



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I487728 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：098110181

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 03 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08G63/85 (2006.01) C08G63/78 (2006.01)

(30)優先權：2008/03/28 美國 61/072,230

(71)申請人：等聚合物有限公司(德國) EQUIPOLYMERS GMBH (DE)
德國(72)發明人：威格納 傑斯 彼得 WIEGNER, JENS-PETER (DE)；佛凱 佛克瑪 VOERCKEL,
VOLKMAR (DE)；魯凱 迪特瑪 RUNKEL, DIETMAR (DE)；艾克特 羅勒夫
ECKERT, ROLF (DE)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

US 4260735

US 2005/0009687A1

審查人員：陳怡靜

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 19 頁

(54)名稱

聚縮合反應中顯現優良活性及選擇性之新穎的鈦為主的催化劑

A NEW TITANIUM-BASED CATALYST SHOWING EXCELLENT ACTIVITY AND SELECTIVITY
IN POLYCONDENSATION REACTIONS

(57)摘要

揭示一種利用鈦安坦催化劑製造聚酯的方法。亦揭示用於製造本發明之鈦安坦催化劑的方法。該鈦安坦催化劑可被有效用作為酯化及/或聚縮合反應的催化劑，並且與習知催化劑系統比較具有類似的活性、色度和形成副產物，但是具有較低的毒性和法規限制。

Method for producing polyesters using titanium atrane catalysts is disclosed. Also disclosed are methods for making the titanium atrane catalysts of the present invention. The titanium atrane catalysts are useful as esterification and/or polycondensation catalysts, have similar activity, color and byproduct formation as conventional catalyst systems, but with reduced toxicity and regulatory concerns.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98110181

※申請日：98.7.7

※IPC 分類：086 63/85 (2006.01)

63/98 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚縮合反應中顯現優良活性及選擇性之新穎的鈦為主的催化劑
A NEW TITANIUM-BASED CATALYST SHOWING EXCELLENT ACTIVITY
AND SELECTIVITY IN POLYCONDENSATION REACTIONS

二、中文發明摘要：

揭示一種利用鈦安坦催化劑製造聚酯的方法。亦揭示用於製造本發明之鈦安坦催化劑的方法。該鈦安坦催化劑可被有效用作為酯化及/或聚縮合反應的催化劑，並且與習知催化劑系統比較具有類似的活性、色度和形成副產物，但是具有較低的毒性和法規限制。

三、英文發明摘要：

Method for producing polyesters using titanium atrane catalysts is disclosed. Also disclosed are methods for making the titanium atrane catalysts of the present invention. The titanium atrane catalysts are useful as esterification and/or polycondensation catalysts, have similar activity, color and byproduct formation as conventional catalyst systems, but with reduced toxicity and regulatory concerns.

1353

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。 (無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於聚縮合反應中顯現優良活性及選擇性之新穎的鈦為主的催化劑。

5 【先前技術】

發明背景

聚酯舉例如聚對苯二甲酸乙二酯和聚對苯二甲酸丙二酯為一類重要的工業聚合物。其被廣泛地用於熱塑性纖維、薄膜和模製件的應用。

10 藉由以甘醇酯化酸例如對苯二甲酸(TPA)接著聚縮合反應製備聚酯。催化劑可被用於催化該聚縮合反應及可被用於催化該酯化反應。

15 銻(antimony)通常被用作為酯化反應和聚縮合反應的催化劑。然而，銻為主的催化劑漸增加其對環境的壓力及法規控制，特別是於食品接觸和纖維應用上。銻為主的催化劑亦可導致灰色變的問題。錫化合物亦可被用於酯化和聚縮合反應。然而，錫為主的催化劑具有類似的毒性和法規限制。

20 美國專利案 4,482,700、4,131,601、5,302,690、5,744,571、5,905,136和 WO 97/45470 中已曾述及使用單獨或結合其他化合物的鈦為主催化劑於聚酯的製備。美國專利公開案 2005/0009687 描述使用鈦烷氧化物於特別指環狀酯的聚合反應。仍存在一些問題例如 US 2005/0215425 所述鈦催化劑若用於酯化和聚縮合反應，其在接觸水時易水解

