

發明專利分割說明書

(2008 年 9 月 10 日修正)

※ 申請案號： 94105784

※ 申請日期： 91.1.17

※IPC 分類： C08G63/84(2006.01)

原申請案號： 91100649

一、發明名稱：(中文/英文)

聚酯聚合觸媒

CATALYST FOR POLYMERIZATION OF POLYESTER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

東洋紡績股份有限公司(東洋紡績株式会社)

TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA

代表人：(中文/英文)(簽章)

津村準二

TSUMURA, JUNJI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪市北區堂島浜二丁目 2 番 8 號

2-8, Dojimahama 2-chome, Kitaku Osaka-shi Osaka, Japan

國 籍：(中文/英文)

日本/JAPAN

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 中嶋孝宏 / NAKAJIMA, TAKAHIRO
2. 塚本健一 / TSUKAMOTO, KEN-ICHI
3. 形舞祥一 / GYOBU, SHOICHI
4. 桑田光啓 / KUWATA, MITSUYOSHI
5. 森山暢夫 / MORIYAMA, NOBUO

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 5. 日本 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本	2001.01.18	特願 2001-010474
2. 日本	2001.02.20	特願 2001-043118
3. 日本	2001.02.21	特願 2001-044629
4. 日本	2001.02.20	特願 2001-043106
5. 日本	2001.02.22	特願 2001-047101
6. 日本	2001.03.07	特願 2001-063902
7. 日本	2001.04.03	特願 2001-104985
8. 日本	2001.09.17	特願 2001-282044
9. 日本	2001.09.28	特願 2001-302938
10. 日本	2001.09.28	特願 2001-302937

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 中嶋孝宏 / NAKAJIMA, TAKAHIRO
2. 塚本健一 / TSUKAMOTO, KEN-ICHI
3. 形舞祥一 / GYOBU, SHOICHI
4. 桑田光啓 / KUWATA, MITSUYOSHI
5. 森山暢夫 / MORIYAMA, NOBUO

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 5. 日本 / JAPAN

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本	2001.01.18	特願 2001-010474
2. 日本	2001.02.20	特願 2001-043118
3. 日本	2001.02.21	特願 2001-044629
4. 日本	2001.02.20	特願 2001-043106
5. 日本	2001.02.22	特願 2001-047101
6. 日本	2001.03.07	特願 2001-063902
7. 日本	2001.04.03	特願 2001-104985
8. 日本	2001.09.17	特願 2001-282044
9. 日本	2001.09.28	特願 2001-302938
10. 日本	2001.09.28	特願 2001-302937

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚酯聚合觸媒，聚酯及聚酯之製造方法；更詳細地來說，本發明係關於一種可賦予改善成形時過濾器阻塞等之聚酯聚合觸媒、聚酯、及其製造方法。

【先前技術】

聚酯，特別是聚對苯二甲酸乙二酯(以下，簡稱為 PET)，其係具有優異的機械特性及化學特性而應用多種用途上，例如是應用在衣料用及產業資材用之纖維、包裝用及磁性膠帶用等之各種薄膜或片材、瓶及工程塑膠等之成形物。

PET 在工業上係藉由對酞酸或對酞酸二甲酯、與乙二醇之酯化或酯交換以製造雙(2-羥乙基)對酞酸酯，並於高溫、真空下，利用觸媒使之聚縮合而得。聚縮合時所用的觸媒，係廣泛地使用三氧化銻。雖然三氧化銻係一種具有便宜、且優異的觸媒活性之觸媒，但是因為在聚縮合時會析出金屬銻，而不僅會使 PET 變黑，而且會產生異物等之問題點。縱觀此等，常期盼一種完全不含銻、或不含以銻做為觸媒主成分之聚酯。

又，上述聚酯中之異物係會引起(例如)以下這樣的問題。

(1)在薄膜用之聚酯方面，金屬銻之出將成為聚酯中之異物，

而於熔融押出時必然成為污染模具之原因，並且也是造成薄膜表面缺陷之原因。再者，在做為中空成形品等原料之情況下，亦將難以得到透明性優良的中空成形品。

(2)纖維用聚酯中之異物，係為造成纖維中強度變差之異物，

且是在製絲時污染模具、及過濾器之濾壓上昇之原因。在製造聚酯纖維上，依照操作性為主之觀點來看，企盼求得一種不會產生異物之聚酯聚合觸媒。

曾經試著使用三氧化銻來做為聚縮合觸媒，並且進行不使 PET 變黑和產生異物之抑制。例如，專利第 2666502 號，藉由使用三氧化銻、鉍和硒之化合物來做為聚縮合觸媒，以抑制 PET 中黑色異物之生成。又，特開平 9-291141 號述及：使用含有鈉及鐵之氧化物的三氧化銻來做為聚縮合觸媒，以抑制金屬銻之生成。然而，利用此等之聚縮合觸媒，終究是無法達成降低銻含量之目的。

雖然曾經提議以鈦化合物、或錫化合物來做為銻化合物以外之聚縮合觸媒；但是用此等所製造的聚酯，於熔融成形時易受熱而劣化，又且聚酯會有顯著的著色之問題點。

因此，嘗試著克服以鈦化合物來做為聚縮合觸媒之問題點；例如，特開 55-116722 號曾提議同時使用鈷鹽及鈣鹽之四烷氧鈦酸鹽之方法。又，依照特開平 8-73581 號，則提議同時使用鈷化合物之四烷氧鈦酸鹽來做為聚縮合觸媒，以及使用螢光增白劑之方法。然而，根據此等技術，使用四烷氧鈦酸鹽來做為聚縮合觸媒時，並無法使 PET 之著色降低，亦無法達到抑制 PET 熱分解之效果。

鋁化合物所知道的是觸媒活性差者。在鋁化合物中，雖然也有報告指出：與以其他的鋁化合物做為聚縮合觸媒時比較起來，利用鋁之螯合化合物時係具有更高的觸媒活性；但是不能說是比利用上述之銻化合物或鈦化合物時更具有充分

之觸媒活性；此外，使用以鋁化合物做為聚縮合觸媒時，則需要長時間來聚合聚酯，且其熱安定性及熱氧化安定性也會變差等之問題點。又，使用以鋁化合物做為聚縮合觸媒時，會生成多量的對聚酯具不溶性之異物，於聚酯成形時會由於該異物而引起過濾器阻塞；而且在以纖維使用之際，於紡絲時常常會引起斷絲，又且使用時亦具有薄膜物性等會變差等之問題。

一方面，依特公昭 46-41031 之揭示，其係發現：鹼金屬或其化合物與鋁之螯合化合物共存時，會具有優良的觸媒活性。依照該公報上所記載之方法聚合聚酯時，熱安定性變優良，但會有熱氧化安定性依然不佳之問題；再者，會生成多量的對聚酯具不溶性之異物，於聚酯成形時會由於該異物而引起過濾器阻塞；而且在以纖維使用之際，於紡絲時常常會引起斷絲，又且使用時亦具有薄膜物性等會變差等之問題；因而不實用。

雖然也有在鋁化合物中添加鹼土類金屬化合物以使具有充分的觸媒活性做成之觸媒的技術，但是為使得到實用的觸媒活性，則必須添加多量的鹼土類金屬化合物，此結果將使得聚酯之熱安定性、熱氧化安定性變差，使得因加熱之著色變大，對聚酯具不溶性異物之生成量也會變多。

雖然以銻化合物做為觸媒，能夠賦予具有銻化合物以外之優良的觸媒活性，而且能夠提供無上述問題之聚酯，並已經實用化了，但是此種觸媒也有所謂的非常貴之問題，或者具有因在聚合中容易從反應系向外餽除，而使得反應系之觸媒

濃度發生變化，以致聚合變得難以抑制等課題；並有使用來做為觸媒主成分上之問題。

另外，抑制聚酯在熔融成形時的熱劣化之方法，舉例來說，例如是從聚酯除去觸媒之方法。從聚酯除去觸媒之方法，例如在特開平 10-251394 號公報上，揭示了一種於酸性物質存在之下，使聚酯與超臨界流體之萃取劑接觸之方法。但是，此種使用超臨界流體之方法，在技術上有困難，以致製品之成本也會增加，因而不理想。

基於以上種種原由，乃期盼一種使用以銻及銳之外的金屬成分做為觸媒的主要金屬成分之聚合觸媒，並優良之觸媒活性，以及能賦予熔融成形時不會引起熱劣化、具優良熱安定性之聚酯的聚合觸媒。

聚酯因熔融成形時之熱分解而使分子量降低，想必是熔融成形時之耐熱性及力學特性下降之原因，由於熱分解之副產物使得成形品之品質變差，例如著色增加等。公知的銻觸媒或銳觸媒與其他的鈦觸媒比較起來，其係能夠提供熔融成形時之熱安定性比較優良的聚酯；但熔融成形時熱劣化依然是無法完全地防止。基此種種事由，乃期盼一種能夠賦予在聚酯熔融成形時之熱劣化被極力地抑制的聚酯之聚酯聚合觸媒。

WO 98/42769 及特表平 11-507694 號等建議了一種以鋁化合物做為聚合觸媒之使用技術。可當做鋁化合物者，例如是乙醯乙酸鋁等之鋁螯合化合物、氯化鋁或氫氧化鋁等之無機酸鹽、羧酸之鋁鹽、或者是鋁烷氧化物等。其中，乙醯乙酸

鋁等之鋁螯合化合物，一般來說是貴的，而且因化合物中鋁之含量降低，而使得成本增加之問題；或者具有使對乙二醇等溶媒之溶解度變低之添加方法受到限制之問題。氫氧化鋁或鋁烷氧化物等也具有對系統之溶解度變低、觸媒活性下降之問題，或者有對聚酯具不溶性異物之生成量也會變多的問題。含有氯化鋁等之氯的無機酸鹽，雖然觸媒活性比較優良；但也具有對裝置之腐蝕性高的問題，或者所得到的聚合物之著色變大等問題。

一方面，例如醋酸鋁、鹼基性醋酸鋁、乳酸鋁、苯甲酸鋁等羧酸之鋁鎔鹽，一般來說雖然是便宜、並對裝置之腐蝕性低，但由於對聚酯之溶解性低，同時對觸媒之活性差，因而不僅所製得的聚酯會有發生混濁之問題，而且做為觸媒使用時也會問題。例如，在特開平 10-3247471 號上記載著：用來做為觸媒之醋酸鋁，係容易地形成對聚酯不溶性之異物，並產生製絲性不良的問題。

【發明內容】

本發明之目的係在於：提供一種經改良的聚酯及其製造方法，其係使用以銻及鍺之外的金屬成分做為觸媒的主要金屬成分之聚合觸媒來製造聚酯，而且改善成形時過濾器阻塞等之聚酯，及其製造方法。

本發明之另一目的係在於：提供一種使用以銻化合物及鍺化合物之外的新穎聚合觸媒來製造聚酯之方法，以及藉該方法所製造的聚酯。

本發明之其他目的係在於：提供一種不以含有銻化合物及

銻化合物者來做為觸媒主成分，觸媒活性優異，且在觸媒之失活或沒有除去時，能賦予抑制在熔融成形時的熱劣化效果，而得到熱安定性優良的聚酯之聚合觸媒。

本發明還提供一種使用前述之觸媒，來改善於進行薄膜、瓶等之中空成形品、纖維、工程塑膠等之熔融成形時之熱安定性，使用生樹脂、或再利用成形時所發生的碎屑均可得到品質優良的製品之聚酯；以及使用前述聚酯聚合觸媒以製造聚酯之方法。

本發明另外之目的係在於：提供一種能賦予熔融成形時之熱劣化受到極力抑制這樣的聚酯之聚酯聚合觸媒，使用前述之觸媒，使於進行薄膜、瓶等之中空成形品、纖維、工程塑膠等之熔融成形時之熱安定性顯著地改善，使用生樹脂、或再利用成形時所發生的碎屑均可得到品質優良的製品之聚酯；以及使用前述聚酯聚合觸媒以製造聚酯之方法。

本發明之其他目的係在於：提供一種不以含有銻化合物及銻化合物者來做為觸媒主成分，便宜、觸媒活性優異、對裝置之腐蝕少、更且能賦予降低對聚酯不溶性異物之生成的聚合觸媒，及其製造方法。另外，本發明也提供一種使用前述觸媒以製造聚酯之方法，以及聚酯。

本發明人等基於解決上述課題之目的而銳意地檢討，結果發現：使用鹼金屬化合物、或鹼土金屬化合物、與鋁化合物共存之觸媒進行聚合時所生成對聚酯不溶性之異物的起因，主要係由於鹼金屬化合物、或鹼土金屬化合物所引起的，更且發現藉由使聚酯中的鹼金屬化合物、或鹼土金屬化合物、

與鋁化合物含量在特定之範圍內時，將會對於生成對聚酯不溶性之異物具有抑制效果，並改善聚酯成形時過濾器阻塞等之問題，而完成本發明。

也就是說，本發明提供一種可解決上述課題之聚酯，其特徵在於：該聚酯係含有自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，且其含量係滿足下述(1)及(2)式：

$$(1) \langle M \rangle < 0.05;$$

$$(2) \langle M \rangle / \langle Al \rangle \leq 20;$$

(式(1)及(2)中， $\langle M \rangle$ 係代表相對於聚酯中酸成分計之鹼金屬原子和鹼土金屬原子總合之莫耳%； $\langle Al \rangle$ 係代表鋁原子之莫耳%)。

又，本發明人等基於解決上述課題之目的而銳意地檢討，結果發現：使用鹼金屬化合物、或鹼土金屬化合物、與鋁化合物共存之觸媒，係為於聚合時會生成對聚酯不溶性之異物的起因，更且進一步地檢討結果發現：與磷化合物共存時會有降低異物之效果，另外發現藉由使聚酯中的上述金屬化合物、或磷化合物含量在特定之範圍內時，將會對於生成對聚酯不溶性之異物具有抑制效果，並改善聚酯成形時過濾器阻塞等之問題，而達成本發明。

意即，本發明提供一種可解決上述課題之聚酯，其特徵在於：該聚酯係含有自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自鋁及其化合物所

組成之群類中選出之至少一種，以及自磷化合物所組成之群類中選出之至少一種，且其含量係滿足下述(4)~(6)式：

$$(4) \quad 0.1 \leq [M] \leq 150;$$

$$(5) \quad [M] / [Al] \leq 40;$$

$$(6) \quad [P] / [Al] \geq 0.01;$$

(式(4) ~ (6)中，[M]係代表聚酯中所含之鹼金屬原子和鹼土金屬原子之總量(ppm)；[Al]及[P]係分別代表在聚酯中所含之鋁原子和磷原子之量(ppm))。

再者，本發明人等基於解決上述課題之目的而銳意地檢討，結果發現：使用鹼金屬化合物、或鹼土金屬化合物、與鋁化合物共存之觸媒，於聚合時會生成對聚酯不溶性之異物，主要的起因係為鹼金屬化合物、及鹼土金屬化合物；更且進一步地檢討結果發現：在鹼金屬化合物、或鹼土金屬化合物中使用含有自鋰、鈉、鉀、鉍、鎂、鈣及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，而且其在聚酯中的含量在特定之範圍內，更且與磷化合物共存時會有降低異物生成之效果，並改善聚酯成形時過濾器阻塞等之問題，而達成本發明。

意即，本發明解決上述課題之方法，係提供一種聚酯及其製造方法，其特徵在於：該聚酯係含有自鋰、鈉、鉀、鉍、鎂、鈣及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，以及自磷化合物所組成之群類中選出之至少一種，且鋰、鈉、鉀、鉍、鎂、鈣及其化合物之總含量，以換算成金屬原子計，每 10^6 克之聚合物係在 7.0 莫耳以下。

又，本發明人等基於解決上述課題之目的而銳意地檢討，結果發現：一種使用主要金屬成分為鋁化合物的觸媒所製造而成的聚酯，而且含有自磷化合物構成群類中選出之至少一種以及含有自苯酚系化合物構成群類中選出之至少一種，更且磷原子和鋁原子之含量比在特定範圍之聚酯，係為可以改善成形時之過濾器阻塞之問題及熱氧化安定性之物，而達成本發明。

意即，本發明解決上述課題之方法，係提供一種聚酯及其製造方法，其特徵在於：該聚酯係含有自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自磷化合物所組成之群類中選出之至少一種，且該聚酯中磷原子之含量(ppm)、和鋁原子之含量(ppm)的比值係在0.01~50之範圍。

另外，本發明人等基於解決上述課題之目的而銳意地檢討，結果發現：使用鋁化合物做成之觸媒於聚合時會生成對聚酯不溶性之異物的起因，主要係為鋁化合物；更且進一步地檢討結果發現：在聚酯中鋁化合物與磷化合物共存，而且鋁化合物與磷化合物之含量成特定比值時，會有降低異物之效果，並改善聚酯成形時過濾器阻塞等之問題，而達成本發明。

意即，本發明解決上述課題之方法，係提供一種聚酯，其特徵在於：該聚酯係含有自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自磷化合物所組成之群類中選出之至少一種，以及自苯酚系化合物所組成之群類中選出之至少一種，且該聚酯中磷原子之含量(ppm)、和鋁原子之含量(ppm)的比

值係在 0.5~20 之範圍。

又，本發明提供一種使用上述金屬及 / 或化合物做成的觸媒所製造的上述聚酯，及其製造方法。

再者，本發明人等基於解決上述課題之目的而銳意地檢討，結果發現：雖然鋁化合物的觸媒活性較差，但藉由與磷化合物組合以做為觸媒時，將可得到充分的活性，因而達成本發明。使用本發明之聚合觸媒時，將可便宜地得到不使用銻化合物之品質優良的聚酯。

意即，本發明解決上述課題之方法，係提供一種聚酯之製造方法，其特徵在於：在製造聚酯時，添加自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自磷化合物所組成之群類中選出之至少一種，且所添加的磷原子、和鋁原子之比值係在 0.5~20 之範圍；以及提供一種藉由該方法所製造之聚酯。又，本發明提供一種聚合聚酯觸媒，其特徵在於：該聚酯係由自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自磷化合物所組成之群類中選出之至少一種所構成，且磷原子、和鋁原子之比值係在上述之範圍；及提供使用其所製造之聚酯，以及聚酯之製造方法。

此外，本發明人等基於解決上述課題之目的而銳意地檢討，結果發現：雖然金屬或金屬化合物本身的觸媒活性較差，但使之與磷化合物組合可使成為觸媒活性增加之聚酯聚合觸媒，從而發現觸媒活性優良之由金屬、金屬化合物、及磷化合物所成之聚酯聚合觸媒，並且是一種在觸媒之失活或沒有除去時，能賦予抑制在熔融成形時的熱劣化效果，而得到熱

安定性優良的聚酯之聚合觸媒，而完成本發明。

也就是說，本發明解決上述課題之方法，係提供一種聚酯聚合觸媒，其特徵在於：該聚酯聚合觸媒係由金屬或金屬化合物、與磷化合物所構成，且活性參數 (AP) 滿足下述 (10) 式；

$$(10) \text{ AP (分) } < \text{ APX (分) };$$

(上述式中，AP 係代表使用預定量之觸媒，在 275℃、0.1 托利之減壓度下，聚合特性黏滯度為 0.65 dl/克之聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 所需要的時間 (分)；APX 係代表只有上述金屬或金屬化合物時，在與上述同樣的用量、同樣的條件下聚合 PET 所需要的時間 (分))。

另外，本發明提供一種聚酯聚合觸媒，其特徵在於：該聚酯聚合觸媒係用於聚合具有熱安定性參數 (TS) 滿足下述 (9) 式之聚對苯二甲酸乙二酯 (PET)。由使用該聚酯聚合觸媒聚合之聚酯所形成的薄膜、瓶等之中空成形品、纖維、工程塑膠等之熔融成形時之熱安定性，將可得到顯著的改善，而且使用生樹脂、或再利用成形時所發生的碎屑均可得到品質優良的製品。

$$(9) \text{ TS } < 0.20;$$

(上述式中，TS 為將 1 克之特性黏滯度 ($[\text{IV}]_i$) 為 0.64 ~ 0.66 dl/克之 PET 放入試驗管中，以 130℃ 真空乾燥 12 小時之後，在不流通之氮氣氛圍氣下，在 300℃ 維持熔融 2 小時後，以下式來計算特性黏滯度 ($[\text{IV}]_f$) 之數值)；

$$\text{TS} = 0.245 \{ [\text{IV}]_f^{-1.47} - [\text{IV}]_i^{-1.47} \}$$

特性黏滯度為 $0.64 \sim 0.66$ dl/克之 PET，實際上係可預先測定 PET 聚合反應容器之攪拌扭矩、與特性黏滯度之相關性，以管理聚合狀態之攪拌扭矩，藉由使攪拌扭矩達到預定值時令聚合停止而得到。

又，本發明人等基於提高羧酸鋁鎘鹽之觸媒活性目的而銳意地檢討，結果發現：使用預先將羧酸之鋁鎘鹽溶解在水或有機溶劑中之物所做成的觸媒，將可使得觸媒活性增加，而得到本發明之建議案。

也就是說，本發明解決上述課題之方法，係提供一種聚酯聚合觸媒，其特徵在於：該聚酯聚合觸媒係將由羧酸鋁鹽所組成之群類中選出之至少一種，予以溶解在水及 / 或有機溶媒中形成之溶液所構成；以及提供一種製造該溶液之方法。

【實施發明之最佳具體實施例】

本發明之聚酯必須是含有自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種；相對於聚酯中二羧酸及多元羧酸等之羧酸成分的全部構成單位之莫耳數計，金屬原子之總含量係少於 0.05 莫耳%。又，較宜是在 0.005 莫耳%以上。當含量係在 0.05 莫耳%以上時，會生成多量的對聚酯不溶性之異物，結果在紡絲時頻繁地發生斷絲、或成形時引起所謂的過濾器阻塞等問題。又，樹脂會顯著地著色，而破壞成形品外觀等問題，也會發生樹脂之耐加氫分解性變差之問題。當含量比 0.005 莫耳%少時，將會發生樹脂之熱安定性缺乏之問題，同時在使用

來做為觸媒的情況下，觸媒活性會顯著地下降；因而不佳。比較好的含量範圍係從 0.008 莫耳%至 0.03 莫耳%；更宜是在 0.01 莫耳%到 0.02 莫耳%之範圍。

本發明之聚酯必須是含有自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種上，添加自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種。又，相對於自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種之含量計，鹼金屬原子和鹼土金屬原子之總量，與鋁原子之莫耳比必須是在 20 以下。又，較宜是 0.1 以上。當比值係超過 20 時，會生成多量的對聚酯不溶性之異物，結果在紡絲時頻繁地發生斷絲、或成形時引起所謂的過濾器阻塞等問題。又，在使用來做為觸媒的情況下，會發生所謂的觸媒活性會顯著地下降之問題。當比值小於 0.1 時，會生成多量的因鋁化合物所引起的對聚酯不溶性之異物，又且樹脂之熱安定性會變差，因而不佳。比值之較好的範圍係從 0.5 至 10。

當使聚酯中之自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種之含量在上述範圍時，將具有對聚酯不溶性之異物發生抑制效果，並改善在紡絲時斷絲、或成形時過濾器阻塞等問題。

又，本發明之鋁及其化合物之含量，相對於聚酯中二羧酸及多元羧酸等之羧酸成分的全部構成單位之莫耳數計，

鋁原子含量較宜是在從 0.001 莫耳%到 0.05 莫耳%之範圍。當鋁原子含量係超過 0.05 莫耳%時，所生成的聚酯之熱安定會變差，因而不佳。當鋁原子含量係在 0.001 莫耳%以下時，在使用來做為觸媒的情況下，觸媒活性會顯著地下降，因而不宜。比較好的含量範圍係從 0.005 莫耳%至 0.04 莫耳%；更宜是在 0.01 莫耳%到 0.03 莫耳%之範圍。

依照減低異物之觀點來看，本發明之聚酯所含有的鹼金屬原子、和鹼土金屬原子之總量，宜是在 25 ppm 以下。此含量較宜是在 20 ppm 以下，更宜是在 15 ppm 以下。

又，在本發明之聚酯中，雖然是必須是含有上述之自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種；但是其中，由於含有鹼土金屬及其化合物之聚酯，其熱安定性比較差，因加熱而大量地著色，異物產生量也比較多；所以在本發明之聚酯中，較宜是不含有鹼土金屬及其化合物、但含有鹼金屬。

另外，本發明之聚酯較宜是含有磷化合物。因為含有磷化合物時，可得到抑制由鹼金屬、或鹼土金屬而來之異物的效果，同時並改善聚酯之熱安定性。

根據以上所述，含有之鋁及其化合物、和鹼土金屬及其化合物之聚酯，雖然熱安定性有變差的傾向，異物之生成也比較多；但使含有在本發明範圍之鹼土金屬，更且含有磷化合物時，將可改善聚酯之熱安定性及異物之問題。

依照本發明之方法，在製造聚酯時添加磷化合物時，將會具有抑制生成對聚酯不溶性的異物之效果，因而較理想

。又，因添加磷化合物，可使得聚酯之熱安定性等提高，從而較為理想。

本發明之磷化合物之使用量，相對於聚合所得聚酯中的二羧酸及多元羧酸等之羧酸成分的全部構成單位之莫耳數計，較宜是在從 5×10^{-5} 莫耳%到 1 莫耳%之範圍；更宜是在從 1×10^{-4} 莫耳%到 0.5 莫耳%之範圍。

又，本發明之另外的聚酯，必須是含有自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種；在聚酯中金屬原子之總含量係在 0.1 ppm 以上 150 ppm 以下。當含量多於 150 ppm 時，會生成多量的對聚酯不溶性之異物，結果在紡絲時頻繁地發生斷絲、或成形時引起所謂的過濾器阻塞等問題。又，會產生樹脂之著色會變得顯著，破壞成形品外觀之問題，及樹脂之熱安定性、耐加氫分解性下降之問題。當含量比 0.1 ppm 少時，會發生樹脂之熱安定性缺乏之問題。在使用來做為觸媒的情況下，會發生所謂的觸媒活性會顯著地下降之問題。比較好的含量範圍係在 1 ppm 以上 100 ppm 以下；更宜是在 5 ppm 以上 50 ppm 以下。

