

公 告 本

申請日期	87 年 10 月 17 日
案 號	87117196
類 別	00 06 03 02

A4
C4

588065

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	用於製備聚酯之觸媒組合物及相關方法
	英 文	Catalyst composition for the preparation of polyesters, and related processes
二、發明 創作人	姓 名	(1) 提姆茲·班納屈 Banach, Timothy Edward (2) 法蘭斯柯·皮拉提 Pilati, Francesco (3) 馬提諾·柯隆那 Colonna, Martino
	國 籍	(1) 美國 (2) 義大利 (3) 義大利
	住、居所	(1) 美國紐約州史格堤亞席德巷二十六號 26 Cedar Lane, Scotia, New York 12302, USA (2) 義大利波隆那蓋樂提路十二號 Via Galeotti 12, Bologna, Italy (3) 義大利波隆那菲利斯南路 Via S. Felice, Bologna, Italy
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 通用電機股份有限公司 General Electric Company
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國紐約州·斯克奈塔第河濱路一號 1 River Road, Schenectady, N.Y. 12345, USA
	代 表 人 姓 名	(1) 雷·柴斯金 Chaskin, Jay L.

申請日期	87 年 10 月 17 日
案 號	87117196
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 新型名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(4) 莫瑞茲歐·費歐瑞尼 Fiorini, Maurizio (5) 柯瑞多·波堤 Berti, Corrado (6) 莫瑞茲歐·圖塞利 Toselli, Maurizio
	國 籍	(4) 義大利 (5) 義大利 (6) 義大利 (4) 義大利波隆那巴薩諾潘薩尼沙路三E號 Via Panzanese 3E Bazzano, Bologna, Italy
	住、居所	(5) 義大利波隆那魯吉菊瑞迪路八號 Via Gherardi 8 Lugi, Bologna, Italy (6) 義大利波隆那南彼德山莫特希路二號 Via Montesi 2 Monte S. Pietro, Bologna, Italy
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝
訂
線

申請日期	87 年 10 月 17 日
案 號	87117196
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(7) 馬斯莫·密蘇里 Messori, Massimo (8) 伊麗莎白·瑪利安吉 Marianucci, Elisabetta
	國 籍	(7) 義大利 (8) 義大利 (7) 義大利波隆那莫蒙賽那黛拉谷路三十二號 Via Monsignor DellaValle 32 Mo, Bologna, Italy
三、申請人	住、居所	(8) 義大利波隆那艾科斯塔路 Via A. Costa, Bologna, Italy
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

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 1997 年 10 月 17 日 08/953,455 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明()

技術領域

廣言之，本發明係關於聚合物的技術。詳而言之，本發明係關於供製備熱塑性聚酯的觸媒。

本發明之背景

熱塑性聚酯乃非常重要的聚合物材料，在商業上已大量製造。線性熱塑性聚酯，如聚對苯二甲酸丁二酯（P B T）及聚苯二甲酸乙二酯（P E T）可以各種的形式使用。例如，彼等可以合成纖維的形式使用，而該合成纖維對於大多數的無機酸呈現出良好的耐受性且對於清潔劑及界面活性劑亦呈現出良好的耐受性。熱塑性聚酯亦可廣泛地用作為模塑材料。如是之材料常為高度結晶性的且以具有多種有利的性質為特徵，諸如硬度、強度、韌性、良好的化學耐受性及低吸濕性。

就商業規模而言，熱塑性聚酯通常係以二步的聚合方法來製造。第一步常係指“預縮合反應”或“酯交換反應”。其包含藉由對苯二甲酸二甲酯（D M T）與二羥基化合物（諸如二醇類）之酯交換而形成寡聚物的反應。另外，該第一步亦可包含芳族酸（諸如對苯二甲酸）與二羥基化合物的酯化反應。

第二步常係指“聚縮合反應”。在此步驟中，係令第一步所形成之寡聚物在升高的溫度下聚合，同時去除過多的二醇。整個反應可以批次方法來進行，但是一般係使用二或多個反應器，以連續方法來進行。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明2()

以鈦爲主的化合物，諸如鈦酸四正丁酯或鈦酸四異丙酯，常係用於催化前述反應。如美國專利第 5, 519, 108 號所揭示者，例如，P B T 可藉由 D M T 及 1, 4-丁二醇在約 220 °C 至約 260 °C 反應而製得，其中使用鈦觸媒來加速酯交換反應。

有效觸媒的存在對於製造方法係非常重要的，而對於爲達經濟製造之目的，尤其重要。有機基鈦酸酯對於如 P B T 之聚酯的製造有某些程度的有效。然而，在有如是之觸媒存在下，酯交換作用的速率係相對較低的。因此，在工業規模的製造上，有時係需要長的持續時間以製造高分子量的樹脂。此外，亦需要較高的溫度，然而如此會在所形成之聚合物產物上製造出非所要之羧酸終端基。如是種類之終端基會因轉化爲不能回收之副產物（諸如四氫呋喃，T H F），而浪費二醇形式的組份（例如，丁二醇）。

在聚酯製造方法中使用相對較慢之觸媒的最終結果爲較低的反應器容量、較低的生產力以及較高的生產成本。因此，在觸媒上的任何改良應能夠產生較高的反應性，以消除前述之非所要的結果或將彼等減至最低。

另一種供製造如 P B T 之聚酯的觸媒系統已記於先前技藝中。例如，美國專利第 5, 519, 108 號（You et al）記載了使用鈦化合物（作爲主觸媒）連同輔觸媒系統，該輔觸媒系統包括了由至少一種以 Z n、C o、M n、M g、C a 或 P b 爲主之化合物與各種以亞磷酸鹽或磷

