

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號：，☐有 ☐無主張優先權美國 1998年07月07日 60/092,032 ☐有 ☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期：，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

發明背景

本發明關於一種製造聚酯的方法，特別是利用乙二酸鈦氧鋰作為此反應的觸媒以提供快速的反應並使所得聚酯獲得極佳的顏色性質。

先前技術描述

不用觸媒，在聚酯的製造上慣用的聚縮合反應則需要一段相當長時間。所以，多種觸媒被使用以縮短反應時間。例如，普遍使用的三氧化銻和醋酸錳。

曾提議以乙二酸鈦氧化合物作為聚縮合反應觸媒以製造聚酯，但是，在聚酯的製造上，當使用乙二酸鈦氧化合物作為聚縮合反應觸媒時，其會對所得聚酯造成顏色上的問題。

藉二價酸如對苯二甲酸和間苯二甲酸或其酯類，酸氯化物之官能性衍生物和甘醇如乙二醇和丁二醇或其氧化物和碳酸衍生物之官能性衍生物的酯化、酯交換或聚縮合反應可獲得聚酯。在此例中，當使用一種二價酸成份和甘醇成份時，可獲得一種單聚酯。當混合至少兩種或多種二價酸成份和甘醇成份、酯化或令其進行酯交換，然後令其進行聚縮合反應時，可獲得混合共聚酯。當令一種聚酯或兩種或多種混合共聚酯之初聚縮合物進行聚縮合反應時，可獲得一種規則聚酯。在本發明中，聚酯一詞是對這三類的通稱。

先前文獻已揭示用於作為聚酯聚縮合反應觸媒的乙二酸鈦氧。所揭示的乙二酸鈦氧化合物包括乙二酸鈦氧鉀、乙二酸鈦氧銨、乙二酸鈦氧鋰、乙二酸鈦氧鈉、乙二酸鈦氧鈣、乙二酸鈦氧鋇、乙二酸鈦氧鋇、乙二酸鈦氧鋅和乙二酸鈦氧

五、發明說明(2)

鉛。但是，以此類文獻參考資料中的實例為基礎，只有乙二酸鈦氧鉀和乙二酸鈦氧鉍曾實際用於催化聚酯形成反應。參見例如日本專利發表 42-13030，發表於 1967 年 7 月 25 日。發給 Hoechst 之發表於 3/6/1996 的歐洲專利申請案 EP 0 699700 A2，標題為"熱安定、顏色自然、不含銻之聚酯的製法和由其所製成的產物"揭示作為聚縮合反應觸媒的用途，但是此類觸媒只使用乙二酸鈦氧鉀和異丙酸鈦，而且當顏色較佳和不含銻的聚酯鉍揭示時，也使用鈷或光學增亮劑。乙二酸鈦氧鉍不曾使用而且相對於乙二酸鈦氧鉀，以乙二酸鈦氧鉍使實際顏色改善之本發明的發現不曾被揭示過。其他專利已揭示乙二酸鈦氧鉀作為聚縮合反應觸媒以製造聚酯如美國專利 4,245,086，發明者為 Keiichi Uno 等人，日本專利 JP 06128464，發明者為 Ishida, M. 等人，美國專利 3,957,886，標題為"製造聚酯樹脂的方法"，發明者為 Hideo M. 等人，在第 3 欄第 59 行至第 4 欄第 10 行，包含揭示用於聚酯之乙二酸鈦氧觸媒，其包括多種乙二酸鈦氧觸媒的名單。但是，只有乙二酸鈦氧鉀和乙二酸鈦氧鉍曾被用在實例中，而乙二酸鈦氧鉍不曾被列在其較佳乙二酸鈦氧觸媒中。

發明概述

本發明提供一種藉聚酯形成反應物之聚縮合反應製造聚酯的改良方法，其中改進處包括利用乙二酸鈦氧鉍作為聚縮合反應的觸媒。相對於其他乙二酸鈦氧觸媒，該改良方法產生一種顏色較佳的聚酯和一種不含銻的新穎聚酯。

發明細節描述

五、發明說明 (3)

