(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3720858号
(P3720858)
(45)発行日　平成17年11月30日(2005.11.30)　(24)登録日　平成17年9月16日(2005.9.16)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C08G 63/189　C08G 63/189
C08G 63/78　C08G 63/78

請求項の数 8　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平6-134546
(22)出願日　平成6年6月16日(1994.6.16)
(65)公開番号　特開平7-70299
(43)公開日　平成7年3月14日(1995.3.14)
審査請求日　平成13年6月7日(2001.6.7)
審判番号　不服2002-1560(P2002-1560/J1)
審判請求日　平成14年1月31日(2002.1.31)
(31)優先権主張番号　078680
(32)優先日　平成5年6月16日(1993.6.16)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　503259381
ビーピー・コーポレーション・ノース・アメリカ・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国イリノイ州６０５５５，ワレンヴィル，ウィンフィールド・ロード　４１０１，メイル・コード　５　イースト
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】２，６－ナフタレンジカルボン酸から高分子量ポリエステル樹脂を製造する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

第一工程において、2，6－ナフタレンジカルボン酸を、グリコール及び2，6－ナフタレンジカルボン酸から誘導したヒドロキシル基を末端基とする溶融プレポリマーと反応させて、低分子量生成物を生じさせ；

グリコール及び2，6－ナフタレンジカルボン酸添加工程を少なくとも2回連続的に行う工程において、得られた生成物をグリコール及び2，6－ナフタレンジカルボン酸と反応させて、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーを生成させ；

得られたヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの少なくとも一部を重合させて、123℃を超えるガラス転移温度（中点値）を示すポリエステル樹脂を生成させる工程を含む、高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法。

【請求項２】

ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの少なくとも一部を第一工程へと戻す工程を更に含む、請求項1記載の高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法。

【請求項３】

（A）第一工程において、190～320℃の温度で、2，6－ナフタレンジカルボン酸を、グリコール及び2，6－ナフタレンジカルボン酸から誘導したヒドロキシル基を末端基とする溶融プレポリマーと反応させて、カルボキシル基を末端基とするプレポリマーを生成させ；

（B）グリコール及び2，6－ナフタレンジカルボン酸添加工程を少なくとも2回連続的に行う工程において、180～330℃の温度で、カルボキシル基を末端基とするプレポリマーを

、グリコール及び2，6－ナフタレンジカルボン酸と反応させて、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーを生成させ；
（C）得られたヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーを、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分と、少なくとも1つの再循環画分と、に分割し；
（D）ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの再循環画分を第一工程へと戻し；
（E）重縮合工程において、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分の少なくとも一部分を重合させて、123℃を超えるガラス転移温度（中点値）を示すポリエステル樹脂を生成させる
工程を含む、高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法。
【請求項４】
ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーを、触媒及び／又はエーテル抑制剤が実質的に存在していない条件下で生成させる請求項３記載の高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法。
【請求項５】
第一工程に対して戻されるヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの再循環画分の量が、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分と全ての再循環画分との総量の25～55％である請求項３記載の高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法。
【請求項６】
（D1）重縮合工程の前に、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分の少なくとも一部から未反応グリコールを回収する工程を更に含む、請求項３記載の高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法。
【請求項７】
（A）第一工程において、2，6－ナフタレンジカルボン酸10重量部を、2，6－ナフタレンジカルボン酸及びグリコールから誘導したヒドロキシル基を末端基とする溶融プレポリマー1～100重量部と反応させて、酸改質プレポリマーを含む生成物を生じさせ；
（B）グリコール及び2，6－ナフタレンジカルボン酸添加工程を少なくとも2回連続的に行う工程において、第一工程の酸改質プレポリマーをグリコールと反応させて、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーを含む生成物を生じさせ；
（C）得られたプレポリマーを、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分と、再循環画分と、に分割し；
（D）再循環画分を第一工程へと戻し；
（E）重縮合工程において、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分を重合させて、124℃を超えるガラス転移温度（中点値）を示すポリエステル樹脂を生成させる
工程を含む、高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法。
【請求項８】
ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーを生成させるために用いられるグリコールの総量によって、2，6－ナフタレンジカルボン酸1モル当たりグリコール1～10モルが提供される請求項７記載の高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
（発明の分野）
本発明は、２，６－ナフタレンジカルボン酸から高分子量ポリエステル樹脂を製造するための方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、向上した熱適性質を示す高品質ポリエステル樹脂を製造するための方法に関するものである。１つの特定の面では、本発明は、第一工程又は第一ゾーンにおいて、２，６－ナフタレンジカルボン酸を、グリコール及び２，６－ナフタレンジカルボン酸から誘導した溶融プレポリマーと反応させて、第一工程又は第一ゾーンの低分子量流出液を製造し；次に、得られた流出液を、少なくとも２つの連続の工程又はゾーンにおいて、グリコールと反応させて、プレポリマーをつくり；更に次に、得られたプレポリマーの少なくとも一部を重合させて、約１２３℃を越える

中点値ガラス転移温度（midpoint glass transition temperature）を示すポリエステル樹脂を製造する方法に関するものである。得られるプレポリマーは、第一工程又は第一ゾーンにおいて、２，６－ナフタレンジカルボン酸と反応させるのに特に適している。従って、有利には、プレポリマーの少なくとも一部を第一工程又は第一ゾーンへと戻す。

