

公告本

申請日期: 89 8 24

案號: 89117068

類別: 108649/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

520381

一、 發明名稱	中文	製造聚(對酞酸三亞甲酯)之連續方法
	英文	CONTINUOUS PROCESS FOR PRODUCING POLY(TRIMETHYLENE TEREPHTHALATE)
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 卡爾 J. 佳瑞諾 2. 大衛 B. 葛瑞菲斯 3. 忠法 豪沃 何 4. 詹姆斯 M. 豪維爾
	姓名 (英文)	1. CARL J. GIARDINO 2. DAVID B. GRIFFITH 3. CHUNGFAN HOWARD HO 4. JAMES M. HOWELL
	國籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國 4. 美國
	住、居所	1. 美國田納西州希克森市康尼斯路18000號 2. 美國德克薩斯州休斯頓市史貝爾布魯克路18014號 3. 美國北卡州金斯頓市侯巨斯路3203號 4. 美國北卡州綠鎮市南灣木路108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



申請日期：	案號：
類別：	

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、 發明名稱	中 文	
	英 文	
二、 發明人	姓 名 (中文)	5. 米雪兒 后雅特 華特金絲 6. 約瑟夫 詹姆斯 杜菲
	姓 名 (英文)	5. MICHELLE HOYT WATKINS 6. JOSEPH JAMES DUFFY
	國 籍	5. 美國 6. 美國
	住、居所	5. 美國維吉尼亞州偉恩斯伯洛市艾許彼路611號 6. 美國德來懷州紐沃克市布里斯托路16號
三、 申請人	姓 名 (名稱) (中文)	
	姓 名 (名稱) (英文)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名 (中文)	
	代表人 姓 名 (英文)	



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

2000/02/11 09/501,700

有

~~本案優先權之主張應不予受理~~

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

本發明係關於一種製造聚(對酞酸三亞甲酯)(其亦常稱為聚(對酞酸1,3-伸丙酯))之連續方法。本發明之方法可作為三容器方法之一部份,第一容器為由對酞酸二甲酯與1,3-丙二醇製造對酞酸貳-3-羥基丙酯及1,3-丙二醇與對酞酸之低分子量聚合物(具有15或更小之平均聚合程度)之混合物之酯交換器,或由對酞酸與1,3-丙二醇製造起始材料之反應器。第二容器為預聚合器,及第三容器為最終聚合器或完成器。

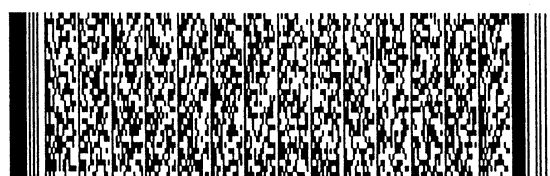
發明之背景

已知連續三容器方法用於製造聚(對酞酸伸乙酯)。例如,Vodonik之美國專利2,727,882揭示一種使用預聚合器連續聚合對酞酸貳-2-羥基乙酯之方法。

亦已知用於製造聚(對酞酸三亞甲酯)之分批方法。例如,Doerr等人之美國專利5,340,909揭示由低對酞酸二烷酯開始使用酯交換反應製造聚(對酞酸三亞甲酯),或直接酯化對酞酸繼而為多縮合反應,其均使用熱壓器分批進行。

非常希望提供一種製造聚(對酞酸三亞甲酯)之連續三容器方法。亦希望提供一種製造聚(對酞酸三亞甲酯)之連續方法,其中副產物(如丙烯醛與烯丙醇)之製造最少,及其中最終聚(對酞酸三亞甲酯)聚合物之分子量最大。本發明提供此種方法。

發明之概要



五、發明說明 (2)

本發明包含一種製造聚(對酞酸三亞甲酯)之連續方法，其包含步驟：

(a)將液態進料混合物連續地進料至預聚合器，此液態進料混合物包含對酞酸貳-3-羥基丙酯及1,3-丙二醇與對酞酸之低分子量聚酯至少之一，而且此液態進料混合物具有1.1至2.2之伸丙基對對酞酸基莫耳比例；

(b)連續地聚合對酞酸貳-3-羥基丙酯及低分子量聚酯，以形成聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物與第一氣態副產物流；

(c)自預聚合器連續地抽取聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物，此預聚物具有至少約5之相對黏度；

(d)將聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物連續地進料至最終聚合器，並且連續地聚合聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物，以形成高分子量聚(對酞酸三亞甲酯)與第二氣態副產物流；及

(e)自最終聚合器連續地抽取高分子量聚(對酞酸三亞甲酯)，此高分子量聚(對酞酸三亞甲酯)具有至少約17之相對黏度。

圖式之說明

圖1為用於進行本發明方法之裝置略示圖。

圖2為用於進行本發明方法之預聚合步驟之預聚合器略示圖。

發明之詳細說明

本發明之方法為製造聚(對酞酸三亞甲酯)之連續三容器三階段方法之一部份。視方法之起始材料為對酞酸二甲酯或對酞酸而定，此方法之第一階段為酯交換或直接酯化反



五、發明說明 (3)

應。第二階段為預聚合，及第三階段為最終聚合。本發明可用於提供一種製造聚(對酞酸三亞甲酯)之連續方法，其中副產物之製造最少，而且所製造聚合物之分子量最大。

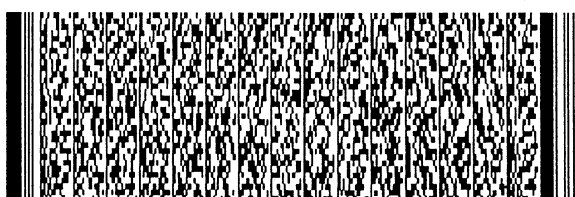
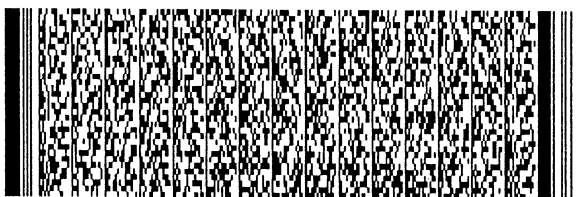
在此使用之名詞"ppm"表示百萬份點，其等於每克之微克數。

