



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1951976 B

(45) 授权公告日 2012.07.11

(21) 申请号 200610094675.2

(22) 申请日 1997.02.14

(30) 优先权数据

604047 1996.02.20 US

(62) 分案原申请数据

97193738.9 1997.02.14

(73) 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 V·S·亚当斯 J·E·哈塔韦

K·A·罗伯特斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 赵苏林

(51) Int. Cl.

C08G 63/183(2006.01)

C08G 63/199(2006.01)

C08G 63/85(2006.01)

C08K 3/32(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1121727 A, 1996.05.01, 全文.

WO 9500575 A1, 全文.

WO 9730102 A1, 1997.08.21, 全文.

审查员 李开扬

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

共聚多酯的制备方法

(57) 摘要

本申请涉及制备具有中性色调、高度透明和亮度增加的共聚多酯的三步方法。该方法包括使对苯二甲酸、乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇在总二元醇与二羧酸的加料摩尔比为 1.7 : 1-6.0 : 1, 温度 240-280 °C 和压力 200-650kPa 下酯化 100-300 分钟, 以形成酯化产物; 加入选自钛或锆、钛或锆的化合物、或其组合的缩聚催化剂和 0.1-40ppm 调色剂; 和在温度 260-290 °C 和 50-0.01kPa 的减压下使产物进行缩聚形成高分子量的共聚多酯, 所述方法进一步包括在第二步骤或第三步骤中加入 10-100ppm 的磷稳定剂。

1. 一种制备对苯二甲酸、乙二醇和 1,4- 环己烷二甲醇的共聚多酯的方法,该共聚多酯中的二醇组分含有 30-90 摩尔%的乙二醇,所述方法包括以下步骤:

(1) 使对苯二甲酸、乙二醇和 1,4- 环己烷二甲醇在总二元醇与二羧酸的加料摩尔比为 1.7 : 1-6.0 : 1,温度 240-280°C 和压力 200-650kPa 下酯化 100-300 分钟,以形成酯化产物;

(2) 将选自钛或锆、或其混合物的缩聚催化剂和 0.1-40ppm 调色剂加到步骤 (1) 的酯化产物中;和

(3) 在温度 260-290°C 和 50-0.01kPa 的减压下使步骤 (2) 的产物缩聚充足的时间,以形成比浓对数粘度为 0.50-0.90dL/g 的共聚多酯,

所述方法进一步包括在步骤 (2) 或步骤 (3) 中加入 10-100ppm 的磷稳定剂。

2. 权利要求 1 的方法,其中 12-25ppm 的钛用作步骤 (2) 中的缩聚催化剂。

3. 权利要求 1 的方法,其中加入 40-60ppm 的磷稳定剂。

4. 权利要求 1 的方法,其中磷稳定剂是磷酸。

5. 权利要求 1 的方法,其中步骤 (3) 的缩聚温度为 270-280°C。

6. 权利要求 1 的方法,其中最高达 10 摩尔%的对苯二甲酸被选自具有 8-14 个碳原子的芳族二羧酸、具有 4-12 个碳原子的脂族二羧酸和具有 8-12 个碳原子的环脂族二羧酸及其混合物的其他二羧酸代替。

7. 权利要求 1 的方法,其中最高达 10 摩尔%的二醇被选自具有 6-20 个碳原子的环脂族二元醇、具有 3-20 个碳原子的脂族二元醇和其混合物的其他二元醇代替。

8. 权利要求 1 的方法,其中另外含有 0.1-0.5 摩尔%的三官能或四官能的共聚单体。

9. 权利要求 8 的方法,其中三官能或四官能的共聚单体选自 1,2,4- 苯三酸酐、三羟甲基丙烷和季戊四醇。

10. 权利要求 1 的方法,其中 10-60ppm 烷氧化物形式的钛用作步骤 (2) 中的缩聚催化剂。

11. 权利要求 1 的方法,其中缩聚催化剂中的锆是氧化物或有机盐的形式。

12. 权利要求 1 的方法,其中缩聚催化剂中的锆是甘醇酸盐的形式。

共聚多酯的制备方法

[0001] 本案为分案申请,其母案为申请日为 1997 年 2 月 14 日、申请号为 03104207.4、发明名称为“共聚多酯的制备方法”的申请。该母案(03104207.4)亦为分案申请,其母案为申请日为 1997 年 2 月 14 日、申请号为 97193738.9、发明名称为“呈现中性色调、高度透明和亮度增加的对苯二甲酸、乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的共聚多酯的制备方法”的申请。

