

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



[12] 发明专利说明书

C08G 63/85 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

专利号 ZL 200380100859.X

[45] 授权公告日 2009年3月18日

[11] 授权公告号 CN 100469814C

[22] 申请日 2003.10.3

[21] 申请号 200380100859.X

[30] 优先权

[32] 2002.10.3 [33] JP [31] 291092/2002

[32] 2002.12.2 [33] JP [31] 349521/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/012708 2003.10.3

[87] 国际公布 WO2004/031258 日 2004.4.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.1

[73] 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 坂本纯 青山雅俊 本间良宏

吉村仁 清水有三

[56] 参考文献

CN1275147A 2000.11.29

CN1138339A 1996.12.18

US4568616A 1986.2.4

审查员 朱颖

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 田欣

权利要求书 2 页 说明书 54 页

[54] 发明名称

聚酯树脂组合物、聚酯制造用催化剂、聚酯薄膜和磁记录介质

[57] 摘要

本发明的目的是提供一种实质上不使用铈类化合物作为缩聚催化剂的可供实用的聚酯。(1)即,本发明为一种这样的聚酯树脂组合物,其中铈元素的含量以重量基准计在 30ppm 或其以下,钛元素以重量基准计含 0.5~50ppm,磷元素以重量基准计含有 0.1~100ppm,并且含钛元素的等价圆直径在 1 微米或其以上的颗粒的个数密度不足 100 个/0.02mg。(2)此外,本发明为一种这样的聚酯树脂组合物,其中铈元素的含量以重量基准计在 30ppm 或其以下,钛元素以重量基准计含 0.5~50ppm,磷元素以重量基准计含有 0.1~100ppm,并且含有 0.1~5 重量%的有机高分子颗粒,该颗粒由动态光散射法测定出的平均粒径为 0.05~3 微米,相对于全部颗粒个数平均粒径为 2 倍或其以上的粗大颗粒的个数比率在 0.01%或其以下。

1.一种聚酯树脂组合物，其中铈元素的含量以重量基准计在 30ppm 或其以下，钛元素以重量基准计含 0.5 ~ 50ppm，磷元素以重量基准计含有 0.1 ~ 100ppm，并且含钛元素的等价圆直径在 1 微米或其以上的颗粒的个数密度不足 100 个/0.02mg。

2.如权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物，其中使用钛化合物作为聚合催化剂。

3.如权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物，其中含有钛氧化物。

4.如权利要求 3 所述的聚酯树脂组合物，其中含有钛和硅的复合氧化物。

5.如权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物，其中含有钛化合物，并且该钛化合物具有从烷氧基、苯氧基、酰化基、氨基和羟基中选出的至少 1 种取代基。

6.如权利要求 5 所述的聚酯树脂组合物，其中钛化合物的烷氧基为从 β -二酮类官能基、羟基羧酸类官能基和酮酯类官能基中选出的至少 1 种官能基。

7.如权利要求 5 所述的聚酯树脂组合物，其中钛化合物的酰化基为多价羧酸类官能基或含氮多价羧酸类官能基。

8.如权利要求 5 所述的聚酯树脂组合物，其中钛化合物具有脂肪族烷氧基或脂肪族酰化基。

9.如权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物，其中含有从磷酸类、亚磷酸类、磷酸类、次磷酸类、氧化磷类、亚磷酸类、三价磷酸类和磷类中选出的至少一种磷类化合物。

10.如权利要求 9 所述的聚酯树脂组合物，其中含有磷酸和/或磷酸酯化合物。

11.如权利要求 9 所述的聚酯树脂组合物，其中含有磷酸化合物和/或磷酸酯化合物。

12.如权利要求 11 所述的聚酯树脂组合物,其中磷类化合物为二乙基磷酰基乙酸乙酯。

13.如权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物,其中钛元素相对于磷元素的摩尔比 (Ti/P) 为 0.1~20。

14.如权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物,其中以重量基准计,含 5~100ppm 的碱土金属元素。

15.如权利要求 14 所述的聚酯树脂组合物,其中以重量基准计,含 15~60ppm 的镁元素。

16.如权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物,其中熔融时的体积电阻率为 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

17.一种聚酯薄膜,其含有如权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物。

18.由多层层叠的聚酯形成的层叠聚酯薄膜,其中至少 1 层采用如权利要求 1 所述的聚酯树脂组合物。

19.采用权利要求 18 所述的层叠聚酯薄膜形成的磁记录介质。

聚酯树脂组合物、聚酯制造用催化剂、 聚酯薄膜和磁记录介质

技术领域

本发明涉及聚酯树脂组合物、聚酯制造用催化剂、聚酯薄膜和磁记录介质。

发明背景

聚酯，特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯在结晶性、强度等的机械特性、耐化学性、热特性、电特性、透明性方面优异，在薄膜、纤维、瓶子、挤出成型品等各种产业用途中使用，其需求量不断增加。其中在薄膜用途中，其具有优异的机械特性和经济性，因此在磁记录用、农业用、包装用、电容器用、建材用等有大量需要的领域中使用。

例如聚对苯二甲酸乙二醇酯由对苯二甲酸或其酯形成性衍生物和乙二醇制造，但是在一般制造高分子量聚合物的商业方法中，广泛使用作为缩聚催化剂的锑类化合物。

但是使用锑类化合物存在以下几个问题。

例如，锑类化合物在聚合物熔融成型时一部分发生气化，逃散，在模口周边堆积其残渣。如果这样的话，将引发薄膜表面产生缺陷。

此外，锑类化合物容易在聚合物中形成比较大的颗粒状，成为使薄膜滤压上升，或者在制造膜时薄膜表面产生缺陷的原因，在严重的情况下成为造成薄膜破裂的原因。

另外，锑类化合物的使用将破坏聚合物中添加的颗粒的稳定性，引起颗粒聚积，是造成表面产生粗大突起等品位降低的原因，或者与上述一样，成为过滤器的滤压上升而导致操作性降低的一个原因。

因此，希望使用铈含量少，或者不含铈的聚酯。

例如，在寻求铈化合物以外的化合物作为缩聚催化剂时，已知有锆类化合物，但是由于锆类化合物价格非常高，通用起来存在困难。

作为除了铈类化合物、锆类化合物以外的化合物，还已知使用钛类化合物。

例如，在特开 2002-187942 号公报中公开了使用含有碱性化合物的水、有机溶剂或这些物质的混合物对钛化合物进行处理，将其添加至聚酯聚合工序中的方法。

此外，在特开 2000-119383 号公报中，公开了平均一次粒径在 100nm 或其以下的二氧化钛的聚酯聚合催化剂。

此外，在特开 2000-17065 号公报中公开了采用高纯度二羧酸成分和钛化合物形成的聚酯组合物。

此外，在特开平 10-316749 号公报中公开了使用将有机钛化合物和有机锡化合物混合、加热处理形成的生成物作为催化剂的聚酯树脂的制造方法。

此外，在特开昭 63-278927 号公报中公开了使用了特定量的锰化合物和碱金属化合物、磷化合物、有机钛化合物的聚酯制造方法。

此外，在特开昭 54-43294 号公报中公开了由锌化合物、钴化合物和芳香族多价羧酸和四烷基钛酸酯制造聚酯的方法。

此外，在特开昭 54-37196 号公报中公开了在采用特定量的锰化合物和钴化合物的酯交换反应中使用由芳香族多价羧酸和四烷基钛酸酯的反应物作为催化剂进行聚合的聚酯制造方法。

此外，在特开昭 51-81896 号公报中公开了使用氧化钛作为催化剂，添加碲化合物、钴化合物、磷化合物的钴盐的方法。

此外，在特开昭 51-81895 号公报中，公开了使用氧化钛作为催化剂，添加铋化合物、钴化合物、磷化合物的钴盐的方法。

此外，在特开昭 51-66395 号公报中公开了使用氧化钛作为催化剂，添加镍化合物的方法。

此外，在特开平 7-292087 号公报中公开了由使用钛的催化剂使得金属析出颗粒含量在特定量或其以下的聚酯及其制造方法。

但是在这些技术中，钛化合物（聚酯聚合催化剂）在聚酯聚合反应中发生变质或凝集，形成异物，而且即使例如减少异物的含量也不能抑制粗大颗粒的形成，在例如需求特别平滑表面的磁记录介质用薄膜等中，其效果不足。

而且，在磁记录介质用薄膜等中，为提高薄膜的光滑性或薄膜的表面性，一般使其中含有颗粒。例如在特开昭 59-217755 号公报中公开了优选使用与聚酯亲和性优异的有机高分子颗粒。但是，在薄膜表面的粗大突起方面仍然不足。

此外，在使用钛类化合物作为缩聚催化剂使用时，所得的聚酯其自身着黄色，而且，熔融热稳定性也变得不稳定，存在着产生薄膜破裂，导致生产性恶化等问题。

为消除着黄色的问题，一般通过向聚酯中添加钴化合物来抑制带黄色，但是由于钴化合物损坏聚酯的热稳定性，因此熔融热稳定性变得更加不稳定，而且还造成生产性变劣。

此外，作为消除钛类催化剂中色调、耐热性问题的方法，在国际公开第 95/18839 号小册子中公开了使用钛和硅形成的复合氧化物作为催化剂的方法。

此外，在特开 2001-89557 号中公开了通过使钛卤化物水解形成的钛化合物催化剂。

但是，特别是色调的微小不同就产生问题的例如薄膜的光学用途等中，色调的改善不足。此外，色调调整剂自身分散性差，将产生异物或飞散等，终究还是存在问题。

本发明的目的在于提供实质上不使用钛类化合物作为缩聚催化剂、可供于实用的聚酯。

发明的公开

本发明由以下构成。

(1) 一种聚酯树脂组合物，其中铈元素的含量以重量基准计在 30ppm 或其以下，钛元素以重量基准计含 0.5 ~ 50ppm，磷元素以重量基准计含有 0.1 ~ 100ppm，并且含钛元素的等价圆直径在 1 微米或其以上的颗粒的个数密度不足 100 个/0.02mg。

(2) 如上述 (1) 所述的聚酯树脂组合物，其中使用钛化合物作为聚合催化剂。

(3) 如上述 (1) 或 (2) 所述的聚酯树脂组合物，其中含有钛氧化物。

(4) 如上述 (3) 所述的聚酯树脂组合物，其中含有钛和硅的复合氧化物。

(5) 如上述 (1) ~ (4) 任一项所述的聚酯树脂组合物，其中含有钛化合物，并且该钛化合物具有从烷氧基、苯氧基、酰化基、氨基和羟基中选出的至少 1 种取代基。

(6) 如上述 (5) 所述的聚酯树脂组合物，其中钛化合物的烷氧基为从 β -二酮类官能基、羟基羧酸类官能基和酮酯类官能基中选出的至少 1 种官能基。

(7) 如上述 (5) 所述的聚酯树脂组合物，其中钛化合物的酰化基为多价羧酸类官能基或含氮多价羧酸类官能基。

(8) 如上述 (5) 所述的聚酯树脂组合物，其中钛化合物具有脂肪族烷氧基或脂肪族酰化基。

(9) 如上述 (1) ~ (8) 任一项所述的聚酯树脂组合物，其中含有从磷酸类、亚磷酸类、磷酸类、次磷酸类、氧化磷类、亚磷酸类、三价磷酸类和磷类中选出的至少一种磷类化合物。

(10) 如上述 (9) 所述的聚酯树脂组合物，其中含有磷酸和/或磷酸酯化合物。

(11) 如上述 (9) 所述的聚酯树脂组合物，其中含有磷化合物和/或磷酯化合物。

(12) 如上述 (11) 所述的聚酯树脂组合物，其中磷类化合物为二乙基磷酰基乙酸乙酯。

(13) 如上述(1)~(12)任一项所述的聚酯树脂组合物,其中相对磷元素,钛元素的摩尔比(Ti/P)为0.1~20。

(14) 如上述(1)~(13)任一项所述的聚酯树脂组合物,其中以重量基准计,含5~100ppm的碱土金属元素。

(15) 如上述(14)所述的聚酯树脂组合物,其中以重量基准计,含15~60ppm的镁元素。

(16) 如上述(1)~(15)任一项所述的聚酯树脂组合物,其中熔融时的体积电阻率为 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

(17) 一种聚酯薄膜,其含有如上述(1)~(16)任一项所述的聚酯树脂组合物。

(18) 由多层层叠的聚酯形成的层叠聚酯薄膜,其中至少1层采用如上述(1)~(16)任一项所述的聚酯树脂组合物。

(19) 采用上述(18)所述的层叠聚酯薄膜形成的磁记录介质。

(以上的(1)~(19)称为“第I组本发明”)。

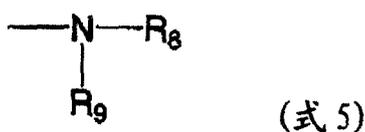
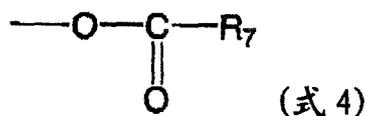
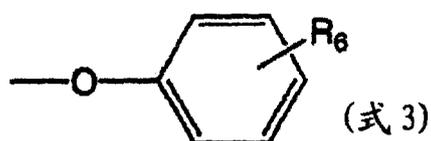
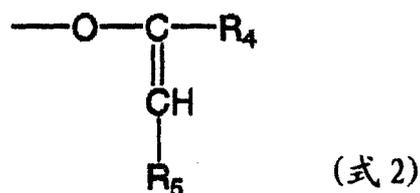
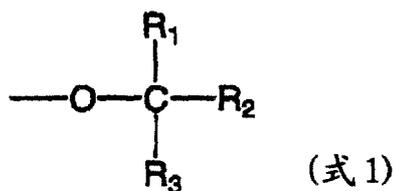
(20) 一种聚酯树脂组合物,其中锑元素的含量以重量基准计在30ppm或其以下,钛元素以重量基准计含0.5~50ppm,磷元素以重量基准计含有0.1~100ppm,并且含有0.1~5重量%的有机高分子颗粒,该颗粒由动态光散射法测定出的平均粒径为0.05~3微米,相对于全部颗粒个数平均粒径为2倍或其以上的粗大颗粒的个数比率在0.01%或其以下。