形成甘醇不溶性寡聚種而失去催化活性。如US 4,131,601和4,482,700中所述，利用某些鈦化合物作為催化劑製造酯和聚酯時亦可導致黃色變。

- 5 亟需一種用於合成特別指聚對苯二甲酸乙二酯及其共聚酯之聚酯並且對聚酯性能無或僅微小效應和較低毒性以及具有較高催化活性的觸媒系統。

【發明內容】

發明概要

- 10 在一態樣中，本發明係關於一種用於製造聚酯的方法包含酯化一多元酸和多元醇以產生一寡聚體；以及存在含安坦(atrane)催化劑之下藉由聚縮合反應聚合該寡聚體而形成一非環狀聚酯。

在第二態樣中，本發明係關於一種包含用於非環狀酯聚縮合反應之鈦安坦(titanium atrane)的催化劑。

- 15 在第三態樣中，本發明係關於一種製造鈦安坦催化劑的方法包含：(a)使包含鈦(IV)烷氧化物和第一溶劑的溶液接觸一有機酸；(b)使步驟(a)形成的溶液接觸經取代或未經取代三烷醇胺以形成一摻雜催化劑；以及(c)純化該摻雜催化劑而形成鈦安坦催化劑。

- 20 本發明的目的為提供一種聚縮合反應催化劑以製造先前具有類似銻為主催化劑系統之活性但具有較低毒性和法規限制的非環狀聚酯。本發明的另一目的為提供一種與一般用於銻為主催化劑系統比較形成可接受色澤及於非環狀聚酯加工期間形成副產物的催化劑系統。形成副產物的實

例為形成樹脂製造期間和加工期間再生的乙醛。大部分鈦催化劑與銻比較具有高乙醛再生速率，但是本發明催化劑可提供解決再生乙醛的問題。

具體實施例的詳細說明

5 製造高分子量的非環狀聚酯(例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚對苯二甲酸丙二酯(PTT)和聚萘二甲酸乙二酯(PEN))過程中發生許多主要的反應。第一種為酯化反應，其多元酸和多元醇被酯化。適當多元酸包括對苯二甲酸、間苯二甲酸、環己基二甲酸、
10 萘二甲酸；以及長鏈分支多元酸如均苯三甲酸(trimesinic acid)、偏苯三甲酸(trimellitic acid)及其酐。適當多元醇包括二乙二醇、環己基二甲醇、1,3-丙二醇、2,2-二甲基丙二醇-1,3、1,4-丁二醇、異山梨醇；芳族多元醇例如間苯二酚、對苯二酚；以及長鏈分支多元醇例如三甲醇丙烷和季戊四醇。
15 在PET的實例中，該多元酸為對苯二甲酸及該多元醇為一般的乙二醇。

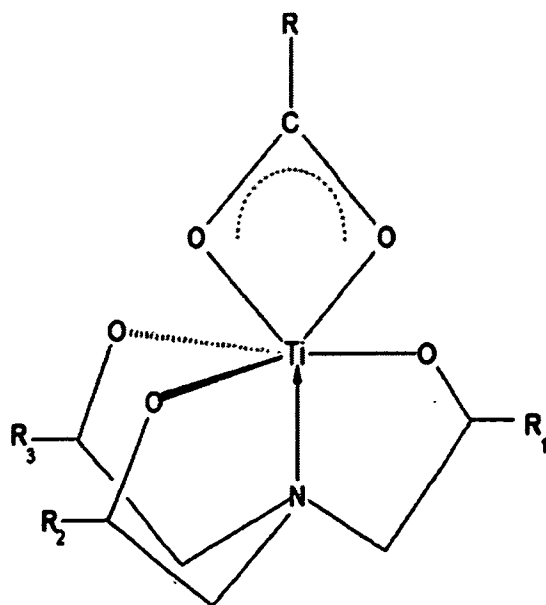
 無任何催化劑之下(自催化作用)可進行該酯化步驟，但是一般為使用銻化合物催化該酯化反應。該酯化步驟一般於高於200°C進行，更佳為從240至270°C的溫度，以及從1
20 至10巴(bar)的壓力。酯化反應過程中，水為其所形成的反應產物。在一些情況下，乙烯醇極易被異構化成乙醛而成為其副產物。

