(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5455570号
(P5455570)
(45)発行日　平成26年3月26日(2014.3.26)　(24)登録日　平成26年1月17日(2014.1.17)

(51)Int.Cl.　F I
C08G 63/85 (2006.01)　C08G 63/85

請求項の数 6　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2009-259861(P2009-259861)
(22)出願日　平成21年11月13日(2009.11.13)
(65)公開番号　特開2011-94093(P2011-94093A)
(43)公開日　平成23年5月12日(2011.5.12)
審査請求日　平成21年11月13日(2009.11.13)
(31)優先権主張番号　200910210443.2
(32)優先日　平成21年11月2日(2009.11.2)
(33)優先権主張国　中国(CN)

(73)特許権者　509315560
遠東新世紀股▲ふん▼有限公司
台湾台北市敦化南路二段２０７號３６樓
(74)代理人　110001139
ＳＫ特許業務法人
(74)代理人　100130328
弁理士　奥野　彰彦
(74)代理人　100130672
弁理士　伊藤　寛之
(74)代理人　100082304
弁理士　竹本　松司
(74)代理人　100088351
弁理士　杉山　秀雄
(74)代理人　100093425
弁理士　湯田　浩一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】チタンを含む混合物、及びそのポリエステル化反応への応用

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
チタンを含む共沈殿物、有機酸、二価アルコール、水を含み、
前記チタンを含む共沈殿物の重量比は、０．０１～２０ｗｔ％で、前記チタンを含む共沈殿物は、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物で、前記二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物中のTiO_2：SiO_2＝９０：１０～２０：８０mol/molで、前記二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物中のTiO_2：ZrO_2＝９５：５～７０：３０mol/molであり、
前記有機酸の重量比は、２～８０ｗｔ％で、前記有機酸はギ酸、アジピン酸、ピメリン酸、酒石酸、サリチル酸、リンゴ酸、ケイ皮酸、コーヒー酸の中から一つを選択し、
前記二価アルコールの重量比は、０．１～９５ｗｔ％で、
前記水の重量比は、０．１～９９ｗｔ％であり、
その混合物は均一な溶液であり、その濁度は1.5～1.8%であることを特徴とするチタンを含む混合物。
【請求項２】
前記有機酸は、酒石酸、またはサリチル酸であることを特徴とする請求項１に記載のチタンを含む混合物。
【請求項３】
前記二価アルコールは、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオールの中から一つを選択することを特徴とする請求項１に記載のチタンを含む混

合物。
【請求項４】
チタンを含む混合物によるポリエステル化反応を触媒する方法は、チタンを含む混合物をジカルボン酸と二価アルコールに添加する重合反応を含み、
前記チタンを含む混合物は、チタンを含む共沈殿物、有機酸、二価アルコール、水を含み、前記チタンを含む混合物を撹拌し、透明で均一な溶液になるように用意し、
前記チタンを含む共沈殿物の重量比は、０．０１～２０ｗｔ％で、前記チタンを含む共沈殿物は、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物で、前記二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物中のTiO_2：SiO_2＝９０：１０～２０：８０mol/molで、前記二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物中のTiO_2：ZrO_2＝９５：５～７０：３０mol/molであり、
前記有機酸の重量比は、２～８０ｗｔ％で、前記有機酸はギ酸、アジピン酸、ピメリン酸、酒石酸、サリチル酸、リンゴ酸、ケイ皮酸、コーヒー酸の中から一つを選択し、
前記二価アルコールの重量比は、０．１～９５ｗｔ％で、
前記水の重量比は、０．１～９９ｗｔ％であることを特徴とするチタンを含む混合物によるポリエステル化反応を触媒する方法。
【請求項５】
前記ジカルボン酸は、Ｃ２～Ｃ１６の脂肪族ジカルボン酸(aliphatic dicarboxylic acid)、Ｃ８～Ｃ１６のアリール族ジカルボン酸(aromatic dicarboxylic acid)、或いはその組合せから選択し、
前記二価アルコールは、少なくともＣ２～Ｃ１０の二価アルコールを含むことを特徴とする請求項４に記載のチタンを含む混合物によるポリエステル化反応を触媒する方法。
【請求項６】
前記チタンを含む混合物は、原料スラーリ調整プロセス、エステル化プロセス、液体縮重合プロセスの少なくとも一つのプロセス中に添加することができることを特徴とする請求項５に記載のチタンを含む混合物によるポリエステル化反応を触媒する方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明はチタンを含む混合物に関し、特にチタン共沈殿物を含むチタンを含む混合物、及びそのポリエステル化反応への応用に関する。
【背景技術】
【０００２】
ポリエステル類化合物は、工業分野で幅広く応用されている。例えば、PET(ポリエステルテレフタレート)は、機械強度、耐熱性、透明性、通気阻害性などで優れた性質を備えており、果汁、清涼飲料水、炭酸飲料など飲料充填用容器の材料に適しているだけでなく、薄膜、薄板、繊維などを製造する材料としても適している。これらポリエステル樹脂は通常は、テレフタル酸などの二価カルボン酸、エチレングリコール類の脂肪族二価アルコールを原料とし、ポリエステル化反応を経て、低縮重合物を形成する。続いて、縮重合触媒が存在する状況下で、低縮重合物に重合反応(液体重縮合)を発生させ、高分子化を進めて、製造する。現在、工業生産に応用され、多く研究対象とされている触媒には、Sb(アンチモン)、Ge(ゲルマニウム)、Ti(チタン)の３系列の化合物がある。Ge(ゲルマニウム)類触媒は、白く光ったポリエステルを製造することができる。しかし、Ge(ゲルマニウム)類触媒は、高価である。Sb(アンチモン)類触媒は、反応中にSb(アンチモン)に還元するため、ポリエステルは曇った灰色を呈する。しかも、Sb(アンチモン)は毒性を有するため、生産工程を汚染し、処理費用を高騰させ、PETの生産コストを押し上げてしまう。よって今のところ、Ti(チタン)が、触媒として比較的良好だと考えられている。Ti(チタン)触媒を使用すれば、重金属汚染の問題を解決することができる。しかし、Ti(チタン)類触媒の多くには、溶解度が不良であるという問題が存在する。Ti(チタン)類触媒が、エチレングリコールに分散する時、通常は、サスペンション液を形成することしかできず、反応が不

