

(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  
2024年8月29日(29.08.2024)



(10) 国際公開番号

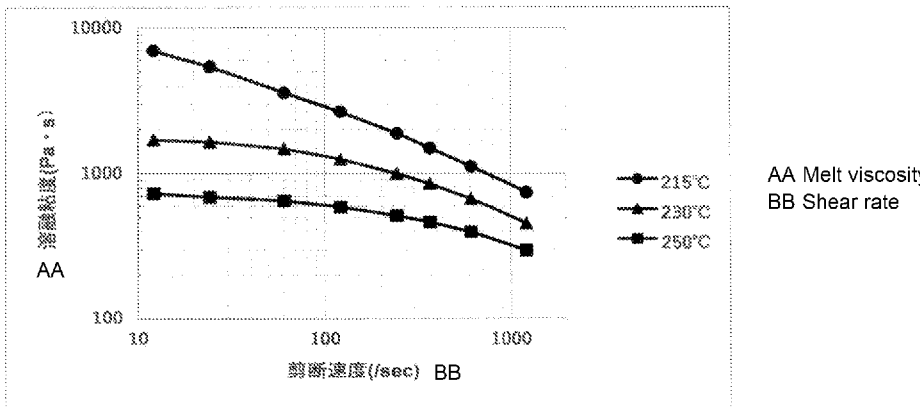
WO 2024/177005 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 63/672 (2006.01) C08G 63/80 (2006.01)  
C08G 63/78 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/005759
- (22) 国際出願日: 2024年2月19日(19.02.2024)
- (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 2023-024348 2023年2月20日(20.02.2023) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(Toyobo Co., Ltd.)  
[JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 山本 佑(YAMAMOTO, Yu); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP). 佐々井 珠世(SASAI, Tamayo); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).
- (74) 代理人: 弁理士法人アスフィ国際特許事務所 (USFI PATENT ATTORNEYS INTERNATIONAL OFFICE); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田3丁目3番10号 梅田ダイビル12階 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: POLYESTER RESIN AND POLYESTER RESIN PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂及びポリエステル樹脂の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a polyester resin that includes ethylene glycol and a polycarboxylic acid having a furan backbone, that has a sufficient molecular weight and excellent thermal stability, and that can maintain a high crystallization rate even after being re-melted. A polyester resin according to the present invention contains, as structural components, a polycarboxylic acid component and a polyhydric alcohol component, and is characterized by satisfying the following (1)-(4). (1) Contains a polycarboxylic acid having a furan backbone as the polycarboxylic acid component, and ethylene glycol as the polyhydric alcohol component. (2) During the second temperature increase, the temperature of the cold crystallization peak is within the range of 145-185 ° C, and the heat generation amount is 5 J/g or more, as measured by differential scanning calorimetry (DSC) at a temperature increase rate of 2 ° C/min. (3) Has a reduced viscosity of 0.50 dl/g or more. (4) Contains at least one metal element selected from antimony, aluminum, titanium, and germanium, and the total contained amount of the metal element is 350 mass

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

ppm or less.

(57) 要約: 本発明の目的は、フラン骨格を有する多価カルボン酸とエチレングリコールを含むポリエステル樹脂において、十分な分子量及び優れた熱安定性を有し、再溶融後も高い結晶化速度を保持することができるポリエステル樹脂を提供する。本発明のポリエステル樹脂は、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを構成成分とするポリエステル樹脂であって、以下の(1)~(4)を満たすことを特徴とする。(1) 前記多価カルボン酸成分としてフラン骨格を有する多価カルボン酸を含み、前記多価アルコール成分としてエチレングリコールを含む。(2) 昇温速度2℃/分の示差走査熱量測定(DSC)によって測定される、2nd昇温時の冷結晶化ピークの温度が145~185℃の範囲内にあり、発熱量が5J/g以上である。(3) 還元粘度が0.50dl/g以上である。(4) アンチモン、アルミニウム、チタン、およびゲルマニウムから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含み、前記金属元素の含有量の合計が350質量ppm以下である。

## 明 細 書

発明の名称： ポリエステル樹脂及びポリエステル樹脂の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、フラン骨格を有するポリエステル樹脂及びフラン骨格を有するポリエステル樹脂の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、環境配慮型又は環境持続型材料として、バイオマス由来の2, 5-フランジカルボン酸（FDCA）を用いたポリエチレンフラノレート（PEF）が注目されている。PEFはポリエチレンテレフタレート（PET）同等の機械的強度や熱特性に加えて、ガスバリア性がPET以上である点などから既存のPET代替用途であるボトルやフィルム、繊維だけでなく、幅広い利用が期待されている。

[0003] しかしながら、PEFはPETに比べて、結晶化速度が遅い点が成形品の製造における課題として挙がっている。PET同様に、PEFにおいても固相重合（SSP：Solid-State Polymerization）で分子量を増加させる方法が適用される場合があるが、結晶性が不十分だと、SSPを行う過程で樹脂のブロッキングが生じてしまい、製品品位を悪化させてしまう場合がある。ブロッキング回避のため、SSPを行う前にアニール処理を実施する方法が知られているが、LCA（Life Cycle Assessment）による環境負荷や製造コストの観点から好ましくない。

[0004] そのため、例えば、特許文献1に開示されているように、結晶核剤を用いたポリエステルの還元粘度や末端酸価を調整することで、結晶化速度改善が試みられているが、十分なものではなかった。

[0005] また、非特許文献1に開示されているように、示差走査熱量測定（DSC）で10℃/分の昇温速度でPEFの冷結晶化ピークが確認された事例がある。しかし、多くの触媒量を使用しているため、1st昇温時の熱履歴で熱

分解による分子量の低下が見られ、熱安定性の低いものであった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開2013-155388号公報

### 非特許文献

[0007] 非特許文献1：RSC Adv., 2016, 6, 101578-101586

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 熱安定性が低いと、加工時の熱により劣化し、樹脂特性が低下することがあり、分子量の低下や樹脂の着色が生じる場合がある。また、分子量が低い場合は、結晶化速度を速くすることは可能であるが、成形体としての強度が不足してしまうことがある。分子量が高い場合、熔融成形等の加工時に再びポリエステル樹脂を熔融した際に、ポリエステル樹脂の結晶化速度を保持することは困難であった。

[0009] 本発明は、かかる従来技術の問題を解決するために創案されたものであり、フラン骨格を有する多価カルボン酸とエチレングリコールを含むポリエステル樹脂において、十分な分子量および優れた熱安定性を有し、再熔融後も高い結晶化速度を保持することができるポリエステル樹脂、及びポリエステル樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 本開示の一態様に係るポリエステル樹脂は、多価カルボン酸成分としてフラン骨格を有する多価カルボン酸、多価アルコール成分としてエチレングリコールを含む。前記ポリエステル樹脂は、昇温速度2℃/分の示差走査熱量測定(DSC)によって測定される、2nd昇温時の冷結晶化ピークの温度が145～185℃の範囲内にあり、発熱量が5J/g以上であり、前記ポリエステル樹脂の還元粘度が0.50dl/g以上であり、前記ポリエステ

ル樹脂中にアンチモン、アルミニウム、チタン、およびゲルマニウムから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含み、前記金属元素の含有量の合計が350質量ppm以下である。本発明者らは、検討を重ねた結果、昇温速度2℃/分の示差走査熱量測定(DSC)によって測定される、2nd昇温時の冷結晶化ピークの温度及び発熱量が前記条件を満たすことにより、再溶融後も、高い結晶化速度を保持できることを見出した。そして、ポリエステル樹脂中の前記金属元素量を最適化し、2st昇温時の冷結晶化ピークの温度及び発熱量が前記条件を満たすことにより、分子量が高くても、再溶融後も高い結晶化速度を保持することができ、優れた熱安定性を有するフラン骨格を有するポリエステル樹脂を提供できることを見出し、本発明を完成した。

[0011] 本開示の別の態様に係るポリエステル樹脂の製造方法は、多価カルボン酸成分としてフラン骨格を有する多価カルボン酸を含み、多価アルコール成分としてエチレングリコールを含むポリエステル樹脂を製造する方法である。前記製造方法は、重縮合反応工程で得られた反応物の溶融組成物に剪断応力を付与する工程を有する。本発明者らは、剪断応力を付与することで、ポリエステル樹脂中の分子の配向が固定され、再溶融後もその分子の配向がキャンセルされることなく固定され、再溶融後も高い結晶化速度を保持できることを見出した。

[0012] すなわち、本発明は以下の構成からなる。

項1. 多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを構成成分とするポリエステル樹脂であって、以下の(1)～(4)を満たすことを特徴とするポリエステル樹脂。

(1) 前記多価カルボン酸成分としてフラン骨格を有する多価カルボン酸を含み、前記多価アルコール成分としてエチレングリコールを含む。

(2) 昇温速度2℃/分の示差走査熱量測定(DSC)によって測定される、2nd昇温時の冷結晶化ピークの温度が145～185℃の範囲内にあり、発熱量が5J/g以上である。

(3) 還元粘度が0.50dl/g以上である。

(4) アンチモン、アルミニウム、チタン、およびゲルマニウムから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含み、前記金属元素の含有量の合計が350質量ppm以下である。

項2. 前記多価アルコール成分の合計100mol%に対し、ジエチレングリコールを0.1~5mol%含む、項1に記載のポリエステル樹脂。

項3. 結晶核剤を0.001~4質量%含む、項1又は2に記載のポリエステル樹脂。

項4. フラン骨格を有する多価カルボン酸成分とエチレングリコール成分とから成る単位を80mol%以上含む、項1~3のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂。