 第二種主要反應被稱為聚縮合，其對增加聚酯的分子量極為重要。該聚縮合反應包括熔融相和固態相等兩相。

通常，聚縮合步驟的熔融相進行於240至290°C的溫度以及在3和0.1毫巴之間的真空度。通常，聚縮合步驟的固態相進行於190至230°C的溫度以及可在氮氣流或3至0.1毫巴的真空度之下。

- 5 當逐增聚合物的分子量時，該聚縮合反應產生乙二醇和一些水。鈦化合物通常對水極為敏感，其經常被水解產生催化非活性鈦物種。基於此理由，為了在聚縮合反應期間維持活性該鈦化合物的構造極為重要。意外地，本發明的鈦安坦催化劑在兩種(熔融和固態)聚縮合反應期間能維持明顯的催化活性。

- 安坦係由以三個原子基團連接的兩個橋頭原子(bridge-head atoms)所組成。當該橋頭原子相互作用時將產生一個(3.3.3.0)三環狀體系(Vercade等人；*Coordination Chemistry Reviews*(1994)，137：233~295)。在本發明的催化劑中，該
- 15 安坦係具有下列構造的鈦安坦：



其中R為H、C₁~C₂₆烷基-、芳基-、或雜芳基；R₁為H、

或甲基-、或乙基-、或乙烯基-、或芳基、或雜芳基； R_2 為H或甲基-、或乙基-、或乙烯基-、或芳基-、或雜芳基；以及 R_3 為H或甲基-或乙基-、或乙烯基-、或芳基-、或雜芳基-。

在本發明的鈦安坦中，鈦原子上的全部六個配位點均被佔據。四個位點被第一配體所佔據(三個一般鍵和一個配位鍵)及兩個位點被第二配體所佔據(一個一般鍵和一個配位鍵)。該第一配體係一經取代或未經取代三烷醇胺，以及較佳為三乙醇胺、三異丙醇胺或一經取代三乙醇胺。該第二配體係一有機酸。可使用任何酸，但該酸較佳為羧酸，以及又更佳為該第二配體係乙酸或丙酸。本發明鈦安坦催化劑的每個分子僅含有一個鈦原子因而未有效連接其他分子。

被用於聚縮合步驟之熔融相和固態相的本發明鈦安坦催化劑為從5至250ppm的濃度。可加入粉末型的催化劑，此時其可在酯化反應之前被加至該多元酸和多元醇(其混合物此處被稱為“糊劑”)。或者，可製備包含該催化劑和一適當多元醇例如乙二醇的含催化劑溶液。該含催化劑溶液可被加入該糊劑內、直接加入至酯化反應內，或直接加入至聚縮合反應內。祇要在催化劑被加至反應混合物之前特別是在較高溫度下能避免直接與水接觸，加入的方法並不重要。該催化劑的工作溫度和壓力與先前技術中所述用於銻催化劑者相同。

利用下列步驟合成本發明的鈦安坦催化劑：第一，藉由將鈦(IV)烷氧化物加入第一溶劑製備醇溶液。該第一溶劑較佳為對應鈦酸鹽內烷氧化物的醇。例如，若使用正丁酸

鈦作為鈦酸鹽時，則該第一溶劑較佳為正丁醇。同樣，若使用正丙酸鈦作為鈦酸鹽時，則較佳的第一溶劑為1-丙醇；若使用異丙酸鈦作為鈦酸鹽時，則較佳的第一溶劑為異丙醇；若使用第三丁酸鈦作為鈦酸鹽時，則較佳的第一溶劑為第三丁醇；若使用乙酸鈦作為鈦酸鹽時，則較佳的第一溶劑為乙醇；等等。在氮氣下製備該醇溶液。

接著，在氮氣下以鈦酸鹽對有機酸1：1莫耳比的數量將有機酸緩慢加入該醇溶液。此將產生經酸取代鈦酸鹽的溶液。該酸較佳為羧酸。該羧酸較佳為乙酸。該有機酸較佳為在溫度20至50°C和常壓下被加入該醇溶液。

