

公告本

91. 8. 20 修正
1991年 8月 20日

修正本

申請日期: 88. 4. 19

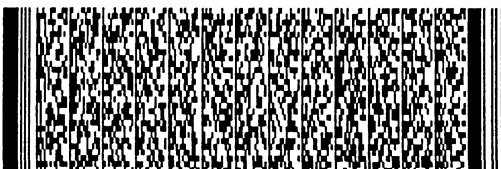

案號: 88106251

類別: B01J 27/35, 27/60

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

592811

一、發明名稱	中文	含鈦催化劑組成物及其製備與利用方法
	英文	TITANIUM-CONTAINING CATALYST COMPOSITION AND PROCESSES THEREFOR AND THEREWITH
二、發明人	姓名 (中文)	1. 史帝文 雷蒙 路思提 2. 都納得 愛德華 普利 3. 艾德華 法蘭西斯 麥柏德 4. 羅伯特 雷伊 布曲
	姓名 (英文)	1. STEVEN RAYMOND LUSTIG 2. DONALD EDWARD PUTZIG 3. EDWARD FRANCIS MCBRIDE 4. ROBERT RAY BURCH
	國籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國 4. 美國
	住、居所	1. 美國賓夕法尼亞州藍德伯格市喬治巷1029號 2. 美國德來懷州新藝術市弗吉路11號 3. 美國德來懷州威明頓市法克蘭德路2927號 4. 美國賓夕法尼亞州艾克斯頓市梅迪艾格街102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
 		

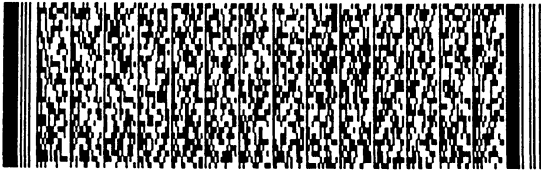
91年8月20日

修正

申請日期：	案號：88106251
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. 希普 庫格 都 6. 瓊斯 亞瑟 特瑞漢 7. 希曼 路得威 捷格 8. 希納 史屈特
	姓名 (英文)	5. HIEP QUANG DO 6. JAMES ARTHUR TRAINHAM 7. HERMANN LUDWIG JAEGER 8. HEINER SCHULTE
	國籍	5. 越南 6. 美國 7. 德國 8. 德國
	住、居所	5. 美國德來懷州新藝術市德蒙得法盟巷146號 6. 美國北卡羅林那州威明頓市法勒路8309號 7. 德國漢姆市蒙格藍街34號 8. 德國蒙思特市吉明威格路5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

1998/04/17 09/062,348

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)

發明範圍

本發明係關於一種含有鈦化合物之催化劑組成物，製造組成物之方法及在例如羰基化合物的酯化作用、酯基轉移作用或聚合作用中使用組成物之方法。

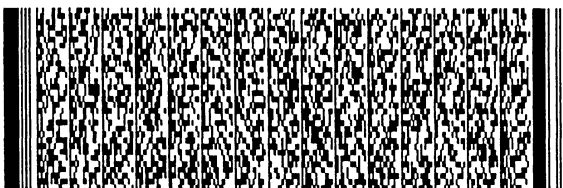
發明背景

通常稱為"聚伸烷基對苯二酸酯"之聚酯類，如舉例的聚對苯二甲酸乙二酯(PET)及聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)是重要的工業聚合物分類。其在熱塑性纖維、膜及模製應用中受到廣泛地使用。

以對苯二酸二烷酯與乙二醇之酯基轉移作用或在聚濃縮作用之後以對苯二酸與經選擇之乙二醇的直接酯化作用可製造聚伸烷基對二酸酯。利用催化劑催化酯化作用、酯基轉移作用或聚濃縮作用。

許多商業法利用鎂或鋅鹽當成酯基轉移步驟之催化劑。典型係將銻以化銻的乙二醇形式當成或在酯基轉移作用，或在以上指出的直接酯化作用中的聚濃縮作用催化劑。但是，銻會形成堵塞纖維噴絲嘴之不溶性銻錯合物。而且，使用銻催化劑通常被視為環境不利，與爭議有關重金屬可能出現在食物接觸應用中。

已知有機鈦酸酯，如酞酸四異丙酯及鈦酸四正丁酯是一般製備聚伸烷基對苯二酸酯有效的聚縮合催化劑，並常常是被選上的催化劑。但是，通常不在PET的製造中使用有機鈦酸酯，因為殘留的鈦酸酯傾於在聚濃縮作用及PET處理期間形成的少量雜質反應，如醛，因此形成不希望的黃褐色。此外，許多有機鈦酸酯催化劑實質上也不溶於聚合



五、發明說明(2)

混合物中，因此在混合物中形成不均勻分布的催化劑。

因此，有增加對發展具有實質上可溶性、有效力及製造具有還原色之聚合物的新催化劑需求。

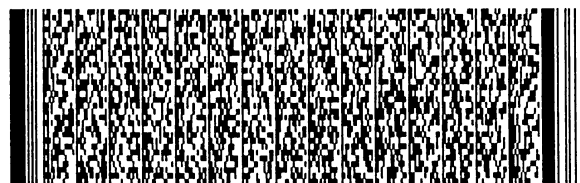
本發明催化劑組成物的一個優點是在用於製造特殊的聚伸烷基對苯二酸酯時，其具有高反應性及以其製造的聚合物已改良光學特性(例如，較不受期望的色彩)，與利用先前已知的有機鈦酸酯催化劑製造聚合物比較時。由以下更完整的揭示，使得本發明其它的優點將變得更顯而易見。

本發明的概述

根據本發明的第一個具體實施例，其提供一種可當成酯化作用或酯基轉移作用催化劑，或當成製造聚伸烷基對苯二酸酯之聚濃縮作用催化劑使用之催化劑組成物。組成物包含有機鈦化合物、溶解促進劑及磷來源。組成物進一步包含磺酸及視需要之催化劑，其中溶劑促進劑係選自由原矽酸酯、原鋁酸酯及其組合物組成的各物。

根據本發明的第二具體實施例，其係提供一種製造催化劑組成物之方法。該方法包含結合溶劑、有機鈦化合物、磷來源、溶解促進劑及視需要之磺酸、共催化劑或其組合物，其中溶解促進劑係選自由原矽酸酯、原鋁酸酯及其組合物等組成的各物。

根據本發明的第三個具體實施例，其係提供一種可在例如聚酯的製造中使用的方法。該方法包含在催化劑組成物的存在下將羰基化合物與醇接觸。催化劑組成物與以上揭示的組成物一樣。

本發明的詳細說明

五、發明說明 (3)

根據本發明的第一具體實施例，其係提供一種催化劑組成物。組成物可以包含有機鈦化合物、溶解促進劑、磷來源及視需要之磺酸、共催化劑或其組合物。組成物基本上也是由或由有機鈦化合物、溶解促進劑、磷來源及磺酸等組成的。溶解促進劑可選自由原矽酸酯、原鋁酸酯及其組合物等組成的各物，並且共催化劑可自由根據美國專利申請案第5,674,801號說明的鈷/鋁催化劑、銻化合物及其組合物等組成的各物。

本發明的催化劑組成物實質上可溶於溶劑中。以"實質上"術語代表更微不足道。組成物以完全可溶於溶劑中較佳。但是，實質上有部份的組成物也可以懸浮或分散在溶劑中。根據本發明，目前較佳的鈦化合物是有機鈦化合物。四烴基氧化鈦是目前最佳的有機鈦化合物，因為其可輕易取得及具有效力。適合的四烴基氧化鈦化合物實例包括那些以通式 $Ti(OR)_4$ 表示的化合物，在此一個R單獨係選自由烷基、環烷基、芳烴基及二或數個其3組合物等組成的各物。每一個基可以包括從1至約30個碳原子，以每一個基具有2至約18個碳原子較佳，並以2至12個碳原子最佳，並且每一個R可以相同或不同。其中以每一個烴基含2至約12個碳原子及其是線型或支化烴基之四烴基氧化鈦最理想，因為其比較不貴、更容易取得及有效形成溶液。適合的四烴基氧化鈦包括四乙氧鈦、丙氧鈦、異丙氧鈦、四正丁氧鈦、四己氧鈦、四2-乙基己氧鈦、四辛氧鈦及任何二或數個其組合物，但不限於此。

