

# 發明專利說明書

200401668

(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：92/20410

※ 申請日期：92-07-25

※IPC 分類：B01J21/06

## 壹、發明名稱：(中文/英文)

鈦-鋯催化劑組合物及其用途

TITANIUM-ZIRCONIUM CATALYST COMPOSITIONS AND USE  
THEREOF

## 貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MIRIAM D. MECONNAHEY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET WILMINGTON, DELAWARE 19898 U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

約漢 H. 英格

JOHN H. ENG

住居所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市爵尼爾路 1123 號

1123 GRINNELL ROAD, WILMINGTON, DELAWARE 19803, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

加拿大 CANADA

**肆、聲明事項：**

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

☒ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.美國；2002 年 07 月 26 日；60/398,675

2.美國；2002 年 10 月 11 日；10/269,363

3.

4.

5.

☒ 主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2002 年 07 月 26 日；60/398,675

2.美國；2002 年 10 月 11 日；10/269,363

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本申請案主張2002年7月26日申請之美國臨時專利申請號60/398,675及2002年10月11日申請之美國申請號10/269,363之優先權，其併於本文供參考。

本發明有關一種包括鈦化合物之催化劑組合物，及有關使用此組合物用於例如酯化、轉酯化或聚合反應之方法。

### 【先前技術】

本文引述之所有文獻均併於本文供參考。

聚酯例如聚(對苯二甲酸乙二酯) (“PET”)及聚(對苯二甲酸丁二酯) (“PBT”，亦稱為“聚(對苯二甲酸丁二醇酯)”)一般表示為“聚對苯二甲酸伸烷二酯”，其為重要的工業聚合物類。近來，聚(對苯二甲酸丙二酯) (“PTT”或“3GT”) (亦稱為聚對苯二甲酸丙二醇酯)由於其彈性(由其彈性回復性及回彈性所表示)已達到商業重要性。該等聚酯廣泛用於成型物件包含熱塑性纖維、薄膜及模製應用。

聚對苯二甲酸伸烷二酯可藉對苯二甲酸二烷酯與二醇進行轉酯化或藉對苯二甲酸與經選擇之二醇直接酯化接著縮合而製備。催化劑可用於催化該酯化或轉酯化反應且催化劑通常用於聚縮合反應中。

本技藝已知之催化劑包含鈦及鋯化合物。有機鈦及有機鋯化合物為酯化、轉酯化及聚縮合之悉知催化劑。有機鈦酸鹽如四異丙基及四-正丁基鈦酸鹽已知為製備一般聚對苯二甲酸伸烷二酯之有效聚縮合催化劑且經常被選作為催化劑。使

用此催化劑製造聚酯導致形成會對該聚合物著色之有基鈦化合物。因此，增加鈦-催化之酯化、轉酯化或聚縮合反應之速率而增加催化劑濃度會負面地賦予顏色。

組合鈦及鋇化合物作為催化劑以進行聚酯製造為已知。例如 U.S. 5,120,822 揭示一種製備含非相鄰脂族二醇如 1,4-丁二醇或 1,3-丙二醇及二羧酸或對等物在鈦及鋇催化劑存在下製備聚酯之方法。Ti 原子對 Zr 原子之比例為 1.3:1 至 9:1。U.S. 6,043,335 及 WO 00/46271 揭示組合鈦、鋇及磷化合物用以製備聚酯，其中 Zr:Ti 比例為 1-5:1 及 P 化合物:Ti 為 1-25:1。A. Greiner 之“鈦-及鋇-烷氧化物之混合物作為 PET 聚縮合反應之催化劑研究”(人造纖維協會，Denkendorf, 1999) 描述使用鈦-及鋇烷氧化物催化劑混合物如四-正丁基鈦酸鹽及 Tyzor® NPZ 四-正丙基鋇酸鹽(E.I. du Pont de Nemours and Company, 威明頓, DE, 後文稱“杜邦”)催化劑進行之實驗。

U.S. 5,981,690 揭示一種使用鈦及鋇錯合物及有機磷化合物之組合製備聚(伸烷基)對苯二甲酸酯之方法。

U.S. 6,372,929 描述有機金屬化合物作為製備聚酯之催化劑，該聚酯包括鈦、鋇或鋁之原酯或縮合原酯之反應產物、含至少兩個羥基之醇、含至少一個 P-OH 之有機磷化合物及鹼。該鹼通常為無機鹼如氫氧化鈉，但述及有機鹼如氫氧化四丁基銨。

WO 01/56694 描述酯化催化劑，其為選自鈦或鋇所成組群之第一金屬、選自鋇、銻或錫所成組群之第二金屬及羧酸。該第一金屬之適宜來源包含四異丙氧基鈦、四-正-丁氧基鈦

及四-正-丙氧基鈦。羧酸實例為乙酸、草酸、癸酸、乳酸、檸檬酸、蘋果酸及酒石酸。可使用溶解化合物且包含二元醇如1,2-乙二醇、1,3-丙二醇及1,4-丁二醇。鹼亦可用以製備該錯合物。揭示之適宜鹼包含無機鹼如氫氧化鈉及有機鹼如氫氧化四丁基銨。

WO 00/71252描述催化劑，其包括：(a)有機金屬化合物，其為選自鈦、鋯或鋁之至少一種金屬之原酯或縮合原酯、含至少兩個羥基之醇、含至少一個P-OH之有機磷化合物之反應產物，及(b)至少一種鍺、銻或錫之化合物。成分(a)亦可以2-羥基羧酸製備。此文獻陳述有關鈦、鋯或鋁原酯或縮合原酯欲包含一種以上之金屬之原酯或縮合原酯，如鈦及鋯原酯之混合物。較佳具體例中，有機金屬化合物(a)包含鹼。揭示適宜鹼包含無機鹼如氫氧化鈉及有機鹼如氫氧化四丁基銨。述及該催化劑可用以製備聚酯如聚(對苯二甲酸乙二酯)、聚(對苯二甲酸丙二酯)及聚(對苯二甲酸丁二酯)。

所提出之製備聚酯之催化劑仍具有缺點。而需要更有效之新穎催化劑。亦需要可製得減少著色之聚合物之有效安定催化劑。本發明該等及其他目的描述如下。

#### 【發明內容】

本發明有關一種催化劑組合物，係由(a)四烴氧化鈦、(b)四烴氧化鋯及(c)氫氧化四烷基銨("TAAH")所製備，其中Zr:Ti之莫耳比自約0.02:1至約5:1且TAAH:(Ti+Zr)之莫耳比自約0.05:1至約2:1。

較好該四烴氧化鈦為四烷基鈦酸鹽。

較好該四烴氧化鋯為四烷基鋯酸鹽。

本發明又有關一種催化劑組合物，基本上由混合(a)四烴氧化鈦、(b)四烴氧化鋯及(c)氫氧化四烷基銨所得產物所構成，其中Zr:Ti之莫耳比自約0.02:1至約5:1且TAAH:(Ti+Zr)之莫耳比自約0.05:1至約2:1。該產物可藉以任何順序添加(a)、(b)及(c)而製備。

較好該催化劑組合物不含有磷或磷化合物。

本發明又有關一種催化劑組合物，係由(a)四烴氧化鈦、(b)四烴氧化鋯及(c)氫氧化四烷基銨所製備，其不含有磷或磷化合物，其中Zr:Ti之莫耳比自約0.02:1至約5:1且TAAH:(Ti+Zr)之莫耳比自約0.05:1至約2:1。

該四烴氧化鈦:四烴氧化鋯之莫耳比係基於Zr:Ti之莫耳比計算，較好至少約0.1:1且較好達約3:1，更好達約1:1。因此，較佳之範圍包含0.1:1至3:1及0.1:1至1:1。

氫氧化四烷基銨對四烴氧化鈦及四烴氧化鋯之莫耳比係基於TAAH:(Ti+Zr)之莫耳比計算，較好至少約0.1且較好達約1:1，更好達約0.5，以約0.3最佳。因此TAAH:(Ti+Zr)較佳範圍包含0.05:1至1:1及0.1:1至0.5:1。

