

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97131384 086 63/85 (2006.01)
 ※申請日期：97.8.18 ※IPC 分類：086 63/78 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造聚酯用之聚縮合觸媒、其製造方法，以及聚酯之製造方法

POLYCONDENSATION CATALYST FOR PRODUCING POLYESTER AND METHOD
 FOR PRODUCING THE SAME AND MEHTOD FOR PRODUCING POLYESTER

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

堺化學工業股份有限公司

SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 藪中巖 / YABUNAKA, IWAO

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國大阪府堺市堺區戎之町西1丁1番23號

1-23, Ebisunochonishi 1-cho, Sakai-ku, Sakai-shi, Osaka, JAPAN

國籍：(中文/英文) 日本國 / JAPAN

三、發明人：(共3人)

姓名：(中文/英文)

1. 清水宏益 / SHIMIZU, HIROMITSU

2. 田畑啓一 / TABATA, KEIICHI

3. 家門彰弘 / KAMON, AKIHIRO

國籍：(中文/英文)

1. 至 3. 日本國 / 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. 日本國；2007 年 08 月 20 日；特願 2007-214204（主張優先權）

☐ 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。

五、中文發明摘要：

根據本發明，可提供一種製造聚酯用之觸媒的製造方法，其中，該聚酯係由二羧酸或其酯形成性衍生物與二醇的酯化反應或酯交換反應所得，該製造方法之特徵為：在分散有固體鹼粒子的有機溶劑中，使有機鈦化合物水解後，在上述固體鹼粒子的表面上形成由鈦酸組成的被覆層。

根據本發明，宜在上述方法中，於分散有固體鹼粒子的有機溶劑中，使有機矽化合物及／或有機鋁化合物及／或有機鋯化合物水解後，形成由選自矽、鋁及鋯中的至少 1 種元素的氧化物組成或由選自矽、鋁及鋯中的至少 2 種元素之複合氧化物組成的內側被覆層，接著，如此，在分散有形成內側被覆層的固體鹼粒子之上述有機溶劑中，使有機鈦化合物水解後，在上述內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層。

六、英文發明摘要：

This invention provides a method for making a catalyst for making a polyester by esterization reaction of a dicarboxylic acid or its ester-forming derivative and glycol, or by ester exchange reaction, the method includes the process of hydrolysis of an organic compound in an organic solvent in which solid base particles are dispersed to form a covering layer of titanic acid on the surface of the solid base particles. In this method, preferably, an organic silicon compound and/or an organic aluminum compound and/or an organic zirconium compound is hydrolyzed in an organic solvent in which solid base particles are dispersed, to form on the surface of the solid base particles an inner side coating layer of at least one kind of oxide of the element selected from the group consisting of silicon, aluminum, and zirconium, or at least two kinds of a complex oxide of the elements selected from silicon, aluminum, and zirconium, and subsequently, hydrolyzing the organic titanic compound in the organic solvent in which the solid base particles having the inner side coating layer formed thereon are dispersed, to form an outside coating layer of titanic acid on the inner side coating layer.

七、指定代表圖：本案無圖式。

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(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：

本案無代表之化學式。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關製造聚酯用之聚縮合觸媒與其製造方法，以及使用該觸媒之聚酯的製造方法。

【先前技術】

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的聚酯，其機械特性與化學特性優越，可配合個別特性而廣泛應用於例如衣料用或產業原料用的纖維、包裝用或磁帶用等的薄膜或薄片、中空成形物的瓶子、電器電子用的外殼、其他各種的成形物或零件等的領域上。

為代表性的聚酯且以芳香族二羧酸成分與烷二醇成分為主要組成成分之聚酯，例如聚對苯二甲酸乙二酯，是經由對苯二甲酸與乙二醇的酯化反應、或苯二甲酸二甲酯與乙二醇的酯交換，而製造雙(2-羥乙基)對苯二甲酸酯(BHET)與含有此的寡聚物後，再使此物質於聚縮合觸媒的存在下，在真空中高溫下藉由熔融聚縮合而製得。

以往這種製造聚酯用的聚縮合觸媒，例如：如同日本特開平 9-291141 號公報中所記載，廣泛使用三氧化銻。三氧化銻雖然是價廉且具有優異觸媒活性的觸媒，但因有在聚縮合時析出金屬銻而使所得聚酯發黑，同時，使異物混入所得聚酯中的問題，此外，因原來即具有毒性的問題，故近年來即寄望於不含銻之觸媒的開發。

其中，雖然已知例如：作為提供具有優異觸媒活性、

色澤與熱安定性優異的聚酯之觸媒之由銻化合物形成的觸媒，但是此觸媒因不僅價格非常昂貴，而且在聚合時容易餾出至反應系之外，故會使反應系的觸媒濃度隨時間變化，而有難以控制聚合的問題。

另一方面，例如：如同在日本特公昭 46-3395 號公報中所記載，已知，可將二醇鈦酸酯等有機鈦化合物做為製造由對苯二甲酸二甲酯與乙二醇的酯交換所得之聚酯用的聚縮合觸媒使用。同時例如：如同在日本特開昭 49-57092 號公報中所記載，已知有由四烷氧鈦酸鹽形成的聚縮合觸媒，但所得的聚酯在熔融成形時，有熱劣化而易染色的問題。

所以，近年來即有將鈦化合物作為聚縮合觸媒使用，以高產率製造高品質的聚酯之方法的各種提議。例如，如同日本特開 2001-064377 號公報或日本特開 2001-114885 號公報中之提議，是使鹵化鈦或烷氧化鈦水解而得氫氧化鈦，再將此物於 30 至 350℃ 的溫度中加熱予以脫水、乾燥後，將由此而得的固狀鈦化合物作為聚縮合觸媒使用。

然而，上述之聚縮合觸媒的製法，均是經乾燥、粉碎而得者，其結果，因發生很多的粒子凝聚，使反應中的觸媒分散性惡化，而未能發揮出原本的觸媒性能，而且所得的聚酯會在熔融成形時，有熱劣化而易染色，同時有透明性劣化的傾向。

【發明內容】

(發明欲解決的課題)

本發明人等為了解決以往之製造聚酯用的聚縮合觸媒中之上述問題而深入研究的結果發現，在已分散固體鹼粒子的有機溶劑中，宜在選自脂肪族一元醇及脂肪族二元醇中的至少一種有機溶劑中，使有機鈦化合物水解後，於上述固體鹼粒子的表面上形成由鈦酸組成的被覆層，再將此使用作為製造聚酯用的聚縮合觸媒，藉此於製造聚酯時，即可抑制分解，而使組成觸媒的金屬元素(鈦)之每單位重量，以高聚合活性提供高分子量的聚酯，而且此聚酯在熔融成形時，幾乎不會因熱劣化而染色，而達成本發明。

所以，本發明之目的是為提供雖然不含有銻，但仍具有優異觸媒活性，且可製造色澤與透明性均優異的聚酯之製造聚酯用之聚縮合觸媒的製造方法、該聚縮合觸媒、以及使用該聚縮合觸媒的聚酯之製造方法。

(解決課題的手段)

根據本發明，可提供一種製造方法，係製造聚酯用之觸媒的製造方法，其中，該聚酯係由二羧酸或其酯形成性衍生物與二醇的酯化反應或酯交換反應所得，該製造方法之特徵為在分散有固體鹼粒子的有機溶劑中，使有機鈦化合物水解後，在上述固體鹼粒子的表面上形成由鈦酸組成的被覆層。以下，將此製造方法稱為本發明的第1方法。

並且，根據本發明，可提供一種製造方法，係製造聚酯用之觸媒的製造方法，其中，該聚酯係由二羧酸或其酯形成性衍生物與二醇的酯化反應或酯交換反應所得，該製造方法之特徵為於分散有固體鹼粒子的有機溶劑中，使有

