

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008年2月7日 (07.02.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/016114 A1(51) 国際特許分類:
C08G 63/88 (2006.01)

[JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/065190

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2007年8月2日 (02.08.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-211120 2006年8月2日 (02.08.2006) JP
特願2007-045772 2007年2月26日 (26.02.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1080014 東京都港区芝四丁目14番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 道子 (YOSHIDA, Michiko) [JP/JP]; 〒5100848 三重県四日市市東邦町1番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Mie (JP). 土井 武之 (DOI, Takeyuki) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 前田 直弥 (MAEDA, Naoya) [JP/JP]; 〒5108530 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 木村 寿 (KIMURA, Hisashi)

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: POLYESTER RESIN PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂粒子、及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a polyester resin particle which enables to obtain a molded article having high transparency by thermofforming, while suppressing fusion bonding of particles when polyester prepolymer particles are subjected to crystallization or a heat treatment such as a solid-phase polycondensation without decreasing the solid-phase polycondensation rate. Specifically disclosed is a method for producing a polyester resin wherein a polyester prepolymer particle obtained by melt polycondensation of a dicarboxylic acid component and a diol component is subjected to a hot water treatment and a heat treatment in this order. When the hot water treatment is performed, a polyester prepolymer particle having an intrinsic viscosity of not less than 0.10 dL/g but not more than 1.0 dL/g and a density of not more than 1.36 g/cm³ is brought into contact with a hot water having a temperature higher than the glass transition temperature of the polyester prepolymer particle but lower than 100°C under the conditions satisfying the following formula (1). $40 \leq (T - T_g)t \leq 6000$ (1) (In the formula, t represents hot water treatment time (second), T represents hot water temperature (°C), and T_g represents glass transition temperature of polyester prepolymer particle (°C).)

(57) 要約: 固相重縮合速度を低下させることなく、ポリエステルプレポリマー粒子を結晶化や固相重縮合等の加熱処理に供する際の融着を抑制し、熱成形により透明性の高い成形品を得ることが可能なポリエステル樹脂粒子を提供する。ジカルボン酸成分とジオール成分とを熔融重縮合して得られたポリエステルプレポリマー粒子に熱水処理及び加熱処理をこの順に行うポリエステル樹脂の製造方法。前記熱水処理を行うに際し、固有粘度が0.10 dL/g以上1.0 dL/g以下で、密度が1.36 g/cm³以下のポリエステルプレポリマー粒子を、該ポリエステルプレポリマー粒子のガラス転移温度より高く100°C未満の温度の熱水に、以下の式(1)を満たす条件で接触させる。 $40 \leq (T - T_g)t \leq 6000$ (1) (式中、t: 熱水処理時間(秒)、T: 熱水温度(°C)、T_g: ポリエステルプレポリマー粒子のガラス転移温度(°C))

WO 2008/016114 A1

明 細 書

ポリエステル樹脂粒子、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル樹脂粒子、及びその製造方法に関する。詳しくは、結晶化や固相重縮合等の加熱処理時における粒子の融着を抑制し、且つ、透明性の高いポリエステル樹脂成形品を得ることができる、ポリエステル樹脂粒子、ポリエステル樹脂粒子の製造方法に関する。

また、本発明は、低分子量のポリエチレンテレフタレートプレポリマーを特定条件で段階的に加熱処理して固相重縮合反応を行う際に、加熱処理時における粒子の融着を抑制して、高分子量のポリエチレンテレフタレート(以下「PET」と略すことがある)を製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] ポリエステル樹脂は、例えば繊維、生地、成形用樹脂及び飲料用ボトルなどの材料として、幅広く用いられている。そして各種用途に必要な成形加工性、機械的特性を引き出すために、ポリエステル樹脂の重縮合度(通常は分子量や固有粘度で表される)を所定のレベルまで上げることが行われている。その方法としては例えば、熔融重縮合によりポリエステル樹脂のプレポリマー(以下、ポリエステルプレポリマーと略すことがある)を得た後、このプレポリマーを粒子化し、固相重縮合により重縮合度を上げる方法が知られており、この様な方法は工業的規模でのポリエステル樹脂粒子生産において、広く用いられている。

[0003] この方法においては、一般的に、ポリエステルプレポリマー粒子を固相重縮合工程に供する前に、結晶化工程及び乾燥工程を設け、粒子の融着や加水分解を抑制する方法がとられている。結晶化工程や乾燥工程においては、ポリエステルプレポリマー粒子同士が融着する場合があるので、この様な融着を回避するために、様々な改良方法が提案されている。例えば、ポリエステルプレポリマー粒子をそのガラス転移温度(T_g)よりも 10°C 以上低い温度の温水に浸漬し、水を特定の線速度以上で流しながら、 T_g よりも 15°C を越える温度まで1時間当たり 100°C を超えない速度で昇温す

ることで、融着を回避する方法が提案されている(特許文献1参照)。更には、乾燥工程前に、ポリエステルプレポリマー粒子を110℃以上の加熱水蒸気で処理する方法(特許文献2参照)や、80℃～100℃の水または水蒸気で5分～25分処理する方法も提案されている(特許文献3参照)。

[0004] 一方、主にポリエステル樹脂やその成形品の品質改良を目的として、ポリエステル樹脂粒子を水に接触させ、オリゴマーやアセトアルデヒド等を低減させる方法も提案されている(特許文献4, 5, 6参照)。

[0005] また、PETは、機械的強度、化学的安定性等その優れた特性により数多くの材料及び製品、例えば繊維、生地、成形用樹脂及び飲料用ボトルなどで幅広く用いられている。そして、PETは、その用途に応じて必要とされる分子量(固有粘度)が異なり、例えば、ボトル用では通常0.70～0.95dL/gであり、タイヤコード用では通常0.95～1.20dL/gであるとされている。

[0006] そのため上記用途に必要な成形加工性、機械的特性を引き出すためには、分子量(固有粘度)を所定のレベルにまで上げる必要があり、その方法としてポリエチレンテレフタレート(PET)の原料を熔融重縮合して得られるPETプレポリマーを引き続き固相重縮合し、高分子化する方法が工業的に広く用いられている。固相重縮合は、通常熔融重縮合によって得られたPETプレポリマーを不活性ガス雰囲気下又は減圧下で加熱処理することにより行われるが、所望の分子量に達するのに比較的長時間を要するために、より生産性に優れた製造方法が望まれている。かかる方法として、熔融重縮合で比較的低重合度のPETプレポリマーを得、このプレポリマーを高温で固相重縮合する方法が提案されている。

[0007] しかしながら、高温の固相重縮合時にはPETプレポリマー粒子同士の融着という問題が発生しやすい。しかるに、従来においては、この融着に関する検討は十分になされていないのが現状である。

[0008] 例えば、特許文献7には、固相重縮合工程において連続した2段以上の移動床を用いる加熱処理工程が開示されている。この特許文献7で開示された技術は、固有粘度が概ね0.5～0.65dL/gである中程度の分子量のPETプレポリマー粒子を固相重縮合するにあたり、粒子同士が融着しないように段階的に昇温するものであるが

、重縮合反応速度は必ずしも改良されるものではない。また、この中程度の分子量のプレポリマーを得るための溶融重縮合設備は、低分子量のプレポリマーを得る設備より高価になるので、総合的な観点から必ずしも満足できる方法ではなかった。

特許文献1:特開平1-180309号公報

特許文献2:特開昭59-25815号公報

特許文献3:英国特許836742号公報

特許文献4:特開平7-233248号公報

特許文献5:特開平7-286046号公報

特許文献6:特開2004-67964号公報

特許文献7:米国特許5408035号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、特許文献1に記載の方法では、設備が大掛かりになる上、処理に長時間を要するため、工業規模での実施には不向きであるという問題があった。また、特許文献2に記載の方法では、固相重縮合工程での重縮合速度が低下してしまうという問題があり、特許文献3に記載の方法では、熱水から取り出した直後に粒子同士の融着が生じたり、固相重縮合速度が低下したりするという問題があった。

[0010] 一方、特許文献4, 5, 6にはポリエステルプレポリマー粒子の融着防止に関する記載はなく、且つ、記載されている熱水処理時間は30分以上と長いため、工業的規模での実施には不向きな処理であり、更には、この様な処理を受けたポリエステルプレポリマー粒子は、固相重縮合速度が低下してしまう問題もあった。

[0011] 本発明の目的は、この様な課題に鑑みてなされたものであり、固相重縮合速度を低下させることなく、ポリエステルプレポリマー粒子を結晶化や固相重縮合等の加熱処理に供する際の融着を抑制し、熱成形により透明性の高い成形品を得ることが可能なポリエステル樹脂粒子を製造する技術を提供することである。

また、比較的 low 分子量のポリエチレンテレフタレートプレポリマー粒子を加熱処理して、粒子の融着を生ずることなく、大きな重縮合反応速度で固相重縮合し、より高分子量のポリエチレンテレフタレートを効率良く製造しうる工業的に有用な製造方法を

提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは鋭意検討の結果、ポリエステル樹脂粒子を製造する際に、特定範囲の固有粘度と密度を有するポリエステルプレポリマー粒子に特定の熱水処理を行うことで、その後の加熱処理により結晶化させる際の融着を抑制可能であり、また、前記の熱水処理及び加熱処理により結晶化されたポリエステルプレポリマーに特定の加熱処理を行って固相重縮合させることにより、熱成形により透明性の高い成形品を得ることが可能なポリエステル樹脂を得ることができることを見出した。

[0013] 更に、本発明者らは、微細球晶を含有する表面結晶層を特定の厚さで有する結晶化したポリエステルプレポリマー粒子は、加熱処理の際に融着しにくい傾向があり、また、微細球晶を含有する表面結晶層を特定の厚さで有するポリエステル樹脂粒子は、熱成形により、透明性に優れた成形品となる傾向にあることを見出した。

また、本発明者らは、固体状態で加熱処理する条件を詳細に検討し、常法よりも安定的に高分子量のポリエチレンテレフタレートが製造できる、すなわち、「結晶化工程」、「第1段固相重縮合工程」をこの順で含み、結晶化工程と第1段固相重縮合工程の温度条件、時間条件を特定の範囲にすることにより、第1段固相重縮合工程以降の耐融着性が向上することを見出した。

[0014] 本発明は、上記知見に基いて達成されたものであり、以下の要旨を有する。

[0015] 1. ジカルボン酸成分とジオール成分とを熔融重縮合して得られたポリエステルプレポリマー粒子に熱水処理及び加熱処理をこの順に行うポリエステル樹脂の製造方法であって、

前記熱水処理を行うに際し、固有粘度が0.10dL/g以上1.0dL/g以下で、密度が1.36g/cm³以下のポリエステルプレポリマー粒子を、該ポリエステルプレポリマー粒子のガラス転移温度より高く100℃未満の温度の熱水に、以下の式(1)を満たす条件で接触させることを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法。

$$40 \leq (T - T_g)t \leq 6000 \quad (1)$$

(式中、tは熱水処理時間(秒)、Tは熱水温度(℃)、T_gはポリエステルプレポリマー粒子のガラス転移温度(℃)を示す。)

2. 前記ポリエステルプレポリマー粒子が、チタン化合物及び／又はゲルマニウム化合物を含む重縮合触媒を用いた溶融重縮合により得られたものである上記1に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
3. 前記ポリエステルプレポリマー粒子の平均粒径が0.5mm以上10mm以下の粒子である上記1又は2に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
4. 前記熱水処理時間t(秒)が、1秒以上300秒以下である上記1乃至3の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
5. 前記加熱処理を、120℃以上245℃以下の温度で行う上記1乃至4の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
6. 前記加熱処理が結晶化工程を含み、該結晶化工程において、厚さが15 μ m以上110 μ m以下の表面結晶層を有し、固有粘度が0.10dL/g以上1.0dL/g以下の結晶化ポリエステルプレポリマー粒子を得る上記1乃至5の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
7. 前記加熱処理が固相重縮合工程を含み、該固相重縮合工程において、厚さが15 μ m以上110 μ m以下の表面結晶層を有し、固有粘度が0.60dL/g以上1.5dL/g以下のポリエステル樹脂粒子を得る上記1乃至6の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
8. 前記加熱処理が、結晶化工程と固相重縮合工程とをこの順に含む上記1乃至7の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
9. 前記結晶化工程において、厚さが15 μ m以上110 μ m以下の表面結晶層を有し、固有粘度が0.10dL/g以上0.40dL/g以下の結晶化ポリエステルプレポリマー粒子を得、前記固相重縮合工程において、厚さが15 μ m以上110 μ m以下の表面結晶層を有し、固有粘度が0.60dL/g以上1.5dL/g以下のポリエステル樹脂粒子を得る上記8に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
10. 前記ポリエステルプレポリマー粒子の末端カルボキシル基濃度が50当量/トン以下である上記9に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
11. 厚さが15 μ m以上110 μ m以下の表面結晶層を有し、固有粘度が0.10dL/g以上1.0dL/g以下である結晶化ポリエステルプレポリマー粒子。

12. 厚さが $15\mu\text{m}$ 以上 $110\mu\text{m}$ 以下の表面結晶層を有し、固有粘度が 0.60dL/g 以上 1.5dL/g 以下であるポリエステル樹脂粒子。

13. ポリエステルプレポリマーがポリエチレンテレフタレートプレポリマーであり、また、固体状態で加熱処理を行うにあたり、該加熱処理が、結晶化工程及び第1段固相重縮合工程をこの順で含み、かつ、下記の(A)及び(B)を満足することを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法。

(A) 結晶化工程でポリエチレンテレフタレートプレポリマーを処理するに際し、該処理の温度 T_x が 110°C 以上 210°C 以下、該処理の時間 θ_x が3分以上30分以下である。

(B) 第1段固相重縮合工程が、結晶化工程を経たポリエチレンテレフタレートプレポリマーを不活性ガス雰囲気下又は減圧下で、結晶化工程での処理の温度 T_x 以下の温度から昇温を開始して第1段固相重縮合工程の反応温度 T_1 まで昇温する過程を含み、温度 $T_x(^{\circ}\text{C})$ から温度 $T_1(^{\circ}\text{C})$ までを30分以内で昇温し、かつ温度 T_1 での反応時間 θ_1 が下記式(2)～(4)を満たす工程である。

$$T_x + 20 \leq T_1 \quad (2)$$

$$180^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 230^\circ\text{C} \quad (3)$$

$$\theta_x < \theta_1 \quad (4)$$

14. 前記固体状態で加熱処理に先立ち、ポリエステルプレポリマーを該ポリエステルプレポリマーのガラス転移温度より高く、 100°C 未満の温度の熱水に、以下の式(1)を満たす条件で接触させる熱水処理を行う上記13に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

$$40 \leq (T - T_g)t \leq 6000 \quad (1)$$

15. 前記加熱処理が、前記第1段固相重縮合工程の後に昇温工程を有しており、該昇温工程が、前記結晶化工程及び第1段固相重縮合工程を経たポリエチレンテレフタレートプレポリマーを不活性ガス雰囲気下又は減圧下で、第1段固相重縮合工程の反応温度 T_1 以下の温度から昇温を開始して最高到達温度 T_2 まで昇温する工程であり、温度 $T_1(^{\circ}\text{C})$ から $(T_1 + 15)(^{\circ}\text{C})$ までを30分以内で昇温し、かつ温度 $T_1(^{\circ}\text{C})$ 及び温度 $T_2(^{\circ}\text{C})$ が下記式(5)及び(6)を満足する工程である上記13又は14に記

載のポリエステル樹脂の製造方法。

$$T1 + 15 \leq T2 \quad (5)$$

$$205^{\circ}\text{C} \leq T2 \leq 240^{\circ}\text{C} \quad (6)$$

16. 前記加熱処理が、第1段固相重縮合工程の後の昇温工程の後に第2段固相重縮合工程を有しており、該第2段固相重縮合工程が、結晶化工程、第1段固相重縮合工程及び昇温工程を経たポリエチレンプレポリマーを不活性ガス雰囲気下又は減圧下で反応させる工程であり、かつ、その反応の温度 $T3$ が 190°C 以上 240°C 以下である上記15に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

17. 前記結晶化工程が流動床で実施される上記6乃至10、及び13乃至16の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

18. 前記第1段固相重縮合工程の後の昇温工程が流動床で実施される上記15乃至17の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

19. 前記加熱処理に供されるポリエチレンテレフタレートプレポリマーの固有粘度が 0.18dL/g 以上 0.40dL/g 以下で、該ポリエチレンテレフタレートプレポリマーを固体状態で加熱処理して得られるポリエチレンテレフタレートの固有粘度が 0.70dL/g 以上である上記13乃至18の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