【０００２】

（発明の背景）

例えばポリエチレンテレフタレートのような線状ポリエステルを調製するときには、ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレート及び／又はより高分子量のエチレンテレフタレートオリゴマーから成るプレポリマーを減圧下で重縮合させて、プレポリマーを縮合させるときに遊離されるグリコールを除去する。ビス・（ヒドロキシ・エチル）テレフタレートは、通常、ジメチルテレフタレートをエチレングリコールとエステル交換させるか、又はエチレングリコールの通常の沸点において、高度に精製されたテレフタル酸を過剰のエチレングリコールで直接エステル化することによって、調製する。

【０００３】

米国特許第３，４９６，２２０号には、エステル化法が記載されており、該エステル化法においては、高分子量線状ポリエステルを得るための重縮合に適していると言われている、ヒドロキシル基を末端基とするオリゴマーを、前以て製造しておいたヒドロキシル基を末端基とするオリゴマーと、テレフタル酸とを反応させてカルボキシル基を末端基とするオリゴマーを製造し、次にそれを、連続反応ゾーンにおいてグリコールと反応させて、ヒドロキシル基を末端基とするオリゴマーを生成させることによって、調製している。琥珀酸、ピメリン酸、アジピン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、及びイソフタル酸を用いることができる、と記述されているが、該特許のエステル化法は、テレフタル酸をエチレングリコールと反応させてヒドロキシル基を末端基とするオリゴマーを生成させる態様によってのみ説明されている。オリゴマーを重縮合させることについては報告していない。

【０００４】

英国特許明細書第１，４４５，０３４号では、精製テレフタル酸から、１７，５００－１８，５００の分子量を有するポリエステルを連続製造するための方法が記載されている。該方法では、従来のエステル化触媒と共に、テレフタル酸と過剰のエチレングリコール（モル比 １．４）とのスラリーを、加熱された第一反応器の中に連続して供給する。連続反応器間のプロセス流の中に追加のエチレングリコールを注入することによるエステル化の後に、過剰のグリコールを導入すると、エステル化を容易に完了させることができる、と記載されている。

【０００５】

J.S.Chung による「ポリ（エチレンテレフタレート）の調製における金属化合物の酸・塩基特性及び触媒特性」J.Macromol. Sci.-Chem., A27(4), pp.479-490（1990）には、ジメチルテレフタレートのエステル交換及びビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートの重縮合の双方に対する金属錯体の触媒活性が記載されている。Chung は、幾つかの金属イオンが、重縮合反応において又最終ポリ（エチレンテレフタレート）ポリマーの変色を引き起こすことがある触媒側反応において、より高い活性を示す、ことを報告している。しかしながら、例えばフィルム及び繊維のような多くの商業的用途にとっては、色は、ポリ（エチレンテレフタレート）樹脂の重要な特性である。

【０００６】

ジメチルテレフタレートとエチレングリコールとのエステル交換か、又は高度に精製されたテレフタル酸を直接エステル化することによってポリエチレンテレフタレートを調製するために用いられる手順による、高分子量ポリ（エチレンナフタレート）の調製においては、商業的に興味のある用途で要求される熱的性質を有する樹脂を製造することには失敗している。

【０００７】

例えば、２，６－ナフタレンジカルボン酸からのポリ（エチレン－２，６－ナフタレン）

の調製では、問題に悩まされた。これらの問題は、大部分、２，６－ナフタレンジカルボン酸の不溶性、市販されている２，６－ナフタレンジカルボン酸の粒子サイズが小さい、及び２，６－ナフタレンジカルボン酸の分子量がテレフタル酸の分子量を超えている、ことが原因となって起こる。これらの因子は、エチレングリコールの２，６－ナフタレンジカルボン酸に対する最小モル比を、２を超える値に限定するのに役立つ。これらの条件下において、エチレングリコールの実質的なオリゴマー化は、調製のエステル化段階で起こる。オリゴマー化によって、融点を低下させる且つ一般的に生成ポリマーの他の特性に対して悪影響を与える、ポリエステル鎖の中に組込まれるジグリコールエーテル副生物が生成する。従って、向上した熱的性質を示す高品質ポリエステル樹脂を、２，６－ナフタレンジカルボン酸から製造するための改良方法に対する必要性が存在している。

【０００８】

（発明の概要）

１つの面において、本発明は：第一工程又は第一ゾーンにおいて、２，６－ナフタレンジカルボン酸を、グリコール及び２，６－ナフタレンジカルボン酸から誘導した溶融プレポリマーと反応させて、第一工程又は第一ゾーンの低分子量生成物を生じさせる工程；得られた生成物を、グリコール付加の少なくとも２つの連続工程において、グリコールと反応させて、プレポリマーを生成させる工程；及び得られたプレポリマーの少なくとも一部を重合させて、約１２３℃を越える中点値ガラス転移温度を示すポリエステル樹脂を生成させる工程を含む、高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法である。一般的に、グリコール付加の１つ又はそれ以上の工程又はゾーンからの流出液の少なくとも一部及び／又はプレポリマーを、第一工程又は第一ゾーンに戻す。

【０００９】

プレポリマーは、触媒及び／又はエーテル抑制剤の存在下で生成させることができるが、本発明に従って高品質線状ポリエステル樹脂を調製する場合は、プレポリマーは、触媒及び／又はエーテル抑制剤が実質的に存在していない条件下で、有利に生成させる。

