



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類 C08G 63/84</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO98/42769</p> <p>(43) 国際公開日 1998年10月1日(01.10.98)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP98/01275</p> <p>(22) 国際出願日 1998年3月24日(24.03.98)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平9/71870 1997年3月25日(25.03.97) JP 特願平9/146781 1997年6月4日(04.06.97) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)(JP/JP) 〒103-8666 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 青山雅俊(AOYAMA, Masatoshi)(JP/JP) 〒411-0022 静岡県三島市川原ヶ谷(旭ヶ丘) 459-2 東レ旭が丘アパート4号 Shizuoka, (JP) 堤 賢一(TUTUMI, Kenichi)(JP/JP) 〒411-0033 静岡県三島市文教町2丁目12番6号 三島寮F-216 Shizuoka, (JP) 内田 実(UCHIDA, Minoru)(JP/JP) 〒411-1300 静岡県駿東郡長泉町中土狩341番地3 Shizuoka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 CA, CN, ID, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: CATALYST FOR PRODUCING POLYESTER, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING POLYESTER BY USING THE SAME</p> <p>(54)発明の名称 ポリエステル重合触媒とその製造方法およびそれを用いるポリエステルの製造方法</p> <p>(57) Abstract A polymerization catalyst for polyester production which is a solution of solutes comprising an aluminum compound and an alkali compound in water, an organic solvent, or a mixture of both; and a process for producing a polyester which comprises esterifying or transesterifying an aromatic dicarboxylic acid or an ester-forming derivative thereof with a diol or an ester-forming derivative thereof and condensation-polymerizing the resultant reaction product, characterized by using the polymerization catalyst containing an aluminum compound. The catalyst can yield a polyester having excellent moldability and being usable for producing moldings such as fibers, films, resins, bottles, etc., without posing problems such as nozzle fouling, filtering pressure increase, thread breakage, film breakage, and defects caused by foreign substances.</p>		

(57)要約

本発明は、アルミニウム化合物およびアルカリ化合物を含有してなる溶液であって媒体が水、有機溶媒または水と有機溶媒の混合物からなるポリエステル重合触媒とその製造方法および芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた生成物を重縮合せしめてポリエステルの製造する方法において、上記のアルミニウム化合物を含有する重合触媒を使用することを特徴とするポリエステルの製造方法に関するものである。

本発明により、成形加工性に優れ、繊維用、フィルム用、樹脂用、ボトル用等の成形体の製造において口金汚れ、濾圧上昇、糸切れ、フィルム破れや異物欠点などの問題を解消することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AM	アルメニア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AT	オーストリア	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
AU	オーストラリア	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダッド・トバゴ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	UA	ウクライナ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UG	ウガンダ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	US	米国
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UZ	ウズベキスタン
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	VN	ヴェトナム
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラビア
CH	スイス	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZW	ジンバブエ
CI	コートジボワール	IT	イタリア	NO	ノールウェー		
CM	カメルーン	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
CZ	チェッコ	KR	韓国	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン		
DK	デンマーク	LC	セントルシア	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア		

## 明細書

ポリエステル重合触媒とその製造方法および  
それを用いるポリエステルの製造方法

## 技術分野

本発明は、ポリエステル重合触媒とその製造方法およびそれを用いるポリエステルの製造方法に関するものである。さらに詳しくは、成形加工性およびポリマー色調に優れるポリエステルの製造するためのポリエステル重合触媒とその製造方法およびそれを用いるポリエステルの製造方法に関するものである。

## 背景技術

ポリエステルは、その優れた性質のゆえに、繊維用、フィルム用、樹脂用、ボトル用をはじめ広く種々の分野で用いられている。なかでもポリエチレンテレフタレートは機械的強度、化学特性、寸法安定性などに優れ、好適に使用されている。

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、その際、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。

例えば、アンチモン触媒を使用して得られたポリエステルの溶融紡糸して繊維とするとときに、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。アンチモン触媒残渣の堆積が生じるのは、アンチモンがポリマー中でアンチ

モングリコラートの形で存在しており、これが口金近傍で変成を受け、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。この堆積が進行するとフィラメントに糸切れ等の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。

