



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103772668 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201210398339. 2

(22) 申请日 2012. 10. 19

(71) 申请人 东丽纤维研究所(中国)有限公司

地址 226009 江苏省南通市经济技术开发区
新开南路 58 号

(72) 发明人 李旭 望月克彦

(51) Int. Cl.

C08G 63/183(2006. 01)

C08G 63/82(2006. 01)

D01F 6/84(2006. 01)

C08L 67/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种共聚酯及其制备方法和用途

(57) 摘要

本发明公开了一种高耐水解、高耐热性共聚酯及其制备方法和用途,该共聚酯主要含有对苯二甲酸结构单元和二元醇结构单元,其中二元醇结构单元中至少含有新戊二醇结构单元,并且该共聚酯中含有 P 元素和金属元素,金属元素中至少包含一种相对原子质量为 5 ~ 80 的金属元素。所述共聚酯的制备方法可以为酯化反应和聚合反应,也可以是酯交换反应和聚合反应,原料包括对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯、至少含有新戊二醇的二元醇、稳定剂磷化合物和催化剂金属化合物。该共聚酯可应用于制备耐水解性纤维、树脂以及薄膜。

1. 一种共聚酯, 主要含有对苯二甲酸结构单元和二元醇结构单元, 其特征是: 所述二元醇结构单元中至少含有新戊二醇结构单元, 新戊二醇结构单元占对苯二甲酸结构单元的 12 ~ 100mol%; 并且该共聚酯中含有 P 元素和金属元素, 其中, 金属元素中至少包含一种相对原子质量为 5 ~ 80 的金属元素, P 元素含量为相当于共聚酯重量的 5 ~ 200ppm, 金属元素总量与 P 元素的摩尔比为 0.5 ~ 15。

2. 根据权利要求 1 所述的共聚酯, 其特征是: 所述二元醇结构单元中还含有占对苯二甲酸结构单元 0 ~ 88mol% 的乙二醇结构单元、丙二醇结构单元、丁二醇结构单元中的一种或几种。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯, 其特征是: 所述相对原子质量为 5 ~ 80 的金属元素为 Ti、Mg、Co、Mn、Li、Ca、Zn、K 中的一种或几种。

4. 根据权利要求 3 所述的共聚酯, 其特征是: 所述相对原子质量为 5 ~ 80 的金属元素为 Mn、Co、Mg 中的一种或几种。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯, 其特征是: 该共聚酯中相对原子质量为 80 以上的金属元素含量为 0ppm。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的共聚酯, 其特征是: 所述共聚酯的末端 COOH 含量为 2 ~ 25eq/ton。

7. 一种权利要求 1 所述共聚酯的制备方法, 包括酯化反应或酯交换反应和聚合反应, 其特征是: 该方法中所使用的原料和添加剂包括对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯、至少含有新戊二醇的二元醇、稳定剂磷化合物和催化剂金属化合物, 其中新戊二醇的添加量占对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯的 12 ~ 150mol%, 稳定剂磷化合物的添加量以 P 元素计相当于共聚酯重量的 5 ~ 300ppm, 催化剂金属化合物中至少含有一种其中金属元素的相对原子质量为 5 ~ 80 的金属化合物, 其添加量按金属元素总量与 P 元素的摩尔比为 0.5 ~ 20 计算。

8. 根据权利要求 7 所述共聚酯的生产方法, 其特征是: 所述二元醇中还含有占对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯 0 ~ 100mol% 的乙二醇、丙二醇、丁二醇中的一种或几种。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述共聚酯的生产方法, 其特征是: 所述新戊二醇在聚合反应阶段加入。

10. 一种权利要求 1 所述的共聚酯在制备耐水解性纤维、树脂以及薄膜中的应用。

一种共聚酯及其制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种共聚酯及其制备方法和用途。

背景技术

[0002] 聚酯,特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丙二醇酯(PPT)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等,由于其本身所具有的优异的机械、物理和化学性能,被广泛用作纤维、薄膜、树脂和其他模塑产品。

[0003] 在干热情况下,聚酯的耐水解性极佳,它比同样温度下的氧化降解要稳定 5000 倍,比同样温度下的热降解稳定 1000 倍;但在湿热下聚酯链段却极易发生水解断裂,在 100℃ 以上、相对湿度 100% 的条件下,聚酯的水解速度比相同温度下的热降解快 10^4 倍,比在空气中的氧化降解快 500 倍。这是因为聚酯主链中的酯键、末端基羧基导致聚酯的耐水解性能较差,特别是聚酯水解为自加速反应,酸含量增加会加速水解。所以聚酯末端羧基的含量越高,其耐水解性越差。水解使得聚酯材料的力学及其他性能迅速恶化,这就极大地限制了它在一些要求湿热的产业上的应用。

