

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6036820号
(P6036820)

(45) 発行日 平成28年11月30日(2016.11.30)

(24) 登録日 平成28年11月11日(2016.11.11)

(51) Int.Cl.	F 1
CO 8 G 63/78 (2006.01)	CO 8 G 63/78
CO 8 G 63/672 (2006.01)	CO 8 G 63/672

請求項の数 8 (全 27 頁)

(21) 出願番号	特願2014-518721 (P2014-518721)	(73) 特許権者	000004466
(86) (22) 出願日	平成25年5月30日(2013.5.30)		三菱瓦斯化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/065030		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(87) 国際公開番号	W02013/180215	(74) 代理人	100079108
(87) 国際公開日	平成25年12月5日(2013.12.5)		弁理士 稲葉 良幸
審査請求日	平成28年3月24日(2016.3.24)	(74) 代理人	100109346
(31) 優先権主張番号	特願2012-123137 (P2012-123137)		弁理士 大貫 敏史
(32) 優先日	平成24年5月30日(2012.5.30)	(74) 代理人	100134120
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 内藤 和彦
		(72) 発明者	山内 達也
			新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地
			三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内
		(72) 発明者	枝廣 純一
			新潟県新潟市北区太夫浜新割182番地
			三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジカルボン酸構成単位とジオール構成単位とからなり、前記ジオール構成単位の少なくとも一部が環状アセタール骨格を有するジオール構成単位である、ポリエステル樹脂の製造方法であり、

下記工程(1)～(4-2)を有する、ポリエステル樹脂の製造方法。

工程(1)：ジカルボン酸(G)、ジカルボン酸(G)と環状アセタール骨格を有しないジオール(B)からなるポリエステル樹脂、及びジカルボン酸ジアルキルエステル(E)からなる群より選ばれるいずれか1種以上と、環状アセタール骨格を有しないジオール(B)と、を反応させて、下記式(1)で表されるジヒドロキシエステル(F)を得る工程

10

工程(2)：前記ジヒドロキシエステル(F)と、環状アセタール骨格を有するジオール(A)とをエステル交換反応させて、オリゴマーを得る工程、

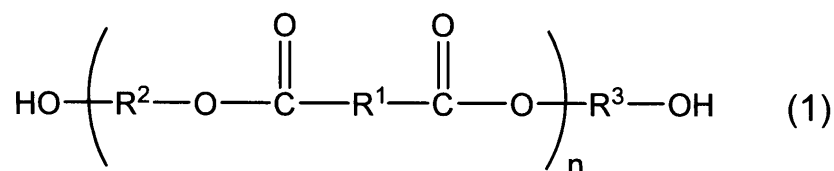
工程(3)：前記オリゴマーを高分子量化する工程、

工程(4-1)：前記工程(2)及び/又は前記工程(3)において前記(B)成分及び/又は前記(A)成分を含むジオール混合物(C)を留去し、前記(C)成分を、pHが10以下である条件下で、前記(C)成分中の前記(A)成分の濃度が0.5質量%以下となるように分解処理する工程、

工程(4-2)：前記工程(4-1)を経た前記(C)成分を蒸留して、前記(B)成分を含む精製ジオール(B1)を得る工程。

20

【化 1】



(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立して、2価の置換基であり、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれるいずれかを表す。 n は、1以上200以下である。)

10

【請求項 2】

下記工程(5)を更に有する、請求項1に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

工程(5)：前記(B1)成分を、前記工程(1)に供給する工程。

【請求項 3】

前記工程(4-1)の分解処理が、加熱処理である、請求項1又は2に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 4】

前記加熱処理が、80～250 で1～20時間保持する条件で行われる、請求項3に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

20

【請求項 5】

前記式(1)の R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基である、請求項1～4のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 6】

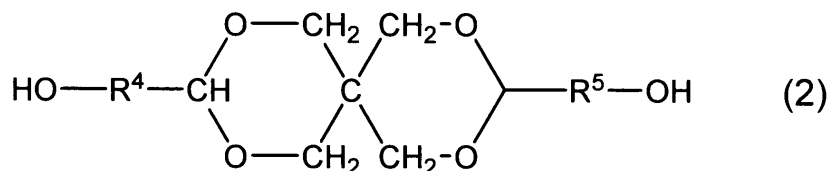
前記式(1)の R^1 は、テレフタル酸、イソフタル酸、及び2,6-ナフタレンジカルボン酸からなる群より選ばれるいずれかに由来する基である、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 7】

前記環状アセタール骨格を有するジオール構成単位が、下記式(2)で表される化合物、又は下記式(3)で表される化合物のいずれかに由来する構成単位である、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

30

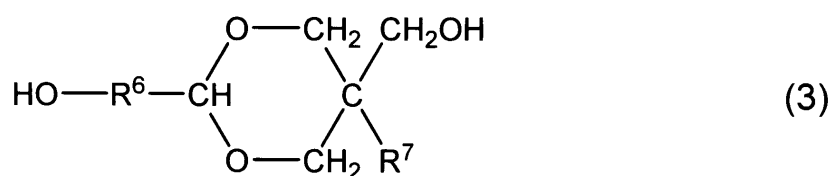
【化 2】



(式中、 R^4 、及び R^5 は、それぞれ独立して、2価の置換基であり、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

40

【化 3】



(式中、 R^6 は、2 価の置換基であり、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれるいずれかを表す。 R^7 は、1 価の置換基であり、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

10

【請求項 8】

前記環状アセタール骨格を有するジオール構成単位が、3, 9 - ビス (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、又は、5 - メチロール - 5 - エチル - 2 - (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 1, 3 - ジオキサンに由来する構成単位である、請求項 7 に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエステル樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレート (以下、PET ということがある。) は透明性、機械的性能、溶融安定性、耐溶剤性、保香性、及びリサイクル性に優れている。そのため、フィルム、シート、中空容器等の材料として広く利用されている。しかしながら、耐熱性等のように十分ではない物性があるため、共重合による改質等が試みられている。

【0003】

30

共重合による改質に関するものとして、例えば、環状アセタール骨格を有する化合物によってポリエステル樹脂を改質することが挙げられる。この具体例としては、ジオールである 3, 9 - ビス (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカンで変性された PET 等が挙げられる (例えば、特許文献 1 参照)。また、テレフタル酸と 1, 4 - ブタンジオール、環状アセタール骨格を有するジオールをモノマーとして用いたポリエステル樹脂等も挙げられる (例えば、特許文献 2 参照)。その他にも、環状アセタール骨格を有するジオールをモノマーとして用いたポリエステル樹脂等も挙げられる (例えば、特許文献 3 参照)。

【0004】

一方、アセタール結合に由来した接着性を利用した例として、3, 9 - ビス (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカンを含む環状アセタール骨格を有するジオール、及びジカルボン酸から得られたポリエステル系接着剤、並びにそれを用いた接着性組成物やコーティング剤が挙げられる (例えば、特許文献 4、5、6、7 参照)。また、環状アセタール骨格を有するジカルボン酸、及びジオールから得られたポリエステル樹脂を用いたものとして、ポリエステル収縮差混織系、改質ポリエステルフィルム、生分解性ポリエステル、静電荷現像用トナー、難燃性樹脂組成物等が挙げられる (例えば、特許文献 8、9、10、11、12 参照)。

40

【0005】

上記のようなポリエステル樹脂の一般的な製造方法としては、直接エステル化法とエステル交換法が挙げられる。直接エステル化法は、過剰量のジオールでジカルボン酸をエス

50

テルに転化し、このエステルを減圧下で重縮合してポリマーとする方法である。エステル交換法は、ジカルボン酸とアルコールとのエステルと、過剰量のジオールを、エステル交換して、ジカルボン酸とジオールとのエステルとし、このエステルを減圧下で重縮合してポリマーとする方法である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第2,945,008号明細書

【特許文献2】特許第2971942号公報

【特許文献3】特公平07-013128号公報

10

【特許文献4】特公平04-022954号公報

【特許文献5】特公平05-069151号公報

【特許文献6】特公平06-029396号公報

【特許文献7】特開平04-088078号公報

【特許文献8】特開平03-130425号公報

【特許文献9】特開平08-104742号公報

【特許文献10】特開平09-040762号公報

【特許文献11】特公平03-014345号公報

【特許文献12】特開2000-344939号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、直接エステル化法において、原料であるジオールの一部に環状アセタール骨格を有するジオールを使用した場合、反応系内に存在するカルボキシル基及び水により環状アセタール骨格が分解するため、得られるポリエステル樹脂の分子量分布がかなり広がったり、ゲル状になってしまうという問題がある。そのため、成形性や機械的性能等が劣ってしまうという問題がある。

【0008】

このような問題を回避するために、ジオールの一部に環状アセタール骨格を有するジオールを用いたポリエステルを直接エステル化法で製造する際は、環状アセタール骨格を有しないジオールとジカルボン酸、及び/又はそのエステル形成誘導体で構成されるオリゴマーと、環状アセタール骨格を有するジオールのエステル交換反応により環状アセタール骨格を有するジオールをオリゴマーに導入し、その後重縮合工程で高分子量化を行うこと等が行われている。

30

【0009】

また、ジオール構成単位の一部に環状アセタール骨格を有するジオールを含むポリエステル樹脂を製造する際には、エステル交換反応を行う工程と、高分子量化を行う重縮合工程を含むプロセスとする必要がある。一方、エステル交換反応工程及び重縮合工程等では、反応の留出物を回収しながら行われることがあるが、この留出物には環状アセタール骨格を有しないジオールが含まれる。そのため、この留出物をポリエステル製造の原料として再使用できれば、環状アセタール骨格を有しないジオールを有効に利用することができる。

40

【0010】

しかしながら、エステル交換反応や重縮合反応等の留出物には、環状アセタール骨格を有しないジオール以外にも水や触媒等の不純物を多量に含んでいる。また、環状アセタール骨格を有するジオールが昇華性を有しており、反応に関与しなかった成分の一部が留出物に混入する。この環状アセタール骨格を有するジオールに対して同伴した水や触媒が作用することで、環状アセタール骨格が分解され、その分解物に由来する多くの不純物が生成する。この留出物をそのままポリエステル原料として再利用すると、得られるポリエステル樹脂の物性を低下させてしまう。

50

【 0 0 1 1 】

このような理由から、エステル交換反応や重縮合反応等の留出物を再利用するには、蒸留等の精製操作を行う必要がある。しかし、蒸留のみでは環状アセタール骨格を有するジオールが昇華して留出物に混入してしまう。これを再利用してポリエステル樹脂を製造すると、ポリエステル樹脂の物性の低下を招く。このような理由等から、蒸留操作のみによってポリエステル原料として使用可能な精製されたジオールを得ることは困難である。

