(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2007 年11 月15 日 (15.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/129527 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 67/00 (2006.01) *C08K 5/435* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058152

(22) 国際出願日: 2007 年4 月13 日 (13.04.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2006-130567 2006 年5 月9 日 (09.05.2006) JP
特願2007-016845 2007 年1 月26 日 (26.01.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社ＡＤＥＫＡ (**ADEKA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久７丁目２番３５号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 堀越 隆裕 (**HORIKOSHI, Takahiro**) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡５丁目２番１３号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Saitama (JP). 野村 和清 (**NOMURA, Kazukiyo**) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡５丁目２番１３号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Saitama (JP). 川本 尚史 (**KAWAMOTO, Naoshi**) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡５丁目２番１３号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Saitama (JP). 飛田 悦男 (**TOBITA, Etsuo**) [JP/JP]; 〒3360022 埼玉県さいたま市南区白幡５丁目２番１３号 株式会社ＡＤＥＫＡ内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 本多 一郎 (**HONDA, Ichiro**); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目１２番５号池伝ビル６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

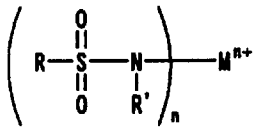
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** POLYESTER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂組成物



(1)

(57) **Abstract:** Disclosed is a polyester resin composition improved in crystallization rate. The polyester resin composition comprises (a) a polyester resin and (b) a metal salt of a sulfonamide compound having a structure represented by the general formula (1): (1) wherein R and R' independently represent a hydrogen atom, a halogen atom, an alkali metal atom, an amino group, an alkyl group having 1 to 10 carbon atoms which may be branched or may have a substituent, an alkoxy group having 1 to 10 carbon atoms which may be branched or may have a substituent, or a cyclic group having 3 to 30 carbon atoms which may have a substituent, provided that R and R' may together form a cyclic group; and n represents an integer of 1 or 2.

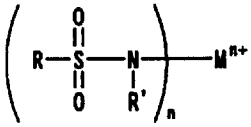
[続葉有]

WO 2007/129527 A1

(57) 要約:

結晶化速度に優れたポリエステル樹脂組成物を提供する。

(a)ポリエステル樹脂に対し、下記一般式(1)で表される構造を有する(b)スルホンアミド化合物の金属塩を含有してなるポリエステル樹脂組成物である。



(1)

式(1)中、R及びR'は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、又は、置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、RとR'が連結して環状基を形成してもよく、nは1又は2の数を表す。

明 細 書

ポリエステル樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、結晶化速度が速く優れた成形性を有するポリエステル樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリエチレンテレフタレート、ポリメチレンテレフタレート、ポリ乳酸等のポリエステル樹脂は、耐熱性、耐薬品性、力学的特性、電気的特性等に優れており、コスト／性能において優れていることから、繊維やフィルムとして広く工業的に使用され、更に、ガスバリア性、衛生性、透明性が良いことから、飲料用ボトル、化粧品・医薬品容器、洗剤・シャンプー容器等に広く用いられ、更には、電子写真用トナーにも用いられている。

[0003] また、ポリエチレンナフタレートも透明性に優れており、ポリエチレンテレフタレートに比べ力学的特性、紫外線バリア性に優れ、特にガス(酸素、CO_2、水蒸気)透過性が低いことから、食品包装・医薬品包装、APS写真フィルム、電子部品用素材等のフィルム用途として利用されている。

[0004] また、ポリブチレンテレフタレートは、耐熱性、耐薬品性、電気特性、寸法安定性、成形性にすぐれた特徴があり、自動車の電装部品や電気・電子部品、OA機器用の精密部品として利用されている。

[0005] しかし、ポリエステル樹脂は結晶性樹脂であるにも関わらず、一般に結晶化速度が極めて遅いため、成形条件の幅が極めて狭く、かつ加工サイクルの向上が困難であるため、成形材料としての利用は未だ限られている。また、ポリエステル樹脂を成形して得られた成形品の熱変形温度が低いため、使用温度が制限される問題があった。

[0006] ポリエステル樹脂の結晶化速度を向上させる方法として、核剤を添加することが一般的に知られており、鉱物、有機酸の金属塩、無機塩、金属酸化物等があり、核剤として汎用的な化合物としては、安息香酸ナトリウム、p－第三ブチル安息香酸アルミニウム、芳香族リン酸エステル金属塩などの金属塩や、ジベンジリデンソルビトール等

の化合物が挙げられる。また、樹脂の加工温度での流動性を向上する目的で、樹脂のオリゴマーを配合する方法も知られている。

[0007] 例えば、特許文献1には、ポリエステル樹脂の結晶化速度を促進させるためとして、アビエチン酸系化合物の金属塩を添加する方法が提案されている。特許文献2には、4－アミノベンセンスルホンアミドをオレフィン樹脂に添加する方法が開示されている。また、特許文献3には、リン酸エステル金属塩と脂肪族カルボン酸金属塩を結晶性高分子に添加する方法が提案されている。特許文献4には、ポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレートを含む組成物の核剤として、カルボン酸の遷移金属塩を用いる方法が提案されている。特許文献5には、アルキレンビス脂肪酸アミドやキナクリドン化合物を電子写真用トナーのポリエステルに用いることが提案されている。

特許文献1:特開平08－059968号公報

特許文献2:米国特許3756997号公報

特許文献3:特開2005－162867号公報

特許文献4:特表2002－507955号公報

特許文献5:特開2006－113473号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来公知の添加物によるポリエステル樹脂の結晶化速度の改善効果は、未だ満足のいくものではない。また、エチレングリコール等の樹脂のオリゴマーを添加する方法は、樹脂の結晶化速度に多少は寄与するものの、得られる成形品の力学的強度等が低下する場合がある。結晶化速度の向上による成形サイクルの改善は、既存の設備で製造できる成形品の絶対量を増加させることができるため、より高性能な核剤の開発が望まれている。

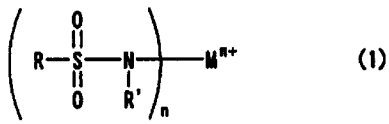
[0009] 従って、本発明の目的は、上記の従来技術の問題を解決し、結晶化速度に優れたポリエステル樹脂組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は、鋭意検討を行った結果、下記構成とすることにより上記目的を達成

しうることを見出して、本発明を完成するに至った。

[0011] 即ち、本発明のポリエステル樹脂組成物は、(a)ポリエステル樹脂に対し、下記一般式(1)で表される構造を有する(b)スルホンアミド化合物の金属塩を含有してなることを特徴とするものである。

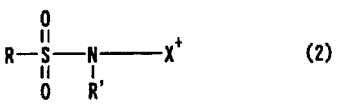
[0012] 

(1)

(式(1)中、R及びR'は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、又は、置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、RとR'が連結して環状基を形成してもよく、nは1又は2の数を表し、nが1の場合、Mはアルカリ金属原子または$Al(OH)_{3-n}$を表し、nが2の場合、Mは2価の金属原子(マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタニウム、マンガン、鉄、亜鉛、珪素、ジルコニウム、イットリウム又はハフニウム)、$Al(OH)_{3-n}$又は連結基(炭素原子数1～12のアルキレン基、炭素原子数2～12のアルケニレン基、炭素原子数3～8のシクロアルキレン基、エーテル結合を有する炭素原子数4～20のアルキレン基、シクロアルキレン基で中断された炭素原子数5～20のアルキレン基、炭素原子数6～12のアリーレン基、又はこれらの組み合わせ)を表す。)

