



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103665362 B

(45) 授权公告日 2016.06.01

(21) 申请号 201210317541.8

(22) 申请日 2012.08.31

(73) 专利权人 中国石化仪征化纤有限责任公司
地址 211900 江苏省仪征市长江路西路1号
专利权人 中国石油化工股份有限公司

properties of colloidal titanium dioxide in ethylene glycol and water. 《Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects》. 2002, 第203卷(第1-3期), 229-236.

审查员 朱亚婉

(72) 发明人 戴志彬 夏峰伟 魏高富

(74) 专利代理机构 南京苏科专利代理有限责任公司
公司 32102

代理人 陈忠辉

(51) Int. Cl.

C08G 63/85(2006.01)

C08G 63/16(2006.01)

C08G 63/183(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101148500 A, 2008.03.26,

US 2005/0182237 A1, 2005.08.18,

EP 2319620 A2, 2011.05.11,

JP 特开 2005-126449, 2005.05.19,

M. D Chadwick et al.. Surface charge

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

聚酯的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种聚酯的制备方法,以二元酸和二元醇为主反应原料,先将有机钛酸酯、亲水性聚合物和二元醇搅拌混合制成耐水解钛催化剂,然后经过配料、酯化和缩聚等步骤制得聚酯产品。本发明与采用有机钛酸酯催化合成的传统方法相比,制得的PBT等聚酯产品的常规性能相当,但本发明的耐水解钛催化剂不易水解失去活性,表现出更强的催化活性。

1. 聚酯的制备方法,以对苯二甲酸和 1,4-丁二醇为主反应原料,依次经过酯化反应和缩聚反应制得聚酯,其特征在于:按照以下步骤进行制备,

步骤一,耐水解钛催化剂制备步骤,将有机钛酸酯、亲水性聚合物和二元醇搅拌混合,温度 $50^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌反应 30min 后冷却至室温,在室温搅拌状态下滴加含水的二元醇溶液,滴加的总水量与所述有机钛酸酯的摩尔比为 $1:4 \sim 8$,继续室温下搅拌 1 小时,再升温至 $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 搅拌 3 小时,冷却至室温,得到耐水解钛催化剂溶液;其中,所述亲水性聚合物为聚乙二醇或聚丁二醇;

步骤二,准备步骤,将所述对苯二甲酸和所述 1,4-丁二醇以摩尔比 $1:1.1 \sim 1:2.0$ 加入到反应容器中,并加入由步骤一制得的耐水解钛催化剂溶液,用惰性气体置换三次;

步骤三,酯化反应步骤,在温度 $150^{\circ}\text{C} \sim 230^{\circ}\text{C}$ 及常压条件下,将步骤二的混合物搅拌反应至反应容器中的反应液呈透明状态,得到酯化产物,

步骤四,缩聚反应步骤,将经步骤三得到的反应液于温度 $240^{\circ}\text{C} \sim 265^{\circ}\text{C}$ 、绝对压力 $30 \sim 300\text{Pa}$ 条件下搅拌反应 40min $\sim$ 70min 制得聚酯产物。

2. 根据权利要求 1 所述的聚酯的制备方法,其特征在于:所述有机钛酸酯包括钛酸异丙酯、钛酸四丁酯或钛酸四甲酯。

3. 根据权利要求 1 所述的聚酯的制备方法,其特征在于:所述亲水性聚合物的分子量在 $200 \sim 300$ 范围内。

4. 根据权利要求 1 所述的聚酯的制备方法,其特征在于:所述有机钛酸酯的量为所述二元醇重量的 $2\% \sim 20\%$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的聚酯的制备方法,其特征在于:所述亲水性聚合物的量为所述有机钛酸酯重量的 $0.02\% \sim 2\%$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的聚酯的制备方法,其特征在于:步骤一制得的耐水解钛催化剂溶液中钛的重量百分比浓度为 $0.5 \sim 2.5\%$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的聚酯的制备方法,其特征在于:步骤一所述的二元醇溶液中的二元醇重量百分比浓度为 50% 。