機矽化合物及／或有機鋁化合物及／或有機銻化合物水解後，形成由選自矽、鋁及銻中的至少 1 種元素的氧化物組成或由選自矽、鋁及銻中的至少 2 種元素的複合氧化物組成的內側被覆層，接著，如此，在分散有形成內側被覆層的固體鹼粒子之上述有機溶劑中，使有機鈦化合物水解後，在上述內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層。以下，將此製造方法稱為本發明的第 2 方法。

根據本發明，上述固體鹼宜為氫氧化鎂或水滑石 (hydrotalcite)。同時，根據本發明，上述有機溶劑宜為選自脂肪族一元醇及脂肪族二元醇中的至少一種的有機溶劑，而最好是乙二醇。

並且，根據本發明時，可提供一種製造聚酯用之觸媒，係在分散有固體鹼粒子的有機溶劑中，使有機鈦化合物水解後，在上述固體鹼粒子的表面上形成由鈦酸組成的被覆層所得，其中，該聚酯係由二羧酸或其酯形成性衍生物與二醇的酯化反應或酯交換反應所得。

同時，根據本發明，可提供一種製造聚酯用之觸媒，係在分散有固體鹼粒子的有機溶劑中，使有機矽化合物及／或有機鋁化合物及／或有機銻化合物水解後，形成由選自矽、鋁及銻中的至少 1 種元素之氧化物組成或由選自矽、鋁及銻中的至少 2 種元素之複合氧化物組成的內側被覆層，接著，如此，在分散有形成內側被覆層的固體鹼粒子的上述有機溶劑中，使有機鈦化合物水解後，在上述內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層所得，其中，該

聚酯係由二羧酸或其酯形成性衍生物與二醇的酯化反應或酯交換反應所得。

除了上述之外，根據本發明，可提供一種聚酯之製造方法，其特徵是：經由芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物與烷二醇的酯化反應或酯交換反應，而製造含有上述芳香族二羧酸雙(羥烷基)酯的寡聚物後，接著，在上述的聚縮合觸媒的存在下，使此寡聚物於高真空下以高溫熔融聚縮合。

● (發明的效果)

依照本發明的方法，可得到聚酯聚縮合觸媒最初即分散在溶劑中而成的分散液。尤其是在使用乙二醇作為上述溶劑後，就可將所得的觸媒直接使用於製造以乙二醇作為聚酯之一的原料之聚酯用的聚縮合反應中。而且，藉由依本發明的方法而得的觸媒，在製造聚酯時，除了不會使聚酯發黑和使異物混入聚酯中之外，同時，聚酯不會分解，而可以高度聚合活性，得到具有優異色澤與透明性的高分子量聚酯。

【實施方式】

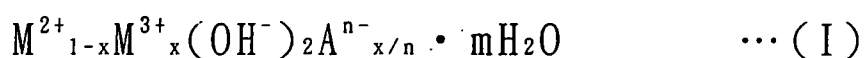
在本發明中，固體鹼除了可舉例如鹼金屬或鹼土類金屬的氧化物或氫氧化物、各種的複合氧化物之外，尚有鋁、鋅、鎳、鈷、鈦等的氧化物或這些氧化物的複合物。這些氧化物或複合物，也可使其一部份取代成碳酸鹽等鹽類。所以，在本發明中，固體鹼更具體言之，可例示如鎂、鈣、鋇、鋇、鋁、鋅等的氧化物或氫氧化物，例如氫氧化鎂、

氧化鈣、氧化鋁、氧化鋇、氧化鋅等，或水滑石等的複合氧化物。根據本發明，其中以使用氫氧化鎂或水滑石為佳。

例如將如同氯化鎂或硝酸鎂等水溶性鎂鹽之水性溶液，以氫氧化鈉或氨水等鹼中和後，使氫氧化鎂沉澱，即可得氫氧化鎂粒子。在將這樣的水溶性鎂鹽之水性溶液以鹼中和，而得氫氧化鎂的粒子時，可將水溶性鎂鹽的水性溶液與鹼同時中和，並且，也可將一者加入另一者中而中和。

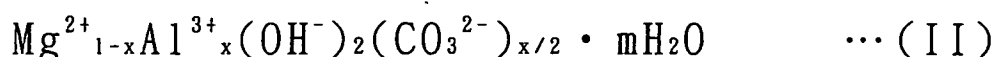
同時，上述氫氧化鎂粒子之來源，並無任何的限制，例如可為將天然礦石粉碎而得的粉末，也可為以鹼中和鎂鹽水溶液而得的粉末等。

另外，水滑石宜為以下述通式(I)表示者：



(式中， M^{2+} 表示選自 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cu^{2+} 中的至少一種之二價金屬離子， M^{3+} 表示選自 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 及 Ti^{3+} 中的至少一種之三價金屬離子， A^{n-} 表示選自 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 及 OH^- 中的至少一種之陰離子， n 表示上述陰離子的價數， x 為滿足 $0 < x < 0.5$ 的數， m 為滿足 $0 \leq m < 2$ 的數)。

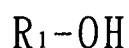
尤其在本發明中，以使用 M^{2+} 為 Mg^{2+} 、 M^{3+} 為 Al^{3+} 、 A^{n-} 為 CO_3^{2-} 的水滑石(亦即通式(II)表示者)為佳：



(式中， x 及 m 是與前述相同)。

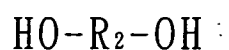
這種水滑石可在市面上輕易取得，但也可依需要而使用適宜的原料，並依照至今已知的方法(例如水熱法)而製得。

根據本發明，在第 1 方法中在固體鹼粒子的表面上形成由鈦酸組成的被覆層，或在第 2 方法中形成由選自矽、鋁及銻中的至少一種元素的氧化物組成或由選自矽、鋁及銻中的至少二種元素的複合氧化物組成的內側被覆層，與接著在上述內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層，是在有機溶劑中（亦即在反應溶劑中）進行。根據本發明，可使用由選自脂肪族一元醇及脂肪族二元醇中的至少一種作為此有機溶劑。此處，根據本發明，上述脂肪族一元醇是以下述的通式(I)表示者為佳。因此，可舉例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇等，作為這種脂肪族一元醇。



（式中， R_1 表示碳原子數 1 至 4 的烷基）。

同時，脂肪族二元醇是以下述的通式(II)表示者為佳。因此，可舉例如乙二醇、丙二醇、三亞甲二醇、四亞甲二醇等，作為這樣的脂肪族二元醇。



（式中， R_2 表示碳原子數 1 至 4 的伸烷基）。

本發明的聚縮合觸媒，由於可得到充分分散在有機溶劑中而成的分散液，故以使用脂肪族二元醇為佳，尤其以乙二醇更佳。不過，有機溶劑並不侷限於上述者。

本發明中的鈦酸是通式表示的含水氧化鈦，這種鈦酸可由例如將後述的某種有機鈦化合物水解而得到。



（式中， n 表示滿足 $0 < n \leq 2$ 之數）。

本發明中的第 1 方法，是在分散有固體鹼粒子的前述有機溶劑中，使有機鈦化合物水解後，在上述固體鹼粒子的表面上形成由鈦酸組成的被覆層，藉此得到製造由二羧酸或其酯形成性衍生物與二醇的酯化反應或酯交換反應所得之聚酯用之觸媒之方法。

至於有機鈦化合物，只要是具有水解性的有機基之化合物，即無特別的限定，但以使用四烷氧化鈦時為佳。至於四烷氧化鈦的具體例，可舉例如鈦酸四異丙酯、鈦酸四丁酯、鈦酸四環己酯、鈦酸四苯酯等。

