

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4134710号
(P4134710)

(45) 発行日 平成20年8月20日(2008.8.20)

(24) 登録日 平成20年6月13日(2008.6.13)

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

F I
C O 8 G 63/85

請求項の数 12 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2002-360499 (P2002-360499)	(73) 特許権者	000005968
(22) 出願日	平成14年12月12日(2002.12.12)		三菱化学株式会社
(65) 公開番号	特開2004-189921 (P2004-189921A)		東京都港区芝4丁目14番1号
(43) 公開日	平成16年7月8日(2004.7.8)	(74) 代理人	100103997
審査請求日	平成17年12月8日(2005.12.8)		弁理士 長谷川 暁司
		(72) 発明者	中道 一也
			三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	藤森 義啓
			三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	渡辺 彰衡
			三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル製造用チタン触媒溶液、及びそれを用いるポリエステルの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エチレングリコールと水とを混合した後、これに有機チタン化合物を加えて得られるポリエステル製造用チタン触媒溶液であって、該溶液は、有機チタン化合物、エチレングリコール及び水を含み、該溶液中のチタン濃度 T_i (重量%) と水濃度 W (重量%) が下記式(1)及び(2)を満たすことを特徴とするポリエステル製造用チタン触媒溶液。

$$(1) 0 < W \leq 0.9$$

$$(2) T_i / W \leq 1.3$$

【請求項2】

T_i 及び W が、下記式(3)を満たすことを特徴とする請求項1に記載のポリエステル製造用チタン触媒溶液。

$$(3) T_i \leq 2.6 \times W + 2.3$$

【請求項3】

T_i が、下記式(4)を満たすことを特徴とする請求項1又は2に記載のポリエステル製造用チタン触媒溶液。

$$(4) 0 < T_i \leq 0.45$$

【請求項4】

温度60で7日間静置後、目視で観察して、透明な状態が確認されることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル製造用チタン触媒溶液。

【請求項5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポリエステル製造用チタン触媒溶液を使用することを特徴とするポリエステルの製造法。

【請求項 6】

ジカルボン酸とジオールとをエステル化し、エステル化反応が実質的に終了したのちにポリエステル製造用チタン触媒溶液をエステル化反応物に添加し、重縮合することを特徴とする請求項 5 に記載のポリエステルの製造法。

【請求項 7】

有機チタン化合物、エチレングリコール及び水を含み、該溶液中のチタン濃度 T_i (重量%) と水濃度 W (重量%) が下記式 (1) 及び (2) を満たすポリエステル製造用チタン触媒溶液を製造するに際し、エチレングリコールと水とを混合した後、これに有機チタン化合物を加えることを特徴とするポリエステル製造用チタン触媒溶液の製造法。

$$(1) 0 < W < 0.9$$

$$(2) T_i / W < 1.3$$

【請求項 8】

T_i 及び W が、下記式 (3) を満たすことを特徴とする請求項 7 に記載のポリエステル製造用チタン触媒溶液の製造法。

$$(3) T_i - 2.6 \times W + 2.3$$

【請求項 9】

T_i が、下記式 (4) を満たすことを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載のポリエステル製造用チタン触媒溶液の製造法。

$$(4) 0 < T_i < 0.45$$

【請求項 10】

触媒溶液が、温度 60 で 7 日間静置後、目視で観察して、透明な状態が確認されるものであることを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のポリエステル製造用チタン触媒溶液の製造法。

【請求項 11】

請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載の方法によって製造されたポリエステル製造用チタン触媒溶液を使用することを特徴とするポリエステルの製造法。

【請求項 12】

ジカルボン酸とジオールとをエステル化し、エステル化反応が実質的に終了したのちにポリエステル製造用チタン触媒溶液をエステル化反応物に添加し、重縮合することを特徴とする請求項 11 に記載のポリエステルの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、テレフタル酸、またはその誘導体とアルキレングリコールとからなるポリアルキレンテレフタレート₂を製造する際などに使用する貯蔵安定性に優れたポリエステル製造用チタン触媒溶液及びそれを用いるポリエステルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、ポリエステル樹脂、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂は、機械的強度、化学的安定性、透明性、ガスバリア性、保香性、衛生性等に優れ、又、比較的安価で軽量であるために、各種飲食品等の包装容器等として広く用いられている。