較好四烷基鈦酸鹽係選自具有通式 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 者，其中各R獨立選自由含1至30個碳原子之烷基、環烷基、芳烷基烴基及其組合所成之組群。更好該四烷基鈦酸鹽係選自四乙氧化鈦、四丙氧化鈦、四己氧化鈦、四2-乙基己氧化鈦、四辛氧化鈦、四異丙氧化鈦及四-正-丁氧化鈦及其組合所成之組群。

較好該四烷基鋯酸鹽係選自具有通式 $\text{Zr}(\text{OR}^1)_4$ 之四烷基鋯

酸鹽，其中 $R^1$ 可為相同或不同且為每基含1至約10個碳原子之烴基及其組合。更好該四烷基鋇酸鹽係選自四-正-丙基鋇酸鹽、四-正-丁基鋇酸鹽及其組合所成之組群。

較好該氫氧化四烷基鉍係選自具有含1-20個碳原子，更好含1-10個碳原子之可相同或不同烷基之氫氧化四烷基鉍及其組合所成之組群。甚至更佳該氫氧化四烷基鉍係選自氫氧化四甲基、四乙基、四丙基及四丁基鉍、氫氧化膽鹼、(氫氧化三甲基(2-羥基乙基)鉍)、氫氧苄基三甲基鉍及其組合所成之組群。

一較佳具體例中，四烷基鈦酸鹽係選自具有通式 $Ti(OR)_4$ 者，其中各R獨立選自每基含2至12個碳原子之烷基及其組合；及四烷基鋇酸鹽係選自具有通式 $Zr(OR^1)_4$ 者，其中 $R^1$ 可為相同或不同且為每基含1至約10個碳原子之烴基及其組合；及該氫氧化四烷基鉍係選自具有含1-20個碳原子，更好含1-10個碳原子之可相同或不同烷基之氫氧化四烷基鉍及其混合物所成之組群；且其中Zr:Ti之莫耳比為0.1:1至1:1且TAAH:(Ti+Zr)之莫耳比為0.1:1至0.5:1。

此外，本發明有關一種催化劑混合物，包括上述之催化劑組合物及二醇。較好該二醇為 $C_2$ 至 $C_{12}$ 二醇，且更好該二醇係選自由乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇及1,4-丁二醇及其混合物所成之組群。

本發明又有關一種製造聚酯之方法，包括使(a)有機酸、或有機酸之酯或鹽、及(b)醇予以酯化或轉酯化，形成中間反應產物，並使該中間反應產物聚縮合，其中該催化劑組合物可



催化該酯化、轉酯化或聚縮合反應。該聚酯較好為聚(對苯二甲酸丙二酯)。該醇較好為二醇如1,3-丙二醇。該中間反應產物為聚酯寡聚物，較好具有平均聚合度約2至約8之聚酯寡聚物。”催化劑組合物可催化該酯化、轉酯化或聚縮合反應”一詞需了解為該催化劑組合物可用以催化(a)酯化及/或轉酯化反應及/或(b)聚縮合反應，且可在該等步驟之前或期間添加，且可一次添加或在任一或兩步驟期間之任何點添加。

本發明之催化劑組合物可作為酯化、轉酯化或聚縮合反應催化劑。本發明提供比本技藝已知之四異丙基鈦酸鹽(每質量Ti)及其他催化劑更有效之安定催化劑，其可產生較少顏色之聚酯。最顯著地，具有較少顏色之聚酯可在未添加磷或含磷化合物之下製備，該磷或含磷化合物為以之可降低顏色但降低總催化劑活性。

### 【實施方式】

本文引述之所有文件併於本文供參考。

本文中有關化合物需了解意指單一化合物或此化合物之摻合物或混合物。例如，”聚酯”意指一或多種聚酯。因此例如若申請人指稱含x莫耳%聚酯之組合物時，該組合物可包括x莫耳%之一種聚酯或x莫耳%之所有不同聚酯。

本發明有關一種催化劑組合物，係由(a)四烴氧化鈦、(b)四烴氧化鋇及(c)氫氧化四烷基銨所製備、

較佳之四烴氧化鈦為四烷基鈦酸鹽(亦稱為”四烴氧化鈦”)。較佳之四烴氧化鈦為以通式 $Ti(OR)_4$ 表示者，其中R獨立(亦即各R可相同或不同)選自由烷基、環烷基、芳烷基烴

基及其兩種或多種之組合所成之組群。各基可為每基含1至30個，較好2至約18個，且最好2至12個碳原子且各R可相同或不同。其中烴基每基含2至約12個碳原子之直鏈或分支烷基之四烴氧化鈦因為其相當便宜、更易獲得且有效形成溶液而為最佳。較佳之四烴氧化鈦包含四乙氧化鈦、四丙氧化鈦、四己氧化鈦、四2-乙基己氧化鈦、四辛氧化鈦及其任兩種或多種之組合。最佳為四異丙氧化鈦及四-正-丁氧化鈦。

一般需避免R基中存在有鹵機或其他反應性取代基，因為此取代基可干擾催化反應或形成不欲副產物，其在使用鈦化合物製造聚合物時可污染該聚合物。較好各R相同以促進有基鈦酸鹽之合成；但其未必須相同。有些例中，兩個或多個R基可得自彼此一起化學鍵結至該鈦原子之一般化合物(易及多價配位體如三乙醇胺、檸檬酸、乳酸、蘋果酸、酒石酸、羥基甘胺酸、該酸之鹽及其兩種或多種之組合)。

市售有機鈦化合物實例包含(但不限於)TYZOR<sup>®</sup>TPT及TYZOR<sup>®</sup> TnBT(四異丙基鈦酸鹽及四-正-丁基鈦酸鹽)，得自杜邦。

較佳之四烴氧化鋇為四烷基鋇酸鹽。該較佳之四烴氧化鋇包含以通式 $Zr(OR^1)_4$ 所示者，其中 $R^1$ 可為相同或不同且為每基含1至約10個，較好1至約8個且最好1至5個碳原子之烴基。目前較佳之 $R^1$ 為烷基，可為分支或直鏈。適宜之有機鋇化合物實例包含(但不限於)四-正-丙基鋇酸鹽、四-正-丁基鋇酸鹽及其兩種或多種之組合。該四-正-丙基鋇酸鹽、四-正-丁基鋇酸鹽為較佳之有機鋇酸鹽，且以"TYZOR"商標購自杜

邦。

本發明使用氫氧化四烷基銨(為一種鹼)所製備。較好為具有含1-20個碳原子，更好含1-10個碳原子且最好含1-6個碳原子之烷基之氫氧化四烷基銨。實例包含氫氧化膽鹼、(氫氧化三甲基(2-羥基乙基)銨)、氫氧苄基三甲基銨。較佳為氫氧化四甲基、四乙基、四丙基及四丁基銨及其混合物。

可與催化劑組合物產生適宜混合物之任何溶劑均可用於本發明。目前較佳之溶劑為式 $R^1(OH)_n$ 之醇、式 $(HO)_nA(OH)_n$ 之伸烷二醇、式 $R^1O[CH_2CH(R^1)O]_nH$ 之聚伸烷二醇或烷氧化醇、或其中各 $R^1$ 為如上述相同之兩種或多種之組合。A為伸烷基且每分子可含2至約10，較好2至約7且最好2至4個碳原子。各n可相同或不同且獨立為在1至約10，較好1至約7且最好1至5之範圍之數。適宜溶劑實例包含(但不限於)乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、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、環己基-雙-1,4-二甲醇二乙二醇單甲基醚、四乙二醇單甲基醚、2-乙基己醇及其兩種或多種之組合。目前較佳之溶劑為對應於欲製造之酯之二醇，例如對聚(對苯二甲酸乙二酯)為乙二醇，對聚(對苯二甲酸丙二酯)為1,3-丙二醇，及對聚(對苯二甲酸丁二酯)為1,4-丁二醇。