項5. 280℃で1時間加熱処理した前後の還元粘度の変化量が0.15dl/g以下である、項1~4のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂。

項6. 融点が200℃以上である、項1~5のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂。

項7. 項1~6のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂から成るポリエステル樹脂ペレット。

項8. 項1~6のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂、または項7に記載のポリエステル樹脂ペレットから形成されたボトル。

項9. 項1~6のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂、または項7に記載のポリエステル樹脂ペレットから形成されたフィルム。

項10. 項1~6のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂、または項7に記載のポリエステル樹脂ペレットから形成された繊維。

項11. 多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを構成成分とするポリエステル樹脂の製造方法であって、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを重縮合反応する工程、および前記重縮合反応する工程で得られた反応物の熔融組成物に剪断応力を付与する工程を有し、前記多価カルボン酸成分はフラン骨格を有する多価カルボン酸成分を含み、前記多価アルコール成分はエチレングリコールを含む、ポリエステル樹脂の製造方法。

項 1 2. 前記剪断応力を付与する工程において、0.15 MPa 以上の剪断応力を付与する、項 1 1 に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

項 1 3. 前記剪断応力を付与する工程において、二軸押出機により剪断応力を付与する、項 1 1 又は 1 2 に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

項 1 4. 項 1 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の製造方法により得られたポリエステル樹脂を熔融状態で吐出し、冷却し、切断する工程を有するポリエステル樹脂ペレットの製造方法。

項 1 5. 項 1 4 に記載の製造方法により得られたポリエステル樹脂ペレットをさらに固相重合する工程を有する、ポリエステル樹脂ペレットの製造方法。

## 発明の効果

[0013] 本発明のポリエステル樹脂は、分子量が高く、良好な熱安定性を有し、再熔融後も高い結晶化速度を保持することができるため、熔融成形加工時における結晶化速度を向上でき、生産性を向上させることができる。また、加工時における熱分解を抑制でき、強度の高いフラン骨格を有するポリエステル樹脂を提供することができる。

そのため、本発明のポリエステル樹脂は、フィルムや繊維、飲料用ボトル、光学用途等の各種成形品用の材料として好適に用いることができる。

## 図面の簡単な説明

[0014] [図1]図 1 は、実施例 1 について、剪断速度 [ $\text{sec}^{-1}$ ] を横軸として熔融粘度 [ $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ] を縦軸としたグラフを示した図である。

## 発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明を実施するための代表的な態様を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の態様に限定されるものではない。

[0016] 本発明のポリエステル樹脂は、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを構成成分とするポリエステル樹脂である。多価カルボン酸成分としてのフラン骨格を持つ多価カルボン酸と、多価アルコール成分としてのエチレングリコールとを含む。本発明のポリエステル樹脂は、フラン骨格を持つ多価

カルボン酸とエチレングリコールとから成る単位を80mol%以上含むことが好ましく、85mol%以上含むことがより好ましく、90mol%以上含むことがさらに好ましく、95mol%以上含むことが特に好ましく、100mol%であってもよい。

[0017] 本発明のポリエステル樹脂は、多価カルボン酸成分として、フラン骨格を持つ多価カルボン酸を含む。フラン骨格は例えば、フラン及びフラン置換体（即ち、フランの水素原子の1～2個が任意の置換基で置換されたもの；ここで置換基にカルボキシ基は含まない）が挙げられる。フラン置換体に導入される置換基の例としては、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～18の芳香族基、ハロゲン、炭素数1～10のアルコキシ基等が挙げられる。好ましくは炭素数1～4のアルキル基で置換されたフラン置換体又は無置換のフランであり、より好ましくは無置換のフランである。

[0018] フラン骨格を持つ多価カルボン酸成分としては、2つのカルボキシ基を有するフランジカルボン酸が好ましい。フランジカルボン酸には、フラン環の2位と3位、2位と4位、2位と5位、或いは3位と4位に他の単量体と反応可能なカルボキシ基を有するものがあり、特に2位と5位にカルボキシ基を有するフランジカルボン酸である2,5-フランジカルボン酸が耐熱性の点でより好ましい。ポリエステル樹脂を製造するための原料モノマーとしては、フランジカルボン酸及びその誘導体を使用可能である。誘導体としては炭素数1～4のアルキルエステルが挙げられ、中でもメチルエステル、エチルエステル、n-プロピルエステル、イソプロピルエステルなどが好ましく、より好ましくはメチルエステルである。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

[0019] 本発明のポリエステル樹脂を構成するフラン骨格を有する多価カルボン酸成分は、石油由来原料であってもバイオマス由来の原料であっても良いが、バイオマス由来の原料を用いる方が環境問題上で好ましい。

[0020] ポリエステル樹脂を構成する全多価カルボン酸成分100mol%に対する、フラン骨格を有する多価カルボン酸成分の割合は、特段の制限はないが

、通常95m o l %以上であることが好ましく、96m o l %以上であることがより好ましく、97m o l %以上であることが更に好ましく、98m o l %以上であってもよく、99m o l %以上であってもよい。また、多価カルボン酸成分が、フラン骨格を有する多価カルボン酸成分のみからなることも好ましい態様である。

[0021] 本発明のポリエステル樹脂は、多価カルボン酸成分として、脂肪族多価カルボン酸成分を含んでもよい。脂肪族多価カルボン酸成分としては、2つのカルボキシ基を有する脂肪族ジカルボン酸が好ましい。例として、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸を挙げることができる。中でも、炭素数2～12の脂肪族ジカルボン酸であることが好ましい。

脂肪族多価カルボン酸成分としては、飽和脂肪族ジカルボン酸であっても、不飽和ジカルボン酸であっても良いが、飽和脂肪族ジカルボン酸であることが好ましい。

脂肪族多価カルボン酸成分としては、直鎖状の脂肪族ジカルボン酸であっても、分岐を有する脂肪族ジカルボン酸であっても良いが、直鎖状の脂肪族ジカルボン酸であることが好ましい。ポリエステル樹脂を製造するための原料モノマーとしては、脂肪族ジカルボン酸及びその誘導体を使用可能である。誘導体は、上記と同様である。

[0022] 脂肪族多価カルボン酸成分としては、好ましくは炭素数2～12の直鎖状の飽和脂肪族ジカルボン酸であり、より好ましくは炭素数2～10の直鎖状の飽和脂肪族ジカルボン酸であり、さらに好ましくは炭素数3～7の直鎖状の飽和脂肪族ジカルボン酸である。

ポリエステル樹脂を構成する全多価カルボン酸成分100m o l %に対する、脂肪族多価カルボン酸分量は、5m o l %以下であることが好ましく、4m o l %以下であることがより好ましく、3m o l %以下であることが更に好ましい。また、脂肪族多価カルボン酸成分は含有していなくてもよいが、含有する場合には0.1m o l %以上であることが好ましく、0.7m

○ 1%以上であることがより好ましく、1.5m○ 1%以上であることが更に好ましい。

本発明のポリエステル樹脂が上述の範囲内で脂肪族多価カルボン酸を含む場合、共重合成分による耐熱性低下を抑制でき、結晶化速度が向上しうる。その理由については明確ではないが、上述の最適な範囲内で柔軟な脂肪族多価カルボン酸成分を含むことで、ポリエステル樹脂の分子運動性が上がり、結晶形成できるように分子が配向するためと考えられる。上述の範囲より、脂肪族多価カルボン酸成分の共重合量が多いと、分子運動性は上がるが、フラン骨格を有する多価カルボン酸成分と多価アルコール成分からなるブロックの鎖長が短くなって、結晶形成が難しくなると考えられる。

[0023] 本発明のポリエステル樹脂を構成する脂肪族多価カルボン酸成分は、石油由来原料であってもバイオマス由来の原料であっても良いが、バイオマス由来の原料を用いる方が環境問題上で好ましい。

[0024] 本発明のポリエステル樹脂は、本発明の効果を損なわない範囲で、多価カルボン酸成分として、フラン骨格を有する多価カルボン酸成分と脂肪族多価カルボン酸成分以外のその他のカルボン酸成分を含んでも良く、2価カルボン酸成分であっても3価以上の多価カルボン酸成分であってもよい。その他のカルボン酸成分としては、芳香族多価カルボン酸及びそのエステル、または脂環族多価カルボン酸及びそのエステルが挙げられ、それらに含まれる1種または2種以上の混合物であってもよい。

[0025] 芳香族多価カルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ピフェニルジカルボン酸、ジフェン酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、メチルシクロヘキサントリカルボン酸、オキシジフタル酸二無水物 (ODPA)、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA)、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物 (BPDA)、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物 (DSDA)、4, 4'-(ヘキサフロロイソプロピリデン)ジフタル酸二

無水物（6FDA）、2, 2'-ビス[(ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物（BSAA）等が上げられる。その他、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフタル酸、4-スルホフタル酸、4-スルホナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、5-(4-スルホフェノキシ)イソフタル酸、スルホテレフタル酸、およびそれらの金属塩、アンモニウム塩などのスルホン酸基又はスルホン酸塩基を有する芳香族ジカルボン酸等を挙げることができる。

[0026] 脂環族多価カルボン酸の例としては、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸とその酸無水物などの脂環族ジカルボン酸類を挙げることができる。これらその他のカルボン酸成分は1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して使用しても良い。またエステル変性されていてもよい。

