



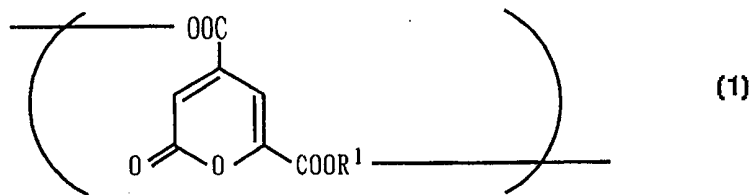
PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 63/16, 63/79, C07D 309/38</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/54376</p> <p>(43) 国際公開日 1999年10月28日(28.10.99)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02064</p> <p>(22) 国際出願日 1999年4月19日(19.04.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/109181 1998年4月20日(20.04.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 コスモ総合研究所 (COSMO RESEARCH INSTITUTE)[JP/JP] 〒108-0023 東京都港区芝浦四丁目9番25号 Tokyo, (JP) コスモ石油株式会社(COSMO OIL CO., LTD.)[JP/JP] 〒105-0023 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 重原淳孝(SHIGEHARA, Kiyotaka)[JP/JP] 〒166-0003 東京都杉並区高円寺南5-30-12 Tokyo, (JP) 片山義博(KATAYAMA, Yoshihiro)[JP/JP] 〒176-0021 東京都練馬区貫井3-47-4 Tokyo, (JP)</p>	<p>西川誠司(NISHIKAWA, Seiji)[JP/JP] 堀田康司(HOTTA, Yasushi)[JP/JP] 〒340-0193 埼玉県幸手市権現堂1134-2 株式会社 コスモ総合研究所 研究開発センター内 Saitama, (JP)</p> <p>(74) 代理人 有賀三幸, 外(ARUGA, Mitsuyuki et al.) 〒103-0013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号 共同ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	

(54)Title: POLYESTER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54)発明の名称 ポリエステル及びその製造法

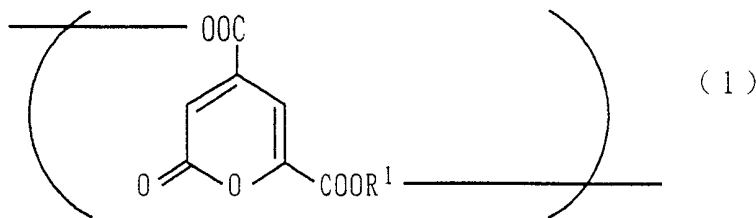


(57) Abstract

A polyester having repeating units represented by formula (1) wherein R¹ represents a divalent hydrocarbon residue which in its structure may contain a heteroatom having no active hydrogen. The polyester has a high refractive index and biodegradability and is useful as a material for fibers and plastics.

(57)要約

本発明は、式(1)



(式中、R¹はその構造中に活性水素を有さないヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素系の二価残基を示す)で表される繰り返し単位を有するポリエステル及びその製法に関する。このポリエステルは、高屈折率で生分解性があり、かつ繊維やプラスチック素材として有用である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レント	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルギナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイ爾ランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

ポリエステル及びその製造法

技術分野

本発明は極性及び屈折率が高く、各種繊維やプラスチックの材料として有用なポリエステル、その製造法及びその製造中間体に関する。

背景技術

ポリエステルには、テトロンに代表されるポリエステル繊維や機械部品として用いられるアルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等があり、これらは汎用繊維素材、弾性繊維素材、高強度繊維素材、プラスチック素材等として広く用いられている。

しかし、更に優れた機能を有するポリエステルの開発が望まれており、例えば白い水着を通常のテトロンで作成すると、水とテトロンの屈折率が近接しているために透けてしまう。一方、従来のポリエステルのうち高屈折率のものを用いた場合、肌触りや風合いが悪いという問題がある。このように一例として、高屈折率であって、なおかつ肌触りの良好な繊維を作成することのできるポリエステルが望まれている。また、従来のポリエステルの生分解性は不十分であり、更に生分解性の良好なものが望まれていた。

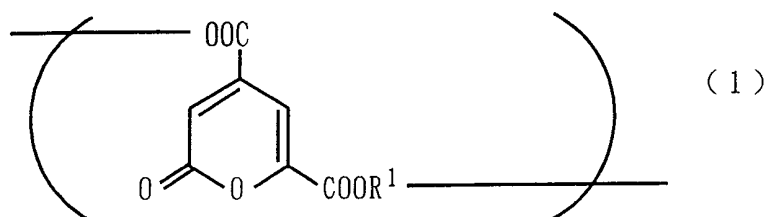
従って、本発明は、高屈折率、高強度、生分解性などの新たな機能を有するポリエステルを提供することにある。

発明の開示

そこで本発明者は、上記課題を解決すべく、ポリエステル製造原料となり得るジカルボン酸につき種々検討してきたところ、2H-ピラン-2-オン-4, 6

ージカルボン酸類に各種ジオール類を重縮合させて得られるポリエステルが優れた強度を有するとともに高屈折率、高極性を有し、かつ2H-ピラン-2-オン環の生分解性も良好であることを見出し、本発明を完成するに至った。