[0013] 本発明においてより好適には、上記一般式(1)中のMがアルカリ金属原子である(b)スルホンアミド化合物の金属塩を用いる。

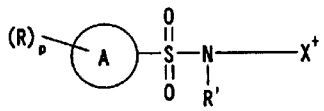
[0014] また、本発明においては、前記(b)スルホンアミド化合物の金属塩として、下記一般式(2)～(7)で表されるものについても、好適に用いることができる。

[0015] 

(2)

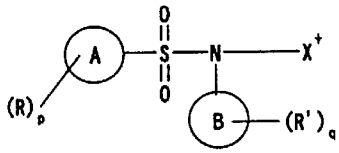
(式(2)中、R及びR'は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、又は置換基を有しても

よい炭素原子数3～30の環状基を表し、RとR'が連結して環状基を形成してもよく、Xはアルカリ金属原子を表す。)

[0016] 

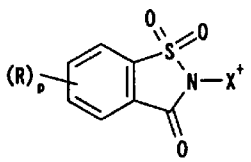
(3)

(式(3)中、環Aは炭素原子数3～30の環状基を表し、R及びR'は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、RとR'が連結して環状基を形成してもよく、Xはアルカリ金属原子を表し、pは0～3の整数を表し、pが2以上の整数の場合の複数あるRは各々異なるものであってもよい。)

[0017] 

(4)

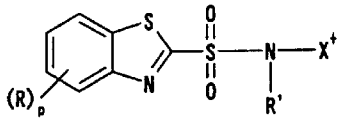
(式(4)中、環A及び環Bは各々独立して炭素原子数3～30の環状基を表し、R及びR'は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、RとR'が連結して環状基を形成してもよく、Xはアルカリ金属原子を表し、pは0～3の整数を表し、pが2以上の場合の複数あるRは各々異なるものであってもよく、qは0～3の整数を表し、qが2以上の場合の複数あるR'は各々異なるものであってもよい。)

[0018] 

(5)

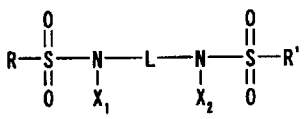
(式(5)中、Rは水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル基、分岐又は置換基を有してもよ

い炭素原子数1～10のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、Xはアルカリ金属原子を表し、pは0～3の整数を表し、pが2以上の場合の複数あるRは各々異なるものであってもよい。)

[0019] 

(6)

(式(6)中、R、R'は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、RとR'が連結して環状基を形成してもよく、Xはアルカリ金属原子を表し、pは0～3の整数を表し、pが2以上の場合の複数あるRは各々異なるものであってもよい。)

[0020] 

(7)

(式(7)中、R、R'は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、RとR'が連結して環状基を形成してもよく、X_1およびX_2は各々独立してアルカリ金属原子を表し、Lは連結基であって、炭素原子数1～12のアルキレン基、炭素原子数2～12のアルケニレン基、炭素原子数3～8のシクロアルキレン基、エーテル結合を有する炭素原子数4～20のアルキレン基、シクロアルキレン基で中断された炭素原子数5～20のアルキレン基、又は炭素原子数6～12のアリーレン基を表す。)

[0021] 本発明においてより好適には、上記一般式(1)中のMがナトリウム原子である(b)スルホンアミド化合物の金属塩を用いる。

[0022] また、本発明において前記(a)ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びポリ乳酸からなる群から選択される少なくとも一種以上を好適に用いること

ができる。

[0023] また、本発明において前記(a)ポリエステル樹脂としては、特にポリエチレンテレフタレートを好適に用いることができる。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、ポリエステル樹脂に、核剤としてスルホンアミド化合物の金属塩を配合したことにより、結晶化速度が速く、優れた成形性を有するポリエステル樹脂組成物を実現することが可能となった。

発明を実施するための最良の形態

[0025] 本発明のポリエステル樹脂組成物について、以下に詳述する。

本発明のポリエステル樹脂組成物に用いられるポリエステル樹脂は、通常の熱可塑性ポリエステル樹脂が用いられ、特別の制限はない。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル;ポリエステルの構成成分と他の酸成分及び／又はグリコール成分(例えばイソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタール酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ダイマー酸等の酸成分と、ヘキサメチレングリコール、ビスフェノールA、ネオペンチルグリコールアルキレンオキシド付加体等のグリコール成分)を共重合したポリエーテルエステル樹脂;ポリヒドロキシブチレート、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリ乳酸樹脂、ポリリンゴ酸、ポリグリコール酸、ポリジオキサノン、ポリ(2－オキセタノン)等の分解性脂肪族ポリエステル;芳香族ポリエステル／ポリエーテルブロック共重合体、芳香族ポリエステル／ポリラクトンブロック共重合体、ポリアリレートなどの広義のポリエステル樹脂も使用される。なかでもポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びポリ乳酸から選択される一種以上のポリエステル樹脂が好ましく使用され、特にポリエチレンテレフタレートが特に発明の効果が顕著であるので好ましい。

[0026] また、前記熱可塑性ポリエステル樹脂は、単独又は複数樹脂のブレンド(例えば、ポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートのブレンド等)、もしくはそれら

の共重合体(例えば、ポリブチレンテレフタレートとポリテトラメチレングリコールとの共重合体等)であってもよい。特に融点が200℃～300℃のものが耐熱性に優れた特性を示すため、好ましく使用される。

[0027] 上記(b)スルホンアミド化合物の金属塩における金属とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、卑金属、貴金属、重金属、軽金属、半金属、レアメタル等が挙げられ、具体的には、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム、スカンジウム、チタニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクネチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、アルミニウム、亜鉛、金、白金、イリジウム、オスミウム、水銀、カドミウム、ヒ素、タングステン、錫、ビスマス、ホウ素、珪素、ゲルマニウム、テルル、ボロニウム、ガリウム、ゲルマニウム、ルビジウム、ジルコニウム、インジウム、アンチモン、セシウム、ハフニウム、タンタル、レニウム等が挙げられるが、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタニウム、マンガン、鉄、亜鉛、珪素、ジルコニウム、イットリウム、ハフニウム又はアルミニウムの水酸化物であるものが好ましく使用される。

[0028] 前記一般式中において、R、R'で表される分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、第二ブチル、第三ブチル、アミル、イソアミル、第三アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、イソオクチル、2－エチルヘキシル、第三オクチル、ノニル、デシル等が挙げられるが、かかるアルキル基中の任意の－CH_2－は－O－、－CO－、－COO－又は－SiH_2－で置換されていてもよく、一部あるいは全部の水素原子が、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基によって置換されていてもよい。

[0029] 前記一般式中において、R、R'で表される分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基としては、例えば、メチルオキシ、エチルオキシ、プロピルオキシ、イソプロピルオキシ、ブチルオキシ、第二ブチルオキシ、第三ブチルオキシ、イソブチルオキシ、アミルオキシ、イソアミルオキシ、第三アミルオキシ、ヘキシルオキシ、シクロヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、イソヘプチルオキシ、第三ヘプチルオ

キシ、n－オクチルオキシ、イソオクチルオキシ、第三オクチルオキシ、2－エチルヘキシルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ等が挙げられるが、かかるアルコキシ基中の任意の－CH_2－は－O－、－CO－、－COO－又は－SiH_2－で置換されていてもよく、一部あるいは全部の水素原子が、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、シアノ基によって置換されていてもよい。

