

公告本

申請日期	91 5 15
案 號	91110157
類 別	008 G 63/78, 63/85, 63/83

A4
C4

588064

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
新 型		
一、發明名稱	中 文	製造聚對酞酸丁二酯之方法
	英 文	"PROCESS OF PRODUCING POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE"
二、發明人創作	姓 名	1. 伊克哈 席達爾 ECKHARD SEIDEL 2. 弗利茲 威荷姆 FRITZ WILHELM
	國 籍	1.2. 均德國 GERMANY
	住、居所	1. 德國法蘭克福市威荷姆夏荷街18 D號 WILHELMSHÖHER STR. 18 D, D-60389 FRANKFURT AM MAIN, GERMANY 2. 德國卡本市雷迪勒街79 A號 RENDELER STR. 79 A, 61184 KARBEN, GERMANY
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商新美公司 ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT
	國 籍	德國 GERMANY
	住、居所 (事務所)	德國法蘭克福市博西格利1號 BORSIGALLEE, D-60388 FRANKFURT AM MAIN, GERMANY
	代 表 人 姓 名	1.W. 黑斯 2.H. -G. 巴克爾 1.W. HAASE 2.H. -G. BUCKEL

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權德國 2001年06月02日 10127146.8 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於：

寄存日期：

，寄存號碼：

五、發明說明 (1)

本發明係關於一種以丁二醇(BDO)及對酞酸(TPA)或以丁二醇(BDO)及對酞酸二甲酯(DMT)製造聚對酞酸丁二醇酯(PBT)之方法，其中將BDO與TPA或BDO與DMT之混合物加以酯化作用或轉酯作用，並接著在含鈦酸烷基酯之觸媒溶液的存在下及在從130至260°C之溫度下加以縮聚作用。

已知以TPA或DMT製造PBT，其係藉由使用觸媒與BDO反應的。已從所使用的眾多觸媒當中獲得可接受度，由於這些觸媒的效率及大規模的可用度，特別是鈦酸烷基酯，以原鈦酸四丁酯及原鈦酸四異丙酯較佳(第5版的第A21冊之烏曼氏之工業化學專門辭典(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)第237頁)。鈦酸烷基酯具有不利於製造PBT的效應之特性，因為其具有水解傾向，並且是在酯化期間製造以不可溶粒子之TPA形式為主的PBT之方法中，該粒子不僅降低用於PBT熔融物之過濾器的使用壽命，並也破壞所製造之PBT的品質。因為鈦酸烷基酯的揮發性、熱分解能力及易還原能力，故其也可以在反應壁上及在製程管柱中形成含鈦之深色沉澱物，其會破壞所製造之PBT的品質。

為了避免鈦酸烷基酯在PBT的製造期間有負面效應，故已知各種穩定觸媒的方法(WO-A-99/45056)，其中將該方法另外的外來物質加入該觸媒中，該物質依次會涉及特定的不利情況。

本發明的目的係提供一種經改進反應性之觸媒溶液，其

五、發明說明 (2)

會抵抗水解作用及具有儲存穩定性，並在PBT的製造期間(也特別在酯化期間)不會形成任何沉積物。而且，應該避免對所製造的PBT有負面影響與攪亂在熔融產物過濾器上的殘餘物。

以包括0.05至10重量%之鈦酸烷基酯、85至99重量%之BDO、50至50,000 ppm(以50至30,000 ppm較佳)之二羧酸及/或羥基羧酸及/或單羥烷基二羧酸與不超過0.5重量%之水的觸媒溶液解決該目的。這些觸媒溶液形成上述組份透明的無粒子混合物。

可將觸媒溶液同時用於以BDO酯化TPA的作用及也用於以BDO轉酯DMT的作用連續及不連續製造PBT。在惰性條件下，可將觸媒溶液以液體狀態永久儲存在大於25°C之溫度下及也以固體狀態永久儲存在低於20°C之溫度下。觸媒溶液的決定性優點在於事實上係以使用完全併入經製造之PBT中及不會留下成為缺點的副產物之製程共型組份建立其極佳的穩定性。將會轉變成特殊優點的是在BDO中使用TPA或異酞酸作為鈦酸烷基酯之溶解劑，因為PBT的聚合物特性不會或只會因此有不明顯的影響。

