

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7697369号
(P7697369)

(45)発行日 令和7年6月24日(2025.6.24)

(24)登録日 令和7年6月16日(2025.6.16)

(51)国際特許分類	F I		
C 0 8 G 63/672 (2006.01)	C 0 8 G	63/672	
C 0 8 G 63/183 (2006.01)	C 0 8 G	63/183	
C 0 8 J 5/18 (2006.01)	C 0 8 J	5/18	C F D
D 0 1 F 6/84 (2006.01)	D 0 1 F	6/84	3 0 1 D

請求項の数 7 (全22頁)

(21)出願番号	特願2021-554978(P2021-554978)	(73)特許権者	000003160 東洋紡株式会社 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号
(86)(22)出願日	令和3年4月8日(2021.4.8)	(72)発明者	戸川 恵一朗 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋 紡株式会社内
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/014905	(72)発明者	佐々木 浩尚 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡株式会社内
(87)国際公開番号	WO2021/210488	審査官	佐藤 貴浩
(87)国際公開日	令和3年10月21日(2021.10.21)		
審査請求日	令和6年3月4日(2024.3.4)		
(31)優先権主張番号	特願2020-73005(P2020-73005)		
(32)優先日	令和2年4月15日(2020.4.15)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 共重合ポリエステル樹脂、成形品、熱収縮性フィルム、及び繊維

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ジカルボン酸とジオールを構成成分とする共重合ポリエステル樹脂であって、ジカルボン酸成分の主成分をテレフタル酸とし、ジオール成分の主成分をエチレングリコールとし、全てのジオール成分を100モル%とした場合、ジエチレングリコールの含有量が7~30モル%とトリエチレングリコールの含有量が0.05~2モル%であり、テレフタル酸とジエチレングリコールからなる環状2量体の含有量が7000ppm以下であること、及びテレフタル酸とジエチレングリコールとトリエチレングリコールからなる環状2量体の含有量が200ppm以下であることを特徴とする共重合ポリエステル樹脂。

【請求項2】

カラーb値が-5.0~10.0であることを特徴とする請求項1に記載の共重合ポリエステル樹脂。

【請求項3】

カルボキシル末端基濃度(AV)が8~25eq/tであり、共重合ポリエステル樹脂中にアルミニウム原子及びリン原子を含有し、共重合ポリエステル樹脂中のアルミニウム原子の含有量が、15~40ppmであり、共重合ポリエステル樹脂中のアルミニウム原子に対するリン原子のモル比が1.8~2.6であることを特徴とする請求項1または2に記載の共重合ポリエステル樹脂。

【請求項4】

共重合ポリエステル樹脂を成形して得られた段付成形板の厚み5mmにおけるヘイズ値

が10%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする成形品。

【請求項6】

請求項1～4のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする熱収縮性フィルム。

【請求項7】

請求項1～4のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする繊維。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明性、色調、リサイクル性および成形性に優れ、成形用金型、フィルムダイヘッド、繊維用ダイス周辺の汚れや異物付着の発生が少ない共重合ポリエステル樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステル、とりわけ、テレフタル酸（以下、TPAと略称することがある）とエチレングリコール（以下、EGと略称することがある）を原料として製造されるポリエチレンテレフタレート（PET）は、化学的、物理的性質に優れていることから、容器、フィルム、シート、繊維等の用途に広範囲に使用されている。

20

【0003】

近年、かかるポリエチレンテレフタレート（PET）製造時に、ジエチレングリコール（以下、DEGと略称することがある）を共重合させたポリエステル（以下、共重合ポリエステルと略称することがある）が透明性、耐衝撃性、成形性、耐熱性等に優れることで注目され、各種用途、特にフィルム、シート、射出成形体、異形成形体などの成形体用の原料ポリマーとして用いられてきている。

【0004】

一方、加工性、環境安定性、価格競争力などから塩化ビニル樹脂が建材用などの屋外使用の成形体などに用いられているが、これらの成形体からのモノマーや可塑化剤の溶出による発がん性や内分泌かく乱作用の懸念、及び焼却時の有毒ガス発生の問題などから、前記のDEGを共重合させたポリエステルを含むポリエステル樹脂への代替需要が高まりつつある。

30

【0005】

透明性や耐薬品性あるいは成形性などを改良するためにジエチレングリコール共重合量を特定の範囲に規定した共重合ポリエステルや前記共重合ポリエステルからの成形品に関する技術が提案されている（例えば、特許文献1、2、3参照）、しかしながら、これらの技術によってフィルムや成形品を連続的に生産する際にダイス近辺などに異物が付着する問題がある。また、ダイス近辺などに異物が付着する問題に対して、ポリエチレンテレフタレート中のテレフタル酸とエチレングリコールの環状3量体を制御することで改善する技術が提案されている（例えば、特許文献4、5参照）、しかしながら、これらの技術によってフィルムや成形品や繊維を連続的に生産する際、ダイスや金型近辺などに低融点の異物が粘着付着し、これがフィルムの表面に粘着付着して商品価値が低下する、また、樹脂の劣化で着色や分子量が低下する問題、更には、リサイクル時などの問題が生じており、解決策が求められている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

50

【文献】特開 2016 - 141791 号公報

【文献】特開 2006 - 206860 号公報

【文献】国際公開 WO 18 / 025801 号

【文献】特開平 5 - 255491 号公報

【文献】特開 2002 - 47340 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、かかる従来技術の問題に鑑み創案されたものであり、連続的にフィルムや成形品や繊維を生産する際にダイスの汚れやフィルムや成形品や繊維への異物付着が発生する課題、共重合ポリエステル熱安定性や熱酸化安定性に必要なりサイクル性の課題、リサイクル時の樹脂の着色や分子量低下の課題を解決するものである。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記の課題に対して、特定の組成の共重合ポリエステル樹脂中のテレフタル酸とジエチレングリコールからなる環状 2 量体の含有量が 7000 ppm 以下であること、及びテレフタル酸とジエチレングリコールとトリエチレングリコールからなる環状 2 量体の含有量が 200 ppm 以下である共重合ポリエステルにすることで、連続生産性が高く、更には透明性が高く商品価値の高い成形品やフィルムや繊維を有利に与えることができる共重合ポリエステル樹脂を提供することができるを見出した。更には、エチレングリコールとジエチレングリコールとトリエチレングリコールを併用することで、結晶性やポリマー粘度が低くなり、フィルムの成膜性、繊維の成形性、及び透明性が向上する傾向にある。今回共重合ポリエステルに使用しているジエチレングリコールはコスト面より非常に優れるが、熱安定性や熱酸化安定性が低いことが判り、そのためフィルムや成形品のリサイクル時の共重合ポリエステルの熱安定性や熱酸化安定性が低いため、フィルム成膜時や成形品製造時の加熱によって樹脂が劣化して、フィルムや成形品の極限粘度やカラーが大きく低下すると考えた。次に、本発明者は、共重合ポリエステル樹脂の熱安定性や熱酸化安定性を向上させるために、共重合ポリエステル樹脂のカルボキシル末端基濃度 (AV) が 8 ~ 25 eq / t の範囲で改善する傾向にあることを発見した。更に、共重合ポリエステル樹脂の更なる熱安定性や熱酸化安定性を向上させるため、重合に使用する触媒の種類を変更することを想起した。そして、重合触媒として使用されているアンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物の代わりに、好ましくはアルミニウム化合物とリン化合物の組み合わせを使用すると、樹脂の熱安定性や熱酸化安定性を向上させることができ、しかも重合触媒としての活性にも優れること、そのため、成形品の成形速度、フィルムの成膜速度、繊維の生産性を上げるために樹脂の数平均分子量を下げても、得られる成形品やフィルムの数平均分子量が大きく低下することがなく、これにより成形品の成形性やフィルム成膜性や強度に問題が発生せずに、成形品、フィルム、繊維の製造コストを低下できることを見いだした。

20

30

【0009】

本発明は、上記の知見に基づいて完成されたものであり、以下の (1) ~ (7) の構成を有するものである。

40

(1) ジカルボン酸とジオールを構成成分とする共重合ポリエステル樹脂であって、全ポリエステル樹脂成分中において、ジカルボン酸成分の主成分をテレフタル酸とし、ジオール成分の主成分をエチレングリコールとし、全てのジオール成分を 100 モル%とした場合、ジエチレングリコールの含有量が 7 ~ 30 モル%とトリエチレングリコールの含有量が 0.05 ~ 2 モル%であり、テレフタル酸とジエチレングリコールからなる環状 2 量体の含有量が 7000 ppm 以下であること、及びテレフタル酸とジエチレングリコールとトリエチレングリコールからなる環状 2 量体の含有量が 200 ppm 以下であることを特徴とする共重合ポリエステル樹脂。

