



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102050942 A

(43) 申请公布日 2011.05.11

(21) 申请号 200910210443.2

(22) 申请日 2009.11.02

(71) 申请人 远东新世纪股份有限公司

地址 中国台湾台北市敦化南路二段 207 号  
36 楼

(72) 发明人 何信钦 彭清族 李世丰 林育琪  
陈俊玮

(74) 专利代理机构 北京中伟智信专利商标代理  
事务所 11325

代理人 张岱

(51) Int. Cl.

*C08G 63/85* (2006.01)

*C08G 63/87* (2006.01)

*C08G 63/16* (2006.01)

*C08G 63/181* (2006.01)

*C08G 63/183* (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

含钛组合物及以含钛组合物催化聚酯化反应的方法

(57) 摘要

本发明公开一种含钛组合物及以含钛组合物催化聚酯化反应的方法。该含钛组合物包含一含钛共沉淀物、有机酸、二元醇、以及水。上述以含钛组合物催化聚酯反应的方法包含将上述含钛组合物添加至选自原料浆液调制工序、酯化工序、液相缩聚工序的至少一工序中的步骤。

1. 一种含钛组合物,其特征在于,包含:

含钛共沉淀物,上述含钛共沉淀物的重量百分比为 0.01 ~ 20wt%,其中上述含钛共沉淀物包含二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和 / 或二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物;

有机酸,上述有机酸的重量百分比为 2 ~ 80wt%;

二元醇,二元醇的重量百分比为 0.1 ~ 95wt%;以及

水,水的重量百分比为 0.1 ~ 99wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的含钛组合物,其特征在于,上述的含钛共沉淀物含有二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) / 二氧化硅 ( $\text{SiO}_2$ ) 的共沉淀物和 / 或二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) / 二氧化锆 ( $\text{ZrO}_2$ ) 共沉淀物的钛化合物,其中,上述二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物中,  $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 90 : 10$  至  $20 : 80 \text{mol/mol}$ ,上述二氧化钛 / 二氧化锆的共沉淀物中,  $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 95 : 5$  至  $70 : 30 \text{mol/mol}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的含钛组合物,其特征在于,上述的有机酸可以是选自下列群组中的任意一种:甲酸,乙酸,草酸,丙二酸,琥珀酸,戊二酸,己二酸,庚二酸,酒石酸,水杨酸,柠檬酸,乳酸,苹果酸,桂皮酸,咖啡酸。

4. 根据权利要求 1 所述的含钛组合物,其特征在于,上述的二元醇可以是选自下列群组中的任意一种:乙二醇,丙二醇,丁二醇,戊二醇。

5. 一种以含钛组合物催化聚酯化反应的方法,其特征在于,包含:

添加一含钛组合物至二羧酸与二元醇的聚合反应,其中,上述的含钛组合物包含:

含钛共沉淀物,上述含钛共沉淀物的重量百分比为 0.01 ~ 20wt%,其中上述含钛共沉淀物包含二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和 / 或二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物;

有机酸,上述有机酸的重量百分比为 2 ~ 80wt%;

二元醇,上述二元醇的重量百分比为 0.1 ~ 95wt%;以及

水,上述水的重量百分比为 0.1 ~ 99wt%。

6. 根据权利要求 5 所述的以含钛组合物催化聚酯化反应的方法,其特征在于,上述的二羧酸选自 C2 ~ C16 的脂肪族二羧酸 (aliphatic dicarboxylic acid)、C8 ~ C16 的芳香族二羧酸 (aromatic dicarboxylic acid)、或其组合,上述的二元醇包含至少一 C2 ~ C10 的二元醇。

7. 根据权利要求 5 所述的以含钛组合物催化聚酯化反应的方法,其特征在于,上述的含钛组合物添加于聚酯化反应中的原料浆液调制工序、酯化工序、液相缩聚工序中的至少一工序中。

