(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/146183 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 63/181 (2006.01) *C08G 63/16* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/001746

(22) 国際出願日: 2015 年 3 月 26 日(26.03.2015)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2014-069248 2014 年 3 月 28 日(28.03.2014) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 赤平　真人(AKAHIRA, Masato); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町９番地の１東レ株式会社名古屋事業場内 Aichi (JP). 加藤　公哉(KATO, Koya); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町９番地の１東レ株式会社名古屋事業場内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人　明成国際特許事務所(TOKKYO GYOMUHOJIN MEISEI INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600008 愛知県名古屋市中区栄一丁目１２番１７号 Aichi (JP).

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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2015/146183 A1

(54) **Title**: POLYESTER RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : ポリエステル樹脂組成物およびその製造方法

(57) **Abstract**: Provided are a polyester resin having exceptional hydrolysis resistance and color tone, and a method for producing the same. A polyester resin composition in which a copper halide and at least one additive selected from compounds represented by formula (i) and compounds represented by formula (ii) are combined with a polyester resin obtained using a dicarboxylic acid or dicarboxylic acid dialkyl ester and a diol as main raw materials. MXn...(i) (wherein M is an alkali metal or alkaline earth metal, X is at least one selected from bromine, iodine, and chlorine, and n = 1 or 2) (RCOO)nM...(ii) (wherein R is hydrogen or a C1-C30 alkyl group, M is an alkali metal or an alkaline earth metal, and n = 1 or 2)

(57) 要約: 耐加水分解性および色調に優れたポリエステル樹脂およびその製造方法を提供する。ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルと、ジオールとを主原料として得られるポリエステル樹脂に、銅ハロゲン化物と、下記（ｉ）式で表される化合物および下記（ｉｉ）式で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤とを配合するポリエステル樹脂組成物。ＭＸｎ　・・・（ｉ）（ここで、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Ｘは、臭素、ヨウ素、および塩素から選ばれる少なくとも一種であり、ｎ＝１または２である）（ＲＣＯＯ）ｎＭ　・・・（ｉｉ）（ここで、Ｒは、水素または炭素数１～３０のアルキル基であり、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、ｎ＝１または２である）

明　細　書

発明の名称 ： ポリエステル樹脂組成物およびその製造方法

技術分野

[0001] 本願は、２０１４年３月２８日に出願された出願番号２０１４－０６９２４８の日本特許出願に基づく優先権を主張し、その開示の全てが参照によって本願に組み込まれる。

[0002] 本発明は、ポリエステル樹脂組成物およびそれを製造する方法に関するものである。

背景技術

[0003] ポリエステルは、機械的強度、化学的安定性、透明性に優れ、かつ安価であるため、繊維、ボトル、フィルム、シート、容器等として世界中で最も多く使用されている合成樹脂のひとつである。

[0004] ポリエステルには、末端の酸性カルボキシル基が触媒となり、エステル結合の加水分解を促進する課題がある。ポリエステルの耐加水分解性を向上させる手段として、例えば、酸価低減効果のある銅化合物の添加が挙げられる。

[0005] 特許文献１には、ヨウ化銅（Ｉ）を含有してなるポリエステルフィルムが開示されており、ヨウ化銅（Ｉ）を含有させることにより、熱安定性が向上することが記載されている。また、特許文献２では、銅化合物を含有してなるポリエステルフィルムが開示され、酸価を低減できることや耐加水分解性が向上することが記載されている。さらに、特許文献３では、酢酸銅（ＩＩ）等の有機銅塩、およびハロゲン化物の少なくとも１つを有する二軸延伸ポリエステルフィルムが開示され、酢酸銅（ＩＩ）等の有機銅塩とヨウ化物との併用が脱カルボキシル基化に有効であることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭６２－１７７０５７号公報

特許文献2：特開２０１０－２０２８３７号公報

特許文献3：特開２０１０－２６５４５９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、特許文献１において、ポリエステルフィルムの原料となるポリエステル樹脂を製造するに際し、ヨウ化銅（Ｉ）を添加するだけでは分散性が悪く、十分に熱安定性を向上させることはできなかった。

[0008] また、特許文献２に記載の酸価低減効果や耐加水分解性は不十分であり、さらなる改善が求められていた。

[0009] さらに、特許文献３おいて、酢酸銅（ＩＩ）等の有機銅塩を含有させる場合には、ポリエステルフィルムに着色が生じる課題があった。

[0010] 本発明の目的は、耐加水分解性および色調に優れたポリエステル樹脂組成物およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明者らは、耐加水分解性および色調に優れたポリエステル樹脂組成物およびその製造方法を見出し、本発明に到達した。

[0012] すなわち、本発明の態様は以下のとおりである。

（１）ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルと、ジオールとを主原料として得られるポリエステル樹脂に、

銅ハロゲン化物と、

下記（ｉ）式で表される化合物および下記（ｉｉ）式で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤と、を配合してなることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

ＭＸｎ　　・・・（ｉ）

（ここで、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Ｘは、臭素、ヨウ素、および塩素から選ばれる少なくとも一種であり、ｎ＝１または２である）

（ＲＣＯＯ）ｎＭ　・・・（ｉｉ）

（ここで、Ｒは、水素または炭素数１～３０のアルキル基であり、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、ｎ＝１または２である）

[0013] （２）ポリエステル樹脂１００ｇあたり、銅ハロゲン化物を、０．０１～１ｍｍｏｌ配合することを特徴とする（１）に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0014] （３）ポリエステル樹脂１００ｇあたり、前記（ｉ）式で表される化合物および前記（ｉｉ）式で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤を、０．０１～３ｍｍｏｌ配合することを特徴とする（１）または（２）に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0015] （４）前記（ｉ）式で表される化合物および前記（ｉｉ）式で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤（Ｐｍｏｌ）と銅ハロゲン化物（Ｑｍｏｌ）の配合比（Ｐ／Ｑ）が、０．１～５０であることを特徴とする（１）～（３）のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0016] （５）銅ハロゲン化物の銅の価数が一価もしくは二価であることを特徴とする（１）～（４）のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

[0017] （６）銅ハロゲン化物のハロゲン原子がヨウ素、臭素および塩素から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とする（１）～（５）のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0018] （７）前記（ｉ）式で表される化合物のＸが、ヨウ素または臭素であることを特徴とする（１）～（６）のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0019] （８）前記（ｉ）式で表される化合物のＭが、カリウムであることを特徴とする（１）～（７）のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0020] （９）前記（ｉｉ）式で表される化合物のＲが、水素または炭素数１～３０の直鎖飽和アルキル基であることを特徴とする（１）～（８）のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0021] （１０）前記（ｉｉ）式で表される化合物のＲが、炭素数１～１７の直鎖飽

和アルキル基であることを特徴とする（９）に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0022] （１１）前記（ｉｉ）式で表される化合物が、酢酸カリウムまたはステアリン酸カリウムであることを特徴とする（１０）に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0023] （１２）前記ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルが、芳香族ジカルボン酸または芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステルである（１）～（１１）のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0024] （１３）前記ジオールがエチレングリコールである（１）～（１２）のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0025] （１４）ポリエステル樹脂の固有粘度が０．５０～１．８である（１）～（１３）いずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0026] （１５）ポリエステル樹脂の酸価が１３ｅｑ／ｔ以下であることを特徴とする（１）～（１４）のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0027] （１６）　ポリエステル樹脂の安息香酸末端基量が３～３０ｅｑ／ｔであることを特徴とする（１）～（１５）のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0028] （１７）溶液ヘイズが３％以下であることを特徴とする（１）～（１６）のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[0029] （１８）ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルと、ジオールとを主原料として得られるポリエステル樹脂に、