(2) カラー b 値が -5.0 ~ 10.0 であることを特徴とする (1) に記載の共重合

50

ポリエステル樹脂。

(3) カルボキシル末端基濃度(AV)が $8 \sim 25 \text{ eq/t}$ であり、共重合ポリエステル樹脂中にアルミニウム原子及びリン原子を含有し、共重合ポリエステル樹脂中のアルミニウム原子の含有量が、 $15 \sim 40 \text{ ppm}$ であり、共重合ポリエステル樹脂中のアルミニウム原子に対するリン原子のモル比が $1.8 \sim 2.6$ であることを特徴とする(1)または(2)に記載の共重合ポリエステル樹脂。

(4) 共重合ポリエステル樹脂を成形して得られた段付成形板の厚み5mmにおけるヘイズ値が10%以下であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂。

(5) (1)～(4)のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする成形品。 10

(6) (1)～(4)のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする熱収縮性フィルム。

(7) (1)～(4)のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする繊維。

【発明の効果】

【0010】

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、連続的にフィルムや成形品や繊維を生産する際にダイスの汚れや、フィルムや成形品への異物付着の発生が少なく、樹脂の熱安定性や熱酸化安定性に必要なリサイクル性、リサイクル時の樹脂の着色が大きく低下するものである。 20

【0011】

また、本発明の共重合ポリエステル樹脂から得た成形品やフィルムや繊維は、リサイクル性、耐熱性や美しい外観を有することができる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の共重合ポリエステル樹脂を具体的に説明する。

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分とジオール成分を構成成分とするポリエステル樹脂である。ジカルボン酸成分の主成分をテレフタル酸とし、ジオール成分の主成分をエチレングリコールとし、全てのジオール成分を100モル%とした場合、ジエチレングリコールの含有量が $7 \sim 30 \text{ mol\%}$ とトリエチレングリコールの含有量が $0.05 \sim 2 \text{ mol\%}$ である。ジカルボン酸成分の主成分をテレフタル酸としているが、これはジカルボン酸成分中、モル%単位で最も多く含むものがテレフタル酸であることを意味する。ジオール成分の主成分をエチレングリコールとしているが、これはジオール成分中、モル%単位で最も多く含むものがエチレングリコールであることを意味する。ジエチレングリコールの含有量は、好ましくは $10 \sim 30 \text{ mol\%}$ 、より好ましくは $15 \sim 25 \text{ mol\%}$ である。トリエチレングリコールの含有量は、好ましくは $0.05 \sim 1.5 \text{ mol\%}$ 、より好ましくは、 $0.1 \sim 1.2 \text{ mol\%}$ である。 30

【0013】

本発明において、テレフタル酸とジエチレングリコールからなる環状2量体、テレフタル酸とジエチレングリコールとトリエチレングリコールからなる環状2量体とは以下の化合物を表す。前者は、テレフタル酸、ジエチレングリコール、テレフタル酸、ジエチレングリコールの順に環状に結合した環状2量体(以下、T2D2と略す)であり、後者は、テレフタル酸、ジエチレングリコール、テレフタル酸、トリエチレングリコールの順に環状に結合した環状2量体(以下T2D1TE1と略す)である。T2D2の含有量が 7000 ppm 以下であること、及びT2D1TE1の含有量が 200 ppm 以下であることを特徴とする。本発明において、「共重合ポリエステル樹脂」とは、ポリエステルと言う化学物質のみではなく、T2D2やT2D1TE1と言ったオリゴマー成分や、後記する触媒成分を含んだものを指す。ただし、ポリエステルと言う化学物質を説明するとき、便宜上、「共重合ポリエステル樹脂」と記載する場合もある。 40

【0014】 50

ジエチレングリコールとトリエチレングリコールの含有量が上記範囲内にあることで、透明性が高い、つまり非晶性である共重合ポリエステル樹脂を得ることが可能となる。ジエチレングリコールとトリエチレングリコールの含有量が、上記範囲の下限未満では、結晶性になるため、成形品やフィルムの透明性が悪くなり十分な透明性が達成できず商品価値がなくなる傾向にある。トリエチレングリコールの含有量が、2モル%を超えると耐熱性が低下する傾向にある。また、この含有量の下限値は生産時の経済性より0.05モル%である。

なお、ここで非晶性とは、ヤマトDP63乾燥機にて120で120分放置した試料を、示差走査型熱量計(DSC)を用いて、-100から300まで20/minで昇温し、次に-100まで50/minで降温し、続いて-100から300まで20/minで昇温する二度の昇温過程のどちらにおいても融解ピークを示さないものを指す。本発明の共重合ポリエステル樹脂は、非晶性であることにより、特に肉厚成形体であっても好適に使用しうるだけの透明性を有することができる。つまり、本測定条件で「非晶性」とであると言うことは、フィルムの透明性を高品質に保つことができ、更には、肉厚なフィルムにしても十分な透明性を維持できることを表す。更にT2D2量も増えることより、連続フィルム成膜時や繊維の押出成形機のダイスの樹脂出口近辺や射出成形機の金型などの汚れが非常に酷くなり、付着した異物が成形体表面に付着して商品価値が低下する傾向にある。また、上記範囲を超えると、遊離のT2D1TE1が多くなり、連続フィルム成膜、繊維押し出し時に押出成形機のダイスの樹脂出口近辺や射出成形機の金型などの汚れが非常に酷くなり、付着した異物がフィルムや成形品や繊維の表面に付着して商品価値が低下する傾向にある。付着するメカニズムは不明であるが、T2D2中のジエチレングリコールの影響で融点やガラス転移温度が低いため粘着性が発現し、接着剤になる。更にT2D1TE1中のジエチレングリコールとトリエチレングリコールの影響で融点やガラス転移温度がT2D2より低くなるため強い粘着性が発現し、T2D2とT2D1TE1の相乗効果によって、成形時やフィルム押出成形機のダイスに付着が大きくなると考えられる。

【0015】

ジエチレングリコールは、共重合ポリエステル樹脂の重合時にエチレングリコールが縮合することでも生成する。この縮合による生成するジエチレングリコールの量は、重合条件や製造する装置によっても変わってくるが、全ジオール成分に対して0.5~2.0モル%程度である。この量も考慮して、原料として添加するジエチレングリコールの量を考えれば良い。

また、トリエチレングリコールは、共重合ポリエステル樹脂の重合時にエチレングリコールとジエチレングリコールが縮合することでも生成する。この縮合による生成するトリエチレングリコールの量は、重合条件や製造する装置によっても変わってくるが、重合開始時にエチレングリコールのみが存在する場合は、全ジオール成分に対して0.01~0.3モル%程度である。この量も考慮して、原料として添加するトリエチレングリコールの量を考えれば良く、あえて原料としてトリエチレングリコールを添加しなくても良い場合もある。

トリエチレングリコールはエチレングリコールとジエチレングリコールの縮合によっても生成するため、上記範囲で制御することが商品価値を維持するために重要である。

【0016】

T2D2の含有量は、好ましくは6000ppm以下、より好ましくは5000ppm以下である。7000ppmを超えると、フィルムや繊維の生産時の押出成形機のダイスの樹脂出口近辺の汚れが酷くなり、付着した異物が成形体表面に付着して表面状態が悪くなり、透明性にも影響して商品価値が低下する。また、成形品の連続射出成形時には射出成形の金型排気口が詰まり、正常な成形品が得られなくなる。また、この含有量の下限値は生産時の経済性より1000ppmである。T2D2の含有量は、後述する実施例の測定方法によって定量した値である。

【0017】

10

20

30

40

50

T 2 D 1 T E 1 の含有量は、好ましくは 1 5 0 p p m、より好ましくは 1 0 0 p p m 以下である。2 0 0 p p m を超えると、フィルムや繊維の生産時の押出成形機のダイスの樹脂出口近辺の汚れが酷くなり、付着した異物が成形体表面に付着して表面状態が悪くなり、透明性にも影響して商品価値が低下する傾向にある。また、成形品の連続射出成形時には射出成形の金型排気口が詰まり、正常な成形体が得られなくなる。また、この含有量の下限値は生産時の経済性より 1 p p m である。T 2 D 1 T E 1 の含有量は、後述する実施例の測定方法によって定量した値である。

【 0 0 1 8 】

本発明の共重合ポリエステル樹脂の主たるジカルボン酸成分はテレフタル酸であり、全ジカルボン酸成分に対するテレフタル酸成分の割合は好ましくは 7 0 モル%以上、より好ましくは 8 0 モル%以上、さらに好ましくは 9 0 モル%以上、最も好ましくは 1 0 0 モル%である。

10

【 0 0 1 9 】

テレフタル酸とともに使用できる他のジカルボン酸成分としては、(1) イソフタル酸、オルソフタル酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル - 4, 4' - ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、(2) アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸、ドデカンジカルボン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、(3) ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