該催化劑可藉任何順序添加四烴氧化鈦、四烴氧化鋯、氫氧化四烷基銨及溶劑而製備。混合可在任何時間起始。較好四烴氧化鈦添加至四烴氧化鋯中並混合。接著混合下添加氫氧化四烷基銨，其產生略為放熱。接著，添加溶劑(如乙二

醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇等)製成溶液。接著以本發明之此程序，例如以四異丙基鈦酸鹽、四丙基鋇酸鹽、氫氧化四甲基銨及1,3-丙二醇，可能製備透明液體，而當使用四異丙基鈦酸鹽及1,3-丙二醇本身時，獲得塊狀混合物(含固體)。類似效益可以其他二醇獲得。

四烴氧化鈦:四烴氧化鋇之莫耳比，基於其內之Zr:Ti莫耳比計算，係自約0.02:1至約5:1，較好至少約0.1:1，且較好達約3:1，更好達約1:1。

氫氧化四烷基銨對四烴氧化鈦及四烴氧化鋇之莫耳比係基於TAAH:(Ti+Zr)之莫耳比計算，係自約0.05:1至約2:1，較好至少約0.1:1且較好達約1:1，更好達約0.5:1，以約0.3:1最佳。

較好該催化劑組合物與溶劑混合因而溶液中鈦重量比小於約10重量%，更好小於約5重量%，且甚至更好小於約1重量%，且較好至少約0.1重量，更好至少約0.5重量%。

較好該催化劑組合物添加量為約25至約2,000 ppm Ti(以最終聚合物重量為準)。就製造聚(對苯二甲酸丙二酯)而言，較好約25至約200 ppm Ti，更好25至100 ppm Ti(以所得聚(對苯二甲酸丙二酯)為主)。該催化劑可在酯化或轉酯化之前或期間及/或聚縮合之前或期間添加。可使用單一或多次加入。一較佳具體例中，在酯化或轉酯化之前添加且視情況在該方法之隨後其他點或下游添加。另一較佳具體例中，係在聚縮合之前添加。

磷及含磷化合物為安定劑且可改良聚合物顏色，但已知其

可降低鈦催化劑活性。因此，在安定化及顏色及降低活性之間有折衝。本發明催化劑可含有磷或含磷化合物，尤其適於穩定該系統或改良聚酯顏色之量。然而，該催化劑組合物(以及該催化劑混合物、反應物及聚酯)較好不含製備聚酯中明顯降低催化劑活性之量之有磷或含磷化合物。事實上，該催化劑組合物(以及該催化劑混合物、反應物及聚酯)較好不含任何磷或含磷化合物。

需注意 $\text{TiO}_2$ 可含有磷，例如當以含磷化合物塗覆時或當使用含磷化合物以助於分散 $\text{TiO}_2$ 且該 $\text{TiO}_2$ 可作為催化劑混合物之一部分添加時。因此，另一較佳具體例中，該催化劑混合物及/或反應物或產物不含所添加之磷/磷化合物但源自添加 $\text{TiO}_2$ 產生者除外。

本發明之催化劑組合物可用以製備酯及聚酯。亦即其可用於酯化、轉酯化及聚縮合反應。其可於製造聚酯中於一或多步驟中使用。

一較佳類之聚合物為聚酯。“聚酯”或“一聚酯”代表單一聚酯及/或聚酯摻合物或混合物。較佳之聚酯為聚對苯二甲酸伸烷二酯、聚萘甲酸伸烷二酯及聚間苯二甲酸伸烷二酯，且以聚對苯二甲酸伸烷二酯最佳。更佳為聚(對苯二甲酸乙二酯)類、聚(對苯二甲酸丙二酯)類及聚(對苯二甲酸丁二酯)類，且以聚(對苯二甲酸丙二酯)類最佳。

在無相反表示之下，有關聚酯欲包含共聚酯。例如有關“聚對苯二甲酸伸烷二酯”亦包含共聚酯，亦即使用3種或多種各具有兩個酯形成基之反應物所製得之聚酯。例如可使用共

聚(對苯二甲酸乙二酯)，其中用以製造該共聚酯之輔單體係選自含4至12個碳原子之直鏈、環狀及分支脂族二羧酸(例如丁二酸、戊二酸、己二酸、十二烷二酸及1,4-環己烷二羧酸)；除對苯二甲酸以外且含8-14個碳原子之芳族二羧酸(例如間苯二甲酸及2,6-萘二羧酸)；及選自含3-8個碳原子之直鏈、環狀及分支脂族二醇(例如1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇及1,4-環己烷二醇)；及含4-10個碳原子之芳族醚二醇(例如氫崑雙(2-羥基乙基)醚或分子量小於約460之聚(伸乙基醚)二醇，包含二伸乙基醚二醇)。輔單體典型上在該共聚酯中存在量在約0.5至約15莫耳%之範圍。對苯二甲酸、戊二酸、己二酸、1,3-丙二醇及1,4-丁二醇較佳，因為其易購得且便宜。

由1,3-丙二醇製得之共聚(對苯二甲酸丙二酯)亦可使用，該例中，該輔單體可選自上述所列者(但可使用含208個碳原子之脂族二醇且乙二醇需替代列表中之1,3-丙二醇)。該共聚酯可含微量其他輔單體且此輔單體一般選擇使得其對纖維捲縮程度(在可自發性捲縮之聚酯雙成分纖維之例中)或對其他性質不具有不利影響。可併入極小量之三官能基輔單體例如苯偏三酸以控制黏度。

聚酯(如聚(對苯二甲酸丙二酯))可含微量其他輔單體且此輔單體一般選擇成對性質不具有任何不利影響。此其他輔單體包含例如5-鈉-磺基間苯二甲酸鹽，其量在約0.2至約5莫耳%之範圍。可併入極少量之三官能基輔單體例如苯偏三

酸以控制黏度。

較佳之聚(對苯二甲酸丙二酯)類含有至少85莫耳%，更好至少90莫耳%，甚至更好至少95或至少98莫耳%且最好約100莫耳%之聚(對苯二甲酸丁二酯)聚合物。

本發明較佳之聚(對苯二甲酸丙二酯)類之特性黏度至少約0.70dl/克，較好至少約0.80 dl/克，更好至少約0.90 dl/克，且最好至少約1.0 dl/克。本發明聚酯組合物之特性黏度較好高達約2.0 dl/克，更好高達約1.5 dl/克，且最好高達約1.2 dl/克。

使用習知技術製得該聚合物。聚(對苯二甲酸丙二酯)可藉批次、半批次、連續及其他已知技術製造，例如藉美國專利號 5,015,789; 5,276,201; 5,284,979; 5,334,778; 5,364,984; 5,364,987; 5,391,263; 5,434,239; 5,510,454; 5,504,122; 5,532,333; 5,532,404; 5,540,868; 5,633,018; 5,633,362; 5,677,415; 5,686,276; 5,710,315; 5,714,262; 5,730,913; 5,763,104; 5,774,074; 5,786,443; 5,811,496; 5,821,092; 5,830,982; 5,840,957; 5,856,423; 5,962,745; 5,990,265; 6,235,948; 6,245,844; 6,255,442; 6,277,289; 6,281,325; 6,312,805; 6,325,945; 6,326,456; 6,331,264; 6,335,421; 6,350,895; 6,353,062 及 6,538,076 及 EP 998440、WO 98/57913、00/14041、WO 01/58981及01/58982、H.L. Traub之“Synthese und textilchemische Eigenschaften des Poly-Trimethyleneterephthalats”、Dissertation Universitat Stuttgart(1994)及 S. Schauhoff之”製造聚(對苯二甲酸丙二

酯)(PTT)之新發展”，人造纖維年報(1996年9月)所述之製程。以連續製程如美國專利號6,353,062及6,538,076及WO 01/58981及01/58982所述者最佳。

