



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I574990 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：102127225

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 07 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08G63/82 (2006.01)

C08G63/12 (2006.01)

C08G63/127 (2006.01)

(30)優先權：2012/07/31 日本

2012-170068

(71)申請人：堺化學工業股份有限公司 (日本) SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD. (JP)
日本(72)發明人：田畑啓一 TABATA, KEIICHI (JP)；家門彰弘 KAMON, AKIHIRO (JP)；池側圭一
IKEGAWA, KEIICHI (JP)；內藤潤 NAITO, JUN (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 101389688A

審查人員：黃勁夫

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 48 頁

(54)名稱

製造聚酯用聚縮合觸媒與使用該聚縮合觸媒之聚酯之製造方法

POLYCONDENSATION CATALYST FOR PRODUCING POLYESTER AND METHOD FOR
PRODUCING POLYMER BY USING THE SAME

(57)摘要

依據本發明，可提供一種聚縮合觸媒，係二羧酸或其酯形成性衍生物與甘醇之酯化反應或酯交換反應所得到之製造聚酯用聚縮合觸媒，其包括固體鹼之粒子，該固體鹼之粒子相對於固體鹼 100 重量份，係於固體鹼之粒子表面具有就 TiO_2 換算為 0.1 至 50 重量份之包含鈦酸而成之內側被覆層，同時於上述內側被覆層之表面具有 1 至 50 重量份之包含由鋁、鋯及矽所選出之至少 1 種元素的氧化物或由鋁、鋯及矽所選出之至少 2 種元素的複合氧化物而成之外側被覆層。

This invention provides a polycondensation catalyst for producing a polyester by esterification or transesterification reaction with a bicarboxylic acid or the ester derives thereof and a glycol. The polycondensation catalyst comprises a solid base particle with, in respect of solid base 100 weight by part, 0.1 to 50 weight by parts of inner cover layer constructed by titanate by the conversion of TiO_2 , and 1 to 50 weight by part of an outer cover layer constructed by an oxide of at least one of the element selected from aluminum, zirconium, or silicon, or a composite oxide of at least two of the elements selected from aluminum, zirconium, or silicon.

公告本第 102127225 號專利申請案
105 年 5 月 12 日修正替換頁**發明摘要**

※申請案號：102/127225

※申請日：102. 7. 30

※IPC 分類：

C08G 63/82 [2006.07]
63/12 [2006.07]
63/127 [2006.07]**【發明名稱】(中文/英文)**

製造聚酯用聚縮合觸媒與使用該聚縮合觸媒之聚酯
之製造方法

POLYCONDENSATION CATALYST FOR PRODUCING
POLYESTER AND METHOD FOR PRODUCING POLYMER
BY USING THE SAME

【中文】

依據本發明，可提供一種聚縮合觸媒，係二羧酸或其酯形成性衍生物與甘醇之酯化反應或酯交換反應所得到之製造聚酯用聚縮合觸媒，其包括固體鹼之粒子，該固體鹼之粒子相對於固體鹼 100 重量份，係於固體鹼之粒子表面具有就 TiO_2 換算為 0.1 至 50 重量份之包含鈦酸而成之內側被覆層，同時於上述內側被覆層之表面具有 1 至 50 重量份之包含由鋁、鋯及矽所選出之至少 1 種元素的氧化物或由鋁、鋯及矽所選出之至少 2 種元素的複合氧化物而成之外側被覆層。

【英文】

This invention provides a polycondensation catalyst for producing a polyester by esterification or transesterification reaction with a bicarboxylic acid or the ester derives thereof and a glycol. The polycondensation catalyst comprises a solid base particle with, in respect of solid base 100 weight by part, 0.1 to 50 weight by parts of inner cover layer constructed by titanate acid by the conversion of TiO_2 , and 1 to 50 weight by part of an outer cover layer constructed by an oxide of at least one of the element selected from aluminum, zirconium, or silicon, or a composite oxide of at least two of the elements selected from aluminum, zirconium, or silicon.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無。

本案無圖式。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無代表化學式。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

製造聚酯用聚縮合觸媒與使用該聚縮合觸媒之聚酯
之製造方法

POLYCONDENSATION CATALYST FOR PRODUCING
POLYESTER AND METHOD FOR PRODUCING POLYMER
BY USING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種製造聚酯用聚縮合觸媒與使用其聚縮合觸媒之聚酯的製造，進一步係關於一種使用其聚縮合觸媒所得之聚酯。

【先前技術】

【0002】 以聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對萘二甲酸乙二酯等為代表之聚酯係機械特性與化學特性優異，依據各別之特性，可在例如衣料用或產業資材用之纖維、包裝用或磁帶用等之薄膜或薄片、中空成形品之瓶、電氣、電子零件之殼體、其他各種之成形品或零件等之廣範圍領域中使用。

【0003】 代表性之聚酯的芳香族二羧酸成分與伸烷基甘醇成分為主要構成成分之聚酯，例如聚對苯二甲酸乙二酯係藉由使對酞酸與乙二醇之酯化反應，或對酞酸二酯與乙二醇之酯交換而製造雙(2-羥乙基)對酞酸酯(BHET)與含有此之聚合物，再於聚縮合觸媒之存在下、真空中、高

溫下熔融聚縮合來製造。

【0004】 進而，在已知作為 PET 瓶之聚酯二軸延伸瓶用途中係為了所得到之瓶體具有充分的強度，必須較纖維或薄膜用途更高分子量之聚酯，因此，可使用使上述熔融聚縮合固相聚縮合所得到之高分子量聚酯。

【0005】 以往，如此之製造聚酯用聚縮合觸媒係常為人知有三氧化銻。三氧化銻係廉價且具有優異觸媒活性之觸媒，但於聚酯原料之聚縮合時金屬銻會析出，所得到之聚酯有黑點，又，於所得到之聚酯混入異物之問題仍存在。

【0006】 因此，在聚酯之製造中，藉由於反應系中使觸媒以及氫氧化鈉、氫氧化鉀等之鹼存在，可防止所得到之聚酯的著色已為人知(參照專利文獻 1)，即使在三氧化銻觸媒時，於其中含有一定量之氧化鈉以及氧化鐵，俾可改善所得到之聚酯的色調已為人所知(參照專利文獻 2)。但，三氧化銻係原本具有毒性，故在近年中，期望開發出不含有銻之觸媒。

【0007】 如此之情形下，以二甲基對酞酸酯與乙二醇之酯交換所得到之製造聚酯用聚縮合觸媒，已提出例如甘醇酞酸酯或(參照專利文獻 3)、四烷氧基鈦(參照專利文獻 4)，在最近中係已被提出使鹵化鈦或烷氧基鈦水解而得到鈦氫氧化物，再以 30 至 350℃ 之溫度進行加熱，脫水，乾燥，使如此做法所得到之固體狀的鈦化合物作為聚縮合觸媒(參照專利文獻 5 及 6)。

【0008】 如上述之鈦系觸媒係在許多的情況下，具有高的聚合活性，但另外，使用如此之鈦系觸媒所得到之聚酯係可看到黃色著色，同時熔融成形時亦熱劣化而易著色之問題仍存在，進一步，於透明性亦有劣化之問題。

【0009】 為解決如此之問題，最近，已提出一種鈦酸觸媒，其係於如此之氫氧化鎂或水滑石之固體鹼粒子表面具有由鈦酸而成之被覆的粒子構造(參照專利文獻 7)。

【0010】 具有如此之粒子構造的鈦酸觸媒在以聚酯原料之熔融聚縮合所得到的聚酯製造中，係在與使用三氧化銻觸媒時相同或其以上以高的聚合活性得到色調與透明性優異之聚酯，尤其，在聚酯原料之熔融聚縮合中，從聚縮合速度觀看之聚合活性係高於三氧化銻觸媒。

【0011】 但，為謀求使用上述鈦酸觸媒所得到之聚酯的更高分子量化，使所得到之聚酯固相聚縮合時係相較於使用三氧化銻觸媒時，尤其，從聚縮合速度觀看之聚合活性係尚有改善之餘地。

[先前技術文獻]

【0012】 [專利文獻]