【0003】

ポリエチレンテレフタレート樹脂は、テレフタル酸とエチレングリコールとからなるビスヒドロキシエチルテレフタレートまたはそのオリゴマーを重縮合反応することにより製造できる。重縮合反応の触媒としては、アンチモン、ゲルマニウム、チタン等種々の金属の化合物が知られている。これらの触媒のうち、アンチモン化合物を重縮合触媒としたポリエチレンテレフタレート樹脂においては、樹脂中に残存したアンチモンの量によっては、高温下において容器から溶出して内容飲食品に僅かながら移行する等の問題が懸念され

10

20

30

40

50

ている。又、ゲルマニウム化合物を重縮合触媒としたポリエチレンテレフタレート樹脂においてはゲルマニウム化合物が高価であることから経済的不利が避けられない。

【0004】

安価でかつ、触媒活性が優れたチタン触媒に関しては、これらの触媒を重縮合工程に供給するには、予め反応に用いるアルキレングリコール中に触媒を溶解し、その溶液を供給する方法が一般的である。また、これをアルキレングリコール溶液として長期間貯蔵したり、貯蔵保存中の攪拌やポンプ循環で熱が発生すると、チタン触媒の一部が析出することがある。チタン触媒が析出した触媒液を用いると、仕込時のライン閉塞、仕込み精度の悪化等の難点があり、又、触媒活性が低下して重縮合工程に長時間を要し、ポリエステル品質や操作性に悪影響を及ぼすという問題がある。

10

【0005】

このような問題を解決するために、例えば、チタン触媒溶液の調製方法として、テトラアルキルチタネート触媒溶液全体に対して0.05～1.0重量%の水を含有させる方法(特許文献1参照)や、テトラアルコキシチタンを0.1～1.0重量%かつ、テトラアルコキシチタンとアルキレングリコールを混合した後に、テトラアルコキシチタン1モルに対し、0.5～2.0倍モルの水(チタン/水(重量比))で約1.3～5.3相当を加え調製する方法等(特許文献2参照)が提案されている。

【0006】

【特許文献1】

特公平3-72653号公報

20

【特許文献2】

特開2001-72751号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

これらの方法につき本発明者らが詳細に検討した結果によれば、単にテトラアルコキシチタンとアルキレングリコールを混合した場合に比べ、確かに幾分か析出抑制効果が見られるが、長期にわたり析出抑制効果を維持するためには、攪拌を継続する必要があることが判明した。従って、攪拌のためのユーティリティー費用の増加の問題、また何よりも、移送配管中など攪拌の行き渡りにくいデッドスペースでの析出の問題を避けられず、チタン触媒を使用した長期連続運転にはなお大きな問題を残すものであった。

30

【0008】

本発明は、前述の従来技術の問題点を解決し、特に攪拌等の操作を行なわなくても貯蔵安定性、熱安定性に優れたポリエステル製造用チタン触媒溶液を提供することを目的とする。更に、本発明は、該触媒溶液を使用するポリエステルの製造方法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、有機チタン化合物、エチレングリコール及び水を含有するポリエステル製造用触媒において、水の含有量を比較的lowにし、かつ水に対するチタン原子の濃度をlowに設定することで上記目的を達成することを見出し本発明に到達した。

