

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4708021号  
(P4708021)

(45) 発行日 平成23年6月22日(2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月25日(2011.3.25)

(51) Int.Cl.

B01J 31/02 (2006.01)  
C08G 63/85 (2006.01)

F 1

B01J 31/02  
C08G 63/85

請求項の数 3 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2004-524797 (P2004-524797)  
 (86) (22) 出願日 平成15年7月23日 (2003.7.23)  
 (65) 公表番号 特表2005-533645 (P2005-533645A)  
 (43) 公表日 平成17年11月10日 (2005.11.10)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/023227  
 (87) 國際公開番号 WO2004/011139  
 (87) 國際公開日 平成16年2月5日 (2004.2.5)  
 審査請求日 平成18年6月21日 (2006.6.21)  
 (31) 優先権主張番号 60/398,675  
 (32) 優先日 平成14年7月26日 (2002.7.26)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)  
 (31) 優先権主張番号 10/269,363  
 (32) 優先日 平成14年10月11日 (2002.10.11)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 390023674  
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・  
 アンド・カンパニー  
 E. I. DU PONT DE NEMO  
 URS AND COMPANY  
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ  
 ントン、マーケット・ストリート 100  
 7  
 (74) 代理人 100077481  
 弁理士 谷 義一  
 (74) 代理人 100088915  
 弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】チタンジルコニウム触媒組成物およびその使用

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

(1) 有機酸、または有機酸のエステルまたは塩と、(2) アルコールとのエステル化もしくはエステル交換、あるいは前記エステル化もしくはエステル交換の生成物の重縮合によるポリエステルの生成のための触媒組成物であって、(a) チタンテトラヒドロカルビルオキシド、(b) ジルコニウムテトラヒドロカルビルオキシド、および(c) 水酸化テトラアルキルアンモニウム(TAAH)から調製され、Zr : Ti のモル比が0.02 : 1 ~ 5 : 1 であり、TAAH : (Ti + Zr) のモル比が0.05 : 1 ~ 2 : 1 であることを特徴とする触媒組成物。

## 【請求項2】

(a) 有機酸、あるいは有機酸のエステルまたは塩と、(b) アルコールとのエステル化またはエステル交換を行って中間反応生成物を生成する工程と、前記中間反応生成物の重縮合を行ってポリエステルを生成する工程とを含み、請求項1に記載の触媒組成物が、前記エステル化、エステル交換、または重縮合を触媒することを特徴とするポリエステルの生成方法。

## 【請求項3】

前記ポリエステルがポリ(トリメチレンテレフタレート)であることを特徴とする請求項2に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

10

20

**【0001】**

本発明は、チタン化合物を含む触媒組成物、およびその組成物の、たとえばエステル化、エステル交換、または重合反応における使用方法に関する。

**【0002】**

(関連出願の相互参照)

本出願は、2002年7月26日に出願された米国仮特許出願第60/398,675号明細書、および2002年10月11日に出願された米国特許出願第10/269,363号明細書に関して優先権を主張し、これら記載内容を本明細書に援用する。

**【背景技術】****【0003】**

本明細書に引用されるすべての文献を本明細書に援用する。

10

**【0004】**

たとえば、ポリ(エチレンテレフタレート)(「PET」)およびポリ(テトラメチレンテレフタレート)(「PBT」、「ポリ(ブチレンテレフタレート)」と呼ばれることがある)などのポリエステルは、一般に「ポリアルキレンテレフタレート」と呼ばれており、重要な工業用ポリマーの種類の1つとなっている。最近では、ポリプロピレンテレフタレートとも呼ばれるポリ(トリメチレンテレフタレート)(「PTT」または「3GT」)が、弾性回復および弾力性によって測定される弾性が理由で、工業的に重要となっている。これらのポリエステルは、熱可塑性繊維、フィルム、および成形用途などの成型物品に広く使用されている。

20

**【0005】**

ポリアルキレンテレフタレートは、ジアルキルテレフタレートエステルとグリコールとのエステル交換、またはテレタル酸と選択されたグリコールとの直接エステル化を行い、続いて重縮合を行うことによって生成することができる。エステル化またはエステル交換を触媒するために触媒を使用することができ、重縮合では一般に触媒が使用される。

**【0006】**

当技術分野で公知の触媒としては、チタン化合物およびジルコニウム化合物が挙げられる。有機チタン化合物および有機ジルコニウム化合物は、エステル化、エステル交換、および重縮合の触媒としてよく知られている。チタン酸テトライソプロピルおよびチタン酸テトラn-ブチルなどの有機チタネートは、一般にポリアルキレンテレフタレートを調製するための有効な重縮合触媒として知られており、頻繁に触媒として選択される。ポリエステルの生成にこのような触媒を使用すると、有機チタン化合物が生成し、これによってポリマーが着色される。したがって、チタン触媒作用によるエステル化、エステル交換、または重縮合における速度を増加させるために触媒濃度を増加させると、色に対してよくない影響を与える。

30

**【0007】**

ポリエステル生成のための触媒としてのチタン化合物およびジルコニウム化合物の組み合わせが知られている。たとえば、米国特許公報(特許文献1)には、1,4-ブタンジオールまたは1,3-プロパンジオールなどの非隣接脂肪族ジオールと、ジカルボン酸または同等のものとを含むポリエステルを、チタネートとジルコネートとの触媒の存在下で調製する方法が開示されている。Ti原子のZr原子に対する比は1.3:1~9:1である。米国特許公報(特許文献2)および(特許文献3)には、ポリエステルを調製するためのチタン、ジルコニウム、およびリン化合物の組み合わせが開示されており、ここでZr:Tiの比が1~5:1であり、P化合物:Tiが1~25:1である。(非特許文献1)には、テトラ-n-ブチル-チタネートおよびタイザー(Tyzor)(登録商標)NPZテトラ-n-プロピル-ジルコネート(本願特許出願人)触媒などのチタンアルコキシドおよびジルコニウムアルコキシドの触媒の混合物を使用して実施される実験が記載されている。

40

**【0008】**

米国特許公報(特許文献4)には、チタンおよびジルコニウムの錯体、ならびに有機リ

50

ン化合物の組み合わせを使用するポリ(アルキレン)テレフタレートの調製方法が開示されている。

【0009】

米国特許公報(特許文献5)には、チタン、ジルコニウム、またはアルミニウムのオルトエステルまたは縮合オルトエステルと、少なくとも2つのヒドロキシル基を含有するアルコールと、少なくとも1つのP-OH基を含有する有機リン化合物と、塩基との反応生成物を含む、ポリエステルを調製するための触媒として使用される有機金属化合物が記載されている。この塩基は一般には水酸化ナトリウムなどの無機塩基であるが、水酸化テトラブチルアンモニウムなどの有機塩基も言及されている。

【0010】

(特許文献6)には、チタンまたはジルコニウムよりなる群から選択される第1の金属と、ゲルマニウム、アンチモン、またはスズよりなる群から選択される第2の金属と、カルボン酸との錯体であるエステル化触媒が記載されている。第1の金属の好適な供給源としては、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラ-n-ブロポキシジルコニウム、およびテトラ-n-ブトキシジルコニウムが挙げられる。カルボン酸の例は、酢酸、シュウ酸、カプリン酸、ラウリン酸、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、および酒石酸である。可溶化化合物を使用することができ、そのようなものとしては1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、および1,4-ブタンジオールなどの二価アルコールが挙げられる。この錯体の調製には塩基を使用することもできる。好適な塩基としては、水酸化ナトリウムなどの無機塩基、および水酸化テトラブチルアンモニウムなどの有機塩基が挙げられると開示されている。

10

【0011】

(特許文献7)には、(a)チタン、ジルコニウム、またはアルミニウムから選択される少なくとも1種類の金属のオルトエステルまたは縮合オルトエステルと、少なくとも2つのヒドロキシル基を含有するアルコールと、少なくとも1つのP-OH基を含有する有機リン化合物との反応生成物である有機金属化合物、ならびに(b)ゲルマニウム、アンチモン、またはスズの少なくとも1種類の化合物を含む触媒が記載されている。成分(a)は、2-ヒドロキカルボン酸を使用して調製することもできる。この文献、チタン、ジルコニウムまたはアルミニウムのオルトエステルまたは縮合オルトエステルについて言及する場合、チタンおよびジルコニウムのオルトエステルの混合物などの、2種類以上の金属のオルトエステルまたは縮合オルトエステルを含むことを意図していると記載されている。好ましい実施態様においては、有機金属化合物(a)が塩基を含む。好適な塩基としては、水酸化ナトリウムなどの無機塩基、および水酸化テトラブチルアンモニウムなどの有機塩基が挙げられると開示されている。この触媒は、ポリ(エチレンテレフタレート)、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)などのポリエステルの調製に有用であると記載されている。

