

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5689599号
(P5689599)

(45) 発行日 平成27年3月25日(2015.3.25)

(24) 登録日 平成27年2月6日(2015.2.6)

(51) Int.Cl.

F 1

C08G 63/78 (2006.01)
C08G 63/199 (2006.01)C08G 63/78
C08G 63/199

請求項の数 15 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2009-507729 (P2009-507729)
 (86) (22) 出願日 平成19年4月18日 (2007.4.18)
 (65) 公表番号 特表2009-535450 (P2009-535450A)
 (43) 公表日 平成21年10月1日 (2009.10.1)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2007/009484
 (87) 國際公開番号 WO2007/127117
 (87) 國際公開日 平成19年11月8日 (2007.11.8)
 審査請求日 平成22年3月3日 (2010.3.3)
 (31) 優先権主張番号 11/414,466
 (32) 優先日 平成18年4月28日 (2006.4.28)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

前置審査

(73) 特許権者 594055158
 イーストマン ケミカル カンパニー
 アメリカ合衆国 37660 テネシー州
 キングスポート ウイルコックス ドラ
 イブ サウス 200
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100128495
 弁理士 出野 知
 (74) 代理人 100173107
 弁理士 胡田 尚則

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 4-シクロヘキサンジメタノールを含むポリエステルを製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 4-シクロヘキサンジメタノールを含むジオール成分と、二塩基酸成分とを、総ジオール成分の総二塩基酸成分に対するモル比0.97から1.2で反応ゾーンに添加して、インヘレント粘度が少なくとも0.5 dL/gである実質的に線形の熱可塑性ポリエステルを生成すること；
 を含み、

二塩基酸成分を、徐々に増加させながら反応ゾーンに添加し、そして二塩基酸成分の添加が完了するまで反応ゾーン内のジオール成分の二塩基酸成分に対するモル比が該総ジオール成分の総二塩基酸成分に対するモル比よりも大きく、

二塩基酸成分が、60から100モルパーセントのテレフタル酸および0から40モルパーセントのイソフタル酸を含み、かつジオール成分が、100モルパーセントの1, 4-シクロヘキサンジメタノールを含む、ポリエステルを製造する方法。

【請求項 2】

二塩基酸成分の添加が完了した後に、ジオール成分および二塩基酸成分を、温度210から250、絶対圧力48kPaから552kPaで加熱することを更に含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

二塩基酸成分が、95モルパーセントのテレフタル酸および5モルパーセントのイソフタル酸を含む、請求項1に記載の方法。

10

20

【請求項 4】

二塩基酸成分が 100 モルパーセントのテレフタル酸を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

総ジオール成分の総二塩基酸成分に対するモル比が 1.0 から 1.10 である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

二塩基酸成分を少なくとも 2 段階で反応ゾーンに添加する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

二塩基酸成分を連続的に反応ゾーンに添加する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

反応ゾーンが少なくとも 2 つの反応器を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

熱可塑性ポリエステルのインヘレント粘度が少なくとも 0.65 dL/g である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

ジオール成分と、二塩基酸成分とを、総ジオール成分の総二塩基酸成分に対するモル比 1.0 から 1.15 で反応ゾーンに添加して、インヘレント粘度が少なくとも 0.60 dL/g である実質的に線形の熱可塑性ポリエステルを生成すること；
を含み、

二塩基酸成分を、徐々に増加させながら温度 220 から 250 で反応ゾーンに添加し、そして二塩基酸成分の添加が完了するまで反応ゾーンに添加されるジオール成分の二塩基酸成分に対するモル比が該総ジオール成分の総二塩基酸成分に対するモル比よりも大きく、

該二塩基酸成分が、60 から 100 モルパーセントのテレフタル酸、および 0 から 40 モルパーセントのイソフタル酸を含み、かつ該ジオール成分が、100 モルパーセントの 1,4-シクロヘキサンジメタノールを含む、ポリエステルを製造する方法。

【請求項 11】

反応ゾーンの温度 260 以上での滞留時間が 5 時間以下である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

総ジオール成分の総二塩基酸成分に対するモル比が 1.0 から 1.10 である、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

二塩基酸成分が、65 モルパーセントのテレフタル酸および 35 モルパーセントのイソフタル酸を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 14】

二塩基酸成分が、95 モルパーセントのテレフタル酸および 5 モルパーセントのイソフタル酸を含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 15】

二塩基酸成分が 100 モルパーセントのテレフタル酸を含む、請求項 10 に記載の方法

。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

発明の分野

本発明は、熱可塑性ポリエステルを製造する方法に関する。より詳細には、本発明は、1種以上のジカルボン酸と、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよび任意に 1 種以上のジオールを含むジオール成分とを、低い総ジオール：ジカルボン酸比で直接反応させるポリエステルプロセスに関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0002】

発明の背景

1,4-シクロヘキサンジメタノール(以後「CHDM」と略す)をジオール成分として含むポリエステルは、しばしばジアルキルエステル、例えばジメチルテレフタレート(DMT)、ジメチルイソフタレート、および1,4-ジメチルシクロヘキサンジカルボキシレート等を、二塩基酸成分の供給源として用いて生成される。典型的な方法において、例えば、ジアルキルエステルは、トランスエステル化反応において1種以上のジオールと反応してオリゴマーを生成する。アルキルアルコール副生成物を通常蒸留によって反応媒体から取出して反応平衡がオリゴマー形成に向かって進むのを助ける。トランスエステル化ステップは、高温、典型的には約200から約270で圧力約101kPaから515kPa(0から60psig)の間で実施する。トランスエステル化ステップは、過剰のジオールを除去し、そして更に重縮合反応においてオリゴマーを変換して高分子量ポリエステルを得る重合ステップに続く。この方法は、トランスエステル化ステップにおけるアルキルエステル基の高い変換を得るために高いジオール:エステルモル比(典型的には1.5から6.0の範囲)を必要とする。しかし高いジオール:エステル比は、フィルム、シート、および成形プラスチック用途のための十分に高分子量のポリエステルを生成するために過剰のジオールの除去を必要とする。しかし高沸点ジオール、すなわち約230超の沸点を有するジオール、例えばCHDM等を用いる場合、過剰のジオールの除去は困難である。高沸点ジオールでは、十分なジオールを除去して高分子量ポリエステルを生成するために、重縮合ステップを約270から310の高温および圧力約53kPaから約0.013kPaで長時間実施することがしばしば必要である。10 20

【0003】

ジエステル系ポリエステルプロセスが商業的に長年実施されてきたが、ジカルボン酸は出発物質として好ましい。副生成物としてアルコールの代わりに水が発生するからである。水は除去し易く有害性がない。加えて、ジカルボン酸をジオールと直接反応させることにより、二塩基酸の対応するジアルキルエステルへのエステル化に関連する追加の加工ステップが排除される。不運にも、ポリエステルプロセスにおいてジアルキルエステルに代えてジカルボン酸を出発物質として用いることは、特にCHDMおよび他の高沸点ジオールをジオール成分として用いる場合に多くの問題をもたらす。例えば、多くのジカルボン酸はジオール中での溶解性が低く、これによりエステル化反応の速度が大きく低下する。30 特に、TPAはCHDM中の溶解性が低い。この低い溶解性の解消を助けるために、過剰のジオールをしばしばエステル化ステップに添加してジオールおよびジカルボン酸のオリゴマーへの変換の推進を助ける。しかしいずれの過剰ジオールも、高温かつ低圧(典型的には0.7kPa未満)でのより長いプロセス時間をしばしば必要とする重合ステップの間に除去しなければならない。加えて、重合ステップの間の長い反応時間が、しばしば十分な分子量を作り上げるのに必要とされる。しかし、非常に長いプロセス時間および高温は、しばしばポリエステルの色および熱分解の増大を招来する可能性がある。実質的に非晶のポリエステル組成物において、この分解は、ポリエステル生成物における透明性の損失または高度の色の形成を招来する可能性がある。十分な結晶化度を示すポリエステルのために、重縮合反応は、幾つかの中間ステップで終了させ、そして次いでポリエステルを固体重合に供して分子量を増大させることができる。しかし固体重合は、高価で追加の設備を必要とする。これらの問題は、ジカルボン酸をCHDMとの組合せで出発物質として用いる場合の長い反応時間および熱分解の問題を回避するポリエステルプロセスに対する要求を生み出してきた。40

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0004】

発明の要約

1,4-シクロヘキサンジメタノール(以後「CHDM」と略す)を基にするポリエステルが、1種以上のジカルボン酸を、CHDMおよび任意に1種以上のジオールと低いジ50

オール：ジカルボン酸モル比で直接反応させることによって効果的に生成できることを我々は見出した。よって、本発明は、1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むジオール成分と、二塩基酸成分とを、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比約0.97から約1.2で反応ゾーンに添加して、インヘレント粘度が少なくとも0.5dL/gである実質的に線形の熱可塑性ポリエステルを生成すること；を含み、二塩基酸成分を、徐々に増加させながら反応ゾーンに添加し、そして二塩基酸成分の添加が完了するまで反応ゾーン内のジオール成分：二塩基酸成分モル比が総比よりも大きい、ポリエステルを製造する方法を提供する。我々の新規な方法は、低い総ジオール：二塩基酸モル比約0.97から約1.2、およびジカルボン酸成分を反応ゾーン（ここで、反応ゾーンに添加するジオール：二塩基酸成分のモル比は、カルボン酸の添加が完了するまで総モル比混合物よりも大きい）に徐々に増加させながら添加することを用いる。更に、温度250以下、例えば温度約210から約250でのプロセスのエステル化段階の間、反応ゾーンを維持することが、より高いエステル化温度で生成するオリゴマーよりも高い重合速度を示すオリゴマーを生成することが予期せず見出された。より高い重合速度は、高分子量のポリエステルを得るためのより短い反応時間を与える。本発明の方法によるポリエステルは優れた透明性を有し、そしてパッケージング用途、布地、シーティングおよびフィルムにおいて使用できる。