[專利文獻 1] 日本特公昭 38-2143 號公報

[專利文獻 2] 日本特開平 9-291141 號公報

[專利文獻 3] 日本特公昭 46-3395 號公報

[專利文獻 4] 日本特開昭 49-57092 號公報

[專利文獻 5] 日本特開 2001-64377 號公報

[專利文獻 6] 日本特開 2001-114885 號

[專利文獻 7] 日本特開 2006-188567 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0013】 本發明人等係為解決在以往之製造聚酯用聚縮合觸媒的各種問題，尤其在上述鈦酸觸媒中之問題，經專心研究之結果，發現分別相對於固體鹼之重量以特定的比率，藉由使用於固體鹼之粒子表面具有由鈦酸而成之內側被覆層，同時於上述內側被覆層之表面具有由鋁、鋇及矽所選出之至少 1 種元素的氧化物或由鋁、鋇及矽所選出之至少 2 種元素的複合氧化物而成之外側被覆層的固體鹼之粒子作為製造聚酯用聚縮合觸媒，而熔融聚縮合時，可抑制聚酯之分解，以較三氧化鈦觸媒更高之聚合活性得到色調優異之聚酯，其後，即使在固相聚縮合中，使色調優異之高分子量聚酯約與三氧化鈦觸媒同等，藉由較前述鈦酸觸媒更高之聚合活性，亦即，可以高的聚縮合速度得到，終完成本發明。

【0014】 因此，本發明之目的在於提供一種新穎的製造聚酯用聚縮合觸媒與如此之聚縮合觸媒之製造方法，該製造聚酯用聚縮合觸媒係不含有銻，同時就熔融聚縮合觸媒而言，不僅得到具有高的聚合活性且具有優異色調之聚酯，而即使在固相聚縮合中，亦具有高的聚合活性，尤其可以高的聚縮合速度，得到具有優異之色調的高分子量聚酯；進一步，目的在於提供一種使用如此之聚縮合觸媒所得到之聚酯與使用如此之聚縮合觸媒時的聚酯之製造方

法。

[用以解決課題之手段]

【0015】 依據本發明，可提供一種聚縮合觸媒，係二羧酸或其酯形成性衍生物與甘醇之酯化反應或酯交換反應所得到之製造聚酯用聚縮合觸媒，其係包括固體鹼之粒子，該固體鹼之粒子相對於固體鹼 100 重量份，於固體鹼之粒子表面具有就 TiO_2 換算為 0.1 至 50 重量份之由鈦酸而成之內側被覆層，同時於上述內側被覆層之表面具有 1 至 50 重量份之包含由鋁、鋯及矽所選出之至少 1 種元素的氧化物或由鋁、鋯及矽所選出之至少 2 種元素的複合氧化物而成之外側被覆層。

【0016】 依據本發明，上述觸媒之中，於粒子表面具有由鈦酸而成之內側被覆層，同時於上述內側被覆層之表面具有由鋁與鋯所選出之至少 1 種元素的氧化物或由鋁與鋯之複合氧化物而成之外側被覆層的固體鹼之粒子而成的聚縮合觸媒，係於固體鹼粒子之水漿液中加入鈦化合物之水溶液與鹼性水溶液以使其 pH 成為 5 至 12，於上述固體鹼粒子之表面形成由鈦酸而成之內側被覆層，然後，於如此做法所得到之固體鹼粒子之水漿液中加入由水溶性鋁鹽與水溶性鋯鹽選出之至少 1 種的水溶液與鹼性水溶液，於上述內側被覆層的表面形成由鋁與鋯所選出之至少 1 種元素的氧化物或由鋁與鋯的複合氧化物而成之外側被覆層，然後，過濾具有上述內側及外側被覆層之固體鹼粒子之水漿液，將所得到之濾餅進行水洗、乾燥、碎解所得到

之乾燥物而得到。

【0017】 依據本發明，上述觸媒之中，於粒子表面具有包含鈦酸而成之內側被覆層，同時於上述內側被覆層之表面具有包含矽氧化物而成之外側被覆層的固體鹼之粒子而成的聚縮合觸媒，於固體鹼粒子之水漿液中加入鈦化合物之水溶液與鹼性水溶液以使其 pH 成為 5 至 12，於上述固體鹼粒子之表面形成由鈦酸而成之內側被覆層，然後，於如此做法所得到之固體鹼粒子之水漿液中加入水溶性矽酸鹽之水溶液與酸，於上述內側被覆層的表面形成由矽氧化物而成之外側被覆層，然後，過濾具有上述內側及外側被覆層之固體鹼粒子之水漿液，將所得到之濾餅進行水洗、乾燥、碎解所得到之乾燥物而得到。

【0018】 依據本發明，上述觸媒之中，於粒子表面具有包含鈦酸而成之內側被覆層，同時於上述內側被覆層之表面具有包含由鋁與銦所選出之至少 1 種元素與矽之複合氧化物而成之外側被覆層的固體鹼之粒子而成的聚縮合觸媒，係於固體鹼粒子之水漿液中加入鈦化合物之水溶液與鹼性水溶液以使其 pH 成為 5 至 12，於上述固體鹼粒子之表面形成由鈦酸而成之內側被覆層，然後，於如此做法所得到之固體鹼粒子之水漿液中加入由水溶性鋁鹽與水溶性銦鹽選出之至少 1 種的水溶液與水溶性矽酸鹽之水溶液，於上述內側被覆層的表面形成由鋁與銦所選出之至少 1 種元素與矽的複合氧化物而成之外側被覆層，然後，過濾具有上述內側及外側被覆層之固體鹼粒子之水漿液，將

所得到之濾餅進行水洗、乾燥、碎解所得到之乾燥物而得到。

【0019】 依據本發明，係可提供一種聚酯之製造方法，其係藉由芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物與伸烷基乙二醇之酯化反應或酯交換反應而製造含有上述芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯之寡聚物，然後，在上述聚縮合觸媒的存在下使上述寡聚物熔融聚縮合。

【0020】 又若依本發明，係可提供一種聚酯之製造方法，使上述做法所得到之聚酯在上述聚縮合觸媒的存在下進一步固相聚縮合。

【0021】 進一步若依本發明，係可提供一種藉由上述之製造方法所製造。

[發明之效果]

【0022】 在二羧酸或其酯形成性衍生物與甘醇之酯化反應或酯交換反應所得到之聚酯製造中，藉由使用以本發明之製造聚酯用聚縮合觸媒的熔融聚縮合，可得到無聚酯之黑點，又，無聚酯之分解，以高的聚合活性且具有優異色調之聚酯，進一步在固相聚縮合中，以高的聚合活性，亦即可以高的聚縮合速度，得到具有優異之色調的高分子量聚酯。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0023】 本發明之製造聚酯用聚縮合觸媒係二羧酸

或其酯形成性衍生物與甘醇之酯化反應或酯交換反應所得之製造聚酯用聚縮合觸媒，其係包括固體鹼之粒子，該固體鹼之粒子相對於固體鹼 100 重量份，於固體鹼之粒子表面具有就 TiO_2 換算為 0.1 至 50 重量份之由鈦酸而成之內側被覆層，同時於上述內側被覆層之表面具有 1 至 50 重量份之包含由鋁、鋯及矽所選出之至少 1 種元素的氧化物或由鋁、鋯及矽所選出之至少 2 種元素的複合氧化物而成之外側被覆層。此處，在本發明中，上述氧化物或複合氧化物係亦可一部分含有氫氧化物。

【0024】 在本發明中，就固體鹼而言可舉例如鹼金屬或鹼土族金屬之氧化物或氫氧化物、各種之複合氧化物外，鋁、鋅、鐳、鋯、鈦等之氧化物等、或此等之複合物。此等之氧化物或複合物係亦可一部分被碳酸鹽等之鹽類取代。因此，在本發明中，就固體鹼而言，更具體地可例示鎂、鈣、鋇、鋇、鋁、鋅等之氧化物或氫氧化物例如氫氧化鎂、氧化鈣、氧化鋇、氧化鋇、氧化鋅等或水滑石等之複合氧化物。

【0025】 其中，若依本發明，就固體鹼而言，宜使用氫氧化鎂或水滑石。

【0026】 在本發明中，所謂鈦酸係以通式



(式中， n 係滿足 $0 < n \leq 2$ 之數)

所示之含氫氧化鈦，如此之鈦酸係如後述般，可藉由分解某種之鈦化合物而得到。

【0027】 在本發明之聚縮合觸媒中，相對於固體鹼 100 重量份，由鈦酸而成之內側被覆層之比率就 TiO_2 換算小於 0.1 重量份時，係所得到之聚縮合觸媒的聚合活性低，另外，相對於固體鹼 100 重量份，由鈦酸而成之內側被覆層之比率就 TiO_2 換算大於 50 重量份時，於聚酯之製造之際，易引起聚酯之分解，又，所得到之聚酯的熔融成形時易產生熱劣化造成的著色。

【0028】 另外，相對於固體鹼 100 重量份，包含由矽、鋁及鋯所選出之至少 1 種元素的氧化物或由鋁、鋯及矽所選出之至少 2 種元素的複合氧化物而成之外側被覆層的比率少於 1 重量份時，係所得到之聚縮合觸媒的聚合活性高，但在所得到之聚酯中看不到色調改善，另外，相對於固體鹼 100 重量份，外側被覆層之比率就氧化物換算多於 50 重量份時，所得到之聚縮合觸媒的聚合活性會降低，故不佳。