20

【0012】

【特許文献1】米国特許第5,120,822号明細書

【特許文献2】米国特許第6,043,335号明細書

【特許文献3】国際公開第00/46271号パンフレット

30

【特許文献4】米国特許第5,981,690号明細書

【特許文献5】米国特許第6,372,929号明細書

【特許文献6】国際公開第01/56694号パンフレット

40

【特許文献7】国際公開第00/71252号パンフレット

【特許文献8】米国特許第5,015,789号明細書

【特許文献9】米国特許第5,276,201号明細書

【特許文献10】米国特許第5,284,979号明細書

【特許文献11】米国特許第5,334,778号明細書

【特許文献12】米国特許第5,364,984号明細書

【特許文献13】米国特許第5,364,987号明細書

50

|   |    |
|---|----|
| 【特許文献 1 4】米国特許第 5 , 3 9 1 , 2 6 3 号明細書  |    |
| 【特許文献 1 5】米国特許第 5 , 4 3 4 , 2 3 9 号明細書  |    |
| 【特許文献 1 6】米国特許第 5 , 5 1 0 , 4 5 4 号明細書  |    |
| 【特許文献 1 7】米国特許第 5 , 5 0 4 , 1 2 2 号明細書  |    |
| 【特許文献 1 8】米国特許第 5 , 5 3 2 , 3 3 3 号明細書  |    |
| 【特許文献 1 9】米国特許第 5 , 5 3 2 , 4 0 4 号明細書  |    |
| 【特許文献 2 0】米国特許第 5 , 5 4 0 , 8 6 8 号明細書  |    |
| 【特許文献 2 1】米国特許第 5 , 6 3 3 , 0 1 8 号明細書  | 10 |
| 【特許文献 2 2】米国特許第 5 , 6 3 3 , 3 6 2 号明細書  |    |
| 【特許文献 2 3】米国特許第 5 , 6 7 7 , 4 1 5 号明細書  |    |
| 【特許文献 2 4】米国特許第 5 , 6 8 6 , 2 7 6 号明細書  |    |
| 【特許文献 2 5】米国特許第 5 , 7 1 0 , 3 1 5 号明細書  |    |
| 【特許文献 2 6】米国特許第 5 , 7 1 4 , 2 6 2 号明細書  |    |
| 【特許文献 2 7】米国特許第 5 , 7 3 0 , 9 1 3 号明細書  |    |
| 【特許文献 2 8】米国特許第 5 , 7 6 3 , 1 0 4 号明細書  |    |
| 【特許文献 2 9】米国特許第 5 , 7 7 4 , 0 7 4 号明細書  |    |
| 【特許文献 3 0】米国特許第 5 , 7 8 6 , 4 4 3 号明細書  |    |
| 【特許文献 3 1】米国特許第 5 , 8 1 1 , 4 9 6 号明細書  |    |
| 【特許文献 3 2】米国特許第 5 , 8 2 1 , 0 9 2 号明細書  |    |
| 【特許文献 3 3】米国特許第 5 , 8 3 0 , 9 8 2 号明細書  | 20 |
| 【特許文献 3 4】米国特許第 5 , 8 4 0 , 9 5 7 号明細書  |    |
| 【特許文献 3 5】米国特許第 5 , 8 5 6 , 4 2 3 号明細書  |    |
| 【特許文献 3 6】米国特許第 5 , 9 6 2 , 7 4 5 号明細書  |    |
| 【特許文献 3 7】米国特許第 5 , 9 9 0 , 2 6 5 号明細書  |    |
| 【特許文献 3 8】米国特許第 6 , 2 3 5 , 9 4 8 号明細書  |    |
| 【特許文献 3 9】米国特許第 6 , 2 4 5 , 8 4 4 号明細書  |    |
| 【特許文献 4 0】米国特許第 6 , 2 5 5 , 4 4 2 号明細書  |    |
| 【特許文献 4 1】米国特許第 6 , 2 7 7 , 2 8 9 号明細書  |    |
| 【特許文献 4 2】米国特許第 6 , 2 8 1 , 3 2 5 号明細書  |    |
| 【特許文献 4 3】米国特許第 6 , 3 1 2 , 8 0 5 号明細書  | 30 |
| 【特許文献 4 4】米国特許第 6 , 3 2 5 , 9 4 5 号明細書  |    |
| 【特許文献 4 5】米国特許第 6 , 3 2 6 , 4 5 6 号明細書  |    |
| 【特許文献 4 6】米国特許第 6 , 3 3 1 , 2 6 4 号明細書  |    |
| 【特許文献 4 7】米国特許第 6 , 3 3 5 , 4 2 1 号明細書  |    |
| 【特許文献 4 8】米国特許第 6 , 3 5 0 , 8 9 5 号明細書  |    |
| 【特許文献 4 9】米国特許第 6 , 3 5 3 , 0 6 2 号明細書  |    |
| 【特許文献 5 0】米国特許第 6 , 5 3 8 , 0 7 6 号明細書  |    |
| 【特許文献 5 1】E P 9 9 8 4 4 0 号明細書          |    |
| 【特許文献 5 2】国際公開第 9 8 / 5 7 9 1 3 号パンフレット |    |
| 【特許文献 5 3】国際公開第 0 0 / 1 4 0 4 1 号パンフレット | 40 |
| 【特許文献 5 4】国際公開第 0 1 / 5 8 9 8 1 号パンフレット |    |
| 【特許文献 5 5】国際公開第 0 1 / 5 8 9 8 2 号パンフレット |    |
| 【特許文献 5 6】米国特許第 6 , 3 5 3 , 0 6 2 号明細書  |    |
| 【特許文献 5 7】国際公開第 0 1 / 5 8 9 8 2 号パンフレット |    |
| 【特許文献 5 8】米国特許第 3 , 6 7 1 , 3 7 9 号明細書  |    |
| 【特許文献 5 9】米国特許第 5 , 7 9 8 , 4 3 3 号明細書  |    |
| 【特許文献 6 0】米国特許第 5 , 3 4 0 , 9 0 9 号明細書  |    |
| 【特許文献 6 1】E P 6 9 9 7 0 0 号明細書          |    |
| 【特許文献 6 2】E P 8 4 7 9 6 0 号明細書          |    |
| 【特許文献 6 3】国際公開第 0 0 / 2 6 3 0 1 号パンフレット | 50 |

【特許文献 6 4】米国特許第 3 , 927 , 982 号明細書

【非特許文献 1】A . グレイナー ( Greiner ) , 「P E T の重縮合における触媒としてのチタンアルコキシドおよびジルコニウムアルコキシドの混合物の研究」 ( Study of Mixtures of Titanium- and Zirconium Alkoxides as Catalysts in Polycondensation of PET ) ( 合成纖維研究所 ( Institute of Man-Made Fibers ) , デンケンドルフ ( Denkendorf ) , 1999 )

【非特許文献 2】H . L . トラウブ ( Traub ) , 「Synthese und textile chemische Eigenschaften des Poly-Tri-methyleneterephthalats」, Dissertation Universität Stuttgart ( 1994 )

【非特許文献 3】S . シャウホッフ ( Schauhoff ) , 「ポリ ( トリメチレンテレフタレート ) ( PTT ) 生成における新しい進展 ( New Developments in the Production of Poly(trimethylene terephthalate) ( PTT ) )」, Man-Made Fiber Year Book ( 1996 年 9 月 )

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0013】

ポリエステルを調製するための現在の触媒は、依然として欠点を有する。より効率的な新しい触媒が必要とされている。着色が少ないポリマーが生成される効率的で安定な触媒も必要とされている。本発明のこれらおよびその他の目的を以下に説明する。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0014】

本発明は、( a ) チタンテトラヒドロカルビルオキシドと、( b ) ジルコニウムテトラヒドロカルビルオキシドと、( c ) 水酸化テトラアルキルアンモニウム ( 「 TAAH 」 ) とから調製され、Zr : Ti のモル比が約 0 . 0 2 : 1 ~ 約 5 : 1 であり、TAAH : ( Ti + Zr ) のモル比が約 0 . 0 5 : 1 ~ 約 2 : 1 である触媒組成物を目的とする。

#### 【0015】

好ましくは、チタンテトラヒドロカルビルオキシドはチタン酸テトラアルキルである。

#### 【0016】

好ましくはジルコニウムテトラヒドロカルビルオキシドはジルコン酸テトラアルキルである。

#### 【0017】

さらに、本発明は、( a ) チタン酸テトラアルキルと、( b ) ジルコン酸テトラアルキルと、( c ) 水酸化テトラアルキルアンモニウムとを混合した生成物から実質的になり、Zr : Ti のモル比が約 0 . 0 2 : 1 ~ 約 5 : 1 であり、TAAH : ( Ti + Zr ) のモル比が約 0 . 0 5 : 1 ~ 約 2 : 1 である触媒組成物にも関する。この生成物は、( a ) 、( b ) 、および ( c ) をあらゆる順序で加えることによって調製することができる。

#### 【0018】

好ましくはこの触媒組成物は、リンおよびリン化合物を含有しない。

#### 【0019】

本発明は、( a ) チタン酸テトラアルキルと、( b ) ジルコン酸テトラアルキルと、( c ) 水酸化テトラアルキルアンモニウムとから調製され、リンおよびリン化合物を含有せず、Zr : Ti のモル比が約 0 . 0 2 : 1 ~ 約 5 : 1 であり、TAAH : ( Ti + Zr ) のモル比が約 0 . 0 5 : 1 ~ 約 2 : 1 である触媒組成物にも関する。

#### 【0020】

チタンテトラヒドロカルビルオキシド : ジルコニウムテトラヒドロカルビルオキシドのモル比は、Zr : Ti のモル比に基づいて計算され、好ましくは少なくとも約 0 . 1 : 1 であり、好ましくは約 3 : 1 までであり、より好ましくは約 1 : 1 までである。したがつ

20

30

40

50

て、好ましい範囲としては、0.1:1~3:1および0.1:1~1:1が挙げられる。

#### 【0021】

水酸化テトラアルキルアンモニウムの、チタンテトラヒドロカルビルオキシドおよびジルコニアムテトラヒドロカルビルオキシドに対するモル比は、TAAH:(Ti+Zr)のモル比に基づいて計算され、好ましくは少なくとも約0.1であり、好ましくは約1:1まであり、より好ましくは約0.5まであり、約0.3が最も好ましい。したがって、TAAH:(Ti+Zr)の好ましい範囲としては、0.05:1~1:1および0.1:1~0.5:1が挙げられる。

#### 【0022】

10

好ましくは、チタン酸テトラアルキルは、一般式 $Ti(OR)_4$ を有するものから選択され、式中、各Rは、1~30個の炭素原子を含有するアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル炭化水素基、およびその組み合わせよりなる群から独立的に選択される。より好ましくは、チタン酸テトラアルキルは、チタンテトラエトキシド、チタンテトラブロボキシド、チタンテトラヘキソキシド、チタンテトラ2-エチルヘキソキシド、チタンテトラオクトキシド、チタンテトライソプロボキシド、およびチタンテトラ-n-ブトキシド、ならびにその組み合わせよりなる群から選択される。

#### 【0023】

好ましくは、ジルコン酸テトラアルキルは、一般式 $Zr(OR^1)_4$ を有するジルコン酸テトラアルキルから選択され、式中、各 $R^1$ は同種でも異種でもよく、基1つ当たり1~約10個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、その組み合わせである。より好ましくは、ジルコン酸テトラアルキルは、ジルコン酸テトラn-プロピル、ジルコン酸テトラn-ブチル、およびその組み合わせよりなる群から選択される。

20

#### 【0024】

好ましくは、水酸化テトラアルキルアンモニウムは、同種でも異種でもよい、1~20個の炭素原子、より好ましくは1~10個の炭素原子を含有するアルキル基を有する水酸化テトラアルキルアンモニウム、およびその組み合わせよりなる群から選択される。さらにより好ましくは、水酸化テトラアルキルアンモニウムは、水酸化テトラメチル、エチル、プロピル、およびブチルアンモニウム、水酸化コリン、(水酸化トリメチル(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム)、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、ならびにその組み合わせよりなる群から選択される。

