

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
B01J 21/06
B01J 37/03



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02137438.4

[43] 公开日 2003年3月19日

[11] 公开号 CN 1403193A

[22] 申请日 2002.10.15 [21] 申请号 02137438.4

[71] 申请人 上海交通大学

地址 200030 上海市华山路1954号

[72] 发明人 古宏晨 顾宇辉 徐宏 程存康
吴亚妮 黄伟 蔡利强 李元骥

[74] 专利代理机构 上海交大专利事务所
代理人 王锡麟

权利要求书1页 说明书4页

[54] 发明名称 高活性钛系催化剂的制备方法及其应用

[57] 摘要

高活性钛系催化剂的制备方法及其应用属于聚酯催化剂领域。具体方法如下：将钛金属醇化物溶于有机溶剂，经水解得到的二氧化钛沉淀，经洗涤过滤，再将沉淀置于有机改性剂的溶液中，或者有机改性剂在水解过程中直接加入到有机溶剂中，得到有机改性的二氧化钛。催化剂用于制备相对分子量小于10,000的饱和聚酯树脂，或相对分子量大于10,000的热塑性聚酯和共聚酯。本发明首先提出了使用有机改性剂对高比表面积二氧化钛进行有机改性的新思路，有机改性剂的引入，改善了聚酯品质，经有机改性剂改性的二氧化钛不仅具有活性高，而且克服了二氧化钛沉淀物催化聚合过程得到的PET聚酯色相发黄的问题。

高活性钛系催化剂的制备方法及其应用

技术领域

本发明涉及的是一种催化剂的制备方法及其应用，特别是一种高活性钛系催化剂的制备方法及其应用，属于聚酯催化剂领域。

背景技术

目前聚酯被广泛地用作织物、包装、工业丝以及工程塑料等的原料。自问世和工业化以来，化学家对各种催化剂的研究从未停止过，但是，目前工业生产应用和研究较多催化剂主要是 Sb、Ge、Ti 三个系列的化合物。使用 Ge 的化合物，如二氧化锗，价格高，一般 1000 美元/kg，会显著提高聚酯的制造成本；使用 Sb 的化合物，催化活性较低，容易使聚酯带灰色，在纺丝过程中造成环境污染。Ti 系催化剂对缩聚过程催化活性极高，毒性最小，然而 Ti 系催化剂存在易水解，活性不稳定，容易使聚酯热降解生成端羧基以及 PET 色相发黄等问题，影响产品的质量，限制了其在聚酯生产中的应用。近几年来，随着环保要求的不断提高，Ti 系催化剂的研究成了一大热点。传统钛系催化剂是直接将在钛的醇化物作为催化剂使用，反应过程中所生成的水会使催化剂的活性大大降低，为此，必须加大催化剂的用量，结果使副反应增加，聚酯产品质量下降（如变浑浊，色相发黄，端羧基含量增加等）。美国专利号为 US3056817，名称为“聚酯的合成”，该专利涉及到了由 $TiCl_4$ 水解制备的二氧化钛沉淀或二氧化钛的水解物作为酯化或聚酯缩聚催化剂，然而此类催化剂普遍存在两个缺点：第一，用此类催化剂所得到的 PET 聚酯的色相偏黄，b 值较高，无法达到产品质量控制的要求；第二，此类催化剂的形成过程中，催化剂表面残留大量的羟基，羟基相互作用，结果造成催化剂储存过程中发生团聚，比表面积下降，催化活性迅速下降。据 Chem. Fibers Int9（国际纺织导报）. 1999. 49(1). 27-29(Eng) 报道，德国 Acordis 公司在世界上开发出一种以 TiO_2/SiO_2 的共聚混合氧化物复合高活性聚酯催化剂，其中 Ti/Si 为 9:1，催化活性是传统 Sb_2O_3 的 6-8 倍，并已经用于聚酯生产，经仪征化纤有限公司对复合催化剂进行了考评，证实了它的高活性，但由它得到的聚酯同样存在着色

1、一种高活性钛系催化剂的制备方法，其特征在于具体方法如下：将钛金属醇化物溶于有机溶剂，经水解得到的二氧化钛沉淀，经洗涤过滤，再将沉淀置于有机改性剂的溶液中，或者有机改性剂在水解过程中直接加入到有机溶剂中，得到有机改性的二氧化钛。

