

91.1.-4 修正
99年1月4日

修正

申請日期：89.3.20

案號：891050471

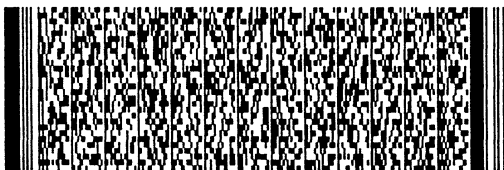
類別：C08G63/85

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

514651

一、 發明名稱	中文	包含在其中包含含鈦化合物之觸媒之存在下使羰基化合物與醇接觸之方法
	英文	PROCESS COMPRISING CONTACTING, IN THE PRESENCE OF A CATALYST, A CARBONYL COMPOUND AND AN ALCOHOL WHEREIN THE SAID CATALYST COMPRISES A TITANIUM-CONTAINING COMPOUND
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 史帝芬 雷蒙 路斯堤 2. 羅勃 雷 布虛 3. 猶金 M. 馬卡隆 三世
	姓名 (英文)	1. STEVEN RAYMOND LUSTIG 2. ROBERT RAY BURCH 3. EUGENE M. MCCARRON III
	國籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國
	住、居所	1. 美國賓州藍登堡市聖喬治路1029號 2. 美國賓州艾克斯頓市木鷹路102號 3. 美國德來懷州威明頓市北布姆街1602號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商杜邦股份有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國德來懷州威明頓市馬卡第街1007號
	代表人 姓名 (中文)	1. 馬瑞安. 迪. 麥克奈海
代表人 姓名 (英文)	1. MIRIAM D. MECONNAHEY	



本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

1999/04/08 09/288,371

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

發明領域

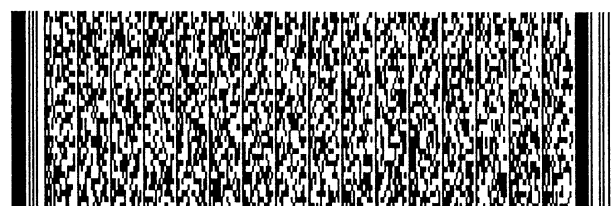
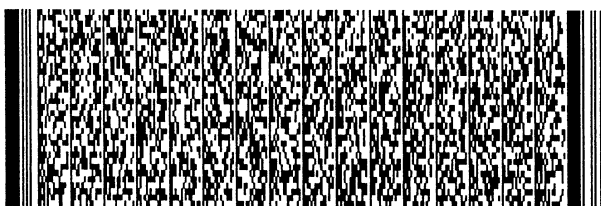
本發明係有關於一種在低聚合方法，聚合方法，解聚方法或其二或多種之組合中使用鈦氧化物作為觸媒之方法。

發明背景

鈦之氧化物已為本技藝所知。在許多其他當中，Nawata 等人(JP 51081896)揭示使用 TiO_2 作為製造高分子量聚酯之觸媒。Shtokoreva 等人(SU 765290)引述 Ti_nO_{2n-1} 之使用，其中 $n=3-7$ 。這些組合物之化學式 Ti_nO_{2n-1} 可相當地重寫為 TiO_x [$x=(2n-1)/n$]，其中 x 係介於 $5/3$ ($n=3$)與 $13/7$ ($n=7$)之間。鈦之氧化物有各種各樣的工業用途。

由二元醇與烴基二元酸聚縮合製造聚酯一事已為本技藝所熟知，如Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed, Volume 12, John Wiley and Sons, New York (1988)所述。如此製得之最普通聚酯係聚(對苯二酸乙二醇酯)(下稱PET)。PET一般係由對苯二酸二甲酯酯基轉移或由對苯二酸與乙二醇酯化形成雙(烴烷基)酯而形成低分子量預聚物，其後再經酯基轉移聚縮合而成高分子量聚酯。因為酯基轉移是一種本來很慢的反應，需要將反應物保持在高溫下很長時間而伴隨熱降解，故聚縮合步驟一般都經催化。

然而，還是非常需要以儘可能高的速度製造具有有用高分子量及低黃色度的聚酯。聚酯之黃色通常是聚合物降解及聚合作用或下游加工處理時發生副反應的結果。因此，所合成之聚合物之黃色不僅是如此製得之聚合物之品質之



五、發明說明 (2)

指標，也是聚合物在色敏性用途如纖維，薄膜及某些模製件上進一步加工成加工型態之可加工性之指標。雖然已知有許多用於高分子量聚酯製造的觸媒，但這些觸媒在轉化速率，使用容易度或其所形成產物之品質上都有缺陷。

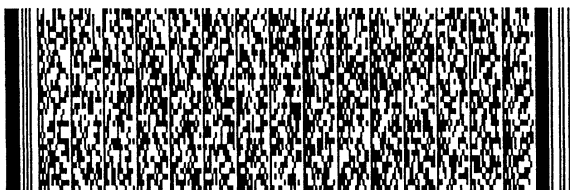
含銻化合物目前已廣泛在商業上用作為觸媒，其提供所要求的高反應速率兼低顏色。然而，還是有相當誘因去找出銻之替代品，因為以對環境負責之態度去處理已知有毒的銻需相當的費用而且困難。

