



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103772684 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201210412526. 1

(22) 申请日 2012. 10. 25

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石
油化工研究院

(72) 发明人 熊金根 关震宇 章瑛虹 宋歌
周文乐

(51) Int. Cl.

C08G 63/87(2006. 01)

C08G 63/85(2006. 01)

C08G 63/83(2006. 01)

C08G 63/18(2006. 01)

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

钛催化的聚酯的生产方法

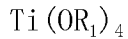
(57) 摘要

本发明涉及一种钛催化的聚酯的生产方法，主要解决以往钛系催化剂制备瓶级聚酯时固相聚合速度较慢、色相较差的问题。本发明通过采用钛系催化剂，使二元羧酸和二元醇在适当的温度和压力下进行酯化反应，得到预聚物，然后进行熔融缩聚反应得到聚酯产物，熔融缩聚完成后的产物在适当的温度和压力的条件下进行固相聚合反应，在酯化反应前或酯化反应后添加磺酸或磺酸盐的化合物G、碱金属化合物H中的至少一种作为助催化剂的技术方案，较好的解决了该问题，可用于聚酯的工业生产中。

1. 一种钛催化的聚酯的生产方法,包括以下步骤:

a)以二元羧酸和二元醇为原料,在反应温度为 230 ~ 280℃,反应压力为常压~ 0.5MPa 条件下进行酯化反应,得到预聚物,然后在反应温度为 250 ~ 320℃,反应压力为小于 150Pa 的真空条件下进行熔融缩聚反应得到聚酯产物;使用的催化剂包括以下原料物质在 0 ~ 200℃反应 0.5 ~ 10 小时的反应产物:

(1) 具有以下通式的钛化合物 A:



R_1 为选自 1 ~ 10 个碳原子的直链或支化烷基;

(2) 选自具有 2 ~ 10 个碳原子的二元醇 B;

(3) 选自元素周期表中 IA 的至少一种金属化合物 C;

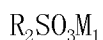
(4) 选自有机酸中的至少一种脂肪族有机酸 D;

(5) 选自磷化合物中的至少一种磷酸酯化合物 E;

(6) 选自元素周期表中 IIA、IB、IIB、VIIB、VIII 中的至少一种金属化合物 F;

其中,二元醇 B 与钛化合物 A 的摩尔比为 1 ~ 8 : 1;金属化合物 C 与钛化合物 A 摩尔比为 0.1 ~ 10 : 1;脂肪族有机酸 D 与钛化合物 A 的摩尔比为 1 ~ 20 : 1;磷酸酯化合物 E 与钛化合物 A 的摩尔比为 >0 ~ 10 : 1;金属化合物 F 与钛化合物 A 的摩尔比为 0.1 ~ 20 : 1;

在酯化反应前或者酯化反应后加入选自磺酸或磺酸盐的化合物 G、碱金属化合物 H 中的至少一种作为助催化剂,所述磺酸或磺酸盐的化合物 G 具有以下通式:



碱金属化合物 H 具有以下通式:



R_2 为选自 1 ~ 20 个碳原子的烷基或取代芳基; R_3 为选自 1 ~ 5 个碳原子的羧酸根; M_1 选自元素氢、元素周期表中 IA、IIA、IB、IIB 中的至少一种; M_2 选自元素周期表中 IA 中的至少一种;

其中,磺酸或磺酸盐的化合物 G 的用量基于熔融缩聚反应得到聚酯产物的重量为 10 ~ 500ppm,碱金属化合物 H 的用量基于熔融缩聚反应得到聚酯产物的重量为 1 ~ 100ppm;

b) 将熔融缩聚得到的聚酯产物经预结晶处理后,在真空或惰性气体保护下进行固相聚合以得到特性粘度 dl/g 大于 0.9 的聚酯。

2. 根据权利要求 1 所述的钛催化的聚酯的生产方法,其特征在于二元羧酸选自对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、联苯二甲酸或环己烷二羧酸中的至少一种;二元醇选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和 1,4-环己烷二甲醇中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的钛催化的聚酯的生产方法,其特征在于钛化合物 A 选自钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四乙基己酯、钛酸四丙酯、钛酸四异丙酯或钛酸四丁酯、钛酸四异辛酯中的至少一种;二元醇 B 选自于 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、乙二醇、二乙二醇中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的钛催化的聚酯的生产方法,其特征在于金属化合物 C 选自锂、钠或钾化合物中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的钛催化的聚酯的生产方法,其特征在于脂肪族有机酸 D 选自

乳酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸或草酸中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的钛催化的聚酯的生产方法,其特征在于磷酸酯化合物E选自磷酸一甲酯、磷酸一乙酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三异丙酯、磷酸三丁酯或磷酸三苯酯中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的钛催化的聚酯的生产方法,其特征在于金属化合物F选自锌、锰、镁、钙或钴化合物中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的钛催化的聚酯的生产方法,其特征在于基于熔融缩聚反应得到聚酯产物的重量,催化剂的添加量以钛原子计为1~20ppm。

