一般報文

(昭和 61 年 3 月 10 日受理)

直接エステル化反応によるポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)プレポリマーの合成^{*1}

東レ株式会社繊維研究所 田中三千彦・飯田 汎・池内寛幸^{*2}
中沢俊二^{*3}・菅沼平六・小松秀雄^{*4}

SYNTHESIS OF POLY(1,4-BUTYLENETEREPTHALATE) PREPOLYMER BY DIRECT ESTERIFICATION^{*1}

By Michihiko Tanaka, Hiroshi Iida, Hiroyuki Ikeuchi^{*2}, Shunji Nakazawa^{*3},
Heiroke Suganuma and Hideo Komatsu^{*4}

(Fibers and Textiles Research Laboratories, Toray Industries,
3-3-7, Sonoyama, Otsu, 520 Japan)

The synthesis of poly(1,4-butylene terephthalate) (PBT) prepolymer by direct esterification of terephthalic acid (TA) with butanediol-1,4 (BD) was investigated. Preliminary experiments showed that the preparation of prepolymer without a catalyst is impractical, because considerable amounts of tetrahydrofuran (THF) and water were produced from BD by side reactions. In order to find out the catalysts which promote esterification reaction of TA with BD without side reactions, the catalytic effect of various metal compounds was examined. It was found that (i) some kinds of titanium and tin compounds were very effective as catalysts for direct esterification of TA with BD and (ii) when a monoalkyl tin compound was used as a cocatalyst, the catalytic effect of titanate ester was improved.

The effect of pressure, reaction temperature, and molar ratio of TA to BD on the formation of THF were also investigated in the presence of catalyst. Furthermore, an attempt to prepare the copolymer of PBT was carried out using isophthalic acid as an acid co-component. Useful informations on the optimal reaction conditions for preparation of copolymer of PBT was obtained.

(Received March 10, 1986)

^{*1} この報文を「直接重合法によるポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)の合成とその性質に関する研究(第1報), Studies on the Synthesis of Poly(1,4-butylene terephthalate) by the Direct Polycondensation and its Properties (Part 1)」とする。

^{*2} 現在の所属: 同社 特許部

Present address: Patent Department, Toray Industries

^{*3} 現在の所属: 同社 愛媛工場技術部

Present address: Technical Department, Ehime Plant, Toray Industries

^{*4} 現在の所属: 同社 愛媛工場トレカ製造部

Present address: Torayca Production Department, Ehime Plant, Toray Industries

1. 緒 言

ポリエチレンテレフタレート(以下PETと略す)に代表されるポリエステルはジカルボン酸とグリコールが脱水縮合した構造を有する重合体であるが、一般に、ポリエステルは、まずジカルボン酸またはそのジメチルエステルに対し若干過剰のグリコールを反応せしめることによりグリコールエステル末端を持つポリエステルプレポリマー、G(AG)_nを合成し、ひき続き、脱グリコール縮合により高重合度化する方法により合成される。ここで、Gはグリコールを、Aはジカルボン酸を意味し、*n*は繰り返し単位の数である。

繊維、フィルム、ボトルなどとして多用されている

PET の場合、純度の高い原料が得やすく、かつ均一反応系を形成するため、プレポリマーの合成はテレフタル酸ジメチルエステルを酸成分として使用するエステル交換法でまず工業化されたが、その後、高純度のテレフタル酸(以下TAと略す)製造法の確立と、直接エステル化反応法の改良により、TAを原料とするいわゆる直接エステル化法が開発され、その経済性が認められるにおよび急速に普及した¹⁾。

一方、ポリ(1,4-ブチレンテレフタレート)(以下PBTと略す)も、近年エンジニアリングプラスチック、繊維として、急速に需要が拡大しつつあるポリエステルであるが、そのプレポリマーの製法は、ほとんどが酸成分としてテレフタル酸ジメチルエステルを用いるエステル交換法によっている^{2,3)}。

