



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98805994.0

[45] 授权公告日 2003 年 7 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1114643C

[22] 申请日 1998.6.6 [21] 申请号 98805994.0
[30] 优先权
[32] 1997. 6. 10 [33] DE [31] 19724349.5
[86] 国际申请 PCT/EP98/03400 1998.6.6
[87] 国际公布 WO98/56848 德 1998.12.17
[85] 进入国家阶段日期 1999.12.9
[71] 专利权人 阿科蒂斯工业纤维有限公司
地址 德国伍伯塔尔
[72] 发明人 U·希戴尔 M·G·玛泰尔
审查员 高胜华

[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 刘明海

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 制备聚酯和共聚酯的方法

[57] 摘要

为制备聚酯和共聚酯，共沉淀剂单独或以混合物使用作为缩聚反应催化剂，共沉淀剂通过钛化合物和一种选自 IA，IIA，VIII A，IB，IIB，IIIB 和 IVB 族金属的金属化合物同时水解沉淀而制备的，其中钛化合物和金属化合物，相互独立，是钛或该金属各自的烷基化物，醇化物，羧酸盐，并且钛化合物和金属化合物的摩尔比例 $\geq 50 : 50 \text{mol/mol}$ 。共沉淀剂比 Sb_2O_3 呈现出更高的催化活性，从而其优选使用量仅为 10 ~ 100ppm，基于进行缩聚反应的酯或低聚酯。

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

1. 通过用于形成聚酯的起始组分进行缩聚反应制备聚酯和共聚酯的方法, 其中在反应的第一步中制备酯或低聚酯, 并在反应第二步中有钛催化剂存在下进行缩聚, 其特征是共沉淀剂单独或以混合物被使用作为酯或低聚酯缩聚反应的缩聚步骤中的缩聚催化剂, 共沉淀剂是通过钛化合物和一种选自 I A, II A, VIII A, I B, II B, III B 和 IV B 族金属的金属化合物同时水解沉淀制备的, 其中钛化合物和金属化合物, 相互独立, 分别是钛或该金属的烷基化物, 醇化物或羧酸盐, 并且钛化合物与金属化合物的摩尔比例 $\geq 50:50\text{mol/mol}$ 。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征是金属化合物的金属是钠, 钾, 镁, 钙, 铁, 钴, 铜, 锌, 铝, 锆, 或锡。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征是钛化合物与金属化合物的摩尔比例为 $\geq 80:20\text{mol/mol}$ 。

4. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征是钛或金属分别的烷基化物, 醇化物或羧酸盐基团是一种原子数为 1~6 个的化合物。

5. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征是烷基是丁基, 醇化物基团是甲醇, 乙醇或异丙醇基团, 以及羧酸盐基团是乙酸根或草酸根基团。

6. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征是共沉淀剂是由四异丙醇钛(IV)和二草酸锡(IV)以 $90:10\text{mol/mol}$ 摩尔比例制备得到的。

7. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征是共沉淀剂有 0~15% 重量的水含量, 基于水化的共沉淀剂。

8. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征是共沉淀剂以 5~500ppm 的总量进行使用, 基于进行缩聚反应的酯或低聚酯。

9. 权利要求 8 的方法, 其特征是共沉淀剂以 10~100ppm 的总量进行使用, 基于进行缩聚反应的酯或低聚酯。

10. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征是共沉淀剂是在进行缩聚反应的酯或低聚酯缩聚反应之前以 5~20% 重量二醇悬浮液形式加入到它们当中。

11. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征是所有在反应第一步存在的酯转移催化剂通过另外加入一种或多种磷化合物进行阻滞。

12. 权利要求 11 的方法, 其特征是阻滞剂是乙酯基甲基二乙基膦酸酯, 二(聚氧乙烯)羟甲基膦酸酯, 四异丙基亚甲基二膦酸酯和/或 H_3PO_4 。

13. 权利要求 1~9 中之一的缩聚反应催化剂用于制备相对分子量 <10000 醇酸树脂的用途。

14. 权利要求 1~9 中之一的缩聚反应催化剂用于制备相对分子量 <10000 饱和聚酯树脂的用途。

15. 权利要求 1~9 中之一的缩聚反应催化剂用于制备相对分子量 <10000 作为聚氨酯前体的聚酯和共聚酯的用途。

16. 权利要求 1~12 任一项的缩聚反应催化剂用于制备相对分子量 >10000 热塑性聚酯和共聚酯的用途。

17. 权利要求 16 的缩聚反应催化剂用途, 用于制备聚对苯二甲酸乙二酯, 聚对苯二甲酸丁二酯, 聚(2,6-萘二酸乙二酯), 聚 2,6-萘二酸丁二酯, 聚对苯二甲酸 1,4-亚甲基环己烷酯, 或者在均聚酯比例至少 80mol% 基础上的混合聚酯。

