

(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
2022年3月17日(17.03.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/054669 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/22 (2006.01) *C08G 63/78* (2006.01)
C08L 67/00 (2006.01) *C08G 63/84* (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/032138
- (22) 国際出願日: 2021年9月1日(01.09.2021)
- (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 2020-153075 2020年9月11日(11.09.2020) JP
- (71) 出願人: 東洋紡株式会社(**TOYOBO CO., LTD.**)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜
二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 中 川 悟 (**NAKAGAWA, Satoru**);
〒9148550 福井県敦賀市東洋町10番24
号 東洋紡株式会社内 Fukui (JP). 魚谷 耕
輔(**UOTANI, Kosuke**); 〒9148550 福井県敦賀
市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内
Fukui (JP). 金高 慎也(**KANETAKA, Shinya**);
〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2
番8号 東洋紡株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人アスフィ国際
特許事務所 (**USFI PATENT ATTORNEYS**)

INTERNATIONAL OFFICE); 〒5300003 大阪
府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジ
タ東洋紡ビル9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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
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, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂組成物の製造方法

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing a polyester resin composition, whereby it becomes possible to reduce catalyst cost when a polymerization catalyst comprising an aluminum compound and a phosphorus compound is used and to reduce foreign matters in the polyester resin composition. The method for producing a polyester resin composition is characterized by comprising a step for mixing a base polyester resin (A) comprising an aluminum compound and a phosphorus compound and satisfying items (1) to (3) with a master batch (B) comprising an anti-blocking agent. (1) The content of element aluminum in the base polyester resin (A) is 9 to 19 ppm by mass; (2) the content of element phosphorus in the base polyester resin (A) is 13 to 31 ppm by mass; and (3) the molar ratio of element phosphorus to element aluminum in the base polyester resin (A) is 1.32 to 1.80, inclusive.

(57) 要約: アルミニウム化合物とリン化合物からなる重合触媒を用いた場合であっても、触媒コストを低減させ、かつ、異物が少ないポリエステル樹脂組成物の製造方法を提供する。アルミニウム化合物およびリン化合物を含有し、かつ、下記(1)～(3)を満足するベースポリエステル樹脂(A)とアンチブロッキング剤を含むマスターバッチ(B)とを混合する工程を有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物の製造方法。(1) 前記ベースポリエステル樹脂(A)中におけるアルミニウム元素の含有率が9～19質量ppm (2) 前記ベースポリエステル樹脂(A)中におけるリン元素の含有率が13～31質量ppm (3) 前記ベースポリエステル樹脂(A)中のアルミニウム元素に対するリン元素のモル比が1.32以上1.80以下

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： ポリエステル樹脂組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル樹脂組成物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等に代表されるポリエステル樹脂は、機械的特性、および化学的特性に優れており、それぞれのポリエステル樹脂の特性に応じて、例えば、衣料用や産業資材用の繊維、包装用や工業用などの各種フィルムやシート、ボトルやエンジニアリングプラスチックなどの成形物など、各種分野において広範囲に使用されている。

[0003] 代表的なポリエステル樹脂である芳香族ジカルボン酸とアルキレングリコールに由来するユニットを主構成成分とするポリエステル樹脂は、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）の場合には、テレフタル酸もしくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル化もしくはエステル交換によってビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートを製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて重縮合する重縮合法等により、工業的に製造されている。

[0004] 従来から、このようなポリエステル樹脂の重合時に用いられるポリエステル重合触媒としては、アンチモン化合物あるいはゲルマニウム化合物が広く用いられている。アンチモン化合物の一例である三酸化アンチモンは、安価で、かつ優れた触媒活性をもつ触媒であるが、これを主成分にて、即ち、実用的な重合速度が発揮される程度の添加量にて使用すると、重合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステル樹脂に黒ずみや異物が発生し、フィルムの表面欠点の原因にもなる。また、中空の成形品等の原料とした場合には、透明性に優れた中空成形品を得ることが困難である。このような経緯で、アンチモン化合物を全く含まないかあるいはアンチモン化合物を触媒主成

分として含まないポリエステル樹脂が望まれている。

[0005] アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有し、かつ上記の問題を有しないポリエステル樹脂を与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されている。しかし、ゲルマニウム化合物は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から系外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。

[0006] アンチモン系あるいはゲルマニウム系触媒に代わる重合触媒の検討も行われている。テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物がすでに提案されているが、チタン化合物を用いて製造されたポリエステル樹脂は溶融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステル樹脂が著しく着色するという問題点を有する。

[0007] 以上のような経緯で、アンチモン、ゲルマニウム、およびチタン以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重合触媒であり、触媒活性に優れ、色調や熱安定性に優れかつ成形品の透明性に優れたポリエステル樹脂を与える重合触媒が望まれている。

[0008] 例えば、特許文献1および2には、新規の重合触媒として、アルミニウム化合物とリン化合物とからなる触媒が開示されている。しかし、特許文献1および2では、触媒添加量が多く、かつ使用しているリン化合物のコストも高いため、重合で必要な触媒コストが高くなる上に重合活性が低いという問題があった。

[0009] また、ポリエステル樹脂を用いてポリエステルフィルムを製造する場合、一般的には、得られるポリエステルフィルムの表面に、アンチブロッキング剤により表面突起を形成することにより、フィルムの滑り性、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性を向上させる必要がある。

[0010] 一方、特許文献3には、無機粒子を含まないポリエステル樹脂と、無機粒子が含有され、かつ、アルミニウム化合物とリン化合物とからなる触媒により製造されたマスターバッチ用ポリエステル組成物と、を含有したフィルム

用ポリエステル組成物が開示されている。該技術においても触媒添加量、特にリン化合物の添加量が多く、かつ使用しているリン化合物のコストも高いため、重合で必要な触媒コストが高くなるという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：国際公開第2007/032325号

特許文献2：特開2006-169432号公報

特許文献3：国際公開第2013/146524号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、かかる従来技術の問題を解消するためになされたものであり、その目的は、ベースポリエステル樹脂を用いてポリエステル樹脂組成物を製造する方法において、用いるベースポリエステル樹脂を、アルミニウム化合物とリン化合物からなる重合触媒を用いているにもかかわらず、重合活性を高めつつ触媒コストを低減し、かつ、異物が少ないポリエステル樹脂とすることである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討した結果、ベースポリエステル樹脂中に含まれるアルミニウム元素の量を少なくし、かつアルミニウム元素に対するリン元素のモル比を適度な範囲にすることで、目的を達成できることを見出し、本発明に到達した。

ポリエステル重合においてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物などの重合触媒を使用する場合は、重合活性は一般的に触媒添加量に比例する。しかし、アルミニウム化合物とリン化合物からなる重合触媒では、アルミニウム化合物とリン化合物の錯体形成反応が重合活性に影響しているため、重合活性と触媒添加量との関係を単純化することができない。

[0014] そこで、本発明者らは、アルミニウム化合物とリン化合物からなる重合触

媒について、触媒活性の支配要因について解析を実施した。その結果、ベースポリエステル樹脂中のアルミニウム元素の量を少なくし、かつアルミニウム元素に対するリン元素のモル比を適度な範囲にすることにより、触媒コストを抑制した形で、アルミニウム系異物量の増加を抑制しつつ、かつ重合活性を向上できることを見出し、本発明を完成した。

[0015] すなわち、本発明は、以下の構成からなる。

[1] アルミニウム化合物およびリン化合物を含有し、かつ、下記(1)～(3)を満足するベースポリエステル樹脂(A)とアンチブロッキング剤を含むマスターバッチ(B)とを混合する工程を有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物の製造方法。

(1) 前記ベースポリエステル樹脂(A)中におけるアルミニウム元素の含有率が9～19質量ppm

(2) 前記ベースポリエステル樹脂(A)中におけるリン元素の含有率が13～31質量ppm

(3) 前記ベースポリエステル樹脂(A)中のアルミニウム元素に対するリン元素のモル比が1.32以上1.80以下

[2] 前記マスターバッチ(B)が、前記ベースポリエステル樹脂(A)に不溶性の粒子である不溶性粒子を含み、前記不溶性粒子の体積平均粒子径が0.5～3.0 μ mであり、前記不溶性粒子の含有率が0.5～20質量%である前記[1]に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

[3] さらに静電密着性付与剤を含むマスターバッチ(C)を混合する前記[1]又は[2]に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

[4] 前記マスターバッチ(C)が、マグネシウム化合物、アルカリ金属化合物およびリン化合物を含むポリエステル樹脂であって、前記マスターバッチ(C)中に、マグネシウム元素を400～2700質量ppm、アルカリ金属元素を40～270質量ppm、およびリン元素を200～1700質量ppm含有する前記[3]に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

[5] 前記マスターバッチ(B)に代えて、アンチブロッキング剤及び静電

密着性付与剤を含むマスターバッチ（D）を前記ベースポリエステル樹脂（A）と混合する前記〔1〕又は〔2〕に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

〔6〕前記マスターバッチ（D）は、前記ベースポリエステル樹脂（A）に不溶性の粒子である不溶性粒子を含み、前記不溶性粒子の体積平均粒子径が $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であり、前記不溶性粒子の含有率が $0.5 \sim 20$ 質量％であり、さらに、前記マスターバッチ（D）は、マグネシウム元素を $400 \sim 2700$ 質量ppm、アルカリ金属元素を $40 \sim 270$ 質量ppm、およびリン元素を $200 \sim 1700$ 質量ppm含有するは前記〔5〕に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

