

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4529485号
(P4529485)

(45) 発行日 平成22年8月25日(2010.8.25)

(24) 登録日 平成22年6月18日(2010.6.18)

(51) Int.Cl. F 1
CO8G 63/85 (2006.01) CO8G 63/85
CO8G 63/83 (2006.01) CO8G 63/83
CO8G 63/87 (2006.01) CO8G 63/87

請求項の数 8 (全 30 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-58911 (P2004-58911) (22) 出願日 平成16年3月3日(2004.3.3) (65) 公開番号 特開2004-292803 (P2004-292803A) (43) 公開日 平成16年10月21日(2004.10.21) 審査請求日 平成19年2月16日(2007.2.16) (31) 優先権主張番号 特願2003-61248 (P2003-61248) (32) 優先日 平成15年3月7日(2003.3.7) (33) 優先権主張国 日本国(JP)</p>	<p>(73) 特許権者 000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝4丁目14番1号 (72) 発明者 藤森 義啓 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 (72) 発明者 矢次 豊 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 審査官 中島 芳人</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル重合触媒、その製造方法、及びそれを用いたポリエステルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(1)の金属元素及び下記(2)の金属元素を少なくとも有する成分、並びに、下記(3)の溶媒、及び下記(4)の有機酸を含有し、それらの含有量が下記(a)及び(b)を満たし、光路長10mmでの濁度が20%以下の液体状であることを特徴とするポリエステル重合触媒。

(1) 周期表第4A族の金属元素からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素

(2) マグネシウム

(3) エチレングリコール及び水

(4) 脂肪族カルボン酸類

(a) 上記(1)に由来する金属原子の総量をt(モル/触媒kg)とし、上記(2)に由来する金属原子の総量をm(モル/触媒kg)としたとき、m/tの値が以下の範囲となる。

$$0.50 \leq m/t \leq 3.50$$

(b) 上記(4)の総量をA(モル/触媒kg)としたとき、A/mの値が以下の範囲となる。

$$2.0 \leq A/m \leq 15$$

【請求項2】

pHが7以下である請求項1に記載のポリエステル重合触媒。

【請求項3】

(3) 中の水のポリエステル重合触媒全体に対する重量濃度が1～30%である請求項1又は2に記載のポリエステル重合触媒。

【請求項4】

(1)の金属元素がチタンである請求項1乃至3のいずれか1項に記載のポリエステル重合触媒。

【請求項5】

下記(1)の金属元素の化合物、下記(2)の金属元素の化合物、下記(3)、及び下記(4)を、0～200の温度下で5分間以上攪拌することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載のポリエステル重合触媒の製造方法。

(1)周期表第4A族の金属元素からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素

(2) マグネシウム

(3) エチレングリコール及び水

(4) 脂肪族カルボン酸類

【請求項6】

請求項5に記載のポリエステル重合触媒の製造方法であって、(1)の金属元素の化合物が、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-i-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネートテトラマー、テトラ-t-ブチルチタネート、アセチル-トリ-i-プロピルチタネート、酢酸チタン、蓚酸チタン、塩化チタンからなる群より選択された少なくとも1種の化合物であるポリエステル重合触媒の製造方法。

【請求項7】

請求項5又は6に記載のポリエステル重合触媒の製造方法であって、(2)の金属元素の化合物が、酢酸マグネシウムであるポリエステル重合触媒の製造方法。

【請求項8】

テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応及び重縮合反応を経てポリエステルを製造するにおいて、該重縮合反応を、請求項1乃至4のいずれか1項に記載のポリエステル重合触媒の存在下で行うことを特徴とするポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエステル重合触媒、及びその製造方法、並びにそれを用いたポリエステルの製造方法に関し、更に詳しくは、ボトル等の容器、フィルム、シート、繊維等の各種用途に好適な色調等の諸物性を有するポリエステルを高反応速度で製造することができるポリエステル重合触媒、及びその製造方法、並びにそれを用いたポリエステルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、ポリエステルは、化学的、物理的性質に優れていることから、ボトル等の容器、フィルム、シート、繊維等の各種用途に広範囲に使用されている。そのポリエステルは、一般に、エステル化反応若しくはエステル交換反応、及び溶融重縮合反応を経て、更に必要に応じて、特に容器用においては固相重縮合反応させることにより製造され、その重縮合反応にはアンチモン、ゲルマニウム、チタン等の化合物が触媒として使用されている。

【0003】

ところで、アンチモン化合物を触媒としたポリエステルにおいては、特有のくすみを有することや、アンチモン化合物において懸念されている安全衛生性、環境への配慮等の点から、アンチモン化合物の使用量を低減化し、或いはそれらに代わる重縮合触媒の出現が強く望まれていた。また、ゲルマニウム化合物を触媒としたポリエステルにおいては、透明性や安全衛生性等の面では好適であるものの、ゲルマニウム化合物自体が極めて高価で

10

20

30

40

50

あり経済的不利が避けられない等の点から、ゲルマニウム化合物についても、使用量を低減化し、或いはそれらに代わる重縮合触媒の出現が強く望まれていた。それに対して、チタン化合物が、安価で、安全衛生性等にも問題もないことから注目され、アンチモン化合物やゲルマニウム化合物の代わりに使用されるに到っているが、チタン化合物を触媒としたポリエステルは、特有の黄味を有し、更に、熱安定性が劣る等の欠点があった。

【0004】

そのチタン化合物における欠点に対して、チタン化合物と、アルカリ金属又はアルカリ土類金属化合物、及び燐化合物とを特定の量比で用いることにより、得られるポリエステルの色調等を改善し得ることが多数提案されている（例えば、特許文献1参照）。しかし、これらの触媒系では、触媒活性が劣り、重縮合に長時間を要するため、或いは、チタン化合物を比較的多量に必要とすることから色調が悪化し、結果として色調を改善するには到り得ないものであった。

【特許文献1】特開2002-179781号公報。

【0005】

また、更に、チタン化合物と他の金属化合物等との複合化合物を用いることに関する提案も多数なされている。例えば、チタンアルコキシ化合物又はチタンハロゲン化合物と、マグネシウム等の化合物との混合物を加水分解して得られた固体状含チタン化合物を用いることにより、チタン化合物の触媒活性が改良されると共に、得られるポリエステルの透明性、色相を改良し得ること（特許文献2、及び特許文献3参照。）、また、チタンのアルキラート、アルコラート、又はカルボキシラートと、アルカリ金属又はアルカリ土類金属等のアルキラート、アルコラート、又はカルボキシラートとの同時加水分解による共沈物を用いることにより、高触媒活性が得られること（特許文献4参照。）等が知られている。しかし、本発明者等の検討によれば、これらに提案されるチタン化合物と他の金属化合物等との複合化合物は、固体状であって、ポリエステルの原料としてのジオール成分等の有機溶媒には不溶性であり、それらの有機溶媒に分散させたスラリー状として用いた場合（そのスラリーの光路長10mmでの濁度は20%を越える。）、重縮合反応速度の面で十分ではなく、更にその取扱性等にも問題を抱えると共に、得られるポリエステルの色調、透明性等の諸物性の面でも改良の余地を残すものであることが判明した。

【特許文献2】特開2001-55434号公報。

【特許文献3】特開2001-64377号公報。

【特許文献4】特表2002-503274号公報。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前述の従来技術に鑑み、重縮合触媒としてチタン化合物等を用いたポリエステルの製造における前述の問題に解決を与えることを目的としてなされたものである。即ち、本発明は、色調、透明性等に優れたポリエステルを高反応速度で製造することができるポリエステル重合触媒、及びその製造方法、並びにそれを用いたポリエステルの製造方法、を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、下記(1)の金属元素及び下記(2)の金属元素を少なくとも有する成分、並びに、下記(3)の溶媒、及び下記(4)の有機酸を含有し、それらの含有量が下記(a)及び(b)を満たし、光路長10mmでの濁度が20%以下の液体状であるポリエステル重合触媒、を要旨とする。

(1) 周期表第4A族の金属元素からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素

(2) マグネシウム

(3) エチレングリコール及び水

(4) 脂肪族カルボン酸類

(a) 上記(1)に由来する金属原子の総量を t (モル/触媒kg) とし、上記(2)

10

20

30

40

50

に由来する金属原子の総量を m (モル/触媒 kg) としたとき、 m/t の値が以下の範囲となる。

$$0.50 \leq m/t \leq 3.50$$

(b) 上記(4)の総量を A (モル/触媒 kg) としたとき、 A/m の値が以下の範囲となる。

$$2.0 \leq A/m \leq 15$$

【0008】

また、本発明は、下記(1)の金属元素の化合物、下記(2)の金属元素の化合物、下記(3)、及び下記(4)を、 $0 \sim 200$ の温度下で5分間以上攪拌する前記ポリエステル重合触媒の製造方法、を要旨とする。

【0009】

- (1) 周期表第4A族の金属元素からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素
- (2) マグネシウム
- (3) エチレングリコール及び水
- (4) 脂肪族カルボン酸類

【0010】

また、本発明は、テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応及び重縮合反応を経てポリエステルを製造するにおいて、該重縮合反応を、前記ポリエステル重合触媒の存在下で行うポリエステルの製造方法、を要旨とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、色調、透明性等に優れたポリエステルを高反応速度で製造することができるポリエステル重合触媒、及びその製造方法、並びにそれを用いたポリエステルの製造方法、を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の代表例であり、これらの内容に限定されるものではない。

本発明のポリエステル重合触媒は、下記(1)の金属元素及び下記(2)の金属元素を少なくとも有する成分を含有し、その含有量が下記(a)を満たす液体状のものである。

- (1) 周期表第4A族の金属元素からなる群より選択された少なくとも1種の金属元素
- (2) 周期表第2A族の金属元素、アルミニウム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ガリウム、及びゲルマニウムからなる群より選択された少なくとも1種の金属元素

(a) 上記(1)に由来する金属原子の総量を t (モル/触媒 kg) とし、上記(2)に由来する金属原子の総量を m (モル/触媒 kg) としたとき、 m/t の値が以下の範囲となる。

$$0.50 \leq m/t \leq 3.50$$

【0013】

ここで、前記(1)の金属元素の周期表第4A族の金属元素としては、例えば、チタン、ジルコニウム、及びハフニウム等が挙げられ、中でも、チタンが好ましい。また、前記(2)の金属元素の周期表第2A族の金属元素としては、例えば、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられ、アルミニウム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ガリウム、及びゲルマニウムも含めた金属元素の中では、周期表第2A族の金属元素、鉄、及び亜鉛が好ましく、周期表第2A族の金属元素が更に好ましく、マグネシウム、カルシウムが特に好ましく、中でも、マグネシウムが好ましい。

