



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104508002 B

(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201380040705.X

(22)申请日 2013.07.26

(30)优先权数据

2012-170068 2012.07.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.01.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/070290 2013.07.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/021206 JA 2014.02.06

(73)专利权人 堺化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72)发明人 田畑启一 家门彰弘 池侧圭一

内藤润

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 蔡晓菡 刘力

(51)Int.Cl.

C08G 63/82(2006.01)

C08G 63/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 101389688 A, 2009.03.18, 说明书第3页第2-3段, 第4页第5段, 第5页第3段.

审查员 周文

权利要求书2页 说明书19页

(54)发明名称

聚酯制造用缩聚催化剂以及使用该缩聚催化剂的聚酯的制造

(57)摘要

根据本发明提供一种缩聚催化剂,其为利用二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇的酯化反应或酯交换反应制造聚酯用的缩聚催化剂,其包含固体碱的颗粒,其中,相对于固体碱100重量份,在固体碱的颗粒表面具有以TiO₂换算计为0.1~50重量份的由钛酸形成的内侧覆盖层,并且在上述内侧覆盖层的表面具有1~50重量份的外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝、锆和硅中的至少1种元素的氧化物或者选自铝、锆和硅中的至少2种元素的复合氧化物形成。

1. 缩聚催化剂,其为利用二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇的酯化反应或酯交换反应制造聚酯用的缩聚催化剂,其包含固体碱的颗粒,其中,相对于固体碱100重量份,在固体碱的颗粒表面具有以 TiO_2 换算计为0.1~50重量份的由钛酸形成的内侧覆盖层,并且在上述内侧覆盖层的表面具有1~50重量份的外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝、锆和硅中的至少1种元素的氧化物或者选自铝、锆和硅中的至少2种元素的复合氧化物形成。

2. 权利要求1所述的缩聚催化剂,其中,固体碱为氢氧化镁。

3. 权利要求1所述的缩聚催化剂,其中,固体碱为水滑石。

4. 包含在表面具有下述内侧覆盖层和下述外侧覆盖层的固体碱颗粒的聚酯制造用缩聚催化剂的制造方法,其为利用二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇的酯化反应或酯交换反应制造聚酯用的缩聚催化剂的制造方法,其特征在于,向固体碱颗粒的水浆料中以其pH达到5~12的方式添加钛化合物的水溶液和碱水溶液,在所述固体碱的颗粒表面形成由钛酸形成的内侧覆盖层,接着,向这样操作而得到的固体碱颗粒的水浆料中添加选自水溶性铝盐和水溶性锆盐中的至少1种的水溶液以及碱水溶液,在所述内侧覆盖层的表面形成外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝和锆中的至少1种元素的氧化物或者铝与锆的复合氧化物形成,接着,对具有所述内侧覆盖层和外侧覆盖层的固体碱颗粒的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,对所得干燥物进行解碎。

5. 包含在表面具有下述内侧覆盖层和下述外侧覆盖层的固体碱颗粒的聚酯制造用缩聚催化剂的制造方法,其为利用二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇的酯化反应或酯交换反应制造聚酯用的缩聚催化剂的制造方法,其特征在于,向固体碱颗粒的水浆料中以其pH达到5~12的方式添加钛化合物的水溶液和碱水溶液,在所述固体碱的颗粒表面形成由钛酸形成的内侧覆盖层,接着,向这样操作而得到的固体碱颗粒的水浆料中添加水溶性硅酸盐的水溶液和酸,在所述内侧覆盖层的表面形成由硅氧化物形成的外侧覆盖层,接着,对具有所述内侧覆盖层和外侧覆盖层的固体碱颗粒的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,对所得干燥物进行解碎。

6. 包含在表面具有下述内侧覆盖层和下述外侧覆盖层的固体碱颗粒的聚酯制造用缩聚催化剂的制造方法,其为利用二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇的酯化反应或酯交换反应制造聚酯用的缩聚催化剂的制造方法,其特征在于,向固体碱颗粒的水浆料中以其pH达到5~12的方式添加钛化合物的水溶液和碱水溶液,在所述固体碱的颗粒表面形成由钛酸形成的内侧覆盖层,接着,向这样操作而得到的固体碱颗粒的水浆料中添加选自水溶性铝盐和水溶性锆盐中的至少1种的水溶液以及水溶性硅酸盐的水溶液,在所述内侧覆盖层的表面形成外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝和锆中的至少1种元素与硅的复合氧化物形成,接着,对具有所述内侧覆盖层和外侧覆盖层的固体碱颗粒的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,对所得干燥物进行解碎。

7. 聚酯的制造方法,其特征在于,使二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇在权利要求1~3中任一项所述的缩聚催化剂的存在下进行熔融缩聚。

8. 聚酯的制造方法,其特征在于,利用芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物与亚烷基二醇的酯化反应或酯交换反应,制造包含所述芳香族二羧酸双(羟基烷基)酯的低聚物,接着,在权利要求1~3中任一项所述的缩聚催化剂的存在下使所述低聚物进行熔融缩聚。

9. 聚酯的制造方法,其特征在于,在权利要求7或8所述的聚酯的制造方法中,使所得聚

酯进一步进行固相缩聚。

10. 聚酯,其是利用权利要求7~9中任一项所述的制造方法而制造的。

聚酯制造用缩聚催化剂以及使用该缩聚催化剂的聚酯的制造

技术领域

[0001] 本发明涉及聚酯制造用缩聚催化剂以及使用该缩聚催化剂的聚酯的制造,进而涉及使用该缩聚催化剂得到的聚酯。

背景技术

[0002] 以聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等为代表的聚酯的机械特性和化学特性优异,按照各个特性而被用于例如服装用途或产业资材用途的纤维、包装用途或磁带用途等的膜或片、作为中空成形品的瓶、电气、电子部件的套管(casing)、其它各种成形品或部件等广泛的领域。

[0003] 代表性聚酯即以芳香族二羧酸成分与亚烷基二醇成分作为主要构成成分的聚酯、例如聚对苯二甲酸乙二醇酯通过对苯二甲酸与乙二醇的酯化反应、或对苯二甲酸二甲酯与乙二醇的酯交换来制造双(2-羟基乙基)对苯二甲酸酯(BHET)以及包含其的低聚物,并使其在缩聚催化剂的存在下在真空中、高温下进行熔融缩聚,从而制造。

[0004] 进而,对于作为PET瓶而已知的聚酯双轴拉伸瓶用途而言,为了使所得的瓶具有充分的强度,与纤维、膜用途相比更需要高分子量的聚酯,因此,可使用将上述熔融缩聚物进行固相缩聚而得到的高分子量的聚酯。

[0005] 以往,作为这样的聚酯制造用缩聚催化剂,已知有三氧化锑。三氧化锑是廉价且具有优异催化活性的催化剂,但存在如下问题:在聚酯原料的缩聚时金属锑会析出、所得聚酯发黑、另外在所得聚酯中会混入异物。

[0006] 因而,已知的是,在聚酯的制造中,通过使催化剂与氢氧化钠、氢氧化钾等碱一同存在于反应体系中,能够防止所得聚酯的着色(参照专利文献1);已知的是,即使在三氧化锑催化剂的情况下,通过使其中同时含有一定量的氧化钠和氧化铁,能够改善所得聚酯的色调(参照专利文献2)。但是,由于三氧化锑本身具有毒性,因此在近年期望开发出含锑的催化剂。

[0007] 在这样的情况下,作为利用对苯二甲酸二甲酯与乙二醇的酯交换制造聚酯用的缩聚催化剂,例如提出了钛酸二醇酯(参照专利文献3)、四烷氧基钛(参照专利文献4)。最近提出了:对卤化钛、钛醇盐进行水解而得到氢氧化钛,将其以30~350℃的温度进行加热,进行脱水、干燥,并将由此得到的固体状钛化合物用作缩聚催化剂(参照专利文献5和6)。