【００１０】

別の面では、本発明は：（Ａ）第一工程又は第一ゾーンにおいて、約１９０ － ３２０℃の温度で、２，６－ナフタレンジカルボン酸を、グリコール及び２，６－ナフタレンジカルボン酸から誘導したヒドロキシル基を末端基とする溶融プレポリマーと反応させて、カルボキシル基を末端基とするプレポリマーを生成させる工程；（Ｂ）少なくとも２つの連続工程又は連続ゾーンにおいて、約１８０－ ３３０℃の温度で、カルボキシル基を末端基とするプレポリマーを、グリコールと反応させて、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーを生成させる工程；（Ｃ）得られたヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーを、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分と、少なくとも１つの再循環画分とに分割する工程；（Ｄ）ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの再循環部分の１つを第一工程又は第一ゾーンへと戻す工程；及び（Ｅ）重縮合工程又は重縮合ゾーンにおいて、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分の少なくとも一部分を重合させて、約１２３℃を超える、好ましくは約１２３ － １２６℃の中点値ガラス転移温度、及び前記温度よりもはるかに高い中点値ガラス転移温度を示すポリエステル樹脂を生成させる工程を含む、高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法である。

【００１１】

本発明に従う高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法の他の態様では、第一工程又は第一ゾーンに対して戻されるヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの再循環画分の量は、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分と全ての再循環画分との総量の約５ － ９５％、好ましくは約１５ － ７５％、更に好ましくは約２５ － ５５％である。

【００１２】

本発明に従う高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法の好ましい態様は、重縮合工程又は重縮合ゾーンの前に、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分の少なくとも一部から、未反応グリコールを回収する工程を更に含む。例えば、重縮合前に、ヒ

ドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分をフラッシュ分離に暴露して、未反応グリコールを除去することができる。

【００１３】

もう１つ別の面では、本発明は：（Ａ）第一工程又は第一ゾーンにおいて、２，６－ナフタレンジカルボン酸約１０重量部を、２，６－ナフタレンジカルボン酸及びグリコールから誘導したヒドロキシル基を末端基とする溶融プレポリマー約１　－　１００重量部と反応させて、酸改質プレポリマーを含む生成物を生じさせる工程；（Ｂ）少なくとも２つの連続工程又は連続ゾーンにおいて、第一工程又は第一ゾーンの酸改質プレポリマーをグリコールと反応させて、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーを含む生成物を生じさせる工程；（Ｃ）得られたプレポリマーを、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分と、再循環画分とに分割する工程；（Ｄ）再循環画分を第一工程又は第一ゾーンへと戻す工程；及び（Ｅ）重縮合工程又は重縮合ゾーンにおいて、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分を重合させて、約１２４℃を超える、好ましくは約１２４　－　１２６℃の中点値ガラス転移温度、及び前記温度よりもはるかに高い中点値ガラス転移温度を示すポリエステル樹脂を生成させる工程を含む、高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法である。

【００１４】

本発明に従う高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法の好ましい態様では、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーを生成させるために用いられるグリコールの総量は、２，６－ナフタレンジカルボン酸の１モル当たりグリコール約１　－　１０モルとなるように提供する。

【００１５】

本発明に従う高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法の好ましい態様では、第一工程又は第一ゾーンへと戻されるヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの再循環画分の量は、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分と再循環画分との総量の約２５　－　５５％である。

【００１６】

（発明の簡単な説明）

高品質線状ポリエステル樹脂を調製するための本発明方法において有用なプレポリマーは、グリコールの標準沸点及び／又はそれよりも高い温度で、高度に精製された２，６－ナフタレンジカルボン酸（ＮＡＤ）を、予め選択したグリコールの過剰量で直接エステル化することによって、適当に調製する。加圧下、グリコールの標準沸点を超える温度において、反応体を加熱すると、エステル化に要する時間が短縮される、ことを発見した。

【００１７】

ＮＤＡの直接エステル化は、ジグリコールエーテルの生成を制御する低レベル未反応グリコールの存在下で、有利に行う。ポリエステル鎖の中に組込まれる任意のジグリコールエーテルは、ポリエステル樹脂の融点を低くし、且つ一般的にポリエステル樹脂の他の特性に悪影響を与える。グリコールの酸に対する割合を低くすると、直接エステル化中に生成されるジグリコールエーテルの量が減少する、ことを発見した。又、無機アルカリ、種々の塩、及び他の材料を添加すると、エーテル生成が更に抑制される、ことも発見した。一般的に、例えばアンチモン、ヒ素、チタン、錫、及び／又はビスマスのような従来のエステル化触媒を用いることができる。

【００１８】

本発明は、第一工程又は第一ゾーンにおいて、２，６－ナフタレンジカルボン酸を、グリコール及び２，６－ナフタレンジカルボン酸から誘導した溶融プレポリマーと反応させて、第一工程又は第一ゾーンの低分子量生成物を生成させる工程を含む、高品質線状ポリエステル樹脂を調製するための新規な方法である。得られた第一工程又は第一ゾーンの生成物からは、グリコール付加の少なくとも２つの連続工程又は連続ゾーンにおいてグリコールと反応させて、第一工程又は第一ゾーンにおいて２，６－ナフタレンジカルボン酸と反応させるのに適当な、又、重縮合工程又は重縮合ゾーンで重合させて、約１２３℃を超え

る、好ましくは約１２４ － １２６℃の中点値ガラス転移温度及び前記温度よりもはるかに高い中点値ガラス転移温度を示すポリエステル樹脂を生成させるのに適当なプレポリマーが得られる。