本發明之聚酯必須是含有上述自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種上，添加自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種。又，相對於自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種之含量計，鹼金屬原子和鹼土金

屬原子之總量 (ppm)，與鋁原子之含量 (ppm) 比值必須是在 40 以下。又，該比值較宜是 0.05 以上。當比值係超過 40 時，會生成多量的對聚酯不溶性之異物，結果在紡絲時頻繁地發生斷絲、或成形時引起所謂的過濾器阻塞等問題。又，在使用來做為觸媒的情況下，會發生所謂的觸媒活性會顯著地下降之問題。當比值小於 0.05 時，會生成多量的因鋁化合物所引起的對聚酯不溶性之異物，又且樹脂之熱安定性會變差，因而不佳。比值的較好的範圍係在 0.1 以上 20 以下，更宜是在 0.5 以上 10 以下。

本發明之聚酯必須是含有上述自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，及自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種上，添加自磷及其化合物所組成之群類中選出之至少一種。又，相對於自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種之含量計，磷原子含量 (ppm) 與鋁原子含量 (ppm) 之比值必須是在 0.01 以上。又，該比值較宜是 30 以下。當比值小於 0.01 時，會生成多量的因鋁化合物所引起的對聚酯不溶性之異物，又且樹脂之熱安定性會變差，因而不佳。當比值係超過 30 時，會生成多量的對聚酯不溶性之異物；又，在使用來做為觸媒的情況下，會發生所謂的觸媒活性會顯著地下降之問題。比值的較好的範圍係在 0.1 以上 20 以下，更宜是在 1 以上 10 以下。

在本發明之聚酯中，藉由使含有自鹼金屬及其化合物、

和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，及自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，以及自磷及其化合物所組成之群類中選出之至少一種；將會具有抑制生成對聚酯不溶性的異物之效果，可改善在紡絲時斷絲、或成形時過濾器阻塞等問題。

又，就在本發明聚酯中之鋁及其化合物而言，其在聚酯中所含有的鋁原子之範圍，較理想是在 0.5ppm 以上 500ppm 以下者。當鋁原子之含量超過 500 ppm 時，會生成多量的對聚酯不溶性之異物，發生樹脂之熱安定性缺乏之問題，因而不佳。當鋁原子含量少於 0.5ppm 時，會生多量的起因於鹼金屬及鹼土金屬之異物，在使用來做為觸媒的情況下，會發生觸媒活性顯著下降，因而不宜。比較好的含量範圍係在 5 ppm 以上 70 ppm 以下；更宜是在 10ppm 以上 30 ppm 以下。

又，就在本發明之磷化合物而言，在聚酯中磷原子之含量範圍較宜是在 1 ppm 以上 100ppm 以下。當磷原子含量少於 1 ppm 時，會缺乏對生成聚酯不溶性異物之抑制效果，又聚酯之熱安定性會變差，因而不佳。當磷原子之含量超過 1000 ppm 時，會生多量的聚酯不溶性之異物，因而不宜。比較好的含量範圍係在 10 ppm 以上 200 ppm 以下；更宜是在 20 ppm 以上 100 ppm 以下。

在本發明之聚酯中，雖然必須含有自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，但

依照減低聚酯中之異物，以及減低聚酯著色之觀點來看，彼等之中較宜是含有自鋰、鈉、鉀、鉍、鎂、鈣及其化合物所組成之群類中選出之至少一種。彼等之中含有自鋰、鈣及其化合物所組成之群類中選出之至少一種者，因會具有優良的聚酯熱安定性而較佳。更且，依照減低聚酯著色之觀點來看，較宜是含有自鈣及其化合物所組成之群類中選出之至少一種者。

本發明係關於一種使用上述金屬及/或化合物做成之觸媒所製得之聚酯、及其製造方法。所添加的金屬及/或化合物之量，必須是使在最終所得到的聚酯中之金屬原子含量如上述者。藉以該方法所製得的聚酯，係為一種經改善對生成聚酯不溶性異物之抑制效果，紡絲時斷絲、或成形時過濾器阻塞之問題者。

在本發明中所使用來做為聚合觸媒之鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物，較宜是自 Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Ba 中所選取的至少一種；其中使用鹼金屬及其化合物者，由於會減低對聚酯不溶性之異物，聚酯之熱安定性也優良，因而較理想。在使用鹼金屬及其化合物的情況下，較宜是使用 Li、Na、K 及其化合物。此等之中，為使對聚酯不溶性之異物減低，更宜是使用 Li 及其化合物。

又，本發明之另一種聚酯的特徵係在於：含有自鋰、鈉、鉀、鉍、鎂、鈣及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，及自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種。

，以及自磷及其化合物所組成之群類中選出之至少一種；而且鋰、鈉、鉀、鉍、鎂、鈣及其化合物之總含量，以換算成金屬原子計，每 10^6 克之聚合物係在 7.0 莫耳以下。當該含量係多於 7.0 莫耳時，會生成多量的對聚酯不溶性之異物，結果在紡絲時頻繁地發生斷絲、或成形時引起所謂的過濾器阻塞等問題。又，樹脂會顯著地著色，而破壞成形品外觀等問題，也會發生樹脂之耐加氫分解性變差之問題。該含量較宜是在 0.05 莫耳以上；當含量比這個少時，將會發生樹脂之熱安定性缺乏之問題，又在使用來做為觸媒的情況下，觸媒活性會顯著地下降。比較好的含量範圍係 0.1 ~ 4.0 莫耳；更宜是 0.2 ~ 2.5 莫耳；特別理想的是 0.2 ~ 1.2 莫耳。此種聚酯係為一種經改善對生成聚酯不溶性異物之抑制效果，紡絲時斷絲、或成形時過濾器阻塞之問題者。

在本發明聚酯中鋁及其化合物之含量，以鋁原子計較理想是 0.5 ~ 500 ppm。當鋁原子之含量超過 500 ppm 時，不僅會生成多量的起因於鋁原子之對聚酯不溶性異物，而且會發生樹脂之熱安定性缺乏之問題，因而不佳。當鋁原子含量少於 0.5 ppm 時，會生多量的起因於鹼金屬及鹼土金屬之異物，而且在使用來做為觸媒的情況下，會發生觸媒活性顯著下降，因而不宜。比較好的含量範圍係在 5~70 ppm；更宜是在 10 ~ 40 ppm 之範圍；特別好的是在 15~25 ppm 之範圍。

在本發明聚酯中磷及其化合物之含量，以磷原子計較理

想是 1 ~ 1000 ppm。當磷原子含量少於 1 ppm 時，不僅會缺乏抑制生成對聚酯不溶性異物之效果，而且樹脂之熱安定性會降低，因而不佳。當磷原子之含量超過 1000 ppm 時，會生成多量的起因於鋁原子之對聚酯不溶性異物，因而不宜。比較好的含量範圍係在 10 ~ 200 ppm；更宜是在 20 ~ 100 ppm 之範圍。

在本發明之聚酯中，雖然必須含有自鋰、鈉、鉀、鉍、鎂、鈣及其化合物所組成之群類中選出之至少一種；但依照減低聚酯中之異物，以及減低聚酯著色之觀點來看，彼等之中以含有自鋰、鈉、鎂、鈣及其化合物所組成之群類中選出之至少一種者較為理想。彼等之中，較宜是含有自鋰、鈉及其化合物所組成之群類中選出之至少一種者。

本發明係關於一種使用觸媒來製造聚酯之方法，其中所使用的觸媒係含有自鋰、鈉、鉀、鉍、鎂、鈣及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，以及自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，而且其含量相對於最終所得到的聚酯計係在上述範圍。以該方法所得之聚酯，係為一種經改善對生成聚酯不溶性異物之抑制效果，紡絲時斷絲、或成形時過濾器阻塞之問題者。

又，本發明之另一種聚酯，其係含有自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自磷化合物所組成之群類中選出之至少一種，以及自苯酚系化合物所組成之群類中選出之至少一種之聚酯；而且在該聚酯中所含磷原子之量 (ppm)、和鋁原子之量 (ppm) 的比值 (磷原子量 / 鋁原子量)

係在 0.01~50 之範圍。當磷原子之量 (ppm)、和鋁原子之量 (ppm) 的比值 (磷原子量 / 鋁原子量) 係比 0.01 小時；會生成多量的對聚酯不溶性之異物，結果在紡絲時頻繁地發生斷絲、或成形時引起所謂的過濾器阻塞等問題。又，樹脂會顯著地著色，而破壞成形品外觀等問題，也會發生樹脂之耐加氫分解性變差之問題。在該比值超過 50 的情形下，會生成多量的對聚酯不溶性之異物，結果在紡絲時頻繁地發生斷絲、或成形時引起所謂的過濾器阻塞等問題。又，在使用來做為觸媒的情況下，觸媒活性會顯著地下降。比較好的含量範圍係 0.1 ~ 20；更宜是 0.5 ~ 10。

在本發明聚酯中鋁及其化合物之含量，以鋁原子計較理想是 0.5 ~ 500 ppm。當鋁原子之含量超過 500 ppm 時，不僅會生成多量的起因於鋁原子之對聚酯不溶性異物，而且會發生樹脂之熱安定性缺乏之問題，因而不佳。當鋁原子含量少於 0.5 ppm 時，在使用來做為觸媒的情況下，會發生觸媒活性顯著下降，因而不宜。比較好的含量範圍係在 5 ~ 70 ppm；更宜是在 10 ~ 40 ppm 之範圍；特別好的是在 15 ~ 25 ppm 之範圍。

在本發明之聚酯係為一種因含有磷化合物而具有使鋁化合物之觸媒活性提昇之效果，尚且能抑制異物之發生，並經改善聚酯的熱安定性、及熱氧化安定性者。更且，藉由含有苯酚系化合物，使得聚酯之熱氧化安定性更向上提高一層，結果將可抑制聚酯之熱劣化及變黃。

再者，本發明之另一種聚酯，其特徵在於：其係含有自

磷化合物所組成之群類中選出之至少一種，以及自苯酚系化合物所組成之群類中選出之至少一種之聚酯；而且在該聚酯中所含金屬原子之總量，相對於聚酯計係在 100 ppm 以下。該聚酯係一種經改善成形時引起所謂的過濾器阻塞之問題者，更且經改善熱安定性、及熱氧化安定性者。當金屬原子之總量超過 100 ppm 時，聚酯中之異物會增加而破壞聚酯之品質，因而不宜。當在聚酯中所含有的金屬原子之總量在 1 ppm 以上時，在使用此種金屬來做為觸媒的情況下，可發揮觸媒活性，因而較佳。金屬原子之總量較宜是 3 ~ 50 ppm；更宜是 5 ~ 30 ppm。金屬種類並沒有特別地限定，但較宜是自鹼金屬、鹼土金屬、與鋁中選出一種以上者。

在本發明聚酯中磷及其化合物之含量，以磷原子計較理想是 1 ~ 1000 ppm。當磷原子含量少於 1 ppm 時，不僅會缺乏抑制生成對聚酯不溶性異物之效果，而且樹脂之熱安定性會降低，因而不佳。當磷原子之含量超過 1000 ppm 時，會生成多量的起因於鋁原子之對聚酯不溶性異物，因而不宜。比較好的含量範圍係在 10 ~ 200 ppm；更宜是在 20 ~ 100 ppm 之範圍。

又，另一方面，為了使聚酯之熱安定性等物性增加，在本發明之聚酯中較宜是含有自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種。依照減低聚酯中之異物以及減低聚酯著色之觀點來看，彼等之中較宜是含有自鋰、鈉、鉀、鎂、鈣及其化合物所組成之群

類中選出之至少一種。此等之中含有自鋰、鈣及其化合物所組成之群類中選出之至少一種者，因會具有優良的聚酯熱安定性而較佳。更且，依照減低聚酯著色之觀點來看，較宜是含有自鈣及其化合物所組成之群類中選出之至少一種者。

在本發明之聚酯中含有鹼金屬、鹼土金屬及其化合物之情況下，其含量相對於構成聚酯的全部多元羧酸單位之莫耳數計，宜是在從 1×10^{-6} 以上到不足 0.1 莫耳%；較宜是 $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ 莫耳%；更宜是 $1 \times 10^{-5} \sim 0.03$ 莫耳%；特別合宜的是從 $1 \times 10^{-5} \sim 0.01$ 莫耳%。由於鹼金屬、鹼土金屬之含量為少量時，將可減低熱安定性變差、耐加氫分解性下降、發生異物、著色等問題。當鹼金屬、鹼土金屬及其化合物之含量在 0.1 莫耳%以上時，將使得熱安定性變差、發生異物及著色增加、耐加氫分解性下降等製品加工上之問題。當其含量不足 1×10^{-6} 莫耳%時，含有之效果不明確。

本發明係關於一種使用上述之化合物做成之觸媒來製造如上述這樣的聚酯之方法。

又，本發明之另一種聚酯必須是含有自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種上，及自磷及其化合物所組成之群類中選出之至少一種；而且聚酯中磷原子含量(ppm)對鋁原子含量(ppm)之比值必須是在 0.5 ~ 20 之範圍。當比值小於 0.5 時，會生成多量的對聚酯不溶性之異物，結果在紡絲時頻繁地發生斷絲、或成形時引起所謂的過濾器

阻塞等問題。又，樹脂會顯著地著色，而破壞成形品外觀等問題，也會發生樹脂之耐加氫分解性變差之問題。在該比值超過 20 的情形下，會生成多量的對聚酯不溶性之異物，結果在紡絲時頻繁地發生斷絲、或成形時引起所謂的過濾器阻塞等問題。又，在使用來做為觸媒的情況下，會發生觸媒活性顯著下降的問題。比較好的範圍係 1 ~ 15；更宜是 3 ~ 10。

在本發明之聚酯中，由於係含有自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，以及自磷及其化合物所組成之群類中選出之至少一種；且使其含量在上述範圍內，因而具有抑制生成對聚酯不溶性的異物之效果，可改善在紡絲時斷絲、或成形時過濾器阻塞等問題。

又，本發明之鋁及其化合物之含量，以在聚酯中之鋁原子計較理想是 1 ~ 100 ppm 之範圍。當鋁原子之含量超過 100 ppm 時，不僅會生成多量的起因於鋁原子之對聚酯不溶性異物，而且會發生樹脂之熱安定性缺乏之問題，因而不佳。當鋁原子含量少於 1 ppm 時，在使用來做為觸媒的情況下，會發生觸媒活性顯著下降，因而不宜。比較好的是係在 5 ppm 以上 70 ppm 以下之範圍；更宜是在 10 ppm 以上 30 ppm 以下之範圍。

又，本發明磷化合物之含量，以在聚酯中之磷原子計較理想是在 5 ppm 以上 200 ppm 以下之範圍。當磷原子含量少於 5 ppm 時，會缺乏對生成聚酯不溶性異物之抑制效果，又聚酯之熱安定性會變差，因而不佳。當磷原子之含量

超過 200 ppm 時，會生多量的聚酯不溶性之異物，因而不宜。比較好的含量範圍係在 10 ppm 以上 100 ppm 以下；更宜是在 20 ppm 以上 80 ppm 以下。

在本發明之聚酯中磷化合物之存在態樣並沒有特別地限定，但較宜是使用膦酸(phosphonic acid)系化合物、次膦酸(phosphinic acid)系化合物、氧化膦(phosphine oxide)系化合物、亞膦酸(phosphonous acid)系化合物、三價膦酸(phosphinous acid)系化合物、膦(phosphine)系化合物中之任一形態。聚合聚酯時，使用具有此種構造之磷化合物與鋁化合物共存者，會發現使觸媒活性增加之效果。此等之中，當使用如磷酸系化合物態樣所做成之觸媒時，會使得增加觸媒活性之效果變大，因而較佳。在磷酸系化合物之中，為使得增加觸媒活性之效果變大，較宜是使用具有芳香環構造態樣者來做為觸媒。

又，一方面，為了使聚酯之熱安定性等物性增加，在本發明之聚酯中較宜是含有自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種。依照減低聚酯中之異物以及減低聚酯著色之觀點來看，彼等之中較宜是含有自鋰、鈉、鉀、鎂、鈣及其化合物所組成之群類中選出之至少一種。

在本發明之聚酯中含有鹼金屬、鹼土金屬及其化合物之情況下，其含量相對於構成聚酯的全部多元羧酸單位之莫耳數計，宜是在從 1×10^{-6} 以上到不足 0.1 莫耳%；較宜是 $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ 莫耳%；更宜是 $1 \times 10^{-5} \sim 0.03$ 莫耳%

；特別合宜的是從 $1 \times 10^{-5} \sim 0.01$ 莫耳%。由於鹼金屬、鹼土金屬之含量為少量時，將可減低熱安定性變差、耐加氫分解性下降、發生異物、著色等問題。當鹼金屬、鹼土金屬及其化合物之含量在 0.1 莫耳%以上時，將使得熱安定性變差、發生異物及著色增加、耐加氫分解性下降等製品加工上之問題。當其含量不足 1×10^{-6} 莫耳%時，含有之效果不明確。

本發明係關於一種使用上述之金屬及化合物做成之觸媒所製得之聚酯，及其製造方法。金屬及/或化合物之添加量，必須是使在最終所得到的聚酯中之金屬原子及磷原子含量如上述者。藉由該方法來改善對生成聚酯不溶性異物之抑制效果，紡絲時斷絲、或成形時過濾器阻塞之問題。

本發明之聚酯，較宜不是使用銻化合物、鍺化合物、鈦化合物、錫化合物等做成之聚合觸媒製造而得的。

又，一方面，本發明之聚酯，所使用的聚合觸媒係與銻化合物、鍺化合物、鈦化合物、錫化合物等之聚合觸媒共存使用之情況下，添加該等成分之添加量，較宜是在不會產生如前述這種聚酯之特性、加工性、色調等製品上問題、以縮短聚合時間並有效地提高生產性之範圍內。

本發明聚酯中銻原子之含量，當相對於聚酯計之量為 50 ppm 以下時，將不會使聚酯變黑、並可抑制異物之發生，因而較佳。較宜是在 30 ppm 以下，更宜是在 10 ppm 以下。另一方面，在本發明之聚酯中較宜是不含有銻原子。

又，本發明聚酯中鍺原子之含量，當相對於聚酯計之量

為 20 ppm 以下時，將不會有成本上不利因素，因而較佳。較宜是在 10 ppm 以下，更宜是在 5 ppm 以下。另一方面，在本發明之聚酯中較宜是不含有鉻原子。

本發明聚酯中鈦原子之含量，當相對於聚酯計之量為 5 ppm 以下時，聚酯之熱安定性及色調均優良，因而較佳。較宜是在 3 ppm 以下，更宜是在 1 ppm 以下。另一方面，本發明之聚酯較宜是不含有鈦原子。

更且，依照減低聚酯之著色觀點來看，本發明聚酯中，較宜是含有鈷及其化合物。但在聚酯中鈷及其化合物之含量，宜是含有相對於聚酯計不足 10 ppm 之量。較宜是不到 5 ppm，更宜是在 3 ppm 以下。

已知鈷化合物係本身具有觸媒活性者，當添加程度使完全發揮觸媒效果時，將會引起所得到的聚酯聚合物之透明度下降、以及熱安定性變差。在本發明中，藉由添加如上述之少量鈷化合物以使得觸媒效果不明確這樣的添加量，將具有消除得到的聚酯聚合物之透明度下降、以及消除熱安定性變差、著色之效果。此外，在本發明中之鈷化合物係具有消除著之目的，添加時期較宜是在聚合之階段，在聚合反應終了後也沒有關係。

另一方面，為了使聚酯聚合物之熱安定性及透明度變優良，本發明之聚酯較宜是不含有鈷原子。

又，本發明之另一種聚酯聚合觸媒，其特徵在於：其系由自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自磷化合物所組成之群類中選出之至少一種所構成，且磷原

子和鋁原子之比值係在 0.5~20 之範圍。本發明之聚酯之製造方法，其特徵在於：其係添加在上述範圍之自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自磷化合物所組成之群類中選出之至少一種。當莫耳比小於 0.5 時，則觸媒活性會顯著下降，因而需要比聚合預定黏滯度之聚酯更多的時間。莫耳比之較佳範圍係 2~15；更宜是 3~10；特別合宜的是 4~8。

本發明中鋁及其化合物之添加量，相對於構成聚酯的全部多元羧酸單位之莫耳數，以鋁原子計較宜是 0.001 莫耳% ~ 0.1 莫耳%。當添加量超過 0.1 莫耳%時，將使得聚酯之熱安定性及熱氧化安定性變差、發生對聚酯不溶性之異物及著色增加之問題。當其含量少於 0.001 莫耳%時，則無法充分地發揮觸媒之活性。比較佳的添加量範圍係 0.003 莫耳% ~ 0.05 莫耳%；更宜是 0.005 莫耳% ~ 0.02 莫耳%；特別合宜的是在 0.007 莫耳% ~ 0.015 莫耳%。這樣少量的鋁成分添加量之本發明聚合觸媒，係具有可顯示充分的觸媒活性特點之巨大特徵。結果，將使得熱安定性及熱氧化安定性變優良、並降低起因於鋁之異物、及著色。

本發明中磷化合物之添加量，相對於構成聚酯的全部多元羧酸單位之莫耳數，以磷原子計較宜是 0.005 莫耳% ~ 0.2 莫耳%。當添加量少於 0.005 莫耳%時，則無法充分地發揮添加效果。當添加量超過 0.2 莫耳%時，相反的在做為聚酯聚合觸媒之情況下，其觸媒活性會下降。比較佳的添加量範圍係 0.007 莫耳% ~ 0.05 莫耳%；更宜是 0.01 莫耳

% ~ 0.02 莫耳 %。

不使用磷化合物而以鋁化合物為主做為觸媒成分之技術，雖然是一種可防止因減低鋁化合物之使用量，並添加鈷化合物之以鋁化合物為主觸媒成分，以致熱安定性降低而著色的技術，但是當添加之程度是在鈷化合物具有充分之觸媒活性下，則熱安定性會變差。從而，在技術上會有使此兩者兼顧之困難。

設若依照本發明，則可藉由使用特定量的磷化合物，而不會引起熱安定性降低、產生異物等問題，然而所得到的是一種含金屬成分鋁之添加量係為少量、但具有充分觸媒效果的聚合觸媒；藉由使用此種聚合觸媒，將可改善聚酯膜、瓶等中空成形品、纖維或工程塑膠等在熔融成形時之熱安定性。在本發明磷化合物中，不宜是差不多看不到添加磷酸、三甲基磷酸等磷酸酯之添加效果。又，在本發明中所添加之本發明磷化合物之添加量範圍內，也可與含有銻化合物、鈦化合物、錫化合物、鍺化合物等金屬之聚酯聚合觸媒組合使用，但無法確認出促進熔融聚合反應之效果。

又，本發明之其他的特徵係具有聚酯聚合觸媒，其特徵在於：該觸媒係用於聚合具有熱安定性參數(TS)滿足下述(9)式之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)；

$$(9) \quad TS < 0.20;$$

(惟，TS為將1克之特性黏滯度([IV]_i)為0.64~0.66 dl / 克之PET放入試驗管中，以130℃真空乾燥12小時

之後，在非流通之氮氣氛圍氣下，在 300℃ 維持熔融 2 小時後，以下式來計算特性黏滯度（ $[IV]_f$ ）之數值）；

$$TS = 0.245 \{ [IV]_f^{1.47} - [IV]_i^{1.47} \}$$

所謂的「非流通之氮氣氛圍氣」係指氮氣氛圍氣不流通之意。例如，將樹脂薄片放入接續在真空管路上之試驗管內，減壓並封入氮氣反復操作 5 次以上後，以 100 托利封入氮氣使成為封管狀態。

藉由使用此種構成之觸媒，乃可得到相對於一種薄膜、瓶、纖維等之成形品等製造時，賦予加熱熔融之熔融熱安定性為顯著優良，發生分子量降低、著色或異物少的成形品。

TS 較宜是在 0.17 以下，特別好的是在 0.15 以下。

向來，並不知道：能賦予 TS 在上述範圍之 PET 的聚酯聚合觸媒。依照本發明不但發現能賦予 TS 在上述範圍之 PET 的聚酯聚合觸媒；而且本發明之另一特徵係在於發現：由使用該種聚酯聚合觸媒之聚合聚酯以形成的薄膜、瓶等之中空成形品、纖維工程塑膠等，在進行熔融成形之際可明顯地改善其熱安定性，而且即使是使用黏合之樹脂、或再利用成形時所發生的碎屑亦可得到品質優良的製品。

用來做為觸媒構成成分者，較宜是自上述聚酯聚合觸媒為磷成分所組成群類中選出之至少一種。

另一種本發明之聚酯聚合觸媒，係為金屬或金屬化合物與磷化合物所形成之物，其特徵在於：活性參數（AP）滿足下述（10）式；

(10) AP (分) $< APX$ (分) ;

(惟, AP 係代表使用預定量之觸媒, 在 275°C 、 0.1 托利之減壓度下, 聚合特性黏滯度為 0.65 dl / 克 之聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 所需要的時間 (分); APX 係代表只有上述金屬或金屬化合物時, 在與上述同樣的用量、同樣的條件下聚合 PET 所需要的時間 (分))。

AP 之測定方法, 具體而言係如以下所述。

1) (BHET 製造步驟) 使用 2 倍於對酞酸莫耳量的乙二醇, 以製造酯化率為 95% 之雙 (2-羥乙基) 對酞酸酯 (BHET) 及寡聚物之混合物 (以下, 稱為 BHET 混合物)。

2) (觸媒添加步驟) 添加預定量之觸媒到上述 BHET 混合物中, 於氮氣氛圍氣, 常壓、 245°C 下攪拌 10 分鐘, 接著以 50 分鐘昇溫至 275°C 為止, 繼續將寡聚省混合物之反應壓力慢慢地下壓降至 0.1 托利。

3) (聚縮合步驟) 於 275°C 、 0.1 托利下進行聚縮合反應, 使聚合直到聚對苯二甲酸乙二酯之特性黏度 (IV) 達到 0.65 dl / 克 為止。

4) 在聚縮合步驟中所需要的聚合時間即為 AP (分鐘)。
在此, 係使用批式反應裝置來進行。

1) (BHET 製造步驟) BHET 混合物之製造, 係可以使用公知的方法來進行。例如, 將 2 倍於對酞酸莫耳量的乙二醇投入附有攪拌機之批式高壓釜中, 以 0.25 MPa 加壓、於 245°C 下餾去系統外之水分, 接著藉由進行酯化反應製造。