(21) 如上述(20)所述的聚酯树脂组合物,其中使用钛化合物作为聚合催化剂。

(22) 如上述(20)或(21)所述的聚酯树脂组合物,其中含有钛氧化物。

(23) 如上述(22)所述的聚酯树脂组合物,其中含有钛和硅的复合物。

(24) 如上述(20)~(23)任一项所述的聚酯树脂组合物,其中含有钛化合物,并且该钛化合物具有从以下式1~式6表示的官能基中选出的至少1种取代基。



(式 1~式 6 中, $\text{R}_1 \sim \text{R}_9$ 表示氢或碳原子数为 1~30 的烃基。)

(25) 如上述 (24) 所述的聚酯树脂组合物, 其中式 1~式 6 的 $\text{R}_1 \sim \text{R}_9$ 中至少一个为具有烷氧基、羟基、羰基、乙酰基、羧基、酯基或氨基的碳原子数为 1~30 的烃基。

(26) 如上述 (25) 所述的聚酯树脂组合物, 其中式 1~式 3 的 $\text{R}_1 \sim \text{R}_6$ 中至少一个为具有羟基、羰基、乙酰基、羧基或酯基的碳原子数为 1~

30 的烃基。

(27) 如上述 (25) 所述的聚酯树脂组合物, 其中式 1 的 $R_1 \sim R_3$ 中至少一个为具有羧基或酯基的碳原子数为 1~30 的烃基。

(28) 如上述 (25) 所述的聚酯树脂组合物, 其中式 4 的 R_7 为碳原子数为 1~30 的烃基。

(29) 如上述 (28) 所述的聚酯树脂组合物, 其中式 4 的 R_7 为具有羟基、羰基、乙酰基、羧基或酯基的碳原子数为 1~30 的烃基。

(30) 如上述 (20) ~ (29) 任一项所述的聚酯树脂组合物, 其中含有从磷酸类、亚磷酸类、磷类、次磷类、氧化磷类、亚磷类、三价磷类和磷类中选出的至少 1 种磷类化合物。

(31) 如上述 (30) 所述的聚酯树脂组合物, 其中含有磷酸和/或磷酸酯化合物。

(32) 如上述 (30) 所述的聚酯树脂组合物, 其中含有磷化合物和/或磷酯化合物。

(33) 如上述 (32) 所述的聚酯树脂组合物, 其中磷类化合物为二乙基膦酰基酸醋乙酯。

(34) 如上述 (20) ~ (33) 任一项所述的聚酯树脂组合物, 其中相对磷元素, 钛元素的摩尔比 (Ti/P) 为 0.1~20。

(35) 如上述 (20) ~ (34) 任一项所述的聚酯树脂组合物, 其中以重量基准计, 含 5~100ppm 的碱土金属元素。

(36) 如上述 (35) 所述的聚酯树脂组合物, 其中以重量基准计, 含 15~60ppm 的镁元素。

(37) 如上述 (20) ~ (36) 任一项所述的聚酯树脂组合物, 其中有机高分子颗粒的交联度在 50% 或其以上。

(38) 如上述 (20) ~ (37) 任一项所述的聚酯树脂组合物, 其中有机高分子颗粒为乙烯基苯-二乙烯基苯的共聚物。

(39) 如上述 (20) ~ (38) 任一项所述的聚酯树脂组合物, 其中相对有机高分子颗粒含 0.1~5 重量% 的水溶性高分子。

(40) 如上述(39)所述的聚酯树脂组合物, 其中水溶性高分子具有吡咯烷酮残基。

(41) 如上述(20) ~ (40)任一项所述的聚酯树脂组合物, 其中熔融时的体积电阻率为 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

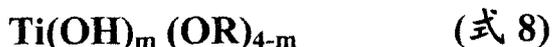
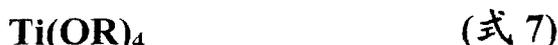
(42) 一种聚酯薄膜, 其含有如上述(20) ~ (41)任一项所述的聚酯树脂组合物。

(43) 由多层层叠的聚酯形成的层叠聚酯薄膜, 其中至少1层采用如上述(20) ~ (41)任一项所述的聚酯树脂组合物。

(44) 采用上述(43)所述的层叠聚酯薄膜形成的磁记录介质。

(以上的(20) ~ (44)称为“第II组本发明”)。

(45) 一种制造聚酯用催化剂, 其含有一种反应产物, 该反应产物是从以下通式7或8所示化合物中选出的一种化合物, 与含有从氮原子、硫原子和氧原子中选出的至少1种原子作为掺杂原子的、至少可进行2个或2个以上配位的配位化合物的反应产物。



(R: 碳原子数为2~10的有机基团(互相之间可相同或不同), m: 1~4的整数)

(46) 如上述(45)所述的聚酯制造用催化剂, 其中有机基团R为烷基。

(47) 如上述(45)或(46)所述的聚酯制造用催化剂, 其中通式7或8表示的化合物为四烷氧基钛化合物或钛螯合物。

(48) 如上述(45) ~ (47)任一项所述的聚酯制造用催化剂, 其中配位化合物为从无金属酞菁、阴丹酮、蒽醌和次甲基染料中选出的至少1种化合物。

(49) 使用如上述(45) ~ (48)任一项所述的聚酯制造用催化剂制造出的聚酯树脂组合物。

(50) 含上述(49)所述的聚酯组合物的聚酯薄膜。

(51) 由多层层叠的聚酯形成的层叠聚酯薄膜，其中至少 1 层采用如上述 (49) 所述的聚酯树脂组合物。

(52) 采用上述 (51) 所述的层叠聚酯薄膜形成的磁记录介质。

(以上的 (45) ~ (52) 称为“第 III 组本发明”)。

由第 I ~ 第 III 组的本发明，可提供这样一种聚酯，其实质上不使用铋类化合物作为缩聚催化剂，并且其润滑性以及热稳定性等优异、可供于实用，适合于磁记录介质等用途。

(第 III 组本发明)

此外，进一步通过第 III 组本发明，可提供呈现出良好色调的聚酯。

实施发明的最佳形式

(第 I ~ III 组的本发明)

聚酯为由二羧酸或其酯形成性衍生物和二醇或其酯形成性衍生物合成出的聚合物。

作为二羧酸的实例，可举出例如，对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸，1, 4-萘二甲酸、1, 5-萘二甲酸、2, 6-萘二甲酸、4, 4'-二苯基二甲酸、4, 4'-二苯基醚二甲酸、4, 4'-二苯基砜二甲酸、5-磺基间苯二甲酸钠等的芳香族二羧酸、二聚酸、己二酸、癸二酸等的脂肪族二羧酸、环己烷二甲酸等的脂环式二羧酸等，还可使用这些的酯形成性衍生物。

此外，作为二醇，可使用乙二醇，1, 3-丙二醇，1, 2-丙二醇，新戊二醇、1, 3-丁二醇、1, 4-丁二醇、1, 5-戊二醇、1, 6-己二醇、1, 2-环己烷二甲醇、1, 3-环己烷二甲醇、1, 4-环己烷二甲醇、二甘醇、三甘醇、聚亚烷基二醇、2, 2-二(4'- β -羟基乙氧基苯基)丙烷、双酚 A 环氧乙烷的加成物等的脂肪族、脂环族、芳香族二醇等。

这些成分可分别仅使用一种，或者将 2 种或其以上并用。

此外，还可并用对羟基安息香酸等的羟基羧酸或其酯形成性衍生物。

作为聚酯，可例举出例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸环己烷二亚甲基酯、聚对苯二甲酸三亚甲基酯)(也

称为聚对苯二甲酸丙二醇酯)、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚乙烯-1, 2-双(2-氯代苯氧基)乙烷-4, 4'-二羧酸酯等, 其中聚对苯二甲酸乙二醇酯和主要含对苯二甲酸乙二醇酯单元的聚酯共聚物在通用性方面是合适的。作为该共聚物的共聚成分, 可从上述列举的二羧酸或二醇中合适地选择。

本发明中所述的催化剂, 指的是在聚酯的聚合反应中可实质上促进以下(1)~(3)的全部反应和一部分基本反应的物质。

(1) 作为二羧酸成分和二醇成分的反应的酯化反应

(2) 作为二羧酸的酯形成性衍生物成分和二醇成分的反应的酯交换反应

(3) 酯化反应或酯交换反应实质上完成, 所得的聚对苯二甲酸乙二醇酯低聚物发生脱二醇化反应, 发生高度聚合的缩聚反应。

此外, 在纤维的消光剂等中, 作为无机颗粒通常使用的氧化钛颗粒对上述反应不具有实质的催化剂作用, 与本发明中作为催化剂使用的以下所述的钛化合物不同。

(第 I, II 组本发明)

在第 I, II 组本发明的聚酯树脂组合物中, 重要的是锑元素含量以重量基准计在 30ppm 或其以下。这样的话, 成型加工时模口污染或过滤器的堵塞、异物的产生等情况较少, 而且可获得比较便宜的聚合物。该含量优选在 10ppm 或其以下, 更优选实质上不含锑。

此外, 在第 I, II 组本发明的聚酯树脂组合物中, 重要的是含有钛元素。该钛元素来源于作为聚合用催化剂使用的钛化合物。即, 在第 I, II 组本发明的聚酯树脂组合物中, 优选将钛化合物作为聚合催化剂使用。

重要的是上述钛元素相对于树脂组合物的含量, 即作为聚合催化剂使用的钛化合物的钛元素换算量以重量基准计, 为 0.5~50ppm, 优选为 1~30ppm, 更优选为 3~20ppm。通过在该范围中, 聚合活性提高, 所得的聚合物的热稳定性和色调也良好。当钛元素的含量不足 0.5ppm 时, 聚合活性将不足。另一方面, 其超过 50ppm 时, 容易由钛催化剂造成异物, 而且所得的聚酯的耐热性也变差。

此外，作为钛化合物的优选实施形态之一，可举出钛氧化物，从聚合活性和抑制异物形成的观点看，特别优选是钛和硅的复合氧化物或者超微颗粒氧化钛。此外，钛和硅的复合氧化物也可含有其它金属元素。

钛氧化物例如可通过对钛的烷氧化物进行水解获得。

复合氧化物例如除了作为主原料的钛烷氧化合物以外，还可与硅或锆等少量其它的金属烷氧化物或多价醇化合物共存，可通过共沉淀法，部分水解法，配位化学溶胶·凝胶法等合成获得。在此，所述的共沉淀法指的是配制出含有2种或2种以上成分的规定组成的溶液，使该组成直接发生水解反应的方法。此外，所谓的部分水解法，指的是预先使一方的成分成为水解了的状态，向其中加入另一方成分，进一步进行水解反应的方法。而所谓的配位化学溶胶·凝胶法指的是例如使钛烷氧化物原料与分子内具有多个官能基的多价醇化合物等共存，使二者之间预先形成反应物，对此后的水解反应的速度进行控制的方法。这种化合物的合成方法例如记载在上野等的“使用金属烷氧化物的催化剂的配制”，第321页第1行-第353页第16行，アイピーシー（1993年8月10日发行）等中。

作为聚合催化剂使用的超微颗粒氧化钛的分子量小于100000 (g/mol) 时，从催化剂活性、抑制异物的观点看是优选的。超微颗粒氧化钛的分子量更优选为500~100000 (g/mol)，更优选为1000~50000 (g/mol)，进一步优选为1500~20000 (g/mol)。

此外，作为聚合催化剂使用的钛化合物，优选其具有从烷氧基、苯氧基、酰化基、氨基和羟基中选出的至少1种取代基。

作为烷氧基，可举出例如，四乙氧基、四丙氧基、四异丙氧基、四丁氧基、四-2-乙基己氧基等的四烷氧基，另外，作为有机基团通过氧原子与钛原子结合的广义烷氧基，可举出乙酰丙酮等的 β -二酮类官能基、乳酸、苹果酸、酒石酸、水杨酸、柠檬酸等的羟基多价羧酸类官能基，乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯等的酮酯类官能基，特别是从抑制异物形成的观点看优选脂肪族烷氧基。

作为苯氧基，可例举出例如苯氧基、甲苯酚氧基等。

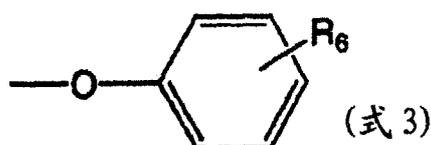
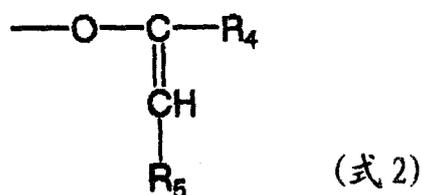
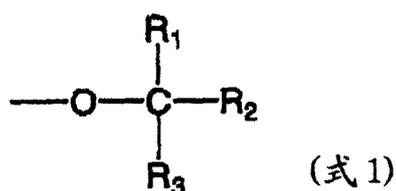
作为酰化基，可例举出例如，乳酸酯、硬脂酸酯等的四酰化基、邻苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三酸、1, 2, 3-苯三甲酸、均苯四酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、环己烷二甲酸或这些物质的酸酐等的多价羧酸类官能基、亚乙基二胺四乙酸、硝基三丙酸、羧酸亚氨基二乙酸、羧基甲基亚氨基二丙酸、二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四氨基六乙酸、亚氨基二乙酸、亚氨基二丙酸、羟基乙基亚氨基二乙酸、羟基乙基亚氨基二丙酸、甲氧基乙基亚氨基二乙酸等的含氮多价羧酸类官能基，从抑制异物形成的观点看，特别优选脂肪族酰化基。

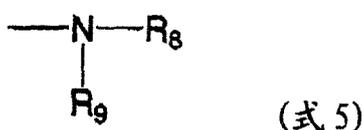
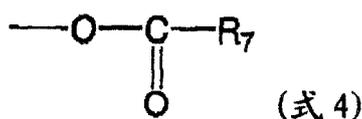
作为氨基，可举出例如苯胺、苯基胺、二苯基胺等。

