(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4635508号
(P4635508)
(45)発行日　平成23年2月23日(2011.2.23)　(24)登録日　平成22年12月3日(2010.12.3)

(51)Int.Cl.　　F I
C08G 63/688 (2006.01)　C08G 63/688
D01F 6/84 (2006.01)　D01F 6/84 305D
D01F 6/86 (2006.01)　D01F 6/86 301L

請求項の数 1　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願2004-225174 (P2004-225174)
(22)出願日　平成16年8月2日 (2004.8.2)
(65)公開番号　特開2006-45696 (P2006-45696A)
(43)公開日　平成18年2月16日 (2006.2.16)
審査請求日　平成19年6月25日 (2007.6.25)

(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　小松　弘和
静岡県三島市４８４５番地　東レ株式会社三島工場内
(72)発明者　名川　孝宏
静岡県三島市４８４５番地　東レ株式会社三島工場内

審査官　加賀　直人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】改質ポリエステル

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
テレフタル酸とエチレングリコールを主原料とした直重法オリゴマーを用いて、ポリエチレングリコールおよびスルホン酸塩基を有するイソフタル酸成分を共重合させた改質ポリエステルに関し、以下の式１、２、３を同時に満たすことを特徴とする改質ポリエステル。
０．０１≦Ｙ／Ｘ≦０．０７　・・・式１
４．０≦Ｙ／Ｚ≦１２．０　・・・式２
０．５≦Ｗ≦５．０　・・・式３
数式中、Ｘは改質ポリエステル中のスルホン酸塩基を有するイソフタル酸成分の物質量（モル数）、Ｙはリチウム原子の物質量（モル数）、Ｚはリン酸の物質量（モル数）
Ｗは改質ポリエステルに対するポリエチレングリコールの共重合量（重量％）
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ポリエチレングリコールおよびスルホン酸塩基を有するイソフタル酸成分を共重合させた改質ポリエステルの製造方法に関するものであり、さらに詳しくはポリマーの色調に優れ、さらには溶融紡糸時の濾圧上昇速度を抑制可能な改質ポリエステル組成物に関するものである。
【背景技術】

【０００２】
ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステルは、その優れた機械的、力学的および化学的特性から、衣料用、産業用等の繊維や、磁気テープ用、表面コーティング用等のフィルム、およびタイヤコード、ネット等の産業用等に広く使用されているが、衣料用繊維としては染色性が必ずしも良好とは言えず、分散染料による染色であるために限られた染料しか使用できず、染色物の鮮明さが劣るなどの欠点を有していた。
【０００３】
それら欠点を補うために、５－ナトリウムスルホイソフタル酸に代表されるスルホン酸塩基を有するイソフタル酸成分（以下ＳＩ成分とする）を共重合させた改質ポリエステルが広く知られている（例えば、特許文献１）。しかしながら、ＳＩ成分を共重合させたポリエステルを用い溶融紡糸を行うと、濾圧上昇速度が大きく、溶融紡糸時の耐熱性が悪く、安定した生産が出来にくいという根本的な問題を抱えていた。
【０００４】
これまでもＳＩ成分を主に共重合している改質ポリエステルにおいて、上記問題点を解決するために種々検討がなされており（例えば、特許文献２）、例えば、全ポリエステル構成単位におけるＳＩ成分含有量を制限し、リチウム原子含有量とＳＩ成分との物質量比を規定することにより、溶融紡糸時の熱劣化を抑制する方法が提案されている（例えば、特許文献３）。リチウム原子含有量とＳＩ成分の物質量比を規定することにより濾圧上昇抑制に効果はあるが、得られるポリマーの色調悪化しやすいという欠点を有していた。また、リン原子の含有量を規定し、ヒンダードフェノール系化合物を含有させる方法が提案されているが、耐熱性は確かに向上するものの、濾圧上昇が大きいという欠点を有していた（例えば、特許文献４）。また、リチウム原子とＳＩ成分の物質量比とリチウム原子とリン原子の物質量比を規定する方法が提案されているが、濾圧上昇抑制の点で十分ではなかった（例えば、特許文献５）。
【特許文献１】特公昭３４－１０４９７号公報
【特許文献２】特開平１１－５８３４号公報
【特許文献３】特開２００２－３２２２４７号公報(第１頁、請求項１)
【特許文献４】特開平１０－２２６９２３号公報(第１頁、請求項１)
【特許文献５】特開昭５８－１３８７３１号公報(第１頁、請求項１)
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
本発明の目的は、テレフタル酸とエチレングリコールを主原料とした直重法オリゴマーを用いて、ポリエチレングリコールおよびスルホン酸塩基を有するイソフタル酸成分を共重合させた改質ポリエステルを製造するに際し、ポリマー色調に優れ、濾圧上昇速度を抑制し安定的に溶融紡糸が可能である改質ポリエステルを提供するにある。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
テレフタル酸とエチレングリコールを主原料とした直重法オリゴマーを用いて、ポリエチレングリコールおよびスルホン酸塩基を有するイソフタル酸成分を共重合させた改質ポリエステルに関し、以下の式１、２、３を同時に満たすことを特徴とする改質ポリエステルを与えることである。
【０００７】
０．０１≦Ｙ／Ｘ≦０．０７　・・・式１
４．０≦Ｙ／Ｚ≦１２．０　・・・式２
０．５≦Ｗ≦５．０　・・・式３
数式中、Ｘは改質ポリエステル中のスルホン酸塩基を有するイソフタル酸成分の物質量（モル数）、Ｙはリチウム原子の物質量（モル数）、Ｚはリン酸の物質量（モル数）
Ｗは改質ポリエステルに対するポリエチレングリコールの共重合量（重量％）

