申請日期：89.6.27	案號：89112614
類別：C07C303/22, C08G63/00	

（以上各欄由本局填註）

公告本

發明專利說明書 593245

一、發明名稱	中文	用於產製5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽之方法及由此方法所製得之氧磺基化聚酯化物
	英文	PROCESS FOR THE PRODUCTION OF 5-SULFO ISOPHTHALATE BIS-GLYCOLATE ESTER METAL SALTS AND OXYSULFONATED POLYESTERS MADE THEREFROM
二、發明人	姓名（中文）	1.唐諾 艾德華 布吉格 2.威廉 G. 彼特
	姓名（英文）	1.DONALD EDWARD PUTZIG 2.WILLIAM G. PEET
	國籍	1.美國 2.美國
	住、居所	1.美國德來懷州紐沃克市佛巨路11號 2.美國德來懷州威明頓市擲石路4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	申請日期	案號	主張優先權
美國 US	1999/10/19	09/419,762	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）

發明之領域

本發明係關於一種藉5-磺基間苯二酸金屬鹽之酯化或5-磺基間苯二酸二烷酯金屬鹽之轉酯化製造5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸金屬鹽之方法。

發明之背景

二羧化苯與二元醇之聚酯化物，由於其優異物性及表面外觀，已廣泛用於熱塑性纖維、薄膜及模製應用。聚對酞酸乙二酯(PET)、聚對酞酸丙二酯(PPT)及聚酞酸丁二酯(PBT)在此類聚合物中為普通商用聚酯，通稱為"聚對酞酸伸烷酯"。

聚對酞酸伸烷酯一般由下列兩種方式之一製備:(1)二烷基對酞酸二酯(如對酞酸二甲酯DMT)與二元醇(如乙二醇)之轉酯化以形成中間體(如對酞酸雙-羥基乙酯BHT)，接著聚縮合以形成聚對酞酸伸烷酯(如PET)；或(2)藉對酞酸(TPA)與二元醇(如乙二醇)之直接酯化，以產生相同BHT中間體，接著聚縮合以形成聚對酞酸伸烷酯(如PET)。本文所用之術語"(轉)酯化"意指酯化，轉酯化或二者。

陽離子可染色聚酯(CDPET)係藉使用小量磺酸化間苯二酸金屬鹽或其雙-羥基醋酸酯作為共聚單體連同DMT或TPA一起產生。由CDPET共聚物製成之纖維在用鹼性/陽離子染料染色上提供明亮色度以及用分散性染料較由PET製成之纖維更低溫度下染成更深色度。通常，此等陽離子可染色聚酯係藉混入高達約3% 5-磺基間苯二酸(SIPA)或其二甲酯或雙-羥基醋酸酯，通常為鈉鹽而製成。使用5-磺基間

五、發明說明 (2)

苯二酸雙-羥基醋酸酯鈉鹽特佳，因為製造效率較高，即對製造磺基改質之聚對酞酸伸烷酯之較短聚縮合時間。

觸媒被用以加速上述(轉)酯化及聚縮合反應。相同或不同觸媒可被用於二步驟。目前許多商用方法使用錳或鋅鹽作為觸媒供(轉)酯化步驟用。以氧化銻之二元醇溶液形式之銻被用作聚縮合觸媒。有機酞酸鹽如異丙基鈦酸鹽及四丁基酞酸鹽亦已知為有效的(轉)酯化及聚縮合觸媒供製備聚對酞酸伸烷酯。

為了混入磺基改質單體於上述組合物內，可使用5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯鈉鹽。其可藉5-磺基間苯二酸鈉鹽(NaSIPA)之酯化，或5-磺酸-間苯二酸二烷酯鈉鹽，如5-磺基-間苯二酸二甲酯鈉鹽(NaDMSIP)之轉酯化而製備。通常，四異丙基鈦酸鹽(參照JP 2-117,959)或醋酸錳(參照JP 49-117,446及US 3,899,470)被用作(轉)酯化觸媒以完全轉化成雙-羥基醋酸酯。然而，此等觸媒對所得陽離子可染色聚對酞酸伸烷酯傾向於提供不宜黃色色調。對製造上述藉5-磺基間苯二酸或酯金屬鹽之(轉)酯化之雙-羥基醋酸酯方法，需要一種改良觸媒。

發明之概述

本發明之第一具體例係關於一種可用於製造5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽之方法。該方法包括在觸媒存在下用二元醇接觸5-磺基間苯二酸金屬鹽之游離酸或酯。

觸媒包含鈦化合物、溶解度促進劑、磷源及視需要溶劑。溶解度促進劑可選自鄰矽酸鹽、鄰鋯酸鹽及其組合所

五、發明說明 (3)

