

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：95129045

※ 申請日期：95.8.8

※IPC 分類：C08G63/83, 63/16, C08K5/24

一、發明名稱：(中文/英文)

使用非銻觸媒之聚酯的製法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

遠東紡織股份有限公司

代表人：(中文/英文)

徐旭東

住居所或營業所地址：(中文/英文)

(10602)台北市敦化南路2段207號36樓

國 籍：(中文/英文)

中華民國

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 劉邦錦

2. 褚智偉

3. 吳汝瑜

國 籍：(中文/英文)

1.~3. 中華民國

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：

☐ 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】

本發明是有關於一種聚酯的製法，特別是指一種在縮聚反應階段使用鋅觸媒之聚酯的製法。

【先前技術】

合成聚酯之製品已廣泛應用於日常生活中，例如聚酯纖維、聚酯瓶、聚酯薄膜等。常見的聚酯有聚對苯二甲酸乙二醇酯（polyethylene terephthalate，PET）、聚對苯二甲酸丙二醇酯（polypropylene terephthalate，PPT）、聚對苯二甲酸丁二醇酯（polybutylene terephthalate，PBT）、聚萘二甲酸乙二醇酯（polyethylene naphthalate，PNT）等，其中又以 PET 最為普遍。

為了因應市場不斷提高的需求量，如何縮短聚酯製程的反應時間，一直是聚酯生產者努力改進的目標。由於觸媒的作用可以增加反應速率，因此在製程中是縮短反應時間的重要角色。聚酯的製程可以分為兩階段，第一階段為酯化反應（esterification）或酯交換反應（transesterification），第二階段為聚縮合反應（polycondensation）。以製作 PET 為例，因第一階段反應方式不同，可分為直接酯化法（習稱 TPA 製程）及酯交換法（習稱 DMT 製程）。TPA 製程是以對苯二甲酸（terephthalic acid）與乙二醇（ethylene glycol）為原料，在第一階段進行酯化反應，此階段通常不須添加觸媒，而 DMT 製程是以對苯二甲酸雙甲酯（dimethyl terephthalate）與乙二醇為原料，在第一階段進行

酯交換反應，通常以路易士酸為觸媒。完成第一階段反應後，無論是 TPA 或 DMT 製程，在第二階段的縮聚合反應都會添加觸媒，所以目前聚酯製程中會使用觸媒的階段主要在於縮聚合反應。

現有用於聚酯製程之縮聚合反應的觸媒主要有銻系、鉍系、鈦系、鋁系等。由於銻系觸媒，例如三氧化二銻 (Sb_2O_3)，價格便宜，又能大幅促進縮聚合反應，而且影響熱降解反應的程度較小，幾乎各種品級的聚酯都可使用銻系觸媒進行製備，因此，過去幾十年來聚酯的商業化生產大都以使用含銻的觸媒為主流。然而，近幾年來陸續有研究指出銻金屬會危害人體健康，歐洲最新法規也開始限制紡織品的銻含量，故聚酯中不含銻及重金屬已成未來發展之趨勢。

鉍系、鈦系及鋁系觸媒則為近期因應非銻觸媒的需求而發展出來的觸媒。其中，鉍觸媒屬於中高活性，雖然產出的酯粒色相亮白，賣相極佳，但是價格昂貴，僅適合生產特殊品級的聚酯。而，鈦觸媒除因活性較高，在高溫下（例如在縮聚合反應過程）遇水容易形成二氧化鈦而失效之外，所造成之酯粒變黃情況（yellowish）也比銻觸媒難克服，故在產業應用上有一定程度的困難。另外，鋁觸媒雖然價格低廉，但是活性偏低，需要較高的添加量，因此成本效益不佳。

除了前述單一金屬成分的觸媒之外，也有利用多種金屬化合物形成組合觸媒，例如以鈦、鋅、銻的金屬化合物

所組成的觸媒組合，以便降低各金屬的使用量。然而，觸媒的組成元素太多，會使製程控制複雜化，也增加製造成本，且這類組合觸媒技術，仍有一定程度的銻含量，不符合環保的趨勢。