[0008] 上述那样的钛系催化剂在大多情况下具有高的聚合活性,但另一方面,使用那种钛系催化剂而得到的聚酯在可观察到着色为黄色的同时,还存在熔融成形时发生热劣化、容易着色这一问题,进而存在透明性也差的问题。

[0009] 为了解决这种问题,最近提出了一种具有如下结构的钛酸催化剂:其在氢氧化镁、水滑石之类的固体碱颗粒的表面具有包含钛酸的被覆而成的颗粒结构(参照专利文献7)。

[0010] 关于具有这种颗粒结构的钛酸催化剂,在基于聚酯原料的熔融缩聚制造聚酯中,利用与使用三氧化锑催化剂时同等或同等以上的高聚合活性赋予色调和透明性优异的聚酯,尤其是在聚酯原料的熔融缩聚中,从缩聚速度来看,聚合活性高于三氧化锑催化剂。

[0011] 但是,为了实现使用上述钛酸催化剂得到的聚酯的进一步高分子量化,使所得聚酯进行固相缩聚时,与使用三氧化铋催化剂的情况相比,尤其是从缩聚速度来看,聚合活性还存在改善的余地。

[0012] 现有技术文献

[0013] 专利文献

[0014] 专利文献1:日本特公昭38-2143号公报

[0015] 专利文献2:日本特开平9-291141号公报

[0016] 专利文献3:日本特公昭46-3395号公报

[0017] 专利文献4:日本特开昭49-57092号公报

[0018] 专利文献5:日本特开2001-64377号公报

[0019] 专利文献6:日本特开2001-114885号

[0020] 专利文献7:日本特开2006-188567号公报。

发明内容

[0021] 发明要解决的问题

[0022] 本发明人等为了解决以往的聚酯制造用缩聚催化剂中的各种问题、尤其是上述钛酸催化剂中的问题而进行了深入研究,结果发现:通过将如下的固体碱颗粒用作聚酯制造用缩聚催化剂,在熔融缩聚时能够抑制聚酯的分解,可以以高于三氧化铋催化剂的聚合活性得到色调优异的聚酯,并且,即使在固相缩聚中,也能够利用与三氧化铋催化剂大致相等且高于前述钛酸催化剂的聚合活性、即高缩聚速度来获得色调优异的高分子量聚酯,从而完成了本发明,所述固体碱颗粒在固体碱的颗粒表面具有相对于固体碱的重量为规定比例的由钛酸形成的内侧覆盖层,同时在上述内侧覆盖层的表面具有相对于固体碱的重量为规定比例的外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝、锆和硅中的至少1种元素的氧化物或者选自铝、锆和硅中的至少2种元素的复合氧化物形成。

[0023] 因此,本发明的目的在于,提供新型的聚酯制造用缩聚催化剂及这样的缩聚催化剂的制造方法,所述聚酯制造用缩聚催化剂不含铋,且不仅作为熔融缩聚催化剂具有高聚合活性、会赋予具有优异色调的聚酯,并且,即使在固相缩聚中也具有高聚合活性、尤其是以高缩聚速度赋予具有优异色调的高分子量聚酯;其目的还在于,使用这样的缩聚催化剂而得到的聚酯以及使用这样的缩聚催化剂时的聚酯的制造方法。

[0024] 用于解决问题的方法

[0025] 根据本发明而提供一种缩聚催化剂,其为利用二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇的酯化反应或酯交换反应制造聚酯用的缩聚催化剂,其包含固体碱的颗粒,其中,相对于固体碱100重量份,在固体碱的颗粒表面具有以 TiO_2 换算计为0.1~50重量份的由钛酸形成的内侧覆盖层,并且在上述内侧覆盖层的表面具有1~50重量份的外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝、锆和硅中的至少1种元素的氧化物或者选自铝、锆和硅中的至少2种元素的复合氧化物形成。

[0026] 根据本发明,在上述催化剂之中,包含如下的固体碱颗粒的缩聚催化剂通过向固体碱颗粒的水浆料中以其pH达到5~12的方式添加钛化合物的水溶液和碱水溶液,在上述固体碱的颗粒表面形成由钛酸形成的内侧覆盖层,接着,向这样操作而得到的固体碱颗粒的

水浆料中添加选自水溶性铝盐和水溶性锆盐中的至少1种水溶液以及碱水溶液,在上述内侧覆盖层的表面形成外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝和锆中的至少1种元素的氧化物或者铝与锆的复合氧化物形成,接着,对具有上述内侧覆盖层和外侧覆盖层的固体碱颗粒的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,对所得干燥物进行解碎,从而可以获得。上述固体碱颗粒在颗粒表面具有由钛酸形成的内侧覆盖层,并且在上述内侧覆盖层的表面具有外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝和锆中的至少1种元素的氧化物或者铝与锆的复合氧化物形成。

[0027] 根据本发明,在上述催化剂之中,包含如下的固体碱颗粒的缩聚催化剂通过向固体碱颗粒的水浆料中以其pH达到5~12的方式添加钛化合物的水溶液和碱水溶液,在上述固体碱的颗粒表面形成由钛酸形成的内侧覆盖层,接着,向这样操作而得到的固体碱颗粒的水浆料中添加水溶性硅酸盐的水溶液和酸,在上述内侧覆盖层的表面形成由硅氧化物形成的外侧覆盖层,接着,对具有上述内侧覆盖层和外侧覆盖层的固体碱颗粒的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,对所得干燥物进行解碎,从而可以获得。所述固体碱颗粒在颗粒表面具有由钛酸形成的内侧覆盖层,并且在上述内侧覆盖层的表面具有由硅氧化物形成的外侧覆盖层。

[0028] 根据本发明,在上述催化剂之中,包含如下的固体碱颗粒的缩聚催化剂通过向固体碱颗粒的水浆料中以其pH达到5~12的方式添加钛化合物的水溶液和碱水溶液,在上述固体碱的颗粒表面形成由钛酸形成的内侧覆盖层,接着,向这样操作而得到的固体碱颗粒的水浆料中添加选自水溶性铝盐和水溶性锆盐中的至少1种水溶液以及水溶性硅酸盐的水溶液,在上述内侧覆盖层的表面形成外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝和锆中的至少1种元素与硅的复合氧化物形成,接着,对具有上述内侧覆盖层和外侧覆盖层的固体碱颗粒的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,对所得干燥物进行解碎,从而可以获得。所述固体碱颗粒在颗粒表面具有由钛酸形成的内侧覆盖层,并且在上述内侧覆盖层的表面具有外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝和锆中的至少1种元素与硅的复合氧化物形成。

[0029] 根据本发明而提供聚酯的制造方法,其特征在于,使二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇在上述缩聚催化剂的存在下进行熔融缩聚。

[0030] 根据本发明而提供聚酯的制造方法,其特征在于,利用芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物与亚烷基二醇的酯化反应或酯交换反应,制造包含上述芳香族二羧酸双(羟基烷基)酯的低聚物,接着,在上述缩聚催化剂的存在下使上述低聚物进行熔融缩聚。

[0031] 另外,根据本发明而提供聚酯的制造方法,其特征在于,使上述那样操作而得到的聚酯在上述缩聚催化剂的存在下进一步进行固相缩聚。

[0032] 进而,根据本发明而提供利用上述制造方法而制造的聚酯。

[0033] 发明的效果

[0034] 在基于二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇的酯化反应或酯交换反应的聚酯制造中,通过使用本发明的聚酯制造用缩聚催化剂的熔融缩聚,聚酯不会发黑、且聚酯不会分解,能够以高聚合活性得到具有优异色调的聚酯,进而,在固相缩聚中能够以高聚合活性、即以高缩聚速度获得具有优异色调的高分子量聚酯。