30

#### 【0025】

好ましい一実施態様においては、チタン酸テトラアルキルが、一般式 $Ti(OR)_4$ を有するものから選択され、式中、各Rが、基1つ当たり2~12個の炭素原子を有するアルキル基、およびその組み合わせから独立的に選択され；ジルコン酸テトラアルキルが、一般式 $Zr(OR^1)_4$ を有する群から選択され、式中、各 $R^1$ が、1~10個の炭素原子を有するアルキル基、およびその組み合わせから独立的に選択され；水酸化テトラアルキルアンモニウムが、同種でも異種でもよい、1~10個の炭素原子を含有するアルキル基を有する水酸化テトラアルキルアンモニウム、およびその混合物よりなる群から選択され、 $Zr:Ti$ のモル比が0.1:1~1:1であり、TAAH:(Ti+Zr)のモル比が0.1:1~0.5:1である。

40

#### 【0026】

さらに、本発明は、前述の触媒組成物とグリコールとを含む触媒混合物に関する。好ましくは、このグリコールはC<sub>2</sub>~C<sub>12</sub>グリコールであり、より好ましくは、このグリコールは、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、および1,4-ブタンジオール、ならびにその混合物よりなる群から選択される。

#### 【0027】

本発明は、(a)有機酸、あるいは有機酸のエステルまたは塩と、(b)アルコールとのエステル化またはエステル交換を行って中間反応生成物を生成する工程と、中間反応生成物の重縮合を行ってポリエステルを生成する工程とを含み、本発明の触媒組成物が、工

50

ステル化、エステル交換、または重縮合を触媒する、ポリエステルの生成方法にも関する。このポリエステルは、好ましくはポリ(トリメチレンテレフタレート)である。このアルコールは、好ましくは1,3-プロパンジオールなどのジオールである。中間反応生成物は、ポリエステルオリゴマーであり、好ましくは約2~約8の平均重合度を有する。「触媒組成物がエステル化、エステル交換、または重縮合を触媒する」という場合、その触媒組成物を(a)エステル化またはエステル交換、および/または(b)重縮合を触媒するために使用することができ、これらの工程のいずれかの前および工程中に加えることができ、いずれかまたは両方の工程中に1回で、または多くの時点で加えることができるものと理解されたい。

## 【0028】

10

本発明の触媒組成物は、エステル化、エステル交換、または重縮合の触媒として有用である。本発明は、Tiの質量当たりのチタン酸テトライソプロピル、および当技術分野で公知の他の触媒よりも効率的であって、着色が少ないポリエステルを生成する安定な触媒を提供する。最も注目すべきことは、着色が少ないポリエステルを、着色を軽減させるが全体の触媒活性も軽減させるリンまたはリン含有化合物を添加せずに調製することができるることである。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0029】

本明細書に引用されるすべての文献を、本明細書に援用する。

## 【0030】

20

本明細書において化合物について言及する場合、1種類の化合物、あるいはそのような化合物のブレンドまたは混合物を意味するものと理解されたい。たとえば、「ポリエステル」は、1種類以上のポリエステルを意味する。したがって、たとえば、xモル%のポリエステルを含有する組成物について本出願人が言及する場合、その組成物は、1種類のポリエステルをxモル%、または複数種の異なるポリエステルを合計xモル%含むことができる。

## 【0031】

本発明は、(a)チタンテトラヒドロカルビルオキシドと、(b)ジルコニウムテトラヒドロカルビルオキシドと、(c)水酸化テトラアルキルアンモニウムとから調製される触媒組成物に関する。

30

## 【0032】

好ましいチタンテトラヒドロカルビルオキシドは、チタン酸テトラアルキル(「チタンテトラアルコキシド」とも呼ばれる)である。好ましいチタンテトラヒドロカルビルオキシドとしては、一般式 $Ti(O\text{R})_4$ によって表されるものが挙げられ、式中、各Rは、アルキル基、シクロアルキル基、アラルキル炭化水素基、およびその2つ以上の組み合わせよりなる群から独立的に(すなわち、各Rは同種でも異種でもよい)選択される。各基は、基1つ当たり1~約30個、好ましくは2~約18個、最も好ましくは2~12個の炭素原子を含有することができ、各Rは同種でも異種でもよい。線状または分枝アルキル基である基1つ当たり2~約12個の炭素原子をヒドロカルビル基が含有するチタンテトラヒドロカルビルオキシドが、比較的安価であり、より入手が容易であり、溶液を得るために効率的であるので、最も好ましい。好ましいチタンテトラヒドロカルビルオキシドとしては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラプロポキシド、チタンテトラヘキソキシド、チタンテトラ2-エチルヘキソキシド、チタンテトラオクトキシド、およびその任意の2つ以上の組み合わせが挙げられる。チタンテトライソプロポキシドおよびチタンテトラ-n-ブトキシドが最も好ましい。

40

## 【0033】

ハロゲン化物、またはその他の活性置換基がR基中に存在すると、そのような置換基が触媒反応を妨害したり、ポリマーの生成にそのチタン化合物が使用される場合に望ましくない副生成物を生成してポリマーを汚染したりする場合があるので、このことは一般に回避される。有機チタネートの合成を促進するために、各R基が同一であることが好ましい

50

が、それらが同一である必要はない。場合によっては、2つ以上のR基が、チタン原子以外の位置で互いに結合して共通の化合物（すなわち、トリエタノールアミン、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシグリシン、その酸の塩、およびそれらの2つ以上の組み合わせなどの多座配位子）を形成することができる。

#### 【0034】

市販の有機チタン化合物の例としては、本願特許出願人より入手可能なタイマー（T Y Z O R）（登録商標）T P T およびタイマー（T Y Z O R）（登録商標）T n B T（それぞれチタン酸テトライソプロピルおよびチタン酸テトラn-ブチル）が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0035】

好ましいジルコニウムテトラヒドロカルビルオキシドは、ジルコン酸テトラアルキルである。好ましいジルコニウムテトラヒドロカルビルオキシドとしては、一般式 $Zr(O\text{R}^1)_4$ によって表現されるものが挙げられ、式中、各 $R^1$ は、同種でも異種でもよく、基1つ当たり1～約10個、好ましくは1～約8個、最も好ましくは1～5個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である。現在好ましい $R^1$ は、分枝鎖または直鎖のいずれかのアルキル基である。好適な有機ジルコニウム化合物の例としては、ジルコン酸テトラn-ブロピル、ジルコン酸テトラn-ブチル、およびその2つ以上の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ジルコン酸テトラn-ブロピルおよびジルコン酸テトラn-ブチルが好ましい有機ジルコネートであり、これらは本願特許出願人より商標「タイマー」（T Y Z O R）で市販されている。

#### 【0036】

本発明は、塩基である水酸化テトラアルキルアンモニウムを使用して調製される。1～20個の炭素原子、より好ましくは1～10個の炭素原子、最も好ましくは1～6個の炭素原子を含有するアルキル基を有する水酸化テトラアルキルアンモニウムが好ましい。例としては、水酸化コリン、（水酸化トリメチル（2-ヒドロキシエチル）アンモニウム）、および水酸化ベンジルトリメチルアンモニウムが挙げられる。水酸化テトラメチル、テトラエチル、テトラプロピル、およびテトラブチルアンモニウム、ならびにその混合物が好ましい。

#### 【0037】

触媒組成物と好適な混合物を得ることができるあらゆる溶媒を本発明に使用することができる。現在好ましい溶媒は、式 $R^1(OH)_n$ を有するアルコール、式 $(HO)_nA(OH)_n$ のアルキレングリコール、式 $R^1O[CH_2CH(R^1)O]_nH$ を有するポリアルキレングリコールまたはアルコキシリ化アルコール、またはその2種類以上の組み合わせであり、式中、各 $R^1$ は前述のものと同じである。Aはアルキレン基であり、1分子当たり2～約10個、好ましくは2～約7個、最も好ましくは2～4個の炭素原子を有することができる。各nは同じであっても異なっていてもよく、独立的に1～約10の範囲、好ましくは1～約7の範囲、最も好ましくは1～5の範囲の数である。好適な溶媒の例としては、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、イソプロピレングリコール、ブチレングリコール、1-メチルプロピレングリコール、ベンチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキシル-1,4-ジメタノールジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、2-エチルヘキサノール、およびその2つ以上の組み合わせが挙げられるが、これらに限定されるものではない。現在好ましい溶媒は、生成されるエステルに対応するグリコールであり、たとえば、ポリ（エチレンテレフタレート）の場合はエチレングリコールであり、ポリ（トリメチレンテレフタレート）の場合は1,3-プロパンジオールであり、ポリ（テトラメチレンテレフタレート）の場合は1,4-ブタンジオールである。

#### 【0038】

本発明の触媒は、チタンテトラヒドロカルビルオキシドと、ジルコニウムテトラヒドロカルビルオキシドと、水酸化テトラアルキルアンモニウムと、溶媒とをあらゆる順序で加

10

20

30

40

50

えることによって調製することができる。あらゆる時点で混合を開始することができる。好ましくは、チタンテトラヒドロカルビルオキシドがジルコニウムテトラヒドロカルビルオキシドに加えられ、これらが混合される。続いて、水酸化テトラアルキルアンモニウムが混合しながら加えられ、これによってわずかな発熱が起こる。次に、溶媒（たとえば、エチレングリコール、1，3-プロパンジオール、1，4-プロパンジオールなど）が加えられて、溶液が得られる。本発明を使用してこの手順に従うと、たとえば、チタン酸テトライソプロピル、ジルコン酸テトラプロピル、水酸化テトラメチルアンモニウム、および1，3-プロパンジオールを使用すると、透明な液体を調製することが可能であり、一方チタン酸テトライソプロピルおよび1，3-プロパンジオールだけが使用されると、塊状の混合物（固体分を有する）が得られる。他のグリコールを使用しても同様の利点を得ることができる。10

#### 【0039】

含有するZr : Tiのモル比に基づいて計算されるチタンテトラヒドロカルビルオキシド：ジルコニウムテトラヒドロカルビルオキシドのモル比は、約0.02 : 1 ~ 約5 : 1であり、好ましくは少なくとも約0.1 : 1であり、好ましくは約3 : 1まであり、より好ましくは約1 : 1までである。

#### 【0040】

TAAH : (Ti + Zr)として計算される水酸化テトラアルキルアンモニウムのチタンテトラヒドロカルビルオキシドおよびジルコニウムテトラヒドロカルビルオキシドに対するモル比は、約0.05 : 1 ~ 約2 : 1であり、好ましくは少なくとも約0.1 : 1であり、好ましくは約1 : 1まであり、より好ましくは約0.5 : 1まであり、約0.3 : 1が最も好ましい。20

