[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 63/00 (2006.01)
C08G 63/02 (2006.01)

[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200780028524.X

[43] 公开日 2009 年 7 月 29 日

[11] 公开号 CN 101495537A

[22] 申请日 2007.7.16
[21] 申请号 200780028524.X
[30] 优先权
[32] 2006. 7.28 [33] US [31] 11/495,870
[86] 国际申请 PCT/US2007/016103 2007.7.16
[87] 国际公布 WO2008/016481 英 2008.2.7
[85] 进入国家阶段日期 2009.2.1
[71] 申请人 伊士曼化工公司
地址 美国田纳西州
[72] 发明人 D·R·奎伦 B·G·皮尔斯
M·D·克利夫顿 A·N·埃登斯
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘 冬 志欣华

权利要求书 5 页 说明书 31 页

[54] 发明名称

用多羟基醚溶剂制备的非沉淀碱金属/碱土金属和铝溶液

[57] 摘要

适用于催化反应物缩聚以制备聚酯聚合物的稳定的催化剂溶液，该溶液包含：(i)M，其中 M 代表碱土金属或碱金属；和(ii)铝金属；和(iii)多羟基醚溶剂；其中 M：Al 的摩尔比介于 0.2：1－4：1 之间或更低。该催化剂溶液为在室温(25℃－40℃)下静置至少 1 周时间即使 M：Al 的摩尔比接近 1：1 也不沉淀的理想溶液。还提供用于制备该溶液的方法、将该溶液进料给聚酯聚合物制备的方法和该溶液在制备聚酯聚合物中的用途，并提供了通过结合某些成分或在组合物中含有这些成分的残基而获得的聚酯聚合物。

tviewer.com
PatViewer

1. 包含以下物质的溶液:

(i) M，其中 M 代表碱土金属或碱金属；和

(ii) 铝金属；和

(iii)多羟基醚溶剂;

其中 M:Al 的摩尔比介于 0.2:1-4:1 之间或更低。

2. 权利要求 1 的溶液，其中所述溶液在环境条件作为溶液维持至少 3 周时间。

3. 权利要求 1 的溶液，其中所述铝化合物由下式代表:

$$Al[OR]_a[OR']_b[OR'']_c[R''']_d$$

其中 R、R'、R''独立为烷基、芳基、酰基或氢，R'''为阴离子基团，a、b、c、d 独立为 0 或正整数，a+b+c+d 不大于 3。

4. 权利要求 1 的溶液，其中所述铝化合物包含铝的羧酸盐。

5. 权利要求 4 的溶液，其中所述铝化合物包含铝的醇化物。

6. 权利要求 5 的溶液，其中所述铝的羧酸盐包含单羟基二乙酸酯化合物或二羟基单乙酸酯化合物或其混合物。

7. 权利要求 1 的溶液，其中所述铝从乙酸铝或异丙醇铝或二者获得。

8. 权利要求 1 的溶液，其中所述溶液含有占所述溶液重量的至少 5000 ppm 的铝。

9. 权利要求 8 的溶液，其中所述溶液含有占所述溶液重量的至少 1 重量%的铝。

10. 权利要求 1 的溶液，其中 M 包含 Li。

11. 权利要求 1 的溶液，其中 M 包含 Na。

12. 权利要求 1 的溶液，其中所述碱土金属或碱金属的量介于所述溶液重量的 700 ppm-10 重量%之间。

13. 权利要求 1 的溶液，其中 M:Al 摩尔比为至少 0.75:1。

www.patviewer.com

14. 权利要求 1 的溶液，其中 M:Al 摩尔比介于 0.75:1-1.8:1 之间。

15. 权利要求 1 的溶液，其中 M:Al 的摩尔比介于 0.2:1 到低于 3:1 之间。

16. 权利要求 15 的溶液，其中 M:Al 的摩尔比介于 0.5:1-1.5:1 之间。

17. 权利要求 1-16 中任一项的溶液，其中所述溶剂包含二甘醇、聚氧化亚烷基聚醚多元醇或其组合。

18. 权利要求 1 的溶液，其中所述溶剂上的醚基团的平均标称数目(nominal number)介于 1-50 之间。

19. 权利要求 1 的溶液，其中羟基为所述溶剂化合物上的唯一端基反应性官能团。

20. 权利要求 1 的溶液，其中所述溶液包含多羟基醚溶剂，后者的量占所述溶液液体重量的至少 60 重量%。

21. 权利要求 1 的溶液，其中所述溶液包含多羟基醚溶剂，后者的量占所述溶液液体重量的至少 80 重量%。

22. 权利要求 1 的溶液，其中所述平均分子量数量介于大于 104 到 300 之间。

23. 权利要求 1 的溶液，其中所述多羟基醚溶剂包含二甘醇、具有至少 2 个端基羟基官能团的聚氧化亚烷基聚醚多元醇或其组合。

24. 权利要求 1 的溶液，其中所述多羟基醚化合物通过让四氢呋喃、1,3-环氧丙烷、1,2-和/或 2,3-环氧丁烷、环氧乙烷、1,2-环氧丙烷或其组合与或不与具有至少 2 个反应性氢原子的引发剂分子反应获得。

25. 权利要求 1 的溶液，其中所述多羟基醚化合物包含其中至少 80%羟基为伯羟基的聚羟基聚醚多元醇。

26. 权利要求 1 的溶液，其中所述溶液足够稳定，以致当使其在环境条件下静置经至少 3 周时间，若测量无肉眼可见沉淀。

www.patviewer.com

27. 权利要求 26 的溶液，其中所述溶液含有 3000 ppm 的铝或更多铝。

28. 权利要求 27 的溶液，其中所述溶液具有介于 0.75:1-1.5:1 之间的 M:Al 的摩尔比。

29. 权利要求 28 的溶液，其中 M 包含 Li、Na 或其组合。

30. 权利要求 29 的溶液，其中 M 包含 Li。

31. 权利要求 1 的溶液，其中 M 包含 Li，所述溶液中的 Al 量为至少 3000 ppm，Li:Al 摩尔比介于 0.75:1-1.5:1 之间，溶液在环境条件下 3 周后不沉淀。

32. 包含催化剂体系和聚酯聚合物的聚酯聚合物组合物，所述催化剂体系经由前述权利要求中的任一项的溶液获得，其中 M:Al 的摩尔比介于 0.2:1-4:1 之间或更低。

33. 权利要求 32 的聚酯聚合物组合物，其中所述聚酯聚合物包含聚对苯二甲酸乙二酯聚合物。

34. 权利要求 32 的聚酯聚合物组合物，其中所述组合物进一步包含磷残基。

35. 权利要求 32 的聚酯聚合物组合物，其中所述聚酯聚合物具有从熔体聚合工艺中获得的至少 0.70 dL/g 的 It.V.。

36. 从权利要求 32 的聚酯聚合物组合物获得的瓶坯。

37. 从权利要求 32 的聚酯聚合物组合物获得的饮料瓶。

38. 用于制备聚酯聚合物组合物的方法，该方法包括将溶液加到用于制备聚酯聚合物的熔体聚合工艺中，所述溶液包含:

(i) M，其中 M 代表碱土金属或碱金属；和

(ii) 铝金属；和

(iii)多羟基醚溶剂；

其中 M:Al 的摩尔比介于 0.2:1-4:1 之间或更低。

www.patviewer.com

39. 权利要求 38 的方法，其中在加入所述溶液之后，当基本完成聚合时或在基本完成聚合之后，将磷化合物加入到熔体聚合工艺中。

40. 权利要求 38 的方法，其中代表(i)和(ii)累积量的磷 P:M 摩尔比在 0.5:1-2:1 范围内。

41. 权利要求 38 的方法，其中磷原子的量介于 3 ppm-50 ppm 之间。

42. 权利要求 38 的方法，其中所述聚合物在不将钴化合物加入到聚合反应物的情况下制备。

43. 权利要求 38 的方法，其中所述聚合物在不存在钛催化剂的情况下制备。

44. 权利要求 38 的方法，其中通过让以下物质反应获得所述聚酯聚合物:

(i)包含至少 80 摩尔%对苯二酸残基或对苯二酸衍生物残基的羧酸组分；和

(ii)包含至少 80 摩尔%的乙二醇残基或丙二醇残基的羟基组分;

这基于聚酯聚合物中的 100 摩尔%羧酸组分和 100 摩尔%羟基组分计算。

45. 权利要求 38 的方法，其中所述溶液在 90%酯化转化后加入。

46. 权利要求 38 的方法，其中在开始缩聚聚酯聚合物或在其期间加入所述溶液。

47. 权利要求 38 的方法，其中完成酯化时或在其之后将所述溶液加入到低聚物混合物，或不迟于当熔体 It.V.达到 0.3 dL/g 时将其加入到所述聚酯熔体中。

48. 权利要求 38 的方法，其中 M 包含 Li。

49. 权利要求 48 的方法，其中 M:Al 的摩尔比介于 0.75:1-1.5:1 之间。

50. 权利要求 48 的方法，其中 Al 浓度为至少 3000 ppm。

www.patviewer.com

51. 权利要求 48 的方法，其中 Al 浓度为至少 10,000 ppm， M:Al 的摩尔比介于 0.75:1-1.5:1 之间，所述溶剂包含二甘醇、聚氧化亚烷基聚醚多元醇或其组合。

