

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880022488.0

[51] Int. Cl.

C08G 63/16 (2006.01)

C08G 63/80 (2006.01)

C08G 63/85 (2006.01)

[43] 公开日 2010 年 3 月 31 日

[11] 公开号 CN 101687984A

[22] 申请日 2008.6.18

[21] 申请号 200880022488.0

[30] 优先权

[32] 2007.6.28 [33] US [31] 60/937,509

[86] 国际申请 PCT/EP2008/057640 2008.6.18

[87] 国际公布 WO2009/000708 英 2008.12.31

[85] 进入国家阶段日期 2009.12.28

[71] 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 T·F·汤普森 S·M·安德鲁斯

P·A·奥多里西奥

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 3 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

聚酯的固相聚合方法

[57] 摘要

公开了一种提高有机钛酸酯催化的聚酯的固相聚合(SSP)速率的方法。该方法包括在第一步中,使二羧酸或C₁-C₄二羧酸二酯与二醇在适当温度和压力下反应进行酯化或酯交换以制备预缩合物以及在第二步中,使预缩合物在适当温度和压力下反应进行缩聚以制备高分子量聚酯并且在第三步中,在适当温度和压力的 SSP 条件下进一步提高聚酯的分子量和粘度,其中有机钛酸酯作为反应催化剂在第一步或第二步中加入,并且其中次膦酸化合物在第一步中、第二步中或正好第三步之前加入。次膦酸化合物例如为二异辛基次膦酸。聚酯产物在熔融工艺步骤中显示出低醛生成和优良的着色。

1、 一种制备聚酯的方法，该方法包括以下步骤：

在第一步骤中，使二羧酸或二羧酸二 C_1-C_4 酯与二醇在适当温度和压力下反应进行酯化或酯交换以制备预缩合物，以及

在第二步骤中，使预缩合物在适当温度和压力下反应进行缩聚以制备高分子量聚酯，以及

在第三步骤中，在适当温度和压力的固相聚合条件下进一步提高聚酯的分子量和粘度，

其中有机钛酸酯催化剂在一个或多个以下时机加入：

先于第一步骤，在第一步骤开始时或在第一步骤期间；或者

先于第二步骤，在第二步骤开始时或在第二步骤期间；以及

其中次膦酸化合物在一个或多个以下时机加入：

先于第一步骤，在第一步骤开始时或在第一步骤期间；

先于第二步骤，在第二步骤开始时或在第二步骤期间；或者

接近第二步骤终点。

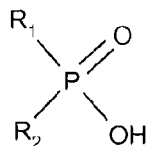
2、 根据权利要求1的方法，其中有机钛酸酯为下式



其中 R 为 1-12 个碳原子的直链或支化烷基。

3、 根据权利要求1的方法，其中有机钛酸酯为钛酸乙酰基三异丙基酯、异丙氧基钛(IV)、乙醇酸钛、丁氧基钛(IV)、钛酸己二醇酯、钛酸四异辛酯、四甲醇钛、四丙醇钛、2-乙基己氧基钛(IV)、(三乙醇胺合)-异丙醇-钛(IV)或钛酸四乙基己酯。

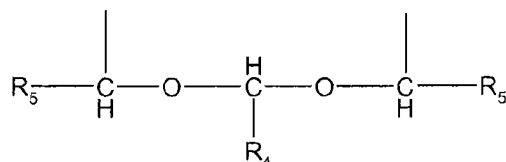
4、 根据权利要求1的方法，其中次膦酸化合物具有下式



其中

R_1 为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、苯基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的苯基、羧基取代的苯基、联苯基、萘基、 $-\text{CH}_2\text{-O-C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或 $-\text{CH}_2\text{-S-C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基，

R_2 为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、苯基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的苯基、羧基取代的苯基、联苯基、萘基、 $-\text{CH}_2\text{-O-C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或 $-\text{CH}_2\text{-S-C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基，或 R_1 和 R_2 一起为下式的基团



其中

R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、苯基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的苯基或羧基取代的苯基。