[0004] 因此,为了扩展聚酯的应用领域,国内外对聚酯的水解稳定性作了不少的研究。早在 1959 年, Daniels 就提出通过减少聚酯端羧基含量的方法来改善聚酯的水解稳定性,之后,有人提出交联、表面涂层等方法,但较多的还是通过添加助剂的方法来达到。

[0005] 目前大多以加入含有功能官能团的封端剂来改进聚酯的耐水解性。专利 CN 1312327A 公开了通过使用含有环氧和氨基基团的高分子封端剂来改善聚酯的耐水解性,但该种封端剂的制备过程复杂,另外环氧基团化合物的共混反应活性不高,需要大量的添加,这就导致了成本增加。国际申请 W083/1253 公开了通过加入将某些预掺混到另一热塑性材料中的聚酯稳定剂可以提高聚酯单丝的水解稳定性,推荐的稳定剂为碳化二亚胺。但是,混入稳定剂的材料在使用过程中会分解产生有害气体,同时会对聚酯制品的其它性能产生不利的影响。

[0006] 新戊二醇,又名 2,2-二甲基-1,3-丙二醇(以下称为 NPG),是一种应用广泛的工业原料,广泛应用于各种饱和聚酯、不饱和聚酯的生产中,例如专利申请 201110268958.5,申请专利 200680030377.5 都是利用 NPG 控制聚酯的结晶性能,达到聚合物的高透明性,做聚酯薄膜产品。但是这些公知例中都没有涉及如何利用聚酯中催化剂和利用 NPG 来提高聚酯的耐加水分解性能,更没有达到既不影响聚酯的加工使用性能,耐热性能,同时到达优异耐加水分解的性能。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种低成本、加工性能优异的耐水解共聚酯及其制备方法。

[0008] 本发明的技术解决方案是:

一种共聚酯,该共聚酯链段中主要含有对苯二甲酸二元醇酯结构单元,所述二元醇结

构单元中至少含有新戊二醇结构单元,新戊二醇结构单元占对苯二甲酸结构单元的 12 ~ 100mol%;并且该共聚酯中含有 P 元素和金属元素,其中,金属元素中至少包含一种相对原子质量为 5 ~ 80 的金属元素,P 元素含量为相当于共聚酯重量的 5 ~ 200ppm,金属元素总量与 P 元素的摩尔比 (M/P) 为 0.5 ~ 15。

[0009] 新戊二醇(2,2-二甲基-1,3-丙二醇,简称NPG)是一种带有侧链的脂肪族二元醇,在共聚酯链段中,该结构单元可以改善共聚酯的结晶及非晶结构,提高共聚酯耐水解性能,且NPG结构单元与共聚酯中的P元素和金属元素共同作用后,共聚酯的耐热性和耐水解效果更好。本发明中相对于对苯二甲酸结构单元,NPG结构单元的含量为12 ~ 100mol%,优选20 ~ 100mol%,更优选30 ~ 80mol%。

[0010] 在构成共聚酯的二元醇成分中,除了上述NPG结构单元外,还可以含有各种结构的二元醇结构单元,优选含有占对苯二甲酸结构单元0 ~ 88mol%的乙二醇、丙二醇、丁二醇结构单元中的一种或几种。上述列举的几种二元醇与对苯二甲酸反应得到的共聚酯具有优异的耐热性和可加工性。

[0011] 本发明所述的共聚酯中含有来自于稳定剂磷化合物的P元素,其含量占共聚酯重量的5 ~ 200ppm,P元素含量过低会影响其与聚酯中金属元素的配位作用效果,导致共聚酯的耐热性、耐水解性能下降;如果P元素的量高于200ppm,则会使共聚酯的色调变差、透明度下降,同时也会带来耐水解性能的下降的问题。共聚酯中P元素含量优选10 ~ 120ppm。