此外，还可使用含 2 种上述这些取代基的二异丙氧基双乙酰丙酮或异丙氧基三乙醇胺等。

在这些钛化合物中，从抑制异物形成的观点看，特别优选四烷氧基钛化合物或酰化钛化合物。

此外，从所谓抑制异物形成的观点看，作为聚合催化剂使用的钛化合物，优选具有从以下式 1-6 所表示的官能基中选出的至少 1 种取代基。





其中，在式 1~式 6 中， $R_1 \sim R_9$ 表示氢或碳原子数为 1~30 的烃基。

另外，优选在式 1~式 6 的 $R_1 \sim R_9$ 中至少一个为具有烷氧基、羟基、羰基、乙酰基、羧基、酯基或氨基的碳原子数为 1~30 的烃基。

另外，优选在式 1~式 3 的 $R_1 \sim R_6$ 中至少一个为具有羟基、羰基、乙酰基、羧基或酯基的碳原子数为 1~30 的烃基。

此外，优选式 1 的 $R_1 \sim R_3$ 中至少一个为具有羧基或酯基的碳原子数为 1~30 的烃基。

此外，优选式 4 的 R_7 为碳原子数为 1~30 的烃基。

此外，优选式 4 的 R_7 为具有羟基、羰基、乙酰基、羧基或酯基的碳原子数为 1~30 的烃基。

作为式 1 的官能基，可举出由乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、2-乙基己氧基等的烷氧基、乳酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸等的羟基多价羧酸类化合物形成的官能基。

作为式 2 的官能基，可举出由乙酰基丙酮等的 β -二酮类化合物、乙酰基乙酸甲酯、乙酰基乙酸乙酯等的酮酯类化合物形成的官能基。

作为式 3 的官能基，可举出由苯氧基、甲苯酚氧基、水杨酸等形成的官能基。

作为式 4 的官能基，可举出乳酸酯、硬脂酸酯等的酰化基、邻苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三酸、1, 2, 3-苯三甲酸、均苯四酸、草酸、丙二酸、

琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、马来酸、富马酸、环己烷二甲酸或这些物质的酸酐等的多价羧酸类化合物、亚乙基二胺四乙酸、硝基三丙酸、羧酸亚氨基二乙酸、羧基甲基亚氨基二丙酸、二亚乙基三胺五乙酸、三亚乙基四氨基六乙酸、亚氨基二乙酸、亚氨基二丙酸、羟基乙基亚氨基二乙酸、羟基乙基亚氨基二丙酸、甲氧基乙基亚氨基二乙酸等的含氮多价羧酸形成的官能基。

作为式 5 的官能基，可举出由苯胺、苯基胺、二苯基胺等形成的官能基。

其中，从聚合物的热稳定性以及色调的观点看，优选包含式 1 和/或式 4 的取代基。

此外，作为钛化合物，可举出含有上述 2 种或其以上的式 1~式 6 的取代基的二异丙氧基二乙酰基乙酸钛或三乙醇胺异丙氧基钛等。

此外，第 I, II 组本发明的聚酯树脂组合物重要的是含有磷元素。在制造聚酯的过程中，为控制催化剂的活性，提高所得聚酯的耐热性，作为助剂，使用磷类化合物，聚酯树脂组合物中使用的磷元素源于所用的磷类化合物。

重要地是上述磷元素相对于树脂组合物的含量，即，所用磷类化合物的磷元素换算量以重量基准计，为 0.1~100ppm。当不足 0.1ppm 时，容易发生由催化剂造成的异物的形成，此外，所得聚酯的色调和耐热性也变差。另一方面，当其超过 100ppm 时，也容易发生由催化剂造成的异物的形成，此外，聚合反应的时间也加长，使得聚酯树脂的生产性降低。在制丝时或制膜时从聚酯的热稳定性和色调的观点看，磷元素的含量优选为 1-80ppm，更优选为 3-50ppm，进一步优选为 3-35ppm，更加优选为 3-20ppm。

作为该磷类化合物，从热稳定性、抑制异物形成、改善色调的观点看，其优选为从磷酸类、亚磷酸类、膦酸类、次膦酸类、氧化膦类、亚膦酸类、三价膦酸类和膦类中选出的至少 1 种磷类化合物，其中基于同样的观点，特别优选为磷酸类、膦酸类。

作为磷酸类，可举出例如，磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯等的磷酸酯化合物等。在磷酸类中，从热稳定性、抑制异物形成、改善色调的观点看，优选磷酸和磷酸酯化合物，即，第 I, II 组本发明的聚酯树脂组合物优选含有磷酸和/或磷酸酯化合物。此外，在本发明中，所述的“和/或”表示可以仅使用二者中的任何一种，也可以将二者并用。

作为亚磷酸类，可例举出例如，亚磷酸、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯等。

在磷酸类中，从热稳定性、抑制异物形成、改善色调的观点看，优选磷酸和磷酸酯化合物，即，第 I, II 组本发明的聚酯树脂组合物优选含有磷酸和/或磷酸酯化合物。

作为磷酸化合物，可例举出例如，甲基磷酸、乙基磷酸、丙基磷酸、异丙基磷酸、丁基磷酸、苯基磷酸、苄基磷酸、甲苯基磷酸、二甲苯基磷酸、联苯基磷酸、萘基磷酸、蒽基磷酸、2-羧基苯基磷酸、3-羧基苯基磷酸、4-羧基苯基磷酸、2, 3-二羧基苯基磷酸、2, 4-二羧基苯基磷酸、2, 5-二羧基苯基磷酸、2, 6-二羧基苯基磷酸、3, 4-二羧基苯基磷酸、3, 5-二羧基苯基磷酸、2, 3, 4-三羧基苯基磷酸、2, 3, 5-三羧基苯基磷酸、2, 3, 6-三羧基苯基磷酸、2, 4, 5-三羧基苯基磷酸、2, 4, 6-三羧基苯基磷酸等。

此外，作为磷酸酯化合物，可例举出例如，甲基磷酸二甲酯、甲基磷酸二乙酯、乙基磷酸二甲酯、乙基磷酸二乙酯、苯基磷酸二甲酯、苯基磷酸二乙酯、苄基磷酸二苯基酯、苄基磷酸二甲酯、苄基磷酸二乙酯、苄基磷酸二苯基酯、(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸乙酯) 锂、(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸乙酯) 钠、二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸乙酯) 镁、二(3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸乙酯) 钙、二乙基磷酰基乙酸、二乙基磷酰基乙酸甲酯、二乙基磷酰基乙酸乙酯等。特别是二乙基磷酰基乙酸乙酯从热稳定性、抑制异物形成、改善色调的观点看是优选的。

作为次磷酸类，可举出次磷酸、次磷酸钠、甲基次磷酸、乙基次磷酸、丙基次磷酸、异丙基次磷酸、丁基次磷酸、苯基次磷酸、甲苯基次磷酸、

二甲苯基次膦酸、联苯基次膦酸、二苯基次膦酸、二甲基次膦酸、二乙基次膦酸、二丙基次膦酸、二异丙基次膦酸、二丁基次膦酸、二甲苯基次膦酸、二(二甲苯基)次膦酸、二联苯基次膦酸、萘基次膦酸、蒽基次膦酸、2-羧基苯基次膦酸、3-羧基苯基次膦酸、4-羧基苯基次膦酸、2, 3-二羧基苯基次膦酸、2, 4-二羧基苯基次膦酸、2, 5-二羧基苯基次膦酸、2, 6-二羧基苯基次膦酸、3, 4-二羧基苯基次膦酸、3, 5-二羧基苯基次膦酸、2, 3, 4-三羧基苯基次膦酸、2, 3, 5-三羧基苯基次膦酸、2, 3, 6-三羧基苯基次膦酸、2, 4, 5-三羧基苯基次膦酸、2, 4, 6-三羧基苯基次膦酸、二(2-羧基苯基)次膦酸、二(3-羧基苯基)次膦酸、二(4-羧基苯基)次膦酸、二(2, 3-二羧基苯基)次膦酸、二(2, 4-二羧基苯基)次膦酸、二(2, 5-二羧基苯基)次膦酸、二(2, 6-二羧基苯基)次膦酸、二(3, 4-二羧基)苯基次膦酸、二(3, 5-二羧基苯基)次膦酸、二(2, 3, 4-三羧基苯基)次膦酸、二(2, 3, 5-三羧基苯基)次膦酸、二(2, 3, 6-三羧基苯基)次膦酸、二(2, 4, 5-三羧基苯基)次膦酸、二(2, 4, 6-三羧基苯基)次膦酸、甲基次膦酸甲酯、二甲基次膦酸甲酯、甲基次膦酸乙酯、二甲基次膦酸乙酯、乙基次膦酸甲酯、二乙基次膦酸甲酯、乙基次膦酸乙酯、二乙基次膦酸乙酯、苯基次膦酸甲酯、苯基次膦酸乙酯、苯基次膦酸苯基酯、二苯基次膦酸甲酯、二苯基次膦酸乙酯、二苯基次膦酸苯基酯、苄基次膦酸甲酯、苄基次膦酸乙酯、苄基次膦酸苯基酯、二苄基次膦酸甲酯、二苄基次膦酸乙酯、二苄基次膦酸苯基酯等。

作为氧化膦类, 可列举出三甲基氧化膦、三乙基氧化膦、三丙基氧化膦、三异丙基氧化膦、三丁基氧化膦、三苯基氧化膦等。

作为亚膦酸类, 可举出甲基亚膦酸、乙基亚膦酸、丙基亚膦酸、异丙基亚膦酸、丁基亚膦酸、苯基亚膦酸等。

作为三价膦酸类, 可举出甲基三价膦酸、乙基三价膦酸、丙基三价膦酸、异丙基三价膦酸、丁基三价膦酸、苯基三价膦酸、二甲基三价膦酸、二乙基三价膦酸、二丙基三价膦酸、二异丙基三价膦酸、二丁基三价膦酸、二苯基三价膦酸等。

作为磷类，可举出甲基磷、二甲基磷、三甲基磷、乙基磷、二乙基磷、三乙基磷、苯基磷、二苯基磷、三苯基磷等。

对于这些磷类化合物，可单独使用其中的1种，也可以并用2种或以上。

作为钛元素相对于磷元素的摩尔比(Ti/P)，当其为0.1~20时，聚酯的热稳定性和色调变良好，因此优选。更优选Ti/P为0.2~10，进一步优选为0.3~5。

在聚合时，从抑制异物的形成、聚合活性、聚酯树脂熔融时的体积电阻率观点看，优选使其含有碱土金属元素。作为其含量，以重量基准计，优选为5~100ppm，更优选为10~80ppm，进一步优选为15~60ppm。通过使其在100ppm或其以下，可抑制含有钛元素的异物的形成。

在碱土金属元素中，优选钙、镁，从抑制异物的形成、聚酯树脂熔融时的体积电阻率的观点看，特别优选为镁，作为添加的化合物，可使用其氯化物或羧酸盐。从相同的观点看，可特别优选使用乙酸镁。

此外，第I，II组本发明的聚酯树脂组合物优选含有锰元素。该锰元素是由直至到聚酯聚合完成的任意时间点向聚酯树脂组合物中添加的锰化合物得来的。

锰元素相对于聚酯树脂组合物的含量，即，所用的锰化合物的锰元素换算量以重量基准计优选为1~400ppm。此外，锰元素相对于磷元素的摩尔比率(Mn/P)优选为0.1~200。通过这样的调制，可抑制聚合活性降低。由此所得的聚合物的色调也变良好，因此优选。作为锰化合物，可例举出氯化锰、溴化锰、硝酸锰、碳酸锰、乙酰乙酸锰、乙酸锰四水盐、乙酸锰二水盐等。

此外，在第I，II组本发明的聚酯树脂组合物中，可在制造过程的任意时间点处添加钴化合物。即，优选还使其含有钴化合物，使所得的聚合物色调良好。作为钴化合物，可例举出例如，氯化钴、硝酸钴、碳酸钴、乙酰乙酸钴、环烷酸钴、乙酸钴四水盐等。

此外，从提高聚酯的色调和耐热性方面看，优选还使其含有碱金属化

合物、铝化合物、锌化合物、锡化合物等。

(第 I 组本发明)

对于第 I 组本发明的聚酯树脂组合物,重要的是含钛元素的等价圆直径在 1 微米或其以上的颗粒的个数密度每 0.02mg 聚酯树脂组合物不足 100 个。在此所述的等价圆直径指的是与颗粒投影面积相等的圆所具有的直径。

该含有钛元素的颗粒是作为上述异物的一个形态,上述个数密度在 100 个或其以上的情况下,在形成聚酯薄膜时存在表面粗度变粗,或者薄膜的透明性被损坏的情况。作为上述个数密度,优选其不足 80 个/0.02mg,更优选不足 50 个/0.02mg。为了抑制含有钛元素的颗粒即异物的形成,可抑制作为聚合用催化剂使用的钛化合物在聚合反应中的水解等即可。

(第 II 组本发明)

第 II 组本发明的聚酯树脂组合物重要的是含有有机高分子颗粒。有机高分子颗粒即使在聚酯制成薄膜等的情况下,在用于赋予良好卷曲性、光滑性的颗粒中,也与聚酯的亲和性高,此外,颗粒形状也比较均一。

作为有机高分子颗粒的大小,根据动态光散射法测定的平均粒径必须为 0.05~3 微米,更优选为 0.1~2 微米,更优选为 0.3~1 微米。当平均粒径超过 3 微米时,在采用过滤器进行过滤时,容易发生堵塞现象,而不足 0.05 微米时,形成薄膜后,不能获得赋予良好卷曲性的效果。

此外,有机高分子颗粒相对其全部颗粒个数的平均粒径为 2 倍或其以上的粗大个数的比率必须在 0.01% 或其以下,优选为 0.005% 或其以下,更优选为 0.001% 或其以下。粗大颗粒的比率超过 0.01% 时,薄膜表面上的粗大突起较多,在用于磁记录介质时,产生记录遗漏等情况。