18. 权利要求 16 的缩聚反应催化剂的用途, 用于制备聚醚酯。

19. 权利要求 1~9 中之一的缩聚反应催化剂用途, 用于制备全芳香或液晶聚酯。

制备聚酯和共聚酯的方法

通常聚酯和共聚酯以两步法制备，这与它们的组成结构无关，它们的组成可包含许多可能的变化，从脂族到全芳族。第一步，特别是通过二羧酸酯的酯转移或者二元羧酸与过量的二元醇酯化作用制备用于缩聚的酯或者一种由低聚酯混合物组成的聚酯预缩合物，它们平均相对分子量取决于起始化合物的摩尔比例一般为 100 ~ 2000。如果需要接枝改性，也可采用限量的多官能团起始组分如甘油，季戊四醇或 1,2,3-苯三酸。用于第一步的等同工艺方法有二羧酸酐与二元醇的反应转化，环氧乙烷和二元羧酸的加成，酸酐和二元醇的酯化，酸酐和环氧化物的转化，以及二元羧酸或二元羧酸酯与二元醇的二乙酸酯之间的转化。反应的第二步是真正的缩聚反应，其中通过脱去醇和/或水必定得到理想高分子量的聚酯或共聚酯。除了施用真空，加入惰性气体以及增加反应温度外，缩聚反应特别是用特殊的缩聚反应催化剂进行加速。

为了制备成膜和成纤维聚酯，已经提出了一系列缩聚催化剂用于加速缩聚反应。因为大部分在许多专利中引用的化合物没有足够的催化活性或有其它的缺点，几乎只有含 Sb 的化合物在技术中用作缩聚催化剂。不幸的是这种催化剂现在在环保方面已受到非议，因此替代品的出现通常是可取的。

不断地有尝试提供催化剂来取代 Sb_2O_3 。特别是已经提出了烷氧钛酸酯，特殊的有四乙基钛酸酯，由此这些化合物既可只用于酯转移 (JA-PS 74 11 474)，可用于酯转移和缩聚 (JA-OS 77 86 496) 或者只用于缩聚 (JA-OS 80 23 136)，因为它们在两步中都是催化活性的。因为使用钛化合物造成缩聚成的聚酯变色，所以 JA-OS 78 106 792 要求钛化合物用不同的有机物质进行预处理，例如胺，或者它们必须混合其它缩聚催化剂，特别是与 Sb_2O_3 混合 (JA-OS 78 109 597)。

DE P 947 517 讲述了如氧化锌，三氧化硼，氧化铅以及二氧化钛等金属氧化物可用作制备聚对苯二甲酸乙二醇酯的缩聚催化剂。然而用这些金属氧化物缩聚时间过长，在那专利中给出的实施例中为 7~14 小时。由此，BE P 619210 使用 Sb_2O_3 （参见实施例 1）作为缩聚催化剂以辅助 TiO_2 制备在那儿所描述的聚酯，这显著地增加了缩聚过程的速度。在这些情况下，当然合适的是只用 Sb_2O_3 或四丁醇钛作为缩聚催化剂（参见 BE P619 210 的附加实施例）。

DE - A1 4400 300 和 DE - A1 4443 648 公开了 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ 共沉淀剂作为缩聚催化剂。

本发明的目的是提供其它新型的缩聚催化剂作为 Sb_2O_3 取代品用于聚酯和共聚酯的通用合成，由此催化剂的特征特别是催化活性比 Sb_2O_3 ， TiO_2 或四丁醇钛所显示的以相同的各自浓度下要高。

本发明的对象是一个通过生成聚酯的起始组分的缩聚反应制备聚酯和共聚酯的方法，其中在第一反应步骤中制备酯或低聚酯，酯或低聚酯在第二反应步骤中在钛催化剂存在下进行缩聚，该方法的特征是在缩聚步骤中使用共沉淀剂（单独地或以混合物）作为缩聚反应催化剂使酯或低聚酯缩聚，该沉淀剂是通过钛化合物和一种选自 I A，II A，VIII A，IB，II B，III B 和 IV B 族金属的金属化合物同时水解沉淀而制备的，其中钛化合物和金属化合物（相互之间独立）是钛或该金属各自的烷基化物，醇化物或者羧酸盐，并且钛化合物与金属化合物的摩尔比例大于等于 50:50mol/mol。