#### 【0041】

好ましくは、本発明の触媒組成物は、溶液中のチタンの重量比が約10重量%未満、より好ましくは約5重量%未満、さらにより好ましくは1重量%未満、そして、好ましくは少なくとも約0.1重量%、より好ましくは少なくとも約0.5重量%となるように、溶媒と混合される。

#### 【0042】

好ましくは、本発明の触媒組成物は、最終ポリエステルの重量を基準にして、約25 ~ 約2,000 ppmのTiの量で加えられる。ポリ(トリメチレンテレフタレート)を調製するためには、得られるポリ(トリメチレンテレフタレート)を基準にして、約25 ~ 約200 ppmのTiであることが好ましく、より好ましくは25 ~ 100 ppmのTiである。触媒は、エステル化またはエステル交換の前または最中、および/または重縮合の前または最中に加えることができる。1種類以上の挿入物を使用することができる。好ましい実施態様においては、エステル化またはエステル交換の前に加えられ、場合によつては、工程の後または下流の別の時点で加えられる。別の好ましい実施態様においては、重縮合の前に加えられる。30

#### 【0043】

リンおよびリン含有化合物は安定剤であり、ポリマーの色を改善するが、チタン触媒の活性を低下させることが知られている。したがって、安定化および色と、低下する活性との間の兼ね合いが存在する。本発明の触媒はリンまたはリン含有化合物を含むことができる、特に、系の安定化またはポリエステルの色の改善に好適な量で含むことができる。しかし、本発明の触媒組成物（ならびに触媒混合物、反応物質、およびポリエステル）は、ポリエステルの調製における触媒活性を有意に低下させる量のリンおよびリン化合物を含有しないことが好ましい。実際には、本発明の触媒組成物（ならびに、触媒混合物、反応物質、およびポリエステル）は、リンおよびリン化合物を全く含有しないことが好ましい。40

#### 【0044】

リン含有化合物をコーティングした場合、またはリン含有化合物がTiO<sub>2</sub>の分散を促進するために使用される場合は、TiO<sub>2</sub>がリンを含有する場合があり、TiO<sub>2</sub>を触媒混合物の一部として加えることができることに注意されたい。したがって、別の好ましい50

実施態様においては、触媒混合物、および／または反応物質または生成物は、TiO<sub>2</sub>の添加によって含有するものを除けば、添加によるリン／リン化合物は含有しない。

#### 【0045】

本発明の触媒組成物は、エステルおよびポリエステルの調製に有用である。すなわち、これらはエステル化、エステル交換および重縮合において有用である。ポリエステルの生成における1つ以上の工程で使用することができる。

#### 【0046】

ポリマーの好ましい種類の1つはポリエステルである。「ポリエステル」または「1つのポリエステル」と記載する場合、1種類のポリエステル、および／またはポリエステルのブレンドまたは混合物のことを意味する。好ましいポリエステルは、ポリアルキレンテレフタレート、ポリアルキレンナフタレート、およびポリアルキレンイソフタレートであり、ポリアルキレンテレフタレートが最も好ましい。ポリ(エチレンテレフタレート)、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)がより好ましく、ポリ(トリメチレンテレフタレート)が最も好ましい。

#### 【0047】

別の意味で記載している場合を除けば、ポリエステルについて言及する場合、コポリエステルについての言及も含むことを意図している。たとえば、「ポリアルキレンテレフタレート」について言及する場合、コポリエステル、すなわち、ポリエステルそれが2つのエステル形成性基を有する3種類以上の反応物質を使用して生成されるポリエステルも包含することを意味する。たとえば、コポリエステルの生成に使用されるコモノマーが、4～12個の炭素原子を有する線状、環状、および分枝の脂肪族ジカルボン酸（たとえばブタン二酸、ペンタン二酸、ヘキサン二酸、ドデカン二酸、および1,4-シクロヘキサンジカルボン酸）；8～14個の炭素原子を有する、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸（たとえばイソフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸）；および3～8個の炭素原子を有する線状、環状、および分枝の脂肪族ジオール（たとえば1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、および1,4-シクロヘキサンジオール）；ならびに4～10個の炭素原子を有する脂肪族および芳香族のエーテルグリコール（たとえば、ヒドロキノンビス(2-ヒドロキシエチル)エーテル、または分子量が約460未満であるポリ(エチレンエーテル)グリコール、たとえばジエチレンエーテルグリコール）よりなる群から選択される場合に、コポリ(エチレンテレフタレート)を使用することができる。典型的には、コモノマーはコポリエステル中に約0.5～約15モル%の範囲の量で存在することができる。市販品を容易に入手可能であり安価であるという理由で、イソフタル酸、ペンタン二酸、ヘキサン二酸、1,3-プロパンジオール、および1,4-ブタンジオールが好ましい。

#### 【0048】

コモノマーを上述の一覧から選択できる場合には（2～8個の炭素原子を有する脂肪族ジオール以外を使用することができ、一覧の1,3-プロパンジオールをエチレングリコールで置き換えるべきである）、1,3-プロパンジオールから生成されるコポリ(トリメチレンテレフタレート)も使用することができる。コポリエステルは、少量の他のコモノマーを含有することができ、通常そのようなコモノマーは、纖維の捲縮量（自発的に捲縮可能なポリエステル二成分纖維の場合）またはその他の性質に顕著な悪影響を与えないように選択される。トリメリット酸などの非常に少量の三官能性コモノマーを、粘度調整のために混入することができる。

#### 【0049】

本発明のポリエステル（たとえば、ポリ(トリメチレンテレフタレート)）は、少量の他のコモノマーを含有することができ、通常そのようなコモノマーは、性質に顕著な悪影響を与えないように選択される。このような他のコモノマーとしては、たとえば約0.2～約5モル%の範囲の量の5-ナトリウム-スルホイソフタレートが挙げられる。トリメ

10

20

30

40

50

リット酸などの非常に少量の三官能性コモノマーを、粘度調整のために混入することができる。

#### 【0050】

好ましいポリ(トリメチレンテレフタレート)は、少なくとも85モル%、より好ましくは少なくとも90モル%、さらにより好ましくは少なくとも95モル%または少なくとも98モル%、最も好ましくは約100モル%のポリ(トリメチレンテレフタレート)ポリマーを含有する。

#### 【0051】

本発明の好ましいポリ(トリメチレンテレフタレート)の固有粘度は、少なくとも約0.70d<sub>1</sub>/gであり、好ましくは少なくとも約0.80d<sub>1</sub>/gであり、より好ましくは少なくとも約0.90d<sub>1</sub>/gであり、最も好ましくは少なくとも約1.0d<sub>1</sub>/gである。本発明のポリエステル組成物の固有粘度は、好ましくは約2.0d<sub>1</sub>/gまでであり、より好ましくは1.5d<sub>1</sub>/gまでであり、最も好ましくは約1.2d<sub>1</sub>/gまでである。

10

#### 【0052】

本発明のポリマーは、従来技術を使用して生成することができる。ポリ(トリメチレンテレフタレート)は、バッチ式、半バッチ式、連続式、およびその他の公知の技術を使用して製造することができ、たとえば、米国特許公報(特許文献8)、米国特許公報(特許文献9)、米国特許公報(特許文献10)、米国特許公報(特許文献11)、米国特許公報(特許文献12)、米国特許公報(特許文献13)、米国特許公報(特許文献14)、米国特許公報(特許文献15)、米国特許公報(特許文献16)、米国特許公報(特許文献17)、米国特許公報(特許文献18)、米国特許公報(特許文献19)、米国特許公報(特許文献20)、米国特許公報(特許文献21)、米国特許公報(特許文献22)、米国特許公報(特許文献23)、米国特許公報(特許文献24)、米国特許公報(特許文献25)、米国特許公報(特許文献26)、米国特許公報(特許文献27)、米国特許公報(特許文献28)、米国特許公報(特許文献29)、米国特許公報(特許文献30)、米国特許公報(特許文献31)、米国特許公報(特許文献32)、米国特許公報(特許文献33)、米国特許公報(特許文献34)、米国特許公報(特許文献35)、米国特許公報(特許文献36)、米国特許公報(特許文献37)、米国特許公報(特許文献38)、米国特許公報(特許文献39)、米国特許公報(特許文献40)、米国特許公報(特許文献41)、米国特許公報(特許文献42)、米国特許公報(特許文献43)、米国特許公報(特許文献44)、米国特許公報(特許文献45)、米国特許公報(特許文献46)、米国特許公報(特許文献47)、米国特許公報(特許文献48)、米国特許公報(特許文献49)、および米国特許公報(特許文献50)、(特許文献51)、(特許文献52)、(特許文献53)、(特許文献54)、(特許文献55)、(非特許文献2)、および(非特許文献3)に記載される方法によって製造することができ、これらすべての記載内容を本明細書に援用する。米国特許公報(特許文献56)、米国特許公報(特許文献50)、(特許文献54)、および(特許文献57)に記載されるような連続方法が最も好ましい。

20

#### 【0053】

つや消し剤、安定剤、増粘剤、蛍光増白剤、顔料、および酸化防止剤などの添加剤を使用することができる。米国特許公報(特許文献58)、米国特許公報(特許文献59)、および米国特許公報(特許文献60)、(特許文献61)および(特許文献62)、ならびに(特許文献63)(これらの記載内容を本明細書に援用する)に記載されるように、TiO<sub>2</sub>またはその他の顔料を加えることができる。

30

#### 【0054】

本発明の組成物は、たとえば、生地、織物、カーペット、フィルム、フィルム層、部品、瓶などの成形物品の製造を含む多くの目的に有用であり、およびそのような組成物および物品の製造方法および使用方法はよく知られている。「纖維」とは、連続フィラメント(嵩高連続フィラメント、部分延伸糸、紡糸延伸糸、延伸仮撚糸など)、ステープル、お

40

50

およびその他の短纖維などの纖維として当技術分野で認識されている品目を意味する。纖維は、単一成分の纖維（「単独糸」と呼ばれる場合もある）、あるいはシース・コア纖維、偏心シース・コア纖維、およびサイドバイサイド纖維などの二成分または他の多成分の纖維、およびそれらより製造される糸であってもよい。生地としては、編物、織物および不織布が挙げられる。