〔7〕前記マスターバッチ（C）または前記マスターバッチ（D）に含まれるアルカリ金属が、カリウムである前記〔4〕又は〔6〕に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

〔8〕前記マスターバッチ（C）または前記マスターバッチ（D）に含まれるリン化合物がリン酸トリアルキルエステルであり、該リン酸トリアルキルエステルのアルキル基の少なくとも一つが炭素数 $2 \sim 4$ のアルキル基である前記〔4〕、〔6〕、又は〔7〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

〔9〕前記マスターバッチ（C）または前記マスターバッチ（D）に含まれるリン化合物が、リン酸トリエチルである前記〔8〕に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

〔10〕前記マスターバッチ（C）または前記マスターバッチ（D）の溶融比抵抗が $0.005 \times 10^8 \sim 0.05 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である前記〔3〕～〔9〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

〔11〕前記マスターバッチ（C）または前記マスターバッチ（D）が、ジカルボン酸成分とグリコール成分とを構成成分とするポリエステルであり、該ジカルボン酸成分に対するマグネシウム元素の量を m （mol％）、アルカリ金属元素の量を k （mol％）、リン元素の量を p （mol％）とした

とき、下記（４）を満たす前記〔３〕～〔１０〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

$$(4) \quad 2 \leq (m + k / 2) / p \leq 3.5$$

〔１２〕前記ベースポリエステル樹脂（Ａ）に含まれるリン化合物は同一分子内にリン元素とフェノール構造を有する前記〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

〔１３〕前記ベースポリエステル樹脂（Ａ）中におけるアルミニウム系異物に相当するアルミニウム元素の含有率が３００質量ｐｐｍ以下である前記〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

〔１４〕前記ベースポリエステル樹脂（Ａ）の固有粘度（ＩＶ）が０．５６ｄｌ／ｇ以上である前記〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

〔１５〕前記ベースポリエステル樹脂（Ａ）の製造方法は、中間体として重縮合物であるポリエステル又はそのオリゴマーを合成する第１ステップと、前記中間体をさらに重縮合する第２ステップとを有し、前記第１ステップ後であって前記第２ステップの前に前記中間体にアルミニウム化合物を溶解した溶液Ａ１とリン化合物を溶解した溶液Ｂ１とを添加し、前記溶液Ａ１及び前記溶液Ｂ１の添加量は下記（５）～（７）を満足する前記〔１〕～〔１４〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

（５） 生成される前記ベースポリエステル樹脂（Ａ）に対するアルミニウム元素の添加量が９～１９質量ｐｐｍ

（６） 生成される前記ベースポリエステル樹脂（Ａ）に対するリン元素の添加量が１８～３８質量ｐｐｍ

（７） 前記（５）におけるアルミニウム元素の添加量に対する前記（６）におけるリン元素の添加量のモル比が１．５０以上２．３０以下

〔１６〕前記ベースポリエステル樹脂（Ａ）はバッチ式重合法により製造される前記〔１５〕に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

〔１７〕前記ベースポリエステル樹脂（Ａ）は連続重合法により製造されて

おり、前記溶液 A 1 及び前記溶液 B 1 を、最終エステル化反応槽又は最終エステル化反応槽と最初の重合反応槽との移送ラインに添加する前記 [15] に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

[18] 前記溶液 A 1 はグリコール溶液であり、前記溶液 A 1 の極大吸収波長が 562.0～572.0 nm である前記 [15]～[17] のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

[19] 前記溶液 B 1 はグリコール溶液であり、前記溶液 B 1 の極大吸収波長が 458.0～465.0 nm である前記 [18] に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

[20] 前記溶液 A 1 及び前記溶液 B 1 はグリコール溶液であり、前記グリコール溶液 A 1 と前記グリコール溶液 B 1 との混合液の極大吸収波長が 559.5～560.8 nm である前記 [15]～[19] のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

発明の効果

[0016] 本発明の製造方法で製造されるポリエステル樹脂組成物は、アルミニウム化合物とリン化合物からなる重合触媒を用いたにもかかわらず、触媒コストを低く抑えつつ、かつポリエステル樹脂中に含まれる触媒由来の異物を低減したベースポリエステル樹脂を用いることにより、ポリエステル樹脂組成物の作製にかかるコストを低減でき、ポリエステル樹脂組成物の品質も向上できる。

また、触媒として添加するアルミニウム化合物溶液、リン化合物溶液及びこれらの混合液の酸性度や塩基性を好ましい範囲にする（前記溶液や前記混合液の極大吸収波長を好ましい範囲にする）ことにより、ベースポリエステル樹脂中のアルミニウム系異物量をさらに抑制することができる。

また、本発明の製造方法で得られるポリエステル樹脂組成物が低コストで得られ、かつ、高品質であるため、該ポリエステル樹脂組成物を製膜して得られるポリエステルフィルムの作製コストも低減でき、ポリエステルフィルムの品質も向上させることができる。さらに該ポリエステルフィルムは走行

性、耐摩耗性、光学特性などに優れるため、包装用フィルム、工業用フィルムなど、幅広い用途に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]実施例および比較例の結果より求めたアルミニウム元素に対するリン元素の残存モル比とアルミニウム系異物量および重合時間との相関図である。

[図2]実施例および比較例の結果より求めたリン含有エチレングリコール溶液及びアルミニウム含有エチレングリコール溶液の混合液の極大吸収波長とアルミニウム系異物量および重合時間との相関図である。

[図3]実施例および比較例の結果より求めたアルミニウム含有エチレングリコール溶液およびリン含有エチレングリコール溶液の混合液の極大吸収波長と背圧上昇係数との相関図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0019] 本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法は、ベースポリエステル樹脂（A）とアンチブロッキング剤を含むマスターバッチ（B）とを混合する工程を有する。なお、ベースポリエステル樹脂（A）は以下では単に「ポリエステル樹脂（A）」と記載し、アンチブロッキング剤を含むマスターバッチ（B）は「アンチブロッキング剤含有マスターバッチ（B）」又は「マスターバッチ（B）」と記載することがある。

[0020] [ポリエステル樹脂（A）]

ポリエステル樹脂（A）はアルミニウム化合物およびリン化合物を含有する。また、ポリエステル樹脂（A）は下記（1）～（3）を満足する。

（1）ポリエステル樹脂（A）中におけるアルミニウム元素の含有率が9～19質量ppm

（2）ポリエステル樹脂（A）中におけるリン元素の含有率が13～31質量ppm

（3）ポリエステル樹脂（A）中のアルミニウム元素に対するリン元素のモル比が1.32以上1.80以下

なお、本明細書においては、質量 p p m とは 10^{-4} 質量% を意味する。

[0021] ポリエステル樹脂（A）は、多価カルボン酸およびそのエステル形成性誘導体から選ばれる少なくとも一種と多価アルコールおよびそのエステル形成性誘導体から選ばれる少なくとも一種とからなるポリエステル樹脂を含む。

[0022] ポリエステル樹脂（A）としては、主たる多価カルボン酸成分がジカルボン酸であることが好ましい。また、主たる多価アルコール成分がグリコールであることが好ましい。

[0023] 主たる多価カルボン酸成分がジカルボン酸であるポリエステル樹脂（A）とは、全多価カルボン酸成分に対してジカルボン酸を 70 モル% 以上含有するポリエステル樹脂であることが好ましく、より好ましくは 80 モル% 以上含有するポリエステル樹脂であり、さらに好ましくは 90 モル% 以上含有するポリエステル樹脂である。なお、ジカルボン酸を二種以上用いる場合はそれらの合計が上記範囲内であることが好ましい。

[0024] ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、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、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1, 3-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-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, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体；フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体；オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-（アルカリ金属）スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス（フェ

ノキシ) エタン-*p*, *p'*-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体；が挙げられる。

[0025] より好ましくは、主たる多価カルボン酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体である。ナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体としては、1, 3-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

[0026] 主たる多価カルボン酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステル樹脂 (A) とは、全多価カルボン酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体とを合計して70モル%以上含有するポリエステル樹脂であることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステル樹脂であり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステル樹脂である。

[0027] 特に好ましくは、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体である。必要に応じて、他のジカルボン酸を構成成分としてもよい。

[0028] これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、少量であれば3価以上の多価カルボン酸やヒドロキシカルボン酸を併用してもよく、3~4価の多価カルボン酸であることが好ましい。多価カルボン酸として、例えば、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。全多価カルボン酸成分に対して3価以上の多価カルボン酸は20モ

ル%以下であることが好ましく、より好ましくは10モル%以下であり、さらに好ましくは5モル%以下である。なお、3価以上の多価カルボン酸を二種以上用いる場合はそれらの合計が上記範囲内であることが好ましい。

[0029] ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。全多価カルボン酸成分に対してヒドロキシカルボン酸は20モル%以下であることが好ましく、より好ましくは10モル%以下であり、さらに好ましくは5モル%以下である。なお、ヒドロキシカルボン酸を二種以上用いる場合はそれらの合計が上記範囲内であることが好ましい。

