

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：97123866

※ 申請日期：97.6.26

※IPC 分類：6084 63/78 (2006.01)

6084 63/85

一、發明名稱：(中文/英文)

聚酯之固態聚合方法

Solid State Polymerization Process for Polyester

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

汽巴控股公司

CIBA HOLDING INC.

代表人：(中文/英文)

1. 華特 克雷維恩 / KLEWEIN, WALTER

2. 沛卓 庫菲爾 / QUERFELD, PETRA

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士，4057 巴賽爾城，克律貝街 141 號

Klybeckstrasse 141, 4057 Basel, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

瑞士 / Switzerland

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 湯瑪斯 弗瑞德 湯普森 / THOMPSON, Thomas Friend

2. 史蒂芬 馬克 安卓斯 / ANDREWS, Stephen Mark

3. 保羅 安吉羅 歐多里西歐 / ODORISIO, Paul Angelo

國 籍：(中文/英文)

1.2.3. 美國 / USA

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

美國專利 、 2007.06.28 、 60/937,509

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於聚酯(特別是聚對酞酸乙二酯)之固態聚合方法(SSP)，此方法包含將某些磷酸化合物施用於經鈦酸酯催化的聚酯。

【先前技術】

聚酯，諸如聚對酞酸乙二酯(PET)，在工業上製自二步驟方法。PET 製備的第一個步驟包含乙二醇與對酞酸之直接酯化反應，或者乙二醇與對酞酸 C_1-C_4 二烷酯之轉酯化反應而形成低分子量預縮合物。在第二個步驟中，此預縮合物聚縮而形成高分子量聚對酞酸乙二酯。基本上，這兩個步驟皆使用催化性加速作用。

取決於聚酯的最終用途，施以進一步的固態聚合步驟(SSP)以達到所欲黏度或分子量累積。對根據此發明之聚酯施以固態聚合方法。

許多種化合物曾被建議用來作為酯化反應、轉酯化反應或聚縮反應觸媒。觸媒之選擇影響了終產物的顏色、強度和加工性質。觸媒之選擇影響，例如，生成的醛量。觸媒之選擇亦控制了反應的選擇性並影響形成的雜質(諸如二伸乙甘醇、環狀低聚物和羧酸末端基團)量。

觸媒之選擇亦影響了在固態聚合步驟中達到所欲黏度或分子量累積所須的時間。已經知道，相較於，例如，銻催化的聚酯，鈦酸酯催化的聚酯具有相對低的 SSP 速率。雖然如此，鈦酸酯觸媒仍因可以低量提供快速的聚縮速率

而在聚酯工業中有其價值。如果能夠克服鈦酸酯觸媒在 SSP 步驟中之缺點，則其於工業中的價值可獲提升。

JP2002293909 係針對製造聚酯之方法。

美國專利案第 7,205,379 號揭示一種製備安定的聚酯之方法，其生成的很少的醛。

美國專利案第 5,981,690 號教示聚(芳酸伸烷二醇酯)可使用含有有機矽酸酯和 / 或鋇酸酯和、較佳地某些磷化合物的有機鈦酸酯 - 配位基觸媒溶液製備。

美國專利案第 5,453,479 號針對新穎的聚酯化反應觸媒，其包含磷組份和鈦組份，其可用以製備聚酯和聚碳酸酯樹脂之改良的摻合物。

GB 1338091 係針對芳族二羧酸和二羥基醇之高聚合性聚酯之產製。

美國專利案第 6,013,756 號教示使用含鈦的觸媒 - 抑制劑組合之製備聚酯之方法。

美國公開的專利申請案第 2005/0239929 號教示可以實質上未使用銻化合物作為聚縮反應觸媒地製備聚酯。

美國公開的專利申請案第 2007/0066791 號揭示在鋁催化的聚酯中添加磷化合物作為觸媒去活化劑。

現已發現，鈦酸酯觸媒用於製備聚酯的酯化反應或轉酯化反應或聚縮反應步驟中時，某些膦酸酯化合物存在，在後續的 SSP 步驟期間內，提供較高分子量累積，或者黏度提高。亦即，SSP 速率提高。所得到的此高黏度聚酯亦具有高亮度和低黃色且在熔態加工時所形成的醛極少。

【發明內容】

本揭示為製備聚酯之方法，此方法包含

在第一個步驟中，使二羧酸或 C_1-C_4 二羧酸二酯與二醇於適當溫度和壓力下進行酯化反應或轉酯化反應以製得預縮合物和

在第二個步驟中，使此預縮合物於適當的溫度和壓力下進行聚縮反應以製得高分子量聚酯和

在第三個步驟中，於適當溫度和壓力的固態聚合反應條件下，進一步提高聚酯的分子量和黏度

其中，有機鈦酸酯觸媒於

第一個步驟之前、開始時或期間內

第二個步驟之前、開始時或期間內

的一或多個點添加和

其中，膦酸化合物於

第一個步驟之前、開始時或期間內，

第二個步驟之前、開始時或期間內，或

接近第二個步驟之終點

的一或多個點添加。

詳細敘述

此二羧酸選自由具有 8 至 14 個碳原子的芳族二羧酸、具有 4 至 12 個碳原子的脂族二羧酸、具有 8 至 12 個碳原子的環脂族二羧酸及它們的混合物所組成之群組。