【００１９】

第一工程又は第一ゾーンにおいて有用な溶融プレポリマーは、本発明に従う方法において生じるジグリコールエーテルの量が、ポリエステル樹脂生成物の品質に対して有害となるレベル以下の未反応グリコールを含んでいる可能性がある。グリコールの、第一工程又は第一ゾーンで反応させる２，６－ナフタレンジカルボン酸に対するモル比として表現されているように、未反応グリコールの前記レベルは、約５以下、好ましくは約１以下、更に好ましくは約０ － ０．５、最も好ましくは約０ － ０．１５である（即ち、未反応グリコールの、第一工程又は第一ゾーンで反応させる２，６－ナフタレンジカルボン酸に対するモル比）。

【００２０】

本発明に従う高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法は、グリコール付加の工程又はゾーンの数に関して理論的上限はない。グリコール付加の工程は、半連続法における連続グリコール付加によって行うことができる。本発明に従う高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法では、グリコール付加の１つ又はそれ以上の工程又はゾーンからの流出液の一部を、前の工程又はゾーン、及び／又は第一工程又は第一ゾーンへと有利に戻すことができる。

【００２１】

一般的に、プレポリマーは、約１９０ － ３２０℃の温度で生成させる。用いられる適当な温度は、プロセス設計、用いられるグリコール、及び望ましい製品特性に関する公知の因子に左右される。エステル化が実質的に完了したら、重縮合工程又は重縮合ゾーンにおいて、プレポリマーを重合させる。実質的にエステル交換から成るこの重合は、一般的に、高真空及び約２５０ － ３５０℃又はそれ以上の温度で、最終用途要求条件によって決定される重合度、一般的には少なくとも７０の重合度を得ることを含む。適当なプロセス条件は、不要な実験を行わずとも、当業者によって容易に決定される。

【００２２】

適当なグリコールとしては、任意の多価アルコール、即ち２，６－ナフタレンジカルボン酸から高分子量ポリエステル樹脂が得られる、例えば２ － 約１０個の炭素原子を含むポリメチレングリコール、好ましくはエタンジオール、プロパンジオール、ブタンジオール、メチル・ブタンジオールなどを始めとする二価アルコールの系列のような１分子当たり２つ又はそれ以上の水酸基を有する多価アルコールが挙げられる。本発明に従う高品質線状ポリエステル樹脂を調製するための方法では、プレポリマーは、好ましくは、約２００ － ３００℃の温度で、１，２－エタンジオール及び１，４－ブタンジオールから成る群より選択される少なくとも１つのグリコールから製造する。更に好ましくは、本発明では、グリコールは１，２－エタンジオールであり、製造されるポリ（エチレン－２，６－ナフタレート）樹脂は、約１２４℃以上の中点値ガラス転移温度を示す。

【００２３】

一般的に、第一工程又は第一ゾーンへと戻される、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの再循環画分の量は、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーの縮合画分と全ての再循環画分との総量の約１５ － ７５％、好ましくは約２５ － ５５％の量である。しかしながら、２，６－ナフタレンジカルボン酸から製造される線状ポリエステル樹脂の品質を向上させるのに有効な、第一工程又は第一ゾーンへと戻されるヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーを、任意の量で用いることができる。

【００２４】

本発明に従う高品質線状ポリエステル樹脂を調製する方法では、一般的に、約１０重量部の２，６－ナフタレンジカルボン酸を、約１ － １００重量部、好ましくは約２ － ２５重量部、更に好ましくは約５ － １５重量部の、ヒドロキシル基を末端基とする溶融プレポリマーと反応させて、酸改質プレポリマーを含む生成物を製造する。複数の連続工程又

は連続ゾーンにおいて、約１８０ － ３３０℃の温度で、溶融酸改質プレポリマーを、グリコールと反応させて、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーを製造する。総量において、グリコールの２，６－ナフタレンジカルボン酸に対するモル比として示される、ヒドロキシル基を末端基とするプレポリマーを生成させるために用いられるグリコールの量は、約１ － １０、好ましくは約１ － ２、更に好ましくは約１．０１ － １．５、最も好ましくは１．０２ － １．１５である。

【００２５】

（実施例）

以下に掲げる実施例は、本明細書で開示している発明のある種の態様を説明しているが、発明の範囲を限定するものと解釈すべきではない。以下の実施例において用いるＰＥＮプレポリマーは、２，６－ナフタレンジカルボン酸を１，２－エタンジオールで直接エステル化することによって調製したポリ（エチレン－２，６－ナフタレート）プレポリマーである。