[0030] 前記一般式中において、R、R'で表される置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基とは、単環、多環、縮合環又は集合環であってもよく、芳香族環状基、飽和脂肪族環状基の区別無く使用することができ、環の炭素原子が酸素原子、窒素原子、硫黄原子等に置換されていてもよく、環の水素原子の一部又は全部が、炭素原子数1～5のアルキル基、炭素原子数1～5のアルコキシ基で置換されていてもよい。かかる炭素原子数3～30の環状基としては、例えば、ピロール、フラン、チオフェン、イミダゾール、ピラゾール、オキサゾール、イソキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、フェニル、ナフチル、アントラセン、ビフェニル、トリフェニル、2－メチルフェニル（o－トリル、クレジル）、3－メチルフェニル（m－トリル）、4－メチルフェニル（p－トリル）、4－クロロフェニル、4－ヒドロキシフェニル、3－イソプロピルフェニル、4－イソプロピルフェニル、4－ブチルフェニル、4－イソブチルフェニル、4－第三ブチルフェニル、4－ヘキシルフェニル、4－シクロヘキシルフェニル、4－オクチルフェニル、4－（2－エチルヘキシル）フェニル、4－ステアリルフェニル、2，3－ジメチルフェニル（キシリル）、2，4－ジメチルフェニル、2，5－ジメチルフェニル、2，6－ジメチルフェニル、3，4－ジメチルフェニル、3，5－ジメチルフェニル、2，4－ジ第三ブチルフェニル、2，5－ジ第三ブチルフェニル、2，6－ジ－第三ブチルフェニル、2，4－ジ第三ペンチルフェニル、2，5－ジ第三アミルフェニル、2，5－ジ第三オクチルフェニル、2，4－ジクミルフェニル、シクロヘキシルフェニル、2，4，5－トリメチルフェニル（メシチル）、4－アミノフェニル、5－ジメチルアミノナフチル、6－エトキシ－ベンゾチアゾーリル、2，6－ジメトキシ－4－ピリミジル、5－メチル－1，3，4－チアジアゾール－2－イル、5－メチル－3－イソキサゾールイル等が挙げられる。

[0031] 前記一般式中において、X、X_1およびX_2で表されるアルカリ金属原子としては、リチ

ウム原子、ナトリウム原子及びカリウム原子が挙げられるが、特にナトリウム原子は本発明の効果が顕著であるので好ましく使用される。

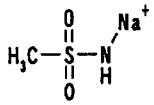
[0032] 前記一般式(7)において、Lで表される連結基とは、炭素原子数1～12のアルキレン基、炭素原子数2～12のアルケニレン基、炭素原子数3～8のシクロアルキレン基、エーテル結合を有する全炭素原子数4～20のアルキレン基、又はシクロアルキレン基で中断された全炭素原子数5～20のアルキレン基、炭素原子数6～12のアリーレン基又はこれらの組み合わせを表し、炭素原子数1～12のアルキレン基としては、例えば、メチレン、エチレン、プロピレン、メチルエチレン、ブチレン、1－メチルプロピレン、2－メチルプロピレン、1，2－ジメチルプロピレン、1，3－ジメチルプロピレン、1－メチルブチレン、2－メチルブチレン、3－メチルブチレン、4－メチルブチレン、2，4－ジメチルブチレン、1，3－ジメチルブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレン、デシレン、ドデシレン、エタン－1，1－ジイル、プロパン－2，2－ジイル等が挙げられ、炭素原子数2～12のアルケニレン基としては、例えば、ビニレン、1－メチルエテニレン、2－メチルエテニレン、プロペニレン、ブテニレン、イソブテニレン、ペンテニレン、ヘキセニレン、ヘプテニレン、オクテニレン、デセニレン、ドデセニレン等が挙げられ、炭素原子数3～8のシクロアルキレン基としては、例えば、シクロプロピレン、1，3－シクロブチレン、1，3－シクロペンチレン、1，4－シクロヘキシレン、1，5－シクロオクチレン等が挙げられ、エーテル結合を有する全炭素原子数4～20のアルキレン基としては、例えば、アルキレン基の炭素鎖中の末端あるいは鎖中にエーテル結合を有すもので、かかるエーテル結合は一個だけでなく複数個連続していてもよい。シクロアルキレン基で中断された全炭素原子数5～20のアルキレン基としては、例えば、アルキレン基の炭素鎖中の末端あるいは鎖中に前記のシクロアルキレン基を有すものが挙げられ、炭素原子数6～12のアリーレン基としては、例えば、1，4－フェニレン、1，5－ナフタレン、2，6－ナフタレン、ビフェニル基等の芳香族環状基等が挙げられ、かかる芳香族環状基は置換基を有すものであってもよい。

[0033] 本発明において、一般式(7)のLで表される連結基は、特に、メチレン、1，4－フェニレン、1，5－ナフタレン、2，6－ナフタレン、ビフェニル等が好適である。

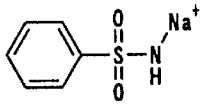
[0034] 前記一般式(1)～(7)で表される化合物の好ましい例としては、下記の化合物No.

