

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-291237

(P2008-291237A)

(43) 公開日 平成20年12月4日(2008.12.4)

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
<b>CO8G 63/672 (2006.01)</b>		CO8G 63/672	4F071
<b>CO8J 5/18 (2006.01)</b>		CO8J 5/18	4J029

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2008-112647 (P2008-112647)	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成20年4月23日 (2008.4.23)	(72) 発明者	光永 弘幸 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2007-113844 (P2007-113844)	(72) 発明者	戸川 恵一朗 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
(32) 優先日	平成19年4月24日 (2007.4.24)	(72) 発明者	佐々木 浩尚 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	Fターム(参考)	4F071 AA47 AB19 AC04 AE22 AF45 AH04 AH07 AH12 BB06 BB07 BC01

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルエラストマー組成物及びその用途、並びにポリエステルエラストマー組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、耐熱性、機械的特性および色調、保香性に優れ、食品あるいは飲料用等の容器、包装材料や繊維として有利に使用しうるポリエステルエラストマーを提供することを目的とした。

【解決手段】 芳香族ジカルボン酸を主体とするジカルボン酸成分、1,4-ブタンジオールを主体とする分子量250未満のグリコール成分及び、分子量400~6000のポリアルキレングリコールとから得られるポリエステルエラストマー中に、遊離の芳香族ジカルボン酸が50ppm以下、遊離のブタンジオールが10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステルが10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステルが100ppm以下含有されていることを特徴とするポリエステルエラストマー組成物により解決できる。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

芳香族ジカルボン酸を主体とするジカルボン酸成分、1,4-ブタンジオールを主体とする分子量250未満のグリコール成分及び、分子量400～6000のポリアルキレングリコールとから得られるポリエステルエラストマー中に、遊離の芳香族ジカルボン酸が50ppm以下、遊離のブタンジオールが10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステルが10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステルが100ppm以下含有されていることを特徴とするポリエステルエラストマー組成物。

**【請求項 2】**

芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸であり、芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステルがテレフタル酸モノブチレングリコールエステルであり、芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステルがテレフタル酸ジブチレングリコールエステルであることを特徴とする請求項1に記載のポリエステルエラストマー組成物。

**【請求項 3】**

請求項1または2に記載のポリエステルエラストマー組成物を押出成形してなることを特徴とする繊維状物。

**【請求項 4】**

請求項1または2に記載のポリエステルエラストマー組成物を押出成形してなることを特徴とするシート状物。

**【請求項 5】**

請求項1または2に記載のポリエステルエラストマー組成物からなることを特徴とする成形体。

**【請求項 6】**

請求項4記載のシート状物を少なくとも一方向に延伸してなることを特徴とする延伸フィルム。

**【請求項 7】**

請求項1または2に記載のポリエステルエラストマー組成物の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物に関し、特に前記ポリエステルエラストマー中の遊離芳香族ジカルボン酸、遊離ブタンジオール、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステル含有量、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステル含有量が極めて少ない熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物に関するものであり、自動車、家電部品、包装材料を中心とした各種用途に好適なものである。

**【背景技術】****【0002】**

芳香族ポリエステルをハードセグメントとし、ポリアルキレングリコールをソフトセグメントとするポリエステル-ポリエーテル共重合体、即ちポリエステルエラストマーの製造法としては、ジカルボン酸ジエステル、グリコール、およびポリアルキレングリコールとを先ずエステル交換反応させ、次いで重縮合するエステル交換重合法やジカルボン酸、グリコール、およびポリアルキレングリコールをエステル化反応させ次いで重縮合するエステル化重合法が知られており、このエステル交換法やエステル化重合法によって得られたポリマー中に、遊離テレフタル酸、遊離ブタンジオール、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチルグリコールエステル含有量、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチルグリコールエステル含有量が多量に残存し、ポリマーの外観、耐熱性、フレバー性が低下することが問題視されている。また、このエステル交換重合法で製造されるポリエステルエラストマーは

10

20

30

40

50

、重縮合に要する時間が長く製造コスト面、および重縮合終了後のキャストイング（ポリマー取り出し）時に粘度低下が大きいことが問題視されている。

【特許文献1】特開平8-302000公報

【特許文献2】特開平8-100054公報

【特許文献3】特開昭57-117527公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決することにより、耐熱性、機械的特性および色調、保香性に優れ、食品あるいは飲料用等の容器、包装材料や繊維として有利に使用しうるポリエステルエラストマーを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は上記課題を解決するため、鋭意研究した結果、遂に本発明を完成するに到った。即ち本発明は、以下の通りである。

(1) 芳香族ジカルボン酸を主体とするジカルボン酸成分、1,4-ブタンジオールを主体とする分子量250未満のグリコール成分及び、分子量400~6000のポリアルキレングリコールとから得られるポリエステルエラストマー中に、遊離の芳香族ジカルボン酸が50ppm以下、遊離のブタンジオールが10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステルが10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステルが100ppm以下含有されていることを特徴とするポリエステルエラストマー組成物。

20

(2) 芳香族ジカルボン酸がテレフタル酸であり、芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステルがテレフタル酸モノブチレングリコールエステルであり、芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステルがテレフタル酸ジブチレングリコールエステルであることを特徴とする(1)に記載のポリエステルエラストマー組成物。

(3) (1)または(2)に記載のポリエステルエラストマー組成物を押出成形してなることを特徴とする繊維状物。

(4) (1)または(2)に記載のポリエステルエラストマー組成物を押出成形してなることを特徴とするシート状物。

30

(5) (1)または(2)に記載のポリエステルエラストマー組成物からなることを特徴とする成形体。

(6) (4)記載のシート状物を少なくとも一方向に延伸してなることを特徴とする延伸フィルム。

(7) (1)または(2)に記載のポリエステルエラストマー組成物の製造方法。

【発明の効果】

【0005】

本発明のポリエステルエラストマー組成物は、耐熱性に優れており、かつ色調および清澄度が高度に優れているので、成形体の耐熱性、色調、フレバー性に優れており要求の厳しい繊維、成形体、シート、延伸フィルムの原料として好適に用いることができる。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