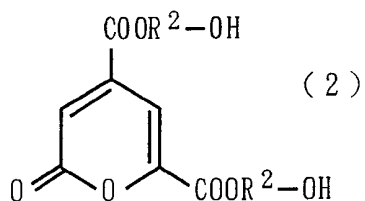
すなわち、本発明は、次の一般式(1)



(式中、R¹ はその構造中に活性水素を有さないヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素系の二価残基を示す)

で表される繰り返し単位を有するポリエステル及びその製造法を提供するものである。

また、本発明ポリエステル製造用モノマーのうち、下記一般式(2)



(式中、R² は炭素数1~24の二価の炭化水素基を示す)

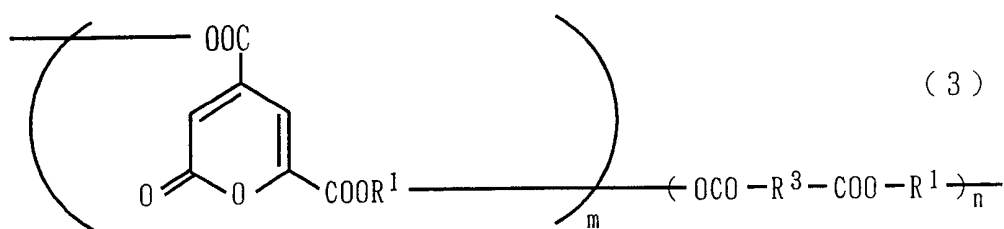
で表される2H-ピラン-2-オン-4,6-ジカルボン酸エステルは新規であり、本発明は当該化合物を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明ポリエステルにおける繰り返し単位である一般式(1)中、R¹ は、構造中に活性水素を有さないヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素系の二価残基

を示すが、このうち、 R^2 、 $R^2 - (OR^2)_\ell -$ 及び $R^2 - OCO - R^2$ （ここで、 R^2 は炭素数1～24の二価の炭化水素基を示し、 ℓ は1～4の数を示す）が好ましい。ここで R^2 としては炭素数1～24の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、炭素数3～8の環状アルカンの二価残基、炭素数5～10の芳香族炭化水素の二価残基、炭素数7～24のアラルキルの二価残基、炭素数8～24のアルキルアリアルアルキル基の二価残基等が好ましい。更に好ましい R^2 の例としては、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフタレン基、シクロヘキシレン基、 $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_2-$ 等が挙げられる。なお、これらの炭化水素系の残基は、アルコキシ基（好ましくは $C_1 - C_6$ ）、アルカノイル基（好ましくは $C_2 - C_6$ ）、アルキル基（好ましくは $C_1 - C_6$ ）、アリアル基（好ましくは $C_6 - C_{14}$ ）、アラルキル基（好ましくは $C_7 - C_{18}$ ）等の活性水素を有さない置換基を有していてもよい。

また、本発明のポリエステルは、上記一般式（1）の繰返し単位を有していればよく、さらに他の繰返し単位を有していてもよく、当該他の繰返し単位としては $-(OCO-R^3-COO-R^1)-$ が挙げられる。このような繰返し単位を有する共重合体は下記一般式（3）で表される。

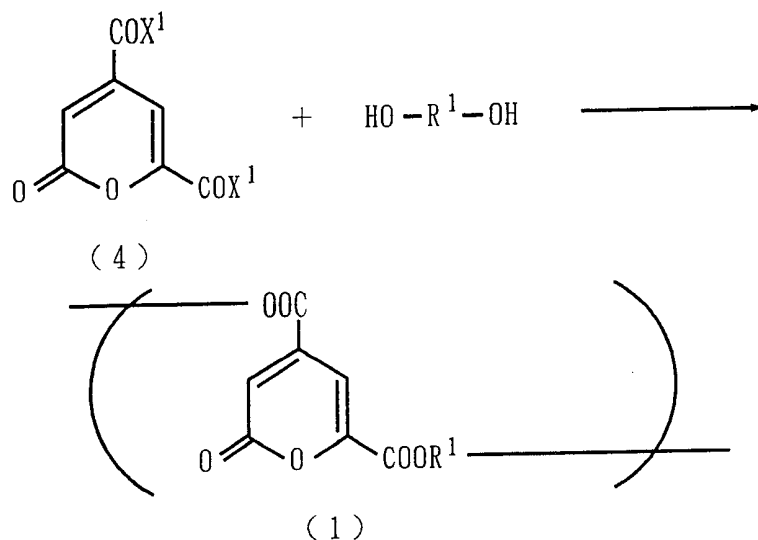


（式中、 R^3 は構造中に活性水素を有さないヘテロ原子を含んでもよい炭化水素の二価残基を示し、 m 及び n は整数を示し、 R^1 は前記と同じ）

なお、上記一般式（3）中の2つの繰返し単位を有する共重合体は、ブロックコポリマーであってもランダムコポリマーであってもよい。

また、本発明ポリエステルは特に制限されず、用途により異なるが、通常数平均分子量で1万～20万が好ましく、2万～15万がより好ましく、4万～10万が特に好ましい。融液の調整しやすさ、融液からの成型加工性と、加工後の力学強度などの物性発現の両者を鑑みると4万～10万が特に好ましい。本発明ポリエステルは、例えば次の反応式1～3に従って製造される。

