

A4
C4

申請日期	89.10.6.
案號	89120893
類別	C08G 63/00

(以上各欄由本局填註)

~~新~~發明專利說明書

一、 發明 新 名稱	中文	利用草酸氧鈦鋰催化劑之聚酯聚縮作用
	英文	POLYESTER POLYCONDENSATION WITH LITHIUM TITANYL OXALATE CATALYST
二、 發明 人 創作	姓名	1.凱文 查里斯 坎諾 2.斯雷 拉姆 賽沙卓 3.雷恩 里察 德克斯
	國籍	1,3均美國 2.印度
	住、居所	1.美國賓州哈伯羅市克雷茲景觀路209號 2.美國賓州哈伯羅市派達克路46號 3.美國賓州格林摩爾市圖伯利中心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)	美國賓州費城市市場街2000號
	代表 姓名	瑪莉 G. 費

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC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 1999年10月08日 09/415,165 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

先前文獻已揭示當成聚酯之聚縮作用催化劑使用的草酸氧鈦化合物。經揭示之草酸氧鈦化合物包括草酸氧鈦鉀、草酸氧鈦銨、草酸氧鈦鋰、草酸氧鈦鈉、草酸氧鈦鈣、草酸氧鈦鋇、草酸氧鈦鋇、草酸氧鈦鋅及草酸氧鈦鉛。但是，根據在這些參考文獻中的實施例，實際上只使用草酸氧鈦鉀及草酸氧鈦銨催化聚酯成形反應。參考例如在1967年7月25日公告之日本專利申請案第42-13030號。在3/6/1996公告指定予侯薛斯特(Hoechst)及以“生產熱安定、中性色彩及無銻之聚酯之方法及其製造之產物”(Process for Production of Thermostable, Color-neutral, Antimony-Free Polyester and Products Manufactured From It)為標題之歐洲專利申請案第EP 0699700 A2號揭示當成聚縮作用催化劑之用途，但是只使用草酸氧鈦鉀及異丙醇鈦為這樣的催化劑，並同時揭示改良色彩及無銻之聚酯，也使用鈷或光學增白劑。未使用草酸氧鈦鋰，並且本發明的發現利用草酸氧鈦鋰對草酸氧鈦鉀在實質上的色彩改良作用。其它的專利揭示以草酸氧鈦鉀當成製造聚酯之聚縮作用催化劑，如發明者Keiichi Uno等人之美國專利申請案第4,245,086號；發明者Ishida M.等人之日本專利申請案第JP 06128464號。在發明者Hideo, M.等人以“生產聚酯樹脂之方法”(Process of Producing Polyester Resin)為標題之美國專利申請案第3,957,886號第3段第59行至第4段第10行包括揭示聚酯之草酸氧鈦催化劑，其包括許多型式之草酸氧鈦催化劑名單。但是，在實施例中只使用草酸氧鈦鉀及草酸氧鈦銨，甚至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

及草酸氧鈦單鋰與這些具有或不具有水合水之化合物，其中可以另一個鹼金屬(如鉀)取代草酸氧鈦二鋰的其中一個鋰(例如， $\text{LiKTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$)。當排除銻不是所得催化產物之必要條件時，則可將草酸氧鈦鋰催化劑與銻催化劑組合，以達到兩種催化劑的好處。

除了催化聚縮反應之外，在利用催化性有效量之化學式 $\text{M}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 之草酸氧鈦(其中每一個M係單獨選自鉀、鋰、鈉及鋇)與已知的反應物參與酯化反應或酯基轉移反應時，則該草酸氧鈦有用於催化酯化或酯基轉移反應。在酯化或酯基轉移反應中的草酸氧鈦鋰的一個優點是其相對 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 具有極佳的空氣安定性。草酸氧鈦可在包括部份水合水時是酐($n=0$)，即n代表水合水量。催化性有效量是適合的。以每百萬份酯化或酯基轉移反應混合物之鈦重量為基礎計至少5份草酸氧鈦較佳。

