

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 63/78

C08G 63/85



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01814964.2

[45] 授权公告日 2005 年 9 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1217974C

[22] 申请日 2001.8.31 [21] 申请号 01814964.2

[30] 优先权

[32] 2000.9.1 [33] US [31] 60/229,894

[86] 国际申请 PCT/US2001/027332 2001.8.31

[87] 国际公布 WO2002/018476 英 2002.3.7

[85] 进入国家阶段日期 2003.2.28

[71] 专利权人 赛克利克斯公司

地址 美国纽约

[72] 发明人 加里·R·费勒

审查员 孙丽芳

[74] 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理有限公司

代理人 杜娟

权利要求书 9 页 说明书 18 页 附图 2 页

[54] 发明名称 将线型聚酯转化为大环寡聚酯组合物和大环寡聚酯的方法

[57] 摘要

由一种中等分子量的聚酯制备得到大环寡聚酯与包含大环寡聚酯的组合物。在一个实施例中，在一种催化剂的存在下，一种二醇与一种二羧酸或二羧酸酯相接触以生产一种包含了具有羟烷基末端的聚酯寡聚物的组合物。加热上述的具有羟烷基末端的寡聚酯，以生产一种包含中等分子量聚酯的组合物，该中等分子量的聚酯的分子量优选在约 20,000 道尔顿至约 70,000 道尔顿之间。加热上述的中等分子量聚酯，在加热之前或者在加热过程中，加入一种溶剂，以生产一种包含大环寡聚酯的组合物。一个可选的步骤是将大环寡聚酯从包含大环寡聚酯的组合物中分离出来。

1. 一种制备大环寡聚酯的方法，包括如下步骤：

(a) 将具有如下结构式的第一种化合物：

5



此处的 R 是一个亚烷基、亚环烷基、单亚烷氧基或聚亚烷氧基基团；

与具有如下结构式的第二种化合物：



10

此处 A 是一个二价芳香基团或一个脂环基团，B 是一个氢原子或烷基；

在第一种酯交换催化剂的存在下进行接触，以生产一种包含具有羟烷基末端的聚酯寡聚物的组合物；

(b) 在低于大气压的压力下，加热所述的包含具有羟烷基末端的聚酯寡聚物的组合物，以生产一种包含中等分子量聚酯的组合物，其中所述中等分子量聚酯的分子量在 20,000 道尔顿至 70,000 道尔顿之间；和

(c) 在一种溶剂的存在下，加热所述的包含中等分子量聚酯的组合物，以生产一种包含大环寡聚酯的组合物。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其中 R 是亚乙基、四亚甲基或这两者的混合。

3. 按照权利要求 1 所述的方法，其中所述的单亚烷氧基或聚亚烷氧基基团包括 2 到 8 个碳原子。

4. 按照权利要求 1 所述的方法，其中所述的芳香基团是对位连接的芳香基团。

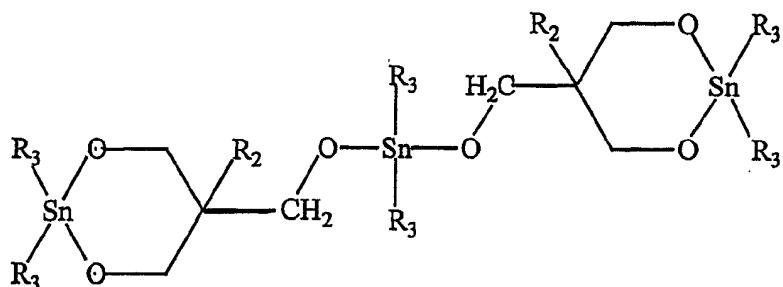
25 5. 按照权利要求 4 所述的方法，其中所述的对位连接的芳香基团是对位连接的含苯基团。

6. 按照权利要求 1 所述的方法，其中所述的第一种酯交换催化剂包括一种锡化合物或一种钛酸酯化合物。

7. 按照权利要求 6 所述的方法，其中所述的锡化合物包括一种化合

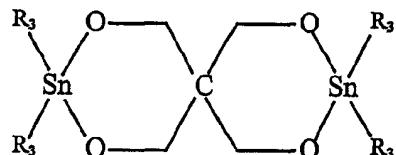
物，该化合物选自由下列物质组成的组：(a) 氧化单烷基羟基锡(IV)，(b) 氯化单烷基二羟基锡(IV)，(c) 氧化二烷基锡(IV)、(d) 氧化双三烷基锡(IV)，(e) 三烷氧基单烷基锡(IV)，(f) 二烷氧基二烷基锡(IV)，(g) 烷氧基三烷基锡(IV)，(h) 具有如下结构式的锡化合物：

(III)



以及(i)具有如下结构式的锡化合物：

(IV)



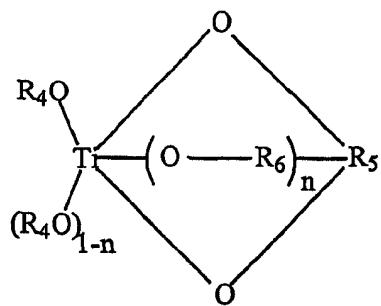
10

此处R₂是C₁₋₄的伯烷基，R₃是C₁₋₁₀的烷基。

8. 按照权利要求6所述的方法，其中所述的钛酸酯化合物包括一种化合物，该化合物选自由下列物质组成的组：(a) 异丙基钛酸酯，(b) 四烷基钛酸酯，(c) 四烷氧基钛酸酯，(d) 具有如下结构式的钛酸酯化合物：

20

(V)



其中，每个 R_4 都是一个独立的烷基，或者两个 R_4 基团合在一起形成
5 一个二价脂肪烃基；

R_5 是一个二价或三价的 C_{2-10} 的脂肪烃基；

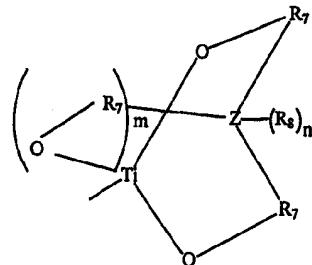
R_6 是一个亚甲基或亚乙基；

n 是 0 或 1；

(e) 至少其中一部分具有下述结构式的钛酸酯化合物：

10

(VI)



其中，每个 R_7 都是一个独立的 C_{2-3} 的亚烷基；

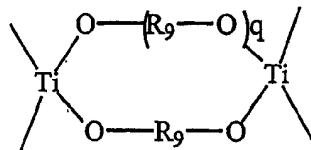
Z 是 O 或 N；

15 R_8 是 C_{1-6} 的烷基、取代或未取代的苯基；

当 Z 为 O 时， $m=n=0$ ，当 Z 为 N 时， $m=0$ 或 1 并且 $m+n=1$ ；

以及 (f) 至少其中一部分具有下述结构式的钛酸酯化合物：

(VII)



其中，每个 R_9 都是一个独立的 C_{2-6} 的亚烷基；

5 q 是 0 或 1。

9. 按照权利要求 6 所述的方法，其中所述的钛酸酯化合物是四异丙基钛酸酯。

10. 按照权利要求 1 所述的方法，其中所述第一种化合物和第二种化合物的摩尔比在 1.05:1 至 1.5:1 之间。

10 11. 按照权利要求 1 所述的方法，其中所述第一种酯交换催化剂的量是：它基于所述第一种化合物计算的摩尔百分数在百分之一到百分之五之间。

15 12. 按照权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (a) 还包含了在 140°C 到 200°C 之间的一个温度下，将所述第一种化合物与所述第二种化合物相接触。

13. 按照权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (b) 还包括在具有羟烷基末端的聚酯寡聚物中加入第二种酯交换催化剂。