【発明の効果】
【０００８】
これら式１、２、３を同時に満たすことにより、溶融紡糸時の濾圧上昇速度を制御し、ポリマー色調に優れた改質ポリエステル組成物を提供することができる。
【０００９】
本発明者らは、鋭意検討を行った結果、改質ポリエステルを製造するにあたり、リン酸とＳＩ成分の物質量比およびリチウム原子とリン酸の物質量比が溶融紡糸時の濾圧、ポリマー色調に大きな影響を与えることを見出し、本発明に到達した。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１０】
以下に本発明を詳細に説明する。本発明における改質ポリエステルは、テレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とする直重法オリゴマーを用いて、ポリエチレングリコールとＳＩを共重合させた改質ポリエステルを対象とする。　本発明の特徴の一つは、リチウム原子とＳＩ成分の物質量比を式１の範囲で規定するにある。
【００１１】
０．０１≦Ｙ／Ｘ≦０．０７　・・・式１
数式中、Ｘは改質ポリエステル中のスルホン酸塩基を有するイソフタル酸成分の物質量（モル数）、Ｙはリチウム原子の物質量（モル数）、Ｚはリン酸の物質量（モル数）
さらに好ましくは、０．０４≦Ｙ／Ｘ≦０．０７である。
【００１２】
０．０１０未満になると、濾圧上昇抑制という点では申し分ないが、副生成物であるジエチレングリコールが増加しやすくなり、ジエチレングリコールの生成量をコントロールしにくく、染色する際に染め差が出やすくなる。また、０．０７より大きくなると、この添加量を変曲点として急激に濾圧上昇が大きくなりやすくなり、ポリマー色調も黄味となりやすくなる。
【００１３】
本発明のもう一つの特徴は、リチウム原子とリン酸の物質量比を式２の範囲で規定するにある。
【００１４】
４．０≦Ｙ／Ｚ≦１２．０　　・・・式２
さらに好ましくは、７．０≦Ｙ／Ｚ≦１２．０である。
【００１５】
４．０未満になると濾圧上昇抑制やポリマー色調が青味となるという点では申し分ないが、副生成物であるジエチレングリコールが増加しやすくなり、ジエチレングリコールの生成量が制御しにくく、繊維として染色する際に染め差が出やすくなる。１２．０より大きくなると、ジエチレングリコール生成量が減少するが、濾圧上昇が大きくなりやすくなる。
【００１６】
かかる改質ポリエステルは、例えば、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸や、セバシン酸、アジピン酸、１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸等を、目的を損なわない程度含有しても良い。また、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、シクロヘキサン－１，４－ジメタノール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ等の芳香族のジオール化合物を、目的を損なわない程度含有しても良い。
【００１７】
本発明でいうＳＩ成分とは、具体的には５－ナトリウムスルホイソフタル酸、５－ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル、５－ナトリウムスルホイソフタル酸ジエチルエステル、５－ナトリウムスルホイソフタル酸グリコールエステル、５－リチウムスルホイソフタル酸、５－リチウムスルホイソフタル酸ジメチルエステル、５－リチウムスル