以下、本発明を詳しく説明する。

【0007】

本発明における芳香族ジカルボン酸を主体とするジカルボン酸成分とは、その50モル%以上が芳香族ジカルボン酸又はそのジエステルであって、芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、ジフェニル-p, p'-ジカルボン酸、1,3-フエニレンジオキシジ酢酸、及びその機能的誘導体である。特に、テレフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカル

50

ボン酸、ジフェニル - p , p - ジカルボン酸が結晶化速度が早く成形性が良好な傾向にある。中でもコストパフォーマンスの点で、テレフタル酸が最も好ましい。更に、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマ - 酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体を 50 モル % 未満で用いることも出来る。芳香族ジカルボン酸以外の成分が好ましくは 50 モル % 未満、更に好ましくは 40 モル % 未満、最も好ましくは 30 モル % 未満で、50 モル % を超えるとポリエステルエラストマーの結晶性が低下する傾向にあり成形性、耐熱性が低下する傾向ある。

**【0008】**

本発明におけるポリアルキレングリコールとしては、分子量が 400 ~ 6000 で、また場合によりポリアルキレングリコールに他成分を共重合させた共重合体であってもよく、具体的なポリアルキレングリコールは、ポリエチレングリコール、ポリ 1, 3 - プロピレングリコール、ポリ 1, 2 - プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリネオペンチルグリコール、ポリ 3 - メチルペンタンジオール、ポリ 1, 5 - ペンタンジオール、ビス A - エチレンオキサイド付加物、ビス A - プロピレンオキサイド付加物、ビス S - エチレンオキサイド付加物等とその誘導体が上げられ、具体的な誘導体として、例えばポリネオペンチルグリコールとポリエチレングリコールとの共重合体等上げられる。

10

**【0009】**

ポリアルキレングリコールの分子量が 400 未満では得られるポリエステルエラストマーのブロック性が低下するため、ポリマーの融点・軟化点が低くなる。また、分子量が 6000 を超えると得られるポリエステルエラストマーが相分離し、不透明・パール状になる等の問題点がある。

20

**【0010】**

本発明で用いられる、1, 4 - ブタンジオールを主体とする分子量 250 未満のグリコールは、1, 4 - ブタンジオールを 60 モル % 以上含有することが好ましく、更に好ましくは 70 モル % 以上含有、最も好ましくは 80 モル % 以上含有することが望ましい。60 モル % 未満では、結晶性が低下し、成形性耐熱性が低下する傾向にある。

その他の分子量 250 未満のグリコールとしては、具体的にはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - ブチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオールなどが挙げられる。脂環族グリコールとしては 1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、1, 3 - シクロヘキサンジメタノール、1, 2 - シクロヘキサンジメタノール、3, 8 - ビスピドロキシメチルトリシクロジシカン、水素添加ビスフェノール A、水素添加ビスフェノール F、TCD グリコールなどが挙げられ、これらを単独又は 2 種類以上併用して使用できる、30 モル % 未満併用してもよく、分子量が 250 を超えると結晶性が低下して、成形性耐熱性が低下する傾向にある。

30

**【0011】**

発明の内容を損なわない範囲で、カルボン酸を付与しても良い、カルボキシル基の導入する方法としては、上記ポリエステル樹脂を重合した後に無水トリメリット酸、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水コハク酸、無水 1, 8 - ナフタル酸、無水 1, 2 - シクロヘキサンジカルボン酸などを後付加して酸価を付与、変性ポリエステルとしては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等で鎖延長する方法が挙げられる。さらに、本発明で用いる、芳香族系ポリエステル中に共重合して使用されるその他の共重合成分として、多官能化合物として、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ、グリコール成分として、グリセリン、ペンタエリスリトールを挙げることができる。以上の共重合成分の使用量は、芳香族系ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない

40

50

## 【 0 0 1 2 】

なお、ジカルボン酸又はそのジエステルからなる酸成分に対するグリコールのモル比は、1.2以上2.2以下が好ましい。特に、1.4以上2.0以下が好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

また、生成されたポリエステルエラストマーに対するポリテトラメチレングリコールとジカルボン酸成分からなるブロック繰り返し単位、即ち、ソフトセグメント単位の重量%は、要求される弾性特性に応じて選択できるが、一般には5~80重量%程度、特に、5~70重量%程度が好ましい。

## 【 0 0 1 4 】

本発明のポリエステルエラストマーからなる成形体の耐熱性や直接接触している飲料などの内容物の風味と該ポリエステル材質中に残留している遊離の低分子化合物含有量及びこれら化合物の内容物への溶出量との関係について鋭意検討を加えてきたが、その結果特定の低分子化合物だけではなく、グリコールをはじめとする下記の種々の遊離の低分子化合物が内容物中にごく微量ではあるが溶出して複合的に内容物の風味に影響し、更には耐熱性が低下することが分かった。

具体的には、遊離の低分子化合物の上限は、主として芳香族ジカルボン酸からなるポリエステルエラストマーにおいて、該ポリエステルに由来する遊離の芳香族ジカルボン酸が50ppm以下、遊離ブタンジオールが10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステル含有量が10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステル含有量が100ppm以下であれば、そのポリエステルエラストマー組成物から得られた容器などの内容物の風味や香りを長期に渡り保持することができ、更に耐熱性が向上する。

ここで、芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステルとは、芳香族ジカルボン酸の一方のカルボキシル基と1,4-ブタンジオールがエステル結合を介して結合した化合物であり、芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステルとは、芳香族ジカルボン酸の2つのカルボキシル基と2つの1,4-ブタンジオールがエステル結合を介して結合した化合物である。

## 【 0 0 1 5 】

ポリエステルに由来する遊離の芳香族ジカルボン酸が50ppm以下、遊離ブタンジオールが10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステル含有量が10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステル含有量が100ppm以下であるためには、重合反応後期及び重合反応完了直後の少なくとも一方で酸化防止剤を添加する必要がある。これにより、重合反応前に添加すると通常は重合反応中に失われてしまう酸化防止剤のラジカルトラップ機能が、失われずにポリマーの熱安定性に寄与したと考えられる。