1. 預聚物進料材料之製造

預聚物之進料材料可藉由從對酞酸二甲酯與1,3-丙二醇之酯交換，或藉由從對酞酸與1,3-丙二醇之直接酯化而製造。兩種方法均產生對酞酸貳-3-羥基丙酯(稱為"單體")及1,3-丙二醇與對酞酸之低分子量聚酯，其具有15或更小之平均聚合程度(稱為"寡聚物")。

如圖1所示，反應容器10為進料至預聚合器12之單體及/或寡聚物之來源。反應容器10可為酯交換反應器或直接酯化反應器。

不論單體/寡聚物進料混合物為藉由從酞酸之直接酯化或從對酞酸二甲酯之酯交換所製造，在酯化或轉酯化反應之前加入觸媒。用於酯交換方法之觸媒包括鈦、釧、與鋅之有機與無機化合物。鈦觸媒較佳，如鈦酸四異丙酯與鈦酸四異丁酯，並且以足以產生基於最終聚合物為20至90 ppm重量比之鈦之量加入1,3-丙二醇。這些含量在酯交換反應中製造相當少之未反應對酞酸二甲酯(基於來自酯交換器之離開流總重量為少於5重量%)，在預聚合及最終聚合步驟中產生合理之反應速率，並且製造以CIE, the Commission International de L'Eclairage標準化之CIE



五、發明說明 (4)

1976 CIELAB 顏色尺規測量為具有小於 8 之 CIELAB b^* 顏色之聚合物。 b -值顯示黃化程度，較高之數值顯示較高(不希望)之黃化程度。另一種有用之酯交換觸媒為乙酸鋇，其可以足以產生基於最終聚合物為 125 至 250 ppm 重量比之鋇之量加入。酯交換反應後，鋇藉由加入足以產生基於最終聚合物為 10 至 50 ppm 重量比之磷之磷酸而去活化。然後以足以產生基於最終聚合物為 10 至 50 ppm 重量比之鈦之量，加入鈦酸四異丙酯或鈦酸四異丁酯作為多縮合觸媒。調整其他酯交換觸媒之量以產生如 20 至 90 ppm 之鈦之相同效果。

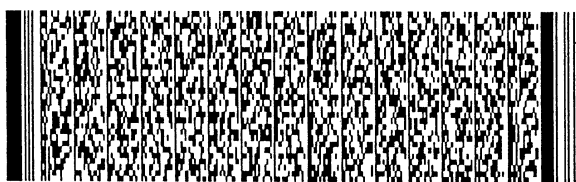
用於直接酯化方法之觸媒包括有機-鈦與有機-錫化合物，其以足以產生基於最終聚合物各為至少 20 ppm 重量比之鈦或至少 50 ppm 重量比之錫之量，加入 1,3-丙二醇。

在酯交換或直接酯化反應之後，及在預聚合之前，可將額外之觸媒加入單體/寡聚物混合物。

不論單體/寡聚物進料混合物為藉由從對酞酸之直接酯化或從對酞酸二甲酯之酯交換製造，進入預聚合器之伸丙基對對酞酸基之莫耳比例維持在約 1.1 至 2.2，較佳為約 1.4 至 1.8，而且最佳為約 1.5。

2. 預聚合

如圖 1 所示，藉裝有泵及視情況之濾器之溫度控制進料管線 16，自酯交換器或直接酯化反應器將單體/寡聚物混合物泵至預聚合器 12。在進料管線中，單體/寡聚物混合物維持在約 215°C 至 250°C 之溫度。



五、發明說明 (5)

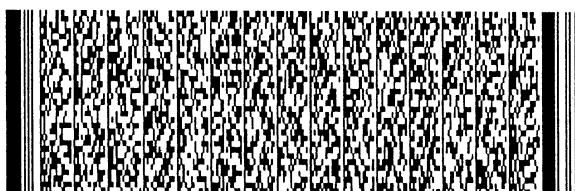
預聚合器12實行起初聚合步驟，其涉及去除過量之1,3-丙二醇及藉由建立聚合物之較長鏈分子而增加產物黏度。如圖2所示，預聚合器12包括三個部份：預熱器20、盤部份22、及圓頂部份24。

預熱器20之功能為提供進行預聚合反應所需之熱，及自預聚器之反應混合物蒸發過量之1,3-丙二醇。預熱器20為具有多個管及一個含加熱介質(如陶氏熱媒蒸氣)之殼之熱交換器。單體/寡聚物混合物在通過預熱器20時加熱，然後進入盤部份22之底部。

盤部份22被含加熱介質(如陶氏熱媒蒸氣)之外套包圍，並且含多個將管柱分割成一系列反應區(其彼此藉多個豎管28流體地連接)之盤26。盤26與豎管28之間之隙製造擾流且產生薄膜，其使1,3-丙二醇更易於自預聚物擴散。間隙及豎管亦提供反應器之庫存處(保持時間)，以朝較高分子量驅動聚合反應。

圓頂部份24包括具豎管32之泡罩30、最上盤34、蒸氣出口管線36、及聚合物出口管線38。圓頂被含加熱介質(如陶氏熱媒蒸氣)之外套包圍。例如，藉真空噴射器，在管柱頂部經蒸氣出口管線36抽真空。

液態反應混合物在預熱器20加熱至約255°C。液態反應混合物在盤部份22之溫度維持在約245°C至265°C，較佳為約250°C至260°C，而且最佳為約255°C。盤部份22之結構生成壓力由預聚合器之下向上在盤間逐步降低。預聚合器中最上盤34以上之絕對壓力維持在約4至18毫米汞(553至



