



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107001600 B

(45)授权公告日 2019.11.19

(21)申请号 201580051279.9

M·内尔森

(22)申请日 2015.08.13

H·A·阿里戴德奥格卢

(65)同一申请的已公布的文献号

(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 11038

申请公布号 CN 107001600 A

代理人 王翊钧

(43)申请公布日 2017.08.01

(51)Int.Cl.

C08G 63/183(2006.01)

(30)优先权数据

C08G 63/78(2006.01)

62/037,859 2014.08.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

(56)对比文件

2017.03.23

US 2002/0028904 A1, 2002.03.07, 说明书

(86)PCT国际申请的申请数据

第20-24段、33-34段及表1.

PCT/US2015/045010 2015.08.13

CN 1472234 A, 2004.02.04, 说明书第3-5

(87)PCT国际申请的公布数据

页、第7页实施例1及表1.

W02016/025687 EN 2016.02.18

CN 101253217 A, 2008.08.27, 全文.

(73)专利权人 SABIC环球技术有限责任公司

US 4346213, 1982.08.24, 全文.

地址 荷兰贝亨奥普佐姆

审查员 刘艳

(72)发明人 P·库玛 O·卡鲁恩尼尔伦

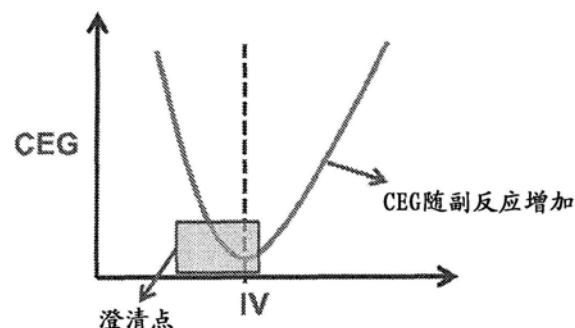
权利要求书1页 说明书26页 附图3页

(54)发明名称

用于制备聚对苯二甲酸丁二醇酯低聚物的方法

(57)摘要

公开了用于制备具有期望的特性粘度和端羧基浓度的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的低聚物的方法。将PBT低聚物用于制备聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂的连续方法。



1. 用于制备聚对苯二甲酸丁二醇酯PBT的低聚物的方法,其包括:  
将1,4-丁二醇BDO、对苯二甲酸和催化剂组合以形成混合物;  
将所述混合物加热至160℃-180℃的温度;  
将所述混合物的温度从160℃-180℃升高至220℃-265℃;  
将所述温度保持在220℃-260℃,直到基于视觉检查达到澄清点;和  
在220℃-265℃下将压力调节至50-760mm Hg达足以实现所需的特性粘度IV和所得PBT低聚物中的端羧基含量CEG的时间;  
其中使用3:1的BDO与对苯二甲酸的摩尔比以实现0.11-0.20d1/g的IV和在70和250mmol/kg之间的CEG。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述对苯二甲酸为纯化的对苯二甲酸PTA。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述催化剂为钛酸四异丙酯TPT。

## 用于制备聚对苯二甲酸丁二醇酯低聚物的方法

### 技术领域

[0001] 公开了用于制备具有期望的特性粘度和端羧基浓度的聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的低聚物的方法。将PBT低聚物用于制备聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂的连续方法。

### 背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)树脂是用于各种耐用品中的半结晶热塑性塑料。PBT树脂现在广泛用于电子和汽车工业中的组件。由于这些市场领域持续扩张和发展,对PBT的需求持续增长。因此,据报导2009年全世界的PBT消费总计为750千吨。预计PBT的需求每年增长至少5%,这导致到2020年预计需求1300千吨。

[0003] PBT生产商持续面对如下挑战:满足日益增长的PBT需求,同时要应对更高的生产成本。一种以工业规模提高工艺产量和降低成本的方式涉及使用PBT低聚物来制备PBT树脂。PBT低聚物可由PTA和BDO制备。为了能用于制备用于特定最终目的的PBT树脂,必须严格控制PBT低聚物的CEG和IV值。因此,持续需要用于制备具有所需IV和CEG值的PBT低聚物的方法。

### 发明内容

[0004] 这些和其他需求由本发明解决,本发明涉及用于制备聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的低聚物的方法,其包括:

[0005] 将1,4-丁二醇(BDO)、对苯二甲酸和催化剂组合以形成混合物;

[0006] 将混合物加热至大约160°C-180°C的温度;

[0007] 将混合物的温度从大约160°C-180°C升高至大约220°C-265°C;

[0008] 将温度保持在大约220°C-260°C,直到基于视觉检查达到澄清点;

[0009] 任选在大约220°C-265°C下将压力调节至大约50-760mm Hg达足以实现所得PBT低聚物中期望的IV和CEG值的时间。

[0010] 先前的研究显示,在非均匀介质中通过酯交换反应由对苯二甲酸制备PBT低聚物导致IV累积,同时降低CEG消耗速率。PBT低聚物制备的这种方法要求呈间歇设置模式的复杂回流系统,允许用回流速率调节CEG消耗速率。如本文所公开,本发明人惊讶地发现,可以在没有复杂回流系统的情况下在单一间歇方法中制备具有期望的IV和CEG分布的PBT低聚物。

### 附图说明

[0011] 图1描绘了基于PTA的PBT聚合物方法的动力学。

[0012] 图2描绘了以3:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物的IV和CEG值。

[0013] 图3显示了以3.5:1的BDO:PTA摩尔比制备的基于PTA的PBT低聚物的IV和CEG趋势。

[0014] 图4显示了以3.5:1的BDO:PTA摩尔比制备的基于PTA的PBT低聚物的IV和CEG趋势。

- [0015] 图5描绘了在澄清点之后PBT低聚物的IV相对于停留时间的曲线。
- [0016] 图6描绘了在澄清点之后PBT低聚物的CEG相对于停留时间的曲线。
- [0017] 图7显示了由PBT低聚物制备PBT的连续方法的流程图。

## 具体实施方式

[0018] 如果本申请中的术语与参考文献中的术语矛盾或抵触，则本申请中的术语优先于参考文献中的抵触术语。本文公开的所有范围均涵盖端点，且端点可独立地彼此组合。上下文中用来描述本发明（尤其是在权利要求的上下文中）的术语“一个”、“一种”和“所述”以及类似措辞应理解为涵盖单数和复数形式，除非本文另外指明或者上下文明显矛盾。应进一步指出的是，本文的术语“第一”、“第二”等并非指代任何顺序、量或重要性，而是用于将一个要素与另一个要素区分。与量相关所用的修饰语“约”涵盖所述的值，且具有由上下文规定的含义（即，其包括与具体量的测量有关的误差程度）。本文所用的所有重量百分比均基于组合物的总重量。

### [0019] 方法

[0020] 在本文所公开的方法中，PBT低聚物通过使对苯二甲酸与1,4-丁二醇(BDO)在催化剂存在下反应而制备。可使用各种等级的对苯二甲酸，然而优选纯化的对苯二甲酸(PTA)。纯化的PTA可由许多商家商购获得，且通常包含10%或更少的（使用常规技术测定）杂质。

[0021] 通常将BDO和PTA以6:1-2:1的摩尔比在催化剂存在下组合。例如，为了获得约0.13-0.17dL/g的IV和90-180mmol/kg的CEG，使用3:1的BDO:PTA比。或者，为了获得0.25-0.35dL/g的IV和小于10mmol/kg的CEG，使用4:1的BDO:PTA比。BDO:PTA摩尔比根据所得PBT低聚物的所需IV和CEG变化。

[0022] 已识别许多催化剂且可用于所述方法中，然而特别优选的催化剂为钛酸四异丙酯(TPT)。

[0023] 为了制备PBT低聚物，将组分BDO、PTA和TPT组合并加热至约160-180°C的温度。当反应混合物的温度为约160-180°C时，将温度逐步升至约220-265°C。酯互换在230-260°C下进行，且当基于视觉检查达到澄清点时结束。如本文所用的那样，当反应介质变为均一熔体时，产生“澄清点”。在达到澄清点之后，任选调节压力以降至约50-760mmHg，且将温度在约220-265°C下保持足以在所得PBT低聚物中达到所需的IV和CEG值的时间。在反应结束时，将温度增加至大气压并分析聚合物。可将所得PBT低聚物冷却或造粒，且用于制备PBT树脂。

[0024] 因此，在一个方面，用于制备聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的低聚物的方法，其包括：

- [0025] 将1,4-丁二醇(BDO)、对苯二甲酸和催化剂组合以形成混合物；
  - [0026] 将混合物加热至大约160°C-180°C的温度；
  - [0027] 将混合物的温度从大约160°C-180°C升高至大约220°C-265°C；
  - [0028] 将温度保持在大约220°C-260°C，直到基于视觉检查达到澄清点；
  - [0029] 任选在大约230°C-260°C将压力调节至大约50-760mm Hg达足以实现所得PBT低聚物中期望的IV和CEG值的时间。
- [0030] 一旦获得所得PBT低聚物中期望的IV和CEG值，可以将压力返回至大气压和可以将低聚物可以冷却和造粒或粉化。

[0031] 在一个实施方案中,在TPT的存在下以6:1-2:1的摩尔比例组合BDO和PA。在另一个实施方案中,在TPT的存在下以5.75:1-2.25:1的摩尔比例组合BDO和PA。在另一个实施方案中,在TPT的存在下以5.5:1-2.5:1的摩尔比例组合BDO和PA。在另一个实施方案中,在TPT的存在下以5.25:1-2.75:1的摩尔比例组合BDO和PA。在另一个实施方案中,在TPT的存在下以4.5:1-2.85:1的摩尔比例组合BDO和PA。在另一个实施方案中,在TPT的存在下以4.25:1-2.95:1的摩尔比例组合BDO和PA。

[0032] 在另一个实施方案中,例如,使用3:1的BDO与PTA比例以实现大约0.11-0.20d1/g和更特别地0.13-0.17d1/g的IV和在70和250mmol/kg之间和更特别地在90和180mmol/kg之间的CEG。替代地,使用4:1的BDO与PTA比例以实现0.25-0.43d1/g的IV和低于20mmol/kg的CEG。

[0033] 使用PBT低聚物以制备PBT树脂

[0034] PBT树脂可以以实验室规模由PBT低聚物制备。将PBT低聚物引入三颈圆底烧瓶中,将所述烧瓶置于温度调节至约230-260°C的油浴中,从而使PBT低聚物熔融。PBT低聚物通常在该温度下在10分钟内熔融,同时在260rpm和氮气下搅拌。在该步骤,可任选添加额外的BDO和/或TPT。在实现完全熔融之后,在相同温度下在调节真空至小于1mmHg下实施聚合步骤约30分钟。停止反应,将压力提高至大气压,获得用于IV和CEG分析的聚合物样品。

[0035] 在工业规模上,可通过图7所示的连续方法由PBT低聚物制备PBT树脂。以工业规模制备PBT树脂的连续方法通常需要低聚物进料器,其中PBT低聚物通常以粒状或粉状低聚物的形式装载。通常,该低聚物以粒状或粉状低聚物的25kg袋的形式装载。或者,可将低聚物以通过使用水滑板造粒机(water slide pelletizer)、线料造粒机或水下造粒机制得时的原样供入连续处理器中。