組成之群。磷源係選自磷酸、膦酸、膦及其二種或以上之組合所組成之群。

觸媒亦可包含鈦化合物、錯合劑、磷源及視需要溶劑、磺酸或其組合。錯合劑可選自羥基羧酸、胺基羧酸及其組合所組成之群。磷源與上述相同。

本發明之第二具體例係關於一種可用於製造陽離子可染色聚對酞酸伸烷酯之方法。該法包括在酯化或轉酯化觸媒存在下用二元醇接觸一混合物，其包含(i)對酞酸或對酞酸二烷酯及(ii)本發明第一具體例製成之5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽。

發明之詳細說明

根據本發明之第一具體例，提供一種可用於製造5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽之方法。起始物料，5-磺基間苯二酸金屬鹽或其酯具有式為$(RO(O)C)_2ArS(O)_2OM$，其中R各可相同或不同及為氫或含有1至約6個碳原子之烷基，Ar為伸苯基。M可為鹼金屬離子。

本發明之觸媒組合物實質上可溶於溶劑中。"實質上"一詞意指超過一般。組合物較佳為可完全溶解於溶劑中。然而，組合物之實質部份亦可懸浮或分散於溶劑中。

觸媒組合物可包含，實質上或由有機鈦化合物、溶解度促進劑及磷源所組成。組合物亦可實質上或由有機鈦化合物、溶解度促進劑、磷源及溶劑所組成。溶解度促進劑可選自磷酸酸鹽、磷鋯酸鹽及其組合所組成之群。

根據本發明，較佳鈦化合物為有機鈦化合物。目前四烴

五、發明說明（4）

基氧化鈦為最佳有機鈦化合物，因為其容易取得又有效。適當四烴基氧化鈦化合物之例包括由通式$Ti(OR')_4$表示者，其中R'各獨立選自烷基、環烷基、芳烷烴基及其二種或以上之組合所組成之群。各基可包含1至約30，較佳為2至約18，最佳為2至12個碳原子/基，R'各可為相同或不同。四烴基氧化鈦，其中烴基會有2至約12個碳原子/基，其為直鏈或支鏈烷基，為最佳，因為其相當便宜，較易取得且在形成溶液方面有效。適當四烴基氧化鈦包括但不限於四乙氧化鈦、四丙氧化鈦、四異丙氧化鈦、四正丁氧化鈦、四己氧化鈦、四2-乙基己氧化鈦、四辛氧化鈦及其任何二種或以上之組合。

鹵化物或其他活性取代基於R'基內之存在被避免，因為該等取代基會妨礙催化反應或形成不宜副產物，當鈦化合物用於製造聚合物時，其會污染聚合物。目前亦佳的是，R'其各為相同以利有機鈦酸鹽之合成。在有些情況下，二個或以上個R'基可來自化學鍵合一起之一般化合物而非鈦原子(即多齒配位體如三乙醇胺、檸檬酸、乳酸、蘋果酸、酒石酸、羥基甘胺酸、酸鹽及其二種或以上之組合)。

適用於本發明之四烴基氧化鈦亦可藉例如在鹼如氨存在下混合四氯化鈦及醇以形成鈦酸四烷酯而製成。醇通常為乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇或異丁醇。通常不用甲醇，因為所得酞酸四甲酯不溶於反應混合物內，使其單離複雜化，如此製成之酞酸四烷酯可藉首先熟悉此技藝者習

五、發明說明 (5)

知手段如過濾除去副產物氯化銨，然後自反應混合物蒸餾鈦酸四烷酯而回收。此法可在溫度範圍為約0至約150℃下實施。具有較長烷基之鈦酸鹽亦可藉具有最多C_4之R'基者與具有超過4個碳原子/分子之醇之轉酯化而製成。

市售有機鈦化合物之例包括但不限於，TYZOR®TPT及TYZOR®TBT(分別為四異丙基鈦酸鹽及四正丁基鈦酸鹽)，獲自E.I. du Pont de Nemours公司，Wilmington, Delaware, U.S.A.

