

公告本

申請日期	89 年 6 月 22 日
案 號	89112311
類 別	C08G43/82

A4
C4

548291

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用於製造聚酯之觸媒及使用彼之聚酯製法
	英 文	Catalyst for producing a polyester and process for producing the polyester by using same
二、發明 人	姓 名	(1) 山本智義
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國愛媛縣松山市北吉田町七七番地 帝人株式会社 松山事業所內
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 帝人股份有限公司 帝人株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國大阪府大阪市中心區南本町一丁目六番 七號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 安居祥策

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C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
日本	1999 年 6 月 24 日	11-178112	☒ 有主張優先權
日本	1999 年 11 月 25 日	11-333768	☒ 有主張優先權
日本	2000 年 2 月 4 日	2000-027687	☒ 有主張優先權

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(1)

技術範圍

本發明係關於一種用於製造聚酯之觸媒及使用彼之聚酯製法，更確定地說，本發明係關於一種用於製造聚酯之觸媒，其含特定的鈦化合物及磷化合物，及一種使用此觸媒製造具有良好色調（b值）之聚酯且因此不需要添加鈷化合物以調節色調之方法。

背景技藝

聚酯尤其是聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丙二醇酯及聚對苯二甲酸丁二醇酯，具有極佳的機械、物理及化學特性且因此廣泛地用於多種纖維、膜及其他成型物件。

例如製造聚對苯二甲酸乙二醇酯通常經由對苯二甲酸與乙二醇之直接酯化反應或對苯二甲酸之低碳二烷基酯例如對苯二甲酸二甲酯與乙二醇之酯交換作用，或對苯二甲酸與環氧乙烷之反應，製備對苯二甲酸之乙二醇酯及／或酯之寡聚物，且然後經由對苯二甲酸之乙二醇酯及／或酯之寡聚物在聚合反應觸媒存在下，在減壓及高溫下進行聚合，直到聚合產物達到標的聚合度，同樣地，聚萘二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丙二醇酯及聚對苯二甲酸丁二醇酯可經由類似於上述之方法製造。

熟知聚合反應之反應速率及所得聚酯之品質大幅受到聚合反應步驟使用的觸媒種類影響，作為聚對苯二甲酸乙二醇酯之聚合反應觸媒，最常使用銻化合物，因為其顯現

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(2)

對聚合反應之極佳的催化性質，且所得的聚酯具有良好的色調。

但是當使用銻化合物作為聚合反應觸媒時，所得的聚酯之缺點是當所得的聚酯連續長時間進行熔紡步驟後，外來物質黏結並聚集在熔紡孔附近（該外來物質以下將稱為孔外來物質），且造成通過孔擠壓的聚合物熔體束彎曲（其將在下文稱為聚合物熔體束之彎曲現象），且此彎曲現象造成形成絨毛且在熔紡及拉伸過程中發生熔紡纖維斷裂，換句話說，聚酯之成型性質經由銻化合物觸媒降低。

至於銻化合物以外的聚合反應觸媒，例如使用鈦化合物，建議用四氧化鈦，當使用上述鈦化合物時，可以解決孔外來物質聚集之問題，但是此觸媒造成新的缺點，所得的聚酯本身是黃色且對熱熔化顯現很差的安定性。

為了解決上述顏色的問題，通常將鈷化合物混入聚酯使消除黃色，經由將鈷化合物混入聚酯內確實可以改進聚酯之色調（表觀白色），但是，混合鈷化合物造成聚酯對熱熔化之安定性下降且因此所得的聚酯容易分解。

至於鈦化合物作為製造聚酯之觸媒，已知在 Japanese Examined Patent Publication No. 48-2,229 中使用氫氧化鈦，在 Japanese Examined Patent Publication No. 47-26,597 中使用 α -鈦酸。

但是前者觸媒之氫氧化鈦很難粉碎，且後者觸媒之 α -鈦酸容易改變且很難儲存及處理，因此兩種觸媒都不合適供實際工業使用，且該觸媒很少能製造具有良好色調（

五、發明說明(3)

b 值)之聚酯。

而且, Japanese Examined Patent Publication No. 59-46, 258 揭示經由鈦化合物與苯偏三酸反應所得的產物作為觸媒使用供製造聚酯, 且 Japanese Examined Patent Publication No. 58-38, 722 揭示鈦化合物與磷酸酯之產物合適作為觸媒使用供製造聚酯, 兩種方法確實可使聚酯對於熔化熱之安定性強化至某種程度, 但是所得聚酯之色調(顏色少)無法滿意, 因此, 聚酯之色調(b 值)必須再改進。

而且, Japanese Examined Patent Publication No. 7-138, 354 揭示使用鈦化合物與磷化合物之複合物作為觸媒供製造聚酯, 此方法使所得聚酯對於熔化熱之安定性強化至某種程度, 但是所得聚酯之色調無法滿意。

而且當使用上述含磷的觸媒時, 觸媒本身通常以外來物質滯留在所得的聚酯聚合物中, 因此必須解決此問題。

發明之說明

本發明之目的是提供一種觸媒供製造具有良好的色調(b 值)、低度外來物質及極佳的熔化熱安定性之聚酯, 以及使用彼之聚酯製法。

上述目的可經由本發明用於製造聚酯之觸媒及本發明使用此觸媒製造聚酯之方法達成, 本發明用於製造聚酯之觸媒含下列之反應產物

(A) 一種鈦化合物成份, 包含至少一員選自包括:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

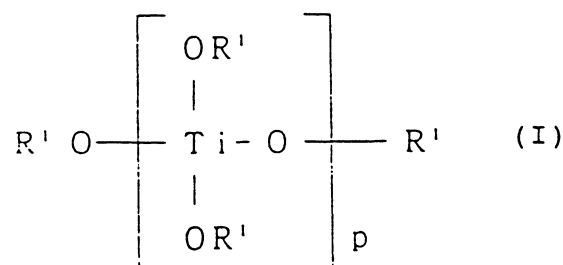
裝

訂

線

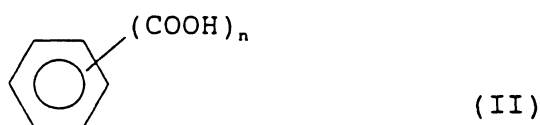
五、發明說明(4)

通式 (I) 代表之鈦化合物 (1) :



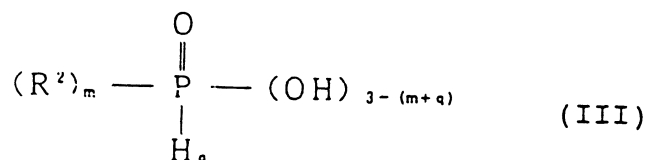
在式 (I) 中， R^1 代表含 1 至 10 個碳原子之烷基且 p 代表 1 至 3 之整數，及

經由式 (I) 之鈦化合物 (1) 與通式 (II) 代表之芳族多元羧酸或式 (II) 之芳族多元羧酸酐反應所製造之鈦化合物 (2) :



在式 (II) 中， n 代表 2 至 4 之整數，與

(B) 一種磷化合物成份，包含至少一員選自包括通式 (III) 代表之磷化合物 (3) :



在式 (III) 中， m 代表 1 或 2 之整數， q 代表 0 或 1 之整數， m 與 q 之和 ($m+q$) 是 1 或 2， R^2 代表含 6 至

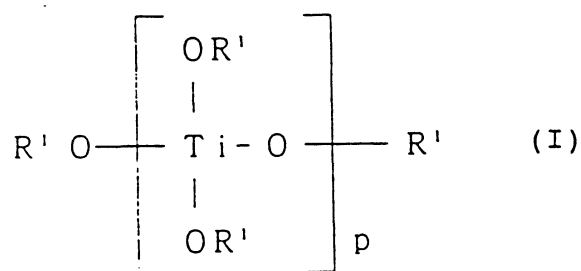
五、發明說明 (5)

20 個碳原子之未經取代或經取代之芳基或含 1 至 20 個碳原子之烷基，且當 m 代表 2 時，兩個 R^2 基可彼此相同或不同。

本發明供製造聚酯之方法包括將含至少一員選自包括芳族二官能基羧酸之烷撐二醇酯及其寡聚物之聚合反應起始物質在觸媒存在下聚合，其中該觸媒含下列之反應產物

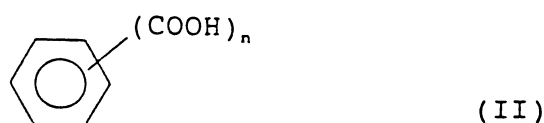
(A) 一種鈦化合物成份，包含至少一員選自包括：

通式 (I) 代表之鈦化合物 (1)：



在式 (I) 中， R^1 代表含 1 至 10 個碳原子之烷基且 p 代表 1 至 3 之整數，及

經由式 (I) 之鈦化合物 (1) 與通式 (II) 代表之芳族多元羧酸或式 (II) 之芳族多元羧酸酐反應所製造之鈦化合物 (2)：



在式 (II) 中，n 代表 2 至 4 之整數，與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

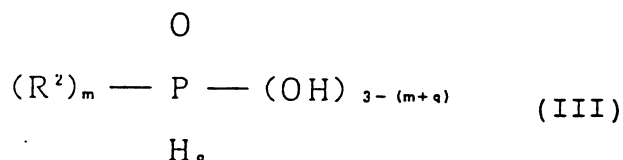
裝

訂

線

五、發明說明(6)

(B) 一種磷化合物成份，包含至少一員選自包括通式(III)代表之磷化合物(3)：



在式(III)中，m代表1或2之整數，q代表0或1之整數，m與q之和(m+q)是1或2，R²代表含6至20個碳原子之未經取代或經取代之芳基或含1至20個碳原子之烷基，且當m代表2時，兩個R²基可彼此相同或不同；且

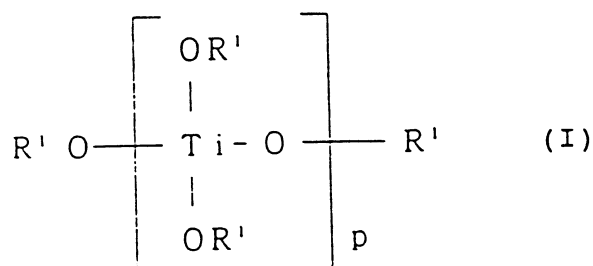
觸媒所含的鈦原子毫莫耳數下的觸媒量是聚合反應起始物質中所含的芳族二官能基羧酸毫莫耳數之10至40%。

進行本發明之最佳模式

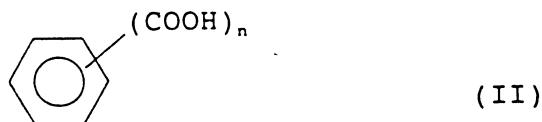
含鈦化合物成份(A)與磷化合物成份(B)之供製造聚酯之本發明觸媒將在下文詳細說明。

