

(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2015-67622

(P2015-67622A)

(43) 公開日 平成27年4月13日(2015.4.13)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C O 8 G 63/64 (2006.01)	C O 8 G 63/64	4 J O 2 9
C O 8 G 63/78 (2006.01)	C O 8 G 63/78	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2013-200183 (P2013-200183)	(71) 出願人	000005968
(22) 出願日	平成25年9月26日 (2013. 9. 26)		三菱化学株式会社
			東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
		(72) 発明者	松園 真一郎
			三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内
		(72) 発明者	倉田 保
			三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐熱性及び、成形時の熱安定性に優れたポリエステルの製造に関し、経済的、かつ、安定した製造方法を提供すること。

【解決手段】ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分(a)並びに下記式(A)及び/又は(B)を構成単位とするポリカーボネートジオール(b-1)及び(b-1)以外のジオール(b-2)を含有するジオール成分(b)をエステル化反応及び/又はエステル交換反応し、その後重縮合反応を行うポリエステルの製造方法において、該ポリカーボネートジオール(b-1)をエステル化反応及び/又はエステル交換反応開始以降、重縮合反応終了までの間に添加することを特徴とするポリエステルの製造方法。

【選択図】なし

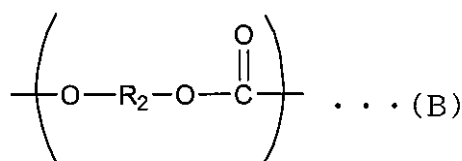
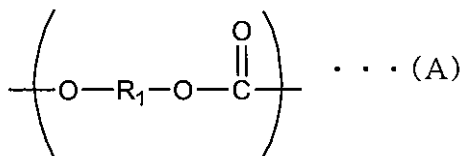
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分 (a) 並びに下記式 (A) 及び / 又は (B) を構成単位とするポリカーボネートジオール (b - 1) 及び (b - 1) 以外のジオール (b - 2) を含有するジオール成分 (b) をエステル化反応及び / 又はエステル交換反応し、その後重縮合反応を行うポリエステル製造方法において、該ポリカーボネートジオール (b - 1) をエステル化反応及び / 又はエステル交換反応開始以降、重縮合反応終了までの間に添加することを特徴とするポリエステルの製造方法。

【化 1】

10



20

(上記式 (A) 中、 R_1 は炭素数 2 ~ 炭素数 7 の置換又は無置換のアルキレン基を、上記式 (B) 中、 R_2 は炭素数 8 ~ 炭素数 20 の置換又は無置換のアルキレン基を示す。)

【請求項 2】

前記ポリカーボネートジオールの平均分子量が 700 ~ 1,500 以下である請求項 1 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 3】

前記式 (A) で表される化合物に由来する構成単位と前記式 (B) で表される化合物に由来する構成単位との割合がモル比率で 1 : 99 ~ 99 : 1 である請求項 1 又は 2 に記載のポリエステルの製造方法。

30

【請求項 4】

前記ポリエステルのジオール成分 (b - 2) が 1,4-ブタンジオールである請求項 1 乃至 3 に記載のポリエステルの製造方法。

【請求項 5】

前記式 (B) 中の R_2 が直鎖デシレン基である請求項 1 乃至 4 に記載のポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエステルの製造方法に関する。詳しくはポリエステルの重合反応途中でポリカーボネートジオールを添加、反応させるポリエステルの製造方法であり、また、耐熱性に優れ、成形条件下の熱安定性に優れたポリエステルの製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

ポリエステル樹脂は、その優れた機械的性質と化学的性質から、工業的に重要な位置を占めている。例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート (以下、PBT と表すことがある) などの芳香族ポリエステル樹脂は、耐熱性、耐薬品性に優れた樹脂で、成形加工の容易さと経済性から、繊維、フィルム、シート、ボトル、電気電子部品、自動車部品、精密機器部品などの押出用途、射出用途等の分野で広く使用されている。しかし、近年、ポリエステルの基本特性をそのままに、柔軟性や低温特性、そして耐

50

衝撃性といった新たな機能を付与したポリエステルが求められるとともに、さらにはそのようなポリエステルの効率的に製造することが望まれている。

【 0 0 0 3 】

P B Tにおいて、その物性改質のため、これまで数多くの共重合化の検討がなされてきたが、実用化に至るケースは極めて限定的であった。共重合成分がP B T鎖中にランダム的に組み込まれやすく、ポリマーの融点降下や結晶化速度の低下を引き起こし、P B Tの耐熱性、成形性等の長所を打ち消す方向に作用するためである。

共重合成分がP B T鎖にブロック的に組み込まれた場合、導入したモル分率に対する融点降下が小さいため、P B Tの耐熱性を低下させずに物性改質を行うことができる。その代表的な例として、ポリトラメチレンエーテルグリコール（以下、P T M Gと表すことがある）が挙げられる。P B Tの結晶性ポリエステルのハードセグメントとして、ソフトセグメントであるP T M Gを共重合化することで、P B Tに柔軟性を付与することができ、現在ではフィルム分野で多く使用されている。その他、ソフトセグメントとして、アジペート系エステルやポリカプロラクトンなどの原料を用いた例も報告されており、その興味深い機械特性から、フィルム、シートや電気電子部品、自動車部品等、様々な用途で実用化されている。

【 0 0 0 4 】

また、近年ではポリエステルカーボネートを用いたP B Tの物性改質も行われている。ポリエステルが持つ耐薬品性にポリカーボネート樹脂の優れた耐衝撃性、耐熱性を付与したポリエステルの検討例が種々報告されており、中でも原料としてポリカーボネートジオールを用いた製造例が広く知られている。

しかしながら、ポリカーボネートの高いエステル交換反応性のため、ブロック性の低いポリエステルが得られやすく、融点の低下を引き起こすため、耐熱性の観点から十分とはいえなかった。