## 【 0 0 1 6 】

本発明のポリエステルエラストマー組成物が、ポリエステルに由来する遊離の芳香族ジカルボン酸が50ppm以下、遊離ブタンジオールが10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステル含有量が10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステル含有量が100ppm以下であるためには、(1)重合反応後期及び重合反応完了直後の少なくとも一方で酸化防止剤を添加することに加え、(2)ジカルボン酸成分及び分子量250未満のグリコール成分から得られた数平均分子量5000~50000のポリエステルと、数平均分子量400~70000のポリテトラメチレングリコールを加熱混合して、あらかじめ還元粘度0.2dl/g以上に反応させたポリエステルエラストマーを薄膜蒸発器または横型二軸反応缶に移送して、230~255、2hPa以下でさらに重合反応を行う必要がある。

ここで、加熱混合した際には、数平均分子量5000~50000のポリエステルは溶解と同時に一部解重合が起こり、ポリテトラメチレングリコールとの反応が起こる。

原料としてジカルボン酸成分、分子量250未満のグリコール成分を用いた従来のDMT法やTPA法では、反応率を上げたり工程安定性の為に分子量250未満のグリコール

10

20

30

40

50

を過剰に添加する必要がある為、未反応物が残存して遊離物が多くなる。一方、上記(1)の実施により、重合反応前に添加すると通常は重合反応中に失われてしまう酸化防止剤の機能が維持できているので、反応缶からの取り出し時のポリマーの熱分解が少なくなり、遊離ジカルボン酸、遊離ジオール、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステル、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステルの生成が抑えられる。また、上記(2)の実施により、過剰の分子量250未満のグリコールの添加は必要なく、反応速度調整用に分子量250未満のグリコールを添加する場合であってもその添加量は少量である為に、遊離物が少なくなる。さらに、表面更新性の高い薄膜蒸発器または横型二軸反応缶で重合反応を行うため、反応時間の短縮が可能となり、熱分解による遊離ジカルボン酸、遊離ジオール、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステル、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステルの生成が抑えられる。

10

なお、上記(2)実施時に、酸化防止剤を添加しておくことは、加熱混合時や重合反応時の熱分解による遊離ジカルボン酸、遊離ジオール、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステル、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステルの生成が抑えられるので、好ましい態様である。

**【0017】**

遊離ジカルボン酸、遊離ジオールの下限値はそれぞれ0が望ましいが、遊離ジカルボン酸3ppm未満、遊離ジオール0.6ppm未満にするためには生産性を犠牲にして製造条件を設定する必要があり、好ましい態様ではない。

**【0018】**

本発明によれば、遊離の低分子化合物の上限は、主として芳香族ジカルボン酸からなるポリエステルエラストマーにおいて、該ポリエステルに由来する遊離の芳香族ジカルボン酸が50ppm以下、遊離ブタンジオールが10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステル含有量が10ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステル含有量が100ppm以下である。

20

**【0019】**

遊離の芳香族ジカルボン酸が50ppm以下、更に好ましくは40ppm以下であり、遊離のブタンジオールは10ppm以下、好ましくは8ppm以下であり、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステル含有量が10ppm以下、好ましくは8ppm以下であり、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステル含有量が100ppm以下、好ましくは90ppm以下である。

30

遊離の芳香族ジカルボン酸が50ppmを超え、遊離ブタンジオールが10ppmを超え、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステル含有量が10ppmを超え、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステル含有量が100ppmを越える場合には、このポリエステルエラストマーから得られた容器など中の内容物の風味や香りが非常に悪くなる傾向で、更に耐熱性が低下する傾向にある。

**【0020】**

ここで、数平均分子量5000~50000のポリエステルがポリブチレンテレフタレート(以後PBTと略すことがある)の場合は、前記の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステル、芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステルは、それぞれテレフタル酸モノブチレングリコールエステル、テレフタル酸ジブチレングリコールエステルである。

40

**【0021】**

また、数平均分子量5000~50000のポリエステルがポリブチレンナフタレート(以後PBNと略すことがある)の場合は、前記の芳香族ジカルボン酸モノブチレングリコールエステル、芳香族ジカルボン酸ジブチレングリコールエステルは、それぞれ対応する化合物である。

**【0022】**

重縮合触媒としてGe、Sb、Ti、Alの化合物が用いられるが、特にTi化合物単独またはこれとGe化合物の混合使用が好都合である。

50

## 【 0 0 2 3 】

Ti化合物としては、具体的には、例えば、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-プロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネートおよびそれらの部分加水分解物、酢酸チタン、蓚酸チタニル、蓚酸チタニルアンモニウム、蓚酸チタニルナトリウム、蓚酸チタニルカリウム、蓚酸チタニルカルシウム、蓚酸チタニルストロンチウム等の蓚酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン、チタンハロゲン化合物の加水分解物、シュウ化チタン、フッ化チタン、六フッ化チタン酸カリウム、六フッ化チタン酸アンモニウム、六フッ化チタン酸コバルト、六フッ化チタン酸マンガン、チタンアセチルアセトナート、チタンおよびケイ素あるいはジルコニウムからなる複合酸化物、チタンアルコキサイドとリン化合物の反応物等が挙げられる。Ti化合物は、生成ポリマー中のTi残存量として0.1~300ppmの範囲になるように添加する。

10

## 【 0 0 2 4 】

Ge化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム粉末または結晶性二酸化ゲルマニウムをグリコールに溶解した溶液を使用するのが好ましい。これらの重縮合触媒はエステル化工程中またはエステル交換工程中に添加することができる。Ge残存量として好ましくは10~1000ppm、より好ましくは13~900ppm、更に好ましくは15~800ppmである。

## 【 0 0 2 5 】

Al化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蓚酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウムn-プロポキサイド、アルミニウムiso-プロポキサイド、アルミニウムn-ブトキサイド、アルミニウムt-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジiso-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。Al化合物は、生成ポリエステルエラストマー中のAl残存量として5~500ppmの範囲になるように添加する。

20

30

## 【 0 0 2 6 】

また、本発明に係るポリエステルエラストマーの製造方法においては、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を併用してもよい。アルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される少なくとも1種であることが好ましく、アルカリ金属ないしその化合物の使用がより好ましい。アルカリ金属ないしその化合物を使用する場合、特にLi, Na, Kの使用が好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蓚酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、

40

50

ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*iso*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*tert*-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどとのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

