外，本发明的聚酯树脂也可通过挤出机器挤出成片材状材料以提供片材。片材通过真空模塑，压力成型，图案压花等工艺处理并用作用于食品 and 杂物的盘或容器，杯子，泡罩包装，用于电子部件的输送带，
30 和用于传输电子部件的盘。另外，片材也可用作各种卡片。

这些片材也可具有多层结构，其中如上所述提供有作为中间层的气体隔绝树脂层，光遮蔽树脂层或回收聚酯层。

本发明的聚酯树脂也可与回收的树脂混合。为了生产结晶耐热容器，可以加入其它树脂如聚乙烯和无机成核剂如滑石以提高可结晶性。

5 通过使用本发明的聚酯聚合反应催化剂，聚合的聚酯可用于膜。用于此的方法包括，将聚酯熔体挤塑并通过T-模将它在冷却旋转辊上模塑成片材，以制备非取向片材。在该工艺中，可以使用描述于如JP-B 6-39521和JP-B 6-45175的技术以用于膜的高速生产。通过使用多个挤出机，聚酯可通过共挤成具有各自具有功能的核层和皮层的多层膜而成型。

10 通过使用本发明的聚酯聚合反应催化剂而聚合的聚酯可用作取向聚酯膜。取向聚酯膜可按照常规方式通过在聚酯的玻璃转变温度至结晶温度的温度范围内，在至少一个轴方向上拉伸聚酯1.1-至6-倍而得到。

例如，如果要生产双轴取向聚酯膜，可以采用一种接续双轴拉伸方法，其中将聚酯在长度或宽度方向上进行单轴拉伸并随后在垂直方向上拉伸，一种在长度和宽度方向上同时双轴拉伸的方法，一种使用线性马达进行同时双轴拉伸的方法，和一种通过宽度和长度拉伸，或长度、宽度和长度拉伸，或长度、长度和宽度拉伸将聚酯在相同方向上进行多次拉伸的多级拉伸方法。

在完成拉伸之后，热固定优选在(熔点减去50°C)到熔点的温度下进行30秒或更少，优选10秒或更少，随后长度或宽度松弛0.5-10%以降低膜的热收缩率。

所得取向聚酯膜的厚度优选为1-1000 μm ，更优选5-500 μm 和最优选10-200 μm 。如果厚度是1 μm 或更低，膜柔软且难以使用。另一方面，如果厚度超过1000 μm ，膜太硬，不能使用。

25 为了产生各种功能如粘附性，可脱模性，抗静电性能，红外吸收，抗微生物性能和耐磨损性，可以通过将高分子树脂涂布到取向聚酯膜的表面上而施用。另外，无机和/或有机颗粒可以仅包含在该涂层中，以形成光滑和高度透明的聚酯膜。另外，可以给膜提供无机沉积层以产生对氧，水和低聚物的各种隔绝功能或可通过喷镀给其提供导电层以产生导电性。

30

为了提高使用性能如光滑性，覆盖性能，耐磨性和弯曲性能，膜的表面可通过在聚合聚酯的工艺中加入无机和有机盐颗粒或耐热聚合物树脂颗粒而变得不匀。这些颗粒可以是经过表面处理或未经过表面处理的那些颗粒，如果进行表面处理，该表面处理可以是使用无机或有机化合物产生亲水性或疏水性的处理。例如，有这样一种情形，其中为了提高分散性等，优选使用经过表面处理的颗粒。

所加的无机颗粒包括碳酸钙，高岭土，滑石，碳酸镁，碳酸钡，硫酸钙，硫酸钡，磷酸锂，磷酸钙，磷酸镁，氧化铝，氧化硅，氧化钛，氧化锆，氟化锂，铝硅酸钠钙等。

所加的有机盐颗粒包括草酸钙和对苯二甲酸钙，钡，锌，锰或镁。

所加的交联聚合物颗粒包括由乙烯基单体如二乙烯基苯，苯乙烯，丙烯酸，甲基丙烯酸，丙烯酸和甲基丙烯酸组成的均-或共聚物的颗粒。另外，也可使用有机颗粒如聚四氟乙烯，苯并胍胺树脂，热固性树脂，不饱和聚酯树脂，热固性脲树脂和热固性苯酚树脂。

将惰性颗粒引入作为基材膜的聚酯的方法包括，但不限于(a)其中将惰性颗粒在作为构成聚酯的组分的二醇中分散成淤浆形式并随后将惰性颗粒淤浆加入用于聚酯聚合反应的反应体系的方法，(b)其中将分散在水中的惰性颗粒淤浆在排气双螺杆挤出机中在熔体挤塑聚酯膜的步骤中加入到熔体聚酯树脂的方法，(c)其中将聚酯树脂和惰性颗粒捏合成熔融态的方法，和(d)其中将聚酯树脂和惰性颗粒的母树脂捏合成熔融态的方法。

在将惰性颗粒加入聚合反应体系的方法的情况下，将惰性颗粒在二醇中的淤浆加入在酯化反应、酯交换反应或缩聚反应之前优选具有低熔体粘度的反应体系。为了制备惰性颗粒在二醇中的淤浆，优选进行利用高压分散机器或砂磨机的物理分散处理或利用声波作用的分散。为了稳定分散的淤浆，根据所用的颗粒的种类而结合使用化学分散稳定化处理。

在分散稳定化处理中，在如无机氧化物颗粒或在颗粒表面上具有羧基基团的交联聚合物颗粒的情况下，将碱化合物如氢氧化钠，氢氧化钾和氢氧化锂加入淤浆，并可通过电排斥而防止颗粒的再聚集。在碳酸钙颗粒和羟基磷灰石颗粒的情况下，优选将三聚磷酸钠和三聚磷酸钾加入淤浆。

通过将惰性颗粒在二醇中的淤浆加入聚酯聚合反应体系，淤浆优选在接近二醇沸点的温度下热处理以分散这些颗粒，因为在将淤浆加入聚合反应体系时的热震荡(淤浆和聚合反应体系之间在温度上的差异)可通过热处理而降低。

- 5 这些添加剂可在聚酯聚合反应过程中或之后或在生产聚酯膜之后的任何任意阶段加入，且加入添加剂的合适的阶段根据该化合物的特性和聚酯膜的性能要求而变化。

另外，本发明聚酯具有优异的热稳定性，因此合适的是，如果使用该聚酯生产膜，在拉伸步骤中出现的膜边缘或不满足标准的膜可通过熔化
10 而再利用。

本发明的取向聚酯膜优选用作抗静电膜，容易粘附的膜，用于卡片的膜，用于虚拟罐(dummy can)的膜，用于农业的膜，用于建筑材料的膜，装饰材料，壁纸，OHP膜，印刷膜，用于喷墨记录的膜，用于升华转移记录的膜，用于激光束印刷机记录的膜，用于电照相记录的膜，用于
15 于热转移记录的膜，用于热敏转移记录的膜，用于印刷基材布线的膜，用于膜转换的膜，用于等离子体显示器的膜，用于韧性板的膜，屏蔽膜，用于照相凸版的膜，X-射线膜，照相负片，相差膜，偏振膜，偏振膜保护(TAC)膜，保护膜，光敏树脂膜，视野放大膜，扩散器片材，反射膜，抗眩光膜，导电膜，分离器，用于UV屏蔽的膜，和背磨磁带。

- 20 对于抗静电膜，可以使用描述于日本专利No.2952677和JP-A 6-184337的技术。对于容易粘附的膜，可以将描述于如JP-B 7-108563，JP-A 10-235820和JP-A 11-323271的技术应用于本发明膜，而对于卡片，可将描述于如JP-A 10-171956和JP-A 11-010815的技术应用于本发明膜。作为替代描述于如JP-A 10-101103的片材状圆柱体的虚拟罐膜，本发明膜可通过在
25 其上印刷图样并随后将它成型为圆柱形或半圆柱形形式而使用。对于建筑材料，用于建筑材料的装饰片材，和装饰材料，本发明的膜可用作描述于如JP-A 5-200927的基材片材或用作描述于JP-A 07-314630的透明片材。对于OHP(顶式投影仪)，本发明膜可用作描述于JP-A 06-297831的透明树脂片材或用作描述于JP-A 08-305065的透明聚合物合成树脂膜。对于
30 喷墨记录，本发明膜可用作描述于如JP-A 05-032037的透明基材。对于升

华转移记录，本发明膜可用作描述于如JP-A 2000-025349的透明膜。对于激光束印刷机或电照相记录，本发明膜可用作描述于如JP-A 5-088400的塑料膜。对于热转移记录，本发明膜可用于描述于如JP-A 07-032754的方法，而对于热敏记录，本发明膜可用于描述于如JP-A 11-034503的方法。

5 对于印刷基材，本发明膜可用作描述于如JP-A 06-326453的聚酯膜。对于膜转换，本发明膜可用于描述于如JP-A 05-234459的方法。对于光学过滤器(热线过滤器，等离子体显示器)，本发明膜可用于描述于如JP-A 11-231126的方法。对于透明导电膜和触板，本发明膜可用于描述于如JP-A 11-224539的方法。对于屏蔽膜，本发明膜可用于描述于如JP-A 05-273737

10 的方法。对于照相凸版，本发明膜可用于描述于如JP-A 05-057844的方法。对于照相负片，本发明膜可用作描述于如JP-A 06-167768的栏No.(0123)的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。对于相差膜，本发明膜可用作描述于如JP-A 2000-162419的膜。对于分离器，本发明膜可用作描述于如JP-A 11-209711的栏No.(0012)的膜。对于UV屏蔽，本发明膜可用作描述于如JP-A

15 10-329291的聚酯膜。农业膜可通过将本发明的膜应用于描述于如JP-A 10-166534的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜而得到。背衬粘合剂的片材可通过将本发明的取向聚酯膜应用于描述于如JP-A 06-122856的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜而得到。

20 实施例

以下根据实施例更详细描述本发明的组成和效果，但这无意于限定本发明。

评估方法

25 1)特性粘度(IV)

将聚酯溶解在比率6/4(重量)的苯酚/1, 1, 2, 2-四氯乙烷的混合溶剂中并在温度30°C下测定。

2)酸值(AV)