## 含钛组合物及以含钛组合物催化聚酯化反应的方法

### 技术领域

[0001] 本发明揭露一种含钛组合物以及以该含钛组合物催化聚酯化反应的方法,特别是关于一种具有含钛共沉淀物的含钛组合物及其在聚酯反应中的应用。

### 背景技术

[0002] 聚酯类的化合物在工业方面具有相当广泛的应用。以 PET(聚对苯二甲酸乙二酯)为例,由于其机械强度、耐热性、透明性及阻气性等均具有优异的表现,不仅适合用作果汁、清凉饮料、碳酸饮料等饮料填充容器的材料,还适合用于薄膜、薄板、纤维等的制作材料。这类聚酯树脂通常是以诸如对苯二甲酸等的二元羧酸,和乙二醇之类的脂肪族二元醇为原料,通过酯化反应来形成低缩聚物。接着在缩聚催化剂的存在下,使该低缩聚物发生聚合反应(液相缩聚)并进行高分子化来制造取得。目前工业生产应用和研究较多的催化剂主要是 Sb、Ge、Ti 等三个系列的化合物。锗(Ge)类催化剂可以制得较白亮的聚酯,但是锗类催化剂的价格较为昂贵。锑(Sb)类催化剂在反应中会还原成锑,使聚酯呈灰雾色,且锑具有毒性,在生产过程中造成污染,导致后处理费用增加,使得 PET 生产成本升高。目前被认为较好的触媒是钛(Ti)。使用钛触媒可以解决重金属污染问题。但多数钛类催化剂存在着溶解度不佳的问题。当钛类催化剂于乙二醇分散时,通常只能形成悬浮液,容易造成反应不均匀,导致产品的质量不稳定。

[0003] 为了改善前述钛类催化剂反应不均匀的问题,许多研发单位纷纷提出了不同的解决方案。例如,Lurgi Zimmer 公司开发出负载型的钛类催化剂,以防止催化剂的团聚;专利 CN1403193 采用有机改性方法来防止催化剂团聚;专利 CN1644601 采用由乙醇、异丙醇、甲苯、混二甲苯的一种或数种溶剂所组成的溶液,来制备出液态钛类催化剂;日本特开平 7-207010 利用碱金属化合物来帮助钛类催化剂的溶解;专利 CN1962723 利用 2-羟基羧酸化合物先与钛酸酯反应生成的钛化合物,再与磷化合物反应以得到具良好光稳定性的钛系催化剂;专利 CN1809605 利用脂肪族二元醇和三元以上多元醇及水或和碱性化合物得到含钛溶液;CN1630674 将钛化合物与碱金属化合物及丙三醇或三羟甲基丙烷等增溶酸混合以提高钛化合物的溶解度;CN1328072 使用纳米级乙二醇钛与有机酸及配合使用 1~4 价金属离子的化合物来得到钛系催化剂;CN1402653 则是将钛酸酯加入络合剂(羟基羧酸,链烷醇胺,氨基羧酸或其混合物)、水或醇类溶剂及次磷酸以得到液态催化剂;CN1583823 则是利用碱金属氢氧化物与乙二醇混合物来溶解二氧化钛及二氧化硅的混合物进而得到液态钛类催化剂。

[0004] 前述的各种解决方案虽然可在一定程度上改善反应不均的问题,但在催化剂的使用过程中,前述的各种解决方案不可避免地也会引入许多不必要的杂质至反应体系中,导致产品的质量因杂质增多而下降。另外,钛类催化剂的第二个问题点在于,钛的催化活性高但热稳定性差,容易引起聚酯裂解,使得缩聚程序和熔融成形加工程序中产生大量不必要的副产物,并使聚酯色相变差。但是,若透过磷系列热稳定剂来减少副产物产生,却又会抑制现有技术中的钛触媒活性,使得反应性降低。

[0005] 因此,如何提升钛类催化剂的分散性使聚酯反应均匀进行,同时又得以维持钛催化剂的反应性,并可生产出对质量无虞的聚酯,已经成为聚酯类产品在生产工艺改革上亟待解决的关键技术问题。

## 发明内容

[0006] 鉴于上述的背景中,为了符合产业上的需求,本发明提供一种含钛组合物及其在聚酯化反应的应用。

[0007] 本发明的目的之一在于提供一种含钛组合物,通过有机酸的使用,以达到含钛组合物中的含钛共沉淀物可被均匀分散于溶液中的效果。

[0008] 本发明的另一目的在于提供一种以含钛组合物催化聚酯反应的方法,通过使用本发明公开的含钛组合物,以达到提高聚酯产品的质量的效果。

[0009] 为达上述目的,本发明揭露一种含钛组合物,该含钛组合物包含一具有由含二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )/二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )和/或二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )/二氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )所组成的共沉淀物、有机酸、二元醇、以及水。本发明亦揭露一种以含钛组合物催化聚酯反应的方法。上述以含钛组合物催化聚酯反应的方法包含将含钛组合物添加至原料浆液调制工序、酯化工序、液相缩聚工序中的至少一工序中的步骤。

[0010] 当上述含钛组合物应用于聚酯/共聚酯制程中的催化剂时,可通过有机酸的使用达到将含钛催化剂完全分散溶解于二元醇之中的效果,进而提高聚酯产品的质量。

## 具体实施例

[0011] 本发明在此所探讨的方向为一种含钛的酯化催化剂及其应用。为了能彻底地了解本发明,将在下列的描述中提出详尽的步骤及其组成。显然地,本发明的施行并未限定于该领域的技艺者所熟习的特殊细节。另一方面,众所周知的组成或步骤并未描述于细节中,以避免造成本发明不必要的限制。本发明的较佳实施例会详细描述如下,然而除了这些详细描述之外,本发明还可以广泛地施行在其它的实施例中,且本发明的保护范围应以专利要求所界定的范围为准。

