

明 細 書

発明の名称：

ポリエステル製造用重縮合触媒とその重縮合触媒を用いるポリエステルの製造

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル製造用重縮合触媒とその重縮合触媒を用いるポリエステルの製造に関し、更には、その重縮合触媒を用いて得られるポリエステルに関する。

背景技術

[0002] ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等に代表されるポリエステルは、機械的特性と化学的特性にすぐれており、それぞれの特性に応じて、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や磁気テープ用等のフィルムやシート、中空成形品であるボトル、電気、電子部品のケーシング、その他の種々の成形品や部品等の広範な分野において用いられている。

[0003] 代表的なポリエステルである芳香族ジカルボン酸成分とアルキレングリコール成分を主たる構成成分とするポリエステル、例えば、ポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化反応や、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル交換によってビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート（ＢＨＥＴ）とこれを含むオリゴマーを製造し、これを重縮合触媒の存在下に真空中、高温下に熔融重縮合させることによって製造されている。

[0004] 更に、ＰＥＴボトルとして知られているポリエステル二軸延伸ボトル用途には、得られるボトルが十分な強度を有するように、繊維やフィルム用途よりも高分子量のポリエステルが必要であり、そのため、上記熔融重縮合物を固相重縮合して得られる高分子量のポリエステルが用いられる。

[0005] 従来、このようなポリエステル製造用重縮合触媒としては、三酸化アンチ

モンがよく知られている。三酸化アンチモンは、安価ですぐれた触媒活性をもつ触媒であるが、ポリエステル原料の重縮合時に金属アンチモンが析出して、得られるポリエステルが黒ずみ、また、得られるポリエステルの異物が混入するという問題がある。

[0006] そこで、ポリエステルの製造において、反応系に触媒と共に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリを存在させることによって、得られるポリエステルの着色を防止できることが知られており（特許文献1参照）、三酸化アンチモン触媒の場合にも、これに一定量の酸化ナトリウムと共に酸化鉄を含有させることによって、得られるポリエステルの色調を改善し得ることが知られている（特許文献2参照）。しかし、三酸化アンチモンは、本来、毒性を有するところから、近年においては、アンチモンを含まない触媒の開発が望まれている。

[0007] このような事情の下、ジメチルテレフタレートとエチレングリコールとのエステル交換によるポリエステル製造用重縮合触媒として、例えば、グリコールチタネートや（特許文献3参照）、テトラアルコキシチタンが提案されており（特許文献4参照）、最近では、ハロゲン化チタンやチタンアルコキシドを加水分解してチタン水酸化物を得、これを30～350℃の温度で加熱して、脱水、乾燥し、かくして得られる固体状のチタン化合物を重縮合触媒として用いることが提案されている（特許文献5及び6参照）。

[0008] 上述したようなチタン系触媒は、多くの場合、高い重合活性を有するが、一方、そのようなチタン系触媒を用いて得られるポリエステルは、黄色に着色がみられると共に、溶融成形時にも熱劣化して、着色しやすいという問題があり、更に、透明性にも劣る問題がある。

[0009] このような問題を解決するために、最近、水酸化マグネシウムやハイドロタルサイトのような固体塩基粒子の表面にチタン酸からなる被覆を有せしめてなる粒子構造を有するチタン酸触媒が提案されている（特許文献7参照）。

[0010] このような粒子構造を有するチタン酸触媒は、ポリエステル原料の溶融重

縮合によるポリエステル製造においては、三酸化アンチモン触媒を用いる場合と同等又はそれ以上に高い重合活性にて色調と透明性にすぐれたポリエステルを与え、特に、ポリエステル原料の溶融重縮合において、重縮合速度からみた重合活性は三酸化アンチモン触媒よりも高い。

[0011] しかし、上述したチタン酸触媒を用いて得られたポリエステルの一層の高分子量化を図るために、得られたポリエステルの固相重縮合させるときは、三酸化アンチモン触媒を用いる場合に比較して、特に、重縮合速度からみた重合活性には尚、改善の余地がある。

先行技術文献

特許文献

- [0012] 特許文献1：特公昭38-2143号公報
特許文献2：特開平9-291141号公報
特許文献3：特公昭46-3395号公報
特許文献4：特開昭49-57092号公報
特許文献5：特開2001-64377号公報
特許文献6：特開2001-114885号
特許文献7：特開2006-188567号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明者らは、従来のポリエステル製造用重縮合触媒における種々の問題、特に、上述したチタン酸触媒における問題を解決するために鋭意研究した結果、それぞれ固体塩基の重量に対して所定の割合で、チタン酸からなる内側被覆層を固体塩基の粒子に表面に有すると共に、アルミニウム、ジルコニウム及びケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物又はアルミニウム、ジルコニウム及びケイ素から選ばれる少なくとも2種の元素の複合酸化物からなる外側被覆層を上記内側被覆層の表面に有する固体塩基の粒子をポリエステル製造用重縮合触媒として用いることによって、溶融重縮合時、ポ

リエステルの分解を抑制して、三酸化アンチモン触媒よりも高い重合活性にて色調にすぐれるポリエステルを得ることができ、そのうえ、固相重縮合においても、色調にすぐれた高分子量ポリエステルを三酸化アンチモン触媒とほぼ同等であり、前述したチタン酸触媒よりも高い重合活性によって、即ち、高い重縮合速度にて得ることができることを見出して、本発明に至ったものである。

[0014] 従って、本発明は、アンチモンを含まないながら、溶融重縮合触媒として、高い重合活性を有し、すぐれた色調を有するポリエステルを与えるのみならず、固相重縮合においても、高い重合活性を有し、特に、高い重縮合速度にて、すぐれた色調を有する高分子量ポリエステルを与える新規なポリエステル製造用重縮合触媒とそのような重縮合触媒の製造方法を提供することを目的とし、更には、そのような重縮合触媒を用いて得られるポリエステルとそのような重縮合触媒時を用いる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

[0015] 本発明によれば、ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールとのエステル化反応又はエステル交換反応によるポリエステル製造用重縮合触媒であって、固体塩基 100 重量部に対して、チタン酸からなる内側被覆層を TiO_2 換算で 0.1 ~ 50 重量部を固体塩基の粒子に表面に有すると共に、アルミニウム、ジルコニウム及びケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物又はアルミニウム、ジルコニウム及びケイ素から選ばれる少なくとも 2 種の元素の複合酸化物からなる外側被覆層 1 ~ 50 重量部を上記内側被覆層の表面に有する固体塩基の粒子からなる重縮合触媒が提供される。

[0016] 本発明によれば、上記触媒のうち、粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を有すると共に、アルミニウムとジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物又はアルミニウムとジルコニウムの複合酸化物からなる外側被覆層を上記内側被覆層の表面に有する固体塩基の粒子からなる重縮合

触媒は、固体塩基の粒子の水スラリーにその pH が 5 ～ 12 となるようにチタン化合物の水溶液とアルカリ水溶液とを加えて、上記固体塩基の粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を形成し、次いで、このようにして得られた固体塩基の粒子の水スラリーに水溶性アルミニウム塩と水溶性ジルコニウム塩から選ばれる少なくとも 1 種の水溶液とアルカリ水溶液を加えて、上記内側被覆層の表面にアルミニウムとジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物又はアルミニウムとジルコニウムの複合酸化物からなる外側被覆層を形成し、次いで、上記内側及び外側被覆層を有する固体塩基の粒子の水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕することによって得ることができる。

[0017] 本発明によれば、上記触媒のうち、粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を有すると共に、ケイ素酸化物からなる外側被覆層を上記内側被覆層の表面に有する固体塩基の粒子からなる重縮合触媒は、固体塩基の粒子の水スラリーにその pH が 5 ～ 12 となるようにチタン化合物の水溶液とアルカリ水溶液とを加えて、上記固体塩基の粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を形成し、次いで、このようにして得られた固体塩基の粒子の水スラリーに水溶性ケイ酸塩の水溶液と酸を加えて、上記内側被覆層の表面にケイ素酸化物からなる外側被覆層を形成し、次いで、上記内側及び外側被覆層を有する固体塩基の粒子の水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕することによって得ることができる。

[0018] 本発明によれば、上記触媒のうち、粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を有すると共に、アルミニウムとジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種の元素とケイ素の複合酸化物からなる外側被覆層を上記内側被覆層の表面に有する固体塩基の粒子からなる重縮合触媒は、固体塩基の粒子の水スラリーにその pH が 5 ～ 12 となるようにチタン化合物の水溶液とアルカリ水溶液とを加えて、上記固体塩基の粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を形成し、次いで、このようにして得られた固体塩基の粒子の水スラリーに水溶性アルミニウム塩と水溶性ジルコニウム塩から選ばれる少なくとも 1 種

の水溶液と水溶性ケイ酸塩の水溶液を加えて、上記内側被覆層の表面にアルミニウムとジルコニウムから選ばれる少なくとも1種の元素とケイ素の複合酸化物からなる外側被覆層を形成し、次いで、上記内側及び外側被覆層を有する固体塩基の粒子の水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕することによって得ることができる。

[0019] 本発明によれば、ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールを上述した重縮合触媒の存在下に溶融重縮合させることを特徴とするポリエステル製造方法が提供される。

[0020] 本発明によれば、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコールとのエステル化反応又はエステル交換反応によって、上記芳香族ジカルボン酸ビス（ヒドロキシアルキル）エステルを含むオリゴマーを製造し、次いで、上述した重縮合触媒の存在下に上記オリゴマーを溶融重縮合させることを特徴とするポリエステルの製造方法が提供される。

[0021] また、本発明によれば、上述したようにして得られたポリエステルの製造方法が提供される。

[0022] 更に、本発明によれば、上述した製造方法によって製造されたポリエステルが提供される。

発明の効果

[0023] ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールとのエステル化反応又はエステル交換反応によるポリエステル製造において、本発明によるポリエステル製造用重縮合触媒を用いる溶融重縮合によって、ポリエステルの黒ずみなしに、また、ポリエステルの分解なしに、高い重合活性にて、すぐれた色調を有するポリエステルを得ることができ、更に、固相重縮合において、高い重合活性にて、即ち、高い重縮合速度にて、すぐれた色調を有する高分子量ポリエステルを得ることができる。

発明を実施するための形態

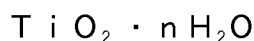
[0024] 本発明によるポリエステル製造用重縮合触媒は、ジカルボン酸又はそのエ

ステル形成性誘導体とグリコールとのエステル化反応又はエステル交換反応によるポリエステル製造用重縮合触媒であって、固体塩基 100 重量部に対して、チタン酸からなる内側被覆層を TiO_2 換算で 0.1～50 重量部を固体塩基の粒子に表面に有すると共に、アルミニウム、ジルコニウム及びケイ素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物又はアルミニウム、ジルコニウム及びケイ素から選ばれる少なくとも 2 種の元素の複合酸化物からなる外側被覆層 1～50 重量部を上記内側被覆層の表面に有する固体塩基の粒子からなる。ここに、本発明においては、上記酸化物又は複合酸化物は一部、水酸化物を含んでいてもよい。

[0025] 本発明において、固体塩基として、例えば、アルカリ金属やアルカリ土類金属の酸化物や水酸化物、種々の複合酸化物のほか、アルミニウム、亜鉛、ランタン、ジルコニウム、トリウム等の酸化物等や、これらの複合物を挙げることができる。これらの酸化物や複合物は、一部が炭酸塩等の塩類にて置換されていてもよい。従って、本発明において、固体塩基として、より具体的には、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、亜鉛等の酸化物や水酸化物、例えば、水酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化亜鉛等や、ハイドロタルサイト等の複合酸化物を例示することができる。

[0026] なかでも、本発明によれば、固体塩基として、水酸化マグネシウム又はハイドロタルサイトが好ましく用いられる。

[0027] 本発明において、チタン酸とは、一般式



(式中、 n は $0 < n \leq 2$ を満たす数である。)

で表される含水酸化チタンであって、このようなチタン酸は、例えば、後述するように、ある種のチタン化合物を分解することによって得ることができる。

[0028] 本発明による重縮合触媒において、固体塩基 100 重量部に対して、チタン酸からなる内側被覆層の割合が TiO_2 換算で 0.1 重量部よりも少ないと

きは、得られる重縮合触媒の重合活性が低く、他方、固体塩基 100 重量部に対して、チタン酸からなる内側被覆層の割合が TiO_2 換算で 50 重量部よりも多いときは、ポリエステル製造に際して、ポリエステルの分解が起こりやすく、また、得られたポリエステルの溶融成形時に熱劣化による着色が生じやすい。

[0029] 他方、固体塩基 100 重量部に対して、ケイ素、アルミニウム及びジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物又はアルミニウム、ジルコニウム及びケイ素から選ばれる少なくとも 2 種の元素の複合酸化物からなる外側被覆層の割合が 1 重量部よりも少ないときは、得られる重縮合触媒の重合活性は高いものの、得られたポリエステルにおいて色調の改善がみられず、他方、固体塩基 100 重量部に対して、外側被覆層の割合が酸化物換算で 50 重量部よりも多いときは、得られる重縮合触媒の重合活性が低下するので好ましくない。

[0030] 次に、本発明による上記重縮合触媒の製造について説明する。

[0031] 本発明による重縮合触媒のうち、粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を有すると共に、アルミニウムとジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物又はアルミニウムとジルコニウムの複合酸化物からなる外側被覆層を上記内側被覆層の表面に有する固体塩基の粒子からなる重縮合触媒は、固体塩基の粒子の水スラリーにその pH が 5 ~ 12 となるようにチタン化合物の水溶液とアルカリ水溶液とを加えて、上記固体塩基の粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を形成し、次いで、このようにして得られた固体塩基の粒子の水スラリーに水溶性アルミニウム塩と水溶性ジルコニウム塩から選ばれる少なくとも 1 種の水溶液とアルカリ水溶液を加えて、上記内側被覆層の表面にアルミニウムとジルコニウムから選ばれる少なくとも 1 種の元素の酸化物又はアルミニウムとジルコニウムの複合酸化物からなる外側被覆層を形成し、次いで、上記内側及び外側被覆層を有する固体塩基の粒子の水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕することによって得ることができる。

[0032] 粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を有すると共に、ケイ素酸化物からなる外側被覆層を上記内側被覆層の表面に有する固体塩基の粒子からなる重縮合触媒は、固体塩基の粒子の水スラリーにそのpHが5～12となるようにチタン化合物の水溶液とアルカリ水溶液とを加えて、上記固体塩基の粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を形成し、次いで、このようにして得られた固体塩基の粒子の水スラリーに水溶性ケイ酸塩の水溶液と酸を加えて、上記内側被覆層の表面にケイ素酸化物からなる外側被覆層を形成し、次いで、上記内側及び外側被覆層を有する固体塩基の粒子の水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕することによって得ることができる。

[0033] また、粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を有すると共に、アルミニウムとジルコニウムから選ばれる少なくとも1種の元素とケイ素の複合酸化物からなる外側被覆層を上記内側被覆層の表面に有する固体塩基の粒子からなる重縮合触媒は、固体塩基の粒子の水スラリーにそのpHが5～12となるようにチタン化合物の水溶液とアルカリ水溶液とを加えて、上記固体塩基の粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を形成し、次いで、このようにして得られた固体塩基の粒子の水スラリーに水溶性アルミニウム塩と水溶性ジルコニウム塩から選ばれる少なくとも1種の水溶液と水溶性ケイ酸塩の水溶液を加えて、上記内側被覆層の表面にアルミニウムとジルコニウムから選ばれる少なくとも1種の元素とケイ素の複合酸化物からなる外側被覆層を形成し、次いで、上記内側及び外側被覆層を有する固体塩基の粒子の水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕することによって得ることができる。

[0034] 上述した本発明による重縮合触媒の製造において、固体塩基粒子の表面に内側被覆層と外側被覆層をこの順序で形成した後、これを乾燥する温度は、好ましくは、60～180℃の範囲であり、特に好ましくは、100～130℃の範囲である。

[0035] また、上記乾燥物の解砕は、乾燥物をいわば解きほぐす程度に軽く分散さ

せ、粉化することをいい、限定されるものではないが、乾燥物を例えばエアーミルのような粉碎機を用いて処理することによって乾燥物を解砕することができる。このようにして、本発明によれば、重縮合触媒は、通常、 $0.3 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度の平均粒子径を有する。

[0036] 固体塩基粒子の表面にチタン酸からなる上記内側被覆層を形成するためのチタン化合物としては、例えば、四塩化チタン等のようなチタンハロゲン化合物、シュウ酸チタニルアンモニウム塩等のようなチタン酸塩、テトライソプロポキシド等のようなチタンアルコキシド等を挙げることができるが、しかし、これら例示に限定されるものではない。

[0037] 他方、上記内側被覆層の表面に上記外側被覆層を形成するための水溶性アルミニウム塩としては、例えば、硫酸アルミニウムや塩化アルミニウムのようなアルミニウム塩や、アルミン酸ナトリウムやアルミン酸カリウムのようなアルミン酸アルカリ金属塩を挙げることができ、水溶性ジルコニウム塩としては、例えば、オキシ塩化ジルコニウムや三塩化ジルコニウムを挙げることができ、また、水溶性ケイ酸塩としては、例えば、ケイ酸ナトリウムやケイ酸カリウムを挙げることができる。しかし、本発明において、水溶性アルミニウム塩、水溶性ジルコニウム塩及び水溶性ケイ酸塩は、上記例示に限定されるものではない。

[0038] また、上述したチタン酸からなる内側被覆層や、また、上述したアルミニウム、ジルコニウム及びケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物又はアルミニウム、ジルコニウム及びケイ素から選ばれる少なくとも2種の元素の複合酸化物からなる外側被覆層を形成するために、上述したチタン化合物や、また、上述したアルミニウム塩、ジルコニウム塩又はケイ酸塩を加水分解するために用いる酸又はアルカリは、特に限定されるものではなく、例えば、アルカリとしては、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムの水溶液を例示することができ、また、酸としては、例えば、硫酸、硝酸、酢酸、塩酸、リン酸等を挙げることができる。

[0039] 本発明による重縮合触媒において、固体塩基は、前述したように、好まし

くは、水酸化マグネシウム又はハイドロタルサイトである。

[0040] 本発明による重縮合触媒の調製に用いる水酸化マグネシウム粒子の水スラリーとは、例えば、塩化マグネシウムや硝酸マグネシウム等のような水溶性マグネシウム塩の水溶液を水酸化ナトリウムやアンモニア等のアルカリで中和し、水酸化マグネシウムを沈殿させて得られる水スラリーや、水酸化マグネシウム粒子を水中に分散して得られるスラリーをいう。このような水溶性マグネシウム塩の水溶液をアルカリで中和して、水酸化マグネシウムの水スラリーを得る場合、水溶性マグネシウム塩の水溶液とアルカリとを同時中和してもよく、また、一方を他方に加えて中和してもよい。

[0041] また、上記水酸化マグネシウム粒子は、その由来は、何ら制約されるものではなく、例えば、天然鉱石を粉砕して得られた粉末、マグネシウム塩水溶液をアルカリで中和して得られた粉末等であってもよい。

[0042] 本発明において、ハイドロタルサイトは、好ましくは、下記一般式 (I)



(式中、 M^{2+} は Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 及び Cu^{2+} から選ばれる少なくとも1種の2価金属イオンを示し、 M^{3+} は Al^{3+} 、 Fe^{3+} 及び Ti^{3+} から選ばれる少なくとも1種の3価金属イオンを示し、 A^{n-} は SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 CO_3^{2-} 及び OH^- から選ばれる少なくとも1種のアニオンを示し、 n は上記アニオンの価数を示し、 x は $0 < x < 0.5$ を満足する数であり、 m は $0 \leq m < 2$ を満足する数である。)

で表される。

[0043] 特に、本発明においては、 M^{2+} が Mg^{2+} であり、 M^{3+} が Al^{3+} であり、 A^{n-} が CO_3^{2-} であるハイドロタルサイト、即ち、一般式 (II)



(式中、 x 及び m は前記と同じである。)

で表されるものが好ましく用いられる。このようなハイドロタルサイトは市販品として容易に入手することができるが、必要に応じて、適宜の原料を用いて、従来より知られている方法、例えば、水熱法によって製造することも

できる。

[0044] 本発明による重縮合触媒の調製に用いるハイドロタルサイト粒子の水スラリーとは、上述したようなハイドロタルサイト粒子を水に分散して得られるスラリーをいう。

[0045] 本発明によるポリエステル製造において、ジカルボン酸としては、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ドデカンジカルボン酸等によって例示される脂肪族ジカルボン酸やそのエステル形成性誘導体、例えば、ジアルキルエステルや、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等によって例示される芳香族ジカルボン酸やそのエステル形成性誘導体、例えば、ジアルキルエステルを挙げることができる。また、本発明において、グリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等を例示することができる。

[0046] 上述したなかでは、例えば、ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が好ましく用いられ、また、グリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール等のアルキレングリコールが好ましく用いられる。

[0047] 従って、本発明において、ポリエステルの好ましい具体例として、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)等を挙げることができる。

[0048] しかし、本発明において、ポリエステル原料として用いることができるジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体やグリコールは、上記例示に限定されるものではなく、また、得られるポリエステルも、上記例示に限定されるものではない。

[0049] 一般に、ポリエチレンテレフタレートにて代表されるポリエステルは、以

下の方法によって製造されている。即ち、第1は、テレフタル酸に代表されるジカルボン酸とエチレングリコールに代表されるグリコールとの直接エステル化反応によって、前記B H E Tを含む低分子量のオリゴマーを得、更に、このオリゴマーを重縮合触媒の存在下に高真空、高温下に熔融重縮合させて、所要の分子量を有するポリエステルを得るものである。

[0050] 第2は、ジメチルテレフタレートに代表されるテレフタル酸ジアルキルエステルとエチレングリコールに代表されるグリコールとのエステル交換反応によって、同様に、前記B H E Tを含む低分子量のオリゴマーを得、更に、このオリゴマーを重縮合触媒の存在下に高真空、高温下に熔融重縮合させて、所要の分子量を有するポリエステルを得るものである。

[0051] 本発明による重縮合触媒は、ポリエステルの製造に用いるジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールとのエステル化又はエステル交換反応によって得られる低分子量オリゴマー（以下、単に、低分子量オリゴマーということがある。）100重量部に対して、通常、 $3 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ 重量部の範囲で用いられる。上記低分子量オリゴマー100重量部に対して、重縮合触媒の割合が 3×10^{-4} 重量部よりも少ないときは、触媒活性が十分でなく、目的とする高分子量のポリエステルを得ることができないおそれがあり、他方、 3×10^{-2} 重量部よりも多いときは、得られるポリエステルが熱安定性に劣るおそれがある。

[0052] 本発明によるポリエステルの製造においても、上述した重縮合触媒を用いる以外は、従来から知られているように、前述した直接エステル化反応又はエステル交換反応によって前記B H E Tを含む低分子量のオリゴマーを得、次いで、このオリゴマーを上記重縮合触媒の存在下に高真空、高温下に熔融重縮合させることによって、ポリエステルを得ることができ、更に、このポリエステルの融点よりも低い温度で真空下に又は不活性ガス雰囲気下に固相重縮合することによって、一層高い分子量を有するポリエステルを得ることができる。