20

【 0 0 2 0 】

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、全ジオール成分がエチレングリコールとジエチレングリコールとトリエチレングリコールで構成されることが好ましいが、本発明の目的とする種々の特性を阻害しない範囲で、他の機能を付与ないし特性を改良するために、他のジオール成分を使用してもよい。全ジオール成分に対するエチレングリコールとジエチレングリコールとトリエチレングリコールの合計量は 8 5 モル%以上が好ましく、より好ましくは 9 0 モル%以上、さらに好ましくは 9 5 モル%以上、最も好ましくは 1 0 0 モル%である。

【 0 0 2 1 】

他のジオール成分としては、(1) テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等の脂肪族グリコール類、(2) 1, 3 - シクロヘキサンジメタノール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール等の脂環式グリコール類、(3) p - キシリレングリコール、m - キシリレングリコール等の芳香族グリコール類等が挙げられる。これらの中でも、1, 4 - シクロヘキサンジメタノールが好適である。また、これらのジオール成分は、いずれかを単独で使用しても 2 種以上を任意の割合で組み合わせ使用してもよい。

30

【 0 0 2 2 】

本発明の共重合ポリエステル樹脂には、カルボキシル基、ヒドロキシル基またはそれらのエステル形成性基を 3 個以上有する多官能化合物(例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、グリセリン、トリメチロールプロパン等)を共重合ポリエステル樹脂の酸成分および/またはグリコール成分の 0 . 0 0 1 ~ 5 モル%含有することが異形押し成形性を高める上で好ましい。

40

【 0 0 2 3 】

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、直接エステル化反応と重縮合反応による製造法、あるいはエステル交換反応と重縮合反応による製造法のいずれの方法によっても生産することができる。前記の反応は、回分式反応装置で行っても良いし、連続式反応装置で行っても良いが、経済性及び品質の安定性の点で連続式反応装置によるのが好ましい。

【 0 0 2 4 】

連続式反応装置(連続式重縮合法)では、エステル化反応、エステル交換反応及び溶融重縮合反応はそれぞれ 1 段階で行ってもよいが、複数の段階に分けて行うのが好ましい。

50

エステル化反応またはエステル交換反応を複数の段階に分けて行う場合、反応缶数は2缶～3缶が好ましい。また、熔融重縮合を複数の段階に分けて行う場合、反応缶数は3缶～7缶が好ましい。

【0025】

本発明の共重合ポリエステル樹脂を連続式重縮合法で製造する場合、全ジカルボン酸またはそのエステル誘導体1モルに対して1.02～1.5モル、好ましくは1.03～1.4モルの全てのグリコールを含有するスラリーを調製し、これをオリゴマーを含有するエステル化反応工程に連続的に供給する。エステル化反応温度は通常240～270であり、好ましくは250～265である。また、反応缶内の圧力は通常0.2MPa以下、好ましくは0.01～0.05MPaである。また、重縮合反応の温度は通常265～285であり、好ましくは270～280であり、反応缶内の圧力は通常1.5hPa以下、好ましくは0.5hPa以下である。エステル化反応の反応時間は5時間以下が好ましく、特に好ましくは2～3.5時間である。また、重縮合反応の反応時間は3時間以下が好ましく、特に好ましくは1～2時間である。

10

【0026】

本発明の共重合ポリエステル樹脂を回分式重縮合法で製造する場合、エステル化反応温度は通常220～250であり、好ましくは230～245である。また、反応缶内の圧力は通常0.2～0.4MPa、好ましくは0.25～0.30MPaである。また、重縮合反応は1段階で行っても、複数段階に分けて行ってもよい。1段階で行う場合は、漸次減圧および昇温を行い、最終的な温度を260～280、好ましくは265～275の範囲とし、最終的な圧力を、通常3hPa以下、好ましくは0.5hPa以下とする。エステル化反応の反応時間は4時間以下が好ましく、特に好ましくは2～3時間である。また、重縮合反応の反応時間は5時間以下が好ましく、特に好ましくは1～3時間である。

20

【0027】

次に、連続式エステル交換反応によって低重縮合体を製造する場合は、テレフタル酸ジメチルと、テレフタル酸ジメチル1モルに対して1.1～1.6モル、好ましくは1.2～1.5モルのグリコールを含有する溶液を調製し、これをエステル交換反応工程に連続的に供給する。エステル交換反応温度は通常200～270であり、好ましくは230～265である。エステル交換法の場合、重縮合触媒以外にエステル交換触媒を使用することが必要である。得られた低重縮合体を前記の連続式重縮合と同様に反応させる。

30

【0028】

また、回分式エステル交換反応によって低重縮合体を製造する場合は、回分式反応器にテレフタル酸ジメチルと、テレフタル酸ジメチル1モルに対して2.3～2.0モル、好ましくは2.2～2.0モルのグリコールを投入してエステル交換触媒存在下に反応を行う。得られた低重縮合体を前記のエステル化反応による場合と同様にして重縮合させる。

【0029】

重縮合触媒としては、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物、アルミニウム化合物の少なくとも1種を用いることができる。前記アンチモン化合物としては、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイド等が挙げられる。これらの中でも、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドが好ましく、特に好ましくは三酸化アンチモンである。これらのアンチモン化合物は、生成する共重合ポリエステル樹脂に対して50～400ppm含有させることが好ましく、さらに好ましくは100～350ppmであり、特に好ましくは150～300ppmである。

40

【0030】

また、前記ゲルマニウム化合物としては、例えば、結晶性二酸化ゲルマニウム、非晶性二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、蔞酸ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド、亜リン酸ゲルマニウム等の化合物等が挙げられる。これらの中でも、結晶性二酸化ゲル

50

マニウム、非晶性二酸化ゲルマニウムがさらに好ましく、特に好ましくは非晶性二酸化ゲルマニウムである。これらのゲルマニウム化合物は、生成する共重合ポリエステル樹脂に対して10～100ppm含有させることが好ましく、さらに好ましくは30～70ppmであり、特に好ましくは30～50ppmである。

【0031】

また、前記チタン化合物としては、例えば、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネート及びそれらの部分加水分解物、酢酸チタン、蓚酸チタニル、蓚酸チタニルアンモニウム、蓚酸チタニルナトリウム、蓚酸チタニルカリウム、蓚酸チタニルカルシウム、蓚酸チタニルストロンチウム等の蓚酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン、チタンハロゲン化物の加水分解物、シュウ化チタン、フッ化チタン、六フッ化チタン酸カリウム、六フッ化チタン酸アンモニウム、六フッ化チタン酸コバルト、六フッ化チタン酸マンガン、チタンアセチルアセトナート、ヒドロキシ多価カルボン酸又は含窒素多価カルボン酸とのチタン錯体物、チタン及び珪素或いはジルコニウムからなる複合酸化物、チタンアルコキサイドとリン化合物の反応物等が挙げられる。これらの中でも、チタニウムテトライソプロポキシド、チタニウムテトラブトキシド、シュウ酸チタニルカリウムが好ましく、特に好ましくはチタニウムテトラブトキシドである。これらのチタン化合物は、生成する共重合ポリエステル樹脂に対して1～50ppm含有させることが好ましく、さらに好ましくは2～20ppmであり、特に好ましくは3～10ppmである。

【0032】

重縮合触媒として、リサイクル性(耐熱性、熱酸化安定性)から、アルミニウム化合物が好ましい。アルミニウム化合物はリン化合物と併用して用いることが好ましい。本発明の共重合ポリエステル樹脂を製造する際に使用する重合触媒を構成するアルミニウム化合物としては、公知のアルミニウム化合物が限定なく使用できる。

【0033】

アルミニウム化合物としては、具体的には、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム及びアルミニウムアセチルアセトネート、シュウ酸アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物及びこれらの部分加水分解物などが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩及びキレート化合物が好ましく、これらの中でも酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム及びアルミニウムアセチルアセトネートがより好ましく、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム及び水酸化塩化アルミニウムがさらに好ましく、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウムが最も好ましい。

【0034】

重合触媒に用いられるアルミニウム化合物の使用量は、アルミニウム原子として、得られるポリエステル樹脂の全質量に対して15～40ppm残留するようにすることが好ましく、より好ましくは17～38ppmであり、更に好ましくは20～35ppmである。アルミニウム原子の残留量が上記範囲未満の場合、触媒活性が不良となるおそれがある。一方、アルミニウム原子の残留量が上記範囲を越えると、熱安定性及び熱酸化安定性の低下が問題になる場合や、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合がある。なお、上述のように、アルミニウム化合物は、ポリエステル重合時に減圧環境下に置かれても、重合触媒としての使用量のほぼ100%が残留するので、使用量が残留量になると考えてよい。共重合ポリエステル樹脂の特性をやや犠牲にして良い場合、共重合ポリエステル樹脂中のアルミニウム原子の含有量は、9～42ppmであっても良い。

