

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4329427号
(P4329427)

(45) 発行日 平成21年9月9日(2009.9.9)

(24) 登録日 平成21年6月26日(2009.6.26)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 63/82 (2006.01)
D01F 6/62 (2006.01)C08G 63/82
D01F 6/62 306E

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-182227 (P2003-182227)
 (22) 出願日 平成15年6月26日 (2003.6.26)
 (65) 公開番号 特開2005-15630 (P2005-15630A)
 (43) 公開日 平成17年1月20日 (2005.1.20)
 審査請求日 平成18年2月14日 (2006.2.14)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 本田 圭介
 静岡県三島市4845番地 東レ株式会
 社三島工場内
 (72) 発明者 青山 雅俊
 静岡県三島市4845番地 東レ株式会
 社三島工場内
 (72) 発明者 森本 国弘
 静岡県三島市4845番地 東レ株式会
 社三島工場内
 審査官 藤本 保

最終頁に続く

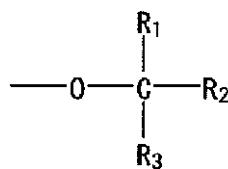
(54) 【発明の名称】ポリエステル組成物及びそれからなる繊維

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

置換基が下記化学式1で表される官能基からなる群より選ばれる基であるチタン化合物であって、かつ少なくともカルボニル基またはカルボキシル基またはエステル基を含有するチタン化合物と、化学式7にて表され、かつリン原子を含む6員環以上の環構造を有するリン化合物、コバルト化合物およびマンガン化合物を配合してなり、チタン化合物をポリエステルに対するチタン原子換算で0.5～150 ppm (二酸化チタン粒子のチタン原子含有は除く)、リン化合物をポリエステルに対するリン原子換算で0.1～400 ppm、アンチモン化合物を含まないかあるいはポリエステルに対するアンチモン原子換算で30 ppm以下含有し、チタン化合物とリン化合物の比率が、チタン原子とリン原子のモル比率としてTi/P = 0.1～2.0であることを特徴とする、ポリエチレンテレフタレートからなる組成物。

【化1】



式1

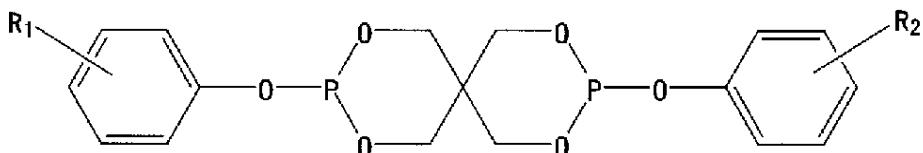
(式1中、R1～R3はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基、アルコキシ

10

20

基または水酸基またはカルボニル基またはアセチル基またはカルボキシル基またはエステル基を表す。)

【化2】



式7

(上記化学式7中、R1、R2はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表し、ベンゼン環に対して2個以上有していてもよく、かつ異なる基であってもよい。炭化水素基はシクロヘキシル、フェニルまたはナフチルを含んでいてもよい。)

10

【請求項2】

化学式1中、R1～R3のうち少なくとも1つが、カルボニル基またはカルボキシル基またはエステル基を有する炭素数1～30の炭化水素基であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル組成物。

【請求項3】

マンガン化合物をポリエステルに対するマンガン原子換算で1～400ppm含有し、マンガン化合物とリン化合物の比率が、マンガン原子とリン原子のモル比率としてMn/P=0.1～200であることを特徴とする請求項1または2記載のポリエステル組成物。

20

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項記載のポリエステル組成物からなるポリエステル繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポリエステル組成物に関するものである。更に詳しくは、ポリエステルの製造時において、重合時に使用した触媒に起因した異物による溶融紡糸時のろ圧上昇がなく、製糸性が良好であり、かつ、従来品に比べてポリマーの熱安定性及び色調に優れたポリエステルを得ることができるポリエステル用重合触媒に関するものである。

30

【0002】

【従来の技術】

ポリエステルはその機能性の有用さから多目的に用いられており、例えば、衣料用、資材用、医療用に用いられている。その中でも、汎用性、実用性の点でポリエチレンテレフタレートが優れ、好適に使用されている。

【0003】

一般にポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールから製造されるが、高分子量のポリマーを製造する商業的なプロセスでは、重縮合触媒としてアンチモン化合物が広く用いられている。しかしながら、アンチモン化合物を含有するポリマーは以下に述べるような幾つかの好ましくない特性を有している。

40

【0004】

例えば、アンチモン触媒を使用して得られたポリマーを溶融紡糸して繊維とするときに、アンチモン触媒の残渣が口金孔周りに堆積することが知られている。この堆積が進行するとフィラメントに欠点が生じる原因となるため、適時除去する必要が生じる。アンチモン触媒残渣の堆積が生じるのは、ポリマー中のアンチモン化合物が口金近傍で変成し、一部が気化、散逸した後、アンチモンを主体とする成分が口金に残るためであると考えられている。

【0005】

また、ポリマー中のアンチモン触媒残渣は比較的大きな粒子状となりやすく、異物とな

50

って成形加工時のフィルターの濾圧上昇、紡糸の際の糸切れあるいは製膜時のフィルム破れの原因になるなどの好ましくない特性を有しており、操業性を低下させる一因となっている。

【0006】

上記のような背景からアンチモン含有量が少ないか、あるいは含有しないポリエステルが求められている。そこで、重縮合触媒の役割をアンチモン系化合物以外の化合物に求める場合ゲルマニウム化合物が知られているが、ゲルマニウム化合物は埋蔵量も少なく希少価値であることから汎用的に用いることは難しい。

【0007】

そこで、本発明では上記の問題点を改良し、糸切れの少ないポリエステルを鋭意検討した結果、重合用触媒としてチタン化合物を用いることにより本発明の目的を達成できるという知見を得た。