2、根据权利要求1所述的这种高活性钛系催化剂的制备方法，其特征是以下对本发明作进一步的描述：

(1) 将金属醇化物溶于有机溶剂，该金属醇化物为 C1-6 一元醇形成的相应金属醇化物；

(2) 将水与有机溶剂的混合溶液加入到醇化物溶液，得到白色沉淀，有机溶剂为乙醇或乙二醇；

(3) 将得到的二氧化钛沉淀洗涤、过滤；

(4) 经沉淀，干燥，得到了二氧化钛的疏松团聚体，该团聚体具有高比表面积 $>400\text{cm}^2/\text{g}$ ；

(5) 将二氧化钛于有机改性剂中进行改性，有机改性剂为丙烯酸、丙烯酸酯、硅烷偶联剂、磷酸酯类、有机羧酸，有机改性剂加入量为醇量的 $1/20-1/2$ ；

(6) 有机改性剂的引入在生成沉淀过程中，或在生成沉淀之后。

3、根据权利要求1或2所述的这种高活性钛系催化剂的制备方法，其特征在于：催化剂的催化活性是原有铈系催化剂的10倍以上，聚合过程中，将有机改性的二氧化钛作为催化剂，对于对苯二甲酸，其优选使用量为10-150ppm，其最优选使用量为30-100ppm。

4、根据权利要求1或2所述的这种高活性钛系催化剂的制备方法，其特征是催化剂以乙二醇的悬浮液形式加入方式。

5、一种高活性钛系催化剂的应用，其特征是催化剂用于制备相对分子量小于10,000的饱和聚酯树脂，或相对分子量大于10,000的热塑性聚酯和共聚酯。

相发黄的问题。

发明内容

本发明针对现有技术的不足和缺陷，提供一种高活性钛系催化剂的制备方法及其应用，使其在催化合成 PET 聚酯过程中，提高酯化与缩聚反应速率，并消除铈系化合物存在的环境污染问题，使用该催化剂制备得到的聚酯色相好，而且不含有毒的金属。本发明缩聚催化剂为一类有机改性的二氧化钛沉淀物，该沉淀物是由钛的一元醇化物水解得到的，因此具有抗水解的特性。本发明是通过以下技术方案实现的，具体方法如下：将钛金属醇化物溶于有机溶剂，经水解得到的二氧化钛沉淀，经洗涤过滤，再将沉淀置于有机改性剂的溶液中，或者有机改性剂在水解过程中直接加入到有机溶剂中，得到有机改性的二氧化钛。本发明通过有机改性的方法制备催化剂，提高了二氧化钛催化性能，同时改善最终产品各项性能。

以下对本发明作进一步的描述：

(1) 将金属醇化物溶于有机溶剂，该金属醇化物为 C1-6 一元醇形成的相应金属醇化物；

(2) 将水与有机溶剂的混合溶液加入到醇化物溶液，得到白色沉淀，有机溶剂为乙醇或乙二醇；

(3) 将得到的二氧化钛沉淀洗涤、过滤；

(4) 经沉淀，干燥，得到了二氧化钛的疏松团聚体，该团聚体具有高比表面积 $>400\text{cm}^2/\text{g}$ ；

(5) 将二氧化钛于有机改性剂中进行改性，有机改性剂为丙烯酸、丙烯酸酯、硅烷偶联剂、磷酸酯类、有机羧酸，有机改性剂加入量为醇量的 $1/20-1/2$ ；

(6) 有机改性剂的引入在生成沉淀过程中，或在生成沉淀之后。

本发明制备的催化剂的催化活性是原有铈系催化剂的 10 倍以上，在聚酯合成过程中，将有机改性的二氧化钛作为催化剂，对于对苯二甲酸，其优选使用量为 10-150ppm，其最优选使用量为 30-100ppm，可用于制备相对分子量小于 10,000 的饱和聚酯树脂，或相对分子量大于 10,000 的热塑性聚酯和共聚酯。

催化剂以乙二醇的悬浮液形式加入方式，本发明涉及的有机改性二氧化钛

在乙二醇中极易分散，因此可以配成稳定的悬浊液加入反应体系中，较传统的三氧化二锑方便了许多。

本发明具有实质性特点和显著进步，在国际上首先提出了使用有机改性剂对高比表面积二氧化钛进行有机改性的新思路，从而得到高催化活性的钛系催化剂。有机改性剂的引入，使二氧化钛表面的若干位置被占据，使活性点分布更加均匀，同时也使活性点数量下降，部分降低了副反应的催化活性，改善聚酯的品质。实验结果证明，经过有机改性剂改性的二氧化钛不仅具有活性高，而且克服了二氧化钛沉淀物催化聚合过程得到的 PET 聚酯色相发黄的问题。

