

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580007628.3

[51] Int. Cl.

C08G 63/86 (2006.01)

C08G 63/83 (2006.01)

C08G 63/80 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 8 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 100412106C

[22] 申请日 2005.2.10

[21] 申请号 200580007628.3

[30] 优先权

[32] 2004.3.11 [33] EP [31] 04005822.4

[86] 国际申请 PCT/IB2005/001249 2005.2.10

[87] 国际公布 WO2005/087839 英 2005.9.22

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.11

[73] 专利权人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

[72] 发明人 Z·巴施尔 J·斯蒂奎

V·萨姆帕斯 K·阿鲁海丹

[56] 参考文献

US5623047A 1997.4.22

JP11-021338A 1999.1.26

US5608031A 1997.3.4

审查员 王名松

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈季壮

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

由对苯二甲酸和乙二醇制备聚对苯二甲酸乙
二醇酯的催化剂组合物，及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及由对苯二甲酸和乙二醇制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的催化剂组合物，其包括：(i) 铈化合物，满足元素铈为大约 15ppm 到小于 150ppm；(ii) 锌化合物，满足元素锌为大约 40 到小于 160ppm；以及它们的制备方法。

1. 由对苯二甲酸和乙二醇制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的方法，包括步骤：

(a) 制备催化剂组合物，该催化剂组合物由以下物质组成：

铈化合物，其含量应使元素铈含量在15ppm到小于150ppm之间；和
锌化合物，其含量应使元素锌含量在40到160ppm之间，其中以重量计的ppm量是基于聚对苯二甲酸乙二醇酯的理论产量；

(b) 将该催化剂组合物、对苯二甲酸和乙二醇加入容器中；和

(c) 在酯化步骤和缩聚步骤中使该对苯二甲酸和乙二醇发生反应以获得聚对苯二甲酸乙二醇酯。

2. 根据权利要求1的方法，其中该酯化步骤在230℃到260℃的温度下进行且其中该缩聚步骤在270℃到290℃的温度下进行。

3. 根据权利要求1的方法，其中该缩聚步骤在熔融相中在高真空下以间歇法进行。

4. 根据权利要求1的方法，其中该缩聚步骤使用一组酯化和缩聚用的串联反应器，在熔融相中以连续法进行。

5. 根据权利要求1的方法，其中该缩聚步骤以分开的操作进行，首先采用在高真空下的熔融相缩聚步骤，随后采用在真空或氮气流下的固态缩聚步骤。

6. 根据权利要求5的方法，其中该固态缩聚步骤以间歇或连续操作进行。

7. 根据上述权利要求1-6中任一项的方法，其中在该缩聚步骤开始之前另外向该容器中加入共聚单体。

8. 根据权利要求7的方法，其中该共聚单体是间苯二酸、环己烷二甲醇或它们的混合物。

9. 根据权利要求1的方法，其中将磷酸以10到30ppm的用量添加到该容器中。

10. 根据权利要求1的方法，其中将至少一种颜色校正剂添加到该容

器中。

11. 根据权利要求1的方法，其中该催化剂组分在该酯化步骤之前、期间或之后一同加入。

12. 根据权利要求1的方法，其中该催化剂组分在该酯化步骤之前、期间或之后单独地并在不同时期加入。

由对苯二甲酸和乙二醇制备聚对苯二甲酸乙二醇酯 的催化剂组合物，及其制备方法

聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）通过两种途径（所谓的DMT和PTA法）中的一种分两步来制备。

较旧的方法使用对苯二甲酸二甲酯（DMT）和乙二醇（EG）作为起始材料。这是因为在早年的聚酯生产中不可获得具有足够纯度的对苯二甲酸。在该DMT法中，在第一个步骤中，用乙二醇（EG）与DMT进行酯交换来制备称作对苯二甲酸二乙二醇酯（DGT）的中间体加上少量低级低聚物。该DGT在文献中或者称作对苯二甲酸双羟基乙酯或BHET。乙酸锰（II）或乙酸锌（II）通常用作这一酯交换步骤的催化剂。在第二个步骤中，在高真空下将该DGT加热到 $\sim 280^{\circ}\text{C}$ 来进行熔相缩聚。所消除的主要挥发物（反应副产品）是EG和水。就该DMT路线中的第二个步骤而言，隔离或用磷酸铈化来自第一个步骤的催化剂（参见美国专利5,898,059），并添加另一种用于缩聚的催化剂（大多数情况下是三乙酸铈或三氧化铈）。在两个步骤中添加大约250ppm每种金属催化剂，以致来自该DMT法的最终聚合物通常具有大约500ppm的总金属含量。应指出在普通操作中，有可能在没有分离该DGT的情况下从步骤1进入步骤2。然而，如果需要的话，在步骤1中形成的DGT和低聚物能加以分离并且能稍后用于熔融缩聚（步骤2）。

较新的工业方法不使用DMT而是使用纯化的对苯二甲酸（PTA）并称作PTA法。在步骤1中，PTA与EG发生酯化以形成DGT和低聚物。蒸馏出来的主要副产品是水，而不是甲醇。该步骤能够自催化，即，催化剂不是必要的。然而，在步骤1可以包括该缩聚催化剂（稍后在步骤2中发挥作用）。步骤2与在DMT法中相同。缩聚催化剂（大多数情况下是三乙酸铈或三氧化铈）以200-300ppm（wt/wt，铈金属/PET）的水平添加。同样，在真空下，在 280°C 加热该熔融的DGT来引起缩聚。在该