藉使活性參數 AP 在上述範圍內, 不僅使熱安定性因磷化

合物之共存而提高，而且反應速度變得比較快速，因而聚縮合聚酯之製造時間會更短縮。AP 較宜是在 0.9 APX 以下，更宜是在 0.8 APX 以下，特別良好的是在 0.7 APX 以下。

2) (觸媒添加步驟)中「預定量之觸媒」係指因應觸媒活性而變更觸媒使用量之意；活性高之觸媒使用量少，活性低之觸媒用量較多。

一般來說，磷化合物已知係用來做為聚酯之安定劑，雖然已知可抑制聚酯之熱劣化；但是向來並不知道：活性參數 AP 係在上述範圍內之由金屬、或金屬化合物、與磷化合物所成的聚酯聚合觸媒。實際上，以聚酯聚合觸媒之代表性觸媒，即銻化合物、鈦化合物、或鍺化合物做成之聚合觸媒來聚合物聚酯之際，添加磷化合物係無法確認出具有促進聚合之實質上的作用。依照本發明係發現一種活性參數 AP 係在上述範圍內之由金屬、或金屬化合物、與磷化合物所成的聚酯聚合觸媒，其特徵在於：由於使用該種聚酯聚合觸媒，其觸媒活性優良，在觸媒之失活或沒有除去時，能賦予抑制在熔融成形時的熱劣化效果，而得到熱安定性優良的聚酯之聚合觸媒。

上述之聚酯聚合觸媒，較宜是進一步使用該觸媒所聚合聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 之熱安定性參數 (TS) 乃滿足下述 (9) 式：

$$(9) \quad TS < 0.20$$

藉由使用此種構成之觸媒，其觸媒活性優良，而且可得到

一種對於薄膜、瓶、纖維等成形品製造時之加熱熔融，其熔融熱安定性係為明顯的良好，並賦予產生分子量降低、著色、異物少的成形品之聚酯。

TS 較宜是在 0.18 以下；特別良好的是在 0.15 以下。

本發明之聚酯聚合觸媒，較宜是使用該觸媒所聚合聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 之熱氧化安定性參數 (TOS) 乃滿足下述 (11) 式：

$$(11) \text{ TOS} < 0.10$$

上述式中，TOS 係指將經熔融聚合之 IV 為 0.64~0.66 dl/克之 PET 樹脂片，予以冷凍粉碎成 20 篩目以下之粉末，取 0.3 克之經在 130℃ 真空乾燥 12 小時者放入試驗管中，以 70℃ 真空乾燥 12 小時之後，在以矽膠乾燥之空氣下，以 230℃ 加熱 15 分鐘後，利用下式來計算其 IV 值：

$$\text{TOS} = 0.245 \{ [\text{IV}]_{f1}^{-1.47} - [\text{IV}]_i^{-1.47} \}$$

$[\text{IV}]_i$ 及 $[\text{IV}]_{f1}$ 分別為加熱試驗前和加熱試驗後之 IV (dl/克)。

以藉矽膠乾燥空氣之加熱方法的例子，例如是以充填矽膠之乾燥管接續於玻璃試驗管上端，以乾燥之空氣加熱方法。

藉由使用上述構成之觸媒，可得到一種能賦予優良耐熱老化性之薄膜，以及如瓶之成形品。

TOS 較宜是在 0.09 以下；特別良好的是在 0.08 以下。

在本發明中測定 TS、TOS 所使用的 PET 樹脂薄片，其係使用經上述 1) ~ 3) 之步驟後，再藉由從熔融狀態急冷而製得之物。在此所所用的樹脂薄片的形狀，例如是使用長度

約為 3 毫米、直徑約為 2 毫米之圓柱形狀的樹脂薄片。

又，本發明之聚酯聚合觸媒，其活性參數 (AP) 較宜是滿足下式 (12)：

$$(12) \text{ AP (分) } < 2T \text{ (分)}$$

T 係代表相對於以三氧化銻做為觸媒所生成的聚對苯二甲酸乙二酯中之酸成分計，使銻原子為 0.05 莫耳 % 這樣添加情況下之 AP。

在本發明中為比較而用的三氧化銻，使用純度在 99% 以上之三氧化銻。例如，使用市售的銻 (III) 氧化物 (阿迪里奇化學公司製，純度為 99.999%)。

為了使以聚縮合來製造聚酯之時間縮短，較宜是藉由使活性參數 AP 在上述範圍內，以加快反應速度。AP 較宜是在 1.5T 以下，更宜是在 1.3T 以下，特別良好的是在 1.0T 以下。

可做為構成本發明之聚酯聚合觸媒的金屬成分者，舉例來說，除了銻、鈦、銻以外並沒有特別地限定為某種物質，但較宜是如鹼金屬、鹼土金屬、鋁或鎵等 III A 族元素；矽等之 IV 族元素；各種過渡金屬；以及鑼系元素等等。在彼等之中，以 III A 族元素較理想，其中又較宜是鋁。該金屬之化合物，舉例來說，雖然並沒有特別地限定，但具體來說較宜是該金屬之甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、草酸等之飽和脂肪族羧酸；丙烯酸、甲丙烯酸等之不飽和脂肪族羧酸；安息香酸等之芳香族羧酸鹽；三氯乙酸等之含鹵素羧酸鹽；乳酸、檸檬酸、柳酸等之羥基羧酸鹽；碳酸、磷酸、硝酸

、磷酸、磷酸、碳酸氫、磷酸氫、磷化氫、亞硫酸、硫代硫酸、鹽酸、溴化氫酸、氯酸、溴酸等之無機酸鹽；1-丙烷磺酸、1-戊烷磺酸、萘磺酸等之有機磺酸；月桂基硫酸等之有機硫酸鹽；甲氧、乙氧、n-丙氧、異-丙氧、n-丁氧、第三-丁氧等之烷氧化物；乙醯乙酸酯等之螯合化合物；氫化物、氧化物、氫氧化物等。

製造聚酯時上述金屬成分之較佳使用量，雖然係隨使用的金屬種類而不同；但相對於構成聚酯所有的多羧酸單位之莫耳數計，較宜是在在從 1×10^{-6} 以上 0.5 莫耳%以下；更宜是 $5 \times 10^{-5} \sim 0.1$ 莫耳%。當添加量係超過 0.5 莫耳%時，因所得到的聚酯之熱安定性及色調等品質會降低而不宜。當添加量係為不滿 1×10^{-6} 莫耳%時，則因添加之效果不明確而不宜。

本發明之聚酯聚合觸媒，較宜是含有自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種來做為觸媒之構成成分者。

本發明中不是鋁的鋁化合物之使用量，相對於聚酯中二羧酸及多元羧酸等之羧酸成分全部構成單位之莫耳數計，較宜是在從 0.001 ~ 0.05 莫耳%；更宜是 0.005 ~ 0.02 莫耳%。當使用量係為不滿 0.001 莫耳%的情形下，則觸媒之活性將不能充分地發揮；當使用量係超過 0.05 莫耳%時，因熱安定性及熱氧化安定性之降低，則會產生起因於鋁之異物以致著色增加之問題。具有這樣少量之鋁成分添加量，也是本發明聚合觸媒顯示充分的觸媒活性特點之重大特徵。由此結果所得到的熱安定性及熱氧化安定性均優，並

使起因於鋁之異物及著色降低。

本發明中磷化合物之使用量，相對於聚酯中多羧酸成分之全部構成單位的莫耳數計，較宜是在從 0.0001 ~ 0.1 莫耳 %；更宜是 0.005 ~ 0.05 莫耳 %。當磷化合物之添加量係為不滿 0.0001 莫耳 % 時，則因添加之效果不明確；當磷化合物之添加量係超過 0.1 莫耳 % 時，相反的做為聚酯之觸媒活性會下降。

不使用磷化合物而以鋁化合物為主的觸媒成分之技術，是一種減低鋁化合物之使用量，進而在添加鈷化合物之以鋁化合物為主觸媒的場合下，藉由熱安定性之降低而防止著色之技術，但是添加鈷化合物到具有充分觸媒活性之程度時，還是會使熱安定性下降。從而，此種技術係有兩者兼顧之困難。

設若依照本發明，將可藉由使用特定量的磷化合物，而不會引起熱安定性降低、產生異物等問題，然而可得到一種含金屬成分中鋁之添加量係為少量、但具有充分觸媒效果的聚合觸媒；藉由使用此種聚合觸媒，將可改善聚酯膜、瓶等中空成形品、纖維或工程塑膠等在熔融成形時之熱安定性。在本發明磷化合物中，不宜是差不多看不到添加磷酸、三甲基磷酸等磷酸酯使觸媒活性提昇之添加效果。又，在本發明中所添加之本發明磷化合物之添加量範圍內，也可與含有銻化合物、鈦化合物、鉻化合物等化合物組合來使用，但無法確認出促進熔融聚合反應之效果。

做為本發明之聚酯聚合觸媒的構成成分，較宜是含有自

磷化合物之鋁鹽中選出之至少一種。與磷化合物之鋁鹽以外的鋁化合物、或磷化合物等組合來使用也可以。

本發明中磷化合物之鋁鹽的使用量，相對於聚酯中多羧酸成分之全部構成單位的莫耳數計，較宜是在從 0.0001 ~ 0.2 莫耳 %；更宜是 0.005 ~ 0.1 莫耳 %。

又，本發明之另外的特徵，其係以預先溶解在水及 / 或有機溶劑中之羧酸鋁鹽來做為觸媒使用。

做為本發明之羧酸鋁鹽者，舉例來說，具體而言係如甲酸鋁、乙酸鋁、鹼基乙酸鋁、丙酸鋁、草酸鋁、丙烯酸鋁、月桂酸鋁、硬脂酸鋁、苯甲酸鋁、三氯乙酸鋁、乳酸鋁、枯酸鋁、酒石酸鋁、柳酸鋁等；但是依照溶解性、及觸媒活性之觀點來看，較宜是具有乙酸鋁、鹼基乙酸鋁等之醋酸鋁鹽構造之物、或乳酸鋁系。

使用羧酸之鋁鹽來做為聚酯聚合觸媒之例子，舉例來說，例如是乙酸鋁、鹼基乙酸鋁、乳酸鋁、苯甲酸鋁等，但是由於其中之任一者對聚酯之溶解性低，同時觸媒活性也差，因而將會有生成對所得到的聚酯不溶性之異物的問題，而且使用此等化合物來做為觸媒照樣會有問題。依照本發明，使用預先溶解在水及 / 或有機溶劑中之物來做為觸媒，將可發現持有充分的觸媒活性特點之重大特徵。

本發明之羧酸鋁鹽係必須在添加到聚酯的聚合系之前，預先使成為溶解在水及 / 或有機溶劑中之狀態，然後再添加到聚合系。用來做為有機溶媒者，較宜是二醇類；於製造 PET 之情況下較宜是使用乙二醇。

可當做具有乙酸之鋁鹽之構造物者，舉例來說，例如是鹼基乙酸鋁、三乙酸鋁、乙酸鋁溶液等；其中，依照溶解性及溶液之安定性觀點來看，較宜是使用鹼基乙酸鋁。將任一者之鹼基乙酸鋁予以溶解在水及 / 或有機溶劑中以做為觸媒來使用是有必要的。藉由使用此種構成的觸媒，將可以得到觸媒活性優良、品質優異的聚酯。做為溶劑者，較宜是使用水或二醇類來；在製造 PET 的情況下，較宜是使用水或乙二醇。

又，依照本發明，當使用經硼酸等安定化之羧酸鋁鹽來做為觸媒時，將可發現得到一種溶解性及溶液之安定性均為優良，同時觸媒活性也優異，品質優良的聚酯之重大特徵。可當做羧酸之鋁鹽，較宜是具有乙酸之鋁鹽之構造物者；其中較宜是使用鹼基乙酸鋁。可做為安定劑者，除了硼酸以外舉例來說係有尿素、硫基脲等，但較宜是使用硼酸。在使用硼酸安定化之情況下，較宜是使用莫耳量二在鋁量以下之硼酸予以安定化者，此時較宜是使用以 $1/2 \sim 1/3$ 莫耳量之硼酸使安定化之鋁化合物。從觸媒活性及聚酯之品質觀點來看，較宜是添加預先溶解在水及 / 或有機溶劑中之經溶解的聚合系。做為有機溶媒者，較宜是使用二醇類來；在製造 PET 的情況下，較宜是使用乙二醇。

在 wo 98/42769 中，係揭示一種以預先將鹼基乙酸鋁與氫氧化四乙胺等之鹼性化合物予以混合之物來做為觸媒使用。該方法雖然記載著一種抑制不溶性異物之形成的方法，但是依照該技術則必須使用鹼性化合物；因而會有生成

起因於鹼性化合物使聚酯著色或異物之問題。依照本發明，則該專利所記載的鹼性化合物與本發明之鋁化合物並不需要預先混合，所以可得到降低上述著色及異物問題之聚酯。

爲了製造本發明之預先將羧酸鋁予以溶解在水及 / 或有機溶劑中之溶液，較宜是使用將羧酸鋁予以溶解在水中之溶液。該水溶液中，較宜是視情況地加入二醇類等之有機溶劑。將該水溶液添加在原来的聚合系中也可以，爲了減熱衝擊，較宜是添加用乙二醇等二醇類將該溶液稀釋之物到聚合系中，或者添加以二醇類予以稀釋之溶液經液-液取代及餾除水分之物到聚合系中。

在用乙二醇等二醇類將該溶液予以稀釋之情況下，較宜是以相對於水之容量比計爲 0.5~50 倍量之二醇類來稀釋之。又，爲使難以生成在所得到的聚酯中之不溶性異物並抑制之目的，添加至聚合系中之羧酸鋁溶液之濃度，較宜是換算成鋁原子計爲 0.01 ~ 1 莫耳 / 升。

在將羧酸鋁鹽溶解於水及 / 或有機溶劑中之時、或在已溶解之溶液中添加硼酸等之安定劑、或檸檬酸、乳酸、草酸等之酸，由於可提高溶解性及溶液之安定性，因而較理想。

以下所例示者，係爲在將本發明所使用的鹼基乙酸鋁溶解在水及 / 或有機溶劑中而調製成溶液之方法的具體例。

<鹼基乙酸鋁之水溶液的調製例>

將鹼基乙酸鋁加入水中於室溫下攪拌數小時以上。攪拌

時間較宜是 12 小時以上。之後，在 60℃ 以上進行攪拌數小時。此種場合下之溫度，較宜是在 60 ~ 80 ℃ 之範圍。攪拌時間較宜是在 3 小時以上。水溶液之濃度較宜是 5 克 / 升 ~ 100 克 / 升；更宜是在 10 克 / 升 ~ 30 克 / 升。

<鹼基乙酸鋁之乙二醇溶液的調製例>

將相對的乙二醇加入上述水溶液。乙二醇之添加量，相對於水溶液之容量比計，較宜是 1 ~ 5 倍量。更宜是 2 ~ 3 倍量。在常溫下將該溶液予以攪拌數小時，以得到均一的水 / 乙二醇混合溶液。之後，加熱該溶液，餾除水而得到乙二醇溶液。溫度較宜是在 80℃ 以上，120℃ 以下。更宜是在 90 ~ 110 ℃ 攪拌數小時以餾除水分。

以下所例示者，係為在將本發明中所使用的乳酸鋁之乙二醇溶液之調製方法的具體例。

調製乳酸鋁之水溶液。調製係可以在室溫或加熱下進行，較宜是在室溫下。水溶液之濃度較宜是 20 克 / 升 ~ 100 克 / 升；更宜是在 50 克 / 升 ~ 80 克 / 升。將乙二醇添加到該水溶液中。乙二醇之添加量，相對於水溶液之容量比計，較宜是 1 ~ 5 倍量。更宜是 2 ~ 3 倍量。在常溫下將該溶液予以攪拌而得到均一的水 / 乙二醇混合溶液之後，加熱該溶液，餾除水而得到乙二醇溶液。溫度較宜是在 80℃ 以上，120℃ 以下。更宜是在 90 ~ 110 ℃ 攪拌數小時以餾除水分。

將具有本發明聚酯聚合觸媒之羧酸鋁鹽予以溶解在水及 / 或有機溶劑所成之溶液中，較宜是添加自磷化合物所組成

之群類中選出之至少一種，以使得溶液之安定性增加，並抑制異物之形成。在將羧酸鋁鹽予以溶解在水及 / 或有機溶劑以調製溶液之時，也可以和磷化合物所組成之群類中選出之至少一種共存。磷化合物之添加量，相對於鋁原子計之磷原子的莫耳比，較宜是在 0.1~10 之範圍。磷化合物之添加方法，將磷化合物添加在預先調製的鋁化合物溶液中也可以，將鋁化合物予以溶解在預先調製的磷化合物溶液中也可以。或者，將兩種溶液予以混合來調製也可以，將兩者同時溶解在溶劑中也可以。做為溶劑者，較宜是使用水或二醇類來；在製造 PET 的情況下，較宜是使用水及 / 或乙二醇。

根據本發明之方法來製造聚酯時，相對於聚酯中二羧酸及多元羧酸等之羧酸成分的全部構成單位之莫耳數計，鋁原子宜是 0.01 ~ 0.05 莫耳%，更宜是 0.005 ~ 0.02 莫耳%。當使用量係不滿 0.001 莫耳%時，則觸媒活性係難以充分地發揮；當使用量係在 0.05 莫耳%以上時，熱安定性或熱氧化安定性會降低，而發生起因於鋁化合物之對聚酯不溶性之異物、或著色增加之問題。具有這樣少量之鋁成分添加量，也是本發明聚合觸媒顯示充分的觸媒活性特點之重大特徵。由此結果所得到的熱安定性及熱氧化安定性均優，並使起因於鋁之異物及著色降低。

根據本發明之方法，在製造聚酯之際，當使用自磷化合物所組成之群類中選出之至少一種時，將可發現具有改善聚合物之熱安定性等物性之效果。

根據本發明之方法，在製造聚酯之際所使用的磷化合物之量，相對於聚酯中多元羧酸之全部構成單位之莫耳數計，鋁原子宜是 0.0001 ~ 0.1 莫耳%，更宜是 0.005 ~ 0.05 莫耳%。在使用具有本發明聚酯聚合觸媒之羧酸鋁鹽中添加磷化合物所做成之觸媒的情況下，該觸媒之添加量較宜是將磷化合物之添加量調節在上述之範圍內。在添加磷化合物之觸媒溶液以外的場合下，在聚合系中所添加的磷化合物之總量較宜是在上述之範圍內。

藉由併用之本發明的磷化合物，將可使得在聚酯聚合觸媒中，以少量添加之鋁而得到充分發揮觸媒效果之觸媒。磷化合物之添加量係不滿 0.0001 莫耳%時，則難以充分地發揮添加觸媒之效果；又，當添加量係超過 0.1 莫耳%時，則相反的會成為觸媒活性降低之情況，該降低之傾向係視鋁之使用量等而變化。

根據本發明之方法來製造聚酯之場合下，較宜是不添加鹼金屬、鹼土金屬或其化合物。

又，一方面，在本發明中較佳的具體實施例，係為添加含有在鋁及其化合物中加入少量的自鹼金屬、鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種之第 2 金屬成分。又，本發明之聚酯聚合觸媒之具體實施例，較宜是與上述第 2 金屬含有成分共存。又，於聚合時，在本發明之聚酯聚合觸媒的溶液中，添加含有自鹼金屬、鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種者也可以，添加自鹼金屬、鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少

一種到其他的觸媒溶液中也可以。添加此種第 2 金屬含有成分時，除了具有抑制二乙二醇之生成效果之外，尚可得到高觸媒活性；從而可得到比較高反應速度之觸媒成分，而使得生產性有效地提高。

在鋁化合物中添加鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物，以得到具有充活性之觸媒，係為一種公知的技術。使用此種公知的觸媒時，雖然可得到熱安定性優良的聚酯，但是與鹼金屬化合物、鹼土金屬化合物併用的公知觸媒，則有必要是添加多於得到實用的觸媒活性之量，則起因於使用鹼金屬之異物量會變多；在纖維上使用的製絲性或絲物性、或者在薄膜上使用時之薄膜物性、透明性、熱安定性、熱氧化安定性、耐加氫分解性等均會惡化。更且，纖維或薄膜等之熔融成形品之色調亦會惡化。又，在與鹼土金屬化合物併用的場合下，為得到實用的活性，則所得到的聚酯之熱安定性、熱氧化安定性均會降低，因加熱而著色會變大，異物之產生量也會變多。

在添加鹼金屬、鹼土金屬及其化合物之場合下，其使用量 M(莫耳%)，其含量相對於構成聚酯的全部多元羧酸單位之莫耳數計，宜是在從 1×10^{-6} 以上到不足 0.1 莫耳%；較宜是 $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ 莫耳%；更宜是 $1 \times 10^{-5} \sim 0.03$ 莫耳%；特別合宜的是從 $1 \times 10^{-5} \sim 0.01$ 莫耳%。由於鹼金屬、鹼土金屬之含量為少量時，將可減低熱安定性變差、耐加氫分解性下降、發生異物、著色等問題。當鹼金屬、鹼土金屬及其化合物之使用量 M 係在 0.1 莫耳%以上時，將

使得熱安定性變差、發生異物及著色增加、耐加氫分解性下降等製品加工上之問題。當 M 係為不足 1×10^{-6} 莫耳 % 時，含有之效果不明確。

根據本發明之方法來製造聚酯之際，其較佳之具體實施例，係為進一步添加相對於聚酯計，鈷原子為不滿 10 ppm 之鈷化合物。較宜是在 5 ppm 以下，更宜是在 3 ppm 以下。又，在聚合時預先於本發明之聚酯聚合觸媒中，添加含有鈷化合物之物也可以；在觸媒溶液之外另外添加鈷化合物也可以。

又，一方面，根據本發明之方法來製造聚酯之際，較宜是不使用鈷化合物。

根據本發明之方法來製造聚酯之際，添加如銻化合物、鈦化合物、鉻化合物、錫化合物等其他的聚合觸媒之成分，其共存使用之添加量較宜是落在不會生成前述那樣在聚酯特性、加工性、色調等製品上問題之範圍內，並有利於縮短聚合時間、提高生產性。

但是，銻化合物之可添加量，相對於聚合所得的聚酯計，其銻原子之含量宜是在 50 ppm 以下，更宜之添加量是在 30 ppm 以下。當銻之添加含量比 50 ppm 多時，會引起金屬銻之析出，而使聚酯變黑並發生異物，故不宜。

鈦化合物之可添加量，相對於聚合所得的聚酯計，其鈦原子之含量宜是在 10 ppm 以下之範圍。較宜是在 5 ppm 以下，更宜是在 2 ppm 以下。當鈦之添加含量比 10 ppm 多時，所得到的樹酯之熱安定性會顯著地下降。

銻化合物之可添加量，相對於聚合所得側的聚酯計，其銻原子之含量宜是在 20 ppm 以下，更宜之添加量是在 10 ppm 以下。當銻之添加量比 20 ppm 多時，因不利於成本，故不宜。

根據本發明之方法來製造聚酯之際，係可以使用銻化合物、鈦化合物、銻化合物、錫化合物中之 1 種或者是 2 種以上。

可做為本發明之鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物者，並沒有特別地限定為某種物質，舉例來說，例如是該金屬之甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、草酸等之飽和脂肪族羧酸；丙烯酸、甲丙烯酸等之不飽和脂肪族羧酸；安息香酸等之芳香族羧酸鹽；三氯乙酸等之含鹵素羧酸鹽；乳酸、檸檬酸、柳酸等之羥基羧酸鹽；碳酸、硫酸、硝酸、磷酸、磷酸、碳酸氫、磷酸氫、磷化氫、亞硫酸、硫代硫酸、鹽酸、溴化氫酸、氯酸、溴酸等之無機酸鹽；1-丙烷磺酸、1-戊烷磺酸、萘磺酸等之有機磺酸；月桂基磷酸等之有機磷酸鹽；甲氧、乙氧、n-丙氧、異-丙氧、n-丁氧、第三-丁氧等之烷氧化物；乙醯乙酸酯等之螯合化合物；氫化物、氧化物、氫氧化物等。

此等化合物中，當使用氫氧化物等強鹼性物之情形下，因為具有難以溶解在乙二醇等之二醇或乙醇等之有機溶媒中之傾向，因而具有不得不以水溶液添加到聚合系之聚合程序上之問題。更且，在使用氫氧化物等強鹼性物之情形下，在聚合時之聚酯容易受到加氫分解等之副反應，使得

聚合之聚酯具有易於著色之傾向，以致耐加氫分解性具有降低之傾向。從而，較適合來做為本發明之鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物者，例如是該金屬之飽和脂肪族羧酸、不飽和脂肪族羧酸、芳香族羧酸鹽、含鹵素羧酸鹽、羥基羧酸鹽；自硫酸、硝酸、磷酸、磷酸、磷酸氫、硫化氫、亞硫酸、硫代硫酸、鹽酸、溴化氫酸、氯酸、溴酸等中所選出之無機酸鹽；有機磷酸鹽、有機硫酸鹽、螯合化合物、氧化物等。更且，此等之中，依照取得容易、入手容易等之觀點來看，較宜是有機羧酸鹽，特別是使用乙酸鹽。

可做為本發明之鋁及其化合物者，並沒有特別地限定為某種物質，但除了金屬鋁以外，舉例來說，例如也可以使用甲酸鋁、乙酸鋁、鹼基乙酸鋁、丙酸鋁、草酸鋁、丙烯酸鋁、月桂酸鋁、硬脂酸鋁、安息香酸鋁、三氯乙酸鋁、乳酸鋁、酒石酸鋁、檸檬酸鋁、柳酸鋁等之羧酸鹽；氯化鋁、氫氧化鋁、氫氧化氯化鋁、多元氯化鋁、硝酸鋁、硫酸鋁、碳酸鋁、磷酸鋁、磷酸鋁等之無機酸鹽；鋁甲氧化物、鋁乙氧化物、鋁 *n*-丙氧化物、鋁異丙氧化物、鋁 *n*-丁氧化物、鋁 *t*-丁氧化物等之鋁烷氧化物；鋁乙醯丙酮、鋁乙基乙醯乙酸鹽、鋁乙基乙醯丙酮、鋁乙基乙醯乙酸鹽二異-丙氧化物等之鋁螯合化合物；三甲基鋁、三乙基鋁等之有機鋁化合物或其部分加氫分解物；由鋁之烷氧化物或鋁螯合化合物與羥基羧酸而來之反應生成物；氧化鋁、超微粒子氧化鋁、矽酸鋁、鋁和鈦或矽或鋯或鹼金屬或鹼土金屬等