在本發明中，雖然並無特別的限定使有機鈦化合物水解的方式及方法，但宜經由使水與有機鈦化合物作用，即可容易進行水解。

如此，使有機鈦化合物在水中進行水解時，使用於水解的水量是足以使所使用之有機鈦化合物中所具有之有機基水解之量。由於有機鈦化合物中的鈦之原子價為四價，所以使有機鈦化合物水解所需的水之理論量為所使用之有機鈦化合物的四倍莫耳量。因此，在本發明中，使用於使用有機鈦化合物水解之水量，通常只要相對於所使用之有機鈦化合物為四倍莫耳量以上即可。但是，即使使用過量的水，亦只是使殘留在所得的聚縮合觸媒分散液中的水量不必要地增加而已，故通常是使用所使用之有機鈦化合物的四倍莫耳量。

依照本發明的第 1 方法，宜使固體鹼粒子分散在前述有機溶劑中，一邊保持於 5 至 100°C (較佳為 25 至 85°C)

的溫度中，一邊在其中，相對於上述固體鹼 100 重量份，加入換算成 TiO_2 為 0.1 至 50 重量份的有機鈦化合物與水，並依需要而加入酸觸媒或鹼觸媒，使上述有機鈦化合物水解後，在固體鹼粒子的表面上形成由鈦酸組成的被覆層，藉此可得到製作成以上述溶劑為分散媒的分散液之本發明的聚酯聚縮合觸媒。若依如此之方法，即可得到相對於固體鹼粒子 100 重量份，具有由換算成 TiO_2 為 0.1 至 50 重量份的鈦酸組成之被覆層之固體鹼粒子。至於上述用以水解的酸觸媒，例如可依需要而使用硝酸、醋酸等，而鹼觸媒例如可使用氨水等。

以下將由此而得的聚酯聚縮合觸媒，稱為本發明的第 1 聚縮合觸媒。在如此的本發明的第 1 聚縮合觸媒中，在相對於固體鹼 100 重量份，由鈦酸組成的被覆層之比例換算成 TiO_2 小於 0.1 重量份時，所得的聚縮合觸媒之聚合活性低，而難以獲得生產性較佳的高分子量聚酯；另一方面，相對於固體鹼 100 重量份，由鈦酸組成的被覆層之比例換算成 TiO_2 大於 50 重量份時，在製造聚酯之際，容易發生聚酯的分解，同時在將所得聚酯熔融成形性時容易因熱劣化而染色。

本發明的第 2 方法，是於分散有固體鹼粒子的前述有機溶劑中，使有機矽化合物及／或有機鋁化合物及／或有機鋇化合物水解後，形成由選自矽、鋁及鋇中的至少 1 種元素之氧化物組成或由選自矽、鋁及鋇中的至少 2 種元素之複合氧化物組成的內側被覆層後，接著，如此，在分散

有形成內側被覆層的固體鹼粒子之上述有機溶劑中，使有機鈦化合物水解後，在上述內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層，藉此得到製造由二羧酸或其酯形成性衍生物與二醇的酯化反應或酯交換反應所得之聚酯用之觸媒的方法。

上述有機矽化合物、有機鋁化合物及有機鋇化合物亦只要是具有水解性的有機基之化合物，即無特別的限定，可使用例如四乙基鄰矽酸酯等作為有機矽化合物，可使用例如異丙氧基鋁、第二丁氧基鋁等作為有機鋁化合物，可使用例如正丙氧基鋇、正丁氧基鋇等作為有機鋇化合物。

在本發明的第2方法中，也與有機鈦化合物的水解同樣地，用以使有機矽化合物、有機鋁化合物或有機鋇化合物水解的手段及方法，並無特別的限定，但宜經由使水與這些有機金屬化合物作用，即可容易進行水解。

如此，在使有機矽化合物、有機鋁化合物或有機鋇化合物以水水解時，使用於使這些有機金屬化合物水解的水量，是足以使所使用之有機金屬化合物中所具有之有機基水解之量，使有機矽化合物及有機鋇化合物水解所需的水之理論量分別為四倍莫耳量。所以，在本發明中，使用於使有機矽化合物及有機鋇化合物水解之水量，通常只要分別相對於所使用之有機金屬化合物為四倍莫耳量以上即可。同樣的，由於使有機鋁化合物水解所需的水之理論量為三倍莫耳量，所以使用於使有機鋁化合物水解之水量，通常只要相對於所使用之有機金屬化合物為三倍莫耳量以

上即可。但是，對於任何的有機金屬化合物，即使其水解中使用過量的水，亦只是使殘留在所得的聚縮合觸媒分散液中的水量不必要地增加而已，故在使有機矽化合物及有機鋁化合物水解時，通常是使用四倍莫耳量，而在使有機鋁化合物水解時，通常是使用三倍莫耳量。

所以，依照本發明的第 2 方法，宜將固體鹼粒子分散在前述有機溶劑中，一邊保持於 5 至 100°C (較佳為 25 至 85°C) 的溫度，一邊在其中，相對於上述固體鹼 100 重量份，加入換算成 SiO_2 為 1 至 20 重量份的有機矽化合物及／或換算成 Al_2O_3 為 1 至 20 重量份的有機鋁化合物及／或換算成 ZrO_2 為 1 至 20 重量份的有機鋁化合物與水，並依需要而加入如同前述的酸觸媒或鹼觸媒，使上述有機矽化合物及／或有機鋁化合物及／或有機鋁化合物水解後，在上述固體鹼粒子的表面上形成由選自矽、鋁及鋁中的至少一種元素之氧化物組成或由選自矽、鋁及鋁中的至少二種元素之複合氧化物組成的內側被覆層後，接著，對於具有由此而得的內側被覆層之固體鹼粒子，以前述第 1 方法同樣的，經由在其內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層後，即可得聚酯聚縮合觸媒。

即，可在前述有機溶劑中，在固體鹼粒子的表面上形成由選自矽、鋁及鋁中的至少一種元素之氧化物組成或由選自矽、鋁及鋁中的至少二種元素之複合氧化物組成的內側被覆層後，一邊使上述有機溶劑保持於 5 至 100°C (較佳為 25 至 85°C) 的溫度時為佳，一邊在其中，相對於上述固

體鹼 100 重量份，加入換算成 TiO_2 為 0.1 至 50 重量份的有機鈦化合物與水，並依需要而加入如同前述的酸觸媒或鹼觸媒，使有機鈦化合物水解後，在上述內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層。

在本發明中，如同上述於有機溶劑中，在固體鹼粒子的表面上形成內側被覆層之後，使有機鈦化合物水解後，於上述內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層時所使用之有機溶劑，無須與在固體鹼粒子的表面上形成內側被覆層時所使用的有機溶劑相同。

於是，依照本發明，即可得到將相對於固體鹼粒子 100 重量份時，在固體鹼粒子的表面上具有 1 至 20 重量份由選自矽、鋁及銦中的至少一種元素之氧化物組成或由選自矽、鋁及銦中的至少二種元素之複合氧化物組成的內側被覆層，同時在該內側被覆層上具有由鈦酸組成的外側被覆層 0.1 至 50 重量份之聚酯聚縮合觸媒製作成以前述溶劑作為分散媒的分散液。

以下，將由此而得的聚酯聚縮合觸媒，稱為本發明中的第 2 聚縮合觸媒。在這樣的第 2 聚縮合觸媒中，在相對於固體鹼 100 重量份，由選自矽、鋁及銦中的至少一種元素之氧化物組成或由選自矽、鋁及銦中的至少二種元素之複合氧化物組成的內側被覆層之比例少於 1 重量份時，因雖然所得的聚縮合觸媒之聚合活性高，但是不見得可改善所得聚酯的色澤，另一方面，在相對於固體鹼 100 重量份，內側被覆層換算成氧化物之比例大於 20 重量份時，因將使