五、發明說明 (6)

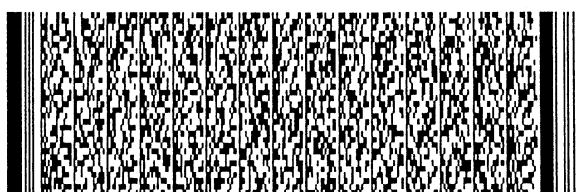
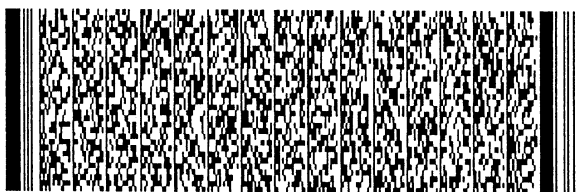
2399巴)，較佳為約6至12毫米汞(800至1600巴)，而且最佳為約6毫米汞(800巴)。

1,3-丙二醇蒸氣為聚合反應之副產物，而且為預聚合器操作之驅動力。預聚合器底部之熱及頂部之真空之組合將1,3-丙二醇蒸發，並且將其向上吸引通過盤部份22，造成液體-蒸氣界面之連續產生。1,3-丙二醇蒸氣運輸液態反應混合物且自盤部份22之底部載至頂部。

液態反應混合物之運輸需要適當之蒸氣體積及速度，其視盤部份22由底部至頂部之壓力差之量而定，其依序視伸丙基對對酞酸基之莫耳比例而定。為了固定之輸出及莫耳比例，預聚合器中之壓力差為固定的。

圓頂部份24分離1,3-丙二醇及被管柱上載之運輸預聚物。通過最上盤34之蒸氣及運輸之預聚物經圓頂部份24中之豎管32進入大泡罩30。1,3-丙二醇蒸氣由低於最上盤34之區域進入豎管，在泡罩30下方離開豎管，並且由上至下反向，使運輸之預聚物液體撞擊泡罩30之下方部份，形成滴，及向下行進至最上盤34上。在1,3-丙二醇蒸氣離開泡罩30中之凹槽時，其再度反向。一旦1,3-丙二醇蒸氣進入圓頂部份24，蒸氣速度及運輸力戲劇性地下降，其使液體滴出。經連接真空系統之蒸氣出口管線36自圓頂部份24去除1,3-丙二醇蒸氣。然後將1,3-丙二醇蒸氣冷凝及收集。

一種由預聚合器將1,3-丙二醇蒸氣冷凝之方法為藉噴灑冷凝器。將來自蒸氣管線之蒸氣送入垂直冷凝器中，其在此以已冷卻至低於60°C，較佳為低於50°C之溫度之冷凝



五、發明說明 (7)

1,3-丙二醇噴灑。來自預聚合器之冷凝1,3-丙二醇蒸氣，及1,3-丙二醇噴液，一起流入位於冷凝器下方之熱井。將熱井中液體混合物之一部份泵經冷卻器至冷凝器頂部，以作為冷凝噴液。

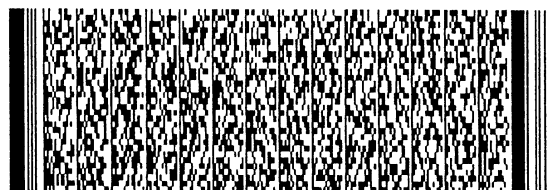
離開預聚合器之1,3-丙二醇蒸氣一般含其他之反應副產物，如丙烯醛與烯丙醇。希望如丙烯醛與烯丙醇之副產物之製造最少，因為兩種化合物為高毒性，而且造成對眼部及黏膜之刺激。依照本發明之方法，含於離開預聚合器之冷凝1,3-丙二醇流中之丙烯醛之量不大於冷凝物之20 ppm重量比，較佳為不大於10 ppm，而且更佳為不大於0 ppm。含於離開預聚合器之冷凝1,3-丙二醇流中之烯丙醇之量不大於冷凝物之170 ppm重量比，較佳為不大於130 ppm，而且最佳為不大於40 ppm。

液態聚(對酞酸三亞甲酯)反應產物藉重力或泵經連接最上盤34之聚合物出口管線38離開預聚合器。

相對黏度為分子量之指標。相對黏度，其經常稱為"LRV"，為4.75克聚(對酞酸三亞甲酯)在100克溶液中之溶液黏度對溶劑本身黏度之比例。在此用於測量相對黏度之溶劑為含100 ppm硫酸之六氟丙醇，而且測量在25°C進行。離開預聚合器之聚(對酞酸三亞甲酯)之相對黏度為至少約5，較佳為約9至10。

在預聚合器之停留或保持時間一般範圍為約20至45分鐘。

3. 最終聚合



五、發明說明 (8)

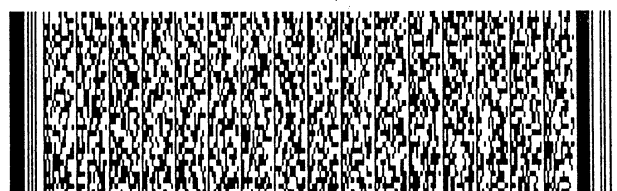
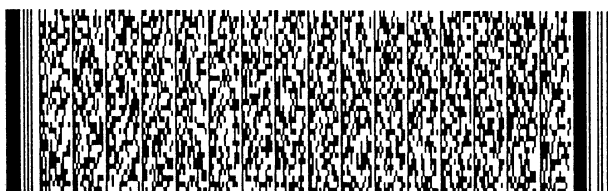
如圖1所示，藉溫度控制進料管線18，將來自預聚合器12之液態反應產物進料至最終聚合器或完成器14。完成器14之主要目的為增加聚合物之分子鏈長或黏度。其藉由使用熱、攪拌、真空及觸媒而完成。希望完成聚合物之分子量最大，使得在纖維紡絲或其他形成操作之前避免進一步之處理，例如，固態聚合。