【００２６】

実施例1

2リットル反応器に、PEN［ポリ（エチレン－2，6－ナフタレート）］プレポリマー（450g）を入れた。反応器を182℃（360°F）まで加熱し、プレポリマーが溶融するまでその温度に保った。次に、撹拌機を作動させた。反応器の温度は243.3℃（470°F）まで上昇させた。撹拌を続けながら、NDA（450g）を、パージした添加ホッパーを介して、それぞれ225gの2つの部分に分けて添加した。反応器を密封し、30psigまで加圧した。溶融温度を260℃（500°F）に維持しながら、エチレングリコールを、1時間、180.9g／時の流量で供給した。エチレングリコール供給サイクル中に、水を反応器から蒸留し始めた。水の生成が停止するまで（-15.5℃（4°F）を超える塔頂流出物温度の低下によって示される）、反応器の温度及び圧力を維持した。その次に、制御された様式で、反応器の圧力を大気圧まで低下させた。反応器は、更に25分間、260℃（500°F）に保ち、そのとき、反応器中にある内容物の1／2を、反応器の底部口を介して放出した。反応器の温度を260℃（500°F）に保ちながら、2つの追加のNDA及びEG供給サイクルを実施した。第三のNDA／エチレングリコール供給サイクルの後で、ポリ燐酸（0.186g；燐80ppm）及び酸化アンチモン（III）（0.18g；アンチモン167ppm）を混合物に加え、反応器を再密封した。ランプ制御器（ramping controller）を用いて、圧力を、13.2mmHg/分の速度で、0.50トルの到達真空度（ultimate vacuum）まで低下させた。同時に、溶融温度を、5/9℃／分（1°F／分）で287.7℃（550°F）まで上昇させた。100in・lbsのトルク目標が、10回転／分の反応器撹拌機に関して観察されるまで、上記条件に保った。ポリマーは、ストランドを反応器から押出し、且つ氷水浴中で急冷することによって、回収した。得られたポリマーは、次の特性を有していた：ガラス転移温度＝124.1℃、溶融温度（Tm）＝261.0℃、内部粘度（IV）＝0.58、L*＝86.4、a*＝～1.98、b*＝8.88。

【００２７】

実施例2

2リットル反応器に、PENプレポリマー（450g）を入れた。反応器を182℃（360°F）まで加熱し、プレポリマーが溶融するまでその温度に保った。次に、撹拌機を作動させた。反応器の温度は243.3℃（470°F）まで上昇させた。撹拌を続けながら、NDA（450g）を、パージした添加ホッパーを介して、それぞれ225gの2つの部分に分けて添加した。反応器を密封し、30psigまで加圧した。溶融温度を260℃（500°F）に維持しながら、エチレングリコールを、1時間、155.0g／時の流量で供給した。エチレングリコール供給サイクル中に、水を反応器から蒸留し始めた。水の生成が停止するまで（-15.5℃（4°F）を超える塔頂流出物温度の低下によって示される）、反応器の温度及び圧力を維持した。その次に、制御された様式で、反応器の圧力を大気圧まで低下させた。反応器は、更に25分間、260℃（500°F）に保ち、そのとき、反応器中にある内容物の1／2を、反応器の底部口を介して放出した。反応器の温度を260℃（500°F）に保ちながら、2つの追加のNDA及びEG供給サイクルを実施した。第三のNDA／エチレングリコール供給サイクルの後で、ポリ燐酸

（0.186g；燐80ppm）及び酸化アンチモン（III）（0.18g；アンチモン167ppm）を混合物に加え、反応器を再密封した。ランプ制御器を用いて、圧力を、13.2mmHg/分の速度で、0.50トルの到達真空度まで低下させた。同時に、溶融温度を、5/9℃（1°F）／分で287.7℃（550°F）まで上昇させた。100in・lbsのトルク目標が、10回転／分の反応器撹拌機に関して観察されるまで、上記条件に保った。ポリマーは、ストランドを反応器から押出し、且つ氷水浴中で急冷することによって、回収した。得られたポリマーは、次の特性を有していた：ガラス転移温度＝125.2℃、溶融温度＝260.6℃、内部粘度＝0.51、L*＝86.4、a*＝1.98、b*＝8.87。

【００２８】

実施例3

2リットル反応器に、PENプレポリマー（450g）を入れた。反応器を182℃（360°F）まで加熱し、プレポリマーが溶融するまでその温度に保った。次に、撹拌機を作動させた。反応器の温度は243.3℃（470°F）まで上昇させた。撹拌を続けながら、NDA（450g）を、パージした添加ホッパーを介して、それぞれ225gの2つの部分に分けて添加した。反応器を密封し、30psigまで加圧した。溶融温度を260℃（500°F）に維持しながら、エチレングリコールを、1時間、142.1g／時の流量で供給した。エチレングリコール供給サイクル中に、水を反応器から蒸留し始めた。水の生成が停止するまで（-15.5℃（4°F）を超える塔頂流出物温度の低下によって示される）、反応器の温度及び圧力を維持した。その次に、制御された様式で、反応器の圧力を大気圧まで低下させた。反応器は、更に25分間、260℃（500°F）に保ち、そのとき、反応器中にある内容物の1／2を、反応器の底部口を介して放出した。反応器の温度を260℃（500°F）に保ちながら、2つの追加のNDA及びEG供給サイクルを実施した。第三のNDA／エチレングリコール供給サイクルの後で、ポリ燐酸（0.186g；燐80ppm）及び酸化アンチモン（III）（0.18g；アンチモン167ppm）を混合物に加え、反応器を再密封した。ランプ制御器を用いて、圧力を、13.2mmHg/分の速度で、0.50トルの到達真空度まで低下させた。同時に、溶融温度を、5/9℃（1°F）／分で287.7℃（550°F）まで上昇させた。100in・lbsのトルク目標が、10回転／分の反応器撹拌機に関して観察されるまで、上記条件に保った。ポリマーは、ストランドを反応器から押出し、且つ氷水浴中で急冷することによって、回収した。得られたポリマーは、次の特性を有していた：ガラス転移温度＝123.9℃、溶融温度＝262.7℃、内部粘度＝0.50、L*＝86.0、a*＝～1.89、b*＝9.3。