[0012] 本发明所述共聚酯中还含有至少一种相对原子质量为5 ~ 80的金属元素,该金属元素优选Ti、Mg、Co、Mn、Li、Ca、Zn、K中的一种或几种,均来自于共聚酯反应过程添加的催化剂。其含量为金属元素总量与P元素的摩尔比为0.5 ~ 15,优选0.5 ~ 10。。共聚酯中金属元素与P元素的摩尔比会影响共聚酯的耐热性及耐水解性能。合适的金属元素与P元素的摩尔比可以赋予共聚酯适当的聚合活性,使得共聚酯中的副产物少,色调优异,具有高的耐热性能和耐水解的性能。上述相对原子质量为5 ~ 80的金属元素更优选Mn、Co、Mg中的一种或几种。

[0013] 共聚酯中金属元素的种类及含量对共聚酯的耐热、耐水解性能有很大影响,特别是相对原子质量为80以上的金属元素,比如Sb。本发明所述共聚酯中相对原子质量为80以上的金属元素含量为0ppm。

[0014] 本发明还公开了一种共聚酯的制备方法,包括酯化反应或酯交换反应和聚合反应,该方法中所使用的原料和添加剂包括对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯、至少含有新戊二醇的二元醇、稳定剂磷化合物和催化剂金属化合物,其中新戊二醇的添加量占对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯的12 ~ 150mol%,稳定剂磷化合物的添加量以P元素计相当于共聚酯重量的5 ~ 230ppm,催化剂金属化合物中至少含有一种其中金属元素的相对原子质量为5 ~ 80的金属化合物,其添加量按金属元素总量与P元素的摩尔比为0.5 ~ 20计算。其中二元醇中优选还含有0 ~ 100mol%乙二醇、丙二醇、丁二醇中的一种或几种。新戊二醇优选在聚合反应阶段添加。

[0015] 具体的,本发明所述的方法可以分成以下两大类分别进行叙述。

[0016] 第一,选用对苯二甲酸作为反应原料,此时反应包括酯化反应和聚合反应。在酯化反应结束后或聚合反应前加入稳定剂磷化合物和催化剂金属化合物。新戊二醇可以在酯化反应中添加到共聚酯反应体系,也可以在聚合反应前添加到共聚酯反应体系,本发明优选

后者。在反应过程中,可以先将乙二醇与对苯二甲酸进行酯化反应,然后在聚合反应前加入占对苯二甲酸 12 ~ 150mol% 的新戊二醇,通过聚合反应的进行,新戊二醇将乙二醇全部置换出来。

[0017] 第二,选用对苯二甲酸二甲酯作为反应原料,此时反应包括酯交换反应和聚酯反应。在酯交换反应中添加催化剂金属化合物,酯交换结束后或聚合反应前加入稳定剂磷化合物。新戊二醇可以在酯交换反应中添加到共聚酯反应体系,也可以在聚合反应前添加到共聚酯反应体系,本发明优选后者。在反应过程中,可以先将乙二醇与对苯二甲酸二甲酯进行酯交换反应,然后在聚合反应前加入占对苯二甲酸二甲酯 12 ~ 150mol% 的新戊二醇,通过聚合反应的进行,新戊二醇将乙二醇全部置换出来。

[0018] 在本发明中,原料对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯与二元醇的摩尔比为 1:1.05 ~ 1:3.0,酯化或酯交换反应在 180 ~ 265℃、聚合度为 2 ~ 7 的熔融低聚物存在的条件下进行,聚合反应的温度为 180 ~ 290℃。

[0019] 经过酯化反应或酯交换反应后,低聚物在高温(220℃ ~ 290℃)高真空的条件下脱除多余的二元醇小分子后,进行聚合反应。根据共聚酯的熔融粘度判断其聚合度达到 80 ~ 180 时结束反应,得到共聚酯。其中脱出的二元醇小分子经过精馏回收后,可以再次使用。为了保证共聚酯聚合的安定性,脱除多余的二元醇小分子时使用的冷却系统,经过冷却后优选小分子变成 25℃ ~ 100℃ 的二元醇液体。若冷却系统的温度过低会阻塞真空管路,若冷却系统的温度过高则会导致二元醇液体进入到真空系统,污染真空系统,导致生产不稳定。

[0020] 本发明所述的二元醇除了上述新戊二醇(NPG)外,还可以含有各种结构的二元醇,比如乙二醇、丙二醇、丁二醇、二乙二醇、己二醇、环状二元醇等等。本发明所使用的二元醇可以是石油来源的,也可以是生物来源的。为了使得到的共聚酯具有优异的耐热性和可加工性,优选二元醇中含有占酸成分 0 ~ 100mol% 的乙二醇、丙二醇、丁二醇结构单元中的一种或几种。