首先將BDO與鈦酸烷基酯在50至230°C之溫度下混合，以製造初期溶液，並將二羧酸及/或羥基羧酸及/或單羥烷基二羧酸加入該初期溶液中，以完成觸媒溶液的製造。

另一種製造觸媒溶劑的可行方法係由首先將BDO與二羧酸及/或羥基羧酸及/或單羥烷基二羧酸在50至230°C之溫度下混合，以製造初期溶液，並將鈦酸烷基酯加入該初期

五、發明說明 (3)

溶液中所組成的。觸媒溶液應該只具有不超過0.5重量%之限制的水含量，因為以較大的水含量可能會在進一步的處理期間發生混濁或沉澱。觸媒溶液具有 ≤ 1 之混濁值NTU(標準混濁度單位)。以類似於常用於水的DIN標準38404的第二部份，在以具有22.2毫米直徑之小管的堅固型Hach(XR型，根據美國專利申請案第4,198,161號)濁度計中以在酚/二氯苯中(3:2之重量)的10重量%之聚酯溶液測定NTU值，其係溶液混濁度的測量值。以比較標準的福馬林溶液減掉溶劑值(約0.3 NTU)的方式測量散射光的強度。具有NTU值 ≤ 2 之溶液係完全透明的溶液，具有NTU值 > 2 之溶液會發生越來越高的混濁度。

可以使用單一的芳族及脂肪族二羧酸兩者或許多彼之混合物製造觸媒溶液。芳族二羧酸係例如TPA及異酞酸。脂肪族二羧酸包括例如草酸、丙二酸、丁二酸及己二酸。可將二羧酸以芳族及脂肪族羥基羧酸及/或單羥烷基二羧酸(特別是單羥丁基對酞酸)全部或部份置換。芳族羥基羧酸係例如3-羥基苯甲酸及4-羥基苯甲酸。脂肪族羥基羧酸包括例如羥基丁酸、羥基丙酸及乙醇酸。也可以使用這些羥基羧酸之混合物。在以TPA與BDO之製程中形成單羥丁基對酞酸。原鈦酸四丁酯及鈦酸四異丙酯轉變成特別有用的烷基鈦酸酯。

有可能在以單點或也同時在以許多點的製程中量出觸媒溶液，以供製造PBT。可將觸媒溶液例如已加入糊狀調配物中或加入後續的製程階段中或加入熔融物轉移管線中。

五、發明說明 (4)

也有可能將觸媒溶液送入來自製程管柱至第一個製程階段之BDO的回流液中及有可能送入後續的製程階段中

根據本發明的方法特別有利的具體實施例係在製造PBT之製程期間直接製造觸媒溶液，其中將鈦酸烷基酯轉移至在具有來自製程管柱至第一個酯化階段及/或進一步的酯化階段之BDO的對酞酸回流液之混合管線中的觸媒溶液中。在該案例中，BDO的回流液包括根據本發明的初期溶液。

在圖形中，以裝置的流程圖為實例的方式表現以BDO及TPA製造PBT的方法，並接著詳細解釋：

將TPA經由管線(2)及BDO經由管線(3)供應至攪拌槽(1)中，並混合，以形成糊狀物，將其經由管線(4)送入以加熱套(5)環繞及配備另外的加熱元件(6)之攪拌反應器(7)中，以進行酯化作用。在酯化期間形成液體BDO/寡聚物混合物及蒸氣，後者實質上係由水、BDO及四氫呋喃(THF)所組成的。在攪拌反應器(7)中DMT的轉酯案例中，所形成的蒸氣實質上包括甲醇、BDO、THF及水。在經由管線(8)供應的觸媒溶液的存在下完成在攪拌反應器(7)中的酯化作用。將在攪拌反應器(7)中形成的蒸氣經由管線(9)離開攪拌反應器(7)，並供應至蒸餾管柱(10)中，其中在塔頂分離水及THF。將蒸餾管柱(10)的塔頂產物經由管線(11)供應至冷卻器(12)中，將來自冷卻器的濃縮物經由管線(13)卸入回流液分布器(14)中。經由管線(15)自回流液分布器(14)抽取水及THF，並將回流液經由管線(16)

五、發明說明(5)

