

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02812163.5

[51] Int. Cl.

C08G 63/85 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237092C

[22] 申请日 2002.8.13 [21] 申请号 02812163.5

[30] 优先权

[32] 2001.8.14 [33] US [31] 09/929,436

[86] 国际申请 PCT/US2002/025610 2002.8.13

[87] 国际公布 WO2003/016378 英 2003.2.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.17

[71] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 J·F·段

审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 马崇德

权利要求书 2 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

用包覆二氧化钛制造聚酯的方法

[57] 摘要

一种用于制造聚酯的方法。该方法包括在一种钛催化剂组合物存在下，对包括(i)羰基化合物或其低聚物与(ii)二元醇的一种聚合混合物进行聚合，以制造所述聚酯，其中在进行所述聚合之前或过程之中加入一种包括二氧化钛及涂料的包覆二氧化钛。

1. 一种用于制备聚酯的方法，所述方法包括：
在一种钛催化剂组合物存在下，对包括(i)羧基化合物或其低聚物与(ii)一种二元醇的一种聚合混合物进行聚合，以制造所述聚酯，
5 其中在进行所述聚合之前或过程之中加入一种包括二氧化钛和涂料的包覆二氧化钛。
2. 权利要求1的方法，其中所述二氧化钛是金红石或锐钛矿。
3. 权利要求1的方法，其中所述钛催化剂组合物为固体形式或液体形式。
- 10 4. 权利要求1的方法，其中所述钛催化剂组合物包括 $Ti(OR)_4$ ，其中各R独立地选自烷基、环烷基、芳烷基和其两种或更多种的组合，并且各R的每个基团含1~30个碳原子。
5. 权利要求1的方法，其中所述钛催化剂组合物包括至少甘醇酸钛或钛酸中的一种。
- 15 6. 权利要求1的方法，其中所述钛催化剂组合物是溶液型或浆液型的，且包括至少二元醇或水中的一种。
7. 权利要求1的方法，其中所述钛催化剂组合物还包括钴助催化剂、铝助催化剂、铈助催化剂、锰助催化剂、锌助催化剂或其两种或更多种的组合。
- 20 8. 权利要求1的方法，其中所述涂料包括铝化合物、硅化合物、锰化合物、磷化合物、铈化合物、钴化合物、有机化合物、或其两种或更多种的组合。
9. 权利要求8的方法，其中所述涂料包括聚环氧乙烷、三羟甲基丙烷、聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯醇、或其两种或更多种的组合。
- 25 10. 权利要求8的方法，其中所述涂料包括氧化铝、氧化硅、氧化钾、氧化铈或氧化锰中的至少一种。
11. 权利要求1的方法，其中所述二氧化钛为所述包覆二氧化钛重量的70~99.5%。
12. 权利要求1的方法，其中所述涂料为所述包覆二氧化钛重量
30 的0.5~30%。
13. 权利要求1的方法，其中所述包覆二氧化钛为浆液型。
14. 权利要求13的方法，其中所述包覆二氧化钛还包含一种分散

剂。

15. 权利要求 1 的方法，其中所述包覆二氧化钛是：

在所述羰基化合物或所述羰基化合物的所述低聚物的酯化之前、过程之中或之后添加的；

5 在所述羰基化合物或所述羰基化合物的所述低聚物的酯交换之前、过程之中或之后添加的；或

在所述羰基化合物或所述羰基化合物的所述低聚物的缩聚之前或过程之中添加的。

16. 权利要求 1 的方法，其中：

10 所述羰基化合物包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、苯酸、丁二酸、己二酸、邻苯二甲酸、戊二酸、草酸、己二酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、戊二酸二甲酯、或其两种或更多种的组合；

所述二元醇包括乙二醇、丙二醇、异丙二醇、丁二醇、1-甲基丙二醇、戊二醇、二甘醇、三甘醇、聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇、聚氧丁烯二醇、或其两种或更多种的组合。

15 17. 权利要求 1 的方法，其中所述进行聚合还包括使磷化合物与所述聚合混合物进行接触。

18. 权利要求 17 的方法，其中所述磷化合物包括磷酸或其盐、亚磷酸或其盐酯、多磷酸或其盐、膦酸酯、焦磷酸或其盐、焦亚磷酸或其盐、或其两种或更多种的组合。

20 19. 权利要求 17 方法，其中所述磷化合物是与所述钛催化剂组合物一起接触的或与之分离的。

用包覆二氧化钛制造聚酯的方法

发明领域

- 5 本发明涉及一种用于制造聚酯的方法。更具体地说，本发明涉及一种在包覆二氧化钛和钛催化剂组合物存在下对羧基化合物与二元醇进行聚合的方法。

发明背景

- 10 聚酯，诸如聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯，泛称为“聚对苯二甲酸亚烷基二醇酯，”是一类重要的工业聚合物。它们被广泛用于纤维、薄膜和成型应用。

- 制造聚酯已知有几种方法。一种方法是，通过一种酯诸如对苯二甲酸二甲酯(DMT)与一种二元醇进行酯交换反应然后加以缩聚的方法，来制造聚酯。另一种已知方法是，用二元醇对一种酸诸如对苯二甲酸(TPA)直接进行酯化，然后加以缩聚。一般都采用催化剂来催化酯化、酯交换及/或缩聚反应。

- 通常采用锑作为聚合及/或缩聚反应的催化剂。不幸的是，锑基催化剂有若干缺点。锑形成了不溶的锑络合物，会堵塞纤维喷丝头。结果使纤维纺丝过程中必需频繁停车，擦净喷丝头，清除所沉淀的锑化合物。此外，由于锑基催化剂的毒性特征，还要加强环境和管理控制，特别是对于接触食品的应用。