【0005】

本発明の方法は、任意のポリエステルを製造するために用いることができるが、高沸点ジオールの残基を有するポリエステル、例えばCHDM（ジオールを反応混合物から蒸留するのに必要な高温が原因で過剰ジオールの除去が困難である）に対して特に有用である。本明細書で用いる用語「高沸点ジオール」は、大気圧（約101kPa）で沸点230超を示すジオールを意味する。よって、我々の方法は、1,4-シクロヘキサンジメタノールを含む種々のポリエステルおよび共重合体を製造するために有利に用いることができる。例えば、二塩基酸成分は、二塩基酸成分の総モル基準で少なくとも80モルパーセントの、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、およびイソフタル酸からなる群から選択される1種以上のジカルボン酸を含むことができる。ジオール成分は、ジオール成分の総モル基準で約10から100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むことができる。CHDMに加え、ジオール成分は、0から約90モルパーセントのネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、およびポリアルキレングリコールからなる群から選択される1種以上のジオールを含むことができる。本発明の方法によって製造されるポリエステルは、インヘレント粘度（以後「IV」と略す）が少なくとも0.5dL/gの熱可塑性ポリエステルである。ポリエステルが示すことができるIVの他の例は、少なくとも0.6dL/g、少なくとも0.65dL/g、および少なくとも0.7dL/gである。

【0006】

これに代えて、我々のプロセスは、ジオール成分を徐々に増加させながら反応ゾーンに添加することによって実施できる。よって、本発明の別の態様は、少なくとも1種のジオール成分と少なくとも1種のジカルボン酸成分とを、重合条件下で総ジオール：ジカルボン酸モル比約0.97から約1.2で反応ゾーンに添加して、インヘレント粘度が少なくとも0.5dL/gである実質的に線形の熱可塑性ポリエステルを生成することを含み、反応ゾーン温度約210から約250、かつジオールの添加が完了するまで反応ゾーンに添加するジオール：ジカルボン酸のモル比を総モル比よりも小さくして、ジオールを徐々に増加させながら反応ゾーンに添加する、ポリエステルを製造する方法である。本発明のこの態様は、例えば、二塩基酸成分またはジオール成分の物理特性が、ジオールを徐々に増加させながら反応ゾーンに添加する操作を容易にするのに好ましいものである場合に

10

20

30

40

50

用いることができる。

【0007】

我々の発明の方法は、バッチ、半連続、または連続のプロセスで実施でき、そして2つ以上の反応器を採用できる。理論に拘束されるものではないが、二塩基酸成分の添加の間、重合段階で分子量を増大させるための主な反応機構は重縮合よりもむしろエステル化であると考えられる。エステル化反応、質量移動対価により生成する水は、過剰ジオールよりも除去が容易である。加えて、エステル化についての反応速度論は、一般的に、関連するアルキルエステルのトランスエステル化についての反応速度論よりも速いため、重合プロセスの全体速度が増大する。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0008】

詳細な説明

本発明は、1,4-シクロヘキサンジメタノールを含む高分子量熱可塑性ポリエステルを製造する方法を提供する。一般的な態様において、我々の発明は、1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むジオール成分、および二塩基酸を、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比約0.97から約1.2で反応ゾーンに添加して、インヘレント粘度が少なくとも0.5dL/gの実質的に線形の熱可塑性ポリエステルを生成することを含み、二塩基酸成分を徐々に増加させながら反応ゾーンに添加し、二塩基酸成分の添加が完了するまで反応ゾーン内のジオール成分：二塩基酸成分モル比が総モル比よりも大きい、ポリエステルを製造する方法を提供する。我々の方法は、より高いジオール比およびより高温を用いる従来法と比べたときの反応の速度の増大を与え、CHDMおよび他の高沸点ジオールを含むポリエステル（反応環境からの過剰ジオールの除去が困難である）について有用である。

20

【0009】

特記しない限り、以下の説明および添付の特許請求の範囲において記載する数値パラメータは近似値であり、本発明によって得られることが求められる所望の特性に応じて変動しうる。最低でも、各数値パラメータは、少なくとも記録される有効数字の数の観点で、通常の四捨五入技術を適用して解釈すべきである。更に、本開示および特許請求の範囲において記載される範囲は、1つまたは複数の端点のみでなく全範囲を具体的に包含することが意図される。例えば、0から10と記載される範囲は、0から10の間の全ての整数、例えば1, 2, 3, 4等、0から10の間の全ての分数、例えば1.5, 2.3, 4.57, 6.1113等、そして端点0および10を開示することが意図される。また、化学置換基に関する範囲、例えば「C₁からC₅の炭化水素」は、C₁およびC₅の炭化水素ならびにC₂, C₃およびC₄の炭化水素を具体的に包含および開示することが意図される。

30

【0010】

本発明の広い範囲を説明する数値の範囲およびパラメータが近似値であることに関わらず、具体例において説明する数値は、可能な限り厳密に記録される。しかし、任意の数値は、これらのそれぞれの試験測定において見られる標準偏差によってもたらされる不可避的な所定の誤差を本質的に含む。

40

【0011】

明細書および添付の特許請求の範囲において用いる単数形 "a" "an" および "the" は、文脈から別であることが明確でない限りこれらの複数の指示対象を包含する。例えば、a "polyester (ポリエステル)"、またはa "dicarboxylic acid (ジカルボン酸)"への言及は、複数種のポリマーまたはジカルボン酸の加工または形成を包含することを意図する。例えば、"an" ingredient (含有成分) または "a" polyester (ポリエステル) を含有または包含する組成物またはプロセスの言及は、名称の挙がったものに加えて他の含有成分または他のポリエステルをそれぞれ包含することを意図する。"comprising (含む)" または "containing (含有する)" または "including (包含する)" により、少なくとも名称を挙げた化合物、元素、粒子または方法ステップ等が組成物または物品または方法において存

50

在することを我々は意味する。しかし、他の化合物、触媒、材料、粒子、方法ステップ等の存在は、他のこのような化合物、材料、粒子、方法ステップ等が名称を挙げたものと同一の機能を有する場合でも、特許請求の範囲において明示的に排除していない限りは排除するものではない。

【0012】

1つ以上的方法ステップの言及が、組合せの列挙されたステップの前または後の追加の方法ステップまたは明示的に規定されるそれらのステップの間に介在する方法ステップの存在を排除しないこともまた理解すべきである。更に、方法ステップまたは含有成分の文字は、個々の活性または含有成分を規定するための便宜的な手段であり、そして列挙される文字は特記がない限り任意の順序に並べることができる。

10

【0013】

本発明の方法は、ジカルボン酸モノマー残基、ジオールモノマー残基、および繰り返し単位を含む熱可塑性ポリエステルを製造するためのものである。よって、本明細書で用いる用語「モノマー残基」は、ジカルボン酸、ジオール、またはヒドロキシカルボン酸の残基を意味する。本明細書で用いる「繰り返し単位」は、カルボニルオキシ基を介して結合する2つのモノマー残基を有する有機構造を意味する。本発明のポリエステルは、実質的に均等モル割合の酸残基(100モル%)およびジオール残基(100モル%)を含み、これらは、繰り返し単位の総モルが100モル%となるように実質的に均等割合で反応する。従って、本開示で与えられるモルパーセントは、酸残基の総モル、ジオール残基の総モル、または繰り返し単位の総モルに基づくことができる。例えば、総繰り返し単位基準で30モル%のモノマー(これはジカルボン酸、ジオール、またはヒドロキシカルボン酸であることができる)を含有するポリエステルは、ポリエステルが、100モル%繰り返し単位の全部のうち30モル%のモノマーを含有することを意味する。よって、100モルごとの繰り返し単位のうち30モルのモノマー残基が存在する。同様に、総酸残基基準で30モル%のジカルボン酸モノマーを含有するポリエステルは、ポリエステルが100モル%の酸残基全体のうち30モル%のジカルボン酸モノマーを含有することを意味する。よってこの後者の場合、100モルごとの酸残基のうち30モルのジカルボン酸モノマー残基が存在する。

20

【0014】

本明細書で用いる用語「ポリエステル」は、「ホモポリエステル」および「コポリエステル」の両者を網羅し、1種以上の2官能カルボン酸を含む二塩基酸成分の、1種以上の2官能ヒドロキシル化合物を含むジオール成分との重縮合によって製造される合成ポリマーを意味する。典型的に、2官能カルボン酸は、ジカルボン酸であり、そして2官能ヒドロキシル化合物は二価アルコール、例えばグリコールおよびジオール等である。これに代えて、2官能カルボン酸は、ヒドロキシカルボン酸、例えばp-ヒドロキシ安息香酸等であることができ、そして2官能ヒドロキシル化合物は、芳香核を有する2ヒドロキシ置換基、例えばハイドロキノン等であることができる。本明細書で用いる用語「熱可塑性ポリエステル」は、当業者によって理解されるような、すなわち、熱に曝されたときに軟化し、室温に冷却されたときにそのもとの状態に戻るポリエステルという単純な意味を持つことが意図される。明細書および特許請求の範囲で用いる用語「実質的に線形」により、ポリエステルが、ジオールまたは二塩基酸の残基の総モル基準で2モルパーセント以下の分岐剤の残基を含有することが意味される。本明細書で用いる用語「残基」は、対応するモノマーを含む重縮合反応を介してポリマー中に組込まれる任意の有機構造を意味する。ジカルボン酸残基は、ジカルボン酸モノマーもしくはその関連の酸ハライド、エステル、塩、無水物またはこれらの混合物に由来してもよいが、本発明の二塩基酸成分は、ジカルボン酸の対応する誘導体、例えば関連する酸ハライド、エステル、半エステル、塩、半塩、無水物、混合無水物、またはこれらの混合物に代えてジカルボン酸を含むことが理解される。例えば、本発明の一態様において、二塩基酸成分は、実質的に1種以上のジカルボン酸からなる。別の態様において、二塩基酸成分は1種以上のジカルボン酸からなる。

30

【0015】

40

50

本発明の方法は、1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むジオール成分、および二塩基酸成分を、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比約0.97から約1.2で反応ゾーンに添加することを含む。例えば、二塩基酸成分は、二塩基酸成分の総モル基準で少なくとも80モルパーセントの、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、およびイソフタル酸から選択される1種以上のジカルボン酸を含むことができる。ナフタレンジカルボン酸の任意の種々の異性体または異性体混合物を使用できるが、1,4-, 1,5-, 2,6-, および2,7-異性体が好ましい。また、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸は、純粋なシスもしくはトランスの異性体として、またはシスおよびトランスの異性体の混合物として存在できる。上記に列挙したジカルボン酸に加え、二塩基酸成分は約0から20モルパーセントの1種以上の変性ジカルボン酸を更に含むことができる。変性ジカルボン酸の例としては、これらに限定するものではないが、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、レゾルシノールジ酢酸、ジグリコール酸、4,4'-オキシビス(安息香酸)、ビフェニルジカルボン酸、4,4'-メチレンジ安息香酸、トランス-4,4'-スチルベンジカルボン酸、およびスルホイソフタル酸が挙げられる。