藉聚酯形成反應物之聚縮合反應製造聚酯是為熟諳此技者所熟知的。通常使用一種觸媒如氧化銻。也曾提議以乙二酸鈦氧觸媒如乙二酸鈦氧鉀和乙二鈦氧鉍作為聚縮合反應的觸媒以製造聚酯。本發明是基於發現一種對聚縮合反應具有出人意外地出色的觸媒效能，可製造出顏色極佳(白色)之聚酯的乙二酸鈦氧(乙二酸鈦氧鋰)。因此可消除對含銻觸媒的需求，而且以乙二酸鈦氧鋰當作觸媒可因此製得不含銻的聚酯。當乙二酸鈦氧鋰與其他聚縮合觸媒合併使用以製造聚酯時，只要乙二酸鈦氧鋰包含至少 10 ppm，以反應混合物中鈦氧的重量為基準，即可維持此種利用乙二酸鈦氧鋰所提供的優點。如在此所用之"乙二酸鈦氧鋰"一詞所包含的意義為乙二酸鈦氧二鋰 $[\text{Li}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ 和乙二酸鈦氧單鋰以及此類含或不含水合水的化合物，其中可以其他鹼金屬如鉀(如 $[\text{LiKTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$)取代乙二酸鈦氧二鋰中的鋰之一。當銻的消除對所得催化產物而言是不需要的時，乙二酸鈦氧鋰觸媒可與銻觸媒合併以獲得兩種觸媒的益處。除催化聚縮合反應之外，當乙二酸鈦氧鋰以催化有效量與已知化合物以用於酯化反應和轉酯化反應時，其可用於催化酯化反應和轉酯化反應。相對於 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ，乙二酸鈦氧鋰觸媒在酯化反應和轉酯化反應中的優點是其具有極佳的空氣安定度。

經一種聚縮合反應形成聚酯的反應物為熟諳此技者所熟知的且揭示於專利中如美國專利 5,198,530，發明者為 Kyber, M. 等人，美國專利 4,238,593，發明者為 B. Duh，美國專利 4,356,299，發明者為 Cholod 等人和美國專利 3,907,754，發

五、發明說明 (4)

明者為 Tershasy 等人，在此將其發現併入以作為參考。該技術也描述於"全盤瞭解聚合物科學"，Ed. G. C. Eastmond 等人，Pregamon 出版，牛津，1989 年，第 5 卷，275-315 頁和由 R. E. Wilfong 所寫，聚合物科學期刊，54 (1961)，385-410 頁。一種特別重要之所製得的聚酯商品是聚酯鄰苯二甲酸。

將催化有效量之乙二酸鈦氧鋰加入聚酯形成反應物中。較佳係從 60 份至 400 份觸媒，以聚酯形成反應物的重量為基準以及以觸媒中鈦的重量為基準。

相對於其他催化聚縮合反應以形成聚酯之乙二酸鈦氧觸媒，以下列實例證實乙二酸鈦氧鋰之極佳的效能。

利用 DMT 和乙二醇製備聚仲乙基對苯二甲酸酯(PET)

305 克二甲基對苯二甲酸酯(DMT，1.572 莫耳)和 221 克乙二醇(3.565 莫耳)在 0.120 克 $\text{Li}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (3.68×10^{-4} 莫耳)的存在下被放入 1.8 公升裝有葉片攪拌器和馬達的圓筒形反應器中。於氮氣下在大氣壓下將該系統加熱至 195°C 並保持在此溫度下 90 分鐘，連續蒸掉所製造出的甲醇。然後以 20 分鐘將壓力下降至 0.1 毫巴。然後將反應溫度提高至 $275\text{-}280^\circ\text{C}$ 並保持在這些條件下 2.5 小時。所獲得的聚酯藉浸在水中而冷卻。此快速冷卻造成 PET 插塞物的形成，可容易地自破玻璃反應器中將其移出。然後將所回收的 PET 充填物磨成顆粒以簡化分析。

五、發明說明 (5)