【００２９】

実施例4

2リットル反応器に、PENプレポリマー（450g）を入れた。反応器を182℃（360°F）まで加熱し、プレポリマーが溶融するまでその温度に保った。次に、撹拌機を作動させた。反応器の温度は243.3℃（470°F）まで上昇させた。撹拌を続けながら、NDA（450g）を、パージした添加ホッパーを介して、それぞれ225gの2つの部分に分けて添加した。反応器を密封し、30psigまで加圧した。溶融温度を260℃（500°F）に維持しながら、コリンを0.01重量％含むエチレングリコールを、1時間、180.9g／時の流量で供給した。エチレングリコール供給サイクル中に、水を反応器から蒸留し始めた。水の生成が停止するまで（-15.5℃（4°F）を超える塔頂流出物温度の低下によって示される）、反応器の温度及び圧力を維持した。その次に、制御された様式で、反応器の圧力を大気圧まで低下させた。反応器は、更に25分間、260℃（500°F）に保ち、そのとき、反応器中にある内容物の1／2を、反応器の底部口を介して放出した。反応器の温度を260℃（500°F）に保ちながら、2つの追加のNDA及びEG供給サイクルを実施した。第三のNDA／エチレングリコール供給サイクルの後で、ポリ燐酸（0.186g；燐80ppm）及び酸化アンチモン（III）（0.18g；アンチモン167ppm）を混合物に加え、反応器を再密封した。ランプ制御器を用いて、圧力を、13.2mmHg/分の速度で、0.50トルの到達真空度まで低下させた。同時に、溶融温度を、5/9℃（1°F）／分で287.7℃（550°F）まで上昇させた。100in・lbsのトルク目標が、10回転／分の反応器撹拌機に関して観察されるまで、上記条件に保った。ポリマーは、ストランドを反応器から押出し、且つ氷水浴中で急冷することによって、回収した。得られたポリマ

ーは、次の特性を有していた：ガラス転移温度＝123.7℃、溶融温度＝262.7℃、内部粘度＝0.50、L*＝86.2、a*＝1.76、b*＝9.3。

【００３０】

実施例5

2リットル反応器に、PENプレポリマー（450g）を入れた。反応器を182℃（360°F）まで加熱し、プレポリマーが溶融するまでその温度に保った。次に、撹拌機を作動させた。反応器の温度は243.3℃（470°F）まで上昇させた。撹拌を続けながら、NDA（450g）を、パージした添加ホッパーを介して、それぞれ225gの2つの部分に分けて添加した。反応器を密封し、30psigまで加圧した。溶融温度を260℃（500°F）に維持しながら、コリンを0.01重量％含むエチレングリコールを、1時間、155.0g／時の流量で供給した。エチレングリコール供給サイクル中に、水を反応器から蒸留し始めた。水の生成が停止するまで（-15.5℃（4°F）を超える塔頂流出物温度の低下によって示される）、反応器の温度及び圧力を維持した。その次に、制御された様式で、反応器の圧力を大気圧まで低下させた。反応器は、更に25分間、260℃（500°F）に保ち、そのとき、反応器中にある内容物の1／2を、反応器の底部口を介して放出した。反応器の温度を260℃（500°F）に保ちながら、2つの追加のNDA及びEG供給サイクルを実施した。第三のNDA／エチレングリコール供給サイクルの後で、ポリ燐酸（0.186g；燐80ppm）及び酸化アンチモン（III）（0.18g；アンチモン167ppm）を混合物に加え、反応器を再密封した。ランプ制御器を用いて、圧力を、13.2mmHg/分の速度で、0.50トルの到達真空度まで低下させた。同時に、溶融温度を、5/9℃（1°F）／分で287.7℃（550°F）まで上昇させた。重合は、上記条件に保ったが、10回転／分における100in・lbsのトルク目標には決して到達しなかった。

【００３１】

実施例6

2リットル反応器に、PENプレポリマー（450g）を入れた。反応器を182℃（360°F）まで加熱し、プレポリマーが溶融するまでその温度に保った。次に、撹拌機を作動させた。反応器の温度は243.3℃（470°F）まで上昇させた。撹拌を続けながら、NDA（450g）を、パージした添加ホッパーを介して、それぞれ225gの2つの部分に分けて添加した。反応器を密封し、30psigまで加圧した。溶融温度を260℃（500°F）に維持しながら、コリンを0.01重量％含むエチレングリコールを、1時間、142.1g／時の流量で供給した。エチレングリコール供給サイクル中に、水を反応器から蒸留し始めた。水の生成が停止するまで（-15.5℃（4°F）を超える塔頂流出物温度の低下によって示される）、反応器の温度及び圧力を維持した。その次に、制御された様式で、反応器の圧力を大気圧まで低下させた。反応器は、更に25分間、260℃（500°F）に保ち、そのとき、反応器中にある内容物の1／2を、反応器の底部口を介して放出した。反応器の温度を260℃（500°F）に保ちながら、2つの追加のNDA及びEG供給サイクルを実施した。第三のNDA／エチレングリコール供給サイクルの後で、ポリ燐酸（0.186g；燐80ppm）及び酸化アンチモン（III）（0.18g；アンチモン167ppm）を混合物に加え、反応器を再密封した。ランプ制御器を用いて、圧力を、13.2mmHg/分の速度で、0.50トルの到達真空度まで低下させた。同時に、溶融温度を、5/9℃（1°F）／分で287.7℃（550°F）まで上昇させた。重合は、上記の条件に保ったが、10回転／分における100in・lbsのトルク目標には到達しなかった。