通常在R基中避免鹵化物或其它活性取代物的存在，因



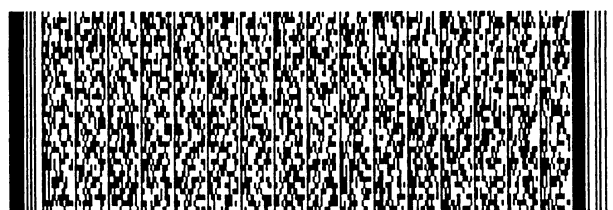
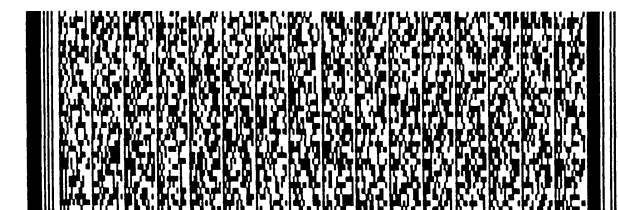
五、發明說明 (4)

為這些取代物可能會干擾催化劑的反應或形成不預期的副產物，在利用鈦化物製造聚合物時，其可能會污染聚合物。目前使每一個R基相同也較理想，有助於有機鈦酸酯的合成。在一些實例中，二或數個R基可來自不是在鈦原子上以化學鍵結在一起的常見化合物(即多配位基，如三乙醇胺、檸檬酸、乳酸、馬來酸、酒石酸、羥基甘氨酸、酸的鹽類及二或數個其混合物)。

以例如四氯化鈦與醇在鹼的存在下(如氨)混合，形成鈦酸四烷酯，也可以製造適用於本發明的四烴基氧化鈦。醇典型係乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇或異丁醇。通常不使用甲醇，因為生成的鈦酸四甲酯不溶於反應混合物中，使其分離複雜化。以任何本技藝的熟練者已知的方式(如過濾)先除去氯化銨副產物及接著自反應混合物蒸餾出鈦酸四烷酯，可以回收因此製造的鈦酸四烷酯。本方法可以在從約0至約150°C為範圍的溫度下進行。以那些具有至多C₄之R基與具有每分子超過4個碳原子之醇的酯基轉移作用有可以製造具有高碳烷基之鈦酸酯。

在商業上可取得的有機鈦化合物實例包括取自美國德拉威州Wilmington之E. I. du Pont de Nemours公司之TYZOR® TPT及TYZOR® TBT(分別是鈦酸四異丙酯及鈦酸四正丁酯)，但不限於此。

磷來源目前以選自膦酸、次膦酸、膦或其組合物較佳。不想受到理論的限制，顯然磷化合物會在催化劑組成物製備期間與有機鈦化合物鍵結，藉以改良鈦化合物之溶解度及有助於控制利用這些化合物製造的聚酯之光學特性。

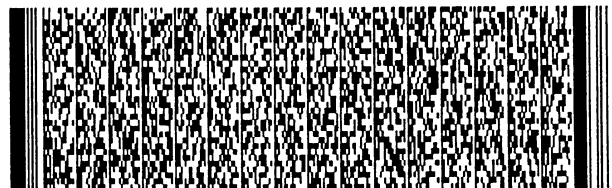
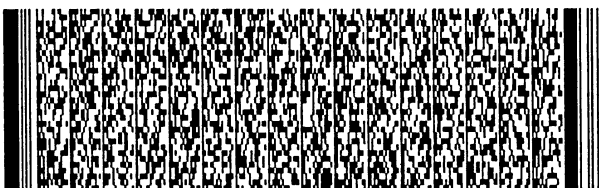


五、發明說明(5)

磷酸、次磷酸或磷可以具有直接鍵結至磷原子之烷基、烯基、芳烷基或芳基。每一個基典型係可以包括1至約25個碳原子，以1至約20個碳原子較佳，並以1至約15個碳原子最佳。例如，可以出現甲基、乙基、苯基或萘基。這些基可以進一步被完全不干擾催化劑組成物製備作用或接著利用催化劑之反應的基取代。而且，也可以取代酸的羥基。例如，可將一或兩個鍵結至磷酸的磷原子之OH基酯化。

有機磷酸具有比次磷酸更強的螯合劑之傾向，並可用希望在磷化合物與有機鈦化合物之間有強鍵結之應用。已發現苯基次磷酸、二苯基次磷酸及3-(羥基苯基次磷基)丙酸會在反應速度之間提供極佳的平衡及避免在其中將催化劑系統當成通常製備聚伸烷基對苯二酸酯及尤其是PET之聚濃縮催化劑使用的應用中產生色彩。適合的磷實例包括1,2-雙-二苯基磷基乙烷、1,3-雙-二苯基磷基丙烷、1,4-雙-二苯基磷基丁烷、雙-4-甲苯基磷氧化物、雙-3,5-二甲苯基磷氧化物或二或數個其組合物，但不限於此。

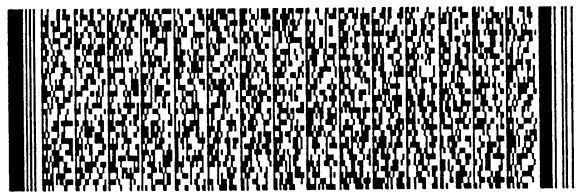
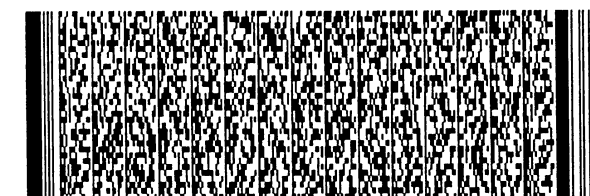
在本發明可以使用實質上可溶解以上揭示的催化劑組成物之任何溶劑。目前較佳的溶劑是具有化學式 $R^1(OH)_n$ 的醇、化學式 $(HO)_nA(OH)_n$ 的伸烷基乙二醇、具有化學式 $R^1O[CH_2CH(R^1)O]_nH$ 的烷氧基化醇或二或數個其組合物，其中每一個 R^1 可以相同或不相同，其是每一個基具有1至約10個碳原子之烴基，以1至約8個碳原子較佳，並以1至約5個碳原子最佳。目前較佳的是 R^1 或支化，或直鏈烷基。A可以每分子具有2至約10個碳原子，以2至約7個碳原子較



五、發明說明 (6)

佳，並以2至約4個碳原子最佳。每一個n可以相同或不相同，其是單獨以從1至約10為範圍之數字，以1至約7較佳，並1至5最佳。適合的溶劑實例包括乙醇、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、二乙二醇單乙醚、三乙二醇單乙醚、2-乙基己醇及二或數個其組合物，但不限於此。目前較佳的溶劑是用於自廣泛的工業應用製造之聚酯的乙二醇。

目前較佳的溶解促進劑可以是有機矽酸酯、有機鋳酸酯或其組合物。目前最佳的溶解促進劑可幫助基本上在所有催化劑組成物中出現的鈦以特殊應用預期的催化劑組成物濃度在室溫下(25°C)溶解在用於製備組成物中。為了減少引入利用催化劑的方法中之溶劑量，典型係選擇使形成催化劑組成物之組份會使得該組成物以每100公克溶劑至少3公克催化劑的濃度溶解，以至少5公克較佳。目前最佳的溶解促進劑是有機原矽酸酯、有機原鋳酸酯或其組合物，但不限於此。有機原矽酸酯具有學式 $\text{Si}(\text{OR}^1)_4$ 及有機原鋳酸酯具有化學式 $\text{Zr}(\text{OR}^1)_4$ ，其中每一個 R^1 與以上的揭示一樣。這些溶解促進劑通常可自商業上取得或可以例如將四氯化矽或四氯化鋳引入以上揭示的溶劑中，以在溶劑中的 R^1 取代氯化物的方式製造。適合的溶解促進劑實例包括矽酸四乙酯、原矽酸四正丙酯、原鋳酸四正丙酯、原鋳酸四正丁酯及二或數個其組合物，但不限於此。原矽酸酯四乙基及原矽酸四正丙酯可自商業上取得。四正丙基原鋳酸酯及四正丁基原鋳酸酯係在商業上取自E. I. du Pont de