金属化合物所优选的金属是钠，钾，镁，钙，铁，钴，铜，锌，铝，锆和锡。

钛化合物与金属化合物所优选的摩尔比例是 $\geq 80:20\text{mol/mol}$ 。

钛或金属各自的烷基化物，醇化物或酸根基团例如为具有 1~6 个碳原子的化合物，其中特别优选丁基作为烷基化物；甲醇化物，乙醇化物，或异丙醇化物基团作为醇化物；以及乙酸根或草酸根作为酸根。

本发明由四异丙醇钛（IV）和二草酸锡（IV）以摩尔比例为

90:10mol/mol 构成的共沉淀剂呈现出特别高的催化活性。

通常,本发明的共沉淀剂含有 0~15% 重量的水,用 Karl Fischer 滴定法测定并且基于水化共沉淀剂。当水含量超过 15% 重量,存放稳定性降低,因为这些催化剂储存后活性明显地降低。

由于 TiO_2 用于合成聚酯中为一种较差的缩聚催化剂(参见对比实施例 3a 和 3b)的事实,所以权利要求 1 中所使用共沉淀剂是很高效率的缩聚催化剂,这是令人惊奇的,特别用于制备成丝高分子聚酯和共聚酯,而且甚至优选以十分少的量使用也如此。

由醇化物制备本发明共沉淀剂原则上已经为大家所熟悉(参见例如 B. E. Yoldes, 非晶态固体杂志, 38 和 39, 81(1980); E. A. Barringer, H. K. Bowen, 美国陶瓷协会杂志, 65C 199(1982); E. A. Barringer, Ph. D. Thesis, MIT(1982); B. Fegleg jr., E. A. Barringer, H. K. Bowen, 美国陶瓷协会杂志 67C 113(1984))。起始的金属烷氧化物通式为 $\text{M}(\text{OR})_m$, 其中 M 根据所需的共沉淀剂是 Ti 和一种选自 I A, II A, VIII A, I B, II B, III B 和 IV B 族的金属,以及 m 是金属最稳定的氧化态。烷氧化物进行水解,由此由于聚合反应形成一网络。

根据大家熟悉的方法适合制备金属烷氧化物的醇例如是一元醇如甲醇,乙醇,丙醇,异丙醇,正丁醇,异丁醇,正戊醇,3-甲基-1-丁醇,正己醇,2-己醇,2-庚醇,正-辛醇,和正癸醇,它们可以单独或以混合物进行使用。但是,也可使用多元醇(可能以与一元醇的混合物)如乙二醇,1,2-丙二醇,1,4-丁二醇,1,6-己二醇,1,10-癸二醇,甘油,三羟甲基丙烷和季戊四醇。

以类似方法,共沉淀剂可以由烷基化物如丁基化物或由羧酸盐物如乙酸盐或草酸盐制得。

有机金属化合物如四异丙醇化钛和二草酸锡(IV)的水解可以以许多方法进行。例如,溶解在纯醇如乙醇中的钛化合物和金属化合物通过加水或醇水在约 20 分钟~2 小时内在 0~50℃ 下进行水解。但是也可以在上述条件下向未溶的钛化合物和金属化合物的混合物中滴加水或醇水溶液进行水解。水解所需的水也可以气相中的湿气存在,例

如向钛化合物和金属化合物的混合物中在 0~50℃ 下输入湿润的氮气 3~30 小时。在二醇中共沉淀剂分散液准“就地形成”（适用于反应器中）同样也是有利的。在这种情形下，未溶钛化合物和金属化合物的混合物在上述条件下通过添加含水解所需水量的二醇沉淀为共沉淀剂。如果二醇含有更少量的水，则可以另外在反应容器中通入例如湿润氮气进行水解。

在实验部分实施例 1~13 中描述了室温下制备本发明所使用共沉淀剂的适宜方法。在实施例中描述的水解条件排除了必须避免的凝胶形成，并且导致了各自共沉淀剂的均相沉淀。