5、 根据权利要求 4 的方法，其中次膦酸为甲基次膦酸、乙基次膦酸、丙基次膦酸、异丙基次膦酸、丁基次膦酸、苯基次膦酸、甲苯基次膦酸、甲苄基次膦酸、联苯基次膦酸、二苯基次膦酸、二甲基次膦酸、二乙基次膦酸、二丙基次膦酸、二异丙基次膦酸、二丁基次膦酸、甲苄基次膦酸、二甲苄基次膦酸、二联苯基次膦酸、萘基次膦酸、蒽基次膦酸、2-羧基苯基次膦酸、3-羧基苯基次膦酸、4-羧基苯基次膦酸、2,3-二羧基苯基次膦酸、2,4-二羧基苯基次膦酸、2,5-二羧基苯基次膦酸、2,6-二羧基苯基次膦酸、3,4-二羧基苯基次膦酸、3,5-二羧基苯基次膦酸、2,3,4-三羧基苯基次膦酸、2,3,5-三羧基苯基次膦酸、2,3,6-三羧基苯基次膦酸、2,4,5-三羧基苯基次膦酸、2,4,6-三羧基苯基次膦酸、双(2-羧基苯基)次膦酸、双(3-羧基苯基)次膦酸、双(4-羧基苯基)次膦酸、双(2,3-二羧基苯基)次膦酸、双(2,4-二羧基苯基)次膦酸、双(2,5-二羧基苯基)次膦酸、双(2,6-二羧基苯基)次膦酸、双(3,4-

二羧基苯基)次膦酸、双(3,5-二羧基苯基)次膦酸、双(2,3,4-三羧基苯基)次膦酸、双(2,3,5-三羧基苯基)次膦酸、双(2,3,6-三羧基苯基)次膦酸、双(2,4,5-三羧基苯基)次膦酸或双(2,4,6-三羧基苯基)次膦酸。

6、 根据权利要求4的方法，其中 R_1 和 R_2 为 C_4 - C_{12} 烷基。

7、 根据权利要求4的方法，其中次膦酸为二异辛基次膦酸。

8、 根据权利要求1的方法，其中二羧酸与二醇反应制备预缩合物并且其中该二羧酸为对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二羧酸、环己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二羧酸、丁二酸、马来酸、戊二酸、己二酸、癸二酸或其混合物。

9、 根据权利要求1的方法，其中二羧酸二酯与二醇反应制备预缩合物并且其中该二羧酸二酯为对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二羧酸、环己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二羧酸、丁二酸、马来酸、戊二酸、己二酸、癸二酸或其混合物的二 C_1 - C_4 烷基二酯。

10、 根据权利要求1的方法，其中二羧酸与二醇反应制备预缩合物并且其中该二羧酸为对苯二甲酸、间苯二甲酸或2,6-萘二羧酸。

11、 根据权利要求1的方法，其中二羧酸二酯与二醇反应制备预缩合物并且其中该二酯为对苯二甲酸二甲酯。

12、 根据权利要求1的方法，其中二醇为乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、3-甲基-2,4-戊二醇、2-甲基-1,4-戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、1,4-二(羟基乙氧基)苯、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-双-(3-羟基乙氧基苯基)丙烷、2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)乙烷或其混合物。

13、 根据权利要求1的方法，其中有机钛酸酯以基于二羧酸或二羧酸二酯和二醇的重量的约1 ppm-约1500 ppm 钛的量存在。

14、 根据权利要求1的方法，其中次膦酸化合物以基于二羧酸或二羧酸二酯和二醇的重量的约50 ppm-约10,000 ppm 的量使用。

聚酯的固相聚合方法

本发明涉及一种聚酯,特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯的固相聚合(SSP)方法,该方法包括在钛酸酯催化的聚酯中使用某些次膦酸化合物。

聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)工业上以两步法制备。在PET制备中的第一步包括对苯二甲酸与乙二醇直接酯化、或对苯二甲酸二C₁-C₄烷基酯与乙二醇酯交换形成低分子量预缩合物。在第二步中,缩聚预缩合物形成高分子量聚对苯二甲酸乙二醇酯。一般而言两步均使用催化加速。

取决于聚酯的最终用途,使用另一固相聚合步骤(SSP)以达到期望的粘度或分子量形成。本发明的聚酯经受固相聚合。

已经建议许多化合物作为酯化、酯交换或缩聚催化剂。催化剂的选择影响最终产品的颜色、强度和加工性能。催化剂的选择例如影响醛类产生量。催化剂的选择还控制反应的选择性并且影响所形成杂质如二乙二醇、环状低聚物和羧酸端基数量。