【 0 0 1 2 】

上記した特許文献 1 ~ 1 2 等では、ポリエステル樹脂そのものや、これを用いた製品の製造方法に関してある程度検討されている。しかし、ポリエステル樹脂の製造工程において、留出物の回収や精製した精製物を再利用すること等に関しては検討されていない。よって、上記したポリエステル樹脂の製造方法は再利用効率が低いのが現状である。したがって、環状アセタール骨格を有するジオールを用いたポリエステル樹脂の製造工程において留去したジオール混合物（環状アセタール骨格を有しないジオールや環状アセタール骨格を有するジオールを含む混合物）を効率的に精製できること；精製したジオール（精製ジオール）をポリエステル樹脂の原料として再利用できること；優れた物性のポリエステル樹脂が製造できること；等を達成できるポリエステル樹脂の製造方法の開発が望まれている。

10

【 0 0 1 3 】

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであって、反応系中のジオール類を効率よく精製でき、さらには、得られるポリエステル樹脂の物性も優れている、ポリエステル樹脂の製造方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 4 】

本発明者らは、鋭意検討した結果、ジカルボン酸構成単位とジオール構成単位とからなり、ジオール構成単位の少なくとも一部が環状アセタール骨格を有するジオール構成単位である、ポリエステル樹脂の製造方法であり；ジカルボン酸（G）、ジカルボン酸（G）と環状アセタール骨格を有しないジオール（B）からなるポリエステル樹脂、及びジカルボン酸ジアルキルエステル（E）からなる群より選ばれるいずれか 1 種以上と、環状アセタール骨格を有しないジオール（B）と、を反応させて、特定のジヒドロキシエステル（F）を得る工程と；ジヒドロキシエステル（F）と、環状アセタール骨格を有するジオール（A）とをエステル交換反応させて、オリゴマーを得る工程と；オリゴマーを高分子量化する工程と；留去された（B）成分及び／又は（A）成分を含むジオール混合物（C）を、特定の条件で分解処理する工程と；分解処理された（C）成分を蒸留して、（B）成分を含む精製ジオール（B1）を得る工程と、を有する製造方法が上記課題を解決できることに知見を得て、本発明をなすに至った。

30

【 0 0 1 5 】

すなわち、本発明は、以下のとおりである。

〔 1 〕

ジカルボン酸構成単位とジオール構成単位とからなり、前記ジオール構成単位の少なくとも一部が環状アセタール骨格を有するジオール構成単位である、ポリエステル樹脂の製造方法であり、

40

下記工程（1）～（4-2）を有する、ポリエステル樹脂の製造方法。

工程（1）：ジカルボン酸（G）、ジカルボン酸（G）と環状アセタール骨格を有しないジオール（B）からなるポリエステル樹脂、及びジカルボン酸ジアルキルエステル（E）からなる群より選ばれるいずれか 1 種以上と、環状アセタール骨格を有しないジオール（B）と、を反応させて、下記式（1）で表されるジヒドロキシエステル（F）を得る工程、

工程（2）：前記ジヒドロキシエステル（F）と、環状アセタール骨格を有するジオール（A）とをエステル交換反応させて、オリゴマーを得る工程、

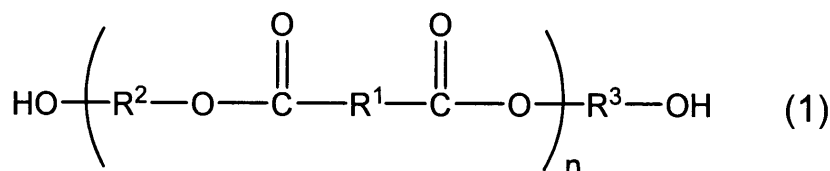
工程（3）：前記オリゴマーを高分子量化する工程、

50

工程（４－１）：前記工程（２）及び／又は前記工程（３）において前記（Ｂ）成分及び／又は前記（Ａ）成分を含むジオール混合物（Ｃ）を留去し、前記（Ｃ）成分を、ｐＨが１０以下である条件下で、前記（Ｃ）成分中の前記（Ａ）成分の濃度が０．５質量％以下となるように分解処理する工程、

工程（４－２）：前記工程（４－１）を経た前記（Ｃ）成分を蒸留して、前記（Ｂ）成分を含む精製ジオール（Ｂ１）を得る工程。

【化１】



10

（式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立して、２価の置換基であり、炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、炭素数３～１０の脂環式炭化水素基、及び炭素数６～１０の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれるいずれかを表す。 n は、１以上２００以下である。）

〔２〕

下記工程（５）を更に有する、〔１〕に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

20

工程（５）：前記（Ｂ１）成分を、前記工程（１）に供給する工程。

〔３〕

前記工程（４－１）の分解処理が、加熱処理である、〔１〕又は〔２〕に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

〔４〕

前記加熱処理が、８０～２５０℃で１～２０時間保持する条件で行われる、〔３〕に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

〔５〕

前記式（１）の R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して、炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基である、〔１）～〔４）のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

30

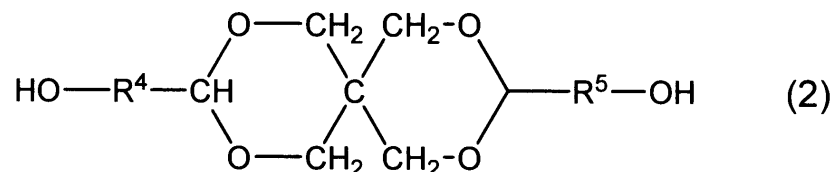
〔６〕

前記式（１）の R^1 は、テレフタル酸、イソフタル酸、及び２，６－ナフタレンジカルボン酸からなる群より選ばれるいずれかに由来する基である、〔１）～〔５）のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

〔７〕

前記環状アセタール骨格を有するジオール構成単位が、下記式（２）で表される化合物、又は下記式（３）で表される化合物のいずれかに由来する構成単位である、〔１）～〔６）のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

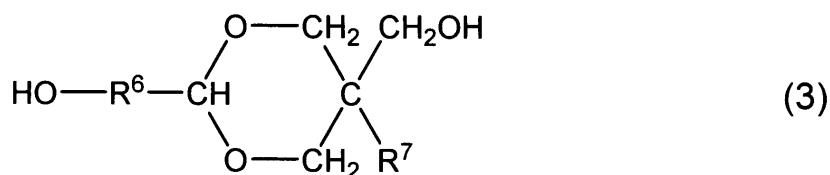
【化２】



40

（式中、 R^4 、及び R^5 は、それぞれ独立して、２価の置換基であり、炭素数１～１０の脂肪族炭化水素基、炭素数３～１０の脂環式炭化水素基、及び炭素数６～１０の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれるいずれかを表す。）

【化 3】



(式中、 R^6 は、2 価の置換基であり、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれるいずれかを表す。 R^7 は、1 価の置換基であり、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基、炭素数 3 ~ 10 の脂環式炭化水素基、及び炭素数 6 ~ 10 の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

10

【 8 】

前記環状アセタール骨格を有するジオール構成単位が、3, 9 - ビス (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、又は、5 - メチロール - 5 - エチル - 2 - (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 1, 3 - ジオキサンに由来する構成単位である、【 7 】に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【発明の効果】

20

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、反応系中のジオール類を効率よく精製でき、さらには、得られるポリエステル樹脂の物性も優れている、ポリエステル樹脂の製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明を実施するための形態 (以下、単に「本実施形態」という。) について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

30

【 0 0 1 8 】

本実施形態の製造方法は、ジカルボン酸構成単位とジオール構成単位とからなり、前記ジオール構成単位の少なくとも一部が環状アセタール骨格を有するジオール構成単位である、ポリエステル樹脂の製造方法であり、下記工程 (1) ~ (4 - 2) を有する。

工程 (1) : ジカルボン酸 (G)、ジカルボン酸 (G) と環状アセタール骨格を有しないジオール (B) からなるポリエステル樹脂、及びジカルボン酸ジアルキルエステル (E) からなる群より選ばれるいずれか 1 種以上と、環状アセタール骨格を有しないジオール (B) と、を反応させて、下記式 (1) で表されるジヒドロキシエステル (F) を得る工程、

工程 (2) : ジヒドロキシエステル (F) と、環状アセタール骨格を有するジオール (A) とをエステル交換反応させて、オリゴマーを得る工程、

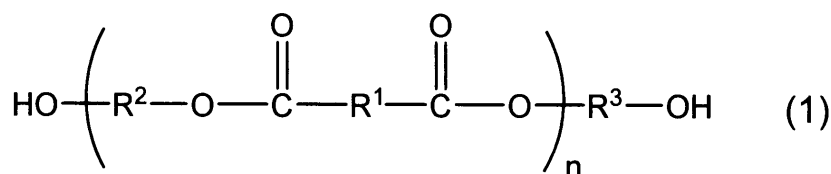
40

工程 (3) : オリゴマーを高分子量化する工程、

工程 (4 - 1) : 工程 (2) 及び / 又は工程 (3) において (B) 成分及び / 又は (A) 成分を含むジオール混合物 (C) を留去し、(C) 成分を、pH が 10 以下である条件下で、(C) 成分中の (A) 成分の濃度が 0.5 質量 % 以下となるように分解処理する工程、

工程 (4 - 2) : 工程 (4 - 1) を経た (C) 成分を蒸留して、(B) 成分を含む精製ジオール (B1) を得る工程。

【化 4】



(式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、それぞれ独立して、2価の置換基であり、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれるいずれかを表す。 n は、1以上200以下である。)

10

【0019】

工程(1)は、ジカルボン酸(G)、ジカルボン酸(G)と環状アセタール骨格を有しないジオール(B)からなるポリエステル樹脂、及びジカルボン酸ジアルキルエステル(E)からなる群より選ばれるいずれか1種以上と、環状アセタール骨格を有しないジオール(B)と、を反応させて、式(1)で表されるジヒドロキシエステル(F)を得る工程である。

【0020】

工程(1)で使用するジカルボン酸(G)としては、特に制限されず、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ペンタシクロドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。これらの中でも、得られるポリエステル樹脂の機械的性能や耐熱性の観点から、芳香族ジカルボン酸が好ましく、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸がより好ましい。さらに、経済性の観点から、テレフタル酸が更に好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2

20

30

【0021】

工程(1)で使用するジカルボン酸ジアルキルエステル(E)としては、特に制限されず、例えば、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロヘキサンジカルボン酸、ペンタシクロドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、及びプロピルエステル等；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、及びプロピルエステル等が挙げられる。これらの中でも、得られるポリエステル樹脂の機械的性能や耐熱性の観点から、芳香族ジカルボン酸ジメチルエステルが好ましく、テレフタル酸ジメチル、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル、イソフタル酸ジメチルがより好ましい。さらに、経済性の観点から、テレフタル酸ジメチルが更に好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

【0022】

工程(1)で使用するジカルボン酸(G)と環状アセタール骨格を有しないジオール(B)からなる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、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、イソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレー

50

ト、1,4-シクロヘキサジメタノール変性ポリエチレンテレフタレート等が挙げられる。このポリエステル樹脂のジカルボン酸(G)は、ジカルボン酸(G)の具体例として上述したものを用いることもできる。このポリエステル樹脂の環状アセタール骨格を有しないジオール(B)は、環状アセタール骨格を有しないジオール(B)の具体例として上述したものを用いることもできる。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が好ましい。

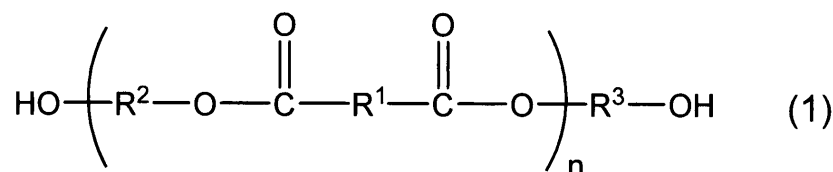
【0023】

工程(1)で使用する環状アセタール骨格を有しないジオール(B)としては、特に制限されず、例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテル化合物類；1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,2-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,3-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,4-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,5-デカヒドロナフタレンジメタノール、1,6-デカヒドロナフタレンジメタノール、2,7-デカヒドロナフタレンジメタノール、テトラリンジメタノール、ノルボルナンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロデカンジメタノール等の脂環式ジオール類；4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、メチレンビスフェノール(ビスフェノールF)、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール(ビスフェノールZ)、4,4'-スルホニルビスフェノール(ビスフェノールS)等のビスフェノール類；ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物；ヒドロキノン、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルベンゾフェノン等の芳香族ジヒドロキシ化合物、及び芳香族ジヒドロキシ化合物のアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。これらの中でも、得られるポリエステル樹脂の機械的性能、経済性等の観点から、エチレングリコールが好ましい。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。さらに、本実施形態の目的を損なわない範囲で、安息香酸、プロピオン酸、酢酸等のモノカルボン酸；ブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等のモノアルコール類；トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール等の3価以上の多価アルコール等を併用してもよい。

【0024】

工程(1)で得られるジヒドロキシエステル(F)は、下記式(1)で表される化合物である。

【化5】



(式中、R¹、R²、及びR³は、それぞれ独立して、2価の置換基であり、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれるいずれかを表す。nは、1以上200以下である。)

【0025】

R¹は、2価の置換基であり、炭素数6～10の芳香族炭化水素基であることが好ましく、テレフタル酸、イソフタル酸、及び2,6-ナフタレンジカルボン酸からなる群より選ばれるいずれかに由来する基であることがより好ましい。

【0026】

R^2 及び R^3 は、2 価の置換基であり、炭素数 1 ~ 10 の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、エチレングリコール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、及びトリシクロデカンジメタノールからなる群より選ばれるいずれかに由来する基であることがより好ましい。

【0027】

工程 (1) としては、ジカルボン酸 (G) と環状アセタール骨格を有しないジオール (B) とを反応させて、ジヒドロキシエステル (F1) を得る工程 (1-i) ; ジカルボン酸 (G) と環状アセタール骨格を有しないジオール (B) からなるポリエステル樹脂と、環状アセタール骨格を有しないジオール (B) とを反応させて、ジヒドロキシエステル (F2) を得る工程 (1-ii) ; ジカルボン酸ジアルキルエステル (E) と、環状アセタール骨格を有しないジオール (B) とを反応させて、ジヒドロキシエステル (F3) を得る工程 (1-iii) ; 等が挙げられる。

10

【0028】

工程 (1-i) について説明する。

工程 (1-i) の具体例としては、例えば、次の方法が挙げられる。一つは、ジカルボン酸 (G) と環状アセタール骨格を有しないジオール (B) とをエステル化反応させた後、重縮合反応させて、所定の平均重合度を有するジヒドロキシエステル (F1-1) を得る方法 (1-i-1) である。もう一つは、ジカルボン酸 (G) を、環状アセタール骨格を有しないジオール (B) でエステル化反応させて得られた重合度が低い重合体、及び / 又は、この重合度が低い重合体を重縮合反応させて得られた重合度が高い重合体 (以下、これらをジヒドロキシエステル (F1-2') という。) を、環状アセタール骨格を有しないジオール (B) で解重合反応させて、ジヒドロキシエステル (F1-2) を得る方法 (1-i-2) である。これらの中でも、ジヒドロキシエステル (F1-2') を経由させることで平均重合度や融点といった物性を高い精度でコントロールできるという観点から、方法 (1-i-2) が好ましい。

20

【0029】

ここでいう平均重合度とは、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した数平均分子量を、ジヒドロキシエステル (F) の繰返し単位の分子量で除した値である。ジヒドロキシエステル (F1-1) の平均重合度は、好ましくは 15 ~ 200 である。

【0030】

ジヒドロキシエステル (F1-1) を得る方法において、ジカルボン酸 (G) に対する環状アセタール骨格を有しないジオール (B) の仕込み比 (モル比) は、好ましくは 1.01 ~ 10 であり、より好ましくは 1.1 ~ 5 であり、更に好ましくは 1.2 ~ 2 である。仕込み比が上記範囲であると、環状アセタール骨格を有しないジオール (B) の分子間脱水によるエーテル化反応等の好ましくない副反応を抑制することができる。

30

【0031】

ジヒドロキシエステル (F1-1) を得る方法において、エステル化反応の圧力は、好ましくは 10 ~ 500 kPa である。ジヒドロキシエステル (F1-1) を得る方法において、エステル化反応の反応温度は、好ましくは 80 ~ 270 °C であり、より好ましくは 100 ~ 260 °C であり、更に好ましくは 150 ~ 250 °C である。

40

【0032】

ジヒドロキシエステル (F1-1) を得る方法において、エステル化反応は、無触媒で行ってもよいし、触媒を用いてもよい。触媒を用いる場合、その使用量は、ジカルボン酸 (G) に対して 0.0001 ~ 5 モル% であることが好ましい。

【0033】

触媒は従来既知のものをを用いることができ、特に制限されない。触媒としては、例えば、ナトリウム、マグネシウム、チタン等のアルコキシド ; 亜鉛、鉛、セリウム、カドミウム、マンガン、コバルト、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、ニッケル、マグネシウム、バナジウム、アルミニウム、チタニウム、ゲルマニウム、アンチモン、スズ等の金属の脂肪酸塩、炭酸塩、リン酸塩、水酸化物、塩化物、酸化物 ; 金属マグネシウム

50

等が挙げられる。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００３４】

ジヒドロキシエステル（Ｆ１－１）を得る方法において、エステル化反応は、ジカルボン酸（Ｇ）の反応転化率が、好ましくは９０％以上、より好ましくは９２％以上、更に好ましくは９５％以上に到達するまで行うことである。ここでいう反応転化率とは、ジカルボン酸（Ｇ）の全てのカルボキシル基に対する、環状アセタール骨格を有しないジオール（Ｂ）と結合したジカルボン酸（Ｇ）のカルボキシル基の割合である。ジヒドロキシエステル（Ｆ１－１）を得る方法において、エステル化反応の反応停止時の反応転化率が上記範囲であると、その後の重縮合反応の所要時間を短縮できるため好ましい。

【００３５】

ジヒドロキシエステル（Ｆ１－１）を得る方法において、重縮合反応の温度は、徐々に昇温して、最終的には２００～３００とすることが好ましい。ジヒドロキシエステル（Ｆ１－１）を得る方法において、重縮合反応の圧力は、徐々に減圧して、最終的には１０ｋＰａ以下とすることが好ましい。

【００３６】

ジヒドロキシエステル（Ｆ１－１）を得る方法において、重縮合反応は、無触媒で行ってもよいし、触媒を用いてもよい。触媒を用いる場合、その使用量は、ジカルボン酸（Ｇ）に対して０．０００１～５モル％であることが好ましい。触媒は、上記にて例示したものをを用いることもできる。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【００３７】

工程（１－ｉ）を終了するタイミングは、ジヒドロキシエステル（Ｆ）中のジカルボン酸構成単位量（ａモル）に対する遊離カルボキシル基量（ｂモル）のモル比（ｂ／ａ）に基づき決定できる。具体的には、ａモル、ｂモル、及び工程（２）の環状アセタール骨格を有するジオール（Ａ）の予定使用量（ｃモル）が、式（Ｉ）及び式（ＩＩ）の関係を満たすまで反応を行うことが好ましい。

$$\begin{array}{l} 0 \quad (b/a) \times (c/a) \quad 0.003 \quad (I) \\ 0 \quad (b/a) \quad 0.035 \quad (II) \end{array}$$

【００３８】

一方、ジヒドロキシエステル（Ｆ１－２）を得る方法は、ジヒドロキシエステル（Ｆ１－２'）が、上記したジヒドロキシエステル（Ｆ１－１）を得る方法におけるエステル化工程により準備された重合度が低い重合体であっても、エステル化工程の後に重縮合工程を行うことにより準備された重合度が高い重合体であってもよい。なお、重合度が低い重合体は、従来のポリエステル樹脂の製造におけるエステル化工程により得られる重合体であり、平均重合度は、好ましくは２～２５である。重合度が高い重合体は、重縮合工程により得られる重合体であり、平均重合度は、好ましくは１０～２００である。ジヒドロキシエステル（Ｆ１－２'）の平均重合度は、好ましくは２～２００であり、より好ましくは２～７０であり、更に好ましくは２～２５である。

【００３９】

ジヒドロキシエステル（Ｆ１－２）の平均重合度は、好ましくは２以上１５未満である。

【００４０】

ジヒドロキシエステル（Ｆ１－２）の融点は、好ましくは１５０～２４０であり、より好ましくは１５０～２４０であり、更に好ましくは１５０～２３０であり、より更に好ましくは１５０～２２０である。ジヒドロキシエステル（Ｆ１－２）の融点が上記範囲であると、工程（２）の反応温度を抑えることができる。その結果、環状アセタール骨格を有するジオール（Ａ）の熱分解を一層抑制できる。さらに、環状アセタール骨格を有しないジオール（Ｂ）の分子間脱水によるエーテル化反応等のような好ましくない副反

10

20

30

40

50

応も抑制できる。融点は、示差走査熱量測定により求めることができる。

【0041】

ジヒドロキシエステル (F 1 - 2') の解重合反応における、ジヒドロキシエステル (F 1 - 2') 中のジカルボン酸構成単位に対する、環状アセタール骨格を有しないジオール (B) の割合は、好ましくは 0.1 ~ 10 倍モルであり、より好ましくは 0.3 ~ 5 倍モルであり、更に好ましくは 0.5 ~ 3 倍モルである。

【0042】

ジヒドロキシエステル (F 1 - 2') の解重合反応における圧力は、好ましくは 50 ~ 500 kPa であり、より好ましくは 100 ~ 300 kPa である。ジヒドロキシエステル (F 1 - 2') の解重合反応における温度は、好ましくは 150 ~ 250 であり、より好ましくは 180 ~ 230 である。

