



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103772672 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201210412551. X

(22) 申请日 2012. 10. 25

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

申请人 中国石油化工股份有限公司上海石  
油化工研究院

(72) 发明人 郁剑乙 王睿 宋歌 周文乐

(51) Int. Cl.

C08G 63/183(2006. 01)

C08G 63/78(2006. 01)

C08K 3/22(2006. 01)

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

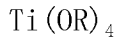
全消光钛系聚酯的生产方法

(57) 摘要

本发明涉及一种全消光钛系聚酯的生产方法,主要解决现有技术中存在的钛白粉对钛系聚酯催化剂活性有抑制作用,造成制得的聚酯颜色发黄的问题。本发明通过采用所用的钛系聚酯催化剂包括以下原料物质的反应产物:(A) 具有以下通式的钛化合物: $Ti(OR)_4$ , R 为选自 1 ~ 10 个碳原子的烷基;(B) 选自具有 2 ~ 10 个碳原子的二元醇;(C) 选自元素周期表中 IA 的至少一种金属化合物;(D) 选自元素周期表中 IIA、IB、IIB、VIIB、VIII 中的至少一种金属化合物;(E) 选自有机酸中的至少一种脂肪族有机酸;(F) 选自磷化合物中的至少一种磷酸酯化合物的技术方案较好地解决了该问题,可用于聚酯的工业生产中。

1. 一种全消光钛系聚酯的生产方法,以二元羧酸和亚烷基二醇为原料,在钛系聚酯催化剂存在下,于反应温度为 230 ~ 280℃,反应压力为常压 0 ~ 0.5MPa 的条件下进行酯化反应,得到酯化产物,然后加入钛白粉,在反应温度为 250 ~ 320℃,反应压力为小于 150Pa 的真空条件下进行缩聚反应得聚酯产物,其中所用的钛系聚酯催化剂包括以下原料物质在反应温度为 0 ~ 200℃下反应 0.5 ~ 10 小时的反应产物:

(A) 具有以下通式的钛化合物:



R 为选自 1 ~ 10 个碳原子的烷基;

(B) 选自具有 2 ~ 10 个碳原子的二元醇;

(C) 选自元素周期表中 IA 的至少一种金属化合物;

(D) 选自元素周期表中 IIA、IB、IIB、VIIB、VIII 中的至少一种金属化合物;

(E) 选自有机酸中的至少一种脂肪族有机酸;

(F) 选自磷化合物中的至少一种磷酸酯化合物;

其中,二元醇 (B) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 1 ~ 8 : 1;金属化合物 (C) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 0.1 ~ 10 : 1;金属化合物 (D) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 0.1 ~ 20 : 1;脂肪族有机酸 (E) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 1 ~ 20 : 1;磷酸酯化合物 (F) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 >0 ~ 10 : 1。

2. 根据权利要求 1 所述的全消光钛系聚酯的生产方法,其特征在于二元羧酸选自对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、联苯二甲酸或环己烷二羧酸中的至少一种;亚烷基二醇选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和 1,4-环己烷二甲醇中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的全消光钛系聚酯的生产方法,其特征在于钛化合物 (A) 选自钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四丙酯、钛酸四异丙酯或钛酸四丁酯中的至少一种;二元醇 (B) 选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇或 1,6-己二醇中的至少一种;金属化合物 (C) 选自元素周期表中 IA 中的锂、钠或钾化合物中的至少一种;金属化合物 (D) 选自锌、锰、镁、钙或钴化合物中的至少一种;脂肪族有机酸 (E) 选自柠檬酸、苹果酸、酒石酸、草酸、琥珀酸或乳酸中的至少一种;磷酸酯化合物 (F) 选自磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三异丙酯、磷酸三丁酯或磷酸三苯酯中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的全消光钛系聚酯的生产方法,其特征在于二元醇 (B) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 1 ~ 4 : 1;金属化合物 (C) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 0.1 ~ 6 : 1;金属化合物 (D) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 0.1 ~ 10 : 1;脂肪族有机酸 (E) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 1 ~ 15 : 1;磷酸酯磷化合物 (F) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 >0 ~ 6 : 1。

