

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5581999号
(P5581999)

(45) 発行日 平成26年9月3日(2014.9.3)

(24) 登録日 平成26年7月25日(2014.7.25)

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

F1
C08G 63/85

請求項の数 7 (全 23 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-266723 (P2010-266723) (22) 出願日 平成22年11月30日 (2010.11.30) (65) 公開番号 特開2012-116921 (P2012-116921A) (43) 公開日 平成24年6月21日 (2012.6.21) 審査請求日 平成25年9月18日 (2013.9.18)</p>	<p>(73) 特許権者 000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 (72) 発明者 上垣内 善規 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社 三島工場内 (72) 発明者 吉村 仁 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社 三島工場内 (72) 発明者 青野 正二 静岡県三島市4845番地 東レ株式会社 三島工場内 審査官 岡▲崎▼ 忠</p>
--	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

脂環族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分および脂環族ジオールを含むジオール成分とをエステル交換反応し、次いで重縮合反応して、下記(1)～(5)の特性を満足するポリエステルを製造するに際し、脂環族ジオールをアルカリ化合物(A)の存在下で仕込温度が80 以下のスラリー状態とした後、反応缶に仕込み、反応温度が210～225 で、90～150分保持する工程を含み、225 以下でエステル交換反応を行い、その後、5価のリン化合物(B)、および重縮合反応触媒としてチタン化合物(C)を順次添加し、次いで重縮合反応することを特徴とするポリエステルの製造方法。

示差走査熱量測定によるガラス転移点温度：65～90 ……(1)

ナトリウムD線での屈折率：1.500～1.570 ……(2)

アルカリ化合物(A)の添加量：35～150ppm(対ポリエステル) ……(3)

)

5価のリン化合物(B)のリン元素量：80～120ppm(対ポリエステル) ……

・(4)

チタン化合物(C)のチタン元素量：1～50ppm(対ポリエステル) ……(5)

)

【請求項2】

脂環族ジカルボン酸がシクロヘキサジカルボン酸ジメチルであって、全ジカルボン酸成分の5～80モル%であることを特徴とする請求項1に記載のポリエステルの製造方法。

10

20

【請求項 3】

シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルが立体異性体のシス、トランス体を含み、トランス体の含有量が 40% 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載のポリエステル製造方法。

【請求項 4】

脂環族ジオールがスピログリコールであり、全ジオール成分中 5 ~ 80 モル%であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポリエステル製造方法。

【請求項 5】

5 価のリン化合物 (B) がジエチルホスホノ酢酸エチルであることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリエステル製造方法。

10

【請求項 6】

チタン化合物 (C) がチタンアルコキシドまたはヒドロキシカルボン酸をキレート剤とするチタン錯体であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリエステル製造方法。

【請求項 7】

ポリエステル繰り返し単位に含まれる芳香環モル数がポリエステル樹脂 1 kg 当たり換算して 4.8 モル以下である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポリエステル製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、エステル交換法によって得られる脂環族ジカルボン酸成分および脂環族ジオール成分を含むポリエステルの製造方法である。詳しくは、脂環族ジオールをアルカリ化合物の存在下でスラリー状態となし、反応缶に添加し、特定条件下でエステル交換反応を終了させた後に、5 価のリン化合物、チタン化合物を添加し、重縮合反応することで、脂環族ジオールの開環によるゲル化物の発生を抑制したポリエステルの製造方法である。

【背景技術】

【0002】

脂環族成分を含有するポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート (以下、PET) などの芳香族ポリエステルとは異なった光学特性、結晶化特性、機械特性を有しており、該ポリエステル単独、または芳香族ポリエステルと組み合わせて使用される。

30

【0003】

例えば、特許文献 1 では、ポリエチレンナフタレート (以下、PEN) に共重合ポリエステルを積層した光反射性フィルムが、特許文献 2 ではポリエステル樹脂にナイロンやアクリルを積層した光反射性繊維が、特許文献 3 では PEN と共重合ポリエステルを積層した多層光学フィルムが提案されている。

【0004】

しかしながら、特許文献 1、3 に記載のポリエステルはガラス転移点温度 (以下、Tg) が異なるポリエステル同士を積層しているために加工性に劣り、特許文献 2 のポリマーの組み合わせはポリマー同士の接着性が劣るために多層積層フィルムに転用することは不適である。

40

【0005】

また、特許文献 4、5 には、環状アセタール骨格を有するジカルボン酸および/またはジオールを共重合するポリエステルの製造方法が記載されており、例えば剛直な分子鎖を有するスピログリコール等を共重合することで Tg を高く、結晶性を小さくすることが開示されているが、該製造方法を用いて得られたポリエステル樹脂を仮に PET との多層積層フィルムに使用した場合、PET に対して Tg が高いためフィルム化した際に積層ムラの発生や加工性に劣ることが予想される。また、十分に屈折率を下げることができず、多層積層フィルムとした際に反射率が低くなることが予想される。

50

特許文献 6 ~ 8 にはエステル化法による脂環族成分を含むポリエステルゲルのゲル化や分子量分布の増大を抑制する方法として、特定酸価値以下のエステル化反応終了後に環状アセタール骨格を有するスピログリコールを添加することが開示されている。しかし、該エステル化法でのポリエステルの製造方法では、エステル化反応後のカルボキシル基や水分によってスピログリコールが開環し、架橋構造を形成するため、ゲル化抑制が不十分である。また、該製造方法ではスピログリコールを粉体のまま添加しており、反応缶の缶壁および攪拌軸に飛散したスピログリコールが開環し、開環したスピログリコールが反応することにより、架橋構造を形成するため、ゲル化抑制が不十分である。

特許文献 9 では、共重合ポリエステル製造工程において、エステル交換反応時の温度、圧力を規定し、脂環族成分であるスピログリコールの昇華を抑制し、減圧部の配管等を閉塞することなく、安定的にポリエステル樹脂を製造する方法を開示されている。しかし、該反応工程では触媒起因の残酸基や水分によりスピログリコールの開環が十分に抑制できず、生産安定性、熱安定性が十分満足するものではない。

【 0 0 0 6 】

一方、特許文献 10 には、スピログリコールのスラリーにアルカリ化合物を添加し、酸によるスピログリコールの開環を抑制する製造方法が開示されている。しかし、該文献記載のエステル交換反応条件では温度が高く、スピログリコールの開環抑制、架橋構造形成の抑制効果が不十分である。また、スピログリコールを仕込む際、反応缶の温度を下げる必要があるため、連続生産する場合、生産性の低下に繋がる。さらに、熱により分解し易い 3 価のリン化合物を用いており、脂環族ジオールの開環反応や黒色異物発生を抑制することが不十分であり、また、分解した昇華物による配管詰まりなど、生産安定性を十分満足するものではなかった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 7 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 1 4 1 5 6 7 号公報

【 特許文献 2 】 W O 9 8 / 4 6 8 1 5 号パンフレット

【 特許文献 3 】 特表平 9 - 5 0 6 8 3 7 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 4 - 6 7 8 2 9 号公報

【 特許文献 5 】 特開 2 0 0 6 - 7 7 0 7 0 号公報

【 特許文献 6 】 特開 2 0 0 4 - 1 3 7 4 7 7 号公報

【 特許文献 7 】 特開 2 0 0 5 - 3 1 4 6 4 3 号公報

【 特許文献 8 】 特開 2 0 0 6 - 2 2 5 6 2 1 号公報

【 特許文献 9 】 特開 2 0 0 3 - 2 1 2 9 8 1 号公報

【 特許文献 10 】 特開 2 0 0 9 - 1 6 6 9 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明の目的は、上記した従来の課題を解決し、脂環族成分含有ポリエステルの生産安定性および熱安定性に優れたポリエステルの製造方法であり、さらに多層積層フィルムとした際に好適な低光弾性係数、優れた光反射性を示すポリエステルの製造方法を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

前記した本発明の目的は、脂環族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分および脂環族ジオールを含むジオール成分とをエステル交換反応し、次いで重縮合反応して、下記 (1) ~ (5) の特性を満足するポリエステルを製造するに際し、脂環族ジオールをアルカリ化合物 (A) の存在下で仕込温度が 8 0 以下のスラリー状態とした後、反応缶に仕込み、反応温度が 2 1 0 ~ 2 2 5 で、9 0 ~ 1 5 0 分保持する工程を含み、2 2 5 以下でエステル交換反応を行い、その後、5 価のリン化合物 (B)、および重縮合反応触媒としてチ