20. 前記加熱処理に供されるポリエチレンテレフタレートプレポリマーが粒子であり、その平均質量が 0.1mg/粒 以上 30mg/粒 以下である上記13乃至19の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

21. 前記加熱処理に供されるポリエチレンテレフタレートプレポリマーの末端カルボキシル基濃度が 100当量/トン 以下である上記13乃至20の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

22. 得られるポリエチレンテレフタレートがチタン化合物、及び／又は、タングステン化合物を含有する上記項13乃至21の何れか1項に記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明のポリエステル樹脂の製造方法に従って、ポリエステルプレポリマー粒子を熱水処理した後加熱処理してポリエステル樹脂粒子を製造するに当たり、特定範囲

の固有粘度と密度を有するポリエステルプレポリマー粒子に特定の条件で熱水処理を行うことにより、その後、ポリエステルプレポリマー粒子を結晶化や固相重縮合等の加熱処理に供する際のポリエステルプレポリマー粒子同士の融着が抑制される。しかも、この熱水処理により、固相重縮合速度の著しい低下を引き起こすこともない。

[0017] 本発明の結晶化ポリエステルプレポリマー粒子は、加熱処理に供する際の融着が抑制され、且つ、固相重縮合速度の著しい低下のないものである。また、本発明のポリエステル樹脂粒子を用いることにより、透明性の高いポリエステル樹脂成形品を得ることができる。

これは、特定条件の熱水処理により粒子最表面に可塑化された高結晶化速度を有する層が形成されることによると考えられる。

[0018] また、本発明によれば、熔融重縮合によって得られた低分子量のPETプレポリマー粒子を融着させることなく、大きな重縮合反応速度で固相重縮合を行って高分子量のPETを効率的に製造することができる。

即ち、本発明のPETの製造方法は、熔融重縮合によって得られたPETプレポリマー粒子を固体状態で加熱処理することにより、各種の用途に適した所望の高分子量のPETを効率よく製造する方法であり、その際、所定条件下で結晶化及び固相重縮合を行うことを要件とするものである。この所定条件に制御された結晶化及び固相重縮合を行うことにより、従来法におけるような条件、即ち、結晶化を30分以上で行う場合よりも、高分子量領域において高い耐融着性が得られる。従って、重縮合反応速度を維持した上で固相重縮合時の融着トラブル回避等の生産性向上や省エネルギー化が可能となる。

[0019] 本発明の方法により得られるPETは、分子量が高く、飲料用ボトルや工業用繊維など幅広い用途に用いることができる。また、低分子量のPETプレポリマーを固相重縮合の原料として利用できるので、この低分子量PETプレポリマーを製造するための熔融重縮合工程における設備負荷も低減することができ、経済的にも有利である。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]通常結晶化ポリエステルプレポリマー粒子のトランスクリスタル層、内部結晶層を示す図である。

[図2]本発明の結晶化ポリエステルプレポリマー粒子の表面結晶層、内部結晶層を示す図である。

[図3]実施例及び比較例で用いた加熱処理装置を示す模式図である。

[図4]実施例及び比較例で用いた融着試験装置を示す模式図である。

符号の説明

- [0021] 1:加熱処理管
 2:ガス流量計
 3:窒素導入管
 4:窒素予熱管
 5:オイルバス
 6:分散板
 7:試料層
 8:フィルター
 9:ガスパージ口
 10:枝管
 11:熱電対
 12:温度計
- [0022] 21:加熱処理管
 22:ガス流量計
 23:窒素導入管
 24:窒素予熱管
 25:オイルバス
 26:分散板
 27:試料層
 28:フィルター
 29:ガスパージ口
 30:金網
 31:支柱

32:ピン

33:台座

発明を実施するための最良の形態

[0023] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

なお、本発明においては、後に詳述する熔融重縮合により得られるポリエステルを「ポリエステルプレポリマー」、このポリエステルプレポリマーを粒子化して得られる粒子を「ポリエステルプレポリマー粒子」、ポリエステルプレポリマー粒子を結晶化させたものを「結晶化ポリエステルプレポリマー粒子」、固有粘度が0.60dL/g以上であり結晶化したポリエステル粒子を「ポリエステル樹脂粒子」とそれぞれ称する。ただし、これらの呼称において、「ポリエステル」あるいは「ポリエステル樹脂」を略して表現する場合もある。

[0024] [ポリエステルプレポリマー粒子の製造]

本発明に用いるポリエステルプレポリマーやポリエステルの原料となる、ジカルボン酸成分とジオール成分とに制限はなく、任意のものを使用することができる。中でも、ジカルボン酸成分としてはテレフタル酸及びその誘導体を主たる成分とするものであることが好ましく、またジオール成分としては、エチレングリコールを主たる成分とするものであることが好ましい。ここで、主たる成分とは、例えばジカルボン酸成分やジオール成分におけるその割合が、90モル%以上であることを示し、中でも95モル%以上、特に99モル%以上であることが好ましい。

[0025] テレフタル酸の誘導体としては、例えばエステル形成性誘導体が挙げられ、具体的にはテレフタル酸ジメチルエステル等の、テレフタル酸と、各々のアルキル基が炭素数1～4程度のアルキル基であるアルキルエステル類；テレフタル酸ジクロライド等のハロゲン化物等が挙げられる。

[0026] また、本発明に用いるポリエステルプレポリマーやポリエステル樹脂を得るに際し、その効果を損ねない範囲で、テレフタル酸成分以外のジカルボン酸成分やエチレングリコール成分以外のジオール成分等の他の共重合成分を原料中に含んでいてもよい。一般的に、このような他の共重合成分の含有量は、得られるポリエステル樹脂全体において10モル%以下、中でも5モル%以下であることが好ましい。

- [0027] テレフタル酸またはその誘導体以外のジカルボン酸成分としては、フタル酸、イソフタル酸、1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルケトンジカルボン酸、4, 4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸類や、その各アルキル基が炭素数1~4程度のアシル基であるアシルエステル類やハロゲン化物等のエステル形成性誘導体；ヘキサヒドロテレフタル酸等の脂環式ジカルボン酸類や、その各アルキル基が炭素数1~4程度のアシル基であるアシルエステル類やハロゲン化物等のエステル形成性誘導体；コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸類や、その各アルキル基が炭素数1~4程度のアシル基であるアシルエステル類やハロゲン化物等のエステル形成性誘導体；等が挙げられる。
- [0028] エチレングリコール以外のジオール成分としては、例えばジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の脂肪族ジオール類；1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメチロール等の脂環式ジオール類；キシレングリコール等の芳香族ジオール類；2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物またはプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。
- [0029] 更に、上述した様なジカルボン酸成分やジオール成分以外の共重合成分としては、例えばステアリルアルコール、ステアリン酸、安息香酸等の単官能成分、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール等の三官能以上の多官能成分等が挙げられる。
- [0030] 本発明において、熱水処理に供するポリエステルプレポリマー粒子の製造方法は、特に制限はなく、例えば従来公知の任意の方法を使用することができる。本発明において、ポリエステルプレポリマー粒子に用いるポリエステルプレポリマーは、ジカルボン酸成分とジオール成分とを熔融重縮合して得られ、例えば、テレフタル酸またはそ

のエステル形成性誘導体等のジカルボン酸成分と、エチレングリコール等のジオール成分とを、エステル化反応またはエステル交換反応させた後、重縮合触媒を用いて熔融縮合反応をさせることにより得られる。

[0031] ポリエステルプレポリマーの製造方法としては、例えばテレフタル酸またはその誘導体を主成分とするジカルボン酸とエチレングリコールを主成分とするジオールとを、エステル化反応槽で、通常240～280℃程度の温度条件下、通常、常圧～0.5MPa程度の加圧下、攪拌下にて1～10時間程度エステル化反応させる方法が挙げられる。この場合、ジカルボン酸成分に対するジオール成分のモル比率は通常1以上、中でも1.05以上であることが好ましく、通常1.6以下、中でも2以下であることが好ましい。

[0032] また、別の製造方法としては、エステル交換反応触媒の存在下にジカルボン酸成分とジオール成分とをエステル交換反応させた後、得られたエステル化反応生成物を、又はエステル交換反応生成物としてのポリエステル低分子量体を、重縮合槽に移送し、重縮合触媒の存在下に、通常250～290℃程度の温度で、常圧から漸次減圧として最終的に通常1333～13.3Pa程度の減圧下として1～20時間程度攪拌下に熔融重縮合させる方法が挙げられる。

[0033] この様な製造方法は、連続式、または回分式の何れで行ってもよく、またエステル化反応槽および重縮合槽は各々、一段でも多段でもよい。

[0034] エステル化反応においては、触媒を使用してもしなくてもよく、製造条件等に応じて適宜選択し決定すればよい。エステル化反応触媒としては、例えば二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、蔞酸ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ n -ブトキシド等のゲルマニウム化合物；三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモントリスエチレングリコキシド等のアンチモン化合物、チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラ n -プロポキシド、チタニウムテトラ i -プロポキシド、チタニウムテトラ n -ブトキシド、蔞酸チタン、蔞酸チタンカリウム等のチタン化合物；三酸化タングステン、パラタングステン酸、メタタングステン酸、タングステン酸、ケイタングステン酸、リンタングステン酸若しくはそれらの塩等のタングステン化合物等、従来公知の触媒が挙げられる。これらは1種

を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0035] エステル交換反応触媒としてはチタン、タングステン、マグネシウム、カルシウム、マンガン、リチウム、亜鉛などの、従来公知の金属化合物の一種または複数種を用いることができる。具体的には、これら金属の有機酸塩、アルコラート、炭酸塩などが挙げられ、中でも酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸マンガン、酢酸リチウムやこれらの水和物等が好ましい。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0036] ポリエステルの重縮合反応触媒としては、二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、蓚酸ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-*n*-ブトキシド等のゲルマニウム化合物；チタニウムテトラエトキシド、チタニウムテトラ-*n*-プロポキシド、チタニウムテトラ-*i*-プロポキシド、チタニウムテトラ-*n*-ブトキシド等のチタンアルコキシド類や、蓚酸チタン、蓚酸チタンカリウム等のチタン化合物；三酸化タングステン、パラタングステン酸、メタタングステン酸、タングステン酸、ケイタングステン酸、リンタングステン酸若しくはそれらの塩等のタングステン化合物；蟻酸コバルト、酢酸コバルト、ステアリン酸コバルト、蓚酸コバルト、炭酸コバルト、臭化コバルト等のコバルト化合物；酢酸錫、蓚酸錫、臭化錫などの錫化合物；等が挙げられる。これらは単独か又は2種以上を任意の割合で併用して使用してもよく、中でも、重縮合反応速度が大きいという点でチタン化合物及び／又はゲルマニウム化合物が好ましく、特に、縮重縮合反応速度が大きく、環境への負荷が少なくアセトアルデヒド等の副生成物量を抑制でき、更にポリエステルプレポリマーの結晶化速度を小さく抑えられ、本発明の効果が顕著となる点からチタン化合物が好ましく、特にチタンアルコキシド類が入手や取り扱いの点で好ましい。

[0037] ポリエステルの重縮合反応における触媒の使用量は、その触媒に由来する金属原子としての含有量が、得られるポリエステルに対して、通常、1～500質量ppm程度となる量が好ましく、2～300質量ppmがより好ましい。この触媒量が少なすぎると重縮合反応が進まない場合があり、逆に触媒量が多すぎても副反応による着色等が発生する場合がある。

[0038] また、エステル化反応及び／又はエステル交換反応、及び、重縮合反応時には、

安定剤としてリン化合物を用いてもよい。

- [0039] リン化合物としては例えばトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリーn-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル類;トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類;メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェートなどの酸性リン酸エステル類;リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0040] この様なリン化合物の使用量は、リン化合物に由来するリン原子としての含有量が、得られるポリエステルに対して、通常、1～200質量ppm程度となる量が好ましく、2～100質量ppmがより好ましい。
- [0041] また、エーテル結合生成抑制剤として塩基性化合物を用いてもよい。この塩基性化合物としては、例えばトリエチルアミン、トリーn-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミン類;水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラn-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水酸化第四級アンモニウム類;炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸マグネシウム等が挙げられる。これらは1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0042] 熔融重縮合により得られたポリエステルプレポリマーは、熔融状態からストランド状に抜き出して、水冷しながらもしくは水冷後、カッターで切断してポリエステルプレポリマー粒子としてもよいし、熔融液滴を水中に落下させてプレポリマー粒子としてもよい。また、熔融状態のポリエステルプレポリマーをダイホールから水中に吐出させて冷却しつつ、ダイホール表面に隣接して設置されたカッターで切断し、ポリエステルプレポリマー粒子としてもよい。このようにして得られる非晶または低結晶性の粒子は、次いで必要に応じて脱水等により付着水を除去して、ポリエステルプレポリマー粒子として、次の熱水処理に供される。
- [0043] 本発明において、熱水処理に供されるポリエステルプレポリマー粒子の大きさは任意であるが、平均粒径が0.5mm以上が好ましく、更に好ましくは0.6mm以上であ

り、10mm以下が好ましく、更に好ましくは8mm以下であることが好ましい。平均粒径がこの範囲の場合、粒子が空中へ浮遊、飛散する問題や、固相重縮合速度が低下する等の問題がなく、好ましい。

ここで、ポリエステルプレポリマー粒子の平均粒径はJISK0069に記載の乾式ふるい分け試験法により、積算分布曲線を作成し、積算百分率が50%になるときの値を平均粒径とする。

[0044] また、本発明において、熱水処理に供されるポリエステルプレポリマー粒子の固有粘度は、0.10dL/g以上、好ましくは0.15dL/g以上、更に好ましくは0.18dL/g以上であり、1.0dL/g以下、好ましくは0.90dL/g以下である。固有粘度がこの範囲の場合、熔融状態のポリエステルプレポリマーからポリエステルプレポリマー粒子を得ることが容易であり、また、本発明の効果が大きい。

[0045] 前記のポリエステルプレポリマーの製造方法において、触媒の種類や量、あるいは熔融重縮合反応を行う際の温度、圧力及び滞留時間等を適宜選択することにより、ポリエステルプレポリマー粒子の固有粘度を所定の範囲にすることが可能である。

[0046] なお本発明において、固有粘度は、試料約0.25gを、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(質量比 1/1)の混合溶媒約25mlに、濃度が 1.00×10^{-2} kg/lとなるように、非晶状態のポリエステルプレポリマーは110℃、30分で、加熱処理後のポリエステルプレポリマー又はポリエステルは140℃、30分でそれぞれ溶解させた後、30℃まで冷却し、全自動溶液粘度計(センテック社製「2CH型DJ504」)にて、濃度が 1.00×10^{-2} kg/lの試料溶液及び溶媒のみの落下秒数を測定し、下式により算出して求められる。

$$IV = [(1 + 4K_H \eta_{sp})^{0.5} - 1] / (200K_H C)$$

ここで、 $\eta_{sp} = \eta / \eta_0 - 1$ であり、 η は試料溶液の落下秒数、 η_0 は溶媒の落下秒数、 C はポリマー溶液濃度(kg/L)、 K_H はハギンズの定数である。 K_H は0.33を採用した。

[0047] また、本発明において、熱水処理に供されるポリエステルプレポリマー粒子の密度は、1.36g/cm³以下、好ましくは1.35g/cm³以下である。密度が1.36g/cm³を超える場合、後に詳述する表面結晶層の形成が困難であり、本発明の効果が得に

くいため、好ましくない。なお、通常、密度の下限は $1.30\text{g}/\text{cm}^3$ である。

[0048] ポリエステルプレポリマーからポリエステルプレポリマー粒子を得るに際し、冷却水の温度やポリエステルプレポリマーと冷却水の接触時間を調節したり、あるいは、ポリエステルプレポリマー粒子の粒径を調節し、冷却水による冷却効率を調整する等の方法により、ポリエステルプレポリマー粒子の密度を所定の範囲にすることが可能である。

[0049] なお本発明において、密度は、測定セルに試料6～8gを精秤し、測定温度 23°C にて乾式自動密度測定装置(島津製作所社製「Accupyc1330」)を用いて測定することにより求められる。

[0050] [熱水処理]

本発明においては、上述のようにして製造された、固有粘度が $0.10\text{dL}/\text{g}$ 以上 $1.0\text{dL}/\text{g}$ 以下で、密度が $1.36\text{g}/\text{cm}^3$ 以下のポリエステルプレポリマー粒子を、該ポリエステルプレポリマー粒子のガラス転移温度 T_g より高く 100°C 未満の温度 T の熱水に、以下の式(1)を満たす条件で接触させることにより熱水処理を行う。

$$40 \leq (T - T_g)t \leq 6000 \quad (1)$$

(式中、 t は熱水処理時間(秒)、 T は熱水温度($^{\circ}\text{C}$)、 T_g はポリエステルプレポリマー粒子のガラス転移温度($^{\circ}\text{C}$)を示す。)

