

一种聚酯合成复合催化剂的制备方法

技术领域

本发明属于聚酯合成催化剂的技术领域，特别是涉及一种可用作聚酯和共聚酯酯化及缩聚反应的钛/硅/锡复合催化剂。

背景技术

聚酯是由二元醇和二元酸缩聚而得的聚合物的总称，是一类性能优异、用途广泛的工程塑料，在薄膜、瓶用包装、片材等领域有重要用途。

聚酯催化剂的研究自聚酯问世以来从未停止过，目前应用于工业生产和研究较多的主要有锑、锆和钛三个系列的催化剂，其中最常用的是锑系催化剂（包括 Sb_2O_3 、 SbAc_3 和乙二醇锑等）。当今世界上 90% 的聚酯是由锑系催化剂生产出来的。锑系催化剂活性适中，副反应少，但是在聚酯合成过程中会还原析出，使聚酯切片成灰色，增加纺丝组件的压力，另外它是重金属催化剂，会对环境造成污染，不符合可持续发展要求。锆系催化剂稳定性好，所合成的聚酯产品色相佳，但是锆金属价格昂贵，应用有极大的局限性。钛系催化剂活性高，不含重金属，是目前研究最多的一类催化剂，早期使用的是钛的无机盐或者有机酯类，制得的聚酯产品存在稳定性差和制品泛黄、浑浊，应用受到了限制。

在 Acordis 公司申请的专利 WO95191164.3 中提到了出牌号为 C-94 的无毒高效催化剂，主要组分为 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 和 $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ ，适合生产 PET、PBT 和 PTT 等；Zimmer 公司开发出牌号为 EcocatB 和 Ecocat T 两种催化剂，在缩聚反应中，具有催化活性的金属化合物吸附在非均相的载体上；ICI 公司下属的 Syntex 公司推出过以钛为基础的聚酯催化剂，牌号分别为 AC400、AC300、AC200 和 AC240 等；CN1138339 公开了采用钛酸酯和硅酸酯供水解制得的钛系聚酯催化剂，CN1259969 公开了钛酸酯与金属化合物共沉淀制得的钛系聚酯催化剂。

上述专利公开的催化剂制得的聚酯色相仍然不是很好，色相值与采用锑

系催化剂相比仍然较高，没有解决钛系催化剂制得的聚酯发黄的问题。目前尚无制得的钛系催化剂对酯化及缩聚都有不错的催化作用，且所得产品的色相很好。

发明内容

本发明的目的是提供一种用于聚酯合成复合催化剂的制备方法，制得的固体催化剂不仅对聚酯缩聚反应有效果，且对酯化作用也有很好的作用，所得聚酯切片色相也较好。

为达到上述目的，本发明的方法包括如下步骤：

1) 将钛化合物、硅化合物和锡化合物溶解于有机溶剂，在搅拌下加入酸性化合物或碱性化合物的水溶液，水解反应 0.5 ~ 1 h，水解反应温度为 15~30°C；

2) 水解结束后，收集水解沉淀物，然后用去离子水洗涤所述水解沉淀物，即得所述复合催化剂；

所述钛化合物的结构通式为 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$ ，其中 R^1 为具有 2 ~ 4 个碳原子的烷基；

所述硅化合物的结构通式为 $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ ，其中 R^2 为具有 2 ~ 4 个碳原子的烷基；

所述锡化合物为四氯化锡 (SnCl_4)；

所述硅化合物和钛化合物的摩尔比为：0.05 ~ 0.5 : 1；

所述锡化合物和钛化合物的摩尔比为：0.1 ~ 5 : 1。

所述有机溶剂选自 1 ~ 6 个碳原子的一元醇或多元醇；

所述有机溶剂与钛化合物、硅化合物和锡化合物总摩尔量的摩尔比为：10 ~ 40 : 1。

进一步，所述有机溶剂与钛化合物、硅化合物和锡化合物总摩尔量的摩尔比优选为 15 ~ 20 : 1。

进一步，所述钛化合物选自钛酸四乙酯、钛酸四丙酯、钛酸四异丙酯或钛酸四丁酯。

进一步, 所述硅化合物选自正硅酸乙酯或正硅酸丁酯。

进一步, 所述钛化合物和硅化合物的摩尔比为 0.06 ~ 0.1 : 1, 所述锡化合物和钛化合物的摩尔比为 0.5 ~ 1 : 1。

进一步, 所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、正己醇、乙二醇、丁二醇、己二醇或丙三醇。

进一步, 所述有机溶剂为乙醇。

水解过程中, 通过加入适量的酸性化合物或者碱性化合物来调控金属盐类的水解速度, 具体量化到其水溶液的 PH 值, 所述酸性化合物包括各种无机酸或有机酸, 优选的无机酸为磷酸、盐酸或硫酸, 优选的有机酸为醋酸。所述碱性化合物选自氨水、氢氧化钠或氢氧化钾。

所述酸性化合物水溶液的 PH 值为 1 ~ 4, 所述碱性化合物水溶液的 PH 值为 11 ~ 14;