【0029】 其次，說明有關本發明之上述聚縮合觸媒的製造。

【0030】 本發明之聚縮合觸媒中，於粒子表面具有包含鈦酸而成之內側被覆層，同時於上述內側被覆層之表面具有由鋁與鋯所選出之至少 1 種元素的氧化物或由鋁與鋯之複合氧化物而成之外側被覆層的固體鹼之粒子而成之聚縮合觸媒，係於固體鹼粒子之水漿液中加入鈦化合物之水溶液與鹼性水溶液以使其 pH 成為 5 至 12，於上述固體鹼粒子之表面形成包含鈦酸而成之內側被覆層，然後，於

如此做法所得到之固體鹼粒子之水漿液中加入由水溶性鋁鹽與水溶性鋇鹽選出之至少 1 種的水溶液與鹼性水溶液，於上述內側被覆層的表面形成由鋁與鋇所選出之至少 1 種元素的氧化物或由鋁與鋇的複合氧化物而成之外側被覆層，然後，過濾具有上述內側及外側被覆層之固體鹼粒子之水漿液，將所得到之濾餅進行水洗、乾燥、碎解所得到之乾燥物而得到。

【0031】 於粒子表面具有包含鈦酸而成之內側被覆層，同時於上述內側被覆層之表面具有由矽氧化物而成之外側被覆層的固體鹼之粒子而成之聚縮合觸媒，係於固體鹼粒子之水漿液中加入鈦化合物之水溶液與鹼性水溶液以使其 pH 成為 5 至 12，於上述固體鹼粒子之表面形成由鈦酸而成之內側被覆層，然後，於如此做法所得到之固體鹼粒子之水漿液中加入水溶性矽酸鹽之水溶液與酸，於上述內側被覆層的表面形成由矽氧化物而成之外側被覆層，然後，過濾具有上述內側及外側被覆層之固體鹼粒子之水漿液，將所得到之濾餅進行水洗、乾燥、碎解所得到之乾燥物而得到。

【0032】 又於粒子表面具有包含鈦酸而成之內側被覆層，同時於上述內側被覆層之表面具有由鋁與鋇所選出之至少 1 種元素與矽之複合氧化物而成之外側被覆層的固體鹼之粒子而成的聚縮合觸媒，係於固體鹼粒子之水漿液中加入鈦化合物之水溶液與鹼性水溶液以使其 pH 成為 5 至 12，於上述固體鹼粒子之表面形成由鈦酸而成之內側被

覆層，然後，於如此做法所得之固體鹼粒子之水漿液中加入由水溶性鋁鹽與水溶性銻鹽選出之至少 1 種的水溶液與水溶性矽酸鹽之水溶液，於上述內側被覆層的表面形成由鋁與銻所選出之至少 1 種元素與矽的複合氧化物而成之外側被覆層，然後，過濾具有上述內側及外側被覆層之固體鹼粒子之水漿液，將所得之濾餅進行水洗、乾燥、碎解所得之乾燥物而得到。

【0033】 在上述之本發明的聚縮合觸媒製造中，於固體鹼粒子之表面依序形成內側被覆層與外側被覆層後，乾燥此之溫度較佳係 60 至 180℃ 之範圍，尤宜為 100 至 130℃ 之範圍。

【0034】 又，上述乾燥物之碎解係謂使被稱為乾燥物以分解程度般輕輕地分散，粉化，並無限定，但可藉由使乾燥物使用例如空氣研磨機之粉碎機進行處理而碎解乾燥物。如此做法而若依本發明，聚縮合觸媒一般係具有 0.3 至 0.5 μm 左右的平均粒徑。

【0035】 於固體鹼粒子之表面用以形成包含鈦酸而成之上述內側被覆層之鈦化合物係可舉例如四氧化鈦等之鈦鹵化物、草酸鈦銨鹽等之鈦酸鹽、四異丙氧化物等之烷氧基鈦等，但不限於此等例示。

【0036】 另外，於上述內側被覆層之表面用以形成上述外側被覆層之水溶性鋁鹽係可舉例如硫酸鋁或氯化鋁之鋁鹽、或鋁酸鈉或鋁酸鉀之鋁酸鹼金屬鹽，水溶性銻鹽可舉例如氧氯化銻或三氯化銻，又，水溶性矽酸鹽可舉例

如矽酸鈉或矽酸鉀。但，在本發明中，水溶性鋁鹽、水溶性銦鹽及水溶性矽酸鹽係不限定於上述例示。

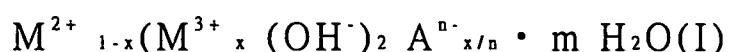
【0037】 又，用以形成包含上述鈦酸而成之內側被覆層，或由鋁、銦及矽所選出之至少 1 種元素的氧化物或由鋁、銦及矽所選出之至少 2 種元素的複合氧化物而成之外側被覆層，用以水解上述鈦化合物、或上述之鋁鹽、銦鹽或矽酸鹽所使用之酸或鹼並無特別限定，例如鹼係可例示氫氧化鈉或氫氧化鉀之水溶液，又，酸係可舉例如硫酸、硝酸、醋酸、鹽酸、磷酸等。

【0038】 在本發明之聚縮合觸媒中，固體鹼係如前述般，宜為氫氧化鎂或水滑石。

【0039】 本發明之聚縮合觸媒的調製所使用之氫氧化鎂粒子的水漿液係謂例如使氯化鎂或硝酸鎂等之水溶性鎂鹽的水溶液以氫氧化鈉或氨等之鹼進行中和，使氫氧化鎂沉澱所得到之水漿液，或使氫氧化鎂粒子分散於水中所得到的漿液。以鹼中和如此之水溶性鎂鹽的水溶液，得到氫氧化鎂之水漿液時，亦可同時中和水溶性鎂鹽的水溶液與鹼，又，亦可將一者加入另一者而中和。

【0040】 又，上述氫氧化鎂粒子係其由來無任何限制，亦可為例如粉碎天然礦石所得到的粉末、以鹼中和鎂鹽水溶液所得到之粉末等。

【0041】 在本發明中水滑石較佳係以下述通式(I)



(式中， M^{2+} 係表示由 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cu^{2+} 所選出之至少 1 種的

2 價金屬離子， M^{3+} 係表示由 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 及 Ti^{3+} 所選出之至少 1 種的 3 價金屬離子， A^{n-} 係表示由 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 及 OH^- 的陰離子， n 係表示上述陰離子之價數， x 為滿足 $0 < x < 0.5$ 之數， m 係表示滿足 $0 \leq m < 2$ 之數)所示。

【0042】 尤其，在本發明中，較宜使用 M^{2+} 為 Mg^{2+} ， M^{3+} 為 Al^{3+} ， A^{n-} 為 CO_3^{2-} 之水滑石，亦即，以通式(II)



(式中， x 及 m 係與前述相同)

所示者。如此之水滑石係可容易取自市售品，但依需要而使用適當的原料而藉由以往所知之方法例如水熱法來製造。

【0043】 本發明之聚縮合觸媒的調製所使用之水滑石粒子的水漿液調使如上述之水滑石粒子分散於水所得到之漿液。

【0044】 在本發明之聚酯的製造中，二羧酸係可舉例如藉由琥珀酸、戊二酸、己二酸、十二碳二羧酸等所例示之脂肪族二羧酸或其酯形成性衍生物例如藉由二烷基酯、或對酞酸、異酞酸、萘二羧酸等所例示之芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物例如二烷基酯。又，在本發明中，甘醇係可例示乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丁二醇、1,4-環己烷二甲醇等。

【0045】 上述之中係例如二羧酸宜使用例如對酞酸、異酞酸、萘二羧酸等之芳香族二羧酸，又，甘醇係宜使用乙二醇、丙二醇、丁二醇等之伸烷基甘醇。

【0046】 因此，在本發明中，聚酯之較佳的具體例係可舉例如聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸丙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸丙二酯、聚(1,4-環己烷二亞甲基對酞酸酯)等。

【0047】 但，在本發明中，可使用來作為聚酯原料之二羧酸或其酯形成性衍生物或甘醇係不限定於上述例示，又，所得到之聚酯亦不限定於上述例示。

【0048】 一般以聚對苯二甲酸乙二酯為代表之聚酯係依以下之方法而製造。亦即，藉由以對酞酸為代表之二羧酸與以乙二醇為代表之甘醇之直接酯化反應，得到含有前述 BHET 之低分子量的寡聚物，進一步，使此寡聚物在聚縮合觸媒之存在下、高真空、高溫下熔融聚縮合，得到具有所需要之分子量的聚酯。