[0012] 根据本说明书的一较佳实施例,揭示一种含钛组合物。该含钛组合物包含:含钛共沉淀物、有机酸、二元醇(diol)、以及水。其中,相对于含钛组合物的总量,上述含钛共沉淀物的重量百分比约为0.01~20%,上述的有机酸的重量百分比约为2~80%,二元醇的重量百分比约为0.1~95%,水的重量百分比约为0.1~99%。

[0013] 根据本实施例,上述含钛共沉淀物为含有二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )/二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )的共沉淀物和/或二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )/二氧化锆( $\text{ZrO}_2$ )共沉淀物的钛化合物。其中,上述二氧化钛/二氧化硅的共沉淀物中, $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 90 : 10$ 至 $20 : 80$ mol/mol,上述二氧化钛/二氧化锆的共沉淀物中, $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 95 : 5$ 至 $70 : 30$ mol/mol。

[0014] 上述的有机酸可以是选自下列群组中的任意一种:甲酸,乙酸,草酸,丙二酸,琥珀酸,戊二酸,己二酸,庚二酸,酒石酸,水杨酸,柠檬酸,乳酸,苹果酸,桂皮酸,咖啡酸。

[0015] 上述的二元醇可以是选自下列群组中的任意一种:乙二醇,丙二醇,丁二醇,戊二醇。

[0016] 在根据本实施例的一较佳范例中,上述的含钛组合物的调制方法如下。将含钛共

沉淀物、有机酸、乙二醇、及水混合后,在常温下搅拌,以得到一均匀透明溶液。在根据本实施例的另一较佳范例中,上述的含钛组合物的调制方法为,将含钛的共沉淀物、有机酸、乙二醇、及水混合后,进行加热操作,以得到一均匀透明溶液。上述含钛组合物的均匀透明溶液的浊度可使用 HunterLab COLORQUEST XE 依照 ASTM D 1003 方法进行测定。

[0017] 范例 1:配制溶液 blank

[0018] 取 99.5g 的 50% 乙二醇水溶液,加入二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和 / 或组成为二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物的钛化合物 C-94(购自 Sachtleben Chemie GmbH)0.5g,在室温下搅拌 1 天,以得到一混合溶液。使用 HunterLab COLORQUEST XE 机台依照 ASTM D 1003 方法测定上述溶液的雾度,测得上述溶液的浊度为 95%。

[0019] 范例 2:配制溶液 1-1

[0020] 取 59.7g 的 50% 乙二醇水溶液,加入 39.8g 酒石酸,搅拌溶解后,加入二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和或组成为二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物的钛化合物 C-94(购自 Sachtleben Chemie GmbH)0.5g,在室温下搅拌 1 天,得到澄清透明均匀溶液。使用 HunterLab COLORQUEST XE 机台依照 ASTM D 1003 方法来测定上述溶液的雾度,测得该溶液的雾度为 1.7%。

[0021] 范例 3:配制溶液 1-2

[0022] 取 79.6g 的 50% 乙二醇水溶液加入 19.9g 酒石酸,搅拌溶解后加入二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和 / 或组成为二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物的钛化合物 C-94(购自 Sachtleben Chemie GmbH)0.5g,在室温下搅拌 1 天,得到澄清透明均匀溶液。使用 HunterLab COLORQUEST XE 机台依照 ASTM D 1003 方法来测定上述溶液的雾度,测得该溶液的雾度为 1.8%。

[0023] 范例 4:配制溶液 1-3

[0024] 取 94.5g 的 50% 乙二醇水溶液加入 5g 酒石酸,搅拌溶解后,加入二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和或组成为二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物的钛化合物 C-94(购自 Sachtleben Chemie GmbH)0.5g,在室温下搅拌 1 天,得到澄清透明均匀溶液。使用 HunterLab COLORQUEST XE 机台,依照 ASTM D 1003 方法来测定上述溶液的雾度,测得该溶液的雾度为 1.8%。

[0025] 范例 5:配制溶液 2-1

[0026] 取 59.7g 的 50% 乙二醇水溶液加入 39.8g 水杨酸,搅拌溶解后加入二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和或组成为二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物的钛化合物 C-94(购自 Sachtleben Chemie GmbH)0.5g,在室温下搅拌 1 天,得到澄清透明均匀溶液。使用 HunterLab COLORQUEST XE 机台,依照 ASTM D 1003 方法来测定上述溶液的雾度,测得该溶液的雾度为 1.5%。