再循環至蒸餾管柱(10)頂端。經由管線(17)自蒸餾管柱底部抽取由經常包括以單體蒸發作用及有可能接著以酯鍵的水解作用所獲得的90至99重量%之BDO及50至3000 ppm之二羧酸及單羧烷基二羧酸之沸點較高的組份所組成的混合物。將較大部份的混合物經由管線(18)直接供應至攪拌反應器(7)中，反而將鈦酸烷基酯經由管線(20)加入經由管線(19)量出較小部份的混合物中，所以獲得觸媒溶液所希望的組合物。在DMT的轉酯案例中，最好應該將以10:1至1:10之鈦:酸重量比之鈦酸烷基酯及另外的二羧酸或羧基羧酸送入管線(19)中，成為經由管線(20)供應之初期溶液中。將沸點較高的組份與觸媒溶液的混合物通過混合管線(21)，在其中以靜態混合元件達成均勻作用。將最終的觸媒溶液經由管線(8)到達在管線(18)中流動的BDO回流液，並接著供應至攪拌反應器(7)中。

也有可能將全部或部份觸媒溶液在計量點(22)處加入攪拌槽(1)中，及/或將同樣的觸媒溶液在計量點(23)處送入糊狀物管線(4)中及/或在計量點(24)處送入介於攪拌反應器(7)與同樣攪拌的預濃縮反應器(26)之間的轉移管線(25)中。反應器(26)具有加熱套(27)及另外的加熱元件(28)。將來自攪拌反應器(26)的預聚物經由管線(29)供應至縮聚反應器(30)中。經由管線(31)泵抽在該縮聚反應器中製造的PBT。經由管線(32)自攪拌反應器(26)及經由管線(33)自反應器(30)吸出所形成的蒸氣。在反應器(7, 26, 30)中的溫度位於在從130至260°C之範圍內。

五、發明說明 (6)

接著以許多具體實施例的方式詳細解釋根據本發明的方法。

1.0 觸媒溶液的初期溶液之製備作用

1.1 將具有0.3重量%之水含量的97.85重量%之BDO與0.05重量%之TPA混合及以攪拌加熱至溫度80°C，在該溫度下維持30分鐘及接著冷卻至室溫。初期溶液係透明溶液，未形成任何沉澱物，及NTU值係0.36。在將以密封封閉之初期溶液以25°C之溫度下儲存時，該溶液之稠度仍會維持14天的期限，其係以未改變之NTU值所證明的。

關於以未加熱至溫度80°C的方式製造初期溶液的案列，在24小時之內會形成沉澱物。

1.2 將具有0.15重量%之水含量的96.5重量%之BDO與1.5重量%之異酞酸混合及以溫度80°C，在該溫度下維持30分鐘及接著冷卻至室溫。初期溶液係透明溶液，未形成任何沉澱物。NTU值係0.35。在將以密封封閉之初期溶液以25°C之溫度下儲存時，該初期溶液之稠度仍會維持14天的期限。NTU值維持不變。

2.0 觸媒溶液之製備作用

2.1 將2.1重量%之原鈦酸四丁酯在40°C之溫度下以攪拌加入根據實例1製造的初期溶液中，並在80°C之溫度下持續攪拌1小時。所形成的觸媒溶液係具有黃原色及0.50之NTU值之透明溶液。在25°C之溫度下以密封封閉方式儲存14天期限之觸媒溶液仍維持其稠度，其係

五、發明說明 (7)

以0.44之NTU值所證明的。

2.2 在40°C之溫度下，將2.1重量%之原鈦酸四丁酯以攪拌加入根據實例1.2製造的初期溶液中，並在80°C之溫度下持續攪拌1小時。因此製造的觸媒溶液在25°C之儲存溫度下及以密封封閉14天的期限仍會維持其稠度，其係以0.91之NTU值所證明的。

2.3 在40°C之溫度下，將7.1重量%之原鈦酸四丁酯以攪拌加入根據實例1.2製造的初期溶液中，並在80°C之溫度下持續攪拌1小時。所製造的觸媒溶液係透明溶液及在25°C之儲存溫度下經14天的期限仍維持其稠度。NTU值係0.89。

2.4 將97.4重量%之BDO與2.1重量%之原鈦酸四丁酯混合及以攪拌加熱至80°C。接著加入0.5重量%之TPA，以攪拌加熱至溫度160°C及在該溫度下維持1小時，TPA會完全溶解。一經冷卻至室溫時，觸媒溶液具有0.66之NTU值。在將以密封封閉之觸媒溶液以25°C之溫度下儲存14天的期限時，其仍會維持其稠度。NTU值維持不變。