C_1-C_4 二羧酸二酯係前述二羧酸的二烷基二酯。此二酯是，例如，二甲基二酯。

較佳地，此二酸是對酞酸、異酞酸、鄰-酞酸、萘二羧酸、環己二羧酸、環己二醋酸、二苯基-4,4'-二羧酸、丁二酸、順-丁烯二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸或它們的混合物。

另一具體實例中，二羧基二酯與二醇反應以製備預縮合物且其中二羧酸二酯是對酞酸、異酞酸、鄰-酞酸、萘二羧酸、環己二羧酸、環己二醋酸、二苯基-4,4'-二羧酸、丁二酸、順-丁烯二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸的 C_1 - C_4 二烷二酯或它們的混合物。

特別佳的酸和酯是對酞酸、對酞酸二甲酯、異酞酸和 2,6-萘二羧酸。

較佳的是其中二羧酸與二醇反應以製備預縮合物且其中二羧酸是對酞酸、異酞酸或 2,6-萘二羧酸的方法。亦為較佳的是其中二羧酸二酯與二醇反應以製備預縮合物且其中二酯是對酞酸二甲酯的方法。

此二醇或甘醇係衍生自通式 $HO-R-OH$ ，其中 R 是 2 至 18 個碳原子的脂族、環脂族或芳族部分。

此二醇是，例如，乙二醇、二伸乙甘醇、三伸乙甘醇、丙-1,3-二醇、丙-1,2-二醇、丁-1,4-二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、1,4-環己二甲醇、3-甲基戊-2,4-二醇、2-甲基戊-1,4-二醇、2,2-二乙基丙-1,3-二醇、1,4-二-(羥乙氧基)苯、2,2-雙(4-羥環己基)丙烷、2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基環丁烷、2,2-雙-(3-羥乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥丙氧基苯基)乙烷或它們混合物。

較佳地，此二醇是乙二醇、1,4-環己二甲醇或丁-1,4-二醇。

此聚酯以聚(對酞酸乙二酯) PET 或聚(伸乙基-2,6-萘-2,6-二羧酸酯)或聚(對酞酸 1,4-丁二酯)為佳；聚(對酞酸乙二酯)最佳。

此聚酯係藉領域中熟知的方法製備。這樣的方法揭示於，例如，美國公開的專利申請案第 2003083191 和 2004058805 號及美國專利第 5,744,571、6,013,756、5,453,479 和 7,205,379 號。茲將這些揭示以引用方式納入本文中。

第一個酯化或轉酯化步驟係藉由將一或多種二羧酸或二羧酸酯與一或多種二醇於約 150 至約 300°C 的溫度範圍內(例如，由約 200 至約 300°C，由約 260 至約 300°C)和由至高 60 psig 至大氣壓至約 0.2 毫米汞柱的壓力下混合在一起。此步驟的產物是低分子量預縮合物。

第二個步驟中，聚縮反應係藉由提高溫度和降低壓力並同時移除過量的二醇而進行。此溫度是，例如，由約 250 至約 300°C，例如，由約 275 至約 300°C。壓力降至由約 10 至約 0.1 托耳，或由約 5 至約 0.5 托耳。此產物是高分子量聚酯。此聚酯具有，例如，由約 0.55 至約 0.65 分升/克的 IV。

當步驟 2 的聚縮反應(聚合反應)程序完成時，所得的聚酯，其為熔融物形態，通常經過濾且基本上經擠壓和造粒。

例如，此聚酯熔融物可被擠壓成聚酯纖維、小丸、薄片或其他物件(主要擠壓步驟)。較佳地，此聚酯熔融物於離開聚縮步驟之後短時間內或立即擠壓，之後驟冷，例如，在水槽或替代的冷卻單元中。形成小丸或薄片特別便於儲存、運送和操作之目的。

在第三個固態聚合反應(SSP)步驟中，高分子量聚酯(處於，例如，自第二個步驟得到的薄片或小丸形態)被施以高溫和低壓，以進一步提高分子量和黏度。

固態聚合反應步驟是，例如，美國專利第 6,160,085 號和 7,205,379 號及公開的美國專利申請案第 2005/272906 號，中所教示者，茲將其內容以引用方式納入本文中。

SSP 步驟係，例如，於由約 190°C 至約 230°C (例如，由約 195°C 至約 225°C) 進行。壓力是，例如，降低至由約 0.1 托耳至約 50 托耳，例如，由約 0.5 托耳至約 10 托耳。可以適當地選擇溫度、壓力和反應時間，以形成具有所欲物理性質的聚酯。