[0027] 范例 6:配制溶液 2-2

[0028] 取 79.6g 的 50% 乙二醇水溶液加入 19.9g 水杨酸,搅拌溶解后加入二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和或组成为二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物的钛化合物 C-94(购自 Sachtleben Chemie GmbH)0.5g,在室温下搅拌 1 天,得到澄清透明均匀溶液。使用 HunterLab COLORQUEST XE 机台,依照 ASTM D 1003 方法来测定上述溶液的雾度,测得该溶液的雾度 1.5%。

[0029] 范例 7 :配制溶液 2-3

[0030] 取 94.5g 的 50% 乙二醇水溶液加入 5g 水杨酸, 搅拌溶解后加入二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和或组成为二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物的钛化合物 C-94 ( 购自 Sachtleben Chemie GmbH) 0.5g, 在室温下搅拌 1 天, 得到澄清透明均匀溶液。使用 HunterLab COLORQUEST XE 机台, 依照 ASTM D 1003 方法来测定上述溶液的雾度, 测得该溶液的雾度 1.6%。

[0031] 范例 8 :配制溶液 3-1

[0032] 取 59.7g 的 50% 乙二醇水溶液, 加入 39.8g 琥珀酸, 搅拌溶解后加入二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和或组成为二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物的钛化合物 C-94 ( 购自 Sachtleben Chemie GmbH) 0.5g, 在室温下搅拌 1 天, 得到澄清透明均匀溶液。使用 HunterLab COLORQUEST XE 机台依照 ASTM D 1003 方法来测定上述溶液的雾度, 测得该溶液的雾度 1.3%。

[0033] 范例 9 :配制溶液 3-2

[0034] 取 79.6g 的 50% 乙二醇水溶液, 加入 19.9g 琥珀酸, 搅拌溶解后加入二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和或组成为二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物的钛化合物 C-94 ( 购自 Sachtleben Chemie GmbH) 0.5g, 在室温下搅拌 1 天, 得到澄清透明均匀溶液。使用 HunterLab COLORQUEST XE 机台依照 ASTM D 1003 方法来测定上述溶液的雾度, 测得该溶液的雾度 1.3%。

[0035] 范例 10 :配制溶液 3-3

[0036] 取 94.5g 的 50% 乙二醇水溶液, 加入 5g 琥珀酸, 搅拌溶解后加入二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和或组成为二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物的钛化合物 C-94 ( 购自 Sachtleben Chemie GmbH) 0.5g, 在室温下搅拌 1 天, 得到澄清透明均匀溶液。使用 HunterLab COLORQUEST XE 机台依照 ASTM D 1003 方法来测定上述溶液的雾度, 测得该溶液的雾度 1.4%。

[0037] 范例 11 :配制溶液 4-1

[0038] 取 59.7g 的 50% 乙二醇水溶液, 加入 39.8g 草酸, 搅拌溶解后, 加入二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和或组成为二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物的钛化合物 C-94 ( 购自 Sachtleben Chemie GmbH) 0.5g, 在室温下搅拌 1 天, 得到澄清透明均匀溶液。使用 HunterLab COLORQUEST XE 机台依照 ASTM D 1003 方法来测定上述溶液的雾度, 测得该溶液的雾度 1.0%。

[0039] 范例 12 :配制溶液 4-2

[0040] 取 79.6g 的 50% 乙二醇水溶液, 加入 19.9g 草酸, 搅拌溶解后加入二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和或组成为二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物的钛化合物 C-94 ( 购自 Sachtleben Chemie GmbH) 0.5g, 在室温下搅拌 1 天, 得到澄清透明均匀溶液。使用 HunterLab COLORQUEST XE 机台依照 ASTM D 1003 方法来测定上述溶液的雾度, 测得该溶液的雾度 1.1%。

[0041] 范例 13 :配制溶液 4-3

[0042] 取 94.5g 的 50% 乙二醇水溶液, 加入 5g 草酸, 搅拌溶解后加入二氧化钛 / 二氧化硅的共沉淀物和或组成为二氧化钛 / 二氧化锆共沉淀物的钛化合物 C-94 ( 购自 Sachtleben

Chemie GmbH) 0.5g, 在室温下搅拌 1 天, 得到澄清透明均匀溶液。使用 HunterLab COLORQUEST XE 机台, 依照 ASTM D 1003 方法来测定上述溶液的雾度, 测得该溶液的雾度 1.0%。

[0043] 前述范例 1 ~ 范例 13 的结果整理如下表 1 所示。

[0044] 表 1

[0045]