[0027] 本発明のポリエステル樹脂を構成する全多価カルボン酸成分100モル%に対する、上述のその他のカルボン酸分量が、合計で3モル%以下であることが好ましく、2モル%以下であることがより好ましく、1モル%以下であることが更に好ましい。上述のその他のカルボン酸成分は含まない、すなわち、多価カルボン酸成分が、フラン骨格を有する多価カルボン酸成分と脂肪族多価カルボン酸成分のみからなることも好ましい態様である。また、多価カルボン酸成分が、フラン骨格を有する多価カルボン酸成分のみからなることも好ましい態様である。

[0028] 本発明のポリエステル樹脂を構成する多価アルコール成分としては、エチレングリコールを含む。本発明のポリエステル樹脂を構成する全多価アルコール成分中のエチレングリコールの割合は、特段の制限はないが、通常80mol%以上が好ましく、より好ましくは85mol%以上、さらに好ましくは90mol%以上、特に好ましくは95mol%以上である。また、多価アルコール成分が、エチレングリコールのみからなることも好ましい態様である。さらに、99.5mol%以下であることも好ましく、99mol%以下であることもより好ましく、さらに好ましくは98mol%以下であ

る。

[0029] 本発明のポリエステル樹脂を構成するエチレングリコールは、石油由来原料であってもバイオマス由来の原料であっても良いが、バイオマス由来の原料を用いる方が環境問題上で好ましい。

[0030] また、本発明のポリエステル樹脂は、多価アルコール成分として、ジエチレングリコールを含んでもよい。本発明のポリエステル樹脂を構成する全多価アルコール成分100m o l%に対するジエチレングリコールの割合は、5m o l%以下であることが好ましく、3m o l%以下であることがより好ましく、2m o l%以下であることが更に好ましい。また、全多価アルコール成分100m o l%に対するジエチレングリコールの割合が、0.1m o l%以上であることが好ましく、より好ましくは0.5m o l%以上であり、さらに好ましくは1m o l%以上である。

[0031] 本発明のポリエステル樹脂において、多価アルコール成分としてジエチレングリコールを含む場合、エチレングリコールが縮合することにより副生したものであっても構わないし、原料として仕込んだものであっても構わない。ジエチレングリコールの副生量を抑制するため、ジエチレングリコール抑制剤として、例えば塩基性化合物を添加することができる。塩基性化合物としては、トリエチルアミン、トリー n -ブチルアミン等の第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0032] また、本発明のポリエステル樹脂は、エチレングリコール、ジエチレングリコール以外の多価アルコール成分を含んでもよく、2価アルコール成分であっても3価以上の多価アルコール成分であってもよい。エチレングリコール、ジエチレングリコール以外の多価アルコール成分としては、脂肪族多価アルコール、脂環族多価アルコール、エーテル結合含有多価アルコールおよび芳香族含有多価アルコールから選ばれるものであることが好ましく、それらの1種または2種以上の混合物であってもよい。脂肪族多価アルコールの例としては、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 3-

ープロパンジオール、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、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ジメチロールヘプタン、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールペンタン、トリメチロールプロパン等を挙げることができる。

[0033] 脂環族多価アルコールの例としては、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジオール、トリシクロデカンジメチロール、スピログリコール、水素化ビスフェノールAまたは水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物等を挙げることができる。

エーテル結合含有多価アルコールの例としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、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、ネオペンチルグリコールエチレンオキサイド付加物またはネオペンチルグリコールプロピレンオキサイド付加物も必要により使用しうる。

芳香族含有多価アルコールの例としてはパラキシレングリコール、メタキシレングリコール、オルトキシレングリコール、1, 4-フェニレングリコール、1, 4-フェニレングリコールのエチレンオキサイド付加物、ビスフェノールA、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物およびプロピレンオキサイド付加物等の、ビスフェノール類の2つのフェノール性水酸基にエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドをそれぞれ1~数モル付加して得られるグリコール類等を例示できる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して使用しても良い。

[0034] 本発明のポリエステル樹脂は、アンチモン、アルミニウム、チタン、およびゲルマニウムから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含み、前記金属元素含有量の合計が350質量ppm以下である。好ましくは、300質量p

p m以下であり、250質量ppm以下であることがより好ましい。この場合、本発明のポリエステル樹脂は優れた熱安定性を有する。ポリエステル樹脂中に前記金属元素が多く含有すると、高温下でポリエステル樹脂の熱分解反応を促進し、還元粘度の低下や樹脂の着色、熱劣化を引き起こす要因となりうる。

[0035] 本発明のポリエステル樹脂は、結晶核剤を含んでもよい。結晶核剤としては、例えば無機材料として、タルク、窒化ホウ素、シリカ、層状ケイ酸塩が挙げられ、有機材料として、エステルオリゴマー、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスが挙げられる。好ましくは、タルク、エステルオリゴマーが挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を混合して使用しても良い。昇温速度2℃/分の示差走査熱量測定(DSC)によって測定される、2nd昇温時の冷結晶化ピークが145~185℃の範囲内にあり、発熱量が5J/g以上である本発明のポリエステル樹脂中に、結晶核剤を含むことで、結晶化速度のより一層の向上と高い結晶化速度を保持することが可能となる。また、ポリエステル樹脂中に、結晶核剤を含み、熔融状態において高い剪断応力を付与された履歴をもつものであることも、好ましい態様の一つである。

[0036] 結晶核剤を含有する場合の好ましい含有量は、ポリエステル樹脂に対して0.001質量%以上、より好ましくは0.01質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上である。また、結晶核剤の含有量の上限は4質量%、より好ましくは3質量%、さらに好ましくは2質量%、最も好ましくは1質量%である。結晶核剤の含有量が上記下限より少ないと、結晶化促進の効果を十分に得ることができず、上記上限よりも多いとポリエステルの機械物性が低下し、しなやかさが損なわれるおそれがある。

[0037] 結晶核剤が無機材料の場合、核剤効果としてはその粒径が小さいほど好ましい。好ましい結晶核剤の平均粒径は5μm以下、より好ましくは3μm以下、さらに好ましくは1μm以下、最も好ましくは0.5μm以下である。なお、結晶核剤の平均粒径の下限は0.1μmが好ましい。

[0038] 本発明のポリエステル樹脂の製造方法としては、フラン骨格を有する多価カルボン酸を含む多価カルボン酸成分と、エチレングリコールを含む多価アルコール成分とを重縮合反応する工程、および前記重縮合反応工程で得られた反応物の溶融組成物に、剪断応力を付与する工程を有することが好ましい。

[0039] 本発明のポリエステル樹脂の製造方法としては、多価カルボン酸成分として、フラン骨格を有する多価カルボン酸、及び多価アルコール成分としてエチレングリコールを用いる点、重縮合反応する工程を含む点以外は、公知の工程を備えた方法で行うことができる。

[0040] 本発明のポリエステル樹脂の製造方法において、フラン骨格を有する多価カルボン酸を含む多価カルボン酸成分と、エチレングリコールを含む多価アルコール成分との仕込み時のモル比は、本発明のポリエステル樹脂が製造できれば特に限定されない。但し、分子量の高いポリエステル樹脂を得やすい点では、ジカルボン酸成分 1.0 mol に対し、ジオールは 0.9 mol 以上とすることが好ましく、1.0 mol 以上とすることがより好ましく、1.2 mol 以上とすることがさらに好ましい。また、一方で、4.0 mol 以下とすることが好ましく、3.0 mol 以下とすることがより好ましく、2.5 mol 以下とすることがさらに好ましい。

[0041] 本発明のポリエステル樹脂の製造方法は、重縮合反応する工程を有する。本発明のポリエステル樹脂を重縮合する際には、重合触媒を用いることが好ましい。触媒を添加するタイミングや量等は適宜調整すればよい。すなわち、重合触媒は、原料仕込み時に添加しても、製造工程の途中で添加してもよい。また、原料仕込み時と製造工程の途中で各々添加してもよい。

触媒の仕込み方法としては、重合触媒単体を仕込んで、水、アルコール、エチレングリコールなどのグリコールに溶解または分散させた状態で仕込んでよい。

[0042] 重合触媒としては、例えば、チタン化合物（テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、チタンオキシアセチルアセトネートな

ど)、アンチモン化合物(トリブトキシアンチモン、三酸化アンチモンなど)、ゲルマニウム化合物(テトラ-*n*-ブトキシゲルマニウム、酸化ゲルマニウムなど)、亜鉛化合物(酢酸亜鉛など)、アルミニウム化合物(酢酸アルミニウム、アルミニウムアセチルアセテートなど)などを挙げることができる。アルミニウム化合物を重合触媒として用いる場合、リン化合物を助触媒として併用することが好ましい。上記重合触媒は1種又は2種以上使用してもよい。重縮合の反応性の面からアンチモン化合物、アルミニウム化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物が好ましく、樹脂の着色への影響も考慮するとアルミニウム化合物、ゲルマニウム化合物がより好ましい。

[0043] ポリエステル樹脂の製造工程においてリン化合物を添加することができる。リン化合物としては、特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きいため好ましく、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が特に大きいためより好ましい。

[0044] 重合触媒の使用量は、重縮合反応速度が速く、製造効率が高い点では多いことが好ましい。また、一方で、ポリエステル樹脂中に金属元素が多く含有すると、高温化でポリエステルの熱分解反応を促進し、樹脂の着色や熱劣化を引き起こす要因となりうる。