熔体达到适合的特性粘度 (I. V.) 之后, 出料并切屑。该 I. V. 与分子量有关。该 PTA 聚合物的金属含量小于该 DMT 聚合物, 因为仅有一种催化剂 (用于缩聚) 用于步骤 2, 因此该聚合物的热稳定性更高。

PET 可以在间歇式反应器中制备。然而, 目前大规模生产基于连续 PTA 系统。该熔相, 连续缩聚技术由串联的一系列反应器构成。开始时, 通常存在浆料混合容器 (其中添加 EG、PTA、催化剂和添加剂)、一个或两个酯化反应器、一个或两个预缩聚反应器后面是高真空后缩聚反应器用于缩聚的最后阶段。这在标准读物 (参见 S. M. Aharoni, 第 2 章; V. B. Gupta 和 Z. Bashir, 第 7 章, 两者都在 “Handbook of Thermoplastic Polyesters”, 第 1 卷, 编者 S. Fakirov, Wiley-VCH, 2002) 中进行了描述。来自该后缩聚反应器的聚合物可以挤出成长丝, 在水下淬火并切成无定形碎片。

就膜和纤维应用而言, 具有 I. V. 为 0.58-0.64 dL/g 的 PET 是足够的。膜和纤维能通过挤出来自聚合反应器的熔体直接地制备, 并且大多数基于该 PTA 法的现代化工厂适应这一点。甚至可能通过熔融缩聚达到 0.8-1.0 dL/g 的 I. V., 但是由于该高熔体粘度, 因此需要特殊、非标准的反应器。就 PET 瓶子级树脂而言, 具有低残留乙醛的 I. V. 为 0.75-0.85 dL/g 的聚合物是需要的。然而在这种情况下, 使用分开的方法来获得这一具有低乙醛的 I. V.。一般做法是通过熔融缩聚制造具有中间 I. V. 为 ~0.63 dL/g 的聚合物碎片, 然后通过固态缩聚 (SSP) 将该 I. V. 提高到大约 0.75-0.85 dL/g。这一分开的程序允许制造具有极少量乙醛的高 I. V. 树脂, 该乙醛是影响装在 PET 瓶子中的饮料味道的降解副产物。就熔融相和 SSP 技术的描述而言, 参见 V. B. Gupta 和 Z. Bashir, 第 7 章, 在 “Handbook of Thermoplastic Polyesters”, 第 1 卷, 编者 S. Fakirov, Wiley-VCH, 2002。

PET 商业上通常使用三乙酸锑或三氧化锑作为缩聚催化剂来制备。在三种工业上确立的用于 PET 催化的金属 (锑、锆和钛) 之中, 锑基催化剂占当前工业生产的 90% 以上。锑显示了在缩聚速度、聚合物性能和对降解热稳定性之间的良好平衡。采用锑化合物制造的 PET 的一个缺点

是由锑金属的沉淀产生的灰色。此外，锑是相当昂贵的并显示一定的环境关注。在日本通常使用锗催化剂。这些获得非常明亮的聚合物，没有灰色色调（grey cast）。但是缺点是锗化合物的高成本。钛催化剂基于摩尔金属离子计在缩聚速率方面是最具活性的，但是这些赋予该聚合物黄色色调以致之后难以进行颜色补偿。此外，用于PET催化剂的钛化合物必须为此专门地合成，这又增加了成本。采用钛催化剂，由于较强的泛黄度，在实践中不能充分地使用非常高的缩聚速度；必须降低该Ti催化剂的浓度，或者必须通过各种手段来缓和它的活性，以获得类似于当使用大约200ppm水平的锑时获得的缩聚速度。因此，钛催化剂不能用来提高当前熔融缩聚技术的生产率水平，并且充其量它们仅是用于复制与~200ppm锑对应的催化活性的替代物。此外，不能得出，如果催化剂增加熔融缩聚活性，那么同样情况也会发生在SSP中。事实上，已经发现一些催化剂，虽然在熔融缩聚期间极具活性甚至可能在SSP中显示降低的活性。例如，由Tomita (Polymer, 17, 221 (1976)) 和Shah等人 (聚合物, 25, 1333 (1984) *supra*说明的那样在熔融缩聚中钛催化剂要快于锑（基于摩尔）。然而，在SSP中钛催化剂要慢于锑，而这可能是一个不利状况。

使用PTA法来提高PET生产的生产率是希望的。原则上，这仅通过提高锑浓度是可能的。如果该锑水平超过200ppm（或者 3.19×10^{-4} 摩尔Sb金属/摩尔PTA），则缩聚时间会随着提高催化剂含量而降低，但是在大约500ppm（或者 7.89×10^{-4} 摩尔Sb金属/摩尔PTA）之后，在降低反应时间方面的效果降低。尽管减少时间是有利的，但问题在于该聚合物随着锑浓度的提高逐渐变得越来越暗。大约300ppm（或者 4.73×10^{-4} 摩尔Sb金属/摩尔PTA）是其中颜色可以容许的实际极限。因此，在当前工业实践中，使用200-300ppm的锑（或者 3.19×10^{-4} 到 4.73×10^{-4} 摩尔Sb金属/摩尔PTA）。当前技术因此已达到PET聚合生产率的极限，因为诸如使用更高锑水平的暗聚合物颜色、催化剂成本、和环境危害性的因素是障碍。