五、發明說明 (7)

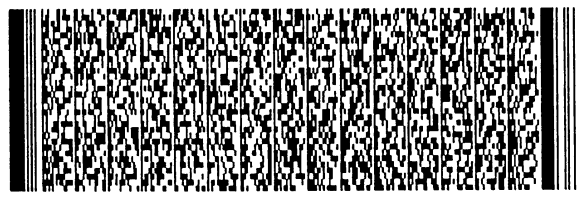
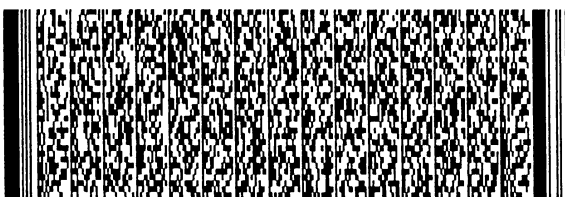
Nemours 公司以TYZOR[®] 為商標之有機鋁酸酯。選擇特殊的原矽酸酯及原鋁酸酯將會改變經促進的特殊反應。例如，在製備PET時，以原矽酸酯比原鋁酸酯理想，因為其在濃縮速度上具有的影響比較小。

可視需要在本發明中使用磺酸或其鹽類。目前較佳的磺酸可以是任何實質上可溶解在以上揭示的溶劑中之芳基或烷基磺酸。適合的磺酸實例包括對-甲苯磺酸、苯磺酸、甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸、丁烷磺酸及二或數個其組合物，但不限於此。磺酸的鹽類可以是鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銨鹽或二或數個其組合物。

催化劑組成物可以進一步包含共催化劑。共催化劑實例包括鈷/鋁催化劑、銻化合物及其組合物，但不限於此。鈷/鋁催化劑包含鈷鹽與鋁鹽，其中鋁對鈷之莫耳比例是以從0.25:1至16:1為範圍。在美國專利申請案第5,674,801號中揭示鈷/鋁催化劑，將其併入本文以供參考。

目前較佳的銻化合物可以是任何實質上溶解在以上揭示的溶劑中之銻化合物。適合的銻化合物實例包括氧化銻、氫氧化銻、鹵化銻、硫化銻、羧酸銻、銻醚、乙醇酸銻、醇酸銻、硝酸銻、硫酸銻、磷酸銻及二或數個其組合物，但不限於此。

根據本發明的第一個較佳的具體實施例，根據P:Ti的測量，磷來源對鈦化合物之莫耳比例可以在從約0.1:1至約10:1的範圍內，以約0.5:1至約7:1較佳，並以從約1:1至約4:1最佳。溶解促進劑對鈦化合物之莫耳比例(Si:Ti或

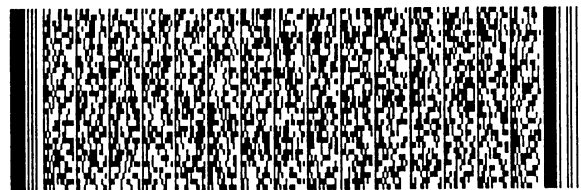
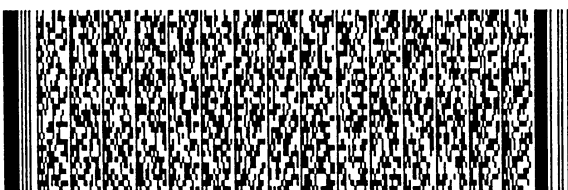


五、發明說明 (8)

Zr:Ti) 可以在從約0.1:1至約10:1的範圍內，以約0.5:1至約7:1較佳，並以從約1:1至約4:1最佳。磺酸對鈦化合物之莫耳比例(SiO_3 :Ti)通常以小於或等於2:1較佳。但是，比例也可以在從約0.1:1至約4:1的範圍內，以約0.5:1至約3:1的範圍內較佳，並以約1:1至約2:1最佳。共催化劑對鈦化合物之莫耳比例，如Sb:Ti或Co:Ti可以在從約0.01:1至約10:1的範圍內。如果在製造聚伸烷基對苯二酸酯時使用催化劑組成物時，則磷來源對溶解促進劑之莫耳比例(Si:P或Zr:P)通常大於或等於約0.5:1，因為較低的比例可能引起聚伸烷基對苯二酸酯的褪色作用。鈦化合物可選擇以組成物總重量當成100%為基礎計從約0.010至約15%為範圍存在催化劑組成物中，以約0.1至約10%較佳，並以0.5至5%最佳。

根據本發明，催化劑組成物可進一步含有水，尤其是含有磺酸之組成物。含水之組成物具有高活性及有助於控制利用組成物製造的聚酯之光學特性。當有水存在時，則水對鈦化合物之莫耳比例可以在從約0.01:1至約6:1的範圍內，以約0.1:1至約4:1較佳，並以從約1:1至約2:1最佳。

雖然已以其較佳的應用詳細說明當成製造聚伸烷基對苯二酸酯之聚濃縮催化劑的催化劑組成物，但是組成物也具有當成在要求高活性催化劑的熟知方法中的酯化或酯基轉移催化劑之一般用途。例如，可在苯二酸酐與辛醇的反應中使用催化劑組成物，以形成對苯二酸二辛酯，聚氯乙烯之增塑劑，且有低霧性。可調整催化劑組成物之相對比例，以符合特殊應用的要求。



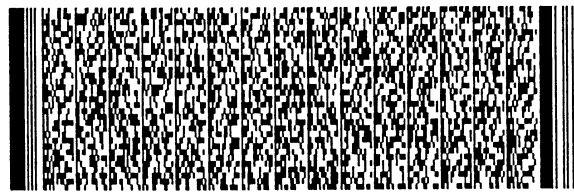
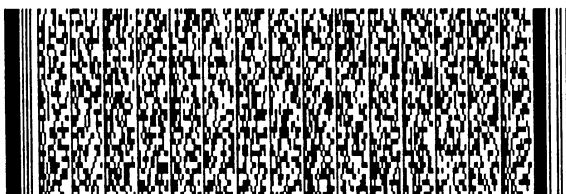
五、發明說明(9)

可以本技藝的熟練者已知的任何方式製造催化劑組成物。但是，以在本發明的第二個具體實施例中揭示的方法製造較佳。

可在與酯化或酯基轉移或聚濃縮反應相容或不干擾的溶劑中製造催化劑組成物。例如，如果將催化劑組成物當成製造PET的聚濃縮催化劑使用時，則以在乙二醇中製造組成物較佳；如果利用催化劑組成物製造PBT時，則以在1,4-丁二醇中製造組成物較佳；如果利用催化劑組成物製造聚丙二醇對苯二酸酯(PPT)時，則以在1,3-丙二醇中製造組成物較佳。關於二辛基對苯二酸酯之製造，以2-乙基己醇是較佳的醇。

雖然可將各個組份以任何順序結合，但是以先結合溶解促進劑與溶劑，以產生第一個混合物較佳。接著將第一個混合物與磷來源結合，以產生第二個混合物，因為溶解促進劑有助於磷來源溶解。通常可將產生第一或第二個混合物之結合攪拌，並可以在從約0°C至約100°C為範圍之溫度下進行，以約30°C至約50°C較佳。通常可以使用任何溶劑量，只要實質上可溶解組成物的量即可，並可以組成物中使用的鈦化合物以每莫耳計從約5至約50莫耳為範圍，以約10至約30較佳，並以約10至約20最佳。

接著可將鈦化合物與第二個混合物結合，以產生本發明的催化劑組合物。該步驟以在惰性氣體下進行較佳，氮氣、二氧化碳、氬或二或數個其組合物，以避免產生可燃性醇，因為該步驟會放熱，造成溫度會上昇10至30°C。該步驟以攪拌一段足以使鈦化合物幾乎溶解的時間進行，通



五、發明說明 (10)

常約5分鐘至約20小時或更長，接著以冷卻至室溫。

接著可將催化劑組成物與磺酸、共催化劑或兩者結合，以產生視需要之催化劑組成物。也可同時結合磺酸與磷來源及第一個混合物，以產生第二個混合物。

可選擇將磷來源與溶劑及鈦化合物結合，以形成複合物。可以任何熟知的方式(如過濾)自溶劑分離出複合物，以產生分離的複合物。接著可將分離的複合物與含有溶劑、溶解促進劑、磺酸或共催化劑或二或數個其組合物之混合物結合，以產生本發明的催化劑組成物。