1～No. 20が挙げられるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

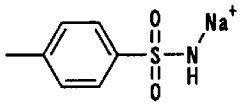
[0035] 化合物Ｎｏ．１



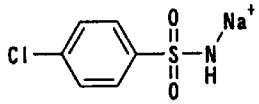
[0036] 化合物Ｎｏ．２



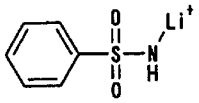
[0037] 化合物Ｎｏ．３



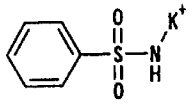
[0038] 化合物Ｎｏ．４



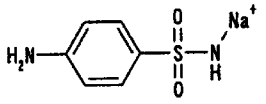
[0039] 化合物Ｎｏ．５



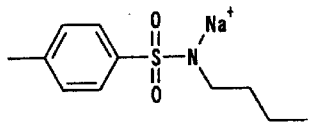
[0040] 化合物Ｎｏ．６



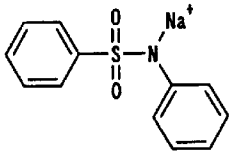
[0041] 化合物Ｎｏ．７



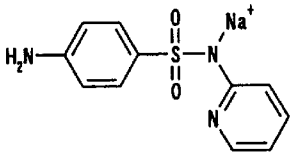
[0042] 化合物Ｎｏ．８



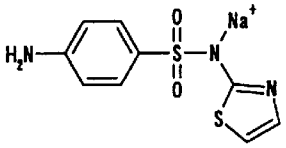
[0043] 化合物Ｎｏ．９



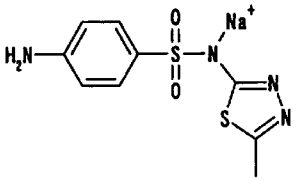
[0044] 化合物Ｎｏ．１０



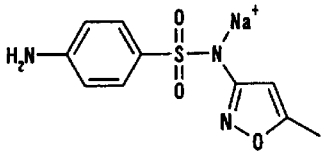
[0045] 化合物Ｎｏ．１１



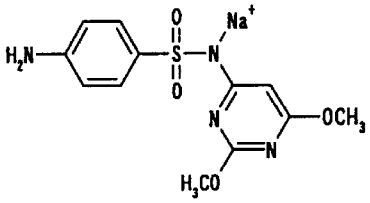
[0046] 化合物Ｎｏ．１２



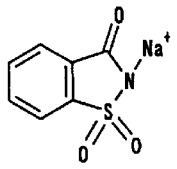
[0047] 化合物Ｎｏ．１３



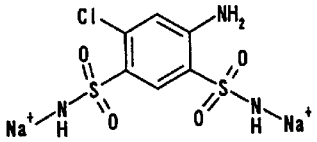
[0048] 化合物Ｎｏ．１４



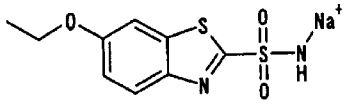
[0049] 化合物Ｎｏ．１５



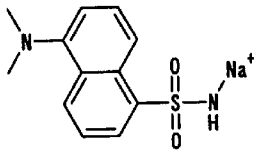
[0050] 化合物Ｎｏ．１６



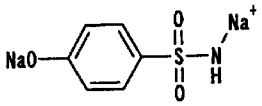
[0051] 化合物Ｎｏ．１７



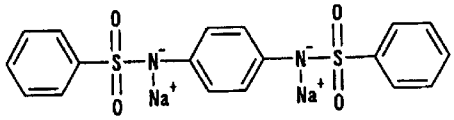
[0052] 化合物Ｎｏ．１８



[0053] 化合物Ｎｏ．１９



[0054] 化合物Ｎｏ．２０



[0055] 本発明に係るスルホンアミド化合物の金属塩は、ポリエステル樹脂100質量部に対して、好ましくは0．01～10質量部、より好ましくは0．05～5質量部、最も好ましくは0．1～3質量部配合される。0．01質量部より少ないと、添加効果が不充分であり、10質量部より多いと、ポリエステル樹脂組成物の表面に上記の化合物が噴出するなどの現象が発生するようになる。

[0056] また本発明の効果を損なわない範囲であれば、必要に応じて通常一般に用いられ

る他の添加剤をポリエステル樹脂組成物に加えてもよい。

[0057] 上記他の添加剤としては、例えば、フェノール系、リン系、硫黄系等からなる抗酸化剤;ヒンダードアミン系光安定剤、紫外線吸収剤等からなる光安定剤;炭化水素系、脂肪酸系、脂肪族アルコール系、脂肪族エステル系、脂肪族アミド化合物、脂肪族カルボン酸金属塩、又はその他の金属石けん系等の滑剤;重金属不活性化剤;防曇剤;カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等からなる帯電防止剤;ハロゲン系化合物;リン酸エステル系化合物;リン酸アミド系化合物;メラミン系化合物;フッ素樹脂又は金属酸化物;難燃剤;ガラス繊維、炭酸カルシウム等の充填剤;顔料;珪酸系無機添加剤;核剤等が挙げられる。特に、フェノール系及びリン系からなる抗酸化剤は、ポリエステル樹脂組成物の着色防止としての効果があるので好ましく使用される。

[0058] フェノール系抗酸化剤としては、例えば、2,6－ジ第三ブチル－p－クレゾール、2,6－ジフェニル－4－オクタデシロキシフェノール、ステアリル(3,5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ジステアリル(3,5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシベンジル)ホスホネート、トリデシル・3,5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシベンジルチオアセテート、チオジエチレンビス[(3,5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、4,4'－チオビス(6－第三ブチル－m－クレゾール)、2－オクチルチオ－4,6－ジ(3,5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシフェノキシ)－s－トリアジン、2,2'－メチレンビス(4－メチル－6－第三ブチルフェノール)、ビス[3,3－ビス(4－ヒドロキシ－3－第三ブチルフェニル)ブチリックアシッド]グリコールエステル、4,4'－ブチリデンビス(2,6－ジ第三ブチルフェノール)、4,4'－ブチリデンビス(6－第三ブチル－3－メチルフェノール)、2,2'－エチリデンビス(4,6－ジ第三ブチルフェノール)、1,1,3－トリス(2－メチル－4－ヒドロキシ－5－第三ブチルフェニル)ブタン、ビス[2－第三ブチル－4－メチル－6－(2－ヒドロキシ－3－第三ブチル－5－メチルベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5－トリス(2,6－ジメチル－3－ヒドロキシ－4－第三ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5－トリス(3,5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5－トリス(3,5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシベンジル)－2,4,6－トリメチルベンゼン、1,3,5－トリス[

(3, 5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、テトラキス[メチレン－3－(3', 5'－ジ第三ブチル－4'－ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2－第三ブチル－4－メチル－6－(2－アクリロイルオキシ－3－第三ブチル－5－メチルベンジル)フェノール、3, 9－ビス[2－(3－第三ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルヒドロシンナモイルオキシ)－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、トリエチレングリコールビス[β－(3－第三ブチル－4－ヒドロキシ－5－メチルフェニル)プロピオネート]等が挙げられる。

[0059] リン系抗酸化剤としては、例えば、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4－ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 5－ジ第三ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(モノ、ジ混合ノニルフェニル)ホスファイト、ジフェニルアシッドホスファイト、2, 2'－メチレンビス(4, 6－ジ第三ブチルフェニル)オクチルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジフェニルオクチルホスファイト、ジ(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス(2－エチルヘキシル)ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリラウリルホスファイト、ジブチルアシッドホスファイト、ジラウリルアシッドホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス(ネオペンチルグリコール)・1, 4－シクロヘキサンジメチルジホスファイト、ビス(2, 4－ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 5－ジ第三ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6－ジ第三ブチル－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、ビス(2, 4－ジクミルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(C12－15混合アルキル)－4, 4'－イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス[2, 2'－メチレンビス(4, 6－ジアミルフェニル)]・イソプロピリデンジフェニルホスファイト、テトラトリデシル・4, 4'－ブチリデンビス(2－第三ブチル－5－メチルフェノール)ジホスファイト、ヘキサ(トリデシル)・1, 1, 3－トリス(2－メチル－5－第三ブチル－4－ヒドロキシフェニル)ブタン・トリホスファイト、テトラキス(2, 4－ジ第三ブチルフェニル)ビフェニレンジホスホナイト、トリス(2－〔(2, 4, 7, 9－テトラキス第三ブチルジベンゾ〔d, f〕〔1,

3, 2]ジオキサホスフェピン－6－イル)オキシ]エチル)アミン、9, 10－ジハイドロ－9－オキサ－10－ホスファフェナンスレン－10－オキサイド、2－ブチル－2－エチルプロパンジオール－2, 4, 6－トリ第三ブチルフェノールモノホスファイト等が挙げられる。

[0060] 硫黄系抗酸化剤としては、例えば、チオジプロピオン酸のジラウリル、ジミリスチル、ミリスチルステアリル、ジステアリルエステル等のジアルキルチオジプロピオネート類及びペンタエリスリトールテトラ(β－ドデシルメルカプトプロピオネート)等のポリオールのβ－アルキルメルカプトプロピオン酸エステル類が挙げられる。