【0014】

そして、本発明の液体状のポリエステル重合触媒は、実質的に均質で透明性を有し、光路長 10mm での濁度が 20% 以下であることが必須であり、濁度が 10% 以下であるのが好ましい。この濁度が前記範囲超過、例えば固体状触媒を有機溶媒に分散させたスラリー

10

20

30

40

50

ー状等では、重縮合反応速度が不十分となり、また、得られるポリエステルの色調や透明性が劣る傾向となる。

【0015】

この理由は必ずしも明らかではないが、本発明のポリエステル重合触媒が実質的に均質で透明性を有し活性点が高分散している液体状の触媒であるに比べ、固体状触媒のスラリー等では、触媒活性点が固体状触媒の表面に局在するため活性点の数が少なく、重縮合速度が低下し、相対的に副反応による色調悪化が顕著になると考えられる。或いは、固体状触媒等の固体物質が得られるポリエステルの結晶核剤として作用し透明性を低下させる、ことも原因の一つと考えられる。

【0016】

また、重合触媒の濁度が前記範囲超過、例えば、固体状触媒を有機溶媒に分散させたスラリー状等では、液状触媒を添加することに比べて、必要なごく少量の触媒を精度よく添加するのが困難であったり、スラリーが触媒貯槽や添加ライン中で沈降し、スケーリングしてしまうなど、取り扱い性に劣ることもある。

なお、ここで、濁度は、ヘーズメーターにより、液状触媒を光路長10mmのセルに入れ、エチレングリコールを対照サンプルとして、23、50%RHで測定したものである。

【0017】

本発明のポリエステル重合触媒において、重縮合反応速度、及び得られるポリエステルの色調の面から、上記(1)に由来する金属原子の総量を t (モル/触媒kg)とし、上記(2)に由来する金属原子の総量を m (モル/触媒kg)としたとき、両者の量比 $[m/t]$ の下限は、通常は0.50、好ましくは1.00、更に好ましくは1.50であり、上限は通常は3.50、好ましくは2.90、更に好ましくは2.40である。

【0018】

m/t を前記範囲にすることにより、本発明のポリエステル重合触媒を用いた時の重縮合反応速度及び得られるポリエステルの色調が、好ましい範囲となる。

前記(1)の金属元素及び前記(2)の金属元素を有する成分における各金属元素の量は、ポリエステル重合触媒1kgに対して、前記(1)の金属元素由来の原子の総量 $[t]$ が $0 < t < 4$ (モル/触媒kg)、前記(2)の金属元素由来の原子の総量 $[m]$ が $0 < m < 7$ (モル/触媒kg)であるのが好ましい。特に、前記(1)の金属元素がチタンで前記(2)の金属元素がマグネシウムである場合には、 $0 < t < 3$ (モル/触媒kg)、 $0 < m < 5$ (モル/触媒kg)であるのが好ましい。

m 、 t を前記範囲にすることにより、本発明のポリエステル重合触媒の濁度範囲を安定して本発明規定の好ましい範囲とすることができ、その結果、重縮合反応速度及び得られるポリエステルの色調を、好ましい範囲で安定して得ることが出来る。ここで、「濁度範囲を安定して本発明規定の好ましい範囲とすることができ」とは、例えば、本発明の触媒の調製時に濁度の上昇を起こさないばかりでなく、本発明の触媒を高温下で貯留する時にも触媒成分の析出による濁度の上昇を起こさないことや、本発明の触媒を高温の重縮合反応系に添加する際に、添加配管の高温部分通過時での析出・スケーリングが抑止され、重合触媒添加の最後まで濁度の低い状態でスムーズに添加されることなどを言うが、特にこれに限定されるものではない。

【0019】

また、本発明のポリエステル重合触媒は、前記濁度範囲を満足する限り特に限定はされないが、pHは通常7以下、好ましくは6以下、更に好ましくは5以下であり、特に好ましくは4以下、更に3以下とpHが低くなる方が好ましい範囲となる。本発明のポリエステル重合触媒はpHが前記範囲であることにより、濁度範囲を安定して本発明規定の好ましい範囲とすることができ、その結果、重縮合反応速度及び得られるポリエステルの色調や透明性を好ましい範囲で安定して得ることが出来る。

【0020】

そして、そのpHを前記範囲とするには、前記(1)の金属元素と前記(2)の金属元

10

20

30

40

50

素の含有割合を調整する方法、及び、必要に応じてポリエステル重合触媒に下記の成分(3)又は/及び下記の成分(4)を含有させる方法等が挙げられる。

(3)有機溶媒及び/又は水

(4)有機酸及び無機酸からなる群より選択された少なくとも1種の酸

ここで、成分(3)の有機溶媒としては、アルコール類が好ましく、ポリエステルの原料であるジオール類等のポリエステル反応液と親和性の高い有機溶媒がより好ましい。それらの有機溶媒としては、例えば、炭素数が1~20程度のモノオール或いはポリオール、具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、ノナノール等のモノオール、及び、後述する本発明のポリエステルの製造に用いられる一成分としてのエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール等のジオールやポリオール等が挙げられ、中でも、ジオールが好ましく、エチレングリコールが特に好ましい。

10

【0021】

そして、本発明における成分(3)としては、有機溶媒及び水であることが好ましく、特に好ましい有機溶媒としてのエチレングリコールと水との混合物が特に好ましい。

この場合、好ましい水の量としては、ポリエステル重合触媒全体に対する重量濃度として、下限は、通常は1%、好ましくは2%、さらに好ましくは3%、上限は、通常は30%、好ましくは20%、さらに好ましくは10%である。

【0022】

成分(3)として有機溶媒及び水を用い、更に水を前記の好ましい量にすることにより、本発明のポリエステル重合触媒の濁度範囲を安定して本発明規定の好ましい範囲とすることができ、その結果、重縮合反応速度及び得られるポリエステルの色調や透明性を好ましい範囲で安定して得ることが出来る。

20

【0023】

また、成分(4)の有機酸としては、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、ヘキサ酸、ステアリン酸、ベヘン酸等の脂肪族飽和モノカルボン酸、蔞酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸、ドデカジカルボン酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸及びそれらの無水物、マレイン酸、フマル酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸及びそれらの無水物、トリカルバリル酸等の脂肪族多価カルボン酸及びそれらの無水物、ヘキサヒドロフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸及びそれらの無水物、安息香酸、*t*-ブチル安息香酸等の芳香族モノカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、ジブロモイソフタル酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、テレフタル酸、フェニレンジオキシジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びそれらの無水物、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸及びそれらの無水物、並びに、例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、没食子酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸、*p*-ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸等が挙げられる。また、無機酸としては、具体的には、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等が挙げられる。これらの中で、有機酸が好ましく、酢酸等の脂肪族飽和モノカルボン酸、コハク酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸及びそれらの無水物、並びに、乳酸等の脂肪族飽和ヒドロキシカルボン酸等の脂肪族カルボン酸類が更に好ましく、脂肪族飽和ヒドロキシカルボン酸が特に好ましく、中でも、乳酸が好ましい。

30

40

【0024】

本発明のポリエステル重合触媒は、前記(1)の金属元素及び前記(2)の金属元素を少なくとも有する成分を含有する液体状であればよく、例えば、前記(1)又は/及び前記(2)の金属元素の化合物が液状化合物であることにより液体状となっている場合、或

50

いは、前記(1)及び前記(2)の金属元素の化合物が、前記成分(3)有機溶媒及び/又は水や前記成分(4)の酸と反応若しくはこれらに溶解することにより液体状となっている場合、等のいずれであってもよいが、本発明のポリエステル重合触媒としては後者の状態が好ましい。

【0025】

前記成分(4)として有機酸を用いる場合は、その有機酸を、前記成分(3)の有機溶媒として用いてもよい。

また、前記成分(4)の酸の含有量は、ポリエステル重合触媒全体に対して、50重量%以下であるのが好ましい。

また、ここで成分(4)の酸の本発明の触媒中の含有割合〔A〕(モル/触媒kg)は、成分(2)の金属元素由来の原子の総量〔m〕(モル/触媒kg)に対して、両者の量比〔A/m〕として、下限は、通常は1.6、好ましくは2.0、より好ましくは2.5であり、上限は、通常は15、好ましくは8.0、より好ましくは5.0、更に好ましくは4.0である。A/mが前記範囲であることにより、本発明のポリエステル重合触媒の濁度範囲やpHを安定して本発明規定の好ましい範囲とすることができ、その結果、重縮合反応速度及び得られるポリエステルの色調や透明性を、好ましい範囲で安定して得ることが出来る。

【0026】

以上の本発明の前記ポリエステル重合触媒は、通常、攪拌機付きの調製槽を用い、前記(1)の金属元素の化合物と前記(2)の金属元素の化合物を、好ましくは、更に前記成分(3)の有機溶媒及び/又は水、及び前記成分(4)の酸と共に攪拌し、混合することにより製造される。

ここで、前記(1)の周期表第4A族の金属元素の化合物、及び前記(2)の周期表第2A族の金属元素、アルミニウム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ガリウム、及びゲルマニウムの化合物としては、それら金属元素の酸化物、水酸化物、アルコキシド、脂肪酸塩、蓚酸塩、クエン酸塩、炭酸塩、ハロゲン化物、及び錯化合物等が挙げられる。なお、これらの中で、有機溶媒又は水に不溶性の固体系化合物は不適である。

【0027】

好ましい化合物の一例としては、具体的には、例えば、前記(1)の周期表第4A族の金属元素の化合物としては、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-i-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネートテトラマー、テトラ-t-ブチルチタネート、アセチル-トリ-i-プロピルチタネート、酢酸チタン、蓚酸チタン、塩化チタン等が挙げられ、中でも、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-i-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネートテトラマー、テトラ-t-ブチルチタネート、アセチル-トリ-i-プロピルチタネート等のチタンアルコキシド、及び蓚酸チタンが好ましく、チタンアルコキシドが特に好ましい。

