(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4134325号
(P4134325)
(45)発行日　平成20年8月20日(2008.8.20)　(24)登録日　平成20年6月13日(2008.6.13)

(51)Int.Cl.　F I
C08G 63/78 (2006.01)　C08G 63/78

請求項の数 5　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願2003-130024(P2003-130024)
(22)出願日　平成15年5月8日(2003.5.8)
(65)公開番号　特開2004-331829(P2004-331829A)
(43)公開日　平成16年11月25日(2004.11.25)
審査請求日　平成18年1月19日(2006.1.19)

(73)特許権者　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100113000
弁理士　中山　亨
(72)発明者　福田　修
愛媛県新居浜市惣開町５番１号　住友化学工業株式会社内
(72)発明者　松本　歓喜
愛媛県新居浜市惣開町５番１号　住友化学工業株式会社内

審査官　宮本　純

最終頁に続く

(54)【発明の名称】芳香族ポリエステルの製造法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
芳香族ポリエステルの原料モノマー類を無水酢酸でアセチル化して得られる反応生成物、または予め原料モノマー類の一部がアセチル化された原料モノマー類を、分縮器を設けた縮重合槽を用いて加熱して縮重合し、留出物を分縮して凝縮物を縮重合槽に回収しながら芳香族ポリエステルを製造する方法において、分縮器の接液面の材質をニッケル－モリブデン合金とする芳香族ポリエステルの製造法。
【請求項２】
ニッケル－モリブデン合金が、ＪＩＳ　Ｈ４５５１に記載の合金記号ＮｉＭｏ２８またはＮｉＭｏ３０Ｆｅ５で示される合金である請求項１記載の芳香族ポリエステルの製造法。
【請求項３】
ニッケル－モリブデン合金が、ＪＩＳ　Ｈ４５５１に記載の合金記号ＮｉＭｏ１６Ｃｒ１５Ｆｅ６Ｗ４で示される合金である請求項１記載の芳香族ポリエステルの製造法。
【請求項４】
留出物の分縮器における凝縮温度が８０℃～１５０℃である請求項１記載の芳香族ポリエステルの製造法。
【請求項５】
芳香族ポリエステルの原料モノマー類が、芳香族ヒドロキシカルボン酸類、芳香族ジカルボン酸類および芳香族ジオール類である請求項１記載の芳香族ポリエステルの製造法。
【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、芳香族ポリエステルの製造法に関する。詳しくは色調の改良された、芳香族ポリエステルを製造する方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
芳香族ヒドロキシカルボン酸類、芳香族ジカルボン酸類および芳香族ジオール類から選ばれる原料モノマー類を無水酢酸でアセチル化して得られる反応生成物、または予めアセチル化された原料モノマー類を縮重合して芳香族ポリエステルを製造する方法は良く知られており、その際、縮重合槽に分縮器を設けて留出物を分縮して凝縮物を回収しながら縮重合する方法も知られている（特許文献１参照。）。
一方、縮重合槽として工業的には、通常、ＳＵＳ３１６製のものが使用され（例えば、特許文献２参照）、分縮器もＳＵＳ３１６製のものが用いられる。
【０００３】
【特許文献１】
特開２０００－２１２２６４号公報（段落［０００５］）
【特許文献２】
特開２０００－１９１７６２号公報（段落［００２４］）
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、上記従来の方法で製造した芳香族ポリエステルの色調は必ずしも十分でなく、また近年、色調のより良い芳香族ポリエステルが望まれるようになってきている。
本発明の目的は色調の改良された芳香族ポリエステルの製造方法を提供することにある。
【０００５】
【発明が解決するための手段】
本発明者らは、かかる課題を解決するために鋭意検討した結果、縮重合槽に設けた分縮器の接液面の材質として、ＳＵＳ３１６は耐食性の点からは使用可能であるが、得られる芳香族ポリエステルの色調の点からは不十分であり、分縮器の接液面の材質として、ニッケル－モリブデン合金とすることによって、色調が改良された芳香族ポリエステルが得られることを見出し、本発明に至った。
【０００６】
すなわち本発明は、芳香族ポリエステルの原料モノマー類を無水酢酸でアセチル化して得られる反応生成物、または予め原料モノマー類の一部がアセチル化された原料モノマー類を、分縮器を設けた縮重合槽を用いて加熱して縮重合し、留出物を分縮して凝縮物を縮重合槽に回収しながら芳香族ポリエステルを製造する方法において、分縮器の接液面の材質をニッケル－モリブデン合金とすることを特徴とする芳香族ポリエステルの製造法である。
【０００７】
【発明の実施の形態】
以下、本発明を詳細に説明する。
図１は本発明で使用する製造装置の概略図である。アセチル化反応槽（１）において原料モノマー類を無水酢酸で還流下にアセチル化する。反応生成物は移送管（５）によって縮重合槽（２）に移送される。反応生成物は加熱され、縮重合が行われる。留出物は留出管（７）によって分縮器（３）に送られ、冷媒（１２、１３）で冷却され、一部が凝縮し、凝縮物は回収管（８）によって縮重合槽に回収される。反応終了後、得られた縮重合体（６）は縮重合槽の底部から抜出される。分縮器で凝縮しなかった留出分は導管（９）によって凝縮器（４）に送られ、冷媒（１４、１５）で冷却され、凝縮液（１０）および未凝縮ガス（１１）に分離される。
【０００８】
本発明に用いられる芳香族ポリエステルの原料モノマー類としては、芳香族ヒドロキシカ