各個組份量可隨選擇的化合物改變，並且通常可使每一個組份對在製得的催化劑化合物中的鈦之莫耳比例是在以上揭示的範圍內。

未建立過催化劑系統的結構。但是，以經發現的放熱為基礎，咸信組份已以一些方式反應或複合，以形成二元或三元組成物(等)，以至少某種程度使催化劑組成物尤其適合當成通常在製造聚伸烷氧基對苯二酸酯之聚濃縮催化劑，特別是聚對苯二甲酸乙二酯(PET)。

根據本發明的第三個具體實施例，其係提供例如可在製造酯或聚酯時使用的方法。本方法包含在催化劑組成物的存在下將羰基化合物與醇接觸。組成物與以上本發明的第一個具體實施例揭示之組成物相同。

根據本發明的第三個具體實施例，可以使用任何可與醇反應產生酯的羰基化合物。通常這些羰基化合物與醇接觸。組成物與以上本發明的第一個具體實施例揭示之組成物相同。



五、發明說明 (11)

根據本發明第三個具體實施例，可以使用任何可與醇反應產生酯的羰基化合物。通常這些羰基化合物包括酸、酯、醯胺、酸酐、酸鹵化物、具有衍生自酸之重覆單元的寡聚物或聚合物或二或數個其組合物，但不限於此。目前較佳的酸是有機酸。目前較佳的方法是(1)從苯二酸酐與2-乙基己醇之酯製造，如舉例的雙(2-乙基己基)對苯二酸酯及(2)酸或酯與醇之聚合作用，以製造聚酯。

一個製造酯或聚酯較佳的方法包含或基本上由將反應介質與在以上本發明的第一個具體實施例揭示之組成物接觸構成。反應介質可以包含或基本上由(1)或有機酸，或其酯與醇，或(2)醇與具有衍生自有機酸或酯之重覆單元的寡聚物等構成的。

羰基化合物、有機酸或其酯可以具有化學式 $(\text{HO})_m \text{R}^2 (\text{COOR}')_p$ ，其中 m 是從0至約10之數字，以從0至約5較佳，並以從0至3最佳，每一個 R^2 及 R' 可以單獨是(1)氫，(2)在末端具有羰基之烴基，(3)烴基，或(4)二或數個其組合物，其中每一個基可被取代或不被取代；每一個基具有1至約30個碳原子，以約3至15個碳原子較佳，其可以是烷基、烯基、芳基、烷芳基、芳烷基或二或數個其組合物；並且 p 可以是從1至等於 R^2 碳原子數之整數。也可以使用任何有機酸之酐。目前較佳的有機酸是具有化學式 $\text{HO}_2\text{CA}^1\text{CO}_2\text{H}$ ，其中 A^1 是伸烷基、伸芳基、伸烯基或二或數個其組合物。每一個 A^1 具有約2至約30個碳原子，以約3至約25個碳原子較佳，以約4至約20個碳原子更佳，並以約4至約15個碳原子最佳。適合的有機酸實例包括對苯二酸、異

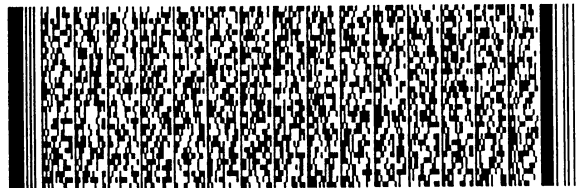


五、發明說明 (12)

苯二酸、萘二甲酸、丁二酸、己二酸、苯二酸、戊二酸、丙烯酸、草酸、苯甲酸、馬來酸、丙酸、4-羥基苯甲酸、12-羥基癸酸、6-羥基己酸、4-羥基肉桂酸、4-羥基甲基苯甲酸、4-羥基苯基醋酸、壬二酸、水楊酸、己酸、硬脂酸、棕櫚酸、富馬酸、萘烷二羧酸、檸檬酸、苯均三酸、雙羥萘酸、癸二酸、這些酸的任何酐及二或數個其組合物，但不限於此。目前較佳的有機二酸是苯二酸，因為以其製造的聚酯具有廣泛的工業應用性。適合的酯實例包括己二酸二甲酯、苯二酸二甲酯、對苯二酸二甲酯、苯甲酸甲酯、戊二酸二甲酯及二或數個其組合物，但不限於此。

本發明可以使用任何可將酸酯化成酯或聚酯之醇。目前較佳的醇具有化學式 $R^3(OH)_n$ 之醇、化學式 $(HO)_nA(OH)_n$ 或其組合物，其中每一個 R^3 可以相同或不相同，並且是每一個基具有1至約10個碳原子之烴基，以1至約8個碳原子較佳，並以1至5個碳原子最佳。目前較佳的 R^3 是或支化，或直鏈烷基。A可每分子具有2至約10個碳原子，以2至約7個碳原子較佳，並以2至約4個碳原子最佳。每一個n可以相同或不相同，其是單獨以從1至約10為範圍之數字，以1至約7較佳，並以1至5最佳，適合的醇實例包括乙醇、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、2-乙基己醇、硬脂醇、1,6-己二醇、丙三醇、異戊四醇及二或數個其組合物，但不限於此。目前最佳的醇是伸烷基乙二醇，如其製得的聚酯之乙二醇具有廣泛的工業應用性。

可以任何適合的方式進行反應介質與催化劑的接觸。例



五、發明說明 (13)

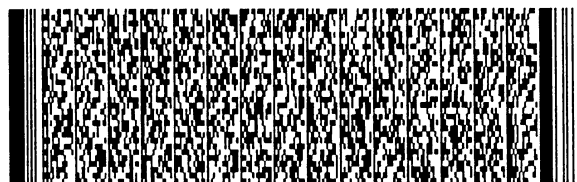
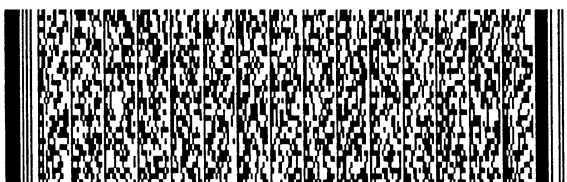
如，在與催化劑接觸之前，先將反應介質的各個組成物結合。但是，目前以先將催化劑以任何適合的方式溶解或分散在溶劑中，如機械混合或攪拌，以產溶液或分散液，接著將溶液或分散液與(1)有機酸、酯、有機酸寡聚物或二或數個其組合物及(2)醇在足以完成製造酯或聚酯之條件下結合。

根據本發明，如果在催化劑組成物中含有磺酸時，則反應介質也可以包含水。如果有水的存在，則水量與以上揭示的量一樣。

二酸的寡聚物與伸烷基乙二醇通常具有總共約1至約100個自二酸及伸烷基氧化物衍生之重覆單元，以從約2至約10個較佳。

適合於完成製造聚酯之條件包括以從約150°C至約350°C為範圍之溫度下，以約200°C至300°C較佳，並以約250°C至約300°C最佳及在從約0.001至約10大氣壓為範圍之壓力下經從約1至約20小時的時間範圍，以從約1至約15小時較佳，並以從1至10小時最佳。

醇(或伸烷基乙二醇)對羰基化合物之莫耳比例可以是任何比例，只要是可以完成製造酯之比例即可。通常該比例以從約0.1:1至約10:1為範圍，以從約0.5:1至約5:1較佳，並以從約1:1至約3:1最佳。關於衍生自醇羰基化合物(或有機酸或酯)之寡聚物對醇(或伸烷基乙二醇)之莫耳比例，醇(或伸烷基乙二醇)對羰基化合物(或有機酸或酯)之莫耳比例可以具有相同的 $q:(q-1)$ 比例，其中 q 可以從約2至約20為範圍，以約2至10較佳，並以2至5最佳。



五、發明說明 (14)