【0049】 第 2 係藉由以二甲基對酞酸酯為代表之對酞酸二烷基酯與以乙二醇為代表之甘醇之酯交換反應，同樣地得到含有前述 BHET 之低分子量的寡聚物，進一步，使此寡聚物在聚縮合觸媒之存在下、高真空、高溫下熔融聚縮合，得到具有所需要之分子量的聚酯。

【0050】 本發明之聚縮合觸媒係相對於藉由聚酯之製造使用的二羧酸或其酯形成性衍生物與甘醇之酯化或酯交換反應所得到之低分子量寡聚物(以下，有時僅稱為低分子量寡聚物)100 重量份，一般在 3×10^{-4} 至 3×10^{-2} 重量份的範圍使用。相對於上述低分子量寡聚物 100 重量份，聚縮

合觸媒之比率少於 3×10^{-4} 重量份時觸媒活性不充分，恐無法得到目的之高分子量的聚酯，另外，多於 3×10^{-2} 重量份時，恐所得之聚酯熱安定性差。

【0051】 即使在本發明之聚酯的製造中，使用上述之聚縮合觸媒以外，其餘係自以往所知般，藉由前述直接酯化反應或酯交換反應，得到含有前述 BHET 之低分子量的寡聚物，繼而，使此寡聚物在上述聚縮合觸媒之存在下、高真空、高溫下熔融聚縮合，而得到聚酯，進一步，在低於此聚酯之融點的溫度、真空下或惰性氣體環境下進行固相聚縮合，可得到具有更高分子量之聚酯。

【0052】 若以聚對苯二甲酸乙二酯之製造為例而說明，依酯交換法時，依常用方法，如已知般，使對苯二甲酸二甲酯與乙二酯依需要而與如醋酸鈣之觸媒一起饋入於反應槽中，在常壓下加熱，以乙二醇之回流溫度，使甲醇餾去至反應系外，同時並使之反應，而可得到含有 BHET 之低分子量的寡聚物。寡聚物之聚合度一般為 10 左右。依需要而亦可於加壓下進行反應。以所餾出之甲醇的量可追蹤反應，一般，酯化率為 95% 左右。

【0053】 又，以直接酯化反應進行時，亦依常用方法而如已知般，將對酞酸與乙二醇饋入於反應槽中，餾去生成之水，同時並依需要而在加壓下加熱，同樣地，可得到含有 BHET 之低分子量的寡聚物。依如此之直接酯化反應進行時，預先將含所製造之 BHET 的低分子量之寡聚物與原料一起加入反應槽中，宜在此低分子量的寡聚物之共

存下直接進行酯化反應。

【0054】 然後，如此做法所得之低分子量的寡聚物係移送至聚合槽，在熔融聚縮合觸媒之存在下在減壓下加熱至高於聚對苯二甲酸乙二酯之融點(一般為 240 至 280℃)的溫度，例如 280 至 290℃ 左右，將未反應之乙二醇與藉反應所生成之乙二醇餾去至反應系統外，同時監視熔融反應物之黏度，同時並使上述寡聚物熔融聚縮合。

【0055】 此聚縮合反應係依需要而使用複數之反應槽，在各別之反應槽中，亦可使反應溫度與壓力變更成最適同時並進行。若反應混合物之黏度達到所需值，停止減壓，例如，以氮氣使聚合槽內返回至常壓。使所得到之聚酯從反應槽吐出成例如股狀，急水冷，切斷而形成顆粒狀。若依本發明，如此做法，一般可得到固有黏度(IV)為 0.5 至 0.7dL/g 之聚酯。

【0056】 例如，瓶體用途之聚酯係要求較纖維或薄膜用途之聚酯更高的高分子量者。藉如此，高分子量之聚酯係已如所知般，可藉由使作為上述熔融聚縮合之聚酯進行固相聚縮合而得到，亦即，若依本發明，將上述熔融聚縮合所得到之聚酯在低於其融點之溫度、真空下或惰性氣體或二氧化碳之環境下加熱而固相聚縮合，可得到作為固相聚縮合更高分子量的聚酯。

【0057】 亦即，為得到更高分子量的聚酯，係使如上述做法所得到之熔融聚縮合的聚酯在聚縮合觸媒之存在下固相聚縮合。使熔融聚縮合的聚酯進行固相聚縮合係已

為人知。一般，聚酯之固相聚縮合係使用作為熔融聚縮合之聚酯，故其聚酯係已含有使用於其熔融聚縮合之觸媒。

【0058】 聚酯之固相聚縮合係更詳而言之，使藉熔融聚縮合所得之聚酯的顆粒在真空下或惰性氣體或二氧化碳的流通下以溫度 100 至 200℃ 乾燥，以溫度 150 至 200℃ 結晶化後，加熱至低於聚酯融點的溫度，代表性係以 200 至 230℃ 左右的溫度而固相聚縮合。若依本發明，如此做法，一般，可得到固有黏度(IV)為 0.7 至 1.0dL/g 的聚酯作為固相聚縮合物。

【0059】 本發明之製造聚酯用的聚縮合觸媒係任一者均，於含有前述 BHET 之寡聚物製造用的直接酯化反應或酯交換反應時亦可加入於反應系中，又，得到低分子量之寡聚物後，亦可於熔融聚縮合此時加入於反應系中。又，本發明之聚縮合觸媒係亦可直接加入於反應系中，又，亦可使用來作為原料之甘醇分散，加入於反應系中。本發明之聚縮合觸媒係可容易地分散於甘醇，尤其是乙二醇，故較佳係於含有前述 BHET 之寡聚物製造用的直接酯化反應或酯交換反應時而加入於反應系中使用。

【0060】 本發明之聚縮合觸媒係不含有銻作為成分，故於所得之聚酯不會得到黑點，於是具有與含有銻之觸媒同等或其以上之觸媒活性，可得到色調優異之高分子量的聚酯。而且，本發明之聚縮合觸媒係無毒性且安全。

【0061】 進一步，本發明之聚縮合觸媒係即使在藉熔融聚縮合所得之聚酯的固相聚縮合中，可得到具有高

的聚合活性，尤其，固相聚縮合速度亦即，每小時之固有黏度的增加率高，而且，色相優異之高分子量的聚酯。

【0062】 又，若依本發明，在聚酯之製造中，在無損使用本發明之聚縮合觸媒的優點之範圍中，亦可併用自以往已知之聚縮合觸媒，例如由銻、鍺、鈷、鋅、錳、鈦、錫、鋁等之化合物而成之聚縮合觸媒。進一步，為提昇所得到之聚酯的熱安定性，又，為防止著色，依需要亦可在磷酸化合物的存在下進行聚縮合。

【0063】 上述磷酸化合物係可在聚縮合前之任意的時點加入於反應系統中。上述磷化合物係可舉例如磷酸、磷酸鈉、或磷酸鉀之磷酸鹽、三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯、三正丁基磷酸酯等之磷酸酯類、亞磷酸、亞磷酸鈉或亞磷酸鉀之亞磷酸鹽、三苯基亞磷酸酯等之亞磷酸酯類、聚磷酸等。此等之磷化合物係就磷而言，相對於所得到之聚酯，可在 1 至 100 重量 ppm，較佳係 10 至 50 重量 ppm 之範圍使用。

【0064】 在二羧酸或其酯形成性衍生物與甘醇之酯化反應或酯交換反應之聚酯的製造中，推測鈦酸之觸媒作用係於二羧酸或其酯形成性衍生物之羰基中形成路易士酸而配位，而容易攻擊甘醇之上述羰基碳，同時，亦促進甘醇之解離，而增大其親核性。但此酸觸媒作用太強時，引起不希望之副反應，而可看到招致聚酯之分解反應或著色。

【0065】 本發明之聚縮合觸媒係於固體鹼之粒子表面具有由鈦酸而成之內側被覆層與由鋁、鍺及矽所選出之

至少 1 種元素的氧化物而成之外側被覆層，故鈦酸之酸觸媒作用變成適度，同時此觸媒本身對聚酯之相溶性或分散性變成適度，結果，可看到在固相聚縮合中，可得到具有高的聚合活性，而且，具有色相優異之高分子量聚酯。

[實施例]

【0066】 以下舉出實施例而說明本發明，但本發明係不受此等實施例任何限定。在以下之實施例中，在所得之聚縮合觸媒中，相對於固體鹼 100 重量份之鈦酸、鋁氧化物、銦氧化物及矽氧化物之重量份數係分別以 TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及 SiO_2 換算之值。