【0035】

重合触媒に用いられるリン化合物は、特に限定されないが、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物を用いると、触媒活性の向上効果が大きく好ましく、これらの中でもホスホン酸系化合物を用いると、触媒活性の向上効果が特に大きく好ましい。

【 0 0 3 6 】

これらのリン化合物のうち、同一分子内にフェノール部を有するリン化合物を用いると、樹脂の熱安定性及び熱酸化安定性の向上効果が大きく好ましい。フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、同一分子内にフェノール部を有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いると、触媒活性の向上効果と樹脂の熱安定性及び熱酸化安定性の向上効果の両方が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上の同一分子内にフェノール部を有するホスホン酸系化合物を用いると、触媒活性の向上効果と樹脂の熱安定性及び熱酸化安定性の向上効果の両方が特に大きく好ましい。

【 0 0 3 7 】

また、同一分子内にフェノール部を有するリン化合物としては、下記一般式(1)、(2)で表される化合物などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

【化1】



【 0 0 3 9 】

【化2】



【 0 0 4 0 】

(一般式(1)~(2)中、 R^1 はフェノール部を含む炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。 R^2 と R^4 の末端どうしは結合していてもよい。)

【 0 0 4 1 】

前記の同一分子内にフェノール部を有するリン化合物としては、例えば、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。その他、下記一般式(3)で表されるリン化合物を挙げることができる。

【 0 0 4 2 】

10

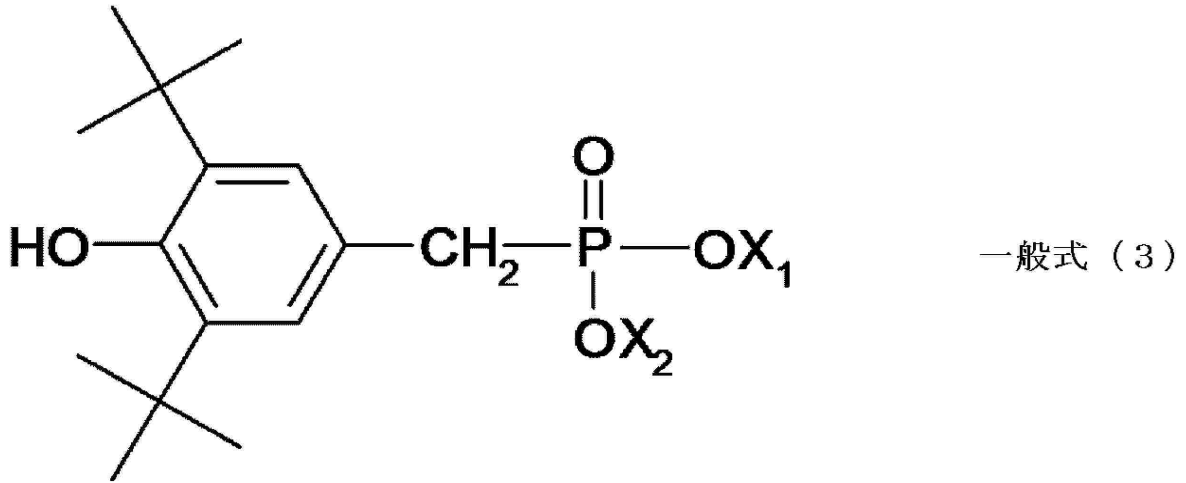
20

30

40

50

【化3】



10

【0043】

一般式(3)中、 X_1 、 X_2 は、それぞれ、水素、炭素数1~4のアルキル基、または1価以上の金属を表す。

また、 X_1 は、金属が2価以上であって、 X_2 が存在しなくても良い。さらには、リン化合物に対して金属の余剰の価数に相当するアニオンが配置されていても良い。

20

金属としては、Li、Na、K、Ca、Mg、Alが好ましい。

【0044】

これらの同一分子内にフェノール部を有するリン化合物をポリエステル重合時に添加すると、アルミニウム化合物の触媒活性が向上するとともに、重合したポリエステル樹脂の熱安定性及び熱酸化安定性も向上する。その理由は、リン化合物中のヒンダートフェノール部分がポリエステル樹脂の熱安定性及び熱酸化安定性を向上させているためと考えられる。この場合、リン化合物の残留量が31ppmより少なくなると、上記の熱安定性及び熱酸化安定性の向上効果が薄れ、結果として、本発明のポリエステル樹脂の熱安定性及び熱酸化安定性の改善効果や着色の改善効果が見られなくなることがある。

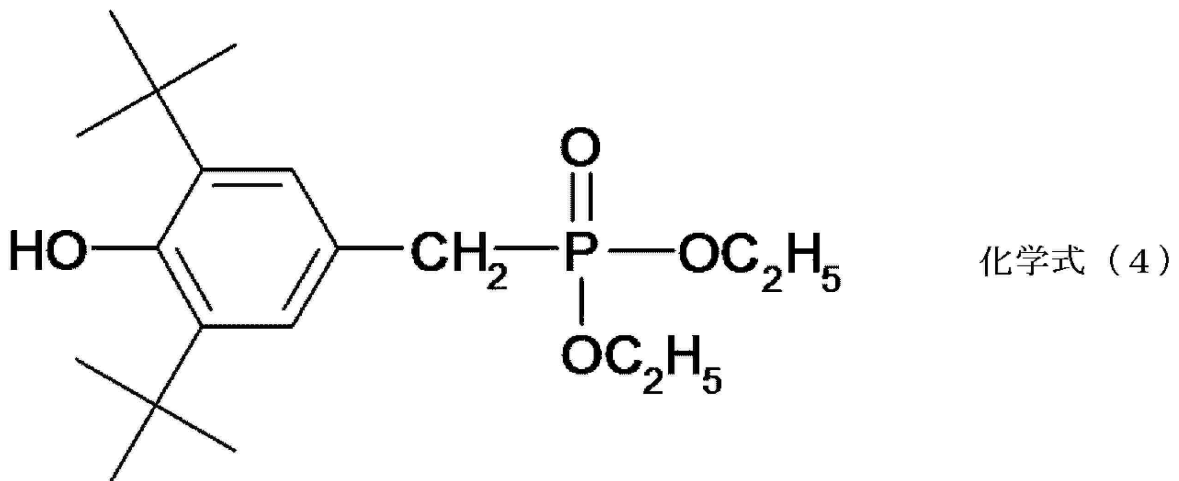
30

【0045】

上記の中でも、重縮合触媒として使用することが好ましいリン化合物は、下記化学式(4)、化学式(5)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

【0046】

【化4】

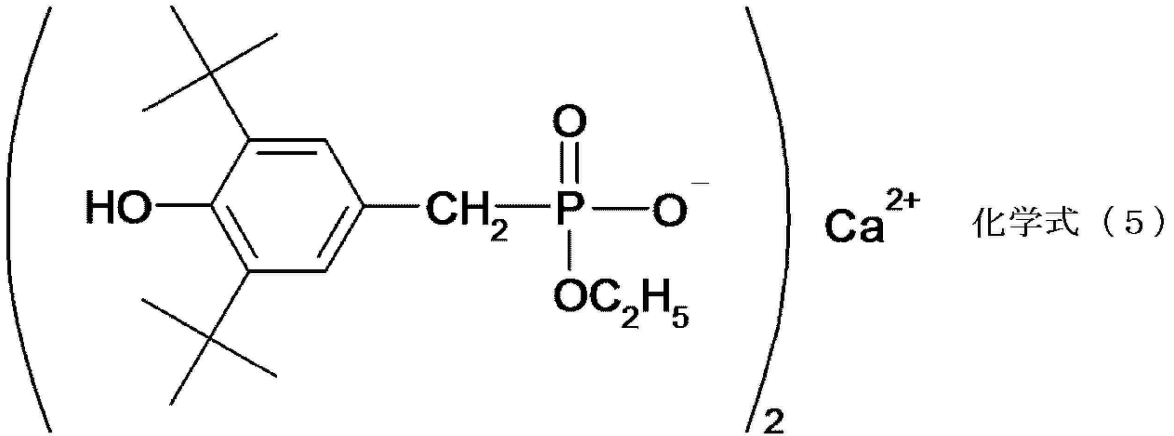


40

【0047】

50

【化5】



10

【0048】

上記の化学式(4)で示される化合物としては、Irganox 1222(ビーエーエスエフ社製)が市販されている。また、化学式(5)にて示される化合物としては、Irganox 1425(ビーエーエスエフ社製)が市販されており、使用可能である。

【0049】

重合触媒に用いられるリン化合物の使用量は、リン原子として、得られる共重合ポリエステル樹脂の全質量に対して31~119ppm残留するようにすることが好ましく、より好ましくは39~105ppmであり、更に好ましくは48~92ppmである。上記の上下限を超える量のリン原子が残存すると、重合活性を低下させる可能性がある。なお、上述のように、リン化合物は、ポリエステル樹脂の重合時に減圧環境下に置かれる際、触媒として系に最初に添加された使用量の一部が系外に除去されるが、この除去量は、ほぼ一定の割合であるため、除去割合を考慮して残留量で規定しても適切であると言える。共重合ポリエステル樹脂の特性をやや犠牲にして良い場合、共重合ポリエステル樹脂中のリン原子の含有量は、19~125ppmであっても良い。