由上述可知，在縮聚合反應階段，對於價格低廉、不具毒性、成分單純且具有高活性的觸媒，仍存在一需求。

【發明內容】

為了解決前述問題，發明人等經過多方研究與實驗，發現以單一金屬成分的鋅觸媒為縮聚合反應的觸媒，並配合有機亞磷酸酯為安定劑，可以有效促進縮聚合反應速率，避免聚酯黃化的問題。

早期雖曾有在酯交換反應階段使用鋅觸媒者，但是酯交換反應的機制與縮聚合反應的機制並不相同，若在縮聚合反應中單獨使用鋅觸媒，會有酯粒黃化的情形，而若搭配磷酸之類的習用安定劑則觸媒的活性會受到干擾，例如，磷酸添加若超過 0.01 wt% 即會降低鋅觸媒活性，故目前尚未見於聚酯製程的縮聚合反應階段單獨使用鋅觸媒的製法被應用在工業生產上。

本發明人等經研究發現，若以有機亞磷酸酯，尤其是大基團的有機亞磷酸酯作為安定劑，即可有效抑制聚酯黃化，使得鋅觸媒能夠在聚酯製程的縮聚合反應中被單獨使用；再者，因為鋅觸媒不具毒性、價格低廉，且具有相當的活性，故能達到降低製造成本、縮短反應時間並兼具環保的優點；此外，本發明以鋅觸媒合成之聚酯具有較佳的

熱穩定性，同時亦具有較低的結晶速率，在射出吹塑加工時（injection blow molding），不需要再添加結晶抑制劑，除了可以節省原料成本，也能避免添加劑對於聚酯耐熱性質的影響。

本發明之使用非銻觸媒之聚酯的製法係於使至少一種二羧酸與至少一種二元醇進行酯化反應，或使至少一種二羧酸酯與至少一種二元醇進行酯交換反應後，再使各該反應中所生成的前驅聚合物在一鋅觸媒及一作為安定劑用的亞磷酸酯之作用下進行縮聚合反應而製成目的物之聚酯。

適用於本發明之鋅觸媒可以選自鋅的氧化物、鋅的有機酸鹽、鋅的鹵化物及其等之組合。鋅的氧化物可具體舉例如氧化鋅（zinc oxide）、氧化鋅奈米粉末（zinc oxide nanopowder）及過氧化鋅（zinc peroxide）等。鋅的有機酸鹽可具體舉例如醋酸鋅（zinc acetate）、丙烯酸鋅（zinc acrylate）、甲基丙烯酸鋅（zinc methacrylate）、3,5-二叔丁基水楊酸鋅（zinc 3,5-di-tert-butylsalicylate）、草酸鋅（zinc oxalate）、硬脂酸鋅（zinc stearate）及乳酸鋅（zinc lactate）等。鋅的鹵化物則以氯化鋅（zinc chloride）及溴化鋅（zinc bromide）較佳。

適用於本發明的亞磷酸酯尤以大基團的有機亞磷酸酯為佳，具體例包括，亞磷酸三苯基酯（triphenyl phosphite）、亞磷酸三甲酯（trimethyl phosphite）、亞磷酸二苯基烷基酯（diphenyl alkyl phosphites）、亞磷酸苯基二烷基酯（phenyl dialkyl phosphites）、亞磷酸三（壬基苯）酯（