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

五、發明說明()

酸鹽為主之化合物的組合。另一例子則可見於標題為"PET Synthesis in the Presence of Lanthanide Catalysts(J. Appl. Poly. Sci., 1995, Vol. 58, pp. 771-777)"的論文。在該論文中,V. Ignatov等人記述了在PET的製造方法中使用各種鑰系元素觸媒。

即使有前述之某些進展,業界依然持續對於供製備如PET及PBT之熱塑性聚酯的新觸媒或觸媒系統有所需求。新穎的觸媒應在聚合物的製造過程中提供高的反應性。此外,觸媒的使用不應導致過量之非所要之副產物產生。該新穎的觸媒在使用上亦應相對地具有經濟性。最後,由使用新穎觸媒之聚合方法所製得之聚酯應與使用習知觸媒所製得之產物具有相同的性質分佈。

發明之總論

本發明滿足前文所討論之需要。本發明之體系之一係針對於供用於聚酯或共聚酯之製備的觸媒組合物,其包含下列之組合:

- (a) 以鈦為主的化合物或以鋯為主的化合物,以及
- (b) 鑰系元素化合物或鉛。

組份(a)之觸媒成份相對於組份(b)之觸媒成份的莫耳比通常係於約90:10至約10:90的範圍內。下文將記述各種以鈦為主的化合物及以鑰為主的化合物。此外,在某些體系中,該觸媒組合物還可包含磷酸鹽形成化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明4()

在如 P B T 之聚酯的製造過程中使用本發明之觸媒系統可得高的反應性。此外，非所需之副產物的形成亦降低，然而最終產物之品質係與使用習知技藝之觸媒所得產物者相當或更佳。

另一方面，本發明係關於供製備聚酯的改良方法，其係基於，例如，酯交換及聚縮合的二步方法。該方係於本發明之發明人所發現到的獨異觸媒組合物存在下進行的。有關此等體系之其他無數的詳情係提供於下文中。

發明之詳細敘述

本發明之觸媒組合物的組份 (a) 係以鈦為主的化合物或以鋇為主的化合物。有許多此二類之適合的化合物在技藝上係已知的。其中有某些係具有 $Ti(O R)_4$ 或 $Mg Ti(O R)_6$ 之通式，其中 R 為任何烷基。四價之以鈦為主化合物的非侷限例子有：鈦酸四乙酯、鈦酸四正丙酯、鈦酸四異丙酯、鈦酸四正丁酯、鈦酸四 (2 - 乙基己酯)、貳 (乙醯基丙酮基) 二異丙氧化鈦、乙醯基丙酮基氧化鈦，以及水安定性的鈦化合物，例如，彼等帶有相當醇類殘基者，如異丙氧化 (三乙醇胺基) 鈦。在某些較佳之體系中，鈦化合物係如 $Ti(O R)_4$ 所示的化合物，例如鈦酸四正丁酯。

某些四價之以鋇為主的化係符合式 $Zr(O R)_4$ 所示，其中，R 為任何烷基原子團，諸如鋇酸四正丁酯。適當之以鋇為主化合物的非侷限例子有：乙酸鋇、乙醯基丙酮

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

化鋯、正丁氧化鋯、第三丁氧化鋯、乙氧化鋯、異丙醇異丙氧化鋯錯合物、丙氧化鋯及三氟乙醯基丙酮化鋯。

可用於本發明之鈦及鋯化合物皆為可在市面上購得者及／或習於化學合成領域之士可輕易合成者。例如，在 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Vol. 23, (1983), pp.131-244及 Aldrich Catalogue-Handbook of Fine Chemical, 1996-1997中，提供了有關鈦化合物的細節。有許多化合物係以溶液的形式提供。對於組份 (a) 而言，較佳者常為以鈦為主的化合物。

本發明觸媒組合物的第二個組份 (亦即組份 (b)) 為鏷系元素化合物或鉛。適於本發明的鏷系元素化合物為技藝上已知的。彼等係屬已知之「稀土金屬元素」族的一員，如 Kirk-Othmer encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Vol. 19, (1982), pp. 833-854所述者。詳而言之，原子序為 58 - 71 的元素一般具稱具有鏷的性質特徵，且彼等被稱為「鏷稀土」或簡單地稱為「鏷系元素」。

適用於本發明之鏷系元素化合物常係以錯合物的形式使用 (如同大多數的金屬觸媒一般)。有許多此等錯合物係記載於前文所提及之 V. Ignatove 等人的論文中。非限制性的例子包括有：乙醯基丙酮基鏷錯合物 (其可包括二吡啶基配體)；Sm (L₃) 及 Eu (L₃) (其中 L 為鄰羥苯基醛)；叁 (乙醯基丙酮基) 2, 2'-二吡啶基鎢；叁 (乙醯基丙酮基) 苯氧鎢；三乙酸鈾；叁 (乙醯基丙酮基) 2, 2'-二吡啶基鈹；叁 (硝酸基) - 苯并 - 12 - 冠

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明d ()

— 4 鉍；三乙酸鈐；叁（乙醯基丙酮基）鈐及三乙酸鐳。
在此等化合物中，有許多係以水合物的形式取得。

在較佳的體系中，鐳系元素化合物係以選自下列之元素為主的化合物：鐳、鈐、鎔、鉬、鉍及鈾。在特別較佳的體系中，鐳系元素化合物乃以選自下列之元素為主的化合物：鉍、鎔及鐳。