銅ハロゲン化物と、

下記（ｉ）式で表される化合物および下記（ｉｉ）式で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤と、を、添加することを特徴とするポリエステル樹脂組成物の製造方法。

ＭＸｎ　　・・・（ｉ）

（ここで、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Ｘは、臭素、ヨウ素、および塩素から選ばれる少なくとも一種であり、ｎ＝１または２

である）

（ＲＣＯＯ）ｎＭ　・・・（ｉｉ）

（ここで、Ｒは、水素または炭素数１～３０のアルキル基であり、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、ｎ＝１または２である）

[0030] （１９）ポリエステル樹脂に、銅ハロゲン化物と、前記添加剤とを、重縮合反応開始時もしくは重縮合反応中に添加することを特徴とする（１８）に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

[0031] 本発明により、耐加水分解性および色調に優れたポリエステル樹脂組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0032] 本発明の実施形態は、ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルと、ジオールとを主原料として重縮合することによって得られるポリエステル樹脂に、銅ハロゲン化物と、下記（ｉ）式および下記（ｉｉ）式から選ばれる少なくとも一種の添加剤と、を配合したポリエステル樹脂組成物に関するものである。

ＭＸｎ　・・・（ｉ）

（ここで、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Ｘは、臭素、ヨウ素、および塩素から選ばれる少なくとも一種であり、ｎ＝１または２である）

（ＲＣＯＯ）ｎＭ　・・・（ｉｉ）

（ここで、Ｒは、水素または炭素数１～３０のアルキル基であり、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、ｎ＝１または２である）

[0033] 銅ハロゲン化物には、ポリエステル樹脂に対する酸価低減効果および耐加水分解性向上効果があることは知られている。しかし、銅ハロゲン化物単独では酸価低減効果が小さく、耐加水分解性向上効果が不十分であることが課題となっていた。その原因は、銅ハロゲン化物の分散性が低いためであると考えられる。そのため、銅ハロゲン化物に加えて、銅ハロゲン化物の分散性

を向上させるために、（ｉ）式で表される化合物および（ｉｉ）式で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤を配合することが有効であると考えられる。

[0034] （１）ポリエステル樹脂

本発明の実施形態で使用されるポリエステル樹脂は、ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルと、ジオールとを主原料として重縮合することにより得られる。ここで、主原料とは、ポリマー中のジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルと、ジオールとの構成単位が、２５重量％以上であることを示す。ポリマー中のジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルと、ジオールとの構成単位は、好ましくは４０重量％以上、より好ましくは５０重量％以上、さらに好ましくは９５重量％以上、最も好ましくは１００重量％である。

[0035] ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルとしては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、２，６－ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル－４，４’－ジカルボン酸、ジフェニルエーテル－４，４’－ジカルボン酸、ジフェニルチオエーテル－４，４’－ジカルボン酸、５－テトラブチルホスホニウムイソフタル酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピナリン酸、スベリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、マロン酸等の脂肪族ジカルボン酸、またはそれらのジアルキルエステル等が挙げられる。

[0036] ここで言うジカルボン酸ジアルキルエステルとは、先に述べたジカルボン酸の低級アルキルエステル、酸無水物、アシル塩化物等を含み、メチルエステル、エチルエステル、ヒドロキシエチルエステル等が好ましく用いられる。

[0037] 本発明の実施形態で使用されるジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルとして、得られるポリエステル樹脂が耐熱性に優れる点で、芳香族ジカルボン酸または芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステルを用いること

が好ましく、テレフタル酸またはそのジメチルエステルを用いることがより好ましい。

[0038] 本発明の実施形態で使用されるジオールとしては、例えば、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、デカメチレングリコール、２，２，４，４－テトラメチル－１，３－シクロブタンジオール、シクロヘキサンジメタノール、キシリレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールＡ－エチレンオキシド付加物、４，４’－ジヒドロキシビフェニル、ハイドロキノン、レゾルシン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルケトン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、１，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、４，４’－ジヒドロキシジフェニルチオエーテル、２，６－ジヒドロキシナフタレン、１，５－ジヒドロキシナフタレン等が挙げられる。これらの中でも、得られるポリエステル樹脂が耐熱性に優れる点で、ジオールとしては、エチレングリコールが好ましい。

[0039] 本発明の実施形態で使用されるポリエステル樹脂の構成単位として７５重量％未満の割合で共重合することができる他成分としては、例えば、パラヒドロキシ安息香酸、メタヒドロキシ安息香酸、２－ヒドロキシ－６－ナフトエ酸、２－ヒドロキシ－３－ナフトエ酸、１－ヒドロキシ－５－ナフトエ酸、４－ヒドロキシ－４’－カルボキシジフェニルエーテル、４－アミノフェノール等が挙げられる。

[0040] 本発明の実施形態で使用されるポリエステル樹脂としては、ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルと、ジオールとを主原料として重縮合して得ることができるポリエステル樹脂であれば、いずれでもよい。また、ジカルボン酸、ジカルボン酸ジアルキルエステル、およびジオールをそれぞれ単独で用いてもよく、あるいは２種類以上を組み合わせて使用することも可能である。本発明の実施形態で使用されるポリエステル樹脂として、例

えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリプロピレンイソフタレート、ポリブチレンイソフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート／テレフタレート、ポリプロピレンイソフタレート／テレフタレート、ポリエチレンテレフタレート／ナフタレート、ポリプロピレンテレフタレート／ナフタレート、ポリエチレンテレフタレート／５－ナトリウムスルホイソフタレート、ポリプロピレンテレフタレート／５－ナトリウムスルホイソフタレート、ポリエチレンテレフタレート／ポリエチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート／ポリエチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート／イソフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレンテレフタレート／イソフタレート／ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレンテレフタレート／サクシネート、ポリプロピレンテレフタレート／サクシネート、ポリエチレンテレフタレート／アジペート、ポリプロピレンテレフタレート／アジペート、ポリエチレンテレフタレート／セバケート、ポリプロピレンテレフタレート／セバケート等が挙げられる。ここで、「／」は共重合体を表す。また、芳香族オキシカルボニル単位、芳香族ジオキシ単位、芳香族ジカルボニル単位、芳香族アミノオキシ単位、エチレンオキシド単位等から選ばれた構造単位からなるサーモトロピック液晶性を示すポリエステル樹脂を使用することもできる。中でも、テレフタル酸またはそのジメチルエステルから得られるポリエステル樹脂が耐熱性に優れる点で好ましい。

[0041] 本発明の実施形態で使用されるポリエステル樹脂について、ｏ－クロロフェノール溶媒を用いて２５℃で測定した固有粘度は、０．５０以上であることが好ましく、より好ましくは、０．５５以上であり、さらに好ましくは０．６以上である。一方、固有粘度は、１．８以下であることが好ましく、よ

り好ましくは１．５以下であり、さらに好ましくは１．４以下である。固有粘度が０．５０以上の場合には機械的強度が向上する傾向がある。一方、固有粘度が１．８以下の場合には、溶融加工が容易となる傾向がある。

[0042] ここで、ポリエステル樹脂以外の重縮合触媒、銅ハロゲン化物、添加剤等の合計配合量が１重量%未満である場合には、ポリエステル樹脂組成物をｏ－クロロフェノール溶媒に溶解して測定した固有粘度を、ポリエステル樹脂の固有粘度と定義する。ポリエステル樹脂組成物に、重縮合触媒、銅ハロゲン化物、添加剤等が合計１重量%以上含まれる場合は、これらの合計配合量が１重量%未満になるように添加剤等を除去した状態で固有粘度を測定する。