反応式1：



(式中、X¹ はアルコキシ基又はハロゲン原子を示し、R¹ は前記と同じ)

すなわち、2H-ピラン-2-オン-4, 6-ジカルボン酸類(4)とジオール類(HO-R¹-OH)又はそのアルカリ金属付加物とを重縮合させることにより、本発明ポリエステル(1)が得られる。

原料モノマーであるジカルボン酸類(4)のうち、X¹がアルコキシ基又はハロゲン原子である化合物は、新規化合物であり、2H-ピラン-2-オン-4, 6-ジカルボン酸〔式(4)中、X¹=OH〕から常法に従いエステル化又は酸ハライド化することにより得ることができる。また、X¹のうち、アルコキシ基としては、ジオール類との反応性の点から低級アルコキシ基、特にC₁-C₆のアルコキシ基が好ましく、ハロゲン原子としては塩素原子又は臭素原子が好ましい。

重縮合反応は、ジカルボン酸(4)の種類により適切な手段を採用すればよく、

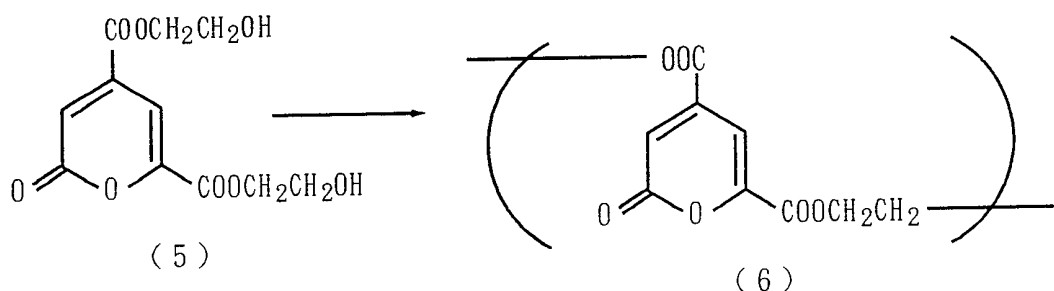
例えばX¹ がアルコキシ基の場合には脱アルコール重縮合反応を、X¹ がハロゲン原子の場合には重縮合反応をそれぞれ採用するのが望ましい。

脱アルコール重縮合反応は、例えばジカルボン酸ジエステル(4)とジオール類とをほぼ1:1のモル比で混合し、加熱することにより行なわれる。

重縮合反応は、例えばジカルボン酸ジハライド(4)とジオール類又はそのアルカリ金属付加物とをほぼ1:1のモル比で混合し、適当な溶媒中で加熱することにより行なわれる。ここでジオール類のアルカリ金属付加物としては、ナトリウムジアルコラートが好ましい。

なお、上記反応においてHO-R¹-OHだけでなく、HOCOR³COOH又はその反応性誘導体を加えて重縮合反応を行えば、前記一般式(3)の共重合体を得られる。

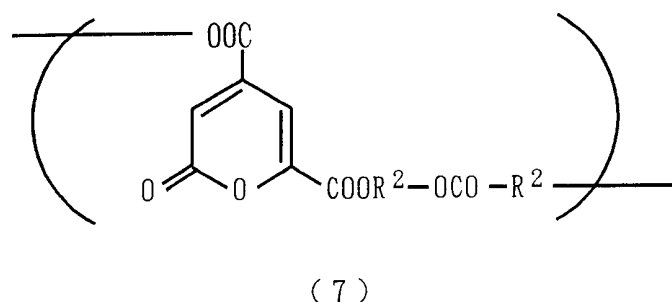
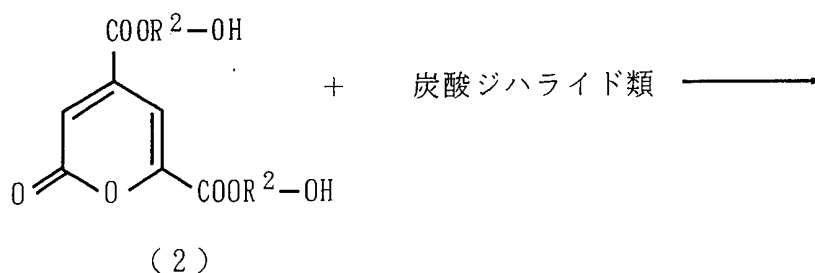
反応式2:



すなわち、式(5)で表される2H-ピラン-2-オン-4,6-ジカルボン酸エステルを脱エチレングリコール単独重縮合させることにより式(6)で表される繰り返し単位を有するポリエステルが得られる。

この反応は、例えば化合物(5)に1/10~1/100、好ましくは1/20~1/80、より好ましくは1/40~1/60重量部ずつの炭酸カルシウムと三二酸化アンチモンを加えた無溶媒反応にて、エチレングリコールの発生が激しい当初は180℃程度で、発生が穏やかになったら240℃程度で単独重縮合させることにより得られる。