52. 用于制备溶液的方法，该方法包括结合以下物质、加热所述溶液并在所述加热的至少部分期间让气体流经所述溶液表面：

(i) M，其中 M 代表碱土金属或碱金属；和

(ii) 铝金属；和

(iii)多羟基醚溶剂；

其中 M:Al 的摩尔比介于 0.2:1-4:1 之间或更低。

53. 权利要求 52 的方法，其中所述气体包含惰性气体。

54. 权利要求 52 的方法，其中所述气体包含至少 90 摩尔%的氮气。

55. 权利要求 52 的方法，其中所述气体流速为至少 2 SCFH。

56. 权利要求 55 的方法，其中 M 包含 Li。

www.patview.com

用多羟基醚溶剂制备的非沉淀碱金属/碱土金属和铝溶液

发明领域

本发明涉及用于制备聚酯聚合物的基于铝的溶液，更明确地说涉及包含铝和碱土金属或碱金属的溶解性提高的催化剂，即使是以低碱土金属或碱金属:铝摩尔比。

发明背景

从碱土金属或碱金属(“M”)和铝制备的溶液往往随时间过去沉淀。当 M:Al 摩尔比从 5:1 下降并接近 1:1 时这一问题尤其值得注意，其中沉淀在低于 125℃的适中温度下发生。需要的是，进料给熔体聚合工艺的催化剂组分留在溶液中以提供与反应物或聚合物熔体更均匀的混合，并使将一致、均匀的所需催化剂的量进料给所述熔体工艺。

催化剂溶液相对于催化剂浆液有优势，优势在于溶液避免了潜在的泵吸和循环问题，避免了输送管污垢和堵塞，避免了在浆液中使用剧烈搅拌来防止不溶性催化剂沉淀物在进料槽中沉积的需要。进料槽中的沉淀物使得为熔体聚合工艺供应均一催化剂原料成为难题。

在乙二醇存在下氢氧化锂和异丙醇铝可结合形成溶液。这可以通过将所述组分加热到足以形成溶液催化剂的温度来完成。用于该反应的温度通常介于 125℃-160℃之间 1-5 小时。一般而言，由于缺乏溶解性，溶液中的铝浓度不能超过 3,000 ppm。

当催化剂体系在乙二醇中混合时在若干条件下可形成沉淀物。当催化剂溶液冷却到环境温度时可形成沉淀物。即使组合物在冷却时维持为溶液状态，但经过一段时间(例如在较低 Li:Al 摩尔比时大约 2 或 3 天)，该溶液可改变形成沉淀物。若形成沉淀，则通过设定为特定流速的给料系统进料给用于制备聚酯的熔体聚合反应管道的催化剂的

patviewer.com

实际量将上下波动，因而导致产物类型或产物质量不一致。

当摩尔比降到低于 5:1，尤其是当摩尔比为约 3:1 或更低并接近 1:1 时，为了使催化剂保留在溶液中，必须让乙二醇/Li/Al 催化剂组合物维持在约 150℃的高温或更高温度。维持在高温的催化剂溶液遭受若干不利条件。另外，为了使催化剂溶液维持在高温，需要增加工厂资金用于加热催化剂进料瓶。形成的沉淀另一种途径是当催化剂组合物中铝的量超过 3000 ppm 时。需要的是，使用具有高浓度 Al 的催化剂原料来源，以便可减少进料给熔体工艺的溶剂的量。可使用稀释的催化剂体系，但要经受以下缺点：将较大体积溶液进料给熔体工艺，以满足目标催化剂金属含量，进而需要从熔体工艺中通过蒸发或反应除掉较大量的溶剂。

催化剂不仅当在乙二醇溶液中使用 3000 ppm 或更多铝时，或当使热溶液冷却时能沉淀，而且当其 M:Al 接近 1:1 的摩尔比时也会沉淀。然而，我们业已发现在某些应用中期需 M:Al 摩尔比为约 1:1，因为当 M:Al 摩尔比接近 1:1 时，聚酯聚合物的泛黄度会最小化。

因此，将需要的是，提供在环境条件下不必搅动就保留在溶液中的催化剂组合物。作为选择或另外，若能制备在需要时 M:Al 摩尔比接近 1:1 的溶液，并且该溶液在宽广的温度范围内包括环境条件内稳定，则这也是需要的。作为选择或另外，如果用 3000 ppm 或更多 Al 可形成这样的溶液以使进料给熔融缩聚工艺的溶剂量最小，那么将尤其有利。

发明简述

我们业已发现，通过加入作为 M 和 Al 催化剂体系溶剂的多羟基醚化合物，可制备溶解性提高的、并优选在环境条件下经过至少 1 周时间不沉淀的催化剂溶液。现提供的溶液包含：

(i) M，其中 M 代表碱土金属或碱金属；和

(ii) 铝金属；和

patviewer.com

(iii) 多羟基醚溶剂;

其中 M:Al 的摩尔比介于 0.2:1-4:1 之间或更低。

还提供包含催化剂体系残余物(residue)和聚酯聚合物的聚酯聚合物溶液，所述催化剂体系通过结合以下物质获得:

(i) M，其中 M 代表碱土金属或碱金属；和

(ii) 铝金属；和

(iii) 多羟基醚溶剂;

其中 M:Al 的摩尔比介于 0.2:1-4:1 之间或更低。

所述溶液用于催化(提高反应速率)聚酯聚合物的形成。

还提供另一催化剂溶液实施方案，其中在该催化剂溶液中铝量大于 3000 ppm，其经至少 1 周时间保留在溶液中。

还提供催化剂溶液实施方案，其中 M:Al 的摩尔比介于 0.75:1-2:1 或 0.9:1-1.5:1 之间，其在环境温度经至少 1 周时间保留在溶液中。

另外提供催化剂溶液实施方案，其中铝量大于 3000 ppm，M:Al 的摩尔比介于 0.75:1-2:1 之间，并在环境温度在至少 1 周时间内保留在溶液中。

在又一实施方案中，若需要，这些催化剂溶液可在高温保留至少 1 周而不表现催化剂失活或变色。可将催化剂溶液暴露在空气中或用少量氮气吹扫净化而对聚合物的质量没有任何有害影响。

还提供用于制备该溶液的方法；将该溶液进料给聚酯聚合物制备的方法和在聚酯聚合物制备中使用该溶液的方法，并提供用这些催化剂溶液获得的聚酯聚合物。

发明详述

通过参考以下本发明详细说明可更易于理解本发明。

还必需注意的是，除非上下文明确指出不是这样，否则本说明书和附加权利要求中使用的单数形式“一个”、“一种”和“该”包括复数指示物 。例如，提及加工或制备一种“聚合物”、一个“预制品” 、“制品”、

tviewer.com

“容器”或“瓶”意欲包括加工或制备多种聚合物、多个预制品、制品、容器或瓶。

提及含有“一种”成分或“一种”聚合物的组合物或溶液，意欲除了所指定的名字外还分别包括其它成分或其它聚合物。

“包含”或“含有”或“具有”意即至少指定的化合物、元素、微粒或方法步骤等应该存在于组合物、溶液或制品或方法中，但除非在要求中明确被排除，否则不排除其它化合物、催化剂、材料、微粒、方法步骤等的存在，即使这样的其它化合物、材料、微粒、方法步骤等具有与指定的相似的功能。

还应该理解的是，提及一种或多种方法步骤，并不排除在组合的所述步骤之前或之后存在另外的方法步骤，或在清楚确定的那些步骤中介入方法步骤。此外，方法步骤用字母列出是确定不连续的行为或步骤的便利的手段，除非另外指出，否则所列出的方法步骤可以以任何次序安排。

范围的表示包括在该范围内的所有整数和其分数。在方法中、或在反应混合物中、或在熔体中、或应用于熔体或聚合物时、或应用于聚合物时，温度或温度范围的表示意指：如果所施用的温度、熔体或聚合物的实际温度、或两者都处于指定的温度或指定的范围内，那么在所有情况下都满足该限制。

词语“组合物”或“溶液”意指各种列出的成分存在于该组合物或溶液中，并不意味着在该组合物或溶液中任何成分不结合或不反应。所述组合物可为固态或液态。组合物中的所述成分在任何氧化态下可为结合、不结合、反应、不反应的，除非另外指出。例如，指出存在“铝”即“Al”或“锂”即“Li”意指分别为铝或锂原子，而不管是被加入到还是存在于溶液、聚合物或物质组合物中，皆不意味着它们处于用任何氧化态、任何形态状态、任何结构状态或任何化学状态，除非明确指出了这些状态。

本文所用术语“金属”是金属原子，不意味着任何氧化态或其化学

PatViewer
iewer.com

状态。铝金属或碱土金属或碱金属可作为盐或螯合物或络合物或元素呈任何化学状态，并且可呈任何氧化态，除非另外明确指出具有特定氧化态。然而，词语“元素”意指零氧化态。

所报告的金属的量(例如 ppm)基于溶液、聚合物或制品中存在的金属原子的量，而不是化合物或盐的量，除非明确指出为化合物或盐的量。

贯穿说明书的所述It.V.值以dL/g单位提出，根据从于25℃在按重量计算的60%苯酚和40% 1,1,2,2-四氯乙烷中测量的比浓对数粘度(inherent viscosity)计算。将聚合物样品溶于浓度为0.25 g/50 mL的溶剂中。用Viscotek改良差示粘度计测定聚合物溶液的粘度。在ASTM D 5225中可找到差示粘度计的工作原理说明。从所测量的溶液粘度计算比浓对数粘度。以下方程式阐述这样的溶液粘度测量和随后对Ih.V.及从Ih.V.到It.V的计算:

$$\eta_{inh} = [\ln(t_s/t_o)]/C$$

其中

η_{inh} =于 25℃在 0.5 g 聚合物/100 mL 的 60%重量苯酚和 40%重量 1,1,2,2-四氯乙烷的浓度下的比浓对数粘度

ln = 自然对数

t_s = 样品通过毛细管的流动时间

t_o = 溶剂空白通过毛细管的流动时间

C = 克聚合物/100 mL 溶剂(0.50%)的浓度

特性粘度(intrinsic viscosity)是聚合物增比粘度无限稀释的极限值。其由以下方程式来定义:

$$\eta_{int} = \lim_{C\to 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C\to 0} (\ln \eta_r)/C$$