均一になり易く、製品の品質が不安定になってしまう。

【０００３】

Ti(チタン)類触媒の反応が不均一だという問題を改善するため、多くの研究機関が、さまざまな解決策を提出している。例えば、Lurgi Zimmer社は、触媒の凝集を防止する負載型のTi(チタン)類触媒を開発した。特許文献１は、有機改性方法を採用し、触媒の凝集を防止する。特許文献２は、エタノール、イソプロパノール、トルエン、キシレン混合の１種、或いは数種の溶剤から組成する溶液を採用し、液体Ti(チタン)類触媒を調整する。特許文献３は、アルカリ金属化合物を利用して、Ti(チタン)類触媒の溶解を助ける。特許文献４は、２-ヒドロキシ基カルボン酸化合物を利用し、先ずチタンさんエステルと反応させ生成したチタン化合物を、リン化合物を再度反応させ、良好な光安定性を備えるTi(チタン)類触媒を得る。特許文献５は、脂肪族二価アルコールと三価以上の多価アルコール及び水、或いはアルカリ性化合物を利用して、チタンを含む溶液を得る。特許文献６は、チタン化合物とアルカリ金属化合物及びグリセロール、或いは三メチロールプロパンなどの増溶酸を混合し、チタン化合物の溶解度を向上させる。特許文献７は、ナノレベルのエチレングリコールチタンと有機酸、及び一～四価の金属イオンの化合物を使用し、Ti(チタン)類触媒を得る。特許文献８は、酸化チタン樹脂に、キレート(ヒドロキシ基カルボン酸、チェーントリアコンタノールアミン、アミノ基カルボン酸、或いはその混合物)、水、或いはアルコール類溶剤、及び次リン酸を加え、液体触媒を得る。特許文献９は、アルカリ金属水酸化物とエチレングリコール混合物を利用し、二酸化チタンと二酸化シリコンの混合物を溶解させ、液体チタン類触媒を得る。

【０００４】

上記した各解決方法は、反応不均一の問題を一定程度解決することはできるが、触媒の使用過程において、多くの不要な雑質を反応体系中に引き入れるため、製品の品質を低下させてしまう。また、Ti(チタン)類触媒のもう一つの問題点として、チタンは、触媒活性は高いが、熱安定性が低く、ポリエステルの裂解を引き起こし易いという欠点がある。これにより、縮重合プロセスと溶融成型加工プロセスにおいて、不要な副産物が大量に生まれ、ポリエステルの色相を不良としてしまう。これに対して、リン系の熱安定剤を用いれば、副産物の発生を減らすことはできるが、従来の技術中のチタン触媒の活性を抑制してしまい、反応性は低下する。よっていかにして、Ti(チタン)類触媒の分散性を向上させ、ポリエステル化反応を均一に進行させ、同時に、Ti(チタン)類触媒の反応性を維持し、品質に疑念のないポリエステルを生産するかは、ポリエステル類製品の製造技術において、解決が待たれる課題である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特許CN１４０３１９３

【特許文献２】特許CN１６４４６０１

【特許文献３】日本特許開平７-２０７０１０

【特許文献４】特許CN１９６２７２３

【特許文献５】特許CN１８０９６０５

【特許文献６】特許CN１６３０６７４

【特許文献７】特許CN１３２８０７２

【特許文献８】特許CN１４０２６５３

【特許文献９】特許CN１５８３８２３

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明が解決しようとする課題は、チタンを含む触媒の分散性を向上させ、ポリエステル化反応を均一に進行させ、チタンを含む触媒の反応性を維持し、品質に疑念のないポリエステルを生産するチタンを含む混合物、及びそのポリエステル化反応への応用を提供す