【0027】

前記のアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、粉体、グリコール溶液等として反応系に添加される。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、生成ポリエステルエラストマー中のこれらの元素の残存量として1~100ppmの範囲になるように添加する。

【0028】

重縮合触媒としてAl化合物を用いる場合は、リン化合物と併用することが好ましい。

本発明で使用されるP化合物としては、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のリン化合物であることが好ましい。ポリエステルの重合時に、これらのリン化合物を用いることで触媒活性の向上効果及びポリエステルの熱安定性の向上効果が見られる。これらの中でも、ホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果及びポリエステルの熱安定性の向上効果が大きく好ましい。上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果及びポリエステルの熱安定性の向上効果が大きく好ましい。

【0029】

Sb化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。Sb化合物は、生成ポリエステルエラストマー中のSb残存量として好ましくは50~250ppmの範囲になるように添加する。その他の触媒としては、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジラウリレート等のスズ化合物、酢酸鉛などの鉛化合物が挙げられる。

【0030】

また、安定剤として、燐酸、ポリ燐酸やトリメチルフォスフェート等の燐酸エステル類等を使用するのが好ましい。これらの安定剤はテレフタル酸とエチレングリコールのスラリー調合槽からエステル化反応工程中に添加することができる。P化合物は、生成ポリマー中のP残存量として好ましくは5~100ppmの範囲になるように添加する。

【0031】

本発明におけるポリエステルエラストマー100重量部に対して、酸化防止剤を0.01~5重量部添加することが好ましい、更に好ましくは0.05~3重量部、最も好ましくは0.1~2重量部である。添加量が0.1重量部未満では、遊離物が増大する傾向にあり、5重量%超えると成形時に金型が汚れ成形性が低下する傾向にある。

具体的な添加方法として、重合開始前、重合反応中もしくは重合反応後に添加する方法が挙げられる。具体的には酸化防止剤としてはヒンダードフェノール系、硫黄系酸化防止剤、リン系等酸化防止剤を一種以上添加することができる。その他、公知のヒンダートアミン系、トリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、ニッケル系、サリチル系等の光安定剤、帯電防止剤、滑剤、過酸化物等の分子調整剤、金属不活性化剤、有機及び無機系の核剤、中和剤、制酸剤、防菌剤、蛍光増白剤、充填剤、難燃剤、難燃助剤等を一種以上添加することができる。

【0032】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤

本発明におけるヒンダードフェノール系酸化防止剤としては、3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-トルエン、*n*-オクタデシル-(4'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキス[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]、チオジエチレンビス[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]、オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネ

10

20

30

40

50

ート、テトラキス[メチレン-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]メタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6'-トリス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、カルシウム(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシ-ベンジル-モノエチル-フォスフェート)、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,9-ビス[1,1-ジメチル-2-{-(3-t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、ビス[3,3-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-t-ブチルフェニル)酪酸]グリコールエステル、トコフェロール、2,2'-エチリデンビス(4,6-ジ-t-ブチルフェノール)、N,N'-ヘキサノー-1,6-ジイルビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオナミド)、1,3,5-ビス[2,4-ビス(1,1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル]エチルエステル垂リン酸、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)[1,1-ピフェニル]-4,4'-ジイルビスホスフォナイト、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2,2'-オキサミドビス[エチル-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]、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリス(3',5'-ジ-t-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-S-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)-トリオン、1,3,5-トリス(4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)イソシアヌレート、3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシヒドロシナミックアシドトリエステルウイズ-1,3,5-トリス(2-ヒドロキシエチル)-S-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)等を挙げることができる。

10

20

30

40

50

### 【0033】

#### 硫黄系酸化防止剤

本発明における硫黄系酸化防止剤としては、ジラウリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ジミリスチル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ジステアリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ラウリルステアリル-3,3'-チオジプロピオン酸エステル、ジオクタデシルサルファイド、ペンタエリスリトール-テトラ(ラウリル-チオプロピオネート)エステル等を挙げることができる。

#### リン系酸化防止剤

リン系酸化防止剤としては、トリス(ミックسد、モノ及びジノリルフェニル)フォスファイト、トリス(2,3-ジ-t-ブチルフェニル)フォスファイト、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-t-ブチルフェニル-ジ-トリデシル)フォスファイト、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ジ-トリデシルフォスファイト-5-t-ブチルフェニル)ブタン、ビス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイト、テトラキス(2,4-ジ-t-ブチルフェニル)-4,4'-ピフェニレンフォスファイト、ビス(2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイト、2,2'-エチリデン-ビス(4,6-ジ-t-ブチルフェニル)-2-エチルヘキシル-フォスファイト、ビス(2,4,6-ジ-t-ブチルフェニル)ペンタエリスリトール-ジ-フォスファイト、トリフェニルホスファイト、ジフェニルデシルホスファイト、ジデシルフェニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリオクタデシルフォスファイト、トリノニルフェニルホスファイト、トリドデシルトリチオホスファイト等を挙げることができる。

### 【0034】

#### ヒンダードアミン系光安定剤

本発明におけるヒンダードアミン系としては、琥珀酸ジメチルと1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペロジンの重縮合物、ポ

リ[[6-(1,1,3,3-テトラブチル)イミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル]ヘキサメチレン[(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミル]]、2-n-ブチルマロン酸のビス(1,2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミンと1,2-ジブプロモエタンとの重縮合物、ポリ[(N,N'-ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)ヘキサメチレンジアミン)-(4-モノホリノ-1,3,5-トリアジン2,6-ジイル)-ビス(3,3,5,5-テトラミチルピペラジノン)、トリス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)-ドデシル-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、トリス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)-ドデシル-1,2,3,4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート、1,6,11-トリス[{4,6-ビス(N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン-4-イル)アミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル}アミノ]ウンデカン、1-[2-[3-5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-2,2,6,6-テトロメチルピペリジン、8-ベンジル-7,7,9,9-テトラメチル-3-オクチル-1,3,8-トリアザスピロ[4,5]ウンデカン-2,4-ジオン、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン-2,4-ビス[N-ブチル-N-(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アミノ]-6-クロロ-1,3,5-トリアジン縮合物等を挙げることができる。