5. 根据权利要求 1 所述的全消光钛系聚酯的生产方法,其特征在于基于生成的聚酯的重量,催化剂的添加量以钛原子计为 1 ~ 20ppm。

6. 根据权利要求 1 所述的全消光钛系聚酯的生产方法,其特征在于基于生成的聚酯的重量,钛白粉的添加量为 2.5 ~ 3%。

7. 根据权利要求 1 所述的全消光钛系聚酯的生产方法,其特征在于催化剂为均相液态催化剂,可与乙二醇互溶。

8. 根据权利要求 1 所述的全消光钛系聚酯的生产方法,其特征在于催化剂的制备温度

---

为 10 ~ 180℃,制备时间为 2 ~ 6 小时。

## 全消光钛系聚酯的生产方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种全消光钛系聚酯的生产方法。

### 背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下简称聚酯)是一种重要的工业原料,由于具有多种优良的性能可广泛地用于纤维、瓶、膜等材料,是合成纤维的最大品种,在工程塑料以及其它工业领域也有十分重要的用途。

[0003] 目前工业生产和研究较多的聚酯催化剂主要是锑、锆和钛三个系列的催化剂,其中聚酯工业装置中使用最为普遍的是锑系催化剂(包括三氧化二锑、醋酸锑和乙二醇锑等),目前世界上 90% 以上的聚酯是由锑系催化剂生产出来的,我国的聚酯装置也主要采用锑系催化剂。该催化剂的缺点是:锑系催化剂含重金属对环境造成污染;聚合物带灰色。锆系催化剂具有良好的稳定性,在反应过程中引发的副反应较少,所制的聚酯色相好,但是由于资源少,价格昂贵。钛系聚酯催化剂具有高活性,但是钛系聚酯催化剂制得的聚酯存在稳定性差和制品泛黄、浑浊的问题,因而一直没有得到大规模使用。

[0004] 在全球越来越关注人类生存环境的背景下,聚酯催化剂的发展总体趋势是向环保、高效、低毒和无毒方向发展,绿色产品的生产和销售将是未来聚酯发展的趋势,以欧盟为代表的发达国家越来越多地将能否达到绿色产品标准作为进入市场的条件,经过 10 多年的发展,欧盟生态标签(Eco-label)已经逐渐被欧盟消费者所认可,加贴生态标志商品的受欢迎程度也逐渐提高。

[0005] 钛系聚酯催化剂由于其活性高、不含重金属,不存在环境污染问题,催化剂活性高,可缩短反应时间、提高单位产能,采用钛系聚酯催化剂生产的聚酯透明度增加、灰度下降,可以用来生产高档薄膜和包装瓶,同时在聚酯中残留的金属量仅为锑的几十分之一,更有利于纺丝。

[0006] 随着无机粉体超细加工和分散技术的发展,消光聚酯长丝逐渐开始在聚酯差别化产品系列中扮演起重要角色。消光聚酯的开发不但使追求消光效果和优雅光泽的高档织物成为可能,而且钛白粉的加入使得织物又具备了优良的遮光性、悬垂性、深染性以及一定的抗紫外性能,提高了产品的附加值,可广泛应用于服装领域。

[0007] 钛白粉对钛系聚酯催化剂的活性有影响,如果将钛白粉与钛催化剂一起加入反应体系,会造成催化剂活性下降,在同样的缩聚时间内无法制备粘度合格的聚酯。而此类钛系全消光聚酯的生产方法外界也鲜有报道。

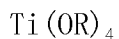
### 发明内容

[0008] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中存在的钛白粉对钛系催化剂活性有抑制作用,造成制得的聚酯特性粘度较差、颜色发黄的问题,提供一种新的全消光钛系聚酯的生产方法。该方法具有制得的聚酯特性粘度及色相好,与不加钛白粉时相当的优点。

[0009] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种全消光钛系聚酯的生

产方法,以二元羧酸和亚烷基二醇为原料,在钛系聚酯催化剂存在下,于反应温度为 230 ~ 280℃,反应压力为常压 0 ~ 0.5MPa 的条件下进行酯化反应,得到酯化产物,然后加入钛白粉,在反应温度为 250 ~ 320℃,反应压力为小于 150Pa 的真空条件下进行缩聚反应得聚酯产物,其中所用的钛系聚酯催化剂包括以下原料物质在反应温度为 0 ~ 200℃下反应 0.5 ~ 10 小时的反应产物:

(A) 具有以下通式的钛化合物:



R 为选自 1 ~ 10 个碳原子的烷基;

(B) 选自具有 2 ~ 10 个碳原子的二元醇;

(C) 选自元素周期表中 IA 的至少一种金属化合物;

(D) 选自元素周期表中 IIA、IB、IIB、VIIB、VIII 中的至少一种金属化合物;

(E) 选自有机酸中的至少一种脂肪族有机酸;

(F) 选自磷化合物中的至少一种磷酸酯化合物;