タン化合物 (C) を順次添加し、次いで重縮合反応することを特徴とするポリエステル
の製造方法、

示差走査熱量測定によるガラス転移点温度：65～90・・・(1)

ナトリウムD線での屈折率：1.500～1.570・・・(2)

アルカリ化合物 (A) の添加量：35～150 ppm (対ポリエステル)・・・(3)

5価のリン化合物 (B) のリン元素量：80～120 ppm (対ポリエステル)・・・(4)

チタン化合物 (C) のチタン元素量：1～50 ppm (対ポリエステル)・・・(5)
によって達成される。

【発明の効果】

10

【0010】

本発明によれば、脂環族ジカルボン酸成分および脂環族ジオール成分含有ポリエステル
を製造する反応工程において、脂環族ジオールをアルカリ化合物 (A) の存在下でスラリ
ー状態とすること、またエステル交換反応の温度や時間を規定すること、さらに耐熱安定
剤として5価のリン化合物 (B) を、重縮合反応触媒としてチタン化合物 (C) を用いて
重縮合反応することにより、脂環族ジオールの開環を抑制し、生産安定性および熱安定性
に優れたゲル化物が少ないポリエステルの製造することができる。

また、本発明により得られたポリエステルは、液晶ディスプレイに好適な低光弾性係数を
有し、光反射性に優れた積層ポリエステルフィルムを得ることができる。

【発明を実施するための形態】

20

【0011】

本発明のポリエステルの製造方法は、脂環族ジカルボン酸を含むジカルボン酸成分および
脂環族ジオールを含むジオール成分とをエステル交換反応し、次いで重縮合反応して、下
記(1)～(5)の特性を満足するポリエステルの製造するに際し、脂環族ジオールをアル
カリ化合物 (A) の存在下で仕込温度が80 以下のスラリー状態とした後、反応缶に
仕込み、反応温度が210～225 で、90～150分保持する工程を含み、225
以下でエステル交換反応を行い、その後、5価のリン化合物 (B) 、および重縮合反応触
媒としてチタン化合物 (C) を順次添加し、次いで重縮合反応することを特徴とするポリ
エステルの製造方法である。

示差走査熱量測定によるガラス転移点温度：65～90・・・(1)

30

ナトリウムD線での屈折率：1.500～1.570・・・(2)

アルカリ化合物 (A) の添加量：35～150 ppm (対ポリエステル)・・・(3)

5価のリン化合物 (B) のリン元素量：80～120 ppm (対ポリエステル)・・・(4)

チタン化合物 (C) のチタン元素量：1～50 ppm (対ポリエステル)・・・(5)

本発明の製造方法により得られるポリエステルは、Tgが65～90 であることが必要
である。Tgが65 未満の場合、耐熱性が不足するためポリエステルまたはその成形体
の光学特性が経時変化しやすく、またPET等と積層して製膜する際には積層樹脂間のT
g差が大きくなるために積層ムラ等が発生し、製膜安定性が損なわれる。一方、Tgが9
0 を超える場合にも前記同様に、PET等と積層する際にTg差が大きくなるため、積
層ムラ等が発生し、製膜安定性が損なわれ、また、ポリエステルフィルムの屈折率を低くす
ることが困難となる。さらに、PETと積層した際にTg差が大きくなるとPETとの密
着性に劣り層間剥離が発生する傾向にある。

40

【0012】

多層積層フィルムとする場合、本発明のポリエステルのTgを積層ポリマーのTgと合
致させることが好ましく、積層ポリマーのTg (Tg1) と本発明のポリエステルのTg
(Tg2) の差 ($|Tg1 - Tg2|$) が10 以内、さらには5 以内であることが好
ましい。よって、本発明のポリエステルのTgは、70～87 の範囲が好ましく、さら
には75～85 の範囲が好ましい。

【0013】

50

本発明の製造方法によって得られるポリエステル屈折率については、1.500～1.570であることが必要である。多層積層フィルムの光反射率の観点から、より好ましくは、1.510～1.560である。屈折率を1.500未満とすることはポリエステル樹脂では困難であり、1.570を超える場合には、積層ポリマーとの屈折率差が小さくなるため、得られた多層積層フィルムの光反射率が小さくなるため好ましくない。

【0014】

本発明の製造方法によって得られるポリエステルは、少なくともジカルボン酸構成単位に脂環族ジカルボン酸およびジオール構成単位に脂環族ジオールを含むことが必要である。芳香環をポリエステルに含有させることにより、ポリエステルのTgを高める効果があるが、同時に屈折率を高め、さらに、多層積層フィルムとした際に光弾性係数を高める効果がある。光弾性係数が大きい場合、フィルムに応力が作用した際に位相差が大きく変化するため、液晶ディスプレイ用途のフィルムには不相当である。そこで、本発明のポリエステルは、ジカルボン酸成分である芳香族ジカルボン酸の一部を脂環族ジカルボン酸やジオール成分であるエチレングリコールの一部を脂環族ジオールで置換することにより、屈折率や光弾性係数を低減させることができる。

【0015】

本発明の製造方法においては、脂環族ジオールが、高温下、酸や水分で容易に分解・開環するため、酸性であるジカルボン酸を出発原料とし、反応で水が留出されるエステル化反応は好ましくなく、ジカルボン酸アルキルエステルを出発原料とするエステル交換反応を行うことが必要である。

【0016】

本発明の製造方法において、脂環族ジオールの添加方法としては、スラリーとして反応缶へ仕込む必要がある。脂環族ジオールをスラリーとせず、粉体で反応缶へ仕込んだ場合、仕込み時に脂環族ジオールが飛散し、反応缶の缶壁および攪拌軸に脂環族ジオールが付着、高温下に晒されることによって脂環族ジオールが開環し、開環した脂環族ジオールが反応することで、架橋構造の形成、ゲル化物の発生に繋がる。架橋構造の形成はGPC測定から得られるMw（重量平均分子量）とMn（数平均分子量）の比率から評価することができ、架橋反応が進むにつれ、Mw/Mnの値が増加する。また、ゲル化物とは、架橋構造の形成が進み、溶媒等に不溶となる状態を指し、例えば重縮合反応後、ストランド状に吐出する際に、ストランドの形状が一定でなくフシ糸状となって、カッターでカットできなくなることや製膜する際のフィルター濾過工程で濾過圧力が異常に上昇したり、多層積層フィルムの欠点が増加したり、多層積層フィルムの積層厚み変動する等の問題を引き起こす原因となる。吐出安定性、多層積層フィルムの厚みムラ抑制の点から、Mw/Mnは4.0以下が好ましい。

【0017】

本発明のポリエステル製造方法においては、脂環族ジオールのスラリーにはアルカリ化合物(A)を含有せしめる必要がある。脂環族ジオールは高温下、酸や水分で容易に開環するため、スラリーにアルカリ化合物を添加することにより、テレフタル酸等のジカルボン酸成分やエステル交換反応触媒のような酸の影響を緩和し、開環反応を抑制することができる。

アルカリ化合物(A)の添加量は、脂環族ジオール開環反応の抑制効果およびポリエステルの物性への影響の観点からポリエステルに対して35～150ppmであることが必要である。好ましくは45～100ppmである。35ppm未満の場合は酸の影響を十分緩和できず、脂環族ジオールが開環し、架橋構造の形成、ゲル化物の発生に繋がる。また、150ppmを超える場合は、重縮合時間が延長し、熱分解によるポリマーの劣化や生産性の低下が生じる。また、リン化合物と塩を形成し、粒子となることにより、フィルムにした際に欠点となる。

本発明に用いるアルカリ化合物(A)としては、特に限定されるものではないが、アルカリ金属元素としてカリウム、ナトリウムおよびリチウムを挙げることができ、その水酸化物、酢酸塩およびリン酸塩が好ましい。ただし、ナトリウム、リチウム化合物はポリエ