10

20

【0035】

本発明におけるトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、ニッケル系、サリチル酸系等の光安定剤としては、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン、p-t-ブチルフェニルサリシレート、2,4-ジ-t-ブチルフェニル-3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート、2-(2'-ヒドオキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-t-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2,5-ビス-[5'-t-ブチルベンゾキサゾリル(2)]-チオフェン、[ビス(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)モノエチルエステル]ニッケル塩、2-エトキシ-5-t-ブチル-2'-エチルオキサリクアシッド-ビス-アニリド85~90%と2-エトキシ-5-t-ブチル-2'-エチル-4'-t-ブチルオキサリクアシッド-ビス-アニリド10~15%の混合物、2-(3,5-ジ-t-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス( , -ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-エトキシ-2'-エチルオキサリクアシッドビスアニリド、2-[2'ヒドオキシ-5'-メチル-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタルイミド-メチル)フェニル]ベンゾトリアゾール、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-メトキシフェニル)メタン、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-i-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシルオキシベンゾフェノン等を挙げることができる。

30

40

【0036】

帯電防止剤

本発明における帯電防止剤としては、グリセリン脂肪酸(C8~C22)エステル、ソルビタン脂肪酸(C8~C22)エステル、プロピレングリコール脂肪酸(C8~C22)エステル、シヨ糖酸脂肪酸(C8~C22)エステル、クエン酸モノ(ジ又はトリ)ステアリルエステル、ペンタエリスリトール脂肪酸(C8~C18)エステル、トリメチロールプロパ

50

ン脂肪酸 (C<sub>8</sub> ~ C<sub>18</sub>) エスエル、ポリグリセリン脂肪酸 (C<sub>8</sub> ~ C<sub>22</sub>) エステル、ポリオキシエチレン (20 モル) グリセリン脂肪酸 (C<sub>12</sub> ~ C<sub>18</sub>) エステル、オイリオキシエチレン (20 モル) ソルビタン脂肪酸 (C<sub>12</sub> ~ C<sub>18</sub>) エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸 (C<sub>8</sub> ~ C<sub>22</sub>) エステル、ポリオキシエチレン脂肪アルコール (C<sub>12</sub> ~ C<sub>20</sub>) エーテル、ポリオキシエチレン (4 ~ 50 モル) アルキル (C<sub>4</sub> 以上) フェニルエーテル、N, N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) 脂肪 (C<sub>8</sub> ~ C<sub>18</sub>) アミン、脂肪酸とジエタノールアミンによる縮合生成物、ポリオキシプロピレンポリオキシエチレンブロックポリマー、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの非イオン性界面活性剤；アルキル (C<sub>10</sub> ~ C<sub>20</sub>) スルホン酸塩 (Na, K, NH<sub>4</sub>)、アルキルナフタリンスルホン酸塩 (Na)、ソジウムジアルキル (C<sub>4</sub> ~ C<sub>16</sub>) スルホンサクシネート、アルキル (C<sub>8</sub> ~ C<sub>20</sub>) サルフェート (Na, K, NH<sub>4</sub>)、脂肪酸 (C<sub>8</sub> ~ C<sub>22</sub>) 塩 (Na, K, NH<sub>4</sub>) 等の陰イオン性界面活性剤；N - アシル (C<sub>8</sub> ~ C<sub>18</sub>) ギャルコシネート等の両イオン性界面活性剤；ポリアクリル酸及びそのナトリウム塩等のその他の助剤等を挙げることができる。

10

## 【0037】

## 滑剤

本発明の樹脂組成物中に配合することができる滑剤としては、ヘキシルアミド、オクチルアミド、ステアリンアミド、オレイルアミド、エルシルアミドエチレンビスステアリンアミド、ラウリンアミド、ベヘニルアミド、メチレンビスステアリンアミド、リシノールアミド等の炭素数 3 ~ 30 の飽和或いは不飽和脂肪族アミド及びその誘導体；ブチルステアレート、イソブチルステアレート等の炭素数 3 ~ 30 の飽和或いは不飽和脂肪族エステル及びその誘導体；市販のシリコーン離型剤シリコーンオイル、シリコーンガム等のシリコーン化合物；市販のフッ素系離型剤、4フッ化エチレン等のフッ素系化合物等を挙げることができる。

20

## 【0038】

## 金属不活性剤

本発明の樹脂組成物中に配合することができる金属不活性剤としては、3 - N' - サリチロイルアミノ - 1, 2, 4 - トリアゾール、サリチルアルデヒド、サリチルヒドラジン、N, N' - ビス - [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、オキサリル - ビス [ベンジリデンヒドラジド]、9, 10 - ジヒドロ - 9 - オキサ - 10 - ホスファフェナントレン - 10 - オキサイド、3, 4, 5, 6 - ジベンゾ - 1, 2 - オキサフォスファン - 2 - オキサイド、トリス [2 - t - ブチル - 4 - チオ (2' - メチル - 4' - ヒドロキシ - 5 - t - ブチル) フェニル - 5 - メチル] フェニルフォスファイト、2, 2' - オキサミド - ビス - [エチル - 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] 等を挙げることができる。

30

## 【0039】

## 核剤

本発明の樹脂組成物中に配合することができる核剤としては、1, 3, 2, 4 - ジ - ベンジリデン - ソルビトール、1, 3, 2, 4 - ジ - ジ - (p - メチル - ベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4 - ジ - (p - エチル - ベンジリデン) ソルビトール、1, 3, 2, 4 - ジ - (2', 4' - ジ - メチル - ベンジリデン) ソルビトール、1, 3 - p - クロロ - ベンジリデン - 2, 4 - p - メチル - ベンジリデン - ソルビトール、1, 3, 2, 4 - ジ - (p - プロピル - ベンジリデン) ソルビトール、アルミニウム - モノ - ヒドロキシ - ジ - p - t - ブチルベンゾエート、ソジウム - ビス (4 - t - ブチルフェニル) フォスフェート、ソジウム - 2, 2' - メチレン - ビス - (4, 6 - ジ - t - ブチル - フェニル) フォスフェート、タルク、安息香酸ナトリウム、リチウム - 2, 2' - メチレン - ビス - (4, 6 - ジ - t - ブチルフェニル) フォスフェート等を挙げることができる。

