

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 63/85

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00132914.6

[43] 公开日 2001 年 4 月 25 日

[11] 公开号 CN 1292392A

[22] 申请日 2000.10.8 [21] 申请号 00132914.6

[30] 优先权

[32] 1999.10.8 [33] US [31] 09/415,165

[71] 申请人 阿托费纳化学股份有限公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 K·C·坎农 S·R·塞沙德

R·R·德克斯

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 陈文青

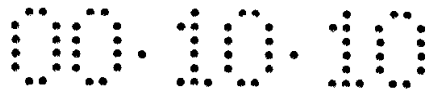
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 使用钛氧基乙二酸锂催化剂的聚酯缩聚反应

[57] 摘要

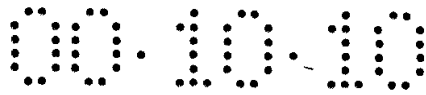
本发明涉及一种制备聚酯的方法,尤其涉及采用钛氧基乙二酸锂作为此类反应的催化剂以加快反应,并使所得聚酯具有优良的色泽性能。本发明提供了一种由制备聚酯用反应物的缩聚反应制备聚酯的改进方法,其中的改进包括使用钛氧基乙二酸锂作为缩聚反应催化剂。此改进的方法制备出一种与采用其它钛氧基乙二酸盐催化剂的方法相比具有改进的色泽的聚酯和一种不含锑的新型聚酯。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

- 1、通过在缩聚反应催化剂存在下由制备聚酯用反应物的催化缩聚反应制备聚酯的方法，其中所作改进包括使用钛氧基乙二酸锂作为催化剂。
- 5 2、权利要求1的改进方法，其中基于每份制备聚酯用反应物中钛的重量计，钛氧基乙二酸锂的用量为百万分之5至百万分之400。
 - 3、权利要求1的方法，其中钛氧基乙二酸锂为钛氧基乙二酸二锂。
 - 4、权利要求1的方法，其中钛氧基乙二酸锂为钛氧基乙二酸单锂。
 - 5、权利要求3的方法，其中钛氧基乙二酸单锂的分子式为 $\text{LiKTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 。
 - 10 6、权利要求3的方法，其中钛氧基乙二酸锂含有结合水。
 - 7、权利要求4的方法，其中钛氧基乙二酸锂含有结合水。
 - 8、权利要求5的方法，其中钛氧基乙二酸锂含有结合水。
 - 9、权利要求1的方法制备的无铈聚酯。
 - 10、权利要求1的方法，其进一步包括将含铈催化剂和钛氧基乙二酸锂催
15 化剂结合使用。
 - 11、权利要求10的方法，其中基于反应混合物中钛的重量计，所述的钛氧基乙二酸锂催化剂至少包括百万分之5份。
 - 12、在催化的酯化或酯交换反应中，所作改进包括采用分子式为 $\text{M}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 的钛氧基乙二酸盐作为催化剂，其中每个“M”独立地选
20 自钾、锂、钠和铯，且n为0或表示结合水的数目。



说明书

使用钛氧基乙二酸锂催化剂的 聚酯缩聚反应

5

本申请是于1999年6月21日申请的序列号为09/539,028的美国专利申请的部分延续申请(continuation-in-part),该序列号为09/539,028的美国专利又要求了于1998年7月7日申请的序列号为60/092,032的美国在先申请的优先权。

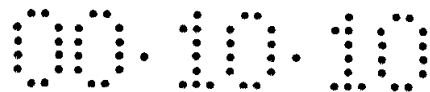
10 本发明涉及一种制备聚酯的方法,尤其涉及采用钛氧基乙二酸锂作为此类反应的催化剂以加快反应并使所得聚酯具有优良的色泽性能。