此外,作为有机高分子颗粒的含量,相对于聚酯树脂组合物必须为 0.1~5 重量%,优选为 0.5~3 重量%,更优选为 1~2 重量%。颗粒的含量不足 0.1 重量%时,在制成薄膜时,光滑性不足,另一方面,当超过 5 重量%时,薄膜表面的粗度过高,有损平滑性。

作为有机高分子颗粒的材料,可举出交联聚苯乙烯、聚硅氧烷、三聚氰胺/甲醛共聚物、苯胍胺、热固化环氧树脂、交联聚酯等。其中,优选交

联聚苯乙烯,更具体地,从颗粒耐热性和与聚酯的亲合性观点看,优选为乙烯基苯-二乙烯基苯共聚物。

此外,从耐热性观点看,优选有机高分子颗粒的交联度在50%或其以上,更优选为65%或其以上,进一步优选为80%或其以上。在此所谓的有机颗粒的交联度,是交联性单体相对于全部单体的重量加入量比。作为交联性单体,可优选使用以二乙烯基苯为代表的非共轭二乙烯基化合物,或者以三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯为代表的多价丙烯酸酯化合物等的具有2个或2个以上,优选为2个可共聚合双键的化合物。

作为有机高分子颗粒的形状,从赋予薄膜光滑性效果观点看,优选其为球状,特别优选为真球状。另外,作为其结构,还可为复合颗粒(芯/壳型)、中空颗粒等。另外还可对其进行硅烷偶合剂、钛酸酯偶合剂处理等的表面处理。

此外,第II组本发明的聚酯树脂组合物含有水溶性高分子时,在提高有机高分子颗粒的分散性方面是优选的。

水溶性高分子的含量相对于有机高分子颗粒优选为0.1~5重量%,更优选为0.4~3重量%,进一步优选为0.8~2重量%,当其为0.1重量%或其以上时,有机高分子颗粒的分散性将变得良好,而在5重量%或其以下时,可防止其成为薄膜表面粗大突起的原因。

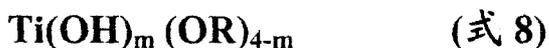
作为该水溶性高分子,可采用聚乙烯基吡咯烷酮,聚乙烯醇,羧甲基纤维素等,特别是从提高有机高分子分散性的观点看,聚乙烯基吡咯烷酮等具有吡咯烷酮残基的高分子是优选的。

通过预先将水溶性高分子添加至有机高分子颗粒浆料中,对颗粒进行表面处理,将其熔融混炼在聚酯中,可获得良好的分散性,因此优选。

(第III组本发明)

第III组的本发明的聚酯制造用催化剂含有一种反应产物,该反应产物是从以下通式7或8所示化合物中选出的一种化合物(以下称为化合物 α),和含有从氮原子、硫原子和氧原子中选出的至少1种原子作为掺杂原子的、

至少可进行 2 个或 2 个以上配位的配位化合物（以下称为化合物 β ）的反应产物。



在式 7, 8 中, R 为碳原子数为 2~10 的有机基团, 有机基 R 互相之间可相同或不同。此外 m 为 1~4 的整数。此外, R 为烷基的情况也优选。

在第 III 组本发明的聚酯制造用催化剂中, 重要的是化合物 α 和化合物 β 形成以化合物 β 为配位体的反应产物。

化合物 α 相对于缩聚反应具有活性, 承担所谓作为聚合催化剂的作用。另一方面, 化合物 β 承担作为改善所得聚酯的色调的作用。通过将化合物 α 和化合物 β 形成的反应产物作为催化剂使用, 可使得色调和耐热性优异, 并且提高聚酯的生产性能。在此, 该反应产物是在化合物 α 上配位有配位化合物 β , 与以改善色调为目的直接将配位化合物 β 添加在聚酯上的情况是明显不同的。通过形成反应产物, 可防止直接将配位化合物 β 添加在聚酯上时产生的问题, 即分散性差, 以及飞散至反应体系以外, 造成生产性变差。

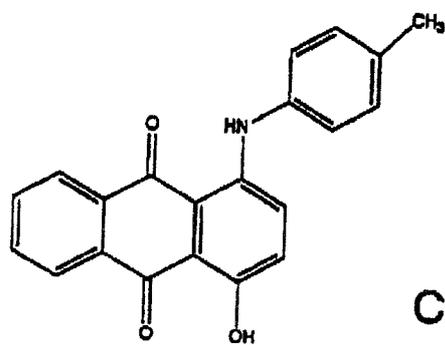
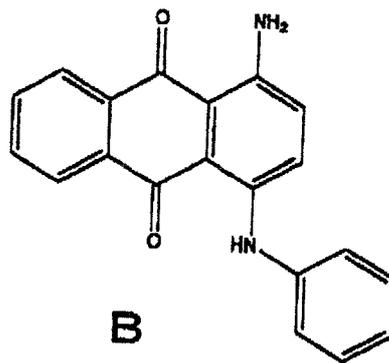
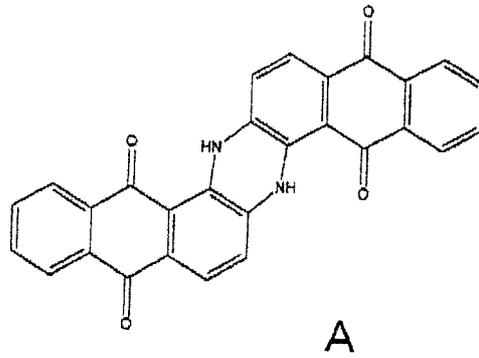
此外, 化合物 α 还优选为四烷氧基钛化合物或钛酸酯化合物。

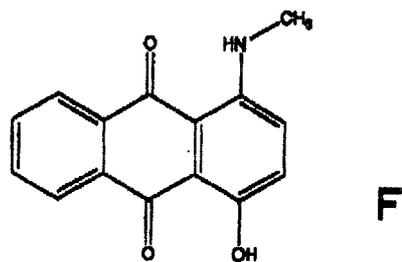
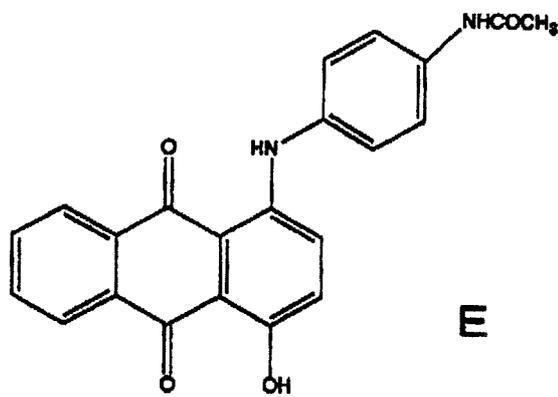
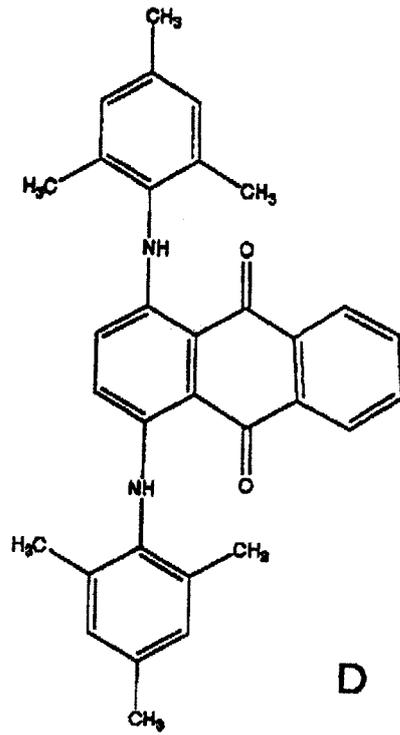
作为四烷氧基钛化合物, 可列举出例如, 四异丙基钛酸酯、四丁基钛酸酯、四(2-乙基己基)钛酸酯、四甲基钛酸酯等的四烷氧基钛化合物等, 其中优选四丁基钛酸酯。

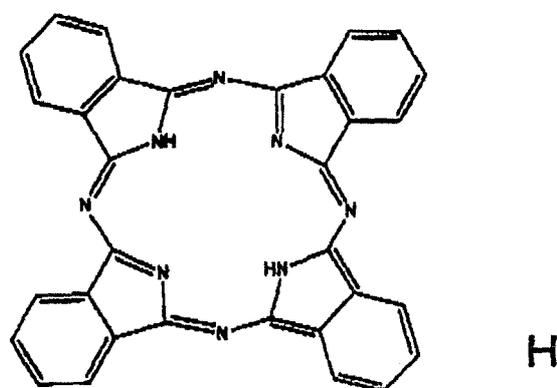
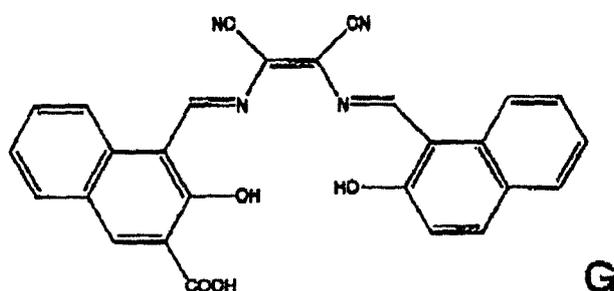
作为钛螯合化合物, 可列举出乙酰乙酸钛、四乙酰乙酸钛、辛二醇钛、乳酸钛、乙基乙酰乙酸钛、柠檬酸钛、钛过氧柠檬酸钛铵等。其中, 优选与配位化合物 β 反应性良好的乙酰乙酸钛、柠檬酸钛、钛过氧柠檬酸钛铵等。

作为配位化合物 β , 优选为从阴丹酮、蒽醌、次甲基染料和无金属酞菁中选出的至少 1 种化合物, 作为阴丹酮, 优选采用例如具有如 A 结构式的物质, 作为蒽醌优选采用具有例如 B、C、D、E、F 结构式的物质, 作为次甲基染料, 优选采用例如具有如 G 结构式的物质, 作为无金属酞菁,

优选采用例如具有如 H 结构式的物质。







对于反应产物中化合物 α 和配位化合物 β 的摩尔比, 优选 $0.001 < (\beta \text{ 的摩尔量} / \alpha \text{ 的摩尔量}) < 1$ 。通过使其在 0.001 或其以上, 由于配位化合物 β , 其分散性良好, 可抑制飞散至反应体系以外, 另外还获得良好的色调改善和配位效果。而通过使其为 1 或其以下, 可抑制聚合物产生过量蓝色。

化合物 α 和配位化合物 β 的反应产物, 可通过例如将配位化合物 β 溶解在溶剂中, 加入化合物 α , 使反应体系处于 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 并保持 10 分钟或其以上的时间, 优选处于常温 $\sim 150^\circ\text{C}$, 更优选处于 $40 \sim 150^\circ\text{C}$ 并保持 30 分钟 ~ 2 小时的时间, 通过加热获得。另外, 将化合物 α 和配位化合物 β 混合, 不进行特别的加热处理添加至聚酯反应体系中, 也可生成反应产物。

作为溶剂, 可使用乙二醇、丙二醇、四亚甲基二醇、乙酸等, 优选在聚酯的原料中亲和性高的溶剂。

化合物 α 和配位化合物 β 的反应产物通过采用蒸发器、离心分离器或

过滤法等分离后，进行重结晶，纯化，可将该纯化物作为催化剂使用。

第 III 组本发明的聚酯树脂组合物使用第 III 组本发明的聚酯制造用催化剂进行制造。

相对于第 III 组本发明的聚酯树脂组合物，第 III 组本发明的聚酯制造用催化剂的添加量换算为钛元素，以重量基准计优选为 1~30ppm。通过使其在 1ppm 或其以上，可获得足够的催化活性，通过使其在 30ppm 或其以下，可维持良好的聚合物色调和耐热性，还可抑制催化剂引发的异物。

另外，在酯化反应或酯交换反应中可使用各种催化剂。例如可使用乙酸钙、乙酸镁、乙酸锂等的乙酸盐等。

此外，在第 III 组本发明的聚酯树脂组合物中，还优选添加作为色调改善剂的磷化合物。

作为该磷化合物，可举出磷酸、单甲基磷酸、单乙基磷酸、三甲基磷酸等的磷酸类、亚磷酸、亚磷酸二甲酯、亚磷酸三甲酯等的亚磷酸类、苯基膦酸、苯基膦酸二甲基酯、苄基膦酸二甲基酯、甲基膦酸二甲基酯、甲基膦酸二丙炔基酯、二乙基膦酰乙酸乙酯等的膦酸类，以及二苯基次膦酸等的次膦酸类等。

该磷化合物相对于聚酯树脂组合物的添加量通过换算为磷元素，以重量基准计优选为 1~50ppm，更优选为 5~20ppm。通过使其在 1ppm 或其以上，优选在 5ppm 或其以上，可抑制由于钛造成的颜色变化，通过使其在 20ppm 或其以下，可维持第 III 组本发明的聚酯制造用催化剂的聚合活性。

此外，在第 III 组本发明的聚酯树脂组合物中还优选添加碱土金属化合物。碱土金属化合物相对于聚酯树脂组合物的添加量，以碱土金属元素总量的重量换算计，优选为 0~80ppm，更优选为 1~60ppm。通过使其在该范围内，可使得聚酯树脂组合物的生产性良好，并且可维持耐热性。

(第 I~III 组本发明)

第 I~III 组的本发明的聚酯树脂组合物还可进一步包含氧化钛、氧化硅、碳酸钙、氮化硅、粘土、滑石、高岭土、炭黑等的颜料、着色抑制剂、

抗氧化剂、抗静电剂、结晶核剂、无机颗粒、有机颗粒、减粘度剂、热稳定剂、润滑剂、红外线吸收剂、紫外线吸收剂等。

优选第 I~III 组本发明的聚酯树脂组合物熔融时的体积电阻率为 $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ，更优选为 $1 \times 10^7 \sim 5 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。由此，在静电施加方法中，薄膜和浇注鼓之间的密合性良好，难以进入空气，可形成表面平滑性和厚度均一性优异的薄膜，或者可提高制膜速度。熔融时的体积电阻率可通过调整碱土金属元素和磷元素相对于聚酯树脂的含量进行控制。例如，如果增大碱土金属元素的量，减少磷元素的含量的话，则体积电阻率倾向于减小，相反，如果减少碱土金属元素，增加磷元素的量，则体积电阻率倾向于增大。