催化剂的选择还影响在固相聚合步骤中获得期望的粘度或分子量形成所需的时间。钛酸酯催化的聚酯已知与例如锆催化的聚酯相比显示出相对缓慢的SSP速率。因为它们在低水平下可提供快速缩聚速率,钛酸酯催化剂仍然被聚酯产业重视。如果可以克服在SSP步骤中的缺点,钛酸酯催化剂的工业价值将提高。

JP2002293909 目的在于生成聚酯的方法。

美国专利 7,205,379 公开了一种醛类产生量低的稳定化聚酯的制备方法。

美国专利 5,981,690 教导了使用含有机硅酸酯和/或锆酸酯和优选某些磷化合物的有机钛酸酯-配位体催化剂溶液制备的聚(亚烷基芳基化物)。

U.S.5,453,479 目的在于对制备改进的聚酯和聚碳酸酯树脂共混物有用的包含磷组分和钛组分的新型聚酯化作用催化剂。

GB 1338091 目的在于芳香族二羧酸与二元醇的高度聚合的聚酯的生产。

美国专利 6,013,756 教导了使用含钛催化剂-抑制剂组合制备聚酯的方法。

美国已公开申请 2005/0239929 教导了可基本不使用锆化合物作为缩聚催化剂生产的聚酯。

美国已公开申请 2007/0066791 公开了将磷化合物作为催化剂减活化剂加入铝催化的聚酯中。

现已发现当钛酸酯催化剂用于制备聚酯的酯化或酯交换或缩聚步骤中时,在随后的 SSP 步骤中某些次膦酸盐化合物的存在提供较高的分子量形成或粘度提高。也就是说,SSP 速率是提高的。所得高粘度聚酯还具有高亮度和浅黄色并且在熔融加工上显现少量醛类生成。

公开了一种聚酯的制备方法,该方法包括以下步骤:

在第一步骤中,使二羧酸或 C_1 - C_4 二羧酸二酯与二醇在适当温度和压力下反应进行酯化或酯交换以制备预缩合物,以及

在第二步骤中,使预缩合物在适当温度和压力下反应进行缩聚以制备高分子量聚酯,以及

在第三步骤中,在适当温度和压力的固相聚合条件下进一步提高聚酯的分子量和粘度,

其中有机钛酸酯催化剂在一个或多个时机加入:

先于第一步骤,在第一步骤开始时或在第一步骤期间;或者

先于第二步骤,在第二步骤开始时或在第二步骤期间;以及

其中次膦酸化合物在一个或多个时机加入:

先于第一步骤,在第一步骤开始时或在第一步骤期间;

先于第二步骤,在第二步骤开始时或在第二步骤期间;或者

接近第二步骤终点。

详细说明

二羧酸选自具有 8-14 个碳原子的芳香族二羧酸、具有 4-12 个碳原子的脂肪族二羧酸、具有 8-12 个碳原子的脂环族二羧酸及其混合物。

二羧酸二 C_1 - C_4 酯为上述二羧酸的二烷基二酯。该二酯例如为二甲基二酯。

该类二酸优选为对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二羧酸、环己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二羧酸、丁二酸、马来酸、戊二酸、己二酸、癸二酸或其混合物。

在另一个实施方案中，二羧酸二酯与二醇反应制备预缩合物并且其中该二羧酸二酯为对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二羧酸、环己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二羧酸、丁二酸、马来酸、戊二酸、己二酸、癸二酸或其混合物的二 C_1 - C_4 烷基二酯。

酸和酯特别优选为对苯二甲酸、对苯二甲酸二甲酯、间苯二甲酸和 2,6-萘二羧酸。

优选的是其中使二羧酸与二醇反应制备预缩合物的方法并且其中二羧酸为对苯二甲酸、间苯二甲酸或 2,6-萘二羧酸。

还优选其中使二羧酸二酯与二醇反应制备预缩合物的方法并且其中二酯为对苯二甲酸二甲酯。

二醇衍生自通式 $HO-R-OH$ ，其中 R 为 2-18 个碳原子的脂肪族、脂环族或芳香族结构部分。

该类二醇例如为乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、3-甲基-2,4-戊二醇、2-甲基-1,4-戊二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、1,4-二(羟基乙氧基)苯、2,2-双(4-羟基环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-双-(3-羟基乙氧基苯基)丙烷、2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)乙烷或其混合物。