本发明沉淀剂和共沉淀剂用作为缩聚催化剂添加的量可以在较宽的范围内变化，并基于进行缩聚的酯或低聚酯包含 5~500ppm 的总量。但是原则上这些量可以向上增加到与当使用 Sb_2O_3 时相同的数量级，使用 Sb_2O_3 时，一般以 300~600ppm 的量作为缩聚催化剂进行使用。

但是如果在特定的应用中必须注意所制得的聚酯和共聚酯得到好的色彩效果，则优选共沉淀剂使用总量基于进行缩聚的酯或低聚酯仅为 10~100ppm。本发明共沉淀剂增加了的催化活性允许所添加的使用量明显地低于当使用 Sb_2O_3 时的量，其中就由此制得的聚酯达到同样的缩聚时间以及 - 至少当使用由四异丙醇钛（IV）和二草酸锡（IV）制得的共沉淀剂时 - 得到完全可接受的 b^* 值 3.0~8.0。这一 b^* 值范围特别相应于当使用 400ppm 的 Sb_2O_3 作为缩聚催化剂时在制备聚对苯二甲酸乙二醇酯中同样得到的值。

优选本发明共沉淀剂以 5~20% 醇悬浮液形式在缩聚之前进行添加到在第一反应步骤中合成的酯或低聚酯，例如进行缩聚的二羧酸双二醇酯和 / 或一或多种这样双二醇酯的预缩合物。但是原则上这也是可能的，当在可能和一种或多种酯转移催化剂一起进行酯转移作用的情形下，可在第一反应步骤中任何时间点加入共沉淀剂。在第一反应步骤中酯转移情形下，有时在酯转移后以大家熟悉的方法通过添加磷化合物阻滞酯转移催化剂是有利的。适用的磷化合物例如是乙酯基甲基 - 二乙基膦酸酯，二（聚氧乙烯）羟甲基膦酸酯，四异丙基亚甲基

二膦酸酯以及 H_3PO_4 ，其中一般添加的 P 浓度 30 ~ 50ppm 是足够的。

在常用的反应条件下，本发明的沉淀剂原则上适合作为缩聚催化剂用于制备各种不同的聚酯和共聚酯，而至今 Sb_2O_3 已用作缩聚催化剂，也可能混合一种或多种其它缩聚催化剂。各种不同类型的聚酯和共聚酯也适于不同的应用领域。

就用本发明的共沉淀剂制备的相对分子量 $< 10,000$ 的醇酸树脂和饱和聚酯树脂（羟基聚酯）而言，这些树脂可用作在漆和涂料中的粘合剂。在现在的术语中醇酸树脂是指由多元羧酸和多元醇得到的油或脂肪酸改性的聚酯，以及它们例如与乙烯基化合物，环氧树脂，聚硅氧烷，二异氰酸酯和有机金属化合物的反应产物（“改性”醇酸树脂）。用于醇酸树脂的主要多元羧酸是邻苯二甲酸，间苯二甲酸，丙二酸，丁二酸，己二酸，壬二酸，癸二酸，十二烷二酸，二聚脂肪酸，六氢邻苯二甲酸，六氢对苯二甲酸，马来酸，富马酸，以及为阻燃目的的含卤素二元羧酸如四氯邻苯二甲酸酐。通常使用甘油，季戊四醇，二季戊四醇，三羟甲基丙烷，三羟甲基乙烷，山梨醇以及二官能团多元醇如乙二醇，1,2-丙二醇，1,3-和 1,4-丁二醇，二甘醇，二丙二醇以及新戊二醇作为多元醇。制备醇酸树脂的第三种组分是长链脂肪酸，不管是合成脂肪酸如壬酸，松香酸，还是合成脂肪酸混合物（ $C_7 - C_9$ ），或天然脂肪酸，它们几乎只以它们的脂和油形式被使用如亚麻子油，蓖麻油，椰子油，豆油和棉子油。为了制备在 DIN55945 中定义的饱和的聚酯树脂，相反在缩聚中没有使用相对长链的脂肪酸，而其它方面所使用的饱和多元羧酸和多元醇主要与在制备醇酸树脂中使用的是一样的。

如果用本发明的共沉淀剂进行合成作为相对分子量 < 10000 的聚氨酯的前体的聚酯（共聚酯），根据使用熟知的方法继续加工，这不仅导致聚氨酯漆，而且导致各种各样具有不同使用性能的塑料（热固性体，热塑性塑料，铸塑弹性体，硬和软发泡塑料，模压料，硬性和柔性涂料，粘合剂）。作为聚氨酯前体的低分子聚酯和共聚酯一般由饱和脂族或芳族二元羧酸和二官能团或二和三官能团醇制成的，它们是