【0028】

また、前記(2)の周期表第2A族の金属元素、アルミニウム、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ガリウム、及びゲルマニウムの化合物としては、例えば、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酢酸カルシウム、炭酸カルシウム、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムブトキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、二酸化マンガン、水酸化マンガン、酢酸マンガン、鉄アセチルアセトナート、酢酸鉄、蓚酸鉄、クエン酸鉄、トリカルボニル(ブタジエニル)鉄、酢酸コバルト、塩化コバルト、水酸化亜鉛、亜鉛アセチルアセトナート、酢酸亜鉛、蓚酸亜鉛、酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムエチレングリコキシド、塩化ゲルマニウム等が挙げられ、中でも、周期表第2A族の金属元素、アルミニウム、鉄、及び亜鉛の化合物が好ましく、周期表第2A族の金属元素の化合物が更に好ましく、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウムが特に好ましく、中でも、酢酸マグネシウムが好

10

20

30

40

50

ましい。

【0029】

そして、本発明の前記ポリエステル重合触媒は、前記(1)の金属元素化合物と前記(2)の金属元素化合物を、好ましくは、前記成分(3)の有機溶媒及び/又は水、又は/及び前記成分(4)の酸と共に、攪拌、混合することにより製造される。混合時の温度の下限は通常は0、好ましくは30、上限は通常は200、好ましくは150であり、混合時間は通常は5分以上、好ましくは10~90分間である。この際の圧力は前記成分(3)の有機溶媒及び/又は水が液相を保つに十分な圧力であれば特に制限はない。

【0030】

なお、この際の前記(1)の金属元素の化合物と前記(2)の金属元素の化合物、及び前記成分(3)の有機溶媒及び/又は水、及び前記成分(4)の酸の量比は、ポリエステル重合触媒として前述した、前記(1)の金属元素由来の原子の総量[t]、前記(2)の金属元素由来の原子の総量[m]、及び両者の量比[m/t]を満足する量とするのが必須であり、前記成分(3)の水の量を満足する量とするのが好ましく、また、前記成分(4)の酸の含有量、及び前記成分(4)の酸の触媒中の含有割合[A]と前記成分(2)の金属元素由来の原子の総量[m]の量比[A/m]を満足する量とするのが好ましい。

10

【0031】

また、混合順序としては、特に限定されるものではなく、例えば、前記成分(3)の有機溶媒及び/又は水、及び前記成分(4)の酸を用いる場合、(3)と(4)とを予め混合した後、該混合液に前記(1)の金属元素の化合物と前記(2)の金属元素の化合物とを同時に又は逐次(順序はどちらでもよい)に加え、攪拌、混合する方法、(3)に、(1)又は(2)を同時又は逐次(順序はどちらでもよい)に加えて攪拌、混合した後、該混合液に、更に(4)を加えて攪拌、混合する方法、或いは、(3)に、(1)又は(2)を加えて攪拌、混合した後、該混合液に(4)を加えて攪拌、混合し、次いで、(2)又は(1)を加えて攪拌、混合する方法、等が挙げられる。

20

【0032】

いずれの場合においても、混合液のpHを7以下に保ちながら調製するのが好ましく、より好ましくは5以下、更に好ましくは3以下とpHが低い方が好ましい範囲となる。

例えば、前記成分(3)として有機溶媒及び水を用いる場合には、(3)に、(2)と(4)とを同時に又は逐次(順序はどちらでもよい)に加え、攪拌、混合した後、該混合液に(1)を加えて攪拌、混合する方法が好ましい。

30

【0033】

これらの好ましい範囲・方法を用いることにより、本発明のポリエステル重合触媒の濁度範囲を安定して本発明規定の好ましい範囲とすることができ、その結果、重縮合反応速度及び得られるポリエステルの色調や透明性を、好ましい範囲で安定して得ることが出来る。

前記製造方法により製造される本発明のポリエステル重合触媒は、例えば前記(1)の金属元素の化合物と前記(2)の金属元素の化合物との単なる混合物である場合、両者が何らかの反応により複合化して複合化合物を形成している場合、或いは、前記(1)の金属元素の化合物と前記(2)の金属元素の化合物と両者の複合化合物が共存している場合、及び、それらの各場合において、更に前記成分(3)の有機溶媒及び/又は水、又は/及び、前記成分(4)の酸をも含めた複合化合物を形成している場合、等のいずれであってもよく、濁度が前記範囲を満足していることが必須となる。

40

【0034】

本発明のポリエステルの製造方法は、本発明の前記ポリエステル重合触媒を用いる以外は、基本的には、ポリエステル樹脂の慣用の製造方法を用いることが出来る。ポリエステル樹脂の慣用の製造方法の一例としては、テレフタル酸若しくはそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応槽で、エステル化反応させ、若しくは、エステル交換触媒の存在下に

50

エステル交換反応させた後、得られたエステル化反応生成物若しくはエステル交換反応生成物であるポリエステル低分子量体を重縮合槽に移送し、重縮合触媒の存在下に、溶融重縮合させる方法が挙げられる。また、この製造方法は連続式でも、回分式でもよく、特に制限はされない。

【 0 0 3 5 】

本発明のポリエステルの製造方法に用いられる原料は、ジカルボン酸成分に占めるテレフタル酸若しくはそのエステル形成性誘導体の割合を、90モル%以上、更には95モル%以上、特に99モル%以上とするのが好ましく、また、ジオール成分に占めるエチレングリコールの割合を、90モル%以上、更には95モル%以上、特に97モル%以上とするのが好ましい。テレフタル酸若しくはそのエステル形成性誘導体のジカルボン酸成分に占める割合、及びエチレングリコールのジオール成分に占める割合が前記範囲未満では、得られるポリエステルの成形体としての機械的強度、ガスバリア性、及び耐熱性が低下する傾向がある。

10

【 0 0 3 6 】

なお、テレフタル酸のエステル形成性誘導体としては、例えば、炭素数1～4程度のアシル基を有するエステル、及びハロゲン化物等が挙げられる。また、テレフタル酸若しくはそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸成分として、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ジプロモイソフタル酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、フェニレンジオキシジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸、及び、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸、ドデカジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、並びにこれらの炭素数1～4程度のアシルエステル、及びハロゲン化物、等の一種又は二種以上が共重合成分として用いられてもよい。

20

【 0 0 3 7 】

また、エチレングリコール以外のジオール成分としては、例えばジエチレングリコールが挙げられ、そのジエチレングリコールのジオール成分に占める割合は、反応系内で副生する分も含め3モル%以下であるのが好ましく、1.5モル%以上、2.5モル%以下であるのが更に好ましい。また、その他のジオール成分として、例えば、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の脂肪族ジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,1-シクロヘキサンジメチロール、1,4-シクロヘキサンジメチロール、2,5-ノルボルナンジメチロール等の脂環式ジオール、及び、キシリレングリコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸等の芳香族ジオール、並びに、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物、等の一種又は二種以上が共重合成分として用いられてもよい。

30

40

【 0 0 3 8 】

更に、例えば、グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸、及び、ステアリルアルコール、ヘネイコサノール、オクタコサノール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、ベヘン酸、安息香酸、t-ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸等の単官能成分、トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ナフタレンテトラカルボン酸、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリ

50

スリトール、等の三官能以上の多官能成分、等の一種又は二種以上が共重成分として用いられてもよい。

【0039】

本発明において、テレフタル酸もしくはそのエステル形成性誘導体を主成分とする前記ジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とする前記ジオール成分、及び必要に応じて用いられる前記共重成分とは、エステル化反応若しくはエステル交換反応させるにあたり、ジカルボン酸成分に対するジオール成分のモル比を、下限は通常1.02、好ましくは1.03、上限は通常2.0、好ましくは1.7の範囲で混合、調製するのが一般的である。

【0040】

なお、エステル交換反応の場合は、一般にエステル交換触媒を用いる必要があり、且つ、該触媒を多量に用いる必要があることから、本発明におけるポリエステル製造方法としては、エステル化反応を経て製造する方法が好ましい。

エステル化反応は、例えば、単一のエステル化反応槽、又は、複数のエステル化反応槽を直列に接続した多段反応装置を用いて、エチレングリコールの還流下、反応で生成する水と余剰のエチレングリコールを系外に除去しながら、エステル化率（原料ジカルボン酸成分の全カルボキシル基のうちジオール成分と反応してエステル化したものの割合）が、通常90%以上、好ましくは93%以上に達するまで行われる。また、得られるエステル化反応生成物としてのポリエステル低分子量体の数平均分子量は500～5,000であるのが好ましい。

【0041】

エステル化反応における反応条件の例としては、単一のエステル化反応槽を用いる場合、通常200～280程度の温度、大気圧に対する相対圧力を、通常0～400kPa（0～4kg/cm²G）程度とし、攪拌下に1～10時間程度の反応時間とする方法が一般的である。また、複数のエステル化反応槽を用いる場合は、第1段目のエステル化反応槽における反応温度の下限は通常240、好ましくは245、上限は通常270、好ましくは265、反応圧力は大気圧に対する相対圧力で下限が通常5kPa（0.05kg/cm²G）、好ましくは10kPa（0.1kg/cm²G）、上限は通常300kPa（3kg/cm²G）、好ましくは200kPa（2kg/cm²G）とし、最終段における反応温度を、下限を通常250、好ましくは255、上限を通常280、好ましくは275、反応圧力を大気圧に対する相対圧力で通常0～150kPa（0～1.5kg/cm²G）、好ましくは0～130kPa（0～1.3kg/cm²G）とする方法が通常用いられる。

【0042】

なお、エステル化反応において、例えば、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム等の水酸化第四級アンモニウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム等の塩基性化合物等を少量添加しておくことにより、エチレングリコールからのジエチレングリコールの副生を抑制することができる。

【0043】

熔融重縮合の例としては、単一の熔融重縮合槽、又は、複数の熔融重縮合槽を直列に接続した、例えば、第1段目が攪拌翼を備えた完全混合型の反応器、第2段及び第3段目が攪拌翼を備えた横型プラグフロー型の反応器からなる多段反応装置を用いて、減圧下に、生成するエチレングリコールを系外に留出させながら行う方法が一般に用いられる。

熔融重縮合における反応条件の例としては、単一の重縮合槽を用いる場合、通常250～290程度の温度、常圧から漸次減圧として、最終的に、絶対圧力を、通常1.3～0.013kPa（10～0.1Torr）程度とし、攪拌下に1～20時間程度の反応時間とする方法が一般的である。また、複数の重縮合槽を用いる場合の一例としては、第1段目の重縮合槽における反応温度を、下限は通常250、好ましくは260、上限

