

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成 25 年 3 月 7 日 (2013.3.7)

【公開番号】特開 2011-201946 (P2011-201946A)

【公開日】平成 23 年 10 月 13 日 (2011.10.13)

【年通号数】公開・登録公報 2011-041

【出願番号】特願 2010-68043 (P2010-68043)

【国際特許分類】

C 0 8 G 63/82 (2006.01)

C 0 8 L 101/16 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 63/82

C 0 8 L 101/16

【手続補正書】

【提出日】平成 25 年 1 月 22 日 (2013.1.22)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 8】

すなわち、本発明は、

(1) 酸化数が + 5 以上の硫黄を有する硫黄含有化合物を触媒とし、安定剤の共存下で、溶融重合工程とそれに続く固相重合工程を含むことを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法であって、安定剤が、芳香族環を構成する炭素原子にリン原子が直接結合しているリン化合物、芳香族ケトン化合物、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、芳香族環を有する炭化水素化合物、ジフェニルスルホンおよび脂環式炭化水素化合物から選ばれる少なくとも 1 つであることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法、

(2) 酸化数が + 5 以上の硫黄を有する硫黄含有化合物の添加量が、硫黄原子換算で原料モノマー対比 3 0 ~ 3 0 0 0 p p m であることを特徴とする上記 (1) に記載の脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法、

(3) 安定剤が、9 , 1 0 - ジハイドロ - 9 - オキサ - 1 0 - フォスファフェナントレン - 1 0 - オキサイド、ベンゾフェノン、シュウ酸、ヘキサジオール、1 , 4 - ジベンゾイルベンゼン、トリフェニルメタン、ジフェニルスルホン、および 1 , 2 - ジメチルシクロヘキサンから選ばれる 1 種以上であることを特徴とする上記 (1) または (2) に記載の脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法、

(4) 溶融重合工程開始前または溶融重合工程中に、安定剤を添加することを特徴とする上記 (1) ~ (3) のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法、

(5) 酸化数が + 5 以上の硫黄を有する硫黄含有化合物が、硫黄のオキシ酸または 1 分子中に 2 個以上のスルホン酸基を有するスルホン酸基含有化合物であることを特徴とする上記 (1) ~ (4) のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法、

(6) 溶融重合工程開始前または溶融重合工程中に、酸化数が + 5 以上の硫黄を有する硫黄含有化合物を添加することを特徴とする (1) ~ (5) のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法、

(7) 溶融重合工程を少なくとも下記の 2 段階を含む条件で連続的に行い、かつ固相重合工程を少なくとも下記の 2 段階を含む条件で連続的に行うことを特徴とする上記 (1) ~ (6) のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法、

溶融重合工程 条件 1 1 4 0 ~ 1 6 0 、 1 3 . 3 ~ 6 6 . 6 k P a

条件 2 160 ~ 180 、 1.3 ~ 6.5 kPa

固相重合工程 条件 1 130 ~ 150

条件 2 150 ~ 165

(8) 脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸系樹脂であることを特徴とする上記(1)~(7)のいずれかに記載の脂肪族ポリエステルの製造方法、

(9) 酸化数が+5以上の硫黄を有する硫黄含有化合物および安定剤を含有することを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物であって、安定剤が、芳香族環を構成する炭素原子にリン原子が直接結合しているリン化合物、芳香族ケトン化合物、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、芳香族環を有する炭化水素化合物、ジフェニルスルホンおよび脂環式炭化水素化合物から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物、

(10) 安定剤が、9,10-ジハイドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド、ベンゾフェノン、シュウ酸、ヘキサジオール、1,4-ジベンゾイルベンゼン、トリフェニルメタン、ジフェニルスルホン、および1,2-ジメチルシクロヘキサンから選ばれる1種以上であることを特徴とする上記(9)記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物、