【 0 0 0 5 】

これらの課題を解決すべく、特許文献1では、ポリエステルの耐熱性を向上させる目的で、ポリカーボネートセグメントのブロック性を高めるため、ハードセグメントを形成するポリエステルのヒドロキシル末端基濃度に応じ、適宜、用いる脂肪族ポリカーボネートジオールの分子量を選択する方法が開示されている。しかしながらこの方法は、ポリエステル及びポリカーボネートジオールをそれぞれ得た後、これらを反応させて、ポリエステルカーボネートを得るものであり、必ずしも効率的ではなかった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 1 9 1 6 6 4 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明の課題は、耐熱性及び、成形時の熱安定性に優れたポリエステルの製造に関し、経済的、かつ、安定した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 】

【 0 0 0 8 】

本発明の要旨は、ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分（a）並びに下記式（A）及び／又は（B）を構成単位とするポリカーボネートジオール（b - 1）及び（b - 1）以外のジオール（b - 2）を含有するジオール成分（b）をエステル化反応及び／又はエステル交換反応し、その後重縮合反応を行うポリエステルの製造方法において、該ポリカーボネートジオール（b - 1）をエステル化反応及び／又はエステル交換反応開始以降、重縮合反応終了までの間に添加することを特徴とするポリエステルの製造方法である。

【 0 0 0 9 】

10

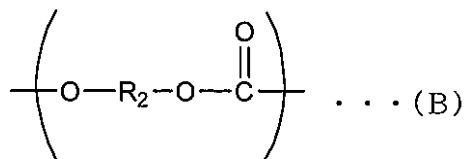
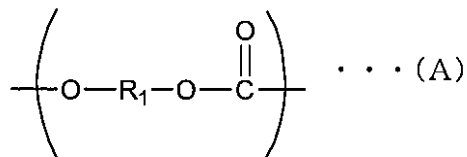
20

30

40

50

【化 1】



10

【 0 0 1 0 】

(上記式(A)中、 R_1 は炭素数2～炭素数7の置換又は無置換のアルキレン基を、上記式(B)中、 R_2 は炭素数8～炭素数20の置換又は無置換のアルキレン基を示す。)

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明は、耐熱性及び、成形時の熱安定性に優れたポリエステルを、経済的、かつ、安定的に製造可能な製造することができ、産業上極めて有用である。

【発明を実施するための形態】

20

【 0 0 1 2 】

以下に本発明の実施の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の一例(代表例)であり、これらの内容に特定されるものではない。

なお、本明細書において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。また、本明細書における、下限値又は上限値は、その下限値又は上限値の値を含む範囲を意味する。

【 0 0 1 3 】

また、本明細書において「主成分とする」とは、当該成分の70モル%以上を占めることを意味する。例えば、「テレフタル酸を主成分として含むジカルボン酸成分」とは、ポリエステルを構成する全酸成分の70モル%以上がテレフタル酸成分であることを意味する。

30

本明細書においてエステル化反応及び/又はエステル交換反応を行う工程をエステル化反応工程と称する。

【 0 0 1 4 】

[1] ポリエステル原料

本発明におけるポリエステルは、ジカルボン酸成分と特定のポリカーボネートジオールを含むジオール成分とをエステル化反応及び/又はエステル交換反応させた後、重縮合反応させることにより得られる。

<ジカルボン酸成分>

本発明における、ジカルボン酸成分(a)としては、テレフタル酸及び下記に記載するジカルボン酸成分が挙げられるが、得られるポリエステルの機械的強度、耐熱性、保香性等の観点からテレフタル酸又はテレフタル酸ジメチルを主成分とすることが好ましい。

40

【 0 0 1 5 】

本発明に用いるジカルボン酸成分は、石化法及び/又はバイオマス資源由来の発酵工程を有する製法によって製造されたジカルボン酸及び/又はそのエステル形成性誘導体である。ジカルボン酸のエステル形成性誘導体としてはジカルボン酸の低級アルコールエステルその他、酸無水物や酸塩化物等のエステル形成性誘導体が好ましい。ここで、低級アルコールとは、通常、炭素数1～4の直鎖式又は分岐鎖式のアルコールのことを指す。

【 0 0 1 6 】

(テレフタル酸成分)

50

本発明において、全ジカルボン酸成分中のテレフタル酸成分の含有量は、80モル%以上であるのが好ましく、90モル%以上であるのが更に好ましい。該テレフタル酸成分の割合が上記下限値以上であると、電気部品等に成形する際の結晶化の点やフィルム、繊維などに成形する際の延伸による分子鎖の配向結晶化の点から、成形体としての機械的強度、耐熱性、保香性等が良好になりやすい。

【0017】

(テレフタル酸成分以外のジカルボン酸成分)

本発明で用いるジカルボン酸成分には、テレフタル酸成分以外のジカルボン酸成分が含まれていてもよく、また、他のジカルボン酸成分をテレフタル酸成分と共に反応器に供給してもよい。

本発明で用いるテレフタル酸成分以外のジカルボン酸成分としては、具体的には、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族鎖式ジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体；ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体；フタル酸、イソフタル酸、ジブロモイソフタル酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、フェニレンジオキシジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体が挙げられる。また、前記エステル形成性誘導体としては、例えば無水コハク酸、無水アジピン酸等の無水物又は低級アルコールエステルが好ましい。なお、低級アルコールとは、通常、炭素数1~4のアルコールを意味する。

中でも得られるポリエステルの物性の面から、その他のジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸成分、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸成分が好ましい。これらのジカルボン酸成分は、単独でも2種以上混合して使用することもできる。

【0018】

<ジオール成分>

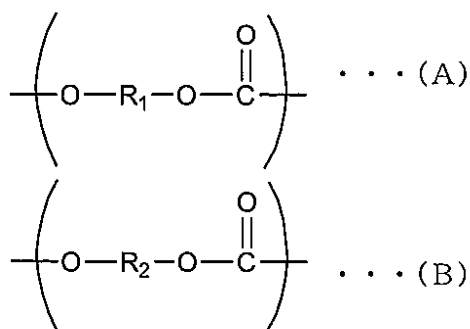
本発明におけるジオール成分(b)としてはポリカーボネートジオール(b-1)及び(b-1)以外のジオール(b-2)を含有するジオール成分が用いられる。

(ポリカーボネートジオール(b-1))