ることである。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
上記課題を解決するため、本発明は下記のチタンを含む混合物、及びそのポリエステル化反応への応用を提供する。
チタンを含む混合物は、有機酸の使用により、チタンを含む混合物中のチタンを含む共沈殿物を溶液中に均一に分散させる効果を達成し、
チタンを含む混合物によるポリエステル化反応触媒の方法は、本発明のチタンを含む混合物を使用し、ポリエステル製品の品質を向上させる効果を達成し、
チタンを含む混合物は、二酸化チタン(TiO_2)/二酸化シリコン(SiO_2)及び/或いは二酸化チタン(TiO_2)/二酸化ジルコン(ZrO_2)により組成する共沈殿物、有機酸、二価アルコール、及び水を含み、
チタンを含む混合物によるポリエステル化反応触媒の方法は、チタンを含む混合物を原料スラリーに添加し調整するプロセス、ポリエステル化プロセス、液体縮重合プロセスの内の少なくとも一つのステップを含む。
【発明の効果】
【０００８】
本発明チタンを含む混合物、及びそのポリエステル化反応への応用は、チタンを含む触媒の分散性を向上させ、ポリエステル化反応を均一に進行させ、チタンを含む触媒の反応性を維持し、品質に疑念のないポリエステルを生産することができる。
【発明を実施するための形態】
【０００９】
本発明は、チタンを含む混合物、及びそのポリエステル化反応への応用に関する。以下記載中の名称と内容は、本発明技術内容の説明に用いたのみで、本発明を限定するものではない。本発明の精神に基づく等価応用或いは修飾はすべて、本発明の保護範囲に含むものとする。
【実施例】
【００１０】
本発明のチタンを含む混合物は、チタンを含む共沈殿物、有機酸、二価アルコール(diol)、水を含む。チタンを含む混合物の総量に対して、チタンを含む共沈殿物の重量比は、０.０１～２０％で、有機酸の重量比は、２～８０％で、二価アルコールの重量比は、０.１～９５％で、水の重量比は、０.１～９９％である。
【００１１】
本実施例において、チタンを含む共沈殿物は、二酸化チタン(Ti０２)/二酸化シリコン(Si０２)の共沈殿物及び/或いは二酸化チタン(Ti０２)/二酸化ジルコン(Zr０２)の共沈殿物を含むチタン化合物である。内、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物中のTiO_2：SiO_2＝９０：１０～２０：８０mol/molで、二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物中のTiO_2：ZrO_2＝９５：５～７０：３０mol/molである。
【００１２】
上記した有機酸は、ギ酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、酒石酸、サリチル酸、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、ケイ皮酸、コーヒー酸の中から一つを選択する。
【００１３】
上記した二価アルコールは、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオールの中から一つを選択する。
【００１４】
本実施例の一最適範例において、上記したチタンを含む混合物の調整方法は以下の通りである。
チタンを含む共沈殿物、有機酸、エチレングリコール、水を混合後、常温下で攪拌し、均一で透明な溶液を得る。本実施例の別の最適範例において、上記したチタンを含む混合

物の調整方法は以下の通りである。チタンを含む共沈殿物、有機酸、エチレングリコール、水を混合後、加熱し、均一で透明な溶液を得る。上記したチタンを含む混合物の均一で透明な溶液の濁度を、HunterLab のCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い測定を行った。

【００１５】

範例１：溶液blankを調整

９９.5gの５０％エチレングリコール水溶液を取り、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物により組成されるチタン化合物C-９４(Sachtleben Chemie GmbH社から購入)０.５gを加える。

室温で１日攪拌し、混合溶液を得る。

HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い、上記した溶液の濁度の測定を行ったところ、上記した溶液の濁度は、９５％であった。

【００１６】

範例２：溶液１－１を調整

５９.7gの５０％エチレングリコール水溶液を取り、３９.８gの酒石酸を加え、攪拌して溶解させた後、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物により組成されるチタン化合物C-９４(Sachtleben Chemie GmbH社から購入)０.５gを加える。

室温で１日攪拌し、透明で均一な溶液を得る。

HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い、上記した溶液の濁度の測定を行ったところ、上記した溶液の濁度は、１.７％であった。

【００１７】

範例３：溶液１－２を調整

７９.6gの５０％エチレングリコール水溶液を取り、１９.９gの酒石酸を加え、攪拌して溶解させた後、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物により組成されるチタン化合物C-９４(Sachtleben Chemie GmbH社から購入)０.５gを加える。

室温で１日攪拌し、透明で均一な溶液を得る。

HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い、上記した溶液の濁度の測定を行ったところ、上記した溶液の濁度は、１.８％であった。

【００１８】

範例４：溶液１－３を調整

９４.5gの５０％エチレングリコール水溶液を取り、５gの酒石酸を加え、攪拌して溶解させた後、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物により組成されるチタン化合物C-９４(Sachtleben Chemie GmbH社から購入)０.５gを加える。

室温で１日攪拌し、透明で均一な溶液を得る。

HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い、上記した溶液の濁度の測定を行ったところ、上記した溶液の濁度は、１.８％であった。

【００１９】

範例５：溶液２－１を調整

５９.7gの５０％エチレングリコール水溶液を取り、３９.８gのサリチル酸を加え、攪拌して溶解させた後、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物により組成されるチタン化合物C-９４(Sachtleben Chemie GmbH社から購入)０.５gを加える。

室温で１日攪拌し、透明で均一な溶液を得る。

HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い、上記した溶液の濁度の測定を行ったところ、上記した溶液の濁度は、１.５％であった。