(11) 酸化数が+5以上の硫黄を有する硫黄含有化合物が、硫黄のオキシ酸または1分子中に2個以上のスルホン酸基を有するスルホン酸基含有化合物であることを特徴とする上記(9)または(10)記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物、

(12) 脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸系樹脂であることを特徴とする上記(9)~(11)のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物、

である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0132

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0132】

[実施例2~7、9~14、17~20、参考例8,15、16、21,22、比較例1~4]

使用する触媒の種類および添加量、安定剤の種類および添加量を表1~4に示すようにした以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1~4に示す。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

【表 1】

表 1

	実施例					参考例					実施例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
触媒 1	硫酸	硫酸	硫酸	1,3-プロパンジスルホン酸	1,5-ナフタレンジスルホン酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸		
原料量対比の添加量 (ppm)	800	42	2250	800	800	400	1500	1500	1500	1500		
実用リター量対比の添加量 (ppm)	522	63	2931	1066	1055	528	1958	1958	1958	1958		
触媒 2	なし	なし	なし	なし	なし	酢酸錫 (II)	なし	なし	なし	なし		
原料量対比の添加量 (ppm)	—	—	—	—	—	370	—	—	—	—		
安定剤	HCA	HCA	HCA	HCA	HCA	HCA	HCA	PEP-8	DPKP	ベンゾフェノン		
原料量対比の添加量 (ppm)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000	2000		
重量平均分子量 (万)	17	13	23	19	20	18	20	20	21	20		
融点 (°C)	168	166	169	168	169	168	169	169	168	167		
D 体量 (%)	0.8	0.9	0.9	0.8	0.9	1	0.9	1	0.9	0.9		
熱重量保持率 (%)	99.4	99.5	97.2	99.1	99.2	94.7	98.8	98.7	99.2	99		
湿熱時分子量保持率 (%)	83	95	26	35	35	70	83	83	84	84		
硫黄含有化合物量 (ppm)	314	35	1710	1060	1051	331	1150	1163	1165	1161		
硫黄含有化合物の残存率 (%)	60	56	58	99	100	63	59	59	60	59		
色調	5	4	3	4	4	3	3	4~5	4	4		

HCA: 9,10-ジハイドロ-9-オキサー-10-フォスファエナントレン-10-オキサイド

PEP-8: ジステアリルペンタエリスリトールジフオスファイト

DPKP: 1,4-ジベンゾイルベンゼン

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】0 1 3 5
【補正方法】変更
【補正の内容】
【 0 1 3 5 】

【表 2】

表 2

	実施例				参考例				実施例			
	11	12	13	14	15	16	17	18	19			
触媒 1	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸	硫酸			
原料量対比の添加量 (ppm)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500			
実ポリマー量対比の添加量 (ppm)	1958	1958	1958	1958	1958	1958	1958	1958	1958			
触媒 2	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし			
原料量対比の添加量 (ppm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—			
安定剤	トリフェニルメタン	シュウ酸	ヘキサジオール	1,2-ジメチルシクロヘキサン	リン酸	PEP-36	HCA	HCA	HCA			
原料量対比の添加量 (ppm)	2000	2000	2000	2000	2000	2000	50	500	3500			
重量平均分子量 (万)	20	19	19	19	18	17	18	22	17			
融点 (°C)	167	166	166	166	165	164	165	169	168			
D体量 (%)	1	1	1	0.9	1	0.9	0.9	0.8	1			
熱重量保持率 (%)	98.5	99	99.1	99	99.2	99.1	98.5	99.1	99.3			
湿熱時分子量保持率 (%)	83	85	85	83	83	85	85	86	70			
硫黄含有化合物量 (ppm)	1172	1168	1169	1170	1167	1167	1171	1164	1188			
硫黄含有化合物の残存率 (%)	60	60	60	60	60	60	60	59	61			
色調	3～4	3～4	3～4	3～4	3～4	3	3～4	4	5			

PEP-36: サイクリックネオペンタンテトライルビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)フオスファイト