これはPETの直接エステル化法で得られた知見をそのままPBTプレポリマーの合成に適用しても、効率よく生産することはできないからである。すなわち、TAとブタンジオール-1,4(以下BDと略す)の直接エステル化反応においては、TAの酸性によってBDの分子内脱水によるテトラヒドロフラン(以下THFと略す)の副生反応が促進されるため、BDの消費量が大きく、製造コスト面での不利益が生ずるためである。しかしながら、上記の副反応を抑制する反応条件を見い出すことができれば、その経済的優位性が期待される。そこで、我々は、TAとBDの直接エステル化反応の実用化を目的として、エステル化を促進する触媒を系統的に探索した結果、チタンおよび錫化合物の中に効果を持つものがあることを見出し、さらにモノアルキル錫化合物とチタン酸アルキルエステルを組合せた複合触媒を用いると、エステル化反応は一層加速され、結果として、副生THFの量を大幅に削減することに成功した⁴⁾。本報ではこれらの実験結果について報告する。

2. 実験方法

2.1 試薬

酸成分として用いたTAとイソフタル酸(以下IAと略す)および触媒として使用した各種化合物は工業用グレードの市販品をそのまま使用した。BDは2社(A社とB社)より購入し、精製は10% NaOH水溶液をBDに対して5%添加して減圧蒸溜することにより行なった。

2.2 エステル化反応方法

反応容器として、精留塔を備えた500 mlまたは3000 mlの三口フラスコを使用した。熱源としては温度調節器と接続したマントルヒーターを使用し、攪拌は150 rpmの定回転モーターを使用した。

2.3 THF / 水混合液の組成分析

エステル化反応時の低沸点留出成分は、エステル化反応(正反応)によって生成する水と、BDの分解反応(副反応)により生成するTHFおよび水である。したがって、留出成分の組成を分析することによって、正反応と副反応の割合を知ることができる。組成分析法としては、これまでにガスクロマトグラフィーによる方法が報告されているが⁵⁾、本報では、より簡便で、かつ十分な精度の得られる方法として、屈折率を利用する方法を開発した。すなわち、所定濃度のTHF / 水混合液を調製し、その屈折率をアッベ屈折計を用いて測定することにより検量線を作成し、留出液の屈折率からその成分比を決定した。

2.4 エステル化反応率の測定

反応系より分取した試料をm-クレゾールに溶解し、KOHエタノール溶液で電位差滴定を行ない、[COOH]含量を計算した。また、連続的に反応率を測定する方法としては、2.3項で述べた方法により、反応留出液の組成分析を行ない、全留出液からBDの分解による留出成分量を差引くことにより、エステル化反応による留出水分量を求め、エステル化反応率を算出した。

2.5 エステル化反応完結の確認

TAの反応系への溶解度が小さいため、反応溶液は不均一で、不透明であるが、エステル化反応率が98%を越えると未溶解TAが存在しなくなり、反応系は透明になる。本実験での反応系の透明度を肉眼で観察することによって反応完結の判定基準とした。

3. 結果と考察

3.1 無触媒エステル化反応の再検討

PETの場合、TAの持つ自己触媒作用のため無触媒でもエステル化反応は進行する。したがって、触媒を用いないことが触媒を不可欠とするエステル交換法に対する直接エステル化法の利点の1つとして認められている。この場合問題となるのは、(1)TAの反応系への溶解度が小さく、反応終了直前まで反応系が不均一であるため、均一系で反応が進行するエステル交換法に比して、反応装置、条件などに制約が多いことと、(2)エチレングリコールのエーテル化副反応が存在し、その結果生成したジエチレングリコールの一部は反応生成物と共に系外に留去するが、一部は共重成分として、ポリエチレンテレフタレート中に組み込まれ、製品の品質に影響を与えることである⁶⁾。しかし、TAとエチレングリコールの固液不均一反応を円滑に進行させるために反応系の流動性を確保する方法⁷⁾、および十分な反応速度を得るために反応系をエチレングリコールの沸点よりかなり高温に保つ技術⁸⁾などが開発され、工業的製造技術として確立