在某些體系中，宜使用以鈐為主的化合物作為觸媒組合物的組份（b）。一般而言，此等化合物亦可呈錯合物的形式。非侷限的例子包括有：肆（乙醯基丙酮基）鈐；還有烷氧化鈐化合物，諸如四乙氧化鈐、四丁氧化鈐、四丙氧化鈐、四異丙氧化鈐及肆（2-乙基己氧基）鈐。在某些較佳體系中，該鈐化合物為肆（乙醯基丙酮基）鈐。此等物質中，有許多係可自市面購得（例如，參見前文所提及之Aldrich Catalogue），或是可輕易合成得者。

組份（a）及組份（b）的比例（亦即鈦／鋳化合物相對於鐳／鈐化合物的比例）可有相當的變化，且係取決於多種因素，諸如特定觸媒的化學活性、所使用的特定單體、及所使用的反應條件，例如反應器的數目、溫度的支配、壓力狀況、持續時間等。一般而言，組份（a）相對於組份（b）的莫耳比為約90：10至約10：90。在較佳體系中，該莫耳比為約75：25至約25：75。

在一特定反應系統中，觸媒組份的較佳比例將由實驗來決定，例如，如實施例所示者，以小的規模來測量平均

五、發明說明()

聚合程度。在使用以鈦－鏷為主之觸媒組合物的某些特別較佳體系中，觸媒成份之總莫耳量的至少約 65 % 包含鈦。在使用以鈦－鉛為主之觸媒組合物的某些特別較佳體系中，觸媒成份之總莫耳量的至少約 65 % 包含鉛。

在本發明的某些體系中，觸媒組合物還包含有磷酸鹽形成化合物，亦即在聚酯形成過程的任何階段會化學性地或物理性地（例如經由氧化）轉化為含磷酸鹽之分子的化合物。在某些反應系統中，磷酸鹽的添加會進一步增加反應性。如是化合物的範例包括有：鹼金屬磷酸鹽、鹼金屬亞磷酸鹽、鹼金屬次磷酸鹽及鹼金屬多磷酸鹽。某些此等化合物係記於前文中曾提及之美國專利第 5,519,108 號。

非侷限之特定例子有：磷酸二氫鈉、磷酸三鈉、磷酸氫二鈉、亞磷酸氫二鈉及亞磷酸二氫鈉。鹼金屬次磷酸鹽可為含有任何數目之鹼金屬基的次磷酸鹽。鹼金屬多磷酸鹽可為含有一、二、三、四或五個鹼金屬基的多磷酸鹽。此外，對於多數的此等化合物，可使用其他鹼金屬（例如鉀或鋰）以取代鈉。在某些較佳的體系中，磷酸二氫鈉為較佳的磷酸鹽形成化合物。

磷酸鹽形成化合物的最適量係取決於多種因素，諸如組份（a）及（b）的種類、組份（a）及（b）的比例以及所使用之觸媒的總莫耳濃度。在使用磷酸鹽化合物時，其用量一般為約 10 重量%至約 85 重量%（基於磷及組份（a）及組份（b）之觸媒成份的重量和）。在更佳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

製

訂

線

五、發明說明g ()

的體系中，磷酸鹽化合物的用量為約 2.5 重量% 至約 7.5 重量%。

磷酸鹽形成化合物及組份 (a) 與 (b) 可在溶液中預先混合，或是在某些情況下，可分別 (或以各種組合) 添加至反應系統中。下文提供了有關在聚酯形成過程中觸媒組合物之添加的討論。

使用本發明的觸媒組合物可製備非常廣泛種類的熱塑性聚酯。在本文中，所用的「聚酯類」一詞包括了均聚物及共聚物，以及包含了至少約 50% 之聚酯的聚合物混合物。可用於本發明之大部份聚酯皆係基於二羥基化合物與二羧酸類或彼等之酯類或酯形成衍生物的反應所製備者。

有關聚酯的建設性資訊可見於多種參考資料中，諸如 Organic polymer Chemistry, K.J. Saunders, 1973, Chapman and Hall Ltd; the Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Vol. 18; 及美國專利第 5,519,108; 5,496,887; 4,732,921; 4,485,211; 4,369,280; 4,292,233; 4,280,949; 4,257,937; 4,211,689; 3,047,539; 及 2,465,319。雖然吾人感興趣的聚酯多為線性的，但是支鏈的聚酯亦可用。

該二羥基的化合物可為，例如，脂族、芳族或脂環族二醇類。非侷限之例有：乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、環己二醇 (例如，1,4-環己烷二甲醇)

五、發明說明g ()

、二羥苯、間苯二酚、雙酚 A 及「二聚體二醇類」(例如，2, 2, 4, 4-四甲基-1, 3-環丁二醇)。亦可使用二醇類的混合物。前述之二醇類可含有達 10 莫耳%之各種額外二醇類的殘基，諸如經烷基所取代的二醇類(例如，新戊二醇類、各種烷基丙二醇類、烷基戊二醇類、烷基己二醇類等等)。

可用於本發明的二羧酸類可為脂族或芳族的，或可為脂族及芳族化合物的混合物。非侷限的例子有：異酞酸、對苯二甲酸、任何前述酸類之經烷基取代的衍生物、萘二羧酸類及脂族二羧酸類，諸如琥珀酸、己二酸、癸二酸、壬二酸及癸烷二羧酸。可用於製備聚合物之酯類的範例為以烷基為主的酯類，諸如 DMT。如在二醇類的情況下，在聚合反應中可用一個以上的羧酸(或酯或形成酯的衍生物)。