14. 按照权利要求 13 所述的方法，其中所述第一种酯交换催化剂和所述第二种酯交换催化剂是相同的。

20 15. 按照权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (b) 包括在 180°C 至 275°C 之间进行加热。

16. 按照权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (b) 包括在 5 托至 625 托之间的压力下进行加热。

25 17. 按照权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (b) 包括第一阶段和第二阶段。

18. 按照权利要求 17 所述的方法，其中第一阶段包括在 175°C 到 200

℃之间的一个温度下和在 550 托到 625 托之间的一个压力下进行加热；第二阶段包括在 225℃到 275℃之间的一个的温度下和在 5 托到 15 托之间的一个压力下进行加热。

19. 按照权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (b) 的产物产率在 95%至 5 98%之间。

20. 按照权利要求 1 所述的方法，其中所述中等分子量的聚酯的分子量在 30,000 道尔顿至 60,000 道尔顿之间。

21. 按照权利要求 1 所述的方法，其中所述中等分子量的聚酯的分子量在 40,000 道尔顿至 50,000 道尔顿之间。

10 22. 按照权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (c) 包括在 150℃至 200℃之间的一个温度下进行加热。

23. 按照权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (c) 包括在所述含中等分子量聚酯的组合物中加入第三种酯交换催化剂。

15 24. 按照权利要求 23 所述的方法，其中所述第一种酯交换催化剂和所述第三种酯交换催化剂是相同的。

25. 按照权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (c) 中产生了一种二醇并且所述溶剂能够与该二醇形成一种共沸混合物。

26. 按照权利要求 25 所述的方法，其中所述溶剂包括一种卤代芳香烃。

20 27. 按照权利要求 26 所述的方法，其中所述卤代芳香烃是邻二氯苯。

28. 按照权利要求 1 所述的方法，其中步骤 (c) 包括加入一定量的溶剂，以形成一种含有重量百分比 5% 到 25% 的固体的混合物。

29. 按照权利要求 1 所述的方法，其中所述方法还包括向含有大环寡聚酯的组合物中加入水。

25 30. 按照权利要求 1 所述的方法，还包括下述步骤：

(d) 将大环寡聚酯从包含大环寡聚酯的组合物中分离出来。

31. 按照权利要求 30 所述的方法，其中步骤 (d) 包括：通过过滤将大环寡聚酯分离出来。

32. 按照权利要求 31 所述的方法，其中步骤 (d) 包括：通过低温过

滤将大环寡聚酯分离出来。

33. 按照权利要求 30 所述的方法，其中步骤 (d) 包括：通过吸附的方法将大环寡聚酯分离出来。

34. 按照权利要求 1 所述的方法，其中所述第一种酯交换催化剂包括
5 钛酸酯化合物，其中所述步骤 (a) 中的接触步骤是在 140°C 到 200°C 之间
进行，其中所述步骤 (b) 中的加热步骤是在 180°C 到 275°C 之间的一个温
度下和在 5 托到 625 托之间的一个压力下进行，其中所述步骤 (c) 中的加
热步骤是在 150°C 到 200°C 之间的一个温度下进行，其中所述步骤 (c) 中所
生产的组合物包含大环寡聚酯和二醇，其中所述步骤 (c) 中所使用的
10 溶剂能够与所述二醇形成共沸混合物；并且所述方法还包括步骤 (d)：
将大环寡聚酯从所述包含大环寡聚酯的组合物中分离出来。

35. 一种制备大环寡聚酯的方法，包括如下步骤：

(a) 预备一种包含中等分子量聚酯的组合物，其中所述中等分子
量聚酯的分子量在 20,000 道尔顿至 70,000 道尔顿之间；以及

15 (b) 在一种酯交换催化剂和一种溶剂的存在下，加热这种包含中
等分子量聚酯的组合物，以生产一种包含大环寡聚酯的组合物。

36. 按照权利要求 35 所述的方法，还包括下述步骤：

(c) 将大环寡聚酯从包含大环寡聚酯的组合物中分离出来。

37. 按照权利要求 35 所述的方法，其中步骤 (b) 包括在 150°C 至
20 200°C 之间的一个温度下进行加热。

38. 按照权利要求 35 所述的方法，其中步骤 (b) 中产生了一种二醇
并且所述溶剂能够与该二醇形成一种共沸混合物。

39. 按照权利要求 35 所述的方法，其中所述的溶剂包括一种卤代芳香
烃。

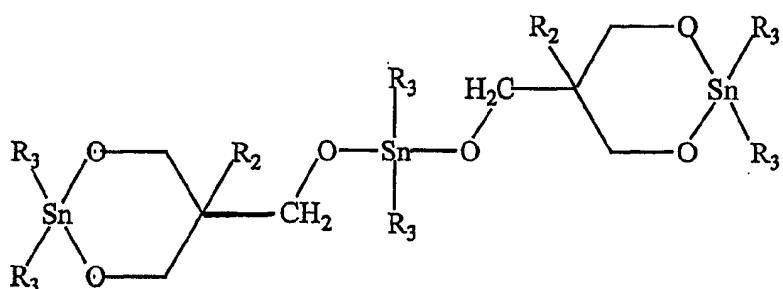
25 40. 按照权利要求 35 所述的方法，其中步骤 (b) 包括加入一定量的
溶剂，以形成一种含有 5% 到 25% 重量的固体的混合物。

41. 按照权利要求 35 所述的方法，其中所述的酯交换催化剂包括一种
锡化合物或一种钛酸酯化合物。

42. 按照权利要求 41 所述的方法，其中所述的锡化合物包括一种化合

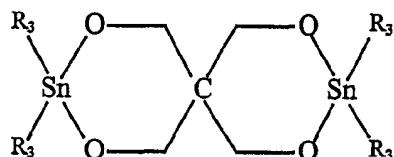
物，该化合物选自由下列物质组成的组：(a) 氧化单烷基羟基锡(IV)，(b) 氯化单烷基二羟基锡(IV)，(c) 氧化二烷基锡(IV)、(d) 氧化双三烷基锡(IV)，(e) 三烷氧基单烷基锡(IV)，(f) 二烷氧基二烷基锡(IV)，(g) 烷氧基三烷基锡(IV)，(h) 具有如下结构式的锡化合物：

(III)



10 以及(i) 具有如下结构式的锡化合物：

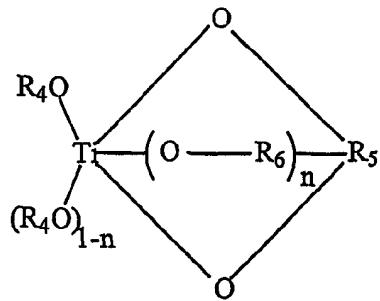
(IV)



此处 R₂ 是 C₁₋₄ 的伯烷基，R₃ 是 C₁₋₁₀ 的烷基。

43. 按照权利要求 41 所述的方法，其中所述的钛酸酯化合物包括一种
15 化合物，该化合物选自由下列物质组成的组：(a) 异丙基钛酸酯，(b)
四烷基钛酸酯，(c) 四烷氧基钛酸酯，(d) 具有如下结构式的钛酸酯化
合物：

(V)



其中，每个 R_4 都是一个独立的烷基，或者两个 R_4 基团合在一起形成一个二价脂肪烃基；

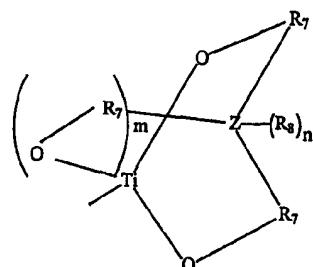
5 R_5 是一个二价或三价的 C_{2-10} 的脂肪烃基；

R_6 是一个亚甲基或亚乙基；

n 是 0 或 1；

(e) 至少其中一部分具有下述结构式的钛酸酯化合物：

(VI)