HCA: 9,10-ジハイドロ-9-オキサ-10-フオスファエナントレン-10-オキサイド

【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0 1 3 6
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0 1 3 6】
 【表 3】

表3

	実施例	参考例	
		21	22
	20		
触媒1	硫酸	硫酸	硫酸
原料量対比の添加量 (ppm)	1500	1500	1500
実ホリマー量対比の添加量 (ppm)	1957.5	1957.5	1957.5
触媒2	なし	なし	なし
原料量対比の添加量 (ppm)	—	—	—
安定剤	ジフェニルスルホン	亜硫酸ナトリウム	亜硫酸カリウム
原料量対比の添加量 (ppm)	2000	2000	2000
重量平均分子量 (万)	21	22	22
融点 (°C)	169	169	169
D体量 (%)	0.9	1	0.8
熱重量保持率 (%)	99	99	99.2
湿熱時分子量保持率 (%)	84	85	85
色調	4～5	4～5	4～5

【手続補正 6】
 【補正対象書類名】特許請求の範囲
 【補正対象項目名】全文
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【特許請求の範囲】
 【請求項 1】

酸化数が + 5 以上の硫黄を有する硫黄含有化合物を触媒とし、安定剤の共存下で、熔融重合工程とそれに続く固相重合工程を含むことを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法であって、安定剤が、芳香族環を構成する炭素原子にリン原子が直接結合しているリン化合物、芳香族ケトン化合物、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、芳香族環を有す

る炭化水素化合物、ジフェニルスルホンおよび脂環式炭化水素化合物から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項2】

酸化数が+5以上の硫黄を有する硫黄含有化合物の添加量が、硫黄原子換算で原料モノマー対比30～3000ppmであることを特徴とする請求項1に記載の脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項3】

安定剤が、9,10-ジハイドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド、ベンゾフェノン、シュウ酸、ヘキサンジオール、1,4-ジベンゾイルベンゼン、トリフェニルメタン、ジフェニルスルホン、および1,2-ジメチルシクロヘキサンから選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項4】

溶融重合工程開始前または溶融重合工程中に、安定剤を添加することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項5】

酸化数が+5以上の硫黄を有する硫黄含有化合物が、硫黄のオキシ酸または1分子中に2個以上のスルホン酸基を有するスルホン酸基含有化合物であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項6】

溶融重合工程開始前または溶融重合工程中に、酸化数が+5以上の硫黄を有する硫黄含有化合物を添加することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項7】

溶融重合工程を少なくとも下記の2段階を含む条件で連続的に行い、かつ固相重合工程を少なくとも下記の2段階を含む条件で連続的に行うことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法。

溶融重合工程 条件1 140～160、13.3～66.6kPa

条件2 160～180、1.3～6.5kPa

固相重合工程 条件1 130～150

条件2 150～165

【請求項8】

脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸系樹脂であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項9】

酸化数が+5以上の硫黄を有する硫黄含有化合物および安定剤を含有することを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物であって、安定剤が、芳香族環を構成する炭素原子にリン原子が直接結合しているリン化合物、芳香族ケトン化合物、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、芳香族環を有する炭化水素化合物、ジフェニルスルホンおよび脂環式炭化水素化合物から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項10】

安定剤が、9,10-ジハイドロ-9-オキサ-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド、ベンゾフェノン、シュウ酸、ヘキサンジオール、1,4-ジベンゾイルベンゼン、トリフェニルメタン、ジフェニルスルホン、および1,2-ジメチルシクロヘキサンから選ばれる1種以上であることを特徴とする請求項9記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項11】

酸化数が+5以上の硫黄を有する硫黄含有化合物が、硫黄のオキシ酸または1分子中に2個以上のスルホン酸基を有するスルホン酸基含有化合物であることを特徴とする請求項9

または 10 記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 12】

脂肪族ポリエステル樹脂がポリ乳酸系樹脂であることを特徴とする請求項 9 ~ 11 のいずれかに記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。