30 将0.1 g聚酯聚合物加热并溶解在10 ml苄基醇中，然后通过用在甲醇/

苯基醇(1/9)中的0.1 N NaOH滴定而测定。

3)二甘醇(DEG)的含量

将0.1 g聚酯通过在250 °C下在2 ml甲醇中加热而分解并通过气体色谱
5 进行定量。

4)差示扫描量热法(DSC)

使用由TA仪器制造的DSC2920用于测量。将10.0 mg聚酯放在铝盘中
并在递增温度50 °C/min.下加热至280 °C,并在达到280 °C时,将样品保
10 持1分钟并立即在液氮中骤冷。然后,将样品在递增温度20 °C/min.下由
室温加热至300 °C,在此过程中测定结晶温度Tc 1和熔化点Tm。如果达
到300 °C,样品在该温度下保持2分钟并随后在递减温度10 °C/min.下冷
却,在此过程中测定结晶温度Tc2。Tc1, Tm和Tc2分别为最大峰温度。

15 5)颜色色调

如果在熔体聚合反应中达到预定的扭矩,将氮加入高压釜并回到正常
压力,并终止缩聚反应。然后,聚合物在轻微压力下通过将其以束形式
排放至冷水中而骤冷并随后在冷水中保持约20秒,然后切成约3 mm长度
和约2 mm直径的圆柱形树脂屑片。将如此得到的树脂屑片在过滤纸上在
20 室温下空气干燥一天并用于颜色测量。在颜色测量中,使用色差计(TC-
1500MC-88型,由Tokyo Denshoku Co., Ltd.制造)测定通过熔体聚合反应
而得到的具有IV约0.65 dl/g的PET树脂屑片的Hunter L值, a值和b值。

6)溶液雾度(雾度)

25 将具有IV约0.65 dl/g的熔体聚合的PET树脂屑片溶解在比率3/1(重量)
的p-氯苯酚/1, 1, 2, 2-四氯乙烷的混合溶剂中,得到8 g/100 ml的溶液,
随后在室温使用由Nippon Denshoku Co., Ltd.制造的NDH2000型浊度计
测定该溶液。在此测量中,溶液中的散射传输光(DF)和总传输光(TT)通
过一个1 cm长的池、根据JIS标准JIS-K7 105测定,然后根据以下等式确
30 定雾度(%):

$$\text{雾度}(\%) = (\text{DF}/\text{TT}) \times 100$$

7) 热稳定性参数(TS)

TS测定如下:将1 g具有IV约0.65 dl/g(在熔化试验之前的 $[\text{IV}]_i$)的熔体聚合PET树脂屑片放在具有内直径约14 mm的玻璃试验管中并随后在130 °C下真空干燥12小时,然后将玻璃试验管连接到真空管线上,其中通过在减压下引入氮而5次或更多次用氮置换该气氛,以在玻璃试验管中获得100 mmHg的氮气氛,随后密封。将该试验管在300 °C下浸渍在盐浴中并保持熔融态2小时,然后将样品取出,冷冻和研磨,并真空干燥以确定IV(熔化试验之后的 $[\text{IV}]_{fi}$)。使用以下等式由 $[\text{IV}]_{fi}$ 来计算TS。该等式来自以前的报道(Kamiyama等人:橡胶工业学会杂志,日本, vol.63, No.8, p.497, 1990)。

$$\text{TS} = 0.245 \{ [\text{IV}]_{fi}^{-1.47} - [\text{IV}]_i^{-1.47} \}$$

8) 热氧化稳定性参数(TOS)

将具有IV约0.65 dl/g的熔体聚合PET树脂屑片冷冻并研磨得到20目或更低的粉末。该粉末在130 °C下真空干燥12小时,并将300 mg粉末放在具有内径约8 mm和长度约140 mm的玻璃试验管中,在70 °C下真空干燥12小时,并在230 °C下在通过将包含硅胶的干燥管连接到浸渍在盐浴中的试验管的上部而干燥的空气中加热15分钟。由在该加热之后的PET的IV, TOS根据与以上TS相同的、以下给出的等式确定。在等式中, $[\text{IV}]_i$ 和 $[\text{IV}]_{f3}$ 分别是指加热试验之前和之后的IV(dl/g)。使用冷冻器磨机(6750型, US Spex Inc.)进行冷冻和研磨。将约2 g树脂屑片和一个特殊冲击器放在特殊池中,并将该池放置在磨机中,然后将液氮引入磨机并保持约10分钟,并将样品在速率10(此时的冲击器反转约20次/秒)下研磨5分钟。

$$\text{TOS} = 0.245 \{ [\text{IV}]_{f3}^{-1.47} - [\text{IV}]_i^{-1.47} \}$$

9) 水解稳定性参数(HS)

将具有特性粘度约0.65 dl/g(试验之前的 $[\text{IV}]_i$)的熔体聚合PET树脂屑片按照以上8)的方式冷冻并研磨,得到20目或更低的粉末,随后在130 °C下

真空干燥12小时。水解试验使用微型颜色装置(M12.ELB型, 由Texam Giken Co., Ltd.制造)进行。将1 g粉末与100 ml纯化水一起放在特殊不锈钢烧杯中, 并将特殊搅拌叶片加入其中, 然后在密闭体系中, 将烧杯放置在微型颜色装置中并在130 °C下在压力下搅拌加热6小时。在试验之后, 将PET收集在玻璃过滤器上, 真空干燥并随后测定IV([IV]_{f2}); 通过使用以下等式而确定水解稳定性参数(HS)。

$$HS = 0.245 \{ [IV]_{f2}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

10) 低聚物酸值(AV₀)

10 将低聚物研磨并在减压下在110°C下干燥15小时或更多。将20 ml吡啶加入约1 g精确称重的样品。样品通过煮沸15分钟而溶解。在溶解之后, 将10 ml纯化水加入其中, 然后将样品溶液放置并冷却。样品用1/10 N NaOH滴定, 其中使用酚酞作为指示剂。另外在相同的步骤检查没有该样品的空白样品。如果低聚物不溶解在吡啶中, 在苄基醇中进行检查。

15 AV₀(eq/ton)根据以下等式计算:

$$AV_0 = (A - B) \times 0.1 \times f \times 1000 / W$$

其中A=滴定体积(ml), B=空白的滴定体积(ml), f=NaOH因子, W=样品重量(g)。

20 11) 低聚物OH值(OHV₀)

将低聚物研磨并在减压下在110°C下研磨15小时或更多。将20 ml吡啶加入约0.5 g精确称重的样品, 并将10 ml乙酰基化剂(无水乙酸-吡啶溶液, 0.5 mol-%/L)加入其中。在将样品溶液在95°C或更多下浸渍在水浴中1.5小时之后, 将10 ml纯化水加入其中, 然后将样品溶液放置并冷却。样品用1/10 N NaOH滴定, 其中使用酚酞作为指示剂。另外在相同的步骤检查没有该样品的空白样品。

OKV₀(eq/ton)根据以下等式计算:

$$OHV_0 = \{ (B - A) \times 0.2 \times f \times 1000 / W \} + AV_0$$

30 其中A=滴定体积(ml), B=空白的滴定体积(ml), f=1/5 NaOH因子, W=样品重量(g)。

12) Pn的计算

$$Pn(\text{聚合度}) = [MW + 26.88 \times \{OHV_0 / (AV_0 + OHV_0)\}] / (192 + 44E)$$

$$\text{其中 } MW(\text{分子量(g/mol)}) = 10^6 \times 2 / (AV_0 + OHV_0)$$

$$5 \quad E = \text{DEG} / (\text{EG} + \text{DEG})$$

其中E是所形成的二甘醇的摩尔分数，DEG是二甘醇在聚合物中的摩尔数，和EG是乙二醇的摩尔数。

13) 酯化度的计算(Es(%))

$$10 \quad \text{酯化度} = [1 - AV_0 / \{Pn(AV_0 + OHV_0)\}] \times 100$$

14) 粒度的测量

颗粒在不溶解它们的溶剂中通过声波作用而分散，然后利用Microtrac FRA-9220(Nikkiso)测定它们的粒度。将三乙酰基丙酮铝粉末分散在Nisseki Mitsubishi Super Mulpass 5K20J2中并测定其粒度。

15) 拉伸纱线的强度和伸长率

强度和伸长率通过Tensilone(Orientec)在计量长度200 mm和十字头速度200 mm/min.的条件下分别测定5次，然后使用平均值进行评估。

20

16) 拉伸纱线的取向

平均值(n=5)在阻滞作用和纤维直径的基础上通过配有Berek补偿器的偏振显微镜测定。

25 17) 拉伸纱线的密度

样品(n=3)的平均密度在30°C下在由硝酸钙·4H₂O和纯化水的混合物组成的密度梯度管中测定。

18) 在交织和精制之后的颜色色调

30 将八个样品堆积并利用由Minolta Co., Ltd.制造的光谱颜色测量仪器

CM-3700测定, 以确定L*, a*, 和b*。

19)雾度(雾度-%)

利用由Nippon Denshoku Co., Ltd制造的NDH2000型雾计测定。

5

20)乙醛含量

将样品和蒸馏水以样品/蒸馏水=1 g/2 ml的比率引入用氮冲洗的玻璃安瓿中, 并将安瓿的上部熔化密封, 然后将样品在160°C下萃取2小时, 在冷却之后, 乙醛在提取液中的浓度通过高敏气体色谱测定并表示为ppm。

10

21)双轴拉伸膜的强度和伸长率

将膜切成10 mm宽度和180 mm长度的条并放置在拉伸试验机器(RTM 100, 由Toyo Baldwin制造)中, 其中将夹盘之间的距离调节至100 mm, 然后在拉伸速率100 mm/min.下、在23°C×65%RH的环境下测定。

15

22)熔体聚合物(ρ_i)的电阻系数

将两个电极板放置于在275°C下熔化的聚酯中, 并测定在施加电压120 V时的电流(i_0), 然后根据以下等式确定电阻系数 ρ_i :

$$\rho I (\Omega \cdot \text{cm}) = A/l \times V/i_0$$

20 其中A=电极的面积(cm^2), l=电极之间的距离(cm), V=电压(V)。

23)中空模塑制品的颜色色调

从通过双轴拉伸吹塑而得到的1500-ml瓶的壳体(壁厚度, 约0.4 mm)上切割样品, 并随后通过TC-1500MC-88型色差计(Tokyo Denshoku Co., Ltd.)