溶液	C-94 重量%	有机酸	50%乙二醇水溶液 /有机酸 (重量比)	溶液外观	雾度
Blank	0.50%		100/0	沉淀/白浊	95%
1-1	0.50%	酒石酸	60/40	透明均匀液	1.7%
1-2	0.50%	酒石酸	80/20	透明均匀液	1.8%
1-3	0.50%	酒石酸	95/5	透明均匀液	1.8%
2-1	0.50%	水杨酸	60/40	透明均匀液	1.5%
2-2	0.50%	水杨酸	80/20	透明均匀液	1.5%
2-3	0.50%	水杨酸	95/5	透明均匀液	1.6%

[0046]

3-1	0.50%	琥珀酸	60/40	透明均匀液	1.3%
3-2	0.50%	琥珀酸	80/20	透明均匀液	1.3%
3-3	0.50%	琥珀酸	95/5	透明均匀液	1.4%
4-1	0.50%	草酸	60/40	透明均匀液	1.0%
4-2	0.50%	草酸	80/20	透明均匀液	1.1%
4-3	0.50%	草酸	95/5	透明均匀液	1.0%

[0047] 根据本说明书的另一实施例是公开一种以含钛组合物催化聚酯化反应的方法。上述的聚酯化反应包含共聚酯化反应。上述以含钛组合物催化聚酯化反应的方法包含添加一含钛组合物至二羧酸酯的酯交换反应, 或二羧酸与过量二元醇的缩聚反应。其中, 上述的含钛组合物包含含钛共沉淀物、有机酸、二元醇 (diol)、以及水。其中, 相对于含钛组合物的总量, 上述含钛的共沉淀物的重量百分比约为 0.01 ~ 20%, 上述的有机酸的重量百分比约为 2 ~ 80%, 二元醇的重量百分比约为 0.1 ~ 95%, 水的重量百分比约为 0.1 ~ 99%。

[0048] 根据本实施例, 上述含钛共沉淀物是含有二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) / 二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 的共沉淀物和 / 或二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) / 二氧化锆 (ZrO<sub>2</sub>) 共沉淀物的钛化合物。其中, 上述二氧化

钛 / 二氧化硅的共沉淀物中,  $\text{TiO}_2 : \text{SiO}_2 = 90 : 10$  至  $20 : 80$ mol/mol, 上述二氧化钛 / 二氧化锆的共沉淀物中,  $\text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 95 : 5$  至  $70 : 30$ mol/mol。

[0049] 上述的有机酸可以是选自下列群组中的任意一种: 甲酸, 乙酸, 草酸, 丙二酸, 琥珀酸, 戊二酸, 己二酸, 庚二酸, 酒石酸, 水杨酸, 柠檬酸, 乳酸, 苹果酸, 桂皮酸, 咖啡酸。

[0050] 上述的二元醇可以是选自下列群组中的任意一种: 乙二醇, 丙二醇, 丁二醇, 戊二醇。

[0051] 在根据本实施例的一较佳范例中, 上述的含钛组合物的调制方法如下。将含钛的共沉淀物、有机酸、二元醇、及水混合后, 在常温下搅拌, 以得到一均匀透明溶液。在根据本实施例的另一较佳范例中, 上述的含钛组合物的调制方法为, 将含钛的共沉淀物、有机酸、乙二醇、及水混合后, 进行加热操作, 以得到一均匀透明溶液。

[0052] 本领域的技术人员熟知, 不同的钛类催化剂, 通常需要透过不同的溶解方式以达到最佳的分散效果。根据本实施例, 主要是通过有机酸的使用来完全分散溶解于二元醇中的催化剂, 以彻底解决催化剂分散不均的问题, 进而提高聚酯产品的质量降低聚酯切片的 Lb 值。

[0053] 在根据本实施例的一较佳范例中, 上述以含钛组合物催化聚酯化反应的方法可更包含添加一磷化物至上述的二羧酸酯的酯交换反应或二羧酸与过量二元醇的缩聚反应中。上述的磷化物在上述的聚酯化反应中可以发挥热安定剂的效果。上述的磷化物可以是选自磷酸、亚磷酸、磷酸三甲酯 TMP、磷酸三乙酯 TEP、磷酸三丙酯、磷酸三苯酯 TPP、磷酸三异丙酯、磷酸三丁酯 TBP、苯基亚磷酸、苯基磷酸烷基酯、磷酸芳香酯、亚磷酸二甲酯、亚磷酸二乙酯、亚磷酸二丙酯、亚磷酸二异丙酯、亚磷酸二丁酯、亚磷酸二苯酯等磷化合物或前述各磷化物的盐类。其中优选为磷酸、磷酸三乙酯、磷酸三甲酯等。上述磷化合物的使用量, 通常是相对于得到的聚酯树脂, 以磷原子计约为  $1 \sim 30$ ppm。根据本范例, 磷化合物可以单独使用或组合两种或两种以上使用。