10

其中，每个 R_7 都是一个独立的 C_{2-3} 的亚烷基；

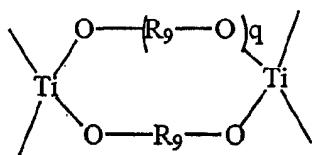
Z 是 O 或 N；

R_8 是 C_{1-6} 的烷基、取代或未取代的苯基；

15 当 Z 为 O 时， $m=n=0$ ，当 Z 为 N 时， $m=0$ 或 1 并且 $m+n=1$ ；

以及 (f) 至少其中一部分具有下述结构式的钛酸酯化合物：

(VII)



其中，每个 R_9 都是一个独立的 C_{2-6} 的亚烷基；

q 是 0 或 1。

5 44. 按照权利要求 41 所述的方法，其中所述的钛酸酯化合物是四异丙基钛酸酯。

将线型聚酯转化为大环寡聚酯组合物和大环寡聚酯的方法

5 本申请要求 2000 年 9 月 1 日提交的序号为 60/229,894 的美国临时专利申请的优先权，这里以引用的方式包括了其全部内容。

技术领域

10 本发明一般地涉及大环聚酯。更具体地说，本发明涉及一种由中等分子量的聚酯制备大环寡聚酯组合物的方法。

背景技术

15 大环寡聚酯，又称为大环聚酯寡聚物组合物，可以被转化为具有较高的结晶度和耐溶剂性的线型聚酯，反应通常是在等温条件下进行。

一种制备大环寡聚酯的方法是通过二醇，例如乙二醇或 1,4-丁二醇，与二羧酸氯，例如对苯二酰氯或间苯二酰氯，在特定条件下进行反应来实现的。其它的制备大环聚酯寡聚物组合物的方法包括利用一种二羧酸氯，
20 例如对苯二酰氯，与一种双（羟烷基）二羧酸酯，例如双（4-羟丁基）对苯二甲酸酯，进行反应。

另一种制备大环寡聚酯的方法是线型聚酯的催化解聚，例如聚（对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯）（“PBT”）和聚对苯二甲酸乙二醇酯（“PET”）。大环寡聚酯的催化解聚制备方法要求线型聚酯在大环寡聚酯的生产之前购买或生产。由高分子量的线型聚酯生产大环寡聚酯必须对一种高分子量的材料进行处理。这种高分子量的线型聚酯材料通常具有较高的粘度，需要昂贵的设备。某些情况下，也需要许多昂贵的最后工序。
25

例如，现有技术方法使用了能在粘度较高的高分子量材料中产生表面的熔融反应器。当聚对苯二甲酸丁二醇酯与 1,4-丁二醇进行反应时，产

生一定的表面积是必要的，这样二醇才能扩散到其表面上，使得反应能进行下去，增加聚合物的分子量。当粘度较高的高分子量材料制备完成后，乙二醇从聚合物母体上的扩散是速度限制型的，通过利用一种熔融反应器产生表面积，提高了聚合物分子量增加过程的反应速度。这类熔融反应器
5 是高度工程化的，高能耗的，并且在相对较高的真空条件下（例如，0.5 托）工作，而这样的真空条件对于处理高粘度材料来说是必要的。

Koshy 等人的美国专利 4,590,259 进一步描述了一种制备吹塑级的聚对苯二甲酸亚烷基酯的方法，其中最后一个步骤是在高分子量聚酯较高的熔融粘度所要求的条件下进行的。上述方法中描述了一个预聚物制备步
10 骤，例如，聚对苯二甲酸丁二醇酯与 1,4-丁二醇进行反应。所得的预聚物在一种惰性气体的存在下进一步与二醇进行反应，将酸末端基团，例如羧酸末端基团，减少到预期的水平。此后，固相聚合反应在较高的真空条件下进行，由此，聚合物的分子量得以增加。

15 发明内容

本发明一般地涉及将线型聚酯解聚为大环寡聚物组合物的方法。在本发明的一个方面中，一种中等分子量的聚酯被用来制备一种包含大环寡聚酯的组合物。在一个实施例中，一种二醇在一种酯交换催化剂的存在下与
20 一种二羧酸或二羧酸酯相接触，生产一种包含具有羟烷基末端的聚酯寡聚物的组合物。此后，在低于大气压的压力下加热上述具有羟烷基末端的聚酯寡聚物以生产一种包含中等分子量聚酯的组合物，该中等分子量的聚酯的分子量最好在约 20,000 道尔顿至约 70,000 道尔顿之间。加热所述的中等分子量的聚酯，在加热之前或者在加热的过程中，再加入一种溶剂，以
25 生产一种包含大环寡聚酯的组合物。例如，上述的包含大环寡聚酯的组合物包括一种由大环寡聚酯和线型寡聚酯构成的混合物。一个可选的步骤是将大环寡聚酯从包含大环寡聚酯的组合物中分离出来。

本发明所采用的方法减少了操作步骤，并且不需要昂贵的设备。在生产线型聚酯的过程中，只使用了那些对于大环寡聚物的最后回收来说必不

可少的步骤，并将这些步骤与回收大环寡聚物组合物所必需的操作相结合。例如，不需要使用昂贵的熔融反应器。因此，现有的聚酯制备技术的后续步骤就被省去了，特别是那些对于生产一种高分子量的产品来说必不可少的步骤；而在这些步骤省去后，仍然能得到足够的产品用来转化成大5 环寡聚物，并没有造成产量的显著下降。

本发明所采用的方法也允许使用输送低粘度材料的设备，因此，这些方法与现有技术中的相应方法相比成本更低。按照本发明，低粘度的中等分子量聚酯被用来制造大环寡聚酯。然而，与上述使用高分子量聚合物的方法相比，本发明使用中等分子量聚酯的方法，在成环反应后，剩余了更多的带有不能成环的末端基的线型聚酯。为进一步促进由中等分子量聚酯10 生产大环寡聚酯的反应，一个可能的较好的方法是从线型聚酯上除去不能成环的末端基团，例如一个羟基烷氧基，以产生一种能够形成大环寡聚酯的中等分子量的聚酯。一个末端基团被除去后，会产生一种副产物二醇，而这种二醇可能就是作为起始原材料的二醇，也就是第一种化合物。

15 在一个实施例中，使用了一种或多种溶剂通过蒸馏的方式除去副产物二醇，因为在成环反应开始以前，副产物二醇应该被除去。例如，蒸馏可以是共沸蒸馏，或者副产物二醇的馏出物或共馏出物可以在比溶剂的沸点更低的温度下蒸馏出去。因此，那些由于产物的熔融粘度较高而对能源和设备要求较高的方法，例如熔融反应，将被一种简单的蒸馏所替代。此外，溶剂的使用降低了产物大环聚酯的粘度，从而在生产过程中可以使用20 更便宜的能够输送低粘度材料的设备。

此后，被除去的那些通常会产生副产物二醇的末端基团可以作为废料从生产过程中运走并除去。或者，可以利用一个回收步骤将副产物二醇进行回收，并在生产过程中将其作为反应物加以重复使用。同样的，为了运25 走生产过程中产生的副产物二醇，对已有的回收步骤的容量要求可能会增加。尽管要增加这样一个回收步骤或者会对已有的回收步骤提出更高的容量要求，但是从低粘度的中等分子量聚酯生产大环聚酯的方法与现有方法相比，仍然是更节省成本的。成本的降低部分地来源于可以利用简单蒸馏替代昂贵的最后工序的能力。并且，与输送高粘度材料相比，输送低粘度