25 测定其Hunter L值, a值和b值。

聚酯的合成实施例

实施例1

30 向对苯二甲酸二(2-羟基乙基)酯和按照常规方式由高纯度对苯二甲酸和乙二醇制成的低聚物的混合物中加入相对聚酯中的酸组分0.015 mol-%

(以铝原子计)的在乙二醇中的13 g/l氯化铝作为缩聚催化剂和相对酸组分0.02 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的10 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)，然后将混合物在氮气氛中在正常压力下在245°C下搅拌10分钟。然后，将温度在50分钟升至275°C，同时将反应体系中的压力逐渐减至13.3 Pa(0.1 毛)，然后缩聚反应在275°C在13.3 Pa下进一步进行。

在上述缩聚中得到的具有IV 0.65 dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)按照常规方式成型为屑片。表1给出了测量结果如缩聚反应所需的时间以及PET在缩聚之后的特性粘度，酸值和颜色色调。

10 在熔体试验中检查PET树脂屑片以确定热稳定性参数(TS)。

切削的PET树脂按照常规方式研磨，并在水解试验和热氧化稳定性试验中检查该粉末以确定水解稳定性(HS)参数和热氧化稳定性(TOS)参数，这些结果示于表1。

15 实施例2和3

PET按照实施例1的相同方式制备，只是改变所用的催化剂的种类。另外按照实施例1的相同方式进行评估。所用的催化剂的组成和评估结果示于表1。将催化剂组分乙酸锂·2H₂O以在乙二醇中的50 g/l溶液的形式以表1所示的量加入，该量以相对PET中的酸组分的锂原子表示。

20

对比例1

PET的生产按照实施例1的相同方式进行，只是不将Irganox 1425用作缩聚催化剂组分。缩聚反应进行180分钟，但没有达到足够的聚合度。

25 对比例2

重复实施例1的相同步骤，只是三氧化铈的用量是相对PET中的酸组分的0.05 mol-%(以铈原子计)。评估结果也示于表1。

评估结果

30 从表1的结果可以看出，本发明催化剂具有高聚合反应活性，即，特

性粘度达到实用值0.65 dl/g所需的缩聚时间短，且所得聚酯具有优异的颜色色调，具有低TS和具有优异的热稳定性和优异的热氧化稳定性和水解稳定性。

另一方面，不使用本发明磷化合物的催化剂具有不好的聚合反应活性，而使用三氧化铋的催化剂虽然具有高聚合反应活性，但不可避免如上述灰色变色和不可溶颗粒的问题。

实施例4

将配有搅拌器的热转移介质循环2-L不锈钢高压釜装有摩尔比1:2的高纯度对苯二甲酸和乙二醇，并加入相对于酸组分0.3 mol-%的三乙基胺，并将混合物在压力0.25 MPa在250°C下进行酯化反应110分钟，同时将水从体系中蒸馏掉，这样得到对苯二甲酸二(2-羟基乙基)酯(BHET)和具有酯化度95%或更多的低聚物(以下称作BHET混合物)的混合物。向该BHET混合物中加入相对于聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的2.5 g/l乙酰基丙酮铝作为缩聚催化剂和相对于酸组分0.01 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)，并将混合物在氮气氛围中在正常压力下在250°C下搅拌15分钟。然后，温度在60分钟升至275 °C，同时反应体系中的压力逐渐减至66.5 Pa(0.5 毛)，且缩聚反应在275°C在66.5 Pa下进一步进行。得到具有IV 0.61 dl/g的PET所需的缩聚时间是123分钟，表明该催化剂具有实用的催化活性。表2给出了所得PET的物理性能。

实施例5

<用于氢氧化氯化铝在混合溶剂水/乙二醇中的溶液的制备实施例1>

将乙二醇以体积比约50:1加入表示为结构式 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ (n是约3, $m \leq 10$)的聚氯化铝的约10%(以 Al_2O_3 计)的水溶液，并通过搅拌来制备溶液。

<聚酯的聚合反应实施例>

聚酯按照实施例4的相同方式聚合，只是将聚氯化铝在混合溶剂水/乙二醇中的溶液以相对于聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的量作

为缩聚催化剂加入并加入相对于酸组分0.01 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)。聚合反应时间是119分钟, 并且所得PET的IV是0.61 dl/g。其它物理性能示于表2。

5 实施例6

<用于氢氧化氯化铝在混合溶剂水/乙二醇中的溶液的制备实施例2>

将乙二醇以体积比约50:1加入表示为结构式 $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$ (n是约5)的碱性氯化铝的约10%(以 Al_2O_3 计)的水性悬液, 并搅拌制备溶液。

<聚酯的聚合反应实施例>

10 聚酯按照实施例4的相同方式聚合, 只是加入相对于聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的碱性氯化铝在水/乙二醇的混合溶剂中的溶液作为缩聚催化剂, 并加入相对于酸组分0.01 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)。聚合反应时间是125分钟, 且所得PET的IV是0.60 dl/g。其它物理性能示于表2。

15

实施例7

聚酯按照实施例4的相同方式合成, 只是加入相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的5 g/l氯化铝·6H₂O作为缩聚催化剂并加入相对酸组分0.01 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100
20 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)。聚合反应时间是121分钟, 且所得PET的IV是0.60 dl/g。其它物理性能示于表2。

实施例8

将配有搅拌器的热转移介质循环2-L不锈钢高压釜装有摩尔比1:2的高
25 纯度对苯二甲酸和乙二醇, 并加入相对于酸组分0.3 mol-%的三乙基胺, 和相对于酸组分0.03 mol-%(以Irganox 1222计)的在乙二醇中的8 g/l Irganox 1222(Ciba Specialty Chemicals Inc.), 然后将该混合物在压力0.25 MPa在250°C下进行酯化反应110分钟同时从反应体系中蒸馏掉水, 这样得到对苯二甲酸二(2-羟基乙基)酯(BHET)和具有酯化度95%或更多的低
30 聚物的混合物(以下称作BHET混合物)。向该BHET混合物中加入相对聚

酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的在混合溶剂水/乙二醇中的以上聚氯化铝溶液作为缩聚催化剂和相对酸组分0.01 mol-%(以镁原子计)的在乙二醇中的10 g/l乙酸镁·4H₂O,然后将该混合物在氮气气氛中在正常压力下在250°C下搅拌15分钟。然后,温度在60分钟升至275 °C同时反应体系中的压力逐渐减至66.5 Pa(0.5 毛),且缩聚反应在275°C在66.5 Pa下进一步进行。得到具有IV 0.60 dl/g的PET所需的缩聚时间是123分钟,表明该催化剂具有实用的催化活性。所得PET的物理性能示于表2。

对比例3

10 聚酯按照实施例4的相同方式聚合,只是三氧化铋作为缩聚催化剂以相对聚酯中的酸组分0.04 mol-%(以铋原子计)的量加入。聚合反应时间是112分钟,且所得PET的IV是0.61 dl/g。其它物理性能显示于表2。

实施例9

15 <用于碱性乙酸铝在混合溶剂水/乙二醇中的溶液的制备实施例>

将碱性乙酸铝(羟基二乙酸铝,由ALDRICH制造)以浓度1g/50 ml加入去离子水并在普通温度下搅拌12小时。然后,该溶液在约70°C下搅拌6小时,得到透明水溶液。将乙二醇以体积比3:1加入该水溶液并在室温下搅拌6小时以制备催化剂溶液。

20 <聚酯的聚合反应实施例>

将配有搅拌器的热转移介质循环2-L不锈钢高压釜装有摩尔比1:2的高纯度对苯二甲酸和乙二醇,并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺,并将混合物在压力0.25 MPa在250°C下进行酯化反应115分钟同时从反应体系中蒸馏掉水,这样得到对苯二甲酸二(2-羟基乙基)酯(BHET)和具有酯化度95%或更多的低聚物的混合物(以下称作BHET混合物)。向该BHET混合物中加入相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的在混合溶剂水/乙二醇中的以上碱性乙酸铝溶液作为缩聚催化剂和相对酸组分0.01 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.),混合物在氮气气氛中在正常压力下在250°C下搅拌15分钟。然后,温度在60分钟升至275°C同时反应体系中的压力逐渐减

30

至66.5 Pa(0.5 毛), 且缩聚反应在275°C在66.5 Pa下进一步进行。得到具有IV 0.61 dl/g的PET所需的缩聚时间是132分钟, 表明该催化剂具有实用催化活性。所得PET的物理性能示于表3。

5 实施例10

<用于碱性乙酸铝在乙二醇中的溶液的制备实施例1>

在将以上碱性乙酸铝在水/乙二醇的混合溶剂中在90-110°C下搅拌几个小时的同时, 将水蒸馏掉。结果, 得到碱性乙酸铝在乙二醇中的浓度约6.5 g/l的溶液。

10 <聚酯的聚合反应实施例>

聚酯按照实施例9的相同方式聚合, 只是加入相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的碱性乙酸铝在乙二醇的溶液作为缩聚催化剂并加入相对酸组分0.01 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)。聚合反应时间是133分钟, 且
15 所得PET的IV是0.60 dl/g。其它物理性能示于表3。

实施例11

<用于碱性乙酸铝在乙二醇中的溶液的制备实施例2>

将碱性乙酸铝($\text{CH}_3\text{COOAl}(\text{OH})_2 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$, 由ALDRICH制造)在乙
20 二醇中在约70°C下搅拌5小时, 得到其在乙二醇中浓度约为5 g/l的溶液。

<聚酯的聚合反应实施例>

聚酯按照实施例1的相同方式聚合, 只是加入相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的以上5 g/l碱性乙酸铝溶液作为缩聚催化剂和相对酸组分0.01 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的
25 10 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)。聚合反应时间是90分钟, 且所得PET的IV是0.65 dl/g。所得PET的IV是2当量/ton, Tm是256°C, L值是68.9, a值是-2.3, 和b值是4.2。

实施例12

30 <用于乳酸铝在乙二醇中的溶液的制备实施例>

在正常温度下制备约67 g/l的含水乳酸铝溶液。然后，向其中加入乙二醇，通过在约100°C下加热而蒸馏掉水，这样得到在乙二醇中的约29 g/l其溶液。

<聚酯的聚合反应实施例>

5 聚酯按照实施例9聚合，只是加入相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的乳酸铝在乙二醇中的溶液作为缩聚催化剂和相对酸组分0.01 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)。聚合反应时间是124分钟，且所得PET的IV是0.60 dl/g。其它物理性能示于表3。