【0016】

ジオール成分は、ジオール成分の総モル基準で約10から100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノール(以後、「CHDM」という)を含むことができる。CHDMは、純粋なシスもしくはトランスの異性体として、またはシスおよびトランスの異性体の混合物として使用できる。CHDMに加えて、ジオール成分は、0から約90モルパーセントの、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、およびポリアルキレングリコールから選択される1種以上のジオールを含むことができる。

【0017】

例えば、二塩基酸成分は、約60から100モルパーセントのテレフタル酸および0から約40モルパーセントのイソフタル酸を含むことができ、そしてジオール残基は、約100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むことができる。別の例において、二塩基酸成分は、約95モルパーセントのテレフタル酸および約5モルパーセントのイソフタル酸を含むことができる。更に別の例において、二塩基酸成分は、100モルパーセントのテレフタル酸を含むことができる。ジオール成分は、CHDMに加えて他のジオールを含むことができる。例えば、二塩基酸成分は、80から100モルパーセントのテレフタル酸を含むことができ、そしてジオール成分は、約50から約90モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールおよび約10から約50モルパーセントの1,3-シクロヘキサンジメタノールを含むことができる。二塩基酸成分およびジオール成分の追加的な例としては、これらに限定するものではないが、(i) 100モルパーセントのテレフタル酸を含む二塩基酸成分、ならびに約10から約40モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールおよび60から約90モルパーセントのエチレングリコールを含むジオール成分；(ii) 約10から約99モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノール、0から約90モルパーセントのエチレングリコール、および約1から約25モルパーセントのジエチレングリコールを含むジオール成分；(iii) 約50から約90モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールおよび約10から約50モルパーセントのエチレングリコールを含むジオール成分；(iv) 約90から100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジカルボン酸を含む二塩基酸成分、および約90から100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むジオール成分；ならびに(v) 約65モルパーセントのテレフタル酸および約35モルパーセントのイソフタル酸を含む二塩基酸成分、が挙げられる。

【0018】

10

20

30

40

50

本発明の方法は、連続、半連続、およびバッチ式の操作で実施でき、そして種々の反応器種を含む反応ゾーンを利用する。好適な反応器種の例としては、これらに限定するものではないが、攪拌タンク、連続攪拌タンク、スラリー、筒型、ワイプフィルム(wiped-film)、降下膜(falling film)、または押出反応器が挙げられる。例えば、反応ゾーンは、2つ以上の反応器を含むことができ、これは典型的には、直列構成に配列される。本明細書で用いる用語「連続」は、反応物質を導入し、中断されない様式で生成物を同時に取出すプロセスを意味する。「連続」により、プロセスが操作において実質的または完全に連続であることが意味され、そして「バッチ」プロセスと対比されることになる。「連続」は、例えば立ち上げ、反応器の保守、または定期的な操業停止の間によるプロセスの連続性の通常の中止を決して意味しない。本明細書で用いる用語「バッチ」プロセスは、反応物質の全部または一部を反応器に添加し、次いで反応の予定の進行(その間に追加の反応物質を供給してもよいがポリマーを反応器から取出すことはしない)に従って加工するプロセスを意味する。用語「半連続」は、反応物質の幾つかをプロセスの開始時に充填し、そして反応が進行するに従って反応物質を連続的に供給し続けるプロセスを意味する。これに代えて、半連続プロセスはまた、バッチプロセスに類似のプロセス(反応が進行するに従って生成物の1種以上を連続的に取出すことを除いて、反応物質の全部または一部を反応の開始時に添加する)を包含してもよい。典型的には、商業スケールで、経済的な理由から、そして反応器内に高温あまり長く存在し続けると時間ポリエステルの外観が悪くなる場合があるためポリマーの色形成および熱分解を低減する目的で、プロセスは連続プロセスとして有利に運転される。

10

20

【0019】

二塩基酸成分およびジオール成分は、ジオール成分：二塩基酸成分のモル比が初期に総ジオール成分：二塩基酸成分モル比よりも大きくなるように反応ゾーン内に添加する。総ジオール成分：二塩基酸成分モル比(反応ゾーンに添加されるジオール成分の総モルを、反応ゾーンに添加される酸成分の総モルで除したものである)は、典型的には約0.97から約1.2である。他方、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比の範囲の限定しない例は、約1.0から約1.15、約1.0から約1.10、約1.0から約1.05、および約1.0から約1.03である。本発明の方法において用いることができる総ジオール成分：二塩基酸成分モル比の具体的な例は、0.97、0.98、1.0、1.03、1.05、1.07、1.1、1.12および1.15である。しかし、ジオール成分の二塩基酸成分に対する総モル比は、プロセスを行なう反応器の設計および二塩基酸成分およびジオール成分の性質によって一般的に決定されることを当業者は理解するであろう。次いで、残りの二塩基酸成分を、徐々に増加させながら反応ゾーンに添加して、反応ゾーンに添加されるジオールおよび二塩基酸のモル比が総比まで下がるようにすることができる。本明細書で用いる用語「徐々に増加させながら」は、二塩基酸成分またはジオール成分を1以上の増分または割当量(portion)で反応ゾーンに添加してジオール成分または二塩基酸成分の反応ゾーン内の量を増大させるというその単純な意味を有することを意図する。増分の大きさは等しくなくてもよい。例えば、1つの増分が二塩基酸成分の総量の90%を含むことができる、そして第2の増分が残りの10%を含むことができる。増分は、別個の割当量で段階的に、連続で、またはこれらの組合せで添加できる。従って、明細書および特許請求の範囲で用いる用語「徐々に増加させながら」は、ジオール成分および/または二塩基酸成分の連続および段階的な添加の両者を包含することを意図する。よって、「徐々に増加させながら」は、全体のプロセスの持続時間に亘って、ジオール成分または二塩基酸成分を反応ゾーンに連続的に、2以上の段階で段階的に、もしくは別個のステップで、または連続的および段階的な添加の組合せで添加できることを意味する。よって、本発明の一態様において、二塩基酸成分は、反応ゾーンに2以上の段階で添加する。別の態様において、二塩基酸成分は、反応ゾーンに連続的に添加する。例えば、総ジオール：二塩基酸モル比1.1でのジオール成分と二塩基酸成分との反応によって製造されるポリエステルについて、ジオール成分、および二塩基酸成分の第1の増分または割当量は、典型的には温度約200から約250で反応ゾーンに添加して、初期のジオール：二塩基酸モル比

30

40

50

1. 2以上を与えることができる。次いで、残りの二塩基酸成分を含有する第2の増分を連続または1以上の別個のステップで、また温度約200から約250で添加して、添加終了時にジオール：二塩基酸モル比が1.1になるようにすることができる。別の例において、テレフタル酸(TPA)、イソフタル酸(IPA)、および1,4-シクロヘキサンジメタノール(CHDM)を含む、総ジオール：二塩基酸モル比1.03のバッチ反応において、初期にIPAおよびCHDMの一部のみ、CHDM：IPAモル比1.5で反応器に充填する。IPAおよびCHDM(これらは反応器に1の増分で、1より多い増分で、または連続的に供給できる)は、残りのTPAおよびCHDMが第2の増分として反応器に供給される時間反応し、添加終了時には、反応器に添加されたジオール成分および二塩基酸成分の総量のモル比が1.03となる。残りのTPAおよびCHDMは、反応器に1つ以上の増分で、連続的に、またはこれらの組合せで供給できる。別の態様において、プロセスは、直列のバッチまたは連続の反応器で実施でき、ここではTPA、IPAおよびCHDMの1種以上の一一部を第1の反応器に添加し、残りの部分をプロセスの下流の後続の反応器に添加する。二塩基酸成分およびジオール成分は別個にまたはスラリー混合物(スラリー成分がプロセスに有害な影響を持たないか容易に取除けるという条件で)として添加できる。例えば、二塩基酸成分は、水中、アルコール(メタノール、プロパンノール、ブタノール、およびイソプロパノール等)中、炭化水素(トルエンおよびキシレン等)中、または1種以上のジオール中の混合物として添加できる。

【0020】

典型的には、本発明のポリエステルプロセスは2つの段階：エステル化段階および重合段階を含み、これらは種々の温度および圧力で実施する。エステル化段階においては、ジオール成分および二塩基酸成分をエステル化して低分子量ポリエステルまたはオリゴマーおよび水を副生成物として形成する。水副生成物の大部分は、エステル化段階の間に反応ゾーンから除去される。本明細書で用いる用語「オリゴマー」は、IV0.4dL/g以下の低分子量ポリエステルを意味するものと理解される。本明細書のプロセスにおいて、ジオール成分および二塩基酸成分の添加は、典型的には、エステル化段階の間に完了する。エステル化は通常、ジオール成分および二塩基酸成分を反応ゾーンに添加すると急速に起こる。一般的に、水副生成物は、反応が起こるに従い蒸留によって反応ゾーンから連続的に除去する。エステル化条件は、添加する二塩基酸成分およびジオール成分の数および種類、ならびに各成分を添加する反応の段階で変えることができる。例えば、TPA、IPAおよびCHDMから製造されるコポリエステルについては、エステル化は温度190

から280の間、絶対圧力約48kPaから約552kPaで実施できる。二塩基酸成分は典型的には、プロセスのエステル化ステップの間に添加する。この場合の好ましい温度範囲は、約210から約250である。予期しないことに、プロセスのエステル化段階の間反応ゾーンを温度250以下に維持することにより、プロセスの重合ステップにおけるIVの増大速度によって測定した場合に、より高いエステル化温度で生成したオリゴマーよりも高い重合速度を示すオリゴマーを生成できることを見出した。例えば、エステル化段階は、水副生成物を除去しながら、ジオール成分および二塩基酸成分を、温度約210から約250、絶対圧力約48kPaから約552kPaで、二塩基酸成分またはジオール成分の添加完了後に加熱することによって実施できる。別の例において、二塩基酸成分およびジオール成分を、温度約210から約240で加熱できる。更に別の例において、二塩基酸成分およびジオール成分は、温度約220から約240で加熱できる。上記のように、エステル化ステップの間の反応圧力は、約48絶対kPa(7psi)から約552絶対kPa(80psi)であることができる。用いる実際の圧力は、用いるエステル化温度ならびにジオールおよびジカルボン酸の種類および量に左右される。エステル化ステップのための時間は温度、圧力、エステル化段階に添加するジオール成分および二塩基酸成分の性質および量、ならびに各成分をいつ添加するかに左右される。例えば、TPA、IPAおよびCHDMからのコポリマーの生成のためのエステル化時間は、30分から180分の間で変えることができる。典型的には、エステル化ステップの持続時間は、約60分から約120分である。

