



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102471471 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 19

(21) 申请号 201080036692. 5

(22) 申请日 2010. 08. 17

(30) 优先权数据

09075379. 9 2009. 08. 20 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 02. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/005115 2010. 08. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/020619 EN 2011. 02. 24

(73) 专利权人 沙特基础工业公司

地址 沙特阿拉伯利雅德

(72) 发明人 Z·巴希尔 M·阿尔-穆尼弗

M·V·拉奥 S·派德玛纳伯翰

(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

代理人 汪宇伟

(51) Int. Cl.

C08G 63/78 (2006. 01)

C08G 63/80 (2006. 01)

C08G 63/82 (2006. 01)

C08G 63/83 (2006. 01)

C08G 63/85 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2009198022 A1, 2009. 08. 06, 说明书
22-26 段, 33 段, 38 段, 44-46 段, 94 段, 114-1120
段, 124-126 段.

US 5017680 A, 1991. 05. 21, 权利要求 1-3.

CN 1930210 A, 2007. 03. 14, 全文.

JP 2000226446 A, 2000. 08. 15, 全文.

审查员 曹宪鹏

权利要求书1页 说明书16页

(54) 发明名称

聚对苯二甲酸乙二酯的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种由乙二醇 (EG)、纯化的对苯二甲酸 (PTA) 和任选至多 6 摩尔%共聚单体制备聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的方法, 其使用混合金属催化剂系统并且包括以下步骤 :a) 将 EG 和 PTA 酯化以形成对苯二甲酸二乙二醇酯和低聚物 (DGT), 以及 b) 将 DGT 熔融缩聚以形成 PET 和 EG, 其中所述催化剂系统基本上由作为活性组分的 70-160ppm 的 Sb 化合物、20-70ppm 的 Zn 化合物和 0.5-20ppm 的二醇钛 (金属 ppm 基于 PET 计) 组成。对于应用减少量的金属催化剂组分的该方法, 能够以高产率获得 PET, 并且如果在该方法中应用 EG 的再循环, 则聚酯显示出有利的颜色和光学澄清度。

1. 一种由乙二醇 (EG)、纯化的对苯二甲酸 (PTA) 和任选至多 6 摩尔%共聚单体制备聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的方法,其使用混合金属催化剂系统并且包括以下步骤:

- a) 将 EG 和 PTA 酯化以形成对苯二甲酸二乙二醇酯和低聚物 (DGT), 以及
- b) 将 DGT 熔融缩聚以形成 PET 和 EG,

其中所述催化剂系统基本上由作为活性组分的 Sb 化合物、Zn 化合物和二醇 Ti 组成,其浓度为 70-160ppm 的 Sb、20-70ppm 的 Zn 和 0.5-20ppm 的 Ti (金属 ppm 基于 PET 计)。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中使用 0.5-5 摩尔%的至少一种选自间苯二甲酸、二乙二醇和 1,4- 环己烷二甲醇的共聚单体。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其还包括以下后续步骤:

- c) 将聚酯成形为丸粒,
- d) 使丸粒结晶, 以及
- e) 将聚酯固态缩聚。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的方法,其中所获得的 PET 具有至少 0.7dL/g 的 IV。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的方法,其中将从缩聚步骤 b) 取出的 EG 再循环回到酯化步骤 a)。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的方法,其中催化剂系统基本上由 120-145ppm 的 Sb、30-45ppm 的 Zn 和 1.0-4.0ppm 的 Ti (基于 PET 计的元素含量) 组成。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的方法,其中催化剂系统中金属组分的总量少于 190ppm。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的方法,其中催化剂系统还包含 10-50ppm 的 P 化合物。

聚对苯二甲酸乙二酯的制备方法

[0001] 本发明涉及一种由乙二醇 (EG)、纯化的对苯二甲酸 (PTA) 和任选至多 6 摩尔% 共聚单体制备聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的方法, 其使用含锑和锌的混合金属催化剂系统, 并且包括以下步骤: a) 将 EG 和 PTA 酯化以形成对苯二甲酸二乙二醇酯和低聚物 (DGT), 以及 b) 将 DGT 熔融缩聚以形成 PET 和 EG。

[0002] 这样的方法可例如由专利申请 EP1574539A1 得知。该文献描述了一种制备 PET 的方法, 其中使 PTA 和 EG 在催化剂系统存在下反应, 该催化剂系统由作为活性催化剂组分的 15-150ppm 的 Sb 化合物和 40-160ppm 的 Zn 化合物以及作为稳定化组分的 10-30ppm 磷酸构成 (ppm 基于 PET 计)。与典型的标准 Sb- 催化剂比较, 该催化剂系统表明不仅提高熔融缩聚和随后的固相缩聚 (SSP) 步骤的产率, 而且增强 PET 的光学性能; 即, 与标准的基于 Sb 的 PET 相比, 模制品显示出改善的澄清度和减小的灰色, 这通常归因于 Sb- 催化剂残留物的存在。为获得足够快的反应, 该催化剂系统以使所获得的 PET 的总金属含量通常高于 200ppm 的浓度使用。

[0003] 聚酯 (如 PET) 在本领域中是众所周知的, 广泛地用在例如纺织和工业纤维、膜和片、以及容器 (特别是瓶) 的应用中。初始的 PET 生产使用对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 和乙二醇 (也称为单乙二醇; EG) 作为前体, 但是由于方法的经济原因, 目前生产工厂通常使用纯化的对苯二甲酸 (PTA) 和 EG 作为原料。在该情形中, 首先通过如下形成低聚物或低分子量预聚物: 用摩尔过量的 EG 酯化 PTA 以形成对苯二甲酸二乙二醇酯 (也称为对苯二甲酸双羟乙酯) 及其低聚物 (在下文中合称为 DGT), 其中水是被蒸馏出的主要副产物 (步骤 a))。该步骤通常是自身催化的, 但是可以通过加入催化剂得到加速。DGT 进一步通过酯交换反应进行缩聚以形成较高分子量聚酯 (步骤 b))。在该步骤中, 将 DGT 在高度真空中加热至约 280°C, 随着移除该缩聚反应中释放的 EG 以进行熔融缩聚。因为该酯交换是慢反应, 该缩聚步骤通常进行催化。该催化剂可以在步骤 b) 中加入, 但是其也可以已包括在步骤 a) 中。熔体在其达到所需分子量后 (此由特性粘度 (IV) 值反映) 被排出并且制成丸粒。商业级的 PET 生产通常是基于利用若干串联反应器的连续 PTA 系统, 如由 S. M. Aharoni 在 “Handbook of Thermoplastic Polyesters”, 1 卷, 2 章, 编者 S. Fakirov, Wiley-VCH, 2002; 以及由 V. B. Gupta 和 Z. Bashir 在 “Handbook of Thermoplastic Polyesters”, 1 卷, 7 章, 编者 S. Fakirov, Wiley-VCH, 2002 所描述。通常, 这样的系统包括: 容器, 在其中将 EG、PTA、催化剂和添加剂混合以形成糊料 (paste); 一个或多个酯化反应器; 一个或多个预缩聚反应器, 接着是用于最终缩聚阶段用的高真空后缩聚 (finisher) 反应器。所形成的聚酯可以挤出成为条状物, 在水下急冷并且切割成形为丸粒或切片 (chip)。在膜和纤维应用中所用的 PET 通常具有 0.55-0.65dL/g 的 IV; PET 膜和纤维也可以直接通过从缩聚反应器挤出而产生。对于 PET 瓶等级的树脂, 通常需要具有 0.75-0.85dL/g 的 IV 且具有低的残留乙醛的聚合物。在该情形中, 使用分开的方法 (split process) 以获得这种 IV 值, 并同时获得低量的乙醛。一般操作是通过熔融缩聚制造具有约 0.63dL/g 的中等 IV 的聚合物切片, 然后通过随后的固态缩聚 (SSP) 提高 IV。该分开的程序允许生产具有最少量乙醛的高 IV 树脂, 所述乙醛是降解副产物, 其影响 PET 瓶中包装的饮料的味道。二乙二醇 (DEG) 是经由