其中 η_{int} = 特性粘度

η_r = 相对粘度= t_s/t_o

η_{sp} = 增比粘度= η_r -1

tviewer.com

仪器校准涉及标准参比物质的三次重复测试，然后应用适当的数学方程式以产生“可接受的”Ih.V.值。用于校准的三个值会在 0.010 范围内；如果不是这样，纠正问题并重复标准测试直至获得在该范围内的三个连续结果。

校准因子 = 参比物质的可接受的 Ih.V./三次重复测定的平均值

用以下方程式从 Viscotek Model Y501 对比粘度计计算各样品的未经修正的比浓对数粘度(η_{inh}):

$$\eta_{inh} = [\ln(P_2/KP_1)]/C$$

其中

P_2 =毛细管 P_2 中的压力

P_1 =毛细管 P_1 中的压力

ln = 自然对数

K= 从基线读数获得的粘度常数

C =克聚合物/100 mL 溶剂的浓度

如下计算基于用标准参比物质校准的修正的 Ih.V.:

修正的 Ih.V. = 计算的 Ih.V. x 校准因子

用如下 Billmeyer 方程式可估计特性粘度(It.V.或η_{int}):

$$\eta_{int} = 0.5\,[e^{0.5 \times \text{修正的 Ih.V.}} - 1] + (0.75 \times \text{修正的 Ih.V.})$$

估测特性粘度(Billmeyer 关系)的参考文献为 J. *Polymer Sci.*, 4, 第 83-86 页(1949)。

或者，用上述溶剂和用差示粘度计根据ASTM D 5225-98所测量的浓度可测量It.V.。

当将碱土金属或碱金属加到熔体相后可马上测量或计算其重量，或通过用于检测完成的聚合物或制品的量的分析技术来测量或计算。合适的检测碱金属或碱土金属存在的方法包括电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)。碱土金属或碱金属或铝或磷或任何其它元素或金属的浓度以金属原子占聚合物重量的百万分之几来报告。

现在提供包含以下物质的溶液:

tviewer.com

(i) M，其中 M 代表碱土金属或碱金属；和

(ii) 铝金属；和

(iii) 多羟基醚溶剂；

其中 M:Al 的摩尔比介于 0.05:1-4:1 之间或更低。

所述溶液含有铝。用该溶液制备的聚酯聚合物也含有铝。不管铝的氧化态怎样，可通过任何合适的分析技术检测聚酯聚合物中铝的存在情况。检测铝存在的合适的方法包括电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)。以金属原子占聚合物重量的百万分之几来报告铝的浓度。

报告铝或碱土金属或碱金属的浓度意指这些原子在聚合物中的浓度，而不是用于制备该溶液的金属化合物的浓度。

在制备溶液时，铝可作为化合物(包括盐或络合物)加入，或作为元素金属加入，前提是在缩聚阶段中其单独或与碱金属或碱土金属原子或化合物组合均最终具有催化剂活性。

在本发明一个方面，将具有至少一个或两个或三个有机取代基的催化性铝化合物用于制备所述溶液。适合作为催化剂的铝化合物的例证性实例包括下式的那些化合物：

$$Al[OR]_a[OR']_b[OR'']_c[R''']_d$$

其中 R、R'、R"独立为烷基、芳基、酰基或氢，R'"为阴离子基团，a、b、c、d 独立为 0 或正整数，a+b+c+d 不大于 3，或优选等于 3。

具有催化活性的铝化合物包括那些能够提高聚合反应特别是用于制备聚酯聚合物的缩合反应的反应速率的化合物(其可根据达到目标 It.V.的停留时间的减少或随时间 It.V.的提高例如经 1 小时提高至少 0.1 dL/g 来测量)。所选择的特定铝化合物优选为在 1 小时内有效提高反应熔体 It.V.至少 0.2 dL/g 的铝化合物。

所用的具体类型的铝化合物期需为在乙二醇中不易于溶解的铝化合物。当以 3000 ppm 浓度与乙二醇混合时，不易于溶解的铝化合物种类将在 2 天内没有搅动的环境条件下沉淀。尽管易于在乙二醇中溶解的其它铝化合物可采用并且落入本发明范围内，但它们通常很昂

tviewer.com

PatViewer

贵或无法购得。因此，本发明提供机动性的解决方案，采用广泛选择的铝化合物，甚至是在环境条件下在乙二醇中很难溶解或不溶的铝化合物。合适的铝化合物实例包括：铝的羧酸盐，例如乙酸铝、苯甲酸铝、乳酸铝、月桂酸铝、硬脂酸铝；铝的醇化物，例如乙醇铝、异丙醇铝、苯氧基铝(aluminum phenoxide)、仲丁醇铝、叔丁醇铝、三丁氧基铝；和铝的螯合物，例如二(异丙醇)·(乙酰乙酸乙酯)合铝(aluminum ethyl acetoacetate diisopropoxide)、二(2-丁醇)·(乙酰乙酸乙酯)合铝(bis(2-butanolato)aluminum ethyl acetoacetate)、乙酰丙酮酸根合铝和三(乙酰乙酸乙酯)合铝，其中铝的醇化物的烷氧基部分或全部被螯合剂取代。

本发明的效果在铝化合物难溶或不溶于乙二醇方面特别值得注意。这些化合物的实例包括：碱性的铝羧酸盐，例如乙酸铝、苯甲酸铝、月桂酸铝、硬脂酸铝；和铝的醇化物，例如乙醇铝、异丙醇铝、仲丁醇铝、叔丁醇铝、和三丁氧基铝。在一个方面，铝化合物包含乙酸铝和异丙醇铝，尤其是异丙醇铝。

一旦被加入到熔体聚合工艺中，与 M 结合的许多铝原子用于影响缩聚。存在于聚合物中的铝原子的合适的量通常介于铝原子占聚合物重量的至少 3 ppm、或至少 5 ppm、或至少 10 ppm、或至少 15 ppm、或至少 20 ppm、或至少 30 ppm，至多约 150 ppm、或至多约 100 ppm、或至多约 75 ppm、或至多约 60 ppm、或至多 30 ppm、或至多 20 ppm、或至多 15 ppm。优选负载在聚酯聚合物中的铝范围为：Al 占聚合物重量的 5 ppm-60 ppm，基于计算最优选量介于 10-20 ppm，存在于进料给熔体聚合反应器的溶液中的铝原子的量有效在该聚合物中供给。

当然，溶液可以而且通常应含有比聚酯聚合物中存在的更高浓度的金属。将该溶液以对应于聚酯聚合物中存在的所需金属量的比率进料给或定量供应(meter)给熔体相。溶液可含有 1000 ppm、或至少 2000 ppm、或大于 3000 ppm、或至少 3500 ppm、或至少 4000 ppm、或至少 5000 ppm、或至少 1 重量%的 Al 乃至至多 3 重量%。所用的最大铝

www.patviewer.com

量一直达到在环境条件下于特定溶剂混合物中其溶解度极限。期需高浓度的铝，以便可减少进料给熔体工艺的溶剂的量，和/或为了提高缩聚反应速率并藉此缩短聚合时间和增加生产量，可以以给定流速将更高的铝负载量进料给制备聚酯聚合物的熔体工艺。

在一个实施方案中，提供含有至少 3000 ppm 的铝、或至少 3500 ppm 的铝、或至少 4000 ppm 的铝或至少 10,000 ppm 的铝的催化剂溶液，并可含有至多 10 重量%或至多 5 重量%或至多 3 重量%或至多 2 重量%的铝。

碱金属可作为金属化合物或有机金属化合物加入。碱金属和碱土金属包括 IA 族和 IIA 族或元素周期表中的金属，其包括但不限于：Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr，优选 Li、Na 或 K。如果主要关心的问题是快速，则通常优选 Li 或 Na。如果颜色是主要关心的问题，则最优选 Na。金属可作为具有反离子的金属化合物(包括络合物或盐)加入到熔体相，其中优选氢氧化物、碳酸盐和羧酸。

与 Al 结合的碱土金属或碱金属的量有效增加聚合物熔体的分子量。按重量计算的所述量普遍将视金属的分子量而变。溶液中碱土金属或碱金属的量可在占溶液重量的至少 100 ppm、或至少 150 ppm、或至少 250 ppm、或至少 500 ppm、或至少 700 ppm、或至少 780 ppm 或至少 1000 ppm、或至少 2000 ppm、或至少 2460 ppm、或至少 3000 ppm、或至少 5000 ppm、或至少 1 重量%、或至少 2 重量%，至多约 30 重量%、或至多约 20 重量%、或至多 15 重量%、或至多 10 重量%、或至多 5 重量%、或至多 2 重量%、或至多 1 重量%、或至多 5000 ppm 之间变化。进料给熔体聚合工艺的碱土金属或碱金属的量有效产生聚酯聚合物组合物，所述聚酯聚合物组合物含有占聚酯聚合物组合物重量的从至少 1 ppm、或至少 2 ppm、或至少 3 ppm、或至少 4 ppm、或至少 5 ppm，至多约 60 ppm、或至多约 50 ppm、或至多约 30 ppm、或至多约 20 ppm、或至多约 15 ppm 的基于计算的碱土金属或碱金属。

期需碱土金属或碱金属:铝(M:Al)的摩尔比为至少 0.2:1、或至少

PatViewer
iewer.com

0.5:1、或至少 0.75:1、或至少 0.9:1、或至少 1:1，至多 4:1 或更低、或至多 3.5:1、或至多 3:1、或至多 2.5:1、或至多 2:1、或至多 1.8:1、或至多 1.6:1、或至多 1.5:1、或至多 1.4:1、或至多 1.25:1、或至多 1.1:1。合适范围的更多实例包括 0.75:1-3.5:1 或 0.75:1-2:1 或 0.75:1-1.8:1 或 0.9:1-1.5:1 或 0.9:1-1.25:1。期需提供大量的 Al 原子以提高催化剂体系的催化活性。尽管不希望受理论的束缚，但认为铝难以溶于乙二醇。乙二醇一直是大量溶液和/或分散液的常用载体，因为它通常是制备聚酯聚合物的聚合过程中的试剂，或与熔体高度相容。然而，现在使用本发明的所述溶剂很可能提供即使在较高铝水平和/或低温和/或 M:Al 接近 1:1 的摩尔比也具有较低沉淀倾向的溶液。