10

20

30

40

50

テルを着色し易い傾向にあり、また、リン酸塩はポリエステルを若干濁化させる傾向にあるためカリウムの水酸化物が好適である。

【 0 0 1 8 】

脂環族ジオールをスラリー化するための分散媒は、特に限定されないが、ポリエステルを製造する際に使用する脂肪族ジオールを用いることが好ましく、ポリエステルがPET系である場合にはエチレングリコールであることが好ましい。また、脂環族ジオールのスラリーの濃度については特に限定されないが、スラリー化および反応缶へ添加する際の取り扱いの点から、50重量%以下とすることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

また、脂環族ジオールのスラリーの調製方法として、スラリー化のための分散媒である脂肪族ジオールにアルカリ化合物を予め添加した後、脂環族ジオールを添加し、スラリー化することが好ましい。アルカリ化合物が存在しない状態でスラリー化した場合は、長時間、高温または分散媒中の水分に晒されることで脂環族ジオールの開環が生じる可能性がある。

【 0 0 2 0 】

上記、脂環族ジオールスラリーの分解抑制のために、スラリー温度を80以下とし、反応缶に添加することが好ましい。さらに好ましくは60以下である。低温に保つ方法としては、スラリー調製槽の周囲を冷水等を通したジャケットとするなどの設備対応することが好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明の脂環族ジオールスラリーの反応物への添加温度は連続生産時の生産性向上、脂環族ジオールの開環抑制のため、反応物が120~210で添加することが好ましい。より好ましくは、150~180である。120以上の場合、連続生産した際に、反応缶の温度を下げる必要がなく、温度を下げるための時間や加熱のためのエネルギーが少なく済み、生産性が良い。また、210以下の場合、脂環族ジオールの開環を抑制でき、好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明のポリエステル製造方法において、エステル交換反応温度を225以下にすることにより、脂環族ジオールの開環を抑制することができ、かつ、エステル交換反応後半の温度を長時間保持させることで、効率良くエステル交換反応を進めることができる。また、本発明の製造方法により、脂環族ジオールのエステル交換反応を完結させ、未反応の脂環族ジオールを少なくすることで、重縮合反応における高温下での脂環族ジオールモノマーの開環およびゲル化を抑制することができる。そのための製造条件として、エステル交換反応温度が210~225で、90~150分保持する工程を含み、225以下でエステル交換反応を実施する必要がある。215~220で、110~130分保持することが好ましい。225を超える場合、未反応の脂環族ジオールが開環し、架橋構造の形成、ゲル化物の発生に繋がる。また、210未満の場合、エステル交換反応率が低下するため、保持時間を大幅に延長する必要があり、生産性が低下する。保持時間が90分未満である場合、エステル交換反応率が下がり、未反応の脂環族ジオールのモノマーが増える。未反応の脂環族ジオールのモノマーはポリエステルに取り込まれた脂環族ジオール成分に比べて耐熱性に劣り、重縮合反応時に高温に晒されることにより開環するため、架橋構造の形成、ゲル化物の発生に繋がる。また、該温度範囲で150分保持することで、未反応のモノマーの量を低減することができ、150分を超えて保持してもゲル化物の抑制に対する顕著な効果が得られず、生産性の低下に繋がる。

【 0 0 2 3 】

本発明のポリエステルの製造方法において、脂環族ジオールの開環反応や黒色異物の発生を抑制するための熱安定剤として、エステル交換反応終了から重縮合反応前の工程において、5価のリン化合物(B)を添加することが必要である。また、リン化合物の量は、ポリエステル中に、リン元素として80~120ppm残存するように添加することが必要である。好ましくは、85~115ppm、より好ましくは、90~110ppmであ

10

20

30

40

50

る。リン元素量が、120ppmを超えると重縮合反応性に劣ることや、脂環族ジオールの開環反応や黒色異物抑制に対する顕著な効果が得られず、経済的にも無駄である。一方、80ppm未満では熱安定剤としての効果が得られないため、反応時に脂環族ジオールの開環反応が促進し、吐出時に太細ガットが発生する。さらには黒色異物が発生したりする。また、得られたポリエステルを成形加工した際に、黒色異物やゲル化物の発生により成形不良や物性低下を引き起こす。

前記した5価リン化合物(B)としては、例えば、リン酸系、ホスホン酸系、ホスフィン酸系、ホスフィンオキサイド系、のいずれか1種または2種であることが好ましい。具体的には、例えば、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリフェニル等のリン酸系、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、プロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、ブチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、ベンジルホスホン酸、トリルホスホン酸、キシリルホスホン酸、ピフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アントリルホスホン酸、ジエチルホスホノ酢酸、ジエチルホスホノ酢酸メチル、ジエチルホスホノ酢酸エチル等のホスホン酸系、次亜リン酸、メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸、プロピルホスフィン酸、イソプロピルホスフィン酸、ブチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、トリルホスフィン酸等のホスフィン酸系、トリメチルホスフィンオキサイド、トリエチルホスフィンオキサイド等のホスフィンオキサイド系が挙げられ、これらのいずれか1種または2種であることが好ましい。特に熱安定性及び色調改善の観点から、リン酸系及び/またはホスホン酸系であることが好ましい。中でも、ジエチルホスホノ酢酸エチルが好ましい。また、3価のリン化合物は高温下に晒されることにより分解し、熱安定剤としての効果が不十分である。さらに、分解した昇華物が配管の詰まり等を生じさせるといった欠点がある。

【0024】

本発明の製造方法においては、重縮合反応触媒としてチタン化合物(C)を添加する必要がある。アンチモン触媒およびゲルマニウム触媒は、いずれも酸性が強いため、脂環族ジオールが開環し、架橋構造の形成、ゲル化物の発生に繋がる。また、5価のリン化合物(B)とチタン化合物(C)の添加時期は、5価のリン化合物を添加後、チタン化合物を順次添加する必要がある。チタン化合物添加時期をリン化合物添加前の工程で添加すると、リン化合物によってチタンの反応活性が失われる。リン化合物とチタン化合物との添加間隔は特に限定されないが、リン化合物添加直後ではリン化合物とエステル交換反応触媒との反応が十分に行われず未反応のリン化合物がチタン化合物と反応する可能性があるため好ましくない。添加間隔の時間としては、10~60分程度が好ましい。

【0025】

また、チタン化合物(C)は低温反応活性が高く、脂環族ジオールの反応性が向上するため、未反応の脂環族ジオールの反応系外への飛散が抑制され、生産安定性が得られる。さらに、チタン化合物の添加量はゲル化や黒色異物抑制の観点から、チタン元素としてポリエステルに対して1~50ppm添加することが必要である。チタン元素の添加量が、50ppmを超えると著しく重縮合反応活性が高くなり、ゲル化や黒色異物化が促進され、さらに色調が悪化する。一方、1ppm未満の場合は重縮合反応活性が十分に得られないため重縮合時間の延長や十分な高重合度のポリエステルが得られない。よって、チタン元素の添加量は好ましくは5~40ppm、より好ましくは10~30ppmである。前記したチタン化合物(C)については、特に限定されないが、チタン化合物(C)が、チタンアルコキシドまたは多価カルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、含窒素カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも1つをキレート剤とするチタン錯体であることが好ましい。

チタンアルコキシドとしては、テトラエトキシド、テトラプロポキシド、テトライソプロポキシド、テトラブトキシド、テトラ-2-エチルヘキソキシド等のアルコキシ基を有したチタン化合物(C)を挙げることができる。特に、テトラブトキシドが好ましい。

また、チタン化合物(C)のキレート剤である多価カルボン酸として、フタル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ヘミリット酸、ピロメリット酸等が挙げられ、ヒドロキシカル

10

20

30

40

50

ボン酸として、乳酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等が挙げられ、含窒素カルボン酸として、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロプロピオン酸、カルボキシイミノ二酢酸、カルボキシメチルイミノニプロピオン酸、ジエチレントリアミノ五酢酸、トリエチレントリアミノ六酢酸、イミノ二酢酸、イミノニプロピオン酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノニプロピオン酸、メトキシエチルイミノ二酢酸等が挙げられる。特に、ヒドロキシカルボン酸の乳酸、クエン酸をキレート剤とするチタン錯体が好ましい。これらのチタン化合物(C)は、単独で用いても併用して用いてもよい。