可供本發明觸媒使用的鈦化合物成份(A)含至少一員選自包括下列通式(I)代表之鈦化合物(1)：

五、發明說明(7)

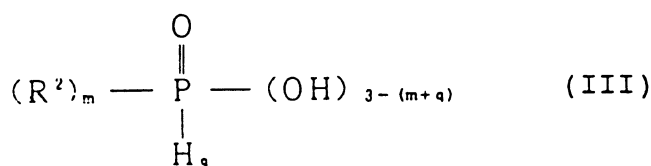


在式 (I) 中， R^1 代表含 2 至 10 個碳原子之烷基，較宜含 3 至 6 個碳原子， p 代表 1 至 3 之整數，較宜為 1 至 2；及經由通式 (I) 之鈦化合物 (1) 與下列通式 (II) 代表之芳族多元羧酸或芳族多元羧酸酐反應所製造之鈦化合物 (2)：



在式 (II) 中， n 代表 2 至 4 之整數，較宜為 2 至 3。

可供本發明觸媒使用的磷化合物成份 (B) 含至少一員選自包括下列通式 (III) 代表之磷化合物 (3)：



在式 (III) 中， m 代表 1 或 2 之整數， q 代表 0 或 1

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

之整數， m 與 q 之和是 1 或 2， R^2 代表含 6 至 20 個碳原子之未經取代或經取代之芳基，較宜含 6 至 10 個碳原子，或含 1 至 20 個碳原子之烷基，較宜含 2 至 12 個碳原子，且當 m 代表 2 之整數時，兩個 R^2 基可彼此相同或不同。

可作為本發明觸媒供製造聚酯之鈦化合物成份 (A) 與磷化合物成份 (B) 之反應產物中，較宜在鈦化合物成份 (A) 與磷化合物成份 (B) 之反應產物中，鈦化合物成份 (A) 在鈦原子克分子量下的量 (m_{Ti}) 對磷化合物成份 (B) 在磷原子克分子量下的量 m_p 之比例 m_{Ti} / m_p 範圍是從 1 : 1 至 1 : 4，更宜為 1 : 1.5 至 1 : 2.5。

所稱“鈦化合物成份 (A) 在鈦原子克分子量下的量 (m_{Ti})”係指各鈦化合物產物之克分子量與包含在各鈦化合物中每個分子之鈦原子數之總數。

同樣地，所稱“磷化合物成份 (B) 在磷原子克分子量下的量 (m_p)”係指各磷化合物產物之克分子量與包含在各磷化合物中每個分子之磷原子數之總數，式 (III) 之磷化合物中，各磷化合物每個分子只含一個磷原子，因此在此情形下，各磷化合物在磷原子克分子量下的量與各磷化合物之實際克分子量相同。

當反應克分子比例 m_{Ti} / m_p 大於 1 : 1 時，也就是說當鈦化合物成份 (A) 的量太高時，所得的觸媒可造成用此觸媒製造的聚酯顯現不滿意的色調 (表觀白色) 及不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

足的耐熱性，同樣地，當反應克分子比例 m_{Ti} / m_D 小於 1 : 4 時，也就是說當鈦化合物成份 (A) 的量太低時，所得的觸媒可顯現對於製造聚酯之催化活性不足。

可供鈦化合物成份 (A) 使用之通式 (I) 之鈦化合物 (1) 包括四烷氧化鈦例如四丁氧化鈦、四異丙氧化鈦、四丙氧化鈦及四乙氧化鈦；及鈦酸烷酯例如三鈦酸八烷酯及二鈦酸六烷酯，其中較宜使用對可供本發明使用的磷化合物有高反應性之四烷氧化鈦，本發明尤其是更宜使用四丁氧化鈦。

製造可供鈦化合物成份 (A) 使用之鈦化合物 (2) 是經由使通式 (I) 之鈦化合物 (1) 與通式 (II) 之芳族多元羧酸或其酐類反應，通式 (II) 之芳族多元羧酸或其酐類較宜選自酞酸、苯偏三酸、苯連三酸及苯均四酸及上述酸之酐類，尤其是較宜使用苯偏三酸酐，其對鈦化合物 (1) 有高反應性且使所得的聚合產物對所得的聚酯顯現高親和力。

進行鈦化合物 (1) 與芳族多元羧酸或其酐類之反應可經由將芳族多元羧酸或其酐類混合至溶劑內，使一部份或全部的多元羧酸或其酐類溶解在溶劑中；將鈦化合物 (1) 逐滴加入混合物中；並將反應混合物在 0 至 200 °C 之溫度下加熱 30 分鐘或更久，較宜在 30 至 150 °C 下歷時 40 至 90 分鐘。

在反應中，對於反應壓力沒有特定的限制，且反應可在環境大氣壓力下足夠有效地進行，上述反應之溶劑可選

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

自可溶解其中一部份或全部的式 (II) 化合物或其酞類者，此溶劑較宜選自乙醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、苯及二甲苯。

鈦化合物 (1) 與式 (II) 化合物或其酞類之反應克分子比例沒有特定的限制，但是如果鈦化合物 (1) 之比例太高時，所得的聚酯會顯現不滿意的色調及太低的軟化溫度，如果鈦化合物 (1) 之比例太低時，所得的觸媒對於聚合反應會顯現不足的催化活性。

據此，鈦化合物 (1) 與式 (II) 化合物或其酞類之反應克分子比例較宜是 2 / 1 至 2 / 5，上述反應之反應產物可不經純化，或用再結晶劑例如丙酮、甲醇及 / 或醋酸乙酯，使其再結晶而純化反應產物後與上述磷化合物 (3) 進行反應。

如果通式 (III) 代表之磷化合物 (3) 可供磷化合物成份 (B) 使用， R^2 代表之 $C_6 - C_{20}$ 芳基或 $C_1 - C_{20}$ 烷基可以無取代基或含一或多個取代基，此取代基包括例如羧基、烷基、羥基及胺基。

通式 (III) 之磷化合物 (3) 係選自包括例如苯基膦酸、甲基膦酸、乙基膦酸、丙基膦酸、異丙基膦酸、丁基膦酸、甲苯基膦酸、二甲苯基膦酸、聯苯基膦酸、萘基膦酸、蒽基膦酸、2 - 羧基苯基膦酸、3 - 羧基苯基膦酸、4 - 羧基苯基膦酸、2, 3 - 二羧基苯基膦酸、2, 4 - 二羧基苯基膦酸、2, 5 - 二羧基苯基膦酸、2, 6 - 二羧基苯基膦酸、3, 4 - 二羧基苯基膦酸、3, 5 - 二羧

五、發明說明 (11)

基苯基膦酸、2, 3, 4-三羧基苯基膦酸、2, 3, 5-三羧基苯基膦酸、2, 3, 6-三羧基苯基膦酸、2, 4, 5-三羧基苯基膦酸、2, 4, 6-三羧基苯基膦酸、苯基次膦酸、甲基次膦酸、乙基次膦酸、丙基次膦酸、異丙基次膦酸、丁基次膦酸、甲苯基次膦酸、二甲苯基次膦酸、聯苯基次膦酸、二苯基次膦酸、二甲基次膦酸、二乙基次膦酸、二丙基次膦酸、二異丙基次膦酸、二丁基次膦酸、二甲苯基次膦酸、二二甲苯基次膦酸、二聯苯基次膦酸、萘基次膦酸、蒽基次膦酸、2-羧基苯基次膦酸、3-羧基苯基次膦酸、4-羧基苯基次膦酸、2, 3-二羧基苯基次膦酸、2, 4-二羧基苯基次膦酸、2, 5-二羧基苯基次膦酸、2, 6-二羧基苯基次膦酸、3, 4-二羧基苯基次膦酸、3, 5-二羧基苯基次膦酸、2, 3, 4-三羧基苯基次膦酸、2, 3, 5-三羧基苯基次膦酸、2, 3, 6-三羧基苯基次膦酸、2, 4, 5-三羧基苯基次膦酸、2, 4, 6-三羧基苯基次膦酸、雙(2-羧基苯基)次膦酸、雙(3-羧基苯基)次膦酸、雙(4-羧基苯基)次膦酸、雙(2, 3-二羧基苯基)次膦酸、雙(2, 4-二羧基苯基)次膦酸、雙(2, 5-二羧基苯基)次膦酸、雙(2, 6-二羧基苯基)次膦酸、雙(3, 4-二羧基苯基)次膦酸、雙(3, 5-二羧基苯基)次膦酸、雙(2, 3, 4-三羧基苯基)次膦酸、雙(2, 3, 5-三羧基苯基)次膦酸、雙(2, 3, 6-三羧基苯基)次膦酸、雙(2, 4, 5-三羧基苯基

五、發明說明 (12)

) 次磷酸及雙 (2 , 4 , 6 - 三羧基苯基) 次磷酸。

進行從鈦化合物成份 (A) 與磷化合物成份 (B) 製備觸媒是例如經由將含至少一種通式 (III) 之磷化合物 (3) 混合至溶劑中，使一部份或全部的磷化合物成份 (B) 溶解在溶劑中；將鈦化合物成份 (A) 逐滴加入成份 (B) 混合物中；並將所得的反應系統在 0 至 200 °C 之溫度下加熱 30 分鐘或更久，較宜在 60 至 150 °C 下歷時 40 至 90 分，在此反應中，對於反應壓力沒有特定的限制，反應可在加壓 (0 . 1 至 0 . 5 MPa)、環境大氣壓力或減壓 (0 . 001 至 0 . 1 Pa) 下進行，但是通常在環境大氣壓力下進行。

可供含通式 (III) 之磷化合物 (3) 之成份 (A) 使用供製備觸媒之溶劑沒有特定的限制，只要該溶劑可溶解其中一部份或全部的磷化合物成份 (B)，較宜此溶劑含至少一員選自例如乙醇、二甘醇、三甘醇、四甘醇、苯及二甲苯，尤其是該溶劑含二醇化合物其與用於製備標的聚酯之二醇化合物相同。

在上述觸媒製備反應中，建立鈦化合物成份 (A) 與磷化合物成份 (B) 在反應系統中的混合比例，使得在從鈦化合物成份 (A) 與磷化合物成份 (B) 製造的反應產物及所得的觸媒中，鈦化合物成份 (A) 在包含在成份 (A) 中的鈦原子莫耳數下的量 (m_{Ti}) 對磷化合物成份 (B) 在包含在成份 (B) 中的磷原子莫耳數下的量 m_P 之比例 m_{Ti} / m_P 範圍是從 1 : 1 至 1 : 4，更佳的反應莫耳