二醇优选为乙二醇、1,4-环己烷二甲醇或1,4-丁二醇。

聚酯优选为聚(对苯二甲酸乙二醇酯)PET 或聚(2,6-萘-2,6-二羧酸乙二醇酯)或聚(对苯二甲酸-1,4-丁二醇酯); 最优选为聚(对苯二甲酸乙二醇酯)。

聚酯通过本领域熟知的方法制备。该类方法例如在美国已公开申请 2003083191 和 2004058805 以及在美国专利 5,744,571、6,013,756、5,453,479 和 7,205,379 中公开。这些公开内容引入本文作为参考。

第一酯化或酯交换步骤是通过将一种或多种二羧酸或二羧酸二酯与一种或多种二醇在约 150-约 300°C, 例如约 200-约 300°C、约 260-约 300°C 的温度, 和至大气最多 60 psig 到约 0.2 mm Hg 的压力下共同混合完成的。该步骤的产物是低分子量预缩合物。

在第二步骤中, 通过升温 and 降压进行缩聚而除去过量二醇。温度例如为约 250-约 300°C, 例如约 275-约 300°C。压力降低为约 10-约 0.1 托、或约 5-约 0.5 托。产物为高分子量聚酯。该聚酯例如具有约 0.55-约 0.65 dL/g 的 IV。

当步骤 2 的缩聚(聚合)方法完成后, 通常对所得的熔体形式的聚酯进行过滤并且挤出和造粒。

例如, 聚酯熔体可挤出成为聚酯长丝、颗粒、碎片或其它制品(主要挤出步骤)。聚酯熔体优选在离开缩聚步骤之后很快或立即挤出, 从而例如在水槽或另一冷却装置中冷却。颗粒或碎片的形成对储存、输送和处理目的特别方便。

在第三固相聚合(SSP)步骤中, 以例如从第二步骤中获得的碎片或颗粒形式的高分子量聚酯经受高温和低压引起分子量和粘度进一步增加。

固相聚合步骤例如为在美国专利 6,160,085 和 7,205,379 和已公开美国申请 2005/272906 中教导的, 其内容引入本文以作参考。

SSP 步骤例如在约 190-约 230°C, 例如约 195-约 225°C 下进行。压力例如降低为约 0.1 托-约 50 托, 例如约 0.5 托-约 10 托。可以适当选择温度、压力和反应时间以便能形成具有期望物理性能的聚酯。

SSP 步骤可在惰性气体如氮气、氩气或二氧化碳下完成。

目前所用的设备使用高度为 10-30 米的单个或多个垂直圆筒形反应器。在那些设备中，反应器在约 200-约 230°C 的温度下操作并且聚酯粒料移动速率为 1.00-2.52 米/小时。在这些温度、床高和粒料速率范围内，选择最合适的三个变量的组合来生产具有期望 IV 的产品。取决于最终用途，使用具有约 0.55-约 0.65 dL/g 的 IV 的 PET 预聚物，所述常用设备能生产具有约 0.72-约 0.86 dL/g 或最高 1.2 dL/g 的 IV 的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂。常用设备提高聚合物 IV 约 0.12-约 0.25 dL/g。

用来获得期望的分子量形成或粘度提高的钛酸酯催化的聚酯的 SSP 速率由于次膦酸化合物的存在而显著提高。在 SSP 步骤之后获得的聚酯颗粒、碎片或粒料显示出低水平乙醛形成。根据熟知的 L、a、b 颜色参数，它们显示出优良的颜色，即高亮度和浅黄色。

聚酯颗粒、碎片或粒料随后再熔融并且再挤出或注塑形成最终制品，即瓶子、长丝、片、模制品等等。挤出和注塑条件是常规的。例如聚酯可以在约 240-约 315°C 的温度下挤出。在随后的熔融方法中有少量醛类形成。根据 L、a、b 颜色参数，最终制品还显示出优良的颜色。

前两步骤的一步或两步是在有机钛酸酯催化剂存在下完成的。该钛酸酯催化剂以基于二羧酸或二羧酸二酯和二醇的总重量的约 1-约 1500 ppm 钛的量使用。例如，存在的钛酸酯催化剂以基于二羧酸或二羧酸二酯和二醇的总重量的约 1-约 1000 ppm 钛或约 1-约 500 ppm 钛的量来使用。例如，钛酸酯催化剂以基于二酸或二酯加上二醇的重量的约 2-约 250 ppm 钛，例如约 5-约 300 ppm 钛的量使用。