【００２０】

範例６：溶液２－２を調整

７９．６ｇの５０％エチレングリコール水溶液を取り、１９．９ｇのサリチル酸を加え、攪拌して溶解させた後、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物により組成されるチタン化合物C-９４(Sachtleben Chemie GmbH社から購入)０．５ｇを加える。

室温で１日攪拌し、透明で均一な溶液を得る。

HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い、上記した溶液の濁度の測定を行ったところ、上記した溶液の濁度は、１．５％であった。

【００２１】

範例７：溶液２－３を調整

９４．５ｇの５０％エチレングリコール水溶液を取り、５ｇのサリチル酸を加え、攪拌して溶解させた後、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物により組成されるチタン化合物C-９４(Sachtleben Chemie GmbH社から購入)０．５ｇを加える。

室温で１日攪拌し、透明で均一な溶液を得る。

HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い、上記した溶液の濁度の測定を行ったところ、上記した溶液の濁度は、１．６％であった。

【００２２】

範例８：溶液３－１を調整

５９．７ｇの５０％エチレングリコール水溶液を取り、３９．８ｇの琥珀酸を加え、攪拌して溶解させた後、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物により組成されるチタン化合物C-９４(Sachtleben Chemie GmbH社から購入)０．５ｇを加える。

室温で１日攪拌し、透明で均一な溶液を得る。

HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い、上記した溶液の濁度の測定を行ったところ、上記した溶液の濁度は、１．３％であった。

【００２３】

範例９：溶液３－２を調整

７９．６ｇの５０％エチレングリコール水溶液を取り、１９．９ｇの琥珀酸を加え、攪拌して溶解させた後、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物により組成されるチタン化合物C-９４(Sachtleben Chemie GmbH社から購入)０．５ｇを加える。

室温で１日攪拌し、透明で均一な溶液を得る。

HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い、上記した溶液の濁度の測定を行ったところ、上記した溶液の濁度は、１．３％であった。

【００２４】

範例１０：溶液３－３を調整

９４．５ｇの５０％エチレングリコール水溶液を取り、５ｇの琥珀酸を加え、攪拌して溶解させた後、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物により組成されるチタン化合物C-９４(Sachtleben Chemie GmbH社から購入)０．５ｇを加える。

室温で１日攪拌し、透明で均一な溶液を得る。

HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い、上記した溶液の濁度の測定を行ったところ、上記した溶液の濁度は、１．４％であった。

【００２５】

範例１１：溶液４－１を調整

５９．７ｇの５０％エチレングリコール水溶液を取り、３９．８ｇのシュウ酸を加え、攪拌して溶解させた後、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物により組成されるチタン化合物C-９４(Sachtleben Chemie GmbH社から購入)０．５ｇを加える。

室温で１日攪拌し、透明で均一な溶液を得る。

HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い、上記した溶液の濁度の測定を行ったところ、上記した溶液の濁度は、１．０％であった。

【００２６】

範例１２：溶液４－２を調整

７９．６gの５０％エチレングリコール水溶液を取り、１９．９gのシュウ酸を加え、攪拌して溶解させた後、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物により組成されるチタン化合物C-９４(Sachtleben Chemie GmbH社から購入)０．５gを加える。

室温で１日攪拌し、透明で均一な溶液を得る。

HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い、上記した溶液の濁度の測定を行ったところ、上記した溶液の濁度は、１．１％であった。

【００２７】

範例１３：溶液４－３を調整

９４．５gの５０％エチレングリコール水溶液を取り、５gのシュウ酸を加え、攪拌して溶解させた後、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物及び/或いは二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物により組成されるチタン化合物C-９４(Sachtleben Chemie GmbH社から購入)０．５gを加える。

室温で１日攪拌し、透明で均一な溶液を得る。

HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３方法に従い、上記した溶液の濁度の測定を行ったところ、上記した溶液の濁度は、１．０％であった。

【００２８】

上記した範例１～１３までの結果を整理し、以下の表１に示す。

【表１】

【表1】

溶液	C-94 重量%	有機酸	50%エチレングリコール水溶液（重量比）	溶液外観	濁度
Blank	0.50%	-	100/0	沈澱/白濁	95%
1-1	0.50%	酒石酸	60/40	透明均一液	1.7%
1-2	0.50%	酒石酸	80/20	透明均一液	1.8%
1-3	0.50%	酒石酸	95/5	透明均一液	1.8%
2-1	0.50%	酒石酸	60/40	透明均一液	1.5%
2-2	0.50%	酒石酸	80/20	透明均一液	1.5%
2-3	0.50%	酒石酸	95/5	透明均一液	1.6%
3-1	0.50%	琥珀酸	60/40	透明均一液	1.3%
3-2	0.50%	琥珀酸	80/20	透明均一液	1.3%
3-3	0.50%	琥珀酸	95/5	透明均一液	1.4%
4-1	0.50%	シュウ酸	60/40	透明均一液	1.0%
4-2	0.50%	シュウ酸	80/20	透明均一液	1.1%
4-3	0.50%	シュウ酸	95/5	透明均一液	1.0%