[0030] 多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

[0031] ポリエステル樹脂(A)としては、主たる多価アルコール成分がグリコールであることが好ましい。

[0032] 主たる多価アルコール成分がグリコールであるポリエステル樹脂(A)とは、全多価アルコール成分に対してグリコールを70モル%以上含有するポリエステル樹脂であることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステル樹脂であり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステル樹脂である。なお、グリコールを二種以上用いる場合はそれらの合計が上記範囲内であることが好ましい。

[0033] グリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,4-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-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-

シクロヘキサンジオール、1, 2-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, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオールなどに例示されるアルキレングリコール；ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール；ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシフェニル）スルホン、ビス（ p -ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（ p -ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（ p -ヒドロキシフェニル）メタン、1, 2-ビス（ p -ヒドロキシフェニル）エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコール；が挙げられる。

[0034] これらのグリコールのうち、アルキレングリコールが好ましく、より好ましくは、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、又は1, 4-シクロヘキサンジメタノールである。また、前記アルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいてもよく、同時に2種以上を使用してもよい。

[0035] これらグリコール以外の多価アルコールとして、少量であれば3価以上の多価アルコールを併用してもよく、3～4価の多価アルコールであることが好ましい。3価以上の多価アルコールとしては、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

[0036] 全多価アルコール成分に対して3価以上の多価アルコールは20モル%以下であることが好ましく、より好ましくは10モル%以下であり、さらに好ましくは5モル%以下である。なお、3価以上の多価アルコールを二種以上用いる場合はそれらの合計が上記範囲内であることが好ましい。

[0037] また、環状エステルの併用も許容される。環状エステルとしては、 ϵ -カ

プロラクトン、 β -プロピオラクトン、 β -メチルー β -プロピオラクトン、 δ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。また、多価アルコールのエステル形成性誘導体としては、多価アルコールの酢酸等の低級脂肪族カルボン酸とのエステルが挙げられる。

[0038] 全多価カルボン酸成分及び全多価アルコール成分の合計に対して環状エステルは20モル%以下であることが好ましく、より好ましくは10モル%以下であり、さらに好ましくは5モル%以下である。なお、環状エステルを二種以上用いる場合はそれらの合計が上記範囲内であることが好ましい。

[0039] ポリエステル樹脂(A)としては、エチレンテレフタレート、ブチレンテレフタレート、プロピレンテレフタレート、1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、エチレンナフタレート、ブチレンナフタレート、もしくはプロピレンナフタレートから選択される1種のみのモノマーからなる重合体、又は2種類以上の上記モノマーからなる共重合体であることが好ましく、ポリエステル樹脂(A)はポリエチレンテレフタレート又はエチレンテレフタレートとエチレンテレフタレート以外の上記モノマーの少なくとも一種とからなる共重合体であることがより好ましく、ポリエチレンテレフタレートであることが特に好ましい。エチレンテレフタレートとエチレンテレフタレート以外の上記モノマーの少なくとも一種とからなる共重合体は、エチレンテレフタレートモノマー由来の成分が70モル%以上含有することが好ましく、80モル%以上含有することがより好ましく、90モル%以上含有することがさらに好ましい。

[0040] <重合触媒>

ポリエステル樹脂(A)は、アルミニウム化合物由来成分とリン化合物由来成分を触媒量含んでいる。すなわち、ポリエステル樹脂(A)は、アルミニウム化合物とリン化合物からなる重合触媒を用いて製造されている。

[0041] <アルミニウム化合物>

上記重合触媒を構成するアルミニウム化合物は溶媒に溶解するものであれば限定されず、公知のアルミニウム化合物が限定なく使用できる。アルミニ

ウム化合物として、例えば、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、シュウ酸アルミニウム、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、酒石酸アルミニウム、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、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、アルミニウムイソプロポキサイド、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 *i s o*-プロポキサイドなどのキレート化合物；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、アルミニウムのアルコキサイドやアルミニウムキレート化合物とヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、酸化アルミニウム、超微粒子酸化アルミニウム、アルミニウムシリケート、アルミニウムとチタンやケイ素やジルコニウムやアルカリ金属やアルカリ土類金属などとの複合酸化物などが挙げられる。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から選ばれる少なくとも1種が好ましく、これらの中でも酢酸アルミニウム、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、及びアルミニウムアセチルアセトネートから選ばれる少なくとも1種がより好ましく、酢酸アルミニウム、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、及びアルミニウムアセチルアセトネートから選ばれる少なくとも1種がさらに好ましく、酢酸アルミニウム及び塩基性酢酸アルミニウムから選ばれる少なくとも1種が特に好ましく、塩基性酢酸アルミニウムが最も好ましい。

[0042] 上記アルミニウム化合物は水やグリコールなどの溶剤に可溶化するアルミニウム化合物であることが好ましい。本発明で利用できる溶媒とは、水およびアルキレングリコール類である。アルキレングリコール類には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、トリメチレングリコール、ジトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジテトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどが挙げられる。好ましくは、エチレングリコール、トリメチレングリコール、及びテトラメチレングリコールから選ばれる少なくとも1種であり、さらに好ましくはエチレングリコールである。アルミニウム化合物を水又はエチレングリコールに溶解した溶液を用いることが本発明の効果を顕著に発現することができるので好ましい。

[0043] ポリエステル樹脂（A）中におけるアルミニウム元素の含有率は、9～19質量ppmであることが必要であり、好ましくは10～19質量ppm、より好ましくは10～17質量ppm、さらに好ましくは12～17質量ppmである。アルミニウム元素が9質量ppm未満では、重合活性が十分に発揮されないおそれがある。一方、19質量ppmを超えるとアルミニウム系異物量が増大するおそれがある。

[0044] <リン化合物>

上記重合触媒を構成す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ので好ましく、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ので好ましい。

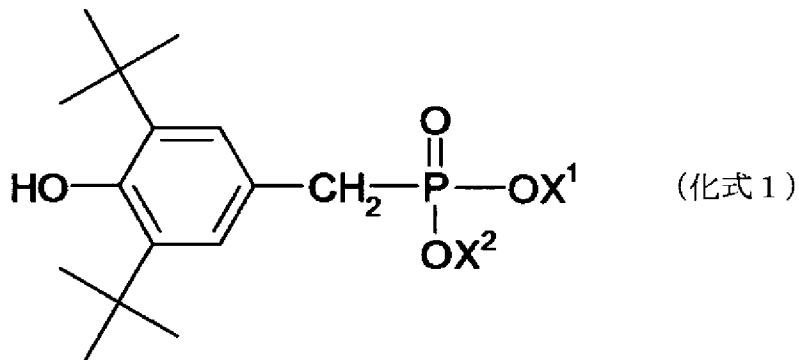
[0045] 上記リン化合物のうち、同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するリン化合物が好ましい。同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するホスホン酸系化合物、同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するホスフィン酸系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以

上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましく、一種または二種以上の同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が非常に大きくより好ましい。

[0046] また、同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するリン化合物としては、 $P(=O)R^1(OR^2)(OR^3)$ や $P(=O)R^1R^4(OR^2)$ で表される化合物などが挙げられる。 R^1 はフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール構造を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。 R^2 と R^4 の末端どうしは結合していてもよい。

[0047] 同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するリン化合物としては、例えば、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、*p*-ヒドロキシフェニルホスフィン酸、*p*-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、*p*-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニル、下記(化式1)で表される3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキルなどが挙げられる。同一分子内にリン元素とフェノール構造を有するリン化合物としては、特にヒンダードフェノール構造を有するリン化合物であることが好ましく、中でも、下記(化式1)に示す3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキルであることが好ましい。

[0048] [化1]



[0049] ((化式 1)において、 X^1 、 X^2 は、それぞれ、水素、炭素数 1～4 のアルキル基を表す。)

[0050] 上記 X^1 、 X^2 のアルキル基の炭素数は 1～4 が好ましく、1～2 がより好ましい。特に、炭素数 2 のエチルエステル体は、Irganox 1222 (ビーエーエスエフ社製) が市販されており容易に入手できるので好ましい。

[0051] なお、本発明におけるリン化合物としては、上記 (化式 1) に示す 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキルであることが好ましいが、それ以外に 3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキルの変性体も含まれていてもよい。変性体の詳細については後述する。

[0052] ポリエステル樹脂 (A) におけるリン元素の含有率は 13～31 質量 ppm であり、15～29 質量 ppm であることが好ましい。リン元素が 13 質量 ppm 未満では、重合活性の低下やアルミニウム系異物量が増大するおそれがある。一方、31 質量 ppm を超えると逆に重合活性が低下するおそれやリン化合物の添加量が多くなり、触媒コストが増加するため好ましくない。

[0053] <ポリエステル樹脂 (A) 中のアルミニウム元素に対するリン元素のモル比>

ポリエステル樹脂 (A) において、アルミニウム元素に対するリン元素のモル比 (後述する「アルミニウム元素に対するリン元素の添加モル比」と区

別するため、以下では「アルミニウム元素に対するリン元素の残存モル比」という)を制御することも重要であり、1.32～1.80であることが必要であり、好ましくは1.38～1.68である。上述のように、ポリエステル樹脂(A)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(A)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残存モル比が1.32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、アルミニウム系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残存モル比が1.80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。

[0054] 本発明では、上述のアルミニウム化合物およびリン化合物に加えて、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物など他の重縮合触媒を、本発明の製造方法で得られるポリエステル樹脂組成物の特性、加工性、色調等製品に問題を生じない範囲内において併用してもよい。