副反应由乙二醇所产生的二醇,并且也被引入 PET 链中。作为共聚单体的 DEG 的存在降低 PET 的玻璃化转变温度和熔化温度,但是过高的浓度是不期望的。熔融相和 SSP 技术描述于例如 Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering,第 2 版,12 卷,John Wiley and Sons, New York(1988),和“Handbook of Thermoplastic Polyesters”,1 卷,7 章,编者 S. Fakirov, Wiley-VCH, 2002 中。

[0004] 在该文献中,已报导很多不同的金属基催化剂是适合于聚酯和尤其是 PET 的生产。按摩尔基准的不同金属作为用于缩聚反应的催化剂的活性遵循 $Ti > Sn > Sb > Mn > Zn > Pb$ 的趋势;参见例如 F. Fourne,“Synthetic fibres”, Hanser Verlag(1999),67 页 ff。然而在选择催化剂时,除了针对(酯交换)酯化和缩聚的活性外,还需要考虑对不期望的副反应的影响。

[0005] 在 PET 生产期间的有关副反应包括:(1) 乙醛的形成,其可以影响 PET 容器中所包装的产品的味道;(2) COOH 端基的形成,其影响聚酯的水解稳定性和热稳定性,并且不平衡的端基数目可以限制摩尔质量增加;(3) 对缩聚不具有活性的乙烯基酯端基的形成;(4) 纳入作为共聚单体的二乙二醇(DEG)的形成;和(5) 导致例如发黄的发色团的形成。

[0006] 虽然钛原则上是最具活性的金属,但是目前多于 90% 的工业 PET 生产中所使用的催化剂是基于锑(Sb),这是因为它们给出活性和聚合物性能的最佳的平衡。基于 Ti 和 Zn 的系统通常导致例如过慢的固态反应、不可接受的发黄和/或高的乙醛生成。通常,使用约 200-300ppmSb(最常以锑的乙酸盐、氧化物或二醇盐加入;金属 ppm 基于 PET 计)以提供足够快的反应。基于 Sb 的 PET 也显示出一些黄的变色,但这可以通过加入颜色校正剂如 Co 化合物有效地遮盖。使用基于锑的催化剂的另外缺点是 PET 的稍微的灰色,据报导这是由于锑金属粒子的沉淀造成的。此外,锑相当昂贵并且遭遇到一些环境顾虑。因此提高 PET 中存在的 Sb 的量至高于约 300ppm 并无优势。

[0007] 多篇出版物已提出用于 PET 的混合金属催化剂,其使得能够使用较低量的锑,例如通过将 Sb 与第二或第三金属化合物组合以产生一些协同效果。例如,US 5008230 和 US 5166311 描述了一种基于锑、5-60ppm 的钴和/或锌、以及 10-150ppm 的锌、镁、锰或钙的三组分催化剂。该催化剂与常规锑催化剂相比可允许减少至少三分之一的熔融缩聚时间。涵盖 Sb-Zn 催化剂组合物的其它专利公开包括 US5162488 和 EP 0399742。

[0008] US5623047 宣称用 PTA 方法制造的 PET 的光学外观可通过在除锑,以及钴、镁、锌、锰和铅中至少一种外引入碱金属乙酸盐作为第三组分得到改善。

[0009] US5608032 公开了一种含有 10-1000ppm 的 Sb, 10-500ppm 的 Co、Mg、Zn、Mn、Ca 和 Pb 中至少一种,以及 10-500ppm 的 P 化合物的催化剂系统。在 US4356299 中,相对低 IV 和微黄色的 PET 是以 40-300ppm 的 Sb 和 2-18ppm 的 Ti 化合物的组合制得的。

[0010] 将含有 50-300ppm 的 Sb、25-100ppm 的 Mn、10-100ppm 的 Co 和 20-60ppm 的 Ti(来自钛醇盐)的混合金属催化剂用于 US4010145 以经由 DMT 途径制造 PET。

[0011] US5017680 公开一种经由 DMT 方法制造 PET 的催化剂系统,其含有 150-350ppm 的 Sb, 25-110ppm 的 Mn、Zn 或 Ca, 10-100ppm 的 Co 以及 10-100ppm 的 Ti(优选作为钛醇盐与碱金属或碱土金属的络合物)。在实验中,使用含有 200-220ppm 的 Sb, 50-60ppm 的 Mn, 18-21ppm 的 Ti 和 40-80ppm 的 Co 作为金属组分的催化剂组合物;以超过 310ppm 的金属含量获得聚酯。

[0012] 在 JP2000226446 中,瓶等级的 PET 是用由 12-207ppm 的 Sb,2-300ppm 的 Mg、Ca、Co、Mn 或 Zn 中至少一种,0-20ppm 的 Ti,0-50ppm 的 Ge,以及碱性氮化合物作为必要组分所构成的催化剂系统制得。该实验应用 Sb-Mg-Ti-N 催化剂组合物。在聚酯中氮化合物的使用可以对颜色以及对感官性能具有负面影响。

[0013] W02008/008813A2 描述了一种特别适合在制造聚酯如 PET 的方法中促进 SSP 步骤的催化剂系统,该催化剂系统包含作为活性组分的以下物质:1) 选自 Ti、Ge、Sb 和 Al 的配位催化剂组分,2) 一定 pKa 值的强酸组分,以及 3) 任选的选自 Co、Mn 和 Zn 的补充催化剂组分。实际公开的具有二种或多种金属组分的催化剂组合物含有 7ppmTi/30ppm Co;240-250ppm Sb/10-25ppm Co;和 30ppm Sb/150ppmGe/10ppm Co;所有三种还含有 200-1000ppm 的强酸,

[0014] 然而,在工业中总体上仍需要一种由 EG、PTA 和任选共聚单体制造 PET 的经济方法,其使用使 PET 显示出机械性能和光学性能的良好平衡并且含有减少量的金属残留物(特别是较少重金属)的混合金属催化剂系统。