[0002] 发明领域

[0003] 本发明涉及制备对苯二甲酸、乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的共聚多酯的三步方法,该方法提供一种具有中性色调、高度透明和亮度增加的产品。

[0004] 发明背景

[0005] 聚(对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲酯),和更具体地说,其含有 30-90% (摩尔)乙二醇的共聚多酯是一种用于生成塑料制品如包装材料、模制品和膜的重要的工业用聚酯。在合成这些共聚多酯时,以前所用的生产方法包括一个初始的酯交换反应,其中对苯二甲酸二甲酯、乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇在合适的催化剂存在下反应,同时除去副产物甲醇。这个反应的产物在减压和高温下进行缩聚得到最终的产物。

[0006] 在生产这些共聚多酯时遇到的一个困难是使产物带有中性色调而不是微黄的色调。对于将这些聚合物成型成厚的板材的应用场合黄色调是特别不适宜的。带有玻璃状外形的中性色调是特别受欢迎的。也希望用比较经济的对苯二甲酸而不是对苯二甲酸二甲酯来生产这些共聚多酯。

[0007] 企图用对苯二甲酸并按照先有技术的酯化反应条件制备这种共聚多酯,但是得到的酯化产物在随后的缩聚中的活性降低。这种活性降低当与用对苯二甲酸二甲酯而不是对苯二甲酸作为反应物制备的酯交换产物所进行的缩聚反应比较后就可以看出。

[0008] 美国专利 4,020,049 公开了一种由二羧酸和二元醇制备线性聚酯的方法。酯化反应规定的二元醇与二羧酸的加料摩尔比为 1.05 : 1-1.7 : 1。美国专利 4,020,049 与本发明的方法无关,因为它提议采用的二元醇与二羧酸的加料摩尔比较低,这对于含有 30-90% (摩尔)乙二醇的聚(对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲酯)的共聚多酯来说将导致缩聚活性的降低。

[0009] 美国专利 5,198,530 公开了一种通过对苯二甲酸与 1,4-环己烷二甲醇的酯化制备聚酯的方法。该方法在酯化反应时所用的二元醇与二

[0010] 羧酸的加料摩尔比为 1.0 : 1-1.5 : 1,并且要求二元醇与催化剂分批加入酯化反应器。此外,美国专利 5,198,530 仅仅涉及具有至少 80% (摩尔)的对苯二甲酸 1,4-环己烷二甲酯单元的共聚多酯。美国专利 5,198,530 与本发明的方法无关,本发明的方法用 30-90% (摩尔)的乙二醇作共聚二醇以及采用较高的二元醇与二羧酸的加料摩尔比制备高分子量的共聚多酯,并且酯化时不需要用催化剂。

[0011] 发明概述

[0012] 本发明涉及制备对苯二甲酸、乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的共聚多酯的方法,该产物的特征在于具有中性色调、高度透明和明亮光泽。所述方法包括以下步骤:

[0013] (1) 使对苯二甲酸、乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇在总二元

[0014] 醇与二羧酸的加料摩尔比为 1.7 : 1-6.0 : 1, 温度 240-280 °C 和压力 15-80psig (200-650kPa) 下反应 100-300 分钟形成酯化产物;

[0015] (2) 将缩聚催化剂和 0.1-40ppm 调色剂加到步骤 (1) 的酯化产物中, 其中缩聚催化剂是选自钛、锆、铈和它们的混合物; 和

[0016] (3) 在温度 260-290 °C 和 400-0.1 毫米汞柱 (50-0.01kPa) 的减压下使步骤 (2) 的产物缩聚充足的时间形成比浓对数粘度至少为 0.50dL/g 的共聚多酯,