利用對苯二甲酸和乙二醇製備 PET

在 40°C 下，將 150 克乙二醇(2.417 莫耳)、350 克對苯二甲酸(2.108 莫耳)和 0.120 克 $\text{Li}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ (3.68×10^{-4} 莫耳)混合成一種反應糊狀物。然後在一個裝有收集餾出物之管柱的容器中，將該糊狀物於 250°C 下加入於經攪拌的等量熔化寡聚物。然後將溫度提高至 265°C 並保持之直到不再有水被收集。然後以 20 分鐘將壓力逐步地降低至 0.1 毫巴。然後將反應溫度提高至 275-280°C 並保持在這些條件下 2.5 小時。所獲得的聚酯藉浸在水中而冷卻。此快速冷卻造成 PET 充填物的形成，可容易地自破玻璃反應器中將其移出。然後將所回收的 PET 充填物磨成顆粒以簡化分析。

評估聚縮合觸媒之一般程序

觸媒的評估是在一個裝有不鏽鋼攪拌器之垂直管式玻璃反應器中完成，其中該攪拌器是被設計成在聚縮合期間可在反應器壁上形成薄膜。在反應條件下所產生的揮發物被收集在一系列的冷水阱中，從冷水阱可鑑定並複式接頭管可讓裝置中的內容物於真空或惰性環境下。製造出聚伸乙基對苯二甲酸酯(PET)，其可能是現今可製成之商業上最重要的聚酯。

在將反應器騰空以去除剩餘的空氣和水分後，將雙(羥基乙基)對苯二甲酸酯(BHET)和觸媒加入一個反應器中，然後以氮氣掩蓋反應器內容物。然後將反應器和內容物浸在一個油槽中以加熱至 260°C。以位於反應器壁外側的熱電偶監測溫度。在 260°C 下，啟動反應器的攪拌器以混合熔化的 BHET 和觸媒並在整個評估過程中保持固定的攪拌速度。然後逐步

五、發明說明 (6)

調整反應器內的溫度和壓力至最終值 280°C 和 0.05 毫巴；反應器內容物在這些條件下攪拌 2.5 小時。在這段時間之後，將裝置放在氮氣環境中並且很快地將反應器浸在液態氮槽中。此快速冷卻造成 PET 充填物的形成，可容易地自破玻璃反應器中將其移出。然後將所回收的 PET 充填物磨成顆粒以簡化分析。所製成的 PET 樣品分析物概述於表 1 中。

實例

實例 A(Benchmark-銻觸媒)

根據上面程序，42.72 克 BHET 和 0.0153 克 Sb_2O_3 在 299 ppm Sb 的觸媒濃度下反應。

實例 1

根據上面程序，43.50 克 BHET 和 0.0212 克 $\text{Li}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 在 79 ppm Ti 的觸媒濃度下反應。

實例 2

根據上面程序，39.87 克 BHET 和 0.0096 克 $\text{Li}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ 在 39 ppm Ti 的觸媒濃度下反應。

實例 B

根據上面程序，42.98 克 BHET 和 0.0058 克 $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 在 19 ppm Ti 的觸媒濃度下反應。

實例 C

根據上面程序，38.45 克 BHET 和 0.0108 克 $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 在 39 ppm Ti 的觸媒濃度下反應。

實例 D

根據上面程序，42.98 克 BHET 和 0.0057 克含 0.0035 克

五、發明說明 (7)

$\text{Co}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ 之 $\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ 在 19 ppm Ti 和 19 ppm Co 的觸媒濃度下反應。

實例 E

根據上面程序，39.78 克 BHET 和 0.0078 克 $\text{Cs}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 在 19 ppm Ti 的觸媒濃度下反應。

實例 F

根據上面程序，43.05 克 BHET 和 0.0057 克 $\text{Na}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 在 19 ppm Ti 的觸媒濃度下反應。

表 1 觸媒評估期間所製得 PET 的數據，IV 是特性黏度， M_w 是重量平均分子量， M_n 是數目平均分子量以及顏色是以目視檢測訂定的。

五、發明說明 (8)