【0067】 又，在以下之實施例及比較例中，所得到之聚酯的固有黏度係依 ISO 1628-1 而測定，色調係使用同時測光式分光色差計(日本電色工業(股)製 SQ-2000)而測定。

【0068】 表 1 之熔融聚縮合速度係使藉熔融聚縮合所得到之聚酯的固有黏度(IV)以熔融聚縮合時間除而求出。又，表 2 之固相聚縮合速度係使上述熔融聚縮合所得到之聚酯進行固相聚縮合所得到的聚酯(表 2)之固有黏度與藉熔融聚縮合所得到之聚酯(表 1)之固有黏度的差(ΔIV)以固相聚縮合時間除而求得。

參考例 1

(氫氧化鎂之水漿液的調製)

【0069】 將水 5L 饋入於反應器中，再將 4 莫耳/L 之氯化鎂水溶液 16.7L 與 14.3 莫耳/L 之氫氧化鈉水溶液 8.4L

在攪拌下同時地加入後，以 170℃ 進行水熱反應 0.5 小時。
將如此做法所得到之氫氧化鎂過濾、水洗，使所得到之濾餅再懸濁於水中，得到氫氧化鎂之水漿液(123g/L)。

參考例 2

(水滑石之水漿液的調製)

【0070】 將 3.8 莫耳/L 濃度之硫酸鎂水溶液 2.6L 與 0.85 莫耳/L 濃度之硫酸鋁水溶液 2.6L 之混合溶液與 9.3 莫耳/L 濃度之氫氧化鈉水溶液 2.8L 與 2.54 莫耳/L 濃度之碳酸鈉水溶液 2.6L 之混合溶液在攪拌下同時地加入於反應器後，以 180℃ 進行水熱反應 2 小時。反應終了後，使所得到之漿液過濾、水洗後，乾燥、粉碎，而得到具有 $Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot 0.48H_2O$ 的組成之水滑石。將此水滑石懸濁於水中，得到水滑石之水漿液(100g/L)。

實施例 1

(聚縮合觸媒 A 之調製)

【0071】 將參考例 1 所得到之氫氧化鎂的水漿液(123g/L)9.0L 饋入於 25L 容量的反應器後，同時地花 4 小時滴入四氯化鈦水溶液(以 TiO_2 換算為 69.2g/L)3.2L 與氫氧化鈉水溶液(以 NaOH 換算為 99.6g/L)3.2L 以使其 pH 成為 10，滴入終止後，熟化 1 小時。其後，過濾、水洗，而得到於表面具有由鈦酸而成之內側被覆層之氫氧化鎂粒子。

【0072】 於具有此內側被覆層之氫氧化鎂粒子的水漿液中，同時地花 8 小時滴入硫酸鎂水溶液(以 Al_2O_3 換算為 224.3g/L)2.0L 與氫氧化鈉水溶液以使上述漿液之 pH 成

為 10，滴入終止後，熟化 1 小時。於上述內側被覆層上形成由鋁氧化物而成之外側被覆層。

【0073】 過濾如此做法所得到之具有內側及外側被覆層的氫氧化鎂粒子之水漿液，水洗所得到之濾餅，並乾燥，碎解所得到之乾燥物，得到相對於氫氧化鎂 100 重量份具有由鈦酸而成之內側被覆層 20 重量份與由鋁氧化物而成之外側被覆層 40 重量份之本發明的聚縮合觸媒 A。

(聚酯 a-1 之製造)

【0074】 將對酞酸 430g 與乙二醇 190g 饋入於反應槽中，在氮氣環境下攪拌而形成漿液。使此反應槽之溫度保持於 250℃ 並使對於大氣壓之相對壓力保持於 1.2×10^5 Pa，同時並花 4 小時而進行酯化反應。如此做法所得到之低分子量寡聚物中，使 500g 移至保持於氮氣環境下、溫度 250℃、常壓之聚縮合反應槽中。

【0075】 使聚縮合觸媒 A 之 0.019g(相對於低分子量寡聚物 100 重量份， 3.8×10^{-3} 重量份)預先分散於乙二醇而形成漿液，將此漿液加入於上述聚縮合反應槽中。進一步，加入磷酸水溶液 0.028g(磷酸 0.024g，相對於低分子量寡聚物 100 重量份， 5.6×10^{-3} 重量份)。此後，使反應槽內花 1 小時從 260℃ 昇溫至 280℃，與保持此溫度同時地，從常壓減壓至絕對壓力 40Pa，維持此壓力，同時並進一步持續加熱，進行熔融聚縮合反應至施加於攪拌機之馬達的負荷成為特定值。

【0076】 聚縮合反應之終止後，使反應槽內以氮氣

返回至常壓，將所得到之聚酯從反應槽之底部的移出口吐出成股狀，急冷，切斷，得到聚酯 a-1 的顆粒。將上述聚酯之製造的熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 a-2 之製造)

【0077】 將上述聚酯 a-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，氮氣流下、以 160℃ 花 4 小時乾燥，進一步以 190℃ 花 1 小時結晶化。使如此做法處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225℃ 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 a-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

實施例 2

(聚縮合觸媒 B 之調製)

【0078】 將參考例 1 所得到之氫氧化鎂的水漿液 (123g/L)9.0L 饋入於 25L 容量的反應器後，同時地花 4 小時滴入四氯化鈦水溶液(以 TiO_2 換算為 69.2g/L)3.2L 與氫氧化鈉水溶液(以 NaOH 換算為 99.6g/L)3.2L 以使氫氧化鎂的 pH 成為 10.0，滴入終止後，熟化 1 小時。其後，過濾、水洗，而得到於表面具有由鈦酸而成之內側被覆層之氫氧化鎂粒子。

【0079】 於具有此內側被覆層之氫氧化鎂粒子的水漿液中，同時地花 4 小時滴入氧氯化鋯水溶液(以 ZrO_2 換

算為 10g/L)2214g 與氫氧化鈉水溶液以使上述漿液之 pH 成為 10.0，滴入終止後，熟化 1 小時。於上述內側被覆層上形成由銦氧化物而成之外側被覆層。

【0080】 過濾如此做法所得之具有內側及外側被覆層的氫氧化鎂粒子之水漿液，水洗所得之濾餅，並乾燥，碎解所得之乾燥物，得到相對於氫氧化鎂 100 重量份具有由鈦酸而成之內側被覆層 20 重量份與由銦氧化物而成之外側被覆層 20 重量份之本發明的聚縮合觸媒 B。
(聚酯 b-1 之製造)

【0081】 將對酞酸 430g 與乙二醇 190g 饋入於反應槽中，在氮氣環境下攪拌而形成漿液。使此反應槽之溫度保持於 250℃ 並使對於大氣壓之相對壓力保持於 1.2×10^5 Pa，同時並花 4 小時而進行酯化反應。如此做法所得之低分子量寡聚物中，使 500g 移至保持於氮氣環境下、溫度 250℃、常壓之聚縮合反應槽中。

【0082】 使聚縮合觸媒 B 之 0.019g(相對於低分子量寡聚物 100 重量份， 3.8×10^{-3} 重量份)預先分散於乙二醇而形成漿液，將此漿液加入於上述聚縮合反應槽中。進一步，加入磷酸水溶液 0.028g(磷酸 0.024g，相對於低分子量寡聚物 100 重量份， 5.6×10^{-3} 重量份)。此後，使反應槽內花 1 小時從 260℃ 昇溫至 280℃，與保持此溫度同時地，從常壓減壓至絕對壓力 40Pa，維持此壓力，同時並進一步持續加熱，進行熔融聚縮合反應至施加於攪拌機之馬達的負荷成為特定值。

【0083】 聚縮合反應之終止後，使反應槽內以氮氣返回至常壓，將所得之聚酯從反應槽之底部的移出口吐出成股狀，急冷，切斷，得到聚酯 b-1 的顆粒。將上述聚酯之製造的熔融聚縮合時間、所得之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 b-2 之製造)

【0084】 將上述聚酯 b-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，氮氣流下、以 160℃ 花 4 小時乾燥，進一步以 190℃ 花 1 小時結晶化。使如此做法處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225℃ 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 b-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得之聚酯的色調表示於表 2 中。

實施例 3

(聚縮合觸媒 E 之調製)

【0085】 將參考例 1 所得之氫氧化鎂的水漿液(123g/L)9.0L 饋入於 25L 容量的反應器後，同時地花 4 小時滴入四氯化鈦水溶液(以 TiO_2 換算為 69.2g/L)3.2L 與氫氧化鈉水溶液(以 NaOH 換算為 99.6g/L)3.2L 以使其 pH 成為 10.0，滴入終止後，熟化 1 小時。其後，過濾、水洗，而得到於表面具有由鈦酸而成之內側被覆層之氫氧化鎂粒子。

