

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6342673号  
(P6342673)

(45) 発行日 平成30年6月13日(2018.6.13)

(24) 登録日 平成30年5月25日(2018.5.25)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>CO8G</b>	<b>63/672</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8G	63/672 ZBP
<b>CO8K</b>	<b>5/5317</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8K	5/5317
<b>CO8L</b>	<b>67/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO8L	67/02

請求項の数 3 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2014-35497 (P2014-35497)	(73) 特許権者	000003001 帝人株式会社
(22) 出願日	平成26年2月26日(2014.2.26)		大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
(65) 公開番号	特開2015-160871 (P2015-160871A)	(74) 代理人	100169085 弁理士 為山 太郎
(43) 公開日	平成27年9月7日(2015.9.7)	(72) 発明者	窪田 俊介 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式 会社 松山事業所内
審査請求日	平成28年11月8日(2016.11.8)	審査官	長岡 真

最終頁に続く

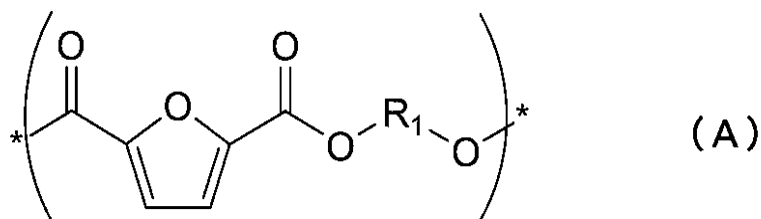
(54) 【発明の名称】 ポリエステル組成物およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

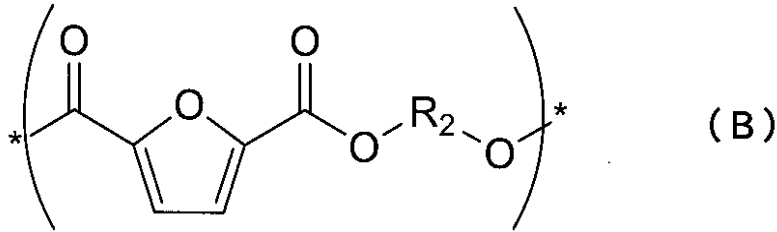
【請求項1】

構造式(A)で表されるフラン構造を有するジカルボン酸と、炭素数2~6のアルキレングリコールを主たる構成単位とするポリエステル組成物であって、構造式(B)で表される繰り返し単位を、全繰り返し単位に対して3.5モル%以下の範囲で含み、構造式(C)で表されるリン化合物を含み、且つ下記式(1)~(3)を満足する事を特徴とするポリエステル組成物。

【化1】

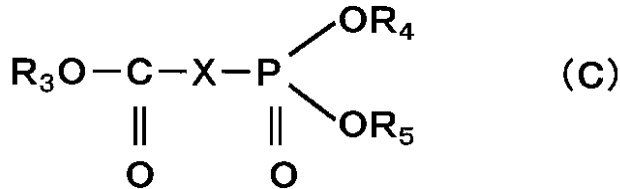
[ 上記式中、R<sub>1</sub> は炭素数2~6の2価のアルキレン基を表す。 ]

【化2】



【上記式中、 $\text{R}_2$  は炭素数10以下のオキシアルキレン基を表す。】

【化3】



【上記式中、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_5$  はそれぞれ同一または異なる炭素数1～4のアルキル基を表し、 $\text{X}$  は  $-\text{CH}_2-$  または  $-\text{CH}(\text{Y})-$  をそれぞれ表す（ここで $\text{Y}$ はベンゼン環を示す。）。

10 M 250・・・(1)

0.5 P/M 1.5・・・(2)

CV 25・・・(3)

【上記数式中、 $\text{M}$ および $\text{P}$ はそれぞれ、ポリエステル組成物に含まれる元素の内、チタンおよびアンチモン元素のポリエステルを構成するジカルボン酸成分に対する合計含有量（単位： $\text{mmol}\%$ ）、ならびにリン元素のポリエステルを構成するジカルボン酸成分に対する合計含有量（ $\text{mmol}\%$ ）を表し、 $\text{CV}$ はポリエステル組成物のカルボキシル末端基濃度（単位： $\text{eq/ton}$ ）を表す。】

【請求項2】

2気圧121で48hr湿熱処理した際の固有粘度保持率が60%以上である事の特徴とする請求項1記載のポリエステル組成物。

【請求項3】

ポリエステル組成物の製造過程において、触媒金属をエステル化反応あるいはエステル交換反応を行う前に添加し、下記式(4)を満足する事の特徴とする請求項1～2のいずれか1項に記載のポリエステル組成物の製造方法。