ポリカーボネートジオール(b-1)としては下記式(A)及び/又は(B)で表されるポリカーボネートジオールが挙げられる。

【0019】

【化2】



【0020】

(上記式(A)中、R₁は炭素数2~炭素数7の置換又は無置換のアルキレン基を、上記式(B)中、R₂は炭素数8~炭素数20の置換又は無置換のアルキレン基を示す。)

前記式 (A) で表される化合物における R_1 は炭素数 2 ~ 炭素数 7 の置換又は無置換のアルキレン基であり、中で炭素数 2、4、6 の無置換基アルキレン基であるポリカーボネートジオールがポリエステル製造反応時の反応性、得られるポリエステルの物性の観点から好ましい。

【0021】

前記式 (B) 中、 R_2 は 1 種類であっても複数種であってもよい。

前記式 (B) 中、 R_2 は炭素数 8 ~ 炭素数 20 の置換又は無置換の二価のアルキレン基である。耐薬品性、低温特性及び耐熱性の点から R_2 における置換基の数は 1 以下が好ましく、無置換であることがさらに好ましい。 R_2 は炭素数 8 ~ 12 の直鎖状無置換アルキレン基が好ましく、さらに炭素数 10 の直鎖のデシレンであることが好ましい。

10

【0022】

本発明で用いるポリカーボネートジオール (b-1)、は前記式 (A) で表される化合物に由来する構成単位及び / 又は前記式 (B) で表される化合物に由来する構成単位を含む。前記式 (A) で表される化合物に由来する構成単位及び / 又は前記式 (B) で表される化合物に由来する構成単位を含むことにより、ポリエステルにしたときの柔軟性が向上するなど、良好な機械物性を得ることができる。さらに前記式 (A) で表される化合物に由来する構成単位と前記式 (B) で表される化合物に由来する構成単位との割合 (以下「(A):(B)」と称す場合がある。) は、モル比率で、(A):(B) = 1:99 ~ 99:1 が好ましく、5:95 ~ 97:3 がより好ましく、10:90 ~ 95:5 がさらに好ましく、20:80 ~ 90:10 が特に好ましく、40:60 ~ 85:15 が最も好ましい。前記式 (A) に由来する構成単位の含有割合が多いと、ポリエステルとしたときの物性改質が十分でなくなる場合がある。前記式 (A) に由来する構成単位の含有割合が少ないと、ポリエステルとしたときの結晶性が損なわれる可能性がある。

20

【0023】

ポリカーボネートジオール (b-1) の全構成単位に対する、前記式 (A) で表される化合物に由来する構成単位及び / 又は前記式 (B) で表される化合物に由来する構成単位の合計の割合は、熱安定性の観点からバランス上、50 モル % 以上であることが好ましく、70 モル % 以上がより好ましく、80 モル % 以上がさらに好ましく、90 モル % 以上が特に好ましく、95 モル % 以上が最も好ましい。

【0024】

30

本発明で用いられるポリカーボネートジオール (b-1) は前記式 (A) で表される化合物に由来する構成単位及び / 又は前記式 (B) で表される化合物に由来する構成単位を含んでいれば、それらが共重合体であっても、異種のポリカーボネートジオールの混合物であってもよい。また共重合体の場合はブロック共重合体でもランダム共重合体でもよい。

【0025】

本発明で用いられるポリカーボネートジオール (b-1) の全構成単位に対する各ジヒドロキシ化合物に由来する構成単位の割合はポリカーボネートジオールをアルカリで加水分解して得られる各ジヒドロキシ化合物をガスクロマトグラフィーで分析して求めることができる。

40

本発明で用いられるポリカーボネートジオール (b-1) の平均分子量は 700 ~ 1500 であることが好ましい。平均分子量の求め方は、後述する。

【0026】

((b-1) 以外のジオール成分 (b-2))

本発明の (b-1) 以外のジオール成分 (b-2) としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリ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、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、ジブチレングリコール、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、1,8-オクタンジオールなどの直鎖式脂肪族ジオール；1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,1-シクロ

50

ヘキサンジメチロール、1,4-シクロヘキサンジメチロールなどの環式脂肪族ジオール；キシリレングリコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどの芳香族ジオール；イソソルビド、イソマンニド、イソイデット、エリトリタンなどの植物原料由来のジオール等を挙げることができる。

【0027】

なお、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールなどもバイオマス資源由来のものを使用することができる。これらの中で得られるポリエステル物の物性の面から、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ポリテトラメチレングリコール、1,4-シクロヘキサンジメチロールが好ましい。特にエチレングリコール及び1,4-ブタンジオールが好ましい。これらのジオール成分は単独でも二種以上の混合物としても使用することもできる。

10

【0028】

本発明において、全ジオール成分(b)中の(b-1)成分の割合の下限は1重量%好ましくは3重量%より好ましくは7重量%、上限は85重量%、好ましくは65重量%、より好ましくは45重量%である。(b-1)の成分の割合がこの範囲であると耐熱性が良好となり好ましい。

【0029】

(その他の共重合可能な成分)

本発明においては、上記ジオール成分及びジカルボン酸成分に加えて、ポリエステルの原料として、さらに、その他の共重合可能な成分を用いてもよい。本発明で使用可能なその他の共重合可能な成分としては、グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸；ステアリルアルコール、ヘネイコサノール、オクタコサノール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、ベヘン酸、安息香酸、t-ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸等の単官能カルボン酸；トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、ナフタレンテトラカルボン酸、没食子酸等の三官能以上の多官能カルボン酸；トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、シュガーエステル等の三官能以上の多官能アルコール等が挙げられる。これらのその他の共重合可能な成分は、単独でも2種以上混合して使用することもできる。

20

30

【0030】

<触媒及び添加剤>

(エステル化反応又はエステル交換反応触媒)

本発明においてポリエステルを製造する際に用いられるエステル化反応又はエステル交換反応触媒としては、例えば、三酸化ニアンチモン等のアンチモン化合物；二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物；テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタンアルコラート、テトラフェニルチタネート等のチタンフェノラート等のチタン化合物；ジブチルスズオキシサイド、メチルフェニルスズオキシサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルスズオキシサイド、シクロヘキサヘキシルジスズオキシサイド、ジドデシルスズオキシサイド、トリエチルスズハイドロオキシサイド、トリフェニルスズハイドロオキシサイド、トリイソブチルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイド、ブチルヒドロキシスズオキシサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸等のスズ化合物；酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシサイド、燐酸水素マグネシウム等のマグネシウム化合物や、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、カルシウムアルコキシサイド、燐酸水素カルシウム等のカルシウム化合物等の長周期型周期表2A族金属化合物の他、マンガン化合物、亜鉛化合物等が挙げられる。中でも、チタン化合物、スズ化合物が好ましく、テトラブチルチタネートが特に好ましい。これらの触媒は、単独でも2種以上混合