10

实施例13

将配有搅拌器的热转移介质循环2-L不锈钢高压釜装有摩尔比1:2的高纯度对苯二甲酸和乙二醇，并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺，然后将该混合物在压力0.25 MPa在250°C下进行酯化反应同时从反应体系中
15 蒸馏掉水，这样得到具有酯化度95%或更多的BHET混合物。向该BHET混合物中加入相对聚酯中的酸组分0.007 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的2.5 g/l三乙酰基丙酮铝溶液作为缩聚催化剂和相对酸组分0.005 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)，并进一步加入相对酸组分0.0004 mol-%(以钛原子计)的
20 在乙二醇中的35 g/l钛氧草酸钾·2H₂O，然后将该混合物在氮气氛围中在正常压力下在250°C下搅拌15分钟。然后，温度在60分钟升至275 °C同时反应体系中的压力逐渐减至66.5 Pa(0.5 毛)，且缩聚反应在275°C在66.5 Pa下进一步进行。得到具有IV 0.61 dl/g的PET所需的缩聚时间是93分钟，表明该催化剂具有高于常规铈催化剂的催化活性。所得PET的AV是2当量
25 /ton，Tm是257°C，L值是67.7，a值是-1.7，和b值是3.7。

实施例14

PET按照实施例13的相同方式聚合，只是加入相对聚酯中的酸组分0.007 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的2.5 g/l三乙酰基丙酮铝溶液作为
30 缩聚催化剂和相对酸组分0.005 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的

100 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.), 另外, 将氧化钛/氧化硅(钛/硅=9/1)的复合氧化物以相对于要通过聚合反应得到的聚酯的4 ppm的量加入。得到具有IV 0.61 dl/g的PET所需的缩聚时间是109分钟, 表明该催化剂具有实用的催化活性。所得PET的Tm是256°C, L值是67.7, a值是-1.5, 和b值是3.3。

实施例15

将配有搅拌器的热转移介质循环2-L不锈钢高压釜装有摩尔比1:2的高纯度对苯二甲酸和乙二醇, 并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺, 并加入相对聚酯中的酸组分0.006 mol-%(锆原子计)的8 g/l含水二氧化锆溶液, 并将该混合物在压力0.25 MPa在250°C下进行酯化反应110分钟同时从反应体系中蒸馏掉水, 这样得到具有酯化度95%或更多的BHET混合物。向该BHET混合物中加入相对聚酯中的酸组分0.007 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的2.5 g/l三乙酰基丙酮铝溶液作为缩聚催化剂和相对酸组分0.005 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425, 然后将该混合物在氮气氛中在正常压力下在250°C下搅拌15分钟。然后, 温度在60分钟升至275 °C同时反应体系中的压力逐渐减至66.5 Pa(0.5 毛), 且缩聚反应在275°C在66.5 Pa下进一步进行。得到具有IV 0.61 dl/g的PET所需的缩聚时间是129分钟, 表明该催化剂具有实用的催化活性。所得PET的AV是2当量/ton, Tm是255°C, L值是66.3, a值是-1.4, 和b值是2.4。

实施例16

将配有搅拌器的热转移介质循环2-L不锈钢高压釜装有摩尔比1:2的高纯度对苯二甲酸和乙二醇, 并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺, 并加入相对聚酯中的酸组分0.03 mol-%(以Irganox 1222计)的在乙二醇中的8 g/l Irganox 1222, 然后将该混合物在压力0.25 MPa在250°C下进行酯化反应115分钟同时从反应体系中蒸馏掉水, 这样得到具有酯化度95%或更多的BHET混合物。向该BHET混合物中加入相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的2.5 g/l三乙酰基丙酮铝溶液作为缩聚催化

剂和相对的酸组分0.01 mol-%(以铈原子计)的在乙二醇中的14 g/l铈原子,然后将该混合物在氮气气氛中在正常压力下在250°C下搅拌15分钟。然后,温度在60分钟升至275 °C同时反应体系中的压力逐渐减至66.5 Pa(0.5 5 毛),且缩聚反应在275°C在66.5 Pa下进一步进行。得到具有IV 0.61 dl/g的PET所需的缩聚时间是115分钟,表明该催化剂具有实用的催化活性。所得PET的AV是3当量/ton, Tm是256°C, L值是64.8, a值是-0.7, 和b值是1.9。

实施例17

10 将配有搅拌器的热转移介质循环2-L不锈钢高压釜装有摩尔比1:2的高纯度对苯二甲酸和乙二醇,并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺,并将该混合物在压力0.25 MPa在245°C下进行酯化反应同时从反应体系中蒸馏掉水,这样得到的对苯二甲酸二(2-羟基乙基)酯(BHET)和表4所示低聚物(以下称作BHET混合物)的混合物。向该BHET混合物中加入相对聚酯
15 中的酸组分0.008 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的2.5 g/l三乙酰基丙酮铝溶液和相对酸组分0.012 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的10 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.),然后将该混合物在氮气气氛中在正常压力下在245°C下搅拌15分钟。然后,温度在60分钟升至275 °C同时反应体系中的压力逐渐减至13.3 Pa(0.1 毛),且缩聚反应在275°C在
20 13.3 Pa下进一步进行。检查通过缩聚得到的PET树脂屑片的各种物理性能。结果示于表5。

实施例18和19

25 聚合物按照实施例17的相同方式聚合,只是改变酯化终止时间。BHET混合物的物理性能示于表4,且聚合反应结果示于表5。

实施例20

30 聚合物按照实施例18的相同方式聚合,只是改变所加入的乙二醇/高纯度对苯二甲酸(EG/TPA)的比率。BHET混合物的物理性能示于表4,且聚合反应结果示于表5。

实施例21

聚合物按照实施例18的相同方式聚合，只是改变催化剂的加入量。BHET混合物的物理性能示于表4，且聚合反应结果示于表5。

5

实施例22和23

聚合物按照实施例17的相同方式聚合，只是将Irganox 1222(Ciba Specialty Chemicals Inc.)用作磷化合物，且催化剂的加入量按照表4所示而改变。在加入磷化合物时的BHET混合物的物理性能示于表4，且聚合反应结果示于表5。在实施例23，Irganox 1222(Ciba Specialty Chemicals Inc.)
10 在酯化反应之前在装料时加入。

实施例24

聚合物按照实施例18的相同方式聚合，只是加入在乙二醇中的具有平均颗粒直径 $5.6\mu\text{m}$ 的30 g/l三乙酰基丙酮铝淤浆。BHET混合物的物理性能示于表4，且聚合反应结果示于表5。淤浆的沉降处于实际上不成问题的水平。

15

实施例25

20 聚合物按照实施例18的相同方式聚合，只是将三乙酰基丙酮铝和磷化合物的粉末用聚酯膜包裹并加入。BHET混合物的物理性能示于表4，且聚合反应结果示于表5。

实施例26

25 催化剂溶液通过将0.24 g三乙酰基丙酮铝和0.36 g Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)溶解在100 ml乙二醇中而制成。聚合物按照实施例18的相同方式聚合，只是催化剂溶液以相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的量加入。聚合反应时间和聚合物的物理性能与其中铝化合物和磷化合物分开加入时的情况几乎相同。

30

实施例27

将配有搅拌器的不锈钢高压釜装有摩尔比1:2的高纯度对苯二甲酸和乙二醇，并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺，Irganox 1222(Ciba Specialty Chemicals Inc.)以相对酸组分0.03 mol-%(以Irganox 1222计)的量加入，并将该混合物在压力0.25 MPa在260°C下进行酯化反应110分钟同时从反应体系中蒸馏掉水，这样得到BHET混合物。向该BHET混合物中加入相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的3 g/l三乙酰基丙酮铝，然后将该混合物在氮气氛围中在正常压力下在260°C下搅拌20分钟。然后，温度在50分钟升至280°C同时反应体系中的压力逐渐减至13.3 Pa(0.1 托)，且缩聚反应在280°C在13.3 Pa下进一步进行。缩聚反应进行150分钟，这样得到具有IV 0.61 dl/g的PET。

实施例28

向对苯二甲酸二(2-羟基乙基)酯和按照常规方式制成的低聚物的混合物中加入相对聚酯中的酸组分0.07 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的三乙酰基丙酮铝淤浆作为缩聚催化剂和相对酸组分0.03 mol-%(以Irganox 1425计)的10 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)，然后将该混合物在氮气氛围中在正常压力下在245°C下搅拌10分钟。然后，温度在50分钟升至275°C同时反应体系中的压力逐渐减至13.3 Pa(0.1 托)，且缩聚反应在275°C在13.3 Pa下进一步进行。得到具有IV 0.62 dl/g的PET。

实施例29

将2.5 g三乙酰基丙酮铝(99.9%或更高的纯度，由Kanto Kagaku Co., Ltd.制造)的粉末和1000 ml乙二醇加入玻璃容器并在加热下用设定为温度70°C的热搅拌器搅拌。在粉末完全溶解后，溶液回到室温。将溶液在50°C下储存。

分别地，将100 g Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)粉末和1000 ml乙二醇加入玻璃容器并在室温下搅拌24小时或更多，这样Irganox 1425完全溶解。溶液在室温下储存。