9. 根据权利要求1所述的钛催化的聚酯的生产方法,其特征在于磺酸或磺酸盐的化合物G选自对甲苯磺酸、对甲苯磺酸钠、对甲苯磺酸钾、对甲苯磺酸锌、对甲苯磺酸镁、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钾和十二烷基苯磺酸锌中的至少一种。

10. 根据权利要求1所述的钛催化的聚酯的生产方法,其特征在于碱金属化合物H选自醋酸锂、醋酸钠、醋酸钾中的至少一种。

钛催化的聚酯的生产方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钛催化的聚酯的生产方法。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸乙二醇树脂具有优异的化学和物理性质,是一种重要的工业原料,迄今为止已经被广泛的应用于纤维、膜、片、瓶等材料。

[0003] 目前聚酯工业装置中使用最为普遍的是锑系催化剂(包括三氧化二锑、醋酸锑和乙二醇锑等),目前世界上 90% 以上的聚酯是由锑系催化剂生产出来的,我国的聚酯装置也主要采用锑系催化剂。但由于锑本身的性质使锑系催化剂含有一定的毒性而在一定程度上会对安全、卫生及环境产生影响,且含重金属的催化剂也会造成污染。其他系列催化剂如锆系催化剂具有良好的稳定性,在反应过程中引发的副反应较少,所制的聚酯色相好,但是由于资源少,价格昂贵。钛系聚酯催化剂具有高活性,但是钛系聚酯催化剂制得的聚酯存在稳定性差和制品泛黄、浑浊的问题,因而一直没有得到大规模使用。

[0004] 在全球越来越关注人类生存环境的背景下,聚酯催化剂的发展总体趋势是向环保、高效、低毒和无毒方向发展,绿色产品的生产和销售将是未来聚酯发展的趋势,以欧盟为代表的发达国家越来越多地将能否达到绿色产品标准作为进入市场的条件,经过 10 多年的发展,欧盟生态标签(Eco-label)已经逐渐被欧盟消费者所认可,加贴生态标志商品的受欢迎程度也逐渐提高。

[0005] 钛系聚酯催化剂由于其活性高、不含重金属,不存在环境污染问题,催化剂活性高,可缩短反应时间、提高单位产能,采用钛系聚酯催化剂生产的聚酯透明度增加、灰度下降,同时在聚酯中残留的金属量仅为锑的几十分之一,可以用来生产高档薄膜、纺丝和包装瓶。

[0006] 聚酯包装领域的需求量逐年上升,造成瓶用聚酯市场前景广阔,目前全球瓶级聚酯已占到聚酯总量 21% 以上的比例,而国内到去年底瓶级聚酯占聚酯总量的比例仅 9%,两者相差甚远,从这一比例可以看出,国内瓶级聚酯仍有很大的发展空间,我们有必要加快新产品的开发与新项目的建设,以适应聚酯包装材料市场迅速发展的需求。

[0007] CN1328072 和 CN1327985 公开了以钛酸酯和乙二醇反应生成一种颗粒状的钛的二元醇化合物作为聚酯催化剂,这种颗粒状的聚酯催化剂有可能在聚酯的工业生产中带来一些应用问题,而且专利中未报到采用这种催化剂制得的聚酯的色相。200610116237.1 公开了采用钛酸酯与乙二醇反应再与磷酸酯化合物反应制备液态催化剂,但未报道解决了液态催化剂光照稳定性和储存稳定性的问题。

[0008] CN1962722A 和 CN1962723A 解决了以往技术中存在钛的光稳定性差的问题; CN101121778A 解决了以往技术中存在制得的钛与二元醇类化合物催化剂在乙二醇中溶解性差,制得的聚酯色相偏黄等问题,但专利中均未涉及这种催化剂制得的聚酯固相聚合的相关报道。

[0009] US6699545 和 W02008008836 公开了在聚合体系中加入对甲苯磺酸锌,可以提高聚

酯的固相缩聚速度,但对甲苯磺酸或对甲苯磺酸和其他金属盐的加入对聚酯切片的固相缩聚的影响未作相关报道。

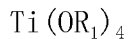
发明内容

[0010] 本发明所要解决的技术问题是以往液态钛系催化剂制备的聚酯色相较差、固相聚合速度较慢的问题,提供一种新的钛催化的聚酯的生产方法。该方法具有得到的聚酯色相较好,固相聚合速度较快,且固相聚合后的聚酯粘度良好的优点。