0.15 IV/T<sub>PC</sub>・・・(4)

【上記数式中で $\text{IV}$ は得られるポリエステル組成物の固有粘度（単位： $\text{dL/g}$ ）を、 $\text{T}_{\text{PC}}$ は重縮合反応に要する時間（単位： $\text{hr}$ ）をそれぞれ示す。】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は繰り返し単位の中にフラン構造を有するポリエステル組成物およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステル組成物は、機械的、物理的、化学的性能が優れているため、繊維、フィルム、その他の成形物に広く利用されてきた。最近では地球環境への配慮から、ポリ乳酸のようなバイオマス資源を原料としたプラスチックの開発が行われているが、その一方で、特に電子部品や自動車部品などの用途では、高いレベルの耐熱性や成形加工性を求められつつあり、バイオマス資源を原料とした樹脂においても、これら物性の改良が求められている。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 3 】

バイオマス資源を原料としたプラスチックの一つとして、植物由来のフルクトース等から合成されるフランジカルボン酸を用いた高分子化合物ならびにその製造方法がこれまでに報告されている（例えば、特許文献 1 ~ 5 参照。）。これらの文献ではフラン構造を有する化合物を主たる構成単位の一つとする高分子化合物およびその製造方法が記載されている。

## 【 0 0 0 4 】

上記文献においては高分子化合物の重合度や還元粘度，末端酸価ならびに、共重合成分の含有量が規定され、機械物性の改善効果が記載されている。しかしながら、耐加水分解性のように厳しい環境で適用される用途に関しては、特にカルボキシル末端基濃度や構成単位の更なる改善が必要である。また重合途中に起こる副反応による色調の低下を抑制する為、特定の金属種を有する触媒化合物を添加する事も例示されているが、商業生産において制約を受ける可能性が考えられ、より生産性の高い製造方法が求められていた。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特許第 4 8 8 1 1 2 7 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 8 - 2 9 1 2 4 3 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 9 - 1 9 7 1 1 0 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 9 - 2 1 5 4 6 7 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 1 0 - 2 8 0 7 7 6 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 6 】

本発明はこれらの技術背景を鑑み、湿熱試験において優れたポリエステル組成物および高い生産性を有するポリエステル組成物の製造法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 7 】

本発明者らは、従来技術の課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリエステル組成物の末端基濃度ならびに使用する金属量とリン化合物量，種類を最適化する事で、得られるポリエステル組成物の耐熱性，耐久性を向上させる事を見出した。

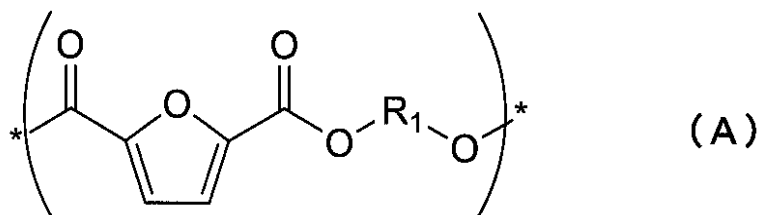
## 【 0 0 0 8 】

即ち本発明は、下記式 (A) で表される構造式で表されるフランジカルボン酸単位を有する繰り返し単位および下記式 (B) で表される構造式で表されるフランジカルボン酸単位を有する繰り返し単位からなるポリエステルと下記式 (C) で表されるリン化合物を含むポリエステル組成物であって、

下記式 (B) で表される繰り返し単位が、前記ポリエステルを構成する 2, 5 - フランジカルボン酸の全モル数に対して 0 モル% を超え 3 . 5 モル% 以下であり、且つ下記式 (1) ~ (3) を満足する事を特徴とするポリエステル組成物である。

## 【 0 0 0 9 】

## 【化 1】



[ 上記式中、R<sub>1</sub> は炭素数 2 ~ 6 の 2 価のアルキレン基を表す。 ]

## 【 0 0 1 0 】

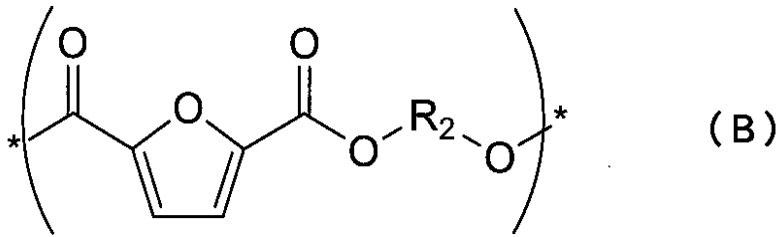
10

20

30

40

## 【化2】

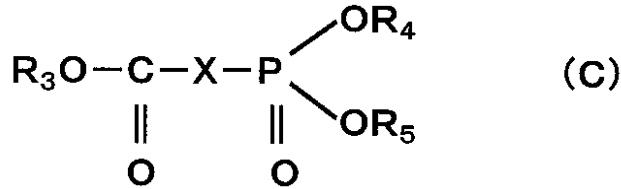


[上記式中、 $\text{R}_2$ は炭素数2以上10以下の2価のオキシアルキレン基を表す。]

【0011】

10

## 【化3】



[上記式中、 $\text{R}_3 \sim \text{R}_5$ はそれぞれ同一または異なる炭素数1～4のアルキル基を表し、 $\text{X}$ は $-\text{CH}_2-$ または $-\text{CH}(\text{Y})-$ をそれぞれ表す(ここで $\text{Y}$ はベンゼン環を示す。)]