将其中热转移介质设定为220°C的、配有搅拌器，蒸馏柱，压力调节

器和氮管线的热转移介质循环2-L不锈钢高压釜，在搅拌下装载291 ml乙二醇，432 g高纯度对苯二甲酸和1.1 ml三乙基胺。然后，通过关闭蒸馏柱的旋塞而紧密地关闭反应罐并将其在氮物流中加压至0.25 MPa。蒸馏柱的外部温度设定为140°C，同时反应罐的底部温度设定为250°C，然后将热转移介质的温度在30分钟由220°C升至250°C。然后，将该混合物在热转移介质温度250°C下在压力0.25 MPa下在60 r.p.m下通过搅拌进行酯化反应，在此过程中将所形成的水通过蒸馏柱从体系中蒸馏掉。蒸馏柱的内温度超过100°C时的阶段被视为酯化反应起始点，在该阶段之后101分钟时，蒸馏柱的内温度变得低于120°C时的阶段被视为反应终止点。在反应完成之后，将反应罐中的压力逐渐释放并回到大气压力。随后，将以上乙酰基丙酮铝在乙二醇中的溶液作为缩聚催化剂以相对聚酯中的酸组分0.012 mol-%(以铝原子计)的量加入并将以上Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)在乙二醇中的溶液以0.018 mol-%(以Irganox 1425计)的量在搅拌下在60 r.p.m下加入。然后，将该混合物在热转移介质温度250°C下在氮气氛中在正常压力下在搅拌速率60 r.p.m.下搅拌15分钟。然后，关闭氮管线，并将反应罐的底部温度设定为275°C，并将热转移介质的温度在70分钟由250°C升至275°C，在此过程中用真空泵将反应罐中的压力逐渐降低。在该减压中，压力在头20分钟由正常压力减至40000 Pa，随后10分钟减至20000 Pa，随后10分钟减至6650 Pa，随后10分钟减至2650 Pa，和最后20分钟减至133 Pa。在该步骤过程中，将反应混合物在60 r.p.m.下搅拌。将所形成的乙二醇通过蒸馏柱从体系中蒸馏掉。在其中热转移介质的温度达到275°C且罐中的真空度达到133 Pa的阶段，将真空线完全打开。该阶段被视为缩聚反应引发点。此时的真空度是26.6 Pa。然后，缩聚反应在热转移介质温度275°C下在搅拌速率60 r.p.m.下进行，同时所形成的乙二醇通过蒸馏柱从体系中蒸馏掉。如果搅拌扭矩达到预定水平，搅拌速率由60 r.p.m.逐渐减至40 r.p.m.，同时保持搅拌扭矩。随着反应的进行，最终在缩聚反应终止点将罐中的真空度逐渐增加至13.3 Pa或更低。如果在预定搅拌扭矩下达到40 r.p.m.，缩聚反应完成。缩聚反应所需的时间是73分钟。然后，停止搅拌，并关闭真空管线，然后在将热转移介质的温度保持在275°C下的同时，将氮逐渐引入反应罐，使得罐的内部回到

正常压力。然后，将熔体聚合物以束形式在冷水中在压力约0.1 MPa下通过反应罐下部的出料喷嘴挤出，用水快速冷却并用切割器切成具有长度约3 mm和直径约2 mm的圆柱形树脂屑片。在冷水中的停留时间是约20秒。所得PET的IV是0.63 dl/g， T_m 是256°C，L值是70.9，a值是-2.9，和b值是4.4。

实施例30

在配有搅拌器的15-L不锈钢高压釜中，向对苯二甲酸二(2-羟基乙基)酯和按照常规方式由高纯度对苯二甲酸和乙二醇制成的低聚物的混合物加入相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的2.5 g/l三乙酰基丙酮铝溶液作为聚合反应催化剂和相对聚酯中的酸组分0.01 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的10 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)，并进一步加入相对最终要得到的聚合物3 ppm(以钴原子计)的在乙二醇中的10 g/l乙酸钴·4H₂O溶液作为颜色色调改进剂，然后将该混合物在氮气氛中在正常压力下在245°C下搅拌10分钟。然后，温度在50分钟升至275°C同时反应体系中的压力逐渐减至13.3 Pa(0.1 毛)，和缩聚反应在275°C在13.3 Pa下进一步进行。聚对苯二甲酸乙二醇酯的IV达到约0.65 dl/g所需的缩聚时间是80分钟。按照常规方式切削通过缩聚反应得到的具有特性粘度约0.65 dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯。PET树脂屑片具有非常优异的b值0.9。

实施例31

聚酯按照实施例30的相同方式聚合，只是加入相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的2.5 g/l三乙酰基丙酮铝溶液作为缩聚催化剂，相对聚酯中的酸组分0.01 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的10 g/l Irganox 1425溶液，相对酸组分0.01 mol-%(锂原子计)的在乙二醇中的50 g/l乙酸锂·2H₂O溶液，和相对最终要得到的聚合物的1 ppm的Sandoplast蓝2B(Clariant)作为颜色色调改进剂。聚对苯二甲酸乙二醇酯的IV达到约0.65 dl/g所需的缩聚时间是70分钟，且所得聚合物具有优异的b值-0.1。

对比例4

重复实施例30的相同的步骤，只是三氧化铋以相对PET中的酸组分0.05 mol-%(以铋原子计)的量用作缩聚催化剂。聚对苯二甲酸乙二醇酯的IV达到约0.65 dl/g所需的缩聚时间是120分钟，且所得聚合物的b值是2.6。

实施例32

将配有搅拌器的不锈钢高压釜装有摩尔比1:2的高纯度对苯二甲酸和乙二醇，并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺，和相对最终要得到的聚酯0.35 wt-%(以二氧化钛计)的在乙二醇中的23.5 wt-%二氧化钛淤浆，然后将混合物在压力0.25 MPa在250°C下进行酯化反应同时从反应体系中蒸馏掉水，这样得到BHET混合物。向该BHET混合物中加入相对聚酯中的酸组分0.010 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的3 g/l三乙酰基丙酮铝溶液，相对聚酯中的酸组分0.015 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425溶液(Ciba Specialty Chemicals Inc.)和相对最终要得到的聚合物50 ppm的HOSTALU XKS(Clariant)，然后将该混合物在氮气氛中在正常压力下在250°C下搅拌15分钟。然后，温度在60分钟升至280°C同时反应体系中的压力逐渐减至13.3 Pa(0.1 毛)，缩聚反应在280°C在13.3 Pa下进一步进行。缩聚反应进行80分钟，这样得到具有IV 0.67 dl/g的PET。所得PET的AV是6当量/ton，Tm是255°C，L值是85.3，a值是0.0，和b值是2.1。

实施例33

将配有搅拌器的不锈钢高压釜装有摩尔比1:2的高纯度对苯二甲酸和乙二醇，并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺，且酯化反应按照实施例30的相同方式进行，这样得到BHET混合物。向该BHET混合物中加入相对聚酯中的酸组分0.010 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的3 g/l三乙酰基丙酮铝溶液，相对聚酯中的酸组分0.015 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425溶液(Ciba Specialty Chemicals Inc.)和相对最终要得到的聚合物250 ppm的HOSTALU XKS(Clariant)，且PET的聚

合反应按照实施例30的相同方式进行。缩聚反应进行95分钟，这样得到具有IV 0.66 dl/g的PET。所得PET的AV不高于1当量/ton，Tm是256°C，L值是71.1，a值是-1.0，且b值是2.9。

5 实施例34-39

向对苯二甲酸二(2-羟基乙基)酯和按照常规方式由高纯度对苯二甲酸和乙二醇制成的低聚物的混合物中加入相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%的在乙二醇中的2.5 g/l三乙酰基丙酮铝和相对酸组分0.01 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425，并进一步加入表6所示的颜色色调改进剂，然后将该混合物在氮气氛中在正常压力下在250°C下搅拌15分钟。然后，温度在40分钟升至280°C同时反应体系中的压力逐渐减至133 Pa或更低，且缩聚反应在280°C在13.3 Pa或更低下进一步进行，这样聚合出具有IV约0.64 dl/g的PET。颜色色调改进剂的加入量是相对最终要得到的聚合物的0.3 ppm。颜色色调改进剂作为在乙二醇中的淤浆以浓度1 g/kg加入。所得PET的颜色色调的检查结果示于表6。用于实施例37-39的颜色色调改进剂是包含分散剂的那些。

实施例40

<聚酯的纺丝实施例1)

20 将配有搅拌器的不锈钢高压釜装有摩尔比1:2的高纯度对苯二甲酸和乙二醇，并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺，和相对聚酯0.35 wt-%(以二氧化钛计)的在乙二醇中的23.5 wt-%二氧化钛淤浆，然后将混合物在压力0.25 MPa在260°C下进行酯化反应同时从反应体系中蒸馏掉水，这样得到BHET混合物。向该BHET混合物中加入相对聚酯中的酸组分0.01
25 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的2.5 g/l三乙酰基丙酮铝作为缩聚催化剂和相对酸组分0.015 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425溶液，然后将该混合物在氮气氛中在正常压力下在250°C下搅拌15分钟。然后，温度在70分钟升至280°C同时反应体系中的压力逐渐减至266 Pa(2 毛)，且缩聚反应在280°C在266 Pa下进一步进行。缩聚反应
30 进行60分钟，且按照常规方式切削所得PET。所得PET的IV是0.61 dl/g，

AV是11当量/ton, L值是83.8, a值是-2.2, 和b值是8.5。

将所得PET树脂屑片干燥, 加料到熔体挤出机, 在275°C下通过具有24个内径0.14 mm ϕ 的孔的纺丝头出料, 按照常规方式冷却, 进行加油并在速率1000 m/min下拉伸。出料速率是17 g/min。随后, 将3个束料合并, 5 在预热辊温度80 °C下和在设定温度150 °C下拉伸3.58倍, 得到具有72根长丝的142分特拉伸聚酯纱线。纺丝和拉伸时的操作性非常好, 且所得纱线的物理特性在用于服装时不成问题。拉伸纱线的物理性能示于表7。

所得纱线用机器在网孔密度4.5下在Feed 6进行交织。另外, 将它精制, 干燥和预置。在精制之后, L*是93.5, a*是-0.9, b*是3.0, 且样品与使用 10 对比例中的锑催化剂时所得相比, 表现出较高黄色变色, 但两者之间难以看出可见的差异。染料吸收度和耐晒牢度几乎类似于使用锑催化剂时所得的产品。

实施例41

15 <聚酯的纺丝实施例2>

PET按照实施例40的相同方式聚合, 只是将在乙二醇中的20 g/l乙酸钴(II)·4H₂O溶液作为颜色色调改进剂以相对聚酯3 ppm(以钴原子计)的量加入。缩聚反应所需的时间是60分钟。所得PET的IV树脂屑片是0.61 dl/g, AV是11当量/ton, L值是82.2, a值是-1.9, 而且b值是6.4。

20 将所得PET树脂屑片按照实施例40的相同方式干燥, 纺丝和拉伸。但出料速率是20 g/min。将束料拉伸3.44倍, 得到具有72根长丝的174分特取向聚酯纱线。纺丝和拉伸时的操作性非常好, 且所得纱线的物理特性在用于服装时不成问题。拉伸纱线的物理性能等示于表7。