[0043] また、本発明の実施形態のポリエステル樹脂の酸価は、１３ｅｑ／ｔ以下であることが好ましい。ポリエステル樹脂の酸価は、より好ましくは１０ｅｑ／ｔ以下であり、さらに好ましくは５ｅｑ／ｔ以下であり、最も好ましくは２ｅｑ／ｔ以下である。酸価を１３ｅｑ／ｔ以下とすることで、耐加水分解性を向上させることができる。なお、ポリエスエル樹脂の酸価は、滴定により測定することができる。ここで、上記と同様に、ポリエステル樹脂以外の重縮合触媒、銅ハロゲン化物、添加剤等の合計配合量が１重量%未満である場合には、ポリエステル樹脂組成物をオルトクレゾール溶媒に溶解して、０．０２規定のＮａＯＨ水溶液を用いて、２５℃で滴定して求めた酸価を、ポリエステル樹脂の酸価と定義する。ポリエステル樹脂組成物に、重縮合触媒、銅ハロゲン化物、添加剤等が合計１重量%以上含まれる場合は、これらの合計配合量が１重量%未満になるように添加剤等を除去した状態で酸価を測定する。

[0044] 本発明の実施形態のポリエステル樹脂は、脱炭酸反応によってポリマー鎖の末端の一部が安息香酸末端となることで、酸価低減効果を発現する。その安息香酸末端基量は、３ｅｑ／ｔ以上であることが好ましい。安息香酸末端基量は、より好ましくは１０ｅｑ／ｔ以上であり、さらに好ましくは１５ｅｑ／ｔ以上、最も好ましくは１９ｅｑ／ｔ以上である。安息香酸末端基量を３ｅｑ／ｔ以上とすることで、耐加水分解性を向上させることができる。一

方、安息香酸末端基量は３０ｅｑ／ｔ以下であることが好ましい。安息香酸末端基量は、より好ましくは２５ｅｑ／ｔ以下である。安息香酸末端基量を３０ｅｑ／ｔ以下とすることで、ポリマーの高重合度化が容易となる。なお、安息香酸末端基量は、ＮＭＲにより測定することができる。ここで、上記酸価と同様に、ポリエステル樹脂以外の重縮合触媒、銅ハロゲン化物、添加剤等の合計配合量が１重量％未満である場合には、ポリエステル樹脂組成物をＮＭＲ測定して求めた安息香酸末端基量を、ポリエステル樹脂の安息香酸末端基量と定義する。ポリエステル樹脂組成物に、重縮合触媒、銅ハロゲン化物、添加剤等が合計１重量％以上含まれる場合は、これらの合計配合量が１重量％未満になるように添加剤等を除去した状態で安息香酸末端基量を測定する。

[0045] （２）銅ハロゲン化物

本発明の実施形態の銅ハロゲン化物は、例えば、ヨウ化銅（Ｉ）、ヨウ化銅（ＩＩ）、臭化銅（Ｉ）、臭化銅（ＩＩ）、塩化銅（Ｉ）、塩化銅（ＩＩ）等が挙げられる。耐加水分解性向上効果が大きく、かつ着色の少ないポリエステル樹脂を得ることができる点で、銅ハロゲン化物は、ヨウ化銅（Ｉ）、ヨウ化銅（ＩＩ）、臭化銅（Ｉ）、臭化銅（ＩＩ）が好ましく、ヨウ化銅（Ｉ）、臭化銅（Ｉ）が特に好ましい。銅ハロゲン化物の銅の価数は一価もしくは二価であることが好ましい。また、銅ハロゲン化物のハロゲン原子は、ヨウ素、臭素および塩素から選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0046] 本発明の実施形態において、銅ハロゲン化物の分散性を向上させ、酸価を効率的に低減させるためには、銅ハロゲン化物をポリエステル樹脂１００ｇ当り０．０１ｍｍｏｌ以上配合することが好ましく、より好ましくは０．０２ｍｍｏｌ以上である。また、銅ハロゲン化物をポリエステル樹脂１００ｇ当り１ｍｍｏｌ以下配合することが好ましく、より好ましくは０．５ｍｍｏｌ以下であり、さらに好ましくは０．１５ｍｍｏｌ以下である。ここで、ポリエステル樹脂の重縮合時に銅ハロゲン化物を添加する場合には、原料がす

べて重縮合したと仮定した場合の理論ポリマー量を基準として、銅ハロゲン化物の配合量を計算することができる。

[0047] （３）添加剤

本発明の実施形態のＭＸｎ（ここで、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Ｘは、臭素、ヨウ素、および塩素から選ばれる少なくとも一種であり、ｎ＝１または２である）としては、例えば、ヨウ化リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、ヨウ化ナトリウム、臭化ナトリウム、塩化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化カリウム、塩化カリウム、ヨウ化マグネシウム、臭化マグネシウム、塩化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、臭化カルシウム、塩化カルシウム等が挙げられる。銅ハロゲン化物の分散性を向上させ、酸価低減効果および耐加水分解性を向上させるためには、ＭＸｎは、ヨウ化物、臭化物が好ましく、特にヨウ化カリウム、臭化カリウムが好ましい。本発明の実施形態のＭＸｎのＸは、ヨウ素または臭素であることが好ましく、本発明の実施形態のＭＸｎのMは、カリウムであることが好ましい。

[0048] 本発明の実施形態の（ＲＣＯＯ）ｎＭ（ここで、Ｒは、水素または炭素数１～３０のアルキル基であり、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、ｎ＝１または２である）としては、例えば、ギ酸塩、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、吉草酸塩、カプロン酸塩、エナント酸塩、カプリル酸塩、ペラルゴン酸塩、カプリン酸塩、ウンデシル酸塩、ラウリン酸塩、トリデシル酸塩、ミリスチン酸塩、ペンタデシル酸塩、パルミチン酸塩、マルガリン酸塩、ステアリン酸塩、ノナデシル酸塩、アラキジン酸塩、ヘンイコシル酸塩、ベヘン酸塩、トリコシル酸塩、リグノセリン酸塩、セロチン酸塩、モンタン酸塩、メリシン酸塩、パルミトレイン酸塩、オレイン酸塩、バクセン酸塩、リノール酸塩、リノレン酸塩、エレオステアリン酸塩、イコサジエン酸塩、イコサトリエン酸塩、イコサテトラエン酸塩、アラキドン酸塩、ネルボン酸塩、またはそれらの部分構造を有する類縁体等を挙げることができる。銅ハロゲン化物の分散性を向上させ、かつ自身の分散性を向上させるためには、（ＲＣＯＯ）ｎＭとしては、飽和脂肪酸塩が好ましく、ステアリン

酸カリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸カルシウム等のステアリン酸塩や、酢酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸カルシウム等の酢酸塩がより好ましい。本発明の実施形態の（ＲＣＯＯ）ｎＭのＲは、水素または炭素数１～３０の直鎖飽和アルキル基であることが好ましく、炭素数１～１７の直鎖飽和アルキル基であることがより好ましい。

[0049] 本発明の実施形態において、銅ハロゲン化物の分散性を向上させ、酸価を効果的に低減させるためには、ＭＸｎで表される化合物および（ＲＣＯＯ）ｎＭで表される化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤を、ポリエステル樹脂１００ｇあたり０．０１ｍｍｏｌ以上配合することが好ましく、より好ましくは、０．０２ｍｍｏｌ以上である。また、この添加剤を、ポリエステル樹脂１００ｇあたり３ｍｍｏｌ以下配合することが好ましく、より好ましくは、１．５ｍｍｏｌ以下であり、さらに好ましくは、０．５ｍｍｏｌ以下である。０．０１ｍｍｏｌ以上の場合、銅ハロゲン化物の分散性が良好となり、酸価低減効果が向上する傾向がある。一方、３ｍｍｏｌ以下の場合、ＭＸｎまたは（ＲＣＯＯ）ｎＭ自身の分散性が良好となる傾向がある。