此外，本文所用的「熱塑性聚酯」係包括與其他聚合物質混合的聚酯類，諸如乙烯-丙烯酸乙酯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及橡膠類聚合物。聚酯組合物的特定含量當然係取決於最終產物所需之性質，例如，諸如韌性及耐衝擊性等性質。習於此技藝之士可知某些此等物質可在其已製成後才與聚酯混合，而有其他的物質係在聚酯的製備過程中併入於聚酯中。

在某些較佳體系中，該聚酯或共聚酯為聚(對苯二甲酸二烷酯)，諸如聚(對苯二甲酸丁二酯)、聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(對苯二甲酸丁二酯)的共聚物及聚(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明10)

對苯二甲酸乙二酯)的共聚物。此等物質大多數為晶性的，且已記載於前述的許多文獻中。彼等所具有的分子量通常皆足以提供在約 0.4 dl/g 至約 1.25 dl/g (在 30°C 、 $60:40$ (重量比) 之酚/四氯乙烷中測量) 範圍內的特性黏度。

在某些體系中，例如，當所製得之材料係與強化劑一起使用，或是當所製得之材料需進行低溫加工 (例如，模塑) 時，聚 (對苯二甲酸丁二酯) 聚合物及共聚物常為較佳者。

有多種技術可用於製備聚酯。如前文所述，商業化的材料通常係以二步的聚合方法來製備：酯交換及聚縮合反應。雖然聚酯材料可以批次方法來製備，但彼等更常以連續方法來製備，使用一系列串聯的反應器，例如，2至6個反應器，再接至少一個後處理反應器。通常，該串聯的反應器係為 C S T R 式的，例如，如 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Vol. 19, (1982) 所記載者。(各反應器的攪動程度，亦即攪拌情形會有相當大的變動)。彼等反應器可在依序增溫及減壓的管理計劃下操作。一般而言，反應溫度係在約 $160 - 260^\circ\text{C}$ 的範圍內，更常為約 $185 - 245^\circ\text{C}$ 之間。各反應器的壓力通常係在約 1200 mbar 至約 10 mbar 的範圍內。

酯交換反應通常係在第一個反應器或前二個或前三個反應器中進行。此等起始的「寡聚階段」除去約 80% 至

五、發明說明16)

約 99 % 的揮發性副產物，其中以甲醇及丁二醇佔大多數。酯交換階段及聚縮合階段之間的區別有時並不是那麼清楚的。然而，爲了便於討論，當至少約 99 % 之理論量的甲醇自反應系統被取出時，酯交換反應即被視爲實質上已完全。

所用觸媒的量將取決於多種因素，諸如各個觸媒組份的種類、所用之單體、所用反應器的種類及其他反應參數。在某些較佳的體系中，觸媒組合物係以約 25 ppm 至約 500 ppm 之觸媒（即總觸媒）（基於所用之二羧酸、對應的酯或形成酯的衍生物的總量）的量存在。較佳的體系中，該量的範圍係在約 50 ppm 至約 300 ppm 觸媒之間，而在某些特別較佳的體系中，該範圍則在約 75 ppm 至約 200 ppm 之間。然而，習於此工業化學及化學工程之士根據本文的教示，無需過度的努力，即能夠決定在特定情況下的最適觸媒量。

如前文所述及下文之實施例所記載者，本發明的觸媒組合物可在各個不同的階段添加至反應系統。以連續反應方法爲例，所有的觸媒可加至一系列串聯反應器中的第一個反應器。另外，以鈦爲主或以鋯爲主的組份（a）可在，例如，酯交換反應開始時，添加至第一個反應器內，而第二個觸媒組份〔亦即鉛或鐳系元素組份（b）〕可加至下游反應器中之一，例如，加至將成爲聚縮合反應開始之位置的反應器中。在一變通體系中，組份（b）可在酯交換反應開始時添加，而組份（a）則添加至下游反應器中

五、發明說明(12)

之一者。還有另一可採行的方式為，將一部分的組份（a）連同一部分的組份（b）添加至第一個反應器，而剩下的部分則可同時或各別添加至一或多個其他反應器中。在使用磷酸鹽形成化合物的時候，其可在反應的任何階段添加。

在某些較佳體系中，所有的觸媒組合物（包括非必要使用之磷酸鹽形成化合物）係在酯交換階段添加，而更佳的是，在該階段一開始時添加。在此一早期階段添加觸媒組合物可防止所形成之融熔聚合物分解。

習於化學工程之士皆可瞭解到有廣泛之反應器構造及設計可使用且特定系統的選用係取決於多種因素，諸如所用之反應物及觸媒的特定種類、所製備產物的體積、能量的要求、環境參數、所需聚酯產物的分子量及其黏度。就工業規模而言，連續反應方法通常係以使用一或多個後處理反應器做結尾。彼等反應器常為塞流式反應器（即管式反應器），彼等係特別適用於處理高黏度融體物質。有關產物之回收、分離及摻合等詳情乃技藝上已熟者。

本發明的另一方面係關於藉由至少一種二羥基化合物與至少一種二羧酸、其對應酯或其酯形成衍生物的反應來製備熱塑性聚酯的方法，其中該方法係在包含有下列組合之觸媒組合物存在下進行：

- （a）以鈦為主的化合物或以鋳為主的化合物，以及
- （b）釧系元素化合物或鉛。

在較佳體系中，該觸媒組合物還包含有磷酸鹽形成化合物

五、發明說明(13)