所得纱线按照实施例40的相同方式用机器进行交织、精制, 干燥和预 25 置。在精制之后, L*是92.9, a*是-0.7, b*是2.7, 且样品表现出与使用对比例的锑催化剂时的产品相同的测量结果, 而且在两者之间难以看出可见的差异。染料吸收度和耐晒牢度几乎类似于使用锑催化剂的产品。

对比例5

30 <聚酯的纺丝对比例>

PET按照实施例40的相同方式聚合，只是三氧化铋作为缩聚催化剂以相对聚酯中的酸组分0.04 mol-%(以铋原子计)的量加入。缩聚反应所需的时间是74分钟。所得PET的IV树脂屑片是0.63 dl/g，AV是6当量/ton，L值是81.0，a值是-1.9，和b值是6.2。

- 5 所得PET树脂屑片按照实施例40的相同方式干燥，纺丝和拉伸。但出料速率是19 g/min。将束料拉伸3.42倍，得到具有72根长丝的174分特聚酯拉伸纱线。拉伸纱线的物理性能等示于表7。所得纱线按照实施例40的相同方式用机器进行交织、精制，干燥和预置。在精制之后，L*是92.2，a*作为-0.6，和b*是2.4。

10

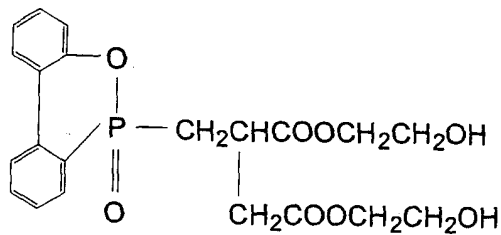
实施例42

<聚酯的纺丝实施例3>

- 将配有搅拌器，蒸馏柱和压力调节器的聚合反应设备装有164份高纯度的对苯二甲酸和115份乙二醇，并加入表示为以下化学结构式(化学结构式3)的磷化合物使得磷原子在最终要得到的聚酯中的含量是6000 ppm。然后，加入0.7份三乙基胺，并且加入二氧化钛使其相对最终要得到的聚酯的含量是0.35 wt-%，然后将该混合物在压力0.25 MPa下在240°C下进行酯化反应同时连续去除所形成的水。在酯化之后，将在乙二醇中的2.5 g/l乙酰基丙酮铝作为催化剂以相对聚酯中的酸组分0.011 mol-%(以铝原子计)的量加入并加入相对聚酯中的酸组分0.01 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425溶液，然后将该混合物在氮气气氛中在正常压力下在240°C下搅拌20分钟。然后，温度在75分钟升至280°C同时反应体系中的压力逐渐减至665 Pa或更低，且缩聚反应在280°C在665 Pa或更低下进一步进行。将通过缩聚反应得到的具有特性粘度0.60 dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯按照常规方式切削。树脂屑片具有AV 13当量/ton和Tm 245°C。
- 15
- 20
- 25

(结构式3)

5



将PET树脂屑片干燥，加料到熔体挤出机，在261°C下通过具有108个
 10 内径0.14 mmφ的孔的纺丝头出料，冷却，凝固，在纺丝速率2400 m/min
 下拉伸，且无需辊压，在受热至80°C的预热辊和受热至150°C的凝固辊之
 间拉伸1.625倍，得到具有216根长丝的完成的约96分特聚酯纱线。在纺
 丝中，每8个喷嘴切割束料的次数是小于每天1.0次，且在孔中没有看到
 15 不可溶颗粒达4天。纺丝的操作性与使用铈催化剂制成的共聚合聚对苯二
 甲酸乙二醇酯的纺丝相比明显优异。另外，所得纱线的物理特性等在用于
 服装时不成问题。

实施例43

<聚酯的纺丝实施例4>

20 将配有搅拌器的不锈钢高压釜装有高纯度对苯二甲酸(酸组分占总酸
 组分的99 mol-%)，5-钠磺基间苯二甲酸乙二醇酯(酸组分占1 mol-%)和乙
 二醇(200 mol-%，相对酸组分)，并加入相对聚酯中的酸组分0.2 mol-%(以
 钠原子计)的乙酸钠，相对聚酯中的酸组分0.1 mol-%的三乙基胺和相对
 25 最终要得到的聚酯0.35 wt-%的二氧化钛，然后将该混合物在压力0.25
 MPa在260°C下进行酯化反应2小时同时连续去除所形成的水。在酯化之
 后，加入4.5 mol-%新戊基二醇-氧化乙烯加成物(2 mol-%，相对聚酯中
 的二醇组分)，并加入相对最终所得聚酯20 ppm(以铝原子计)的在乙二醇
 中的13 g/l氯化铝作为缩聚催化剂和相对聚酯中的酸组分0.04 mol-%(以
 Irganox 1222计)的在乙二醇中的5 g/l Irganox 1222溶液，然后将该混合物
 30 在氮气氛围中在正常压力下在250°C下搅拌15分钟。然后，温度在80分钟升

至275°C同时反应体系中的压力逐渐减至39.9 Pa(0.3 毛), 且缩聚反应在275°C在39.9 Pa下进一步进行。将通过缩聚反应52分钟得到的具有特性粘度0.60 dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯按照常规方式切削。树脂屑片具有AV 9当量/ton和Tm 245°C。

- 5 将所得PET树脂屑片干燥, 加料到熔体挤出机, 在270°C通过纺丝头出料, 按照常规方式冷却, 进行加油并在速率1500m/min下拉伸。随后, 将束料在80°C的预热辊上并在凝固温度150 °C下拉伸2.3倍, 得到聚酯纱线。纺丝和拉伸时的操作性非常好, 且所得纱线的物理特性等在用于服装时不成问题。

10

实施例44

<瓶的实施例1)

- 将配有搅拌器, 蒸馏柱和压力调节器的聚合反应设备装有高纯度对苯二甲酸(酸组分占总酸组分的98.4 mol-%), 间苯二甲酸(酸组分占1.6 mol-%)和乙二醇(200 mol-%相对酸组分), 并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺, 然后将该混合物在压力0.25 MPa在245°C下进行酯化反应同时连续去除所形成的水, 这样得到具有酯化度95%或更多的BHET混合物。向该BHET混合物中加入相对聚酯中的酸组分0.025 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425溶液, 和相对聚酯5 ppm(以钴原子计)的在乙二醇中的20 g/l乙酸钴(II)·4H₂O溶液, 然后将该混合物在氮气氛中在正常压力下在245°C下搅拌10分钟。然后, 加入相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的3 g/l三乙酰基丙酮铝溶液, 然后将该混合物在氮气氛中在正常压力下在245°C下搅拌10分钟。然后, 温度在75分钟升至275°C同时反应体系中的压力逐渐减至133 Pa或更低, 且缩聚反应在275°C在133 Pa或更低下进一步进行。在缩聚反应约80分钟之后, 将聚对苯二甲酸乙二醇酯按照常规方式切削。所得聚酯树脂屑片具有特性粘度0.63 dl/g, AV 3当量/ton和Tm 252°C。

- 25 将树脂屑片在160°C下进行预结晶和固态聚合反应, 得到具有IV 0.78 dl/g的树脂屑片。

- 30 然后, 使用干燥氮在炉中干燥树脂屑片并通过注射模塑机器M-

150C(DM)(Meiki Seisakusho)在圆柱体温度280°C和在模具温度25°C下模塑成预成型品。该预成型品再次加热至100°C并在吹制压力30 kg/cm²下在模具中在30°C在吹塑机器LB-01E(Corpoplast Co., Ltd.)中进行双轴吹塑，得到1500 cc中空模塑制品。所得中空模塑制品的L值是89.3，a值是0.1，
5 和b值是1.0，且模塑制品视觉上与使用对比例的铈催化剂的产品相比相同程度地优异。所得中空模塑制品还具有优异的透明度。

实施例45

<瓶的实施例2)

10 将配有搅拌器，蒸馏柱和压力调节器的聚合反应设备装有高纯度对苯二甲酸(酸组分占总酸组分的98.4 mol-%)，间苯二甲酸(酸组分占1.6 mol-%)和乙二醇(200 mol-%相对酸组分)，并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺，和相对聚酯中的酸组分0.03 mol-%(以Irganox 1222计)的在乙二醇中的8 g/l Irganox 1222溶液，然后将该混合物在压力0.25 MPa在245°C
15 下进行酯化反应同时连续去除所形成的水，这样得到具有酯化度95%或更多的BHET混合物。向该BHET混合物中加入相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的3 g/l三乙酰基丙酮铝，相对酸组分0.01 mol-%(以镁原子计)的在乙二醇中的100 g/l乙酸镁·4H₂O和相对聚酯5 ppm(以钴原子计)的在乙二醇中的20 g/l乙酸钴(II)·4H₂O，然后将该混合物
20 在氮气气氛中在正常压力下在245°C下搅拌10分钟。然后，温度在75分钟升至275°C同时反应体系中的压力逐渐减至133 Pa或更低，且缩聚反应在275°C在133 Pa或更低下进一步进行。在缩聚反应约100分钟之后，将聚酯按照常规方式切削。所得聚酯树脂屑片具有IV 0.63 dl/g，AV 6当量/ton和Tm 251°C。

25 树脂屑片按照实施例44的相同方式进行预结晶和固态聚合反应，得到具有IV 0.81 dl/g的树脂屑片。树脂屑片按照实施例44的相同方式用于形成中空模塑制品。所得中空模塑制品的L值是89.4，a值是0.2，和b值是1.2，模塑制品在视觉上与使用对比例的铈催化剂的产品相比相同程度地优异。所得中空模塑制品还具有优异的透明度。

30

实施例46

<瓶的实施例3>

20 g/l含水碱性乙酸铝溶液(羟基二乙酸铝,由ALDRICH制造)在约70°C下制备。将乙二醇以比率2:1(体积比率)加入该水溶液,得到催化剂溶液。

- 5 聚酯按照实施例44的相同方式聚合,只是替代三乙酰基丙酮铝,将以上碱性乙酸铝溶液作为缩聚催化剂以相对聚酯中的酸组分0.014 mol-%(以铝原子计)的量加入。缩聚反应进行约90分钟。所得聚酯树脂屑片具有IV 0.63 dl/g, AV 6当量/ton, 和Tm 252°C。

