

明 細 書

ポリエステル製造用触媒及びそれを用いるポリエステル製造方法

技術分野

本発明はポリエステル製造用触媒及びそれを用いるポリエステルの製造方法に関する。さらに詳しく述べるならば、本発明は、特定のチタン化合物及びりん化合物を含むポリエステル製造用触媒、及びそれを用いて、良好な色調（b値）を有し、従って、色調を整えるためのコバルト化合物を添加することを要しないポリエステルの製造方法に関するものである。

背景技術

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレートおよびポリテトラメチレンテレフタレートは、その機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されている。

例えばポリエチレンテレフタレートは、通常テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸ジメチルのようなテレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるかまたはテレフタル酸とエチレンオキサイドとを反応させるかしてテレフタル酸のエチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体を生成させ、次いでこの反応生成物を重合触媒の存在下で減圧加熱して所定の重合度になるまで重縮合反応させることによって製造されている。また、ポリエチレンナフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリテ

トラメチレンテレフタレートも上記と同様の方法によって製造されている。

これらの重縮合反応段階で使用する触媒の種類によって、反応速度および得られるポリエステルの品質が大きく左右されることはよく知られている。ポリエチレンテレフタレートの重縮合触媒としては、アンチモン化合物が、優れた重縮合触媒性能を有し、かつ、色調の良好なポリエステルが得られるなどの理由から最も広く使用されている。

しかしながら、アンチモン化合物を重縮合触媒として使用した場合、ポリエステルを長時間にわたって連続的に溶融紡糸すると、口金孔周辺に異物（以下、単に口金異物と称することがある。）が付着堆積し、溶融ポリマー流れの曲がり現象（ベンディング）が発生し、これが原因となって紡糸、延伸工程において毛羽及び／又は断糸などを発生するという成形性の問題がある。

該アンチモン化合物以外の重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのようなチタン化合物を用いることも提案されているが、このようなチタン化合物を使用した場合、上記のような、口金異物堆積に起因する成形性の問題は解決できるが、得られたポリエステル自身が黄色く着色されており、また、溶融熱安定性も不良であるという新たな問題が発生する。

上記着色問題を解決するために、コバルト化合物をポリエステルに添加して黄味を抑えることが一般的に行われている。確かにコバルト化合物を添加することによってポリエステルの色調（b値）は改善することができるが、コバルト化合物を添加することによってポリエステルの溶融熱安定性が低下し、ポリマーの分解も起こりやすくなるという問題がある。

また、他のチタン化合物として、特公昭48-2229号公報には水酸

化チタンを、また特公昭47-26597号公報には α -チタン酸を、それぞれポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。しかしながら、前者の方法では水酸化チタンの粉末化が容易でなく、一方、後者の方法では α -チタン酸が変質し易いため、その保存、取扱いが容易でなく、従っていずれも工業的に採用するには適当ではなく、さらに、良好な色調（b値）のポリマーを得ることも困難である。

また、特公昭59-46258号公報にはチタン化合物とトリメリット酸とを反応させて得られた生成物を、また特開昭58-38722号公報にはチタン化合物と亜リン酸エステルとを反応させて得られた生成物を、それぞれポリエステル製造用触媒として使用することが開示されている。確かに、この方法によれば、ポリエステルの溶融熱安定性はある程度向上しているものの、得られるポリマーの色調が十分なものではなく、従ってポリマー色調のさらなる改善が望まれている。

さらに、特開平7-138354号公報においては、チタン化合物とりん化合物との錯体をポリエステル製造用触媒とすることが提案されており、この方法によれば溶融熱安定性もある程度は向上するものの、得られるポリマーの色調は十分なものではない。

なお、これらのチタン-りん系触媒は、その触媒自身がポリエステルポリマー中に異物として残留することが多く、この問題についても解決されることが望まれていた。

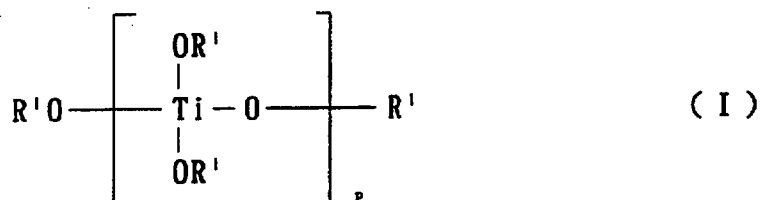
発明の開示

本発明の目的は、良好な色調（b値）を有し、異物が少なく溶融熱安定性に優れたポリエステルを製造するため触媒、及びそれを用いるポリエステル製造方法を提供することにある。

上記目的は、本発明のポリエステル製造用触媒及びそれを用いるポリエステル製造方法により達成される。

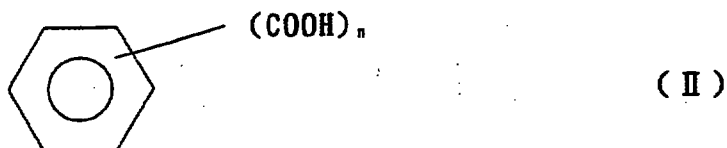
本発明のポリエステル製造用触媒は、

(A) 下記一般式 (I) により表されるチタン化合物 (1) :



〔但し、式 (I) 中、 R^1 は、2～10個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 p は1～3の整数を表す〕、

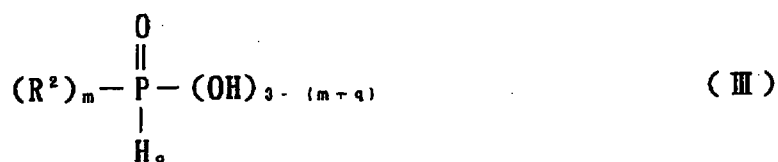
及び、前記一般式 (I) のチタン化合物 (1) と下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸 :



〔但し、式 (II) 中、 n は2～4の整数を表す〕

又はその無水物とを反応させて得られたチタン化合物 (2)、から選ばれた少なくとも1種からなるチタン化合物成分と、

(B) 下記一般式 (III) で表されるりん化合物 (3) :

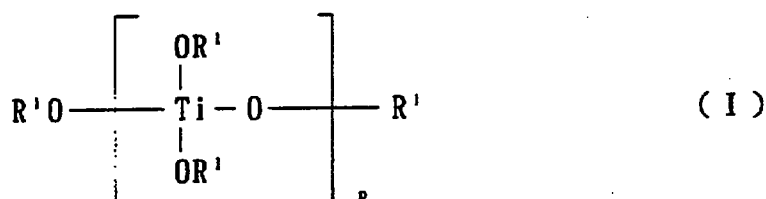


〔但し、式 (III) 中、 m は1又は2を表し、 q は0又は1を表し、但し m と q との和は1又は2であり、 R^2 は、未置換の又は置換された、6～20個の炭素原子を有するアリール基、又は、1～20個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 m が2を表す場合、2個の R^2 基は、互いに同一であってもよく、或いは異なってもよい

]

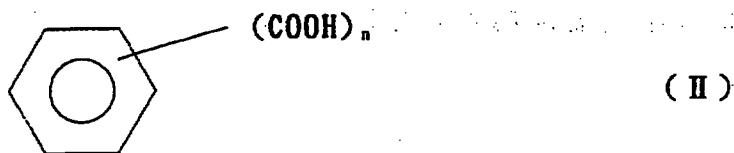
の少なくとも１種からなるりん化合物成分と
の反応生成物からなるものである。

また、本発明のポリエステル製造方法は、二官能性芳香族カルボン酸のアルキレングリコールエステル及びその低重合体から選ばれた少なくとも１種からなる重合出発原料を、触媒の存在下に重縮合する工程を含み、前記触媒が、(A) 下記一般式 (I) により表されるチタン化合物 (1) :



〔但し、式 (I) 中、 R^1 は、２～１０個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 p は１～３の整数を表す〕、

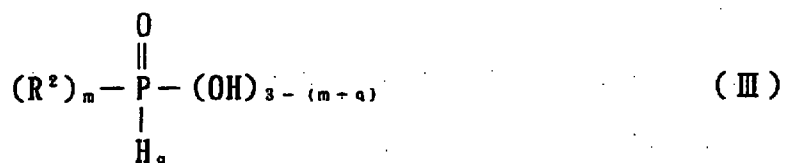
及び、前記式 (I) のチタン化合物 (1) と下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸:



〔但し、式 (II) 中、 n は２～４の整数を表す〕

又はその無水物とを反応させて得られたチタン化合物 (2)、
から選ばれた少なくとも１種からなるチタン化合物成分と、

(B) 下記一般式 (III) により表されるりん化合物 (3) :



〔但し、式 (III) 中、 m は１又は２を表し、 q は０又は１を表し

、但し m と q との和は 1 又は 2 であり、 R^2 は、未置換の又は置換された、6～20個の炭素原子を有するアリール基、又は 1～20個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 m が 2 を表す場合、2 個の R^2 基は互いに同一であってもよく、或いは異なってもよい]