[0053] ポリエチレンテレフタレートの製造を例にとって説明すれば、エステル交

換法によるときは、常法に従って、知られているように、ジメチルテレフタレートとエチレングリコールを必要に応じて、例えば、酢酸カルシウムのような触媒と共に反応槽に仕込み、常圧下に加熱し、エチレングリコールの還流温度で、メタノールを反応系外に留去しつつ、反応させることによって、B H E Tを含む低分子量のオリゴマーを得ることができる。オリゴマーの重合度は、通常、10程度までである。必要に応じて、加圧下に反応を行ってもよい。留出したメタノールの量にて反応を追跡することができ、通常、エステル化率は95%程度である。

[0054] また、直接エステル化反応によるときも、常法に従って、知られているように、テレフタル酸とエチレングリコールを反応槽に仕込み、生成する水を留去しながら、必要に応じて、加圧下に加熱すれば、同様に、B H E Tを含む低分子量のオリゴマーを得ることができる。このような直接エステル化反応によるときは、予め、製造したB H E Tを含む低分子量のオリゴマーを原料と共に反応槽に加え、この低分子量のオリゴマーの共存下に直接エステル化反応を行うことが好ましい。

[0055] 次に、このようにして得られた低分子量のオリゴマーは、重合槽に移送し、溶融重縮合触媒の存在下にポリエチレンテレフタレートの融点（通常、240～280℃である。）よりも高い温度、例えば、280～290℃程度に減圧下に加熱し、未反応のエチレングリコールと反応によって生成したエチレングリコールを反応系外に留去しつつ、同時に、溶融反応物の粘度をモニタリングしながら、上記オリゴマーを溶融重縮合させる。

[0056] この重縮合反応は、必要に応じて、複数の反応槽を用いて、それぞれの反応槽において、反応温度と圧力を最適に変更させながら行ってもよい。反応混合物の粘度が所要値に達すれば、減圧を止め、例えば、窒素ガスにて重合槽内を常圧に戻して、得られたポリエステルを反応槽から、例えば、ストランド状に吐出させ、急水冷し、切断して、ペレットとする。本発明によれば、このようにして、通常、固有粘度（IV）が0.5～0.7 dL/gのポリエステルを得ることができる。

- [0057] 例えば、ボトル用途のポリエステルは、繊維やフィルム用途のポリエステルよりも高分子量のものが要求される。このようにより高分子量のポリエステルは、既に、知られているように、上記溶融重縮合物としてのポリエステルを固相重縮合することによって得ることができる、即ち、本発明によれば、上記溶融重縮合物として得られたポリエステルをその融点よりも低い温度で真空下に又は不活性ガス若しくは炭酸ガスの雰囲気下に加熱して固相重縮合させることによって、固相重縮合物としてのより高分子量のポリエステルを得ることができる。
- [0058] 即ち、より高分子量のポリエステルを得るには、上述したようにして得られた溶融重縮合物としてのポリエステルを重縮合触媒の存在下に固相重縮合する。溶融重縮合物としてのポリエステルを固相重縮合することは既に知られている。通常、ポリエステルの固相重縮合には、溶融重縮合物としてのポリエステルを用いるので、そのポリエステルは、既に、その溶融重縮合に用いた触媒を含んでいる。
- [0059] ポリエステルの固相重縮合は、より詳しくは、溶融重縮合によって得られたポリエステルのペレットを真空下又は不活性ガス又は炭酸ガスの流通下に温度100～200℃で乾燥し、温度150～200℃で結晶化させた後、ポリエステルの融点よりも低い温度、代表的には、200～230℃程度の温度に加熱して固相重縮合させる。本発明によれば、このようにして、通常、固有粘度（IV）が0.7～1.0 dL/gのポリエステルを固相重縮合物として得ることができる。
- [0060] 本発明によるポリエステル製造用の重縮合触媒はいずれも、前記BHETを含むオリゴマーの製造のための直接エステル化反応やエステル交換反応時に反応系に加えてもよく、また、低分子量のオリゴマーを得た後、これを溶融重縮合させる際に反応系に加えてもよい。また、本発明による重縮合触媒は、そのまま、反応系に加えてもよく、また、原料として用いるグリコールに分散させて、反応系に加えてもよい。本発明による重縮合触媒は、グリコール、特に、エチレングリコールに容易に分散させることができるので、好

ましくは、前記B H E Tを含むオリゴマーの製造のための直接エステル化反応やエステル交換反応に際して、反応系に加えて用いられる。

[0061] 本発明による重縮合触媒は、成分として、アンチモンを含まないので、得られるポリエステルに黒ずみを与えることがなく、それでいて、アンチモンを含む触媒と同等又はそれ以上の触媒活性を有し、色調にすぐれた高分子量のポリエステルを与えることができる。しかも、本発明による重縮合触媒は、毒性がなく、安全である。

[0062] 更に、本発明による重縮合触媒は、熔融重縮合によって得られたポリエステルの固相重縮合においても、高い重合活性を有し、特に、固相重縮合速度、即ち、時間当たりの固有粘度の増加率が高く、しかも、色相にすぐれた高分子量のポリエステルを与えることができる。

[0063] また、本発明によれば、ポリエステルの製造において、本発明による重縮合触媒を用いる利点を損なわない範囲において、従来より知られている重縮合触媒、例えば、アンチモン、ゲルマニウム、コバルト、亜鉛、マンガン、チタン、スズ、アルミニウム等の化合物からなる重縮合触媒を併用してもよい。更に、得られるポリエステルの熱安定性を向上させるために、また、着色を防止するために、必要に応じて、リン酸化合物の存在下に重縮合を行ってもよい。

[0064] 上記リン酸化合物は、重縮合前の任意の時点で反応系に加えることができる。上記リン化合物としては、例えば、リン酸、リン酸ナトリウムやリン酸カリウムのようなリン酸塩、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリー n -ブチルホスフェート等のリン酸エステル類、亜リン酸、亜リン酸ナトリウムや亜リン酸カリウムのような亜リン酸塩、トリフェニルホスファイト等の亜リン酸エステル類、ポリリン酸等を挙げることができる。これらのリン化合物は、リンとして、得られるポリエステルに対して、1～100重量ppm、好ましくは、10～50重量ppmの範囲で用いられる。

[0065] ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールとのエステル化

反応又はエステル交換反応によるポリエステルの製造において、チタン酸の触媒作用は、ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体のカルボニル基にルイス酸として配位して、グリコールの上記カルボニル炭素への攻撃を容易にすると同時に、グリコールの解離をも促進して、その求核性を大きくすることであると推測される。しかし、この酸触媒作用が強すぎるときは、望ましくない副反応が起こって、ポリエステルの分解反応や着色を招くとみられる。

- [0066] 本発明による重縮合触媒は、固体塩基の粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層とアルミニウム、ジルコニウム及びケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物からなる外側被覆層を有するので、チタン酸の酸触媒作用が適度になると共に、この触媒そのもののポリエステルへの相溶性又は分散性が適度になる結果、特に、固相重縮合において、高い重合活性を有し、しかも、すぐれた色調を有する高分子量ポリエステルを与えるものとみられる。

実施例

- [0067] 以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下の実施例において、得られた重縮合触媒において、固体塩基100重量部に対するチタン酸、アルミニウム酸化物、ジルコニウム酸化物及びケイ素酸化物の重量部数はそれぞれ TiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 及び SiO_2 換算による値である。
- [0068] また、以下の実施例及び比較例において、得られたポリエステルの固有粘度はISO1628-1によって測定し、色調は同時測光式分光色差計（日本電色工業（株）製SQ-2000）を用いて測定した。
- [0069] 表1における溶融重縮合速度は、溶融重縮合によって得られたポリエステルの固有粘度（IV）を溶融重縮合時間で除して求めた。また、表2における固相重縮合速度は、上記溶融重縮合によるポリエステルの固相重縮合して得られたポリエステル（表2）の固有粘度と溶融重縮合によって得られたポリエステル（表1）の固有粘度との差（ ΔIV ）を固相重縮合時間で除して求め