[0054] 在根据本实施例的另一较佳范例中, 上述以含钛组合物催化聚酯化反应的方法可更包含添加一共触媒至上述的二羧酸酯的酯交换反应或二羧酸与过量二元醇的缩聚反应中。上述的共触媒是用以提升含钛组合物的活性。上述的共触媒可以是选自锰、锌、钴、镁、铝、钙、锆、铁、镓、铜、镍、锡、等金属的醋酸盐、碳酸盐、氯化物、硫酸盐、硝酸盐、或金属氧化物等金属化合物。根据本范例, 在上述以含钛组合物催化聚酯化反应的方法中, 所有金属原子的合计量, 优选为小于 50ppm, 更优选为 30ppm 以下。

[0055] 在根据本实施例的另一较佳范例中, 上述以含钛组合物催化聚酯化反应的方法是用以制备一热塑性聚合物。上述的热塑性聚合物是由一衍生自一二酸组份的重复单元 A, 与至少一衍生自一二醇组份的重复单元 B 所组成的聚酯。上述的二酸组份可以是选自 C2 ~ C16 的脂肪族二羧酸 (aliphatic dicarboxylic acid)、C8 ~ C16 的芳香族二羧酸 (aromatic dicarboxylic acid)、或其组合。选择性地, 上述 C8 ~ C16 的芳香族二羧酸为对苯二甲酸。更佳地, 上述热塑性聚合物是聚对苯二甲酸乙二醇酯, 或聚对苯二甲酸的共聚酯。且较佳地, 以该二酸组份的总摩尔数计, 对苯二甲酸是占该二酸组份的至少 60mol%, 而以该二醇组份的总摩尔数计, 乙二醇是占该二醇组份的至少 60mol%。

[0056] 根据本范例, 选择性地, 上述的二酸组份包含二 C8 ~ C16 的芳香族二羧酸, 在本范例的一具体例中, 上述二 C8 ~ C16 的芳香族二羧酸分别为对苯二甲酸以及间苯二甲酸。更

佳地,上述二酸组份包含 96 ~ 99mol% 的对苯二甲酸及 4 ~ 1% 的间苯二甲酸。

[0057] 根据本范例,选择性地,上述二醇组份包含至少一 C2 ~ C10 的二醇。更佳地,该二醇组份包含至少一 C2 ~ C5 的二醇,且在聚合过程中,部分乙二醇会脱水形成二乙二醇(diethylene glycol,简称 DEG),因此聚合产物的共聚酯中会存在衍生自二乙二醇的重复单元 B。较佳地,在该聚酯中,以重复单元 B 的总摩尔数计,衍生自乙二醇的重复单元 B 是占 95 ~ 99mol%,且衍生自二乙二醇的重复单元 B 是占 5 ~ 1mol%。

[0058] 以下将以芳香族二羧酸或其相对应的酯(corresponding ester)和脂肪族二元醇或其相对应的酯进行缩聚以制备聚酯树酯的过程作为本实施例的一示范性说明范例。然而,本说明书不应以此范例所述内容为限,应以权利要求所界定的保护范围为准。

[0059] < 聚酯树酯的制造方法 >

[0060] < 酯化工序 >

[0061] 首先,当制造聚酯树酯时,使芳香族二羧酸或其相对应酯和脂肪族二元醇或其相对应的酯调制成浆液后,连续供应到酯化反应工序。通过酯化工序,得到作为芳香族二羧酸和脂肪族二元醇的酯化反应的低缩聚物,其数均分子量约为 500 ~ 5000 左右。接着该低缩聚物被提供给液相缩聚工序。

[0062] < 液态聚合工序 >

[0063] 在液态聚合工序中,在减压条件下且通过加热到聚酯树酯的熔点以上的温度(通常为 250 ~ 280°C),使酯化工序中得到的低缩聚物进行缩聚。在缩聚反应中,期望使未反应的脂肪族二元醇去除,以进行上述的缩聚反应。经过液态聚合工序得到固有黏度 IV 为 0.4 ~ 0.8dl/g 的液相缩聚树酯后,进行切粒成为液态聚合酯粒。

[0064] 根据本实施例,含钛的组合物以及其它依实际需要而添加的添加剂,例如含有金属化合物的共触媒、以及含有磷化合物的热安定剂等,只要在缩聚反应时存在即可。因此,前述含钛的组合物与添加剂的添加时点,可以是在原料浆液调制工序、酯化工序、液相缩聚工序等的任一工序中加入。再者,根据本实施例,前述含钛的组合物与添加剂在使用时,可以一次将用量添加完毕,也可以分数次添加至一道工序或数道不同工序中。