【0012】

20

10 M 250・・・(1)

0.5 P/M 1.5・・・(2)

CV 25・・・(3)

[上記数式中、 $\text{M}$ および $\text{P}$ はそれぞれ、ポリエステル組成物に含まれる元素の内、チタンおよびアンチモン元素のポリエステルの構成するジカルボン酸成分に対する合計含有量(単位: mmol%)、ならびにリン元素のポリエステルの構成するジカルボン酸成分に対する合計含有量(mmol%)を表し、 $\text{CV}$ はポリエステルのカルボキシル末端基濃度(単位: eq/ton)を表す。]

【発明の効果】

30

【0013】

本発明によれば湿熱試験において良好な結果を示すポリエステル組成物、および、副反応を制御し、重縮合反応の進行速度が速いため生産性が高く、効率の高いポリエステル組成物の製造方法を提供する事が出来る。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の詳細を以下に示す。本発明のポリエステルの組成物は上記式(A)で表される構造式で表されるフランジカルボン酸単位を有する繰り返し単位および上記式(B)で表される構造式で表されるフランジカルボン酸単位を有する繰り返し単位からなるポリエステルと、特定の化学構造を有するリン化合物からなるポリエステルの組成物である。上記化学構造式(A)中の官能基 $\text{R}_1$ としては、炭素数2～6のアルキレン基であり、具体的には、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基、1,2-ブチレン基、1,3-ブチレン基、1,4-ブチレン基(テトラメチレン基)、2,3-ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基を挙げることができる。ペンチレン基、ヘキシレン基としては、結合位置が異なる各種の構造異性体を含む2価の官能基が含まれることは言うまでもない。

40

【0015】

上記化学構造式(B)中の官能基 $\text{R}_2$ としては、炭素数2～10のオキシアルキレン基であり、具体的には炭素数 $n$ のアルキレン基を $\text{C}_n$ で表し、酸素原子 $\text{O}$ で表すとすると、酸素原子が1個の場合は、 $\text{C}_1-\text{O}-\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2-\text{O}-\text{C}_1$ 、 $\text{C}_3-\text{O}-\text{C}_1$ 、 $\text{C}_2-\text{O}$

50

- C 2、C 4 - O - C 1、C 3 - O - C 2、C 5 - O - C 1、C 4 - O - C 2、C 3 - O - C 3、C 6 - O - C 1、C 5 - O - C 2、C 4 - O - C 3、C 7 - O - C 1、C 5 - O - C 3、C 4 - O - C 4、C 8 - O - C 1、C 7 - O - C 2、C 6 - O - C 3、C 5 - O - C 4、C 9 - O - C 1、C 8 - O - C 2、C 7 - O - C 3、C 6 - O - C 4、C 5 - O - C 5 を挙げる事ができ、酸素原子が 2 個の場合には、C 1 - O - C 1 - O - C 1、C 2 - O - C 1 - O - C 1、C 1 - O - C 2 - O - C 1、C 3 - O - C 1 - O - C 1、C 2 - O - C 2 - O - C 1、C 2 - O - C 1 - O - C 2、C 4 - O - C 1 - O - C 1、C 3 - O - C 2 - O - C 1、C 3 - O - C 1 - O - C 2、C 2 - O - C 2 - O - C 2、C 1 - O - C 4 - O - C 1、C 5 - O - C 1 - O - C 1、C 4 - O - C 2 - O - C 1、C 4 - O - C 1 - O - C 2、C 3 - O - C 2 - O - C 2、C 2 - C 3 - C 2、C 6 - O - C 1 - O - C 1、C 5 - O - C 2 - O - C 1、C 5 - O - C 1 - O - C 2、C 4 - O - C 3 - O - C 1、C 4 - O - C 2 - O - C 2、C 4 - O - C 1 - O - C 3、C 3 - O - C 2 - O - C 2、C 3 - O - C 4 - O - C 1、C 2 - O - C 4 - O - C 2、C 2 - O - C 5 - O - C 1、C 7 - O - C 1 - O - C 1、C 6 - O - C 2 - O - C 1、C 6 - O - C 1 - O - C 2、C 5 - O - C 3 - O - C 1、C 5 - O - C 2 - O - C 2、C 5 - O - C 1 - O - C 3、C 4 - O - C 4 - O - C 1、C 4 - O - C 3 - O - C 2、C 4 - O - C 2 - O - C 3、C 4 - O - C 1 - O - C 4、C 3 - O - C 5 - O - C 1、C 3 - O - C 6 - O - C 2、C 3 - O - C 3 - O - C 3、C 2 - O - C 5 - O - C 2 等の官能基群を挙げる事ができる。好ましくは、酸素間の炭素原子数が 2 以上でかつ同じ炭素数である、ジエチレン基 (C 2 - O - C 2)、トリエチレン基 (C 2 - O - C 2 - O - C 2)、テトラエチレン基、ペンタエチレン基、ジプロピレン基 (C 3 - O - C 3)、トリプロピレン基 (C 3 - O - C 3 - O - C 3)、ジブチレン基 (C 4 - O - C 4) を挙げる事ができる。これらの中で炭素数 3 以上の官能基の部分に関しては各種の構造異性体も含むことは言うまでもない。

