

申請日期	91 年 7 月 3 日
案 號	91114756
類 別	CO8E163/00, D01F6/00

公告本

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯
	英 文	Polyester based on poly(trimethylene terephthalate)
二、發明 創作人	姓 名	(1) 塚本亮二
	國 籍	(1) 日本
	住、居所	(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
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
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國大阪府大阪市中央區南本町一丁目六番 七號
	代 表 人 姓 名	(1) 長島徹

裝

訂

線

(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

日本	2001年	7月	5日	2001-204474	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2002年	2月	1日	2002-025212	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2002年	3月	5日	2002-058513	<input checked="" type="checkbox"/> 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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

【技術領域】

本發明係關於聚酯，更詳言之係關於光照射後很少變黃，耐光性經改善之聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯。

【技術背景】

聚酯如眾所周知，因其優異性能故廣泛用於纖維、樹脂、薄膜等。尤其由聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯所成之聚酯纖維，尺寸穩定性、耐熱性、耐藥品性、耐光性等優異，不拘衣料·非衣料，活用於各種領域。

如此近年，以往之聚對苯二甲酸丙二醇酯實現困難，應顯現質量或染色性，聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯纖維及其所成之針織物備受注目（例如特開平 1 1 - 2 0 0 1 7 5 號公報等）。但此類聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯纖維，較之聚對苯二甲酸乙二醇酯有光照射後變黃程度變大，耐光性不佳之問題。

提高此聚對苯二甲酸丙二醇酯白度之方法，例如 W O 9 9 / 1 1 7 0 9 號公報等建議聚合時添加磷化合物。但此方法雖然改良熔融穩定性，但無法期待改良耐光性。

另一方面，改良聚酯纖維耐光性之方法，例如特開平 3 - 2 3 4 8 1 2 號公報記載於聚對苯二甲酸乙二醇酯添加錳化合物、銻化合物、鍺化合物之方法。但，此方法係關於抑制聚對苯二甲酸乙二醇酯纖維之強度劣化者，係異於防止變黃，尤其是防止聚對苯二甲酸丙二醇酯纖維變黃之技術。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

又，於聚對苯二甲酸丙二醇酯添加錳化合物之技術，記載於美國專利第 5 8 7 2 2 0 4 號說明書併用銻化合物作為觸媒使用錳化合物，但此方法並未記載耐光性之改良，再因使用銻化合物，於纖維化時易產生噴嘴異物之問題。

【發明之揭示】

本發明之目的，係提供解決上述先行技術所存之問題點，光照射後很少變黃，耐光性經改善之聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯。

【用以實施發明之最佳形態】

以下詳細說明本發明之實施形態。

本發明聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯，係由對苯二甲酸丙二醇酯重複單位為主所成之聚酯。

在此，「由對苯二甲酸丙二醇酯重複單位為主所成」，係指構成聚酯總重複單位中，對苯二甲酸丙二醇酯重複單位佔 8 5 莫耳% 以上，以 9 0 莫耳% 以上為宜。

本發明之聚酯，係以金屬元素換算須含 1 0 ~ 1 5 0 p p m 之至少 1 種選自鹼金屬化合物、鹼土類金屬化合物及錳化合物所成群中之化合物。此類元素量若低於 1 0 p p m ，最終製得之聚酯纖維之耐光性亦不足。另一方面若超過 1 5 0 p p m ，除聚酯聚合物本身之黃色味變大之外，再熔融時因變黃、分子量大量降低，故不宜。該元

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

素量以 1 5 0 ~ 1 2 0 p p m 爲宜，尤以 2 0 ~ 1 0 0 p p m 之範圍適宜。

本發明所用之鹼金屬，可例舉鋰、鈉、鉀、銣等，鹼土類金屬可例舉鎂、鈣、鋇等。

本發明用之鹼金屬化合物、鹼土類金屬化合物、錳化合物，係使用乙酸鹽、苯酸鹽、氫氯化物、甲酸鹽、草酸鹽、硝酸鹽、碳酸鹽等，以於聚酯聚合物中之溶解性觀點視之以乙酸鹽、苯酸鹽爲宜。再者此類化合物可爲水合物，亦可爲酞。

再者，本發明之聚酯，含鹼金屬元素、鹼土類金屬元素及錳元素之總元素量，及與含磷元素量之莫耳比率須滿足下記式 (I) 之關係。

$$0 \leq P / M \leq 1 \quad (I)$$

(但， P 係表示聚酯中磷元素之莫耳量， M 係鹼金屬元素、鹼土類金屬元素及錳元素之總莫耳量。)

於上記式 (I) P / M 若超過 1 時，最終製得纖維之耐光性不足。 P / M 以 0 ~ 0 . 8 之範圍爲宜，尤以 0 ~ 0 . 6 之範圍適宜。

本發明聚酯以同時滿足下列 (a) ~ (d) 各要件爲宜：

- (a) 固有黏度於 0 . 5 ~ 1 . 6 之範圍；
- (b) 一縮二丙二醇含量於 0 . 1 ~ 2 . 0 重量 % 之範圍；
- (c) 環狀二聚物含量於 0 . 0 1 ~ 5 重量 % 之範圍；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

(d) 晶化後色相 b 值於 $-5 \sim 10$ 之範圍。

在此說明各要件，固有黏度若於上述範圍時，最終製得纖維之機械性強度相當強，處理性益加良好。該固有黏度於 $0.55 \sim 1.5$ 之範圍尤佳，最佳為 $0.6 \sim 1.4$ 之範圍。

