

公告本

申請日期	PO. 12. 28
案號	PO 132776
類別	C08G ⁶³ /688

A4
C4

593413

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	磺酸基間苯二甲酸溶液及其使用方法
	英文	SULFOISOPHTHALIC ACID SOLUTION AND PROCESS THEREWITH
二、發明人	姓名	吉文 F. 杜安 JIWEN F. DUAN
	國籍	美國
	住、居所	美國北卡洛蘭那州艾沛克斯市金傑閣路207號
三、申請人	姓名 (名稱)	美商杜邦股份有限公司 E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	國籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代表人 姓名	馬瑞安. 迪. 麥克奈海 MIRIAM D. MECONNAHEY

裝
訂
線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 2001年03月15日 09/808,663 ☒有 ☐無 主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

- 3 -

裝
訂
線

五、發明說明 (1)

發明範疇

本發明係關於一種於二元醇中製造磺酸基間苯二甲酸溶液之部分酯化金屬鹽的方法，及關於一種製造包含衍生自磺酸基間苯二甲酸或其之鹽或其之酯、羰基化合物、及二元醇之重複單元之聚合物的方法，其中可使用磷化合物於改良聚合物性質。

發明背景

聚酯被廣泛地使用於製造紡織品纖維及瓶用樹脂，且其可經由將二元醇諸如乙二醇及羰基化合物諸如對苯二甲酸二甲酯(DMT)或對苯二甲酸(TPA)結合而製造。舉例來說，DMT與二元醇諸如乙二醇反應，而於酯交換器管柱中形成對苯二甲酸酯之雙羥乙酸酯(“單體”)。單體經由先於一或兩個預聚合器中，接著再於終聚合器或完成器中之縮合反應而聚合。可在60至80°C下將TPA與乙二醇結合形成料漿，隨後再將料漿注入至酯化器中。在自240°C至290°C之溫度下於一或兩個酯化器(如為兩個的話，則為第一及第二個)中形成具有低於10之聚合度的線性寡聚物。然後使寡聚物先於一或兩個預聚合器中，接著再於終聚合器或完成器中在自250°C至300°C之溫度下聚合。

通常將添加劑，諸如催化劑、安定劑、褪光劑、及有機顏料，加至在酯化器之前的TPA料漿、加入於酯化器中、或加入於在預聚合器之前的寡聚物中。商業的聚酯方法一般將銻化合物使用作為聚縮合催化劑，及將磷化合物使用作為安定劑。大致參見，化學技術百科全書(Encyclopedia of

五、發明說明(2)

Chemical Technology), 第4版, John Wiley, 紐約, 1994, 第10冊, 662-685頁, 及第19冊, 609-653頁。

然而, 很難將染料物質加入至此等聚酯之中或之上。因此, 廣泛地使用包含衍生自對苯二甲酸、磺酸基間苯二甲酸、及二元醇之重複單元的共聚物, 因可使用其於使纖維可被鹼性染料染色或使聚酯可水解於水中。將此種共聚物稱為陽離子可染色(CD)聚酯, 且其可經由將少量的磺酸化間苯二甲酸金屬鹽或其之酯諸如, 比方說, 二甲基磺酸基間苯二甲酸鈉(Na-DMSIP)粉末, 加至DMT方法之酯交換器中而製得。由CD共聚物製成之纖維當利用鹼性/陽離子染料染色時產生燦爛的色度, 且亦被分散染料染色至較深的色度。

美國專利5,559,205揭示一種將完全酯化5-磺酸基間苯二甲酸雙(2-羥乙基)鈉(Na-SIPEG)或5-磺酸基間苯二甲酸雙(2-羥乙基)鋰(Li-SIPEG)加至DMT方法之單體生產線、或TPA方法之寡聚物生產線或第二酯化器, 以製造陽離子可染色聚酯之方法。

美國專利6,075,115揭示一種自5-磺酸基間苯二甲酸鈉(Na-SIPA)及5-磺酸基間苯二甲酸鋰(Li-SIPA)粉末製造Na-SIPEG溶液及Li-SIPEG溶液之方法。為將Na-SIPA及Li-SIPA完全酯化, 使用特殊的鈦催化劑, 其包括(1)鈦化合物、溶解度促進劑、磷源、及非必需之溶劑, 或(2)鈦化合物、錯合劑、磷源、及非必需之溶劑、磺酸。完全酯化之Na-SIPEG及Li-SIPEG溶液係由賣方製造, 然後再運

五、發明說明 (3)

送至聚酯的製造商。接著將溶液注入至DMT方法之單體生產線、或TPA方法之寡聚物生產線或第二酯化器，以製造共聚酯。

此等方法有數項缺點，包括(1)20% Na-SIPEG溶液及20% Li-SIPEG溶液之高成本，由於其需要個別的設備於自Na-SIPA或Li-SIPA粉末及二元醇製造此等溶液；(2)20%溶液之高運輸成本；(3)建造供20%溶液用之加熱儲槽、泵、及管件系統之高投資成本；(4)陽離子可染色聚酯之製造者無法控制溶液之性質，諸如DEG(二乙二醇)、酸度、羧基、及濃度；及(5)於溶液中生成二聚物及/或三聚物之傾向。

因此，有需要發展出一種更安定，且當冷卻至室溫，尤其係在高濃度下時較不易形成固體之部分酯化Na-SIPA溶液及Li-SIPA溶液的製造方法。本發明之一優點為可在將部分酯化Na-SIPA及Li-SIPA溶液使用於製造聚酯之前再立即進行製造，因而顯著地降低製造及運輸成本。另一優點為未經酯化的羧基部分加速聚縮合反應，因而改良生產力。此外，一優點為可較佳地控制溶液之性質。再一優點為產生較少的二聚物、三聚物、或四聚物，而產生更安定的Na-SIPA或Li-SIPA溶液，及於生成聚合物中之更均勻的鹼性染料部位分佈。

另外，熟知一般使用磷酸於控制聚酯均聚物之變色，但磷酸並不會改良衍生自對苯二甲酸及磺酸基間苯二甲酸之共聚物的顏色。因此，亦有需要發展出一種使用非酸性磷化合物於改良可染色聚酯之顏色的方法。

五、發明說明(4)

此外，一般將不銹鋼或碳鋼使用作為具有衍生自鹼金屬 SIPA 之重複單元之聚合物之商業製造之加工設備，諸如熱交換器的表面金屬。經發現在製造過程中生成之鹼金屬 SIPA 預聚物會黏著於加工設備之金屬表面上，而降解或碳化成黑色固體，及接著會導致製程阻塞，其需要每 1 至 4 個月停機，以將阻塞的管清潔。因此，亦有需要確認用於製造具有衍生自鹼金屬 SIPA 之重複單元之聚合物的加工設備。

發明概要

揭示一種可使用於在第一二元醇中製造部分酯化 SIPA 之方法。此方法包括使 SIPA 接觸以產生混合物，及將混合物在足以使 SIPA 部分酯化之條件下加熱，其中此混合物視需要包括催化劑。

亦揭示一種可使用於控制可染色聚酯之顏色的方法。此方法包括視需要在磷化合物及/或催化劑之存在下，使 SIPA 或部分酯化 SIPA 與 (a) 包含羰基化合物及第二二元醇之聚合混合物，或 (b) 衍生自羰基及第二二元醇之寡聚物接觸。

更揭示一種製造可染色聚酯之方法。此方法包括視需要在磷化合物及/或催化劑之存在下，使 SIPA 或部分酯化 SIPA 與 (a) 包含羰基化合物及第二二元醇之聚合混合物，或 (b) 衍生自羰基及第二二元醇之寡聚物接觸，其中此方法係於具有鎳或鎳合金作為表面金屬或氟聚合物作為表面之容器或加工設備中進行。

五、發明說明 (5)