反応式 3 :



(式中、 R^2 は前記と同じ)

すなわち、一般式(2)で表されるジエステル類と炭酸ジハライド又はその誘導体とを重縮合させることにより、一般式(7)で表されるポリエステルが得られる。

反応に用いられる炭酸ジハライドとしては炭酸ジクロリド(ホスゲン)が挙げられ、その誘導体としては、ジホスゲン等が挙げられる。

重縮合反応は、適当な溶媒中、トリエチルアミン等の塩基の存在下、 0°C ~室温で行なわれる。

本発明ポリエステルには、各種添加剤、例えば酸化防止剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、シランカップリング剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤、塗面改良剤等を必要に応じて配合することができる。

本発明ポリエステルにおいて、2H-ピラン-2-オン環構造は、ポリエステルに剛直構造を与えるので、 R^1 の基の選択によって、「剛直環単位-柔軟脂肪

鎖単位」の繰り返し構造や、「剛直環単位－剛直芳香族単位」の繰り返し構造となり得る。また、これらの構造をとることにより、柔軟、弾性又は高強度の繊維やプラスチックなどの幅広い物性を有する素材となる。更には、2H-ピラン-2-オン環が高い極性及び高い屈折率構造であるので、得られる本発明ポリエステルも高極性及び高屈折率を有し、衣服用繊維などに応用可能である。更にまた、2H-ピラン-2-オン環は、野生種バクテリアによるリグニンの生分解過程の中間生産物であり、土壌中では更に分解されて二酸化炭素と水に至る。従って、本発明ポリエステルは、土壌中のリグニン分解性野生種バクテリアにより迅速な生分解を受ける。

実施例

次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに何ら限定されるものではない。

実施例 1

2H-ピラン-2-オン-4, 6-ジカルボン酸 (以下、PDCと略) 10 g をアセトニトリル 100 mL に溶解し、20 mL のシュウ酸ジクロリドと室温下に 20 時間反応させ、内容物を減圧乾固して、約 0.1 mmHg にて 120 °C で昇華精製し、相当する酸クロリドである 2H-ピラン-2-オン-4, 6-ジカルボン酸二塩化物 (以下、PDC 酸クロと略) 8.2 g を白色針状結晶として得た。

(¹H-NMR : in d₃-アセトニトリル)

PDC : 7.1, 7.4 (環プロトン), 1.43 (-COOH), PDC 酸クロ : 7.4, 7.6 (環プロトン)

(¹³C-NMR : in d₃-アセトニトリル)

PDC : 145, 152 (>C-COOH), 108, 122 (環の非置換炭素), 161, 165, (カルボニルと-COOH)、PDC 酸クロ : 145, 150 (>C-COOH), 110, 128 (環の非置換炭素), 164 (ケ

トン), 157, 160 (—COCℓ) ppm。

(IR)

PDC: 3400 (—COOH), 1730 (ケトンとカルボン酸), PDC
酸クロ: 1730 (ケトン), 1750 (—COCℓ), 720 (C—Cℓ)
cm⁻¹。

実施例 2

PDC 10 g を 500 mL のメタノールに溶解し、濃塩酸 1 mL を加えて 24 時間
沸点還流した。内容物が 50 mL になるまで常温で減圧濃縮し、クロロホルム
300 mL を加えて氷冷し、析出する未反応 PDC を濾去する。クロロホルム溶液
を 100 mL の 0.5% 重炭酸ナトリウム水と振り混ぜて分液し、次に 2 回 300
mL の水と振り混ぜて分液し、得られたクロロホルム溶液を無水硫酸ナトリウムで
乾燥、濾別して、溶液を減圧乾固して 2H-ピラン-2-オン-4,6-ジカル
ボン酸ジメチルエステル (以下、PDCM と略) 7.8 g を得た。

(¹H-NMR: in CDCℓ₃)

7.15, 7.5 (環プロトン), 3.96 (メチル)

(¹³C-NMR: in CDCℓ₃)

54 (メチル), 142, 150 (>C—COOCH₃), 108, 122
(環の非置換炭素), 163 (ケトン), 160 (—COO—) ppm。

(IR)

1730 (ケトン), 1750 (エステルカルボニル), 1100, 1280
(—C—O—C)。

実施例 3

PDCM 2.0 g (9.43 mmol)、エチレングリコール 50 mL、p-トルエ
ンスルホン酸 50 mg をかき混ぜながら 180°C に加温し、副生するメタノールを
留去しながら 5 時間反応させた。減圧蒸留により過剰のエチレングリコールを可
能な限り留去し、釜残物に 50 mL のクロロホルムを加えて 100 mL の NaCl 飽

和水中で3回洗浄し、クロロホルム相を無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、溶媒を減圧留去して2H-ピラン-2-オン-4, 6-ジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシエチル)エステル(以下、PDICHEと略) 2.31g(収率約91%)を粘稠液体として得た。

(¹H-NMR : in CDCl₃)

7.15, 7.5 (環プロトン), 4.61, 4.32 (メチレン)