[0051] なお、本発明の効果が得られる理由は、本発明に係る特定条件での熱水処理を行うことにより、ポリエステルプレポリマー粒子の表面のみが可塑化し、非晶部分の配列が高まり、微小結晶核の発生が促進されること、更には、その後加熱処理を行うことにより、可塑化され配列の進んだ非晶層が結晶化し、粒子の表面に、球晶数が通常の結晶層の10～100倍程度多い表面結晶層が形成されるため、該表面結晶層の結晶化速度が非常に大きくなり、温度上昇の際の非晶部分の「べたつき」が抑制できるためと考えられる。ここで、熱水処理によりプレポリマー粒子に与える熱の総量に対応するパラメータ $((T - T_g)t)$ を適当な範囲とすることによって、前記可塑化した非晶層の厚みが特定の範囲となり、その後の加熱処理で形成される表面結晶層の厚さを最適な範囲にすることで、固相重縮合時に生ずる副生成物の粒子外への排出を実質的に阻害せず、固相重縮合反応速度の低下が抑制可能となると考えられる。

[0052] 本発明の熱水処理方法に用いる熱水の温度 $T(^{\circ}\text{C})$ は 100°C 未満であり、より好ましくは 95°C 以下である。熱水処理温度 $T(^{\circ}\text{C})$ の下限は、ポリエステルプレポリマー粒子のガラス転移温度 $T_g(^{\circ}\text{C})$ よりも高く、中でも T_g より 1°C 以上、特に 5°C 以上高いことが好ましいが、熱水の温度の下限は 60°C 、中でも 65°C であることが好ましい。

ポリエステルプレポリマー粒子の T_g 以下の温度の熱水で処理を行う場合、後の加熱処理の乾燥工程や結晶化工程における粒子同士の融着を抑制するためには、熱水処理に長時間を要し、本発明の効果が得られにくい傾向となる。また、 100°C 以上の温度の熱水ないし蒸気での処理は、触媒の失活を伴うため固相重縮合速度が低下する場合があります、好ましくない。

[0053] なお、ポリエステルプレポリマー粒子のガラス転移温度 T_g は、示差走査熱量計にて、室温から昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 300°C まで昇温する際の熱量曲線の、ガラス転移による比熱変化の中間点での接線と比熱変化前の点での接線との交点の温度を T_g とすることで求める。

[0054] 本発明の熱水処理における熱水処理時間 $t(\text{秒})$ と、熱水の温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 、ポリエステルプレポリマー粒子のガラス転移温度 $T_g(^{\circ}\text{C})$ との関係式である前記式(1)において、 $(T-T_g)t$ は、粒子に与える熱の総量に対応するパラメータであり、その下限は40、好ましくは80、更に好ましくは100であり、上限は6000、好ましくは4000、更に好ましくは2000、特に好ましくは1000である。

[0055] $(T-T_g)t$ が40未満の場合、ポリエステルプレポリマー粒子に与えられる熱量が不十分であるため表面結晶層の形成が不十分となり、融着抑制効果が得られない。また、 $(T-T_g)t$ が6000を超える場合、固相重縮合速度が低下する場合があるため、好ましくない。

[0056] なお、熱水処理時間 $t(\text{秒})$ は1秒以上、好ましくは5秒以上であり、300秒以下、好ましくは250秒以下である。この範囲の場合、本発明に係る熱水処理による効果を比較的小規模の装置を用いて得ることができ、工業的規模での実施が容易となるため、特に好ましい。

[0057] 本発明に係る熱水処理の具体的な方法としては、例えば、ポリエステルプレポリマーの溶融重縮合槽から抜き出したストランド状のポリエステルプレポリマーをストランド

カットすることで得られた粒子を、脱水工程まで搬送する配管内またはその途中に設けたタンク内で熱水に接触させる方法や、粒子化後に一旦付着水を脱水したポリエステルプレポリマー粒子を熱水処理槽に入れ、熱水と接触させる方法が挙げられる。

[0058] [加熱処理]

本発明においては、上述のような熱水処理を施したポリエステルプレポリマー粒子を次いで加熱処理に供する。

[0059] 本発明において、加熱処理とは、乾燥工程、昇温工程、結晶化工程、固相重縮合工程等を含み、常温を超える温度条件下で固体状態のポリエステルプレポリマー粒子を処理する工程をいう。

また、加熱処理の温度の下限は通常120℃、好ましくは125℃、上限は通常245℃、好ましくは240℃である。この加熱処理温度は、加熱処理の目的に応じて、適宜、好ましい温度を選択してもよいし、段階的に温度を変えてもよい。

[0060] 熱水処理後のポリエステルプレポリマー粒子の加熱処理においては、これを固相重縮合して所望の重縮合度のポリエステル樹脂粒子としてもよい。固相重縮合する際には、通常、熱水処理工程を経たポリエステルプレポリマー粒子を結晶化させ、乾燥した後に固相重縮合を行う。なお、乾燥は、結晶化と同時に行ってもよい。

結晶化は、通常、粒子を攪拌下又は流動下に加熱して行う。結晶化の温度は通常、120℃以上、好ましくは130℃以上200℃以下、好ましくは190℃以下であり、保持時間は通常、1～60分間、好ましくは3～30分間である。結晶化する際の温度及び時間がこの範囲である場合、粒子同士が融着しにくく、かつ、比較的短時間で十分な結晶化度に到達するため、一層好ましい。また、必要に応じて乾燥や固相重縮合等を実施する場合も融着しにくい傾向にあるため、一層好ましい。

結晶化工程とは、実質的に非晶状態のポリエステルプレポリマーの少なくとも一部分を結晶化させる工程である。

[0061] 結晶化後、必要に応じて、結晶化ポリエステルプレポリマー粒子を乾燥させる。乾燥は140℃以上、190℃以下、好ましくは145℃以上、180℃以下の温度で、好ましくは窒素、アルゴン等の不活性ガス流通下にて行う。乾燥時間は通常、30分～6時間、好ましくは40分～4時間である。乾燥する際の温度及び時間がこの範囲である

場合、比較的短時間で乾燥でき、また、加水分解等が起こりにくいため、一層好ましい。

- [0062] 更に、必要に応じて、固相重縮合を行う。固相重縮合の温度は従来公知の温度範囲から適宜選択し決定すればよいが、一般的には190℃以上、中でも195℃以上であることが好ましく、245℃以下、中でも240℃以下にて行うことが好ましい。固相重縮合雰囲気中の圧力は、窒素、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガス雰囲気中で行う際には、通常、大気圧以上、大気圧よりも100kPa、好ましくは20kPa高い圧力以下とする。また、減圧雰囲気下で反応を行なう場合には、通常、絶対圧力が0.01～2kPa、好ましくは0.03～1kPaとする。

固相重縮合時間は、温度が高いほど短時間で所望の物性に到達するが、通常1～30時間、好ましくは5～25時間である。

これらの温度、圧力を適宜選択し、所望の重縮合度を有するポリエステル樹脂粒子を得ることができる。

- [0063] 本発明においては、加熱処理が結晶化工程と固相重縮合工程とをこの順に含むのが好ましく、結晶化工程で後述する表面結晶層と固有粘度を有する結晶化ポリエステルプレポリマー粒子を得、また、固相重縮合工程で、後述する表面結晶層と固有粘度を有するポリエステル樹脂粒子を得ることが好ましい。

- [0064] [結晶化ポリエステルプレポリマー粒子・ポリエステル樹脂粒子]

次に、本発明の結晶化ポリエステルプレポリマー粒子、及び、本発明のポリエステル樹脂粒子(以下、まとめて「本発明の粒子」と記載することがある)に関して説明する。

- [0065] 本発明の結晶化ポリエステルプレポリマー粒子の固有粘度は、0.10dL/g以上、好ましくは0.15dL/g以上、更に好ましくは0.18dL/g以上であり、1.0dL/g以下、好ましくは0.90dL/g以下である。

また、本発明のポリエステル樹脂粒子の固有粘度は、0.60dL/g以上、好ましくは0.65dL/g以上、更に好ましくは0.68dL/g以上であり、1.5dL/g以下、好ましくは1.4dL/g以下である。

本発明の粒子の固有粘度は通常この範囲であり、また、固有粘度がこの範囲であ

る場合、本発明の効果が大きい。

[0066] 一般に、ポリエステルを結晶化させると、その最表面に厚さ $10\mu\text{m}$ 程度のトランスクリスタル層が生成し、それ以外の部分は、通常、直径が $5\sim 100\mu\text{m}$ 程度の球晶を有する結晶層(本発明においては「内部結晶層」という)となる(図1参照)。

これに対し、本発明の粒子は、トランスクリスタル層と内部結晶層との間に、結晶核や直径が $5\mu\text{m}$ 未満の微細な球晶を含有する結晶層を有することを特徴とする(図2参照)。

本発明においては、この結晶層のことを、「含有される球晶の直径が $5\mu\text{m}$ 未満である表面結晶層」、あるいは、単に「表面結晶層」といい、また、「表面結晶層の厚さ」とは、この「表面結晶層」の厚さにトランスクリスタル層の厚さを加えたものとする。

[0067] 本発明の粒子は、含有される球晶の直径が $5\mu\text{m}$ 未満である表面結晶層を有し、表面結晶層の厚さが $15\mu\text{m}$ 以上、好ましくは $20\mu\text{m}$ 以上、更に好ましくは $25\mu\text{m}$ 以上であり、 $110\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $105\mu\text{m}$ 以下である。ここで、表面結晶層の厚さが $15\mu\text{m}$ 未満の場合、表面結晶層中の非晶部分により生ずるべたつきの抑制が不十分となり、粒子同士の融着抑制効果が発現しないため、好ましくない。また、 $110\mu\text{m}$ を超える場合、固相重縮合時に生じる副生成物が粒子外に排出される速度が低下するために、固相重縮合反応の速度が低下してしまうため、好ましくない。

熱水処理の温度や時間等を適宜選択して $(T-T_g)t$ の値を調整することにより、表面結晶層の熱さを所望の範囲とすることが可能である。

[0068] 本発明の粒子の表面結晶層の厚さは、以下の方法により、光学顕微鏡にて粒子の断面を観察することで測定する。

[0069] 結晶化後の粒子1粒を、全体にエポキシ樹脂(コニシ社製ボンドクイック5)で密着被覆し、 40°C のオープン中で2時間放置することでエポキシ樹脂を硬化させ、測定用試料とする。これをライツ社製光学顕微鏡用マイクロームの刃に対して粒子表面部分が垂直になるよう固定し、チップ中心付近を厚さ約 $5\mu\text{m}$ に切り出す。得られた切片をピンセットでスライドガラス上に取り出し、オイル浸漬後カバーガラスを載せ加圧して平滑にして粒子断面観察試料とする。粒子断面観察試料を偏光顕微鏡のクロスニコル下で観察しフォーカスを合わせ、表面付近の結晶の形態をポラロイドフィルム

により倍率400倍で写真撮影する。撮影された写真において、直径が $5\mu\text{m}$ 以上の球晶を含有する部分を内部結晶層と見做し、内部結晶層の最外面と粒子表面との垂直距離を測定し、光学顕微鏡用 $10\mu\text{m}$ スケールにより補正し表面結晶層の厚さとする。

なお、本方法によって定量的に測定できる長さの下限は $5\mu\text{m}$ であるため、表面結晶層に含有される球晶の直径は、定量的に測定することはできない。

[0070] 本発明の粒子の表面結晶層の厚さは、好ましくは粒子の短径の40%以下、更に好ましくは35%以下である。粒子の短径に対する表面結晶層の厚さがこの範囲である場合、固相重縮合速度の低下がなく、一層好ましい。ここで、「粒子の短径」とは、粒子の形状に応じ、以下の通り定義する。

即ち、粒子が球状の場合はその直径、粒子が半球状の場合はその半径、粒子が楕円球状の場合はその最短径である。また、粒子が楕円柱(円柱を含む)、直方体(正六面体を含む)、及びこれらの中間の形状を有する場合は、底面の短径又は短辺と、高さのうち、長くない方である。ここで、「楕円柱」とは、底面が楕円形を有する柱体のことであり、「直方体」とは、底面が長方形を有する柱体のことである。また、「これら中間の形状」とは、底面が、底面の長径と短径に等しい長辺と短辺を有する長方形に内接する形状を有する柱体のことである。

[0071] 本発明の粒子は、本発明のポリエステル樹脂の製造方法により、より効率的に製造することができる。

具体的には、例えば固有粘度が 0.10dL/g 以上 1.0dL/g 以下であり、密度が 1.36g/cm^3 以下であるポリエステルプレポリマー粒子を、該ポリエステルプレポリマー粒子のガラス転移温度より高く 100°C 未満の温度の熱水に、前記式(1)を満たす条件で接触させる熱水処理を行い、その後、脱水して付着水を除去後、粒子を攪拌下又は流動下、 120°C 以上 200°C 以下の温度、1～60分間の保持時間で結晶化させることにより、本発明の結晶化ポリエステルプレポリマー粒子を、より効率的に得ることができる。

また、この結晶化ポリエステルプレポリマー粒子を、不活性ガス雰囲気下、 190°C 以上 245°C 以下の温度、1～30時間の保持時間で固相重縮合させて、固有粘度を0.

60dL/g以上1.5dL/g以下とすることにより、本発明のポリエステル樹脂粒子を、より効率的に得ることができる。

この結晶化工程及び固相重縮合工程において、温度、圧力及び保持時間等を適宜調整することで、所望の固有粘度を有するポリエステル樹脂粒子を得ることができる。

[0072] 本発明の粒子の別の製造方法としては、前記製造方法における熱水処理条件を変えて、例えば、ポリエステルプレポリマー粒子のTg以下の温度の水にポリエステルプレポリマー粒子を長時間浸漬する方法、エタノールやアセトン等の有機溶剤に浸漬する方法、100℃以上の蒸気と接触させる方法等が挙げられる。しかし、これらの方法は、処理に長時間を要したり、有機溶剤の除去装置が必要であったり、処理中に粒子同士が融着しやすいといった問題がある場合がある。従って、本発明のポリエステルの製造方法により本発明の粒子を得ることが、最適な方法と言える。

[0073] 次に、本発明のPETの製造方法の実施の形態を詳細に説明する。

[0074] 本発明における加熱処理は、主として結晶化工程と第1段固相重縮合工程とよりなるが、乾燥工程等の、通常、常温を超える温度条件下で固体状のPETプレポリマーを処理する工程などが含まれていてもよい。

なお、本発明では、PETの分子量の指標として固有粘度を用いる。

[0075] <PETプレポリマー>

本発明に用いるPETプレポリマーを得る方法は特に限定されず、例えばPETの慣用の製造方法により製造することができる。具体的には、通常、テレフタル酸及び／又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、要すればエステル化又はエステル交換触媒の存在下エステル化反応及び／又はエステル交換反応を行い、次いで重縮合触媒を使用して熔融重縮合させることにより製造される。詳しくは、例えば、原料のジカルボン酸成分とジオール成分とを、スラリー調製槽に投入して攪拌・混合して原料スラリーとし、エステル化反応槽で常圧～加圧下、加熱下で、反応によって生ずる水などを留去しつつエステル化反応させた後、得られたエステル化反応物としてのPET低分子量体(オリゴマー)を重縮合槽に移送し、減圧下、加熱下で、重縮合触媒を使用し

て熔融重縮合させてPETプレポリマーを得る方法が挙げられる。

[0076] 本発明においてテレフタル酸及び／又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするとは、PETを製造するのに使用する全ジカルボン酸成分に対して90モル%以上、好ましくは95モル%以上がテレフタル酸及び／又はそのエステル形成性誘導体であることをいい、またエチレングリコールを主成分とするとはPETを製造するのに使用する全ジオール成分に対してエチレングリコールが90モル%以上、好ましくは95モル%以上であることをいう。

[0077] ここで、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分の例としては、フタル酸、イソフタル酸、ジブロモイソフタル酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、フェニレンジオキシジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルケトンジカルボン酸、4, 4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸、及びコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸、ドデカジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等とこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

[0078] また、エチレングリコール以外のジオール成分の例としてはジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の脂肪族ジオール; 1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 1-シクロヘキサンジメチロール、1, 4-シクロヘキサンジメチロール、2, 5-ノルボルナンジメチロール等の脂環式ジオール; キシリレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸等の芳香族ジオール; 2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