发现锑基PET呈灰色的原因归咎于该催化剂还原成金属态。已经显

示在乙二醇氛围中, 由于该乙二醇的热分解, 在该酯化反应器中形成了少量的CO和其它气体(参见S. Aharoni, Journal of Polymers Sci. & Engineering, 38, 1039 (1998))。该CO是还原剂并且它将该锑化合物还原成细碎的金属锑。当采用锑基催化剂时, 最初添加的催化剂的10-15 %最后变成细碎的锑金属。因此, 将该锑水平提高到超过大约200-300ppm的标准会自然而然地增加沉积在该聚合物中的金属锑的量, 并使该聚合物更暗。化学还原成金属锑还会引起在反应器中沉积黑色淤渣, 导致在清洗操作期间的停产。因为该EG的分解是不可停止的所以这是不可避免的并且因此存在CO也是必然的。

在一个特殊应用中, 该锑催化剂还原成金属锑用作优点。US5, 419, 936就公开了通过添加比常规催化作用更多的锑并且有意地通过添加额外的磷化合物将它的一部分还原成金属形式, 有可能得到显示增强的对红外辐射吸收的PET。这一聚合物颜色更暗但是它可用于制造在拉伸吹塑模制工艺中具有增强热吸收能力的PET预型件(用于瓶子)。除了这一特殊应用之外, 谁也不想要变暗的PET。

用锑催化剂制造的聚合物还会具有少许泛黄(除了灰色色调之外)。在工业实践中, 这可以通过添加有机蓝色调色剂和有时附加的添加剂例如粉色乙酸钴(II)(大约15-20ppmCo金属)来校正。这些添加剂不能除去该锑聚合物中的灰色色调, 并且它们的存在还会进一步降低亮度。PET用于要求高透明性和光辉的应用, 例如膜和瓶子。在纺织品中, 染料染色的织物的颜色会具有更高的亮度, 如果该基础聚合物本身是明亮的并没有阴暗, 灰色色调。

在寻找与标准锑催化剂相比能急剧降低缩聚时间的高生产率催化剂的过程中, 已尝试了具有锑和其它元素的混合物。就关于这一主题的现有技术而言, 美国专利申请系列号07/355534, US5, 008, 230和US 5, 166, 311描述了用于PTA系统的三组分催化剂, 其中锑为150-650ppm, 第二组分钴和/或锌为5-60ppm, 第三组分由10-150ppm的锌、镁、锰或钙构成。当锌能存在于第二和第三组分中时, 其中锑为150-650ppm和锌为5-210ppm的双金属组合物也是可能的。当采用这些组合物时, 据

称与仅包括铈的常规系统相比有可能急剧降低缩聚时间至少三分之一。单独的但是相关的美国专利5,153,164和5,162,488将铈范围延伸到650-1100ppm,同时钴和/或锌的第二组分为15-60ppm,并且锌、镁、锰或钙的第三组分保持在10-150ppm。同样,其中铈为650-1100ppm和锌为15-210ppm的双金属组合物也是可能的。这些专利的欧洲版本是EP 0399742。它将单独的作品合并成一个:第一组分是铈且为150-1100ppm,同时钴和/或锌的第二组分为15-60ppm,并且锌、镁、锰或钙的第三组分保持在10-150ppm。同样,其中铈为150-1100ppm和锌为15-210ppm的双金属组合物也是可能的。

US 5,623,047认定由PTA法制造的PET的外观能通过引入碱金属乙酸盐如乙酸钠作为第三组分来改进。为了得到降低的缩聚时间并具有更好的色值,它们的三组分催化剂体系由以下物质构成:(a) 10-1000ppm的铈盐催化剂,(b) 10-500ppm的钴、镁、锌、锰、钙和铅中至少一种的金属盐催化剂,和(c) 10-500ppm的碱金属乙酸盐。US 5,608,032相似但使用磷盐助催化剂作为第三组分(而不是碱金属乙酸盐)。在这两个专利中,三元混合物总是必要的,这会增加成本。

在上述涉及混有其它元素的铈的现有技术中,例如US 5,008,230; 5,166,311; 5,153,164; 5,162,488; 5,623,047和5,608,032,缺陷在于没有公开在固态缩聚(SSP)期间的催化活性。就瓶子级PET的制备而言重要的是,该SSP速率至少与用200-300ppm铈制造的PET相当。

本发明的一个目的是提供由对苯二甲酸和乙二醇制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的催化剂组合物,其在熔融相缩聚中极大地提高了生产率,其中最大程度地减少了通常发生在由铈基催化剂制造的PET中的灰变色。此外,另一个目的是提供能用于分开的方法(熔融缩聚接着SSP)的催化剂组合物,使得在熔融缩聚中显示的增强的活性达到至少与标准铈催化剂在SSP中相似的活性。另一个目的是提供价格比较低廉并与现有技术中的催化剂组合物相比显示降低的环境关注的催化剂组合物。

此外,本发明又一目的是提供使用本发明催化剂组合物来制备聚

对苯二甲酸乙二醇酯的方法。

第一个目的通过由对苯二甲酸和乙二醇制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的催化剂组合物来达到，该催化剂组合物包括：

(i) 锑化合物，其含量应使元素锑含量在大约15ppm到小于150ppm之间；

(ii) 锌化合物，其含量应使元素锌含量在大约40到大约160ppm之间；

优选的是，该锑化合物的元素锑含量为大约80到大约140ppm，优选大约100到大约140ppm，并且其中该锌化合物的元素锌含量为大约50到大约160ppm，优选大约80到大约140ppm。

仍然优选的是，该锑化合物选自三乙酸锑、三氧化锑、三碳酸锑、羟乙酸锑或它们的混合物。

该锌化合物选自乙酸锌、氧化锌、过氧化锌、硫化锌、碳酸锌、氢氧化锌、卤化锌、锌金属或它们的混合物。

第二个目的通过由对苯二甲酸和乙二醇制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的方法来达到，该方法包括步骤：