在聚酯生产中传统上采用的缩聚反应,在没有催化剂的条件下需要极长的反应时间。因此,人们采用各种各样的催化剂以缩短反应时间。例如通常使用三氧化铋和醋酸锰。

15 已经提出用钛氧基乙二酸盐化合物作为缩聚反应的催化剂来生产聚酯。然而,在聚酯的制备中,当采用钛氧基乙二酸盐化合物作缩聚反应的催化剂时,在所得聚酯中引起色泽问题。

20 聚酯通过二元酸(如对苯二甲酸和间苯二甲酸或其酯类),酰氯和二醇的官能化衍生物(如乙二醇和1,4-丁二醇或其氧化物)以及碳酸衍生物的官能化衍生物的酯化、酯交换或缩聚反应而制得。在这种情况下,当采用一种二元酸组分和二元醇时,得到单种聚酯。当至少两种或多种二元酸组分和二元醇组分混合时,经酯化或经过酯交换后再经缩聚反应可以得到混合的共聚酯。当单种聚酯或混合共聚酯中的两种或多种预缩聚物经过缩聚反应,可得到有序的聚酯。在本发明中,术语“聚酯”为此三种类型聚酯的一般命名。

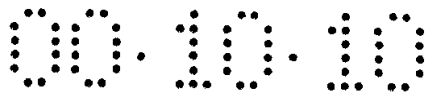
25 现有的文献已经公开了钛氧基乙二酸盐化合物用作聚酯的缩聚反应催化剂。已公开的钛氧基乙二酸盐化合物包括钛氧基乙二酸钾,钛氧基乙二酸铵,钛氧基乙二酸锂,钛氧基乙二酸钠,钛氧基乙二酸钙,钛氧基乙二酸锶,钛氧基乙二酸钡,钛氧基乙二酸锌和钛氧基乙二酸铅。然而,根据此类参考文献中的例子,实际上只有钛氧基乙二酸钾和钛氧基乙二酸铵用于催化生成的聚酯反应。例如可参见1967年7月25日出版的日本专利公开说明书42-13030。出版于
30 3/6/1996且转让给赫彻斯特公司且标题为“制备耐热中性色无铋聚酯的方法及



由该方法制得的产品”的欧洲专利申请EP 0699700 A2公开了作为缩聚反应催化
剂的应用，但是只有钛氧基乙二酸钾和异丙醇钛(isopropylate)被用于此类催
化剂，而且，虽然公开了改善色泽和无铈的聚酯，但还采用了钴或光学增亮剂。
没有使用钛氧基乙二酸锂，而本发明发现了采用钛氧基乙二酸锂与钛氧基乙
5 酸钾相比具有显著的色泽改善。其它的专利公开了钛氧基乙二酸钾用作生产聚
酯的缩聚反应的催化剂，如发明人为Keiichi Uno等的美国专利4,245,086，发明
人为Ishida等(M. et al.)的日本专利JP 06128464。发明人为Hideo等(M. et al.)且标
题为“聚酯树脂的制备方法”的美国专利3,957,886在第3栏第59行至第4栏第10
10 行公开了用于聚酯的钛氧基乙二酸盐催化剂,该催化剂包括一批多种类型的钛氧
基乙二酸盐催化剂。但是实施例中只使用了钛氧基乙二酸钾和钛氧基乙二酸
铵，并且在他们优选的钛氧基乙二酸盐催化剂中甚至没有列出钛氧基乙二酸
锂。

本发明提供了一种由聚酯制备用反应物的缩聚反应制备聚酯的改进方法，
其中的改进之处包括使用钛氧基乙二酸锂作催化剂。此改进的方法制备出一种
15 与采用其它钛氧基乙二酸盐催化剂的方法相比具有改进的色泽的聚酯和一种不
含铈的新型聚酯。此外钛氧基乙二酸锂还可以与其他催化剂混合使用来作为缩
聚反应的催化剂以使混合物中各个催化剂的性质得以结合起来。此类混合物包
括钛氧基乙二酸锂与氧化铈和/或钛氧基乙二酸钾 $K_2TiO(C_2O_4)_2$ 。此类混合物包
括钛氧基乙二酸锂与氧化铈和/或钛氧基乙二酸钾 $K_2TiO(C_2O_4)_2$ 。