[0011] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种钛催化的聚酯的生产方法,包括以下步骤:

a)以二元羧酸和二元醇为原料,在反应温度为 230 ~ 280℃,反应压力为常压 ~ 0.5MPa 条件下进行酯化反应,得到预聚物,然后在反应温度为 250 ~ 320℃,反应压力为小于 150Pa 的真空条件下进行熔融缩聚反应得到聚酯产物;使用的催化剂包括以下原料物质在 0 ~ 200℃反应 0.5 ~ 10 小时的反应产物:

(1) 具有以下通式的钛化合物 A:



R_1 为选自 1 ~ 10 个碳原子的直链或支化烷基;

(2) 选自具有 2 ~ 10 个碳原子的二元醇 B;

(3) 选自元素周期表中 IA 的至少一种金属化合物 C;

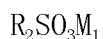
(4) 选自有机酸中的至少一种脂肪族有机酸 D;

(5) 选自磷化合物中的至少一种磷酸酯化合物 E;

(6) 选自元素周期表中 IIA、IB、IIB、VIIB、VIII 中的至少一种金属化合物 F;

其中,二元醇 B 与钛化合物 A 的摩尔比为 1 ~ 8 : 1;金属化合物 C 与钛化合物 A 的摩尔比为 0.1 ~ 10 : 1;脂肪族有机酸 D 与钛化合物 A 的摩尔比为 1 ~ 20 : 1;磷酸酯化合物 E 与钛化合物 A 的摩尔比为 >0 ~ 10 : 1;金属化合物 F 与钛化合物 A 的摩尔比为 0.1 ~ 20 : 1;

在酯化反应结束后加入选自磺酸或磺酸盐的化合物 G、碱金属化合物 H 中的至少一种作为助催化剂,所述磺酸或磺酸盐的化合物 G 具有以下通式:



碱金属化合物 H 具有以下通式:



R_2 为选自 1 ~ 20 个碳原子的烷基或取代芳基; R_3 为选自 1 ~ 5 个碳原子的羧酸根; M_1 选自元素氢、元素周期表中 IA、IIA、IB、IIB 中的至少一种; M_2 选自元素周期表中 IA 中的至少一种;

其中,磺酸或磺酸盐的化合物 G 的用量基于熔融缩聚反应得到聚酯产物的重量为 10 ~ 500ppm,碱金属化合物 H 的用量基于熔融缩聚反应得到聚酯产物的重量为 1 ~ 100ppm。

[0012] b) 将熔融缩聚得到的聚酯产物经预结晶处理后,在真空或惰性气体保护下进行固相聚合以得到高粘度(特性粘度 dl/g 大于 0.9)的聚酯。

[0013] 上述技术方案中,二元羧酸选自对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、联苯二甲酸或环己烷二羧酸中的至少一种,优选对苯二甲酸;二元醇选自乙二醇、1,3-丙

二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和1,4-环己烷二甲醇中的至少一种,优选乙二醇。

[0014] 上述技术方案中,钛化合物 A 选自钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四乙基己酯、钛酸四丙酯、钛酸四异丙酯或钛酸四丁酯、钛酸四异辛酯中的至少一种化合物。二元醇 B 选自1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、乙二醇、二乙二醇中的一种。金属化合物 C 选自元素周期表中 IA 族的锂、钠、钾等元素的化合物中的至少一种。脂肪族有机酸 D 选自乳酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、草酸中的至少一种。磷酸酯化合物 E 是选自磷酸一甲酯、磷酸一乙酯、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三异丙酯、磷酸三丁酯或磷酸三苯酯中的至少一种磷酸酯化合物。金属化合物 F 是选自锌、锰、镁、钙或钴元素中的至少一种金属化合物,包括这些元素的有机盐及盐的水合物,如醋酸镁、醋酸锌、醋酸钴等。磺酸或磺酸盐的化合物 G 选自对甲苯磺酸、十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸钠、对甲苯磺酸钾、对甲苯磺酸锌、对甲苯磺酸镁、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基苯磺酸钾、或十二烷基苯磺酸锌中的至少一种磺酸或磺酸盐化合物,优选对甲苯磺酸。碱金属化合物 H 选自醋酸锂、醋酸钠、醋酸钾中的至少一种,优选醋酸钾。

[0015] 上述技术方案中,二元醇 B 与钛化合物 A 的摩尔比优选为 1 ~ 4 : 1 ;金属化合物 C 与钛化合物 A 的摩尔比优选为 0.1 ~ 6 : 1 ;脂肪族有机酸 D 与钛化合物 A 的摩尔比优选为 1 ~ 15 : 1 ;磷酸酯磷化合物 E 与钛化合物 A 的摩尔比优选为 >0 ~ 6 : 1 ;金属化合物 (F) 与钛化合物 (A) 的摩尔比优选为 0.1 ~ 10 : 1 ;磺酸或磺酸盐的化合物 G 的用量基于熔融缩聚反应得到聚酯产物的重量优选范围为 10 ~ 100ppm ;碱金属化合物 H 的用量基于熔融缩聚反应得到聚酯产物的重量优选范围为 1 ~ 40ppm。