在那些熟諳本技藝者熟知經由聚縮反應形成聚酯之反應，並揭示在專利中，如發明者凱伯(Kyber) M.等人之美國專利申請案第5,198,530號、發明者B. 杜(Duh)之美國專利申請案第4,238,593號、發明者邱羅德(Cholod)等人之美國專利申請案第4,356,299號及發明者特賽西(Tershasy)等人之美國專利申請案第3,907,754號，將這些揭示併入本文以供參考。也在“概括性聚合物科學”(Comprehensive Polymer Science)，G.C. 易斯特蒙(Eastmond)等人在牛津(Oxford)的，Pergamon出版設出版(1989年)的第五冊第275-315頁及R.E. 威爾鳳(Wilfong)在聚合物科學期刊(J. Polym. Science), 54

五、發明說明(7)

分析。在表1中總結所生產之PET樣品之分析結果。

實施例

實施例A. (Benchmark-銻催化劑)

根據以上的步驟，將42.72公克BHET與0.0153公克 Sb_2O_3 在299 ppm Sb之催化劑濃度下反應。

實施例1.

根據以上的步驟，將43.50公克BHET與0.0212公克 $Li_2TiO(C_2O_4)_2(H_2O)_4$ 在79 ppm Ti之催化劑濃度下反應。

實施例2.

根據以上的步驟，將39.87公克BHET與0.0096公克 $Li_2TiO(C_2O_4)_2(H_2O)_4$ 在39 ppm Ti之催化劑濃度下反應。

實施例B.

根據以上的步驟，將42.98公克BHET與0.0058公克 $K_2TiO(C_2O_4)_2(H_2O)_2$ 在19 ppm Ti之催化劑濃度下反應。

實施例C.

根據以上的步驟，將38.45公克BHET與0.0108公克 $K_2TiO(C_2O_4)_2(H_2O)_2$ 在39 ppm Ti之催化劑濃度下反應。

實施例D.

根據以上的步驟，將42.98公克BHET與0.0035公克 $Co(O_2CCH_3)_2$ 之0.0057公克 $K_2TiO(C_2O_4)_2(H_2O)_2$ 在19 ppm Ti及19 ppm Co之催化劑濃度下反應。

實施例E.

根據以上的步驟，將39.78公克BHET與0.0078公克 $Cs_2TiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$ 在19 ppm Ti之催化劑濃度下反應。

五、發明說明 (9)

表 1

實施例#	催化劑平評定	IV (公合/公克)	Mw (公克/莫耳)	Mn (公克/莫耳)	Mw/Mn	色彩
A	Sb ₂ O ₃ , 299 ppm Sb	0.743	102100	50100	2.04	白色
1	Li ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₄ , @ 79 ppm Ti	0.879	105000	49200	2.13	黃色
2	Li ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₄ , @ 39 ppm Ti	0.678	85500	42900	1.99	白色
B	K ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂ , @ 19 ppm Ti	0.703	95500	47300	2.02	淺黃色
C	K ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂ , @ 39 ppm Ti		99100	47400	2.09	黃色
D	K ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) ₂ / Co(OAc) ₂ @ 19 ppm Ti/19 ppm Co	0.678	101300	49700	2.04	紫/藍色
E	Cs ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) _n , @ 19 ppm Ti		110400	54700	2.02	灰/綠色
F	Na ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ (H ₂ O) _n , @ 19 ppm Ti		74700	38500	1.94	灰/黃色

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

表 2

實施例#	催化劑	混合物比例 (重量/重量)	BHET (公克)	ppm Sb	ppm Ti	Mw (PS單位)	Mn (公克/莫耳)	IV 計算值 (公合/公克)	MeCHO (ppm)	色彩
G	催化劑 Sb		42.6	68		69850	34250	0.641	62	白色
H	"		42.9	140		79850	37800	0.717	48	似白色
I	"		42.6	222		89850	42350	0.792	130	淡黃色
J	"		42.7	307		88000	43650	0.778	52	灰白色
3	催化劑 Li		42.6		18.2	69850	34250	0.641	62	白色
4	"		42.6		37.9	79850	37800	0.717	48	似白色
5	"		42.6		53.0	89850	42350	0.792	130	淡黃色
K	催化劑 K		42.6		16.4	70000	33750	0.642	91	似白色
L	"		42.6		34.8	84550	39800	0.752	123	淡黃色
6	催化劑 Sb + Li	1/1	42.6	59	11.8	82100	39950	0.741	143	白色
7	"	"	42.7	103	20.5	94100	44300	0.823	76	似白色
8	"	"	42.7	153	30.3	100000	46350	0.867	155	淡灰色
9	"	1.96/1	42.6	155	15.3	91800	44100	0.808	145	白色
10	"	2.93/1	42.6	149	9.7	86650	43050	0.773	147	白色
11	"	3.95/1	42.7	151	7.4	85050	42150	0.762	97	白色
M	催化劑 Sb + K	1/1	42.7	115	19.4	84000	42000	0.754	317	似白色
N	"	1.96/1	42.7	155	13.5	85200	44000	0.763	243	對淡灰色
O	"	2.86/1	42.7	149	8.8	83650	40950	0.752	197	白色
P	"	4.21/1	42.7	156	6.2	79850	40250	0.725	277	白色