の少なくとも 1 種からなるりん化合物成分とを反応させて得られた反応生成物からなるものであること、並びに、

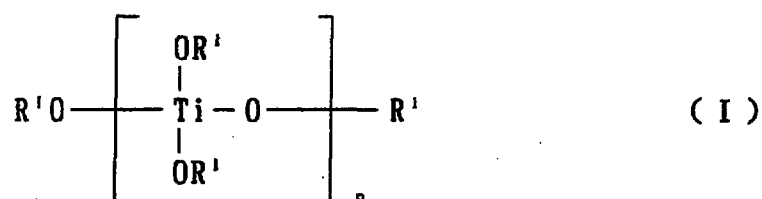
前記触媒のチタン原子換算ミリモル量が、前記重合出発原料中に含まれる前記二官能性芳香族カルボン酸成分の合計ミリモル量に対して、10～40%であること、

を特徴とするものである。

発明を実施するための最良の形態

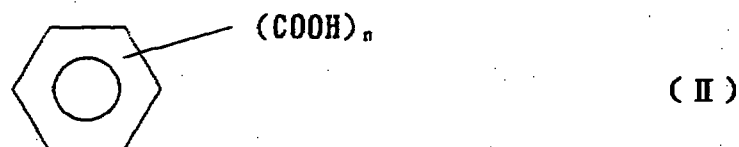
本発明のポリエステル製造用触媒は、下記に詳しく説明するチタン化合物成分 (A) と、りん化合物成分 (B) との反応生成物を含むものである。

本発明の触媒に用いられるチタン化合物成分 (A) は、下記一般式 (I) により表されるチタン化合物 (1) :



〔但し、式 (I) 中、 R^1 は、2～10個の、好ましくは 3～6 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 p は 1～3 の、好ましくは 1～2 の整数を表す〕、

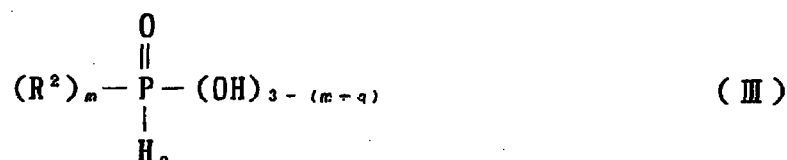
及び、前記一般式 (I) のチタン化合物 (1) と下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸:



〔但し、式 (II) 中、 n は 2 ～ 4 の、好ましくは 2 又は 3 の整数を表す〕

又はその無水物とを反応させて得られたチタン化合物 (2)、から選ばれた少なくとも 1 種からなるものである。

また本発明の触媒に用いられるりん化合物成分 (B) は、下記一般式 (III) で表されるりん化合物 (3) :



〔但し、式 (III) 中、 m は 1 又は 2 を表し、 q は 0 又は 1 を表し、但し m と q との和は 1 又は 2 であり、 R^2 は、未置換の又は置換された、6 ～ 20 個の、好ましくは 6 ～ 10 の炭素原子を有するアリール基、又は、1 ～ 20 個の、好ましくは 2 ～ 12 個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 m が 2 を表す場合、2 個の R^2 基は、互いに同一であってもよく、或いは異なってもよい〕

の少なくとも 1 種からなるものである。

本発明のポリエステル製造用触媒に用いられる、前記チタン化合物成分 (A) と、前記りん化合物成分 (B) との反応生成物において、前記チタン化合物成分 (A) のチタン原子換算モル量 (m_{Ti}) の、前記りん化合物成分 (B) のりん原子換算モル量 (m_{P}) に対する反応モル比 $m_{\text{Ti}}/m_{\text{P}}$ が、1 : 1 ～ 1 : 4 の範囲内にあることが好ましく、1 : 1.5 ～ 1 : 2.5 の範囲内にあることがより好ましい。

前記チタン化合物成分 (A) のチタン原子換算モル量とは、前記

チタン化合物成分（A）に含まれる各チタン化合物のモル量と、当該チタン化合物の1分子に含まれるチタン原子の個数との積の合計値であり、前記りん化合物成分（B）のりん原子換算モル量とは、前記りん化合物成分（B）に含まれる各りん化合物のモル量と、当該りん化合物の1分子に含まれるりん原子の個数との積の合計値である。但し、式（Ⅲ）のりん化合物は1分子当たり1個のりん原子を含むものであるから、りん化合物のりん原子換算モル量は当該りん化合物のモル量に等しい。

反応モル比 m_{Ti}/m_P が1：1より大きくなると、すなわち、チタン化合物成分（A）の量が過多になると得られる触媒を用いて得られるポリエステルの色調（b値）が、不良になり、かつその耐熱性が低下することがある。また、前記反応モル比が、1：4未満になると、すなわちチタン化合物成分（A）の量が過少になると、得られる触媒のポリエステル生成反応に対する触媒活性が不十分になることがある。

チタン化合物成分（A）に用いられる一般式（I）のチタン化合物（1）としては、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラエトキシドなどのチタンテトラアルコキシドや、オクタアルキルトリチタネート、ヘキサアルキルジチタネートなどのアルキルチタネートを挙げることができるが、なかでも本発明において使用されるりん化合物成分との反応性の良好なチタンテトラアルコキシドを用いることが好ましく、特にチタンテトラブトキシドを用いることがより好ましい。

チタン化合物成分（A）に用いられるチタン化合物（2）は一般式（I）のチタン化合物（1）と、一般式（II）の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応により得られる。一般式（II）の芳

香族多価カルボン酸及びその無水物としては、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、ピロメリット酸およびこれらの無水物を好ましく用いることができ、特にチタン化合物（１）との反応性がよく、また得られる重縮合触媒のポリエステルとの親和性の高いトリメリット酸無水物を用いることが好ましい。

チタン化合物（１）と一般式（Ⅱ）の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との反応は、前記芳香族多価カルボン酸又はその無水物を溶媒に混合してその一部または全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタン化合物（１）を滴下し、 $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度で30分以上、好ましくは $30 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度に40～90分間加熱することによって行われる。この際の反応圧力には特に制限はなく、常圧で充分である。なお、前記溶媒としては、式（Ⅱ）の化合物又はその無水物の一部または全部を溶解し得るものから適宜に選択することができるが、好ましくは、エタノール、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、ベンゼン、キシレン等から選ばれる。

この反応におけるチタン化合物（１）と式（Ⅱ）の化合物又はその無水物とのモル比は適宜に選択することができるが、チタン化合物（１）の割合が多すぎると、得られるポリエステルの色調が悪化したり、軟化点が低下したりする傾向があり、逆にチタン化合物（１）の量が少なすぎると重縮合反応が進みにくくなる傾向があるため、チタン化合物（１）と式（Ⅱ）の化合物又はその無水物との反応モル比は、 $(2/1) \sim (2/5)$ とすることが好ましい。この反応によって得られる反応生成物は、そのまま前述のりん化合物（３）との反応に供してもよく、或はこれをアセトン、メチルアルコール及び／又は酢酸エチルなどによって再結晶して精製した後、これをりん化合物（３）と反応させてよい。

りん化合物成分 (B) に用いられる一般式 (Ⅲ) のりん化合物 (3) において、 R^2 により表される $C_6 \sim C_{20}$ アリール基、又は $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基は、未置換であってもよく、或は 1 個以上の置換基により置換されていてもよく、この置換基としては、例えば、カルボキシ基、アルキル基、ヒドロキシ基及びアミノ基などを包含する。

一般式 (Ⅲ) のりん化合物 (3) は、例えば、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、トリルホスホン酸、キシリルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アントリルホスホン酸、2-カルボキシフェニルホスホン酸、3-カルボキシフェニルホスホン酸、4-カルボキシフェニルホスホン酸、2, 3-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 6-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 3, 4-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2, 3, 5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2, 3, 6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2, 4, 5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、2, 4, 6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、プロピルホスフィン酸、イソプロピルホスフィン酸、ブチルホスフィン酸、トリルホスフィン酸、キシリルホスフィン酸、ビフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸、ジエチルホスフィン酸、ジプロピルホスフィン酸、ジイソプロピルホスフィン酸、ジブチルホスフィン酸、ジトリルホスフィン酸、ジキシリルホスフィン酸、ジビフェニルホスフィン酸、ナフチルホ

スフィン酸、アントリルホスフィン酸、2-カルボキシフェニルホスフィン酸、3-カルボキシフェニルホスフィン酸、4-カルボキシフェニルホスフィン酸、2,3-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2,4-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2,5-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2,6-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、3,4-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、3,5-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、2,3,4-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2,3,5-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2,3,6-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2,4,5-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、2,4,6-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、ビス(2-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(4-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,4-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,5-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,6-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3,5-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,3,4-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,3,5-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2,3,6-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、及びビス(2,4,5-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸などから選ばれる。

チタン化合物成分(A)とりん化合物成分(B)との触媒調製は、例えば、式(Ⅲ)の少なくとも1種のりん化合物(3)からなる成分(B)と溶媒とを混合して、りん化合物成分(B)の一部又は全部を溶媒中に溶解し、この混合液にチタン化合物成分(A)を滴