10

【0043】

ジヒドロキシエステル (F 1 - 2') の解重合反応は、無触媒で行ってもよいし、触媒を用いてもよい。触媒を用いる場合、その使用量は、ジヒドロキシエステル (F 1 - 2') 中のジカルボン酸構成単位に対して 0.0001 ~ 5 モル% であることが好ましい。触媒は前記したジヒドロキシエステル (F 1 - 1) を製造する方法で例示したものを用いることができる。これらは 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

【0044】

ジヒドロキシエステル (F 1 - 2') を解重合物中のジカルボン酸構成単位に対するジオール構成単位のリモル比が 3.0 よりも大きい場合、このリモル比が 3.0 以下となるまで、150 ~ 250、0.5 ~ 100 kPa の条件下で加熱処理して、主に環状アセタール骨格を有しないジオール (B) を留去してもよい。また、解重合物中のジカルボン酸構成単位に対するジオール構成単位のリモル比が 3.0 以下である場合においても、このリモル比を更に下げるために上記条件にて、主に環状アセタール骨格を有しないジオール (B) を留去することができる。

20

【0045】

このようにして得られたジヒドロキシエステル (F 1 - 2) のジカルボン酸構成単位に対するジオール構成単位のリモル比 (ジオール構成単位 / ジカルボン酸構成単位) は、好ましくは 1.1 ~ 3.0 であり、より好ましくは 1.1 ~ 2.0 であり、更に好ましくは 1.1 ~ 1.7 であり、より更に好ましくは 1.1 ~ 1.5 である。ジカルボン酸構成単位に対するジオール構成単位のリモル比を上記範囲とすることで、その後の工程 (2) における脱水によるエーテル化反応等の好ましくない副反応を効果的に抑制することができる。

30

【0046】

ジヒドロキシエステル (F 1 - 2') を解重合反応させる際には、通常、末端に僅かに残っているカルボキシル基のエステル化反応が同時に起こる。したがって、解重合により得られたジヒドロキシエステル (F 1 - 2) のジカルボン酸構成単位量 (a モル) に対する遊離カルボキシル基 (b モル) のリモル比 (b / a) は、ジヒドロキシエステル (F 1 - 2') のリモル比 (b / a) よりも小さくなる傾向にある。解重合時にエステル化により生成する水を反応系から留去することで、ジヒドロキシエステル (F 1 - 2) のリモル比 (b / a) を、効果的に低減させることができる。

40

【0047】

工程 (1 - i) では、ジカルボン酸 (G) の仕込み量に対して 0.01 ~ 0.2 倍モルの割合で、オルトギ酸トリエステル及び / 又は炭酸ジエステルを添加することができる。オルトギ酸トリエステルや炭酸ジエステルを存在下で工程 (1 - i) を行うことにより、ジカルボン酸構成単位量 (a モル) に対するジヒドロキシエステル (F 1) 中の遊離カルボキシル基量 (b モル) のリモル比 (b / a) を更に低減することができる。

【0048】

オルトギ酸トリエステルとしては、例えば、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチル等が挙げられる。これらの中でも、オルトギ酸トリメチルが好ましい。

【0049】

50

炭酸ジエステルとしては、例えば、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル等が挙げられる。これらの中でも、炭酸ジメチルが好ましい。

【 0 0 5 0 】

工程 (1 - i i) について説明する。工程 (1 - i i) は、ジカルボン酸 (G) と環状アセタール骨格を有しないジオール (B) からなるポリエステル樹脂と、環状アセタール骨格を有しないジオール (B) とを反応させて、ジヒドロキシエステル (F 2) を得る工程である。すなわち、上述した工程 (1 - i) と比べると、工程 (1 - i) ではジヒドロキシエステル (F 1) を得るためにジカルボン酸 (G) と環状アセタール骨格を有しないジオール (B) を用いているが、この工程 (1 - i i) ではジカルボン酸 (G) と環状アセタール骨格を有しないジオールからなるポリエステル樹脂を用いている点で異なる。それ以外については、特に断りがない限り、工程 (1 - i) にて述べた条件を適宜に採用することができる。

10

【 0 0 5 1 】

工程 (1 - i i) において用いられるジカルボン酸 (G) と環状アセタール骨格を有しないジオール (B) からなるポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、イソフタル酸変性ポリエチレンテレフタレート、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール変性ポリエチレンテレフタレート等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

ジヒドロキシエステル (F 2) のジカルボン酸構成単位に対するジオール構成単位のモル比 (ジオール構成単位 / ジカルボン酸構成単位) は、好ましくは 1 . 1 ~ 3 . 0 であり、より好ましくは 1 . 1 ~ 2 . 0 であり、更に好ましくは 1 . 1 ~ 1 . 7 であり、より更に好ましくは 1 . 1 ~ 1 . 5 である。ジカルボン酸構成単位に対するジオール構成単位のモル比を上記範囲とすることで、その後の工程 (2) において、脱水によるエーテル化反応等の好ましくない副反応を効果的に抑制することができる。

20

【 0 0 5 3 】

工程 (1 - i) と同様に、工程 (1 - i i) でも、ジカルボン酸 (G) の仕込み量に対して、0 . 0 1 ~ 0 . 2 倍モルの割合で、オルトギ酸トリエステル及び / 又は炭酸ジエステルを添加することができる。これにより、ジカルボン酸構成単位量 (a モル) に対するジヒドロキシエステル (F 2) 中の遊離カルボキシル基量 (b モル) のモル比 (b / a) を更に低減することができる。オルトギ酸トリエステルや炭酸ジエステルは、工程 (1) で添加してもよいし、工程 (2) 及び工程 (3) のいずれかで添加してもよい。オルトギ酸トリエステル及び炭酸ジエステルとしては、工程 (1 - i) にて例示したものを使用することができる。

30

【 0 0 5 4 】

工程 (1 - i) と同様に、工程 (1 - i i) を終了するタイミングは、ジヒドロキシエステル (F) 中のジカルボン酸構成単位量 (a モル) に対する遊離カルボキシル基量 (b モル) のモル比 (b / a) に基づき決定できる。具体的には、a モル、b モル、及び工程 (2) の環状アセタール骨格を有するジオール (A) の予定使用量 (c モル) が、式 (I) 及び式 (I I) の関係を満たすまで反応を行うことが好ましい。

40

$$\begin{array}{l} 0 \quad (b/a) \times (c/a) \quad 0.003 \quad (I) \\ 0 \quad (b/a) \quad 0.035 \quad (II) \end{array}$$

【 0 0 5 5 】

工程 (1 - i i i) について説明する。

工程 (1 - i i i) としては、ジカルボン酸ジアルキルエステル (E) と環状アセタール骨格を有しないジオール (B) とをエステル交換反応して、ジヒドロキシアルキルエステル (F 3) を得る工程であることが好ましい。ジヒドロキシアルキルエステル (F 3) は、例えば、ジカルボン酸のジヒドロキシアルキルエステル、あるいはその重合体等であ

50

る。

【 0 0 5 6 】

工程 (1 - i i i) において、ジカルボン酸ジアルキルエステル (E) に対する環状アセタール骨格を有しないジオール (B) の仕込み比 (モル比) は、好ましくは 1 . 0 1 ~ 1 0 であり、より好ましくは 1 . 3 ~ 6 であり、更に好ましくは 1 . 6 ~ 3 である。

【 0 0 5 7 】

工程 (1 - i i i) の反応系の圧力は、好ましくは 1 0 ~ 5 0 0 k P a である。工程 (1 - i i i) の反応温度は、好ましくは 8 0 ~ 2 7 0 であり、より好ましくは 1 0 0 ~ 2 4 0 であり、更に好ましくは 1 5 0 ~ 2 3 0 である。

【 0 0 5 8 】

工程 (1 - i i i) は、無触媒で行ってもよいし、触媒を用いてもよい。触媒を用いる場合、その使用量は、ジカルボン酸ジアルキルエステル (E) に対して 0 . 0 0 0 1 ~ 5 モル % であることが好ましい。触媒は工程 (1 - i i) で例示したものをを用いることができる。これらは 1 種単独で用いてもよいし、 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 9 】

工程 (1 - i i i) は、ジカルボン酸ジアルキルエステル (E) の反応転化率が好ましくは 8 5 モル % 以上、より好ましくは 8 8 モル % 以上、更に好ましくは 9 0 モル % 以上となるまで行う。ここでいう反応転化率とは、ジカルボン酸ジアルキルエステル (E) の全てのカルボキシル基に対する環状アセタール骨格を有しないジオール (B) と結合したジカルボン酸ジアルキルエステル (E) のカルボキシル基の割合である。工程 (1 - i i i) の反応停止時の反応転化率が上記範囲であると、この後の工程 (3) において一層高分子量化できるため好ましい。ジカルボン酸ジアルキルエステル (E) の反応転化率は生成アルコールの量から算出する。

【 0 0 6 0 】

ジヒドロキシエステル (F 3) におけるジカルボン酸構成単位に対するジオール構成単位の割合は、好ましくは 1 . 1 ~ 2 . 0 倍モルであり、より好ましくは 1 . 1 ~ 1 . 6 倍モルであり、更に好ましくは 1 . 1 ~ 1 . 4 倍モルである。ジカルボン酸構成単位に対するジオール構成単位の割合を効率よく上記範囲に制御するためには、例えば、工程 (1 - i i i) において、 1 5 0 ~ 2 5 0 、 0 . 5 ~ 1 0 0 k P a の条件で、環状アセタール骨格を有しないジオール (B) を反応系から留去することが好ましい。環状アセタール骨格を有しないジオール (B) の留去は、ジカルボン酸ジアルキルエステル (E) の反応転化率が 8 5 モル % 以上となった後に行うことが好ましい。ジカルボン酸構成単位に対するジオール構成単位の割合を上記範囲とすることで、その後の工程 (2) においてジオール成分の脱水によるエーテル化反応といった好ましくない副反応を抑制することができる。

【 0 0 6 1 】

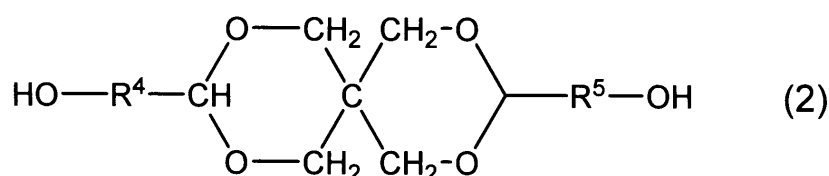
工程 (2) は、工程 (1) で得られたジヒドロキシエステル (F) と、環状アセタール骨格を有するジオール (A) とをエステル交換反応させて、オリゴマーを得る工程である。

【 0 0 6 2 】

工程 (2) で使用する環状アセタール骨格を有するジオール (A) としては、特に限定されないが、好ましくは下記式 (2) 又は式 (3) で表される化合物を挙げられる。