前記ポリエステル樹脂組成物中におけるアンチモン元素の含有率は30質量ppm以下であることが好ましく、前記ポリエステル樹脂組成物中におけるゲルマニウム元素の含有率は10質量ppm以下であることが好ましく、前記ポリエステル樹脂組成物中におけるチタン元素の含有率は3質量ppm以下であることが好ましい。ただし、本発明の目的から、上記他の重縮合触媒は、極力使用しないことが好ましい。

[0055] ポリエステル樹脂(A)の固有粘度(IV)は、0.56dl/g以上であることが好ましく、0.56～0.65dl/gであることがより好ましく、さらに好ましくは0.58～0.64dl/gである。ポリエステル樹脂(A)の固有粘度が上記未満の場合、成形物の機械的強度や耐衝撃性が不十分になるおそれがある。一方、ポリエステル樹脂(A)の固有粘度が上記範囲を超えた場合は、経済性が低下するため好ましくない。

[0056] [ポリエステル樹脂（A）の製造方法]

ポリエステル樹脂（A）の製造方法としては、触媒としてアルミニウム化合物およびリン化合物からなるポリエステル重合触媒を用いる点、下記（５）～（７）を満足するように重合触媒を添加する点以外は、公知の工程を備えた方法で行うことができる。

（５） 生成するポリエステル樹脂（A）に対するアルミニウム元素の添加量が 9 ～ 19 質量 ppm

（６） 生成するポリエステル樹脂（A）に対するリン元素の添加量が 18 ～ 38 質量 ppm

（７） 前記（５）におけるアルミニウム元素の添加量に対する前記（６）におけるリン元素の添加量のモル比（以下、「アルミニウム元素に対するリン元素の添加モル比」という）が 1.50 以上 2.30 以下

[0057] ポリエステル樹脂（A）の製造方法としては、中間体として重縮合物（低次縮合物）であるポリエステル又はそのオリゴマーを合成する第１ステップと、前記中間体をさらに重縮合する第２ステップとを有することが好ましい。

[0058] また、前記第１ステップ後であって前記第２ステップの前に前記中間体にアルミニウム化合物を溶解した溶液 A 1 とリン化合物を溶解した溶液 B 1 とを上記（５）～（７）を満足するように添加することが好ましい。ポリエステル樹脂（A）の製造に用いられる多価カルボン酸およびそのエステル形成性誘導体、少量添加してもよいヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体、少量添加してもよい環状エステルは、重合中に反応系から系外へ留出せず、触媒として系に最初に添加された使用量のほぼ 100% が重合によって製造されたポリエステル樹脂（A）中に残留するため、これらの仕込み量から「生成されるポリエステル樹脂（A）」の質量を算出することができる。

[0059] 本発明で用いられる低次縮合物（低重合体）であるポリエステル又はそのオリゴマーの製造方法としては、特に限定されない。

[0060] ポリエステル樹脂（A）の製造方法は、触媒としてアルミニウム化合物およびリン化合物からなるポリエステル重合触媒を用いる点並びにポリエステル樹脂（A）中のアルミニウム元素の含有率、リン元素の含有率、及びアルミニウム元素に対するリン元素のモル比を特定範囲になるように調整する点以外は、従来公知の工程を備えた方法で行うことができる。例えば、ポリエチレンテレフタレートを製造する場合は、テレフタル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した後、常圧あるいは減圧下で重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル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させた後、常圧あるいは減圧下で重縮合を行うエステル交換法により製造される。さらに必要に応じて、極限粘度を増大させる為に固相重合を行ってもよい。重合は、バッチ式重合法であっても、連続重合法であってもよい。なお、原料として用いたジカルボン酸等を含む多価カルボン酸の量（質量）から、生成されるポリエステル樹脂（A）の量（質量）は、算出可能である。

[0061] 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。溶融重合反応において、反応器の個数やサイズおよび各工程の製造条件等は限定なく適宜選択でき、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く、2～5段階であることが好ましく、3～4段階であることがより好ましく、3段階であることがさらに好ましい。前記溶融重合反応は、連続式反応装置で行うことが好ましい。連続式反応装置とは、エステル化反応またはエステル交換反応の反応容器と溶融重合反応容器を配管でつなぎ、それぞれの反応容器を空にさせることなく連続的に原料投入、配管での溶融重合反応容器への移送、溶融重合反応容器からの樹脂の抜き出しを行う方法である。なお、この場合、連続とは完全に常時原料投入から抜き出しが行われている必要はなく、少量ずつ、例えば反応容器量の1／10程度の量で、原料投入から抜き出しを行うような間欠的なものであってもよい。多段階に分けてエス

テル化反応あるいはエステル交換反応、及び、連続重合法によりポリエステル樹脂（A）を製造する場合、アルミニウム化合物を溶解した溶液A 1とリン化合物を溶解した溶液B 1とを、多段階の最終の反応槽（最終エステル化反応槽又は最終エステル化反応槽）と最初の重合反応槽との移送ラインに添加することが好ましい。

[0062] また、熔融重合法で製造されたポリエステル樹脂（A）を固相重合法で追加重合してもよい。固相重合反応は、熔融重縮合反応と同様に連続式装置で行うことが出来る。

[0063] 3基以上の反応器よりなる連続重縮合装置（初期段階、中期段階および後期段階の3段階の重合方式）である場合は、1段階目を初期段階、最終段を後期段階、2段階目から最終段の一つ手前の段階までを中間段階とし、中間段階の重合反応の反応条件は、初期段階の反応条件と最終段階の反応条件の間の条件であることが好ましい。これらの重合反応工程の各々において到達される極限粘度の上昇の度合は滑らかに分配されることが好ましい。

[0064] 本発明においては、前記第1ステップにより作製される中間体（低次縮合物）の酸末端基濃度は $400 \sim 1500 \text{ eq/t on}$ であることが好ましい。より好ましくは $500 \sim 1200 \text{ eq/t on}$ である。上記オリゴマーの酸末端基濃度の設定値を上記範囲にすることにより、重合触媒の活性を十分に引き出すことが出来る。

[0065] また、本発明においては、上記中間体の全末端基濃度に対する水酸基末端の割合（OH%）は $45 \sim 70$ モル%であることが好ましく、 $55 \sim 65$ モル%がより好ましい。オリゴマーの水酸基末端の割合が 45 モル%未満では重縮合活性が不安定になり、かつアルミニウム系異物量が増大するおそれがある。一方、オリゴマーの水酸基末端の割合が 70 モル%を超えた場合は、重縮合活性が低下するおそれがある。

[0066] アルミニウム化合物およびリン化合物を触媒として用いる場合には、スラリー状または溶液状で添加するのが好ましく、水やグリコールなどの溶媒に溶解した溶液がより好ましく、水および／またはグリコールに溶解した溶液

がさらに好ましく、エチレングリコールに溶解した溶液を用いることが最も好ましい。

[0067] 本発明では、エステル化反応またはエステル交換反応の終了後、アルミニウム化合物を溶解した溶液 A 1 とリン化合物を溶解した溶液 B 1 をポリエステル樹脂 (A) 中のアルミニウム元素及びリン元素の含有率 (残存量) が上記 (1) ~ (3) を満たす範囲になるように添加するのが好ましい。

[0068] アルミニウム化合物を溶解した溶液 A 1 とリン化合物を溶解した溶液 B 1 とをポリエステル樹脂 (A) 中のアルミニウム元素及びリン元素の含有率 (残存量) が上記 (1) ~ (3) を満たすように添加することで、重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。また、アルミニウム系異物の生成も抑制することができる。

[0069] なお、触媒として機能するアルミニウム化合物中のアルミニウム原子は、ポリエステル樹脂 (A) の重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、重合によって製造されたポリエステル樹脂 (A) 中に残留する。すなわち、アルミニウム化合物の量は重合の前後でほぼ変化しないため、前記中間体に対するアルミニウム元素の添加量が 9 ~ 19 質量 ppm となるようにすると、ポリエステル樹脂 (A) 中におけるアルミニウム元素の含有率も 9 ~ 19 質量 ppm となる。

[0070] また、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、ポリエステル樹脂 (A) の重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が、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含有グリコール溶液やリン含有グリコール溶液の塩基性度や酸性度、アルミニウム含有溶液やリン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。したがって、最終生成物となるポリエステル樹脂 (A) 中のリン元素の含有率が上記 (2) を満たすようにリン化合物の添加量を適宜設定するのが好ましい。

[0071] 本発明では、アルミニウム化合物を溶解した溶液 A 1 とリン化合物を溶解

した溶液 B 1 とを同時に添加することが好ましく、アルミニウム化合物を溶解した溶液 A 1 とリン化合物を溶解した溶液 B 1 とを、あらかじめ前記中間体に添加する比率で混合して混合液を作製しておき、一液化した混合液を前記中間体に添加することがより好ましい実施態様である。該態様で実施することにより、本発明の効果をより安定して発現することが出来る。あらかじめ一液化する方法としては、それぞれの溶液をタンクで混合する方法、触媒を添加する配管を途中で合流して混合させる方法などが挙げられる。

なお、反応容器に添加する場合には、反応容器の攪拌を高くすることが好ましい。反応容器間の配管に添加する場合には、インラインミキサーなどを設置して、添加された触媒溶液が速やかに均一混合されるようにすることが好ましい。