其中,二元醇 (B) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 1 ~ 8 : 1;金属化合物 (C) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 0.1 ~ 10 : 1;金属化合物 (D) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 0.1 ~ 20 : 1;脂肪族有机酸 (E) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 1 ~ 20 : 1;磷酸酯化合物 (F) 与钛化合物 (A) 的摩尔比为 >0 ~ 10 : 1。

[0010] 上述技术方案中,二元羧酸选自对苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、联苯二甲酸或环己烷二羧酸中的至少一种;亚烷基二醇选自乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇和 1,4-环己烷二甲醇中的至少一种。

[0011] 钛化合物的优选方案是选自钛酸四甲酯、钛酸四乙酯、钛酸四丙酯、钛酸四异丙酯或钛酸四丁酯中的至少一种化合物;二元醇 (B) 是选自乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇或 1,6-己二醇中的至少一种二元醇;金属化合物 (C) 是选自元素周期表中 IA 中的锂、钠或钾化合物中的至少一种金属化合物;金属化合物 (D) 是选自锌、锰、镁、钙或钴中的至少一种金属化合物;脂肪族有机酸 (E) 选自柠檬酸、苹果酸、酒石酸、草酸、琥珀酸或乳酸中的至少一种脂肪族有机酸;磷酸酯化合物 (F) 是选自磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丙酯、磷酸三异丙酯、磷酸三丁酯或磷酸三苯酯中的至少一种磷酸酯化合物。二元醇 (B) 与钛化合物 (A) 的摩尔比优选范围为 1 ~ 4 : 1;金属化合物 (C) 与钛化合物 (A) 的摩尔比优选范围为 0.1 ~ 6 : 1;金属化合物 (D) 与钛化合物 (A) 的摩尔比优选范围为 0.1 ~ 15 : 1;脂肪族有机酸 (E) 与钛化合物 (A) 的摩尔比优选范围为 1 ~ 15 : 1;磷酸酯磷化合物 (F) 与钛化合物 (A) 的摩尔比优选范围为 >0 ~ 6 : 1。催化剂优选方案为均相液态催化剂,更优选方案为可与乙二醇互溶的均相液态催化剂。催化剂的反应温度优选范围为 10 ~ 180℃,反应时间优选范围为 2 ~ 6 小时。基于生成的聚酯的重量,钛白粉的添加量为 2.5 ~ 3%。

[0012] 本发明钛系聚酯催化剂的制备方法如下:

在反应器中加入二元醇,往反应器中缓慢滴入钛化合物  $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ,析出白色沉淀物,反应后将产物离心分离,再真空干燥,得到白色粉末状物质。

[0013] 将所需量的白色粉末状物质置于反应器中,加入所需量的二元醇、选自元素周期表中 IA 的至少一种金属化合物、元素周期表中选自 IIA、IB、IIB、VIIB 或 VIII 中的至少一

种金属化合物、有机酸和磷化合物,反应得到均相液态钛系聚酯催化剂。

[0014] 聚酯制备方法如下:

可以采用已知的聚酯制备方法,采用二元羧酸和亚烷基二醇为原料,于反应温度为 230 ~ 280℃,反应压力为常压 ~ 0.5MPa 条件下进行酯化反应,得到预聚物,然后在反应温度为 250 ~ 320℃,反应压力为小于 150Pa 的真空条件下进行缩聚反应得聚酯产物,钛系聚酯催化剂可以在酯化反应开始前加入也可以在缩聚反应开始前加入。反应过程中加入钛白粉作为消光剂,钛白粉选择在得到酯化产物之后,开始真空缩聚之前加入到反应釜中。

[0015] 在本发明中,聚酯的特性粘度和色相等通过以下方法测试:

1) 特性粘度:苯酚-四氯乙烷混和液作溶剂,25℃的温度下用乌氏粘度计测定。

[0016] 2) 色相:粒料样在 135℃处理 1 小时后用 BYK Gardner 公司的 color-view 自动色差计测定其 Hunter L 值(亮度)、a 值(黄-蓝的色相)和 b 值(红-绿的色相)。其中,L 值越高,亮度越大;b 值高则聚酯切片偏黄。对于本发明来说,希望追求高的 L 值,低的 b 值。

[0017] 本发明采用由通式为  $Ti(OR)_4$  的钛化合物、二元醇、选自元素周期表中 IA 的至少一种金属化合物、元素周期表中 IIA、IB、IIB、VIIB、VIII 中的至少一种金属化合物、脂肪族有机酸和磷酸酯化合物反应得到均相液态钛系聚酯催化剂。本发明人惊奇地发现,采用该方法制得的催化剂用于全消光钛系聚酯的制备,可以减少或消除钛白粉对钛系聚酯催化剂活性的抑制作用,在同样的缩聚时间内可以获得与未加钛白粉时相当的聚酯特性粘度,显示出具有较好的聚合速度和较好的色相,取得了较好的技术效果。