【００２９】

本発明の別種の実施例において、チタンを含む混合物によりポリエステル化反応を触媒する方法を、以下に掲示する。

上記したポリエステル化反応は、共ポリエステル化反応を含む。チタンを含む混合物によりポリエステル化反応を触媒する方法は、チタンを含む混合物を、ジカルボン酸エステルに添加するエステル交換反応、或いはジカルボン酸と過量の二価アルコール縮重合反応を含む。上記したチタンを含む混合物は、共沈殿物、有機酸、二価アルコール(diol)、及び水を含む。チタンを含む混合物の総量に対して、チタンを含む共沈殿物の重量比は、０.０１～２０％で、有機酸の重量比は、２～８０％で、二価アルコールの重量比は、０.１～９５％で、水の重量比は、０.１～９９％である。

【００３０】

本実施例において、チタンを含む共沈殿物は、二酸化チタン(Ti０２)/二酸化シリコン(Si０２)の共沈殿物及び/或いは二酸化チタン(Ti０２)/二酸化ジルコン(Zr０２)の共沈殿物を含むチタン化合物である。内、二酸化チタン/二酸化シリコンの共沈殿物中のTiO_2：SiO_2＝９０：１０～２０：８０mol/molで、二酸化チタン/二酸化ジルコンの共沈殿物中のTiO_2：ZrO_2＝９５：５～７０：３０mol/molである。

【００３１】

上記した有機酸は、ギ酸、酢酸、シュウ酸、マロン酸、琥珀酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、酒石酸、サリチル酸、クエン酸、乳酸、リンゴ酸、ケイ皮酸、コーヒー酸の中から一つを選択する。

【００３２】

上記した二価アルコールは、エチレングリコール、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオールの中から一つを選択する。

【００３３】

本実施例の一最適範例において、上記したチタンを含む混合物の調整方法は以下の通りである。

チタンを含む共沈殿物、有機酸、エチレングリコール、水を混合後、常温下で攪拌し、均一で透明な溶液を得る。本実施例の別の最適範例において、上記したチタンを含む混合物の調整方法は以下の通りである。チタンを含む共沈殿物、有機酸、エチレングリコール、水を混合後、加熱し、均一で透明な溶液を得る。

【００３４】

該項技術の習熟者は既知のように、異なるチタン類触媒は、通常は、異なる溶解方式により、最適な分散効果を得ることができる。本実施例では、主に、有機酸の使用により、二価アルコール中の触媒を完全に分散させて溶解し、触媒の分散が不均一であるという問題を徹底的に解決することができる。こうして、ポリエステル製品の品質を向上させ、ポリエステルスライスのLb値を低下させることができる。

【００３５】

本発明の一最適実施例において、チタンを含む混合物によりポリエステル化反応を触媒する方法はさらに、リン化合物を、上記したジカルボン酸エステルのエステル交換反応、或いはジカルボン酸と過量の二価アルコールの縮重合反応中に添加する。上記したリン化合物は、上記したポリエステル化反応中において、熱安定剤の効果を発揮することができる。上記したリン化合物は、リン酸、亜リン酸、リン酸トリメチル(TMP)、リン酸トリエチル(TEP)、リン酸トリプロピル、リン酸トリフェニル(TPP)、リン酸トリイソプロピル、リン酸トリブチル(TBP)、フェニル亜リン酸、リン酸アリール、亜リン酸ジメチル、亜リン酸ジエチル、亜リン酸ジプロピル、亜リン酸ジイソプロピル、亜リン酸ジブチル、亜リン酸ジフェニルなどのリン化合物、或いは上記した各リン化合物の塩類から選択する。内、リン酸、リン酸トリエチル(TEP)、リン酸トリメチル(TMP)を優先的に選択する。上記したリン化合物の使用量は、通常は、得られるポリエステル樹脂に対して、リン原子計により約１～３０ppmである。本範例において、リン化合物は、単独で使用、或いは２種以上を組み合わせて使用することができる。

【００３６】

本発明の別の最適実施例において、チタンを含む混合物によりポリエステル化反応を触媒する方法はさらに、共触媒を、上記したジカルボン酸エステルのエステル交換反応、或いはジカルボン酸と過量の二価アルコールの縮重合反応中に添加する。上記した共触媒は、チタンを含む混合物の活性を向上させることができる。上記した共触媒は、マンガン、亜鉛、コバルト、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、ゲルマニウム、鉄、ガリウム、銅、ニッケル、スズなどの金属の酢酸塩、炭酸塩、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、或いは金属酸化物などの金属化合物から選択する。本範例において、上記したチタンを含む混合物によりポリエステル化反応を触媒する方法中において、すべての金属原子の合計量は、５０ppm以下を優先的に選択し、３０ppm以下が最適である。