线性的或轻度到较强支化。用本发明的共沉淀剂，可以制备熟知的羟基聚酯整体宽板，聚酯的羟基数为 $28 \sim 300 \text{mgKOH/g}$ 以及酸值通常小于 1mgKOH/g 。它们中较强支化的聚酯主要作为聚氨酯漆的粘合剂，它们大部分在芳族或氢芳族二元羧酸基础上得到的。

在常用的反应条件下，本发明共沉淀剂特别适合作为缩聚催化剂用于制备熟知的高熔点成纤维和成膜聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯，聚对苯二甲酸丁二酯，聚（亚乙基-2,6-萘二羧酸酯），聚（亚丁基-2,6-萘二羧酸酯），聚（1,4-二亚甲基环己烷对苯二甲酸酯），以及在高均聚酯比例至少 $80 \text{mol}\%$ 基础上它们的混合聚酯，它们属于热塑性聚酯的范畴。这些聚酯和共聚酯原则上具有 > 10000 的分子量。优选共沉淀剂缩聚的聚亚烷基对苯二甲酸酯，特别是聚对苯二甲酸乙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯，作为混合聚酯可包含直达 $20\% \text{mol}$ 来自至少一种附加的成聚酯组分的单元。此外，当使用本发明的缩聚催化剂时，欲缩聚的二羧酸双二醇酯和/或一种或多种这样的双二醇酯的预缩合物是使用酯转移还是直接酯化法进行制备，这本质上是不重要的。

本发明缩聚催化剂因此适合制备特性粘度 $[\eta]$ 为 $0.65 \sim 0.75$ 的成纤维的聚对苯二甲酸乙二酯，后者一般进一步加工成纺丝用短纤维，以及制备特性粘度 $[\eta]$ 为 $0.75 \sim 0.80$ 和 $0.95 \sim 1.05$ 的成纤维的聚对苯二甲酸乙二酯，由它制成丝纱线用于工业上。通过用直接纺丝连续缩聚或优选通过在固相中后缩聚可以增加分子量。对于在固相中的后缩聚，通过以熟知的方式使用磷化合物阻滞任何存在的酯转移催化剂是有利的。适用此的磷化合物例如有二（聚氧乙烯）羟甲基膦酸酯，四异丙基亚甲基二膦酸酯和 H_3PO_4 ，其中所添加 P 浓度为 $30 \sim 50 \text{ppm}$ 是足够的。

用本发明的缩聚催化剂制得的生产纤维和薄膜的热塑性聚酯，特别是对苯二甲酸乙二酯和对苯二甲酸丁二酯，当然可以例如用注塑或挤出加工形成所有类型的成型物品和型材。如果例如用本发明的缩聚催化剂制得的聚对苯二甲酸乙二酯加工成 PET 瓶，后者呈现出较高的

透明度。

其它用于生产纤维和薄膜的共聚酯中形成聚酯的组分可以是脂族二醇如乙二醇，丙二醇，四亚甲基二醇，五亚甲基二醇，六亚甲基二醇，聚乙二醇，聚丙二醇，或聚（四氢呋喃）二醇；芳族二醇如邻苯二酚，间苯二酚，或对苯二酚；脂环族二元醇如 1,4-环己烷二甲醇或环己烷二醇；一种脂族二元羧酸如己二酸，癸二酸，或癸烷二羧酸；芳族二羧酸如间苯二酸，5-钠磺基间苯二酸，钠磺基对苯二酸，或 2,6-萘二羧酸；或脂环族二羧酸如六氢对苯二酸或 1,3-环己烷二羧酸。类似用于混合聚酯中形成聚酯的组分也可以考虑用于上面部分提到的形成丝的均聚酯，它并不属于聚亚烷基对苯二酸酯的范畴。

当然，作为常用的改性试剂，生产薄膜和纤维的聚酯也可含有大家所熟悉的支化剂如季戊四醇、1,2,4-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸、1,3,5-苯三酸或它们的酯，其量为常用的少量如 1~15 毫当量/每克聚合物，这不仅确保以 3000~4000m/min 和更快的快速纺织，而且确保以至少 1000m/min 的速度抽丝。这些支化试剂适宜以乙二醇中的溶液加入到进行缩聚的二羧酸双二醇酯。

