

氏 名	依 田 賢 太 郎 よ だ けん た ろう
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 569 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 11 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	ポリエステル合成触媒に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教授 吉田善一 教授 三枝武夫 教授 松浦輝男

論 文 内 容 の 要 旨

本論文はポリエステレンテレフタレート合成触媒に関する研究成果を纏めたものであって、6章からなっている。

第1章の緒論ではポリエステル合成触媒に関する従来の研究が紹介され、その問題点が指摘されている。また、本研究を行なうに至った動機と研究の目的が述べられている。

第2章はジメチルテレフタレートとエチレングリコールとのエステル交換反応における金属化合物の触媒作用について述べたものである。まず、各種の金属化合物を触媒とするエステル交換反応の速度定数を求め、これを触媒活性の尺度として、これと金属の物理量との関係を検討した結果、触媒活性と金属の電気陰性度の間に Zn^{2+} (電気陰性度 1.5) を頂点とする山形の関係が存在することを見出している。金属が同一の場合、触媒活性に及ぼす陰イオンの効果はアルコキシド、酸化物、カルボン酸塩>ハロゲン化物>硫酸塩>リン酸塩の順序であること、酸化物やカルボン酸塩がアルコキシドと同程度に有効なのはこれらがエチレングリコールと反応してアルコキシドを与えるためであることを確めている。また、水やカルボン酸の添加により失活する触媒 (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+}) と失活しない触媒 (Ti^{4+} , Sn^{4+}) があることを見出している。これらの結果から、触媒の活性種として金属アルコキシドを考えるのが妥当であることを示し、触媒反応の機構につき考察している。

第3章は重縮合反応における金属化合物の触媒作用について述べたものである。ビスヒドロキシエチルテレフタレートの重縮合を高温 (280°C)、高減圧 (0.2 mmHg) 下および低温 (197°C) 密閉系で行ない、金属化合物の触媒作用を研究した結果、反応速度定数と電気陰性度との間に Pb^{2+} (電気陰性度 1.6) を頂点とする山形の関係を見出し、第2章のエステル交換反応の場合と対比して触媒作用を論議している。また、ホモポリエステル間のエステル交換反応および環状エステルの開環重合における金属化合物の触媒作用を検討し、触媒の選択によりブロック共重合エステルの合成および環状オリゴエステルの生成量の低下が可能なことを示している。

第4章はポリエステル合成の際起る副反応に対する触媒の影響について述べたものである。まず、副反応としてのエーテル結合の生成は触媒の種類により異なり、エーテル結合生成量は Ca^{2+} , Mn^{2+} , Sb^{3+} , Fe^{3+} , および Pb^{2+} 触媒で少なく Ti^{2+} , Zn^{2+} , Sb^{5+} および Co^{2+} 触媒で多いことを見出し、エーテル結合生成様式について考察している。次に、ポリエステル繊維中に含まれるゲル状物質の生成機構を明らかにするため、ポリエチレンテレフタレート熱分解につき研究した結果、分解は主鎖のランダム切断により進行し、反応に及ぼす触媒の影響は $\text{Zn} > \text{Mn}$, Ca ; $\text{Sb} > \text{Ge}$ の順であり、分解により生じたビニルエステルの重合による三次元化のためゲルが生成することを明らかにしている。さらに、熱分解防止剤としてのリン化合物の作用を詳細に研究した結果、リン化合物が触媒と反応して触媒を不活性化するために触媒による劣化を防止することを明らかにしている。

第5章はポリエステル合成に用いられる触媒が生成ポリエステルの性質にどのような影響を与えるかについて述べたものである。まず、マンガン触媒を用いて合成したポリエステルは、最も一般的なポリエステル漂白剤である亜塩素酸ソーダにより褐色に着色し、商品としての価値が低下する。著者はこの現象を ESR および可視スペクトル法により研究し、その原因がポリエステル中での金属の原子価変化に基づくことを明らかにしている。分散染料によって染色されたポリエステルは 100°C 以上の乾熱処理により変色する場合がある。この原因についても研究した結果、これは染料と触媒との相互作用によるものであり、リン化合物の添加によりこの現象を防止しうることを示している。さらに、ポリエステル合成に用いた触媒残渣が生成ポリマーの電気伝導性、誘電的性質、透明性、滑り性などに及ぼす影響についても研究している。