具体实施方式

[0035] 本发明的聚酯制造用缩聚催化剂是利用二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇的酯化反应或酯交换反应制造聚酯用的缩聚催化剂,其包含固体碱的颗粒,其中,相对于固体碱100重量份,在固体碱的颗粒表面具有以 TiO_2 换算计为0.1~50重量份的由钛酸形成的内侧覆盖层,并且在上述内侧覆盖层的表面具有1~50重量份的外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝、锆和硅中的至少1种元素的氧化物或者选自铝、锆和硅中的至少2种元素的复合氧化物形成。此处,在本发明中,上述氧化物或复合氧化物中的一部分包含氢氧化物。

[0036] 本发明中,作为固体碱,除了例如碱金属、碱土金属的氧化物、氢氧化物、各种复合氧化物之外,还列举出铝、锌、镧、锆、钽等的氧化物等、它们的复合物。这些氧化物、复合物中的一部分可以被碳酸盐等盐类置换。因此,在本发明中,作为固体碱,更具体而言,可例示出镁、钙、锶、钡、铝、锌等的氧化物、氢氧化物,例如氢氧化镁、氧化钙、氧化锶、氧化钡、氧化锌等、水滑石等复合氧化物。

[0037] 其中,根据本发明,作为固体碱,优选使用氢氧化镁或水滑石。

[0038] 本发明中,钛酸是指用通式表示的含水氧化钛,

[0039] $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

[0040] (式中, n 为满足 $0 < n \leq 2$ 的数)。

[0041] 这种钛酸例如如后述所示那样可以通过对某种钛化合物进行分解来获得。

[0042] 本发明的缩聚催化剂中,由钛酸形成的内侧覆盖层的比例相对于固体碱100重量份以 TiO_2 换算计少于0.1重量份时,所得缩聚催化剂的聚合活性低,另一方面,由钛酸形成的内侧覆盖层的比例相对于固体碱100重量份以 TiO_2 换算计多于50重量份时,在制造聚酯时容易发生聚酯的分解,另外,在所得聚酯的熔融成形时容易因热劣化而产生着色。

[0043] 另一方面,包含选自硅、铝和锆中的至少1种元素的氧化物或者选自铝、锆和硅中的至少2种元素的复合氧化物的外侧覆盖层的比例相对于固体碱100重量份少于1重量份时,所得缩聚催化剂的聚合活性高,但所得聚酯中无法观察到色调的改善,另一方面,外侧覆盖层的比例相对于固体碱100重量份以氧化物换算计多于50重量份时,所得缩聚催化剂的聚合活性降低,故不优选。

[0044] 接着,针对本发明的上述缩聚催化剂的制造进行说明。

[0045] 本发明的缩聚催化剂之中,包含如下的固体碱颗粒的缩聚催化剂通过向固体碱颗粒的水浆料中以其pH达到5~12的方式添加钛化合物的水溶液和碱水溶液,在上述固体碱颗粒的表面形成由钛酸形成的内侧覆盖层,接着,向这样操作而得到的固体碱颗粒的水浆料中添加选自水溶性铝盐和水溶性锆盐中的至少1种水溶液以及碱水溶液,在上述内侧覆盖层的表面形成外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝和锆中的至少1种元素的氧化物或者铝与锆的复合氧化物形成,接着,对具有上述内侧覆盖层和外侧覆盖层的固体碱颗粒的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,对所得干燥物进行解碎,从而可以获得。所述固体碱颗粒在颗粒表面具有由钛酸形成的内侧覆盖层,并且在上述内侧覆盖层的表面具有外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝和锆中的至少1种元素的氧化物或者铝与锆的复合氧化物形成。

[0046] 包含如下的固体碱颗粒的缩聚催化剂通过向固体碱颗粒的水浆料中以其pH达到5~12的方式添加钛化合物的水溶液和碱水溶液,在上述固体碱的颗粒表面形成由钛酸形成的内侧覆盖层,接着,向这样操作而得到的固体碱颗粒的水浆料添加水溶性硅酸盐的水溶

液和酸,在上述内侧覆盖层的表面形成由硅氧化物形成的外侧覆盖层,接着,对具有上述内侧覆盖层和外侧覆盖层的固体碱颗粒的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,对所得干燥物进行解碎,从而可以获得,所述固体碱颗粒在颗粒表面具有由钛酸形成的内侧覆盖层,并且在上述内侧覆盖层的表面具有由硅氧化物形成的外侧覆盖层。

[0047] 另外,包含如下的固体碱颗粒的缩聚催化剂通过向固体碱颗粒的水浆料中以其pH达到5~12的方式添加钛化合物的水溶液和碱水溶液,在上述固体碱的颗粒表面形成由钛酸形成的内侧覆盖层,接着,向这样操作而得到的固体碱颗粒的水浆料中添加选自水溶性铝盐和水溶性锆盐中的至少1种的水溶液以及水溶性硅酸盐的水溶液,在上述内侧覆盖层的表面形成外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝和锆中的至少1种元素与硅的复合氧化物形成,接着,对具有上述内侧覆盖层和外侧覆盖层的固体碱颗粒的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,对所得干燥物进行解碎,从而可以获得。所述固体碱颗粒在颗粒表面具有由钛酸形成的内侧覆盖层,并且在上述内侧覆盖层的表面具有外侧覆盖层,所述外侧覆盖层由选自铝和锆中的至少1种元素与硅的复合氧化物形成。

[0048] 在上述本发明的缩聚催化剂的制造中,在固体碱颗粒的表面依次形成内侧覆盖层和外侧覆盖层后,对其进行干燥的温度优选为60~180℃的范围,特别优选为100~130℃的范围。

[0049] 另外,上述干燥物的解碎可以说是指使干燥物轻度分散、粉化至松散的程度,没有限定,可以通过使用例如风磨之类的粉碎机对干燥物进行处理从而解碎干燥物。这样操作,根据本发明,缩聚催化剂通常具有0.3~0.5μm左右的平均粒径。

[0050] 作为用于在固体碱颗粒的表面形成包含钛酸的上述内侧覆盖层的钛化合物,可列举出例如四氯化钛等那样的钛卤化物、草酸氧钛铵盐(シュウ酸チタニルアンモニウム塩)等之类的钛酸盐、四异丙醇钛(テトライソプロポキシド)等之类的钛醇盐等,但是,不限于这些例示。

[0051] 另一方面,作为用于在上述内侧覆盖层的表面形成上述外侧覆盖层的水溶性铝盐,可列举出例如硫酸铝、氯化铝之类的铝盐;铝酸钠、铝酸钾之类的铝酸碱金属盐,作为水溶性锆盐,可列举出例如氯化锆、三氯化锆,另外,作为水溶性硅酸盐,可列举出例如硅酸钠、硅酸钾。但是,本发明中,水溶性铝盐、水溶性锆盐和水溶性硅酸盐不限于上述例示。

[0052] 另外,为了形成上述由钛酸形成的内侧覆盖层、另外包含上述选自铝、锆和硅中的至少1种元素的氧化物或者选自铝、锆和硅中的至少2种元素的复合氧化物的外侧覆盖层,用于水解上述钛化合物、另外上述铝盐、锆盐或硅酸盐而使用的酸或碱没有特别限定,例如,作为碱,可例示出氢氧化钠、氢氧化钾的水溶液,另外,作为酸,可例示出例如硫酸、硝酸、醋酸、盐酸、磷酸等。