ルボン酸類、芳香族ジカルボン酸類および芳香族ジオール類から選ばれ、通常、芳香族ヒドロキシルカルボン酸類、芳香族ジカルボン酸類および芳香族ジオール類が用いられる。

【０００９】

芳香族ヒドロキシカルボン酸類としては、例えば、下記一般式（１）、

ＨＯ－Ｘ－ＣＯＯＲ^{1}　　（１）

（式中、Ｒ^{1}は水素、炭素数１～６のアルキル基または炭素数６～１６のアリール基を表し、Ｘは２価の芳香族基を表す。）で表されるものが挙げられる。

【００１０】

芳香族キドロキシルカルボン酸類として具体的には、ｐ－ヒドロキシ安息香酸、ｐ－ヒドロキシ安息香酸メチル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸プロピル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸フェニル、ｐ－ヒドロキシ安息香酸ベンジル、ｐ－（４－ヒドロキシフェニル）安息香酸、ｐ－（４－ヒドロキシフェニル）安息香酸メチル、２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸、２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸メチルおよび２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸フェニル等が例示される。中でもｐ－ヒドロキシ安息香酸、２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸等が好適である。

【００１１】

芳香族ジカルボン酸類としては、例えば、下記一般式（２）、

Ｒ^{2}－Ｏ－ＣＯ－Ｙ－ＣＯ－Ｏ－Ｒ^{2}　　（２）

（式中、Ｒ^{2}は水素、炭素数１～６のアルキル基または炭素数６～１６のアリール基または炭素数６～１６のアリール基を表し、Ｙは２価の芳香族基を表す。）で表されるものが挙げられる。

【００１２】

この芳香族ジカルボン酸類として具体的には、テレフタル酸、イソフタル酸、４，４’－ジカルボキシジフェニル、１，２－ビス（４－カルボキシフェノキシ）エタン、２，５－ジカルボキシナフタレン、２，６－カルボキシナフタレン、１，４－ジカルボキシナフタレン、１，５－ジカルボキシナフタレン、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジフェニル、イソフタル酸ジフェニル、４，４’－ジメトキシカルボニルジフェニル、２，６－ジメトキシカルボニルナフタレン、１，４－ジクロロカルボニルナフタレンおよび１，５－ジフェノキシカルボニルナフタレン等が例示される。中でも、テレフタル酸、イソフタル酸および２，６－ジカルボキシナフタレン等が好適である。

【００１３】

芳香族ジオール類としては、例えば、下記一般式（３）、

ＨＯ－Ｚ－ＯＨ　　（３）

（式中、Ｚは２価の芳香族基を表す。）で表されるのものが挙げられる。

【００１４】

この芳香族ジオール類として具体的には、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール、４，４’－ジヒドロキシジフェニル、４，４’－ヒドロキシベンゾフェノン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルメタン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエタン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、４，４’－ヒドロキシジフェニルスルフォン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルフィド、２，６－ジヒドロキシナフタレンおよび１，５－ヒドロキシナフタレン等が例示される。中でも、ヒドロキノン、レゾルシン、４，４’－ジヒドロキシジフェニル、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパンおよび４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルフォン等が好適である。