10

20

30

40

50

【0021】

我々の発明の方法のエステル化ステップは、インヘレント粘度によって評価した場合の所望の重合度を有するポリマーが得られるまで減圧下、高温での第2の重合段階で更に反応できる低分子量ポリエステルまたはオリゴマーを生成する。本発明の方法のために、重合段階によるポリエステルは、少なくとも0.5 dL/gのIVを有することになる。重合段階の条件は、添加する酸成分およびジオール成分の数および種類、ならびに用いるジオール-対-二塩基酸のモル比で変えることができる。例えば、重合は、温度260から310の間で実施できる。重合ステップのための更なる温度範囲としては、約260から約290、および約260から約280が挙げられる。重合の間の反応圧力は、約53絶対kPa(400mmHg)から約0.013絶対kPa(0.1mmHg)であることができる。エステル化ステップおよび重合ステップの両者で攪拌または適切な条件を用いて反応混合物の適切な熱変換および表面更新を確保できる。重合段階の間、オリゴマーの引き続くエステル化による追加の水を、少量のジオールとともに蒸留により除去できる。

【0022】

両ステップの反応は、適切な触媒、例えばチタン、スズ、アンチモン、ゲルマニウムの種々の化合物およびこれらの混合物等によって触媒できる。典型的な触媒としては、これらに限定するものではないが、アルコキシチタン化合物、アルカリ金属水酸化物およびアルコラート、有機カルボン酸の塩、アルキルスズ化合物、金属酸化物等が挙げられる。典型的には、重合触媒は、1から500ppmの範囲で存在する。チタンの化合物は好ましい触媒である。典型的には、チタン触媒を反応ゾーンに添加して、最終ポリマー質量基準のチタン濃度約5から約150ppmを与える。好ましくは、チタンの量は約10から約90ppmTi、およびより好ましくは約20から約80ppmである。好適なチタン化合物としては、アセチルトリイソプロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、およびテトライソブチルチタネートが挙げられる。チタンが触媒でエチレングリコールをコモノマーとしてCHDMとともにプロセスにおいて用いる場合、リン化合物阻害剤を任意に使用できる。

【0023】

当業者は、ポリエステルプロセスの重合段階において、重合プロセスを完了させてオリゴマーの分子量を増大させるために2つの反応機構：(1)重縮合(これにより、エステル化プロセスにおいて添加した過剰ジオールが除去される)、および(2)エステル化(これにより、フリーの酸基がジオール成分に由来するフリーの水酸基と反応し続けて水を副生成物として解放する)が働くことを理解するであろう。反応のために得られる基の数および種類に応じて、得られる最終分子量および重合速度に対してこれらの機構の一方または両方が働くことができる。理論に拘束されないが、本発明のプロセスにおける重合のための主な機構はエステル化であると考えられる。エステル化は主要なポリマー形成反応であるため、本発明のプロセスは増大した重合速度を示し、そして、低いジオール-対-二塩基酸比およびより低い重合温度を用いて高分子量ポリエステルを生成できる。

【0024】

我々のポリエステルプロセスは、増大した反応速度を示すことができるため、反応ゾーンの高温での滞留時間を最少化して、ポリエステル生成物による熱分解および色形成の量を低減することがしばしば望ましい。ポリエステルの熱分解は、しばしば分子量の損失(IVによって評価した場合の)および色の進行によって特徴付けられる。一態様において、例えば、反応ゾーンは、温度260以上で滞留時間5時間以下を有することができる。本発明の反応ゾーンについての温度260以上の滞留時間の更なる例は、4時間以下、3時間以下、および2時間以下である。

【0025】

本発明の方法によって製造されたポリエステルはまた、これらの最終用途に害を与えない他の従来の添加剤および含有成分を含有できる。例えば、添加剤、例えばフィラー、表面摩擦調整剤、光および熱の安定剤、押出助剤、帯電防止剤、着色剤、色素、顔料、蛍光

10

20

30

40

50

増白剤、抗菌剤、偽造防止マーカー、疎水性向上剤および親水性向上剤、粘度調整剤、スリップ剤、強化剤、接着促進剤等を使用できる。着色剤（トナーというときもある）を添加して所望の中間の色相および／または輝度をポリエステルに与えることができる。着色されたポリエステルが所望される場合、ジオール成分および二塩基酸成分の反応の間に顔料もしくは着色剤をポリエステル反応混合物中に含有させることができ、またはこれらはプロセスの完了後にポリエステルと溶融ブレンドできる。着色剤を含有させる好ましい方法は、着色剤が共重合されてポリエステル中に組込まれてその色相を改善するような反応性基を有する、熱的に安定な有機着色化合物を有する着色剤を使用することである。例えば、反応性の水酸基および／またはカルボキシル基を持つ、色素等の着色剤としては、これらに限定するものではないが、青または赤の置換アントラキノンが挙げられ、ポリマー鎖中に共重合できる。着色剤として色素を採用する場合、直接エステル化反応の後にこれらをポリエステル反応プロセスに添加できる。

【0026】

所望であれば、少量、典型的には2モル%未満の分岐剤を使用できる。従来の分岐剤としては、多官能の酸、無水物、アルコールおよびこれらの混合物が挙げられる。好適な分岐剤の例としては、これらに限定するものではないが、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸二無水物、グリセロール、トリメチロールプロパンおよびペンタエリスリトールが挙げられる。少量の分岐剤は、ポリマーの溶融強度および溶融粘度の増大において有用である。

【0027】

本発明の方法によって製造される熱可塑性ポリエステルは、典型的にはインヘレント粘度（本明細書において「IV」と略す）少なくとも0.5dL/g、好ましくは約0.55～1.3dL/gを有する。例えば、熱可塑性ポリエステルは、フェノール／テトラクロロエタン溶媒の60/40質量部の溶液中、25かつ濃度100mL溶媒中のポリエステル約0.5gで測定した場合に、IV少なくとも0.6dL/g、少なくとも0.65dL/g、または少なくとも0.7dL/gを有することができる。別の例において、熱可塑性ポリエステルはIV約0.7から約0.9dL/gを有する。本発明のコポリエステルは、典型的には、1-2グラムのコポリエステルを35mLのo-クレゾール中、水酸化カリウム／エタノール溶液で滴定することによって測定した場合に、最終ポリマー中に200ミリ当量毎ポリマー基当量（meq/kg）未満、より好ましくは150meq/kg未満、および最も好ましくは100meq/kg未満のカルボン酸末端基を有する。

【0028】

本発明の別の態様は、ジオール成分の総モル基準で約10から約100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むジオール成分、および二塩基酸成分の総モル基準で約60から約100モルパーセントのテレフタル酸を含む二塩基酸成分を、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比約0.97から約1.15で反応ゾーンに添加して、インヘレント粘度少なくとも0.60dL/gを有する、実質的に線形の熱可塑性ポリエステルを生成することを含む、ポリエステルを製造するための方法であり、二塩基酸成分は、反応ゾーン温度約220から約250で徐々に増加させながら反応ゾーンに添加し、そして反応ゾーンに添加するジオール：二塩基酸成分のモル比は、二塩基酸成分の添加が完了するまで総モル比よりも大きい。ジオール成分および二塩基酸成分ならびにプロセス条件は以上で説明した通りである。例えば、一態様において、熱可塑性ポリエステルは、IV少なくとも0.7を有することができる。総ジオール成分：二塩基酸成分モル比の他の例としては、約1.0から約1.10および約1.0から約1.05が挙げられる。

【0029】

熱可塑性ポリエステルは、例えば、ジカルボン酸残基の総モル基準で約60から100モルパーセントのテレフタル酸の残基、約0から約40モルパーセントのイソフタル酸残基を含むことができ、そしてジオール残基の総モル基準で約100モルパーセントの、1,4-シクロヘキサンジメタノールの残基を含むことができる。別の例において、熱可塑

10

20

30

40

50

性ポリエステルは、約95モルパーセントのテレフタル酸の残基および約5モルパーセントのイソフタル酸の残基を含むことができる。更に別の例において、熱可塑性ポリエステルは、100モルパーセントのテレフタル酸の残基を含む。熱可塑性ポリエステルは、C H D Mに加えて他のジオールの残基を含有できる。例えば、熱可塑性ポリエステルは、80から100モルパーセントのテレフタル酸の残基、約50から約90モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールの残基、および約10から約50モルパーセントの1,3-シクロヘキサンジメタノールを含有できる。熱可塑性ポリエステル組成物の更なる例としては、これらに限定するものではないが、(i)約100モルパーセントのテレフタル酸の残基を含む二塩基酸残基、ならびに、約10から約40モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールの残基および約60から約90モルパーセントのエチレングリコールの残基を含むジオール残基；(ii)約10から約99モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールの残基、0から約90モルパーセントのエチレングリコールの残基、および約1から約25モルパーセントのジエチレングリコールの残基を含むジオール残基、(iii)約50から約90モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールの残基、および約10から約50モルパーセントのエチレングリコールの残基を含むジオール残基、ならびに(iv)約65モルパーセントのテレフタル酸の残基および約35モルパーセントのイソフタル酸の残基を含む二塩基酸残基が挙げられる。