之複合氧化物等。在彼等之中，理想上使用羧酸鹽、無機酸鹽及螯合化合物；更且其最好是鹼基醋酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、氫氧化氯化鋁、及鋁乙酸乙醯鹽。更宜是使用經鹼基乙酸鋁等之添加劑予以安定化之物。

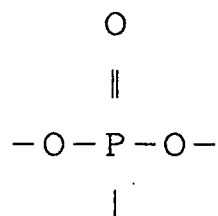
可做為本發明之磷化合物者，雖然並沒有特別地限定，但舉例來說，例如是如三甲基磷酸、三乙基磷酸、三苯基磷酸等之磷酸的磷酸酯；如三甲基亞磷酸酯、三乙基亞磷酸酯、三苯基亞磷酸酯、三(2,4-二-第三-丁基苯)亞磷酸酯、四(2,4-二-第三-丁基苯)4,4'-二仲苯基二亞磷酸等之亞磷酸的亞磷酸酯。

本發明之比較好的磷化合物，較宜是自膦酸系化合物、次膦酸系化合物、氧化膦系化合物、亞膦酸系化合物、三價膦酸系化合物、膦系化合物組成群類中所選出之至少一種磷化合物。藉由含有此種磷化合物來提高改良本發明目標聚酯之物性效果，尙且在聚合聚酯中共存使用此種磷化合物與本發明之鋁化合物時，可發現使觸媒活性增加之效果。此等之中，當使用膦酸系化合物時，會使得增加觸媒活性之效果變大，因而較佳。在上述磷化合物中，當使用具有芳香環構造之化合物時，改善物性與觸媒活性之效果會變大，因而較適宜。當製造本發明之聚酯時，藉由使用此種的磷化合物，以得到一種使得鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物之添加量變為少量，且充分發揮觸媒效果之觸媒。

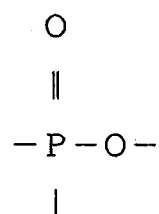
就本發明來說，所謂的膦酸系化合物、次膦酸系化合物、氧化膦系化合物、亞膦酸系化合物、三價膦酸系化合物

、磷系化合物係指具有以下述各式((化 1)~(化 6))所代表之構造的化合物而言。

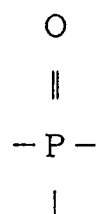
[化1]



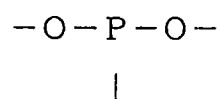
[化2]



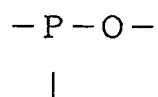
[化3]



[化4]



[化5]



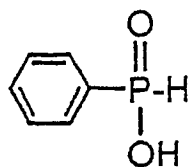
[化6]



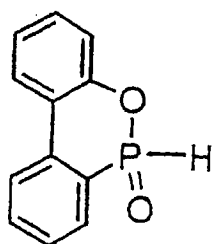
可做爲本發明之磷酸系化合物者，舉例來說，例如是甲基膦酸二甲酯、甲基膦酸二苯酯、苯基膦酸二甲酯、苯基膦酸二乙酯、苯基膦酸二苯酯、苄基膦酸二甲酯、苄基膦酸二乙酯等。可做爲本發明之次膦酸系化合物者，舉例來說，例如是二苯基次膦酸、二苯基次膦酸甲酯、二苯基次膦酸苯酯、苯基次膦酸、苯基次膦酸甲酯、苯基次膦酸苯酯等。可做爲本發明之氧化膦系化合物者，舉例來說，例如是二苯基膦氧化物、甲基二苯基膦氧化物、三苯基膦氧化物等。

在次膦酸系化合物、氧化膦系化合物、亞膦酸系化合物、三價膦酸系化合物、膦系化合物中，本發明之磷化合物較宜是以下述各式((化7)~(化12))所代表之化合物。

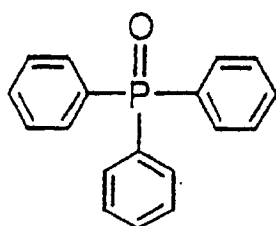
[化7]



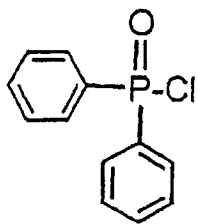
[化8]



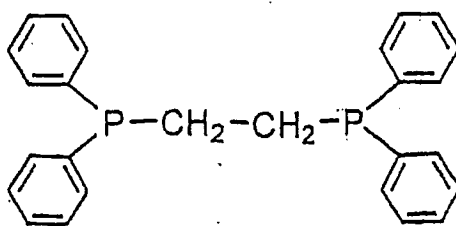
[化9]



[化 10]



[化 11]



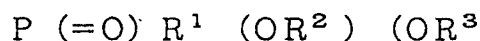
[化 12]



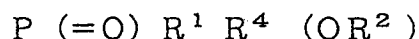
在上述磷化合物中，使用具有芳香環構造之化合物時，可使改善物性與觸媒活性之效果變大，因而較適宜。

又，本發明之磷化合物當使用以下述各式((化 13)~(化 15))所代表之化合物，由於可使改善物性與觸媒活性之效果變大，因而特別地適宜。

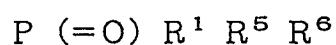
[化13]



[化14]



[化15]



(在式(化13)~(化15)中， R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 係各自獨立代表氫、碳數為1~50之烴基、含有烴基或鹵素基或烷氧基或胺基之碳數為1~50之烴基。 R^2 、 R^3 係各自獨立代表氫、碳數為1~50之烴基、含有烴基或烷氧基之碳數為1~50之烴基。但是，烴基也可以含有環己基等之脂環構造、或苯基或萘基等之芳香環構造。)

做為本發明之磷化合物者，上述式(化13)~(化15)中， R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 較宜是具有芳香環構造之化合物。

可做為本發明之磷化合物者，舉例來說，例如是甲基膦酸二甲酯、甲基膦酸二苯酯、苯基膦酸二甲酯、苯基膦酸二乙酯、苯基膦酸二苯酯、苄基膦酸二甲酯、苄基膦酸二乙酯、二苯基次膦酸、二苯基次膦酸甲酯、二苯基次膦酸苯酯、苯基次膦酸、苯基次膦酸苯酯、二苯基膦氧化物、甲基二苯基膦氧化物、三苯基膦氧化物等。其中較宜是苯基膦酸二甲酯、苄基膦酸二乙酯。

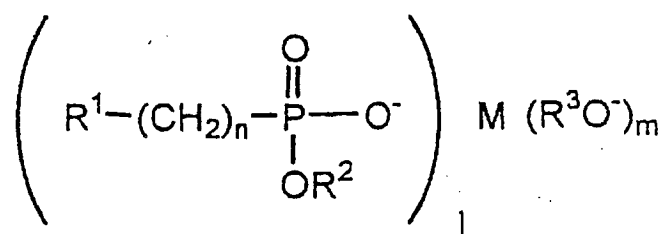
上述磷化合物中，依照本發明而言，特別合宜的是磷化

合物與磷之金屬鹽化合物。磷之金屬鹽化合物，若是磷化合物之金屬鹽雖然並沒有特別地限定，但是使用磷酸系化合物之金屬鹽，由於可改善本發明目標之聚酯的物性與觸媒活性之效果會變大，因而較適宜。磷化合物之金屬鹽，較宜是含有單一金屬鹽、二金屬鹽、三金屬鹽等。

又，上述之磷化合物中金屬鹽的金屬部分，當使用 Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Zn 等選出之物時，提高觸媒活性之效果會變大，因而較適宜。其中，較宜是 Li、Na、Mg。

本發明之磷化合物當使用以下述各式(化 16)所代表之化合物中選取之至少一種時，由於可使改善物性與觸媒活性之效果變大，因而較適宜。

[化 16]



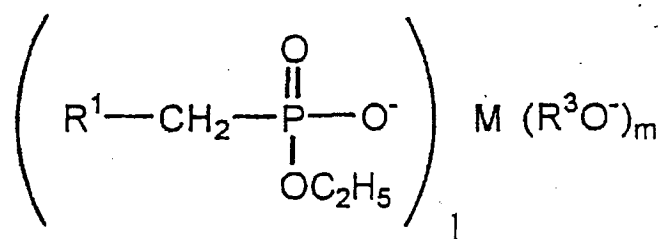
(在式(化 16)中， R^1 係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或鹵素基或烷氧基或胺基之碳數為 1~50 之烴基。 R^2 係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基之碳數為 1~50 之烴基。 R^3 係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基或羰基之碳數為 1~50 之烴基。 1 係代表 1 以上之整數； m 為代表 0 或 1 以上之整數； $1+m$ 係在 4 以下。 M 係代表 $(1+m)$ 價之金屬陽離子。 n 係代表 1 以上之整數。烴基也可以含有環己基等之脂環構造或分枝構造或苯基或

萘基等之芳香環構造。)

可做為上述 R^1 者，舉例來說，例如是苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基、4-聯苯基、2-聯苯基等。可做為上述 R^2 者，舉例來說，例如是氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、第二丁基、第三丁基、長鏈之脂肪族基、苯基、萘基、經取代之苯基或萘基、以 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 所代表之基。可做為 $R^3\text{O}^-$ 者，舉例來說，例如是氫氧化物離子、烷酯離子、乙酸鹽離子、或乙醯酮離子等。

在上述以式(化 16)所代表之化合物中，也較宜是使用自以下述通式(化 17)所代表之化合物中選取之至少一種。

[化 17]



(在式(化 17)中， R^1 係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或鹵素基或烷氧基或胺基之碳數為 1~50 之烴基。 R^2 係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基或羰基之碳數為 1~50 之烴基。 l 係代表 1 以上之整數； m 為代表 0 或 1 以上之整數； $l+m$ 係在 4 以下。 M 係代表 $(l+m)$ 價之金屬陽離子。烴基也可以含有環己基等之脂環構造或分枝構造或苯基或萘基等之芳香環構造。)

可做為上述 R^1 者，舉例來說，例如是苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基、4-聯苯基、2-聯苯基等。可做為 $R^3\text{O}^-$ 者，舉例來說，例如是氫氧化物離子、烷酯離子、乙酸鹽離子

、或乙醯酮離子等。

上述之磷化合物中，當使用具有芳香族構造之化合物時，可使改善物性與觸媒活性之效果變大，因而較適宜。

在上述式(化 17)中，當 M 係使用自 Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Zn 等中選取之物時，由於可使改善物性與觸媒活性之效果變大，因而較適宜。其中，更宜是 Li、Na、Mg。

用來做為本發明之磷的金屬鹽化合物者，舉例來說，例如是 [(1-萘基)甲基膦酸乙基]鋰、[(1-萘基)甲基膦酸乙基]鈉、二[(1-萘基)甲基膦酸乙基]鎂、[(2-萘基)甲基膦酸乙基]鉀、二[(2-萘基)甲基膦酸乙基]鎂、[苳基膦酸乙基]鋰、[苳基膦酸乙基]鈉、二[苳基膦酸乙基]鎂、二[苳基膦酸乙基]鉍、二[苳基膦酸乙基]錒、二[苳基膦酸乙基]錳、苳基膦酸鈉、二[苳基膦酸]鎂、[(9-蒎基)甲基膦酸乙基]鈉、二[(9-蒎基)甲基膦酸乙基]鎂、[4-羥基苳基膦酸乙基]鈉、二[4-羥基苳基膦酸乙基]鎂、[4-氯化苳基膦酸乙基]鈉、二[4-氯化苳基膦酸苳基]鎂、[4-胺基苳基膦酸甲基]鈉、二[4-胺基苳基膦酸甲基]鎂、苳基膦酸鈉、二[苳基膦酸乙基]鎂、二[苳基膦酸乙基]鋅等。其中，較宜是 [(1-萘基)甲基膦酸乙基]鋰、[(1-萘基)甲基膦酸乙基]鈉、二[(1-萘基)甲基膦酸乙基]鎂、[苳基膦酸乙基]鋰、[苳基膦酸乙基]鈉、二[苳基膦酸乙基]鎂、苳基膦酸鈉、二[苳基膦酸]鎂。

在上述之磷化合物中，就本發明來說，較宜是與具有至少一個 P-OH 鍵之磷來做為磷化合物。利用含有此種磷化合物時

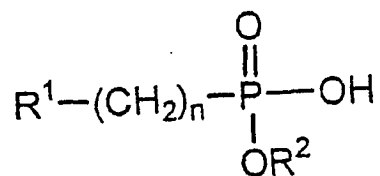
，除了發現使得本發明目標聚酯物性的改善效果變高，尚且發現於聚酯之聚合時，本發明之鋁化合物與該種磷化合物共存使用下，可使觸媒活性之提昇效果變大。

具有至少一個 P-OH 鍵之磷化合物，並並沒有特別地限定為在分子內具有至少一個 P-OH 鍵之磷化合物。在此等磷化合物之中，當使用具有至少一個 P-OH 鍵之磷化合物時，可使改善聚酯之物性與觸媒活性之提昇效果變大，因而較適宜。

在上述磷化合物中，使用具有芳香環構造之化合物時，可使改善物性與觸媒活性之提昇效果變大，因而也適宜。

又，本發明之具有至少一個 P-OH 鍵之磷化合物，當使用以下述通式(化 18)所代表之化合物，由於可使改善物性與觸媒活性之提昇效果變大，因而較適宜。

[化 18]



(在式(化 18)中，R¹係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或鹵素基或烷氧基或胺基之碳數為 1~50 之烴基。R²係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基之碳數為 1~50 之烴基。n 係代表 1 以上之整數。烴基也可以含有環己基等之脂環構造或分枝構造或苯基或萘基等之芳香環構造。)

可做為上述 R¹者，舉例來說，例如是苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基、4-聯苯基、2-聯苯基等。可做為上述 R²者，舉例來說，例如是氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、第二丁基、第三丁基、長鏈之脂肪族基、苯基、萘基、經取

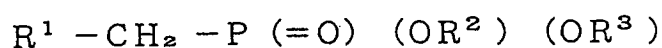
代之苯基或萘基、以 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 所代表之基。

在上述磷化合物中，使用具有芳香環構造之化合物時，可使改善物性與觸媒活性之提昇效果變大，因而也適宜。

可做為本發明之具有至少一個 P-OH 鍵之磷化合物者，舉例來說，例如是 (1-萘基) 甲基膦酸乙酯、(1-萘基) 甲基膦酸、(2-萘基) 甲基膦酸乙酯、苄基膦酸乙酯、苄基膦酸、(9-蒎基) 甲基膦酸乙酯、4-羥苄基膦酸乙酯、2-甲苄基膦酸乙酯、4-氯化苄基膦酸苯酯、4-胺苄基膦酸甲酯、4-甲氧苄基膦酸乙酯等。其中，較宜是 (1-萘基) 甲基膦酸乙酯、苄基膦酸乙酯等。

可做為本發明較佳之磷化合物者，舉例來說，例如是以化學式 (化 19) 所代表之化合物等。

[化 19]

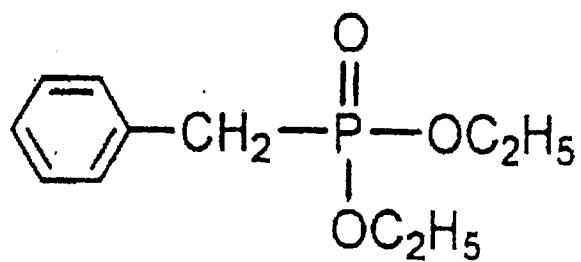


(在式 (化 19) 中， R^1 係代表氫、碳數為 1~49 之烴基、含有烴基或鹵素基或烷氧基或胺基之碳數為 1~49 之烴基。 R^2 、 R^3 係各自獨立地代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基之碳數為 1~50 之烴基。烴基也可以是含有環己基等之脂環構造或分枝構造或苯基或萘基等之芳香環構造。)

又，更宜是 R^1 、 R^2 、 R^3 中至少含有一個芳香環構造之化合物。

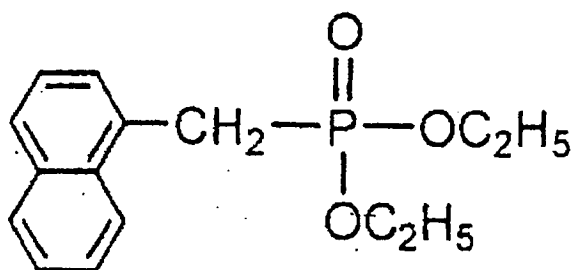
此種磷化合物之具體實施例，係如以下所示。

[化20]



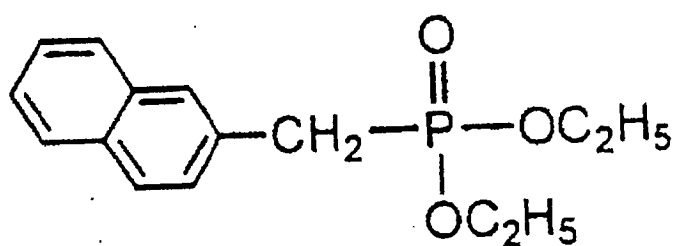
BPADE

[化21]



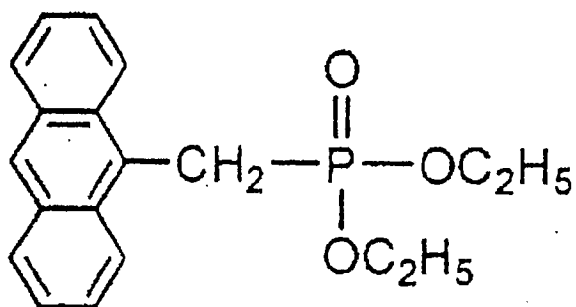
NMPA

[化22]



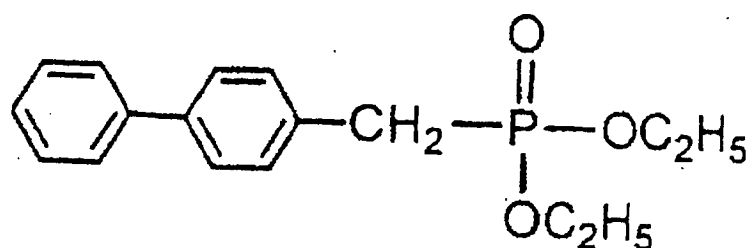
2-NMPA

[化23]



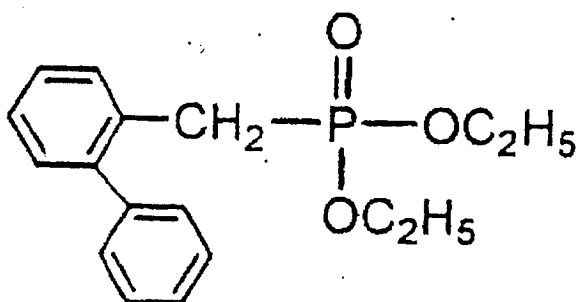
AMPA

[化24]



4PBPADE

[化25]



2PBPADE

又，本發明之磷化合物，較宜是一種在聚合時難以餉去大分子量物之效果變大者。

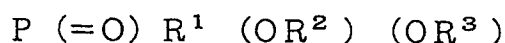
用來做為本發明之磷化合物者，較宜是在同一分子內具有苯酚部之磷化合物。又，本發明之磷化合物較宜是與苯酚系化合物相互鍵結之化合物，也就是說，是在同一分子內具有苯酚部之磷化合物。以含在同一分子內具有苯酚部

之磷化合物，除了提高本發明目標聚酯物性之改善效果，尚且在使用在同一分子內具有苯酚部之磷化合物來聚合聚酯時，可使觸媒活性之提高效果變大，從而聚酯之生產性亦優良。在使用在同一分子內具有苯酚部之磷化合物來聚合聚酯時，其在含量，即聚酯中鋁原子與磷原子之含量，必須是在本發明之申請專利範圍內。

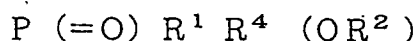
可做為在同一分子內具有苯酚部之磷化合物者，雖然並沒有特別地限定為具有苯酚構造之磷化合物，但較宜是使用在同一分子內具有苯酚部之自磷酸系化合物、次磷酸系化合物、氧化膦系化合物、亞磷酸系化合物、三價磷酸系化合物、膦系化合物組成群類中選出之至少一種中所選出之一種或二種以上之化合物，以使得改善聚酯之物性與觸媒活性之提昇效果變大。其中，使用在同一分子內具有一種或二種以上之苯酚部之磷酸系化合物時，由於可改善聚酯之物性與觸媒活性之提昇效果變大，因而較佳。

可做為本發明之在同一分子內具有苯酚部之磷化合物者，較宜是以下述通式(化 26) ~ (化 28)所代表之化合物。

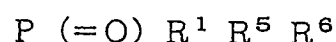
[化 26]



[化 27]



[化 28]

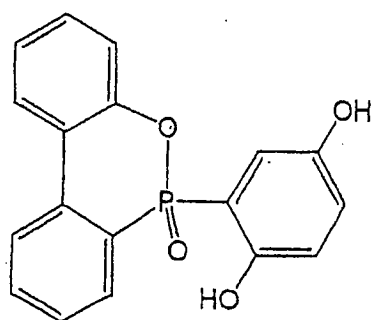


(在式(化 26) ~ (化 28)中, R^1 係代表含苯酚部之碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或鹵素基或烷氧基或胺基等之取代基及苯酚部之碳數為 1~50 之烴基。 R^4 、 R^5 、 R^6 係各自獨立地代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或鹵素基或烷氧基或胺基等之取代基之碳數為 1~50 之烴基。 R^2 、 R^3 係各自獨立地代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基等之取代基之碳數為 1~50 之烴基。但是, 烴基也可以含有環己基等之脂環構造或分枝構造或苯基或萘基等之芳香環構造。 R^2 與 R^4 之末端彼此鍵結也可以。)

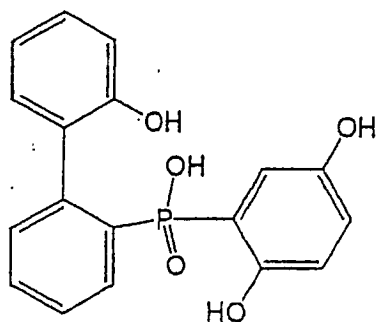
可做為本發明之在同一分子內具有苯酚部之磷化合物者, 舉例來說, 例如是 p-烴苯基膦酸、p-烴苯基膦酸二甲酯、p-烴苯基膦酸二乙酯、p-烴苯基膦酸二苯基酯、二(p-烴苯基)次膦酸、二(p-烴苯基)次膦酸甲酯、二(p-烴苯基)次膦酸苯酯、p-烴苯基苯基次膦酸、p-烴苯基苯基次膦酸甲酯、p-烴苯基苯基次膦酸苯酯、p-烴苯基次膦酸、p-烴

苯基次膦酸甲酯、p-羥苯基次膦酸苯酯、二(p-羥苯基)膦氧化物、三(p-羥苯基)膦氧化物、二(p-羥苯基)甲基膦苯酯、及以下述式(化 29) ~ (化 32)所代表之化合物等。其中，較宜是以下述式(化 31)所代表之化合物，及 p-羥苯基膦酸二甲酯。

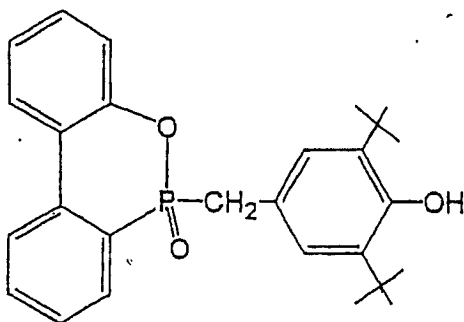
[化 29]



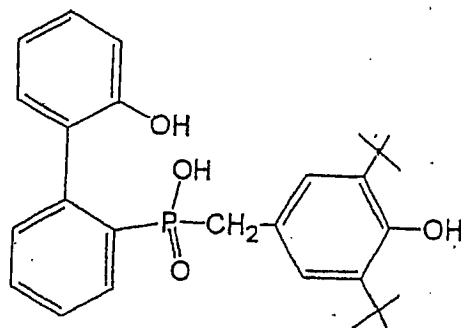
[化 30]



[化31]



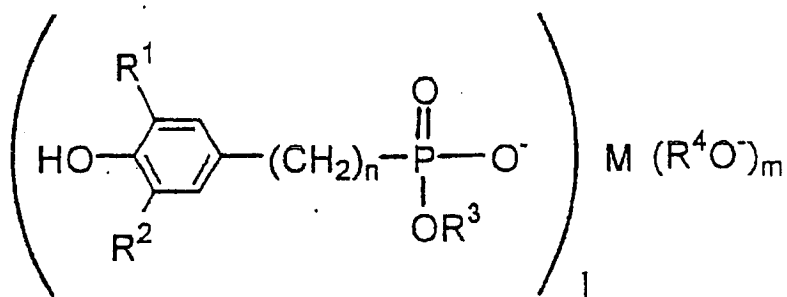
[化32]



做為上述式(化 31)所代表之化合物者，係可以使用 SANKO-220 (三光股份有限公司製)。

可做為本發明之在同一分子內具有苯酚部之磷化合物者，也較宜是以下述通式(化 33)為代表之特定磷金屬化合物中所選取之至少一種。

[化33]

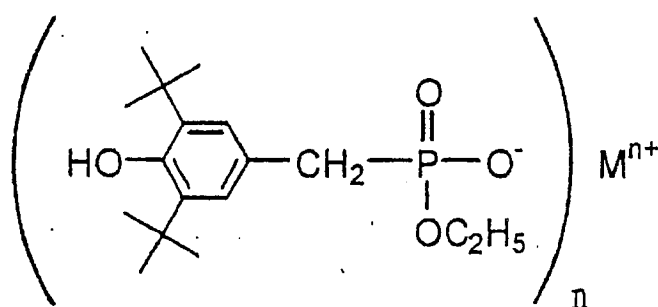


(在式(化 33)中， R^1 、 R^2 係各自獨立地代表氫、碳數為 1~30 之烴基。 R^3 係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷

氧基之碳數為 1~50 之烴基。R⁴ 係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有羥基或烷氧基或羰基之碳數為 1~50 之烴基。可做為 R⁴O⁻ 者，舉例來說，例如是氫氧化物離子、烷酯離子、乙酸鹽離子、或乙醯酮離子等。l 係 1 以上之整數；m 為代表 0 或 1 以上之整數；l+m 係在 4 以下。M 係代表 (l+m) 價之金屬陽離子、n 係代表 1 以上之整數。烴基也可以含有環己基等之脂環構造或分枝構造或苯基或萘基等之芳香環構造。)

其中，也較宜是自以下述通式(化 34)為代表之化合物中所選取之至少一種。

[化 34]



在式(化 34)中，Mⁿ⁺係代表 n 價之金屬陽離子、n 係代表 1、2、3 或 4。

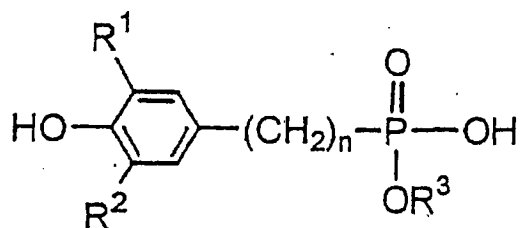
在述式(化 33)或式(化 34)中，當 M 係使用自 Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Zn 等中選取之物時，由於可使改善物性與觸媒活性之效果變大，因而較適宜。其中，更宜是 Li、Na、Mg。

可做為本發明之特定的磷金屬鹽物者，舉例來說，例如是 [3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙基]鋰、[3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙基]鈉、[3,5-二-第三-丁基-4-

羥苄基膦酸]鈉、[3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙基]鉀、二[3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙基]鎂、二[3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸]鎂、二[3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸甲基]鉍、二[3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙基]鋁、二[3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸苯基]鋇、二[3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙基]錳、二[3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙基]鎳、二[3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙基]銅、二[3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙基]鋅等。其中，較宜是 [3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙基]鋰、[3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙基]銅、二[3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙基]鎂。

可做為本發明之在同一分子內具有苯酚部之磷化合物者，也較宜是以下述通式(化 35)為代表之具有至少一個 P-OH 鍵之特定磷金屬化合物中所選取之至少一種。

[化35]

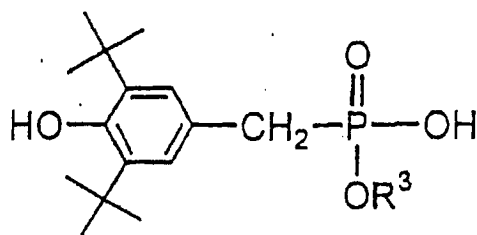


(在式(化 35)中， R^1 、 R^2 係各自獨立地代表氫、碳數為 1~30 之烴基。 R^3 係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基之碳數為 1~50 之烴基。 n 係代表 1 以上之整數。烴基也可以含有環己基等之脂環構造或分枝構造或苯基或萘基等之芳香環構造。)

其中，也較宜是自以下述通式(化 36)為代表之化合物中

所選取之至少一種。

[化36]



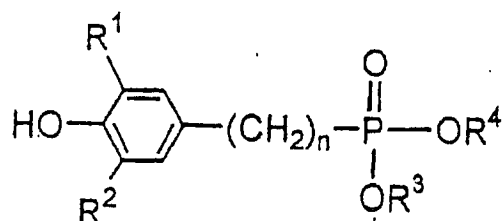
(在式(化 36)中， R^3 係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基之碳數為 1~50 之烴基。烴基也可以含有環己基等之脂環構造或分枝構造或苯基或萘基等之芳香環構造。)

可做為上述 R^3 之例子者、舉例來說，例如是氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、*n*-丁基、第二丁基、第三丁基、長鏈之脂肪族基、苯基、萘基、經取代之苯基或萘基、以 CH_2CH_2OH 所代表之基。

可做為本發明之具有係少一個 P-OH 鍵之特定的磷化合物者，舉例來說，例如是 3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙酯、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸甲酯、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸異丙酯、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸苯酯、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸十八酯、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸等。其中，較宜是 3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙酯、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸甲酯。

可做為本發明之在同一分子內具有苯酚部之磷化合物者，較宜是以下述通式(化 37)所代表化合物中選出之至少一

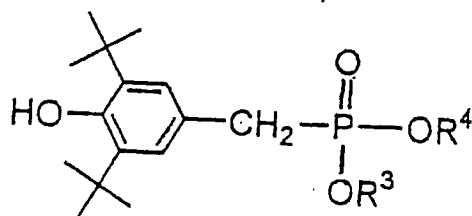
種的磷化合物。
[化37]



(在式(化 37)中， R^1 、 R^2 係各自獨立地代表氫、碳數為 1~30 之烴基。 R^3 、 R^4 係各自獨立地代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基之碳數為 1~50 之烴基。 n 係代表 1 以上之整數。烴基也可以含有環己基等之脂環構造或分枝構造或苯基或萘基等之芳香環構造。)

上述通式(化 37)中，使用從下述通式(化 38)所代表之化合物中選取之至少一種，可使提高對聚酯之物性改善效果及觸媒活性之提昇效果，因而較佳。

[化38]



(在式(化 38)中， R^3 、 R^4 係各自獨立地代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基之碳數為 1~50 之烴基。烴基也可以含有環己基等之脂環構造或分枝構造或苯基或萘基等之芳香環構造。 R^2 與 R^4 之末端彼此鍵結也可以。)

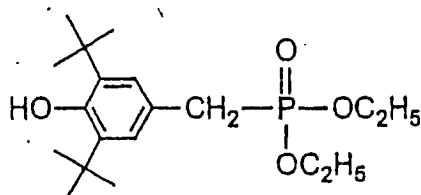
可做為上述 R^3 、 R^4 之例子者、舉例來說，例如是氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、 n -丁基、第二丁基、第三丁基、長鏈之脂肪族基、苯基、萘基、經取代之苯基或萘基、

以 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 所代表之基。

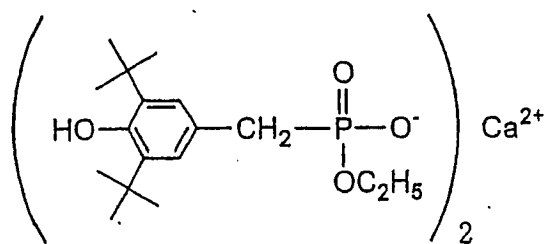
可做為本發明之特定的磷化合物者，舉例來說，例如是 3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基磷酸二異丙酯、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基磷酸二-n-丁酯、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基磷酸雙十八酯、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基磷酸二苯酯等。其中，較宜是 3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基磷酸雙十八酯、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基磷酸二苯酯。

可做為本發明之在同一分子內具有苯酚部之磷化合物者，較宜是以下述通式(化 39)、(化 40)所代表化合物中選出之至少一種的磷化合物。

[化 39]



[化 40]



可使用來做為上述化學式(化 39)所示之化合物者，係有市售之 Irganox 1222 (汽巴·特殊化學品製造公司製)；而可做為上述化學式(化 39)所示之化合物者，係有市售之 Irganox 1425 (汽巴·特殊化學品製造公司製)。

可做為本發明之磷化合物者，較宜是自磷化合物之鋁鹽中所選出之至少一種。又，在本發明之聚酯中所含的鋁化

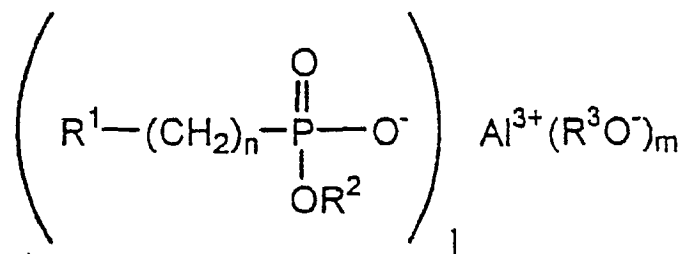
合物與磷化合物，較宜是自磷化合物之鋁鹽中所選出之至少一種。藉由含有此種磷化合物之鋁鹽，除了能提高改良本發明目標聚酯之物性效果，尚且在聚合聚酯中共存使用此種磷化合物之鋁鹽時，可發現會提高觸媒之活性，從而聚酯之生產性也優良。也可以和磷化合物之鋁鹽以外之其他的鋁化合物、磷化合物、或苯酚系化合物共存使用。在使用磷化合物之鋁鹽的情況下，其含量，即聚酯中鋁原子和磷原子之含量必須是在本發明之申請專利範圍內。

所謂磷化合物之鋁鹽，並沒有特別地限定為具有鋁部之磷化合物；但較宜是使用磷酸系化合物之鋁鹽，以使聚酯之物性效果及觸媒之活性提高。磷化合物之鋁鹽，較宜是含單鋁鹽、雙鋁鹽、三鋁鹽等。

上述磷化合物之鋁鹽中，也較宜是使用具有芳香環構造之化合物，以使聚酯之物性效果及觸媒之活性提高。

可做為本發明之磷化合物之鋁鹽者，較宜是使用以下述通式(化 41)所代表之化合物中選取之至少一種，以使聚酯之物性效果及觸媒之活性提高。

[化 41]



(在式(化 41)中， R^1 係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或鹵素基或烷氧基或胺基之碳數為 1~50 之烴基。 R^2 係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基之碳數

爲 1~50 之烴基。R³ 係代表氫、碳數爲 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基或羰基之碳數爲 1~50 之烴基。l 係代表 1 以上之整數；m 爲代表 0 或 1 以上之整數；l+m 係爲 3。n 係代表 1 以上之整數。烴基也可以含有環己基等之脂環構造或分枝構造或苯基或萘基等之芳香環構造。)

可做爲上述 R¹ 者，舉例來說，例如是苯基、1-萘基、2-萘基、9-蒽基、4-聯苯基、2-聯苯基等。可做爲上述 R² 者，舉例來說，例如是氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、第二丁基、第三丁基、長鏈之脂肪族基、苯基、萘基、經取代之苯基或萘基、以 -CH₂CH₂OH 所代表之基。可做爲 R³O⁻ 者，舉例來說，例如是氫氧化物離子、烷酯離子、乙酸鹽離子、或乙醯酮離子等。

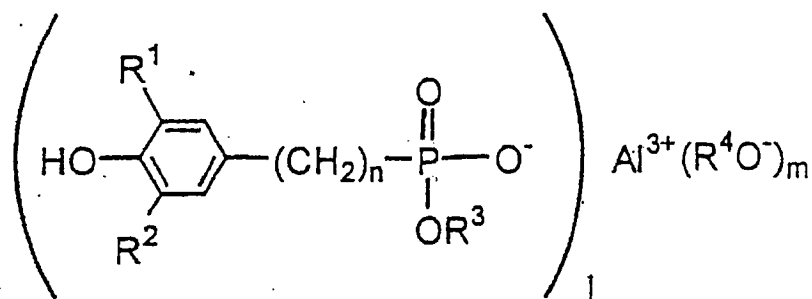
用來做爲本發明之磷化合物的鋁鹽者，舉例來說，例如是 (1-萘基) 甲基膦酸乙酯之鋁鹽、(1-萘基) 甲基膦酸之鋁鹽、(2-萘基) 甲基膦酸乙酯之鋁鹽、苄基膦酸乙酯之鋁鹽、苄基膦酸之鋁鹽、(9-蒽基) 甲基膦酸乙酯之鋁鹽、4-羥基苄基膦酸乙酯之鋁鹽、2-甲基苄基膦酸乙酯之鋁鹽、4-氯化苄基膦酸苯酯之鋁鹽、4-胺基苄基膦酸甲酯之鋁鹽、4-甲氧基苄基膦酸乙酯之鋁鹽、苯基膦酸乙酯之鋁鹽等。其中，較宜是 (1-萘基) 甲基膦酸乙酯之鋁鹽、苄基膦酸乙酯之鋁鹽。

可做爲本發明之磷化合物之鋁鹽者，較宜是自具苯酚構造的磷化合物之鋁鹽中所選出之至少一種。又，在本發明之聚酯中所含的鋁化合物與磷化合物和苯酚系化合物，較

宜是自具有苯酚構造的磷化合物之鋁鹽中所選出之至少一種。藉由含有此種具有苯酚構造的磷化合物之鋁鹽，除了能提高改良本發明目標聚酯之物性效果，尚且在聚合聚酯中共存使用此種具有苯酚構造的磷化合物之鋁鹽時，可發現會提高觸媒之活性，從而聚酯之生產性也優良。也可以和具有苯酚構造的磷化合物之鋁鹽以外之其他的鋁化合物、磷化合物、或苯酚系化合物共存使用。在使用具有苯酚構造的磷化合物之鋁鹽的情況下，其含量，即聚酯中鋁原子和磷原子之含量必須是在本發明之申請專利範圍內。

可做為本發明之具有苯酚構造的磷化合物之鋁鹽者，較宜是使用以下述通式(化 42)所代表之化合物中選取之至少一種。

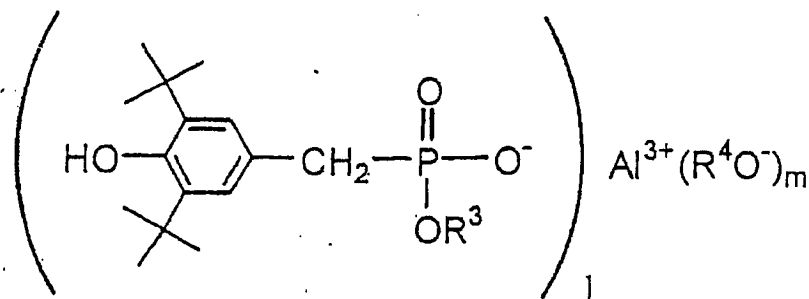
[化 42]



(在式(化 42)中， R^1 、 R^2 係各自獨立地代表氫、碳數為 1~30 之烴基。 R^3 係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基之碳數為 1~50 之烴基。 R^4 係代表氫、碳數為 1~50 之烴基、含有烴基或烷氧基或羰基之碳數為 1~50 之烴基。 1 係代表 1 以上之整數； m 為代表 0 或 1 以上之整數； $1+m$ 係為 3。 n 係代表 1 以上之整數。烴基也可以含有環己基等之脂環構造或分枝構造或苯基或萘基等之芳香環構造。)

其中，較宜是從以下述通式(化 43)所代表之化合物中選取之至少一種。

[化43]



(在式(化 43)中， R^3 係代表氫、碳數為1~50之烴基、含有烴基或烷氧基之碳數為1~50之烴基。 R^4 係代表氫、碳數為1~50之烴基、含有烴基或烷氧基或羰基之碳數為1~50之烴基。1係代表1以上之整數；m為代表0或1以上之整數；1+m係為3。烴基也可以含有環己基等之脂環構造或分枝構造或苯基或萘基等之芳香環構造。)

可做為上述 R^3 之例子者、舉例來說，例如是氫、甲基、乙基、丙基、異丙基、n-丁基、第二丁基、第三丁基、長鏈之脂肪族基、苯基、萘基、經取代之苯基或萘基、以 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 所代表之基。可做為 R^4O^- 者，舉例來說，例如是氫氧化物離子、烷酯離子、乙酸鹽離子、或乙醯酮離子等。

可做為本發明之特定的磷化合物者，舉例來說，例如是3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙酯之鋁鹽、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸甲酯之鋁鹽、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸異丙酯之鋁鹽、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸苯酯之鋁鹽、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸之鋁鹽等。

。其中，較宜是 3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸乙酯之鋁鹽、3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸甲酯之鋁鹽。

於上述磷化合物中使用鹼金屬、鹼土金屬，或鋁之鹽的情況下，其添加量，即在最終所得到的聚酯中鋁原子和磷原子之含量必須是在本發明之申請專利範圍內。藉由該方法，將可以抑制發生對聚酯不溶性之異物的效果，並改善紡絲之切絲或成形時之過濾器阻塞等之問題。

可用來添加在本發明之聚合觸媒中之銻化合物者，舉例來說，較適當的是三氧化銻、五氧化銻、醋酸銻、胂氧化銻等。特佳係使用三氧化銻。又，可做為鍺化合物者，舉例來說，例如是二氧化鍺、四氯化鍺。特佳係使用二氧化鍺。二氧化鍺係可使用在結晶性或非結晶性物兩方面。

又，鈦化合物、錫化合物等之其他的聚合觸媒，可做為鈦化合物者，舉例來說，例如是四-n-丙基鈦、四異丙基鈦、四-n-丁基鈦、四異丁基鈦、四-第三丁基鈦、四環己基鈦、四苯基鈦、四苄基鈦、草酸鈦酸鋰、草酸鈦酸鉀、草酸鈦酸錳、氧化鈦、鈦與矽、鋯、鹼金屬、鹼土金屬等之複合氧化物、鈦之正酯或縮合正酯、鈦之正酯或縮合正酯與羥基羧酸所成之反應生成物、鈦之正酯或縮合正酯與羥基羧酸和磷化合物所成之反應生成物、鈦之正酯或縮合正酯和具有至少 2 個羥基之多元醇，由 2-羥基羧酸及鹽基所形成之反應生成物。其中，較宜是鈦和矽之複合氧化物、鈦和錳之複合氧化物、鈦之正酯或縮合正酯與羥基羧酸和磷化合物所成之反應生成物。又，做為錫化合物者，舉例來

說，例如是二丁錫氧化物、甲基苯基錫氧化物、四乙基錫、六乙基二錫氧化物、三乙基錫氫氧化物、單丁基羥基錫氧化物、三異丁基錫氧化物、二苯基錫月桂酸鹽、單丁基錫三氯化物、二丁基錫硫化物、二丁基羥基錫氧化物、甲基錫酸、乙基錫酸等。特佳係使用單丁基羥基錫氧化物。

本發明中所可能添加的鈷化合物，並沒有特別地限定為某種物質，但具體之實施例，舉例來說，例如是醋酸鈷、硝酸鈷、氯化鈷、乙酸乙醯鈷、萘酸鈷及其水合物等。其，較宜是乙酸鈷四水鹽。

依照本發明之方法，在製造聚酯之際，較宜是添加苯酚系化合物，以使增加聚酯熱安定性效果。

可做為本發明之苯酚系化合物者，並沒有特別地限定為具有苯酚構造之化合物，舉例來說，例如是 2,6-二-第三-丁基-4-甲基酚、2,6-二-第三-丁基-4-乙基酚、2,6-二環己基-4-甲基酚、2,6-二異丙基-4-甲基酚、2,6-二-第三-戊基-4-甲基酚、2,6-二-第三-辛基-4-n-丙基酚、2,6-二-環己基-4-n-辛基酚、2-異丙基-4-甲基-6-第三-丁基酚、2-第三-丁基-2-乙基-6-第三-辛基酚、2-異丁基-4-乙基-6-第三-己基酚、2-環己基-4-n-丁基-6-異丙基酚、1,1,1-三(4-羥苯基)乙烷、1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-第三-丁苯基)乙烷、三乙二醇-三[3-(3-第三-丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,6-己烷二醇-二[3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、2,2-硫二仲乙基二[3-(3,5-二-第三-丁基-4,4-羥基苯基)丙酸酯]、N,N'-六亞甲基二(3,5-二-第

三-丁基-4-羥基-氫肉桂酸化物、1,3,5-三(2,6-二甲基-3-羥基-4-第三-丁基)異氰酸酯、1,3,5-三(3,5-二-第三-丁基-4-羥苯基)異氰酸酯、1,3,5-三[3,5-二-第三-丁基-4-羥苯基)丙醯基氧乙基]異氰酸酯、三(4-第三-丁基-2,6-二甲基-3-羥苄基)異氰酸酯、2,4-二(n-辛基硫基)-6-(4-羥基-3,5-二-第三-丁基苯胺基)異氰酸酯、1,3,5-三吡、四[亞甲基(3,5-二-第三-丁基-4-羥基)氫肉桂酸酯]胺、二[3,3-二(3-第三-丁基-4-羥苯基)丁酸二醇]醚、N,N'-二[3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥苯基)丙醯基]吡、2,2'-噁唑醯胺二[乙基-3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、二[2-第三-丁基-4-甲基-6-(3-第三-丁基-5-甲基-2-羥苄基)苯基]對酞酸酯、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基)苯、3,9-二[1,1-二甲基-2-{ β -(3-第三-丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯基氧}乙基]-2,4,8,10-四噁焦[5,5]十一烷、2,2-二[4-(2-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基丙基胺基氧))乙氧苯基]丙烷、 β -(3,5-二-第三-丁基-4-羥苯基)丙酸烷酯、四-[甲基-3-(3',5'-二-第三-丁基-4-羥苯基)丙酸酯]甲烷、十八基-3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥苯基)丙酸酯、1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-第三-丁基)丁烷、硫二亞乙基-二[3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、伸乙基二(氧伸乙基)二[3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥苯基)丙酸酯]、三六一醇-二-[3-(3'-第三-丁基-5-甲基苯基)丙酸酯]、1,1,3-三(2-甲基-4-[3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥苯基)丙醯基氧]-5-第三-丁基)丁烷等。在此

，同時使用兩者以上也可以。其中，較宜是 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基)苯、四-[甲基-3-(3',5'-二-第三-丁基-4-羥苄基)丙酸酯]甲烷、硫二亞乙基-二[3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基)丙酸酯]。

本發明之苯酚系化合物較宜是具有受阻酚構造之物。

本發明之苯酚系化合物之使用量，相對於聚合所得聚酯中的二羧酸及多元羧酸等之羧酸成分的全部構成單位之莫耳數計，較宜是在從 5×10^{-5} 莫耳%到 1 莫耳%之範圍；更宜是在從 1×10^{-4} 莫耳%到 0.5 莫耳%之範圍。

依照本發明來製造聚酯時，係可以使用向來所公知的方法來進行。例如，當在製造 PET 之情況下，使對酞酸和乙二醇之酯化後、再予以重縮合之方法，或者對酞酸二甲酯等對酞酸之烷酯、與乙二醇間進行酯化交換反應後、再予以重縮合之方法，係可以使用其中任一者之方法來進行。又，聚合裝置可以是批式，連續式也可以。

依照本發明之方法於聚合聚酯時所使用的觸媒，係為不僅對聚縮合反應之酯化反應具有觸媒活性，且對酯化交換反應也具有觸媒活性。對酞酸二甲酯等二羧酸之烷酯、與乙二醇間之酯化交換反應，通常係在鋅等之酯化交換觸媒存在下進行，但是可以使用本發明之觸媒來取代該種觸媒，或者是與該等觸媒共存也可以。又，依照本發明之方法於聚合聚酯時所使用的觸媒，係可以使用對熔融聚合、且對固相聚合或溶液聚合均具有觸媒活性者，並可以任何一種方法來製造聚酯。

依照本發明之方法於聚合聚酯時所使用的觸媒，係可以在聚合反應之任意階段添加至反應系中。例如，可以在酯化反應或酯化交換反應之開始前及反應中途的任意階段，或者是在聚縮合反應之正好開始前及反應中途的任意階段，添加至反應系中。特別地，較宜是在聚縮合反應之正好開始前添加不含鋁之化合物。

依照本發明之方法於聚合聚酯時所使用的觸媒或其他化合物之添加方法，可以是粉末狀或捏合狀、乙二醇等溶媒之漿液狀或溶液也可以，並沒有特別地限定。又，也可以添加觸媒構成成分及其他化合物預先混合之物，分別添加也可以。又，也可以添加本發明之鋁化合物的觸媒溶液及其他化合物預先混合之混合物，分別添加也可以。又，也可以將觸媒構成成分及其他化合物同時添加側聚合系中，個別成分分別添加也可以。又，可以一次添加觸媒及其他化合物，分成複數次添加也可以。

在本發明中所說的聚酯，係指由含二羧酸及多元羧酸等之酯形成性衍生物中選出之至少一種或二種以上，與含二醇之多元醇中選出之至少一種或二種以上所成之物；或者是由羧基羧酸及其酯形成性衍生物所成之物；或是由環狀酯所形成之物。

可做為二羧酸者，舉例來說，例如是草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十基二羧酸、十二基二羧酸、十四基二羧酸、十六基二羧酸、1,3-環丁烷二羧酸、1,3-環戊烷二羧酸、1,2-環己

烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、2,5-正萜烯二羧酸、雙聚物酸等之飽和脂肪族二羧酸或其酯形成性衍生物，富馬酸、馬來酸、衣康酸等所例示之不飽和脂肪族二羧酸或其酯形成性衍生物；鄰酞酸、異酞酸、對酞酸、5-(鹼金屬)硫異酞酸、二苯酸、1,3-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基硫二羧酸、4,4'-二苯醚二羧酸、1,2-二(酚氧)乙烷-p,p'-二羧酸、棕櫚酸、蔥二羧酸等所例示之芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物。此等二羧酸之中，較宜是對酞酸、及萘二羧酸、以及2,6-萘二羧酸。

可做爲此等二羧酸以外之多元羧酸者，舉例來說，例如是乙烷三羧酸、丙烷三羧酸、丁烷三羧酸、均苯四酸、偏苯三甲酸、三羥甲酸、3,4,3',4'-聯苯對酞酸，及其酯形成性衍生物。

可用來做爲二醇者，舉例來說，例如是乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,2-環己二醇、1,3-環己二醇、1,4-環己二醇、1,2-環己二甲醇、1,3-環己二甲醇、1,4-環己二甲醇、1,4-環己二乙醇、1,10-十亞甲二醇、1,12-十二基二醇、聚乙二醇、聚三亞甲基二醇、聚三亞甲基二醇等所例示之脂肪族二醇；氫醌、4,4'-羥二酚、1,4-雙(β -羥基乙氧)苯、1,4-雙(β -羥基乙氧苯基)砒、雙(p-羥苯基)醚