10

【0008】

これに対し重合用触媒としてチタン化合物とリン化合物とからなるチタン錯体をポリエステル重合用触媒として用いる提案がされている（特許文献1～5参照）。この方法によれば触媒に起因した異物を少なくすることができるものの、得られるポリマーの色調は十分なものではない。従って、チタン化合物のさらなる改善が求められている。

【0009】

また、フェニレンジオキシジ酢酸類を共重合成分とする共重合ポリエステルにおいて、重合触媒と、リン化合物として有機ホスファイト化合物を用いる提案がされている（特許文献6参照）。この方法によればガスバリア性を付与するために必須成分として共重合成分であるフェニレンジオキシジ酢酸類を添加しており、有機ホスファイト化合物を添加することで色調改善が行われる。しかし、特許文献6に記載された具体的な重縮合触媒はアンチモン化合物のみであり、成形加工時のフィルターの濾圧上昇、紡糸の際の糸切れあるいは製膜時のフィルム破れの原因を解消することにはなっていない。また、発明の実施の形態に記載された重縮合触媒として、チタン等の有機酸等を挙げているが、本発明にて挙げた特定のチタン化合物を挙げているわけではない。

20

【0010】

そこで、本発明ではポリエステルの製造上及び品質上の欠点を改善することについて鋭意検討した結果、少なくとも特定のチタン化合物とリン化合物がポリエステル重合用触媒であることを特徴とするポリエステル組成物により本発明の目的を達成できるという知見を得た。

30

【0011】

【特許文献1】

特表2001-524536号公報（第1頁）

【0012】

【特許文献2】

特表2002-512267号公報（第1頁）

【0013】

【特許文献3】

特開2002-293909号公報（第1頁）

40

【0014】

【特許文献4】

特開2003-40991号公報（第1頁）

【0015】

【特許文献5】

特開2003-40994号公報（第1頁）

【0016】

【特許文献6】

特開2003-147060号公報（第1頁）

50

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は上記従来の問題を解消し、ポリエステル組成物の成形時において圧上昇がなく、製糸性や製膜性が良好であり、かつ従来品に比べてポリマー色調に優れたポリエステル組成物を提供することにある。

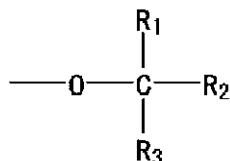
【0018】

【課題を解決するための手段】

上記本発明の課題は、置換基が下記化学式1で表される官能基からなる群より選ばれる基であるチタン化合物であって、かつ少なくともカルボニル基またはカルボキシル基またはエステル基を含有するチタン化合物と、化学式7にて表され、かつリン原子を含む6員環以上の環構造を有するリン化合物、コバルト化合物およびマンガン化合物を配合してなり、チタン化合物をポリエステルに対するチタン原子換算で0.5～150ppm(二酸化チタン粒子のチタン原子含有は除く)、リン化合物をポリエステルに対するリン原子換算で0.1～400ppm、アンチモン化合物を含まないかあるいはポリエステルに対するアンチモン原子換算で30ppm以下含有し、チタン化合物とリン化合物の比率が、チタン原子とリン原子のモル比率としてTi/P=0.1～2.0であることを特徴とする、ポリエチレンテレフタレートからなる組成物。

【0019】

【化3】



式1

10

20

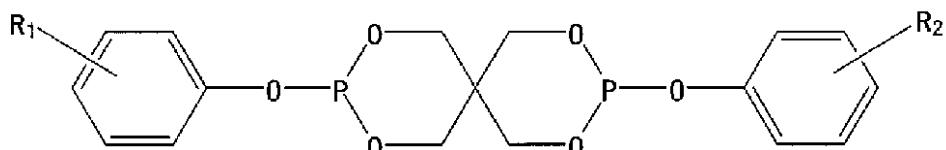
【0020】

(式1中、R1～R3はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基、アルコキシ基または水酸基またはカルボニル基またはアセチル基またはカルボキシル基またはエステル基を表し、チタン化合物は少なくともカルボニル基またはカルボキシル基またはエステル基を含有する。)

30

【0021】

【化4】



式7

【0022】

(上記化学式7中、R1、R2はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表し、ベンゼン環に対して2個以上有していてもよく、かつ異なる基であってもよい。炭化水素基はシクロヘキシル、フェニルまたはナフチルを含んでいてもよい。)、により達成できる。

40

【0023】

【発明の実施の形態】

本発明のポリエステルは、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成され、ポリエチレンテレフタレートからなるポリマーである。繊維、フィルム、ボトル等の成形品として用いることができるものが好ましい。

【0024】

50

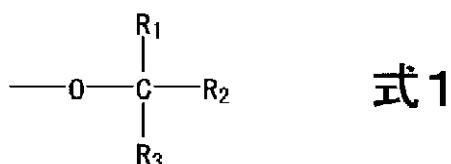
また、このポリエステルには、ジエチレングリコール以外に共重合成分としてアジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等のジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体、ポリエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリブロピレングリコール、シクロヘキサンジメタノール等のジオキシ化合物、p-(α -オキシエトキシ)安息香酸等のオキシカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体等が共重合されていてもよい。

【0025】

本発明の少なくとも特定のチタン化合物とリン化合物を添加してなることを特徴とするポリエステル組成物において、重合用触媒として用いることができるチタン化合物は、置換基が下記化学式1で表される官能基からなる群より選ばれる少なくともカルボニル基またはカルボキシル基またはエステル基を含有する少なくとも1種であるチタン化合物が挙げられる。

【0026】

【化5】



10

20

【0027】

(式1中、R1～R3はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基、アルコキシ基または水酸基またはカルボニル基またはアセチル基またはカルボキシル基またはエステル基を表し、チタン化合物は少なくともカルボニル基またはカルボキシル基またはエステル基を含有する。)