(a) 制备根据本发明的催化剂组合物；

(b) 将该催化剂组合物、对苯二甲酸和乙二醇加入容器中；和

(c) 在酯化步骤和熔融相缩聚步骤中使该对苯二甲酸和乙二醇发生反应以获得聚对苯二甲酸乙二醇酯。

任选地，就PET的某些产品应用而言，该缩聚步骤是在一个中间分子量已经达到之后可以终止的熔融相缩聚步骤，并且切碎该聚合物，但是进一步的缩聚在固态缩聚中进行以提高分子量。

仍然优选的是，该酯化步骤在大约230℃到大约260℃的温度下，优选在氮气压力下进行，并且其中该缩聚步骤在大约270℃到大约290℃的温度下进行。

该缩聚步骤可以在熔融相中在高真空下以间歇法进行。

非常优选的是，该缩聚步骤在熔融相中以连续法来进行，使用用于酯化和缩聚的以串联方式连接的一系列反应器。

在一个方面中，该缩聚步骤以分开的操作进行，首先使用在高真空下的熔融相缩聚步骤随后使用在真空或氮气流下的固态缩聚步骤。

该固态缩聚步骤优选以间歇或连续操作进行。

在一个实施方案中，在该缩聚步骤开始之前还将共聚单体加入该容器中。

该共聚单体优选是间苯二酸、环己烷二甲醇或它们的混合物。

仍然优选的是，以大约10到大约30ppm的用量向该容器中添加磷酸，并且向该容器中添加至少一种颜色校正成分，例如乙酸钴和/或蓝色调色剂。

另外，该催化剂组分可以在该酯化步骤之前、期间或之后一同加入该容器。

该催化剂组分也可以在该酯化步骤之前、期间或之后单独地并在不同时期加入。

该催化剂组合物可以用于任何采用PTA法制造PET的工业（连续式或间歇式）反应器系统。

必须指出的是，在本申请中给出的所有重量ppm量是基于聚对苯二甲酸乙二醇酯的理论产量。此外，必须强调的是，为了达到这些目的，对于本发明催化剂组合物，碱金属乙酸盐或任何进一步的催化剂组分不是必须的。

令人惊奇地，本发明提供一种催化剂组合物，其中铈是第一组分，其中第二组分基于不必专门合成的可容易获得的化合物，由此极大地提高聚酯生产率并且改进该聚合物亮度，同时降低该催化剂成本。该催化剂组合物基于铈和锌化合物，使用较低的铈含量。铈的较低用量是有利的，因为它比铈贵三倍并且帮助获得更高的亮度值。此外，从环境角度出发，降低重金属如铈的用量总是合乎需要的。所公开的催化剂组合物大幅度降低了熔融缩聚时间，相似或高于现有技术。此外，表明该催化剂组合物在固态缩聚中是有效的。

实施例

以下实施例仅是用来说明本发明。当然，它们无论如何不应当作

限制本发明范围。能对本发明作出许多改变和修改。这些实施例使用含有1.55%间苯二酸(IPA)共聚单体的标准瓶子级PET树脂配方。然而,所有的所述反应同样适用于PET均聚酯(没有IPA)。

所有聚合物在容量为10升的圆锥形间歇式反应器中制造。所有成分(PTA、EG、IPA、三乙酸锑、锌化合物、乙酸钴、蓝色调色剂、和磷酸)在开始时一同添加。酯化反应于253℃在氮气压力下进行。这导致形成熔融的DGT。在收集到预期的水量之后,将该容器加热到278℃并施加~1毫巴的真空以起动缩聚。用搅拌器搅拌该熔体。当缩聚开始时,由于增加的熔体粘度(随着分子量的提高而升高),该搅拌器扭矩提高。该特性粘度或I.V.是该聚合物分子量的量度并且通过稀释溶液粘度测定法来测量。根据先前的校准,已知的是,对实施例2(参见下文)的标准聚合物配方来说,13.5Nm的搅拌器扭矩与~0.63-0.66dL/g的I.V.对应。当该搅拌器扭矩达到13.5Nm时从该反应器排出所有聚合物。通过中断真空和施加氮气压力将该熔体以单个熔融丝束的形式排入淬火水浴中。将该丝束供给切碎机以形成透明、无定形的碎片。

选择的样品经受固态聚合(SSP)。在这个过程中,由熔融相聚合制造的I.V.为~0.64dL/g的无定形的碎片在210℃(即,在固态下)进一步聚合。首先在170℃加热该透明、无定形的碎片1小时以使该碎片结晶并防止它们在随后的210℃下的SSP过程中粘着。然后将该结晶的碎片放入处于210℃的小型SSP反应器中。使干燥氮气通过该碎片床并且这一气体带走来自缩聚的挥发物(EG和水)。在210℃进行该SSP 6小时,并比较仅采用锑的标准聚合物和采用锑锌催化剂的聚合物的I.V.。

如所述,该特性粘度或I.V.是该聚合物分子量的量度并且通过稀释溶液粘度测定法来测量。该I.V.主要受聚合物分子量影响,但是该溶剂类型和溶液温度也对其数值有影响。若使用不同的溶剂和温度,相同聚合物的I.V.也会不同。这里所有的I.V.都是在25℃下于苯酚-1,2二氯苯溶液的3:2混合物中量度的。该方法基于在单个浓度下的单

次测量。通常，溶解大约8-10个碎片以制备浓度为~0.5%的溶液。该I.V.根据单个聚合物浓度(0.5%)的相对粘度 η_r 的测量值通过使用下面给出的Billmeyer公式(参见F.W.Billmeyer, J. of Polymer Sci. IV, 83 (1949)来获得。

$$I.V. = [\eta] = 0.25 (\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r) / c$$