接著，在氮氣下以鈦酸鹽對三烷醇胺1：1莫耳比的數量將經取代或未經取代三烷醇胺緩慢加入該經酸取代鈦酸鹽的溶液。該三烷醇胺較佳為三乙醇胺、三異丙醇胺或經取代三乙醇胺。該三烷醇胺較佳為在溫度20至50°C和常壓下被加入該酸改性鈦酸鹽的溶液。獲得的混合物為包含固體沈澱物型的滲雜催化劑、液態醇和溶於液態醇內的滲雜催化劑。

視需要可從其餘混合物例如藉由過濾法分離該固體沈澱物，以及可依下述方法純化該固體沈澱催化劑。然而，該固體沈澱物較佳為留置於其餘混合物以及依下述方法純化全部的混合物。

然後純化滲雜催化劑。第一，在低於50°C溫度的真空下藉由蒸發移除該第一溶劑而留下固體沈澱物。接著將該固體沈澱物加至根據甲苯重量舉例如催化劑1至50重量%

間之甲苯的第二溶劑，然後煮沸以移除殘留物質例如醇、酯和微量水。加熱過濾形成的懸浮液，以及乾燥該(白色)濾餅和真空貯存。

5 使用獲得的鈦安坦催化劑製造用於瓶子、薄膜、纖維和其他器具的樹脂。本發明的鈦安坦催化劑亦可被用於舉例如被稱為“高IV加工”的不同製程。

為了增加產量可將此處所述鈦安坦的少量催化劑加至習知的催化劑例如銻或鍺為主的催化劑。即使高至10ppm的鈦安坦催化劑(2ppm鈦)可增加聚縮合及酯化速率而可增加產量。

【實施方式】

實例

方法

下列方法被用於此實例中。

15 固有黏度的測量

樣本的製備

利用液態氮作為冷卻劑碾碎20克的樹脂粒。形成粉末在100°C乾燥2分鐘。將溶劑(50%鄰二氯苯和50%苯酚的混合物)足量加入250毫克的乾粉末而產生0.5克/分升的濃縮液。將該溶液在130°C的攪拌下加熱30分鐘，然後冷卻至25°C。將獲得的冷卻溶液置入Schott黏度計內。

測量

以 Micro-UBBELOHDE-黏度計 536 20號型 Capillary MII(符合DIN 51 562第二章)進行測定。下落時間測量的次

數為3。可接受下落時間偏差的上限為0.2%。溫度忍受上限：
25°C ±0.03K。根據BILLMEYER方程以分升/克進行計算。

色度測量

設備

- 5
- 分光光度計LUCI 100(Dr. Lange GmbH)配備Spectral QC軟體
光譜範圍：380~720奈米
原理：漫反射，d/8°
光析管：34毫米，高度25毫米
測量點：10毫米
- 10
- 光源：日光D65/10
參考值：黑和白標準(LZM 128)
當參考標準達到下列XYZ值時開始使用設備。較大變化時需使用LUCI 100上的新校正步驟。

	黑	白
X	3.75±0.02	93.97±0.02
Y	3.97±0.02	99.21±0.02
Z	4.36±0.02	106.52±0.02

- 15
- 程序

以粒狀測定該樣本。光析管必需乾淨及充填至少3/4的
滿度。樣本被測定8次，以及每次測定光析管時充填新的粒
料。利用Spectral QC軟體計算該8次測定的平均值。

- 20
- 乙醛產生的測量

在具有30毫米直徑螺桿和20長度：直徑比的ES 200-50
注塑機(Engel公司)上處理該樹脂。將乾燥樹脂充填入具有
氮氣幕之注塑機的進料漏斗內。在270至300°C之間的溫度