本発明の式1としては、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等のヒドロキシ多価カルボン酸系化合物からなる官能基が挙げられる。

【0034】

なお、従来から知られているテトライソプロポキシチタンやテトラブトキシチタン等の、カルボニル基、カルボキシル基及びエステル基を含有しないアルコキシチタン化合物は本発明の化学式1には含まれない。

30

【0035】

なお、本発明の触媒とは、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体及びジオールまたはそのエステル形成性誘導体から合成されるポリマーにおいて、以下の(1)～(3)の反応全てまたは一部の素反応の反応促進に実質的に寄与する化合物を指す。

(1)ジカルボン酸成分とジオール成分との反応であるエステル化反応

(2)ジカルボン酸のエステル形成性誘導体成分とジオール成分との反応であるエステル交換反応

(3)実質的にエステル反応またはエステル交換反応が終了し、得られたポリエチレンテレフタレート低重合体を脱ジオール反応にて高重合度化せしめる重縮合反応

40

従って、纖維の艶消し剤等に無機粒子として一般的に用いられている二酸化チタン粒子は上記の反応に対して実質的に触媒作用を有しておらず、本発明の触媒として用いることができるチタン化合物とは異なる。

【0036】

本発明におけるチタン化合物(二酸化チタン粒子を除く)は得られるポリマーに対してチタン原子換算で0.5～150ppm含有されていることが好ましい。1～100ppmであるとポリマーの熱安定性や色調がより良好となり好ましく、更に好ましくは3～50ppmである。

【0037】

50

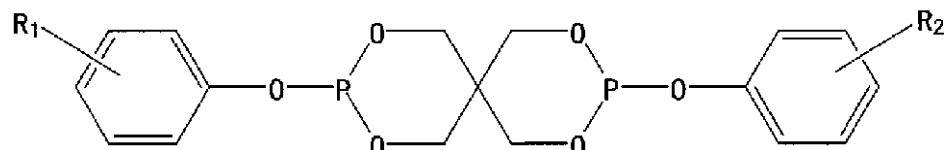
本発明のポリエステルは、チタン化合物と共にリンがポリエステルに対してリン原子換算で0.1~400 ppm含有されていることが好ましい。なお、製糸時におけるポリエステルの熱安定性や色調の観点からリン含有量は、1~200 ppmが好ましく、さらに好ましくは3~100 ppmである。

【0038】

なお、本発明の少なくとも特定のチタン化合物とリン化合物を添加してなることを特徴とするポリエステルにおいて、用いられる特定のリン化合物は下記化学式7にて表される。

【0039】

【化6】



式7

【0040】

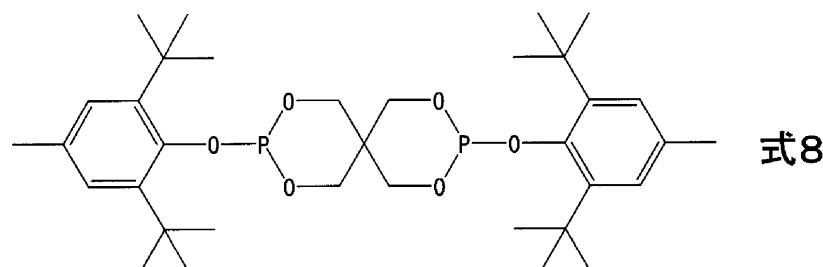
式7にて表されるリン化合物は、熱安定性及び色調改善の観点からリン原子を含む6員環以上の環構造を有する化合物であることが必要である。

【0042】

なお、R1、R2はそれぞれ独立に水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表し、ベンゼン環に対して2個以上有していてもよく、かつ異なる基であってもよい。この場合の炭化水素基はシクロヘキシリ等の脂環構造、脂肪族の分岐構造、フェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。具体的な化合物としては、以下の下記式8で表されるビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト、式9で表されるビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイトが好ましい。これらの式8~9の化合物はそれぞれ、アデカスタブPEP-36、アデカスタブPEP-24Gとしていずれも旭電化株式会社より入手可能であり、式9はIRGAFOS126としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズより入手可能である。また、これらの化合物を単独または併用してもよい。