[0061] 上記ヒンダードアミン系光安定剤としては、例えば、2, 2, 6, 6－テトラメチル－4－ピペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6－ペンタメチル－4－ピペリジルステアレート、2, 2, 6, 6－テトラメチル－4－ピペリジルベンゾエート、ビス(2, 2, 6, 6－テトラメチル－4－ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6－ペンタメチル－4－ピペリジル)セバケート、ビス(1－オクトキシ－2, 2, 6, 6－テトラメチル－4－ピペリジル)セバケート、1, 2, 2, 6, 6－ペンタメチル－4－ピペリジルメタクリレート、2, 2, 6, 6－テトラメチル－ピペリジルメタクリレート、テトラキス(2, 2, 6, 6－テトラメチル－4－ピペリジル)－1, 2, 3, 4－ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6－ペンタメチル－4－ピペリジル)－1, 2, 3, 4－ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2, 2, 6, 6－テトラメチル－4－ピペリジル)・ビス(トリデシル)－1, 2, 3, 4－ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6－ペンタメチル－4－ピペリジル)・ビス(トリデシル)－1, 2, 3, 4－ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1, 2, 2, 6, 6－ペンタメチル－4－ピペリジル)－2－ブチル－2－(3, 5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシベンジル)マロネート、3, 9－ビス〔1, 1－ジメチル－2－{トリス(2, 2, 6, 6－テトラメチル－4－ピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ}エチル〕－2, 4, 8, 10－テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン、3, 9－ビス〔1, 1－ジメチル－2－{トリス(1, 2, 2, 6, 6－ペンタメチル－4－ピペリジルオキシカルボニルオキシ)ブチルカルボニルオキシ}エチル〕－2, 4, 8, 10－テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン、1, 6－ビス(2, 2, 6, 6－テトラメチル－4－ピペリジルアミノ)ヘキサン／2, 4－ジクロロ－6－モルホリノ－s－トリアジン重縮合物、1, 6－ビス(2, 2, 6, 6－テトラメチル－

4－ピペリジルアミノ）ヘキサン／2，4－ジクロロ－6－第三オクチルアミノ－s－トリアジン重縮合物、1，5，8，12－テトラキス[2，4－ビス(N－ブチル－N－(2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジル)アミノ)－s－トリアジン－6－イル]－1，5，8，12－テトラアザドデカン、1，5，8，12－テトラキス[2，4－ビス(N－ブチル－N－(1，2，2，6，6－ペンタメチル－4－ピペリジル)アミノ)－s－トリアジン－6－イル]－1，5，8，12－テトラアザドデカン、1，6，11－トリス[2，4－ビス(N－ブチル－N－(2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジル)アミノ)－s－トリアジン－6－イルアミノ]ウンデカン、1，6，11－トリス[2，4－ビス(N－ブチル－N－(1，2，2，6，6－ペンタメチル－4－ピペリジル)アミノ)－s－トリアジン－6－イルアミノ]ウンデカン、1－(2－ヒドロキシエチル)－2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジノール／コハク酸ジエチル重縮合物、1，6－ビス(2，2，6，6－テトラメチル－4－ピペリジルアミノ)ヘキサン／ジブロモエタン重縮合物等が挙げられる。

[0062] 紫外線吸収剤としては、例えば、2，4－ジヒドロキシベンゾフェノン、2－ヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン、2－ヒドロキシ－4－オクトキシベンゾフェノン、5，5'－メチレンビス(2－ヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン)等の2－ヒドロキシベンゾフェノン類;2－(2－ヒドロキシ－5－メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2－(2－ヒドロキシ－5－第三オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2－(2－ヒドロキシ－3，5－ジ第三ブチルフェニル)－5－クロロベンゾトリアゾール、2－(2－ヒドロキシ－3－第三ブチル－5－メチルフェニル)－5－クロロベンゾトリアゾール、2－(2－ヒドロキシ－3，5－ジクミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2，2'－メチレンビス(4－第三オクチル－6－ベンゾトリアゾリルフェノール)、2－(2－ヒドロキシ－3－第三ブチル－5－カルボキシフェニル)ベンゾトリアゾールのポリエチレングリコールエステル、2－〔2－ヒドロキシ－3－(2－アクリロイルオキシエチル)－5－メチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、2－〔2－ヒドロキシ－3－(2－メタクリロイルオキシエチル)－5－第三ブチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、2－〔2－ヒドロキシ－3－(2－メタクリロイルオキシエチル)－5－第三オクチルフェニル〕ベンゾトリアゾール、2－〔2－ヒドロキシ－3－(2－メタクリロイルオキシエチル)－5－第三ブチルフェニル〕－5－クロロベンゾトリアゾール、2－〔2－ヒドロキシ－5－(2－メタクリロイルオキシエチル)フェニル〕ベンゾトリアゾ

ール、2－〔2－ヒドロキシ－3－第三ブチル－5－(2－メタクリロイルオキシエチル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2－〔2－ヒドロキシ－3－第三アミル－5－(2－メタクリロイルオキシエチル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2－〔2－ヒドロキシ－3－第三ブチル－5－(3－メタクリロイルオキシプロピル)フェニル〕－5－クロロベンゾトリアゾール、2－〔2－ヒドロキシ－4－(2－メタクリロイルオキシメチル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2－〔2－ヒドロキシ－4－(3－メタクリロイルオキシ－2－ヒドロキシプロピル)フェニル〕ベンゾトリアゾール、2－〔2－ヒドロキシ－4－(3－メタクリロイルオキシプロピル)フェニル〕ベンゾトリアゾール等の2－(2－ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール類;2－(2－ヒドロキシ－4－メトキシフェニル)－4，6－ジフェニル－1，3，5－トリアジン、2－(2－ヒドロキシ－4－ヘキシロキシフェニル)－4，6－ジフェニル－1，3，5－トリアジン、2－(2－ヒドロキシ－4－オクトキシフェニル)－4，6－ビス(2，4－ジメチルフェニル)－1，3，5－トリアジン、2－〔2－ヒドロキシ－4－(3－C12～13混合アルコキシ－2－ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕－4，6－ビス(2，4－ジメチルフェニル)－1，3，5－トリアジン、2－〔2－ヒドロキシ－4－(2－アクリロイルオキシエトキシ)フェニル〕－4，6－ビス(4－メチルフェニル)－1，3，5－トリアジン、2－(2，4－ジヒドロキシ－3－アリルフェニル)－4，6－ビス(2，4－ジメチルフェニル)－1，3，5－トリアジン、2，4，6－トリス(2－ヒドロキシ－3－メチル－4－ヘキシロキシフェニル)－1，3，5－トリアジン等の2－(2－ヒドロキシフェニル)－4，6－ジアリール－1，3，5－トリアジン類;フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2，4－ジ第三ブチルフェニル－3，5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシベンゾエート、オクチル(3，5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシ)ベンゾエート、ドデシル(3，5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシ)ベンゾエート、テトラデシル(3，5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシ)ベンゾエート、ヘキサデシル(3，5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシ)ベンゾエート、オクタデシル(3，5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシ)ベンゾエート、ベヘニル(3，5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシ)ベンゾエート等のベンゾエート類;2－エチル－2'－エトキシオキザニリド、2－エトキシ－4'－ドデシルオキザニリド等の置換オキザニリド類;エチル－α－シアノ－β，β－ジフェニルアクリレート、メチル－2－シアノ－3－メチル－3－(p－メトキシフェニル)アクリレート等のシアノアクリレート類;各種の金属塩