た。

[0070] 参考例 1

(水酸化マグネシウムの水スラリーの調製)

水 5 L を反応器に仕込み、これに 4 モル/L の塩化マグネシウム水溶液 16.7 L と 14.3 モル/L の水酸化ナトリウム水溶液 8.4 L とを攪拌下に同時に加えた後、170℃で 0.5 時間水熱反応を行った。このようにして得られた水酸化マグネシウムを濾過、水洗し、得られたケーキを水に再び懸濁させて、水酸化マグネシウムの水スラリー (123 g/L) を得た。

[0071] 参考例 2

(ハイドロタルサイトの水スラリーの調製)

3.8 モル/L 濃度の硫酸マグネシウム水溶液 2.6 L と 0.85 モル/L 濃度の硫酸アルミニウム水溶液 2.6 L との混合溶液と 9.3 モル/L 濃度の水酸化ナトリウム水溶液 2.8 L と 2.54 モル/L 濃度の炭酸ナトリウム水溶液 2.6 L との混合溶液を攪拌下に同時に反応器に加えた後、180℃で 2 時間水熱反応を行った。反応終了後、得られたスラリーを濾過、水洗した後、乾燥、粉碎して、 $Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot 0.48H_2O$ なる組成を有するハイドロタルサイトを得た。このハイドロタルサイトを水に懸濁させて、ハイドロタルサイトの水スラリー (100 g/L) を得た。

[0072] 実施例 1

(重縮合触媒 A の調製)

参考例 1 で得られた水酸化マグネシウムの水スラリー (123 g/L) 9.0 L を 25 L 容量の反応器に仕込んだ後、四塩化チタン水溶液 (TiO_2 換算で 69.2 g/L) 3.2 L と水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 換算で 99.6 g/L) 3.2 L とをその pH が 10.0 になるように、同時に 4 時間かけて滴下し、滴下終了後、1 時間熟成した。その後、濾過、水洗して、表面にチタン酸からなる内側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子を得た。

[0073] この内側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子の水スラリーに硫酸アル

ミニウム (Al_2O_3 換算で 224.3 g/L) 2.0 L と水酸化ナトリウム水溶液を上記スラリーの pH が 10.0 になるように同時に8時間かけて滴下し、滴下終了後、1時間熟成して、上記内側被覆層上にアルミニウム酸化物からなる外側被覆層を形成した。

[0074] このようにして得られた内側及び外側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子の水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕して、水酸化マグネシウム 100 重量部に対してチタン酸からなる内側被覆層 20 重量部とアルミニウム酸化物からなる外側被覆層 40 重量部を有する本発明による重縮合触媒 A を得た。

[0075] (ポリエステル $a-1$ の製造)

テレフタル酸 430 g とエチレングリコール 190 g を反応槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下に攪拌して、スラリーとした。この反応槽の温度を 250°C 、大気圧に対する相対圧力を $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保ちながら、4時間かけてエステル化反応を行った。このようにして得られた低分子量オリゴマーのうち、 500 g を窒素ガス雰囲気下、温度 250°C 、常圧に保持した重縮合反応槽に移した。

[0076] 重縮合触媒 A の 0.019 g (低分子量オリゴマー 100 重量部に対して、 3.8×10^{-3} 重量部) を予めエチレングリコールに分散させてスラリーとし、このスラリーを上記重縮合反応槽に加えた。更に、リン酸水溶液 0.028 g (リン酸 0.024 g 、低分子量オリゴマー 100 重量部に対して、 5.6×10^{-3} 重量部) を加えた。この後、反応槽内を1時間かけて 260°C から 280°C まで昇温し、この温度を保持すると同時に、常圧から絶対圧力 40 Pa に減圧し、この圧力を維持しながら、更に、加熱を続けて、攪拌機のモーターにかかる負荷が所定値になるまで、熔融重縮合反応を行った。

[0077] 重縮合反応の終了後、反応槽内を窒素ガスで常圧に戻し、得られたポリエステルを反応槽の底部の抜き出し口からストランド状に吐出させ、急冷し、切断して、ポリエステル $a-1$ のペレットを得た。上記ポリエステルの製造に

おける溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表 1 に示す。

[0078] (ポリエステル a-2 の製造)

上記ポリエステル a-1 のペレット 20 g を固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で4時間かけて乾燥させ、更に190℃で1時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃で18時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステル a-2 を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表 2 に示す。

[0079] 実施例 2

(重縮合触媒 B の調製)

参考例 1 で得られた水酸化マグネシウムの水スラリー (123 g/L) 9.0 L を 25 L 容量の反応器に仕込んだ後、四塩化チタン水溶液 (TiO_2 換算で 69.2 g/L) 3.2 L と水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 換算で 99.6 g/L) 3.2 L を水酸化マグネシウムの水スラリーの pH が 10.0 になるように、同時に 4 時間かけて滴下し、滴下終了後、1 時間熟成した。その後、濾過、水洗して、表面にチタン酸からなる内側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子を得た。

[0080] この内側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子の水スラリーにオキシ塩化ジルコニウム水溶液 (ZrO_2 として 10 重量%) 2214 g と水酸化ナトリウム水溶液を上記スラリーの pH が 10.0 になるように同時に 4 時間かけて滴下し、滴下終了後、1 時間熟成して、上記内側被覆層上にジルコニウム酸化物からなる外側被覆層を形成した。

[0081] このようにして得られた内側及び外側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子の水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕して、水酸化マグネシウム 100 重量部に対してチタン酸からな

る内側被覆層 20 重量部とジルコニウム酸化物からなる外側被覆層 20 重量部を有する本発明による重縮合触媒 B を得た。

[0082] (ポリエステル b-1 の製造)

テレフタル酸 430 g とエチレングリコール 190 g を反応槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下に攪拌してスラリーとした。この反応槽の温度を 250℃、大気圧に対する相対圧力を 1.2×10^5 Pa に保ちながら、4 時間かけてエステル化反応を行った。このようにして得られた低分子量オリゴマーのうち、500 g を窒素ガス雰囲気下、温度 250℃、常圧に保持した重縮合反応槽に移した。

[0083] 重縮合触媒 B の 0.019 g (低分子量オリゴマー 100 重量部に対して、 3.8×10^{-3} 重量部) を予めエチレングリコールに分散させてスラリーとし、このスラリーを上記重縮合反応槽に加えた。更に、リン酸水溶液 0.028 g (リン酸 0.024 g、低分子量オリゴマー 100 重量部に対して、 5.6×10^{-3} 重量部) を加えた。この後、反応槽内を 1 時間かけて 260℃ から 280℃ まで昇温し、この温度を保持すると同時に、常圧から絶対圧力 40 Pa に減圧し、この圧力を維持しながら、更に、加熱を続けて、攪拌機のモーターにかかる負荷が所定値になるまで、重縮合反応を行った。

[0084] 重縮合反応の終了後、反応槽内を窒素ガスで常圧に戻し、得られたポリエステルの反応槽の底部の抜き出し口からストランド状に吐出させ、急冷し、切断して、ポリエステル b-1 のペレットを得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表 1 に示す。

[0085] (ポリエステル b-2 の製造)

上記ポリエステル b-1 のペレット 20 g を固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃ で 4 時間かけて乾燥させ、更に 190℃ で 1 時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃ で 18 時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポ

リエステル b-2 を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表 2 に示す。

[0086] 実施例 3

(重縮合触媒 E の調製)

参考例 1 で得られた水酸化マグネシウムの水スラリー (123 g/L) 9.0 L を 25 L 容量の反応器に仕込んだ後、四塩化チタン水溶液 (TiO₂ 換算で 69.2 g/L) 3.2 L と水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 換算で 99.6 g/L) 3.2 L とをその pH が 10.0 になるように、同時に 4 時間かけて滴下し、滴下終了後、1 時間熟成した。その後、濾過、水洗して、表面にチタン酸からなる内側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子を得た。