下し、反応系を $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ の温度に30分間以上、好ましくは $60 \sim 150^{\circ}\text{C}$ の温度に40～90分間、加熱することによって行われる。この反応において、反応圧力については格別の制限はなく、加圧下 ($0.1 \sim 0.5\text{MPa}$)、常圧下、又は減圧下 ($0.001 \sim 0.1\text{MPa}$) のいずれであってもよく、通常常圧下が行われる。

また上記触媒調製反応に用いられる式 (Ⅲ) のりん化合物成分 (B) 用溶媒は、前記りん化合物成分 (B) の少なくとも一部を溶解し得る限り格別の制限はないが、例えば、エタノール、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、ベンゼン、及びキシレン等から選ばれた少なくとも1種からなる溶媒が好ましく用いられる。特に、最終的に得ようとするポリエステルを構成しているグリコール成分と同一の化合物を溶媒として用いることが好ましい。

この触媒調製反応において、反応系中のチタン化合物成分 (A) とりん化合物成分 (B) との配合割合は、得られる触媒に含まれる、チタン化合物成分 (A) と、りん化合物成分との反応生成物において、チタン化合物成分 (A) のチタン原子換算モル量 (m_{Ti}) の、りん化合物成分 (B) のりん原子換算モル量 (m_{P}) に対する反応モル比 $m_{\text{Ti}}/m_{\text{P}}$ が $1:1 \sim 1:4$ の範囲になるように設定される。好ましい反応モル比 $m_{\text{Ti}}/m_{\text{P}}$ は $1:1 \sim 1:3$ である。

チタン化合物成分 (A) と、りん化合物成分 (B) との反応生成物は、それを反応系から、遠心沈降処理又は濾過などの手段により分離した後、又は分離することなくそれをそのまま、ポリエステル製造用触媒として用いてもよく、或は、この分離された反応生成物を、再結晶剤、例えばアセトン、メチルアルコール及び／又は水などにより再結晶し精製した後、この精製物を触媒として用いてもよい。

本発明のポリエステル製造方法において、二官能性芳香族カルボン酸のアルキレングリコールエステル、及びその低重合体（オリゴマー）から選ばれた少なくとも1種からなる重合出発原料が、前記触媒の存在下に重縮合される。このとき、触媒のチタン原子換算ミリモル量は、前記重合出発原料中に含まれる二官能性芳香族カルボン酸成分の合計ミリモル量に対して、10～40％に設定される。この触媒量は、10～25％であることが好ましい。触媒量が、10％未満であると、重合出発原料の重縮合反応に対する触媒の促進効果が不十分になり、ポリエステル製造効率が不十分になり、かつ所望の重合度を有するポリエステルを得ることができない。また、触媒量が40％を超えると、得られるポリエステルの色調（b値）が、不十分になり黄味を帯びるようになり、その実用性が低下する。

本発明のポリエステル製造方法に用いられる、重合出発原料として用いられる二官能性芳香族カルボン酸のアルキレングリコールエステルにおいて、前記二官能性芳香族カルボン酸はテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、及びβ-ヒドロキシエトキシ安息香酸から選ばれることが好ましく、特にテレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸が好ましく用いられる。前記アルキレングリコールは、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、ネオペンチルグリコール、及びヘキサメチレングリコールから選ばれることが好ましい。

上記の二官能性芳香族カルボン酸のアルキレングリコールエステルおよび／またはその低重合体は、いかなる方法によって製造されたものであってもよいが、通常、二官能性芳香族カルボン酸または

そのエステル形成性誘導体とアルキレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体とを加熱反応させることによって製造される。

例えばポリエチレンテレフタレートの原料であるテレフタル酸のエチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体について説明すると、テレフタル酸とエチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとエチレングリコールとをエステル交換反応させるか、またはテレフタル酸にエチレンオキサイドを付加反応させる方法が一般に採用される。

また、ポリトリメチレンテレフタレートの原料であるテレフタル酸のトリメチレングリコールエステルおよび／またはその低重合体について説明すると、テレフタル酸とトリメチレングリコールとを直接エステル化反応させるか、テレフタル酸の低級アルキルエステルとトリメチレングリコールとをエステル交換反応させるか、またはテレフタル酸にトリメチレンオキサイドを付加反応させる方法が一般に採用される。

なお、上記の二官能性芳香族カルボン酸のアルキレングリコールエステルおよび／またはその低重合体には、本発明方法の効果が実質的に損なわれない範囲内において、具体的には酸成分合計モル量を基準として10モル％以下、好ましくは5モル％以下の範囲で、それと共重合可能な他の二官能性カルボン酸エステルが追加分として含まれていてもよい。

好ましく用いられる共重合可能な追加分は、酸成分として、例えば、アジピン酸、セバシン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂肪族及び脂環式の二官能性ジカルボン酸、並びにヒドロキシカルボン酸、例えば、 β -ヒドロキシエトキシ安息香酸、*p*-オキシ安息香酸などの1種以上とグリコール成分として、例えば、構成炭素数が2個以上のアルキレングリコール、1, 4-シクロ

ヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノール A、ビスフェノール S のような脂肪族、脂環式、芳香族のジオール化合物およびポリオキシアルキレングリコール、の 1 種以上とのエステル又はその無水物から選ぶことができる。上記追加成分は一種を単独で用いてもよく、或は二種以上を併用してもよい。但し共重合は上記の範囲内であることが必要である。

本発明のポリエステル製造方法において、触媒を重合出発原料に添加する時期は、二官能性芳香族カルボン酸アルキレングリコールエステルおよび／またはその低重合体の重縮合反応が開始される時期の前の任意の段階であればよく、さらに、その添加方法は従来公知の任意の方法のいずれを採用してもよい。例えば、二官能性芳香族カルボン酸エステルの調製後に、この反応系内に触媒の溶液またはスラリーを添加して重縮合反応を開始してもよいし、或は、当該二官能性芳香族カルボン酸エステルの調製前に、触媒溶液又はスラリーを出発原料と同時に、又はその仕込み後に反応系に添加してもよい。

本発明方法におけるポリエステル製造反応条件には格別の制限はないが、重縮合反応は一般に 230～320℃の温度において、常圧下、又は減圧下(0.1Pa～0.1MPa)において、或はこれらの条件を組み合わせ、15～300分間重縮合することが好ましい。

本発明方法において、反応系に、必要に応じてトリメチルホスフェートなどの安定剤をポリエステル製造における任意の段階で加えてもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、整色剤、消泡剤その他の添加剤などを配合してもよい。

さらに、得られるポリエステルのカラーを微調整するために、反応系にポリエステルの製造段階において、アゾ系、トリフェニルメタン系、キノリン系、アントラキノン系、フタロシアニン系等の有

機青色顔料及び無機青色顔料の1種以上からなる整色剤を添加することができる。なお、本発明の製造方法においては、当然のことながらポリエステルを溶融熱安定性を低下させるコバルト等を含む無機青色顔料を整色剤としては用いる必要はなく、従って得られるポリエステルには実質的にコバルトを含まないことが好ましい。

本発明方法によって得られるポリエステルは、通常、ハンター型色差計より得られるL値が80.0以上、b値が-2.0~5.0の範囲にあるものである。ポリエステルのL値が80.0未満であると、白色度が低くなるため実用に供し得る高白色度成形物を得ることができないことがある。また、b値が-2.0未満であると、このポリエステルの黄味は少ないが、青味が増し、一方、b値が5.0を越えると、得られるポリエステルの黄味が強くなるため、実用上有用な成形物の製造に供することができないことがある。本発明方法により得られるポリエステルのL値は好ましくは82以上、特に好ましくは83以上であり、b値の好ましい範囲は-1.0~4.5であり、特に好ましくは0.0~4.0である。

なお、本発明方法により得られるポリエステルのL値およびb値は、下記の方法により測定される。すなわち、ポリエステルの試料を290℃、真空下で10分間溶融し、これをアルミニウム板上において、厚さ 3.0 ± 1.0 mmのプレートに成形し、このプレートをただちに氷水中で急冷し、このプレートを160℃、1時間乾燥し、次に結晶化処理を施し、その後、プレートを色差計調整用の白色標準プレート上に置き、供試プレート表面の色調をミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した。

本発明のポリエステルは、実質的に、整色用コバルト化合物に由来するコバルト原子を含まないものである。コバルト原子を含むポリエステルには、溶融熱安定性が低く、分解が起こりやすくなると

いう欠点がある。なお、ここで“実質的に含まない”とは、整色剤もしくは重縮合触媒としてコバルト化合物を使用せず、従って、得られるポリエステルが、上記コバルト化合物に由来するコバルト原子を含まないことを意味する。従って、本発明のポリエステルは、整色剤及び触媒以外の目的をもって添加されたコバルト化合物に由来するコバルト原子を含むことがあってもよい。