五、發明說明 (13)

比例 m_{Ti} / m_p 範圍是 1 : 1 至 1 : 3 。

鈦化合物成份 (A) 與磷化合物成份 (B) 之反應產物是經由例如離心沈澱處理或過濾使其從反應系統分離，且分離後的反應產物可不經純化而作為觸媒使用供製造聚酯，或經由例如使分離後的反應產物從再結晶劑例如丙酮、甲醇及／或水再結晶而純化，並將純化後的產物作為觸媒使用。

在製造本發明聚酯之方法中，含至少一員選自芳族二官能基羧酸之烷撐二醇酯類及其低聚合度聚合物（寡聚物）之聚合反應起始物質是在上述觸媒存在下聚合。

在供製造聚酯之本發明方法中，包含在其中的鈦原子毫莫耳數克分子量下的觸媒量是建立在 10 至 40 %，以包含在聚合反應起始物質中的芳族二官能基羧酸毫莫耳數總克分子量為基準，觸媒量較宜是 10 至 25 % 相同於上述之基準，如果觸媒之使用量低於 10 %，供促進聚合反應起始物質聚合反應之觸媒效應不足，因此聚酯之製造效率不足且聚酯無法達到標的聚合度，同樣地，如果觸媒之使用量大於 40 %，所得的聚酯具有不滿意的色調（b 值）且稍微黃色，且因此在實際使用上不滿意。

在製造聚酯之本發明方法中，在可作為聚合反應起始物質使用的芳族二官能基羧酸之烷撐二醇酯類中，芳族二官能基羧酸較宜選自對苯二甲酸、異酞酸、萘二羧酸、聯苯二羧酸、二苯磺基二羧酸、二苯醚二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸及 β -氫乙氧基苯甲酸，更宜是對苯二甲酸及萘

（請先閱讀背面之注意事項再填本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

二羧酸，而且，烷撐二醇類較宜選自二甘醇、三甘醇、四甘醇、新戊二醇及己二醇。

芳族二官能基羧酸之烷撐二醇酯類及／或寡聚物可經由任何方法製造，通常，其係經由將芳族二官能基羧酸或其製造酯之衍生物與烷撐二醇或其製造酯之衍生物進行加熱反應而製造。

例如，可作為聚對苯二甲酸乙二醇酯起始物質使用之對苯二甲酸之二甘醇酯及其寡聚物將說明如下，其通常是經由直接酯化對苯二甲酸與二甘醇或對苯二甲酸之低碳烷酯與二甘醇之酯交換作用或對苯二甲酸與環氧乙烷之加成反應製備。

同樣地，可作為聚對苯二甲酸丙二醇酯起始物質使用之對苯二甲酸之三甘醇酯及／或其寡聚物將說明如下，其通常是經由直接酯化對苯二甲酸與三甘醇或對苯二甲酸之低碳烷酯與三甘醇之酯交換作用或對苯二甲酸與環氧丙烷之加成反應製備。

上述芳族二官能基羧酸之烷撐二醇酯類及／或其寡聚物，可和作為添加成份之可與上述酯類或寡聚物共同聚合之其他二官能基羧酸酯類一起使用，其量是 10 莫耳 % 或更低，較宜是 5 莫耳 % 或更低，以酸成份之總莫耳數為基準，只要添加的成份不會造成本發明方法之效應實質上下降。

較佳的可共同聚合之添加成份可選自含至少一員選自例如脂族及環脂族二官能基二羧酸例如己二酸、癸二酸及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

1, 4 - 環己二羧酸, 及羥基羧酸例如 β - 羥基乙氧基苯甲酸與對羥基苯甲酸之酸成份與含至少一員選自例如脂族、環脂族及芳族二醇化合物例如含 2 或更多碳原子之烷撐二醇、1, 4 - 環己二甲醇、新戊二醇、雙酚 A 及雙酚 S、及聚氧烷撐二醇之二醇成份之酯類或酯類之酞類, 添加成份可單獨或以其二或多種之混合物使用, 共聚物中添加成份之量必須在上述範圍內。

在製造聚酯之本發明方法中, 其中將觸媒添加至聚合起始物質之步驟, 可在芳族二官能基羧酸 - 烷撐二醇酯或其寡聚物開始聚合前的任何階段進行, 且觸媒添加步驟可經由任何慣用方法進行, 例如, 完成製備芳族二官能基羧酸酯後, 可將觸媒溶液或稠漿加入製備系統中以開始聚合反應, 或在製備芳族二官能基羧酸酯前, 與起始物質一起或在起始物質之後加入反應系統中。

在本發明方法中, 對於製造聚酯之情形沒有特定的限制, 較宜聚合反應是在 230 至 320 °C 之溫度或在環境大氣壓力或在減壓例如 0.1 Pa 至 0.1 MPa 下, 或在上述溫度與上述壓力之結合情形下, 進行 15 至 300 分鐘。

在本發明方法中, 可在聚酯製造步驟之任何階段中在反應系統內視需要加入安定劑例如磷酸三甲酯及其他添加劑例如抗氧化劑、紫外線吸收劑、阻燃劑、螢光亮化劑、褪光劑、色調調整劑及抗發泡劑。

而且爲了精細調整聚酯之顏色, 在聚酯製造步驟期間

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

，含至少一員選自有機藍色顏料例如阿戈 (a g o)、三苯撐乙烷、喹啉、蔥醌及酞菁藍色顏料與無機藍色顏料之色調調整劑可摻混至反應系統內，而且在供製造聚酯之本發明方法中，造成聚酯之熔化熱安定性降低之慣用含鈷的無機藍色顏料不需要作為聚酯之色調調整劑，且因此本發明所得的聚酯較宜實質上不含鈷。

經由本發明方法所得的聚酯，通常顯現 L 值為 80 . 0 或更高且 b 值為 - 2 . 0 至 5 . 0，經由 H U N T E R 顏色差異計測定，如果 L 值低於 80 . 0，所得的聚酯可顯現太低的白色因此無法形成具有高白色且供實際使用之成形聚酯物件，同樣地，如果 b 值低於 - 2 . 0，所得的聚酯可有太高的藍色效應其中聚酯之黃色效應太低，而且如果 b 值高於 5 . 0，所得的聚酯可顯現太高的黃色效應且因此無法製造供實際使用之成形聚酯物件。

在經由本發明方法製造的聚酯中，L 值較宜是 82 或更高，更宜是 83 或更高，且 b 值較宜是 - 1 . 0 至 4 . 5，更宜是 0 . 0 至 4 . 0。

得自本發明方法之聚酯之 L 值與 b 值是經由下列方法測定。

換句話說，聚酯樣品在溫度為 290 °C 之真空下熔化 10 分鐘，聚酯熔體在鋁板上形成厚度為 $3 . 0 \pm 1 . 0$ 毫米之薄片，且形成後立即將聚酯薄片在冰水中冷卻，冷卻後的薄片在 160 °C 下乾燥 1 小時，乾燥後的薄片進行結晶處理，所得的薄片放在標準白色板上並提供顏色差異計

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(17)

供立即使用，薄片表面之色調用 H U N T E R 顏色差異計（型號：C R - 2 0 0，MINOLTA CO. 製造）測量。

經由本發明方法製造的聚酯實質上不含衍生自色調調整鈷化合物之鈷原子，含鈷原子之聚酯的缺點是該聚酯顯現低熔化熱安定性且容易分解，名詞“聚酯實質上不含鈷原子”係指製造的聚酯不使用鈷化合物作為色調調整劑或聚合觸媒且因此不含衍生自上述鈷化合物之鈷原子，因此，本發明聚酯可含衍生自添加至聚酯中作為色調調整劑及觸媒目的之外的鈷化合物之鈷原子。

本發明聚酯之平均粒子大小為 3 微米或更大的固體外來粒子含量較宜限制在 5 0 0 個粒子／克或更少，當外來粒子含量限制在 5 0 0 個粒子／克或更少時，可以明顯抑制阻塞供熔體－成形步驟之過濾器及增加熔紡步驟之背壓，外來粒子含量更宜是 4 5 0 個粒子／克或更少，又更宜是 4 0 0 個粒子／克或更少。

在本發明聚酯中，當在溫度為 2 9 0 °C 之氮氣壓下加熱 1 5 分鐘後，聚酯分子主鏈的斷裂數較宜限制在 4 . 0 當量／1，0 0 0 公斤或更少，當聚酯分子主鏈的斷裂數在 4 . 0 當量／1，0 0 0 公斤或更少時，可以明顯抑制聚酯在熔體－成形步驟期間退化，且因此可以保持成形物件之機械性質及色調，上述聚酯分子主鏈的斷裂數更宜在 3 . 8 當量／1，0 0 0 公斤或更少，又更宜在 3 . 5 當量／1，0 0 0 公斤或更少。

在本發明聚酯中，其特性黏度沒有特定的限制，通常

五、發明說明 (18)

， 聚 酯 之 特 性 黏 度 範 圍 較 宜 在 從 0 . 5 5 至 1 . 0 ， 當 特 性 黏 度 在 上 述 範 圍 內 時 ， 可 以 容 易 進 行 熔 體 處 理 且 所 得 的 成 形 物 件 顯 示 高 機 械 強 度 ， 聚 酯 之 上 述 特 性 黏 度 範 圍 更 宜 在 從 0 . 6 0 至 0 . 9 0 ， 又 更 宜 在 從 0 . 6 2 至 0 . 8 0 。

聚 酯 之 特 性 黏 度 是 在 溫 度 為 3 5 ° C 之 在 鄰 氯 酚 中 的 溶 液 測 定 。

實 例

本 發 明 將 經 由 下 列 實 例 進 一 步 說 明 但 是 不 能 藉 此 限 制 本 發 明 之 範 圍 ， 在 實 例 中 ， 上 述 特 性 黏 度 、 色 調 、 觸 媒 之 鈦 含 量 、 外 來 粒 子 數 、 黏 附 在 熔 紡 孔 附 近 的 外 來 物 質 層 及 熔 化 熱 安 定 性 是 經 由 下 列 方 法 測 量 。

(1) 特 性 黏 度

聚 酯 聚 合 物 之 特 性 黏 度 是 在 溫 度 為 3 5 ° C 下 ， 從 聚 酯 聚 合 物 在 鄰 氯 酚 中 的 溶 液 之 黏 度 測 定 。

(2) 色 調 (L 值 及 b 值)