【0043】

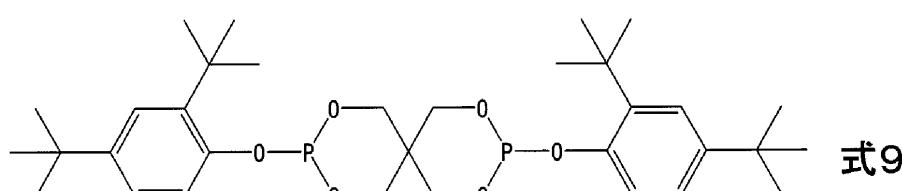
【化9】



式8

【0044】

【化10】



【0045】

10

20

30

40

50

本発明の特定のリン化合物を添加する場合、リン化合物を前記のエチレングリコール等のジオール成分に溶解させた状態または分散させたスラリー状にすることが好ましい。

〔 0 0 4 6 〕

10

20

30

40

50

, 6 - トリカルボキシフェニル) ホスフィン酸、ビス(2, 4, 5 - 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、メチルホスフィン酸メチルエステル、ジメチルホスフィン酸メチルエステル、メチルホスフィン酸エチルエステル、ジメチルホスフィン酸エチルエステル、エチルホスフィン酸メチルエステル、ジエチルホスフィン酸メチルエステル、エチルホスフィン酸エチルエステル、ジエチルホスフィン酸エチルエステル、フェニルホスフィン酸メチルエステル、フェニルホスフィン酸フェニルエステル、ジフェニルホスフィン酸メチルエステル、ジフェニルホスフィン酸メチルエステル、ジフェニルホスフィン酸エチルエステル、ベンジルホスフィン酸メチルエステル、ベンジルホスフィン酸エチルエステル、ベンジルホスフィン酸フェニルエステル、ベンジルホスフィン酸フェニルエステル等のホスフィン酸系、トリメチルホスフィンオキサイド、トリエチルホスフィンオキサイド、トリプロピルホスフィンオキサイド、トリイソプロピルホスフィンオキサイド、トリブチルホスフィンオキサイド系、メチル亜ホスホン酸、エチル亜ホスホン酸、プロピル亜ホスホン酸、イソプロピル亜ホスホン酸、ブチル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸等の亜ホスホン酸系、メチル亜ホスフィン酸、エチル亜ホスフィン酸、プロピル亜ホスフィン酸、イソプロピル亜ホスフィン酸、ブチル亜ホスフィン酸、フェニル亜ホスフィン酸、ジメチル亜ホスフィン酸、ジエチル亜ホスフィン酸、ジプロピル亜ホスフィン酸、ジイソプロピル亜ホスフィン酸、ジブチル亜ホスフィン酸、ジフェニル亜ホスフィン酸等の亜ホスフィン酸系、メチルホスフィン、ジメチルホスフィン、トリメチルホスフィン、メルホスフィン、ジエチルホスフィン、トリエチルホスフィン、フェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン等のホスフィン系が挙げられ、これらのリン化合物を単独または併用してもよい。
10

【0047】

本発明のポリエステル重合用触媒の具体的な溶媒としては、水、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ベンゼン、キシレンが挙げられ、これらのいずれか1種または2種であることが好ましい。また、熱安定性及び色調の観点からチタン化合物とリン化合物をpH = 4 ~ 6の溶媒中に調製するために塩酸、硫酸、硝酸、p - トルエンスルホン酸等の酸性化合物、MES (pH = 5.6 ~ 6.8) 30、ADA (pH = 5.6 ~ 7.5) 等のグッド緩衝剤または上記のリン化合物を用いても良い。

【0048】

本発明のポリエステル重合用触媒の合成方法は、(1)チタン化合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、この混合溶液にリン化合物を原液または溶媒に溶解希釈させ滴下する。(2)前記ヒドロキシカルボン酸系化合物や多価カルボン酸系化合物等のチタン化合物の配位子を用いる場合は、チタン化合物または配位子化合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、この混合溶液に配位子化合物またはチタン化合物を原液または溶媒に溶解希釈させ滴下する。また、この混合溶液にさらにリン化合物を原液または溶媒に溶解希釈させ滴下することが、熱安定性及び色調改善の観点から好適である。上記の反応条件は0 ~ 200 の温度で1分以上、好ましくは20 ~ 100
40

の温度で2 ~ 100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、常圧でも良い。温度計及び攪拌翼を備えた反応装置に該混合溶媒を仕込み、0 ~ 200 の温度で1分以上、好ましくは10 ~ 100 の温度で2 ~ 60分間攪拌混合することによって行われる。

【0049】

また、本発明のポリエステル重合用触媒は、ポリエステルの反応系にそのまま添加してもよいが、予め該化合物をエチレングリコールやプロピレングリコール等のポリエステルを形成するジオール成分を含む溶媒と混合し、溶液またはスラリーとし、必要に応じて該化合物合成時に用いたアルコール等の低沸点成分を除去した後、反応系に添加すると、ポ
50

リマー中の異物生成がより抑制されるため好ましい。添加時期はエステル化反応触媒やエステル交換反応触媒として、原料添加直後に触媒を添加する方法や、原料と同伴させて触媒を添加する方法がある。また、重縮合反応触媒として添加する場合は、実質的に重縮合反応開始前であればよく、エステル化反応やエステル交換反応の前、あるいは該反応終了後、重縮合反応触媒が開始される前に添加してもよい。さらに、熱安定性や色調改善の観点から、リン化合物を追加添加しても良い。この場合、チタン化合物を含んでいる本発明のポリエステル重合用触媒とリン化合物が接触することによる触媒の失活を抑制するために、異なる反応槽に追加添加する方法や、同一の反応槽において本発明のポリエステル重合用触媒とリン化合物の添加間隔を1～15分とする方法や添加位置を離す方法がある。

10

【0050】

本発明のポリエステルにおいてはアンチモン化合物を含まないかあるいはポリエステルに対するアンチモン原子換算で30ppm以下含有することが必要である。この範囲とすることで、成形加工時の口金汚れの発生等が少なく、かつ比較的安価なポリマーを得ることができる。より好ましくは、10ppm以下、特には実質的に含有しないことが好ましい。

【0051】

また、チタン化合物のチタン原子に対してリン原子としてモル比率でTi/P=0.1～2.0であるとポリエステルの熱安定性や色調が良好となり好ましい。より好ましくはTi/P=0.2～1.0であり、さらに好ましくはTi/P=0.3～5である。

20

【0052】

本発明のポリエステルの製造方法において任意の時点でマンガン化合物をポリエステルに対するマンガン原子換算で1～400ppm含有し、マンガン化合物とリン化合物の比率がマンガン原子とリン原子のモル比率としてMn/P=0.1～2.0となるように添加すると重合活性の低下を抑制することができ、それにより得られるポリマーの色調が良好となり好ましい。この場合に用いるマンガン化合物としては特に限定はないが、具体的には、例えば、塩化マンガン、臭化マンガン、硝酸マンガン、炭酸マンガン、マンガンアセチルアセトネート、酢酸マンガン四水塩、酢酸マンガン二水塩等が挙げられる。

【0053】

また、本発明のポリエステルの製造方法において任意の時点でさらにコバルト化合物を添加すると得られるポリマーの色調が良好となり好ましい。この場合に用いるコバルト化合物としては特に限定はないが、具体的には、例えば、塩化コバルト、硝酸コバルト、炭酸コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト四水塩等が挙げられる。