。

有關該方法的其他詳情係已說明於前文中或例示於下文的實施例中。此等實施例僅供例示之用，不應視為對於本發明所請求之範圍有所限制。下文中使用了下列縮寫：

B D O = 1, 4 - 丁二醇；

T H F = 四氫呋喃；

M e O H = 甲醇；

B H B T = 以一個對苯二甲酸根單位及二個丁二醇單位為主的寡聚物；

D M T = 聚對苯二甲酸二甲酯；

P B T = 聚（對苯二甲酸丁二酯）；

T i = 四丁氧鈦（有時稱為「鈦酸鹽」）。

當下列之成份被列為觸媒時，彼等事實上係以下列的化合物形式使用：T i = 四正丁氧鈦；H f = 肆（乙醯基丙酮基）鈺；S m = 叁（乙醯基丙酮基）釷、E r = 叁（乙醯基丙酮基）鉕；T b = 叁（乙醯基丙酮基）鉍；E u = 叁（乙醯基丙酮基）鎔。

實施例 1

此實施例係例示鈺及各種鐳系元素觸媒在用於製備線性聚酯〔如聚（對苯二甲酸丁二酯）〕上係無效的。使用以鈦為主的化合物作為比較。

以各種反應來製備 P B T，各反應皆使用本發明範圍

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(4)

之外的觸媒系統。彼等觸媒列於表 I 的第一欄。在各情況下，反應皆以二步來進行：酯交換階段及聚縮合階段。詳情示於下面的實施例 6。

在表 I 中，「1 s t 階段」係指酯交換步驟，而「2 n d 階段」係指聚縮合步驟。所謂「1 s t 階段持續時間」係指轉化為中間產物（亦即低分子量的寡聚物）的轉化率達 95 % 所需的時間，其係基於甲醇排出量的測量，亦即「1 s t 階段揮發物」的測量。如所例示者，當使用鈦觸媒（鈦酸四正丁酯，第一回運轉）時，「293 ml」代表 95 % 之轉化為揮發物（包括甲醇）的轉化率。該點大約相當於 1 s t 階段的終止及 2 n d 階段的開始。

T H F 為 P B T 合成的副產物。鈦觸媒部分所示之「5 . 8 % 之 T H F」（第一次運轉）因此乃表示 1 s t 階段揮發物中有 5 . 8 % 為 T H F。一般而言，T H F 的量愈高觸媒的有效性則愈低。「2 n d 階段持續時間」示聚縮合反應發生所需的時間。該時間值係基於黏度的測量。此一階段的相關揮發物量亦提供於表 I，連同在此反應階段所產生之 T H F 的量。

表 I 還包括了在反應過程中所產生之 T H F 的總量，以及轉化為 T H F 之丁二醇（B D O）的相對量。最後，表 I 還包括了在反應過程中所產生之甲醇的總量。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

表 I

PBT 的聚合，鈦與鏽系觸媒的比較

觸媒	1 st 階段 持續時 間(分 鐘)	1 st 階段揮 發物(mL)	%THF 1 st 階段	2 nd 階段 持續時 間(分 鐘)	2 nd 階段 揮發物 (mL)	%THF 2 nd 階段	總 THF(mol)(1 st +2 nd)	%BDO → THF	MeOH 產率 ^a
鈦*	140	293	5.8	140	46	55	0.61 (0.21+0.40)	11.9	98.6
(1 st 運轉)									
鈦*	170	292	6.4	135	52	39	0.59 (0.23+0.36)	11.6	99.0
(2 nd 運轉)									
鈦*	143	291.5	11.8	160	72	60	1.15 (0.42+0.73)	22.6	94.3
(1 st 運轉)									
鈦*	180	291	16.0	200	49	45	0.95 (0.57+0.38)	18.7	89.5
(2 nd 運轉)									
鈦	210	293	23.1	150	74	44	1.39 (0.83+0.56)	27.3	86.4
鈦	165	292	12.4	140	51	56	0.90 (0.45+0.45)	17.6	92.0
鈦	146	292	10.6	195	53	65	0.90 (0.38+0.52)	17.7	92.7
鏽	230	290	27.4	190	64	45	1.26 (0.77+0.49)	24.6	85.8
銻	140	274	12.6	240	23	29	0.50 (0.37+0.13)	9.9	87.2

^a總甲醇產率。*1st階段反應偶然地在較其他運轉高 10°C 的溫度下運轉。

五、發明說明(6)

表 I 的數據證實，當各別使用為 P B T 的觸媒時，不論是鉛或其他鏷系元素皆不如以鈦為主的觸媒有效。此等觸媒的有效性不足可由相對較低的甲醇產率得知。為使大多數之工業規模的此類反應有效率，甲醇的產率應儘可能地接近 100%，當然至少應高於 95%。

另外，由反應階段的相對持續時間，亦可得知大多數的鉛／鏷系元素觸媒對於此類反應而言，乃下等的觸媒。例如，元素觸媒鉛及鏷之第一階段持續時間值較鈦者（1st 運轉）高出甚多。第二階段的持續時間值亦是相同的情況，例如，就鈰、鉍、鏷及鉍來看。

此外，需注意到，使用此等觸媒未能造成反應混合物的黏度增加，這可進一步證實此等觸媒的無效。換言之，未能觀察到分子量的增加，而分子量的增加乃反應的第二階段有聚合物形成的指示。

此外，使用鉛及多種的鏷系元素觸媒會導致無法接受之高量的副產物形成，例如 T H F 的生成。由 B O D 至 T H F 的轉化在商業規模製造上，可說是一嚴重的問題，因為 B O D（通常為一昂貴的原料）在如是之副反應中浪費掉了。