されてきた。現在では、TA に対して 1.1~1.3 モル倍のエチレングリコールを使用する無触媒反応が一般に採用されている。

PBT の場合も直接エステル化反応ではエーテル化副反応により THF が生成する。そのメカニズムとしては、(1) 式に示す BD の分子内脱水環化反応、もしくは (2) 式のヒドロキシブチルテレフタレート末端の熱分解によるものが提案されている^{2,3,9)}。

これらの反応は TA とエチレングリコールの場合のエーテル化副反応と比較すると非常に激しく起こるため、副反応による BD の消費を補うには、理論量に比べて多量の BD が必要であるといわれている。反応を完結せしめるために、たとえば加圧下では TA に対して 2.5 モル倍以上⁸⁾、常圧下では 3.4 モル倍以上¹⁰⁾ の BD を使用する必要があると報告されているが、本研究では、まず上記の研究結果を再検討することから開始した。常圧、230℃ での無触媒エステル化反応についての結果を表 1 に示す。たとえば、TA に対し 1.5 モル倍の BD を使用した場合は、反応率が 30% に至らぬうちに BD が THF に転化して系外に留去してしまうため、反応系が流動性を失い、それ以上反応が進行しなくなってしまう。また 6.0 モル倍の BD を使用すると、反応は完結するが、反応に使用した BD の約 30% が THF に転化することがわかった。したがって、PBT の場合、PET と同様な方法でエステル化反応を行なうことは、実用的には価値のないことが確認された。

3.2 BD の熱安定性

(1) 式で示したように、BD のエーテル化副反応による THF の生成は BD の熱安定性に問題があるとも考えられる。そこで本節では、2 種類の市販 BD の熱安定性について検討した。結果を表 2 に示してある。エステル化反応温度に近い 230℃ において、A 社品は蒸溜の有無にかかわらず安定であったが、未精製の B 社品は不安定で、同条件でかなりの量が分解して THF に転化することがわかった。しかしながら、B 社品でもアルカリを少量添加して蒸溜すると熱安定性は向上する。したがって、THF の生成は BD 自身の熱的な不安定性によるものではないと考えられる。一方、

Table 1 Esterification of terephthalic acid (TA) with butanediol-1,4 (BD) at 230°C without catalyst.

Run	BD/TA molar ratio	Conversion of TA (%)	BD decomposed (%)
1	1.5	< 30	—
2	2.0	< 40	—
3	3.0	< 80	—
4	6.0	98.7	36.1

Table 2 Thermal stability of commercial BD at 230°C.

Run	BD	Ratio of thermal decomposition (wt%) Time (hr)		
		1	2	3
1	undistilled A	0	0	0
2	distilled A	0	0	0
3	undistilled B	12.8	34.6	47.8
4	distilled B	0	0	0
5	distilled B ^{a)}	72.0	> 90	—

^{a)} treated in the presence of conc. H₂SO₄ (0.01 wt%)

実験 5 に示したように少量の酸を添加して熱処理すると分解が激しく起こることがわかった。したがって、実際のエステル化反応においては、TA の酸としての作用が BD の分解を促進しているものと結論される。

3.3 無触媒反応における塩基性化合物の添加効果

直接エステル化反応時の THF の副生を抑制する試みとして、水酸化ナトリウムなどの塩基性化合物を添加し、反応系の酸性度を緩和する方法が提案されている⁸⁾。しかしながら、Padias ら⁸⁾は炭酸水素カリウムの添加効果を検討したところ、顕著な効果は認められなかったことを報告している。したがって、塩基性化合物の添加に関しては、まだその効果が明らかにされている訳ではない。本節では、直接エステル化反応に対する塩基性化合物添加の有効性について KOH を用いて再検討を行なった。

結果を表 3 に示す。表から明らかなように、ある程度

Table 3 Esterification of TA with BD at 230°C in the presence of alkaline compounds.