#### 【実施例】

##### 【0055】

本発明を説明する目的で以下の実施例を提供するが、限定することを意図するものではない。他に明記しない限り、すべての部、パーセント値などは重量を基準としている。

##### 【0056】

###### （色および明るさ）

拡散反射アクセサリーを有するバリアン（Varian）（カリフォルニア州パロアルト（Palo Alto CA））ケアリー5（Cary 5）UV/VIS/NIR分光光度計を使用して、バッヂのポリ（トリメチレンテレフタレート）試料の色および明るさを求めた。観測角2°およびCIE A光源を使用し、グラムズ/32（Grams/32）ソフトウェア内の色分析アプリケーションを使用して反射率データを処理した。ハンター（Hunter）のL\*、a\*、およびb\*を計算した。L\*座標は明るさを示し、0が黒色であり100が白色である。a\*値は正または負の値をとることができ、正の値は赤色を示し、負の値は緑色を示す。b\*値も同様のものであり、正の値は黄色を示し、負の値は青色を示す。

##### 【0057】

DP-9000システムを有するハンターラボ・ラボスキャンXE（Hunter Lab Scan XE）（バージニア州レストン（Reston, VA））を使用して、連続して調製したポリ（トリメチレンテレフタレート）試料（比較例9から実施例14）の色および明るさを測定した。DP-9000は、公布されるCIE 15.2およびASTM法E308に概略が示されるように可視スペクトルにわたる反射率を積分を行って、CIE三刺激値X、Y、およびZの値を求める。これらの三刺激値X、Y、およびZの値を使用して、ハンター（Hunter）のL、a、およびbの値が求められる。ハンター（Hunter）のL、a、およびbの色は、ハンター（Hunter）のL\*、a\*、およびb\*と同じ方法の色と関連しているが、変換が異なるためにより大きな値となる。

##### 【0058】

###### （固有粘度（IV））

固有粘度は、ビスコテック・フォースド・フロー・ビスコメーター・モデルY-900（Viscotek Forced Flow Viscometer model Y-900）を使用して測定した。ポリマーを50/50w/wのトリフルオロ酢酸/塩化メチレン中に濃度0.4%（wt/vol）で溶解し、19において試験を行った。この方法によって測定される固有粘度は、グッドイヤー・メソッドR-103b”（Good year Method R-103b”）を使用して求められる値と同じである。

##### 【0059】

###### （相対粘度）

相対粘度は分子量の指標である。相対粘度は、「LRV」と記載されることもあり、4.75gのポリ（トリメチレンテレフタレート）を100gの溶液中に含む溶液の粘度の、その溶媒自体の粘度に対する比である。相対粘度の測定のために本発明で使用される溶媒は100ppmの硫酸を含有するヘキサフルオロイソプロパノールであり、測定は25で行われる。

##### 【0060】

###### （実施例1）

安息香酸メチル（「MB」、アルドリッチ（Aldrich））、安息香酸（「BA」、アルドリッチ（Aldrich））、触媒、および1,3-プロパンジオール（「3G

10

20

30

40

50

」)の混合物で構成される反応を使用して、エステル化およびエステル交換における種々の触媒の有効性を評価した。安息香酸メチルと3Gとの反応はエステル交換反応であり、ジメチルテレフタレート(「DMT」)とグリコールとの反応(エステル交換)、または鎖を延長するための重縮合反応に類似している。安息香酸と3Gとの反応は、テレフタル酸(「TPA」)またはイソフタル酸(「IPA」)と3Gとの反応に類似している。

#### 【0061】

0.0201gのチタン酸テトライソプロピル触媒(本願特許出願人によるタイマー(Tyzor)(登録商標)TPTチタン酸テトライソプロピル)(「TPT」)を104.68gの3Gに加えて、十分に混合して、3G中のTiの均一な混合物を得ることによって、溶液Aを調製した。0.0225gのジルコニウムプロポキシド(本願特許出願人による、n-プロパノール中のタイマー(Tyzor)(登録商標)NPZ70%ジルコニウムプロポキシド)(「NPZ」)を137.20gの3G中に混合することによって、溶液Bを調製した。メタノール中1Mの水酸化テトラブチルアンモニウム(「TBAH」、アルドリッヂ(Aldrich))0.1259gを118.33gの3G中に混合することによって溶液Cを調製した。各溶液は、使用前には透明であった。

#### 【0062】

制御された量のMB、BA、触媒溶液A、B、およびC中の、または触媒を含有しない3Gを、別々の2mLガラス瓶に加えた。次に、これらの瓶に蓋をして、温度制御されたロックヒーター中に入れて、各瓶の加熱プロファイルが同一になるようにした。これらの瓶を190℃に加熱し、その温度で2.5時間維持した後、瓶を直ちにロックヒーターから取り出して、氷水中で急冷し、続いて、30mHPイノワックス(Innowax)0.25mm直径カラム、HP5973質量分析計、および水素炎イオン化検出器(「FID」)が取り付けられたヒューレットパッカード(Hewlett-Packard)(「HP」)6890GCで分析を行った。未転化のMB、未転化のBA、および生成物の安息香酸3-ヒドロキシプロピル(「HPB」)を測定し、重量%に対応するFID面積%で結果を表している。高い活性は、反応物質のMBおよびBAの量が少なくHPB量が多いことで反映される。表1は、各瓶中のMB、BA、および触媒の初期濃度、および最終溶液のGC分析を示している。

#### 【0063】

Ti、Zr、およびTBAHの濃度は、それぞれ溶液A、B、およびCの指定量を加えることで設定した。瓶2中の溶液の分析から、触媒を使用せずに可能な転化の程度が分かる。

#### 【0064】

## 【表1】

表1-Ti、Zr、および／またはTBAHを含有する混合物の活性の比較

| 試験番号                      | 1(比較)<br>Tiのみ | 2(対照)<br>触媒なし | 3(比較)<br>Ti+Zr | 4(比較)<br>Ti+TBAH | 5(比較)<br>Zr+TBAH | 実施例6<br>Ti+Zr+TB<br>AH | 7(比較)<br>Ti+Zr+過剰<br>のTBAH |
|---------------------------|---------------|---------------|----------------|------------------|------------------|------------------------|----------------------------|
| 初期組成                      |               |               |                |                  |                  |                        |                            |
| BA(重量%)                   | 3.2           | 3.2           | 3.2            | 3.2              | 3.2              | 3.2                    | 3.2                        |
| MB(重量%)                   | 6.0           | 6.0           | 6.1            | 6.3              | 6.2              | 6.2                    | 6.1                        |
| 3G(重量%)                   | 90.8          | 90.8          | 90.7           | 90.4             | 90.5             | 90.6                   | 90.7                       |
| Ti(ppm)                   | 7.0           | -             | 7.7            | 7.1              | -                | 7.0                    | 7.3                        |
| Zr(ppm)                   | -             | -             | 6.9            | -                | 7.2              | 7.3                    | 7.2                        |
| TBAH(μmol/g)              | -             | -             | -              | 0.32             | 0.31             | 0.30                   | 0.58                       |
| Zr/Ti(mol/mol)            | -             | -             | 0.47           | -                | -                | 0.55                   | 0.52                       |
| TBAH/(Ti+Zr)(<br>mol/mol) | -             | -             | -              | 2.2              | 3.9              | 1.3                    | 2.5                        |
| 最終組成(FID領域%)              |               |               |                |                  |                  |                        |                            |
| 未転化のMB                    | 6.7           | 8.4           | 7.1            | 7.5              | 8.6              | 6.1                    | 7.0                        |
| 未転化のBA                    | 4.4           | 4.7           | 4.0            | 4.2              | 4.8              | 3.6                    | 4.2                        |
| 生成物の<br>HPB               | 4.9           | 2.2           | 5.5            | 4.9              | 2.2              | 7.5                    | 5.1                        |

## 【0065】

触媒としてTiのみを有する比較試験1における反応生成物の組成は、未転化のMBおよびBAの量がそれぞれ6.7%および4.4%であり、生成物が4.9%であることが分かる。これと比べて、比較試験3においてZrおよびTiを使用すると、BAのエステル化がわずかに増加して(Zr含有で4.0%に対し非含有で4.4%)、より多くのHPBが生成される(Zr含有で5.5%に対し非含有で4.9%)が、MBの残留濃度が高くなる(Zr含有で7.1%に対し非含有で6.7%)。これより、ZrをTiに加えるとエステル化を促進するが、エステル交換は促進しないと考えられる。同様の効果が、TBAHをTiに加えた場合(比較試験4)に観察される。

## 【0066】

ZrおよびTBAHのみを使用する比較試験5は、MB、BA、およびHPBの量が、触媒を使用しない対照試験2と同様となったが、これよりZrとTBAHとの組み合わせによって、触媒作用による反応速度の増加は、存在するとしても最小限であると考えられる。

## 【0067】

予期せぬことに、最良のエステル化およびエステル交換速度は、試験6に示されるようにTi、Zr、およびTBAHの混合物を使用して達成される。TiおよびZrをそれぞれ7ppm、ならびに0.3μmolのTBAHを触媒として使用すると、MBおよびBAの両方の反応が増加し(すなわち、それぞれの残留量が減少)、HPB量が有意に増加した。比較試験7のように過剰のTBAHを加える場合には、ZrおよびTBAHを添加することの相乗作用が失われる。

## 【0068】

## (実施例2)

触媒混合物を以下のように調製した。最初に、0.2272gのNPZを小型の瓶に加えた。続いて、0.2574gのTPTを加えて穏やかに混合した後、25重量%のMeOH中の水酸化テトラエチルアンモニウム(「TEAH」、コネチカット州ウエストヘブン、シティ・ケミカルズ・プロダクツ(City Chemicals Products, West Haven, CT))を0.3228g加えた。穏やかに混合した後、20cm<sup>3</sup>の3Gを加えて、固体の痕跡がまったく見られない均一な触媒溶液を得た。Ti、Zr、およびTEAHの他の混合物を、同様の方法で得た。続いて、触媒量が多いことを補償するために全反応を45分に短縮したことを除けば、実施例1と同じ方法で触媒溶