目前較佳溶解度促進劑可為有機矽酸鹽、有機鋯酸鹽或其組合。目前最佳溶解度促進劑可易於在室溫(約25℃)，在特殊應用所欲觸媒組合物濃度下，實質上所有呈現於觸媒組合物之鈦溶解於用以製備組合物之溶劑內。通常選擇成份以形成觸媒組合物，其係以至少3 g，較佳為至少5 g觸媒/100 g溶劑之濃度溶解，以使導入使用觸媒之過程之溶劑量降至最少。目前最佳溶解度促進劑包括但不限於有機鄰矽酸鹽、有機鄰鋯酸鹽或其組合。

有機鄰矽酸鹽具有式$Si(OR^1)_4$而有機鄰鋯酸鹽具有式$Zr(OR^1)_4$，其中R^1各可為相同或不同，且為具有1至約10，較佳為1至約8，最佳為1至5個碳原子/每個基之烴基。目前較佳R^1為支鏈或直鏈之烷基。此等溶解度促進劑通常為市面上可得或可藉，例如，將四氯化矽或四氯化鋯導入上述溶劑內以用溶劑中之R^1基取代氯化物而製成。

適當溶解度促進劑之例包括但不限於四乙基鄰矽酸鹽、四正丙基鄰矽酸鹽、四正丙基鄰鋯酸鹽、四正丁基鄰鋯酸

五、發明說明（6）

鹽及其二種或以上組合。四乙基鄰矽酸鹽及四正丙基鄰矽酸鹽為市面上可得。四正丙基鄰鋯酸鹽及四正丁基鄰鋯酸鹽為有機鋯酸鹽，市面上可獲自E. I. de Pont de Nemours公司，商品名稱為"TYZOR®"。

目前較佳磷源選自磷酸、膦酸、膦或基二種或以上之組合。磷源可具有烷基、烯基、烷芳基、芳烷基或芳基，直接鍵合至磷原子。通常各基可包含1至約25，較佳為1至約20，最佳為1至15碳原子/基。例如，甲基、乙基、苯基或萘基。此等基進一步可用取代基所取代，其不會不當地干擾觸媒組合物之製備或使用觸媒之後續反應。另外，酸之羥基亦可被取代。例如，可酯化一或二個鍵合至磷酸之磷原子之OH基。

適當磷源之例包括但不限於苯基膦酸、二苯基膦酸、3-(羥苯膦基)丙酸、1,2-雙-二苯膦乙烷、1,3-雙-二苯膦丙烷、1,4-雙-二苯膦丁烷、氧化雙-4-甲苯膦、氧化雙-3,5-二甲苯膦或其二種或以上之組合。

任何實質上可溶解上述觸媒組合物之溶劑可用於本發明。目前較佳溶劑為具有式$R^1(OH)_n$之醇、式$(HO)_nA(OH)_n$之伸烷二醇、具有式$R^1O[CH_2CH(R^1)O]_nH$之聚伸烷二醇或烷氧化醇，或其二種或以上之組合，其中R^1各如上述般相同。A為伸烷基並可具有2至約10，較佳為2至約7，最佳為2至4個碳原子/分子。n各可為相同或不同且獨立為一數目，範圍為1至約10，較佳為1至約7，最佳為1至5。適當溶劑之例包括但不限於乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、乙二醇、丙

五、發明說明（7）

二醇、異丙二醇、丁二醇、1-甲基丙二醇、戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、環己基-雙-1,4-二甲醇二乙二醇單甲醚、三乙二醇單甲醚、2-乙基己醇及其二種或以上之組合。目前較佳溶劑為乙二醇，因為自其製成之聚酯具有廣泛工業應用範圍。

根據本發明，觸媒組合物亦可包含，或實質上由有機鈦化合物、錯合劑及磷源所組成。組合物亦可包含，或實質上由有機鈦化合物、錯合劑、磷源及溶劑所組成。組合物亦可實質上由有機鈦化合物、錯合劑、磷源、溶劑及磺酸所組成。鈦化合物、磷源及溶劑如上述般相同。

適用於本發明之錯合劑通常為羥基羧酸、胺基羧酸或其二種或以上之組合。目前較佳錯合劑為α-羥基羧酸、羥烷基-α-胺基羧酸或其組合，其中烷基具有1至約15，較佳為1至10個碳原子/基，及其二種或以上之組合。適當錯合劑之例包括但不限於乳酸、羥基乙酸、檸檬酸、酒石酸、蘋果酸、甘胺酸、雙-羥乙基甘胺酸、羥乙基甘胺酸及其二種或以上之組合。

目前較佳磺酸可為任何芳基或烷基磺酸，其實質上可溶於上述溶劑內。適當磺酸之例包括但不限於對甲苯磺酸、苯磺酸、甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸、丁烷磺酸及其二種或以上之組合。磺酸之鹽可為鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨鹽或其二種或以上之組合。

溶解度促進劑或錯合劑對鈦化合物之莫耳比範圍為約0.1:1至約5:1，較佳為約0.5:1至1至約5:1，最佳為1:1至

五、發明說明（8）

3:1。磷源對鈦化合物之莫耳比，測定為P:Ti，可具範圍為約0.1:1至約10:1，較佳為約0.5:1至約5:1，最佳為1:1至3:1。磺酸若有在時對鈦化合物之莫耳比(SO_3:Ti)通常為約0.0001:1至低於或等於2:1，較佳為低於或等於1:1，最佳為低於或等於0.5:1。另外，鈦化合物可呈現於觸媒組合物之範圍為，基於組合物之全部重量作為100%，約0.01至約15，較佳為約0.1至約10，最佳為0.5至5%。