tris(nonylphenyl) phosphite)、亞磷酸三(十二烷基)酯
 (trilauryl phosphite)、亞磷酸三(十八烷基)酯
 (trioctadecyl phosphite)、二硬脂基新戊四醇雙亞磷酸酯
 (distearyl pentaerythritol diphosphite)、亞磷酸三(2,4-二叔丁
 基苯基)酯 (tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite)、二異癸
 新四戊醇雙亞磷酸酯 (diisodecyl pentaerythritol diphosphite
)、雙(2,4-二叔丁基苯基)新四戊醇雙亞磷酸酯 (bis(2,4-di-
 tert-butylphenyl)pentaerythritol diphosphite)、雙(2,6-叔丁
 基-4-甲基苯基)新四戊醇雙亞磷酸酯 (bis(2,6-tert-butyl-4-
 methylphenyl) pentaerythritol diphosphite)、雙異癸氧基新
 四戊醇雙亞磷酸酯 (diisodecyloxypentaerythritol
 diphosphite)、雙(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)新四戊醇雙亞磷
 酸酯 (bis(2,4-di-butyl-6-methylphenyl) pentaerythritol
 diphosphite)、雙(2,4,6-三(叔丁基苯基)新四戊醇雙亞磷酸酯
 (bis(2,4,6-tris(tert-butylphenyl)) pentaerythritol diphosphite)
 、三硬脂山梨醇三亞磷酸酯 (tristearyl sorbitol triphosphite
)、6-異辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯 [d,g][1,3,2]二
 氧雜環己烷基磷 (6-isooctyloxy-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-
 dibenz [d,g][1,3,2]dioxaphosphocin)、亞磷酸雙(2,4-二叔丁
 基-6-甲基苯基)甲酯 (bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl)
 methyl phosphate)、亞磷酸雙(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙
 酯 (bis(2,4-di-tert-butyl-6-methylphenyl) ethyl phosphite)、6-
 氟-2,4,8,10-四叔丁基-12H-甲基-二苯 [d,g][1,3,2]二氧雜環
 己烷基磷 (6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butyl-12H-methyl-

dibenz [d,g][1,3,2]dioxaphosphocin)、2,2',2''-氮川[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-聯苯-2,2'-二鄰位)亞磷酸酯](2,2',2''-nitrilo[triethyltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl) phosphite])、2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-聯苯-2,2'-二鄰位)亞磷酸酯(2-ethylhexyl(3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-1,1'-biphenyl-2,2'-diyl) phosphite)、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧雜環戊烷基磷(5-butyl-5-ethyl-2-(2,4,6-tri-tert-butylphenoxy)-1,3,2-dioxaphosphirane)及其等之組合；其中又以亞磷酸三苯酯、亞磷酸三甲酯、亞磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亞磷酸三壬基苯酯及其等之組合為較佳。

本發明所使用之鋅觸媒及亞磷酸酯的添加量是以聚酯產物的總量計。若以反應物之總量計，則因反應物中通常使用過量的醇，且依照反應製程的設備而調整醇的過量程度，使得反應物的標準不一致。以製造 PET 為例，反應物中的乙二醇/對苯二甲酸的莫耳比通常介於 1.05~1.25，視製程設備而定，而估計聚酯的產物總量是以對苯二甲酸的用量除以 0.8646 即可。

適用於本發明的鋅觸媒之添加量，以鋅金屬濃度為基準介於 10~1000 ppm，較佳為介於 50~500 ppm，更加為介於 100~350 ppm。

適用於本發明的亞磷酸酯之添加量介於 0.01~2.0 重量百分比，較佳為介於 0.015~0.5 重量百分比。

適用於本發明的二羧酸包括對苯二甲酸 (terephthalic

acid)、間苯二甲酸(isophthalic acid)、萘二甲酸(naphthalene dicarboxylic acids)、對羥基苯甲酸(p-hydroxybenzoic acid)、羥基萘甲酸(hydroxynaphthoic acids)、環己烷二甲酸(cyclohexane dicarboxylic acids)、丁二酸(succinic acid)、戊二酸(glutaric acid)、己二酸(adipic acid)、癸二酸(sebacic acid)、十二烷二酸(1,12-dodecane dioic acid)及衣康酸(itaconic acid)等，以對苯二甲酸尤為合適。而適用於本發明的二羧酸酯則包括前述二羧酸的酯化衍生物。

適用於本發明的二元醇包括乙二醇(ethylene glycol)、1,3-丙二醇(1,3-propane diol)、萘二醇(naphthalene glycol)、1,2-丙二醇(1,2-propane diol)、1,2-環己二甲醇(1,2-cyclohexane dimethanol)、1,3-環己二甲醇(1,3-cyclohexane dimethanol)、1,4-環己二甲醇(1,4-cyclohexane dimethanol)、二乙二醇(diethylene glycol)、對苯二酚(hydroquinone)、1,3-丁二醇(1,3-butane diol)、1,5-戊二醇(1,5-pentane diol)、1,6-己二醇(1,6-hexane diol)、三乙二醇(triethylene glycol)及間苯二酚(resorcinol)等，以乙二醇尤為合適。而二元醇亦可為長鏈的二元醇(longer chain diols)及由多個二元醇或具有環氧烯基(alkylene oxides)的多元醇(polyols)反應所形成的多元醇(polyols)。