可使用添加劑，包含去光澤劑、安定劑、黏度增進劑、光學亮光劑、顏料及抗氧化劑。可添加TiO<sub>2</sub>或其他顏料，如美國專利號3,671,379; 5,798,433及5,340,909、EP 699 700及847 960及WO 00/26301所述者。

本發明之組合物可於許多目的包含製備成型物件，如纖維、織物、毯子、薄膜、薄膜層、零件、瓶子等，且製造及使用此組合物及物件之方法為悉知。”纖維”代表本領域所認知纖維之項目如連續單絲(塊狀連續單絲、部分定向細紗、紡絲拉伸細紗、拉伸擠出細紗等)、人造短纖維及其他短切纖維。該纖維可為單成分(有時亦稱為”單組分纖維”)或雙組分或其他多組分纖維，包含殼-芯、同心殼-芯及並列纖維及由其製得之細紗。織物包含針織、織布及不織布織物。

### 實例

下列實例用以說明本發明且不用以限制其範圍。所有份數、百分比等均以重量計，除非另有說明。

### 顏色及亮度

批次聚(對苯二甲酸丙二酯)樣品之顏色及亮度係使用Varian(Palo Alto CA) Cary 5 UV/Vis/NIR分光計以擴散折射分析測定。該參考述聚使用顏色分析應用於Grams/32軟體內，以2度之觀察角度及CIE A光源處理。計算亨特(Hunter) L\*、a\*及b\*。L\*座標表示亮度，其中0為黑色及100為白色。



a\*值可為正或負值，其中正值為紅色指標及負值為綠色。b\*直亦類似，其中正值代表黃色及負值代表藍色。

連續製備之聚(對苯二甲酸丙二酯)樣品(比較例9至實例14)之顏色及亮度使用Hunterlab LabScan XE以DP-9000系統(Reston, VA)測量。該DP-9000進行折射直對可見光到達CIE三刺激素X、Y及Z值之積分，如公報CIE 15.2及ASTM方法E308所概述者。三刺激素X、Y及Z值用以計算亨特L、a及b值。亨特L、a及b顏色與亨特:L\*、a\*及b\*之相同方式中之顏色有關，但因其不同轉換而具有較高值。

#### 特性黏度(IV)

使用Viscotek強制流動黏度計型號Y-900測量特性黏度。聚合物以0.4%(重量/體積)濃度溶於50/50 w/w三氟乙酸/二氯甲烷中並儲存在19℃。藉此方法測定之特定黏度與使用Goodyear方法R-103b所測定之值相當。

#### 相對黏度

相對黏度為分子量之指標。相對黏度(經常表示為"LRV")為4.75克聚(對苯二甲酸丙二酯)於100克溶液中之黏度對溶計本身黏度之比值。本文中測量相對黏度所用溶劑為含100 ppm硫酸之六氟異丙醇並在25℃進行測量。

#### 實例1

使用由苯甲酸甲酯("MB", Aldrich)、苯甲酸("BA", Aldrich)、催化劑及1,3-丙二醇("3G")之混合物所構成之反應評估各種催化劑對酯化及轉酯化反應之效果。苯甲酸甲酯與3G之反應為酯交換反應，類似於對苯二甲酸二甲酯("DMT")

與二醇之反應(轉酯化反應)或延長鏈長度之聚縮合反應。苯甲酸與3G之反應類似於對苯二甲酸("TPA")或間苯二甲酸("IPA")與3G之反應。

添加0.0201克四異丙基鈦酸鹽催化劑(Tyzor<sup>®</sup> TPT得自杜邦之四異丙基鈦酸鹽)("TPT")至104.68克之3G中並充分混合獲得Ti於3G中之均勻混合物而製備溶液。使0.0225克丙氧化鋯(Tyzor<sup>®</sup> NPZ得自杜邦之70%丙氧化鋯於正丙醇中)("NPZ")於137.20克3G中混合而製備溶液B。使0.1259克1M氫氧化四丁基銨之甲醇("TBAH", Aldrich)於118.33克3G中混合製備溶液C。各溶液使用前為透明。

經控制量之MB、BA、3G於催化劑溶液A、B及C中或無催化劑下，添加至個別2毫升玻璃小瓶中。該等小瓶接著密封並置入溫度控制片加熱器中以確保各小瓶之相同加熱輪廓。該等小瓶接著加熱至190°C並在該溫度維持2.5小時，隨後該等小瓶立即自該片狀加熱器移除，於冰水中驟冷接著在配備有30米HP Innowax 0.25毫米直徑管柱、HP 5973質量分光計及火焰離子化偵測器("FID")之Hewlett-Packard("HP")6890 GC中分析。測量未轉化之MB、未轉化之BA及產物苯甲酸3-羥基丙酯("HPB")且結果以FID面積百分比表示，其相當於重量百分比。較高活性反應於較低量之反應物MB及BA及較高量之HPB。表1顯示各小瓶中MB、BA及催化劑最初濃度及最終溶液之GC分析。

Ti、Zr及TBAH濃度分別藉添加特定比例之溶液A、B及C而設定。小瓶2中之溶液分析顯示無催化劑之可能轉化程度。

表 1-含 Ti、Zr 及 / 或 TBAH 之混合物轉化活性

| 操作批次                    | 1(比較)僅 Ti | 2(對照組)無催化劑 | 3(比較)Ti+Zr | 4(比較)Ti+TBAH | 5(比較)Zr+TBAH | 實例 6<br>Ti+Zr+TBAH | 7(比較)Ti+Zr+太多 TBAH |
|-------------------------|-----------|------------|------------|--------------|--------------|--------------------|--------------------|
| 最初組成                    |           |            |            |              |              |                    |                    |
| BA(%)                   | 3.2       | 3.2        | 3.2        | 3.2          | 3.2          | 3.2                | 3.2                |
| MB(%)                   | 6.0       | 6.0        | 6.1        | 6.3          | 6.2          | 6.2                | 6.1                |
| 3G(%)                   | 90.8      | 90.8       | 90.7       | 90.4         | 90.5         | 90.6               | 90.7               |
| Ti(ppm)                 | 7.0       | -          | 7.7        | 7.1          | -            | 7.0                | 7.3                |
| Zr(ppm)                 | -         | -          | 6.9        | -            | 7.2          | 7.3                | 7.2                |
| TBAH(微莫耳/克)             | -         | -          | -          | 0.32         | 0.31         | 0.30               | 0.58               |
| Zr/Ti(莫耳/莫耳)            | -         | -          | 0.47       | -            | -            | 0.55               | 0.52               |
| TBAH/(Ti+Zr)<br>(莫耳/莫耳) | -         | -          | -          | 2.2          | 3.9          | 1.3                | 2.5                |
| 最終組成(FID面積%)            |           |            |            |              |              |                    |                    |
| 未轉化之 MB                 | 6.7       | 8.4        | 7.1        | 7.5          | 8.6          | 6.1                | 7.0                |
| 未轉化之 BA                 | 4.4       | 4.7        | 4.0        | 4.2          | 4.8          | 3.6                | 4.2                |
| 產物 HPB                  | 4.9       | 2.2        | 5.5        | 4.9          | 2.2          | 7.5                | 5.1                |

僅含 Ti 作為催化劑之比較例操作 1 中反應產物之組成顯示未轉化之 MB 及 BA 量分別為 6.7% 及 4.4% 且產物 HPB 為

4.9%。比較上，比較操作3中使用Zr及Ti導致BA之略佳酯化(以Zr之4.0%對無Zr之4.4%)產生更多HPB(以Zr之5.5%對無Zr之4.9%)，但MB殘留濃度較高(以Zr之7.1%對無Zr之6.7%)。此提示添加Zr至Ti中加速酯化但未加速轉酯化。當添加TBAH至Ti中(比較操作4)時觀察到類似效果。