[0053] 本发明的缩聚催化剂中,固体碱如前所述那样地优选为氢氧化镁或水滑石。

[0054] 用于制备本发明的缩聚催化剂的氢氧化镁颗粒的水浆料是指:例如用氢氧化钠、氨等碱来中和氯化镁、硝酸镁等之类的水溶性镁盐的水溶液,将使氢氧化镁沉淀而得到的水浆料、氢氧化镁颗粒分散在水中,从而得到的浆料。用碱来中和这种水溶性镁盐的水溶液,从而得到氢氧化镁的水浆料的情况下,可以将水溶性镁盐的水溶液与碱同时进行中和,另外,也可以将一者添加至另一者中进行中和。

[0055] 另外,上述氢氧化镁颗粒的来源没有任何限制,例如可以是将天然矿石粉碎而得

到的粉末、用碱对镁盐水溶液进行中和而得到的粉末等。

[0056] 本发明中,水滑石优选下述通式(I)表示:

[0057] $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O \cdots (I)$

[0058] (式中, M^{2+} 表示选自 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 中的至少1种2价金属离子, M^{3+} 表示选自 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 和 Ti^{3+} 中的至少1种3价金属离子, A^{n-} 表示选自 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 和 OH^- 中的至少1种阴离子,n表示上述阴离子的价数,x为满足 $0 < x < 0.5$ 的数,m为满足 $0 \leq m < 2$ 的数。)

[0059] 尤其是,在本发明中,优选使用 M^{2+} 为 Mg^{2+} 、 M^{3+} 为 Al^{3+} 、 A^{n-} 为 CO_3^{2-} 的水滑石、即通式(II)所示的化合物:

[0060] $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2(CO_3^{2-})_{x/2} \cdot mH_2O \cdots (II)$

[0061] (式中,x和m与前述相同。)

[0062] 这种水滑石作为市售品可容易地获取,也可以根据需要使用适当的原料利用以往已知的方法、例如水热法来制造。

[0063] 用于制备本发明的缩聚催化剂的水滑石颗粒的水浆料是指将上述那样的水滑石颗粒分散在水中而得到的浆料。

[0064] 在本发明的聚酯的制造中,作为二羧酸,可列举出通过琥珀酸、戊二酸、己二酸、十二烷二羧酸等而例示出的脂肪族二羧酸或其酯形成性衍生物;例如通过二烷基酯、对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸等而例示出的芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物;例如二烷基酯。另外,在本发明中,作为二醇,可例示出乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丁二醇、1,4-环己烷二甲醇等。

[0065] 上述之中,例如作为二羧酸,优选使用对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸,另外,作为二醇,优选使用乙二醇、丙二醇、丁二醇等亚烷基二醇。

[0066] 因此,在本发明中,作为聚酯的优选具体例,可列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸丙二醇酯、聚(1,4-环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯)等。

[0067] 但是,本发明中,能够用作聚酯原料的二羧酸或其酯形成性衍生物、二醇不限于上述例示,另外,所得聚酯也不限于上述例示。

[0068] 一般来说,以聚对苯二甲酸乙二醇酯为代表的聚酯通过以下的方法来制造。即,第一,通过以对苯二甲酸为代表的二羧酸与以乙二醇为代表的二醇的直接酯化反应,得到包含前述BHET的低分子量低聚物,进而,使该低聚物在缩聚催化剂的存在下在高真空、高温下进行熔融缩聚,得到具有所需分子量的聚酯。

[0069] 第二,通过使以对苯二甲酸二甲酯为代表的对苯二甲酸二烷基酯与以乙二醇为代表的二醇的酯交换反应,同样地得到包含前述BHET的低分子量低聚物,进而,使该低聚物在缩聚催化剂的存在下在高真空、高温下进行熔融缩聚,得到具有所需分子量的聚酯。

[0070] 本发明的缩聚催化剂相对于用于制造聚酯的通过二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇的酯化或酯交换反应而得到的低分子量低聚物(以下有时简称为低分子量低聚物。)100重量份通常以 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ 重量份的范围进行使用。缩聚催化剂相对于上述低分子量低聚物100重量份的比例少于 3×10^{-4} 重量份时,有可能催化活性不充分、无法获得目标高分子量的聚酯,另一方面,多于 3×10^{-2} 重量份时,所得聚酯的热稳定性有可能差。

[0071] 本发明的聚酯的制造中,除了使用上述缩聚催化剂之外,如以往已知的那样,通过

前述直接酯化反应或酯交换反应而得到包含前述BHET的低分子量低聚物,接着,通过使该低聚物在上述缩聚催化剂的存在下在高真空、高温下进行熔融缩聚,能够获得聚酯,进而,通过在低于该聚酯熔点的温度下在真空下或非活性气体气氛下进行固相缩聚,能够获得具有更高分子量的聚酯。

[0072] 若以聚对苯二甲酸乙二醇酯的制造为例进行说明,则在基于酯交换法时,按照常规方法,已知的是,将对苯二甲酸二甲酯和乙二醇根据需与例如醋酸钙之类的催化剂一同投入至反应槽,在常压下加热,边以乙二醇的回流温度将甲醇蒸馏去除至反应体系外边进行反应,从而能够获得包含BHET的低分子量低聚物。低聚物的聚合度通常到10左右为止。根据需要可以在加压下进行反应。可以利用蒸馏出的甲醇的量来追踪反应,通常酯化率为95%左右。

[0073] 另外,在基于直接酯化反应时,根据常规方法,已知的是,将对苯二甲酸和乙二醇投入至反应槽中,边蒸馏去除生成的水边根据需在加压下进行加热时,同样地能够获得包含BHET的低分子量低聚物。在基于这种直接酯化反应时,优选的是,预先将所制造的包含BHET的低分子量的低聚物与原料一同添加至反应槽中,在该低分子量低聚物的共存下进行直接酯化反应。

[0074] 接着,将这样操作而得到的低分子量低聚物移送至聚合槽,在熔融缩聚催化剂的存在下在减压下加热至高于聚对苯二甲酸乙二醇酯熔点(通常为240~280℃。)的温度、例如280~290℃左右,将未反应的乙二醇和通过反应而生成的乙二醇蒸馏去除至反应体系外,同时边对熔融反应物的粘度进行监控边使上述低聚物进行熔融缩聚。

[0075] 该缩聚反应可以根据需要使用多个反应槽在各个反应槽中边使反应温度和压力变更至最佳边进行。若反应混合物的粘度达到所需的值,则停止减压,例如用氮气将聚合槽内恢复至常压,使所得聚酯从反应槽中例如吐出呈股线状,快速水冷并切断,制成粒料。根据本发明,这样操作,通常能够获得特性粘度(IV)为0.5~0.7dL/g的聚酯。

[0076] 例如,瓶用途的聚酯要求比纤维、膜用途的聚酯更高的分子量。由此,更高分子量的聚酯如已知的那样可以通过对作为上述熔融缩聚物的聚酯进行固相缩聚来获得,即根据本发明,通过将作为上述熔融缩聚物而得到的聚酯以低于其熔点的温度在真空下或非活性气体或二氧化碳气体气氛下进行加热而使其固相缩聚,从而能够获得作为固相缩聚物的分子量更高的聚酯。

[0077] 即,为了获得更高分子量的聚酯,将上述那样操作而得到的作为熔融缩聚物的聚酯在缩聚催化剂的存在下进行固相缩聚。将作为熔融缩聚物的聚酯进行固相缩聚是已知的。通常,为了聚酯的固相缩聚而使用作为熔融缩聚物的聚酯,因此该聚酯已经包含在其熔融缩聚中使用的催化剂。