發明概述

本發明提供一種方法，其可用於低聚合，聚合，解聚或其二或多種之組合，例如，聚酯之製造。該方法包含使羰基化合物與醇化合物在觸媒混合物之存在下接觸；該觸媒混合物包含具化學式 $M_x Ti^{(III)} Ti^{(IV)} O_{(x+3+4y)/2}$ 之化合物，式中 M 為鹼金屬， $Ti^{(III)}$ 為+3 氧化態之鈦， $Ti^{(IV)}$ 為+4 氧化態之鈦，x 及 y 為大於或等於 0 之數，及若 x 等於 0，則 y 為小於 1/2 之數。該方法可進一步包含回收該方法所製得之產物。

發明之詳細說明

根據本發明，該方法可包含，主要由或由羰基化合物在觸媒組合物之存在下及足以實現聚酯製造之條件下接觸所組成。該組合物包含，主要由或由具化學式 $M_x Ti^{(III)} Ti^{(IV)} O_{(x+3+4y)/2}$ 之鈦觸媒所組成，式中 M 為鹼金屬， $Ti^{(III)}$ 為+3 氧化態之鈦， $Ti^{(IV)}$ 為+4 氧化態之鈦，x 及 y 為大於或等於 0 之數，及若 x 等於 0，則 y 為小於 1/2 之數。前述



五、發明說明 (3)

化學式可相當地表示為 $M_x Ti_{y+1} O_{(x+3+4y)/2}$ 或相當地表示為 $M_{x/(1+y)} Ti O_{(x+3+4y)/(2y+2)}$ 。目前較佳鈦氧化物可表示為 TiO_z ，其中 z 為介於 1 與 1.67，較佳介於 1.4 與 1.6，最佳 1.5 之數。最佳鈦氧化物為 $TiO_{1.5}$ 或 Ti_2O_3 。

根據本發明，可與醇反應而產生酯之任何羰基化合物都可使用。一般而言，此等羰基化合物包括，但不限於，酸，酯，醯胺，酸酐，醯基鹵，具衍生自酸之重複單元之低聚物或聚合物，或其二或多種之組合。目前較佳酸為有機酸。目前較佳方法為酸與醇之聚合以製造酯。

製造聚酯之較佳方法包含，主要由或由聚合混合物與包含具以上所揭示化學式之鈦觸媒之組合物接觸所組成。聚合混合物可包含，主要由或由 (1) 有機酸或其酯與醇，或 (2) 醇與具衍生自有機酸或酯之重複單元之低聚物所組成。

有機酸或其酯可具化學式 $R^1 COOR^2$ ，其中 R^1 及 R^2 可為相同或不同，且可為 (1) 氫，(2) 終端具羧酸基之烴羧基，或 (3) 烴基，其中每一基具 1 至約 30，較佳約 3 至約 15 個碳原子，該每一基可為烷基，烯基，芳基，烷芳基，芳烷基或其二或多種之組合。較佳有機酸為具化學式 HO_2CACO_2H 之有機酸，其中 A 為伸烷基，伸芳基，伸烯基或其二或多種之組合。每一 A 具約 2 至約 30 個，較佳約 3 至約 25 個，更佳約 4 至約 20 個，最佳 4 至 15 個碳原子。適當有機酸之實例包括，但不限於，對苯二酸，異苯二酸，萘二甲酸，琥珀酸，己二酸，苯二酸，戊二酸，丙烯酸，草酸，苯甲酸，



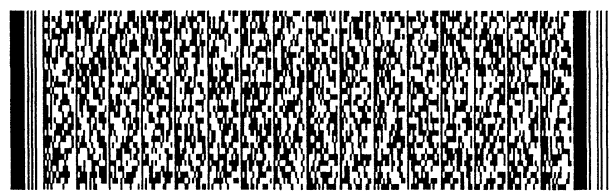
五、發明說明 (4)

馬來酸，丙烯酸及其二或多種之組合。較佳有機二元酸為對苯二酸，因由其製得之聚酯具有廣大工業用途範圍。適當酯之實例包括，但不限於，己二酸二甲酯，苯二酸二甲酯，苯甲酸甲酯，戊二酸二甲酯，及其二或多種之組合。

可用於酯化酸而製得聚酯之任何醇皆可用於本發明。較佳醇為具化學式 $R^3(OH)_n$ ，化學式 $(HO)_nA(OH)_n$ 之伸烷基二醇，具化學式 $R^3O[CH_2CH(R^3)O]_nH$ 之聚伸烷基二醇或烷氧基化醇，或其二種或三種之組合，其中每一 R^3 可為相同或不同且為烴基，其每一基具1至約10，較佳1至約8，最佳1至5個碳原子。較佳 R^3 為烷基，支鏈或直鏈。A每分子可具2至約10，較佳2至約7，最佳2至4個碳原子。每一n可為相同或不同且獨立為約1至約10，較佳1至約7及最佳1至5範圍內之數。適當溶劑之實例包括，但不限於，乙醇，丙醇，異丙醇，丁醇，乙二醇，丙二醇，異丙二醇，丁二醇，1-甲基1,2-丙二醇，1,3-丙二醇，戊二醇，二乙二醇，三乙二醇，2-乙基己醇及其二或多種之組合。較佳溶劑為乙二醇，因其製得之聚酯具有廣大工業用途範圍。