此 SSP 步驟可於諸如氮、氬或二氧化碳的惰性氣體下進行。

目前使用的設備使用單一或多個高度為 10 至 30 米的直立式圓筒反應器。在這些設備中，反應器的操作溫度介於約 200 和約 230°C 之間且聚酯顆粒的移動速度為 1.00 至 2.52 米 / 小時。在這些溫度、床高度和顆粒速度的範圍內，選擇這三個變數的最適當組合以製備具有所欲 IV 的產物。使用 IV 由約 0.55 至約 0.65 分升 / 克的 PET 預聚物，該慣

用的設備能夠製得 IV 由約 0.72 至約 0.86 分升 / 克或至高 1.2 分升 / 克的聚對酞酸乙二酯樹脂，取決於最終用途而定。此慣用的設備使得聚合物的 IV 提高由約 0.12 至約 0.25 分升 / 克。

鈦酸酯催化的聚酯之 SSP 速率達到所欲的分子量累積或黏度提高可因膦酸化合物之存在而獲得明顯的增進。SSP 步驟之後得到的聚酯小丸、薄片或顆粒僅有低量的乙醛形成。它們具有極佳的顏色，即，高亮度和低黃色，根據習知的 L、a、b 顏色參數。

然後，此聚酯小丸、薄片或顆粒再熔化和再擠壓或射出模塑成最終物件，即，瓶、纖維、片、模製物件和類似者。此擠壓和射出模塑條件為慣用者。例如，此聚酯可於約 240 至約 315 的溫度範圍內擠壓。在此後續熔態加工中，形成的很少的醛。根據 L、a、b 顏色參數，此最終物件亦具有極佳的顏色。

前兩個步驟的一或二者係於有機鈦酸酯觸媒存在時進行。以二羧酸或二羧酸二酯和二醇之重量計，以鈦重量計，此鈦酸酯觸媒的用量由約 1 ppm 至約 1500 ppm。例如，以二羧酸或二羧酸二酯和二醇之重量計，以鈦重量計，此鈦酸酯觸媒的用量係由約 1 ppm 至約 500 ppm。例如，以二酸或二酯加上二醇之總重計，以鈦重量計，此鈦酸酯觸媒的用量例如由約 5 ppm 至約 300 ppm。

第三個 SSP 步驟係於膦酸觸媒存在時進行。以二羧酸或二羧酸二酯和二醇之重量計，以重量計，膦酸化合物的

用量由約 50 ppm 至約 10,000 ppm。例如，以二羧酸或二酯加上二醇之總重計，以重量計，磷酸化合物的用在量由約 100 ppm 至約 5000 ppm 或由約 500 ppm 至約 2500 ppm。

例如，磷酸化合物於第一個酯化反應或轉酯化反應步驟之前、開始時或期間內添加。

例如，磷酸化合物於第二個聚縮反應步驟之前、開始時或期間內添加。

例如，磷酸化合物於接近聚縮反應步驟終點之時添加。

例如，磷酸化合物於前述添加點的一些組合添加。

特別地，磷酸化合物於接近聚縮反應步驟終點時添加。

“接近聚縮反應步驟終點”係滿足下列條件之一或多者或者於之後並於聚酯熔融物固化之前：

- a) 聚酯熔融物之 IV 達至少 0.50 分升 / 克或
- b) 施於聚酯熔融物之真空(若有的話)至少部分釋壓或
- c) 若聚酯熔融物存在於熔融相聚合法中，在最終反應器中添加磷酸化合物以製造聚酯聚合物或在最終反應器之間和切割聚酯熔融物的切割器之前
- d) 若聚酯熔融物存在於熔融相聚合法中，在聚酯熔融物聚縮時間的至少 85% 之後
- e) 聚酯熔融物的 IV 與固化之後所得的 IV 之差距在 0.10 分升 / 克之內或
- f) 聚酯熔融物固化的 20 分鐘或以內的時間點。

鈦酸酯觸媒於第一個酯化反應或轉酯化反應步驟之前、開始時或期間內添加。

·鈦酸酯觸媒於第二個聚縮反應步驟之前、開始時或期間內添加。

例如，鈦酸酯觸媒於前述添加點的一些組合添加。

鈦酸酯是，例如，鈦酸烷酯並包括乙醯基三異丙基鈦酸酯、異丙氧化鈦(IV)、乙醇酸鈦、丁氧化鈦(IV)、鈦酸己二醇酯、鈦酸四異辛酯、四甲醇鈦、四丙醇鈦、2-乙基己氧化鈦(IV)、(三乙醇胺)-異丙氧化鈦(IV)或四乙基己基鈦酸酯。