Run	Additive (wt%)	BD/TA molar ratio	Conversion of TA (%)	THF formed (g/kg polymer)
1	none	6.0	> 98	709
2	KOH (0.1) ^{a)}	6.0	> 98	382
3	KOH (0.1) ^{a)}	1.5	< 30	—

^{a)} 50% KOH aq. solution was used.

の THF 副生の抑制効果は認められ、場合によっては約 50% 減少せしめることも可能であったが、この程度では実用的とはいえない。

以上の無触媒系でのプレポリマー合成に関する実験結果から、TA と BD の直接エステル化反応の実用化のためには、正のエステル化反応をできるだけ促進する触媒を見出し、相対的に副反応を抑制することが有効と考えて、つぎに触媒の検討を行なった。

3.4 直接エステル化触媒の検討

PET 合成における直接エステル化反応に関しては、いくつかの金属化合物が触媒として有効であることが知られている。しかしながら、PBT の直接エステル化反応触媒に関する最初の報告は、著者らの見出したチタン系の触媒に関するものであり¹¹⁾、その後、Padias ら⁸⁾が類似の触媒を報告しているにすぎない。本節では、その実験結果の詳細について述べる。

表 4 に種々の金属化合物について検討した結果をまとめてある。ここで触媒の良否は、反応完結に要する時間、BD の分解反応の目

安としての留出液の量、および反応溶液(反応生成物)の透明性によって判断した。すでに述べたように、反応溶液が不透明な状態は、未反応 TA の残存を意味し、用いた実験条件(BD の TA に対する仕込みモル比=2.0)では反応が完結しないことを示している。また、反応留出液はエステル化反応による生成水と BD の分解生成物(THF と水)であるから、反応が完結した場合には化学量論的反応に基づく水分量に近いものほど良い触媒といえることができる。

表 4 の結果から明らかなように、チタン化合物および錫化合物の一部がこのエステル化反応に非常に有効であることがわかる。とくに、チタン化合物はこのような直接エステル化反応触媒としてのみならず、エステル交換反応によるプレポリマーの重縮合反応の触媒としても有効であるという事実¹¹⁾、および錫化合物を触媒として得た PBT プレポリマーには黄色の着色が認められたこと

Table 4 Catalytic effect of metallic compounds on the esterification of TA with BD^{a)}.

Class	Catalyst	Appearance of reaction solution at final stage ^{b)}	THF formed (g/kg polymer)
I a	Li(OAc)·2H ₂ O	C	—
	Na(OAc)·3H ₂ O	C	—
I b	Cu(OAc)·H ₂ O	B	182
II a	Mg(OAc) ₂ ·4H ₂ O	C	—
	CaO	C	—
	Ca(OAc) ₂ ·H ₂ O	C	—
	Sr(OAc) ₂ ·0.5H ₂ O	C	—
	Ba(OAc) ₂ ·H ₂ O	C	—
	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	C	—
II b	Cd(OAc) ₂ ·2H ₂ O	C	—
III a	La(OAc) ₃ ·2H ₂ O	C	—
III b	Al(OAc) ₃ ·4H ₂ O	B	158
	Al ₂ O ₃	C	—
IV a	Zr(OAc) ₄	B	191
	Zr(O n-butyl) ₄	B	123
	Ti(OC ₂ H ₄ OH) ₄	A	83
IV b	SnO(OH)(ONa)·3H ₂ O	C	—
	Sn(O n-butyl) ₂ O	A	60
	Pb(OAc) ₂	B	206
	Sb(OAc) ₃	C	—
V a	Cr(OAc) ₃ ·H ₂ O	C	—
VII a	Mn(OAc) ₂ ·4H ₂ O	C	—
VIII	Co(OAc) ₂ ·4H ₂ O	C	—
others	NH ₄ (OAc)	C	—
	none	C	—

a) catalyst, 0.1 wt%; temp., 220°C; BD/TA molar ratio, 2.0

b) A: clear (conversion>98%)

B: slightly opaque (conversion>90%)