[0018] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。

[0019] 具体实施方式

#### 【实施例 1】

##### 催化剂 A 的制备

在装有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中加入乙二醇 12.4 克(0.2 摩尔),往反应器中缓慢滴入钛酸四异丙酯 28.4 克(0.1 摩尔),析出白色沉淀物,在 70℃下反应 2 小时,将产物离心分离,并用蒸馏水洗涤残留物 3 次,将产品在 70℃下真空干燥,得到白色粉末状物质。

[0020] 将干燥后的白色粉末状物质置于带有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中,加入乙二醇 50 克,32 克 25% 的氢氧化钠水溶液(0.2 摩尔)、四水醋酸镁 128 克(0.6 摩尔)、一水柠檬酸 42 克(0.2 摩尔)、磷酸三甲酯 28 克(0.2 摩尔),在 150℃反应温度下反应 2 小时,得到近无色均相液体,为催化剂 A。

[0021] 聚酯的制备

将 500 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇及催化剂 A(基于生成的聚酯的量,钛原子的重量为 5ppm),混和配成浆料,加入到聚合釜中,进行酯化反应,酯化温度为 230 ~ 255℃,压力为 0.25MPa,通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压,加入 31.5 克的钛白粉含量为 55% 的钛白粉/乙二醇浆料,抽真空减压至体系压力低于 130Pa,同时反应温度逐渐升至 280℃,当体系反应达到 150min 后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒,供性能测试。

[0022] 测试结果见表 1。

[0023] 【实施例 2】

### 催化剂 B 的制备

在装有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中加入乙二醇 12.4 克(0.2 摩尔),往反应器中缓慢滴入钛酸四异丙酯 28.4 克(0.1 摩尔),析出白色沉淀物,在 70℃下反应 2 小时,将产物离心分离,并用蒸馏水洗涤残留物 3 次,将产品在 70℃下真空干燥。得到白色粉末状物质。

[0024] 将干燥后的白色粉末状物质置于带有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中,加入乙二醇 50 克,44.8 克 25% 的氢氧化钾水溶液(0.2 摩尔)、四水醋酸镁 193 克(0.9 摩尔)、乳酸 18 克(0.2 摩尔)、磷酸三甲酯 28 克(0.2 摩尔),在 150℃反应温度下反应 2 小时,得到均相液体,为催化剂 B。

### [0025] 聚酯的制备

由与实施例 1 同样的方法制备聚酯,采用催化剂 B 作为催化剂(基于生成的聚酯的量,钛原子的重量为 5ppm)。

[0026] 测试结果见表 1。

### [0027] 【实施例 3】

#### 催化剂 C 的制备

在装有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中加入乙二醇 62 克(1 摩尔),往反应器中缓慢滴入钛酸四异丙酯 28.4 克(0.1 摩尔),析出白色沉淀物,在 70℃下反应 2 小时,将产物离心分离,并用蒸馏水洗涤残留物 3 次,将产品在 70℃下真空干燥。得到白色粉末状物质。

[0028] 将干燥后的白色粉末状物质置于带有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中,加入乙二醇 50 克,32 克 25% 的氢氧化钠水溶液(0.2 摩尔),四水醋酸镁 193 克(0.9 摩尔)、乳酸 27 克(0.3 摩尔)、磷酸三乙酯 36.4 克(0.2 摩尔),在 150℃反应温度下反应 2 小时,得到均相液体,为催化剂 C。

### [0029] 聚酯的制备

由与实施例 1 同样的方法制备聚酯,采用催化剂 C 作为催化剂(基于生成的聚酯的量,钛原子的重量为 5ppm)。

[0030] 测试结果见表 1。

### [0031] 【实施例 4】

#### 催化剂 D 的制备

在装有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中加入乙二醇 12.4 克(0.2 摩尔),往反应器中缓慢滴入钛酸四异丙酯 28.4 克(0.1 摩尔),析出白色沉淀物,在 70℃下反应 2 小时,将产物离心分离,并用蒸馏水洗涤残留物 3 次,将产品在 70℃下真空干燥。得到白色粉末状物质。

[0032] 将干燥后的白色粉末状物质置于带有搅拌器、冷凝器和温度计的反应器中,加入乙二醇 50 克,44.8 克 25% 的氢氧化钾水溶液(0.2 摩尔)、103.8 克醋酸锌(0.6 摩尔)、一水柠檬酸 105 克(0.5 摩尔)、磷酸三乙酯 36.4 克(0.2 摩尔),在 150℃反应温度下反应 2 小时,得到均相液体,为催化剂 D。