(¹³C-NMR : in CDCl₃)

64.69 (メチレン), 142, 150 (>C-COO-), 108, 122 (環の非置換炭素), 163 (ケトン), 160 (-COO-) ppm。

(IR)

1730 (ケトン), 1750 (エステルカルボニル), 1100, 1280 (-C-O-C)。

実施例4

PDC 2.00g (10.87mmol) とプロピレンオキシド 2.56g (43.48mmol)、ベンジルトリメチルアンモニウムクロリド 0.10g をメタノール 75mL に溶解し、室温で12時間かき混ぜながら反応した。この後は、実施例3と同様に処理して、2H-ピラン-2-オン-4, 6-ジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシプロピル)エステル(以下、PDCHPと略) 2.25g(収率約69%)を得た。

(¹H-NMR : in CDCl₃)

6.52, 7.06 (環プロトン), 4.93 (メチン), 4.50 (メチレン), 1.45 (メチル)

(¹³C-NMR : in CDCl₃)

18.5 (メチル), 68.5 (メチレン), 71.4 (メチン), 141.2, 146.5 (>C-COO-), 129.5, 134.5 (環の非置換炭素), 159.4 (ケトン), 163.2 (-COO-) ppm。

(IR)

1731 (ケトン), 1748 (エステルカルボニル), 1097, 1276
(-C-O-C)。

実施例5

PDC 2.00 g (10.87 mmol) とスチレンオキシド 3.91 g
(32.61 mmol) を用いて実施例4と同様に処理し、2H-ピラン-2-オン
-4,6-ジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル)エステル
(以下、PDCPEと略) 3.15 g (収率約68%)を得た。

(¹H-NMR : in CDCl₃)

6.52, 7.06 (PDC環プロトン), 7.16~7.35 (ベンゼン環
プロトン), 5.45 (メチン), 4.51 (メチレン)

(¹³C-NMR : in CDCl₃)

163.1, 166.5 (>C-COO-), 159 (ケトン), 128.5,
134.6 (環の非置換炭素), 141.1 (置換フェニル), 126.1~
128.3 (その他のフェニル), 76 (メチン), 68 (メチレン) ppm。

(IR)

1733 (ケトン), 1752 (エステルカルボニル), 1102, 1284
(-C-O-C)。

実施例6

PDC 2.00 g (10.87 mmol) とシクロヘキサンオキシド 3.20
g (32.61 mmol) を用いて実施例4と同様に反応、処理し、2H-ピラン-
2-オン-4,6-ジカルボン酸ジ(2-ヒドロキシシクロヘキシル)エステル
(以下、PDCHCと略) 3.53 g (収率約85%)を得た。

(¹H-NMR : in CDCl₃)

6.51, 7.06 (PDC環プロトン), 4.88, 4.21 (置換シクロ
環プロトン), 1.40~1.83 (その他シクロ環メチレン)

(^{13}C -NMR : in CDCl_3)

161, 165 ($>\underline{\text{C}}-\text{COO}-$), 125, 135 (環の非置換炭素),
159 (ケトン), 71, 72 (置換シクロ環炭素), 21~30 (その他シ
クロ環炭素) ppm。

(IR)

1730 (ケトン), 1750 (エステルカルボニル), 1101, 1282
($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。

実施例 7

PDC酸クロ 2.00 g (9.04 mmol) をクロロホルム 30 mL に溶解した。
1, 4-ブタンジオール 0.814 g (9.04 mmol) とトリエチルアミン
0.915 g (9.04 mmol) の 20 mL クロロホルム溶液を先のクロロホルム溶
液に 5°C にて滴下し、かき混ぜながら 1 日反応させた。この溶液を大量のメ
タノール/水 (99/1) 混合溶媒中に滴下し、析出する白色粉末を濾集、
乾燥して、一般式 (1) において $\text{R}^1 = -(\text{CH}_2)_4-$ である構造のポリエステ
ルを 2.21 g 得た。

(^1H -NMR : in CDCl_3)

6.51, 7.06 (環プロトン), 4.12 (α -メチレン), 1.61
(β -メチレン)

(^{13}C -NMR : in CDCl_3)

163, 166 ($>\underline{\text{C}}-\text{COO}-$), 135, 143 (環の非置換炭素),
159 (ケトン), 65 (α -メチレン), 25 (β -メチレン) ppm。

(IR)

1734 (ケトン), 1750 (エステルカルボニル), 1102, 1284
($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。

GPCによるポリスチレン標準試料換算の数平均分子量 = 4.68万。

実施例 8

1, 4-ブタンジオールのかわりにエチレングリコール 0.561 g (9.04 mmol) を用いた他は、実施例 1 と同様にして、一般式 (1) において $R^1 = -(\text{CH}_2)_2-$ である構造のポリエステルを白色粉末として 2.13 g 得た。

($^1\text{H-NMR}$: in CDCl_3)

6.51, 7.06 (環プロトン), 4.61 (メチレン)

($^{13}\text{C-NMR}$: in CDCl_3)

163, 166 ($>\underline{\text{C}}-\text{COO}-$), 135, 143 (環の非置換炭素), 159 (ケトン), 66 (メチレン) ppm。