10

20

30

40

50

は通常 290 、好ましくは 280 、反応圧力を絶対圧力で、上限を通常 65 kPa (500 Torr)、好ましくは 26 kPa (200 Torr)、下限を通常 1.3 kPa (10 Torr)、好ましくは 2 kPa (15 Torr) とし、最終段における反応温度を、下限は通常 265 、好ましくは 270 、上限は通常 300 、好ましくは 295 、反応圧力を絶対圧力で、上限を通常 1.3 kPa (10 Torr)、好ましくは 0.65 kPa (5 Torr)、下限を通常 0.013 kPa (0.1 Torr)、好ましくは 0.065 kPa (0.5 Torr) とする方法が挙げられる。更に、中間段を用いる場合の反応条件としては、上記条件の中間の条件が選択され、例えば、3 段反応装置における第 2 段の反応条件の一例として、反応温度を、下限は通常 265 、好ましくは 270 、上限は通常 295 、好ましくは 285 、反応圧力は絶対圧力で、上限は通常 6.5 kPa (50 Torr)、好ましくは 4 kPa (30 Torr)、下限は通常 0.13 kPa (1 Torr)、好ましくは 0.26 kPa (2 Torr) とする方法が挙げられる。

10

【0044】

本発明のポリエステル製造方法は、この重縮合反応を、前記ポリエステル重合触媒の存在下、好ましくは燐化合物の共存下に行うものである。ここで用いられる燐化合物としては、具体的には、例えば、正燐酸、ポリ燐酸、及び、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(トリエチレングリコール)ホスフェート、エチルジエチルホスホアセテート、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、モノブチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェート等の 5 価の燐化合物、並びに、亜燐酸、次亜燐酸、及び、ジエチルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト等の 3 価の燐化合物等が挙げられ、中で、正燐酸、トリス(トリエチレングリコール)ホスフェート、エチルジエチルホスホアセテート、エチルアシッドホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェート、及び亜燐酸が好ましく、トリス(トリエチレングリコール)ホスフェート、エチルジエチルホスホアセテート、エチルアシッドホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェートが更に好ましく、エチルアシッドホスフェートが特に好ましい。

20

30

【0045】

なお、本発明のポリエステル重合触媒の反応系への添加は、前記ジカルボン酸成分とジオール成分の混合、調製段階、前記エステル化反応の任意の段階、又は、熔融重縮合の初期の段階のいずれであってもよい。しかし、色調、透明性に優れたポリエステルを高反応速度で製造するという本発明の効果を有効に発現するためには、本発明のポリエステル重合触媒の反応系への添加をエステル化率が 90% 以上となった段階以降に行うのが好ましく、具体的工程の例としては、多段反応装置における最終段のエステル化反応槽、又は、エステル化槽から熔融重縮合工程への移送段階のエステル化反応生成物に添加するのが好ましく、中でも、エステル化槽から熔融重縮合工程への移送段階のエステル化反応生成物に添加するのがより好ましい。

40

【0046】

また、前記燐化合物の反応系への添加は、前記ポリエステル重合触媒の添加より前の段階とするのが好ましい。反応系への添加時期を前記のようにすることにより、熔融重縮合性及び固相重縮合性、また得られるポリエステル樹脂を成形体とした場合の透明性や色調が好ましいものとなる。

なお、本発明のポリエステル重合触媒の反応系への添加は、反応設備や仕込みポンプの能力等に応じて、エチレングリコール等の溶媒で希釈して行ってもよい。

【0047】

また、本発明のポリエステルの製造方法において、例えば、前記ポリエステル重合触媒、及び前記燐化合物を、得られるポリエステル 1 トン当たりの、前記(1)の金属元素由

50

来の原子の総量〔T（モル/トン）〕、前記（2）の金属元素由来の原子の総量〔M（モル/トン）〕、及び燐化合物由来の燐原子の総量〔P（モル/トン）〕が、下記式（I）、（II）、及び（III）を満足する量とすることが好ましい。

$$(I) \quad 0.002 \quad T \quad 1$$

$$(II) \quad 0.04 \quad M \quad 5$$

$$(III) \quad 0.02 \quad P \quad 4$$

【0048】

また、本発明において、前記（1）の金属元素由来の原子の総量〔T（モル/トン）〕は、下記式（I'）を満足するのが更に好ましく、下記式（I''）を満足するのが特に好ましい。前記（1）の金属元素由来の原子の総量が、各式の左辺値未満であると、重縮合性が低下する傾向となり、一方、式（I''）の右辺値を越えて大きくなるに従って、ポリエステルの色調が黄味があった傾向となり、また、成形体中のアセトアルデヒド含有量が多くなる傾向となる。

$$(I') \quad 0.002 \quad T \quad 0.5$$

$$(I'') \quad 0.002 \quad T \quad 0.2$$

【0049】

また、本発明において、前記（2）の金属元素由来の原子の総量〔M（モル/トン）〕は、下記式（II'）を満足するのが更に好ましい。前記（2）の金属元素由来の原子の総量が、左辺値未満であると、重縮合性が低下する傾向となり、一方、右辺値超過であると、重縮合性、特に後述する固相重縮合性が低下する傾向となる。

$$(II') \quad 0.04 \quad M \quad 3$$

【0050】

また、本発明において、前記燐化合物由来の燐原子の総量〔P（モル/トン）〕は、下記式（III'）を満足するのが更に好ましく、下記式（III''）を満足するのが特に好ましい。前記燐化合物由来の燐原子の総量が、各式の左辺値未満であると、ポリエステル中のアセトアルデヒド含有量が多くなる傾向となり、一方、式（III''）の右辺値を越えて大きくなるに従って、重縮合性、特に後述する固相重縮合性が低下する傾向となる。

$$(III') \quad 0.02 \quad P \quad 3$$

$$(III'') \quad 0.02 \quad P \quad 2$$

【0051】

更に、本発明において、前記（1）の金属元素がチタンであり、前記（2）の金属元素がマグネシウムである場合、得られるポリエステル1トン当たりの、前記（1）のチタン由来のチタン原子の総量〔T1（モル/トン）〕、前記（2）のマグネシウム由来のマグネシウム原子の総量〔M1（モル/トン）〕、及び燐化合物由来の燐原子の総量〔P1（モル/トン）〕が、下記式（I1）、（II1）、及び（III1）を満足する量とすることが好ましい。

$$(I1) \quad 0.020 \quad T1 \quad 0.200$$

$$(II1) \quad 0.040 \quad M1 \quad 0.400$$

$$(III1) \quad 0.020 \quad P1 \quad 0.300$$

【0052】

また、前記（1）のチタン由来のチタン原子の総量〔T1（モル/トン）〕は、下記式（I1'）を満足するのが更に好ましく、下記式（I1''）を満足するのが特に好ましい。また、前記（2）のマグネシウム由来のマグネシウム原子の総量〔M1（モル/トン）〕は、下記式（II1'）を満足するのが更に好ましく、下記式（II1''）を満足するのが特に好ましい。また、燐化合物由来の燐原子の総量〔P1（モル/トン）〕は、下記式（III1'）を満足す

10

20

30

40

50

るのが更に好ましく、下記式(IIII'')を満足するのが特に好ましく、下記式(IIII''')を満足するのが殊更好ましい。

(I1')	0 . 0 6 0	T1	0 . 1 0 0
(I1'')	0 . 0 7 0	T1	0 . 0 9 0
(II1')	0 . 0 6 0	M1	0 . 3 0 0
(II1'')	0 . 1 1 0	M1	0 . 2 2 0
(IIII')	0 . 0 5 0	P1	0 . 2 0 0
(IIII'')	0 . 0 8 0	P1	0 . 1 8 0
(IIII''')	0 . 0 9 0	P1	0 . 1 5 0

10

【 0 0 5 3 】

更に、前記燐化合物由来の燐原子の総量〔 P1 (モル/トン) 〕に対する前記(2)のマグネシウム由来のマグネシウム原子の総量〔 M1 (モル/トン) 〕の割合〔 M1 / P1 〕が、下記式(IV1)を満足するのが好ましく、下記式(IV1')を満足するのが更に好ましく、下記式(IV1'')を満足するのが特に好ましい。更に、前記(1)のチタン由来のチタン原子の総量〔 T1 (モル/トン) 〕に対する前記(2)のマグネシウム由来のマグネシウム原子の総量〔 M1 (モル/トン) 〕の割合〔 M1 / T1 〕が、下記式(V1)を満足するのが好ましく、下記式(V1')を満足するのが更に好ましく、下記式(V1'')を満足するのが特に好ましく、下記式(V1''')を満足するのが殊更好ましい。〔 M1 / P1 〕が式(IV1'')の左辺値未満となり小さくなるに従って、ポリエステルとしての重縮合性が低下する傾向となり、色調も黄味がかかった傾向となる。一方、〔 M1 / P1 〕が式(IV1'')の右辺値を越えて大きくなるに従って、重縮合性、特に後述する固相重縮合性が低下する傾向となり、色調が低下する傾向となる。また、〔 M1 / T1 〕が式(V1''')の左辺値未満となり小さくなるに従って、ポリエステルとしての重縮合性が低下する傾向となり、色調も黄味がかかった傾向となる。一方、〔 M1 / P1 〕が式(V1''')の右辺値を越えて大きくなるに従って、重縮合性、特に後述する固相重縮合性が低下する傾向となり、色調が低下する傾向となる。

20

(IV1)	0 . 5 0	M1 / P1	3 . 0 0
(IV1')	0 . 9 0	M1 / P1	1 . 8 0
(IV1'')	1 . 1 0	M1 / P1	1 . 5 0
(V1)	0 . 2 0	M1 / T1	4 . 0 0
(V1')	0 . 5 0	M1 / T1	3 . 5 0
(V1'')	1 . 0 0	M1 / T1	2 . 9 0
(V1''')	1 . 5 0	M1 / T1	2 . 4 0

30

【 0 0 5 4 】

更に、前記(1)のチタン由来のチタン原子の総量〔 T1 (モル/トン) 〕、前記(2)のマグネシウム由来のマグネシウム原子の総量〔 M1 (モル/トン) 〕、及び燐化合物由来の燐原子の総量〔 P1 (モル/トン) 〕が、前記各式を満足した上で、〔 P1 / M1 / T1 〕が下記式(IV1)を満足するのが好ましく、下記式(IV1')を満足するのが更に好ましく、下記式(IV1'')を満足するのが特に好ましい。〔 P1 / M1 / T1 〕が下記式(VI1'')の左辺値未満となり小さくなるに従って、ポリエステルの色調が黄味がかかった傾向となり、一方、下記式(VI1'')の右辺値を越えて大きくなるに従って、重縮合性、特に後述する固相重縮合性が低下する傾向となる。