20

【0050】

また、上述のように、本発明では、アルミニウム化合物に対するリン化合物の比率も重要である。具体的には、本発明では、ポリエステル樹脂中のアルミニウム原子に対するリン原子のモル比(P/A1比)は1.8~2.6であることが好ましく、より好ましくは2.0~2.4、更に好ましくは2.1~2.3である。アルミニウム化合物は、単独で重合触媒として使用しても、触媒活性を十分に発揮することができない。アルミニウム化合物に加えてリン化合物も重合触媒として特定の比率で併用することで、触媒活性を十分に高めることができる。ポリエステル樹脂中のアルミニウム原子に対するリン原子のモル比が上記範囲外では、重合触媒としての機能を十分に果たすことができないおそれがある。

30

【0051】

本発明では、上述のアルミニウム化合物及びリン化合物に加えて、本発明の効果を損なわない範囲で、触媒活性をさらに向上させるために、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物等の金属含有重縮合触媒を併用しても良い。その場合、ゲルマニウム化合物は、得られるポリエステル樹脂の質量に対して、ゲルマニウム原子として10ppm以下が好ましく、チタン化合物は、得られるポリエステル樹脂の質量に対して、チタン原子として3ppm以下であることが好ましく、スズ化合物は、得られるポリエステル樹脂の質量に対して、スズ原子として3ppm以下が好ましい。ただし、本発明の目的からは、これらのチタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物等の金属含有重縮合触媒は、極力使用しないことが好ましい。また、重合触媒として一般的に使用されるアンチモン化合物は、上述のように樹脂の熱安定性及び熱酸化安定性の向上効果に劣るので、本発明では使用を控える方がよい。

40

【0052】

50

また、本発明の共重合ポリエステル樹脂の製造においては、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を併用してもよい。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物としては、これら元素の酢酸塩等のカルボン酸塩、アルコキサイド等が挙げられ、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液等として反応系に添加される。

【0053】

直接エステル化法の場合、前記重縮合触媒は、エステル化反応開始前、あるいは加圧エステル化反応終了後から初期重縮合反応開始前までの任意の時点で添加することができる。但し、アンチモン化合物またはチタン化合物を重縮合触媒として使用する場合には、エステル化反応前に添加することが好ましい。また、他の重縮合触媒、熱安定剤、添加物はエステル化反応後に添加することが好ましい。

10

【0054】

また、エステル交換法の場合には、前記重縮合触媒は、エステル交換反応開始前から初期重縮合反応開始前までの任意の時点で添加することができる。但し、チタン化合物は、重縮合触媒としての機能だけでなくエステル交換触媒としての機能も有するので、エステル交換反応開始前に添加することが好ましい。また、他の重縮合触媒、熱安定剤、添加物はエステル交換反応終了後からに添加することが好ましい。エステル交換触媒としては、酢酸マンガン、酢酸マグネシウム、チタニウムテトラブトキサイドなどのチタン化合物などが好適である。エステル交換触媒は、エステル交換反応開始前に添加することが必要である。

【0055】

また、上記のアルミニウム化合物以外の触媒を使用する場合、安定剤として、リン化合物を使用することができる。リン化合物としては、例えば、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸およびそれらの誘導体等が挙げられる。好適な具体例としては、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、亜リン酸、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリブチル、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニルが挙げられる。これらの中でも、リン酸トリメチル、リン酸が特に好適である。これらのリン化合物は、生成する共重合ポリエステルに対して1~100ppm含有させることが好ましく、さらに好ましくは3~70ppmであり、特に好ましくは5~50ppmである。

20

【0056】

共重合ポリエステル樹脂の色調改善のためにコバルト化合物を配合することができる。このコバルト化合物の添加により、特にカラーb値を小さくすることができる。コバルト化合物はコバルト原子として共重合ポリエステル樹脂に対して0.5~30ppm含有させることが好ましく、さらに好ましくは1~20ppm、特に好ましくは1~15ppmの範囲である。コバルト原子の含有量が上記範囲を越えると、コバルト金属の還元により共重合ポリエステル樹脂が黒ずんだり、青味が強くなったりし、カラーL値が50未満となったり、カラーb値が-5未満となったりし、商品価値が低下する。コバルト化合物としては、酢酸コバルト、塩化コバルト、安息香酸コバルト、クロム酸コバルト等が挙げられる。これらの中では、酢酸コバルトが好ましい。

30

【0057】

上記の連続式重縮合法または回分式重縮合法で得られた共重合ポリエステル樹脂は、通常、反応缶の底部に設けた抜き出し口からストランド状に抜き出し、水冷後、チップ状またはシート状にカットされる。

40

【0058】

本発明のトリエチレングリコール量を制御しながら、遊離のT2D2やT2D1TE1の含有量が少ない共重合ポリエステル樹脂は、次のような方法で製造することができる。エステル化反応又はエステル交換反応の途中、もしくは反応後に特定のジオール成分を追加添加して、重縮合反応を行う方法が好ましい。特定のジオール成分は、ジエチレングリコールやトリエチレングリコールであることが好ましく、ジエチレングリコールであるこ

50

とがより好ましい。

例えば、追加で添加する量を考慮した量の原料モノマーを先に、エステル化反応又はエステル交換反応させ、その反応後にジエチレングリコールを添加、5分以上攪拌後に重縮合する。追加で添加するジエチレングリコール成分は、全ジエチレングリコール成分の7.5～30モル%であることが好ましい。

他には、追加で添加する量を考慮した量の原料モノマーを先に、エステル化反応又はエステル交換反応させ、その反応途中でジエチレングリコールを添加、更に反応後にジエチレングリコールを追加添加して、5分以上攪拌後に重縮合する。追加で添加するジエチレングリコール成分は、全ジエチレングリコール成分の5～20モル%であることが好ましい。

10

更には、追加で添加する量を考慮した量の原料モノマーを先に、エステル化反応又はエステル交換反応させ、その反応途中でジエチレングリコールとトリエチレングリコールを添加、更に反応後にジエチレングリコールを追加添加して、5分以上攪拌後に重縮合する。追加で添加するジオール（ジエチレングリコール+トリエチレングリコール）成分は、全ジオール（ジエチレングリコール+トリエチレングリコール）成分の7.5～30モル%であることが好ましい。

【0059】

トリエチレングリコールはエチレングリコールとジエチレングリコールの縮合によっても生成するため、エステル化反応又はエステル交換反応の途中、もしくは反応後に特定のジオール成分を追加添加・攪拌することで、エステル化反応又はエステル交換反応で生成するトリエチレングリコールの量を制御し、更には重縮合反応中に、既にエステル化反応又はエステル交換反応で生成した環状のT2D2やT2D1TE1を開環させて、T2D2やT2D1TE1を減少しているものと考えられる。

20

更に、ストランド状に抜き出し、水冷後、チップ状またはシート状やカットした物をジエチレングリコールやトリエチレングリコールの蒸気中に一定時間接触することで、T2D2やT2D1TE1を減少させることも出来る、詳しくメカニズムは不明であるが、ジエチレングリコールやトリエチレングリコールの蒸気によって、環状のT2D2やT2D1TE1を開環すると思われる。

【0060】

上記のようにして得られた共重合ポリエステル樹脂は、末端カルボキシル基濃度が、ポリマー1トン当たり8～25当量であることが好ましい。末端カルボキシル基濃度は、23当量/トン以下がより好ましい。末端カルボキシル基濃度が上記範囲であることにより、共重合ポリエステル樹脂の着色を抑制することに寄与することができる。共重合ポリエステル樹脂の着色がやや劣っていても良い場合、末端カルボキシル基濃度は32当量/t以下でも良い。生産性（反応時間）を考慮しなければ、末端カルボキシル基濃度の下限は0当量/tである。

30

【0061】

本発明の共重合ポリエステル樹脂の数平均分子量は、好ましくは15000～30000、より好ましくは17000～28000、さらに好ましくは18000～27000である。数平均分子量が上記範囲未満であると、結晶性が上がりヘイズが高くなり、更に樹脂凝集力不足のために成形品の強伸度が不足し、脆くなって使用できないことがある。一方、上記範囲を越えると、熔融粘度が上がり過ぎるために、種々の成形加工に最適な温度も上がってしまい、熱安定性が悪く、シート成膜性が低下し、更には、前記のT2D2やT2D1TE1が増加し、結果的に成形体の透明性が悪化してしまう。