### [0033] 聚酯的制备

由与实施例 1 同样的方法制备聚酯,采用催化剂 D 作为催化剂(基于生成的聚酯的量,钛原子的重量为 5ppm)。

[0034] 测试结果见表 1。

[0035] 【实施例 5】

聚酯的制备

将 500 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇及催化剂 A(基于生成的聚酯的量, 钛原子的重量为 5ppm), 混和配成浆料, 加入到聚合釜中, 进行酯化反应, 酯化温度为 230 ~ 255℃, 压力为 0.25MPa, 通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压, 加入 58 克的钛白粉含量为 30% 的钛白粉 / 乙二醇浆料, 抽真空减压至体系压力低于 130Pa, 同时反应温度逐渐升至 280℃, 与实施例 1 相比适当提高搅拌转速使缩聚反应速度加快, 以便在较短的聚合时间内聚合物的粘度能够增大至期望值。当体系反应至达到 80min 后停止反应, 之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出, 冷却、切粒, 供性能测试。

[0036] 测试结果见表 1。

[0037] 【实施例 6】

聚酯的制备

将 500 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇混和配成浆料, 加入到聚合釜中, 进行酯化反应, 酯化温度为 230 ~ 255℃, 压力为 0.25MPa, 通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压, 加入催化剂 A(基于生成的聚酯的量, 钛原子的重量为 5ppm), 以及 31.5 克的钛白粉含量为 55% 的钛白粉 / 乙二醇浆料, 然后抽真空减压至体系压力低于 130Pa, 同时反应温度逐渐升至 280℃, 与实施例 1 相同的缩聚搅拌速度。当体系反应达到 150min 后停止反应, 之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出, 冷却、切粒, 供性能测试。

[0038] 测试结果见表 1。

[0039] 【实施例 7】

聚酯的制备

将 500 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇、以及 31.5 克的钛白粉含量为 55% 的钛白粉 / 乙二醇浆料, 混和配成浆料, 加入到聚合釜中, 进行酯化反应, 酯化温度为 230 ~ 255℃, 压力为 0.25MPa, 通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压, 加入催化剂 A(基于生成的聚酯的量, 钛原子的重量为 5ppm), 然后抽真空减压至体系压力低于 130Pa, 同时反应温度逐渐升至 280℃, 与实施例 1 相同的缩聚搅拌速度。当体系反应达到 150min 后停止反应, 之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出, 冷却、切粒, 供性能测试。

[0040] 测试结果见表 1。

[0041] 【比较例 1】

由与实施例 1 同样的方法制备聚酯, 采用乙二醇锑作为催化剂(基于生成的聚酯的量, 锑原子的重量为 250ppm)。

[0042] 测试结果见表 1。

[0043] 【比较例 2】

聚酯的制备

将 500 克对苯二甲酸和 316 克乙二醇及催化剂 A(基于生成的聚酯的量, 钛原子的重量为 5ppm), 混和配成浆料, 加入到聚合釜中, 进行酯化反应, 酯化温度为 230 ~ 255℃, 压力为 0.25MPa, 通过精馏装置排出反应生成的水。酯化结束后降至常压, 然后抽真空减压至体系压力低于 130Pa, 同时反应温度逐渐升至 280℃, 与实施例 1 相同的缩聚搅拌速度。当体系

反应达到 150min 后停止反应,之后将反应产物从聚合釜底部以条形连续挤出,冷却、切粒,供性能测试。

[0044] 测试结果见表 1。

[0045] 表 1

	催化剂	催化剂用量 (ppm 金属)	聚合时间 (min)	聚酯特性粘度 (dL/g)	L	a	b
实施例 1	催化剂 A	5 ppm Ti	150	0.681	85.6	-0.22	4.77
实施例 2	催化剂 B	5 ppm Ti	150	0.696	85.1	-0.29	4.81
实施例 3	催化剂 C	5 ppm Ti	150	0.683	85.6	-0.30	4.51
实施例 4	催化剂 D	5 ppm Ti	150	0.701	86.3	-0.59	4.62
实施例 5	催化剂 A	5 ppm Ti	80	0.679	85.9	0.31	4.80
实施例 6	催化剂 A	5 ppm Ti	150	0.709	86.1	0.11	5.11
实施例 7	催化剂 A	5 ppm Ti	150	0.706	86.3	-0.18	5.03
比较例 1	乙二醇梯	250 ppm Sb	150	0.675	83.8	-0.59	4.83
比较例 2	催化剂 A	5 ppm Ti	150	0.686	86.6	-0.26	4.17