發明詳述

此處所使用之頭字語“SIPA”可具有 $(RO(O)C)_2ArS(O)_2OM$ 之化學式，其中各R可相同或不同，且為氫或含1至約6個碳原子之烷基或含1至6個碳原子之羥烷基；Ar為伸苯基；及M為氫、鹼金屬、鹼土金屬、第四銨或磷、或其之兩者以上的組合。較佳的M為鹼金屬諸如鋰或鈉。因此，除非特別指明，否則SIPA亦可包括經部分或完全酯化的化合物。因此，除非特別指明，否則“SIPA”可總體指示5-磺酸基間苯二甲酸、5-磺酸基間苯二甲酸之鹼金屬鹽、5-磺酸基間苯二甲酸之酯、5-磺酸基間苯二甲酸之鹼金屬鹽的酯、或其之兩者以上的組合。舉例來說，Na-SIPA及Li-SIPA係分別指示(由於其係明確指示)5-磺酸基間苯二甲酸鈉及5-磺酸基間苯二甲酸鋰。此外，舉例來說，明確指示的Na-DMSIP係指二甲基5-磺酸基間苯二甲酸鈉。此外，舉例來說，明確指示的Na-SIPEG及Li-SIPEG分別係指示完全酯化的5-磺酸基間苯二甲酸鈉及完全酯化的5-磺酸基間苯二甲酸鋰於乙二醇中；明確指示的Na-SIPPG及Li-SIPPG分別係指示完全酯化的5-磺酸基間苯二甲酸鈉及完全酯化的5-磺酸基間苯二甲酸鋰於丙二醇(1,3-丙二醇)中。

同樣地，除非特別指明，否則此處所使用之術語“部分酯化SIPA”係指部分酯化之5-磺酸基間苯二甲酸、部分酯化之5-磺酸基間苯二甲酸之鹼金屬鹽、部分酯化之5-磺酸基間苯二甲酸之酯、部分酯化之5-磺酸基間苯二甲酸之鹼金屬鹽的酯、或其之兩者以上的組合。除非特別指示，否則此處

五、發明說明 (6)

所使用之術語“部分酯化”係指SIPA之全部羧基之約30%至約99%(以莫耳計),約50%至約99%較佳,及80%至95%最佳之酯化作用。可使用任何的鹼金屬SIPA粉末。較佳的鹼金屬SIPA為Li-SIPA、Na-SIPA、或其之組合。

SIPA之例子包括,但不限於,5-磺酸基間苯二甲酸;5-磺酸基間苯二甲酸之鹼金屬鹽諸如5-磺酸基間苯二甲酸鈉(Na-SIPA)、5-磺酸基間苯二甲酸鋰(Li-SIPA);5-磺酸基間苯二甲酸之單或二元酯;5-磺酸基間苯二甲酸之鹼金屬鹽的單或二元酯諸如5-磺酸基間苯二甲酸雙(2-羥乙基)鈉(Na-SIPEG)、5-磺酸基間苯二甲酸雙(2-羥乙基)鋰(Li-SIPEG)、二甲基5-磺酸基間苯二甲酸鈉(Na-DMSIP)、二甲基5-磺酸基間苯二甲酸鋰(Li-DMSIP)、5-磺酸基間苯二甲酸雙(3-羥丙基)鈉(Na-SIPPG)、5-磺酸基間苯二甲酸雙(3-羥丙基)鋰(Li-SIPPG)、及其之兩者以上的組合。

可將任何可酯化SIPA之二元醇使用作為本發明之第一二元醇。較佳之二元醇可具有每分子1至約10,以1至約8較佳,及1至4最佳之碳原子,諸如,比方說,烷二醇、聚烷二醇、聚氧烷二醇、或其之組合。適當二元醇之例子包括,但不限於,乙二醇、丙二醇、異丙二醇、丁二醇、1-甲基丙二醇、戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、聚氧丁二醇、及其之兩者以上的組合。目前最佳之二元醇為烷二醇諸如乙二醇或1,3-丙二醇,因由其製得之聚酯具有範圍寬廣的工業應用。

可以任何適當的方式及於任何適當的容器或反應器中,

五、發明說明(8)

鋅催化劑。由於此種催化劑係熟悉技藝人士所熟知，因而在此將此等催化劑之說明省略。

使用於此方法中之較佳的鈦化合物為有機鈦化合物，諸如，比方說，四氫碳氧化鈦，在此亦將其稱為鈦酸四烷酯，因其容易取得且有效。適當之四氫碳氧化鈦之例子包括具有 $Ti(OR^1)_4$ 之化學式的化合物，其中各 R^1 係分別選自每基根含自1至約30，以2至約18較佳，及2至12最佳之碳原子的烷基、環烷基、烷芳基、烴基根，且各 R^1 可相同或不同。其中之氫羧基包含每基根自2至約12個碳原子之直鏈或分支鏈烷基基根之四氫碳氧化鈦為最佳，因其相當廉價、更易取得、且可有效形成溶液。適當的四氫碳氧化鈦包括，但不限於，四乙氧化鈦、四丙氧化鈦、四異丙氧化鈦、四正丁氧化鈦、四己氧化鈦、四2-乙基己氧化鈦、四辛氧化鈦、及其之兩者以上的組合。四氫碳氧化鈦係熟悉技藝人士所熟知。參見，例如，美國專利第6,066,714及6,166,170號，將其之說明以引用的方式併入本文中。市售之有機鈦化合物的例子包括，但不限於，購自美國德拉瓦州維明頓市(Wilmington)杜邦公司(E. I. du Pont de Nemours and Company)之TYZOR[®] TPT及TYZOR[®] TBT(分別為鈦酸四異丙酯及鈦酸四正丁酯)。

含鈦組合物可利用任何熟悉技藝人士已知之方式製得，其諸如揭示於論述於上之US6,066,714及US6,166,170，為簡明起見在此將其之說明省略。

含鈦組合物亦可包括，但不限於，由揭示於上之鈦化合

五、發明說明(9)

物及揭示於上之二元醇在磷化合物之存在下製得的鈦溶液。可使用任何可使鈦-二元醇溶液安定，即可防止溶液膠凝或沈澱的磷化合物。可使用任何當與聚酯催化劑共同使用時，可產生與由沒有此種磷化合物之催化劑製得之聚酯相比，具低黃度之聚酯的磷化合物。適當之磷化合物的例子包括，但不限於，聚磷酸或其鹽、膦酸酯、焦磷酸或其鹽、焦亞磷酸或其鹽、及其之兩者以上的組合。聚磷酸可具有 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 之化學式，其中 n 為 ≥ 2 。膦酸酯可具有 $(R^2O)_2P(O)ZCO_2R^2$ 之化學式，其中各 R^2 可相同或不同，且可分別為 H、 C_{1-4} 烷基、或其之組合；及 Z 為 C_{1-5} 伸烷基、 C_{1-5} 亞烷基、或其之組合，膦酸二(聚氧伸乙基)羥甲酯、及其之兩者以上的組合。鹽可為鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨鹽、或其之兩者以上的組合。

適當磷化合物之說明例包括，但不限於，三聚磷酸鉀、三聚磷酸鈉、四磷酸鉀、五聚磷酸鈉、六聚磷酸鈉、焦磷酸鉀、焦亞磷酸鉀、焦磷酸鈉、十水合焦磷酸鈉、焦亞磷酸鈉、膦酸乙酯、膦酸丙酯、膦酸羥甲酯、膦酸二(聚氧伸乙基)羥甲酯、膦酸乙酸甲酯、甲膦酸乙酸乙酯、乙膦酸乙酸甲酯、乙膦酸乙酸乙酯、二甲膦酸乙酸丙酯、二乙膦酸乙酸甲酯、膦酸乙酸三乙酯、或其之兩者以上的組合。

舉例來說，含鈦催化劑可包含揭示於上之聚磷酸的鹽，其具有 0.001% 至 10% 之鈦、50% 至 99.999% 之二元醇、及 0% 至 50% 之水(皆係重量百分比)，其中磷對鈦之莫耳比為約 0.001:1 至 10:1。

五、發明說明(10)

催化劑可更包括輔催化劑。輔催化劑之例子包括，但不限於，鈷/鋁催化劑、銻化合物、及其之組合。鈷/鋁催化劑包括鈷鹽及鋁化合物，其中鋁對鈷之莫耳比係在自0.25:1至16:1之範圍內。鈷/鋁催化劑揭示於美國專利第5,674,801號中，將其之揭示內容以引用的方式併入本文中。