- 钛催化剂毒性比锑基催化剂的低，已被广泛研究用于作为酯化、酯交换和缩聚反应的催化剂。钛催化剂减少了聚酯中由锑基催化剂所形成的无机固体的数量，从而减少了纺丝充填压力和瓶树脂的混浊度。钛催化剂也减少了纺丝断裂，提高了纤维纺丝产率。

- 在聚酯制造过程中，未包覆二氧化钛(TiO_2)已广泛用作为一种去光剂(delusterant)。但是，已发现，未包覆二氧化钛会使钛催化剂减活。由于这种减活的结果，必需大大增加钛催化剂的用量，以达到与不用二氧化钛去光剂时所用钛催化剂量相同的聚合度。

现需要有一种制造聚酯的新工艺，其中要降低或消除由二氧化钛所引起的钛催化剂减活度。

发明综述

本发明提供一种用于制造聚酯的方法，其中减低或消除了由二氧化钛所引起的钛催化剂减活。

- 5 本发明提供一种用于制造聚酯的方法。该方法包括在钛催化剂组合物存在下，对包括(i)羰基化合物或羰基化合物的低聚物与(ii)二元醇的一种聚合混合物进行聚合，以制造聚酯，其中聚合之前或聚合过程之中加入一种包括二氧化钛和涂层的包覆二氧化钛。

- 10 包覆二氧化钛的涂层可以包括铝化合物、硅化合物、锰化合物、磷化合物、锑化合物、钴化合物、有机化合物或其组合物。在一个实施方案中，该涂层包括氧化铝、氧化硅、氧化钾、氧化锑或氧化锰中的至少一种。在另一个实施方案中，该涂层包括聚环氧乙烷、三羟甲基丙烷、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、或其两种或更多种的组合。

- 15 在一个实施方案中，二氧化钛为该包覆二氧化钛重量的 70 ~ 99.5%。在另一个实施方案中，涂层为包覆二氧化钛重量的 0.5 ~ 30%。

发明详述

- 20 本发明提供了一种用于制造聚酯的方法，它包括在一种钛催化剂组合物存在下，对包括(i)羰基化合物或所述羰基化合物的低聚物与(ii)一种二元醇的一种聚合混合物进行聚合，来制造所述聚酯。在本发明方法中，在进行聚合之前或聚合过程中加入包括二氧化钛和涂层的一种包覆二氧化钛。

- 25 本发明的包覆二氧化钛包括一种涂层和二氧化钛。该二氧化钛可以是锐钛矿或金红石，并且是用所述涂层所部分或完全包覆的。涂层由有机及/或无机材料构成。适宜的涂被材料包括但不限于铝化合物、硅化合物、锰化合物、磷化合物、锑化合物、钴化合物、有机化合物如聚环氧乙烷及/或三羟甲基丙烷、和其两种或更多种的组合。优选地是，该涂层为包覆二氧化钛重量的 0.5 ~ 30%，更优选 2 ~ 20 重量%，最优选 3 ~ 10 重量%。

- 30 该涂层化合物的实例包括但不限于氧化铝、氧化硅、氧化钾、氧化锑、氧化锰、聚环氧乙烷、和三羟甲基丙烷。包覆二氧化钛的涂层为该包覆二氧化钛重量的 0.5% ~ 30%。

在一个实施方案中，包覆二氧化钛的涂料包括一种或多种以下涂料，以使包覆二氧化钛的涂料为该包覆二氧化钛重量的 0.5%~30%:

- (i) 0.01%~10% Al_2O_3 ，优选 0.01~5%；(ii) 0.01~20% SiO_2 ，优选 0.01~10%；(iii) 0.01~2% P_2O_5 ，优选 0.01~1%；(iv) 0.01~1% Sb_2O_3 ；(v) 0.01~1% MnO ；(vi) 0.01~20%的一种有机化合物，如聚环氧乙烷或三羟甲基丙烷，优选为 0.01~5%。

包覆二氧化钛可以为包括在二元醇及/或水中的包覆二氧化钛的浆液型。在该浆液中包覆二氧化钛的浓度可以是 1~80%，优选 10~60%，最优选 20~30 重量%。

- 在一个实施方案中，该包覆二氧化钛浆液包括一种二元醇，其每分子有 1~10 个，优选 1~8 个和最优选 1~4 个碳原子，诸如亚烷基二醇、聚亚烷基二醇、烷氧基化二醇，或其组合物。适宜的二元醇包括但不限于乙二醇、丙二醇、异丙二醇、丁二醇、1-甲基丙二醇、戊二醇、二甘醇、三甘醇、聚氧乙烯二醇、聚氧丙烯二醇、聚氧丁烯二醇和其两种或多种的组合。最优选的二元醇是乙二醇、1,3-丙二醇和丁二醇，它们可用于制造工业上重要的聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丙二酯和聚对苯二甲酸丁二酯。

- 可以用本领域技术人员众所周知的技术来制备包覆二氧化钛的浆液。可在任何适宜器皿或容器中，用本领域技术人员众所周知的技术如湿研磨、砂磨、珠磨、球磨、胶体研磨、均质化、离心、搅拌、过滤和其两种或更多种的组合，来制备这种浆液。

任选地是，这种包覆二氧化钛浆液还可包括一种分散剂。这种包覆二氧化钛可在分散剂诸如三聚磷酸钾、焦磷酸钾、聚乙烯吡咯烷酮及/或聚乙烯醇存在下与一种二元醇进行混合，以形成一种浆液。