40

## 【0040】

## 中和剤及び制酸剤

本発明の樹脂組成物中に配合することができる中和剤及び制酸剤としては、リチウムス

50

テアレート、1, 2 - ヒドロキシリチウムステアレート、ステアロイル乳酸ナトリウム、ステアリン酸ソーダ、ステアリン酸カリウム、ベヘン酸リチウム、モンタンリチウム、ベヘン酸ナトリウム、モンタン酸ナトリウム、ステアリル乳酸カルシウム、ベヘン酸カルシウム、モンタン酸カルシウム、ステアリン酸カドニウム、ラウリル酸カドミウム、リシノール酸カドミウム、ナフテン酸バリウム、2 - エチルヘキソイン酸バリウム、ステアリン酸バリウム、2 - エチルヘキソイン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリル酸カルシウム、リシノール酸カルシウム、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛、リシノール酸亜鉛、2 - エチルヘキソイン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、二塩基性ステアリン酸鉛、ナフテン酸鉛、ステアリン酸錫、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム等の高級脂肪酸、アルキル乳酸のアルカリ又はアルカリ土類金属塩；塩基性マグネシウム・アルミニウム・ハイドロオキシ・カーボネート・ハイドレート（ハイドロタルサイト）、塩基性ゼオライト、エピクロルヒドリンとビスフェノール A 重合体類、エポキシ化大豆油類、エポキシ化脂肪化モノエステル類、エポキシ化脂環式脂肪酸エステル類、ポリカルボジイミド類、イソシアネート系化合物等を挙げることができる。

10

#### 【0041】

##### 充填剤

本発明の樹脂組成物中に配合することができる充填剤としては、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化クロム（3価）、酸化鉄、酸化亜鉛、シリカ、珪藻土、アルミナ繊維、酸化アンチモン、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト、酸化ベリリウム、軽石、軽石バルーン等の酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム等の塩基性物又は水酸化物；炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム、ドロマイト、ドーソナイト等の炭酸塩；硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム、塩基性硫酸マグネシウム等の（亜）硫酸塩；珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、珪酸カリウム、珪酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、モンモリロライト、ガラスバルーン、ガラスビーズ、ペントナイト等の珪酸塩；カオリン（陶土）、パーライト、鉄粉、銅粉、鉛粉、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化珪素繊維、黄銅繊維、チタン酸カリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、硼酸亜鉛、硼酸アルミニウム、メタ硼酸バリウム、硼酸カルシウム、硼酸ナトリウム等を挙げることができる。

20

30

##### 難燃剤

本発明の難燃剤としては、限定はされないが、アンチモン系にハロゲン系を添加するタイプ、ノンハロゲン系ではポリリン酸系、金属水酸化物系等が挙げられる。

具体的には、アンチモン化合物としては三酸化アンチモン、四酸化アンチモン、五酸化アンチモン代表で上げられる。

ハロゲン系としては臭素系難燃剤、塩素系難燃剤等があり、臭素系難燃剤の具体的代表例としてはデカブロモジフエニルエーテル、ヘキサブプロモベンゼン、ヘキサブプロモシクロドデカン、テトラブプロモビスフェノール A、テトラブプロモビスフェノール A - テトラブプロモビスフェノール A ・ジグリシジルエーテルコポリマーが挙げられる。塩素系難燃剤の具体的代表例としては塩素化パラフィン、パークロロシクロドデカンがある。

40

ポリリン酸系具体的代表例としては、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸メラミンが挙げられる。

金属水酸化物系（金属水和物と言う場合もある）としては、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等が挙げられる。

#### 【0042】

本発明のポリエステルエラストマーは、溶融重縮合を熱履歴を加えずに実施するために、第一段反応として芳香族を主体とするジカルボン酸成分及び1, 4 - ブタンジオールを主体とする分子量250未満のグリコール成分に酸化防止剤を添加しておき、直接反応させて水を留去しながらエステル化した後、減圧下にて、重縮合を行う直接エステル化法に

50

より製造される。更に極限粘度を増大させて取り出し時に酸化防止剤を添加することで熱履歴を抑えたポリエステルを得ることができる。更に第二段反応として、上記得られたポリエステルを分子量400～6000のポリアルキレングリコール中に溶解し、更に減圧下に重縮合を行うエステル化交換法により製造される。更には溶融重縮合終了後溶融状態で酸化防止剤を添加した後に取り出すことが好ましく、更にチップ化するため、細孔から押し出すまでの間、出来るだけ低温度で短時間の条件下に溶融状態で保持することにより得られる。

#### 【0043】

具体的な生産方法としては、芳香族を主体とするジカルボン酸成分及び1,4-ブタンジオールを主体とする分子量250未満のグリコール成分に好ましくは酸化防止剤を添加し160～210にて直接反応させて水を留去しながらエステル化した後、240～260で真空度は600～0.1 Torrで反応を行う。回分式装置での重縮合の場合は、最終段階の重縮合反応を240～260、5～0.1 Torrの減圧下に1.5時間以内に終了すべきである。また連続式装置で重縮合を行う場合は、最終の重縮合反応は240～260、5～0.1 Torrの条件で2時間以内に終了することが重要である。また、溶融重縮合終了後に溶融状態での保持条件は、240～250で60分以内、好ましくは50分以内、更に好ましくは40分以内にすべきである。260以上の高温で重縮合を行ったり、2時間以上の長時間の重縮合を行う場合には、上記の遊離のモノマ-等の低分子化合物の含量が前記の制限以上になり、得られるポリエステルエラストマーの着色や包装材料の内容物の風味や臭い耐熱性が非常に悪くなる傾向にある。得られたポリエステルに分子量400～6000のポリアルキレングリコール中に130から220まで2時間掛けて昇温し、常圧エステル交換反応を行った。次いで、220から245まで1時間掛けて昇温し、2 h Pa以下に減圧し、245で所定の溶融粘度まで重合反応を行った。最終の重縮合反応は240～260、5～0.1 Torrの条件で1時間以内に終了することが重要である。また、溶融重縮合終了後の溶融状態で酸化防止剤を添加した後に取り出すことが好ましい。