有機鈦酸酯是，例如，其式為 Ti(OR)_4 者，

其中 R 是基本上由碳、氧、磷、矽和 / 或氫所構成的配位基。基本上，每一個 R 配位基可含有至少一個碳，以 3 或更多為佳。通常避免有鹵化物，或其他活性取代基存在於配位基中，因為此基團會干擾催化反應或形成所不欲之將會污染聚合物的副產物。不同的配位基可以存在於相同的鈦原子上，通常，它們可以相同以利於鈦酸酯之合成。一些情況中，2 或更多個 R 可以來自非位於鈦之化學鍵結在一起的共同化合物(即，多牙配位基，諸如，三乙醇胺、檸檬酸、乙醇酸、蘋果酸、丁二酸或乙二胺)。例如，R 是 1 至 12 個碳原子的直鏈或支鏈烷基。

較佳地，有機鈦酸酯之式為 Ti(OR)_4 ，其中 R 是 1 至 12 個碳原子的直鏈或支鏈烷基。

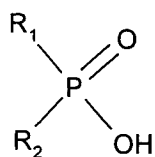
有機鈦酸酯常藉由在鹼(諸如氨水)存在時，混合四氯化鈦和選定的醇前驅物，以形成鈦酸四烷酯的方式製得。此醇基本上是乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇或異丁醇。

通常不選擇甲醇，因為所得的鈦酸四甲酯不溶解於反應團塊中，使得其分離變得複雜之故。

藉此製得之鈦酸四烷酯可藉由先移除副產物氯化銨(例如藉由過濾)及然後自反應團塊蒸餾鈦酸四烷酯而製得。此方法通常限於製造具有 C_4 或較短烷基的鈦酸酯，此由於蒸餾較長鏈的鈦酸酯(如，鈦酸四-2-己酯)須要較高的溫度，導致一些鈦酸酯降解之故。具有較長烷基的鈦酸酯可藉由具有至高 C_4 的烷基者與較長鏈醇之轉酯化反應而便利地製得。實施上，因為隨著碳數的提高，鈦酸酯的溶解度有降低的趨勢且製造成本有提高的趨勢，所以，選定的鈦酸四烷酯通常將具有低於 C_{12} 的烷鏈。

代表性的商業有機鈦酸酯是，例如，可自 DuPont 取得之註冊商標為 TYZOR 者或可自 Johnson Matthey 取得的 VERTEC。

膦酸酯化合物之式為

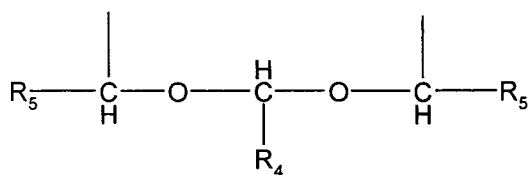


其中

R_1 是氫、 C_1 - C_{20} 烷基、苯基、經 C_1 - C_4 烷基取代的苯基、經羧基取代的苯基、聯苯基、萘基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}C_1\text{-}C_{20}$ 烷基或 $-\text{CH}_2\text{-S-}C_1\text{-}C_{20}$ 烷基，

R_2 是 C_1 - C_{20} 烷基、苯基、經 C_1 - C_4 烷基取代的苯基、經羧基取代的苯基、聯苯基、萘基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}C_1\text{-}C_{20}$ 烷基或

-CH₂-S-C₁-C₂₀ 烷基，或 R₁ 和 R₂ 併為其式如下的基團



其中

R₃、R₄ 和 R₅ 互相獨立地為 C₁-C₂₀ 烷基、苯基、經 C₁-C₄ 烷基取代的苯基或經羧基取代的苯基。

例如，R₁ 和 R₂ 是 C₄-C₁₂ 烷基。

例如，此磷酸是磷酸二異辛酯 (P,P-雙(2,4,4-三甲基戊基)磷酸)。

其他適當的磷酸包括甲基磷酸、乙基磷酸、丙基磷酸、異丙基磷酸、丁基磷酸、苯基磷酸、甲苯基磷酸、二甲苯基磷酸、聯苯基磷酸、二苯基磷酸、二甲基磷酸、二乙基磷酸、二丙基磷酸、二異丙基磷酸、二丁基磷酸、二甲苯基磷酸、二(二甲苯基)磷酸、二聯苯基磷酸、萘基磷酸、蒽基磷酸、2-羧苯基磷酸、3-羧苯基磷酸、4-羧苯基磷酸、2,3-二羧苯基磷酸、2,4-二羧苯基磷酸、2,5-二羧苯基磷酸、2,6-二羧苯基磷酸、3,4-二羧苯基磷酸、3,5-二羧苯基磷酸、2,3,4-三羧苯基磷酸、2,3,5-三羧苯基磷酸、2,3,6-三羧苯基磷酸、2,4,5-三羧苯基磷酸、2,4,6-三羧苯基磷酸、雙(2-羧苯基)磷酸、雙(3-羧苯基)磷酸、雙(4-羧苯基)磷酸、雙(2,3-二羧苯基)磷酸、雙(2,4-二羧苯基)磷酸、雙(2,5-二羧苯基)磷酸、雙(2,6-二羧苯基)磷酸、雙(3,4-二羧苯基)磷酸、雙(3,5-二羧苯基)磷酸、雙(2,3,4-三羧苯基)磷酸、雙(2,3,5-三羧苯