[0050] （４）銅ハロゲン化物と添加剤の配合比率

本発明の実施形態において、銅ハロゲン化物の分散性を向上させ、効率的に酸価を低減させるためには、銅ハロゲン化物と添加剤の配合比率を特定範囲に調整することが好ましい。具体的には、ＭＸｎ（ここで、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Ｘは、臭素、ヨウ素、および塩素から選ばれる少なくとも一種であり、ｎ＝１または２である）で表される化合物、および（ＲＣＯＯ）ｎＭ （ここで、Ｒは、水素または炭素数１～３０のアルキル基であり、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、ｎ＝１または２である）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤（Ｐｍｏｌ）と、銅ハロゲン化物（Ｑｍｏｌ）の配合比（Ｐ／Ｑ）を０．１以上とすることが好ましく、０．５以上とすることがより好ましく、１．００以上とすることがさらに好ましい。また、配合比（Ｐ／Ｑ）を５０以下とすることが好ましく、２５以下とすることがより好ましく、２．００以

下とすることがさらに好ましい。Ｐ／Ｑが０．１以上の場合には、銅ハロゲン化物を十分に分散させることができる。また、Ｐ／Ｑが５０以下場合には、添加剤自身の分散性が良好となる傾向がある。

[0051] （５）ポリエステル樹脂の製造方法

本発明の実施形態に用いられる、ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルと、ジオールとを主原料として得られるポリエステル樹脂の製造方法は、次の２段階の工程から成る。すなわち、（Ａ）エステル化反応、または（Ｂ）エステル交換反応からなる１段階目の工程と、それに続く（Ｃ）重縮合反応からなる２段階目の工程である。

[0052] １段階目の工程のうち、（Ａ）エステル化反応の工程は、ジカルボン酸とジオールとを所定の温度でエステル化反応させ、所定量の水が留出するまで反応を行うことにより、低重縮合体を得る工程である。また（Ｂ）エステル交換反応の工程は、ジカルボン酸ジアルキルエステルとジオールとを所定の温度でエステル交換反応させ、所定量のアルコールが留出するまで反応を行うことにより、低重縮合体を得る工程である。

[0053] ２段階目の工程である（Ｃ）重縮合反応は、（Ａ）エステル化反応または（Ｂ）エステル交換反応で得られた低重縮合体を、加熱、減圧にすることにより脱ジオール反応を進行させることにより、高分子量ポリエステル樹脂を得る工程である。

[0054] 本発明の実施形態のポリエステル樹脂組成物を製造する際に、エステル化反応に用いられる触媒として、例えば、マンガン、コバルト、亜鉛、チタン、カルシウム等の化合物を用いても良く、または無触媒であっても良い。また、エステル交換反応に用いられる触媒としては、例えば、マグネシウム、マンガン、カルシウム、コバルト、亜鉛、リチウム、チタン等の化合物が用いられる。また、重縮合反応に用いられる触媒としては、例えば、アンチモン、チタン、アルミニウム、スズ、ゲルマニウム等の化合物等が用いられる。

[0055] アンチモン化合物としては、アンチモンの酸化物、アンチモンカルボン酸

、アンチモンアルコキシド等が挙げられる。具体的には、アンチモンの酸化物として、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン等が挙げられ、アンチモンカルボン酸として、例えば、酢酸アンチモン、シュウ酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリウム等が挙げられ、アンチモンアルコキシドとして、例えば、アンチモントリ－ｎ－ブトキシド、アンチモントリエトキシド等が挙げられる。

[0056] チタン化合物としては、例えば、チタン錯体、テトラ－ｉ－プロピルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネートテトラマー等のチタンアルコキシド、チタンアルコキシドの加水分解により得られるチタン酸化物、チタンアセチルアセトナート等が挙げられる。中でも多価カルボン酸および／またはヒドロキシカルボン酸および／または多価アルコールをキレート剤とするチタン錯体であることが、ポリマーの熱安定性、色調劣化を防ぐことができるため好ましい。チタン化合物のキレート剤としては、例えば、乳酸、クエン酸、マンニトール、トリペンタエリスリトール等が挙げられる。特に特開２０１０－１００８０６号公報に記載の方法で得られるチタンマンニトールキレート錯体は、ポリマーの異物粒子の発生を抑制することが出来るため、触媒として好ましい。

[0057] アルミニウム化合物としては、例えば、カルボン酸アルミニウム、アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート化合物、塩基性アルミニウム化合物等が挙げられる。アルミニウム化合物として、具体的には、例えば、酢酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、炭酸アルミニウム、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウムアセチルアセトナート、塩基性酢酸アルミニウム等が挙げられる。

[0058] スズ化合物としては、例えば、モノブチルスズオキサイド、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズオキサイド、ヘキサエチルジスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、モノブチルヒドロキシスズオキサイド、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド等が挙げられる。

[0059] ゲルマニウム化合物としては、例えば、ゲルマニウムの酸化物、ゲルマニウムアルコキシド等が挙げられる。具体的には、ゲルマニウムの酸化物として、例えば、二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム等が挙げられ、ゲルマニウムアルコキシドとして、例えば、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラブトキシド等が挙げられる。

[0060] マグネシウム化合物としては、具体的には、例えば、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム等が挙げられる。

[0061] マンガン化合物としては、具体的には、例えば、塩化マンガン、臭化マンガン、硝酸マンガン、炭酸マンガン、マンガンアセチルアセトネート、酢酸マンガン等が挙げられる。

[0062] カルシウム化合物としては、具体的には、例えば、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、カルシウムアルコキシド、酢酸カルシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。

[0063] コバルト化合物としては、具体的には、例えば、塩化コバルト、硝酸コバルト、炭酸コバルト、コバルトアセチルアセトネート、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト四水塩等が挙げられる。

[0064] 亜鉛化合物としては、具体的には、例えば、酸化亜鉛、亜鉛アルコキシド、酢酸亜鉛等が挙げられる。

[0065] これら金属化合物は、水和物であっても良い。

[0066] 本発明の実施形態に用いられるポリエステル樹脂を製造する際には、安定剤としてリン化合物を添加しても良い。リン化合物として、具体的には、例えば、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、ジエチルホスホノ酢酸エチル、３，９－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ［５，５］ウンデカン、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチル－５－メチルフェニル）［１，１－ビフェニル］－４，４’－ジイルビスホスホナイト等が挙げられる。色調改善や熱安定性改善の面から、リン化合物として、例えば、３，

９－ビス（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェノキシ）－２，４，８，１０－テトラオキサ－３，９－ジホスファスピロ［５，５］ウンデカン（ＰＥＰ３６：旭電化社製）や、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチル－５－メチルフェニル）［１，１－ビフェニル］－４，４’－ジイルビスホスホナイト（ＧＳＹ－Ｐ１０１：大崎工業社製）等の３価リン化合物が好ましい。

[0067] 本発明の実施形態において、さらに高分子量のポリエステル樹脂を使用する場合には、固相重合を行っても良い。固相重合は、装置や方法は特に限定されないが、不活性ガス雰囲気下または減圧下で加熱することで実施される。不活性ガスはポリエステルに対して不活性なものであれば良く、例えば、窒素、アルゴン、ヘリウム、炭酸ガス等を挙げることができるが、経済性から、窒素が好ましく用いられる。また、減圧条件としては、より低い圧力にすることが固相重合反応に要する時間を短くできるため有利であるが、１１０Ｐａ以上を保つことが好ましい。