作为聚酯的制造方法，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯可按照通常的以下任一方法进行制造。

(1) 将对苯二甲酸和乙二醇作为原料，通过直接的酯化反应获得低聚物，进一步由此后的缩聚反应，获得高分子聚合物的方法。

(2) 将对苯二甲酸二甲基酯和乙二醇作为原料，通过酯交换反应获得低聚物，进一步由此后的缩聚反应，获得高分子聚合物的方法。

在这些反应中，可采用间歇式、半间歇式或连续式等的聚合方法获得。

上述(1)的酯化反应也可在无催化剂的条件下进行反应，但是也可添加上述钛化合物作为催化剂。在该情况下，钛化合物可在刚加完原料之后加入，也可与原料一起加入至反应体系中。

此外，对于上述(2)的酯交换反应，可使用锰、钙、镁、锌、锂等的化合物或上述钛化合物作为催化剂，使反应进行。

在这些反应中使用催化剂的情况下，磷化合物由于对反应中使用的催化剂起着非活性化的作用，因此在这些反应实际上完结后再投入。

在上述(1)或(2)的一连串反应的任意阶段，优选在(1)中通过酯化反应，(2)中通过酯交换反应获得低聚物后，添加第 II 组本发明中的有机高分子颗粒或各种添加物后，添加作为缩聚催化剂的钛化合物进行缩聚反应，可获得高分子量聚对苯二甲酸乙二醇酯。

在酯化反应工序中，由于可获得副反应产物较少的聚酯树脂组合物，因此还优选添加少量碱性化合物。作为这种碱性化合物，可举出三乙胺、三丁基胺、苄基甲基胺等的三级胺，氢氧化四乙基铵、氢氧化四丁基铵、氢氧化三甲基苄基铵等的四级胺，此外，还可举出氢氧化钠、氢氧化钾、乙酸钾、乙酸钠等。

在缩聚工序中，为防止聚酯发生热分解等的副反应，还可添加稳定剂。作为稳定剂，可举出 [(3, 5-二(1, 1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)甲基]膦酸二乙基酯、四{亚甲基-3-(十二烷基硫代)丙酸酯}甲烷、四{亚甲基-(3, 5-叔丁基-4-羟基肉桂酸酯)}甲烷、三(十二烷基)磷酸酯、三(2, 4-二叔丁基苯基)磷化物、四{亚甲基-3-(3', 5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯}甲烷、二(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亚磷酸酯等，这些物质可单独使用，也可将2种或其以上组合使用。

作为稳定剂的添加量，相对于所得的聚酯树脂组合物，优选为0.03~2重量%，更优选为0.05~1.9重量%。通过使其在0.03重量%或其以上，可获得提高氧化稳定性的实效。而通过使其为2重量%或其以下，可防止阻碍缩聚反应。

(第III组本发明)

但是，在预先混合第III组本发明的聚酯制造用催化剂后添加稳定剂的情况下，添加量还优选为0.003~1重量%。特别合适的是 [(3, 5-二(1, 1-二甲基乙基)-4-羟基苯基)甲基]膦酸二乙基酯、二(2, 6-二叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亚磷酸酯与第III组本发明的聚酯制造用催化剂的组合，通过添加0.003~0.1重量%，可获得耐热性、异物、色调方面优异的聚酯树脂组合物。

(第I~III组的本发明)

由于磷化合物使如上所述的酯化、酯交换反应中使用的催化剂非活性化，而且还抑制作为聚合催化剂的钛化合物的活性，因此在酯化反应或酯交换反应完成后，优选在缩聚反应开始前加入，但是在该情况下，为防止钛化合物与磷化合物接触，使得催化剂失活，优选采用投入到不同反应槽

中的方法，或即使在同一反应槽中，将钛化合物和磷化合物的投入时间相差 1-15 分钟的方法，或者分离投入位置的方法。

在第 I~III 组本发明中使用的钛化合物和磷化合物可直接添加至聚酯的反应体系中，但是预先将其与含有乙二醇或丙二醇等形成聚酯的二醇成分的溶剂混合，制成溶液或浆料，根据需要，将钛化合物或磷化合物合成时使用的醇等的低沸点成分除去后，添加至反应体系中时，由于可进一步抑制聚合物中异物的产生，因此优选。

此外，还可将钛化合物和磷化合物预先反应得到的产物作为催化剂使用。作为该方法，例如为

(1) 在溶剂中混合钛化合物，使其一部分或全部溶解在溶剂中，向该混合溶液滴加磷化合物的原液，或者将磷化合物溶解在溶剂中稀释后滴加。

(2) 在使用在钛化合物上配位有配体的络合物的情况下，将钛化合物或羟基羧酸类化合物或多价羧酸类化合物等的配位体化合物在溶剂中混合，使其一部分或全部溶解在溶剂中，向该混合溶液中滴加成为形成络合物的另一方的配位化合物或钛化合物原液，或者将其溶解在溶剂中稀释后滴加。此后进一步滴加磷化合物的原液，或者将磷化合物溶解在溶剂中稀释后滴加。

作为上述 (1)、(2) 的反应条件，优选在 0~200℃ 下反应 1 分钟或其以上的时间，更优选在 20~100℃ 下反应 2 分钟~100 分钟的时间。此外，对此时的反应压力没有特别的限制，可为常压。此外，作为在此使用的溶剂，可从可溶解一部分或全部的钛化合物、磷化合物或含羰基的配位化合物的溶剂中进行选择。优选从水，甲醇，乙醇，乙二醇、丙二醇、丁二醇、苯、二甲苯中进行选择。

(第 II 组的本发明)

在第 II 组本发明中使用的有机高分子颗粒例如可通过乳液聚合，无皂乳液聚合、晶种乳液聚合、悬浮聚合、分散聚合、2 阶段膨胀聚合等进行制造。

有机高分子颗粒优选在聚酯中被单分散。该状态的聚合物可通过对有

机高分子颗粒和聚合物进行熔融混炼获得，具体地，例如可将有机高分子颗粒制成水和/或沸点在 200℃或其以下的有机化合物的浆料，以浆料状态添加至聚酯中，采用弯头式成型机除去浆料中的水和/或沸点为 200℃或其以下的有机化合物，同时进行熔融混炼获得。

作为沸点为 200℃或其以下的有机化合物，可例举出例如，甲醇、乙醇、乙二醇等的醇类、苯、甲苯等的烃化合物、酯类、酮类、胺类等。从操作性、除去性等观点看，优选将水作为浆料的介质使用。

此外，在有机高分子颗粒的浆料中，含有在有机高分子颗粒的制造中使用的十二烷基苯磺酸钠、月桂基硫酸钠等的阴离子类表面活性剂、聚氧乙烯壬基苯基醚、聚乙二醇单硬脂酸酯等的非离子类表面活性剂等。

弯头式成型机为设置有至少 1 个弯头口的熔融成型机，例如可为挤出成型机，也可为射出成型机。在用于除去水和/或沸点在 200℃或其以下的有机化合物用的弯头口中，至少一个被保持在减压下，优选将该减压程度保持在 13Kpa 或其以下，更优选为 7 Kpa 或其以下，进一步优选为 4 Kpa 或其以下。

第 I~III 组本发明的聚酯薄膜可含有分别对应于第 I~III 组本发明的聚酯树脂组合物。

此外，第 I~III 组本发明的层叠聚酯薄膜，在其至少 1 层中使用分别对应于第 I~III 组本发明的聚酯树脂组合物，并由多层层叠的聚酯形成。通过由使用本发明聚酯树脂组合物的层和使用其他聚酯树脂组合物的层形成的层叠结构，可形成同时具有各层特性的层叠薄膜。

在本发明的聚酯薄膜或本发明的层叠聚酯薄膜中的使用本发明聚酯树脂组合物的层中，可单独使用本发明的聚酯树脂组合物，还可在其他聚酯树脂组合物中混合 1 重量%或其以上本发明的聚酯树脂组合物进行使用。从提高其他品种的生产性和耐热性的观点看，混合使用的形式也是优选的。

(第 I, II 组本发明)

如上所述，在第 I, II 组本发明的聚酯树脂组合物中铈元素的含量在 30ppm 或其以下，因此在制成层叠的聚酯薄膜时，即使与叠层相配的聚酯

所含的铈元素以重量基准计超过 30ppm，作为层叠薄膜整体，仍可将铈使用量抑制得较低，因此在制成层叠聚酯薄膜时是优选的。

此外，第 I，II 组本发明的层叠聚酯薄膜优选用于例如磁记录介质中，但是在该情况等时，优选由第 I，II 组本发明的聚酯树脂组合物形成的层构成其至少 1 个表面。通过使用第 I，II 组本发明的聚酯树脂组合物，可使得粗大突起或伤较少等，形成表面性优异、光滑性也优异的薄膜，从而满足磁记录介质中对薄膜表面特性的严格要求。

以下，对聚酯薄膜的制造工序以熔融挤出的制膜方法为例进行说明。

首先准备聚酯树脂组合物，根据需要事先在热风中或减压下进行干燥，并提供至单轴或双轴熔融挤出机。

在挤出机内，将加热至熔点或其以上的熔融了的树脂由齿轮泵等使其挤出量均一化，通过过滤器等将异物或变性了的树脂过滤。进一步使树脂在 T 型模口等的模中成型后，将其吐出。

在制成层叠薄膜的情况下，例如可使用 2 台或其以上的挤出机，使用具有矩形层叠部的给送套管或起始混合器、多重歧管模具等将从不同的流路送出的聚酯树脂进行层叠的方法等。作为起始混合器，可举出管混合器、方形混合器等，但是从层叠均一性观点看，优选使用方形混合器。

通过这种方式从模具中吐出的具有层叠结构的片或单膜片挤出在浇注鼓等的冷却体上，冷却固化，形成浇注薄膜。在冷却体上挤出时，优选使用丝状、带状、针状或刀片状等的电极，由静电力使其与冷却体紧密接触（施加静电铸件），使其快速冷却固化。

由于浇注薄膜为未拉伸的薄膜，可根据用途进行双轴拉伸，制成取向的聚酯薄膜。所谓双轴拉伸指的是在纵向和横向上拉伸。拉伸可为逐次双轴拉伸，也可为同时在两个方向上的拉伸。另外，还可在纵向和/或横向上进行再次拉伸。

在此，所谓在纵向上的拉伸指的是赋予薄膜长度方向的分子取向用的拉伸，例如通过辊的周速度差施加。该拉伸可在 1 个阶段中实施，还可通过使用多个辊对，分多个阶段进行。作为拉伸的倍率，优选为 2~15 倍，

更优选为 2.5~7 倍，进一步优选为 5 倍或其以下。

此外，在例如纵向拉伸后的薄膜表面上，采用凹版涂布机或金属棒等的涂布技术施加涂布，可赋予易粘结层、易滑层、颗粒层等。此外，涂布除了可在纵向拉伸和横向拉伸之间实施以外，还可在拉伸之前或拉伸之后实施，可在线地进行涂布，也可下线涂布。

另外，所谓横向上的拉伸，指的是用于赋予薄膜宽度方向上取向的拉伸，例如采用拉幅机由夹钳将薄膜的两端把持住，同时进行输送，在宽度方向上进行拉伸。作为拉伸的倍率优选为 2~10 倍，更优选在 5 倍或其以下。

此外，同时双轴拉伸可通过在拉幅机内将薄膜两端用夹钳把持住，同时进行输送，对纵向和横向同时进行拉伸来实施。

为赋予其平面性、尺寸稳定性，优选对由此进行了双轴拉伸的薄膜在拉幅机内等进行拉伸温度~熔点的热处理，热处理后，均一地进行慢慢冷却，冷却至室温后，将其卷绕。作为热处理温度，从平面性、尺寸稳定性等观点看，优选为 120℃~240℃。

由于第 I~第 III 组本发明的聚酯薄膜几乎不含异物，因此其表面平坦性优异。该薄膜的表面平均粗糙度 Ra 优选为 0.5~30nm，更优选为 1~20nm，进一步优选为 1~10nm。

第 I~第 III 组本发明的聚酯薄膜和层叠聚酯薄膜，其薄膜表面的平均粗糙度较小，可合适地作为磁记录介质用基膜使用。即，第 I~第 III 组本发明的磁记录介质是使用分别对应的第 I~第 III 组本发明的层叠聚酯薄膜或聚酯薄膜形成的。可特别合适地作为记录密度较高的计算机数据记录用磁记录介质或数字录像带用。

(第 III 组本发明)

此外，由于第 III 组本发明显示出良好的色调 (b 值)，而且异物少、熔融热稳定性优异，因此可合适地用于纤维用途、包装材料、光学材料等的用途中。

实施例

以下根据实施例对本发明进一步作详细说明。

(测定方法)

(实施例 1~14、比较例 1~5)

(1. 1) 聚酯树脂组合物中的钛元素、磷元素、锑元素等的含量

将 8g 聚酯树脂组合物熔融，成型为板状，使用作为荧光 X 射线装置的理学电机社制造的荧光 X 射线装置 3270 型号，测定荧光 X 射线的强度。将该值与采用含量已知的试样预先制作出的检测线进行对照，可换算出各种元素的含量。

(1. 2) 聚酯树脂组合物中的粗大异物的数目 (含钛元素的颗粒的个数密度)

按照以下的顺序，进行试样的准备和测定。

(1. 2. 1) 制造配制品

采用稀盐酸洗净聚酯碎片，此后采用精制水进行洗净，然后在载玻片上放置 0.2mg 从上述聚酯碎片采取的试样，在 280℃ 下进行熔融，在其上放置盖玻片以将其夹住。试样成为在载玻片和盖玻片之间拉伸的状态，在 280℃ 的加热状态下覆盖玻片与载玻片相互剥离。将其冷却至室温，制作出在盖玻片上形成有聚合物薄膜的配制品。配制品上的聚合物薄膜采用锐利的剃刀切成 10 行×10 列，制作出总计 100 个分量。