(在 $c=0.5-0.65\text{g/dL}$ 的范围内有效)

该颜色参数根据HunterLab ColorFlex Model No45/0, 序列号CX 0969来测量。该无定形碎片在没有研磨或结晶的情况下以透明态使用。通常，能够目测到所测量的改变。由于该聚合物的球状结晶(spherulitic crystallisation)所引起的变白，在SSP之后该 L^* 值更高。

使用PTA法在小型反应器中制造各种PET。所有的结果总结在表1和2中。

对比实施例1

最初地，采用瓶子级PET配方、锑催化剂且没有颜色补偿添加剂制造‘基础聚合物’。在200ppm Sb(工业生产中使用的典型浓度)的标准锑浓度下制造该聚合物。该配方由以下物质构成：2246g PTA(13.5301摩尔PTA)、41g(0.2469摩尔)间苯二酸共聚单体(IPA)、1100g EG、1.3g三乙酸锑催化剂和0.195g磷酸(19.8ppm P)。如果制造均聚酯(没有IPA)，则在该配方中使用2287g PTA。IPA是PTA的异构体，并且如果添加的话，它直接地取代PTA(按质量)。上述的配方理论上产生2645.4g PET。应指出的是以按重量计的ppm在表1给出金属浓度。从上面可知， $\text{PTA} + \text{IPA} = 2287\text{g} = 13.5301 + 0.2469 = 13.777$ 摩尔(PTA+IPA)。以[摩尔金属离子/(摩尔PTA+IPA)]的当量浓度在表2中示出。从表1和2可知，1.3g三乙酸锑因此与200ppm(按锑的重量/聚合物的理论产量计)锑，或 3.19×10^{-4} 摩尔Sb/摩尔[PTA+IPA]对应。就在开始的时候将所有材料添加到该间歇式反应器中。添加作为熔体稳定剂的磷酸来提高该熔体对热降解的稳定性。当达到13.5Nm的搅拌器扭矩时，停止该聚合。这就是对比实施例1中的‘基础聚合物1’(参

见表 1)。

该‘基础聚合物’具有灰色色调和黄色调。根据解释，该灰色色调认为是由于该催化剂还原成金属铈。该透明无定形碎片的颜色使用CIE三色 L^* 、 a^* 和 b^* 值来分类。 L^* 表示样品的亮度，其中高位值表示高亮度。 $L^*=100$ 表示完全白色； $L^*=0$ 为完全黑色。该 a^* 值表示样品的绿色或红色（-值表示绿色；+值表示红色）。该 b^* 值表示蓝色或黄色（-值表示蓝色；+表示黄色）。因此，从表1的对比实施例1可以发现，上述无定形碎片具有黄色色调（ $b^*=3.13$ ）和 $L^*=64.7$ 。该缩聚时间是133分钟。总反应时间是313分钟（对比实施例1），其中总反应时间是反应器加热时间、酯化时间和缩聚时间之和。反应器加热时间在所有实施例中应该相同。这些实施例中的总反应时间的差异因此归因于酯化和缩聚时间的差异。

对比实施例2

在采用PTA法的实际工业实践中，为了克服该黄色色调，颜色补偿是必要的并且这是相对简单的。为了校正这黄色，通用的是添加蓝色调色剂和上蓝剂例如乙酸钴（II）。乙酸钴也是催化剂，但是在颜色校正的添加水平下，它对缩聚时间几乎没有影响。因此，在接下来的实验中，采用与对比实施例1相同的配方制造PET，但是添加0.175g乙酸钴（15.7ppm钴金属）和0.0053g蓝色调色剂。这是对比实施例2的颜色补偿的‘标准聚合物’（参见表 1）。表1显示该 b^* 值现在是-5.1。该聚合物具有蓝色色调，与更加中性的色调（ $b^*\sim 0$ ）相比这通常是更需要的。虽然添加乙酸钴和蓝色调色剂来补偿该黄色色调，而该 L^* 值急剧地从64.7减少到57.2，也就是说，该聚合物发生了可见的变暗。尤其是乙酸钴剧烈地降低 L^* 值。随着变暗，肉眼可以看出 L^* 甚至降低了2个单位。与对比实施例1相比，缩聚时间和总时间没有受到很大影响。因此，用于改进铈基PET外观的标准添加剂能够实现令人满意的对黄色的颜色补偿，但是其代价是使该聚合物进一步变暗。

对比实施例3

现在，考虑用于制造PET的铈-铈催化剂组合物。首先，对比实施

例3中说明了在US 5,008,230和5,166,311的范围之内的铈-铈催化剂组合物。采用实施例1的配方制造PET,其中将200ppm铈和64ppm铈(来自乙酸铈)添加到该反应混合物中。反应时间大大地降低(从306分钟到220分钟,表1,对比实施例3/对比实施例1)。缩聚时间从133分钟降到71分钟(表1,对比实施例3/对比实施例1)。采用对比实施例3中的复合催化剂制造的无定形、透明的碎片具有极高的为71.7的L'值。这能与仅采用200ppm铈制造的基础聚合物(对比实施例1,表1)进行比较,就该基础聚合物而言L'值为64.7。对比实施例3中的b'值为5.81(黄色色调),该值仍然在容易通过蓝色调色剂来校正的范围内。b'值>10难以进行补偿,因为必须添加过多的蓝色调色剂以致该L'值降低。