[0078] 关于聚酯的固相缩聚,更详细而言,将通过熔融缩聚而得到的聚酯的粒料在真空下或非活性气体或二氧化碳的流通下以100~200℃的温度进行干燥,以150~200℃的温度进行结晶化后,加热至低于聚酯熔点的温度、代表而言加热至200~230℃左右的温度而使其固相缩聚。根据本发明,这样操作,通常作为固相缩聚物而能够获得特性粘度(IV)为0.7~1.0dL/g的聚酯。

[0079] 本发明的聚酯制造用缩聚催化剂均可以在用于制造前述包含BHET的低聚物的直接酯化反应、酯交换反应时添加至反应体系中,另外,也可以在获得低分子量低聚物后使其

进行熔融缩聚时添加至反应体系中。另外,本发明的缩聚催化剂也可以直接添加至反应体系中,另外,也可以使其分散于用作原料的二醇中而添加至反应体系中。本发明的缩聚催化剂能够容易地分散于二醇、尤其是乙二醇,因此优选的是,在用于制造前述包含BHET的低聚物的直接酯化反应、酯交换反应时,可以添加至反应体系来使用。

[0080] 本发明的缩聚催化剂中作为成分不含铈,因此不会使所得聚酯发黑、并且具有与包含铈的催化剂同等或同等以上的催化活性,能够赋予色调优异的高分子量聚酯。而且,本发明的缩聚催化剂没有毒性、安全。

[0081] 进而,本发明的缩聚催化剂即使在通过熔融缩聚得到的聚酯的固相缩聚中也具有高聚合活性,尤其是,固相缩聚速度、即单位时间的特性粘度的增加率高、而且能够赋予色调优异的高分子量聚酯。

[0082] 另外,根据本发明,在聚酯的制造中,在不损害使用本发明的缩聚催化剂的优点的范围内,可以组合使用以往已知的缩聚催化剂、例如包含铈、锆、钴、锌、锰、钛、锡、铝等化合物的缩聚催化剂。进而,为了提高所得聚酯的热稳定性,另外,为了防止着色,根据需要可以在磷酸化合物的存在下进行缩聚。

[0083] 上述磷酸化合物可以在缩聚前的任意时刻添加至反应体系中。作为上述磷酸化合物,可列举出例如磷酸、磷酸钠、磷酸钾之类的磷酸盐;磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三正丁酯等磷酸酯类;亚磷酸、亚磷酸钠、亚磷酸钾之类的亚磷酸盐;亚磷酸三苯酯等亚磷酸酯类;多磷酸等。这些磷化合物以磷计相对于所得聚酯为1~100重量ppm、优选为10~50重量ppm的范围进行使用。

[0084] 在利用二羧酸或其酯形成性衍生物与二醇的酯化反应或酯交换反应的聚酯的制造中,关于钛酸的催化作用,可推测为:在二羧酸或其酯形成性衍生物的羰基作为路易斯酸进行配位,使二醇对上述羰基碳的攻击变得容易,同时还促进二醇的解离、增加其亲核性。但是,该酸催化作用过强时,可观察到发生不期望的副反应、招致聚酯的分解反应或着色。

[0085] 本发明的缩聚催化剂在固体碱的颗粒表面具有由钛酸形成的内侧覆盖层以及外侧覆盖层,所述外侧覆盖层包含选自铝、锆和硅中的至少1种元素的氧化物,因此钛酸的酸催化作用变得适度,并且该催化剂自身在聚酯中的相容性或分散性变得适度,其结果可认为尤其是在固相缩聚中具有高聚合活性,并且能够赋予具有优异色调的高分子量聚酯。

实施例

[0086] 以下列举出实施例来说明本发明,但本发明不限于这些实施例。在以下的实施例中,在所得缩聚催化剂中,钛酸、铝氧化物、锆氧化物和硅氧化物相对于固体碱100重量份的重量份数分别为基于 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 SiO_2 换算的值。

[0087] 另外,在以下的实施例和比较例中,所得聚酯的特性粘度通过ISO1628-1来测定,色调使用同时测光式分光色差计(日本电色工业株式会社制造的SQ-2000)来测定。

[0088] 表1中的熔融缩聚速度是通过将利用熔融缩聚得到的聚酯的特性粘度(IV)除以熔融缩聚时间而求出的。另外,表2中的固相缩聚速度是通过将聚酯(表2)的特性粘度与聚酯(表1)的特性粘度之差(ΔIV)除以固相缩聚时间而求出的。所述聚酯(表2)是将基于上述熔融缩聚的聚酯进行固相缩聚而得到的,所述聚酯(表1)是通过熔融缩聚而得到的。

[0089] 参考例1

[0090] (氢氧化镁的水浆料的制备)

[0091] 将水5L投入至反应器中,在搅拌下向其中同时添加4mol/L的氯化镁水溶液16.7L和14.3mol/L的氢氧化钠水溶液8.4L后,以170℃进行0.5小时的水热反应。对这样操作而得到的氢氧化镁进行过滤、水洗,使所得滤饼再次悬浊在水中,得到氢氧化镁的水浆料(123g/L)。

[0092] 参考例2

[0093] (水滑石的水浆料的制备)

[0094] 将3.8mol/L浓度的硫酸镁水溶液2.6L与0.85mol/L浓度的硫酸铝水溶液2.6L的混合溶液、以及9.3mol/L浓度的氢氧化钠水溶液2.8L与2.54mol/L浓度的碳酸钠水溶液2.6L的混合溶液在搅拌下同时添加至反应器后,以180℃进行2小时的水热反应。反应结束后,对所得浆料进行过滤、水洗后,进行干燥、粉碎,得到具有 $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.48\text{H}_2\text{O}$ 的组成的水滑石。使该水滑石悬浊于水中,得到水滑石的水浆料(100g/L)。

[0095] 实施例1

[0096] (缩聚催化剂A的制备)

[0097] 将参考例1中得到的氢氧化镁的水浆料(123g/L)9.0L投入至25L容量的反应器后,将四氯化钛水溶液(以 TiO_2 换算计为69.2g/L)3.2L与氢氧化钠水溶液(以NaOH换算计为99.6g/L)3.2L以其pH达到10.0的方式同时花费4小时进行滴加,滴加结束后,熟化1小时。其后,进行过滤、水洗,得到表面具有由钛酸形成的内侧覆盖层的氢氧化镁颗粒。

[0098] 向具有该内侧覆盖层的氢氧化镁颗粒的水浆料中以上述浆料的pH达到10.0的方式同时花费8小时滴加硫酸铝(以 Al_2O_3 换算计为224.3g/L)2.0L和氢氧化钠水溶液,滴加结束后,熟化1小时,在上述内侧覆盖层上形成了包含铝氧化物的外侧覆盖层。

[0099] 对这样操作而得到的具有内侧覆盖层和外侧覆盖层的氢氧化镁颗粒的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,将所得干燥物进行解碎,得到了本发明的缩聚催化剂A,其具有相对于氢氧化镁100重量份为20重量份的由钛酸形成的内侧覆盖层以及40重量份的包含铝氧化物的外侧覆盖层。

[0100] (聚酯a-1的制造)

[0101] 将对苯二甲酸430g和乙二醇190g投入至反应槽,在氮气气氛下进行搅拌而制成浆料。一边将该反应槽的温度保持为250℃、相对于大气压的相对压力保持为 $1.2 \times 10^5 \text{Pa}$,一边花费4小时进行酯化反应。这样操作而得到的低分子量低聚物之中,将500g转移至保持为氮气气氛下、温度250℃、常压的缩聚反应槽。