[0015] 因此本发明的目的是提供由 EG、PTA 和任选共聚单体制造 PET 这样的方法。

[0016] 根据本发明,该目的是用如权利要求和说明书中所限定的方法,更具体是用一种由乙二醇(EG)、纯化的对苯二甲酸(PTA)和任选至多 6 摩尔%共聚单体,使用混合金属催化剂系统并且包括以下步骤的制造聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的方法得以实现:a) 将 EG 和 PTA 酯化以形成对苯二甲酸二乙二醇酯和低聚物(DGT),以及 b) 将 DGT 熔融缩聚以形成 PET 和 EG,其中所述催化剂系统基本上由 Sb 化合物、Zn 化合物和二醇 Ti(Ti-glycolate)作为活性组分所构成,其浓度分别为 70-160ppm Sb、20-70ppm Zn 及 0.5-20ppm Ti(金属 ppm 基于 PET 计)。

[0017] 用根据本发明的方法,在相对低含量的金属催化剂组分下以高产率获得 PET,该 PET 显示出优越的颜色和高的光学澄清度。另外,可以使根据本发明的方法中形成的 EG 再循环而不损及颜色或降低透明性。另外的优点是,根据本发明的 Sb-Zn-Ti 催化剂组合物提高酯化速率和缩聚反应速率二者,不同于仅影响缩聚反应的已知的基于 Sb 化合物和/或 Zn 化合物的催化剂。用根据本发明的方法获得的 PET 还具有良好的热稳定性,在熔融处理期间显示出相对低的乙醛(AA)再生速率;并且因此极适合于制造包装制品,特别适合于食品的包装,如具有优越机械、光学和感官性能的软饮料(soft-drink)瓶。

[0018] GB1236477 实际上公开了一种制造 PET 的方法,其中应用含有 Sb、Zn 和 Ti 的混合金属催化剂,但在该基于 DMT 的方法中所述催化剂是通过向单体混合物加入 Sb、Zn 和 Ti 金属颗粒而制得,且 Sb、Zn 和 Ti 以不同的相对量使用。基于 Sb-Zn-Ti 的催化剂还公开于 JP2005350506 中,但是该文献涉及一种制造用于粘合剂或涂料应用的相当不同类型的聚酯即脂族共聚酯的方法。

[0019] 在根据本发明的由 EG 和 PTA 制备 PET 的方法中,可以任选使用至多 6 摩尔%的共聚单体。PET 被认为是一种具有基本上线性聚合物链、任选具有一些支化度的热塑性聚酯,可以将其被熔融处理成为成型制品。如本领域技术人员所已知,共聚单体的存在可影响聚合物的结晶行为和熔点。高含量的共聚单体可以产生基本上非晶态的共聚酯。通常,对共聚单体的量进行选择以获得可结晶的聚酯,该聚酯可以在比均聚物 PET 稍微低的温度设定下熔融处理成具有高光学澄清度的产品,但是其仍产生显示出良好机械性能(因取向诱导

结晶)的成型制品,例如拉伸吹塑的容器。由于该原因,用于根据本发明的方法的共聚单体的量优选为至少约 0.5、1.0 或 1.5 摩尔%,但是优选为至多约 5、4 或 3 摩尔%。

[0020] 在根据本发明的由 EG 和 PTA 制备 PET 的方法中,可以使用至少一种共聚单体,且合适的共聚单体可选自二-或多元羧酸或者它们的成酯性衍生物,选自二-或多元羟基化合物或者它们的成酯性衍生物,选自羟基羧酸或它们的成酯性衍生物,以及选自它们的组合。优选地,使用二官能化合物作为共聚单体。

[0021] 合适的羧酸类包括式 HOOC-R-COOH 的二羧酸,其中 R 是线性或支链的亚烷基、亚芳基、亚烯基或它们的组合。优选地, R 具有约 2-30 个,优选约 4-15 个碳原子。羧酸化合物的合适的实例包括饱和脂族二羧酸例如草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二羧酸(decanedicarboxylic acid)、十二烷二酸、十四烷二酸、十六烷二酸、1,3-环丁烷二羧酸、1,3-环戊烷二羧酸、1,2-环己烷二羧酸、1,3-环己烷二羧酸、1,4-环己烷二羧酸、2,5-降冰片烷二羧酸、和二聚物酸;不饱和脂族二羧酸例如富马酸、马来酸和衣康酸;以及芳族二羧酸例如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、5-(碱金属)磺基间苯二甲酸、联苯酸、1,3-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、4,4'-联苯砜二羧酸、4,4'-联苯醚二羧酸、1,2-双(苯氧基)乙烷-p,p'-二羧酸、双羟萘酸和蒽二羧酸。更优选地,共聚单体是至少一种选自间苯二甲酸、萘二羧、丁二酸、己二酸、苯二甲酸、戊二酸、草酸和马来酸的化合物。最优选地,羧酸化合物是间苯二甲酸。

[0022] 合适的羟基官能化合物包括式 $\text{HO-R}'-\text{OH}$ 的亚烷基二醇、式 $\text{HO-[R}''\text{-O]}_n\text{-H}$ 的多亚烷基二醇、或它们的组合,其中 R' 是具有 3-约 10 个,优选 3-4 个碳原子的线性或支链的亚烷基,并且其中 R'' 相同或不同,是具有 1-约 10 个,优选 1-5 个碳原子的亚烷基。基于醇的化合物的合适实例包括脂族二醇例如 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二乙醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇、聚乙二醇、聚丙二醇(polytrimethylene glycol)、和聚丁二醇(polytetramethylene glycol);以及芳族二醇例如氢醌、4,4'-二羟基双酚、1,4-双(β -羟基乙氧基)苯、1,4-双(β -羟基乙氧基苯基)砜、双(对羟基苯基)醚、双-(对羟基苯基)砜、双(对羟基苯基)甲烷、1,2-双(对羟基苯基)乙烷、双酚 A、双酚 C、2,5-萘二醇、和通过向这些二醇加入环氧乙烷所获得的二醇。优选地,羟基官能的共聚单体是至少一种选自二乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 1,4-环己烷二甲醇的化合物。更优选地,在根据本发明的方法中使用二乙二醇和/或 1,4-环己烷二甲醇。

[0023] 也可以使用少量多元醇作为共聚单体。多元醇类的合适实例是三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、甘油和己三醇。也可以组合使用羟基羧酸类。合适的羟基羧酸的实例包括乳酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、羟基乙酸、3-羟基丁酸、对羟基苯甲酸、对(2-羟基乙氧基)苯甲酸、4-羟基环己烷羧酸和它们的成酯性衍生物。而且,在本发明可以组合使用环酯。环酯的实例包括 ϵ -己内酯、 β -丙内酯、 β -甲基- β -丙内酯、 δ -戊内酯、乙交酯和丙交酯。

[0024] 以根据本发明的方法的优选操作方式,制备含有 0.5-5 摩尔%的至少一种选自由

间苯二甲酸、二乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的共聚单体的 PET。更优选地,制备含有 1-4 摩尔%所述至少一种共聚单体的 PET。