[0065] < 固态聚合工序 >

[0066] 供固相聚合工序中的液态聚合树酯需先加热到比进行固相聚合时的温度低的温度以进行预结晶处理之后,再供应到固态缩聚工序。上述固态聚合工序可以是在氮气氛围下,于 190 ~ 240°C 进行聚合。经过固态聚合工序后可得到固有黏度 IV 为 0.4 ~ 1.5dl/g 的固态聚合聚酯。

[0067] 根据本实施例,实行上述的酯化工序和缩聚工序的聚酯树酯的制造工序可以是采用间歇式、半连续式、连续式的任一方式进行。经由本实施例所揭露的方法所得到的聚酯树酯可用作各种成形体的材料,例如,熔融成形并用于瓶等中空成形体、胶片、纤维等。

[0068] 范例 14 :比较例 1

[0069] 将 38.1KG 的对苯二甲酸(TPA),及 0.81KG 的间苯二甲酸(IPA),以及 18.16KG 的乙二醇(EG)加入搅拌槽中搅拌成糊状物。继而将该糊状物倒入酯化槽中,并升温至 255°C 以进行酯化反应,反应时间约为 6.5 小时。当酯化率大于 95%时,可得一酯化物。将酯化物移行至聚合槽,添加范例 1 的配方 blank 所调制的钛触媒溶液 30ppm(钛原子相对于 PET),热安定剂磷酸 35ppm,以及调色剂醋酸钴 35ppm。接着以约 280°C,1Torr 的条件下进行缩聚

反应。使其聚合至固有黏度约 0.6dL/g 左右。之后进行切粒以得到 PET 的液态聚合酯粒。接着,将液态聚合酯粒倒入固聚反应器中,以 150°C 对所得到的液态聚合酯粒进行 2 小时的预结晶。在 235°C,2Torr 的条件下加热 4 小时以得到固相缩聚物聚对苯二甲酸乙二醇酯的酯粒。前述酯粒所测得的各项物性如表 2 所示。

[0070] 范例 15 :酒石酸

[0071] 将 38.1KG 的对苯二甲酸 (TPA),及 0.81KG 的间苯二甲酸 (IPA),以及 18.16KG 的乙二醇 (EG) 加入搅拌槽中搅拌成糊状物。继而将该糊状物倒入酯化槽中,并升温至 255°C 以进行酯化反应,反应时间约为 6.5 小时。当酯化率大于 95% 时,可得一酯化物。将酯化物移行至聚合槽,添加范例 4 的配方 1-3 所调制的钛触媒溶液 30ppm(钛原子相对于 PET),热安定剂磷酸 35ppm,以及调色剂醋酸钴 35ppm。接着以约 280°C,1Torr 的条件下进行缩聚反应。使其聚合至固有黏度约 0.6dL/g 左右。之后进行切粒以得到 PET 的液态聚合酯粒。接着,将液态聚合酯粒倒入固聚反应器中,以 150°C 对所得到的液态聚合酯粒进行 2 小时的预结晶。在 235°C,2Torr 的条件下加热 4 小时以得到固相缩聚物聚对苯二甲酸乙二醇酯的酯粒。前述酯粒所测得的各项物性如表 2 所示。

[0072] 范例 16 :琥珀酸

[0073] 将 38.1KG 的对苯二甲酸 (TPA),及 0.81KG 的间苯二甲酸 (IPA),以及 18.16KG 的乙二醇 (EG) 加入搅拌槽中搅拌成糊状物。继而将该糊状物倒入酯化槽中,并升温至 255°C 以进行酯化反应,反应时间约为 6.5 小时。当酯化率大于 95% 时,可得一酯化物。将酯化物移行至聚合槽,添加范例 7 的配方 2-3 所调制的钛触媒溶液 30ppm(钛原子相对于 PET),热安定剂磷酸 35ppm,以及调色剂醋酸钴 35ppm。接着以约 280°C,1Torr 的条件下进行缩聚反应。使其聚合至固有黏度约 0.6dL/g 左右。之后进行切粒以得到 PET 的液态聚合酯粒。接着,将液态聚合酯粒倒入固聚反应器中,以 150°C 对所得到的液态聚合酯粒进行 2 小时的预结晶。在 235°C,2Torr 的条件下加热 4 小时以得到固相缩聚物聚对苯二甲酸乙二醇酯的酯粒。前述酯粒所测得的各项物性如表 2 所示。