在使用以等量的對-羥基苯甲酸或丙二酸代替TPA時，則獲得同樣透明的觸媒溶液；該觸媒溶液之樣品具有以對-羥基苯甲酸而言0.69之NTU值及對丙二酸而言0.79之NTU值。

2.5 將觸媒溶液加入來自酯化TPA及BDO之連續工廠的製程管柱底部的BDO之回流液樣品中，由於測得的酸

五、發明說明 (8)

值，故其包括3000 ppm之TPA同等物，在85°C之溫度下加入2重量%之原鈦酸四丁酯。所形成的觸媒溶液係具有0.51之NTU值之透明溶液；在25°C之溫度下儲存14天的期限時仍會維持其稠度。

2.6 將觸媒溶液加入來自製程管柱底部的BDO之回流液中，其具有190°C之溫度及包括3000 ppm之TPA同等物，量出0.07重量%之具有溫度25°C之原鈦酸四丁酯，並與BDO在具有6靜態混合器之混合管線中混合。將所得觸媒溶液送入酯化反應器中，作為來自製程管柱之改良的回流液，並調整以PBT為基礎計100 ppm之鈦濃度。該觸媒溶液具有0.57之NTU值之透明溶液；在25°C之溫度下經14天的儲存期仍會維持其稠度。

在室溫下測試根據實例2.1、2.2、2.3及2.4製備之觸媒溶液在水份影響下的穩定度，其中將每個100公克及具有溫度25°C之觸媒溶液樣品0.5公克、1.2公克及5.0公克水混合，所以BDO之水含量會自0.3重量%之初水含量增加至0.8重量%、1.5重量%至6.3重量%。在將以密封封閉之觸媒溶液以25°C之溫度下儲存14天的期限時，其仍會維持不變的0.8重量%之水含量。其並且顯示具有水含量 ≥ 1 重量%之觸媒溶液在已經2天之後變混濁，並在4天之內形成不可逆沉澱物。

3.0 PBT預聚物的不連續製造作用

3.1 將根據實例2.2製備之22.5公克觸媒溶液、1127公克

五、發明說明(9)

TPA(包括溶解在觸媒溶液中的量)及1813公克BDO(包括內含在觸媒溶液中的BDO)裝入具有容量5公升之攪拌反應器中。在以氮氣經3次惰性化時，將裝填物在正常壓力下及在2小時之內以攪拌加熱至溫度235℃，並在該溫度及400毫巴之壓力下以2小時酯化。接著在240℃之溫度下、50毫巴之壓力下及100分鐘⁻¹之攪拌速度下經總共100分鐘的期間完成預濃縮作用。

在一經終止預濃縮作用時，將熔融物以氮氣裝置自反應器以噴射物壓出，收集在以液態氮冷卻之平盤上及固化。將產物研磨，以供分析，並測定其特性黏度及過濾器裝載值。將測定的數值陳列在以下的表1中。

在25℃下測量在酚與1,2-二氯苯(3:2之重量)之100毫升混合物中的500毫克聚酯溶液中的特性黏度(IV)，並以其成為樣品的分子量測量。

以測量產物純度的過濾器裝載值特徵獲得熔融產物的過濾行為，其中將在130℃之溫度下及<1毫巴之減壓下乾燥13小時之PBT預聚物在實驗室擠壓器中熔融，並經由具有15微米之網目尺寸及2.83平方公分之過濾器面積之盤式過濾器以齒輪泵裝置在260℃之溫度下壓縮，以關於所輸送的熔融物量記錄在過濾器之前增加的壓力，並將過濾能力計算成過濾器裝載值(FLV)：FLV=增加的壓力 Δp [巴]·過濾器面積[平方公分]/熔融物量[公斤]。

3.2 在另外與實例3.1相同的製程條件下，以根據實例2.3製造之觸媒溶液用於以不連續製造PBT預聚物的作用

五、發明說明 (10)

中。將特性黏度值及過濾器裝載值陳列在表1中。

3.3 在使用根據實例2.4之對-羥基苯甲酸時，則以TPA及BDO與76.6公克觸媒溶液如實例3.1的說明一起用於以不連續製造PBT預聚物的作用中。將所製造的產物之特性黏度及過濾器裝載值陳列在表1中。