催化劑可以每百萬聚合介質的重量計約0.0001至30,000份量(ppmw)為範圍的量存，以約0.001至約1,000ppmw較佳，並以0.1至約100ppmw最佳。也可以存在其它會增加催化劑安定性或性能之成份。雖然通常以聚伸烷基對苯二酸酯可獲得催化劑的優點，但是在製造PET時，以取代大部份的銻會使得優點等別明顯，因為色彩純度是典型係以PET製造之商品物件的重要標準。

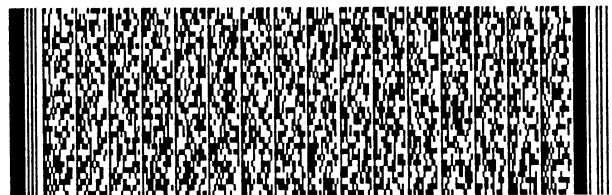
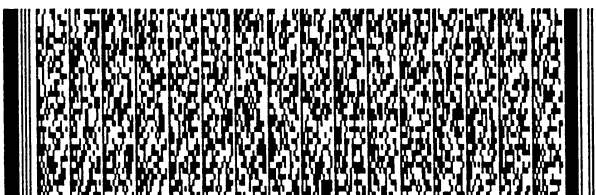
可在利用任何熟知的熔融或固態技術之酯或聚酯製造作用中使用催化劑組成物。催化劑組成物可與熟知的酯化或酯基轉移催化劑相容(例如，鎂，鈷及/或鋅鹽)，並可與酯化催化劑同時或之後引入製造方法中。也已經發現催化劑組成物具有促進酯化反應的效用，並可以當成部份或全部酯化催化劑與聚濃縮催化劑之取代物使用。

提供以下的實施例進一步例證本發明，並不是將其解釋成對本發明範圍的不當限制。

實施例

根據實施例A1，利用醋酸鋅催化使對苯二酸二甲酯以乙二醇酯化，以形成DMT寡聚物。將根據實施例2至15合成的本發明新穎催化劑當成根據實施例1A及接著根據實施例1B步驟之DMT的聚濃縮催化劑使用。將結果與四個控制實驗一起記錄在表1中。

利用如SP-分光光度計之類的儀器，以L-值及b-值的角度測量生成的聚合物之色彩。L-值表示明亮度，以數值越大表示越高的明亮度(受期望的)。L-值將以等於或大於利用銻催化劑製備之聚合物較佳。b-值表示黃色度，以數值



五、發明說明 (15)

越大表示越高的黃色度(不受期望的)。b-值將以等於或小於利用銻催化劑製備之聚合物較佳。因為本技藝的熟練者熟知色彩的測量，故本文會省略其說明，將重點簡潔言之。

實施例1A

不含銻的DMT寡聚物之製備作用

在這些實施例中使用的寡聚物包括對苯二酸二甲酯及乙二醇，未加入任何銻。其製備如下：

將100磅(45.4公斤)之對苯二酸二甲酯、67磅(30.4公斤)之乙二醇及4.4公克之醋酸鋅二水合物裝至加壓釜中。將批組在15轉/分鐘的攪動速度下加熱至240℃，並除去33磅(15.0公斤)之甲醇及14.3磅(6.5公斤)之乙二醇。然後將裝料加熱至275℃經過90分鐘，並在285℃及低於2毫米汞柱真空下除去殘留的乙二醇。一旦確定達到濃縮塊時，則將熔融塊擠壓至水浴中，使產物固化。將生成的聚合物乾燥，以便於在使用之前除去殘留的水份。

實施例1B

測試在寡聚物中的催化劑

準備一個具有以40轉/分鐘旋轉的Jiffy混合攪動器、熱電偶、濃縮器及氮氣流的1公升樹脂壺。將預測試的催化劑、115毫升之乙二醇及根據實施例1A製備的400公克之DMT寡聚物加至該壺內。開啟攪動機，並將溫度增加至275℃經過2.5小時。以在275℃及120托的壓力攪動下維持20分鐘及在280℃及30托的壓力攪動下另外維持20分鐘使內容物聚合。接著將內容物在285℃及1至2毫米汞柱壓力



五、發明說明 (16)

攪動下維持一段足以達到15盎司-英吋扭力之時間(根據 Electro-Craft Motomatic 扭力控制器的測量)。將該步驟的時間記錄成最終時間，並隨使用的催化劑改變。將著將熔融的聚合物倒至水浴中，使熔融物固化，並將生成的固體在150°C下以12小時退火，並以通過2毫米的過濾器研磨，供利用先前說明的分光光度計測量色彩。在以下的表1中提供與以分鐘計的最終時間比較的結果及根據分光光度方式測量的色彩。

實施例2

將240公克(3.87莫耳)之乙二醇裝至500毫升的燒杯中，其配備一個攪動器、濃縮器、滴液漏斗及N₂沖洗。開始攪動，並加入25公克(0.176莫耳)之苯基次膦酸。將泥漿加熱至35-45°C，直到固體溶解為止，接著在35°C下以1小時逐滴加入50公克(0.176莫耳)之鈦酸四異丙酯(取自E. I. du Pont de Nemours公司之TYZOR® TPT)。當加入完成時，將反應塊攪拌30分鐘，並接著以30分鐘加入36.6公克(0.176莫耳)之原矽酸四乙酯(TEOS)。將獲得含有2.4%鈦之澄清溶液。

實施例3

重覆實施例2，除了加入73.2公克之TEOS之外。將獲得含有2.17%鈦之澄清溶液。

實施例4

將240.2公克(3.87莫耳)之乙二醇裝至具有配備如實施例2之1公升燒杯中。開始攪動，並裝入50公克(0.352莫耳)之苯基次膦酸。將泥漿加熱30至35°C，直到固體溶解



五、發明說明 (17)

為止，並接著在45℃下以1小時逐滴加入50公克(0.176莫耳)之TYZOR® TPT。將獲得含有2.48%鈦之澄清溶液。

實施例5

將240公克(3.87莫耳)之乙二醇裝至具有配備如實施例2之500毫升燒杯中。開始攪動，並加入50公克(0.352莫耳)之苯基次膦酸。將泥漿加熱30至35℃，直到固體溶解為止。接著在冷卻至40℃或更低之溫度下以1小時逐滴加入50公克(0.176莫耳)之TYZOR® TPT。當加入完成時，將反應塊攪拌1小時。

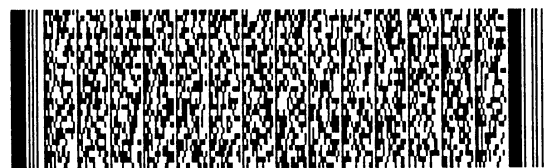
在室溫下將5.4公克之原矽酸四乙酯加至50公克以上的反應塊中。在混合之後，將獲得含有2.24%鈦之澄清溶液，其具有Ti:P:Si以1:2:1之莫耳比例。

實施例6

將35.3公克(0.569莫耳)之乙二醇裝至具有配備如實施例2之100毫升燒杯中。開始攪動，並加入7.3公克(0.052莫耳)之苯基次膦酸。將反應塊加熱至35℃，直到固體溶解為止，並接著在45℃下以15分鐘逐滴加入7.4公克(0.026莫耳)之TYZOR® TPT。當加入完成時，則加入10.77公克(0.052莫耳)之TEOS。生成之澄清溶液含有2.04%鈦。

實施例7

將35.3公克(0.569莫耳)之乙二醇裝至具有配備如實施例2之100毫升燒杯中。開始攪動，並加入7.3公克(0.052莫耳)之苯基次膦酸。將反應塊加熱至45℃，直到固體溶解為止，並接著以15分鐘逐滴加入7.4公克(0.026莫耳)之TYZOR® TPT。然後加入16.2公克(0.078莫耳)之TEOS。生



五、發明說明 (18)

成之澄清溶液含有1.87%鈦。

實施例8

將240.2公克(3.869莫耳)之乙二醇裝至具有配備如實施例2之500毫升燒杯中。開始攪動，並加入75公克(0.528莫耳)之苯基次膦酸。將反應塊加熱至45℃，直到固體溶解為止，並接著在45℃以1小時逐滴加入50公克(0.176莫耳)之TYZOR® TPT。然後加入36.6公克(0.176莫耳)之TEOS，以得到含有2.1%鈦之澄清溶液。