(1. 2. 2) 采用光学显微镜对颗粒进行计量

作为光学显微镜，使用 Leitz 社制造的 Metaloplan。光学显微镜的物镜设定为 32 倍，采用暗视野法进行检测，在图像分析装置的高视野监测器获取其图像。此时，由于物镜为高倍率，焦点深度较小，因此在上侧的面上对焦时，观察的是上侧表层约 1 微米程度的部分。

光学显微镜连接在ピアス (株式会社) 制造的高视野个人图像分析系统“PIAS-IV”上。在监视器上的观察倍率设定为 1560 倍。输入的图像为黑白图像，通过对输入的图像进行二值化可进行辉度变换，其设定方式为，作为空白值预先在放试样的条件下进行观察时，调节光学显微镜的光圈等

的明暗以使辉度平均值调整为 183，在放上试样的状态下将表示浓度级别的辉度值设定为 160。

将二值化得到的图像与该颗粒相当的阴影部分的等价圆直径作为颗粒粒径，计算颗粒粒径在 1 微米或其以上的颗粒个数，从分量读出该颗粒位置。

(1. 2. 3) 钛元素有无的确认

对于上述 (1.2.2) 中观察后的配制品实施聚合物薄膜部分的等离子灰化处理，进一步进行碳蒸镀，采用光学显微镜在 SEM-XMA 上观察 1 微米或其以上的被计数的颗粒存在的分量，确定该颗粒是否含有钛元素。

将由此所得的含钛元素的、1 微米或其以上的颗粒个数相对于每 0.02mg 聚合物进行换算，将换算出的数值作为颗粒个数密度。

(1.3) 树脂组合物熔融时的体积电阻率

对树脂组合物进行减压干燥后，将其装入内径为 50mm 的试验管中，在氮气气氛下在薄膜制造温度 (280℃) 下熔融后，向熔融树脂中插入一对铜制电极，施加直流电压，按照以下公式求出熔融树脂的体积电阻率 $[\rho]$ 。单位为 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

$$[\rho] = (V \times S) / (I \times D)$$

在此，V 为施加电压 (V)、S 为电极面积 (cm^2)、I 为电流值、D 为电极距离 (cm)。

(1. 4) 浇注表面性

对浇注的薄片表面射入 10m^2 或其以上的光，用肉眼看该反射光，通过辨认是否有坑等的表面凹凸进行判定。作为判定基准，将在表面完全看不见凹凸的情况作为 O，将表面一部分上存在凹凸，其深度不足 0.1 微米，较浅，通过拉伸消失的情况作为 Δ ，将整个表面上都看见凹凸的情况作为 \times 。

(1.5) 表面粗糙度 Ra

根据 JIS-B0601 进行测定。

使用小坂研究所 (株式会社) 制造的高精度薄膜级差计 ET-10 进行测

定，其触针前端半径为 0.5 微米，针压为 5mg，测定长度为 1 微米，截留为 0.08 微米。

(1.6) 漏失特性

漏失个数是采用市售的 Hi8 用 VTR 测定的，从 TV 试验信号发生器提供 4.4MHz 的信号，使用漏失计数器求出再生信号衰减为 -16dB 或其以上，长度为 15 微秒或其以上的漏失个数。在 25℃、65% RH 下反复进行 100 次 3 分钟时间的再生/卷绕操作，将 3 分钟再生时产生的漏失个数换算为每 1 分钟时间的个数，并按照以下基准进行判定。

0 ~ 15 个/分钟：优（合格）

16 ~ 30 个/分钟：良（合格）

31 个或其以上/分钟：不佳（不合格）

（实施例 15 ~ 19、参考例 1 ~ 3、比较例 6, 7）

(2.1) 聚酯中的钛元素、磷元素、锑元素等的含量按照上述 (1.1) 一样的方式进行测定。

(2.2) 有机高分子颗粒的平均粒径

使用大冢电子社制造的 PAR-III，由动态光散射法进行测定。

(2.3) 有机高分子颗粒中为平均粒径 2 倍或其以上的粗大颗粒的个数比率

(2.3.1) 在浆料中的测定

将水作为介质，将有机高分子颗粒为 20 重量%的浆料使用 1000 倍的纯水进行稀释，使用 Sysmex 社制造的 FPIA-2100 测定为平均粒径 2 倍或其以上的粗大颗粒的个数。从测定时使用的试样量计算颗粒的总重量，将其除以有机高分子颗粒的密度（在各个实施例等中为约 1g/cm^3 ），求出总颗粒个数，将上述粗大颗粒个数除以总颗粒个数所得的值作为有机高分子颗粒中的为平均粒径 2 倍或其以上的粗大颗粒的个数比率。

(2.3.2) 在树脂组合物中的测定

向 0.1g 含有有机高分子颗粒的树脂组合物中添加 10mL 邻氯代苯酚，在 100℃ 下搅拌 30 分钟或其以上同时使其溶解后，在室温下放置直至达到

常温。此后，采用二氯甲烷稀释至 5 倍或其以上，使用 Sysmex 社制造的 FPIA-2100 测定为平均粒径 2 倍或其以上的粗大颗粒的个数。以下的计算按照与上述 (2.3.1) 一样的方式进行。

(2.4) 聚合物的固有粘度 ($[\eta]$ (dL/g))

将邻氯代苯酚作为溶剂，在 25℃ 下进行测定。

(2.5) 浇注鼓、预热辊的污染

在制膜开始前对浇注鼓、预热辊及其周边进行充分清扫，分别目测观察从制膜开始前至 48 小时后的污染情况，其评价为：与制膜前不发生改变的进行评价为“○”，一下子几乎不能发现污染情况的作为“○”，可确认出现极薄的污染物情况，但继续使用无问题的作为“△”，较厚地附着污染物，需要进行清扫或交换的进行评价为“×”。

(2.6) 薄膜的表面粗大突起数目

将 100cm² 同一实施例或比较例的 2 张薄膜的测定面互相重叠，在施加电压 5.4kV 的条件下由静电力紧密附着后，从在 2 张薄膜之间由粗大突起的光干涉产生的牛顿环判定粗大突起。光源使用在卤素灯上设置 564nm 带通滤波器的光源。该牛顿环反映粗大突起的高度，双重环或其以上的粗大突起的突起高度，从光波长看，可以说在 0.5 微米或其以上。

(2.7) 薄膜的表面伤

将从连续制膜开始到第 48 小时的双轴拉伸薄膜用拉幅机进行横向拉伸、热处理后，采样宽度为 165cm、长度为 20m 的薄膜，以透过光目测观察薄膜，计算可确认的表面伤个数。表面伤个数分别在 10 个或其以上的不耐用的情况评价为“×”，为 3~9 个，表面相当程度地恶化，但可使用的情况评价为“△”，为 1~2 个，几乎没有伤，表面性良好的情况评价为“○”，未发现伤的情况评价为“○”。

(实施例 20~30、比较例 8~12)

(3.1) 聚酯的羧基端基量 (COOH)

根据 Maurice 等的方法“Anal. Chim. Acta, 22, 第 363 (1960)”进行。

(3.2) 聚合物的固有粘度 ($[\eta]$ (dL/g))

将邻氯代苯酚作为溶剂，在 25℃ 下进行测定。

(3.3) 聚酯树脂组合物中的钛元素、磷元素和锶元素等的含量
根据与上述 (1.1) 一样的方法进行测定。

(3.4) 聚酯树脂组合物中的碱金属元素的含量

通过火焰方式的原子吸光法进行测定。将 8g 聚酯树脂组合物作为试样，火焰使用乙炔-空气的混合物，光源使用中空阴极灯，在日立制作所制造的偏光ゼーマン原子吸光光度计型号 180-80 上测定与元素对应的光谱中的吸光度。将该值与预先制作的检测线对照，换算出元素的含量。

(3.5) 异物数目

采用稀盐酸洗净聚酯碎片，此后采用精制水进行洗净，从上述聚酯碎片采集 10mg，将其在加热至 260℃ 的配制品上溶解。从该配制品可观察大致 500 个视野，但是仅观察其中的 10 个视野，数出最大直径在 1 微米或其以上的异物数目。

(3.6) 熔融电阻率

将 2 片铜板作为电极，在其间夹着特氟隆（注册商标）间隔件，制造出铜板面积为 22cm²，铜板间距为 9mm 的电极。将该电极沉降至在 290℃ 下熔融的聚合物中，在电极之间施加 5000V 的电压时，从此时的电流量算出电阻值。

(3.7) 树脂组合物的热稳定性 (%BB)

将 8g 树脂组合物装入试管中，在氮气气氛中、0.1MPa 的加压下、在 300℃ 下，进行 10 分钟 (t₀)、6 小时 (t) 的热处理，测定不同时刻的固有粘度 [η]_{t0}，[η]_t，根据以下公式计算。

$$\%BB_t = (1/[\eta]_t^{(1/0.75)} - 1/[\eta]_{t0}^{(1/0.75)})$$

(3.8) 树脂组合物的色调

使用スガ试验机株式会社制造的色差计 (SM 彩色计算机形式的 SM-3CH)，光学条件为入射 45°、垂直接受光，使用 C 光作为光源，对树脂组合物碎片进行测定，测定 2° 视野中的 hunter 值 (L、a、b)，将其作为色调。

(3.9) 静电施加浇注性能

在熔融挤出的薄膜上部设置的电极和旋转冷却体之间施加 6kv 的直流电压，在使浇注速度上升时，根据以下基准从产生施加偏差情况时的浇注速度进行判断。B 或其以上为合格。

60m/min < S

50-60 m/min A

40-50 m/min B

30-40 m/min C

< 30 m/min D

(3.9) 薄膜的粗大突起数目 H1、H2

根据与实施 (2.6) 一样的方法，由牛顿环进行观察。将显现单环的牛顿环的粗大突起的数目计为 H1，将显现双重环的粗大突起的数目计为 H2。

此外，在上述测定面积难以进行测定的情况下，可适宜地改变测定面积，再换算为 100cm^2 的数据。（例如使测定面积为 1cm^2 ，对 50 个视野进行测定，再换算为 100cm^2 的数据）。

此外，在以上述方式还难以测定的情况下，使用 3 维粗度计（小坂研究所制造的 SE-3AK；在以下条件下对薄膜宽度方向进行扫描，进行 50 次测定。触针尖端半径为 2 微米，触针负载为 0.07g，测定面积为宽度 0.5mm × 长度 15mm（间距 0.1mm）、截留值为 0.08mm），测定高度为 0.28 微米或其以上的突起个数和高度在 0.56 微米或其以上的突起个数，通过换算为 100cm^2 的数据，求出 H1、H2 即可。此外，可根据需要，并用原子间力显微镜（AFM）和 4 检测式 SEM 等公知的薄膜表面突起个数测定方法。

[催化剂 A: 柠檬酸螯合钛化合物]

在备有搅拌机、冷凝器和温度计的 3L 烧瓶中加入温水 (371g)，向其中溶解柠檬酸的一水合物 (532g、2.52 摩尔)。一边搅拌该溶液，一边从滴加漏斗向该溶液中慢慢加入四异丙氧基钛 (288g、1.00 摩尔)。对该混合物加热 1 小时，使其回流，生成浑浊溶液，此后，在减压下蒸馏，除去异丙醇/水的混合物。将包含生成物的溶液冷却至低于 70°C 的温度，对该溶

液进行搅拌，同时由滴加漏斗慢慢加入 32 重量 % 的 NaOH (380g、3.04 摩尔) 水溶液。对所得的产物进行过滤，此后与乙二醇混合 (504g、80 摩尔)，在减压下加热，除去异丙醇/水，获得稍微浑浊的淡黄色产物 (钛元素的含量为 3.85 重量%)。采用乙二醇将其稀释，获得钛化合物为 1 重量 % 的乙二醇溶液。将该柠檬酸螯合钛化合物作为催化剂 A。

[催化剂 B: 乳酸螯合钛化合物]

使用备有搅拌机、冷凝器和温度计的 2L 烧瓶，从滴加漏斗向搅拌着的四异丙氧基钛 (285g、1.00 摩尔) 中滴加乙二醇 (218g、3.51 摩尔)。对添加速度进行调整，使得反应热将烧瓶中的物质加热至 50℃。对该反应混合物搅拌 15 分钟，向该反应烧瓶中加入 85 重量 % 的乳酸铵 (252g、2.00 摩尔) 水溶液，获得透明的淡黄色产物 (钛元素的含量为 6.54 重量%)。采用乙二醇将其稀释，获得钛化合物为 1 重量 % 的乙二醇溶液。将该乳酸螯合钛化合物作为催化剂 B。

[催化剂 C: 钛烷氧化合物]

使用备有搅拌机、冷凝器和温度计的 2L 烧瓶，从滴加漏斗向搅拌着的四异丙氧基钛 (285g、1.00 摩尔) 中滴加乙二醇 (496g、8.00 摩尔)。对添加速度进行调整，使得反应热将烧瓶中的物质加热至 50℃。从滴加漏斗慢慢加入 32 重量 % 的 NaOH (125g、1.00 摩尔) 水溶液，获得透明的黄色液体 (钛元素的含量为 4.44 重量%)。采用乙二醇将其稀释，获得钛化合物为 1 重量 % 的乙二醇溶液。将该钛烷氧化合物作为催化剂 C。

[实施例 1]

(胶态二氧化硅颗粒的乙二醇浆料)

在 40 重量份的乙二醇中混合 4 重量份的饱和氨水，一边搅拌，一边向其中添加 4 重量份的四戊基硅，获得平均粒径为 0.1 微米的胶态二氧化硅。此后，添加 100 重量份的乙二醇，通过加热，将乙二醇和水馏出，获得胶态二氧化硅的乙二醇浆料。

(聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物的制造)