[0017] 所述方法包括在步骤 (2) 或步骤 (3) 中加入 10-100ppm 的磷稳定剂。

[0018] 发明描述

[0019] 本发明的方法是制备对苯二甲酸、乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的共聚多酯的三步法, 该共聚多酯中的二元醇组分含有 30-90% (摩尔) 的乙二醇, 基于 100% (摩尔) 的二羧酸和 100% (摩尔) 的二元醇。具体地说, 本发明提供了一种进行酯化反应的改进方法, 这种方法得到的酯化产物在随后的缩聚反应中具有较高的活性。这种较高活性的酯化产物为后续的催化剂浓度的减少、稳定剂浓度的增加和缩聚温度的降低提供了途径, 由此产生具有中性色调、高度透明和亮度增加的高分子量的共聚多酯产物。

[0020] 在步骤 (1), 对苯二甲酸、乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇在总二元醇与二羧酸的加料摩尔比为 1.7 : 1-6.0 : 1 下反应形成酯化产物。加料摩尔比优选为 2.0 : 1-4.5 : 1。1,4-环己烷二甲醇既可以是顺式的也可以是反式的异构体, 或两种异构体的混合物。1,4-环己烷二甲醇的加入量约等于在最终共聚多酯产物中所需的摩尔百分数, 在反应物进料中过量的二元醇是乙二醇。

[0021] 含有对苯二甲酸的二羧酸组分可以任选用最高达 10% (摩尔) 的另一种二羧酸变更。任选的二羧酸包括优选具有 8-14 个碳原子的芳族二羧酸、优选具有 4-12 个碳原子的脂族二羧酸和优选具有 8-12 个碳原子的环脂族二羧酸。也可以使用各种二羧酸的混合物。除了对苯二甲酸以外的二羧酸的具体例子是间苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二羧酸、芪二羧酸、丁二酸、戊二酸、己二酸和壬二酸。

[0022] 含有乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的二元醇组分可以任选用最高达 10% (摩尔) 的其他二元醇变更。这种其他的二元醇包括优选具有 6-20 个碳原子的环脂族二元醇、优选具有 3-20 个碳原子的脂族二元醇和它们的混合物。除了乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇以外的二元醇的具体例子是 1,2-丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇和 1,6-己二醇。

[0023] 本发明的共聚多酯也可含有少量三官能或四官能的共聚单体如 1,2,4-苯三酸酐、三羟甲基丙烷和季戊四醇。共聚多酯含有 0.1-0.5% 摩尔的三官能或四官能的共聚单体。

[0024] 步骤 (1) 中, 酯化反应是在温度 240-280 °C 和压力 15-80psig (200-650kPa) 下进行。酯化反应优选在温度 240-260 °C, 更优选在 245-255 °C 下进行。优选地, 酯化反应在压力为 20-50psig (240-450kPa) 下进行。步骤 (1) 的酯化反应时间为 100-300 分钟, 取决于所选的温度、压力和二元醇与二羧酸的加料摩尔比。酯化反应不需要催化剂。

[0025] 酯化反应可以间歇法进行, 或在一系列连续的反应器中进行。反应物优选以对苯二甲酸在二元醇中的淤浆形式加入酯化反应器, 虽然也可采用分开加入各种反应物的方法。

[0026] 当根据所规定的反应参数进行酯化反应时, 得到具有增强的缩聚活性的酯化产

物。用比规定值低的加料摩尔比将得到在随后的缩聚反应中活性低的酯化产物。当用设定范围的加料摩尔比制备高缩聚活性的酯化产物时,在随后的缩聚反应中允许应用较低的催化剂浓度和较适度的温度。