[0016] 上述技术方案中,得到的用于固相聚合的熔融缩聚的聚酯产物为固态。制备聚酯催化剂的反应温度优选范围为 10 ~ 180°C,反应时间优选范围为 2 ~ 6 小时。基于熔融缩聚反应得到聚酯产物的重量,催化剂的添加量以钛原子计为 1 ~ 20ppm。催化剂为均相液态催化剂,可与乙二醇互溶。

[0017] 本发明钛系聚酯催化剂的制备方法如下:

将钛化合物加入所需量的二元醇、选自元素周期表中 IA 的至少一种金属化合物、元素周期表中选自 IIA、IB、IIB、VIIB 或 VIII 中的至少一种金属化合物、有机酸和磷化合物反应得到均相液态钛系聚酯催化剂。

[0018] 聚酯的制备方法如下:

本发明所述的聚酯制备方法,可以采用已知的聚酯制备方法,第一步由二元羧酸和二元醇进行酯化反应,得到预聚物,反应温度为 230 ~ 280°C,反应压力为常压 ~ 0.5MPa。第二步在高真空下进行缩聚反应,反应温度 250 ~ 320°C,反应压力为小于 150Pa。钛系聚酯催化剂可以在酯化反应开始前也可以在酯化反应结束后缩聚反应开始前加入到反应体系中。反应结束后进行切粒保存。

[0019] 酯化反应前或酯化反应结束后缩聚反应开始前将磺酸或磺酸盐的化合物、碱金属化合物中的至少一种加入到体系中,添加量分别为 10 ~ 500ppm 和 1 ~ 100ppm (基于熔融缩聚反应得到聚酯产物的重量)。

[0020] 聚酯的固相聚合 (SSP) 方法:

将上述方法制备的聚酯进一步进行固相聚合提高粘度。在进行固相聚合前,先对聚酯进行预结晶处理。将上述聚酯制备方法制备的聚酯颗粒,置于 80 ~ 130°C,优选 90 ~ 120°C

的真空环境下加热 1 分钟~ 3 小时来进行干燥。干燥结束后,在惰性气体氛围或真空环境下,将温度提升至 100 ~ 180℃,优选 140 ~ 170℃进行预结晶,结晶时间为 1 小时~ 10 小时,优选 3 小时~ 7 小时。

[0021] 预结晶结束后,将颗粒送入氮气真空烘箱内,在反应压力为小于 100Pa 的真空下对颗粒进行连续转鼓。反应温度为 200 ~ 250℃,优选 210 ~ 230℃,设备在 2 个小时内升温至设定值。反应时间为 1 小时~ 10 小时,优选 3 小时~ 8 小时。

[0022] 在本发明中,聚酯的特性粘度和色相等通过以下方法测试:

(1) 特性粘度:苯酚-四氯乙烷混和液作溶剂,25℃的温度下用乌氏粘度计测定。

[0023] (2) 色相:粒料样在 135℃处理 1 小时后用 BYK Gardner 公司的 color-view 自动色差计测定其 Hunter L 值(亮度)、a 值(黄-蓝的色相)和 b 值(红-绿的色相)。其中,L 值越高,亮度越大;b 值高则聚酯切片偏黄。对于本发明来说,希望追求高的 L 值,低的 b 值。

[0024] 本发明通过采用由通式为 $Ti(OR)_4$ 的钛化合物、二元醇、选自元素周期表中 IA 的至少一种金属化合物、元素周期表中 IIA、IB、IIB、VIIB、VIII 中的至少一种金属化合物、脂肪族有机酸和磷酸酯化合物反应得到均相液态钛系聚酯催化剂制备聚酯,在酯化反应开始前或在酯化反应结束后将磺酸或磺酸盐的化合物和 / 或碱金属化合物做为助催化剂加入到体系中,并对制得的聚酯进行固相聚合反应。本发明人惊奇的发现,采用该方法制得的聚酯经固相聚合后具有较高的粘度,与未添加助催化剂的聚酯经固相聚合后对比,固相聚合速度较快,色相佳,取得了较好的技术效果。

[0025] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0026] 【实施例 1】

催化剂 A 的制备

在装有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中加入乙二醇 12.4 克(0.2 摩尔),往反应器中缓慢滴入钛酸四异丙酯 28.4 克(0.1 摩尔),析出白色沉淀物,在 70℃下反应 2 小时,将产物离心分离,并用蒸馏水洗涤残留物 3 次,将产品在 70℃下真空干燥,得到白色粉末状物质。