预先装入约 120 重量份的对苯二甲酸二(羟基乙基)酯，在温度保持

在 250℃ 下的酯化反应槽中，连续用 4 小时的时间供给 100 重量份的高纯度的对苯二甲酸和 43 重量份的乙二醇形成的对苯二甲酸的乙二醇浆料，在完成供给后进一步使用 1 小时一边馏出水，一边进行酯化反应。此后，将 120 重量份的酯化反应产物移送至缩聚反应槽中。

此后，将向移送有酯化反应产物的上述缩聚反应槽中添加 0.01 重量份的二乙基膦酰基乙酸乙酯，此后，进一步添加 0.03 重量份乙酸镁的 4 水盐，以及上述催化剂 C，使得钛元素含量为 5ppm。此后，添加上述胶态二氧化硅的乙二醇浆料，使其在聚合物中的颗粒浓度为 0.1%。

此后，边搅拌低聚物，边将反应体系从 250℃ 慢慢升温至 285℃，同时将压力下降至 100Pa。在形成规定搅拌力矩的时间点，将反应体系用氮气清洗，回复至常压，使缩聚反应停止。

所得的树脂组合物在冷水中吐出为绳状，立即切断制成粒状产物。

颗粒熔融时 (250℃) 的体积电阻率为 $80\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ ($8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$)

(聚酯薄膜的制膜)

在减压干燥机中对上述聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物的颗粒进行干燥，将其提供给挤出机。

在挤出机中，在 280℃ 下将聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物形成熔融状态，通过齿轮泵和过滤器之后，供给 T 模，成型为片状后，由丝状电极施加静电，同时在表面温度保持为 20℃ 的浇注鼓上进行快速冷却固化。

采用表面温度为 90℃ 的辊组对该浇注薄膜进行加热，在纵向上拉伸 3.0 倍。

此后，将薄膜导入至拉幅机中，在 100℃ 的热风中预热后，在横向上拉伸 3.3 倍。此后直接在拉幅机内以 200℃ 的热风进行热处理，慢慢冷却至室温后，进行卷绕。所得薄膜的厚度为 10 微米。

(磁记录介质的制造)

在薄膜表面上涂布以下组成的磁性涂料和硬涂层。

(磁性涂料)

铁类金属强磁性粉末	100 重量份
氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物	10 重量份
聚氨酯弹性体	10 重量份
聚异氰酸酯	5 重量份
卵磷脂	1 重量份
甲基乙基酮	75 重量份
甲基异丁基酮	75 重量份
甲苯	75 重量份
炭黑	2 重量份
月桂酸	1.5 重量份
(硬涂层涂料)	
炭黑	100 重量份
聚酯聚氨酯树脂	100 重量份
甲基乙基酮	500 重量份
甲苯	500 重量份

进一步由测试用小型轧光装置(钢辊/尼龙辊)在70℃、2000N/cm的线压下进行轧光处理后,在70℃下进行48小时的固化。此后,将整带切为8mm宽度,组装至盒子中,制成盒带。

[实施例 2~4]

除了改变钛催化剂的种类或其添加量、碱土金属化合物的种类(实施例2采用与实施例1一样的乙酸镁四水盐。实施例4中为乙酸的1水盐)或其添加量、二乙基磷酰乙酸乙酯的添加量以外,按照与实施例1一样的方式获得聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物、薄膜和磁带。

[比较例 1]

除了将钛催化剂的添加量变更为换算为钛元素的重量基准计为60ppm以外,按照与实施例1一样的方式获得聚酯树脂、薄膜和磁带。

由于钛元素的量超过50ppm,因此树脂中产生的异物颗粒量较多,在制成磁带时频频发生漏失现象。

[比较例 2]

除了将钛催化剂的添加量变更为换算为钛元素的重量基准计为0.2ppm以外,试图按照与实施例1一样的方式获得聚对苯二甲酸乙二醇酯

树脂组合物等，但是不能获得具有可形成薄膜的聚合度的树脂。

[比较例 3]

作为聚合用催化剂，将催化剂 C 替换为三氧化铈，其添加量换算为铈元素的重量基准计为 200ppm，并且不使用乙酸镁的四水盐，除此以外按照与实施例 1 一样的方式获得聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物。

试图采用该树脂组合物按照与实施例 1 一样的方式进行制膜，但是其浇注性能不佳，所得薄膜的表面上发生坑状缺陷。该薄膜不值得用于加工成磁带。

[实施例 5]

(使用钛催化剂的树脂组合物)

除了不添加胶态二氧化硅以外，按照与实施例 2 一样的方式获得聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物。

(使用了铈催化剂的树脂组合物)

使用比较例 3 得到的聚酯树脂。

(层叠聚酯薄膜的制膜)

将上述 2 种聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物分别供给不同的挤出机，进行挤出，在供给套管上层叠 2 层，供给 T 模，成型为片状后，一边由丝状电极施加静电，一边在表面温度保温于 20℃ 的浇注鼓上快速冷却固化。

采用表面温度为 90℃ 的辊组对该浇注薄膜进行加热，在纵向上拉伸 3.0 倍。

此后，将薄膜导入至拉幅机中，在 100℃ 的热风中预热后，在横向上拉伸 3.3 倍。此后直接在拉幅机内以 200℃ 的热风进行热处理，慢慢冷却至室温后，进行卷绕。所得薄膜的层叠比率为使用钛催化剂的树脂为 90 重量%，使用铈催化剂的树脂为 10 重量%。

相对该层叠的薄膜，以使用钛催化剂的树脂侧作为涂布面，按照与实施例 1 一样的方式涂布磁性体，制成磁带。

[实施例 6]

除了将磷化合物由二乙基膦酰乙酸乙酯替换为三甲基磷酸，使其添加

量以换算为磷元素的重量基准计为 10ppm 以外,按照与实施例 1 一样的方式制成聚酯树脂组合物、薄膜和磁带。

[实施例 7]

除了将磷化合物由二乙基膦酰乙酸乙酯替换为磷酸,使其添加量以换算为磷元素的重量基准计为 10ppm 以外,按照与实施例 1 一样的方式制成聚酯树脂组合物、薄膜和磁带。

[实施例 8]

除了使催化剂 C 的添加量以换算为钛元素的重量基准计为 35ppm 以外,按照与实施例 1 一样的方式制成聚酯树脂组合物、薄膜和磁带。

[实施例 9-12]

除了在缩聚反应之前,以不同的添加量添加乙酸镁四水盐以外,按照与实施例 3 一样的方式制成聚酯树脂组合物、薄膜和磁带。

[实施例 13、14、比较例 4]

除了变更二乙基膦酰乙酸乙酯的添加量以外,按照与实施例 2 一样的方式制成聚酯树脂组合物、薄膜和磁带。

[比较例 5]

除了变更二乙基膦酰乙酸乙酯的添加量以外,按照与实施例 2 一样的方式试图进行聚酯树脂的聚合。但是聚合速度极慢,不能获得具有可形成薄膜的聚合度的树脂。

实施例 1-14 和比较例 1-5 的评价结果示于表 1-1, 2 中。

此外,表中,实施例 5 的各个元素的量是相对整个薄膜的值。此外,实施例 5 中的薄膜特性是对使用钛催化剂的树脂组合物侧的面进行评价的特性。

表 1-1 聚酯树脂特性

	钛元素量 (ppm)	钛催化 剂种类	碱土金属元素 量(种类/ppm)	磷元素量 (ppm)	锑元素量 (ppm)
实施例 1	5	C	Mg/30	10	0
实施例 2	15	B	Mg/30	10	0
实施例 3	5	A	无	10	0
实施例 4	2	A	Ca/100	35	0
实施例 5	13.5	B	Mg/27	10	20
实施例 6	5	C	Mg/30	10	0
实施例 7	5	C	Mg/30	10	0
实施例 8	35	C	Mg/30	10	0
实施例 9	5	A	Mg/15	10	0
实施例 10	5	A	Mg/60	10	0
实施例 11	5	A	Mg/70	10	0
实施例 12	5	A	Mg/100	10	0
实施例 13	15	B	Mg/30	1	0
实施例 14	15	B	Mg/30	80	0
比较例 1	60	C	Mg/30	10	0
比较例 2	0.2	C	Mg/30	10	0
比较例 3	0	-	无	10	200
比较例 4	15	B	Mg/30	0	0
比较例 5	15	B	Mg/30	120	0

表 1-2

	聚酯树脂特性		薄膜特性		
	熔融时的体 积电阻率 ($M\Omega \cdot cm$)	颗粒个数 (个/0.02mg)	浇注 性能	Ra (nm)	漏失个数(是 否合格/个)
实施例 1	80	3	○	6	合格/3
实施例 2	50	50	○	12	合格/12
实施例 3	500	7	△	5	合格/6
实施例 4	40	2	○	10	合格/10
实施例 5	-	-	○	10	合格/10
实施例 6	85	15	○	13	合格/16
实施例 7	90	30	○	14	合格/18
实施例 8	75	90	○	17	合格/25
实施例 9	250	10	○	12	合格/10
实施例 10	40	15	○	13	合格/15
实施例 11	30	55	○	15	合格/19
实施例 12	10	80	○	16	合格/24
实施例 13	30	85	○	17	合格/26
实施例 14	800	92	△	17	合格/28
比较例 1	60	260	○	20	不合格/50
比较例 2	-	-	-	-	-
比较例 3	1000	0	×	-	-
比较例 4	30	110	○	20	不合格/35
比较例 5	-	-	-	-	-

[实施例 15]

(聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物的制造)

预先装入约 120 重量份的对苯二甲酸二(羟基乙基)酯, 在温度保持在 250℃、压力保持在 $1.2 \times 10^5 Pa$ 下的酯化反应槽中, 连续用 4 小时的时间供给 100 重量份的高纯度的对苯二甲酸和 43 重量份的乙二醇形成的对苯二甲酸的乙二醇浆料, 在完成供给后进一步使用 1 小时进行酯化反应。此后, 将 120 重量份的酯化反应产物移送至缩聚反应槽中。

此后，向移送有酯化反应产物的上述缩聚反应槽中添加三乙基膦酰基乙酸酯的乙二醇溶液，使其以磷元素换算计为 10ppm，在 10 分钟后，添加乙酸镁 4 水盐的乙二醇溶液，使其相对所得的聚合物以镁元素换算计为 39ppm，还添加 1 重量的 % 柠檬酸螯合钛化合物（催化剂 A）的乙二醇溶液，使其相对所得的聚合物以钛原子换算计含量为 5ppm。

此后，以 30rpm 的转数搅拌低聚物，将反应体系从 250℃ 慢慢升温至 285℃，同时将压力下降至 40Pa。升温、降压达到最终温度、最终压力的时间一共为 60 分钟。在形成规定搅拌力矩的时间点，将反应体系用氮气清洗，使其回复至常压，使缩聚反应停止。从减压开始至达到规定搅拌力矩的时间为 3 小时。

所得的树脂组合物在冷水中吐出为绳状，立即切断制成粒状产物。

所得聚合物的固有粘度为 0.65。此外，通过测定，确定树脂组合物中来自钛催化剂的钛元素的含量为 5ppm，磷元素的含量为 10ppm，锶元素的含量为 0ppm。

（有机高分子颗粒的制造和添加）

有机高分子颗粒在晶种乳液聚合法中制造。此时，通过多阶段的晶种乳化获得粒度分布极窄的晶种颗粒。此后采用该晶种颗粒进行晶种乳液聚合。此后，通过以平均粒径的 2 倍为绝对滤过精度的ポール社制造的过滤器，进行 20 通路的循环过滤，获得平均粒径为 0.3 微米，交联度为 80%、粗大颗粒的分率为 0.001% 的乙烯基苯-二乙烯基苯共聚物有机高分子颗粒的水浆料。

上述颗粒在弯头型双轴挤出机中形成熔融状态，向其中添加有机高分子颗粒，使得其在最终树脂组合物中的含有率为 2 重量%。

在添加有机高分子颗粒后，使得挤出机的弯口保持在 1KPa 的真空度下，同时在 280℃ 将树脂组合物熔融挤出，进行切割，获得含有有机高分子颗粒的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物的颗粒。所得聚合物的固有粘度为 0.60。

（层叠聚酯薄膜的制膜）

将 20 重量份添加有上述有机高分子颗粒的树脂组合物和 80 重量份添加颗粒前的树脂组合物分别进行干燥,并分别投入至不同的单轴挤出机中,在 T 模上合流后,以 5:1 的层叠比进行 2 层层叠,在 290℃ 下熔融挤出,形成片状,在 120℃ 的拉伸温度下对所得的片进行双轴拉伸,获得厚度为 6 微米的层叠薄膜。评价该层叠薄膜的特性,结果为薄膜表面性良好。

[实施例 16]

在制造聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物的过程中,将 100 重量份高纯度的对苯二甲酸替换为 95 重量份的高纯度对苯二甲酸和 5 重量份的 5-磺基间苯二甲酸钠,将催化剂 A 的添加量变更为以 Ti 元素换算为 10ppm。此外,在有机高分子颗粒的水浆料中,相对于有机高分子颗粒添加 1 重量%的聚乙烯基吡咯烷酮,在常温下搅拌 3 小时,对有机高分子颗粒进行表面处理。除此以外,根据与实施例 15 一样的方法获得聚酯树脂组合物和薄膜。

[实施例 17]

除了使用 0.5 微米的聚硅氧烷作为有机高分子颗粒以外,根据与实施例 15 一样的方法获得聚酯树脂组合物和薄膜。

[实施例 18]

用催化剂 B 替换催化剂 A,使得三乙基磷酰乙酸酯的添加量以磷元素换算为 20ppm,另外,作为有机高分子颗粒,使乙烯基苯-二乙烯基苯的平均粒径为 0.8 微米,粗大颗粒的分率为 0.005%。除此以外,根据与实施例 15 一样的方法获得聚酯树脂组合物和薄膜。

[实施例 19]

用催化剂 C 替换催化剂 A,使得三乙基磷酰乙酸酯的添加量以磷元素换算为 40ppm,另外,作为有机高分子颗粒,使乙烯基苯-二乙烯基苯的平均粒径为 2.7 微米,粗大颗粒的分率为 0.01%。除此以外,根据与实施例 15 一样的方法获得聚酯树脂组合物和薄膜。