[0036] 正如本文所公开的那样,PBT低聚物缩聚以制备具有特定IV和CEG的PBT是使用工业规模处理器连续进行的,所述处理器包括:用于熔融低聚物的反应器、用于后缩合处理的反应器和用于提高分子量的精制反应器。工业处理器的组件是本领域技术人员容易地知晓的。例如,用于熔融PBT低聚物的反应器可选自熔融釜反应器、具有或不具有内部螺杆传输的熔融釜挤出机,以及熔体传输管。用于后缩合处理的反应器理想地为可在稳态下运行的反应器,且其中反应器中各处以及排出点处的温度和浓度是相同的。所述反应器通常为连续搅拌釜反应器(CSTR)。精制反应器为盘环型反应器(DRR)或盘笼式反应器等,其设计实例包括Megan实例和Koushi实例,以及来自诸如Hitachi、Sumitomo的生产商的那些。在所述方法中,可使用一个精制反应器,或者串联使用精制反应器的组合。

[0037] 因此,在一个实施方案中,所述处理器包括熔融反应器,连续搅拌釜反应器(CSTR),和盘环型反应器(DRR)。

[0038] 将PBT低聚物供入熔融釜反应器中,在其中加热直至熔融,从而获得可流动的熔体。然后将熔融的PBT低聚物经由传输管传输至连续搅拌釜反应器(CSTR)中,所述连续搅拌釜反应器额外装备有TPT和BDO供料管。然后将PBT低聚物经由传输管传输至盘环型反应器(DRR)中,在其中进行精制。更特别地,在连续方法中,使用具有所需IV和CEG的固体粒状PBT低聚物。例如,所述PBT低聚物具有约0.1-0.35d1/g,以及因此约0.1-0.25d1/g,或约0.13-0.17d1/g,或约0.17-0.25d1/g,或约0.25-0.35d1/g的IV。IV通常为0.13-0.17d1/g。CEG小

于mmol/kg。例如,CEG小于10mmol/kg,或90-180mmol/kg,或100-220mmol/kg,或50-400mmol/kg。

[0039] 由此将所述低聚物装入进料器中,然后装入熔融釜中。所述PBT低聚物在熔融釜中通过在约220-250°C和1000毫巴下加热而转化成熔体。在该温度下,熔体具有约50-111kg/hr的流动速率,且加工体积在约15-62L之间波动。在熔融釜中的停留时间为约0.20小时(对高流速而言)和1.5小时(对低流速而言)。在另一实施方案中,在熔融釜中的停留时间为0.61小时(对高流速而言)和1.36小时(对低流速而言)。

[0040] 将熔体经由作为传输管的工艺流动管线传输至CSTR中。工艺流动管线装备有毛细管压降粘度计,其在线监测供入CSTR中的熔融低聚物的IV。管熔体温度理想地保持为约220-270°C。传输管中的压力最大为约10毫巴。流动速率在约50kg/hr(在低流速下)和111kg/hr(在高流速下)之间波动。

[0041] 在将熔融低聚物供入CSTR中时,将熔体温度调节至约225-270°C。压力保持为约40-5毫巴。停留时间在3-6.6小时之间变化。所述CSTR在该CSTR的顶部额外装备有流量计以测量反应进程,且连接有任选控制温度、绝对压力、CSTR的液位,和/或催化剂或BDO的添加的反馈回路,从而获得CSTR产物的所需IV和酸值。所述CSTR还优选装备有位于主产物流的滑流中的粘度计,从而提供在线粘度测量。对CSTR产物的在线粘度测量且连接有控制温度、绝对压力、CSTR的液位,和/或催化剂或BDO的添加的反馈回路可实时获得CSTR产物的目标IV和酸值。

[0042] 在一个实施方案中,CSTR中的熔体温度为约225-270°C,和压力为约40-5毫巴。如下表所提供的那样,在这些参数内,IV保持为0.30-0.35d1/g,且CEG保持为约8-30mmol/kg。

条目 #	反应器温度 (°C)	压力 (毫巴)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
	1 <b>240</b>	13	79	0.33	27
	2 <b>240</b>	23	99	0.33	23
	3 <b>226</b>	13	159	0.32	10

[0044] 正如本文所提供的那样,IV和CEG取决于温度和压力二者。上表显示了温度和压力如何影响IV、CEG和停留时间。条目1和2显示了压力对获得相同IV和类似CEG的停留时间的影响。条目1和3显示了温度对CEG的影响,较低的温度导致较长的停留时间和较低的CEG,即10mmol/kg。通过改变压力和温度,可获得目标IV和CEG。

[0045] 作为传输管的第二工艺流动管线将熔融PBT低聚物由CSTR传输至DRR中。所述工艺流动管线装备有毛细管压降粘度计,其在线监测供入DRR中的熔融低聚物的IV。管熔体温度通常为约230-270°C。传输管中的压力为约15毫巴的最大值,且流动速率在约50-111kg/hr之间变化。

[0046] 最后,在DRR反应器中连续制备PBT树脂。将PBT熔体温度保持在230-270°C下。反应器压力在0.8-5毫巴之间变化以获得不同的等级。流动速率在约50-111kg/hr之间变化。基于等级的总停留时间在约4.3-9.6小时之间变化。DRR理想地能制得具有大于0.55d1/g的IV和约5-55mmol/Kg的CEG的PBT。该DRR通常具有双轴反应器,其中第一轴具有比第二轴更多

的盘环,其中各轴在不同的rpm下运行。例如,DRR的第一轴具有6个盘环且通常在约4-10rpm下旋转,第二轴具有3或4个盘环且在约2.2-5rpm下旋转。

[0047] DRR优选装备有位于主产物流的滑流中的粘度计,从而提供在线粘度测量。对CSTR产物在线粘度测量。通过使用对DRR产物的在线粘度测量且连接有任选控制温度、绝对压力和DRR BDO液位的反馈回路,可实时获得DRR产物的目标IV和酸值。

[0048] 在一个实施方案中,本文所述的连续方法能制备具有大于约0.55d1/g的IV和约5-55mmol/kg的CEG的PBT,其中取决于PBT等级,在DRR中的停留时间为约78-180分钟,且工艺生产量为约60-111kg/hr。

[0049] 在下文示意性实施例中进一步描述本发明,其中所有份和百分比均以重量计,除非另外说明。

#### [0050] 实施例

[0051] 下文实施例阐述了本发明的范围。提供下文实施例和制备,以便本领域技术人员能更清楚地理解和实施本发明。它们不应被视为限制本发明的范围,而是仅仅作为其示例和代表例。

#### [0052] 实施例1:PBT低聚物制备中的IV和CEG优化

##### [0053] 材料

[0054] • 1-4-丁二醇(BDO),纯度:99.5重量%,购自BASF

[0055] • 钛酸四异丙酯(TPT)催化剂,获自Dorse Ketal的商品级Tyzor

[0056] • 对苯二甲酸二甲酯(DMT),购自INVISTA

[0057] • 纯化的对苯二甲酸(PTA),购自Eastman

##### [0058] 设备

[0059] 使用容积为15加仑的10CV(锥形立式)Helicone反应器。Helicone反应器装备有两个具有270°扭曲度的相对螺旋叶片。叶片由具有16g抛光饰面(press finish)的316SS(不锈钢)构成,叶片速度可在1-65rpm(转/分钟)之间变化。将搅拌器连接至在230/460VAC和60Hz下运行的恒定扭矩变频马达。碗具有双交叉锥型设计,其定额为在450°F温度下的150psig正压或0.2mmHg真空。所述容器装备有具有挡板的夹套,从而允许加热和冷却介质在100psig压力下均匀循环。混合室的内件由316SS构成,各处均具有16g抛光饰面,且根据ASME码建造。搅拌器提供了优异的表面积,从而使得聚合物熔体构建分子量。

[0060] Helicone反应器还装备有塔顶冷凝器以冷凝酯化、酯交换(发生的话)和聚合步骤中的(BDO/THF/H<sub>2</sub>O/MeOH)蒸气。使用Federov阀来在大气压过程中和在降低的反应器压力下从反应介质中取出聚合物熔体和低聚物的样品。

##### [0061] 方法

[0062] 在Helicone反应器中使用等于6:1的BDO:PTA摩尔比来制备PBT低聚物(条目1-5)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、21.7kg(约241摩尔)BDO和10.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度经30分钟的时间升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应,直至视觉检查到澄清点,获得样品。在达到澄清点之后,在240°C下经11分钟的时间将压力降至350mmHg,然后保持恒定达16分钟。在该压力下使用Federov阀获得2个样品。然后在240°C下经6分钟的时间将压力降至200mmHg,并保持恒定11分钟。在该压力下获得2个另外的样品。最后,停止反应,经1分钟将压力升至大气压,获得聚合物样

品用于分析(IV和CEG)。

[0063] 在Helicone反应器中使用等于4.79:1的BDO:PTA摩尔比来制备PBT低聚物(条目6-14)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、17.69kg(约196摩尔)BDO和9.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度经30分钟的时间升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应,直至视觉检查到澄清点,获得样品。在达到澄清点之后,在240°C下经27分钟的时间将压力降至400mmHg,然后保持恒定达20分钟。在该压力下使用Federov阀以不同间隔获得4个样品。然后在240°C下经12分钟的时间将压力降至200mmHg,并在该压力下保持恒定达24分钟。在该压力下获得3个另外的样品。最后,停止反应,将压力升至大气压,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。

[0064] 在Helicone反应器中使用等于4:1的BDO:PTA摩尔比来制备PBT低聚物(条目15-22)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、14.8kg(约164摩尔)BDO和9.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度经30分钟的时间升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应,直至视觉检查到澄清点,获得样品。在达到澄清点之后,在240°C下经26分钟的时间将压力降至200mmHg,然后保持恒定达56分钟。在该压力下使用Federov阀以不同间隔获得6个样品。最后,停止反应,将压力升至大气压,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。

[0065] 在Helicone反应器中使用等于3:1的BDO:PTA摩尔比来制备PBT低聚物(条目23-28)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、11.3kg(约125摩尔)BDO和9.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度经30分钟的时间升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应。在EI步骤中,测量来自反应器的冷凝塔顶物,且每隔30分钟添加等量的新鲜BDO以补偿塔顶冷凝物。添加总计为7.0kg的新鲜BDO,直至达到澄清,获得样品。在达到澄清点之后,经50分钟的时间将温度降至230°C,且将压力降至200mmHg。然后在该压力下将条件保持恒定达36分钟。在该压力下使用Federov阀以不同间隔获得4个样品。最后,停止反应,将压力升至大气压,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。

[0066] 在Helicone反应器中使用等于3:1的BDO:PTA摩尔比来制备PBT低聚物(条目29-35)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、11.3kg(约125摩尔)BDO和6.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度经30分钟的时间升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应。在EI步骤中,测量来自反应器的冷凝塔顶物,且每隔30分钟添加等量的新鲜BDO以补偿塔顶冷凝物。添加总计为9.0kg的新鲜BDO,直至达到澄清,然后获得样品。在达到澄清点之后,在大气压下将温度升至260°C并保持恒定达170分钟。在该温度下使用Federov阀以不同间隔获得5个样品。最后,停止反应,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。

[0067] 在Helicone反应器中使用等于3:1的BDO:PTA摩尔比来制备PBT低聚物(条目36-38)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、11.3kg(约125摩尔)BDO和6.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度经30分钟的时间升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应。在EI步骤中,测量来自反应器的冷凝塔顶物,且每隔30分钟添加等量的新鲜BDO以补偿塔顶冷凝物。添加总计为6.5kg的新鲜BDO,直至达到澄清,获得样品。在达到澄清点之后,将温度升至260°C并保持恒定。在该温度下在90分钟时使用Federov阀获得1个样品。最后,在120分钟时停止反应,获得聚合物样品用于分析(IV和

CEG)。

[0068] 在Helicone反应器中使用等于3:1的BDO:PTA摩尔比来制备PBT低聚物(条目39-40)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41摩尔)PTA、11.3kg(约125摩尔)BDO和6.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度以2°C/分钟的升温速率升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应。在EI步骤中,使来自反应器的冷凝塔顶物回流至反应器中。在该步骤期间不添加新鲜BDO。在达到澄清点之后,获得样品。然后将温度升至260°C并保持恒定。最后,在90分钟时停止反应,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。