本発明における脂環族ジカルボン酸としては、シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルやデカリンジカルボン酸ジメチル等を挙げることができる。特に、入手の容易性や反応性の観点からはシクロヘキサンジカルボン酸ジメチルが好ましい。なお、シクロヘキサンジカルボン酸アルキルエステルなどの脂環族ジカルボン酸には立体異性体として、シス体、トランス体が存在するが、本発明ではトランス体比率が40%以下であることが好ましい。トランス体比率が高いとTg、屈折率が大きくなる傾向にある。また、トランス体は、シス体に比べ融点が高いため、トランス体比率が高くなると反応性に劣る傾向となる。さらに、室温保管または輸送中等に容易に凝固し沈降してしまい、取り扱い上においても作業性が悪くなる。よって、トランス体比率は、好ましくは、35%以下、より好ましくは、30%以下である。

【0026】

本発明における脂環族ジオールとしては、スピログリコールやイソソルビドが好ましく、特に得られるポリエステルの色調の観点からスピログリコールが好ましい。ここで、スピログリコールとは、3,9-ビス(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンを指す。

【0027】

本発明において、例えばPETの場合、テレフタル酸(芳香環成分)をシクロヘキサンジカルボン酸等で置換するとTgが低下する。一方、エチレングリコールをスピログリコールなど脂環族ジオールに置換することでTgが上昇し、結果として本発明のポリエステルは多層積層フィルムに用いる通常のPETと同程度のTgに調整することができる。

【0028】

本発明のポリエステルは、屈折率や光弾性係数を低下させるために、ポリエステル1kg中に含有される芳香環モル数を4.8モル以下とすることが好ましい。4.8モルを超える場合には、屈折率や光弾性係数が増大する傾向にあるため好ましくない。なお、本発明における芳香環モル数とはベンゼン環モル数を基本単位としている。本発明における定義をPETとPENを例にして説明する。

【0029】

PETの場合、基本繰り返し単位の分子量は192であるため、ポリエステル1kg当たりの基本繰り返し単位数は5.2となる。基本繰り返し単位中にテレフタル酸成分(ベンゼン環1個相当)は1モル含まれるため、PETの芳香環モル数は5.2と計算される。一方、PENの場合、基本繰り返し単位の分子量は242であり、ポリエステル1kg当たりの基本繰り返し単位数は4.1である。基本繰り返し単位中にナフタレンジカルボン酸成分は1モル含まれるが、ナフタレン環はベンゼン環2個に相当するため、PENの芳香環モル数は8.2モルと計算する。

【0030】

本発明のポリエステルは、少なくとも脂環族ジカルボン酸および脂環族ジオールを含むが、その他ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、イソフタル酸ジメチルから選択される少なくとも一種のジカルボン酸ジメチルを全ジカルボン酸成分に対して20~95モル%添加することが好ましい。またジオール成分については、エチレングリコールをジオール成分として20~95モル%添加することが好ましい。前記した芳香族ジカルボン酸が20モル%未満の場合、Tgを65以上にするのが難しく、例えばPETやPENと積層する際にはこれらのポリエステルとの層間接着性が悪化する傾向にある。同様にエチレングリコールが20モル%未満

10

20

30

40

50

の場合、PETやPENと積層した際、これらのポリエステルとの層間接着性が悪化してくる。一方、芳香族ジカルボン酸が95モル%を超える場合、屈折率や光弾性係数を低減することが難しくなり、エチレングリコールが95モル%を超える場合にはTgを65以上にすることが難しくなる。

【0031】

従って、本発明のポリエステルにおいては、脂環族ジカルボン酸、脂環族ジオールの添加量は、前記記載よりそれぞれ5～80モル%の範囲が好ましく、さらに8～50モル%が好ましい。

また、本発明のポリエステルの製造方法における、エステル交換反応触媒としてアルカリ土類金属、Zn、CoおよびMnからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属化合物を金属元素として得られるポリエステルに対して30～300ppm添加することが好ましい。金属化合物は、ポリエステルに可溶なものが好ましく、特に公知の酢酸塩が好ましい。

10

【0032】

本発明のポリエステルに含有される芳香族ジカルボン酸は、前記した種類から少なくとも選択されるが、屈折率や光弾性係数の観点からテレフタル酸ジメチルやイソフタル酸ジメチルが好ましく、これらは、同時に使用してもかまない。特に、テレフタル酸ジメチルは、その他ポリエステルとの接着性等の観点から主に使用することが好ましい。その他、ジカルボン酸成分としては、特性の許す限り従来公知のものを共重合しても構わない。また、ジオール成分についても同様である。このような成分としては、例えばアジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸アルキエステル、4,4'-ビスフェニレンジカルボン酸、5-ソジウムスルホイソフタル酸、ジフェン酸等の芳香族ジカルボン酸アルキエステル。また、ジエチレングリコール、ブタンジオール、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グリコール等のジオール成分を挙げることができる。

20

【0033】

本発明のポリエステルの製造方法において、エステル交換反応缶にてエステル交換反応を行なう際には脂環族ジオールを含まないジオール成分は全ジカルボン酸成分に対するモル比が1.65～2.3倍量が好ましい。該低重合体を重縮合反応缶にて昇温および減圧速度を60～180分として重縮合反応を進めることが好ましい。さらに、重縮合反応最終減圧度は133Pa以下で行うことが好ましい。また、重縮合反応性、ゲル化抑制、熱安定性の観点から、重縮合反応温度を270～290の出来るだけ低温で実施することが好ましい。重縮合反応温度とは、225～240から徐々に昇温し60～150分かけて、ある目標の温度に到達した後は一定の温度で重縮合反応するため、その最終の一定温度のことである。290より高い場合は、重縮合反応が促進されるものの、熱分解が促進し、ゲル化や吐出口金孔等に付着したポリエステルの黒色化が起こり、好ましくない。270より低い場合は、十分な重縮合反応活性が得られず、重縮合反応時間が遅延する傾向にあり、好ましくない。従って、重縮合反応温度は、好ましくは、270～288、より好ましくは275～285である。

30

【0034】

次に、本発明のポリエステルの製造方法について詳しく説明する。本発明のポリエステルの製造方法は、脂環族ジオールが、酸成分下、酸性下や水分含有下において加熱すると開環が促進しやすく官能基が増加する傾向となり、ポリエステルの架橋構造の形成、ゲル化物の発生に繋がることから、脂環族ジオールを共重合するに際し、脂環族ジカルボン酸アルキエステルを含むジカルボン酸アルキエステル成分およびアルカリ化合物(A)の存在下でスラリー状態とした脂環族ジオールを含むジオール成分をエステル交換反応缶に仕込み、反応温度が210～225で、90～150分保持する工程を含み、225以下でエステル交換反応を行い、得られた低重合体に、5価のリン化合物(B)を添加し、次いでチタン化合物(C)を添加した後、エステル交換反応缶から重縮合反応缶へ移行し、低重合体を重縮合反応する方法を用いる。

40

【0035】

50

原料として、例えばジカルボン酸アルキルエステル成分であるテレフタル酸ジメチル、シクロヘキサンジカルボン酸ジメチルおよびアルカリ化合物(A)としてカリウム元素を含有した水酸化物である水酸化カリウム等を添加しエチレングリコールでスラリー化したスピログリコール、ジオール成分であるエチレングリコールを本発明のポリエステルとなるよう所定量をエステル交換反応缶へ仕込む。なお、この際ジオール成分であるエチレングリコール量は全ジカルボン酸成分に対するモル比が1.65~2.3倍量とすることによりエステル交換反応性が良好となる。