[0068] 本発明の実施形態に用いられるポリエステル樹脂は、バッチ重合、半連続重合、連続重合で生産することができる。

[0069] また、必要に応じて、色調調整剤として樹脂等に用いられる染料が添加されても良い。特にＣＯＬＯＲ　ＩＮＤＥＸ　ＧＥＮＥＲＩＣ　ＮＡＭＥで具体的にあげると、例えば、ＳＯＬＶＥＮＴ　ＢＬＵＥ　１０４やＳＯＬＶＥＮＴ　ＢＬＵＥ　４５等の青系の色調調整剤、ＳＯＬＶＥＮＴ　ＶＩＯＬＥＴ　３６等の紫系色調調整剤が、高温での耐熱性が良好で発色性に優れるため好ましい。これらは単独で用いても２種以上組み合わせて用いても良い。

[0070] さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、蛍光増白剤、艶消剤、可塑剤もしくは消泡剤又はその他の添加剤等を必要に応じて配合しても良い。

[0071] （６）ポリエステル樹脂組成物の製造方法

本発明の実施形態のポリエステル樹脂組成物の製造方法としては、銅ハロゲン化物と添加剤を、（ｉ）ポリエステル樹脂製造時に添加する方法、（ｉｉ）ポリエステル樹脂と溶融混練する方法、（ｉｉｉ）ポリエステル樹脂と溶媒中で混合する方法等が挙げられる。銅化合物によるポリエステル樹脂の

酸価低減効果は、溶融状態のポリエステル樹脂に、銅ハロゲン化物と添加剤を溶融混合するときに促進されるので、（ｉ）、（ｉｉ）の方法が好ましい。また、ポリエスエル樹脂と、銅ハロゲン化物と添加剤とを高温で混合するほど、ポリエステル樹脂の酸価低減効果が大きくなるので、２００℃以上で混合することが好ましい。ポリエスエル樹脂と、銅ハロゲン化物と添加剤とを混合する温度は、より好ましくは２４０℃以上であり、さらに好ましくは２７０℃以上である。ポリエステル樹脂製造時に添加する場合、銅ハロゲン化物と添加剤は、上述したポリエステル樹脂の製造方法における（Ａ）または（Ｂ）工程、それに続く（Ｃ）工程のいずれの段階で添加しても良い。効率的に酸価を低減し、高い耐加水分解性を示すポリエステル樹脂組成物を得るためには、（Ｃ）工程の重縮合開始時もしくは重縮合反応中に添加することが好ましい。特に、銅ハロゲン化物の分散性を向上させるためには、（Ｃ）工程の重縮合反応開始時に添加することが好ましい。重縮合触媒、銅ハロゲン化物、およびその他の添加剤を添加する形態としては、それぞれ、単独、溶液、および懸濁液から選ばれる１種の添加形態が用いられる。重縮合触媒、銅ハロゲン化物、およびその他の添加剤を、それぞれ、ジオール溶液もしくは懸濁液として添加する場合は、重縮合触媒、銅ハロゲン化物、およびその他の添加剤の各重量／ジオールの重量で表される比を、１／１００～２０／１００とするのが好ましい。ポリエステル樹脂への銅ハロゲン化物の分散性を向上させるために、下記（ｉ）式で表される化合物および下記（ｉｉ）式で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤を、銅ハロゲン化物とあらかじめ混合して添加しても良い。

[0072] ＭＸｎ ・・・（ｉ）

（ここで、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Ｘは、臭素、ヨウ素、および塩素から選ばれる少なくとも一種であり、ｎ＝１または２である）

[0073] （ＲＣＯＯ）ｎＭ ・・・（ｉｉ）

（ここで、Ｒは、水素または炭素数１～３０のアルキル基であり、Ｍは、ア

ルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、ｎ＝１または２である）

[0074] （６）ポリエステル樹脂組成物

本発明の実施形態のポリエステル樹脂組成物は耐加水分解性に優れる。耐加水分解性を評価するためには、ポリエステル樹脂組成物を、１２１℃、１００％ＲＨ条件下で２４時間処理した後のポリエステル樹脂の数平均分子量を、処理前の数平均分子量で割った数平均分子量維持率を求めることで評価することができる。数平均分子量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することができる。優れた耐加水分解性を発現させるためには、数平均分子量維持率は７５％以上が好ましい。数平均分子量維持率は８０％以上がより好ましく、８５％以上がさらに好ましく、９０％以上が特に好ましい。

[0075] 本発明の実施形態のポリエステル樹脂組成物ペレットの色調は、色差計を用いたハンター値（Ｌ値、ｂ値）により評価することができる。ポリエステル樹脂組成物を溶融状態からストランド状に吐出し、水中で急冷し、固化させた後、切断したペレットのＬ値は５０以上が好ましい。ペレットのＬ値は５５以上がより好ましく、６０以上がさらに好ましい。また、ペレットのｂ値はゼロに近いほど好ましい。ペレットのｂ値は０以上１３以下がより好ましく、０以上１１．５以下がさらに好ましく、０以上１０以下が最も好ましい。Ｌ値を５０以上、ｂ値を１３以下とすることで、色調に優れたポリエステル樹脂組成物ペレットを得ることができる。色調測定の際には、ポリエステル樹脂が結晶化しない温度で真空乾燥させたペレットを使用する。

[0076] 本発明の実施形態のポリエステル樹脂組成物における銅ハロゲン化物の分散性は、ヘイズメーターを用いた溶液ヘイズにより評価することができる。オルトクレゾールにポリエステル樹脂組成物を溶解した溶液のヘイズは３．０以下が好ましい。ヘイズは２．０以下がより好ましく、１．０以下がさらに好ましい。ヘイズを３．０以下とすることで、銅ハロゲン化物の分散性が向上したポリエステル樹脂組成物を得ることができる。

[0077] 本発明の実施形態にて得られるポリエステル樹脂組成物は、公知の加工方

法で成形加工することができ、繊維、フィルム、ボトル、射出成形品等各種製品に加工することができる。

[0078] 例えば、ポリエステル樹脂組成物を繊維に加工する方法は、通常の溶融紡糸－延伸工程を適用することができる。具体的には、ポリエステル樹脂組成物をポリエステル樹脂の融点以上に加熱して溶融させた後に、細孔から吐出し、冷却風にて冷却固化後、油剤を付与して、引き取りローラによって引き取り、引き取りローラ後に配置された巻き取り装置によって巻き取ることで未延伸糸を採取することができる。

[0079] このようにして巻き取られた未延伸糸は、加熱された一対以上のローラで延伸し、最後に緊張又は弛緩熱処理を施すことで用途に応じた力学特性等の物性が付与された繊維となる。なお、この延伸工程においては、上記した溶融紡糸工程において引き取った後に一旦巻き取ることなく連続して行うことができ、生産性等の工業的な観点では連続延伸とすることができる。ここで、この延伸－熱処理を施すにあたり、延伸倍率、延伸温度および熱処理条件は目標とする繊維の繊度、強度、伸度、収縮率等によって適宜選択することができる。

[0080] また、本発明の実施形態のポリエステル樹脂組成物をフィルムに加工する方法について具体的に説明する。ここでは、ポリエステル樹脂組成物を急冷して低密度の未延伸フィルムを作成し、その後、逐次二軸延伸を施した例を示すが、かかる例に限定されるものではない。

[0081] ポリエステル樹脂組成物を１８０℃で３時間以上真空加熱乾燥したのち、固有粘度が低下しないように窒素気流下、あるいは真空下で２７０～３２０℃に加熱された単軸または二軸押出機に供給し、ポリマーを可塑化させ、スリット状のダイから溶融押出し、キャスティングロール上で冷却固化して未延伸フィルムを得る。この際、異物や変質ポリマーを除去するために各種のフィルター、例えば、焼結金属、多孔性セラミック、サンドおよび金網等の素材からなるフィルターを用いることが好ましい。また、必要に応じて、定量供給性を向上させるために、ギアポンプを設けてもよい。続いて、上記の