所得的聚縮合觸媒之聚合活性降低，故不佳。

另一方面，在相對於固體鹼 100 重量份，由鈦酸組成的外側被覆層之比例換算成 TiO_2 小於 0.1 重量份時，所得的聚縮合觸媒之聚合活性低，而難以獲得生產性較佳的高分子量聚酯；另一方面，在相對於固體鹼 100 重量份，由鈦酸組成的被覆層換算成 TiO_2 之比例大於 50 重量份時，在製造聚酯之際，容易發生聚酯的分解，同時在將因所得聚酯熔融成形性時容易因熱劣化而染色。

本發明的聚酯製造方法，是使二羧酸或其酯形成性衍生物與二醇，於上述第 1 或第 2 聚縮合觸媒的存在下進行酯化反應或酯交換反應而形成。此處，根據本發明，由於無論是第 1 及第 2 聚縮合觸媒，均從最初即分散在前述有機溶劑中，故可將所得的分散液直接就使用於反應中，或依需要而調節至適宜的濃度後立刻使用於反應中。

在本發明中，二羧酸可舉例如可以琥珀酸、戊二酸、己二酸、十二烷二羧酸等為例的脂肪族二羧酸或其酯形成性衍生物（例如二烷基酯），和可以對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸等例示的芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物（例如二烷基酯）。同時，在本發明中，二醇可舉例如乙二醇、丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丁二醇、1,4-環己二醇等。

在上述中，例如以使用對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸作為二羧酸為佳，同時，是以使用乙二醇、丙二醇、丁二醇等作為烷二醇為佳。

所以，在本發明中，聚酯之理想具體例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(1,4-對苯二甲酸環己二甲酯)等。

然而，本發明中可使用的二羧酸或其酯形成性衍生物，和二醇或其酯形成性衍生物，並不只侷限於上述之例示者，並且，所得的聚酯也不只侷限於上述之例示者。

一般，以聚對苯二甲酸乙二酯為代表的聚酯，可應用以下的任何方法製造。即，經由以對苯二甲酸為代表的二羧酸與以乙二醇為代表的二醇之直接酯化反應，得到前述含有 BHET 的低分子量寡聚物，更於聚縮合觸媒的存在下，使此寡聚物在高真空、高溫下熔融聚縮合，而得到具有所要求分子量的聚酯之方法，或經由以對苯二甲酸二甲酯為代表的對苯二甲酸二烷基酯與以乙二醇為代表的二醇之酯交換反應，同樣的得到前述含有 BHET 的低分子量寡聚物，更於聚縮合觸媒的存在下，使此寡聚物在高真空、高溫下熔融聚縮合，而得到具有所要求分子量的聚酯之方法。

在本發明中，除了使用上述的第 1 或第 2 聚縮合觸媒之外，也可按照至今已知的，經由前述的直接酯化反應或酯交換反應而得到前述含有 BHET 的低分子量寡聚物，接著，再經由使此寡聚物於上述聚縮合觸媒的存在下，在高真空、高溫下熔融聚合，得到具有所要求分子量的聚酯。

在以製造聚對苯二甲酸乙二酯為例說明時，可依照常法，如同已知的經由將對苯二甲酸二甲酯與乙二醇，與觸

媒(例如醋酸鈣)一起裝入反應槽中，於常壓下加熱後，以乙二醇的回流溫度一邊將甲醇餾出反應系之外，一邊使其反應後，即可得含有 BHET 的低分子量之寡聚物。寡聚物的聚合度通常大約是到 10。也可依需要，而在加壓下進行反應。可以餾出的甲醇之量追蹤反應，通常酯化率大約為 95 %。

同時，在經由直接酯化反應時，只要將對苯二甲酸與乙二醇裝入反應槽後，在一邊餾去所生成的水時，一邊依需要而於加壓下加熱，即可同樣的獲得含有 BHET 的低分子量之寡聚物。在經由這樣的直接酯化反應時，是以預先將含有所製成的 BHET 之低分子量寡聚物與原料一起加入反應槽中，在此低分子量寡聚物之共存下進行直接酯化反應時為佳。

接著，將由此而得的低分子量之寡聚物移送至聚合槽內，在減壓下加熱至高於聚對苯二甲酸乙二酯的熔點(通常為 240 至 280°C)之溫度後，一邊將未反應的乙二醇與經由反應而生成的乙二醇餾出反應系之外，同時一邊監測熔融反應物的黏度，一邊使上述寡聚物熔融聚縮合。此聚縮合反應也可依需要而使用數個反應槽，並在各反應槽中，一邊使反應溫度與壓力變更至最一邊進行反應。只要反應混合物的黏度達到所要求之值時，即停止減壓，例如：以氮氣使聚合槽內回到常壓，並將所得聚酯從反應槽，例如以絞線(strand)狀的擠出後，以水冷卻，並切斷而作成小球。根據本發明，如此的進行後，通常即可得固有黏度 $[\eta]$ 為

0.4 至 1.0dL/g 的聚酯。

本發明的製造聚酯用之第 1 及第 2 聚縮合觸媒，均可在進行用以製造前述含有 BHET 的寡聚物之直接酯化反應或交換反應時加入反應系中，另外也均可在得到低分子量寡聚物之後，於再使此聚縮合時加入反應系中。同時，本發明的聚縮合觸媒，如同前述，因可以例如分散在如同乙二醇的溶劑中而成之分散液的形態得到，故可直接或予以適宜的稀釋後，加入反應系中。尤其是根據本發明，觸媒因可以分散在如同乙二醇的溶劑中而成之分散液的形態得到，故最好是在進行用以製造前述含有 BHET 的寡聚物的直接酯化反應或交換反應時，加入反應系中以供使用。

依照本發明的方法而得的第 1 及第 2 聚縮合觸媒，相對於所使用的二羧酸或其酯形成性衍生物為 100 莫耳份，其使用量通常均是在 1×10^{-5} 至 1×10^{-1} 莫耳份的範圍。在相對於所使用的二羧酸或其酯形成性衍生物為 100 莫耳份，本發明的聚縮合觸媒之比例少於 1×10^{-5} 莫耳份時，觸媒活性將不足，而有無法獲得目標的高分子量的聚酯之虞，另一方面，當其多於 1×10^{-1} 莫耳份時，則有使所得聚酯的熱安定性不良之虞。

本發明的任一種聚縮合觸媒，不僅可熔融聚合，在固相聚合或溶液聚合時，也均具有觸媒活性，在任何情形中，均可使用於製造聚酯。

本發明的聚縮合觸媒，由於其成分中不含銻，故不會使所得聚酯發黑和使異物混入所得的聚酯中，而且，具有

與含有以銻為成分的觸媒同等級或更高的觸媒活性，故可得具有優異色澤與透明性的聚酯。而且，本發明的聚縮合觸媒，無毒性而安全。

尤其，依照本發明的方法，由於可得到聚酯聚縮合觸媒最初就分散在溶劑中而成的分散液，故可使其直接或依需要而適宜的調節濃度之後，加入反應系中。

在製造由二羧酸或其酯形成性衍生物與二醇的酯化反應或酯交換反應所得之聚酯時，推測鈦酸的酸觸媒作用是在二羧酸或其酯形成性衍生物的羰基上作為路易士酸進行配位，而使二醇容易攻擊上述羰基碳，同時也可促進二醇的解離，而提高其親核性。不過，當此酸觸媒作用過強時，將發生不理想的副反應，而導致聚酯分解反應或染色。此時，藉由本發明的聚縮合觸媒，因在固體鹼的氫氧化鎂或水滑石的粒子表面上形成由鈦酸組成的被覆層，使鈦酸的酸觸媒作用變成適度，結果可得具有優異色澤與透明性的高分子量聚酯。

同時，藉由依照本發明的方法而得的第 2 聚縮合觸媒，因在固體鹼的粒子表面上形成由選自矽、鋁及銦中的至少一種元素之氧化物組成或由選自矽、鋁及銦中的至少二種元素之複合氧化物組成的內側被覆層、與由鈦酸組成的外側被覆層，而可抑制固體鹼的過度鹼觸媒作用，同時可使鈦酸的酸觸媒作用變得更適當，結果可提供更具優異色澤與透明性的高分子量聚酯。