完成器通常為被含加熱介質(如陶氏熱媒蒸氣)之外套包圍之水平圓柱形容器。來自預聚合器12之預聚物流經入口進入完成器中。攪拌器產生聚合物薄膜之大表面積，以增強1,3-丙二醇自聚合物之質量轉移。

完成器中液態反應物中之溫度維持在約245°C至265°C，較佳為約250°C至260°C，而且更佳為約255°C。完成器中之壓力維持在約0.5至3.0毫米汞(66至400巴)。

藉泵經出口自完成器去除完成之混合物。離開完成器之聚(對酞酸三亞甲酯)之相對黏度為至少約17，較佳為約35或更大，更佳為約40或更大，更佳為約45或更大，而且最佳為約50或更大。在關於依照ASTM D 4603-96於60/40重量%之酚/1,1,2,2-四氯乙烷中之絕對黏度測量時，這些相對黏度各對應約0.55 dl/克、0.85 dl/克、0.91 dl/克、0.96 dl/克與1.0 dl/克之絕對黏度。完成聚合物之黏度可藉由調整完成器壓力或其他變數而控制。在完成器之停留或保持時間一般為約1至2小時。

藉真空繼而冷凝，自完成器去除1,3-丙二醇及其他之氣態副產物。一種將來自完成器之1,3-丙二醇蒸氣冷凝之方



五、發明說明 (9)

法為藉類似上述用於冷凝來自預聚合器之1,3-丙二醇蒸氣之噴灑冷凝器。

依照本發明，含於離開完成器之冷凝1,3-丙二醇流中之丙烯醛之量不大於冷凝液之80 ppm重量比，較佳為不大於45 ppm，而且更佳為不大於25 ppm。含於離開完成器之冷凝1,3-丙二醇流中之烯丙醇之量不大於1000 ppm，較佳為不大於650 ppm，而且更佳為不大於500 ppm。

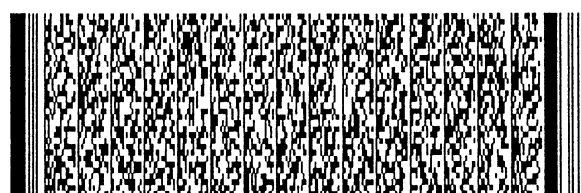
可將完成之聚合物粒化或直接進料至形成操作，如纖維紡絲、膜形成或模塑操作。由本發明方法製造之聚(對酞酸三亞甲酯)製造之纖維具有使其可用於各種紡織應用(其包括地毯或衣服之製造)之性質。

4. 添加劑

各種添加劑可用於本發明之方法。其包括顏色抑制劑，如磷酸，退光劑，如二氧化鈦，染色力安定劑，顏料及白化劑。如果使用分別之酯交換與聚合觸媒，則可加入磷酸(H_3PO_4)或其他之顏色抑制劑以使酯交換觸媒之顏色形成性質最小或防止之。

實例 1-27

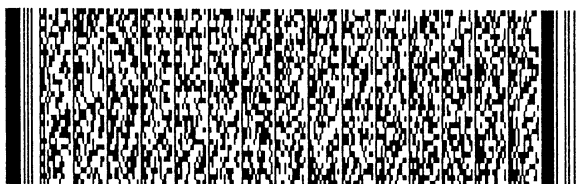
使用圖式中所示型式之裝置，及酯交換器，將76.4磅/小時(34.7公斤/小時)之對酞酸二甲酯流預熱至185°C之溫度，而且連續地混合44.9磅/小時(20.4公斤/小時)之經催化1,3-丙二醇流，其亦預熱至185°C之溫度，以形成具有每莫耳對酞酸二甲酯為1.5莫耳1,3-丙二醇之莫耳比例之混合物。觸媒為鈦酸四異丙酯(Tyzor® TPT，得自德拉瓦



五、發明說明 (10)

州 Wilmington 之 E. I. du Pont de Nemours 公司，DuPont Performance Chemicals 公司)，其亦以足以產生基於在此方法中形成之聚(對酞酸三亞甲酯)總重量為 50 ppm 重量比之鈦之量加入 1,3-丙二醇。將對酞酸二甲酯/經催化 1,3-丙二醇混合物進料至酯交換器基部，在此液態反應之溫度維持在 237°C，及在酯交換器基部之壓力維持在 900 至 950 毫米汞(119,970 至 126,635 巴)。在酯交換管柱頂部之壓力為大氣壓力。在酯交換器中，1,3-丙二醇反應對酞酸二甲酯而形成對酞酸貳-3-羥基丙酯單體及 1,3-丙二醇與對酞酸之低分子量寡聚物，釋放甲醇蒸氣，其自酯交換器頂部連續地去除。自酯交換器基部連續地去除單體/寡聚物混合物且進料至預聚合器之基部。在預聚合器中，單體與寡聚物反應而形成聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物，釋放 1,3-丙二醇蒸氣。自預聚合器頂部去除 1,3-丙二醇蒸氣及其他之氣態副產物且冷凝之。自預聚合器之最上板連續地抽取聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物且進料至完成器容器之入口端。完成器中之液態反應物之溫度維持在 255°C。在完成器中，聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物反應形成高分子量聚合物，釋放另外之 1,3-丙二醇蒸氣。自完成器連續地去除 1,3-丙二醇蒸氣及其他之氣態副產物。自完成器連續地去除聚(對酞酸三亞甲酯)且粒化。用於預聚合器之連續聚合之條件及結果敘述於表 I，用於完成器則敘述於表 II。

在表 I 與 II 中，預聚合器之溫度以最低板之溫度表示。丙烯醛及烯丙醇含量以各基於自預聚合器及完成器去除之



五、發明說明 (11)