【0036】

前記原料からなるポリエステルに対して、エステル交換反応触媒として酢酸マンガニ四水和物等の金属化合物を添加する。150程度でモノマー成分は均一な熔融液体となる。次いで、反応缶内を225以下、210~225で、90~150分保持する工程を経てメタノールを留出させながらエステル交換反応を実施する。このようにして、エステル交換反応が終了する。その後、エステル交換反応触媒の失活剤としてリン酸トリメチルやジエチルホスホノ酢酸エチルなどの5価のリン化合物(B)を添加する。次いで、リン化合物(B)添加終了30分後にクエン酸キレートチタン化合物やテトラ-n-ブチルチタネート等のチタン化合物(C)である重縮合反応触媒を添加して十分に攪拌する。そして、全ジオール成分の全ジカルボン酸成分に対するモル比が約1.6~2.2倍量の低重合体を得る。次いで、エステル交換反応缶から低重合体を235の重縮合反応缶へ移行する。その後、減圧と同時に昇温を開始し、常圧から133Pa以下までを90分間とし、かつ昇温は235~285を90分間として、徐々に減圧、昇温し、重縮合反応温度を285とする。重縮合反応の進行に従って反応物の粘度が上昇する。所定のポリエステル粘度は、攪拌トルクを目安に重縮合反応を終了し、終了と同時に反応系内を窒素で常圧とし、攪拌機を停止し、重縮合反応缶内を窒素圧力下とし吐出口金孔よりガット状のポリエステルを水槽へ吐出する。吐出されたポリエステルは、水槽で急冷され、カッターでチップとする。

このようなポリエステルの製造方法により、本発明のポリエステルを得ることができるが、上記は一例であって、モノマーや触媒および重縮合反応条件はこれに限定されるわけではない。

【0037】

かくして得られた本発明のポリエステルは、固有粘度が0.55~1.0の範囲であることが好ましい。固有粘度が、0.55未満の場合、ポリエステルが脆くなるために好ましくなく、固有粘度が1.0を超える場合にはその熔融粘度が高くなるため、精度の良い積層が困難になる。

本発明のポリエステルは、非晶性であることが好ましく、また前記した共重合範囲では実質的に非晶性である。本発明における非晶性とは、DSC測定において結晶融解熱量が4J/g以下であることをいう。このような非晶性のポリエステルはフィルム製造において光学特性が変化しにくく、好ましい。

本発明のポリエステルは、屈折率がPETよりも低く、非晶性であるためにフィルムを延伸しても屈折率はほとんど変化しない。そのため、本発明のポリエステル層とPET層との界面で光を効率良く反射するのである。

【0038】

このようにして得られたポリエステルフィルムは、光弾性係数が低く、液晶ディスプレイ用フィルムとして好適である。また、PET等を交互に積層したフィルムは光反射性に優れ、反射材用途に好適である。

【実施例】

【0039】

以下に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、物性の測定方法、効果の評価方法は次の方法に従って行った。

【0040】

(1)ポリエステルの熱特性(Tg、結晶融解熱量)

10

20

30

40

50

測定するサンプルを約 10 mg 秤量し、アルミニウム製パン、パンカバーを用いて封入し、示差走査熱量計（パーキンエルマー社製 DSC7 型）によって測定した。測定においては窒素雰囲気中で 20 から 285 まで 16 / 分の速度で昇温した後液体窒素を用いて急冷し、再び窒素雰囲気中で 20 から 285 まで 16 / 分の速度で昇温する。この 2 度目の昇温過程で T_g を測定した。

また、結晶融解熱量は、2 度目の昇温過程で現れる結晶融解ピークの面積から算出した。

【0041】

(2) ポリエステルの屈折率

ポリエステルを溶融押し出しすることで厚さ 100 μm の未延伸シートを得る。ついで、光源としてナトリウム D 線を用い 23 の温度条件にて株式会社アタゴ製「アップ式屈折率計 NAR-4T」で屈折率を測定した。

【0042】

(3) ポリエステルの固有粘度

ポリエステルをオルト-クロロフェノール（以下、OCP）の溶媒に溶解し、25 で測定した。

【0043】

(4) ポリエステルのゲル化率

ポリエステルを凍結粉碎して直径 300 μm 以下の粉体状にして 50 にて 2 時間真空乾燥する。この試料 0.5 g を配管蓋付ステンレス製容器に入れ、空気と窒素の混合気体で酸素濃度 1% とし、試料含有容器に酸素濃度 1% の混合気体を配管より通し十分に置換された後に該容器を 280 のオイルバスに浸し、2.5 時間熱処理する。これを、50 mL の OCP 中、160 の温度で 40 分間溶解させる。続いて、ブフナー型ガラス濾過器（最大細孔の大きさ 20 ~ 30 μm）で濾過し、洗浄・真空乾燥する。濾過前後の濾過器の重量の増分より、フィルターに残留した OCP 不溶物の重量を算出し、OCP 不溶物のポリエステル重量（0.5 g）に対する重量分率を求め、ゲル化率（重量%）とした。吐出安定性、多層積層フィルムの厚みムラ抑制の点から、ゲル化率は 10.0 重量% 以下であることが好ましい。

【0044】

(5) シクロヘキサンジカルボン酸のシス、トランス体比率

試料をメタノールで 5 ~ 6 倍に希釈し、その希釈溶液を 0.4 μL を液体クロマトグラフィーで下記条件にて測定した。

装置：島津製 LC-10ADvp

カラム：キャピラリーカラム Agilent Technologies 社製 DB-17（長さ 30 m、内径 0.32 mm、膜厚 0.25 μm）

昇温条件：初期温度 110、初期時間 25 分、昇温速度 6 / min、最終温度 200

(6) Mw（重量平均分子量）/ Mn（数平均分子量）

Waters 社製 GPC 装置を使用して、溶媒としてヘキサフルオロイソプロパノールを用いて、試料濃度は 0.05 重量% とした。カラムは、昭和電工製 Shodex HFI P-806M を 2 本使用し、検出器は示差屈折率検出器を用いて単分散ポリメチルメタクリレート標準試料により検量した。吐出安定性、多層積層フィルムの厚みムラ抑制の点から、Mw / Mn は 4.0 以下が好ましい。

【0045】

(7) ポリエステル中のリン元素、チタン元素の含有量

堀場製作所製蛍光 X 線装置（型番 MESA-500W）を用い、ポリマーの蛍光 X 線の強度を測定した。この値を含有量既知のサンプルで予め作成した検量線を用い、金属含有量に換算した。

以下に触媒の合成方法を記す。

【0046】

参考例 1（チタン触媒 A・クエン酸キレートチタン化合物の合成方法）

攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた3 Lのフラスコ中に温水(371 g)にクエン酸・一水和物(532 g、2.52モル)を溶解させた。この攪拌されている溶液に滴下漏斗からチタンテトライソプロポキシド(284 g、1.0モル)をゆっくり加えた。この混合物を1時間加熱、還流させて曇った溶液を生成させ、これよりイソプロパノール/水混合物を減圧下で蒸留・留去した。その生成物を70より低い温度まで冷却し、その溶液を攪拌しながら水酸化ナトリウム(以下、NaOH)の32重量%水溶液380 gを滴下漏斗によりゆっくり加えた。得られた生成物をろ過し、次いでエチレングリコール(504 g、8.1モル)(以下、EG)と混合し、そして真空下で加熱してイソプロパノール/水を除去し、わずかに曇った淡黄色の生成物(チタン含有量3.85重量%)を得た。

【0047】

参考例2(チタン触媒B・乳酸キレートチタン化合物の合成方法)

攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた2 Lのフラスコ中に攪拌されているチタンテトライソプロポキシド(284 g、1.0モル)に滴下漏斗からEG(218 g、3.51モル)を加えた。添加速度は、反応熱がフラスコ内容物を約50に加温するように調節した。その反応混合物を15分間攪拌し、その反応フラスコに乳酸アンモニウムの85重量%水溶液252 gを加え、透明な淡黄色の生成物(チタン含有量6.54重量%)を得た。

【0048】

参考例3(チタン触媒C・チタンアルコキシド化合物の合成方法)

攪拌機、凝縮器及び温度計を備えた2 Lのフラスコ中に攪拌されているチタンテトライソプロポキシド(284 g、1.0モル)に滴下漏斗からEG(496 g、8.0モル)を加えた。添加速度は、反応熱がフラスコ内容物を約50に加温するように調節した。その反応フラスコに、NaOHの32重量%水溶液125 gを滴下漏斗によりゆっくり加えて透明な黄色の液体(チタン含有量5.2重量%)を得た。

【0049】

実施例1

(ポリエステルの合成)

アルカリ化合物として水酸化カリウム(含有量85%以上)(以下、KOH)をポリマーに対して50 ppmとなるようにEG24.3重量部に添加、攪拌し、スピログリコール(以下、SPG)19.9重量部を30分かけて添加して、アルカリ化合物を含有するSPGスラリーを得た。スラリー調製槽は、ジャケットを冷水で冷却しており、30であった。