实施例 1

将 10.80g 四异丙醇钛(IV) (38 毫摩尔)溶于 10g 甲基丙烯酸缩水甘油酯与 40g 无水乙醇制成溶液 A。将 6.35g 蒸馏水与 50g 无水乙醇混合得到溶液 B。先将溶液 A 加入反应器中，于室温一次性加入溶液 B，得到白色沉淀。将白色沉淀抽滤除去溶剂，然后用蒸馏水水洗二次，在 70℃烘 1 小时，得到了有机丙烯酸酯改性的 TiO₂沉淀。

将 2200g 对苯二甲酸、1100g 乙二醇与该催化剂 0.11g 在 5L 的不锈钢反应釜中进行聚合反应。该过程的酯化在常压下进行，缩聚最后阶段釜内压力应保持在低于 80Pa。得到聚酯色相 L 值 88.30，色相 b 值 4.31，特性粘度为 0.664，羧基含量为 19mol·t⁻¹，二甘醇含量为 1.1%。

实施例 2

将 10.80g 四异丙醇钛(IV) (38 毫摩尔)溶于 50g 无水乙醇制成溶液 A。将 6.35g 蒸馏水与 50g 无水乙醇混合制成溶液 B。先将溶液 A 加入反应器中，于室温一次性加入溶液 B，得到白色沉淀。将白色沉淀抽滤除去溶剂，然后用蒸馏水水洗二次，在 70℃烘 1 小时，得到的 TiO₂沉淀。将沉淀溶于 50g 甲基丙烯酸缩水甘油酯中，经过超声处理 10 分钟，使有机物在沉淀表面充分吸附，然后过滤，用蒸馏水洗涤残余物，在 70℃下烘 1 小时左右，得到的有机丙烯酸酯改性的 TiO₂沉淀。

将 2200g 对苯二甲酸、1100g 乙二醇与该催化剂 0.22g 在 5L 的不锈钢反应釜中进行聚合反应。该过程的酯化在常压下进行，缩聚最后阶段釜内压力应保持在低于 80Pa。得到聚酯色相 L 值 82.54，色相 b 值 5.31，特性粘度为 0.676，羧基含量为 21mol·t⁻¹，二甘醇含量为 1.3%。

实施例 3

将 10.80g 四异丙醇钛(IV) (38 毫摩尔)溶于 50g 无水乙醇制成溶液 A。将 6.35g 蒸馏水与 50g 无水乙醇混合制成溶液 B。先将溶液 A 加入反应器中,于室温一次性加入溶液 B,得到白色沉淀。将白色沉淀抽滤除去溶剂,然后用蒸馏水水洗二次,在 70℃烘 1 小时,得到的 TiO₂沉淀。将沉淀溶于 50g10%KH560 乙醇溶液中,经过超声处理 10 分钟,使有机物在沉淀表面充分吸附,然后过滤,用蒸馏水洗涤残余物,在 70℃下烘 1 小时左右,得到的有机硅烷改性的 TiO₂沉淀。

将 2200g 对苯二甲酸、1100g 乙二醇与该催化剂 0.165g 在 5L 的不锈钢反应釜中进行聚合反应。该过程的酯化在常压下进行,缩聚最后阶段釜内压力应保持在低于 80Pa。得到聚酯色相 L 值 89.96,色相 b 值 4.18,特性粘度为 0.679,羧基含量为 20mol. t⁻¹,二甘醇含量为 1.1%。

实施例 4

如实例 3 得到白色 TiO₂沉淀后,将沉淀溶于 10g10%三(2-丙基-2-磷酸二甲酯)-亚磷酸酯乙醇溶液中,经过超声处理 10 分钟,使有机物在沉淀表面充分吸附,然后过滤,用蒸馏水洗涤残余物,在 70℃下烘 1 小时左右,得到的有机磷脂改性的 TiO₂沉淀。

将 2200g 对苯二甲酸、1100g 乙二醇与该催化剂 0.22g 在 5L 的不锈钢反应釜中进行聚合反应。该过程的酯化在常压下进行,缩聚最后阶段釜内压力应保持在低于 80Pa。得到聚酯色相 L 值 90.52,色相 b 值 4.06,特性粘度为 0.668,羧基含量为 15mol. t⁻¹,二甘醇含量为 0.9%。