聚酯的成本更低。本发明所述的大环寡聚酯生产方法，可以连续进行、半连续进行、分批进行或按这几种方式的组合进行。

另一方面，一种制备大环寡聚酯组合物的方法的一个实施例包括：预备一种中等分子量聚酯，一种溶剂及一种酯交换催化剂，其中所述中等分子量聚酯的分子量在约 20,000 道尔顿至约 70,000 道尔顿之间。例如，这种酯交换催化剂可以包含一种锡化合物或一种钛酸酯化合物。加热所述的中等分子量聚酯、溶剂及催化剂以生产一种包含大环寡聚酯的组合物。该方法还可以包括将大环寡聚酯从包含大环寡聚酯的组合物中分离出来的步骤。

10 本发明上述的和其它的特征与优点，以及本发明本身，可以从后续的说明书、附图及权利要求中得到更充分的理解。

附图的简要说明

15 图 1 是本发明所述的一种制备大环寡聚酯的方法的一个实施例的流程图。

图 2 是本发明所述的一种制备大环寡聚酯的方法的另一个实施例的流程图。

具体实施方式

20 一方面，本发明所述的一种制备大环寡聚酯的方法通常包括将具有下述结构式的第一种化合物：



此处的 R 是一个亚烷基、亚环烷基、单亚烷氧基或聚亚烷氧基基团；与具有如下结构式的第二种化合物：



25 此处 A 是一个二价芳香基团或一个脂环基团，B 是一个氢原子或烷基；

进行接触。

在第一种催化剂的存在下，具有结构式(I)和(II)的化合物进行接触，

以生产一种包含具有羟烷基末端的聚酯寡聚物的组合物。在低压下，加热这种包含具有羟烷基末端的聚酯寡聚物的组合物，可以生产一种包含中等分子量聚酯的组合物。在一种溶剂的存在下，加热这种包含中等分子量聚酯的组合物，可以生产一种包含大环寡聚酯的组合物。可选地，可以将这5 种大环寡聚酯从所述的包含大环寡聚酯的组合物中分离出来。

参见附图 1，其中的流程图描述了本发明所述的一种方法的一个实施例，利用一种中等分子量的聚酯来制备一种包含大环寡聚酯的组合物。在第一种催化剂 18 的存在下，第一种化合物 10 与第二种化合物 14 相接触（步骤 80），以生产一种包含具有羟烷基末端的聚酯寡聚物 90 的组合物。
10

第一种化合物 10 具有结构式 HO-R-OH。取代基 R 可以是亚烷基、亚环烷基、单亚烷氧基或聚亚烷氧基基团。此处的单亚烷氧基或聚亚烷氧基基团可以包括大约 2 到大约 8 个碳原子。在一个实施例中，聚亚烷氧基基团包括一种聚亚烷氧基。在一些实施例中，所述的亚烷基是亚乙基-
15 (CH₂CH₂)-，四亚甲基-((CH₂)₄)-，或这两者的混合。在生产聚对苯二甲酸乙二醇酯均聚物（“PET”）时，可以使用 1,2-乙二醇（R=亚乙基）。或者，在生产聚对苯二甲酸丁二醇酯（“PBT”）时，可以使用 1,4-丁二醇（R=四亚甲基）。这些化合物的混合物可以用于生产一种共聚物，例如，聚对苯二甲酸丁二醇酯/聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物（“PBT/PET”）。

20 第一种化合物 10 可以是一种脂肪族二醇。在另一个实施例中，二醇的混合物可以只包括亚烷基二醇，例如乙二醇和 1,4-丁二醇，或者，还可以包括醚类二醇，例如二乙二醇，其产物被用来生产一种大环聚酯寡聚物。

25 在一个实施例中，第二种化合物 14 具有结构式 BOOC-A-COOB。取代基 A 可以是一种二价芳香基团或一个脂环基团。此处的脂环基团可以是一种脂环基，例如，一种间位连接的或对位连接的单环基。在一个实施例中，对位连接的芳香基团是对位连接的含苯基团。在另一个实施例中，取代基 A 是一种间位或对位连接的亚苯基或其混合物。取代基 B 可以是一个氢原子或烷基。此处的烷基优选为含 1 到 6 个碳原子的烷基。常用的烷基

包括甲基和乙基。

在一个示例性的实施例中，第二种化合物 14 包括一种或多种芳香族二羧酸或其烷基酯。该芳香族二羧酸或其它酸可以其游离酸的形式使用，也可以其烷基酯的形式使用，后者效果更佳，其最常用的形式是二酯，例如一种二 (C₁₋₄ 烷基) 酯，如对苯二甲酸二甲酯。因此，优选的聚酯为聚对苯二甲酸丁二醇酯 (“PBT”)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (“PET”)、相应的间苯二甲酸酯及其共聚酯，也就是 PBT/PET。

当第一种化合物 10 和第二种化合物 14 接触的时候 (步骤 80)，任何能促进反应的进行的条件都可以使用。例如，这样的条件包括，第一种化合物 10 和第二种化合物 14 的摩尔比在约 1.05:1 至约 1.5:1 之间。为了促进步骤 80 中反应的进行，催化剂 18 的用量是，它基于第一种化合物计算的摩尔百分数要在约百分之零点一到约百分之五之间。在一些实施例中，催化剂的量是，它基于第一种化合物计算的摩尔百分数在约百分之一到约百分之五之间。

当使用一种酯的时候，例如对苯二甲酸二甲酯，最好使反应在被置换掉的烷醇可以通过蒸馏除去的温度下进行，这样就可以使反应向着生成预想的具有羟烷基末端的聚酯寡聚物组合物 90 的方向进行。在一个实施例中，第一种化合物 10 与第二种化合物 14 相接触，温度保持在约 140°C 到约 200°C 之间。在另一个实施例中，第一种化合物 10 与第二种化合物 14 相接触，温度保持在约 160°C 到约 180°C 之间。在另一个实施例中，第一种化合物 10 与第二种化合物 14 相接触，温度保持在约 180°C 到约 200°C 之间。

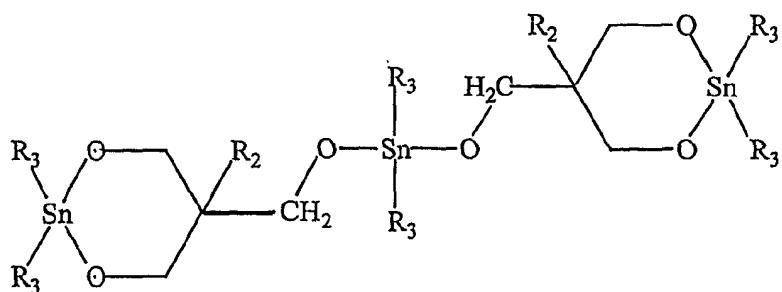
在本发明的实践中所使用的催化剂适于聚酯的制备。更具体的说，本发明中所使用的催化剂能够催化大环寡聚酯与二羟基官能化的聚合物的酯交换聚合反应。在现有技术中有很多此类催化剂。这些催化剂可以包含一种锡化合物或一种钛酸酯化合物。与最先进的大环寡聚酯聚合反应工艺相同，尽管也可以使用其它的催化剂，但有机锡和有机钛酸酯化合物是优选的催化剂。一种或多种催化剂可以一起使用或按顺序先后使用。

可以在本发明中使用的锡化合物的实例包括：氧化单烷基羟基锡

(IV)、氯化单烷基二羟基锡(IV)、氧化二烷基锡(IV)、氧化双三烷基锡(IV)、三烷氧基单烷基锡(IV)、二烷氧基二烷基锡(IV)、烷氧基三烷基锡(IV)、具有结构式(III)的锡化合物:

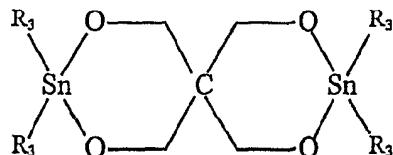
5

(III)



以及具有结构式(IV)的锡化合物:

10 (IV)

此处R₂是C₁₋₄的伯烷基，R₃是C₁₋₁₀的烷基。

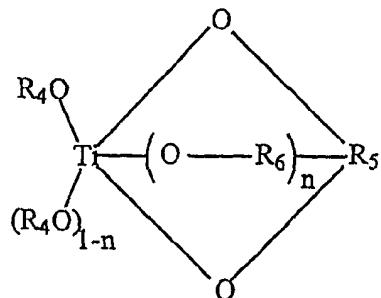
可以在本发明中使用的有机锡化合物的具体例子包括二氧化二丁基锡、1,1,6,6-四正丁基-1,6-二锡杂-2,5,7,10-四氧杂环癸烷、氯代正丁基二羟基锡(IV)、氧化二正丁基锡(IV)、二氧化二正丁基锡、氧化二正辛基锡、正丁基三正丁氧基锡、二正丁基二正丁氧基锡(IV)、2,2-二正丁基-2-锡杂-1,3-二氧杂环庚烷以及三丁基乙氧基锡。参见 Pearce 等人的美国专利 5,348,985。此外，共同拥有的美国专利 09/754,943 中描述的锡催化剂以及包括钛酸酯催化剂在内的其它催化剂也可以在聚合反应中使用。

钛酸酯化合物可以在本发明中使用，钛酸酯化合物的实例包括四烷基钛酸酯（例如四(2-乙基己基)钛酸酯、四异丙基钛酸酯和四丁基钛酸酯），异丙基钛酸酯，钛酸酯，四烷氧基钛酸酯。其它的实例包括

(a) 具有结构式(V)的钛酸酯化合物：

5

(V)



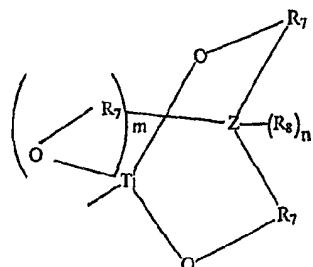
其中，每个 R_4 都是一个独立的烷基，或者两个 R_4 基团合在一起形成一个

二价脂肪烃基； R_5 是一个二价或三价的 C_{2-10} 的脂肪烃基； R_6 是一个亚甲

10 基或亚乙基； n 是 0 或 1；

(b) 至少其中一部分具有下述结构式的 (VI) 钛酸酯化合物：

(VI)

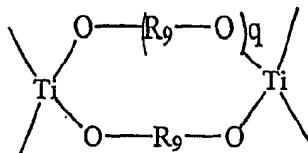


其中，每个 R_7 都是一个独立的 C_{2-3} 的亚烷基； Z 是 O 或 N； R_8 是 C_{1-6} 的

15 烷基或取代或未取代的苯基；当 Z 是 O 时， $m=n=0$ ，当 Z 是 N 时， $m=0$ 或 1 并且 $m+n=1$ ；

以及 (c) 至少其中一部分具有下述结构式的 (VII) 钛酸酯化合物：

(VII)



其中，每个 R_9 都是一个独立的 C_{2-6} 的亚烷基； q 是 0 或 1。

再次参见附图 1，如前面所述，在一种前面描述过的催化剂 18 的存在下，第一种化合物 10 与第二种化合物 14 相接触（步骤 80），以生产一种
10 包含具有羟烷基末端的聚酯寡聚物 90 的复合物。当馏出物中未发现残留的烷醇（通常是甲醇）时，可以认为步骤 80 中的缩合反应已经进行完全。通常会发现一些二醇连同烷醇一起被除掉了，但二醇的去除是如下所述的后续加热步骤（例如步骤 100 和步骤 120）的主要任务。

在第一个加热步骤（步骤 100）中，对所述的具有羟烷基末端的聚酯
15 寡聚物 90 进行加热，以生产一种包含中等分子量聚酯 110 的组合物。在一个实施例中，在较低的压力（也就是低于大气压）下加热具有羟烷基末端的聚酯寡聚物 90 组合物，将二醇通过蒸馏除去使缩合反应进一步进行，并产生包含中等分子量聚酯 110 的组合物。在此加热步骤（步骤 100）中，通常使用的温度范围在大约 180—275°C 之间，压力范围在大约
20 5—625 托之间。

在一个实施例中，使用了一种或多种溶剂以通过蒸馏的方式除去副产物二醇，因为在成环反应开始以前，应该除掉副产物二醇。此处的蒸馏可以是共沸蒸馏。或者，副产物二醇的馏出物或共馏出物可以在比所用溶剂的沸点更低的温度下蒸馏出去。所选用的溶剂的沸点最好比要除去的二醇的沸点高。因此，那些由于产物的熔融粘度较高而对能源和设备要求较高的方法，例如熔融反应，将被一种简单的蒸馏所替代。加入的溶剂降低了产物大环聚酯的粘度，从而使得生产过程中可以使用更便宜的能够输送低粘度材料的设备。
25

在一些实施例中，在第一个加热步骤（步骤 100）中，向包含具有羟烷基末端的聚酯寡聚物 90 的组合物中加入第二种催化剂。可以使用一种或多种上述的催化剂。在一个实施例中，加热步骤（步骤 100）中加入的第二种催化剂与前面一个步骤（步骤 80）中加入的第一种催化剂 18 相

同。加入第二种催化剂的目的可以是加快反应速度或补充失活的催化剂。

在另一个实施例中，第一个加热步骤（步骤 100）分成几个阶段来完成。例如，可以通过第一阶段和第二阶段来完成。在一个示例性实施例中，第一阶段包括：在约 175°C 到约 200°C 之间的一个温度下和在约 550 托到约 625 托之间的一个低压下进行加热。此后，第二阶段包括：在约 225°C 到约 275°C 之间的一个更高的温度下和在约 5 托到约 15 托之间的一个更低的压力下进行加热。

在另一个实施例中，加热步骤（步骤 100）一直进行到聚合反应完成 95-98%为止，这个聚合反应完成的程度可以依据通过蒸馏除掉的二醇（即第一种化合物 10）所占的比例来估计。在一个实施例中，脂肪族二醇通过蒸馏除掉。在第一个加热步骤（步骤 100）中没有必要除掉所有的二醇，因为任何残留的二醇都会在下面描述的第二个加热步骤（步骤 120）中有效地除掉。第一个加热步骤（步骤 100）的产物是包含中等分子量聚酯 110 的组合物。中等分子量聚酯 110 可以主要是线型的，在一些实施例中它可以包含少量的羟烷基末端基团。

在一个实施例中，中等分子量聚酯的分子量在约 20,000 道尔顿至约 70,000 道尔顿之间。在另一个实施例中，中等分子量聚酯的分子量在约 30,000 道尔顿至约 60,000 道尔顿之间。在另一个实施例中，中等分子量聚酯的分子量在约 40,000 道尔顿至约 50,000 道尔顿之间。

加热中等分子量聚酯 110 并加入一种溶剂 114（步骤 120）以便形成一种含大环寡聚酯 130 的组合物。在一个实施例中，使用了第二个加热步骤（步骤 120）来除掉残余的羟烷基末端基，并形成一个或多个合适的反应活性部位，以便发生生成环反应生成大环寡聚酯。使用溶剂 114 有三个目的：降低混合物的粘度，帮助蒸馏法除副产物二醇，提供一个高度稀释的条件来促进成环反应。已经转化成副产物二醇的羟烷基末端基可以通过将这些副产物二醇加入到步骤 80 中的第一种化合物 10 中来加以回收。或者，这些副产物二醇也可以当作废物除掉。中等分子量聚酯 110 可以加热到所加入的溶剂 114 的回流温度，例如，介于约 150°C 至约 200°C 之间的一个温度。