アルミニウム化合物を溶解した溶液 A 1 とリン化合物を溶解した溶液 B 1 とを別々に添加した場合、アルミニウム化合物に起因する異物が多く発生しやすく、昇温結晶化温度が低くなったり、降温結晶化温度が高くなったり、十分な触媒活性が得られなくなる場合がある。アルミニウム化合物とリン化合物を同時に添加することで、重合活性をもたらすアルミニウム化合物とリン化合物の複合体が速やかに無駄なく生成できるが、別々に添加した場合には、アルミニウム化合物とリン化合物の複合体の生成が不十分であり、また、リン化合物との複合体を生成できなかったアルミニウム化合物が異物として析出するおそれがある。

また、アルミニウム化合物を溶解した溶液 A 1 とリン化合物を溶解した溶液 B 1 とは、エステル化反応またはエステル交換反応終了後に添加することが好ましく、前記第 1 ステップ後であって前記第 2 ステップの前に前記中間体にアルミニウム化合物を溶解した溶液 A 1 とリン化合物を溶解した溶液 B 1 を添加することがより好ましい。エステル化反応またはエステル交換反応終了前に添加すると、アルミニウム系異物量が増大するおそれがある。

[0072] ポリエステル樹脂 (A) が、多価カルボン酸およびそのエステル形成性誘導体から選ばれる少なくとも一種と多価アルコールおよびそのエステル形成

性誘導体から選ばれる少なくとも一種とからなるものであるときは、アルミニウム化合物を溶解した溶液 A 1 は、アルミニウム化合物を溶解したグリコール溶液である（以下、アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 という）ことが好ましく、リン化合物を溶解した溶液 B 1 は、リン化合物を溶解したグリコール溶液である（以下、リン含有グリコール溶液 B 1 という）ことが好ましい。

[0073] 以下、アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 及びリン含有グリコール溶液 B 1 の極大吸収波長について述べる。アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 及びリン含有グリコール溶液 B 1 の極大吸収波長を特定範囲に制御することで、重合活性を安定させ、かつ安定した品質のポリエステル樹脂を得ることができる。アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 及びリン含有グリコール溶液 B 1 の極大吸収波長を特定範囲に制御することにより、アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 及びリン含有グリコール溶液 B 1 のルイス酸／塩基特性を特定範囲に制御することができ、該ルイス酸／塩基特性は、アルミニウム化合物とリン化合物との錯体形成反応に影響を及ぼし、該錯体形成反応は重合活性に影響を及ぼすと推測される。

[0074] <アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 の極大吸収波長>

アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 は極大吸収波長が 562.0～572.0 nm であることが好ましく、567.0～572.0 nm がより好ましい。アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 の極大吸収波長は、アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 に酸性染料であるモーダントブルー 13 を添加した後、紫外可視分光光度計を用いて試料溶液の吸収スペクトルを測定することにより得られた値であり、測定方法の詳細については後述する。

[0075] アルミニウム化合物が、リン化合物と触媒活性を持つ錯体を機能的に形成して、重合活性を発揮するには、アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 に含まれるアルミニウム化合物の塩基性度を特定範囲にすることが好ましい。

[0076] アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 の極大吸収波長は、使用するアルミニウム化合物の種類や添加量、またはグリコールの種類、グリコール溶液調

合時の温度、圧力、時間等によって影響を受ける。例えば、アルミニウム化合物中のアルミニウム含有率が特定範囲のものをを用いることや、アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 の調製において水溶液をグリコール溶液化する際に減圧下又は真空下で処理することが好ましい実施態様である。

[0077] アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 の極大吸収波長が上記範囲未満の場合、溶液中でのアルミニウム化合物の塩基性度が低く、リン化合物との錯体が十分に形成されないため、重合活性が低下する場合や、アルミニウム系異物量が増える可能性がある。一方、極大吸収波長が上記範囲を超えることは、技術的に困難である。

[0078] <リン含有グリコール溶液 B 1 の極大吸収波長>

リン含有グリコール溶液 B 1 は極大吸収波長が 458.0~465.0 nm であることが好ましく、460.0~463.0 nm であることがより好ましく、461.0~462.0 nm がさらに好ましい。リン含有グリコール溶液 B 1 の極大吸収波長は、リン含有グリコール溶液 B 1 に塩基性染料であるビスマルクブラウン水溶液を添加した後、紫外可視分光光度計を用いて試料溶液の吸収スペクトルを測定することにより得られた値であり、測定方法の詳細については後述する。

[0079] リン化合物が、アルミニウム化合物と触媒活性を持つ錯体を機能的に形成して、重合活性を発揮するには、リン含有グリコール溶液 B 1 に含まれるリン化合物の酸性度を特定範囲にすることが好ましい。

[0080] リン含有グリコール溶液 B 1 の極大吸収波長は、使用するリン化合物の種類や添加量、またはグリコールの種類、グリコール溶液調合時の温度、圧力、時間等によって影響を受ける。リン含有グリコール溶液 B 1 の極大吸収波長が上記範囲を超える場合は、リン化合物の酸性度が低く、アルミニウム化合物と錯体が十分に形成されないため、リン化合物が重合系外に留去されることによりアルミニウム系異物が増えるので好ましくない。逆に、極大吸収波長が上記範囲未満の場合、リン化合物の酸性度が高く、アルミニウム化合物との結合が強くなるため、重合活性が大幅に低下するおそれがある。

[0081] <リン化合物の熱処理>

また、本発明で使用するリン化合物は溶媒中で熱処理されたものであることが好ましい。使用する溶媒としては、水およびアルキレングリコールからなる群から選ばれる少なくとも1種であれば限定されないが、アルキレングリコールとしては、リン化合物を溶解する溶媒を用いることが好ましく、エチレングリコール等の目的とするポリエステル樹脂（A）の構成成分であるグリコールを用いることがより好ましい。溶媒中での加熱処理は、リン化合物を溶解してから行うのが好ましいが、完全に溶解していなくてもよい。

[0082] 上記熱処理の条件は、熱処理温度が170～196℃であることが好ましく、より好ましくは175～185℃、さらに好ましくは175～180℃である。熱処理時間は125～240分が好ましく、より好ましくは140～210分である。

[0083] 上記熱処理時のリン化合物の濃度は3～10質量%が好ましい。

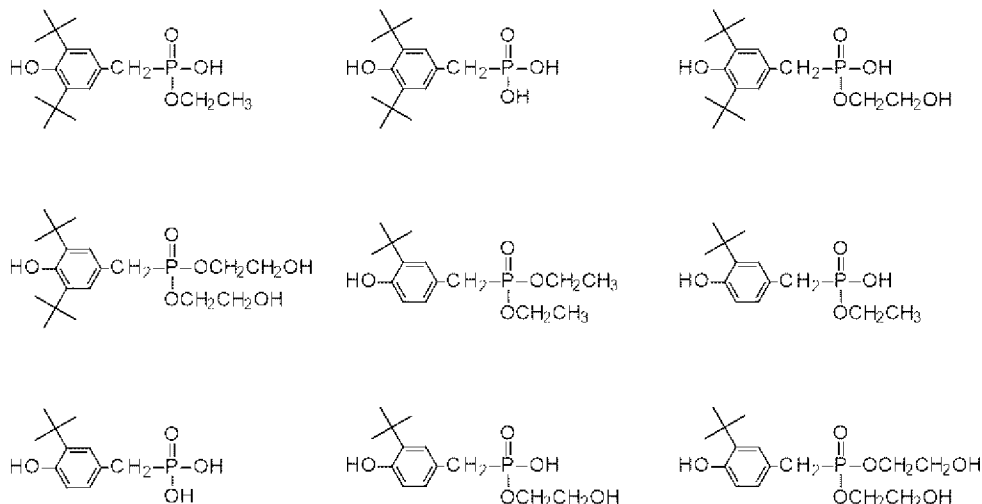
[0084] 上記の熱処理により、グリコール溶液中に含まれるリン化合物の酸性度を一定にすることができ、アルミニウム化合物と併用することによる重合活性が向上するとともに、重合触媒に起因するアルミニウム系異物量の生成を低下させることができる。

[0085] リン化合物として、上記（化式1）で示したリン化合物である3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキルを用いた場合、上記熱処理において、（化式1）で示したリン化合物である3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキルの一部が構造変化する。例えば、*tert*-ブチル基の脱離、エチルエステル基の加水分解およびヒドロキシエチルエステル交換構造（エチレングリコールとのエステル交換構造）などに変化する。従って、本発明においては、リン化合物としては、（化式1）で示した3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキル以外にも構造変化したリン化合物も含まれる。なお、*tert*-ブチル基の脱離は、重合工程の高温下で顕著に起こる。

以下では、リン化合物を3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ

ベンジルホスホン酸ジエチルの一部が構造変化した 9 つのリン化合物を示している。グリコール溶液中での構造変化した各リン化合物の成分量は、該溶液の P-NMR スペクトル測定法により定量できる。

[0086] [化2]



[0087] 従って、本発明におけるリン化合物としては、3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキル以外にも 9 つの上記化学式で示される 3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジアルキルの変性体も含まれる。

[0088] <アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 とリン含有グリコール溶液 B 1 とを混合した混合液の極大吸収波長>