[0025] 如本领域技术人员所已知的,根据本发明的方法可以分批地或者以连续过程进行。

[0026] 根据本发明的方法包括步骤:a) 将 EG 和 PTA 以及任选共聚单体酯化以形成对苯二甲酸二乙二醇酯和低聚物(DGT)。如本领域技术人员所已知的,该步骤可以按各种不同方式和在多种条件下进行。典型地,该步骤涉及:初始制备 EG、PTA、共聚单体、催化剂组分和其它添加剂(例如颜色校正剂,如钴化合物和其它可溶色料)的混合物。EG 通常以摩尔过量施加至 PTA,例如 EG/PTA 摩尔比可以是 1.1 至 3.0,优选 1.5-2.0。这种过量的 EG 稍后在缩聚期间被移除。初始混合物通常不是溶液,而是糊料或浆料。除了在分别的浆料槽中制备所述混合物外,酯化步骤可以在一个或多个酯化槽或反应器中进行,其中将所述混合物在约 0.1-10MPa 的压力下加热至 200-300°C,优选 230-270°C 的温度。优选使用氮来防止氧化。从系统中移除反应中形成的水。酯化产生对苯二甲酸二乙二醇酯和多种低聚物(合称为 DGT)的混合物。

[0027] 在根据本发明的方法的步骤 b) 中,使所获得的 DGT 混合物另外在一个或多个反应器中反应,所述反应器在升高的温度下(例如在 240-300°C,优选在 270-290°C)、在减压下或者伴随惰性气流来进行操作以促进所形成的 EG、水、醇、醛或其它反应产物的移除。这种熔融缩聚或聚合步骤通常是在 50-500Pa,优选在约 100Pa 的压力下进行操作以形成典型具有约 0.5-约 0.7dL/g,优选 0.60-0.65dL/g 的特性粘度的前体聚酯。

[0028] 在缩聚步骤后,所形成的聚酯可以通过使用本领域中已知的任何方法例如熔融纺丝直接挤出成纤维、纤丝、膜、或线股。这类聚酯纤维可以呈纱、织造物或非织造物、针织产品、网状物等形式作为用于服装、轮胎帘布、绳、土木工程和结构应用的工业或纺织纤维。PET 片可以应用于照相胶片或可热成形的包装。

[0029] 或者,根据本发明的方法还包括随后的步骤 c) 将聚酯成形为丸粒,d) 使该丸粒结晶,和 e) 将聚酯固态缩聚。这样的一系列步骤可产生丸粒形式的 PET,其可以容易地进行操作(handle)和另外进行处理,且具有至少约 0.7dL/g 的特性粘度,优选约 0.7-1.5dL/g 的 IV,更优选约 0.75-0.85dL/g 的 IV,这种较高的 IV(即较高的摩尔质量)产生具有各种性质、特别是可满足瓶子的严苛要求的提高的机械性能的更佳组合的聚酯产品。

[0030] 在步骤 c) 中将 PET 粒化或丸化可以通过应用任何已知方法进行,并且可以产生不同尺寸和形状的丸粒。在步骤 d) 中,一般而言非晶态的丸粒首先通过缓慢加热至在该聚酯的结晶温度与结晶熔点之间的温度而结晶,以在随后步骤 e) 的固态缩聚(SSP)期间防止丸粒聚结。SSP 步骤可以在该聚酯的玻璃化转变温度与熔点之间的温度下(优选在约 180°C 至 220°C 的温度下),于减压下或通过使惰性气流(优选氮气流)穿经丸粒或颗粒床来进行。多种固态方法在本领域中是已知的;这种方法例如描述于 US4064112 和 US4161578 中。通过应用固态缩聚步骤所获得的聚酯特别适合于制造中空模制品,例如导管、管道和容器;使用例如挤出模塑或喷射模塑设备。

[0031] 在如上述的 PET 生产方法中,在缩聚步骤期间将形成的 EG 从反应混合物中移除,使得平衡反应可继续下去。由于效率和成本控制原因,移除的 EG(也称为二醇废料)优选在该方法中再利用或再循环。在 DE19537930 中,描述了一种制造聚酯如 PET 的连续方法,

其中馏出的 EG 在移除水和其它低沸点组分之后与新鲜或未用过的 EG 和磷酸（或其二醇酯）结合用在初始糊料制备步骤中。在该方法中，基于 Sb、Ti、Ge、Sn、Zn、Mn 或其混合物的金属催化剂仅在经过总酯化时间的 65-80% 之后加入以控制 PET 的光学性能。US4146729 涉及 PET 的连续直接酯化方法，其中移除的 EG 通过应用精馏塔被回收再用于浆料制备步骤中。在 W09916537 中，提出错流膜过滤作为蒸馏步骤的替代，以纯化二醇废料并且使其适于再循环至糊料制备中。在 W02004076513 中教导的是，如果 EG 废料在其再使用于该方法之前通过将该二醇中的杂质加氢进行纯化，则使 PET 有经改善的颜色和澄清度。

[0032] 根据本发明的方法具有以下另外优点：同样如果在缩聚步骤 b) 中所形成的 EG 被分离且再次应用于该方法中，可以获得显现出天然颜色和高光学澄清度的 PET。所形成的 EG 优选由所应用的一个或多个反应器蒸馏出，并且返回步骤 a)，优选返回构成步骤 a) 的一部分的糊料制备步骤中。该方法可以任选包括如本领域中已知的其它纯化蒸馏出的 EG 的步骤，但是优选地将该蒸馏出的 EG 给进到步骤 a) 而无另外的纯化或后反应步骤。因此本发明还特别地涉及一种如上限定的方法，其中将从缩聚步骤 b) 中移除的 EG 再循环回到酯化步骤 a) 中。

[0033] 在根据本发明方法中所用的催化剂系统基本上由 70-160ppm 的 Sb 化合物，20-70ppm 的 Zn- 化合物和 0.5-20ppm 的二醇钛作为活性催化剂组分（金属 ppm 基于 PET 计）所构成，其在本申请的上下文中应理解为表示这些是影响酯化和缩聚反应进行的速率的主要组分。

[0034] 然而，还已知（混合）金属催化剂会影响某些降解反应。由于该原因，在该催化剂系统中还可以包含 P 化合物，该化合物充当热稳定剂以降低特别导致聚合物褪色的降解反应。这也是用于聚酯生产的其它催化剂系统中常见的做法。通常，在现有技术中这种 P 化合物在步骤 a) 后加入，即在酯化结束时加入。

[0035] 除了 Sb-、Zn- 和 Ti- 化合物外，在根据本发明的方法中还可以具有其它可充当催化剂的金属组分，但却是以其影响几乎不明显的低浓度。这种组分的实例包括 Co 化合物，其是以为调整该聚酯的淡黄色而非提高反应速率的低浓度（基于聚酯计通常 < 20ppm 的 Co）加入。