處理該樹脂。然後將獲得的熔融物注入加壓冷模具內。加工參數：

乾燥

儀器：Heraeus儀器公司的循環空氣乾燥箱UT20

5 溫度：120°C

時間：12小時

注塑

機器：Engel公司的ES 200-50

筒體溫度：277/277/277/277°C

10 螺桿速度：42 rpm

冷卻時間：10秒

駐留壓力時間：10秒

熔體滯留時間：2.5分鐘

根據下列方法測定該加工樹脂的乙醛含量：首先，於
15 存在液態氮的RETSCH公司(ZM1)離心粉碎機內以1毫米篩
磨碎各種材料。將約0.1至0.3克的磨碎材料置入22毫升樣本
瓶內然後以聚四氟乙烯膠密封。該樣本瓶被置入溫控頂空
烘箱(Perkin Elmer的HS-40XL頂空進樣裝置)內於150°C加
熱90分鐘，及接著通過外標的氣相層析(Perkin Elmer的XL
20 GC自動系統)進行分析。經由不同乙醛含量之水溶液的完全
蒸發製備其校正曲線。

下列為用於乙醛測定的設備規格：

頂空進樣裝置條件

箱溫：150°C

針溫：160°C

輸送管溫度：170°C

氣相層析條件

管柱：1.8米x8吋不銹鋼

5 填料：Porapak Q，80/100網孔

載氣：氮，30毫升/分鐘

燃氣：氫

空氣：合成空氣

柱溫：140°C

10 偵測器溫度：220°C

在200升批次反應器(Pisticci Mini Plant)內進行試驗。

此反應器配備用於反應器的液壓驅動螺旋攪拌器(用於恒速/扭距測量的速控系統)及油熱系統(最高溫300°C)以及用於排出閥/孔板的第二加熱系統(275°C)。該螺旋攪拌器將產
15 物從底部往上輸送至壁空間為1.5釐米的壁上。反應器內的
充填量為約40%。

實例1—製備鈦安坦催化劑

在攪拌下將0.4莫耳的正丁酸鈦加至室溫氮氣內的500
毫升正丁醇。之後，在室溫下將24克冰醋酸(0.4莫耳)緩慢
20 加入正丁醇內的正丁酸鈦溶液。溶液的顏色變為淡黃色。
再另外攪拌10分鐘。將59.67克的三乙醇胺逐滴加入該攪拌
溶液。在加入胺的期間以約2K的速度上升溫度。在室溫下
攪拌混合物。在此期間可形成白色沈澱物。將該混合物攪
拌一段時間(約0.5至50小時之間)。

在低於50°C溫度的真空下蒸發該正丁醇溶劑(和反應產物)。

將形成灰白至琥珀色的固體加入500毫升甲苯內。煮沸溶劑以移除微量酒精、酯和水。熱過濾獲得的懸浮液，及
5 乾燥(白色)濾餅和貯存於真空下。可形成具有大於200°C熔點的安坦。其產量在60至90%的範圍(根據鈦)。

實例2—利用鈦安坦催化劑製造PET

利用鈦催化劑的試驗配方：

將單乙二醇(MEG)(29.5公斤)、34.65克的四甲基氫氧化
10 銨水溶液(TMAH，用於抑制二乙二醇的形成)(50ppm)、作為催化劑的15百萬分之一份(ppm)鈦(加入5.9克的鈦安坦)，及含Polysynthren RBL(0.288克或4ppm)和Polysynthren GFP(4ppm)的著色劑加入糊劑攪拌機內。在攪拌(於3,600分鐘⁻¹的兩支攪拌器)下，將60.675公斤的純化對苯二甲酸
15 (PTA)和1.44公斤的間苯二甲酸(IPA)加入糊劑攪拌機內，其為被充填入反應器內之前被用於混合原材料的容器。以氮氣將該反應器吹拂約5分鐘。然後將MEG/PTA糊劑充填入該反應器內。酯化之後其壓力在10分鐘內降低至1.5巴(絕對值)；接著加入磷化合物作為穩定劑(2.675克磷酸或10 ppm
20 的磷)。

酯化反應：

第一步驟酯化反應之反應器溫度和壓力的設定點為約235°C和2.6巴(絕對值)。攪拌速度為80分鐘⁻¹。管柱內將氣相分離成乙二醇(EG)和水。將EG再循環回至該反應器。收

