



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104558552 B

(45)授权公告日 2017.01.11

(21)申请号 201310514388.2

审查员 姜方志

(22)申请日 2013.10.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104558552 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(73)专利权人 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

专利权人 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 宋歌 熊金根 周文乐 郁剑乙

章瑛虹

(51)Int.Cl.

C08G 63/183(2006.01)

C08G 63/85(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

聚对苯二甲酸亚丙基酯的制备方法

(57)摘要

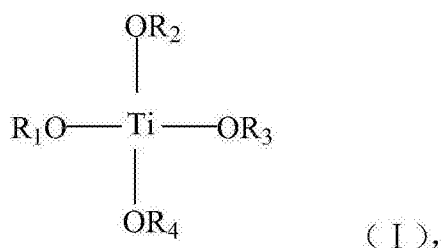
本发明涉及一种聚对苯二甲酸亚丙基酯的制备方法,主要解决现有技术中存在的聚对苯二甲酸亚丙基酯特性粘度偏低,颜色易发黄的问题,本发明通过包括以下步骤:a)以对苯二甲酸和1,3-丙二醇为原料,加入有机钛化合物、IIA族金属盐及磷化合物,反应温度为220~300℃,反应压力为0.1~0.5MPa下进行酯化反应,得到预聚物;b)将得到的预聚物在预缩聚反应温度为245~265℃,预缩聚反应压力为300~1000Pa下进行预缩聚;然后在熔融缩聚反应温度为245~265℃,熔融缩聚反应压力小于150Pa下进行反应得到产物的技术方案,较好的解决了该问题,可用作聚对苯二甲酸亚甲基酯纤维、薄膜和注塑等材料的原料。

1. 一种聚对苯二甲酸亚丙基酯的制备方法,包括以下步骤:

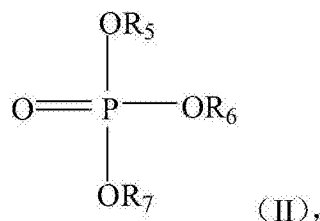
a) 以对苯二甲酸和1,3-丙二醇为原料,加入有机钛化合物、IIA族金属盐及磷化合物,酯化反应温度为220~300℃,酯化反应压力为0.1~0.5MPa条件下进行酯化反应,得到预聚物;

b) 将得到的预聚物在预缩聚反应温度为245~265℃,预缩聚反应压力为300~1000Pa的真空条件下进行预缩聚反应;然后在熔融缩聚反应温度为245~265℃,熔融缩聚反应压力为小于150Pa的真空条件下进行熔融缩聚反应得到产物聚对苯二甲酸亚丙基酯;

其中,所述的对苯二甲酸和1,3-丙二醇的摩尔比为1:(1.0~2.0);所述加入的有机钛化合物的质量以钛元素质量计为10~250mg/kg对苯二甲酸;所述加入的IIA族金属盐的量为以所含金属摩尔数计,与有机钛化合物中钛元素的摩尔比为(0.1~10):1;所述加入的磷化合物的量为以所含磷元素摩尔数计,与有机钛化合物中钛元素的的摩尔比为(0.0001~10):1;所述的有机钛化合物是通式(I)的结构:



其中R₁~R₄均独立选自1~10个碳原子的脂肪基,R₁~R₄中的任意两两之间可以成环;IIA族金属盐是铍、镁、钙金属离子中的至少一种与电离常数大于3.0pKa的有机酸酸根形成的盐;磷化合物C具有通式(II)的结构:



其中R₅、R₆和R₇除不能同时为H以外独立选自H、C₂~C₆的烃基。

2. 根据权利要求1所述聚对苯二甲酸亚丙基酯的制备方法,其特征在于所述的对苯二甲酸和1,3-丙二醇的摩尔比为1:(1.2~1.6)。

3. 根据权利要求1所述聚对苯二甲酸亚丙基酯的制备方法,其特征在于所述有机钛化合物、IIA族金属盐及磷化合物在酯化反应前加入或酯化反应过程中加入,酯化反应前有机钛化合物的钛加入量不少于15mg/kg对苯二甲酸。

4. 根据权利要求1所述聚对苯二甲酸亚丙基酯的制备方法,其特征在于所述步骤a)中酯化反应温度为230~260℃,酯化反应压力为0.1~0.3MPa;酯化反应时间为1.5~4小时,预聚物的酯化率大于96%;所述步骤b)中预缩聚反应时间为0.5~1.5小时;熔融缩聚反应时间为2~4小时。