將 聚 合 物 樣 品 在 溫 度 為 2 9 0 ° C 之 真 空 下 熔 化 1 0 分 鐘 ， 熔 化 後 的 聚 合 物 在 鋁 板 上 形 成 厚 度 為 3 . 0 ± 1 . 0 毫 米 之 薄 片 ， 且 形 成 後 立 即 將 聚 合 物 薄 片 在 冰 水 中 冷 卻 ， 冷 卻 後 的 薄 片 在 1 6 0 ° C 下 進 行 結 晶 處 理 1 小 時 ， 將 結 晶 後 的 聚 合 物 薄 片 放 在 具 有 標 準 白 色 供 調 整 顏 色 差 異 計 之 板 上 ， 並 使 用 H U N T E R 顏 色 差 異 計 (型 號 : C R - 2 0 0 ， M I N O L T A C O . 製 造) 測 量 聚 酯 薄 片 表 面 之 L 值 及 b 值

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

， L 值代表亮度，且 L 值愈大，亮度愈高，b 值愈大，黃化效應愈高。

(3) 觸媒之鈦含量

使用螢光 X - 光測量設備 (型號：3 2 7 0，RIGAKU K . K . 製造) 測量觸媒化合物之鈦含量。

(4) 熔化熱安定性

將聚酯粒放入外徑為 1 0 毫米，內徑為 8 毫米且長度為 2 5 0 毫米之玻璃管中，並在氮氣壓放在 2 9 0 °C 之池中 1 5 分鐘使其熔化，測量上述熱處理前及處理後之聚酯片特性黏度差異，根據下式從特性黏度計算每 1，0 0 0 公斤聚酯聚合物聚酯分子主鏈之斷裂數 (當量)：

主鏈斷裂數 (當量 / 1，0 0 0 公斤)

$$= \left\{ \left[\frac{IV_1}{3.07 \times 10^{-4}} \right]^{-1.30} - \left[\frac{IV_0}{3.07 \times 10^{-4}} \right]^{-1.30} \right\} \times 10^{-6}$$

在公式中，IV₀代表聚酯在熱處理前的特性黏度且 IV₁代表聚酯在熱處理後的特性黏度。

(5) 黏附在熔體擠壓孔附近之外來物質層

將聚酯粒化並在 2 9 0 °C 下熔化，並將聚酯熔體經由各孔直徑為 0 . 1 5 毫米之 1 2 個孔在 6 0 0 米 / 分鐘之捲取速率下擠壓 2 天。

測量熔體擠壓孔周圍黏附的外來物質層之高度。

黏附的外來物質層愈高，擠壓的聚酯熔體纖維束之耐彎曲性愈低，且聚酯之成形性質愈低，換句話說，黏附的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (23)

甲酸二甲酯之莫耳數為基準) 及 0 . 0 0 0 2 重量組份含 TERAZOLE BLUE 之色調調整劑混合, 將所得的反應系統在環境大氣壓力及溫度為 2 8 5 °C 下加熱 3 0 分鐘, 在 4 . 0 k P a (3 0 毫米汞柱) 之減壓及上述溫度再加熱 1 . 5 分鐘, 且反應系統內部壓力逐漸降低後, 使反應系統在上述溫度再加熱 1 1 0 分鐘並攪拌反應系統使完成反應, 燒瓶最終內部溫度為 2 8 5 °C 且最終內部壓力為 4 9 . 3 P a (0 . 3 7 毫米汞柱) 。

所得聚酯之特性黏度為 0 . 6 4 0 , 聚酯之測試結果列在表 1 。

實例比較 5

相同於實例 7 之步驟製備聚酯, 除了使用四丁氧化鈦作為聚合反應觸媒且控制觸媒稠漿之觸媒濃度及量, 使此觸媒在鈦原子莫耳量下的量變成 20×10^{-3} , 以對苯二甲酸二甲酯之莫耳數為基準, 測試結果列在表 1 。

實例 8

製備聚酯

相同於實例 7 之步驟製備聚酯, 除了使用相同於實例 6 之觸媒 (B) 稠漿作為聚合反應觸媒。

測試結果列在表 1 。

實例比較 6

五、發明說明 (24)

製備觸媒 (C)

將苯偏三酸酐溶解在 0 . 8 0 重量組份二醇，在所得的溶液中逐滴加入 0 . 6 4 2 重量組份四丁氧化鈦，將所得的反應系統保持在溫度為 8 0 ℃ 之環境大氣壓力之空氣中 6 0 分鐘使四丁氧化鈦與苯偏三酸酐反應並熟化反應產物，反應及熟化後，使反應系統冷卻至室溫並混合 1 5 重量組份丙酮，經由過濾收集所得的沈澱物，所得觸媒 (C) 之鈦含量為 1 2 重量 % 。

製備聚酯

相同於實例 7 之步驟製備聚酯，除了使用上述步驟製造之觸媒 (C) 作為聚合反應觸媒，且控制觸媒 (C) 稠漿之觸媒濃度及量，使觸媒 (C) 的量在鈦原子莫耳量下變成 20×10^{-3} ，以對苯二甲酸二甲酯之莫耳數為基準。

測試結果列在表 1 。

實例比較 7

製備觸媒 (D)

相同於實例 1 揭示的用於觸媒 (C) 之方法製備觸媒 (D)，除了將 3 . 6 重量組份苯基膦酸用 3 . 6 重量組份亞磷酸苯酯代替，得到觸媒 (D) 之白色稠漿，觸媒之鈦含量為 0 . 3 重量 % 。

製備聚酯

相同於實例 7 之步驟製備聚酯，除了使用 3 . 2 重量

五、發明說明 (25)

組份上述步驟製造之觸媒 (D) 作為聚合反應觸媒 (相當於 20×10^{-3} 莫耳 % 之鈦原子 , 以對苯二甲酸二甲酯之莫耳數為基準) , 測試結果列在表 1 。

實例比較 8

相同於實例 7 之步驟製備聚酯 , 除了使用三氧二銻作為聚合反應觸媒 , 且建立觸媒稠漿之觸媒濃度及量 , 使觸媒稠漿中銻原子莫耳量為 $27 \times 10^{-3} \%$, 以對苯二甲酸二甲酯之莫耳數為基準。

測試結果列在表 1 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (26)

表 1

項目 實例 編號		觸媒		聚合物性質					黏附在熔紡孔
		P/Ti 莫 耳比例	觸媒量 (x ⁻³ %)	特性黏 度	色調		主鏈斷裂數(當量/1000 公 斤)	外來粒子數 (個/克)	附近之外來物 質層厚度(微米)
					L	b			
實 例	1	2.0	20	0.640	86.0	1.7	3.0	320	5
	2	1.0	20	0.640	85.6	2.2	3.4	290	7
	3	3.0	20	0.641	86.0	2.5	2.7	340	6
	4	2.0	10	0.639	85.4	2.5	2.3	280	6
	5	2.0	30	0.639	85.2	3.2	3.6	360	7
	6	2.0	20	0.640	85.0	4.0	3.0	330	8
	7	2.0	20	0.640	85.2	4.2	3.8	380	9
	8	2.0	20	0.640	85.3	4.4	4.2	400	9
實 例 比 較	1	0.5	20	0.640	85.4	7.4	5.7	420	9
	2	3.5	20	沒有進行反應					
	3	2.0	5	沒有進行反應					
	4	2.0	45	0.640	84.1	7.2	5.0	520	9
	5	-	20	0.640	82.1	9.3	5.9	720	5
	6	-	20	0.640	84.2	5.2	5.3	590	8
	7	2.0	20	0.640	84.1	5.8	3.6	530	9
	8	- (Sb ₂ O ₃)	25	0.639	84.5	0.3	3.5	400	49

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (29)

系統在溫度為 1 2 0 °C 下攪拌 6 0 分鐘，得到觸媒 (F) 稍微黃色透明的溶液，觸媒 (F) 溶液之鈦含量為 0 . 3 重量 % 。

製備聚酯

相同於實例 9 之步驟製備聚酯，除了使用上述步驟製造之觸媒 (F) 作為聚合反應觸媒，測試結果列在表 2 。

實例 1 5

製備聚酯

在配備純化蒸餾管柱之反應燒瓶內加入 1 9 4 重量組份對苯二甲酸二甲酯、1 2 4 重量組份乙二醇與 0 . 1 2 重量組份醋酸鈣，使加入的混合物在溫度為 2 2 0 °C 下彼此進行酯化反應，經由蒸發將理論值之所得的甲醇去除，在反應混合物中加入 0 . 0 9 重量組份磷酸使完成第一階段之反應，然後將上述反應混合物放入配備純化蒸餾管柱之反應燒瓶內，並與含 3 . 2 重量組份相同於實例 1 之步驟製備之觸媒 (E) 溶液之聚合反應觸媒 (相當於 20×10^{-3} 莫耳 % 之鈦原子，以對苯二甲酸二甲酯之莫耳數為基準) 及 0 . 0 0 0 2 重量組份含 TERAZOLE BLUE 之色調調整劑混合，將所得的反應系統在環境大氣壓力及溫度為 2 8 5 °C 下加熱 3 0 分鐘，在 4 . 0 k P a (3 0 毫米汞柱) 之減壓及上述溫度再加熱 1 5 分鐘，且反應系統內部壓力逐漸降低後，使反應系統在上述溫度再加熱 1 1 0 分鐘並攪拌反應系統使完成反應，燒瓶最終內部溫度為

五、發明說明 (30)

285℃且最終內部壓力為49.3Pa(0.37毫米汞柱)。

所得聚酯之特性黏度為0.640，聚酯之測試結果列在表2。

實例 16

製備 聚酯

相同於實例15之步驟製備聚酯，除了使用觸媒(F)溶液代替觸媒(E)溶液稠漿作為聚合反應觸媒。

測試結果列在表2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

表 2

項目 實例 編號		觸媒		聚合物性質					黏附在熔紡孔
		P/Ti 莫 耳比例	觸媒量 (x ³ %)	特性黏 度	色調		主鏈斷裂數(當量/1000 公 斤)	外來粒子數 (個/克)	附近之外來物 質層厚度(微米)
					L	b			
實 例	9	2.0	20	0.640	86.0	1.5	2.9	300	5
	10	1.0	20	0.639	85.8	2.0	3.3	300	6
	11	3.0	20	0.639	86.2	2.2	2.6	330	8
	12	2.0	10	0.641	85.3	2.3	2.3	290	8
	13	2.0	30	0.640	85.2	3.0	3.6	360	9
	14	2.0	20	0.640	84.9	3.6	2.9	340	7
	15	2.0	20	0.640	85.2	4.0	3.6	390	9
	16	2.0	20	0.639	85.4	4.1	4.0	410	9
實 例 比 較	9	0.5	20	0.640	85.2	7.7	5.6	420	10
	10	3.5	20	沒有進行反應					
	11	2.0	5	沒有進行反應					
	12	2.0	45	0.640	84.0	7.2	4.9	540	10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