实施例4

表1的实施例4-9说明了本发明复合催化剂组合物的结果。在实施例4中,PET采用140ppm Sb+128ppm铈并没有采用两种颜色校正成分(乙酸铈和蓝色调色剂)来制造。这应该与对比实施例1进行比较。缩聚时间从133分钟降到60分钟,并且总反应时间从313分钟大大地降到220分钟(对比实施例1/实施例4)。该碎片与对比实施例1相比具有耀眼的外观。该L'证实了这一点。在实施例4中,L'为71.9,b'为5.63,然而在对比实施例1中,L'为64.7,b'为3.13。实施例4中的I.V.为0.632dL/g,这是可接受的。实施例4的样品还应与对比实施例3(200ppm Sb+64ppm Zn)进行比较,后者是采用在US 5,008,230和5,166,311的范围之内的铈-铈催化剂组合物制造的聚合物。就缩聚时间而言,比较实施例4和对比实施例3,与后者的71分钟相比,前者达到60分钟的缩聚时间,但是两者的总反应时间220分钟。实施例4的I.V.为0.632,而对比实施例3的该值为0.640dL/g。在实施例4中,L'为71.9,b'为5.63,然而在对比实施例3中,L'为71.7,b'为5.81。因此,获得了与采用US 5,008,230和5,166,311类似的结果但是采用的是更便宜的催化剂组合物(140ppm Sb+128ppm铈)。

实施例5

表1的实施例5说明了采用本发明催化剂组合物制造的PET,该催化

剂组合物由140ppm Sb+107ppm锌金属组成。这应该与对比实施例1进行比较。缩聚时间从133分钟大大地降到68分钟，并且总反应时间从313分钟降到233分钟（实施例5/对比实施例1）。该碎片与对比实施例1相比具有耀眼的外观。就实施例5的聚合物而言， L^* 为71.5， b^* 为4.06，然而在对比实施例1中， L^* 为64.7， b^* 为3.13。在实施例5中获得了令人满意的为0.643dL/g的I.V.。该样品还应与对比实施例3（200ppm Sb+64ppm Zn）进行比较，后者是采用在US 5,008,230和5,166,311的范围之内的锌-锑催化剂组合物制造的聚合物。可以看出，在缩聚时间和总反应时间的减少方面实施例5与对比实施例3相当，并且该聚合物的颜色和I.V.也相似。在实施例5中获得了的更经济，更低锑的组合物。

实施例6

表1的实施例6说明了采用根据本发明的催化剂组合物（即140ppm Sb和80ppm锌金属，且没有颜色补偿）制造的另一种PET。该组合物具有足够的活性以在有利的时间内达到13.5Nm的扭矩。实施例6应该与对比实施例1的聚合物进行比较。采用这种催化剂组合物，缩聚时间从133分钟降到75分钟并且达到13.5Nm的扭矩的总反应时间从313分钟降到235分钟。在实施例6中达到0.634dL/g的I.V.，这是可接受的。该碎片与对比实施例1相比具有耀眼的外观。该 L^* 证实了这一点。就该聚合物而言， L^* 为71.9， b^* 为4.67，然而在对比实施例1中， L^* 为64.7， b^* 为3.13。该样品还应与对比实施例3（200ppm Sb+64ppm Zn）进行比较，后者是在US 5,008,230和5,166,311的范围之内的组合物。可以看出，该实施例的140ppm Sb+80ppm Zn的结合物获得与采用200ppm Sb+64ppm Zn的体系相似的结果，但是降低了催化剂成本。

实施例7

实施例7试图采用140ppm Sb+40ppm锌并且没有采用两种颜色校正成分（乙酸钴和蓝色调色剂）来制造PET。这应该与对比实施例1进行比较。该组合物发现不具有足够的催化活性，并且甚至在275分钟的总时间后，该扭矩仅达到9.95Nm；必须停止该反应因为很明显13.5Nm的扭矩将不会达到。对于要达到13.5Nm的扭矩（对应于~0.64dL/g的

I. V.) 来说, 采用140ppm Sb, 至少60ppm Zn是必要的。

实施例8

表1的实施例8说明采用更低水平的Sb有可能奏效。该锑从140降到了100ppm。采用100ppm Sb+128ppm锌并且没有采用两种颜色校正成分(乙酸钴和蓝色调色剂)来制造PET。这应该与对比实施例1进行比较。缩聚时间从133分钟降到63分钟, 并且总反应时间从313分钟大大地降到228分钟(对比实施例1/实施例8)。实施例8中的聚合物的I. V. 为0.630dL/g, 并且这是可接受的。该碎片与对比实施例1相比具有耀眼的外观。该 L^* 证实了这一点。在实施例10中, L^* 为71.5, b^* 为5.37, 然而在实施例1中, L^* 为64.7, b^* 为3.13。实施例8还应与对比实施例3(200ppm Sb+64ppm Zn)进行比较, 后者是在US 5,008,230和5,166,311的范围之内的组合物。实施例8的催化剂组合物(100ppm Sb+128ppm Zn)比对比实施例3的组合物(200ppm Sb+64ppm Zn)更经济, 但是可以看出在时间减少、I. V. 和颜色方面它产生相似的结果。