【0086】 於具有此內側被覆層之氫氧化鎂粒子的水

漿液中，滴入矽酸鈉水溶液(以 SiO_2 換算為 29 重量%)1527g 與硫酸以使 pH 成 8.5，滴入終止後，熟化 1 小時。於上述內側被覆層上形成由矽氧化物而成之外側被覆層。

【0087】 過濾如此做法所得到之具有內側及外側被覆層的氫氧化鎂粒子之水漿液，水洗所得到之濾餅，並乾燥，碎解所得到之乾燥物，得到相對於氫氧化鎂 100 重量份而具有由鈦酸而成之內側被覆層 20 重量份與由矽氧化物而成之外側被覆層 40 重量份之本發明的聚縮合觸媒 E。
(聚酯 e-1 之製造)

【0088】 除使用上述聚縮合觸媒 E 以外其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 e-1。將上述聚酯之製造的熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。
(聚酯 e-2 之製造)

【0089】 將上述聚酯 e-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，在氮氣流下、以 160°C 花 4 小時乾燥，進一步以 190°C 花 1 小時結晶化。使如此做法處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225°C 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 e-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

實施例 4

(聚縮合觸媒 F 之調製)

【0090】 將參考例 1 所得到之氫氧化鎂的水漿液

(123g/L)9.0L 饋入於 25L 容量的反應器後，同時地花 4 小時滴入四氯化鈦水溶液(以 TiO_2 換算為 69.2g/L)3.2L 與氫氧化鈉水溶液(以 NaOH 換算為 99.6g/L)3.2L 以使其 pH 成為 10.0，滴入終止後，熟化 1 小時。其後，過濾、水洗，而得到於表面具有由鈦酸而成之內側被覆層之氫氧化鎂粒子。

【0091】 於具有此內側被覆層之氫氧化鎂粒子的水漿液中，加入矽酸鈉水溶液(就 SiO_2 為 29 重量%)382g 與鋁酸鈉水溶液(就 Al_2O_3 為 19 重量%)990g，進一步加入硫酸以使 pH 成為 8.5，滴入終止後，熟化 1 小時。於上述內側被覆層上形成由矽與鋁之複合氧化物而成之外側被覆層。

【0092】 過濾如此做法所得到之具有內側及外側被覆層的氫氧化鎂粒子之水漿液，水洗所得到之濾餅，並乾燥，碎解所得到之乾燥物，得到相對於氫氧化鎂 100 重量份而具有由鈦酸而成之內側被覆層 20 重量份與矽與鋁之複合氧化物而成之外側被覆層 40 重量份之本發明的聚縮合觸媒 F。

(聚酯 f-1 之製造)

【0093】 除使用上述聚縮合觸媒 F 以外其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 f-1。將上述聚酯的製造之熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 f-2 之製造)

【0094】 將上述聚酯 f-1 之顆粒 20g 饋入於固定床

流通反應器之後，在氮氣流下、以 160℃ 花 4 小時乾燥，進一步以 190℃ 花 1 小時結晶化。使如此做法處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225℃ 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 f-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

實施例 5

(聚縮合觸媒 G 之調製)

【0095】 除使用參考例 2 所得到之水滑石的水漿液 (100g/L)11.1L 以外，其餘係與實施例 1 相同做法而得到相對於水滑石 100 重量份而具有由鈦酸而成之內側被覆層 20 重量份與鋁氧化物而成之外側被覆層 40 重量份之本發明的聚縮合觸媒 G。

(聚酯 g-1 之製造)

【0096】 除使用上述聚縮合觸媒 G 以外其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 g-1。將上述聚酯的製造之熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 g-2 之製造)

【0097】 將上述聚酯 g-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，在氮氣流下、以 160℃ 花 4 小時乾燥，進一步以 190℃ 花 1 小時結晶化。使如此做法處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225℃ 加熱 18 小時，進行聚酯之固

相聚縮合，得到聚酯 g-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

實施例 6

(聚縮合觸媒 H 之調製)

【0098】 除使用參考例 2 所得到之水滑石的水漿液 (100g/L)11.1L 以外，其餘係與實施例 3 相同做法而得到相對於水滑石 100 重量份而具有由鈦酸而成之內側被覆層 20 重量份與矽氧化物而成之外側被覆層 40 重量份之本發明的聚縮合觸媒 H。

(聚酯 h-1 之製造)

【0099】 除使用上述聚縮合觸媒 H 以外其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 h-1。將上述聚酯的製造之熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 h-2 之製造)

【0100】 將上述聚酯 h-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，在氮氣流下、以 160℃ 乾 4 小時乾燥，進一步以 190℃ 乾 1 小時結晶化。使如此做法處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225℃ 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 h-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

實施例 7

(聚縮合觸媒 I 之調製)

【0101】 除使用參考例 2 所得到之水滑石的水漿液 (100g/L)11.1L 以外，其餘係與實施例 4 相同做法而得到相對於水滑石 100 重量份而具有由鈦酸而成之內側被覆層 20 重量份與矽與鋁之複合氧化物而成之外側被覆層 40 重量份之本發明的聚縮合觸媒 I。

(聚酯 i-1 之製造)

【0102】 除使用上述聚縮合觸媒 I 以外其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 i-1。將上述聚酯的製造之熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 i-2 之製造)

【0103】 將上述聚酯 i-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，在氮氣流下、以 160℃ 花 4 小時乾燥，進一步以 190℃ 花 1 小時結晶化。使如此做法處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225℃ 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 i-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

比較例 1

(聚縮合觸媒 C 之調製)

【0104】 調製四氯化鈦水溶液(以 TiO_2 換算為 69.2g/L) 4.8L 與氫氧化鈉水溶液(以 NaOH 換算為 99.6g/L)4.8L。將

參考例 1 所得到之氫氧化鎂的水漿液(123g/L)9.0L 饋入於 40L 容量的反應器後，同時地於此氫氧化鎂之漿液中花 6 小時滴入上述四氯化鈦水溶液與氫氧化鈉水溶液以使其 pH 成為 10.0，滴入終止後，熟化 1 小時，而得到於氫氧化鎂粒子之表面形成由鈦酸而成之內側被覆層。

【0105】 過濾如此做法所得到之表面具有由鈦酸而成之被覆層的氫氧化鎂之水漿液，水洗所得到之濾餅，並乾燥，碎解所得到之乾燥物，得到比較例之聚縮合觸媒 C。在此聚縮合觸媒中之鈦酸被覆的比率係相對於氫氧化鎂 100 重量份，就 TiO_2 換算為 30 重量份。

(聚酯 c-1 之製造)

【0106】 除使用上述聚縮合觸媒 C 以外，其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 c-1。將上述聚酯的製造之熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 c-2 之製造)

【0107】 將上述聚酯 c-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，在氮氣流下、以 160°C 花 4 小時乾燥，進一步以 190°C 花 1 小時結晶化。使如此處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225°C 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 c-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

比較例 2

(聚縮合觸媒 D 之調製)

【0108】 調製四氯化鈦水溶液(以 TiO_2 換算為 69.2g/L) 3.2L 與氫氧化鈉水溶液(以 NaOH 換算為 99.69g/L) 3.2L。將參考例 1 所得到之氫氧化鎂的水漿液(123g/L) 9.0L 饋入於 25L 容量的反應器後，同時地於此氫氧化鎂之漿液中花 6 小時滴入上述四氯化鈦水溶液與氫氧化鈉水溶液以使其 pH 成為 10.0。滴入終止後，熟化 1 小時，而得到於氫氧化鎂粒子之表面形成由鈦酸而成之被覆層。

【0109】 過濾於如此做法所得到之表面具有由鈦酸而成之被覆層的氫氧化鎂之水漿液，水洗所得到之濾餅，並乾燥，碎解所得到之乾燥物，得到比較例之聚縮合觸媒 D。在此聚縮合觸媒中之鈦酸被覆的比率係相對於氫氧化鎂 100 重量份，就 TiO_2 換算為 20 重量份。

(聚酯 d-1 之製造)

【0110】 除使用上述聚縮合觸媒 D 以外，其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 d-1。將上述聚酯的製造之熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 d-2 之製造)

【0111】 將上述聚酯 d-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，在氮氣流下、以 160°C 花 4 小時乾燥，進一步以 190°C 花 1 小時結晶化。使如此處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225°C 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚

縮合，得到聚酯 d-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

比較例 3

(聚酯 o-1 之製造)

【0112】 在實施例 1 中，除使用三氧化銻 0.098g(相對於低分子量寡聚物 100 重量份，為 2.0×10^{-2} 重量份)取代上述聚縮合觸媒 A 以外，其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 o-1。將上述聚酯的製造之熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 o-2 之製造)