觸媒組合物藉任何熟悉此技藝者習知之手段製成，因此，為了簡明起見，本文省略其揭示。

任何可酯化酸或轉酯化酯之二元醇皆可用於雙-羥基醋酸酯之形成。目前較佳二元醇為具有式$(HO)_nA(OH)_n$之伸烷二醇，其中A及n為如上述般相同。適當二元醇之例包括但不限於乙二醇、丙二醇、異丙二醇、丁二醇、1-甲基丙二醇、戊二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,6-己二醇、環己基-1,4-雙甲醇及其二種或以上之組合。目前最佳醇為伸烷二醇如乙二醇，因為自其製成之聚酯具有廣泛工業應用之範圍。

起始物料，$(RO(O)C)_2ArS(O)_2OM$，對二元醇之莫耳比可為任何比，只要可製成本發明之所欲雙-二醇酯即可。通常，比率範圍為約0.1:1至約10:1，較佳為約0.2:1至約1:1。

根據本發明之第二具體例，提供一種可用於製造陽離子可染色聚對酞酸伸烷酯之方法。該法包括在酯化或轉酯化觸媒存在下，用二元醇接觸(a)混合物，其包含(i)對酞酸

五、發明說明（9）

或對酞酸二烷酯及(ii)本發明第一具體例所製成之5-磺基間苯二酸雙-羥基酯酸金屬鹽。5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽揭示於本發明之第一具體例，二元醇可如上述者相同。

根據本發明之第二具體例，觸媒可為任何酯化或轉酯化觸媒如銻；鈦化合物；上述有機鈦酸鹽；一組合物包含有機酞酸鹽化合物及附加成份，選自溶解度促進劑、磷源磺酸及其二種或以上之組合所組成之群；上述本發明第一具體例中之觸媒組合物；及其二種或以上之組合。

一種製造陽離子可染色聚酯之較佳方法包括，實質上包括用觸媒接觸混合物。混合物可包含，實質上包括二元醇、對酞酸或對酞酸二烷酯及由本發明第一具體例所示之方法所製成之5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽。

用觸媒接觸混合物可藉任何適當手段實施。例如，混合物之各個組合物可在與觸媒接觸前組合。然而，目前較佳的是，觸媒首先藉任何適當手段如機械混合或攪拌溶解或分散於二元醇內，以產生溶液或分散液，然後在足以有效製造陽離子可染色聚對酞酸伸烷酯之有效酯化或轉酯化條件下，用(1)TPA或對酞酸二烷酯與5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽之混合物及(2)二元醇組合溶液或分散液。

有效製造陽離子可染色聚對酞酸伸烷酯之適當條件可包括溫度範圍為約60℃至約350℃，較佳為約150℃至約300℃，最佳為250至300℃，壓力範圍為約0.001至約10氣

五、發明說明（10）

壓，時間為約0.1至約20，較佳為約0.2至約15，最佳為0.5至10小時。

二元醇對酞酸或對酞酸二烷酯之莫耳比可為任何莫耳比，只要能有效製造陽離子可染色聚酯即可。通常比率範圍為約1:1至約10:1，較佳為約1:1至約5:1，最佳為約1:1至約3:1。5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽於混合物中之濃度使陽離子可染色聚酯含有約0.5至約10，較佳為約1至7，最佳為約2至約5重量%此單體。通常，5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯可呈現於混合物內之範圍，其於混合物之重量，為約0.1至約10，較佳為約1至約7，最佳為2至5重量%。

觸媒可呈現之量相對於雙-羥基醋酸之重量，相當於約1至約1000，較佳為約10至約500，最佳為約100至約300重量ppm。但最適量之觸媒會隨所選之特殊觸媒組合物或所欲聚合物特性而不同。預期之主要改變為反應時間縮短及陽離子可染色聚酯產物之顏色改良。

雖然上述反應中各個成份可以任何順序組合，但為了最高效率，觸媒較佳在混合物之所欲溫度到達前才加入。

本發明以下列實例例示，但非限制性，實例中所示之所有TYZOR®產物皆獲自DuPont, Wilmington, Delaware, USA。

通常，5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽係藉對應二甲酯之轉酯化而商業上製得，其容易購自E.I. duPont de Nemours公司，Wilmington, DE.通常，二甲基5-磺基