本发明所述聚酯合成是两步法即经过酯化与缩聚两步反应完成聚酯的合成, 具体是指第一步由二元羧酸和二元醇进行酯化反应, 得到预聚物, 酯化反应温度为 200~240°C, 在常压下反应, 第二步在真空条件下进行缩聚反应, 反应温度为 240 ~ 260°C, 压力为 60 ~ 130 Pa, 以二元酸和二元醇总重量为基准, 催化剂的用量为 200 ~ 250 ppm。

与现有技术相比, 本发明的创新点在于: 本发明在钛和硅的混合物中加入了锡化合物进行共水解, 所得的催化不仅对聚酯缩聚过程有效, 对酯化过程同样有效果, 且所得聚酯具有良好的色相, 取得了良好的技术效果。

具体实施方式

下面通过实施例对本发明进一步阐述, 但本发明并非局限于这些实施例。其中各实施例中产品的熔融指数采用国家标准 GB/T 3682-2000 进行测定, 表 1 中的 b 值指 CIE 标准中物质由蓝色至黄色的程度, 是评估聚酯色相的重要指标, b 值越低, 色相越好, 采用国家标准 GB/T 14190-93 进行测定。

所需原料及试剂均为市售商品。

实施例 1

将 17g (0.05mol) 钛酸四丁酯, 1.2g (0.0058mol) 正硅酸乙酯和 6.5g (0.025mol) 四氯化锡溶于 86ml 无水乙醇中得溶液 A。将 PH 为 1 的磷酸水溶液 9.0g 加入到 86ml 无水乙醇中得溶液 B。在搅拌均匀的情况下, 将溶液 B 加入溶液 A 中, 滴加时间为半小时, 温度为 15°C, 产生白色沉淀, 再将混合物搅拌 1 小时, 离心分离, 收集沉淀物并水洗 3 次, 最后在 70°C 下干燥 24 小时, 得复合催化剂 Cat-1。

实施例 2

将 27.2g (0.08mol) 钛酸四丁酯, 1.5g (0.0072mol) 正硅酸乙酯和 15.6g (0.06mol) 四氯化锡溶于 134 ml 无水乙醇中得溶液 A, 将 PH 为 4 的盐酸水溶液 20.9 g 加入到 134 ml 无水乙醇中得溶液 B。在搅拌均匀的情况下, 将溶液 B 加入溶液 A 中, 滴加时间为半小时, 温度为 20°C, 产生白色沉淀, 再将混合物搅拌 45 分钟, 离心分离, 收集沉淀物并水洗 3 次, 最后在 70°C 下干燥 24 小时, 得复合催化剂 Cat-2。

实施例 3

将 22.7g (0.08mol) 钛酸四异丙酯, 2.2g (0.0106mol) 正硅酸乙酯和 20.8g (0.08mol) 四氯化锡溶于 139ml 无水乙醇中得溶液 A, 再将加有适量氨水, PH 为 11 的 18.1g 去离子水溶于 139ml 无水乙醇中得溶液 B。在搅拌均匀的情况下, 将溶液 B 加入溶液 A 中, 滴加时间为半小时, 温度为 30°C, 产生白色沉淀, 再将混合物搅拌 1 小时, 离心分离, 将沉淀物水洗 3 次, 最后在 70°C 下干燥 24 小时, 得催化剂 Cat-3。

实施例 4

将 14.2g (0.05mol) 钛酸四异丙酯, 0.8g 正硅酸乙酯 (0.0038mol) 和 13g (0.05mol) 四氯化锡溶于 230 ml 无水乙醇中得溶液 A, 再将 PH 为 14 的氢氧化钠水溶液 36 g 加入到 230 ml 无水乙醇中得溶液 B。在搅拌均匀的情况下, 将溶液 B 加入溶液 A 中, 滴加时间为半小时, 温度为 25 °C, 产生白色沉淀, 再将混合物搅拌 1 小时, 离心分离, 将沉淀物水洗 3 次, 最后在 70°C 下干燥 24 小时, 得催化剂 Cat-4。

实施例 5

将 1.5 mol 对苯二甲酸与 2.4 mol 丁二醇投入 2L 反应釜中, 加入催化剂 Cat-1 0.11g, 即 220 ppm, 进行酯化反应, 温度为 220°C ~ 240°C, 压力为常压, 通过精馏装置排除反应生成的水。酯化结束后抽真空减压至体系压力低于 130 Pa, 同时反应温度逐渐升至 255°C, 当体系反应至所需粘度后停止反应, 得聚酯 P1 供测试使用。测试结果见表 1。

实施例 6

将 1.5 mol 对苯二甲酸与 2.4 mol 丁二醇投入 2L 反应釜中, 加入催化剂 Cat-2 0.12 g, 即 250 ppm, 进行酯化反应, 温度为 220°C ~ 240°C, 压力为常压, 通过精馏装置排除反应生成的水。酯化结束后抽真空减压至体系压力低于 130Pa, 同时反应温度逐渐升至 255°C, 当体系反应至所需粘度后停止反应, 得聚酯 P2 供测试使用。测试结果见表 1。