本發明所製得的聚酯，可視需求再進行固態聚合反應以增加聚酯的黏度，以供應用於不同的使用需求，例如瓶用聚酯需要較高黏度即須再由固態聚合反應製得。

【實施方式】

以下將藉實施例更詳細地說明本發明之內容。

<實施例 1>

將 519 克 (3.12 mole) 的對苯二甲酸和 204 克 (3.28 mole) 的乙二醇倒入容積為 1 公升的不鏽鋼製反應釜 (autoclave) 中，在壓力不超過 4 kg/cm^2 的環境下，持續升溫攪拌 (攪拌機轉速為 60 rpm)，並於 5 小時內逐步升溫至 250°C ，同時讓反應生成的水經由精餾管餾出。完成酯化反應後，加入 2.4 克的硬脂酸鋅觸媒 (鋅金屬濃度 410 ppm) 及 0.045 克的亞磷酸三甲酯，並於約 3 小時內逐步升溫至 280°C ，同時在 1 小時內抽真空至 1 torr 左右，反應末期，當攪拌機的攪拌功率由 70W 逐漸上升至 105W 時即停止反應。紀錄縮合反應時間為 135 分鐘。

<實施例 2~3 & 比較例 1>

實施例 2~3 是比照實施例 1 的反應條件，但是將硬脂酸鋅觸媒的添加量分別改為 0.6 克 (鋅金屬濃度 100 ppm) 及 0.9 克 (鋅金屬濃度 155 ppm)。而比較例 1 之反應條件也與實施例 1 相同，但是將觸媒由硬脂酸鋅改為三氧化二銻 (Sb_2O_3)，添加量為 0.18 克 (銻金屬濃度 250 ppm，為一般 PET 製程常用的水準)。

將實施例 1~3 及比較例 1 的縮合反應時間，及其製得之聚酯所做的性質分析一併列示於表 1。其中， T_m 及 T_c 分別表示熔點及冷卻時的結晶溫度，是由熱差掃描分析儀 (

DSC，由 TA Instruments 公司製造，型號 DSC 2910 Modulate DSC) 所測得；5% wt loss 是指重量損失 5% 時的溫度，即聚酯的裂解溫度，是以熱重分析儀測得 (Thermogravimetric Analyzer，簡稱 TGA，由 TA Instruments 公司製造，型號 TGA 2950)，測試方法是使聚酯試片於氮氣環境下，環境溫度由 30°C 升至 600°C，升溫速率 10°C/min，測其重量損失 5% 時的溫度；IV 為固有黏度值 (intrinsic viscosity)，是將 1 克的酯粒溶解在 100 克的酚/四氯乙烷 (phenol/tetrachloroethane) 混合溶劑，其中酚/四氯乙烷的重量比為 1:1，並以烏氏黏度計 (Ubbelohde-viscosimeter) 在 30°C 下測得。

表 1

	金屬濃度 (ppm)	縮合反應 時間(min)	Tm(°C)	Tc(°C)	5% wt loss(°C)	IV(dL/g)
實施例	鋅金屬					
1	410	130	249.22	193.27	390.97	0.653
2	100	245	251.74	195.02	396.37	0.672
3	155	205	251.45	196.93	404.24	0.659
比較例	銻金屬					
1	250	200	253.51	198.17	403.78	0.644

根據表 1 可知，在相同縮聚合反應的操作條件下，實施例 3 與比較例 1 的反應時間相當，但是比較其所使用的觸媒添加量，實施例 3 之鋅金屬有效濃度為 155 ppm，比較