10

20

30

40

50

液の試験を行った。結果を表2に示す。

**【0069】**

さらに、3G中にTPTのみを含有する類似の溶液を調製し、白色固体を含有する塊状物の多い溶液を得た。

**【0070】**

**【表2】**

表2—安息香酸メチル('MB')および安息香酸('BA')と  
1,3-プロパンジオール('3G')との反応におけるTi、Zr、およびTEAHの混合物の活性の比較

| 試験番号                      | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 比較7  |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 初期組成                      |      |      |      |      |      |      |      |
| BA(重量%)                   | 2.9  | 2.9  | 2.7  | 2.9  | 2.9  | 2.9  | 3.0  |
| MB(重量%)                   | 5.1  | 5.1  | 4.8  | 5.0  | 5.0  | 5.0  | 5.1  |
| 3G(重量%)                   | 92.0 | 92.0 | 92.4 | 92.1 | 92.1 | 92.1 | 91.9 |
| Ti(ppm)                   | 59   | 61   | 54   | 60   | 57   | 59   | 55   |
| Zr(ppm)                   | 60   | 125  | 87   | 62   | 122  | 97   | -    |
| TEAH( $\mu\text{mol/g}$ ) | 0.7  | 0.8  | 0.9  | 1.2  | 1.2  | 0.8  | -    |
| Zr/Ti(mol/mol)            | 0.53 | 1.1  | 0.85 | 0.54 | 1.1  | 0.86 | -    |
| TEAH/(Ti+Zr)(mol/mol)     | 0.4  | 0.3  | 0.5  | 0.6  | 0.5  | 0.3  | -    |
| 最終組成(FID面積%)              |      |      |      |      |      |      |      |
| 未転化のMB                    | 6.1  | 6.1  | 5.9  | 6.1  | 6.0  | 6.0  | 6.7  |
| 未転化のBA                    | 3.5  | 3.6  | 3.5  | 3.5  | 3.4  | 3.5  | 4.0  |
| 生成物のHPB                   | 3.9  | 4.2  | 3.7  | 4.0  | 4.3  | 4.2  | 2.5  |

**【0071】**

触媒としてTiのみを使用した比較試験7と比較すると、瓶1～6中のTi、Zr、およびTEAHの触媒混合物のそれぞれが、より高い反応速度(未反応MBおよびBA高い反応速度の量が少なく、生成物HPBの量が多い)が観察される。Zr/Tiモル比が0.5:1を超え、TEAHのモル比(TEAH/(Ti+Zr)のモル数)のモル比)が0.3:1まで低い場合に、最大量のHPBが得られる。

**【0072】**

(実施例3)

水酸化テトラアルキルアンモニウム('TAAH')成分としてTBAH、TEAH、または水酸化テラメチルアンモニウム('TMAH')、メタノール中25%のTMAHとして、シティ・ケミカルズ・プロダクツ(City Chemicals Products)を使用したことを除けば、実施例2と同じ方法で触媒混合物を調製した。表3の結果は、種々の混合物の触媒効果を示している。

**【0073】**

10

20

30

## 【表3】

表3-MBおよびBAと1,3-プロパンジオール(「3G」との反応におけるTi、Zr、  
および水酸化テトラアルキルアンモニウム(「TAAH」)の混合物の活性

| 試験番号                      | 1    | 2    | 3    | 比較4  | 5    | 6    | 7    |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 初期組成                      |      |      |      |      |      |      |      |
| TAAH                      | TEAH | TMAH | TBAH | -    | TEAH | TMAH | TBAH |
| BA(重量%)                   | 2.9  | 2.9  | 2.9  | 2.9  | 2.9  | 2.8  | 2.9  |
| MB(重量%)                   | 5.0  | 5.2  | 5.0  | 5.1  | 4.8  | 4.7  | 5.0  |
| 3G(重量%)                   | 92.1 | 92.0 | 92.1 | 92.0 | 92.3 | 92.5 | 92.1 |
| Ti(ppm)                   | 59   | 60   | 59   | 55   | 60   | 56   | 59   |
| Zr(ppm)                   | 96   | 99   | 99   | -    | 98   | 92   | 100  |
| TAAH( $\mu\text{mol/g}$ ) | 0.8  | 0.8  | 0.8  | -    | 0.8  | 0.7  | 0.8  |
| Zr/Ti(mol/mol)            | 0.85 | 0.87 | 0.88 | -    | 0.86 | 0.86 | 0.89 |
| TAAH/(Ti+Zr)(mol/mol)     | 0.3  | 0.3  | 0.3  | -    | 0.3  | 0.3  | 0.3  |
| 最終組成(FID面積%)              |      |      |      |      |      |      |      |
| 未転化のMB                    | 5.9  | 6.1  | 5.9  | 6.6  | 5.5  | 5.6  | 6.0  |
| 未転化のBA                    | 3.7  | 3.7  | 3.8  | 4.3  | 3.8  | 3.7  | 3.9  |
| 生成物のHPB                   | 4.0  | 4.1  | 4.1  | 2.5  | 4.2  | 3.8  | 4.1  |

## 【0074】

生成物の組成から、あらゆる水酸化テトラアルキルアンモニウムで構成される触媒混合物が同じモル比で存在する場合に優れた活性を示すことが分かる。それぞれの場合で、これらの混合物の活性が、TPTのみを含有する比較溶液の活性よりも高い。

## 【0075】

## (比較例4)

この比較例は、TPA、3G、およびTPTを使用したポリ(トリメチレンテレフタレート)(「3GT」)のバッチ調製を示している。

## 【0076】

最初に、10.2gのTPTを約300gの3Gと混合した。これによって黄色混合物が得られ、これは多少の固形白色凝集物を含み、激しく混合することによってある程度破壊された。この混合物を、十分に攪拌される容器中の75ポンド(34kg)の3Gおよび102ポンド(46.3kg)のTPA(アモコ精製TPA(Amoco purified TPA))に加えた。この容器にN<sub>2</sub>をバージして50psigまで加圧した後、最終バッチ温度の245まで加熱した。容器上部に取り付けたカラムからH<sub>2</sub>Oを連続的に抜き取った。容器中のオリゴマーは395分後に透明になり、その後容器を減圧した。容器を5psigまで減圧した後、オリゴマーをオートクレーブ反応器に移し、ここでさらに10.2gのTPT(約300gの3G中に混合した)を加えた。オートクレーブの圧力を、1時間で大気圧から1mmHg未満の圧力まで低下させ、温度を255[D<sub>L1</sub>]まで上昇させた。圧力低下サイクルの開始から、オートクレーブ反応器中で合計225分間、オリゴマーを25rpmの速度で攪拌を続けた。IVが約0.8d1/gである3GTが生成され、その色の性質は表4に記載される。

## 【0077】

## (実施例5)

この実施例は、TPA、3G、および本発明の触媒を使用した3GTのバッチ調製を示している。

## 【0078】

13.2gのNPZ、10.2gのTPT、および12.6gのMeOH中25%TEAH(シティ・ケミカルズ・プロダクト(City Chemicals Products))(Zr/Ti=0.79mol/mol、TEAH/(Zr+Ti)=0.33mol/mol)を互いに混合し、さらに約100gの3Gを加えて、透明でわずかに黄色の均一な触媒溶液を得た。この触媒を、十分に攪拌される容器中の75ポンド(34k

10

20

30

40

50

g) の 3 G および 102 ポンド (46.3 kg) の TPA に加えた。容器をページして 50 psig まで加圧し、最終バッチ温度の 243 まで加熱した。容器中のオリゴマーは 335 分後に透明になり、その後、容器を減圧した。

#### 【0079】

比較例 4 とは対照的に、本発明の触媒の触媒効果の向上は、エステル化に要する時間が約 1 時間短縮されたことから明らかである。

#### 【0080】

このオリゴマーをオートクレーブに移した後、13.2 g の NPZ、10.2 g の TPP、および 12.6 g の TEAH の追加の混合物 ( $Zr/Ti = 0.79 \text{ mol/mol}$ 、 $TEAH/(Zr+Ti) = 0.33 \text{ mol/mol}$ ) を加えた。比較例 4 で使用した重合手順に従った。オートクレーブ中の時間の合計は、圧力低下サイクルの開始から約 243 分であった。IV が約 0.8 dL/g である 3 GT が生成され、その色の性質は表 4 に記載される。

#### 【0081】

##### (実施例 6)

この実施例は、TPA、3 G、および本発明の触媒を使用した 3 GT ポリマーのバッチ調製を示している。

#### 【0082】

6.6 g の NPZ、5.1 g の TPP、および 3.9 g の MeOH 中 25% 水酸化テトラメチルアンモニウム（「TMAH」）（シティ・ケミカルズ・プロダクト（City Chemicals Products））( $Zr/Ti = 0.79 \text{ mol/mol}$ 、 $TEAH/(Zr+Ti) = 0.33 \text{ mol/mol}$ ) を互いに混合し、さらに約 100 g の 3 G を加えて、無色透明の均一な触媒溶液を得た。この触媒を、十分に攪拌される容器中の 75 ポンド (34 kg) の 3 G および 102 ポンド (46.3 kg) の TPA に加えた。容器をページして 50 psig まで加圧し、最終バッチ温度の 233 まで加熱した。容器中のオリゴマーは 390 分後に透明になり、その後、容器を減圧した。比較例 4 と比較すると、TPP 量が半分しか必要としないにもかかわらず、エステル化の時間は同等である。これより、Ti の質量当たりの活性化の程度が向上していることが分かる。

#### 【0083】

このオリゴマーをオートクレーブに移した後、13.2 g の NPZ、10.2 g の TPP、および 7.8 g の 25% TMAH ( $Zr/Ti = 0.79 \text{ mol/mol}$ 、 $TEAH/(Zr+Ti) = 0.33 \text{ mol/mol}$ ) 追加の混合物を加えた。比較例 4 で使用した重合手順に従った。オートクレーブ中の時間の合計は、圧力低下サイクルの開始から約 261 分であった。IV が約 0.8 dL/g である 3 GT が生成され、その色の性質は表 4 に記載される。

#### 【0084】

##### 【表 4】

表 4-TPA から生成したバッチの 3GT ポリマーの色  
(バリアンケアリー 5 (Varian Cary 5) uv/vis/nir 分光光度計を使用して行った測定)

|    | 比較例 4   | 実施例 5  | 実施例 6  |
|----|---------|--------|--------|
| L  | 79.7118 | 79.474 | 82.678 |
| a* | -0.695  | -1.059 | -0.744 |
| b* | 1.936   | -0.251 | 0.795  |

#### 【0085】

表 4 は、実施例 5 および 6 における本発明の触媒を使用して調製したバッチの 3 GT ポリマーの b\* の色の改善（すなわち減少）を示している。すべての場合で、ほぼ同じ攪拌機トルクが得られるように重縮合を実施し、それぞれの場合で得られたポリマーの IV は約 0.8 dL/g であった。

10

20

30

40

50

## 【0086】

(比較例7)