3.4 將根據實例2.3製備之13.2公克觸媒溶液、1316公克DMT及900公克BDO(包括在觸媒溶液中的BDO)裝入具有容量5公升之攪拌反應器中。在以氮氣經3次惰性化時，將裝填物在正常壓力下及在1小時之內以攪拌加熱至溫度150°C，在該溫度下維持30分鐘，並接著在2小時之內加熱至溫度235°C及以除去甲醇的方式轉酯。在此時將轉酯產物在240°C之溫度下、50毫巴之壓力下及100分鐘⁻¹之攪拌速度下經100分鐘的期間預濃縮。在一經終止預縮聚作用時，將熔融物以氮氣裝置自反應器以噴射物壓出及收集在以液態氮冷卻之平盤上。將預聚物之特性黏度及過濾器裝載值陳列在以下的表1中。

3.5 就比較的目的而言，在另外與實例3.1相同的製程條件下，將作為觸媒溶液之原鈦酸四丁酯與BDO在室溫下直接混合，供以不連續製造PBT預聚物。預聚物之特性黏度測定值未改變，反之，過濾器裝載值以倍數增加，如在表1中的陳列。

五、發明說明 (11)

表1 預聚物分析

實例		3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
IV	公合/公克	0.168	0.170	0.174	0.174	0.165
過濾器 裝載值	巴·平方公分/ 公斤	5	7	6	6	138

4.0 PBT預聚物的不連續縮聚作用

4.1 在具有容量5公升之攪拌反應器中製造PBT預聚物之後，在245°C之溫度下及0.5毫巴之真空下以總共180分鐘的期限進行縮聚作用。初旋轉速度係100分鐘⁻¹，在達到特定的參考動量時，將旋轉速度以該固定動量減低至約30分鐘⁻¹，所以達到可比較之特性黏度值。在縮聚之後，將熔融產物自攪拌反應器壓縮成線束，通過冷卻桶及切成片。以下的表2陳列這些自預聚物根據實例3.1、3.2、3.3、3.4及3.5製造的聚合物之特性黏度及過濾器裝載的測量結果。也有陳列COOH末端基之測定結果。

以0.05%之乙醇系氫氧化鉀溶液對在鄰-甲酚與氯仿(70:30之重量)之混合物中的聚酯溶液之溴百里藍的光度滴定裝置測定COOH末端基之濃度。

五、發明說明 (12)

表2 預聚物分析

實例		3.1	3.2	3.3	3.4	3.5
IV	公合/公克	0.847	0.860	0.855	0.852	0.860
過濾器 裝載值	巴·平方公分/ 公斤	10	9	11	10	98
COOH 端基	毫當量/公斤	12	13	13	12	13

5.0 在連續製造PBT預聚物之後的不連續縮聚作用

5.1 在糊狀物混合器中，將TPA與BDO以1:1.5之莫耳比製成糊狀，並經由齒輪泵以固定方式量出2.66公斤/小時的量送入以套管加熱的第一個攪拌反應器中。此外，將具有以聚合物為基礎計120 ppm之鈦含量與以TPA為基礎計1.193公斤/小時之分子BDO一起的根據實例2.5製造的觸媒溶液送入第一個反應器底部。酯化產物在第一個反應器中的滯留時間係80分鐘，以維持在第一個反應器中固定的填充量使溫度係245°C及壓力係400毫巴。連續抽出塔頂的所生成之水、BDO與THF之蒸氣，在冷卻的預抽空之接受器中濃縮及定期取出。將酯化產物經由與節流閥連接之管線自第一個反應器供應至第二個反應器中，其中在250°C之溫度及50毫巴之壓力下(以維持固定的填充量)以30分鐘的滯留時間期預縮聚。連續抽出塔頂的蒸氣(其係由BDO與在第二個反應中形成的沸點較低的組份所組成的)，收集在冷卻的接受器中及定期卸出。經由齒輪

五、發明說明 (13)

泵以2公斤/小時的量卸出在第二個反應器中形成的預聚物，收集在以液態氮冷卻之金屬槽中(以每小時換一次)及冷凍。預聚物特徵係0.256公合/公克之特性黏度及18巴·平方公分/公斤之過濾器裝載值。

5.2 就比較的目的而言，在室溫下使用以2.1重量%之原鈦酸四丁酯代替在上述以連續製造PBT預聚物的作用中的觸媒溶液。預聚物的分析顯示0.257公合/公克之特性黏度及293巴·平方公分/公斤之過濾器裝載值。