總冷凝液之百萬份點(ppm)重量比表示。二丙二醇(DPG)含量以各基於自預聚合器或完成器去除之總預聚物或完成聚合物之重量%表示。完成器中之攪拌器之速度以每分鐘之圈數(RPM)表示。完成聚合物中之羧基端基(COOH)之量以基於每克完成聚合物總重量之微當量表示。觸媒含量以完成聚合物中之鈦之百萬份點(ppm)重量比表示。



五、發明說明 (12)

表 I

實例						
	溫度 (第 1 號板) (°C)	壓力 毫米汞(巴)	LRV	丙烯醛 (ppm)	烯丙醇 (ppm)	DPG (wt.%)
1	246	6.5 (866)	8.3	0	31	0.13
2	246	9.6 (1280)	7.7	0	40	0.12
3	246	11.9 (1586)		0	40	0.13
4	256	12.9 (1720)	6.9	0	40	0.13
5	256	8.7 (1160)	8.4	0	51	0.14
6	256	9.0 (1200)	8.8	8	36	0.15
7	266	6.9 (920)	9.6	0	36	0.14
8	266	11.1 (1480)	8.9	0	53	0.15
9	266	11.4 (1520)	8.8	0	84	0.18
10	266	19.2 (2559)	7.2	8	171	0.22
11	266	18.2 (2426)	7.1	8	132	0.23
12	266	11.8 (1573)	7.6	8	125	0.15
13	256	30 (3999)	6.8	0	93	0.17
14	256	12.2 (1626)	7.5	0	58	0.15
15	256	6.1 (813)	9.0	0	27	0.14
16	256	6.9 (920)	9.0	8	28	0.14
17	256	6.9 (920)	8.6	5	45	0.11
18	256	12.1 (1613)	8.7	6	43	0.10
19	256	11.4 (1520)	7.3	5	63	0.15
20	256	11.7 (1560)	7.7	0	39	0.16
21	256	17.3 (2306)	7.0	6	46	-
22	256	6.1 (813)	9.0	21	30	0.13
23	256	6.3 (840)	8.9	0	22	0.12
24	256	6.6 (880)	8.7	16	23	0.12
25	256	6.1 (813)	8.8	0	36	0.12
26	256	5.5 (733)	8.9	0	23	0.13
27	256	7.7 (1026)	8.9	0	32	0.12



五、發明說明 (13)

表 II

實例							
	壓力 毫米汞(巴)	攪拌器 (RPM)	LRV	丙烯醛 (ppm)	烯丙醇 (ppm)	DPG (wt.%)	COOH (每克之 微當量)
1	<1.5 (<200)	3	32	26	486	0.17	27
2	<1.5 (<200)	3	32	26	537	0.21	23
3	<1.5 (<200)	3	32	26	555	0.16	24
4	<1.5 (<200)	3	31	0	578	0.17	24
5	<1.5 (<200)	3	32	30	639	0.17	31
6	<1.5 (<200)	3	33	35	777	0.17	23
7	<1.5 (<200)	3	33	31	700	0.16	23
8	<1.5 (<200)	3	32	15	678	0.16	18
9	<1.5 (<200)	3	31	31	670	0.16	28
10	<1.5 (<200)	3	33	33	760	0.19	14
11	<1.5 (<200)	3	36	42	873	0.18	12
12	<1.5 (<200)	3	38	41	911	0.18	13
13	<1.5 (<200)	3	37	46	996	0.18	16
14	<1.5 (<200)	3	40	36	1015	0.18	13
15	<1.5 (<200)	3	41	44	1013	0.17	28
16	1.7-1.9 (227-253)	3	39	35	982	0.19	19
17	1.7-1.9 (227-253)	3	37	38	836	0.18	14
18	1.7-1.9 (227-253)	3	38	25	524	0.18	15
19	1.7-1.9 (227-253)	3	36	23	521	0.16	14
20	1.7-1.9 (227-253)	3	41	20	441	0.20	27
21	1.7-1.9 (227-253)	3	40	22	472	0.19	16
22	1.7-1.9 (227-253)	3	37	11	453	0.17	18
23	1.7-1.9 (227-253)	5	40	19	412	0.16	17



五、發明說明 (14)

24	1.7 (227)	2	33	22	431	0.15	20
25	1.5 (200)	2	37	22	551	0.14	14
26	1.3-1.4 (173-187)	2	42	21	608	0.14	12
27	<1.5 (<200)	1.75	52	21	464	0.15	13



四、中文發明摘要 (發明之名稱：製造聚(對酞酸三亞甲酯)之連續方法)

茲揭示一種製造聚(對酞酸三亞甲酯)之連續方法。依照此方法，將包含對酞酸貳-3-羥基丙酯及/或1,3-丙二醇與對酞酸之低分子量聚酯之液態進料混合物進料至預聚合器，此液態進料混合物具有1.1至2.2之伸丙基對對酞酸基莫耳比例。連續地聚合對酞酸貳-3-羥基丙酯及低分子量聚酯，以形成聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物及第一氣態副產物流。自預聚合器連續地抽取具有至少約5之相對黏度之聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物，並且連續地進料至最終聚合器，其在此連續地聚合形成高分子量聚(對酞酸三亞甲酯)及第二氣態副產物流。自最終聚合器連續地抽取具有至少約17之相對黏度之高分子量聚(對酞酸三亞甲酯)。

英文發明摘要 (發明之名稱：CONTINUOUS PROCESS FOR PRODUCING POLY(TRIMETHYLENE TEREPHTHALATE))

A continuous process for the production of poly(trimethylene terephthalate) is disclosed. According to the process, a liquid feed mixture comprising bis-3-hydroxypropyl terephthalate and/or low molecular weight polyesters of 1,3-propanediol and terephthalic acid, the liquid feed mixture having a mole ratio of propylene groups to terephthalate groups of 1.1 to 2.2 is fed to a prepolymerizer. Bis-3-hydroxypropyl terephthalate and the low molecular weight

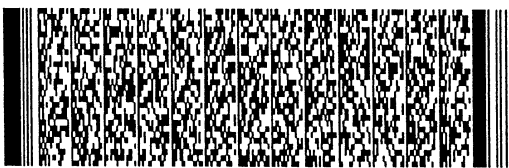


四、中文發明摘要 (發明之名稱：製造聚(對酞酸三亞甲酯)之連續方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：CONTINUOUS PROCESS FOR PRODUCING POLY(TRIMETHYLENE TEREPHTHALATE))

polyesters are continuously polymerized to form a poly(trimethylene terephthalate) prepolymer and a first stream of gaseous by-products.