五、發明說明（11）

間苯二酸金屬鹽連同小量緩衝劑及觸媒加入過量乙二醇內，並在惰性氛圍下攪拌。觸媒通常為醋酸錳或有機鈦酸鹽如四異丙基鈦酸鹽，而緩衝劑通常為醋酸鈉。然後升溫歷7小時以除去副產物甲醇並促使反應完成，通常溫度為125℃與185℃之間。所選溫度及反應時間決定最後產物組合作為各種可能5-磺基間苯二酸酯金屬鹽。例如，在145℃及2小時反應時間，使用醋酸錳觸媒之典型進行中，二乙二醇單體之%為56.9%，二乙二醇二聚物為6.0%，乙二醇-甲醇單體為31.5%，二-甲醇單體為4.9%。

當5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽係藉5-磺基間苯二酸金屬鹽之酯化取代製備時，基本程序類似。通常，5-磺基間苯二酸金屬鹽連同小量緩衝劑及觸媒加入過量乙二醇內，並在惰性氛圍下攪拌。觸媒通常為四異丙基鈦酸鹽；緩衝劑通常為醋酸鈉。此法亦為已知並可被熟悉此技藝者容易實施。然而，必須小心以份緩慢地將5-磺基間苯二酸金屬鹽加入乙二醇內並在60至90℃下良好攪拌，因為未溶解之鹽有黏聚成固塊之傾向。升溫以促使反應完成。如前所述，較佳溫度範圍為125至185℃。

如以下實例所示，使用本發明方法可得縮短之反應時間及/或陽離子可染色聚酯產物之改良顏色。

使用儀器如SP-78分光光度計，根據L值及b值測定所得陽離子可染色聚酯聚合物之顏色。L值顯示亮度，數值愈大表示亮度愈高(適合)。較佳的是，L值等於或高於使用習知觸媒之聚合物之L值。b值顯示泛黃程度，數值愈高顯

五、發明說明 (12)

示泛黃程度愈高(不宜)。較佳的是，b值等於或低於使用習知觸媒製成之聚合物之b值。因為顏色測定為熟悉此技藝者已知，所以為了簡化起見，其說明本文省略。

觸媒之製備

實例1A

500 ml燒瓶裝入109.4 g乙二醇。開始攪拌並加入100 g苯基膦酸。反應質塊被加熱至60℃並保持在60℃下直到所有固體溶解為止。滴入36.9 g四乙基鄰矽酸鹽，接著50 g四異丙基鈦酸鹽。反應質塊在50-60℃下保持1小時，然後冷卻並瓶裝以得369.4 g含有2.3% Ti之淡黃色溶液。

實例1B

5升燒瓶裝入3560 g乙二醇。開始攪拌並加入209.4 g苯基膦酸。反應質量被加熱至60℃並保持在60℃下直到所有固體溶解為止。然後加入98.8 g蘋果酸、141.6 g無水檸檬酸及70.8 g對甲苯磺酸-水合物。反應質塊保持在60℃下直到所有固體溶解為止，然後滴入418.8 g四異丁基鈦酸鹽歷30分鐘。反應質塊在60℃下保持另一小時然後被冷卻，以得4500 g含有1.57% Ti之淡黃色溶液。

雙-羥基醋酸酯自NaSIPA之製備

(比較)例2

雙-羥基醋酸酯之乙二醇溶液係在60℃下藉緩慢加入91 g(0.338莫耳)5-磺基間苯二酸鈉鹽至266.7 g(4.30莫耳)乙二醇內，同時於設有機械攪拌器及冷凝器之清潔氮氣清除過之容器內攪拌。然後加入0.28 g(0.0034莫耳)無水醋

五、發明說明 (13)

酸鈉作為緩衝劑，然後0.12 g(0.00042莫耳)四異丙基鈦酸鹽(TYZOR®TPT)作為觸媒。然後容器被加熱至180℃歷1.5至2.0小時，使用氮氣之表面下清除在所有時間以便除去並確保過程安全。反應持續4小時，然後冷卻至室溫以得304.7 g澄清雙-羥基醋酸酯39.7%溶液。

實例3

使用實例1A製備之1 g(0.00048莫耳)觸媒，重複實例2以得318.9 g澄清36.1%溶液。

實例4

使用實例1B製備之1.28 g(0.00042莫耳)觸媒，重複實例2以得339.2 g澄清36.9%溶液。

下表顯示在180℃下4小時後所得產物之組合物。縮寫如下:%EG-EG為雙-羥基醋酸酯之百分比:%EG-EG二聚物為雙-羥基醋酸二聚物之百分比；%EG-OH為羥基乙烯單羥基醋酸酯之百分比；及%EG-DEG為乙二醇-二乙二醇混合酯之百分比。

表 1

自NaSIPA之雙-羥基醋酸酯(4 Hr.@180C)