用以下所述溶剂可获得具有 M:Al 摩尔比接近 1:1 的稳定溶液，然而在作为唯一溶剂的乙二醇中采用 M:Al 摩尔比接近 1:1 不能获得稳定溶液。在该实施方案中，可获得以 M:Al 摩尔比在 0.75:1-1.5:1、或 0.9:1-1.25:1、或 0.9:1-1.1:1 范围内的稳定溶液，该溶液在环境条件下经至少 1 周时间不沉淀。我们已发现当 M:Al 的摩尔比增加到 3:1 并超过时乙二醇溶液倾向于更加稳定，但在摩尔比接近 1:1 时，溶液一旦冷却到环境条件就很容易形成沉淀。相比之下，加入多羟基醚溶剂改进具低摩尔比的催化剂的溶解性和稳定性。

当在环境条件下经至少 1 周时间静置不搅动时，本发明使用的溶剂保持碱土金属或碱金属和铝金属结合在溶液中。环境条件意指在 25℃和 35℃之间的温度和约 1 个大气压的压力，不搅动。

用于维持催化剂体系在溶液中的溶剂化合物为多羟基醚化合物。多羟基醚溶剂具有至少两个羟基和至少一个-O-联接(本文称为“醚基”)。不具体限制醚基的数量。醚基的合适的数量介于 1-135、或 1-50、或 1-25、或 1-12、或 1-7、或 1-6、或 1-5、或 1-4、或 1-3 之间。

溶剂化合物中可存在除了多羟基之外的官能团。在一个实施方案中，多羟基醚溶剂有两个端基羟基官能性，在另一实施方案中，羟基是溶剂化合物上唯一的端基反应官能性。

patviewer.com

多羟基醚溶剂的量足以使铝和碱土金属或碱金属维持在溶液中。多羟基醚溶剂可为唯一溶剂，或可与其它稀释剂、溶剂或液态载体组合，只要所述催化剂维持在溶液中至少 1 周时间。优选存在于溶液中的多羟基醚溶剂占该溶液重量的量足以获得在环境条件(在 25℃-40℃之间和约 1 个大气压)下一周后稳定的溶液(不沉淀)。多羟基醚溶剂的量可视所使用的其它溶剂的特性而发生广范围的变化。合适的量通常为至少 30 重量%、或 35 重量%、或 40 重量%、或 45 重量%、或 50 重量%、或 60 重量%、或 70 重量%、或 75 重量%、或 80 重量%、或 90 重量%、或 95 重量%。当与乙二醇混合时，期需多羟基醚溶剂的量占该溶液重量的至少 70 重量%、或至少 75 重量%、或至少 80 重量%、或至少 90 重量%。

期需溶剂平均分子量的数字介于从大于 104、或至少 140、或至少 190，至多约 6000、或至多 2000、或至多 1000、或至多 500 或、至多 300 之间。可使用较高分子量，前提为其构成溶液，但为了在将其加入制备聚酯聚合物的熔体相后更易于从该反应混合物或熔体蒸发该溶剂，优选较低分子量。

多羟基醚溶剂实例包括二甘醇和具有至少两个末端羟基官能团的聚氧化亚烷基聚醚多元醇。后者包括诸如三甘醇等化合物，较高分子量、通过与环氧乙烷、环氧丙烷和其它含有环氧乙烷的反应物反应而具有重复的氧化烯基团的化合物。通常通过在一种或多种具有 2 个或多个键合形式的反应性氢原子的引发化合物和一种或多种在亚烷基中具有 2-4 个碳原子的氧化烯存在下，用碱性氢氧化物和其它已知催化剂阴离子聚合来制备聚氧化亚烷基聚醚多元醇。其它已知方法包括用 Lewis 酸作为催化剂从一种或多种在亚烷基中具有 2-4 个碳原子的氧化烯进行阳离子聚合。

典型的氧化烯为四氢呋喃、1,3-环氧丙烷、1,2-和/或 2,3-环氧丁烷、环氧乙烷和 1,2-环氧丙烷。烯化氧可个别地交替接连使用，或作为混合物以构成均聚物、随机杂聚物或嵌段杂聚物使用。

patviewer.com

PatViewer

期需溶剂中至少 50%、或至少 60%、或至少 80%、或至少 90%的羟基为伯羟基。氧化烯残基排列和氧化烯的选择目标为在环境条件下易于溶解催化剂体系、与在缩聚法中制备的聚合物相容、避免不想要的副反应或副产物和在约 150℃的较高温度时稳定。期需聚氧化亚烷基聚醚多元醇含有源自环氧乙烷或四氢呋喃的重复单位，所述重复单位占所有用于制备该溶剂的氧化烯的量的至少 50%、或至少 70%、或至少 80%、或至少 90%、或至少 95%或至少 100%。

在介于 20℃-150℃或 80℃-140℃之间的温度下，通过让碱土金属或碱金属盐与铝化合物(优选三价铝化合物)结合、加入多羟基醚溶剂并搅拌该混合物来制备溶液。为了确定给定的组合物是否为溶液，并且“溶液”意指以下组合物：若让组合物接受测量，则通过让该组合物在经至少 1 周时间(在优选实施方案中在环境条件下)静置后肉眼目测没有沉淀。在另一实施方案中，溶剂中(i)和(ii)在特定组合物中给定浓度时的溶解性足够高，以致当让该溶液经至少 2 周、或至少 3 周或至少 4 周时间并最优选在环境条件(25-40℃和约 1 个大气压)下静置时，没有肉眼可见沉淀。

在某些情况下，用于制备催化剂溶液的金属化合物之间反应的副产物可能使该溶液严重变色，或可能抑制溶解性。在将催化剂溶液加到熔体聚合反应后，预期变色的催化剂溶液不能使聚合物变色，因为加到制备聚合物的熔体工艺中的溶液的量是这样小。然而，在将发生聚合物变色的情况下，或在为任一种原因人们仍然希望避免溶液变色的情况下，或在溶液难以溶解的情况下，此时还提供用于制备溶液的方法，该方法包括联合使含有 M、Al 和多羟基醚溶剂的组合物经受惰性气体吹扫。合适的惰性气体吹扫实例为含有比大气中发现的含量更丰富的惰性气体的气体组合物，该气体组合物例如含有比大气中发现的更丰富的氮气浓度，通常含有至少 90%氮气。限制体积流速不经特别限制，而可易于调整以在所需限度内保持溶液颜色。典型流速为至少每小时 0.5 标准立方英尺(SCFH)、或至少 0.75 SCFH、或至少 1 SCFH

www.patviewer.com

或至少 2 SCFH。不受理论的束缚，据认为惰性气体吹扫将促进有助于形成彩色物体或抑制溶解性的挥发性副产物从该溶液逃逸。在将溶液制备为可溶溶液的加热循环期间的至少部分时间内，用惰性气体吹扫过溶液表面。在另一方面，至少在当溶液在制备期间获得其最高温度时，使溶液遭受气体吹扫。

通过本发明溶液可获得以下好处和特征中的一种或任何组合:

A.在环境条件下经至少 1 周时间不沉淀的稳定的溶液;

B.含有大于 3000 ppm 的铝同时满足上述 A 的溶液;

C.含有 M:Al 的摩尔比接近 1:1 例如介于 0.75:1-1.25:1 之间同时满足上述 A 的溶液，其藉此降低聚酯聚合物中变为黄色的倾向性; 和

D.可被加热到 100℃以上或 145℃以上的温度并在该温度下保留至少 1 周、或至少 2 周、或至少 1 个月或至少 6 周而不削弱催化剂的催化活性或不使该溶液变色的溶液。

现在还提供包含催化剂体系和聚酯聚合物的聚酯聚合物溶液，所述催化剂体系通过结合以下物质获得

(i) M，其中 M 代表碱土金属或碱金属; 和

(ii) 铝金属; 和

(iii) 多羟基醚溶剂;

其中 M:Al 的摩尔比介于 0.2:1-4:1 之间或更低或至多 4:1 或至多 3.5:1。

铝金属通常与盐或化合物形式的(i)和(iii)结合，(i)如上所述为 M。

熔体相产生的聚酯聚合物可含有磷原子。磷可在熔体聚合工艺的后期加入，以使催化剂体系失效或稳定催化剂体系，藉此即使是在高催化剂装载时仍降低由此制成的聚合物、瓶坯和瓶的雾度。聚酯聚合物可含有占聚合物组合物重量的介于 3 ppm-500 ppm 之间的量的磷原子。期需磷的量为 P:M (全部铝金属和碱土金属和碱金属)的摩尔比介于 0.2:1-3:1 之间。典型的磷原子的量将为至少 3 ppm、或至少 5 ppm、或至少 10 ppm、或至少 50 ppm、或至少 100 ppm，并且至多 500 ppm、

patviewer.com

或至多 200 ppm、或至多 100 ppm、或至多 50 ppm、或至多 30 ppm、或至多 15 ppm。这些聚合物溶液的浊度值(haze value)可低至 30 ntu 或更低、或 20 ntu 或更低、或 15 ntu 或更低、或 10 ntu 或更低。相对于无磷制备的同样的聚合物而言，通过加入磷相对降低的浊度高至 40%或更多、或 50%或更多、或 60%或更多。