40

【0010】

即ち、本発明は、エチレングリコールと水とを混合した後、これに有機チタン化合物を加えて得られるポリエステル製造用チタン触媒溶液であって、該溶液は、有機チタン化合物、エチレングリコール及び水を含み、該溶液中のチタン濃度 T_i (重量%)と水濃度 W (重量%)が下記式(1)及び(2)

$$(1) 0 < W \leq 0.9$$

$$(2) T_i / W \leq 1.3$$

を満たすことを特徴とするポリエステル製造用チタン触媒溶液、該チタン触媒溶液を使用するポリエステルの製造方法、該チタン触媒溶液の製造方法、該方法で製造されたチタン

50

触媒溶液を使用するポリエステル製造方法に存する。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。本発明における有機チタン化合物としては、チタンのアルコキシド、酢酸塩、蓚酸塩等、具体的には、例えば、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、テトラ - n - ブチルチタネートテトラマー、テトラ - t - ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネート、テトラメチルチタネート等のチタンアルコキシド、酢酸チタン、蓚酸チタン、蓚酸チタンカリウム等が挙げられ、中で、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 - ブチルチタネート等のチタンアルコキシド、酢酸チタン、蓚酸チタンが好ましく、更に、テトラアルキルチタネートが好ましく、特にテトラ - n - ブチルチタネートが特に好ましい。

10

【0012】

本発明において、触媒溶液を構成するアルキレングリコールとしては、本発明のチタン触媒溶液を用いて製造されるポリエステルの原料であるアルキレングリコールが用いられ、通常、炭素数2～6のアルキレングリコールが挙げられる。たとえば、ポリエチレンテレフタレート製造する場合は、エチレングリコールが触媒溶液に用いられ、ポリブチレンテレフタレート製造する場合には、1,4-ブタンジオールが触媒溶液に用いられるが、2種類以上のグリコールの混合物を使用することもできる。

20

【0013】

本発明においてチタン触媒溶液は、溶液中のチタン濃度 T_i (重量%) と水濃度 W (重量%) が下記式(1)及び(2)を満たす必要がある。

$$(1) 0 < W \leq 0.9$$

$$(2) T_i / W \leq 1.3$$

触媒溶液を長期保存した場合、 W が0では白色沈殿生成物が発生し、一方、 W が0.9を越える場合及び T_i/W が1.3を越えると触媒液は白濁することとなるため、触媒溶液貯蔵中に白色不溶物が析出し、この析出物が仕込みラインの閉塞、仕込み精度の悪化、触媒活性の低下等の問題を引き起こすこととなる。

30

【0014】

T_i / W の下限は通常0.01、好ましくは、0.03以上である。中でも、 T_i と W が $T_i = 2.6 \times W + 2.3$ の関係を満足する場合、本発明のチタン触媒溶液の貯蔵安定性が良好で、更に、 $0 < T_i \leq 0.45$ の関係を満足するのが特に好ましい。

本発明におけるチタン触媒溶液の調製方法としては、上記式(1)及び(2)を満足する割合で有機チタン化合物、アルキレングリコール及び水を混合すればよいが、水、有機チタン化合物、アルキレングリコールの順に投入すると、水による有機チタン化合物、特にテトラアルキルチタネートの酸化反応が急激に進行し、白濁沈降化する恐れがあり、また、アルキレングリコールと有機チタン化合物、特にテトラアルキルチタネートを投入後、水を添加すると、無攪拌で貯蔵した場合の析出安定性が劣る傾向がある。室温にてアルキレングリコールと水を混合した後に、これに有機チタン化合物、特にテトラアルキルチタネートを加え攪拌混合し、所定濃度に調製するのが好ましい。

40

【0015】

本発明で調製された触媒溶液の貯蔵温度は特に限定されるものではないが、好ましくは10～90℃、より好ましくは40～70℃である。

次に本発明で得られる触媒液を用いたポリエステル製造法を説明する。

本発明のポリエステルの製造方法は、触媒として、上記本発明のチタン触媒溶液を使用することを特徴とするが、ポリエステルの製造は、常法に準じて、芳香族ジカルボン酸また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、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を経て重縮合させることにより行われ、基本的には、慣用の製造方法による。