例 1 之銻金屬有效濃度為 250 ppm，顯示鋅金屬的觸媒活性比銻金屬的觸媒活性高。將實施例 1~3 的鋅金屬濃度與縮合反應時間的關係作迴歸分析，可知若鋅金屬濃度為 250 ppm 時的縮合反應時間約 175 分鐘，相較於同濃度之銻觸媒可以縮短反應時間，更清楚顯示鋅金屬具有較佳的觸媒活性。而且以鋅金屬為觸媒所製得的聚酯之性質，亦與習用的銻觸媒所製得的聚酯之性質相當。再比較實施例 1~3 可知，隨著鋅觸媒添加量的增加，可以有效縮短縮聚合反應的時間。

< 實施例 4~8 >

實施例 4~8 的反應條件與實施例 1 相同，但是改用其他種類的鋅觸媒，其觸媒種類、添加量、縮聚合反應時間及所製得之聚酯的固有黏度值列示於表 2。

表 2

實施例	鋅觸媒	鋅觸媒濃度(ppm)	鋅金屬濃度(ppm)	縮聚合反應時間(min)	IV (dL/g)
4	氧化鋅奈米粉末	285	150	345	0.644
5	氧化鋅	193	150	265	0.652
6	醋酸鋅	435	150	270	0.661
7	甲基丙烯酸鋅	558	150	300	0.648
8	3,5-二叔丁基水楊酸鋅	1337	150	215	0.643

由表 1 與表 2 可知，不同的鋅觸媒在有效鋅金屬濃度

相同的狀態下，其鋅金屬所表現的活性並不相同，而由所得的縮聚合反應時間觀察，大基團的有機酸鋅，如硬脂酸鋅與 3,5 二叔丁基水楊酸鋅顯示出較佳的催化效果。

< 實施例 9 >

將 38.9 公斤的對苯二甲酸和 15.2 公斤的乙二醇倒入容積為 150 公升的不鏽鋼製反應釜中，在壓力不超過 3 kg/cm² 的環境下，持續升溫攪拌（攪拌機轉速為 30rpm），並於 6 小時內逐步升溫至 250℃，同時讓反應生成的水由精餾管餾出。完成酯化反應後，加入 67.5 克的硬脂酸鋅觸媒（鋅金屬濃度 155 ppm）及 6.8 克的亞磷酸三甲酯，並於 3 小時內逐步升溫至 280℃，同時在 2 小時內抽真空至 1 torr 左右，反應末期，當攪拌機的電流表顯示由 2.3 A 逐漸上升至 2.5 A 時即停止反應。測量所製得的聚酯之固有黏度值（IV）為 0.643。

再取前述反應製得之聚酯粒 15 公斤倒入容積為 30 公升的固態聚合反應器內，在溫度為 235℃、壓力不超過 1.0 torr 的環境下進行固態聚合反應 3.5 小時。測量經固態聚合後的酯粒之物理性質，其量測結果示於表 3。

表 3

固態聚合後的酯粒之物理性質								
IV (dL/g)	$t_{1/2}$ (min)	L	La	Lb	DEG (%)	酸價 (meq/kg)	Free AA (ppm)	Potential AA (ppm)
0.746	1.556	83	-3.1	-0.5	2.42	38.3	1.4	16.9

表 3 中，固態聚合後的酯粒固有黏度值為 0.746 dL/g，較固態聚合前（IV=0.643）的黏度提升 16%。 $t_{1/2}$ 表示結晶半生期。L、La、Lb 表示酯粒的色相，L 值越大則白度越高；La 之正值越大代表酯粒越紅，負值越大則酯粒越綠；Lb 之正值越大代表酯粒越黃，負值越大表示酯粒越藍；所以 La 與 Lb 值以接近”0”較佳。DEG 表示二乙二醇的含量，為反應中所形成的副產物，會降低聚酯的玻璃轉換溫度（ T_g ）及熔點（ T_m ）。酸價越高則表示反應不完全，或者反應時酯基斷裂所形成。一般產業應用的要求 DEG 以低於 3 wt% 較佳，而酸價以低於 50 meq/kg 較佳。Free AA 表示乙醛的含量，potential AA 則表示形成乙醛的機率，當聚酯製成盛裝飲料或食物的容器時，若乙醛含量太高會導致所盛裝的飲料或食物有苦味。所以乙醛含量愈低愈好，以低於 2.0 ppm 較佳。