[0079] 本発明において使用することができるエステル化又はエステル交換触媒、及び重縮合反応触媒としては特に制限されず、例えば公知の触媒から適宜選択して添加使用することができる。触媒の例としては、二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、蔞酸ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-*n*-ブトキシド等のゲルマニウム化合物；三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、メトキシアンチモン等のアンチモン化合物；テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトラ-*i*-プロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、蔞酸チタン、蔞酸チタンカリウム等のチタン化合物；三酸化タングステン、パラタングステン酸、メタタングステン酸、タングステン酸、ケイタングステン酸、リンタングステン酸若しくはそれらの塩等のタングステン化合物；等が挙げられ、これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。なかでもチタン化合物、及び／又は、タングステン化合物は重縮合反応活性が高いため好ましく用いられる。

触媒の使用量は、得られるPETプレポリマーに対して用いる触媒の金属原子換算で通常1～400質量ppm、好ましくは2～300質量ppmである。なお、チタン化合物はエステル化及び／又はエステル交換触媒としても作用するので、これらの反応に使用する場合はその使用量を考慮してこの範囲となるように用いるのが好ましい。

[0080] また上記反応の際、正リン酸、正リン酸アルキルエステル、エチルアシッドホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェート、亜リン酸、亜リン酸アルキルエステル等のリン化合物を安定剤として用いることができる。その使用量は、得られるPETプレポリマーに対してリン原子換算で1～1000質量ppmとなる量とするのが好ましく、2～200質量ppmとなる量とするのが特に好ましい。

[0081] 更に、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、炭酸マグネシウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、酢酸カルシウム、炭酸カルシウム等のアルカリ金属、アルカリ土類金属の化合物を前記触媒と共に使用することもできる。

[0082] 本発明に用いるPETプレポリマーのより具体的な製造方法の代表例としては、以下の方法が挙げられる。

テレフタル酸を主成分とするジカルボン酸及び／又はそのエステル形成性誘導体

とエチレングリコールを主成分とするジオールとを、通常、ジカルボン酸成分：グリコール成分を1:1～1:2(モル比)で用い、エステル化反応槽で要すればエステル化触媒の存在下、通常240～280℃程度の温度、通常常圧乃至大気圧に対する相対圧力で0.4MPa程度の加圧下で、1～10時間程度エステル化反応させるか、或いはエステル交換触媒の存在下エステル交換反応を行い、得られた生成物(PET低分子量体)を、重縮合反応槽に移送し、次いで熔融重縮合する。熔融重縮合は、重縮合触媒を使用して通常、250～290℃程度の温度、常圧から漸次減圧として最終的に通常絶対圧力で10～0.1kPa程度の減圧下で、攪拌下、固有粘度が後述の如く、0.18dL/g～0.40dL/gとなるまで熔融重縮合させる。

[0083] なお、ジカルボン酸成分がジカルボン酸のエステル形成性誘導体、例えばテレフタル酸ジメチルなど適度な融点のものである場合、ジオールとのスラリーとせずに熔融してからジオールとのエステル交換反応に供することもできる。また、上記の反応は連続式、回分式、半回分式の何れか1以上の方法で行うことができ、また、エステル化反応槽(又はエステル交換反応槽)、熔融重縮合反応槽は、それぞれ一段としても多段としてもよい。

[0084] 熔融重縮合反応で得られたPETプレポリマーは、熔融重縮合反応槽に配管及び／又はギヤポンプ及び／又はフィルターを介して接続されたダイヘッドに供給され、ダイの先端に設けられた複数のダイホールから、ストランド状又は滴状に吐出される。ストランド状に吐出されたPETプレポリマーは、例えばストランドカッターなどで切断され粒子状に粒子化される。

[0085] 本発明に用いる熔融重縮合反応で得られたPETプレポリマー粒子は、好ましくは、平均質量が0.1mg/粒以上30mg/粒以下であり、下限値は0.5mg/粒が更に好ましく、特に好ましくは0.8mg/粒であり、一方、上限値は10mg/粒が更に好ましく、より好ましくは5mg/粒、特に好ましくは3mg/粒である。本発明に用いるPETプレポリマー粒子の平均質量が上記下限値以上である場合、その後の工程や気力輸送の際に付着や閉塞等のトラブルが起こりにくく、また、上記上限値以下である場合、所望の分子量に達するのに必要な固相重縮合反応時間を短くできるので、それぞれ一層好ましい。なお、PETプレポリマーの平均質量とは、精密天秤を用いて、PET

プレポリマー粒子30粒の合計質量を0.1mgの桁まで測定し、測定値を30で除することによって算出される値のことをいう。

[0086] 本発明に用いられるPETプレポリマーの固有粘度は、好ましくは0.18dL/g以上0.40dL/g以下である。固有粘度の下限值は更に好ましくは0.20dL/gであり、上限値は更に好ましくは0.38dL/g、特に好ましくは0.35dL/gである。該プレポリマーの固有粘度が上記下限値未満の場合、粒子化する時に微粉が発生しやすく、また、所望の高分子量に到達するのに必要な固相重縮合反応時間が長くなる傾向がある。他方、上記上限値を超えると、本発明の特徴である、高分子量のPETを得るのに必要な反応時間を短縮する効果が得にくく、加えて熔融重縮合工程において高粘度液体を攪拌する設備や、高真空反応を行う設備等の高価な設備が必要となる場合があり、製造プロセス全体としては本発明の効果が低減される傾向にある。

[0087] 本発明に用いるPETプレポリマーの末端カルボキシル基濃度は100当量/トン以下であることが好ましい。末端カルボキシル基濃度は、より好ましくは70当量/トン以下、更に好ましくは40当量/トン以下、特に好ましくは30当量/トン以下である。PETプレポリマーの末端カルボキシル基濃度が100当量/トンを超えると、その後工程である固相重縮合工程において重縮合反応速度が小さくなる傾向がある。

[0088] <加熱処理>

上記のようにして得られたPETプレポリマーの粒子は、本発明の方法により、固体状態で加熱処理され所定の固有粘度まで固相重縮合される。本発明において、加熱処理とは、乾燥工程、昇温工程、結晶化工程、固相重縮合工程等を含み、常温を超える温度条件下で固体状態のPETプレポリマー粒子を処理する工程をいう。また、加熱処理の温度の下限は通常120℃、好ましくは125℃、上限は通常245℃、好ましくは240℃である。この加熱処理温度は、加熱処理の目的に応じて、適宜、好ましい温度を選択してもよいし、段階的に温度を変えてもよい。特に、本発明の加熱処理は、主として結晶化工程及び第1段固相重縮合工程を包含する。これらの工程は回分法でも行うことができるが連続法で行うことが生産効率の点で好ましい。

本発明の方法で得られるPETの固有粘度は通常0.70dL/g以上である。0.70dL/g未満のPETを製造する場合には、従来法の熔融重縮合法のみで目標とする固有

粘度のPETを得ることができ、本発明を適用する必要性がない。

[0089] 本発明において、ポリエステルプレポリマーがポリエチレンテレフタレートプレポリマーであり、また、固体状態で加熱処理を行う場合は、該加熱処理は、少なくとも結晶化工程と第1段固相重縮合工程をこの順に含み、かつ下記の(A)及び(B)を満足する、

(A)結晶化工程でポリエチレンテレフタレートプレポリマーを処理するに際し、該処理の温度 T_x が 110°C 以上 210°C 以下、該処理の時間 θ_x が3分以上30分以下である。

(B)第1段固相重縮合工程が、結晶化工程を経たポリエチレンテレフタレートプレポリマーを不活性ガス雰囲気下又は減圧下で、結晶化工程での処理の温度 T_x 以下の温度から昇温を開始して第1段固相重縮合工程の反応温度 T_1 まで昇温する過程を含み、温度 $T_x(^{\circ}\text{C})$ から温度 $T_1(^{\circ}\text{C})$ までを30分以内で昇温し、かつ温度 T_1 での反応時間 θ_1 が下記式(2)～(4)を満たす工程である。

$$T_x + 20 \leq T_1 \quad (2)$$

$$180^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 230^{\circ}\text{C} \quad (3)$$

$$\theta_x < \theta_1 \quad (4)$$

[0090] 結晶化工程は気体雰囲気下又は減圧下で、好ましくは、不活性ガス雰囲気下又は減圧下で行われるが、ここで「不活性ガス」とは、酸素濃度が0.1体積%以下、好ましくは0.05体積%以下であり、かつ、実質的にポリエチレンテレフタレート(PET)と反応しない気体のことである。実質的にポリエチレンテレフタレートと反応しない気体として、具体的には、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン、二酸化炭素等が例示でき、主に経済性の点から窒素が好ましく用いられる。また、「減圧下」とは、絶対圧力2kPa以下の圧力の状態にあることをいう。

[0091] 第1段固相重縮合工程は、前記した結晶化工程と同様に、不活性ガス雰囲気下又は減圧下で行われる。

[0092] 結晶化工程の温度 T_x は 110°C 以上 210°C 以下であり、下限値は好ましくは 120°C 、更に好ましくは 125°C である。 T_x の上限値は好ましくは 205°C である。 T_x が 120°C 未満であると、続く第1段固相重縮合工程での耐融着性が低下し、好ましくない。 T_x

が210°C超過であると結晶化工程でPET粒子同士の融着が起き易いなど不都合である。

[0093] 結晶化工程の時間 θ_x は3分以上30分以下であり、下限値は好ましくは4分である。 θ_x の上限値は好ましくは25分である。 θ_x が3分未満であると、第1段固相重縮合工程での耐融着性が低下し、好ましくない。 θ_x が30分超過であると、第1段固相重縮合工程以降の耐融着性が低下するなど不都合である。

[0094] また、本発明の結晶化工程後の第1段固相重縮合工程での反応温度は結晶化工程の温度 T_x に対して、 $T_x + 20^\circ\text{C} \leq T_1$ (式(2))を満たすことが必要であり、第1段固相重縮合工程の昇温過程では、 T_x から T_1 へ少なくとも20°Cの温度を30分以内に昇温する必要がある。

上述の如く、結晶化工程の温度 T_x は110°C以上210°C以下であるが、通常、第1段固相重縮合工程の反応温度 T_1 が180°C以上を満たさなければ満足な固相重縮合反応速度が得られないため、結果として T_1 は下記式(3)を満足することとなる。

$$180^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 230^\circ\text{C} \quad (3)$$

こうすることにより昇温過程後の耐融着性が向上するという本発明の効果が得られる。

[0095] このような加熱処理工程により、本発明の効果が得られる理由は明らかではないが、以下のように推定される。

即ち、結晶化工程において、低温度で加熱処理した場合と高温度で加熱処理した場合では結晶構造に何らかの違いがあり、高温で加熱処理して得られる結晶構造は耐熱性に優れると推定される。低温度で長時間加熱処理を行った場合や昇温幅が20°C未満の場合、昇温に要する時間が30分超過の場合は、低温で形成された耐熱性に劣る結晶構造の影響が後工程に影響し、耐融着性が低下する場合がある。これに対して、本発明によれば、結晶化工程において、比較的短時間で加熱処理し、その後、20°C以上の昇温幅を30分以内に昇温することにより、結晶化工程で形成された結晶よりも耐熱性に優れる結晶構造が、より高い温度の第1段固相重縮合工程において形成されるので、耐融着性が向上すると推定される。

[0096] なお、第1段固相重縮合工程において、反応温度 T_1 での反応時間 θ_1 は結晶化

工程の処理時間 θ_x より長いものとするので、結果として下記式(4)を満足することとなる。

$$\theta_x < \theta_1 \quad (4)$$

この反応時間 θ_1 が θ_x より短いと温度 T_1 で耐熱性に優れる結晶構造が十分に形成されず、耐融着性が向上しないため好ましくない。

[0097] 結晶化工程の処理時間 θ_x 、反応温度 T_1 での反応時間 θ_1 は共に下記式(7)で求められる平均滞留時間を示している。

$$H/L \quad (7)$$

(L: 各工程での処理量(kg/hr)、H: 各工程でのホールド量(kg))

ここでH: 各工程でのホールド量とは、それぞれの装置の特性に応じて、PETプレポリマーの流量(処理量)や装置の内容積から求められる値である。

結晶化工程には流動床が使用されることが好ましいが、特に、その流動床での θ_x が、下記式(8)を満たす流動床がより好ましい。

$$D/\theta_x \leq 0.2 \quad (8)$$

(D: 滞留時間分布の最頻値に対して頻度が半分になる点における滞留時間分布の幅)

第1段固相重縮合工程には移動床が使用されることが好ましいが、特に、その移動床での θ_1 が下記式(9)を満たす移動床がより好ましい。

$$D/\theta_1 \leq 0.1 \quad (9)$$

(D: 滞留時間分布の最頻値に対して頻度が半分になる点における滞留時間分布の幅)

この反応時間 θ_1 は、その反応温度 T_1 にもよるが、通常12分以上360分以下であり、下限値は好ましくは18分である。上限値は好ましくは300分、更に好ましくは240分である。

第1段固相重縮合工程の反応時間 θ_1 が12分以上であると、第1段固相重縮合工程で耐融着性が向上し、第1段固相重縮合工程後の昇温工程や第2段固相重縮合工程での融着が軽減される。また、第1段固相重縮合工程の反応時間 θ_1 が240分以下であると第2段固相重縮合工程における後半の固相重縮合反応速度の低下が

軽微であり、それぞれ効率的であり、一層好ましい。

[0098] 本発明の上記結晶化工程及び第1段固相重縮合工程は、連続法が好ましく、生産効率や反応制御、操作性等の点から連続式流動床、移動床が特に好ましく用いられる。特に結晶化工程は通常、非晶状態のPETプレポリマーを使用するので、装置内において融着しやすいことから流動床で行うことが好ましい。

[0099] 本発明においては、加熱処理の結晶化工程に先立って、実質的に非晶状態のPETプレポリマーを表面処理する工程を設けることが好ましい。PETプレポリマーが表面処理されることでその後の結晶化工程でPETプレポリマー粒子同士が融着するのを軽減することができる。

[0100] 表面処理の方法としては、機械的衝撃をPETプレポリマー粒子の表面に与えたり剪断処理を行うことにより、その表面に凹凸を作る、又は配向履歴を残す方法；常温もしくは熱した液体、例えば、水や芳香族炭化水素系、エステル系、ケトン系、アルコール系等の液体、具体的には、ベンゼン、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等或いはこれらの混合液、に浸漬する方法；又はこれらの蒸気をPETプレポリマー粒子に接触させ加熱処理する方法等、公知の方法も含めた種々の方法を例示することができる。

[0101] 本発明に使用する表面処理方法としては、生産効率や安全面等からPETプレポリマー粒子を熱した水に浸漬する方法（熱水処理）がより好ましい。

この熱水処理工程はPETプレポリマーを該PETプレポリマーのガラス転移温度以上100℃未満の温度の熱水に、以下の式(1)を満たす条件で接触させる工程であることが好ましい。

$$40 \leq (T - T_g)t \leq 6000 \quad (1)$$

(式中、 t は熱水処理時間(秒)、 T は熱水温度(℃)、 T_g はPETプレポリマーのガラス転移温度(℃)を示す。)

[0102] 即ち、熱水処理に用いる熱水の温度 T (℃)は、好ましくは100℃未満であり、より好ましくは95℃以下である。熱水処理温度 T (℃)の下限は、PETプレポリマー粒子のガラス転移温度 T_g (℃)よりも高く、中でも T_g より1℃以上、特に5℃以上高いことが好

ましいが、熱水の温度の下限は60℃、中でも65℃であることが好ましい。

熱水の温度がこの範囲である場合、比較的短時間の処理で本発明の効果が得られると共に、固相重縮合速度が低下する問題が起こらないため、より一層好ましい。

- [0103] また、本発明において、加熱処理の第1段固相重縮合工程の後に、結晶化工程及び第1段固相重縮合工程を経たPETプレポリマーを不活性ガス雰囲気下又は減圧下で、第1段固相重縮合工程の反応温度T1以下の温度から昇温を開始して最高到達温度T2まで昇温する昇温工程を有し、この昇温工程が、温度T1(℃)から(T1+15)(℃)までを30分以内で昇温し、かつ温度T1(℃)及び温度T2(℃)が下記式(5)及び(6)を満足する工程であることが好ましい。

$$T1 + 15 \leq T2 \quad (5)$$

$$205^{\circ}\text{C} \leq T2 \leq 240^{\circ}\text{C} \quad (6)$$

- [0104] このような昇温工程により、低分子量で結晶化させた場合、結晶構造が形成されることでポリエステル分子鎖の運動性が低下し、一部の末端基が不活性化するが、特に低分子量で結晶化させた場合、不活性化する末端基数の絶対値が大きくなるため、固相重縮合後半に重縮合反応速度が小さくなる。これに対し、途中で温度差15℃以上という加熱処理を短時間で与えることにより、固体状態は保つものの、結晶の熔融と再結晶化が起こり、再度、多数の末端基が存在する非晶領域が形成されるため、不活性化していた末端基の一部が活性を取り戻し、重縮合反応速度が増大すると推定される。昇温幅が15℃未満の場合や、昇温に要する時間が30分超過の場合は、本発明の固相重縮合反応速度の向上効果、特に第2段固相重縮合工程での効果が得られない場合がある。