視需要可將消泡劑諸如，比方說，聚二甲基矽氧烷(或其之乳液或溶液)引入至金屬SIPA-二元醇混合物料漿(在加熱料漿之前、之中或之後)或溶液(當形成溶液或將其連續加熱或冷卻時)中。消泡劑可降低表面張力，因而防止料漿或溶液起泡，及如將此溶液使用於製造聚酯的話，使後續的聚縮合方法安定。由於消泡劑係熟悉技藝人士所相當熟知，因而為簡明起見，在此將其之說明省略。

根據本發明之另一具體實施例，方法包括視需要在磷化合物及/或催化劑之存在下，使(a)SIPA或部分酯化SIPA與含羰基化合物及第二二元醇之聚合混合物接觸，或使(b)SIPA或部分酯化SIPA與衍生自羰基及第二二元醇之寡聚物接觸。

磷化合物、催化劑、及部分酯化SIPA可與以上所揭示者相同，將其之揭示內容併入本文。第二二元醇可與第一二元醇相同或不同，且其可包括關於第一二元醇而揭示於上者。目前較佳的第二二元醇為乙二醇及1,3-丙二醇。

根據本發明，磷化合物可在將羰基化合物或其之酯酯化或轉酯化之前、之中、或之後存在於方法中。其同樣可存在於聚縮合階段之前、之中、或之後。可使用磷化合物於

五、發明說明(11)

抑制含鈦催化劑或其他催化劑或微量元素諸如錳、鈷、鋅、鋁、鐵、鉛、矽之催化活性，以降低使用含鈦催化劑或其他催化劑或微量元素或兩者而製得之聚酯的變色。可在將催化劑引入至聚酯反應方法之前，將磷化合物與催化劑，諸如鈦、錒、錳、鋅混合。或者，可在引入催化劑之前或之後，將磷化合物個別引入至方法中。

舉例來說，在TPA方法中，可將鈦催化劑，單獨或與其他催化劑諸如錒一起使用作為寡聚物之聚縮合催化劑。或者，可使含鈦催化劑存在於酯交換器中以加速轉酯化反應，或存在於酯化器中以加速酯化反應。一般而言，含鈦催化劑在聚縮合反應中較在酯化或轉酯化作用中更具活性。含鈦催化劑對於酯化或轉酯化作用之適當量值對於聚縮合作用可能為過量。當存在於酯化器或酯交換器(轉酯化器)中之含鈦催化劑對聚縮合作用為過量時，或當要以非含鈦催化劑諸如錒聚縮合時，於酯化或轉酯化之後，利用揭示於上之磷酸或磷化合物(只有當排除以上之磷酸時才作改變)使部分或全部的鈦催化劑去活化或受抑制，以避免聚合物之變色較佳。

存在於聚合物中之含鈦催化劑會造成在未來加工中之增加的降解及黃度。於聚合之後可利用所揭示之磷化合物使部分或全部的鈦催化劑去活化或受抑制，以避免聚合物之變色。

同樣地，當將錳、鋅、鈷、鋁、矽、或其他催化劑使用作為酯化或轉酯化催化劑，及將含鈦催化劑使用作為聚縮

五、發明說明(12)

合催化劑時，此等催化劑可藉由揭示於上之磷化合物的存在而去活化。

可使用任何當與二元醇結合時可產生聚酯之羰基化合物。此種羰基化合物包括，但不限於，酸、酯、醯胺、酸酐、酸鹵化物、羧酸之鹽、具有衍生自酸之重複單元的寡聚物或聚合物、或其之兩者以上的組合。目前較佳的酸為有機酸諸如羧酸或其之鹽。羰基化合物諸如TPA與二元醇之寡聚物一般具有總計約2至約100個，以自約2至約20個較佳之衍生自羰基化合物及二元醇的重複單元。

有機酸或其之酯可具有 R^3COOR^3 之化學式，其中各 R^3 分別可為(1)氫，(2)在端基具有羧酸基團之氫羧基基根，或(3)其中各基根具有每基根1至約30個，以約3至約15個較佳之碳原子的烴基根，其可為烷基、烯基、芳基、烷芳基、芳烷基基根、或其之兩者以上的組合。目前較佳之有機酸或其之酯具有 $R^3O_2CACO_2R^3$ 之化學式，其中A為伸烷基、伸芳基、伸烯基、或其之兩者以上的組合，及 R^2 係與以上相同。各A具有每基團約2至約30個，以約3至約25個較佳，約4至約20個更佳，及4至15個最佳之碳原子。適當之有機酸的例子包括，但不限於，對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二甲酸、琥珀酸、己二酸、酞酸、戊二酸、草酸、順丁烯二酸、及其之兩者以上的組合。適當之酯的例子包括，但不限於，己二酸二甲酯、酞酸二甲酯、對苯二甲酸二甲酯、戊二酸二甲酯、及其之兩者以上的組合。

目前較佳的有機二元酸為對苯二甲酸或其之酯-對苯二甲

五、發明說明 (13)

酸二甲酯，因由其製得之可染色聚酯具有範圍寬廣的工業應用。

羰基化合物與二元醇在催化劑之存在下的接觸可利用任何適當的裝置進行。

造成聚酯之產生的任何適當條件可包括在自約150°C至約500°C之範圍內，以約200°C至約400°C較佳，及250°C至300°C最佳之溫度，在自約0.001至約1大氣壓之範圍內之壓力下，自約0.2至約20小時，以約0.3至約15小時較佳，及0.5至10小時最佳之時間。

二元醇對羰基化合物之莫耳比可為任何比，只要此比可導致酯或聚酯之產生即可。一般而言，此比可為在自約1:1至約10:1之範圍內，以約1:1至約5:1較佳，及1:1至4:1最佳。利用本發明之方法製得之CD聚酯可包含每百萬份重量約1至約200份(ppm)之鈦，及約1至約200 ppm，以約5至約100 ppm較佳之磷。如使用兩種以上之羰基化合物，則第二或第三羰基化合物對第一羰基化合物之莫耳比可各在自約0.0001:1至約1:1之範圍內。舉例來說，可染色聚酯可包含85莫耳百分比至99.9莫耳百分比之衍生自對苯二甲酸或對苯二甲酸酯之重複單元，及0.1莫耳百分比至15莫耳百分比之衍生自5-磺酸基間苯二甲酸鈉或5-磺酸基間苯二甲酸鋰之重複單元。

如以上所揭示，催化劑可為一般使用於聚酯之製造的鈷、銻、錳、或鋅催化劑。較佳的銻化合物可為實質上可溶解於揭示於上之溶劑中的任何銻化合物。適當之銻化合物

五、發明說明(14)

的例子包括，但不限於，氧化銻、醋酸銻、氫氧化銻、鹵化銻、硫化銻、羧酸銻、銻醚、羥乙酸銻、硝酸銻、硫酸銻、磷酸銻、及其之兩者以上的組合。以元素Co、Sb、Mn、Zn、或Ti、Al、Si表示之催化劑，可以包含羰基化合物及二元醇之介質之在約0.001至約30,000 ppm之範圍內存在，以約0.1至約1,000 ppm較佳，及1至100 ppm最佳(以重量計)。若存在之輔催化劑可為在反應介質之自約0.01至約1,000 ppm之範圍內。

本發明之方法亦可使用任何習知之熔融或固態技術，及在存在或不存在有機顏料化合物之下進行，以降低所產生之聚酯的顏色。有機顏料化合物之例子包括，但不限於，鋁酸鈷、醋酸鈷、卡啞紫(Carbazole violet)(購自美國羅德島科芬特里市(Coventry)Hoechst-Celanese、或購自美國俄亥俄州辛辛那提市太陽化學公司(Sun Chemical Corp))、Estofil Blue S-RLS[®]及Solvent Blue 45[™] (購自美國北卡羅來納州沙羅特市(Charlotte)山多士化學品(Sandoz Chemicals))、CuPc Blue(購自美國俄亥俄州辛辛那提市太陽化學公司)。此等有機顏料化合物係熟悉技藝人士所熟知，在此將其之說明省略。以產生聚酯之重量計，有機顏料化合物可以約0.1 ppm至1000 ppm，以約1 ppm至約100 ppm較佳之量與揭示於此的催化劑共同使用。