在一些实施例中，二醇，即副产物二醇，是在第二个加热步骤（步骤 120）中产生的。所使用的溶剂 114 可以与副产物二醇形成一种混合物，并通过蒸馏除掉最后残余的微量的副产物二醇，以得到一种大环寡聚酯组合物 130。

5 在某些实施例中，溶剂的加入分成两个阶段可能更好。在第一阶段中，加入溶剂用来帮助除去副产物二醇，这些二醇是在从线型聚酯中除掉未成环的末端基时产生的。在第一阶段，混合物里中等分子量聚酯的数量可能增加。同样，中等分子量聚酯的分子量也可能增加。在第二阶段，加入更多的溶剂用来提供稀释条件以便促进成环反应，并可能提高大环寡聚酯的产率。
10

使用的溶剂可以是那些能够与待除的副产物二醇形成共沸混合物的溶剂，例如，在 PBT 处理过程中，要能够与 1,4-丁二醇形成共沸混合物。也可以使用其它溶剂以便馏出物或共馏出物可以在低于溶剂沸点的温度下蒸馏出来。

15 在一个实施例中，溶剂 114 包括卤代芳香烃，例如邻二氯苯。邻二氯苯对于处理 PBT 特别有效。在另一个实施例中，溶剂 114 加入的量要能够形成一种含有重量百分比约 5% 至约 25% 的固体的混合物，也就是含有约 5-25% 的线型聚酯和环状聚酯。这种混合物可以是溶液。在另一个实施例中，加入溶剂 114 来稀释含中等分子量聚酯 110 的组合物至约十分之一当量浓度 (0.1N)。加入的溶剂 114 提供了稀释条件来促进成环反应。通过利用中等分子量寡聚物的成环反应，而不是高分子量寡聚物的成环反应，该制备方法就可以避免那些需要大尺寸反应器的反应动力学（即二级或更高级的动力学）。
20

25 在一些实施例中，成环反应的产率通常依赖于大环寡聚酯的稀释。更加稀释的条件通常会提高含大环寡聚酯 130 的组合物中的环化物的产率。表 1 表示了稀释条件与产率之间的关系，稀释条件也就是当使用对苯二甲酸的衍生物作为溶剂时，以 PBT 单体的分子量 220 道尔顿作为分子量计算的大环寡聚酯的摩尔浓度（参见表 1）。在表 1 中，大环寡聚酯的产率是在假定分子量为 220 道尔顿时利用高效液相色谱分析测定的。合适的高效

液相色谱设备可以从惠普公司（加州帕洛阿尔托市）得到。

表 1

实验序号	摩尔浓度 (M)	产率 (%)
1	0.049	72
2	0.06	65.6
3	0.076	66.6
4	0.091	54.1
5	0.125	42.7
6	0.195	27.9

5

在一些实施例中，把第三种催化剂在第二个加热步骤（步骤 120）时加入到含中等分子量聚酯的组合物中。这种催化剂可以是任何对线型聚酯解聚生成大环寡聚物类物质的反应有催化作用的化合物。这些催化剂对大环寡聚物聚合成线型聚酯的反应也有催化作用，这是因为此反应是解聚反应的逆反应，并且使用同样的催化剂，仅仅改变了其它一些反应条件，例如稀释条件。在现有技术中有许多具有这种催化作用的化合物，例如美国专利 5,407,984; 5,668,186; 5,389,719; 5,466,744; 5,527,976; 5,648,454; 5,661,214 和 5,710,086 等文献中描述的含钛化合物和含锡化合物。
10

正如美国专利 5,466,744 中所记载的，在本发明的接触步骤（步骤 80）和第一个加热步骤（步骤 100）中使用的四烷基钛酸酯，也是一种对解聚反应有催化作用的化合物。这样，第二个加热步骤（步骤 120）的执行就可能不需要再添加额外的催化剂。但是，有时候再次补充催化剂是比较合适的，因为在前面的步骤中（步骤 80 和步骤 100）催化剂会损失一些活性。补充催化剂是否必要可以由监测反应速率来决定。例如，在一些实施例中，在第一个加热步骤中（步骤 80）加入了催化剂，由于反应速率降低，在第二个加热步骤中（步骤 120）又补充添加了催化剂。
15
20

如果在第二个加热步骤中（步骤 120）添加了催化剂，那么催化剂的

量可以与第一个加热步骤中（步骤 80）中添加的量相等或近似。在一个示例性的实施例中，第二个加热步骤中（步骤 120）添加的催化剂类型与第一个加热步骤中（步骤 80）中添加的催化剂类型相同。在另外一个实施例中，第二个加热步骤中（步骤 120）添加的催化剂类型，与第一个加热步骤中（步骤 80）中添加的催化剂类型不同。
5

在第二个加热步骤（步骤 120）完成后，包含大环寡聚酯的组合物就形成了。在一个实施例中，在去除第二种溶剂时加入水。在另一个实施例中，在第二个加热步骤完成后加入水。所加入的水，其摩尔数可以与所用催化剂的总摩尔数相同。例如，当处理过程中一共使用了 10 毫摩尔的催化剂时（步骤 80，步骤 100 和步骤 120），那么可以在步骤 120 结束后加入 10 毫摩尔的水来抑制（quench）反应混合物并终止反应。
10

在又一个实施例中，使用了一个额外的步骤（步骤 140），以便将大环寡聚酯从包含大环寡聚酯的组合物中分离出来。在一些实施例中，包含大环寡聚酯的组合物包括大环寡聚物和线型寡聚物。在一些实施例中，从包含大环寡聚酯的组合物中分离出线型聚酯后，得到的物质的主要组分是大环寡聚酯，通常是具有不同聚合度的寡聚酯的混和物，其中聚合度在大约 2 至大约 7 之间的寡聚酯所占比重最大。
15

在分离步骤（步骤 140）中使用的用以除掉线型聚酯的分离方法可以从现有技术中选择，例如过滤、低温过滤和吸附。例如，可以通过冷却并过滤混合物的方法除掉线型物质。再用氧化铝吸附除去滤液中最后残留的微量线型物质，也可以通过使用二氧化硅色谱柱吸附来除掉最后残留的微量线型物质。在除掉最后残留的微量线型物质后，大环寡聚酯可以用一种非溶剂沉淀析出，典型的非溶剂是脂肪族烃，优选的是 C₆ 到 C₁₀ 的烃，例如庚烷。
20

25 在一个示例性的实施例中，制备大环寡聚酯组合物的方法包括使用至少一种脂肪族二醇和至少一种芳香族二羧酸或者其烷基酯作为反应物，在一种催化剂的存在下进行反应，以生成一种末端基为羟烷基的聚酯寡聚物组合物（步骤 80）。该方法包括在减压条件下对末端基为羟烷基的聚酯寡聚物加热，通过蒸馏除掉脂肪族二醇，然后得到一种中等分子量的聚酯

(步骤 100)。该方法包括：在一种催化剂和一种能与脂肪族二醇形成混合物的溶剂的存在下，加热这种中等分子量聚酯。最后残留的微量脂肪族二醇可以通过蒸馏除掉，以形成一种包含大环寡聚酯的组合物(步骤 120)。该方法包括将线型聚酯从富含大环寡聚物的聚酯组合物中除去
5 (步骤 140)。