この昇温工程は流動床で行うことが生産効率や反応制御、操作性等の面で好ましい。

- [0105] 更に、上記の第1段固相重縮合工程後の昇温工程の後に第2段固相重縮合工程を有しており、この第2段固相重縮合工程が、結晶化工程、第1段固相重縮合工程及び昇温工程を経たポリエチレンプレポリマーを不活性ガス雰囲気下又は減圧下で、好ましくは反応時間 θ_2 を120分以上3000分以下で反応させる工程であり、かつ、その反応の温度T3が190℃以上240℃以下であることが好ましい。

[0106] 第2段固相重縮合工程の温度T3は、190℃以上240℃以下であり、T3の下限値は好ましくは210℃、更に好ましくは220℃である。T3の上限値は好ましくは237℃、更に好ましくは235℃である。T3が190℃未満であると、目標の重合度に到達するまでに長時間を要することとなる。また、T3が240℃を超えるとPET粒子同士の融着が起き易いなど不都合である。なお、T3が昇温工程の温度T2より低い場合であっても、本発明の固相重縮合速度が大きいという効果は発揮される。

本発明では、更に同様にして、昇温と固相重縮合とを、3回以上交互に繰り返してもよい。

[0107] このように、比較的高温まで短時間で昇温する昇温工程と、比較的低温の固相重縮合工程とを交互に繰り返す方法は、特に、共重合量が多いため融着しやすいPETプレポリマーを固相重縮合する際に、固相重縮合工程を移動床で実施する場合の融着を抑制できる傾向にある。また、長時間固相重縮合を実施することに伴い発生する一部の末端基の不活性化を抑制できる傾向にあるため、全体の加熱処理時間を短縮できる傾向にあることから、一層好ましい。

実施例

[0108] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

又、本発明における各種物性の測定方法及び評価方法は以下に示すとおりである。

[0109] (1) 固有粘度(IV)

試料約0.25gを、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(質量比 1/1)の混合溶媒約25mlに、濃度が $1.00 \times 10^{-2} \text{ kg/l}$ となるように、非晶状態のポリエステルプレポリマーは110℃、30分で、加熱処理後のポリエステルプレポリマー又はポリエステルは140℃、30分でそれぞれ溶解させた後、30℃まで冷却し、全自動溶液粘度計(センテック社製「2CH型DJ504」)にて、濃度が $1.00 \times 10^{-2} \text{ kg/l}$ の試料溶液及び溶媒のみの落下秒数を測定し、下式により算出した。

$$IV = [(1 + 4K_H \eta_{sp})^{0.5} - 1] / (200K_H C)$$

ここで、 $\eta_{sp} = \eta / \eta_0 - 1$ であり、 η は試料溶液の落下秒数、 η_0 は溶媒の落下

秒数、Cはポリマー溶液濃度(kg/L)、 K_H はハギンズの定数である。 K_H は0.33を採用した。

[0110] (2) 密度

試料の密度は、測定セルに試料6～8gを精秤し、測定温度23℃にて乾式自動密度測定装置(島津製作所社製「Accupyc1330」)を用いて測定した。

[0111] (3) ガラス転移温度(Tg)

パーキンエルマー社製示差走査熱量計「DSC7」を用い測定した。乾燥したプレポリマー10mgを、フェザー製ステンレス剃刀刃を用いて可能な限り剪断をかけずに切り出し、アルミニウム製固体用標準パンに入れて作製した試料をサンプルとした。ブランクには空のパンを用い、窒素雰囲気下、室温から昇温速度20℃/分で300℃まで昇温した。Tgは、熱量曲線のガラス転移による比熱変化挙動から求められる。具体的にはガラス転移による比熱変化の中間点での接線と比熱変化前の点での接線との交点の温度をTgとした。

[0112] (4) 平均粒径

JISK0069に記載の乾式ふるい分け試験法により、積算分布曲線を作成し、積算百分率が50%になるときの値を平均粒径とした。

[0113] (5) 表面結晶層の厚さ測定

結晶化後の粒子1粒を、全体にエポキシ樹脂(コニシ社製ボンドクイック5)で密着被覆し、40℃のオープン中で2時間放置することでエポキシ樹脂を硬化させ、測定用試料とした。

これをライツ社製光学顕微鏡用ミクロームの刃に対して粒子表面部分が垂直になるよう固定し、チップ中心付近を厚さ約5 μ mに切り出した。得られた切片をピンセットでスライドガラス上に取り出し、オイル浸漬後カバーガラスを載せ加圧して平滑にして粒子断面観察試料とした。

粒子断面観察試料を偏光顕微鏡のクロスニコル下で観察しフォーカスを合わせ、表面付近の結晶の形態をポラロイドフィルムにより倍率400倍で写真撮影した。

撮影された写真において、直径が5 μ m以上の球晶を含有する部分を内部結晶層と見做し、内部結晶層の最外面と粒子表面との垂直距離を測定し、光学顕微鏡用1

0 μ mスケールにより補正し結晶表面層の厚さとした。

なお、本方法によって定量的に測定できる長さの下限は5 μ mであるため、表面結晶層に含有される球晶の直径は、定量的に測定することはできない。

[0114] (6) 熱水処理後融着評価

プレポリマー粒子15gに熱水処理を行い、熱水処理後の粒子全量を直径160mm、深さ45mmの半球面形のざるに抜き出し、空冷した後に、プレポリマー粒子が融着し合い10粒以上が1つの塊となった塊が存在した場合、融着あり(×)とし、全く融着が観察されないか、10粒未満の塊のみしか存在しないものを融着なし(○)とした。

[0115] (7) 加熱融着試験

熱水処理後のプレポリマー粒子7gをバットに広げ、イナートオープン中で143℃で、3分間加熱結晶化させた後、取出し空冷した。これを50mlビーカーに詰め、ビーカー開口部に1平方センチメートル当たり50gの圧が均一にかかるように錘を載せ、175℃に加熱し20Nリットル／分の流量で窒素を流通させたイナートオープン中で30分間加熱した後に取り出した。室温に戻した後、ビーカーから粒子を取り出したとき、粒子が融着し合い10粒以上が1つの塊となった塊が存在した場合、融着あり(×)とし、全く融着が観察されないか、10粒未満の塊のみしか存在しないものを融着なし(○)とした。

[0116] (8) ヘーズ

固相重縮合終了後の粒子を厚さ2mm、一辺が30mmの正方形のスペーサーに詰め、厚さ50 μ mのカプトンフィルムで両面を挟み、290℃に加熱したプレス機中で予備加熱のため5分間放置した後、10.1MPaで加圧して5分間放置後、直ちに25℃の水冷プレスに移し10.1MPaで加圧し3分間冷却した。

その後、取り出したプレスシートのヘーズをヘーズメータ(日本電色社製「NDH-300A」)を用いて測定した。

[0117] (9) PETプレポリマー粒子の平均質量

精密天秤を用いて、PETプレポリマー粒子30粒の合計質量を0.1mgの桁まで測定し、測定値を30で除することにより、粒子1粒当たりの平均質量を算出した。

[0118] (10) 末端カルボキシル基濃度 (AV)

試料を粉碎した後、熱風乾燥機にて140℃で15分間乾燥させ、デシケーター内で室温まで冷却した試料から、0.1gを精秤して試験管に採取し、ベンジルアルコール3mLを加えて、乾燥窒素ガスを吹き込みながら195℃、3分間で溶解させ、次いで、クロロホルム5mLを徐々に加えて室温まで冷却した。この溶液にフェノールレッド指示薬を1～2滴加え、乾燥窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に、0.1規定の水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液で滴定し、黄色から赤色に変じた時点で終了とした。また、ブランクとして、ポリエステル樹脂試料を使用せずに同様の操作を実施し、これらの結果を用いて以下の式により末端カルボキシル基濃度を算出した。

$$AV(\text{当量/トン}) = (A - B) \times 0.1 \times f / W$$

[ここで、Aは、試料を用いた場合の滴定に要した0.1規定の水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液の量(μ L)、Bは、ブランクでの滴定に要した0.1規定の水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液の量(μ L)、Wは、ポリエステル樹脂試料の量(g)、fは、0.1規定の水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液の力価である。]

なお、0.1規定の水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液の力価(f)は、試験管にメタノール5mLを採取し、フェノールレッドのエタノール溶液を指示薬として1～2滴加え、0.1規定の水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液0.4mLで変色点まで滴定し、次いで、力価既知の0.1規定の塩酸を標準液として0.2mL採取して加え、再度、0.1規定の水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液で変色点まで滴定し(以上の操作は、乾燥窒素ガスを吹き込みながら行った。)、以下の式により算出した。

$$\text{力価}(f) = 0.1 \text{ 規定の塩酸の力価} \times 0.1 \text{ 規定の塩酸の採取量}(\mu\text{L})$$

$$/ 0.1 \text{ 規定の水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液の滴定量}(\mu\text{L})$$

[0119] (11) 結晶化度(Xc)

結晶化度(Xc)の測定は、完全非晶の密度 $d_a = 1335 \text{ kg/m}^3$ 、完全結晶の密度 $d_c = 1455 \text{ kg/m}^3$ として、試料の密度 $d(\text{kg/m}^3)$ から、下式により算出した。

$$Xc = (d - d_a) d_c / (d_c - d_a) d \times 100 (\text{質量}\%)$$

また、試料の密度dは、測定セルに試料6～8gを精秤し、測定温度23℃にて乾式自動密度測定装置(島津製作所社製Accupyc1330)を用いて測定した。

[0120] (12) ジエチレングリコール (DEG) 共重合モル%

試料となるPETプレポリマー粒子5.00gに、4規定一水酸化カリウム／メタノール溶液50mLを加えて還流冷却器をセットし、マグネチックスターラ付きホットプレート(表面温度200℃)上で攪拌しながら、2時間加熱還流し加水分解する。放冷後、高純度テレフタル酸約20gを加えて、十分振とうして中和し、pHを9以下としたスラリーを、グラスフィルター(11G-4)を用いて濾過した後、メタノール2mLで2回洗浄して濾液と洗液を合わせ、ガスクロマトグラフィーへの供試液とする。供試液1 μ lをマイクロシリンジにて、島津製作所社製ガスクロマトグラフィー(形式GC-14APF)に注入し、エチレングリコール(EG)及びジエチレングリコール成分のピークの面積から、全グリコール成分に対するジエチレングリコール成分のモル%を、下式に従い計算した。

$$\text{DEGの共重合モル\%} = (\text{ADEG} \times \text{CfDEG}) / (\sum (\text{A} \times \text{Cf})) \times 100$$

ADEG : ジエチレングリコール成分の面積(μ V・秒)

CfDEG : そのグリコール成分の補正係数

A : 各グリコール成分の面積(μ V・秒)

Cf : 各グリコール成分の補正係数

[0121] (13) イソフタル酸共重合モル%

核磁気共鳴装置(日本電子社製「JNM-EX270型」)を用いて、試料となるPETプレポリマー粒子をトリフルオロ酢酸に溶解させた溶液の $^1\text{H-NMR}$ を測定して各ピークを帰属し、ピークの積分値から、全カルボン酸成分に対するイソフタル酸成分のモル%を共重合量とした。

[0122] (実施例1)

テレフタル酸及びエチレングリコールを、テレフタル酸13.0質量部とエチレングリコール7.29質量部となる様にスラリー調製槽に連続的に供給し、正リン酸0.00135質量部を前記調製物に連続的に加えてスラリーを調製した。該スラリーを第一段のエステル化反応槽へ連続的に供給し、略常圧下、260℃で連続的にエステル化反応を行い、エステル反応率84%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びその低重縮合体を調製した。反応物を第二段のエステル化反応槽に連続的に供給し、二酸化ゲルマニウム0.00080質量部を該反応物に連続的に加えて、略常圧下、25

5°Cで連続して反応を行い、エステル反応率95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びその低重縮合体を調製した。

[0123] 更に、反応物を第一段の重縮合反応槽に連続的に供給し、2. 6kPaの減圧下、270°Cで平均滞留時間1. 2時間連続的に反応を行った。次いで、反応物を第二段の重縮合反応槽に連続的に供給し、0. 5kPaの減圧下で278°C、平均滞留時間1. 2時間として熔融重縮合反応を行い、引き続き第三段の重縮合反応槽で280°C、0. 3kPaで平均滞留時間1. 2時間として反応を行い、ポリエステルプレポリマーを得た。このポリエステルプレポリマーを、重縮合反応槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷後、カッターで切断して粒子状にすることにより、ポリエステルプレポリマー粒子を得た。

[0124] このポリエステルプレポリマー粒子の固有粘度は0. 64dL/g、密度は1. 34g/cm³、ガラス転移温度(T_g)は73°C、平均粒径は3. 5mmであった。

[0125] このプレポリマー粒子をウォーターバスにより83°Cに加温した熱水中に投入し、30秒間攪拌しながら保持した後、直ちにざるに取り出して水分を切り、静置し空冷することにより熱水処理を行った。

熱水処理を行ったプレポリマー粒子を「熱水処理プレポリマー粒子」という。

[0126] 空冷後、熱水処理プレポリマー粒子に融着はみられなかった。

熱水処理プレポリマー粒子を用いて加熱融着試験したところ、融着はみられなかった。

[0127] 熱水処理プレポリマー粒子をステンレス製バットに広げ、20Nリットル/分の窒素気流下にて、イナータオープン(ヤマトDN410I)中、160°Cで3時間加熱して結晶化させた後、205°Cまで10°C/分の速度で昇温し、205°Cで20時間固相重縮合させ、次いで、室温まで冷却する加熱処理を行い、ポリエステル樹脂粒子を得た。

このポリエステル樹脂粒子の固有粘度は0. 83dL/g、粒子短径は2. 8mm、表面結晶層の厚さは50μm、ヘーズは2. 3%であった。

これらの結果をまとめて表1に示す。

[0128] (実施例2)

実施例1において、スラリー調製槽に加えるリン化合物をエチルアシッドホスフェー

トとしてその量を0.000273質量部に変更し、第二段のエステル化反応槽に加える化合物を酢酸マグネシウム四水和物としてその量を0.000535質量部に変更し、更に、テトラ-*n*-ブチルチタネート0.00429質量部を第二段のエステル化反応槽から第一段の重縮合反応槽へ移送する途中の配管へ加えた以外は、実施例1と同様にしてポリエステルプレポリマー粒子を得た。

このポリエステルプレポリマー粒子の固有粘度は0.62dL/g、密度は1.34g/cm³、ガラス転移温度T_gは72°C、平均粒径は3.7mmであった。

- [0129] このプレポリマー粒子をウォーターバスにより83°Cに加温した熱水中に投入し、30秒間攪拌しながら保持した後、直ちにざるに取り出し、水分を切り、静置し空冷することにより熱水処理を行った。空冷後、この熱水処理プレポリマー粒子に融着はみられなかった。

この熱水処理プレポリマー粒子の加熱融着試験結果、及び、実施例1と同条件で加熱処理を行った結果をまとめて表1に示す。

- [0130] (実施例3)

実施例2において、スラリー調製槽に供給するジカルボン酸とジオールをテレフタル酸12.6質量部、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸0.473質量部、エチレングリコール7.31質量部に変更した以外は、実施例2と同様にしてポリエステルプレポリマー粒子を得た。

このポリエステルプレポリマー粒子の固有粘度は0.59dL/g、密度は1.34g/cm³、ガラス転移温度T_gは70°C、平均粒径は2.4mmであった。

- [0131] このプレポリマー粒子をウォーターバスにより80°Cに加熱した熱水中に投入し、80秒間攪拌しながら保持した後、直ちにざるに取り出し、水分を切り、静置し空冷することにより熱水処理を行った。空冷後、熱水処理プレポリマー粒子に融着はみられなかった。

この熱水処理プレポリマー粒子の加熱融着試験結果、及び、実施例1と同条件で加熱処理を行った結果をまとめて表1に示す。

- [0132] (比較例1)

実施例1で得られたポリエステルプレポリマー粒子を、熱水処理を行わない以外は

実施例1と同条件にて、加熱融着試験、及び、加熱処理を行った。これらの結果をまとめて表1に示す。

比較例1では、熱水処理を行わなかったため、表面結晶層の厚さが $8\mu\text{m}$ と小さく、加熱融着試験で融着が見られた。

[0133] (比較例2)