重合触媒は、ポリエステル樹脂の重縮合時に減圧環境下に置かれても、触媒として系に最初に添加された使用量のほぼ100%が、重縮合によって製造された共重合ポリエステル樹脂中に残留する。すなわち、重合触媒の量は重縮合の前後でほぼ変化しないため、生成されるポリエステル樹脂に対する重合触媒の添加量は、具体的には、1質量ppm以上、より好ましくは3質量ppm以上、さらに好ましくは5質量ppm以上である。また、一方で、好ましくは、350質量ppm以下であり、より好ましくは300質量ppm以下であり、250質量ppm以下であることがさらに好ましい。

[0045] 本発明のポリエステル樹脂の製造方法において、ポリエステル樹脂の熱安定性の観点から、アルミニウム化合物とリン化合物を含む重合触媒を用いて

製造されることが好ましい。

[0046] 本発明のポリエステル樹脂がリン化合物を含む場合、リン元素を20～250質量ppm含むことが好ましく、より好ましくは30～200質量ppmであり、さらに好ましくは40～150質量ppmであり、特に好ましくは50～120質量ppmである。リン元素が20質量ppm未満では、重合活性が低下したり、異物量が増大するおそれがある。一方、250質量ppmを超えると触媒コストが増加する上に、重合活性が低下するおそれがある。

[0047] アルミニウム化合物とともに触媒として機能するリン化合物は、共重合ポリエステル樹脂の重縮合時に減圧環境下に置かれる際、触媒として系に最初に添加された使用量の一部（10～40%程度）は系外に除去されるのが一般的であり、この除去割合はアルミニウム元素に対するリン元素の添加モル比、添加するアルミニウム化合物含有グリコール溶液やリン化合物含有グリコール溶液の塩基性度や酸性度、アルミニウム化合物含有溶液やリン化合物含有溶液の添加方法（一液化して添加するか、別々に添加するか）等により変化する。そのため、生成されるポリエステル樹脂に対するリン元素の添加量を20～250質量ppmとすることが好ましく、より好ましくは30～200質量ppmであり、さらに好ましくは40～150質量ppmである。

[0048] 本発明のポリエステル樹脂において、アルミニウム元素に対するリン元素のモル基準での含有比率は、1.1～2.8であることが好ましく、より好ましくは1.3～2.6であり、さらに好ましくは1.5～2.5である。上述のように、ポリエステル樹脂中のアルミニウム元素およびリン元素はそれぞれ、ポリエステル樹脂の重合触媒として使用するアルミニウム化合物およびリン化合物に由来する。これらアルミニウム化合物とリン化合物を特定の比率で併用することで、重縮合系中で触媒活性を有する錯体が機能的に形成され、十分な重合活性を発揮することができる。アルミニウム元素に対するリン元素の含有比率が1.1未満では、熱安定性および熱酸化安定性が低

下するおそれや、異物量が増大するおそれがある。一方、アルミニウム元素に対するリン元素の含有比率が2.8を超えると、リン化合物の添加量が多くなりすぎるため、触媒コストが増大する。

[0049] 上述のとおり、リン化合物は、ポリエステル樹脂の重縮合時に減圧環境下に置かれる際、触媒として系に最初に添加された使用量の一部（10～40%程度）が系外に除去されるのが一般的であるため、アルミニウム元素に対するリン元素の添加モル比は、1.3～2.5であることが好ましく、より好ましくは1.5～2.3であり、さらに好ましくは1.7～2.2である。

[0050] 本発明のポリエステル樹脂の製造方法において、エステル化反応としては、例えば、フラン骨格を有する多価カルボン酸とエチレングリコール、および必要により他の共重合成分を直接反応させて、水を留去しエステル化反応した後、常圧あるいは減圧下で重縮合反応を行う直接エステル化法が挙げられる。エステル交換反応としては、例えば、2,5-フランジカルボン酸ジメチルとエチレングリコール、および必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換反応させた後、常圧あるいは減圧下で重縮合反応を行う製造方法が挙げられる。

[0051] エステル化反応及びエステル交換反応における温度、時間、圧力等の条件は、従来公知のポリエステル樹脂製造法の範囲を採用できる。反応温度は、通常100℃以上であり、120℃以上が好ましい。また、通常300℃以下であり、290℃以下が好ましく、280℃以下がさらに好ましい。これらの範囲であることで、効率的に反応を進行させることができる。反応雰囲気は、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下とする。反応圧力は、通常、ゲージ圧で-0.05MPaから0.3MPaである。反応時間は、通常1時間以上であり、また、一方で、通常10時間以下、好ましくは8時間以下である。

[0052] 重縮合反応における温度、時間、圧力等の条件は、従来公知のポリエステル製造法の範囲を採用できる。重縮合反応温度は、230℃以上であること

が好ましく、より好ましくは $235^{\circ}\text{C}$ 以上、さらに好ましくは $240^{\circ}\text{C}$ 以上である。また、一方で、 $300^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $290^{\circ}\text{C}$ 以下、さらに好ましくは $280^{\circ}\text{C}$ 以下である。絶対圧力は $150\text{Pa}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $100\text{Pa}$ 以下、さらに好ましくは $50\text{Pa}$ 以下である。反応時間は10時間以下であることが好ましく、より好ましくは7時間以下、さらに好ましくは5時間以下である。この範囲とすることにより、重縮合反応速度が十分確保され、且つ熱分解、着色、副反応等が抑制され、分子量の高いポリエステル樹脂が得られる。

[0053] これらいずれの方式においても、エステル化反応あるいはエステル交換反応は、1段階で行ってもよいし、また多段階に分けて行ってもよい。重縮合反応では、1段階で行ってもよいし、また多段階に分けて行ってもよい。

[0054] 本発明のポリエステル樹脂を製造する装置は、バッチ式でも連続式であってもよい。

[0055] 本発明のポリエステル樹脂の製造方法としては、重縮合反応により得られた反応物の溶融組成物に、剪断応力を付与する工程を有することができる。

[0056] 剪断応力を付与する工程としては、例えば、フラン骨格を有する多価カルボン酸を含む多価カルボン酸成分と、エチレングリコールを含む多価アルコール成分との重縮合反応により得られた反応物を、剪断応力を付与する装置に供給し、溶融組成物に剪断応力を付与させる方法が挙げられる。

[0057] 剪断応力を付与する装置としては、二軸押出機やギアポンプなどの樹脂混練装置、ダイスなどの通過装置、ヒートプレスやロールプレスといった圧縮装置などを使用することができるが、二軸押出機を使用することが好ましい。

[0058] 前記剪断応力を付与する工程において、 $0.15\text{MPa}$ 以上の剪断応力を付与することが好ましい。より好ましくは $0.25\text{MPa}$ 以上であり、更に好ましくは $0.35\text{MPa}$ 以上であり、特に好ましくは $0.45\text{MPa}$ 以上である。剪断応力がこれ以上であると、樹脂に十分な剪断応力を付与でき、結晶形成できるように分子が配向しやすくなり、再溶融後も高い結晶化速度

を保持することができると考えられる。

[0059] ここで、剪断応力 $\tau$ とは、剪断速度 $\gamma$ 、溶融粘度 $\mu$ とすると、下記式（1）

$$\tau = \mu \gamma \quad \text{式（1）}$$

で表される。

[0060] 例えば、二軸押出機の場合、スクリー外径 $D$ 、スクリー回転数 $N$ 、チップクリアランス $h$ とすると、剪断速度 $\gamma$ は、下記式（2）

$$\gamma = \pi D N / h \quad \text{式（2）}$$

で表される。

[0061] 好適な実施の態様において、剪断応力を付与する際の組成物の溶融粘度は、 $300 \sim 3000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $600 \sim 2000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ にあることがより好ましく、押出温度は、 $180^\circ\text{C}$ 以上であることが好ましく、 $190^\circ\text{C}$ 以上であることがより好ましい。剪断速度は $1500 \text{ sec}^{-1}$ 以下であることが好ましく、 $1000 \text{ sec}^{-1}$ 以下であることがより好ましく、上記剪断速度で混練し、ポリエステル樹脂を押し出すことが好ましい。

[0062] 本発明のポリエステル樹脂の製造方法において、重縮合反応工程で得られた反応物の溶融組成物に剪断応力を付与する工程を有することで、分子が配向しやすくなる。また、配向された分子は固定され、再溶融後も高い結晶化速度を保持することができると考えられる。そのため、溶融成形加工時の成形体の生産性を向上できる。

[0063] 本発明のポリエステル樹脂の製造方法において、剪断応力を付与する装置に重縮合反応工程で得られた反応物を供給する方法は、例えば、重合装置と剪断応力を付与する装置とを直接接続してもよい。この場合、重縮合反応工程で得られた反応物を溶融状態のまま移送し、剪断応力を付与する装置に反応物を供給でき、連続的に製造することができる。また、重合装置から一度チップ状態で排出した後、剪断応力を付与する装置に供給してもよい。生産効率の観点から重合装置と剪断応力を付与する装置とを直接接続することが