C: turbid

から、PBT プレポリマーの合成触媒としてはチタン化合物が最も適当であると結論した。そこで、つぎに各種チタン化合物について比較検討を行なった。結果を表 5 に示す。前述した基準にしたがって評価すると、チタン酸アルキルエステル、弗化チタン酸塩、しゅう酸チタン化合物が有効であることがわかる。図 1 にはチタン酸エチレングリコールエステルの触媒効果についての濃度依存性を示してある。0.06 wt% までは添加量を増加するとエステル化反応速度は速くなり、THF 副生量も減少することがわかる。0.06 wt% 以上になると反応系はわずかに白濁するが、これは触媒が加水分解を起して、系に不溶な生成物を生じるためと考えられる。

このようにチタン酸アルキルエステルは THF 副生の抑制に有効ではあるが、これだけで実用的に許容される程度にまで THF の副生を抑制することは難しい。そこで適正量のチタン酸アルキルエステルにアルキル錫触媒

Table 5 Comparison of catalytic effect of various Ti-compounds^{a)}.

Catalyst	Appearance of reaction solution at final stage ^{b)}	Reaction time Required (min)	THF formed (g/kg polymer)
$(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	A	80	75
$\text{K}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	B	110	126
H_3TiO_3	C	—	—
H_4TiO_4	C	—	—
Na_4TiO_4	C	—	—
Ca_2TiO_4	C	—	—
K_2TiF_6	A	100	107
$(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$	A	85	91
$\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH})_4$	A	85	83
$\text{Ti}(\text{O } n\text{-butyl})_4$	A	85	99
$\text{Ti}(\text{O } n\text{-propyl})_4$	A	95	111

a) catalyst, 0.1 wt%; temp., 220°C; BD/TA molar ratio, 2.0

b) A: clear (conversion > 98%)

B: slightly opaque (conversion > 90%)

C: turbid

Fig. 1 Effect of the concentration of catalyst on the THF formation and the time required for the completion of esterification reaction of TA with BD.

Catalyst, ethyleneglycol titanate (EGTi); temperature, 230°C; BD/TA molar ratio, 2.0.

を併用することを検討した。

結果を表6に示す。モノアルキル錫化合物、とくに、モノブチル錫オキシサイド、モノオクチル錫オキシサイド、モノブチル錫トリアセテートなどのモノアルキル錫化合物が助触媒として有効なことがわかる。助触媒の添加量について予備実験を行なった結果、その添加量が0.05 wt%を越えると生成物に好ましくない着色が生ずることを認めたので、以下の実験では混合触媒としては、チタン酸テトラ-*n*-ブチル0.04 wt%とモノ-*n*-ブチル錫オキシサイド0.05 wt%を使用した。この混合触媒による

直接エステル化反応が非常に優れていることを示すために、無触媒反応の場合と比較した結果を図2に示しておく。

上述した混合触媒を用いると十分実用性のあるエステル化反応の実施が可能であるが、より効果的なTHF副生量の抑制を目的として、上記の混合触媒による反応系に塩基性化合物を添加することを試みた。その結果を表7に示す。表から明らかなように最高約15%のTHF削減効果が確認された。

以上の結果より、チタン酸アルキルエステルとモノアルキル錫の混合触媒を用い、さらに少量の塩基性化合物を添加することにより、無触媒でBD/TAモル比を6.0とした時の反応に比較してTHF副生量を10%以下にまで抑制すること、すなわち、直接エステル化反応によるPBTプレポリマーの合成が実用的に可能であることが明らかになった。

3.5 反応条件の検討

3.5.1 温度

反応温度の影響を検討するために反応温度および昇温条件を変えた3種類の実験を行なった。図3に反応開始から完結までの反応温度の設定値を示す。実験1は急速昇温、実験3は緩速昇温、実験2はその中間の条件に設定してある。結果を表8に示す。表より明らかなように、昇温速度を変化させてもTHFの副生量はほとんど変化しないことがわかる。これは、正副両反応の活性化エネルギーがほぼ等しいためと考えられる。

このように反応温度については、THFの副生量の観点からではなく、他の条件(たとえば反応の安定性など)により最適化されるべきと結論される。

Table 6 Effect of various stannic compounds as co-catalyst in the presence of tetra-n-butyltitanate^{a)}.