本發明之方法亦可使用任何習知之熔融或固態技術，及在存在或不存在光學增白化合物之下進行，以降低所產生之聚酯的黃度。光學增白化合物的例子包括，但不限於，

五、發明說明 (15)

7-萘并三吡基-3-苯基薰草素(商業名稱“Leucopure EGM”，購自美國北卡羅來納州沙羅特市山多士化學品)、4,4'-雙(2-萘并呋唑基)二苯乙烯(商業名稱“Eastobrite”，購自美國田納西州京斯波特市(Kingsport)伊士曼化學品(Eastman Chemical))。此等光學增白化合物係熟悉技藝人士所熟知，在此將其之說明省略。以產生聚酯之重量計，光學增白化合物可以約0.1 ppm至10000 ppm，以約1 ppm至約1000 ppm較佳之量與揭示於此的催化劑共同使用。

根據本發明之再一具體實施例，提供一種製造可染色聚酯之方法。此方法包括使(a)SIPA或部分酯化SIPA與包含羰基化合物及第二二元醇之聚合混合物接觸，或使(b)SIPA或部分酯化SIPA與衍生自羰基及第二二元醇之寡聚物接觸。此方法係於具有鎳或鎳合金作為表面金屬或氟聚合物作為表面之容器(或反應器)中進行，且其可於催化量之催化劑及磷化化合物的存在下進行。二元醇、催化劑、磷化合物、羰基化合物、部分酯化5-磺酸基間苯二甲酸鹼金屬、及方法條件可與以上所揭示者相同。

一般而言，以鎳為表面的容器或加工設備可包含鎳金屬，Ni 99至100%。以鎳合金為表面的容器或加工設備可包括以重量計：Ni，25至85%；Mo，0至30%；Fe，0至50%；Cu，0至33%；Cr，0至24%；Si，0至10%；及其他元素諸如Mn、Ti、Al、Co、W、Cb、V、Ta、P、S，各0至5%。以下係可於美國購得之市售鎳及鎳合金的例子。組合物係以重量計，低於0.9%之微量金屬並未列於組合物中。鎳200及

五、發明說明 (16)

鎳 201(Ni 99.5%)、赫史特合金(Hastelloy) B(Ni 61.0%、Mo 28.0%、Fe 5.5%、Co 2.5%、Cr 1.0%、Si 1.0%、Mn 1.0%)、赫史特合金D(Ni 82.0%、Si 9.25%、Cu 3.0%、Fe 2.0%、Co 1.5%、Cr 1.0%、Mn 0.9%、Co 1.25%、Cb 2.1%)、赫史特合金C-276(Ni 57.0%、Mo 16.0%、Fe 5.5%、W 3.75%、Co 1.25%)、蒙鎳(Monel)400(Ni 66.5%、Cu 31.5%、Fe 1.25%、Mn 1.0%)、蒙鎳K-500(Ni 66.5%、Cu 29.5%、Fe 1.0%、Al 2.73%)、卡本特(Carpenter) 20Cb-3(Ni 34.0%、Cr 20.0%、Cu 3.5%、Mo 2.5%、Mn 1.0%)、英高鎳(Inconel)600(Ni 76.0%、Cr 15.5%、Fe 8.0%)、英高合金(Incoloy)625(Ni 61.0%、Cr 21.5%、Mo 9.0%、Fe 2.5%、Cb 3.65%)、英高合金825(Ni 42.0%、Fe 30.0%、Cr 21.5%、Mo 3.0%、Cu 2.25%、Ti 0.9%)。鎳或鎳合金表面經拋光較佳。

氟聚合物係指氟化聚合物或共聚物。可使用任何的氟聚合物。市售氟聚合物之例子包括，但不限於，聚四氟乙烯(Teflon® PTFE)、全氟烷氧基共聚物(Teflon® PFA)、全氟乙烯-丙烯共聚物(Teflon® FEP)、乙烯-四氟乙烯(Tefzel® EFTE)、全氟聚醚諸如Krytox™、Kalrez®、Viton®、聚偏二氟乙烯、氟聚矽氧、及其之兩者以上的組合。此等氟聚合物可購自美國德拉瓦州維明頓市杜邦公司。

實施例

以下的實施例係用來進一步說明本發明，但不應將其解釋為不當地限制本發明之範圍。

酯化作用之前之羧基COOH的數目係由濃度及化學式計算

五、發明說明 (17)

得。部分酯化SIPA溶液中之羧基COOH的數目係測定如下。將經稱重之試樣溶解於鄰甲酚中，以氯仿稀釋，並以氫氧化鉀之甲醇溶液滴定至溴酚藍終點。使用計錄滴定計在600毫微米下以比色方式測定終點。

水份係利用卡耳費雪(Karl Fisher)方法測定。使水在二氧化硫、甲醇及添加碘之適當鹼的存在下化學計量地轉變。滴定伴隨對其之極施加電流源的雙針(two-pin)鉑電極。經由控制將在極化電極針測得之電壓作為輸入信號。當將最後之微量的水滴定出之後，電壓實質上降至零。然後利用現存的碘將電極去極化；小電流使在一電極之碘氧化及使在另一電極之碘的量還原。

部分酯化SIPA溶液中之二乙二醇(DEG)係以與聚合物中之DEG相同之方式分析，其需要解聚合作用。以包含作為內標準之苯甲醇(BA)的2-氨基乙醇(2AE)處理樣品。以異丙醇稀釋反應混合物，並將其注入至氣相層析儀中。利用校準因子將經對樣品重量作校正之DEG及BA波峰之面積比轉變為DEG之重量百分比。二丙二醇(DPG)係以與DEG類似之方式作分析。

在固有黏度(I.V.)分析中，將經稱重的聚合物樣品溶解於六氟異丙醇(HFIP)中，成為4.75%溶液。使用定容黏度計在Octavisc®自動黏度計系統中測量溶液在25°C下之滴落時間。生成之寡聚物及任何由其製得之聚合物的顏色係使用漢特(Hunter)色彩儀器以L-值及b-值測量。

在沸脫(boil off)收縮率分析中，將約30公分長之長絲置

五、發明說明 (18)

於100°C之沸水中30分鐘，測量之前及之後的長度。在乾熱收縮率中，將約30公分長之長絲置於160°C之烘箱中30分鐘，測量之前及之後的長度。

韌度及伸長率係由利用1122或1123型英斯特朗(Instron)測得之應力-應變曲線而得。英斯特朗係配備有用於精確測量力之應變儀、在可控制之定速度下移動之“滑動橫樑”、記錄力對滑動橫樑移動之圖的圖表記錄器、及配備用於讀取及處理力及動作數據之與電腦之介面的商業測試設備。

實施例1

此實施例說明於乙二醇中製備部分酯化Na-SIPA溶液。

如下製備鈦催化劑溶液。將乙二醇(EG; 136克)及三聚磷酸鉀(KTPP; 5克; 購自美國賓州費城FMC Corp.)加至玻璃燒杯中，並在60°C下攪拌1小時而產生澄清溶液，於其中加入19克之鈦酸四異丙酯(TPT; 購自美國德拉瓦州維明頓市杜邦公司)，以產生約160克之包含2% Ti與P/Ti莫耳比0.5之澄清溶液。

將EG(418.2克)及5-磺酸基間苯二甲酸鈉(Na-SIPA; 180克; 購自美國田納西州京斯波特市伊士曼化學品; 活性成份98重量百分比)加入至經氮沖洗，並具有小開口，以可將水蒸氣移除之罐中，而製得料漿。將前述之鈦催化劑(Ti 2.0重量百分比，P/Ti莫耳比0.5; 1.8克)加至此料漿。

耗時80分鐘將攪拌料漿緩慢加熱至180°C。當溫度達到約140°C時，Na-SIPA完全溶解。當溫度達到180°C時取出樣品。此澄清溶液樣品當冷卻時並未固化。分析得羧基COOH為