又は金属キレート、特にニッケル又はクロムの塩又はキレート類等が挙げられる。

[0063] 滑剤として用いられる脂肪族アミド化合物としては、例えば、ラウリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド、12－ヒドロキシステアリン酸アミド等のモノ脂肪酸アミド類;N, N'－エチレンビスラウリン酸アミド、N, N'－メチレンビスステアリン酸アミド、N, N'－エチレンビスステアリン酸アミド、N, N'－エチレンビスオレイン酸アミド、N, N'－エチレンビスベヘン酸アミド、N, N'－エチレンビス－12－ヒドロキシステアリン酸アミド、N, N'－ブチレンビスステアリン酸アミド、N, N'－ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、N, N'－ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'－キシリレンビスステアリン酸アミド等のN, N'－ビス脂肪酸アミド類;ステアリン酸モノメチロールアミド、やし油脂肪酸モノエタノールアミド、ステアリン酸ジエタノールアミド等のアルキロールアミド類;N－オレイルステアリン酸アミド、N－オレイルオレイン酸アミド、N－ステアリルステアリン酸アミド、N－ステアリルオレイン酸アミド、N－オレイルパルミチン酸アミド、N－ステアリルエルカ酸アミド等のN－置換脂肪酸アミド類;N, N'－ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'－ジステアリルアジピン酸アミド、N, N'－ジオレイルセバシン酸アミド、N, N'－ジステアリルセバシン酸アミド、N, N'－ジステアリルテレフタル酸アミド、N, N'－ジステアリルイソフタル酸アミド等のN, N'－置換ジカルボン酸アミド類が挙げられる。これらは、1種類又は2種類以上の混合物で用いてもよい。

[0064] 上記難燃剤としては、例えば、リン酸トリフェニル、フェノール・レゾルシノール・オキシ塩化リン縮合物、フェノール・ビスフェノールA・オキシ塩化リン縮合物、2, 6－キシレノール・レゾルシノール・オキシ塩化リン縮合物等のリン酸エステル;アニリン・オキシ塩化リン縮合物、フェノール・キシリレンジアミン・オキシ塩化リン縮合物等のリン酸アミド;ホスファゼン;デカブロモジフェニルエーテル、テトラブロモビスフェノールA等のハロゲン系難燃剤;リン酸メラミン、リン酸ピペラジン、ピロリン酸メラミン、ピロリン酸ピペラジン、ポリリン酸メラミン、ポリリン酸ピペラジン等の含窒素有機化合物のリン酸塩;赤リン及び表面処理やマイクロカプセル化された赤リン;酸化アンチモン、ホウ酸亜鉛等の難燃助剤;ポリテトラフルオロエチレン、シリコン樹脂等のドリップ防止剤等が挙げられる。

[0065] 上記珪酸系無機添加剤としては、例えば、ハイドロタルサイト、フュームドシリカ、微粒子シリカ、けい石、珪藻土類、クレー、カオリン、珪藻土、シリカゲル、珪酸カルシウム、セリサイト、カオリナイト、フリント、長石粉、蛭石、アタパルジャイト、タルク、マイカ、ミネソタイト、パイロフィライト、シリカ等が挙げられる。

[0066] 上記核剤としては、例えば、ジベンジリデンソルビトール、ビス(p－メチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(p－エチルベンジリデン)ソルビトール、2ナトリウムビシクロ[2.2.1]ヘプタン－2,3－ジカルボキシレート等が挙げられる。

[0067] また、本発明のポリエステル樹脂組成物において、上記ポリエステルに対し、スルホンアミド化合物の金属塩、具体的には前記一般式(1)～(7)で表される化合物、および所望に応じ他の添加剤を配合する方法は、特に制限されるものではなく、従来公知の方法によって行うことができる。例えば、前記ポリエステル樹脂の粉末あるいはペレットと化合物等とをドライブレンドで混合してもよく、化合物等の一部をプレブレンドした後、残りの成分とドライブレンドしてもよい。ドライブレンドの後に、例えば、ミルロール、バンバリーミキサー、スーパーミキサーなどを用いて混合し、単軸あるいは二軸押出機等を用いて混練してもよい。この混練は、通常200～350℃程度の温度で行われる。また、ポリエステル樹脂の重合段階で化合物等を添加する方法、化合物等を高濃度で含有するマスターバッチを作製し、かかるマスターバッチをポリエステル樹脂に添加する方法等を用いることもできる。

[0068] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、主として、一般のプラスチック同様に各種成形品の成形材料として用いられる。

[0069] 本発明のポリエステル樹脂組成物を成形するに際しては、一般のプラスチックと同様の押出成形、射出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形等の成形を行うことができ、シート、棒、ビン、容器等の各種成形品を容易に得ることができる。

[0070] また、本発明のポリエステル樹脂組成物は、ガラス繊維、カーボン繊維等を配合して繊維強化プラスチックとしてもよい。

実施例

[0071] 以下に、製造例及び実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例等によって何ら制限されるものではない。尚、製造例とは、本発明の

ポリエステル樹脂組成物の製造方法であり、実施例とは得られたポリエステル樹脂組成物の評価のことを表す。

[0072] 〔製造例1〕

ポリエチレンテレフタレート樹脂(TR－8550;帝人化成(株)製)100質量部に対し、下記の表1に記載された試験化合物を1質量部配合して得られるポリエステル樹脂組成物を混合後、かかる樹脂組成物を3時間140℃で減圧乾燥し、単軸押出機(ラボプラストミルマイクロ;東洋精機(株)製)を用いて、270℃のシリンダ温度及び150rpmのスクリュー速度で混練して、ペレットを得た。得られたペレットを140℃で3時間乾燥した後、下記に示す評価を実施した。

[0073] (結晶化温度)

得られたペレットを示差走査熱量測定機(ダイアモンド;パーキンエルマー社製)にて、50℃／minの速度で300℃まで昇温し、10分間保持後－10℃／minの速度で100℃まで冷却し、結晶化温度を求めた。この結果を下記の表1中に示す。

[0074] (半結晶化時間)

得られたペレットを示差走査熱量測定機(ダイアモンド;パーキンエルマー社製)にて、50℃／minの速度で300℃まで加熱し、10分間保持後－200℃／minの速度で所定の温度(220℃～230℃)まで冷却し、所定の温度に到達後はその温度を30分間保持し、結晶化に要する吸熱エンタルピーの熱量が半分となる時間を求め、これを半結晶化時間とした。この結果を下記の表2中に示す。

[0075] [表1]

	試験化合物	結晶化温度 [℃]
実施例 1-1	化合物 No. 2	225.3
実施例 1-2	化合物 No. 3	225.2
実施例 1-3	化合物 No. 7	220.9
実施例 1-4	化合物 No. 9	225.3
実施例 1-5	化合物 No. 10	223.9
実施例 1-6	化合物 No. 12	225.1
実施例 1-7	化合物 No. 14	221.6
実施例 1-8	化合物 No. 15	222.4
実施例 1-9	化合物 No. 16	221.4
実施例 1-10	化合物 No. 17	222.5
実施例 1-11	化合物 No. 18	221.6
実施例 1-12	化合物 No. 19	223.3
実施例 1-13	化合物 No. 20	223.5
比較例 1-1	コントロール*1)	202.4
比較例 1-2	比較化合物 1*2)	205.1
比較例 1-3	比較化合物 2*3)	207.4
比較例 1-4	比較化合物 3*4)	208.1
比較例 1-5	比較化合物 4*5)	213.0
比較例 1-6	比較化合物 5*6)	214.9
比較例 1-7	比較化合物 6*7)	215.4
比較例 1-8	比較化合物 7*8)	218.2
比較例 1-8	比較化合物 8*9)	218.7
比較例 1-9	比較化合物 9*10)	219.7
比較例 1-10	比較化合物 10*11)	220.3