30

【0054】

また、得られるポリマーの熱安定性や色調を向上させる目的で、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、スズ化合物等を添加してもよい。

【0055】

さらに、二酸化チタン、酸化ケイ素、炭酸カルシウム、チッ化ケイ素、クレー、タルク、カオリン、カーボンブラック等の粒子のほか、着色防止剤、安定剤、抗酸化剤等の添加剤や有機トナーを含有しても差支えない。

40

【0056】

本発明のポリエステルの製造方法を説明する。具体例としてポリエチレンテレフタレートの例を記載するがこれに限定されるものではない。

【0057】

ポリエチレンテレフタレートは通常、次のいずれかのプロセスで製造される。すなわち、(1)テレフタル酸とエチレングリコールを原料とし、直接エステル化反応によって低重合体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセス、(2)ジメチルテレフタレートとエチレングリコールを原料とし、エステル交換反応によって

50

低重合体を得、さらにその後の重縮合反応によって高分子量ポリマーを得るプロセスである。ここでエステル化反応は無触媒でも反応は進行するが、前述のチタン化合物を触媒として添加してもよい。また、エステル交換反応においては、マンガン、カルシウム、マグネシウム、亜鉛、リチウム等の化合物や前述のチタン化合物を触媒として用いて進行させ、またエステル交換反応が実質的に完結した後に、反応に用いた触媒を不活性化する目的で、リン化合物を添加することが行われる。

【0058】

本発明の製造方法は、(1)または(2)の一連の反応の任意の段階、好ましくは(1)または(2)の一連の反応の前半で得られた低重合体に、艶消し剤として二酸化チタン粒子や、コバルト化合物等の添加物を添加した後、重縮合触媒として前述のチタン化合物を添加し重縮合反応を行い、高分子量のポリエチレンテレフタレートを得るというものである。

10

【0059】

また、上記の反応は回分式、半回分式あるいは連続式等の形式に適応し得る。

【0060】

【実施例】

以下実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

(1) ポリエステル中のチタン元素、リン元素、アンチモン元素及びマンガン元素の含有量

20

蛍光X線元素分析装置(堀場製作所社製、MESA-500W型)により求めた。なお、ポリエステルに二酸化チタン粒子が含有されている際には、次の前処理をした上で蛍光X線分析を行った。すなわち、ポリエステルをオルソクロロフェノールに溶解(溶媒100gに対してポリマー5g)し、このポリマー溶液と同量のジクロロメタンを加えて溶液の粘性を調製した後、遠心分離器(回転数18000rpm、1時間)で粒子を沈降させる。その後、傾斜法で上澄み液のみを回収し、上澄み液と同量のアセトンを添加することによりポリマーを再析出させ、その後3G3のガラスフィルター(IWAKI社製)で濾過し、濾上物をさらにアセトンで洗浄した後、室温で12時間真空乾燥してアセトンを除去した。以上の前処理を施して得られたポリマーについてチタン元素、リン元素、アンチモン元素及びマンガン元素の分析を行った。

30

【0061】

一方、二酸化チタン粒子が含有されていない場合は、前処理を行う必要がないので、ポリマーをそのまま分析すればよい。

(2) ポリマーの固有粘度 η_{sp}

オルソクロロフェノールを溶媒として25で測定した。

(3) 溶液ヘイズ

測定する試料2.0gをオルソクロロフェノール20mLに溶解させ、ヘイズメーター(スガ試験機社製、HGM-2DP型)を用い、積分球式光電光度法にて分析を行った。

【0062】

なお、溶液ヘイズが2%より小さければ異物の含有率が少なく、製糸性に優れたポリマーであると言える。

40

(4) ポリマーの色調

色差計(スガ試験機社製、SMカラーコンピュータ型式SM-3)を用いて、ハンター値(L、a、b値)として測定した。

(5) 口金の堆積物の観察

纖維の紡出から72時間後の口金孔周辺の堆積物量を、長焦点顕微鏡を用いて観察した。堆積物がほとんど認められない状態を×、堆積物は認められるものの操業可能な状態を△、堆積物が認められ頻繁に糸切れが発生する状態を×として判定した。

【0063】

実施例1

50

A. ポリエチレンテレフタレートの製造方法

高純度テレフタル酸（三井化学社製）100 kg とエチレングリコール（日本触媒社製）45 kg のスラリーを予めビス（ヒドロキシエチル）テレフタレート約123 kg が仕込まれ、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4時間かけて順次供給し、供給終了後もさらに1時間かけてエステル化反応を行い、このエステル化反応生成物の123 kg を重縮合槽に移送した。

【0064】

引き続いて、エステル化反応生成物が移送された前記重縮合反応槽に、ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト（旭電化社製、アデカスタブ PEP-36）のエチレングリコールスラリーを得られるポリマーに対して50 ppm（リン原子換算で5 ppm）となるように添加した。5分間攪拌した後、酸化チタン粒子のエチレングリコールスラリーを得られるポリマーに対して0.3重量% 添加した。更に5分間攪拌した後、酢酸コバルト及び酢酸マンガンのエチレングリコール溶液を得られるポリマーに対してコバルト原子換算で30 ppm、マンガン原子換算で15 ppm となるように加えた。更に5分間攪拌した後、クエン酸キレートチタン化合物及びリン酸からなるエチレングリコール溶液（触媒A）を得られるポリマーに対してチタン原子換算で10 ppm となるように添加し、その後、低重合体を30 rpmで攪拌しながら、反応系を250℃から285℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を40 Paまで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに60分とした。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素バージし常圧に戻し重縮合反応を停止し、冷水にストランド状に吐出、直ちにカッティングしてポリマーのペレットを得た。なお、減圧開始から所定の攪拌トルク到達までの時間は3時間であった。