五、發明說明 (19)

249 毫當量 / 公斤 (89.2% COOH 酯化)，二乙二醇 (DEG) 為 0.83%，水為 2.15%。

於在 180°C 下加熱 1 小時後，取出樣品，樣品當冷卻至室溫時仍保持澄清。分析得羧基 COOH 為 95 毫當量 / 公斤 (95.9% COOH 酯化)，二乙二醇 (DEG) 為 3.56%，水為 1.77%。

於在 180°C 下加熱 2 小時後，取出樣品，樣品當冷卻至室溫時仍保持澄清。分析得羧基 COOH 為 86 毫當量 / 公斤 (96.3% COOH 酯化)，二乙二醇 (DEG) 為 5.73%，水為 1.51%。

實施例 2

此實施例顯示於 1,3-丙二醇中製備部分酯化 Li-SIPA 溶液。

如同實施例 1 將 1,3-丙二醇 (419.8 克) 及 5-磺酸基間苯二甲酸鋰 (Li-SIPA; 180 克; 購自美國田納西州京斯波特市伊士曼化學品; 活性成份 91 重量百分比) 混合，而製得料漿。將 TPT (0.2136 克) 加至此料漿。耗時 40 分鐘將攪拌料漿加熱至 180°C。當溫度達到約 160°C 時，Li-SIPA 完全溶解。當達到 180°C 時取出樣品。此淡黃色的澄清溶液樣品當冷卻時並未固化。分析得羧基 COOH 為 293 毫當量 / 公斤 (87.1% COOH 酯化)，二丙二醇 (DPG) 為 10.1%，水為 2.47%。

於在 180°C 下加熱 1 小時後，取出樣品，樣品當冷卻至室溫時仍保持為淡黃色澄清溶液。分析得羧基 COOH 為 68 毫當量 / 公斤 (97.0% COOH 酯化)，二丙二醇 (DPG) 為 17.5%。溶液中之 DPG 生成並無法如同實施例 8 經由加入二水合醋酸鋰而控制。

實施例 3

五、發明說明(20)

此實施例顯示發明溶液基於水及二元醇之蒸發的質量平衡。

將EG(424.2克)、Na-SIPA(173.2克；購自伊士曼化學品)、醋酸鈉(0.866克)、及說明於實施例1之鈦催化劑溶液(Ti 2.0%，P/Ti莫耳比0.5；1.732克)加至罐中。混合物之總重量為600克。以氮氣沖洗罐，利用乾冰使蒸氣凝結於二段式冷凝系統中。

於自約25°C(室溫)開始加熱20分鐘之後，混合物開始在176°C下沸騰，此時其變為澄清。其自開始沸騰起於40分鐘內達到180°C，當溫度達到180°C時停止沸騰，總沸騰時間為約40分鐘。於停止沸騰後，使溶液在180°C下維持1小時。然後經由停止加熱而使溶液冷卻至室溫。冷卻溶液為澄清的金褐色。

罐中的溶液重量為565.6克，凝結的蒸氣為17.55克。溶液之分析顯示：羧基，141毫當量/公斤(93.7%之IPA COOH酯化)；DEG，1.84%；水，1.51%；20°C下之布洛克菲爾德(Brookfield)黏度，306厘泊(cps)；比重，1.22克/毫升。

實施例4

實施例4及5說明於領試工廠中製造聚酯共聚物45.4公斤/小時之連續聚合方法。聚酯的酯化作用、聚縮合作用、及抽絲方法係熟悉技藝人士所熟知，在此僅提供其之簡單說明。

5-磺酸基間苯二甲酸雙(2-羥乙基)鈉(Na-SIPEG)溶液係由德拉瓦州維明頓市杜邦公司自二甲基5-磺酸基間苯二甲酸

五、發明說明 (21)

鈉 (Na-DMSIPA) 透過利用醋酸錳催化劑之轉酯化方法製得。Na-SIPEG 溶液包含 20 重量百分比之 Na-SIPEG 及 80 重量百分比之乙二醇。

將具有 2.2 之乙二醇對 TPA 莫耳比之 TPA 料漿注入至再循環酯化器中，僅使用未用過的乙二醇於製造料漿。酯化器料漿入口溫度為 282°C，及熱交換器出口溫度為 284°C。

將 Na-SIPEG 溶液注入至寡聚物中。將包含 3 重量百分比醋酸鈉之醋酸鈉的乙二醇溶液以 Na 於聚合物中為 200 ppm 重量之速率注入至寡聚物中。將包含 20% TiO₂ 之銳鈦礦 TiO₂ 的乙二醇料漿以 TiO₂ 於聚合物中為 0.035 重量百分比之速率注入至寡聚物中。未注入催化劑。未注入磷化合物。

第一預聚合器 ("flasher") 為在 110 毫米汞柱真空 (14.67 kPa) 下 265°C，第二預聚合器為在 30 毫米汞柱真空 (4.0 kPa) 下 275°C，終聚合器 ("完成器") 溫度為 280°C。完成器壓力係利用測量聚合物分子量之線上熔體黏度儀器控制。在此實施例中，完成器壓力之平均值為 1.98 毫米汞柱 (0.26 kPa)。自完成器至抽絲機器之傳輸管線中之聚合物溫度為 280°C。

實驗室分析指示聚合物固有黏度為 0.556。此聚合物包含 1.99 莫耳百分比之 Na-SIPA、24 ppm 重量之來自 Na-SIPEG 溶液之錳、4.1 ppm 重量之磷、不包含銻、包含 0.039 重量百分比之 TiO₂、1.83 重量百分比之 DEG、及 24 毫當量/公斤之羧基。

將 68 根具有 245 克/9000 米絲束丹尼值 (tow denier) 之圓形

五、發明說明 (22)

截面長絲之部分取向紗(POY)在2917米/分鐘下纏繞成管。同時纏繞8根管，每小時將纏繞管自纏繞機器取下。抽絲組套件中之聚物流率為約39.5公斤/小時，其係由計量泵控制，並經調整以得到期望的丹尼值。將未流至抽絲機器之壓底聚合物泵送至廢料滾筒。此POY具有表1所示之物性。將此POY締捲(texture)，並利用陽離子染料染色。

實施例5

實施例5之方法係與實施例4相同。將包含0.5重量百分比 H_3PO_4 之磷酸(H_3PO_4)的乙二醇溶液以P於聚合物中為10 ppm之速率注入至寡聚物生產線中。

實驗室分析指示聚合物固有黏度為0.538。此聚合物包含2.00莫耳百分比之Na-SIPA、24 ppm重量之錳、12.4 ppm重量之磷、不包含銻、包含0.033重量百分比之 TiO_2 、1.85重量百分比之DEG、及20毫當量/公斤之羧基。將熔融聚合物抽絲成具有表1所示之性質的POY(部分取向紗；245丹尼值68長絲)。將此POY締捲，並利用陽離子染料染色。

此實施例指示磷酸並未改良來自TPA方法之共聚物的L顏色(亮度)及b顏色(黃度)。

實施例6

此實施例說明於領試工廠中以45.4公斤/小時之聚物流率製造聚酯共聚物之連續聚合方法。將部分酯化的Na-SIPA溶液注入至TPA寡聚物中。磷酸酯改良聚合物b顏色(較低的黃度)。酯化作用、聚縮合作用、及抽絲方法係與實施例4類似。

五、發明說明 (23)

將EG(160公斤)、Na-SIPA(購自日本大阪市Taoka Chemical Co.; 40公斤)、及醋酸鈉(140克)加入至經氮沖洗，並具有開放排洩口，以可將水蒸氣移除之混合槽中，而製得料漿。耗時105分鐘於將攪拌料漿自58°C加熱至180°C。Na-SIPA在約100°C下完全溶解。於在182°C下加熱3小時之後，停止加熱。6小時後在124°C下取出樣品。分析得羧基COOH為164毫當量/公斤(89.5% COOH酯化)，DEG為0.94%，水為1.54%，20°C下之布洛克菲爾德黏度為80厘泊。部分酯化Na-SIPA溶液樣品當冷卻至室溫時仍保持澄清。