好ましい。

- [0064] 前記剪断応力を付与する工程を含む製造工程で得られたポリエステル樹脂は、結晶化速度が速く、分子が配向した状態を保持できるため、溶融後も結晶化を容易に促進することができる。そのため、射出成型工程や溶融製膜工程といった溶融成型加工で、十分結晶化度を高めることができるので、優れた溶融成形時の操業安定性、機械的強度の高い成型体を得ることができる。
- [0065] 本発明におけるポリエステル樹脂ペレットの製造方法は、従来公知のペレット製造法を採用することができる。例えば、上記剪断応力を付与する工程で得られたポリエステル樹脂を装置からストランド状に吐出し、水などで冷却しながらカッターによって切断すればよい。
- [0066] 剪断応力を付与する工程で得られたポリエステル樹脂をさらに必要に応じて、分子量を増加させる為に固相重合法で追加重合してもよい。この場合、重縮合反応工程後のポリエステル樹脂の分子量を更に増加させることができる。
- [0067] 前記固相重合の方法は特に限定されないが、例えば、上述の剪断応力を付与する工程で得られたポリエステル樹脂、または上述のポリエステル樹脂ペレットの製造方法で得られたポリエステル樹脂ペレットを、不活性ガス雰囲気下又は減圧下において加熱する方法が挙げられる。反応は、ポリエステル樹脂のペレットや粉末を静置した状態で行っても、攪拌状態で行ってもよい。攪拌する場合は、反応容器に攪拌翼を設置して行っても、反応容器を動かすことにより攪拌してもよい。
- [0068] 固相重合の反応温度は、融点以下の温度で行うことが好ましい。反応温度は、180℃以上が好ましく、190℃以上がさらに好ましい。また、一方で、260℃以下が好ましく、250℃以下がさらに好ましい。加熱時間は1時間以上とすることが好ましく、さらに好ましくは3時間以上である。また、一方で、着色が生じ難いことから、50時間以下とすることが好ましく、40時間以下とすることがより好ましく、30時間以下とすることがさらに好ましい。

[0069] 前記固相重合工程により、本発明のポリエステル樹脂の分子量を増加させることが可能であり、強度の高い成形品を取得することができる。

[0070] 示差走査熱量計（DSC）による冷結晶化ピーク測定と融解熱量測定について説明する。

一般に、DSCは試料及び基準物質で構成される試料部の温度を、一定に変化させ、その試料と基準物質の温度差を測定する。そのとき試料の融解、ガラス転移、結晶化、硬化などの転移他、熱履歴を解析することで、比熱、純度など種々の測定が可能である。

DSC測定において、1st昇温では、室温（例えば20℃）から徐々に温度を上昇させていくと、ガラス転移温度になりベースラインのシフトが起きる。さらに温度を上げるとポリマーの結晶化に由来する発熱ピークである冷結晶化ピークが得られる。一般的にポリマーの結晶化挙動は冷結晶化ピーク温度や発熱量（冷結晶化熱量）で評価するため、これらがポリマー結晶化速度の指標となる。特に1st昇温時にはポリマーへの前処理や熱履歴といった製造プロセスの影響を含んだ結晶化速度が得られる。さらに温度を上昇させるとポリマーの融解が始まり、吸熱が起きる。融解ピーク温度を融点とし、融点以上まで温度を上げて完全に溶融させた際に得られる吸熱量がポリマーの融解熱量を示す。冷結晶化熱量は昇温時に新たに生成した結晶量であり、融解熱量と冷結晶化熱量の差分が1st昇温開始前にポリマーが保有していた結晶量に相当する。例えば、冷結晶化熱量が10J/g、融解熱量が30J/gを示した場合は、差分の20J/g分の結晶をもったポリマーをDSC測定に供したことが分かる。その後、今度は室温まで温度を下げて、冷却していく。この降温過程では降温速度が遅いと溶融していたポリマーが結晶化を始め、発熱し、再結晶化が確認できる。このときに高分子ポリマーの本来の配列の結晶が得られる。一方、降温速度が速いと再結晶化を経ずにアモルファスなポリマーとすることができる。

2nd昇温では、1st昇温により溶融された状態から急冷して得たアモルファスなポリマーを再度、徐々に室温から融点以上まで昇温させる。その

昇温過程で、再び冷結晶化ピークが得られる。ここで得られる冷結晶化の発熱量は、一般的にはポリマーの前処理や熱履歴といった製造プロセスの影響をキャンセルしたポリマー本来の結晶化速度となる。つまり、ポリマー本来の結晶化速度が速いとは2nd昇温における冷結晶化ピーク温度が低いことであり、その冷結晶化発熱量が高いことである。さらに温度を上昇させると、ポリマーは再度、融解する。

[0071] 本発明のポリエステル樹脂の冷結晶化ピークは、1st昇温により溶融した後、急冷してアモルファス化し、次いで行う昇温速度2℃/分の示差走査熱量測定(DSC)によって測定される、2nd昇温時における冷結晶化ピークをいう。2nd昇温時の冷結晶化ピーク温度は145～185℃の範囲内にある。好ましくは、150～183℃であり、より好ましくは、155℃～180℃である。本発明のポリエステル樹脂における2nd昇温時の冷結晶化の発熱量は5J/g以上である。好ましくは8J/g以上であり、より好ましくは10J/g以上であり、更に好ましくは15J/g以上である。この場合、本発明のポリエステル樹脂は、再溶融工程を経ても高い結晶化速度を示しており、ポリエステル樹脂の溶融成形加工時における結晶化速度を向上させることで、成形体の生産性を向上できる。

[0072] 本発明のポリエステル樹脂の、昇温速度10℃/分の示差走査熱量測定(DSC)によって測定される、好ましい1st昇温時の融解熱量は、特に限定されないが、6J/g以上であり、より好ましくは8J/g以上である。1st昇温時の融解熱量の上限は特に限定されず、例えば40J/g以下であり、30J/g以下であることが好ましい。昇温速度2℃/分の示差走査熱量測定(DSC)によって測定される、好ましい2nd昇温時の融解熱量は、10J/g以上であり、より好ましくは15J/g以上、さらに好ましくは20J/g以上である。2nd昇温時の融解熱量の上限は特に限定されず、例えば60J/g以下であり、45J/g以下であることが好ましい。

[0073] 本発明のポリエステル樹脂は、前記ポリエステル樹脂から得られる成形体の機械的強度を高める観点から、融点が200℃以上であることが好ましく

、より好ましくは $205^{\circ}\text{C}$ 以上である。また、固相重合工程を有する場合において、処理温度を高く設定できるため、生産性を向上させることができる。融点の上限は特に限定されず、例えば $240^{\circ}\text{C}$ 以下であり、 $230^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。

[0074] 本発明のポリエステル樹脂の還元粘度の下限は、 $0.50\text{dl/g}$ 以上である。好ましくは $0.55\text{dl/g}$ 以上であり、更に好ましくは $0.60\text{dl/g}$ 以上である。また、還元粘度の上限は、好ましくは $1.20\text{dl/g}$ 以下であり、より好ましくは $1.10\text{dl/g}$ 以下であり、更に好ましくは $1.00\text{dl/g}$ 以下であり、特に好ましくは $0.90\text{dl/g}$ 以下であり、最も好ましくは $0.80\text{dl/g}$ 以下である。還元粘度が上記以上であり、十分な結晶化速度を有することで、本発明のポリエステル樹脂は、強度が高く熱安定性に優れ、生産性を向上させることができる。

[0075] 本発明のポリエステル樹脂は、熱分解試験前後の還元粘度の変化量が小さいほうが好ましい。すなわち、 $280^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱処理した後の還元粘度の変化量が $0.15\text{dl/g}$ 以下であることが好ましく、 $0.14\text{dl/g}$ 以下であることがより好ましく、 $0.13\text{dl/g}$ 以下であることがさらに好ましい。還元粘度の変化量が上記範囲を上回る場合、樹脂の着色や熱劣化を引き起こす可能性がある。還元粘度の変化量の下限は特に限定されず、例えば $0.03\text{dl/g}$ 以上であり、 $0.05\text{dl/g}$ 以上であることが好ましい。

[0076] 本発明のポリエステル樹脂における、重縮合反応工程後の酸価は、 $100\text{eq/ton}$ 以下であることが好ましく、 $50\text{eq/ton}$ 以下であることがより好ましく、 $25\text{eq/ton}$ 以下であることがさらに好ましい。この場合、後の工程におけるポリエステル樹脂の酸価が高くなりすぎることを防ぐことが可能である。その結果、ポリエステル樹脂の熱安定性が悪化することを防ぎ、加工時のポリエステル樹脂の着色や分子量低下を防ぎ、強度の高い成形体を取得することができる。重縮合反応工程後の酸価の下限は特に限定されず、例えば $3\text{eq/ton}$ 以上であり、 $7\text{eq/ton}$ 以上であるこ

とが好ましい。

[0077] 本発明の共重合ポリエステル樹脂には、各種の酸化防止剤を適宜含有させることができる。ポリエステル樹脂に配合する方法は、特に限定されず、例えば、ポリエステル樹脂を製造する原料仕込み時での添加、ポリエステル樹脂の製造工程中での添加、製造後のポリエステル樹脂とのドライブレンド等が挙げられる。酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤、ニトロ化合物系酸化防止剤、無機化合物系酸化防止剤など公知のものが例示できる。比較的耐熱性の高いフェノール系酸化防止剤が好ましく、得られるポリエステル樹脂100質量部に対して0.05質量部以上0.5質量部以下含有することが好ましい。

[0078] 本発明のポリエステル樹脂には、その特性が損なわれない範囲において、酸化防止剤の他に、熱安定剤、加水分解防止剤、難燃剤、帯電防止剤、離型剤、紫外線吸収剤等の各種の添加剤を添加してもよい。これらの添加剤は、ポリエステル樹脂を製造する原料仕込み時に添加してもよいし、ポリエステル樹脂の製造工程中に添加してもよいし、製造後のポリエステル樹脂とドライブレンドしてもよい。