アルミニウム含有グリコール溶液 A 1 とリン含有グリコール溶液 B 1 とを混合した混合液（以下、単に「混合液」という）は極大吸収波長が 559.0～560.9 nm であることが好ましく、559.5～560.8 nm であることがより好ましく、559.7～560.6 nm がさらに好ましい。混合液の極大吸収波長は、前記混合液に酸性染料であるモーダントブルー 13 を添加した後、紫外可視分光光度計を用いて試料溶液の吸収スペクトルを測定することにより得られた値であり、測定方法の詳細については後述する。

[0089] 前記混合液の極大吸収波長を上記範囲にすることにより、アルミニウム化

合物とリン化合物の錯体形成反応が、重合活性の向上とアルミニウム系異物の抑制とを両立させるのに好ましい状態に保つことが出来るので好ましい。一方、極大吸収波長が上記範囲を超える場合は、前記混合液の塩基性度が高く、ポリエステル樹脂の重合系は酸性であることから、前記混合液を重合系中に添加するとアルミニウム化合物がポリエステル樹脂のカルボキシル基末端と中和して異物化し、アルミニウム系異物量が増加するおそれがある。逆に、極大吸収波長が上記範囲未満の場合、前記混合液の塩基性度が低くなりすぎ、アルミニウム化合物とリン化合物の配位が強固になってしまい、重合活性が低下するおそれがある。

[0090] ポリエステル樹脂（A）は、ポリエステル樹脂（A）中におけるアルミニウム系異物に相当するアルミニウム元素の含有率が3000質量ppm以下であることが好ましく、より好ましくは2800質量ppm以下である。アルミニウム系異物とは重合触媒として用いたアルミニウム化合物に起因するものであり、ポリエステル樹脂（A）に不溶の異物である。アルミニウム系異物の含有率が上記を超えると、ポリエステル樹脂（A）に不溶性の微細な異物が原因となり、フィルムの品位が悪化するおそれがある。また、重縮合工程や製膜工程でのポリエステルろ過時のフィルター詰まりが多くなるという課題にも繋がる。アルミニウム系異物に相当するアルミニウム元素の含有率の好ましい下限は0質量ppmであることが好ましいが、技術的な困難性より300質量ppm程度である。

なお、本明細書では、実施例に後述した測定方法でアルミニウム元素量を測定していることから分かるように、この指標は、アルミニウム系異物量を相対的に評価するものであり、ポリエステル樹脂（A）中に含まれるアルミニウム系異物量の絶対値を示すものではない。

[0091] [アンチブロッキング剤含有マスターバッチ（B）]

アンチブロッキング剤を含むマスターバッチ（B）を用いることにより、本発明で製造されるポリエステル樹脂組成物をフィルム化した場合に、得られるポリエステルフィルムの表面に、アンチブロッキング剤によって表面突

起を形成することにより、フィルムの滑り性、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性を向上させるために配合される。

[0092] マスターバッチ（B）を構成するポリエステル樹脂の種類は限定されないが、ベースポリエステル樹脂（A）と同じポリエステル樹脂であることが好ましい。

[0093] マスターバッチ（B）に含まれるアンチブロッキング剤の体積平均粒子径は0.5～3.0 μm であることが好ましく、より好ましくは0.8～2.5 μm であり、さらに好ましくは2.0～2.5 μm である。アンチブロッキング剤の体積平均粒子径が0.5 μm 未満では、滑り性、走行性などのハンドリング性をフィルムに付与する効果が低下するおそれがある。一方、アンチブロッキング剤の体積平均粒子径が3.0 μm を超えた場合は、粗大突起の形成によりフィルムの品質を損なうおそれがある。なお、アンチブロッキング剤の体積平均粒子径は、水あるいはエチレングリコールを媒質とし、レーザー光散乱法で測定した粒度分布から求めることができ、詳細な測定方法は後述する。

[0094] マスターバッチ（B）中におけるアンチブロッキング剤の含有率は、0.5～20質量%の範囲が好ましく、0.6～15質量%の範囲がより好ましい。0.5質量%未満では、マスターバッチ（B）の配合量を多くする必要があり、経済的に不利になる。逆に、20質量%を超えるとアンチブロッキング剤の凝集が生じて粗大粒子が増大し、フィルム製膜工程においてポリマーを清澄化するためのフィルターに詰まりが生じたり、フィルム化した時の表面欠点が増大する等の問題が生じたりするおそれがある。

[0095] <不溶性粒子>

マスターバッチ（B）は、ポリエステル樹脂（A）に不溶性の粒子である不溶性粒子を含むことが好ましい。すなわち、アンチブロッキング剤はポリエステル樹脂（A）に不溶性の粒子である不溶性粒子を含むことが好ましい。該不溶性粒子の体積平均粒子径は0.5～3.0 μm であり、前記不溶性粒子の含有率が0.5～20質量%であることがより好ましい。本発明で用

いられる不溶性粒子は、ポリエステル樹脂（A）に不溶な粒子であれば特に限定されず、無機粒子であってもよく、有機粒子であってもよい。また、無機と有機の複合粒子であってもよい。

[0096] 前記無機粒子の種類は特に限定されず、例えば、チタン、アルミニウム、ケイ素、カルシウム、マグネシウム、バリウムなどの金属の酸化物、炭酸塩、ケイ酸塩、硫酸塩、アルミン酸塩などが挙げられる。

[0097] 前記無機粒子の種類として、具体的には、二酸化チタン、アルミナ、アルミノシリケート、二酸化ケイ素、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどのほか、天然由来のタルク、マイカ、カオリナイト、ゼオライトなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0098] 前記有機粒子の種類は特に限定されず、シリコーン系、架橋ポリアクリル酸系、ベンゾグアナミン樹脂系などが挙げられる。

[0099] 不溶性粒子はシリカ粒子であることが、高透明のポリエステルフィルムを得ることができるので好ましい。

[0100] [マスターバッチ（B）の製造方法]

マスターバッチ（B）の製造方法は、特に限定されず、例えば、ポリエステル樹脂の重合工程でアンチブロッキング剤のスラリーを添加する重合工程添加法であっても良いし、ポリエステル樹脂を溶融させた状態でアンチブロッキング剤を混合する、いわゆる溶融混練法であってもかまわない。

[0101] <重合工程添加法>

重合工程添加法でのアンチブロッキング剤のスラリーの添加時期は限定されない。エステル交換反応工程あるいはエステル化反応工程の初期から初期重合開始までの任意の時期に添加すれば良い。反応槽に直接添加しても良いし、各反応槽間の移送ラインにミキサー等で添加してもよい。また、添加槽を設置して添加してもよい。

また、アンチブロッキング剤の凝集防止のため、グリコール類でスラリー化した後、サンドグラインダー、アトライター、超音波などの媒体攪拌型分散機による機械的分散およびアルカリ金属化合物、アンモニウム化合物、リ

ン化合物を添加して分散効率を向上させた後、添加するのがより好ましい。

- [0102] 上記の重合工程添加法でのアンチブロッキング剤の添加量は0.5～2.0質量%であることが好ましく、0.6～1.8質量%であることがより好ましい。0.5質量%未満では、ブレンド希釈後のアンチブロッキング剤の凝集による粗大粒子の生成が増えるおそれがある。また、2.0質量%を超えた場合には、粗大粒子の防止効果が十分ではなく、フィルムとしたときに異物が発生するおそれがある。

[0103] <溶融混練法>

溶融混練法の方法も限定されない。単軸あるいは多軸混練機を用いてもよいし、ニーダーを用いて行ってもよい。

- [0104] 上記の溶融混練法でのアンチブロッキング剤の添加量は、マスターバッチ（B）に用いられるポリエステル樹脂に対して2.0～20質量%であることが好ましく、3.0～15質量%であることがより好ましい。アンチブロッキング剤の添加量が2.0質量%未満あるいは20質量%を超えた場合はポリエステル樹脂に対するアンチブロッキング剤の分散性が劣り、アンチブロッキング剤の凝集体である粗大粒子が増大するおそれがある。

- [0105] 上記溶融混練法は、ポリエステル樹脂を溶融して実施してもよいし、ポリエステル樹脂の重合工程の取り出し口に混練装置を取り付けて実施してもよい。

- [0106] マスターバッチ（B）に用いられるポリエステル樹脂の重合触媒等は限定されないが、ポリエステル樹脂（A）の製造で用いる触媒と同じであることが好ましい。すなわち、マスターバッチ（B）に用いられるポリエステル樹脂は、アルミニウム化合物とリン化合物からなる重合触媒を用いて製造されていることが好ましい。

[0107] [静電密着性付与剤含有マスターバッチ（C）]

静電密着性付与剤含有マスターバッチ（C）（以下、「マスターバッチ（C）」ということがある）を配合したポリエステル樹脂組成物をフィルム化すると、静電密着キャスト法において、シート状物の冷却ドラムへの静電密

着性を向上させることができるので、フィルム生産性の向上や、フィルムの厚み斑低減などの効果が発現できる。これにより、ポリエステルフィルムの生産性および品質を向上させることが出来る。