实施例 7

将 1.5 mol 对苯二甲酸与 2.4 mol 丁二醇投入 2L 反应釜中, 加入催化剂 Cat-3 0.12 g, 即 250ppm, 进行酯化反应, 温度为 220°C ~ 240°C, 压力为常压, 通过精馏装置排除反应生成的水。酯化结束后抽真空减压至体系压力低于 130Pa, 同时反应温度逐渐升至 255°C, 当体系反应至所需粘度后停止反应, 得聚酯 P3 供测试使用。测试结果见表 1。

实施例 8

将 1.5mol 对苯二甲酸与 2.4mol 丁二醇投入 2L 反应釜中, 加入催化剂 Cat-4 0.09g, 即 200 ppm, 进行酯化反应, 温度为 220°C ~ 240°C, 压力为常压, 通过精馏装置排除反应生成的水。酯化结束后抽真空减压至体系压力低于 130 Pa, 同时反应温度逐渐升至 255°C, 当体系反应至所需粘度后停止反应, 得聚酯 P4 供测试使用。测试结果见表 1。

实施例 9

将 1.2 mol 对苯二甲酸, 0.225 mol 间苯二甲酸, 0.075mol 己二酸与 2.565 mol 丁二醇, 羟乙基化双酚 A 0.285 mol 投入 2 L 反应釜中, 加入催化剂 Cat-1 0.11g, 即 220 ppm, 进行酯化反应, 温度为 220°C ~ 240°C, 压力为常压, 通过精馏装置排除反应生成的水。酯化结束后抽真空减压至体系压力低于 130

Pa, 同时反应温度逐渐升至 255 °C, 当体系反应至所需粘度后停止反应, 得聚酯 P5 供测试使用。测试结果见表 1。

比较例 1, 采用实施例 5 同样的实验方案制备聚酯, 其中催化剂为钛酸四丁酯, 加入量为 0.12g, 即 250 ppm, 得聚酯 B1 供测试使用。测试结果见表 1。

比较例 2, 采用实施例 9 同样的实验方案制备聚酯, 其中催化剂为钛酸四丁酯和丁基锡酸, 加入量分别为 0.12g, 0.36g, 催化剂用总量为 1000 ppm, 得聚酯 B2 供测试使用。测试结果见表 1。

表 1 聚酯性能与催化剂种类之间的关系

聚酯	催化剂	催化剂用量 ppm	酯化时间 min	聚合时间 min	熔融指数 g/10min	b 值
P1	Cat-1	220	72	90	24.3	2.2
P2	Cat-2	250	84	85	27.4	2.4
P3	Cat-3	250	78	98	26.5	1.7
P4	Cat-4	200	85	100	25.7	2.6
P5	Cat-1	220	80	82	23.6	2.8
B1	钛酸四丁酯	250	220	270	28.7	3.9
B2	钛酸四丁酯 /丁基锡酸	250/ 750	131	117	29.6	6.4

权利要求

1. 一种聚酯合成复合催化剂的制备方法，包括如下步骤：

1) 将钛化合物、硅化合物和锡化合物与有机溶剂混合，然后加入酸性化合物或碱性化合物的水溶液，水解反应 0.5 ~ 1 h，水解反应温度为 15~30°C，所述酸性化合物的水溶液 PH 值选自为 1 ~ 4，所述碱性化合物的水溶液 PH 值为 11 ~ 14；

2) 水解结束后，收集水解沉淀物，然后用去离子水洗涤所述水解沉淀物，即得所述复合催化剂；

所述钛化合物的结构通式为 $\text{Ti}(\text{OR}^1)_4$ ，式中 R^1 为具有 2 ~ 4 个碳原子的烷基；

所述硅化合物的结构通式为 $\text{Si}(\text{OR}^2)_4$ ，式中 R^2 为具有 2 ~ 4 个碳原子的烷基；

所述锡化合物为四氯化锡；

所述硅化合物和钛化合物的摩尔比为：0.05 ~ 0.5 : 1；

所述锡化合物和钛化合物的摩尔比为：0.1 ~ 5 : 1。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述有机溶剂选自 1 ~ 6 个碳原子的一元醇或多元醇，所述有机溶剂与钛化合物、硅化合物和锡化合物总摩尔量的摩尔比为 10 ~ 40 : 1。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述有机溶剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、正己醇、乙二醇、丁二醇、己二醇或丙三醇。

4. 根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于，所述有机溶剂优选乙醇。

5. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，所述有机溶剂与钛化合物、硅化合物和锡化合物总摩尔量的摩尔比优选 15 ~ 20 : 1。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述酸性化合物选自磷酸、盐酸、硫酸或醋酸，所述碱性化合物选自氨水、氢氧化钠或氢氧化钾。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述钛化合物选自钛酸四乙酯、钛酸四丙酯、钛酸四异丙酯或钛酸四丁酯。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述硅化合物选自正硅酸乙酯或正硅酸丁酯。

9. 根据权利要求 1 所述的方法, 其特征在于, 所述钛化合物和硅化合物的摩尔比优选 $0.06 \sim 0.1:1$, 所述锡化合物和钛化合物的摩尔比优选 $0.5 \sim 1:1$ 。