[0079] 本発明のポリエステル樹脂は、容易に取り扱いできる形状として、ポリエステル樹脂ペレットを形成することが好ましい。これを使用して成形体を形成することができる。本発明のポリエステル樹脂ペレットは高い結晶化速度を有するため、樹脂のブロッキングを防ぐことができ、優れた熔融成形時の操業安定性、成形機への供給安定性を得ることができる。

[0080] 本発明のポリエステル樹脂は、公知の成形方法により、ボトル、フィルム、繊維などに成形することが可能である。

[0081] 本願は、2023年2月20日に出願された日本国特許出願第2023-024348号に基づく優先権の利益を主張するものである。2023年2月20日に出願された日本国特許出願第2023-024348号の明細書の全内容が、本願に参考のため援用される。

## 実施例

[0082] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。

また、各物性は、下記の方法により測定した。

[0083] 溶融粘度 ( $\mu$ ) 測定；

剪断応力を付与する工程における溶融粘度を以下の方法にて測定した。  
東洋精機製キャピログラフ1Bにて、 $\phi$  1 mm、キャピラリー長10 mm、炉体径9.55 mmのキャピラリーダイを用い、所定温度に保ったシリンダ内に、乾燥した樹脂サンプル（重縮合後のポリエステル樹脂）を充填し、約1分間溶融した後、所定の剪断速度における溶融粘度 ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ) を測定した。

[0084] 剪断速度  $\gamma$ ；

剪断応力を付与する工程において、以下の二軸押出機を使用し、剪断速度  $\gamma$  を下記の式3より算出した。

- ・テクノベル社製KZW15TW-45/60MG-NH (-2200)
- ・スクリュー外径 ; 15.21 mm
- ・クリアランス ; 0.22 mm

剪断速度  $\gamma$  ( $\text{sec}^{-1}$ ) :  $\gamma = \pi D (N/60) / h$  (式3)  
(D:スクリュー外径 (mm)、N:スクリュー回転数 (rpm)、h:クリアランス (mm))

[0085] 剪断応力 (MPa)；

剪断応力を  $\tau$  とし、前述の溶融粘度  $\mu$  と前述の剪断速度  $\gamma$  を用いて下記の式4より算出した。

剪断応力  $\tau$  (MPa) =  $\mu \gamma$  (式4)

[0086] 還元粘度測定；

ポリエステル樹脂0.10 gを、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (6/4 (質量比)) 混合溶媒を使用して溶解し、温度30°Cでウベローデ粘度計を用いて測定し、dl/gで表した。

[0087] 熱分解試験前後の還元粘度変化量測定；

ポリエステル樹脂 5 g をガラス容器に入れ、真空乾燥 140℃、16時間乾燥し、水分率 150 ppm 以下の乾燥ポリエステル樹脂を作製した。その後、ガラス容器内に窒素を充填し、280℃の塩浴中で1時間加熱処理を行い、上記と同様の方法で処理後の還元粘度を測定し、以下の式から熱分解試験前後の還元粘度変化量を算出した。

$$\text{(熱分解試験前後の還元粘度変化量)} = \text{(加熱処理前の還元粘度)} - \text{(加熱処理後の還元粘度)} \quad \text{(式5)}$$

[0088] ポリエステル樹脂組成；

ポリエステル樹脂 20 mg をトリフルオロ酢酸／重クロロホルム（15／85（容量比））混合溶媒 0.6 ml に溶解し、遠心分離を行った。その後、上澄み液を採取し、<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、NMRスペクトルからポリエステル樹脂の組成を同定した。

以下の装置、条件で<sup>1</sup>H-NMR測定を行った。

- ・装置：フーリエ変換核磁気共鳴装置（BRUKER製、AVANCE NEO 600）
- ・<sup>1</sup>H共鳴周波数：600.13 MHz
- ・ロック溶媒：重クロロホルム
- ・フリップ角：30°
- ・データ取り込み時間：4秒
- ・遅延時間：1秒
- ・測定温度：30℃
- ・積算回数：128回

[0089] ポリエステル樹脂中における金属元素含有量；

白金製るつぼにポリエステル樹脂を秤量し、電気コンロでの炭化の後、マッフル炉で550℃、8時間の条件で灰化した。灰化後のサンプルを1.2 M塩酸に溶解し、試料溶液とした。調製した試料溶液を下記の条件で測定し、高周波誘導結合プラズマ発光分析法によりポリエステル樹脂中におけるア

ンチモン元素、アルミニウム元素、チタン元素、ゲルマニウム元素の濃度を求めた。

- ・装置：SPECTRO社製 CIROS-120
- ・プラズマ出力：1400W
- ・プラズマガス：13.0L/min
- ・補助ガス：2.0L/min
- ・ネブライザー：クロスフローネブライザー
- ・チャンバー：サイクロンチャンバー
- ・測定波長：167.078nm

ポリエステル樹脂中におけるリン元素含有量；

ポリエステル樹脂を硫酸、硝酸、過塩素酸で湿式分解を行った後、アンモニア水で中和した。調整した溶液にモリブデン酸アンモニウムおよび硫酸ヒドラジンを加えた後、紫外可視吸光度計（島津製作所社製、UV-1700）を用いて、波長830nmでの吸光度を測定した。あらかじめ作製した検量線から、ポリエステル樹脂中のリン元素の濃度を求めた。

[0090] 酸価；

ポリエステル樹脂20mgを重ヘキサフルオロイソプロパノール/重クロロホルム（1/9（容量比））混合溶媒0.6mlに溶解し、遠心分離を行った。その後、上澄み液を採取し、重ピリジンを10μL添加した後、上記ポリエステル樹脂の組成の同定と同様の方法で<sup>1</sup>H-NMR測定を行い、NMRスペクトルから酸価を求めた。

[0091] 冷結晶化ピークの温度（℃）、冷結晶化ピークの発熱量（J/g）、融点（℃）、融解熱量（J/g）；

日立ハイテクサイエンス株式会社製の示差走査熱量分析計「DSC7000型」にて、ポリエステル樹脂5mgをアルミパンに入れ、蓋を押さえて密封した。次いで、250℃まで10℃/分で昇温し、250℃で3分ホールドすることで、結晶を完全に融解させ、1st昇温時のDSC曲線を得た。その後、250℃から50℃/分で25℃まで降温し、再び250℃まで2

℃/分で昇温し、2nd昇温時のDSC曲線を得た。冷結晶化ピークの温度は2nd昇温時のDSC曲線の発熱ピーク温度から、冷結晶化ピークの発熱量は2nd昇温時の結晶化によって生じる発熱曲線と外挿したベースラインの交点から得られる積分値より求めた。融点は、1st昇温時、2nd昇温時のDSC曲線のそれぞれの吸熱ピーク温度から、融解熱量は1st昇温時、2nd昇温時の融解時の変化によって生じるそれぞれの吸熱曲線と外挿したベースラインの交点から得られる積分値より求めた。

[0092] 以下、触媒として用いた、アルミニウム含有エチレングリコール溶液及びリン含有エチレングリコール溶液の調製について説明する。

<アルミニウム含有エチレングリコール溶液sの調製>

塩基性酢酸アルミニウムの20g/L水溶液に対して、等量（容量比）のエチレングリコールをともに調合タンクに仕込み、室温（23℃）で数時間攪拌した後、減圧（3kPa）下、50～90℃で数時間攪拌しながら系から水を留去し、アルミニウム化合物が20g/L含まれたアルミニウム含有エチレングリコール溶液sを調製した。

<リン含有エチレングリコール溶液tの調製>

リン化合物として、Irganox1222（ビーエーエスエフ社製）を、エチレングリコールとともに調合タンクに仕込み、窒素置換下攪拌しながら175℃で150分熱処理し、リン化合物が50g/L含まれたリン含有エチレングリコール溶液tを調製した。

[0093]（実施例1）

攪拌機付きの電熱線ヒーター式2リッターステンレス製オートクレーブに、多価カルボン酸成分として2，5-フランジカルボン酸（100モル%）と、多価アルコール成分として多価カルボン酸成分の2倍モル量のエチレングリコール（200モル%）を仕込んだ。これらの原料モノマー配合量は、樹脂組成が表1に示す値になるようなものであった。なお、樹脂組成に含まれるジエチレングリコールは、意図的な添加ではなく、エチレングリコールの縮合によって得られたものである。さらに、トリエチルアミンを多価カル

ボン酸成分に対して0.3モル%加え、常圧下240℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を120分間行い、エステル化率が95%のエステルオリゴマーを得た。

得られたエステルオリゴマーに、触媒として三酸化アンチモンを、得られるポリエステル樹脂の質量に対して、アンチモン元素が250質量ppmになるように添加した。

その後、1時間で系の温度を270℃まで昇温して、この間に系の圧力を徐々に減じて0.15kPaとし、この条件下で重縮合反応を行い、目標溶融粘度に到達させた。その後、二軸押出機（バレル温度215℃、スクリー一回転数150rpm）に樹脂を供給し、樹脂実温が216℃の状態ポリエステル樹脂に剪断応力を付与させながら溶融押し出し、排出したストランドを水浴で急冷後、カッターでペレタイズを行い、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の結果を表1に示す。また得られたポリエステル樹脂の溶融粘度の温度依存性について図1に示す。