【0065】

得られたポリマーのIVは0.66、色調はL=77、a=-1.1、b=0.5、溶液ヘイズは0.7%であった。また、ポリマーから測定したチタン触媒由来のチタン原子の含有量は10 ppm、リン原子の含有量は13 ppmであり、Ti/P=0.50であり、アンチモン原子の含有量は0 ppmであることを確認した。

【0066】

また、このポリエステルを乾燥後、紡糸機に供し、メルターにて溶融した後、計量し紡糸パック部から吐出し、2000 m/minの速度で引取った。得られた未延伸糸を80で2.8倍に延伸した後、ローラー（125）で熱セットし、75デニール36フィラメントの延伸糸を得た。

【0067】

溶融紡糸工程においては、紡糸時の口金孔周辺の堆積物及び濾圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであった。

【0068】

実施例2

触媒にクエン酸キレートチタン化合物とフェニルホスホン酸からなる触媒Bを用い、リン化合物1の添加量を変更した以外は実施例1と同様にポリエステルを重合した。得られたポリマーは色調に優れており、紡糸時の口金孔周辺の堆積物及び濾圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであった。

【0069】

実施例3

触媒にクエン酸キレートチタン化合物とフェニルホスホン酸及びリン酸からなる触媒Cを用い、リン化合物1の添加量を変更した以外は実施例1と同様にポリエステルを重合した。得られたポリマーは色調に優れており、紡糸時の口金孔周辺の堆積物及び濾圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであった。

【0070】

実施例4

10

20

50

30

40

50

触媒に乳酸キレートチタン化合物とリン酸からなる触媒Dを用いた以外は実施例1と同様にポリエステルを重合した。得られたポリマーは色調に優れており、紡糸時の口金孔周辺の堆積物及び濾圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであった。

【0071】

実施例5

触媒に乳酸キレートチタン化合物とフェニルホスホン酸からなる触媒Eを用い、リン化合物1の添加量を変更した以外は実施例1と同様にポリエステルを重合した。得られたポリマーは色調に優れており、紡糸時の口金孔周辺の堆積物及び濾圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであった。

10

【0072】

実施例6

触媒に乳酸キレートチタン化合物とフェニルホスホン酸及びリン酸からなる触媒Fを用い、リン化合物1の添加量を変更した以外は実施例1と同様にポリエステルを重合した。得られたポリマーは色調に優れており、紡糸時の口金孔周辺の堆積物及び濾圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであった。

【0073】

なお、表1記載のリン化合物1とはビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト(旭電化社製、アデカスタブP E P-36)である。

20

【0074】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
チタン化合物	チタン種	クエン酸キレートチタン化合物	クエン酸キレートチタン化合物	クエン酸キレートチタン化合物	乳酸キレートチタン化合物	乳酸キレートチタン化合物	乳酸キレートチタン化合物
	含有量(ppm、金属換算)	10	10	10	10	10	10
リン化合物A (チタン触媒合成時に使用するリン化合物)	リン種	リン酸	フェニルホスホン酸	フェニルホスホン酸、リン酸	リン酸	フェニルホスホン酸	フェニルホスホン酸、リン酸
	含有量(ppm、金属換算)	8	6	8	8	6	8
リン化合物B (化学式(化1)記載の特定のリン化合物)	リン種	リン化合物1	リン化合物1	リン化合物1	リン化合物1	リン化合物1	リン化合物1
	含有量(ppm、金属換算)	5	1	300	5	1	300
マンガン化合物	マンガン種	酢酸Mn	酢酸Mn	酢酸Mn	酢酸Mn	酢酸Mn	酢酸Mn
	含有量(ppm、金属換算)	15	15	15	15	15	15
アンチモン化合物	アンチモン種	—	—	—	—	—	—
	含有量(ppm、金属換算)	0	0	0	0	0	0
Ti/P		0.50	0.90	0.02	0.50	0.90	0.02
Mn/P		0.65	1.17	0.03	0.65	1.17	0.03
ポリマー物性	IV	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
	溶液ヘイズ(%)	0.7	0.7	0.9	0.7	0.7	0.9
ポリマー色調	L	77	75	72	76	77	71
	a	-1.1	-0.9	-1.2	-1.0	-1.0	-1.3
	b	0.5	0.7	-1.5	0.4	0.8	-1.6
口金堆積物の観察		○	○	○	○	○	○

【0075】

なお、以下に触媒A～Fの合成方法を記す。

50

【0076】

触媒A. クエン酸キレートチタン化合物(リン酸混合)の合成方法

攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた3Lのフラスコ中に温水(371g)にクエン酸・一水和物(532g、2.52モル)を溶解させた。この攪拌されている溶液に滴下漏斗からチタンテトライソプロポキシド(288g、1.00モル)をゆっくり加えた。この混合物を1時間加熱、還流させて曇った溶液を生成させ、これよりイソプロパノール/水混合物を真空下で蒸留した。その生成物を70より低い温度まで冷却し、そしてその攪拌されている溶液にNaOH(380g、3.04モル)の32重量/重量%水溶液を滴下漏斗によりゆっくり加えた。得られた生成物をろ過し、次いでエチレングリコール(504g、80モル)と混合し、そして真空下で加熱してイソプロパノール/水を除去し、わずかに曇った淡黄色の生成物(Ti含有量3.85重量%)を得た。この混合溶液に対し、リン酸の85重量/重量%水溶液(114g、1.00モル)を加えることで、リン化合物を含有するチタン化合物を得た(P含有量2.49重量%)。 10