【００３２】

比較実施例1

1ガロン反応器に、NDA（1016.4g）、コリン（2滴）、及びEG（583.6g）を入れた。最終EG／NDA比は2であった。反応器を再密封し、63psigまで加圧し、約25分間285℃（545°F）まで加熱した。この初期段階の後、反応器の圧力を大気圧まで低下させた。285℃（545°F）の温度に維持しながら、ポリ燐酸（0.049g）及びアンチモントリス2エチルヘキサノエート（3mL）を、その混合物に加えた。反応器を再密封し、圧力を235分間にわたって0.40トルまで低下させた。その後、ストランドを反応器から押出し、且つ氷水浴中で急冷することによって、ポリマーを回収した。得られたポリマーは、次の特性を有していた：ガラス転移温度＝68℃、内部粘度＝0.27、L*＝99.38、a*＝0.30、b*＝0.21。

【００３３】
比較実施例2
1ガロン反応器に、PENプレポリマー（500g）、EG（138g）、及び酢酸コバルと酢酸マンガン（コバルト83ppm、マンガン193ppm）を入れた。反応器を193.3℃（380°F）まで加熱し、撹拌しながら、NDA（300g）を15分間にわたってゆっくり加えた。最終EG／NDA比は1.6であった。反応器を再密封し、50psigまで加圧し、100分間268.3℃（515°F）まで加熱した。この間中、反応器から水を蒸留した。反応器を減圧し、窒素でパージした。生成物プレポリマーを、ドライアイスによって冷却され且つ二酸化炭素で覆われたステンレス鋼容器の中に排出した。回収されたプレポリマー（802g）を、その後の実験で用いられるように十分に小さく粉砕した。

【００３４】
比較実施例3
1ガロン反応器に、PENプレポリマー（500g）、EG（138g）、及び酢酸コバルと酢酸マンガン（コバルト62ppm、マンガン144ppm）を入れた。反応器を193.3℃（380°F）まで加熱し、撹拌しながら、NDA（400g）を15分間にわたってゆっくり加えた。最終EG／NDA比は1.2であった。反応器を再密封し、50psigまで加圧し、100分間268.3℃（515°F）まで加熱した。この初期段階の後、反応器の圧力を段階的に60分間にわたって大気圧まで減圧し、30分間大気圧に保った。この後、60分間、反応器を窒素（1.5scfh）でパージした。この間中、反応器から水を蒸留した。生成物プレポリマーを、ドライアイスによって冷却され且つ二酸化炭素で覆われたステンレス鋼容器の中に排出した。回収されたプレポリマー（895g）を、その後の実験で用いられるように十分に小さく粉砕した。

【００３５】
比較実施例4
1ガロン反応器に、PENプレポリマー（500g）、EG（210g）、及び酢酸コバルと酢酸マンガン（コバルト50ppm、マンガン116ppm）を入れた。反応器を193.3℃（380°F）まで加熱し、撹拌しながら、NDA（500g）を15分間にわたってゆっくり加えた。最終EG／NDA比は1.5であった。反応器を再密封し、50psigまで加圧し、100分間268.3℃（515°F）まで加熱した。この初期段階の後、反応器の圧力を段階的に60分間にわたって大気圧まで減圧し、30分間大気圧に保った。この後、60分間、反応器を窒素（1.5scfh）でパージした。この間中、反応器から水を蒸留した。生成物プレポリマーを、ドライアイスによって冷却され且つ二酸化炭素で覆われたステンレス鋼容器の中に排出した。回収されたプレポリマーを、その後の実験で用いられるように十分に小さく粉砕した。

【００３６】
比較実施例5
1ガロン反応器に、PENプレポリマー（400g）、EG（257g）、及び酢酸コバルと酢酸マンガン（コバルト41ppm、マンガン96ppm）を入れた。反応器を193.3℃（380°F）まで加熱し、撹拌しながら、NDA（600g）を15分間にわたってゆっくり加えた。最終EG／NDA比は1.5であった。反応器を再密封し、50psigまで加圧し、100分間268.3℃（515°F）まで加熱した。この初期段階の後、反応器の圧力を段階的に60分間にわたって大気圧まで減圧し、30分間大気圧に保った。この後、60分間、反応器を窒素（1.5scfh）でパージした。この間中、反応器から水を蒸留した。生成物プレポリマーを、ドライアイスによって冷却され且つ二酸化炭素で覆われたステンレス鋼容器の中に排出した。回収されたプレポリマーを、その後の実験で用いられるように十分に小さく粉砕した。

【００３７】
比較実施例6
1ガロン反応器に、PENプレポリマー（300g）、EG（285g）、及び酢酸コバルと酢酸マンガン（コバルト35ppm、マンガン83ppm）を入れた。反応器を193.3℃（380°F）まで加熱し、撹拌しながら、NDA（700g）を15分間にわたってゆっくり加えた。最終EG／NDA比は1.4であった。反応器を再密封し、50psigまで加圧し、140分間268.3℃（515°F）まで加熱した。この初期段階の後、反応器の圧力を段階的に25分間にわたって大気圧まで減圧した。

この後、反応器を窒素（1.5scfh）でパージし、温度を、60分間にわたって、290.5℃（555°F）まで上昇させた。反応混合物上に窒素ブランケットを注意して維持しながら、その混合物に、ポリ燐酸（0.179g；燐99ppm）及び酸化アンチモン（III）（0.247g；アンチモン295ppm）を加えた。反応器を再密封し、圧力を200分間にわたって0.40トルまで低下させた。その後で、ストランドを反応器から押出し、且つ氷水浴中で急冷することによって、ポリマーを回収した。得られたポリマーは、次の特性を有していた：ガラス転移温度＝107℃、溶融温度＝測定されず、内部粘度＝0.64、L*＝88.35、a*＝～0.92、b*＝5.20。