[0102] 使缩聚催化剂A 0.019g(相对于低分子量低聚物100重量份为 3.8×10^{-3} 重量份)预先分散在乙二醇中而制成浆料,将该浆料添加至上述缩聚反应槽。进而,添加磷酸水溶液0.028g(磷酸0.024g、相对于低分子量低聚物100重量份为 5.6×10^{-3} 重量份)。其后,花费1小时将反应槽内从260℃升温至280℃,在保持该温度的同时,由常压减压至绝对压力40Pa,边维持该压力边进一步持续加热,进行熔融缩聚反应,直至施加至搅拌机的发动机的负载达到规定值为止。

[0103] 在缩聚反应结束后,将反应槽内用氮气恢复至常压,使所得聚酯从反应槽的底部的取出口吐出至股线状,快速冷却并切断,得到聚酯a-1的粒料。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示

于表1。

[0104] (聚酯a-2的制造)

[0105] 将上述聚酯a-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯a-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0106] 实施例2

[0107] (缩聚催化剂B的制备)

[0108] 将参考例1中得到的氢氧化镁的水浆料(123g/L)9.0L投入至25L容量的反应器后,将四氯化钛水溶液(以TiO₂换算计为69.2g/L)3.2L与氢氧化钠水溶液(以NaOH换算计为99.6g/L)3.2L以氢氧化镁的水浆料的pH达到10.0的方式同时花费4小时进行滴加,滴加结束后,熟化1小时。其后,进行过滤、水洗,得到表面具有由钛酸形成的内侧覆盖层的氢氧化镁颗粒。

[0109] 向具有该内侧覆盖层的氢氧化镁颗粒的水浆料中以上述浆料的pH达到10.0的方式同时花费4小时滴加氯氧化锆水溶液(以ZrO₂计为10重量%)2214g和氢氧化钠水溶液,滴加结束后,熟化1小时,在上述内侧覆盖层上形成了包含锆氧化物的外侧覆盖层。

[0110] 对这样操作而得到的具有内侧覆盖层和外侧覆盖层的氢氧化镁颗粒的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,将所得干燥物进行解碎,得到本发明的缩聚催化剂B,其具有相对于氢氧化镁100重量份为20重量份的由钛酸形成的内侧覆盖层以及20重量份的包含锆氧化物的外侧覆盖层。

[0111] (聚酯b-1的制造)

[0112] 将对苯二甲酸430g和乙二醇190g投入至反应槽,在氮气气氛下进行搅拌而制成浆料。将该反应槽的温度保持为250℃、相对于大气压的相对压力保持为 1.2×10^5 Pa,并且花费4小时进行酯化反应。这样操作而得到的低分子量低聚物之中,将500g转移至保持为氮气气氛下、温度250℃、常压的缩聚反应槽。

[0113] 使缩聚催化剂B 0.019g(相对于低分子量低聚物100重量份为 3.8×10^{-3} 重量份)预先分散在乙二醇中而制成浆料,将该浆料添加至上述缩聚反应槽。进而,添加磷酸水溶液0.028g(磷酸0.024g、相对于低分子量低聚物100重量份为 5.6×10^{-3} 重量份)。其后,花费1小时将反应槽内从260℃升温至280℃,在保持该温度的同时,由常压减压至绝对压力40Pa,边维持该压力边进一步持续加热,进行缩聚反应,直至施加至搅拌机的发动机的负载达到规定值为止。

[0114] 在缩聚反应结束后,将反应槽内用氮气恢复至常压,使所得聚酯从反应槽的底部的取出口吐出至股线状,快速冷却并切断,得到聚酯b-1的粒料。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0115] (聚酯b-2的制造)

[0116] 将上述聚酯b-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气

氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯b-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0117] 实施例3

[0118] (缩聚催化剂E的制备)

[0119] 将参考例1中得到的氢氧化镁的水浆料(123g/L)9.0L投入至25L容量的反应器后,将四氯化钛水溶液(以TiO₂换算计为69.2g/L)3.2L与氢氧化钠水溶液(以NaOH换算计为99.6g/L)3.2L以其pH达到10.0的方式同时花费4小时进行滴加,滴加结束后,熟化1小时。其后,进行过滤、水洗,得到表面具有由钛酸形成的内侧覆盖层的氢氧化镁颗粒。

[0120] 向具有该内侧覆盖层的氢氧化镁颗粒的水浆料中滴加硅酸钠水溶液(以SiO₂计为29重量%)1527g和硫酸直至pH达到8.5为止,滴加结束后,熟化1小时,在上述内侧覆盖层上形成了由硅氧化物形成的外侧覆盖层。

[0121] 对这样操作而得到的具有内侧覆盖层和外侧覆盖层的氢氧化镁颗粒的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,将所得干燥物进行解碎,得到了本发明的缩聚催化剂E,其具有相对于氢氧化镁100重量份为20重量份的由钛酸形成的内侧覆盖层以及40重量份的由硅氧化物形成的外侧覆盖层。

[0122] (聚酯e-1的制造)

[0123] 除了使用上述缩聚催化剂E之外,与实施例1同样操作,得到聚酯e-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0124] (聚酯e-2的制造)

[0125] 将上述聚酯e-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯e-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0126] 实施例4

[0127] (缩聚催化剂F的制备)

[0128] 将参考例1中得到的氢氧化镁的水浆料(123g/L)9.0L投入至25L容量的反应器后,将四氯化钛水溶液(以TiO₂换算计为69.2g/L)3.2L与氢氧化钠水溶液(以NaOH换算计为99.6g/L)3.2L以其pH达到10.0的方式同时花费4小时进行滴加,滴加结束后,熟化1小时。其后,进行过滤、水洗,得到表面具有由钛酸形成的内侧覆盖层的氢氧化镁颗粒。

[0129] 向具有该内侧覆盖层的氢氧化镁颗粒的水浆料中添加硅酸钠水溶液(以SiO₂计为29重量%)382g和铝酸钠水溶液(以Al₂O₃计为19重量%)990g,进一步添加硫酸直至pH达到8.5为止,滴加结束后,熟化1小时,在上述内侧覆盖层上形成了包含硅与铝的复合氧化物的外侧覆盖层。

[0130] 对这样操作而得到的具有内侧覆盖层和外侧覆盖层的氢氧化镁颗粒的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,将所得干燥物进行解碎,得到本发明的缩聚催化剂F,其具有相对于氢氧化镁100重量份为20重量份的由钛酸形成的内侧覆盖层以及40重量份的

包含硅与铝的复合氧化物的外侧覆盖层。

[0131] (聚酯f-1的制造)

[0132] 除了使用上述缩聚催化剂F之外,与实施例1同样操作,得到聚酯f-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0133] (聚酯f-2的制造)

[0134] 将上述聚酯f-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯f-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0135] 实施例5

[0136] (缩聚催化剂G的制备)

[0137] 除了使用参考例2中得到的水滑石的水浆料(100g/L)11.1L之外,与实施例1同样操作,得到本发明的缩聚催化剂G,其具有相对于水滑石100重量份为20重量份的由钛酸形成的内侧覆盖层以及40重量份的包含铝氧化物的外侧覆盖层。

[0138] (聚酯g-1的制造)

[0139] 除了使用上述缩聚催化剂G之外,与实施例1同样操作,得到聚酯g-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0140] (聚酯g-2的制造)

[0141] 将上述聚酯g-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯g-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0142] 实施例6

[0143] (缩聚催化剂H的制备)

[0144] 除了使用参考例2中得到的水滑石的水浆料(100g/L)11.1L之外,与实施例3同样操作,得到本发明的缩聚催化剂H,其具有相对于水滑石100重量份为20重量份的由钛酸形成的内侧覆盖层以及40重量份的由硅氧化物形成的外侧覆盖层。

[0145] (聚酯h-1的制造)