実施例1で得られたポリエステルプレポリマー粒子を、熱水処理の条件を表1の条件に変更した以外は実施例1と同条件にて、加熱融着試験、及び、加熱処理を行った。これらの結果をまとめて表1に示す。

比較例2では、熱水処理で与える熱の総量に対応するパラメータ $((T-T_g)t)$ が12000と大きかったため、空冷後のプレポリマー粒子には融着がみられた。また、表面結晶層の厚さが $190\mu\text{m}$ と大きく、実施例1に比較して固相重縮合速度が低下する結果となった。

[0134] (比較例3)

実施例1で得られたポリエステルプレポリマー粒子を、熱水処理の条件を表1の条件に変更した以外は実施例1と同条件にて、加熱融着試験、及び、加熱処理を行った。これらの結果をまとめて表1に示す。

比較例3では、熱水処理における熱水の温度がポリエステルプレポリマー粒子の T_g より低かったため、表面結晶層の厚さが $8\mu\text{m}$ と小さく、加熱融着試験で融着が見られた。

[0135] (比較例4)

実施例1で得られたポリエステルプレポリマー粒子を 130°C に加温した蒸気中で30秒間保持した後、直ちにざるに取り出し、水分を切り、静置し空冷する処理を行った。空冷後の粒子には融着がみられた。

この処理を行ったプレポリマー粒子の加熱融着試験結果、及び、実施例1と同条件で加熱処理を行なった結果をまとめて表1に示す。

比較例4では、熱水処理に相当する処理で 130°C という高温の蒸気に接触させたため、表面結晶層の厚さが $150\mu\text{m}$ と大きく、実施例1に比較して固相重縮合速度が低下する結果となった。

[0136] (比較例5)

実施例2で得られたポリエステルプレポリマー粒子を、熱水処理の条件を表1の条件に変更した以外は実施例2と同条件にて、加熱融着試験、及び、加熱処理を行った。これらの結果をまとめて表1に示す。

比較例5では、熱水処理で与える熱の総量に対応するパラメータ $((T-T_g)t)$ が21600と大きかったため、表面結晶層の厚さが $210\mu\text{m}$ と大きく、実施例2に比較して固相重縮合速度が低下する結果となった。

[0137] [表1]

表 1

	ポリエステルブレンポリマーペレット					熱水処理条件			熱水 処理後 融着試験 結果	加熱融着 試験結果	ポリエステル樹脂ペレット			
	重縮合 触媒	固有粘度 (dl/g)	密度 (g/cm ³)	ガラス 転移温度 (T _g) (°C)	平均粒径 (mm)	温度 (T _t) (°C)	時間 (t) (秒)	(T _t - T _g) (°C)			固有粘度 (dl/g)	表面 結晶層 厚さ (μm)	ペレット 短径 (mm)	ヘーズ (%)
実施例 1	Ge系	0.64	1.34	73	3.5	83	30	300	○	○	0.83	50	2.8	2.6
実施例 2	Ti系	0.62	1.34	72	3.7	83	30	330	○	○	0.84	40	2.9	2.1
実施例 3	Ti系	0.59	1.34	70	2.4	80	80	800	○	○	0.84	90	1.6	1.3
比較例 1	Ge系	0.64	1.34	73	3.5	—	—	—	—	×	0.85	8	2.8	4.5
比較例 2	Ge系	0.64	1.34	73	3.5	93	600	12000	×	○	0.69	190	2.8	2.5
比較例 3	Ge系	0.64	1.34	73	3.5	65	300	-2400	○	×	0.84	8	2.8	4.6
比較例 4	Ge系	0.64	1.34	73	3.5	130	30	1710	×	○	0.72	150	2.8	2.6
比較例 5	Ti系	0.62	1.34	72	3.7	90	1200	21600	×	○	0.72	210	2.9	1.9

(実施例4)

＜チタン－マグネシウム－リン系重縮合触媒の調製＞

300mL摺り栓付きの三角フラスコ中に、エタノール(特級、純度99.6%以上)を50g入れ、次に酢酸マグネシウム・4水和物8.58gを添加し、スターラーで20分間攪拌して、ほぼ均一に溶解させた。次に、ジブチルホスフェート(商品名:DBP、城北化学工業社製)を15分掛けて8.41g入れ、更に、テトラ－n－ブトキシチタネート13.64gを5分掛けて添加し、10分間攪拌することで均一溶液を得た。次に、エバポレーターを用いて、オイルバスを60℃に設定して、内容物が55.61gとなるまでエタノールを留去した。次に、エチレングリコール31.56gを添加した。このエチレングリコール溶液中の低沸物を圧力1.3kPaA(Aは絶対圧力であることを示す)にて40分掛けて留去し、48.62gの流動性あるチタン－マグネシウム－リン系重縮合触媒を得た。この重縮合触媒液中のチタン濃度は、チタン原子として3.8重量%であった。

[0138] ＜ポリエステルプレポリマー粒子の製造＞

攪拌機、エチレングリコール仕込み配管及びテレフタル酸仕込み配管を具備するスラリー調製槽;スラリーやエステル化反応物を各エステル化反応槽へ移送する各配管;攪拌機、分離塔、原料受入れ口、触媒仕込み配管、反応物移送配管を具備する完全混合型第一及び第二エステル化反応槽;エステル化反応物(オリゴマー)を溶解重縮合反応槽へ移送する配管;攪拌機、分離塔、オリゴマー受入れ口、触媒仕込み配管を具備する完全混合型第一溶解重縮合反応槽;攪拌機、分離塔、ポリマー受入れ口、ポリマー抜き出し口を具備するプラグフロー型第二及び第三溶解重縮合反応槽;プレポリマーを抜き出し口よりギヤポンプを介してダイプレートからストランド状に取り出し水冷下ストランドカットする粒子化装置(ストランドカッターはリーター・オートマチック社製ペレタイザー(P-USG100))を備えたPETプレポリマー連続製造装置を用いた。

前記のPETプレポリマー連続製造装置を用いて、ジカルボン酸とジオールとをエステル化反応し、更に溶解重縮合反応することにより得られた溶解状態のPETプレポリマーをダイプレートからストランド状に取り出し切断することで、ポリエステルプレポリマー粒子を製造した。具体的には以下の通りである。

- [0139] スラリー調製槽にて、得られるポリエステルに対してチタン原子として4質量ppmとなる量のテトラ-*n*-ブチルチタネートを含むテレフタル酸／イソフタル酸／エチレングリコール(モル比0.985:0.015:1.5)スラリーを調製した。また、ビス-(β -ヒドロキシエチル)テレフタレート400質量部をエステル化第一槽に仕込み窒素雰囲気下で熔融し、温度262°C、圧力96kPaG(Gは大気圧に対する相対圧力であることを示す)に保たれた中へ、前記のスラリー調製槽で調製されたスラリーを135質量部／時間で、ポリエステルとしての平均滞留時間が4.5時間になるように連続的に仕込み、分離塔から生成する水を留去しながらエステル化反応を行いつつ、反応液を連続的にエステル化第二反応槽へ移送した。
- [0140] 第二エステル化反応槽では、温度260°C、圧力5kPaG下、滞留時間1.5時間でエステル化反応を行い、移送配管を通じ完全混合型第一熔融重縮合反応槽へ連続的に移送すると同時に、この移送配管に、上記にて調製したチタン-マグネシウム-リン系重縮合触媒のエチレングリコール希釈液(濃度:チタン原子として0.02質量%)を、得られるポリエステルプレポリマーに対して、チタン、マグネシウム、リンとしてそれぞれ4質量ppm、2質量ppm、2.6質量ppmとなる量を連続的に添加した。
- [0141] 第一熔融重縮合反応槽では、温度270°C、圧力4.4kPaA(Aは絶対圧力であることを示す)下、滞留時間1.0時間にて反応を行い、移送配管を通じ第二熔融重縮合反応槽へ連続的に移送した。第二熔融重縮合反応槽では温度270°C、圧力4.4kPaA下、滞留時間1.0時間にて熔融重縮合反応を行い、移送配管を通じ第三熔融重縮合反応槽へ移送した。第三熔融重縮合反応槽では温度270°C、圧力4.4kPaA下、滞留時間0.8時間にて熔融重縮合反応を行った。
- [0142] このようにして得られた熔融PETプレポリマーをそのまま、ギャポンプ及び抜き出し配管を通じてダイヘッドへ導き、ダイホールからストランド状に取り出し、水冷後、リーター・オートマチック社製ペレタイザー(P-USG100)により粒子化した。粒子化方法はストランドカット法であり、具体的には、ストランド状PETプレポリマーを水と接触させて冷却させながら、水と共にカッター方向に搬送し、カッター前に設置された一対の引取ロールにて挟むことで引き取り、カッターに供給し、固定歯と回転歯とを有するカッターにて切断することにより、PETプレポリマー粒子を得た。ここで、熔融PE

Tプレポリマーの吐出量は100kg/時、温度は270℃とし、3mm φ の円形ダイホールが6穴あるダイプレートから、水平方向から下向きに45° の角度を吐出方向として、ストランド状に吐出させた。

- [0143] このストランド状PETプレポリマーを、100mm以上の空冷距離を経てストランドカッターの水冷却ゾーンに着水させ、50℃の水で冷却しながら搬送し、引取ロールにて引き取り、カッターに供給した。ストランドの引取速度は3.2m/秒であり、カッターは、引取ロールと回転歯の回転数の比を調整し、粒子の引取方向の長さが1.25mmとなるようにして粒子化した。

その結果、長さ1.25mm、幅1.2mm、厚さ0.9mmのほぼ直方体の両端に半円柱を付けた形状に近い楕円柱状のPETプレポリマー粒子を得た。

- [0144] この粒子の固有粘度は0.29dL/g、末端カルボキシル基濃度は26当量/トン、密度は1.34g/cm³、ガラス転移温度(Tg)は72℃、イソフタル酸の共重合量は1.5モル%、ジエチレングリコールの共重合量は2.0モル%、平均粒径は1.1mmであった。

- [0145] <熱水処理>

このプレポリマー粒子をウォーターバスにより83℃に加温した熱水中に投入し、30秒間攪拌しながら保持した後、直ちにざるに取り出して水分を切り、静置し空冷することにより熱水処理を行った。

熱水処理を行ったプレポリマー粒子を「熱水処理プレポリマー粒子」という。

- [0146] 空冷後、熱水処理プレポリマー粒子に融着はみられなかった。熱水処理プレポリマー粒子を用いて加熱融着試験したところ、融着はみられなかった。

- [0147] <結晶化処理>

熱水処理プレポリマー粒子30gを底面が130mm×170mmの角形で、深さが30mmのステンレス製パットに広げて置き、内部のガス温度が180℃のイナートオープン(タバイエスペック社製IPHH-201M型)に入れ、イナートオープンの内部に流通させる窒素の流量を50NL/分、温度を180℃として、1時間の結晶化処理を行った。

- [0148] <加熱処理装置>

上記の、熱水処理プレポリマー粒子を結晶化処理した試料を、図3に示すガラス製加熱処理装置を用いて加熱処理を行った。

以下、該加熱処理装置について説明する。

図3に示す加熱処理装置において、試料は、試料充填部の内径が45mmのガラス製加熱処理管(1)に充填されている。加熱処理管(1)には、ガス流量計(2)、窒素導入管(3)、窒素予熱管(4)を経由して、オイルバス(5)に充填されたオイルにより加熱された窒素が導入される。導入された窒素は、加熱処理管(1)下部にある分散板(6)により分散され、加熱処理管(1)内部で略均一な線速度を有する上昇流となって、試料層(7)を通過する。試料層(7)を通過した窒素は、加熱処理管(1)上部にあるフィルター(8)を経由して、ガスパージロ(9)から加熱処理管(1)の外部に排出される。加熱処理管(1)は枝管(10)を有しており、その上部にある開口部(通常はガラス栓にて閉止してある)から試料の投入や試料の採取が可能である。また、加熱処理管(1)内部の試料の温度は、熱電対(11)を備えた温度計(12)で測定できる。本実施例の範囲の温度、空塔線速度においては、加熱処理管(1)の内部温度は、オイルバス中のオイル温度よりも2℃低い温度となるため、目標とする固相重縮合温度に対して、オイルの温度は2℃高い温度に調節した。

[0149] <固相重縮合工程>

加熱処理管(1)に枝管(10)の開口部より、上記熱水処理プレポリマー粒子を結晶化処理した試料30gを仕込み、窒素を流通して内部を窒素置換した。その後加熱処理管(1)内の窒素の空塔線速度(ここで「空塔線速度」とは、試料層の空塔線速度を意味する(以下同様))が210℃で0.30m/秒となるように窒素の流量をガス流量計(2)で設定し、オイルの温度が212℃に調節された第一のオイルバス(5)に加熱処理装置を浸漬した。この時点を目相重縮合工程の開始とする。

[0150] 固相重縮合工程の開始から2時間経過後、窒素の空塔線速度が235℃で1.0m/秒となるように窒素の流量を変更し、オイルの温度が237℃に調節された第二のオイルバス(5)に加熱処理装置を移した。

[0151] 第二のオイルバス(5)に加熱処理装置を移してから10分経過後、窒素の空塔線速度が220℃で0.30m/秒となるように窒素の流量を変更し、オイルの温度が222℃

に調節された第三のオイルバス(5)に加熱処理装置を移した。

- [0152] 第三のオイルバス(5)に加熱処理装置を移してから16時間経過後、加熱処理管(1)をオイルバスから取り出し、室温まで冷却し、ポリエステル樹脂粒子を得た。このポリエステル樹脂粒子の固有粘度は0.78dL/g、粒子短径は0.9mm、表面結晶層の厚さは25 μ m、ヘーズは3.2%であった。

これらの結果をまとめて表2に示す。

- [0153] (実施例5、6)

実施例4で得られたポリエステルブレポリマー粒子を、熱水処理の条件を表2の条件にそれぞれ変更した以外は実施例1と同条件にて、加熱融着試験、及び、加熱処理を行った。これらの結果をまとめて表2に示す。

(実施例7、8)

実施例4、5において、第三のオイルバス(5)での加熱処理条件のうち、窒素の空塔線速度を230°Cで0.30m/秒とし、オイルの温度を232°Cとしたこと以外は、それぞれ、同条件にて加熱融着試験及び加熱処理(結晶化及び固相重縮合)を行った。

これらの結果をまとめて表2に示す。

- [0154] (比較例6)

実施例4で得られたポリエステルブレポリマー粒子を、熱水処理を行わない以外は実施例4と同条件にて、加熱融着試験、及び、加熱処理を行った。これらの結果をまとめて表2に示す。

この比較例6では、熱水処理を行わなかったため、表面結晶層の厚さが6 μ mと小さく、加熱融着試験で融着が見られた。

(比較例7)

実施例7において、熱水処理を行わない以外は実施例7と同条件にて、加熱融着試験、及び、加熱処理(結晶化及び固相重縮合)を行った。

これらの結果をまとめて表2に示す。

この比較例7では、熱水処理を行わなかったため、表面結晶層の厚さが5 μ mと小さく加熱融着試験で融着が見られた。

[表2]

表 2

	ポリエステルブレポリマーペレット					熱水処理条件			熱水 処理後 融着試験 結果	加熱融着 試験結果	ポリエステル樹脂ペレット			
	重縮合 触媒	固有粘度 (dl/g)	密度 (g/cm ³)	ガラス 転移温度 (T _g) (°C)	平均粒径 (mm)	温度 (T _t) (°C)	時間 (t) (秒)	(T _t - T _g) (°C)			固有粘度 (dl/g)	表面 結晶層 厚さ (μm)	ペレット 短径 (mm)	ヘーズ (%)
実施例 4	Ti系	0.29	1.34	72	1.1	83	30	330	○	○	0.78	25	0.9	3.2
実施例 5	Ti系	0.29	1.34	72	1.1	83	60	660	○	○	0.79	35	0.9	3.3
実施例 6	Ti系	0.29	1.34	72	1.1	90	60	1080	○	○	0.79	40	0.9	3.1
実施例 7	Ti系	0.39	1.34	72	1.1	83	30	330	○	○	0.94	30	0.9	2.5
実施例 8	Ti系	0.39	1.34	72	1.1	83	60	660	○	○	0.95	30	0.9	2.4
比較例 6	Ti系	0.29	1.34	72	1.1	—	—	—	—	×	0.76	6	0.9	3.3
比較例 7	Ti系	0.39	1.34	72	1.1	—	—	—	—	×	0.91	5	0.9	2.3

[0155] (実施例11)