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いる。

上記のような背景からアンチモン含有量が極めて少ないか、あるいは含有しないポリエステルが求められている。

このような課題に対して、例えばUSP 5, 512, 340やUSP 5, 596, 069では、塩化アルミニウムや水酸化塩化アルミニウム等のアルミニウム化合物をコバルト化合物と併用して用いることが提案されている。しかしながら、一般にアルミニウム化合物は、エチレングリコールなどのグリコールやポリエステルの反応系に溶解しにくく、そのまま重縮合触媒としてポリエステルの反応系に添加すると不溶性異物を形成し、該異物に起因した紡糸の糸切れやフィルム破れを発生し、結局、依然としてアンチモンの問題点を十分に回避できないという問題がある。

#### 発明の開示

本発明の目的は、上記のアンチモン化合物を含有するポリエステルの欠点およびアルミニウム化合物を重合触媒とした場合の欠点を解消したポリエステルを製造するためのポリエステル重合触媒とその製造方法およびそれを用いるポリエステルの製造方法を提供するものである。

すなわち、本発明は、アルミニウム化合物およびアルカリ化合物を含有してなる溶液であって媒体が水、有機溶媒または水と有機溶媒の混合物からなることを特徴とするポリエステル重合触媒とその製造方法およびそれを用いるポリエステルの製造方法に関するものである。

## 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は、ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールとから合成されるポリマーであって、繊維、フィルム、ボトル等の成形品として用いることが可能なものであれば特に限定はない。

ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸、イソフタル酸、セバシン酸、フタル酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸等のジカルボン酸やそのジメチルエステル等のエステル形成性誘導体を挙げることができる。またジオール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコール、ポリプロピレングリコールなどのジオールを挙げることができる。

このようなポリエステルとして具体的には、例えばポリエ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、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート、ポリエチレン-1, 2-ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4, 4'-ジカルボキシレート、ポリプロピレンテレフタレートなどが挙げられる。本発明は、なかでも最も汎用的に用いられているポリエチレンテレフタレートまたは主としてポリエチレンテレフタレートからなるポリエステル共重合体において好適である。

また、これらのポリエステルには、共重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、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸などの他のジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、ポリエチレングリコール、ジ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、ポリプロピレングリコールなどのジオキシ化合物、p-( $\beta$ -オキシエトキシ)安息香酸などの他のオキシカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体などを共重合してもよい。

本発明におけるアルミニウム化合物は、特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート製造時のジオール成分として用いられるエチレングリコールなどのジオールに比較的溶けやすいアルミニウム有機化合物やアルミニウム原子の含有

率が比較的高く少量で十分な触媒活性が得られやすいアルミニウム化合物が好ましい。

前者の例としては、例えば、式(1)で示されるアルミニウム有機化合物を挙げることができる。



(但し、式中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はアルキル基、アリール基、アシル基、水素、 $R_4$ はアルキルアセトアセテートイオン、アセチルアセトンイオンを表し、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は同じであっても異なってもよい。但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ の内、水素でないものが少なくとも一つ存在することが必要である。また、 $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ は、それぞれ0または正数でかつ $l+m+n+o=3$ である。)

具体的には、酢酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム等のカルボン酸塩、

アルミニウムエチレート、アルミニウムイソプロピレート、アルミニウムトリ- $n$ -ブチレート、アルミニウムトリ- $sec$ -ブチレート、アルミニウムトリ- $tert$ -ブチレート、モノ- $sec$ -ブトキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルコールの水酸基の水素をアルミニウム元素で置き換えた構造の化合物であるアルミニウムアルコレート、

エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセテート)、アルキルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウムモノアセチルアセテートビス(エチルアセトアセテート)、アルミニウムトリス(アセチルアセテート)、アルミニウムモノイソプロポキシモノオレオキシエチルアセトアセテート、アルミニウムアセチルアセトネート等のアルミニウムアルコレートのアルコキシ基の一部または全部をアルキルアセト酢酸エステルやアセチルアセトン等のキレート化剤で置換した化合物であるアルミニウムキレートが挙げられる。

中でも、カルボン酸アルミニウム塩、アルミニウムアルコレートは、特に好ましい。

また、後者の例としては、アルミニウムの水酸化物、塩化物、水酸化塩化物を挙げることができる。具体的には水酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム等を挙げることができる。中でも、水酸化アルミニウムを用いると、ハロゲンを含有しないため得られるポリマーの耐熱性や色調がより良好となり特に好ましい。尚、本発明の酢酸アルミニウムは、一般に市販されている、いわゆる塩基性酢酸アルミニウムであってもよい。