#### 【 0 0 1 6 】

また本発明においては、そのポリエステルの特性を失わない範囲で他のジカルボン酸成分が共重合されていたり、他のジカルボン酸成分を含むポリエステルとのブレンド物であっても良い。そのようなジカルボン酸としては、芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸を挙げる事ができる。芳香族ジカルボン酸としては、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、2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、1, 4 - ナフタレンジカルボン酸、1, 5 - ナフタレンジカルボン酸、1, 6 - ナフタレンジカルボン酸、2, 5 - ナフタレンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルジカルボン酸、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、3, 4' - ジフェニルメタンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ジフェニルエーテル - 4, 4' - ジカルボン酸、ジフェニルチオエーテル - 4, 4' - ジカルボン酸、テトラレンジカルボン酸、6, 6' - (アルキレンジオキシ)ジ - 2 - ナフトエ酸を表す。あるいはこれらの芳香族ジカルボン酸において置換基が 4, 4' - の位置に限定されず、2, 4' -、3, 4' -、2, 5' -、2, 2' -、3, 3' - などの位置にある芳香族ジカルボン酸であってもよい。脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、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、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、ドコサン二酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等の脂肪族ジカルボン酸、1, 1 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 2 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 3 - シクロペンタンジカルボン酸、1, 1 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3 - シクロヘキサンジカルボン酸、パーヒドロナフタレンジカルボン酸 (デカレンジカルボン酸)、テトラレンジカルボン酸、ダイマー酸、シクロブテンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、アダマンタンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸が挙げられる。上記脂環族ジカルボン酸化合物の中で置換基の位置を特段記載していない化合物は、取り得るすべての構造異性体を含んでいる

10

20

30

40

50

。更に、これらは無水物や誘導体であってもよい。またこれらの芳香族ジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸にあっても、上記の「エステル形成性誘導体」により共重合されている場合などを含む。これらのジカルボン酸成分はいずれか1種または2種を用いることがより好ましい。好ましくはこれらの化合物は全芳香族ジカルボン酸成分に対する共重合率が0～20モル%、より好ましくは3～15モル%であることである。更に1～5モル%の範囲でトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、没食子酸、トリカルバリル酸等の分子内に3以上のカルボキシル基を有する化合物が共重合されていても良い。

#### 【0017】

また本発明においては、その全脂環族ポリエステルの特性を失わない範囲で他のジオール成分が共重合されていたり、他のジオール成分を含むポリエステルとのブレンド物であっても良い。そのようなジオール成分としては、具体的には、ヘプタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ノナメチレングリコール、デカメチレングリコール、ウンデカメチレングリコール、ドデカメチレングリコール、トリデカメチレングリコール、テトラデカメチレングリコール、ペンタデカメチレングリコール、ヘキサデカメチレングリコール、テトラペンチレングリコール、1,1-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,2-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,3-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1,1-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、p-(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-(3-ヒドロキシプロキシ)ベンゼン、4,4'-(2-ヒドロキシエトキシ)ピフェニル、4,4'-(3-ヒドロキシプロキシ)ピフェニル、2,2-ビス(4'-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-ヒドロキシプロキシフェニル)プロパン、ビス(4'-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸、ビス(4'-ヒドロキシプロキシフェニル)スルホン酸、ビス(4'-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸、芳香族環を水素化したビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、芳香族環を水素化したビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物、芳香族環を水素化したビスフェノールSのエチレンオキシド付加物、芳香族環を水素化したビスフェノールSのプロピレンオキシド付加物、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デカンジメタノールを挙げることができる。上記の構造式(A)、(B)で表されている以外の他のジオール成分としてこれらの化合物のいずれか1種または2種であることがより好ましい。更に分子内に3以上のヒドロキシル基を有するペンタエリスリトール、テトラキス(ヒドロキシメチル)メタン等の化合物が、前芳香族ジカルボン酸成分を100%とした場合に、1～3モル%の割合で共重合されていても良い。

#### 【0018】

さらに本発明においては、上記のジカルボン酸成分、ジオール成分、分子内に3以上のカルボキシル基を有する化合物、分子内に3以上のヒドロキシ基を有する化合物、以外の化合物成分、すなわち必要に応じて、ヒドロキシカルボン酸を共重合してもよい。ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、2-ヒドロキシ-2-メチル酪酸、2-ヒドロキシ吉草酸、3-ヒドロキシ吉草酸、4-ヒドロキシ吉草酸、5-ヒドロキシ吉草酸、6-ヒドロキシカプロン酸、10-ヒドロキシステアリン酸、リンゴ酸、酒席酸、シトラマル酸、クエン酸、イソクエン酸、ロイシン酸、メバロン酸、パントイン酸、リシノール酸、リシネライジン酸、セレブロン酸、キナ酸、シキミ酸、4-(ヒドロキシ)エトキシ安息香酸、 $\epsilon$ -プロピオラクトン、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等が挙げられる。ヒドロキシカルボン酸を共重合する場合、全カルボン酸成分中におけるヒドロキシカルボン酸の共重合量は20モル%以下とすることが好ましい。また、共重合ポリエステルには、少量であれば、モノカルボン酸、モノアルコールを共重合してもよい。