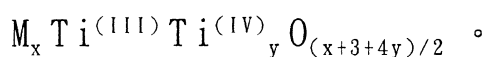
適合於本發明之觸媒包含，主要由或由具化學式 $M_xTi^{(III)}Ti^{(IV)}yO_{(x+3+4y)/2}$ 之鈦氧化物所組成；式中M為鹼金屬， $Ti^{(III)}$ 為+3氧化態之鈦， $Ti^{(IV)}$ 為+4氧化態之鈦，x及y為大於或等於0之數，其中若x等於0，則y為小於1/2之數。最佳為x=0及y=0。較佳含鈦觸媒為 Ti_2O_3 或 $TiO_{1.5}$ 。

鈦氧化物 $M_xTi^{(III)}Ti^{(IV)}yO_{(x+3+4y)/2}$ 可藉熟諳本技藝者所知之任何適當方法製造。它也可由 TiO_2 在還元氛圍中，或 Ti_2O_3



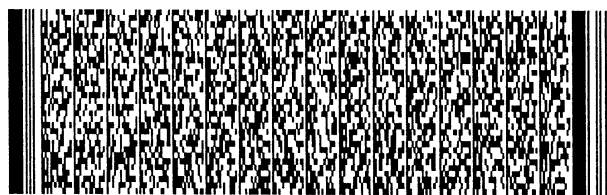
五、發明說明 (5)

在稍微氧化之氛圍中加熱而製造，或將3或4價鈦配價化合物如鈦烷氧化物混合而製造。較佳為由 TiO_2 在還元氛圍中，例如，在氫或其他還元劑如氫硼化鈉，氫硼化鉀，一氧化碳，烷基硼化合物，或其二或多種之組合之存在下加熱而製得 $M_x Ti^{(III)} Ti^{(IV)}_y O_{(x+3+4y)/2}$ 。含 $M_x Ti^{(III)} Ti^{(IV)}_y O_{(x+3+4y)/2}$ 觸媒也可為個別物種之組合，而其總組成為化學式



$M_x Ti^{(III)} Ti^{(IV)}_y O_{(x+3+4y)/2}$ ，其中M為鹼金屬者可藉熟諳本技藝者所知任何適當方法製造。它也可由金紅石結晶態之 TiO_2 與過量n-J基鋰於己烷中及室溫下反應12小時而製得。此一物料接著可在氮氣中加熱至 $500^\circ C$ 。

適當觸媒可進一步包含過渡金屬烴氧化物，或可自過渡金屬烴氧化物衍生之交換化合物。鈦四烴氧化物係較佳過渡金屬化合物，因為彼等輕易可獲得且有效。適當鈦四烴氧化物包括以一般化學式 $Ti(OR^4)_z$ 表示者，式中z為介於0與4之數，而每一 R^4 係介別自含有1至約30，較佳1至約20個碳原子之烷基，環烷基，芳基，烷芳基及芳烷基所選出，且每一 R^4 可為相同或不同。鈦四烴基氧化物中，烴羧基含1至約10個碳原子且為直鏈烷基者為最佳，因為彼等更輕易可獲得且能有效形成溶液。適當鈦四烴基氧化物包括，但不限於，四甲醇鈦，二甲氧基二乙醇鈦，四乙醇鈦，丙醇鈦，異丙醇鈦，四-n-丁醇鈦，四己醇鈦，四癸醇鈦，四廿烷醇鈦，四環己醇鈦，四苳醚鈦，四環己醇鈦，四甲苯醇鈦，四苯酚鈦及其任何二或多種之組合。



五、發明說明 (6)

鈦四烴基氧化物中，四烷醇鈦一般為較佳，而以四丙醇鈦為特佳，因其容易獲得又價廉。

觸媒組合物可進一步包含其他化合物，彼等可加入以增強觸媒活性或反應產物。其他化合物之實例包括，但不限於，鈷/鉛觸媒，甘醇錒，氧化錒，磷酸，次磷酸，磷酸之酯，乙二醇，矽酸鹽，鋳酸鹽，二氧化鈦及其二或多種之組合。鈷/鉛觸媒包含鈷鹽及鉛化合物，其中鉛與鈷之莫耳比為在0.25:1至16:1之範圍內。鈷/鉛觸媒已揭示於美國專利5,674,801號，其揭示內容併於此以供參考。

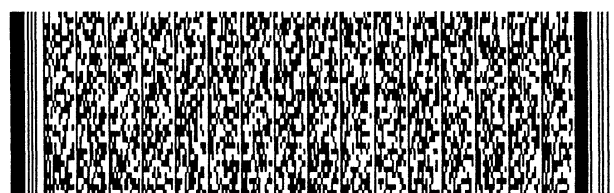
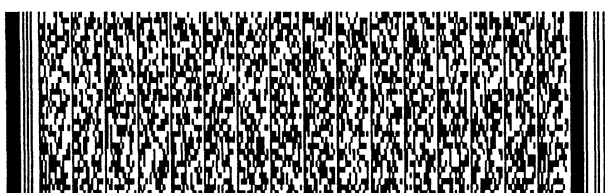
觸媒可為任何物理形狀，如固態粉末，凝膠，膠態懸浮液或溶液。較佳為觸媒之粒度在約0.001至約250，較佳約0.001至約100，最佳0.001至1微米之範圍內。

$M_x Ti^{(III)} Ti^{(IV)} O_{(x+3+4y)/2}$ 可藉X-射線散射，光電子分光，元素分析或重量損失法測定。

聚合組份與觸媒之接觸可藉任何適當方式進行。例如聚合組份之個別組成物可在觸媒接觸前先混合。然而，較佳為先用任何適當方式如機械混合或攪拌將觸媒分散於伸烷基二醇以形成分散液，再將分散液與有機二元酸，有機二元酸與伸烷基二醇之低聚物或兩者在足以進行聚酯製造之條件下混合。