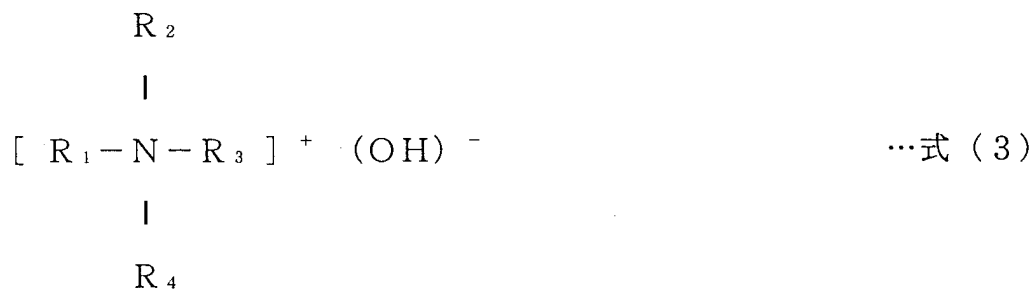
本発明のアルカリ化合物とは広義のアルカリ化合物であって、例えば理化学辞典（第3版増補版、岩波書店、1982）等で示されるように、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物とそれ以外にアルカリ金属炭酸塩、アンモニア、アミンおよびその誘導体からなる群の全体のことをいう。

本発明においては、これらのアルカリ化合物のうち、含窒素化合物を用いると、得られるポリエステル組成物の色調が特に良好となり好ましい。

本発明の好ましい含窒素化合物は、例えば、次の式（2）または式（3）で表される化合物を挙げることができる。



[但し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アリール基から選ばれる基を表す。]



[但し、式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は水素原子、アルキル基、アリール基、

アリル基から選ばれる基を表す。]

より具体的には、式(2)の化合物としては、アンモニアや、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。式(3)の化合物としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム等を挙げる事ができる。

また、式(2)または式(3)以外の化合物として、式(2)または式(3)の化合物の誘導体や、エチレンジアミン、テトラエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ピリジン、キノリン、ピロリン、ピロリドン、ピペリジン等を用いてもよい。

本発明の含窒素化合物としては、上記した化合物のなかでも、第3アミン化合物または第4アンモニウム化合物が、得られるポリエステル組成物中での異物生成が特に少なくなり好ましい。さらに好ましくは、280℃以下の温度で揮発する化合物であると、最終的に得られるポリエステル組成物中の残留量が少なくなり、該ポリエステル組成物の色調がより良好となり好ましい。このような化合物としてはトリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン等の第3アミン化合物や、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム等の第4アンモニウム化合物が挙げられる。

本発明のアルミニウム化合物は、ポリエステルの反応系に添加する前に、アルカリ化合物を含有する溶媒との混合物としておき、反応系へ添加することが必要である。即ち、本発明者らは、一般にポリエステル中で不溶性異物を形成しやすいアルミニウム化合物をポリエステルの重合触媒として用いる際に、該化合物を反応系に添加する前に、アルカリ化合物を含有する溶媒中に微分散しておくことによって、該化合物が反応系に添加された後も不溶性異物を形成しにくいことを見出し、本発明に到達したものである。

特に、アルカリ化合物を水と混合し、水溶液とした後、該水溶液にアルミニウ



ム化合物を混合すると、アルミニウム化合物が水溶液に均一分散あるいは溶解し、ポリエステル中での異物生成がより抑制されるため好ましい。また、このアルミニウム化合物を添加した水溶液をエチレングリコール等のポリエステルのジオール成分で希釈したのち反応系に添加すると、急激な温度変化による局部的な濃縮等が起こりにくくなるため、好ましい。

このようにアルミニウム化合物をあらかじめアルカリ化合物を含有する水、有機溶媒または水および有機溶媒の混合物と混合する場合には、水、有機溶媒または水および有機溶媒の混合物に対してアルカリ化合物の濃度が0.5～50重量%、より好ましくは1～40重量%であると、その後に添加するアルミニウム化合物が分散あるいは溶解がより容易に進行するため好ましい。

また、ポリエステルの反応系に添加する溶液としては、アルミニウム化合物をアルミニウム原子換算で0.05～20重量%、アルカリ化合物を0.05～30重量%の濃度とすると、得られるポリエステル中の異物が特に少なく好ましい。また、アルカリ化合物が含窒素化合物の場合には窒素原子換算で0.05～20重量%の濃度とすると、得られるポリエステル中の異物が少なく特に好ましい。