催化劑 Sb = Sb₂O₃, 299 ppm Sb

催化劑 Li = Li₂TiO(C₂O₄)₂(H₂O)₂

催化劑 K = K₂TiO(C₂O₄)₂(H₂O)₂

五、發明說明 (11)

表 3

在 DOP 酯化作用中的催化劑性能酞酸軒 + 2-EHA 在 220°C
下，20% 過量醇 25 毫克 M (Ti 或 Zr) 或 51.2 毫克 Sn/100 公克 酞

催化劑來源	16% Ti	Na ₂ TiO(Ox) ₂	2H ₂ O	Cs ₂ TiO(Ox) ₂	丁基錫酸
	Li ₂ TiO(Ox) ₂	10044-171	K ₂ TiO(Ox) ₂	10044-181	
	10044-175A		10044-122		
時間(小時)	318.80				
0.0	243	243	243	243	243
1.0	26.6	30.9	16.7	20.5	34.0
2.0	6.2	11.3	2.2	2.1	10.2
3.0	0.3	1.9	0.5	0.6	0.3
3.5	0.12	0.73	0.08	0.28	
4.0	0.06	0.27	0.06	0.02	0.06
5.0		0.11			0.05
6.0					

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：利用草酸氧鈦鋰催化劑之聚酯聚縮作用)

本發明係關於一種製造聚酯之方法，特別係利用草酸氧鈦鋰當成這種反應之催化劑，以提供所得聚酯極佳之色彩特性之快速反應。本發明係提供以聚酯成形反應物之聚縮作用生產聚酯之改良法，其中改良作用包含利用草酸氧鈦鋰當成聚縮催化劑。該改良法生產改良色彩之聚酯(對其它的草酸氧鈦催化劑)及無銻存在之新穎聚酯。

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 versus other titanyl oxalate catalysts and a novel polyester without the presence of antimony.

五、發明說明(1)

相關申請案之文獻

本申請案係接續在1999年6月21日提出申請之美國專利申請案序號第09/539,028號，其提出在1998年7月7日提出申請之美國專利申請案序號第60/092,032號之優點。

發明背景

本發明係關於一種製造聚酯之方法，特別係利用草酸氧鈦鋰當成這種反應之催化劑，以提供所得聚酯極佳的色彩特性之快速反應。

先前技藝之說明

在聚酯製造中慣常使用的聚縮反應在無催化劑時需要極長的時間期限。因此，使用各種催化劑型式縮短反應時間。例如，通常使用三氧化錒及醋酸錒。

已建議使用草酸氧鈦化合物當成聚縮反應之催化劑，以生產聚酯。但是，在聚酯製造中當成聚縮作用催化劑使用之草酸氧鈦化合物已引起所得聚酯之色彩問題。

以二元酸(如對苯二甲酸、異酞酸或其酯)、醯基氯及乙二醇之官能性衍生物(如乙二醇及四甲 ix 乙二醇或其氧化物)及碳酸衍生物之官能性衍生物等之酯化作用、酯交換或聚縮作用獲得聚酯。在該實例中，在使用二元酸組份與乙二醇組份時，則獲得單聚酯。在將至少二或數種型式之二元酸組份與乙二醇組份混合、酯化或進行酯交換及接著進行聚縮作用時，則可獲得混合之共聚酯。當單聚酯或混合之共聚酯以二或數個初聚縮物進行聚縮作用時，則獲得有序聚酯。在本發明中，聚酯術語是這三種型式之統稱命名。