實例 1 7

製備觸媒 (G)

將 2 . 5 重量組份之乙二醇溶解在 0 . 8 重量組份苯偏三酸酐且在所得的溶液中逐滴加入 0 . 7 重量組份四丁氧化鈦 (相當於 0 . 5 莫耳 % 以苯偏三酸酐之莫耳數為基準) , 然後使所得的反應系統在 8 0 °C 下保持 6 0 分鐘使四丁氧化鈦與苯偏三酸酐反應並熟化反應產物 , 隨後使反應系統冷卻至室溫 , 與 1 5 重量組份丙酮混合並經由 5 號濾紙過濾收集所得的沈澱物 , 在 1 0 0 °C 下乾燥 2 小時 , 所得的反應產物 (鈦化合物 (2)) 之鈦含量為 1 1 . 5 重量 % 。

然後將 5 . 2 重量組份二苯基次膦酸經由在溫度為 1 2 0 °C 下加熱 1 0 分鐘而溶解在 1 3 6 重量組份乙二醇中 , 將 1 4 1 . 2 重量組份之所得的乙二醇溶液再加入 4 0 重量組份乙二醇 , 並在所得的溶液中溶解 5 . 0 重量組份上述鈦化合物 (2) , 將所得的反應系統在溫度為 1 2 0 °C 下攪拌 6 0 分鐘 , 製造鈦化合物 (2) 與二苯基次膦酸之反應產物 , 得到觸媒 (G) 之稍微黃色透明的溶液 , 觸媒 (G) 溶液之鈦含量為 0 . 3 重量 % 。

製備聚酯

將 1 6 6 重量組份之對苯二甲酸與 7 5 重量組份之乙二醇在溫度為 2 4 0 °C 下彼此進行酯化反應 , 將所得的反應產物放入配備純化蒸餾管柱之聚合反應燒瓶內 , 並與 0 . 9 5 重量組份作為聚合反應觸媒之觸媒 (E) 溶液 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (33)

相當於 20×10^{-3} 莫耳 % 之鈦原子，以對苯二甲酸之莫耳數為基準) 及 0.0002 重量組份含 TERAZOLE BLUE 之色調調整劑混合，將所得的反應系統在環境大氣壓力及溫度為 285°C 下加熱 30 分鐘，在 4.0 kPa (30 毫米汞柱) 之減壓及上述溫度再加熱 15 分鐘，且在上述溫度再加熱 110 分鐘同時反應壓力逐漸降低並攪拌反應系統使完成反應，當反應完成後，燒瓶內部溫度為 285°C 且最終反應壓力為 49.3 Pa (0.37 毫米汞柱)，所得聚酯之特性黏度為 0.640。

測試結果列在表 3。

實例 18 至 21 及實例比較 13 至 16

在各實例 18 至 21 及實例比較 13 至 16 中，相同於實例 17 用於觸媒 (G) 之步驟製備觸媒且相同於實例 17 之步驟製備聚酯，除了觸媒之 P/Ti 莫耳比例及在聚酯製造中的觸媒用量改變為表 3 所示，測試結果列在表 3。

實例 22

製備觸媒 (H)

將 147.3 重量組份乙二醇與 4.4 重量組份二苯基次膦酸之混合物在溫度為 120°C 下加熱 10 分鐘而得到溶液，在 151.7 重量組份乙二醇溶液中，逐滴加入 3.4 重量組份四丁氧化鈦，將所得的反應系統在溫度為

五、發明說明 (34)

1 2 0 °C 下攪拌 6 0 分鐘，得到觸媒 (H) 稍微黃色透明的溶液，觸媒 (H) 溶液之鈦含量為 0 . 3 重量 % 。

製備聚酯

相同於實例 1 7 之步驟製備聚酯，除了使用上述步驟製造之觸媒 (H) 作為聚合反應觸媒，測試結果列在表 3 。

實例 2 3

製備聚酯

在配備純化蒸餾管柱之反應燒瓶內加入 1 9 4 重量組份對苯二甲酸二甲酯、1 2 4 重量組份乙二醇與 0 . 1 2 重量組份醋酸鈣，使加入的混合物在溫度為 2 2 0 °C 下彼此進行酯化反應，經由蒸發將理論值之所得的甲醇去除，在反應混合物中加入 0 . 0 9 重量組份磷酸使完成第一階段之反應，然後將上述反應混合物放入配備純化蒸餾管柱之反應燒瓶內，並與含 3 . 2 重量組份相同於實例 1 之步驟製備之觸媒 (G) 溶液之聚合反應觸媒 (相當於 20×10^{-3} 莫耳 % 之鈦原子，以對苯二甲酸二甲酯之莫耳數為基準) 及 0 . 0 0 0 2 重量組份含 TERA ZOLE BLU E 之色調調整劑混合，將所得的反應系統在環境大氣壓力及溫度為 2 8 5 °C 下加熱 3 0 分鐘，在 4 . 0 k P a (3 0 毫米汞柱) 之減壓及上述溫度再加熱 1 5 分鐘，且反應系統內部壓力逐漸降低後，使反應系統在上述溫度再加熱 1 1 0 分鐘並攪拌反應系統使完成反應，燒瓶最終內部溫度為

五、發明說明 (35)

285℃且最終內部壓力為49.3Pa(0.37毫米汞柱)。

所得聚酯之特性黏度為0.640，聚酯之測試結果列在表3。

實例 2 4

製備 聚 酯

相同於實例23之步驟製備聚酯，除了使用觸媒(H)溶液作為聚合反應觸媒。

測試結果列在表3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

表 3

項目 實例 編號		觸媒		聚合物性質					黏附在熔紡孔
		P/Ti 莫 耳比例	觸媒量 (x ⁻³ %)	特性黏 度	色調		主鏈斷裂數(當量/1000 公 斤)	外來粒子數 (個/克)	附近之外來物 質層厚度(微米)
					L	b			
實 例	17	2.0	20	0.640	85.5	1.8	3.1	320	4
	18	1.0	20	0.640	85.2	2.2	3.4	320	5
	19	3.0	20	0.640	86.2	2.2	2.8	350	7
	20	2.0	10	0.641	84.4	2.2	2.5	300	7
	21	2.0	30	0.640	85.2	2.9	3.7	380	8
	22	2.0	20	0.639	84.9	3.8	3.0	350	8
	23	2.0	20	0.640	84.4	4.1	3.8	400	9
	24	2.0	20	0.640	84.1	4.0	4.0	400	10
實 例 比 較	13	0.5	20	0.640	84.2	7.9	5.3	410	10
	14	3.5	20	沒有進行反應					
	15	2.0	5	沒有進行反應					
	16	2.0	45	0.640	83.0	7.4	4.9	570	11

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (38)

相當於 20×10^{-3} 莫耳 % 之鈦原子，以對苯二甲酸之莫耳數為基準) 及 0.0002 重量組份含 TERAZOLE BLUE 之色調調整劑混合，將所得的反應系統在環境大氣壓力及溫度為 250°C 下加熱 30 分鐘，在 4.0 kPa (30 毫米汞柱) 之減壓及上述溫度再加熱 15 分鐘，且在上述溫度再加熱 110 分鐘同時反應壓力逐漸降低並攪拌反應系統使完成反應，當反應完成後，燒瓶內部溫度為 250°C 且最終反應壓力為 49.3 Pa，所得聚對苯二甲酸丙二醇酯之特性黏度為 0.680。

測試結果列在表 4。

實例 26 至 30 及實例比較 17 至 20

在各實例 26 至 30 及實例比較 17 至 20 中，相同於實例 25 之步驟製備聚酯，除了觸媒 (I) 之 P/Ti 莫耳比例及在聚酯製造中的觸媒用量改變為表 4 所示，測試結果列在表 4。

實例 31製備觸媒 (J)

將 153 重量組份三甘醇與 5.0 重量組份苯基膦酸之混合物在溫度為 120°C 下加熱 10 分鐘而得到溶液，在 158.0 重量組份三甘醇溶液中，逐滴加入 3.4 重量組份四丁氧化鈦，將所得的反應系統在溫度為 120°C 下攪拌 60 分鐘使苯基膦酸與四丁氧化鈦反應，得到

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (39)

含稱為觸媒 J 之反應產物之白色稠漿，觸媒 (J) 稠漿之鈦含量為 0 . 3 重量 % 。

製備聚酯

相同於實例 2 5 之步驟製備聚酯，除了使用上述步驟製造之觸媒 (J) 作為聚合反應觸媒，測試結果列在表 4 。

實例 3 2

製備聚酯

在配備純化蒸餾管柱之反應燒瓶內加入 1 9 4 重量組份對苯二甲酸二甲酯、1 5 2 重量組份三甘醇與 0 . 1 2 重量組份醋酸鈣，使加入的混合物在溫度為 2 2 0 °C 下彼此進行酯化反應，經由蒸發將理論值之所得的甲醇去除，在反應混合物中加入 0 . 0 9 重量組份磷酸使完成第一階段之反應，然後將上述反應混合物放入配備純化蒸餾管柱之反應燒瓶內，並與含 3 . 2 重量組份之觸媒 (J) 稠漿之聚合反應觸媒 (相當於 20×10^{-3} 莫耳 % 之鈦原子，以對苯二甲酸二甲酯之莫耳數為基準) 及 0 . 0 0 0 2 重量組份含 TERAZOLE BLUE 之色調調整劑混合，將所得的反應系統在環境大氣壓力及溫度為 2 5 0 °C 下加熱 3 0 分鐘，在 4 . 0 k P a 之減壓及上述溫度再加熱 1 5 分鐘，且反應系統內部壓力逐漸降低後，使反應系統在上述溫度再加熱 1 1 0 分鐘並攪拌反應系統使完成反應，燒瓶最終內部溫度為 2 5 0 °C 且最終內部壓力為 4 9 . 3 P a (

五、發明說明 (40)

0 . 3 7 毫米汞柱) 。

所得聚酯之特性黏度為 0 . 6 7 8 , 聚酯之測試結果列在表 4 。

實例 3 3

製備聚酯

相同於實例 3 2 之步驟製備聚酯, 除了使用觸媒 (J) 作為聚合反應觸媒, 測試結果列在表 4 。

實例比較 2 1

相同於實例 3 2 之步驟製備聚酯, 除了使用四丁氧化鈦作為聚合反應觸媒且控制觸媒稠漿之觸媒濃度及量, 使此觸媒之鈦原子莫耳量為 $20 \times 10^{-3} \%$, 以對苯二甲酸二甲酯之莫耳數為基準, 測試結果列在表 4 。

實例 3 4

製備觸媒 (K)