[0027] 将干燥后的白色粉末状物质置于带有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中,加入乙二醇 50 克,32 克 25% 的氢氧化钠水溶液(0.2 摩尔)、乳酸 18 克(0.2 摩尔)、磷酸三甲酯 28 克(0.2 摩尔),醋酸钴 24.9 克(0.1 摩尔)在 150℃反应温度下反应 2 小时,得到近无色均相液体,为催化剂 A。

[0028] 聚酯的制备

将 600 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇及催化剂 A(基于生成的聚酯的量,钛原子的重量为 5ppm),混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为 230 ~ 255℃,压力为 0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压,加入对甲苯磺酸镁 188g(0.5 摩尔)和醋酸钾 49g(0.5 摩尔)的混合物抽真空减压至体系压力低于 130Pa,同时反应温度逐渐升至 280℃,当体系反应达到 150min 后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0029] 聚酯的固相聚合

将液相缩聚得到的聚酯颗粒在真空环境、100℃的条件下进行干燥,干燥后将温度提升至160℃进行预结晶处理6小时。将处理后的颗粒放置于真空氮气烘箱内并在0.1kpa、230℃的条件下进行聚酯的固相缩聚反应,反应时间为10小时。冷却后取出供测试。

[0030] 测试结果见表1。

[0031]

【实施例2】

除了将对甲苯磺酸镁的添加量改为263.2g(0.7摩尔)外,与实施例1采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0032] 测试结果见表1。

[0033]

【实施例3】

除了将对甲苯磺酸镁的添加量改为451.2g(1.2摩尔)外,与实施例1采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0034]

【实施例4】

除了将对甲苯磺酸镁替换为对甲苯磺酸(基于生成的聚酯的量为50ppm)外,与实施例1采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0035] 测试结果见表1。

[0036]

【实施例5】

除了将对甲苯磺酸镁替换为对甲苯磺酸(基于生成的聚酯的量150ppm)外,与实施例1采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0037] 测试结果见表1。

[0038]

【实施例6】

除了将醋酸钾的添加量改为98g(1摩尔)外,与实施例1采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0039] 测试结果见表1。

[0040]

【实施例7】

除了将固相缩聚时间改为20小时外,与实施例1采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0041] 测试结果见表1。

[0042]

【实施例8】

聚酯的制备

将600克对苯二甲酸和316克乙二醇及催化剂A(基于生成的聚酯的量,钛原子的重量为5ppm),混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为230~255℃,压力为0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压,加入对甲苯磺酸镁188g

(0.5 摩尔),抽真空减压至体系压力低于 130Pa,同时反应温度逐渐升至 280℃,当体系反应达到 150min 后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0043] 与实施例 1 采用同样的方法进行聚酯的固相聚合反应。

[0044] 测试结果见表 1。

[0045]

【实施例 9】

除了将对甲苯磺酸镁 188g (0.5 摩尔) 替换为对甲苯磺酸锌 208.2g (0.5 摩尔) 外,与实施例 8 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0046] 测试结果见表 1。

[0047]

【实施例 10】

除了将对甲苯磺酸镁的添加量改为 263.2g (0.7 摩尔) 外,与实施例 8 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0048] 测试结果见表 1。

[0049]

【实施例 11】

催化剂 B 的制备

在装有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中加入乙二醇 12.4 克 (0.2 摩尔),往反应器中缓慢滴入钛酸四异丙酯 28.4 克 (0.1 摩尔),析出白色沉淀物,在 70℃ 下反应 2 小时,将产物离心分离,并用蒸馏水洗涤残留物 3 次,将产品在 70℃ 下真空干燥。得到白色粉末状物质。

[0050] 将干燥后的白色粉末状物质置于带有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中,加入乙二醇 50 克,44.8 克 25% 的氢氧化钾水溶液 (0.2 摩尔)、四水醋酸镁 106 克 (0.5 摩尔)、乳酸 18 克 (0.2 摩尔)、磷酸三甲酯 28 克 (0.2 摩尔),在 150℃ 反应温度下反应 2 小时,得到均相液体,为催化剂 B。

[0051] 聚酯的制备

将 600 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇及催化剂 B (基于生成的聚酯的量,钛原子的重量为 5ppm),混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为 230 ~ 255℃,压力为 0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后添加对甲苯磺酸(基于生成的聚酯的量,100ppm),降至常压,抽真空减压至体系压力低于 130Pa,同时反应温度逐渐升至 280℃,当体系反应达到 150min 后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0052] 按照实施例 1 的方法进行聚酯的固相聚合反应。

[0053] 测试结果见表 1。

[0054]

【实施例 12】

聚酯的制备

将 600 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇及催化剂 A(基于生成的聚酯的量,钛原子的重量为 5ppm),混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为 230 ~ 255℃,压力为