40

50

して使用することもできる。

【0031】

本発明におけるエステル化反応又はエステル交換反応触媒の使用量は特に限定されないが、得られるポリエステルに含まれる金属濃度として、通常1重量ppm以上、好ましくは5重量ppm以上、さらに好ましくは10重量ppm以上、特に好ましくは20重量ppm以上、最も好ましくは30重量ppm以上である。一方、触媒使用量の上限は、得られるポリエステルに含まれる金属濃度として、通常300重量ppm以下、好ましくは200重量ppm以下、より好ましくは150重量ppm以下、さらに好ましくは100重量ppm以下、特に好ましくは90重量ppm以下、最も好ましくは60重量ppm以下である。触媒使用量が上記上限値以下であると、異物の原因になりにくい上、得られるポリエステルの熱滞留時の劣化反応やガス発生が起こりにくい傾向があり、上記下限値以上であると、副反応が起こりにくい傾向がある。

10

【0032】

(重縮合反応触媒)

本発明においてポリエステルを製造する際に用いられる重縮合反応触媒としては、エステル化反応又はエステル交換反応の触媒をそのまま重縮合反応触媒として用いても良いし、さらに前記触媒を添加しても良い。重縮合反応触媒の使用量に特に制限されないが、上記のエステル化反応又はエステル交換反応の触媒と同様の理由から、得られるポリエステルに含まれる金属濃度として、通常0.5重量ppm以上、好ましくは1重量ppm以上、さらに好ましくは3重量ppm以上、特に好ましくは5重量ppm以上、最も好ましくは10重量ppm以上である。一方、触媒使用量の上限は、得られるポリエステルに含まれる金属濃度として、通常300重量ppm以下、好ましくは200重量ppm以下、さらに好ましくは100重量ppm以下、特に好ましくは90重量ppm以下、最も好ましくは60重量ppm以下である。

20

【0033】

また、触媒としてチタン化合物を用いる場合には、異物抑制の観点から、最終的には得られるポリエステルに含まれるチタン金属濃度は250重量ppm(全ジカルボン成分に対して1149μmol%)以下であることが好ましく、100重量ppm(全ジカルボン成分に対して460μmol%)以下であることがさらに好ましく、90重量ppm(全ジカルボン成分に対して414μmol%)以下であることが特に好ましく、60重量ppm(全ジカルボン成分に対して276μmol%)以下であることが最も好ましい。

30

【0034】

また、本発明において、ポリエステルを製造する際に助触媒を使用することができる。助触媒としては、周期表第1族又は第2族化合物から成る金属化合物が挙げられる。周期表第1族金属化合物の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムの各種化合物が挙げられ、周期表第2族金属化合物の具体例としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムの各種化合物が挙げられるが、取り扱いや入手の容易さ及び触媒効果の点から、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム又はカルシウムの化合物が好ましく、中でも、触媒効果に優れるリチウム又はマグネシウム化合物が好ましく、特にマグネシウム化合物が好ましい。マグネシウム化合物の具体例としては、酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキサイド、リン酸水素マグネシウム等が挙げられ、これらの中では酢酸マグネシウムが好ましい。なお、これらの周期表第1族又は第2族金属化合物は1種のみ使用してもよく、また、2種以上を併用することもできる。

40

【0035】

本発明において、ポリエステルを製造する際に用いられる助触媒は、エステル化反応若しくはエステル交換反応の開始時、エステル化反応若しくはエステル交換反応中、エステル化反応若しくはエステル交換反応後、又は重縮合反応時等がありうるが、重縮合反応活性及び異物抑制の観点からエステル化反応又はエステル交換反応後に添加するのが好ましい。助触媒の使用量は特に制限されるものでないが、得られるポリエステルに含まれる金

50

属濃度として、通常 0.5 重量 ppm 以上、好ましくは 1 重量 ppm 以上、さらに好ましくは 3 重量 ppm 以上、特に好ましくは 5 重量 ppm 以上、最も好ましくは 10 重量 ppm 以上である。一方、触媒使用量の上限は、得られるポリエステルに含まれる金属濃度として、通常 150 重量 ppm 以下、好ましくは 100 重量 ppm 以下、さらに好ましくは 85 重量 ppm 以下、特に好ましくは 70 重量 ppm 以下、最も好ましくは 60 重量 ppm 以下である。助触媒使用量が上記上限値以下であると、重縮合反応速度の遅延が起こりにくく、また異物の原因になりにくい傾向があり、上記下限値以上であると、熱滞留時の劣化反応が起こりにくい傾向がある。

【0036】

ポリエステル中の金属濃度（重量）は、湿式灰化等の方法でポリエステルに含まれる金属を回収した後、原子発光、Induced Coupled Plasma（ICP）法等を用いて測定することができる。

【0037】

（その他の添加剤）

また、後述のエステル化反応、エステル交換反応及び重縮合反応において、2, 6 - ジ - t - ブチル - 4 - オクチルフェノール、ペンタエリスリチル - テトラキス [3 - (3', 5' - t - ブチル - 4' - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 等のフェノール化合物；ジラウリル - 3, 3' - チオジプロピオネート、ペンタエリスリチル - テトラキス (3 - ラウリルチオジプロピオネート) 等のチオエーテル化合物；トリフェニルホスファイト、トリス (ノニルフェニル) ホスファイト、トリス (2, 4 - ジ - t - ブチルフェニル) ホスファイト等の燐化合物等の抗酸化剤；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、モンタン酸やモンタン酸エステルに代表される長鎖脂肪酸及びそのエステル；シリコンオイル等の離型剤等を使用することもできる。