將 2 . 5 重量組份之四甘醇溶解在 0 . 8 重量組份苯偏三酸酐且在所得的溶液中逐滴加入 0 . 7 重量組份四丁氧化鈦 (相當於 0 . 5 莫耳 % 以苯偏三酸酐之莫耳數為基準), 然後使所得的反應系統在 80°C 下保持 60 分鐘使四丁氧化鈦與苯偏三酸酐反應並熟化反應產物, 隨後使反應系統冷卻至室溫, 與 15 重量組份丙酮混合並經由 5 號濾紙過濾收集所得的沈澱物, 在 100°C 下乾燥 2 小時,

五、發明說明 (43)

酸之莫耳數為基準，測試結果列在表 4。

表 4

項目 實例 編號		觸媒		聚合物性質					黏附在熔紡
		P/Ti 莫 耳比例	觸媒量 (x ⁻³ %)	特性黏度	色調		主鏈斷裂數(當量/1000 公 斤)	外來粒子 數(個/克)	孔附近之外 來物質層厚 度(微米)
					L	b			
實 例	25	2.0	20	0.680	88.0	1.2	2.7	290	7
	26	1.0	20	0.679	87.2	1.5	3.2	310	8
	27	3.0	20	0.681	88.2	0.9	2.4	340	5
	28	2.0	10	0.680	87.3	1.8	2.5	280	8
	29	2.0	30	0.680	87.2	2.0	3.7	370	9
	30	2.0	20	0.679	86.5	3.0	2.9	350	7
	31	2.0	20	0.678	87.0	3.2	3.5	400	8
	32	2.0	20	0.680	87.1	3.8	3.8	400	7
	33	2.0	20	0.700	89.0	1.1	2.9	290	6
實 實 例 比 較	17	0.5	20	0.680	85.1	7.9	5.6	450	12
	18	3.5	20	沒有進行反應					
	19	2.0	5	沒有進行反應					
	20	2.0	45	0.679	83.8	7.5	4.9	560	15
	21	-	20	0.680	82.3	9.9	5.9	730	7
	22	-	20	0.681	84.0	6.2	5.3	580	9
	23	2.0	20	0.680	84.2	6.8	3.6	550	10
	24	(Sb ₂ O ₃)	25	0.679	84.4	0.5	3.5	380	52

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (44)

工業用途

經由使用本發明觸媒及使用此觸媒製造聚酯之方法，可以製造具有極佳的色調、少量的外來物質及極佳的熔化熱安定性之聚酯，而且，根據本發明方法所得的聚酯之優點是即使長期連續經由熔紡孔進行聚酯之熔紡步驟，只有非常少量的外來物質黏附在熔紡孔周圍，且聚酯有極佳的成形性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

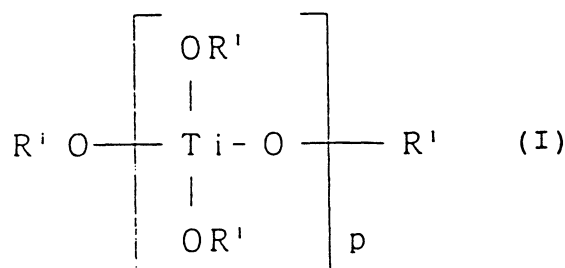
裝

訂

線

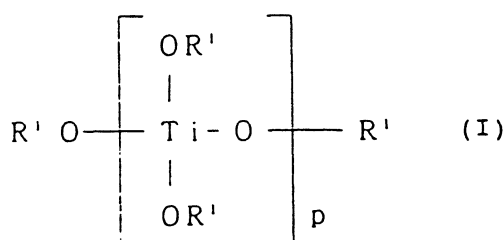
四、中文發明摘要(發明之名稱：用於製造聚酯之觸媒及使用彼之聚) 酯製法

製造一種具有良好色調、極佳的成型性質及當聚酯熔紡時在熔紡孔附近有高抗黏結外來物質之聚酯，其係經由使芳族二官能基羧酸-烷撐二醇酯及／或其寡聚物在包括(A)含式(I)之Ti化合物(1)或經由Ti化合物(1)與式(II)之芳族二官能基的羧酸或其酐反應而製造之Ti化合物(2)之Ti化合物成份與(B)選自式(III)之P化合物(3)之P化合物成份之反應產物之觸媒存在下聚合。

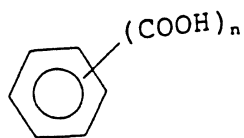


英文發明摘要(發明之名稱：CATALYST FOR PRODUCING A POLYESTER AND) PROCESS FOR PRODUCING THE POLYESTER BY USING SAME

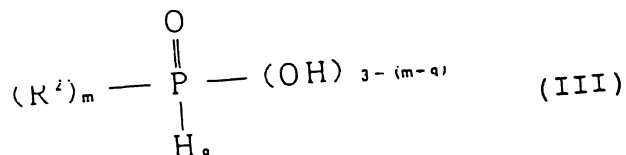
A polyester having a good color tone, an excellent forming property and a high resistance to cohesion of foreign substance around a melt-spinning orifice when the polyester is melt-spun, is produced by polymerizing an aromatic difunctional carboxylic acid - alkylene glycol ester and/or oligomer thereof in the presence of a catalyst including a reaction product of (A) a Ti compound component including a Ti compound (1) of formula (I) or a Ti compound (2) produced by reacting the Ti compound (1) with an aromatic difunctional carboxylic acid of the formula (III) or anhydride thereof, with (B) a P compound component selected from P compound (3) of the formula (III).



四、中文發明摘要 (發明之名稱:)



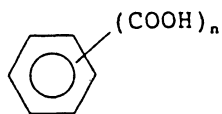
(II)



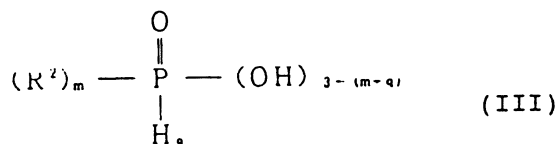
[$R^1 = C_2 - C_{10}$ 烷基, $p = 1 - 3$, $n = 2 - 4$, R^2 = 未經取代或經取代之 $C_6 - C_{20}$ 芳基或 $C_1 - C_{20}$ 烷基, $m = 1$ 或 2 , $q = 0$ 或 1 , 且 $m + q = 1$ 或 2]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫各欄)

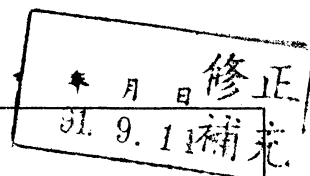
英文發明摘要 (發明之名稱:)



(II)



[$R^1 = C_2 - C_{10}$ alkyl group; $p = 1 - 3$, $n = 2 - 4$,
 R^2 = substituted or unsubstituted $C_6 - C_{20}$ aryl or $C_1 - C_{20}$
 alkyl group, $m = 1$ or 2 , $q = 0$ or 1 , and $m + q = 1$ or 2]



五、發明說明 (20)

外來物質層之高度是聚酯成形性質之參數。

(6) 外來粒子數

將 1 0 0 毫克的聚合物樣品溶解在 2 0 毫升六氟異丙醇中並將所得的溶液在溫度為 2 5 °C 之 2 . 6 k P a 減壓下經由開口大小為 3 微米且直徑為 2 . 5 公分之聚四氟乙烯膜濾紙過濾 (商標名稱：T 3 0 0 A ，由 ADVANTEC K . K . 製造) ，使用光學顯微鏡計數在濾紙上收集的外來粒子數，並計算每克聚合物之外來粒子含量。

實例 1

製備觸媒 (A)

將 2 . 5 重量組份之乙二醇溶解在 0 . 8 重量組份苯偏三酸酐且在所得的溶液中逐滴加入 0 . 7 重量組份四丁氧化鈦 (相當於 0 . 5 莫耳 % 以苯偏三酸酐之莫耳數為基準) ，然後使所得的反應系統在 8 0 °C 下保持 6 0 分鐘使四丁氧化鈦與苯偏三酸酐反應並熟化反應產物，隨後使反應系統冷卻至室溫，與 1 5 重量組份丙酮混合並經由過濾收集所得的沈澱物，在 1 0 0 °C 下乾燥 2 小時，所得的反應產物 (鈦化合物 (2)) 之鈦含量為 1 1 . 5 重量 % 。

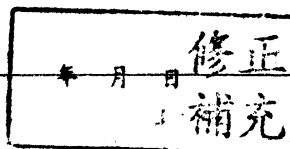
然後將 3 . 6 重量組份苯基膦酸經由在溫度為 1 2 0 °C 下加熱 1 0 分鐘而溶解在 1 3 1 重量組份乙二醇中，將 1 3 4 . 5 重量組份之所得的乙二醇溶液再加入 4 0 重量組份乙二醇，並在所得的溶液中溶解 5 . 0 重量組份上述鈦化合物 (2) ，將所得的反應系統在溫度為 1 2 0 °C 下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



五、發明說明 (24)

攪拌 60 分鐘，製造鈦化合物 (2) 與苯基膦酸之反應產物，得到含反應產物之觸媒 (A) 白色稠漿，觸媒 (A) 稠漿之鈦含量為 0.3 重量 %。

製備聚酯

將 166 重量組份之對苯二甲酸與 75 重量組份之乙二醇在溫度為 240 °C 下彼此進行酯化反應，將所得的反應產物放入配備純化蒸餾管柱之聚合反應燒瓶內，並與 0.95 重量組份作為聚合反應觸媒之觸媒 (A) 稠漿 (相當於 20×10^{-3} 莫耳 % 之鈦原子，以對苯二甲酸之莫耳數為基準) 及 0.0002 重量組份含 TERAZOLE BLUE 之色調調整劑混合，將所得的反應系統在環境大氣壓力及溫度為 285 °C 下加熱 30 分鐘，在 4.0 kPa (30 毫米汞柱) 之減壓及上述溫度再加熱 15 分鐘，且在上述溫度再加熱 110 分鐘同時反應壓力逐漸降低並攪拌反應系統使完成反應，當反應完成後，燒瓶內部溫度為 285 °C 且最終反應壓力為 49.3 Pa (0.37 毫米汞柱)，所得聚酯之特性黏度為 0.640。

測試結果列在表 1。

實例 2 至 5 及實例比較 1 至 4

在各實例 2 至 5 及實例比較 1 至 4 中，相同於實例 1 之步驟製備觸媒且相同於實例 1 之步驟製備聚酯，除了觸媒之 P / Ti 莫耳比例及在聚酯製造中的觸媒用量改變為表 1 所示，測試結果列在表 1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

修正
年月日
補充

五、發明說明 (22)

實例 6

製備觸媒 (B)