其次，一縮二丙二醇含量若於上述範圍內，聚酯之耐熱性、最終製得纖維之機械性強度相當強。該一縮二丙二醇含量於 $0.15 \sim 1.8$ 重量%之範圍尤佳，最佳為 $0.2 \sim 1.5$ 重量%之範圍。

又，環狀二聚物含量若於上述範圍內，聚酯之製絲性佳。該環狀二聚物含量於 $0.02 \sim 1.8$ 重量%之範圍尤佳，最佳為 $0.03 \sim 1.5$ 重量%之範圍。

再者，晶化後之色相 b 值若於上述範圍內，最終製得纖維製品之外觀佳。該色相 b 值於 $-4 \sim 9$ 之範圍尤佳，最佳為 $-3 \sim 8$ 之範圍。

本發明聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯不損及該特性之範圍，以總二羧酸成分為基準在 10 莫耳%以下之範圍共聚對苯二甲酸成分、三甲撐二醇成分以外之成分亦可。

此類共聚成分，可例舉間苯二酸、原苯二酸、萘二羧酸、二苯二羧酸、二苯醚二羧酸、二苯砒二羧酸、二苯甲酮二羧酸、苯茛滿二羧酸、5-次硫間苯二酸金屬鹽、5-次硫間苯二酸鎂鹽等芳族二羧酸；乙二醇、四甲二醇、戊撐二醇、1,6-乙二醇、辛二醇、癸二醇、新戊二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、聚四甲二醇、環己二醇等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

脂肪族乙二醇；1,4-環己二甲醇、1,4-環己二醇等脂環式乙二醇；鄰苯二甲乙二醇、間苯二甲乙二醇、對苯二甲乙二醇、1,4-雙(2-羥基乙氧基)苯、1,4-雙(2-羥基乙氧基乙氧基)苯、4,4'-雙(2-羥基乙氧基)聯苯、4,4'-雙(2-羥基乙氧基乙氧基)聯苯、2,2-雙〔4-(2-羥基乙氧基乙氧基)苯基〕丙烷、2,2-雙〔4-(2-羥基乙氧基乙氧基)苯基〕丙烷、1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯、1,3-雙(2-羥基乙氧基乙氧基)苯、1,2-雙(2-羥基乙氧基乙氧基)苯、4,4'-雙(2-羥基乙氧基)二苯砜、4,4'-雙(2-羥基乙氧基乙氧基)二苯砜等芳族乙二醇；對苯二酚、2,2-雙(4-羥苯基)丙烷、間苯二酚、兒苯酚、二羧基萘、二羧基聯苯、二羧基二苯砜等二酚。此類可單獨用1種，亦可2種以上併用。

本發明聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯得用以往公知方法製法。即可採用將對苯二甲酸之低級烷基酯成分及三甲撐二醇成分於酯交換反應觸媒存在下使酯交換反應，製得雙乙二醇酯及其預縮合物，接著於聚合反應觸媒存在下使聚合反應之酯交換法，或將對苯二甲酸及三甲撐二醇直接酯化製造低聚合度之低聚物後，於聚合反應觸媒存在下使聚合反應之直接聚合法。

又，提高聚酯聚合物之分子量，降低末端羧基基量等為目的固相聚合利用以往公知之方法適當實施。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(6)

本發明作為酯交換反應觸媒之用之化合物，可例舉錳系化合物、鈷系化合物、鈣系化合物、鈦系化合物、鈉系化合物、鉀系化合物、鋅系化合物、鎂系化合物等，此類可單獨用，亦可併用二種以上。又作為縮聚觸媒之用之鈦系化合物，於預先酯交換反應前添加，亦得兼用酯交換反應觸媒及縮聚反應觸媒。

作為本發明之聚合反應觸媒所用之鈦系化合物以使用係至少一種選自四烷氧基鈦單獨、苯二酸、偏苯三酸、連苯三酸及均苯四甲酸或此類之酞所成群中之化合物與四烷氧基鈦之反應物，四烷氧基鈦與磷酸系化合物之反應物，四烷氧基鈦與次磷酸系化合物之反應物，四烷氧基鈦與磷酸脂系化合物之反應物，並至少1種選自苯二酸、偏苯三酸、連苯三酸及均苯四甲酸或此類之酞所成群中之化合物與四烷氧基鈦之反應物，再與磷酸系化合物、次磷酸系化合物或磷酸脂系化合物反應之化合物為宜，尤以使用四丁氧基鈦作為四烷氧基鈦為宜。

在此四烷氧基鈦，與苯二酸、偏苯三酸、連苯三酸及均苯四甲酸或此類之酞、磷酸系化合物、次磷酸系化合物、磷酸脂系化合物之莫耳比對四烷氧基鈦以1.5~2.5倍最佳。

又，與四烷氧基鈦反應之磷酸系化合物，可例舉苯膦酸、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、甲基苄膦酸、聯苯膦酸、萘膦酸、蔥膦酸、2-羧苯基膦酸、3-羧苯基膦酸、4-羧苯基膦

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(7)