8. 根据权利要求 1 所述的聚酯的制备方法,其特征在于:步骤一所述的滴加二元醇溶液的滴加时长小于 30min。

9. 根据权利要求 1 所述的聚酯的制备方法,其特征在于:步骤二所述的惰性气体为氮气。

10. 根据权利要求 1 所述的聚酯的制备方法,其特征在于:步骤二所述耐水解钛催化剂溶液的加入量以钛含量计,为产物聚酯总重量的 $50 \sim 150\text{ppm}$ 。

11. 根据权利要求 1 所述的聚酯的制备方法,其特征在于:在所述步骤二与所述步骤三之间、或所述步骤三与所述步骤四之间,还包括助剂混合步骤,所述助剂混合步骤为将助剂加入到所述反应容器中、与反应容器中的物质混合,所述助剂包括消光剂、抗粘剂、调色剂、磷化合物稳定剂或抗氧化剂的一种或多种组合。

12. 根据权利要求 11 所述的聚酯的制备方法,其特征在于:控制所述磷化合物稳定剂的重量,以磷含量计,为所述聚酯产物总重量的 $0.1 \sim 50\text{ppm}$ 。

聚酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酯的一种制备方法,尤其是适用于聚对苯二甲酸丁二醇酯的制备方法。

背景技术

[0002] 聚酯,由多元醇和多元酸缩聚而得的聚合物总称,主要包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET),聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)和聚芳酯(PAR)。其中,PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)与PE(聚乙烯)、PC(聚碳酸酯)、POM(聚甲醛)、PA(聚酰胺)等共称为五大通用工程塑料。尤其是PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯),为一种发展迅速、产能快速增长、规格多、应用范围较广的产品。由于PBT具有耐热性、耐候性、耐药品性、电气特性佳、吸水性小、光泽良好等良好性能,因此PBT除了被广泛应用于电子电器、汽车零件、机械、家居用品等领域,还在纤维,薄膜等领域有重要的应用。

[0003] 合成PBT树脂的聚合温度比合成PET的聚合温度低 $30^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$,因此人们结合该PBT树脂合成的特点来研究在相对较低温下有较强活性,又能抑制反应副产物THF(四氢呋喃)生成的各种有效催化剂,目前研究较多的主要有:钛系催化剂和锡系催化剂。对于上述催化活性相近的钛系催化剂和锡系催化剂,在其催化剂添加量相同的条件下,锡系催化剂合成的PBT明显带黄色,而钛系催化剂合成的PBT色相相对较好,因此,现有技术中的PBT生产大都使用钛系催化剂,一般为有机钛酸酯类化合物,该类钛系催化剂同样在PBT或PAR的合成过程中有着良好的应用。

[0004] 但钛酸酯存在着一定缺陷,由于钛酸酯化合物特性,钛酸酯类催化剂极易与反应体系中生成的水作用生成水解产物,不但降低催化效率,而且其水解产物易沉积堵塞管道,给生产带来不便。

[0005] 中国专利CN1130645公开了以四丁基钛为催化剂、磷酸盐或亚磷酸盐为稳定剂来参与合成PBT,如前所述其使用的四丁基钛耐水解性能较差。

[0006] 日本专利JP2002143930和JP2003176531公开了采用有机钛酸酯和有机锡作为催化剂的PBT制备方法,但仍存在着催化剂耐水解性能较差的缺点。

[0007] 中国专利CN101253217公开PBT合成所采用的催化剂是一种组合物,包含钛化合物和至少一种其它碱土金属离子化合物,虽然其催化剂有一定的耐水解性能,但是在现实过程中操作步骤繁琐,生产成本较高。

[0008] 中国专利CN1358207公开PBT合成中采用的催化剂钛酸四丁酯同样存在着催化剂耐水解性能较差的缺点。

[0009] 中国专利CN1507465公开合成PBT方法的催化剂为钛酸酯,该方法揭示通过加入二羧酸和/或羟基羧酸和/或单羟基烷基二羧酸作为钛酸酯的稳定剂,以减少钛酸酯催化剂的水解,尤其可以使用PBT制备原料TPA(对苯二甲酸)作为钛酸酯的稳定剂,避免反应体系有新的副产物增加,但现实过程中,由于缩合成酯步骤是在高温条件下,会破坏稳定剂与钛酸酯催化剂所形成的稳定体系,从而使钛酸酯的耐水解性能降低、催化效率降低。