實施例9

重覆實施例8，除了使用73.2公克(0.352莫耳)之TEOS之外，以獲得含有1.92%鈦之澄清溶液。

實施例10

重覆實施例8，除了加入99.8公克(0.528莫耳)之TEOS之外，以獲得含有1.77%鈦之澄清溶液。

實施例11

將240.2公克(3.869莫耳)之乙二醇裝至具有配備如實施例2之500毫升燒杯中。開始攪動，並加入100公克(0.703莫耳)之苯基次膦酸。將反應塊加熱至35℃，直到固體溶解為止，接著以1小時逐滴加入50公克(0.176莫耳)之TYZOR® TPT，以得到含有2.16%鈦之澄清溶液。

實施例12

重覆實施例11，只是在TYZOR® TPT之後將36.6公克(0.176莫耳)之TEOS加至反應混合物中，以得到含有1.82%鈦之澄清溶液。

實施例13

五、發明說明 (19)

重覆實施例11，除了在TYZOR® TPT之後加入53.2公克(0.352莫耳)之TEOS之外，以得到含有1.82%鈦之澄清溶液。

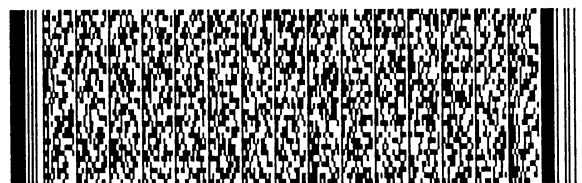
實施例14

將240.2公克(3.869莫耳)之乙二醇裝至具有配備如實施例2之500毫升燒杯中。開始攪動，並加入100公克(0.703莫耳)之苯基次膦酸。將反應塊加熱至45℃，直到固體溶解為止，並接著加入109.9公克(0.528莫耳)之TEOS。接著在38℃下以1小時逐滴加入50公克(0.176莫耳)之TYZOR® TPT，以得到含有1.68%鈦之澄清溶液。

實施例15

將40公克(0.0135莫耳)在乙二醇/乙醇溶液中的鈦四苯基次膦酸溶液裝至具有配備如實施例2之100毫升燒杯中。開始攪動，並逐滴加入11.27公克(0.0541莫耳)之原矽酸四乙酯。將生成之溶液在室溫下攪拌1小時，並倒出，得到51.3公克之淡黃色液體，其含有1.26%鈦。

在以下的表中，Ti組份是鈦酸四異丙酯，P組份是苯基次膦酸及A組份是原矽酸四乙酯。鈦量是以寡聚物重量為基礎每百萬計25份(ppm)。最終時間是在既定壓力及溫度下維持的時間，直到達成預定的濃縮度為止。根據實施例1A的說明製備預濃縮組成物寡聚物及根據實施例1B測試催化劑。除了以註解以外，在這些試驗中所有的催化劑可溶於乙二醇中。



五、發明說明 (20)

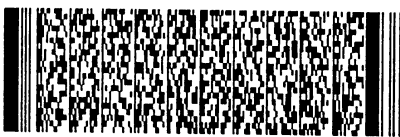
表 1

以最終時間與色彩比較催化劑

DMT 係主成份之寡聚物，1 毫米汞柱，285°C，225ppm Ti

實施例	莫耳比例			在乙二醇中的溶解性	最終時間(分鐘)	色彩		註解
	Ti	P	Si			L	b	
	銻			不明的溶解性	110	71.98	7.78	1
	1.0	0.0	0.0	不可溶	75	68.80	11.57	2
	1.0	0.0	3.0	可溶	90	75.32	12.00	3
----	1.0	1.0	0.0	不可溶		----		4
2	1.0	1.0	1.0	可溶	120	73.05	13.01	5
3	1.0	1.0	2.0	可溶	65	73.86	11.20	5
4	1.0	2.0	0.0	可溶	145	73.99	12.44	5
5	1.0	2.0	1.0	可溶	80	76.40	10.69	5
6	1.0	2.0	2.0	可溶	80	77.04	9.87	5
7	1.0	2.0	3.0	可溶	100	76.01	11.33	6
8	1.0	3.0	1.0	可溶	70	74.11	10.82	5
9	1.0	3.0	2.0	可溶	175	70.18	8.71	5
10	1.0	3.0	3.0	可溶	125	70.57	11.94	6
11	1.0	4.0	0.0	可溶	80	74.01	11.35	6
12	1.0	4.0	1.0	可溶	145	75.29	10.37	5
13	1.0	4.0	2.0	可溶	95	76.30	9.86	5
14	1.0	4.0	3.0	可溶	120	79.77	7.98	5
15	1.0	4.0	4.0	可溶	130	74.38	10.94	6

註解：1. 這是控制實驗，使用在乙二醇中的氧化銻溶液，300ppm 銻。



五、發明說明 (21)

2. 這是控制實驗，只使用鈦酸四異丙酯，25ppm Ti。

3. 這是不用苯基次膦酸之控制實驗，使用以1:3莫耳比例之鈦酸四異丙酯與原矽酸四乙酯之混合物，25ppm Ti。

4. 這是一個試驗品，不使用矽酸酯(無任何期限)，生成不溶於乙二醇之副產物。

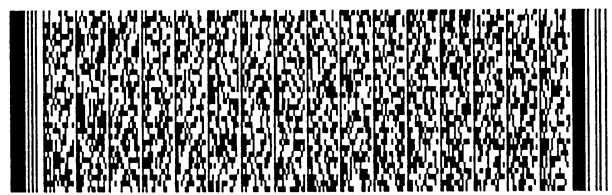
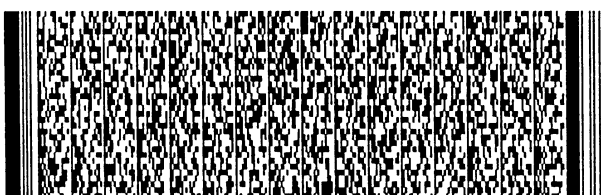
5. 在這些實驗中，Ti代表鈦四異丙基鈦酸酯(TPT)，P代表苯基次膦酸(PPA)及Si代表原矽酸四乙酯(TEOS)。除了有註解之外，將TEOS(當存在時)加至PPA與TPA之乙二醇溶液中，以製備催化劑。在25ppm Ti下評估催化劑。

6. 在這些實驗中，Si:P之比例=或>1，其造成在聚合物中較低的L色彩及/或較高的b色彩。

以上的表顯示在利用鈦酸四異丙酯(TPT)本身時，其會產生不滿意的聚合物，具有比銻更低的L及較高的b色彩。將原矽酸四乙酯加至TPT中，則會改良L值，但是對b色彩的影響很少。當使用以TPT與TEOS組合之PPA時，則會明顯地改良L及b兩者。Si/Ti比例越高，則重點是L及/或b色彩越好。當Si/Ti比例等於或大於1.0，則L及/或b色彩會明顯變差。

實施例16

A. 利用實施例14之催化劑(3.69% Ti)催化苯二酸酐與2-乙基己醇之酯化作用。將152.88公克之苯二酸酐加至在1000毫升樹脂燒杯中的334.04公克之2-乙基己醇中，該燒杯配備N₂氣體噴霧、Stark接收器及攪動器。將混合物以溫和的攪動加熱。反應溫度緩慢地爬升，直到141°C為止。在此時，溫度會突然下降至137°C，接著溫度會開始



五、發明說明 (22)

再穩定增加，並開始在接收器中收集蒸餾液。在143 °C時，自反應燒瓶中取出3毫升樣品。在取出第一個樣品之後15分鐘時，在151 °C下立即加入1.30公克之催化劑之後取出2毫升樣品。1.30公克之催化劑對應於313.8ppm Ti對苯二酸酐。該反應的最終產物是無色的及具有非常有限的霧性。未顯示任何造成霧狀之沉澱信號。

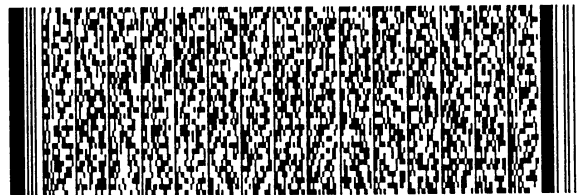
B. 當成控制品，利用TYZOR® TBT當成在苯二酸酐與2-乙基己醇之酯作用中的催化劑。將反應以類似於上述的實施例16A酯化用的方式進行。使用313.3公克之TBT。該反應的最終產物是無色的，但是其具有以懸浮狀沉澱物顯現的輕微霧性。