【００１５】

芳香族ヒドロキシカルボン酸類、芳香族ジカルボン酸類および芳香族ジオール類の使用比率は特に限定されないが、芳香族ヒドロキシカルボン酸類、芳香族ジカルボン酸類及び芳香族ジオール類の合計１００モルに対して、通常、芳香族ヒドロキシカルボン酸類が約３０～８０モル、芳香族ジカルボン酸類が約１０～３５モル、芳香族ジオール類が約１０～３５モルから選ばれる範囲である。

【００１６】
アセチル化反応は還流下に行われ、その温度および圧力は特に限定されないが、通常、常圧下、約１４０～１５０℃で実施される。アセチル化反応は、還流が開始してから、約１～５時間実施される。アセチル化した反応生成物とは上記アセチル化反応終了後の溶液を表し、通常、未反応原料モノマー類、アセチル化された原料モノマー類、酢酸および未反応の無水酢酸等が含まれる溶液である。
【００１７】
アセチル化反応槽の材質は、上記アセチル化反応物に耐腐食性があることが好ましく、通常、ＧＬ製等が用いられる。
【００１８】
アセチル化した反応生成物は、通常、縮重合槽に移送され、縮重合が実施される。なお、縮重合とアセチル化反応槽は同じ槽を使用しても良い。
また、本発明においては、予め一部の原料モノマー類がアセチル化された原料モノマー類を使用して縮重合しても良い。アセチル化された原料モノマー類として、例えば、ｐ－アセトキシ安息香酸や４，４’－ジアセトキシジフェニル等が挙げられる。
【００１９】
縮重合槽の材質はアセチル化反応生成物等に対して耐腐食性であることが好ましく、具体的にはＳＵＳ３１６、ＳＵＳ３１６Ｌ、２相ステンレス、ニッケル－モリブデン系合金、不浸透黒鉛、チタン、ジルコニウム、ＧＬおよびタンタル等が例示される。ニッケル－モリブデン系合金の市販品の例としては、ハステロイ（Ｒ）Ｂ、ハステロイ（Ｒ）Ｃ等が挙げられる。
縮重合槽およびその翼の形状は公知のものを使用すれば良く、具体的には、縦型の撹拌槽などの場合、多段のパドル翼、タービン翼、ダブルヘリカム翼、錨形翼、櫛形翼等が用いられる。
【００２０】
縮重合は、通常、低沸物を留出させながら、常圧下、徐々に内温を約２７０～３５０℃まで昇温させ、引き続き同温度を維持したまま、０～５時間程度保温する。
縮重合の最終温度が２７０℃未満で維持されると重縮合が遅くなる傾向にあり、３５０℃を越えて維持されると、得られた芳香族ポリエステルの分解などの副反応が生じる傾向にある。
【００２１】
縮重合槽からの留出物には、低分子化合物、酢酸および未反応の無水酢酸等が挙げられる。低分子化合物とは、具体的には芳香族カルボン酸類等の原料モノマー類およびアセチル化されたモノマー類等の芳香族ポリエステルの構成成分である。また、他にも重合反応によって生じる水、アルコール類、フェノール類が含まれることもある。
上記低分子化合物が縮重合槽から大量に留去されると、目的の芳香族ポリエステルの得量が低下したり、原料モノマー類の仕込み組成比の製品が得られないため、製品の品質が安定化しない等の問題があり、好ましくない。
【００２２】
分縮器では、上記の低分子化合物のほとんどを凝縮させ、凝縮物を縮重合槽に回収する。分縮器における凝集温度、すなわち分縮器から凝縮器への未凝縮ガスの温度を、約８０～１５０℃、好ましくは約１００～１５０℃にすることによって行われる。この温度が約８０℃未満では、低分子化合物等が分縮器に付着する量が多くなる傾向にあり好ましくなく、また約１５０℃を超えると、低分子化合物が分縮器で回収されることなく、凝縮器に同伴留出したり、あるいは低分子化合物等が分縮器および凝縮器等に付着するため、好ましくない。
留出温度を上記温度範囲に制御するためには、通常、分縮器の冷媒を約７０℃～１４０℃、好ましくは約１００℃～１３０℃の温度範囲に制御する。
【００２３】
本発明において、分縮器の接液面の材質をニッケル－モリブデン合金とする。ＪＩＳ　Ｈ