酸、2, 3-二羧苯基膦酸、2, 4-二羧苯基膦酸、2, 5-二羧苯基膦酸、2, 6-二羧苯基膦酸、3, 4-二羧苯基膦酸、3, 5-二羧苯基膦酸、2, 3, 4-三羧苯基膦酸、2, 3, 5-三羧苯基膦酸、2, 3, 6-三羧苯基膦酸、2, 4, 5-三羧苯基膦酸、2, 4, 6-三羧苯基膦酸等。

又，次膦酸系化合物，可例舉苯次膦酸、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、甲基苄次膦酸、聯苯次膦酸、二苯次膦酸、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、二甲基苄次膦酸、二聯苯次膦酸、萘次膦酸、蔥次膦酸、2-羧苯基次膦酸、3-羧苯基次膦酸、4-羧苯基次膦酸、2, 3-二羧苯基次膦酸、2, 4-二羧苯基次膦酸、2, 5-二羧苯基次膦酸、2, 6-二羧苯基次膦酸、3, 4-二羧苯基次膦酸、3, 5-二羧苯基次膦酸、2, 3, 4-三羧苯基次膦酸、2, 3, 5-三羧苯基次膦酸、2, 3, 6-三羧苯基次膦酸、2, 4, 5-三羧苯基次膦酸、2, 4, 6-三羧苯基次膦酸、雙(2-羧苯基)次膦酸、雙(3-羧苯基)次膦酸、雙(4-羧苯基)次膦酸、雙(2, 3-二羧苯基)次膦酸、雙(2, 4-二羧苯基)次膦酸、雙(2, 5-二羧苯基)次膦酸、雙(2, 6-二羧苯基)次膦酸、雙(3, 4-二羧苯基)次膦酸、雙(3, 5-二羧苯基)次膦酸、雙(2, 3, 4-三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

羧苯基)次膦酸、雙(2,3,5-三羧苯基)次膦酸、雙(2,3,6-三羧苯基)次膦酸、雙(2,4,5-三羧苯基)次膦酸、及雙(2,4,6-三羧苯基)次膦酸等。

再者，磷酸脂系化合物可例示一甲基磷酸脂、一乙基磷酸脂、一三甲基磷酸脂、一-n-丁基磷酸脂、一己基磷酸脂、一庚基磷酸脂、一辛基磷酸脂、一壬基磷酸脂、一癸基磷酸脂、一十二烷基磷酸脂、一月桂磷酸脂、甘油一油酸磷酸脂、一十四烷基磷酸脂、一苯磷酸脂、一苄基磷酸脂、一(4-十二烷基)苯磷酸脂、一(4-甲基苯)磷酸脂、一(4-乙基苯)磷酸脂、一(4-丙基苯)磷酸脂、一(4-十二烷基苯)磷酸脂、一甲苯基磷酸脂、一甲基苄基磷酸脂、一聯苯磷酸脂、一萘磷酸脂、一蒽基磷酸脂等一烷基磷酸脂類，一芳基磷酸脂類。

本發明聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯，按需要亦可含少量之添加劑，例如潤滑劑、顏料、染料、防氧化劑、固相聚合促進劑、螢光增白劑、防靜電劑、抗菌劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、熱穩定劑、遮光劑、平光劑等。

又，本發明聚酯，係以金屬元素換算含150以上至10000ppm高濃度之至少1種選自鹼金屬化合物、鹼土類金屬化合物及錳化合物所成群中之化合物，成為含高濃度金屬化合物聚酯，對聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯，將含高濃度金屬化合物聚酯以0.5~50重量%熔融混練，聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯中，以金屬元素換算

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(9)

含 10 ~ 150 ppm 之至少 1 種選自鹼金屬化合物、鹼土類金屬化合物及錳化合物所成群中之化合物亦可。

此時，含高濃度金屬化合物聚酯之量若在 0.5 重量以下，很難使金屬化合物均勻分散於聚酯中，若超過 50% 重量，含高濃度金屬化合物聚酯之使用量因過多之故，劣化聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯之製造效率。若使用含高濃度金屬化合物聚酯，該使用量以 0.7 ~ 40 重量% 之範圍為宜，以 1 ~ 30 重量% 之範圍尤佳。

欲使用含高濃度金屬化合物聚酯，該金屬元素含量若為 150 ppm 以下，為使最終製得纖維之耐光性達完全水準，須大量使用含高濃度金屬化合物聚酯。另一方面，若超過 10000 ppm，含高濃度金屬化合物聚酯本身之黃色味變重，因藉由熱分解分子量明顯降低，故很難控制最終製得纖維之品質。為此較佳為 300 ~ 8000 ppm 之 % 之範圍，最佳為 500 ~ 5000 ppm 之範圍。

又，將含高濃度金屬化合物聚酯熔融混練於聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯之方法並無特別限制，例如於雙螺桿押擠機等，於已熔融之聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯用邊側給料機等添加固體或已熔融之含高濃度金屬化合物聚酯之方法，以間歇方式於經聚合之聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯之聚合反應階段將含高濃度金屬化合物聚酯之切片添加於聚合反應鍋內之方法等。

本發明聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯所成之纖維，將

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(10)

本發明聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯於 $238^{\circ}\text{C} \sim 275^{\circ}\text{C}$ 之範圍熔融紡絲製造為宜，熔融紡絲溫度若於此範圍，紡絲時亦無斷紗。熔融紡絲溫度在 $239^{\circ}\text{C} \sim 270^{\circ}\text{C}$ 之範圍尤佳，最佳為 $240^{\circ}\text{C} \sim 265^{\circ}\text{C}$ 之範圍。又，熔融紡絲時之速度設定在 $400 \sim 5000 \text{ m/分}$ 之範圍內為宜，紡絲速度若在此範圍，製得纖維之強度亦足夠，同時亦可穩定卷取。該紡絲速度在 $500 \sim 4700 \text{ m/分}$ 之範圍尤佳，最佳為 $600 \sim 4500 \text{ m/分}$ 之範圍。