ホイソフタル酸ジエチルエステル、５－リチウムスルホイソフタル酸ジグリコールエステル等が挙げられ、これらの混合物であっても差し支えないが、特に５－ナトリウムスルホイソフタル酸グリコールエステルが好ましい。

【００１８】

これらＳＩ成分の共重合量は生成するポリエステルに対し０．５～５．５モル％であることが好ましい。０．５モル％～５．５モル％であると十分な染色性を得られることができ発色性の度合いも良好である。紡糸性向上、Ｓ成分の増粘作用も無く、ＳＩ成分含有量のバラツキも無く、安定条件下で製糸可能となるため好ましい。さらに良好な紡糸性、染色性を得るためには、より好ましくは１．５～４．５モル％である。

【００１９】

本発明においてリチウム原子の含有量は、式１の範囲を満たすことが必要である。リチウム原子は酢酸塩、水酸化物、ギ酸塩等が挙げられるが、特には酢酸塩が好ましい。他のアルカリ金属化合物を併用すると、副生成物であるジエチレングリコールの生成を抑制する事ができ、より高品質のポリエステルを得ることができる。用いることができるアルカリ金属化合物としては、具体的には、ナトリウム、カリウム、リチウムの水酸化物、酢酸塩、ギ酸塩などが好ましい。特には、リチウム化合物が好ましく用いられる。

【００２０】

リン酸の含有量は式２を満たすことが必要である。

【００２１】

また、共重合されるポリエチレングリコールの分子量は６００～４０００が好ましい。分子量が６００～４０００であると単位重量あたりの染色性向上効果が十分に得られ、耐酸化分解性も申し分ない。

【００２２】

ポリエチレングリコールの添加量は、生成する改質ポリエステルに対し、０．５～５．０重量％が必要である。０．５～５．０重量％であると単位重量あたりの染色性向上効果が十分に得られ、耐酸化分解性も申し分ない。

【００２３】

抗酸化剤は、公知のヒンダードフェノール系抗酸化剤を用いることができる。特には、ペンタエリスリチル－テトラキス〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート（例えば、チバスペシャリティケミカルズ社製ＩＲ１０１０）が好ましい。その添加量は生成する改質ポリエステルに対し、０．０２５～０．１５重量％が好ましい。

【００２４】

本発明における重縮合触媒は、ポリエステルの製造に一般的に用いられているアンチモン、ゲルマニウム、チタンなどの金属化合物などが使用できる。

【００２５】

また、本発明においてはマンガン化合物のような耐光性付与剤、シリコン化合物のような消泡材などの公知の添加剤、酸化チタンのような艶消し剤などを、本発明の目的を損なわない程度に用いても良い。

【実施例】

【００２６】

以下、実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお、本発明に記載する各特性は、以下の方法で測定した。