[0021] 在酯化或酯交换反应中或聚合前加入稳定剂磷化合物,其添加量以 P 元素计相当于共聚酯重量的 5 ~ 300ppm。所述稳定剂磷化合物为三价或五价的各种含磷化合物,可以是磷酸、磷酸烷基酯(磷酸三甲酯等)、磷酸芳香族酯类(磷酸三苯酯),也可以是亚磷酸的烷基酯类(亚磷酸酸甲酯)、亚磷酸的芳香酯(亚磷酸苯酯)等,优选磷酸或磷酸三甲酯。也可以是各种市场贩卖的含安定剂,例如旭电化公司的 PEP36(双(2,6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇二磷酸酯)、罗地亚化学的 TEPA((二乙氧基膦基)乙酸乙酯)等等。

[0022] 在本发明的酯化或酯交换反应中或聚合前还加入催化剂金属化合物,该催化剂中至少含有一种其中金属元素的相对原子质量为 5 ~ 80 的金属化合物,相对原子质量为 5 ~ 80 的金属元素优选 Ti、Mg、Co、Mn、Li、Ca、Zn、K 中的一种或几种,更优选 Mn、Co、Mg 中的一种或几种。如钛酸四丁酯(TBT)、钛酸异丙酯(TPT)、钛原子与有机酸形成的配位化合物、钛原子与有机酸及磷元素形成的配位化合物,醋酸镁、丙酸镁、氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁、碳酸氢镁、磷酸镁等无机镁盐,醋酸钴等钴的有机化合物盐、碳酸钴、钴酸锂、磷酸钴盐等无机钴化合物,含有 Mn、Li、Ca、Zn 或 K 元素的醋酸盐、氢氧化合物、碳酸盐、磷酸盐等。其中优选各种金属的醋酸盐作为催化剂使用。这些金属元素可以在聚酯合成的酯化阶段加入聚酯体系、若是对苯二甲酸二甲酯则可以在酯交换的阶段加入聚酯体系,这些金属元素也

可以在聚合阶段加入到聚酯体系中去。

[0023] 上述催化剂金属化合物的添加量按金属元素总量与 P 元素的摩尔比为 0.5 ~ 20 计算。合适的金属元素与 P 元素的摩尔比可以降低共聚酯反应过程中副产物的生成,特别是 DEG 和末端 COOH 量的生成,同时使共聚酯具有高的耐热性能和耐加水分解性能。

[0024] 和一般的聚酯反应一样,含有相对原子质量为 80 以上金属元素的金属化合物如三氧化二锑也可以作为催化剂使用,但是使用这种催化剂会在共聚酯中残留相对原子质量为 80 以上的金属元素,影响共聚酯的耐热、耐水解性能。所以,本发明中优选不使用这种重金属催化剂。

[0025] 另外,在不影响本发明效果前提下,在共聚酯反应中还可以加入消光剂(TiO_2)、受阻酚类抗氧化剂(例如市贩的 IR1010 等)、阳离子可染的成分(如间苯二甲酸-5-磺酸钠共聚合)、功能型粒子(如 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaCO_3 等)、增强纤维(如玻璃纤维)等物质。

[0026] 由上述方法制备得到的共聚酯可以使用公知的纺丝设备进行熔融纺丝,如单成分纺丝机、双成分纺丝机、多成分纺丝机等。纺丝温度根据共聚酯的粘度设定在 220°C ~ 295°C 范围之内,纺丝速度可以控制在 800m/min ~ 6000m/min 。将得到的各种纤度的纤维再进行延伸、加捻加工、或切断可以制成各种形态的纤维,这些纤维可以广泛应用于纺织、造纸、工业丝等各种领域。

[0027] 所述共聚酯还可以通过螺杆挤出制膜、吹膜、流延制膜等工艺制成各种厚度及配向度的薄膜。

[0028] 所述共聚酯也可以使用各种树脂加工设备例如单螺杆或双螺杆挤出机与各种增强材料(无机粉体、玻璃纤维、碳素纤维)或其他聚合物材料(例如 ABS、聚碳酸酯等)混合得到树脂材料。所得树脂材料再经过压缩成型、挤出成型、射出成型设备将进一步加工为各种成型部件。

[0029] 本发明所述的共聚酯的末端 COOH 为 2 ~ 25eq/ton,耐水解性优异。该共聚酯可应用于纤维、树脂或薄膜领域。

[0030] 本发明中所涉及的测试评价方法如下:

(1) 共聚酯的末端 COOH 量

采用化学酸碱滴定法测定。将共聚酯溶于邻-甲酚和氯仿的混合液(重量比 70:30)中,加入溴百里酚蓝指示剂,然后用 0.05N 的氢氧化钾的乙醇溶液中进行滴定。

[0031] (2) 共聚酯中元素测定法

将准确称量 2g 共聚酯使用浓硝酸/双氧水在 100°C ~ 160°C 中进行消解后,根据所需要的浓度进行稀释定量。然后用 ICP-MS 分析仪进行测试,参考预先使用标准样品做出的检量线,测出各种元素的含量。实验测试精度 0.5ppm。

[0032] (3) 耐水解指标

取一定量共聚酯粒料置于密封的耐水解处理体系,在 155°C 、0.46MPa 的水蒸气条件下处理 6h,然后将处理后的样品进行干燥再测定其末端 COOH 量,比较处理前后聚酯 COOH 量的变化,计算出 Δ COOH 量,其值越大,说明耐加水分解性能越差,其值越小,说明耐加水分解性能越好。

[0033] (4) 新戊二醇结构单元的测试

使用氘代三氟乙酸为溶液,在 400MHz 核磁测试仪器上测试聚酯的 H1 质子谱图。根据

谱图中化学位移在 1.25ppm (为新戊二醇结构单元中两个甲基中 6 个 H 质子的化学位移) 峰面积除以 6 后, 与 8.10ppm (为对苯二甲酸结构单元苯环上 4 个 H 质子的化学位移) 峰面积的比例, 计算出新戊二醇结构单元占对苯二甲酸结构单元的量。

[0034] (5) 耐热性

取 10g 共聚酯, 经过干燥使水分率在 100ppm 以下后放入温度为 280℃ 条件下进行处理, 3hr 后将聚酯进行骤冷。测试热处理前后共聚酯的特性粘度 IV, 计算出聚酯聚合物处理前后的 ΔIV 。其值越大, 说明耐热性能越差, 其值越小, 说明耐热性能越好。

[0035] (6) 特性粘度 (dl/g)

将 1.6g 共聚酯溶于 20ml 的邻氯苯酚溶液中, 在 25℃ 下溶液落下时间与标准样品的比较, 测定其特性粘度 (IV)。

具体实施方式

[0036] 下面列举实施例和比较例对本发明做进一步说明, 所得共聚酯中各元素和结构单元的含量、共聚酯的性能数据见表 1。

[0037] 实施例 1:

将对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 和二元醇 (乙二醇和新戊二醇) 以 1 : 2.5 的摩尔比置于配有精馏塔的装置中, 其中新戊二醇占 DMT 的 30mol%, 在 140℃ ~ 235℃ 的温度下进行酯交换反应 (EI 反应)。在 EI 反应过程中, 添加以锑元素计相当于共聚酯重量 250ppm 的催化剂三氧化二锑 (A0)、以锰元素计相当于共聚酯重量 140ppm 的醋酸锰 (MN) 进行混合, 在常压下进行反应, 当所述反应完成时, 烧瓶内温度为 235℃, 甲醇馏出分达到 95% 以上后, 即可得到小分子的低聚物。

[0038] 将小分子低聚体移动到带有加热系统、真空系统以及冷却系统的反应器中, 首先添加以磷元素计相当于聚酯重量 50ppm 的磷酸 (PA) 和以磷元素计相当于聚酯重量 55ppm 的磷酸二氢钠盐。添加结束 10 分钟后开始减压、升温。随着聚合反应的进行, 不断的脱除小分子二元醇, 控制冷却后二元醇的温度为 40℃, 约 3h 后当聚合反应完成时, 反应系内温度为 300℃, 压力为 70Pa。对得到的共聚酯进行分析测试。

[0039] 实施例 2

新戊二醇的添加量相当于 DMT 的 99mol%, 酯交换反应中加入以钛元素计相当于共聚酯重量 60ppm 的催化剂钛酸四丁酯、以 Mg 元素计相当于共聚酯重量 20ppm 的醋酸镁; 在聚合反应前添加以磷元素计相当于共聚酯重量 60ppm 的磷酸 (PA), 搅拌 5 分钟后再加入以钛元素计相当于共聚酯重量 60ppm 的钛酸四丁酯; 聚合时控制冷却二元醇的温度为 80℃, 其他同实施例 1, 达到聚合度约 110 左右时, 完成聚合反应得到共聚酯。