また、本発明のポリエステルにおいて、平均粒子径 $3\ \mu\text{m}$ 以上の異物粒子の含有量が $500\text{個}/\text{g}$ 以下であることが好ましい。この含有量が $500\text{個}/\text{g}$ 以下である場合には、溶融成形時におけるフィルター詰まりや溶融紡糸時のバック圧上昇を格段に抑制することができる。異物の含有量は、さらに好ましくは $450\text{個}/\text{g}$ 以下、特に好ましくは、 $400\text{個}/\text{g}$ 以下である。

本発明のポリエステルにおいて、 290°C 、窒素雰囲気下における15分間の加熱溶融後の主鎖切断数が $4.0\text{eq}/\text{トン}$ 以下であることが好ましい。該主鎖切断数が $4.0\text{eq}/\text{トン}$ 以下であると、溶融成形時の劣化が格段に抑制されるため、成形物の力学特性や色調なども向上する。該主鎖切断数はさらに好ましくは $3.8\text{eq}/\text{トン}$ 以下であり、特に $3.5\text{eq}/\text{トン}$ 以下であることが好ましい。

本発明におけるポリエステルの固有粘度は適宜選択すればよいが、 $0.55\sim 1.0$ の範囲にあることが好ましい。該固有粘度がこの範囲内にあると、溶融成形が容易で且つ成形物の強度も高いものとなる。該固有粘度のさらに好ましい範囲は、 $0.60\sim 0.90$ であり、特に好ましくは $0.62\sim 0.80$ である。

ポリエステルの固有粘度は、オルソクロロフェノールに溶解し、 35°C の温度において測定される。

実施例

本発明をさらに下記実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例により限定されるものではない。ただし上述の通り、固有粘度、色相、チタン含有量、異物数、熔融熱安定性及び紡糸口金に発生する付着物の層については、下記記載の方法により測定された。

(1) 固有粘度

ポリエステルポリマーの固有粘度は、オルソクロロフェノール溶液について、35℃において測定した粘度の値から求めた。

(2) 色調 (L 値及び b 値)

ポリマー試料を 290℃、真空下で10分間熔融し、これをアルミニウム板上で厚さ $3.0 \pm 1.0\text{mm}$ のプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを 160℃、1 時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面のハンター L 値及び b 値をミノルタ社製ハンター型色差計 CR-200 を用いて測定した。L 値は明度を示し、その数値が大きいほど明度が高いことを示し、b 値はその値が大きいほど黄着色の度合いが大きいことを示す。

(3) 触媒のチタン含有量

触媒化合物中のチタン濃度は、リガク社製蛍光 X 線測定装置 3270 を用いて測定した。

(4) 熔融熱安定性

ポリエステルペレットを、(外径 10mm、内径 8 mm) × 長さ 250mm のガラス試験管に入れ、これを窒素雰囲気中で 290℃ のバス中に 15 分間浸漬して熔融した。この試験前後のポリエステルの固有粘度差より、ポリエステルポリマー 1 トンあたりのポリエステル主鎖の切断数 (当量) を、下記式から算出した。

$$\text{主鎖切断数 (eq/ton)} = \left\{ \left(\frac{IV_1}{3.07 \times 10^{-4}} \right)^{-1.30} - \left(\frac{IV_0}{3.07 \times 10^{-4}} \right)^{-1.30} \right\} \times 10^{-6}$$

(ただし、 IV_0 は熱処理前のポリエステルの固有粘度、 IV_1 は熱処理後のポリエステルの固有粘度を示す)

(5) 紡糸口金に発生する付着物の層

ポリエステルをチップとなし、これを 290℃で溶融し、孔径 0.15 mmφ、孔数 12 個の紡糸口金から吐出し、600m/分で 2 日間紡糸し、口金の吐出口外縁に発生する付着物の層の高さを測定した。この付着物層の高さが大きいほど吐出されたポリエステルメルトのフィラメント状流にベンディングが発生しやすく、このポリエステルの成形性は低くなる。すなわち、紡糸口金に発生する付着物層の高さは、当該ポリエステルの成形性の指標である。

(6) ポリマー中の異物含有量

ポリマー 100mg をヘキサフルオロイソプロパノール 20ml に溶解し、その溶液を目開き 3 μm、直径 2.5cm のポリテトラフルオロエチレン製メンブレンフィルター (ADVANTEC 社製「T300A」) を用い、25℃、2.6kPa において減圧濾過し、フィルター上に捕捉された異物粒子の数を光学顕微鏡 (100 倍) によりカウントし、ポリマー 1 g あたりの含有量を算出した。

実施例 1

触媒 (A) の調製

エチレングリコール 2.5 重量部に無水トリメリット酸 0.8 重量部を溶解しこの溶液にチタンテトラブトキシド 0.7 重量部 (後記ポリエステルの製造に用いられる無水トリメリット酸のモル量を基準として 0.5mol%) を滴下し、この反応系を空气中、常圧下、80℃に 60 分間保持してチタンテトラブトキシドと無水トリメリット酸とを反

応させ、反応生成物を熟成させた。その後反応系を常温に冷却し、これにアセトン15重量部を加え、析出物をNo.5ろ紙で濾過し、採取し、これを100℃の温度で2時間乾燥した。得られた反応生成物（チタン化合物（2））のチタン含有量は11.5重量％であった。

次に、エチレングリコール 131重量部中にフェニルホスホン酸 3.6重量部を120℃に10分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液 134.5重量部に、さらにエチレングリコール40重量部を加えた後、これに上記チタン化合物（2）5.0重量部を溶解させた。得られた反応系を120℃で60分間攪拌し、チタン化合物（2）とフェニルホスホン酸とを反応させ、反応生成物を含む触媒（A）の白色スラリーを得た。この触媒（A）スラリーのチタン含量は0.3重量％であった。

ポリエステルの製造

テレフタル酸 166重量部とエチレングリコール75重量部とを240℃においてエステル化反応させ、次いで得られた反応生成物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、重縮合触媒として上記触媒（A）スラリー0.95重量部（テレフタル酸のモル量を基準として、チタン原子のモル量換算で $20 \times 10^{-3}\%$ ）および整色剤としてテラゾールブルー0.0002重量部を加え、得られた反応系を温度285℃、常圧で30分間加熱し、さらに上記温度において4.0kPa（30mmHg）の減圧下で15分間加熱して反応を進行させた後、反応系内を徐々に減圧にし、上記温度において攪拌しながら110分間加熱して反応を完了させた。このときの最終内温は285℃、最終内圧は49.3Pa（0.37mmHg）であり、得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は0.640であった。この結果を表1に示す。

実施例2～5及び比較例1～4

実施例2～5及び比較例1～4の各々において、実施例1と同様

にして、触媒（A）を用いてポリエステルを製造した。但し、触媒（A）において、りん／チタンのモル比及びポリエステル製造における触媒添加量を表1記載のように変更した。結果を表1に示す。

実施例 6

触媒（B）の調製

エチレングリコール 153重量部中にフェニルホスホン酸 3.2重量部を混合しこの混合物を 120℃で10分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液 134.6重量部に、チタンテトラブトキシド 3.4重量部を滴下し、この反応系を 120℃で60分間攪拌し、チタン化合物（1）を含有する白色スラリーを触媒（B）として得た。このスラリーのチタン含量は 0.3重量％であった。

ポリエステルの製造

実施例1と同様のポリエステルの製造法によりポリエステルを製造した。但し、重縮合触媒として、上記の操作により得られた触媒（B）を用いた。結果を表1に示す。

実施例 7

ポリエステルの製造

テレフタル酸ジメチル 194重量部、エチレングリコール 124重量部及び酢酸カルシウム0.12重量部を精留塔付き反応槽に投入し、20℃においてエステル交換反応を行い、生成した理論量のメタノールを留出除去した後、この反応混合物にりん酸0.09重量部を加えて第一段階の反応を終了した。次いで前記反応混合物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、この反応混合物に、重縮合触媒として、実施例1と同じ方法により得られた触媒（A）スラリー 3.2重量部（テレフタル酸ジメチルのモル量を基準として、チタン化合物（2）の含有量はチタン原子モル量換算で $20 \times 10^{-3}\%$ ）、および整色剤としてテラゾールブルー0.0002重量部を加えた。この反応系を温度 2

85℃、常圧で30分加熱しさらに前記温度において4.0kPa (30mmHg)の減圧下で15分加熱して反応を進行させた後、反応系内を徐々に減圧にし、前記温度において攪拌下 110分間加熱して反応を完了させた。フラスコ内の最終温度は 285℃、最終内圧は49.3Pa (0.37mmHg)であった。得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は 0.640であった。このポリマーのテスト結果を表1に示す。

比較例 5

実施例7のポリエステル製造法と同様にしてポリエステルを製造した。但し、重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのみを用い、この触媒の添加量を、テレフタル酸ジメチルのモル量を基準として、チタン原子モル量換算で $20 \times 10^{-3} \%$ となるように、触媒スラリーの濃度および添加量を調整した。結果を表1に示す。