第三 SSP 步骤是在次膦酸催化剂存在下完成的。该次膦酸化合物以基于二羧酸或二羧酸二酯和二醇的重量的约 50 ppm-约 10,000 ppm 的量使用。例如，存在的次膦酸化合物以基于二酸或二酯加上二醇的总重量的约 100 ppm-约 5000 ppm 或约 500 ppm-约 2500 ppm 的量使用。

例如，次膦酸化合物在先于第一酯化或酯交换步骤、在第一酯化或酯

交换步骤开始时或在第一酯化或酯交换步骤期间的时机加入。

例如，次膦酸化合物在先于第二缩聚步骤、在第二缩聚步骤开始时或在第二缩聚步骤期间的时机加入。

例如，次膦酸化合物在接近缩聚步骤终点的时机加入。

例如，次膦酸化合物在上述加入时机的某些组合中加入。

特别地，次膦酸化合物在接近缩聚步骤终点的时机加入。

“接近缩聚步骤终点”是当满足一个或多个以下条件或其后并且所述聚酯熔体固化之前：

- a) 聚酯熔体达到至少 0.50 dL/g 的 IV 或
- b) 如果有的话，施加于聚酯熔体的真空至少部分释放或
- c) 如果聚酯熔体存在于熔融相聚合过程中，在制备聚酯聚合物的最终反应器中或最终反应器与用于切割分聚酯熔体的切割器之间加入次膦酸化合物或
- d) 如果聚酯熔体存在于熔融相聚合过程中，跟随至少 85%的用于缩聚聚酯熔体的时间或
- e) 聚酯熔体的 IV 在由固化获得的 IV 的 0.10 dL/g 范围内或
- f) 在聚酯熔体固化的 20 分钟或更短时间内的点。

钛酸酯催化剂在先于第一酯化或酯交换步骤、在第一酯化或酯交换步骤开始时或在第一酯化或酯交换步骤期间的时机加入。

钛酸酯催化剂在先于第二缩聚步骤、在第二缩聚步骤开始时或在第二缩聚步骤期间的时机加入。

例如，钛酸酯催化剂在上述加入时机的某些组合中加入。

钛酸酯例如为钛酸烷基酯并且包括钛酸乙酰基三异丙基酯、异丙氧基钛(IV)、乙醇酸钛、丁氧基钛(IV)、钛酸己二醇酯、钛酸四异辛酯、四甲醇钛、四丙醇钛、2-乙基己氧基钛(IV)、(三乙醇胺合)-异丙醇-钛(IV)或钛酸四乙基己酯。

有机钛酸酯例如为下式



其中 R 为通常由碳、氧、磷、硅和/或氢组成的配位体基团。一般而言 R 配位体基团可各自包含至少 1 个, 优选 3 或更多个碳。卤化物或其它活性取代基在配位体基团中的存在通常是避免的, 因为该类基团可能妨碍催化反应或形成不希望得到的会污染聚合物的副产物。尽管不同的配位体基团可存在于相同的钛原子上, 通常它们可以是同样的以使钛酸酯的合成变得容易。在有些情况下, 2 或更多个 R 可来自化学上结合在一起而不是结合在钛上的普通化合物(即多齿配位体如三乙醇胺、柠檬酸、乙醇酸、苹果酸、丁二酸或乙二胺)。例如, R 为 1-12 个碳原子的直链或支化烷基。

优选有机钛酸酯为下式



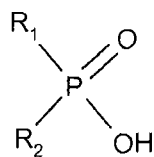
其中 R 为 1-12 个碳原子的直链或支化烷基。

有机钛酸酯通常通过在碱如氨存在下将四氯化钛和所选择的醇前体混合形成钛酸四烷基酯来制备。醇通常为乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇或异丁醇。通常不选择甲醇, 因为所得钛酸四甲酯在反应物质中是不溶的, 使其分离变复杂。

由此生产的钛酸四烷基酯是通过首先去除副产物氯化铵(例如通过过滤)以及然后从反应物质中蒸馏钛酸四烷基酯来回收的。这一方法通常限于具有 C₄ 或更短的烷基的钛酸酯的生产, 因为蒸馏较长的链的钛酸酯(如钛酸四-2-己基酯)所需的较高温度引起钛酸酯的部分降解。通过具有最高 C₄ 烷基的那些与较长链的醇的酯交换方便地制备具有较长烷基的钛酸酯。实际上, 所选择的钛酸四烷基酯通常具有少于 C₁₂ 的烷基链, 因为随着碳原子数增加, 钛酸酯的溶解性趋于降低而生产成本趋于增加。