４５５１に記載の合金記号で示すと、ＮｉＭｏ３０Ｆｅ５、ＮｉＭｏ２８およびＮｉＭｏ１６Ｃｒ１５Ｆｅ６Ｗ４であり、具体的な市販品として、ハステロイ（Ｒ）Ｂ、ハステロイ（Ｒ）Ｃ等が挙げられる。

【００２４】

【実施例】

以下、本発明を実施例でさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【００２５】

参考例１

（縮重合反応による芳香族ポリエステルの製造）

ｐ-アセトキシ安息香酸１，３０４ｋｇ（７，２３８モル）、４,４’－ジアセトキシジフェニル６３１ｋｇ（２，３３６モル）、テレフタル酸３００ｋｇ（１，８０６モル）、イソフタル酸１００ｋｇ（６０２モル）を仕込み、櫂型攪拌機を有する3ｍ^{3}のＳＵＳ３１６Ｌ製の重合槽に仕込んだ。窒素ガス雰囲気下で１．５℃／分の速度で攪拌、副生する酢酸を除去しながら１８０℃から３００℃まで昇温し、さらに３００℃で６０分保持した。その後、重合槽を密閉し窒素で０．１ＭＰａに加圧した状態で、ベルトクーラーで冷却しながら芳香族ポリエステルの抜取りを行った。留出物は伝熱面積が１５ｍ^{2}の縦型多管式熱交換器（ＳＵＳ３１６製）の下部に導入して凝縮させ、下部から凝縮液、上部から未凝集ガスを取り出し、凝集液は酢酸タンクに回収した（図１の分縮器を凝縮器として使用し、凝縮液は縮重合槽に戻さず、酢酸タンクに回収。）。この時の凝縮液の温度は約９０℃、未凝縮ガスの温度は約３０℃であった。

縦型多管式熱交換器の下部の空間部にステンレス製棒で台を作製し、ＳＵＳ３１６、三菱マテリアル（株）が販売しているハステロイ（Ｒ）Ｂ－２、ハステロイ（Ｒ）Ｃ－２２、ハステロイ（Ｒ）Ｃ－２７６製のテストピース(Uバンド)を装着し、６３９時間重縮合を繰り返した後、テストピースを取り出して評価を行った。腐食度、浸漬前後の重量変化率、外観観察、ミクロ組織検査および断面観察により各材質の腐食状況を評価した。

結果を表１に示す。

【００２６】

【表１】

テストピース材質	腐食度(mm/年)	腐食状況
SUS 316	０．０８０	活性腐食面を呈し、全面腐食発生
ﾊｽﾃﾛｲ(R) Ｂ－２	０．０１１	活性腐食面の発生が認められるが、程度は小さい
ﾊｽﾃﾛｲ(R) Ｃ－276	０．００１	腐食の発生は認められず
ﾊｽﾃﾛｲ(R) Ｃ－22	０．０００	腐食の発生は認められず

【００２７】

参考例２

不浸透黒鉛製(角棒)のテストピースを装着した以外は参考例１と同様に行った。浸漬前後の重量変化率は＋０．９６％であったが、若干、流体の浸透している範囲であった。外観観察では異常は確認されなかったが、断面観察では外表面から１ｍｍ程度が若干こげ茶色に変色し、ミクロ組織検査では外表面部分に含浸樹脂の基材からの剥離や脱落が認められた。

【００２８】

実施例１、比較例１および２

(アセチル化反応)

水冷されたリービッヒ冷却器、温度計、窒素導入管、および、錨型攪拌翼を備え付けた３Ｌの筒型フラスコに、ｐ-ヒドロキシ安息香酸９９４ｇ（７．２モル）、４,４’－ジヒドロキシジフェニル４４６ｇ（４．４モル）、テレフタル酸２９９ｇ（１．８モル）、イソフタル酸１００ｋｇ（０．６モル）、および無水酢酸（１３．２モル）を仕込み、窒素雰囲気下、内溶液を攪拌しつつマントルヒーターにて液温を１４５℃まで昇温し、同温度で還流下に３時間攪拌してアセチル化反応生成物を得た。

【００２９】

(縮重合反応)