20 由聚酯制备用反应物的缩聚反应来制备聚酯的方法为聚酯领域的技术人员
所熟知。通常使用如氧化铈的催化剂。钛氧基乙二酸盐类催化剂如钛氧基乙
二酸钾和钛氧基乙二酸铵也已经被提出作为制备聚酯的缩聚反应催化剂。本发
明是基于一个发现，即一种钛氧基乙二酸盐（钛氧基乙二酸锂）在用于制备具有
优良色泽（白色）的聚酯的缩聚反应的催化剂性能方面令人惊奇地优于其它钛
25 氧基乙二酸盐催化剂。由此可以消除对含铈催化剂的需要，从而可以采用钛氧
基乙二酸锂作催化剂制备出一种无铈聚酯。当钛氧基乙二酸锂与其他用于制备
聚酯的缩聚反应催化剂结合使用时，只要钛氧基乙二酸锂的含量按反应混合物
中钛的重量计不低于百万分之五，则继续保持这种由使用钛氧基乙二酸锂带
来的优点。此处所使用的术语“钛氧基乙二酸锂”，其意思是指钛氧基乙二酸二
30 锂 $[Li_2TiO(C_2O_4)_2]$ 和钛氧基乙二酸单锂，其中钛氧基乙二酸二锂中的一个锂被诸



如钾之类的另一碱金属所取代(如 $\text{LiKTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$),以及此类含或不含结合水的化合物。若对生成的催化产物没有除铈的要求,则钛氧基乙二酸锂可以与铈催化剂结合使用以得到两种催化剂的长处。

除了催化缩聚反应之外,分子式为 $\text{M}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 的钛氧基乙二酸盐(其中每一个“M”独立地选自钾、锂、钠和铯),当其以有效催化用量与已知反应物参与酯化或酯交换反应时,能有效地催化酯化和酯交换反应。对于钛氧基乙二酸锂来说,它在酯化和酯交换反应方面的一个优点就是与 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 相比它具有良好的空气稳定性。该钛氧基乙二酸盐可以是无水的($n=0$)或含有一定量结合水,即 n 代表结合水的数目。适宜采用有效催化用量。基于钛的重量计,每一百万份酯化或酯交换反应混合物,优选至少5份钛氧基乙二酸锂。

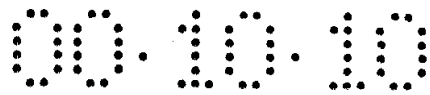
通过缩聚反应形成聚酯的反应物为本领域技术人员所熟知并且公开于专利中,如发明人为Kyber等(M. et al)的美国专利5,198,530,发明人为B. Duh的美国专利4,238,593,发明人为Cholod等的美国专利4,356,299和发明人为Tershasy等的美国专利3,907,754,此处引入这些专利内容以作参考。这类技术在1989年牛津Pergamon出版社出版的Ed. G. C. Eastmond等人著的《综合聚合物科学》的第5卷第275页至第315页中,以及1961年第54期《聚合物科学》上由R. E. Wilfong发表的第385页至第410页中都有描述。如此制得的聚酯中,一种很重要的商业品种是聚对苯二甲酸酯(PET)。

在制备聚酯用反应物中加入有效催化用量的钛氧基乙二酸锂。基于制备聚酯用反应物的重量计,优选每一百万份中加30份至400份的催化剂(按催化剂中的钛的重量计)。

钛氧基乙二酸锂与其他用于催化生成聚酯的缩聚反应的钛氧基乙二酸盐类催化剂相比,其卓越性能通过以下实例得以确定。

用DMT和乙二醇制备聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)