[0094]（実施例2）

実施例1と同様にして、エステル化率が95%のエステルオリゴマーを得た。

得られたエステルオリゴマーに、触媒として、上記方法で調製したアルミニウム含有エチレングリコール溶液s及びリン含有エチレングリコール溶液tを、得られるポリエステル樹脂の質量に対して、アルミニウム元素及びリン元素が表1記載の量になるように混合し一液化した混合液を添加した以外は、実施例1と同様の処理を行った。得られたポリエステル樹脂の結果を表1に示す。

[0095]（実施例3）

触媒をテトラ-n-ブトキシチタンに変更し、得られるポリエステル樹脂の質量に対して、チタン元素が表1記載の量になるように添加した以外は、実施例1と同様の処理を行った。得られたポリエステル樹脂の結果を表1に示す。

## [0096] (実施例4)

触媒を二酸化ゲルマニウムに変更し、得られるポリエステル樹脂の質量に対して、ゲルマニウム元素が表1記載の量になるように添加した以外は、実施例1と同様の処理を行った。得られたポリエステル樹脂の結果を表1に示す。

## [0097] (実施例5)

二軸押出機の変換温度を230°Cに変更した以外は、実施例1と同様の処理を行った。得られたポリエステル樹脂の結果を表1に示す。

## [0098] (実施例6)

二軸押出機の変換温度を200°Cに変更した以外は、実施例1と同様の処理を行った。得られたポリエステル樹脂の結果を表1に示す。なお、キャピログラフで200°Cの溶融粘度測定が不可となったため、表1には測定不可と記載した。

## [0099] (実施例7)

重縮合反応で目標溶融粘度に到達後に、結晶核剤としてPBTオリゴマー(ポリサイザーA-55:DIC株式会社製)をポリエステル樹脂に対して、1質量%になるように添加した以外は実施例1と同様の処理を行った。得られたポリエステル樹脂の結果を表1に示す。

## [0100] (実施例8)

結晶核剤としてタルク(SG-95:日本タルク株式会社製)を用いた以外は実施例7と同様の処理を行った。得られたポリエステル樹脂の結果を表1に示す。

## [0101] (実施例9)

二軸押出機の変換温度を250°Cに変更した以外は、実施例1と同様の処理を行った。得られたポリエステル樹脂の結果を表1に示す。

## [0102] (実施例10)

実施例1で得られたポリエステル樹脂を真空乾燥機で80°C、200時間乾燥処理し、それをガラス容器に10g入れ、1 Torr以下の真空度に保

持して、200℃のオイルバスにて6時間固相重合を行った。得られたポリエステル樹脂の結果を表1に示す。

[0103] (実施例11)

実施例1で得られたポリエステル樹脂を真空乾燥機で80℃、200時間乾燥処理し、それをガラス容器に10g入れ、1 Torr以下の真空度に保持して、200℃のオイルバスにて12時間固相重合を行った。得られたポリエステル樹脂の結果を表1に示す。

[0104] (実施例12)

多価カルボン酸成分を2,5-フランジカルボン酸(98モル%)と、コハク酸を2モル%とに変更した以外は実施例1と同様に処理を行った。得られたポリエステルの樹脂の結果を表1に示す。

[0105] (比較例1)

攪拌機付きの電熱線ヒーター式2リッターステンレス製オートクレーブに、多価カルボン酸成分として2,5-フランジカルボン酸(100モル%)と、多価アルコール成分として多価カルボン酸成分の2倍モル量のエチレングリコール(200モル%)を仕込んだ。これらの原料モノマー配合量は、樹脂組成が表1に示す値になるようなものであった。さらに、トリエチルアミンを多価カルボン酸成分に対して0.3モル%加え、常圧下240℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を120分間行い、エステル化率が95%のエステルオリゴマーを得た。

得られたエステルオリゴマーに、触媒として三酸化アンチモンを、得られるポリエステル樹脂の質量に対して、アンチモン元素が250質量ppmになるように添加した。

その後、1時間で系の温度を270℃まで昇温して、この間に系の圧力を徐々に減じて0.15kPaとし、この条件下で重縮合反応を行い、目標熔融粘度に到達させた。その後、オートクレーブより排出したストランドを水浴で急冷し、カッターでペレタイズを行い、ポリエステル樹脂を得た。得られたポリエステル樹脂の結果を表1に示す。

## [0106] (比較例 2)

三酸化アンチモンの量を 400 質量 ppm に変更した以外は、比較例 1 と同様の処理を行った。得られたポリエステル樹脂の結果を表 1 に示す。

## [0107] (比較例 3)

比較例 1 で得られたポリエステル樹脂を一部取り出し、以下のアニール処理を行った。得られたポリエステル樹脂の結果を表 1 に示す。

## [0108] &lt;アニール処理&gt;

試料 5 g をガラス容器に入れ、真空乾燥 80℃、3 時間予備乾燥後、180℃、3 時間処理し、結晶ポリエステルを作製した。

## [0109] (比較例 4)

重縮合反応で目標熔融粘度に到達後に、結晶核剤として PBT オリゴマー (ポリサイザー A-55 : DIC 株式会社製) をポリエステル樹脂に対して、1 質量% になるように添加した以外は比較例 1 と同様の処理を行った。得られたポリエステル樹脂の結果を表 1 に示す。

[0110] 実施例 1 ~ 12 によると、2nd 昇温時の冷結晶化ピークの温度が 145 ~ 185℃ の範囲に見られ、発熱量が 5 J/g 以上であるポリエステル樹脂が得られており、分子量が高くても再熔融後の結晶化速度が十分に保持されており、熱分解性も高いことがわかる。また、実施例 2 ~ 4 は触媒を実施例 1 から変更した例であり、いずれも良好な結果が得られた。実施例 5、6、9 は、剪断応力を付与する際の温度を実施例 1 から変更した例である。温度を高くすることで剪断応力は低くなり、温度を低くすることで剪断応力が高くなる傾向が見られ、実施例 6 では剪断応力が高く測定できなかったが、いずれも良好な結果が得られた。特に、実施例 6 の 2nd 昇温時の冷結晶化ピークの温度が比較的低いことから、剪断応力が高いと結晶化速度が向上していることがわかる。実施例 7、8 は、結晶核剤を添加した例である。結晶核剤を添加することで、2nd 昇温時の冷結晶化ピークの温度が実施例 1 よりも低下していることから、再熔融後の結晶化速度が向上していることがわかる。実施例 10、11 は、固相重合を行った例である。還元粘度が一段と向

上していることがわかる。実施例 1 2 は、コハク酸を共重合したポリエステル樹脂であり、2 n d 昇温時の冷結晶化ピークの温度が低く、結晶化速度が向上していることがわかる。

一方、比較例 1 は剪断応力を付与する工程を経たらず、2 n d 昇温時の冷結晶化ピークは見られなかったため、結晶化速度は十分ではなかったことがわかる。比較例 2 は比較例 1 よりも触媒量を増加させた例である。剪断応力を付与する工程を経ずとも、2 n d 昇温時の冷結晶化ピークの温度が 145 ~ 185 °C の範囲に見られ、発熱量が 5 J / g 以上であり、結晶化速度の向上は認められるが、熱分解試験前後の還元粘度変化量は大きく、熱分解性が悪化しており、実用上好ましくない。比較例 3 は比較例 1 の樹脂にアニール処理を行うことで、高い融解熱量が得られており、1 s t 昇温時の冷結晶化ピークの温度が 145 ~ 185 °C の範囲に見られ、発熱量が 3 J / g 以上であり、1 s t 昇温時の結晶化速度の向上は認められるが、2 n d 昇温時の冷結晶化ピークは見られず、再溶融時の結晶化の進行が確認できなかった。比較例 4 は比較例 1 の樹脂に結晶核剤を添加した場合であるが、2 n d 昇温時の冷結晶化ピークは見られず、結晶化速度は十分ではなかったことがわかる。

[0111]

[表1]

組成	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	98	100	100	100	
FDCA	mol%	215	215	215	215	230	200	215	215	250	215	215	215	-	-	-	-	
コハク酸	mol%	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	-	-	-	-	
EG	mol%	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	
DEG	mol%	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
重合触媒	Sb	250				250	250	250	250	250	250	250	250	250	400	250	250	
	Al		30															
	P																	
	Ti			20														
格別	Ge																	
	PBTオリゴマー																	
物性	ガラス転移温度	215	215	215	215	230	200	215	215	250	215	215	215	-	-	-	-	
	スクリーン重合温度	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	-	-	-	-	
	樹脂温度	216	217	216	216	216	203	216	216	254	216	216	216	-	-	-	-	
	増粘粘度	1200	1200	1200	1200	700	測定不可	1200	1200	400	1200	1200	1200	1200	-	-	-	-
	剪断応力	0.65	0.65	0.65	0.65	0.38	測定不可	0.65	0.65	0.22	0.65	0.65	0.65	0.65	-	-	-	-
	アニール処理	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし
物性	融点	214	214	213	213	214	213	214	214	214	214	214	213	214	214	214	214	
	融解熱量	17	13	13	15	8	22	22	20	20	1	17	17	20	1	19	33	2
	冷結晶化ピーク温度	157	174	170	163	170	154	155	154	174	157	157	153	-	174	-	-	
	冷結晶化熱	32	21	24	30	33	34	32	33	33	10	32	32	35	-	20	-	-
	融点	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220	219	-	220	-	-
	融解熱量	32	22	24	30	33	35	33	33	33	10	32	32	36	-	21	-	-
物性	還元粘度	0.99	0.61	0.69	0.61	0.57	0.59	0.58	0.57	0.53	0.65	0.71	0.61	0.60	0.58	0.80	0.59	
	部分解試験後の還元粘度変化量	0.13	0.09	0.14	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13	0.14	0.13	0.13	0.13	0.13	0.19	0.13	0.12	
	融面	13	10	14	12	15	13	13	13	17	13	13	12	13	17	12	14	