この実施例は、DMT、3G、およびTPTを使用した3GTのバッチ調製を示している。

## 【0087】

18.0gのTPTを約300gの3Gと混合した。このTPT触媒混合物を、上部にカラムを取り付けた十分に攪拌される容器中の60ポンド(27.2kg)の3Gおよび120ポンド(54.4kg)のDMTに加えた。生成物のメタノールを、カラム上部から抜き取った。この容器を、あらかじめ200まで加熱した熱油に入れた。メタノール生成開始から30分後、油温度を5上昇させた。化学量論量のメタノールが生成するまで、30分経過するごとに、油温度を5ずつ上昇させた。メタノール生成開始から約225分後に、オリゴマーを重合用のオートクレーブ反応器に移した。

10

## 【0088】

オートクレーブの圧力を、1時間で大気圧から1mmHg未満の圧力まで低下させ、温度を255まで上昇させた。指定のトルクに達するまで25rpmの速度でオリゴマーの攪拌を続けた。これより、IVが約0.8d1/gである3GTを得た。

## 【0089】

(実施例8)

この実施例は、DMT、3G、および本発明の触媒を使用した3GTのバッチ調製を示しており、本発明の触媒を使用して得られるエステル交換時間がより短いことが分かる

20

## 【0090】

22.0gのNPZ、17.0gのTPT、および13.0gのTMASH(Zr/Ti=0.79mol/mol、TEAH/(Zr+Ti)=0.33mol/mol)を、100gの3Gとともに混合して、無色透明の液体溶液を得た。この溶液を、十分に攪拌される容器中の60ポンド(27.2kg)の3Gおよび120ポンド(54.4kg)のDMTに加えた。この容器を、比較例7に記載されるものと同じ温度プログラムを使用して加熱した。メタノール生成開始から約200分後に、オリゴマーを重合用のオートクレーブ反応器に移した。本発明の触媒を使用すると、エステル交換時間が短縮され、TPT単独の場合と比較するとエステル交換がより低温で開始することも分かった。

## 【0091】

30

オートクレーブの圧力を、1時間で大気圧から1mmHg未満の圧力まで低下させ、温度を255まで上昇させた。指定のトルクに達するまで25rpmの速度でオリゴマーの攪拌を続けると、IVが約0.8d1/gであるポリマーが得られた。

## 【0092】

図1は、比較例7および実施例8のエステル交換中のバッチオリゴマー温度およびカラム上部温度プロファイルを比較している。底部の2つの線は、カラム上部の温度を示している。したがって、最初に温度が上昇する点が、メタノール生成が開始する時に対応しており、温度が低下する点がエステル交換が完了する時を示している。このグラフは、本発明の触媒を使用した場合に早くメタノールが生成したことを示している。すなわち、本発明の触媒を使用して実施した反応の線が早く上昇していることは、メタノールが早く発生していることを示している。グラフ上部の2つの線は、反応器内の温度プロファイルを示している。反応終了時にこれらの線が終了しており、本発明の触媒を使用すると反応が早く完了することが分かる。したがって、図1は、本発明の触媒を終了すると反応の開始および完了が早くなることを示している。

40

## 【0093】

(比較例9)

75.4ポンド(34.2kg)/時のDMTの流れをあらかじめ185まで加熱し、あらかじめ185に加熱した53.2ポンド(24.1kg)/時の3G、および0.0237ポンド(10.75g)/時のTPT(50ppmTi)と混合した。混合した供給材料を、約230の温度および900~950mmHgの間の圧力に制御された

50

エステル交換装置のカランドリアに注入した。生成したオリゴマーを、(特許文献54)に記載されるようにフラッシャー、予備重合器、およびフィニッシャーを使用して重合させた。

#### 【0094】

##### (比較例10)

75.4ポンド(34.2kg)/時のDMTの流れをあらかじめ185に加熱して、エステル交換装置カラムの第16番トレイに注入した。53.2ポンド(24.1kg)/時の3G、および0.0237ポンド(10.75g)/時のTPT(50ppmTi)の流れをあらかじめ185に加熱して、エステル交換装置カラムの第17番トレイに注入した。さらに6.0ポンド(2.7kg)/時の3Gをカランドリアに注入した。  
エステル交換装置のカランドリア温度を、約255および圧力約950mmHgに維持した。生成したオリゴマーを、(特許文献54)に記載されるようにフラッシャー、予備重合器、およびフィニッシャーを使用して重合させた。

#### 【0095】

##### (実施例11)

75.4ポンド(34.2kg)/時のDMTの流れをあらかじめ185に加熱して、エステル交換装置カラムの第16番トレイに注入した。53.2ポンド(24.1kg)/時の3G、0.0119ポンド(5.4g)/時のTPT(25ppmTi)、0.0102ポンド(4.6g)/時のタイザーネップ(Thyroz\_NPZ)、および0.0070ポンド(3.2g)/時のMeOH中25%TMAH( $Zr/Ti = 0.53$ )  
mol/mol、TMAH/( $Zr + Ti$ ) = 0.30を含有する流れをあらかじめ185に加熱して、エステル交換装置カラムの第17番トレイに注入した。さらに6.0ポンド(2.7kg)/時の3Gをカランドリアに注入した。エステル交換装置のカランドリア温度を、約249および圧力約950mmHgに維持した。生成したオリゴマーを、(特許文献54)に記載されるようにフラッシャー、予備重合器、およびフィニッシャーを使用して重合させた。

#### 【0096】

比較例9および10ならびに実施例11で生成したポリマーの無作為抽出した試料を100で結晶化させた。非晶質ポリマーおよび結晶化したポリマーのペレット試料の色を分析した(表5)。表5のデータから、本発明の触媒を25ppmTiの量で加えると、TPT中50ppmTiと同等の粘度のポリマーを生成できることが分かる(比較例9および10ならびに実施例11全体でLRVの範囲は40~45の間であった)。非晶質ポリマーの色を比較すると、本発明の触媒の使用によってより低いbの色が得られることが分かる。これは、結晶化したポリマーのbの色と一致する。したがって、本発明の触媒を使用して生成したポリマーの色は、TPTのみを使用して調製したポリマーよりも3b単位を超えて優れていた。

#### 【0097】

##### 【表5】

表5—比較例9および10ならびに実施例11で調製したポリマーのLRVおよび色  
(ハンターラボ・ラボスキャンXE(Hunterlab LabScan XE)を使用して行った色測定値)

|           | 比較例9 |      |      | 比較例10 | 実施例11 |
|-----------|------|------|------|-------|-------|
| 触媒(ppmTi) | 50   | 50   | 50   | 50    | 25    |
| LRV       | 42.0 | 40.6 | 42.3 | 44.1  | 39.9  |
| b-非晶質     | 12.3 | 13.5 | 14.3 | 16.4  | 10.3  |
| L-結晶      | 82.2 | 82.7 | 81.4 | 80.8  | 79.7  |
| a-結晶      | -2.4 | -2.5 | -2.6 | -3.6  | -2.1  |
| b-結晶      | 9.1  | 9.7  | 10.1 | 11.7  | 5.9   |

#### 【0098】

##### (比較例12および13ならびに実施例14)

10

20

30

40

50

この実施例は、3GおよびTPTを使用したTPAの連続エステル化を示している。

#### 【0099】

モル比約2.1で約50ポンド(22.7kg)/時のTPAおよび3Gを含有するペースト供給材料を、米国特許公報(特許文献64)に従って設計された循環エステル化反応器に連続的に供給した。H<sub>2</sub>Oおよび3Gの蒸気を、カラム中に連続的に抜き取って分離した。カラムで凝縮した3G蒸気を再循環タンクに回収し、ここから3Gを還流させて、約97ポンド(44kg)/時(4.2の3G/TPAモル比)の速度でエステル化反応器上部に戻した。還流物を含めると、反応物へ供給される3G/TPAの全体のモル比は6.3となった。最初に、最終ポリマーに対して50ppmTiとなる速度でペーストにTPT触媒を加えた。エステル化反応器から排出されるオリゴマーを、約4時間ごとに密封シリンダー中に採取した。オリゴマー試料を加熱したo-クレゾール中に溶解した。0.005NのKOHメタノール溶液を使用して滴定することによって、残留カルボキシル末端を測定した。  
10

#### 【0100】

0~30時間の時点で、TPTの形態の50ppmTi(比較例12)をエステル化触媒として加えると、オリゴマーのカルボキシル量が約75meq/kgとなる。TPT触媒濃度を30ppmTiまで低下させると(比較例13)、触媒活性がより低くなることで、オリゴマーのカルボキシル量が約150meq/kgまで増加する。逆に、本発明の触媒で同量のTi(30ppm)を使用すると、オリゴマーのカルボキシル量が約75meq/kgまで減少する。本発明の触媒の活性が高いことを考慮すると、オリゴマーのカルボキシル量を150meq/kgの範囲にするためには、わずか15ppmTiしか必要としない。したがって、本発明の触媒は、Tiの質量当たりで、比較例のTPT触媒よりも高いエステル化活性を示す。  
20

#### 【0101】

図2に示されるように、領域1では、50ppmTi(TPTに由来する)を触媒として使用した場合のオリゴマー中の残留カルボキシル末端が約75meq/kgである。領域2に見られるように、TPT量を30ppmTiまで減少させると、残留カルボキシル末端が約140meq/kgまで増加し、これは40%少ない触媒に関連する低い活性を反映している。

#### 【0102】

約55時間後、触媒を、30ppmTi(Zr/Ti=0.79mol/mol、TEAH/(Ti+Zr)=0.33)の量の本発明の触媒に交換した(実施例14)。領域3に見られるように、Tiが同量であるにもかかわらず、本発明の触媒によって残留カルボキシル末端は約75meq/kgまで減少した。領域4に見られるように、本発明の触媒を15ppmTi(Zr/Ti=0.79mol/mol、TEAH/(Ti+Zr)=0.33)まで減少させると、カルボキシル末端は約140meq/kgまで増加した。  
30

#### 【0103】

カルボキシル末端基の量は、触媒活性と逆の関係にある。したがって、より速い反応は、カルボキシルが反応してカルボキシル濃度が低くなることによって示すことができる。したがって、図2は、30ppmTiで本発明を使用した反応が、50ppmTiでTPTが触媒した反応と少なくとも同じ速さであったことを示している。さらに、本発明の触媒を使用した15ppmTiにおける反応が、30ppmTiを使用して実施した反応よりも速かった。  
40

#### 【0104】

エステル反応器から排出されてから、さらにTPTとして30ppmTiを、比較例12および13で調製したオリゴマーに連続的に加え(それぞれTPTが50ppmおよび30ppm)、(特許文献54)に記載されるようにフラッシャー、予備重合器、およびフィニッシャーを使用して重合させた。