[0036] 在根据本发明方法中所用的催化剂系统含有 Sb 化合物。合适的锑化合物包括在本领域中认作是缩聚催化剂的 Sb(III) 和 Sb(V) 化合物，优选是可溶于 EG 中的那些。合适的化合物的实例包括三乙酸锑、三氧化锑、三碳酸锑、二醇锑和它们的混合物。Sb 化合物是以获得基于 PET 质量计 70-160ppm，优选至少 80、90、100、110 或 120ppm，和优选最多 155、150 或 145ppm 的 Sb 的量加入。

[0037] 在根据本发明的方法中所用的催化剂系统还含有 20-70ppm 的 Zn 化合物。合适的锌化合物包括如本领域中所认作是缩聚催化剂的化合物，优选是可溶于 EG 中的那些。合适化合物的实例包括二乙酸锌、氧化锌、碳酸锌、过氧化锌、氢氧化锌、卤化锌、硫化锌、二醇锌、及它们的混合物。Zn 化合物是以获得基于 PET 质量计 20-70ppm，优选至少 25 或 30ppm，但优选最多 65、60、55、50 或 45ppm 的 Zn 的量加入，以在催化剂活性和副反应（例如 AA 生成）的抑制之间取得平衡。

[0038] 对例如 Sb 和 Zn 的金属已知的是，可以使用任意其各自化合物作为催化剂组分并且基于元素金属的量提供类似活性，只要它们可充分溶于 EG 中。然而对于钛化合物，未发

现这种简单的行为；并且人们不能例如通过计算所加入的元素 Ti 的摩尔数或 ppm 而推理预测多种 Ti 化合物的催化性能。此外，一些钛化合物例如 TiCl_4 和 Ti 醇盐可以与 PET 聚合期间形成的水反应以形成非催化性物质。与 Ti 化合物作为用于 PET 的催化剂相关而已知的其它问题包括明显的发黄和在 SSP 期间缓慢的催化性能。

[0039] 根据本发明的方法中所用的催化剂系统还含有作为二醇 Ti 加入的 0.5-20ppm 的钛。据信二醇钛具有式 $[\text{TiO}_4(\text{CH}_2)_4]_n$ 的聚合结构，其中 n 可以具有 1-200 的值，而 4 个乙二醇单元结合至每个 Ti 原子。二醇 Ti 可以按照已知方法合成，例如通过使钛醇盐（例如丁氧化钛）与过量乙二醇在提高的温度（例如在约 160℃）下于惰性气氛（例如氮气）下反应。这种化合物在 PET 制备中的用途例如由 R. Gutman 等描述于 Textile Praxis International 1, 1989, 29-33 页中。不同于很多其它有机钛化合物如醇盐，二醇 Ti 对于由水分所致的水解和向无催化活性的 TiO_2 的转化是稳定的。然而，用二醇 Ti 作为催化剂获得的熔融缩聚速率仅与锑相当，并且另外的缺点包括不溶于 EG，所产生的 PET 的明显黄色，和在固态后缩聚中很小的反应性；因此排除了其本身的实际应用。Gutman 等显示，单独使用二醇 Ti 的一些缺点可以通过添加二醇钠加以克服；然后该催化剂变得可溶于 EG 中，并且可以获得类似于标准锑催化剂的熔融缩聚速率，但是 SSP 速率明显更低。因此极令人惊奇地，本发明的包含少量二醇 Ti 的混合金属催化剂显示出在酯化以及在熔融和固态缩聚方面的有利催化性能。Ti 化合物优选以获得至少 1.0 或 1.5ppm 的 Ti（基于 PET 质量计）的量加入，但是优选地 Ti 含量是最多 15、12、10、9、8、7、6、5、4 或甚至 3ppm，以在催化剂活性、抑制副反应（例如 AA 生成）和天然颜色之间取得平衡。

[0040] 在根据本发明方法的优选操作方式中，该催化剂系统基本上由 120-145ppm 的 Sb，30-45ppm 的 Zn 和 1.0-4.0ppm 的 Ti（元素含量基于 PET 计）组成。在根据本发明方法的其它优选操作方式中，该催化剂系统基本上由 130-140ppm 的 Sb，35-45ppm 的 Zn 和 1.0-3.0ppm 的 Ti 组成。

[0041] 在根据本发明方法中所利用的催化剂系统内金属组分的总量优选小于 200ppm，更优选小于 195、190 或 185ppm。为了具有高的活性和产率，由 PET 中的催化剂获得的总金属含量优选为至少 130、135、140 或 145ppm。

[0042] 在根据本发明的方法中所用的催化剂系统还可以含有 P 化合物。合适的磷化合物包括本领域中认作是聚酯中的稳定化化合物的化合物。合适的化合物的实例包括磷酸、亚磷酸、聚磷酸、磷酸酯（例如磷酸三乙酯或磷酸三丁酯）和它们的混合物。优选地，使用磷酸，其除了是另外允许用于食品接触应用的方便且不昂贵的添加剂外，还产生良好的缩聚反应性和 PET 的良好热稳定性。该 P 化合物典型地以获得 5-100ppm 的 P（基于 PET 质量计）的量加入，优选使用至少 10、12、或 14ppm 的 P，但优选小于 80、60、50、40、30 或 25ppm。这种浓度的优点是也在固态中维持高的缩聚速率，但是降低在 PET 中乙醛形成速率，特别是在熔体处理期间的再生。

[0043] 在根据本发明的方法中，基本上由 Sb-、Zn- 和 Ti- 化合物构成的该催化剂系统的组分可以在步骤 a) 中一起加入，但是一种或多种组分也可以稍后在酯化期间部分地或全部地加入。优选地，将金属化合物与原料 PTA 和 EG 以及任选其它添加剂一起添加至糊料制备步骤（其形成步骤 a) 的一部分）。P 化合物优选在酯化步骤 a) 结束时，例如正好在将该 DGT 混合物输送至随后用于进行缩聚步骤 b) 的反应容器之前或期间，或在缩聚步骤 b) 开

始时加入。

[0044] 在根据本发明方法的优选实施方案中,该催化剂系统基本上由 120-145ppm 的 Sb、30-45ppm 的 Zn、1-4ppm 的 Ti 和 10-50ppm 的 P(元素含量基于 PET 计)构成,更优选由 130-140ppm 的 Sb、35-45ppm 的 Zn、1-3ppm 的 Ti 和 10-30ppm 的 P 构成。

[0045] 优选地,在根据本发明的方法中,所述催化剂组分以三乙酸锑、二乙酸锌、二醇钛和磷酸的形式加入。

[0046] 在根据本发明的方法中,视需要还可以加入其它常用添加剂。这些添加剂可以包括色料,优选可溶于 PET 中的那些,以将该 PET 的天然颜色调整或校正成更中性的色调,或产生所需的颜色如淡蓝色。颜色校正剂包括钴化合物、和/或有机调色剂如蓝或红调色剂,例如在 US5372864 或 US5384377 中所描述。其它合适的添加剂包括热稳定剂、抗氧化剂、再加热助剂、抗结块剂、润滑剂、乙醛清除剂等。所述添加剂的量可以变化高达若干质量百分数,但通常尽可能保持低,例如至多 5、4、3 或 2 质量%。