[0069] 在Helicone反应器中使用等于3:1的BDO:PTA摩尔比来制备PBT低聚物(条目41-43),且重复前一实验。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、11.3kg(约125摩尔)BDO和6.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度以2°C/分钟的升温速率升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应。在EI步骤中,使来自反应器的冷凝塔顶物回流至反应器中。在该步骤期间不添加新鲜BDO。在达到澄清点之后,获得样品。然后将温度升至260°C并保持恒定。在90分钟时使用Federov阀获得1个样品。最后,在105分钟时停止反应,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。

[0070] 在Helicone反应器中使用等于3.5:1的BDO:PTA摩尔比来制备PBT低聚物(条目44-54)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、13.62kg(约151摩尔)BDO和6.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度以2°C/分钟的升温速率升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应,直至视觉检查到澄清点。在EI步骤中,使来自反应器的冷凝塔顶物回流至反应器中。在达到澄清点(由视觉检查到)之后,将温度保持在240°C下达20分钟。在该条件下获得5个样品。然后将温度升至260°C并保持恒定达180分钟。使用Federov阀以不同间隔(约30分钟)获得5个样品。最后,停止反应,并获得用于分析IV和CEG的最终聚合物样品。

[0071] 在Helicone反应器中使用等于4:1的BDO:PTA摩尔比来制备PBT低聚物(条目55-64)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、14.96kg(约166摩尔)BDO和6.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度以2°C/分钟的升温速率升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应,直至视觉检查到澄清点。在EI步骤中,使来自反应器的冷凝塔顶物回流至反应器中。在达到澄清点(由视觉检查到)之后,将温度保持在240°C下达30分钟。在该条件下获得4个样品。然后将温度升至260°C并保持恒定达180分钟。在该温度下使用Federov阀以不同间隔获得5个样品。最后,停止反应,并获得用于分析IV和CEG的最终聚合物样品。

[0072] PBT低聚物的一般测试:

[0073] 使用自动Viscotek **Microlab®** 500系列相对粘度计Y501测定低聚物的IV。将0.5克低聚物样品完全溶解在苯酚和1,1,2,2-四氯乙烷的60:40混合物(体积%)溶液(Harrell Industries)中。对每个样品进行两次测量,报告的结果为两次测量的平均值。

[0074] 使用Metrohm-自动滴定器测量低聚物的CEG浓度,其包括Titrando 907、800Dosino、2ml和5ml计量单元以及814USB样品处理器。所有单元均使用Tiamo 2.0Full版由PC控制。将1.5-2.0克低聚物完全溶解在80°C的50ml邻甲酚溶剂中。在溶解后,将样品冷却至室温,将50ml邻甲酚和1ml水添加至烧杯中。以类似方式制备样品空白例。将电极和滴定剂dosino浸入样品溶液中,开始滴定。重复样品滴定两次,记录当量点以计算CEG值。

[0075] 讨论

[0076] 该研究的主要目的是确定在中试规模间歇反应器中制备具有0.13-0.17dL/g IV和100-180mmol/kg CEG浓度的基于PTA的PBT低聚物所需的工艺条件。

[0077] 在Helicone间歇反应器中制备期望的PBT低聚物中存在两个主要步骤。第一步是直接酯化方法,其在“澄清点”时结束且表示形成均一熔体时的点。第二步是酯交换方法,其中IV随在反应器中的停留时间而增大。在所有运行中,酯化工艺条件保持恒定。在视觉观察到澄清点之后,通过i)提高反应器温度,或ii)降低反应器压力,或iii)同时组合i和ii而引发酯交换方法。使用取样阀来在反应期间取样。对酯交换步骤的工艺变量进行优化,从而获得基于PTA的PBT低聚物的IV和CEG规格。优化的工艺变量为:BDO:PTA摩尔比、酯交换反应温度、澄清点之后的酯交换压力、塔顶回流的影响、在酯化步骤期间添加新鲜BDO的影响,以及澄清点之后的停留时间。

[0078] BDO:PTA摩尔比和酯交换步骤减压的影响

[0079] 对每次试验而言,直接酯化步骤期间的塔顶组合物包括产生BDO、THF和H<sub>2</sub>O。观察到进料中的BDO:PTA摩尔比直接影响澄清时间。随着BDO:PTA摩尔比增大,达到澄清点所需的时间显著减少。PTA:BDO之比和压力对低聚物的IV和CEG的影响汇总在表1.1-1.4中。

[0080] 表1.1表示使用6:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物。酯互换温度为240°C。在酯交换步骤期间,在240°C下将反应压力降至350和200mmHg之间。观察到PBT低聚物的IV随着减压的施加而增大。然而,观察到CEG值中的相反趋势。随着压力降低,PBT低聚物的CEG浓度在45分钟内由澄清点时的134mmol/kg降至约5mmol/kg。

[0081] 表1.2汇总了使用6:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物。酯互换温度为240°C。在酯交换步骤期间,将反应器压力在400mmHg下保持恒定达20分钟,随后再在200mmHg下24分钟。在该比值下,观察到IV和CEG的类似趋势。PBT低聚物的IV随停留时间而增大。酯交换步骤中的降低的反应压力使得CEG的消耗增大。对最终PBT低聚物获得了10mmol/kg的最终CEG值。

[0082] 表1.3表示在等于200mmHg的减压下使用4:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物。在酯交换步骤期间,将反应器温度保持恒定在240°C下,且施加200mmHg的恒定压力达56分钟。可以看出PBT低聚物的IV随停留时间而增大。然而,CEG浓度在澄清点时达到最大,且在施加减压后快速降至9mmol/kg的最小值。

[0083] 在表1.4中观察到类似的趋势,其显示了使用3:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物。在酯交换步骤期间施加200mmHg的减压导致IV增大,然而使得CEG浓度值非常快速地降低。

[0084] 表1-4清楚表明,IV累积是停留时间的强函数,且随停留时间增大而正成比例增大。此外,反应压力也以非常大的程度影响CEG消耗速率。随着工艺反应压力降低,酯交换步骤的反应速率与CEG消耗速率一起快速增大。基于此点,可得出结论:在酯交换步骤期间降低反应器压力导致CEG降至小于50mmol/kg。这超出了100和180mmol/kg的CEG规格。

[0085] 表1.1:使用6:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物

[0086]

条目 #	反应器温度 (°C)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
1	240	760	0(澄清点)	0.11	134
2	240	351	11	0.09	15
3	240	364	27	0.11	15
4	240	192	33	0.13	9
5	240	210	44	0.16	5

[0087] 酯互换步骤:温度=240°C,压力=760mmHg

[0088] 酯交换步骤1:温度=240°C,压力=350mmHg,RT=16分钟

[0089] 酯交换步骤2:温度=240°C,压力=200mmHg,RT=11分钟

[0090] 0和11分钟之间的时间对应于760mmHg和351mmHg之间的转变

[0091] 27分钟和33分钟分钟之间的时间对应于364mmHg和192mmHg之间的转变

[0092] 表1.2:使用4.79:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物

[0093]

条目 #	反应器温度 (°C)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
6	240	760	0(澄清点)	0.08	326
7	240	410	27	0.06	62
8	240	397	36	0.06	38
9	240	401	41	0.07	32
10	240	402	47	0.08	28
11	240	217	59	0.10	19
12	240	194	64	0.10	18
13	240	196	71	0.10	16
14	240	760	83	0.11	10

[0094] 酯互换步骤:温度=240°C,压力=760mmHg

[0095] 酯交换步骤1:温度=240°C,压力=400mmHg,RT=20分钟

[0096] 酯交换步骤2:温度=240°C,压力=200mmHg,RT=24分钟

[0097] 0和27分钟之间的时间对应于760mmHg和410mmHg之间的转变

[0098] 47分钟和59分钟之间的时间对应于402mmHg和217mmHg之间的转变

[0099] 表1.3:使用4:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物

[0100]

条目 #	反应器温度 (°C)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
15	240	760	0(澄清点)	0.13	270
16	240	198	26	0.11	24
17	240	205	42	0.11	13
18	240	211	58	0.13	15
19	240	201	64	0.13	15
20	240	198	70	0.13	16
21	240	203	75	0.15	14
22	240	760	82	0.15	9

- [0101] 酯互换步骤:温度=240°C,压力=760mmHg  
 [0102] 酯交换步骤:温度=240°C,压力=200mmHg,RT=56分钟  
 [0103] 0和26分钟之间的时间对应于760mmHg和198mmHg之间的转变  
 [0104] 第82分钟对应于203mmHg和760mmHg之间的转变  
 [0105] 表1.4:使用3:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物。添加额外的BDO以补偿在酯互换反应期间损失的塔顶冷凝物。

[0106]

条目 #	反应器温度 (°C)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
23	240	760	0(澄清点)	0.10	52
24	230	213	50	0.15	5
25	230	202	67	0.15	13
26	230	186	73	0.15	15
27	230	176	78	0.15	16
28	230	750	87	0.15	16

- [0107] 酯互换步骤:温度=240°C,压力=760mmHg  
 [0108] 酯交换步骤:温度=230°C,压力=200mmHg,RT=36分钟  
 [0109] 0和50分钟之间的时间对应于760mmHg至213mmHg的转变,随后温度由240°C降至230°C  
 [0110] 第87分钟对应于176mmHg和760mmHg之间的转变  
 [0111] PTA动力学对IV和CEG的影响  
 [0112] 在IV随停留时间增大的过程中,需要控制PBT低聚物的CEG消耗速率。基于PTA的PBT聚合物方法的动力学遵循图1所示的IV和CEG之间的抛物线型相互作用。首先,CEG值从最大值开始,随着IV的增大而降低,从而达到全局极小值。随后,由于副反应如链反咬(backbiting),CEG值开始随IV而增大。就PBT低聚物的CEG的控制而言,存在两种可能的选

择。第一种选择是保持在图1曲线的左手侧。这可通过在不均匀介质中进行酯交换反应而实现,从而导致目标IV累积,同时降低CEG的消耗速率。该选择需要呈间歇设置模式的复杂回流系统,从而允许用回流速率调节CEG消耗速率。该选择将在随后报告中研究。第二种选择是在不施加减压下累积IV,这导致IV累积速率降低。该选择使得在澄清点之后工艺停留时间增大以达到所期望的IV规格。

[0113] 目前,PBT方法位于动力学曲线(图1)的右手侧。通过使得停留时间增大,CEG值也由于反咬反应而因此增大,从而获得IV和CEG两者的所期望的规格。

[0114] 在酯化反应期间添加新鲜BDO和酯交换反应中的大气压的影响

[0115] 表1.5显示了在该研究中通过如图1中第二种选择所解释的方法制备的PBT低聚物(条目29–35)的结果。

[0116] 表1.5:使用3:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物。添加额外的BDO以补偿在酯互换反应期间损失的塔顶冷凝物。

[0117]

条目 #	反应器温度 (°C)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
29	240	760	0(澄清点)	0.07	52
30	260	760	34	0.10	46
31	260	760	66	0.13	62
32	260	760	96	0.15	83
33	260	760	125	0.16	106
34	260	760	155	0.18	137
35	260	760	170	0.19	151

[0118] 酯互换步骤:温度=240°C,压力=760mmHg

[0119] 酯交换步骤:温度=240°C,压力=760mmHg,RT=170分钟

[0120] 0和34分钟之间的时间对应于240°C至260°C的转变

[0121] 在该实验和接下来的实验中,在超出澄清点时未将反应器压力降低以优化条件,从而达到IV和CEG浓度规格。图2显示了条目29–35的IV和CEG变化。在图2中,添加额外的BDO以补偿在240°C下酯化反应期间的塔顶冷凝物。在酯交换步骤中将温度升至260°C。蓝色的虚线表示IV和CEG规格。