実施例 8

ポリエステルの製造

実施例7のポリエステルの製造法と同様にしてポリエステルを製造した。但し、重縮合触媒として、実施例6と同一の触媒(B)スラリーを添加した。結果を表1に示す。

比較例 6

触媒(C)の調製

トリメリット酸無水物0.80重量部をエタノールに溶解し、この溶液にチタンテトラブトキシド0.64重量部を滴下し、得られた反応系を空气中、常圧の下、80℃の温度に60分間保持して、チタンテトラブトキシドとトリメリット酸無水物とを反応させ、熟成した。反応熟成後、反応系を常温に冷却し、これにアセトン15重量部を加え、生成した沈殿を濾取した。このようにして得られた触媒(C)のチタン含量は12重量%であった。

ポリエステルの製造

実施例 7 のポリエステル製造法と同様にしてポリエステルを製造した。但し、重縮合触媒として、上記触媒 (C) を用い、この触媒 (C) の添加量が、テレフタル酸ジメチルのモル量を基準としてチタン原子モル量換算で $20 \times 10^{-3} \%$ となるようスラリーの触媒濃度および添加量を調整した。結果を表 1 に示す。

比較例 7

触媒 (D) の調製

実施例 1 記載の触媒 (A) の調製法と同様にして触媒 (D) を調製した。但し、フェニルホスホン酸 3.6 重量部の代りに亜リン酸フェニル 3.6 重量部を用いた。触媒 (D) の白色スラリーを得た。このスラリーのチタン含量は 0.3 重量%であった。

ポリエステルの製造

実施例 7 のポリエステルの製造法と同様にしてポリエステルを製造した。但し、重縮合触媒として、上記の操作により得られた触媒 (D) スラリー 3.2 重量部 (テレフタル酸ジメチルのモル量を基準として、チタン原子モル量換算で $20 \times 10^{-3} \%$) を用いた。結果を表 1 に示す。

比較例 8

実施例 7 のポリエステルの製造法と同様にして、ポリエステルを製造した。但し、重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用い、この触媒の添加量を、テレフタル酸ジメチルのモル量を基準として、アンチモン原子モル量換算で $27 \times 10^{-3} \%$ となるようスラリーの濃度および添加量を調整した。結果を表 1 に示す。

表 1

	触 媒		生成ポリマー特性					成形性
	りん/チタン モル比	触 媒 添加量 (mmol%)	固 有 粘 度 (dl/g)	色 調		主 鎖 切断数 (eq./T)	異物 数 ヶ/g	口金付着 物層の高 さ (μm)
				L	b			
実施例 1	2.0	20	0.640	86.0	1.7	3.0	320	5
実施例 2	1.0	20	0.640	85.6	2.2	3.4	290	7
実施例 3	3.0	20	0.641	86.0	2.5	2.7	340	6
実施例 4	2.0	10	0.639	85.4	2.5	2.3	280	6
実施例 5	2.0	30	0.639	85.2	3.2	3.6	360	7
実施例 6	2.0	20	0.640	85.0	4.0	3.0	330	8
実施例 7	2.0	20	0.640	85.2	4.2	3.8	380	9
実施例 8	2.0	20	0.640	85.3	4.4	4.2	400	9
比較例 1	0.5	20	0.640	85.4	7.4	5.7	420	9
比較例 2	3.5	20	反応が進行しなかった。					
比較例 3	2.0	5	反応が進行しなかった。					
比較例 4	2.0	45	0.640	84.1	7.2	5.0	520	9
比較例 5	—	20	0.640	82.1	9.3	5.9	720	5
比較例 6	—	20	0.640	84.2	5.2	5.3	590	8
比較例 7	2.0	20	0.640	84.1	5.8	3.6	530	9
比較例 8	— (Sb ₂ O ₃)	25	0.639	84.5	0.3	3.5	400	49

実施例 9触媒 (E) の調製

エチレングリコール 2.5重量部中に無水トリメリット酸 0.8重量部を溶解し、この溶液中にチタンテトラブトキシド 0.7重量部（無水トリメリット酸のモル量を基準として0.5mol%）を滴下し、この反応系を空气中、常圧下、80℃に60分間保持して、チタンテトラブ

トキシドと無水トリメリット酸とを反応熟成させた。その後この反応系を常温に冷却し、それにアセトン15重量部を加え、生成した析出物をNo. 5ろ紙で濾取し、100℃で2時間乾燥した。得られたチタン化合物(2)のチタン含有量は11.5重量%であった。

次に、エチレングリコール 129重量部中に3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸 5.6重量部を混合し、これを120℃で10分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液 134.5重量部に、さらにエチレングリコール40重量部を加え、これに上記チタン化合物(2)5.0重量部を溶解させ、この反応系を攪拌しながら120℃で60分間加熱して、微黄色透明の触媒(E)溶液を得た。この触媒(E)溶液のチタン含量は0.3重量%であった。

ポリエステルの製造

テレフタル酸 166重量部とエチレングリコール75重量部とを240℃において、エステル化反応させ、次いで得られた生成物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、重縮合触媒として上記触媒(E)溶液0.95重量部(テレフタル酸のモル量を基準として、チタン原子モル量換算で $20 \times 10^{-3}\%$)、および整色剤としてテラゾールブルーを0.0002重量部を加え、得られた反応系を温度285℃、常圧、において30分間、加熱し、さらに前記温度において、4.0kPa(30mmHg)の減圧下で15分加熱して反応を進行させた。次に上記反応温度において、反応系内を徐々に減圧にし、攪拌下110分間加熱して反応させた。フラスコ中の最終温度は285℃であり最終内圧は49.3Pa(0.37mmHg)であった。得られたポリエチレンテレフタレート(PE)の固有粘度は0.640であった。結果を表2に示す。

実施例10～13、比較例9～12

実施例10～13及び比較例9～12の各々において、実施例9のポリエステルの製造法と同様にしてポリエステルを製造した。但し、触

媒（E）におけるりん／チタンのモル比及び、触媒（E）の添加量を表2記載のように変更した。結果を表2に示す。

実施例14

触媒（F）の調製

エチレングリコール 151.2重量部中に3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸 5.0重量部を 120℃で10分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液 134.6重量部に、チタンテトラブトキシド 3.4重量部を滴下し、この反応系を 120℃で60分間攪拌して微黄色透明溶液を得た。この触媒（F）溶液のチタン含量は 0.3重量%であった。

ポリエステルの製造

実施例9のポリエステルの製造法と同様にしてポリエステルを製造した。但し、重縮合触媒として、上記の触媒（F）溶液を用いた。結果を表2に示す。

実施例15

ポリエステルの製造

テレフタル酸ジメチル 194重量部、エチレングリコール 124重量部及び酢酸カルシウム0.12重量部を精留塔付き反応槽に投入し、20℃の温度においてエステル交換反応を行い、理論量のメタノールを留出させた。この反応混合物にりん酸0.09重量部を加えて、第一段階の反応を終了した。次に、得られた混合物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、これに重縮合触媒として、触媒（E）溶液 3.2重量部（テレフタル酸ジメチルのモル量を基準として、チタン原子モル量換算で $20 \times 10^{-3}\%$ ）、および整色剤としてテラゾールブルーを0.0002重量部を加え、得られた反応系を、温度 285℃、常圧で30分間加熱し、前記温度においてさらに4.0kPa(30mmHg)の減圧下で15分間加熱して反応を進行させた後、さらに反応系内を徐々に減圧に

し、攪拌下、前記温度において 110 分間反応させた。反応系の最終温度は 285℃であり、最終内圧は 49.3Pa (0.37mmHg) であった。得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は 0.640 であった。テスト結果を表 2 に示す。

実施例 16

ポリエステル製造

実施例 15 のポリエステルの製造法と同様にしてポリエステルの製造した。但し、重縮合触媒として、触媒 (E) 溶液の代りに触媒 (F) 溶液を用いた。結果を表 2 に示す。

表 2

	触 媒		生成ポリマー特性					成形性
	りん/チン モル比	触 媒 添加量 (mmol%)	固 有 粘 度 (dl/g)	色 調		主 鎖 切断数 (eq./T)	異物 数 ヶ/g	口金付着 物層の高 さ (μm)
				L	b			
実施例 9	2.0	20	0.640	86.0	1.5	2.9	300	5
実施例10	1.0	20	0.639	85.8	2.0	3.3	300	6
実施例11	3.0	20	0.639	86.2	2.2	2.6	330	8
実施例12	2.0	10	0.641	85.3	2.3	2.3	290	8
実施例13	2.0	30	0.640	85.2	3.0	3.6	360	9
実施例14	2.0	20	0.640	84.9	3.6	2.9	340	7
実施例15	2.0	20	0.640	85.2	4.0	3.6	390	9
実施例16	2.0	20	0.639	85.4	4.1	4.0	410	9
比較例 9	0.5	20	0.640	85.2	7.7	5.6	420	10
比較例10	3.5	20	反応が進行しなかった。					
比較例11	2.0	5	反応が進行しなかった。					
比較例12	2.0	45	0.640	84.0	7.2	4.9	540	10