5.3 在一經冷凍、研磨及熔融時，將根據實例5.1以連續製造的PBT預聚物加以在1小時之內的不連續縮聚作用，如實例4.0的說明。以該方式製造的聚合物樣品測得0.856公合/公克之特性黏度、15巴·平方公分/公斤之過濾器裝載值及14毫當量/公斤之COOH末端基量。

5.4 將根據實例5.2製造的PBT預聚物加以與在實例4.0中說明的條件相同的實驗條件。聚合物特徵係0.862公合/公克之特性黏度、308巴·平方公分/公斤之過濾器裝載值及15毫當量/公斤之COOH末端基。

以預聚物及聚合物測定的過濾器裝載值顯示確定以根據本發明組成的觸媒溶液之PBT酯化作用或DMT轉酯作用不會發生沉澱物。

圖式簡單說明

圖1為本發明製造聚對酞酸丁二酯之裝置流程圖。

五、發明說明 (14)

圖式元件符號簡單說明

符號	意義
1	攪拌槽
2, 3, 4, 8, 9, 11, 13, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 25, 29, 31, 32, 33	管線
5, 27	加熱套
6, 28	加熱元件
7	攪拌反應器
10	蒸餾管柱
12	冷卻器
14	回流液分布器
22, 23, 24	計量點
26	攪拌的預濃縮反應器
30	縮聚反應器

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 製造聚對酞酸丁二酯之方法)

在製造PBT之方法中，將BDO與TPA之混合物在觸媒溶液的存在下酯化，並將酯化產物縮聚。為了避免在PBT中形成沉澱物，故觸媒溶液包括0.05至10重量%之鈦酸烷基酯、85至99重量%之BDO、50至50,000 ppm之二官能羧酸同等物及/或單官能羧基羧酸同等物及不超過0.5重量%之水。

英文發明摘要 (發明之名稱： "PROCESS OF PRODUCING POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE")

In a process of producing PBT, a mixture of BDO and TPA is esterified in the presence of a catalyst solution, and the esterification product is polycondensated. To avoid the formation of deposits in the PBT, the catalyst solution contains 0.05 to 10 wt-% alkyl titanate, 85 to 99 wt-% BDO, 50 to 50,000 ppm bifunctional carboxylic acid equivalents and/or monofunctional hydroxycarboxylic acid equivalents and not more than 0.5 wt-% water.