【 0 0 6 3 】

【 化 6 】



10

20

30

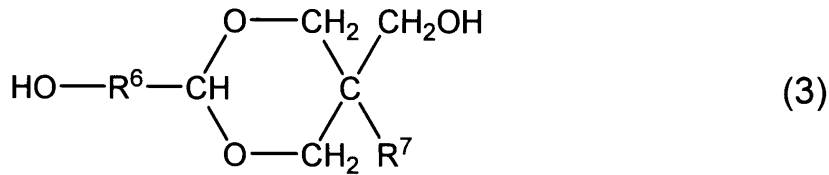
40

50

(式中、 R^4 、及び R^5 は、それぞれ独立して、2価の置換基であり、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

【0064】

【化7】



10

(式中、 R^6 は、2価の置換基であり、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれるいずれかを表す。 R^7 は、1価の置換基であり、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数3～10の脂環式炭化水素基、及び炭素数6～10の芳香族炭化水素基からなる群より選ばれるいずれかを表す。)

【0065】

R^4 、 R^5 、及び R^6 は、それぞれ独立して、2価の置換基であり、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、及びイソブチレン基からなる群より選ばれるいずれか1つであることがより好ましい。 R^7 は、1価の置換基であり、炭素数1～10の脂肪族炭化水素基であることが好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、及びイソブチル基からなる群より選ばれるいずれか1つであることがより好ましい。

20

【0066】

式(2)で表される化合物の具体例としては、3, 9 - ビス(1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンが好ましい。式(3)で表される化合物の具体例としては、5 - メチロール - 5 - エチル - 2 - (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 1, 3 - ジオキサンがより好ましい。

30

【0067】

工程(2)では、ジヒドロキシエステル(F)と環状アセタール骨格を有するジオール(A)とのエステル交換反応により生成する環状アセタール骨格を有しないジオール(B)を反応系外に留去することが好ましい。これにより、ジヒドロキシエステル(F)と環状アセタール骨格を有するジオール(A)とのエステル交換反応が一層促進される。環状アセタール骨格を有しないジオール(B)の反応系外への留去は、オリゴマー中のジカルボン酸構成単位量に対する環状アセタール骨格を有しないジオール構成単位量の割合が、好ましくは1.1～2.0倍モル、より好ましくは1.1～1.6倍モル、更に好ましくは1.1～1.4倍モルとなるまで行うことが好ましい。オリゴマーのジカルボン酸構成単位量に対する環状アセタール骨格を有するジオール構成単位量の割合を上記範囲とすることで、環状アセタール骨格を有しないジオール(B)の反応系外への留去に伴う環状アセタール骨格を有するジオール(A)の反応系外への留去を抑えることができる。

40

【0068】

工程(2)は、ジヒドロキシエステル(F)と環状アセタール骨格を有するジオール(A)とのエステル交換反応の反応率が、好ましくは50モル%以上、より好ましくは70モル%以上、更に好ましくは90モル%以上となるまで行う。ここでいう反応率とは、オリゴマー中のジカルボン酸構成単位量に対する環状アセタール骨格を有するジオール(A)の構成単位量の割合である。この反応率は、核磁気共鳴分光法(^1H -NMR)によって求めることができる。

【0069】

50

工程(2)は、以下に示す条件[1]～[4]を同時に満たすことが好ましい。

条件[1]: ジヒドロキシエステル(F)中のジカルボン酸構成単位量(aモル)に対する遊離カルボキシル基量(bモル)のモル比(b/a)が、0～0.035であること。

条件[2]: ジヒドロキシエステル(F)中のジカルボン酸構成単位量(aモル)に対する環状アセタール骨格を有するジオール(A)の使用量(cモル)の仕込み比(モル比)(c/a)が、0.01～0.80であること。

条件[3]: (b/a)と(c/a)が下記の式(III)の関係を満たすこと。

$$0 < (b/a) \times (c/a) \leq 0.003 \quad (III)$$

10

条件[4]: 反応系の水分濃度が、0.5質量%以下であること。

【0070】

以下、各条件について説明する。

工程(2)で使用するジヒドロキシエステル(F)中のジカルボン酸構成単位量(aモル)に対する遊離カルボキシル基量(bモル)のモル比(b/a)が0～0.035であることで、遊離したカルボキシル基による環状アセタール骨格を有するジオール(A)の分解を防止できる。環状アセタール骨格を有するジオール(A)の分解を防止することで、ゲル化や分子量分布の著しい増大を起こすことなくポリエステル樹脂を製造することができる。ゲル化が抑えられ、分子量分布が極小なポリエステル樹脂の機械的性能は優れたものであり、成形性や二次加工性等も優れたものになる(但し、本実施形態の作用はこれらに限定されない。)。これらの観点から、モル比(b/a)は、より好ましくは0～0.020であり、更に好ましくは0～0.010である。

20

【0071】

工程(2)におけるジヒドロキシエステル(F)中のジカルボン酸構成単位量(aモル)に対する環状アセタール骨格を有するジオール(A)の使用量(cモル)の仕込み比(c/a;モル比)が0.01～0.80であると、ポリエステル樹脂の環状アセタール骨格を有するジオール(A)の共重合率を1～80モル%に制御することが容易となり、これによって、得られるポリエステル樹脂の透明性、機械的性能、及び耐熱性等の諸物性が優れたものとなる。ここでいう共重合率とは、ポリエステル樹脂中のジカルボン酸構成単位量に対する環状アセタール骨格を有するジオール(A)の構成単位量の割合を示す。このような観点から、仕込み比(c/a)は、より好ましくは0.05～0.70であり、更に好ましくは0.10～0.60である。

30

【0072】

工程(2)において、得られるオリゴマー中の環状アセタール骨格を有するジオール(A)の存在比率が高くなるほど、ジヒドロキシエステル(F)中の遊離カルボキシル基によってオリゴマーが分解しやすくなる。そのような観点からも、上記した(b/a)と(c/a)が式(III)の関係を満たすことが好ましい。

$$0 < (b/a) \times (c/a) \leq 0.003 \quad (III)$$

40

(b/a)と(c/a)との積は、より好ましくは0～0.0025であり、更に好ましくは0～0.0020であり、一層好ましくは0～0.0015である。(b/a)と(c/a)との積が上記範囲であることで、環状アセタール骨格を有するジオール(A)の分解を効果的に抑制でき、その結果、優れた物性を有するポリエステル樹脂を効率よく製造することができる。

【0073】

反応系の水分濃度が0.5質量%以下であると、工程(2)における反応において、水による環状アセタール骨格を有するジオール(A)の分解を効果的に防止できる。このような観点から、反応系の水分濃度は、より好ましくは0.3質量%以下であり、更に好ましくは0.1質量%以下である。

50

【 0 0 7 4 】

工程（２）は無触媒で行ってもよいし、触媒を用いてもよい。触媒を用いる場合、その使用量は、オリゴマー中のジカルボン酸構成単位に対して 0 . 0 0 0 1 ~ 5 モル％であることが好ましい。触媒は、工程（１ - i）で例示したものをを用いることもできる。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【 0 0 7 5 】

工程（２）の反応系の圧力は、好ましくは 1 0 ~ 5 0 0 k P a である。工程（２）の反応温度は、より好ましくは 8 0 ~ 2 4 0 であり、更に好ましくは 1 0 0 ~ 2 3 5 であり、一層好ましくは 1 5 0 ~ 2 3 0 である。

【 0 0 7 6 】

本実施形態では、ジヒドロキシエステル（Ｆ）として、ジヒドロキシエステル（Ｆ１）、ジヒドロキシエステル（Ｆ２）、及びジヒドロキシエステル（Ｆ３）からなる群より１種以上を用いることができる。例えば、ジヒドロキシエステル（Ｆ）として、２種以上のジヒドロキシエステルを併用してもよい。例えば、ジヒドロキシエステル（Ｆ１）、ジヒドロキシエステル（Ｆ２）、及びジヒドロキシエステル（Ｆ３）を含む混合物である場合、混合物中のジカルボン酸構成単位量（ａモル）に対する遊離カルボキシル基量（ｂモル）のモル比（ｂ／ａ）が 0 ~ 0 . 0 3 5 となる条件と、ａ、ｂ、及び環状アセタール骨格を有するジオール（Ａ）の予定使用量（ｃモル）との関係が式（ＩＩＩ）を満たす条件と、を満たすことが好ましい。

$$0 \leq (b/a) \times (c/a) \leq 0.003 \quad (I II I)$$

【 0 0 7 7 】

工程（３）は、オリゴマーを高分子量化する工程である。工程（３）は、工程（２）で得られたオリゴマーを減圧下で重縮合して高分子量化することが好ましい。工程（３）の反応系の圧力は、徐々に減圧して、最終的には 0 . 1 ~ 3 0 0 P a とすることが好ましい。重縮合反応における最終的な圧力を 3 0 0 P a 以下とすることで、重縮合反応の反応速度を十分に促進させることができる。また、重縮合反応における最終的な圧力を 0 . 1 P a 以上とすることで、経済性に優れる。工程（３）の反応系の温度は、徐々に昇温して、最終的には 2 0 0 ~ 3 0 0 とすることが好ましい。

【 0 0 7 8 】

工程（３）は、無触媒で行ってもよいし、触媒を用いてもよい。触媒を用いる場合、その使用量は、オリゴマー中のジカルボン酸構成単位に対して 0 . 0 0 0 1 ~ 5 モル％であることが好ましい。触媒は、工程（１ - i）で例示したものをを用いることができる。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

【 0 0 7 9 】

本実施形態のポリエステル樹脂の製造方法では、エーテル化防止剤、熱安定剤等の各種安定剤、重合調整剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、酸化防止剤、離型剤等も用いることができる。これらは従来既知のものをを用いることもできる。

【 0 0 8 0 】

エーテル化防止剤としては、例えば、アミン化合物等が挙げられる。熱安定剤としては、例えば、リン酸、亜リン酸、フェニルホスホン酸、リン酸エステル、亜リン酸エステル等が挙げられる。重合調整剤としては、例えば、デカノール、ヘキサデカノール等の脂肪族モノアルコール類；ベンジルアルコール等の芳香族モノアルコール類；カプロン酸、ラウリン酸、ステアリン酸等の脂肪族モノカルボン酸類；安息香酸等の芳香族モノカルボン酸等が挙げられる。光安定剤としては、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系 UV 吸収剤、トリアジン系 UV 吸収剤等が挙げられる。帯電防止剤としては、例えば、グリセリン脂肪酸エステルモノグリセライド、ソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。滑剤としては、例えば、脂肪族カルボン酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等が挙げられる。

。酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、亜リン酸エステル系酸化防止剤等が挙げられる。離型剤としては、例えば、脂肪族カルボン酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0081】