若需要可存在其它催化剂金属。例如，Mn、Zn、Sb、Co、Ti 和 Ge 催化剂可与铝和碱土金属或碱金属催化剂联合使用。既然优选有机调色剂，那么优选不加钴到熔体相反应来制备聚酯聚合物。可使用钛催化剂。钛催化剂是以使聚酯熔体的 It.V.提高至少 0.3 dL/g 的量(如果其不失活)加入的那些化合物。若使用钛催化剂，则其量占聚合物的重量通常介于 2 ppm-15 ppm 之间或至多 10 ppm。锑催化剂也可与本发明催化剂体系联合使用。锑的量可介于 20 ppm-250 ppm 之间。由于产生乙醛(AA)的关系，优选锑量占聚合物的重量不大于 125 ppm，优选提供不含任何在熔体相中加到其制备中的锑的聚酯聚合物。

在一个实施方案中，聚酯聚合物含有铝、碱土金属或碱金属，不含任何催化量的锑催化剂，或不含任何催化量的钴催化剂，或不含任何催化量的钛催化剂，或不含任何催化量的锗催化剂，或不含催化量的基于 Ti、Co、Sb 或 Ge 的催化剂的任何组合，或不含在其制备期间的熔体相中加到聚合物的任何前述催化剂金属(除了 Al 和碱土金属或碱金属外)，或不含除铝和碱土金属或碱金属之外的任何催化剂金属。如果催化剂金属提高反应速率或在 280℃和 0.8 mm Hg 下 1 小时后使熔体的 It.V.从 0.2-0.4 dL/g 的起始点提高至少 0.1 dL/g，则认为该催化剂金属有催化活性。然而，应该认识到，一种或多种金属例如钴或锰将很可能以低水平存在于熔体中，因为它们与从金属催化的液相氧化过程产生的对苯二酸组合物的作为杂质出现。不认为存在于供应给熔体工艺的原料中的金属杂质是加到熔体工艺的金属，它们无论如何都不以催化有效的量存在。

“聚酯聚合物”是任何热塑性聚酯聚合物。本发明热塑性聚酯聚合

tviewer.com

物可与液晶聚合物和热固性聚合物区别开，因为热塑性聚合物没有明显的有序结构，在液(熔体)相时，其可再融化和再成型为模型制品，而液晶聚合物和热固性聚合物不适于计划中的应用例如在模型中包裹或拉伸制成容器。

期需聚酯聚合物为随机聚合物，这样聚合物链中的单体单位随机排列而不是以嵌段形式排列。聚酯聚合物在聚合物链中含有重复亚烷基芳基单位，例如对苯二甲酸亚烷基酯或萘二甲酸亚烷基酯重复单位。这些重复单位的更具体实例包括对苯二甲酸乙二醇酯、萘二甲酸乙二醇酯、对苯二甲酸丙二醇酯。

更优选为包含以下的聚酯聚合物:

(i) 羧酸组分，其包含至少 80 摩尔%对苯二甲酸、对苯二甲酸衍生物、萘-2,6-二甲酸、萘-2,6-二甲酸衍生物或其混合物的残基，和

(ii) 羟基组分，其包含至少 80 摩尔%乙二醇或 1,3-丙二醇残基，

这基于聚酯聚合物中的 100 摩尔%羧酸组分残基和 100 摩尔%羟基组分残基计算。

通常通过使二醇例如乙二醇与作为游离酸的二羧酸或其 C_1-C_4 二烷基酯反应以产生酯单体和/或低聚物，然后使所述酯单体和/或低聚物聚缩合以产生聚酯，来制备如聚对苯二甲酸乙二酯的聚酯。在该过程中不止一种含有羧基的化合物或其衍生物可起反应。进入该过程的、成为所述聚酯产物一部分的、含有羧基的所有化合物或其衍生物包含所述“羧酸组分”。所有存在于产物中的、含有羧基的化合物或其衍生物的摩尔%合计为 100。存在于所述聚酯产物中的、含有羧基的化合物或其衍生物的“残基”，是指所述化合物部分，该化合物部分在所述化合物与含有羟基的化合物缩合并进一步聚缩，以形成不同长度的聚酯聚合物链后，保留在所述聚酯产物中。

不止一种含有羟基基团的化合物或其衍生物可成为聚酯聚合物产物的部分。所有进入该过程的、成为所述聚酯产物部分的、含有羟基基团的化合物或其衍生物包含羟基组分。所有成为所述聚酯产物一

www.patviewer.com

部分的、含有羟基的化合物或其衍生物的摩尔%合计为 100。成为所述聚酯产物一部分的羟基功能化合物或其衍生物的“残基”，是指所述化合物的部分，该化合物的部分在所述化合物与含有羧基的化合物或其衍生物缩合并进一步聚缩以形成不同长度的聚酯聚合物链后，保留在所述聚酯产物中。

可通过质子 NMR 测定产物中的羟基残基和羧酸残基的摩尔%。

在另一优选实施方案中，聚酯聚合物包含:

(a) 羧酸组分，其包含至少 90 摩尔%、或至少 92 摩尔%、或至少 96 摩尔%的对苯二甲酸、对苯二甲酸衍生物、萘-2,6-二甲酸、萘-2,6-甲羧酸衍生物或其混合物的残基，更优选对苯二甲酸或对苯二甲酸衍生物残基，和

(b) 羟基组分，其包含至少 90 摩尔%、或至少 92 摩尔%、或至少 96 摩尔%的乙二醇或丙二醇残基，更优选乙二醇残基，

这基于聚酯聚合物中的 100 摩尔%的羧酸组分残基和 100 摩尔%的羟基组分残基计算。

在制备聚酯聚合物期间，羧酸组分与羟基组分的反应不受规定的摩尔百分率的限制，因为若有需要，人们可使用大大过量的羟基组分，例如相对于所用 100 摩尔%的羧酸组分而言可使用约达到 200 摩尔%的羟基组分。然而，通过该反应制备的聚酯聚合物将含有规定量的芳族二羧酸残基和乙二醇残基。

对苯二甲酸和萘烷二甲酸的衍生物包括对苯二甲酸 C_1-C_4 二醇酯和萘二甲酸 C_1-C_4 二醇酯，例如对苯二甲酸二甲酯和萘二甲酸二甲酯。

改性剂可以以占聚合物中其各自组分总摩尔数的至多 40 摩尔%、或至多 20 摩尔%、或至多 10 摩尔%、或至多 8 摩尔%、或至多 4 摩尔%的量存在。优选仅以至多约 8 摩尔%、或至多 4 摩尔%的量存在的单功能、三功能和更高功能改性剂。

除了对苯二甲酸、对苯二甲酸衍生物、萘-2,6-二甲酸、萘-2,6-二甲酸衍生物或其混合物的二酸组分之外，本发明聚酯的羧酸组分可包

www.patviewer.com

括一种或多种另外的改性剂羧酸化合物。这样另外的改性剂羧酸化合物包括单羧酸化合物、二羧酸化合物和具较高羧基数目的化合物。实例包括优选具有 8-14 个碳原子的芳族二羧酸、优选具有 4-12 个碳原子的脂肪族二羧酸或优选具有 8-12 个碳原子的脂环族二羧酸。用作酸组分的二羧酸改性剂的更具体的实例是：邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、环己烷-1,4-二甲酸、环己烷二乙酸、联苯基-4,4'-二甲酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等等，且最优选间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸和环己烷-1,4-二甲酸。应该理解，这些酸的相应酸酐、酯和酰氯的使用包括在术语“羧酸”中。三羧基化合物支化剂和具有较多羧基数量的化合物连同单羧酸链终止剂也可能使聚酯改性。

除了包含乙二醇的羟基组分之外，本发明聚酯的羟基组分可包括另外的改性剂多羟基化合物、二醇或具有较多羟基数量的化合物。羟基化合物改性剂的实例包括：优选含有 6-20 个碳原子的脂环族二醇和/或优选含有 3-20 个碳原子的脂肪族二醇。这样的二醇更具体的实例包括：二甘醇；三甘醇；1,4-环己烷二甲醇；丙烷-1,3-二醇；丁烷-1,4-二醇；戊烷-1,5-二醇；己烷-1,6-二醇；3-甲基戊烷二醇-(2,4)；2-甲基戊烷二醇-(1,4)；2,2,4-三甲基戊烷-二醇-(1,3)；2,5-乙基己烷二醇-(1,3)；2,2-二乙基丙烷-二醇-(1, 3)；己烷二醇-(1,3)；1,4-二-(羟基乙氧基)-苯；2,2-双-(4-羟基环己基)-丙烷；2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基-环丁烷；2,2-双-(3-羟基乙氧基苯基)-丙烷；和 2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷。

作为改性剂，聚酯聚合物可优选含有诸如间苯二甲酸、萘烷二甲酸、1,4-环己烷二甲醇和二甘醇等共聚单体。

聚酯组合物可包括聚对苯二甲酸亚烷基酯和/或聚萘二甲酸亚烷基酯连同其它热塑性聚合物例如聚碳酸酯(PC)和聚酰胺的共混物。优选聚酯组合物应该包含大部分聚酯聚合物，更优选以占所有热塑性聚合物(不包括填充物、无机化合物或微粒、纤维、冲击改性剂或可形成不连续相的其它聚合物)重量的至少 80 重量%、或至少 95 重量%并最

PatViewer
iewer.com

优选 100 重量%的量。还优选聚酯聚合物不含有任何填充物、无机化合物或微粒、纤维、冲击改性剂或形成不连续相的其他聚合物。

在一个实施方案中，所述组合物含有在该组合物中存在的低于 60 重量%、或低于 40 重量%、或低于 20 重量%、或低于 10 重量%、或低于 5 重量%或不含有消费后再生的聚酯聚合物(“PCR”)。在另一实施方案中，所述组合物含有 PCR，其量大于零和至多 60 重量%、或至多 40 重量%、或至多 20 重量%、或至多 10 重量%。