40

(VI1)	3 . 0	P1 / M1 / T1	1 9 . 0
(VI1')	5 . 0	P1 / M1 / T1	1 5 . 0
(VI1'')	8 . 0	P1 / M1 / T1	1 2 . 0

【 0 0 5 5 】

本発明のポリエステルの製造方法において、本発明のポリエステル重合触媒による前記

50

(1)の金属元素由来の原子の総量、前記(2)の金属元素由来の原子の総量、及び燐化合物由来の燐原子の総量に基づく前記各式に示された量比の範囲は、ジエチレングリコール含有量、ポリエステル及び成形体としてのアセトアルデヒド含有量、及び保香性の点からも最適な範囲となる。

【0056】

前記溶融重縮合により得られるポリエステルの固有粘度(〔1〕)は、フェノール/テトラクロロエタン(重量比1/1)の混合液を溶媒として30℃で測定した値として、下限は通常0.35dl/g、好ましくは0.50dl/g、上限は通常0.75dl/g、好ましくは0.65dl/gとなる。固有粘度(〔1〕)が前記範囲未満では、後述する重縮合槽からの抜き出し時に、操作性が悪化する場合があります、一方、前記範囲超過では、得られるポリエステル中のアセトアルデヒド含有量の低減が困難な場合がある。

10

【0057】

前記溶融重縮合により得られたポリエステルは、通常、重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷しながら若しくは水冷後、カッターで切断してペレット状、チップ状等の粒状体とするが、更に、この溶融重縮合後の粒状体を、固相重縮合させるのが好ましい。固相重縮合は、例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、大気圧に対する相対圧力として、通常100kPa(1kg/cm²G)以下、好ましくは20kPa(0.2kg/cm²G)以下の加圧下で通常5~30時間程度、或いは、絶対圧力として、上限は通常6.5kPa(50Torr)、好ましくは1.3kPa(10Torr)、下限は通常0.013kPa(0.1Torr)、好ましくは0.065kPa(0.5Torr)の減圧下で通常1~20時間程度、下限温度が通常190℃、好ましくは195℃、上限温度が通常230℃、好ましくは225℃で加熱することにより一般に行われる。この固相重縮合により、更に高重合度化させ得ると共に、アセトアルデヒド等の副生量を低減することもできる。

20

【0058】

また、固相重縮合に先立って、ポリエステル粒状体表面を結晶化させることが好ましい。ポリエステル粒状体表面を結晶化させる方法は、例えば、不活性ガス雰囲気下、又は、水蒸気雰囲気下、或いは水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で、下限温度が通常120℃、好ましくは130℃、上限温度が通常は200℃、好ましくは190℃で、1分~4時間程度加熱することにより一般に行われる。中でも、ポリエステルの結晶化速度を向上させ、得られるポリエステルのアセトアルデヒド含有量を更に低減化させるためには、水蒸気雰囲気下で行う方法が好ましい。

30

【0059】

前記固相重縮合により得られるポリエステルの固有粘度(〔2〕)は、フェノール/テトラクロロエタン(重量比1/1)の混合液を溶媒として30℃で測定した値として、下限が通常0.70dl/g、好ましくは0.73dl/g、上限が通常0.90dl/g、好ましくは0.85dl/gとなる。固有粘度(〔2〕)が前記範囲未満では、成形体としての機械的強度が低下する傾向となり、一方、前記範囲超過では、溶融成形時のアセトアルデヒド等の副生を抑制することが困難な場合がある。

【0060】

前述の溶融重縮合又は固相重縮合により得られたポリエステルの、含まれる重合触媒を失活させるために、以下のような処理に用いることもできる。重合触媒を失活させるための処理としては、40℃以上の温水に10分以上浸漬させる水処理、60℃以上の水蒸気又は水蒸気含有ガスに30分以上接触させる水蒸気処理、有機溶剤による処理、各種鉱酸、有機酸、燐酸、亜燐酸、燐酸エステル等の酸性水溶液若しくは有機溶剤溶液による処理、或いは、第1A族金属、第2A族金属、アミン等のアルカリ性水溶液若しくは有機溶剤溶液による処理等が一般に行われる。

40

【0061】

本発明の製造方法により製造されるポリエステルは、例えば成形体としての黄味がかかる色調を抑えるため、JIS Z 8730の参考1に記載される、Lab表色系によるハン

50

ターの色差式の色座標b値が4.0以下であるのが好ましく、3.0以下であるのが更に好ましく、2.0以下であるのが特に好ましい。また、明度指数L値が85以上であるのが好ましく、88以上であるのが更に好ましい。

【0062】

なお、色座標b値を前記範囲とするために、所謂、有機系調色剤を添加してもよい。添加する有機系調色剤としては、例えば、ソルベントブルー104、ソルベントレッド135、ソルベントバイオレット36、ピグメントブルー29、同15:1、同15:3、ピグメントレッド187、同263、ピグメントバイオレット19等の染顔料等が挙げられ、その添加量は、前記明度指数L値の低下を抑えることから、3.0ppm以下とするのが好ましく、2.0ppm以下とするのが更に好ましく、1.5ppm以下とするのが特に好ましく、1.0ppm以下とするのが殊更好ましい。なお、この有機系調色剤の添加時期は、ポリエステル製造段階から成形段階に到るまでのいずれでもよく、特に限定されない。

10

【0063】

この有機系調色剤の添加により、前記明度指数L値を好ましくは80以上、更に好ましくは83以上に維持した上で、前記色座標b値を1.0以下とすることができる。

また、本発明の製造方法により製造されるポリエステルは、例えば280で射出成形した厚さ5mmの成形板におけるヘーズが5.0%以下であるのが好ましく、3.0%以下であるのが更に好ましい。更に、270で射出成形した厚さ5mmの成形板におけるヘーズが40%以下であるのが好ましく、20%以下であるのが更に好ましく、10%以下であるのが特に好ましい。

20

【0064】

本発明の製造方法により製造されるポリエステルは、例えばボトル等の成形体としての内容物の風味、香り等への悪影響を抑える等の面から、アセトアルデヒド含有量が3.0ppm以下であるのが好ましく、2.0ppm以下であるのが更に好ましい。また、280で射出成形した成形体におけるアセトアルデヒド含有量が23ppm以下であるのが好ましく、20ppm以下であるのが更に好ましく、18ppm以下であるのが特に好ましく、15ppm以下であるのが殊更好ましい。

【0065】

また、本発明の製造方法により製造されるポリエステルは、ボトル等の成形時における金型汚染を防止し、成形体に透明性を付与する等の面から、環状三量体含有量が0.60重量%以下であるのが好ましく、0.50重量%以下であるのが更に好ましく、0.40重量%以下であるのが特に好ましい。

30

本発明の製造方法により製造されるポリエステルは、例えば、射出成形によってプリフォームに成形した後、延伸ブロー成形することによって、或いは、押出成形によって成形したパリソンをブロー成形することによって、ボトル等に成形することができる。また、押出成形によってシートに成形した後、熱成形することによってトレイや容器等に成形し、或いは、該シートを二軸延伸してフィルム等とすることによって、特に飲食品の包装資材等として有用なものとなる。中でも、射出成形によって得られたプリフォームを二軸延伸するブロー成形法によってボトルを成形するのに好適であり、例えば、炭酸飲料、アルコール飲料、醤油、ソース、みりん、ドレッシング等の液体調味料等の容器として、更には、ヒートセットを施して、果汁飲料、ビタミン飲料、フレーバーティー、ミネラルウォーター等の飲料等の容器として、好適に用いられる。

40

【実施例】

【0066】

以下、実施例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例1

<<ポリエステル重合触媒の製造>>

常圧、室温下で、攪拌機付き調製槽に、エチレングリコール41重量部と水4重量部と

50

の混合液を入れ、該混合液に、酢酸マグネシウム 4 水和物 1.5 重量部を加えて攪拌し、溶解させ、更に、乳酸の 9.8 重量%水溶液 3.8 重量部（触媒 1 kg に対して乳酸 0.777 モル/kg）を加えて攪拌、混合した後、テトラ-n-ブチルチタネート 2.4 重量部を加えて、30 分間攪拌し、溶解させることにより、ポリエステル重合触媒 A-3 を製造した。この触媒 A-3 は、チタン原子を 6,200 ppm（0.129 モル/kg）、マグネシウム原子を 3,100 ppm（0.128 モル/kg）含有し、以下に示す方法により測定した、pH が 4 であり、また、光路長 10 mm での濁度が 5% のものであった。この触媒の各種組成・分析値を表 1 に示す。

【0067】

< 触媒の pH >

東亜ディーケーケー社製自動滴定装置「AUT-501 型」を用い、大気下で、pH 電極を液状触媒に浸して測定値を読み取った。

< 触媒の濁度 >

日本電色社製ヘーズメーター「NDH-300A」を用い、液状触媒を光路長 10 mm のセルに入れ、エチレングリコールを対照サンプルとして、23、50%RH で、全光線透過率〔Tt (%)〕、及び拡散透過率〔Td (%)〕を測定し、以下の式により算出した。

$$[Td / Tt] \times 100 (\%)$$

【0068】

<< ポリエステルの製造 >>

平均重合度 6 のエチレンテレフタレートオリゴマー 60 重量部が予め仕込まれ、温度 250、圧力 1.2×10^5 Pa に保持されたエステル化反応槽に、テレフタル酸 4.3 重量部とエチレングリコール 1.9 重量部のスラリーを 4 時間かけて供給してエステル化反応を行い、供給終了後も更に 1 時間かけてエステル化反応を行った後、得られたエステル化反応生成物 60 重量部を重縮合槽に移送した。引き続き、エステル化反応生成物が移送された重縮合槽に、その配管より、エチルアシッドホスフェートを、エチレングリコールの溶液として、得られるポリエステル 1 トン当たり燐原子としての総量 P が 0.210 モル/トンとなる量で添加し、5 分後、前記で得られた触媒 A-3 0.048 重量部（得られるポリエステル 1 トン当たりのマグネシウム原子としての総量 M が 0.103 モル/トン、チタン原子としての総量 T が 0.104 モル/トンとなる量）を添加した後、系内を 2 時間 30 分かけて 250 から 280 まで昇温すると共に、1 時間で常圧から 4×10^2 Pa に減圧して同圧を保持しつつ、得られるポリエステルの固有粘度〔 η_1 〕が 0.60 dl/g となるまで熔融重縮合させた後、重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷後、チップ状にカットすることにより、熔融重縮合ポリエステルチップを製造した。