[0122] 可以看出PBT低聚物的IV随着停留时间逐渐增大,然而IV累积速率比其中在酯交换步骤中施加减压的先前实施例更慢。此外,PBT低聚物的CEG浓度更接近局部极小值,且在大气压下施加升高的温度时随停留时间开始逐渐增大。在进入酯交换步骤约2小时后获得0.16dl/g的IV和106mmol/kg的CEG。

[0123] 表1.6(条目36–38)显示了来自条目29–35的重复方法的数据。在澄清点之后90分钟(或者在酯交换步骤中)获得了0.16dl/min的IV和115mmol/kg的CEG。

[0124] 表1.6:使用3:1的BDO:PTA摩尔比重复制备PBT低聚物。添加额外的BDO以补偿在酯互换反应期间损失的塔顶冷凝物。

[0125]

条目 #	反应器温度 (°C)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
36	260	760	0(澄清点)	0.05	248
37	261	760	90	0.16	115
38	262	760	120	0.18	135

[0126] 酯互换步骤:温度=240°C, 压力=760mmHg

[0127] 酯交换步骤:温度=240°C, 压力=760mmHg, RT=120分钟

[0128] 回流对酯化反应的影响

[0129] 先前实施例(条目29-35和条目36-38)的缺点是在酯化步骤期间添加新鲜BDO以补偿塔顶物损失。对放大至更大的反应器而言,这可能是不可行的。因此,在下一实施例(条目39-40)中通过使冷凝的塔顶物回流至反应器来使用回流模式。在酯化步骤结束之后(视觉检查),将反应温度升至260°C。

[0130] 表1.7显示了在等于3:1的BDO:PTA摩尔比下实施的条目39-45的IV和CEG随时间的变化。可以看出,视觉检查到在澄清点之前和澄清点之后约90分钟,IV和CEG遵循相同的趋势,获得0.16dl/g的IV和95mmol/kg的CEG。

[0131] 表1.7:在回流下使用3:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物。不添加额外的BDO以补偿在酯互换反应期间损失的塔顶物。

[0132]

条目 #	反应器温度 (°C)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
39	240	760	0(澄清点)	0.05	330
40	260	760	90	0.16	95

[0133] 酯互换步骤:温度=240°C, 压力=760mmHg

[0134] 酯交换步骤:温度=260°C, 压力=760mmHg, RT=90分钟

[0135] 表1.8:在回流下使用3:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物。不添加额外的BDO以补偿在酯互换反应期间损失的塔顶物。

[0136]

条目 #	反应器温度 (°C)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
41	240	760	0(澄清点)	0.05	397
42	260	760	90	0.16	98
43	260	760	105	0.18	109

[0137] 酯互换步骤:温度=240°C, 压力=760mmHg

[0138] 酯交换步骤:温度=260°C,压力=760mmHg,RT=105分钟

[0139] i.) BDO:PTA摩尔比和ii.) 回流对酯化反应的影响

[0140] 从最后4个实验可以看出,可对工艺条件进行改进以制备覆盖整个IV范围的基于PTA的PBT低聚物。限制是不能达到CEG规格的较低范围。为了成功放大,希望建立制备可覆盖IV和CEG的整个规格范围(即低、中和高)的基于PTA的PBT低聚物的加工能力。为了获得较高的CEG(150–180mmol/kg),在相同的停留时间内,应甚至更加降低Helicone反应器中的IV累积速率。据认为BDO:PTA摩尔比可直接影响低聚物的IV累积速率。这通过在260°C的酯交换温度和大气压下减缓IV累积速率而研究。为此,进行新实验(条目44–54和条目55–64)以评价分别等于3.5:1和4:1的BDO:PTA摩尔比对IV和CEG的影响。在240°C下在总回流下实施酯化步骤。在酯交换步骤中,将反应器温度升至260°C。

[0141] 图3显示了使用3.5:1的BDO:PTA摩尔比制备的基于PTA的PBT低聚物的IV和CEG趋势。在该图中,在回流下使用3.5:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物的IV和CEG。红色的虚线是IV和CEG的所期望的规格。黑色的虚线对应于澄清点加20分钟,且表示反应器温度升至260°C时的点。通过使反应在酯化步骤中在240°C的反应器温度下额外进行20分钟而研究澄清点视觉检查(或观察时间)的影响。在澄清点之后引入额外时间的原理是简化从该实施例中所用的Helicone反应器至更大规模反应器的工艺转换。

[0142] 图3显示了在20分钟(在视觉检查澄清点之后)内,PBT低聚物的IV不显著变化。然而,PBT低聚物的CEG遵循相反的趋势,且快速降低,从而达到局部最小值。在20分钟后且在等于260°C的温度下,观察到CEG值进一步降低,其在约30分钟时最终达到全局极小值。然后,CEG在260°C下开始逐渐增大。IV曲线显示随停留时间逐渐增大,然而反应速率比先前实施例更慢。因此,获得0.16d1/g的IV的停留时间更长,因此允许增强反咬反应以提高PBT低聚物的CEG值。该反应(条目44–54)的结果提供在表9中,并显示在等于174分钟的停留时间下IV为0.16d1/g且CEG为143mmol/kg。这对应于IV和CEG的中等规格。

[0143] 表1.9:在回流下使用3.5:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物。不添加额外的BDO以补偿在酯互换反应期间损失的塔顶物。

[0144]

条目 #	反应器温度 (°C)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
49	240	760	0(澄清点)	0.04	384
50	240	760	6	0.04	299
51	240	760	12	0.04	233
52	240	760	17	0.04	193
53	240	760	22	0.04	177
54	260	760	53	0.06	35
55	260	760	84	0.10	56
56	260	760	113	0.12	79
57	260	760	143	0.14	117
58	260	760	174	0.16	143
59	260	760	203	0.18	177

[0145] 酯互换步骤:温度=240°C,压力=760mmHg

[0146] 澄清点之后的酯互换步骤:温度=240°C,压力=760mmHg,RT=20分钟

[0147] 酯交换步骤:温度=260°C,压力=760mmHg,RT=180分钟

[0148] 为了获得PBT低聚物中CEG规格限度的较高范围( $\sim 180\text{mmol/kg}$ ) ,将BDO:PTA摩尔比进一步提高至4:1。提高反应器中的BDO将使得停留时间增大以达到所需IV,且使反咬反应程度成比例增大以获得较高CEG。在该实验(条目55-64)中,在反应器温度升至260°C之前,使其在240°C下再进行30分钟(在澄清点之后)。图4显示了使用4:1的BDP:PTA摩尔比制备的基于PTA的PBT低聚物的IV和CEG趋势。在该图中,红色的虚线是IV和CEG的所期望的规格。黑色的虚线对应于澄清点加30分钟,且表示反应器温度升至260°C时的点。

[0149] 从图4可以清楚地看出,与先前实施例(条目44-54)相比,IV累积速率甚至更慢且CEG更高,这证实了BDO:PTA摩尔比可影响IV和CEG二者的假设。从图4还注意到,澄清点之后的额外30分钟不足以获得最小的CEG值。在酯交换步骤中,CEG值再次在开始时急剧降低,随后随停留时间逐渐增大。该反应(条目55-64)的结果提供在表1.10中,其显示在等于183分钟的停留时间下,IV为0.16dl/g且CEG为205mmol/kg。这对应于IV和CEG规格的较高范围。

[0150] 表1.10:在回流下使用4:1的BDO:PTA摩尔比制备的PBT低聚物。不添加额外的BDO以补偿在酯互换反应期间损失的塔顶物。

[0151]

条目 #	反应器温度 (°C)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
<b>60</b>	<b>240</b>	<b>760</b>	<b>0(澄清点)</b>	<b>0.05</b>	<b>322</b>
<b>61</b>	<b>240</b>	<b>760</b>	<b>11</b>	<b>0.04</b>	<b>158</b>
<b>62</b>	<b>240</b>	<b>760</b>	<b>21</b>	<b>0.04</b>	<b>151</b>
<b>63</b>	<b>240</b>	<b>760</b>	<b>31</b>	<b>0.04</b>	<b>166</b>
<b>64</b>	<b>260</b>	<b>760</b>	<b>63</b>	<b>0.06</b>	<b>34</b>
<b>65</b>	<b>260</b>	<b>760</b>	<b>92</b>	<b>0.10</b>	<b>57</b>
<b>66</b>	<b>260</b>	<b>760</b>	<b>123</b>	<b>0.12</b>	<b>102</b>
<b>67</b>	<b>260</b>	<b>760</b>	<b>152</b>	<b>0.14</b>	<b>155</b>
<b>68</b>	<b>260</b>	<b>760</b>	<b>183</b>	<b>0.16</b>	<b>205</b>
<b>69</b>	<b>260</b>	<b>760</b>	<b>211</b>	<b>0.18</b>	<b>242</b>

[0152] 酯互换步骤:温度=240°C,压力=760mmHg

[0153] 澄清点之后的酯互换步骤:温度=240°C,压力=760mmHg,RT=30分钟

[0154] 酯交换步骤:温度=260°C,压力=760mmHg,RT=180分钟

[0155] 结论:

[0156] • IV和CEG取决于BDO:PTA摩尔比、酯化和酯交换温度、酯交换压力、停留时间和酯化步骤期间的回流。

[0157] • PBT低聚物的IV是停留时间的函数,且随更长的停留时间而增大。

[0158] • 在酯交换步骤中,CEG浓度是反应压力的强函数。

[0159] • 减压的施加提高了酯交换步骤的动力学,由此提高了CEG消耗速率。在酯交换步骤期间在大气压下提高的温度提供了适于获得IV和CEG规格的条件。

[0160] • IV和CEG规格的整个范围可通过在回流模式下提高BDO:PTA摩尔比以及在提高的温度和大气压下进行酯交换反应而实现。

[0161] 实施例2:PBT低聚物制备中的IV和CEG优化

[0162] 材料和设备与实施例1相同。

[0163] 在Helicone中使用等于4:1的BDO:PTA摩尔比来制备实施例2.1中的PBT低聚物(条目1-10)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、14.8kg(约164摩尔)BDO和9.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度以2°C/分钟的升温速率升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应,直至视觉检查到澄清点。在EI步骤中,将来自反应器的冷凝回流物回流至反应器中。在达到澄清点(如视觉观察到)之后,在240°C下将压力经30分钟的时间降至100mmHg,然后保持恒定达105分钟。在该压力下使用Federov阀以不同间隔获得10个样品。最后,停止反应,将压力升至大气压,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。

[0164] 在Helicone中使用等于4:1的BDO:PTA摩尔比来制备实施例2.2中的PBT低聚物(条目11-21)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、14.8kg(约164摩尔)BDO和9.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度以2°C/分钟的升温速率

升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应,直至视觉检查到澄清点。在EI步骤中,将来自反应器的冷凝回流物回流至反应器中。在达到澄清点(如视觉观察到)之后,在250°C下将压力经45分钟的时间降至50mmHg,然后保持恒定达105分钟。在该压力下使用Federov阀以不同间隔获得11个样品。最后,停止反应,将压力升至大气压,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。

[0165] 在Helicone中使用等于4:1的BDO:PTA摩尔比来制备实施例2.3中的PBT低聚物(条目22-26)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、14.8kg(约164摩尔)BDO和9.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度以2°C/分钟的升温速率升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应,直至视觉检查到澄清点。在EI步骤中,将来自反应器的冷凝回流物回流至反应器中。在达到澄清点(如视觉观察到)之后,在240°C下将压力经45分钟的时间降至1.8mmHg,然后保持恒定达18分钟。在该压力下使用Federov阀以不同间隔获得5个样品。最后,停止反应,将压力升至大气压,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。