僅使用Zr及TBAH之比較操作5展現類似於無催化劑之對照操作2之MB、BA及HPB量，提示Zr及TBAH組合提供最小(若有)之反應速率催化促進率。

意外地，最佳之酯化及轉酯化速率以Ti、Zr及TBAH之混合物所達成，如操作6所示。而7 ppm之各Ti及Zr及0.3微莫耳TBAH作為催化劑，MB及BA之反應均高(亦即各留有較少量)導致明顯較高量之HPB。若添加太多TBAH，如比較操作7所示，將消滅添加Zr及TBAH之相乘效果。

### 實例2

如下製備催化劑混合物。首先，0.2272克NPZ添加至小瓶中。接著添加0.2574克TPT且溫和混合，接著添加0.3228克25重量%氫氧化四乙銨之MeOH(“TEAH”，City化學產物公司，West Haven，CT)。溫和混合後，添加20 cm<sup>3</sup>之3G以產生均勻催化劑溶液，其不含任何可見固體。以類似方式製得Ti、Zr及TEAH之其他混合物。該催化劑溶液接著以實例1之相同方式測試，但總反應時間減少至45分鐘以補償較高量之催化劑。結果示於表2。

此外，僅以TPT於3G中製備類似溶液並產生含白色固體之泥狀溶液。

表 2-Ti、Zr 及 TEAH 混合物對苯甲酸甲酯(“MB”)及苯甲酸  
(“BA”)與 1,3-丙二醇(“3G”)反應之活性比較

| 操作批次                    | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 比較<br>例 7 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|-----------|
| 最初組成                    |      |      |      |      |      |      |           |
| BA(%)                   | 2.9  | 2.9  | 2.7  | 2.9  | 2.9  | 2.9  | 3.0       |
| MB(%)                   | 5.1  | 5.1  | 4.8  | 5.0  | 5.0  | 5.0  | 5.1       |
| 3G(%)                   | 92.0 | 92.0 | 92.4 | 92.1 | 92.1 | 92.1 | 91.9      |
| Ti(ppm)                 | 59   | 61   | 54   | 60   | 57   | 59   | 55        |
| Zr(ppm)                 | 60   | 125  | 87   | 62   | 122  | 97   | -         |
| TEAH(微莫耳<br>/克)         | 0.7  | 0.8  | 0.9  | 1.2  | 1.2  | 0.8  | -         |
| Zr/Ti(莫耳/莫<br>耳)        | 0.53 | 1.1  | 0.85 | 0.54 | 1.1  | 0.88 | -         |
| TEAH/(Ti+Zr)<br>(莫耳/莫耳) | 0.4  | 0.3  | 0.5  | 0.6  | 0.5  | 0.3  | -         |
| 最終組成(FID面積%)            |      |      |      |      |      |      |           |
| 未轉化之 MB                 | 6.1  | 6.1  | 5.9  | 6.1  | 6.0  | 6.0  | 6.7       |
| 未轉化之 BA                 | 3.5  | 3.6  | 3.5  | 3.5  | 3.4  | 3.5  | 4.0       |
| 產物 HPB                  | 3.9  | 4.2  | 3.7  | 4.0  | 4.3  | 4.2  | 2.5       |

對小瓶 1 至 6 中各 Ti、Zr 及 TEAH 催化劑混合物而言，反應速率越高(較少量之未轉化 MB 及 BA 及較高量之產物 HPB)與其中僅使用 Ti 作為催化劑之比較例 7 進行比較。當使用 Zr/Ti 莫耳比高於 0.5:1 及 TEAH 莫耳比(TEAH/(Ti+Zr)莫耳比)低如

0.3:1時，產生最高量之HPB。

### 實例3

以實例2相同方法製備催化劑混合物，但使用TBAH、TEAH或氫氧化四甲基銨(“TMAH”，25% TMAH於甲醇，City化學產品公司)作為氫氧化四烷基銨(“TAAH”)成分。表3之結果顯示各種混合物之催化效果。

表3-Ti、Zr及氫氧化四烷基銨(“TAAH”)混合物對MB及BA與1,3-丙二醇(“3G”)反應之活性比較

| 操作批次                    | 1    | 2    | 3    | 比較<br>例 4 | 5    | 6    | 7    |
|-------------------------|------|------|------|-----------|------|------|------|
| 最初組成                    |      |      |      |           |      |      |      |
| TAAH                    | TEAH | TMAH | TBAH | -         | TEAH | TMAH | TBAH |
| BA(%)                   | 2.9  | 2.9  | 2.9  | 2.9       | 2.9  | 2.8  | 2.9  |
| MB(%)                   | 5.0  | 5.2  | 5.0  | 5.1       | 4.8  | 4.7  | 5.0  |
| 3G(%)                   | 92.1 | 92.0 | 92.1 | 92.0      | 92.3 | 92.5 | 92.1 |
| Ti(ppm)                 | 59   | 60   | 59   | 55        | 60   | 56   | 59   |
| Zr(ppm)                 | 96   | 99   | 99   | -         | 98   | 92   | 100  |
| TAAH(微莫耳/克)             | 0.8  | 0.8  | 0.8  | -         | 0.8  | 0.7  | 0.8  |
| Zr/Ti(莫耳/莫耳)            | 0.85 | 0.87 | 0.88 | -         | 0.86 | 0.86 | 0.89 |
| TAAH/(Ti+Zr)<br>(莫耳/莫耳) | 0.3  | 0.3  | 0.3  | -         | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| 最終組成(FID面積%)            |      |      |      |           |      |      |      |

|         |     |     |     |     |     |     |     |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 未轉化之 MB | 5.9 | 6.1 | 5.9 | 6.6 | 5.5 | 5.6 | 6.0 |
| 未轉化之 BA | 3.7 | 3.7 | 3.8 | 4.3 | 3.8 | 3.7 | 3.9 |
| 產物 HPB  | 4.0 | 4.1 | 4.1 | 2.5 | 4.5 | 3.8 | 4.1 |

產物組成顯示由任何氫氧化四烷基銨所構成之催化劑混合物當以相同莫耳比例存在時展現優異活性。各例中，混合物活性高於僅含 TPT 之比較溶液之活性。

#### 比較例 4

此比較例顯示使用 TPA、3G 及 TPT 批次製備聚(對苯二甲酸丙二酯)。

首先，10.2 克 TPT 與約 300 克 3G 混合。此形成含有些固體凝集物之黃色混合物，該凝集物因激烈混合有些許破裂。此混合物添加至 75 磅(34 公斤) 3G 及 102 磅(46.3 公斤) TPA (Amoco 純化之 TPA) 之充分攪拌容器中。容器中充入  $N_2$ ，加壓至 50 psig 且加熱至最終批次溫度為  $245^{\circ}C$ 。經架設在容器上方之管柱連續抽除  $H_2O$ 。容器中之寡聚物在 395 分鐘後變透明，隨後容器解壓。容器解壓至 5 psig 後，寡聚物移至高壓反應器中，該處又添加 10.2 克 TPT(混合於約 300 克 3G 中)。高壓瓶中壓力於 1 小時內緩慢自大氣壓降至低於 1 毫米汞柱且溫度升高至  $255_{[DL1]}^{\circ}C$ 。寡聚物以 25 rpm 之速度在該高壓反應器中連續攪動總計 225 分鐘(自壓力降低循環開始計)。獲得 IV 約 0.8 dl/克之 3GT，顏色性質列於表 4。

#### 實例 5

此實例證明使用 TPA、3G 及本發明催化劑之批次製備 3GT。

13.2 克 NPZ、10.2 克 TPT 及 12.6 克 25% TEAH 之 MeOH(City

化學產品公司)(Zr/Ti=0.79莫耳/莫耳，TEAH/(Zr+Ti)=0.33莫耳/莫耳)混合在一起並添加約100克3G產生透明略黃色之均勻催化劑溶液。此催化劑添加至75磅(34公斤)3G及102磅(46.3公斤)TPA之充分攪拌容器中。容器中充入N<sub>2</sub>，加壓至50 psig且加熱至最終批次溫度為243℃。容器中之寡聚物在335分鐘後變透明，隨後容器解壓。