テレフタル酸ジメチル(以下、DMT)67.6重量部、シス/トランス体比率が75/25であるシクロヘキサンジカルボン酸ジメチル(以下、CHDC)17.4重量部、EG52.0重量部をエステル交換反応缶に仕込み、反応缶内温度170で上記SPGスラリーを反応缶に仕込んだ。

エステル交換反応触媒として酢酸マンガンの四水和物(含有量99%以上)(以下、酢酸Mn)0.06重量部/EG1.5重量部のEG溶液を添加し、内容物を150で溶解させて攪拌した(触媒および添加剤のEGを含めジオール成分は全ジカルボン酸成分に対するモル比が2.0倍)。攪拌しながら反応内容物の温度を215まで4時間かけてゆっくり昇温しながらメタノール(以下、MA)を留出させた。特にエステル交換反応後半で、215で120分保持し、所定量のMAを留出させ、エステル交換反応を終了し低重合体を得た。その後、5価のリン化合物(B)として、ジエチルホスホノ酢酸エチル(含有率97%以上)(以下、TEPA)をリン元素のポリマー残存量として100 ppmとなるように添加した。TEPAを添加した後、余剰なEGを30分間攪拌しながら留出させた。その後、チタン化合物(C)として、チタン触媒Aをチタン元素として30 ppm(EG溶液)添加した後、余剰なEGを攪拌しながら10分間留出させ、低重合体を得た。

その後、該低重合体を重縮合反応缶に移行した。次いで、重縮合反応缶内容物を攪拌しながら減圧および昇温し、EGを留出させながら重縮合反応を行った。なお、減圧速度は90分かけて常圧から133 Pa以下に減圧し、昇温速度は90分かけて235から28

10

20

30

40

50

5 まで昇温した。重縮合反応の間に減圧回路の詰まりに起因した真空度不良は無く、重縮合反応時間は240分で攪拌トルクが所定の値に達し重縮合反応缶を窒素ガスで常圧へ戻し、また攪拌翼を停止し、重縮合反応缶下部のバルブを開けてガット状のポリエステルを水槽へ吐出し、次いでカッターでチップ化した。得られたポリエステルの特性などを表1～3に示す。なお、重縮合反応缶の減圧回路への飛沫付着物は観察されなかった。また、吐出性の不良は認められなかった。さらに、固有粘度0.72、Tg78、屈折率1.552、ゲル化率2.0重量%、Mw/Mn3.0であった。

【0050】

実施例2～4

DMT、CHDC、EG、SPGの量比を変更する以外は、実施例1と同様にポリエステルを得た。結果を表1～3に示す。実施例2は、CHDC、SPGが少ないため、ゲル化率、Mw/Mnは良化した。屈折率が若干高くなったものの良好なレベルであった。実施例3は、CHDC、SPGの量が多いため、屈折率が下がり、Tgが上がったが問題ないレベルであった。また、SPGの量が多いため、架橋成分が増え、ゲル化率、Mw/Mnが若干高くなったものの使用できるレベルであった。実施例4はCHDCの割合がSPG対比多いため、Tgが下がったが問題ないレベルであった。また、SPGの量が多いため、架橋成分が増え、ゲル化率、Mw/Mnが若干高くなったものの良好レベルであった。

10

【0051】

実施例5、6

CHDCのシス、トランス体の比率を変更する以外は、実施例1と同様にポリエステルを得た。結果を表1～3に示す。トランス体の比が増加するにつれ、Tg、屈折率は、高くなったものの良好なレベルであった。

20

【0052】

実施例7

脂環族ジカルボン酸の種類を変更する以外は、実施例1と同様にポリエステルを得た。結果を表1～3に示す。Tgは、若干高くなったものの良好なレベルであった。

【0053】

実施例8

脂環族ジオールの種類を変更する以外は、実施例1と同様にポリエステルを得た。結果を表1～3に示す。Tg、屈折率、ゲル化率、Mw/Mnは、若干高くなったものの良好なレベルであった。

30

【0054】

実施例9～11

エステル交換反応温度、保持時間を変更した以外は、実施例1と同様にポリエステルを得た。結果を表1～3に示す。実施例9、10は、ゲル化率、Mw/Mnは、若干高くなったものの良好なレベルであった。実施例11は、ゲル化率、Mw/Mnが、若干良化した。

実施例12、13

重縮合反応触媒として使用しているチタン化合物の種類を変更する以外は、実施例1と同様にポリエステルを得た。結果を表1～3に示す。いずれも、ゲル化率、Mw/Mnは、若干高くなったものの良好なレベルであった。

40

【0055】

実施例14、15

重縮合反応触媒として使用しているチタン化合物の量を変更する以外は、実施例1と同様にポリエステルを得た。結果を表1～3に示す。実施例14は、重縮合時間が延長し、実施例15は重縮合時間が短縮した。いずれも、ゲル化率、Mw/Mnは、若干高くなったものの良好なレベルであった。

【0056】

実施例16、17

5価のリン化合物の種類を変更する以外は、実施例1と同様にポリエステルを得た。結果

50

を表1～3に示す。実施例16は、TEPAをリン酸トリメチル(TMPA)に変更したが実施例1と同様に特性は良好であった。実施例17は、酸性の強いリン酸に変更したため、ゲル化率、 M_w/M_n は、若干高くなったものの使用できるレベルであった。

【0057】

実施例18、19

5価のリン化合物の量を変更する以外は、実施例1と同様にポリエステルを得た。結果を表1～3に示す。実施例18は、重縮合時間が短縮し、実施例19は重縮合時間が延長した。いずれも、ゲル化率、 M_w/M_n は、若干高くなったものの良好なレベルであった。

【0058】

実施例20、21

アルカリ化合物の種類を変更する以外は、実施例1と同様にポリエステルを得た。結果を表1～3に示す。いずれも、ゲル化率、 M_w/M_n は、若干高くなったものの良好なレベルであった。

【0059】

実施例22、23

KOHの量を変更する以外は、実施例1と同様にポリエステルを得た。結果を表1～3に示す。実施例22は、KOHの量が少ないため、SPGが若干開環し、ゲル化率、 M_w/M_n は、若干高くなったものの使用できるレベルであった。実施例23は、重縮合時間が延びたもののゲル化率、 M_w/M_n は良好なレベルであった。

【0060】

実施例24、参考例25

SPGのスラリーを調製時に、ジャケットの冷却を停止して、スラリー温度を変更する以外は、実施例1と同様にポリエステルを得た。結果を表1～3に示す。スラリー温度が高いほど、SPGが若干開環し、ゲル化率、 M_w/M_n は、若干高くなったものの使用できるレベルであった。

【0061】

10

20

【表1】

【表1】

	ジカルボン酸成分			ジオール成分		脂環族ジオールスラリー				
	芳香族ジカルボン酸 /(mol%)	脂環族ジカルボン酸		脂肪族ジオール /(mol%)	脂環族ジオール /(mol%)	添加方法	アルカリ化合物 /(ppm/対ポリマー)	アルカリ化合物 添加方法	スラリー 温度 /(°C)	スラリー添加時 の反応温度 /(°C)
		トランス体 /(%)	種類 /(mol%)							
実施例1	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例2	DMT/95	CHDC/5	25	EG/95	SPG/5	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	150
実施例3	DMT/30	CHDC/70	25	EG/25	SPG/75	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	190
実施例4	DMT/20	CHDC/80	25	EG/60	SPG/40	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例5	DMT/80	CHDC/20	35	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例6	DMT/80	CHDC/20	80	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例7	DMT/80	DDCM/20	70	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例8	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	ISB/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	165
実施例9	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例10	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例11	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例12	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	165
実施例13	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例14	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例15	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例16	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	165
実施例17	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	175
実施例18	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例19	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例20	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	NaOH/50	スラリーへ添加	30	170
実施例21	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	酢酸リチウム/50	スラリーへ添加	30	175
実施例22	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/40	スラリーへ添加	30	175
実施例23	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/145	スラリーへ添加	30	170
実施例24	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	80	175
参考例25	DMT/80	CHDC/20	25	EG/85	SPG/15	EGスラリー	KOH/50	スラリーへ添加	100	175