【００３７】

本発明の別の最適実施例において、上記したチタンを含む混合物によりポリエステル化反応を触媒する方法を用いて、熱可塑性重合物を調整する。上記した熱可塑性重合物は、１個の二酸の組み合わせから派生する重複ユニットAと、少なくとも１個の二アルコールの組合せから派生する重複ユニットBにより組成するポリエステルである。上記した二酸の組み合わせは、Ｃ２～Ｃ１６の脂肪族ジカルボン酸(aliphatic dicarboxylic acid)、Ｃ８～Ｃ１６のアリール族ジカルボン酸(aromatic dicarboxylic acid)、或いはその組合せから選択する。上記したＣ８～Ｃ１６のアリール族ジカルボン酸は、テレフタル酸を選択することができる。上記した熱可塑性重合物は、ポリエチレンテレフタレートエチレングリコール、或いはポリエチレンテレフタレートの共ポリエステルであることが望ましい。しかも、二酸の組み合わせの総モル数は、テレフタル酸が二酸組み合わせの少なくとも６０mol％を占めていることがより望ましく、二アルコール組み合わせの総モル数は、エチレングリコールが、二アルコール組み合わせの少なくとも６０mol％を占めていることがより望ましい。

【００３８】

本範例において、選択的に、上記した二酸の組み合わせは、２個のＣ８～Ｃ１６のアリール族ジカルボン酸を含む。本範例の一具体的例中において、上記した２個のＣ８～Ｃ１６のアリール族ジカルボン酸は、それぞれテレフタル酸とイソフタル酸である。上記した二酸組合せは、９６～９９mol％のテレフタル酸と４～１ mol％のイソフタル酸を含むことが望ましい。

【００３９】

本範例において、選択的に、上記した二アルコールの組み合わせは、少なくとも１個のＣ２～Ｃ１０のジオールを含む。上記した二アルコールの組み合わせは、少なくとも１個のＣ２～Ｃ５のジオールを含み、しかも重合過程において、一部のエチレングリコールは、脱水し、ジエチレングリコール(diethylene glycol、DEGと略称)を形成することが望ましい。よって、重合産物の共ポリエステル中には、ジエチレングリコールから派生した重複ユニットBが存在する。上記のポリエステル中において、重複ユニットBの総モル数は、エチレングリコールから派生した重複ユニットBが、９５～９９mol％を占めており、しかもジエチレングリコールから派生した重複ユニットBが、５～１mol％を占めていることが望ましい。

【００４０】

以下の、アリール族ジカルボン酸、或いはそれが対応するエステルと、脂肪族二価アルコール、或いはそれが対応するエステルにより、縮重合を行い、ポリエステル樹脂を調整する過程を、本実施例のデモンストレーション的な説明の範例とする。しかしながら、本発明は、この範例によりその内容を限定するものではなく、本発明の範囲は、特許請求の範囲に基づくものである。

【００４１】

＜ポリエステル樹脂の製造方法＞

＜エステル化プロセス＞

先ず、ポリエステル樹脂を製造する時には、アリール族ジカルボン酸、或いはそれが対応するエステルと、脂肪族二価アルコール、或いはそれが対応するエステルにより、スラ

ーリを生成後、エステル化反応プロセスに連続して供給する。エステル化反応プロセスを通して、アリール族ジカルボン酸と脂肪族二価アルコールのエステル化反応を行うための低縮重合物とする。その平均分子量は、約５００～５０００前後である。続いて、上記の低縮重合物を、液体縮重合プロセスに提供する。

【００４２】

＜液体縮重合プロセス＞

液体重合プロセスにおいて、減圧条件下で、ポリエステル樹脂の溶融点以上の温度(通常は２５０～２８０℃)まで加熱する。これにより、エステル化プロセスで得られた低縮重合物を、縮重合する。縮重合反応において、未反応の脂肪族二価アルコールが除去されることを期待し、上記した縮重合反応を行う。液体重合プロセスを経て、固有粘度IVが０.４～０.８dl/gである液体縮重合樹脂を得た後は、カットし、液体縮重合樹脂粒とする。

【００４３】

本実施例において、チタンを含む混合物、及び金属化合物を含む共触媒、及びリン化合物を含む熱安定剤などのその他の実際の必要に応じて添加する添加剤は、縮重合反応時に存在していればそれで良い。よって、上記したチタンを含む混合物と添加剤は、原料スラーリ調整プロセス、エステル化プロセス、液体縮重合プロセスの任意の時点で加えれば良い。さらに、本実施例において、上記したチタンを含む混合物と添加剤の使用時には、一回に使用料をすべて添加し、或いは数回に分けて一つのプロセスにおいて添加し、或いは数回のプロセスに分けて添加することができる。

【００４４】

＜固体重合プロセス＞

固体重合プロセス中に提供する液体重合樹脂は、先ず、液体重合を行った時の温度より低い温度まで加熱し、プレ結晶処理を行った後、改めて固体重合プロセスに提供する必要がある。上記した固体重合プロセスは、窒素ガス雰囲気において、１９０～２４０℃で重合を行う。固体重合プロセスを経た後、固有粘度IVが０.４～１.５dl/gの固体重合ポリエステルを得ることができる。

【００４５】

本実施例において、上記したエステル化プロセスと縮重合プロセスを採用するポリエステル樹脂の製造工程は、間歇式、半連続式、連続式の任意の方式により行うことができる。本実施例が掲示する方法により得られたポリエステル樹脂は、各種成型体の材料とすることができ、例えば、溶融成型により、ボトルなどの中空成形体、樹脂シート、繊維などに使用することができる。

【００４６】

範例１４：比較例１チタン粉

３８.１kgのテレフタル酸(TPA)、及び０.８１kgのイソフタル酸(IPA)、及び１８.１６kgのエチレングリコール(EG)を、攪拌槽に入れて攪拌し、糊状とする。