二元酸與伸烷基二醇之低聚物一般具有總共約1至約100，較佳約2至約10個自二元酸與伸烷基氧衍生之重複單元。

進行聚酯製造之適當條件可包括溫度在約150°C至約500



五、發明說明 (7)

°C，較佳約200°C至約400°C及最佳250°C至300°C之範圍內，及壓力在約0.001至約10大氣壓之範圍內，進行一段約1至約20，較佳約1至約15，最佳約1至10小時之時間。此等條件也可使用於固態聚合作用。

醇(或伸烷基二醇)與羰基化合物(或有機酸或酯)之莫耳比可為任何比率，只要該比可進行酯或聚酯之製造。一般而言，該比可在約0.1:1至約10:1，較佳約0.5:1至約5:1，最佳約1:1至約3:1之範圍內。醇(或伸烷基二醇)與羰基化合物(或有機酸或酯)，或具有衍生自羰基化合物(有機酸或酯)之重複單元之低聚物與醇(或伸烷基二醇)之莫耳比可具相同比為 $q:(q-1)$ ，其中 q 可在約2至約20，較佳約2至10，最佳2至5之範圍內。

觸媒之存在量可在聚合介質之約0.0001至約30,000 ppmw(每百萬重量之份數)，較佳約0.001至約1,000 ppmw最佳約0.001至100 ppmw之範圍內。

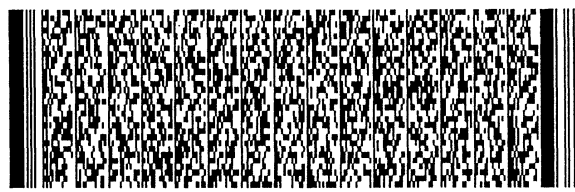
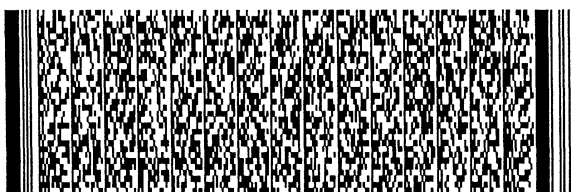
本發明將藉以下實例加以進一步說明；這些實例不得被解釋為對本發明之範圍有不當之限制。

實例

實例中，對苯二酸乙二醇酯係在指定條件下製造。實例1-13中所用 $TiO_{1.5}$ 觸媒係自Johnson Matthey公司之Alfa Aesar部門(Wood Hill, MA.)購得。

實例1

將1升樹脂鍋裝配具有Electro-Craft Motomatic恒速控制器之Jiffy混合器攪拌機，加熱器，熱電偶，冷凝器及



五、發明說明 (8)

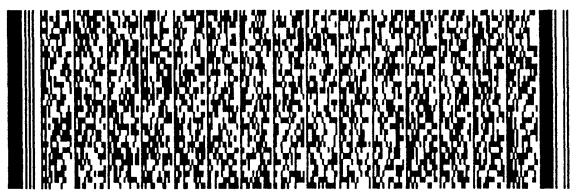
氮吹掃器。在此鍋中加入0.2克 $TiO_{1.5}$ 觸媒，115毫升乙二醇，6.23微升濃 H_3PO_4 ，0.3重量%鈍化 TiO_2 褪光劑及400克自乙二醇與對苯二酸形成之低分子量對苯二酸乙二醇酯低聚物。在 $280^\circ C$ 下將此混合物以60 rpm及真空低於1拖爾(133 pa)攪拌120分鐘，此時供應至容器攪拌機控制之電壓，即施加至攪拌機之轉矩及因此反應物之黏度之指標，已達極限值150 mv，此際即將聚合物倒入冷水中以終止聚合作用。將聚合物固體在 $150^\circ C$ 下徐冷結晶12小時，並研磨通過2毫米濾網，以便使用亨特(Hunter)色度計測量顏色。聚合物色值為69.48L，-0.91a，3.08b。聚合物特性黏度為0.58 dL/g，重量平均分子量為27,100，及Z-平均分子量為41,500。

實例2

將 Ti_2O_3 (1.25克)與228毫升乙二醇及400克自乙二醇與對苯二酸所形成低分子量對苯二酸乙二醇酯低聚物混合。將混合物於實例1所述樹脂鍋中，於 $280^\circ C$ 下以60 rpm及真空低於1拖爾攪拌，經100分鐘攪拌後攪拌機馬達即達極限電壓。如實例1將聚合物驟冷，徐冷，研碎及分析。聚合物色值為58.34L，-0.80a，0.28b。聚合物特性黏度為0.58 dL/g，重量平均分子量為26,000及Z-平均分子量為40,100。

實例3

將 Ti_2O_3 鈦氧觸媒與150克實例1所述對苯二乙二醇酯低聚物，10克乙二醇與76重量ppm鈦氧觸媒混合。將混合物



五、發明說明 (9)

於實例1所述樹脂鍋中以50 rpm及真空低於1拖爾攪拌60分鐘，此時供應至容器攪拌機控制之電壓即達120 mv之值。如實例1將聚合物驟冷，徐冷，研碎及分析。聚合物色值為72.9L，-0.76a，4.25b。聚合物重量平均分子量為48,200及Z-平均分子量為73,900。