[0047] 根据本发明的方法可以在已知反应器中操作,如本领域技术人员已知的且描述于上文所引用的参考文献中。

[0048] 本发明还涉及通过根据本发明的方法所获得的 PET。优选地,根据本发明的 PET 含有 0.5-5 摩尔%的至少一种选自间苯二甲酸、二乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇组成的共聚单体,以及 120-145ppm 的 Sb、30-45ppm 的 Zn、1-4ppm 的 Ti 和 10-50ppm 的 P(元素含量基于 PET 计)作为催化剂残留物。更优选地,该 PET 含有 1-4 摩尔%的至少一种选自间苯二甲酸、二乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇组成的共聚单体,以及 130-140ppm 的 Sb、35-45ppm 的 Zn、1-3ppm 的 Ti 和 10-30ppm 的 P 作为催化剂残留物。

[0049] 用根据本发明的方法获得的 PET 可用于形成用于许多不同应用的各种制品,包括纤维,管材,型材,片材和包装制品如热成形的盘(tray)、和由注塑的预制物(preform)拉伸吹塑的容器或瓶。

[0050] 现将用以下实验进一步阐明本发明。

[0051] 方法

[0052] 特性粘度

[0053] 特性粘度或 IV 是聚合物分子量的量度并通过稀释溶液粘度测量法测量。所有 IV 是在 25℃下于酚-1,2-二氯苯溶液的 3:2 混合物中测量,并且以 dL/g(分公升/g)表示。通常,溶解约 8-10 个切片以制备具有约 0.5g/dL 浓度的溶液,并且 IV 通过使用以下所示的 Billmeyer 等式(参见 F.W.Billmeyer, J. of Polymer Sci. 1949IV, 83;该等式对于 $c = 0.5-0.65\text{g/dL}$ 的范围有效)由所测量的该溶液的相对粘度 η_r 计算。

[0054]
$$IV = [\eta] = 0.25(\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r)/c。$$

[0055] 颜色

[0056] 用 HunterLab ColorFlex Model No 45/0, 系列 no. CX 0969 测量颜色参数。在无研磨或结晶的情况下使用透明状态的非晶态切片。通常,所测量的改变也可以用眼睛看见。该透明的非晶态切片的颜色使用 CIE 三刺激 L^* 、 a^* 和 b^* 值进行分类。 L^* 指示样品亮度,其中高的值表示高的亮度。 $L^* = 100$ 代表全白; $L^* = 0$ 代表全黑, a^* 值指示绿-红对比度(-值指示绿色度;+值指示红色度); b^* 值指示蓝-黄对比度(-值指示蓝色;+值指示黄色)。

[0057] 在 SSP 后对所获得的切片进行 PET 颜色的测量。在 SSP 后的 L^* 值较高,这是因为由该聚合物的球粒结晶所引起的白化。

[0058] 雾度

[0059] 对约 3cm 直径和 0.238mm 厚度的板条 (panel) (从由 32g 预制物制成的 1.5 升瓶的基本上平的部分切割出),使用 Haze Gard Plus (BYK Gardner) 测量吹制瓶的雾度。雾度是在通过样品后被散射大于 2.5° 的透射光的百分比 (ASTM D-1003-97)。各值是以归一化成样品厚度的 % 雾度 (% /mm, 或每 mm 样品厚度的 % 雾度) 进行报告。

[0060] COOH 端基

[0061] 在回流条件下将 PET 溶解在邻甲酚和氯仿的混合物中。在冷却至室温后,在氮气氛围下使用 KOH 的乙醇溶液用电位滴定来测定 COOH 端基。结果以 COOH 的 mVal/kg PET (每 kg PET 的 COOH 毫当量) 表示。

[0062] 切片中的残留乙醛 (AA)

[0063] 在将聚合物切片低温研磨成粉末之后通过顶空气相色谱法 (GC) 测量 AA。将 1g 粉末置于 GC 小瓶中。对于树脂中的残留 AA 使用标准的顶空法,并且包括在注射入 GC 柱中之前,在 150°C 下加热该小瓶 90 分钟。该 GC 用已知浓度的乙醛水溶液校正。

[0064] 在 SSP 聚合物熔化时的乙醛再生

[0065] 将所述切片熔化时再生的 AA 是一种瓶等级切片的最重要性能,如果注塑预制物 (例如在没有足够材料可用于预制物制备的情形中),则设计一种反映 AA 再生趋势的试验。由该试验获得的 AA 的绝对值可以高于预制物中的 AA,但是在用不同催化剂制得的两种样品之间的任何 AA 的再生差异甚至可以用数克材料来确认。AA 再生试验包括 (1) 将该 SSP 聚合物丸粒低温粉末化;(2) 在 170°C 于真空下干燥该粉末 55 分钟;(3) 在 280°C 下于熔融粘度计中熔化经干燥的粉末 4 分钟;在氮气覆盖下使用不具有孔的模具嵌件 (die insert);(4) 移除模具嵌件并且用棒状物将熔化的团块 (blob) 推出而进入冷水的烧杯中;(5) 切割并低温研磨该固化的团块;(6) 使用 1g 的经研磨的挤出物粉末于气相色谱 (GC) 小瓶中并通过顶空 GC 法测量 AA (在 150°C 下 90 分钟)。

[0066] 预制物和瓶制造

[0067] 在固态化后使 PET 丸粒首先在 Piovani 干燥器中干燥至水分 $< 50\text{ppm}$ 。然后,在 $273\text{--}275^\circ\text{C}$ 下将 32g 预制物在 2 腔 Husky LX160PT 机上注塑。随后,使用标准化的处理条件在 Sidel SBO 1 Labo 机上将预制物拉伸吹塑成 1.5L 的瓶。

[0068] 聚酯的合成

[0069] 对比实验 A

[0070] 在这些实验中,单独使用二醇钛作为催化剂,其制备如下:向 500ml 具有搅拌器、氮气入口和蒸馏连接管的 3 颈烧瓶装填 68.0g (0.2 摩尔) 的丁氧化钛和 124.2g (2.0 摩尔) 的乙二醇。通过搅拌使该澄清溶液混合 5 分钟并在氮气慢流下将其加热至 160°C (油浴温度)。在加热同时,白色固体开始沉淀。将反应期间形成的正丁醇蒸馏出。反应时间为约 9h。将油浴温度提高至 180°C 以获得理论量的正丁醇,其为 59.3g (0.8 摩尔)。烧瓶用塞子封闭,并将该反应混合物冷却过夜。将 100ml 乙酸乙酯加入到该混合物并且搅拌 5 分钟。滤出固体并用 50ml 乙酸乙酯进行洗涤。将产物在干燥器内于氧化磷 (V) 上进行干燥,之后在 60°C 的真空 (0.1 毫巴) 下持续 3 小时。产率为 33.5g (0.199 摩尔 / 99.7%)。不同于其它