实施例9

对所获得的PET来说, 重要的是, 不但该 L^* 值应该较高, 而且该 b^* 值不应该超过+10, 优选应该在+5以下。该 b^* 值指示黄色, 并且通过上蓝剂而同时又不大大减少该 L^* 值来对 $>+10$ 的值进行色平衡是困难的。实施例9说明具有100ppm Sb+128ppm锌的本发明组合物, 其中进行颜色补偿来检查外观性能。添加两种颜色校正成分(乙酸钴和蓝色调色剂)。实施例9的聚合物应该首先与对比实施例2进行比较。该缩聚时间从128分钟降到63分钟, 并且总反应时间从306分钟大大地降到218分钟(对比实施例2/实施例9)。实施例9的碎片与对比实施例2相比具有耀眼的外观。在实施例9中, L^* 为64.7, b^* 为-7.9。该聚合物略微补偿过度, 因为它具有强蓝色色调($b^*=-7.9$; 而就实施例8中未补偿的等同物来说, $b^*=+5.37$)。由于存在钴, 该 L^* 从未补偿的聚合物(实施例8)中的71.5降到了已补偿的等同物实施例9中的64.7。然而, 这仍然比对比实施例2的已补偿的‘标准’锑聚合物亮, 在对比实施例2中 L^* 降至57.2。

对比实施例10

表1的对比实施例10说明如果仅使用锑来将缩聚时间降到~65分钟的水平和将总反应时间降到~220分钟的水平(如在实施例4-9中一样),那么使用2.8995g三乙酸锑(449ppm Sb)是可能的。缩聚时间是66分钟总反应时间是226分钟。对比实施例10中的总反应时间此时与这些催化剂实施例,例如100ppm锑+128ppm锌(参见表1,实施例8-9)或140ppm锑+(80-128)ppm锌(参见表1,实施例4-6)相当。然而,作为增加生产率的方法将锑增加到高于300ppm由于两个原因是不推荐的。首先,锑是较昂贵的组分,并且449ppm将超过表1中的实施例4-6和8-9的复合催化剂结合物的成本。其次,在这一锑添加水平下,虽然该 b^* 值改变不多,但是 L^* 值从64.7减少到63.7(用表1中的对比实施例10与对比实施例1比较);反应时间越短变黄越少但是锑的浓度越高必然导致变得更暗。当用蓝色调色剂和乙酸钴校正采用449ppm Sb的聚合物的黄色时,发现该 L^* 值急剧降至54(这种黑是不能接受的);相反,从实施例9可以看出,甚至在颜色补偿之后,采用本发明催化剂组合物制造的PET能获得64.7的 L^* 。因此,将锑的水平增加~250-300ppm以上不是实际上用作降低反应时间的手段,因为这不可避免地引起在该聚合物中增加金属锑的水平,并因此使颜色变暗,并且对黄色的颜色补偿具有进一步变暗的影响。然而,锑和锌以在此示出的浓度结合既获得了会极大地增加生产率的经济催化剂又由于较低的锑含量赋予了该聚合物更明亮的外观。

就PET瓶子级树脂而言,需要I.V.为0.75-0.85dL/g并具有低残留乙醛的聚合物。如所述,这通过分开的方法(熔融缩聚接着固态缩聚(SSP))来实现。重要的是采用该复合催化剂的SSP速度至少与采用200-300ppm锑制造的PET相当。为了测试这一点,选择表1的半成品、无定形的聚合物用于SSP(6小时/210℃)。该SSP I.V.的提高取决于催化剂、SSP时间和温度。在SSP之后的结果(I.V和色值)在表2中示出。金属浓度以相对于聚合物的ppm给出并还以摩尔/摩尔(PTA+IPA)给出。实施例和对比实施例使用表1的编号。

在表2的对比实施例1中、采用200ppm锑的基础聚合物经受SSP处

理。最终的I.V.为0.808dL/g。L'值为87，b'值为2.59。注意到，与非晶态聚合物相比，L'值在SSP之后由于球状结晶而增加。该无定形聚合物是透明的、但是在SSP之后该聚合物是结晶的且是白色的（不透明）。

在表2的对比实施例2中、采用200ppm铈和颜色补偿添加剂的标准聚合物经受SSP处理。最终的I.V.为0.771dL/g。在颜色补偿之后，与对比实施例1的基础聚合物相比亮度大大地降低（L'为81.9），但是该聚合物具有蓝色色调（b'=-3.2）。发现，具有铈的组合物在相同SSP时间之后产生更低的I.V.（0.771dL/g/0.808dL/g，对比实施例2/对比实施例1）。

在表2的实施例4-6和8-9中，在SSP之后考虑采用本发明催化剂组合物制造的PET。实施例4是采用140ppm铈金属和128ppm锌金属，没有采用颜色补偿添加剂制造的PET。在SSP之后，最终的I.V.为0.813dL/g。这应该与表2中的对比实施例1（0.808dL/g）进行比较。尽管该起始I.V.更低（0.632dL/g / 0.666dL/g），但是最终的I.V.与对比实施例1相似。因此，在此公开的采用较低铈的催化剂组合物表现得和200ppm铈在固态缩聚（对比实施例1）中一样令人满意。可以看出，在SSP之后，与该基础聚合物的87相比（对比实施例1，表2），表2的实施例4中的L'值为90.2（该聚合物更明亮）。同时，该b'值虽然高于仅用铈的基础聚合物（对比实施例1）但仍低于10。这可以采用蓝色调色剂来校正。

在表2的实施例5中，考虑采用140ppm铈金属和107ppm锌金属，没有采用颜色补偿的PET。在SSP之后，最终的I.V.为0.815dL/g。这应该与表2的对比实施例1（0.808dL/g）进行比较。因此，本发明催化剂组合物与对比实施例1中的标准200ppm铈相比将I.V.提高到稍高的水平。可以看出，在SSP之后，该L'值为90.3（该聚合物是明亮的），而基础聚合物（对比实施例1）的该值为87。同时，该b'值虽然高于仅用铈的基础聚合物（该聚合物为黄色，对比实施例1）但仍低于10。