表中の“-”は検出不可  
 FDCA: 2,5-フランジカルボン酸, EG: エチレングリコール, DEG: ジエチレングリコール  
 Sb: アンチモン, Al: アルミニウム, P: リン, Ti: チタン, Ge: ガルマニウム

産業上の利用可能性

[0112] 本発明のフラン骨格を有するポリエステル樹脂は、十分な分子量を有し、再溶融後も高い結晶化速度を保持することができる。そのため、溶融成形加

工時における結晶化速度を向上でき、生産性を向上させることができる。また、加工時における熱分解を抑制でき、強度の高いフラン骨格を有するポリエステル樹脂を提供することができる。また、フィルムや繊維、飲料用ボトル、光学用途等の各種成形品用の材料として好適に用いることができる。これにより簡便な方法でポリエステル樹脂を製造することができ、LCAの観点からCO<sub>2</sub>排出量を抑制したポリエステル樹脂を製造することができる。またバイオマス度の高いポリエステル樹脂を製造することができ、環境を配慮した持続可能なポリエステル樹脂を製造することができる。また、本発明のポリエステル樹脂の製造方法により、高い結晶化速度を有するポリエステル樹脂を得ることができる。速やかに結晶化することで、ペレットのブロッキングなどの加工トラブルを抑制し、生産性を向上することができる。

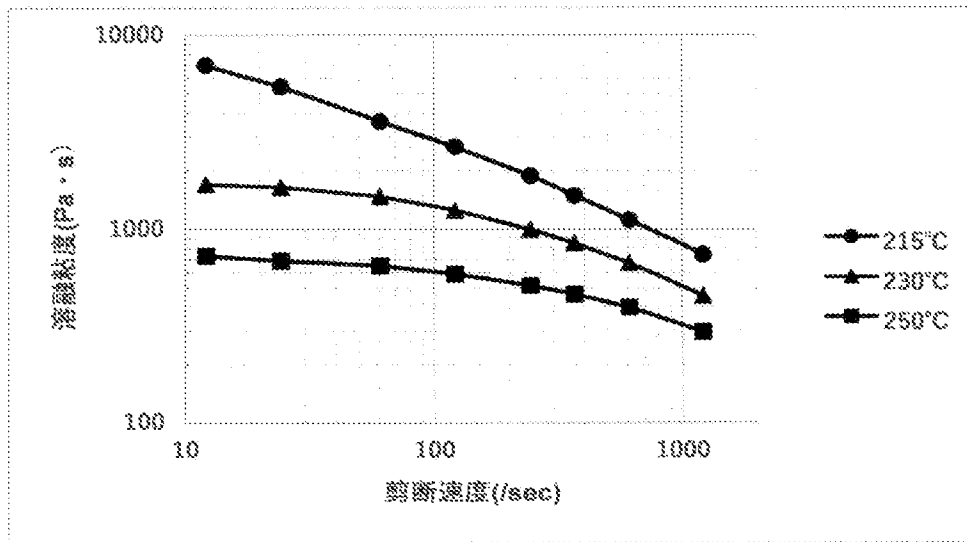
## 請求の範囲

- [請求項1] 多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを構成成分とするポリエステル樹脂であって、以下の(1)～(4)を満たすことを特徴とするポリエステル樹脂。
- (1) 前記多価カルボン酸成分としてフラン骨格を有する多価カルボン酸を含み、前記多価アルコール成分としてエチレングリコールを含む。
- (2) 昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の示差走査熱量測定(DSC)によって測定される、2nd昇温時の冷結晶化ピークの温度が $145\sim 185^{\circ}\text{C}$ の範囲内にあり、発熱量が $5\text{ J/g}$ 以上である。
- (3) 還元粘度が $0.50\text{ dl/g}$ 以上である。
- (4) アンチモン、アルミニウム、チタン、およびゲルマニウムから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含み、前記金属元素の含有量の合計が $350$ 質量ppm以下である。
- [請求項2] 前記多価アルコール成分の合計 $100\text{ mol}\%$ に対し、ジエチレングリコールを $0.1\sim 5\text{ mol}\%$ 含む、請求項1に記載のポリエステル樹脂。
- [請求項3] 結晶核剤を $0.001\sim 4$ 質量%含む、請求項1に記載のポリエステル樹脂。
- [請求項4] フラン骨格を有する多価カルボン酸成分とエチレングリコール成分とから成る単位を $80\text{ mol}\%$ 以上含む、請求項1に記載のポリエステル樹脂。
- [請求項5]  $280^{\circ}\text{C}$ で1時間加熱処理した前後の還元粘度の変化量が $0.15\text{ dl/g}$ 以下である、請求項1に記載のポリエステル樹脂。
- [請求項6] 融点が $200^{\circ}\text{C}$ 以上である、請求項1に記載のポリエステル樹脂。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂から成るポリエステル樹脂ペレット。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂から形成さ

れたボトル。

- [請求項9] 請求項1～6のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂から形成されたフィルム。
- [請求項10] 請求項1～6のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂から形成された繊維。
- [請求項11] 多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを構成成分とするポリエステル樹脂の製造方法であって、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分とを重縮合反応する工程、および前記重縮合反応する工程で得られた反応物の溶融組成物に剪断応力を付与する工程を有し、前記多価カルボン酸成分はフラン骨格を有する多価カルボン酸成分を含み、前記多価アルコール成分はエチレングリコールを含む、ポリエステルの製造方法。
- [請求項12] 前記剪断応力を付与する工程において、0.15MPa以上の剪断応力を付与する、請求項11に記載のポリエステルの製造方法。
- [請求項13] 前記剪断応力を付与する工程において、二軸押出機により剪断応力を付与する、請求項11に記載のポリエステルの製造方法。
- [請求項14] 請求項11～13のいずれか一項に記載の製造方法により得られたポリエステル樹脂を溶融状態で吐出し、冷却し、切断する工程を有するポリエステル樹脂ペレットの製造方法。
- [請求項15] 請求項14に記載の製造方法により得られたポリエステル樹脂ペレットをさらに固相重合する工程を有する、ポリエステル樹脂ペレットの製造方法。

[図1]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/005759

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 63/672</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/78</i> (2006.01)i; <i>C08G 63/80</i> (2006.01)i FI: C08G63/672; C08G63/78; C08G63/80		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G63/672; C08G63/78; C08G63/80		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-120838 A (KAO CORPORATION) 02 July 2015 (2015-07-02) claims, paragraph [0083], examples	1-15
X	JP 2011-132506 A (CANON INC.) 07 July 2011 (2011-07-07) claims, examples	1-15
X	JP 2008-075068 A (CANON INC.) 03 April 2008 (2008-04-03) claims, examples	1-15
A	JP 2015-506389 A (NATURA COSMETICOS SA) 02 March 2015 (2015-03-02) entire text	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>27 March 2024</b>		Date of mailing of the international search report <b>16 April 2024</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No. <b>PCT/JP2024/005759</b>
---

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2015-120838 A	02 July 2015	(Family: none)	
JP 2011-132506 A	07 July 2011	US 2011/0130498 A1 claims, examples EP 2327742 A2 CN 102079854 A	
JP 2008-075068 A	03 April 2008	US 2009/0018264 A1 claims, examples CN 101343404 A	
JP 2015-506389 A	02 March 2015	US 2015/0141584 A1 entire text WO 2013/097013 A1 EP 2797982 A1 FR 2985260 A1 CA 2859429 A1 CN 104144967 A MX 2014007778 A BR 112014016149 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 63/672(2006.01)i; C08G 63/78(2006.01)i; C08G 63/80(2006.01)i FI: C08G63/672; C08G63/78; C08G63/80		
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）） C08G63/672; C08G63/78; C08G63/80 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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）		
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 2015-120838 A (花王株式会社) 02.07.2015 (2015-07-02) 特許請求の範囲, [0083], 実施例	1-15
X	JP 2011-132506 A (キャノン株式会社) 07.07.2011 (2011-07-07) 特許請求の範囲, 実施例	1-15
X	JP 2008-075068 A (キャノン株式会社) 03.04.2008 (2008-04-03) 特許請求の範囲, 実施例	1-15
A	JP 2015-506389 A (ナチュラ コクメティコス ソシエダッド アノニマ) 02.03.2015 (2015-03-02) 全文	1-15
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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抵触するものではなく、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 27.03.2024	国際調査報告の発送日 16.04.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 久保 道弘 4J 4514 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/005759

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-120838 A	02.07.2015	(ファミリーなし)	
JP 2011-132506 A	07.07.2011	US 2011/0130498 A1 特許請求の範囲, 実施例 EP 2327742 A2 CN 102079854 A	
JP 2008-075068 A	03.04.2008	US 2009/0018264 A1 特許請求の範囲, 実施例 CN 101343404 A	
JP 2015-506389 A	02.03.2015	US 2015/0141584 A1 全文 WO 2013/097013 A1 EP 2797982 A1 FR 2985260 A1 CA 2859429 A1 CN 104144967 A MX 2014007778 A BR 112014016149 A	