実施例17

触媒（G）の調製

エチレングリコール 2.5重量部中に無水トリメリット酸 0.8重量部を溶解し、この溶液にチタンテトラブトキシド 0.7重量部（無水トリメリット酸のモル量を基準として0.5mol%）を滴下し、この混合物を空气中、常圧下、80℃の温度に60分間、保持して、無水トリメリット酸とチタンテトラブトキシドとを反応熟成させた。この反応混合物を常温に冷却した後、それにアセトン15重量部を加え、形成された析出物をNo.5ろ紙で濾取し、それを100℃で2時間乾燥した。得られたチタン化合物（2）のチタン含有量は11.5重量%であった。

次に、エチレングリコール 136重量部中にジフェニルホスフィン酸 5.2重量部を混合し、この混合物を120℃で10分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液 141.2重量部に、さらにエチレングリコール40重量部を加え、この混合物に上記チタン化合物（2）5.0重量部を溶解させて反応系を調製し、この反応系を、120℃で60分間攪拌して、チタン化合物（2）と、ジフェニルホスフィン酸とを反応させて微黄色透明の触媒（G）溶液を得た。この触媒（G）溶液のチタン含量は0.3重量%であった。

ポリエステル製造

テレフタル酸 166重量部とエチレングリコール75重量部とを240℃においてエステル化反応させ、次いで得られたエステル化生成物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、これに重縮合触媒として上記触媒（G）溶液0.95重量部（テレフタル酸のモル量を基準として、チタン原子モル量換算で $20 \times 10^{-3}\%$ ）および整色剤としてテラゾールブルーを0.0002重量部を加えて反応系を調製し、この反応系を、温度285℃、常圧で30分加熱し、さらに前記温度において、4.0k

Pa(30mmHg)の減圧下で15分間加熱して反応を進行させ、次に反応系内を徐々に減圧にし、前記反応温度において攪拌下、110分間反応させた。反応系の最終温度は285℃であり、最終内圧は49.3Pa(0.37mmHg)であった。得られたポリエスチレンテレフタレートの固有粘度は0.640であった。結果を表3に示す。

実施例18～21、比較例13～16

実施例18～21及び比較例13～16の各々において、実施例17のポリエステル製造法と同様にしてポリエステルを調製した。但し、触媒におけるりん／チタンのモル比、及び触媒添加量を表3記載のように変更した。結果を表3に示す。

実施例22

触媒(H)の調製

エチレングリコール 147.3重量部中にジフェニルホスフィン酸 4.4重量部を混合し、この混合物を120℃で10分間加熱して溶解した。このエチレングリコール溶液 151.7重量部にチタンテトラブトキシド 3.4重量部を滴下し、この反応系を120℃で60分間、攪拌しながら加熱し、触媒(H)を含有する微黄色透明溶液を得た。この触媒(H)溶液のチタン含量は0.3重量%であった。

ポリエステルの製造

実施例17のポリエステルの製造法と同様にしてポリエステルを製造した。但し、重縮合触媒として、上記触媒(H)を用いた。結果を表3に示す。

実施例23

ポリエステルの製造

テレフタル酸ジメチル 194重量部、エチレングリコール 124重量部及び酢酸カルシウム0.12重量部を精留塔付き反応槽に投入し、20℃においてエステル交換反応を行い、生成する理論量のメタノー

ルを留出除去し、得られたエステル交換反応混合物にりん酸0.09重量部を加え、第一段階の反応を終了した。次いで前記混合物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、これに重縮合触媒として、触媒（G）溶液 3.2重量部（テレフタル酸ジメチルのモル量を基準として、チタン原子モル量換算で $20 \times 10^{-3}\%$ ）、および整色剤としてテラゾールブルーを0.0002重量部加えた。得られた反応系を温度 285℃、常圧で30分加熱し、さらに前記温度において、4.0kPa(30mmHg)の減圧下で15分間加熱して反応を進行させた。次に反応系内を徐々に減圧にし、上記温度において攪拌下 110分間加熱して反応させた。反応系の最終温度は 285℃であり、最終内圧は49.3Pa(0.37mmHg)であった。得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は 0.640であった。テスト結果を表3に示す。

実施例24

ポリエステル製造

実施例23のポリエステルの製造法と同様にしてポリエステルの製造した。但し、重縮合触媒として、触媒（H）溶液を用いた。結果を表3に示す。

表 3

	触 媒		生成ポリマー特性					成形性
	りん/チタン モル比	触 媒 添加量 (mmol%)	固 有 粘 度 (dl/g)	色 調		主 鎖 切断数 (eq./T)	異物 数 ヶ/g	口金付着 物層の高 さ (μm)
				L	b			
実施例17	2.0	20	0.640	85.5	1.8	3.1	320	4
実施例18	1.0	20	0.640	85.2	2.2	3.4	320	5
実施例19	3.0	20	0.640	86.2	2.2	2.8	350	7
実施例20	2.0	10	0.641	84.4	2.2	2.5	300	7
実施例21	2.0	30	0.640	85.2	2.9	3.7	380	8
実施例22	2.0	20	0.639	84.9	3.8	3.0	350	8
実施例23	2.0	20	0.640	84.4	4.1	3.8	400	9
実施例24	2.0	20	0.640	84.1	4.0	4.0	400	10
比較例13	0.5	20	0.640	84.2	7.9	5.3	410	10
比較例14	3.5	20	反応が進行しなかった。					
比較例15	2.0	5	反応が進行しなかった。					
比較例16	2.0	45	0.640	83.0	7.4	5.1	570	11

実施例25触媒 (I) の調製

トリメチレングリコール 2.5重量部中に無水トリメリット酸 0.8重量部を溶解し、この溶液中に、チタンテトラブトキシド 0.7重量部（無水トリメリット酸のモル量を基準として0.5mol%）を滴下し、この反応混合物を、空气中、常圧下、80℃に60分間保持して、無水トリメリット酸とチタンテトラブトキシドとを反応熟成させた。その後この反応混合物を常温に冷却し、それにアセトン15重量部を加え、生成した析出物をNo 5ろ紙で濾取し、100℃で2時間乾燥した。得られたチタン化合物 (2) のチタン含有量は11.5重量%であ

った。

次に、トリメチレングリコール 131重量部中にフェニルホスホン酸 3.6重量部を混合し、この混合物を 120℃で10分間加熱して溶解した。このトリメチレングリコール溶液 134.5重量部に、さらにトリメチレングリコール40重量部を加え、これに上記チタン化合物(2)5.0重量部を溶解し、この反応系を 120℃で60分間、加熱しながら攪拌して、フェニルホスホン酸とチタン化合物(2)とを反応させ、この反応生成物、すなわち触媒(I)を含む白色スラリーを得た。この触媒(I)スラリーのチタン含量は 0.3重量%であった。

ポリエステル製造

テレフタル酸 166重量部とトリメチレングリコール92重量部とを 240℃においてエステル化反応させ、得られたエステル化反応生成物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、これに、重縮合触媒として上記触媒(I)スラリー0.95重量部(テレフタル酸のモル量を基準として、チタン原子のモル量換算で $20 \times 10^{-3}\%$)および整色剤としてテラゾールブルーを0.0002重量部を加えて反応系を調製した。この反応系を、温度 250℃、常圧で30分間加熱し、さらに前記温度において、4.0kPaの減圧下で、15分間加熱して反応を進行させた。次に、反応系内を、前記温度において徐々に減圧にし、攪拌下で 110分加熱して反応させた。反応系の最終温度は 250℃であり、最終内圧は49.3Paであった。得られたポリトリメチレンテレフタレート固有粘度は 0.680であった。結果を表 4 に示す。

実施例26~30、比較例17~20

実施例26~30及び比較例17~20の各々において、実施例25のポリエステル製造と同様にしてポリエステルの製造を製造した。但し、触媒(I)におけるりん/チタンのモル比、及び触媒添加量を表 4 記載のように変更した。結果を表 4 に示す。

実施例31

触媒（J）の調製

トリメチレングリコール 153重量部中にフェニルホスホン酸 5.0重量部を混合し、この混合物を 120℃で10分間加熱して溶解した。このトリメチレングリコール溶液 158.0重量部に、チタンテトラブトキシド 3.4重量部を滴下し、この反応混合液を 120℃で60分間加熱しながら攪拌して、フェニルホスホン酸とチタンテトラブトキシドとを反応させ、反応生成物、すなわち触媒（J）を含む白色スラリーを得た。この触媒（J）スラリーのチタン含量は 0.3重量%であった。

ポリエステル製造

実施例25のポリエステルの製造法と同様にしてポリエステルを製造した。但し、重縮合触媒として、触媒（J）を用いた。結果を表4に示す。

実施例32

ポリエステルの製造

テレフタル酸ジメチル 194重量部、トリメチレングリコール 152重量部及び酢酸カルシウム0.12重量部を精留塔付き反応槽に投入し、220℃においてエステル交換反応を行い、生成する理論量のメタノールを留出させた後、反応混合物にりん酸0.09重量部を加えて第一段階の反応を終了した。次に得られた反応混合物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、これに重縮合触媒として、触媒（I）スラリー 3.2重量部（テレフタル酸ジメチルのモル量を基準として、チタン原子モル量換算で $20 \times 10^{-3}\%$ ）および整色剤としてテラゾールブルー0.0002重量部を加えて、反応系を調製した。この反応系を温度 250℃、常圧で30分間加熱し、さらに前記温度において4.0kPaに減圧下、15分間加熱して反応を進行させた。次に反応系内を徐々に