50

【0016】

本発明において、その芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、具体的には、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ジプロモイソフタル酸、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、または、テレフタル酸ジメチルエステル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル等のこれら芳香族ジカルボン酸の炭素数1~4程度のアルキルエステル、およびハロゲン化物等が挙げられ、これらのうち2種以上を成分としてもよい。これらの中で、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、およびそれらのエステル形成性誘導体が好ましく、特にテレフタル酸、およびそのエステル形成性誘導体が好ましい。

10

【0017】

なお、前記芳香族ジカルボン酸およびそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸成分としては、例えば、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、および、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、ならびに、これらの脂環式ジカルボン酸や脂肪族ジカルボン酸の炭素数1~4程度のアルキルエステル、およびハロゲン化物等が挙げられる。

【0018】

また、ジオール成分としては、例えば、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、ジエチレングリコール、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-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,1-シクロヘキサジメチロール、1,4-シクロヘキサジメチロール、2,5-ノルボルナンジメチロール等の脂環式ジオール、および、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'-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-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、ならびに、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、これらのうち2種以上を成分としてもよい。これらの中で、エチレングリコール、テトラメチレングリコール等の炭素数2~6のアルキレングリコールが好ましく、特にエチレングリコールが好ましい。

20

30

【0019】

さらに、例えば、グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸、および、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、安息香酸、t-ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸等の単官能成分、トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、没食子酸、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、等の一種又は二種以上が、共重合成分として用いられてもよい。

40

【0020】

芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールとの反応によりポリエステルを製造するに際して、通常、ジカルボン酸とジオールとをエステル化反応またはテレフタル酸誘導体とジオールとをエステル交換反応させて、低次縮合物(エステル低重合体)を得た後、この低次縮合物に溶融重縮合させる。以下、テレフタル酸とエチレングリコールからポリエチレンテレフタレートを製造する場合を例に取り具体的に説明するが、他のポリエステルもこれに準じて製造しうる。

50

【0021】

原料スラリーの調製は、テレフタル酸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、及び必要に応じて用いられる共重合成分等とを、ジカルボン酸成分に対するジオール成分のモル比を、好ましくは1.02~2.0、更に好ましくは1.03~1.7の範囲として混合することによりなされる。

【0022】

又、エステル化反応は、単一のエステル化反応槽、又は、複数のエステル化反応槽を直列に接続した多段反応装置を用いて、エチレングリコールの還流下、且つ、反応で生成する水と余剰のエチレングリコールを系外に除去しながら、エステル化率（原料ジカルボン酸成分の全カルボキシル基のうちジオール成分と反応してエステル化したものの割合）が、通常90%以上、好ましくは93%以上に達するまで行われる。又、得られるエステル化反応生成物としてのポリエステル低分子量体の数平均分子量は500~5,000である。

10

【0023】

エステル化反応における反応条件としては、単一のエステル化反応槽の場合、通常240~280程度の温度、大気圧に対する相対圧力を、通常0~400kPa(0~4kg/cm²G)程度とし、攪拌下に1~10時間程度の反応時間とする。又、複数のエステル化反応槽の場合は、第1段目のエステル化反応槽における反応温度を、通常240~270、好ましくは245~265、大気圧に対する相対圧力を、通常5~300kPa(0.05~3kg/cm²G)、好ましくは10~200kPa(0.1~2kg/cm²G)とし、最終段における反応温度を、通常250~280、好ましくは255~275、大気圧に対する相対圧力を、通常0~150kPa(0~1.5kg/cm²G)、好ましくは0~130kPa(0~1.3kg/cm²G)とする。

20

【0024】

又、溶融重縮合は、単一の溶融重縮合槽、又は、複数の溶融重縮合槽を直列に接続した、例えば、第1段目が攪拌翼を備えた完全混合型の反応器、第2段及び第3段目が攪拌翼を備えた横型プラグフロー型の反応器からなる多段反応装置を用いて、減圧下に、生成するエチレングリコールを系外に留出させながら行われる。