實例4

將前述實例所述 Ti_2O_3 研碎至更細粒度分佈，使得90%之粒子都小於10微米。使用0.8克研碎 Ti_2O_3 觸媒，115毫升乙二醇及400克自實例1乙二醇與對苯二酸所得低分子量低聚物製備聚(對苯二酸乙二醇酯)。將混合物於實例1所述鍋中以60 rpm及真空低於1拖爾攪拌45分鐘，此時供應至容器攪拌機馬達之電壓即達極限值150 mv。如實例1將聚合物驟冷，徐冷，研碎及分析。聚合物色值為42.13L，-0.95a，-1.89b。聚合物特性黏度為0.73 dL/g，重量平均分子量為28,100及Z-平均分子量為43,300。

實例5

將0.16克實例4之 Ti_2O_3 ，0.3重量%鈍化 TiO_2 褪光劑，115毫升乙二醇及400克實例1所述乙二醇與對苯二酸之低分子量低聚物混合，製備本實例之聚合物。將混合物於實例1所述樹脂鍋中以60 rpm及真空低於1拖爾攪拌55分鐘，此時供應至容器攪拌機馬達之電壓即達極限值150 mv。如實例1將聚合物驟冷，徐冷，研碎及分析。聚合物色值為54.85L，-1.25a，-1.21b。聚合物特性黏度為0.56 dL/g，重量平均分子量為25,000及Z-平均分子量為



五、發明說明 (10)

實例6

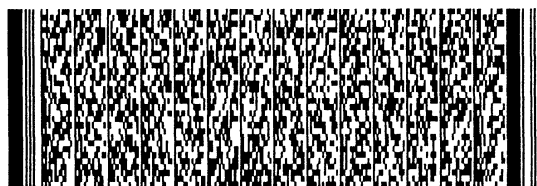
將0.08克實例4之 Ti_2O_3 ，0.3重量%鈍化 TiO_2 褪光劑，115毫升乙二醇及400克實例1所述乙二醇與對苯二酸之低分子量低聚物混合，製備本實例之聚合物。將此混合物於實例1所述樹脂鍋中以60 rpm及真空低於1拖爾攪拌115分鐘，此時供應至容器攪拌機馬達之電壓即達極限值150 mv。如實例1將聚合物驟冷，徐冷，研碎及分析。聚合物色值為59.84L，-1.34a，0.60b。聚合物特性黏度為0.57 dL/g，重量平均分子量為22,800及Z-平均分子量為35,500。

實例7

將實例4研碎之 Ti_2O_3 再進一步研碎，使得90%之粒子都小於1微米。將0.08克如此研碎之 Ti_2O_3 與0.3重量%鈍化 TiO_2 褪光劑，115毫升乙二醇及400克實例1所述乙二醇與對苯二酸之低分子量低聚物混合，製備聚(對苯二酸乙二醇酯)。將混合物於實例1所述樹脂鍋中以60 rpm及真空低於1拖爾攪拌75分鐘，此時供應至容器攪拌機馬達之電壓即達極限值150 mv。如實例1將聚合物驟冷，徐冷，研碎及分析。聚合物色值為60.42L，-1.99a，0.58b。聚合物特性黏度為0.69 dL/g，重量平均分子量為28,800及Z-平均分子量為43,700。

實例8

使白色Degussa P25 TiO_2 與過量正-丁基鋰在己烷中及室溫下反應12小時形成藍/黑色銳鈦礦相關之 Li_xTiO_2 (X=約0.5)，製備約2克之鋰還元鈦氧觸媒。接著在氮氣中將該



五、發明說明 (11)

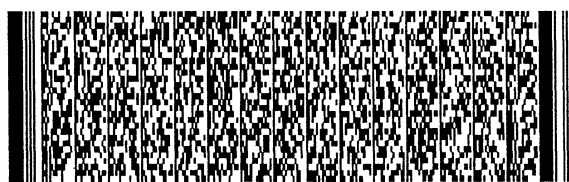
0.5)，製備約2克之鋰還元鈦氧觸媒。接著在氮氣中將該物料加熱至500°C以使其轉化成深藍色尖晶石相關之 LiTi_2O_4 。尖晶石之形成係以X-射線繞射確定。使用0.1克鋰鈦氧觸媒，228毫升乙二醇及400克實例1所述乙二醇與對苯二酸之低分子量低聚物，製備聚(對苯二酸乙二醇酯)。將混合物以60 rpm及真空低於1拖爾攪拌100分鐘，此時供應至容器攪拌機控制之電壓即達150 mv之值。如實例1將聚合物驟冷，徐冷，研碎及分析。聚合物色值為71.85L，-1.17a，6.71b。聚合物特性黏度為0.58 dL/g，重量平均分子量為26,800及Z-平均分子量為41,500。

實例9

如實例8製備鋰鈦氧觸媒。使用150克實例1之低聚物，10克乙二醇及76 ppm鋰鈦氧觸媒，製備聚(對苯二酸乙二醇酯)。將混合物於實例1所述樹脂鍋中以50 rpm及真空低於1拖爾攪拌75分鐘，此時供應至容器攪拌機控制之電壓即達120 mv之值。如實例1將聚合物驟冷，徐冷，研碎及分析。聚合物色值為75.17L，-0.88a，6.9b。聚合物特性黏度為1.02 dL/g，重量平均分子量為53,100及Z-平均分子量為82,000。