40

【0062】

本発明の共重合ポリエステル樹脂のガラス転移温度は、40以上120未満が好ましく、より好ましくは、45以上115未満であり、さらに好ましくは、50以上110未満であり、特に好ましくは、50以上70未満である。ここでガラス転移温度とは、示差走査型熱量計（DSC）を用いて、20/minで昇温して測定した値を指す。ガラス転移温度が上記範囲未満の場合、異形押し出し成形品が夏季に屋外で使用さ

50

れる場合や、夏季に密閉状態で行う製品輸送時や倉庫保管時においては、フィルムや異形押出し成形品が熱変形を起し問題が多発する。また、ガラス転移温度が上記範囲を超えた場合、シートの成膜性や透明性が低下する傾向にあり、用途によっては使用できない場合がある。

【0063】

本発明の共重合ポリエステル樹脂のカラーb値は、-5.0～10.0が好ましく、下限は-3.0がより好ましく、さらに好ましくは-2.5であり、上限は8がより好ましく、さらに好ましくは7である。カラーb値が10.0を超えると、共重合ポリエステル樹脂の黄色味が強くなり色調の点で好ましくない。一方、カラーb値が-5.0よりも負の方に数値が大きくなると、共重合ポリエステル樹脂の青味が目立つようになり、用途によ

10

【0064】

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、金型温度10において成形して得られた段付成形板の厚さ5mm部位におけるヘイズ値は、15%以下であることが好ましく、さらに好ましくは10%以下、特に好ましくは7%以下である。ヘイズ値が上記値を越えると、成形品やフィルムの透明性が悪化し、透明性の要求が厳しい用途では使用できない場合がある。

【0065】

本発明の共重合ポリエステル樹脂には、用途に応じて他の成分も適宜添加することができる。例えば、耐衝撃性向上剤、充填剤、紫外線吸収剤、表面処理剤、滑剤、光安定剤、顔料、帯電防止剤、抗菌剤、架橋剤、イオウ系酸化防止剤、難燃剤、可塑剤、加工助剤、発泡剤等を添加することができる。本発明の共重合ポリエステルは、従来からPETやポリ塩化ビニルなどで一般的に用いられている押出ブロー成形、絞り成形、射出成形、異形押出成形、カレンダー加工成形などにより、各種の成形体に好適に成形される。

20

【実施例】

【0066】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、共重合ポリエステル樹脂の特性は以下の方法に従って測定した。

【0067】

1) 数平均分子量

溶剤としてクロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール混合溶媒(容量比=9/1)、および検定標準としてポリスチレンを用いるウォーターズ(Waters)ゲル透過クロマトグラフィーによって測定した。クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール混合溶媒(容量比=9/1)を溶離液としてポリスチレン換算の測定値を得た。

30

【0068】

2) 共重合ポリエステル樹脂の極限粘度(IV)

60で24時間乾燥した試料0.1gを精秤し、25mLのフェノール/テトラクロロエタン(3/2(質量比))の混合溶媒に溶解し、オストワルド粘度計を用いて30で測定した。

【0069】

3) T2D2含有量

共重合ポリエステル樹脂50mgをヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム混合液(容量比=1/9)1mLに溶解し、さらにクロロホルム4mLを加えて希釈した。これにメタノール10mLを加えてポリマーを沈殿させた後、遠心分離した。遠心分離後の上清を濃縮乾固し、ジメチルホルムアミド0.4mLで再溶解して、高速液体クロマトグラフによりT2D2含有量を測定した。

40

装置: Waters ACQUITY UPLC

カラム: Waters BEH-C18 2.1×150mm(Waters製)

【0070】

4) T2D1TE1含有量

50

上記 T 2 D 2 含有量測定と同様の方法で、高速液体クロマトグラフにより T 2 D 1 T E 1 含有量を測定した。

【 0 0 7 1 】

5) 共重合ポリエステル樹脂の組成比

共重合ポリエステル樹脂試料約 5 m g を重クロロホルムとトリフルオロ酢酸の混合溶液 (体積比 9 / 1) 0 . 7 m l に溶解し、¹H - N M R (v a r i a n 製、U N I T Y 5 0) を使用して求めた。

【 0 0 7 2 】

6) 色調

共重合ポリエステル樹脂のチップのカラーをカラーメーター (日本電色社製、M o d e l 1 1 0 0 1 D P) を使用し測定し、カラー b 値を求めた。

10

【 0 0 7 3 】

7) ヘイズ値

射出成形機 (名機製作所製、M - 1 5 0 C - D M) を使用して、2 8 0 ° で共重合ポリエステル樹脂を溶融させ、金型温度 1 0 0 ° で厚さ 2 ~ 1 1 m m の段付成形板を成形し、厚さ 5 m m の部位をヘイズメーター (日本電色社製、M o d e l N D H 2 0 0 0) にてヘイズ値 (%) を測定した。

【 0 0 7 4 】

8) 成形試験 (シート成膜評価)

乾燥した共重合ポリエステル樹脂試料をシート用ダイス付き押出機に投入して 2 日間、約 0 . 5 m m 厚みのシートを連続成形した。次の基準によりダイス出口の汚れ付着状況及びシート表面の状態を肉眼で評価した。

20

(評価基準)

○ : ダイス出口汚れ物付着がほとんどなく、シート表面状態良好

○ : ダイス出口汚れ物付着が僅かにあるが、シート表面状態良好

○ : ダイス出口汚れ物付着が少しあり、シート表面に付着異物少しあり

× : ダイス出口汚れ物付着が非常に酷く、シート表面に付着物多数あり

【 0 0 7 5 】

9) 共重合ポリエステル樹脂の D S C 測定

ヤマト D P 6 3 乾燥機にて、1 2 0 ° で 1 2 0 分放置した試料を、示差走査型熱量計 (D S C) を用いて、- 1 0 0 ° ~ 3 0 0 ° まで 2 0 ° / m i n で昇温し、次に - 1 0 0 ° まで 5 0 ° / m i n で降温し、続いて - 1 0 0 ° ~ 3 0 0 ° まで 2 0 ° / m i n で昇温する二度の昇温過程において融解ピークを示すかどうかを確認し、二度の昇温過程のどちらにおいても融解ピークを示さないものを「 ○」、どちらか一方でも示すものを「 × 」とする。

30

【 0 0 7 6 】

10) 熱安定性評価 : 熱酸化分解パラメーター (T D)

乾燥した共重合ポリエステル樹脂のチップ 3 g をガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で 2 8 0 ° のオイルバスに 1 2 0 分浸漬させ溶融させる。次式により求める。

加熱した後の [I V]_{f 1} を測定した。T D は、下記のように求めた。ただし、[I V]_i 及び [I V]_{f 1} はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後の I V (d L / g) を指す。

40

$$T D = 0 . 2 4 5 \{ [I V]_{f 1}^{-1 \cdot 4 7} - [I V]_i^{-1 \cdot 4 7} \}$$

共重合ポリエステル樹脂の熱酸化分解パラメーター (T D) は、値が小さい方が、熱安定性が高いことを表す。

【 0 0 7 7 】

(実施例 1)

予め反応物が残存している第 1 エステル化反応缶に、ジカルボン酸成分として高純度テレフタル酸 (T P A)、グリコール成分としてエチレングリコール (E G)、ジエチレングリコール (D E G)、及びトリエチレングリコール (T E G)、ジカルボン酸成分に対する全グリコール成分のモル比 (G / A) を 2 . 2 に調製したスラリーを連続的に供給し

50

た。次いで、攪拌下、缶内圧力 0.15 MPa、257 の条件下で、平均滞留時間が 3 時間となるようにエステル化反応を行った。この反応物を第 2 エステル化反応缶に移送し、缶内圧力 0.05 MPa で攪拌下、257 の条件下で、平均滞留時間が 1 時間となるようにエステル化反応を行った。次いで、このエステル化反応物を第 3 エステル化反応缶に移送し、攪拌下、缶内圧力 0.05 MPa、257 の条件下でエステル化反応を行った。

生成したオリゴマーに、ジエチレングリコールをエステル化反応前に添加した量の 20 % に相当する量を目標組成に一致するように添加して 15 分間、攪拌し、反応させた。

【0078】

このエステル化反応生成物に、アルミニウム化合物（塩基性酢酸アルミニウム）のエチレングリコール溶液およびリン化合物（Irganox 1222：前述の化学式（4）の化合物）のエチレングリコール溶液を一定量添加して、第 1 重縮合反応缶に連続的に供給し、攪拌下、261、6.7 kPa で 1 時間、次いで第 2 重縮合反応缶で攪拌下、272、0.6 kPa で 1 時間、さらに最終重縮合反応缶で攪拌下、275、0.10 ~ 0.20 kPa で 1 時間かけて重縮合反応を行った。重縮合反応後、ポリマーフィルターを通過させ、熔融状態の共重合ポリエステルをダイのノズルからストランド状に抜き出し、クーリングバスで水冷後、チップ状にカッティングした。数平均分子量は 19,000 であった。