続いて、その糊状物を、エステル化槽中に入れ、温度を２５５℃まで上げ、エステル化反応を行う。

反応時間は、約６.５時間である。

エステル化率が９５％以上である時、エステル化合物を得ることができる。

エステル化合物を重合槽に移し、範例１のblank配合により製造されたチタン触媒溶液３０ppm(チタン原子はPETに相対)、熱安定剤リン酸３５ppm、及び色調整剤エステル酸コバルト３５ppmを添加する。

次に、約２８０℃、１Torrの条件下で、縮重合反応を行う。

これにより、固有粘度約０.６dL/g前後まで重合させる。

この後、カットを行い、PETの液体重合エステル粒を得る。

続いて、液体重合エステル粒を固体重合反応器中に入れ、得られた液体重合エステル粒に対して、１５０℃で、２時間のプレ結晶を行う。

２３５℃、２Torrの条件下で、４時間加熱し、固体縮重合物のテレフタル酸エチレングリコールエステルのエステル粒を得る。

上記したエステル粒を測定して得られた各物性を、表２に示す。
【００４７】
範例１５：酒石酸
３８．１kgのテレフタル酸(TPA)、及び０．８１kgのイソフタル酸(IPA)、及び１８．１６kgのエチレングリコール(EG)を、攪拌槽に入れて攪拌し、糊状とする。
続いて、その糊状物を、エステル化槽中に入れ、温度を２５５℃まで上げ、エステル化反応を行う。
反応時間は、約６．５時間である。
エステル化率が９５％以上である時、エステル化合物を得ることができる。
エステル化合物を重合槽に移し、範例４の配合１－３により製造されたチタン触媒溶液３０ppm(チタン原子はPETに相対)、熱安定剤リン酸３５ppm、及び色調整剤エステル酸コバルト３５ppmを添加する。
次に、約２８０℃、１Torrの条件下で、縮重合反応を行う。
これにより、固有粘度約０．６dL/g前後まで重合させる。
この後、カットを行い、PETの液体重合エステル粒を得る。
続いて、液体重合エステル粒を固体重合反応器中に入れ、得られた液体重合エステル粒に対して、１５０℃で、２時間のプレ結晶を行う。
２３５℃、２Torrの条件下で、４時間加熱し、固体縮重合物のテレフタル酸エチレングリコールエステルのエステル粒を得る。
上記したエステル粒を測定して得られた各物性を、表２に示す。
【００４８】
範例１６：琥珀酸
３８．１kgのテレフタル酸(TPA)、及び０．８１kgのイソフタル酸(IPA)、及び１８．１６kgのエチレングリコール(EG)を、攪拌槽に入れて攪拌し、糊状とする。
続いて、その糊状物を、エステル化槽中に入れ、温度を２５５℃まで上げ、エステル化反応を行う。
反応時間は、約６．５時間である。
エステル化率が９５％以上である時、エステル化合物を得ることができる。
エステル化合物を重合槽に移し、範例７の配合２－３により製造されたチタン触媒溶液３０ppm(チタン原子はPETに相対)、熱安定剤リン酸３５ppm、及び色調整剤エステル酸コバルト３５ppmを添加する。
次に、約２８０℃、１Torrの条件下で、縮重合反応を行う。
これにより、固有粘度約０．６dL/g前後まで重合させる。
この後、カットを行い、PETの液体重合エステル粒を得る。
続いて、液体重合エステル粒を固体重合反応器中に入れ、得られた液体重合エステル粒に対して、１５０℃で、２時間のプレ結晶を行う。
２３５℃、２Torrの条件下で、４時間加熱し、固体縮重合物のテレフタル酸エチレングリコールエステルのエステル粒を得る。
上記したエステル粒を測定して得られた各物性を、表２に示す。
【００４９】
範例１７：サリチル酸
３８．１kgのテレフタル酸(TPA)、及び０．８１kgのイソフタル酸(IPA)、及び１８．１６kgのエチレングリコール(EG)を、攪拌槽に入れて攪拌し、糊状とする。
続いて、その糊状物を、エステル化槽中に入れ、温度を２５５℃まで上げ、エステル化反応を行う。
反応時間は、約６．５時間である。
エステル化率が９５％以上である時、エステル化合物を得ることができる。
エステル化合物を重合槽に移し、範例１０の配合３－３により製造されたチタン触媒溶液３０ppm(チタン原子はPETに相対)、熱安定剤リン酸３５ppm、及び色調整剤エステル酸コバルト３５ppmを添加する。

次に、約２８０℃、１Torrの条件下で、縮重合反応を行う。
これにより、固有粘度約０．６dL/g前後まで重合させる。
この後、カットを行い、PETの液体重合エステル粒を得る。
続いて、液体重合エステル粒を固体重合反応器中に入れ、得られた液体重合エステル粒に対して、１５０℃で、２時間のプレ結晶を行う。
２３５℃、２Torrの条件下で、４時間加熱し、固体縮重合物のテレフタル酸エチレングリコールエステルのエステル粒を得る。
上記したエステル粒を測定して得られた各物性を、表２に示す。