(IR)

1732 (ケトン), 1750 (エステルカルボニル), 1102, 1284 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。

GPCによるポリスチレン標準試料換算の数平均分子量 = 3.44 万。

実施例 9

1, 4-ブタンジオールのかわりに 1, 6-ヘキサジオール 1.07 g (9.04 mmol) を用いた他は、実施例 1 と同様にして、一般式 (1) において $R^1 = -(\text{CH}_2)_6-$ である構造のポリエステルを白色粉末として 3.26 g 得た。

($^1\text{H-NMR}$: in CDCl_3)

6.52, 7.06 (環プロトン), 4.18 (α -メチレン), 1.38 (β -メチレン), 1.31 (γ -メチレン)

($^{13}\text{C-NMR}$: in CDCl_3)

163, 167 ($>\underline{\text{C}}-\text{COO}-$), 135, 143 (環の非置換炭素), 161 (ケトン), 65.4 (O-メチレン), 26.0~28.6 (その他メチレン) ppm。

(IR)

1732 (ケトン), 1750 (エステルカルボニル), 1102, 1284
(-C-O-C)。

GPCによるポリスチレン標準試料換算の数平均分子量=3.66万。

実施例10

溶媒にアセトニトリルを用い、1,4-ブタンジオールのかわりにp-ヒドロキノン1.95g (9.04mmol) とトリエチルアミン0.914g (9.04mmol) のアセトニトリル50mL溶液を氷冷下に約1時間かけて滴下した他は、実施例1と同様にして、一般式(1)において $R^1 = -p\text{-フェニレン}$ である構造のポリエステルを白色粉末として3.12g得た。

($^1\text{H-NMR}$: in CDCl_3)

6.52, 7.06 (PDC環プロトン), 7.23, 7.38 (フェニル環プロトン)

($^{13}\text{C-NMR}$: in CDCl_3)

163, 167 ($>\underline{\text{C}}-\text{COO}-$), 135, 143 (環の非置換炭素),
161 (ケトン), 148 (置換フェニル炭素), 123 (非置換フェニル炭素) ppm。

(IR)

1728 (ケトン), 1748 (エステルカルボニル), 1605, 1495
(フェニル基), 1102, 1284 (-C-O-C)。

GPCによるポリスチレン標準試料換算の数平均分子量=3.71万。

実施例11

p-キシリレンジオール1.031g (9.04mmol) を用いた他は実施例10と同様にして反応・処理し、一般式(1)において $R^1 = -(p\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2)-$ であるポリエステルを白色粉末として2.57g得た。

($^1\text{H-NMR}$: in CDCl_3)

6. 52, 7. 06 (PDC環プロトン), 6. 93, 6. 95 (フェニル環プロトン), 5. 25 (メチレン)

(^{13}C -NMR : in CDCl_3)

163, 167 ($>\underline{\text{C}}-\text{COO}-$), 135, 143 (PDC環の非置換炭素), 161 (ケトン), 136. 5 (置換フェニル炭素), 132 (非置換フェニル炭素), 67. 6 (メチレン) ppm。

(IR)

1732 (ケトン), 1751 (エステルカルボニル), 1606, 1495 (フェニル基), 1100, 1280 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。

GPCによるポリスチレン標準試料換算の数平均分子量 = 4. 22万。

実施例12

PDCHE 2. 00 g (7. 35 mmol) のクロロホルム 30 mL 溶液に、ホスゲン 0. 728 g (7. 35 mmol) とトリエチルアミン 0. 744 g (7. 35 mmol) のクロロホルム 20 mL 溶液を滴下し、5°C で 12 時間、室温で 1 日間かき混ぜながら反応させた。反応溶液を大量のメタノール中に滴下し、析出する白色粉末を濾集、乾燥して、一般式 (1) において $\text{R}^1 = -\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ であるポリエステルを白色粉末として 2. 08 g 得た。

(^1H -NMR : in CDCl_3)

6. 52, 7. 06 (PDC環プロトン), 4. 25, 4. 60 (メチレン)

(^{13}C -NMR : in CDCl_3)

163, 167 ($>\underline{\text{C}}-\text{COO}-$), 135, 143 (PDC環の非置換炭素), 161 (PDC環ケトン), 155 (カーボネート炭素), 65. 5, 67. 5 (メチレン) ppm。

(IR)

1730 (PDC環ケトンとカーボネートケトン), 1750 (エステルカル

ボニル), 1100, 1280 (—C—O—C)。

GPCによるポリスチレン標準試料換算の数平均分子量=4.42万。

実施例13

PDCHP 2.21 g (7.35 mmol) のクロロホルム 30 mL 溶液を用いた他は実施例12と同様に処理し、一般式(1)において

$R^1 = -CH_2CH(CH_3)-OC(=O)O-CH(CH_3)CH_2-$ であるポリエステルを白色粉末として2.37 g 得た。

(^1H-NMR : in $CDCl_3$)

6.52, 7.06 (PDC環プロトン), 4.98 (メチン), 4.34, 4.52 (メチレン), 1.43 (メチル)