不過，根據本發明，在製造聚酯時，於不損及使用本

發明的聚縮合觸媒之優點之範圍中，也可併用至今已知的聚縮合觸媒，例如由銻、鍺、鈦、錫、鋁等化合物組成的聚縮合觸媒。並且，也可依需要而併用鹼金屬化合物，併用磷酸化合物以提高熱安定性。

(實施例)

以下舉出實施例以說明本發明，但本發明並不侷限於這些實施例。在以下的實施例及比較例中所得的聚酯之固有黏度，是依據 ISO1628-1 進行測定，色澤是使用 45°擴散方式色差計(Suga 試驗機(股)製 SC2-CH 型)測定。

並且，所得聚酯的霧度(Haze)值，是使梯形角板成形後，使用依據 JIS K-7136 的霧度計(Haze meter)對其 5 mm厚度的部份進行測定。

所得聚縮合觸媒的分散液之沉降率 η 係將預定量之觸媒的分散液裝入 50 cc 的試管中，靜置 30 天後，求出將此時的上澄清層之高度與開始試驗時的觸媒分散液從試管的底部至液面的高度之比例。即，

$$\eta = \frac{\text{上澄清層之高度(cm)}}{\text{開始試驗時的觸媒分散液之液面高度(cm)}} \times 100$$

Δb 是將樹脂放入 205°C 的熱風循環式烤箱內 6 小時後，由試驗前後的色澤(b 值)之變化求得。

< 氫氧化鎂與水滑石的製造 >

參考例 1

(氫氧化鎂的調製)

將 5L 的水裝入反應器中，並將 4 莫耳/L 的氯化鎂水

溶液 16.7L 與 14.3 莫耳/L 的氫氧化鈉水溶液 8.4L 於攪拌下同時加入其中之後，於 170°C 中進行 0.5 小時的水熱反應。將由此而得的氫氧化鎂過濾、水洗、乾燥後，即得氫氧化鎂。

參考例 2

(水滑石的調製)

將 3.8 莫耳/L 濃度的硫酸鎂水溶液 2.6L 與 0.85 莫耳/L 濃度的硫酸鋁水溶液 2.6L 之混合溶液，與 9.3 莫耳/L 濃度的氫氧化鈉水溶液 2.8L 與 2.54 莫耳/L 濃度的碳酸鈉水溶液 2.6L 之混合溶液，於攪拌下同時加入反應器內之後，於 180°C 中進行 2 小時的水熱反應。反應完畢後，將所得的漿液過濾、清洗之後，進行乾燥、粉碎，而得到具有成為 $\text{Mg}_{0.7}\text{Al}_{0.3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{0.15} \cdot 0.48\text{H}_2\text{O}$ 的組成之水滑石。

< 第 1 聚縮合觸媒的調製與製造使用其之聚酯的實施例 >

實施例 1

(聚縮合觸媒 A 的調製)

將參考例 1 中所得的 1107g 氫氧化鎂分散在保持於溫度 75 至 85°C 的 2.5L 之乙二醇中，一邊攪拌的同時，一邊將 395.0g 的四異丙氧基鈦 ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時，而得到溶液。接著，在此溶液中，加入相對於四異丙氧基鈦為四倍莫耳量之水 100g，使其熟成 4 小時後，在氫氧化鎂粒子的表面上形成由鈦酸組成的被覆層。由此，即得到本發明之具有由鈦酸

組成的被覆層之氫氧化鎂(聚縮合觸媒 A)的乙二醇分散液。

相對於乙二醇溶液 100 重量份，此乙二醇分散液中的聚縮合觸媒之比例為 30 重量份。此乙二醇分散液的沉降率如第 1 表中所示。同時，相對於氫氧化鎂 100 重量份，上述聚縮合觸媒中所被覆的鈦酸之比例換算成 TiO_2 為 10 重量份。

(聚酯 a 的製造)

於附有側管的玻璃製反應槽中，裝入 13.6g(0.070 莫耳)對苯二甲酸二甲酯、10.0g(0.16 莫耳)乙二醇、0.022g 的醋酸鈣二水合物及 0.0045g 的聚縮合觸媒 A 之乙二醇分散液(0.00135g 的聚縮合觸媒，亦即 2.1×10^{-5} 莫耳，相對於對苯二甲酸二甲酯 100 莫耳份為 0.03 莫耳份)，將此反應槽的一部份放入溫度 197°C 的油浴中，使對苯二甲酸二甲酯溶解於乙二醇中。將毛細管插入反應管內至到達反應槽的底部，利用此毛細管吹送氮氣至反應槽內 1 小時，一邊將所生成的甲醇之大部份餾出，一邊持續加熱 2 小時，而得含有 BHET 的寡聚物。

接著，於 222°C 中將所得的反應混合物加熱 15 分鐘後，乙二醇餾出並開始聚縮合。之後，昇溫至 283°C 後，保持在此溫度時，乙二醇又再餾出並進行聚縮合。10 分鐘後，開始減壓，費時 15 分鐘減壓至 27Pa 以下。之後，以 3 小時完成聚縮合。聚縮合反應完畢後，以氮氣使反應槽內回到常壓，將所得的聚酯從反應槽底部的出口以絞線狀

擠出，冷卻並切斷後，即得到聚酯的小球。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第1表中。

實施例 2

(聚酯 b 的製造)

將 43g(0.26 莫耳)的對苯二甲酸與 19g(0.31 莫耳)的乙二醇裝入反應槽中，於氮氣環境下攪拌後，作成漿液。一邊將此反應槽保持在 250°C 的溫度、相對於大氣的相對壓力為 $1.2 \times 10^5 \text{Pa}$ 中，一邊進行 4 小時的酯化反應。在氮氣環境下，將由此而得的低分子量寡聚物之中的 50g，移入保持在溫度 250°C、常壓中的聚縮合反應槽中。

將聚縮合觸媒 A 的乙二醇分散液 0.0083g(0.0025g 的聚縮合觸媒，亦即 3.9×10^{-5} 莫耳，相對於供應聚縮合的對苯二甲酸成分 100 莫耳份為 0.015 莫耳份)預先分散在乙二醇中作成漿液，將此漿液加入上述聚縮合反應槽中。之後，費時 3 小時使反應槽由 250°C 昇溫至 280°C 後，保持在此溫度，同時費時 1 小時由常壓減壓至絕對壓力 40Pa，一邊維持此壓力，一邊再繼續加熱 2 小時，進行聚縮合反應。聚縮合反應完畢後，以氮氣使反應槽內回到常壓，將所得的聚酯從反應槽底部的出口以絞線狀擠出，冷卻並切斷後，即得到聚酯的小球。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第1表中。

實施例 3

(聚縮合觸媒 B 調製)

將參考例 2 中所得的 500g 水滑石分散在保持於溫度

75 至 85°C 的 1.1L 之乙二醇中，一邊攪拌，一邊將 177.8g 的四異丙氧基鈦($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時，而得到溶液。接著，在此溶液中，加入相對於四異丙氧基鈦為四倍莫耳量之水 45g，使其熟成 4 小時，在水滑石粒子的表面上形成由鈦酸組成的被覆層。由此，即得到本發明之具有由鈦酸組成的被覆層之水滑石(聚縮合觸媒 B)的乙二醇分散液。相對於乙二醇溶液 100 重量份，此乙二醇分散液中的聚縮合觸媒之比例為 30 重量份。將此乙二醇分散液的沉降率表示於第 1 表中。同時，相對於水滑石 100 重量份，此聚縮合觸媒中所被覆的鈦酸之比例換算成 TiO_2 為 10 重量份。

(聚酯 c 的製造)