溶融重縮合終了後、酸化防止剤を添加後する方法としては、例えば、溶融重縮合終了後、酸化防止剤を重合釜に投入し、攪拌混合する方法や溶融重縮合終了後に溶融樹脂を直接押出機に供給しこれと別に押出機に供給した酸化防止剤とを混合する方法等が挙げられ、その際は常圧でも問題ないが、添加後減圧にてブレンドする方法が好ましい。

溶融重縮合終了後、一旦冷却後レジンにして更に押し出し機等で再溶融する際に酸化防止剤を添加した場合は上記の遊離のモノマ-等の低分子化合物の含量が前記の制限以上になり、得られるポリエステルエラストマーの着色や包装材料の内容物の風味や臭くなり、耐熱性が非常に悪くなる傾向にある。更に保持条件は、240～250で60分以内、好ましくは50分以内、更に好ましくは40分以内にすべきである。260以上の高温で重縮合を行ったり、2時間以上の長時間の重縮合を行う場合には、上記の遊離のモノマ-等の低分子化合物の含量が前記の制限以上になり、得られるポリエステルエラストマーの着色や包装材料の内容物の風味や臭くなり、耐熱性が非常に悪くなる。

#### 【0044】

エステル交換触媒、エステル化触媒、重縮合触媒としてGe、Sb、Tiの化合物が用いられるが、特にTi化合物が好都合である。チタン化合物は、アルコールやグリコールに溶解し使用することが好ましく、特に好ましくは、チタンブトキサイドを1-ブタノールに溶解し、エステル化及び/又はエステル交換前に添加するのが好ましい。また、TiとGeを併用することも好ましくGe化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム粉末または結晶性二酸化ゲルマニウムをグリコールに加熱溶解した溶液を使用するのが好ましい。

#### 【0045】

前記ポリエステル溶融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、溶融重縮合反応は1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。固相重合反応は、溶融重縮合反応と同様

10

20

30

40

50

、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。溶融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

【0046】

このようにして得られるポリエステルエラストマーは、従来のエステル交換重合法やエステル化重合法で得られたポリマーと比較して、遊離物が少なく、フレバー性、耐熱性を損なうこともなく、ポリマー色調も良好で、かつ従来のエステル交換重合法、エステル化重合法と比べて生産性がよく、製造コスト面で有利である。

【実施例】

【0047】

以下、実施例によって本発明を詳述する。なお、本例中のポリマー（ポリエステルエラストマー）特性は次の方法で測定した。また、例中の「部」は重量部を意味する。

(1) 還元粘度（以下「sp/c」と略すことがある）

ポリマー20mgを10mlの混合溶媒（フェノール/テトラクロロエタン = 60/40重量比）に溶解し、オストワルド粘度計を使用して30℃で測定する。

(2) ポリエステルエラストマーの外観着色の程度

ポリエステルエラストマーレジンを目視判定した。

：ほとんど着色なし

：やや黄色着色あり、あるいは灰色あり

x：著しく黄色着色あり

(3) 遊離のブチレングリコ-ル含量（以下「BD含量」と略すことがある）

樹脂ペレット試料をヘキサフルオロイソプロパノ-ル/クロロフォルム混合液に溶解し、次いで水を加えて均一化する。水相を濾過した溶液についてガスクロマトグラフ法によりBDを定量した。

(4) 遊離のモノマ-等低分子化合物含量

樹脂ペレット試料をヘキサフルオロイソプロパノ-ル/クロロフォルム混合液に溶解し、さらにクロロフォルムを加え希釈する。これにメタノ-ルを加えてポリマ-を沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固しジメチルフォルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法により定量した。

(5) 耐熱性

ポリマーを空気雰囲気下で250℃に5分間溶融させ、着色度を(2)の方法にて測定を実施した。

(6) 官能試験（フレバー性）

ヤマト科学製真空乾燥器DP61型を用いて予め減圧乾燥したポリエステルエラストマーチップを用い、成形中にチップの吸湿を防止するために、成形材料ホッパー内は乾燥不活性ガス（窒素ガス）パージを行った。

M-150C(DM)射出成形機による可塑化条件としては、フィードスクリュウ回転数 = 70%、スクリュウ回転数 = 120rpm、背圧0.5MPa、シリンダー温度はホッパー直下から順に45℃、240℃、以降ノズルを含め245℃に設定して段付き成形板を成形し3mm板を切り出し、これに70%のイオン交換水を入れ30分保持後、室温へ冷却し1ヶ月間放置し、開栓後風味、臭い等の試験を行った。比較用のブランクとして、イオン交換水を使用。官能試験は10人のパネル-により次の基準により実施し、平均値で比較した。

0：異味、臭いを感じない。1：ブランクとの差をわずかに感じる。2：ブランクとの差を感じる。3：ブランクとのかなりの差を感じる。4：ブランクとの非常に大きな差を感じる。

【0048】

実施例1

精留塔付反応機にDMT（テレフタル酸ジメチルエステル）36.9kg、BD（ブタンジール）37.7kg、酸化防止剤IRGANOX1330（日本チバガイギー社製）150g、TBT（テトラブチルチタネート）60gを仕込み、130℃から220℃ま

10

20

30

40

50

で2時間掛けて昇温し、常圧エステル交換反応を行った。次いで、220 から245  
まで1時間掛けて昇温し、2hPa以下に減圧し、245 で所定の熔融粘度まで重合反  
応を行った。得られたポリエステルの還元粘度は1.10dl/gであった。

得られたポリエステル樹脂41.8kgとPTMG(ポリテトラメチレングリコール、  
数平均分子量1000)を36.5kg、酸化防止剤IRGANOX1330を150g  
、チタンテトラブトキシ(TBT)を41g反応缶に仕込み、130 から245 まで  
1時間かけて昇温、上記ポリエステルがPTMG中に溶解するのを確認と同時に2hPa  
以下に減圧した。その後、2hPa以下で245 で所定の熔融粘度まで重合を行った後  
、酸化防止剤としてIRGANOX1098(日本チバガイギー社製)375gを同反応  
缶に仕込み2hPa以下まで減圧し、5分間混合した。混合後、キャストイングしてポリ  
マーをペレット化し、回収した。得られたポリエステルエラストマーの還元粘度は1.9  
0dl/g、組成PTA//BD//PTMG=100//81.0/19.0(モル比)  
、遊離の芳香族ジカルボン酸が38ppm、遊離ブタンジオールが6ppm、遊離の芳香  
族ジカルボン酸モノブチルグリコールエステル含有量が5ppm、遊離の芳香族ジカルボ  
ン酸ジブチルグリコールエステル含有量が88ppmで、色調、耐熱性、フレバー性が良  
好であった。