0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压,加入对甲苯磺酸镁 188g (0.5 摩尔),抽真空减压至体系压力低于 130Pa,同时反应温度逐渐升至 280℃,当体系反应达到 150min 后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0055] 聚酯的固相聚合

与实施例 1 采用同样的方法进行聚酯的固相聚合反应。

[0056] 测试结果见表 1。

[0057]

【实施例 13】

除了将对甲苯磺酸镁的添加量改为 263.2g (0.7 摩尔)外,与实施例 12 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0058] 测试结果见表 1。

[0059]

【实施例 14】

除了将对甲苯磺酸镁的添加量改为 376g (1 摩尔)外,与实施例 12 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0060] 测试结果见表 1。

[0061]

【实施例 15】

除了将对甲苯磺酸镁的添加量改为 451.2g (1.2 摩尔)外,与实施例 12 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0062] 测试结果见表 1。

[0063]

【实施例 16】

除了将预结晶时间改为 2 小时外,与实施例 12 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0064] 测试结果见表 1。

[0065]

【实施例 17】

除了将预结晶时间改为 10 小时外,与实施例 12 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0066] 测试结果见表 1。

[0067]

【实施例 18】

除了将对甲苯磺酸镁 188g (0.5 摩尔)替换为对甲苯磺酸锌 441g (0.5 摩尔)外,与实施例 12 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0068] 测试结果见表 1。

[0069] **【实施例 19】**

聚酯的制备

将 600 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇及催化剂 A (基于生成的聚酯的量,钛原子的重

量为 5ppm),混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为 230 ~ 255℃,压力为 0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压,加入对甲苯磺酸镁 451.2g (1.2 摩尔)和对甲苯磺酸(基于生成的聚酯的量 100ppm),抽真空减压至体系压力低于 130Pa,同时反应温度逐渐升至 280℃,当体系反应达到 150min 后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0070] 按照实施例 12 的方法进行聚酯的固相聚合。

[0071] 测试结果见表 1。

[0072]

【实施例 20】

除了将对甲苯磺酸的添加量改为(基于生成的聚酯的量 50ppm)外,与实施例 12 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0073] 测试结果见表 1。

[0074]

【实施例 21】

催化剂 C 的制备

在装有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中加入乙二醇 12.4 克(0.2 摩尔),往反应器中缓慢滴入钛酸四异丙酯 28.4 克(0.1 摩尔),析出白色沉淀物,在 70℃下反应 2 小时,将产物离心分离,并用蒸馏水洗涤残留物 3 次,将产品在 70℃下真空干燥,得到白色粉末状物质。

[0075] 将干燥后的白色粉末状物质置于带有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中,加入乙二醇 50 克,44.8 克 25% 的氢氧化钾水溶液(0.2 摩尔),醋酸锌 73.2 克(0.4 摩尔),乳酸 18 克(0.2 摩尔),磷酸三甲酯 28 克(0.2 摩尔),在 150℃反应温度下反应 2 小时,得到近无色均相液体,为催化剂 C。

[0076] 聚酯的制备

将 600 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇及催化剂 C (基于生成的聚酯的量,钛原子的重量为 2.5ppm),混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为 230 ~ 255℃,压力为 0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压,加入醋酸钾 49.07g (0.5 摩尔),抽真空减压至体系压力低于 130Pa,同时反应温度逐渐升至 280℃,当体系反应达到 150min 后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0077] 聚酯的固相聚合

将液相缩聚得到的聚酯颗粒在真空环境、100℃的条件下进行干燥,干燥后将温度提升至 160℃进行预结晶处理 6 小时。将处理后的颗粒放置于真空回转固相聚合装置内并在 0.1kpa、220℃的条件下进行聚酯的固相缩聚反应,反应时间为 10 小时。冷却后取出供测试。

[0078] 测试结果见表 1。

[0079]

【实施例 22】

除了将醋酸钾的添加量改为 98.14g (1 摩尔)外,与实施例 21 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0080] 测试结果见表 1。

[0081]

【实施例 23】

除了将醋酸钾的添加量改为 24.5g (0.25 摩尔) 外,与实施例 21 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0082] 测试结果见表 1。

[0083]

【实施例 24】

聚酯的制备

将 600 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇、催化剂 C (基于生成的聚酯的量,钛原子的重量为 2.5ppm) 及醋酸钾 49.07g (0.5 摩尔),混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为 230 ~ 255℃,压力为 0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压,抽真空减压至体系压力低于 130Pa,同时反应温度逐渐升至 280℃,当体系反应达到 150min 后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0084] 与实施例 21 采用同样的方法对聚酯颗粒进行固相聚合。

[0085] 测试结果见表 1。

[0086]

【实施例 25】

除了将醋酸钾的添加量改为 98.14g (1 摩尔) 外,与实施例 24 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0087] 测试结果见表 1。

[0088]