- 适宜分散化合物的实例包括但不限于多磷酸或其盐、膦酸酯、焦磷酸或其盐、焦亚磷酸或其盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、和其两种或更多种的组合。多磷酸化学式可以为 $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ，其中 $n \geq 2$ 。膦酸酯选自 $(\text{R}^1\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{ZCO}_2\text{R}^1$ 、二(聚氧乙烯)羟甲基膦酸酯、和其组合；其中各 R^1 单独选自氢、 C_{1-4} 烷基、和其组合物；Z 选自 C_{1-5} 亚烷基、 C_{1-5} 亚烷基和其组合。目前优选的分散剂包括三聚磷酸钾、焦磷酸钾、和膦酰基醋酸三乙酯。

可按间歇法制造这种包覆二氧化钛浆液，这样操作简单和便宜。

这种浆液也可采用本领域技术人员众所周知的连续法制造。

在一个实施方案中，加至该聚合混合物中的包覆二氧化钛量是该聚合混合物的 0.001~10 重量%，优选 0.03~2.0 重量%。可以在羰基化合物或其低聚物进行酯化或酯交换过程之前、之中或之后，加入此
5 种包覆二氧化钛。也可在该羰基化合物或其低聚物的缩聚之前或之中，加入该包覆二氧化钛。

在本发明方法中所用钛催化剂组合物可以是任一种那些通常用于制造聚酯的钛催化剂。钛催化剂组合物可以是固态的，或钛催化剂组合物可以是进一步包括二元醇及/或水的一种浆液或溶液。

10 在一个实施方案中，该钛催化剂组合物包括易获得的四烷基钛酸酯、也称为四烃氧基钛。适宜的四烷基钛酸酯实例包括化学式为 $Ti(OR)_4$ 的那些，其中各 R 分别选自烷基、环烷基、烷芳基、烃基团，其每个基团含 1~约 30，优选 2~约 18 和最优选约 2~12 个碳原子。其中每个直链或分支链的烃基团含 2~约 12 个碳原子的四烃氧基钛是优选
15 的，因为它们较便宜，更易获得，而且有效地形成溶液。适宜四烷基钛酸酯包括但不局限于四乙氧基钛、四丙氧基钛、四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四己氧基钛、四(2-乙基己氧基)钛、四辛氧基钛、和其两种或更多种的组合。对于本领域技术人员，四烃氧基钛是众所周知的，例如，美国专利 US 6, 066, 714 和 6, 166, 170 就提供了四
20 烃氧基钛，其说明书在此引以参考。市场供应的有机钛化合物的实例包括但不局限于 TYZOR[®] TPT 和 TYZOR[®] TBT (分别为钛酸四异丙酯和钛酸四正丁酯)，由 E. I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware, U. S. A) 公司提供。

钛催化剂组合物也可包括甘醇酸钛，任选有水存在的。可以采用
25 使一种钛化合物如钛酸四异丙酯与烷基二醇如乙二醇、1, 3-丙二醇或丁二醇进行接触的方法，制造甘醇酸钛。催化剂组合物也可以是一种其化学式为 H_2TiO_3 、 $TiO(OH)_2$ 、或 $TiO_2 \cdot H_2O$ 的钛酸、二氧化钛，或其组合。

按照本发明的一种实施方案，酯化、酯交换或聚合方法可以包括
30 任选在一种磷化合物及/或一种助催化剂存在下，(a)使钛催化剂组合物与包覆二氧化钛浆液在第一二元醇及/或水中与包括羰基化合物和第二二元醇的聚合混合物，或(b)使钛催化剂组合物与包覆二氧化钛浆

液在第一二元醇及/或水中的浆液与衍生于羰基化合物的一种低聚物
和第二二元醇，在有效制造一种包括衍生于该羰基化合物或其酯、第
一二元醇和第二二元醇的重复单元的聚合物的条件下进行接触。第二
二元醇可以同于或不同于第一二元醇。目前优选第二二元醇是乙二
5 醇、1, 3-丙二醇(丙二醇)、丁二醇、或其两种或更多种的组合。

在本发明方法中，钛催化剂组合物可用作作为一种缩聚催化剂。或
者，该钛催化剂组合物可以存在于酯交换器中以加速酯交换反应，或
存在于酯化器中以加速酯化反应。一般，钛催化剂组合物在缩聚反应
中比在酯化或酯交换反应中更有活性。对酯化或酯交换适宜的钛催化
10 剂组合物含量对缩聚反应可能是过量的。当存在于酯化器或交换器中的
钛催化剂组合物对缩聚是过剩时，或当要用非钛催化剂诸如锑进行
缩聚时，在用磷化合物酯化或酯交换之后，优选要对部分或所有钛催
化剂进行减活或进行抑制，以避免聚合物褪色。

钛催化剂组合物可进一步包括助催化剂，其含量范围约为包括羰
15 基化合物和二元醇的聚合混合物的重量的约 0.001 ~ 约 30000 ppm，优
选约 0.1 ~ 约 1000 ppm，最优选 1 ~ 100 ppm。适宜助催化剂包括，
例如，钴助催化剂、铝助催化剂、锑助催化剂、锰助催化剂、锌助催
化剂或其两种或更多种的组合。对本领域技术人员这些助催化剂是众
所周知的。在另一种实施方案中，助催化剂包括钴/铝助催化剂。钴/
20 铝催化剂包括钴盐和铝化合物，其中铝对钴盐的摩尔比在 0.25:1 ~
16:1 范围。US 5,674,801 中公开了钴/铝催化剂，其公开内容在此引
以参考。当助催化剂出现在本发明方法中时，该助催化剂可以是与钛
催化剂组合物分开的，或可作为钛催化剂组合物的一部分被包括在
内。