本発明のポリエステル重合触媒は、芳香族ジカルボン酸とジオールとのエステル化反応による方法、または、芳香族ジカルボン酸のエステル形成性誘導体とジオールとのエステル交換反応による方法により得られた生成物を重縮合せしめてポリエステルの製造する方法のいずれの方法においても用いることができる。

本発明のアルミニウム化合物は、アルミニウム原子重量換算で得られるポリエステルに対して5～500ppmとなるよう添加することが好ましい。十分な触媒活性を有し、結果として得られるポリマーの分子量が高く成形物の強度が十分となるためには、添加量が5ppm以上が好ましいのである。また、異物が生成しやすくなったり、成形時の濾圧上昇が顕著になったり、さらに、ポリマー色調が悪化する傾向を防止するために500ppm以下が好ましい。より好ましくは50～400ppm、さらに好ましくは80～350ppmである。

本発明のアルカリ化合物は、得られるポリエステルに対して重量で50～500ppm添加することが好ましい。異物生成抑制の効果の点から50ppm以上が好ましく、また、得られるポリエステルの色調を悪化させない点から500

0 ppm以下が好ましい。添加量としては、70～3000 ppmがより好ましく、特に好ましくは80～1000 ppmである。尚、本発明で用いるアルカリ化合物は化合物によっては重合反応中に飛散しやすい性質のものも含まれるが、このような化合物の場合、最終的に得られるポリマー中に完全に残っていてもよい。

本発明のアルミニウムを含有する重合触媒は、ポリエステルをする際のいずれの時点で反応系に添加してもよいが、該触媒を添加する時点での反応系のモル比（ジオールに対する芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体のモル比）が1.25～2.0であると、特に異物生成が抑制されるため好ましい。

エステル交換反応の場合には、通常、モル比を2.0前後として進行することが多く、この場合には、そのままアルミニウム化合物を含有する重合触媒を反応系に添加すればよい。一方、エステル化反応の場合には、モル比を1.25未満で実施することもあるため、例えば、アルミニウム化合物を添加するより前に、芳香族ジカルボン酸に対して0.1～1.5倍のジオールを添加し、上記の条件を満たすことが好ましい。

本発明においては、さらにコバルト化合物を併用すると、重縮合反応がより速やかに進行し、また得られるポリエステルの色調がより改善されるため好ましい。

本発明の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、酢酸コバルト4水塩、硝酸コバルト、塩化コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルト等が挙げられる。

該コバルト化合物の添加量は、アルミニウム原子とコバルト原子のモル比（Al/Co）で0.5～20とすることが好ましい。該モル比範囲であると、重合活性の向上効果が高く、ポリマー色調の向上効果が大きく、また耐熱性も良好に維持できる。より好ましくは1～15、さらに好ましくは2～10である。

本発明においては、本発明の目的とする効果を損なわない範囲でアルミニウム化合物とともに少量のテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン化合物や三酸化アンチモン、酢酸アンチモン等のアンチモン化合物等の重合触媒を併用してもよい。

チタン化合物の添加量は、アルミニウム原子の添加量よりも少量であって、か

つ、チタン原子としてポリエステルに対して50 ppm以下であると、重合時間が短縮されるとともに得られるポリマーの色調も許容される範囲である。より好ましくは20 ppm以下、さらに好ましくは10 ppm以下である。

また、アンチモン化合物の添加量は、アルミニウム原子の添加量よりも少量であって、かつ、アンチモン原子としてポリエステルに対して50 ppm以下であると、繊維の紡糸時の糸切れや、フィルム製膜時の破れが抑制され、ボトル等では透明性も許容される範囲である。より好ましくは30 ppm以下、さらに好ましくは10 ppm以下である。

次に、本発明のポリエステルの製造方法について、ポリエチレンテレフタレート の例で説明する。

繊維、フィルム、樹脂あるいはボトル等に使用する高分子量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、240~270℃程度の温度で常圧または加圧下、直接エステル化反応によって低分子量のポリエチレンテレフタレートまたはオリゴマーを得、さらにその後、290℃付近まで昇温すると同時に133 Pa以下まで系を減圧にして重縮合反応を進めること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 (DMT) とエチレングリコールを原料とし、反応系を常圧下で150℃から240℃付近まで昇温し、エステル交換反応によって低分子量体を得、さらにその後、(1)と同様に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。ここでエステル化は無触媒でも反応は進行するが、エステル交換反応においては、通常、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を触媒に用いて進行させ、またエステル交換反応が実質的に完結した後に、該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。