注) DMT:テラフタル酸ジメチル
 CHDC:シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル
 DDCM:デカリンジカルボン酸ジメチル
 EG:エチレングリコール
 SPG:スピログリコール
 ISB:イソソルビド
 KOH:水酸化カリウム
 NaOH:水酸化ナトリウム

【表2】

【表2】

	芳香環 モル数 /(mol/kg)	リン化合物			重縮合 触媒	チタン化合物 チタン元素量 /(ppm)
		種類		リン元素量 /(ppm)		
実施例1	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例2	4.65	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例3	0.79	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例4	0.68	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例5	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例6	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例7	3.33	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例8	3.89	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例9	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例10	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例11	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例12	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒B	30
実施例13	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒C	30
実施例14	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	3
実施例15	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	45
実施例16	3.48	TMPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例17	3.48	リン酸	5価	100	チタン触媒A	30
実施例18	3.48	TEPA	5価	85	チタン触媒A	30
実施例19	3.48	TEPA	5価	120	チタン触媒A	30
実施例20	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例21	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例22	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例23	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
実施例24	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30
参考例25	3.48	TEPA	5価	100	チタン触媒A	30

注) TEPA:ジエチルホスホ酢酸エチル

TMPA:リン酸トリメチル

【0063】

10

20

【表3】

	エステル交換反応		重縮合反応性		ポリマー特性					
	エステル交換反応温度 / (°C)	保持時間 / (min)	真空度不良有・無	重縮合時間 / (min)	吐出性不良有・無	固有粘度 / (—)	Tg / (°C)	屈折率 / (—)	ゲル化率 / (重量%)	Mw/Mn / (—)
実施例1	215	120	無	240	無	0.72	78	1.552	2.0	3.0
実施例2	215	120	無	200	無	0.72	79	1.568	1.5	2.5
実施例3	215	120	無	180	無	0.72	88	1.519	4.0	3.8
実施例4	215	120	無	200	無	0.72	67	1.517	3.0	3.3
実施例5	215	120	無	260	無	0.72	80	1.553	2.2	3.2
実施例6	215	120	無	280	無	0.72	82	1.555	2.3	3.3
実施例7	215	120	無	260	無	0.70	80	1.551	2.2	3.2
実施例8	215	120	無	230	無	0.72	84	1.558	3.8	3.6
実施例9	225	120	無	230	無	0.72	78	1.552	3.0	3.2
実施例10	215	90	無	220	無	0.72	78	1.552	3.5	3.3
実施例11	215	150	無	250	無	0.72	78	1.552	1.8	2.9
実施例12	215	120	無	230	無	0.72	78	1.552	3.0	3.3
実施例13	215	120	無	220	無	0.72	78	1.552	3.5	3.5
実施例14	215	120	無	270	無	0.70	78	1.552	3.5	3.3
実施例15	215	120	無	180	無	0.72	78	1.552	3.5	3.4
実施例16	215	120	無	230	無	0.72	78	1.552	2.5	3.1
実施例17	215	120	無	180	無	0.72	78	1.552	4.5	4.0
実施例18	215	120	無	220	無	0.72	78	1.552	3.5	3.8
実施例19	215	120	無	260	無	0.72	78	1.552	3.0	3.5
実施例20	215	120	無	230	無	0.72	78	1.552	2.2	3.2
実施例21	215	120	無	230	無	0.72	78	1.552	3.0	3.3
実施例22	215	120	無	210	無	0.72	78	1.552	4.5	4.0
実施例23	215	120	無	280	無	0.70	78	1.552	3.0	3.3
実施例24	215	120	無	230	無	0.72	78	1.552	2.8	3.3
参考例25	215	120	無	210	無	0.72	78	1.552	3.5	3.5

注) Tg: ガラス転移点温度

Mw: 重量平均分子量

Mn: 数平均分子量

【0064】

比較例1

SPGをスラリー添加ではなく、粉体添加として、アルカリ化合物も、スラリー添加からエステル交換反応触媒である酢酸マンガン・四水和物と同時にエステル交換反応缶に添加した以外は、実施例1と同様にポリエステルを得た。結果を表4～6に示す。粉体のSPGが缶壁等に付着し、熱で開環したため、太細ストランドが若干発生し、吐出不良が発生した。また、得られたポリマーもゲル化率、Mw/Mnが高いものであった。

【0065】

比較例2～4

10

20

30

40

50

エステル交換反応温度、保持時間を変更する以外は、実施例 1 と同様にポリエステルを得た。結果を表 4 ~ 6 に示す。比較例 2 は、エステル交換反応温度を 235 で保持時間 50 分としたが、高温下で S P G が開環し、架橋構造を形成したため、重縮合時間が短く、吐出不良が発生し、得られたポリマーもゲル化率、Mw / Mn が高いものであった。また、比較例 3 では、エステル交換反応温度を 215 で保持時間 60 分としたが、保持時間が短いため、未反応 S P G モノマーが多く残り、重縮合反応中に開環し、太細ストランドが若干発生し吐出不良が発生した。また、S P G モノマーが真空ラインに飛沫したと考えられ、結果として、真空度不良が発生した。得られたポリマーもゲル化率、Mw / Mn が高いものであった。さらに、比較例 4 では、エステル交換反応温度を 200 で保持時間 200 分としたが、温度が低く、保持時間 200 分ではエステル交換反応が不十分であり、未反応 S P G モノマーが多く残り、重縮合反応中に開環し、太細ストランドが若干発生し吐出不良が発生した。また、S P G モノマーが真空ラインに飛沫したと考えられ、結果として、真空度不良が発生した。得られたポリマーもゲル化率、Mw / Mn が高いものであった。

10

【 0 0 6 6 】

比較例 5、6

KOH の量を変更する以外は、実施例 1 と同様にポリエステルを得た。結果を表 4 ~ 6 に示す。比較例 5 は、KOH の量を 30 ppm としたが、S P G の開環反応抑制効果が不十分であり、重縮合時間が短く、吐出不良が発生し、得られたポリマーもゲル化率、Mw / Mn が高いものであった。比較例 6 は、KOH の量を 180 ppm としたが、重縮合時間が延長し、熱分解によるポリマー劣化し、架橋反応が促進したと考えられ、結果として、太細ストランドが若干発生し吐出不良が発生した。また、得られたポリマーもゲル化率、Mw / Mn が高いものであった。

20

【 0 0 6 7 】

比較例 7

KOH を、S P G スラリーでは無く、エステル交換反応触媒の酢酸マンガン・四水和物と同時にエステル交換反応缶に添加し、S P G スラリー調製の際に、ジャケットの冷却を停止して、スラリー温度を 30 から 80 に変更する以外は、実施例 1 と同様にポリエステルを得た。結果を表 4 ~ 6 に示す。S P G スラリー調製の際に、KOH が共存しないため、高温下、S P G が開環し、重縮合時間が短く、吐出不良が発生し、得られたポリマーもゲル化率、Mw / Mn が高いものであった。

30

【 0 0 6 8 】

比較例 8

重縮合反応触媒をチタン化合物から、三酸化アンチモン（以下、 Sb_2O_3 ）に変更する以外は、実施例 1 と同様にポリエステルを得た。結果を表 4 ~ 6 に示す。酸性の強い Sb_2O_3 を用いることにより、S P G が開環し、重縮合時間が短く、吐出不良が発生し、得られたポリマーもゲル化率、Mw / Mn が高いものであった。

【 0 0 6 9 】

比較例 9

重縮合反応触媒のチタン化合物の量をチタン元素として 0.5 ppm と変更する以外は、実施例 1 と同様にしたが、目標の固有粘度に到達せず、ポリマーを得ることができなかった。結果を表 4 ~ 6 に示す。

40

【 0 0 7 0 】

比較例 10

重縮合触媒のチタン化合物の量をチタン元素として 70 ppm と変更する以外は、実施例 1 と同様にポリエステルを得た。結果を表 4 ~ 6 に示す。チタン化合物量が多いことにより、反応活性が高く S P G が開環し、太ストランドが若干発生し吐出不良が発生した。得られたポリマーもゲル化率、Mw / Mn が高いものであった。