【0077】

触媒B. クエン酸キレートチタン化合物(フェニルホスホン酸混合)の合成方法

攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた3Lのフラスコ中に温水(371g)にクエン酸・一水和物(532g、2.52モル)を溶解させた。この攪拌されている溶液に滴下漏斗からチタンテトライソプロポキシド(288g、1.00モル)をゆっくり加えた。この混合物を1時間加熱、還流させて曇った溶液を生成させ、これよりイソプロパノール/水混合物を真空下で蒸留した。その生成物を70より低い温度まで冷却し、そしてその攪拌されている溶液にNaOH(380g、3.04モル)の32重量/重量%水溶液を滴下漏斗によりゆっくり加えた。得られた生成物をろ過し、次いでエチレングリコール(504g、80モル)と混合し、そして真空下で加熱してイソプロパノール/水を除去し、わずかに曇った淡黄色の生成物(Ti含有量3.85重量%)を得た。この混合溶液に対し、フェニルホスホン酸(158g、1.00モル)を加えることで、リン化合物を含有するチタン化合物を得た(P含有量2.49重量%)。 20

【0078】

触媒C. クエン酸キレートチタン化合物(フェニルホスホン酸、リン酸混合)の合成方法

攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた3Lのフラスコ中に温水(371g)にクエン酸・一水和物(532g、2.52モル)を溶解させた。この攪拌されている溶液に滴下漏斗からチタンテトライソプロポキシド(288g、1.00モル)をゆっくり加えた。この混合物を1時間加熱、還流させて曇った溶液を生成させ、これよりイソプロパノール/水混合物を真空下で蒸留した。その生成物を70より低い温度まで冷却し、そしてその攪拌されている溶液にNaOH(380g、3.04モル)の32重量/重量%水溶液を滴下漏斗によりゆっくり加えた。得られた生成物をろ過し、次いでエチレングリコール(504g、80モル)と混合し、そして真空下で加熱してイソプロパノール/水を除去し、わずかに曇った淡黄色の生成物(Ti含有量3.85重量%)を得た。この混合溶液に対し、フェニルホスホン酸(158g、1.00モル)及びリン酸の85重量/重量%水溶液(39.9g、0.35モル)を加えることで、リン化合物を含有するチタン化合物を得た(P含有量2.49重量%)。 30 40

【0079】

触媒D. 乳酸キレートチタン化合物(リン酸混合)の合成方法

攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた2Lのフラスコ中に攪拌されているチタンテトライソプロポキシド(285g、1.00モル)に滴下漏斗からエチレングリコール(218g、3.51モル)を加えた。添加速度は、反応熱がフラスコ内容物を約50に加温するように調節された。その反応混合物を15分間攪拌し、そしてその反応フラスコに乳酸アンモニウム(252g、2.00モル)の85重量/重量%水溶液を加えると、透明な淡黄色の生成物(Ti含有量6.54重量%)を得た。この混合溶液に対し、リン酸の85重量/重量%水溶液(114g、1.00モル)を加えることで、リン化合物を含有す 50

るチタン化合物を得た (P 含有量 4.23 重量%)。

【0080】

触媒 E . 乳酸キレートチタン化合物 (フェニルホスホン酸混合) の合成方法
攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた 2 L のフラスコ中に攪拌されているチタンテトライソプロポキシド (285 g、1.00 モル) に滴下漏斗からエチレングリコール (218 g、3.51 モル) を加えた。添加速度は、反応熱がフラスコ内容物を約 50 に加温するように調節された。その反応混合物を 15 分間攪拌し、そしてその反応フラスコに乳酸アンモニウム (252 g、2.00 モル) の 85 重量 / 重量% 水溶液を加えると、透明な淡黄色の生成物 (Ti 含有量 6.54 重量%) を得た。この混合溶液に対し、フェニルホスホン酸 (158 g、1.00 モル) を加えることで、リン化合物を含有するチタン化合物を得た (P 含有量 4.23 重量%)。 10

【0081】

触媒 F . 乳酸キレートチタン化合物 (フェニルホスホン酸、リン酸混合) の合成方法
攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた 2 L のフラスコ中に攪拌されているチタンテトライソプロポキシド (285 g、1.00 モル) に滴下漏斗からエチレングリコール (218 g、3.51 モル) を加えた。添加速度は、反応熱がフラスコ内容物を約 50 に加温するように調節された。その反応混合物を 15 分間攪拌し、そしてその反応フラスコに乳酸アンモニウム (252 g、2.00 モル) の 85 重量 / 重量% 水溶液を加えると、透明な淡黄色の生成物 (Ti 含有量 6.54 重量%) を得た。この混合溶液に対し、フェニルホスホン酸 (158 g、1.00 モル) 及びリン酸の 85 重量 / 重量% 水溶液 (39.9 g、0.35 モル) を加えることで、リン化合物を含有するチタン化合物を得た (P 含有量 5.71 重量%)。 20

【0082】

実施例 7
実施例 1 にてリン化合物 4 に変更した以外は実施例 1 と同様にポリエステルを重合した。得られたポリマーは色調に優れており、紡糸時の口金孔周辺の堆積物及び濾圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであった。

【0083】

実施例 8
触媒 B にてチタン量を変更し、リン化合物 4 に変更した以外は実施例 1 と同様にポリエステルを重合した。得られたポリマーは色調に優れており、紡糸時の口金孔周辺の堆積物及び濾圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであった。 30

【0084】

実施例 9
触媒 C にてチタン量を変更し、酢酸マンガンの添加量を増量し、三酸化アンチモンを添加し、リン化合物 4 に変更した以外は実施例 1 と同様にポリエステルを重合した。得られたポリマーは色調に優れており、紡糸時の口金孔周辺の堆積物はやや認められるものの操業可能であった。 40

【0085】

実施例 10
触媒 D にてリン化合物 4 に変更した以外は実施例 1 と同様にポリエステルを重合した。得られたポリマーは色調に優れており、紡糸時の口金孔周辺の堆積物及び濾圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであった。

【0086】

実施例 11
触媒 E にてチタン量を変更し、リン化合物 4 に変更した以外は実施例 1 と同様にポリエステルを重合した。得られたポリマーは色調に優れており、紡糸時の口金孔周辺の堆積物 50