发明内容

[0010] 本发明的目的是解决上述技术问题,提供一种新的聚酯的制备方法,该方法不仅可用于制备聚对苯二甲酸乙二醇酯,还适用于其它二元酸和其它二元醇缩合制得的聚酯的制备,尤其是 PBT 的制备。

[0011] 本发明的技术解决方案是:

[0012] 聚酯的制备方法,以二元酸和二元醇为主反应原料,依次经过酯化反应和缩聚反应制得聚酯,按照以下步骤进行制备:

[0013] 步骤一,耐水解钛催化剂制备步骤,将有机钛酸酯、亲水性聚合物和二元醇搅拌混合,温度 50℃~60℃条件下搅拌反应 30min 后冷却至室温,在室温搅拌状态下滴加含水的二元醇溶液,滴加的总水量与所述有机钛酸酯的摩尔比为 1:4~8,继续室温下搅拌 1 约小时,再升温至 50~80℃搅拌约 3 小时,冷却至室温,得到耐水解钛催化剂溶液。

[0014] 步骤二,准备步骤,将对所述二元酸和所述二元醇以摩尔比 1:1.1~1:2.0 加入到反应容器中,并加入由步骤一制得的耐水解钛催化剂溶液,用惰性气体置换三次;

[0015] 步骤三,酯化反应步骤,在温度 150℃~230℃及常压条件下,将步骤二的混合物搅拌反应至反应容器中的反应液呈透明状态,获得酯化产物;

[0016] 步骤四,缩聚反应步骤,将步骤三的反应液于温度 240℃~265℃、绝对压力 30~300Pa 条件下搅拌反应 40min~70min 制得聚酯产物,该步骤三的反应液既包括由步骤三获得的酯化产物,还包括步骤一所述的耐水解钛催化剂溶液。

[0017] 进一步地,所述二元酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸或己二酸一种或多种组合,本发明优选对苯二甲酸。

[0018] 进一步地,所述二元醇包括 1,4-丁二醇、乙二醇、丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇或 2,2-二甲基-1,3-丙二醇一种或多种组合,本发明优选 1,4-丁二醇。

[0019] 进一步地,所述有机钛酸酯包括钛酸异丙酯、钛酸四丁酯或钛酸四甲酯,由于钛酸异丙酯价格低廉,本发明优选钛酸异丙酯。

[0020] 进一步地,步骤一所述的亲水性聚合物包括聚乙二醇或聚丁二醇。

[0021] 进一步地,所述亲水性聚合物的分子量在 200~300 范围内。

[0022] 进一步地,所述有机钛酸酯的量为所述二元醇重量的 2%~20%。

[0023] 进一步地,所述亲水性聚合物的量为所述有机钛酸酯重量的 0.02%~2%。

[0024] 进一步地,步骤一制得的耐水解钛催化剂溶液中钛的重量百分比浓度为 0.5~2.5%。

[0025] 进一步地,步骤一所述的二元醇溶液中的二元醇重量百分比浓度为 50%。

[0026] 进一步地,步骤一所述的滴加二元醇溶液的滴加时长小于 30min。

[0027] 进一步地,步骤二所述的惰性气体包括氮气。

[0028] 进一步地,步骤二所述耐水解钛催化剂溶液的加入量以钛含量计,为产物聚酯总重量的 50~150ppm。

[0029] 再进一步地,在所述步骤二与所述步骤三之间、或所述步骤三与所述步骤四之间还包括助剂混合步骤,所述助剂混合步骤为将助剂加入到所述反应容器中、与反应容器中的物质混合,所述助剂包括消光剂、抗粘剂、调色剂、磷化合物稳定剂或抗氧化剂的一种或

多种组合。

[0030] 更进一步地,在上述添加磷化合物稳定剂过程中,控制所述磷化合物稳定剂的重量,以磷含量计,为所述聚酯产物总重量的 0.1 ~ 50ppm。

[0031] 本发明具有如下有益效果:

[0032] 采用耐水解钛催化剂催化合成聚酯,如 PBT,与采用有机钛酸酯催化合成的传统方法相比,制得的聚酯产品常规性能相当,但本发明的耐水解钛催化剂不易水解失去活性,表现出更强的催化活性。尤其是在步骤一加入的亲水性聚合物,可吸附在所述有机钛酸酯水解物表面,防止有机钛酸酯水解物凝聚沉降,进一步起到稳定有机钛酸酯水解物的作用,避免因有机钛酸酯水解物凝聚沉降而造成:①有机钛酸酯在反应体系中含量不均匀,②催化效率降低,③有机钛酸酯水解物沉积堵塞管道,对工业化连续生产装置长周期运行不利,等诸多不良现象的发生。

具体实施方式

[0033] 下面结合具体实例对本发明技术方案作进一步说明,所举的实施例仅是对本发明的方法作概括性例示,并不会限制本发明范围。

[0034] 本发明实验操作程序分为两部分:耐水解钛催化剂制备和聚酯产物制备。聚酯产物制备的步骤主要以 PBT 的制备为例来说明本发明的方法。

[0035] 1.0 耐水解钛催化剂制备

[0036] 1.1

[0037] 将 29.7 克钛酸异丙酯、0.05 克分子量为 300 的聚乙二醇加入到 450 克 1,4-丁二醇中,50℃下搅拌 30min 后冷却至室温,充分搅拌溶解,在室温搅拌状态下滴加含水 50% (w/w) 的 1,4-丁二醇 18.8 克,30min 内滴加完毕,继续室温下搅拌 1 小时,再升温至 70℃,搅拌 3 小时后冷却至室温,得到半透明,钛含量 1% (w/w) 的半透明钛催化剂。

[0038] 1.2

[0039] 将 35.6 克钛酸四丁酯、0.06 克分子量为 200 的聚丁二醇加入到 444 克 1,4-丁二醇中,50℃下搅拌 30min 后冷却至室温,在室温搅拌状态下滴加含水 50% (w/w) 的 1,4-丁二醇 18.8 克,30min 内滴加完毕,继续室温下搅拌 1 小时,再升温至 70℃,搅拌 3 小时后冷却至室温,得到半透明,钛含量 1% (w/w) 的半透明钛催化剂。

[0040] 1.3

[0041] 将 59.4 克钛酸异丙酯、0.08 克分子量为 300 的聚丁二醇加入到 403 克 1,4-丁二醇中,55℃下搅拌 30min 后冷却至室温,在室温搅拌状态下滴加含水 50% (w/w) 的 1,4-丁二醇 37.6 克,30min 内滴加完毕,继续室温下搅拌 1 小时,再升温至 70℃,搅拌 3 小时后冷却至室温,得到半透明,钛含量 2% (w/w) 的半透明钛催化剂。

[0042] 1.4

[0043] 将 14.85 克钛酸异丙酯、0.01 克分子量为 300 的聚乙二醇加入到 474 克 1,4-丁二醇中,55℃下搅拌 30min 后冷却至室温,在室温搅拌状态下滴加含水 50% (w/w) 的 1,4-丁二醇 11.28 克,30min 内滴加完毕,继续室温下搅拌 1 小时,再升温至 50℃,搅拌 3 小时后冷却至室温,得到半透明,钛含量 0.5% (w/w) 的半透明钛催化剂。

[0044] 1.5

[0045] 将 19.93 克四氯化钛、0.01 克分子量为 300 的聚乙二醇加入到 463 克 1,4-丁二醇中,55℃下搅拌 30min 后冷却至室温,在室温搅拌状态下滴加含水 50% (w/w) 的 1,4-丁二醇 15 克,30min 内滴加完毕,继续室温下搅拌 1 小时,再升温至 50℃,搅拌 3 小时后冷却至室温,得到半透明,钛含量 1%(w/w) 的半透明钛催化剂。

[0046] 2.0 聚酯产物制备

[0047] 2.1

[0048] 在 2L 反应釜中加入 350 克对苯二甲酸,320 克 1,4-丁二醇,2.784 克实施例 1.1 制备的 1% 钛含量的耐水解钛催化剂,开动搅拌,用氮气置换三次,在 155 ~ 233℃常压酯化反应约 120min,此时反应液完全透明,结束酯化,然后逐渐减压升温,45 分钟后反应釜绝对压力达 50--60Pa,反应体系温度控制在 250 ~ 260℃,再经过约 58min 当搅拌功率增加 40% 时结束聚合反应,经水冷、切粒可得 PBT。该 PBT :钛含量 60ppm 左右,特性粘度 0.870,端羧基 25mol/吨,熔点 224.9℃,色相 L85.3, a-0.49, b3.0。