Co-catalyst	Appearance of reaction solution at final stage ^{b)}	Reaction time Required (min)	THF formed (g/kg polymer)
(n-C ₄ H ₉) ₃ SnCl	C	—	—
(n-C ₄ H ₉) ₃ SnOCOCH ₃	C	—	—
(n-C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	C	—	—
(n-C ₄ H ₉) ₂ SnO	C	—	—
(n-C ₄ H ₉) ₂ Sn(OCOCH ₃) ₂	C	—	—
(n-C ₄ H ₉) ₂ Sn(OCOC ₇ H ₁₅) ₂	C	—	—
n-C ₄ H ₉ SnCl ₃	C	—	—
n-C ₄ H ₉ SnO(OH)	A	140	59
n-C ₄ H ₉ Sn(OCOCH ₃) ₃	A	139	59
n-C ₄ H ₉ SnO(OCOCH ₃) ₂	A	187	63
n-C ₄ H ₉ SnO(OCOC ₇ H ₁₅) ₂	A	123	85
n-C ₆ H ₁₃ SnO(OH)	A	95	99

^{a)} Ti = 1.2 g atm/kg polymer ; Sn = 2.4 g atm/kg polymer ;
molar ratio of BD/TA = 1.6 ; temp. = 230 °C

^{b)} A : clear (conversion > 98 %)

B : slightly opaque (conversion > 90 %)

C : turbid

Table 7 Effect of alkaline compounds on esterification of TA with BD^{a)}.

Run	Additive (wt %)	BD/TA molar ratio	THF formed (g/kg polymer)
1	None	1.5	63
2	KOH(0.1) ^{b)}	1.5	54
3	None	1.8	105
4	KOH(0.1) ^{b)}	1.8	95
5	KOH(0.1) ^{c)}	1.8	99

^{a)} catalyst, Ti(O-n-butyl)₄ 0.04 wt % and n-Butyl-SnO(OH) 0.05 wt % (run 1 and 2) ; Ti(O-n-butyl)₄ 0.05 wt % (run 3~5) ; temp., 230 °C

^{b)} 25 % KOH methanolic solution was used

^{c)} 50 % KOH aq. solution was used

Fig. 2 Plots of conversion of TA and THF formed against reaction time in the absence (●) and presence (○) of mixed catalyst. Catalyst, Ti(O-n-butyl)₄ = 0.04 wt % and SnO(OH) (n-butyl) = 0.042 wt % ; BD/TA molar ratio, 1.5.

3.5.2 グリコール / 酸のモル比

本節では TA に対する BD の仕込みモル比がエステル化反応完結時間および THF の副生に与える影響について検討した。その結果を図 4 に示す。副生 THF の量は実験したモル比の範囲内ではモル比の低下に応じてほぼ直線的に減少し、一方、モル比の高いほど反応所要時間は短くなることがわかる。

この結果から、BD/TA のモル比については、反応完結時間の許容する範囲内で低モル比に設定すべきと結論される。

3.5.3 圧力

エステル化反応における圧力に関しては、加圧反応を推奨する報告があり⁸⁾、PET の場合は通常加圧下で反

Fig. 3 Reaction temperature profiles during esterification reaction.

Table 8 Effect of reaction temperature on esterification of TA with BD.

Run	Temperature ^{a)}	Reaction time required (min)	THF formed (g/kg polymer)
1	①	175	61
2	②	220	60
3	③	300	62

^{a)} see Fig. 3 for temperature profiles

Fig. 4 Influence of BD/TA molar ratio on the THF formation and the time required for the completion of esterification reaction. BD/TA ratio, 2.0; catalyst, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-butyl})_4$ 0.04 wt% and $\text{SnO}(\text{OH})(n\text{-butyl})$ 0.05 wt%; temperature, 220°C.