	%EG-EG	%EG-EG二聚物	%EG-OH	%EG-DEG
(比較)例2	78.17	13.77	0.80	7.07
實例3	81.37	11.25	0.70	4.99
實例4	83.57	10.84	1.03	4.02

此表顯示本發明觸媒組合物(實例3及4)產生一種具有較

五、發明說明（14）

比較例2略高量之所欲雙-羥基醋酸酯產物(%EG-EG)之羥基醋酸酯組合物。

雙-羥基醋酸酯自NaDMSIP之製備

（比較）例5

雙-羥基醋酸酯之乙二醇溶液係在80℃下藉緩慢加入100 g(0.372莫耳)5-磺基間苯二酸鈉鹽至222 g(43.58莫耳)乙二醇內，同時於設有機械攪拌器及冷凝器之清潔氮氣清除過之容器內攪拌。然後加入0.28 g(0.0034莫耳)無水醋酸鈉作為緩衝劑，然後0.12 g(0.00042莫耳)四異丙基鈦酸鹽(TYZOR®TPT)作為觸媒。然後容器被加熱至180℃歷1.5至2.0小時，使用氮氣之表面下清除在所有時間以便除去並確保過程安全。反應持續4小時，然後冷卻至室溫以得260 g澄清雙-羥基醋酸酯溶液。

實例6

使用實例1A製備之1 g(0.00048莫耳)觸媒，重複實例5以得267.9 g澄清49.6%溶液。

實例7

使用實例1B製備之1.4 g(0.00046莫耳)觸媒，重複實例5以得272.5 g清42%溶液。

下表顯示在180℃下4小時後所得產物之組合物。縮寫如前表所示。

五、發明說明（15）

表　2

自NaDMSIP之雙-羥基醋酸酯(4 Hr.@180C)

	% EG-EG	%EG-EG 二聚物	%EG-OH	% EG-DEG
(比較)例5	85.94	12.72	0.65	0.53
實例6	84.34	13.90	1.33	0.42
實例7	83.61	12.88	1.49	0.91

此表顯示，對NaDMSIP，本發明觸媒組合物(實例6及7)產生一種具有較比較例5略低量之所欲雙-羥基醋酸酯產物(%EG-EG)之羥基醋酸酯組合物。在此情況下，當雙-羥基醋酸酯被用以製造磺基改質之PET(表4)時，本發明組合物之優點顯示。

實例8. PET低聚物自DMT之製備

此等實例所用之DMT底低聚物係由對酞酸二甲酯、乙二醇製成而未加入銻觸媒。其被製備如下:

熱壓器裝入100磅(45.4 kg)對酞酸二甲酯、67磅(30.4 kg)乙二醇及4.4 g醋酸鋅二水合物。配合料在攪拌速度為15 rpm下加熱至240℃，除去33磅(15.0 kg)甲醇及14.3磅(6.5 kg)乙二醇。然後將進料加熱至275℃歷90分鐘，殘餘乙二醇在285℃及在2 mmHg真空以除去。一旦冷凝質塊被判斷完成時，熔融質塊擠壓入水浴中以固化產物。所得聚合物被乾燥以在使用前除去殘餘水份。

實例9 磺基改質之PET之製備

1升熱壓器裝入489 g實例10製備之DMT底低聚物、33 g

五、發明說明（16）

5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯於乙二醇中之35%活性成份溶液及138 g乙二醇。此相當於500 g DMT底低聚物與160 g乙二醇之全部負荷量。此計算成SIPA在PET聚合物重量上之2%負荷量。然後加入0.18 g氧化銻觸媒。開始攪拌並加熱，進料加熱至270-280℃，同時在大氣壓力下除去揮發物。當熔物到達270℃時，實施真空。當進料達到280-285℃時，真空被降至2-2.5 mmHg。加熱在280-285℃及2-2.5 mmHg下持續，直到獲得扭矩讀取為15為止。將進料沈入水中並於爐內在160℃下熟化隔夜。對各樣品記錄固有黏度（IV）及顏色。自真空達到2-2.5 mmHg時測定完工時間，直到扭矩到達15 oz-in（盎司-吋）為止，如電-手藝Monomatic扭矩控制器所測定。

所得聚合物之顏色係根據L值及b值，使用SP-78分光光度計測定。以下實例10及11各使用比較例2製成之雙-羥基醋酸酯實施，實例2則使用本發明實例3製成之雙-羥基醋酸酯實施。其結果示於表3。

表 3

對NaSIPA實例之反應時間及顏色

實例	時間(分鐘)	L顏色	b顏色	註解
比較性進行	100	75.20	6.23	a
實例10	90	72.56	7.51	b
實例11	40	77.47	6.88	c
實例12	35	79.21	6.35	d