於附有側管的玻璃製反應槽中，裝入 13.6g(0.070 莫耳)之對苯二甲酸二甲酯、10.0g(0.16 莫耳)之乙二醇、0.022g 的醋酸鈣二水合物及 0.039g 的聚縮合觸媒 B 的乙二醇分散液(0.0117g 的聚縮合觸媒，亦即 2.1×10^{-5} 莫耳，相對於對苯二甲酸二甲酯 100 莫耳份為 0.03 莫耳份)，將此反應槽的一部份放入溫度 197°C 的油浴中，使對苯二甲酸二甲酯溶解於乙二醇中。將毛細管插入反應管內至到達反應槽的底部，利用此毛細管吹送氮氣至反應槽內 1 小時，一邊將所生成的甲醇之大部份餾出，一邊持續加熱 2 小時，而得到含有 BHET 的寡聚物。

接著，於 222°C 中將所得的反應混合物加熱 15 分鐘後，乙二醇餾出並開始聚縮合。之後，昇溫至 283°C 後，

保持在此溫度時，乙二醇又再餾出並進行聚縮合。10 分鐘後，開始減壓，費時 15 分鐘使壓力減壓至 27Pa 以下。之後，以 3 小時完成聚縮合。聚縮合反應完畢後，以氮氣使反應槽內回到常壓，將所得的聚酯從反應槽底部的出口以絞線狀擠出，冷卻並切斷後，即得到聚酯的小球。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

實施例 4

(聚酯 d 的製造)

將 43g(0.26 莫耳)的對苯二甲酸與 19g(0.31 莫耳)的乙二醇裝入反應槽中，於氮氣環境下攪拌而作成漿液。一邊將此反應槽保持在 250°C 的溫度、相對於大氣壓的相對壓力為 $1.2 \times 10^5 \text{Pa}$ 中，一邊進行 4 小時的酯化反應。於氮氣環境下，將由此而得的低分子量寡聚物之中的 50g，移入保持在溫度 250°C、常壓中的聚縮合反應槽中。

將聚縮合觸媒 B 的乙二醇分散液 0.073g(0.0218g 的聚縮合觸媒，亦即， 3.9×10^{-5} 莫耳，相對於供應聚縮合的對苯二甲酸成分 100 莫耳份為 0.015 莫耳份)預先分散在乙二醇中作成漿液，將此漿液加入上述聚縮合反應槽中。之後，費時 3 小時使反應槽由 250°C 昇溫至 280°C 後，保持在此溫度，同時費時 1 小時由常壓減壓至絕對壓力 40Pa，一邊維持此壓力，一邊再繼續加熱 2 小時，進行聚縮合反應。聚縮合反應完畢後，以氮氣使反應槽內回到常壓，將所得的聚酯從反應槽底部的出口以絞線狀擠出，冷卻並切斷後，

即得到聚酯的小球。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

<第 2 聚縮合觸媒的調製與製造使用其之聚酯的實施例> 實施例 5

(聚縮合觸媒 C 之調製)

將參考例 1 中所得的氫氧化鎂 1107g 分散在保持於溫度 75 至 85°C 的 2.5L 之乙二醇中，一邊攪拌，一邊將 191.7g 的鄰矽酸四乙酯 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時，而得到溶液。接著，在此溶液中，加入相對於鄰矽酸四乙酯為四倍莫耳量之水 66g，使其熟成 6 小時後，在氫氧化鎂粒子的表面上形成由矽氧化物組成的內側被覆層。

接著，一邊攪拌具有此內側被覆層的氫氧化鎂之乙二醇分散液，一邊將 395.0g 的四異丙氧基鈦 ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時。接著，加入相對於四異丙氧基鈦為四倍莫耳量之水 100g，使其熟成 4 小時後，在上述內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層。由此，得到具有內側及外側被覆層之氫氧化鎂(聚縮合觸媒 C)的乙二醇分散液。

在此聚縮合觸媒中，相對於氫氧化鎂 100 重量份，由矽氧化物組成的內側被覆層之比例，換算成 SiO_2 為 5 重量份；相對於氫氧化鎂 100 重量份，由鈦酸組成的外側被覆層之比例，換算成 TiO_2 為 10 重量份。同時，將此聚縮合觸媒的乙二醇分散液之沉降率表示於第 1 表中。

(聚酯 e 的製造)

除了使用上述聚縮合觸媒 C 之外，其他進行與實施例 1 同樣的操作，而得到聚酯。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

實施例 6

(聚縮合觸媒 D 調製)

將參考例 1 中所得的氫氧化鎂 1107g 分散在保持於溫度 75 至 85°C 的 2.5L 之乙二醇中，一邊攪拌，一邊將 221.4g 的異丙氧基鋁 ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) 費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時，而得到溶液。接著，在所得的反應混合物中，加入相對於異丙氧基鋁為三倍莫耳量之水 78.2g，使其熟成 6 小時後，在氫氧化鎂粒子的表面上形成由鋁氧化物組成的內側被覆層。

一邊攪拌具有此內側被覆層的氫氧化鎂之乙二醇分散液，一邊將 395.0g 的四異丙氧基鈦 ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時。接著，加入相對於四異丙氧基鈦為四倍莫耳量之水 100g，使其熟成 4 小時後，在上述內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層。由此，得到具有內側及外側被覆層之氫氧化鎂 (聚縮合觸媒 D) 的乙二醇分散液。

在此聚縮合觸媒中，相對於氫氧化鎂 100 重量份，由鋁氧化物組成的內側被覆層之比例，換算成 Al_2O_3 為 5 重量份；相對於氫氧化鎂 100 重量份，由鈦酸組成的外側被覆層之比例，換算成 TiO_2 為 10 重量份。同時，將此聚縮合

觸媒的乙二醇分散液之沉降率表示於第 1 表中。

(聚酯 f 的製造)

除了使用上述聚縮合觸媒 D 之外，其他進行與實施例 1 同樣的操作，而得到聚酯。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

實施例 7

(聚縮合觸媒 E 調製)

將參考例 1 中所得的氫氧化鎂 1107g 分散在保持於溫度 75 至 85°C 的 2.5L 之乙二醇中，一邊攪拌，一邊將 147.0g 的正丙氧基鋇 ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時，而得到溶液。接著，在此溶液中，加入相對於正丙氧基鋇為四倍莫耳量之水 85.9g，使其熟成 6 小時後，在氫氧化鎂粒子的表面上形成由鋇氧化物組成的內側被覆層。

接著，一邊攪拌具有此內側被覆層的氫氧化鎂之乙二醇分散液，一邊將 395.0g 的四異丙氧基鈦 ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時。接著，加入相對於四異丙氧基鈦為四倍莫耳量之水 100g，使其熟成 4 小時後，在上述內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層。由此，得到具有內側及外側被覆層之氫氧化鎂(聚縮合觸媒 E)的乙二醇分散液。

在此聚縮合觸媒中，相對於氫氧化鎂 100 重量份，由鋇氧化物組成的內側被覆層之比例，換算成 ZrO_2 為 5 重量份；相對於氫氧化鎂 100 重量份，由鈦酸組成的外側被覆

層之比例，換算成 TiO_2 為 10 重量份。同時，將此聚縮合觸媒的乙二醇分散液之沉降率表示於第 1 表中。

(聚酯 g 的製造)

除了使用上述聚縮合觸媒 E 之外，其他進行與實施例 1 同樣的操作，得到聚酯。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

實施例 8

(聚縮合觸媒 F 的調製)

將參考例 1 中所得的氫氧化鎂 1107g 分散在保持於溫度 75 至 85°C 的 2.5L 之乙二醇中，一邊攪拌，一邊將 64.0g 的鄰矽酸四乙酯 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 與 74.0g 的異丙氧基鋁 ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) 及 49.1g 的正丙氧基鋇 ($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 之混合溶液費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時，而得到溶液。接著，在溶液中，加入 52.5g 的水，使其熟成 6 小時後，在上述氫氧化鎂粒子的表面上形成由矽、鋁與鋇的複合氧化物組成之內側被覆層。