[0146] 除了使用上述缩聚催化剂H之外,与实施例1同样操作,得到聚酯h-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0147] (聚酯h-2的制造)

[0148] 将上述聚酯h-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯h-2。上述聚酯的制造中的固相缩

聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0149] 实施例7

[0150] (缩聚催化剂I的制备)

[0151] 除了使用参考例2中得到的水滑石的水浆料(100g/L)11.1L之外,与实施例4同样操作,得到本发明的缩聚催化剂I,其具有相对于水滑石100重量份为20重量份的由钛酸形成的内侧覆盖层以及40重量份的包含硅与铝的复合氧化物的外侧覆盖层。

[0152] (聚酯i-1的制造)

[0153] 除了使用上述缩聚催化剂I之外,与实施例1同样操作,得到聚酯i-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0154] (聚酯i-2的制造)

[0155] 将上述聚酯i-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯i-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0156] 比较例1

[0157] (缩聚催化剂C的制备)

[0158] 制备了四氯化钛水溶液(以 TiO_2 换算计为69.2g/L)4.8L和氢氧化钠水溶液(以NaOH换算计为99.6g/L)4.8L。将参考例1中得到的氢氧化镁的水浆料(123g/L)9.0L投入至40L容量的反应器后,在该氢氧化镁的浆料中以其pH达到10.0的方式花费6小时同时滴加上述四氯化钛水溶液和氢氧化钠水溶液。滴加结束后,熟化1小时,在氢氧化镁颗粒的表面形成了包含钛酸的覆盖层。

[0159] 对这样操作而得到的表面具有包含钛酸的覆盖层的氢氧化镁的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,将所得干燥物进行解碎,得到作为比较例的缩聚催化剂C。该缩聚催化剂中的钛酸覆盖的比例相对于氢氧化镁100重量份以 TiO_2 换算计为30重量份。

[0160] (聚酯c-1的制造)

[0161] 除了使用上述缩聚催化剂C之外,与实施例1同样操作,得到聚酯c-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0162] (聚酯c-2的制造)

[0163] 将上述聚酯c-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯c-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0164] 比较例2

[0165] (缩聚催化剂D的制备)

[0166] 制备了四氯化钛水溶液(以 TiO_2 换算计为 69.2g/L) 3.2L 和氢氧化钠水溶液(以 NaOH 换算计为 99.6g/L) 3.2L 。将参考例1中得到的氢氧化镁的水浆料(123g/L) 9.0L 投入至 25L 容量的反应器后,在该氢氧化镁的浆料中以其 pH 达到 10.0 的方式花费6小时同时滴加上述四氯化钛水溶液和氢氧化钠水溶液。滴加结束后,熟化1小时,在氢氧化镁颗粒的表面形成了包含钛酸的覆盖层。

[0167] 对这样操作而得到的表面具有包含钛酸的覆盖层的氢氧化镁的水浆料进行过滤,将所得滤饼进行水洗、干燥,将所得干燥物进行解碎,得到作为比较例的缩聚催化剂D。该缩聚催化剂中的钛酸覆盖的比例相对于氢氧化镁100重量份以 TiO_2 换算计为20重量份。

[0168] (聚酯d-1的制造)

[0169] 除了使用上述缩聚催化剂D之外,与实施例1同样操作,得到聚酯d-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0170] (聚酯d-2的制造)

[0171] 将上述聚酯d-1的粒料 20g 投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以 160°C 花费4小时使其干燥,进而以 190°C 花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以 225°C 加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯d-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0172] 比较例3

[0173] (聚酯o-1的制造)

[0174] 除了在实施例1中使用三氧化铋 0.098g (相对于低分子量低聚物100重量份为 2.0×10^{-2} 重量份)来代替上述缩聚催化剂A之外,与实施例1同样操作,得到聚酯o-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0175] (聚酯o-2的制造)

[0176] 将上述聚酯o-1的粒料 20g 投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以 160°C 花费4小时使其干燥,进而以 190°C 花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以 225°C 加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯o-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0177] 比较例4

[0178] (缩聚催化剂J的制备)

[0179] 将参考例1中得到的氢氧化镁的水浆料(123g/L) 9.0L 投入至 25L 容量的反应器后,升温至 60°C ,边保持 60°C 边添加铝酸钠水溶液(以 Al_2O_3 计为19重量%) 1981.2g 。进而,添加硫酸直至 pH 达到 8.5 为止,进行1小时的熟化。其后,进行过滤、水洗,在氢氧化镁颗粒的表面形成了包含铝氧化物的内侧覆盖层。在具有该内侧覆盖层的氢氧化镁的浆料中以其 pH 达到 10.0 的方式花费4小时同时滴加四氯化钛水溶液(以 TiO_2 换算计为 69.2g/L) 3.2L 和氢氧化钠水溶液(以 NaOH 换算计为 99.6g/L) 3.2L 。滴加结束后,熟化1小时,在上述内侧覆盖层上形成了包含钛酸的外侧覆盖层。

[0180] 对这样操作而得到的具有内侧覆盖层和外侧覆盖层的氢氧化镁颗粒的水浆料进行过滤,水洗并干燥,将所得干燥物进行解碎,得到作为比较例的缩聚催化剂J,其具有相对于氢氧化镁100重量份为20重量份的包含铝氧化物的内侧覆盖层以及20重量份的包含钛酸的外侧覆盖层。

[0181] (聚酯j-1的制造)

[0182] 除了使用上述缩聚催化剂J之外,与实施例1同样操作,得到聚酯j-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0183] (聚酯j-2的制造)

[0184] 将上述聚酯j-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯j-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0185] 比较例5

[0186] (缩聚催化剂K的制备)

[0187] 将参考例1中得到的氢氧化镁的水浆料(123g/L)9.0L投入至25L容量的反应器后,一边升温并保持为60℃,一边添加氯化锆水溶液(以ZrO₂计为10重量%)2214g。进而,添加氢氧化钠直至pH达到8.5为止,进行1小时的熟化。其后,进行过滤、水洗,在氢氧化镁颗粒的表面形成了包含锆氧化物的内侧覆盖层。在具有该内侧覆盖层的氢氧化镁的浆料中以其pH达到10.0的方式花费4小时同时滴加四氯化钛水溶液(以TiO₂换算计为69.2g/L)3.2L和氢氧化钠水溶液(以NaOH换算计为99.6g/L)3.2L。滴加结束后,熟化1小时,在上述内侧覆盖层上形成了包含钛酸的外侧覆盖层。

[0188] 对这样操作而得到的具有内侧覆盖层和外侧覆盖层的氢氧化镁颗粒的水浆料进行过滤,水洗并干燥,将所得干燥物进行解碎,得到作为比较例的缩聚催化剂K,其具有相对于氢氧化镁100重量份为20重量份的包含锆氧化物的内侧覆盖层和20重量份的包含钛酸的外侧覆盖层。

[0189] (聚酯k-1的制造)

[0190] 除了使用上述缩聚催化剂K之外,与实施例1同样操作,得到聚酯k-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0191] (聚酯k-2的制造)

[0192] 将上述聚酯k-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯k-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0193] 比较例6

[0194] (缩聚催化剂L的制备)

[0195] 将参考例1中得到的氢氧化镁的水浆料(123g/L)9.0L投入至25L容量的反应器后,升温并保持为60℃,并且添加硅酸钠水溶液(以SiO₂计为29重量%)763.6g。进而,添加硫酸直至pH达到8.5为止,进行1小时的熟化。其后,进行过滤、水洗,在氢氧化镁颗粒的表面形成了包含硅氧化物的内侧覆盖层。在具有该内侧覆盖层的氢氧化镁的浆料以其pH达到10.0的方式花费4小时同时滴加四氯化钛水溶液(以TiO₂换算计为69.2g/L)3.2L和氢氧化钠水溶液(以NaOH换算计为99.6g/L)3.2L。滴加结束后,熟化1小时,在上述内侧覆盖层上形成了包含钛酸的外侧覆盖层。