Poly(trimethylene terephthalate) prepolymer having a relative viscosity of at least about 5 is continuously withdrawn from the prepolymerizer and continuously fed to a final polymerizer, where it is continuously polymerized to form a higher molecular weight poly(trimethylene terephthalate) and a second stream of gaseous by-products.



四、中文發明摘要 (發明之名稱：製造聚(對酞酸三亞甲酯)之連續方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：CONTINUOUS PROCESS FOR PRODUCING POLY(TRIMETHYLENE TEREPHTHALATE))

Higher molecular weight poly(trimethylene terephthalate) having a relative viscosity of at least about 17 is continuously withdrawn from the final polymerizer.



圖式

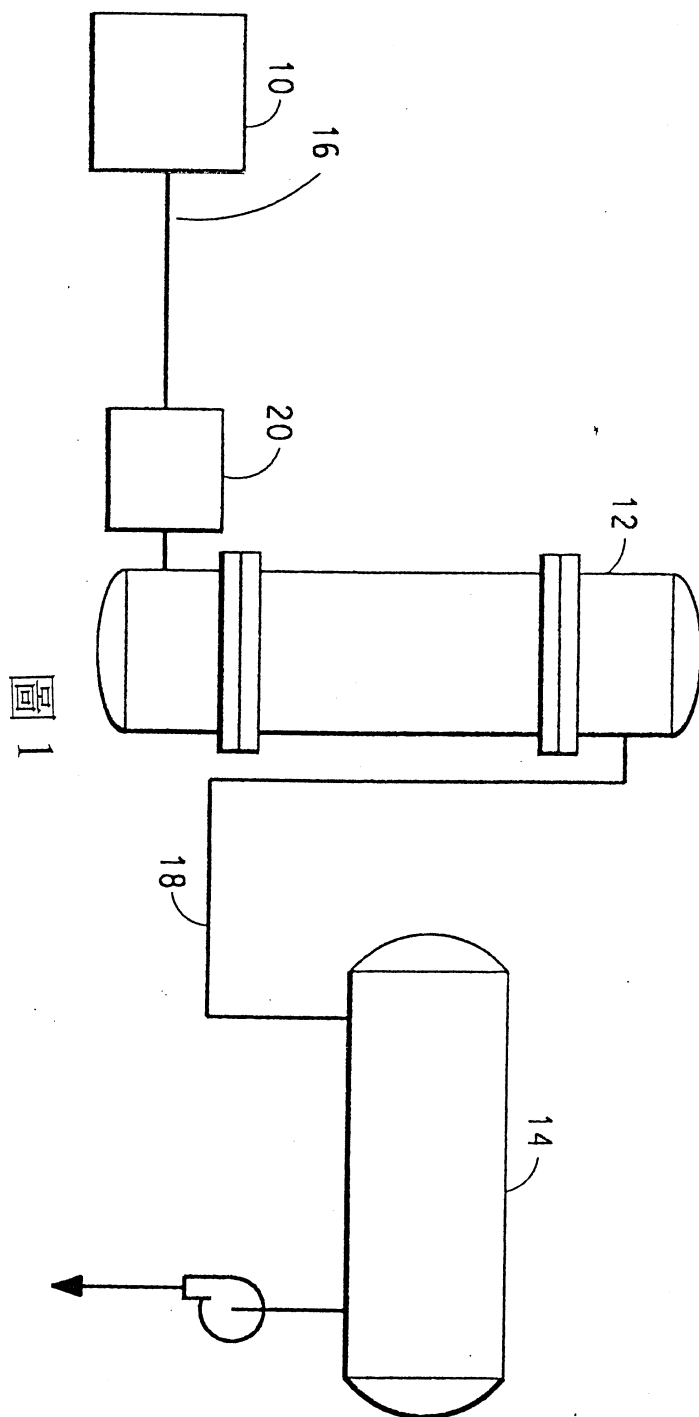


圖 1

圖式

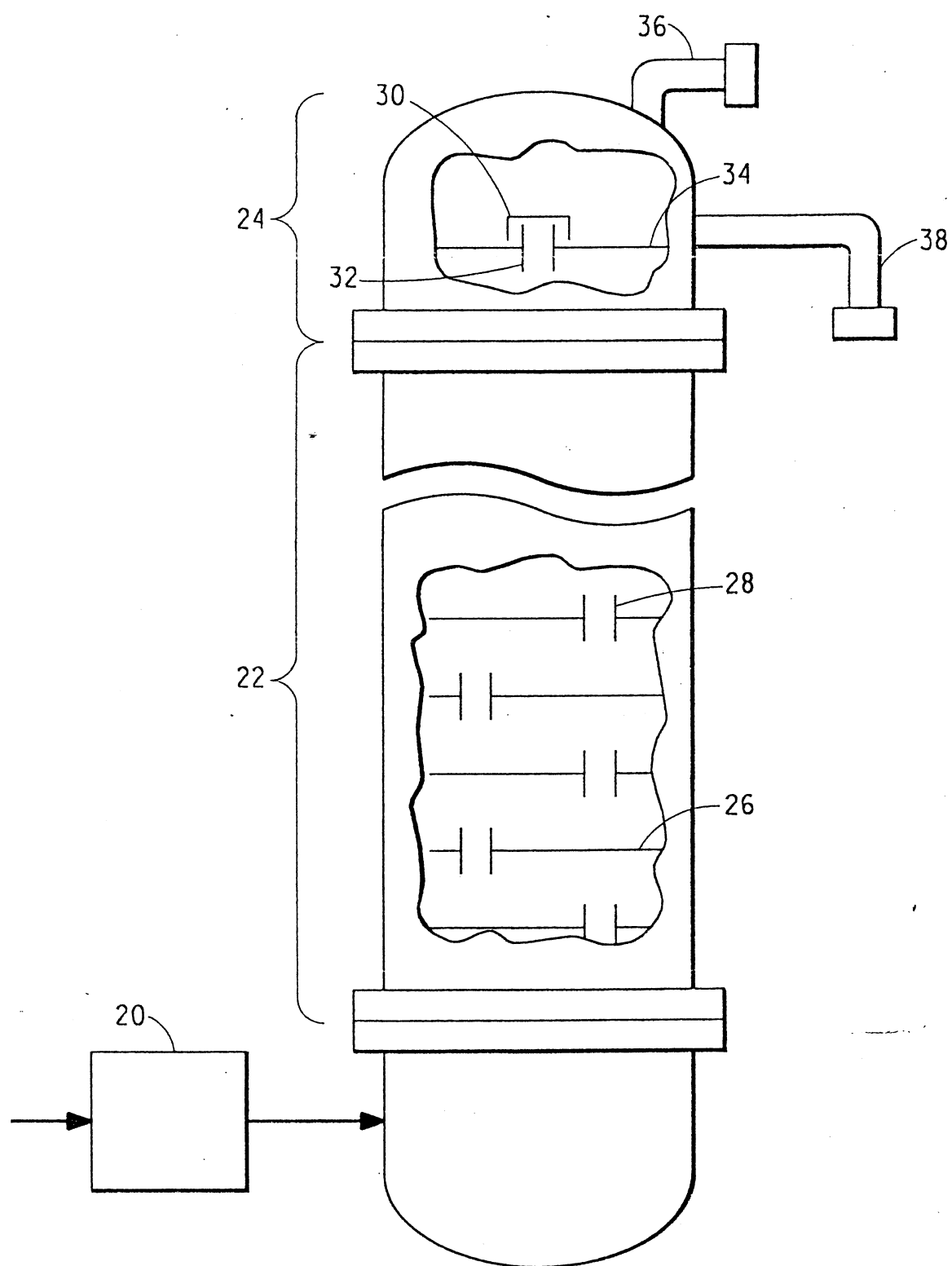


圖 2

圖式簡單說明

圖示主要部分符號簡單說明

符 號	意 義
10	反 應 容 器
12	預 聚 容 器
14	最 終 聚 合 器 或 完 成 器
16	溫 度 控 制 進 料 管 線
18	溫 度 控 制 進 料 管 線
20	預 熱 器
22	盤 部 分
24	圓 頂 部 分
26	盤
28	豎 管
30	泡 罩
32	豎 管
34	最 上 盤
36	蒸 氣 出 口 管 線
38	聚 合 物 出 口 管 線



六、申請專利範圍

1. 一種製造聚(對酞酸三亞甲酯)之連續方法，其包含步驟：

(a) 將液態進料混合物連續地進料至預聚合器，此液態進料混合物包含對酞酸貳-3-羥基丙酯及包含伸丙基與對酞酸基之低分子量聚酯至少之一，而且此液態進料混合物具有1.1至2.2之伸丙基對對酞酸基莫耳比例；

(b) 使用真空系統下於預聚合器中連續地聚合對酞酸貳-3-羥基丙酯及低分子量聚酯至少之一，以形成聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物與第一氣態副產物流；