応が行なわれている。しかし、エステル化反応は平衡反応であるため、生成する水を反応系外に除去すれば、エステル化反応の促進が期待でき、同時に触媒として存在するチタン酸エステルの加水分解防止にも有効なはずである。そこで、チタン酸アルキルエステル触媒を用い、減圧下でのエステル化反応を試みた。結果を図5に示す。

Fig. 5 Effect of pressure on the THF formation and the time required for the completion of esterification reaction.

BD/TA molar ratio, 1.5; catalyst, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-butyl})_4$ 0.05 wt%; temperature, 220°C.

Fig. 6 Comparison of co-esterification with esterification.

Co-esterification, (Δ , $\blacktriangle$); esterification, ($\circ$, $\bullet$); glycol/acid molar ratio, 1.5; catalyst, $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-butyl})_4$ 0.04 and $\text{SnO}(\text{OH})(n\text{-butyl})$ 0.05; temperature, 220°C.

予期されたとおり、反応完結時間の短縮と、THF 副生量の抑制効果を確認することができた。

3.6 共重合成分の影響

PETの場合に多用されている如く、PBTにおいても共重合によるポリマーの改質は重要な課題である。そこで、共重合成分としてイソフタル酸(IA)を用い、その共重合反応の可能性を検討した。図6に酸成分として等モルのTAとIAを用いてエステル化反応を行なった結果

をTA単独の場合と比較して示してある。IAの共重合化により、反応の完結時間は長くなるが、副生THFの量はTA単独の場合に比して少なくなることがわかった。この結果はIAの酸性度がTAのそれよりも弱いことに起因しているものと推測され、共重合成分選択のための一つの指針を示しているといえる。

4. 結 論

TAとBDの直接エステル化法について検討し、次の結果を得た。無触媒反応は、THFの副生反応が激しく実用的ではないが、チタンあるいは錫化合物、とくに、チタン酸アルキルエステルとモノアルキル錫の組み合わせ触媒を用いると正反応を加速し、結果として、副生THFを工業的に許容される程度にまで削減することが可能であることが明らかとなった。さらに、反応温度、圧力、BDのTAに対するモル比、共重合成分の存在の影響などについて検討を加え、直接エステル化反応最適化のための指針を得た。

5. 付 記

本報の一部は高分子討論会(高分子学会主催, 1981年, 東京)にて発表した¹²⁾。

参 考 文 献

- 1) A. P. Aneja and V. P. Aneja, 化学経済, **1978** (11), 34 (1978)
- 2) W. F. H. Borman and M. Kramer, *ACS Org. Cort. Plast. Prepr.*, **34**, (1) 77 (1974)
- 3) A. B. Padias and H. K. Hall Jr., *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1021 (1981)
- 4) M. Hayashi, H. Ikeuchi and M. Tanaka, (Toray), U.S. Patent, 3,936,421 (1976)
- 5) H. Dinse und E. Tucek, *Acta Polymerica*, **31**, 31 (1980)
- 6) S. G. Hovenkamp and J. P. Munting, *J. Polym. Sci.: Part A-1*, **8**, 679 (1970)
- 7) 小平康人, 齊藤志津子, 小林秀彦, 工化, **74**, 2387 (1971)
- 8) N. Munro and D. Maclean, (ICI) British Patent, 777,628 (1957)
- 9) F. Pilati, P. Manaresi, B. Fortunato, A. Munari, and V. Passalacqua, *Polymer*, **22**, 799 (1981)
- 10) マービン ドーア, (Fiber Industries), 特開昭 46-5479 (1971)
- 11) 田中三千彦, 浜田 進, 北川日出次, 加藤義匡, (東レ), 特開昭 48-47,594 (1973)
- 12) 田中三千彦, 池内寛幸, 小松秀雄, *Polymer Preprints, Japan*, **30**, 2200 (1981)