#### 【0019】

10

20

30

40

50

本発明においては、上記式(B)で表される繰り返し単位が、前記ポリエステルを構成する2,5-フランジカルボン酸の全モル数に対して0モル%を超え3.5モル%以下である必要がある。好ましくは0.1~3.3モル%であり、より好ましくは1.0~3.2モル%である。この数値を0モル%を超え3.5モル%以下とする為には以下のような方法を採用することができる。

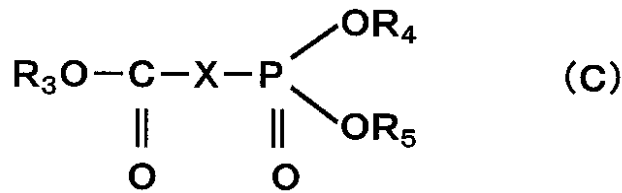
1) ポリエステル中で官能基R<sub>2</sub>を構成することとなる炭素数2~10のオキシアリキレン基を有するジオール成分の共重合率が3.5モル%以下となるように、炭素数2~10のオキシアリキレン基を有するジオールをポリエステル製造工程で用いること

2) 本発明のポリエステルを製造する際に、上記式(A)における官能基R<sub>1</sub>を構成するアリキレングリコール同士の二量化によるオキシアリキレングリコール(上記式(B)における官能基R<sub>2</sub>を構成することとなる。)が生成する副反応を制御するために、上記式(1)、(2)を満たす様に各種金属化合物、リン化合物をポリエステル製造工程で用いること

【0020】

さらに本発明のポリエステル組成物においては、下記化学構造式(C)で表されるリン化合物を含有している必要がある。

【化4】



[上記式中、R<sub>3</sub>~R<sub>5</sub>はそれぞれ同一または異なる炭素数1~4のアリキル基を表し、Xは-CH<sub>2</sub>-または-CH(Y)-をそれぞれ表す(ここでYはベンゼン環を示す。)]

【0021】

ここで、前記化学構造式(C)により表されるリン化合物としては、カルボメトキシメタンホスホン酸、カルボエトキシメタンホスホン酸、カルボプロボキシメタンホスホン酸、カルボプトキシメタンホスホン酸、カルボメトキシ-ホスホノ-フェニル酢酸、カルボエトキシ-ホスホノ-フェニル酢酸、カルボプロトキシ-ホスホノ-フェニル酢酸もしくはカルボプトキシ-ホスホノ-フェニル酢酸のジメチルエステル類、ジエチルエステル類、ジプロピルエステル類またはジブチルエステル類から選ばれることが好ましい。より具体的にはトリメチルホスホノアセテート、トリエチルホスホノアセテート(ホスホノ酢酸トリエチル)、トリプロピルホスホノアセテート、トリブチルホスホノアセテート、カルボエトキシ-ホスホノ-フェニル酢酸ジメチルエステル、カルボエトキシ-ホスホノ-フェニル酢酸ジエチルエステルが好ましく選択される。

【0022】

上述のリン化合物は、ポリエステルを構成するジカルボン酸に対して20~500mmol%含有することが好ましい。該リン化合物が下限値未満であるとポリエステルの色調が低下しやすくなるばかりか溶融成形時の分子量低下を生じてしまう。また、上限値を超えると重合反応が進行しにくくなる為好ましくない。上記のリン化合物は、通常安定剤として使用されるリン化合物に比較して、チタン化合物またはチタン化合物成分(以下「チタン化合物等」と略称する。)との反応が比較的緩やかに進行するので、反応中におけるチタン化合物等の触媒活性持続時間が長く、結果として該チタン化合物のポリエステルへの添加量を少なくすることができ、また、本発明のように触媒に対し多量に安定剤を添加する場合であっても、ポリエステルの熱安定性を損ない難い特性を有している。

【0023】

更に本発明のポリエステル組成物は下記式(1)~(3)を満たす必要がある。

10 M 250.....(1)

10

20

30

40

50

0.5 P/M 1.5・・・(2)

CV 25・・・(3)

[上記数式中、MおよびPはそれぞれ、ポリエステル組成物に含まれる元素の内、チタン、アンチモン、ゲルマニウムおよびスズ元素のポリエステルのジカルボン酸成分に対する合計含有量(単位:mmol%)、ならびにリン元素のポリエステルのジカルボン酸成分に対する合計含有量(mmol%)を表し、CVはポリエステルのカルボキシル末端基濃度(単位:eq/ton)を表す。]