【0030】

二塩基酸成分がイソフタル酸を含有する場合、二塩基酸成分とジオール成分との混合物を一緒に反応ゾーン内で単純に加熱することによって、二塩基酸成分の徐々に増加させながらの添加なしで高分子量ポリエステルを製造することもできることを見出した。よって、本発明の別の態様は、実質的に、ジオール成分の総モル基準で約10から約100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むジオール成分と、二塩基酸成分の総モル基準で約5から約40モルパーセントのイソフタル酸を含む二塩基酸成分との混合物（混合物は、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比約1.0から約1.15を有する）を、温度約220から約300で加熱して、インヘレント粘度少なくとも0.60dL/gを有する実質的に線形の熱可塑性ポリエステルを生成することからなる、ポリエステルを製造する方法である。以上で説明した他の二塩基酸成分がIPAに加えて存在できる。例えば、二塩基酸成分は、約60から約95モルパーセントのTPAをIPAに加えて含むことができる。ストレート(neat)のジオール成分および二塩基酸成分は、ジオール：二塩基酸モル比約1から約1.15と一緒に混合し、そして反応ゾーン内で加熱して高分子量ポリマーを形成できる。溶媒または希釀剤、例えばメタノールもしくは水は必要ない。当業者に周知の以上で説明した1種以上の触媒の存在下でジオール成分および二塩基酸成分を加熱することが有利である。本発明のこの態様の文脈において用いるときの熟語「実質的に・・からなる」は、プロセス（ここで約5から約40モルパーセントのイソフタル酸を含む二塩基酸成分を含む混合物を、約10から約100モルパーセントのC H D Mを含むジオール成分の存在下で加熱する）を網羅することを意図し、熟語が指すプロセスの本質的および新規な特性を実質的に変更するいずれの要素も除外されることが理解される。例えば、プロセスは、プロセスのエステル化および重合の範囲を実質的に変更しない他の添加剤、例えば触媒、難燃剤、酸化防止剤、着色剤等を包含する。これに対し、溶媒または希釀剤、例えばアルコール、炭化水素、または水（エステル化反応の副生成物として生成するのを超えて）等の添加は、プロセスの本質的な特性を変更することが予期され、本発明から除外されることになる。

【0031】

変更としては、我々のプロセスはまた、ジオール成分を徐々に増加させながら反応ゾーンに添加することによって実施できる。よって、別の態様において、本発明は、ジオール成分および二塩基酸成分を反応ゾーンに、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比約0.97から約1.15で添加して、インヘレント粘度少なくとも0.5dL/gを有する実質的に線形の熱可塑性ポリエステルを生成することを含み、ジオール成分を徐々に増加させながら反応ゾーンに温度約210から約250で添加し、反応ゾーンに添加するジオ

ール成分：二塩基酸成分のモル比は、ジオール成分の添加が完了するまで総モル比よりも小さい、ポリエステルを製造する方法を提供する。ジオール成分および二塩基酸成分、プロセス条件、触媒、モル比等の種々の態様は上記で説明した通りである。しかしこの態様は、二塩基酸成分およびジオール成分を反応ゾーンに添加してジオール成分：二塩基酸成分のモル比が初期に総ジオール成分：二塩基酸成分モル比よりも小さくなるようにする、上記した本発明の範囲とは異なる。総ジオール成分：二塩基酸成分モル比は、典型的には約0.97から約1.15である。他方、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比の範囲の限定しない例は、約1.0から約1.10、約1.0から約1.05、および約1である。本発明の方法で使用できる総ジオール成分：二塩基酸成分モル比の具体的な例は、0.97、0.98、1.0、1.03、1.05、1.07、1.1、1.12および1.15である。しかし、ジオール成分の二塩基酸成分に対する総モル比は、一般的に反応器（この中でプロセスが起こる）の設計ならびに二塩基酸成分およびジオール成分の性質によって決定される。次いで、ジオール成分は、徐々に増加させながら反応ゾーンに添加して、反応ゾーンに添加するジオール成分および二塩基酸成分のモル比が総モル比以下になるようにすることができる。
10

【0032】

本発明はまた、

(i) 実質的に水を含む留出物を回収しながら、二塩基酸成分の一部を、101kPaで沸点少なくとも230℃を有するジオールを含むジオール成分と、エステル化条件下かつジオール成分：二塩基酸成分モル比1.2超で接触させてオリゴマーを生成すること、
20
(ii) 少なくとも1つの追加割当量の二塩基酸成分をオリゴマーに添加して総ジオール成分：二塩基酸成分モル比1.2以下を与えること、および
(iii) 重合条件下で4時間以下の間オリゴマーを加熱して、インヘレント粘度少なくとも0.65dL/gの線形の熱可塑性ポリエステルを生成すること
を含む、ポリエステルを製造する方法を提供する。

【0033】

ジオール成分および二塩基酸成分、プロセス条件、触媒、モル比等の種々の態様は上記で説明した通りである。プロセスは、二塩基酸成分の一部を、少なくとも1種の高沸点ジオールを含むジオール成分と、ジオール成分：二塩基酸成分のモル比が1.2超であるような温度および圧力のエステル化条件下で接触させることを含む。エステル化の間、実質的に水を含む留出物をエステル化反応から蒸留によって回収する。用語「実質的に」により、回収される留出物の総量中に存在するジオールの量が10質量パーセント以下であることが意図される。二塩基酸成分の残りの部分を反応ゾーンに添加して、ジオール成分：二塩基酸成分の総モル比1.2以下を与える。好ましくは、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比は0.97から1.2、より好ましくは1から1.10、および更により好ましくは1.05である。前述のように、二塩基酸成分は連続的または2以上の別個のステップで添加できる。プロセスのステップ(i)および(ii)の間、1種または複数種のジカルボン酸の1種または複数種のジオールによるエステル化は、主に、水を副生成物として解放するポリエステル形成反応である。典型的には、エステル化およびジカルボン酸の添加は、温度190℃から280℃の間で実施できる。この場合の好ましい温度範囲は、約210℃から250℃である。前述のように、エステル化段階をこの温度範囲外で操作することにより、通常、プロセスの重合ステップにおけるIVの増大速度によって測定した場合のより低い重合速度を示すオリゴマーが生成される。反応のエステル化部分についての他の代表的な温度範囲は、約210℃から約240℃、および約220から約240℃である。
30
40

【0034】

エステル化段階の間の反応圧力は、約48絶対kPa(7psi)から約552絶対kPa(80psi)であることができる。用いる実際の圧力は、用いるエステル化温度およびジオールの種類および量に左右される。エステル化ステップのための時間は、温度、圧力、エステル化段階に添加するジオール成分および酸成分の性質および量ならびに
50

各成分をいつ添加するかに左右される。例えば、TPA、IPA、およびCHDMからのコポリエステルの生成のためのエステル化時間は、30分から180分の間で変えることができる。典型的には、エステル化ステップの持続時間は、約60分から約120分である。

【0035】

二塩基酸成分の添加が完了した後、低分子量のポリエステルまたはオリゴマーを生成し、これは更に第2の重合段階で減圧下、より高温で、インヘレント粘度によって評価した場合の所望の重合度を有するポリマーが得られるまで反応できる。重合段階による熱可塑性ポリエステルは、典型的にはIV少なくとも0.65dL/gを有することになるが、IV0.5dL/gから約1.2dL/gの範囲を生成できる。熱可塑性ポリエステルについてのIVの代表例は、約0.65dL/g、約0.70dL/g、約0.75dL/g、および約0.8dL/gである。重合段階の条件は、添加する酸成分およびジオール成分の数および種類、ならびに用いるジオール-対-二塩基酸モル比で変えることができるが、典型的には、温度260から310の間で実施する。重合ステップのための更なる温度範囲としては、約260から約290、および約260から約280が挙げられる。重合の間の反応圧力は、約53絶対kPa(400mmHg)から約0.013絶対kPa(0.1mmHg)ができる。エステル化ステップおよび重合ステップの両者で攪拌または適切な条件を用いて反応混合物の適切な熱変換および表面更新を確保できる。重合段階の間、オリゴマーの引き続くエステル化による追加の水を、少量のジオールとともに蒸留により除去できる。更に別の態様において、本発明は：

(i) 実質的に水を含む留出物を回収しながら、二塩基酸成分の総モル基準で約60から100モルパーセントのテレフタル酸を含む二塩基酸成分の一部を、ジオール成分の総モル基準で約10から100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むジオール成分とエステル化条件下かつジオール成分：二塩基酸成分モル比1.2超で接触させて、インヘレント粘度が0.4dL/g未満であるオリゴマーを形成すること；

(ii) 二塩基酸成分の少なくとも1つの追加割当量をオリゴマーに添加して、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比1.2以下を与えること；および

(iii) オリゴマーを重合条件下で4時間以下の間加熱して、インヘレント粘度が少なくとも0.7dL/gである線形の熱可塑性ポリエステルを生成すること；を含む、ポリエステルを製造する方法を提供する。

【0036】

ジオール成分および二塩基酸成分の種々の態様、プロセス条件、触媒、モル比等は上記の通りである。プロセスは、約60から100モルパーセントのテレフタル酸を含む二塩基酸成分の一部を、約10から100モルパーセントのCHDMを含むジオール成分と、ジオール成分：二塩基酸成分のモル比が1.2超であるような温度および圧力のエステル化条件下で接触させることを含む。好ましくは、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比が0.97から1.2、より好ましくは1から1.10、および更により好ましくは1.05である。上記したように、二塩基酸成分は、連続的にまたは2以上の別個のステップで添加できる。

【0037】

典型的には、エステル化は、温度約190から約280の間で実施する。二塩基酸成分の添加は、エステル化段階の間に行なう。エステル化のための好ましい温度範囲は、約210から250である。反応のエステル化部分のための他の代表的な温度範囲は、約210から約240、および約220から約240である。エステル化段階の間の反応圧力は、約48絶対kPa(7psi)から約552絶対kPa(80psi)であることができる。用いる実際の圧力は、用いるエステル化温度およびジオールの種類および量に左右される。

【0038】

二塩基酸成分の添加が完了した後、IV0.4dL/g未満の低分子量のポリエステルまたはオリゴマーを生成し、これは更に第2の重合段階で減圧下、より高温で、インヘレ

10

20

30

40

50

ント粘度によって評価した場合の所望の重合度を有するポリマーが得られるまで反応できる。重合段階による熱可塑性ポリエステルは、典型的には I V 少なくとも 0 . 7 0 d L / g を有することになるが、 I V 0 . 5 から約 1 . 2 d L / g の範囲を生成できる。熱可塑性ポリエステルについての I V の代表例は、約 0 . 7 0 d L / g 、約 0 . 7 5 d L / g 、および約 0 . 8 d L / g である。重合段階の条件は、添加する酸成分およびジオール成分の数および種類、ならびに用いるジオール - 対 - 二塩基酸モル比で変えることができるが、典型的には、温度 2 6 0 から 3 1 0 の間で実施する。重合ステップのための更なる温度範囲としては、約 2 6 0 から約 2 9 0 、および約 2 6 0 から約 2 8 0 が挙げられる。重合の間の反応圧力は、約 5 3 絶対 k P a (4 0 0 m m H g) から約 0 . 0 1 3 絶対 k P a (0 . 1 m m H g) であることができる。