評価結果を表 1 に示す。本実施例で得られた共重合ポリエステル樹脂を 8) の方法によりシート成形で評価したが、成形性は良好であった。

【0079】

（実施例 2）

予め反応物が残存している第 1 エステル化反応缶に、ジカルボン酸成分として高純度テレフタル酸（TPA）、グリコール成分としてエチレングリコール（EG）及びジエチレングリコール、ジカルボン酸成分に対する全グリコール成分のモル比（G/A）を 2.2 に調製したスラリーを連続的に供給した。次いで、攪拌下、缶内圧力 0.15 MPa、257 の条件下で、平均滞留時間が 3 時間となるようにエステル化反応を行った。この反応物を第 2 エステル化反応缶に移送し、缶内圧力 0.05 MPa で攪拌下、257 の条件下で、平均滞留時間が 1 時間となるようにエステル化反応を行った。次いで、このエステル化反応物を第 3 エステル化反応缶に移送し、攪拌下、缶内圧力 0.05 MPa、257 の条件下でエステル化反応を行った。

生成したオリゴマーに、ジエチレングリコールをエステル化反応前に添加した量の 20 % に相当する量を目標組成に一致するように添加して 15 分間、攪拌し、反応させた。

【0080】

このエステル化反応生成物に、アルミニウム化合物（塩基性酢酸アルミニウム）のエチレングリコール溶液およびリン化合物（Irganox 1222：前述の化学式（4）の化合物）のエチレングリコール溶液を一定量添加して、第 1 重縮合反応缶に連続的に供給し、攪拌下、261、6.7 kPa で 1 時間、次いで第 2 重縮合反応缶で攪拌下、272、0.6 kPa で 1 時間、さらに最終重縮合反応缶で攪拌下、275、0.10 ~ 0.20 kPa で 1 時間かけて重縮合反応を行った。重縮合反応後、ポリマーフィルターを通過させ、熔融状態の共重合ポリエステルをダイのノズルからストランド状に抜き出し、クーリングバスで水冷後、チップ状にカッティングした。数平均分子量は 20,000 であった。

【0081】

評価結果を表 1 に示す。本実施例で得られた共重合ポリエステル樹脂を 8) の方法によりシート成形で評価したが、成形性は良好であった。

【0082】

（実施例 3 ~ 5）

実施例 2 と同様にして反応させて共重合ポリエステル樹脂を得た。評価結果を表 1 に示す。本実施例で得られた共重合ポリエステル樹脂を 8) の方法によりシート成形で評価し

10

20

30

40

50

たが、成形性は良好であった。

【0083】

(実施例6)

予め反応物が残存している第1エステル化反応缶に、ジカルボン酸成分として高純度テレフタル酸(TPA)、グリコール成分としてエチレングリコール(EG)及びジエチレングリコール(DEG)、ジカルボン酸成分に対する全グリコール成分のモル比(G/A)を1.6に調製したスラリーを連続的に供給した。次いで、攪拌下、缶内圧力0.15 MPa、257 の条件下で、平均滞留時間が3時間となるようにエステル化反応を行った。この反応物を第2エステル化反応缶に移送し、缶内圧力0.05 MPaで攪拌下、257 の条件下で、平均滞留時間が1時間となるようにエステル化反応を行った。次いで、このエステル化反応物を第3エステル化反応缶に移送し、攪拌下、缶内圧力0.05 MPa、257 の条件下でエステル化反応を行った。

10

生成したオリゴマーに、ジエチレングリコールをエステル化反応前に添加した量の20%に相当する量を目標組成に一致するように添加して15分間、攪拌し、反応させた。

【0084】

このエステル化反応生成物に、アルミニウム化合物(塩基性酢酸アルミニウム)のエチレングリコール溶液およびリン化合物(Irganox 1222:前述の化学式(4)の化合物)のエチレングリコール溶液を一定量添加して、第1重縮合反応缶に連続的に供給し、攪拌下、261、6.7 kPaで1時間、次いで第2重縮合反応缶で攪拌下、272、0.6 kPaで1時間、さらに最終重縮合反応缶で攪拌下、275、0.10~0.20 kPaで1時間かけて重縮合反応を行った。重縮合反応後、ポリマーフィルターを通過させ、溶融状態の共重合ポリエステルをダイのノズルからストランド状に抜き出し、クーリングバスで水冷後、チップ状にカッティングした。数平均分子量は20,000、ポリマーカルボキシル末端基濃度が24 eq/tの共重合ポリエステル樹脂を得た。評価結果を表1に示す。本実施例で得られた共重合ポリエステル樹脂を8)の方法によりシート成形で評価した所、成形性は良好であったが、レジンカラーが4.5、熱安定性評価が0.10と若干の低下は見られた。

20

【0085】

(実施例7)

攪拌機及び留出コンデンサーを有する、容積10Lのエステル化反応槽に、テレフタル酸(TPA)2414質量部、エチレングリコール(EG)とジエチレングリコール(DEG)を投入し、触媒として三酸化アンチモンと酢酸コバルトのエチレングリコール溶液を生成共重合ポリエステル樹脂に対してアンチモン金属が250 ppmとコバルト金属10 ppmが含有するように添加した。

30

その後、反応系内を最終的に240 となるまで徐々に昇温し、圧力0.25 MPaでエステル化反応を180分間行った。反応系内からの留出水が出なくなるのを確認した後、反応系内を常圧に戻し、生成したオリゴマーに、ジエチレングリコールをエステル化反応前に添加した量の20%に相当する量とジエチレングリコールを目標組成に一致するように添加して約15分間、攪拌し、反応させた。リン酸トリメチルのエチレングリコール溶液を生成共重合ポリエステルに対して残存リン原子が50 ppm含有するように添加した。

40

【0086】

得られたオリゴマーを重縮合反応槽に移送し、徐々に昇温しながら減圧し最終的に温度が270 で、圧力が0.2 hPaになるようにした。固有粘度に対応する攪拌翼のトルク値が所望の数値となるまで反応させ、重縮合反応を終了した。得られた溶融共重合ポリエステル樹脂を重縮合槽下部の抜き出し口からストランド状に抜き出し、水槽で冷却した後チップ状に切断した。数平均分子量は19000であった。実施例1と同様に加熱処理を行った。

結果を表1に示す。本実施例で得られた共重合ポリエステル樹脂を8)の方法によりシート成形で評価したが、成形性は良好であった。段付き成形板のヘイズと熱安定性が、少

50

し劣っている傾向にあったが問題なかった。

【0087】

(実施例8、9)

実施例2と同様にして反応させて共重合ポリエステル樹脂を得た。評価結果を表1に示す。本実施例で得られた共重合ポリエステル樹脂を8)の方法によりシート成形で評価したが、成形性は良好であった。段付き成形板のヘイズが、少し劣っている傾向にあったが問題なかった。

【0088】

(実施例10)

予め反応物が残存している第1エステル化反応缶に、ジカルボン酸成分として高純度テレフタル酸(TPA)、グリコール成分としてエチレングリコール(EG)及びジエチレングリコール(DEG)、ジカルボン酸成分に対する全グリコール成分のモル比(G/A)を2.2に調製したスラリーを連続的に供給した。次いで、攪拌下、缶内圧力0.15MPa、257の条件下で、平均滞留時間が4時間となるようにエステル化反応を行った。この反応物を第2エステル化反応缶に移送し、缶内圧力0.05MPaで攪拌下、257の条件下で、平均滞留時間が2時間となるようにエステル化反応を行った。次いで、このエステル化反応物を第3エステル化反応缶に移送し、攪拌下、缶内圧力0.05MPa、257の条件下でエステル化反応を行った。

生成したオリゴマーに、ジエチレングリコールをエステル化反応前に添加した量の20%に相当する量を目標組成に一致するように添加して15分間、攪拌し、反応させた。

【0089】

このエステル化反応生成物に、アルミニウム化合物(塩基性酢酸アルミニウム)のエチレングリコール溶液およびリン化合物(Irganox1222:前述の化学式(4)の化合物)のエチレングリコール溶液を一定量添加して、第1重縮合反応缶に連続的に供給し、攪拌下、261、6.7kPaで1時間、次いで第2重縮合反応缶で攪拌下、272、0.6kPaで1時間、さらに最終重縮合反応缶で攪拌下、275、0.10~0.20kPaで1時間かけて重縮合反応を行った。重縮合反応後、ポリマーフィルターを通過させ、熔融状態の共重合ポリエステルをダイのノズルからストランド状に抜き出し、クーリングバスで水冷後、チップ状にカッティングした。数平均分子量は19,000であった。

評価結果を表1に示す。本実施例で得られた共重合ポリエステル樹脂を8)の方法によりシート成形で評価したが、成形性は良好であった。

【0090】

(実施例11)