五、發明說明 (17)

註解：

a. 此為比較性進行，未加入雙-羥基醋酸酯，使用300 ppm銻作為聚縮合觸媒。

b. 此為一進行，使用比較例2製成之2%雙-羥基醋酸酯，不用聚縮合觸媒

c. 此為一進行，使用比較例2製成之2%雙-羥基醋酸酯，使用300 ppm銻作為聚縮合觸媒。

d. 此為一進行，使用本發明實例3製成之2%雙-羥基醋酸酯，使用300 ppm銻作聚縮合觸媒。

上表顯示用本發明觸媒製成之NaSIPA之雙-羥基醋酸酯產生具有超過使用四異丙基酞酸鹽(TYZOR®TPT)觸媒產生之陽離子可染色聚酯之改良L及/或b顏色性能之陽離子可染色聚酯。

下表顯示使用由NaDMSIP製成之雙-羥基醋酸酯之結果。以下實例13係使用醋酸錳轉酯化觸媒製成之雙-羥基醋酯實施，而實例14及15則使用分別於本發明實例6及7所製成之雙-羥基醋酸酯實施。其結果示於表4。

表 4

對NaDMSIP實例之反應時間及顏色

實例	時間(分鐘)	L 顏色	b 顏色	註解
實例 13	60	73.08	9.7	a
實例 14	65	73.36	9.41	b
實例 15	45	75.63	6.26	c

五、發明說明（18）

註解：

a. 此為比較例，使用市售來自NaDMSIP之2%雙-羥基醋酸酯及醋酸錳轉酯化觸媒，使用300 ppm銻作為聚縮合觸媒。

b. 此為一進行，使用比較例6製成之2%雙-羥基醋酸酯，使用300 ppm銻作為聚縮合觸媒。

c. 此為一進行，使用比較例2製成之2%雙-羥基醋酸酯，使用300 ppm銻作為聚縮合觸媒。

上表顯示用新穎鈦酸鹽觸媒製成之NaDMSIP之雙-羥基醋酸酯產生具有超過使用醋酸錳觸媒製成之陽離子可染色聚酯之改良L及/或b顏色性能之陽離子可染色聚酯。

四、中文發明摘要　（發明之名稱：用於產製5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽之方法及由此方法所製得之氧磺基化聚酯化物）

本發明提供一種可用於製造5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽之方法。該方法包括在觸媒存在下用二元醇接觸5-磺基間苯二酸金屬鹽或5-磺基間苯二酸二烷酯金屬鹽。觸媒包含(1)鈦化合物、溶解度促進劑、磷源及視需要溶劑，(2)鈦化合物、錯合劑、磷源及視需要溶劑、磺酸或其組合，或(3)上述(1)與(2)之組合。溶解度促進劑可選自鄰矽酸鹽、鄰鋯酸鹽及其組合所組成之群。磷源係選自磷酸、膦酸、膦及其二種或以上之組合所組成之群。錯合劑可選自羥基羧酸、胺基羧酸及其組合所組成之群。本發明亦提供一種可用於製造陽離子可染色聚對酞酸伸烷酯之方法。該方法包括在酯化或轉酯化觸媒存在下用二元醇接觸一混合物，其中混合物包含由上述方法製成之5-磺

英文發明摘要　（發明之名稱：PROCESS FOR THE PRODUCTION OF 5-SULFO ISOPHTHALATE BIS-GLYCOLATE ESTER METAL SALTS AND OXYSULFONATED POLYESTERS MADE THEREFROM）

The invention provides a process that can be used for producing a bis-glycolate ester of 5-sulfo isophthalate metal salt. The process comprises contacting a 5-sulfo isophthalate a metal salt or a dialkyl ester of 5-sulfo isophthalate metal salt, in the presence of a catalyst, with a glycol. The catalyst comprises (1) a titanium compound, a solubility promoter, a phosphorus source, and optionally a solvent, (2) a titanium compound, a complexing agent, a

四、中文發明摘要 （發明之名稱：用於產製5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽之方法及由此方法所製得之氧磺基化聚酯化物）

基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽與對酞酸或對酞酸二烷酯。

英文發明摘要 （發明之名稱：PROCESS FOR THE PRODUCTION OF 5-SULFO ISOPHTHALATE BIS-GLYCOLATE ESTER METAL SALTS AND OXYSULFONATED POLYESTERS MADE THEREFROM）

phosphorus source, and optionally a solvent, a sulfonic acid, or combinations thereof, or (3) combinations of (1) and (2). The solubility promoter can be selected from the group consisting of ortho silicates, ortho zirconates and combinations thereof. The phosphorus source is selected from the group consisting of a phosphonic acid, a phosphinic acid, a phosphine, and combinations of two or more thereof. The complexing agent can be selected from the group