又，該紡絲時使用噴嘴之形狀無特別限制，可採用圓形、異形、實心、空心等皆可。

又，本發明聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯之拉伸絲，係卷取聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯纖維後，或無一次卷取藉由連續性拉伸處理，可製得拉伸絲。

本發明聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯纖維及聚酯拉伸絲，該固有黏度以在 $0.5 \sim 1.5$ 之範圍為宜。該固有黏度若在此範圍，最終製得纖維之機械性強度非常強，處理變佳。該固有黏度在 $0.52 \sim 1.4$ 之範圍尤佳，最佳為 $0.55 \sim 1.3$ 之範圍。

使用本發明聚酯纖維及／或聚酯未拉伸絲，用日曬氣候色牢度儀，於濕度 $50\% \text{ RH}$ 、 60°C 、 80 小時照射後色相 b 值之增加值於 2 以下，可製得布帛。

【實施例】

以下藉由實施例進一步具體說明本發明，但本發明不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(11)

受限於此。又，實施例中之各值係根據下記方法進行測定。

(1) 固有黏度：

根據常法以原氯酚為溶劑於 35 °C 測出。

(2) 聚酯中之鈣量、鉀量、錳量、鈷量、磷量之測定：

將取樣聚合物加熱熔融，作成圓盤，使用理學(股)製之螢光 X 線裝置 3270 型，根據常法測定。

(3) 聚酯中之鈉量、鉀量、鋰量、鎂量之測定：

將取樣聚合物 1 g 溶解於原氯酚 10 ml，與 0.5 N - HCl 20 ml 混合置放一晚，將澄清液 HCl 使用日立製作所(股)製 Z-6100 極化塞曼自動吸收分光光度計(Polarized Zeeman Atomic Absorption Spectrophotometer)，根據常法測出。

(4) 一縮二丙二醇量：

將取樣聚合物與剩餘量之甲醇一起密封，於高壓鍋中 260 °C、4 小時條件下分解甲醇，將分解物用氣體色譜法(HEWLETT PACKARD 公司製，HP 6890 系列 GC 系統)，根據常法定量一縮二丙二醇量，以測出聚合物重量為基準時測出二丙烯之重量百分率。

(5) 含環狀二聚物量：

於 Waters 公司製 486 型液體色譜使用連接 2 根 Waters 公司製 GPC 柱式 TSK 凝膠 G2000H8 之裝置，將取樣聚合物 1 mg 溶解於六氟異丙醇 1 ml 後，浸漬

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(12)

於氯仿稀釋成 10 ml 製得之取樣溶液，使用氯仿作為展示溶液，自預先作成之標準環狀二聚物之校正曲線測出聚合物之含環狀二聚物量。

(6) 晶化後之色相 b 值：

切片之色相係於 130℃ 乾燥 2 小時後，纖維之色相成針織物後，用 MINOLTA (股) 製之彩色色差計 (型式：CR-200)，根據常法測出。

(7) 拉伸強度、拉伸伸度：

根據 JIS L1070 所載方法進行測定。

(8) 耐光性評價：

將纖維成針織物取樣用日曬氣候色牢度儀於 60℃、80 小時、濕度 50% RH、無降雨之條件進行照射。測定照射前後取樣之色相 b 值，並計算色相 b 值之增加值。

參考例 1

製造由四丁氧基鈦與偏苯三酸酐反應物所成之觸媒：

於偏苯三酸酐之三甲撐二醇溶液 (0.2%) 添加對偏三酸酐 1 莫耳之 0.5 莫耳之四丁氧基鈦，於空氣中常壓下保持 80℃ 以反應 60 分鐘。之後於常溫下冷卻，藉由 10 倍量之丙酮使生成觸媒再次晶化，用濾紙過濾沉澱物，於 100℃ 乾燥 2 小時，製得目的之觸媒。

參考例 2

製造由四丁氧基鈦與苯膦酸反應物所成之觸媒：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (13)

於苯膦酸之三甲撐二醇溶液 (0 . 2 %) 添加對苯膦酸 1 莫耳之 0 . 5 莫耳之四丁氧基鈦，於空氣中常壓下保持 1 2 0 ° C 以反應 6 0 分鐘，製得白色淤漿之目的觸媒。

參考例 3

製造由四丁氧基鈦與苯次膦酸之反應物所成之觸媒：

於苯次膦酸之三甲撐二醇溶液 (0 . 2 %) 添加對苯次膦酸 1 莫耳之 0 . 5 莫耳之四丁氧基鈦，於空氣中常壓下保持 1 2 0 ° C 以反應 6 0 分鐘，製得白色淤漿之目的觸媒。

實施例 1

將對苯二甲酸二甲酯 1 0 0 重量份，三甲撐二醇 7 0 . 5 重量份及作為酯交換反應觸媒之乙酸錳 . 4 水合物 0 . 0 3 1 6 重量份裝入設有攪拌機、精餾塔及甲醇餾出電容器之反應器，自 1 4 0 ° C 慢慢加溫，使反應結果產生之甲醇餾出系外以進行酯交換反應。反應開始後 3 小時內溫達 2 1 0 ° C 。