【００５０】

範例１８：シュウ酸
３８．１kgのテレフタル酸(TPA)、及び０．８１kgのイソフタル酸(IPA)、及び１８．１６kgのエチレングリコール(EG)を、攪拌槽に入れて攪拌し、糊状とする。
続いて、その糊状物を、エステル化槽中に入れ、温度を２５５℃まで上げ、エステル化反応を行う。
反応時間は、約６．５時間である。
エステル化率が９５％以上である時、エステル化合物を得ることができる。
エステル化合物を重合槽に移し、範例１３の配合４－３により製造されたチタン触媒溶液３０ppm(チタン原子はPETに相対)、熱安定剤リン酸３５ppm、及び色調整剤エステル酸コバルト３５ppmを添加する。
次に、約２８０℃、１Torrの条件下で、縮重合反応を行う。
これにより、固有粘度約０．６dL/g前後まで重合させる。
この後、カットを行い、PETの液体重合エステル粒を得る。
続いて、液体重合エステル粒を固体重合反応器中に入れ、得られた液体重合エステル粒に対して、１５０℃で、２時間のプレ結晶を行う。
２３５℃、２Torrの条件下で、４時間加熱し、固体縮重合物のテレフタル酸エチレングリコールエステルのエステル粒を得る。
上記したエステル粒を測定して得られた各物性を、表２に示す。

【００５１】

【表２】

	IV-MSP	IV-SSP	L	La	Lb
範例１４	0.589	0.721	85.7	-1.6	6.5
範例１５	0.592	0.738	85.7	-1.4	3.8
範例１６	0.597	0.739	86.3	-1.2	4.3
範例１７	0.601	0.743	85.3	-1.5	4.2
範例１８	0.591	0.740	86.2	-1.3	4.7

＊IV-MSP：液体重合エステル粒の粘度
＊IV-SSP：固体重合エステル粒の粘度
＊粘度の数値は、ウッベローデ(Ubbelohde)式粘度計を使用し測定した。測定方法は、ASTMD４６０３に符合する。
＊L、Lb、Laの数値は、日本電工(Nippon Denshoku)社のZE２０００色差計を使用し測定した。測定方法は、ASTMD１９２５に符合する。内、Lの数値が大きければ大きいほど、冥土がより高いことを示し、a>０は色が赤に偏っていることを示し、a<０は色が緑に偏っていることを示し、b>０は色が黄色に偏っていることを示し、b<０は色が青に偏っていることを示している。
＊濁度：HunterLabのCOLORQUEST XEを使用し、ASTMD１００３の規範に従い測定を行った。

【００５２】

上記したように、本発明のチタンを含む混合物、及びそのポリエステル化反応への応用において、チタンを含む混合物は、共沈殿物、有機酸、二価アルコール、水を含む。上記したチタンを含む共沈殿物は、二酸化チタン(Ti０２)/二酸化シリコン(Si０２)の共沈殿物及び/或いは二酸化チタン(Ti０２)/二酸化ジルコン(Zr０２)の共沈殿物を含むチタン化合物である。上記したチタンを含む共沈殿物を、ポリエステル/共ポリエステル製造工程中の触媒に応用する場合には、有機酸の使用により、チタンを含む触媒を、二価アルコール中に完全に分散させ溶解させる効果を達成することができる。こうして、ポリエステル製品の品質を向上させることができる。上記したチタンを含む混合物は、原料スラーリ調整プロセス、エステル化プロセス、液体縮重合プロセスの任意のプロセス中に添加することができる。さらに、上記したチタンを含む混合物は、一回に添加し、或いは数回に分けて添加する方式で、上記したプロセスの一つに添加し、或いは数回のプロセスに分けて添加することができる。

【００５３】

上記の実施例の記述は、本発明技術内容の説明に用いたのみで、本発明を限定するものではなく、本発明には、多くの修正と差異があり得る。上記した記述以外に、本発明は、他の実施例中に幅広く応用することができ、本発明の精神に基づく等価応用或いは修飾はすべて、本発明の保護範囲に含むものとする。

【産業上の利用可能性】

【００５４】

本発明は特許請求の要件である新規性を備え、従来の同類製品に比べ十分な進歩を有し、実用性が高く、社会のニーズに合致しており、産業上の利用価値は非常に大きい。

フロントページの続き

(74)代理人 100102495
弁理士 魚住 高博
(74)代理人 100112302
弁理士 手島 直彦
(74)代理人 100152124
弁理士 白石 光男
(72)発明者 何 信欽
台湾新竹縣新埔鎮文山里３鄰文山路亞東段３６９號
(72)発明者 彭 清族
台湾新竹縣新埔鎮文山里３鄰文山路亞東段３６９號
(72)発明者 李 世豐
台湾新竹縣新埔鎮文山里３鄰文山路亞東段３６９號
(72)発明者 林 育▲き▼
台湾新竹縣新埔鎮文山里３鄰文山路亞東段３６９號
(72)発明者 陳 俊▲うえ▼
台湾新竹縣新埔鎮文山里３鄰文山路亞東段３６９號

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特表平０９－５０７５１４（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－２６９２５８（ＪＰ，Ａ）
特開２００４－２９２８０３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ６３