本実施形態の製造方法で得られうるポリエステル樹脂の分子量分布 (M_w / M_n) は、好ましくは $2.5 \sim 12.0$ であり、より好ましくは $2.5 \sim 7.0$ であり、更に好ましくは $2.5 \sim 5.0$ である。分子量分布は、数平均分子量に対する重量平均分子量の比率 (M_w / M_n) であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによって求めることができる。本実施形態では、ポリエステル樹脂の分子量分布をより極小にすることもできる。このような狭小な分子量分布を有するポリエステル樹脂は、機械的物性に優れ、射出成形、押出成形等の成形材料用ポリエステル樹脂としても好適に用いることができる。

10

【0082】

工程 (4 - 1) は、工程 (2) 及び / 又は工程 (3) において (B) 成分及び / 又は (A) 成分を含むジオール混合物 (C) を留去し、この (C) 成分を、pH が 10 以下である条件下で、(C) 成分中の (A) 成分の濃度が 0.5 質量 % 以下となるように分解処理する工程である。

【0083】

ジオール混合物 (C) を、(A) 成分の濃度が 0.5 質量 % 以下になるように分解処理することで、環状アセタール骨格を有しないジオール (B) に対する溶解性を向上させることができ、かつ、低昇華性のペンタエリスリトールやジオキサントリオール等に変換させることができる。例えば、(A) 成分が昇華性である場合、後述する工程 (4 - 2) で行う蒸留時に (A) 成分が昇華することによって、精製ジオール (B1) に (A) 成分が混入してしまうといった問題が生じるが、このような問題も防止できる。

20

【0084】

分解処理の方法としては、特に制限されず、ジオール混合物 (C) に酸成分を添加して pH を低い値に維持する方法や、加熱処理する方法等が挙げられる。これらの中でも、簡便であり、かつ、後述する工程 (4 - 2) の蒸留にも熱量を利用できるといった観点から、加熱処理が好ましい。

【0085】

工程 (4 - 1) の加熱処理温度は、好ましくは $80 \sim 250$ であり、より好ましくは $100 \sim 220$ であり、更に好ましくは $130 \sim 190$ である。

30

【0086】

工程 (4 - 1) の加熱処理時の圧力は、常圧下、減圧下、加圧下のいずれであってもよいが、常圧下であることが好ましい。工程 (4 - 1) の加熱処理時間は、好ましくは $0.5 \sim 20$ 時間であり、より好ましくは $1 \sim 20$ 時間であり、更に好ましくは $1 \sim 18$ 時間であり、より更に好ましくは $2 \sim 15$ 時間である。加熱時間の圧力と時間の組み合わせとしては、好ましくは $80 \sim 250$ で $1 \sim 20$ 時間であり、より好ましくは $100 \sim 220$ で $1 \sim 18$ 時間であり、更に好ましくは $130 \sim 190$ で $2 \sim 15$ 時間である。

【0087】

加熱処理の各条件を上記範囲とすることで、ジオール混合物 (C) 中の環状アセタール骨格を有するジオール (A) を効率よく熱分解することができる。加えて、上記したように、(A) 成分が昇華性である場合、後述する工程 (4 - 2) の蒸留時に (A) 成分が昇華することによって、精製ジオール (B1) に (A) 成分が混入してしまうといった問題も一層効果的に防止できる。

40

【0088】

工程 (1)、工程 (2)、及び工程 (3) では反応を正方向に促進させるために、反応物 (反応系) からジオール成分を留去することが好適に行われる。工程 (4 - 1) では、少なくとも工程 (2) にて留去されたジオール及び / 又は工程 (3) にて留去されたジオールを含むジオール混合物 (C) を分解処理すればよい。したがって、工程 (2) と工程

50

(3) のいずれかの反応物から留去されたジオール混合物 (C) のみを分解処理してもよい ; 工程 (2) と工程 (3) の反応物から留去されたジオール混合物 (C) を分解処理してもよい ; 工程 (2) と工程 (3) の反応物だけでなく、工程 (1) の反応物から留去されたジオール混合物 (C) を分解処理してもよい。本実施形態では、再利用効率の観点から、工程 (2) と工程 (3) の反応物だけでなく、工程 (1) の反応物からも留去されたジオール混合物 (C) を分解処理することが好ましい。すなわち、工程 (2) 及び / 又は工程 (3) だけでなく、工程 (1) においても、(B) 成分及び / 又は (A) 成分を含むジオール混合物 (C) を反応物から留去し、分解処理することが好ましい。さらには、工程 (1) 、工程 (2) 及び工程 (3) において、(B) 成分及び / 又は (A) 成分を含むジオール混合物 (C) を各反応物から留去し、分解処理することがより好ましい。

10

【 0 0 8 9 】

上述したように、工程 (4 - 1) では、少なくとも工程 (2) 及び / 又は工程 (3) の反応物から留去したジオール混合物 (C) を分解処理できればよい。例えば、工程 (4 - 1) を行う前に、工程 (2) 及び / 又は工程 (3) の反応物からジオール混合物 (C) に該当する成分を留去する操作を行い、取り出したジオール混合物 (C) を分解処理 (工程 (4 - 1)) に供してもよい。また、工程 (1) 、工程 (2) 及び工程 (3) の各反応物からジオール混合物 (C) を留去し、これを分解処理する場合には、例えば、工程 (1) 、工程 (2) 、工程 (3) の各反応物から、ジオール混合物 (C) に該当する成分をそれぞれ留去し、これらを回収し、これを分解処理 (工程 (4 - 1)) に供することができる。

20

【 0 0 9 0 】

上述したように、工程 (1) 、工程 (2) 、及び工程 (3) の好適な態様として、反応物からジオール成分 (ジオール混合物 (C) に該当する成分) を適宜に留去することで、反応を正方向に促進させることが行われるが、各工程で留去されたジオール成分を回収し、これをジオール混合物 (C) として分解処理 (工程 (4 - 1)) に供することができる。

【 0 0 9 1 】

さらに、留去条件 (加熱温度、圧力等) を適宜設定することで、回収すべきジオール成分のみを留去物として簡便に得ることが可能である。例えば、各工程で使用する原料からどのようなジオール成分が副生するのか予測でき、そのジオール成分の沸点等の物性を考慮して、適宜好適な留去条件を設定できる。それによって、ジオール混合物 (C) を留去物として簡便に得ることができる。

30

【 0 0 9 2 】

工程 (4 - 1) の分解処理を pH 1 0 以下の条件下で行うために、アルカリ成分を添加してもよい。使用するアルカリ成分としては、例えば、水酸化ナトリウムや水酸化カルシウム等のアルカリ金属水酸化物 ; 炭酸ナトリウム等のアルカリ金属炭酸塩 ; 炭酸水素ナトリウム等のアルカリ金属炭酸水素塩 ; 水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属等が挙げられる。

【 0 0 9 3 】

加熱処理時の pH は 1 0 以下であり、好ましくは pH 7 以下であり、更に好ましくは pH 4 以下である。pH を上記範囲とすることで、ジオール混合物 (C) に含まれる環状アセタール骨格を有するジオール (A) を効率よく熱分解することができる。(A) 成分が昇華性である場合、後述する工程 (4 - 2) で行う蒸留時に (A) 成分が昇華することによって、精製ジオール (B 1) に (A) 成分が混入してしまうといった問題も一層効果的に防止できる。

40

【 0 0 9 4 】

工程 (4 - 2) は、工程 (4 - 1) を経た (C) 成分を蒸留して、(B) 成分を含む精製ジオール (B 1) を得る工程である。

【 0 0 9 5 】

(C) 成分の蒸留を行うことで、工程 (4 - 1) の処理を行った (C) 成分に含まれて

50

いる微量の不純物を除去することができ、より高純度のジオールを得ることができる。蒸留の方法は、特に制限されず、バッチ式、連続供給式のどちらで行ってもよい。蒸留装置は、特に制限されず、例えば、従来既知の蒸留装置を用いることもできる。

【0096】

蒸留を行う圧力は、常圧下又は減圧下のいずれでもよいが、減圧下が好ましい。減圧下で蒸留を行うことで、除去すべき微量の不純物の沸点を下げるができる。加えて、蒸留温度を下げるができるため、好ましくない副反応（例えば、環状アセタール骨格を有しないジオール（B）の分子間脱水によるエーテル化反応等）を一層効果的に抑制できる。具体的には、蒸留を行う圧力は、好ましくは1～80kPaであり、より好ましくは2～20kPaである。蒸留温度は、好ましくは100～200℃であり、より好ましくは110～170℃である。

10

【0097】

工程（4-2）によって得られる精製ジオール（B1）中の環状アセタール骨格を有しないジオール（B）の割合は、好ましくは90.0質量%以上であり、より好ましくは95.0質量%以上である。精製ジオール（B1）中における、環状アセタール骨格を有するジオール（A）に由来するアルデヒドの含有量と環状アセタール骨格を有しないジオール（B）に由来するアセタール成分（B2）の含有量の総量は、好ましくは8.0質量%以下である。精製ジオール（B1）中における、環状アセタール骨格を有しないジオール（B）の分子間脱水により生成するジオール（B3）の含有量は、好ましくは3.0重量%以下である。精製ジオール（B1）中の各成分の割合を上記範囲とすることで、精製ジオール（B1）を原料として再利用した場合、ポリエステル樹脂の機械的性能を優れたものにできる。

20

【0098】

使用する原料によって異なるが、アセタール成分（B2）としては、例えば、（2-（1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）-1,3-ジオキソラン、1,3-ジオキソラン等が挙げられる。使用する原料によって異なるが、ジオール（B3）としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール等が挙げられる。

【0099】

工程（4-2）の後に、必要に応じて後処理を行ってもよい。如何なる後処理を行うかについては、精製ジオール（B1）の種類、物性、及びその用途等を考慮して決定することができる。後処理としては、例えば、不溶物のろ過、残存不純物の吸着や抽出によるろ過等が挙げられる。

30

【0100】

本実施形態の製造方法は、下記工程（5）を更に有することが好ましい。

工程（5）：（B1）成分を、工程（1）に供給する工程。

【0101】

工程（5）を行うことで、精製ジオール（B1）をポリエステル樹脂の製造に再利用できる。精製ジオール（B1）の再利用方法としては、工程（1）の反応で使用する環状アセタール骨格を有しないジオール（B）として使用できる。例えば、工程（1-i）では、ジカルボン酸（G）とエステル化反応させる環状アセタール骨格を有しないジオール（B）として、または、ジヒドロキシエステル（F1-2'）を解重合反応させる環状アセタール骨格を有しないジオール（B）として使用できる。工程（1-iii）では、ジカルボン酸ジアルキルエステル（E）とエステル交換反応させる環状アセタール骨格を有しないジオール（B）として使用できる。精製ジオール（B1）を使用して本実施形態のポリエステル樹脂を製造した場合、得られるポリエステル樹脂は、環状アセタール骨格を有しないジオール（B）に精製ジオール（B1）を使用しない場合と同等の品質、性状とすることができる、かつ生産性も向上する。