基)膦酸、雙(2,3,6-三羧苯基)膦酸、雙(2,4,5-三羧苯基)膦酸和雙(2,4,6-三羧苯基)膦酸。

烷基為支鏈或非支鏈基團，例如，甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、2-乙基丁基、正戊基、異戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、異庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、2,4,4-三甲基戊基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基乙基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基或二十二烷基。

含有，例如，1至3，例如，1或2個烷基之經烷基取代的苯基是，例如，鄰-、間-或對-甲基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、2-甲基-6-乙基苯基、4-第三丁基苯基、2-乙基苯基或2,6-二乙基苯基。

【實施方式】

下列實例進一步說明本發明。除非特別聲明，否則所有的份數和百分比皆以重量計。

分析程序：

固有黏度(I.V.)：1克聚合物溶解於100克酚和四氯乙烷的3：2混合物中。使用Viscotek相對黏度計Y501C測定此溶液於35°C之黏度並再計算固有黏度。

一般聚酯(PET)合成程序

用於 4 升的聚縮反應批次反應器的一般的聚合程序。所用的批次反應器係加壓、加熱的高壓鍋反應器，其配備葉輪攪拌器、惰性氣體入口系統、分餾塔(用以在酯化步驟期間內分離反應的水和乙二醇，自反應移除水並將乙二醇回送至反應團塊)；連接至收集槽和真空系統的側流傳輸管，其能夠在真空聚縮反應期間內，收集反應副產物乙二醇和水；排放閥系統，位於反應器底部，用以排放和分離聚合物產物。眾多步驟點配備熱電偶和壓力轉換器以偵測或控制反應系統。

材料

PTA，經純化的對酞酸(8.933 莫耳，1484 克)

PIA，經純化的異酞酸(0.276 莫耳，46 克)

EG，乙二醇(11.11 莫耳，689 克)

(視情況選用的)抑制劑，用以減少二伸乙甘醇形成(如，)膽鹼氫氧化物，其為 45% 甲醇溶液

鈦觸媒(2 重量%鈦)，300 ppm

其他添加劑，按所欲者

添加 EG(120 莫耳%)並開始攪拌。鈦觸媒經由滴管添加並以 EG 清洗。DEG(二伸乙甘醇)抑制劑可經由滴管添加並以 EG 清洗。視情況而定地，任何液態添加劑可於此時經由滴管添加。97 莫耳% PTA 和 3% PIA 之混合物進料至反應器中。視情況而定地，任何固態添加劑可於此時與 PTA 和 PIA 一起添加。反應器以氮滌氣之後封閉。

用於酯化反應步驟，反應團塊於溫度範圍 93-105℃ 於

20 rpm 攪拌調整 20 分鐘。加熱器設定於 275°C 且側流設定於 150°C。攪拌速率於 30 分鐘內逐漸提高，當熔融物溫度讀值為 200°C 時，至高 60 rpm。酯化反應步驟係在標稱 50 psig 氮壓力下進行而達到極限溫度 270°C。當在收集器內的窺鏡觀察到水時(即，分餾塔開始蒸除水時)，酯化反應開始。當反應器熔融物溫度達到標稱 260°C 時，加熱器設定向下調整至終點約 243°C，此使得最終酯化反應溫度約 270°C。

自批次開始(時間 0)直到水開始自分餾塔蒸餾入水收集器所花的時間約 1 小時 45 分鐘。再 120 分鐘完成酯化反應(即，塔頂部的溫度下降且安定於 125-135°C)。

當反應器釋放壓力並到達大氣壓時，發生方法的下一個步驟，有時稱為大氣壓酯化反應(又稱為預聚縮反應)。大氣壓酯化反應於 270°C 進行 30 分鐘。視情況而定地，可以使用在添加口上的隔膜和大規格針筒，於此時將添加劑加至反應器。此方法中，於此時添加添加劑視為在第二個步驟開始之前添加。

方法的下一個步驟，真空聚縮反應，發生於藉由程式化的真空下降降壓程式，使得反應器壓力(即，施以真空)以 60 分鐘降至 1 托耳或更低之時。達到最終的真空程度之後，聚縮反應於最終熔融物溫度目標 285-286°C 持續約 60 分鐘。在此總聚縮反應時間內，反應器攪拌速率隨著聚合物分子量(即，熔化黏度)的提高而逐漸降低。基本上，反應器維持於 60 rpm 105 分鐘，之後為 50 rpm 15 分鐘、40 rpm

10 分鐘及於 15 rpm 15 分鐘直到聚合物排放。由於反應終點通常係藉馬達扭矩值而非反應時間來決定，所以聚縮反應的總時間可以略有不同。反應速率明顯較快的聚縮反應會比標準聚酯調配物較快達到終點扭矩，在調配物使用改良的觸媒或輔助添加劑的情況中也是如此。達到指定的馬達扭矩值之後，視為聚合反應已完全。視情況而定地，可以使用在添加口上的隔膜和大規格針筒，於此時將添加劑加至反應器。在此方法中，於此時添加添加劑視為是在接近第二個步驟終點及在固態聚合反應步驟之前添加。此時，批料自反應器底部排放，置於水槽並轉變成薄片。酯化時間是 107 分鐘且聚縮反應時間是 50 分鐘。製得的聚酯具稀溶液黏度值 0.63 分升 / 克，及羧酸末端基團 34 毫當量 / 公斤。