ようにして成形されたシート状物を二軸延伸する。長手方向と幅方向の二軸に延伸して、熱処理する。延伸形式としては、（ｉ）長手方向に延伸した後に幅方向に延伸を行う等の逐次二軸延伸法や、（ｉｉ）同時二軸テンター等を用いて長手方向と幅方向を同時に延伸する同時二軸延伸法、さらに、（ｉｉｉ）逐次二軸延伸法と同時二軸延伸法を組み合わせた方法等が例示される。延伸工程後の熱処理は、熱膨張係数や熱収縮率を所望の範囲に制御するには、過度な熱処理による分子鎖配向の緩和を起こさず、効果的に熱処理を施すことが望ましい。

[0082] 本発明の実施形態のポリエステル樹脂組成物を各種製品に加工する際に、効果を損なわない範囲で、各種添加剤を添加してもよい。各種添加剤として、例えば、顔料および染料を含む着色剤、滑剤、帯電防止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、抗菌剤、核剤、可塑剤、離型剤等の添加剤を１種以上添加することもできる。

[0083] 本発明の実施形態のポリエステル樹脂組成物は、耐加水分解性に優れ、色調が良い特徴を有することを活かし、繊維、フィルム、ボトル、射出成形品等各種製品として利用することができる。これらの製品は、農業用資材、園芸用資材、漁業用資材、土木・建築用資材、文具、医療用品、自動車用部品、電気・電子部品またはその他の用途として有用である。

実施例

[0084] 以下実施例により本発明の実施形態をさらに詳細に説明する。実施例において用いた原料は以下のとおりである。

・ＳＫケミカル社製テレフタル酸ジメチル

・日本触媒社製エチレングリコール

[0085] なお、実施例中の物性値は以下に述べる方法で測定した。

[0086] （１）ポリエステル樹脂の固有粘度（［η］、単位；ｄｌ／ｇ）

ポリエステル樹脂組成物を、ｏ－クロロフェノール溶媒に溶解し、０．５ｇ／ｄＬ、０．２ｇ／ｄＬ、０．１ｇ／ｄＬの濃度の溶液を調整した。その後、得られた濃度Ｃの溶液の２５℃における相対粘度（ηｒ）を、ウベロー

デ粘度管により測定し、（ηｒ－１）／ＣをＣに対してプロットした。そして、得られた結果を濃度０に外挿することにより、固有粘度を求めた。

[0087] （２）ポリエステル樹脂の酸価（単位；ｅｑ／ｔ）

ポリエステル樹脂組成物をオルトクレゾール溶媒に溶解した。自動滴定装置（平沼産業社製、ＣＯＭ－５５０）にて、この溶液を、２５℃、０．０２規定のＮａＯＨ水溶液で滴定することで酸価を求めた。

[0088] （３）ポリエステル樹脂の安息香酸末端基量（単位；ｅｑ／ｔ）

ポリエステル樹脂組成物を重ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒に溶解した。日本電子社製４００ＭＨｚ核磁気共鳴装置（ＮＭＲ）にて、この溶液の^{1}Ｈ－ＮＭＲを測定した。

[0089] 安息香酸末端基のピーク面積とポリマー鎖中に含まれるベンゼン環のピーク面積との比から、以下の式を用いて安息香酸末端基量を算出した。

[0090] 安息香酸末端基のピーク　δ８．３６（ｄ、Ｊ＝８．４Ｈｚ、２Ｈ）、７．６３（ｔ、Ｊ＝７．６Ｈｚ、１Ｈ）、７．４７（ｄｄ、Ｊ＝８．４Ｈｚ、７．６Ｈｚ、２Ｈ）

[0091] ポリマー鎖中に含まれるベンゼン環のピーク：δ８．１２（ｂｒ）

安息香酸末端基量（ｅｑ／ｔ）＝７．４７ｐｐｍのピーク面積÷８．１０ｐｐｍのピーク面積×２×１０００００÷１９２

[0092] （４）ポリエステル樹脂の耐加水分解性

ポリエステル樹脂組成物を２８０℃でプレスし、厚さ１ｍｍのプレートとした後に、２４時間、１２１℃、１００％ＲＨの高湿度条件下で保持した。高湿度条件処理前後のプレートにおけるポリエステル樹脂の数平均分子量を求め、高湿度条件処理前の数平均分子量に対する高湿度条件処理後の数平均分子量の維持率（％）を算出した。

[0093] 数平均分子量測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いた。ポリエステル樹脂組成物をヘキサフルオロイソプロパノール（０．００５Ｎ－トリフルオロ酢酸ナトリウム添加）に溶解して、試料濃度１ｍｇ／ｍＬ溶液を調整し、測定に用いた。測定条件を以下に示した。

ポンプ：Ｗａｔｅｒｓ　５１５（Ｗａｔｅｒｓ製）

検出器：示差屈折率計 Ｗａｔｅｒｓ　４１０（Ｗａｔｅｒｓ製）

カラム：Ｓｈｏｄｅｘ　ＨＦＩＰ－８０６Ｍ（２本）＋ＨＦＩＰ－ＬＧ

溶媒：ヘキサフルオロイソプロパノール（０．００５Ｎ－トリフルオロ酢酸ナトリウム添加）

流速：１．０ｍｌ／ｍｉｎ

試料注入量：０．１ｍｌ

温度：３０℃

分子量校正：ポリメチルメタクリレート

[0094] （５）ポリエステル樹脂組成物ペレットの透明性評価

吐出後のポリエステル樹脂組成物が、目視で透明性が高く、無色であるものを○、薄い着色のあるものの透明性が高いものを△、透明性の低いものもしくは濃い着色のあるものを×とした。

[0095] （６）ポリエステル樹脂組成物ペレットの色調

色差計（スガ試験機社製ＳＭカラーコンピュータ型式ＳＭ－Ｔ４５）を用いて、ＪＩＳ　Ｚ８７３０に記載の表色系に基づきハンター値（Ｌ値、ｂ値）を求めた。

[0096] （７）ポリエステル樹脂組成物中の銅ハロゲン化物の分散性

吐出後のポリエステル樹脂組成物２ｇをフェノール／１，１，２，２，テトラクロロエタンの３／２（容積比）混合溶液２０ｍｌに溶解した。この溶液を光路長２０ｍｍのセルに入れ、ヘイズメーター（スガ試験機社製　ＨＺ－１）によって積分球式光電光度法にて分析を行った（単位；％）。

[0097] （８）ポリエステル樹脂組成物ペレットの色調と銅ハロゲン化物の分散性の総合評価

色調（ハンター値）と分散性（ヘイズ値）を、以下の基準で分類した。Ｌ値は大きいほど好ましい。ｂ値はゼロに近づくほど好ましい。ヘイズの値はゼロ％に近づくほど好ましい。

ＡＡ；Ｌ≧６０、ｂ≦１０、ヘイズ≦２％を満たすもの

Ａ　；ＡＡではなく、Ｌ≧５０、ｂ≦１３、ヘイズ≦３％を満たすもの

Ｂ　；ＡＡ、Ａではなく、Ｌ≧４０かつｂ≦１５かつヘイズ≦４％を満たすもの

Ｃ　；ＡＡ、Ａ、Ｂのいずれも満たさないもの

[0098] （９）ポリアミド樹脂（比較例８、９）の相対粘度

９８％硫酸中、０．０１ｇ／ｍｌ濃度、２５℃でオストワルド式粘度計を用いて測定を行った。

[0099] （１０）ポリアミド樹脂（比較例８、９）のカルボキシ末端基量

ポリアミド樹脂約０．５ｇを精秤し、ベンジルアルコール２０ｍｌを加えて１９０℃で溶解し、０．０２Ｎ水酸化カリウムエタノール溶液を用いて滴定した。

[0100] 実施例１

テレフタル酸ジメチル１００重量部とエチレングリコール６０重量部に、得られるポリマー１００ｇに対してマグネシウム原子換算で０．０５ｍｍｏｌの酢酸マグネシウムを添加した。１５０℃、窒素雰囲気下で溶融後、攪拌しながら２４０℃まで４時間かけて昇温して、メタノールを留出させることにより、エステル交換反応を行い、ビス（ヒドロキシエチル）テレフタレートを得た。