[0166] 在Helicone中使用等于4:1的BDO:PTA摩尔比来制备实施例2.4中的PBT低聚物(条目27-32)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、14.8kg(约164摩尔)BDO和9.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度以2°C/分钟的升温速率升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应,直至视觉检查到澄清点。在EI步骤期间,将来自反应器的冷凝回流物回流至反应器中。在达到澄清点(如视觉观察到)之后,在250°C下将压力经60分钟的时间降至1.8mmHg,然后保持恒定达9分钟。在该压力下使用Federov阀以不同间隔获得6个样品。最后,停止反应,将压力升至大气压,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。

[0167] 在Helicone中使用等于4:1的BDO:PTA摩尔比来制备实施例1.5中的PBT低聚物(条目33-37)。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、14.8kg(约164摩尔)BDO和9.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度以2°C/分钟的升温速率升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应,直至视觉检查到澄清点。在EI步骤中,将来自反应器的冷凝回流物回流至反应器中。在达到澄清点(如视觉观察到)之后,在250°C下将压力经35分钟的时间降至4.8mmHg,然后保持恒定达25分钟。在该压力下使用Federov阀以不同间隔获得5个样品。最后,停止反应,将压力升至大气压,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。

[0168] PBT低聚物的一般测试:

[0169] 如实施例1中提供的那样测定PBT低聚物的IV和CEG。

[0170] 结果

[0171] 该研究的主要目的是确定在中试规模间歇反应器中制备具有0.25-0.35d1/g的IV和低于10mmol/kg的CEG浓度的基于PTA的PBT低聚物所需的工艺条件。优化的工艺变量为:酯交换反应温度、澄清点之后的酯交换压力,和澄清点之后的停留时间。

[0172] 对每次试验而言,直接酯化步骤期间的塔顶组合物包括产生BDO、THF和H<sub>2</sub>O。对各实施例而言,酯化工艺条件保持恒定。使用4:1的BDO:PTA摩尔比制备PBT低聚物。酯互换温度为240°C。

[0173] 实施例2.1

[0174] 表2.1汇总了通过酯交换步骤制备的PBT低聚物,其中经30分钟将反应器压力降至100mmHg,且在100mmHg下保持恒定达105分钟。在整个酯交换步骤期间,将熔体温度保持在240℃下。PBT低聚物的IV由于高反应器压力而随停留时间缓慢增大(图5)。酯交换步骤中的降低的反应压力提高了CEG的消耗速率,其达到7mmol/kg的最小值(图6)。然后,CEG值因反咬反应而开始增大。对最终的PBT低聚物获得21mmol/kg的最终CEG值和0.16d1/g的IV。该实施例表明反应器压力不足以同时提高IV累积速率和CEG消耗速率。所得低聚物的最终IV低于规格,而最终CEG值高于规格。

[0175] 表2.1:在100mmHg和240℃下制备的PBT低聚物

[0176]

条目 #	反应器温度 (℃)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
1	240	760	0(澄清点)	0.03	407
2	240	202	15	0.08	12
3	240	99	30	0.11	7
4	240	100	45	0.11	10
5	240	98	60	0.13	11
6	240	111	75	0.14	15
7	240	99	90	0.14	14
8	240	99	105	0.14	18
9	240	103	120	0.15	18
10	240	101	135	0.16	21

[0177] 酯互换步骤:温度=240℃,压力=760mmHg

[0178] 酯交换:温度=240℃,压力=100mmHg,RT=105分钟

[0179] 实施例2.2

[0180] 表2.2汇总了通过酯交换步骤制备的PBT低聚物,其中经45分钟将反应器压力降至50mmHg,并在50mmHg下保持恒定达105分钟。在澄清点之后,将熔体温度升至250℃,并在整个酯交换步骤期间保持恒定在该温度下。即使与前一实施例相比,IV累积速率更高,然而该速率对在更高IV下获得低CEG值而言仍是缓慢的。因此,应降低反应器压力以甚至进一步提高速率(图1)。在酯交换步骤中降至50mmHg的反应压力不会改变CEG的消耗速率,与前一实施例相比,该速率达到9mmol/kg的极小值(图2)。然而,将酯交换温度由240℃升至250℃导致CEG值因反咬反应速率提高而增大。最终PBT低聚物获得了31mmol/kg的最终CEG值和0.24d1/g的IV。该实施例表明,反应器压力不足以同时提高IV累积速率和CEG消耗速率。由于更高的反咬反应程度,酯交换温度的提高导致更高的CEG累积速率。所得低聚物的最终IV低于规格,而最终CEG值高于规格。

[0181] 表2:在50mmHg和250℃下制备的PBT低聚物

[0182]

条目 #	反应器温度 (°C)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
11	250	760	0(澄清点)	0.04	466
12	250	319	15	0.08	25
13	250	93	30	0.11	9
14	250	51	45	0.15	9
15	250	51	60	0.17	15
16	250	52	75	0.17	17
17	250	52	90	0.19	22
18	250	51	105	0.21	24
19	250	52	120	0.21	32
20	250	50	135	0.22	32
21	250	50	150	0.24	39

[0183] 酯互换步骤:温度=240°C,压力=760mmHg

[0184] 酯交换:温度=250°C,压力=50mmHg,RT=105分钟

[0185] 实施例2.3

[0186] 表2.3汇总了通过酯交换步骤制备的PBT低聚物,其中经45分钟将反应器压力降至1.8mmHg,并在1.8mmHg下保持恒定达18分钟。在整个酯交换步骤期间,将熔体温度保持恒定在240°C下。在酯交换步骤中进一步降低反应压力导致IV累积速率显著提高且CEG消耗速率显著提高。在63分钟内获得了0.25dl/g的IV和9mmol/kg的CEG值(图1,2)。极低的反应器压力导致CEG值急剧降低。然而,240°C不足以将IV提高以更接近规格。该实施例表明,低反应器压力对获得更低的CEG(<10mmol/kg)是非常关键的,且需要更高的酯交换温度以甚至进一步提高IV累积速率,从而满足规格。

[0187] 表3:在1.8mmHg和240°C下制备的PBT低聚物

[0188]

条目 #	反应器温度 (°C)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
22	240	760	0(澄清点)	0.03	487
23	240	379	15	0.06	37
24	240	68	30	0.09	16
25	240	1.8	45	0.19	5
26	240	1.8	63	0.25	9

[0189] 酯互换步骤:温度=240°C,压力=760mmHg

[0190] 酯交换:温度=240°C,压力=1.8mmHg,RT=18分钟

[0191] 实施例4.4

[0192] 表4.4汇总了通过酯交换步骤制备的PBT低聚物,其中经60分钟将反应器压力降至

1.8mmHg，并在1.8mmHg下保持恒定达9分钟。在澄清点之后，将熔体温度升至250℃，并在整个酯交换步骤期间保持恒定在该温度下。在酯交换步骤中进一步降低反应压力和提高熔体温度导致IV累积速率显著增大，且CEG消耗速率显著增大。在60分钟内获得了0.28d1/g的IV和5mmol/kg的CEG值(图1,2)。极低的反应器压力导致CEG值急剧降低，并将CEG稳定在5mmol/kg下达24分钟。该实施例表明低反应器压力和高酯交换温度提供了处于规格之内的PBT低聚物。

[0193] 表4:在1.8mmHg和250℃下制备的PBT低聚物

[0194]

条目 #	反应器温度 (℃)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
27	250	760	0(澄清点)	0.03	536
28	250	281	15	0.08	27
29	250	72	30	0.10	10
30	250	3.7	45	0.18	5
31	250	1.8	60	0.28	5
32	240	1.8	69	0.35	5

[0195] 酯互换步骤:温度=240℃,压力=760mmHg

[0196] 酯交换:温度=250℃,压力=1.8mmHg,RT=9分钟

[0197] 实施例2.5

[0198] 表5汇总了通过酯交换步骤制备的PBT低聚物，其中经45分钟将反应器压力降至4.8mmHg，并在4.8mmHg下保持恒定达18分钟。在澄清点之后，将熔体温度升至250℃，并在整个酯交换步骤期间保持恒定在该温度下。在酯交换步骤中稍微提高反应压力(由1.8mmHg提高至4.8mmHg)导致CEG的消耗速率稍微降低。在63分钟内获得了0.41d1/g的IV和10mmol/kg的CEG值(图1,2)。低反应器压力和高熔体温度导致高IV累积速率。该实施例表明稍微提高反应器压力导致处于较高规格限度的CEG值(10mmol/kg)。高酯交换温度提高了IV累积速率且在澄清点之后63分钟内超出规格。

[0199] 表5:在4.8mmHg和250℃下制备的PBT低聚物

[0200]

条目 #	反应器温度 (℃)	压力 (mmHg)	时间 (分钟)	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
33	250	760	0(澄清点)	0.04	505
34	250	281	15	0.08	27
35	250	107	30	0.11	10
36	250	4.8	45	0.30	8
37	250	4.8	63	0.41	10

[0201] 酯互换步骤:温度=240℃,压力=760mmHg

[0202] 酯交换:温度=250℃,压力=4.8mmHg,RT=18分钟

- [0203] 结论
- [0204] 总之：
- [0205] • IV和CEG取决于酯交换温度、酯交换压力和停留时间。
- [0206] • 在酯交换步骤中,CEG浓度是反应压力的强函数。施加减压提高了酯交换步骤的动力学,由此提高了CEG消耗速率。
- [0207] • 在酯交换步骤期间提高温度提供了适于获得IV和CEG规格的条件。
- [0208] • IV和CEG规格的整个范围可通过提高酯交换反应温度和将反应器压力降至最低值而获得。
- [0209] 实施例3.由PBT低聚物间歇制备PBT树脂
- [0210] 材料和设备与实施例1相同。
- [0211] 在装备有冷凝器和真空出口的1L 3颈圆底烧瓶中以实验室规模制备PBT聚合物。将反应器浸入温度由Camile系统控制的油浴中。
- [0212] 在Helicone中使用等于3:1的BDO:PTA摩尔比制备PBT低聚物,且重复先前试验。在170°C和氮气气氛下,在反应器中装入6.8kg(约41.0摩尔)PTA、11.3kg(约125摩尔)BDO和6.0ml TPT。将搅拌器速度设定为最大值的67%。将温度以2°C/分钟的升温速率升至240°C。在240°C下实施酯互换(EI)反应。在EI步骤中,将来自反应器的冷凝回流物回流至反应器中。在达到澄清点之后,将温度升至260°C并保持恒定。最后,在90分钟时停止反应,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。
- [0213] 在实验室规模反应器中由PBT低聚物制备实施例2.1中的PBT树脂。将100g PBT低聚物引入三颈圆底烧瓶中。将反应器置于温度调节至250°C的油浴中。在260rpm和氮气下搅拌的同时,所述PBT低聚物在该温度下在10分钟内熔融。在实现完全熔融之后,在相同温度下实施聚合步骤约30分钟,其中将真空调节至小于1mmHg。最后,停止反应,将压力升至大气压,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。
- [0214] 在实验室规模反应器中由PBT低聚物制备实施例2.2中的PBT树脂。将100g PBT低聚物引入三颈圆底烧瓶中。将反应器置于温度调节至250°C的油浴中。在260rpm和氮气下搅拌的同时,所述PBT低聚物在该温度下在10分钟内熔融。在实现完全熔融之后,在氮气下添加50ppm TPT,在相同温度下实施聚合步骤约30分钟,其中将真空调节至小于1mmHg。最后,停止反应,将压力升至大气压,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。
- [0215] 在实验室规模反应器中由PBT低聚物制备实施例2.3中的PBT树脂。将100g PBT低聚物引入三颈圆底烧瓶中。将反应器置于温度调节至250°C的油浴中。在260rpm和氮气下搅拌的同时,所述PBT低聚物在该温度下在10分钟内熔融。在实现完全熔融之后,在氮气下添加5g(5重量%)BDO,在相同温度下实施聚合步骤约30分钟,其中将真空调节至小于1mmHg。最后,停止反应,将压力升至大气压,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。
- [0216] 在实验室规模反应器中由PBT低聚物制备实施例2.4中的PBT树脂。将100g PBT低聚物引入三颈圆底烧瓶中。将反应器置于温度调节至250°C的油浴中。在260rpm和氮气下搅拌的同时,所述PBT低聚物在该温度下在10分钟内熔融。在实现完全熔融之后,在氮气下添加50ppm TPT和5g BDO,在相同温度下实施聚合步骤约30分钟,其中将真空调节至小于1mmHg。最后,停止反应,将压力升至大气压,获得聚合物样品用于分析(IV和CEG)。
- [0217] PBT低聚物的一般测试:

[0218] 如实施例1中所提供的那样测试低聚物的IV和CEG。

[0219] 讨论

[0220] 该研究的主要目的是确定由IV为0.15d1/g且CEG为98mmol/kg的基于PTA的PBT低聚物制备IV大于0.8d1/g的PBT聚合物所需的工艺条件。在实验室规模单一间歇方法中由基于PTA的PBT低聚物制备期望的PBT聚合物中存在两个主要步骤。第一步骤是熔融过程，其在250°C下实施，直至获得均一熔体。第二步骤是缩聚过程，其中IV随在反应器中的停留时间增大。在所有运行中，缩聚工艺条件保持恒定（工艺温度：250°C；工艺压力： $< 1\text{ mmHg}$ ）。优化的工艺变量为：添加额外的缩聚催化剂和额外的BDO。对各试验而言，直接酯化步骤期间的塔顶组合物包括产生BDO、THF和H<sub>2</sub>O。

[0221] PBT低聚物：

[0222] 在中试装备中制备PBT低聚物。BDO:PTA摩尔比等于3:1。酯互换(EI)反应在240°C下进行。在EI步骤期间，使来自反应器的冷凝塔顶物回流至反应器中。在达到澄清点之后，将温度升至260°C并保持恒定，在澄清点之后约90分钟，获得0.16d1/g的IV和98mmol/kg的CEG(表3.1)。将低聚物熔体滴至铝盘上并研磨成细颗粒以用于聚合过程。

[0223] 表3.1: 在低于1mmHg和250°C下制备的PBT聚合物

	聚合物	时间 (分钟)	IV (dL/g)	CEG (mmol/kg)
	<b>PBT低聚物</b>	<b>NA</b>	<b>0.16</b>	<b>98</b>
[0224]	<b>实施例3.1</b>	<b>67</b>	<b>0.82</b>	<b>9</b>
	<b>实施例3.2</b>	<b>30</b>	<b>0.87</b>	<b>7</b>
	<b>实施例3.3</b>	<b>96</b>	<b>0.89</b>	<b>8</b>
	<b>实施例3.4</b>	<b>34</b>	<b>0.92</b>	<b>6</b>

[0225] 实施例3.1

[0226] 通过将PBT低聚物在氮气气氛下在玻璃反应器中熔融而制备实施例3.1。将所述玻璃反应器浸入温度调节至250°C的油浴中。熔融过程耗时约10分钟。在获得完全均一的熔体后，将工艺压力降至低于1mmHg，同时将油温保持在250°C下。在达到足够的粘度之后，停止真空，取出聚合物熔体样品以进行IV和CEG分析。如表3.1所示，整个缩聚在67分钟内进行。获得0.82d1/g的IV和9mmol/kg的CEG。低CEG值表明缩聚有利地在链端进行且显著降低了CEG。

[0227] 实施例2.2

[0228] 通过将PBT低聚物在氮气气氛下在玻璃反应器中熔融而制备实施例3.2。将所述玻璃反应器浸入温度调节至250°C的油浴中。熔融过程耗时约10分钟。在获得完全均一的熔体后，添加额外的催化剂(50ppm)，将工艺压力降至低于1mmHg，同时将油温保持在250°C下。在该实施例中，研究了在缩聚步骤之前添加催化剂的影响。如表3.1所示，整个缩聚在30分钟内进行，与前一实施例相比，这显著更慢。获得了0.87d1/g的IV和7mmol/kg的CEG。添加额外的催化剂导致缩聚速率提高了几乎两倍。获得了低CEG值，这表明链增长通过端基进行，这降低了CEG，同时提高了分子量。

[0229] 实施例3.3

[0230] 通过将PBT低聚物在氮气气氛下在玻璃反应器中熔融而制备实施例3.3。将所述玻璃反应器浸入温度调节至250°C的油浴中。熔融过程耗时约10分钟。在获得完全均一的熔体后，在熔体中添加额外的BDO(5g)，将工艺压力降至低于1mmHg，同时将油温保持在250°C下。在该实施例中，研究了在缩聚步骤之前添加BDO的影响。如表3.1所示，整个缩聚在96分钟内进行，与实施例3.1和实施例3.2相比，这显著更高。获得了0.89d1/g的IV和8mmol/kg的CEG。添加额外的BDO导致缩聚速率降低了几乎1.5倍。就CEG而言，添加额外的BDO不影响工艺化学，CEG显示出低值，这显示了通过链端的阶梯增长机理。

[0231] 实施例3.4

[0232] 通过将PBT低聚物在氮气气氛下在玻璃反应器中熔融而制备实施例3.4。将所述玻璃反应器浸入温度调节至250°C的油浴中。熔融过程耗时约10分钟。在获得完全均一的熔体后，添加额外的催化剂(50ppm)和BDO，将工艺压力降至低于1mmHg，同时将油温保持在250°C下。在该实施例中，研究了在缩聚步骤之前添加催化剂和BDO的影响。如表3.1所示，整个缩聚在34分钟内进行，这意味着催化剂添加更有效且主导了反应速率。获得了0.92d1/g的IV和6mmol/kg的CEG。添加额外的催化剂和BDO降低了CEG值，同时分子量提高。

[0233] 结论：

[0234] • IV和CEG取决于酯交换温度、酯交换压力和停留时间。

[0235] • 添加额外的催化剂降低了酯交换的停留时间，且提高了IV累积速率和CEG消耗速率。

[0236] • 添加额外的BDO提高了停留时间，同时降低了IV累积速率。

[0237] 实施例4：由PBT低聚物制备PBT树脂的连续方法

[0238] 对制备PBT树脂的方法而言，使用连续中试装备。连续中试装备设计在图7中给出。所述设计包括低聚物进料器(X0610)、熔融釜(B1620, 75L)、连续搅拌釜反应器(“CSTR”，C2210, 820L)和盘环型反应器(“DRR”，C5610, 1200L)。将装备有熔体泵(P2210A)的传输管与熔融釜(B1620)和CSTR(C2210)连接。将另一装备有熔体泵(P4610)的传输管与CSTR(C2210)和DRR(C5610)连接。使用真空系统来降低CSTR和DRR中的压力。存在与CSTR连接的另外的丁二醇和催化剂进料管。还存在至熔融釜的另外的催化剂进料。

[0239] 连续工艺参数在表4.1中给出。

[0240] 表4.1：工艺参数

[0241]

	熔融釜	传输	CSTR	传输	DRR	产物
温度, °C	<b>220-250</b>	<b>220-270</b>	<b>230-270</b>	<b>230-270</b>	<b>230-270</b>	<b>230-270</b>
压力, 毫巴	<b>1000</b>	<b>最大15 巴(绝对)</b>	<b>0-1000</b>	<b>12巴</b>	<b>0.8-4</b>	<b>最大250 巴(绝对)</b>
流动速率, kg/hr	<b>50-111</b>	<b>50-111</b>	<b>50-111</b>	<b>50-111</b>	<b>50-111</b>	<b>50-111</b>
加工体积, L	<b>15-62</b>	n/a	<b>50-500</b>	n/a	<b>*-440</b>	n/a
停留时间, 小时	<b>0.40-1.35 (低流速) 0.18-0.75 (高流速)</b>	尽可能 短	<b>1.35-13.5 (低流速) 0.60-6.0 (高流速)</b>	尽可能 短	<b>*-9.6 (低流速) *-4.3 (高流速)</b>	尽可能 短

[0242] 在连续方法中,通过在220-250°C和1000毫巴下加热而将特性粘度(IV)为0.10-0.20dL/g且端羧基浓度(CEG)为80-220mmol/kg的固体PBT低聚物转化成熔体。流动速率为50-111kg/hr,且加工体积在15-62L之间波动。在熔融釜中的停留时间为0.618小时(高流速)和1.36小时(低流速)。

[0243] 工艺流动管线将熔融的PBT低聚物传输至CSTR中。所述工艺流动管线装备有毛细管压降粘度计,其在线监测供入CSTR中的熔融低聚物的IV。管熔体温度为220-270°C。传输管中的压力处于15毫巴的最大值,流动速率在50-111kg/hr之间波动。

[0244] 将熔融低聚物供入CSTR中,熔体温度在230-270°C之间调节。压力保持在40-5毫巴之间。停留时间在0.6-13.5小时之间变化。

[0245] 第二工艺流动管线将熔融的PBT低聚物由CSTR传输至DRR中。所述工艺流动管线装备有毛细管压降粘度计,其在线监测供入DRR中的熔融低聚物的IV。管熔体温度为230-270°C。传输管中的压力处于15毫巴的最大值,且流动速率在50-111kg/hr之间变化。

[0246] 最后,在DRR反应器,C5610中连续制备PBT树脂。将PBT熔体温度保持在230-270°C下。对不同等级而言,反应器压力在0.8-5毫巴之间变化。流动速率为50-111kg/hr。基于等级的总停留时间为4.3-9.6小时。

[0247] PBT树脂等级

[0248] 在连续中试装备中通过改变CSTR和DRR中的工艺参数制备了三种树脂等级。所得树脂的IV、CEG和熔体粘度(MV)性质在表4.2中给出。

[0249] 表4.2:由连续中试装备获得的PBT等级的性质

[0250]

PBT等级	IV(dL/g)		CEG(mmol/kg)		MV(泊)	
	低	高	低	高	低	高
<b>PBT 315</b>	<b>1.10</b>	<b>1.25</b>	<b>35</b>	<b>45</b>	<b>7500</b>	<b>9500</b>
<b>PBT 195</b>	<b>0.68</b>	<b>0.72</b>		<b>24</b>	<b>740</b>	<b>900</b>
<b>PBT 176</b>	<b>0.55</b>	<b>0.59</b>		<b>12</b>	<b>200</b>	<b>400</b>

[0251] PBT的一般测试

[0252] 低聚物的IV使用自动Viscotek **Microlab®** 500系列相对粘度计Y501测定。将0.5克低聚物样品完全溶解在苯酚和1,1,2,2-四氯乙烷的60:40混合物(体积%)溶液(Harrell Industries)中。对每个样品进行两次测量,报告的结果为两次测量的平均值。

[0253] 低聚物的CEG浓度使用Metrohm-自动滴定器测量,其包括Titrando 907、800Dosino、2ml和5ml计量单元以及814USB样品处理器。所有单元均使用Tiamo 2.0Full版由PC控制。将1.5-2.0克低聚物完全溶解在80°C的50ml邻甲酚溶剂中。在溶解后,将样品冷却至室温,将50ml邻甲酚和1ml水添加至烧杯中。以类似方式制备样品空白例。将电极和滴定剂dosino浸入样品溶液中,开始滴定。重复样品滴定两次,记录当量点以计算CEG值。