将305克对苯二甲酸二甲酯(DMT, 1.572摩尔)和221克乙二醇(3.565摩尔),在0.120克 $\text{Li}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (3.68×10^{-4} 摩尔)存在下装入配有刮刀式搅拌桨和发动机的1.8升圆筒状反应器。体系在大气压下的氮气氛围中加热至195℃并在此温度下保持90分钟,甲醇随着其生成而不断被蒸发出来。然后将压力减至0.1毫巴,保持20分钟。接着将温度升至275-280℃并在此条件下保持2.5小时。得到的聚酯通过在水中浸泡来冷却。这种快速冷却导致形成PET团块(plug),



从破碎的玻璃反应器中可以很容易地获得该PET团块。然后将获得的PET团块制成颗粒以便简化分析。

用对苯二甲酸和乙二醇制备PET

5 将150克乙二醇 (2.417摩尔), 350克对苯二甲酸 (2.108摩尔) 和0.120克 $\text{Li}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (3.68×10^{-4} 摩尔) 在40°C下混合成反应糊料。然后将糊料加入到容器内处在250°C下的等量的搅拌熔融齐聚物中, 该容器配有收集蒸馏物的柱子。然后将温度升至265°C并且保持此状态直至不再能收集到更多的水。然后将压力逐渐地减至0.1毫巴保持20分钟。然后将温度升至275-280°C并在这些条件下保持2.5小时。得到的聚酯通过水浸泡冷却。

10 这种快速冷却导致形成PET团块,从破碎的玻璃反应器中可以很容易地获得该PET团块。然后将获得的PET团块制成颗粒以便简化分析。

评价缩聚反应催化剂的一般过程

对催化剂的评价是在一个配有一个不锈钢搅拌器且竖直的管状玻璃反应器中进行的, 这样设计的目的是在缩聚过程中在反应器壁上产生一层薄膜。反应条件下产生的挥发性物质被收集在一系列冷却收集器中, 从中可以对其进行鉴定和定量。反应器和收集器连接在一个多支管上, 它能使该套装置中的物质处于真空或惰性气体氛围下。制得了或许是目前生产的最重要的商业聚酯聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。

20 将对苯二甲酸乙二醇酯 (BHET) 和催化剂加入到一容器中, 除掉残留空气和水汽后, 反应器内部被氮气充满。反应器及其中物质通过浸入油浴中加热至260°C。用反应器外壁上的热电偶对温度进行监测。在260°C, 开动反应器的搅拌装置对熔融的BHET和催化剂进行混合, 并且在整个评价过程中保持恒定转速进行搅拌。逐渐调节温度和反应器内部压力至280°C和0.05毫巴的最终值; 在此条件下将反应器中物质搅拌2.5小时。此后, 将装置置于氮气气氛下, 并将反应器迅速浸入液氮浴中。这种快速冷却导致形成PET团块,从破碎的玻璃反应器中可以很容易地获得该PET团块。然后将获得的PET团块制成颗粒以便简化分析。对制得的PET样品的分析概述于表1中。

实施例

实施例A. (基准-铈催化剂)

30 42.72克BHET和0.0153克 Sb_2O_3 在299ppm Sb的催化剂浓度下, 按照上述过

程进行反应。

实施例1

43.50克BHET和0.0212克 $\text{Li}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 在79ppm Ti的催化剂浓度下，按照上述过程进行反应。

5 实施例2

39.87克BHET和0.0096克 $\text{Li}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 在39ppm Ti的催化剂浓度下，按照上述过程进行反应。

实施例B

10 42.98克BHET和0.0058克 $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 在19ppm Ti的催化剂浓度下，按照上述过程进行反应。

实施例C

38.45克BHET和0.0108克 $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 在39ppm Ti的催化剂浓度下，按照上述过程进行反应。

实施例D

15 42.98克BHET和0.0057克 $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 与0.0035克 $\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 在19ppm Ti和19ppm Co的催化剂浓度下，按照上述过程进行反应。