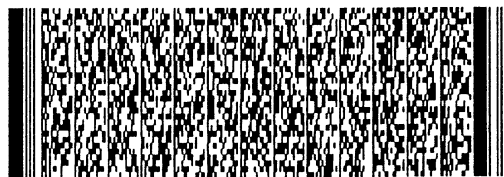
(c) 自預聚合器連續地抽取聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物，此預聚物具有至少5之相對黏度；

(d) 將聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物連續地進料至最終聚合器，並且使用真空系統下於最終聚合器中連續地聚合聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物，以形成高分子量聚(對酞酸三亞甲酯)與第二氣態副產物流；及

(e) 自最終聚合器連續地抽取高分子量聚(對酞酸三亞甲酯)，此高分子量聚(對酞酸三亞甲酯)具有至少0.55 dl/克之絕對黏度。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於預聚合器中包含對酞酸貳-3-羥基丙酯及低分子量聚酯至少之一之液態反應物之溫度維持在245℃至265℃，及在預聚合器頂部之壓力維持在4至18毫米汞。

3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中於最終聚合器中包含聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物之液態反應物之溫度



六、申請專利範圍

維持在245 °C 至265 °C，及在最終聚合器之壓力維持在0.5至3.0 毫米汞。

4. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中自最終聚合器抽取之聚(對酞酸三亞甲酯)具有至少35之相對黏度。

5. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中第一氣態副產物流係自預聚合器連續地去除且冷凝之，而且第一冷凝副產物流含不超過20 ppm重量比之丙烯醛及不超過170 ppm重量比之烯丙醇。

6. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其中第二氣態副產物流係自最終聚合器連續地去除且冷凝之，而且第二冷凝副產物流含不超過80 ppm之丙烯醛及不超過1000 ppm之烯丙醇。

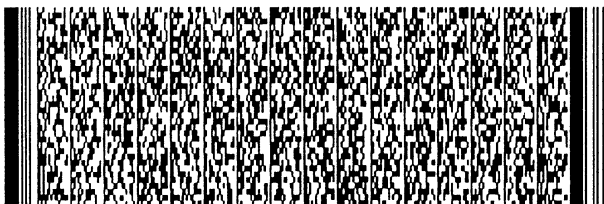
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中：