將 1 5 3 重量組份乙二醇與 3 . 2 重量組份苯基膦酸之混合物在溫度為 1 2 0 °C 下加熱 1 0 分鐘而得到溶液，在 1 3 4 . 6 重量組份乙二醇溶液中，逐滴加入 3 . 4 重量組份四丁氧化鈦，將所得的反應系統在溫度為 1 2 0 °C 下攪拌 6 0 分鐘，得到含鈦化合物 (1) 之觸媒 (B) 白色稠漿，稠漿之鈦含量為 0 . 3 重量 % 。

製備聚酯

相同於實例 1 之步驟製備聚酯，除了使用上述步驟製造之觸媒 (B) 作為聚合反應觸媒，測試結果列在表 1 。

實例 7

製備聚酯

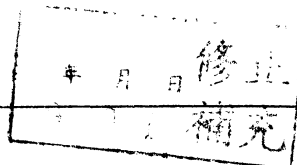
在配備純化蒸餾管柱之反應燒瓶內加入 1 9 4 重量組份對苯二甲酸二甲酯、1 2 4 重量組份乙二醇與 0 . 1 2 重量組份醋酸鈣，使加入的混合物在溫度為 2 2 0 °C 下彼此進行酯化反應，經由蒸發將理論值之所得的甲醇去除，在反應混合物中加入 0 . 0 9 重量組份磷酸使完成第一階段之反應，然後將上述反應混合物放入配備純化蒸餾管柱之反應燒瓶內，並與含 3 . 2 重量組份相同於實例 1 之步驟製備之觸媒 (A) 稠漿之聚合反應觸媒 (相當於 20×10^{-3} 莫耳 % 之鈦原子之鈦化合物 (2) 含量，以對苯二

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



五、發明說明 (27)

實例 9製備觸媒 (E)

將 2 . 5 重量組份之乙二醇溶解在 0 . 8 重量組份苯偏三酸酐且在所得的溶液中逐滴加入 0 . 7 重量組份四丁氧化鈦 (相當於 0 . 5 莫耳 % 以苯偏三酸酐之莫耳數為基準) , 然後使所得的反應系統在 8 0 ° C 下保持 6 0 分鐘使四丁氧化鈦與苯偏三酸酐反應並熟化反應產物, 隨後使反應系統冷卻至室溫, 與 1 5 重量組份丙酮混合並經由 5 號濾紙過濾收集所得的沈澱物, 在 1 0 0 ° C 下乾燥 2 小時, 所得的反應產物 (鈦化合物 (2)) 之鈦含量為 1 1 . 5 重量 % 。

然後將 5 . 6 重量組份 3 , 5 - 二羧基苯基膦酸經由在溫度為 1 2 0 ° C 下加熱 1 0 分鐘而溶解在 1 2 9 重量組份乙二醇中, 將 1 3 4 . 5 重量組份之所得的乙二醇溶液再加入 4 0 重量組份乙二醇, 並在所得的溶液中溶解 5 . 0 重量組份上述鈦化合物 (2) , 將所得的反應系統在溫度為 1 2 0 ° C 下攪拌 6 0 分鐘, 得到觸媒 (E) 之稍微黃色透明的溶液, 觸媒 (E) 溶液之鈦含量為 0 . 3 重量 % 。

製備聚酯

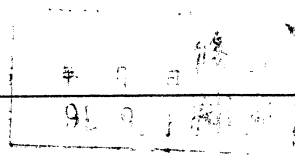
將 1 6 6 重量組份之對苯二甲酸與 7 5 重量組份之乙二醇在溫度為 2 4 0 ° C 下彼此進行酯化反應, 將所得的反應產物放入配備純化蒸餾管柱之聚合反應燒瓶內, 並與 0 . 9 5 重量組份作為聚合反應觸媒之觸媒 (E) 溶液 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



五、發明說明(28)

相當於 20×10^{-3} 莫耳 % 之鈦原子，以對苯二甲酸之莫耳數為基準) 及 0.0002 重量組份含 TERAZOLE BLUE 之色調調整劑混合，將所得的反應系統在環境大氣壓力及溫度為 285°C 下加熱 30 分鐘，在 4.0 kPa (30 毫米汞柱) 之減壓及上述溫度再加熱 15 分鐘，且在上述溫度再加熱 110 分鐘同時反應壓力逐漸降低並攪拌反應系統使完成反應，當反應完成後，燒瓶內部溫度為 285°C 且最終反應壓力為 49.3 Pa (0.37 毫米汞柱)，所得聚酯之特性黏度為 0.640。

測試結果列在表 2。

實例 10 至 13 及實例比較 9 至 12

在各實例 10 至 13 及實例比較 9 至 12 中，相同於實例 9 用於觸媒 (E) 之步驟製備觸媒 (A) 且相同於實例 9 之步驟製備聚酯，除了觸媒之 P / Ti 莫耳比例及在聚酯製造中的觸媒用量改變為表 2 所示，測試結果列在表 2。

實例 14

製備觸媒 (F)

將 151.2 重量組份乙二醇與 5.0 重量組份 3,5-二羧酸苯基膦酸之混合物在溫度為 120°C 下加熱 10 分鐘而得到溶液，在 134.6 重量組份乙二醇溶液中，逐滴加入 3.4 重量組份四丁氧化鈦，將所得的反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

附件二(A)

第89112311號專利案
中文說明書修正頁

民國92年01月30日修正

五、發明說明 (37)

實例 2 5製備觸媒 (I)

將 2 . 5 重量組份之三甘醇溶解在 0 . 8 重量組份苯偏三酸酐且在所得的溶液中逐滴加入 0 . 7 重量組份四丁氧化鈦 (相當於 0 . 5 莫耳 % 以苯偏三酸酐之莫耳數為基準) , 然後使所得的反應系統在 8 0 °C 下保持 6 0 分鐘使四丁氧化鈦與苯偏三酸酐反應並熟化反應產物 , 隨後使反應系統冷卻至室溫 , 與 1 5 重量組份丙酮混合並經由 5 號濾紙過濾收集所得的沈澱物 , 在 1 0 0 °C 下乾燥 2 小時 , 所得的反應產物 (鈦化合物 (2)) 之鈦含量為 1 1 . 5 重量 % 。

然後將 3 . 6 重量組份苯基膦酸經由在溫度為 1 2 0 °C 下加熱 1 0 分鐘而溶解在 1 3 1 重量組份三甘醇中 , 將 1 3 4 . 5 重量組份之所得的三甘醇溶液再加入 4 0 重量組份三甘醇 , 並在所得的溶液中溶解 5 . 0 重量組份上述鈦化合物 (2) , 將所得的反應系統在溫度為 1 2 0 °C 下攪拌 6 0 分鐘 , 製造鈦化合物 (2) 與苯基膦酸之反應產物 , 得到白色稠漿反應產物之觸媒 (I) , 觸媒 (I) 稠漿之鈦含量為 0 . 3 重量 % 。

製備聚酯

將 1 6 6 重量組份之對苯二甲酸與 9 2 重量組份之三甘醇在溫度為 2 4 0 °C 下彼此進行酯化反應 , 將所得的反應產物放入配備純化蒸餾管柱之聚合反應燒瓶內 , 並與 0 . 9 5 重量組份作為聚合反應觸媒之觸媒 (I) 稠漿 (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

91.9.11

五、發明說明(41)

所得的反應產物（鈦化合物（2））之鈦含量為11.5重量%。

然後將3.6重量組份苯基膦酸經由在溫度為120℃下加熱10分鐘而溶解在131重量組份四甘醇中，將134.5重量組份之所得的四甘醇溶液再加入40重量組份四甘醇，並在所得的溶液中溶解5.0重量組份上述鈦化合物（2），將所得的反應系統在溫度為120℃下攪拌60分鐘，得到含觸媒（K）之白色稠漿，觸媒（K）稠漿之鈦含量為0.3重量%。

製備聚酯

將166重量組份之對苯二甲酸與109重量組份之四甘醇在溫度為240℃下彼此進行酯化反應，將所得的反應產物放入配備純化蒸餾管柱之聚合反應燒瓶內，並與0.95重量組份作為聚合反應觸媒之觸媒（K）稠漿（相當於 20×10^{-3} 莫耳%之鈦原子，以對苯二甲酸之莫耳數為基準）及0.0002重量組份含TERAZOLE BLUE之色調調整劑混合，將所得的反應系統在環境大氣壓力及溫度為250℃下加熱30分鐘，在4.0 kPa（30毫米汞柱）之減壓及上述溫度再加熱15分鐘，且在上述溫度再加熱110分鐘同時反應壓力逐漸降低並攪拌反應系統使完成反應，當反應完成後，燒瓶內部溫度為250℃且最終反應壓力為49.3 Pa，所得聚對苯二甲酸丙二醇酯之特性黏度為0.700。

測試結果列在表4。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (42)

實例比較 2 2

相同於實例 2 5 之步驟製備聚酯，除了使用上述在實例比較 6 之觸媒 (C) 作為聚合反應觸媒，且控制觸媒稠漿之觸媒濃度及量，使此觸媒之鈦原子莫耳量為 $2.0 \times 10^{-3} \%$ ，以對苯二甲酸二甲酯之莫耳數為基準，測試結果列在表 4。

實例比較 2 3製備觸媒 (L)

相同於實例 2 5 之步驟製備觸媒，除了用 3.6 重量組份亞磷酸苯酯代替 3.6 重量組份苯基膦酸，得到含觸媒 (L) 之白色稠漿，觸媒 (L) 稠漿之鈦含量為 0.3 重量 %。

製備聚酯

相同於實例 2 5 之步驟製備聚酯，除了使用 3.2 重量組份之觸媒 (L) 作為聚合反應觸媒，其鈦原子莫耳量為 $2.0 \times 10^{-3} \%$ ，以對苯二甲酸之莫耳數為基準，測試結果列在表 4。

實例比較 2 4

相同於實例 3 2 之步驟製備聚酯，除了使用三氧二鎘作為聚合反應觸媒，並控制觸媒稠漿之觸媒濃度及量，使觸媒稠漿中鈦原子莫耳量為 $2.7 \times 10^{-3} \%$ ，以對苯二甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件 1(A):第 89112311 號專利申請案

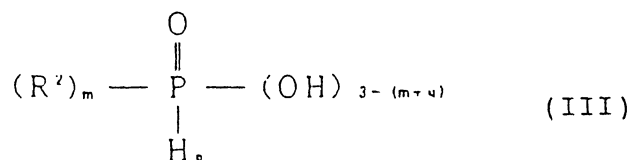
中文申請專利範圍修正本

民國 92 年 1 月修正

1 . 一種用於製造聚酯之觸媒，其中含下列成份之反應產物：

(A) 一種鈦化合物成份，與

(B) 一種磷化合物成份，其包含至少一員選自包括通式 (III) 代表之磷化合物 (3)：



在式 (III) 中， m 代表 1 或 2 之整數， q 代表 0 或 1 之整數， m 與 q 之和是 1 或 2， R² 代表含 6 至 20 個碳原子之未經取代或經取代之芳基或含 1 至 20 個碳原子之烷基，且當 m 代表 2 時，兩個 R² 基可彼此相同或不同，