40

【0102】

本実施形態の製造方法によって得られるポリエステル樹脂は、環状アセタール骨格を有するジオール構成単位として、上記式（2）で表される化合物、又は上記式（3）で表さ

50

れる化合物のいずれかに由来する構成単位を有することが好ましい。環状アセタール骨格を有するジオール構成単位は、3, 9 - ビス (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン、又は、5 - メチロール - 5 - エチル - 2 - (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 1, 3 - ジオキサンに由来する構成単位であることがより好ましい。このような構造を有することで、ポリエステル樹脂の機械的特性が一層優れたものになる。さらに、本実施形態の製造方法によって得られるポリエステル樹脂は、特に、透明性や耐熱性に優れる。

【実施例】

【0103】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。なお、評価方法は次の通りである。

【0104】

〔ポリエステル樹脂の評価〕

(1) 数平均分子量、分子量分布 (M_w / M_n)

ポリエステル樹脂 2 mg を 20 g のクロロホルムに溶解させて試料とした。これを、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定し、標準ポリスチレンで検量して数平均分子量 (M_n) とした。そして、数平均分子量 (M_n) と重量平均分子量 (M_w) から、分子量分布 (M_w / M_n) を求めた。

GPC は 2 本のカラム「TSK GMHHR-L」(東ソー社製) と、1 本のカラム「TSK G5000HR」(東ソー社製) を備えた、「TOSOH 8020」(東ソー社製) を用いた。カラム温度は 40 に設定した。溶離液としてクロロホルムを 1.0 mL/min の流速で流し、UV 検出器で測定した。

【0105】

(2) 色差 (L^* 、 a^* 、 b^*)

後述するポリエステル樹脂の製造で、反応後の樹脂を反応槽の底抜き弁のノズルからストランド (直径 3 mm) 状にして取り出し、これを長さ 3 mm ~ 4 mm に切りとり、丸セル (直径 30 mm、高さ 15 mm、厚さ 2 mm) に 5.8 g 加えたものを試料とした。この試料を、色差計 (「Z-2000」、日本電色工業社製) を用いて、23、相対湿度 50% の条件下で測定して、 L^* 値、 a^* 値、及び b^* 値を求めた。

【0106】

(3) 環状アセタール骨格を有するジオールの共重合率

環状アセタール骨格を有するジオールの共重合率とは、ポリエステル樹脂中のジカルボン酸構成単位量に対する環状アセタール骨格を有するジオール (A) の構成単位量の割合 (SPG 共重合率) である。ポリエステル樹脂 20 mg を 1 g の重クロロホルムに溶解させて試料とした。この試料を $^1\text{H-NMR}$ によって測定し、得られたピークの面積比から環状アセタール骨格を有するジオールの共重合率を算出した。測定機器は、日本電子社製、「NM-AL400」(400 MHz) を用いた。

【0107】

(4) ガラス転移温度

島津製作所社製、示差走査型熱量計 (「DSC/TA-50WS」) を使用し、試料約 10 mg をアルミニウム製の非密封容器に入れ、窒素ガス (30 mL/min) 気流中で、昇温速度 20 /min の条件で測定した。

【0108】

(5) ジオール濃度 (ジエチレングリコール濃度等)

ジオール濃度 (ジエチレングリコール濃度等) は、ポリエステル樹脂におけるジカルボン酸構成単位量に対するジオール (ジエチレングリコール等) の構成単位量の割合である。ポリエステル樹脂 20 mg を 1 g の重クロロホルムに溶解させて試料とした。この試料を $^1\text{H-NMR}$ によって測定し、得られたピークの面積比からジオール濃度を算出した。測定機器は日本電子社製、「NM-AL400」(400 MHz) を用いた。

【0109】

〔留出物、混合液（複数の留出物を回収した混合物）の評価〕

（１）成分及び定量分析

測定対象（留出物又は混合液）１ｇに、内部標準物質０．０２ｇを加えて測定サンプルとした。これをガスクロマトグラフィー（ＧＣ）分析した。

測定対象がスラリー状である場合は、上記測定サンプル０．５ｇにテトラヒドロフラン０．５ｇと内部標準物質０．０１ｇを加えた液を測定サンプルとした。

ＧＣはＡｇｉｌｅｎｔ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｉｅｓ社製の「６８５０」（検出器：ＴＣＤ、カラム：「ＤＢ－ＷＡＸ」）及び「６８９０Ｎ」（検出器：ＦＩＤ、カラム：「ＤＢ－１」）を使用した。

（２）ｐＨ測定

測定対象（留出物又は混合液）のｐＨは、ｐＨメーターにて測定した。ｐＨメーターはＨＯＲＩＢＡ社製、「Ｆ－５２」を使用した。大気圧下で電極を留出物に浸して測定した。

【０１１０】

<実施例１>

（工程１；ジヒドロキシエステルを得る工程）

テレフタル酸２７５．７ｇとエチレングリコール１２８．８ｇとを仕込み、常法にてエステル化反応を行い、ポリエステル樹脂を得た。得られたエステルに解重合用エチレングリコール７７．３ｇ及び二酸化ゲルマニウム４３ｍｇを加え、２２５℃、常圧で解重合を行った。生成した水を留去しつつ、１．５時間反応させた。そして後、反応物を、２２５℃、１３．３ｋＰａで１時間加熱処理することで、反応物からエチレングリコールを１時間かけて留去し、留出物（留出物（１））を得た。

【０１１１】

（工程２；オリゴマーを得る工程）

その後、テトラ－ｎ－ブチルチタネート２８ｍｇ、３，９－ビス（１，１－ジメチル－２－ヒドロキシエチル）－２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〔５．５〕ウンデカン（以下、ＳＰＧと略することもある。）２３６．４ｇ、酢酸カリウム３３ｍｇ、リン酸トリエチル１５１ｍｇを反応物に添加し、１９０℃、１３．３ｋＰａで１時間加熱処理することで、反応物から留出物（留出物（２））を取り出しながら、反応を進行させた。

【０１１２】

（工程３；高分子量化させる工程）

そして、反応物を、徐々に加熱、減圧していき、最終的に２８０℃、高真空下（３００Ｐａ以下）の条件下で重縮合反応を行うとともに、反応物から留出物（留出物（３））を取り出した。２８０℃における熔融粘度が１２０Ｐａ・ｓとなったところで反応を終了し、ポリエステル樹脂を得た。

留出物（１）～（３）を回収し、これを混合液とした。混合液は、エチレングリコールを９４．０質量％、水を０．９質量％、ジエチレングリコールを１．６質量％、トリエチレングリコールを０．１質量％、ＳＰＧを１．５質量％、２－（１，１－ジメチル－２－ヒドロキシエチル）－１，３－ジオキサランを０．１７質量％含有しており、白色固体を含有したスラリーであった。また、この混合液のｐＨは２．８０であった。

【０１１３】

（工程４－１；分解処理する工程）

この混合液を、三口フラスコ（３Ｌ）、充填塔式精留塔、分縮器、コールドトラップ、真空ポンプ、減圧調節器、攪拌翼、及びマントルヒーターを備えた反応装置に導入し、常圧下、１７０℃で２時間攪拌を行い、透明な黄色液体を得た。この黄色液体は、エチレングリコールを９２．０質量％、水を０．８質量％、ジエチレングリコールを１．６質量％、トリエチレングリコールを０．１質量％、ＳＰＧを０．０２質量％、２－（１，１－ジメチル－２－ヒドロキシエチル）－１，３－ジオキサランを１．３質量％、ペンタエリスリトールを０．４質量％、ジオキサントリオールを０．３質量％含有していた。ＳＰＧの分解率は９９．０％であった。この分解率は下記式に基づき算出した。

分解率 = $100 - [(\text{熱処理後の液に含まれるSPGの質量}) / (\text{熱処理前の原料液に含まれるSPGの質量}) \times 100]$

【0114】

(工程4-2; 精製ジオールを得る工程)

次いで、上記した反応装置を用いて、この黄色液体を110~120、4kPaの条件下で、1時間全還流させて、水及び低沸点成分を除去した。その後、125~135、4kPaの条件下で、留出物の一部を還流液として蒸留塔内に戻しながら4.5時間かけて無色透明な精製ジオール(以下、精製EGという。)を得た。この精製EGは、エチレングリコールを98.1質量%、水を0.03質量%、2-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-1,3-ジオキソランを1.8質量%含有していたが、SPGの濃度は検出限界(1ppm)以下であった。

10

【0115】

(工程5)

テレフタル酸275.7gと、上記精製EG87.1gと、エチレングリコール41.7gを仕込み、常法にてエステル化反応を行い、エステルを得た。得られたエステルに、精製EG77.3g及び二酸化ゲルマニウム43mgを更に加え、225、常圧で解重合を行った。生成する水を反応物から留去しつつ更に1.5時間反応を行った。その後、225、13.3kPaで1時間加熱処理することで、反応物からエチレングリコールを留去した。その後、テトラ-n-ブチルチタネート28mg、SPG236.4g、酢酸カリウム33mg、リン酸トリエチル151mgを、反応物に添加し、190、13.3kPaで1時間反応を行った。その後、反応物を徐々に加熱、減圧していき、最終的に280、高真空下(300Pa以下)の条件下で重縮合反応を行い、280における溶融粘度が120Pa・sとなったところで反応を終了し、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の数平均分子量(Mn)は15000であり、分子量分布(Mw/Mn)は3.6であり、ガラス転移温度は109であり、ジエチレングリコール濃度は2.7モル%であり、SPG共重合率は45.6モル%であった。また、L*値は62.3であり、a*値は-1.0であり、b*値は0.4であった。

20

【0116】

<参考例1>

テレフタル酸275.7gとエチレングリコール128.8gとを仕込み、常法にてエステル化反応を行った。得られたエステルに解重合用エチレングリコール77.3g及び二酸化ゲルマニウム43mgを加え、225、常圧で解重合を行った。生成する水を留去しつつ1.5時間反応させた。そして、225、13.3kPaで1時間加熱処理することで、反応物からエチレングリコールを留去した。

その後、テトラ-n-ブチルチタネート28mg、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン236.4g、酢酸カリウム33mg、リン酸トリエチル151mgを反応物に添加し、190、13.3kPaで1時間加熱処理を行い、留出物を反応物から留去した。

40

そして、反応物を、徐々に加熱、減圧していき、最終的に280、高真空下(300Pa以下)の条件下で重縮合反応を行うとともに、反応物から留出物を留去した。280における溶融粘度が120Pa・sとなったところで反応を終了し、ポリエステル樹脂を得た。

得られたポリエステル樹脂の数平均分子量(Mn)は13500であり、分子量分布(Mw/Mn)は3.5であり、ガラス転移温度は109であり、ジエチレングリコール濃度は1.5モル%であり、SPG共重合率は45.9%であった。また、L*値は54.4であり、a*値は-0.3であり、b*値は1.4であった。

【0117】

<比較例1>

50

(工程 1 ~ 3)