5. 根据权利要求1所述聚对苯二甲酸亚丙基酯的制备方法,其特征在于所述的聚对苯二甲酸亚丙基酯的特性粘度为0.75~1.05dL/g,b值低于5。

聚对苯二甲酸亚丙基酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚对苯二甲酸亚丙基酯树脂的制备方法。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸亚丙基酯是一种芳香族线性聚酯材料,其结构单元中含有亚甲基基团,使其具备较好的延展性和柔韧性。聚对苯二甲酸亚丙基酯纤维兼具尼龙和涤纶的优点,适用于制造高档服装、仿毛织物、高档地毯等产品,被认为是有望取代涤纶的新型产品。制备聚对苯二甲酸亚丙基酯的方法是已知的。(中国专利CN200580036973.X、CN200580031220.X、CN00818893.9、CN01813036.4中均有涉及。)然而,用于纺丝等加工工艺所需的聚对苯二甲酸亚丙基酯的特性粘度要高于涤纶,在制造高特性粘度聚对苯二甲酸亚丙基酯的过程中不可避免的会引起较多副反应,造成聚合物发黄(b值升高),影响聚合物的质量。

[0003] CN200580036973.X公开了使用钛催化剂与有机酸催化剂全熔融制备聚对苯二甲酸亚丙酯的方法,加入电离常数低于2的质子酸有助于提高聚合物中的DPG含量,改善PTT的染色性能。然而加入质子酸对聚合物的特性粘度提高无帮助。

[0004] CN200580031220.X公开了钛催化剂与磷化合物配合使用生产聚对苯二甲酸丙二醇酯的方法。磷化合物的添加有助于抑制副反应的发生,改善聚合物色相及丙烯醛含量,且磷化合物的种类及酸碱度会影响聚合物的最终特性粘度。专利中指出磷化合物也会造成钛化合物失活的现象。

[0005] CN00818893.9中报道了使用钛、锌、镧中的一种或多种催化剂生产聚对苯二甲酸丙二醇酯的方法。专利中提到使用磷酸作为颜色抑制剂,指出聚对苯二甲酸丙二醇酯的特性粘度增加与催化剂使用量、搅拌速率、反应温度等因素相关,但专利中未对聚合物色相进行专门的报道。

[0006] US5872204报道了使用钛酸乙二醇酯作为酯化催化剂和在醋酸锑的存在下聚合所合成的单体来制备聚(对苯二甲酸1,3-丙二醇酯)的方法,对比了钛酸乙二醇酯不水合,而钛酸四丁酯易水合的性质。

[0007] EP1016692报道了优选的酯交换催化剂包括醋酸钙、醋酸镁、醋酸锌和醋酸钛。CN01813036.4和CN96192183.8报道了锂、钠、钾、镁、钙等碱金属元素的加入有助于降低丙烯醛的含量。

[0008] 以上报道中均没有对聚合物色相进行专门的报道,CN200610086215.5中提到了使用磷化合物作为稳定剂,配合钛催化剂制备具有良好色相的聚对苯二甲酸丙二醇酯,但其报道中切片的b值最低达到5.2,黄色指数仍然偏高。单独使用钛催化剂配合磷稳定剂无法兼顾高特性粘度与低副反应良好色相。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在的不能同时具有聚对苯二甲酸亚

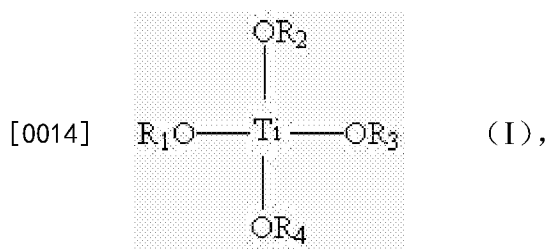
丙基酯特性粘度高且颜色色值低的问题。提供一种聚对苯二甲酸亚丙基酯的制备方法,具有产物特性粘度高,色相优异的优点。

[0010] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种聚对苯二甲酸亚丙基酯的制备方法,包括以下步骤:

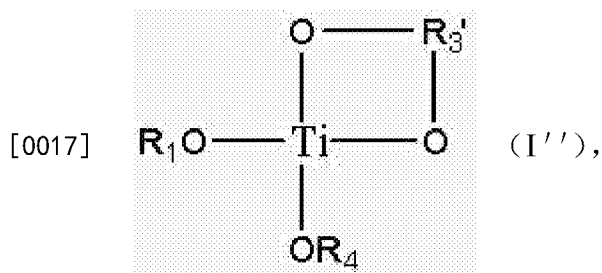
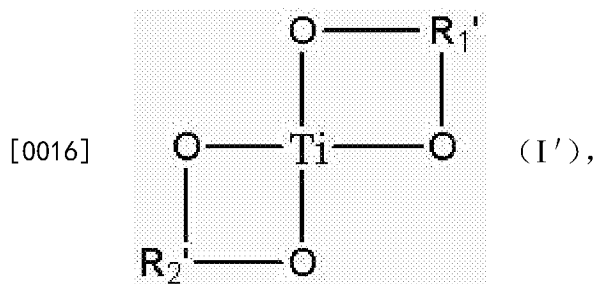
[0011] a)以对苯二甲酸和1,3-丙二醇为原料,加入有机钛化合物、IIA族金属盐及磷化合物,酯化反应温度为220~300℃,酯化反应压力为0.1~0.5MPa条件下进行酯化反应,得到预聚物;

[0012] b)将得到的预聚物在预缩聚反应温度为245~265℃,预缩聚反应压力为300~1000Pa的真空条件下进行预缩聚反应;然后在熔融缩聚反应温度为245~265℃,熔融缩聚反应压力为小于150Pa的真空条件下进行熔融缩聚反应得到产物聚对苯二甲酸亚丙基酯;

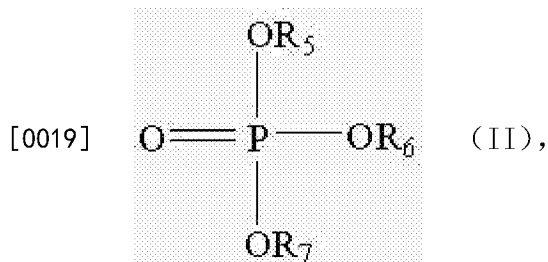
[0013] 其中,所述的有机钛化合物是通式(I)的结构:



[0015] 其中R1~R4均独立选自1~10个碳原子的脂肪基, R1~R4中的任意两两之间可以为成环如通式(I')或通式(I'')的结构:



[0018] 其中R1'、R2'、R3'均独立选自1~10个碳原子的脂肪基;IIA族金属盐可以是铍、镁、钙金属离子中的至少一种与电离常数大于3.0pKa的有机酸酸根形成的盐;磷化合物C具有通式(II)的结构:



[0020] 其中R₅、R₆和R₇除不能同时为H以外独立选自H、C₂~C₆的烃基。

[0021] 上述技术方案中,所述的对苯二甲酸和1,3-丙二醇的摩尔比优选为1 : (1.0~2.0),更优选为1 : (1.2~1.6)。

[0022] 上述技术方案中,上述技术方案中,所述有机钛化合物通式(I)中的R₁~R₄均独立优选为1~10个碳原子的烃基、羧基或羰基,有机钛化合物通式(I')、通式(I'')中的R₁'、R₂'、R₃'均独立优选为1~10个碳原子的烃基、羧基或羰基;进一步有机钛化合物优选为钛酸四甲酯、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、乙二醇钛、丙二醇钛中的至少一种;IIA族金属盐优选为镁、钙金属离子的至少一种与电离常数大于3.0pKa的脂肪族羧酸形成的盐,更优选为钙、镁离子的醋酸盐、丙酸盐、草酸盐、乳酸盐中的至少一种;磷化合物优选为磷酸一甲酯、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。

[0023] 上述技术方案中,所述加入的有机钛化合物的质量以钛元素质量计优选为10~250mg/kg对苯二甲酸;加入的IIA族金属盐的量为以所含金属摩尔数计,与有机钛化合物中钛元素的摩尔比优选为(0.1~10) : 1;加入的磷化合物的量为以所含磷元素摩尔数计,与有机钛化合物中钛元素的摩尔比优选为(0.0001~10) : 1;所述有机钛化合物、IIA族金属盐及磷化合物优选为与1,3-丙二醇混合均匀后一起加入,或将有机钛化合物、IIA族金属盐及磷化合物优选为分别与1,3-丙二醇混合后逐次加入;所述有机钛化合物、IIA族金属盐及磷化合物优选在酯化反应前加入或反应中加入,酯化反应前有机钛化合物的钛加入量优选为不少于15mg/kg对苯二甲酸。

[0024] 上述技术方案中,所述步骤a)中酯化反应温度优选为230~260℃,酯化反应压力优选为0.1~0.3MPa;酯化反应时间优选为1.5~4小时,预聚物的酯化率优选大于96%;所述步骤b)中预缩聚反应时间优选为0.5~1.5小时;熔融缩聚反应时间优选为2~4小时;聚对苯二甲酸亚丙基酯的特性粘度优选为0.75~1.05dL/g,b值优选低于5。