【0024】

チタン元素としては、汎用性や取扱い性の観点からポリエステルの製造工程において、酢酸チタン、フタル酸チタン、イソフタル酸チタン、トリメリット酸チタン、ヘミメリット酸チタン、トリメシン酸チタン、ピロメリット酸チタン等のチタンのカルボン酸塩、テトラメチルチタネート、テトラエチルチタネート、テトラノルマルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタンテトラアルコラート(テトラアルキルチタネート)、テトラフェニルチタネート、テトラナフチルチタネート等のチタンアリーロキサイドを挙げることができ、これら以外のチタン錯体化合物として、ヘキサメチルジチタネート、ヘキサエチルジチタネート、ヘキサプロピルジチタネート、ヘキサブチルジチタネート、ヘキサフェニルジチタネート、オクタメチルトリチタネート、オクタエチルトリチタネート、オクタプロピルトリチタネート、オクタブチルトリチタネート、オクタフェニルトリチタネート、ヘキサアルコキシジチタネート、オクタアルキルトリチタネート、テトラ-n-ブチルチタネートテトラマーなどのチタンアルコキシドのオリゴマー物、チタンアルコキシドの加水分解により得られるチタン酸化物、チタンテトラキスアセチルアセトナート錯体、チタンテトラキス(2,4-ヘキサジオナト)錯体、チタンテトラキス(3,5-ヘプタジオナト)錯体、チタンジメトキシビスアセチルアセトナート錯体、チタンジエトキシビスアセチルアセトナート錯体、チタンジイソプロポキシビスアセチルアセトナート錯体、チタンジノルマルプロポキシビスアセチルアセトナート錯体、チタンジブトキシビスアセチルアセトナート錯体、チタンジヒドロキシビスグリコレート、チタンジヒドロキシビスラクテート、チタンジヒドロキシビス(2-ヒドロキシプロピオネート)、乳酸チタン、チタンオクタジオレート、チタンジメトキシビストリエタノールアミネート、チタンジエトキシビストリエタノールアミネート、チタンジブトキシビストリエタノールアミネートを用いる事で、ポリエステル中にチタン元素を含ませることができる。

【0025】

同様にアンチモン元素としては、ポリエステルの製造工程において、三酸化二アンチモン、四酸化二アンチモン、五酸化二アンチモン等が挙げられ、アンチモンカルボン酸として、酢酸アンチモン、シュウ酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリウム等が挙げられ、さらにアンチモンアルコキシドとして、アンチモントリ-n-ブトキシド、アンチモントリエトキシド等を用いる事で、ポリエステル中にアンチモン元素を含ませることができる。ゲルマニウム元素としては、ポリエステルの製造工程において、二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラメトキシド、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラプロポキシド、ゲルマニウムテトラブトキシド、ゲルマニウムテトラペンタキシド、ゲルマニウムテトラヘキソキシド等を用いる事で、ポリエステル中にゲルマニウム元素を含ませることができる。最後にスズ元素としては、ポリエステルの製造工程において、酢酸スズ、酸化スズ、モノブチルスズオキサイド、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズオキサイド、ヘキサエチルジスズオキサイド、シクロヘキサヘキシルジスズオキサイド、ジドデシルスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、トリフェニルスズハイドロオキサイド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルヒドロキシスズオキサイド、モノブチルスズトリクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイド、ブチルヒドロキシスズオキサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸をもちいることでポリエステル中にスズ元素を含ま

10

20

30

40

50



せることができる。これらのチタン化合物、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物は1種または2種以上を併用することができる。

【0026】

上述のチタン、アンチモン、ゲルマニウム、スズ元素については、上記のポリエステルを構成するジカルボン酸成分に対して合計含有量が10～250mmol%となるように用いることが好ましい。より好ましくは20～200mmol%、更に好ましくは25～100mmol%含有するように用いることである。これらの元素の含有量が10mmol%未満であると重合反応が進行しにくくなり、また250mmol%を超えると副反応を促進させ、特にポリエステルの色調が低下するため好ましくない。

【0027】

また、上記の数式(2)の数値が0.5未満であるとポリエステルの色調が低下しやすくなり、また逆にこの数値が1.5を超えると重縮合反応が進行しにくくなるため好ましくない。好ましくはこの数式P/Mの示す数値範囲は0.6～1.4、より好ましくは0.8～1.2以下である。ポリエステルの製造工程において上述したチタン化合物等と珪化合物の使用量によって、上記数式を0.5～1.5にすることができる。

【0028】

本発明におけるポリエステル組成物のカルボキシル末端基濃度(CV)は25eq(当量)/T(トン)以下が好ましい。カルボキシル末端基濃度が25eq/T(トン)を超えると成形品の耐湿熱性や耐加水分解性に劣り好ましくない。なお、カルボキシル末端基濃度をこの値の範囲にするためには、後述するポリエステルの製造工程において全ジオール成分と全ジカルボン酸成分の仕込みモル比を1.10～3.0の範囲とし、上記式(1)、(2)を満たす様に各種金属化合物、リン化合物をポリエステル製造工程で用いることによってこのカルボキシル末端基濃度の値の範囲を達成することができる。より好ましいカルボキシル末端基濃度(CV)の範囲は0を超え23.0eq/T以下であり、更により好ましい範囲は1.0～20.0eq/Tである。