- 10 将树脂屑片按照实施例44的相同方式进行预结晶和固态聚合反应,得到具有IV 0.79 dl/g的树脂屑片。树脂屑片按照实施例44的相同方式用于形成中空模塑制品。所得中空模塑制品的值是89.5, a值是0.1, 和b值是1.0, 模塑制品在视觉上与使用对比例的铈催化剂的产品相比相同程度地优异。所得中空模塑制品还具有优异的透明度。

15 对比例6

<瓶的对比例1>

- 20 聚酯按照实施例B 1的相同方式进行,将只是三氧化铈作为缩聚催化剂以相对所得聚酯200 ppm(以铈原子计)的量加入,且加入相对聚酯10 ppm(以钴原子计)的乙酸钴(II)·4H₂O作为添加剂和相对聚酯30 ppm(以磷原子计)的磷酸作为添加剂。缩聚反应进行约80分钟。所得聚酯树脂屑片具有IV 0.65 dl/g, AV 2当量/ton, 和Tm 252°C。

- 25 将树脂屑片按照实施例44的相同方式进行预结晶和固态聚合反应,得到具有IV 0.79 dl/g的树脂屑片。树脂屑片按照实施例B1的相同方式用于形成中空模塑制品。所得中空模塑制品的L值是88.3, a值是0.5, 和b值是1.1。

实施例47

<树脂板的实施例1>

- 30 装入高纯度对苯二甲酸(酸组分占总酸组分的 98.4 mol-%), 间苯二甲酸(酸组分占 1.6 mol-%)和乙二醇(200 mol-%基于酸组分), 并加入相对酸

组分 0.3 mol-% 的三乙基胺，然后将该混合物在压力 0.25 MPa 下在 245°C 下进行酯化反应同时从反应体系中蒸馏掉水，这样得到具有酯化度 95% 或更多的 BHET 混合物。向该 BHET 混合物中加入相对聚酯中的酸组分 0.008 mol-% (以铝原子计) 的在乙二醇中的 3 g/l 三乙酰基丙酮铝溶液作为缩聚催化剂和相对聚酯中的酸组分 0.012 mol-% (以 Irganox 1425 计) 的在乙二醇中的 100 g/l Irganox 1425 (Ciba Specialty Chemicals Inc.)，并进一步加入相对酸组分 0.01 mol-% (以镁原子计) 的在乙二醇中的 100 g/l 乙酸镁·4H₂O，然后将该混合物在氮气氛围中在正常压力下在 245°C 下搅拌 10 分钟。然后，温度在 75 分钟升至 285°C 同时反应体系中的压力逐渐减至 133 Pa 或更低，且缩聚反应在 285°C 在 133 Pa 或更低下进一步进行，这样得到具有 IV 0.64 dl/g 的聚酯树脂屑片。

树脂屑片在 160°C 下初步结晶并随后在 200°C 下进行固态聚合反应，得到具有 IV 0.80 dl/g 的树脂屑片。

将树脂屑片干燥并随后通过注射模塑机器 M-150C(DM) (由 Meiki Seisakusho 制造) 在圆柱体温度 290 °C 下模塑成分级板 (stepped plate) 模塑制品。所得分级模塑板具有 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 和 11 mm 厚度的、约 3 cm × 约 5 cm 的分级板，分别重约 146 g。将 4 mm 厚度的板用于测量雾度 (雾度%)。所得分级板模塑制品具有 2% 的雾度和醛含量 18 ppm，这两者都是优异的。

20

实施例 48

<树脂板的实施例 2>

分级板模塑制品按照实施例 47 的相同方式得到，只是加入相对聚酯中的酸组分 0.008 mol-% (以铝原子计) 的在乙二醇中的 3 g/l 三乙酰基丙酮铝溶液作为缩聚催化剂，加入相对聚酯中的酸组分 0.012 mol-% (以 Irganox 1425 计) 的在乙二醇中的 100 g/l Irganox 1425 (Ciba Specialty Chemicals Inc.)，并进一步加入相对酸组分 0.01 mol-% (以钠原子计) 的在乙二醇中的 50 g/l 乙酸钠。所得分级板模塑制品的雾度相对高达 8%，但醛的含量非常好 (16 ppm)。

30

实施例49

<树脂板的实施例3>

分级板模塑制品按照实施例47的相同方式得到，只是加入相对聚酯中的酸组分0.008 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的3 g/l三乙酰基丙酮铝溶液作为缩聚催化剂，加入相对聚酯中的酸组分0.02 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)，并进一步加入相对酸组分0.01 mol-%(以钠原子计)的在乙二醇中的50 g/l乙酸钠。所得分级板模塑制品的雾度是2%，且醛的含量是19 ppm，两者都是优异的。

10

实施例50

<膜的实施例1>

将配有搅拌器，蒸馏柱和压力调节器的聚合反应设备装有摩尔比1:2的高纯度对苯二甲酸和乙二醇，并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺，然后将该混合物在压力0.25 MPa在240°C下进行酯化反应同时连续去除所形成的水。在酯化之后，加入相对聚酯中的酸组分0.011 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的2.5 g/l乙酰基丙酮铝作为催化剂和相对聚酯中的酸组分0.01 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425(Ciba Specialty Chemicals Inc.)，然后将该混合物在氮气氛中在正常压力下在240°C下搅拌20分钟。然后，温度在75分钟升至280°C同时反应体系中的压力逐渐减至665 Pa或更低，且缩聚反应在280°C在665 Pa或更低下进一步进行。将通过缩聚反应得到的具有特性粘度0.66 dl/g的聚对苯二甲酸乙二醇酯按照常规方式切削。树脂屑片具有AV 11当量/ton和Tm 256°C。

将如此得到的PET树脂屑片在120°C下真空干燥24小时。将PET树脂屑片定量加料到挤出机并在约280°C熔体挤出成片材，骤冷并在表面温度约20°C的金属辊上凝固，得到860μm厚度的铸膜。

然后，该铸膜用一系列加热辊和红外加热器加热至约95°C并随后用一系列具有不同圆周速率的辊在较长方向上拉伸3.4倍，得到单轴取向的PET膜。随后，膜通过拉幅机在约120 °C下在宽度方向上拉伸3.8倍同时固定

30

膜的宽度长度，将膜在225°C下加热4秒，随后在200°C下松弛5%达约4秒，得到70μm厚度的双轴取向PET膜。将所得膜分别在长度方向和横向上切成条并测定强度和伸长率。强度是在长度方向上的23.6 kg/mm²和在横向上的26.9 kg/mm²，且伸长率是在长度方向上的162%和在横向上的109%，这几乎与按照相同的方式通过使用铈催化剂而制成的膜类似。对于透明度，折射指数和热收缩率，所得膜几乎与按照相同的方式通过使用铈催化剂而制成的膜相当。

实施例51

10 <膜的实施例2>

膜按照实施例50的相同方式制成，只是当将在实施例50中聚合的PET树脂屑片用于形成膜时，将使用乙酸钴作为催化剂聚合的PET树脂屑片同时加料到挤出机。以特定地比率混合树脂屑片以使得1.5 ppm钴原子包含在最终要得到的聚酯膜中。所得膜具有优异的颜色色调且黄色变色减少。

实施例52

<膜的实施例3>

将配有搅拌器，蒸馏柱和压力调节器的聚合反应设备装有摩尔比1:2的86.5 kg高纯度对苯二甲酸和乙二醇，52.96 g乙酸镁和3.57 g乙酸钠，并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺，然后将混合物在压力0.20 MPa在240°C下进行酯化反应下搅拌130分钟同时连续去除所形成的水，这样得到具有酯化度95%或更多的BHET混合物。向该BHET混合物中加入相对酸组分0.0095 mol-%(以三乙基膦酰基乙酸酯计)的在乙二醇中的50 g/l三乙基膦酰基乙酸酯，然后将该混合物在氮气氛中在正常压力下在240°C下搅拌10分钟。然后，加入相对酸组分0.012 mol-%(以Irganox 1425计)的在乙二醇中的100 g/l Irganox 1425，并加入相对聚酯中的酸组分0.008 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的2.5 g/l乙酰基丙酮铝，然后将该混合物在氮气氛中在正常压力下在240°C下搅拌10分钟。然后，温度在75分钟升至275°C同时反应体系中的压力逐渐减至13.3 Pa(0.1 毛)，且缩聚反应在

275°C在13.3 Pa下进一步进行。将熔体聚合物通过出料喷嘴挤出到水中并通过切割器切成具有直径约3 mm和长度约5 mm的圆柱形屑片。所得聚合物的特性粘度是0.61 dl/g, 且得到该特性粘度的聚合反应时间是108分钟, AV是15当量/ton, Tc1是161°C, Tm是256°C, Tc2是180°C, L值是63.5, a值是-2.4, b值是4.7, ρ_i 是 $0.162 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 且TS是0.24。PET具有优异的聚合物物理性能和 ρ_i , 而且在制膜中, 树脂可用于生产稳定的膜。

实施例53

<膜的实施例4>

10 将配有搅拌器, 蒸馏柱和压力调节器的聚合反应设备装有摩尔比1:2的86.5 kg高纯度对苯二甲酸和乙二醇, 52.96 g乙酸镁, 3.57 g乙酸钠和相对酸组分0.02 mol-%(以Irganox 1222计)的Irganox 1222, 并加入相对酸组分0.3 mol-%的三乙基胺, 然后将该混合物在压力0.20 MPa在240°C下进行酯化反应130分钟同时连续去除所形成的水, 这样得到具有酯化度95%
15 或更多的BHET混合物。向该BEET混合物中加入相对酸组分0.0095 mol-%(以三乙基磷酰基乙酸酯计)的在乙二醇中的50 g/l三乙基磷酰基乙酸酯, 然后将该混合物在氮气氛围中在正常压力下在240°C下搅拌10分钟。然后, 加入相对聚酯中的酸组分0.01 mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的2.5 g/l乙酰基丙酮铝, 然后将该混合物在氮气氛围中在正常压力下在240°C下搅
20 拌10分钟。然后, 温度在100分钟升至275°C同时反应体系中的压力逐渐减至13.3 Pa(0.1 毛), 且缩聚反应在275°C在13.3 Pa下进一步进行。将熔体聚合物通过出料喷嘴挤出到水中并通过切割器切成具有直径约3 mm和长度约5 mm的圆柱形屑片。所得聚合物的特性粘度是0.61 dl/g, 且得到该特性粘度的聚合反应时间是95分钟, 和AV是12.6当量/ton, Tc1是160°C,
25 Tm是256°C, Tc2是183°C, L值是63.3, a值是-2.7, b值是5.6, ρ_i 是 $0.178 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, 且TS是0.25。PET具有优异的聚合物物理性能和 ρ_i , 而且在制膜中, 树脂可用于生产稳定的膜。