続いて、上記冷却器を、リボンヒーターで約１２５℃に温度調節された冷媒が流れている分縮器（検討材質製のチューブからなる多管式冷却器）に付け替え、さらに該分縮器に水冷された凝縮器（リービッヒ冷却器）を接続した。次に、１℃／分の割合で加熱して内温を３００～３０５℃まで昇温し、同温度で６０分間攪拌を続け、縮重合を終了した。分縮器を出る未凝縮ガスの温度は約１３０℃であった。その後、系を密閉し、重合槽底部のバルブを開け、反応物をステンレス製トレーに約１ｃｍの厚みに抜き出した。これをホソカワミクロン（株）製のハンマーミルで粉砕し、スクリーン径が２ｍｍφの篩にかけた。

得られた芳香族ポリエステルを６０メッシュ以下に分級し、日本電色工業（株）製色調差計Ｚ－１００１ＤＰを用いて、Ｌ値（明度）、ａ値（赤み）を測定した。また、得られた芳香族ポリエステルの含有金属量は、灰化－硝酸溶解－ＩＣＰ発光分析法にて測定した。チューブがＳＵＳ３１６、ハステロイ（Ｒ）Ｂ－２、不浸透黒鉛の分縮器について、それぞれ５バッチ、反応を行った。得られたポリエステルの色調、含有金属量についての測定結果を表２、表３に示す。

【００３０】

【表２】

	材　質	バッチ数									
		1		2		3		4		5	
		L	a	L	a	L	a	L	a	L	a
比較例１	不浸透黒鉛	89	0.8	89	0.8	89	0.8	89	0.9	89	1.1
実施例１	ﾊｽﾃﾛｲ(R) B-2	89	1.0	89	0.7	90	0.8	89	0.7	89	0.7
比較例２	SUS316	89	1.0	86	2.6	86	2.2	87	1.5	86	2.4

【００３１】

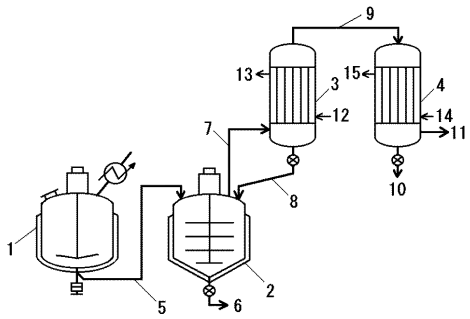
【表３】

材　質	バッチ	含有金属量（ｐｐｍ）			
		Ｆｅ	Ｎｉ	Ｃｒ	Ｍｏ
不浸透黒鉛	1	＜１	＜１	＜１	＜２
	2	＜１	＜１	＜１	＜２
	3	＜１	＜１	＜１	＜２
	4	＜１	＜１	＜１	＜２
	5	２	＜１	＜１	＜２
ﾊｽﾃﾛｲ(R) B-2	1	＜１	２	＜１	＜２
	2	＜１	＜１	＜１	＜２
	3	＜１	＜１	＜１	＜２
	4	＜１	＜１	＜１	＜２
	5	＜１	＜１	＜１	＜２
ＳＵＳ316	1	１	＜１	＜１	＜２
	2	５	１	１	＜２
	3	６	＜１	１	＜２
	4	３	＜１	＜１	＜２
	5	７	１	２	＜２

【００３２】
ＳＵＳ３１６は、耐食性の点からは使用が可能な材質であるが、得られる芳香族ポリエステルの色調改良の点から好ましくない。不浸透黒鉛は、耐食性および色調の点からは使用可能であるが、含浸樹脂の一部が剥離し、得られる芳香族ポリエステルに混入するので好ましくない。ハステロイ（Ｒ）Ｂは色調改良の点から好ましく、ハステロイ（Ｒ）Ｃはハステロイ（Ｒ）Ｂより腐食が少なく色調改良に好適である。
【００３３】
【発明の効果】
本発明によれば、色調が改良された芳香族ポリエステルを容易に得ることができる。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明で使用する製造装置の概略図である。
【符号の説明】
１：アセチル化反応槽
２：縮重合槽
３：分縮器
４：凝縮器
５：移送管
６：縮重合体

７：留出管
８：回収管
９：導管
１０：凝縮液
１１：未凝縮ガス
１２、１３、１４、１５：冷媒

【図１】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０２－０５８５３１（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－２１２２６４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G 63/00- 63/91