實例 編號	觸媒評估	IV(公斤/克) 顏色	Mw (克/莫耳)	Mn (克/莫耳)	Mw/Mn
A	Sb ₂ O ₃ , 299 ppm Sb	0.743 白色	102100	50100	2.04
1	Li ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₄ , 在 79 ppm Ti	0.879 黃色	105000	49200	2.13
2	Li ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₄ , 在 39 ppm Ti	0.678 白色	85500	42900	1.99
B	K ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂ , 在 19 ppm Ti	0.703 淡黃色	95500	47300	2.02
C	K ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂ , 黃色在 39 ppm Ti		99100	47400	2.09
D	K ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂ /Co (OAc) ₂ , 紫色/黃色 , 在 19 ppm Ti/19 ppm Co	0.678	101300	49700	2.04
E	Cs ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) _n , 在 19 ppm Ti		110400 灰色/綠色	54700	2.02
F	Na ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) _n , 在 19 ppm Ti		74700 灰色/黃色	38500	1.94

四、中文發明摘要(發明之名稱：以乙二酸鈦氧鋰觸媒行聚酯聚縮合反應)

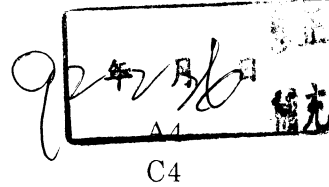
本發明關於一種製造聚酯的方法，特別是利用乙二酸鈦氧鋰作為此反應的觸媒以提供快速的反應並使所得聚酯獲得極佳的顏色性質。本發明提供一種藉由將聚酯形成反應物行聚縮合反應以製造聚酯的改良方法，其中改良處包括利用乙二酸鈦氧鋰作為聚縮合反應觸媒。相對於其他乙二酸鈦氧觸媒，該改良方法產生一種顏色較佳的聚酯和一種不含銻的新穎聚酯。

英文發明摘要(發明之名稱：POLYESTER POLYCONDENSATION WITH LITHIUM TITANYL OXALATE CATALYST)

This invention relates to a method for manufacturing polyesters, in particular, to using a lithium titanyl oxalate as the catalyst for such reaction to provide fast reactions with excellent color properties for the resulting polyester. The present invention provides an improved method of producing polyester by the polycondensation of polyester forming reactants wherein the improvement comprises utilizing, as the polycondensation catalyst, lithium titanyl oxalate. The improved process produces a polyester of improved color verses other titanyl oxalate catalysts and a novel polyester without the presence of antimony.

申請日期	88.7.7
案 號	088111523
類 別	C08G 63/82

(以上各欄由本局填註)



中文說明書替換本(92年2月)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	以乙二酸鈦氧鋰觸媒行聚酯聚縮合反應
	英 文	POLYESTER POLYCONDENSATION WITH LITHIUM TITANYL OXALATE CATALYST
二、發明人	姓 名	1.凱文 查爾斯 加諾 2.史瑞 雷 塞斯哈瑞 3.雷恩 李察 迪克斯
	國 籍	1.3.均美國 2.印度
	住、居所	1.美國賓夕維尼亞州哈波羅市克瑞斯維路209號 2.美國賓夕維尼亞州荷蘭市派達克路46號 3.美國賓夕維尼亞州葛蘭摩爾市登百瑞環道2006號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商安托菲娜化學公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓夕維尼亞州費城市集街2000號
	代 表 人 姓 名	華特 H. 史谷馬歇爾

六、申請專利範圍

1. 一種藉由將聚酯形成反應物在聚縮合反應觸媒的存在下進行催化聚縮合反應製造聚酯的方法，其改良包括利用乙二酸鈦氧鋰作為觸媒。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中乙二酸鈦氧鋰的存在量是從 10 ppm 至 200 ppm，以每份聚酯形成反應物之鈦重量為基準。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中乙二酸鈦氧鋰是乙二酸鈦氧二鋰。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中乙二酸鈦氧鋰是乙二酸鈦氧單鋰。
5. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中乙二酸鈦氧單鋰是式 $\text{LiKTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 。
6. 根據申請專利範圍第 3、4 或 5 項之方法，其中乙二酸鈦氧鋰包含水合的水。
7. 一種不含銻的聚酯，其係根據申請專利範圍第 1 項之方法所製得。