接著，於製得之反應生成物添加作為聚合反應觸媒之四丁氧基鈦 0 . 0 5 2 6 重量份後，移至設有攪拌機及甲醇餾出電容器之另一反應器，自 2 1 0 ° C 慢慢加溫至 2 6 5 ° C ，同時自常壓降低壓力於 7 0 P a 高真空進行聚合反應。痕量反應系之熔融黏度，固有黏度若達 0 . 7 5 之時點即停止聚合反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(14)

自反應器底部將熔融聚合物冷卻成股狀擠壓於水中，使用絲束切斷機裁斷成片狀。結果示於表1。

將製得之切片使用具備36個0.27mm孔徑之圓形噴絲孔之噴絲頭之擠壓紡絲機於250℃熔融，以排出量34g/分、牽引速度2400m/分紡絲，將製得之未拉伸絲於具有60℃之加熱輥與160℃之板式加熱器之拉伸處理機，以拉伸倍率1.7倍拉伸處理製得83d tex/36長絲之拉伸絲。結果示於表2。

實施例2

除將實施例1中併用乙酸錳.4水和物0.0316重量份與乙酸鈷.4水合物0.0038重量份作為酯交換反應觸媒以外進行同樣的操作。結果示於表1、2。

實施例3

除變更實施例1中作為聚合反應觸媒之四丁氧基鈦，使用於參考例1已調製之觸媒以鈦原子換算30毫莫耳%以外進行同樣的操作。結果示於表1、2。

實施例4

除變更實施例1中作為聚合反應觸媒之四丁氧基鈦，使用於參考例2已調製之觸媒以鈦原子換算30毫莫耳%以外進行同樣的操作。結果示於表1、2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (15)

實施例 5

除變更實施例 1 中作為聚合反應觸媒之四丁氧基鈦，使用於參考例 3 已調製之觸媒以鈦原子換算 30 毫莫耳% 以外進行同樣的操作。結果示於表 1、2。

實施例 6

於實施例 1 酯交換反應結束後，除添加 0.009 重量份之磷酸三甲基以外進行同樣的操作。結果示於表 1、2。

實施例 7

於實施例 2 酯交換反應結束後，除添加 0.009 重量份之磷酸三甲基以外進行同樣的操作。結果示於表 1、2。

實施例 8

將經由實施例 1 操作製得的切片，使用具備 36 個 0.27 mm 孔徑之圓形噴絲孔之噴絲頭之擠壓紡絲機於 250℃ 熔融，以排出量 36 g / 分、牽引速度 3600 m / 分紡絲，將製得之未拉伸絲於具有 60℃ 之加熱輥與 160℃ 之板式加熱器之拉伸處理機，以拉伸倍率 1.2 倍拉伸處理製得 83 dtex / 36 長絲之拉伸絲。結果示於表 1、2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(16)

實施例 9

將經由實施例 1 操作製得的切片，使用具備 36 個 0.27 mm 孔徑之圓形噴絲孔之噴絲頭之擠壓紡絲機於 250 °C 熔融，以排出量 34 g / 分、牽引速度 2400 m / 分紡絲，於無一次卷取具有 60 °C 之加熱輥與 160 °C 之板式加熱器之拉伸處理機，以拉伸倍率 1.7 倍拉伸處理製得 83 dtex / 36 長絲之拉伸絲。結果示於表 1、2。

實施例 10

將對苯二甲酸二甲酯 100 重量份，三甲撐二醇 70.5 重量份及作為觸媒之四丁氧基鈦 0.0526 重量份，再將乙酸鉀 0.0126 重量部，裝入設有攪拌機、精餾塔及甲醇餾出電容器之反應器，自 140 °C 慢慢加溫，使反應結果產生之甲醇餾出系外以進行酯交換反應。反應開始後 3 小時內溫達 210 °C。

接著，將製得之反應生成物移至設有攪拌機及甲醇餾出電容器之另一反應器，自 210 °C 慢慢加溫至 265 °C，同時自常壓降低壓力於 70 Pa 高真空進行聚合反應。痕量反應系之熔融黏度，固有黏度若達 0.75 之時點即停止聚合反應。

自反應器底部將熔融聚合物冷卻成股狀擠壓於水中，使用絲束切斷機裁斷成片狀。結果示於表 1。

將製得之切片使用具備 36 個 0.27 mm 孔徑之圓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(17)

形噴絲孔之噴絲頭之擠壓紡絲機於250℃熔融，以排出量34g/分、牽引速度2400m/分紡絲，將製得之未拉伸絲於具有60℃之加熱輥與160℃之板式加熱器之拉伸處理機，以拉伸倍率1.7倍拉伸處理製得8.3d tex/36長絲之拉伸絲。結果示於表2。

實施例11

除將實施例10中乙酸鉀之使用量由0.0126重量份變更爲0.00758重量份以外進行同樣的操作。結果示於表1、2。

實施例12

除將實施例10中乙酸鉀0.0126重量份變更爲使用乙酸鈉.3水合物0.0175重量份以外進行同樣的操作。結果示於表1、2。

實施例13

除將實施例10中乙酸鉀0.0126重量份變更爲使用乙酸鋰0.0085重量份以外進行同樣的操作。結果示於表1、2。

實施例14

除將實施例10中乙酸鉀0.0126重量份變更爲使用乙酸銣0.0186重量份以外進行同樣的操作。結

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (18)