[0025] 本发明通过将有机钛催化剂与IIA族金属盐配合,形成了一种稳定的配合体,调节了催化剂活性,起到了抑制钛催化剂在高温条件下对副反应催化的作用。该方法制备的聚对苯二甲酸亚甲基酯兼顾了特性粘度和色相,可以满足高档制品对聚对苯二甲酸亚甲基酯原料的要求。

[0026] 在本发明中,聚酯的特性粘度和色相通过GB/T 14189-2008中所述方法测试:特性粘度测试使用苯酚-四氯乙烷按60 : 40比例混和作溶剂,25℃的温度下用乌氏粘度计测定。

[0027] 发明技术效果:本发明通过采用IIA族金属盐与钛系催化剂和磷稳定剂配合制备聚对苯二甲酸亚甲基酯,解决了聚对苯二甲酸丙二醇酯特别合成过程中特别容易发生副反应的问题。所获得的聚酯色相优异(b值低于5),同时兼顾了特性粘度(大于0.75dl/g),取得

了较好的技术效果。

[0028] 下面通过实施例对本发明作进一步阐述。

具体实施方式

[0029] 【实施例1】

[0030] 将600克对苯二甲酸和440克1,3丙二醇及钛酸四丁酯0.42g、醋酸镁1.33g、磷酸三甲酯0.43g,混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为220℃,压力为0.5MPa,通过精馏装置排出反应生成的水,反应2小时,酯化率为96%。酯化结束后降至常压,开始进入预缩聚阶段,抽真空保持反应压力0.5KPa,液体温度245℃一小时,抽真空减压至体系压力低于130Pa,反应温度245℃,当体系反应达到3小时后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0031] 得到聚对苯二甲酸亚丙基酯特性粘度0.773 dL/g,b值1.85。

[0032] 【实施例2】

[0033] 将600克对苯二甲酸和440克1,3丙二醇及钛酸四丁酯0.42g、醋酸镁1.33g、磷酸三甲酯0.43g,混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为300℃,压力为0.1MPa,通过精馏装置排出反应生成的水,反应2小时,酯化率为98%。酯化结束后降至常压,开始进入预缩聚阶段,抽真空保持反应压力0.5KPa,液体温度265℃一小时,抽真空减压至体系压力低于130Pa,反应温度265℃,当体系反应达到3小时后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0034] 得到聚对苯二甲酸亚丙基酯特性粘度0.842 dL/g,b值4.76。

[0035] 【实施例3】

[0036] 将600克对苯二甲酸和440克1,3丙二醇及钛酸四丁酯0.42g、醋酸镁1.33g、磷酸三甲酯0.43g,混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为240℃,压力为0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水,反应2小时,酯化率为98%。酯化结束后降至常压,开始进入预缩聚阶段,抽真空保持反应压力0.5KPa,液体温度250℃一小时,抽真空减压至体系压力低于130Pa,同时反应温度逐渐升至260℃,当体系反应达到3小时后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0037] 得到聚对苯二甲酸亚丙基酯特性粘度0.837 dL/g,b值3.26。

[0038] 【实施例4】

[0039] 将600克对苯二甲酸和440克1,3丙二醇及钛酸四丁酯0.42g、丙酸钙1.15g、磷酸三乙酯0.56g,混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为240℃,压力为0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水,反应2小时,酯化率为97%。酯化结束后降至常压,开始进入预缩聚阶段,抽真空保持反应压力0.5KPa,液体温度250℃一小时,抽真空减压至体系压力低于130Pa,同时反应温度逐渐升至260℃,当体系反应达到3小时后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0040] 得到聚对苯二甲酸亚丙基酯特性粘度0.813 dL/g,b值4.05。

[0041] 【实施例5】

[0042] 将600克对苯二甲酸和440克1,3丙二醇及乙二醇钛(钛元素基于聚酯的量50ppm),醋酸镁0.83g、磷酸三甲酯0.27g,混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度

为250℃,压力为0.20MPa,通过精馏装置排出反应生成的水,反应2小时,酯化率为98%。酯化结束后降至常压,开始进入预缩聚阶段,抽真空保持反应压力0.3KPa,液体温度260℃一小时,抽真空减压至体系压力低于80Pa,同时反应温度逐渐升至265℃,当体系反应达到3小时后停止反应,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] 得到聚对苯二甲酸亚丙基酯特性粘度0.791 dL/g,b值3.44。