($^{13}C-NMR$: in $CDCl_3$)

163, 167 ($>C-COO-$), 135, 143 (PDC環の非置換炭素), 161 (PDC環ケトン), 154.7 (カーボネート炭素), 71.5 (メチン) 68.5 (メチレン), 18.5 (メチル) ppm。

(IR)

1730 (PDC環ケトンとカーボネートケトン), 1750 (エステルカルボニル), 1100, 1280 (—C—O—C)。

GPCによるポリスチレン標準試料換算の数平均分子量=4.25万。

実施例14

PDCPE 2.79 g (7.35 mmol) のクロロホルム溶液を用いた他は、実施例12と同様に処理し、一般式(1)において $R^1 = -$ (フェニルエチレン)— $OC(=O)O-$ (フェニルエチレン)であるポリエステルを白色粉末として2.84 g 得た。

(^1H-NMR : in $CDCl_3$)

6.52, 7.06 (PDC環プロトン), 7.35, 7.30, 7.16 (フェニル環プロトン), 5.48 (メチン), 4.6, 4.5 (メチレン)

(^{13}C -NMR : in CDCl_3)

150, 141 ($>\underline{\text{C}}-\text{COO}-$), 135, 129 (PDC環の非置換炭素), 159 (PDC環ケトン), 155 (カーボネート炭素), 141 (置換フェニル炭素), 128, 127, 126 (非置換フェニル炭素), 76.2 (メチン), 67.8 (メチレン) ppm。

(IR)

1730 (環ケトンとカーボネートケトン), 1750 (エステルカルボニル), 1605, 1498 (フェニル環), 1100, 1280 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。

GPCによるポリスチレン標準試料換算の数平均分子量 = 3.75万。

実施例 15

PDCHC 3.12 g (7.35 mmol) のクロロホルム溶液を用いた他は、実施例 12 と同様に処理し、一般式 (1) において $\text{R}^1 = -(1, 2\text{-シクロヘキシレン})-\text{OC}(=\text{O})\text{O}-(1, 2\text{-シクロヘキシレン})$ であるポリエステルを白色粉末として 2.77 g 得た。

(^1H -NMR : in CDCl_3)

6.51, 7.06 (PDC環プロトン), 4.98 (メチン), 4.34, 4.52 (メチレン), 1.43 (メチル)

(^{13}C -NMR : in CDCl_3)

163, 167 ($>\underline{\text{C}}-\text{COO}-$), 135, 143 (環の非置換炭素), 161 (環ケトン), 154.7 (カーボネート炭素), 71.5 (メチン), 68.5 (メチレン), 18.5 (メチル) ppm。

(IR)

1730 (環ケトンとカーボネートケトン), 1750 (エステルカルボニル), 1100, 1280 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$)。

GPCによるポリスチレン標準試料換算の数平均分子量 = 4.25万。

実施例 16

PDCHE 5.0 g に炭酸カルシウム 0.1 g、三二酸化アンチモン 0.1 g を加えて 180°C にて 2 時間、次に 240°C にて 8 時間、蒸散するエチレングリコールを除去しながら単独重縮合させた。冷却後、固体をクロロホルムで抽出し、不溶分を濾去して溶液を大量のメタノール中に滴下し、得られる白色粉末を濾集して一般式 (1) において $R^1 = - (CH_2)_2 -$ のポリエステル 4.35 g を得た。

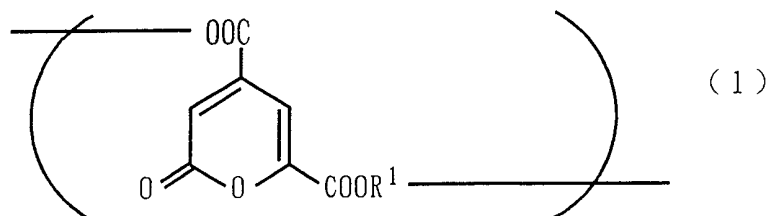
このポリエステルは実施例 2 と同じ構造であり、NMR、IR は同様であった。GPC によるポリスチレン標準試料換算の数平均分子量 = 9.45 万。

産業上の利用可能性

本発明によれば、高屈折率や生分解性の機能を有する柔軟、弾性又は高強度の繊維やプラスチック材料として有用なポリエステルが得られる。

請求の範囲

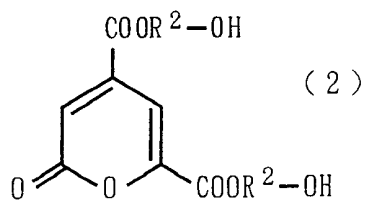
1. 次の一般式(1)



(式中、R¹ はその構造中に活性水素を有さないヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素系の二価残基を示す)

で表される繰り返し単位を有するポリエステル。

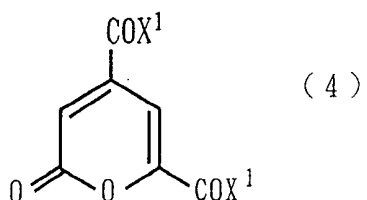
2. 次の一般式(2)