[比较例 6]

添加三氧化铈以替换催化剂 A,使得其相对所得聚合物,以铈元素换

算计为 200ppm，除此以外，根据与实施例 15 一样的方法获得聚酯树脂组合物和薄膜。尽管聚合反应性良好，但是在制膜时浇注鼓、预热辊被污染，且薄膜表面的伤和粗大突起激增。

[参考例 1]

作为有机高分子颗粒，使乙烯基苯-二乙烯基苯粗大颗粒的分率为 0.02%。除此以外，根据与实施例 15 一样的方法获得聚酯树脂组合物和薄膜。薄膜表面的伤增加，特别是粗大突起的值高达 300 个/100cm²。

[参考例 2]

使得三乙基膦酰乙酸酯的添加量以磷元素计为 20ppm。此外，作为有机高分子颗粒，使乙烯基苯-二乙烯基苯的平均粒径为 5 微米，粗大颗粒的分率为 0.005%。除此以外，根据与实施例 15 一样的方法获得聚酯树脂组合物和薄膜。薄膜表面的伤增加，特别是粗大突起的值高达 250 个/100cm²。

[参考例 3]

使得三乙基膦酰乙酸酯的添加量以磷元素换算计为 60ppm。除此以外，根据与实施例 15 一样的方法试图制造聚酯树脂组合物。但是，不能对颗粒进行混炼加工，此外，不能获得具有可形成薄膜的聚合度的树脂组合物。

[比较例 7]

除了使得催化剂 A 的添加量以钛元素换算计为 100ppm 以外，根据与实施例 15 一样的方法获得聚酯树脂组合物和薄膜。薄膜的粗大突起的值高达 200 个/100cm²。

在表 2-1 ~ 3 中示出了实施例 15-19、参考例 1-3、比较例 6, 7 的评价结果。

表 2-1

	聚酯树脂组合物的特性			
	催化剂种类	钛元素含量 (ppm)	磷元素含量 (ppm)	锑元素含量 (ppm)
实施例 15	A	5	10	0
实施例 16	A	10	10	0
实施例 17	A	5	10	0
实施例 18	B	5	20	0
实施例 19	C	5	40	0
比较例 6	-	0	10	200
比较例 7	A	100	10	0
参考例 1	A	5	10	0
参考例 2	A	5	20	0
参考例 3	A	5	60	0

表 2-2

	聚酯树脂组合物含有的有机高分子颗粒的特性		
	有机高分子颗粒种类	平均粒径 (微米)	粗大颗粒的 分率 (%)
实施例 15	乙烯基苯-二乙烯基苯	0.3	0.001
实施例 16	乙烯基苯-二乙烯基苯	0.3	0.001
实施例 17	聚硅氧烷	0.5	0.001
实施例 18	乙烯基苯-二乙烯基苯	0.8	0.005
实施例 19	乙烯基苯-二乙烯基苯	2.7	0.010
比较例 6	乙烯基苯-二乙烯基苯	0.3	0.001
比较例 7	乙烯基苯-二乙烯基苯	0.3	0.001
参考例 1	乙烯基苯-二乙烯基苯	0.3	0.020
参考例 2	乙烯基苯-二乙烯基苯	5.0	0.005
参考例 3	-	-	-

表 2-3

	薄膜特性		
	浇注鼓·预热 辊的污染	薄膜表面伤	薄膜表面粗大突起 (个/100cm ²)
实施例 15	○	○	20
实施例 16	○	○	30
实施例 17	○	○	30
实施例 18	○	○	50
实施例 19	○	○	80
比较例 6	△	×	200
比较例 7	△	△	200
参考例 1	△	△	300
参考例 2	△	×	250
参考例 3	-	-	-

[实施例 20]

(催化剂的配制)

向 94.95 重量份乙二醇中加入 0.05 重量份作为配位化合物 β 的上述结构式 D 表示的化合物, 在 150℃ 下加热 30 分钟, 使其溶解。向该乙二醇溶液中加入 5 重量份作为化合物 α 的乙酰乙酸钛的异丙醇溶液 (浓度以钛元素换算计为 10 重量%), 在 150℃ 下进行 1 小时的溶解, 获得催化剂浆料。相对于浆料, 钛元素的含量为 5000ppm。

(聚酯树脂组合的制造)

将 86 重量份的对苯二甲酸和 39 重量份乙二醇的酯化反应物作为贮留成分, 向其中加入 86 重量份的对苯二甲酸和 39 重量份的乙二醇, 继续在 250℃ 下进行酯化反应, 从反应率达到 97% 或其以上的酯化反应物将与 86 重量份对苯二甲酸相当的反应物移至缩聚釜中, 此后, 添加 0.1 重量份上述催化剂和 0.004 重量份甲基磷酸二甲基酯, 并移至缩聚反应槽中。此后, 一边加热升温, 一边将反应体系慢慢减压, 在 133Pa 的减压下, 在 285℃ 下根据通常的方法在恒定的搅拌速度下聚合 3 小时, 获得固有粘度为 0.630 的聚酯组合物 I。

[实施例 21-23]

除了对催化剂配制中的添加量按照表 3-1 记载的进行变更以外，按照与实施例 20 一样的方式，获得催化剂和固有粘度为 0.64，0.63，0.64 的聚酯树脂组合物 II，III 和 IV。

[实施例 24]

(催化剂的配制)

向 94.975 重量份乙二醇中加入 0.025 重量份作为配位化合物 β 的上述结构式 D 表示的化合物，在 150℃ 下加热 30 分钟，使其溶解。向该乙二醇溶液中加入 5 重量份作为化合物 α 的四丁基钛酸酯的异丙醇溶液（浓度以钛元素换算计为 10 重量%），在 150℃ 下进行 1 小时的溶解，获得催化剂浆料。相对于浆料，钛的含量为 5000ppm。

(聚酯树脂组合物的制造)

作为催化剂，添加 0.1 重量份上述物质以替换添加 0.004 重量份甲基膦酸二甲基酯，还添加 0.005 重量份的甲基膦酸二丙基酯，除此以外，按照与实施例 20 一样的方法，获得固有粘度为 0.630 的聚酯树脂组合物 V。

[实施例 25]

在 25℃ 下向 94.7 重量份乙二醇中混合 0.3 重量份作为配位化合物 β 的上述结构式 D 表示的化合物，向该乙二醇溶液中加入 5 重量份作为化合物 α 的柠檬酸钛螯合物的异丙醇溶液（浓度以钛元素换算计为 10 重量%），在常温下混合，获得催化剂浆料。相对于浆料，钛的含量为 5000ppm。

(聚酯的制造)

作为催化剂，添加 0.16 重量份上述物质以替换添加 0.004 重量份甲基膦酸二甲基酯，还添加 0.004 重量份的二乙基膦酰基乙酸乙酯，进一步添加 0.03 重量份的乙酸镁四水盐，除此以外，按照与实施例 20 一样的方法，获得固有粘度为 0.63 的聚酯树脂组合物 VI。

[实施例 26]

除了使用钛过氧代柠檬酸铵水溶液以外，按照与实施例 25 一样的方法，获得固有粘度为 0.64 的聚酯树脂组合物 VII。

[比较例 8]

将 86 重量份的对苯二甲酸和 39 重量份乙二醇的酯化反应物作为贮留成分，向其中加入 86 重量份的对苯二甲酸和 39 重量份的乙二醇，继续在 250℃ 下进行酯化反应，从反应率达到 97% 或其以上的酯化反应物将与 86 重量份对苯二甲酸相当的反应物移至缩聚釜中，此后，添加 0.0035 重量份四丁基钛酸酯，0.005 重量份甲基膦酸二丙炔酯，并移至缩聚反应槽中。此后，一边加热升温，一边将反应体系慢慢减压，在 133Pa 的减压下和 285℃ 下根据通常的方法在恒定的搅拌速度下聚合 3 小时，获得固有粘度为 0.630 的聚酯组合物 VIII。

[比较例 9]

除了不添加甲基膦酸二丙炔酯以外，按照与比较例 8 一样的方法，获得固有粘度为 0.63 的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物 IX 的碎片。

[比较例 10]

除了添加 0.012 重量份三氧化锑以代替 0.0035 重量份四丁基钛酸酯和 0.005 重量份甲基膦酸二丙炔酯以外，按照与比较例 8 一样的方法，获得固有粘度为 0.63 的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂组合物 X 的碎片。

表 3-1, 2 中示出了实施例 20~26 和比较例 8~10 的评价结果。

表 3-1

	催化剂					% BB	聚合物特性
	化合物 α	化合物 β	摩尔比 (化合物 β/化合物 α)	添加量 (金属量 ppm)	磷化合物名称		
实施例 20	乙酰乙酸钛	D	0.009	5	甲基膦酸二甲基酯	0.91	0.63
实施例 21	乙酰乙酸钛	D	0.005	5	甲基膦酸二甲基酯	0.95	0.64
实施例 22	乙酰乙酸钛	H	0.005	5	甲基膦酸二丙基酯	0.95	0.63
实施例 23	乙酰乙酸钛	C	0.005	5	苯基膦酸二甲基酯	0.95	0.64
实施例 24	四丁基钛酸酯	D	0.005	5	甲基膦酸二苯基酯	0.95	0.63
实施例 25	柠檬酸钛螯合物	D	0.054	8	二乙基膦酰基乙酸乙酯	0.95	0.63
实施例 26	钛过氧柠檬酸铵	D	0.054	8	二乙基膦酰基乙酸乙酯	0.94	0.64
比较例 8	四丁基钛酸酯	无	-	5	甲基膦酸二丙炔基酯	0.98	0.63
比较例 9	四丁基钛酸酯	无	-	5	无	1.21	0.63
比较例 10	铈	无	-	100	无	1.01	0.63

表 3-2

	色调		异物数 (个/0.02mg)	熔融电阻率 [MΩ·cm]	聚酯组合 物名称
	L	b			
实施例 20	60.1	2.5	10	510	I
实施例 21	60.2	2.5	3	500	II
实施例 22	60.1	2.6	3	490	III
实施例 23	60.2	2.7	3	490	IV
实施例 24	60.3	2.5	3	500	V
实施例 25	57.3	1.5	20	80	VI
实施例 26	57.2	1.4	15	80	VII
比较例 8	60.3	5.3	3	3	VIII
比较例 9	60.4	8.6	3	3	IX
比较例 10	56.3	2.5	120	120	X

[实施例 27]

将上述聚酯树脂组合物 V 充分干燥，提供给挤出机，在浇注鼓上熔融挤出，一边对浇注鼓上施加静电，一边使其紧密接触，进行快速冷却，在制成单层的未拉伸薄膜后，将其分别在 90℃ 下纵向拉伸 3.5 倍，在 105℃ 下横向拉伸 3.5 倍，获得厚度为 10 微米的聚酯薄膜。制膜性良好。由此所得的薄膜粗大突起较少，而且色调良好。

[实施例 28]

将上述聚酯树脂组合物 III 充分干燥后，提供给层叠制膜装置的主层挤出机中。另外，在将上述聚酯树脂组合物 IV 干燥后，提供给副层挤出机，从双层模在浇注鼓上进行熔融挤出，一边对浇注鼓上施加静电，一边使其紧密接触，进行快速冷却，制成主层/副层厚度比为 6/1 的双层未拉伸薄膜。此后，对该未拉伸薄膜分别在 90℃ 下纵向拉伸 3.5 倍，在 105℃ 下横向拉伸 3.5 倍，获得厚度为 8 微米（副层厚度为 1.33 微米）的层叠聚酯薄膜。制膜性良好。由此所得的薄膜粗大突起较少，而且色调良好。

[实施例 29]

除了将上述聚酯树脂组合物 III 作为主层，将上述聚酯树脂组合物 V 作为副层以外，按照与实施例 28 一样的方法，获得厚度为 8 微米（副层厚度为 1.33 微米）的层叠聚酯薄膜。制膜性良好。由此所得的薄膜粗大突起

较少，而且色调良好。

[实施例 30]

除了使用上述聚酯树脂组合物 VI 以外，按照与实施例 27 一样的方法，获得厚度为 10 微米的聚酯薄膜。制膜性良好。由此所得的薄膜粗大突起较少，而且色调良好。

[比较例 11]

除了使用上述聚酯树脂组合物 IX 以外，按照与实施例 27 一样的方法，获得厚度为 10 微米的聚酯薄膜。该薄膜在静电施加浇注性方面不存在问题。由此所得的薄膜粗大突起较少，但色调差，此外热稳定性差，生产性差。

[比较例 12]

除了使用上述聚酯树脂组合物 X 作为主层，将上述聚酯树脂组合物 IX 作为副层以外，按照与实施例 28 一样的方法，获得厚度为 8 微米（副层厚度为 1.33 微米）的层叠聚酯薄膜。该薄膜在静电施加浇注性方面不存在问题。由此所得的薄膜粗大突起较多，色调差，此外热稳定性差，生产性差。

表 4-1, 2 中示出了实施例 27~30、比较例 11, 12 的评价结果。

表 4-1

	聚合物组成		异物数 (个/0.02mg)	%BB 6 小时	静电施加 浇注性
	主层	副层			
实施例 27	聚酯组 合物 V		10	1.01	B
实施例 28	聚酯组 合物 III	聚酯组 合物 IV	3	1.05	B
实施例 29	聚酯组 合物 III	聚酯组 合物 V	3	1.05	B
实施例 30	聚酯组 合物 VI		20	1.05	S
比较例 11	聚酯组 合物 IX		3	1.31	B
比较例 12	聚酯组 合物 X	聚酯组 合物 IX	60	1.2	B

表 4-2

	色调		表面粗大突起数	
	L	b	H1 (个/100cm ²)	H2 (个/100cm ²)
实施例 27	59.1	2.5	37	1
实施例 28	59.1	2.6	19	1
实施例 29	59.1	2.6	23	1
实施例 30	57	1.5	45	1
比较例 11	59.4	8.6	19	1
比较例 12	57.3	5.5	110	2