【0038】

[2] ポリエステルの製造方法

本発明のポリエステルの製造方法においては、ジオール成分の一部として特定のポリカーボネートジオール (b - 1) を用い特定の添加方法を採用する以外は公知のポリエステルの製造方法、即ち、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を主たる成分とするジカルボン酸成分と、1, 4 ブタンジオールを主たる成分とするジオールとのエステル化反応及び / 又はエステル交換反応を行うエステル化工程、及びエステル化工程により得られたオリゴマーを重縮合反応する重縮合工程を経てポリエステルを得る方法で行うことができる。

【0039】

ポリエステルの製造方法としては、主原料としてテレフタル酸を用いてエステル化反応を行ういわゆる直接重合法と、主原料としてテレフタル酸ジアルキルエステルを用いてエステル交換反応を行うエステル交換法とに大別されるが、特に制限されるものではない。

上記のエステル化工程は、エステル化反応及び / 又はエステル交換反応を進行させることができる限り任意であり、温度は 120 以上、好ましくは 150 以上、一方、245 以下、好ましくは 230 以下である。また、反応時間は 2 ~ 8 時間、好ましくは 2 ~ 6 時間、さらに好ましくは 2 ~ 4 時間である。

【0040】

エステル化工程により、1, 4 ブタンジオールを主たる成分とするジオールと、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を主たる成分とするジカルボン酸成分が反応したオリゴマーが生成する。そして、後述する重縮合工程においては、このオリゴマーの重縮合反応を行なう。

重縮合工程では、エステル化工程で得られたオリゴマーに重縮合反応をさせる。重縮合反応は通常は溶融重縮合反応で行う。重縮合工程における条件は、重縮合反応を進行させることができる限り任意である。重縮合反応時における反応温度（内温）は好ましくは 245 以下、さらに好ましくは 240 以下、一方 230 以上が好ましく、さらに好ましくは 235 以上である。反応温度が上限値以下であると、製造時の熱分解反応を抑制

10

20

30

40

50

し、色調が良化する傾向にある。反応温度が下限値以上であると効率的に重縮合反応を進行させやすい。

【0041】

また、重縮合工程における圧力は、減圧が好ましい。具体的には10 Torr以下、好ましくは3 Torrである。さらに、重縮合反応時間は、2～8時間が好ましい。

本発明において、前記式(A)及び/又は(B)を構成単位とするポリカーボネートジオール(b-1)の添加時期は、エステル化反応及び/又はエステル交換反応開始以降、重縮合反応終了までの間に添加する。この間に添加することにより共重合成分(b-1)としてのブロック性が保持しやすく、融点低下の少ないポリエステルが得られる。さらに添加時期としてはエステル化反応及び/又はエステル交換終了後、又は重縮合反応開始前が添加操作上及びブロック性確保上好ましい。

10

【0042】

(ポリエステルの粒状体)

前記の重縮合反応により得られたポリエステルを、通常、重縮合反応槽の底部からポリマー拔出ダイに移送してストランド状に抜き出し、水冷しながら若しくは水冷後、カッターで切断してペレット状又はチップ状の粒状体とする。得られた粒状体は、引き続き公知の方法等で固相重縮合させて、その固有粘度を上げることもできる。

【0043】

[3] ポリエステルの組成物

本発明の製造方法で得られたポリエステルに、必要に応じて下記の各種添加剤やPBT以外の樹脂を添加してポリエステル樹脂組成物とすることができる。又、該樹脂組成物を用いて成形体とすることができる。

20

【0044】

(安定剤)

本発明によって得られるポリエステルには、必要に応じて各種安定剤を添加することができる。安定剤としては、例えば、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-オクチルフェノール、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3',5'-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕等のフェノール化合物；ジラウリル-3,3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス(3-ラウリルチオジプロピオネート)等のチオエーテル化合物；トリフェニルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2,4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等の燐化合物などの抗酸化剤等が挙げられる。これらの安定剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。安定剤の添加効果を得るためには、ポリエステル100重量部に対し前記安定剤を0.01重量部以上添加することが好ましく、0.05重量部以上添加することがより好ましい。一方、経済性の観点から、ポリエステル100重量部に対し前記安定剤を1重量部以下添加することが好ましい。

30

【0045】

(離型剤)

本発明によって得られるポリエステルには、必要に応じて各種離型剤を添加することができる。離型剤としては、例えば、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックス、モンタン酸やモンタン酸エステルに代表される長鎖脂肪酸及びそのエステル、シリコンオイル等の離型剤等が挙げられる。これらの離型剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いても良い。離型剤の添加効果を得るためには、ポリエステル100重量部に対し前記離型剤を通常0.01重量部以上添加することが好ましく、0.05以上添加することがより好ましい。一方、経済性の観点から、ポリエステル100重量部に対し前記離型剤を1重量部以下添加することが好ましい。

40

【0046】

(充填材)

本発明によって得られるポリエステルには、強化充填材を配合することができる。強化充填材としては、特に制限されないが、例えば、ガラス繊維、カーボン繊維、シリカ・ア

50

ルミナ繊維、ジルコニア繊維、ホウ素繊維、窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素チタン酸カリウム繊維、金属繊維などの無機繊維、芳香族ポリアミド繊維、フッ素樹脂繊維などの有機繊維などが挙げられる。これらの強化充填材は、１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いても良い。上記の強化充填材の中では、無機充填材、特にガラス繊維が好適に使用される。

【００４７】

強化充填材が無機繊維又は有機繊維である場合、その平均繊維径は、特に制限されないが、通常１～１００μm、好ましくは２～５０μm、さらに好ましくは３～３０μm、特に好ましくは５～２０μmである。また、平均繊維長は、特に制限されないが、通常０．１～２０mm、好ましくは１～１０mmである。

強化充填材は、ポリエステルとの界面密着性を向上させるため、収束剤又は表面処理剤で表面処理して使用することが好ましい。収束剤又は表面処理剤としては、例えば、エポキシ系化合物、アクリル系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネート系化合物などの官能性化合物が挙げられる。これらの化合物は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いても良い。強化充填材は、収束剤又は表面処理剤により予め表面処理しておくことができ、又は、ポリエステル組成物の調製の際に、収束剤又は表面処理剤を添加して表面処理することもできる。強化充填材の添加量は、ポリエステル１００重量部に対し、通常１５０重量部以下、好ましくは５～１００重量部である。