＊1)コントロール:核剤未配合

＊2)比較化合物1:4－アミノベンゼンスルホンアミド

＊3)比較化合物2:ヒドロキシ(ジ第3ブチル安息香酸)アルミニウム

＊4)比較化合物3:ベンゼンスルホンアミド

＊5)比較化合物4:ミラード3988;ミリケン社製　核剤

＊6)比較化合物5:タルク(P－6;日本タルク(株)製)

＊7)比較化合物6:メチレンビス(2, 4－ジ第三ブチル－フェニル)ホスフェートナトリウム塩

＊8)比較化合物7:N、N'－1, 4－フェニレンビス(ベンゼンスルホンアミド)

＊9)比較化合物8:酸化亜鉛(1種;三井金属工業(株)製)

＊10)比較化合物9:安息香酸ナトリウム塩

＊11)比較化合物10:リコモントNaV101、クラリアント社製　核剤

[0076] [表2]

	試験化合物	半結晶化時間[sec]			
		215℃	220℃	225℃	230℃
実施例 2-1	化合物 No. 2	－	－	36	73
実施例 2-2	化合物 No. 9	－	－	30	58
実施例 2-3	化合物 No. 12	－	－	38	55
比較例 2-1	コントロール*1)	98	164	280	＞600
比較例 2-2	比較化合物 5*6)	－	47	77	139
比較例 2-3	比較化合物 10*11)	－	32	59	119

[0077] 〔製造例2〕

ポリエチレンナフタレート樹脂(TN8065S;帝人化成(株)製)100質量部に対し、下記の表3に記載された試験化合物を1質量部配合して得られるポリエステル樹脂組成物を混合後、かかる樹脂組成物を6時間160℃で減圧乾燥し、単軸押出機(ラボプラストミルマイクロ;東洋精機(株)製)を用いて、290℃のシリンダ温度及び150rpmのスクリュー速度でかかる樹脂組成物を混練しペレットを得た。かかるペレットは140℃で3時間乾燥した後で、下記に示す評価を実施した。

[0078] (結晶化温度)

上記の方法で得られたペレットを示差走査熱量測定機(ダイアモンド;パーキンエルマー社製)にて、50℃／minの速度で290℃まで昇温し、10分間保持後－10℃／minの速度で100℃まで冷却し、結晶化温度を求めた。この結果を下記の表3中に示す。

[0079] (半結晶化時間)

得られたペレットを示差走査熱量測定機(ダイアモンド;パーキンエルマー社製)にて、50℃／minの速度で290℃まで加熱し、10分間保持後－200℃／minの速度

で200℃まで冷却し、30分間200℃を保持して、結晶化に要す吸熱エンタルピーの熱量が半分となる時間を求め、これを半結晶化時間とした。この結果を下記の表3中に併せて示す。

[0080] [表3]

	試験化合物	結晶化温度 [℃]	半結晶化時間 (200℃) [sec]
実施例 3-1	化合物 No. 3	216.6	49
比較例 3-1	コントロール*1)	—*12)	—*12)
比較例 3-2	比較化合物 5*6)	213.4	84
比較例 3-3	比較化合物 6*7)	214.1	72
比較例 3-4	比較化合物 9*10)	201.9	105

＊12)吸熱のピークが現れず測定不可

[0081] 〔製造例3〕

ポリブチレンテレフタレート樹脂(300FP;ウインテック(株))100質量部に対し、下記の表4に記載された試験化合物を1質量部配合して得られるポリエステル樹脂組成物を混合後、かかる樹脂組成物を3時間140℃で減圧乾燥し、二軸押出機(ラボプラストミルマイクロ;東洋精機(株)製)を用いて、250℃のシリンダ温度及び150rpmのスクリュー速度で樹脂組成物を混練しペレットを得た。かかるペレットは140℃で3時間乾燥した後で、下記に示す評価を実施した。

[0082] (結晶化温度)

得られたペレットを示差走査熱量測定機(ダイアモンド;パーキンエルマー社製)にて、窒素雰囲気下(20ml／min)において50℃／minの速度で250℃まで加熱し、10分間保持後－10℃／minの速度で100℃まで冷却し、結晶化温度を求めた。この結果を表4中に示す。

[0083] [表4]

	試験化合物	結晶化温度［℃］
実施例 4-1	化合物Ｎｏ．２	199.6
実施例 4-2	化合物Ｎｏ．３	203.8
実施例 4-3	化合物Ｎｏ．５	202.9
比較例 4-1	コントロール	194.2
比較例 4-2	比較化合物 10[*11)]	197.1

[0084] ［製造例4］

ポリオレフィン樹脂（メルトフロー値：10dg／min、ホモポリプロピレン）100質量部に対し、テトラキス[メチレン－3－（3，5－ジ第三ブチル－4－ヒドロキシフェニル）プロピオネート）メタン]0．1質量部、トリス（2，4－ジ第三ブチルフェニル）ホスファイト0．1質量部、ステアリン酸カルシウム0．1質量部、及び、下記の表5に記載された試験化合物を0．1質量部配合して得られる樹脂組成物を予備混合し、40mm単軸押出機にて230℃で造粒してペレットを得た。得られたペレットの結晶化温度を下記に示す方法で測定した。

[0085] （結晶化温度）

得られたペレットを示差走査熱量測定機（ダイアモンド；パーキンエルマー社製）にて、窒素雰囲気下（20ml／min）において50℃／minの速度で230℃まで加熱し、10分間保持後－10℃／minの速度で100℃まで冷却し、結晶化温度を求めた。この結果を下記の表5中に示す。

[0086] ［表5］

	試験化合物	結晶化温［℃］
参考例 1	化合物 No. 7	122.2
参考例 2	コントロール[*1)]	115.8
参考例 3	比較化合物 9[*10)]	128.8

[0087] 上記表1、表3及び表4の結果より、公知核剤をポリエステル樹脂に添加した場合（表1の比較例1－2～1－8、表3の比較例3－2～3－6、表4の比較例4－2）は、結晶化温度の向上効果は満足できるものではなかった。それに対して、本発明に係るスルホンアミド化合物の金属塩をポリエステル樹脂に添加した場合（表1の実施例1－1～1－13、表3の実施例3－1、表4の実施例4－1～4－3）、既存の核剤よりも

優れた効果を示した。特に金属塩ではないスルホンアミド化合物に対して、ポリエステル樹脂組成物の結晶化温度に対する向上効果が顕著であることが確認された。(実施例1－1と比較例1－4、実施例1－3と比較例1－2及び実施例1－13と比較例1－8)。この結晶化温度の向上は、ポリエステル樹脂を成形して得られる成形品の熱変形温度の向上に寄与するため、所望の高温領域での成形品の使用が可能となった。

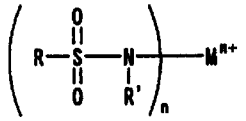
[0088] また、上記表2及び表3の結果より、スルホンアミド化合物の金属塩を使用したポリエステル樹脂組成物は結晶化にかかる時間が極めて短縮化され、本発明にかかるポリエステル樹脂組成物は成形性が良く優れた樹脂組成物であることが確認された(実施例2－1～2－3及び実施例3－1)。

[0089] そして、上記表5の結果より、オレフィン樹脂にスルホンアミド化合物の金属塩を使用しても(参考例1)、公知核剤(参考例3)と比較して優れた効果を示さないことから、本発明のスルホンアミド化合物の金属塩はポリエステル樹脂に対してのみ特別顕著な効果を示すことが明らかである。