與比較例4相反，本發明催化劑之增強催化效果由酯化反應所需時間減少約1小時可看出。

寡聚物移至高壓反應器中，又添加13.2克NPZ、10.2克TPT及12.6克TEAH(Zr/Ti=0.79莫耳/莫耳，TEAH/(Zr+Ti)= 0.33莫耳/莫耳)。依循比較例4所用之聚合程序。高壓反應器之總反應時間約243分鐘(自壓力降低循環開始計)。獲得IV約0.8 dl/克之3GT，顏色性質列於表4。

#### 實例6

此實例證明使用TPA、3G及本發明催化劑之批次製備3GT。

6.6克NPZ、5.1克TPT及3.9克25%氫氧化四甲基銨(“TMAH”)之MeOH(City化學產品公司)(Zr/Ti=0.79莫耳/莫耳，TMAH/(Zr+Ti)=0.33莫耳/莫耳)混合在一起並添加約100克3G產生透明無色之均勻催化劑溶液。此催化劑添加至75磅(34公斤)3G及102磅(46.3公斤)TPA之充分攪拌容器中。容器中充入N<sub>2</sub>，加壓至50 psig且加熱至最終批次溫度為233℃。容器中之寡聚物在390分鐘後變透明，隨後容器解壓。與比較例4比較，酯化時間相當，儘管僅需一半量之TPT。此顯示每質量Ti增加之活性程度。



寡聚物移至高壓反應器中，又添加13.2克NPZ、10.2克TPT及7.8克25%TMAH( $Zr/Ti=0.79$ 莫耳/莫耳， $TMAH/(Zr+Ti)=0.33$ 莫耳/莫耳)。依循比較例4所用之聚合程序。高壓反應器之總反應時間約261分鐘(自壓力降低循環開始計)。獲得IV約0.8 dl/克之3GT，顏色性質列於表4。

表4-自TPA製得之批次3GT聚合物之聚合物顏色(使用Varian Cary 5 uv/vis/nir分光計測量)

|    | 比較例4    | 實例5    | 實例6    |
|----|---------|--------|--------|
| L  | 79.7118 | 79.474 | 82.678 |
| a* | -0.695  | -1.059 | -0.744 |
| b* | 1.936   | -0.251 | 0.795  |

表4顯示實例5及6中使用本發明製備之催化劑批次3GT聚合物b\*顏色獲得改良(亦即降低)。所有例中，進行聚縮合以達到約相同之攪動器扭矩，各例中獲得IV's約0.8 dl/克之聚合物。

#### 比較例7

此實例顯示使用DMT、3G及TPT批次製備3GT。

18.0克TPT與約300克3G混合。TPT催化劑混合物添加至60磅(27.2公斤)3G及120磅(54.4公斤)DMT之上端配備有管柱之充分攪拌容器中。經上端管柱抽出產物甲醇。容器以熱油包圍最初加熱至200℃。甲醇開始產生後30分鐘，油溫升高5℃。隨後各30分鐘，油溫每次增加5℃直至產生化學計量之甲醇。甲醇開始產生後約225分鐘，寡聚物移入高壓反應器中供聚合反應。

高壓釜壓力於1小時自大氣壓降至低於1毫米汞柱且溫度升至225°C。以25 rpm連續攪動寡聚物直至達到規定之扭矩。獲得IV約0.8 dl/克之3GT。

#### 實例 8

此實例證明使用DMT、3G及本發明催化劑之批次製備3GT，並顯示使用本發明催化劑獲得較短之轉酯化時間。

22.0克NPZ、17.0克TPT及13.0克TMAH( $Zr/Ti=0.79$ 莫耳/莫耳， $TMAH/(Zr+Ti)=0.33$ 莫耳/莫耳)混合在一起並添加100克3G產生無色之均勻液態溶液。此溶液添加至60磅(27.2公斤)3G及120磅(54.4公斤)DMT之充分攪拌容器中。容器使用比較例7所述之相同溫度過程加熱。甲醇開始產生後約200分鐘，寡聚物轉移至高壓反應器中用以聚合。以本發明之催化劑，縮短轉酯化時間，且亦觀察到與僅以TPT者比較，轉酯化在較低溫起始。

高壓釜壓力於1小時自大氣壓降至低於1毫米汞柱且溫度升至255°C。以25 rpm連續攪動寡聚物直至達到規定之扭矩。獲得IV約0.8 dl/克之聚合物。

圖1比較比較例7及實例8中批次寡聚物溫度及管柱上端溫度輪廓。底部兩條線顯示管柱上端之溫度。因此，溫度先增加之點相當於甲醇開始產生時且溫度降低之點表示轉酯化完成時。該圖顯示使用本發明催化劑時甲醇更早產生。亦即，以本發明催化劑進行之反應性較早升高溫度顯示甲醇較早產生。上端兩條線顯示反應器中溫度輪廓。線端處為反應完成，且可看出以本發明之催化劑反應反應較快完成。因

此，圖1顯示以本發明催化劑之反應較快開始且更快完成。

#### 比較例 9

75.4磅(34.2公斤)/小時之DMT液流預加熱至185℃並與預加熱至185℃之53.2磅(24.1公斤)/小時之3G及0.0237磅(10.75克)/小時之TPT(50 ppm Ti)混合。混合物饋入物注射入溫度控制在約230℃且壓力在900至950毫米汞柱間之酯交換壓延機中。產生之寡聚物如WO 01/58981所述般經閃燈器、預聚合器及拋光器聚合。

#### 比較例 10

75.4磅(34.2公斤)/小時之DMT液流預加熱至185℃並注入酯交換管柱之第16盤中。53.2磅(24.1公斤)/小時之3G及0.0237磅(10.75克)/小時之TPT(50 ppm Ti)預加熱至185℃並注射入酯交換器之第17盤中。於該壓延機中又注入額外6.0磅(2.7公斤)/小時之3G。酯交換器壓延機溫度維持在約255℃且壓力約950毫米汞柱。產生之寡聚物如WO 01/58981所述般經閃燈器、預聚合器及拋光器聚合。

#### 實例 11

75.4磅(34.2公斤)/小時之DMT液流預加熱至185℃並注入酯交換管柱之第16盤中。53.2磅(24.1公斤)/小時之3G及0.0119磅(5.4克)/小時之TPT(25 ppm Ti)、0.0102磅(4.6克)/小時之Tyzor NPZ及0.0070磅(3.2克)/小時之25% TMAH之MeOH( $Zr/Ti=0.53$ 莫耳/莫耳， $TMAH/(Zr+Ti)=0.30$ )預加熱至185℃並注射入酯交換器之第17盤中。於該壓延機中又注入額外6.0磅(2.7公斤)/小時之3G。酯交換器壓延機溫度維持在

約 249℃ 且壓力約 950 毫米汞柱。產生之寡聚物如 WO 01/58981 所述般經閃燈器、預聚合器及拋光器聚合。

比較例 9 及 10 及實例 11 中所製得之聚合物隨機樣品在 100℃ 結晶。非晶型及結晶化聚合物粒片樣品分析其顏色(表 5)。表 5 之數據顯示本發明催化劑添加量為 25 ppm Ti 可產生與 50 ppm Ti 於 TPT 中黏度相當之聚合物(整個比較例 9 及 10 及實例 11 之 LRV's 範圍自 40 至 45)。比較非晶型聚合物顏色顯示使用本發明催化劑獲得較低之 b 顏色。此與結晶化聚合物之 b 顏色相符。因此，以本發明催化劑產生之聚合物顏色比僅使用 TPT 製備之聚合物更優 3b 單位。

表 5-比較例 9 及 10 及實例 11 中製備之聚合物 LRV 及顏色(使用 Hunterlab LabScan 進行顏色測量)

|              | 比較例 9 |      |      | 比較例 10 | 實例 11 |
|--------------|-------|------|------|--------|-------|
| 催化劑 (ppm Ti) | 50    | 50   | 50   | 50     | 25    |
| LRV          | 42.0  | 40.6 | 42.3 | 44.1   | 39.9  |
| b-非晶型        | 12.3  | 13.5 | 14.3 | 16.4   | 10.3  |
| L-結晶         | 82.2  | 82.7 | 81.4 | 80.8   | 79.7  |
| a-結晶         | -2.4  | -2.5 | -2.6 | -3.6   | -2.1  |
| b-結晶         | 9.1   | 9.7  | 10.1 | 11.7   | 5.9   |