【００４８】

本発明によって得られるポリエステルには、強化充填材と共に他の充填材を配合することができる。配合する他の充填材としては、例えば、板状無機充填材、セラミックビーズ、アスベスト、ワラストナイト、タルク、クレー、マイカ、ゼオライト、カオリン、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等が挙げられる。これらの充填材は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いても良い。板状無機充填材を配合することにより、成形品の異方性及びソリを低減することができる。板状無機充填材としては、例えば、ガラスフレーク、雲母、金属箔などを挙げることができる。これらの中ではガラスフレークが好適に使用される。その他の充填材の添加量は、ポリエステル１００重量部に対し、通常１５０重量部以下、好ましくは５～１００重量部、さらに好ましくは１０～７０重量部以下である。

【００４９】

（難燃剤）

本発明によって得られるポリエステル、難燃性を付与するために難燃剤を配合することができる。難燃剤としては、特に制限されず、具体的には、有機ハロゲン化合物、アンチモン化合物、リン化合物、その他の有機難燃剤、無機難燃剤などが挙げられる。有機ハロゲン化合物としては、例えば、臭素化ポリカーボネート、臭素化エポキシ樹脂、臭素化フェノキシ樹脂、臭素化ポリフェニレンエーテル樹脂、臭素化ポリスチレン樹脂、臭素化ビスフェノールＡ、ポリペンタプロモベンジルアクリレート等が挙げられる。アンチモン化合物としては、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダ等が挙げられる。リン化合物としては、例えば、リン酸エステル、ポリリン酸、ポリリン酸アンモニウム、赤リン等が挙げられる。その他の有機難燃剤としては、例えば、メラミン、シアヌール酸などの窒素化合物などが挙げられる。その他の無機難燃剤としては、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ケイ素化合物、ホウ素化合物などが挙げられる。これらの難燃剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いても良い。難燃剤の添加量は、ポリエステル１００重量部に対し、通常５０重量部以下、好ましくは１０～４０重量部である。

【００５０】

（その他の添加剤）

本発明によって得られるポリエステルには、必要に応じ、その他慣用の添加剤などを配合することができる。かかる添加剤としては、特に制限されず、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤などの安定剤の他、滑剤、触媒失活剤、結晶核剤、結晶化促進剤などが挙げられ

10

20

30

40

50

る。これらの添加剤は、重合途中又は重合後に添加することができる。さらに、本発明のポリエステルに、所望の性能を付与するため、紫外線吸収剤、耐候安定剤などの安定剤、染料などの着色剤、帯電防止剤、発泡剤、可塑剤、耐衝撃性改良剤などを配合することができる。これらの添加剤は１種を単独で用いてもよく、２種以上を組み合わせ用いても良い。その他の添加剤の添加量は、ポリエステル１００重量部に対し、通常５重量部以下、好ましくは０．０５～２重量部である。

【００５１】

（その他の樹脂）

本発明によって得られるポリエステルには、必要に応じて、本発明によって得られるポリエステル以外の樹脂を配合することができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸エステル、ＡＢＳ樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、液晶ポリエステル、ポリアセタール、ポリフェニレンオキサイド等の熱可塑性樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂は、２種以上を組み合わせ使用することもできる。ポリエステル以外の樹脂の添加量は、用途に応じて適宜決められればよい。例えば、ポリエステル１００重量部に対し、通常９０重量部以下、好ましくは１～７０重量部、さらに好ましくは３～５０重量部以下である。

10

20

【００５２】

（配合方法）

前記の種々の添加剤や樹脂の配合方法は、特に制限されないが、ベント口から脱揮できる設備を有する１軸又は２軸の押出機を混練機として使用する方法が好ましい。各成分は、付加的成分を含めて、混練機に一括して供給することができ、あるいは、順次供給することもできる。また、付加的成分を含めて、各成分から選ばれた２種以上の成分を予め混合しておくこともできる。

【００５３】

（成形方法）

本発明によって得られるポリエステル及びそれを含む組成物は、熱可塑性樹脂について一般に使用されている成形法、すなわち、射出成形、中空成形、押し出し成形、プレス成形などの成形法によって成形体とすることができる。

30

【実施例】

【００５４】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら限定されるものではない。なお、以下の諸例で採用した物性及び評価項目の測定方法は次の通りである。

【００５５】

ポリカーボネートジオールの評価

< 前記式（Ａ）の構成単位と前記式（Ｂ）の構成単位とのモル比率 >

ポリカーボネートジオールをＣＤＣ１_３に溶解し、４００ＭＨｚ ¹H - NMR（日本電子株式会社製ＡＬ - ４００）を測定し、各成分のシグナル位置より、前記式（Ａ）で表される化合物に由来する構成単位と前記式（Ｂ）で表される化合物に由来する構成単位とのモル比率を求めた。

40

【００５６】

< フェノキシ基量、ジヒドロキシ化合物含有量及びフェノール含有量の定量 >

ポリカーボネートジオールをＣＤＣ１_３に溶解し、４００ＭＨｚ ¹H - NMR（日本電子株式会社製ＡＬ - ４００）を測定し、各成分のシグナル位置より、フェノキシ基、ジヒドロキシ化合物、フェノールを同定し、積分値より各々の含有量を算出した。その際の検出限界は、サンプル全体の重量に対するフェノールの重量として１００ｐｐｍ、前記式（Ａ）、（Ｂ）で表される化合物等のジヒドロキシ化合物は０．１重量％である。またフ

50

フェノキシ基の割合は、フェノキシ基の1プロトン分の積分値と末端全体の1プロトン分の積分値の比から求めており、フェノキシ基の検出限界は末端全体に対して0.05%である。

【0057】

<水酸基価>

JIS K1557-1に準拠して、アセチル化試薬を用いた方法にてポリカーボネートジオールの水酸基価を測定した。

【0058】

<平均分子量>

上記水酸基価を用いて、下式により平均分子量(Mn)を算出した。

$$Mn = 56.1 \times 2 \times 1000 \div \text{水酸基価}$$

10

【0059】

<APHA値>

JIS K0071-1(1998)に準拠して、ポリカーボネートジオールを比色管に入れた標準液と比較してAPHA値を測定した。試薬は色度標準液1000度(1mg Pt/mL)(キシダ化学)を使用した。