[0087] この内側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子の水スラリーにケイ酸ナトリウム水溶液 (SiO₂ として 29 重量%) 1527 g と硫酸を pH が 8.5 になるまで滴下し、滴下終了後、1 時間熟成して、上記内側被覆層上にケイ素酸化物からなる外側被覆層を形成した。

[0088] このようにして得られた内側及び外側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子の水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕して、水酸化マグネシウム 100 重量部に対してチタン酸からなる内側被覆層 20 重量部とケイ素酸化物からなる外側被覆層 40 重量部を有する本発明による重縮合触媒 E を得た。

[0089] (ポリエステル e-1 の製造)

上記重縮合触媒 E を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエステル e-1 を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表 1 に示す。

[0090] (ポリエステル e-2 の製造)

上記ポリエステル e-1 のペレット 20 g を固定床流通反応器に仕込んだ

後、窒素気流下、 160°C で4時間かけて乾燥させ、更に 190°C で1時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルペレットを窒素気流下、 225°C で18時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステルe-2を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表2に示す。

[0091] 実施例4

(重縮合触媒Fの調製)

参考例1で得られた水酸化マグネシウムの水スラリー(123 g/L) 9.0 L を 25 L 容量の反応器に仕込んだ後、四塩化チタン水溶液(TiO_2 換算で 69.2 g/L) 3.2 L と水酸化ナトリウム水溶液(NaOH 換算で 99.6 g/L) 3.2 L とをその pH が 10.0 になるように、同時に4時間かけて滴下し、滴下終了後、1時間熟成した。その後、濾過、水洗して、表面にチタン酸からなる内側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子を得た。

[0092] この内側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子の水スラリーにケイ酸ナトリウム水溶液(SiO_2 として29重量%) 382 g とアルミン酸ナトリウム水溶液(Al_2O_3 として19重量%) 990 g を加え、更に硫酸を pH が 8.5 になるまで滴下し、滴下終了後、1時間熟成して、上記内側被覆層上にケイ素とアルミニウムの複合酸化物からなる外側被覆層を形成した。

[0093] このようにして得られた内側及び外側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子の水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕して、水酸化マグネシウム100重量部に対してチタン酸からなる内側被覆層20重量部とケイ素とアルミニウムの複合酸化物からなる外側被覆層40重量部を有する本発明による重縮合触媒Fを得た。

[0094] (ポリエステルf-1の製造)

上記重縮合触媒Fを用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエステルf-1を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られた

ポリエステルf-1の固有粘度、上記ポリエステルf-1の製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルf-1の色調を表1に示す。

[0095] (ポリエステルf-2の製造)

上記ポリエステルf-1のペレット20gを固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で4時間かけて乾燥させ、更に190℃で1時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃で18時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステルf-2を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表2に示す。

[0096] 実施例5

(重縮合触媒Gの調製)

参考例2で得られたハイドロタルサイトの水スラリー(100g/L)1.1Lを用いた以外は、実施例1と同様にして、ハイドロタルサイト100重量部に対してチタン酸からなる内側被覆層20重量部とアルミニウム酸化物からなる外側被覆層40重量部を有する本発明による重縮合触媒Gを得た。

[0097] (ポリエステルg-1の製造)

上記重縮合触媒Gを用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエステルg-1を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表1に示す。

[0098] (ポリエステルg-2の製造)

上記ポリエステルg-1のペレット20gを固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で4時間かけて乾燥させ、更に190℃で1時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃で18時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステルg-2を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間

、得られたポリエステル固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表2に示す。

[0099] 実施例6

(重縮合触媒Hの調製)

参考例2で得られたハイドロタルサイトの水スラリー(100g/L) 1 Lを用いた以外は、実施例3と同様にして、ハイドロタルサイト100重量部に対してチタン酸からなる内側被覆層20重量部とケイ素酸化物からなる外側被覆層40重量部を有する本発明による重縮合触媒Hを得た。

[0100] (ポリエステルh-1の製造)

上記重縮合触媒Hを用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエステルh-1を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表1に示す。

[0101] (ポリエステルh-2の製造)

上記ポリエステルh-1のペレット20gを固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で4時間かけて乾燥させ、更に190℃で1時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃で18時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステルh-2を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表2に示す。

[0102] 実施例7

(重縮合触媒Iの調製)

参考例2で得られたハイドロタルサイトの水スラリー(100g/L) 1 Lを用いた以外は、実施例4と同様にして、ハイドロタルサイト100重量部に対してチタン酸からなる内側被覆層20重量部とケイ素とアルミニウムの複合酸化物からなる外側被覆層40重量部を有する本発明による重縮合触媒Iを得た。

[0103] (ポリエステル i-1 の製造)

上記重縮合触媒 I を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエステル i-1 を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表 1 に示す。

[0104] (ポリエステル i-2 の製造)

上記ポリエステル i-1 のペレット 20 g を固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で4時間かけて乾燥させ、更に190℃で1時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃で18時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステル i-2 を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表 2 に示す。

[0105] 比較例 1

(重縮合触媒 C の調製)

四塩化チタン水溶液 (TiO₂ 換算で 69.2 g/L) 4.8 L と水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 換算で 99.6 g/L) 4.8 L を調製した。参考例 1 で得られた水酸化マグネシウムの水スラリー (123 g/L) 9.0 L を 40 L 容量の反応器に仕込んだ後、この水酸化マグネシウムのスラリーにその pH が 10.0 になるように、上記四塩化チタン水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを同時に 6 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間熟成して、水酸化マグネシウム粒子の表面にチタン酸からなる被覆層を形成した。

[0106] このようにして得られた表面にチタン酸からなる被覆層を有する水酸化マグネシウムの水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕して、比較例としての重縮合触媒 C を得た。この重縮合触媒におけるチタン酸被覆の割合は、水酸化マグネシウム 100 重量部に対して、TiO₂ 換算で、30 重量部であった。

[0107] (ポリエステル c-1 の製造)

上記重縮合触媒Cを用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエステルc-1を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表1に示す。

[0108] (ポリエステルc-2の製造)

上記ポリエステルc-1のペレット20gを固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で4時間かけて乾燥させ、更に190℃で1時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃で18時間加熱して、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステルc-2を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表2に示す。

[0109] 比較例2

(重縮合触媒Dの調製)

四塩化チタン水溶液(TiO₂換算で69.2g/L)3.2Lと水酸化ナトリウム水溶液(NaOH換算で99.6g/L)3.2Lを調製した。参考例1で得られた水酸化マグネシウムの水スラリー(123g/L)9.0Lを25L容量の反応器に仕込んだ後、この水酸化マグネシウムのスラリーにそのpHが10.0になるように、上記四塩化チタン水溶液と水酸化ナトリウム水溶液とを同時に6時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成して、水酸化マグネシウム粒子の表面にチタン酸からなる被覆層を形成した。

[0110] このようにして得られた表面にチタン酸からなる被覆層を有する水酸化マグネシウムの水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕して、比較例としての重縮合触媒Dを得た。この重縮合触媒におけるチタン酸被覆の割合は、水酸化マグネシウム100重量部に対して、TiO₂換算で、20重量部であった。

[0111] (ポリエステルd-1の製造)

上記重縮合触媒Dを用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエステル

d-1を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表1に示す。

[0112] (ポリエステル d-2 の製造)

上記ポリエステル d-1 のペレット 20 g を固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で4時間かけて乾燥させ、更に190℃で1時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃で18時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステル d-2 を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表2に示す。

[0113] 比較例 3

(ポリエステル o-1 の製造)

実施例1において、上記重縮合触媒Aに代えて、三酸化アンチモン0.098 g (低分子量オリゴマー100重量部に対して、 2.0×10^{-2} 重量部)を用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエステル o-1 を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表1に示す。

[0114] (ポリエステル o-2 の製造)