實施例17

將75公克(0.528莫耳)之苯基次膦酸及218.6公克之乙二醇裝至具有配備如實施例2之500毫升燒杯中。開始攪動，並將混合物加熱至45 °C，使固體溶解。一旦固體溶解時，則在溫度維持在45+/-2 °C下以30分鐘逐滴加入50公克(0.176莫耳)之TYZOR® TPT。當加入完成時，則在溫度維持在45+/-2 °C下以30分鐘逐滴加入110公克(0.534莫耳)之原矽酸四乙酯(TEOS)。當TEOS加入完成時，則加入33.5公克(0.176莫耳)之對-甲苯磺酸及持續攪動，直到固體溶解為止，得到含有1.74% Ti之淡黃色溶液。

實施例18

重覆實施例17，除了以使用50公克(0.352莫耳)之苯基次膦酸取代75公克之外。生成之淡黃色溶液含有1.83% Ti。



五、發明說明 (23)

實施例19

重覆實施例17，除了以使用50公克(0.352莫耳)之苯基次膦酸取代75公克及以67公克(0.352莫耳)之對-甲苯磺酸取代33.5公克之外。生成之淡黃色溶液含有1.70% Ti。

實施例20

重覆實施例17，除了以使用25公克(0.176莫耳)之苯基次膦酸取代75公克之外。生成之淡黃色溶液含有1.93 Ti。

將以上實施例的結果總結在以下的表2中。

表 2

以最終時間與色彩比較催化劑

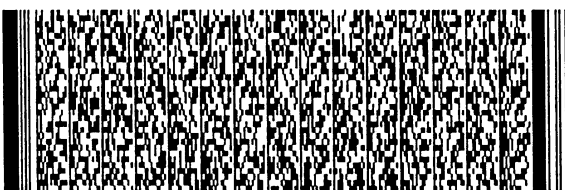
DMT係主成份之寡聚物，1毫米汞柱，285°C，225ppm Ti

實施例	莫耳比例			Si	最終時間(分鐘)	色彩		註解 ¹
	Ti	P	SA			L	b	
	銻				95	75.52	7.07	1
17	1.0	3.0	1.0	3.0	90	73.65	7.69	2
18	1.0	2.0	1.0	3.0	85	75.18	7.13	2
19	1.0	2.0	2.0	3.0	75	74.99	8.21	2
20	1.0	1.0	1.0	3.0	50	74.64	8.31	2

1. 控制實驗，利用在乙二醇上的氧化鈦，300ppm銻。

2. T=鈦酸四異丙酯；P=苯基次膦酸；Si=TEOS；及SA=對-甲苯磺酸

表2顯示經改良之聚合速度，與利用銻當成催化劑比較。

實施例21-28

五、發明說明 (24)

在實施例21-28中，利用2毫米汞柱再測試在表1中展示的許多組合物。將結果展示在表3中。

表 3

以最終時間與色彩比較銻催化劑
DMT係主成份之寡聚物，2毫米汞柱

實施例	莫耳比例			ppm 金屬催化劑		最終時間(分鐘)	色彩		註解 ^a
	Ti	P	SA	Ti	Sb		L	b	
	銻			0	375	98	72.9	-5.7	1
21	1.0	4.0	3.0	20	100	90	62.8	-5.1	2,4
	銻			0	375	92	70.5	-4.0	3
22	1.0	4.0	3.0	20	100	81	64.7	-4.4	2,4
23	1.0	4.0	3.0	20	50	95.5	74.2	1.2	2,4
24	1.0	4.0	3.0	20	0	93	77.5	3.2	2,4
25	1.0	2.0	2.0	20	100	81.5	72.8	0.2	2,5
26	1.0	2.0	2.0	15	188	94.5	74.1	0.7	2,5
27	1.0	2.0	2.0	20	375	105	64.2	-2.3	2,5
28	1.0	2.0	2.0	12.5	0	101.5	77.7	1.8	2,5

a. 控制實驗，使用氧化銻

2. 參考表2中的註腳2

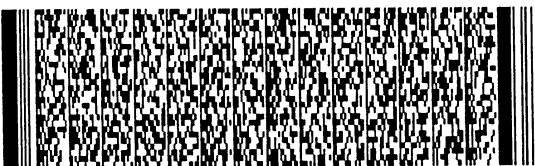
3. 第二個控制實驗

4. 對應於表1的實施例14

5. 對應於表1的實施例6

表3的結果顯示使用鈦化合物、次磷酸、原矽酸酯與銻之組合物(等)獲得的最終時間明顯縮短了。

實施例29



五、發明說明 (25)

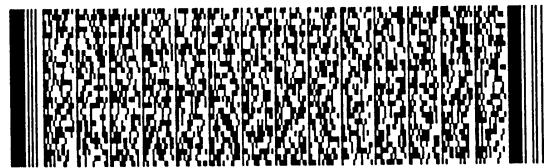
將50公克(0.352莫耳)之苯基次膦酸及218.6公克之1,3-丙二醇裝至具有配備如實施例2之500毫升燒杯中。開始攪動，並將混合物加熱至45°C，使固體溶解。當所有的固體溶解時，則以30分鐘逐滴加入110公克(0.528莫耳)之原矽酸四乙酯。接著以30分鐘逐滴加入50公克(0.176莫耳)之TYZOR® TPT。最後加入33.5公克之對-甲苯磺酸，並允許反應塊攪拌，直到其溶解為止。最終的黃色溶液含有1.8% Ti。

實施例30

將100公克(0.704莫耳)之苯基次膦酸及109.4公克之1,3-丙二醇裝至具有配備如實施例2之500毫升燒杯中。開始攪動，並將混合物加熱至45°C，並維持，直到所有的固體溶解為止。接著以類似於實施例29之方式逐滴加入100公克(0.528莫耳)之原矽酸四乙酯及50公克(0.176莫耳)之TYZOR® TPT。最終產物是含有2.3% Ti之淡黃色溶液。

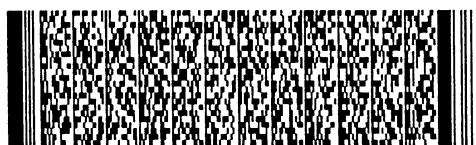
實施例31

將40公克(0.282莫耳)之苯基次膦酸及174.7公克之1,3-丙二醇裝至具有配備如實施例2之500毫升燒杯中。接著加入53.5公克之對-甲苯磺酸(PTSA)。將溶液攪拌，直到PTSA溶解為止，並接著在低於40°C下逐滴加入40公克(0.141莫耳)之TYZOR® TPT。將反應塊維持在40°C下1小時，並接著在低於40°C下逐滴加入40公克(0.141莫耳)之TYZOR® TPT。將反應塊維持在40°C下1小時，並接著冷卻，以得到含有2.2% Ti之淡黃色溶液。

實施例32

五、發明說明 (26)

在相同的方式中，將在實施例14及18中的乙二醇以相同量的1,4-丁二醇或線型或支化醇取代，如乙醇或異丙醇，以得到淡黃色溶液，其以類似於其乙二醇的份量進行實驗。



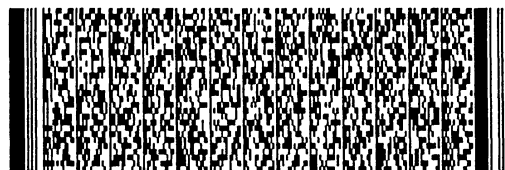
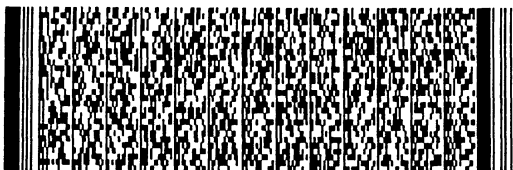
圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：含鈦催化劑組成物及其製備與利用方法)