在表2的实施例6中，考虑采用140ppm铈金属和80ppm锌金属，没有采用颜色补偿的PET。在SSP之后，最终的I.V.为0.804dL/g。这应该与表2的对比实施例1（0.808dL/g）进行比较。本发明催化剂组合物至少

将I. V. 提高到与对如实施例1中的标准200ppm铈相似的水平。同样在SSP之后, 该L'值为90.6 (该聚合物是明亮的), 而基础聚合物 (对比实施例1) 的该值为87。同时, 该b'值虽然高于仅用铈的基础聚合物 (该聚合物为黄色, 对比实施例1) 但仍低于10并因此能加以补偿。

在表2的实施例8和9中, 考虑在该复合催化剂中采用更低水平的铈的PET。在实施例8中, 具有100ppm铈金属+128ppm锌金属, 不具有颜色补偿。在SSP之后, 最终的I. V. 为0.801dL/g。这应该与表2的对比实施例1 (0.808dL/g) 进行比较。虽然该起始I. V. 更低 (0.630dL/g / 0.666dL/g), 但是在SSP之后, 相对于该基础聚合物的差距缩小了。实施例8的催化剂组合物将I. V. 提高到与对比实施例1中的标准200ppm铈相似的水平。在SSP之后, 该L'值为89.9 (该聚合物是明亮的), 而基础聚合物 (对比实施例1) 的该值为87。同时, 该b'值虽然高于仅用铈的基础聚合物 (该聚合物为黄色, 对比实施例1) 但低于10。

在表2的实施例9中, 使用100ppm铈金属+128ppm锌金属, 但是还采用蓝色调色剂和用于黄色颜色补偿的乙酸钴。在SSP之后, 最终的I. V. 为0.787dL/g。这应该与对比实施例2的标准、已颜色校正的聚合物 (表2, I. V. = 0.771dL/g) 进行比较。在这两种情况下, 钴的存在降低了最终的I. V.。虽然该起始I. V. 在实施例9中比在对比实施例2中要低 (0.626dL/g / 0.644dL/g), 但是在SSP期间, 相对于该标准聚合物的差距缩小了。实施例9的催化剂组合物将I. V. 提高到略微高于对比实施例2中的标准200ppm铈的水平 (0.787dL/g / 0.771dL/g)。在颜色补偿之后, 与未校正的等同物 (实施例8) 中的89.9相比, 该L'值减少到84.2, 但是该黄颜色被除去 (实施例9中的b'值为-3.12/实施例8中的b'值为+9.17, 表2)。还与已颜色补偿的, 标准聚合物 (表2, 对比实施例2, 仅有200ppm铈) 相比, 实施例9中的L'值更高。

在上述说明书中和在权利要求中公开的特征 (单独地和它们的任意结合) 可能是以它们的多种形式实现本发明的材料。

表 1 ‘总时间’ 是达到既定13.5Nm (对应于~0.64dL/g的I.V.) 的搅拌器扭矩的总反应时间 (反应器加热+酯化+缩聚)。

实施 例	Sb (ppm)	Zn (ppm)	Co (ppm)	蓝色调色 剂 (g)	I.V. (dL/g)	L*	a*	b*	真 空 (mbar)	缩聚时 间 (分 钟)。	总时间 (分 钟)。	评价
1	200	0	0	0	0.666	64.7	-1.3	3.13	0.57	133	313	基础聚合物
2	200	0	15.7	0.0053	0.644	57.2	-3.5	-5.1	1.14	128	306	已颜色校正的 标准品
3	0	217	0	0	0.633	71.9	-1.67	5.04	1.39	70	215	没有灰色
4	200	64	0	0	0.640	71.7	-1.99	5.81	2.21	71	220	灰色降低
5	140	128	0	0	0.632	71.9	-1.41	5.63	1.24	60	220	
6	140	107.4	0	0	0.643	71.5	-1.16	4.06	1.21	68	233	
7	140	80	0	0	0.634	71.9	-1.32	4.67	1.13	75	235	
8	140	40	0	0								没有达到13.5Nm 的扭矩
9	100	128	0	0	0.630	71.5	-1.32	5.37	1.35	63	228	
10	100	128	15.7	0.0053	0.626	64.7	-4.7	-7.9	1.09	63	218	
11	449	0	0	0	0.645	63.7	-1.67	3.05	1.07	66	226	暗灰色

表2: 在SSP (6 h, 210℃) 之后的性能。实施例编号与表1中相同。
颜色补偿是指添加钴和蓝色调色剂 (参见表 1)

实施例	Zn(ppm)	Zn 摩尔 / 摩尔 PTA (x10 ⁴)	Sb(ppm)	Sb 摩尔 / 摩尔 PTA (x10 ⁴)	起 始 I.V. (dL/g)	SSP I.V. (dL/g)	L*	a*	b*	评价
1	0	0	200	3.18924	0.666	0.808	87	-1.24	2.59	
2	0	0	200	3.18924	0.644	0.771	81.9	-2.92	-3.2	采用颜色补偿
3	217	6.3724	0	0	0.633	0.732	89.7	-0.62	8.68	
5	128	3.76243	140	2.23247	0.632	0.813	90.2	-0.99	8.3	
6	107.4	3.15435	140	2.23247	0.643	0.815	90.3	-1.07	6.89	
7	80	2.34963	140	2.23247	0.634	0.804	90.6	-1.05	7.56	
9	128	3.76243	100	1.59462	0.630	0.801	89.9	-0.89	9.17	
10	128	3.76243	100	1.59462	0.626	0.787	84.2	-4.3	-3.2	采用颜色补偿