代表性的商用有机钛酸酯例如为可以从杜邦获得的以商标 TYZOR 销售的那些或来自 Johnson Matthey 的 VERTEC。

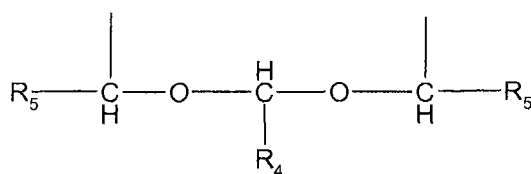
次磷酸化合物具有下式



其中

R_1 为氢、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、苯基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的苯基、羧基取代的苯基、联苯基、萘基、 $-\text{CH}_2\text{-O-C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或 $-\text{CH}_2\text{-S-C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基，

R_2 为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、苯基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的苯基、羧基取代的苯基、联苯基、萘基、 $-\text{CH}_2\text{-O-C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或 $-\text{CH}_2\text{-S-C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基，或 R_1 和 R_2 一起为下式的基团



其中

R_3 、 R_4 和 R_5 彼此独立地为 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、苯基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基取代的苯基或羧基取代的苯基。

R_1 和 R_2 例如为 $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ 烷基。

例如，次膦酸为二异辛基次膦酸(P,P-双(2,4,4-三甲基戊基)次膦酸)。

其它合适的次膦酸包括甲基次膦酸、乙基次膦酸、丙基次膦酸、异丙基次膦酸、丁基次膦酸、苯基次膦酸、甲苯基次膦酸、甲苄基次膦酸、联苯基次膦酸、二苯基次膦酸、二甲基次膦酸、二乙基次膦酸、二丙基次膦酸、二异丙基次膦酸、二丁基次膦酸、甲苄基次膦酸、二甲苄基次膦酸、二联苯基次膦酸、萘基次膦酸、蒽基次膦酸、2-羧基苯基次膦酸、3-羧基苯基次膦酸、4-羧基苯基次膦酸、2,3-二羧基苯基次膦酸、2,4-二羧基苯基次膦酸、2,5-二羧基苯基次膦酸、2,6-二羧基苯基次膦酸、3,4-二羧基苯基次膦酸、3,5-二羧基苯基次膦酸、2,3,4-三羧基苯基次膦酸、2,3,5-三羧基苯基次膦酸、2,3,6-三羧基苯基次膦酸、2,4,5-三羧基苯基次膦酸、2,4,6-三羧基苯基次膦酸、双(2-羧基苯基)次膦酸、双(3-羧基苯基)次膦酸、双(4-羧基苯基)次膦酸、双(2,3-二羧基苯基)次膦酸、双(2,4-二羧基苯基)次膦酸、双(2,5-

二羧基苯基)次膦酸、双(2,6-二羧基苯基)次膦酸、双(3,4-二羧基苯基)次膦酸、双(3,5-二羧基苯基)次膦酸、双(2,3,4-三羧基苯基)次膦酸、双(2,3,5-三羧基苯基)次膦酸、双(2,3,6-三羧基苯基)次膦酸、双(2,4,5-三羧基苯基)次膦酸和双(2,4,6-三羧基苯基)次膦酸。

烷基为支化或未支化的基团，例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、2-乙基丁基、正戊基、异戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、2,4,4-三甲基戊基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基或二十二烷基。

包含例如 1-3 个，如 1 或 2 个烷基的烷基取代的苯基，例如为邻-、间-或对甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2-甲基-6-乙基苯基、4-叔丁基苯基、2-乙基苯基或 2,6-二乙基苯基。

以下实施例进一步说明本发明。除非另有说明，所有份数和百分率均以重量计。

分析方法：

特性粘度(I.V.): 将 1 g 聚合物溶于 100 g 的苯酚和四氯乙烷的 3:2 混合物中。使用 Viscotek 相对粘度计 Y501 C 在 35°C 测量该溶液的粘度并且换算为特性粘度。

一般聚酯(PET)合成方法

对 4L 缩聚间歇式反应器的一般聚合方法。使用间歇式反应器，该反应器安装有具有叶轮搅拌器、惰性气体进气系统、通过从反应去除水并且使乙二醇返回反应物质在酯化阶段分离反应的水和乙二醇的分馏柱的增