[0090] 以上より、本発明はポリエステル樹脂にスルホンアミド化合物の金属塩を使用することによって、結晶化温度が高く結晶化促進に優れたポリエステル樹脂組成物を得る効果を奏するものである。さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物は、結晶化温度の上昇によって、ポリエステル樹脂組成物を成形して得られる成形品の熱変形温度の上昇に寄与することができる。

請求の範囲

[1] (a)ポリエステル樹脂に対し、下記一般式(1)で表される構造を有する(b)スルホンアミド化合物の金属塩を含有してなることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

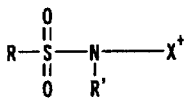


(1)

(式(1)中、R及びR'は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、又は、置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、RとR'が連結して環状基を形成してもよく、nは1又は2の数を表し、nが1の場合、Mはアルカリ金属原子または$Al(OH)_{3-n}$を表し、nが2の場合、Mは2価の金属原子(マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、チタニウム、マンガン、鉄、亜鉛、珪素、ジルコニウム、イットリウム又はハフニウム)、$Al(OH)_{3-n}$又は連結基(炭素原子数1～12のアルキレン基、炭素原子数2～12のアルケニレン基、炭素原子数3～8のシクロアルキレン基、エーテル結合を有する炭素原子数4～20のアルキレン基、シクロアルキレン基で中断された炭素原子数5～20のアルキレン基、炭素原子数6～12のアリーレン基、又はこれらの組み合わせ)を表す。)

[2] 前記一般式(1)中のMがアルカリ金属原子である請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

[3] 前記(b)スルホンアミド化合物の金属塩が、下記一般式(2)で表される構造を有する請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。

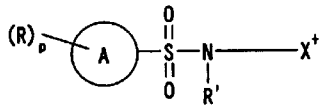


(2)

(式(2)中、R及びR'は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、炭素原子数1～10の分岐又は置換基を有してもよいアルキル基、炭素原子数1～10の分岐や置換基を有してもよいアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、RとR'が連結して環状基を形成してもよく、Xは

アルカリ金属原子を表す。)

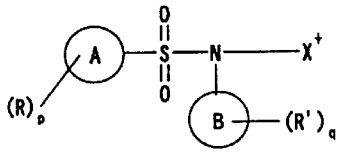
[4] 前記(b)スルホンアミド化合物の金属塩が、下記一般式(3)で表される構造を有する請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。



(3)

(式(3)中、環Aは炭素原子数3～30の環状基を表し、R及びR'は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、炭素原子数1～10の分岐又は置換基を有してもよいアルキル基、炭素原子数1～10の分岐や置換基を有してもよいアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、RとR'が連結して環状基を形成してもよく、Xはアルカリ金属原子を表し、pは0～3の整数を表し、pが2以上の整数の場合の複数あるRは各々異なるものであってもよい。)

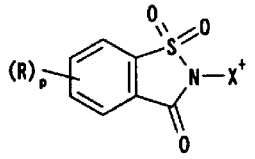
[5] 前記(b)スルホンアミド化合物の金属塩が、下記一般式(4)で表される構造を有する請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。



(4)

(式(4)中、環A及び環Bは各々独立して炭素原子数3～30の環状基を表し、R及びR'は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、炭素原子数1～10の分岐又は置換基を有してもよいアルキル基、炭素原子数1～10の分岐や置換基を有してもよいアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、RとR'が連結して環状基を形成してもよく、Xはアルカリ金属原子を表し、pは0～3の整数を表し、pが2以上の場合の複数あるRは各々異なるものであってもよく、qは0～3の整数を表し、qが2以上の場合の複数あるR'は各々異なるものであってもよい。)

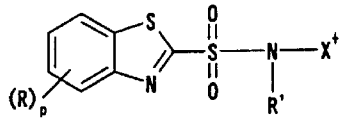
[6] 前記(b)スルホンアミド化合物の金属塩が、下記一般式(5)で表される構造を有する請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。



(5)

(式(5)中、Rは水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、Xはアルカリ金属原子を表し、pは0～3の整数を表し、pが2以上の場合の複数あるRは各々異なるものであってもよい。)

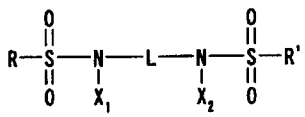
[7] 前記(b)スルホンアミド化合物の金属塩が、下記一般式(6)で表される構造を有する請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。



(6)

(式(6)中、R、R'は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、RとR'が連結して環状基を形成してもよく、Xはアルカリ金属原子を表し、pは0～3の整数を表し、pが2以上の場合の複数あるRは各々異なるものであってもよい。)

[8] 前記(b)スルホンアミド化合物の金属塩が、下記一般式(7)で表される構造を有する請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。



(7)

(式(7)中、R、R'は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルカリ金属原子、アミノ基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルキル基、分岐又は置換基を有してもよい炭素原子数1～10のアルコキシ基、又は置換基を有してもよい炭素原子数3～30の環状基を表し、RとR'が連結して環状基を形成してもよく、X_1お

よびX_2は各々独立してアルカリ金属原子を表し、Lは連結基であって、炭素原子数1～12のアルキレン基、炭素原子数2～12のアルケニレン基、炭素原子数3～8のシクロアルキレン基、エーテル結合を有する全炭素原子数4～20のアルキレン基、シクロアルキレン基で中断された全炭素原子数5～20のアルキレン基、又は炭素原子数6～12のアリーレン基を表す。)

[9] 前記一般式(1)中のMがナトリウム原子である請求項2記載のポリエステル樹脂組成物。

[10] 前記(a)ポリエステル樹脂100質量部に対し、前記(b)スルホンアミド化合物の金属塩を0．01～10質量部配合してなる請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

[11] 前記(a)のポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリテトラメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、及びポリ乳酸からなる群から選択される少なくとも一種以上を含むものである請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

[12] 前記(a)のポリエステル樹脂が、ポリエチレンテレフタレートである請求項11記載のポリエステル樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/058152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L67/00(2006.01)i, *C08K5/435*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08L1/00-101/16, C08K5/435

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-40219 A (NEC Corp.), 13 February, 2001 (13.02.01), Claims; Par. Nos. [0001], [0021], [0039] to [0047]; examples (Family: none)	1-5,9-12
A	JP 3-2262 A (Toyobo Co., Ltd.), 08 January, 1991 (08.01.91), Claims; examples (Family: none)	1-12
A	JP 3-26751 A (NEC Corp.), 05 February, 1991 (05.02.91), Claims; examples (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 June, 2007 (08.06.07)	19 June, 2007 (19.06.07)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０５８１５２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L67/00(2006.01)i, C08K5/435(2006.01)i

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.Cl.　C08L1/00-101/16, C08K5/435

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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）

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
X	JP 2001-40219 A（日本電気株式会社）2001.02.13,特許請求の範囲、【0001】、【0021】、【0039】～【0047】、実施例（ファミリーなし）	1-5,9-12
A	JP 3-2262 A（東洋紡績株式会社）1991.01.08,特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-12
A	JP 3-26751 A（日本電気株式会社）1991.02.05,特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	1-12

☐　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の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	国際調査報告の発送日
０８．０６．２００７	１９．０６．２００７

国際調査機関の名称及びあて先

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）　４Ｊ　３０４１

宮本　純

電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７