比較例 12 及 13 及實例 14

此實例顯示 TPA 與 3G 及 TPT 之連續酯化。

含約 50 磅(22.7 公斤)/小時 TPA 及 3G 之約 2.1 之莫耳比例之膏狀進料連續饋入 US 3,927,982 設計之循環酯化反應器中。

連續取出  $H_2O$  及 3G 並在管柱中分離。自管柱冷凝之 3G 蒸氣收集於循環槽中自該處 3G 回流回至酯化反應器上端，速率約 97 磅(44 公斤)/小時(4.2 3G/TPA 莫耳比例)。包含回流，饋入反應器之總莫耳 3G/TPA 為 6.3。TPT 催化劑最初以與相對於最終聚合物為 50 ppm Ti 相等之速率添加至該膏狀物中。自酯化反應器流出之寡聚物約每 4 小時取樣至密封圓筒中。寡聚物樣品溶於加熱之鄰-甲酚中。使用 0.005 N KOH 之甲醇溶液滴定測量殘留羧基端。

0-30 小時後，添加呈 TPT 態之 50 ppm Ti(比較例 12)作為酯化催化劑獲得約 75 毫當量/公斤之羧基量之寡聚物。當 TPT 催化劑濃度降低至 30 ppm Ti(比較例 13)時，該較低之催化活性使寡聚物羧基量升至約 150 毫當量/公斤。結果，以相同量之 Ti(30 ppm)但為本發明之催化劑，寡聚物羧基量降至約 75 毫當量/公斤。鑒於本發明催化劑之較高活性，僅需要 15 ppm Ti 可產生羧基量在 150 毫當量/公斤範圍之寡聚物。因此，本發明催化劑展現比較用 TPT 催化劑每質量 Ti 更高之酯化活性。

如圖 2 所示，區域 1 中，使用 50 ppm Ti(得自 TPT)作為催化劑時寡聚物中殘留羧基端約 75 毫當量/公斤。如區域 2 所見，當 TPT 量降低至 30 ppm Ti 時，殘留羧基端增加至約 140 毫當量/公斤，反映出因 40% 較少催化劑之較低活性。

約 55 小時後，催化劑改變成本發明催化劑量為 30 ppm Ti( $Zr/Ti=0.79$  莫耳/莫耳， $TEAH/(Ti+Zr)=0.33$ )(實例 14)。如區域 3 可見，儘管相同量之 Ti，但本發明催化劑可使殘留羧基端降低至約 75 毫當量/公斤。如區域 4 可見，當本發明催化

劑量降低至 15 ppm Ti( $Zr/Ti=0.79$  莫耳 / 莫耳,  $TEAH/(Ti+Zr)=0.33$ )時, 羧基端增加至約 140 毫當量/公斤。

羧基端之量與催化劑活性成反向關係。因此, 較快反應可由反應之羧基加以證明且有較低之羧基濃度。因此, 圖 2 顯示以 30 ppm Ti 之量使用本發明催化劑之反應至少如以 50 ppm Ti 量之 TPT 催化反應般快速。此外, 在 15 ppm Ti 時, 以本發明催化劑之反應比使用 30 ppm Ti 進行之反應更快速。

流出酯化器後, 於比較粒 12 及 13 (分別在 50 ppm 及 30 ppm 之 TPT) 中製備之寡聚物中以 TPT 連續添加額外 30 ppm Ti 並如 WO 01/58981 所述般經閃燈器、預聚合器及拋光器聚合。

為本發明催化劑之一部分之 30 ppm Ti( $Zr/Ti=0.79$  莫耳 / 莫耳,  $TEAH/(Zr+Ti)=0.33$  莫耳 / 莫耳) 連續添加至實例 12 中製備之寡聚物中並如 WO 01/58981 所述般經閃燈器、預聚合器及拋光器聚合。

比較例 12、13 及實例 14 中所製得之聚合物隨機樣品予以分析並顯示表 6 所列之性質。表 6 所示之聚合物顏色分析顯示本發明催化劑獲得所需之較低 b 顏色。

表 6-比較例 12、13 及實例 14 中製備之樣品聚合物 LRV 及顏色 (使用 Hunterlab LabScan Ex 進行顏色測量)

|      | 比較例 12 | 比較例 13 | 實例 14 |
|------|--------|--------|-------|
| LRV  | 49.2   | 49.0   | 36.4  |
| B 顏色 | 13.1   | 12.6   | 8.3   |

#### 實例 15

使用乙二醇製備催化劑混合物。

0.9949克 Tyzor TPT 添加至 1.3021 克 Tyzor NPZ 中並溫和混合。添加 0.7636 克 25% TMAH 之甲醇並混合，接著添加 13.7928 克乙二醇形成均勻之含 1 wt% Ti (Zr:Ti=1.5:1, TMAH:(Zr+Ti)=0.33:1) 之乙二醇混合物。獲得均勻溶液。

#### 實例 16

使用 1,4-丁二醇製備催化劑混合物。

2.038 克 Tyzor TPT 添加至 2.6014 克 Tyzor NPZ 中並溫和混合。添加 1.5727 克 25% TMAH 之甲醇並混合，接著添加 10.9806 克 1,4-丁二醇形成均勻之含 2 wt% Ti (Zr:Ti=3.0:1, TMAH:(Zr+Ti)=0.48:1) 之 1,4-丁二醇混合物。獲得均勻溶液。

本發明前述揭示之具體例係提出供說明及描述目的。不預排除或限制本發明在所揭示之樣態中。本文所述具體例之許多變化及修飾對熟知本技藝者將可由該揭示變得顯而易見。

#### **【圖式簡單說明】**

圖 1 顯示實例 8 及比較例 7 中轉酯化期間之溫度輪廓。實例 8 對比較例 7 之管柱上端溫度較早升高顯示在相同 Ti 量下以本發明催化劑比四異丙基酸鹽催化劑更早產生甲醇。由於較早產生甲醇，當使用本發明催化劑時，轉酯化反應總時間可減少。

圖 2 顯示實例 14 及比較例 12 及 13 中對苯二甲酸與 1,3-丙二醇連續酯化中改變催化劑類型及殘留寡聚物羧基端濃度之影響。

**伍、中文發明摘要：**

一種催化劑組合物，係由(a)四烴氧化鈦、(b)四烴氧化鋇及(c)氫氧化四烷基銨所製備，其中Zr:Ti之莫耳比自約0.02:1至約5:1且TAAH:(Ti+Zr)之莫耳比自約0.05:1至約2:1。

**陸、英文發明摘要：**

A catalyst composition prepared from (a) titanium tetrahydrocarbyloxiide, (b) zirconium tetrahydrocarbyloxiide, and (c) tetraalkyl ammonium hydroxide, wherein the molar ratio of Zr:Ti is from about 0.02:1 to about 5:1 and the molar ratio of TAAH:(Ti+Zr) is from about 0.05:1 to about 2:1.