[0049] 2.2

[0050] 在 2L 反应釜中加入 350 克对苯二甲酸,320 克 1,4-丁二醇,2.784 克实施例 1.2 制备的 1% 钛含量的耐水解钛,开动搅拌,用氮气置换三次,在 150 ~ 230℃常压酯化反应约 120min,此时反应液完全透明,结束酯化,然后逐渐减压升温,45 分钟后反应釜绝对压力达 60Pa,反应体系温度控制在 245 ~ 260℃,再经过约 60min 当搅拌功率增加 40% 时结束聚合反应,经水冷、切粒可得 PBT。该 PBT :钛含量约 60ppm,特性粘度 0.859,端羧基 26.9mol/吨,熔点 224.1℃,色相 L 86.4, a-0.3, b3.2。

[0051] 2.3

[0052] 在 2L 反应釜中加入 350 克对苯二甲酸,320 克 1,4-丁二醇,1.856 克实施例 1.3 制备的 2% 钛含量的耐水解钛,开动搅拌,用氮气置换三次,在 150 ~ 236℃常压酯化反应约 120min,此时反应液完全透明,结束酯化,然后逐渐减压升温,45 分钟后反应釜绝对压力达 40Pa,反应体系温度控制在 245 ~ 260℃,再经过约 55min 当搅拌功率增加 40% 时结束聚合反应,经水冷、切粒可得 PBT。该 PBT :钛含量约 80ppm,特性粘度 0.863,端羧基 22.9mol/吨,熔点 222.1℃,色相 L86.0, a -0.3, b3.8。

[0053] 2.4

[0054] 在 2L 反应釜中加入 350 克对苯二甲酸,320 克 1,4-丁二醇,5.569 克实施例 1.4 制备的 0.5% 钛含量的耐水解钛,开动搅拌,用氮气置换三次,在 145 ~ 237℃常压酯化反应约 120min,此时反应液完全透明,结束酯化,然后逐渐减压升温,45 分钟后反应釜绝对压力达 55Pa 左右,反应体系温度控制在 245 ~ 258℃,再经过约 66min 当搅拌功率增加 40% 时结束聚合反应,经水冷、切粒可得 PBT。该 PBT :钛含量 60ppm,特性粘度 0.866,端羧基 27.9mol/吨,熔点 224.9℃,色相 L85.8, a-0.6, b3.5。

[0055] 2.5

[0056] 在 2L 反应釜中加入 350 克对苯二甲酸,320 克 1,4-丁二醇,4.64 克实施例 1.5 制备的 1% 钛含量的耐水解钛,开动搅拌,用氮气置换三次,在 145 ~ 230℃常压酯化反应约 120min,此时反应液完全透明,结束酯化,然后逐渐减压升温,45 分钟后反应釜绝对压力达 65Pa 左右,反应体系温度控制在 255 ~ 265℃,再经过约 46min 当搅拌功率增加 40% 时结束聚合反应,经水冷、切粒可得 PBT。该 PBT :钛含量 100ppm,特性粘度 0.846,端羧基 29.9mol/

吨,熔点 222.9℃,色相 L87.7, a -0.2, b4.5。

[0057] 2.6

[0058] 以钛酸四丁酯作催化剂制备 PBT 的对照实验 :在 2L 反应釜中加入 350 克对苯二甲酸,320 克 1,4-丁二醇,0.1978 克钛酸四丁酯,开动搅拌,用氮气置换三次,在 155 ~ 230℃ 常压酯化反应约 120min,此时反应液完全透明,结束酯化,然后逐渐减压升温,45 分钟后反应釜绝对压力达 50Pa 左右,反应体系温度控制在 250 ~ 265℃,再经过约 75min 当搅拌功率增加 40% 时结束聚合反应,经水冷、切粒可得 PBT。该 PBT :钛含量 60ppm,特性粘度 0.865,端羧基 24.9mol/ 吨,熔点 224.5℃,色相 L85.7, a-0.7, b3.5。