[0074] 范例 17 :水杨酸

[0075] 将 38.1KG 的对苯二甲酸 (TPA),及 0.81KG 的间苯二甲酸 (IPA),以及 18.16KG 的乙二醇 (EG) 加入搅拌槽中搅拌成糊状物。继而将该糊状物倒入酯化槽中,并升温至 255°C 以进行酯化反应,反应时间约为 6.5 小时。当酯化率大于 95% 时,可得一酯化物。将酯化物移行至聚合槽,添加范例 10 的配方 3-3 所调制的钛触媒溶液 30ppm(钛原子相对于 PET),热安定剂磷酸 35ppm,以及调色剂醋酸钴 35ppm。接着以约 280°C,1Torr 的条件下进行缩聚反应。使其聚合至固有黏度约 0.6dL/g 左右。之后进行切粒以得到 PET 的液态聚合酯粒。接着,将液态聚合酯粒倒入固聚反应器中,以 150°C 对所得到的液态聚合酯粒进行 2 小时的预结晶。在 235°C,2Torr 的条件下加热 4 小时,以得到固相缩聚物聚对苯二甲酸乙二醇酯的酯粒。前述酯粒所测得的各项物性如表 2 所示。

[0076] 范例 18 :草酸

[0077] 将 38.1KG 的对苯二甲酸 (TPA),及 0.81KG 的间苯二甲酸 (IPA),以及 18.16KG 的乙二醇 (EG) 加入搅拌槽中搅拌成糊状物。继而将该糊状物倒入酯化槽中,并升温至 255°C 以进行酯化反应,反应时间约为 6.5 小时。当酯化率大于 97% 时,可得一酯化物。将酯化物移行至聚合槽,添加范例 13 的配方 4-3 所调制的钛触媒溶液 30ppm(钛原子相对于 PET),热

安定剂磷酸 35ppm, 以及调色剂醋酸钴 35ppm。接着以约 280°C, 1Torr 的条件下进行缩聚反应。使其聚合至固有黏度约 0.6dL/g 左右。之后进行切粒以得到 PET 的液态聚合酯粒。接着, 将液态聚合酯粒倒入固聚反应器中, 以 150°C 对所得到的液态聚合酯粒进行 2 小时的预结晶。在 235°C, 2Torr 的条件下加热 4 小时以得到固相缩聚物聚对苯二甲酸乙二醇酯的酯粒。前述酯粒所测得的各项物性如表 2 所示。

[0078] 表 2

[0079]

	IV-MSP	IV-SSP	L	La	Lb
范例 14	0.589	0.721	85.7	-1.5	6.5
范例 15	0.592	0.738	85.7	-1.4	3.8
范例 16	0.597	0.739	86.3	-1.2	4.3
范例 17	0.601	0.743	85.3	-1.5	4.2
范例 18	0.591	0.740	86.2	-1.3	4.7

[0080] \*IV-MSP : 液态聚合酯粒的黏度

[0081] \*IV-SSP : 固聚后酯粒的黏度

[0082] \*黏度数值是使用乌式 (Ubbelohde) 黏度进行测试, 测试方法符合 ASTM D4603。

[0083] \*L、Lb、La 的数值是使用日本电工 (Nippon Denshoku) ZE2000 色差计进行测试, 测试方法符合 ASTM D 1925。其中 L 数值越大表示亮度越高; a > 0 代表颜色偏红, a < 0 代表颜色偏绿, b > 0 代表颜色偏黄, b < 0 代表颜色偏蓝。

[0084] \*雾度 : 使用 HunterLab 的 COLORQUEST XE, 以符合 ASTM D 1003 的规范进行检测。

[0085] 综合上述, 本说明书公开了一种含钛组合物及其在聚酯 / 共聚酯制程方面的应用。上述的含钛组合物包含一含钛共沉淀物、有机酸、二元醇、以及水。其中, 上述的含钛共沉淀物为含有二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) / 二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 的共沉淀物和 / 或二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) / 二氧化锆 (ZrO<sub>2</sub>) 共沉淀物的钛化合物。当上述含钛组合物应用于聚酯 / 共聚酯制程中的催化剂时, 可通过有机酸的使用达到将含钛催化剂完全分散溶解于二元醇之中的效果, 进而提高聚酯产品的质量。上述含钛组合物可以添加于原料浆液调制工序、酯化工序、液相缩聚工序等任一工序中。再者, 上述含钛组合物可以一次添加, 或多次添加的方式来添加于上述工序之一或多道工序中。

[0086] 以上, 仅为本发明的较佳实施例, 但本发明的保护范围并不局限于此, 任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内, 可轻易想到的变化或替换, 都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此, 本发明的保护范围应该以权利要求所界定的保护范围为准。