於加熱之後，邊攪拌邊將聚二甲基矽氧烷(80克；購自美國密西根州密德蘭市(Midland) Dow Chemical；黏度500 cSt)加至混合槽中之溶液中。將所得之溶液泵送至進給槽，在此在將其注入至TPA寡聚物中以製造共聚物之前，溶液溫度減低至60-80°C。以Na於聚合物中為200 ppm之速率將醋酸鈉注入，以降低聚合物中之DEG。將包含1.145% TEPA之磷酸乙酸三乙酯(TEPA；購自美國維吉尼亞州里奇蒙市(Richmond)Albright & Wilson America)的乙二醇溶液以P於聚合物中為30 ppm之速率注入至寡聚物生產線中。將包含1重量百分比Sb之羥乙酸銻的乙二醇溶液以Sb於聚合物中為100 ppm之速率注入至寡聚物生產線中。

TPA酯化器溫度為284°C，僅使用未用過的二元醇於製造TPA料漿。第一預聚合器(“flasher”)為在120毫米汞柱真空(16.0 kPa)下265°C，第二預聚合器為在40毫米汞柱真空(5.33 kPa)下280°C，終聚合器(“完成器”)溫度為285°C。完

五、發明說明 (24)

成器壓力之平均值為5.34毫米汞柱(0.71 kPa)。自完成器至抽絲機器之傳輸管線中之聚合物溫度為285°C。

實驗室分析顯示：聚合物具有0.544之固有黏度，包含2.18莫耳百分比之Na-SIPA、120 ppm之銻、0.030%之TiO₂、24 ppm之磷、2.30%之DEG、及22毫當量/公斤之羧基。將熔融聚合物抽絲成具有表1所示之性質的POY(245丹尼值68長絲)。將此POY締捲，並利用陽離子染料染色。

與亦使用未用過之二元醇於製造TPA料漿之實施例4及5比較，此實施例中之部分酯化Na-SIPA溶液及磷酸酯TEPA使聚合物b顏色降低1.4單位(較不黃，期望)。

實施例7

此實施例顯示於領試工廠中製造半無光聚合物50公斤/小時之連續聚合方法。製造及注入較高濃度的部分酯化Na-SIPA溶液。將少量的鈦催化劑加入至部分酯化Na-SIPA溶液中。

如下製備鈦催化劑溶液。將乙二醇(EG; 680克)及KTPP(25克)加至大玻璃燒杯中，並在60°C下攪拌1小時而產生澄清溶液，於其中加入95克之TPT，以產生約800克之包含2% Ti與P/Ti莫耳比0.5之澄清溶液。

將EG(119公斤)、Na-SIPA(80公斤，購自日本大阪市Taoka Chemical Co.)、及醋酸鈉(400克)加入混合槽中，而製得如同實施例6之料漿。將前述的鈦催化劑(800克)加至混合槽中之料漿中。耗時60分鐘於將攪拌料漿自32°C加熱至179°C。Na-SIPA完全溶解。於在184°C下加熱135分鐘之後

五、發明說明 (25)

，停止加熱。6小時後在126℃下取出樣品。當樣品冷卻時，形成凝膠。分析得羧基COOH為185毫當量/公斤(94.1% COOH酯化)，DEG為0.61%，及水為0.81%。將聚二甲基矽氧烷(80克)加至攪拌混合槽中之溶液中。然後將溶液泵送至進給槽。部分酯化Na-SIPA溶液在進給槽及冷管中形成凝膠。將進給槽及注入管件加熱至130℃，以使所有凝膠溶解。然後將溶液注入至TPA寡聚物中，以製造共聚物。

以Na於聚合物中為168 ppm之速率將3.569%之醋酸鈉的乙二醇溶液注入，以降低聚合物中之DEG。將磷酸乙酸三乙酯以P於聚合物中為10 ppm之速率注入至寡聚物生產線中。未將銻催化劑注入至寡聚物生產線中。

酯化器係在284℃下運轉，將來自酯化及聚縮合方法之再循環的乙二醇與未用過的乙二醇混合，並供應至在酯化器之前的TPA料漿槽中。第一預聚合器(“flasher”)為在140毫米汞柱真空(18.67 kPa)下265℃，第二預聚合器為在45毫米汞柱真空(6.0 kPa)下275℃，終聚合器(“完成器”)溫度為280℃。完成器壓力之平均值為3.86毫米汞柱(0.51 kPa)。自完成器至抽絲機器之傳輸管線中之聚合物溫度為285℃。

實驗室分析顯示：聚合物具有0.546之固有黏度，且包含2.12莫耳百分比之Na-SIPA、13 ppm之銻、0.292重量百分比之TiO₂、18 ppm之磷、2.05%之DEG、10毫當量/公斤之羧基。將熔融聚合物抽絲成具有表1所示之性質的POY(245丹尼值68長絲)。將此POY締捲，並利用陽離子染料染色。

實施例8

五、發明說明(26)

實施例8、9、及10說明在50公斤/小時下製造共聚物之連續聚合方法。使用再循環的乙二醇於製造TPA料漿，其將使得聚合物更黃。Li-SIPA亦使聚合物較由Na-SIPA製得者更黃。但磷酸酯及聚磷酸鹽之發明方法改良聚合物b顏色(較低黃度)。酯化、聚縮合、及抽絲方法係與實施例4類似。在實施例8中，將磷酸酯注入至寡聚物中。

將EG(160公斤)、Li-SIPA(40公斤，購自美國田納西州京斯波特市伊士曼化學品；活性成份91%)、及二水合醋酸鋰(800克)加入混合槽中，而製得如同實施例6之料漿。耗時45分鐘於將攪拌料漿自30℃加熱至179℃。Li-SIPA在約100℃下完全溶解。

於在183℃下加熱2小時之後，停止加熱。3小時後在144℃下取出樣品。分析得羧基COOH為220毫當量/公斤(85.4% COOH酯化)，DEG為0.41%，水為1.12%，20℃下之布洛克菲爾德黏度為98厘泊。當冷卻至室溫時，部分酯化Li-SIPA溶液樣品仍保持為淡黃色及澄清。將聚二甲基矽氧烷(50克)加至溶液中，並將溶液泵送至進給槽。在進給槽中，溶液溫度減低至60-80℃。其後將其注入至TPA寡聚物中，以製造共聚物。

以Li於聚合物中為120 ppm之速率將二水合醋酸鋰注入，以降低聚合物中之DEG。將1.859重量百分比之磷酸二(聚氧伸乙基)羥甲酯(HMP，購自美國肯塔基州路易斯維爾市(Louisville)Akzo Nobel)之乙二醇溶液以P於聚合物中為30 ppm之速率注入至寡聚物生產線中。未將銻催化劑注

五、發明說明 (27)

入。

TPA酯化器溫度為284℃，將來自酯化及聚縮合方法之再循環的乙二醇與未用過的乙二醇混合，以製造TPA料漿。第一預聚合器(“flasher”)為在140毫米汞柱真空(18.67 kPa)下265℃，第二預聚合器為在45毫米汞柱真空(6.0 kPa)下275℃，終聚合器(“完成器”)溫度為280℃。完成器壓力之平均值為7.43毫米汞柱(1.0 kPa)。自完成器至抽絲機器之傳輸管線中之聚合物溫度為285℃。

實驗室分析指示：聚合物具有0.593之固有黏度，且包含2.09莫耳百分比之Li-SIP、12 ppm之銻、0.034%之TiO₂、27 ppm之磷、3.04%之DEG、及42毫當量/公斤之羧基。將熔融聚合物抽絲成具有表1所示之性質的POY(245丹尼值68長絲)。將此POY締捲，並利用陽離子染料染色。