上記ポリエステル o-1 のペレット 20 g を固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で4時間かけて乾燥させ、更に190℃で1時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃で18時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステル o-2 を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表2に示す。

[0115] 比較例 4

(重縮合触媒 J の調製)

参考例 1 で得られた水酸化マグネシウムの水スラリー (123 g/L) 9.0 L を 25 L 容量の反応器に仕込んだ後、60℃に昇温し、60℃に保持しながら、アルミン酸ナトリウム水溶液 (Al_2O_3 として 19 重量%) 1981.2 g を加えた。更に、pH が 8.5 になるまで硫酸を加えて、1 時間熟成を行った。その後、濾過、水洗し、水酸化マグネシウム粒子の表面にアルミニウム酸化物からなる内側被覆層を形成した。この内側被覆層を有する水酸化マグネシウムスラリーに四塩化チタン水溶液 (TiO_2 換算で 69.2 g/L) 3.2 L と水酸化ナトリウム水溶液 (NaOH 換算で 99.6 g/L) 3.2 L とをその pH が 10.0 になるように、同時に 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間熟成して、上記内側被覆層上にチタン酸からなる外側被覆層を形成した。

[0116] このようにして得られた内側及び外側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子の水スラリーを濾過し、水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕して、水酸化マグネシウム 100 重量部に対してアルミニウム酸化物からなる内側被覆層 20 重量部とチタン酸からなる外側被覆層 20 重量部を有する比較例としての重縮合触媒 J を得た。

[0117] (ポリエステル j-1 の製造)

上記重縮合触媒 J を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエステル j-1 を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表 1 に示す。

[0118] (ポリエステル j-2 の製造)

上記ポリエステル j-1 のペレット 20 g を固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で 4 時間かけて乾燥させ、更に 190℃で 1 時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃で 18 時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステル j-2 を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間

、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表2に示す。

[0119] 比較例5

(重縮合触媒Kの調製)

参考例1で得られた水酸化マグネシウムの水スラリー(123 g/L) 9.0 Lを25 L容量の反応器に仕込んだ後、60℃に昇温、保持しながら、オキシ塩化ジルコニウム水溶液(ZrO_2 として10重量%) 2214 gを加えた。更に、pHが8.5になるまで水酸化ナトリウムを加え、1時間熟成を行った。その後、濾過、水洗し、水酸化マグネシウム粒子の表面にジルコニウム酸化物からなる内側被覆層を形成した。この内側被覆層を有する水酸化マグネシウムスラリーに四塩化チタン水溶液(TiO_2 換算で69.2 g/L) 3.2 Lと水酸化ナトリウム水溶液(NaOH換算で99.6 g/L) 3.2 LとをそのpHが10.0になるように、同時に4時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成して、上記内側被覆層上にチタン酸からなる外側被覆層を形成した。

[0120] このようにして得られた内側及び外側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子の水スラリーを濾過し、水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕して、水酸化マグネシウム100重量部に対してジルコニウム酸化物からなる内側被覆層20重量部とチタン酸からなる外側被覆層20重量部を有する比較例としての重縮合触媒Kを得た。

[0121] (ポリエステルk-1の製造)

上記重縮合触媒Kを用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエステルk-1を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表1に示す。

[0122] (ポリエステルk-2の製造)

上記ポリエステルk-1のペレット20 gを固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で4時間かけて乾燥させ、更に190℃で1時間

かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルペレットを窒素気流下、 225°C で18時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステルk-2を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表2に示す。

[0123] 比較例6

(重縮合触媒Lの調製)

参考例1で得られた水酸化マグネシウムの水スラリー(123 g/L)9.0Lを25L容量の反応器に仕込んだ後、 60°C に昇温、保持しながら、ケイ酸ナトリウム水溶液(SiO_2 として29重量%)763.6gを加えた。更に、pHが8.5になるまで硫酸を加えて、1時間熟成を行った。その後、濾過、水洗し、水酸化マグネシウム粒子の表面にケイ素酸化物からなる内側被覆層を形成した。この内側被覆層を有する水酸化マグネシウムのスラリーに四塩化チタン水溶液(TiO_2 換算で69.2g/L)3.2Lと水酸化ナトリウム水溶液(NaOH 換算で99.6g/L)3.2LとをそのpHが10.0になるように、同時に4時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成して、上記内側被覆層上にチタン酸からなる外側被覆層を形成した。

[0124] このようにして得られた内側及び外側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子の水スラリーを濾過し、水洗、乾燥し、得られた乾燥物を解砕して、水酸化マグネシウム100重量部に対してケイ素酸化物からなる内側被覆層20重量部とチタン酸からなる外側被覆層20重量部を有する比較例としての重縮合触媒Kを得た。

(ポリエステルl-1の製造)

[0125] 上記重縮合触媒Lを用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエステルl-1を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表1に示す。

[0126] (ポリエステル1-2の製造)

上記ポリエステル1-1のペレット20gを固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で4時間かけて乾燥させ、更に190℃で1時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃で18時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステル1-2を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表2に示す。

[0127] 比較例7

(重縮合触媒Mの調製)

参考例1で得られた水酸化マグネシウムの水スラリー(123g/L)9.0Lを25L容量の反応器に仕込んだ後、60℃に昇温、保持しながら、ケイ酸ナトリウム水溶液(SiO_2 として29重量%)382gとアルミン酸ナトリウム水溶液(Al_2O_3 として19重量%)990.4gを加えた。更に、pHが8.5になるまで硫酸を加えて、1時間熟成を行った。その後、濾過、水洗し、水酸化マグネシウム粒子の表面にケイ素とアルミニウムの複合酸化物からなる内側被覆層を形成した。この内側被覆層を有する水酸化マグネシウムのスラリーに四塩化チタン水溶液(TiO_2 換算で69.2g/L)3.2Lと水酸化ナトリウム水溶液(NaOH 換算で99.6g/L)3.2LとをそのpHが10.0になるように、同時に4時間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成して、上記内側被覆層上にチタン酸からなる外側被覆層を形成した。

[0128] このようにして得られた内側及び外側被覆層を有する水酸化マグネシウム粒子の水スラリーを濾過し、水洗、乾燥し、得られた乾燥物を解砕して、水酸化マグネシウム100重量部に対してケイ素とアルミニウムの複合酸化物からなる内側被覆層20重量部とチタン酸からなる外側被覆層20重量部を有する比較例としての重縮合触媒Mを得た。

[0129] (ポリエステルm-1の製造)

上記重縮合触媒Mを用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエステルm-1を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表1に示す。

[0130] (ポリエステルm-2の製造)

上記ポリエステルm-1のペレット20gを固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で4時間かけて乾燥させ、更に190℃で1時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃で18時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステルm-2を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表2に示す。

[0131] 比較例8

(重縮合触媒Nの調製)

参考例2で得られたハイドロタルサイトの水スラリー(100g/L)11.1Lを用いた以外は、比較例6と同様にして、ハイドロタルサイト100重量部に対してケイ素酸化物からなる内側被覆層20重量部とチタン酸からなる外側被覆層20重量部を有する比較例としての重縮合触媒Nを得た。

[0132] (ポリエステルn-1の製造)

上記重縮合触媒Nを用いた以外は、実施例1と同様にして、ポリエステルn-1を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表1に示す。

[0133] (ポリエステルn-2の製造)

上記ポリエステルn-1のペレット20gを固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で4時間かけて乾燥させ、更に190℃で1時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃で18時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポ

リエステル n-2 を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表 2 に示す。

[0134] 比較例 9

(重縮合触媒 P の調製)

参考例 2 で得られたハイドロタルサイトの水スラリー (100 g/L) 1 L を用いた以外は、比較例 2 と同様にして、ハイドロタルサイト 100 重量部に対してチタン酸からなる被覆層 20 重量部を有する比較例としての重縮合触媒 P を得た。

[0135] (ポリエステル p-1 の製造)