【0060】

<溶融粘度>

ポリカーボネートジオールを80に加熱し、溶融した後、E型粘度計(BROOKFIELD製DV-II+Pro、コーン:CPE-52)を用いて60で溶融粘度を測定した。

20

【0061】

<ガラス転移温度(Tg)>

ポリカーボネートジオール約10mgをアルミニウム製パン中に封入し、EXSTAR DSC6200(セイコーインスツル株式会社製)を用い、窒素雰囲気下、毎分20の速度で30から150、毎分40の速度で150から-120、毎分20の速度で-120から120と昇降温操作を行い、2回目昇温時の変曲点をガラス転移温度(Tg)とした。

【0062】

ポリエステルの評価

30

<固有粘度(IV)>

ウペローデ型粘度計を使用し次の要領で求めた。すなわち、フェノール/テトラクロロエタン(重量比1/1)の混合溶媒を使用し、30において濃度1.0g/dLのポリマー溶液及び溶媒のみの落下秒数を測定し、以下の式(1)より求めた。

$$IV = ((1 + 4 K_H s_p)^{0.5} - 1) / (2 K_H C) \quad (1)$$

(但し、 $s_p = \frac{\text{ポリマー溶液落下秒数}}{\text{溶媒の落下秒数}} - 1$ であり、 s_p はポリマー溶液落下秒数、 s_0 は溶媒の落下秒数、Cはポリマー溶液濃度(g/dL)、 K_H はハギンズの定数である。 K_H は0.33を採用した。)

【0063】

<末端カルボキシル基濃度(AV)>

40

試料を粉碎した後、熱風乾燥機にて140で15分間乾燥させ、デシケーター内で室温まで冷却した試料から、0.1gを精秤して試験管に採取し、ベンジルアルコール3mlを加えて、乾燥窒素ガスを吹き込みながら195、3分間で溶解させ、次いで、クロロホルム5mlを徐々に加えて室温まで冷却した。この溶液にフェノールレッド指示薬を1~2滴加え、乾燥窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に、0.1Nの水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液で滴定し、黄色から赤色に変じた時点で終了とした。また、ブランクとして、ポリエステル樹脂試料を溶解させずに同様の操作を実施し、以下の式(2)によって末端カルボキシル基濃度(酸価)を算出した。

【0064】

$$\text{末端カルボキシル濃度(当量/トン)} = (a - b) \times 0.1 \times f / w \quad (2)$$

50

(ここで、 a は、滴定に要した 0.1 N の水酸化ナトリウムの本ジアルコール溶液の量($\mu\text{ l}$)、 b は、ブランクでの滴定に要した 0.1 N の水酸化ナトリウムの本ジアルコール溶液の量($\mu\text{ l}$)、 w はポリエステル樹脂の試料の量(g)、 f は、 0.1 N の水酸化ナトリウムの本ジアルコール溶液の力価である。)

なお、 0.1 N の水酸化ナトリウムの本ジアルコール溶液の力価(f)は以下の方法で求めた。試験管にメタノール 5 ml を採取し、フェノールレッドのエタノール溶液の指示薬として $1\sim 2$ 滴加え、 0.1 N の水酸化ナトリウムの本ジアルコール溶液 0.4 ml で変色点まで滴定し、次いで力価既知の 0.1 N の塩酸水溶液を標準液として 0.2 ml 採取して加え、再度、 0.1 N の水酸化ナトリウムの本ジアルコール溶液で変色点まで滴定した(以上の操作は、乾燥窒素ガス吹き込み下で行った。)。以下の式(3)によって力価(f)を算出した。

10

【0065】

< 融点(T_m)、降温結晶化温度(T_c) >

示差走査熱量計[メトラートレド社、型式DSC822e]を用い、昇温速度 20 / min で室温から 300 まで昇温し、3分保持したのち、降温速度 20 / min で 40 まで降温し、発熱ピークの温度を降温結晶化温度(T_c)とした。さらに、 40 で3分保持したのち、再び昇温速度 20 / min で室温から 300 まで昇温し、吸熱ピークの温度を融点(T_m)とした。

【0066】

< I V 保持率 >

20

東洋精機製キャピログラフ(キャピログラフ1B)を用いて、 270 に加熱した炉内にポリエステル樹脂を約 15 g 入れ、30分間保持した後、せん断速度 608 / sec でポリエステル樹脂を抜き出した。抜き出したサンプルのI V測定を行い、加熱前のI Vに対する保持率(%)を算出した。

【0067】

[ポリカーボネートジオールの製造]

攪拌機、留出液トラップ、及び圧力調整装置を備えた 5 L ガラス製セパラブルフラスコに1, 4-ブタンジオール(14 BD): 993.8 g 、1, 10-デカンジオール($1, 10\text{ DD}$): 421.9 g 、ジフェニルカーボネート: 2684.4 g 、酢酸マグネシウム4水和物水溶液: 6.9 mL (濃度: 8.4 g / L 、酢酸マグネシウム4水和物: 58 mg)を入れ、窒素ガス置換した。攪拌下、内温を 160 まで昇温して、内容物を加熱溶解した。その後、2分間かけて圧力を 24 kPa まで下げた後、フェノールを系外へ除去しながら90分間反応させた。次いで、圧力を 9.3 kPa まで90分間かけて下げ、さらに 0.7 kPa まで30分間かけて下げて反応を続けた後に、 169 まで温度を上げてフェノール及び未反応のジヒドロキシ化合物を系外へ除きながら60分間反応させて、ポリカーボネートジオール含有組成物を得た。

30

【0068】

得られたポリカーボネートジオール含有組成物を 20 g / 分 の流量で薄膜蒸留装置に送液し、薄膜蒸留(温度: $180\sim 190$ 、圧力: $53\sim 67\text{ Pa}$)を行った。薄膜蒸留装置としては、直径 50 mm 、高さ 200 mm 、面積 0.0314 m^2 の内部コンデンサー、ジャケット付きの柴田科学株式会社製、分子蒸留装置MS-300特型を使用した。得られたポリカーボネートジオールの性状及び物性の評価結果を表1に示す。