25 钛催化剂组合物也可包括本领域众所周知的添加剂。例如，钛催
化剂组合物可包括稳定剂(即一种防止该钛催化剂组合物溶液胶凝或
沉淀的物质)，诸如磷稳定剂化合物，及/或调色剂化合物如钴调色剂
化合物。

出现在聚酯中的钛催化剂在今后的处理中会引起降解加剧和黄色
30 加重。为减少及/或消除在今后处理中的降解和变黄，可在与磷化合物
聚合之后，使部分或所有钛催化剂减活或受抑制，以避免聚合物变色。
同样，当采用锰、钴或其它催化剂作为酯化或酯交换催化剂和采用钛

催化剂作为缩聚催化剂时，可以通过在磷化合物存在下使这些催化剂减活。因此，该钛催化剂组合物也可包括磷化合物。

可稳定钛-二醇溶液的任何磷化合物(即可以防止溶液胶凝或沉淀)均可用于减活该催化剂。适宜的磷化合物包括但不局限于磷酸或其盐、亚磷酸或其盐、多磷酸或其盐、膦酸酯、焦磷酸或其盐、焦亚磷酸或其盐和其两种或多种组合。多磷酸化学式为 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ，其中 $n > 2$ 。膦酸酯化学式为 $((R^1O)_2P(O)ZCO_2R^2$ ，其中各 R^1 可以独立地是氢、 C_{1-4} 烷基、或其组合；Z 是 C_{1-5} 亚烷基(C_{1-5} alkylene)、 C_{1-5} 亚烷基(C_{1-5} alkylidene)或其组合、二(聚氧乙烯)羟甲基膦酸酯和其两种或多种的组合。盐可以是碱金属盐、碱土金属盐、铵盐或其两种或多种的组合。

适宜磷化合物的说明性实例包括但不局限于三聚磷酸钾、三聚磷酸钠、四磷酸钾、五聚磷酸钠、六聚磷酸钠、焦磷酸钾、焦亚磷酸钾、焦磷酸钠、焦磷酸钠十水合物、焦亚磷酸钠、膦酸乙酯、膦酸丙酯、膦酸羟甲酯、二(聚氧乙烯)羟甲基膦酸酯、甲基膦酰醋酸酯、甲基膦酰醋酸乙酯、乙基膦酰醋酸甲酯、乙基膦酰醋酸乙酯、二甲基膦酰醋酸丙酯、二乙基膦酰醋酸甲酯、膦酰醋酸三乙酯、和其两种或多种的组合。

在一种实施方案中，钛催化剂组合物包括一种多磷酸盐，含 0.001~10 重量%的钛，50%~99.999 重量%的二元醇和 0%~50 重量%的水，其中磷对钛的摩尔比为约 0.001:1~10:1。

按照本发明，在羰基化合物或羰基化合物的低聚物被酯化或酯交换之前、之中或之后的过程中可以存在一种磷化合物。同样，在缩聚之前、之中或之后也可以存在磷化合物。

任何当与二元醇结合时可产生聚酯的羰基化合物均可使用。这些羰基化合物包括但不局限于酸、酯、酰胺、酸酐、酰基卤、羧酸盐、具有衍生于酸的重复单元的低聚物或聚合物、或其两种或多种的组合。本发明优选的酸是有机酸诸如羧酸或其酯。羰基化合物如对苯二甲酸和二元醇的低聚物一般具有总共约 2~约 100 个衍生于该羰基化合物和二元醇的重复单元、优选约 2~约 20 个这样的重复单元。可以在本领域技术人员众所周知的酯化、酯交换或聚合条件下，通过使对苯二甲酸、其酯或其组合与一种第二二元醇进行接触的方法，制造该羰基化合物如对苯二甲酸的低聚物，以产生总共约 2~约 100 个，优选

约 2 ~ 约 20 个衍生于对苯二甲酸与二元醇的重复单元。

有机酸或其酯可以具有化学式 $R^1O_2CACO_2R^2$ ，其中各 R^2 可以单独是 (1) 氢或 (2) 烃基基团，其中各基团的每个基团具有 1 ~ 约 30、优选约 3 ~ 约 15 个碳原子，它们可以是烷基、链烯基、芳基、烷芳基、芳烷基基团、或其两种或更多种的组合，并且其中 A 是亚烷基基团、亚芳基基团、亚链烯基基团、或其两种或多种的组合。各 A 的每个基团具有约 2 ~ 约 30，优选约 3 ~ 约 25，更优选约 4 ~ 约 20 和最优选 4 ~ 15 个碳原子。适宜有机酸的实例包括但不限于对苯二甲酸、间苯二甲酸、苯酸、丁二酸、己二酸、邻苯二甲酸、戊二酸、草酸、和其两种或多种的组合。适宜酯的实例包括但不限于己二酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、戊二酸二甲酯、和其两种或多种的组合。优选有机酸是对苯二甲酸或其酯对苯二甲酸二甲酯。

进行酯或聚酯的制备，要选择二元醇对羰基化合物的摩尔比。一般，二元醇对羰基的比可以在约 1:1 ~ 约 10:1 范围，优选约 1:1 ~ 约 5:1，最优选 1:1 ~ 4:1。