共聚酯这一术语也包括广泛类型的聚醚酯。大家知道热塑性聚醚酯是由相互不相容的硬结晶段和软无定形段合成的嵌段共聚物。硬性短链段一般主要由芳族聚醚如 对苯二甲酸乙二酯或对苯二甲酸丁二酯单元组成，而柔性长链段特别是由脂族聚醚如聚丁二醇或聚乙二醇和一种脂族，环脂族或芳族二羧酸的反应产物组成。长链和短链酯单元经常是共聚酯，这是由一种或多种其它的二羧酸和二醇组分的受限制使用所造成的。热塑性聚醚酯例如在 US-PS3,023,192, GB-PS 682 866, DE-PS2352584, EP-A-C 051 220 和 EP-A-O 109 123 中有描述，本发明作为缩聚催化剂的共沉淀剂也适合于它们的制备。

本发明的共沉淀剂也适合制备全芳香或液晶聚酯，如果这种制备是基于常用的缩聚催化剂如 Sb_2O_3 或烷氧钛进行的话。例如，根据 US-PS4,421,908，大家知道全芳香聚酯由 10~90mol% 一种羟基萘羧酸，5~45mol% 至少一种其它芳族二羧酸如对苯二甲酸，以及 5~

45mol% 至少一种芳香二醇如对苯二酚形成。根据 EP-A-0 472 366, 全芳香聚酯是由 (A) 邻苯二酸, (B) 对苯二酚, (C) 4,4'-二羟基联苯和 / 或对-羟基苯甲酸和 / 或 2-羟基-6-萘羧酸, 以及 (D) 苯酚制得的, 以及在 EP-A-0 496 404 中, 描述了全芳香聚酯, 它们是通过至少一种芳族二羧酸的二烷基酯如 DMT 和至少一种芳族聚碳酸酯如聚(4,4'-亚异丙基联苯碳酸酯)和 / 或一种芳族二烷基二碳酸酯反应得到的。在这些制备全芳香聚酯的例举方法中, 在那儿使用的缩聚催化剂如 Sb_2O_3 , 钛烷氧化物以及锆烷氧化物, 可以有利地被本发明特殊的共沉淀剂取代, 不管它们是在反应的第一步还是接着的缩聚反应步中被加入的。

本发明借助下面的实施例更详细地进行描述。给出的相对溶液粘度是在 25℃ 以在间甲酚中的 1% 重量溶液进行测定的。羧基数是以羧基当量/ 10^6g 或 mmol/kg 聚合物给出的。这个数值是通过在邻甲酚中聚合物用氢氧化钾滴定测定的。

聚酯的颜色表征是以 La^*b^* 颜色体系为基础。这是用于统一颜色测量的颜色体系之一并且由于它在表示可见色和色彩差异上有高度精确性而在 1976 年被 CIE (国际 de l' Eclairage 委员会) 推荐。在这体系中, L 是亮度因子而 a^* 和 b^* 是颜色测量值。在本发明的情况下, b^* 值是重要的, 它表示黄/蓝平衡。 b^* 正值意味着向黄变色, 而 b^* 负值意味向蓝变色。如果没有添加着色剂 (如钴盐), 使用 Sb_2O_3 传统制备的聚酯呈现 b^* 为 3~18。对颜色不是关键的产品, 更高的值也是可行的。

实施例 1-13: 催化活性共沉淀剂的制备

在表 1 中, 集中了用于制备实施例 1-13 中催化活性共沉淀剂的钛化合物和金属化合物。

四异丙醇钛(IV) (0.18mol) 和相应的金属化合物 (0.02mol) 溶解在 100ml 纯乙醇中 (溶液 A)。10.27g 蒸馏水 (0.57mol) 和 100ml 纯乙醇混合 (溶液 B)。溶液 A 放入一容器中, 22℃ 下滴加溶液 B 30 分钟。产生白色沉淀。搅拌 1 小时后, 混合物进行离心, 残余物用蒸馏水中洗三次。所得的共沉淀剂在 70℃ 真空下干燥。