【0113】 將上述聚酯 o-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，在氫氣流下、以 160℃ 花 4 小時乾燥，進一步以 190℃ 花 1 小時結晶化。使如此處理之聚酯的顆粒在氫氣流下、以 225℃ 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 o-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

比較例 4

(聚縮合觸媒 J 之調製)

【0114】 將參考例 1 所得到之氫氧化鎂的水漿液(123g/L)9.0L 饋入於 25L 容量的反應器後，昇溫至 60℃，保持於 60℃，同時加入鋁酸鈉水溶液(Al_2O_3 為 19 重量

%)1981.2g。進一步，加入硫酸至 pH 成為 8.5，進行熟化 1 小時。其後，過濾，水洗，於氫氧化鎂粒子之表面形成由鋁氧化物而成之內側被覆層。同時地於具有此內側被覆層之氫氧化鎂之漿液中花 4 小時滴入四氯化鈦水溶液(以 TiO_2 換算為 69.2g/L)3.2L 與氫氧化鈉水溶液(以 NaOH 換算為 99.69g/L)3.2L 以使其 pH 成為 10.0。滴入終止後，熟化 1 小時，而得到於內側被覆層上形成由鈦酸而成之外側被覆層。

【0115】 過濾於如此做法所得到之具有內側及外側被覆層之氫氧化鎂粒子之水漿液，水洗，並乾燥，碎解所得到之乾燥物，得到相對於氫氧化鎂粒子 100 重量份而具有由鋁氧化物而成之內側被覆層 20 重量份與鈦酸而成之外側被覆層 20 重量份之比較例的聚縮合觸媒 J。

(聚酯 j-1 之製造)

【0116】 除使用上述聚縮合觸媒 J 以外，其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 j-1。將上述聚酯的製造之熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 j-2 之製造)

【0117】 將上述聚酯 j-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，在氮氣流下、以 160℃ 花 4 小時乾燥，進一步以 190℃ 花 1 小時結晶化。使如此處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225℃ 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 j-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時

間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

比較例 5

(聚縮合觸媒 K 之調製)

【0118】 將參考例 1 所得到之氫氧化鎂的水漿液(123g/L)9.0L 饋入於 25L 容量的反應器後，昇溫至 60℃，保持於 60℃，同時加入氧氯化鋯水溶液(ZrO_2 為 10 重量%)2214g。進一步，加入氫氧化鈉至 pH 成為 8.5，進行熟化 1 小時。其後，過濾，水洗，於氫氧化鎂粒子之表面形成由鋯氧化物而成之內側被覆層。同時地於具有此內側被覆層之氫氧化鎂之漿液中花 4 小時滴入四氯化鈦水溶液(以 TiO_2 換算為 69.2g/L)3.2L 與氫氧化鈉水溶液(以 NaOH 換算為 99.69g/L)3.2L 以使其 pH 成為 10.0。滴入終止後，熟化 1 小時，而得到於上述內側被覆層上形成由鈦酸而成之外側被覆層。

【0119】 過濾於如此做法所得到之具有內側及外側被覆層之氫氧化鎂粒子之水漿液，水洗，並乾燥，碎解所得到之乾燥物，得到相對於氫氧化鎂粒子 100 重量份而具有由鋯氧化物而成之內側被覆層 20 重量份與鈦酸而成之外側被覆層 20 重量份之比較例的聚縮合觸媒 K。

(聚酯 k-1 之製造)

【0120】 除使用上述聚縮合觸媒 K 以外，其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 k-1。將上述聚酯的製造之熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之

製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 k-2 之製造)

【0121】 將上述聚酯 k-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，氮氣流下、以 160℃ 花 4 小時乾燥，進一步以 190℃ 花 1 小時結晶化。使如此處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225℃ 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 k-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

比較例 6

(聚縮合觸媒 L 之調製)

【0122】 將參考例 1 所得到之氫氧化鎂的水漿液 (123g/L)9.0L 饋入於 25L 容量的反應器後，昇溫至 60℃，保持於 60℃，同時加入矽酸鈉水溶液(SiO_2 為 29 重量%) 763.6g。進一步，加入硫酸至 pH 成為 8.5，進行熟化 1 小時。其後，過濾，水洗，於氫氧化鎂粒子之表面形成由矽氧化物而成之內側被覆層。同時地於具有此內側被覆層之氫氧化鎂之漿液中花 4 小時滴入四氯化鈦水溶液(以 TiO_2 換算為 69.2g/L)3.2L 與氫氧化鈉水溶液(以 NaOH 換算為 99.69g/L)3.2L 以使其 pH 成為 10.0。滴入終止後，熟化 1 小時，而得到於內側被覆層上形成由鈦酸而成之外側被覆層。

【0123】 過濾於如此做法所得到之具有內側及外側

被覆層之氫氧化鎂粒子之水漿液，水洗，並乾燥，碎解所得到之乾燥物，得到相對於氫氧化鎂粒子 100 重量份而具有由矽氧化物而成之內側被覆層 20 重量份與鈦酸而成之外側被覆層 20 重量份之比較例的聚縮合觸媒 L。

(聚酯 1-1 之製造)

【0124】 除使用上述聚縮合觸媒 L 以外，其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 1-1。將上述聚酯的製造之熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 1-2 之製造)

【0125】 將上述聚酯 1-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，在氮氣流下、以 160℃ 乾 4 小時乾燥，進一步以 190℃ 乾 1 小時結晶化。使如此處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225℃ 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 1-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

比較例 7

(聚縮合觸媒 M 之調製)

【0126】 將參考例 1 所得到之氫氧化鎂的水漿液 (123g/L)9.0L 饋入於 25L 容量的反應器後，昇溫至 60℃，保持於 60℃，同時加入矽酸鈉水溶液 (SiO_2 為 29 重量%)382g 與鋁酸鈉水溶液 (Al_2O_3 為 19 重量%)990.4g。進一步，加入硫酸至 pH 成為 8.5，進行熟化 1 小時。其後，過濾，水洗，

於氫氧化鎂粒子之表面形成由矽與鋁之複合氧化物而成之內側被覆層。同時地於具有此內側被覆層之氫氧化鎂之漿液中花 4 小時滴入四氯化鈦水溶液(以 TiO_2 換算為 69.2g/L) 3.2L 與氫氧化鈉水溶液(以 NaOH 換算為 99.69g/L) 3.2L 以使其 pH 成為 10.0。滴入終止後，熟化 1 小時，而得到於內側被覆層上形成由鈦酸而成之外側被覆層。

【0127】 過濾於如此做法所得到之具有內側及外側被覆層之氫氧化鎂粒子之水漿液，水洗，並乾燥，碎解所得到之乾燥物，得到相對於氫氧化鎂粒子 100 重量份而具有由矽與鋁之複合氧化物而成之內側被覆層 20 重量份與鈦酸而成之外側被覆層 20 重量份之比較例的聚縮合觸媒 M。

(聚酯 m-1 之製造)

【0128】 除使用上述聚縮合觸媒 M 以外，其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 m-1。將上述聚酯的製造之熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 m-2 之製造)

【0129】 將上述聚酯 m-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，在氮氣流下、以 160°C 花 4 小時乾燥，進一步以 190°C 花 1 小時結晶化。使如此處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225°C 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 m-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時

間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

比較例 8

(聚縮合觸媒 N 之調製)

【0130】 除使用參考例 2 所得到之水滑石的水漿液 (100g/L)11.1L 以外，其餘係與比較例 6 同樣地做法，而相對於水滑石 100 重量份而具有由矽氧化物而成之內側被覆層 20 重量份與由鈦酸而成之外側被覆層 20 重量份之比較例的聚縮合觸媒 N。

(聚酯 n-1 之製造)

【0131】 除使用上述聚縮合觸媒 N 以外，其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 n-1。將上述聚酯的製造之熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 n-2 之製造)

【0132】 將上述聚酯 n-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，氮氣流下、以 160℃ 花 4 小時乾燥，進一步以 190℃ 花 1 小時結晶化。使如此處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225℃ 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 n-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

比較例 9

(聚縮合觸媒 P 之調製)

【0133】 除使用參考例 2 所得到之水滑石的水漿液 (100g/L)11.1L 以外，其餘係與比較例 2 同樣地做法，而相對於水滑石 100 重量份而具有由鈦酸而成之被覆層 20 重量份的比較例的聚縮合觸媒 P。

(聚酯 p-1 之製造)

【0134】 除使用上述聚縮合觸媒 P 以外，其餘係與實施例 1 相同做法而得到聚酯 p-1。將上述聚酯的製造之熔融聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的熔融聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 1 中。

(聚酯 p-2 之製造)