減圧にし、前記温度において攪拌下、110分間加熱して反応させた。反応系の最終内温は250℃であり、最終内圧は49.3Paであった。得られたポリトリメチレンテレフタレートの固有粘度は0.678であった。ポリマーの色調および熔融熱安定性を表4に示す。

実施例33

ポリエステル製造

実施例32のポリエステルの製造法と同様にしてポリエステルの製造した。但し、重縮合触媒として、触媒(J)溶液を用いた。結果を表4に示す。

比較例21

実施例32のポリエステルの製造法と同様にしてポリエステルの製造した。但し、重縮合触媒として、チタンテトラブトキシドのみを用い、この触媒の添加量をテレフタル酸ジメチルのモル量を基準としてチタン原子のモル量換算で $20 \times 10^{-3}\%$ となるよう触媒溶液の濃度および添加量を調整した。結果を表4に示す。

実施例34

触媒(K)の調製

テトラメチレングリコール 2.5重量部中に無水トリメリット酸 0.8重量部を溶解し、この溶液中にチタンテトラブトキシド 0.7重量部(無水トリメリット酸のモル量を基準として0.5mol%)を滴下し、得られた反応系を、空气中、常圧下、80℃に60分間保持して、無水トリメリット酸とチタンテトラブトキシドとを反応熟成させた。この反応系を常温に冷却し、これにアセトン15重量部を加え、生成した析出物をNo.5ろ紙で濾取し、100℃で2時間乾燥した。得られたチタン化合物(2)中のチタン含有量は11.5重量%であった。

次に、テトラメチレングリコール 131重量部中にフェニルホスホン酸 3.6重量部を混合し、この混合物を120℃で10分間加熱して溶

解した。このテトラメチレングリコール溶液 134.5重量部に、さらにテトラメチレングリコール40重量部を加えた後、それに上記チタン化合物(2)5.0重量部を溶解し、この溶液を 120℃で60分間攪拌しながら加熱し、生成した触媒(K)を含む、白色スラリーを得た。この触媒(K)スラリーのチタン含量は 0.3重量%であった。

ポリエステル製造

テレフタル酸 166重量部とテトラメチレングリコール 109重量部とを 240℃においてエステル化反応させ、次いで得られたエステル化反応生成物を精留塔付き重縮合用フラスコへ入れ、これに重縮合触媒として上記触媒(K)スラリー0.95重量部(テレフタル酸のモル量を基準として、チタン原子モル量換算で $20 \times 10^{-3}\%$)および整色剤としてテラゾールブルー0.0002重量部を加え、得られた反応系を温度 250℃、常圧で30分間加熱しさらに前記温度において4.0kPaの減圧下で15分加熱して反応を進行させた。次に反応系内を徐々に減圧にし、前記温度において、攪拌下 110分間加熱して反応させた。反応系の最終温度は 250℃であり、最終内圧は49.3Paであった。得られたポリブチレンテレフタレートの固有粘度は 0.700であった。結果を表4に示す。

比較例22

ポリエステル製造

実施例25のポリエステルの製造法と同様にしてポリエステルの製造した。但し、重縮合触媒として、前記比較例6の触媒(C)を用い、この触媒の添加量がテレフタル酸のモル量を基準としてチタン原子モル量換算で $20 \times 10^{-3}\%$ なるように、触媒溶液の濃度および添加量を調整した。結果を表4に示す。

比較例23

触媒(L)の調製

実施例25と同様にして、触媒を調製した。但し、フェニルホスホン酸 3.6重量部の代りに亜リン酸フェニル 3.6重量部を用い、白色の触媒(L)含有スラリーを得た。この触媒(L)スラリーのチタン含量は 0.3重量%であった。

ポリエステル製造

実施例25のポリエステルの製造法と同様にしてポリエステルの製造した。但し、重縮合触媒として、上記触媒(L)スラリー 3.2重量部(テレフタル酸のモル量を基準として、チタン原子モル量換算で $20 \times 10^{-3}\%$)を用いた。結果を表4に示す。

比較例24

実施例32のポリエステルの製造法と同様にしてポリエステルの製造した。但し、重縮合触媒として、三酸化アンチモンを用い、この触媒の添加量をテレフタル酸のモル量を基準としてアンチモン原子モル量換算で、 $25 \times 10^{-3}\%$ とした。結果を表4に示す。

表 4

	触 媒		生成ポリマー特性					成形性
	りん/チタン モル比	触 媒 添加量 (mmol%)	固 有 粘 度 (dl/g)	色 調		主 鎖 切断数 (eq/ton)	異物 数 ヶ/g	口金付着 物層の高 さ (μm)
				L	b			
実施例25	2.0	20	0.680	88.0	1.2	2.7	290	7
実施例26	1.0	20	0.679	87.2	1.5	3.2	310	8
実施例27	3.0	20	0.681	88.2	0.9	2.4	340	5
実施例28	2.0	10	0.680	87.3	1.8	2.5	280	8
実施例29	2.0	30	0.680	87.2	2.0	3.7	370	9
実施例30	2.0	20	0.679	86.5	3.0	2.9	350	7
実施例31	2.0	20	0.678	87.0	3.2	3.5	400	8
実施例32	2.0	20	0.680	87.1	3.8	3.8	400	7
実施例33	2.0	20	0.700	89.0	1.1	2.9	290	6
比較例17	0.5	20	0.680	85.1	7.9	5.6	450	12
比較例18	3.5	20	反応が進行しなかった。					
比較例19	2.0	5	反応が進行しなかった。					
比較例20	2.0	45	0.679	83.8	7.5	4.9	560	15
比較例21	—	20	0.680	82.3	9.9	5.9	730	7
比較例22	—	20	0.681	84.0	6.2	5.3	580	9
比較例23	2.0	20	0.680	84.2	6.8	3.6	550	10
比較例24	Sb ₂ O ₃	25	0.679	84.4	0.5	3.5	380	52

産業上の利用可能性

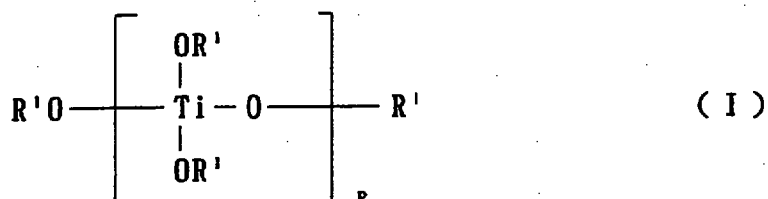
本発明の触媒及びそれを用いるポリエステル製造方法によれば、色調に優れ、異物の含有量が少なく、かつ熔融熱安定性に優れたポリエステルを製造することができ、さらに本発明方法により得られ

たポリエステルは、それを紡糸口金を通して長時間連続的に紡糸しても口金付着物の発生量が非常に少なく、成形性に優れているというすぐれた性能を有するものである。

請 求 の 範 囲

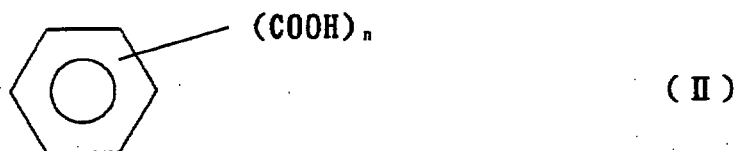
1. (A) 下記一般式 (I) により表されるチタン化合物 (1)

:



〔但し、式 (I) 中、 R' は、2～10個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 p は1～3の整数を表す〕、

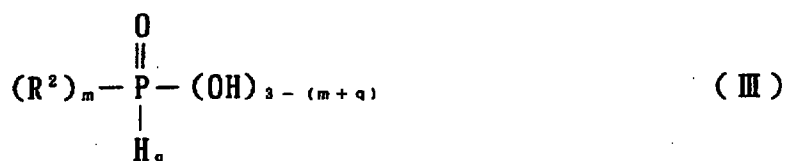
及び、前記一般式 (I) のチタン化合物 (1) と下記一般式 (II) で表される芳香族多価カルボン酸:



〔但し、式 (II) 中、 n は2～4の整数を表す〕

又はその無水物とを反応させて得られたチタン化合物 (2)、から選ばれた少なくとも1種からなるチタン化合物成分と、

(B) 下記一般式 (III) で表されるりん化合物 (3):



〔但し、式 (III) 中、 m は1又は2を表し、 q は0又は1を表し、但し m と q との和は1又は2であり、 R^2 は、未置換の又は置換された、6～20個の炭素原子を有するアリール基、又は1～20個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 m が2を表す場合、2個の R^2 基は、互いに同一であってもよく、或いは異なってもよい〕