本発明の製造方法は、(1) または (2) の一連の反応の初期または前半で得られた低重合体に、本発明の特定のアルミニウム化合物およびアルカリ化合物を含有してなる重合触媒を添加し、しかる後に、後半の重縮合反応を進行させ、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。

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で実施される。

次に、本発明における特性の測定方法および評価方法について説明する。

(1) ポリマーの固有粘度  $[\eta]$

オルソクロロフェノールを溶媒として25℃で測定した。

(2) ポリマー中の金属含有量

蛍光X線により求めた。

(3) ポリマーの色調

チップ状にしたポリマー試料を用い、スガ試験機(株)社製の色差計 (SMカラーコンピュータ型式SM-3) を用いて、試料からの反射光を測定し、ハンター表示法 (L、a、b値) に換算して求めた。

(4) ポリマーのカルボキシル末端基量

Mauriceらの方法 [Anal. Chim. Acta, 22, p 363 (1960)] によった。

(5) 繊維の強伸度

東洋ボールドウイン(株)社製テンシロン引張り試験器により、試長250mm、引張り速度300mm/分でS-S曲線を求め強伸度を算出した。

以下に本発明を実施例を挙げて具体的に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

あらかじめ水酸化テトラエチルアンモニウムを20重量%含有する水100部に水酸化アルミニウムを10部添加、攪拌し均一な水溶液を得た。さらに該水溶液をエチレングリコール90部で希釈し、水酸化テトラエチルアンモニウム、水および水酸化アルミニウムを含有する均一なエチレングリコール液を調製し、アルミニウム化合物を原子換算で1.7重量%、アルカリ化合物を10重量%含有する溶液を得た。

一方、高純度テレフタル酸とエチレングリコールから常法に従って製造した。即ち、予め製造したオリゴマーを、常圧下、250℃で熔融攪拌し、そこへ高純度テレフタル酸とエチレングリコールのスラリーを徐々に添加することによってエステル化反応を進行せしめ、最終的に触媒を含有しないオリゴマーを得た。こ

のオリゴマーに、先に調製した水酸化テトラエチルアンモニウム、水および水酸化アルミニウムを含有するエチレングリコール液を最終的に得られるポリエステル中でのアルミニウム原子の含有量が50 ppmとなるように添加した。尚、この時の反応系のモル比は1.50であった。さらに酢酸コバルト4水塩をコバルト原子の含有量が20 ppmとなるように添加した。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パ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エステルのペレットを得た。

得られたポリマーの固有粘度は0.68、カルボキシル末端基量29当量/ton、ポリマーの色調はL=59、a=0.6、b=5.0であった。また蛍光X線で分析し、アルミニウム原子成分含有量が50 ppmであることを確認した。

このように重合反応性が良好で、得られたポリエステルのポリマー特性も良好であった。

このペレットを乾燥した後、エクストルーダ型紡糸機に供給し、紡糸温度295℃で熔融紡糸した。このときフィルターとして絶対濾過精度10 μmの金属不織布を使用し、口金は0.6 mmφの丸孔を用いた。口金から吐出した糸を長さ30 cm、内径25 cmφ、温度300℃の加熱筒で徐冷後、チムニー冷却風を当てて冷却固化し、給油した後、引き取り速度550 m/分で引き取った。この未延伸糸を延伸温度95℃で延伸糸の伸度が14~15%となるように適宜延伸倍率を変更しながら延伸した後、熱処理温度220℃、リラックス率2.0%で熱処理し延伸糸を得た。

熔融紡糸工程においては、紡糸時の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。

結果を表1に示した。

実施例2~12、比較例1~3

金属化合物またはアルカリ化合物の種類、量を変更する以外は実施例1と同様にしてポリマーを重合し、熔融紡糸を行った。結果を表1および表2に示した。

本発明のポリマーは、その物性および熔融紡糸工程とも良好に推移したが、アルカリ化合物を用いない触媒系や三酸化アンチモン単独で重合したもののものは熔融紡糸工程において濾圧上昇が顕著となったり、糸切れが多く発生し成形加工性に劣るものであった。