10

【 0 0 3 9 】

例

本発明を以下の例によって更に説明する。本発明の最終コポリエステル中の触媒濃度は蛍光 X 線によって評価した。インヘレント粘度 (I V) は、フェノール / テトラクロロエタン溶媒の 6 0 / 4 0 質量部溶液中、 2 5 および溶媒 1 0 0 m L 中のポリエステル濃度約 0 . 5 g で測定した。

【 0 0 4 0 】

例 1 : ポリ (1 , 4 - シクロヘキシレンジメチレンイソフタレート) オリゴマー (P C I - オリゴマー) の生成 : 約 3 4 . 2 質量 % のイソフタル酸 (I P A) 、 5 9 . 3 質量 % の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール (C H D M) 、および 6 . 6 質量 % の水からなるスラリーを、 2 . 2 リットルの攪拌された反応器に速度毎分約 4 2 . 2 グラムで連続的に供給した。攪拌器速度 4 5 0 r p m で反応器を温度 2 4 0 および環境圧力に維持した。 P C I - オリゴマー生成物をキャッチポット、次いで試料パンに連続的に供給し、ここで P C I - オリゴマーを室温に冷却した。 P C I - オリゴマーはプロトン N M R 分析によって以下の特性 : I P A 成分 1 モルに対して C H D M 成分 1 . 9 7 3 モル、 P C I - オリゴマー中の平均セグメント分子量が 1 4 1 . 1 3 グラム / モルである P C I - オリゴマーセグメント 1 モル当り I P A 0 . 3 3 6 モル、を有するように特性化した。

20

【 0 0 4 1 】

例 2 ~ 1 0 : 3 5 . 0 グラムのテレフタル酸 (T P A) 、例 1 にて生成した 5 0 . 0 グラムの P C I - オリゴマー、 1 8 . 0 グラムの 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、および、最終ポリマー質量基準で 1 0 0 万分の約 5 0 ~ 7 0 部 (p p m) のチタン触媒 (アセチルトリイソプロピルチタネートとして) を 0 . 5 リットル反応容器に室温で充填することによってテレフタル酸のコポリエステルを調製した。この場合の総ジオール - 対 - 二塩基酸供給モル比は、 1 . 0 9 1 : 1 であった。反応容器は、機械攪拌器、凝縮物の取出しのためのサイドアーム、窒素入口部、および熱源 (一般的に油浴または金属浴) を備えていた。次いで反応容器を熱源中に浸漬し、表 1 中に示す開始温度まで急速に上げた。エステル化および重合は、表 1 中に示す反応プロファイルを用いて実施した。例 2 については、得られたポリマーは、 I V 0 . 7 7 8 d L / g 、酸量 3 8 m e q / k g 、およびチタン量 4 8 p p m を有していた。

30

【 0 0 4 2 】

40

【表1】

表1

段階	時間 (分)	開始温度 (°C)	終了温度 (°C)	開始圧力 (kPa)	終了圧力 (kPa)	攪拌速度 開始 (RPM)	攪拌速度 終了 (RPM)
1	0.1	230	230	101	101	0	0
2	1	230	230	101	101	0	150
3	30	230	230	101	101	150	150
4	5	230	240	101	53	150	150
5	10	240	250	53	13	150	150
6	10	250	260	13	0.07	150	100
7	30	260	270	0.07	0.07	100	100
8	180	270	270	0.07	0.07	100	100
9	1	270	270	0.07	13	100	0

【0043】

幾つかの追加の反応を、例2において記載したのと同様の手法で行なったが、反応は、表1中に列挙した段階5の終了後、より短い重合時間、0, 40, 60, 74, および140分で終了させた。140および220分で終了した反応の再現も行なった。この例において、段階5の終了は、反応プロセスの重合段階の開始として規定する。これらの反応の結果を表2中に要約する。表2中のデータに示すように、IVが0.5dL/g超のコポリエステルは全重合時間40分超で得、0.7dL/g超のものは重合時間60分超で得た。

【0044】

【表2】

表2

例	添加した TPA (g)	添加したPCI オリゴマー (g)	添加した CHDM (g)	重合 時間 (分)	IV (dL/g)	酸量 (meq/kg)	ジオール の二塩基 酸に対する モル比	XRFに によるTi (ppm)
3	35.64	50.58	18.20	0	0.086	408	1.086	64
4	35.65	50.56	18.21	40	0.573	117	1.086	58
5	35.50	50.00	18.06	60	0.761	81	1.092	58
6	35.02	50.02	18.10	74	0.817	42	1.093	69
7	35.27	50.00	18.03	140	0.759	50	1.086	66
8	35.62	50.02	18.02	140	0.744	71	1.079	62
9	35.00	50.00	18.20	220	0.767	58	1.095	67
10	35.00	50.00	18.00	220	0.778	38	1.091	48

【0045】

例11～16：テレフタル酸のコポリエステルは、例2において説明したのと同様の手法で、しかしエステル化ステップおよび重合ステップの両者においてより高温を用いて調製した。この例においては、35.05グラムのテレフタル酸、例1において生成した50.0グラムのPCI-オリゴマー、18.02グラムの1,4-シクロヘキサンジメタノール、および、最終ポリマー質量基準で100万分の約50～70部のチタン触媒(アセチルトリイソプロピルチタネート)を、0.5リットル反応容器に室温で充填した。

10

20

30

40

50

TPA および CHDM は、溶融スラリーとして反応器に一緒に充填した。この場合の、総ジオール - 対 - 二塩基酸供給モル比は、1.090 : 1.000 であった。エステル化および重合は、表 3 中に示す反応プロファイルを用いて実施した。例 11 については、得られるポリマーは、IV 0.640 dL/g、酸量 28 meq/kg、およびチタン量 66 ppm を有する。

【0046】

【表 3】

表 3

段階	時間 (分)	開始温度 (°C)	終了温度 (°C)	開始圧力 (kPa)	終了圧力 (kPa)	攪拌速度 開始 (RPM)	攪拌速度 終了 (RPM)
1	0.1	255	255	101	101	0	0
2	1	255	255	101	101	0	150
3	37	255	255	101	101	150	150
4	12	255	270	101	101	150	150
5	8	270	285	101	101	150	150
6	5	285	285	101	0.07	150	100
7	15	285	285	0.07	0.07	100	100
8	180	285	285	0.07	0.07	100	100
9	1	285	285	0.07	13	100	0

10

20

【0047】

追加の反応を、上記と同様の手法で行なったが、反応は、表 3 中に列挙した段階 5 の終了後に、より短い重合時間、0, 30, 70 および 140 分で終了させた。この例においては、段階 5 の終了は、反応プロセスの重合段階の開始として規定する。これらの反応の結果を表 4 中に要約する。表 4 中のデータによって示すように、IV が 0.5 dL/g 超であるコポリエステルは、70 分超の全重合時間について得られたが、IV 0.7 dL/g 以上のコポリエステルをもたらした反応はなかった。

30

【0048】

【表 4】

表 4

例	添加した TPA (g)	添加した PCI オリゴマー (g)	添加した CHDM (g)	重合時間 (分)	IV (dL/g)	酸量 (meq/kg)	ジオールの二塩基酸に対するモル比	Ti (ppm)
12	35.03	50.06	18.89	0	0.147	278	1.109	68
13	35.28	50.18	18.85	30	0.343	68	1.104	64
14	35.03	50.00	18.84	70	0.538	14	1.108	68
15	35.36	50.04	18.81	140	0.655	11	1.101	64
16	35.05	50.00	18.02	200	0.640	28	1.090	66

40

【0049】

表 5 は、例 2 および 11 の IV および酸量についての時間発展プロファイルを示す。例 2 のプロセスは、高 IV コポリエステルの生成において、重合の開始 IV が例 11 のプロセスでより高いとしても、例 11 のプロセスより成功していたことが明らかである。理論に拘束されるものではないが、これらの結果は、2 つのプロセスの間の反応にある酸末端

50

基の相違に起因する可能性がある。例 11において、酸末端基は、低 I V では急速に使い果たされる。この場合、酸末端の不足のために更なる重合はエステル化によってはもはや推進されず、そしてこれに従い、ジオール末端の重縮合によって推進されなければならない。一方、例 2 のプロセスにおいては、エステル化が重合を推進する主な反応である重合プロセスを通して十分な濃度の酸末端基が存在し、そして反応がより迅速に進行する。挙動は表 5 (これは I V を例 2 および 11 についての酸量の関数として示す) においても明白である。

【 0 0 5 0 】

【表 5 】

10

表 5

例	減圧下の時間 (分)	酸価 (meq/kg)	I V (dL/g)
例2	0	408	0.086
例2	40	117	0.573
例2	60	81	0.761
例2	74	42	0.817
例2	140	50	0.759
例2	140	71	0.744
例2	220	58	0.767
例2	220	38	0.778
例11	0	278	0.147
例11	30	68	0.343
例11	70	14	0.538
例11	140	11	0.655
例11	200	28	0.640

20

【 0 0 5 1 】

例 17 : テレフタル酸のコポリエステルを、例 2 において説明したのと同様の手法で生成させたが、異なる温度プロファイルおよびスズ触媒 (Fastcat (登録商標) 4100 として入手可能な、水和モノブチルスズ酸化物) を用いた。この例において、35.10 グラムのテレフタル酸、50.07 グラムの例 1 で生成した P C I - オリゴマー、18.04 グラムの 1,4 - シクロヘキサンジメタノール、および最終ポリマー質量基準で 100 万分の 354 部のスズ触媒を、0.5 リットル反応容器に室温で充填した。TPA および CHDM は、スラリーとして反応器に一緒に充填した。例 2 のように、反応器を熱源中に浸漬して、6 に示す開始値まで温度を急速に上げた。この場合の総ジオール - 対 - 二塩基酸モル比は、1.090 : 1.000 であった。エステル化および重合は、表 6 中に示す反応プロファイルを用いて実施した。得られるポリマーは、0.5 torr の減圧下約 110 分後、I V 0.776 dL/g および酸量 92 meq/kg を有していた。