实施例E

39.78克BHET和0.0078克 $\text{Cs}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 在19ppm Ti的催化剂浓度下，按照上述过程进行反应。

20 实施例F

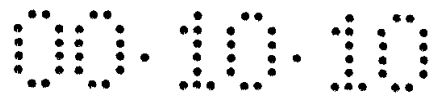
43.05克BHET和0.0057克 $\text{Na}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 在19ppm Ti的催化剂浓度下，按照上述过程进行反应。

表1列出了在催化剂评价过程中制得的PET的数据。IV是特性粘度， M_w 是重均分子量， M_n 是数均分子量，而颜色由肉眼观察确定。

25 重复上述实施例的过程，其催化剂的种类和数量列于表2中。分析所得PET产物，分析结果列于表2。采用本发明的催化剂和催化剂混合物得到了明显优良的PET产品。在表2中，标题为“混合比”的一栏列出的催化剂混合物比例是指重量比。

酯化和酯交换的评价

30 采用220℃下2-乙基己醇（过量20%）与邻苯二甲酸酐的反应，将几种乙



二酸金属盐 $[M_2TiO(C_2O_4)_2(H_2O)]$ 作为酯化催化剂进行评价。通过记录对应时刻的混合物酸值来测定出反应速度。结果概述于表3中，对钛酸盐而言其中 $M=Li, Na, K$ 或 Cs 。催化剂使用25毫克 $M/100$ 克邻苯二甲酸酐。采用丁基锡酸作催化剂的同种反应的结果也列于此表中（催化剂浓度51.2毫克 $Sn/100$ 克酸酐）。

- 5 结果表明， Li, K, Na 和 Cs 的钛酸盐能催化酯化反应，从而也能催化酯交换反应。

表1

| 实施例号 | 催化剂定量 | 特性粘度 | 重均分子量 | 数均分子量 | 重均 / 数均 | 颜色 |
|------|---|-------|--------|-------|---------|-------|
| A | Sb_2O_3 , 299 ppm Sb | 0.743 | 102100 | 50100 | 2.04 | 白 |
| 1 | $\text{Li}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ @, 79 ppm Ti | 0.879 | 105000 | 49200 | 2.13 | 黄 |
| 2 | $\text{Li}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ @ 39 ppm Ti | 0.678 | 85500 | 42900 | 1.99 | 白 |
| B | $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ @ 19 ppm Ti | 0.703 | 95500 | 47300 | 2.02 | 微黄 |
| C | $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ @ 39 ppm Ti | | 99100 | 47400 | 2.09 | 黄 |
| D | $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2/\text{Co}(\text{OAc})_2$ @ 19 ppm Ti/19 ppm Co | 0.678 | 101300 | 49700 | 2.04 | 紫 / 蓝 |
| E | $\text{Cs}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ @ 19 ppm Ti | | 110400 | 54700 | 2.02 | 灰 / 绿 |
| F | $\text{Na}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ @ 19 ppm Ti | | 74700 | 38500 | 1.94 | 灰 / 黄 |