[0027] 步骤(2)中,将缩聚催化剂和调色剂加到步骤(1)的酯化产物中。缩聚催化剂选自钛、锆、铈。也可以用缩聚催化剂的混合物。钛通常以烷氧化物的形式加入。可用的钛化合物的例子是乙酰基三异丙基钛酸酯、四异丙基钛酸酯和四异丁基钛酸酯。锆可以是氧化物、有机盐和甘醇酸酯的形式。优选的缩聚催化剂是钛,其以烷氧化物形式的加入量为10-60ppm。缩聚催化剂的浓度和所要求的产物的颜色以及所用的抑制或掩蔽黄色的稳定剂和调色剂的类型和用量有关。为得到最佳的色调、透明度和亮度,钛的加入量为12-25ppm。

[0028] 在步骤(2)或在步骤(3)的缩聚反应中加入磷稳定剂。磷稳定剂的加入量使得磷的量为10-100ppm,优选为40-70ppm。优选的磷稳定剂是磷酸或其烷基酯、酸式磷酸二乙酯和磷酸三辛酯。更优选,磷稳定剂是磷酸。

[0029] 在步骤(2)中调色剂的加入量为0.1-40ppm,以改进本发明方法制备的共聚多酯的中性色调特性。本文所用的术语“调色剂”包括有机颜料和无机颜料。本发明者已经确定,调色剂用量大于40ppm时,共聚多酯呈灰色并且降低了共聚多酯的透明度。用本发明方法制备的酯化产物,加上低的催化剂浓度,低的缩聚温度和较高的磷浓度使得生产的聚酯固有的泛黄度较浅。这就使得有可能用低浓度的调色剂达到所需的中性色调,以及生产的共聚多酯当成型为模塑制品和厚板材时,呈现高透明度和光泽。

[0030] 优选的无机调色剂是钴,钴可以有有机酸盐如乙酸钴或丙酸钴的形式加入。替换地,可使用具有可进入共聚多酯链的反应性基团的热稳定的有机着色化合物作调色剂。适合的有机调色剂体系,其中具有反应点的热稳定着色化合物进入聚酯以改进聚酯的色调,的例子如某些蓝色和红色的取代蒽醌公开于美国专利5,384,377、5,372,864、5,340,910和4,745,174中,这些专利的有机调色剂体系在此引入作为参考。

[0031] 在步骤(3)中,使步骤(2)的产物缩聚充足的时间形成比浓对数粘度至少为0.50dL/g的共聚多酯。缩聚反应进行的温度为260-290°C,优选为270-280°C。缩聚反应在400-0.1毫米汞柱(50-0.01kPa)的减压下进行,副产物二元醇随时除去。

[0032] 共聚多酯的分子量通过测定溶液比浓对数粘度(I.V.)确定,比浓对数粘度是在25°C下将250mg共聚多酯溶于50ml由60/40重量比的苯酚和四氯乙烷组成的溶剂中测定的。本发明的共聚多酯的比浓对数粘度为0.5-0.9dL/g,优选为0.7-0.8dL/g。

[0033] 下面的实施例是阐述而不是限制本发明的范畴。除非另有说明,实施例中所有的份数和百分数都是重量基位的。

[0034] 实施例1

[0035] 用乙二醇(EG)、对苯二甲酸(TPA)和蒸馏过的环己烷二甲醇(CHDM)制备酯化产物,其中共聚多酯的CHDM含量是总二元醇含量的31%(摩尔)。总二元醇(EG+CHDM)与TPA的摩尔比为1.7:1或1.4:1,同时EG过量。酯化反应在40psig(380kPa)下进行,用装备水柱的6摩尔实验室间歇反应器,以除去产生的水蒸气。将反应器加热,使温度慢慢升至240°C,然后开始酯化反应并蒸出水蒸气。反应的完成可通过水柱的温度降低表明。

[0036] 用加料摩尔比1.7:1制备两种酯化产物。一种酯化产物在温度240°C下制备,酯化需要180分钟完成。在较高的平均温度255°C下,酯化反应在100分钟内完成。

[0037] 用加料摩尔比 1.4 : 1 制备两种酯化产物。在最低的温度 240°C, 酯化需要 240 分钟完成。在较高的平均温度 255°C 下, 酯化反应在 120 分钟内完成。