實施例9

此實施例顯示聚磷酸之鹼鹽改良聚合物b顏色。方法說明於實施例8，除了注入KTPP替代HMP。

將於實施例8中製得之部分酯化Li-SIPA溶液注入至寡聚物生產線中。將KTPP(0.763%之乙二醇溶液)以P於聚合物中為30 ppm之速率注入至寡聚物生產線中。未將銻催化劑注入。聚合方法具有6.06毫米汞柱(0.81 kPa)之完成器壓力，280℃之完成器溫度，及0.584之聚合物固有黏度。此聚合物包含2.09莫耳百分比之Li-SIP、19 ppm之銻、0.033%之TiO₂、25 ppm之磷、3.05%之DEG、及39毫當量/公斤之羧基。將熔融聚合物抽絲成具有表1所示之性質的

五、發明說明 (28)

POY(245丹尼值68長絲)。將此POY締捲，並利用陽離子染料染色。

實施例10

此實施例顯示磷酸酯TEPA改良聚合物b顏色。酯化、聚縮合、及抽絲方法說明於實施例8，除了注入TEPA替代HMP。

將EG(160公斤)、Li-SIPA(40公斤)、及二水合醋酸鋰(800克)加入混合槽中，而製得如同實施例8之料漿。耗時45分鐘於將攪拌料漿自25°C加熱至181°C。Li-SIPA在約100°C下完全溶解。於在184°C下加熱2小時之後，停止加熱。6小時後在100°C下取出樣品。分析得羧基COOH為142毫當量/公斤(90.6% COOH酯化)，DEG為0.52%，水為1.08%。當冷卻至室溫時，部分酯化Li-SIPA溶液樣品仍保持為淡黃色及澄清。將聚二甲基矽氧烷(50克)加至攪拌混合槽中之溶液中，並將溶液泵送至進給槽，在此在將其注入至TPA寡聚物中以製造共聚物之前，溶液溫度減低至60-80°C。

將1.145重量百分比之TEPA之乙二醇溶液以P於聚合物中為30 ppm之速率注入至寡聚物中。聚合方法係以6.73毫米汞柱(0.9 kPa)之完成器壓力，280°C之完成器溫度，及0.592之聚合物固有黏度進行。此聚合物包含2.08莫耳百分比之Li-SIP、7 ppm之銻、0.033重量百分比之TiO₂、28 ppm之磷、3.31%之DEG、42毫當量/公斤之羧基。將熔融聚合物抽絲成具有表1所示之性質的POY(245丹尼值68長絲)。將此POY締捲，並利用陽離子染料染色。

五、發明說明 (29)

表 1. POY之光學性質

POY ¹	L顏色	a顏色	b顏色	韌度 ²	斷裂伸	沸脫收	乾熱收
					長率	縮率	縮率
4	81.2	-0.05	3.44	1.76	139%	50.0%	50.1%
5	80.8	0.10	3.59	1.68	149%	56.0%	60.4%
6	81.3	0.31	2.02	1.69	138%	56.5%	---- ³
7	86.0	0.30	2.52	1.69	127%	55.9%	54.9%
8	81.0	0.19	2.95	1.80	140%	66.9%	68.0%
9	80.5	0.37	2.68	1.81	136%	65.9%	66.4%
10	80.8	0.36	2.69	1.80	142%	67.6%	68.3%

¹顯示實施例編號。²克/丹尼值。³未測定。

實施例 11

此實施例顯示 Li-SIPA-或 Na-SIPA-衍生共聚物有黏著於不銹鋼或碳鋼之表面上，因此而於長時間操作之後阻塞加工設備的傾向。

在於 680 至 800 公斤/小時下製造 Li-SIPA-衍生共聚物之商業製造方法中，於酯交換器管柱中將 DMT 轉酯化，以製得單體。將羥乙酸銻及二水合醋酸鋰以於聚合物中之 Sb 為 100 至 200 ppm 及 Li 為 100 至 140 ppm 之速率加至 DMT 交換器管柱之前的乙二醇中。將包含 20 重量百分比之 Li-SIPEG 之 Li-SIPEG 的乙二醇溶液以 Li-SIPA 於聚合物中為 1.35 莫耳百分比之速率注入至單體中。將 TiO₂ 之乙二醇料漿 (20 重量百分

五、發明說明 (30)

比之 TiO_2)及磷酸之乙二醇溶液(10重量百分比之 H_3PO_4)以於聚合物中之 TiO_2 為0.1%至0.435%及P為100至140 ppm之速率加至單體生產線中。

連續聚縮合方法具有上流的預聚合器，其具有在底部的熱交換器，及終聚合器(“完成器”)。單體於熱交換器中被自約 200°C 至約 270°C 之熱傳流體(“Dowtherm A”; 購自美國密西根州密德蘭市Dow Chemical)加熱。熱交換器管係由不銹鋼製成。

在40天的連續操作中，發現Dowtherm A溫度自約 285°C 逐漸增加至 316°C 。然後迫使方法停止。熱交換器中之三分之二的管被降解及碳化的黑色固體完全阻塞。原子吸收分析指示黑色固體包含約50%之碳元素、7.9%之鈦、0.56%之磷、0.79%之錳、0.18%之鋰、0.37%之銻、0.1%之矽、0.09%之硫。

四、中文發明摘要(發明之名稱：磺酸基間苯二甲酸溶液及其使用方法)

揭示一種於二元醇中製造部分酯化SIPA諸如磺酸基間苯二甲酸鹼金屬之方法。可使用此部分酯化SIPA之二元醇溶液於與對苯二甲酸或對苯二甲酸二甲酯及二元醇之寡聚物共聚合。亦揭示一種使用磷化合物於控制可染色聚酯之顏色之方法。更揭示一種使用鎳或鎳合金作為表面金屬或使用氟聚合物作為加工設備中之表面，而製造可染色聚酯之方法。

SULFOISOPHTHALIC ACID SOLUTION
英文發明摘要(發明之名稱：AND PROCESS THEREWITH)

A process for producing a partially esterified SIPA such as an alkali metal sulfoisophthalic acid in a glycol is disclosed. The partially esterified SIPA in a glycol can be used to copolymerize with oligomer of terephthalic acid dimethyl terephthalate and a glycol. Also disclosed is a process for controlling the color of a dyeable polyester using a phosphorous compound. Further disclosed is a process for producing a dyeable polyester using a nickel or nickel alloy as surface metal or fluoropolymer surface in processing equipment.

五、發明說明 (7)

將鹼金屬 SIPA 與二元醇結合，而製造鹼金屬 SIPA-二元醇混合物。金屬 SIPA 之量可為任何量，只要此量可產生期望的部分酯化鹼金屬 SIPA 即可。一般而言，以鹼金屬 SIPA-二元醇混合物之總重量計，金屬 SIPA 可以在約 5% 至約 70% (以重量計) 之範圍內存在，以約 10% 至約 50% 較佳，及 20% 至約 40% 最佳。

可將金屬鹽諸如醋酸鈉或二水合醋酸鋰，以每公斤之鹼金屬 SIPA 約 0.2 至約 200 克，2 至 20 克較佳之量加至鹼金屬 SIPA-二元醇混合物，以控制二乙二醇之生成。可將料漿形態之金屬 SIPA-二元醇混合物在約 60°C 至約 250°C 下，約 100°C 至約 200°C 較佳，及 140°C 至 190°C 最佳，加熱至少約 5 分鐘，以約 1 至約 4 小時較佳。水為副產物。可使水及二元醇蒸氣於冷凝器中凝結，或排放於空氣中，或流至水分離管柱。其後可使生成溶液在相同或較低溫度下進一步加熱。可將無論是否經進一步加熱之溶液直接使用於製造聚酯之方法中，諸如，比方說，將其注入至論述於發明背景中之 DMT 方法之單體生產線或預聚合器、或 TPA 方法之寡聚物生產線或第二酯化器或預聚合器。

發明背景

視需要可將催化劑，諸如含鈦化合物，引入至金屬 SIPA-二元醇混合物料漿(在加熱料漿之前、之中或之後)或溶液(當形成溶液或將其連續加熱或冷卻時)中。如在加熱之前或之中將催化劑引入，則其可加速酯化反應。催化劑亦可加速聚縮合反應，除非其經抑制劑去活化。亦可使用其他的催化劑，諸如一般使用於聚酯之製造中的鈷、鎘、錳、或