在一种实施方案中，制造聚酯是在约 150 ~ 约 500℃ 温度范围，优选约 200 ~ 约 400℃，最优选 250 ~ 300℃，压力在约 0.001 ~ 约 1 大气压 (0.1 ~ 101.3 千帕) 范围，经历约 0.2 ~ 约 20 小时，优选约 0.3 ~ 约 15 小时，最优选 0.5 ~ 10 小时的时间段。

本发明方法也可利用任一种常规熔体或固态技术并在有或没有为减弱所产聚酯色泽的调色剂化合物存在下进行。调色剂化合物的实例包括但不限于铝酸钴、醋酸钴、咔唑紫 (由 Hoechst-Celanese, Coventry, Rhode Island, U. S. A 或由 Sun Chemical Corp, Cincinnati, Ohio, U. S. A. 市场供应)、Estofil Blue S-RLS[®] 和溶剂蓝 45[™] (由 Sandoz Chemicals, Charlotte, North Carolina, U. S. A 提供)、CuPc Blue (由 Sun Chemical Corp, Cincinnati, Ohio, U. S. A. 提供)。这些调色剂化合物对本领域技术人员是众所周知的，且其描述于此从略。该调色剂化合物可与在此公开的催化剂一起使用，其用量按所产聚酯重量计约 0.1 ~ 1000 ppm，优选约 1 ~ 约 100 ppm。

本发明方法也可用任一种常规熔体或固态技术并在有或没有为减弱所产聚酯变黄的光学增白化合物存在下进行。光学增白化合物的实

例包括但不限于 7-萘并三嗪基-3-苯基香豆素 (LEUCOPURE EGM, 由 Sandoz Chemicals (Charlotte, North Carolina, U. S. A. 提供), 4,4'-双(2-萘并噁唑基)二苯乙烯 (EASTOBRITE, 由 Eastman Chemical, Kingsport, Tennessee, U. S. A. 提供)。这些光学增白化合物对本领域技术人员是众所周知的, 其说明于此从略。光学增白化合物可与在此公开的催化剂一起使用, 其用量约 0.1~10000ppm, 优选约 1~约 1000 ppm, 按所产聚酯重量计。

实施例

下述实施例是为进一步说明本发明而提供的, 并不能把它们看成是对本发明范围的特别的约束。这些实施例中所指的所有 TYZOR[®] 产品是从 DuPont, Wilmington, Delaware, U. S. A. 获得的。所有浓度 (%或 ppm (百万分之一份)), 除非另有陈述外, 均为以重量计。

采用在六氟异丙醇 (HFIP) 中溶液粘度测定本征粘度 (I.V.)。将称量的聚合物样品溶于 HFIP 中, 获得 4.75% 的溶液。在 Octavisc[®] 自动粘度计体系中用等容粘度计测定 25℃ 下溶液的滴落时间。

用 Hunterlab 色度计 D25M-9 测定色泽, 其中 L 色泽表示亮度, 其数值较高是理想的, b 色泽表示黄色, 其数值较低 (较少黄色) 是理想的。

在这些实施例中所用二氧化钛的组合物列于表 1 中。未包覆的锐钛矿二氧化钛 LW-S-U 和包覆锐钛矿二氧化钛 LC-S 和 LOCR-SM 是从 Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, Germany 获得的。包覆金红石二氧化钛、TI-PURE 二氧化钛 R-700、R-900、R-706、R-902、R-960 和 R-931, 均由 E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Delaware, U. S. A 获得。此外, 采用了一种被命名为 R-668 的包覆金红石二氧化钛, 其具有一层 3% 二氧化硅的包覆。

表 1

TiO ₂ 类型	TiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	Sb ₂ O ₃ %	MnO %
LW-S-U	> 99					
LC-S	97.1	1.49				
LOCR-SM	94.8	1.40	1.09	1.10	0.36	0.27
R-700	96	3.1				
R-900	94	4.3				
R-706	93	2.4	3.0			
R-902	91	4.3	1.4			
R-960	89	3.3	5.5			
R-931	80	6.4	10.2			
R-668	96		3			

实施例 1

此实施例说明，钛催化剂被未包覆的二氧化钛但不被包覆的二氧化钛减活。聚对苯二甲酸乙二酯树脂是在小的间歇反应器中由低聚物
5 和乙二醇来制造的。所用的聚酯酯化、缩聚和纺丝方法是本领域技术人员众所周知的，因此、仅对其提供简要说明。

所述低聚物是用对苯二甲酸 (TPA) 在连续中试装置中制造的。将约 47 公斤/小时的 TPA 和乙二醇连续装入 TPA 浆液储罐。对进料速率采用粉末螺旋给料机控制，以得到所需聚合物流率即 54.4 公斤/小时。
10 采用纯乙二醇，以使低聚物不含催化剂，乙二醇流率采用质量流量计控制，使乙二醇对 TPA 的摩尔比为 2.2。浆液罐温度约 80℃。将 TPA 浆液注入循环酯化器中，使其速率保持所需的聚合物流率，并保持酯化器中低聚物的恒定液位。酯化器温度被控制在 284℃。冷凝来自酯化
15 器的蒸气并分离成乙二醇和水，然后将其与纯二元醇混合，并加入 TPA 浆液罐中。来自酯化器的低聚物聚合度是 5~10，且不含锑或二氧化钛。

该间歇反应器为 1 升的玻璃釜，其加热通过温度计自动控制。控制桨式搅拌器的速度并测定扭矩。反应器的真空由真空泵产生。用水
20 和干冰冷凝其蒸气。

在室温下将来自酯化器的低聚物(400 克)、乙二醇(120 克，包括在所有添加剂中的乙二醇)、乙二醇浆液中的 20%二氧化钛 (0 克、6.0 克或 30 克以获得含 0%、0.3%或 1.5% TiO₂的聚合物)、钛催化剂钛酸四异丙酯(TPT，由 E. I. Du Pont, Wilmington, DE, U.S.A. 提供，