作为合适催化剂钝化剂和/或稳定剂的上述磷化合物具体实例包括磷酸、焦磷酸、亚磷酸、多磷酸、羧基膦酸(carboxyphosphonic acid)、膦酸衍生物和其各种酸性盐和酸性酯和衍生物，包括酸性磷酸酯例如磷酸单-和二-酯，和非酸性磷酸酯(例如磷酸三酯)例如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三丁氧基乙酯、磷酸三(2-乙基己)酯、低聚磷酸三酯、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯、三甘醇磷酸酯、膦酰乙酸三乙酯、甲基膦酸二甲酯、亚甲基二磷酸四异丙酯，磷酸与乙二醇、二甘醇或 2-乙基已醇或各自混合物形成的单酯、二酯和三酯。其它实例包括二亚磷酸二硬脂酰季戊四醇酯、磷酸单和二氢盐化合物、亚磷酸盐化合物，优选溶于聚合物熔体的某些无机磷化合物、聚(乙烯)磷酸氢酯(poly(ethylene)hydrogen phosphate)、磷酸甲硅烷基酯(silyl phosphate)；与羟基取代的或氨基取代的羧酸(例如水杨酸甲酯、马来酸、甘氨酸或酒石酸二丁酯)联用的磷化合物；用于钝化金属催化剂残余物的每一种磷化合物。微粒溶液中或模制品中的雾度是一种缺乏溶解性的迹象。可溶性添加物很可能使催化剂体系钝化/稳定。

可添加的其它磷化合物包括含磷的酸的胺盐。所述胺可为环状或非环状，可为单体、低聚物或聚合物，并且当溶解性出现问题时应该加以选择以使雾度和/或溶解性最化。应该加以选择以使雾度和/或溶解性最化。胺的有组成成原则上可为任何有机基团。氨和有关化合物例如氢氧化铵都合适。

为了在加入大量磷的情况下使It.V.损失最小化，或为了即使在加

www.patviewer.com

入适中或最佳量的磷时也使潜在的It.V.损失最小化，期需加入不进行进一步稀释的纯磷化合物，例如在85%或更多磷酸的情况下。若使用载体，则优选该载体无反应性，即既不会破坏聚合物链也不会提高AA产率。已知水、酒精、乙二醇和较低分子量PET破坏聚合物链。一旦知道了最低磷化合物量和与有关的It.V.损失，就可进行熔体工艺，以便在失活/稳定前形成的It.V.高于预期的It.V.损失量，从而达到目标It.V.。

熔体相反应以间歇、半间歇或连续方式进行。优选本发明方法为连续。

在完成酯化后或在酯化区(zone)和缩聚区之间或在当缩聚开始的时间点或在预聚合期间，可加入催化剂溶液。在一个实施方案中，在酯化反应混合物转化 50%后、或 80%后、或 90%后加入催化剂溶液。在另一实施方案中，在酯化区到缩聚开始之间或缩聚期间或在预聚合开始时或预聚合期间加入催化剂溶液。

在另一实施方案中，在完成酯化(至少 90%转化)时或之后直到当聚酯熔体 It.V.达到 0.3 dL/g 或不迟于当熔体 It.V.达到 0.2 dL/g 的任何时间点加入催化剂溶液，更优选低聚物混合物退出酯化区时的任何时间点、或在开始缩聚之前或开始缩聚时加入催化剂溶液。

若催化剂溶液的摩尔比不是所需的在熔体相中使聚酯熔体聚合的 M:Al 的摩尔比，则本发明允许机动采用：将本发明稳定的催化剂溶液流进料给熔体相，同时也将单独的碱土金属或碱金属 M 流进料给熔体工艺。在该方式中，人们获得了以下好处：采用具有介于 0.5:1-1.5:1 之间的 M:Al 摩尔比的稳定的催化剂溶液，以使聚合物熔体中黄色物体的形成最小化，同时保留将生产线上的 M:Al 的摩尔比提高到所需高度以提高缩聚速率和降低停留时间的灵活性，藉此在同一条熔体聚合生产线上获得具不同性质的多种聚合物，其中聚合物中的颜色物体形成不是最重要或十分重要的事情。因此，本发明催化剂溶液可在如上所述熔体工艺的任何时间点供给，同时在催化剂溶液供给

patviewer.com

时间点之前或之后或在同一供给时间点供给单独的碱土金属或碱金属 M 流，优选在之前或在同一时间点，以便按照需要调整所需的 M:Al 摩尔比。例如，可在酯化区和 90%转化前、或 70%转化前、或 50%转化前、或 40%转化前、或 20%转化进料给碱土金属或碱金属 M 流，同时可在 90%酯化转化和当熔体 It.V.低于 0.3 dL/g 的缩聚区之间的时间点进行催化剂溶液进料。在制备聚酯聚合物的连续法中可同时进行这两种进料。碱土金属或碱金属原料流可与催化剂溶液中使用的碱土金属或碱金属相同或不同。例如，在含有 Al 的催化剂溶液中 M 可为 Li，在原料分流中 M 可为 Na 或 K。这使得：若需要用，在同一个熔体聚合生产线或工艺中 2 种或多种不同碱土金属或碱金属 M 方面更具灵活性。

在将磷化合物加入熔体聚合工艺中的一个实施方案中，在缩聚过程后期与固化之前之间将催化剂稳定剂加入到聚酯熔体中。在缩聚过程后期与在聚酯熔体固化之前之间，当一个或多个以下条件得到满足时或其后将钝化剂加入到聚酯熔体中：

a) 聚酯熔体达到至少 0.50 dL/g 的 It.V.；或

b) 释放施用给聚酯熔体的真空(如果有真空的话)；或

c) 若在熔体聚合工艺中出现聚酯熔体，则在最后反应器中加入磷化合物以制备聚酯聚合物，或在最后反应器和切割聚酯熔体的切割机前之间加入磷化合物；或

d) 若在熔体聚合工艺中出现聚酯熔体，则在用于缩聚聚酯熔体的至少 85%的时间后；或

e) 聚酯熔体的 It.V.为在固化时获得的 It.V.的+/-0.15 dl/g 内；或

f) 在固化聚酯熔体的 20 分钟或更短范围内的时间点。

在一个实施方案中，在聚酯熔体获得至少 0.50 dL/g、或至少 0.55 dL/g、或至少 0.60 dL/g、或至少 0.65 dL/g、或至少 0.68 dL/g、或至少 0.70 dL/g、或至少 0.72 dL/g、或至少 0.76 dL/g、或至少 0.78 dL/g 的 It.V.后，将钝化剂加入到聚酯熔体，最优选不管什么时候加入钝化剂，

patviewer.com

得到的从熔体相制备中离开的聚合物具有至少 0.68 dl/g 的 It.V.。

在另一实施方案中，在以下时间将钝化剂加入到聚酯熔体：从经过缩聚反应的聚酯熔体释放真空期间或之后，或在让缩聚区或反应器的压力到 300 mm Hg 或更高、或 450 mm Hg 或更高、或 600 mm Hg 或更高或到大气压或更高的水平后，并优选在使聚酯熔体固化之前。

在另一实施方案中，在最后反应器的末端或附近、或在最后反器和切割机前之间的位置加入钝化剂。例如，将钝化剂在最接近最后缩聚反应器的出口处加入到最后缩聚反应器中；或加入到直接或间接连接最后缩聚反应器与提供动力驱使熔体通过用于切割的模板(die plate)的齿轮泵或挤压机的管道，其中所述管道转回或最接近最后缩聚反应器的出口或底部；或加入到最后缩聚反应器的进口管道。

在又一实施方案中，在缩聚时间的至少 85%、或至少 90%、或至少 95%、或至少 98%、或约 100%后，将钝化剂加入到聚酯熔体中。缩聚时间根据从缩聚区开始到聚酯熔体从最后缩聚反应器离开之间所经过的时间来确定。

在再一实施方案中，当固化时得到的聚酯熔体的 It.V.在 0.10 dL/g 以内、或 0.05 dl/g 以内、或 0.030 dL/g 以内、或 0.02 It.V.以内时，将钝化剂加入到聚酯熔体中。

在又一实施方案中，在聚酯熔体固化的 20 分钟以内、或 10 分钟以内或更短时间、或 5 分钟或更短时间、或 3 分钟或更短时间的时间点将钝化剂加入到聚酯熔体中。通常当迫使熔体通过模板进入水浴并切成颗粒时聚酯熔体发生固化，或在当熔体在注模为模型制品时的熔体到成模过程中聚酯熔体发生固化。

在再一更优选实施方案中，本文所确定的每一实施方案以连续制造过程存在，其中熔体工艺生产量为以稳态运行至少 1 吨/天、或至少 50 吨/天、或至少 100 吨/天、或至少 200 吨/天、或至少 300 吨/天、或至少 400 吨/天、或至少 500 吨/天的聚酯聚合物。

熔体从0.40 dL/g的It.V.经过并直到介于至少0.68 dL/g-0.94 dL/g之

www.patviewer.com

间范围的It.V.的反应时间为150分钟或更短时间、或120分钟或更短时间、或90分钟或更短时间、或50分钟或更短时间。在失活/稳定之前目标It.V.优选在0.84和0.94 dL/g之间，施用的真空优选在0. 5和1.0托之间，温度优选在275℃-285℃之间。