【0135】 將上述聚酯 p-1 之顆粒 20g 饋入於固定床流通反應器之後，在氮氣流下、以 160℃ 乾 4 小時乾燥，進一步以 190℃ 乾 1 小時結晶化。使如此處理之聚酯的顆粒在氮氣流下、以 225℃ 加熱 18 小時，進行聚酯之固相聚縮合，得到聚酯 p-2。將上述聚酯之製造的固相聚縮合時間、所得到之聚酯的固有黏度、上述聚酯之製造的固相聚縮合速度及所得到之聚酯的色調表示於表 2 中。

【 0136】 [表 1]

表 1

	聚 酯	聚 縮 合 觸 媒	熔 融 聚 縮 合 時 間 (分)	固 有 黏 度 (IV) (dL/g)	熔 融 聚 縮 合 速 度 (IV/時)	聚 酯 之 色 調		
						L 值	a 值	b 值
實 施 例 1	a-1	A	179	0.610	0.204	48.7	0.6	1.2
實 施 例 2	b-1	B	183	0.647	0.212	52.9	0.1	1.7
實 施 例 3	e-1	E	199	0.637	0.192	50.7	0.4	1.8
實 施 例 4	f-1	F	187	0.645	0.207	51.3	0.3	1.6
實 施 例 5	g-1	G	194	0.622	0.192	50.2	0.8	1.3
實 施 例 6	h-1	H	180	0.615	0.205	51.0	0.7	1.4
實 施 例 7	i-1	I	182	0.633	0.209	51.5	0.2	1.9
比 較 例 1	c-1	C	197	0.644	0.196	51.1	-0.8	1.7
比 較 例 2	d-1	D	179	0.643	0.216	52.3	-0.1	1.6
比 較 例 3	o-1	三 氧 化 錒	232	0.643	0.166	49.9	-1.3	2.5
比 較 例 4	j-1	J	180	0.648	0.216	52.1	0.2	1.8
比 較 例 5	k-1	K	183	0.653	0.214	51.7	0.6	1.7
比 較 例 6	l-1	L	239	0.613	0.154	53.2	0.9	1.9
比 較 例 7	m-1	M	200	0.650	0.195	52.9	0.2	1.6
比 較 例 8	n-1	N	187	0.622	0.200	51.9	0.8	1.8
比 較 例 9	p-1	P	180	0.642	0.214	53.8	0.1	1.9

【 0137】 [表 2]

表 2

	聚酯	聚縮合觸媒	固相聚縮合時間 (時間)	固有黏度 (IV) (dL/g)	固相聚縮合速度 (ΔIV/時)	聚酯之色調		
						L 值	a 值	b 值
實施例 1	a-2	A	18	0.847	0.0132	76.1	1.9	2.0
實施例 2	b-2	B	18	0.850	0.0113	78.1	0.9	2.0
實施例 3	e-2	E	18	0.849	0.0118	76.4	1.8	2.4
實施例 4	f-2	F	18	0.842	0.0109	77.3	1.2	1.9
實施例 5	g-2	G	18	0.828	0.0114	75.5	2.9	2.4
實施例 6	h-2	H	18	0.833	0.0121	76.9	1.6	2.2
實施例 7	i-2	I	18	0.821	0.0104	77.0	0.7	1.9
比較例 1	c-2	C	18	0.816	0.0096	78.1	0.7	1.7
比較例 2	d-2	D	18	0.740	0.0054	78.8	0.8	1.9
比較例 3	o-2	三氧化銻	18	0.848	0.0114	76.4	-1.5	2.0
比較例 4	j-2	J	18	0.786	0.0077	77.9	1.1	3.7
比較例 5	k-2	K	18	0.792	0.0077	75.8	0.8	3.4
比較例 6	l-2	L	18	0.749	0.0076	80.9	0.1	3.3
比較例 7	m-2	M	18	0.786	0.0076	78.4	0.2	4.0
比較例 8	n-2	N	18	0.788	0.0092	80.4	1.3	3.8
比較例 9	p-2	P	18	0.813	0.0095	78.4	1.0	3.8

【0138】 本發明之觸媒係如表 2 所示般，使色調優異之高分子量聚酯在固相聚縮合中之聚合活性亦即每小時之固有黏度的增加率中，與三氧化銻觸媒約同等，得到較以往鈦酸觸媒更高的聚合活性。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種聚縮合觸媒，係二羧酸或其酯形成性衍生物與甘醇之酯化反應或酯交換反應所得到之製造聚酯用聚縮合觸媒，其係包含固體鹼之粒子，該固體鹼之粒子相對於固體鹼 100 重量份，係於固體鹼之粒子表面具有就 TiO_2 換算為 0.1 至 50 重量份之由鈦酸而成之內側被覆層，同時於上述內側被覆層之表面具有 1 至 50 重量份之包含由鋁、鋇及矽所選出之至少 1 種元素的氧化物或由鋁、鋇及矽所選出之至少 2 種元素的複合氧化物之外側被覆層。
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚縮合觸媒，其中，固體鹼為氫氧化鎂。
3. 如申請專利範圍第 1 項之聚縮合觸媒，其中，固體鹼為水滑石。
4. 一種由在表面具有內側被覆層與外側被覆層之固體鹼的粒子而成之製造聚酯用聚縮合觸媒的製造方法，係二羧酸或其酯形成性衍生物與甘醇之酯化反應或酯交換反應所得到之製造聚酯用聚縮合觸媒之製造方法，其係於固體鹼粒子之水漿液中加入鈦化合物之水溶液與鹼性水溶液以使其 pH 成為 5 至 12，於上述固體鹼粒子之表面形成包含鈦酸而成之內側被覆層，然後，於如此做法所得到之固體鹼粒子之水漿液中加入由水溶性鋁鹽與水溶性鋇鹽選出之至少 1 種的水溶液與鹼性水溶液，於上述內側被覆層的表面形成包含由鋁與鋇

所選出之至少 1 種元素的氧化物或由鋁與銦的複合氧化物而成之外側被覆層，然後，過濾具有上述內側及外側被覆層之固體鹼粒子之水漿液，將所得之濾餅進行水洗、乾燥、碎解所得之乾燥物。

5. 一種由在表面具有內側被覆層與外側被覆層之固體鹼的粒子而成之製造聚酯用聚縮合觸媒的製造方法，係二羧酸或其酯形成性衍生物與甘醇之酯化反應或酯交換反應所得之製造聚酯用聚縮合觸媒之製造方法，其係於固體鹼粒子之水漿液中加入鈦化合物之水溶液與鹼性水溶液以使其 pH 成為 5 至 12，於上述固體鹼粒子之表面形成包含鈦酸而成之內側被覆層，然後，於如此做法所得之固體鹼粒子之水漿液中加入水溶性矽酸鹽之水溶液與酸，於上述內側被覆層的表面形成包含矽氧化物而成之外側被覆層，然後，過濾具有上述內側及外側被覆層之固體鹼粒子之水漿液，將所得之濾餅進行水洗、乾燥、碎解所得之乾燥物。
6. 一種由在表面具有內側被覆層與外側被覆層之固體鹼的粒子而成之製造聚酯用聚縮合觸媒的製造方法，係二羧酸或其酯形成性衍生物與甘醇之酯化反應或酯交換反應所得之製造聚酯用聚縮合觸媒之製造方法，其係於固體鹼粒子之水漿液中加入鈦化合物之水溶液與鹼性水溶液以使其 pH 成為 5 至 12，於上述固體鹼粒子之表面形成包含鈦酸而成之內側被覆層，然後，於如此做法所得之固體鹼粒子之水漿液中加入由水溶

性鋁鹽與水溶性鋇鹽選出之至少 1 種的水溶液與水溶性矽酸鹽之水溶液，於上述內側被覆層的表面形成包含由鋁與鋇所選出之至少 1 種元素與矽的複合氧化物而成之外側被覆層，然後，過濾具有上述內側及外側被覆層之固體鹼粒子之水漿液，將所得之濾餅進行水洗、乾燥、碎解所得之乾燥物。

7. 一種聚酯之製造方法，其包括使二羧酸或其酯形成性衍生物與甘醇在申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之聚縮合觸媒的存在下熔融聚縮合。
8. 一種聚酯之製造方法，其係藉由芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物與伸烷基甘醇之酯化反應或酯交換反應而製造含有上述芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯之寡聚物，然後，在申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之聚縮合觸媒的存在下使上述寡聚物熔融聚縮合。
9. 如申請專利範圍第 7 或 8 項之聚酯的製造方法，其中，使所得之聚酯進一步固相聚縮合。
10. 一種聚酯，係藉由申請專利範圍第 7 至 9 項中任一項之製造方法所製造。