尚、製糸性において濾圧や糸切れは種々の要因によって引き起こされるが、ポリマー中の異物もその主原因の一つである。実施例において製糸工程で濾圧上昇がないか、ほとんど認められなかったものを良好とした。実施例6や7においては若干の濾圧上昇が認められるが、通常 of 濾過フィルター交換周期に影響を与えない程度であり、許容範囲内と判断された。また糸切れについても、実施例において糸切れが発生しないか、ほとんど発生しなかったものを良好とした。実施例6や7においては良好レベルの水準のバラツキ上限で推移したものであり、操業性の観点からは許容範囲内と判断された。

表 1

	金属化合物		重縮合		ポリマー特性					製糸性	
	化合物種	ポリマーに対する添加量 (ppm)	Al/Co	反応時間	固有粘度	加硫キシル末端基(当量/ton)	L 値	a 値	b 値	濾圧	糸切れ
実施例 1	水酸化アルミニウム 水酸化テトラエチルアンモニウム 酢酸コバルト 4 水塩	Al=50 アルカリ=283 Co=20	2.5	2:50	0.68	2.9	59	0.6	5.0	良好	良好
実施例 2	塩基性酢酸アルミニウム 水酸化テトラエチルアンモニウム	Al=50 アルカリ=736	—	3:00	0.65	2.3	59	-0.5	9.5	良好	良好
実施例 3	塩化アルミニウム 水酸化テトラエチルアンモニウム	Al=50 アルカリ=1050	—	2:50	0.67	4.0	53	0.8	14.0	良好	良好
実施例 4	塩化アルミニウム 水酸化テトラエチルアンモニウム 酢酸コバルト 4 水塩	Al=45 アルカリ=1600 Co=20	2.3	2:40	0.68	4.2	51	1.5	12.0	良好	良好
実施例 5	水酸化アルミニウム 水酸化テトラエチルアンモニウム	Al=70 アルカリ=420	—	3:00	0.65	1.9	61	-0.2	9.0	良好	良好
実施例 6	塩基性酢酸アルミニウム 水酸化テトラエチルアンモニウム 三酸化アンチモン	Al=50 アルカリ=1260 Sb=40	—	2:40	0.70	2.0	53	-0.5	8.5	a)	b)
実施例 7	水酸化アルミニウム トリエチルアミン	Al=60 アルカリ=530	—	3:00	0.63	2.1	63	-0.2	7.0	a)	b)

a) 若干濾圧上昇が認められるが許容範囲。 b) 若干糸切れが発生したが許容範囲。  
c) ポリマーに対する添加量 (ppm) におけるアルカリとは、アルカリ化合物を表す。

表 2

	金属化合物		Al/Co	重縮合 反応時 間	固有 粘度	ポリマー特性				製糸性	
	化合物種	ポリマーに対する 添加量 (ppm)				加硫キル末端 基 (当量/10n)	L 値	a 値	b 値	濾圧	糸切れ
実施例 8	水酸化塩化アルミニウム 水酸化テトラエチルアンモニウム 酢酸コバルト	Al = 60 アルカリ = 6300 Co = 5	1.2	3:00	0.62	4.2	52	0.6	16.0	良好	糸切れ
実施例 9	塩基性酢酸アルミニウム トリエチルミン 酢酸コバルト	Al = 30 アルカリ = 5300 Co = 50	0.6	3:00	0.66	4.0	60	1.0	8.5	良好	良好
実施例 10	水酸化アルミニウム 水酸化ナトリウム	Al = 80 アルカリ = 50	—	3:00	0.64	2.1	60	-0.2	9.5	a)	b)
実施例 11	アルミニウムアセチルアセト- 水酸化テトラエチルアンモニウム	Al = 150 アルカリ = 740	—	2:30	0.69	2.1	62	-0.1	7.0	良好	良好
実施例 12	アルミニウムイソプロポキシド 水酸化テトラエチルアンモニウム テトラアチルタネ-ト	Al = 50 アルカリ = 420 Ti = 3	—	2:30	0.70	3.0	53	-0.1	10.0	良好	良好
比較例 1	水酸化アルミニウム	Al = 70	—	3:20	0.59	2.3	63	-0.3	7.0	濾圧上昇 顕著	糸切れ多 発
比較例 2	三酸化アンチモン	Sb = 300	—	3:00	0.66	2.0	45	-0.6	4.5	濾圧上昇 顕著	糸切れ多 発
比較例 3	塩化アルミニウム 酢酸コバルト 4 水塩	Al = 60 Co = 20	3	2:40	0.70	4.3	51	-0.2	10.0	濾圧上昇 顕著	糸切れ多 発

a) 若干濾圧上昇が認められるが許容範囲。 b) 若干糸切れが発生したが許容範囲。  
c) ポリマーに対する添加量 (ppm) におけるアルカリとは、アルカリ化合物を表す。