92-115

五、發明說明 (3)

未將草酸氧鈦鋰陳列在其較佳的草酸氧鈦催化劑之中。

本發明的概述

本發明係提供以聚酯成形反應物之聚縮作用生產聚酯之改良法，其中改良作用包含利用草酸氧鈦鋰當成聚縮作用催化劑。該改良法生產改良色彩之聚酯(對其它的草酸氧鈦催化劑)及無銻存在之新穎聚酯。此外，可使用草酸氧鈦鋰與其它催化劑之組合當成聚縮作用催化劑，以達到混合物中的每一個催化劑屬性之組合。這些混合物包括具有氧化銻及/或草酸氧鈦鉀 $K_2TiO(C_2O_4)_2$ 之草酸氧鈦鋰。

本發明的詳細說明

那些熟諳聚酯技藝者熟知以聚酯成形反應物之聚縮作用生產聚酯。經常使用如氧化銻之類的催化劑。也曾建議以草酸氧鈦，如草酸氧鈦鉀及草酸氧鈦鉍等當成聚縮反應之催化劑，以生產聚酯。本發明係以發現一種与其它草酸氧鈦催化劑比較的草酸氧鈦(草酸氧鈦鋰)在生產卓越色彩(白色)之聚酯之聚縮反應具有意外卓越的催化劑性能為基礎。因此，可排除對含銻催化劑之需求，並藉以草酸氧鈦鋰當成生產無銻聚酯之催化劑。在使用草酸氧鈦鋰與其它的聚縮作用催化劑之組合生產聚酯時，只要草酸氧鈦鋰包含以反應混合物中的鈦重量為基礎每百萬份計至少5份，則仍會維持利用草酸氧鈦鋰提供的這些優點。根據本文使用的“草酸氧鈦鋰”術語涵蓋的意義是草酸氧鈦二鋰 $[Li_2TiO(C_2O_4)_2]$

五、發明說明 (5)

(1961年)第385-410頁中說明該技藝。因此產生的一種特別重要的聚酯商品種類是聚酯對苯二甲酸酯(PET)。

將草酸氧鈦鋰以催化性有效量加入聚酯成形反應物中。以聚酯成形反應物重量為基礎及以以催化劑中的鈦重量為基礎每百萬份催化劑計從30份至400份較佳。

由以下的實施例建立供形成聚酯之聚縮反應之草酸氧鈦鋰(對其它草酸氧鈦催化劑)卓越的性能。

利用DMT及乙二醇製備聚乙炔對苯二甲酸酯(PET)

將在0.120公克 $\text{Li}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4(3.68 \times 10^{-4}$ 莫耳)存在下的305公克對苯二甲酸二甲基酯(DMT, 1.572莫耳)及221公克乙二醇(3.565莫耳)裝入配備葉片式攪拌器及馬達之1.8公升柱式反應器中。將系統在氮氣下的大氣壓力下加熱至195°C及在該溫度下維持90分鐘,持續蒸餾出產生的甲醇。接著將壓力以20分鐘降低至0.1毫巴。接著將反應溫度上升至275-280°C及在這些條件下維持2.5小時。以插入水中冷卻所獲得的聚酯。該快速冷卻會引起PET充填物形成作用,可將某輕易自破裂的玻璃反應器中取出。接著將回收的PET充填物粒化,以簡化分析。

利用對苯二甲酸及乙二醇製備聚PET

將150公克乙二醇(2.417莫耳)、350公克對苯二甲酸(2.108莫耳)及0.120公克 $\text{Li}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4(3.68 \times 10^{-4}$ 莫耳)在40°C下混合成反應糊。接著將反應糊加入在250°C容器中等量的攪動熔融狀寡聚物中,該容器配備收集蒸餾物之管柱。接

五、發明說明(6)

著將溫度上升及維持在 265°C ，直到末收集到額外的水為止。接著將壓力以20分鐘間歇性降低至0.1毫巴。接著將反應溫度上升至 $275\text{-}280^{\circ}\text{C}$ 及在這些條件下維持2.5小時。以插入水中冷卻所獲得的聚酯。