< 比較例 2 >

比較例 2 之反應條件與實施例 9 相同，惟觸媒改為 13.5 克的三氧化二銻（銻金屬濃度 250 ppm）。當完成縮聚

合反應後，測得聚酯酯粒之固有黏度值（IV）為 0.662 dL/g。而在完成固態聚合反應後，測得酯粒固有黏度值（IV）為 0.767 dL/g，黏度提升 16%，而結晶半生期（ $t_{1/2}$ ）為 1.119 分鐘。

實施例 9 及比較例 2 在固態聚合反應後的酯粒的結晶半生期分別為 1.556 分鐘及 1.119 分鐘，顯示使用鋅觸媒所製成的聚酯之結晶速率低於使用銻觸媒所製成的聚酯。由於以鋅觸媒製備聚酯時，聚酯的結晶速率較低，故在射出吹塑加工時，不需要再添加結晶抑制劑，除了可以節省原料成本，也能避免添加劑對於聚酯耐熱性質的影響，而有利於應用在熱填充聚酯瓶。

此外，實施例 9 及比較例 2 在固態聚合後，酯粒黏度變化程度相當，顯示在縮聚合反應使用鋅觸媒所製得的聚酯，其固聚速率與使用銻觸媒之聚酯相當，亦即使用鋅觸媒並不影響後續之固態聚合的操作成本。

熱降解率測試

分別取實施例 9 及比較例 2 在未進行固態聚合前的酯粒，以射出機於 280°C 的工作溫度射出試片後，分析試片的固有黏度，並與射出前酯粒的固有黏度比較，可以得知經過射出加工後黏度降解的情形（熱降解率）。其結果示於表 4。

表 4

	射出前之 IV (dL/g)	射出後之 IV (dL/g)	熱降解率(%)
實施例 9	0.643	0.571	11
比較例 2	0.662	0.563	15

由上表可知，以實施例 9 製成之聚酯粒的熱降解率低於以比較例 2 製成之聚酯粒的熱降解率，顯示相較於傳統的銻觸媒，使用鋅觸媒所製得的聚酯之熱穩定性較佳。

歸納上述，本發明使用非銻觸媒之聚酯的製法，在縮聚合反應階段可單獨使用鋅觸媒，不具毒性且價格低廉，並以亞磷酸酯為安定劑，能抑制酯粒黃化且不影響鋅觸媒活性，而能有效促進縮聚合反應以縮短反應時間，再者，相較於傳統以銻觸媒合成的聚酯，本發明以鋅觸媒合成之聚酯具有較佳的熱穩定性，同時亦具有較低的結晶速率，在射出吹塑加工時，不需要再添加結晶抑制劑，除了可以節省原料成本，也能避免添加劑對於聚酯耐熱性質的影響，而有利於應用在熱填充聚酯瓶，故確實能達成本發明之目的。

惟以上所述者，僅為本發明之較佳實施例而已，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明內容所作之簡單的等效變化與修飾，皆仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

一種使用非銻觸媒之聚酯的製法，係於使至少一種二羧酸與至少一種二元醇進行酯化反應，或使至少一種二羧酸酯與至少一種二元醇進行酯交換反應後，再使各該反應中所生成的前驅聚合物在一鋅觸媒及一作為安定劑用的亞磷酸酯之作用下進行縮聚合反應而製成目的物之聚酯。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種使用非銻觸媒之聚酯的製法，係使至少一種二羧酸與至少一種二元醇進行酯化反應，或使至少一種二羧酸酯與至少一種二元醇進行酯交換反應後，再使各該反應中所生成之前驅聚合物在一鋅觸媒及一作為安定劑用的亞磷酸酯之作用下進行縮聚合反應而製成目的物之聚酯。
2. 依據申請專利範圍第 1 項所述之聚酯的製法，其中，該鋅觸媒是選自鋅的氧化物、鋅的有機酸鹽、鋅的鹵化物及其等之組合。
3. 依據申請專利範圍第 2 項所述之聚酯的製法，其中，該鋅的氧化物包括氧化鋅、氧化鋅奈米粉末及過氧化鋅。
4. 依據申請專利範圍第 2 項所述之聚酯的製法，其中，該鋅的有機酸鹽包括醋酸鋅、丙烯酸鋅、甲基丙烯酸鋅、3,5 二叔丁基水楊酸鋅、草酸鋅、硬脂酸鋅及乳酸鋅。
5. 依據申請專利範圍第 2 項所述之聚酯的製法，其中，該鋅的鹵化物包括氯化鋅及溴化鋅。
6. 依據申請專利範圍第 1 項所述之聚酯的製法，其中，該亞磷酸酯是選自亞磷酸三苯基酯、亞磷酸三甲酯、亞磷酸二苯基烷基酯、亞磷酸苯基二烷基酯、亞磷酸三(壬基苯)酯、亞磷酸三(十二烷基)酯、亞磷酸三(十八烷基)酯、二硬脂基新戊四醇雙亞磷酸酯、亞磷酸三(2, 4-二叔丁基苯基)酯、二異癸新四戊醇雙亞磷酸酯、雙(2,4-二叔丁基苯基)新四戊醇雙亞磷酸酯、雙(2,6 叔丁基-4 甲基