[0038] 酯化反应完成后, 在 282°C 使产物聚合, 用 38ppm 钛、28ppm 钴和 40ppm 磷。反应器装备有搅拌器、侧臂、氮气入口和热源。在 225°C 熔融后, 温度以 2° / 分钟升至 282°C。缩聚反应在在 < 0.5 毫米汞柱 (0.07kPa) 的减压下进行, 搅拌速度为 50rpm。试验结果列于表 I。

[0039] 表 I

[0040]

间歇酯化			实验室缩聚	
加料	温度	压力	时间	
摩尔比	°C	psig (kPa)	分钟	IV
1.7:1	240	40 (380)	55	0.782
1.7:1	255	40 (380)	55	0.741
1.4:1	240	40 (380)	95	0.742
1.4:1	255	40 (380)	95	0.765

[0042] 表 I 的结果清楚地表明, 用较高加料摩尔比制备的酯化产物具有增加的缩聚活性。用加料摩尔比 1.7 : 1 制备的酯化产物在 282°C 和 50-55 分钟在内 I. V. 可以达到 0.72-0.78dL/g。用加料摩尔比 1.4 : 1 制备的酯化产物在 282°C 需要 90-95 分钟 I. V. 达到 0.72-0.78dL/g。

[0043] 实施例 2

[0044] 用乙二醇、对苯二甲酸和蒸馏过的环己烷二甲醇制备酯化产物, 其中共聚多酯的环己烷二甲醇含量是总二元醇含量的 31% (摩尔)。酯化反应在两个串联的连续反应器 (R1 和 R2) 中进行。第三个反应器用作收集酯化产物的闪蒸罐。总二元醇与对苯二甲酸的加料摩尔比在 2.0 : 1-1.3 : 1 之间变动, 乙二醇过量。酯化反应时间通过调节进入 R1 的淤浆加料流量而变化。固定体积的反应器的体积比约为 2 : 1, 2230ml 在 R1 中和 1100ml 在 R2 中。

[0045] 加料流量在 10-19ml/ 分钟变化, 所以总酯化时间在 180-360 分钟之间变化。第一个酯化反应器 (R1) 的温度为 245-260°C, 压力保持在 37psig (360kPa)。第二个酯化反应器 (R2) 的温度为 245-267°C, 压力为 10-27psig (170-290kPa)。

[0046] 收集酯化产物并在半摩尔部分的试验室间歇反应器中聚合。反应器装备有搅拌器、侧臂、氮气入口和热源。催化剂体系是 48ppm 钛和 31ppm 磷。在 225°C 下 10 分钟后, 温度以 2° / 分钟升至 282°C。缩聚反应在 < 0.5 毫米汞柱 (0.07kPa) 的减压下进行, 搅拌速度为 50rpm。每种酯化产物聚合 60 分钟。试验结果列于表 II。

[0047] 表 II

[0048]

连续酯化					试验室聚合		
加料 摩尔比	温度		压力		时间 分钟	时间 分钟	IV
	℃		psig (kPa)				
	R1	R2	R1	R2			
[0049] 2.0:1	[0049] 245	250	37 (360)	27 (290)	180	60	0.756
2.0:1	260	270	37 (360)	27 (290)	180	60	0.738
2.0:1	245	250	37 (360)	27 (290)	320	60	0.731
1.8:1	245	250	37 (360)	27 (290)	180	60	0.738
1.8:1	245	250	37 (360)	10 (170)	180	60	0.700
1.3:1	245	250	37 (360)	10 (170)	180	100	0.232