[0196] 对这样操作而得到的具有内侧覆盖层和外侧覆盖层的氢氧化镁颗粒的水浆料进行过滤,水洗并干燥,将所得干燥物进行解碎,得到作为比较例的缩聚催化剂K,其具有相对于氢氧化镁100重量份为20重量份的包含硅氧化物的内侧覆盖层和20重量份的包含钛酸的外侧覆盖层。

[0197] (聚酯1-1的制造)

[0198] 除了使用上述缩聚催化剂L之外,与实施例1同样操作,得到聚酯1-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0199] (聚酯1-2的制造)

[0200] 将上述聚酯1-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯1-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0201] 比较例7

[0202] (缩聚催化剂M的制备)

[0203] 将参考例1中得到的氢氧化镁的水浆料(123g/L)9.0L投入至25L容量的反应器后,升温并保持为60℃,并且添加硅酸钠水溶液(以SiO₂计为29重量%)382g和铝酸钠水溶液(以Al₂O₃计为19重量%)990.4g。进而,添加硫酸直至pH达到8.5为止,进行1小时的熟化。其后,进行过滤、水洗,在氢氧化镁颗粒的表面形成了包含硅与铝的复合氧化物的内侧覆盖层。在具有该内侧覆盖层的氢氧化镁的浆料中以其pH达到10.0的方式花费4小时同时滴加四氯化钛水溶液(以TiO₂换算计为69.2g/L)3.2L和氢氧化钠水溶液(以NaOH换算计为99.6g/L)3.2L。滴加结束后,熟化1小时,在上述内侧覆盖层上形成了包含钛酸的外侧覆盖层。

[0204] 对这样操作而得到的具有内侧覆盖层和外侧覆盖层的氢氧化镁颗粒的水浆料进行过滤,水洗、干燥,将所得干燥物进行解碎,得到作为比较例的缩聚催化剂M,其具有相对于氢氧化镁100重量份为20重量份的包含硅与铝的复合氧化物的内侧覆盖层以及20重量份的包含钛酸的外侧覆盖层。

[0205] (聚酯m-1的制造)

[0206] 除了使用上述缩聚催化剂M之外,与实施例1同样操作,得到聚酯m-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0207] (聚酯m-2的制造)

[0208] 将上述聚酯m-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯m-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0209] 比较例8

[0210] (缩聚催化剂N的制备)

[0211] 除了使用参考例2中得到的水滑石的水浆料(100g/L)11.1L之外,与比较例6同样操作,得到作为比较例的缩聚催化剂N,其具有相对于水滑石100重量份为20重量份的包含硅氧化物的内侧覆盖层以及20重量份的包含钛酸的外侧覆盖层。

[0212] (聚酯n-1的制造)

[0213] 除了使用上述缩聚催化剂N之外,与实施例1同样操作,得到聚酯n-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0214] (聚酯n-2的制造)

[0215] 将上述聚酯n-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯n-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0216] 比较例9

[0217] (缩聚催化剂P的制备)

[0218] 除了使用参考例2中得到的水滑石的水浆料(100g/L)11.1L之外,与比较例2同样操作,得到作为比较例的缩聚催化剂P,其具有相对于水滑石100重量份为20重量份的包含钛酸的覆盖层。

[0219] (聚酯p-1的制造)

[0220] 除了使用上述缩聚催化剂P之外,与实施例1同样操作,得到聚酯p-1。上述聚酯的制造中的熔融缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的熔融缩聚速度和所得聚酯的色调示于表1。

[0221] (聚酯p-2的制造)

[0222] 将上述聚酯p-1的粒料20g投入至固定床流通反应器后,在氮气气氛下以160℃花费4小时使其干燥,进而以190℃花费1小时使其结晶化。将这样处理的聚酯的粒料在氮气气氛下以225℃加热18小时,进行聚酯的固相缩聚,得到聚酯p-2。上述聚酯的制造中的固相缩聚时间、所得聚酯的特性粘度、上述聚酯的制造中的固相缩聚速度和所得聚酯的色调示于表2。

[0223]

表1

	聚酯	缩聚催化剂	熔融缩聚时间 (分钟)	特性粘度(IV) (dL/g)	熔融缩聚速度 (IV/小时)	聚酯的色调		
						L值	a值	b值
实施例1	a-1	A	179	0.610	0.204	48.7	0.6	1.2
实施例2	b-1	B	183	0.647	0.212	52.9	0.1	1.7
实施例3	c-1	E	199	0.637	0.192	50.7	0.4	1.8
实施例4	f-1	F	187	0.645	0.207	51.3	0.3	1.6
实施例5	g-1	G	194	0.622	0.192	50.2	0.8	1.3
实施例6	h-1	H	180	0.615	0.206	51.0	0.7	1.4
实施例7	i-1	I	182	0.633	0.209	51.5	0.2	1.9
比较例1	e-1	C	197	0.644	0.196	51.1	-0.8	1.7
比较例2	d-1	D	179	0.643	0.216	52.3	-0.1	1.6
比较例3	a-1	三氧化锡	232	0.843	0.166	49.9	-1.3	2.5
比较例4	j-1	J	180	0.648	0.216	52.1	0.2	1.8
比较例5	k-1	K	183	0.653	0.214	51.7	0.6	1.7
比较例6	l-1	L	239	0.613	0.154	53.2	0.9	1.9
比较例7	m-1	M	200	0.650	0.196	52.9	0.2	1.6
比较例8	n-1	N	187	0.622	0.200	51.9	0.8	1.8
比较例9	p-1	P	180	0.642	0.214	53.8	0.1	1.9

[0224]

表2

	聚酯	缩聚催化剂	固相缩聚时间 (小时)	特性粘度(IV) (dL/g)	固相缩聚速度 (ΔIV /小时)	聚酯的色调		
						L值	a值	b值
实施例1	a-2	A	18	0.847	0.0132	76.1	1.9	2.0
实施例2	b-2	B	18	0.850	0.0113	78.1	0.9	2.0
实施例3	e-2	E	18	0.849	0.0118	76.4	1.8	2.4
实施例4	f-2	F	18	0.842	0.0109	77.3	1.2	1.9
实施例5	g-2	G	18	0.828	0.0114	75.5	2.9	2.4
实施例6	h-2	H	18	0.833	0.0121	76.9	1.6	2.2
实施例7	i-2	I	18	0.821	0.0104	77.0	0.7	1.9
比较例1	e-2	C	18	0.816	0.0096	78.1	0.7	1.7
比较例2	d-2	D	18	0.740	0.0054	78.8	0.8	1.9
比较例3	o-2	三氧化铋	18	0.848	0.0114	76.4	-1.5	2.0
比较例4	j-2	J	18	0.786	0.0077	77.9	1.1	3.7
比较例5	k-2	K	18	0.792	0.0077	75.8	0.8	3.4
比较例6	l-2	L	18	0.749	0.0076	80.9	0.1	3.3
比较例7	m-2	M	18	0.786	0.0076	78.4	0.2	4.0
比较例8	n-2	N	18	0.788	0.0092	80.4	1.3	3.8
比较例9	p-2	P	18	0.813	0.0096	78.4	1.0	3.8

[0225] 本发明的催化剂如表2所示那样,以固相缩聚中的聚合活性、即每小时的特性粘度的增加率与三氧化铋催化剂大致同等且高于以往的钛酸催化剂的聚合活性赋予色调优异的高分子量聚酯。