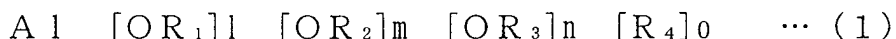


## 産業上の利用可能性

本発明のポリエステル重合触媒を用いて得られるポリエステルは、成形加工性に優れ、繊維用、フィルム用、ボトル用および射出成形等に用いる樹脂用等の成形体の製造において口金汚れ、濾圧上昇、糸切れ、フィルム破れなどの問題が解消される。

## 請求の範囲

1. アルミニウム化合物およびアルカリ化合物を含有してなる溶液であって媒体が水、有機溶媒または水と有機溶媒の混合物からなるポリエステル重合触媒。
2. アルミニウム化合物をアルミニウム原子換算で0.05～20重量%、アルカリ化合物を0.5～30重量%、それぞれ含有することを特徴とする請求項1に記載のポリエステル重合触媒。
3. アルミニウム化合物が式(1)で示されるアルミニウム有機化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリエステル重合触媒。



[但し、式中 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ はアルキル基、アリール基、アシル基、水素、 $R_4$ はアルキルアセトアセテートイオン、アセチルアセトンイオンを表し、 $R_1$ 、 $R_2$ および $R_3$ は同じであっても異なってもよい。但し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ のうち水素でないものが少なくとも一つ存在する。また $l$ 、 $m$ 、 $n$ 、 $o$ はそれぞれ0または正数でかつ $l+m+n+o=3$ である。]

4. アルミニウム有機化合物が、アルミニウムアルコレート、カルボン酸アルミニウム塩からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項3に記載のポリエステル重合触媒。
5. アルミニウム化合物がアルミニウムの水酸化物、塩化物、および水酸化塩化物からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリエステル重合触媒。
6. アルカリ化合物が含窒素化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれ

れか 1 項に記載のポリエステル重合触媒。

7. 含窒素化合物が第 3 アミン化合物または第 4 アンモニウム化合物であることを特徴とする請求項 6 に記載のポリエステル重合触媒。

8. あらかじめアルカリ化合物を含有する水、有機溶媒または水および有機溶媒の混合物とし、その後アルミニウム化合物を添加することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のポリエステル重合触媒の製造方法。

9. 芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールとのエステル化反応またはエステル交換反応により得られた生成物を重縮合せしめてポリエステルの製造方法において、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の重合触媒を使用し、かつ、得られるポリエステルに対して、アルミニウム化合物がアルミニウム原子換算で 5 ～ 500 ppm 添加されることを特徴とするポリエステルの製造方法。

10. 得られるポリエステルに対して、アルカリ化合物を 50 ～ 5000 ppm 添加することを特徴とする請求項 9 に記載のポリエステルの製造方法。

11. アルミニウム化合物を添加する時点での反応系のモル比（ジオールに対する芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体のモル比）が 1.25 ～ 2.0 であることを特徴とする請求項 9 ～ 10 のいずれか 1 項に記載のポリエステルの製造方法。

12. アルミニウム化合物を添加するより前に、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体に対して 0.1 ～ 1.5 倍のジオールを添加することを特徴とする請求項 9 ～ 11 のいずれか 1 項に記載のポリエステルの製造方法。

13. コバルト化合物を、アルミニウム原子とコバルト原子のモル比が 0.5 ～

20 (A1/C0) となるように添加してなることを特徴とする請求項9～12のいずれか1項に記載のポリエステル製造方法。

14. チタン化合物をアルミニウム原子の添加量よりも少なく、かつ、チタン原子としてポリエステルに対して50 ppm以下となるように添加することを特徴とする請求項9～13のいずれか1項に記載のポリエステル製造方法。

15. アンチモン化合物をアルミニウム原子の添加量よりも少なく、かつ、アンチモン原子としてポリエステルに対して50 ppm以下となるように添加することを特徴とする請求項9～14のいずれか1項に記載のポリエステル製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01275