[0101] ビス（ヒドロキシエチル）テレフタレートを試験管に投入し、２５０℃で溶融状態を保持した。得られるポリマー１００ｇ当り０．２ｍｍｏｌの三酸化アンチモン、得られるポリマー１００ｇ当り０．１ｍｍｏｌのリン酸トリメチル、得られるポリマー１００ｇ当り０．０６ｍｍｏｌのヨウ化銅（Ｉ）、得られるポリマー１００ｇ当り０．０６ｍｍｏｌのヨウ化カリウムを計量した。三酸化アンチモンとリン酸トリメチルは、それぞれ６．５重量％のエチレングリコール溶液となるように混合し、試験管に添加した。また、ヨウ化銅（Ｉ）、ヨウ化カリウム、エチレングリコールは重量比３．５０／３．０５／１００で混合し、試験管に添加した。

[0102] 各化合物を投入後５分経過した後に、反応器内を２５０℃から２９０℃ま

で６０分かけて徐々に昇温するとともに、圧力を常圧から１３０Ｐａまで６０分かけて減圧した。２９０℃、１３０Ｐａで重縮合反応を継続し、試験管攪拌棒にかかるトルクが、目標の固有粘度に相当する値に達した時点で重縮合を停止した。重縮合反応終了後、溶融物を９ｍｍ口径の吐出口より、２０℃の水中にストランド状に吐出して急冷後、４ｍｍ間隔でカッティングしてペレットを得た。得られたポリエステル樹脂組成物ペレットを８０℃で２４時間真空乾燥した。結果を表１に示す。

[0103] 実施例２～１６および比較例１～７

銅ハロゲン化物の種類と配合量および／または添加剤の種類と配合量を変更する以外は、実施例１に示した方法と同様の方法でポリエステル樹脂組成物を得た。

[0104] 実施例１７、１８

ヨウ化銅（Ｉ）の配合量、およびヨウ化カリウムの配合量を変更する以外は、実施例１に示した方法と同様の方法で重縮合反応を行ったが、記載の時間までに目標とするトルクには到達しなかった。

[0105]

[表1]

	銅化合物		添加剤			P/Q	重縮合反応時間	固有粘度	酸価	安息香酸末端基量	耐加水分解性	ペレットの色調と銅ハロゲン化物の分散性				
	種類	ポリマー100g当りの配合量(Q)	種類	ポリマー100g当りの配合量(P)							数平均分子量維持率	透明性	L値	b値	ヘイズ	総合評価
	-	mmol	-	mmol	-		hr:min	dl／g	eq／t	eq／t	%				%	
実施例1	CuI	0.06	KI	0.06	1		2:25	0.69	0.5	20	92.7	○	70.1	7.2	1.8	AA
実施例2	CuI	0.06	KI	0.12	2		2:20	0.69	0.4	21	92.8	○	70.8	9.5	1.5	AA
実施例3	CuI	0.02	KI	0.20	10		2:10	0.69	0.4	21	92.5	○	69.2	9.8	1.2	AA
実施例4	CuI	0.06	KI	0.003	0.05		2:25	0.69	14.8	5	80.3	○	65.4	5.1	2.5	A
実施例5	CuI	0.001	KI	0.06	60		2:10	0.69	16.2	3	77.8	○	68.8	7.4	1.0	AA
実施例6	CuI	0.12	KI	0.12	1		3:40	0.69	0.4	21	92.0	○	68.3	9.8	2.2	A
実施例7	CuI	0.06	KBr	0.06	1		2:25	0.69	0.8	19	92.2	○	69.2	7.4	1.7	AA
実施例8	CuI	0.06	LiI	0.06	1		2:20	0.69	6.7	13	83.3	○	68.6	7.5	1.7	AA
実施例9	CuBr	0.06	KI	0.06	1		2:25	0.69	0.9	20	92.0	○	68.1	7.3	1.6	AA
実施例10	CuBr2	0.06	KI	0.06	1		2:25	0.69	1.0	19	91.9	○	68.5	7.4	1.6	AA

[0106]

[表2]

	銅化合物		添加剤		P/Q	重縮合反応時間	固有粘度	酸価	安息香酸末端基量	耐加水分解性	ペレットの色調と銅ハロゲン化物の分散性				
	種類	ポリマー100g当りの配合量(Q)	種類	ポリマー100g当りの配合量(P)						数平均分子量維持率	透明性	L値	b値	ヘイズ	総合評価
	-	mmol	-	mmol	-	hr:min	dl/g	eq/t	eq/t	%				%	
実施例11	CuCl	0.06	KI	0.12	2	2:20	0.69	1.1	19	91.7	○	69.2	9.8	1.5	AA
実施例12	CuI	0.06	ステアリン酸カリウム	0.06	1	2:20	0.69	1.3	18	91.4	○	60.9	5.2	1.8	AA
実施例13	CuI	0.02	ステアリン酸カリウム	0.20	10	2:25	0.69	0.6	19	92.2	○	58.5	5.3	1.2	A
実施例14	CuI	0.06	ステアリン酸カルシウム	0.06	1	2:25	0.69	1.6	18	91.0	○	61.2	5.2	2.1	A
実施例15	CuI	0.06	酢酸カリウム	0.06	1	2:25	0.69	1.5	18	91.2	○	60.2	5.0	2.5	A
実施例16	CuI	0.02	KI	4.00	200	2:25	0.69	0.5	20	92.5	○	68.0	12.3	0.5	A
実施例17	CuI	0.60	KI	0.60	1	3:00	0.55	0.5	26	92.4	○	68.0	10.0	2.0	A
実施例18	CuI	1.20	KI	1.20	1	3:40	0.48	0.3	35	94.5	△(薄褐色)	68.2	10.9	2.2	A

[0107]

[表3]

	銅化合物		添加剤		P/Q	重縮合反応時間	固有粘度	酸価	安息香酸末端基量	耐加水分解性	ペレットの色調と銅,ハロゲン化物の分散性					
	種類	ポリマー100g当りの配合量(Q)	種類	ポリマー100g当りの配合量(P)						数平均分子量維持率	透明性	L値	b値	ヘイズ	総合評価
	-	mmol	-	mmol	-	hr:min	dl/g	eq/t	eq/t	%				%	
比較例1	なし	-	なし	-	-	2:25	0.69	19.6	0	65.0	○	69.1	3.5	0.6	AA
比較例2	CuI	0.06	なし	-	-	2:25	0.69	18.5	1	75.6	○	62.7	3.8	3.1	B
比較例3	CuI	0.12	なし	-	-	2:25	0.69	16.6	3	77.6	○	60.7	4.2	4.3	C
比較例4	なし	-	KI	0.06	-	2:45	0.69	19.2	0	70.9	○	68.5	7.3	0.5	AA
比較例5	なし	-	ステアリン酸カリウム	0.06	-	2:20	0.69	20.0	0	65.3	○	67.9	3.5	0.6	AA
比較例6	酢酸銅(I)	0.06	KI	0.12	2	2:35	0.69	1.5	18	90.9	×(褐色)	33.6	16.9	1.5	C
比較例7	酢酸銅(II)	0.06	KI	0.12	2	2:20	0.69	1.5	18	90.6	×(緑色)	34.8	18.5	1.5	C