压、加热高压釜反应器；连接能收集真空缩聚中反应副产物乙二醇和水的收集器和真空系统的侧臂输送管路；位于反应器底部的用于排放和分离聚合物产物的排出阀系统。各种工艺点安装热电偶和压力传感器来监测或控制反应体系。

原料

PTA，纯化对苯二甲酸(8.933 摩尔，1484 克)

PIA，纯化间苯二甲酸(0.276 摩尔，46 克)

EG，乙二醇(11.11 摩尔，689 克)

(任选)减少二乙二醇形成的抑制剂，例如胆碱(作为 45% 甲醇溶液)

钛催化剂(2 重量%钛)，300 ppm

其它想要的添加剂

加入 EG(120 摩尔%)并且开始搅拌。通过移液管加入钛催化剂并且用 EG 洗涤。可以通过移液管加入 DEG(二乙二醇)抑制剂并且用 EG 洗涤。任选此时可通过移液管加入任何液体添加剂。将 97 摩尔%PTA 与 3% PIA 的混合物装入反应器。任选此时可与 PTA 和 PIA 一起加入任何固体添加剂。用氮气清洗反应器然后关闭反应器。

关于酯化相，反应物质在 93-105°C 的温度范围，以 20 rpm 搅拌调节 20 分钟。设置加热器为 275°C 并且将侧臂设置为 150°C。在 30 分钟内逐渐加快搅拌，当熔融温度为 200°C 时为最高 60 rpm。酯化步骤在标称 50 psig 氮气压力下进行并且达到 270°C 的最终温度。当在收集器的观察镜中观察到水(即分馏柱的水蒸馏提取开始)时酯化时间开始。当反应器熔融温度达到标称 260°C，向下调节加热器设定值至约 243°C 的最终设定值，允许最终酯化温度为约 270°C。

从此批开始(计时起点)到来自分馏柱的水蒸馏份进入水收集器开始需要花费约 1 小时 45 分钟。需要花费另外 120 分钟完成酯化(即当在柱顶温

度下降并且稳定在 125-135°C)。

当反应器压力被释放并且达到大气压力时,有时称为大气压酯化作用的该方法的下一个阶段(又名预缩聚)发生。大气压酯化作用在 270°C 进行 30 分钟。任选地,此时可在加入口和大型注射器上使用隔膜将添加剂加入反应器。在该方法中添加剂的加入时机认为是先于第二步骤开始时。

当通过程序化的真空还原降压程序将反应器压力(即施加真空)在 60 分钟内降至 1 托或更少时,方法的下一个阶段(真空缩聚)发生。当达到最终真空度水平时,缩聚在 285-286°C 的最终熔融温度继续约 60 分钟。在这一总缩聚时间内,随着聚合物分子量(即熔体粘度)提高,反应器搅拌速度逐步降低。一般而言反应器以 60 rpm 持续 105 分钟,然后以 50 rpm 持续 15 分钟,以 40 rpm 持续 10 分钟并且以 15 rpm 持续 15 分钟,直到聚合物排出。缩聚的总时间可略微不同,因为反应终点通常取决于电动机转矩值而不是反应时间。显著更快的反应速率的缩聚将比标准聚酯配制剂如在配制剂中具有改进的催化剂或共添加剂的情况更快达到终点扭矩值。当达到特定的电动机转矩水平时,认为聚合反应完成。此时可任选在加入口和大型注射器上使用隔膜将添加剂加入反应器。在该方法中添加剂的这一时机认为是在接近第二步骤终点和先于固相聚合步骤。此时配料从反应器底部释放,通过水槽成束并且转化为碎片。酯化时间为 107 分钟并且缩聚时间为 50 分钟。生产得到稀溶液粘度值为 0.63 dL/g 和羧酸端基为 34 meq/kg 的聚酯。

实施例 1

由一般聚酯(PET)合成方法生产聚酯。另外,方法开始(步骤 1 开始)时向反应器中加入 0.88 克的二异辛基次膦酸。聚合方法的其余步骤如上所述进行。酯化时间为 100 分钟并且缩聚时间为 60 分钟。生产得到稀溶液粘度值为 0.64 dL/g 和羧酸端基为 23 meq/kg 的聚酯。