【实施例 26】

除了将醋酸钾的添加量改为 24.5g (0.25 摩尔) 外,与实施例 24 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0089] 测试结果见表 1。

[0090]

【实施例 27】

聚酯的制备

将 600 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇及催化剂 C(基于生成的聚酯的量,钛原子的重量为 5ppm),混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为 230 ~ 255℃,压力为 0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压,加入醋酸钾 49.07g(0.5 摩尔),抽真空减压至体系压力低于 130Pa,同时反应温度逐渐升至 280℃,当体系反应达到 150min 后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0091] 与实施例 21 采用同样的方法对聚酯颗粒进行固相聚合。

[0092] 测试结果见表 1。

[0093]

【实施例 28】

催化剂 D 的制备

在装有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中加入乙二醇 12.4 克(0.2 摩尔),往反应器中缓慢滴入钛酸四异丙酯 28.4 克(0.1 摩尔),析出白色沉淀物,在 70℃下反应 2 小时,将产物离心分离,并用蒸馏水洗涤残留物 3 次,将产品在 70℃下真空干燥,得到白色粉末状物质。

[0094] 将干燥后的白色粉末状物质置于带有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中,加入乙二醇 50 克,44.8 克 25% 的氢氧化钾水溶液(0.2 摩尔),醋酸锌 146.4 克(0.8 摩尔),乳酸 18 克(0.2 摩尔),磷酸三甲酯 28 克(0.2 摩尔),在 150℃反应温度下反应 2 小时,得到近无色均相液体,为催化剂 D。

[0095] 按照实施例 21 的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0096] 测试结果见表 1。

[0097]

【实施例 29】

除了将助催化剂醋酸的添加量改为 24.5g (0.25 摩尔)外,与实施例 28 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0098] 测试结果见表 1。

[0099]

【比较例 1】

除了将对甲苯磺酸镁 188g (0.5 摩尔)替换为乳酸镁 128g (0.5 摩尔)外,与实施例 1 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0100] 测试结果见表 1。

[0101]

【比较例 2】

除了将酯化后加入的对甲苯磺酸镁替换为醋酸镁 21.4g (0.1 摩尔)外,与实施例 8 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0102] 测试结果见表 1。

[0103]

【比较例 3】

聚酯的制备

将 600 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇及催化剂 B(基于生成的聚酯的量,钛原子的重量为 5ppm),混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为 230 ~ 255℃,压力为 0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压,抽真空减压至体系压力低于 130Pa,同时反应温度逐渐升至 280℃,当体系反应达到 150min 后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0104] 按照实施例 1 的方法进行聚酯的固相聚合反应。

[0105] 测试结果见表 1。

[0106]

【比较例 4】

除了将固相缩聚时间改为 10 小时外,与比较例 3 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0107] 测试结果见表 1。

[0108]

【比较例 5】

聚酯的制备

将 600 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇及乙二醇锑(基于生成的聚酯的量, 锑原子的重量为 180ppm), 混和配成浆料, 加入到聚合釜中, 进行酯化反应, 酯化温度为 230 ~ 255℃, 压力为 0.25MPa, 通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压, 抽真空减压至体系压力低于 130Pa, 同时反应温度逐渐升至 280℃, 当体系反应达到 150min 后停止反应, 之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出, 冷却、切粒。

[0109] 与实施例 1 采用同样的方法进行聚酯的固相聚合反应。

[0110] 测试结果见表 1。

[0111]

【比较例 6】

除了将对甲苯磺酸镁 188g (0.5 摩尔) 替换为乳酸镁 128 g (0.5 摩尔) 外, 采用与实施例 12 同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0112] 测试结果见表 2。

[0113]

【比较例 7】

除了将对甲苯磺酸镁替换为醋酸镁 21.4g (0.1 摩尔) 外, 采用与实施例 19 同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0114] 测试结果见表 1。

[0115]

【比较例 8】

除了将预结晶时间改为 2 小时外, 采用与比较例 3 同样的方法进行聚酯的固相聚合反应。

[0116] 测试结果见表 1。

[0117]

【比较例 9】

除了将预结晶时间改为 2 小时外, 采用与比较例 5 同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0118] 测试结果见表 1。

[0119] **【比较例 10】**

聚酯的制备

将 600 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇及催化剂 C(基于生成的聚酯的量, 钛原子的重量为 2.5ppm), 混和配成浆料, 加入到聚合釜中, 进行酯化反应, 酯化温度为 230 ~ 255℃, 压力为 0.25MPa, 通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压, 抽真空减压至体系压力低于 130Pa, 同时反应温度逐渐升至 280℃, 当体系反应达到 150min 后停止反应, 之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出, 冷却、切粒。

[0120] 与实施例 21 采用同样的方法对聚酯颗粒固相聚合。

[0121] 测试结果见表 1。

[0122]