表2

| 实施例号 | 催化剂 | 混合比例 (w/w) | BHET(克) | 锡ppm | 铁ppm | 重均分子量 (PS单元 克/摩尔) | 数均分子量 | 特性粘度值 (dL/g) | MeCHO (ppm) | 颜色 |
|------|--------|---------------|---------|------|------|-------------------------|-------|-----------------|----------------|-------|
| G | 锡催化剂 | | 42.6 | 68 | | 61800 | 31650 | 0.595 | 106 | 白色 |
| H | " | | 42.9 | 140 | | 74100 | 35550 | 0.673 | 108 | 接近白色 |
| I | " | | 42.6 | 222 | | 81650 | 41250 | 0.738 | 132 | 淡灰色 |
| J | " | | 42.7 | 307 | | 88000 | 43650 | 0.778 | 52 | 灰色 |
| 3 | 锂催化剂 | | 42.6 | | 18.2 | 69850 | 34250 | 0.641 | 62 | 白色 |
| 4 | " | | 42.6 | | 37.9 | 79850 | 37800 | 0.717 | 48 | 接近白色 |
| 5 | " | | 42.6 | | 53.0 | 89850 | 42350 | 0.792 | 130 | 淡黄色 |
| K | 钾催化剂 | | 42.6 | | 16.4 | 70000 | 33750 | 0.642 | 91 | 接近白色 |
| L | " | | 42.6 | | 34.8 | 84550 | 39800 | 0.752 | 123 | 淡黄 |
| 6 | 锡+锂催化剂 | 1/1 | 42.6 | 59 | 11.8 | 82100 | 39950 | 0.741 | 143 | 白色 |
| 7 | " | " | 42.7 | 103 | 20.5 | 94100 | 44300 | 0.823 | 76 | 接近白色 |
| 8 | " | " | 42.7 | 153 | 30.3 | 100000 | 46350 | 0.867 | 155 | 淡灰色 |
| 9 | " | 1.96/1 | 42.6 | 155 | 15.3 | 91800 | 44100 | 0.808 | 145 | 白色 |
| 10 | " | 2.96/1 | 42.6 | 149 | 9.7 | 86650 | 43050 | 0.773 | 147 | 白色 |
| 11 | " | 3.95/1 | 42.7 | 151 | 7.4 | 85050 | 42150 | 0.762 | 97 | 白色 |
| M | 锡+钾催化剂 | 1/1 | 42.7 | 115 | 19.4 | 84000 | 42000 | 0.754 | 317 | 接近白色 |
| N | " | 1.96/1 | 42.7 | 155 | 13.5 | 85200 | 44000 | 0.763 | 243 | 很淡的灰色 |
| O | " | 2.86/1 | 42.7 | 149 | 8.8 | 83650 | 40950 | 0.752 | 197 | 白色 |
| P | " | 4.21/1 | 42.7 | 156 | 6.2 | 79850 | 40250 | 0.725 | 277 | 白色 |

锡催化剂=Sb₂O₃, 299 锡ppm

锂催化剂=Li₂TiO(C₂O₄)(H₂O)₄

钾催化剂=K₂TiO(C₂O₄)(H₂O)₂

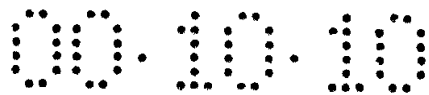


表 3

DOP 酯化中催化剂的性能邻苯二甲酸酐+乙—己基己醇, 220°C下,
醇过量 20% 25mg M (钛或锆) 或 51.2mg 锡 / 100g 酸酐

酸值

| 催化剂 | 16%Ti | | 2H ₂ O | Cs ₂ TiO(Ox) ₂ | 丁基锡酸 |
|--------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|------|
| | Li ₂ TiO(Ox) ₂ | Na ₂ TiO(Ox) ₂ | K ₂ TiO(Ox) ₂ | 10044-181 | |
| 来源 | 10044-175A | 10044-171 | 10044-122 | | |
| | 318.80 | | | | |
| 时间(小时) | 243 | 243 | 243 | 243 | 243 |
| 0.0 | 26.6 | 30.9 | 16.7 | 20.5 | 34.0 |
| 1.0 | 6.2 | 11.3 | 2.2 | 2.1 | 10.2 |
| 2.0 | 0.3 | 1.9 | 0.5 | 0.6 | 0.3 |
| 3.0 | 0.12 | 0.73 | 0.08 | 0.28 | |
| 3.5 | 0.06 | 0.27 | 0.06 | 0.02 | 0.06 |
| 4.0 | | 0.11 | | | 0.05 |
| 5.0 | | | | | |
| 6.0 | | | | | |