、雙(p-羥苯基)砒、雙(p-羥苯基)甲烷、1,2-雙(p-羥苯基)乙烷、聯酚 A、聯酚 C、2,5-萘二醇、在此等二醇上附加環氧乙烷之二醇等所例示之芳香族二醇；在此等二醇之中，以使用乙二醇及 1,4-丁二醇較為理想。

可做為此等二醇以外之多元醇者，舉例來說，例如是三羥甲基甲烷、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇、丙三醇、己烷三醇等。

可做為羥基羧酸者，舉例來說，例如是乳酸、枯酸、蘋果酸、酒石酸、羥基醋酸、3-羥基丁酸、p-羥基苯甲酸、p-(2-羥基乙氧)苯甲酸、4-羥基環己烷羧酸、或其酯形成性衍生物等。

環狀酯舉例來說，例如其可以是 ϵ -己內酯、 β -丙內酯、 β -甲基- β -丙內酯、 δ -戊內酯、甘醇化物、丙交酯等。

又，在本發明之聚酯中，係可以包括以公知的磷系化合物來做為共聚合成分。磷系化合物較宜是二官能性之磷系化合物，舉例來說，例如是苯基膦酸二甲酯、苯基膦酸二苯酯、(2-羧基乙基)甲基次膦酸、(2-羧基乙基)苯基次膦酸、(2-甲氧羧基乙基)苯基次膦酸甲酯、(4-甲氧羧基乙基)苯基次膦酸甲酯、[2-(β -羥基乙氧羰基)乙基]甲基次膦酸之乙二醇酯、(1,2-二羧乙基)甲基膦氧化物、9,10-二氫-10-氧-(2,3-羧丙基)-10-膦伸乙醯胺基-10-氧化物等。藉由使含有此等磷系化合物做成之共聚合成分，將可以使所得到的聚酯之難燃性等增加。

可做為多元羧酸或羥基羧酸之酯形成性衍生物者，舉例來

說，例如是烷酯、酸氯化物、酸酐等。

在本發明中所用的聚酯，較宜是使用主要之酸成分為對酞酸或其酯形成性衍生物、或者萘二羧酸或其酯形成性衍生物；主要之醇成分為伸烷二醇之聚酯。較佳之聚酯，相對於此種主要之酸成分為對酞酸或其酯形成性衍生物、或者萘二羧酸或其酯形成性衍生物之全部酸成分計，較宜是含有對酞酸或其酯形成性衍生物以及萘二羧酸或其酯形成性衍生物之總量在 70 莫耳%以上之聚酯，更宜是在 80 莫耳%以上之聚酯，最宜是在 90 莫耳%以上之聚酯。主要之醇成分為伸烷二醇之聚酯、相對於全部之二醇成分計，較宜是含有伸烷二醇之總量在 70 莫耳%以上之聚酯，更宜是在 80 莫耳%以上之聚酯，最宜是在 90 莫耳%以上之聚酯。此處所說的伸烷二醇也可以是在分子鏈中含有取代基或脂環構造者。

可做為在本發明中所用的萘二羧酸或其酯形成性衍生物者，舉例來說，例如較宜是 1,3-萘二羧酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸等萘二羧酸或其酯形成性衍生物。

可做為在本發明中所用的伸烷二醇者，係有乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,2-環己二醇、1,3-環己二醇、1,4-環己二醇、1,2-環己二甲醇、1,3-環己二甲醇、1,4-環己二甲醇、1,4-環己二乙醇、1,10-十亞甲二醇、1,12-

十二基二醇等。同時使用此等之中 2 種以上也可以。

在本發明之聚酯中，可做為對酞酸或其酯形成性衍生物、或者萘二羧酸或其酯形成性衍生物以外之酸成分者，係有草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十基二羧酸、十二基二羧酸、十四基二羧酸、十六基二羧酸、1,3-環丁烷二羧酸、1,3-環戊烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、2,5-正萆烯二羧酸、雙聚物酸等之飽和脂肪族二羧酸或其酯形成性衍生物，富馬酸、馬來酸、衣康酸等所例示之不飽和脂肪族二羧酸或其酯形成性衍生物；鄰酞酸、異酞酸、對酞酸、5-(鹼金屬)硫異酞酸、二苯酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基硫二羧酸、4,4'-二苯醚二羧酸、1,2-二(酚氧)乙烷-p,p'-二羧酸、棕櫚酸、蔥二羧酸等所例示之芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物；乙烷三羧酸、丙烷三羧酸、丁烷三羧酸、均苯四酸、偏苯三甲酸、三羥甲酸、3,4,3',4'-聯苯對酞酸，及其酯形成性衍生物；乳酸、檸檬酸、蘋果酸、酒石酸、羥基醋酸、3-羥基丁酸、p-羥基苯甲酸、p-(2-羥基乙氧)苯甲酸、4-羥基環己烷羧酸、或其酯形成性衍生物等。又，也可以含有 ϵ -己內酯、 β -丙內酯、 β -甲基- β -丙內酯、 δ -戊內酯、甘醇化物、丙交酯等所例示之環狀酯者。

在本發明之聚酯中，可做為伸烷二醇以外之二醇成分者，例如是含有二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、聚三亞甲基二醇、聚四亞甲基二醇等所例示之脂肪族二醇；氫醌、4,4'-

經二酚、1,4-雙(β -羥基乙氧)苯、1,4-雙(β -羥基乙氧苯基)醚、雙(p-羥苯基)醚、雙(p-羥苯基)醚、雙(p-羥苯基)甲烷、1,2-雙(p-羥苯基)乙烷、聯酚 A、聯酚 C、2,5-萘二醇、在此等二醇上附加環氧乙烷之二醇等所例示之芳香族二醇；三羥甲基甲烷、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇、丙三醇、己烷三醇等所例示之多元醇故為共聚成分者。

又，在本發明之聚酯中，係可以包括以公知的磷系化合物來做為共聚成分。磷系化合物較宜是二官能性之磷系化合物，舉例來說，例如是苯基膦酸二甲酯、苯基膦酸二苯酯、(2-羧基乙基)甲基次膦酸、(2-羧基乙基)苯基次膦酸、(2-甲氧羧基乙基)苯基次膦酸甲酯、(4-甲氧羧基乙基)苯基次膦酸甲酯、[2-(β -羥基乙氧羰基)乙基]甲基次膦酸之乙二醇酯、(1,2-二羧乙基)甲基膦氧化物、9,10-二氫-10-氧-(2,3-羧丙基)-10-膦伸苯乙醯胺基-10-氧化物等。藉由使含有此等磷系化合物做成之共聚成分，將可以使所得到的聚酯之難燃性等增加。

可做為本發明之聚酯者，較宜是聚對酞酸乙二酯、聚對酞酸丙二酯、聚(1,4-環己烷亞甲基對酞酸酯)、聚萘酞酸乙二酯、聚萘酞酸丁二酯、聚萘酞酸丙二酯及其共聚物；其中，特別合宜的是聚對酞酸乙二酯及其共聚物。

為了改善以聚做為酯纖維使用情況下之染色性，較佳的具體實施態樣，係以具有硫酸鈣金屬鹽基之聚羧酸做成之共聚成分來當做本發明聚酯之構成成分。

使用來當做共聚合單體之含有金屬之硫酸鹽基之化合物者，並沒有特別地限定為某種物質，舉例來說，例如是 5-鈉硫異酞酸鹽、2-鈉硫對酞酸鹽、5-鋰硫異酞酸鹽、2-鋰硫對酞酸鹽、5-鉀硫異酞酸鹽、2-鉀硫對酞酸鹽、或其低級烷酯衍生物等。在本發明中，以使用 5-鈉硫異酞酸鹽或其酯形成性衍生物特別合宜。

含有金屬硫酸鹽基化合物之共聚合量，相對於構成聚酯之酸成分計，宜是 0.3~10.0 莫耳%，更宜是 0.80 ~ 5.0 莫耳%。當共聚合量過少時，鹽基性染料可染性會變差，當過多時，在做成纖維的情形下，因不僅製絲性會變得不佳，而且增粘現象，以致所得到的纖維強度並不夠充分。又，當以 2.0 莫耳%以上之含有金屬硫酸鹽基化合物來共聚合時，可以賦予常壓可染性之經改質的聚酯纖維。又，選擇適當的易染化單體，將可適當地減少含有金屬硫酸鹽基化合物之使用量。可做為易染單體，並沒有特別地限定為某種物質，舉例來說，例如是以聚乙二醇、聚四亞甲基二醇為代表之長鏈二醇化合物、或己二酸、癸二酸、壬二酸為代表之脂肪族二羧酸。

依照本發明之方法聚合聚酯之後，由該聚酯除去觸媒、或藉由添加磷系化合物等使觸媒失活，將可以使聚酯之熱安定性變得更高。

在本發明之聚酯中，其係可以包括苯酚系、芳香族胺系等之氧化防止劑，例如，可以含有此等中之一種或二種以上，則將可以使聚酯之熱安定性變得更高。

在本發明之聚酯中，其係可以包括附藍劑、有機系、無機系，或有機金屬系之染料、顏料、以及螢光增白劑等；可以含有此等中之一種或二種以上，則將可以抑制聚酯之黃色等之著色。

在本發明之聚酯中，也可以包括其他之聚合物或安定劑、氧化防止劑、制電劑、消泡劑、染色性改良劑、染料、顏料、消艷劑、其他的添加劑。

此種添加劑，係可以在聚合聚酯時或聚合後，或者是在聚酯成形時的任意階段來添加；該較適當的階段係會因聚合物之特性、或聚酯成形體之性能要求而異。

【實施例】

以下，藉由實施例來詳細地說明本發明，但本發明並不因此而僅限定於此等實施例而已。

在本發明實施例中所使用的評量方法係如以下所示。

(1) 聚合物中金屬及磷之含量。

磷、銻及鍺之含量係以螢光 X 射線法來測定。將測定試料聚酯投入置於照相用鐵製板上之 5 毫米、直徑 40 毫米不銹鋼製環內。在烤箱內以 300℃、加熱 10 分鐘使之熔化。將之取出冷卻後，取出藉環成形之試樣，測定平滑那一面。又，其他的方法，係為化學分析方法，即以上述方法形成預定聚酯之數個點、測定螢光 X 射線強度，而做成以化學分析法所求得的值與螢光 X 射線之檢量線。以測定試料聚酯之螢光 X 射線強度數據所成的檢量線為基準，來計算出各個試樣中的磷、銻、及鍺之含量。

其他的金屬含量，係以下述之方法來測定。稱取 1.0 克之聚酯，在白金坩堝內，於碳化電氣爐中以 550℃ 使之灰化，冷卻到室溫後，以 6N 鹽酸（在鈦之情況下則是氟酸 / 鹽酸混合物）使之溶解，蒸發乾燥凝固後，以 1.2N 鹽酸使之溶解，做成供給到高頻電漿發光分析（島津製作所製，ICPS-2000）及原子吸光分析（島津製作所製，AA-640-12）上之試樣。又，另一方法，係使用市售的原子吸光用標準溶液，做成待測定每一金屬之在 0.01~30 毫克 / 升之濃度範圍的檢量線用溶液，以高頻電漿發光分析（Al、Ca、Mg、Co）及原子吸光分析（Na、Li、K）來進行，做成檢量線，以此檢量線為基準，由每一個試樣的分析數據來計算出聚酯中的金屬含量。

（2） 聚酯之特性黏滯度（IV）

將 0.1 克之聚酯溶解在 25 毫升之苯酚 / 1,1,2,2-四氯乙烷之重量比為 6/4 的混合溶媒中，使用烏貝勒爾達黏度計，在溫度為 30℃ 下測定之。

（3） 酸值

將聚酯冷凍粉碎，於 130℃ 下真空乾燥 12 小時以上。精稱 0.1 克之試料置於試驗內，加入 10 毫升之苯醇，使之溶解。溶解後，在水浴中使之冷卻。加入 10 毫升之氯仿、酚酞指示劑，使用 0.1N NaOH 之甲醇 / 苯醇 = 1/9 溶液來滴定，後求得酸值。

（4） 二乙二醇成量（DEG）

將 0.1 克之聚在 2 毫升之甲醇中，以 250℃ 加熱分解之後

，藉以氣相層析儀(使用島淨製作所製之 GC-14B)定量而求得。分析管柱係使用充填在迪耶魯科學製之 PEG-HT 的管柱。

(5) 示差掃描式熱量分析(DSC)

使用 TA 儀器公司製之 DSC2920 來測定。將約 10.0 毫克之聚酯密封在 TA 儀器公司製之自動取樣器用專用的鋁盆內，以 50℃ 分 / 分之昇溫速度加熱至 280℃ 為止，到達 280℃ 開始保持 1 分鐘後，即以液態氮淬冷之。之後，從室溫開始以 20℃ / 分之昇溫速度昇溫至 300℃ 為止，以求得昇溫時之結晶化溫度 T_{c1} 、以及熔點 T_m 。從到達 300℃ 開始保持 2 分鐘後，以 10℃ / 分降溫，以求得降溫時之結晶溫度 T_{c2} 。以每一個峰值之最大部分，分別做為 T_{c1} 、 T_m 、 T_{c2} 之溫度。

(6) 色相

使用色差計(東色電色股份有限公司製，TC-1500MC-88 型)，來測定亨特色度之 L 值、a 值、b 值。在測定試料為聚酯樹脂薄片之情形下，以實施例所記載方法製得直徑約 2 毫米、長度為約 3 毫米之薄片，在室溫下於濾紙上風乾約一晝夜後，使用其來測定色度。

(7) 紡絲時甬壓上昇及拉伸時斷絲時之評量

將熔融聚合所得到之 PET 樹脂薄片予以乾燥後，供小至熔融押出機上，使用 20 微米之過濾器，從 290℃ 之具有孔徑為 0.14 毫米 Φ 之孔口共 108 個之紡絲口吐出，以常法使之冷卻，加油後，以 1720 公尺 / 分鐘引取之。繼續引取，以

預熱 80℃ 之輥、設定溫度為 150℃，拉伸 2.127 倍，而得到 47 dtex、108 長絲之聚酯拉伸絲。又，使用各別不同的紡絲機台來進行實施例 1~5 之評量。

根據紡絲時之濾壓上昇程度，依照如下評量之。

○：確實認不出有濾壓上昇；

△：可認出濾壓上昇；

X：濾壓顯著地上昇。

根據拉伸時之斷絲頻率，依照如下評量之。

○：確實沒有引起斷絲；

△：有引起斷絲；

X：發生多起斷絲。

(8) 熱安定性參數(TS)

將 1 克之熔融聚合之 IV 為 0.64 ~ 0.66 dl/克 (熔融試驗前：[IV]_i)之 PET 樹脂薄片，置入內徑約為 14 毫米之玻璃試驗管中，以 130℃ 真空乾燥 12 小時後，接著對在真空管路上之玻璃試驗管減壓、並封入氮氣反復操作 5 次以上後，以 100 托利封入氮氣再封管。使該試驗管浸漬在 300℃ 之鹽浴中，維持在熔融狀態 2 小時後，取出試樣予以冷凍粉碎、真空乾燥後，測定 IV (熔融試驗前：[IV]_f)。使用下述計算式從該 [IV]_f 求得 TS。此式係引用文獻(上山拉：日本橡膠協會第 63 卷第 8 號第 497 頁，1990 年)。

$$TS=0.245 \{ [IV]_f^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

(9) 熱氧化安定性參數(TOS)

將熔融聚合之 IV 為 0.64 ~ 0.66 dl/克 (熔融試驗前：[IV]_i)

之 PET 樹脂薄片，藉以常法予以冷凍粉碎成 20 篩目以下的粉末。將 0.3 克之以 130℃ 真空乾燥該粉末 12 小時之物，置入內徑約為 8 毫米、長度為 140 毫米之玻璃試驗管中，以 70℃ 真空乾燥 12 小時後，將填入矽膠之乾燥管接續於該試驗管上部，在乾燥之空氣下，浸漬在 230℃ 之鹽浴中加熱 15 分鐘。與上述 TS 同樣地使用下述計算式，從加熱試驗後 PET 之 IV 求得 TS。惟，係分別指 $[IV]_i$ 及 $[IV]_{fi}$ 加熱試驗前和加熱試驗後之 IV (dl/克)。

冷凍粉碎係使用研磨機(美國斯佩克斯公司製 6750 型)來進行。將約 2 克之樹脂薄片與專用的衝擊器裝入專用胞室後，將胞室設定在裝置上、充填液態氮至裝置內，保持約 10 分鐘；之後，以速率 10 (衝擊器為 1 秒鐘約 20 次左右後)進行粉碎約 5 分鐘。

$$TOS = 0.245 \{ [IV]_{fi}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

(10) 薄膜之熱安定性

(i) 薄膜之製膜

將後述之實施例及比較例中以熔融聚合所得到的 PET 薄片，於 135℃ 下予以真空乾燥 6 小時。之後，供給至押出機，以 280℃、片狀熔融押出，於表面溫度保持 20℃ 之金屬輥上急冷固化，而得到厚度為 1400 微米之鑄膜。

接著，以加熱輥組及紫外線加熱器、100℃ 加熱該鑄膜，之後，利用具周速差之輥組，縱方向上之設定值為 3.5 倍拉伸，而得到單軸定向 PET 膜。接著，繼續溫和地於 120℃、以寬度方向上之設定值為 4.0 倍拉伸之，於寬度長為

固定狀態、 260°C 下，利用紅外線加熱器加熱 0.5 秒鐘，進一步以 200°C 進行 3%弛緩處理 23 秒鐘，而得到 100 微米之雙軸定向之 PET 膜。

(ii) 以回收丸粒得到薄膜之製膜

將利用上述(i)記載的方法所得到的 PET 膜裁斷成短柵狀，真空乾燥後予以投入押出機，將在溫度設定為 280°C 下熔融的樹脂，從直徑為 5 毫米之噴嘴押出後，以水冷卻、予以切斷而得到回收丸粒。

將利用熔融聚合所得到之 PET 樹脂薄片、與前述回收之丸粒，以 50：50 之重量比混合之，在 135°C 下真空乾燥 6 小時。之後，供給至押出機，以 280°C 、片狀熔融押出，於表面溫度保持 20°C 之金屬輥上急冷固化，而得到厚度為 1400 微米之鑄膜。

接著，以加熱輥組及紫外線加熱器、 100°C 加熱該鑄膜，之後，利用具周速差之輥組，縱方向上之設定值為 3.5 倍拉伸，而得到單軸定向 PET 膜。接著，繼續溫和地於 120°C 、以寬度方向上之設定值為 4.0 倍拉伸之，而得到 100 微米之雙軸定向之 PET 膜。

將所得到薄膜再度裁斷成短柵狀，以上述同樣的做法得到之回收丸粒來進行薄膜之製膜。反行進行本操作 5 次以上。

(iii) 薄膜熱安定性之評量

將所得到的薄膜切出長度為 8 公分、寬度為 4 公分之試驗片，慢慢地將所得到的薄膜之長度方向予以拉伸，以評量

切割容易度。○：良好；X：不良。

(11) 薄膜之耐熱老化性

將利用上述(10)(i)之方法所得到的薄膜，予以切出長度為 10 公分、寬度為 5 公分之試驗片，使用齒輪式熱風乾燥機、以 200℃ 將試驗片予以處理 100 小時後，慢慢地將所得到的薄膜之長度方向予以拉伸，以評量薄膜之耐熱老化性。○：良好；X：不良。

(12) 合成磷化合物之 ^1H -NMR 測定

將化合物溶解在 CDCl_3 或 $d_6\text{-DMSO}$ 中，於室溫下，使用法萊恩 GEMINI-200 測定之。

(13) 合成磷化合物之熔點測定

將化合物覆蓋在玻璃上，使用楊納可微熔點儀，以 1℃ / 分鐘之昇溫速度測定之。

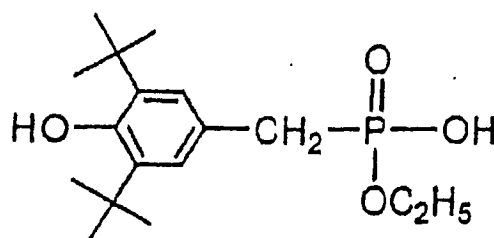
(14) 合成磷化合物之元素分析

磷之分析係將 PET 薄片予以溼式分解後，藉鉬藍-比色法來進行。其他的金屬係使灰化/酸溶解後，利用高步率電漿發光分析及原子吸光分析來進行。

(實施例 1-1)

(磷化合物之合成例)

以下述式(化 44)所代表之磷化合物(磷化合物 A)之合成
[化44]



鈉(氧-乙基 3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸酯)之合成
在 6.5 克(84 毫莫耳)50%氫氧化鈉和 6.1 毫升甲醇之混合溶液中加入 5 克(14 毫莫耳)之二乙基(3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基)膦酸酯(Iragnox1222, 汽巴·特殊化學品公司製)之甲醇溶液, 於氮氣氛圍氣下, 進行迴流加熱 24 小時。反應後, 一邊冷卻反應混合物, 一邊加入 7.33 克(70 毫莫耳)之濃鹽酸, 取出析出以異丙醇予以洗淨後, 減壓餾除過濾液。將所得到的殘渣溶解在熱異丙醇中, 取出不溶分, 減壓餾除異丙醇後, 以熱庚烷洗淨殘渣, 乾燥之而得到 3.4 克(69%)之鈉(氧-乙基 3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸酯)。

形狀: 白色粉末;

熔點: 294~302°C (分解)

$^1\text{H-NMR}(\text{d6-DMSO}, \delta): 1.078(3\text{H}, \text{t}, \text{J}=7\text{Hz}), 1.354(18\text{H}, \text{s}), 2.711(2\text{H}, \text{d}), 3.724(2\text{H}, \text{m}, \text{J}=7\text{Hz}), 6.626(1\text{H}, \text{s}), 6.9665(2\text{H}, \text{s})$

元素分析(括弧內為理論值): Na: 6.36%(6.56%)、P: 9.18%(8.84%)

氧-乙基 3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸(磷化合物 A)之合成

在室溫攪拌下, 於 20 毫升之含 1 克(2.8 毫莫耳)鈉(氧-乙基 3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸酯)的水溶液中加入 1.5 克濃鹽酸, 攪拌 1 小時。將 150 毫升的水加入反應混合物中, 濾取、水洗、並乾燥所析出之結晶, 而得到 826 毫克(88%)之氧-乙基 3,5-二-第三-丁基-4-羥苄基膦酸。

形狀: 板狀結晶;

熔點：126~127℃

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.207(3H, t, $J=7\text{Hz}$), 1.436(18H, s), 3.013(2H, d), 3.888 (2H, m, $J=7\text{Hz}$), 7.088(2H, s), 7.679-8.275(1H, br).