#### 【0105】

10

20

30

40

50

本発明の触媒の一部として 30 ppm Ti ( $Zr/Ti = 0.79 \text{ mol/mol}$ 、 $TAAH/(Zr + Ti) = 0.33 \text{ mol/mol}$ ) を、実施例 12 で調製したオリゴマーに連続的に加え、(特許文献 54) に記載されるようにフラッシャー、予備重合器、およびフィニッシャーを使用して重合させた。

#### 【0106】

比較例 12、13 および実施例 14 で生成したポリマーの無作為抽出した試料を分析すると、表 6 に示される性質が得られた。表 6 に示されるポリマーの色の分析から、本発明の触媒によって望ましい、より低い b の色が得られることが分かる。

#### 【0107】

【表 6】

10

表 6—比較例 12、13 および実施例 14 で生成した試料ポリマーの LRV および b 色  
(ハンターラボ・ラボスキャン XE(Hunterlab LabScan XE)を使用して行った測定値)

|     | 比較例 12 | 比較例 13 | 実施例 14 |
|-----|--------|--------|--------|
| LRV | 49.2   | 49.0   | 36.4   |
| B 色 | 13.1   | 12.6   | 8.3    |

#### 【0108】

(実施例 15)

20

エチレングリコールを使用して触媒混合物を調製した。

#### 【0109】

0.9949 g のタイザーティート (Tyzor TPT) を 1.3021 g のタイザーネオジウム (Tyzor NPZ) に加えて、穏やかに混合した。0.7636 g のメタノール中 25% TMAH を加えて混合した後、13.7928 g のエチレングリコールを加えて、エチレングリコール中の均一な 1 重量% Ti ( $Zr : Ti = 1.5 : 1$ 、 $TMAH : (Zr + Ti) = 0.33 : 1$ ) 混合物を得た。均一な溶液が得られた。

#### 【0110】

(実施例 16)

1,4-ブタンジオールを使用して触媒混合物を調製した。

30

#### 【0111】

2.038 g のタイザーティート (Tyzor TPT) を 2.6014 g のタイザーネオジウム (Tyzor NPZ) に加えて、穏やかに混合した。1.5727 g のメタノール中 25% TMAH を加えて混合した後、10.9806 g の 1,4-ブタンジオールを加えて、1,4-ブタンジオール中で均一な 2 重量% Ti ( $Zr : Ti = 3.0 : 1$ 、 $TMAH : (Zr + Ti) = 0.48 : 1$ ) を得た。均一な溶液が得られた。

#### 【0112】

以上の本発明の実施態様の開示は、例示および説明の目的で提供されている。網羅的なものを意図したものではなく、開示される厳密な形態に本発明を限定することを意図するものでもない。本発明の開示を考慮すれば、本明細書に記載される実施態様の多数の変形および修正が、当業者には明らかとなるであろう。

40

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

[1] (a) チタンテトラヒドロカルビルオキシド、(b) ジルコニウムテトラヒドロカルビルオキシド、および(c) 水酸化テトラアルキルアンモニウム (TAAH) から調製され、 $Zr : Ti$  のモル比が約 0.02 : 1 ~ 約 5 : 1 であり、 $TAAH : (Ti + Zr)$  のモル比が約 0.05 : 1 ~ 約 2 : 1 であることを特徴とする触媒組成物。

[2] (a) チタン酸テトラアルキル、(b) ジルコン酸テトラアルキル、および(c) 水酸化テトラアルキルアンモニウム (TAAH) を混合して得られる生成物から実質的になり、 $Zr : Ti$  のモル比が約 0.02 : 1 ~ 約 5 : 1 であり、 $TAAH : (Ti + Zr)$  のモル比が約 0.05 : 1 ~ 約 2 : 1 であることを特徴とする [1] に記載の触媒組

50

成物。

[ 3 ] 前記チタンテトラヒドロカルビルオキシドがチタン酸テトラアルキルであることを特徴とする [ 1 ] または [ 2 ] に記載の触媒組成物。

[ 4 ] 前記ジルコニウムテトラヒドロカルビルオキシドがジルコン酸テトラアルキルであることを特徴とする [ 1 ] から [ 3 ] のいずれかに記載の触媒組成物。

[ 5 ] 前記水酸化テトラアルキルアンモニウムが、同種でも異種でもよい 1 ~ 20 個の炭素原子を含有するアルキル基を有する水酸化テトラアルキルアンモニウム、およびその組み合わせよりなる群から選択されることを特徴とする [ 1 ] から [ 4 ] のいずれかに記載の触媒組成物。

[ 6 ] 前記 Zr : Ti のモル比が 0 . 1 : 1 ~ 3 : 1 であることを特徴とする [ 1 ] から [ 5 ] のいずれかに記載の触媒組成物。 10

[ 7 ] 前記 Zr : Ti のモル比が 0 . 1 : 1 ~ 1 : 1 であることを特徴とする [ 6 ] に記載の触媒組成物。

[ 8 ] 前記 TAAH : ( Ti + Zr ) のモル比が 0 . 05 : 1 ~ 1 : 1 であることを特徴とする [ 1 ] から [ 7 ] のいずれかに記載の触媒組成物。

[ 9 ] 前記 TAAH : ( Ti + Zr ) のモル比が 0 . 1 : 1 ~ 0 . 5 : 1 であることを特徴とする [ 8 ] に記載の触媒組成物。

[ 10 ] 前記チタン酸テトラアルキルが一般式 Ti ( OR )<sub>4</sub> を有するものから選択され、式中、各 R は、1 ~ 30 個の炭素原子を含有するアルキル基、シクロアルキル基、アラルキル炭化水素基、およびその組み合わせよりなる群から独立的に選択されることを特徴とする [ 3 ] から [ 9 ] のいずれかに記載の触媒組成物。 20

[ 11 ] 前記ジルコン酸テトラアルキルが、一般式 Zr ( OR<sup>1</sup> )<sub>4</sub> を有するジルコン酸テトラアルキルから選択され、式中、各 R<sup>1</sup> は、同種でも異種でもよく、基 1 つ当たり 1 ~ 約 10 個の炭素原子を有するヒドロカルビル基、およびその組み合わせであることを特徴とする [ 4 ] から [ 10 ] のいずれかに記載の触媒組成物。

[ 12 ] 前記水酸化テトラアルキルアンモニウムが、1 ~ 10 個の炭素原子を含有するアルキル基を有する水酸化テトラアルキルアンモニウム、およびその組み合わせよりなる群から選択されることを特徴とする [ 1 ] から [ 11 ] のいずれかに記載の触媒組成物。

[ 13 ] 前記水酸化テトラアルキルアンモニウムが、水酸化テトラメチル、エチル、ブロピル、およびブチルアンモニウム、水酸化コリン、( 水酸化トリメチル ( 2 - ヒドロキシエチル ) アンモニウム )、水酸化ベンジルトリメチルアンモニウム、ならびにその組み合わせよりなる群から選択されることを特徴とする [ 1 ] から [ 12 ] のいずれかに記載の触媒組成物。 30

[ 14 ] リンおよびリン化合物を含有しないことを特徴とする [ 1 ] から [ 13 ] のいずれかに記載の触媒組成物。

[ 15 ] [ 1 ] から [ 14 ] のいずれかに記載の触媒組成物とグリコールとを含むことを特徴とする触媒混合物。

[ 16 ] 前記グリコールが C<sub>2</sub> ~ C<sub>12</sub> グリコールであることを特徴とする [ 15 ] に記載の触媒混合物。

[ 17 ] 前記グリコールが 1 , 3 - プロパンジオールであることを特徴とする [ 15 ] に記載の触媒混合物。 40

[ 18 ] ( a ) 有機酸、あるいは有機酸のエステルまたは塩と、( b ) アルコールとのエステル化またはエステル交換を行って中間反応生成物を生成する工程と、前記中間反応生成物の重縮合を行ってポリエステルを生成する工程とを含み、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の触媒組成物が、前記エステル化、エステル交換、または重縮合を触媒することを特徴とするポリエステルの生成方法。

[ 19 ] 前記ポリエステルがポリ ( トリメチレンテレフタレート ) であることを特徴とする [ 18 ] に記載の方法。

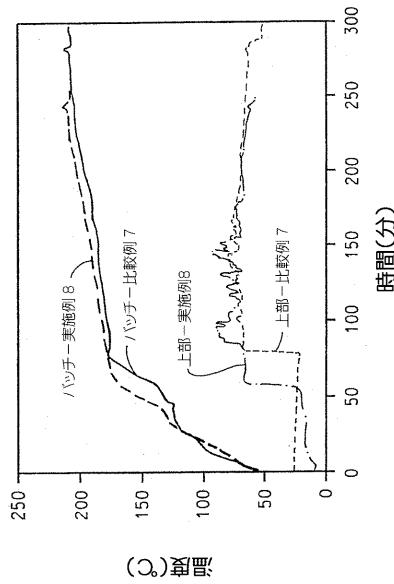
【図面の簡単な説明】

【 0113 】

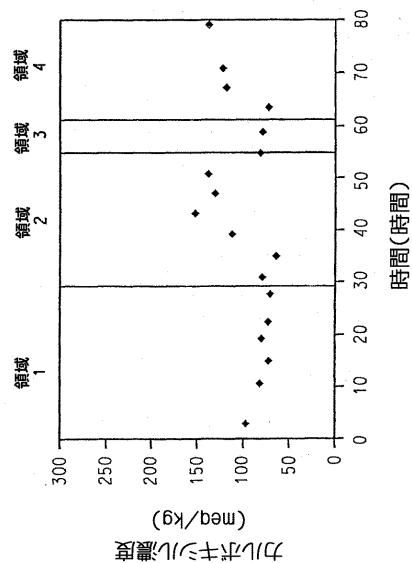
【図1】実施例8および比較例7におけるエステル交換中の温度プロファイルを示している。比較例7と比べると実施例8の、カラム上部での温度上昇が早いことは、同量のTiにおいて、本発明の触媒を使用するとチタン酸テトライソプロピル触媒を使用する場合よりも、早くメタノールが生成されることを示している。メタノールの生成が早いので、本発明の触媒を使用する場合、エステル交換の全体の時間が短縮される。

【図2】実施例14ならびに比較例12および13における、1,3-プロパンジオールを使用する連続的なテレフタル酸のエステル化中の残留オリゴマーカルボキシル末端濃度に対する、触媒の種類および量を変動させることの影響を示している。

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ジョン エイチ . エング

アメリカ合衆国 19803 デラウェア州 ウィルミントン グリンネル ロード 1123

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特表2001-524536 (JP, A)

国際公開第02/042537 (WO, A1)

米国特許第06281325 (US, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00-38/74