【比较例 11】

除了将酯化后加入的醋酸钾替换为醋酸钙 17.6g (0.1 摩尔)外,与实施例 21 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0123] 测试结果见表 1。

[0124]

【比较例 12】

除了将酯化后加入的醋酸钾替换为醋酸镁 107.23g (0.5 摩尔)外,与实施例 21 采用同样的方法进行聚酯的制备和聚酯的固相聚合反应。

[0125] 测试结果见表 1。

[0126] 表 1

	催化剂种类	催化剂用量 (ppm 金属)	熔融缩聚聚酯			固相缩聚聚酯		
			特性粘度 (dL/g)	L	b	特性粘度 (dL/g)	L	b
实施例 1	催化剂 A	5	0.760	89.2	3.77	1.091	88.4	3.99
实施例 2	催化剂 A	5	0.782	89.4	3.99	0.950	89.2	4.75
实施例 3	催化剂 A	5	0.756	89.4	4.26	0.908	87.3	4.60
实施例 4	催化剂 A	5	0.801	89.3	4.30	0.931	87.4	5.10
实施例 5	催化剂 A	5	0.815	89.9	4.51	0.958	84.6	5.45
实施例 6	催化剂 A	5	0.745	89.9	3.88	0.945	87.6	5.00
实施例 7	催化剂 A	5	0.760	89.2	3.77	1.191	84.3	5.04
实施例 8	催化剂 A	5	0.790	89.9	3.88	0.865	87.4	4.02
实施例 9	催化剂 A	5	0.781	89.4	5.95	0.915	84.3	8.04
实施例 10	催化剂 A	5	0.754	89.7	3.72	0.900	87.2	3.95
实施例 11	催化剂 B	5	0.787	86.2	3.46	0.916	84.3	4.85
实施例 12	催化剂 A	5	0.790	89.9	3.88	0.995	87.4	3.77
实施例 13	催化剂 A	5	0.754	89.7	3.72	0.920	87.2	3.95
实施例 14	催化剂 A	5	0.769	89.6	3.57	0.955	87.6	3.49
实施例 15	催化剂 A	5	0.756	89.4	4.26	0.908	87.3	4.60
实施例 16	催化剂 A	5	0.790	89.9	3.88	0.914	84.6	4.30
实施例 17	催化剂 A	5	0.790	89.9	3.88	0.940	87.6	5.00
实施例 18	催化剂 A	5	0.781	89.4	5.95	0.977	84.3	8.04
实施例 19	催化剂 A	5	0.763	89.2	4.77	0.958	87.6	3.51
实施例 20	催化剂 A	5	0.801	89.3	5.23	0.897	83.6	5.40

续表 1

实施例 21	催化剂 C	2.5	0.690	89.4	3.97	0.931	87.1	4.12
实施例 22	催化剂 C	2.5	0.769	89.6	3.57	0.955	87.6	3.49
实施例 23	催化剂 C	2.5	0.756	89.4	4.26	0.908	87.3	4.60
实施例 24	催化剂 C	2.5	0.790	89.9	3.88	0.874	84.6	4.50
实施例 25	催化剂 C	2.5	0.744	85.9	3.48	0.840	81.6	5.00
实施例 26	催化剂 C	2.5	0.781	89.4	5.95	1.091	84.3	6.54
实施例 27	催化剂 C	5	0.724	87.6	1.71	0.932	84.8	2.95
实施例 28	催化剂 D	2.5	0.763	89.2	4.77	0.998	87.6	3.51
实施例 29	催化剂 D	2.5	0.801	89.3	5.23	0.897	83.6	5.40
比较例 1	催化剂 A	5	0.730	86.9	3.87	0.763	85.1	4.71
比较例 2	催化剂 A	5	0.751	89.5	4.55	0.805	86.2	5.99
比较例 3	催化剂 B	5	0.721	89.1	4.52	0.805	86.2	5.59
比较例 4	催化剂 B	5	0.721	89.1	4.52	0.896	85.4	6.10
比较例 5	乙二醇醚	180	0.724	87.6	1.71	0.946	85.1	3.04
比较例 6	催化剂 A	5	0.730	86.9	5.17	0.763	85.1	3.71
比较例 7	催化剂 A	5	0.721	89.1	4.52	0.855	86.2	5.39
比较例 8	催化剂 B	5	0.765	87.3	2.54	0.860	85.4	3.04
比较例 9	乙二醇醚	180	0.724	87.6	1.71	0.932	84.8	2.95
比较例 10	催化剂 C	2.5	0.740	86.1	4.02	0.832	82.2	5.97
比较例 11	催化剂 C	2.5	0.721	89.1	3.52	0.805	86.2	4.39
比较例 12	催化剂 C	2.5	0.730	86.9	5.17	0.763	85.1	3.71