果示於表 1、2。

實施例 1 5

除將實施例 1 0 中乙酸鉀 0 . 0 1 2 6 重量份變更爲使用乙酸鈣 . 1 水合物 0 . 0 2 2 7 重量份以外進行同樣的操作。結果示於表 1、2。

實施例 1 6

除將實施例 1 0 中乙酸鉀 0 . 0 1 2 6 重量份變更爲使用乙酸鎂 . 4 水合物 0 . 0 2 7 6 重量份以外進行同樣的操作。結果示於表 1、2。

實施例 1 7

除變更實施例 1 0 中之四丁氧基鈦，而使用於參考例 1 已調製之觸媒以鈦原子換算 3 0 毫莫耳 % 以外進行同樣的操作。結果示於表 1、2。

實施例 1 8

除變更實施例 1 0 中之四丁氧基鈦，而使用於參考例 2 已調製之觸媒以鈦原子換算 3 0 毫莫耳 % 以外進行同樣的操作。結果示於表 1、2。

實施例 1 9

於實施例 1 0 之酯交換反應結束後，緊接著添加

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

0.009 重量份之磷酸三甲基以外進行同樣的操作。結果示於表 1、2。

實施例 20

將經由實施例 10 操作製得的切片，使用具備 36 個 0.27 mm 孔徑之圓形噴絲孔之噴絲頭之擠壓紡絲機於 250 °C 熔融，以排出量 36 g / 分、牽引速度 3600 m / 分紡絲，將製得之未拉伸絲於具有 60 °C 之加熱輥與 160 °C 之板式加熱器之拉伸處理機，以拉伸倍率 1.2 倍拉伸處理製得 83 dtex / 36 長絲之拉伸絲。結果示於表 1、2。

實施例 21

將經由實施例 10 操作製得的切片，使用具備 36 個 0.27 mm 孔徑之圓形噴絲孔之噴絲頭之擠壓紡絲機於 250 °C 熔融，以排出量 34 g / 分、牽引速度 2400 m / 分紡絲，於無一次卷取具有 60 °C 之加熱輥與 160 °C 之板式加熱器之拉伸處理機，以拉伸倍率 1.7 倍拉伸處理製得 83 dtex / 36 長絲之拉伸絲。結果示於表 1、2。

比較例 1

不用實施例 1 中之乙酸錳·4 水合物，而用四丁氧基鈦 0.0525 重量份進行酯交換反應後，無任何追加添

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(20)

加進行聚合反應之外進行同樣的操作。結果示於表1。

比較例2

除將實施例1中之乙酸錳·4水合物之添加量變更爲0.0885重量份之外進行同樣的操作。結果示於表1、表2。

比較例3

除將實施例6中之磷酸三甲基之添加量變更爲0.027重量份之外進行同樣的操作。結果示於表1、表2。

比較例4

除將實施例10中之乙酸鉀之添加量變更爲0.0405重量份之外進行同樣的操作。結果示於表1、表2。

比較例5

除將實施例10中之磷酸三甲基之添加量變更爲0.027重量份之外進行同樣的操作。結果示於表1、表2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(21)

(表 1)

實施例	種交換反應觸媒		結聚反應觸媒		磷酸三甲基 毫莫耳%	鹼金屬元素量 ppm	鹼土類金屬元素量 ppm	鈦元素量 ppm	PM 莫耳比率	固有黏度	DPG量 重量%	環狀二聚物含量		晶化後色相 b值
	種類	毫莫耳%	種類	毫莫耳% (鈦原子換算)								重量%	重量%	
實施例1	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	-	-	-	66	0.0	0.75	0.23	2.0	2.0	6.8
實施例2	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	-	-	-	66	0.0	0.75	0.23	2.1	2.1	4.9
	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	3												
實施例3	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TMT	30	-	-	-	66	0.0	0.75	0.25	2.1	2.1	6.5
實施例4	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TPO	30	-	-	-	66	0.5	0.75	0.26	2.0	2.0	6.0
實施例5	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TPI	30	12.5	-	-	66	0.5	0.75	0.24	2.1	2.1	6.2
實施例6	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	12.5	-	-	66	0.5	0.75	0.23	2.0	2.0	5.9
實施例7	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	-	-	-	66	0.5	0.75	0.24	2.1	2.1	4.8
	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	3												
實施例8	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	-	-	-	66	0.0	0.75	0.23	2.0	2.0	6.8
實施例9	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	-	-	-	66	0.0	0.75	0.23	2.0	2.0	6.8
實施例10	KOAc	25	TBT	30	51	-	-	-	0.0	0.75	0.21	2.1	2.1	6.6
實施例11	KOAc	15	TBT	30	31	-	-	-	0.0	0.75	0.22	2.0	2.0	5.0
實施例12	Ni(OAc) ₂ ·3H ₂ O	25	TBT	30	51	-	-	-	0.0	0.75	0.23	2.1	2.1	6.0
實施例13	LiOAc	25	TBT	30	9	-	-	-	0.0	0.75	0.22	1.9	1.9	5.5
實施例14	RbOAc	25	TBT	30	111	-	-	-	0.0	0.75	0.24	2.1	2.1	7.2
實施例15	Ca(OAc) ₂ ·HO	25	TBT	30	-	-	52	-	0.0	0.75	0.23	2.2	2.2	6.0
實施例16	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	-	-	32	-	0.0	0.75	0.21	2.0	2.0	5.6
實施例17	KOAc	25	TMT	30	51	-	-	-	0.0	0.75	0.22	2.1	2.1	6.7
實施例18	KOAc	25	TPO	30	51	-	-	-	0.0	0.75	0.20	2.1	2.1	6.8
實施例19	KOAc	25	TBT	30	12.5	-	-	-	0.5	0.75	0.21	1.9	1.9	5.5
實施例20	KOAc	25	TBT	30	-	-	-	-	0.0	0.75	0.21	2.1	2.1	6.6
實施例21	KOAc	25	TBT	30	-	-	-	-	0.0	0.75	0.21	2.1	2.1	6.6
比較例1	TBT	30	-	-	-	-	-	-	-	0.75	0.21	2.0	2.0	5.1
比較例2	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	70	TBT	30	-	-	-	185	0.0	0.75	0.25	2.1	2.1	10.5
比較例3	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	25	TBT	30	37.5	-	-	66	1.5	0.75	0.22	2.0	2.0	5.5
比較例4	KOAc	70	TBT	30	-	-	-	142	0.0	0.75	0.25	2.1	2.1	10.5
比較例5	KOAc	25	TBT	30	37.5	-	-	51	1.5	0.75	0.22	2.0	2.0	5.5