40

【0069】

【表 1】

表1

評価項目	
外観	白色固体
モル比率 14BD構造単位:1, 10DD構造単位	80:20
平均分子量	1001
水酸基価(mg-KOH/g)	112.1
フェノキシ基末端	未検出
APHA	25
溶融粘度(Pa·s)	1000
ガラス転移温度(°C)	-60

10

【0070】

[ポリエステル製造]

(実施例1)

攪拌装置、窒素導入口、加熱装置、温度計、留出管、減圧用排気口を備えた反応容器に、ジメチルテレフタレート（帝人製）108.3重量部、1,4-ブタンジオール56.1重量部を仕込み、窒素減圧置換によって系内を窒素雰囲気下にした。系内を攪拌しながら加温し、150℃到達後、触媒としてテトラ-n-ブチルチタネートをあらかじめ6重量%溶解させた1,4-ブタンジオール溶液0.44重量部（得られるポリエステルに対するチタン原子として25重量ppm）を仕込み、エステル交換反応（以下、ESと表すことがある）を開始させた。3時間かけて210℃まで昇温しながらエステル交換反応によって生成するメタノールを留出させた後、上記で合成したポリカーボネートジオールを30.0重量部添加した。

20

【0071】

続いて、触媒としてテトラ-n-ブチルチタネートをあらかじめ6重量%溶解させた1,4-ブタンジオール溶液0.59重量部（得られるポリエステルに対するチタン原子として33重量ppm）を仕込み、及び酢酸マグネシウム4水和物をあらかじめ10重量%溶解させた1,4-ブタンジオール溶液を0.64重量部（得られるポリエステルに対するMg原子として48重量ppm）仕込んだ。

【0072】

次に、1時間かけて240℃まで昇温するとともに、1.5時間かけて0.4kPaになるように減圧し、同減圧度で重縮合反応を行った。所定の停止動力に到達した段階で、反応系を常圧に戻し重縮合反応を終了した。重縮合時間は145分であった。得られたポリエステルを反応槽の底部からストランドとして抜き出し、10℃の水中を潜らせた後、カッターでストランドをカットすることによりペレット状のポリエステルを得た。得られたポリエステルの固有粘度（IV）は0.95dL/g、末端カルボキシル基濃度（AV）は12eq/ton、IV保持率は77.6%であった。評価結果を表2に示す。以降の実施例、比較例では、本参考例と同じ停止動力に到達した段階で重縮合反応を終了させた。

30

【0073】

(実施例2)

実施例1において、ポリカーボネートジオールとして、前記式(A)中のR₁が直鎖ヘキシレン基である旭化成ケミカルズ株式会社製ポリカーボネートジオール[デュラノールT-6002（水酸基価56.1mg-KOH/g）]を用いた以外は実施例1と同様に行い、ポリエステルを得た。評価結果を表2に示す。

40

【0074】

(比較例1)

実施例1において、ポリカーボネートジオールの添加時期を、系内の温度が150℃に到達した時点（ES開始前）へ変更した以外は実施例1と同様に行い、ポリエステルを得た。評価結果を表2に示す。ES末期添加に対し、熱安定性が低下した。

50

【 0 0 7 5 】

(比較例 2)

実施例 1 において、ポリカーボネートジオールとして、前記式 (A) 中の R_1 が直鎖ヘキシレン基である旭化成ケミカルズ株式会社製ポリカーボネートジオール[デュラノール T - 6 0 0 2 (水酸基価 5 6 . 1 m g - K O H / g)] を、系内の温度が 1 5 0 に到達した時点 (E S 開始前) で添加した以外は実施例 1 と同様に行い、ポリエステルを得た。評価結果を表 2 に示す。E S 末期添加に対し、熱安定性が低下した。

【 0 0 7 6 】

【表 2】

表2

			実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
ポリカーボネート ジオール	式(A)中 R_1	—	直鎖ブチレン	直鎖ヘキシレン	直鎖ブチレン	直鎖ヘキシレン
	式(B)中 R_2	—	直鎖デシレン	—	直鎖デシレン	—
	分子量	—	1,001	978	1,001	978
	添加時期	—	ES末期	ES末期	ES開始前	ES開始前
重合	添加量	wt%	10	5	10	5
	時間	min	145	142	149	140
	IV	dL/g	0.95	0.85	0.94	0.87
	AV	eq/ton	12	12	10	11
ポリマー	Tm	°C	204	206	206	206
	Tc	°C	160	165	163	166
	IV保持率	%	77.6	81.1	62.9	63.7

【 0 0 7 7 】

(参考例 1)

実施例 1 において、ポリカーボネートジオールの代わりに、PTMGを系内の温度が 1 5 0 に到達した時点 (E S 開始前) で添加した以外は実施例 1 と同様に行い、ポリエステルを得た。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 8 】

(参考例 2)

実施例 1 において、ポリカーボネートジオールの代わりに、PTMGを使用した以外は実施例 1 と同様に行い、ポリエステルを得た。評価結果を表 1 に示す。

PTMGの場合、添加時期による熱安定性の変化は認められなかった。

【 0 0 7 9 】

【表 3】

表3

			参考例1	参考例2
PTMG	分子量	—	1,000	1,000
	添加時期	—	ES開始前	ES末期
	添加量	wt%	10	10
重合	時間	min	169	167
	IV	dL/g	1.06	1.02
	AV	eq/ton	11	11
ポリマー	Tm	°C	214	214
	Tc	°C	170	169
	IV保持率	%	77.7	76.0

【産業上の利用可能性】

【 0 0 8 0 】

本発明により、耐熱性及び成形時の熱安定性に優れたポリエステルを経済的、かつ、安定的に製造することができる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J029 AA03 AA07 AB04 AC03 AC04 AD01 AD02 AD03 AD06 AD07
AD08 AE02 AE03 AE18 BA03 BA04 BA05 BA08 BF26 CB06
GA05 HA01 HB01 HB02 JA091 JA121 JB131 JE172 JF131 JF141
JF321 JF371 JF471 KB14 KD02 KD07 KD09 KE02 KE05 KE08