實施例 1

以一般的聚酯 (PET) 合成程序製備聚酯。此外，0.88 克的二異辛基膦酸於方法開始時 (步驟 1 開始時) 加至反應器。聚合法之其餘者如前述方式進行。酯化反應時間是 100 分鐘而聚縮反應時間是 60 分鐘。製得的聚酯具稀溶液黏度值 0.64 分升 / 克，及羧酸末端基團 23 毫當量 / 公斤。

一般的固態聚合法 (SSP) 程序

前述的一般聚酯 (PET) 程序中所述之熔融物之聚縮反應之後，進行固態聚合法 (SSP)，以進一步提高藉由偵測稀溶液之固有黏度 (I.V.) 而測定的分子量。

下列描述說明一般程序。

將使用 300 ppm 鈦觸媒(2 重量%鈦)根據一般聚酯(PET)程序製備的 1200 克聚對酞酸乙二酯小丸置於 110℃、真空度為 50 托耳的乾燥爐中 16 小時，以乾燥此小丸。經乾燥的小丸移至真空顫動乾燥機中。在聚對酞酸乙二酯於 1 至 2 托耳真空中連續顫動的期間內，溫度以 2 小時的時間提高至 214℃。於 214℃ 10 小時之後，冷卻此聚對酞酸乙二酯小丸。製得聚酯，其具有稀溶液固有黏度值(I.V.) 0.71 分升 / 克。

實施例 2

藉實例 1 之程序製得聚酯且使 1200 克聚對酞酸乙二酯小丸進一步根據一般的固態聚合反應(SSP)程序於 214℃ 反應 10 小時。製得聚酯，其具有稀溶液固有黏度值(I.V.) 0.79 分升 / 克。

實施例 3

藉一般聚酯(PET)合成程序製得聚酯。此外。1.77 克的二異辛基膦酸於方法開始時(步驟 1 開始時)加至反應器。聚合法之其餘者如前述方式進行。酯化反應時間是 93 分鐘而聚縮反應時間是 57 分鐘。製得聚酯，其具有稀溶液黏度值 0.65 分升 / 克。

實施例 4

藉實例 3 之程序製得聚酯且使 1200 克聚對酞酸乙二酯小丸進一步根據一般的固態聚合反應(SSP)程序於 214℃ 反應 10 小時。製得聚酯，其具有稀溶液固有黏度值(I.V.) 0.78 分升 / 克。

實施例 5

藉一般聚酯(PET)合成程序製得聚酯。此外。0.88 克的二異辛基膦酸於方法開始時(步驟 1 開始時)加至反應器。聚合法之其餘者如前述方式進行。酯化反應時間是 95 分鐘而聚縮反應時間是 40 分鐘。製得聚酯，其具有稀溶液黏度值 0.59 分升 / 克。

實施例 6

藉實例 5 之程序製得聚酯且使 1200 克聚對酞酸乙二酯小丸進一步根據一般的固態聚合反應(SSP)程序於 217°C 反應 10 小時。製得聚酯，其具有稀溶液固有黏度值(I.V.) 0.77 分升 / 克的。

實施例 7

藉一般聚酯(PET)合成程序製得聚酯。此外。1.77 克的二異辛基膦酸於第二個步驟開始之前時加至反應器。聚合法之其餘者如前述方式進行。酯化反應時間是 81 分鐘而聚縮反應時間是 58 分鐘。製得聚酯，其具有稀溶液黏度值 0.64 分升 / 克。

實施例 8

藉一般聚酯(PET)合成程序製得聚酯。此外。1.77 克的二異辛基膦酸於接近第二個步驟終了及於固態聚合反應步驟之前加至反應器。聚合法之其餘者如前述方式進行。酯化反應時間是 89 分鐘而聚縮反應時間是 57 分鐘。製得聚酯，其具有稀溶液黏度值 0.62 分升 / 克。

實施例 9

藉一般聚酯(PET)合成程序製得聚酯，除了使用 150 ppm 的鈦觸媒代替 300 ppm 的鈦觸媒且 120 ppm 的三氧化錫於添加經純化的對酞酸和異酞酸的期間內添加。此外。0.88 克的二異辛基膦酸於方法開始時(步驟 1 開始時)加至反應器。聚合法之其餘者如前述方式進行。酯化反應時間是 105 分鐘而聚縮反應時間是 49 分鐘。製得聚酯，其具有稀溶液黏度值 0.62 分升 / 克。