0.017 ~ 0.071 克, 以获得含 Ti 7 ppm ~ 30 ppm 的聚合物)、和磷化合物 H_3PO_4 (在乙二醇溶液中的 1% H_3PO_4 , 0.885 克, 以获得含 P 7 ppm 的聚合物), 或二(聚氧乙烯)羟甲基磷酸酯(HMP, 由 Akzo Nobel, Louisville, Kentucky, U.S.A 提供, 0.094 克, 以获得含 P 20 ppm 的聚合物)、或亚磷酸三苯酯(TPP, 由 Aldrich, Chemical, Milwaukee, WI, U.S.A 提供, 0.160 克, 以获得含 P 40 ppm 的聚合物)加入至该反应器中。以 60 转/分钟搅拌该混合物, 并在 265℃ 下加热 30 分钟或至低聚物溶解。将釜内真空降低至 120 毫米汞柱 (16 千帕) 并保持温度 265℃ 10 分钟, 然后在 275℃ 下加热 20 分钟, 并在 280℃ 及 30 毫米汞柱 (7.5 千帕) 真空下加热 20 分钟。然后在 1 毫米汞柱下加热该釜至所需最后聚合温度 285℃ 或 290℃。当搅拌器扭矩达到所需聚合物分子量的预定值时, 中止聚合。记录从真空达到 1 毫米汞柱瞬间的时间至制动时的时间于下表中, 作为最后聚合时间(分钟)。在环境温度下用水急冷该热聚合物, 然后在真空炉中于 90℃ 下进行干燥和结晶 1 小时。将该结晶后的聚对苯二甲酸乙二酯树脂研磨为碎片, 并在真空干燥炉中 90℃ 下干燥一小时以上, 然后分析其化学和物理性能。

如表 2 所示, 无二氧化钛在 285℃ 下的缩聚反应, 仅需 7 ~ 10 ppm 的钛催化剂, 由 I. V. 测定的所制造的聚酯具有足够的聚合度。但是, 当聚合混合物含 0.3 重量%的未包覆 LW-S-U 二氧化钛时, 需要有 15 ~ 20 ppm 的钛催化剂, 才达到足够聚合度。因此, 用未包覆 LW-S-U 二氧化钛所需的钛催化剂的量大约为在不含二氧化钛的反应中所需催化剂量的两倍。

当该聚合混合物含 1.5% 的未包覆 LW-S-U 二氧化钛时, 用 30 ppm 钛催化剂, 其聚合速率慢。但是, 当该聚合混合物含 R-668 包覆二氧化钛时, 其反应活性类似于没有二氧化钛存在时制造的聚合物。

表 2

Ti Ppm	TiO ₂ 类型 (重量 %)	磷 (ppm)	温度 °C	时间 (分)	I.V.	L 色泽	b 色泽
7	无	H ₃ PO ₄ (7)	285	80	0.704	80.0	9.69
10	无	H ₃ PO ₄ (7)	285	70	0.708	79.2	11.0
15	LW-S-U (0.3%)	H ₃ PO ₄ (7)	290	100	0.673	80.0	8.10
15	LW-S-U (0.3%)	无	290	85	0.661	80.0	9.49
15	LW-S-U (0.3%)	HMP (20)	285	110	0.740	81.1	6.91
20	LW-S-U (0.3%)	TPP (40)	285	90	0.666	78.7	6.82
30	LW-S-U (1.5%)	H ₃ PO ₄ (7)	285	80	0.676	78.5	5.68
25	LW-S-U (1.5%)	无	290	95	0.728	77.5	6.75
30	LW-S-U (1.5%)	H ₃ PO ₄ (7)	290	110	0.678	76.7	5.79
30	LW-S-U (1.5%)	无	290	170	0.629	79.7	6.36
30	LW-S-U (1.5%)	HMP (20)	285	130	0.753	78.0	6.51
10	R-668 (1.5%)	HMP (20)	285	60	0.732	82.6	8.75

实施例 2

在此实例中，间歇聚合方法同实施例 1。

- 5 该钛催化剂溶液是一种含 1.57% 钛的络合物，其 Ti:P:pTSA 摩尔比为 1:1:0.25。Ti 来自 TPT (钛酸四异丙酯)，P 来自苯基次膦酸，p-TSA 为对甲苯磺酸盐。

10 如表 3 所示，当 290℃ 下聚合混合物中不存在二氧化钛时，需要仅 7 ppm 的钛催化剂，所制造的聚酯具有足够 I.V。当该聚合混合物含 0.3 重量%的未包覆 LW-S-U 二氧化钛时，需要 15 ppm 的钛催化剂。此外，当该聚合混合物含 1.5% 的未包覆二氧化钛 LW-S-U 时，需要用 30~40ppm 的钛催化剂。但是，当该聚合混合物含 1.5 重量%的包覆二氧化钛诸如 R-706、R-700、R-900 时，仅需 10 ppm 的钛催化剂就达到可比的 I.V。