實施例 2

此實施例係於供製備線性聚酯類寡聚物之簡化的一步聚合反應中，對鈦、鉛及鏷系元素觸媒進行反應性的評估。於一系列的運轉中，2 g 之 B H B T 係在表 I I 所列的

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明()

時間內，置於 234℃ 的評估試管中。表中所列之各觸媒係以 3.1 mmol / l 的觸媒加料量，分別加至不同的 BHT 試樣中。利用質子-NMR 測量法來測定聚合度。各觸媒進行至少二次運轉，並將結果平均。

表 I I

對苯二甲酸酯 / 丁二醇寡聚物的比較反應性，使用單一觸媒

觸 媒	平均 聚 合 度	
	3分 鐘	40分 鐘
鈦	2.7	10.7
鉛	1.2	2.4
鉍	1.2	1.6
釷	1.3	1.6
鐳	1.2	2.2
鉬	1.2	2.2

彼等結果證實，當使用鉛及鐳系元素觸媒時，幾乎無反應性。反之，對照觸媒，即四正丁氧鈦，其在誘發聚合反應上，相當有活性。

實施例 3

此實施例係對本發明之混合觸媒組合物的反應性進行評估。亦對鈦觸媒本身的反應性進行評估。在此亦採用實

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明16)

施例 2 的一步聚合系統及相同的參數，但是將時間改爲 50 分鐘。各觸媒組合係以 1 : 1 的莫耳基準與鈦酸酯觸媒混合，觸媒加料量爲 3 . 1 m m o l / l 。如實施例 2 所述者進行聚合度的測量。結果示於表 I I I 。

表 I I I

對苯二甲酸酯／丁二醇寡聚物的比較反應性—混合觸媒

觸媒組合物	平均聚合度
鈦 - 鉛	18 . 4
鈦 - 鉍	17 . 0
鈦 - 鉬	14 . 4
鈦 - 鎳	12 . 5
鈦 *	6 . 2
鈦 - 鈐	5 . 5
鈦 - 銻	5 . 1
鈦 - 銻	5 . 0

* 在此使用單一觸媒，即僅用鈦酸酯化合物。

表 I I I 證實，與僅使用鈦本身的情況相較之下，鈦 - 鉛、鈦 - 鉍、鈦 - 鉬及鈦 - 鎳觸媒組合物具有出人意料之外的高反應性。此外，其他觸媒組合物，鈦 - 鈐、鈦 - 銻及鈦 - 銻，彼等之反應性雖然不如第一組者那麼高，但是仍然較表 I I 所示各鎳系元素觸媒之反應性高出甚多。

五、發明說明16)

實施例 4

在此實施例中，再次對本發明之混合觸媒的反應性進行研究，使用各種比例之各別觸媒成份。如實施例 2 及 3，在此亦使用供製備以 B D O / D M T 為主之聚酯寡聚物的一步聚合方法，且採用與實施例 2 相同的條件，但由於起始寡聚物具有較高的起始聚合度，故將反應時間改為 25 分鐘。如實施例 2 所述者，進行聚合度的測量。結果示於表 I V。

表 IV

對苯二甲酸酯/丁二醇寡聚物之比較反應性—混合觸媒；改變觸媒比例*

觸媒組合物

鈦/輔觸媒莫耳比

	1:2 M/M**	1:1 M/M	2:1 M/M
鈦-鎢	11.3	16.2	19.3
鈦-鉛	19.1	14.6	14.5
鈦-鉬	10.4	13.4	13.1

*在 234°C 下聚合

**莫耳/莫耳比例

表 I V 的數據證實，藉由改變各別觸媒比例，實施例 3 所述之某些觸媒系統的反應性可獲進度的強化。藉由增

五、發明說明 20)

加鈦酸酯的比例，鈦－鎳系統的反應性可獲改善。反之，藉由增加「非鈦酸酯」組份（亦即鉛）的比例，可改善鈦－鉛系統的反應性。因此，由一觸媒系統至另一觸媒系統，在反應性上是有某些程度的非可預測性。

實施例 5

此實施例係證實本發明之觸媒組合物可用於 P B T 的二步製備方法（習用方法，採用 D M T 及 B D O 為原料）。在混合觸媒組合物的情況下，鈦與鉛的莫耳比為 1 : 3。聚合方法與實施例 6 - 8 所用者相同。

結果示於表 V。

表 V

形成 PBT 的比較反應性，使用混合觸媒

觸媒組合物	聚合持續時間(分鐘)	總揮發物(ml)	Mol% BDO THF
鈦	280	343	11.2
1st 階段之鈦			
2nd 階段之鉛	180	318	8.8
鈦+鉛(從開始時)	160	332	9.3

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(21)

表 V 所示之結果證實了本發明觸媒組合物之一例的有效性。與僅使用鈦酸酯觸媒時相較，混合觸媒組合物顯然表現較佳。此乃以鉛為主的組份在反應的第二階段加入且鉛係與鈦酸酯組份一起在反應的第一階段開始時加至反應系統的諸多例子之一。