[0050] 表 II 的结果清楚地表明用较高的加料摩尔比制备的酯化产物具有增加了的缩聚活性,和增加缩聚活性采用了较低的温度和较短的酯化时间。具有最高缩聚活性的酯化产物,由较高的 I. V. 看出,是用最高的加料摩尔比 2.0 : 1、低的酯化温度和 180 分钟的总酯化时间制备的。增加酯化温度,尽管保持加料摩尔比为 2.0 : 1,但降低了酯化产物的缩聚活性。增加酯化反应时间由 180 分钟至 320 分钟,尽管保持加料摩尔比为 2.0 : 1,也降低了酯缩聚活性。加料摩尔比降至 1.8 : 1,减少了缩聚活性;降低第二个酯化反应器的压力也减少了缩聚活性。用加料摩尔比为 1.3 : 1 制备的酯化产物对缩聚反应是无活性的,缩聚时间 100 分钟以后得到的 I. V. 小于 0.7。

[0051] 实施例 3

[0052] 用不同的 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) 组成,采用乙二醇 (EG)、对苯二甲酸 (TPA) 和 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) 的淤浆加料,制备酯化产物,其中共聚多酯中 CHDM 的含量为总二元醇含量的或 12% (摩尔) 或 62% (摩尔)。酯化反应按实施例 2 所述的方法进行。总二元醇 (EG+CHDM) 与对苯二甲酸 TPA 的加料摩尔比为 2.0 : 1, EG 过量。第一个酯化反应器 (R1) 的温度为 245℃, 压力为 37psig (360kPa)。第二个酯化反应器 (R2) 的温度为 250℃, 压力为 27psig (290kPa)。缩聚在 282℃ 下如实施例 2 所述的方法进行,最高达到目标 IV0.70-0.80。试验结果列于表 III。

[0053] 表 III

[0054]

连续酯化					试验室缩聚			
CHDM 摩尔%	加料 摩尔比	温度		压力		时间 分钟	时间 分钟	IV
		℃		psig (kPa)				
		R1	R2	R1	R2			
[0055]	[0055]							

12 %	2.0:1	245	250	37 (360)	27 (290)	180	65	0.721
62 %	2.0:1	245	250	37 (360)	27 (290)	180	30	0.792
62 %	1.8:1	245	250	37 (360)	27 (290)	180	30	0.648

[0056] 表 III 显示了用不同浓度的 1,4-环己烷二甲醇制备的酯化产物的缩聚活性。表 III 清楚地表明用较高的加料摩尔比制备的酯化产物具有增加了的缩聚活性。用较高的二元醇与二羧酸摩尔比提高缩聚活性可以通过较高浓度的环己烷二甲醇酯化产物,其中一个酯化产物是用比加料摩尔比 2.0 : 1 更低的加料摩尔比制备的,来证明。用加料摩尔比 1.8 : 1 制备的酯化产物在 30 分钟之内不能达到目标 I. V., 而用加料摩尔比 2.0 : 1 制备的酯化产物在 30 分钟内达到 0.79dL/g 的 I. V.。

[0057] 实施例 4

[0058] 用乙二醇、对苯二甲酸和蒸馏的环己烷二甲醇制备酯化产物,其中共聚多酯的环己烷二甲醇含量是总二元醇含量的 31% (摩尔)。酯化反应在两个串联的连续反应器 (R1 和 R2) 中进行。总二元醇与对苯二甲酸的加料摩尔比在 4.3 : 1-2.3 : 1 之间变动,乙二醇过量。总酯化停留时间约 155 分钟。第一酯化反应器 (R1) 的温度为 250-265°C, 压力为 45psig (410kPa)。第二酯化反应器 (R2) 的温度为 250-265°C, 压力为 27psig (290kPa)。

[0059] 将钛和磷溶液与有机调色剂染料一起加入也是串联的两个缩聚反应器的第一个反应器中。所用的催化剂体系是 48ppm 钛和 31ppm 磷。第一缩聚反应器 (P1) 保持在 265°C 和压力 175 毫米汞柱 (23kPa)。在 P1 连续反应器中的停留时间约 65 分钟。最终缩聚反应器 (P2) 是水平设计,用马达驱动的盘形环增加表面的生成以便当缩聚反应进行时从熔融聚合物中除去乙二醇。