有机钛化合物, 二醇钛不易受水分影响且因此对于处理非常稳定。然而, 发现二醇钛在热 EG 中不可溶, 这可能在 PET 缩聚期间阻碍分散。

[0071] 元素分析显示出 28.6% 的碳和 4.9% 的氢, 这暗示着一种在 2 个钛原子之间具有桥接的 5 环螯合络合物结构, 从而产生一种延伸的聚合结构。对于可替代的非螯合物结构而言, 可发现 32.9% 的碳和 6.9% 的氢。热重分析支持第一结构。在高于 350℃ 的煅烧温度下, 二醇钛转化成不被除去的二氧化钛。在煅烧时二醇钛产生 47.5% 的二氧化钛和 52.5% 的在分析仪中可被除去 (挥发) 的其它化合物; 这与第一结构一致。二醇钛具有一种具有四个与每个 Ti 原子连接的二醇单元的聚合结构。为了计算 Ti 的 ppm, 将二醇钛的式量设定为 168g/ 摩尔。

[0072] 为了评价单独用二醇钛的 PET 缩聚, 向圆锥形反应容器装填 766.5g 的 PTA、11.6g 的 IPA、374.3g 的 EG、和不同量的二醇钛以及任选其它组分 (Co- 二乙酸盐四水合物 (也简化为 Co 乙酸盐) 和 Estofil Blue 调色剂作为颜色修正剂; 磷酸作为稳定化化合物), 并在 15 分钟内加热至约 200℃。关闭蒸馏塔的阀并在 60 分钟内将温度提高至 230℃, 从而逐渐形成约 0.7MPa 的压力。将该蒸馏塔加热到 120℃, 并使酯化进行约 1 小时。然后在约 90 分钟期间内将压力逐步降至大气压, 在该时间期间将水收集于接收器中。如果需要, 在大气压条件下持续反应直至收集到所需量的水。然后在 1kPa 和 260℃ 下进行预缩聚 30 分钟, 接着在 275℃ 和低于 10Pa 的低压下缩聚。然后通过对反应器施加氮气压力使聚酯熔体以股线排出, 将其在水浴中急冷, 并切成透明丸粒。

[0073] 对照实验包括使用 Sb 三乙酸盐作为催化剂, 在表 1 中汇总了一些结果。由这些测试可看出: 与使用 Sb 相比, 二醇钛在单独使用时作为 PET 的催化剂并非极具活性, 获得黄色 (淡黄色) 产物 (表 1, CE A-b, 颜色 $b^* = 8.7$)。该发黄可以通过减小 Ti 含量而降低, 但这增加了缩聚时间 (参见表 1, CE A-c), 因此与锑相比并没有益处。磷酸或钴化合物 (在 PET 中用于热稳定化和黄度修正的典型添加剂) 的加入明显延长了缩聚和 / 或酯化时间 (参见表 1, CE A-d 至 CE A-i)。还观测到, 单独用二醇钛制得的 PET 的 IV 在对丸粒进行 SSP 时仅稍微 (marginally) 得到增加。

[0074]

实验	催化剂/添加剂	观测结果
CE A-a	105 ppm Sb	99 分钟的缩聚; IV 0.57 dL/g; L* 81.1, a* -1.9; b* -0.8
CE A-b	75 ppm Ti	98 分钟的缩聚; IV 0.56 dL/g; L* 87.4, a* -1.3; b* 8.7
CE A-c	5.7 ppm Ti	146 分钟的缩聚; IV 0.57 dL/g; L* 83.9, a* -2.1; b* 2.2
CE A-d	25 ppm Ti; 15 ppm Co; 2 ppm 蓝调色剂; 20 ppm P	在 2 小时后缩聚不成功
CE A-e	25 ppm Ti; 2 ppm 蓝调色剂; 20 ppm P	在 2 小时后缩聚不成功
CE A-f	25 ppm Ti; 20 ppm P	缩聚时间 157 分钟
CE A-g	25 ppm Ti; 2 ppm 蓝调色剂	缩聚时间 89 分钟
CE A-h	25 ppm Ti; 15 ppm Co; 2 ppm 蓝调色剂; 酯化后 20 ppm P	酯化时间延长 1 小时; 缩聚时间 268 分钟
CE A-i	25 ppm Ti; 15 ppm Co; 2 ppm 蓝调色剂;	酯化时间延长 1 小时; 缩聚时间 93 分钟

[0075] 对比实验 B-D

[0076] 对比实验 B 仅用锑制备 PET 而 CE C 仅用锌制备 PET。在所有情形中,制备两个批料,第二批料使用得自第一批料的“二醇废料”,为了模拟连续装置中的操作,其中将二醇废料连续地再循环。

[0077] 对于 CE B,向 10 升圆锥形反应容器填充 2246g 的 PTA、41g 的 IPA、1100g 的 EG、1.633g 的 Sb-三乙酸盐 (254ppm 的 Sb)、0.164g 的 Co-二乙酸盐四水合物和 0.0053g 的 Estofil Blue 调色剂,并制成糊料。该批料产生 2645g 的 PET(其包含 1.55% 的 IPA);其代表标准 PET 瓶聚合物等级以供参考。

[0078] 通过在氮气氛围下加热到约 255℃进行酯化,并收集所形成的水。当所形成的水的量指示所需酯化程度时,加入溶解在一些 EG 中的 0.195g 的磷酸 (28ppm 的 P)。然后,将该容器加热至 275℃并且将压力降低至约 100Pa。当观测到机械搅拌器的扭矩由最低可读取的值 (0.3Nm) 增加时,认为缩聚开始,并且持续直到扭矩达到 13.5Nm 的值(其基于稍早的校正实验,可对应于 IV 为约 0.64dL/g 的 PET)。将缩聚期间释放出的乙二醇冷凝并收集。然后使聚酯熔体以单纤丝股线排出(通过对反应器施加氮气压),将该股线在水浴中急冷并切成透明丸粒。

[0079] 然后以相同方式制备第二 PET 批料,但是部分未用过的 EG 用从第一批料所收集的 EG 替代;即使用再循环的 EG。用锑催化剂制得的 PET 通常具有灰色调,这反映在表 2 的 CE B 中的低 L* 值 (57.2) 上。目前所获得的非晶态 PET 切片通过在 170℃下加热 1 小时而结晶化,然后在连续氮气流下于 210℃下固态缩聚 6 小时。将如此获得的白色丸粒按上文所示

进行分析 ;结果汇集于表 1(CE B) 中。

[0080] 在上述程序之后,进行对比实验 C,但是加入 2.276g 的 Zn- 二乙酸盐二水合物(也简称为 Zn- 乙酸盐)来替代 Sb- 三乙酸盐作为催化剂。