在一个实施例中，反应的反应物(步骤 80)是乙二醇和/或 1,4-丁二醇与对苯二甲酸二甲酯，这些反应物反应生成 PBT/PET 共聚物。在另一个实施例中，1,4-丁二醇与对苯二甲酸二甲酯反应得到 PBT 均聚物。在另一个实施例中，催化剂 18 是钛酸酯。在另一个实施例中，钛酸酯是四异丙基钛酸酯。在另一个实施例中，反应的温度(步骤 80)是可以使置换出来的甲醇通过蒸馏除掉的温度。在另一个实施例中，反应的温度(步骤 80)大约在 140-200°C 之间。
10

在一个实施例中，在第二个加热步骤(步骤 120)中使用的溶剂是一种卤代芳香烃。在另一个实施例中，溶剂是邻二氯苯。在一个实施例中，
15 反应(步骤 80)使用的催化剂在第二个加热步骤(步骤 120)中也具有活性。在另一个实施例中，在第二个加热步骤(步骤 120)中加入了额外的催化剂。在另一个实施例中，使用的溶剂的量要可以形成一种含有重量百分比约 5-25% 的固体的溶液。在另一个实施例中，方法包括在第二个加热步骤(步骤 120)后的抑制操作。在一个实施例中，分离步骤(步骤
20 140)包括过滤或吸附。

参考附图 2，在本发明的另一个方面，用于制备大环寡聚酯组合物的方法包括预备一种中等分子量聚酯，预备一种溶剂和一种催化剂(步骤 210)。在一些实施例中，要预备一种包含中等分子量聚酯的组合物。如上所述，在一个实施例中，中等分子量聚酯的分子量在 20,000 道尔顿至
25 70,000 道尔顿之间。溶剂 214 和催化剂 218 也被加入。

对中等分子量聚酯、溶剂 214 和催化剂 218 进行加热(步骤 220)，以生成一种包含大环寡聚酯 230 的组合物。在该步骤中(步骤 220)，就像上面所描述的附图 1 中的第二个加热步骤(步骤 120)一样，加入溶剂 214 有助于通过蒸馏法除去副产物二醇，并提供高度稀释的条件以促进成

环反应、降低混合物粘度。

在某些实施例中，溶剂 214 的加入分成两个阶段可能更好。在第一阶段中，加入溶剂用来帮助除去副产物二醇，这些二醇是在从线型聚酯中除掉未成环的末端基团时产生的。在第一阶段，混合物里中等分子量聚酯的数量可能增加。同样，中等分子量聚酯的分子量也可能增加。在第二阶段，加入更多的溶剂用来提供稀释条件以便促进成环反应，并可能提高大环寡聚酯的产率。

副产物二醇可以在它与第二化合物 14 相接触的过程（步骤 80）中回收。或者，这些副产物二醇也可以当作废物除掉。例如，副产物二醇可以是 1,4-丁二醇。使用催化剂 218 会影响反应速度。所使用的催化剂 218 的类型和数量可以跟上面的附图 1 中描述的催化剂 18 的类型和数量一致。

类似地，本实施例中使用的溶剂 214（步骤 220）的类型和数量与上面描述的附图 1 中第二个加热步骤（步骤 120）中的溶剂 114 的类型和数量相同。例如，可以加入一定数量的溶剂 214 以便得到一种含有重量百分比约 5% 到约 25% 的固体的溶液。加入的溶剂 214 可以包括，1,4-丁二醇，卤代芳香烃或者包括邻二氯苯的卤代芳香烃。中等分子量聚酯可以被加热到约 150°C 至约 200°C 之间的一个温度。

在一个实施例中，当加热步骤（步骤 220）完成后，含有大环寡聚酯 230 的组合物形成，制备过程就完成了。在另外一个实施例中，加热步骤 20 结束后加入水来抑制反应混合物并在去除溶剂之前终止反应。加入水的量可以与使用的催化剂的总量等摩尔。例如，在处理过程（步骤 210 和步骤 220）中总共使用了 10 毫摩尔的催化剂，那么就可以在步骤 220 结束后加入 10 毫摩尔的水来抑制反应混合物并终止反应。

在又一个实施例中，可以使用一个分离步骤（步骤 240）以便将大环寡聚酯从含有大环寡聚酯 230 的组合物中分离出来。在一些实施例中，当线型聚酯从含有大环寡聚酯 230 的组合物中被分离出来之后，留下的物质的主要组分是大环寡聚酯，通常是具有不同聚合度的寡聚酯的混和物，其中聚合度在大约 2 至大约 7 之间的寡聚酯所占比重最大。分离步骤中使用的除掉线型聚酯的分离方法可以从现有技术中选择，例如过滤、低温过滤

和吸附。

本发明可以通过下面这些非限制性的例子来进一步加以说明。在这些例子中，附图 1 的每一个步骤（步骤 80、100、120 和 140）分别在一个单独的例子中进行描述。但是通常，这些步骤能够并且可以连在一起连续执行。

实例一

这是步骤 80 的一个例子。一个三口烧瓶，配有搅拌器、温度计和带真空夹套的格氏蒸馏柱（Vigreux distillation column），瓶内装有 100 克（515 毫摩尔）对苯二甲酸二甲酯、72.21 克（802 毫摩尔）1,4-丁二醇和 7.1 克（25 毫摩尔）钛酸异丙酯。格氏蒸馏柱购自艾思玻璃公司（Ace Glass Inc., 新泽西州瓦恩兰市）。反应混合物在搅拌下加热 90 分钟以上到 175°C，甲醇就通过蒸馏除掉了。在这个过程的末尾，一些 1,4-丁二醇也被除掉了。通过高效液相色谱（HPLC）分析可以确认产物是预期的产物，即末端基为 4-羟丁基的 PBT 寡聚物组合物。分析实验使用的是惠普公司（加州帕洛阿尔托市）的高效液相色谱仪，型号为 1110，配有 254 纳米的二极管阵列检测器，以及佐巴克斯（Zorbax）碳 8 反相色谱柱，该色谱柱的使用温度保持在 40°C，使用乙氰和水作溶剂进行梯度洗脱。

实例二

这是步骤 100 的一个例子，实例一中的烧瓶中的压力降低到 600 托并在 195°C 下蒸馏 60 分钟。然后，进一步降低压力，蒸馏 1,4-丁二醇，在 215°C、150 托时蒸馏 45 分钟，在 230°C、40 托时蒸馏 40 分钟，在 240°C、10 托时蒸馏 40 分钟。烧瓶冷却到 180°C 并恢复到正常的大气压，得到 113 克分子量约 20,000 道尔顿的中等分子量的 PBT。中等分子量的 PBT 的分子量是以聚苯乙烯为标准物质、采用凝胶渗透色谱法（GPC）测定的，仪器是惠普公司（加州帕洛阿尔托市）的高效液相色谱仪，型号为 1050。该高效液相色谱仪配有一个 254 纳米的固定波长检测器，两个线型费诺凝胶渗透色谱柱（Phenogel GPC column），每根柱子的规格都是

300 毫米×7.8 毫米，粒径为 5 微米，温度保持在 40°C。溶剂使用的是氯仿 (CH₃Cl)，以 1.0 毫升/分的速度流过凝胶渗透色谱柱。

实例三

5 这是步骤 120 或 220 的一个例子。把 1300 毫升的邻二氯苯 (o-DCB) 加入到实例三中的烧瓶中，得到一个固相浓度为 10% 的溶液。开始加热回流，蒸馏除掉邻二氯苯。周期性地取出一些产物样品并用上面描述的凝胶渗透色谱法测定它们的平均分子量，使用惠普公司（加州帕洛阿尔托市）型号为 1050 的高效液相色谱仪，以聚苯乙烯作为标准物质。当分子量达到 100,000 道尔顿时，加入 6.84 升邻二氯苯，再加热回流 1.5 小时。然后加入 2 毫升水来抑制反应，通过共沸蒸馏除掉 70% 的邻二氯苯以及 1,4-丁二醇，得到一种富含大环寡聚物的 PBT 组合物；该组合物利用上面描述的方法，使用惠普公司（加州帕洛阿尔托市）型号为 1110 的高效液相色谱仪进行分析确认。