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl <sup>6</sup> C08G63/84		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>6</sup> C08G63/00-91		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US, 3533973, A (M.J. Stewart, J.A. Price), October 13, 1970 (13. 10. 70), Claims (Family: none)	1-15
Y	US, 3528945, A (M.J. Stewart, J.A. Price), September 15, 1970 (15. 09. 70), Claims (Family: none)	1-15
Y	US, 3528946, A (M.J. Stewart, J.A. Price), September 15, 1970 (15. 09. 70), Claims (Family: none)	1-15
Y	JP, 9-31308, A (Japan Corn Starch Co., Ltd.), February 4, 1997 (04. 02. 97), Claims ; column 9, lines 21 to 48 & WO, 9627616, A & AU, 9648427, A & US, 5693786, A & FI, 9703497, A & EP, 814092, A1 & US, 5719214, A	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search June 16, 1998 (16. 06. 98)		Date of mailing of the international search report June 23, 1998 (23. 06. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/01275

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 8-301994, A (Japan Corn Starch Co., Ltd.), November 19, 1996 (19. 11. 96), Claims ; column 7, lines 1 to 28 & WO, 9627616, A & AU, 9648427, A & US, 5693786, A & FI, 9703497, A & EP, 814092, A1 & US, 5719214, A	1-8
X	JP, 7-53691, A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), February 28, 1995 (28. 02. 95), Claims ; column 3, lines 5 to 22 & EP, 622390, A2 & US, 5391700, A	1-4, 6-8
X	JP, 4-49847, B2 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), August 12, 1992 (12. 08. 92), Claims ; column 4, lines 14 to 21 & US, 4565845, A	1, 2, 6-8
X	JP, 4-49846, B2 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), August 12, 1992 (12. 08. 92), Claims ; column 4, lines 14 to 21 & US, 4565845, A	1, 2, 6-8
X	JP, 4-3409, B2 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), January 23, 1992 (23. 01. 92), Claims ; column 4, lines 11 to 19 & US, 4565845, A	1, 2, 6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>9</sup> C 0 8 G 6 3 / 8 4

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>9</sup> C 0 8 G 6 3 / 0 0 - 9 1

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

W P I

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US, 3 5 3 3 9 7 3, A (M. J. Stewart, J. A. Price), 1 3. 1 0 月. 1 9 7 0 (1 3. 1 0. 7 0), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
Y	US, 3 5 2 8 9 4 5, A (M. J. Stewart, J. A. Price), 1 5. 9 月. 1 9 7 0 (1 5. 0 9. 7 0), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
Y	US, 3 5 2 8 9 4 6, A (M. J. Stewart, J. A. Price), 1 5. 9 月. 1 9 7 0 (1 5. 0 9. 7 0), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-15
Y	J P, 9 - 3 1 3 0 8, A (日本コーンスターチ株式会社), 4. 2 月. 1 9 9 7 (0 4. 0 2. 9 7), 特許請求の範囲, 9 欄 2 1 - 4 8 行 & W O, 9 6 2 7 6 1 6, A & A U, 9 6 4 8 4 2 7, A	1-8

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日  
1 6. 0 6. 9 8

国際調査報告の発送日  
**23.06.98**

国際調査機関の名称及びあて先  
日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5  
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)  
大熊 幸治  
4 J 9 0 4 2  
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	&US, 5693786, A&FI, 9703497, A &EP, 814092, A1&US, 5719214, A	
Y	JP, 8-301994, A (日本コーンスターチ株式会社), 19. 11月. 1996 (19. 11. 96), 特許請求の範囲, 7欄1-28行 &WO, 9627616, A&AU, 9648427, A &US, 5693786, A&FI, 9703497, A &EP, 814092, A1&US, 5719214, A	1-8
X	JP, 7-53691, A (株式会社日本触媒), 28. 2月. 1995 (28. 02. 95), 特許請求の範囲, 3欄5-22行 &EP, 622390, A2&US, 5391700, A	1-4, 6-8
X	JP, 4-49847, B2 (日立化成工業株式会社), 12. 8月. 1992 (12. 08. 92), 特許請求の範囲, 4欄14-21行 &US, 4565845, A	1, 2, 6-8
X	JP, 4-49846, B2 (日立化成工業株式会社), 12. 8月. 1992 (12. 08. 92), 特許請求の範囲, 4欄14-21行 &US, 4565845, A	1, 2, 6-8
X	JP, 4-3409, B2 (日立化成工業株式会社), 23. 1月. 1992 (23. 01. 92), 特許請求の範囲, 4欄11-19行 &US, 4565845, A	1, 2, 6-8