[0081] 表 2 中所汇集的结果显示出对于锌而言有更短的缩聚时间(对于 CE C 为 57 分钟,相比之下对于 CE B 为 87 分钟)。虽然金属的 ppm 水平是类似的,但是较短的时间涉及更高摩尔量的 Zn 对 Sb。然而还发现,用锌催化剂制得的 PET 由于其性质而不适合于实际使用。该聚合物具有极高量的 COOH 端基(69mval/kg,相比之下对于锑聚合物为 49mval/kg),从而导致差的水解和热稳定性(IV 在反应器排出期间降低至 0.61dL/g,相对于锑 PET 为 0.64dL/g),在 SSP 后的较低 IV 和几乎三倍的 AA 生成。虽然 L* 相对高,但是在丸粒中明显可见浑浊,特别是在使用再循环的 EG 的情况。

[0082] 在 CE D 中使用相同程序,用如已知于 EP1574539 的混合 Sb-Zn 催化剂制备 PET。该双金属催化剂在熔融缩聚时间方面显示出优点;但是发现使用再循环的 EG(其与仅仅未用过的 EG 相反),除了有几近二倍的 AA 生成外,还导致显示出无法令人接受的雾度的 PET(见表 2,将 CE D 与 CE B 进行比较):这阻碍了该 PET 在例如瓶方面的应用。

[0083] 实施例 1-2

[0084] 在上述 CE B 和 C 的工序之后,使用 0.455g 的 Sb- 三乙酸盐(70ppm 的 Sb)、0.569g 的 Zn- 二乙酸盐(64ppm 的 Zn)、以及 0.032 或 0.017g 的二醇钛(分别是 3.6 或 1.9ppm Ti)的组合作为活性催化剂组分,进行实施例 1 和 2 的实验。再次地,对于每个配方(recipe)制备两个批料,第二批料利用二醇废料,并且仅采取后者聚合物用于性质分析。

[0085] 汇集于表 2 中的结果显示用这种三金属催化剂系统,可以用相对短的缩聚时间制备 PET;所获得的 PET 具有良好的光学性能(在颜色和澄清度两方面),即使使用再循环的 EG。此外,该 PET 显示出良好的热稳定性和良好的 SSP 速率。可以看出,仅极低量的二醇钛具有明显的效果,但颜色和 AA 性能可进一步改善。

[0086] 对比实验 E 以及实施例 3 和 4

[0087] 重复实施例 1 和 2,但目前用较高的 Sn 含量和较低的 Zn 含量(实施例 3 和 4);并且也制备具有相同量的 Sb 和 Zn 的双催化剂参考物(CEE)。CE E 中基于 140ppm Sb 和 40ppm Zn 的催化剂显示出过低的熔融缩聚活性以致不能达到 0.64dL/g 的目标 IV,因此该实验在 2 小时后停止。将少量 Ti 加入至这种催化剂再次产生明显改善;参见表 2 中的实施例 3 和 4 的结果。

[0088] 对比实验 F 和实施例 5

[0089] 这些实验涉及将实施例 4 的配方放大规模以制备 60kg 的 PET。按较大规模重复 CE B 和实验 4(但是用 2 摩尔%的 IPA 作为共聚单体),从而能够按工业规模将预制品注塑并且将瓶拉伸吹制以及能够完全评价材料性能和证明适用性。使用三容器型分批反应器系统,其具有浆料制备槽、酯化反应器和熔融缩聚反应器;接着是冷却浴和多股线造粒机。浆料槽装入有 50.7kg 的 PTA、1.2kg 的 IPA、24.6kg 的(再循环的加上未用过的)EG、所需量的 Sb- 三乙酸盐、Zn- 乙酸盐和二醇钛、3.8g 的 Co- 乙酸盐和 0.04g 的 Estofil 蓝调色剂。在混合后,将该浆料输送至酯化反应器。在氮气下于约 255℃ 下进行反应直到已收集到所需量的水,然后将熔化的 DGT 泵入该缩聚反应器中。

[0090] 在该实验设计(set-up)中可以更精确地测量酯化时间,这是因为有较好的蒸馏

控制以及使水和 EG 从反应器分离（达到理论量的水所花费的时间作为酯化时间）。以这种方式，确定实施例 5 的 Sb-Zn-Ti 二醇盐催化剂组合物比 CE F（以 254ppm 的锑制备）显示出更短的酯化时间（参见表 3）。

[0091] 为了缩聚，使温度升至 275℃ 并且使压力降低至约 100Pa，并同时搅拌。当达到相当于 0.58dL/g 的 IV 设定点的扭矩程度时，将聚酯以多股线形式排出、冷却和造粒。无中断地制造三个连续批料（模拟连续装置），其中将从批料 1 收集的 EG 用于批料 2 中，这同样对于批料 2 和 3。将批料 3 进一步进行测试：首先将丸粒结晶和固态化（在真空下的转筒反应器中，分别于约 150℃ /7 小时和 210℃ /9 小时）。然后，将预制物模塑并形成出透明瓶。

[0092] 表 3 中所汇集的数据证实了上述实验的发现：与标准锑催化剂相比，使用 Sb-Zn-Ti 催化剂系统能够以较高的产率制备 PET 瓶聚合物，如在酯化、熔融缩聚和 SSP 中所示。另外，所制得的预制物和瓶显示出满足所需重要性能。

[0093] 表 2

[0094]

性质	(单位)	CE B	CE C	CE D	Ex 1	Ex 2	CE E	Ex 3	Ex 4
PET 批料大小	(kg)	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
Sb- 含量	(ppm)	254	0	140	70	70	140	140	140
Zn- 含量	(ppm)	0	256	128	64	64	40	38	38
Ti- 含量	(ppm)	0	0	0	3.6	1.9	0	3.6	1.9
金属总含量	(ppm)	254	256	268	138	136	180	182	180
P- 含量	(ppm)	28	15	15	20	20	15	20	20
缩聚时间	(min)	87	57	60	58	61	> 120	58	72
IV	(dL/g)	0.64	0.61	0.63	0.63	0.63	0.55	0.62	0.65
残留 AA (在 SSP 之前)	(ppm)	80	200	166	101	113		102	93
COOH	(mval/kg)	48.5	69	50.7					
L [*]		57.2	65.6	65	63.9	60.9		61.2	64.2
b [*]		-5.1	-3.8	-4.1	1.4	0.7		-6.5	-7.2
IV	(dL/g)	0.77	0.72	0.81	0.79	0.81	0.69	0.78	0.88
AA 再生	(ppm)	12	30	22	21	21		13	11

L*		83.0	84.3	84.8	84.1	83.6		82.2	84.3
b*		-3.3	-1.3	-2.5	3.3	1.3		-2.7	-2.8

[0095] 表 3
[0096]

性质	(单位)	CE F	Ex 5
----	--------	------	------

PET 批料大小	(kg)	60	60
Sb- 含量	(ppm)	254	140
Zn- 含量	(ppm)	0	38
Ti- 含量	(ppm)	0	1.9
金属总含量	(ppm)	254	180
P- 含量	(ppm)	17	16
酯化时间	(min)	202	174
缩聚时间	(min)	127	90
IV	(dL/g)	0.58	0.58
在 SSP 之后的 IV	(dL/g)	0.74	0.73
在预制物中的 AA	(ppm)	5.0	4.9
雾度 (瓶壁)	(% /mm)	18.4	16.1