一邊攪拌具有此內側被覆層的氫氧化鎂之乙二醇分散液，一邊將 395.0g 的四異丙氧基鈦 ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時。接著，加入相對於四異丙氧基鈦為四倍莫耳量之水 100g，使其熟成 4 小時後，在上述內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層。由此，得到具有內側及外側被覆層之氫氧化鎂(聚縮合觸媒 F)的乙二醇分散液。

在此聚縮合觸媒中，相對於氫氧化鎂 100 重量份，由

矽、鋁與鋯的複合氧化物組成的內側被覆層之比例，對於各元素分別換算成 SiO_2 、 Al_2O_3 及 ZrO_2 為 5 重量份；相對於氫氧化鎂 100 重量份，由鈦酸組成的外側被覆層之比例，換算成 TiO_2 為 10 重量份。同時，將此聚縮合觸媒的乙二醇分散液之沉降率表示於第 1 表中。

(聚酯 h 的製造)

除了使用上述聚縮合觸媒 F 之外，其他進行與實施例 1 同樣的操作，而得到聚酯。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

實施例 9

(聚縮合觸媒 G 的調製)

將參考例 2 中所得的水滑石 500g 分散在保持於溫度 75 至 85°C 的 1.1L 之乙二醇中，一邊攪拌，一邊將 86.7g 的鄰矽酸四乙酯 ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時，而得到溶液。接著，在此溶液中，加入相對於鄰矽酸四乙酯為四倍莫耳量之水 30g，使其熟成 6 小時後，在水滑石粒子的表面上形成由矽氧化物組成的內側被覆層。

一邊攪拌具有此內側被覆層的水滑石之乙二醇分散液，一邊將 177.8g 的四異丙氧基鈦 ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時。接著，在所得的反應混合物中加入相對於四異丙氧基鈦為四倍莫耳量之水 45g，使其熟成 4 小時後，在上述內側被覆層上形成外側被覆層。由此，得到具有內側及外側被覆層之水滑石(聚縮合

觸媒 G) 的乙二醇分散液。

在此聚縮合觸媒中，相對於水滑石 100 重量份，由矽氧化物組成的內側被覆層之比例，換算成 SiO_2 為 5 重量份；相對於水滑石 100 重量份，由鈦酸組成的外側被覆層之比例，換算成 TiO_2 為 10 重量份。同時，將此聚縮合觸媒(G)的乙二醇分散液之沉降率表示於第 1 表中。

(聚酯 i 的製造)

除了使用上述聚縮合觸媒 G 之外，其他進行與實施例 1 同樣的操作，而得到聚酯。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

實施例 10

(聚縮合觸媒 H 的調製)

將參考例 2 中所得的水滑石 500g 分散在保持於溫度 75 至 85°C 的 1.1L 之乙二醇中，一邊攪拌，一邊將 100.0g 的異丙氧基鋁($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$)費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時，而得到溶液。接著，在此溶液中，加入相對於異丙氧基鋁為三倍莫耳量之水 26.5g，使其熟成 6 小時後，在水滑石粒子的表面上形成由鋁氧化物組成的內側被覆層。

一邊攪拌具有此內側被覆層的水滑石之乙二醇分散液，一邊將 177.8g 的四異丙氧基鈦($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時。接著，在所得的反應混合物中加入相對於四異丙氧基鈦為四倍莫耳量之水 45g，使其熟成 4 小時後，在上述內側被覆層上形成由鈦酸

組成的外側被覆層。由此，得到具有內側及外側被覆層之水滑石(聚縮合觸媒 H)的乙二醇分散液。

在此聚縮合觸媒中，相對於水滑石 100 重量份，由鋁氧化物組成的內側被覆層之比例，換算成 Al_2O_3 為 5 重量份；相對於水滑石 100 重量份，由鈦酸組成的外側被覆層之比例，換算成 TiO_2 時為 10 重量份。同時，將此聚縮合觸媒(H)的乙二醇分散液之沉降率表示於第 1 表中。

(聚酯 j 的製造)

除了使用上述聚縮合觸媒 H 之外，其他進行與實施例 1 同樣的操作，而得到聚酯。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

實施例 11

(聚縮合觸媒 I 的調製)

將參考例 2 中所得的水滑石 500g 分散在保持於溫度 75 至 85°C 的 1.1L 之乙二醇中，一邊攪拌，一邊將 66.4g 的正丙氧基鋇($\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)費時 2 小時的時間滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時，而得到溶液。接著，在此溶液中，加入相對於正丙氧基鋇為四倍莫耳量之水 14.6g，使其熟成 6 小時後，在水滑石粒子的表面上形成由鋇氧化物組成的內側被覆層。

一邊攪拌具有此內側被覆層的水滑石之乙二醇分散液，一邊將 177.8g 的四異丙氧基鈦($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$)費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時。接著，在所得的反應混合物中加入相對於四異丙氧基鈦為四倍莫耳量之水

45g，使其熟成 4 小時後，在水滑石粒子的表面上形成由鈦酸組成的外側被覆層。由此，得到具有內側及外側被覆層之水滑石（聚縮合觸媒 I）的乙二醇分散液。

在此聚縮合觸媒中，相對於水滑石 100 重量份，由鋇氧化物組成的內側被覆層之比例，換算成 ZrO_2 為 5 重量份；相對於水滑石 100 重量份，由鈦酸組成的外側被覆層之比例，換算成 TiO_2 為 10 重量份。同時，將此聚縮合觸媒(I)的乙二醇分散液之沉降率表示於第 1 表中。

● (聚酯 k 的製造)

除了使用上述聚縮合觸媒 H 之外，其他進行與實施例 1 同樣的操作，而得到聚酯。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

實施例 12

(聚縮合觸媒 J 的調製)

將參考例 2 中所得的水滑石 500g 分散在保持於溫度 75 至 85°C 的 1.1L 之乙二醇中，一邊攪拌，一邊將 29.0g 的鄰矽酸四乙酯 ($Si(OC_2H_5)_4$) 與 33.4g 的異丙氧基鋁 ($Al(OC_3H_7)_3$) 及 22.2g 的正丙氧基鋇 ($Zr(OC_3H_7)_4$) 之混合溶液費時 2 小時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時，而得到溶液。其次，在此溶液中，加入 23.7g 的水，使其熟成 6 小時後，在水滑石粒子的表面上形成由矽、鋁與鋇的複合氧化物組成之內側被覆層。

一邊攪拌具有此內側被覆層的水滑石之乙二醇分散液，一邊將 177.8g 的四異丙氧基鈦 ($Ti(OC_3H_7)_4$) 費時 2 小

時滴入其中，滴完後，使其熟成 1 小時。接著，加入相對於四異丙氧基鈦為四倍莫耳量之水 45g，使其熟成 4 小時後，在水滑石粒子的表面上形成由鈦酸組成的外側被覆層。由此，得到具有內側及外側被覆層之氫氧化鎂(聚縮合觸媒 J)的乙二醇分散液。

在此聚縮合觸媒中，相對於水滑石 100 重量份，由矽、鋁與鋯的複合氧化物組成的內側被覆層之比例，對於各元素分別換算成 SiO_2 、 Al_2O_3 及 ZrO_2 為 5 重量份；相對於水滑石 100 重量份，由鈦酸組成的外側被覆層之比例，換算成 TiO_2 為 10 重量份。同時，將此聚縮合觸媒(J)的乙二醇分散液之沉降率表示於第 1 表中。

(聚酯 1 的製造)

除了使用上述聚縮合觸媒 J 之外，其他進行與實施例 1 同樣的操作，而得到聚酯。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

比較例 1

(聚縮合觸媒 K 的調製)