[0060] 在最终缩聚反应器中的停留时间约 220 分钟,最终缩聚温度为 272°C。缩聚反应在约 1.0 毫米汞柱 (0.13kPa) 的减压下进行。聚合后,将熔融聚合物挤入水浴中冷却和固化、切成丸粒和分析比浓对数粘度。试验结果列于表 IV。

[0061] 表 IV

[0062]

连续酯化

连续缩聚

[0063] [0063]

加料 摩尔比	温 度		压 力		时 间 分 钟	时 间 分 钟	IV
	°C		psig (kPa)				
	R1	R2	R1	R2			
4.3:1	250	250	45 (410)	27 (290)	155	220	0.767
4.3:1	255	265	45 (410)	27 (290)	155	220	0.748
2.3:1	255	265	45 (420)	27 (290)	155	220	0.685

[0064] 表 IV 的结果清楚地表明用较高的加料摩尔比制备的酯化产物具有增加了的缩聚活性,同时用较低的酯化温度也达到较高的缩聚活性。具有最高总缩聚活性的酯化产物是用最高的加料摩尔比 4.3 : 1 和低的酯化温度制备的。增加酯化温度,尽管保持加料摩尔比为 4.3 : 1,但降低了酯化产物的缩聚活性,这可从较低的 I. V. 看出。将加料摩尔比降至

2.3 : 1, 显著降低了缩聚活性, 不能够达到目标 I. V.。

[0065] **实施例 5**

[0066] 用乙二醇、对苯二甲酸和蒸馏的环己烷二甲醇制备酯化产物, 其中共聚多酯的环己烷二甲醇含量是总二元醇含量的 31% (摩尔)。酯化反应在如实施例 2 所述的两个串联的连续反应器中进行。总二元醇与对苯二甲酸的加料摩尔比为 2.0 : 1, 乙二醇过量和总酯化时间为 180 分钟。第一酯化反应器 (R1) 的温度为 245°C, 压力为 37psig(360kPa)。第二酯化反应器 (R2) 的温度为 250°C, 压力为 27psig(290kPa)。

[0067] 在这一组试验中变动缩聚催化剂和温度以证实缩聚催化剂浓度和温度对缩聚速率和在最终聚合物中黄色形成速率的影响。 b^* 色值是泛黄度的量度, 其数值越高颜色越黄。在熔融和缩聚之前将有机调色剂染料加到酯化产物中。磷的浓度保持恒定在 25ppm, 调色剂染料的浓度保持恒定。缩聚反应在实施例 2 所述的试验室间歇反应器中进行。在 225°C 熔融后, 温度升至 282°C 或 272°C。每种酯化产物聚合到 0.72-0.78dL/g 的目标 I. V.。分析共聚多酯产物的比浓对数粘度、催化剂含量和 Hunter Ultrascan b^* 值。试验结果列于表 V。

[0068] 表 V

[0069]

连续酯化					试验室缩聚					
加料 摩尔比	温度		压力		时间 分钟	温度 °C	Ti ppm	时间 分钟	IV	b^*
	R1	R2	R1	R2						
[0070] 2.0:1	[0070] 245	250	37(360)	27(290)	180	282	48	40	0.731	9.3
2.0:1	245	250	37(360)	27(290)	180	282	30	55	0.730	8.0
2.0:1	245	250	37(360)	27(290)	180	272	48	70	0.729	8.1
2.0:1	245	250	37(360)	27(290)	180	272	30	85	0.741	6.4
2.0:1	245	250	37(360)	27(290)	180	272	16	85	0.760	4.9

[0071] 表 V 的结果阐述了用高加料摩尔比同时降低催化剂的浓度和降低缩聚温度制备的酯化产物具有足够的缩聚活性达到目标 I. V.。该结果清楚地表明, 降低催化剂浓度和降低缩聚温度显著减少了黄色的形成 (较低 b^*)。因为酯化产物是相同的, 磷的浓度和有机调色剂染料的浓度是恒定的, 影响缩聚反应速率和聚合物中黄色的生成量的因素是缩聚催化剂浓度 (Ti) 和缩聚反应温度。