【 0 0 7 1 】

比較例 11

50

5 価のリン化合物から 3 価のリン化合物 (P E P 3 6 : 旭電化工業製) に変更する以外は、実施例 1 と同様にポリエステルを得た。結果を表 4 ~ 6 に示す。得られたポリマーのゲル化率、Mw / Mn は使用できるレベルであったものの、P E P 3 6 が分解し、分解物が重縮合反応の真空ラインを閉塞して、真空不良が発生、著しく重縮合時間が延長し、目標とする固有粘度のポリマーを得ることができなかった。

【 0 0 7 2 】

比較例 1 2、1 3

5 価のリン化合物の量を変更する以外は、実施例 1 と同様にポリエステルを得た。結果を表 4 ~ 6 に示す。比較例 1 2 は、5 価のリン化合物の量が少ないため、チタン化合物の活性が高く S P G が開環し、太ストランドが若干発生し吐出不良が発生した。得られたポリマーもゲル化率、Mw / Mn が高いものであった。比較例 1 3 は、5 価のリン化合物の量が多いため、重縮合時間が遅延し、高温下、長時間晒されることで、S P G が開環し、太ストランドが若干発生し吐出不良が発生した。得られたポリマーもゲル化率、Mw / Mn が高いものであった。

10

【 0 0 7 3 】

比較例 1 4

脂環族ジカルボン酸の添加をせず、脂環族ジオールの量を変更する以外は、実施例 1 と同様にポリエステルを得た。結果を表 4 ~ 6 に示す。脂環族ジカルボン酸を添加していないため、Tg が P E T より高くなり、P E T との多層積層フィルムへ使用できるものではなかった。

20

【 0 0 7 4 】

比較例 1 5

脂環族ジオールの添加をせず、脂環族ジカルボン酸の量を変更する以外は、実施例 1 と同様にポリエステルを得た。結果を表 4 ~ 6 に示す。脂環族ジオールを添加していないため、Tg が P E T より低くなり、P E T との多層積層フィルムへ使用できるものではなかった。

【 0 0 7 5 】

【表4】

【表4】

比較例	ジカルボン酸成分			ジオール成分		脂環族ジオールスラリー				
	芳香族ジカルボン酸 / (mol%)	脂環族ジカルボン酸		脂環族ジオール / (mol%)	ジオール / (mol%)	添加方法	アルカリ化合物 / (ppm / 対ポリマー)	アルカリ化合物添加方法	スラリー温度 / (°C)	スラリー添加時の反応温度 / (°C)
		種類 / (mol%)	トランス体 / (%)							
比較例1	DMT / 80	CHDC / 20	25	EG / 85	SPG / 15	粉体添加	KOH / 50	エステル交換反応触媒と同時添加	-	-
比較例2	DMT / 80	CHDC / 20	25	EG / 85	SPG / 15	EGスラリー	KOH / 50	スラリーへ添加	30	170
比較例3	DMT / 80	CHDC / 20	25	EG / 85	SPG / 15	EGスラリー	KOH / 50	スラリーへ添加	30	170
比較例4	DMT / 80	CHDC / 20	25	EG / 85	SPG / 15	EGスラリー	KOH / 50	スラリーへ添加	30	170
比較例5	DMT / 80	CHDC / 20	25	EG / 85	SPG / 15	EGスラリー	KOH / 30	スラリーへ添加	30	175
比較例6	DMT / 80	CHDC / 20	25	EG / 85	SPG / 15	EGスラリー	KOH / 180	スラリーへ添加	30	170
比較例7	DMT / 80	CHDC / 20	25	EG / 85	SPG / 15	EGスラリー	KOH / 50	エステル交換反応触媒と同時添加	80	170
比較例8	DMT / 80	CHDC / 20	25	EG / 85	SPG / 15	EGスラリー	KOH / 50	スラリーへ添加	30	165
比較例9	DMT / 80	CHDC / 20	25	EG / 85	SPG / 15	EGスラリー	KOH / 50	スラリーへ添加	30	170
比較例10	DMT / 80	CHDC / 20	25	EG / 85	SPG / 15	EGスラリー	KOH / 50	スラリーへ添加	30	170
比較例11	DMT / 80	CHDC / 20	25	EG / 85	SPG / 15	EGスラリー	KOH / 50	スラリーへ添加	30	165
比較例12	DMT / 80	CHDC / 20	25	EG / 85	SPG / 15	EGスラリー	KOH / 50	スラリーへ添加	30	170
比較例13	DMT / 80	CHDC / 20	25	EG / 85	SPG / 15	EGスラリー	KOH / 50	スラリーへ添加	30	170
比較例14	DMT / 100	-	-	EG / 55	SPG / 45	EGスラリー	KOH / 50	スラリーへ添加	30	175
比較例15	DMT / 75	CHDC / 25	25	EG / 100	-	-	-	-	-	-

注) DMT: テレフタル酸ジメチル
 CHDC: シクロヘキサンジカルボン酸ジメチル
 EG: エチレングリコール
 SPG: スピログリコール
 KOH: 水酸化カリウム

【表5】

【 0 0 7 7 】

比較例	芳香環 モル数 /(mol/kg)	リン化合物		重縮合 触媒	チタン化合物 チタン元素量 /(ppm)
		種類	リン元素量 /(ppm)		
比較例1	3.48	TEPA	5価	チタン触媒A	30
比較例2	3.48	TEPA	5価	チタン触媒A	30
比較例3	3.48	TEPA	5価	チタン触媒A	30
比較例4	3.48	TEPA	5価	チタン触媒A	30
比較例5	3.48	TEPA	5価	チタン触媒A	30
比較例6	3.48	TEPA	5価	チタン触媒A	30
比較例7	3.48	TEPA	5価	チタン触媒A	30
比較例8	3.48	TEPA	5価	Sb ₂ O ₃ (Sb: 200ppm)	-
比較例9	3.48	TEPA	5価	チタン触媒A	0.5
比較例10	3.48	TEPA	5価	チタン触媒A	70
比較例11	3.48	PEP36	3価	チタン触媒A	30
比較例12	3.48	TEPA	5価	チタン触媒A	30
比較例13	3.48	TEPA	5価	チタン触媒A	30
比較例14	3.33	TEPA	5価	チタン触媒A	30
比較例15	3.88	TEPA	5価	チタン触媒A	30

注) TEPA: ジエチルホスホ酢酸エチル

PEP36: ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-ホスファイト(旭電化工業製)

Sb₂O₃: 三酸化アンチモン

【表6】

	エステル交換反応		重合反応性		ポリマー特性					
	エステル交換反応温度 / (°C)	保持時間 / (min)	真空度不良有・無	重縮合時間 / (min)	吐出性不良有・無	固有粘度 / (—)	Tg / (°C)	屈折率 / (—)	ゲル化率 / (重量%)	Mw/Mn / (—)
比較例1	215	120	無	200	若干有り	0.72	78	1.552	11.0	5.6
比較例2	235	50	無	120	有	0.70	78	1.552	14.5	6.0
比較例3	215	60	若干有り	130	若干有り	0.68	78	1.552	11.0	5.5
比較例4	200	200	若干有り	130	若干有り	0.68	78	1.552	10.5	5.2
比較例5	215	120	無	130	有	0.72	78	1.552	15.5	6.2
比較例6	215	200	無	300	若干有り	0.68	78	1.552	10.5	5.6
比較例7	215	120	無	110	有	0.72	78	1.552	19.5	6.2
比較例8	215	120	無	90	有	0.72	78	1.552	22.0	6.4
比較例9	215	120	重合せず			—	—	—	—	—
比較例10	215	120	無	150	若干有り	0.72	78	1.552	11.0	5.5
比較例11	215	120	有	360	無	0.50	78	1.552	4.0	4.0
比較例12	215	120	無	150	若干有り	0.72	78	1.552	12.0	5.6
比較例13	215	120	無	320	若干有り	0.66	78	1.552	10.5	5.2
比較例14	215	120	無	150	無	0.72	103	1.551	3.0	3.8
比較例15	215	120	無	180	無	0.72	62	1.558	1.5	2.0

注) Tg: ガラス転移点温度
Mw: 重量平均分子量
Mn: 数平均分子量

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-121080(JP,A)
国際公開第2008/054777(WO,A1)
特開2006-028482(JP,A)
特開2009-001656(JP,A)
特開2008-308641(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 63/00-63/91