表中略號分別如下所示。

- (1)乙酸錳·4水合物
- (2)乙酸鉀
- (3)乙酸鋇
- (4)乙酸鈣·1水合物
- DRG: 一縮二丙二醇
- TMT: 四丁氧基鈦-羧基-偏苯三酸酐 1/2化合物
- TPO: 四丁氧基鈦-羧基-苯磺酸 1/2化合物
- TPI: 四丁氧基鈦-羧基-苯次磺酸 1/2化合物
- TBT: 四丁氧基鈦
- (5)乙酸鈦·4水合物
- (6)乙酸鈦·3水合物
- (7)乙酸鈦
- (8)乙酸鈦·4水合物

五、發明說明(22)

(表2)

	拉伸絲					布帛之耐光性			
	紡絲速度 m/分	拉伸倍率 倍	固有黏度	纖維度 dtex	抗拉強度 cN/dtex	抗拉伸度 %	色相b值		
							光照射前	光照射後	光照射前後增加分
實施例1	2400	1.7	0.72	83	3.1	40	2.7	2.9	0.2
實施例2	2400	1.7	0.71	83	3.0	42	2.3	2.6	0.3
實施例3	2400	1.7	0.71	83	2.9	41	2.6	2.9	0.3
實施例4	2400	1.7	0.72	83	3.1	40	2.5	3.0	0.5
實施例5	2400	1.7	0.71	83	3.2	43	2.4	3.0	0.6
實施例6	2400	1.7	0.72	83	3.0	40	2.4	3.0	0.6
實施例7	2400	1.7	0.71	83	3.1	40	2.1	2.8	0.7
實施例8	2400	1.7	0.71	83	3.1	42	2.8	3.0	0.2
實施例9	2400	1.7	0.71	83	3.0	43	2.7	3.0	0.3
實施例10	2400	1.7	0.71	83	3.1	40	2.6	2.7	0.1
實施例11	2400	1.7	0.72	83	3.0	42	2.4	2.7	0.3
實施例12	2400	1.7	0.71	83	2.9	41	2.3	3.3	1.0
實施例13	2400	1.7	0.72	83	3.1	40	2.3	3.4	1.1
實施例14	2400	1.7	0.71	83	3.2	43	3.0	2.7	-0.3
實施例15	2400	1.7	0.72	83	3.0	40	2.0	3.0	1.0
實施例16	2400	1.7	0.71	83	3.1	40	2.1	3.3	1.2
實施例17	2400	1.7	0.72	83	3.0	41	2.7	2.8	0.1
實施例18	2400	1.7	0.72	83	3.0	39	2.5	2.8	0.3
實施例19	2400	1.7	0.71	83	3.1	40	2.3	2.6	0.3
實施例20	2400	1.2	0.71	83	3.1	42	2.7	2.8	0.1
實施例21	2400	1.7	0.71	83	3.0	43	2.7	2.9	0.2
比較例1	2400	1.7	0.73	83	3.3	42	2.2	4.7	2.5
比較例2	2400	1.7	0.71	83	2.9	39	5.6	5.8	0.2
比較例3	2400	1.7	0.72	83	3.1	41	2.5	4.7	2.2
比較例4	2400	1.7	0.71	83	2.9	39	5.6	5.8	0.2
比較例5	2400	1.7	0.72	83	3.1	41	2.5	4.7	2.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(23)

【產業上之可利用性】

根據本發明，係提供可改善聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯之耐光性，因製絲條件等之成形條件亦無嚴格規定，適於因應廣泛要求之成型品之製造之聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯，該工業性意義大。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯)

本發明係關於聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯，由聚對苯二甲酸丙二醇酯重複單位為主所成，以金屬元素換算含10~150ppm之至少1種選自鹼金屬化合物、鹼土類金屬化合物及錳化合物所成群中之化合物，且含鹼金屬化合物、鹼土類金屬化合物及錳元素之總元素量，及含磷元素量之莫耳比率於下記式(I)之範圍。

$$0 \leq P / M \leq 1 \quad (I)$$

(但，P係表示聚酯中磷元素之莫耳量，M係鹼金屬化合物、鹼土類金屬化合物及錳元素之總莫耳量。)