（１）ポリマー色調

ポリエステル成形品の色調をスガ試験機（株）製カラーコンピューターで測定し、ｂ値で示した。◎：１０以下、○：１０超１４以下、×：１４超

（２）濾圧上昇

２９０℃で溶融したポリマー４ｋｇを内径２５ｍｍの５μｍ不織布フィルターを設けたパック内を通過させ、通過開始時と通過終了時におけるパック内部にかかる圧力差を求め、以下の３段階で判定した。３．５ＭＰａ以下であれば実用上問題なく、さらには１．２

ＭＰａ以下が好ましい。

【００２７】

◎：１．２ＭＰａ以下、○：１．２ＭＰａ超３．５ＭＰａ以下、×：３．５ＭＰａ超

実施例１

ビス（２－ヒドロキシエチル）テレフタレートおよびそのオリゴマーが存在するエステル化反応装置にテレフタル酸とエチレングリコールのスラリー（エチレングリコール／テレフタル酸のモル比は１．２）を３時間連続的に供給した。スラリー供給中はエステル化反応装置内に０．２ＭＰａの圧力を加え、２５０℃でエステル化反応を行い、反応時間４時間でエステル化反応率９７．５％の直重法オリゴマーを得た。仕込んだ分のエステル化反応物を重縮合反応缶に移した。その直重法オリゴマーへ、生成する改質ポリエステルに対しリン酸を０．０１モル％添加し、７分後、三酸化アンチモンを０．０４重量％、ＩＲ１０１０を０．０８重量％、酢酸マンガンを０．０１重量％、酢酸リチウムを０．１１モル％添加した。その後、分子量１０００のポリエチレングリコールを４．０重量％添加し、ＳＩ成分を２．４モル％（Ｓ分として０．４％）となるように添加した。その後、二酸化チタン０．１重量％添加し、常圧から徐々に減圧し、２３０℃から２９０℃まで徐々に昇温するとともに、０．１ｋＰａ以下の高真空を維持して３時間、固有粘度が０．７０になるまで重縮合反応を行った。得られた改質ポリエステルの特性を表１に示す。

【００２８】

実施例２～７、比較例１、２、４、５

ＳＩ成分、リチウム原子、リン酸の含有量を表１の値とする以外は、実施例１と同様にして改質ポリエステルを製造した。得られた改質ポリエステルの特性を表１に示す。

【００２９】

【表１】

	X	Y	Z	Y／X	Y／Z	濾圧上昇		ポリマーb値	
						MPa	判定	−	判定
実施例１	2.4	0.11	0.010	0.046	11.0	1.2	◎	12.8	○
実施例２	2.4	0.14	0.022	0.058	6.4	3.3	○	9.5	◎
実施例３	2.4	0.03	0.006	0.013	5.0	0.9	◎	11.9	○
実施例４	1.8	0.09	0.010	0.050	9.0	3.1	○	11.3	○
実施例５	1.8	0.06	0.008	0.033	7.5	1.2	◎	11.1	○
実施例６	1.0	0.02	0.004	0.020	5.0	1.0	◎	13.5	○
実施例７	5.0	0.27	0.050	0.054	5.4	3.2	○	12.2	○
比較例１	2.4	0.24	0.010	0.100	24.0	14.3	×	16.2	○
比較例２	2.4	0.10	0.005	0.042	20.0	1.1	◎	15.1	×
比較例４	0.7	0.11	0.010	0.157	11.0	39.7	×	13.4	○
比較例５	5.2	0.40	0.020	0.077	20.0	10.7	×	15.3	×

表中、
Ｘ；Ｓｉ成分の物質量（モル数）
Ｙ；リチウム原子の物質量（モル数）
Ｚ；リン酸の物質量　（モル数）

【００３０】
表１から明らかなように、本発明による実施例は、いずれも濾圧が低くポリマー色調が優れているのに対し、比較例は濾圧が高いか、ポリマー色調に劣ることが分かる。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭６２－０８９７２５（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０３８４２１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－００２２６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２２７３１８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０８Ｇ ６３／６８８
Ｄ０１Ｆ１／００－６／９６，９／００－９／０４