實例10

使白色Degussa P25 TiO_2 (預熱至900°C以使其完全轉化成金紅石)與過量n-丁基鋰在己烷中及室溫下反應12小時，製備約2克之鋰還元鈦氧觸媒。所得 Li_xTiO_2 顏色為淡藍色。X-射線繞射確定主相為金紅石相關之 Li_xTiO_2 ，x=約



五、發明說明 (12)

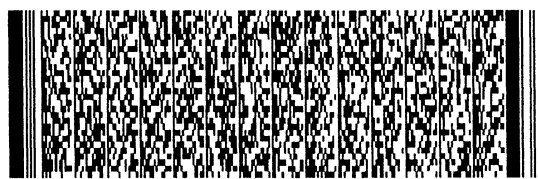
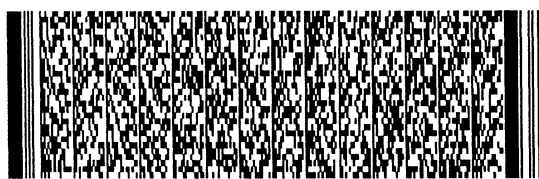
0.025。使用150克實例1所述預聚物，10克乙二醇及76 ppm 鈦氧觸媒製備聚(對苯二酸乙二醇酯)。將混合物於實例1所述樹脂鍋中以50 rpm及真空低於1拖爾攪拌60分鐘，此時供應至容器攪拌機控制之電壓即達120 mv之值。如實例1將聚合物驟冷，徐冷，研碎及分析。聚合物色值為78.73L，-0.67a，8.12b。聚合物特性黏度為0.84 dL/g，重量平均分子量為52,900及Z-平均分子量為81,500。

實例11

如實例10製備鋰鈦氧觸媒。使用150克實例1所述預聚物，10克乙二醇，60 ppm H_3PO_4 及76 ppm 鈦氧觸媒，製備聚(對苯二酸乙二醇酯)。將混合物於實例1所述樹脂鍋中以50 rpm及真空低於1拖爾攪拌300分鐘，此時供應至容器攪拌機控制之電壓即達120 mv之值。如實例1將聚合物驟冷，徐冷，研碎及分析。聚合物色值為78L，0.12a，7.36b。聚合物特性黏度為0.85 dL/g，重量平均分子量為27,200及Z-平均分子量為44,000。

實例12

使白色Degussa P25 TiO_2 與過量n-丁基鋰在己烷中及室溫下反應12小時，製備約2克之鋰還元鈦氧觸媒。所得 Li_xTiO_2 顏色為藍/黑色。X-射線繞射確定主相為銳鈦礦相關之 Li_xTiO_2 ，x=約0.5。使用150克實例1所述預聚物，10克乙二醇，60 ppm H_3PO_4 及76 ppm 鋰鈦氧觸媒製備聚(對苯二酸乙二醇酯)。將混合物於實例1所述樹脂鍋中以50 rpm及真空低於1拖爾攪拌180分鐘，此時供應至容器攪拌機控



五、發明說明 (13)

制之電壓即達120 mv之值。如實例1將聚合物驟冷，徐冷，研碎及分析。聚合物色值為80.4L，-0.13a，6.08b。聚合物特性黏度為0.85 dL/g，重量平均分子量為40,900及Z-平均分子量為63,000。

實例13

在600升反應器中，將34.1公斤對苯二酸二甲酯，23.0公斤乙二醇及4.80克醋酸鋅二水合物混合，一邊加熱至200°C一邊攪拌，同時由反應物蒸餾甲醇，製備預聚物。甲醇蒸餾完畢後，將預聚物移走並用作為隨後聚合作用之母批。色值為85.6L，-0.45a，+5.07b。

使用150克如此製得之預聚物，10克乙二醇及76重量ppm實例1所用之相同 Ti_2O_3 ，製備聚對苯二酸乙二醇酯。將混合物於實例1所述樹脂鍋中以50 rpm及真空低於1拖爾攪拌60分鐘，此時供應至容器攪拌機控制之電壓即達120 mv之值。如實例1將聚合物驟冷，徐冷，研碎及分析。聚合物色值為72.9L，-0.76a，4.25b。聚合物重量平均分子量為48,200及Z-平均分子量為73,900。

實例14-30對苯二酸三亞甲酯低聚物

在600升反應器中，將34.1公斤對苯二酸二甲酯，23.0公斤乙二醇及4.80克醋酸鋅二水合物，一邊加熱至200°C，一邊攪拌，同時自反應物蒸餾甲醇，製備低聚(對苯二酸三亞甲酯)之母批。在甲醇蒸餾完畢後，將預聚物於冷水中驟冷，取出並烘乾。自相同之低聚(對苯二酸乙二



五、發明說明 (14)

醇酯)母批開始，進行下每種聚縮合作用試驗。全部聚縮合作用皆以相同三亞甲二醇，相同二醇與低聚物莫耳比2，及在攪拌3頸燒瓶中進行；該燒瓶附有氮氣清掃，密封攪拌軸，具轉矩感測器之攪拌馬達控制器及冷凝器。每一燒瓶僅用於一次聚合作用即丟棄。明確言之，將70克低聚物與額外48.8毫升二醇混合；所用設備附有縮小氣體頭部空間以防二醇回流；純氮氣覆蓋以降低氧氣污染；恒速攪拌以便獲得一致的熔體表面更新速度；真空度分段達到2拖爾及絕緣以降低低聚物昇華；及快速之試驗結束熔體驟冷。全部產物皆藉大小排除色層分析法分析以重量平均分子量而言之轉化率，並分析完全結晶及研碎成均勻粉末後之顏色。全部聚縮合作用皆在250°C下進行僅150分鐘，加熱時間及抽真空時間相同。