【0069】

引き続き、前記で得られた熔融重縮合ポリエステルチップを、約 160 に保持された攪拌結晶化機内に滞留時間が約 5 分となるように連続的に供給して結晶化させ、ESP EC 社製イナーオープン「IPHH-201 型」中で、40 リットル/分の窒素気流下 160 で 2 時間乾燥させた後、210 で、得られるポリエステルの固有粘度（〔 η_2 〕）が 0.75 dl/g となる時間加熱することにより固相重縮合させた。なお、前記熔融重縮合ポリエステルの固有粘度（〔 η_1 〕）及び固相重縮合ポリエステルの固有粘度（〔 η_2 〕）は、以下に示す方法により測定し、また、それらの値から以下の式により、熔融重縮合速度（V1）及び固相重縮合速度（V2）を算出し、結果を表 2 に示した。

【0070】

< 固有粘度〔 η_1 〕及び〔 η_2 〕 >

冷凍粉碎したポリエステル試料 0.50 g を、フェノール/テトラクロロエタン（重量比 1:1）の混合液を溶媒として、濃度（c）を 1.0 g/dl とし、熔融重縮合ポリエステルにおいては 110 で、固相重縮合ポリエステルにおいては 120 で、30 分間で溶解させた後、ウペローデ型毛細粘度管を用いて、30 で、溶媒との相対粘度（re

10

20

30

40

50

l) を測定し、この相対粘度 (rel) - 1 から求めた比粘度 (sp) と濃度 (c) との比 (sp/c) を求める。同じく濃度 (c) を 0.5 g/dl、0.2 g/dl、0.1 g/dl としたときについてもそれぞれの比 (sp/c) を求め、これらの値より、濃度 (c) を 0 に外挿したときの比 (sp/c) を固有粘度 [1]、及び [2] として求めた。

【 0 0 7 1 】

< 溶融重縮合速度 (V1) 及び固相重縮合速 (V2) >

溶融重縮合速度 (V1) = [1] / 溶融重縮合時間 (Tm)

固相重縮合速度 (V2) = ([2] - [1]) / 固相重縮合時間 (Ts)

10

更に、得られた固相重縮合ポリエステルチップについて、以下に示す方法で、触媒等由来の金属原子含有量、色調 b 値、及び成形板としてのヘーズを測定し、結果を表 2 に示した。

【 0 0 7 2 】

< 金属原子含有量 >

ポリエステル試料 2.5 g を、硫酸存在下に過酸化水素で常法により灰化、完全分解後、蒸留水にて 50 ml に定容したものについて、JOBIN YVON 社製プラズマ発光分光分析装置「ICP-AES JY46P 型」を用いて定量し、ポリエステル 1 トン中の、チタン原子としての総量 T (モル/トン)、マグネシウム原子としての総量 M (モル/トン)、及び燐原子としての総量 P (モル/トン) を算出した。

20

【 0 0 7 3 】

< 色調 b >

ポリエステル試料を、内径 30 mm、深さ 12 mm の円柱状の粉体測色用セルに充填し、日本電色工業社製測色色差計「ND-300A」を用いて、JIS Z8730 の参考 1 に記載される、Lab 表色系によるハンターの色差式の色座標 b 値を、反射法により測定セルを 90 度ずつ回転させて 4 箇所測定した値の単純平均値として求めた。

【 0 0 7 4 】

< 成形板のヘーズ >

ポリエステルチップを、ESPEC 社製イナートオープン「IPHH-201 型」中で、40 リットル/分の窒素気流下 160 で 4 時間乾燥させた後、名機製作所社製射出成形機「M-70AII-DM」にて、シリンダー温度 280、背圧 5 × 105 Pa、射出率 40 cc/秒、保圧力 35 × 105 Pa、金型温度 25、成形サイクル約 7.5 秒で、図 1 に示される形状の、縦 50 mm、横 100 mm で、横方向に 6 mm から 3.5 mm まで段差 0.5 mm の 6 段階の厚みを有する段付成形板を射出成形し (なお、図 1 において、G はゲート部である。)

30

、得られた成形板における厚み 5.0 mm 部 (図 1 における C 部) について、日本電色社製ヘーズメーター「NDH-300A」を用いて測定した。

【 0 0 7 5 】

比較例 1 - 1 (特開 2002 - 179781 号公報の実施例 6 に準じた例)

<< ポリエステルの製造 >>

40

エステル化反応生成物が移送された重縮合槽に、その配管より、触媒 A - 3 に代えて、テトラ - n - ブチルチタネートを 0.5 重量% エチレングリコール溶液として、チタン原子としての総量 T が 0.104 モル/トンとなる量で添加し、5 分後に、酢酸マグネシウム 4 水和物を 0.6 重量% エチレングリコール溶液として、得られるポリエステル 1 トン当たりのマグネシウム原子としての総量 M が 0.103 モル/トンとなる量で添加し、更に 5 分後に、エチルアシッドホスフェートを、エチレングリコールの溶液として、得られるポリエステル 1 トン当たり燐原子としての総量 P が 0.210 モル/トンとなる量で添加したこと、の外は実施例 1 と同様にして、溶融重縮合させ、引き続いて固相重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

50

実施例 1 と比べ、比較例 1 - 1 は重縮合触媒を分割して添加した。その結果、重縮合速度が遅く、得られたポリエステルは色調と透明性が悪化していた。

【 0 0 7 7 】

比較例 1 - 2

<< ポリエステルの製造 >>

エステル化反応生成物が移送された重縮合槽に、その配管より、エチルアシッドホスフェートを、エチレングリコールの溶液として、得られるポリエステル 1 トン当たり燐原子としての総量 P が 0 . 2 1 0 モル / トンとなる量で添加した後、5 分後に、触媒 A - 3 に代えて、酢酸マグネシウム 4 水和物の 0 . 6 重量 % エチレングリコール溶液とテトラ - n - ブチルチタネートの 0 . 5 重量 % エチレングリコール溶液とを混合して (なお、この混合時には白沈が生成し、混合物の濁度は光路長 1 0 m m で 5 5 % であった。) 、得られるポリエステル 1 トン当たりのマグネシウム原子としての総量 M が 0 . 1 0 3 モル / トンで、チタン原子としての総量 T が 0 . 1 0 4 モル / トンとなる量で添加したこと、の外は実施例 1 と同様にして、熔融重縮合させ、引き続いて固相重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表 2 に示す。

10

【 0 0 7 8 】

実施例 1 と比べ、比較例 1 - 2 は濁度の上昇した重縮合触媒を添加した。その結果、重縮合速度が遅く、得られたポリエステルは色調と透明性が悪化していた。

【 0 0 7 9 】

比較例 1 - 3 (特開 2 0 0 1 - 6 4 3 7 7 号公報の実施例 2 に準じた例)

20

<< ポリエステル重合触媒の製造 >>

1 , 0 0 0 m l のガラス製ビーカーに脱イオン水 5 0 0 m l を入れ、無水水酸化マグネシウム 0 . 1 5 g を加え、攪拌して分散させた後、氷浴にて冷却させ、次いで、攪拌下に四塩化チタン 5 g を滴下した。液性が酸性となって水酸化マグネシウムが溶解し、塩化水素の発生が止まった時点で氷浴から取り出し、攪拌下に 2 5 % アンモニア水を液の p H が 8 となるまで滴下することにより、含チタン複合水酸化物の沈澱物を生じさせた。生成した含チタン複合水酸化物の沈澱物を、2 , 5 0 0 回転で 1 5 分間の遠心沈降により上澄液と分離した後、脱イオン水で 5 回洗浄し、次いで、2 , 5 0 0 回転で 1 5 分間の遠心沈降により固液分離し、7 0 、 1 0 t o r r で 1 8 時間減圧乾燥させることにより、ポリエステル重合触媒 B としての固体状含チタン化合物を製造した。得られた固体状含チタン化合物は、チタン原子 : マグネシウム原子のモル比が 9 1 : 9 、チタン原子 : 水酸基のモル比が 1 : 0 . 3 のものであった。

30

【 0 0 8 0 】

<< ポリエステルの製造 >>

エステル化反応生成物が移送された重縮合槽に、エチルアシッドホスフェートのエチレングリコールの溶液を添加しなかったこと、及び、配管より、触媒 A - 3 に代えて、前記で得られた触媒 B を、その 1 0 μ m 程度の粉碎物をエチレングリコールに分散させた 1 重量 % スラリー (なお、このスラリーの濁度は光路長 1 0 m m で 5 0 % であった。) として、且つ、得られるポリエステル 1 トン当たりのチタン原子としての総量 T が 0 . 2 5 1 モル / トンとなる量で添加したこと、の外は実施例 1 と同様にして、熔融重縮合させ、引き続いて固相重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表 2 に示す。なお、触媒 B のエチレングリコールスラリーの配管からの添加時、配管内のスケーリングによると思われる圧力上昇及び変動が生じ、長時間の安定な添加は困難であった。

40

【 0 0 8 1 】

実施例 1 と比べ、比較例 1 - 3 は m / t が小さい重縮合触媒を固体のまま添加した。その結果、重縮合速度が遅く、得られたポリエステルは色調と透明性が悪化していた。

【 0 0 8 2 】

比較例 1 - 4

<< ポリエステル重合触媒の製造 >>

(特開 2 0 0 3 - 8 2 0 8 4 号公報の参考例 1 1 に準じた例)

50

1000 ml ガラス製ビーカーに脱イオン水500 ml を秤取し、無水水酸化マグネシウム0.15 g を加えて分散させた。氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン5 g を滴下した。液性は、滴下とともに酸性となり、分散していた水酸化マグネシウムは溶解した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら25%アンモニア水を滴下し、液のpHを9にした。これに、室温下で攪拌しながら15%酢酸水溶液を滴下し、液のpHを5にした。生成した含チタン複合水酸化物の沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、20重量%エチレングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄時同様に濾過により行った。洗浄後の含チタン複合水酸化物を40、1.3 kPa (10 Torr)、20時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状含チタン化合物を得た。得られた固体状含チタン化合物は

10

【0083】

ICP分析法により測定した固体状含チタン化合物中の金属チタン含量は33重量%、金属マグネシウム含量は3重量%であった。次に、200 ml ガラス製フラスコにエチレングリコール100 g を秤取し、これにp-トルエンスルホン酸を0.5 g 添加した後、上記固体状含チタン化合物を0.36 g 添加し、150 で1時間加熱して溶解させ、ポリエステル重合触媒Dを製造した。