調製四氯化鈦水溶液(換算成 TiO_2 為 69.2g/L)1.6L 與氫氧化鈉溶液(換算成 NaOH 為 99.6g/L)1.6L。將參考例 1 中所得的氫氧化鎂之水漿液(123g/L)9.0L 裝入 25L 的反應器中後，在此氫氧化鎂之漿液中費時 2 小時同時滴入上述的四氯化鈦水溶液與氫氧化鈉水溶液，使其 pH 成為 10.0。滴完後，使其熟成 1 小時，而在氫氧化鎂粒子的表面上形成由鈦酸組成的被覆層。在由此所得表面上將具有

由鈦酸組成的被覆層之氫氧化鎂的水漿液過濾、水洗、乾燥之後粉碎，而得到本發明的聚縮合觸媒 K。相對於氫氧化鎂 100 重量份，此聚縮合觸媒中所被覆的鈦酸之比例，換算成 TiO_2 為 10 重量份。同時，將此聚縮合觸媒的水漿液之沉降率表示於第 1 表中。

(聚酯 m 的製造)

除了使用上述聚縮合觸媒 K 之外，其他進行與實施例 1 同樣的操作，而得到聚酯。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

比較例 2

(聚縮合觸媒 L 的調製)

調製四氯化鈦水溶液(換算成 TiO_2 為 69.4g/L) 0.72L 與氫氧化鈉溶液(換算成 NaOH 為 100g/L) 0.72L 。將參考例 2 中所得的水滑石之水漿液(100g/L) 5.0L 裝入 25L 的反應器中後，在此水滑石之漿液中費時 2 小時同時滴入上述的四氯化鈦水溶液與氫氧化鈉溶液，使其 pH 成為 9.0。滴完後，使其熟成 1 小時，而在水滑石粒子的表面上形成由鈦酸組成的被覆層。由如此的水漿液將水滑石過濾、水洗、乾燥之後粉碎，而得到本發明的聚縮合觸媒 L。相對於水滑石 100 重量份，此聚縮合觸媒中所被覆的鈦酸之比例，換算成 TiO_2 為 10 重量份。同時，將此聚縮合觸媒的水漿液之沉降率表示於第 1 表中。

(聚酯 n 的製造)

除了使用上述聚縮合觸媒 L 之外，其他進行與實施例

1 同樣的操作，而得到聚酯。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

比較例 3

(聚酯 o 的製造)

在實施例 1 中，除了使用 $0.0061\text{g}(2.1 \times 10^{-5}$ 莫耳，相對於對苯二甲酸二甲酯 100 莫耳份為 0.03 莫耳份)的三氧化銻以替代聚縮合觸媒 A 之外，其他進行與實施例 1 同樣的操作，而得到聚酯。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

比較例 4

(聚酯 p 的製造)

在實施例 2 中，除了使用 $0.0114\text{g}(3.9 \times 10^{-5}$ 莫耳，相對於供應聚合的對苯二甲酸成分 100 莫耳份為 0.015 莫耳份)的三氧化銻以替代聚縮合觸媒 A 之外，其他進行與實施例 2 同樣的操作，而得到聚酯。將由此而得的聚酯之固有黏度、色澤、霧度值及 Δb 值表示於第 1 表中。

第 1 表

	聚酯	聚縮合觸媒	固有黏度 (dL/g)	色澤			霧度值 (%)	沉降率 (%)	Δb
				L 值	a 值	b 值			
實施例 1	a	A	0.67	94.2	-2.0	+1.5	4.0	12	8.5
實施例 2	b	A	0.67	94.1	-2.2	+1.9	4.3		8.6
實施例 3	c	B	0.70	91.0	-1.8	+1.1	3.8	15	8.9
實施例 4	d	B	0.68	90.0	-1.9	+1.1	3.9		8.7
實施例 5	e	C	0.70	93.0	-1.7	+1.6	3.6	18	8.8
實施例 6	f	D	0.64	88.9	-2.0	+1.9	4.3	20	9.2
實施例 7	g	E	0.68	91.0	-1.9	+1.7	4.2	22	9.1
實施例 8	h	F	0.65	89.6	-2.2	+1.6	3.9	21	8.9
實施例 9	i	G	0.65	90.3	-2.3	+1.2	4.1	19	8.4
實施例 10	j	H	0.71	91.2	-2.1	+1.7	4.3	20	8.7
實施例 11	k	I	0.64	90.5	-2.4	+1.3	4.0	22	8.8
實施例 12	l	J	0.66	91.5	-2.3	+1.2	4.5	21	8.7
比較例 1	m	K	0.68	94.4	-2.0	+1.4	4.2	45	10.3
比較例 2	n	L	0.72	91.3	-1.9	+1.1	3.8	43	10.7
比較例 3	o	Sb ₂ O ₃	0.72	91.0	-2.2	+1.9	4.0	..	8.5
比較例 4	p	Sb ₂ O ₃	0.69	90.3	-2.3	+1.9	4.3	..	8.4

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

十、申請專利範圍：

1. 一種製造聚酯用之觸媒的製造方法，其中，該聚酯係經由二羧酸或其酯形成性衍生物與二醇的酯化反應或酯交換反應所得，該製造方法之特徵為：在分散有固體鹼粒子之選自脂肪族一元醇及脂肪族二元醇的至少一種之有機溶劑中，使有機鈦化合物水解後，在上述固體鹼粒子的表面上形成由鈦酸組成的被覆層。
2. 一種製造聚酯用之觸媒的製造方法，其中，該聚酯係由二羧酸或其酯形成性衍生物與二醇的酯化反應或酯交換反應所得，該製造方法之特徵為：在分散有固體鹼粒子的有機溶劑中，使有機矽化合物及／或有機鋁化合物及／或有機鋇化合物水解後，形成由選自矽、鋁及鋇中的至少一種元素之氧化物組成或由選自矽、鋁及鋇中的至少二種元素之複合氧化物組成的內側被覆層，接著，如此，在分散有形成內側被覆層的固體鹼粒子之上述有機溶劑中，使有機鈦化合物水解後，在上述內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層。
3. 如申請專利範圍 2 項的製造方法，其中，有機溶劑係選自脂肪族一元醇及脂肪族二元醇的至少一種。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的製造方法，其中，有機溶劑係乙二醇。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的製造方法，其中，固體鹼係氫氧化鎂。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的製造方法，其中，固體鹼

係水滑石。

7. 一種製造聚酯用之觸媒，係在分散有固體鹼粒子的有機溶劑中，使有機矽化合物及／或有機鋁化合物及／或有機銦化合物水解後，形成由選自矽、鋁及銦中的至少一種元素之氧化物組成或由選自矽、鋁及銦中的至少二種元素之複合氧化物組成的內側被覆層，接著，如此，在分散有形成內側被覆層的固體鹼粒子之上述有機溶劑中，使有機鈦化合物水解後，在上述內側被覆層上形成由鈦酸組成的外側被覆層所得，其中，該聚酯係由二羧酸或其酯形成性衍生物與二醇的酯化反應或酯交換反應所得。
8. 如申請專利範圍第 7 項的製造聚酯用之觸媒，其中，有機溶劑係選自脂肪族一元醇及脂肪族二元醇的至少一種。
9. 如申請專利範圍第 7 項的製造聚酯用之觸媒，其中，有機溶劑係乙二醇。
10. 如申請專利範圍第 7 項的製造聚酯用之觸媒，其中，固體鹼係氫氧化鎂。
11. 如申請專利範圍第 7 項的製造聚酯用之觸媒，其中，固體鹼係水滑石。
12. 一種聚酯之製造方法，其特徵為：經由芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物與烷二醇的酯化反應或酯交換反應，而製造含有上述芳香族二羧酸雙(羥烷基)酯的寡聚物後，接著，在申請專利範圍第 7 至 11 項中任一項之

聚酯製造用之觸媒的存在下，使此寡聚物熔融聚縮合。