30

【 0 0 5 2 】

40

【表6】

表6

段階	時間 (分)	開始温度 (°C)	終了温度 (°C)	開始圧力 (kPa)	終了圧力 (kPa)	搅拌速度 開始 (RPM)	搅拌速度 終了 (RPM)
1	0.1	220	220	101	101	0	0
2	1	220	220	101	101	0	150
3	30	220	220	101	101	150	150
4	5	220	230	101	53	150	150
5	10	230	245	53	13	150	150
6	10	245	260	13	0.07	150	100
7	30	260	270	0.07	0.07	100	100
8	27	270	270	0.07	0.07	100	100
9	0.1	270	280	0.07	0.07	100	100
10	53	280	280	0.07	0.07	100	100
11	1	280	280	0.07	13	100	0

【0053】

例18～23：幾つかの追加の反応を、例2において説明したのと同様の手法で行ない、可変の幾つかのプロセスを変えることの、高IVポリマー生成の能力に対する効果を調べた。これらの結果を表7中に要約する。例18および19は、より低いジオール-対-二塩基酸モル比および種々のイソフタル酸組成物の使用を示す。例20は、より低いチタン触媒レベルおよびより高い重合温度285の使用を示す。例21～23は、より若干高いジオール-対-二塩基酸モル比の使用を示す。表7中に示すように、この例の全ての実施は、最終的な酸量の108 meq/kg以下を有する、IV少なくとも0.7 d1/gのコポリエステルの生成が可能であった。

【0054】

【表7】

例	添加したTPA (g)	添加したPCI オリゴマー (g)	添加したCHDM (g)	重合 時間 (分)	IV (dL/g)	酸量 (meq/kg)	ジオール の二塩基 酸に対する モル比	XRFに よるTi (ppm)
18	52.68	27.24	39.38	210	0.701	108	1.050	70
19	46.96	41.66	29.60	65	0.765	101	1.050	62
20	35.11	50.01	18.04	95	0.768	68	1.090	38
21	37.06	50.08	20.31	130	0.772	51	1.115	85
22	36.03	50.00	20.89	130	0.747	47	1.130	54
23	36.09	50.00	20.22	130	0.875	21	1.115	72

【0055】

例24～29：幾つかの追加の反応を、例11中に説明したのと同様の手法で行なったが、ジオール-対-二塩基酸比は1.005:1から1.060:1であった。これらの結果を表8中に要約する。表8中のデータは、IVが少なくとも0.7 d1/gで最終酸量が100 meq/kg未満であるコポリエステルを、例11における反応プロファイルを用いて、ジオール-対-二塩基酸モル比1.0:1近傍を用いることによって生成できることを示す。

10

20

30

40

50

【0056】

【表8】

表8

例	添加した TPA (g)	添加したPCI オリゴマー (g)	添加した CHDM (g)	重合 時間 (分)	IV (dL/g)	酸量 (meq/kg)	ジオール の二塩基 酸に対する モル比	XRFに によるTi (ppm)
24	41.28	56.11	20.38	120	0.659	39	1.060	59
25	41.28	56.09	19.81	120	0.660	13	1.049	60
26	41.27	56.16	19.30	120	0.652	16	1.041	60
27	41.30	56.09	18.17	120	0.688	14	1.019	72
28	41.25	56.08	17.62	120	0.700	17	1.010	59
29	41.25	56.08	17.34	120	0.702	20	1.005	67

10

【0057】

例30： まずIPAとCHDMとをチタン触媒の存在下で反応させ、次いでTPAを反応混合物に添加することによって、テレフタル酸のコポリエステルを生成した。初期に、24.21グラムのIPA、63.55グラムのCHDM、および、最終ポリマー質量基準で100万分の約50から70部のチタン触媒（アセチルトリイソプロピルチタネート）を、0.5リットル反応容器に室温で充填した。反応容器は、機械攪拌器、凝縮物の取出しのためのサイドアーム、供給口、窒素入口部、および熱源を備えていた。反応容器を熱源中に浸漬し、表9中に示す開始温度まで急速に上げた。エステル化および重合は、表9中に示す反応プロファイルを用いて実施した。反応を段階3へ30分間進行させた後、45.52グラムのTPAを反応混合物に約5分間に亘って添加した。この場合の総ジオール-対-二塩基酸供給モル比は、1.05:1であった。得られたポリマーは、IV 0.710 d1/g、酸量96 meq/kg、およびチタン量50 ppmを有していた。

20

【0058】

【表9】

30

表9

段階	時間 (分)	開始温度 (°C)	終了温度 (°C)	開始圧力 (kPa)	終了圧力 (kPa)	攪拌速度 開始 (RPM)	攪拌速度 終了 (RPM)
1	0.1	220	220	101	101	0	0
2	1	220	220	101	101	0	150
3	60	220	220	101	101	150	150
4	5	220	230	101	101	150	150
5	60	230	230	101	101	150	150
6	5	230	240	101	53	150	150
7	10	240	250	53	13	150	150
8	10	250	260	13	10	150	100
9	30	260	270	10	0.07	100	100
10	95	270	270	0.07	0.07	100	100
11	1	270	270	0.07	13	100	0

40

【0059】

例31： テレフタル酸のコポリエステルは、45.52グラムのテレフタル酸、24.21グラムのイソフタル酸、60.5グラムの1,4-シクロヘキサンジメタノール、

50

および、最終ポリマー質量基準で100万分の約50～70部のチタン触媒（アセチルトリイソプロピルチタネート）を0.5リットル反応容器に充填することによって生成した。この場合の総ジオール-対-二塩基酸モル比は1.0:1であった。反応容器は、機械攪拌器、凝縮物の取出しのためのサイドアーム、窒素入口部、および熱源を備えていた。エステル化および重合は、段階8における反応時間を50分間に低減したことを除いて例2で用いたのと同じ反応プロファイル（表1）を用いて実施した。得られたポリマーは、IV 0.715 dL/g、酸量143 meq/kg、およびチタン量59 ppmを有していた。この実施の反復により、IV 0.678 dL/g、酸量121 meq/kg、およびチタン量63 ppmのポリマーが得られた。

【0060】

10

例32～35：幾つかの反応を、例31において説明したのと同様の手法で、ジオール-対-二塩基酸比1.01:1から1.20:1の範囲を用いて行なった。反応プロファイルは表8において示したのと同じであるが、開始温度は段階1～4において210である。これらの結果を表10中に要約する。これらの例において、重合時間は、表9中に示す段階8の終了に続く反応の時間として規定する。表10中に示すように、全ての例が、最終酸量100 meq/kg以下を有するIV少なくとも0.5 dL/gのコポリエステルを生成可能であった。しかし、例32および33から、この場合により低いジオール-対-二塩基酸比を用いることにより、より高いジオール-対-二塩基酸比を用いる例34および35よりも短時間でより高IVのコポリエステルが生成されることが明らかである。

20

【0061】

【表10】

表10

例	添加した TPA (g)	添加した IPA (g)	添加した CHDM (g)	重合 時間 (分)	IV (dL/g)	酸量 (meq/kg)	ジオール の二塩基 酸に対する モル比	XRFに によるTi (ppm)
32	45.52	24.21	61.13	110	0.688	99	1.010	53
33	45.52	24.21	63.55	110	0.692	89	1.050	53
34	45.52	24.21	69.60	210	0.550	30	1.150	50
35	45.52	24.21	72.63	210	0.543	38	1.200	47

【0062】

例36：テレフタル酸のポリエステルは、複数の段階にてチタン触媒の存在下でTPAをCHDMに添加することによって得た。初期に、57.85グラムのCHDM、および、最終ポリマー質量基準で100万分の約50から70部のチタン触媒（ブタノール中のアセチルトリイソプロピルチタネート）を0.5リットル反応容器に充填した。反応容器は、機械攪拌器、凝縮物の取出しのためのサイドアーム、供給口、窒素入口部、および熱源を備えていた。エステル化および重合は、表11中に示す反応プロファイルを用いて実施した。反応器が段階2において反応温度260℃になった時点で、7.93グラムのテレフタル酸の4つの区別できる充填物を、段階3を通して10分毎に混合物に添加した。最終充填物の31.73グラムのテレフタル酸を、段階5の開始から5分後に添加した。この場合の総ジオール-対-二塩基酸供給モル比は、1.05:1であった。得られたポリマーは、IV 0.807 dL/g、酸量45 meq/kg、およびチタン量65 ppmを有していた。

30

【0063】

【表 1 1】

表 1 1

段階	時間 (分)	開始温度 (°C)	終了温度 (°C)	開始圧力 (kPa)	終了圧力 (kPa)	搅拌速度 開始 (RPM)	搅拌速度 終了 (RPM)
1	0.1	260	220	101	101	0	0
2	15	260	220	101	101	0	150
3	50	260	220	101	101	150	150
4	30	260	275	101	101	150	150
5	10	275	280	101	101	150	150
6	5	280	285	101	53	150	150
7	5	285	290	53	13	150	100
8	5	290	295	13	0.07	100	100
9	5	295	300	0.07	0.07	100	100
10	10	300	300	0.07	0.07	100	100

【0064】

例 3 7 : テレフタル酸のポリエステルは、例 3 6 と同様の手法で生成したが、 T P A の段階的な添加はしていない。この例において、63.46 グラムの T P A 、 57.85 グラムの C H D M 、および、最終ポリマー質量基準で 100 万分の約 50 から 70 部のチタン触媒（アセチルトリイソプロピルチタネート）を 0.5 リットル反応容器に充填した。反応容器は、機械搅拌器、凝縮物の取出しのためのサイドアーム、窒素入口部、および熱源を備えていた。エステル化および重合は、重合のための追加の時間を与えるために段階 10 を 180 分間に延ばしたことを探して表 1 1 中に示す反応プロファイルを用いて実施した。この場合の総ジオール - 対 - 二塩基酸供給モル比は、 1.05 : 1 であった。得られたポリマーは、 I V 0.437 d L / g 、酸量 91 m e q / k g 、およびチタン量 48 p p m を有していた。

以下もまた開示される。

[1] 1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むジオール成分と、二塩基酸成分とを、総ジオール成分 : 二塩基酸成分モル比約 0.97 から約 1.2 で反応ゾーンに添加して、インヘレント粘度が少なくとも 0.5 d L / g である実質的に線形の熱可塑性ポリエステルを生成すること；
を含み、

二塩基酸成分を、徐々に増加させながら反応ゾーンに添加し、そして二塩基酸成分の添加が完了するまで反応ゾーン内のジオール成分 : 二塩基酸成分モル比が総モル比よりも大きい、ポリエステルを製造する方法。