在熔体工艺结束的后期或接近结束时，使催化剂稳定或失活可产生在随后的熔融加工期间缺乏乙醛(AA)清除剂时产生较少的AA聚酯颗粒。与不存在催化剂钝化剂时产生的聚酯聚合物比较，或与在后期用磷化合物同样使其失活的常规锑催化剂制备的聚酯比较，伴随后期加入磷化合物，Al/碱土金属或碱金属催化剂体系可产生具有低AA生产率的聚酯聚合物。伴随后期将磷化合物加入到用铝/碱土金属或碱金属体系催化的聚酯熔体，现在很可能获得具有游离AA水平(free AA level)的聚酯聚合物，并且AA产率低至不需加入AA清除剂或其它降低AA的添加剂就足以用于水瓶应用。此外，这类既含有低游离AA水平又具低AA产生率的聚合物，在不存在降低AA的添加剂时，可在熔体相中获得高It.V.(至少0.68 dL/g、或至少0.70 dL/g、或至少0.72 dL/g、或至少0.74dL/g、或至少0.76 dL/g、或至少0.80 dL/g、或至少0.84 It.V.)，而不必聚合固态聚合物。某些催化剂组合、某些来自后期添加的PET的磷水平和某些水瓶规格可能需要短暂的AA汽提处理，以在注射成型过程开始前将游离AA降低到小于2 ppm。

当部分结晶到至少 20%结晶度时，用所述组合物制备的聚酯聚合物组合物具有至少 70、或至少 73、或至少 76、或至少 79 的 L*和从熔体相中获得为至少 0.70 dL/g、或至少 0.72 dL/g、或至少 0.76 dL/g 的 It.V.。

将本发明颗粒直接或间接成批(bulk)包装到集装箱(shipping container)中，然后运载到消费者(consumer)或销售者(distributor)。，优选使结晶颗粒接受本文所述任何方法实施方案处理，而无需在将颗粒包装到集装箱中之前的任何时间点固态聚合颗粒。

集装箱是用于经陆地、海洋或空中运输的箱子。实例包括有轨机

PatViewer
iewer.com

动车、半挂拖车箱、Gaylord 箱、船体(ship hull)或用于将完成的聚酯颗粒运载到消费者的任何其它容器。消费者通常为将颗粒转变为预制品或其它模型制品的加工实体。

集装箱含有成批的聚酯聚合物颗粒。一批占有至少 3 立方米的体积。在优选实施方案中，集装箱中的整批占有至少 5 立方米或至少 10 立方米的体积。

在一个实施方案中，提供具有至少 0.68 dL/g、或 0.70 dL/g、或 0.72 dL/g、或 0.74 dL/g、或 0.76 dL/g 的平均 It.V.的完成的聚酯聚合物颗粒，其从熔体聚合中获得并且残留乙醛水平为 10 ppm 或更低、或 5 ppm 或更低；其中所述颗粒含有铝的量占该聚合物重量的至少 3 ppm、或至少 5 ppm、或至少 10 ppm、或至少 15 ppm、或至少 20 ppm，另外含有多羟基醚溶剂残基，该残基反应到聚酯链中；或作为端基反应到聚酯链上；或通过酯基转移反应到聚酯聚合物上。溶剂可在熔体聚合期间反应到聚酯链中，致使聚酯聚合物含有多羟基醚溶剂残基的一个单位或随机重复单位。优选集装箱中的聚酯颗粒也具有至少 20%、优选至少 30%的结晶度；颗粒还含有非零水平的碱土金属或碱金属连同非零水平的磷。期需集装箱中含有所述颗粒。最优选所述颗粒不是固态聚合。“完成的”颗粒意指这样的颗粒，颗粒制造者对其实施了所有需要的加工条件以产生可用于进料给与成型设备联合的干燥器料斗(dryer hopper)或直接进料给用于将颗粒转变为制品的成型设备的颗粒，颗粒制造者不再对其实施任何另外的处理步骤。

由用本发明组合物制备的聚酯聚合物组合物形成的合适的制品为薄片、瓶坯、饮料瓶坯和由此制成的吹模瓶。

本发明可通过其实施方案的另外的实施例进一步阐明，但应该理解所包括的这些实施例仅用于阐明的目的，并非意欲限制本发明范围。

实施例

www.patviewer.com

本发明溶液可表现为雾浊的状态但构成的溶液其中不出现沉淀。当肉眼可观察到沉积的瓶底的催化剂金属颗粒的存在时，认为形成了沉淀。

实施例 1: PEG 中的锂– 铝混合物

将一系列锂-铝混合物制备在平均分子量(M_n)为 200 (PEG 200)的聚乙二醇和乙二醇(EG)的溶液中。所用锂源为一水合氢氧化锂，铝源为异丙醇铝。

在加热磁力搅拌器上制备混合物，由置于搅拌器中心的 EG 空白中的热电偶控制温度。温度目标为 125℃。通过磁力旋转搅拌棒进行搅动。搅拌速率设为 400 rpm。在有隔垫盖(septum cap)的 125 ml 瓶中制备混合物。小皮下注射器针头用作氮气进口，以使氮气在加热时吹扫经过混合物。另外 2 个小皮下注射器针头用作氮气出口。不定量测量流速，但进行定性估测(即当注意到混合物中有轻微波纹时，认为流速足够了)。

在 EG 空白达到 125℃ (花约 45 分钟)后，让混合物继续搅拌并再加热 3.5 小时。这段时间结束时从加热磁力搅拌器上移走混合物，并撤掉氮气吹扫。

让一组样品在室温静置。每天观察看看什么时候/是否它们将从溶液析出 (经过 14 天时间)。用同样方法制备另一组样品，但完成后马上将其置于 65℃烤箱中。再次观察 14 天时间。

尽管第一组样品仅用 1:1 的锂-铝摩尔比(含 3000 ppm 的铝目标)制备，但第二组含有 1:1、3:1 和 5:1 的摩尔比的混合物且同样的 3000ppm 铝目标。表 1 列举了用于制备混合物的化学品和每一混合物保留在溶液中的时间。

在 100% PEG 200 中制备的 1:1 摩尔比的溶液在整个 14 天观察期内保留在溶液中。可将 EG 加入 PEG 200 溶液中直到 25% EG，在 65℃以 1:1 摩尔比催化剂仍维持 14 天溶解性。然而，在 25%EG/75% PEG

www.patview.com

200 混合物中制备的 3:1 和 5:1 的摩尔比催化剂在 65℃甚至不能在溶液中维持 1 天。

表 1

混合物描述(重量% PEG 200)	摩尔比(Li:Al)	观察温度：65℃或室温	异丙醇铝(克)	一水合氢氧化锂(克)	PEG 200(克)	EG(克)	溶液中的时间(天)
10%	1:1	室温	1.15	0.23	5	45	0
20%	1:1	室温	1.15	0.23	10	40	0
40%	1:1	室温	1.15	0.23	20	30	0
45%	1:1	室温	1.15	0.23	22.5	27.5	0
50%	1:1	室温	1.15	0.23	25	25	1
55%	1:1	室温	1.15	0.23	27.5	22.5	1
60%	1:1	室温	1.15	0.23	30	20	2
100%	1:1	室温	1.15	0.23	50	0	14
0%	1:1	65℃	1.15	0.23	0	50	0
25%	1:1	65℃	1.15	0.23	12.75	37.5	0
50%	1:1	65℃	1.15	0.23	25	25	3
75%	1:1	65 C	1.15	0.23	37.5	12.5	14
0%	3:1	65 C	1.15	0.69	0	50	14
25%	3:1	65 C	1.15	0.69	12.75	37.5	0
50%	3:1	65℃	1.15	0.69	25	25	0
75%	3:1	65℃	1.15	0.69	37.5	12.5	0
0%	5:1	65 C	1.15	1.15	0	50	14*
25%	5:1	65℃	1.15	1.15	12.75	37.5	0
50%	5:1	65℃	1.15	1.15	25	25	0
75%	5:1	65℃	1.15	1.15	37.5	12.5	0

*在开始和静置 14 天后观察到少量不溶性物质，那些颗粒的数目似乎并没有增加。

实施例 2：DEG 中的锂–铝混合物

在本实施例 2 阐述的实验证明在二甘醇(“DEG”)中可制备高度稳定性的 1:1 Li/Al 溶液，并且这些溶液具有与在 EG 中制备的混合物等同的催化活性和聚合物性质。

所有催化剂混合物都在含有磁力搅拌棒和隔垫衬里盖(septa lined cap)的 250 ml 玻璃瓶中制备。穿过隔垫打出一个¼英寸的孔作为加热期间氮气的进口和出口。向个催化剂瓶中加入所需水平的锂、铝和乙二醇。在每一种情况下都是先以一水合氢氧化锂加入锂，接着是以异

tviewer.com

丙醇铝加入铝。然后以二甘醇或乙二醇/二甘醇混合物加入二醇。在配有 5 个加热段的加热板上加热溶液。中间加热段含有配有不锈钢热电偶的 EG 空白以监测其温度。其余四个加热段位于四个角，都用于加热所有 Li/Al 催化剂混合物。基于 EG 空白估测它们的溶液温度。于 60℃、90℃和 120℃在 N_2 吹扫(1.2 SCFH)下以 300 rpm 搅拌速度制备溶液。加热时间从最少 3 小时到最大 24 小时不定。目测评价每一溶液以确定其溶解性和颜色。在完成加热后，让溶液冷却到室温。经 22 天周期定期检查溶液以确定其出现沉淀的稳定性。在某些情况下，将溶液置于预设为 65℃的烘箱中以评估其稳定性。结果在表 4 中报告。