实施例	钛化合物	金属化合物
1.	四异丙醇钛(IV)	三乙醇铝(III)
2.	四异丙醇钛(IV)	二乙醇镁(II)
3.	四异丙醇钛(IV)	甲醇钾(I)
4.	四异丙醇钛(IV)	四乙醇锆(IV)
5.	四异丙醇钛(IV)	甲醇钠(I)
6.	四异丙醇钛(IV)	三异丙醇铝(III)
7.	四异丙醇钛(IV)	三乙酸铁(II)
8.	四异丙醇钛(IV)	二乙酸钴(II)
9.	四异丙醇钛(IV)	二乙酸铜(II)
10.	四异丙醇钛(IV)	二乙酸锌(II)
11.	四异丙醇钛(IV)	二乙酸钙(II)
12.	四异丙醇钛(IV)	四丁基锡(IV)
13.	四异丙醇钛(IV)	二草酸锡(IV)

表 1：根据实施例 1-13 制备催化活性共沉淀剂的钛化合物和金属化合物，其中钛化合物与金属化合物的摩尔比例为 90:10mol/mol。

实施例 14~26 和对比实施例 1：

以两步法制备聚对苯二甲酸乙二酯。在第一步酯转移中，乙二醇和对苯二甲酸二甲酯(DMT)以 2.5:1 的摩尔比例在 100ppm $\text{ZnAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Ac = 乙酸根)和 150ppm $\text{MnAc}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (基于 DMT)存在下 175~250℃ 的温度中发生反应，其中温度从 175 到 250℃ 的连续增加不能进行太快以避免 DMT 的升华。除了酯转移催化剂，加入 10ppm M10 消泡剂(基于 DMT)。酯转移中释放出的甲醇通过一柱蒸馏除去。当反应温度达到 240℃ 时，加入 50ppm 以二氧磷基乙酸乙酯的磷(基于所用的 DMT)以阻滞酯转移催化剂。

一当反应温度达到 250℃, 在实施例 14~25 中加入 100ppm 以 10% 重量二醇悬浮液形式根据实施例 1~12 制备的共沉淀剂中之一, 基于双(2-羟乙基)对苯二甲酸。在实施例 26 中, 只使用了 50ppm 根据实施例 13 制备的共沉淀剂, 基于存在的双(2-羟乙基)对苯二甲酸酯, 缩聚反应在 290℃ 和 1.3mbar 真空下进行。

表 2 总结了用根据实施例 1-13 制备的共沉淀剂所添加的催化剂量, 缩聚时间, 相对溶液粘度和得到的 b^* 值, 以及在对比实施例 1 中用 Sb_2O_3 得到的结果。本发明共沉淀催化剂的缩聚时间和 Sb_2O_3 的相比较显示本发明的共沉淀剂催化剂导致缩聚时间显著降低, 虽然它们的量要少 4 倍或甚至 8 倍(实施例 14-25 和实施例 26 与对比实施例 1 进行对比)。

实施例	由四异丙醇钛(IV)和下面的化合物制备的共沉淀催化剂	量 (ppm)	缩聚时间 (min)	相对溶液粘度	b^*
14	三乙醇铝(III)	100	90	1.664	+17.77
15	二乙醇镁(II)	100	100	1.671	+20.58
16	甲醇钾(I)	100	112	1.652	+21.95
17	四乙醇锆(IV)	100	97	1.639	+18.81
18	甲醇钠(I)	100	95	1.645	+18.66
19	三异丙醇铝(III)	100	112	1.652	+14.03
20	三乙酸铁(III)	100	113	1.661	+15.66
21	二乙酸钴(II)	100	98	1.643	+17.25
22	二乙酸铜(II)	100	76	1.646	+12.39
23	二乙酸锌(II)	100	95	1.667	+13.48
24	二乙酸钙(II)	100	129	1.661	+19.40
25	四丁基锡(IV)	100	96		+19.20
26	二草酸锡(IV)	50	98	1.635	+6.95
对比实施例 1	Sb_2O_3	400	140	1.630	+3.80

表 2. 在实施例 1-13 中制备的共沉淀剂催化剂与 Sb_2O_3 对比的催化剂量, 缩聚时间, 相对溶液粘度以及 b^* 值。

对比实施例 2: 用二丁基氧化锡作为催化剂制备丙二酸酯树脂

使用一 2000ml 五颈瓶作为这个实施例的装置, 配有一金属搅拌器, 滴液漏斗, 输氮管, 测内部温度的热电偶, 一 300mm 长涂银 Vigreux 柱, 以及一蒸馏柱头。起初的反应混合物包括以下的组分:

312.45g (3mol) 1,5-戊二醇作为组分 A,

560.60g (3.5mol) 丙二酸二乙酯作为组分 B,

0.87g (= 0.1% 重量, 基于 A+B) 二丁基氧化锡作为组分 C,

43.5g (15% 重量, 基于 A+B) 间二甲苯作为组分 D,

130.5g (15% 重量, 基于 A+B) 间二甲苯作为组分 E,

作为催化剂, 二丁基氧化锡通常被用于该反应。组分 A, B, C, D 称量进入一烧瓶并充入氮气。接着慢慢地加热混合物, 当内部温度为 115°C 时第一滴乙醇被蒸馏出来。当蒸馏速度减缓时, 内部温度增加到 200°C 。然后组分 E 作为蒸馏的夹带剂被滴加入, 继续除去乙醇/间苯二酚的馏出物。当转化率达到 99.5% 时, 中止缩聚。16 小时后得到该转化率。

这时馏出物的总量为 378.03g。被蒸留出的乙醇量为 274.92g (理论乙醇总量 = 276.42g)。Gardner 颜色指数为 13。

实施例 27: 用本发明实施例 13 的共沉淀剂催化剂制备丙二酸酯树脂

用实施例 13 由四异丙醇钛(IV)和二草酸锡(IV)制备的共沉淀剂催化剂重复对比实施例 2 的实验。起始的反应混合物包括以下的组分:

312.45g (3mol) 1,5-戊二醇作为组分 A,

560.60g (3.5mol) 丙二酸二乙酯作为组分 B,

0.87g (0.1% 重量, 基于 A+B) 实施例 13 的共沉淀剂催化剂作为组分 C,

43.5g(5%重量, 基于 A+B) 间二甲苯作为组分 D,

87.0g(10%重量, 基于 A+B) 间二甲苯作为组分 E。

组分 A, B, C 和 D 称量加入烧瓶并且充入氮气。接着慢慢地加热混合物, 当内部温度为 142℃ 时第一滴混合有间二甲苯的乙醇被蒸馏出来。当蒸馏速度降低时, 内部温度增加到 200℃。然后滴加作为蒸馏夹带剂的组分 E, 并继续除去乙醇/间二甲苯馏出物。当转化率达 99.6% 时, 停止缩聚反应。仅 7 小时后可达到该转化率。

这时馏出物的总量为 342.28g, 被蒸馏出的乙醇量为 276.04g(理论乙醇总量 = 276.42g), Gardner 颜色指数为 10。

用商业购得的二氧化钛的对比实施例 3a 和 3b

a) 类似于实施例 14~26, 尝试制备聚对苯二甲酸乙二酯, 其中商业购得的二氧化钛将作为缩聚催化剂。出于此目的, 在如同在实施例 14~26 中进行酯转移后以及在当反应温度达到 250℃ 对阻滞酯转移催化剂之后, 向反应混合物中以 10% 重量在二醇中的悬浮液形式加入 500ppm Hombitec K03 TiO₂(由 Sachtleben 公司生产的一种二氧化钛), 基于存在的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯, 作为缩聚催化剂。缩聚反应在 290℃ 和 1.3mbar 真空下进行。反应时间 180 分钟后, 中止实验, 因为熔体粘度以及由此的相对粘度是不够的, 这是由于有过低分子量缩聚产物的缘故。

b) 在同样的反应条件下进行的另一个实验也得到了同样的不利结果, 其中加入以 10% 重量在二醇中的悬浮液形式的 500ppm Tilcom HPT 3 TiO₂(由 Tioxide 公司生产的二氧化钛), 基于存在的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯, 作为缩聚反应催化剂。

对比实施例 4

在如同实施例 14~26 中进行的缩聚反应中, 在 250℃ 加入以 5% 重量在二醇中的悬浮液形式的 213ppm 四乙醇钛, 基于存在的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯, 作为缩聚反应催化剂。缩聚反应在 290℃ 和

3.5mbar 真空下进行。反应时间为 134 分钟后, 得到相对溶液粘度为 1.633 的聚合物。b*值为 15.5, COOH 端基含量为 20.2 当量/ 10^6 g 聚合物。这个对比实施例特别显示出虽然四乙醇钛具有比 Sb_2O_3 更高的催化活性以及明显较差的 b*值, 但是必须比本发明的催化剂有更高的浓度以达到相对较短的缩聚时间。