四、中文發明摘要 （發明之名稱：用於產製5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽之方法及由此方法所製得之氧磺基化聚酯化物）

英文發明摘要 （發明之名稱：PROCESS FOR THE PRODUCTION OF 5-SULFO ISOPHTHALATE BIS-GLYCOLATE ESTER METAL SALTS AND OXYSULFONATED POLYESTERS MADE THEREFROM）

consisting of hydroxycarboxylic acids, aminocarboxylic acids, and combinations thereof. The invention also provides a process that can be used for producing a cationic dyeable polyalkylene terephthalate. The process comprises contacting a mixture, in the presence of an esterification or transesterification catalyst, with a glycol in which the mixture comprises the bis-glycolate ester of 5-sulfo isophthalate metal salt produced by the process disclosed above and either a

四、中文發明摘要　（發明之名稱：用於產製5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽之方法及由此方法所製得之氧磺基化聚酯化物）

英文發明摘要　（發明之名稱：PROCESS FOR THE PRODUCTION OF 5-SULFO ISOPHTHALATE BIS-GLYCOLATE ESTER METAL SALTS AND OXYSULFONATED POLYESTERS MADE THEREFROM）

terephthalate acid or a dialkyl terephthalate.

案號 89112614 修正補充 年 月 日 修正本

圖式簡單說明

案號 80112614 公告本
修正 8 月 日 補充 年 月 日 修正

六、申請專利範圍

1. 一種包括在觸媒存在下用二元醇接觸5-磺基間苯二酸金屬鹽或5-磺基間苯二酸二烷酯金屬鹽之方法，其中該觸媒為(1)包含鈦化合物、溶解度促進劑及磷源之觸媒，(2)包含鈦化合物、錯合劑及磷源之觸媒，或(3)(1)與(2)之組合；該鈦化合物具有式為$Ti(OR')_4$，其中R'各為烷基、環烷基或芳烷烴基，或其二種或以上之組合；每一基團有1至30個碳原子；該溶解度促進劑為鄰矽酸鹽或鄰鋯酸鹽；該磷源係自磷酸、膦酸、膦及其二種或以上之組合所組成之群；及該錯合劑為羥基羧酸或胺基羧酸。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該觸媒包含該鈦化合物、該溶解度促進劑及該磷源。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該觸媒包含該鈦化合物、該錯合劑及磷源。

4. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中該觸媒進一步包含磺酸。

5. 根據申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中該鈦為四乙氧化鈦、四丙氧化鈦、四異丙氧化鈦、四正丁氧化鈦、四己氧化鈦、四2-乙基己氧化鈦或四辛氧化鈦。

6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該觸媒進一步包含溶劑。

7. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中該溶劑為醇。

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該溶解度促進劑為$Si(OR^1)_4$或$Zr(OR^1)_4$及R^1各獨立為具有1至10個碳原子/基之烴基。

六、申請專利範圍

9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中該溶解度促進劑為四乙基鄰矽酸鹽、四正丙基鄰矽酸鹽、四正丙基鄰鋯酸鹽或四正丁基鄰鋯酸鹽。

10. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中該錯合劑為羥基羧酸或胺基羧酸。

11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該錯合劑為α-羥基羧酸或羥烷基α-胺基羧酸。

12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該錯合劑為乳酸、羥基乙酸、檸檬酸、酒石酸、蘋果酸、甘胺酸、雙-羥乙基甘胺酸或羥乙基甘胺酸。

13. 根據申請專利範圍第12項之方法，其中該5-磺基間苯二酸金屬鹽或5-磺基間苯二酸二烷酯金屬鹽具有式為$(RO(O)C)_2ArS(O)_2OM$；R各為氫或烷基；Ar為伸苯基；及M為鹼金屬離子。

14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中至少一個R為氫或甲基。

15. 根據申請專利範圍第13項之方法，其中M為鈉離子。

16. 一種在觸媒存在下與有效產生聚酯之條件下使二元醇與混合物接觸之方法，其中該混合物包含(i)對酞酸或對酞酸二烷酯及(ii)由根據申請專利範圍第1至15項中任一項所述之方法製成之5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽。

17. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該觸媒係選自銻化合物；鈦化合物；有機鈦酸鹽；根據申請專利範圍

六、申請專利範圍

第1至15項中任一項所述之觸媒；及其二種或以上之組合所組成之群。

18. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中該5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽呈現於該聚酯內之範圍為該聚酯之1至7重量%。

19. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中該5-磺基間苯二酸雙-羥基醋酸酯金屬鹽呈現於該聚酯內之範圍為該聚酯之2至5重量%。