實施例 10

藉實例 9 之程序製得聚酯且使 1200 克聚對酞酸乙二酯小丸進一步根據一般的固態聚合反應(SSP)程序於 218°C 反應 10 小時。製得聚酯，其具有稀溶液固有黏度值(I.V.) 1.23 分升 / 克。

實施例 11

以實例 7 和 8 的聚酯進行 SSP 程序。得到極佳的結果。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

本揭示係關於提高有機鈦酸酯催化的聚酯之固態聚合反應(SSP)速率之方法。此方法包含：在第一個步驟中，使二羧酸或 C_1-C_4 二羧酸二酯與二醇於適當的溫度和壓力進行酯化反應或轉酯化反應以製得預縮合物，及在第二個步驟中，使此預縮合物於適當的溫度和壓力下進行聚縮反應以製得高分子量聚酯，及在第三個步驟中，於適當溫度和壓力的 SSP 條件下，進一步提高聚酯的分子量和黏度，其中，有機鈦酸酯於第一個步驟或於第二個步驟添加作為反應觸媒，且其中，膦酸化合物於第一個步驟、第二個步驟或恰好在第三個步驟之前添加。舉例來說，此膦酸化合物是二異辛基膦酸。此聚酯產物顯示熔態加工步驟期間內很少的醛形成以及極佳的顏色。

六、英文發明摘要：

Disclosed is a method for increasing the solid state polymerization (SSP) rates of organic titanate catalyzed polyester. The method comprises in a first step, reacting a dicarboxylic acid or a C_1-C_4 dicarboxylic diester with a diol at a suitable temperature and pressure to effect esterification or transesterification to prepare a precondensate and in a second step, reacting the precondensate to effect

polycondensation at a suitable temperature and pressure to prepare a high molecular weight polyester and in a third step, further increasing the molecular weight and viscosity of the polyester under SSP conditions of a suitable temperature and pressure, where an organic titanate is added in the first step or in the second step as a reaction catalyst, and where a phosphinic acid compound is added in the first step, in the second step or just prior to the third step. The phosphinic acid compound is for example diisooctyl phosphinic acid. The polyester product exhibits low aldehyde formation during melt processing steps as well as excellent color.

十、申請專利範圍：

1.一種製備聚酯之方法，此方法包含：

在第一個步驟中，使二羧酸或 C_1-C_4 二羧酸二酯與二醇於適當溫度和壓力下進行酯化反應或轉酯化反應以製得預縮合物和

在第二個步驟中，使此預縮合物於適當的溫度和壓力下進行聚縮反應以製得高分子量聚酯和

在第三個步驟中，於適當溫度和壓力的固態聚合反應條件下，進一步提高聚酯的分子量和黏度，

其中，有機鈦酸酯觸媒於

第一個步驟之前、開始時或期間內或

第二個步驟之前、開始時或期間內

的一或多個點添加和

其中，膦酸化合物於

第一個步驟之前、開始時或期間內，

第二個步驟之前、開始時或期間內，或

接近第二個步驟之終點

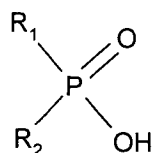
的一或多個點添加。

2.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中有機鈦酸酯為式 $Ti(OR)_4$ 者，其中 R 是從 1 至 12 個碳原子的直鏈或支鏈烷基。

3.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中有機鈦酸酯是乙醯基鈦酸三異丙基酯、異丙氧化鈦(IV)、乙醇酸鈦、丁氧化鈦(IV)、鈦酸己二醇酯、鈦酸四異辛酯、四甲醇鈦、

四丙醇鈦、2-乙基己氧化鈦(IV)、(三乙醇胺)-異丙氧化鈦(IV)或四乙基己基鈦酸酯。

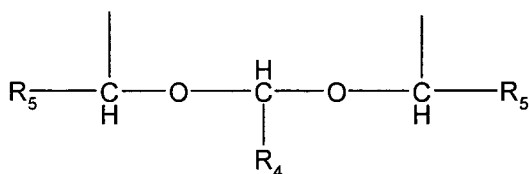
4.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中磷化合物為下式者



其中

R_1 是氫、 C_1 - C_{20} 烷基、苯基、經 C_1 - C_4 烷基取代的苯基、經羧基取代的苯基、聯苯基、萘基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}C_1\text{-}C_{20}$ 烷基或 $-\text{CH}_2\text{-S-}C_1\text{-}C_{20}$ 烷基，

R_2 是 C_1 - C_{20} 烷基、苯基、經 C_1 - C_4 烷基取代的苯基、經羧基取代的苯基、聯苯基、萘基、 $-\text{CH}_2\text{-O-}C_1\text{-}C_{20}$ 烷基或 $-\text{CH}_2\text{-S-}C_1\text{-}C_{20}$ 烷基，或 R_1 和 R_2 併為下式的基團