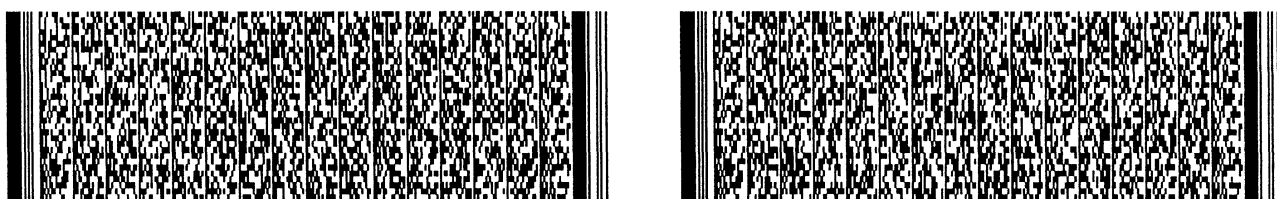
自三乙醇胺基異丙醇鈦(TiTe-III)紫外線合成Ti(III)

自杜邦公司購得包含三乙醇胺基異丙醇鈦之Tyzor TE®。將約20毫升之此一產物密封於玻璃管中，並置於廣帶紫外燈下約一週直至溶液顏色變為穩定之深藍紫色，此即表示鈦以氧化態Ti(III)存在。

自乳酸鈦(TiLa-III)紫外線合成Ti(III)

自杜邦公司(Wilmington, Delaware)購得包含乳酸鈦溶於水之Tyzor LA®。將約20毫升之此一產物密封於玻璃管中，並置於廣帶紫外燈下約一週直至溶液顏色變為穩定之深藍紫色，此即表示鈦以氧化態Ti(III)存在。

自丙醇鈦(TiPr-III)紫外線合成Ti(III)



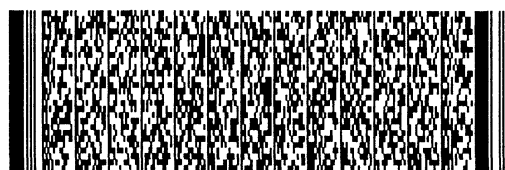
五、發明說明 (15)

自Aldrich化學品公司(Milwaukee, Wisconsin)購得溶於丙醇之丙醇鈦(IV)。將約20毫升之丙醇鈦與乙二醇之等量混合物密封於玻璃管中，並置於廣帶紫外燈下約一週直至溶液顏色變為穩定之深紫色，此即表示鈦以氧化態Ti(III)存在。

微細(次微米)Ti₂O₃(μ Ti₂O₃)

自Aldrich化學品公司購得三氧化鈦(III)(倍半氧化鈦(III))，將其懸浮於乙二醇中及於球磨機中研磨，俾90%之粒子，其直徑小於1微米。將懸浮液置於真空烘箱中於250°C下藉由蒸發二醇予以烘乾。

實例號碼，用以聚合低聚(對苯二酸三亞甲酯)母批之觸媒系統，及聚合物產物之亨特L，a，b色值與重量平均分子量均說明於以下表1中。



五、發明說明 (16)

表 1

實例	觸媒-PPM	L	a	b	Mw
14	$\mu\text{Ti}_2\text{O}_3$ 116ppm Ti(III)	53.76	-0.87	-0.22	16,277
15	$\mu\text{Ti}_2\text{O}_3$ 1163ppm Ti(III)	41.77	-0.52	-0.69	13,624
16	$\mu\text{Ti}_2\text{O}_3$ 11.6ppm Ti(III)	68.10	-0.32	4.73	13,238
17	$\mu\text{Ti}_2\text{O}_3$ 1.16ppm Ti(III)	76.40	0.52	7.31	9,029
18	$\mu\text{Ti}_2\text{O}_3$ 11.6ppm Ti(III) Ti(OPr) ₄ 58.1ppm Ti(IV)	66.97	-0.45	4.48	18,978
19	$\mu\text{Ti}_2\text{O}_3$ 11.6ppm Ti(III) Ti(OPr) ₄ 58.1ppm Ti(IV) Si(OEt) ₄ 34.1ppm Si	69.08	-0.19	4.39	14,013
20	$\mu\text{Ti}_2\text{O}_3$ 11.6ppm Ti(III) Ti(OPr) ₄ 11.6ppm Ti(IV)	67.16	-0.66	4.37	18,887
21	$\mu\text{Ti}_2\text{O}_3$ 11.6ppm Ti(III) Ti(OPr) ₄ 116.3ppm Ti(IV) Si(OEt) ₄ 68.2ppm Si	67.80	-0.64	3.90	16,781
22	$\mu\text{Ti}_2\text{O}_3$ 5.8ppm Ti(III) Ti(OPr) ₄ 58.1ppm Ti(IV)	70.21	-0.45	5.47	26,073
23	$\mu\text{Ti}_2\text{O}_3$ 5.8ppm Ti(III) Ti(OPr) ₄ 58.1ppm Ti(IV) 草酸 109ppm COOH	69.10	-0.03	5.06	16,189
24	TiLa-III 58.1 ppm Ti(III)	66.87	1.44	7.31	14,600
25	TiLa-III 116.3 ppm Ti(III)	67.97	1.47	8.17	9,500
26	TiPr-III 58.1 ppm Ti(III)	73.15	0.66	6.40	12,529
27	TiTe-III 58.1 ppm Ti(III)	69.79	1.17	7.64	13,593
28	TiTe-III 116.3 ppm Ti(III)	71.80	0.75	7.79	13,921
29	TiTe-III 232.5 ppm Ti(III)	71.4	1.40	8.90	9,650
30	TiTe-III 465.1 ppm Ti(III)	67.72	1.23	8.79	22,568