予め反応物が残存している第1エステル化反応缶に、ジカルボン酸成分として高純度テレフタル酸(TPA)、グリコール成分としてエチレングリコール(EG)及びジエチレングリコール(DEG)、ジカルボン酸成分に対する全グリコール成分のモル比(G/A)を2.2に調製したスラリーを連続的に供給した。次いで、攪拌下、缶内圧力0.15MPa、257の条件下で、平均滞留時間が2.5時間となるようにエステル化反応を行った。この反応物を第2エステル化反応缶に移送し、缶内圧力0.05MPaで攪拌下、257の条件下で、平均滞留時間が0.8時間となるようにエステル化反応を行った。次いで、このエステル化反応物を第3エステル化反応缶に移送し、攪拌下、缶内圧力0.05MPa、257の条件下でエステル化反応を行った。

生成したオリゴマーに、ジエチレングリコールをエステル化反応前に添加した量の20%に相当する量を目標組成に一致するように添加して15分間、攪拌し、反応させた。

【0091】

このエステル化反応生成物に、アルミニウム化合物(塩基性酢酸アルミニウム)のエチレングリコール溶液およびリン化合物(Irganox1222:前述の化学式(4)の化合物)のエチレングリコール溶液を一定量添加して、第1重縮合反応缶に連続的に供給し、攪拌下、261、6.7kPaで1時間、次いで第2重縮合反応缶で攪拌下、27

2、0.6 kPaで1時間、さらに最終重縮合反応缶で攪拌下、275、0.10～0.20 kPaで1時間かけて重縮合反応を行った。重縮合反応後、ポリマーフィルターを通過させ、熔融状態の共重合ポリエステルをダイのノズルからストランド状に抜き出し、クーリングバスで水冷後、チップ状にカッティングした。数平均分子量は19,000であった。

評価結果を表1に示す。本実施例で得られた共重合ポリエステル樹脂を8)の方法によりシート成形で評価したが、成形性は良好であった。色調、段付き成形板のヘイズ及び熱安定性が、少し劣っている傾向にあったが問題なかった。

【0092】

(比較例1)

予め反応物が残存している第1エステル化反応缶に、ジカルボン酸成分として高純度テレフタル酸(TPA)、グリコール成分としてエチレングリコール(EG)をジカルボン酸成分に対する全グリコール成分のモル比(G/A)を2.0に調製したスラリーを連続的に供給した。次いで、攪拌下、缶内圧力0.17 MPa、255の条件下で、平均滞留時間が3時間となるようにエステル化反応を行った。この反応物を第2エステル化反応缶に移送し、缶内圧力0.05 MPaで攪拌下、261の条件下で、平均滞留時間が1時間となるようにエステル化反応を行った。次いで、このエステル化反応物を第3エステル化反応缶に移送し、攪拌下、缶内圧力0.05 MPa、266～267の条件下でエステル化反応を行った。このエステル化反応生成物に、アルミニウム化合物(塩基性酢酸アルミニウム)のエチレングリコール溶液およびリン化合物(Irganox 1222：前述の化学式(4)の化合物)のエチレングリコール溶液を一定量添加し、第1重縮合反応缶に連続的に供給し、攪拌下、268、4.7 kPaで1時間、次いで第2重縮合反応缶で攪拌下、270、0.57 kPaで1時間、さらに最終重縮合反応缶で攪拌下、274、0.17 kPaで1時間かけて重縮合反応を行った。重縮合反応後、ポリマーフィルターを通過させ、熔融状態の共重合ポリエステルをダイのノズルからストランド状に抜き出し、クーリングバスで水冷後、チップ状にカッティングした。数平均分子量は19000であった。評価結果を表1に示す。環状オリゴマー量の測定は実施しなかった。

【0093】

(比較例2)

実施例2と同様の合成方法を用いてDEG量を5モル%に調整して合成し、評価を実施した。DEGが少ないと、いずれの評価に於いても劣っていた。評価結果を表1に示す。

【0094】

(比較例3)

実施例2と同様の合成方法を用いてDEG量を34モル%に調整して合成し、評価を実施した。DEGが多いと、シート成膜評価、熱安定性が劣っていた。評価結果を表1に示す。

【0095】

(比較例4)

実施例2と同様の合成方法を用いてDEG量を19モル%、TEG量を2.5モル%に調整して合成し、評価を実施した。TEGが多いと、いずれの評価に於いても劣っていた。評価結果を表1に示す。

【0096】

(比較例5)

予め反応物が残存している第1エステル化反応缶に、ジカルボン酸成分として高純度テレフタル酸(TPA)、グリコール成分としてエチレングリコール(EG)及びジエチレングリコール、ジカルボン酸成分に対する全グリコール成分のモル比(G/A)を2.2に調製したスラリーを連続的に供給した。次いで、攪拌下、缶内圧力0.15 MPa、257の条件下で、平均滞留時間が3時間となるようにエステル化反応を行った。この反応物を第2エステル化反応缶に移送し、缶内圧力0.05 MPaで攪拌下、257の条件下で、平均滞留時間が1時間となるようにエステル化反応を行った。次いで、このエス

10

20

30

40

50

テル化反応物を第3エステル化反応缶に移送し、攪拌下、缶内圧力0.05MPa、257の条件下でエステル化反応を行った。

【0097】

このエステル化反応生成物に、アルミニウム化合物（塩基性酢酸アルミニウム）のエチレングリコール溶液およびリン化合物（Irganox 1222：前述の化学式（4）の化合物）のエチレングリコール溶液を一定量添加して、第1重縮合反応缶に連続的に供給し、攪拌下、261、6.7kPaで1時間、次いで第2重縮合反応缶で攪拌下、272、0.6kPaで1時間、さらに最終重縮合反応缶で攪拌下、275、0.10~0.20kPaで1時間かけて重縮合反応を行った。重縮合反応後、ポリマーフィルターを通過させ、熔融状態の共重合ポリエステルをダイのノズルからストランド状に抜き出し、クーリングバスで水冷後、チップ状にカッティングした。数平均分子量は20,000であった。T2D1TE1、T2D2が多くなり、シート成膜評価、ヘイズの評価に於いて劣っていた。評価結果を表1に示す。

【0098】

10

20

30

40

50

【表 1】

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
樹脂組成 (mol%)	テレフタル酸	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	エチレングリコール	80.9	82.5	79.3	70.1	82.8	91.2	77.8	82.5	82.5	82.5	99.05	94.4	64.8	78.5	79.6
	ジエチレングリコール	18.0	17.0	20.0	29.0	17.0	8.2	21.0	17.0	17.0	17.0	0.90	5.0	34.0	19.0	20.0
	トリエチレングリコール	1.1	0.5	0.7	0.9	0.2	0.6	1.2	0.5	0.5	0.5	0.05	0.6	1.2	2.5	0.4
環状オリゴマー	T 2 D 2	5300	4800	5900	4900	3200	4000	5800	4600	5100	4200	-	6800	7700	7800	7200
	T 2 D 1 T E 1	98	43	98	123	21	52	76	43	80	43	-	180	230	250	210
樹脂物性	数平均分子量	20000	19000	18000	19000	19000	20000	19000	19000	19000	19000	19000	19000	19000	19000	18000
	カルボキシル末端基濃度 (NV)	16	12	12	14	8	24	12	12	12	3	30	15	19	10	12
	カラーb値	2.3	2.2	3.0	3.0	2.3	4.5	2.3	2.2	2.2	1.5	9.5	3.3	10.2	3.9	3.0
	Tg (°C)	58	59	56	52	59	64	56	59	59	58	59	78	72	48	58
残存金属量 (ppm)	アルミニウム	30	30	30	30	30	35	-	45	10	30	30	30	30	30	30
	リン	77	77	77	87	65	90	50	120	20	77	77	77	77	77	77
	アンチモン	-	-	-	-	-	-	250	-	-	-	-	-	-	-	-
	コバルト	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-
シート成膜評価	アルミニウム原子に対するリン原子のモル比	2.2	2.2	2.2	2.5	1.9	2.2	-	2.3	1.7	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
	○ ◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
段付き成形板のヘイズ (%)	DSC測定	4.3	4.4	1.5	4.3	1.0	4.8	9.8	9.5	4.5	9.9	30.0	16.0	4.6	16.5	10.1
	TD	0.04	0.04	0.06	0.06	0.09	0.10	0.12	0.02	0.05	0.03	0.01	0.11	0.19	0.15	0.07

【産業上の利用可能性】

【0099】

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、透明性、色調および成形性に優れ、成形ダイスの汚れや成形品やフィルムへの異物付着の発生が少ないので、経済性に優れ、商品価値の高い成形体を有利に与えることができ、産業界に寄与することが大である。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭62-260142(JP,A)
特開平04-122941(JP,A)
特開2011-068880(JP,A)
国際公開第2021/172303(WO,A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C08G63/91
C08J5/18
D01F6/84