[2] 二塩基酸成分の添加が完了した後に、ジオール成分および二塩基酸成分を、温度約 210 から約 250 、絶対圧力約 48 k P a から約 552 k P a で加熱することを更に含む、上記 [1] に記載の方法。

[3] 前記温度が約 210 から約 240 である、上記 [2] に記載の方法。

[4] 前記温度が約 220 から約 240 である、上記 [3] に記載の方法。

[5] 二塩基酸成分が、二塩基酸成分の総モル基準で少なくとも 80 モルパーセントの、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、 1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、およびイソフタル酸からなる群から選択される 1 種以上のジカルボン酸を含み；かつジオール成分が、ジオール成分の総モル基準で、約 10 から 100 モルパーセントの 1,4-シクロヘキサンジメタノール、ならびに、 0 から約 90 モルパーセントの、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコール、 1,2-プロパンジオール、 1,3-プロパンジオール、 1,4-ブタンジオール、 1,5-ペンタンジオール、 1,6-ヘキサンジオール、 1,8-オクタンジオール、 2,2,4-トリメチル -1,3- ペン

10

20

30

40

50

タンジオール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、およびポリアルキレングリコールからなる群から選択される1種以上のジオールを含む、上記[1]に記載の方法。

[6] 二塩基酸成分が、約0から20モルパーセントの、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、レゾルシノールジ酢酸、ジグリコール酸、4,4'-オキシビス(安息香酸)、ビフェニルジカルボン酸、4,4'-メチレンジ安息香酸、トランス-4,4'-スチルベンジカルボン酸、およびスルホイソフタル酸からなる群から選択される1種以上のジカルボン酸を更に含む、上記[5]に記載の方法。

[7] 二塩基酸成分が、約60から100モルパーセントのテレフタル酸および0から約40モルパーセントのイソフタル酸を含み、かつジオール残基が、約100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールを含む、上記[6]に記載の方法。

[8] 二塩基酸成分が、約95モルパーセントのテレフタル酸および約5モルパーセントのイソフタル酸を含む、上記[7]に記載の方法。

[9] 二塩基酸成分が100モルパーセントのテレフタル酸を含む、上記[7]に記載の方法。

[10] 二塩基酸成分が、80から100モルパーセントのテレフタル酸を含み、かつジオール成分が、約50から約90モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールおよび約10から約50モルパーセントの1,3-シクロヘキサンジメタノールを含む、上記[6]に記載の方法。

[11] 二塩基酸成分が100モルパーセントのテレフタル酸を含み、かつジオール成分が約10から約40モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールおよび60から約90モルパーセントのエチレングリコールを含む、上記[6]に記載の方法。

[12] ジオール成分が、約10から約99モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノール、0から約90モルパーセントのエチレングリコールおよび約1から約25モルパーセントのジエチレングリコールを含む、上記[6]に記載の方法。

[13] ジオール成分が、約50から約90モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールおよび約10から約50モルパーセントのエチレングリコールを含む、上記[6]に記載の方法。

[14] 二塩基酸成分が約90から100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジカルボン酸を含み、かつジオール成分が90から100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールを含む、上記[6]に記載の方法。

[15] 総ジオール成分：二塩基酸成分モル比が約1.0から約1.10である、上記[1]に記載の方法。

[16] 総ジオール成分：二塩基酸成分モル比が約1.0から約1.05である、上記[15]に記載の方法。

[17] 二塩基酸成分を少なくとも2段階で反応ゾーンに添加する、上記[1]に記載の方法。

[18] 二塩基酸成分を連続的に反応ゾーンに添加する、上記[1]に記載の方法。

[19] 二塩基酸成分を、水中、アルコール中または1種以上のジオール中の混合物として添加する、上記[6]に記載の方法。

[20] 反応ゾーンが少なくとも2つの反応器を含む、上記[6]に記載の方法。

[21] 熱可塑性ポリエステルのインヘレント粘度が少なくとも0.65dL/gである、上記[18]に記載の方法。

[22] 熱可塑性ポリエステルのインヘレント粘度が少なくとも0.7dL/gである、上記[18]に記載の方法。

[23] ジオール成分の総モル基準で約10から約100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むジオール成分と、二塩基酸成分の総モル基準で約60から約100モルパーセントのテレフタル酸を含む二塩基酸成分とを、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比約1.0から約1.15で反応ゾーンに添加して、インヘレント粘度が少なくとも0.60dL/gである実質的に線形の熱可塑性ポリエステルを生成すること

；
を含み、

二塩基酸成分を、徐々に増加させながら温度約220から約250で反応ゾーンに添加し、そして二塩基酸成分の添加が完了するまで反応ゾーンに添加されるジオール：二塩基酸成分のモル比が総モル比よりも大きい、ポリエステルを製造する方法。

[24] 反応ゾーンの温度260以上での滞留時間が5時間以下である、上記[23]に記載の方法。

[25] 反応ゾーンの温度260以上での滞留時間が4時間以下である、上記[24]に記載の方法。

[26] 反応ゾーンの温度260以上での滞留時間が3時間以下である、上記[25]に記載の方法。 10

[27] 反応ゾーンの温度260以上での滞留時間が2時間以下である、上記[26]に記載の方法。

[28] 総ジオール成分：二塩基酸成分モル比が約1.0から約1.10である、上記[25]に記載の方法。

[29] 総ジオール成分：二塩基酸成分モル比が約1.0から約1.05である、上記[28]に記載の方法。

[30] ポリエステルが、ジカルボン酸残基の総モル基準で約60から100モルパーセントのテレフタル酸残基、約0から約40モルパーセントのイソフタル酸残基を含み、かつジオール残基の総モル基準で約100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールの残基を含む、上記[23]に記載の方法。 20

[31] ポリエステルが、約65モルパーセントのテレフタル酸の残基および約35モルパーセントのイソフタル酸の残基を含む、上記[30]に記載の方法。

[32] ポリエステルが、約95モルパーセントのテレフタル酸の残基および約5モルパーセントのイソフタル酸の残基を含む、上記[30]に記載の方法。

[33] ポリエステルが100モルパーセントのテレフタル酸の残基を含む、上記[30]に記載の方法。

[34] ポリエステルが、ジカルボン酸残基の総モル基準で100モルパーセントのテレフタル酸の残基、ならびに、ジオール残基の総モル基準で約10から約40モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールおよび約60から約90モルパーセントのエチレングリコールの残基を含む、上記[23]に記載の方法。 30

[35] ポリエステルが、ジオール残基の総モル基準で、約10から約99モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールの残基、0から約90モルパーセントのエチレングリコールの残基、および約1から約25モルパーセントのジエチレングリコールの残基を含む、上記[23]に記載の方法。

[36] ポリエステルが、ジオール残基の総モル基準で、約50から約90モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールおよび約10から約50モルパーセントのエチレングリコールの残基を含む、上記[23]に記載の方法。

[37] 実質的に、ジオール成分の総モル基準で約10から約100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むジオール成分と、二塩基酸成分の総モル基準で約5から約40モルパーセントのイソフタル酸を含む二塩基酸成分との混合物であって総ジオール成分：二塩基酸成分モル比が約1.0から約1.15である混合物を温度約220から約300で加熱して、インヘレント粘度が少なくとも0.60dL/gである実質的に線形の熱可塑性ポリエステルを生成することからなる、ポリエステルを製造する方法。 40

[38] ジオール成分と二塩基酸成分とを、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比約0.97から約1.15で反応ゾーンに添加して、インヘレント粘度が少なくとも0.5dL/gである実質的に線形の熱可塑性ポリエステルを生成すること；
を含み、

ジオール成分を、徐々に増加させながら温度約210から約250で反応ゾーンに

添加し、そしてジオール成分の添加が完了するまで反応ゾーンに添加されるジオール：二塩基酸成分のモル比が総モル比よりも小さい、ポリエステルを製造する方法。

[39] 総ジオール成分：二塩基酸成分モル比が約1.0から約1.10である、上記[38]に記載の方法。

[40] 総ジオール成分：二塩基酸成分モル比が約1.0から約1.05である、上記[39]に記載の方法。

[41] 総ジオール成分：二塩基酸成分モル比が約1.0である、上記[40]に記載の方法。

[42] (i) 実質的に水を含む留出物を回収しながら、二塩基酸成分の一部を、沸点が101kPaで少なくとも230であるジオールを含むジオール成分とエステル化条件下かつジオール成分：二塩基酸成分モル比1.2超で接触させてオリゴマーを形成すること；

(ii) 二塩基酸成分の少なくとも1つの追加割当量をオリゴマーに添加して、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比1.2以下を与えること；および

(iii) オリゴマーを重合条件下で4時間以下の間加熱して、インヘレント粘度が少なくとも0.65dL/gである線形の熱可塑性ポリエステルを生成すること；を含む、ポリエステルを製造する方法。

[43] (i) 実質的に水を含む留出物を回収しながら、二塩基酸成分の総モル基準で約60から100モルパーセントのテレフタル酸を含む二塩基酸成分の一部を、ジオール成分の総モル基準で約10から100モルパーセントの1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むジオール成分とエステル化条件下かつジオール成分：二塩基酸成分モル比1.2超で接触させて、インヘレント粘度が0.4dL/g未満であるオリゴマーを形成すること；

(ii) 二塩基酸成分の少なくとも1つの追加割当量をオリゴマーに添加して、総ジオール成分：二塩基酸成分モル比1.2以下を与えること；および

(iii) オリゴマーを重合条件下で4時間以下の間加熱して、インヘレント粘度が少なくとも0.7dL/gである線形の熱可塑性ポリエステルを生成すること；を含む、ポリエステルを製造する方法。

[44] 上記[5]、[23]、[42]または[43]のいずれかに記載の方法により製造されたポリエステル。

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100142387

弁理士 斎藤 都子

(72)発明者 マーティン, ダニエル リー

アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, スカイランド ドライブ 4228

(72)発明者 ナイト, ジョセフ フランクリン

アメリカ合衆国, テネシー 37615, ジョンソン シティ, クレセント レイク プレイス
2253

(72)発明者 バートン, ベンジャミン フレドリック

アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, バンダービルト ウェイ 436

(72)発明者 シャッケルフォード, デイモン ブライアン

アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングスポート, ワーパス ドライブ 1347

審査官 福井 悟

(56)参考文献 特表2004-517991(JP, A)

特開2002-037870(JP, A)

特開昭50-013490(JP, A)

特開2004-131687(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G