其中：

該鈦化合物成份 (A) 係包含至少一員選自鈦化合物 (2)，該鈦化合物 (2) 係令通式 (I) 代表之鈦化合物 (1)：

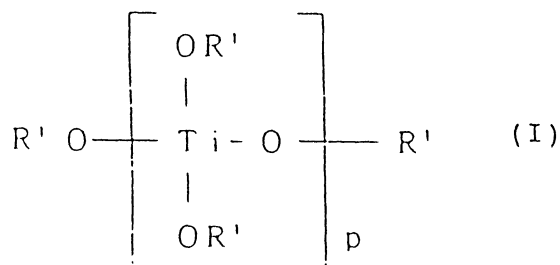
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

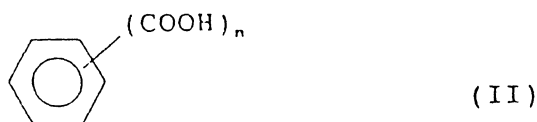
線

六、申請專利範圍



在式 (I) 中， R' 代表含 2 至 10 個碳子之烷基且 p 代表 1 至 3 之整數，

與通式 (II) 代表之芳族多元羧酸或式 (II) 芳族多元羧酸之酸酐以 2 : 1 至 2 : 5 之反應莫耳比例反應所得者：



在式 (II) 中， n 代表 2 至 4 之整數。

2 . 根據申請專利範圍第 1 項用於製造聚酯之觸媒，其中在鈦化合物成份 (A) 與磷化合物成份 (B) 之反應產物中，鈦化合物成份 (A) 之鈦原子莫耳數 (m_{Ti}) 對磷化合物成份 (B) 之磷原子莫耳數 (m_{P}) 之比例範圍是 1 : 1 至 1 : 4 。

3 . 根據申請專利範圍第 1 項用於製造聚酯之觸媒，其中式 (I) 之鈦化合物 (1) 是選自包括四烷氧化鈦、三鈦酸八烷酯及二鈦酸六烷酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

4 . 根據申請專利範圍第 1 項用於製造聚酯之觸媒，其中式 (I I) 之芳族多元羧酸或其酐類是選自包括酞酸、苯偏三酸、苯連三酸及苯均四酸及上述酸之酐類。

5 . 根據申請專利範圍第 1 項用於製造聚酯之觸媒，其中式 (III) 之磷化合物 (3) 係選自包括：苯基膦酸、甲基膦酸、乙基膦酸、丙基膦酸、異丙基膦酸、丁基膦酸、甲苯基膦酸、二甲苯基膦酸、聯苯基膦酸、萘基膦酸、蒽基膦酸、2 - 羧基苯基膦酸、3 - 羧基苯基膦酸、4 - 羧基苯基膦酸、2 , 3 - 二羧基苯基膦酸、2 , 4 - 二羧基苯基膦酸、2 , 5 - 二羧基苯基膦酸、2 , 6 - 二羧基苯基膦酸、3 , 4 - 二羧基苯基膦酸、3 , 5 - 二羧基苯基膦酸、2 , 3 , 4 - 三羧基苯基膦酸、2 , 3 , 5 - 三羧基苯基膦酸、2 , 3 , 6 - 三羧基苯基膦酸、2 , 4 , 5 - 三羧基苯基膦酸、2 , 4 , 6 - 三羧基苯基膦酸、苯基次膦酸、甲基次膦酸、乙基次膦酸、丙基次膦酸、異丙基次膦酸、丁基次膦酸、甲苯基次膦酸、二甲苯基次膦酸、聯苯基次膦酸、二苯基次膦酸、二甲基次膦酸、二乙基次膦酸、二丙基次膦酸、二異丙基次膦酸、二丁基次膦酸、二甲苯基次膦酸、二二甲苯基次膦酸、二聯苯基次膦酸、萘基次膦酸、蒽基次膦酸、2 - 羧基苯基次膦酸、3 - 羧基苯基次膦酸、4 - 羧基苯基次膦酸、2 , 3 - 二羧基苯基次膦酸、2 , 4 - 二羧基苯基次膦酸、2 , 5 - 二羧基苯基次膦酸、2 , 6 - 二羧基苯基次膦酸、3 , 4 - 二羧基苯基次膦酸、3 , 5 - 二羧基苯基次膦酸、2 , 3 ,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

4 - 三羧基苯基次膦酸、2, 3, 5 - 三羧基苯基次膦酸、2, 3, 6 - 三羧基苯基次膦酸、2, 4, 5 - 三羧基苯基次膦酸、2, 4, 6 - 三羧基苯基次膦酸、雙(2 - 羧基苯基)次膦酸、雙(3 - 羧基苯基)次膦酸、雙(4 - 羧基苯基)次膦酸、雙(2, 3 - 二羧基苯基)次膦酸、雙(2, 4 - 二羧基苯基)次膦酸、雙(2, 5 - 二羧基苯基)次膦酸、雙(2, 6 - 二羧基苯基)次膦酸、雙(3, 4 - 二羧基苯基)次膦酸、雙(3, 5 - 二羧基苯基)次膦酸、雙(2, 3, 4 - 三羧基苯基)次膦酸、雙(2, 3, 5 - 三羧基苯基)次膦酸、雙(2, 3, 6 - 三羧基苯基)次膦酸、雙(2, 4, 5 - 三羧基苯基)次膦酸及雙(2, 4, 6 - 三羧基苯基)次膦酸。

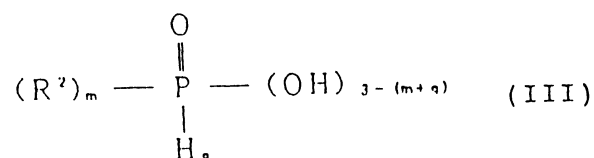
6. 根據申請專利範圍第1項用於製造聚酯之觸媒，其中鈦化合物成份(A)與磷化合物成份(B)之反應產物是在0至200℃之反應溫度下製造。

7. 一種用於製造聚酯之方法，其步驟包括使含至少一員選自包括芳族二官能基羧酸之烷撐二醇酯及其寡聚物之聚合反應起始物質在觸媒存在下聚合，其中該觸媒包含下列成份之反應產物：

(A) 一種鈦化合物成份，與

(B) 一種磷化合物成份，其包含至少一員選自包括通式(III)代表之磷化合物(3)：

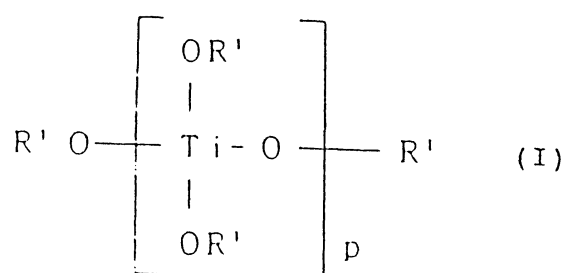
六、申請專利範圍



在式 (III) 中， m 代表 1 或 2 之整數， q 代表 0 或 1 之整數， m 與 q 之和是 1 或 2， R² 代表含 6 至 20 個碳原子之未經取代或經取代之芳基或含 1 至 20 個碳原子之烷基，且當 m 代表 2 時，兩個 R² 基可彼此相同或不同，

其中：

該鈦化合物成份 (A) 係包含至少一員選自鈦化合物 (2)，該鈦化合物 (2) 係令通式 (I) 代表之鈦化合物 (1)：



在式 (I) 中， R¹ 代表含 2 至 10 個碳原子之烷基且 p 代表 1 至 3 之整數，

與通式 (II) 代表之芳族多元羧酸或式 (II) 芳族多元羧酸之酸酐以 2 : 1 至 2 : 5 之反應莫耳比例反應所得者：

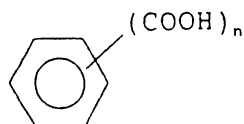
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍



(II)

在式 (II) 中， n 代表 2 至 4 之整數；且觸媒所含的鈦原子毫莫耳數下的觸媒量是聚合反應起始物質中所含的芳族二官能基羧酸毫莫耳數之 10 至 40 %。

8 . 根據申請專利範圍第 7 項用於製造聚酯之方法，其中在鈦化合物成份 (A) 與磷化合物成份 (B) 之反應產物中，鈦化合物成份 (A) 之鈦原子莫耳數 (m_{Ti}) 對磷化合物成份 (B) 之磷原子莫耳數 (m_P) 之比例範圍是 1 : 1 至 1 : 4 。

9 . 根據申請專利範圍第 7 項用於製造聚酯之方法，其中芳族二官能基酸是選自包括對苯二甲酸、異酞酸、萘二羧酸、聯苯二羧酸、二苯磺基二羧酸、二苯醚二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸及 β - 氫乙氧基苯甲酸。

10 . 根據申請專利範圍第 7 項用於製造聚酯之方法，其中烷撐二醇是選自包括二甘醇、三甘醇、四甘醇、新戊二醇及己二醇。

11 . 根據申請專利範圍第 7 項用於製造聚酯之方法，其中聚合反應是在 230 至 320 °C 之溫度下進行。

12 . 根據申請專利範圍第 7 至 11 項中任一項之方法，其中所製得之聚酯不含鈷化合物且滿足下列要求：

(a) 當聚酯在溫度為 290 °C 之真空下熔化 10 分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

鐘，熔體在鋁板上形成厚度為 3.0 ± 1 毫米之薄片，形成後立即將聚酯薄片在冰水中冷卻，然後乾燥並在 160°C 下進行結晶處理 1 小時，將結晶後的聚酯薄片放在具有標準白色供調整顏色差異計之板上，並使用顏色差異計測量聚酯薄片表面之色調，聚酯薄片表面之 L 值為 80.0 或更高且聚酯薄片表面之 b 值範圍在從 -2.0 至 5.0。

13. 根據申請專利範圍第 7 至 11 項中任一項之方法，其中所製得之聚酯滿足下列要求：

(b) 平均粒子大小為 3 微米或更大的固體外來粒子含量是限制在 500 個粒子／克或更少。

14. 根據申請專利範圍第 7 至 11 項中任一項之方法，其中所製得之聚酯滿足下列要求：

(c) 當在溫度為 290°C 之氮氣壓下加熱 15 分鐘後，聚酯分子主鏈之斷裂數是 4.0 當量／1,000 公斤或更少。