### 拾、申請專利範圍：

- 1.一種催化劑組合物，係由(a)四烴氧化鈦、(b)四烴氧化鋇及(c)氫氧化四烷基銨(TAAH)所製備，其中Zr:Ti之莫耳比自0.02:1至5:1且TAAH:(Ti+Zr)之莫耳比自0.05:1至2:1。
- 2.如申請專利範圍第1項之催化劑組合物，基本上由混合(a)四烴氧化鈦、(b)四烴氧化鋇及(c)氫氧化四烷基銨(TAAH)之產物所組成，其中Zr:Ti之莫耳比自0.02:1至5:1且TAAH:(Ti+Zr)之莫耳比自0.05:1至2:1。
- 3.如申請專利範圍第1或2項之催化劑組合物，其中該四烴氧化鈦為四烷基鈦酸鹽。
- 4.如前述申請專利範圍任一項之催化劑組合物，其中該四烴氧化鋇為四烷基鋇酸鹽。
- 5.如前述申請專利範圍任一項之催化劑組合物，其中該氫氧化四烷基銨係選自具有含1-20個碳原子之可相同或不同烷基之氫氧化四烷基銨及其組合所組成之組群。
- 6.如前述申請專利範圍任一項之催化劑組合物，其中該Zr:Ti之莫耳比為0.1:1至3:1。
- 7.如申請專利範圍第6項之催化劑組合物，其中該Zr:Ti之莫耳比為0.1:1至1:1。
- 8.如前述申請專利範圍任一項之催化劑組合物，其中該TAAH:(Ti+Zr)之莫耳比為0.05:1至1:1。
- 9.如申請專利範圍第8項之催化劑組合物，其中該TAAH:(Ti+Zr)之莫耳比為0.1:1至0.5:1。
- 10.如申請專利範圍第3-9項中任一項之催化劑組合物，其中

該四烷基鈦酸鹽係選自具有通式 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 者，其中各R獨立選自含1至30個碳原子之烷基、環烷基及芳烷基烴基及其組合所組成之組群。

11.如申請專利範圍第4-10項中任一項之催化劑組合物，其中該四烷基鋯酸鹽係選自具有通式 $\text{Zr}(\text{OR}^1)_4$ 之四烷基鋯酸鹽，其中 $\text{R}^1$ 可為相同或不同且為每基含1至10個碳原子之烴基及其組合。

12.如前述申請專利範圍任一項之催化劑組合物，其中該氫氧化四烷基銨係選自具有含1-10個碳原子之可相同或不同烷基及其組合之氫氧化四烷基銨所組成之組群。

13.如前述申請專利範圍任一項之催化劑組合物，其中該氫氧化四烷基銨係選自氫氧化四甲基、四乙基、四丙基及四丁基銨、氫氧化膽鹼、(氫氧化三甲基(2-羥基乙基)銨)、氫氧苄基三甲基銨及其組合所組成之組群。

14.如前述申請專利範圍任一項之催化劑組合物，其不含有磷或含磷化合物。

15.一種催化劑混合物，其包含前述申請專利範圍任一項之催化劑組合物及二醇。

16.如申請專利範圍第15項之催化劑混合物，其中該二醇為 $\text{C}_2$ 至 $\text{C}_{12}$ 二醇。

17.如申請專利範圍第15項之催化劑混合物，其中該二醇為1,3-丙二醇。

18.一種製造聚酯之方法，其包括使(a)有機酸、或有機酸之酯或鹽、及(b)醇予以酯化或轉酯化，形成中間反應產物，

並使該中間反應產物聚縮合，其中如申請專利範圍第1-14項中任一項之催化劑組合物可催化該酯化、轉酯化或聚縮合反應。

19.如申請專利範圍第18項之方法，其中該聚酯為聚(對苯二甲酸丙二酯)。

拾壹、圖式：

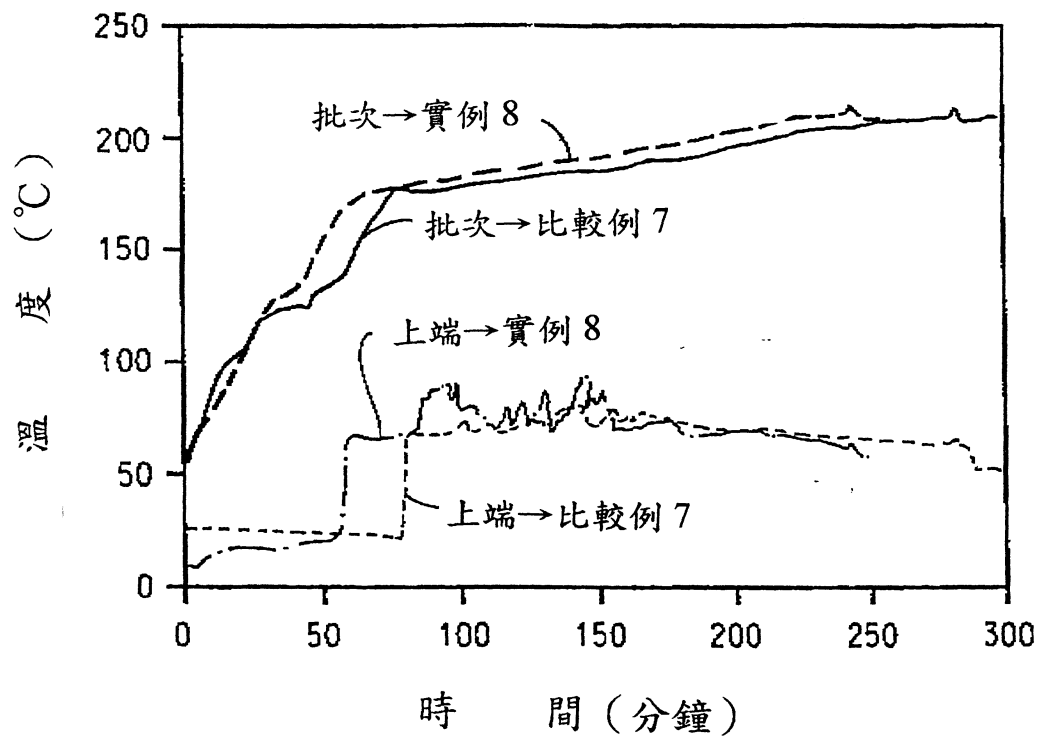


圖. 1

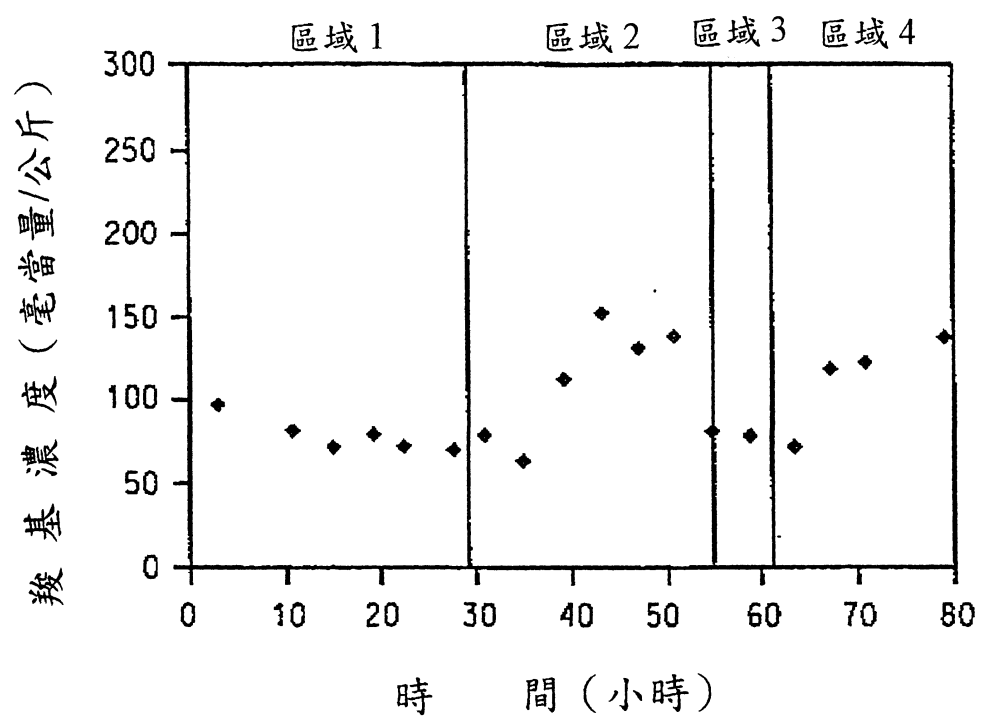


圖. 2

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：