表 4 DEG 和 EG/DEG 混合物中的 Li/Al

	Li	Al	摩尔比	rxn. 温度	估计得到溶液的时间	稳定性 25℃	稳定性 65℃
溶剂	(ppm)	(ppm)	Li:Al	(℃)	(小时)	(天)	(天)
DEG	800	3000	1:1	125	2.25	> 22	>18
DEG	2400	3000	3:1	125	1.75	> 22	ND
50%DEG/50%EG	2400	3000	3:1	125	1.5	> 22	>18
DEG	4000	3000	5:1	125	2.25	ND	ND
DEG	800	3000	1:1	90	6.25	> 21	>18
DEG	2400	3000	3:1	90	5	> 21	ND
50%DEG/50%EG	2400	3000	3:1	90	5	> 21	>18
DEG	4000	3000	5:1	90	>24	ND	ND
DEG	800	3000	1:1	60	>24	ND	ND
DEG	2400	3000	3:1	60	>24	ND	ND
50%DEG/50%EG	2400	3000	3:1	60	> 24	>18	>18
DEG	4000	3000	5:1	60	> 24	ND	ND
50%DEG/0%EG	800	3000	1:1	125	2	3-5	ND
25%DEG/5%EG	800	3000	1:1	125	2	1	ND
25%DEG/5%EG	2400	3000	3:1	125	1.25	>17	10-15
10%DEG/0%EG	2400	3000	3:1	125	1.25	>17	>18
10%DEG/0%EG	800	3000	1:1	125	1.75	<1	ND
EG	800	3000	1:1	125	1.75	<0.5	ND
EG	2400	3000	3:1	125	1.25	~16	5-13

ND = 未测定

www.patviewer.com

表 4 中报告的结果显示，在 90℃和 125℃的反应温度并让其冷却到环境条件或保持在 65℃，用 DEG 制备的 1:1 Li-Al 摩尔比催化剂溶液澄清并稳定，经至少 1 周时间并在很多情况下经 22 天不形成沉淀。含有 EG 与 DEG 混合物的 1:1 摩尔比 Li-Al 催化剂溶液很可能沉淀，在 100% EG 中当冷却到环境条件时它们易于从溶液中沉淀。DEG 中的 3:1 Li-Al 摩尔比催化剂也稳定。未测定 5:1 摩尔比样品的稳定性，因为其先前测定 5:1 摩尔比的 Li:Al 催化剂在作为溶剂的 100%乙二醇中长期稳定。当 EG 作为另外的溶剂加入时，催化剂往往随着 Li:Al 摩尔比增加更加可溶，随着 Li:Al 摩尔比接近 1:1 较少溶解。这一现象随溶剂混合物中 EG 量的增加而更加明显。因此，当让 EG 或其它溶剂与 DEG 混合时，应该调整 M:Al 摩尔比以确保该溶液继续保持稳定。

实施例 3：浓缩 Li/Al 的 DEG 溶液的制备

表 5 中的数据阐明了 DEG 中的 1:1 Li/Al 催化剂溶液的最大溶解性。表 5 中报告的重量%基于 Al 的负载量。然而，通过用 ICP-OES 测定最终产物我们已经确定 Li 和 Al 的浓度高于所负载的，大概是由于在制备过程中损耗异丙醇、水和 DEG。对于 1.69 重量%(负载的)Al 溶液而言，测量的 Al 量为 2.5 重量%，测量的 Li 量为 0.54 重量%。在 1:1 Li/Al 摩尔比时 DEG 中 Al 的最大溶解性为大约 2.5 重量%。优选高度浓缩的溶液，因为其使得从催化剂混合物中掺入到聚合物中的 DEG 量最小化。在加热板上于 125℃用氮气吹扫制备混合物。不对氮气吹扫流速进行定量，但目测确定为足以引起液体波纹(如实施例 1 中所述)的流速。催化剂溶液置于 65℃和室温。每日观察。

表 5

置于 65℃烘箱上的混合物						
天	0.38 重量% Al	0.51 重量% Al	0.64 重量% Al	0.76 重量% Al	0.89 重量% Al	1.69 重量% Al (测量为 2.5 重量% Al)
0 (刚完成)	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
1	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
2	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度

www.patviewer.com

3	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
4	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
5	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
6	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
7	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
8	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
9	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
10	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
11	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
12	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
13	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
14	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
留置室温的混合物						
天	**0.38 重量% Al**	**0.51 重量% Al**	**0.64 重量% Al**	**0.76 重量% Al**	**0.89 重量% Al**	**1.69 重量% Al (测量的 2.5 重量% Al)**
0 (刚完成)	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
1	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
2	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
3	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
4	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
5	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
6	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
7	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
8	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
9	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
10	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
11	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
12	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
13	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度
14	澄清	澄清	澄清	澄清	澄清	轻微雾度

www.patviewer.com

实施例 4：从 DEG 和 DEG/EG 混合物中的 Li/Al 混合物制备聚合物

在 PET 熔体聚合期间评估用 0、50 和 100 重量% DEG 制备的锂/铝催化剂溶液，以测定其催化活性。除了实施例 4-7 为 2.5 重量% Al 溶液外，这些溶液中的 Al 浓度目标为 3000 ppm。用表 6 中所示的条件在 Camile automated polymer stand 上实施 PET 聚合。在所有情况下，

PatViewer

Li / Al 摩尔比目标为 1:1，在加热之前将催化剂加入到基于 TPA 的低聚物中。将完成的聚合物粗磨为大约 3 mm，通过以下测定方法来鉴别：

比浓对数粘度：在 60%苯酚/40%四氯乙烷溶液中的毛细管粘度计

组合物：气相色谱分析

Li / Al / P 水平：电感耦合等离子体光谱法(ICP-OES)

颜色：Ultrascan XE 型分光比色计

表 6：用 Li : Al : DEG 混合物制备 PET 的 Camile 程序

阶段	时间	温度	真空	搅拌
序号	(分钟)	(℃)	(托)	(rpm)
1	0.1	265	760	0
2	10	265	760	150
3	2	265	760	150
4	20	265	760	300
5	2	265	760	300
6	2	265	330	300
7	1	265	330	300
8	50	278	30	300
9	2	278	30	300
10	1	278	30	200
11	20	278	30	200
12	2	278	4	200
13	60	278	4	200
14	2	278	0.5	30
15	100	278	0.5	30
16	3	278	650	30
17	2	278	650	30
18	1	278	140	45
19	5	278	140	45
20	1	278	150	0
时间=286.1 分钟或 4.77 小时				

表 7：Li: Al (1:1 摩尔比的 Li:Al)聚合物数据

				ICP	ICP			
聚合物	Wt% EG	Wt% DEG	IhV.	Li	AL	颗粒	颗粒	颗粒
实施例 4-	在催化剂混合	在催化剂混合物中	(dL/g)	(ppm)	(ppm)	L*	a*	b*

www.patviewer.com

	物中							
1	0	100	0.89	10.2	40.2	83.9	-2.3	9.1
2	100	0	0.94	10.7	41.9	82.0	-2.2	9.3
3	50	50	0.91	10.8	42.4	85.6	-1.9	11.0
4	50	50	0.96	10.0	40.5	83.6	-2.3	10.5
5	100	0	0.93	10.6	41.9	80.9	-2.0	9.9
6	0	100	0.93	10.3	40.4	84.6	-1.4	12.6
7*	0	100	0.90	10.3	44.0	84.9	-2.1	9.6

表 7 中所示结果证明，与仅在 EG 中所含有的催化剂制备的聚合物相比，用 DEG 和 EG/DEG 混合物中的 1:1 摩尔比的 Li-Al 催化剂制备的聚合物，具有相似的聚合速率、聚合物颜色和聚合物雾度。

实施例 5：用 EG 稀释浓缩的 DEG 混合物

在以下实验中，让澄清并不含沉淀的 DEG 中的浓缩 Li/Al 混合物(2.5 重量% Al 和 0.54 重量% Li)在 EG 中稀释，得到如下所指定的 Al 浓度：

表 8

样品	2.2 重量% Al 的 DEG 溶液(克)	EG(克)	DEG:EG 的重量比	ppm Al	ppm Li	Li/Al 摩尔比
5-1	1.36	8.64	6.4:1	3400	730	0.8:1
5-2	2.77	7.28	2.7:1	6800	1500	0.9:1
5-3	4.08	5.92	1.5:1	10,100	2200	0.9:1

在 5-1、5-2 和 5-3 的各个样品中，当首次在一起混合时溶液起初无色透明。然而，经溶液过夜沉淀，形成乳白色沉淀物。结果指出在 EG 存在下 Al 浓度为 3000 或更大时铝溶液往往沉淀。然而，如表__4__中所示，100% DEG 中 1:1 和 3:1 摩尔比的 Li/Al 在 Al 浓度为 3000 时经 2 周保持稳定。

实施例 6：

本实施例阐明在催化剂溶液制备期间高氮气流速的益处。通过将 4.65 克一水合氢氧化锂、22.71 克异丙醇铝和 150 克 DEG 装入反应瓶

www.patviewer.com

中来制备催化剂混合物。该瓶配有氮气吹扫进口、加热罩、测量反应温度的热电偶、磁力搅拌棒和连接到水套冷凝器以除掉挥发性反应副产物的蒸馏设备。加热速度为 1.7℃/分钟(即从室温加热到 125℃花约 1 小时)。搅拌加热反应物，用表 9 中所指出的氮气流速。

表 9:

实验	氮气吹扫流速, SCFH	观察
A	1.25(高)	在将反应温度保留在 125℃1 小时后达到溶解。
B	1.25(高)	将一水合氢氧化锂和 DEG 加入到烧瓶中，在 125℃ (16.5 小时)加热过夜并搅拌和氮气吹扫；然后装入异丙醇铝，于 125℃在 30 分钟内出现溶解。
C	0.25(低)接着 1.25(高)	于 125℃1.5 小时没达到溶解；将氮气吹扫提高到 1.25 SCFH，在 125℃再加热 3.5 小时后，达到溶解。
D	0.25(低)	在 125℃加热 19 小时后，溶解不完全。

在实验 A 中，在 1.25 SCFH 的高氮气吹扫下于 125℃加热 1 小时溶解完全。实验 B 阐明在加入异丙醇铝之前可预先溶解氢氧化锂，获得稍快一些的溶解。实验 C 和 D 阐明相对于高氮气吹扫当使用低氮气吹扫时，溶解速率下降。

tviewer.com

PatViewer