其中

R_3 、 R_4 和 R_5 互相獨立地為 C_1 - C_{20} 烷基、苯基、經 C_1 - C_4 烷基取代的苯基或經羧基取代的苯基。

5.根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中磷酸是甲基磷酸、乙基磷酸、丙基磷酸、異丙基磷酸、丁基磷酸、苯基磷酸、甲苯基磷酸、二甲苯基磷酸、聯苯基磷酸、二苯基磷酸、二甲基磷酸、二乙基磷酸、二丙基磷酸、二異丙基磷酸、二丁基磷酸、二甲苯基磷酸、二(二甲苯基)磷酸、

二聯苯基膦酸、萘基膦酸、蒽基膦酸、2-羧苯基膦酸、3-羧苯基膦酸、4-羧苯基膦酸、2,3-二羧苯基膦酸、2,4-二羧苯基膦酸、2,5-二羧苯基膦酸、2,6-二羧苯基膦酸、3,4-二羧苯基膦酸、3,5-二羧苯基膦酸、2,3,4-三羧苯基膦酸、2,3,5-三羧苯基膦酸、2,3,6-三羧苯基膦酸、2,4,5-三羧苯基膦酸、2,4,6-三羧苯基膦酸、雙(2-羧苯基)膦酸、雙(3-羧苯基)膦酸、雙(4-羧苯基)膦酸、雙(2,3-二羧苯基)膦酸、雙(2,4-二羧苯基)膦酸、雙(2,5-二羧苯基)膦酸、雙(2,6-二羧苯基)膦酸、雙(3,4-二羧苯基)膦酸、雙(3,5-二羧苯基)膦酸、雙(2,3,4-三羧苯基)膦酸、雙(2,3,5-三羧苯基)膦酸、雙(2,3,6-三羧苯基)膦酸、雙(2,4,5-三羧苯基)膦酸或雙(2,4,6-三羧苯基)膦酸。

6.根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中 R_1 和 R_2 是 C_4-C_{12} 烷基。

7.根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中膦酸是二異辛基膦酸。

8.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中二羧酸與二醇反應以製備預縮合物且其中二羧酸是對酞酸、異酞酸、鄰-酞酸、萘二羧酸、環己二羧酸、環己二醋酸、二苯基-4,4'-二羧酸、丁二酸、順-丁烯二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸或它們的混合物。

9.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中二羧酸二酯與二醇反應以製備預縮合物且其中二羧酸二酯是對酞酸、異酞酸、鄰-酞酸、萘二羧酸、環己二羧酸、環己二醋酸、

二苯基-4,4'-二羧酸、丁二酸、順-丁烯二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸的 C_1 - C_4 二烷二酯或它們的混合物。

10.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中二羧酸與二醇反應以製備預縮合物且其中二羧酸是對酞酸、異酞酸或 2,6-萘二羧酸。

11.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中二羧酸二酯與二醇反應以製備預縮合物且其中二酯是對酞酸二甲酯。

12.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中二醇是乙二醇、二伸乙甘醇、三伸乙甘醇、丙-1,3-二醇、丙-1,2-二醇、丁-1,4-二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、1,4-環己二甲醇、3-甲基戊-2,4-二醇、2-甲基戊-1,4-二醇、2,2-二乙基丙-1,3-二醇、1,4-二-(羥乙氧基)苯、2,2-雙(4-羥環己基)丙烷、2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基環丁烷、2,2-雙-(3-羥乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥丙氧基苯基)乙烷或它們混合物。

13.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中以二羧酸或二羧酸二酯和二醇之重量計，有機鈦酸酯的存在量為以鈦重量計之約 1 ppm 至約 1500 ppm。

14.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中以二羧酸或二羧酸二酯和二醇之重量計，磷酸化合物的存在量為以重量計之約 50 ppm 至約 10,000 ppm。

十一、圖式：

無

二苯基-4,4'-二羧酸、丁二酸、順-丁烯二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸的 C_1 - C_4 二烷二酯或它們的混合物。

10.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中二羧酸與二醇反應以製備預縮合物且其中二羧酸是對酞酸、異酞酸或 2,6-萘二羧酸。

11.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中二羧酸二酯與二醇反應以製備預縮合物且其中二酯是對酞酸二甲酯。

12.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中二醇是乙二醇、二伸乙甘醇、三伸乙甘醇、丙-1,3-二醇、丙-1,2-二醇、丁-1,4-二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、1,4-環己二甲醇、3-甲基戊-2,4-二醇、2-甲基戊-1,4-二醇、2,2-二乙基丙-1,3-二醇、1,4-二-(羥乙氧基)苯、2,2-雙(4-羥環己基)丙烷、2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基環丁烷、2,2-雙-(3-羥乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥丙氧基苯基)乙烷或它們混合物。

13.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中以二羧酸或二羧酸二酯和二醇之重量計，有機鈦酸酯的存在量為以鈦重量計之約 1 ppm 至約 1500 ppm。

14.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中以二羧酸或二羧酸二酯和二醇之重量計，磷酸化合物的存在量為以重量計之約 50 ppm 至約 10,000 ppm。

十一、圖式：

無

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無