[0254] 熔体粘度作为时间的函数在265°C下测量30分钟。该测试也称为“时间扫描”。报告粘度变化百分比。

[0255] 表4.3汇总了在中试装备设施在连续方法中制备的PBT聚合物。初始原材料为基于PTA的PBT低聚物。

[0256] 表4.3:在中试装备制备的PBT聚合物

[0257]

聚合物	IV (dl/g)	CEG (mmol/kg)
<b>实施例4.1</b>	<b>0.52</b>	<b>49</b>
<b>实施例4.2</b>	<b>0.67</b>	<b>50</b>
<b>实施例4.3</b>	<b>0.64</b>	<b>62</b>
<b>实施例4.4</b>	<b>0.63</b>	<b>62</b>
<b>实施例4.5</b>	<b>0.65</b>	<b>59</b>
<b>实施例4.6</b>	<b>0.88</b>	<b>38</b>
<b>实施例4.7</b>	<b>0.79</b>	<b>36</b>

[0258] 实施例4.1

[0259] 实施例4.1通过在连续中试装备中熔融基于PTA的PBT低聚物来制备。初始PBT低聚物具有IV=0.15dL/g和CEG=163±14mmol/kg。通过加热熔融反应器至温度大约233.87°C和大约1000mbar将固体片状低聚物熔融以形成均一熔体,并且其中所得PBT低聚物具有在熔融釜中大约20-25分钟的停留时间。TPT以在BD0中的溶液的形式(10:1BD0比催化剂,w/w)添加至熔融釜。催化剂添加以75gm的溶液的形式每15分钟进行一次。该添加对应于相对于低聚物50ppm的Ti。使用传输管将PBT熔体传输至CSTR,其中CSTR中的熔体温度为大约234.13°C和将压力调节至大约10mbar和CSTR中PBT的停留时间为266分钟。使用传输管将来自CSTR的熔体传输至DRR,其中DRR具有两个轴,其中第一轴具有在5rpm下旋转的6个环和第

二轴具有在5rpm下旋转的3个环。在DRR中连续产生PBT，其中将DRR中的PBT熔体温度保持在大约245.45℃，DRR中的压力为大约0.90mbar和平均体积填充为大约30–52%。该实施例产生具有IV等于0.52d1/g和CEG等于49mmol/kg的PBT。

[0260] 实施例4.2

[0261] 实施例4.2通过在连续中试装备中熔融基于PTA的PBT低聚物来制备。初始PBT低聚物具有IV=0.15d1/g和CEG=164±41mmol/kg。通过加热熔融反应器至温度大约241.03℃和大约1000mbar将固体片状低聚物熔融以形成均一熔体，并且其中所得PBT低聚物具有在熔融釜中的停留时间大约20–25分钟。TPT以在BDO中的溶液的形式(10:1BDO比催化剂,w/w)添加至熔融釜。催化剂添加以75gm的溶液的形式每15分钟进行一次。该添加对应于相对于低聚物50ppm的Ti。使用传输管将PBT熔体传输至CSTR，其中CSTR中的熔体温度为大约234.19℃和将压力调节至大约10mbar和CSTR中PBT的停留时间为190分钟。使用传输管将来自CSTR的熔体传输至DRR，其中DRR具有两个轴，其中第一轴具有在5rpm下旋转的6个环和第二轴具有在5rpm下旋转的3个环。在DRR中连续产生PBT，其中将DRR中的PBT熔体温度保持在大约246.08℃，DRR中的压力为大约0.77mbar和平均体积填充为大约0–10%。该实施例产生具有IV等于0.67d1/g和CEG等于50mmol/kg的PBT。

[0262] 实施例4.3

[0263] 实施例4.3通过在连续中试装备中熔融基于PTA的PBT低聚物来制备。初始PBT低聚物具有IV=0.15d1/g和CEG=164±41mmol/kg。通过加热熔融反应器至温度大约241.42℃和大约1000mbar将固体片状低聚物熔融以形成均一熔体，并且其中所得PBT低聚物具有在熔融釜中大约20–25分钟的停留时间。TPT以在BDO中的溶液的形式(10:1BDO比催化剂,w/w)添加至熔融釜。催化剂添加以75gm的溶液的形式每15分钟进行一次。该添加对应于相对于低聚物50ppm的Ti。使用传输管将PBT熔体传输至CSTR，其中CSTR中的熔体温度为大约240.12℃和将压力调节至大约10mbar和CSTR中PBT的停留时间为159分钟。使用传输管将来自CSTR的熔体传输至DRR，其中DRR具有两个轴，其中第一轴具有在5rpm下旋转的6个环和第二轴具有在5rpm下旋转的3个环。在DRR中连续产生PBT，其中将DRR中的PBT熔体温度保持在大约246.78℃，DRR中的压力为大约0.71mbar和平均体积填充为大约20–52%。该实施例产生具有IV等于0.64d1/g和CEG等于62mmol/kg的PBT。

[0264] 实施例4.4

[0265] 实施例4.4通过在连续中试装备中熔融基于PTA的PBT低聚物来制备。初始PBT低聚物具有IV=0.15d1/g和CEG=164±41mmol/kg。通过加热熔融反应器至温度大约240.54℃和大约1000mbar将固体片状低聚物熔融以形成均一熔体，并且其中所得PBT低聚物具有在熔融釜中大约20–25分钟的停留时间。TPT以在BDO中的溶液的形式(10:1BDO比催化剂,w/w)添加至熔融釜。催化剂添加以75gm的溶液的形式每15分钟进行一次。该添加对应于相对于低聚物50ppm的Ti。使用传输管将PBT熔体传输至CSTR，其中CSTR中的熔体温度为大约241.05℃和将压力调节至大约20mbar和CSTR中PBT的停留时间为144分钟。使用传输管将来自CSTR的熔体传输至DRR，其中DRR具有两个轴，其中第一轴具有在5rpm下旋转的6个环和第二轴具有在5rpm下旋转的3个环。在DRR中连续产生PBT，其中将DRR中的PBT熔体温度保持在大约247.05℃，DRR中的压力为大约0.72mbar和平均体积填充为大约35–65%。该实施例产生具有IV等于0.63d1/g和CEG等于62mmol/kg的PBT。

[0266] 实施例4.5

[0267] 实施例4.5通过在连续中试装备中熔融基于PTA的PBT低聚物来制备。初始PBT低聚物具有IV=0.15d1/g和CEG=164±41mmol/kg。通过加热熔融反应器至温度大约240.33℃和大约1000mbar将固体片状低聚物熔融以形成均一熔体，并且其中所得PBT低聚物具有在熔融釜中大约20–25分钟的停留时间。TPT以在BD0中的溶液的形式(10:1BD0比催化剂,w/w)添加至熔融釜。催化剂添加以75gm的溶液的形式每15分钟进行一次。该添加对应于相对于低聚物50ppm的Ti。使用传输管将PBT熔体传输至CSTR，其中CSTR中的熔体温度为大约240.98℃和将压力调节至大约20mbar和CSTR中PBT的停留时间为159分钟。使用传输管将来自CSTR的熔体传输至DRR，其中DRR具有两个轴，其中第一轴具有在5rpm下旋转的6个环和第二轴具有在5rpm下旋转的3个环。在DRR中连续产生PBT，其中将DRR中的PBT熔体温度保持在大约246.35℃，DRR中的压力为大约3.64mbar和平均体积填充为大约0–31%。该实施例产生具有IV等于0.65d1/g和CEG等于59mmol/kg的PBT。

[0268] 实施例4.6

[0269] 实施例4.6通过在连续中试装备中熔融基于PTA的PBT低聚物来制备。初始PBT低聚物具有IV=0.16±0.01d1/g和CEG=126±9mmol/kg。通过加热熔融反应器至温度大约235.03℃和大约1000mbar将固体片状低聚物熔融以形成均一熔体，并且其中所得PBT低聚物具有在熔融釜中大约20–25分钟的停留时间。TPT以在BD0中的溶液的形式(10:1BD0比催化剂,w/w)添加至熔融釜。催化剂添加以75gm的溶液的形式每15分钟进行一次。该添加对应于相对于低聚物50ppm的Ti。使用传输管将PBT熔体传输至CSTR，其中CSTR中的熔体温度为大约234.81℃和将压力调节至大约20mbar和CSTR中PBT的停留时间为297分钟。使用传输管将来自CSTR的熔体传输至DRR，其中DRR具有两个轴，其中第一轴具有在7rpm下旋转的6个环和第二轴具有在7rpm下旋转的3个环。在DRR中连续产生PBT，其中将DRR中的PBT熔体温度保持在大约252.59℃，DRR中的压力为大约1.0mbar和平均体积填充为大约40–70%。该实施例产生具有IV等于0.88d1/g和CEG等于38mmol/kg的PBT。

[0270] 实施例4.7

[0271] 实施例4.7通过在连续中试装备中熔融基于PTA的PBT低聚物来制备。初始PBT低聚物具有IV=0.16±0.01d1/g和CEG=126±9mmol/kg。通过加热熔融反应器至温度大约234.88℃和大约1000mbar将固体片状低聚物熔融以形成均一熔体，并且其中所得PBT低聚物具有在熔融釜中大约20–25分钟的停留时间。TPT以在BD0中的溶液的形式(10:1BD0比催化剂,w/w)添加至熔融釜。催化剂添加以75gm的溶液的形式每15分钟进行一次。该添加对应于相对于低聚物50ppm的Ti。使用传输管将PBT熔体传输至CSTR，其中CSTR中的熔体温度为大约234.68℃和将压力调节至大约20mbar和CSTR中PBT的停留时间为322分钟。使用传输管将来自CSTR的熔体传输至DRR，其中DRR具有两个轴，其中第一轴具有在10rpm下旋转的6个环和第二轴具有在10rpm下旋转的3个环。在DRR中连续产生PBT，其中将DRR中的PBT熔体温度保持在大约253.96℃，DRR中的压力为大约1.14mbar和平均体积填充为大约45–67%。该实施例产生具有IV等于0.79d1/g和CEG等于36mmol/kg的PBT。