【0025】

溶融重縮合における反応条件としては、単一の重縮合槽の場合、通常250~290程度の温度、常圧から漸次減圧として、最終的に、絶対圧力を、通常1.3~0.013kPa(10~0.1Torr)程度とし、攪拌下に1~20時間程度の反応時間とする。又、複数の重縮合槽の場合は、第1段目の重縮合槽における反応温度を、通常250~290、好ましくは260~280、絶対圧力を、通常65~1.3kPa(500~10Torr)、好ましくは26~2kPa(200~15Torr)とし、最終段における反応温度を、通常265~300、好ましくは270~295、絶対圧力を、通常1.3~0.013kPa(10~0.1Torr)、好ましくは0.65~0.65kPa(5~0.5Torr)とする。中間段における反応条件としては、それらの中間の条件が選択され、例えば、3段反応装置においては、第2段における反応温度を、通常265~295、好ましくは270~285、絶対圧力を、通常6.5~0.13kPa(50~1Torr)、好ましくは4~0.26kPa(30~2Torr)とする。溶融重縮合で得られたポリエステルを必要に応じて固相重合、熱水処理などしてもよい。

30

40

【0026】

また、本発明のチタン触媒溶液は、ポリエステル樹脂1トンに対するチタン原子の総量として、0.020~0.200モルとなる量とするのが好ましく、反応系への添加時期は、スラリー調製工程、エステル化反応工程の任意の段階、又は、溶融重縮合工程の初期の段階、またはそれらの工程を結ぶ移送配管のいずれの工程であってもよいが、ジカルボン酸とジオールとをエステル化し、エステル化反応が実質的に終了したのちエステル化反

50

応物に添加し、重縮合するのが、チタン触媒溶液の活性を維持する観点で好ましく、エステル化反応工程と熔融重縮合工程を結ぶ移送配管に添加するのがより好ましい。この際、本発明の目的を損なわない範囲で、チタン触媒以外の触媒例えばマグネシウム化合物、亜鉛化合物、コバルト化合物、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物を併用してもよく、又、安定剤としてのリン化合物等ポリエステル製造において公知の種々の添加剤を反応系の任意の段階で添加してもよい。

【0027】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

10

【0028】

【実施例1】

<触媒溶液の調製>

室温にて、ガラス容器にエチレングリコール92.15gを仕込み、次に蒸留水を0.85g加えた。これを攪拌しながら、テトラ-n-ブチルチタネートを7.0g加えて完全に溶解させた後、攪拌を止め、60℃で静置放置した。放置7日間後も、溶液は無色透明で白濁化は見られなかった。

【0029】

<ポリエステルの製造>

スラリー調製槽、及びそれに直列に接続された2段のエステル化反応槽からなる連続エステル化反応装置を用い、スラリー調製槽に、テレフタル酸とエチレングリコールを重量比で865:485の割合で連続的に供給すると共に、攪拌、混合することによりスラリーを調製し、このスラリーを、窒素雰囲気下で260℃、相対圧力50kPa(0.5kg/cm²G)、平均滞留時間4時間に設定された第1段目のエステル化反応槽、次いで、窒素雰囲気下で260℃、相対圧力5kPa(0.05kg/cm²G)、平均滞留時間1.5時間に設定された第2段目のエステル化反応槽に連続的に移送して、エステル化反応率が95%のポリエステル低重合体を連続的に得た。

20

【0030】

引き続き、前記で得られたエステル化反応生成物150部を反応器へ移し、実施例1で調製し7日間保存後の触媒溶液を、重縮合触媒として生成ポリエステル樹脂1トン当たりチタン原子の総量として、 1×10^{-1} モルとなる量を添加した後、反応器内を徐々に減圧にして、最終的に絶対圧力0.3kPa(2 Torr)、重合温度280℃で3時間重縮合反応を行った。得られたポリマーの固有粘度〔 η_{sp}/c 〕は、0.63であった。固有粘度〔 η_{sp}/c 〕は、以下に示す方法により測定した。