苯基)新四戊醇雙亞磷酸酯、雙異癸氧基新四戊醇雙亞磷酸酯、雙(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)新四戊醇雙亞磷酸酯、雙(2,4,6-三(叔丁基苯基)新四戊醇雙亞磷酸酯、三硬脂山梨醇三亞磷酸酯、6-異辛氧基-2,4,8,10-四叔丁基-12H-二苯[d,g][1,3,2]二氧雜環己烷基磷、亞磷酸雙(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)甲酯、亞磷酸雙(2,4-二叔丁基-6-甲基苯基)乙酯、6-氟-2,4,8,10-四叔丁基-12H-甲基-二苯[d,g][1,3,2]二氧雜環己烷基磷、2,2',2''-氮川[三乙基三(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-聯苯-2,2'-二鄰位)亞磷酸酯]、2-乙基己基(3,3',5,5'-四叔丁基-1,1'-聯苯-2,2'-二鄰位)亞磷酸酯、5-丁基-5-乙基-2-(2,4,6-三叔丁基苯氧基)-1,3,2-二氧雜環戊烷基磷及其等之組合。

7. 依據申請專利範圍第 6 項所述之聚酯的製法，其中，該亞磷酸酯選自亞磷酸三苯基酯、亞磷酸三甲酯、亞磷酸三(2,4-二叔丁基苯基)酯、亞磷酸三(壬基苯)酯及其等之組合。
8. 依據申請專利範圍第 1 項所述之聚酯的製法，其中，該鋅觸媒的添加量是以所製成之聚酯的總量計，使鋅金屬濃度介於 10~1000 ppm。
9. 依據申請專利範圍第 8 項所述之聚酯的製法，其中，該鋅觸媒的添加量是以所製成之聚酯的總量計，使鋅金屬濃度介於 50~500 ppm。
10. 依據申請專利範圍第 9 項所述之聚酯的製法，其中，該鋅觸媒的添加量是以所製成之聚酯的總量計，使鋅金屬

濃度介於 100~350 ppm。

11. 依據申請專利範圍第 1 項所述之聚酯的製法，其中，該亞磷酸酯的添加量是以所製成之聚酯的總量計，介於 0.01~2.0 重量百分比。
12. 依據申請專利範圍第 11 項所述之聚酯的製法，其中，該亞磷酸酯的添加量是以所製成之聚酯的總量計，介於 0.015~0.5 重量百分比。
13. 依據申請專利範圍第 1 項所述之聚酯的製法，是使至少一種二羧酸與至少一種二元醇進行酯化反應，該二羧酸包括對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二甲酸、對羥基苯甲酸、羥基萘甲酸、環己烷二甲酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、十二烷二酸、衣康酸；該二元醇包括乙二醇、1,3-丙二醇、萘二醇、1,2-丙二醇、1,2-環己二甲醇、1,3-環己二甲醇、1,4-環己二甲醇、二乙二醇、對苯二酚、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、三乙二醇、間苯二酚。
14. 依據申請專利範圍第 13 項所述之聚酯的製法，其中，該二羧酸為對苯二甲酸，該二元醇為乙二醇。

200808862

十一、圖式：無

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為： 無 。

(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