(a) 第一氣態副產物流係自預聚合器連續地去除且冷凝之，而且第一冷凝副產物流含不超過20 ppm重量比之丙烯醛及不超過170 ppm重量比之烯丙醇；

(b) 第二氣態副產物流係自最終聚合器連續地去除且冷凝之，而且第二冷凝副產物流含不超過80 ppm之丙烯醛及不超過1000 ppm之烯丙醇；及

(c) 自最終聚合器抽取之聚(對酞酸三亞甲酯)具有至少50之相對黏度。

8. 根據申請專利範圍第1、2及7項中任何一項之方法，其中將液態進料混合物進料至預聚合器底部，而且自預聚合器頂部抽取聚(對酞酸三亞甲酯)，及其中預聚合器包含



六、申請專利範圍

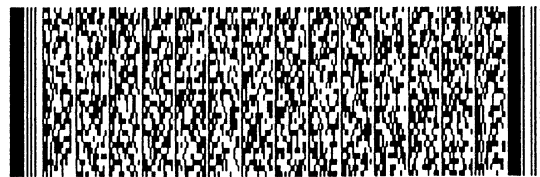
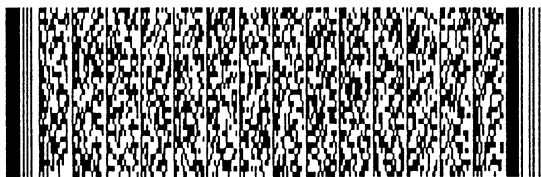
一系列之垂直重疊反應區，並且將熱施加在預聚合器底部及將真空施加在預聚合器頂部，生成壓力由各反應區至次一反應區之逐步降低，及壓力由預聚合器底部至預聚合器頂部之連續下降。

9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中1,3-丙二醇蒸氣自預聚合器中之液態反應物散逸，及1,3-丙二醇蒸氣運輸液態反應物，並且將其由預聚合器底部經各反應區運送至預聚合器頂部，及其中來自液態反應物之1,3-丙二醇散逸造成各反應區中液態反應物之攪拌及液-氣界面之連續產生。

10. 根據申請專利範圍第1、2及7項中任何一項之方法，進一步包含將對酞酸二甲酯與1,3-丙二醇酯交換或直接酯化對酞酸與1,3-丙二醇以製備液態進料混合物。

11. 根據申請專利範圍第1、2及7項中任何一項之方法，

(a) 其中預聚合器包含一系列垂直重疊反應區的管柱，彼此藉多個豎管流體地連接，且液態進料混合物進料至預聚合器底部，而且自預聚合器頂部抽取聚(對酞酸三亞甲酯)，其中反應區中的液態反應物包含液態進料混合物及自液態進料混合物形成之較長鏈聚酯分子，而熱係由預聚合器底部所提供使預聚合器中的液態反應物維持245°至265°C，且在預聚合器的頂部提供一真空系統使預聚合器頂部的壓力維持4至18毫米汞，使得每一反應區到次一反應區的壓力逐步降低並使預聚合器底部到預聚合器頂部的壓力連續下降；



六、申請專利範圍

(b) 其中1,3-丙二醇蒸氣自預聚合器中之液態反應物散逸，及1,3-丙二醇蒸氣運輸液態反應物，並且將其由預聚合器底部經各反應區運送至預聚合器頂部，及其中來自液態反應物之1,3-丙二醇散逸造成各反應區中液態反應物之攪拌及液-氣界面之連續產生。

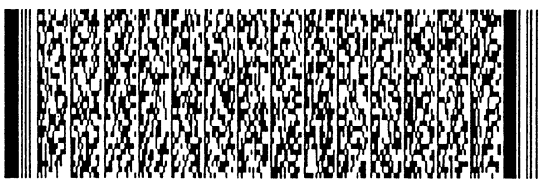
(c) 其中最終聚合器包括聚(對酞酸三亞甲酯)預聚物以液態維持245°至265℃且最終聚合器的壓力維持0.5至3.0毫米汞；

(d) 其中方法更包含使用觸媒將對酞酸二甲酯與1,3-丙二醇酯交換或直接酯化對酞酸與1,3-丙二醇以製備液態進料混合物；及

(e) 其中第一氣態副產物係自預聚合器連續移除且冷凝，且第一氣態冷凝副產物包含不超過10ppm重量比之丙烯醛和不超過40ppm之烯丙醇，而第二氣態冷凝副產物包含不超過25ppm重量比之丙烯醛和不超過500ppm之烯丙醇。

12. 根據申請專利範圍第11項之方法，進一步包含將對酞酸二甲酯與1,3-丙二醇酯交換或直接酯化對酞酸與1,3-丙二醇以製備液態進料混合物。

13. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中液態進料係由酯交換對酞酸二甲酯與1,3-丙二醇製得，此觸媒係酞酸四異丙酯，由最終聚合器加入足夠量至1,3-丙二醇中，以達到20到90ppm以較高分子量聚(對酞酸三亞甲酯)重量比之鈦。



六、申請專利範圍

14. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中液態進料係由直接酯化對酞酸與1,3-丙二醇製得，此觸媒係選自包含有機-鈦與有機-錫，由最終聚合器加入足夠量至1,3-丙二醇中，以分別達到以較高分子量聚(對酞酸三亞甲酯)重量比至少20ppm之鈦或至少50ppm之錫。

15. 根據申請專利範圍第1、2及7項中任何一項之方法，更包含(a)視需要粒化較高分子量之聚(對酞酸三亞甲酯)(b)形成較高分子量之聚(對酞酸三亞甲酯)至纖維、膜或模塑品中，其中固態聚合並不在此形成前反應。