ICP分析法により測定した溶液中のチタン含有量は0.12重量%であり、前記の方法により測定したこの溶液の光路長10 mmでの濁度は5%であった。

【0084】

20

<<ポリエステルの製造>>

エステル化反応生成物が移送された重縮合槽に、その配管より、触媒A-3に代えて、触媒Dを、得られるポリエステル1トン当たりチタン原子としての総量Tが0.104モル/トンとなる量で添加したことの外は、実施例1と同様にして、熔融重縮合させ、引き続いて固相重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表2に示す。

【0085】

実施例1と比べ、比較例1-4はm/tが小さい重縮合触媒を溶液として添加した。その結果、重縮合速度が遅く、得られたポリエステルは色調と透明性が悪化していた。

【0086】

実施例2-1

30

<<ポリエステル重合触媒の製造>>

酢酸マグネシウム4水和物の量を3.0重量部としたこと、の外は、実施例1におけると同様にして、ポリエステル重合触媒A-1を製造した。この触媒A-1は、チタン原子を6,200 ppm (0.129モル/kg)、マグネシウム原子を6,200 ppm (0.255モル/kg)含有し、pHが4であり、また、光路長10 mmでの濁度が5%のものであった。この触媒の各種組成・分析値を表1に示す。

【0087】

<<ポリエステルの製造>>

スラリー調製槽、及びそれに直列に接続された2段のエステル化反応槽、及び2段目のエステル化反応槽に直列に接続された3段の熔融重縮合槽からなる連続重合装置を用い、スラリー調製槽に、テレフタル酸とエチレングリコールを、毎時、865重量部と485重量部で連続的に供給すると共に、エチルアシッドホスフェートの0.3重量%エチレングリコール溶液を、毎時6.0重量部で連続的に添加して、攪拌、混合することによりスラリーを調製し、このスラリーを、窒素雰囲気下で260、相対圧力50 kPa (0.5 kg/cm² G)、平均滞留時間4時間に設定された第1段目のエステル化反応槽、次いで、窒素雰囲気下で260、相対圧力5 kPa (0.05 kg/cm² G)、平均滞留時間1.5時間に設定された第2段目のエステル化反応槽に連続的に移送して、エステル化反応させた。そのとき、以下に示す方法により測定したエステル化率は、第1段目においては85%、第2段目においては95%であった。

40

【0088】

50

< エステル化率 >

試料を乳鉢で粉碎し、その1.0gをビーカーに精秤し、これにジメチルホルムアミド40mlを加えて攪拌しながら180℃で20分間加熱して溶解させた後、180℃のジメチルホルムアミド10mlでビーカー壁を洗浄し、室温まで冷却する。この溶液を、メトローム社製ポテンショグラフ「E-536型」自動滴定装置にて、複合pH電極「EA-120」を用い、0.1N KOHメタノール溶液で滴定した。得られた滴定曲線の変曲点から求めた滴定量〔A (ml)〕と、JIS K8006の方法により調製、標定した、0.1N KOHメタノール溶液のファクター〔f1〕、及び試料重量〔W (g)〕とから、下式により、遊離の末端カルボキシル基量〔AV (me g / g)〕を求めた。

$$AV (me g / g) = \{ A \times f1 \times (1 / 10) \} / W$$

10

【0089】

次いで、乳鉢で粉碎した試料0.3gを三角フラスコに精秤し、これに0.5N KOHエタノール溶液をホールピペットで20ml加え、更に純水10mlを加えて還流冷却器をセットし、表面温度を200℃にしたプレートヒーター上で、時々攪拌しながら2時間加熱還流して試料を加水分解した。放冷後、フェノールフタレインを指示薬として0.5N 塩酸水溶液で滴定した。なお、ここで、0.5N KOHエタノール溶液と0.5N 塩酸水溶液は、JIS K8006の方法により調製、標定した。また、フェノールフタレインは、1gをエタノール90mlに溶解し、純水で100mlに定容したものを用いた。また、同一条件で試料を入れないブランクの状態においても滴定した。その際の、試料の滴定量〔Vs (ml)〕、ブランクの滴定量〔Vb (ml)〕、0.5N 塩酸水溶液のファクター〔f2〕、及び試料重量〔W (g)〕とから、下式により、全カルボン酸由来のカルボキシル基量〔SV (me g / g)〕を求めた。

20

$$SV (me g / g) = \{ (Vb - Vs) \times f2 \times (1 / 2) \} / W$$

【0090】

次いで、得られたAV (me g / g)、及びSV (me g / g)とから、下式により、エステル化率 (%) を求めた。

$$\text{エステル化率} (\%) = \{ (SV - AV) / SV \} \times 100$$

【0091】

引き続き、前記で得られたエステル化反応生成物を連続的に溶融重縮合槽に移送する際、その移送配管中のエステル化反応生成物に、前記で得られた触媒A-1を毎時0.65重量部の量で連続的に添加しつつ、270℃、絶対圧力2.6kPa (20 Torr) に設定された第1段目の溶融重縮合槽、次いで、278℃、絶対圧力0.5kPa (4 Torr) に設定された第2段目の溶融重縮合槽、次いで、280℃、絶対圧力0.3kPa (2 Torr) に設定された第3段目の溶融重縮合槽に連続的に移送して、得られるポリエステル樹脂の固有粘度 (〔1〕) が0.60dl/gとなるように合計滞留時間を調整して溶融重縮合させ、重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口から連続的にストランド状に抜き出して、水冷後、チップ状にカットすることにより、溶融重縮合ポリエステルチップを製造した。

30

【0092】

引き続き、前記で得られたポリエステルチップを、窒素雰囲気下で約160℃に保持された攪拌結晶化機内に滞留時間が約60分となるように連続的に供給して結晶化させた後、塔型の固相重縮合装置に連続的に供給し、窒素雰囲気下で210℃で、得られるポリエステルの固有粘度 (〔2〕) が0.83dl/gとなるように滞留時間を調整して固相重縮合させた。得られた固相重縮合ポリエステルについて、実施例1と同様に評価し、結果を表3に示した。

40

【0093】

実施例2-2~2-5、比較例2-7

<< ポリエステル重合触媒の製造 >>

酢酸マグネシウム4水和物の添加量を変更すること以外は、実施例2-1のポリエステル重合触媒A-1の製造と同様に操作して、ポリエステル重合触媒A-2、A-4~A-

50

6を製造した。この触媒の各種組成・分析値を表1に示す。

【0094】

<<ポリエステル¹の製造>>

触媒A-1に代えて、触媒A-2～A-6を、得られるポリエステル1トン当たりのチタン原子としての総量Tが表3に示す値となる量で添加したこと、の外は、実施例2-1と同様にして、熔融重縮合させ、引き続いて固相重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表3に示す。

【0095】

比較例2-1

<<ポリエステル¹の製造>>

触媒A-1に代えて、酢酸マグネシウム4水和物をエチレングリコール溶液として第2段目のエステル化反応槽に添加し、テトラ-n-ブチルチタネートをエチレングリコール溶液として第2段目のエステル化反応槽から第1段目の熔融重縮合槽への移送配管中のエステル化反応生成物に添加したこと、の外は実施例2-1と同様にして、熔融重縮合させ、引き続いて固相重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表3に示す。

【0096】

実施例2-1～2-5、比較例2-7と比べ、比較例2-1は重縮合触媒を分割して添加した。その結果、重縮合速度が遅く、得られたポリエステルは色調と透明性が悪化していた。

【0097】

比較例2-2

(特開平7-207010号公報の実施例1の触媒組成液を用いた例)

<<ポリエステル¹重合触媒¹の製造>>

ガラス製容器にエチレングリコール50gを仕込み、20の温度でテトラ-n-ブチルチタネート0.37gを混合した後、これに5重量%水酸化ナトリウム水溶液0.5g(チタン触媒に対して58モル%)を添加し、ついでこれを均一攪拌することにより、均一な触媒組成液を調製した。この触媒組成液をポリエステル重合触媒Cとする。

【0098】

<<ポリエステル¹の製造>>

触媒A-1に代えて、触媒C 0.231重量部(得られるポリエステル1トン当たり、ナトリウム原子としての総量が0.049モル/トン、チタン原子としての総量Tが0.084モル/トンとなる量)で添加したこと、の外は、実施例2-1と同様にして、熔融重縮合させ、引き続いて固相重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表3に示す。

【0099】

実施例2-1～2-5、比較例2-7と比べ、重縮合触媒中の周期表第2A族の金属元素であるマグネシウムを、比較例2-2では周期表第1A族の金属元素であるナトリウムに変更し、添加した。その結果、重縮合速度が遅く、得られたポリエステルは色調が悪化していた。

【0100】

比較例2-3(比較例2-2の触媒組成液と同じ量比のNaとTiを別々に添加した場合の例)

<<ポリエステル¹の製造>>

触媒Dに代えて、5重量%水酸化ナトリウム水溶液を第2段目のエステル化反応槽に、得られるポリエステル1トン当たり、ナトリウム原子としての総量が0.049モル/トンとなるように添加し、テトラ-n-ブチルチタネートをエチレングリコール溶液として第2段目のエステル化反応槽から第1段目の熔融重縮合槽への移送配管中のエステル化反応生成物に、得られるポリエステル1トン当たり、チタン原子としての総量Tが0.084モル/トンとなる量で添加したこと、の外は、比較例2-2と同様にして、熔融重縮合さ

10

20

30

40

50

せ、引き続いて固相重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 1 】

実施例 2 - 1 ~ 2 - 5、比較例 2 - 7 と比べ、重縮合触媒中の周期表第 2 A 族の金属元素であるマグネシウムを、比較例 2 - 3 では周期表第 1 A 族の金属元素であるナトリウムに変更し、更に分割して添加した。その結果、重縮合速度が遅く、得られたポリエステルは色調が悪化していた。

【 0 1 0 2 】

比較例 2 - 4、2 - 5

<< ポリエステル重合触媒の製造 >>

酢酸マグネシウム 4 水和物の添加量を変更すること以外は、実施例 2 - 1 のポリエステル重合触媒 A - 1 の製造と同様に操作して、ポリエステル重合触媒 A - 7、A - 8 を製造した。この触媒の各種分析値を表 1 に示す。

【 0 1 0 3 】

<< ポリエステルの製造 >>

触媒 A - 1 に代えて、触媒 A - 7、A - 8 を、得られるポリエステル 1 トン当たりのチタン原子としての総量 T が表 3 に示す値となる量で添加したこと、の外は、実施例 2 - 1 と同様にして、熔融重縮合させ、引き続いて固相重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 4 】