五、發明說明 (17)

此處揭示之實例顯示這些高度還元之鈦氧氧化物觸媒可製造具高分子量及低黃色之聚酯。再者，這些觸媒可配合其他觸媒及添加物使用。



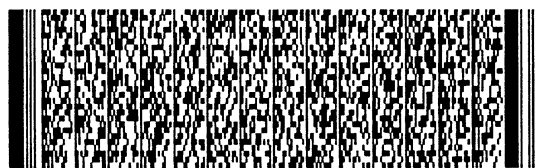
四、中文發明摘要 (發明之名稱：包含在其中包含含鈦化合物之觸媒之存在下使羰基化合物與醇接觸之方法)

提供一種可用於低聚合作用，聚合作用或解聚作用，如聚酯之製造之方法。該方法包含使羰基化合物在一組合物之存在下與醇接觸。觸媒包含具化學式為

$M_x Ti^{(III)} Ti^{(IV)}_y O_{(x+3+4y)/2}$ 之觸媒，其中M為鹼金屬， $Ti^{(III)}$ 為+3氧化態之鈦， $Ti^{(IV)}$ 為+4氧化態之鈦，x及y為大於或等於0之數，其中若x等於0，則y即為小1/2之數。

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS COMPRISING CONTACTING, IN THE PRESENCE OF A CATALYST, A CARBONYL COMPOUND AND AN ALCOHOL WHEREIN THE SAID CATALYST COMPRISES A TITANIUM-CONTAINING COMPOUND)

A process which can be used in oligomerization, polymerization, or depolymerization such as, for example, the production of a polyester is provided. The process comprises contacting a carbonyl compound, in the presence of a composition, with an alcohol. The catalyst comprises a catalyst having the formula of $M_x Ti^{(III)} Ti^{(IV)}_y O_{(x+3+4y)/2}$ wherein M is an alkali metal, $Ti^{(III)}$ is titanium in the +3 oxidation state, $Ti^{(IV)}$ is titanium in the +4 oxidation state, x and y are



四、中文發明摘要 (發明之名稱：包含在其中包含含鈦化合物之觸媒之存在下使羰基化合物與醇接觸之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS COMPRISING CONTACTING, IN THE PRESENCE OF A CATALYST, A CARBONYL COMPOUND AND AN ALCOHOL WHEREIN THE SAID CATALYST COMPRISES A TITANIUM-CONTAINING COMPOUND)

numbers greater than or equal to zero wherein if x equals zero, y is a number less than $1/2$.



六、申請專利範圍

1. 一種包含在觸媒之存在下使羰基化合物與醇接觸之方法，其中該觸媒包含具化學式為 $M_x Ti^{(III)} Ti^{(IV)}_y O_{(x+3+4y)/2}$ 之含鈦化合物；式中M為鹼金屬， $Ti^{(III)}$ 為+3氧化態之鈦， $Ti^{(IV)}$ 為+4氧化態之鈦，x及y各為大於或等於0之數，及若x等於0，則y為小於1/2之數。

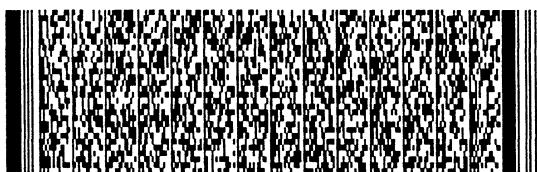
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該羰基化合物具化學式為RCOOR，及該醇具化學式為HOAOH，其中每一R係獨立自氫，烴羧基，烴基及其二或多種之組合所組成之族群中所選出；每一基具有1至30個碳原子且係自烷基、芳基，烷芳基，芳烷基，烯基及其二或多種之組合所組成之族群中所選出；及A係自伸烷基，伸芳基，伸烯基及其二或多種之組合所組成之族群中所選出。

3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該醇係自乙二醇，丙二醇，異丙二醇，丁二醇，1-甲基丙二醇，戊二醇及其二或多種之組合所組成之族群中所選出。

4. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該醇為乙二醇。

5. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該羰基化合物係自以下所組成之族群中所選出：對苯二酸，對苯二酸二甲酯，異丙二酸，萘二酸，琥珀酸，己二酸，苯二酸，戊二酸，丙烯酸，草酸，苯甲酸，馬來酸，丙烯酸及其二或多種之組合。

6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該羰基化合物為對苯二酸。



六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中M為鋰。
8. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中x為0。
9. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中y為0。
10. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中x為0，y為0，及該觸媒為 Ti_2O_3 或 $TiO_{1.5}$ 。