英文發明摘要(發明之名稱：Polyester based on poly(trimethylene terephthalate)

A polyester based on poly(trimethylene terephthalate) consisting essentially of trimethylene terephthalate repeating units, comprising at least one kind of compound selected from the group consisting of alkali metal compounds, alkaline earth metal compounds and manganese compounds in an amount of 10 to 150 ppm expressed in terms of the metal element in a molar ratio of the total amount of elements of the contained alkali metal elements, alkaline earth metal elements and manganese element to the amount of the contained phosphorus element within the range of the following formula (I):

$$0 \leq P/M \leq 1 \quad (I)$$

wherein, P is the molar amount of the phosphorus element in the polyester; M is the total amount of the alkali metal elements, alkaline earth metal elements and manganese element.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

六、申請專利範圍

第 91114756 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 94 年 11 月 25 日修正

1. 一種聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯，其特徵為主要由聚對苯二甲酸丙二醇酯重複單位所成，以金屬元素換算含 10 ~ 150 ppm 之至少 1 種選自鹼金屬化合物、鹼土金屬化合物及錳化合物所成群中之化合物，且含鹼金屬化合物、鹼土金屬化合物及錳元素之總元素量，與含有之磷元素量之莫耳比為下記式 (I) 之範圍內，

$$0 \leq P / M \leq 1 \quad (I)$$

(但，P 係表示聚酯中之磷元素之莫耳量，M 係表示鹼金屬化合物、鹼土類金屬化合物及錳元素之總莫耳量)，

其中同時滿足下記 (a) ~ (d) 之各要件：

(a) 固有黏度為 0.5 ~ 1.6 之範圍；

(b) 二丙二醇含量以聚酯全重量之基準為 0.1 ~ 2.0 重量 % 之範圍；

(c) 環狀二聚物含量以聚酯全重量之基準為 0.01 ~ 5 重量 % 之範圍；

(d) 結晶化後之色相 b 值為 -5 ~ 10 之範圍。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚酯，其中鹼金屬化合物係選自鋰化合物、鈉化合物、鉀化合物、銻化合物所成群中之化合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之聚酯，其中鹼土金屬化合物係鎂化合物及 / 或鈣化合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

4 . 如申請專利範圍第 1 項之聚酯，其中錳化合物係自乙酸錳、苯酸錳、氯化錳所成群中之化合物。

5 . 一種聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯之製造方法，其特徵為：製造如申請專利範圍第 1 項之聚酯時，使用鈦系化合物作為聚合觸媒。

6 . 如申請專利範圍第 5 項之製造方法，其中鈦系化合物係四烷氧基鈦。

7 . 如申請專利範圍第 5 項之製造方法，其中鈦系化合物係至少 1 種選自苯二酸、偏苯三酸、連苯三酸及均苯四甲酸或此類之酐所成群中之化合物與四烷氧基鈦之反應物。

8 . 如申請專利範圍第 5 項之製造方法，其中鈦系化合物係四烷氧基鈦與磷酸系化合物之反應物。

9 . 如申請專利範圍第 5 項之製造方法，其中鈦系化合物係四烷氧基鈦與次磷酸系化合物之反應物。

10 . 如申請專利範圍第 5 項之製造方法，其中鈦系化合物係四烷氧基鈦與磷酸脂系化合物之反應物。

11 . 如申請專利範圍第 5 項之製造方法，其中鈦系化合物係至少 1 種選自苯二酸、偏苯三酸、連苯三酸及均苯四甲酸或此類之酐所成群中之化合物與四烷氧基鈦之反應物，及與磷酸系化合物之反應物。

12 . 如申請專利範圍第 5 項之製造方法，其中鈦系化合物係至少 1 種選自苯二酸、偏苯三酸、連苯三酸及均苯四甲酸或此類之酐所成群中之化合物與四烷氧基鈦之反應

六、申請專利範圍

物，及與次膦酸系化合物之反應物。

1 3 . 如申請專利範第 5 項之製造方法，其中鈦系化合物係至少 1 種選自苯二酸、偏苯三酸、連苯三酸及均苯四甲酸或此類之酞所成群中之化合物與四烷氧基鈦之反應物，及與磷酸脂系化合物之反應物。

1 4 . 一種聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯纖維，其特徵為：將申請專利範圍第 1 項之聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯於熔融溫度 $238 \sim 275^{\circ}\text{C}$ ，紡絲速度 $400 \sim 5000 \text{ m} / \text{分鐘}$ 之速度熔融紡絲製得。

1 5 . 一種聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯拉伸絲，其特徵為：將申請專利範圍第 1 4 項之聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯纖維，由一次卷取或無一次卷取連續性拉伸處理製得。

1 6 . 一種布帛，其特徵為：由申請專利範圍第 1 4 項之聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯纖維所成，用日曬氣候色牢度儀，經 60°C 、80 小時照射後色相 b 值之增加值於 2 以下。

1 7 . 一種布帛，其特徵為：由申請專利範圍第 1 5 項之聚對苯二甲酸丙二醇酯系聚酯拉伸絲所成，用日曬氣候色牢度儀，經 60°C 、80 小時照射後色相 b 值之增加值於 2 以下。