【0029】

本発明のポリエステル組成物を製造するに当たっては以下の様な方法を好ましく採用することができる。具体的には2,5-フランジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体と炭素数2～6のアルキレングリコールを触媒存在下あるいは無触媒下において温度調整しエステル化あるいはエステル交換反応させ、次いでリン化合物を添加し完全混合型の攪拌機を有する重縮合反応槽に移し、温度、真空度を調整し所望の重合度まで重縮合反応を行う事で得られる。エステル形成性誘導体とは、炭素数1～6個のジアルキルエステル、炭素数6～10個のジアリールエステル、ジ酸ハライドを表す。より具体的にはジメチルエステル、ジエチルエステル、ジ-n-プロピルエステル、ジ-iso-プロピルエステル、ジ-n-ブチルエステル、ジ-sec-ブチルエステル、ジ-tert-ブチルエステル、ジペンチルエステル、ジヘキシルエステル、ジフェニルエステル、ジベンジルエステル、ジナフチルエステル、芳香族ジカルボン酸ジクロライド、芳香族ジカルボン酸ジプロマイド、芳香族ジカルボン酸ジアイオダイド等を挙げることができる。また、炭素数2～6のアルキレングリコールとしてはエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール等が挙げられる。これらの内、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールが、更にエチレングリコール、1,4-ブタンジオールが取扱い性や生産性の点で好ましい。

【0030】

また本発明の内容を損なわない範囲でテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、フタル酸等の芳香族ジカルボン酸や、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサレンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸等、上述した他のジカルボン酸成分又は他のジオール成分を単独または二種以上を使用することができる。ジオール成分と酸成分の仕込比は、特に限定されないが、1.10～3.0が好ましく、さらには1.1～2.0の範囲が好ましい。用いる

10

20

30

40

50

エステル交換反応触媒としては、汎用性や取扱い性の観点で上述したチタン，アンチモン，ゲルマニウム，スズ元素を含む金属化合物を単独あるいは併用して使用することができる。これらの中でも特にチタン化合物，アンチモン化合物を使用する事が望ましく、更にはチタン化合物を単独で使用する事が望ましい。チタン化合物としては特に限定されるものではないが、一般的にチタンテトラアルコキシドが広く使用されており、この中でもテトラブトキシチタン，テトライソプロポキシチタン等を使用する事が好ましい。エステル交換反応を終了後には、反応中の熱分解や副反応を抑制する点で、上述したようなリン化合物を添加することが好ましい、これらリン化合物の添加時期は、エステル化反応あるいはエステル交換反応前に添加することがこのましい。

#### 【0031】

10

上述の製造方法によって得られたポリエステル組成物は、カルボキシル末端基濃度が低く、耐湿熱性が良好である。本発明で得られるポリエステル組成物の固有粘度は成形加工後の物性を考慮し0.45～0.90 dL/gが好ましい。固有粘度が0.45 dL/g未満では機械的強度に劣り、0.90 dL/gを超える場合には熔融時の流動性が低下して成形加工性に劣るので好ましくない。固有粘度のより好ましい範囲は0.50～0.85 dL/gであり、更により好ましい範囲は0.55～0.80 dL/gであり、最も好ましい範囲は0.60～0.75 dL/gである。

#### 【0032】

また本発明では得られるポリエステル組成物の固有粘度(I V)を重合反応時間( $T_{pc}$ )で除し、単位時間当たりを上昇する固有粘度を生産性の指標とした。この数値が高いほど、生産性が高い事を表しており、本発明ではこの数値は0.15以上が必要であり、更に好ましくは0.3以上である。これを達成する方法は特に限定されないが、本願においては、前述の化学構造式(C)で表されるリン化合物を用いる事で達成され得る。

20

#### 【実施例】

#### 【0033】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。なお、実施例における種々の物性および特性の測定方法、定義は以下の通りである。

#### 【0034】

##### (1) 固有粘度(I V)

30

得られたポリエステル組成物をo-クロロフェノール溶液中、35 で測定した熔融粘度から算出した。

#### 【0035】

##### (2) カルボキシル末端基濃度(C V)

エイ・コニックス(A. Conix)の方法{ (Makromol. Chem., 26巻, 226頁(1958)) }により測定した。結果はポリエステル組成物1トン当たり当量数である。

#### 【0036】

##### (3) 金属元素量

得られたポリエステル組成物を粒状のポリエステル組成物サンプルをアルミ板上で加熱熔融した後、圧縮プレス機で平坦面を有する試験成形体を作成し、蛍光X線装置(理学電機工業株式会社製3270E型)を用いて求めた。