該快速冷卻會引起PET充填物形成作用，可將其輕易自破裂的玻璃反應器中取出。接著將回收的PET充填物粒化，以簡化分析。

評定聚縮作用催化劑之一般步驟

在配備不銹鋼攪拌器之豎式管狀玻璃反應器中進行催化劑評定，將其設計成在聚縮作用期間在反應器壁上產生薄膜。在一系列的低溫阱中收集在反應條件下產生的揮發物，將其在此確認及定量。將反應器及阱附著至歧管，其允許裝置內容物放置在真空或惰性氣體下。產生聚乙烯對苯二甲酸酯(PET)，其可能是至今生產最具商業重要性之聚酯。

在以抽空除去殘餘的空氣及水份之後，將雙(羥基乙基)對苯二甲酸酯(BHET)及催化劑加入反應器中，接著將反應器內容物以氮氣覆蓋。接著以插入油浴中，使反應器及內容物加熱至 260°C 。以反應器外壁上之熱電偶監控溫度。在 260°C 時，啟動反應器攪拌器，使熔融狀BHET與催化劑混合，並在整個評估期間維持固定速度之攪拌。接著將反應器內的溫度及壓力間歇性調整至 280°C 及0.05毫巴之最終值；將反應器內容物在這些條件下攪拌2.5小時。在該時間之後，將裝置放置在氮氣下，並將反應器快速插入液態氮浴中。該快速冷卻會引起PET充填物形成作用，可將其輕易自破裂的玻璃反應器中取出。接著將回收的PET充填物粒化，以簡化

五、發明說明(8)

實施例F.

根據以上的步驟，將43.05公克BHET與0.0057公克 $\text{Na}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_n$ 在19 ppm Ti之催化劑濃度下反應。

表1數據為催化劑評估期間產生的PET。IV是特性黏度， M_w 是重量平均分子量， M_n 是數均分子量，並以視覺指定色彩。

根據表2展示之催化劑型式及量重複以上實施例之步驟。分析所得PET產物及在表2中提供分析結果。顯然以本發明的催化劑及催化劑混合物會獲得卓越的PET產物。在表2自中以“混合物比例”為標題的欄中提供之催化劑混合物比例是重量比例。

酯化作用及酯基轉移作用評定

利用2-乙基己醇(20%過量)與鄰苯二甲酰在220°C下反應，以評定許多當成酯化作用催化劑之金屬草酸鹽 $[\text{M}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$ 。由以下的組合物酸數對時間測量反應速度。在表3中總結鈦酸鹽之結果，在此 $M=\text{Li}$ 、 Na 、 K 或 Cs 。以每100毫克鄰苯二甲酰利用25毫克M之方式使用催化劑。在表中也顯示利用丁基錫酸當成催化劑的相同反應的結果(催化劑濃度：51.2毫克Sn/100公克酰)。

結果顯示Li、K、Na及Cs鈦酸鹽會催化酯化反應及因此可能催化酯基轉移反應。

六、申請專利範圍

1. 一種生產聚酯之方法，其係在聚縮作用催化劑的存在下催化聚酯成形反應物之聚縮作用，其改良處包含利用草酸氧鈦鋰當成催化劑，以生產具有改良白色之聚酯。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中草酸氧鈦鋰的存在量是以每份聚酯成形反應物之鈦重量為基礎每百萬份計從5份至400份。
3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中草酸氧鈦鋰是草酸氧鈦二鋰。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中草酸氧鈦鋰是單草酸氧鈦鋰。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中單草酸氧鈦鋰具有化學式 $\text{LiKTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 。
6. 根據申請專利範圍第3項之方法，其中草酸氧鈦鋰包括水合水。
7. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中草酸氧鈦鋰包括水合水。
8. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中草酸氧鈦鋰包括水合水。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法生產無銻聚酯。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其進一步包含利用含銻催化劑與草酸氧鈦鋰之組合。
11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其中該草酸氧鈦鋰催化劑包含以反應混合物中的鈦重量為基礎每百萬計至少5份。

93年2月5日修正/更正/補充

六、申請專利範圍

12. 一種經催化之酯化或酯基轉移反應，其中改良處包含利用化學式 $M_2TiO(C_2O_4)_2(H_2O)_n$ 之草酸氧鈦當成催化劑，其中每一個M係選自鋰，並且n是0或代表水合水量，以生產具有改良白色之聚酯。