實施例 6

此實施例係例示以習用的鈦酸酯觸媒系統來製備 P B T 的方法。在加熱的條件下，將 7 0 5 g 之 D M T 及 4 5 8 g 之 B D O 加至裝有槳式攪拌器的不銹鋼反應器中。當混合物的溫度到達約 1 5 0 °C 時，將溶在少量 B D O 中的 1 g 四正丁氧鈦（亦即 0 . 1 4 p h r，相對於 D M T）注射至混合物中。在幾分鐘內，甲醇即開始自連接在反應器頂部的管柱蒸除。將混合物的溫度緩慢地升高至 2 1 5 °C，同時甲醇還是持續被蒸除。當酯交換反應約 9 5 % 完成時（由所蒸除的甲醇量來判斷），將該管柱關閉。然後將一真空管接至反應器，緩慢地將內壓增至 1 . 5 m b a r。將反應器的溫度升至 2 4 5 °C。1 1 0 分鐘後，聚縮合反應完成（由攪拌融體所需之轉矩來判斷），由反應器底部的閥來取出 P B T。由此程序所製得之 P B T 的特性黏度為 0 . 9 7 d l / g。

實施例 7

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

使用相同的裝置，重覆實施例 6。在此實施例中，酯交換反應係於 0.08 phr 之正丁氧鈦存在下進行的。聚縮合階段開始前不久，加入肆（乙醯基丙酮基）鉛。將聚縮合階段的持續時間降至 60 分鐘，內部壓力調為 1.8 mbar。此實施例所得之 PBT 的特性黏度為 0.86 dl/g。

實施例 8

再次重覆實施例 6。在此實施例中，0.08 phr 之四丁氧鈦及 0.14 phr 之肆（乙醯基丙酮基）鉛皆在酯交換階段開始時，加至反應器中。此階段的持續時間降至 100 分鐘。第二階段進行 60 分鐘，內部壓力為 1.8 mbar。此實施例所製得之 PBT 的特性黏度為 0.96 dl/g。

實施例 9

此實施例係於如實施例 2 所用之一步聚合反應中，評估含有磷酸鹽之觸媒組合物的反應性。將 1 g 之 BHB T 置於 234 °C 的密封試管中 30 分鐘。將表中所列之各觸媒組合物分別加入不同的 BHB T 試樣中，觸媒的加料量為 3.1 mmol/l。利用質子 NMR 測量法來測定聚合度。各觸媒試樣各進行至少二次運轉，並將結果平均。表 V I 提供相關的概要。

五、發明說明(23)

表 VI

形成 PBT 的比較反應性，使用各種不同的觸媒組合物

觸媒組合物	平均聚合度
鈦*	10.7
鈦-鉛**	19.5
鈦-鉛-PO ₄ ***	31.3

*對照觸媒

**鈦:鉛之莫耳比為 1:2

***鈦:鉛:PO₄之莫耳比為 1:2:3.3，"PO₄"=NaH₂PO₄。

彼等結果證實，與僅使用鈦相較之下，鈦及鉛之混合物的反應性增加。此外，使用鈦／鉛／磷酸鹽組合物則可得大增的反應性。該反應性的增加代表高的分子量，亦即超過 N M R 系統的測量極限。

實施例 10

此實施例係有關依實施例 6 所述之程序來製備 P B T 的方法。使用多種不同的觸媒系統，其中有某些包含了磷酸鹽組份。表 V I I 之數據即為此實驗所得之結果。

五、發明說明 (24)

表 VII
PBT 的聚合，比較各種不同的觸媒

觸媒	1 st 階段持續時間 (分鐘)	1 st 階段揮發物(mL)	[COOH] 階段 kg	2 nd 階段持續時間(分 鐘)***	2 nd 階段揮發物 (mL)**	%THF 2 nd 階段 (vol)	總 THF vol%	%BDO → THF (mole)	I.V. (dl/g)
鈦 ^a	143	292	44	110	52	56	6.4	1.3	1.01
鈦-PO ₄	55	265	61	85	56	62	0.7	4.3	1.13
鈦-鉛	90	275	25	50	62	29	4.2	8.8	0.98
鈦-鉛-PO ₄	45	278	42	80	50	46	2.0	6.8	1.03S

*鈦:PO₄的莫耳比=1.2:1；鈦:鉛的莫耳比=1:2；鈦:鉛:PO₄的莫耳比=1:2:2.5。
**第二個冷凝器液體氮冷卻。

***由大氣壓開始之壓力降結束時取出。

(a)對照試樣

五、發明說明(25)

彼等特性黏度數值證實，混合的磷酸鹽觸媒試樣能夠製得具有可觀之分子量的聚合產物。雖然各反應的特性有某些程度上的不同，但有幾項特定發現卻是別具意義的。首先，使用磷酸鹽組份可降低副產物（ $\text{BD O} \rightarrow \text{TH F}$ ）的形成量，此副產物的形成在鈦類型及鈦－鉛類型觸媒系統皆有發生。就包含了磷酸鹽的系統而言，雖然其在第二階段之持續時間並未有確實的減少，但其在第一階段的持續時間卻有可觀的減少。

雖然本文列出了較佳體系以便於例示，但是前文的記載不應視為對於本發明的縮限。因此，習於此技藝之士有可能想出各種不出本發明之精神及範圍的修飾、改造及替換。

本文所提及之專利、論文及教科書皆併於本文作為參考資料。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 用於製備聚酯之觸媒組合物及相關方法)

本發明揭示用於製備聚酯或共聚酯之觸媒組合物。該觸媒組合物包含由 (a) 以鈦為主的化合物或以鋯為主的化合物，以及 (b) 鑰系元素化合物或鉛所形成的組合。本發明揭示了多種各樣之以鈦為主的化合物及以鑰系元素為主的化合物。此外，在某些體系中，該觸媒組合物還包含有磷酸鹽形成化合物。另一方面，本發明係關於一種改良之供製備聚酯的方法，其係基於，例如，酯交換及聚縮合的二步方法。該方法係在前述觸媒組合物存在下進行。