(式中、R² は炭素数1～24の二価の炭化水素基を示す)

で表される2H-ピラン-2-オン-4,6-ジカルボン酸エステル。

3. 次の一般式(4)

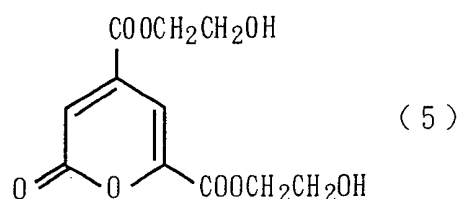


(式中、 X^1 はアルコキシ基又はハロゲン原子を示す)

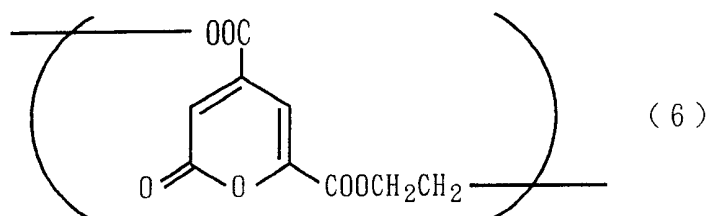
で表される 2H-ピラン-2-オン-4,6-ジカルボン酸類と $HO-R^1-OH$

(式中、 R^1 は構造中に活性水素を有さないヘテロ原子を含んでいてもよい炭化水素系の二価残基を示す) で表されるジオール類又はそのアルカリ金属付加物とを重縮合させることを特徴とする請求項1記載のポリエステル₁の製造法。

4. 次の式(5)

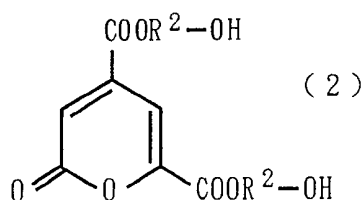


で表される 2H-ピラン-2-オン-4,6-ジカルボン酸エステルを脱エチレングリコール単独重縮合させることを特徴とする次の式(6)



で表される繰り返し単位を有するポリエステル₁の製造法。

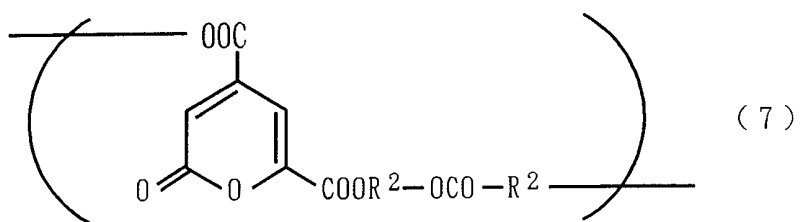
5. 次の一般式(2)



(式中、 R^2 は炭素数1~24の2価の炭化水素基を示す)

で表される 2H-ピラン-2-オン-4,6-ジカルボン酸エステルと炭酸ジハ

ライド又はその誘導体とを重縮合させることを特徴とする次の一般式(7)



(式中、R² は前記と同じ)

で表されるポリエステル製造法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/02064

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl.⁶ C08G63/16, C08G63/79, C07D309/38</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																				
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl.⁶ C08G63/16, C08G63/79, C07D309/38</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1999</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAS ONLINE</p>																				
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP, 60-141716, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 July, 1985 (26. 07. 85), Claims ; page 2, lower right column, lines 5 to 13 (Family: none)</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 51-106195, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 September, 1976 (20. 09. 76), Claims (Family: none)</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP, 60-141716, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 July, 1985 (26. 07. 85), Claims ; page 2, lower right column, lines 5 to 13 (Family: none)	1-5	A	JP, 51-106195, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 September, 1976 (20. 09. 76), Claims (Family: none)	1-5									
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
A	JP, 60-141716, A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 26 July, 1985 (26. 07. 85), Claims ; page 2, lower right column, lines 5 to 13 (Family: none)	1-5																		
A	JP, 51-106195, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 September, 1976 (20. 09. 76), Claims (Family: none)	1-5																		
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																				
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"T"</td> <td>later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"X"</td> <td>document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier document but published on or after the international filing date</td> <td>"Y"</td> <td>document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"&"</td> <td>document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means			"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention																		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																		
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art																		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family																		
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means																				
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																				
<p>Date of the actual completion of the international search 1 June, 1999 (01. 06. 99)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 15 June, 1999 (15. 06. 99)</p>																		
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>																		
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>																		

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁶ C08G63/16 C08G63/79 C07D309/38

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl⁶ C08G63/16 C08G63/79 C07D309/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国実用新案掲載公報 1996-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 60-141716, A (三菱レイヨン株式会社) 26. 7月. 1985 (26. 07. 85) 特許請求の範囲, 第2頁, 右下欄, 第5-13行 (ファミリーなし)	1-5
A	JP, 51-106195, A (住友化学工業株式会社) 20. 9月. 1976 (20. 09. 76) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 01. 06. 99	国際調査報告の発送日 15.06.99
--------------------------	-------------------------------

国際調査機関の名称及びびて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 天野 宏樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3456	4 J 9 2 7 2
--	--	---------------