[0072] 当缩聚反应进行并达到 0.72-0.78dL/g 的目标 I. V., 采用最高的温度 (282°C) 和最高的钛浓度 (48ppm Ti) 得到最黄的聚合物。在较低的缩聚温度 (272°C) 可以显著地降低泛黄度, 同时用最低的钛浓度 (16ppm) 可以达到最低的 b^* 值。

[0073] **实施例 6**

[0074] 用乙二醇、对苯二甲酸和蒸馏的环己烷二甲醇制备酯化产物, 其中共聚多酯的环己烷二甲醇含量是总二元醇含量的 31% (摩尔)。酯化反应在两个串联的连续反应器 (R1

和 R2) 中进行。总二元醇与对苯二甲酸的加料摩尔比为 3.5 : 1, 乙二醇过量。总酯化停留时间保持恒定在约 185 分钟。第一酯化反应器 (R1) 的温度为 255°C, 压力为 69psig (580kPa)。第二酯化反应器 (R2) 的温度为 255°C, 压力为 27psig (290kPa)。

[0075] 在这组试验中变动缩聚催化剂、温度和磷的浓度, 以证实缩聚催化剂浓度、温度和磷的浓度对缩聚速率和最终聚合物中黄色的形成速率的影响。b* 色值是泛黄度的量度, 其数值越高颜色越黄。在熔融和缩聚之前将有机调色剂染料加到酯化产物中。缩聚反应在实施例 2 所述的试验室间歇反应器中进行。在 225°C 熔融后, 温度升至 285°C 或 275°C。每种酯化产物聚合到 0.72-0.78dL/g 的目标 I. V.。分析共聚多酯产物的比浓对数粘度、催化剂含量和 Hunter Ultrascan b* 值。试验结果列于表 VI。

[0076] 表 VI

[0077] 用 25ppm 磷在 285°C 缩聚

[0078]

加料 摩尔比	连续酯化				时间 分钟	试验室缩聚				
	温度		压力			温度	Ti	时间	IV	b*
	R1	R2	R1	R2		°C	ppm	分钟		
3.5:1	255	255	69 (580)	27 (290)	180	285	48	45	0.819	4.7
3.5:1	255	255	69 (580)	27 (290)	180	285	32	60	0.827	3.1

[0079] 用 45ppm 磷在 275°C 缩聚

[0080]

加料 摩尔比	连续酯化				时间 分钟	试验室缩聚				
	温度		压力			温度	Ti	时间	IV	b*
	R1	R2	R1	R2		°C	ppm	分钟		
3.5:1	255	255	69 (580)	27 (290)	180	275	32	130	0.755	-0.06
3.5:1	255	255	69 (580)	27 (290)	180	275	16	130	0.751	-0.23

[0081] 表 VI 的结果阐述了用高加料摩尔比同时降低催化剂的浓度和降低缩聚温度制备的酯化产物具有足够的缩聚活性达到目标 I. V.。该结果清楚地表明, 降低催化剂浓度、降低缩聚温度和增加磷的浓度显著减少了黄色的形成 (较低 b*)。

[0082] 因为酯化产物是相同的, 有机调色剂染料的浓度是恒定的, 影响缩聚活性和聚合物中黄色的生成量的因素是缩聚催化剂浓度 (Ti)、缩聚反应温度和磷的浓度。采用高的缩聚反应温度 (285°C) 和最高的钛浓度 (48ppm Ti) 以及 25ppm 的磷稳定剂得到最黄的聚合物。钛的浓度降至 32ppm 颜色稍有改进。在较低的缩聚温度 (275°C) 和较高的磷稳定剂的浓度 (45ppm P) 可以显著降低泛黄度。虽然要求较长的缩聚时间, 但是达到了 0.72-0.78 dL/g 的目标 I. V., 并且用最低的钛浓度 (16ppm) 得到最低的 b* 值。

[0083] 本领域的技术人员借助于上面详细描述将提出许多改动。所有这种明显修改都在后附的权利要求的全面设定的范畴之内。