15

实例四

这是步骤 140 或 240 的一个例子。将实例三得到的组合物冷却到 70°C，并使用布氏漏斗真空过滤除掉不溶的线型聚酯。滤液再通过一个氧化铝柱子除掉多余的线型物（包括残留的末端基）；组合的线型物可以转化成环状物加以回收或者是通过解聚转化成对苯二甲酸二甲酯加以回收。
20 合适的氧化铝是瓦特曼公司（Whatman，新泽西州克利夫顿市）的玻若克曼 I 级活性（Brockman Activity Grade I）的氧化铝，这种氧化铝已经包装成标准的实验室用柱。

进一步提高固相浓度达到 50% 可以通过邻二氯苯蒸汽脱附 (stripping) 来实现，当一定量的邻二氯苯被冷凝排出时就可以实现。加入三倍体积的庚烷，预期的大环 PBT 寡聚物混合物就会沉淀析出，再过滤分离出沉淀物，并进行真空干燥。这些大环 PBT 可以通过与锡氧烷 (Stannoxane) 催化剂接触在 190°C 下聚合。

在下面的例子中，对附图 2 的步骤（步骤 210 和 220）进行了描述。

实例五

这是步骤 210 的一个例子。准备 2.15 克分子量为 42,000 的中等分子量 PBT。中等分子量 PBT 的分子量按照上面描述的凝胶渗透色谱法，使用惠普公司的型号为 1050 的高效液相色谱仪，以聚苯乙烯为标准物质进行测定。在 2.15 克中等分子量 PBT 中加入 143 克溶剂邻二氯苯。对搅拌过的反应混合物加热至回流，通过共沸蒸馏除掉其中 15 克邻二氯苯，完成对 0.1 摩尔/升的 PBT 和邻二氯苯混合物的干燥，形成一个干溶液（dry solution）。然后，在干溶液中加入 0.49 毫摩尔的有机钛酸酯催化剂。

在步骤 220 中，PBT 催化剂和干溶液加热回流 30 分钟以生成大环寡聚酯。当高效液相色谱分析（假定分子量为 220 道尔顿）表明，寡聚环状阵列形态的大环寡聚酯以 9.3 克/升（产率为 48%）的浓度存在时，就可以确认大环寡聚酯已经生成。分析时使用上面描述的惠普公司型号为 1110 的高效液相色谱仪。

15

本发明在不偏离其精神和要点的情况下也可以用其它的具体方式实施。因此，前面所述实施例无论从哪个方面来看都应认为是对本发明的解释说明，而不是对其进行限制。本发明的范围由所附的权利要求来指定，而不是由前面的说明书来指定；并且各种变化形式，只要它落在与权利要求相等同的含义和范围之内都认为被权利要求包括在内。

上面公开的每一个专利文献和科技出版物都以引用的形式被包括在这里。

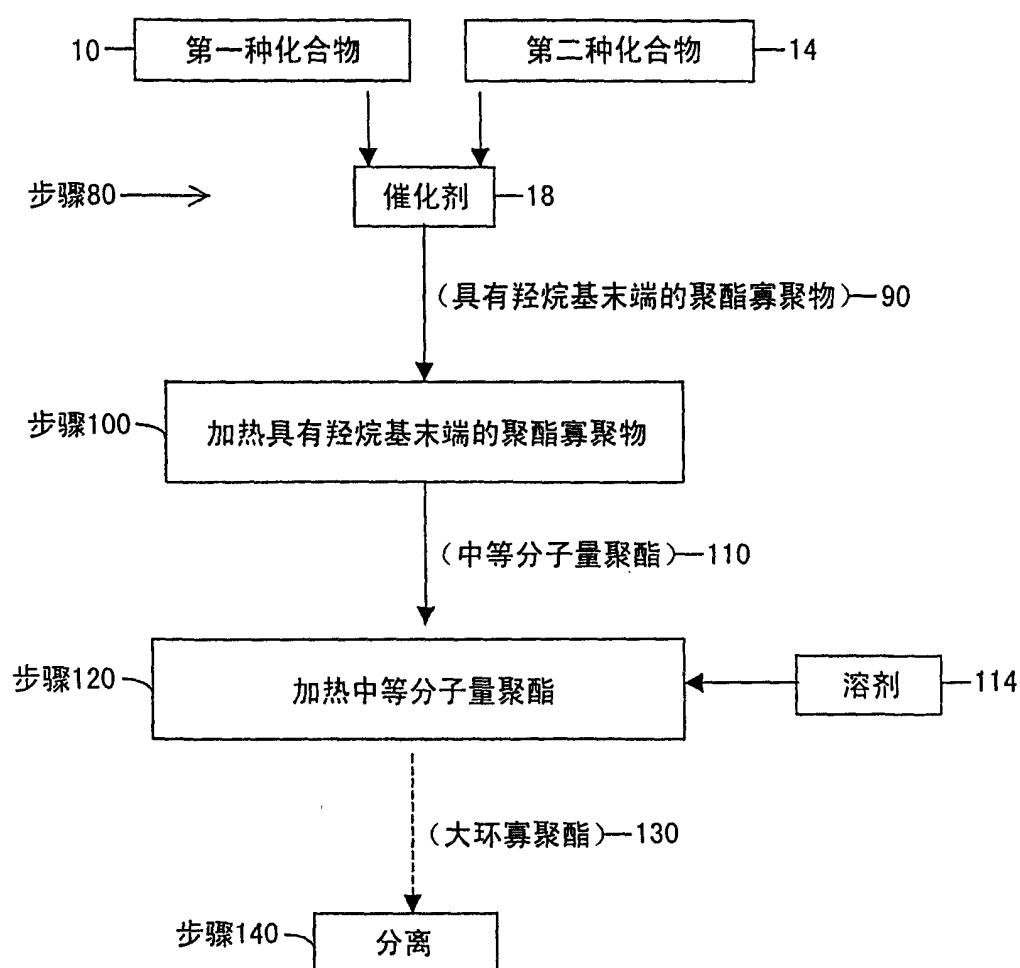


图 1

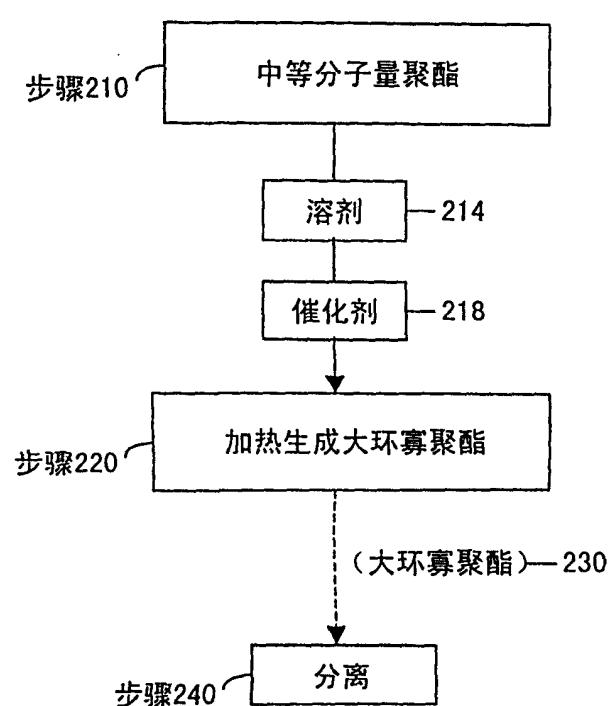


图2