40

#### 【0037】

##### (4) ジエチレングリコール(DEG)含有量

抱水ヒドラジンをを用いて得られたポリエステル組成物を分解し、この分解生成物中のジエチレングリコールの含有量をガスクロマトグラフィ-(ヒューレットパッカー社製「HP6850」)を用いて測定した。

#### 【0038】

##### (5) 生産性指標

生産性の指標として、固有粘度(I V)を重合反応時間( $T_{pc}$ )で除する事で、単位

50

時間当たりに上昇する固有粘度を算出し、以下の基準に従って評価した。 以上を合格とした。

- :  $IV / T_{PC}$  0.3 以上
- :  $IV / T_{PC}$  0.15 以上、0.3 未満
- × :  $IV / T_{PC}$  0.15 未満

【0039】

(6) 湿熱劣化評価

得られたポリエステル組成物をプレッシャークッカー試験機に仕込み、121 × 相対湿度 85% RH で 48 時間処理した。処理前後の IV 値から固有粘度保持率 (IV 保持率) を算出し以下の基準に従って評価した。 以上を合格とした。

- : IV 保持率 80% 以上
- : IV 保持率 60% 以上、80% 未満
- × : IV 保持率 60% 未満

【0040】

[実施例 1]

2, 5 - フランジカルボン酸 (FDCA) 0.5 mol とエチレングリコール (EG) 1 mol ならびに触媒としてチタンテトラブトキシドを表 1 記載量となるよう SUS 容器に投入した。容器を密閉し 10 kPa まで減圧した後窒素を封入し常圧に戻す操作を 3 回繰り返して系内を窒素雰囲気とした。その後、攪拌下で容器内温を 210 °C まで徐々に昇温した。エステル化反応に伴い、副生する水は冷却カラムを通じて凝縮し系外へ留去した。また昇温時はカラム上部の温度が 120 °C 以下となる様、内温調整を行った。留出水量が 15 ml に達した時点でエステル化反応を終了した。次いでリン化合物としてテトラエチルホスホノアセテートを触媒添加量に対して表 1 記載量となる様に添加後、270 °C の油浴に浸漬した容器に内容物を移し替え、最終的に 0.133 hPa (0.1 Torr) となるよう徐々に減圧して重縮合反応を進行させ表 1 記載の物性を有するポリエステル組成物を得た。

【0041】

[実施例 2, 3]

触媒およびリン化合物の添加量を表 1 記載の数値に変更する以外は実施例 1 と同様の方法で実施した。

【0042】

[比較例 1 ~ 5]

触媒およびリン化合物の添加量, 種類を表 1 記載の数値に変更する以外は実施例 1 と同様の方法で実施した。

【0043】

10

20

30

【表 1】

	触媒金属		P/M <sup>※3</sup>	重合時間 hr	IV dL/g	CV eq/ton	DEG mol%	生産性指標(IV/T <sub>PC</sub> )		湿熱劣化 判定 <sup>※5</sup>
	元素	添加量 <sup>※1</sup> mmol%						添加時期 <sup>※2</sup>	IV/重合時間	
実施例1	Ti	25	初期	1.0	0.72	15	2.6	0.33	○	○
実施例2	Ti	50	初期	1.0	0.72	18	2.7	0.19	△	○
実施例3	Sb	200	初期	1.0	0.60	23	3.2	0.23	△	○
比較例1	Ti	350	初期	1.0	0.73	41	3.4	0.40	○	×
比較例2	Ti	25	初期	0.1	0.72	18	3.7	0.39	○	×
比較例3	Ti	5	初期	1.0	0.51	14	4.2	0.13	×	△
比較例4	Ti	50	初期	3.0	0.62	32	5.6	0.11	×	×
比較例5	Ti	50	後期	1.0	0.72	38	4.7	0.33	○	×

※1. ポリエステルを構成するジカルボン酸成分に対する添加量を表す。

※2. 初期とはステル化反応前を、後期とはエステル化反応後を表す。

※3. フランジカルボン酸に対して添加するリン化合物と触媒金属化合物とのモル比を表す。

※4. ○: IV/T<sub>PC</sub> ≥ 0.3, △: 0.15 ≤ IV/T<sub>PC</sub> < 0.3, ×: IV/T<sub>PC</sub> < 0.15 で評価

※5. ○: IV保持率 ≥ 80%, △: 60% ≤ IV保持率 < 80%, ×: IV保持率 < 60% で評価

## 【産業上の利用可能性】

## 【0044】

表1から明らかなように、本発明によればカルボキシル末端基濃度ならびに副生するオキシアлкレングリコール量を抑制でき、湿熱試験において良好な結果を示すポリエステル組成物を提供する事が出来る。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-254827(JP,A)  
特開2007-146153(JP,A)  
特開2008-291243(JP,A)  
特開2009-197110(JP,A)  
特開2009-215467(JP,A)  
国際公開第2013/176467(WO,A1)  
特開2004-269829(JP,A)  
米国特許出願公開第2011/0282020(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

- C08G 63/00-63/91  
C08K 5/00-5/59  
C08L 67/00-67/08  
CAplus/REGISTRY(STN)