【００３８】

比較実施例7

1ガロン反応器に、PENプレポリマー（300g）、EG（241g）、及び酢酸コバルと酢酸マンガン（コバルト35ppm、マンガン83ppm）を入れた。反応器を193.3℃（380°F）まで加熱し、撹拌しながら、NDA（700g）を15分間にわたってゆっくり加えた。最終EG／NDA比は1.2であった。反応器を再密封し、50psigまで加圧し、およそ110分間、268.3℃（515°F）まで加熱した。この初期段階の後、反応器の圧力を段階的に25分間にわたって大気圧まで減圧した。この後、およそ70分間、反応器を窒素（1.5scfh）でパージした。このエステル化手順を4回行った。最初の3回は、前の試験から得られたプレポリマーを反応器に入れた。4回目は、窒素によるパージ中に、温度を268.3℃（515°F）に維持せずに、290.5℃（555°F）まで昇温した。反応混合物上に窒素ブランケットを注意して維持しながら、その混合物に、ポリ燐酸（0.179g；燐99ppm）及び酸化アンチモン（III）（0.247g；アンチモン295ppm）を加えた。反応器を再密封し、圧力を200分間にわたって0.40トルまで低下させた。その後で、ストランドを反応器から押出し、且つ氷水浴中で急冷することによって、ポリマーを回収した。得られたポリマーは、次の特性を有していた：内部粘度＝0.24、他の特性は測定されなかった。

【００３９】

比較実施例8

1ガロン反応器に、PENプレポリマー（300g）、EG（261g）、及び酢酸コバルと酢酸マンガン（コバルト35ppm、マンガン83ppm）を入れた。反応器を193.3℃（380°F）まで加熱し、撹拌しながら、NDA（700g）を15分間にわたってゆっくり加えた。最終EG／NDA比は1.3であった。反応器を再密封し、50psigまで加圧し、およそ110分間、268.3℃（515°F）まで加熱した。この初期段階の後、反応器の圧力を段階的に25分間にわたって大気圧まで減圧した。この後、およそ70分間、反応器を窒素（1.5scfh）でパージした。このエステル化手順を4回行った。最初の3回は、前の試験から得られたプレポリマーを反応器に入れた。4回目は、窒素によるパージ中に、温度を268.3℃（515°F）に維持せずに、290.5℃（555°F）まで昇温した。反応混合物上に窒素ブランケットを注意して維持しながら、その混合物に、ポリ燐酸（0.179g；燐99ppm）及び酸化アンチモン（III）（0.247g；アンチモン295ppm）を加えた。反応器を再密封し、圧力を200分間にわたって0.40トルまで低下させた。その後で、ストランドを反応器から押出し、且つ氷水浴中で急冷することによって、ポリマーを回収した。得られたポリマーは、次の特性を有していた：ガラス転移温度＝105℃、溶融温度＝測定されず、内部粘度＝0.56、L*＝88.49、a*＝～0.86、b*＝5.90。

【００４０】

比較実施例9

1ガロン反応器に、PENプレポリマー（300g）、EG（251g）、及び酢酸コバルと酢酸マンガン（コバルト35ppm、マンガン83ppm）を入れた。反応器を193.3℃（380°F）まで加熱し、撹拌しながら、NDA（700g）を15分間にわたってゆっくり加えた。最終EG／NDA比は1.25であった。反応器を再密封し、50psigまで加圧し、およそ110分間、268.3℃（515°F）まで加熱した。この初期段階の後、反応器の圧力を段階的に25分間にわたって大気圧まで減圧した。この後、およそ70分間、反応器を窒素（1.5scfh）でパージした。このエステル化手順を4回行った。最初の3回は、前の試験から得られたプレポリマーを反応器に入れた。4回目は、窒素によるパージ中に、温度を268.3℃（515°F）に維持せずに、290.5℃（555°F）まで昇温した。反応混合物上に窒素ブランケットを注意して維持しながら、その

混合物に、ポリ燐酸（0.179g；燐99ppm）及び酸化アンチモン（III）（0.247g；アンチモン295ppm）を加えた。反応器を再密封し、圧力を200分間にわたって0.40トルまで低下させた。その後で、ストランドを反応器から押出し、且つ氷水浴中で急冷することによって、ポリマーを回収した。得られたポリマーは、次の特性を有していた：ガラス転移温度＝105℃、溶融温度＝239、内部粘度＝0.41、L*＝88.38、a*＝0.87、b*＝4.75。

フロントページの続き

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行
(72)発明者 アレン・ビー・モスマン
アメリカ合衆国イリノイ州６０１８７，ホイートン，ポーラ・アベニュー １５１６
(72)発明者 ジョン・エイ・メイセック
アメリカ合衆国イリノイ州６０５６３，ネイパービル，ウエスト・３５６・クレイモア・レイン ３０
(72)発明者 ローレンス・ジー・パッカー
アメリカ合衆国イリノイ州６０５３２，ライル，キャリッジ・ヒルズ・ロード ２０９０

合議体
審判長 一色 由美子
審判官 船岡 嘉彦
審判官 藤原 浩子

(56)参考文献 特開平５－１１６２０７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
C08G63/00