上記重縮合触媒 P を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエステル p-1 を得た。上記ポリエステルの製造における溶融重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における溶融重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表 1 に示す。

[0136] (ポリエステル p-2 の製造)

上記ポリエステル p-1 のペレット 20 g を固定床流通反応器に仕込んだ後、窒素気流下、160℃で4時間かけて乾燥させ、更に190℃で1時間かけて結晶化させた。このように処理したポリエステルのペレットを窒素気流下、225℃で18時間加熱し、ポリエステルの固相重縮合を行って、ポリエステル p-2 を得た。上記ポリエステルの製造における固相重縮合時間、得られたポリエステルの固有粘度、上記ポリエステルの製造における固相重縮合速度及び得られたポリエステルの色調を表 2 に示す。

[0137]

[表1]

表 1

	ポリエステル	重合触媒	溶解重合時間 (分)	固有粘度 (IV) (dL/g)	溶解重合速度 (IV/時)	ポリエステルの色調		
						L値	a値	b値
実施例1	a-1	A	179	0.610	0.204	48.7	0.6	1.2
実施例2	b-1	B	183	0.647	0.212	52.9	0.1	1.7
実施例3	e-1	E	199	0.637	0.192	50.7	0.4	1.8
実施例4	f-1	F	187	0.645	0.207	51.3	0.3	1.6
実施例5	g-1	G	194	0.622	0.192	50.2	0.8	1.3
実施例6	h-1	H	180	0.615	0.205	51.0	0.7	1.4
実施例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	三酸化アンチモン	232	0.643	0.166	49.9	-1.3	2.5
比較例4	j-1		180	0.648	0.216	52.1	0.2	1.8
比較例5	k-1		183	0.653	0.214	51.7	0.6	1.7
比較例6	l-1		239	0.613	0.154	53.2	0.9	1.9
比較例7	m-1		200	0.650	0.195	52.9	0.2	1.6
比較例8	n-1		187	0.622	0.200	51.9	0.8	1.8
比較例9	p-1		180	0.642	0.214	53.8	0.1	1.9

[0138]

[表2]

表 2

	ポリエスデル	重縮合触媒	固相重縮合時間 (時間)	固有粘度 (IV) (dL/g)	固相重縮合速度 (ΔIV/時)	ポリエスデルの色調		
						L値	a値	b値
実施例1	a-2	A	18	0.847	0.0132	76.1	1.9	2.0
実施例2	b-2	B	18	0.850	0.0113	78.1	0.9	2.0
実施例3	e-2	E	18	0.849	0.0118	76.4	1.8	2.4
実施例4	f-2	F	18	0.842	0.0109	77.3	1.2	1.9
実施例5	g-2	G	18	0.828	0.0114	75.5	2.9	2.4
実施例6	h-2	H	18	0.833	0.0121	76.9	1.6	2.2
実施例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	三酸化アンチモン	18	0.848	0.0114	76.4	-1.5	2.0
比較例4	j-2		18	0.786	0.0077	77.9	1.1	3.7
比較例5	k-2		18	0.792	0.0077	75.8	0.8	3.4
比較例6	l-2		18	0.749	0.0076	80.9	0.1	3.3
比較例7	m-2		18	0.786	0.0076	78.4	0.2	4.0
比較例8	n-2		18	0.788	0.0092	80.4	1.3	3.8
比較例9	p-2		18	0.813	0.0095	78.4	1.0	3.8

[0139] 本発明の触媒は、表 2 に示すように、色調にすぐれる高分子量ポリエステルを固相重縮合における重合活性、即ち、時間当たりの固有粘度の増加率において、三酸化アンチモン触媒とほぼ同等であり、従来のチタン酸触媒よりも高い重合活性にて与える。

請求の範囲

- [請求項1] ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールとのエステル化反応又はエステル交換反応によるポリエステル製造用重縮合触媒であって、固体塩基100重量部に対して、チタン酸からなる内側被覆層を TiO_2 換算で0.1～50重量部を固体塩基の粒子の表面に有すると共に、アルミニウム、ジルコニウム及びケイ素から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物又はアルミニウム、ジルコニウム及びケイ素から選ばれる少なくとも2種の元素の複合酸化物からなる外側被覆層1～50重量部を上記内側被覆層の表面に有する固体塩基の粒子からなる重縮合触媒。
- [請求項2] 固体塩基が水酸化マグネシウムである請求項1に記載の重縮合触媒。
- [請求項3] 固体塩基がハイドロタルサイトである請求項1に記載の重縮合触媒。
- [請求項4] ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールとのエステル化反応又はエステル交換反応によるポリエステル製造用重縮合触媒の製造方法であって、固体塩基の粒子の水スラリーにそのpHが5～12となるようにチタン化合物の水溶液とアルカリ水溶液とを加えて、上記固体塩基の粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を形成し、次いで、このようにして得られた固体塩基の粒子の水スラリーに水溶性アルミニウム塩と水溶性ジルコニウム塩から選ばれる少なくとも1種の水溶液とアルカリ水溶液を加えて、上記内側被覆層の表面にアルミニウムとジルコニウムから選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物又はアルミニウムとジルコニウムの複合酸化物からなる外側被覆層を形成し、次いで、上記内側及び外側被覆層を有する固体塩基の粒子の水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕することを特徴とする上記内側被覆層と上記外側被覆層を表面に有する固体塩基の粒子からなるポリエステル製造用重縮合

触媒の製造方法。

[請求項5]

ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールとのエステル化反応又はエステル交換反応によるポリエステル製造用重縮合触媒の製造方法であって、固体塩基の粒子の水スラリーにそのpHが5～12となるようにチタン化合物の水溶液とアルカリ水溶液とを加えて、上記固体塩基の粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を形成し、次いで、このようにして得られた固体塩基の粒子の水スラリーに水溶性ケイ酸塩の水溶液と酸を加えて、上記内側被覆層の表面にケイ素酸化物からなる外側被覆層を形成し、次いで、上記内側及び外側被覆層を有する固体塩基の粒子の水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕することを特徴とする上記内側被覆層と上記外側被覆層を表面に有する固体塩基の粒子からなるポリエステル製造用重縮合触媒の製造方法。

[請求項6]

ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールとのエステル化反応又はエステル交換反応によるポリエステル製造用重縮合触媒の製造方法であって、固体塩基の粒子の水スラリーにそのpHが5～12となるようにチタン化合物の水溶液とアルカリ水溶液とを加えて、上記固体塩基の粒子の表面にチタン酸からなる内側被覆層を形成し、次いで、このようにして得られた固体塩基の粒子の水スラリーに水溶性アルミニウム塩と水溶性ジルコニウム塩から選ばれる少なくとも1種の水溶液と水溶性ケイ酸塩の水溶液を加えて、上記内側被覆層の表面にアルミニウムとジルコニウムから選ばれる少なくとも1種の元素とケイ素の複合酸化物からなる外側被覆層を形成し、次いで、上記内側及び外側被覆層を有する固体塩基の粒子の水スラリーを濾過し、得られたケーキを水洗し、乾燥し、得られた乾燥物を解砕することを特徴とする上記内側被覆層と上記外側被覆層を表面に有する固体塩基の粒子からなるポリエステル製造用重縮合触媒の製造方法。

[請求項7]

ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とグリコールを請求項

1～3のいずれかに記載の重縮合触媒の存在下に熔融重縮合させることを特徴とするポリエステル製造方法。

[請求項8] 芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体とアルキレングリコールとのエステル化反応又はエステル交換反応によって、上記芳香族ジカルボン酸ビス（ヒドロキシアルキル）エステルを含むオリゴマーを製造し、次いで、請求項1～3のいずれかに記載の重縮合触媒の存在下に上記オリゴマーを熔融重縮合させることを特徴とするポリエステルの製造方法。

[請求項9] 請求項7又8に記載のポリエステルの製造方法において、得られたポリエステルの製造方法。

[請求項10] 請求項7～9のいずれかに記載の製造方法によって製造されたポリエステル。