集槽內的凝縮水(於管柱的頂部)。在酯化期間該產物溫度升高至270°C。該酯化反應進行約200分鐘。

熔融縮聚反應：

酯化之後以四步驟降低反應器的絕對壓力：

- 5 1. 在10分鐘內壓力降低至1.5巴(絕對值)；加入磷穩定劑(磷酸)；
2. 壓力降低至1巴(絕對值)；
3. 在15分鐘內壓力降低至400毫巴(絕對值)；
4. 在15分鐘內壓力降低至100毫巴(絕對值)接著迅速降
- 10 低至2~4毫巴(絕對值)。

從分開的催化槽將磷化合物加入該反應器。在加入乙二醇內的磷酸溶液之前以氮氣吹拂該催化槽。藉由固定值的液壓(5巴)該攪拌器的速度被降低至35分鐘⁻¹。聚縮合反應期間，該產物溫度增加至275°C。在固定值之液壓驅動的液壓之下完成該聚縮合反應。熔融相之後清空反應器的期間在水浴內冷卻該高黏度聚酯，以及粒化形成的條柱。

固態聚縮合反應(SSP)：

該SSP反應器係取自BUHLER公司的流化床反應器(脈衝床)。該反應器具有3公斤的批次容量。在常壓的熱氮蒸氣(125 Nm³/小時)內處理該PET粒。結晶、乾燥及以相同的氮氣流批次處理SSP。在通過該粒料之後從蒸汽移除約10%的氮及更換以新鮮的氮氣。氮的露點為-55°C。其結果示於表1。

比較實例3—利用習知銻為主催化劑製造PET

除了以下列配方代替實例2配方之外，按照實例2所述的方法：

將MEG(29.5公斤)、34.65克的TMAH(50 ppm)、230 ppm的銻(加入40.25克的乙酸銻，作為催化劑)和10 ppm的鈷(加入3.035克的乙酸鈷，作為著色劑)充填入該糊劑攪拌機內。在攪拌(於3,600分鐘⁻¹的兩支攪拌器)下，將60.675公斤的PTA和1.44公斤的IPA加入該糊劑攪拌機內。以氮氣將該反應器吹拂約5分鐘。將MEG/PTA糊劑充填入該反應器內。酯化之後其壓力在10分鐘內降低至1.5巴(絕對值)；接著加入磷化合物作為穩定劑(2.675克磷酸或10 ppm的磷)。如實例2所述的方法進行酯化反應、熔融相聚縮合反應和固態聚縮合反應。其結果示於下表1。

表 1

	熔融相聚 縮合期間	固有黏度 (IV)(熔融相)	色度b (熔融相)	IV (SSP)	色度b (SSP)	乙醛
	(分鐘)	(分升/克)		(分升/克)		(ppm)
實例2	82	0.5975	-0.2	0.736	-0.35	14.7
比較 實例3	102	0.6255	-0.39	0.819	0.6	15.7

這些結果顯示本發明的鈦安坦催化劑與傳統用於酯化和聚縮合反應的銻催化劑之間可獲得相同的結果。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製造聚酯的方法，包含：

酯化一多元酸和多元醇以產生一單體；以及

在含安坦(atrane)催化劑存在下藉由聚縮合反

5 應聚合該單體而形成一非環狀聚酯。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該含安坦催化劑係鈦安坦催化劑。

3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該多元酸係對苯二甲酸、間苯二甲酸、環己基二甲酸、萘二甲酸、均苯三甲酸(trimesinic acid)、偏苯三甲酸(trimellitic acid)或其酐。
10

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該多元醇係乙二醇、二乙二醇、環己基二甲醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、異山梨醇、間苯二酚、對苯二酚、三甲醇丙烷或季戊四醇。
15

5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該聚酯係聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸丙二酯或聚萘二甲酸乙二酯。

6. 如申請專利範圍第1項中任一項之方法，其中該存在聚縮合步驟中之催化劑的濃度為從5至250 ppm。
20

7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該酯化步驟係在高於200°C的溫度下進行。

8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該聚縮合步驟，其係包含熔融相和固態相，針對熔融相係在從260至290

°C 的溫度下進行以及針對固態相係在從 190 至 230°C 的溫度下進行。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該酯化步驟係在 1 至 10 巴的壓力下進行。
- 5 10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該包含熔融相和固態相的聚縮合步驟係在 3.0 至 0.1 毫巴的壓力下進行。