揭示一種催化劑組成物。該組成物包含鈦化合物、溶解促進劑、磷來源、溶劑及視需要之磺酸、共催化劑或兩者。共催化劑可以是鈷/鋁催化劑、銻化合物或其組合物。也揭示一種製造組成物之方法。該方法包含將鈦化合物、溶解促進劑、磷來源、溶劑及視需要之磺酸、共催化劑或兩者結合。進一步揭示使用該組成物或其組合物之方法，其包含在組成物的存在下將羰基化合物與醇在適合於其酯化作用、酯基轉移作用、聚合作用的條件下接觸。

英文發明摘要 (發明之名稱：TITANIUM-CONTAINING CATALYST COMPOSITION AND PROCESSES THEREFOR AND THEREWITH)

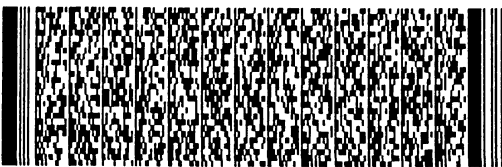
A catalyst composition is disclosed. The composition comprises a titanium compound, a solubility promoter, a phosphorus source, a solvent, and optionally a sulfonic acid, a cocatalyst, or both. The cocatalyst can be a cobalt/aluminum catalyst, an antimony compound, or combinations thereof. Also disclosed is a process for producing the composition. The process comprises combining a titanium compound, a solubility promoter, a phosphorus source, a



四、中文發明摘要 (發明之名稱：含鈦催化劑組成物及其製備與利用方法)

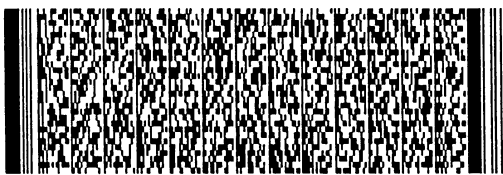
英文發明摘要 (發明之名稱：TITANIUM-CONTAINING CATALYST COMPOSITION AND PROCESSES THEREFOR AND THEREWITH)

solvent, and optionally a sulfonic acid, a cocatalyst, or both. Further disclosed is a process for using the composition which comprises contacting a carbonyl compound, in the presence of the composition, with an alcohol under a condition suitable for esterification, transesterification, polymerization, or combinations thereof.



六、申請專利範圍

1. 一種組成物，其包含鈦化合物、溶解促進劑、磷來源及溶劑，其該溶解促進劑係原矽酸酯，該磷來源係選自由磷酸、次磷酸、磷及二或數個其組合組成的各物，該鈦化合物具有化學式 $Ti(OR)_4$ ，其中每一個R單獨係選自由烷基、環烷基、芳烷基及二或數個其組合物等組成的各物，並且每個基包括從1至30個碳原子，其中磷來源對鈦化合物之莫耳比例範圍為0.1:1至10:1，溶解促進劑對鈦化合物之莫耳比例範圍為0.1:1至10:1。
2. 根據申請專利範圍第1項之組成物，其中以結合有機鈦化合物、磷來源、溶解促進劑及溶劑製造該組成物，其中該溶解促進劑係有機原矽酸酯。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之組成物，其中該溶劑是一種醇。
4. 根據申請專利範圍第3項之組成物，其中該溶劑係選自由乙醇、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、戊二醇及二或數個其組合組成的各物。
5. 根據申請專利範圍第1項之組成物，其中該鈦化合物係選自由鈦酸四異丙酯、鈦酸四正丁酯及其組合組成的各物。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之組成物，其進一步包含磺酸。
7. 根據申請專利範圍第6項之組成物，其中該磺酸係選自由對-甲苯磺酸、苯磺酸、甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷



六、申請專利範圍

磺酸及二或數個其組合組成的各物。

8. 根據申請專利範圍第1或2項之組成物，其中該磷化合物係選自由磷酸、次磷酸、磷及其組合組成的各物。

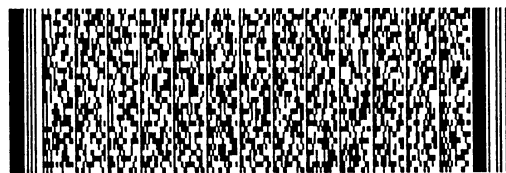
9. 根據申請專利範圍第1或2項之組成物，其進一步包含共催化劑，其係選自由鈷/鋁催化劑、鈦化合物及其組合組成的各物。

10. 一種製造根據申請專利範圍第1項之組成物之方法，其包含在0至100℃溫度下結合鈦化合物、溶解促進劑、磷來源及溶劑以製造組合物，其中該溶解促進劑係有機原矽酸酯，該磷化合物係選自由磷酸、次磷酸、磷及二或數個其組合組成的各物，該鈦化合物具有化學式 $Ti(OR)_4$ ，其中每一個R單獨係選自由烷基、環烷基、芳烷基及二或數個其組合組成的各物，並且每個基包括從1至30個碳原子，其中磷來源對鈦化合物之莫耳比例範圍為0.1:1至10:1，溶解促進劑對鈦化合物之莫耳比例範圍為0.1:1至10:1。

11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該溶劑是一種醇。

12. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該溶劑係選自由乙醇、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、戊二醇及二或數個其組合組成的各物。

13. 根據申請專利範圍第10、11或12項之方法，其進一步包含將該組成物與磺酸結合，以製造第二個組成物，其



六、申請專利範圍

中該磺酸係選自由對-甲苯磺酸、苯磺酸甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸及二或數個其組合組成的各物。

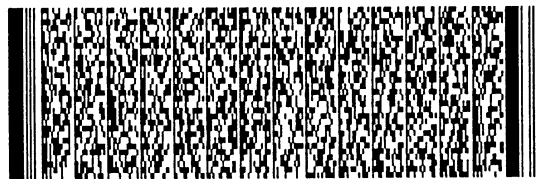
14. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該鈦化合物係選自由鈦酸四異丙酯、鈦酸四正丁酯及其組合組成的各物。

15. 根據申請專利範圍第10、11或12項之方法，其進一步包含將該組成物或第二組成物與共催化劑結合，該共催化劑係選自由鈷/鋁催化劑、銻化合物及其組合組成的各物。

16. 一種製造聚酯之方法，其包含在催化劑組成物的存在下將羧基化合物與醇接觸，其中該催化劑組成物係根據申請專利範圍第1項之說明。

17. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該催化劑組成物係根據申請專利範圍第10項說明之方法製造。

18. 根據申請專利範圍第16或17項之方法，其中該羧基化合物係選自由化學式 $(OH)_m R^4 (COOR')_p$ 、化學式 $HO_2CA^1CO_2H$ 、酸酐及二或數個其組合組成的各物；該醇係選自 R^5 $(OH)_n$ 、 $(HO)_n A(OH)_n$ 及其組合組成的各物；m是從0至約10之數字，每一個 R^4 及 R' 係單獨選自由氫、在基的末端具有羧基之烴基、烴基及二或數個其組合，每一個基具有1至30個碳原子及其係選自由烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、烯基及二或數個其組合組成的各物；p是從1至等於 R^4 碳原子數之整數；A係選自由伸烷基、伸芳基、伸烯基或二或數個其組合組成的各物；並且 R^5 是支化或直鍵烷基。



六、申請專利範圍

19. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中該溶劑係選自由乙醇、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、2-乙基己醇、硬脂醇、1,6-己二醇、丙三醇、異戊四醇及二或數個其組合組成的各物。

20. 根據申請專利範圍第19項之方法，其中該溶劑係選自由乙二醇、2-乙基己醇及其組合組成的各物。

21. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中該羧基化合物係選自由對苯二酸、異苯二酸、萘二甲酸、丁二酸、己二酸、苯二酸、戊二酸、丙烯酸、草酸、苯甲酸、馬來酸、丙酸、4-羥基苯甲酸、12-羥基癸酸、6-羥基己酸、4-羥基肉桂酸、4-羥基甲基苯甲酸、4-羥基苯基醋酸、壬二酸、水楊酸、己酸、硬脂酸、棕櫚酸、富馬酸、萘烷二羧酸、檸檬酸、苯均三酸、雙羥萘酸、癸二酸、這些酸的任何酐及二或數個其組合組成的各物。

22. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中該羧基化合物係選自由對苯二酸、對苯二酸二甲酯及其組合組成的各物。

23. 根據申請專利範圍第16或17項之方法，其中該催化劑組成物進一步包含水，並且水對鈦化合物之莫耳比例以從0.01:1至6:1為範圍。