【0049】

実施例2~11

実施例1と同様に実施例2~11のポリエステルエラストマーを合成しポリマー特性を  
測定した所、色調、耐熱性、フレバー性が良好であった。表1、2に示す。

【0050】

比較例1~4

ポリエステルの重合装置にDMTを36.9kg、BGを25.8kg、PTMG(数  
平均分子量1000)を36.5kg、酸化防止剤IRGANOX1330を150g、  
チタンテトラブトキシ(TBT)を60g仕込み、130 から230 まで2時間かけ  
て昇温し、常圧エステル交換反応を行った。次いで1時間かけて徐々に245 へ昇温、  
10hPaまで減圧して初期重合を行った。更に、2hPa以下に減圧し、245 で所  
定の熔融粘度まで後期重合を行った後、ポリマーをペレット化し、回収した。得られたポ  
リエステルエラストマーの組成はPTA//BG//PTMG=100//81.1/18  
.9(モル比)、還元粘度は1.40dl/g、遊離の芳香族ジカルボン酸が100pp  
m、遊離ブタンジオールが30ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸モノブチルグリコ  
ールエステル含有量が38ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸ジブチルグリコールエ  
ステル含有量が160ppmで、色調が若干劣っており、耐熱性、フレバー性ともに劣っ  
ていた。比較例1と同様に比較例2~4のポリエステルエラストマーを合成しポリマー特  
性を測定した所、色調が若干劣っており、耐熱性、フレバー性がいずれも不良であった。  
表3に示す。

【0051】

10

20

30

【 表 1 】

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	
		1	2	3	4	5	6	6	
モ ル %	酸性分 *)	100							
	グリコール 成分 **)	81.0	87.5	92.3	87.5	93.5	97.0		
酸化防止剤 IRGANOX1330(重量部)		0.2							
ポリア ル キ レ ン グ リ コ ール * *)	ポリテトラメチレングリコール 数平均分子量1000	19.0	12.5	7.7					
	ポリテトラメチレングリコール 数平均分子量2000				12.5				
	ポリエチレングリコール 数平均分子量1000					6.5			
	ポリ1,2-プロピレングリコール 数平均分子量1000						3.0		
	酸化防止剤 IRGANOX1098(重量部)	0.5	0.1	0.5	0.5	0.3	4.0		
ポリエステルエ ラストマーの特 性	$\eta_{sp}/c$ (dl/g)	1.90	1.95	1.98	1.90	1.89	1.99		
	融点(°C)	187	204	212	204	200	188		
	遊 離 物	テレフタル酸	38	48	40	35	32	25	
		ブタンジオール	6	9	7	7	7	4	
	テレフタル酸モノブチレングリコールエステル	5	8	8	7	6	3		
	テレフタル酸ジブチレングリコールエステル	88	95	87	88	80	60		
	色調	○	○	○	○	○	○		
	耐熱性	○	○	○	○	○	○		
	官能試験(フレバー性)	○	○	○	○	○	○		

\*) 表中の酸性分とは芳香族を主体とするジカルボン酸成分を示す。

\*\*) 表中のグリコールとは1,4-ブタンジオールを主体とする分子量250未満のグリコール成分を示す。

\*\*\*) 表中のポリアルキレングリコールとは分子量400~6000のポリアルキレングリコールを示す。

【 0 0 5 2 】

【 表 2 】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	
酸性分 *)	テレフタル酸	90	100	100	100	
	イソフタル酸	10				
	2.6-ナフタレンジカルボン酸		100			
	グリコール成分 **)	91.0	81.0	72.9	72.9	72.9
モ ル %	エチレンジグリコール			8.1		
	1.2-プロパンジオール				8.1	
	1.3-プロパンジオール					
酸化防止剤 IRGANOX1330(重量部) 0.2						
ポリアルキレ ングリコール ***)	ポリテトラメチレンジグリコール 数平均分子量1000					
酸化防止剤 IRGANOX1098(重量部)						
ポリエステルエラス トマーの特性	$\eta_{sp}/c$ (dl/g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	融点(°C)	1.90	1.95	1.90	1.92	1.92
遊 離 物	芳香族ジカルボン酸	190	200	180	170	187
	ブタンジオール	37	39	38	38	38
	芳香族ジカルボン酸モノブチレンジグリコールエステ ル	8	7	8	8	7
	芳香族ジカルボン酸ジブチレンジグリコールエステ ル	6	5	6	5	6
	芳香族ジカルボン酸ジブチレンジグリコールエステ ル	79	80	78	70	78
	色調	○	○	○	○	○
	耐熱性	○	○	○	○	○
	官能試験(フレバー性)	○	○	○	○	○

\*) 表中の酸性分とは芳香族を主体とするジカルボン酸成分を示す。  
 \*\*) 表中のグリコールとは1,4-ブタンジオールを主体とする分子量250未満のグリコール成分を示す。  
 \*\*\*) 表中のポリアルキレンジグリコールとは分子量400~6000のポリアルキレンジグリコールを示す。

【 0 0 5 3 】

【表 3】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
酸成分	100	90		100
モル		10		
%			100	
グリコー	81.1	90.0	80.0	80
ル成分				
モル	18.9	10.0		10.0
%			20.0	
	Ti	Ti	Ti	Ti
	0.5	0.4	0.5	0.2
	1.98	1.99	1.90	1.90
	187	190	218	190
	80	88	89	90
	15	17	19	20
	18	18	20	20
	120	110	109	110
	Δ~O	Δ~O	Δ~O	Δ~O
	x	x	x	x
	4	4	4	4

10

20

30

40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0054】

本発明のポリエステルエラストマー樹脂は、耐熱性、成形性、機械的特性および保香性に優れ、自動車、家電部品、包装材料を中心とした各種用途に好適なものである。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AC03 AD06 AE03 BA05 BF08 BF25 CB06A CF06 JB19  
JD08 JE18 KC02 KD01 KD07 KE05 LA01