英文發明摘要 (發明之名稱： CATALYST COMPOSITION FOR THE PREPARATION OF POLYESTERS, AND RELATED PROCESSES)

A catalyst composition for use in the preparation of a polyester or copolyester is disclosed. The catalyst composition comprises the combination of (a) a titanium-based compound or zirconium-based compound, and (b) a lanthanide series compound or hafnium. Various titanium-based compounds and lanthanide-based compounds are described. Moreover, in some embodiments, the catalyst composition may further comprise a phosphate-forming compound. Another aspect of this invention is an improved method for preparing a polyester, based, for example, on the two-stage process of ester interchange and polycondensation. The method is carried out in the presence of the catalyst composition described above.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

公告本

A8
B8
C8
D8

修正

2728

六、申請專利範圍

補充

附件 2A：第 87117196 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

民國 92 年 7 月 28 日呈

1. 一種供用於製備聚酯或共聚酯的觸媒組合物，其包含下列之組合：

(a) 以鈦為主的化合物或以鋯為主的化合物，其中該以鈦為主的化合物係選自由如式 $Ti(OR)_4$ 或 $MgTi(OR)_6$ 之化合物（其中 R 為任何烷基），貳（乙醯基丙酮基）二異丙氧鈦，乙醯基丙酮基氧化鈦，及水安定性鈦化合物所組成之群組，而該以鋯為主的化合物係為如式 $Zr(OR)_4$ 之化合物（其中 R 為任何烷基），及

(b) 鐳系元素化合物或以鉛為主的化合物，其中該鐳系元素化合物係選自由乙醯基丙酮基鐳系元素化合物錯合物、 $Sm(L)_3$ 及 $Eu(L)_3$ 、（其中 L 為鄰羥苄基醛）、叁（乙醯基丙酮基）2, 2'-二吡啶基鎔、叁（乙醯基丙酮基）苯氧鎔、三乙酸鎔、叁（乙醯基丙酮基）2, 2'-二吡啶基錒、叁（硝酸基）- 苯并 - 12 - 冠 - 4 鈣、三乙酸鈐、叁（乙醯基丙酮基）鈐及三乙酸鐳所組成之群組；

其中組份 (a) 觸媒成份相對於組份 (b) 觸媒成份的莫耳比係於 90 : 10 至 10 : 90 的範圍內。

2. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組合物，其中該莫耳比係於 75 : 25 至 25 : 75 的範圍內。

3. 如申請專利範圍第 1 項之觸媒組合物，其中該以

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

鈦為主的化合物係選自鈦酸四乙酯、鈦酸四正丙酯、鈦酸四異丙酯、鈦酸四正丁酯、鈦酸四(2-乙基己酯)、貳(乙醯基丙酮基)二異丙氧鈦、乙醯基丙酮基氧化鈦以及水安定性的鈦化合物。

4. 如申請專利範圍第1項之觸媒組合物，其中該以鉛為主的化合物係選自肆(乙醯基丙酮基)鉛及烷氧鉛。

5. 如申請專利範圍第1項之觸媒組合物，其還包含磷酸鹽形成化合物，其中該磷酸鹽形成化合物的量為10重量%至85重量%(以磷及組份(a)觸媒成份與組份(b)觸媒成份的合併重量計)。

6. 如申請專利範圍第5項之觸媒組合物，其中該磷酸鹽形成化合物係選自鹼金屬磷酸鹽、鹼金屬亞磷酸鹽、鹼金屬次磷酸鹽及鹼金屬多磷酸鹽。

7. 如申請專利範圍第5項之觸媒組合物，其中該磷酸鹽形成化合物係選自磷酸二氫鈉、磷酸三鈉、磷酸氫二鈉、亞磷酸氫二鈉及亞磷酸二氫鈉。

8. 如申請專利範圍第1項之觸媒組合物，其中該聚酯或共聚酯係選自聚(對苯二甲酸丁二酯)、聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(對苯二甲酸丁二酯)的共聚物及聚(對苯二甲酸乙二酯)的共聚物。

9. 一種藉由使至少一種二羥基化合物與至少一種二羧酸、對應酯或酯形成衍生物的反應來製備熱塑性聚酯的方法，其特徵在於該方法係在有申請專利範圍第1項之觸媒組合物存在下進行。

六、申請專利範圍

1 0 . 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該觸媒組合物還包含磷酸鹽形成化合物。

1 1 . 一種供製備熱塑性聚酯之方法，其包含藉由至少一種二羥基化合物與至少一種二羧酸、對應酯或酯形成衍生物的酯交換以形成前體寡聚物，然後令該前體寡聚物進行聚縮合以形成該聚酯；此方法的特徵在於其係在有申請專利範圍第 1 項之觸媒組合物存在下進行。

1 2 . 如申請專利範圍第 1 1 項之方法，其中該觸媒組合物之量係為 2 5 p p m 至 5 0 0 p p m 總觸媒（以二羧酸、對應酯或酯形成衍生物計）。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 1 項之方法，其中該觸媒組合物還包含磷酸鹽形成化合物。

1 4 . 如申請專利範圍第 1 1 項之方法，其中該二羥基化合物為 1, 4 - 丁二醇，且該聚酯為聚（對苯二甲酸丁二酯）。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 1 項之方法，其中實質上所有的組份（a）係出現在酯交換步驟期間，且實質上所有的組份（b）係在聚縮合步驟期間添加。

1 6 . 如申請專利範圍第 1 1 項之方法，其中實質上所有觸媒組合物係出現在酯交換步驟期間。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線