六、申請專利範圍

1. 一種方法，其包括視需要在催化量之酯化催化劑的存在下，將鹼金屬磺酸基間苯二甲酸(sulfoisophthalic acid, SIPA)及二元醇結合，以產生混合物，及將該混合物在足以達成部分酯化磺酸基間苯二甲酸溶液之製造的條件下加熱，其中該鹼金屬磺酸基間苯二甲酸在該混合物中係以重量計自20%至40%之範圍存在及該部分酯化磺酸基間苯二甲酸溶液具有50%至99%之該鹼金屬磺酸基間苯二甲酸中之羧基經該二元醇酯化。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該部分酯化磺酸基間苯二甲酸溶液具有80%至95%之該鹼金屬磺酸基間苯二甲酸中之羧基經該二元醇酯化。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中該催化劑包括或係由具有 $Ti(OR)_4$ 之化學式的鈦化合物製得；各R係分別為每基根含自2至18個碳原子之烷基、環烷基、烷芳基、或烴基基根。
4. 一種方法，包括使第一二元醇中之部分酯化磺酸基間苯二甲酸溶液與(1)包含羰基化合物及第二二元醇之混合物，或(2)具有2至100個衍生自該羰基化合物及該第二二元醇之重複單元之寡聚物，在可有效產生包含衍生自該磺酸基間苯二甲酸、該第一二元醇、該第二二元醇、及該羰基化合物之重複單元之聚合物的條件下接觸，其中該第一二元醇及該第二二元醇各分別係烷二醇、聚烷二醇、聚氧烷二醇、或其之兩者或以上的組合；該部分酯化磺酸基間苯二甲酸溶液具有80%至95%之該鹼金屬磺酸

六、申請專利範圍

基間苯二甲酸中之羧基經該第一二元醇酯化；及該羧基化合物係為酸、酯、醯胺、酸酐、酸鹵化物、羧酸之鹽、具有衍生自酸之重複單元的寡聚物或聚合物、或其兩者或以上之組合。

5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中該第一二元醇及該第二二元醇各分別係乙二醇、丙二醇、異丙二醇、丁二醇、1-甲基丙二醇、戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、聚氧丁二醇、或其之兩者或以上的組合。
6. 根據申請專利範圍第4或5項之方法，其中該羧基化合物係為對苯二甲酸、對苯二甲酸二甲酯、或其之組合。
7. 根據申請專利範圍第1、2、4及5項任一項之方法，其中該部分酯化磺酸基間苯二甲酸係為部分酯化之5-磺酸基間苯二甲酸鹼金屬。
8. 一種方法，包括在磷化合物及催化劑之存在下，使磺酸基間苯二甲酸或部分酯化磺酸基間苯二甲酸與(a)包括羧基化合物及第二二元醇之聚合混合物，或(b)具有2至100個衍生自該羧基化合物及該第二二元醇之重複單元之寡聚物在可有效產生包括衍生自該磺酸基間苯二甲酸、該第一二元醇、該第二二元醇、及該羧基化合物之重複單元之聚合物的條件下接觸，其中

該部分酯化磺酸基間苯二甲酸溶液具有80%至95%之該鹼金屬磺酸基間苯二甲酸中之羧基經該第一二元醇酯化；及該羧基化合物係為酸、酯、醯胺、酸酐、酸鹵化

六、申請專利範圍

化物、羧酸之鹽、具有衍生自酸之重複單元的寡聚物或聚合物、或其兩者或以上之組合；

該第一二元醇及該第二二元醇各分別係烷二醇、聚烷二醇、聚氧烷二醇、或其之兩者以上的組合；

該磷化合物係為聚磷酸或其鹽、磷酸酯、焦磷酸或其鹽、焦亞磷酸或其鹽、或其之兩者以上的組合；及

該磷化合物係與該催化劑一起或分開引入至該方法，若分開，係於該接觸之前、之中、或之後引入至該方法中。

9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中

該聚磷酸具有 $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ 之化學式；該磷酸酯係選自由 $(R^1O)_2P(O)ZCO_2R^1$ 、磷酸二(聚氧伸乙基)羥甲酯、及其之組合所組成之群； n 為 ≥ 2 ；各 R^1 係分別選自由H、 C_{1-4} 烷基、及其之組合所組成之群；及Z係選自由 C_{1-5} 伸烷基、 C_{1-5} 亞烷基、及其之組合所組成之群；

該磺酸基間苯二甲酸係為5-磺酸基間苯二甲酸或其之單元酯、5-磺酸基間苯二甲酸鈉或其之單元酯、5-磺酸基間苯二甲酸鋰或其之單元酯、5-磺酸基間苯二甲酸雙(2-羥乙基)鈉、5-磺酸基間苯二甲酸雙(2-羥乙基)鋰、二甲基磺酸基間苯二甲酸鈉、二甲基磺酸基間苯二甲酸鋰、5-磺酸基間苯二甲酸雙(3-羥丙基)鈉、5-磺酸基間苯二甲酸雙(3-羥丙基)鋰或其之兩者或以上的組合；

該羧基化合物係為對苯二甲酸、對苯二甲酸二甲酯、或其之組合；及

六、申請專利範圍

該第一二元醇及該第二二元醇各分別係乙二醇、丙二醇、異丙二醇、丁二醇、1-甲基丙二醇、戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、聚氧丁二醇、或其之兩者或以上的組合。

10. 根據申請專利範圍第8或9項之方法，其中該磷化合物係為磷酸、磷酸鈉、磷酸鉀、亞磷酸、三聚磷酸鉀、三聚磷酸鈉、四聚磷酸鉀、五聚磷酸鈉、六聚磷酸鈉、焦磷酸鉀、焦亞磷酸鉀、焦磷酸鈉、焦亞磷酸鈉、膦酸乙酯、膦酸丙酯、膦酸羥甲酯、膦酸二(聚氧伸乙基)羥甲酯、膦酸乙酸甲酯、甲膦酸乙酸乙酯、乙膦酸乙酸甲酯、乙膦酸乙酸乙酯、二甲膦酸乙酸丙酯、二乙膦酸乙酸甲酯、膦酸乙酸三乙酯、或其之兩者或以上的組合。
11. 根據申請專利範圍第8或9項之方法，其中該方法包括使該部分酯化磺酸基間苯二甲酸與(a)該聚合混合物，或(b)該寡聚物接觸，及該部分酯化磺酸基間苯二甲酸係為部分酯化之5-磺酸基間苯二甲酸鹼金屬。
12. 根據申請專利範圍第8或9項之方法，其中該磷化合物係為三聚磷酸鉀、焦磷酸鉀、膦酸二(聚氧伸乙基)羥甲酯、或膦酸乙酸三乙酯；該部分酯化磺酸基間苯二甲酸係為部分酯化之5-磺酸基間苯二甲酸鈉、部分酯化之5-磺酸基間苯二甲酸鋰、或其之組合；及該第一二元醇及該第二二元醇各係乙二醇或1,3-丙二醇。
13. 根據申請專利範圍第8或9項之方法，其中該聚合物包括85莫耳百分比至99.1莫耳百分比，之衍生自對苯二甲酸

六、申請專利範圍

或對苯二甲酸酯之重複單元，及0.1莫耳百分比至15莫耳百分比之衍生自5-磺酸基間苯二甲酸鈉或5-磺酸基間苯二甲酸鋰之重複單元。

14. 根據申請專利範圍第8或9項之方法，其中該方法係於包括鎳或鎳合金表面或氟聚合物表面之容器或加工設備中進行。
15. 根據申請專利範圍第14項之方法，其中該鎳或鎳合金表面具有包括(1)鎳金屬，Ni 99至100重量百分比，或(2)Ni，25至85%；Mo，0至30%；Fe，0至50%；Cu，0至33%；Cr，0至24%；Si，0至10%；及各微量元素Mn、Ti、Al、Co、W、Cb、V、Ta、P、及S，0至5%(以重量計)之組合物，及該氟聚合物係為聚四氟乙烯、全氟烷氧基共聚物、全氟乙烯-丙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯、全氟聚醚、聚偏二氟乙烯、氟聚矽氧、或其之兩者或以上的組合。