の少なくとも1種からなるりん化合物成分と

の反応生成物からなる、ポリエステル製造用触媒。

2. 前記チタン化合物成分と、前記りん化合物との反応生成物において、前記チタン化合物成分のチタン原子換算モル量 (m_{Ti}) の、前記りん化合物成分のりん原子換算モル量 (m_P) に対する反応モル比 m_{Ti}/m_P が、1 : 1 ~ 1 : 4 の範囲内にある、請求の範囲第1項に記載のポリエステル製造用触媒。

3. 前記式 (I) のチタン化合物 (1) が、チタンテトラアルコキシド類、オクタアルキルトリチタネート類、及びヘキサアルキルジチタネート類から選ばれる、請求の範囲第1項に記載のポリエステル製造用触媒。

4. 前記式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物が、フタル酸、トリメリット酸、ヘミメリット酸、及びピロメリット酸又はそれらの無水物から選ばれる、請求の範囲第1項に記載のポリエステル製造用触媒。

5. 前記チタン化合物 (2) が、前記式 (I) のチタン化合物 (1) と、式 (II) の芳香族多価カルボン酸又はその無水物との、反応モル比 2 : 1 ~ 2 : 5 における反応生成物である、請求の範囲第1項に記載のポリエステル製造用触媒。

6. 前記式 (III) のりん化合物 (3) が、フェニルホスホン酸、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、トリルホスホン酸、キシリルホスホン酸、ビフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アントリルホスホン酸、2-カルボキシフェニルホスホン酸、3-カルボキシフェニルホスホン酸、4-カルボキシフェニルホスホン酸、2, 3-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸



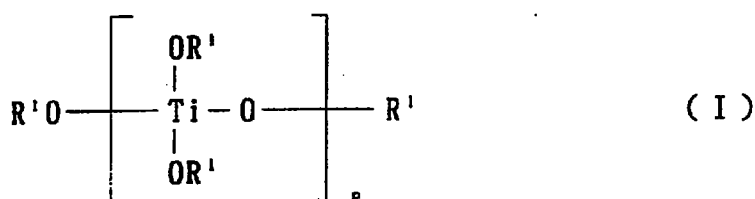
、 2, 6-ジカルボキシフェニルホスホン酸、 3, 4-ジカルボキシフェニルホスホン酸、 3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、 2, 3, 4-トリカルボキシフェニルホスホン酸、 2, 3, 5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、 2, 3, 6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、 2, 4, 5-トリカルボキシフェニルホスホン酸、 2, 4, 6-トリカルボキシフェニルホスホン酸、 フェニルホスフィン酸、 メチルホスフィン酸、 エチルホスフィン酸、 プロピルホスフィン酸、 イソプロピルホスフィン酸、 ブチルホスフィン酸、 トリルホスフィン酸、 キシリルホスフィン酸、 ビフェニリルホスフィン酸、 ジフェニルホスフィン酸、 ジメチルホスフィン酸、 ジエチルホスフィン酸、 ジプロピルホスフィン酸、 ジイソプロピルホスフィン酸、 ジブチルホスフィン酸、 ジトリルホスフィン酸、 ジキシリルホスフィン酸、 ジビフェニリルホスフィン酸、 ナフチルホスフィン酸、 アントリルホスフィン酸、 2-カルボキシフェニルホスフィン酸、 3-カルボキシフェニルホスフィン酸、 4-カルボキシフェニルホスフィン酸、 2, 3-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、 2, 4-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、 2, 5-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、 2, 6-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、 3, 4-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、 3, 5-ジカルボキシフェニルホスフィン酸、 2, 3, 4-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、 2, 3, 5-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、 2, 3, 6-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、 2, 4, 5-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、 2, 4, 6-トリカルボキシフェニルホスフィン酸、 ビス(2-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、 ビス(3-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、 ビス(4-カルボキシフェニル)ホスフィン酸、 ビス(2, 3-ジカルボキシルシフェニル)ホスフィン酸、 ビス(2, 4-ジカルボキシ



フェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 5-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 6-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(3, 5-ジカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3, 4-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3, 5-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(2, 3, 6-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸、及びビス(2, 4, 6-トリカルボキシフェニル)ホスフィン酸から選ばれる、請求の範囲第1項に記載のポリエステル製造用触媒。

7. 前記チタン化合物成分と前記りん化合物成分との反応生成物が、0~200℃の反応温度で生成したものである、請求の範囲第1項に記載のポリエステル製造用触媒。

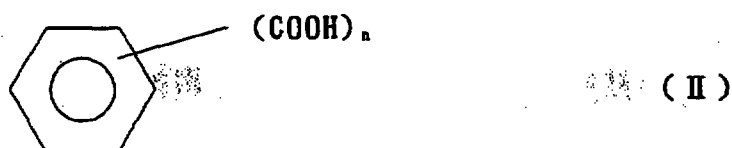
8. 二官能性芳香族カルボン酸のアルキレングリコールエステル及びその低重合体から選ばれた少なくとも1種からなる重合出発原料を、触媒の存在下に重縮合する工程を含み、前記触媒が、(A)下記一般式(I)により表されるチタン化合物(1)：



〔但し、式(I)中、R¹は、2~10個の炭素原子を有するアルキル基を表し、pは1~3の整数を表す〕、

及び、前記式(I)のチタン化合物(1)と下記一般式(II)で表される芳香族多価カルボン酸：

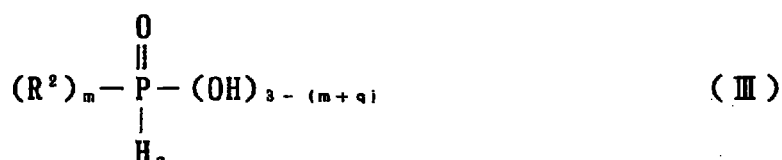




〔但し、式 (II) 中、 n は 2 ～ 4 の整数を表す〕

又はその無水物とを反応させて得られたチタン化合物 (2)、
から選ばれた少なくとも 1 種からなるチタン化合物成分と、

(B) 下記一般式 (III) により表されるりん化合物 (3) :



〔但し、式 (III) 中、 m は 1 又は 2 を表し、 q は 0 又は 1 を表し、
但し m と q との和は 1 又は 2 であり、 R^2 は、未置換の又は置換
された、6 ～ 20 個の炭素原子を有するアリアル基、又は 1 ～ 20 個の
炭素原子を有するアルキル基を表し、 m が 2 を表す場合、2 個の R^2
基は互いに同一であってもよく、或いは異なってもよい〕

の少なくとも 1 種からなるりん化合物成分とを反応させて得られ
た反応生成物からなるものであること、並びに、

前記触媒のチタン原子換算ミリモル量が、前記重合出発原料中に
含まれる前記二官能性芳香族カルボン酸成分の合計ミリモル量に対
して、10 ～ 40% であること、

を特徴とするポリエステルの製造方法。

9. 前記チタン化合物成分と前記りん化合物との反応において、
前記チタン化合物のチタン原子換算モル量 (m_{Ti}) の、前記りん化
合物成分のりん原子換算モル量 (m_{P}) に対する反応モル比 $m_{\text{Ti}} / m_{\text{P}}$
が、1 : 1 ～ 1 : 4 の範囲内にある、請求の範囲第 8 項に記載
のポリエステルの製造方法。

10. 前記二官能性芳香族カルボン酸がテレフタル酸、イソフタル



酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、及び β -ヒドロキシエトキシ安息香酸から選ばれる、請求の範囲第8項に記載のポリエステル製造方法。

11. 前記アルキレングリコールが、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、ネオペンチルグリコール、及びヘキサメチレングリコールから選ばれる、請求の範囲第8項に記載のポリエステル製造方法。

12. 前記重縮合反応が、230～320℃の温度において行われる、請求の範囲第8項に記載のポリエステル製造方法。

13. 請求の範囲第8～12のいずれか1項に記載の方法により製造されたポリエステル。

14. 前記ポリエステルが、整色効果を有するコバルト化合物を含まず、かつ下記要件：

(a) 該ポリエステル 290℃、真空下で10分間溶融し、これをアルミニウム板上で厚さ 3.0±1.0mm のプレートに成形後ただちに氷水中で急冷し、該プレートを 160℃、1時間乾燥結晶化処理後、色差計調整用の白色標準プレート上に置き、プレート表面の色調をミノルタ社製ハンター型色差計CR-200を用いて測定した時前記プレートのL値が80.0以上、b値が-2.0～5.0の範囲にあることを満たす、請求の範囲第13項に記載のポリエステル。

15. 前記ポリエステルが、下記要件：

(b) 平均粒子径 3 μ m以上の固体異物の含有量が 500個/g以下であること。

を満たす、請求の範囲第13項に記載のポリエステル。

16. 前記ポリエステルが、下記要件：



(c) 窒素雰囲気下、290℃、15分間の加熱溶融によるポリマー主鎖の切断数が4.0当量/トン以下であること、
を満たす、請求の範囲第13項に記載のポリエステル。