工程 1、工程 2、及び工程 3 までは実施例 1 と同様にして行った。工程 1 ~ 3 において留出物 (1) ~ (3) を回収し、混合液とした。

【0118】

(工程 4 - 1)

混合液に、10 質量% 水酸化ナトリウム水溶液を添加することで、混合液の pH を 11.33 に調整した。この pH 11.33 の混合液を実施例 1 と同じ反応装置 (三口フラスコ (3 L)、充填塔式精留塔、分縮器、コールドトラップ、真空ポンプ、減圧調節器、攪拌翼、及びマントルヒーターを備えた反応装置) に導入し、常圧下、170 で 15 時間攪拌を行い、白色固体含有スラリーを得た。このスラリーはエチレングリコールを 95.0 質量%、水を 1.0 質量%、ジエチレングリコールを 1.6 質量%、トリエチレングリコールを 0.06 質量%、SPG を 1.1 質量%、2 - (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 1, 3 - ジオキソランを 0.2 質量%、ペンタエリスリトールを 0.03 質量%、ジオキサントリオールを 0.03 質量% 含有しており、SPG の分解率は 3.8 % であった。

10

【0119】

(工程 4 - 2)

次いで、実施例 1 と同じ反応装置を用いて、このスラリーを 110 ~ 120 、4 kPa の条件下で、1 時間全還流させて、水及び低沸点成分を除去した。その後、125 ~ 135 、4 kPa の条件下で、留出物の一部を還流液として蒸留塔内に戻しながら 4.5 時間かけて無色透明な精製ジオール (精製 EG) を得た。この精製ジオールはエチレングリコールを 98.1 質量%、水を 0.06 質量%、SPG を 0.1 質量%、2 - (1, 1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 1, 3 - ジオキソランを 1.5 質量% 含有していた。

20

【0120】

(工程 5)

テレフタル酸 275.7 g と精製 EG 128.8 g とを仕込み、常法にてエステル化反応を行った。得られたエステルに、精製 EG 77.3 g 及び二酸化ゲルマニウム 43 mg を加え、225 、常圧で解重合を行った。生成する水を反応物から留去しつつ更に 1.5 時間反応を行った。その後、225 、13.3 kPa で 1 時間加熱処理することで、反応物からエチレングリコールを留去した。その後、テトラ - n - ブチルチタネート 28 mg、SPG 236.4 g、酢酸カリウム 33 mg、リン酸トリエチル 151 mg を添加し、190 、13.3 kPa で 1 時間反応を行った。その後、反応物を徐々に加熱、減圧していき、最終的に 280 、高真空下 (300 Pa 以下) の条件下で重縮合反応を行い、280 における熔融粘度が 120 Pa · s となったところで反応を終了し、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の数平均分子量 (Mn) は 13000 であり、分子量分布 (Mw / Mn) は 5.4 であり、ガラス転移温度は 104 であり、ジエチレングリコール濃度は 2.4 モル% であり、SPG 共重合率は 45.2 モル% であった。また、L* 値は 55.3 であり、a* 値は -1.5 であり、b* 値は 3.8 であった。

30

【0121】

< 比較例 2 >

(工程 1 ~ 3)

工程 1、工程 2、及び工程 3 までは、実施例 1 と同様にして行った。工程 1 ~ 3 において留出物 (1) ~ (3) を回収し、混合液 (以下、未精製 EG という。) とした。

【0122】

(工程 5)

テレフタル酸 275.7 g と未精製 EG 128.8 g とを仕込み、常法にてエステル化反応を行った。得られたエステルに、未精製 EG 77.3 g 及び二酸化ゲルマニウム 43 mg を更に加え、225 、常圧で解重合を行った。生成する水を反応物から留去しつつ更に 1.5 時間反応を行った。その後、225 、13.3 kPa で 1 時間加熱処理をす

50

ることで、反応物からエチレングリコールを留去した。その後、テトラ - n - ブチルチタネート 28 mg、SPG 236.4 g、酢酸カリウム 33 mg、リン酸トリエチル 151 mg を、反応物に添加し、190、13.3 kPa で 1 時間反応を行った。その後、反応物を徐々に加熱、減圧していき、最終的に 280、高真空下 (300 Pa 以下) の条件下で重縮合反応を行い、280 における溶融粘度が 120 Pa · s となったところで反応を終了し、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の数平均分子量 M_n は 11500 であり、分子量分布 (M_w / M_n) は 5.2 であり、ガラス転移温度は 105 であり、ジエチレングリコール濃度は 2.2 モル% であり、SPG 共重合率は 46.0 モル% であった。また、 L^* 値は 59.5 であり、 a^* 値は -1.4 であり、 b^* 値は 3.5 であった。

10

【0123】

< 比較例 3 >

(工程 1 ~ 3)

工程 1、工程 2、及び工程 3 までは、実施例 1 と同様にして行った。工程 1 ~ 3 において留出物 (1) ~ (3) を回収し、混合液とした。

【0124】

(工程 4 - 1)

混合液を、実施例 1 と同じ反応装置 (三口フラスコ (3 L)、充填塔式精留塔、分縮器、コールドトラップ、真空ポンプ、減圧調節器、攪拌翼、及びマントルヒーターを備えた反応装置) に導入し、常圧下、170 で 2 時間攪拌を行い、透明な黄色液体 (以下、加熱処理 EG という。) を得た。

20

【0125】

(工程 5)

テレフタル酸 275.7 g と加熱処理 EG 128.8 g とを仕込み、常法にてエステル化反応を行った。得られたエステルに、加熱処理 EG 77.3 g 及び二酸化ゲルマニウム 43 mg を加え、225、常圧で解重合を行った。生成する水を反応物から留去しつつ更に 1.5 時間反応を行った。その後、225、13.3 kPa で 1 時間加熱処理することでエチレングリコールを留去した。その後、テトラ - n - ブチルチタネート 28 mg、3,9 - ビス (1,1 - ジメチル - 2 - ヒドロキシエチル) - 2,4,8,10 - テトラオキサスピロ [5.5] ウンデカン 236.4 g、酢酸カリウム 33 mg、リン酸トリエチル 151 mg を添加し、190、13.3 kPa で 1 時間反応を行った。その後、反応物を徐々に加熱、減圧していき、最終的に 280、高真空下 (300 Pa 以下) の条件下で重縮合反応を行い、280 における溶融粘度が 120 Pa · s となったところで反応を終了し、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の数平均分子量 (M_n) は 11000 であり、分子量分布 (M_w / M_n) は 5.4 であり、ガラス転移温度は 104 であり、ジエチレングリコール濃度は 2.3 モル% であり、SPG 共重合率は 45.7 モル% であった。また、 L^* 値は 58.0 であり、 a^* 値は -1.2 であり、 b^* 値は 3.9 であった。

30

【0126】

< 比較例 4 >

(工程 1 ~ 3)

工程 1、工程 2、及び工程 3 までは実施例 1 と同様にして行った。工程 1 ~ 3 において留出物 (1) ~ (3) を回収して混合液とした。

40

【0127】

(工程 4 - 2)

混合液を、実施例 1 と同じ反応装置 (三口フラスコ (3 L)、充填塔式精留塔、分縮器、コールドトラップ、真空ポンプ、減圧調節器、攪拌翼、及びマントルヒーターを備えた反応装置) に導入し、110 ~ 120、4 kPa の条件下で、1 時間全還流させて、水及び低沸点成分を除去した。さらに、125 ~ 135、4 kPa の条件下で、留出物の一部を還流液として蒸留塔内に戻しながら 4.5 時間かけて無色透明な精製ジオールを

50

得た。この精製ジオールはエチレングリコールを 98.0 質量%、水を 0.05 質量%、SPG を 0.1 質量%、2-(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-1,3-ジオキソランを 1.7 質量%含有していた。

【0128】

(工程5)

テレフタル酸 275.7 g と上記で得られた精製ジオール 128.8 g とを仕込み、常法にてエステル化反応を行った。得られたエステルに上記で得られた精製ジオール 77.3 g 及び二酸化ゲルマニウム 43 mg を加え、225℃、常圧で解重合を行った。生成する水を反応物から留去しつつ更に 1.5 時間反応を行った。その後、225℃、13.3 kPa で 1 時間加熱処理することで、反応物からエチレングリコールを留去した。その後、テトラ-n-ブチルチタネート 28 mg、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン 236.4 g、酢酸カリウム 33 mg、リン酸トリエチル 151 mg を添加し、190℃、13.3 kPa で 1 時間反応を行った。その後、反応物を徐々に加熱、減圧していき、最終的に 280℃、高真空下(300 Pa 以下)の条件下で重縮合反応を行い、280℃における溶融粘度が 120 Pa・s となったところで反応を終了し、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の数平均分子量(Mn)は 13500 であり、分子量分布(Mw/Mn)は 4.6 であり、ガラス転移温度は 105℃であり、ジエチレングリコール濃度は 2.2 モル%であり、SPG 共重合率は 45.5 モル%であった。また、L*値は 58.2 であり、a*値は -1.1 であり、b*値は 3.1 であった。

【0129】

実施例1、参考例1、及び比較例1～比較例4の結果を表1に示す。

【0130】

【表1】

	実施例1	参考例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
Mn	15000	13500	13000	11500	11000	13500
Mw/Mn	3.6	3.5	5.4	5.2	5.4	4.6
L*	62.3	54.4	55.3	59.5	58.0	58.2
a*	-1.0	-0.3	-1.5	-1.4	-1.2	-1.1
b*	0.4	1.4	3.8	3.5	3.9	3.1
Tg(°C)	109	109	104	105	104	105
DEG濃度(モル%)	2.7	1.5	2.4	2.2	2.3	2.2
SPG共重合率(モル%)	45.6	45.9	45.2	46.0	45.7	45.5

DEG：ジエチレングリコール

SPG：3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン

【0131】

以上より、少なくとも実施例1の製造方法によれば、反応系中のジオール類を効率よく精製でき、さらには、得られたポリエステル樹脂の物性も優れていることが確認できた。

【0132】

本出願は、2012年05月30日に日本国特許庁へ出願された日本特許出願(特願2012-123137)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

フロントページの続き

(72)発明者 櫛田 泰宏

新潟県新潟市北区太夫浜新割 1 8 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社 新潟研究所内

(72)発明者 森下 隆実

神奈川県平塚市東八幡 5 丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社 平塚研究所内

審査官 岡▲崎▼ 忠

(56)参考文献 特開 2 0 1 1 - 2 1 9 6 6 7 (J P , A)

特開 2 0 0 9 - 1 2 0 7 5 1 (J P , A)

特開 2 0 1 1 - 0 9 9 0 4 6 (J P , A)

特開 2 0 0 9 - 1 7 9 6 9 6 (J P , A)

特開昭 6 0 - 1 6 3 9 1 8 (J P , A)

特開昭 5 5 - 0 5 6 1 2 0 (J P , A)

特開昭 5 3 - 1 2 8 6 9 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 G 6 3 / 0 0 - 6 3 / 9 1