表 3

Ti ppm	TiO ₂ 类型 (重量 %)	磷 (ppm)	温度 °C	时间 (分)	I.V.	L 色泽	b 色泽
7	无	无	290	35	0.688	79.5	9.09
7	无	H ₃ PO ₄ (7)	290	100	0.661	76.0	6.66
15	LWSU (0.3%)	无	290	65	0.681	80.6	8.63
15	LWSU (0.3%)	H ₃ PO ₄ (7)	290	95	0.674	79.8	7.69
40	LWSU (1.5%)	H ₃ PO ₄ (7)	290	60	0.710	77.4	6.03
30	LWSU (1.5%)	无	290	80	0.723	78.2	5.25
10	LOCR-SM (1.5%)	无	285	50	0.694	79.3	7.67
10	LC-S (1.5%)	无	285	90	0.694	82.3	9.04
10	LC-S (1.5%)	H ₃ PO ₄ (7)	285	85	0.697	82.6	8.60
10	LC-S (1.5%)	H ₃ PO ₄ (14)	285	60	0.713	81.9	8.44
30	R931 (1.5%)	无	290	30	0.695	83.2	12.3
10	R706 (1.5%)	无	285	45	0.606	83.6	8.11
10	R900 (1.5%)	无	285	80	0.720	85.9	6.65
10	R700 (1.5%)	无	285	85	0.706	83.9	8.10
10	R900 (1.5%)	H ₃ PO ₄ (7)	285	70	0.708	85.3	8.04
10	R700 (1.5%)	H ₃ PO ₄ (7)	285	70	0.708	85.3	8.04

实施例 3

在连续方法中试装置中，由对苯二甲酸(TPA)，如下制造聚对苯二甲酸乙二酯纤维。聚酯酯化、缩聚、和纺丝方法是本领域技术人员众所周知的，因此，仅对其提供简要说明。

将约 47 公斤/小时的 TPA 和乙二醇连续装入 TPA 浆液储罐中。用粉末螺旋给料机控制进料速率，得到所需的 54.4 公斤/小时的聚物流率。通过质量流量计控制乙二醇流率，使乙二醇和 TPA 的摩尔比为 2.2。该乙二醇是一种纯二元醇与来自酯化器、预聚合器和后缩聚器的冷凝后蒸气的循环二元醇的混合物。浆液罐中温度约 80°C。将 TPA 浆液注入循环酯化器中，其速率保持所需的聚物流率和酯化反应器中低聚物的恒定液位。控制酯化器中温度在 284°C。冷凝来自酯化器的蒸气，并分离成乙二醇和水，将二元醇与来自预聚合器和后缩聚器蒸气冷凝下来的二元醇混合，然后与纯二元醇混合并加至 TPA 浆液中。

来自酯化器的低聚物的聚合度为 5~10。将添加剂诸如催化剂、二氧化钛浆液、抑制剂和控色剂注入在第一预聚合器(“闪蒸器(flasher)”)之前的低聚物管线中。通过计量泵控制注入速率，并通过滴管监测加以校准，以达到在聚合物中所需的浓度。将一种 1% Sb

溶液或 0.1% Ti 溶液注入低聚物管线，然后进入静态混合器中，以达到该聚合混合物中所需催化剂浓度。

甘醇酸锑溶液制备如下。在混合储罐中把由 Elf Atochem (Carollton, Kentucky, U. S. A.) 获得的甘醇酸锑(1.421 公斤)与
5 乙二醇(81.6 公斤)混合。搅拌该混合物，加热至 100℃，保持 100℃ 30 分钟。使甘醇酸锑完全溶于二元醇中，该溶液含 1% Sb。

如下制备含钛 0.1%的甘醇酸钛催化剂。在室温下，将钛酸四异丙酯(TPT; 由 E. I. Du Pont, Wilmington, DE, U. S. A. 提供) 缓慢加至被搅拌的乙二醇(45.1 公斤)中。

10 对在乙二醇浆液中三种类型的 20%二氧化钛的比较如下。这些二氧化钛去光剂组合物被列举于以上表 1 中。使未包覆锐钛矿二氧化钛 LW-S-U 与乙二醇混合，得到一种 55 重量%的预混合浆液，对分散剂三聚磷酸钾(KTPP)加入 0.15%的二氧化钛。将该预混合浆液经双程砂磨，并用乙二醇加以稀释至 22%，过滤，然后进一步稀释至 20%。使包覆锐
15 钛矿二氧化钛 LC-S 与乙二醇混合，得到一种 60 重量%的预混合浆液，将其经过双程砂磨，然后用乙二醇稀释至 20%。按与 LC-S 二氧化钛浆液一样的方法，制备在乙二醇浆液中的 20%包覆金红石二氧化钛 R-668。对于半暗和透明聚合物，在乙二醇中进一步对 20%二氧化钛浆液分别稀释至 10%和 5%。

20 将该二氧化钛浆液注入低聚物管线，然后进入静态混合器中。对于透明的聚合物，注入 5%二氧化钛的乙二醇浆液，以得到聚合物中 0.025 ~ 0.045%二氧化钛。对于半暗聚合物，注入 10%二氧化钛的乙二醇浆液，以得到在聚合物中有 0.25 ~ 0.35%的二氧化钛。对于暗聚合物，注入 20%二氧化钛的乙二醇浆液，以得到在聚合物中有 1.4 ~ 1.6%
25 的二氧化钛。

在室温下，将二(聚氧乙烯)羟甲基膦酸酯("Victastab" HMP, 由 Akzo Nobel, Louisville, Kentucky, U. S. A. 提供, 1.521 公斤)加至搅拌混合储罐内 80.3 公斤的乙二醇中，以获得含 0.158%磷的溶液。同样，在室温下，将膦酰醋酸三乙酯(TEPA, 由 Albright & Wilson
30 America, Richmond, Virginia, U. S. A. 提供; 263 克)加至搅拌混合储罐内 22.7 公斤的乙二醇中，以获得含 0.158%磷的溶液。将亚磷酸三苯酯(TPP, 由 Aldrich, Chemical, Milwaukee, WI, U.S.A. 提