及び濾圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであった。

【0087】

実施例12

触媒Fにてチタン量を変更し、酢酸マンガンの添加量を増量し、三酸化アンチモンを添加し、リン化合物4に変更した以外は実施例1と同様にポリエステルを重合した。得られたポリマーは色調に優れており、紡糸時の口金孔周辺の堆積物はやや認められるものの操業可能であった。

【0088】

なお、表2記載のリン化合物4とはビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト(旭電化社製、アデカスタブP E P 2 4 G)である。

【0089】

【表2】

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
チタン化合物	チタン種	クエン酸キレートチタン化合物	クエン酸キレートチタン化合物	クエン酸キレートチタン化合物	乳酸キレートチタン化合物	乳酸キレートチタン化合物	乳酸キレートチタン化合物
	含有量(ppm、金属換算)	10	15	5	10	15	5
リン化合物A (チタン触媒合成時に使用するリン化合物)	リン種	リン酸	フェニルホスホン酸	フェニルホスホン酸、リン酸	リン酸	フェニルホスホン酸	フェニルホスホン酸、リン酸
	含有量(ppm、金属換算)	8	6	8	8	6	8
リン化合物B (化学式(化1)記載の特定のリン化合物)	リン種	リン化合物4	リン化合物4	リン化合物4	リン化合物4	リン化合物4	リン化合物4
	含有量(ppm、金属換算)	5	1	300	5	1	300
マンガン化合物	マンガン種	酢酸Mn	酢酸Mn	酢酸Mn	酢酸Mn	酢酸Mn	酢酸Mn
	含有量(ppm、金属換算)	15	15	30	15	15	40
アンチモン化合物	アンチモン種	—	—	三酸化Sb	—	—	三酸化Sb
	含有量(ppm、金属換算)	0	0	20	0	0	20
Ti/P		0.50	1.35	0.01	0.50	1.35	0.01
Mn/P		0.65	1.17	0.05	0.65	1.17	0.07
ポリマー物性	IV	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66	0.66
	溶液ヘイズ(%)	0.7	0.8	1.5	0.7	0.8	1.6
ポリマー色調	L	75	75	71	75	74	70
	a	-0.8	-0.9	-1.0	-1.1	-1.0	-0.9
	b	0.3	1.0	0.1	0.2	1.2	0.5
口金堆積物の観察		○	○	△	○	○	△

【0090】

比較例1

触媒Aの代わりにテトラブトキシチタン(日本曹達社製)を得られるポリエステルに対してチタン原子換算で100ppm添加し、リン化合物1をリン原子換算で100ppm添加したこと以外は実施例1と同様にポリエステルを重合した。紡糸時の口金孔周辺の堆積物及び濾圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであったが、得られるポリマーの色調b値は10.3と高く色調に劣った黄色いポリマーとなつた。

【0091】

比較例2

触媒に三酸化アンチモン(住友金属鉱山社製)を、得られるポリエステルに対してアン

10

20

30

40

50

チモン原子換算で 400 ppm、リン酸を得られるポリエステルに対してリン原子換算で 10 ppm 添加し、リン化合物 1 をリン原子換算で 500 ppm 添加したこと以外は実施例 1 と同様にして重合し、溶融紡糸を行った。触媒を変更しても重合反応性は良好に推移し得られるポリマーの色調も問題ないが、ポリマーの溶液ヘイズは 3.4 % と高く、紡糸時に口金汚れが認められ頻繁に糸切れが発生し、操業性に劣っていた。

【0092】

比較例 3

触媒にテライソプロポキシチタン（日本曹達社製）及びリン酸からなるエチレングリコール溶液を、得られるポリエステルに対してチタン原子換算で 10 ppm、リン原子換算で 1 ppm 添加した以外は実施例 1 と同様にして重合し、溶融紡糸を行った。触媒を変更しても重合反応性は良好に推移し、紡糸時の口金孔周辺の堆積物及び濾圧上昇はほとんど認められず、また延伸時の糸切れもほとんどなく成形加工性の良好なポリマーであったが、得られるポリマーの色調 b 値は 13.8 と高く色調に劣った黄色いポリマーとなった。

10

【0093】

なお、表 3 記載のリン化合物 1 とはビス (2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル) ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト（旭電化社製、アデカスタブ P E P - 36）である。

【0094】

【表 3】

20

		比較例1	比較例2	比較例3
チタン化合物	チタン種	テトラブロキシチタン	—	テライソプロポキシチタン
	含有量(ppm、金属換算)	10	0	10
リン化合物A (チタン触媒合成時に使用するリン化合物)	リン種	—	リン酸	リン酸
	含有量(ppm、金属換算)	0	10	1
リン化合物B (化学式(化1)記載の特定のリン化合物)	リン種	リン化合物1	リン化合物1	—
	含有量(ppm、金属換算)	100	500	—
マンガン化合物	マンガン種	酢酸Mn	—	酢酸Mn
	含有量(ppm、金属換算)	15	0	15
アンチモン化合物	アンチモン種	—	三酸化Sb	—
	含有量(ppm、金属換算)	0	400	0
Ti/P		0.06	—	6.47
Mn/P		0.08	—	8.46
ポリマー物性	IV	0.66	0.66	0.66
	溶液ヘイズ(%)	1.1	3.4	0.7
ポリマー色調	L	72	70	77
	a	-0.8	-1.0	-1.0
	b	10.3	2.0	13.8
口金堆積物の観察		○	×	○

30

【0095】

【発明の効果】

本発明の、特定のチタン化合物とリン化合物を配合してなるポリエステル組成物は成形加工性に優れ、繊維用、フィルム用、ボトル用等の成形体の製造において、色調悪化、口金汚れ、濾圧上昇、糸切れ等の問題を解消できる。

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2000-256452(JP,A)
特開2003-147060(JP,A)
特開平10-259296(JP,A)
特開平02-302432(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C08G63/00-63/91

D01F6/62