[0108] マスターバッチ（C）を構成するポリエステル樹脂の種類は限定されないが、ポリエステル樹脂（A）と同じポリエステル樹脂であることが好ましい。

[0109] マスターバッチ（C）の溶融比抵抗は、 $0.005 \times 10^8 \sim 0.05 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、 $0.005 \times 10^8 \sim 0.025 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であることがより好ましい。前記マスターバッチの溶融比抵抗が $0.05 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ よりも高い場合は、ポリエステル樹脂組成物の製膜性を改善するためにマスターバッチ（C）を多量に添加する必要がある、製造コストの増大などの問題が生じる。マスターバッチ（C）の溶融比抵抗を $0.005 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 未満とすることは技術的に困難である。

また、ポリエステルフィルムの製膜性を改善するためには、マスターバッチ（C）を配合したポリエステル樹脂組成物から製膜されたポリエステルの溶融比抵抗が $0.1 \times 10^8 \sim 0.3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが好ましく、 $0.15 \times 10^8 \sim 0.25 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であることがより好ましい。溶融比抵抗は、後記する実施例の項で記載された方法で測定できる。

[0110] マスターバッチ（C）には、溶融比抵抗を下げるため、マグネシウム化合物又はアルカリ金属化合物が添加されていることが好ましい。また、これらの金属イオン成分を異物化させることなくポリエステル樹脂組成物中で分散させ、さらに熱安定性を向上させるために、リン化合物を添加することが好ましい。マスターバッチ（C）は、マグネシウム元素を $400 \sim 2700$ 質量ppm、アルカリ金属元素を $40 \sim 270$ 質量ppm、およびリン元素を $200 \sim 1700$ 質量ppm含有することが好ましい。

[0111] 本発明で使用するマグネシウム化合物としては、公知のマグネシウム化合物を使用することができる。例えば、酢酸マグネシウムのような低級脂肪酸塩や、マグネシウムメトキサイドのようなアルコキサイド等が挙げられ、こ

れらはいずれか1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。特に、酢酸マグネシウムが好ましい。

[0112] マスターバッチ (C) は、マグネシウム元素を400～2700質量ppm含有することが好ましい。マグネシウム元素の量が400質量ppm未満の場合は、溶融比抵抗が高くなり、ポリエステル樹脂組成物の製膜性を改善するためにマスターバッチ (C) を多量に添加する必要があり、マスターバッチとしての効能が低く製造コストの増大などの問題が生じるおそれがある。マグネシウム元素の量が2700質量ppmを超える場合には、不溶性の異物 (マグネシウム塩) の生成量が多くなり、また耐熱性の低下を招きフィルムの着色が酷くなるおそれがある。マグネシウム元素の量は450～2500質量ppmであることがより好ましく、450～2000質量ppmであることがさらに好ましい。

[0113] マスターバッチ (C) に含めるアルカリ金属化合物のアルカリ金属は、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムが挙げられる。また、アルカリ金属化合物としては、例えば、酢酸リチウムや酢酸カリウムのような炭素数が2～4の低級脂肪酸塩や、カリウムメトキサイドのようなアルコキサイド等が挙げられ、これらはいずれか1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。アルカリ金属としては、カリウムが溶融比抵抗を下げる効果が大きく、好ましい。アルカリ金属化合物としては、炭素数が2～4の低級脂肪酸塩であることが好ましく、アルカリ金属酢酸塩がより好ましく、酢酸カリウムがさらに好ましい。

[0114] マスターバッチ (C) は、アルカリ金属元素を40～270質量ppm含有することが好ましい。アルカリ金属元素の量が40質量ppm未満の場合は、溶融比抵抗が高くなり、ポリエステル樹脂組成物の製膜性を改善するためにマスターバッチ (C) を多量に添加する必要があり、マスターバッチ (C) としての効能が低く製造コストの増大などの問題が生じるおそれがある。アルカリ金属元素の量が270質量ppmを超える場合には、溶融比抵抗の向上効果が飽和し、また耐熱性の低下を招きフィルムの着色が酷くなるお

それがある。アルカリ金属元素の量は45～250質量ppmであることがより好ましく、45～200質量ppmであることがさらに好ましい。

[0115] マスターバッチ (C) に含めるリン化合物としては、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸およびこれらのエステル化合物が例示される。例えば、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリブチル、リン酸トリフェニル、リン酸モノメチル、リン酸ジメチル、リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、亜リン酸、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリブチル、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、エチルジエチルホスホノアセテート、ホスフィン酸、メチルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸、ジメチルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸メチルなどが挙げられる。本発明の効果を顕著に発現するためには、中でも、リン酸トリアルキルエステルおよびエチルジエチルホスホノアセテートからなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、リン酸トリアルキルエステルであることがより好ましい。リン酸トリアルキルエステルの中でも、アルキルエステルのアルキル基の少なくとも一つが炭素数2～4のアルキル基であることがさらに好ましく、アルキルエステルのアルキル基は全て炭素数が2～4のアルキル基であることが特に好ましい。特に好ましいリン化合物として、具体的には、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル等が挙げられ、これらはいずれか1種を単独で使用しても、2種以上を併用してもよい。特にリン酸トリエチルは、マグネシウムイオンと適度な強さの相互作用を有する錯体を形成すると考えられ、熔融比抵抗が低く、異物が少なく色調に優れたマスターバッチ (C) が得られるため最も好ましい。

[0116] マスターバッチ (C) は、リン元素を200～1700質量ppm含有することが好ましい。リン元素の量が200質量ppm未満の場合には、マグネシウムイオンとアルカリ金属イオンを安定化し、ポリエステル樹脂組成物

中に分散させる効果が低くなるため不溶性のマグネシウム系異物の生成量が多くなるおそれがある。さらに異物化したマグネシウムは溶融比抵抗を下げる効果がなくなるため、溶融比抵抗が高くなるおそれがある。また、耐熱性の低下を招きフィルムの着色が酷くなるおそれがある。リン元素の量が1700質量ppmを超えると、過剰なリン化合物がマグネシウムイオンと相互作用するため、マグネシウムイオンの電荷が溶融比抵抗を下げる効果に寄与せず、マグネシウム添加量が多いにもかかわらず溶融比抵抗が高くなるおそれがある。より好ましいリン元素の量は220～1000質量ppmである。

[0117] マスターバッチ（C）中のマグネシウム元素、アルカリ金属元素、およびリン元素の含有率は、下記の実施例で記載の方法で定量することが可能である。マスターバッチ（C）に用いられるポリエステル樹脂へのマグネシウム化合物、アルカリ金属化合物、およびリン化合物の添加時期は、特に限定されないが、ポリエステルの重合時、特にエステル化（もしくはエステル交換）工程の途中、またはエステル化（もしくはエステル交換）工程が終了した時点から重縮合工程が始まるまでの間に添加することで、ポリエステルの酸成分とマグネシウムイオンやアルカリ金属イオンが塩を形成して異物化することを抑制でき、またオリゴマー中に均一に分散できるため好ましい。

ポリエステルの重合時にこれらの化合物を添加した場合、マグネシウム元素、アルカリ金属元素は、ほぼ添加量がそのままポリエステル樹脂組成物中に残存するが、リン元素は減圧環境下で重合系外へ留去することがあるため、添加量と残存量との関係を予め把握した上で、リン化合物の添加量を決める必要がある。

[0118] マスターバッチ（C）に用いられるポリエステル樹脂が、ジカルボン酸成分とグリコール成分を構成成分とするポリエステル樹脂であるとき、ジカルボン酸成分に対するマグネシウム元素の量をmモル%、アルカリ金属元素の量をkモル%、リン元素の量をpモル%としたとき、下記の式（4）を満たすことで、本発明の効果が得られる。

$$(4) \quad 2 \leq (m + k / 2) / p \leq 3.5$$

リン原子がマグネシウムイオンとアルカリ金属イオンを異物化させることなく、安定化させていると考えられる。マグネシウムイオンが2価であるのに対してアルカリ金属イオンが1価であることから、マグネシウムイオンとアルカリ金属イオンの量の和を $(m + k / 2)$ と表し、これを p で除した比である $(m + k / 2) / p$ をリン原子に対するマグネシウムイオンとアルカリ金属イオンの相対的な量としている。

$(m + k / 2) / p$ の値が3.5を超える場合、リン元素の量がマグネシウム元素とアルカリ金属元素に対して相対的に少なく、マグネシウムイオンとアルカリ金属イオンを安定化し、ポリエステル樹脂組成物中に分散させる効果が低くなり不溶性の異物（マグネシウム塩、アルカリ金属塩）の生成量が多くなる。さらに異物化したマグネシウムは溶融比抵抗を下げる効果がなくなるため、マグネシウム添加量に対して溶融比抵抗が高くなる。また、耐熱性の低下を招きマスターバッチ（C）やフィルムの色調が悪化する。

$(m + k / 2) / p$ の値が2未満の場合には、リン元素の量がマグネシウム元素とアルカリ金属元素に対して相対的に過剰になり、過剰なリン化合物がマグネシウムイオンと相互作用するため、色調低下は改善されるが、マグネシウムイオンの電荷が溶融比抵抗を下げる効果に寄与せず、マグネシウム添加量に対して溶融比抵抗が高くなる。 $(m + k / 2) / p$ は、2.3以上、3以下であることがより好ましく、2.5以上、3以下であることがさらに好ましい。