実施例 2 - 1 ~ 2 - 5、比較例 2 - 7 と比べ、比較例 2 - 4 では m/t が小さい重縮合触媒を、比較例 2 - 5 では m/t が大きな重縮合触媒を添加した。その結果、重縮合速度が遅く、得られたポリエステルは色調が悪化していた。

【 0 1 0 5 】

比較例 2 - 8

<< ポリエステル重合触媒の製造 >>

水を添加しないこと以外は、実施例 2 - 1 のポリエステル重合触媒 A - 1 の製造と同様に操作して、ポリエステル重合触媒 A - 9 を製造した。この触媒の各種組成・分析値を表 1 に示す。

【 0 1 0 6 】

<< ポリエステルの製造 >>

触媒 A - 1 に代えて、触媒 A - 9 を添加したこと、の外は、実施例 2 - 1 と同様にして、熔融重縮合させ、引き続いて固相重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 7 】

比較例 2 - 9

<< ポリエステル重合触媒 >>

実施例 2 - 7 で得たポリエステル重合触媒 A - 9 を、70 で 1 週間貯蔵した。このもの（「A - 9'」と呼ぶ）の濁度を、前記の方法に従って測定したところ、16%であった。

【 0 1 0 8 】

<< ポリエステルの製造 >>

触媒 A - 9 に代えて、触媒 A - 9' を添加したこと、の外は、実施例 2 - 7 と同様にして、熔融重縮合させ、引き続いて固相重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 0 9 】

比較例 2 - 6

<< ポリエステル重合触媒の製造 >>

水の添加量を変更すること以外は、実施例 2 - 1 のポリエステル重合触媒 A - 1 の製造と同様に操作して、ポリエステル重合触媒を製造したところ、濁度が悪化したポリエステ

10

20

30

40

50

ル重合触媒 A - 10 が得られた。この触媒の各種組成・分析値を表 1 に示す。

【 0 1 1 0 】

<< ポリエステルの製造 >>

触媒 A - 1 に代えて、触媒 A - 10 を添加したこと、の外は、実施例 2 - 1 と同様にして、熔融重縮合させ、引き続いて固相重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 1 】

なお、触媒 A - 10 を配管から添加する時、配管内のスケーリングによると思われる圧力上昇及び変動が生じ、長時間の安定な添加は困難であった。

実施例 2 - 1 と比べ、比較例 2 - 6 では濁度が悪化した重縮合触媒を使用した。その結果、重縮合速度が遅く、得られたポリエステルは色調と透明性が悪化していた。

10

【 0 1 1 2 】

実施例 3

<< ポリエステルの製造 >>

実施例 2 - 1 で得られた触媒 A - 1 を、第 2 段目のエステル化反応槽に連続的に添加したこと、の外は実施例 2 - 1 と同様にして、熔融重縮合させ、引き続いて固相重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 1 1 3 】

【表 1】

表1

名称	EG量 (重量部)	チタン			マグネシウム		水添加量		乳酸添加量		
		TBT添加量 (重量部)	チタン原子濃度 (ppm)	チタン原子濃度 (モル/kg)	MGA添加量 (重量部)	マグネシウム原子濃度 (ppm)	マグネシウム原子濃度 (モル/kg)	(重量部)	(モル/kg)	(重量部)	(モル/kg)
A-1	41	2.4	6200	0.129	30	6200	0.255	4	7	3.8	0.778
A-2	41	2.4	6500	0.135	0.9	2000	0.081	4	8	3.8	0.810
A-3	41	2.4	6200	0.129	1.5	3100	0.128	4	8	3.8	0.777
A-4	41	2.4	6400	0.133	1.9	4100	0.167	4	8	3.8	0.794
A-5	41	2.4	6100	0.128	4.0	8200	0.338	4	7	3.8	0.764
A-6	41	2.4	6000	0.126	4.8	9700	0.400	4	7	3.8	0.753
A-7	41	2.4	6600	0.137	0.3	700	0.027	4	8	3.8	0.819
A-8	41	2.4	5900	0.123	6.1	12100	0.496	4	7	3.8	0.736
A-9	41	2.4	6700	0.140	30	6700	0.279	0	0	3.8	0.840
A-10	41	2.4	4200	0.088	30	4200	0.174	30	37	3.8	0.526

TBT:テトラノープチルチタネート
MGA:酢酸マグネシウム4水和物

表1(続き)

名称	m/t (モル/モル)	A/m (モル/モル)	pH	濁度 (%)	高温安定性 テスト
A-1	1.96	3.0	4	5	○
A-2	0.60	9.6	3	4	○
A-3	0.99	6.1	4	5	○
A-4	1.25	4.7	4	5	○
A-5	2.65	2.3	4	4	○
A-6	3.20	1.9	6	6	△
A-7	0.19	28.8	3	5	○
A-8	4.00	1.6	8	7	×
A-9	1.96	3.0	7	8	△
A-10	1.96	3.0	4	48	-

【表2】

表2

実施例番号	実施例1	比較例1-1	比較例1-2	比較例1-3	比較例1-4
<重合方式>	実施例1-1 比較例1-2 比較例1-3 比較例1-4 エステル化法・ハッチ式				
<重縮合触媒等>	A-3	○(分割)	○(混合)	B	D
触媒種	触媒A~D : その他				
得られるホリス テルトンあたりの 原子の総量	(1)金属原子(T) (モル/t) (2)金属原子(M) (モル/t) : 燐原子(P) (モル/t)	0.104 0.103 0.210	0.104 0.103 0.210	0.104 0.103 0	0.251 0.029 0
	M/P (モル/モル)	0.49	0.49	0.49	-
	M/T (モル/モル)	0.99	0.99	0.99	0.12
	P/M/T (モル/モル/モル)	19.6	19.6	19.6	0
<溶融重縮合>					
固有粘度	[η 1]	0.60	0.60	0.60	0.60
重合時間	(dl/g)	4.0	4.5	5.0	4.4
重縮合速度	[V1]	0.150	0.133	0.120	0.136
<固相重縮合>					
固有粘度	[η 2]	0.75	0.75	0.75	0.75
重合時間	(dl/g)	7.5	11.5	13.6	12.5
重縮合速度	[V2]	0.020	0.013	0.011	0.012
<ホリエステル物性>					
色座標 ^b		2.8	4.7	5.5	10.6
成形板ヘース	(%)	3.7	26	35	37
					24

実施例 4

<< ポリエステルの製造 >>

エステル化反応槽に、ジメチルテレフタレート 100 重量部とエチレングリコール 70 重量部とを仕込み、窒素雰囲気下、150 で融解させた後、エステル交換触媒として酢酸カルシウム 1 水和物と酢酸マグネシウム 4 水和物を、得られるポリエステルに対する残存量が、カルシウム原子として 68 ppm、マグネシウム原子として 47 ppm となる量で添加し、240 まで 3 時間かけて昇温し、常圧でメタノールと過剰のエチレングリコールを留去しながら、エステル交換反応させた後、トリメチルホスフェートを、得られるポリエステルに対する残存量が、燐原子として 30 ppm となる量で添加して、実質的にエステル交換反応を終了させた。

10

【0117】

引き続き、得られたエステル交換反応生成物を重縮合槽に移送し、実施例 2 - 1 で得られた触媒 A - 1 を、得られるポリエステルに対する残存量が、チタン原子として 3 ppm、マグネシウム原子として 3 ppm となる量で添加すると共に、有機系調色剤として、ソルベントブルー 104 (クラリアント社製「Polysynthrene Blue RBL」) 及びソルベントレッド 135 (クラリアント社製「SandplastRed G」) を、得られるポリエステルに対する残存量がそれぞれ 1.50 ppm となる量で添加した後、280 まで 45 分かけて昇温すると共に、圧力を常圧から 0.3 kPa (2 Torr) まで 1 時間かけて減圧し、得られるポリエステルの固有粘度 [η] が 0.60 dl/g となるまで熔融重縮合させた後、重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷後、チップ状にカットすることにより、熔融重縮合ポリエステルチップを製造した。得られた熔融重縮合ポリエステルについて、実施例 1 と同様に評価し、結果を表 4 に示した。

20

【0118】

比較例 4

<< ポリエステルの製造 >>

エステル交換反応生成物に、触媒 A - 1 に代えて、テトラ - n - ブチルチタネートを、得られるポリエステルに対する残存量が、チタン原子として 3 ppm となる量で添加したこと、の外は実施例 4 と同様にして、熔融重縮合させてポリエステルを製造し、同様に評価した。結果を表 4 に示す。

【0119】

実施例 4 と比べ、比較例 4 では周期表第 2 A 族の金属元素であるマグネシウムを含有しない重縮合触媒を添加した。その結果、重縮合速度が遅く、得られたポリエステルは色調が悪化していた。

30

【0120】

【表4】

表4

実施例番号	実施例	比較例
<重合方式>	エステル交換法・ハッチ式	
<重合触媒等>	A-1	○(Tiのみ)
触媒種 : 触媒A~D : その他		
<溶融重合>		
固有粘度 重合時間 重合速度	[η 1] (dl/g) (hr) [V1] (dl/g/hr)	0.60 2.8 0.210 0.60 3.5 0.170
<ホリエステル物性>		
色度標b 成形板ハース	0.4 -	2.5 -
	(%)	

10

20

【0121】

<<高温安定性テスト>>

前記各実施例・比較例で用いた触媒の高温貯留下での安定性を以下の手順で試験し、結果を表1に示した。

即ち、前記各実施例・比較例で用いた触媒を、70 で1週間貯蔵したのちの触媒の濁度を、前記の方法に従って測定し、濁度が10%以下の場合を○、10%を越え20%以下の場合を△、20%を越える場合を×で示した。

30

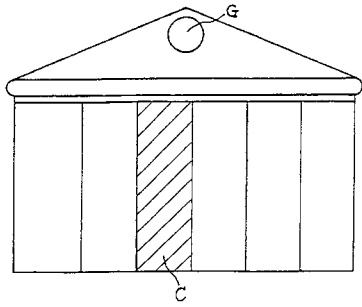
【図面の簡単な説明】

【0122】

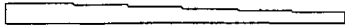
【図1】実施例において成形した物性評価用段付成形板の(a)は平面図、(b)は正面図である。

【 図 1 】

(a)



(b)



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-040994(JP,A)
特開平10-081646(JP,A)
特開2001-098065(JP,A)
特開2001-026642(JP,A)
特表2005-523961(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 63/