30

【0031】

<固有粘度〔 η_{sp}/c 〕>

得られたポリエステル樹脂を、フェノール/テトラクロロエタン(重量比1/1)を溶媒として、ウペローデ型粘度計を用いて、30℃で測定した。

実施例2~7、比較例1~4

テトラ-n-ブチルチタネート及び水の量、並びに静置放置日数を、それぞれ表-1に示す値に変更した以外は、実施例1と同様に実施した。但し、比較例2は、特開2001-72751号公報に記載の方法に準じて、エチレングリコールとテトラ-n-ブチルチタネートを混合後、水を混合した。尚、ポリエステル製造時に添加した触媒溶液は表-1に記す放置日数を経たものを使用した。結果は表-1に示す。

40

【0032】

実施例8及び実施例9

実施例5で使用した触媒液を、第2段目のエステル化反応槽に添加(実施例8)又は、第2段目のエステル化生成物を移送する際、その移送配管中に添加(実施例9)した以外は、実施例1と同様に実施した。尚、添加した触媒量は、生成ポリエステル樹脂1トン当たりチタン原子の総量として、 1×10^{-1} モルとなる量を添加し、重縮合触媒を兼ねるもの

50

であった。

【0033】

尚、触媒溶液安定性は、実施例については貯蔵後、7日毎に目視で観察し、透明な状態が確認された保持日数を下記の基準で評価した。

A：21日貯蔵で透明

B：14日貯蔵で透明

C：7日貯蔵で透明

比較例については、白濁又は白色沈殿が生じる迄観察し、評価した。

【0034】

【表1】

表-1

	調製条件(室温)			Ti/H ₂ O (重量比)	-2.6×W+2.3	貯蔵条件(静置)		触媒溶液 安定性	ポリマー [η]
	Ti 濃度 (wt%)	H ₂ O 濃度 (wt%)	温度 (°C)						
	Ti/H ₂ O (重量比)								
実施例 1	0.98	0.85	1.2	0.09	60	C	0.63		
実施例 2	0.70	0.60	1.2	0.74	60	B	0.64		
実施例 3	0.56	0.65	0.9	0.61	60	B	0.64		
実施例 4	0.42	0.35	1.2	1.39	60	A	0.65		
実施例 5	0.28	0.50	0.6	1.00	60	A (365日目も透明)	0.65		
実施例 6	0.07	0.20	0.4	1.78	60	A	0.65		
実施例 7	0.14	0.70	0.2	0.48	60	A	0.65		
実施例 8	0.28	0.50	0.6	1.00		—	0.62		
実施例 9	0.28	0.50	0.6	1.00		—	0.66		
比較例 1	1.06	0.71	1.5	0.45	60	放置、4日目に白濁	0.59		
比較例 2	1.06	0.71	1.5	0.45	60	調製時に、白濁	0.49		
比較例 3	1.41	0.71	2.0	0.45	60	放置、2日目に白濁	0.57		
比較例 4	0.28	0	∞	2.30	60	放置、1日目に白色沈殿生成物発生	0.52		
比較例 5	0.56	1	0.56	-0.30	60	調製時に白濁	0.55		

* 比較例 2 : 特開 2001-72751 号公報の実施例 4 に準ずる。

* 比較例 5 : 特公平 3-72653 号公報の実施例 2-5 に準ずる。

【0035】

【発明の効果】

本発明のチタン触媒溶液は、その貯蔵期間中において攪拌しなくても白濁化せず長期保存性に優れ、また、その触媒液を用いて重合反応を行うと、反応時間を短縮することができ、長期間にわたり安定に生産性よくポリエステルを製造することができる。

フロントページの続き

審査官 吉澤 英一

- (56)参考文献 特開平07-207010(JP,A)
特公平03-072653(JP,B2)
特開2001-072751(JP,A)
国際公開第02/016467(WO,A1)
特開昭55-021421(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 63/85