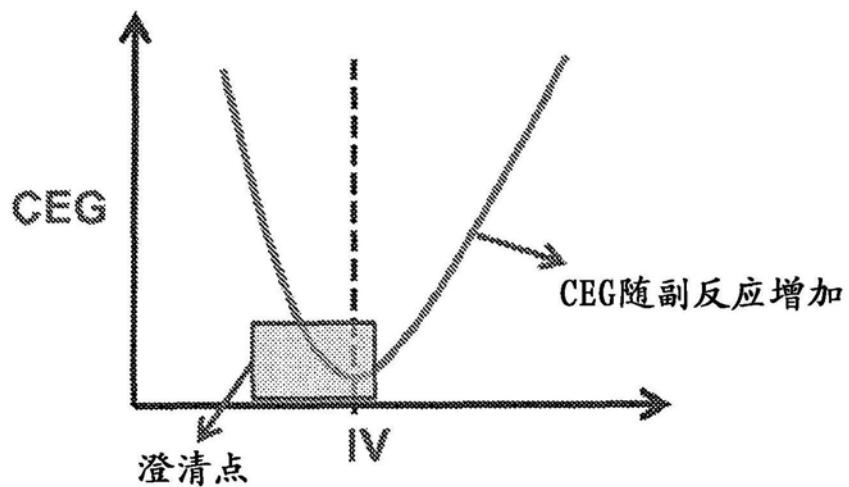


图1

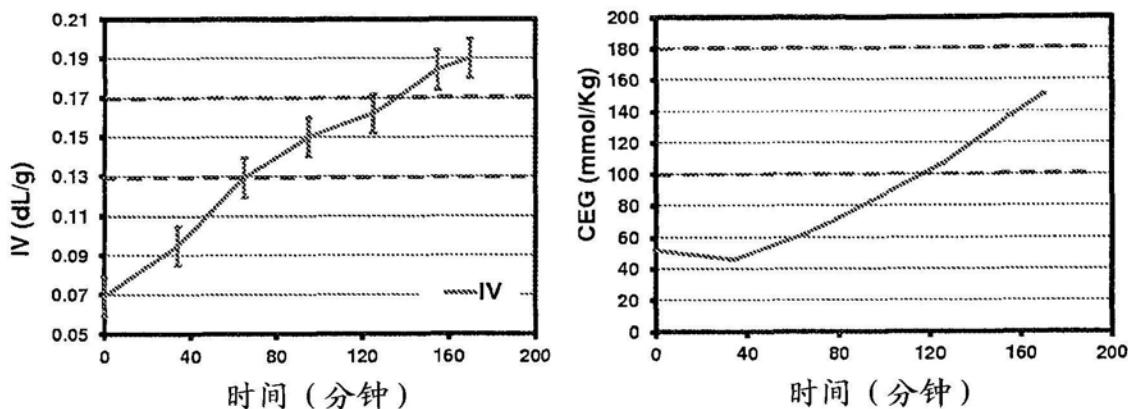


图2

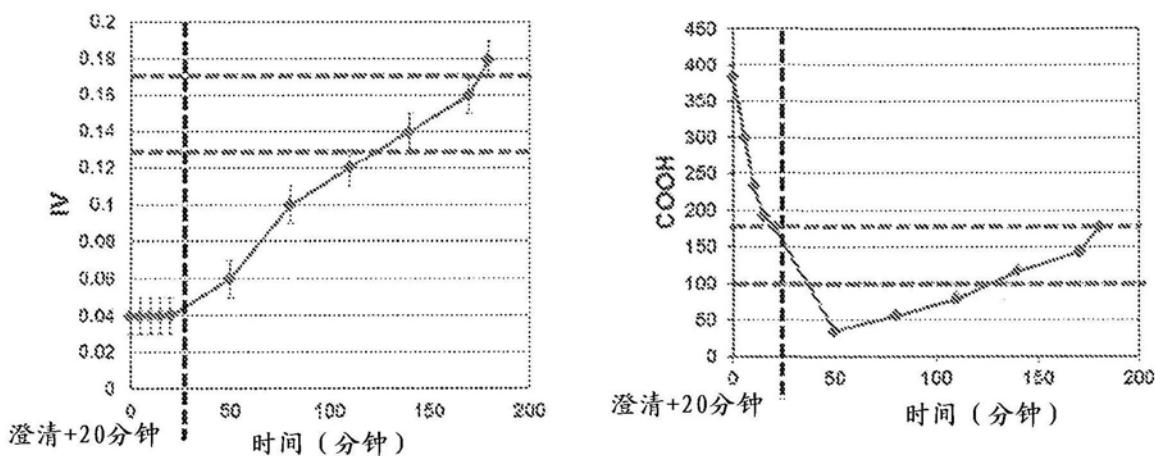


图3

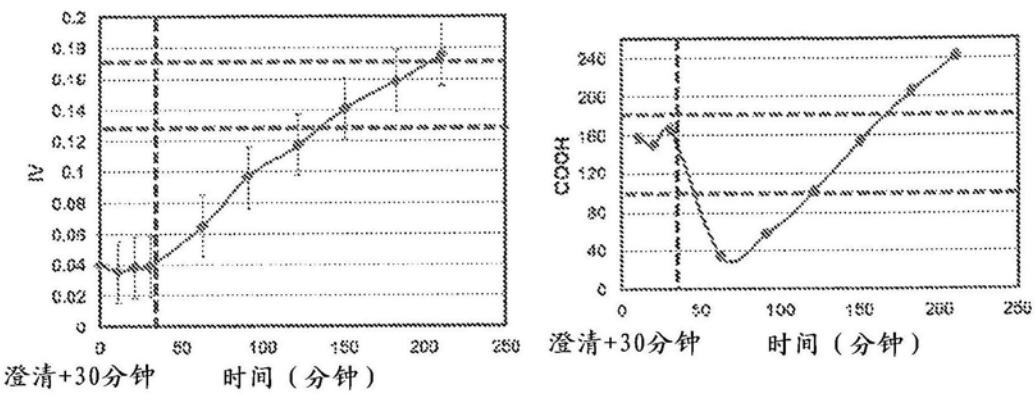


图4

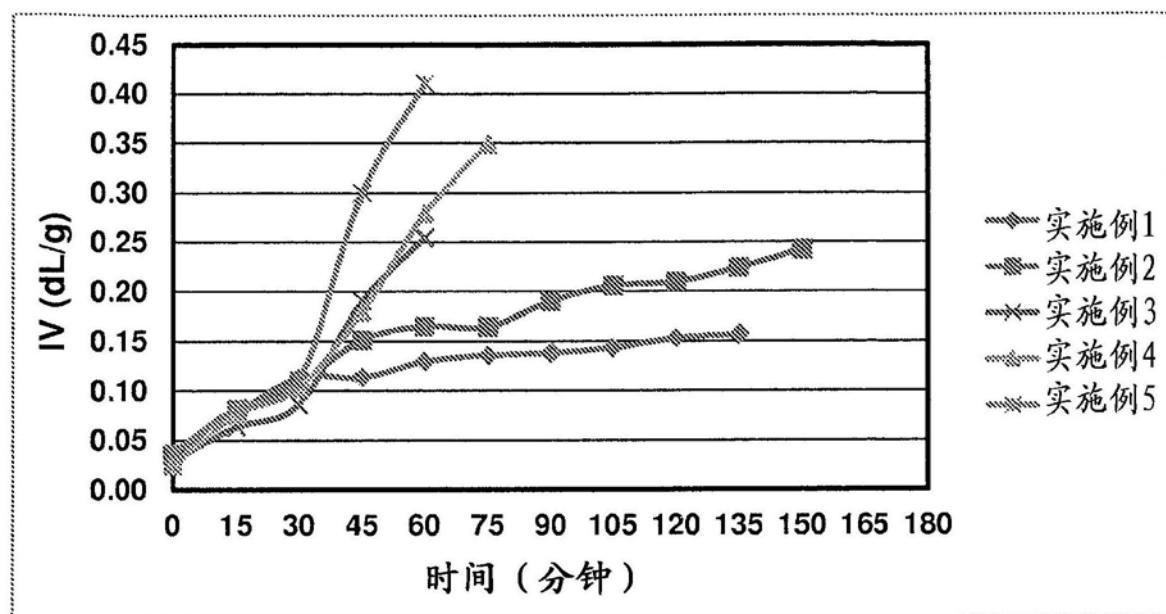


图5

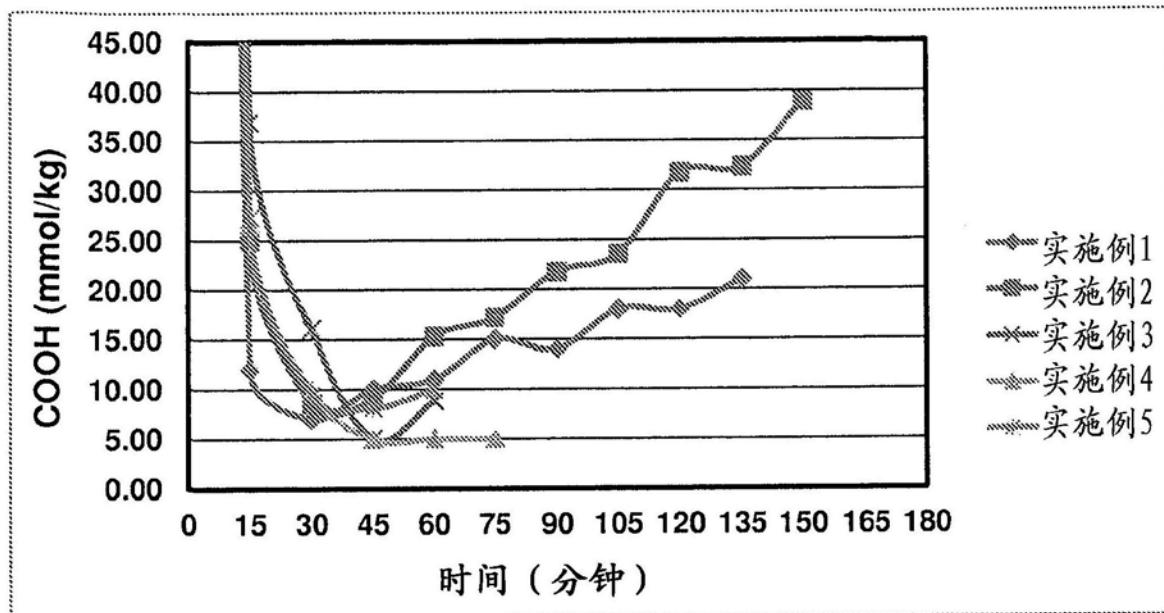


图6

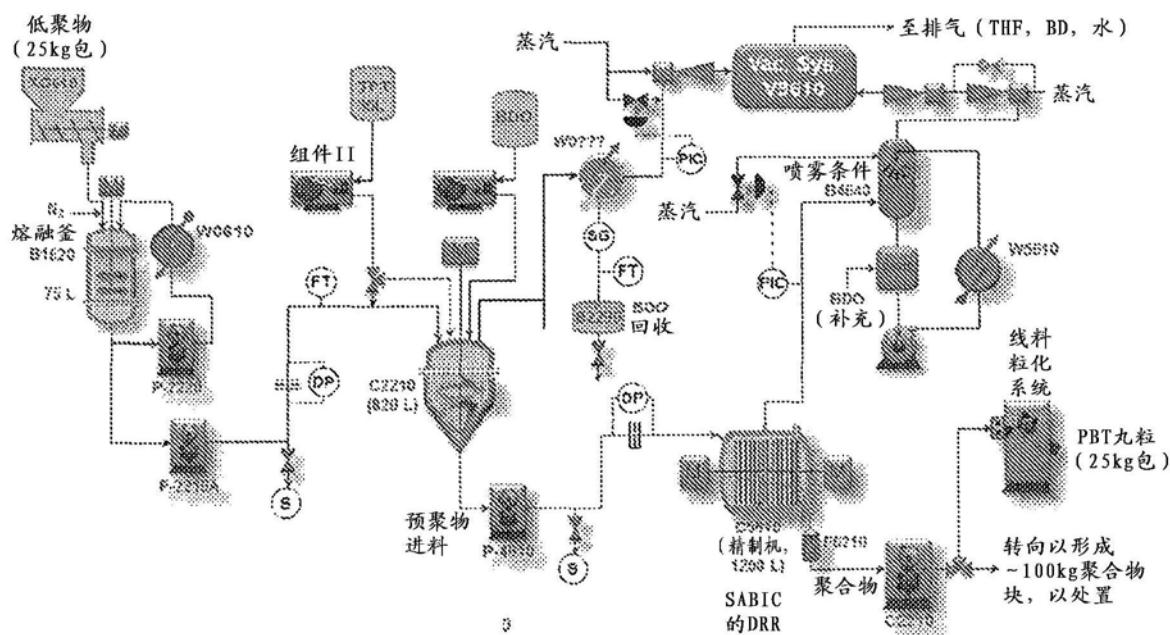


图 7