一般固相聚合(SSP)方法

在上述一般聚酯(PET)方法记载的熔体中的缩聚后,进行固相聚合(SSP)进一步增加分子量(通过监测稀溶液特性粘度(I.V.)测量)。

以下描述说明一般方法:

在 110°C、50 托的真空下,使用 300 ppm 的钛催化剂(2 重量%钛),将 1200 克的根据一般聚酯(PET)方法制备的聚对苯二甲酸乙二醇酯颗粒置于干燥箱中 16 小时来干燥颗粒。将干燥的颗粒输送进入真空转笼干燥机。在 1-2 托真空下聚对苯二甲酸乙二醇酯的连续鼓转过程中,在 2 小时的时间内温度升至 214°C。在 214°C 下 10 小时后,冷却聚对苯二甲酸乙二醇酯颗粒。生产得到稀溶液特性粘度值(I.V.)为 0.71 dL/g 的聚酯。

实施例 2

通过实施例 1 的方法生产聚酯并且根据一般固相聚合(SSP)方法使 1200 克的聚对苯二甲酸乙二醇酯颗粒在 214°C 进一步反应 10 小时。生产得到稀溶液特性粘度值(I.V.)为 0.79 dL/g 的聚酯。

实施例 3

按照一般聚酯(PET)合成方法生产聚酯。另外,方法开始时(步骤 1 开始)向反应器中加入 1.77 克的二异辛基次膦酸。聚合方法的其余步骤如上所述进行。酯化时间为 93 分钟并且缩聚时间为 57 分钟。生产得到稀溶液粘度值为 0.65 dL/g 的聚酯。

实施例 4

通过实施例 3 的方法生产聚酯并且根据一般固相聚合(SSP)方法使 1200 克的聚对苯二甲酸乙二醇酯颗粒在 214°C 进一步反应 10 小时。生产得到稀溶液特性粘度值(I.V.)为 0.78 dL/g 的聚酯。

实施例 5

按照一般聚酯(PET)合成方法生产聚酯。另外,方法开始时(步骤 1 开始)向反应器中加入 0.88 克的二异辛基次膦酸。聚合方法的其余步骤如上所述进行。酯化时间为 95 分钟并且缩聚时间为 40 分钟。生产得到稀溶液粘度值为 0.59 dL/g 的聚酯。

实施例 6

通过实施例 5 的方法生产聚酯并且根据一般固相聚合(SSP)方法使 1200 克的聚对苯二甲酸乙二醇酯颗粒在 217°C 进一步反应 10 小时。生产得到稀溶液特性粘度值(I.V.)为 0.77 dL/g 的聚酯。

实施例 7

按照一般聚酯(PET)合成方法生产聚酯。另外,第二步骤开始之前向反应器中加入 1.77 克的二异辛基次膦酸。聚合方法的其余步骤如上所述进行。酯化时间为 81 分钟并且缩聚时间为 58 分钟。生产得到稀溶液粘度值为 0.64 dL/g 的聚酯。

实施例 8

按照一般聚酯(PET)合成方法生产聚酯。另外,接近第二步骤终点和固相聚合步骤之前向反应器中加入 1.77 克的二异辛基次膦酸。聚合方法的其余步骤如上所述进行。酯化时间为 89 分钟并且缩聚时间为 57 分钟。生产得到稀溶液粘度值为 0.62 dL/g 的聚酯。

实施例 9

除使用 150 ppm 的钛催化剂代替 300 ppm 的钛催化剂并且在加入纯化的对苯二酸和间苯二甲酸时添加 120 ppm 的三氧化铋外,按照一般聚酯(PET)合成方法生产聚酯。另外,方法开始时(步骤 1 开始)向反应器中加入

0.88 克的二异辛基次膦酸。聚合方法的其余步骤如上所述进行。酯化时间为 105 分钟并且缩聚时间为 49 分钟。生产得到稀溶液粘度值为 0.62 dL/g 的聚酯。

实施例 10

通过实施例 9 的方法生产聚酯并且根据一般固相聚合(SSP)方法使 1200 克的聚对苯二甲酸乙二醇酯颗粒在 218°C 进一步反应 10 小时。生产得到稀溶液特性粘度值(I.V.)为 1.23 dL/g 的聚酯。

实施例 11

用实施例 7 和 8 的聚酯进行 SSP 方法。获得优良的结果。