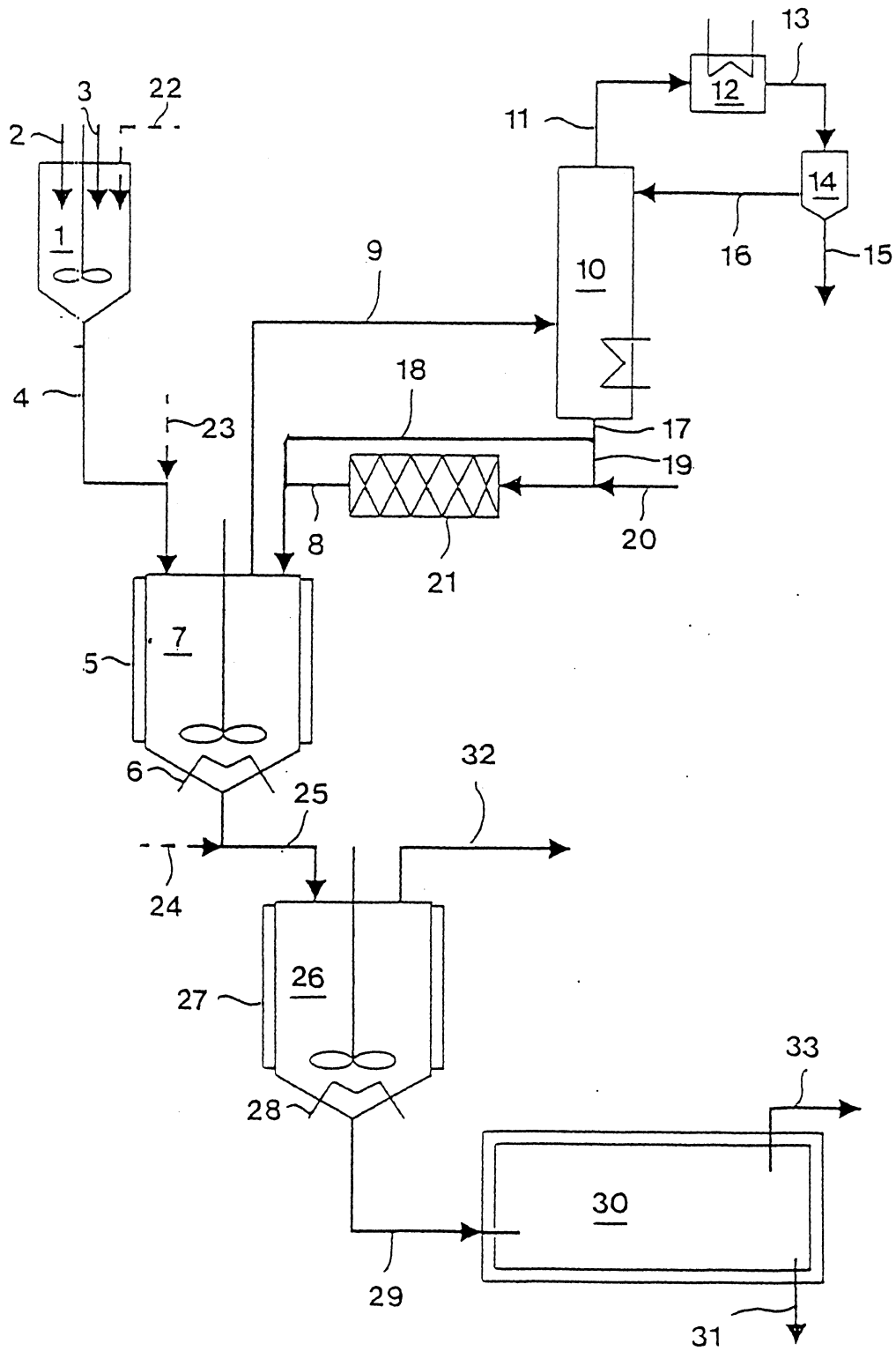


圖 1

六、申請專利範圍

1. 一種以丁二醇(BDO)及對酞酸(TPA)製造聚對酞酸丁二酯(PBT)之方法，其中將BDO與TPA之混合物在包括鈦酸烷基酯之觸媒溶液存在下及在從130至260°C之範圍內的溫度下進行酯化作用，並將酯化產物進行縮聚作用，其特徵在於觸媒溶液包括0.05至10重量%之鈦酸烷基酯、85至99重量%之BDO、50至50,000 ppm之二羧酸及/或羥基羧酸及/或單羥烷基二羧酸及不超過0.5重量%之水。
2. 一種以丁二醇(BDO)及對酞酸二甲酯(DMT)製造聚對酞酸丁二酯(PBT)之方法，其中將BDO與DMT之混合物在包括鈦酸烷基酯之觸媒溶液的存在下進行轉酯作用，並將轉酯產物進行縮聚作用，其特徵在於觸媒溶液包括0.05至10重量%之鈦酸烷基酯、85至99重量%之BDO、50至50,000 ppm之二羧酸及/或羥基羧酸及/或單羥烷基二羧酸及不超過0.5重量%之水。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵係二羧酸及/或羥基羧酸及/或單羥烷基二羧酸之含量係50至30,000 ppm。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於將BDO與鈦酸烷基酯在50至230°C之溫度下混合，並將二羧酸及/或羥基羧酸及/或單羥烷基二羧酸加入該混合物中。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於將BDO與二羧酸及/或羥基羧酸及/或單羥烷基二羧酸在50至230°C之溫度下混合，並將鈦酸烷基酯加入該混合物

六、申請專利範圍

中。

6. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於自酯化階段抽取包括BDO、水及二羧酸之蒸氣混合物，以蒸餾分離出可能與低沸點組份一起的水，並將鈦酸烷基酯與沸點較高的濃縮物在50至230°C之溫度下摻合。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於使用一或多個對酞酸、異酞酸、草酸、丙二酸及丁二酸之混合物作為二羧酸。
8. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於使用一或多個3-羥基苯甲酸、4-羥基苯甲酸、3-羥基丁酸、羥基丙酸及乙醇酸之混合物作為羥基羧酸。
9. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於使用單羥丁基對酞酸作為單羥烷基二羧酸。
10. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於使用原鈦酸四丁酯作為鈦酸烷基酯。
11. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵在於將觸媒溶液係另引入至少一個在酯化階段之後的縮聚階段中。