＜チタン－マグネシウム－リン系重縮合触媒の調製＞

300mL摺り栓付きの三角フラスコ中に、エタノール(特級、純度99.6%以上)を50g入れ、次に酢酸マグネシウム・4水和物8.58gを添加し、スターラーで20分間攪拌して、ほぼ均一に溶解させた。次に、ジブチルホスフェート(商品名:DBP、城北化学工業社製)を15分掛けて8.41g入れ、更に、テトラ－n－ブトキシチタネート13.64gを5分掛けて添加し、10分間攪拌することで均一溶液を得た。次に、エバポレーターを用いて、オイルバスを60℃に設定して、内容物が55.61gとなるまでエタノールを留去した。次に、エチレングリコール31.56gを添加した。このエチレングリコール溶液中の低沸物を圧力1.3kPaA(Aは絶対圧力であることを示す)にて40分掛けて留去し、48.62gの流動性あるチタン－マグネシウム－リン系重縮合触媒を得た。この重縮合触媒液中のチタン濃度は、チタン原子として3.8重量%であった。

[0156] ＜PETプレポリマー粒子(A)の製造＞

攪拌機、エチレングリコール仕込み配管及びテレフタル酸仕込み配管を具備するスラリー調製槽;スラリーやエステル化反応物を各エステル化反応槽へ移送する各配管;攪拌機、分離塔、原料受入れ口、触媒仕込み配管、反応物移送配管を具備する完全混合型第一及び第二エステル化反応槽;エステル化反応物(オリゴマー)を溶解重縮合反応槽へ移送する配管;攪拌機、分離塔、オリゴマー受入れ口、触媒仕込み配管を具備する完全混合型第一溶解重縮合反応槽;攪拌機、分離塔、ポリマー受入れ口、ポリマー抜き出し口を具備するプラグフロー型第二及び第三溶解重縮合反応槽;プレポリマーを抜き出し口よりギヤポンプを介してダイプレートからストランド状に取り出し水冷下ストランドカットする粒子化装置(ストランドカッターはリーター・オートマチック社製ペレタイザー(P-USG100))を備えたPETプレポリマー連続製造装置を用いた。

前記のPETプレポリマー連続製造装置を用いて、ジカルボン酸とジオールとをエステル化反応し、更に溶解重縮合反応することにより得られた溶解状態のPETプレポリマーをダイプレートからストランド状に取り出し切断することで、PETプレポリマー粒子を製造した。具体的には以下の通りである。

- [0157] スラリー調製槽にて、得られるPETに対してチタン原子として4質量ppmとなる量のテトラ-*n*-ブチルチタネートを含有するテレフタル酸／イソフタル酸／エチレングリコール(モル比0.985:0.015:1.5)スラリーを調製した。また、ビスー(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート400質量部をエステル化第一槽に仕込み窒素雰囲気下で熔融し、温度262°C、圧力96kPaG(Gは大気圧に対する相対圧力であることを示す)に保たれた中へ、前記のスラリー調製槽で調製されたスラリーを135質量部／時間で、ポリエステルとしての平均滞留時間が4.5時間になるように連続的に仕込み、分離塔から生成する水を留去しながらエステル化反応を行いつつ、反応液を連続的にエステル化第二反応槽へ移送した。
- [0158] 第二エステル化反応槽では、温度260°C、圧力5kPaG下、滞留時間1.5時間でエステル化反応を行い、移送配管を通じ完全混合型第一熔融重縮合反応槽へ連続的に移送すると同時に、この移送配管に、上記にて調製したチタン-マグネシウム-リン系重縮合触媒のエチレングリコール希釈液(濃度:チタン原子として0.02質量%)を、得られるポリエステルプレポリマーに対して、チタン、マグネシウム、リンとしてそれぞれ4質量ppm、2質量ppm、2.6質量ppmとなる量を連続的に添加した。
- [0159] 第一熔融重縮合反応槽では、温度270°C、圧力4.4kPaA(Aは絶対圧力であることを示す)下、滞留時間1.0時間にて反応を行い、移送配管を通じ第二熔融重縮合反応槽へ連続的に移送した。第二熔融重縮合反応槽では温度270°C、圧力4.4kPaA下、滞留時間1.0時間にて熔融重縮合反応を行い、移送配管を通じ第三熔融重縮合反応槽へ移送した。第三熔融重縮合反応槽では温度270°C、圧力4.4kPaA下、滞留時間0.8時間にて熔融重縮合反応を行った。
- [0160] このようにして得られた熔融PETプレポリマーをそのまま、ギャポンプ及び抜き出し配管を通じてダイヘッドへ導き、ダイホールからストランド状に取り出し、水冷後、リーター・オートマチック社製ペレタイザー(P-USG100)により造粒した。造粒方法はストランドカット法であり、具体的には、ストランド状PETプレポリマーを水と接触させて冷却させながら、水と共にカッター方向に搬送し、カッター前に設置された一対の引取ロールにて挟むことで引き取り、カッターに供給し、固定歯と回転歯とを有するカッターにて切断することにより、PETプレポリマー粒子を得た。

ここで、熔融PETプレポリマーの吐出量は100kg/時、温度は270℃とし、3mmφの円形ダイホールが6穴あるダイプレートから、水平方向から下向きに45°の角度を吐出方向として、ストランド状に吐出させた。

- [0161] このストランド状PETプレポリマーを、100mm以上の空冷距離を経てストランドカッターの水冷却ゾーンに着水させ、50℃の水で水冷しながら搬送し、引取ロールにて引き取り、カッターに供給した。ストランドの引取速度は3.2m/秒であり、カッターは、引取ロールと回転歯の回転数の比を調整し、粒子の引取方向の長さが1.25mmとなるようにして粒子化した。

その結果、長さ1.25mm、幅1.2mm、厚さ0.9mmのほぼ直方体の両端に半円柱を付けた形状に近い楕円柱状のPETプレポリマー粒子を得た。この粒子の固有粘度は0.287dL/g、末端カルボキシル基濃度は26当量/トン、イソフタル酸の共重合量は1.5モル%、ジエチレングリコールの共重合量は2.0モル%、平均質量は1.8mg/粒であった。以降、このPETプレポリマー粒子を、「プレポリマー粒子(A)」と称する。

- [0162] <表面処理工程(熱水処理工程)>

上記のプレポリマー粒子(A)(ガラス転移温度=72℃)をウォーターバスにより90℃に加温した熱水中に投入し、60秒間攪拌しながら保持した後、直ちにざるに取り出して、氷水で急冷した。十分冷却を行った後、水分を切ることで熱水処理を行った。

- [0163] <加熱処理工程>

(加熱処理装置)

プレポリマー粒子(A)を熱水処理した試料を図3に示すガラス製加熱処理装置を用いて加熱処理を行った。

前記加熱処理装置についての説明は、実施例4で記述したとおりである。

なお、本実施例の範囲の温度においては、加熱処理管(1)の内部温度は、空塔線速度が2.00m/秒の場合、オイルバス中のオイル温度よりも7℃低い温度となるため、目標とする固相重縮合温度に対して、オイルの温度は7℃高い温度に調節した。空塔線速度が1.0m/秒及び0.3m/秒の場合、オイルバス中のオイル温度よりも

2°C低い温度となるため、目標とする固相重縮合温度に対して、オイルの温度は2°C高い温度に調節した。

[0164] 〈結晶化工程〉

加熱処理管(1)に枝管(10)の開口部より、上記熱水処理後のプレポリマー粒子(A) 30gを仕込み、窒素を流通して内部を窒素置換した。その後加熱処理管(1)内の窒素の空塔線速度(ここで「空塔線速度」とは、試料層の空塔線速度を意味する(以下同様))が180°Cで2.00m/秒となるように窒素の流量をガス流量計(2)で設定し、オイルの温度が187°Cに調節された第一のオイルバス(5)に加熱処理装置を浸漬した。この時点を経営結晶化工程($T_x=180^{\circ}\text{C}$)の開始とする。5分後に枝管(10)の開口部より、固有粘度測定用試料約0.3gを採取した。

[0165] 〈第1段固相重縮合工程〉

試料採取後、窒素の空塔線速度が210°Cで0.3m/秒となるように窒素の流量を変更し、オイルの温度が212°Cに調節された第二のオイルバス(5)に加熱処理装置を移した。この時点を経営第1段固相重縮合工程($T_1=212^{\circ}\text{C}$)の開始とする。試料の温度が210°Cに到達するまでに、10分を要したので、 T_x から($T_x+20^{\circ}\text{C}$)までの昇温は10分以内であった。第1段固相重縮合工程の開始から2時間後に枝管(10)の開口部より、固有粘度測定用試料を採取した。

[0166] 〈昇温工程〉

試料採取後、窒素の空塔線速度が235°Cで1.00m/秒となるように窒素の流量を変更し、オイルの温度が237°Cに調節された第三のオイルバス(5)に加熱処理装置を移した。この時点を経営昇温工程($T_2=235^{\circ}\text{C}$)の開始とした。昇温工程開始点から10分後に固有粘度測定用、融着試験用試料を採取した。

[0167] 〈融着試験〉

加熱処理時のPET粒子の融着性を調べるため、実施例1の昇温工程まで実施したPET粒子(以下、「昇温工程後粒子(A)」と称する)を用いて、図4に示す融着試験装置で荷重負荷をかけた状態での融着試験を行った。

以下、該融着試験装置について説明する。

図4に示す融着試験装置において、試料は、試料充填部の内径が14mmのガラス

製加熱処理管(21)に充填されている。加熱処理管(21)には、ガス流量計(22)、窒素導入管(23)、窒素予熱管(24)を経由して、オイルバス(25)に充填されたオイルにより加熱された窒素が導入される。導入された窒素は、加熱処理管(21)下部にある分散板(26)により分散され、加熱処理管(21)内部で略均一な線速度を有する上昇流となって、試料層(27)を通過する。試料層(27)を通過した窒素は、加熱処理管(21)上部にあるフィルター(28)を経由して、ガスパージ口(29)から加熱処理管(21)の外部に排出される。ここで、加熱処理管(21)内部の試料の温度は、予め、別の試料を充填して熱電対を備えた温度計で測定することで、オイルバス中のオイル温度と等しい温度になることを確認した。また、試料層(27)の上部には、ステンレス製金網(30)を介してステンレス製中空支柱(31)を載せることができる。また、支柱(31)には、ピン(32)を用いて錘を載せるための台座(33)を固定することができる(支柱(31)の質量は80g、ピン(32)及び台座(33)の合計質量は42gである)。

[0168] 加熱処理管(21)に、試料として8gの昇温工程後粒子(A)を仕込み、その上に金網(30)と支柱(31)を載せた後、窒素を流通して内部を窒素置換した。その後加熱処理管(21)内の窒素の空塔線速度(ここで「空塔線速度」とは、試料層部分の空塔線速度を意味する(以下同様))が220℃で0.40m/秒となるように窒素の流量をガス流量計(22)で設定し、222℃に調節されたオイルバス(25)に融着試験装置を浸漬した。この時点をもって220℃での融着試験の開始とする。そのまま10分間保持することで、試料層の温度を220℃とした。開始から10分間目までは、荷重なしとした。その後、台座(33)の上に錘を載せ、荷重を1039g重とした。40分間目に、融着試験装置をオイルバスから引き上げ、窒素の流通を停止し、錘(支柱、ピン、台座を含む)を取り除いた。試料は、目開き2.0mmの篩の上に抜き出し、静かに分級することで、融着程度と融着比率(篩上の試料の質量比)を測定した。

[0169] 融着程度は0、融着比率は1.0質量%であり、220℃、荷重下における耐融着性に優れることを示す結果となった。

融着程度の評価基準は以下の通りである。

0:融着なし

1:緩い (抜き出した段階でほぼ崩れる)

2: やや緩い(スパチュラで転がすと崩れる)

3: やや固い(スパチュラで突くと崩れる)

4: 固い (スパチュラで突いても崩れない)

[0170] (実施例12)

実施例11において、〈結晶化工程〉における滞留時間を20分に変更した以外は実施例11と同様に行った。結果を表11に示す。

[0171] (実施例13)

実施例11において、〈熱水処理工程〉を実施しなかったこと以外は実施例11と同様に行った。結果を表11に示す。

[0172] (実施例14)

実施例12において、〈熱水処理工程〉を実施しなかったこと以外は実施例12と同様に行った。結果を表11に示す。

[0173] (比較例11)

実施例13において、〈結晶化工程〉を実施しなかったこと以外は実施例13と同様に第1段重縮合工程までの操作を行った。実施例13と同様にして枝管(10)の開口部より固有粘度測定用試料の採取を試みたが、試料が融着しており、採取することができなかった。結果を表11に示す。

[0174] (比較例12)

実施例13において、〈結晶化工程〉における滞留時間を2分に変更したこと以外は実施例13と同様に第1段重縮合工程までの操作を行った。実施例13と同様にして枝管(10)の開口部より固有粘度測定用試料の採取を試みたが、試料が融着しており、採取することができなかった。結果を表11に示す。

[0175] (比較例13)

実施例14において、〈結晶化工程〉における滞留時間を60分に変更したこと以外は実施例14と同様に行った。結果を表11に示す。

[0176] (比較例14)

実施例13の〈第1段固相重合工程〉において、オイル温度を182℃に調節しておき、加熱処理装置を移した後、空塔線速は0.3m/秒に調節し、直ちに、60分掛けて

212℃まで昇温し、212℃到達後はその温度で60分間保持に変更したこと以外は実施例13と同様に行った。結果を表11に示す。

[0177] [表11]

	熱水処理工程※			結晶化工程※				第1段階相重縮合工程※				昇温工程※			融着試験	
	温度 ℃	反応 時間 s	IV dL/g	温度 ℃	反応 時間 min	IV dL/g	融着程度	昇温 時間 min	温度 ℃	反応 時間 min	IV dL/g	温度 ℃	反応 時間 min	IV dL/g	温度 ℃	融着程度
実施例11	90	60	0.29	180	5	0.29	融着無	10	210	120	0.384	235	10	0.416	220	0
実施例12	90	60	0.29	180	20	0.29	融着無	10	210	120	0.384	235	10	0.416	220	1
実施例13	-	-	-	180	5	0.29	ほぐすと崩れる 程度の融着	10	210	120	0.384	235	10	0.416	220	0
実施例14	-	-	-	180	20	0.29	ほぐすと崩れる 程度の融着	10	210	120	0.384	235	10	0.416	220	0~1
比較例11	-	-	-	180	0	0.29	-	-	210	融着						
比較例12	-	-	-	180	2	0.29	ほぐすと崩れる 程度の融着	10	210	融着						
比較例13	-	-	-	180	60	0.29	ほぐすと崩れる 程度の融着	10	210	120	0.384	235	10	0.416	220	2
比較例14	-	-	-	180	5	0.29	ほぐすと崩れる 程度の融着	60	210	60	0.361	235	10	0.393	220	2

※各工程の「IV」の欄は、当該工程を経たPETの固有粘度(IV)を示す。

[0178] 以上より、本発明によれば、固相重縮合速度を低下させることなく、ポリエステルプレポリマー粒子を結晶化や固相重縮合等の加熱処理に供する際の融着を抑制し、また、熱成形により透明性の高い成形品を得ることが可能なポリエステル樹脂を得ることができることが分かる。

産業上の利用可能性

[0179] 本発明の結晶化ポリエステルプレポリマー粒子は、加熱処理に供する際の融着が抑制され、且つ、固相重縮合速度の著しい低下のないものであり、透明性の高いポリエステル樹脂成形品を得ることができる。さらに、本発明の方法により得られるポリエステル樹脂は、分子量が高く、飲料用ボトルや工業用繊維など幅広い用途に用いることができる。

なお、2006年8月2日出願された日本特許出願2006-211120号、及び2007年2月26日出願された日本特許出願2007-045772号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] ジカルボン酸成分とジオール成分とを熔融重縮合して得られたポリエステルプレポリマー粒子に熱水処理及び加熱処理をこの順に行うポリエステル樹脂の製造方法であって、

前記熱水処理を行うに際し、固有粘度が0.10dL/g以上1.0dL/g以下で、密度が $1.36\text{g}/\text{cm}^3$ 以下のポリエステルプレポリマー粒子を、該ポリエステルプレポリマー粒子のガラス転移温度より高く 100°C 未満の温度の熱水に、以下の式(1)を満たす条件で接触させることを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法。

$$40 \leq (T - T_g)t \leq 6000 \quad (1)$$

(式中、 t は熱水処理時間(秒)、 T は熱水温度($^\circ\text{C}$)、 T_g はポリエステルプレポリマー粒子のガラス転移温度($^\circ\text{C}$)を示す。)