第6章は本研究の総括と新触媒の工業的利用について述べたものである。第2章～第5章の研究成果に基づいて、ポリエステル合成触媒を用途別に分類し、合理的使用法を確立している。また、多くの優れた実用的新触媒の開発と、それを実際の工業生産に役立てる具体的な例について述べている。

論文審査の結果の要旨

ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート）は合成繊維、フィルム、エンジニアリングプラチックス等として極めて重要な地位をしめているにもかかわらず、ポリエステル合成反応であるエステル交換反応および重縮合反応に及ぼす金属触媒の作用については不明な点が多く、また、副反応およびポリマー特性に及ぼす触媒の影響は不明であった。さらに、触媒活性、副反応およびポリマー特性からみて従来の実用触媒は、代表的な ICI 触媒（ Ca-Sb 系）ですら、不十分であった。

著者はこれらの問題点を解決するため、まずエステル交換反応に対する各種金属化合物の触媒作用について研究した結果、陰イオンが同一の場合には反応速度定数と金属イオンの電気陰性度との間に Zn^{2+} （電気陰性度 1.5）を頂点とする山形の関係が存在すること、また金属が同一の場合の触媒活性に及ぼす陰イオンの効果はアルコキシド、酸化物、カルボン酸塩 $>$ ハロゲン化物 $>$ 硫酸塩 $>$ リン酸塩の順序となることを見出している。さらに、水やカルボン酸の添加により失活する触媒（ Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ）と失活しない触媒（ Ti^{4+} , Sn^{4+} ）があることも見出している。これらの発見はエステル交換反応に効果的な新触媒の開発上重要なものである。なお、陰イオンの効果で、酸化物およびカルボン酸塩がアルコキシド

と同程度に効果的であるのは、金属酸化物およびカルボン酸塩がエステル交換反応の反応成分であるエチレングリコールと反応し、金属アルコキシドを生成するためであって、エステル交換反応の触媒の活性種として金属アルコキシドが効果的であるという極めてユニークな発見をしている。

著者は、また、エステル交換反応で合成したビスヒドロキシエチルテレフタレート の重縮合反応に対する各種金属化合物の触媒効果について研究した結果、この場合には触媒活性と金属の電気陰性度との間に Pb^{2+} (電気陰性度 1.6) を頂点とする山形の関係が成立することを見出し、重縮合に効果的な触媒開発上重要な手がかりを与えている。

ポリエステル合成の際起る副反応はポリエステルの物性上好ましくない影響を与える。著者は副反応としてのエーテル結合合成およびゲル状物質の生成に対するポリエステル合成触媒の影響を詳細に検討し、副反応を防止する方法を発見している。ポリエステル重合触媒は重合後ポリマー中に残り、ポリエステルの漂白による着色性、染色物の変色、電気的性質等に影響を与える。著者はこれらの点についても研究し、注目すべき成果を得ている。

著者は以上の研究成果に基づいて、世界的に注目されている新触媒の開発に成功した。従来の代表的触媒 (ICI 触媒, Ca-Sb 系) はエステル交換速度が遅く、かつ生成ポリマーが灰色に着色する欠点を有している。これに対し、著者の開発した Zn-Ge 系新触媒はエステル交換速度が大きく、生成ポリマーが着色しない優れた触媒である。また、著者が開発したシウ酸チタン系およびスズ系新触媒は触媒活性が極めて高い特長を有している。

以上を要するに、本論文はエステル交換および重縮合反応における金属化合物の触媒作用、副反応ならびに生成ポリエステルの特性に対する触媒の影響を明らかにし、合理的触媒設計を可能にすると共に、優れた新触媒を開発したものであって、学術上、工業上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。