供; 360 克) 加至搅拌混合储罐内 22.3 公斤的乙二醇中并在 100℃ 加热 60 分钟, 然后保持在 60℃, 以制得一种含 0.158% 磷的溶液。将 5% H_3PO_4 的乙二醇溶液 (2.27 公斤) 加至 20.4 公斤的乙二醇中, 以制得一种含 0.5% H_3PO_4 或 0.158% 磷的溶液。在低聚物管线中添加剂注入顺序为钛催
5 化剂溶液、 TiO_2 浆液、然后是磷溶液。在每一添加剂注入之后有一静态混合器。

最后的操作是, 将吡唑紫压制饼 (由 Sun Chemical Corp, Cincinnati, Ohio, U. S. A. 提供; 21.8 克; 包含 20%~30% 吡唑紫) 与乙二醇 (22.7 公斤) 混合。将该浆液注入低聚物管线中, 使聚合
10 物中有 5ppm 吡唑紫, 以减少聚合物的 b 色泽 (较少黄色)。

将该低聚物泵送至第一预聚合器 ("闪蒸器") 中, 控制其在 275℃ 和绝对压力 110 毫米汞柱 (14.7 千帕) 下。预聚合物从闪蒸器流入第二预聚合器 ("PP"), 然后流入最后的聚合器 ("后缩聚器")。控制 PP 在 280℃ 和 30 毫米汞柱 (4 千帕) 下。在通过在线熔体粘度计所控制的
15 绝压下控制该后缩聚器在 285℃ 下, 用该在线熔体粘度计在实验室确定聚合物分子量并通过聚合物溶液粘度对其校准。使来自两预聚合器和后缩聚器的汽化二元醇和水冷凝, 并使之与来自酯化器的循环二元醇混合, 然后与纯二元醇混合, 并加以计量后加入至 TPA 浆液罐中。

将来自后缩聚器的聚合物泵送至纺丝机。控制聚合物输送管路温度在 285℃。使圆断面的总旦尼尔为 265 克/9000 米的 34 丝的部分定向纱线 (POY) 以 3283 米/分钟卷绕在一根管上, 并同时卷绕 8 根管。每
20 小时从绕线机拿走卷绕管。通过计量泵控制在喷丝组件中聚合物流率, 并对其调节, 使得到所需旦尼尔。在该喷丝组件上聚合物流率约为 46.4 公斤/小时。将未流过纺纱机的压重聚合物 (ballast polymer)
25 泵送至废物桶中。

在实施整理之前取纺纱机中聚合物样品, 在实验室中分析其本征粘度 (I. V.) 和各组分如 TiO_2 、P、Sb、Mn、Co 的浓度。用 Hunterlab 色度计 D25M-9 分析 POY 管色泽。

所得结果列于表 4 中。此实施例说明, 当未包覆二氧化钛 LW-S-U
30 在聚合物中时, 锑催化剂没有降低活性, 但钛催化剂却降低了活性。含 LW-S-U 二氧化钛 1.5 重量% 的聚合物比含 LW-S-U 二氧化钛 0.035% 的聚合物多需要 6~8 倍的钛催化剂。但是, 当用氧化铝或二氧化硅包

覆二氧化钛后，该钛催化剂不被二氧化钛减活。

表 4

	TiO ₂ 类型 (重量 %)	磷 (P ppm)	后缩聚 器压力 mm Hg	I.V.	L 色泽	b 色泽
Sb (220)	LW-S-U (0.035)	H ₃ PO ₄ (7)	6.90	0.686	78.2	3.40
Sb (200)	LW-S-U (0.34)	H ₃ PO ₄ (10)	5.36	0.685	84.1	0.74
Sb (200)	LW-S-U (1.50)	H ₃ PO ₄ (10)	4.70	0.673	87.0	0.98
Sb (200)	LW-S-U (1.50)	TEPA (20)	5.66	0.665	87.4	0.79
Ti (10)	LW-S-U (0.035)	TPP (40)	2.18	0.674	80.0	3.01
Ti (10)	LW-S-U (0.035)	KTPP (5)	4.52	0.679	80.8	3.82
Ti (8)	LW-S-U (0.035)	HMP (20)	2.34	0.683	80.3	4.49
Ti (10)	LW-S-U (0.035)	HMP (24)	4.35	0.676	81.1	3.31
Ti (20)	LW-S-U (0.31)	HMP (20)	2.67	0.675	86.7	1.96
Ti (60)	LW-S-U (1.50)	无	1.87	0.668	87.3	2.14
Ti (60)	LW-S-U (1.50)	TPP (20)	1.67	0.658	87.4	1.63
Ti (60)	LW-S-U (1.50)	HMP (20)	1.89	0.666	87.5	1.48
Ti (80)	LW-S-U (1.50)	HMP (20)	4.93	0.688	87.2	2.96
Ti (5)	LC-S (1.50)	HMP (20)	4.25	0.686	86.8	3.82
Ti (5)	R-668 (1.50)	HMP (20)	2.80	0.671	89.4	3.89
Ti (5)*	R-668 (1.50)	HMP (20)	2.32	0.673	87.1	1.58

对最后一例加入为聚合物的 5ppm 的调色剂，以降低聚合物的 b 色泽。

- 5 应当理解，上述实施方案仅是说明性的，而对本领域技术人员所有改进都是可能想得到的。因此，不能认为本发明是受限于此公开的实施方案。