[0108] 表１～３の結果から、実施例１～１８は、比較例１～７に比較して、耐加水分解性、色調のバランスに優れることがわかる。

[0109] 比較例８

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩の５０重量％水溶液２０ｇを試験管に仕込み、オートクレーブに入れて、密閉した後、窒素置換した。ジャケット温度を３１０℃に設定し、加熱を開始した。缶内圧力が１．７ＭＰａに到達した後、缶内圧力を１．７ＭＰａで３時間保持した。その後、ジャケット温度を３２０℃に設定し、１時間かけて缶内圧力を常圧に放圧した。その後、缶内温度が２８５℃に到達した時点で、加熱を停止した。室温に放冷後、試験管をオートクレーブから取り出し、ポリアミド樹脂を得た。このポリアミド樹脂の相対粘度は２．７、カルボキシ末端基量は７８ｍｏｌ／ｔであった。

[0110] 比較例９

ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の等モル塩の５０重量％水溶液２０ｇに、ヨウ化銅０．００５１８ｍｍｏｌとヨウ化カリウム０．０５１８ｍｍｏｌを水２ｇに溶解させた水溶液を添加する以外は、実施例７と同様の条件で、ポリアミド樹脂組成物を得た。このポリアミド樹脂組成物の相対粘度は２．８、カルボキシル末端基量は７７ｍｏｌ／ｔであった。

[0111] 比較例８と９の比較により、相対粘度とカルボキシル末端基量において大きな差は見られなかったため、ポリアミド樹脂においては、ハロゲン化銅を添加することによる酸価低減効果は認められなかった。

請求の範囲

[請求項1] ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルと、ジオールとを主原料として得られるポリエステル樹脂に、

銅ハロゲン化物と、

下記（ｉ）式で表される化合物および下記（ｉｉ）式で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤と、を配合してなることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

ＭＸｎ　・・・（ｉ）

（ここで、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Ｘは、臭素、ヨウ素、および塩素から選ばれる少なくとも一種であり、ｎ＝１または２である）

（ＲＣＯＯ）ｎＭ　・・・（ｉｉ）

（ここで、Ｒは、水素または炭素数１～３０のアルキル基であり、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、ｎ＝１または２である）

[請求項2] ポリエステル樹脂１００ｇあたり、銅ハロゲン化物を、０．０１～１ｍｍｏｌ配合することを特徴とする請求項１に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項3] ポリエステル樹脂１００ｇあたり、前記（ｉ）式で表される化合物および前記（ｉｉ）式で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤を、０．０１～３ｍｍｏｌ配合することを特徴とする請求項１または２に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項4] 前記（ｉ）式で表される化合物および前記（ｉｉ）式で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤（Ｐｍｏｌ）と銅ハロゲン化物（Ｑｍｏｌ）の配合比（Ｐ／Ｑ）が、０．１～５０であることを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項5] 銅ハロゲン化物の銅の価数が一価もしくは二価であることを特徴と

する請求項１～４のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項6] 銅ハロゲン化物のハロゲン原子がヨウ素、臭素および塩素から選ばれる少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項１～５のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項7] 前記（ｉ）式で表される化合物のＸが、ヨウ素または臭素であることを特徴とする請求項１～６のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項8] 前記（ｉ）式で表される化合物のＭが、カリウムであることを特徴とする請求項１～７のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項9] 前記（ｉｉ）式で表される化合物のＲが、水素または炭素数１～３０の直鎖飽和アルキル基であることを特徴とする請求項１～８のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項10] 前記（ｉｉ）式で表される化合物のＲが、炭素数１～１７の直鎖飽和アルキル基であることを特徴とする請求項９に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項11] 前記（ｉｉ）式で表される化合物が、酢酸カリウムまたはステアリン酸カリウムであることを特徴とする請求項１０に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項12] 前記ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルが、芳香族ジカルボン酸または芳香族ジカルボン酸ジアルキルエステルである請求項１～１１のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項13] 前記ジオールがエチレングリコールである請求項１～１２のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項14] ポリエステル樹脂の固有粘度が０．５０～１．８である請求項１～１３いずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項15] ポリエステル樹脂の酸価が１３ｅｑ／ｔ以下であることを特徴とする請求項１～１４のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項16] ポリエステル樹脂の安息香酸末端基量が３～３０ｅｑ／ｔであることを特徴とする請求項１～１５のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項17] 溶液ヘイズが３％以下であることを特徴とする請求項１～１６のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項18] ジカルボン酸またはジカルボン酸ジアルキルエステルと、ジオールとを主原料として得られるポリエステル樹脂に、

銅ハロゲン化物と、

下記（ｉ）式で表される化合物および下記（ｉｉ）式で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の添加剤と、を、添加することを特徴とするポリエステル樹脂組成物の製造方法。

ＭＸｎ ・・・（ｉ）

（ここで、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、Ｘは、臭素、ヨウ素、および塩素から選ばれる少なくとも一種であり、ｎ＝１または２である）

（ＲＣＯＯ）ｎＭ ・・・（ｉｉ）

（ここで、Ｒは、水素または炭素数１～３０のアルキル基であり、Ｍは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属であり、ｎ＝１または２である）

[請求項19] ポリエステル樹脂に、銅ハロゲン化物と、前記添加剤とを、重縮合反応開始時もしくは重縮合反応中に添加することを特徴とする請求項１８に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/001746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G63/181(2006.01)i, *C08G63/16*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 62-177057 A (Toray Industries, Inc.), 03 August 1987 (03.08.1987), claims; Industrial Field of Application; page 3, upper right column, line 19 to page 3, lower right column, line 3; examples (Family: none)	1-6,9,10, 12-19 7,8,11
Y	JP 54-94550 A (Teijin Ltd.), 26 July 1979 (26.07.1979), claims; page 2, upper right column, line 19 to page 2, lower left column, line 7; examples (Family: none)	7,8

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 April 2015 (08.04.15)	21 April 2015 (21.04.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/001746

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 1-172448 A (Teijin Ltd.), 07 July 1989 (07.07.1989), claims; Industrial Field of Application; page 4, upper left column, line 1 to page 4, lower left column, line 10; examples (Family: none)	11
A	JP 2010-265459 A (Mitsubishi Polyester Film GmbH), 25 November 2010 (25.11.2010), entire text & US 2010/0292375 A1 & EP 2251371 A2 & DE 102009021566 A & KR 10-2010-0123629 A & CN 101955633 A	1-19
A	JP 2010-202837 A (Mitsubishi Plastics, Inc.), 16 September 2010 (16.09.2010), entire text (Family: none)	1-19
A	JP 5-230201 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 07 September 1993 (07.09.1993), entire text (Family: none)	1-19

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／００１７４６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G63/181(2006.01)i, C08G63/16(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamⅢ)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 62-177057 A（東レ株式会社）1987.08.03，特許請求の範囲，産業上の利用分野，第３頁右上欄１９行－第３頁右下欄３行，実施例（ファミリーなし）	1-6,9,10,12-19
Y		7,8,11
Y	JP 54-94550 A（帝人株式会社）1979.07.26，特許請求の範囲，第２頁右上欄１９行－第２頁左下欄７行，実施例（ファミリーなし）	7,8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０４．２０１５	２１．０４．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４５１５
岡▲崎▼　忠
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 1-172448 A（帝人株式会社）1989.07.07，特許請求の範囲，産業上の利用分野，第４頁左上欄１行－第４頁左下欄１０行，実施例（ファミリーなし）	11
A	JP 2010-265459 A（ミツビシ　ポリエステル　フィルム　ジーエムビーエイチ）2010.11.25，文献全体 & US 2010/0292375 A1 & EP 2251371 A2 & DE 102009021566 A & KR 10-2010-0123629 A & CN 101955633 A	1-19
A	JP 2010-202837 A（三菱樹脂株式会社）2010.09.16，文献全体（ファミリーなし）	1-19
A	JP 5-230201 A（大日本インキ化学工業株式会社）1993.09.07，文献全体（ファミリーなし）	1-19