(聚酯聚合例)

使用 2 升之附有攪拌機的不銹鋼製高壓釜，對依照常法從高純度的對酞酸與乙二醇製造得到之雙(2-羥乙基)對酞酸酯和寡聚物之混合物，加入 2.5 克/升之三乙醯乙酸鋁的乙二醇溶液、及 20 克/升之上述磷化合物 A 的乙二醇溶液、以及 50 克/升之醋酸鈉的乙二醇溶液所做成之聚縮合觸媒。於該化合物最終所得到之聚合物中各金屬原子及磷原子之含量，係依照表 1 所示之量添加。經添加的觸媒中金屬成分之投入量，至少是與依照聚合中、成形中揮散的分析結果所得到的數值相同，但所添加的磷成分則是多於聚合中、成形中揮散的分析結果。又，添加量係因應在聚合中所使用的反應器之特性、及聚合條件而適當地選定。上述溶液經添加後，於氮氛圍氣、常壓、245℃下，攪拌 10 分鐘。接著，花 50 分鐘昇溫至 275℃為止，慢慢地將反應系壓力下降為 0.1 托利，進一步在 275℃、0.1 托利進行聚縮合反應。將聚對酞酸乙二酯到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間示於表 1 中。又，依照常法將在上述之聚縮合中所得之 IV 為 0.65 dl/克的聚對酞酸乙二酯予以薄片化。也就是說，在熔融聚合到達預定攪拌扭矩之時點，導入氮氣至高壓釜中，回復至常壓，停止聚縮合反應後，於約 0.1 Mpa 加壓下，連續地以反應罐下部之吐出噴嘴，將熔融之聚合物押出成束狀，在冷水中急冷，以切割刀切割成長為約 3

毫米、直徑為約 2 毫米之圓柱狀薄片。於冷水中之保持時間為約 20 秒鐘。使用該薄片來測定 PET 之物性。結果，IV 為 0.65 dl/克，酸值為 2 當量/噸，DEG 為 2.1 莫耳%， T_m 為 256.6°C， T_{c1} 為 166.0°C， T_{c2} 為 188.6°C。又，L 值為 66.0，a 值為 -1.8，b 值為 3.6。

使用此種 PET 樹脂薄片來進行紡絲時之濾壓上昇、以及拉伸時之斷絲之評量。評量結果係示於表 1 中。

(實施例 1-2 ~ 1-3、比較例 1-1)

除了變更觸媒以外，以和實施例 1-1 同樣的做法來聚合聚酯。在各實施例及比較例中，使用來做為觸媒之化合物係分別示於表 1。在該化合物最終所得到的聚合物中之各金屬原子及磷原子之含量，係按照表 1 所示之量來添加。各實施例及比較例之聚合結果、與紡絲時之濾壓上昇、以及拉伸時之斷絲之評量結果係示於表 1 中。Iragnox 1425 係使用汽巴·特殊化學品公司製之物，而磷化合物 A 係使用以和實施例 1-1 同樣的方法合成之物。

[表 1]

由上述之實施例和比較例可明白：當聚酯中金屬之含量乃在本發明申請專利範圍內之物時，其紡絲和拉伸之作業性係均優異；相對的，在本發明之申請專利範圍之外者，結果當紡絲時會引起濾壓顯著地上昇、拉伸時也常發生斷絲，其作業性係屬不良。

(實施例 2-1)

對依照常法從高純度的對酞酸與乙二醇製造得到之雙(2-

經乙基)對酞酸酯和寡聚物之混合物，加入 2.5 克/升之三乙醯乙酸鋁的乙二醇溶液、以及 50 克/升之醋酸鋰二水合物的乙二醇溶液所做成之聚縮合觸媒。於該化合物最終所得到之聚合物中各金屬原子及磷原子之含量，係依照表 2 所示之量添加。但是，含有量係為相對於聚合物中酸成分之金屬原子，以莫耳%表示之。添加量係因應在聚合中所使用的反應器之特性、及聚合條件而適當地選定。上述溶液經添加後，於氮氛圍氣、常壓、245℃下，攪拌 10 分鐘。接著，花 50 分鐘昇溫至 275℃為止，慢慢地將反應系壓力下降為 0.1 托利，進一步在 275℃、0.1 托利進行聚縮合反應。將聚對酞酸乙二酯到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間示於表 2 中。又，依照常法將在上述之聚縮合中所得之 IV 為 0.65 dl/克的聚對酞酸乙二酯予以薄片化。使用此種 PET 樹脂薄片來進行紡絲時之濾壓上昇、以及拉伸時之斷絲之評量。評量結果係示於表 2 中。

(實施例 2-2 ~ 2-6、比較例 2-1 ~ 2-2)

除了變更觸媒以外，以和實施例 2-1 同樣的做法來聚合聚酯。將結果示於表 2。在實施例 2-6 中，除添加乙酸鎂和乙酸鋁以做為聚縮合觸媒，並添加相對於聚合物中之酸成分計為 0.01 莫耳%之苯基磺酸二甲酯。

[表 2]

由上述之實施例和比較例可明白：當聚酯中金屬之含量乃在本發明申請專利範圍內之物時，其紡絲和拉伸之作業性係均優異；相對的，在本發明之申請專利範圍之外者，當

紡絲時會引起濾壓顯著地上昇、拉伸時也常發生斷絲，其作業性不佳。

(實施例 3-1)

對依照常法從高純度的對酞酸與乙二醇製造得到之雙(2-羥乙基)對酞酸酯和寡聚物之混合物，加入 2.5 克/升之三乙醯乙酸鋁的乙二醇溶液、及 10 克/升之 Iragnox 1425 (汽巴·特殊化學品公司製)的乙二醇溶液所做成之聚縮合觸媒。於該化合物最終所得到之聚合物中各金屬原子及磷原子之含量，係依照表 3 所示之量添加。添加量係因應在聚合中所使用的反應器之特性、及聚合條件而適當地選定。上述溶液經添加後，於氮氛圍氣、常壓、245℃下，攪拌 10 分鐘。接著，花 50 分鐘昇溫至 275℃為止，慢慢地將反應系壓力下降為 0.1 托利，進一步在 275℃、0.1 托利進行聚縮合反應。將聚對酞酸乙二酯之 IV 為到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間示於表 3 中。又，依照常法將在上述之聚縮合中所得之 IV 為 0.65 dl/克的聚對酞酸乙二酯予以薄片化。使用該薄片來測定 PET 之物性。結果，IV 為 0.65 dl/克，酸值為 6 當量/噸，DEG 為 2.1 莫耳%， T_m 為 256.3℃， T_c2 為 186.2℃。又，L 值為 68.9，a 值為 -2.56，b 值為 5.49。

使用此種 PET 樹脂薄片來進行紡絲時之濾壓上昇、以及拉伸時之斷絲之評量。評量結果係示於表 3 中。

(實施例 3-2 ~ 3-9、比較例 3-1 ~ 3-3)

除了變更觸媒以外，以和實施例 3-1 同樣的做法來聚合聚

酯。在各實施例及比較例中，使用來做為觸媒之化合物係分別示於表 3。在該化合物最終所得到的聚合物中之各金屬原子及磷原子之含量，係按照表 3 所示之量來添加。添加量係因應在聚合中所使用的反應器之特性、及聚合條件而適當地選定。實施例 3-9 中，係併用三氧化銻來做為觸媒。三氧化銻係依照使最終所得到的聚合物中銻原子含量來添加。各實施例及比較例之聚合結果、與紡絲時之濾壓上昇、以及拉伸時之斷絲之評量結果係示於表 3 中。Iragnox 1425 係使用汽巴·特殊化學品公司製之物，而磷化合物 A 係使用上述之方法合成之物。

[表 3]

由上述之實施例和比較例可明白：當聚酯中金屬之含量乃在本發明申請專利範圍內之物時，其紡絲和拉伸之作業性係均優異；相對的，在本發明之申請專利範圍之外者，結果當紡絲時會引起濾壓顯著地上昇、拉伸時也常發生斷絲，其作業性係屬不良。

(實施例 4-1)

對依照常法從高純度的對酞酸與乙二醇製造得到之雙(2-羥乙基)對酞酸酯和寡聚物之混合物，加入 13 克/升之三氯化鋁的乙二醇溶液、相對於聚酯之酸成分計鋁原子為 0.014 莫耳%、及 10 克/升之 Iragnox 1425 (汽巴·特殊化學品公司製)的乙二醇溶液、相對於聚酯之酸成分計 Iragnox 1425 為 0.022 莫耳%所做成之聚縮合觸媒，於氮氛圍氣、常壓、245℃ 下，攪拌 10 分鐘。接著，花 50 分鐘昇溫至 275℃ 為

止，慢慢地將反應系壓力下降為 0.1 托利，進一步在 275 °C、0.1 托利進行聚縮合反應。將聚對酞酸乙二酯到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間示於表 4 中。PET 樹脂薄片中所含的鈣原子為 45 ppm，從而金屬原子之總含量為 65 ppm。使用此種 PET 樹脂薄片來進行紡絲時之濾壓上昇、以及拉伸時之斷絲之評量。評量結果係示於表 4 中。

(實施例 4-2)

(磷化合物之合成例)

以下述式 (21) 代表之磷化合物 (NMPA) 之合成

氮氣氛圍氣下，使 8.31 克 (50 毫莫耳) 之亞磷酸三乙酯、與 8.83 克 (50 毫莫耳) 之 1-氯化甲基酞之混合物產生氣體 (C₂H₅Cl)，終了以 200°C (外溫) 加熱約 30 分鐘。冷卻至室溫後，得到 10.38 克 (粗收率為 75%) 之無色油狀液體。

¹H-NMR (CDCl₃, δ): 1.151 (6H, t), 3.641 (2H, d), 3.948 (4H, m), 7.381-7.579 (4H, m), 7.749-7.867 (2H, m), 8.088-8.133 (1H, m)

(聚酯聚合例)

除了變更觸媒以外，以和實施例 4-1 同樣的做法來聚合聚酯。在本實施例中，係使用 2.5 克/升之三乙醯乙酸鋁的乙二醇溶液、相對於聚酯之酸成分計鋁原子為 0.014 莫耳%、相對於聚酯之酸成分計為 0.014 莫耳%之 50 克/升之上述 NMPA 的乙二醇溶液、及 0.02 莫耳%之換算成聚酯為 0.1 重量%之 Iragnox 1330 (汽巴·特殊化學品公司製) 的乙二醇溶液、50 克/升之乙酸鋰二水合物的乙二醇溶液、相對於聚酯之酸成分計鋰原子為 0.01 莫耳%之化合物來做為聚縮合觸媒。

將聚對酞酸乙二酯到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間，測定所得到 PET 樹脂薄片中所含之鋁原子量、和磷原子量之結果，以及相對於磷原子之鋁原子比值示於表 4 中。PET 樹脂薄片中所含之鋰原子量為 4 ppm，從而金屬原子之總含量為 24 ppm。使用此種 PET 樹脂薄片來進行紡絲時之濾壓上昇、以及拉伸時之斷絲之評量。評量結果係示於表 4 中。

(比較例 4-1)

除了變更觸媒以外，以和實施例 4-1 同樣的做法來聚合聚酯。使用 13 克/升之氯化鋁的乙二醇溶液、相對於聚酯之酸成分計鋁原子為 0.015 莫耳%、50 克/升之乙酸鋰二水合物的乙二醇溶液、相對於聚酯之酸成分計鋰原子為 0.06 莫耳%之化合物來做為聚縮合觸媒。

將聚對酞酸乙二酯到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間示於表 4 中。使用此種 PET 樹脂薄片來進行紡絲時之濾壓上昇、以及拉伸時之斷絲之評量。評量結果係示於表 4 中。

[表 4]

由上述之實施例和比較例可明白：使用鋁化合物、磷化合物、及苯酚系化合物所聚合之聚酯，當聚酯中金屬之含量乃在本發明申請專利範圍內之物時，其紡絲和拉伸之作業性係均優異。一方面，不使用磷化合物、及苯酚系化合物者，其熱氧化安定性變差，同時紡絲時會引起濾壓顯著地上昇、拉伸時也常發生斷絲，結果作業性不佳。

(實施例 5-1)

對依照常法從高純度的對酞酸與乙二醇製造得到之雙(2-羥乙基)對酞酸酯和寡聚物之混合物，加入 2.5 克/升之三乙醯乙酸鋁的乙二醇溶液、及 10 克/升之上述磷化合物 A 的乙二醇溶液所做成之聚縮合觸媒。於該化合物最終所得之聚合物中各金屬原子及磷原子之含量，係依照表 5 所示之量添加。添加量係因應在聚合中所使用的反應器之特性、及聚合條件而適當地選定。上述溶液經添加後，於氮氛圍氣、常壓、245℃ 下，攪拌 10 分鐘。接著，花 50 分鐘昇溫至 275℃ 為止，慢慢地將反應系壓力下降為 0.1 托利，進一步在 275℃、0.1 托利進行聚縮合反應。將聚對酞酸乙二酯到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間示於表 1 中。又，依照常法將在上述之聚縮合中所得之 IV 為 0.65 dl/克的聚對酞酸乙二酯予以薄片化。使用該薄片來測定 PET 之物性。評量結果示於表 5 中。

(實施例 5-2)

對依照常法從高純度的對酞酸與乙二醇製造得到之雙(2-羥乙基)對酞酸酯和寡聚物之混合物，加入 2.5 克/升之三乙醯乙酸鋁的乙二醇溶液、及 10 克/升之 Iragnox 1425 (汽巴·特殊化學品公司製)的乙二醇溶液所做成之聚縮合觸媒。於該化合物最終所得之聚合物中各金屬原子及磷原子之含量，係依照表 5 所示之量添加。添加量係因應在聚合中所使用的反應器之特性、及聚合條件而適當地選定。上述溶液經添加後，於氮氛圍氣、常壓、245℃ 下，攪拌 10 分鐘。接著，花 50 分鐘昇溫至 275℃ 為止，慢慢地將反應

系壓力下降為 0.1 托利，進一步在 275℃、0.1 托利進行聚縮合反應。將聚對酞酸乙二酯到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間示於表 1 中。又，依照常法將在上述之聚縮合中得到之 IV 為 0.65 dl/克的聚對酞酸乙二酯予以薄片化。使用該薄片來進行紡絲時之濾壓上昇、以及拉伸時之斷絲之評量。評量結果係示於表 5 中。

(比較例 5-1 ~ 5-2)

除了變更觸媒以外，以和實施例 5-1 同樣的做法來聚合聚酯。在各實施例及比較例中，使用來做為觸媒之化合物係分別示於表 5。在該化合物最終所得到的聚合物中之各金屬原子及磷原子之含量，係按照表 5 所示之量來添加。添加量係因應在聚合中所使用的反應器之特性、及聚合條件而適當地選定。聚合結果與紡絲時之濾壓上昇、以及拉伸時之斷絲之評量結果係示於表 5 中。

[表 5]

由上述之實施例和比較例可明白：當聚酯中金屬之含量乃在本發明申請專利範圍內之物時，其紡絲和拉伸之作業性係均優異；相對的，在本發明之申請專利範圍之外者，當紡絲時會引起濾壓顯著地上昇、拉伸時也常發生斷絲，作業性屬不良之結果。

(實施例 6-1)

(聚酯聚合例)

將高純度的對酞酸與其 2 倍量之乙二醇投入 2 升之附有攪拌機的不銹鋼製高壓釜中，加入相對於酸成分計為 0.3 莫

耳%之三乙胺，於 0.25 Mpa 之加壓、245℃ 下，一邊餾去系統外部之水，一邊進行酯化反應 120 分鐘，而得到雙(2-羥乙基)對酞酸酯和寡聚物之混合物。對該混合物加入 2.5 克/升之三乙醯乙酸鋁的乙二醇溶液、相對於酸成分計為 0.07 莫耳%之鋁原子，及 10 克/升之上述磷化合物 A 的乙二醇溶液、相對於酸成分計為 0.2 莫耳%之磷原子所做成之聚縮合觸媒，於氮氛圍氣、常壓 245℃ 下，攪拌 10 分鐘。接著，花 50 分鐘昇溫至 275℃ 為止，慢慢地將反應系壓力下降為 0.1 托利，進一步在 275℃、0.1 托利進行聚縮合反應。將聚對酞酸乙二酯到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間示於表 6 中。

(實施例 6-2 ~ 6-3、比較例 6-1 ~ 6-3)

除了變更觸媒以外，以和實施例 6-1 同樣的做法來聚合聚酯。在各實施例及比較例中，使用來做為觸媒之化合物係分別示於表 6。添加量，係以相對於酸成分計之鋁原子及磷原子之量來表示。聚合結果係示於表 6 中。磷化合物 A 係使用以上所述之物，而 Iragnox 1425 係使用汽巴·特殊化學品公司製之物。在比較例 6-3 中，雖然進行聚合達 120 分鐘以上，但仍達不到預定的黏滯度。

(實施例 6-4)

將三乙醯乙酸鋁和 Iragnox 1425 預先混合在乙二醇中，調製成溶液以做為聚縮合觸媒來使用。除了添加該溶液做成之觸媒之外，利用和實施例 6-3 同樣的做法來聚合聚酯。該聚對酞酸乙二酯之 IV 到達 0.65 dl/克所需要的聚合時

間，係如實施例 6-3 同樣的結果。

[表 6]

由上述之實施例和比較例可明白：當鋁化合物和磷化合物之添加量乃在本發明申請專利範圍內之物時，觸媒活性係為優異，從而聚酯之生產性也優良；相對的，在本發明之申請專利範圍之外者，觸媒活性不佳，聚酯之生產性也變差。

(實施例 7-1)

(聚酯聚合例)

將高純度的對酞酸與其 2 倍量之乙二醇投入 2 升之附有攪拌機的不銹鋼製高壓釜中，加入相對於酸成分計為 0.3 莫耳%之三乙胺，於 0.25 Mpa 之加壓、245℃ 下，一邊餾去系統外部之水，一邊進行酯化反應 120 分鐘，而得到雙(2-羥乙基)對酞酸酯和寡聚物之混合物。對該混合物加入 2.5 克/升之三乙醯乙酸鋁的乙二醇溶液、相對於酸成分計為 0.014 莫耳%之鋁原子，及 10 克/升之上述磷化合物 A 的乙二醇溶液、相對於酸成分計為 0.03 莫耳%之磷原子，以及 50 克/升之醋酸鋰二水合物的乙二醇溶液、相對於酸成分計為 0.01 莫耳%之鋰原子所做成之聚縮合觸媒，於氮氛圍氣、常壓 245℃ 下，攪拌 10 分鐘。接著，花 50 分鐘昇溫至 275℃ 為止，慢慢地將反應系壓力下降為 0.1 托利，進一步在 275℃、0.1 托利進行聚縮合反應。將聚對酞酸乙二酯到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間(AP)示於表 7 中。

又，依照常法將在上述之聚縮合中所得之 IV 為 0.65

dl/克的聚對酞酸乙二酯予以薄片化。使用該 PET 樹脂薄片來求得熱安定性參數 (TS) 和熱氧化安定性參數 (TOS)。將結果係示於表 7 中。

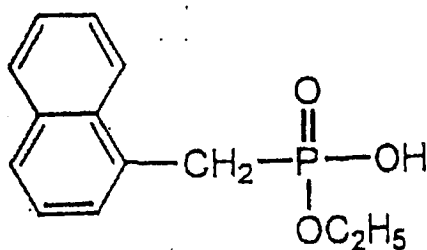
又，使用上述 PET 樹脂薄片製膜成薄膜，做成回收之丸粒，並以回收丸粒來進行薄膜之製膜。將薄膜之熱安定性和熱老化性之評量結果示於表 7 中。

本發明之觸媒係具有高的觸媒活性，而且由使用它所得到的 PET 製成之薄膜，其熱安定性和耐熱老化性兩者均為優良之物。

(實施例 7-2)

(磷化合物之合成例)

以下述式 (化 45) 所代表之磷化合物 (磷化合物 B) 之合成 [化 45]



1. (1-萘基)甲基膦酸二乙基酯之合成

於氮氣氛圍氣下，以 200℃ (外溫) 將 8.31 克 (50 毫莫耳) 亞磷酸三乙酯和 8.83 克 (50 毫莫耳) 1-氯甲基萘之混合物加熱，使發生氣體 (EtCl) 直到終了歷約 30 分鐘。冷卻到室溫後，得到 10.38 克 (粗收率 75%) 之 (1-萘基) 甲基膦酸二乙基酯的無色油狀液體。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.151 (6H, t), 3.641 (2H, d), 3.948 (4H, m), 7.381-7.579 (4H, m), 7.749-7.867 (2H, m), 8.088-8.133 (1H, m)

2. 鈉[氧-乙基(1-萘基)甲基膦酸酯]之合成

在 6.5 克 (84 毫莫耳) 50% 氫氧化鈉和 6.1 毫升甲醇之混合溶液中，加入 6.1 毫升之含 5 克 (18 毫莫耳) 之 (1-萘基) 甲基膦酸二乙基酯之甲醇溶液，於氮氣氛圍氣下，進行迴流加熱 24 小時。反應後，一邊冷卻反應混合物，一邊加入 6.59 克 (63 毫莫耳) 之濃鹽酸，取出析出以異丙醇予以洗淨後，減壓餾除過濾液。將所得到的殘渣溶解在熱異丙醇中，取出不溶分，減壓餾除異丙醇後，以熱 n-庚烷洗淨殘渣，乾燥之而得到 3.8 克 (78%) 之鈉[氧-乙基(1-萘基)甲基膦酸酯]。

形狀：針狀結晶；

熔點：277~281℃ (分解)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , δ): 0.961 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.223 (2H, d), 3.589 (2H, m), 7.365-7.468 (4H, m, $J=7\text{Hz}$), 7.651-8.314 (3H, m)。

3. 氧-乙基(1-萘基)甲基膦酸(磷化合物 B)之合成

在室溫攪拌下，於 10 毫升之含 1 克 (3.7 毫莫耳) 之鈉[氧-乙基(1-萘基)甲基膦酸酯]的水溶液中，加入 1.9 克濃鹽酸，攪拌 1 小時。以萃取出反應混合物、水洗甲苯相後、減壓餾甲苯，而得到 497 毫克 (54%) 之氧-乙基(1-萘基)甲基膦酸。

形狀：無色油狀液體；

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , δ): 1.085 (3H, t, $J=7\text{Hz}$), 3.450 (2H, d), 3.719 (2H, m, 7Hz), 7.369-7.532 (4H, m), 7.727-8.043 (3H, m), 10.939 (1H, s)。

(聚酯聚合例)

除了變更觸媒以外，以和實施例 7-1 同樣的做法來聚合聚酯。使用來做為觸媒之化合物、與添加量係示於表 7 中。

鋁化合物之添加量，係以相對於酸成分計之鋁原子的添加量來表示；而磷化合物 B 之添加量，係以相對於酸成分計之磷原子的添加量來表示。將聚對酞酸乙二酯之 IV 到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間 (AP) 示於表 7 中。

又，依照常法將在上述之聚縮合中所得之 IV 為 0.65 dl/克的聚對酞酸乙二酯予以薄片化。使用該 PET 樹脂薄片來求得熱安定性參數 (TS) 和熱氧化安定性參數 (TOS)。將結果係示於表 7 中。

又，使用上述 PET 樹脂薄片製膜成薄膜，做成回收之丸粒，並以回收丸粒來進行薄膜之製膜。將薄膜之熱安定性和熱老化性之評量結果示於表 7 中。

本發明之觸媒係具有高的觸媒活性，而且由使用它所得到的 PET 製成之薄膜，其熱安定性和耐熱老化性兩者均為優良之物。

(比較例 7-1)

除了使用三氧化銻 (其添加量以相對於 PET 中酸成分計之銻原子係為 0.05 莫耳%) 來做為觸媒以外，均以和實施例 7-1 同樣的操作方式來進行。三氧化銻係使用市售之銻 (III) 氧化物 (阿爾得利汽化學品公司製，純度為 99.999%)。所使用的三氧化銻，係攪拌約 1 小時使之溶解在 150℃ 之乙二醇中而成為濃度約為 10 克/升之溶液。將聚對酞酸乙二酯之 IV 到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間 (AP) 示於表 7 中。

又，依照常法將在上述之聚縮合中所得之 IV 為 0.65 dl/克的聚對酞酸乙二酯予以薄片化。使用該 PET 樹脂薄片

來求得熱安定性參數(TS)和熱氧化安定性參數(TOS)。將結果係示於表 7 中。

又，使用上述 PET 樹脂薄片製膜成薄膜，做成回收之丸粒，並以回收丸粒來進行薄膜之製膜。將薄膜之熱安定性和熱老化性之評量結果示於表 7 中。

雖然本發明之觸媒係具有優良的觸媒活性，但是由使用它所得到的 PET 製成之薄膜，其熱安定性卻比實施例中之物要來得差。

(比較例 7-2)

除了在比較例 7-1 之觸媒中，進一步添加磷化合物 A(其添加量以相對於 PET 中酸成分計之磷原子係為 0.03 莫耳%)以外，均以和實施例 7-1 同樣的操作方式來進行。三氧化錫係使用市售之錫(Ⅲ)氧化物(阿爾得利汽化學品公司製，純度為 99.999%)。所使用的三氧化錫，係攪拌使之溶解在 150℃ 之乙二醇中而成為濃度約為 10 克/升之溶液。將聚對酞酸乙二酯之 IV 到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間(AP)示於表 7 中。該三氧化錫之觸媒活性之變化，並無法因與磷化合物 A 併用而被確認出來。

(比較例 7-3)

除了使用二氧化鋯(其添加量以相對於 PET 中酸成分計之鋯原子係為 0.03 莫耳%)來做為觸媒以外，以和實施例 7-1 同樣的操作方式來進行。將聚對酞酸乙二酯之 IV 到達 0.65 dl/克所需要的聚合時間(AP)示於表 7 中。

又，依照常法將在上述之聚縮合中所得之 IV 為 0.65

dl/克的聚對酞酸乙二酯予以薄片化。使用該 PET 樹脂薄片來求得熱安定性參數 (TS) 和熱氧化安定性參數 (TOS)。將結果係示於表 7 中。

又，使用上述 PET 樹脂薄片製膜成薄膜，做成回收之丸粒，並以回收丸粒來進行薄膜之製膜。將薄膜之熱安定性和熱老化性之評量結果示於表 7 中。

雖然本發明之觸媒係具有優良的觸媒活性，但是由使用它所得到的 PET 製成之薄膜，其熱安定性及耐熱老化性卻比實施例中之物要來得差。

(比較例 7-4)

除了使用乙酸乙鹽鋁 (其添加量以相對於 PET 中酸成分計之鋁原子係為 0.014 莫耳%) 來做為觸媒以外，均以和實施例 7-1 同樣的操作方式來進行。雖然加熱進行聚合歷 150 分鐘以上，聚對酞酸乙二酯之 IV 仍無法達到 0.65 dl/克。

(比較例 7-5)

除了使用乙酸鋰二水合物 (其添加量以相對於 PET 中酸成分計之鋰原子係為 0.01 莫耳%) 來做為觸媒以外，均以和實施例 7-1 同樣的操作方式來進行。雖然加熱進行聚合歷 150 分鐘以上，聚對酞酸乙二酯之 IV 仍無法達到 0.65 dl/克。

[表 7]

由上述之實施例和比較例可明白：當 PET 樹脂薄片之熱安定性參數乃在本發明申請專利範圍內之物時，則薄膜之熱安定性會變得優，而薄膜之品質也會變得優良；且碎屑薄膜之再利用品質亦為優良。一方面，在本發明申請專利範

圍外者，則薄膜之熱安定性會變差，且碎屑薄膜之再利用品質亦為不良。

又，雖然原本鋁化合物及鋰化合物之觸媒活性均不佳，但是使之與磷化合物共存的本發明觸媒之活性卻是優良的，所得到的聚酯亦為熱安定性優良之物。一方面，使磷化合物與銻化合物共存利用時，銻化合物之觸媒活性卻不受影響。

(實施例 8-1)

(鹽基性醋酸鋁之水溶液的調製例)

將 1 克之鹽基性醋酸鋁(羥基鋁二乙酸鹽；阿爾得利汽製)對 50 毫升之比例加入去離子水，於常溫下攪約 12 小時。之後，一邊慢慢地提高液溫，一邊續繼攪拌。當液溫到達約 60℃ 時，保持在該溫度點攪拌約 2 小時，進一步地提高液溫並續繼攪拌。當液溫到達約 75℃ 時，保持在該溫度點攪拌約 2 小時以上，而得到透明的水溶液。

(聚酯聚合例)

對依照常法從高純度的對酞酸與其 2 倍莫耳量之乙二醇製造得到之雙(2-羥乙基)對酞酸酯和寡聚物之混合物，加入相對於聚酯之中之酸成分計鋁原子為 0.035 莫耳%之上述鹽基性醋酸鋁水溶液，及 10 克/升之 Irganox 1425 (汽巴·特殊化學品公司製)的相對於酸成分計為 0.02 莫耳%之乙二醇溶液所做成之聚縮合觸媒，於氮氛圍氣、常壓、245℃ 下，攪拌 15 分鐘。接著，花 55 分鐘昇溫至 275℃ 為止，慢慢地將反應系壓力下降為 66.5 巴 (0.5 托利)，進一步在

275°C、66.5 巴進行聚縮合反應 90 分鐘。將所得到的 PET 之 IV 和 T_m 示於表 8 中。

(實施例 8-2)

(鹽基性醋酸鋁之乙二醇溶液的調製例)

將鹽基性醋酸鋁 ($\text{CH}_3\text{COOAl}(\text{OH})_2 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$; 阿爾得利汽製) 於乙二醇中攪拌約 12 小時以上, 而得到濃度約為 5 克 / 升的乙二醇溶液。

(聚酯聚合例)