实施例54

30 <膜的实施例5>

将配有搅拌器的电线加热2-L不锈钢高压釜装有摩尔比1:2.2的高纯度对苯二甲酸和乙二醇，并加入相对酸组分0.047 mol-%(以镁原子计)的在乙二醇中的50 g/l乙酸镁，相对酸组分0.0084 mol-%(以钠原子计)的在乙二醇中的20 g/l乙酸钠，相对酸组分0.035 mol-%(以Irganox 1222计)的在乙二醇中的5 g/l Irganox 1222，和相对所要得到的聚合物重量0.207重量-%的通过湿工艺合成为惰性颗粒的硅石(通过激光方法测定的平均颗粒直径:2.7 μ m)，然后将该混合物在压力0.25 MPa在250 $^{\circ}$ C下进行酯化反应125分钟同时将水从体系中连续蒸馏掉，这样得到具有酯化度95%或更多的BHET混合物。在该BHET混合物在30分钟加热至260 $^{\circ}$ C之后，加入相对聚酯中的酸组分0.01.mol-%(以铝原子计)的在乙二醇中的2.5 g/l乙酰基丙酮铝作为缩聚催化剂，然后将该混合物在氮气氛中在正常压力下在260 $^{\circ}$ C下搅拌10分钟。然后，温度在30分钟升至285 $^{\circ}$ C同时反应体系中的压力逐渐减至13.3 Pa(0.1 毛)，且缩聚反应在285 $^{\circ}$ C在13.3 Pa下进一步进行。将熔体聚合物通过出料喷嘴挤出到水中并通过切割器切成具有直径约3 mm和长度约5 mm的圆柱形屑片。所得聚合物的特性粘度是0.60 dl/g，且得到该特性粘度的聚合反应时间是56分钟，AV是19.5当量/ton，L值是64.5，a值是-3.0，b值是5.9，且 ρ_i 是 $0.199 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。PET具有优异的聚合物物理性能和 ρ_i ，而且在制膜中，树脂可用于生产稳定的膜。

20 实施例55

将不锈钢高压釜装有高纯度对苯二甲酸，相对酸组分的摩尔比为1.7的乙二醇，和相对酸组分的摩尔比为0.32的1, 4-环己烷二甲醇，然后将该混合物在压力0.25 MPa在240 $^{\circ}$ C下进行酯化反应180分钟同时从体系中连续蒸馏掉所形成的水，这样得到低聚物。向低聚物加入相对最终要得到的聚合物120 ppm的三乙酰基丙酮铝溶液和相对最终要得到的聚合物190 ppm的Irganox 1425，然后将该混合物在氮气氛中在正常压力下搅拌，并随后将温度在75分钟升至280 $^{\circ}$ C同时反应体系中的压力逐渐减至约160 Pa，且缩聚反应在280 $^{\circ}$ C在约160 Pa下进一步进行约60分钟，得到共聚有1, 4-己烷二甲醇的PET。所得聚合物的IV是0.68 dl/g，L值是62.4，和b值是3.2。

发明的效果

根据本发明，提供了一种基于除锑或锆化合物以外的组分的新颖聚酯聚合反应催化剂，其具有优异的催化活性且所得聚酯具有优异的热稳定性、热氧化稳定性、和水解稳定性，以及通过使用该催化剂制成的聚酯和用于生产聚酯的工艺。

工业实用性

本发明聚酯可应用于例如用于服装的纤维，用在窗帘、地毯和futon棉中的内部和被褥纤维，用于工业材料如用于轮胎连线和绳的纤维，短或长纤维的各种织物、针织品、无纺织物，膜如包装膜、工业膜、光学膜、用于磁带的膜、照相胶卷、用于罐层压品的膜、用于电容器的膜、热可收缩的膜、气体隔绝膜、白色膜和易切割膜，中空模塑制品如热不稳定瓶、热稳定瓶、直接吹制瓶、气体隔绝瓶、耐压瓶和耐热耐压瓶，片材如A-PET和C-PET，以及各种工程塑料模塑制品如玻璃纤维增强的聚酯和弹性体，和涂层和粘合剂。

表1

	催化剂		聚合反应 时间(分 钟)	聚酯的物理性能												
	组分	量 (mol- %)		试验之 前的 IV(dlg ⁻¹)	AV(当 量 /ton)	L 值	a 值	b 值	Tm (°C)	Tcl (°C)	Tc2 (°C)	DEG (mol%)	雾度 (%)	TS	TOS	HS
实 施 例1	氯化铝 Irganox 1425	0.015 0.02	75	0.65	1.4	68.74	-2.73	5.32	258	141	186	2.1	0.1	0.17	0.01或 者更低	0.05
实 施 例2	氯化铝 Irganox 1222 乙酸锂·2H ₂ O	0.015 0.01 0.025	65	0.65	0.1	68.21	-2.12	4.48	259	142	196	-	-	0.19	0.07	0.09
实 施 例3	氯化铝 Irganox 1425 乙酸锂·2H ₂ O	0.015 0.01 0.01	66	0.65	4.1	69.3	-2.77	5.41	259	141	184	2.1	0.1	0.21	0.01	0.07
对 比 例1	氯化铝	0.015	180或者 更高	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
对 比 例2	三氧化铋	0.05	65	0.65	4.4	55.03	-0.29	1.06	257	131	209	2.2	0.5	0.22	0.01或 者更低	0.05

表2

	催化剂		聚合反应				聚酯的物理性能						
	组分	量 (mol-%)	应时间 (分钟)	IV(dlg ⁻¹)	AV(当量/ton)	L 值	a 值	b 值	Tm (°C)	Tc1 (°C)	Tc2 (°C)		
实施例4	三乙酰基丙酮铝	0.014	123	0.61	4	67.7	-1.9	3.4	256	145	184		
实施例5	Irganox 1425	0.01	119	0.61	1	67.7	-2.2	3.8	257	146	186		
实施例6	碱性氯化铝	0.014	125	0.60	<1	66.9	-1.8	3.3	257	145	182		
实施例7	氯化铝·6H ₂ O	0.014	121	0.60	<1	66.8	-1.9	3.4	256	147	181		
实施例8	聚氯化铝	0.014	123	0.60	1	66.2	-1.3	2.1	256	145	186		
对比例3	三氧化铋	0.04	112	0.61	<1	62.0	-0.8	2.2	256	131	209		

表3

	催化剂		聚合时间 (min)	聚酯的物理性能							
	组分	量(mol-%)		IV(dlg ⁻¹)	AV(当量/ton)	L 值	a 值	b 值	Tm (°C)	Tc1 (°C)	Tc2 (°C)
实施 例9	碱性乙酸铝 Irganox 1425	0.014 0.01	132	0.61	<1	64.9	-1.7	3.7	256	147	182
实施 例10	碱性乙酸铝 Irganox 1425	0.014 0.01	133	0.60	<1	66.6	-2.2	4.0	256	143	184
实施 例11	乳酸铝 Irganox 1425	0.014 0.01	124	0.60	3	66.5	-2.1	4.4	256	148	185

表4

	铝化合物		磷化合物		加料(摩尔分数) EG/TPA	IV dl/g	AV ₀ 当量/ton	OHV o	Pn	Es (%)
	量(mol-%)	形式	量(mol-%)	形式						
实施例17	0.008	溶液	0.012	溶液	2.0	0.06	362	4816	1.7	95.9
实施例18	0.008	溶液	0.012	溶液	2.0	0.06	505	4517	1.8	94.4
实施例19	0.008	溶液	0.012	溶液	2.0	0.06	939	4796	1.6	89.5
实施例20	0.008	溶液	0.012	溶液	1.5	0.07	677	3492	2.2	92.7
实施例21	0.006	溶液	0.01	溶液	2.0	0.06	510	4689	1.7	94.3
实施例22	0.014	溶液	0.03	溶液	2.0	0.06	510	4689	1.7	94.3
实施例23	0.014	溶液	0.03	溶液	2.0	≤0.01	-	-	-	-
实施例24	0.008	淤浆	0.012	溶液	2.0	0.06	545	4508	1.8	93.9
实施例25	0.008	粉末	0.012	粉末	2.0	0.06	495	5012	1.6	94.4

表5

	缩聚时间(分钟)	IV(dl/g)	DEG(mol%)	L值	a值	b值
实施例17	120	0.637	2.28	67.95	-2.44	3.75
实施例18	108	0.629	2.12	69.72	-1.96	2.87
实施例19	117	0.626	1.87	69.33	-2.00	2.65
实施例20	134	0.633	2.07	70.23	-2.07	3.44
实施例21	130	0.608	2.34	69.53	-1.59	2.55
实施例22	180	0.410	2.19	-	-	-
实施例23	160	0.600	2.43	64.52	-1.32	1.82
实施例24	117	0.630	2.29	69.54	-2.01	2.68
实施例25	120	0.628	2.35	69.8	-2.05	2.88

表6

实施例	颜色调改进剂	存在或不存在分散剂	L值	a值	b值
34	酞菁蓝	不存在	68.6	-4.5	2.8
35	群青	不存在	69.4	-2.6	4.2
36	蒽醌基染料	不存在	69.0	-1.7	2.3
37	群青	存在	70.2	-2.0	3.8
38	酞菁基颜料	存在	69.3	-4.6	2.5
39	蒽醌基颜料	存在	69.0	-3.4	2.6

表7

	细度 (dtex)	强度 (cN/dtex)	伸长率(%)	取向 ($\times 10^{-3}$)	密度 (g/cm ³)
实施例40	142	4.78	27.5	168.1	1.38
实施例41	174	4.62	29.3	165.4	1.37
对比例5	174	4.50	30.1	165.5	1.37