- [2] 前記ポリエステルプレポリマー粒子が、チタン化合物及び／又はゲルマニウム化合物を含む重縮合触媒を用いた熔融重縮合により得られたものである請求項1に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
- [3] 前記ポリエステルプレポリマー粒子の平均粒径が0.5mm以上10mm以下の粒子である請求項1又は2に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
- [4] 前記熱水処理時間 t (秒)が、1秒以上300秒以下である請求項1乃至3の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
- [5] 前記加熱処理を、 120°C 以上 245°C 以下の温度で行う請求項1乃至4の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
- [6] 前記加熱処理が結晶化工程を含み、該結晶化工程において、厚さが $15\mu\text{m}$ 以上 $110\mu\text{m}$ 以下の表面結晶層を有し、固有粘度が0.10dL/g以上1.0dL/g以下の結晶化ポリエステルプレポリマー粒子を得る請求項1乃至5の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
- [7] 前記加熱処理が固相重縮合工程を含み、該固相重縮合工程において、厚さが $15\mu\text{m}$ 以上 $110\mu\text{m}$ 以下の表面結晶層を有し、固有粘度が0.60dL/g以上1.5dL/g以下のポリエステル樹脂粒子を得る請求項1乃至6の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

- [8] 前記加熱処理が、結晶化工程と固相重縮合工程とをこの順に含む請求項1乃至7の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
- [9] 前記結晶化工程において、厚さが $15\mu\text{m}$ 以上 $110\mu\text{m}$ 以下の表面結晶層を有し、固有粘度が 0.10dL/g 以上 0.40dL/g 以下の結晶化ポリエステルプレポリマー粒子を得、前記固相重縮合工程において、厚さが $15\mu\text{m}$ 以上 $110\mu\text{m}$ 以下の表面結晶層を有し、固有粘度が 0.60dL/g 以上 1.5dL/g 以下のポリエステル樹脂粒子を得る請求項8に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
- [10] 前記ポリエステルプレポリマー粒子の末端カルボキシル基濃度が50当量/トン以下である請求項9に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
- [11] 厚さが $15\mu\text{m}$ 以上 $110\mu\text{m}$ 以下の表面結晶層を有し、固有粘度が 0.10dL/g 以上 1.0dL/g 以下である結晶化ポリエステルプレポリマー粒子。
- [12] 厚さが $15\mu\text{m}$ 以上 $110\mu\text{m}$ 以下の表面結晶層を有し、固有粘度が 0.60dL/g 以上 1.5dL/g 以下であるポリエステル樹脂粒子。
- [13] ポリエステルプレポリマーがポリエチレンテレフタレートプレポリマーであり、また、固体状態で加熱処理を行うにあたり、該加熱処理が、結晶化工程及び第1段固相重縮合工程をこの順で含み、かつ、下記の(A)及び(B)を満足することを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法。

(A) 結晶化工程でポリエチレンテレフタレートプレポリマーを処理するに際し、該処理の温度 T_x が 110°C 以上 210°C 以下、該処理の時間 θ_x が3分以上30分以下である。

(B) 第1段固相重縮合工程が、結晶化工程を経たポリエチレンテレフタレートプレポリマーを不活性ガス雰囲気下又は減圧下で、結晶化工程での処理の温度 T_x 以下の温度から昇温を開始して第1段固相重縮合工程の反応温度 T_1 まで昇温する過程を含み、温度 $T_x(^{\circ}\text{C})$ から温度 $T_1(^{\circ}\text{C})$ までを30分以内で昇温し、かつ温度 T_1 での反応時間 θ_1 が下記式(2)～(4)を満たす工程である。

$$T_x + 20 \leq T_1 \quad (2)$$

$$180^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 230^\circ\text{C} \quad (3)$$

$$\theta_x < \theta_1 \quad (4)$$

- [14] 前記固体状態での加熱処理に先立ち、ポリエステルプレポリマーを該ポリエステルプレポリマーのガラス転移温度より高く、100℃未満の温度の熱水に、以下の式(1)を満たす条件で接触させる熱水処理を行う請求項13に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

$$40 \leq (T - T_g)t \leq 6000 \quad (1)$$

(式中、 t は熱水処理時間(秒)、 T は熱水温度(℃)、 T_g はポリエステルプレポリマー粒子のガラス転移温度(℃)を示す。)

- [15] 前記加熱処理が、前記第1段固相重縮合工程の後に昇温工程を有しており、該昇温工程が、前記結晶化工程及び第1段固相重縮合工程を経たポリエチレンテレフタレートプレポリマーを不活性ガス雰囲気下又は減圧下で、第1段固相重縮合工程の反応温度 T_1 以下の温度から昇温を開始して最高到達温度 T_2 まで昇温する工程であり、温度 T_1 (℃)から $(T_1 + 15)$ (℃)までを30分以内で昇温し、かつ温度 T_1 (℃)及び温度 T_2 (℃)が下記式(5)及び(6)を満足する工程である請求項13又は14に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

$$T_1 + 15 \leq T_2 \quad (5)$$

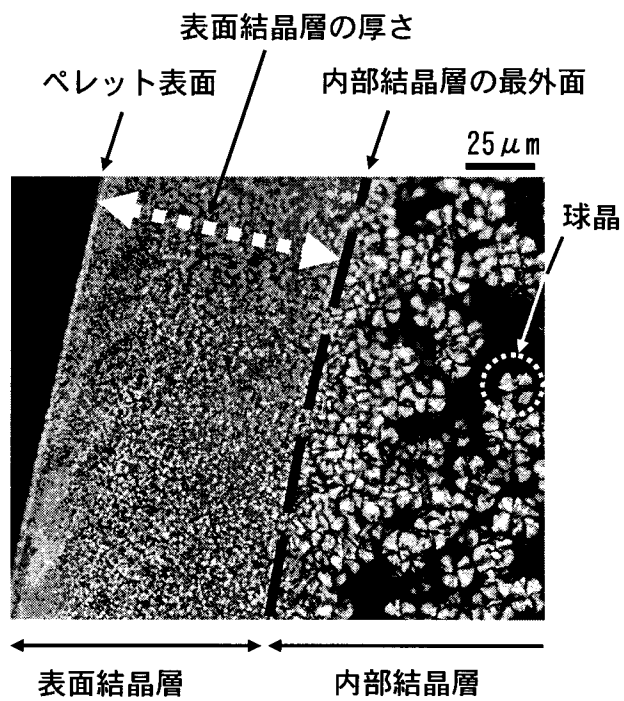
$$205^\circ\text{C} \leq T_2 \leq 240^\circ\text{C} \quad (6)$$

- [16] 前記加熱処理が、第1段固相重縮合工程の後の昇温工程の後に第2段固相重縮合工程を有しており、該第2段固相重縮合工程が、結晶化工程、第1段固相重縮合工程及び昇温工程を経たポリエチレンプレポリマーを不活性ガス雰囲気下又は減圧下で反応させる工程であり、かつ、その反応の温度 T_3 が190℃以上240℃以下である請求項15に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
- [17] 前記結晶化工程が流動床で実施される請求項6乃至10、及び13乃至16の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
- [18] 前記第1段固相重縮合工程の後の昇温工程が流動床で実施される15乃至17の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
- [19] 前記加熱処理に供されるポリエチレンテレフタレートプレポリマーの固有粘度が0.18dL/g以上0.40dL/g以下で、該ポリエチレンテレフタレートプレポリマーを固体状態で加熱処理して得られるポリエチレンテレフタレートの固有粘度が0.70dL/g以

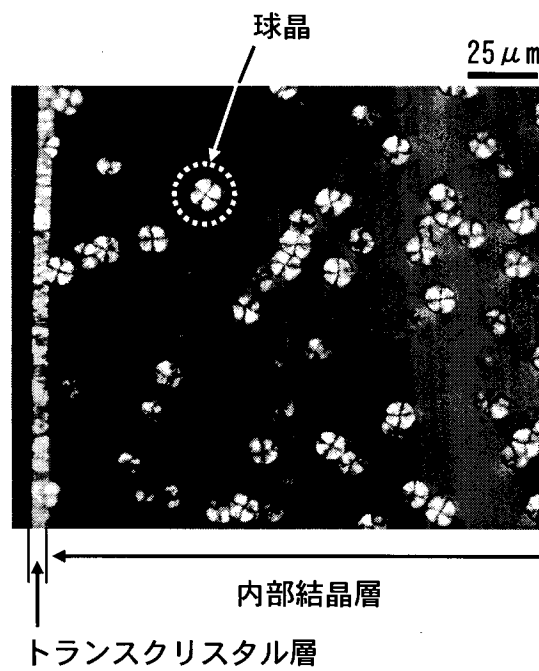
上である請求項13乃至18の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

- [20] 前記加熱処理に供されるポリエチレンテレフタレートプレポリマーが粒子であり、その平均質量が0.1mg/粒以上30mg/粒以下である請求項13乃至19の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
- [21] 前記加熱処理に供されるポリエチレンテレフタレートプレポリマーの末端カルボキシル基濃度が100当量/トン以下である請求項13乃至20の何れか1項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
- [22] 得られるポリエチレンテレフタレートがチタン化合物、及び／又は、タングステン化合物を含有する13乃至21の何れか1項に記載のポリエチレンテレフタレートの製造方法。

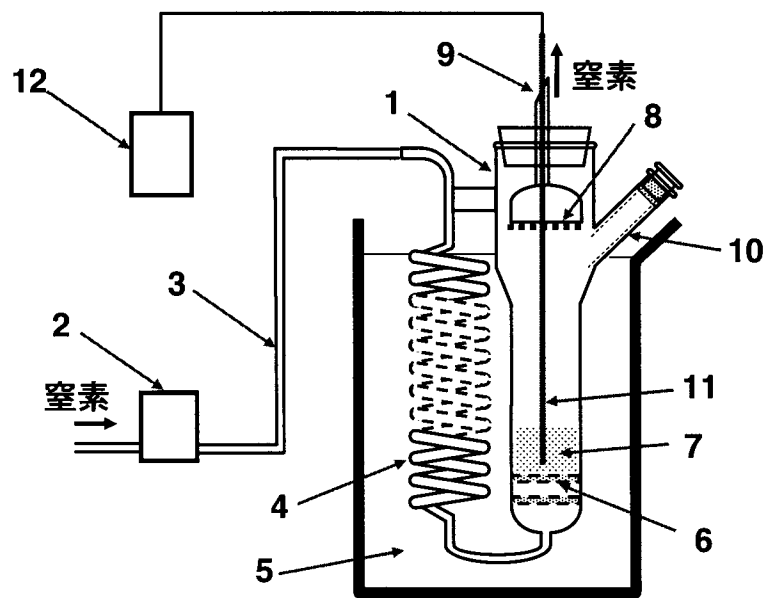
[図1]



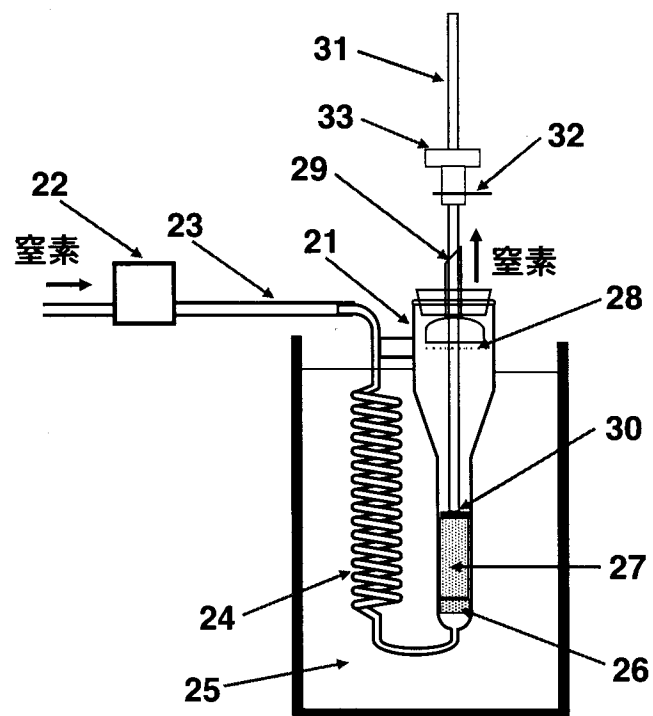
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/065190

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/88 (2006.01) i

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)

C08G63/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2007/026838 A1 (Mitsubishi Chemical Corp.), 08 March, 2007 (08.03.07), Claims; examples & JP 2007-63458 A & JP 2007-138162 A & JP 2007-70479 A	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ 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

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
26 October, 2007 (26.10.07)

Date of mailing of the international search report
06 November, 2007 (06.11.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/065190

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-253563 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 01 October, 1996 (01.10.96), Claims; Par. Nos. [0029], [0032], [0071] & EP 389948 B1 & US 5219984 A & US 5241046 A & US 5270444 A & JP 3-7725 A & JP 3-47830 A & JP 3-72523 A & JP 3-72524 A & JP 3-174441 A & JP 3-215521 A & JP 6-234834 A & JP 7-48447 A & JP 7-165894 A & JP 8-231689 A & JP 10-114819 A	13, 15, 19-22
A	JP 7-233248 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 05 September, 1995 (05.09.95), Claims; examples & JP 7-233252 A & US 5573820 A & EP 661326 A2	1-12, 14-22
A	JP 2004-67964 A (Teijin Ltd.), 04 March, 2004 (04.03.04), Claims; examples (Family: none)	1-12, 14-22
A	JP 2002-544303 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 24 December, 2002 (24.12.02), Claims; Par. Nos. [0021], [0033], [0038]; examples & WO 2000/68294 A1 & EP 1177235 A1 & US 6297315 B1 & US 6461575 B1	1-12, 14-22
A	JP 2005-510604 A (Shell Internationale Research Maatschappij B.V.), 21 April, 2005 (21.04.05), Claims; Par. Nos. [0028], [0029] & WO 2003/46046 A1 & US 2003/109640 A1 & US 2004/176565 A1 & EP 1448660 A1	1-12, 14-22
A	JP 2004-339410 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 02 December, 2004 (02.12.04), Claims; examples (Family: none)	13, 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/065190

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The inventions of claims 1-12, 14-22 relate to a method for producing a polyester resin wherein a hot water treatment is performed on a polyester prepolymer particle under specific conditions and then a heat treatment is performed thereon.

Meanwhile, the invention of claim 13 relates to a method for producing a polyester resin wherein a heat treatment is performed on a polyester prepolymer in a solid state under specific conditions.

These two groups of inventions are not considered as a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08G63/88 (2006.01) i			
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（I P C）） Int.Cl. C08G63/88			
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 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
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	
P A	W0 2007/026838 A1（三菱化学株式会社）2007.03.08, 請求の範囲、 実施例 & JP 2007-63458 A & JP 2007-138162 A & JP 2007-70479 A	1-22	
X	JP 8-253563 A（三井石油化学工業株式会社）1996.10.01, 特許請求 の範囲、【0029】、【0032】、【0071】 & EP 389948 B1 & US 5219984 A & US 5241046 A & US 5270444 A & JP 3-7725 A & JP 3-47830 A & JP 3-72523 A & JP 3-72524 A & JP 3-174441 A & JP 3-215521 A & JP 6-234834 A & JP 7-48447 A & JP 7-165894 A & JP 8-231689 A & JP 10-114819 A	13, 15, 19-22	
☒ 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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 26.10.2007		国際調査報告の発送日 06.11.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 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） 宮本 純	4 J 3041
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

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
A	JP 7-233248 A (三井石油化学工業株式会社) 1995. 09. 05, 特許請求の範囲、実施例 & JP 7-233252 A & US 5573820 A & EP 661326 A2	1-12, 14-22
A	JP 2004-67964 A (帝人株式会社) 2004. 03. 04, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-12, 14-22
A	JP 2002-544303 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マー トスハツペイ・ベー・ウェー) 2002. 12. 24, 特許請求の範囲、【0021】、 【0033】、【0038】、実施例 & WO 2000/68294 A1 & EP 1177235 A1 & US 6297315 B1 & US 6461575 B1	1-12, 14-22
A	JP 2005-510604 A (シエル・インターナショナル・リサーチ・マー トスハツペイ・ベー・ヴェー) 2005. 04. 21, 特許請求の範囲、【0028】、 【0029】 & WO 2003/46046 A1 & US 2003/109640 A1 & US 2004/176565 A1 & EP 1448660 A1	1-12, 14-22
A	JP 2004-339410 A (三菱化学株式会社) 2004. 12. 02, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	13, 15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1-12、14-22に係る発明は、ポリエステルプレポリマー粒子に対し特定の条件下で熱水処理を行ったのち加熱処理を行うポリエステル樹脂の製造方法に関するものである。

一方、請求の範囲13に係る発明は、ポリエステルプレポリマーを固体状態で特定条件下にて加熱処理を行うポリエステル樹脂の製造方法に関するものである。

そして、これら2つの発明群が単一の一般的発明概念を形成するように関連している一群の発明であるとは認められない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。