除了以相對於聚酯之中之酸成分計鋁原子為 0.035 莫耳%之上述鹽基性醋酸鋁之乙二醇溶液, 及 10 克 / 升之 Irganox 1425 (汽巴·特殊化學品公司製) 的相對於酸成分計為 0.02 莫耳%之乙二醇溶液來做為聚縮合觸媒以外, 均以和實施例 8-1 同樣的做法來進行操作。將所得到的 PET 之 IV 和 T_m 示於表 8 中。

(比較例 8-1)

除了以相對於聚酯之中之酸成分計鋁原子為 0.035 莫耳%之鹽基性醋酸鋁 (羟基鋁二乙酸鹽) 之約 10 克 / 升的乙二醇溶液, 及 10 克 / 升之 Irganox 1425 (汽巴·特殊化學品公司製) 的相對於酸成分計為 0.02 莫耳%之乙二醇溶液來做為聚縮合觸媒以外, 均以和實施例 8-1 同樣的做法來進行操作。將所得到的 PET 之 IV 和 T_m 示於表 8 中。

(實施例 8-3)

(鹽基性醋酸鋁之乙二醇溶液的調製例)

將 1 克的以約 1/16 莫耳量之硼酸予以安定化之鹽基性醋

酸鋁對 50 毫升之比例加入去離子水，於常溫下攪約 12 小時。之後，以約 70℃ 攪拌約 2 小時，而得到透明的水溶液。將容量比為 2 倍量之乙二醇加入到該水溶液中，於室溫攪拌數小時。之後，一邊於 100℃ 將該溶液攪拌數小時，一邊從系統餾除水分而得到乙二醇溶液。

(聚酯聚合例)

對依照常法從高純度的對酞酸與乙二醇製造得到之雙(2-羥乙基)對酞酸酯和寡聚物之混合物，加入相對於聚酯之中之酸成分計鋁原子為 0.014 莫耳%之上述鹽基性醋酸鋁的乙二醇溶液，及 10 克/升之 Irganox 1425 (汽巴·特殊化學品公司製)的相對於酸成分計為 0.02 莫耳%之乙二醇溶液所做成之聚縮合觸媒，於氮氛圍氣、常壓、245℃ 下，攪拌 10 分鐘。接著，花 45 分鐘昇溫至 275℃ 為止，慢慢地將反應系壓力下降為 66.5 巴 (0.5 托利)，進一步在 275℃、66.5 巴進行聚縮合反應 20 分鐘，而得到 IV 為 0.38 dl/克的 PET。

(實施例 8-4)

(鹽基性醋酸鋁之水/乙二醇混合溶液的調製例)

將 1 克之鹽基性醋酸鋁(羥基鋁二乙酸鹽；阿爾得利汽製)對 50 毫升之比例加入去離子水，於常溫下攪約 12 小時。之後，以約 70℃ 攪拌約 6 小時，而得到透明的水溶液。以相對於該水溶液為 3 倍量(容量比)將乙二醇添加到該水溶液中，於室溫下攪拌 6 小時而得到觸媒溶液。

(聚酯聚合例)

將高純度的對酞酸與其 2 倍量之乙二醇投入 2 升之附有攪拌機之熱循環式的不銹鋼製高壓釜中，加入相對於酸成分計為 0.3 莫耳%之三乙胺，於 0.25 Mpa 之加壓、250℃ 下，一邊餾去系統外部之水，一邊進行酯化反應 115 分鐘，而得到酯化為 95% 以上之雙(2-羥乙基)對酞酸酯(BHET)和寡聚物之混合物(以下，稱為 BHET 混合物)。對該 BHET 混合物加入相對於聚酯之中之酸成分計鋁原子為 0.014 莫耳%之上述鹽基性醋酸鋁的水/乙二醇混合溶液，及 100 克/升之 Irganox 1425 (汽巴·特殊化學品公司製)的相對於酸成分計為 0.01 莫耳%之乙二醇溶液所做成之聚縮合觸媒，於氮氛圍氣、常壓、250℃ 下，攪拌 15 分鐘。接著，花 60 分鐘昇溫至 275℃ 為止，慢慢地將反應系壓力下降為 66.5 巴(0.5 托利)，進一步在 275℃、66.5 巴進行聚縮合反應 132 分鐘，而得到 IV 為 0.61 dl/克的 PET，本發明係為具有實用的觸媒活性之物質。將所得到的 PET 物性示於表 9 中。

(實施例 8-5)

(鹽基性醋酸鋁之乙二醇溶液的調製例)

將上述鹽基性醋酸鋁之水/乙二醇溶液，一邊於 90 ~ 110℃ 下攪約數小時，一邊從系統餾除水分。結果，得到濃度約為 6.5 克/升之乙二醇溶液。

(聚酯聚合例)

除了加入相對於聚酯中之酸成分計鋁原子為 0.014 莫耳%之上述鹽基性醋酸鋁的乙二醇溶液，及 100 克/升之 Irganox 1425 (汽巴·特殊化學品公司製)的相對於酸成分計為 0.01

莫耳%之乙二醇溶液所做成之聚縮合觸媒以外，均以和實施例 8-4 同樣的做法來聚合聚酯。聚合時間為 133 分鐘，而得到 IV 為 0.60 dl/克的 PET。將所得到的 PET 物性示於表 9 中。

(實施例 8-6)

(鹽基性醋酸鋁之乙二醇溶液的調製例)

將鹽基性醋酸鋁 ($\text{CH}_3\text{COOAl}(\text{OH})_2 \cdot 1/3\text{H}_3\text{BO}_3$; 阿爾得利汽製) 於乙二醇中，以約 70°C 攪拌 5 小時，而得到濃度約為 5 克/升的乙二醇溶液。

(聚酯聚合例)

對依照常法從高純度的對酞酸與乙二醇製造得到之雙(2-羥乙基)對酞酸酯和寡聚物之混合物，加入相對於聚酯之中之酸成分計鋁原子為 0.014 莫耳%之上述鹽基性醋酸鋁的 5 克/升之乙二醇溶液，及 10 克/升之 Irganox 1425 (汽巴·特殊化學品公司製) 的相對於酸成分計為 0.01 莫耳%之乙二醇溶液所做成之聚縮合觸媒，於氮氛圍氣、常壓、245°C 下，攪拌 10 分鐘。接著，花 50 分鐘昇溫至 275°C 為止，慢慢地將反應系壓力下降為 13.3 巴 (0.1 托利)，進一步在 275°C、13.3 巴進行聚縮合反應 90 分鐘，而得到 IV 為 0.65 dl/克的 PET。所得到的 PET 之 AV 為 2 當量/噸， T_m 為 256°C，L 值為 68.9，a 值為 -2.3，b 值為 4.2。

(實施例 8-7)

(乳酸鋁之乙二醇溶液的調製例)

將乳酸鋁調製成約 67 克/升之水溶液。之後，加入乙二醇

，於約 100℃ 加熱以餾除水分，而得到約為 29 克 / 升的乙二醇溶液。

(聚酯聚合例)

除了加入相對於聚酯中之酸成分計鋁原子為 0.014 莫耳 % 之上述乳酸鋁的乙二醇溶液，及 100 克 / 升之 Irganox 1425 (汽巴 · 特殊化學品公司製) 的相對於酸成分計為 0.01 莫耳 % 之乙二醇溶液所做成之聚縮合觸媒以外，均以和實施例 8-4 同樣的做法來聚合聚酯。聚合時間為 124 分鐘，而得到 IV 為 0.6 dl / 克的 PET。將所得到的 PET 物性示於表 9 中。

(比較例 8-2)

除了加入相對於聚酯中之酸成分計鋁原子為 0.014 莫耳 % 之約 5 克 / 升之乳酸鋁的乙二醇溶液，及 100 克 / 升之 Irganox 1425 (汽巴 · 特殊化學品公司製) 的相對於酸成分計為 0.01 莫耳 % 之乙二醇溶液所做成之聚縮合觸媒以外，均以和實施例 8-4 同樣的做法來聚合聚酯。聚合時間為 168 分鐘，而得到 IV 為 0.61 dl / 克的 PET，觸媒活性不良之物。

(評量結果)

由上述之實施例和比較例可明白：當使用溶解羧酸鋁之溶液來做為觸媒之情況下，任一種情形其聚合活性均為優良，所得到的聚酯亦為品質優良之物；相對的，當使用不溶解羧酸鋁之溶液來做為觸媒之情況下，將會得到聚合活性不佳之結果。

[表 8]

[表 9]

【產業上利用之領域】

本發明聚酯之可能應用範圍，例如是以衣料用纖維、窗簾、地毯、寢具等所代表之內部・寢裝用纖維；以輪胎帘子線、繩等所代表之產業資材用纖維；各種織物、各種編物、短纖維不織布、長纖維不織布等之纖維、包裝用薄膜、工業用用薄膜、光學用薄膜、磁帶用薄膜、照相用薄膜、罐積層用薄膜、冷凝用薄膜、熱收縮用薄膜、氣障薄膜、白色薄膜、易切割薄膜、非耐熱拉伸瓶、耐熱拉伸瓶、直接吹瓶、氣障瓶、耐壓瓶、耐熱壓瓶等之中空成形體、A-PET 或 C-PET 等之席片、玻璃纖維強化聚酯、單性體等所代表之工程塑膠等之各種成形物、以及塗料或黏著劑等。

[表 1]

	化合物	鹼金屬含量 (莫耳) ¹⁾	鹼土金屬含量 (莫耳) ¹⁾	M (莫耳) ²⁾	鋁含量 (ppm)	磷含量 (ppm)	聚合時間/分	濾壓上昇	斷絲
實施例 1-1	醋酸鈉 三乙酸乙鹽鋁 磷化合物 A	0.7	-	0.7	21	33	81	○	○
實施例 1-2	醋酸鈉 氯化鋁 Irganox 1425	1.5	0.5	2.0	22	26	63	○	○
實施例 1-3	醋酸鋁二水合物 三乙酸乙鹽鋁 磷化合物 A	5.2	-	5.2	20	6	66	△	△
比較例 1-1	醋酸鈉 三乙酸乙鹽鋁 磷酸	7.8	-	7.8	30	15	75	×	×

- 1) 每 10⁶ 克聚酯中金屬原子之含量。
- 2) 每 10⁶ 克聚酯中鹼金屬原子和鹼土金屬原子之總含量。

[表 2]

	化合物	含量/莫耳%	M / Al 之比值 ¹⁾	金屬量 / ppm ²⁾	聚合時間/分	濾壓上昇	斷絲
實施例 2-1	醋酸鋰 乙酸乙酯鋁	0.01 0.015	0.7	4	83	○	○
實施例 2-2	醋酸鈉 氯化鋁	0.02 0.02	1	24	79	○	○
實施例 2-3	醋酸鋰 乙酸乙酯鋁	0.025 0.02	1.3	9	65	○	○
實施例 2-4	醋酸鋰 氯化鋁	0.04 0.015	2.7	14	60	△	△
實施例 2-5	醋酸鈉 乙酸乙酯鋁	0.025 0.06	0.4	30	69	△	△
實施例 2-6	醋酸鎂 醋酸鋁	0.015 0.01	1.5	19	58	△	△
比較例 2-1	醋酸鋰 乙酸乙酯鋁	0.05 0.02	2.5	18	51	×	×
比較例 2-2	醋酸鈉 氯化鋁	0.04 0.0015	26.7	48	102	×	×

- 1) 聚酯中鹼金屬原子和鹼土類金屬原子之總莫耳%(M)與鋁之莫耳%(Al)之比值。
- 2) 聚酯中鹼金屬原子和鹼土類金屬原子之總量(ppm)。

[表 3]

	化合物	鹼金屬含量 (ppm)	鹼土金屬含 量(ppm)	鋁含量 (ppm)	磷含量 (ppm)	M (ppm) ¹⁾	M / Al 之比值 ²⁾	P / Al 之比值 ³⁾	聚合時間/分	濾壓上昇	斷絲
實施例 3-1	三乙酸乙鹽鋁 Irganox 1425	-	65	30	80	65	2.2	2.7	75	○	○
實施例 3-2	醋酸鋁二水合物 三乙酸乙鹽鋁 Irganox 1425	10	20	20	30	30	1.5	1.5	65	○	○
實施例 3-3	醋酸鈉 三乙酸乙鹽鋁 Irganox 1425	15	40	10	55	55	5.5	5.5	85	○	○
實施例 3-4	醋酸鋁二水合物 三乙酸乙鹽鋁 磷化合物 A	5	-	20	35	5	0.3	1.8	75	○	○
實施例 3-5	醋酸鈉 三乙酸乙鹽鋁 磷化合物 A	10	-	20	30	10	0.5	1.5	80	○	○
實施例 3-6	三乙酸乙鹽鋁 Irganox 1425	-	100	50	110	100	2	2.2	55	○	○
實施例 3-7	醋酸鋁二水合物 三乙酸乙鹽鋁 磷	30	-	80	20	30	0.4	0.3	105	△	△
實施例 3-8	醋酸鉀 氯化鋁 磷化合物 A	120	-	30	250	120	4	8.3	90	△	△
實施例 3-9	醋酸鋁 Irganox 1425 三氧化鋁 ⁴⁾	-	20	15	25	20	1.3	1.7	70	△	△
比較例 3-1	醋酸鈉 三乙酸乙鹽鋁 磷	180	-	30	15	180	6	0.5	75	×	×
比較例 3-2	醋酸鉀 三乙酸乙鹽鋁 磷化合物 A	150	-	3	50	150	50	16.7	125	×	×
比較例 3-3	醋酸鈉 氯化鋁 磷化合物 A	60	-	100	1 以下	60	0.6	0.01 以下	50	×	×

- 1) 聚 酯 中 鹼 金 屬 原 子 和 鹼 土 類 金 屬 原 子 之 總 量 (ppm)。
 2) 聚 酯 中 鹼 金 屬 原 子 和 鹼 土 類 金 屬 原 子 之 總 量 (ppm) 與 鋁 含 量 (ppm) 之 比 值。
 3) 聚 酯 中 磷 原 子 含 量 (ppm) 與 鋁 含 量 (ppm) 之 比 值。
 4) 聚 酯 中 鎢 原 子 之 含 量 為 50 ppm。

[表 4]

	化合物	鋁含量 (ppm)	磷含量 (ppm)	P / Al ¹⁾	聚合時間/分	熱氧化安定性 (TOS)	濾壓上昇	斷絲
實施例 4-1	氯化鋁 Irganox 1425	20	58	2.9	73	0.01 以下	○	○
實施例 4-2	三乙酸乙酯鋁 NMPA Irganox 1330							
	醋酸鋁二水合物	20	16	0.8	71	0.01	○	○
比較例 4-1	氯化鋁 醋酸鋁二水合物	-	-	-	62	0.19	×	×

1) 聚酯中所磷原子量(ppm)和鋁原子量(ppm)之比值。

[表 5]

	化合物	鋁含量 (ppm)	磷含量 (ppm)	P / Al ¹⁾	聚合時間/分	濾壓上昇	斷絲
實施例 5-1	三乙酸乙醯鋁						
	磷化合物 A	30	130	4.3	90	○	○
實施例 5-2	三乙酸乙醯鋁						
	Irganox 1425	20	65	3.3	110	○	○
比較例 5-1	三乙酸乙醯鋁						
	磷化合物 A	30	10	0.3	140	×	×
比較例 5-2	三乙酸乙醯鋁						
	磷化合物 A	5	120	24	220	×	×

1) 聚酯中所磷原子量(ppm)和鋁原子量(ppm)之比值。

[表 6]

	化合物	添加量 / 莫耳%	添加量比 ¹⁾	聚合時間/分
實施例 6-1	三乙酸乙醯鋁 磷化合物 A	0.07 0.2	2.9	68
實施例 6-2	三乙酸乙醯鋁 磷化合物 A	0.014 0.1	7.1	78
實施例 6-3	三乙酸乙醯鋁 Irganox 1425	0.012 0.04	3.3	89
比較例 6-1	三乙酸乙醯鋁 磷化合物 A	0.014 0.3	21.4	110
比較例 6-2	三乙酸乙醯鋁 磷化合物 A	0.35 0.06	0.2	117
比較例 6-3	三乙酸乙醯鋁	0.07	-	120 以上

1) 磷原子和鋁原子之莫耳比。

[表 7]

	化合物	添加量 / 莫耳%	AP / 分	TS	TOS	薄膜之 熱氧化安定性	薄膜之 耐熱老化性
實施例 7-1	三乙酸乙醯鋁	0.014					
	醋酸鋰二水合物	0.01					
	磷化合物 A	0.03	74	0.16	0.01 以下	○	○
實施例 7-2	三乙酸乙醯鋁	0.014					
	磷化合物 B	0.03					
		0.05	116	0.14	0.04	○	○
比較例 7-1	三氧化銻	0.05	75	0.23	0.01 以下	×	○
比較例 7-2	三氧化銻	0.05					
	磷化合物 A	0.03	77	-	-	-	-
比較例 7-3	二氧化鋯	0.03	68	0.20	0.23	×	×
比較例 7-4	三乙酸乙醯鋁	0.014	150 以上	-	-	-	-
比較例 7-5	醋酸鋰二水合物	0.01	150 以上	-	-	-	-

[表 8]

	觸媒		添加量 (莫耳%)	聚合 時間 (分)	聚酯物性	
	成分	形狀			IV (dl/克)	T _m (°C)
實施例 8-1	鹽基性醋酸鋁 Irganox 1425	水溶液	0.035 0.02	90	0.47	257
實施例 8-2	鹽基性醋酸鋁 ・硼酸 Irganox 1425	乙二醇溶液	0.035 0.02	90	0.49	257
比較例 8-1	鹽基性醋酸鋁 Irganox 1425	乙二醇漿液	0.035 0.02	90	0.22	256

[表 9]

	觸媒			聚合 時間(分)	聚酯物性							
	成分	形狀	添加量 (莫耳%)		IV (dl/克)	AV (當量/噸)	L 值	a 值	b 值	Tm (°C)	Tc1 (°C)	Tc2 (°C)
實施例 8-4	鹽基性醋酸鋁 Irganox 1425	水/乙二醇溶液	0.014 0.01	132	0.61	<1	64.9	-1.7	3.7	256	147	182
實施例 8-5	鹽基性醋酸鋁 Irganox 1425	乙二醇溶液	0.014 0.01	133	0.60	<1	66.6	-2.2	4.0	256	143	184
比較例 8-7	乳酸鋁 Irganox 1425	乙二醇溶液	0.014 0.01	124	0.60	3	66.5	-2.1	4.4	256	148	185

I309246

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

94年6月29日修(更)正替換頁

五、中文發明摘要

本發明係提供使用以銻及鍺之外的金屬成分做為觸媒的主要金屬成分之聚合觸媒來製造聚酯，而且改善成形時過濾堵塞等之聚酯，及其製造方法、聚酯聚合觸媒。本發明之聚酯係含有自鹼金屬及其化合物、和鹼土金屬及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，與自鋁及其化合物所組成之群類中選出之至少一種，且其含量係滿足下述(1)及(2)式。(1) $\langle M \rangle < 0.05$ ；(2) $\langle M \rangle / \langle Al \rangle \leq 20$ ($\langle M \rangle$ 係代表相對於聚酯中酸成分計之鹼金屬原子和鹼土金屬原子總合之莫耳%； $\langle Al \rangle$ 係代表鋁原子之莫耳%)。聚酯係可以使用在纖維、薄膜、中空成形品等方面。

六、英文發明摘要

The invention provides a polyester by using a catalyst for polymerization of polyester and improving the clogging of filter during the formation, in which said catalyst comprises a metallic component made of a metal other than antimony and germanium to be used as main metallic components, as well as a process for preparing of the same and catalyst for polymerization of polyester. The polyester according to the invention comprises at least one selected from a group consisting of alkali metal and their compounds and alkali earth metals and their compounds, and at least one selected from a group consisting of aluminum and its compounds, as well as their amounts are satisfied with the following formula (1) and (2). (1) $\langle M \rangle < 0.05$; (2) $\langle M \rangle / \langle Al \rangle \leq 20$; $\langle M \rangle$ represents the total mol % of alkali metal atom and alkali earth metal atom based on the amount of acid component of polyester; $\langle Al \rangle$ represents the mol % of aluminum atom. The polyester can be used in the respect of fiber, film, hollow shaped article and so on.

第 94105784 號「聚酯聚合觸媒」專利案

(2008 年 9 月 10 日修正)

十、申請專利範圍：

1. 一種聚酯聚合觸媒，其特徵在於：構成成分包括磷化合物及金屬或金屬化合物；其中磷化合物係自從膦酸(phosphonic acid)系化合物、次膦酸(phosphinic acid)系化合物、氧化膦(phosphine oxide)系化合物、亞膦酸(phosphonous acid)系化合物、三價膦酸(phosphinous acid)系化合物、膦(phosphine)系化合物組成之群類中所選取之至少一種；其中磷原子之含量，相對於構成聚酯之酸成分計，係 0.005 ~ 0.2 莫耳%；其中金屬成分係自鹼金屬、鹼土類金屬、IIIA 族元素、IVA 族元素、過渡金屬及鐳系組成之群類中所選取之至少一種；其中金屬或金屬化合物之含量，相對於構成聚酯之酸成分計，係為 $1 \times 10^{-6} \sim 0.5$ 莫耳%；該聚酯聚合觸媒係用於聚合具有熱安定性參數(TS)滿足下述(9)式之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)；

$$(9) \quad TS < 0.20;$$

(上述式中，TS 為將 1 克之特性黏滯度 ($[IV]_i$) 為 0.64 ~ 0.66 dl/克之 PET 放入玻璃試驗管中，以 130℃ 真空乾燥 12 小時之後，在非流通之氮氣氛圍氣下，在 300℃ 維持熔融 2 小時後，以下式來計算特性黏滯度 ($[IV]_f$) 之數值)；

$$TS = 0.245 \left([IV]_f^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \right) \quad .$$

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚酯聚合觸媒，其中金屬或金屬

化合物係為銻、鈦、鎢以外者。

- 3.一種聚酯聚合觸媒，其特徵在於：該聚酯聚合觸媒係由金屬或金屬化合物、與磷化合物所構成，其中磷化合物係從磷酸系化合物、次磷酸系化合物、氧化磷系化合物、亞磷酸系化合物、三價磷酸系化合物、磷系化合物組成之群類中所選取之至少一種；其中磷原子之含量，相對於構成聚酯之酸成分計，係為 $0.005 \sim 0.2$ 莫耳%；其中金屬或金屬化合物係自鹼金屬、鹼土類金屬、IIIA 族元素、IVA 族元素、過渡金屬、及鑼系金屬和其化合物組成之群類中所選取之至少一種；其中金屬或金屬化合物之含量，相對於構成聚酯之酸成分計，係為 $1 \times 10^{-6} \sim 0.5$ 莫耳%；且活性參數(AP)滿足下述(10)式；

$$(10) \text{ AP (分)} < \text{APX (分)};$$

(上述式(10)中，AP 係代表使用預定量之觸媒，在 275°C 、 0.1 托利之減壓度下，聚合特性黏滯度為 0.65 dl / 克 之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)所需要的時間(分)；APX 係代表只有上述觸媒內金屬或金屬化合物為與上述同樣的用量時，在同樣的條件下聚合 PET 所需要的時間(分))。

- 4.如申請專利範圍第 3 項之聚酯聚合觸媒，其中金屬或金屬化合物係自銻、鈦、鎢以外之金屬及其化合物中所選取之至少一種。
- 5.如申請專利範圍第 3 項之聚酯聚合觸媒，其中金屬或金屬化合物係自鋁及其化合物中所選取之至少一種。
- 6.如申請專利範圍第 3 項之聚酯聚合觸媒，其中聚酯聚合觸媒係進一步用於聚合具有熱安定性參數(TS)滿足下述(9)

式之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)；

$$(9) TS < 0.20 \quad .$$

- 7.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之聚酯聚合觸媒，其中聚酯聚合觸媒係進一步用於聚合具有熱氧化安定性參數(TOS)滿足下述(11)式之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)；

$$(11) TOS < 0.10 ;$$

(上述式(11)中，TOS 係指將經熔融聚合之 IV 為 0.64 ~ 0.66 dl / 克之 PET 樹脂片，予以冷凍粉碎成 20 篩目以下之粉末，取 0.3 克之經在 130°C 真空乾燥 12 小時者放入玻璃試驗管中，以 70°C 真空乾燥 12 小時之後，在以矽膠乾燥之空氣下，以 230°C 加熱 15 分鐘後，利用下式來計算其 IV 值；

$$TOS = 0.245 ([IV]_n^{1.47} - [IV]_i^{1.47})$$

[IV]_i 及 [IV]_n 分別為加熱試驗前和加熱試驗後之 IV(dl/克))。

- 8.如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之聚酯聚合觸媒，其中活性參數(AP)係進一步滿足下述(12)式；

$$(12) AP \text{ (分)} < 2T \text{ (分)} ;$$

(上述式(12)中，AP 係代表使用預定量之觸媒，在 275°C、0.1 托利之減壓度下，聚合特性黏滯度為 0.65 dl / 克之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)所需要的時間(分)；T 係代表相對於以三氧化銻做為觸媒生成聚對苯二甲酸乙二酯中之酸成分計，使銻原子為 0.05 莫耳%這樣添加情況下之 AP)。

- 9.一種聚酯聚合觸媒，其係由將羧酸鋁鹽所組成之群類中選出之至少一種，以及自磷化合物所組成之群類中選出之至少一種，予以溶解在水及/或有機溶劑中形成之溶液所構成，其中磷化合物係從膦酸系化合物、次膦酸系化合物、氧

化磷系化合物、亞磷酸系化合物、三價磷酸系化合物、磷系化合物組成群類中選出之至少一種組成之群類中所選取之至少一種。

10.如申請專利範圍第 9 項之聚酯聚合觸媒，其所得到的聚酯中之鋁原子之含量，相對於構成聚酯之酸成分計，係為 0.001～0.05 莫耳 %。

11.如申請專利範圍第 9 項之聚酯聚合觸媒，其中有機溶劑係為二元醇。

12.如申請專利範圍第 9 項之聚酯聚合觸媒，其中有機溶劑係為乙二醇。

13.如申請專利範圍第 9 項之聚酯聚合觸媒，其中有機溶劑 / 水之比例，以容量比計係為 0.5～50。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無