[0040] 实施例 3

保持温度在 250℃ 左右, 将 8.3kg 的高纯度对苯二甲酸和 3.5kg 的乙二醇 (摩尔比 1:1.13) 浆料在 4 小时内逐渐加入到含有对苯二甲酸双羟乙酯低聚合体的酯化反应槽, 进行 1.5 小时的酯化反应得到低聚物, 取 10.2kg 的低聚物加入到聚合反应槽。

[0041] 保持聚合反应槽的温度在 250℃、压力为常压, 添加相当于对苯二甲酸 15mol% 的新戊二醇搅拌 20 分钟, 然后首先加入以磷元素计相当于共聚酯重量 18ppm 的磷酸, 5 分钟后加入以锑元素计相当于共聚酯重量 230ppm 的三氧化二锑, 以及以钴元素计相当于共聚酯

重量 15ppm 的醋酸钴。5 分钟后开始减压、升温,温度由 250℃ 升至 290℃、压力降至 80Pa。90 分钟后达到最终温度、最终压力。在聚合过程中控制馏出二元醇冷却后温度为 35℃,到达一定的搅拌程度后,向反应体系里导入氮气回至常压,停止缩聚反应,共聚酯呈条状吐出,在水槽中冷却后切片,测试共聚酯性能。

[0042] 实施例 4

新戊二醇的添加量相当于对苯二甲酸的 80mol%,在聚合反应中添加以磷元素计相当于共聚酯重量 65ppm 的磷酸(PA),以镁元素计相当于共聚酯重量 50ppm 的醋酸镁,以钾元素计相当于共聚酯重量 6ppm 的氢氧化钾,控制冷却后二元醇温度为 60℃,其他同实施例 3 制得共聚酯。

[0043] 实施例 5

将乙二醇变更为 1,3- 丙二醇,新戊二醇的添加量相当于对苯二甲酸的 15mol%,其他同实施例 2 制得共聚酯。

[0044] 实施例 6

将乙二醇变更为 1,4- 丁二醇,新戊二醇的添加量相当于对苯二甲酸的 15mol%,其他同实施例 2 制得共聚酯。

[0045] 实施例 7

新戊二醇的添加量相当于对苯二甲酸的 150mol%,其他同实施例 2 制得共聚酯。

[0046] 比较例 1

在聚合反应中添加当于对苯二甲酸 5mol% 的新戊二醇,其他同实施例 3 制得聚酯。

[0047] 比较例 2

将对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇以 1 : 2.5 的摩尔比置于配有精馏塔的装置中,其他同实施例 1 制得聚酯。

[0048] 比较例 3

在聚合反应槽中添加相当于对苯二甲酸 99mol% 的新戊二醇,以磷元素计相当于聚酯重量 3ppm 的磷酸(PA),以铈元素计相当于聚酯重量 300ppm 的三氧化二铈,不添加其中金属元素的相对原子质量为 5 ~ 80 的金属化合物,其他同实施例 3 制得聚酯。

[0049] 表 1

	共聚酯中金属元素		共聚酯中 P 元素	M/P 摩 尔比	NPG 结构 单元占对 苯二甲酸 结构单元	COOH/ Δ COOH (eq/t)	Δ IV (dl/g)
	Sb	5~80					
实施例 1	240ppm	Mn: 135ppm Na: 35ppm	113ppm	1.6	27mol%	20/22	0.11
实施例 2	—	Ti: 115ppm Mg: 19ppm	55ppm	1.8	90mol%	8/15	0.05
实施例 3	228ppm	Co: 13ppm	15ppm	4.3	13mol%	18/20	0.13
实施例 4	227ppm	Mg: 48ppm K: 5ppm	58ppm	2.1	73mol%	13/17	0.07
实施例 5	—	Ti: 118ppm Mg: 19ppm	56ppm	1.8	14mol%	17/22	0.08
实施例 6	—	Ti: 116ppm Mg: 19ppm	56ppm	1.8	13mol%	19/16	0.11
实施例 7	—	Ti: 115ppm Mg: 19ppm	55ppm	1.8	99mol%	12/15	0.03
比较例 1	228ppm	Co: 13ppm	15ppm	4.3	3mol%	35/48	0.20
比较例 2	—	Ti: 115ppm Mg: 19ppm	55ppm	1.8	—	32/40	0.25
比较例 3	297ppm	0ppm	3ppm	25.0	89mol%	28/35	0.18