[0044] **【实施例6】**

[0045] 将600克对苯二甲酸和440克1,3丙二醇混和配成浆料,及乙二醇钛(钛元素基于聚酯的量50ppm),醋酸镁0.83g、磷酸三甲酯0.27g分别与1,3丙二醇混和,依次加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为250℃,压力为0.20MPa,通过精馏装置排出反应生成的水,反应2小时,酯化率为98%。酯化结束后降至常压,开始进入预缩聚阶段,抽真空保持反应压力0.3KPa,液体温度260℃一小时,抽真空减压至体系压力低于80Pa,同时反应温度逐渐升至265℃,当体系反应达到3小时后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0046] 得到聚对苯二甲酸亚丙基酯特性粘度0.824 dL/g,b值4.57。

[0047] **【实施例7】**

[0048] 将600克对苯二甲酸和440克1,3丙二醇及丙二醇钛(钛元素基于聚酯的量50ppm),乳酸镁0.99g、磷酸三乙酯0.41g,混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为250℃,压力为0.20MPa,通过精馏装置排出反应生成的水,反应2小时,酯化率为98%。酯化结束后降至常压,开始进入预缩聚阶段,抽真空保持反应压力0.3KPa,液体温度260℃一小时,抽真空减压至体系压力低于80Pa,同时反应温度逐渐升至265℃,当体系反应达到3小时后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0049] 得到聚对苯二甲酸亚丙基酯特性粘度0.783 dL/g,b值2.98。

[0050] **【实施例8】**

[0051] 将600克对苯二甲酸和358克1,3丙二醇及钛酸四丁酯0.42g、醋酸镁0.67g、磷酸三甲酯0.43g,混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为250℃,压力为0.20MPa,通过精馏装置排出反应生成的水,反应2小时,酯化率为98%。酯化结束后降至常压,加入醋酸镁0.67g,开始进入预缩聚阶段,抽真空保持反应压力0.3KPa,液体温度260℃一小时,抽真空减压至体系压力低于80Pa,同时反应温度逐渐升至265℃,当体系反应达到3小时后停止反应,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] 得到聚对苯二甲酸亚丙基酯特性粘度0.856 dL/g,b值2.88。

[0053] **【比较例1】**

[0054] 将600克对苯二甲酸和440克1,3丙二醇及钛酸四丁酯0.42g,混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为240℃,压力为0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水,反应2小时,酯化率为98%。酯化结束后降至常压,开始进入预缩聚阶段,抽真空保持反应压力0.5KPa,液体温度250℃一小时,抽真空减压至体系压力低于130Pa,同时反应温度逐渐升至260℃,当体系反应达到3小时后停止反应,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] 得到聚对苯二甲酸亚丙基酯特性粘度0.831 dL/g,b值6.74。

[0056] **【比较例2】**

[0057] 将600克对苯二甲酸和440克1,3丙二醇及钛酸四丁酯0.42g,磷酸三甲酯0.43g,混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为240℃,压力为0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水,反应2小时,酯化率为93%。酯化结束后降至常压,开始进入预缩聚阶段,抽真空保持反应压力0.5KPa,液体温度250℃一小时,抽真空减压至体系压力低于130Pa,同时反应温度逐渐升至260℃,当体系反应达到3小时后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0058] 得到聚对苯二甲酸亚丙基酯特性粘度0.679 dL/g,b值3.74。

[0059] 【比较例3】

[0060] 将600克对苯二甲酸和440克1,3丙二醇及钛酸四丁酯0.42g,磷酸三甲酯0.21g,混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为240℃,压力为0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水,反应2小时,酯化率为96%。酯化结束后降至常压,开始进入预缩聚阶段,抽真空保持反应压力0.5KPa,液体温度250℃一小时,抽真空减压至体系压力低于130Pa,同时反应温度逐渐升至260℃,当体系反应达到3小时后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒。

[0061] 得到聚对苯二甲酸亚丙基酯特性粘度0.805 dL/g,b值5.62。

[0062] 表1

	催化剂用量 (ppm 钛)	IIA 族金属盐 (摩尔比)	磷化合物 (摩尔比)	特性粘度 (dL/g)	b 值
实施例 1	100	5	3	0.773	1.85
实施例 2	100	5	3	0.842	4.76
实施例 4	100	5	2	0.813	4.05
实施例 5	60	5	3	0.791	3.44
[0063] 实施例 6	60	5	3	0.824	4.57
实施例 7	60	5	3	0.783	2.98
实施例 8	100	2.5	3	0.856	2.88
实施例 3	100	5	3	0.837	3.26
比较例 1	100	0	0	0.831	6.74
比较例 2	100	0	3	0.679	3.74
比较例 3	100	5	0	0.805	5.62