すなわち、溶融比抵抗の低下効果と色調とは二律背反事象になる。そのため、式（4）を満たすことにより、溶融比抵抗の低下効果と色調を両立化出来る。

[0119] マスターバッチ（C）に用いられるポリエステル樹脂の重合触媒等は限定されないが、ポリエステル樹脂（A）の製造で用いる触媒と同じであることが好ましい。なお、静電密着性付与剤として用いる化合物が、助触媒としても作用するため、ポリエステル樹脂（A）の製造で用いる触媒の内、リン化

合物は使用しなくてもよく、すなわち、アルミニウム化合物のみでもよい。

[0120] [アンチブロッキング剤／静電密着性付与剤複合マスターバッチ (D)]

本発明におけるアンチブロッキング剤／静電密着性付与剤複合マスターバッチ (D) (以下、「複合マスターバッチ (D)」又は「マスターバッチ (D)」という) は、前記したアンチブロッキング剤マスターバッチ (B) と静電密着性付与剤マスターバッチ (C) のそれぞれの組成や特性を合わせ持っている。そのため、マスターバッチ (B) に代えて、マスターバッチ (D) を前記ベースポリエステル樹脂 (A) と混合することができる。複合マスターバッチ (D) とポリエステル樹脂 (A) とを配合したポリエステル樹脂組成物を用いることで、ポリエステル樹脂 (A) とマスターバッチ (B) とマスターバッチ (C) とを配合したポリエステル樹脂組成物と同様に、ポリエステル樹脂組成物を製膜してポリエステルフィルムを製造する場合の静電密着性を向上させることができ、これにより、ポリエステルフィルムの生産性を向上させることができる。さらに、得られるポリエステルフィルムの表面にアンチブロッキング剤により表面突起を形成することにより、フィルムの滑り性、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性を向上させることができる。

[0121] 複合マスターバッチ (D) は、ポリエステル樹脂 (A) に不溶性の粒子である不溶性粒子を含み、前記不溶性粒子の体積平均粒子径が $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であり、前記不溶性粒子の含有率が $0.5 \sim 20$ 質量%であることが好ましい。また、複合マスターバッチ (D) は、マグネシウム元素を $400 \sim 2700$ 質量 ppm、アルカリ金属元素を $40 \sim 270$ 質量 ppm、およびリン元素を $200 \sim 1700$ 質量 ppm 含有することが好ましい。

[0122] 複合マスターバッチ (D) に含まれるアンチブロッキング剤の体積平均粒子径及び含有率は、マスターバッチ (B) 中におけるアンチブロッキング剤の体積平均粒子径及び含有率と同様の範囲であることが好ましく、その理由は、マスターバッチ (B) の項目に記載の理由と同じである。

[0123] 複合マスターバッチ (D) におけるマグネシウム元素、アルカリ金属元素

、およびリン元素の含有率は、マスターバッチ（C）におけるマグネシウム元素、アルカリ金属元素、およびリン元素の含有率と同様の範囲であることが好ましく、その理由は、マスターバッチ（C）の項目に記載の理由と同じである。

[0124] 複合マスターバッチ（D）中のマグネシウム元素、アルカリ金属元素、およびリン元素の含有率は、マスターバッチ（C）中の上記元素の含有率と同様に、下記の実施例で記載の方法で定量することが可能である。複合マスターバッチ（D）に用いられるポリエステル樹脂へのマグネシウム化合物、アルカリ金属化合物、およびリン化合物の添加時期は、特に限定されないが、ポリエステルの重合時、特にエステル化（もしくはエステル交換）工程の途中、またはエステル化（もしくはエステル交換）工程が終了した時点から重縮合工程が始まるまでの間に添加することで、ポリエステルの酸成分とマグネシウムイオンやアルカリ金属イオンが塩を形成して異物化することを抑制でき、またオリゴマー中に均一に分散できるため好ましい。

ポリエステルの重合時にこれら化合物を添加した場合、マグネシウム元素、アルカリ金属元素は、ほぼ添加量がそのままポリエステル樹脂組成物中に残存するが、リン元素は減圧環境下で重合系外へ留去することがあるため、添加量と残存量との関係を予め把握した上で、リン化合物の添加量を決める必要がある。

[0125] 複合マスターバッチ（D）に用いられるポリエステル樹脂が、ジカルボン酸成分とグリコール成分を構成成分とするポリエステル樹脂であるとき、ジカルボン酸成分に対するマグネシウム原子の量を m （mol%）、アルカリ金属原子の量を k （mol%）、リン原子の量を p （mol%）としたとき、マグネシウム原子、アルカリ金属原子、リン原子のモル比は上述した式（4）を満たすことで、本発明の効果が得られる。その理由は、マスターバッチ（C）の項目に記載の理由と同じである。

[0126] 複合マスターバッチ（D）に用いられるポリエステルの重合触媒等は限定されないが、ポリエステル樹脂（A）の製造で用いる触媒と同じである

ことが好ましい。なお、静電密着性付与剤として用いる化合物が、助触媒としても作用するため、ポリエステル樹脂（A）の製造で用いる触媒の内、リン化合物は使用しなくてもよく、すなわち、アルミニウム化合物のみでもよい。

[0127] 複合マスターバッチ（D）の製造方法は特に限定されない。例えば、複合マスターバッチ（D）に用いられるポリエステル樹脂の製造工程で、アンチブロッキング剤のスラリー溶液および前述したマスターバッチ（C）を構成する成分を添加してもよく、マスターバッチ（B）とマスターバッチ（C）とを熔融混練して製造してもよい。また、複合マスターバッチ（D）に用いられるポリエステル樹脂の製造工程で、アンチブロッキング剤および静電密着性付与剤を添加してもよい。

[0128] [その他]

本発明で用いられるポリエステル樹脂組成物において、ポリエステル樹脂以外の樹脂が含まれていないことが好ましいが、本発明の目的を阻害しない範囲であれば、ポリエステル樹脂以外の樹脂を含んでもよい。ポリエステル樹脂以外の樹脂は、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂などが挙げられる。ポリエステル樹脂組成物におけるポリエステル樹脂以外の樹脂は好ましくは20質量%以下であり、10質量%以下であることがより好ましく、5質量%以下であることがさらに好ましく、3質量%以下であることが特に好ましく、1質量%以下であることが最も好ましい。ポリエステル樹脂に上記の樹脂を配合する方法は、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、均一に混合し得る方法などが挙げられる。

[0129] 本発明で用いられるポリエステル樹脂組成物において、使用する目的に応じて、ジエチレングリコール抑制剤、蛍光増白剤、染料や顔料などの色調調整剤、紫外線防止剤、赤外線吸収色素、熱安定剤、界面活性剤、酸化防止剤などの各種添加剤を1種もしくは2種以上をポリエステル樹脂（A）、マス

ターバッチ（Ｂ）～（Ｄ）の１つ又は２つ以上に含有させることができる。ジエチレングリコール抑制剤としてはアルキルアミン化合物やアンモニウム塩化合物などの塩基性化合物を使用可能であり、酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系などの酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、イオウ系、アミン系などの安定剤が使用可能である。これらの添加剤は、ポリエステル樹脂組成物に対して、好ましくは１０質量％以下の割合で添加することができ、より好ましくは５質量％以下の割合である。

[0130] [ポリエステルフィルム]

本発明の製造方法により得られたポリエステル樹脂組成物を製膜することによりポリエステルフィルムを得ることができる。ポリエステルフィルムは、単層構造であってもよいし、２層以上の層構造を有した多層構造であってもよい。

[0131] 単層構造のポリエステルフィルムは、ポリエステル樹脂（Ａ）とマスターバッチ（Ｂ）とを配合したポリエステル樹脂組成物を製膜して形成されることが好ましい。より好ましくは、フィルム中における不溶性粒子の含有率が５００～２０００質量ｐｐｍで、かつ、フィルムの溶融比抵抗が０．１５～０．６×１０^⁸Ω・ｃｍとなるように、ポリエステル樹脂（Ａ）とマスターバッチ（Ｂ）とマスターバッチ（Ｃ）とを配合したポリエステル樹脂組成物を製膜して形成された単層ポリエステルフィルム、あるいは、ポリエステル樹脂（Ａ）と複合マスターバッチ（Ｄ）とを配合したポリエステル樹脂組成物を製膜して形成された単層ポリエステルフィルムである。

単層ポリエステルフィルム中における不溶性粒子の含有率は６００～１８００質量ｐｐｍであることがより好ましい。また、単層ポリエステルフィルムの溶融比抵抗は、０．１５～０．４×１０^⁸Ω・ｃｍであることがより好ましい。

[0132] 多層構造のポリエステルフィルムにおいては、上記特性を有するように各層の組成を変えてもよいし、全層を同じ組成の層としてもよい。

例えば、ポリエステルフィルムが表層Ａ／中間層／表層Ｂの３層構造であ

る場合、表層 A 及び表層 B を形成するポリエステル組成物の少なくとも一方（好ましくは両方）にアンチブロッキング剤を配合し、中間層を形成するポリエステル組成物には配合しないことが好ましい。アンチブロッキング剤がポリエステルフィルムの表層に存在すれば、ポリエステルフィルムの表面に表面突起を形成し、その結果、フィルムの滑り性、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性を向上させることが出来る。表層 A 及び表層 B を形成するポリエステル組成物の両方にアンチブロッキング剤を配合すると、アンチブロッキング剤の配合効果が顕著となるため、より好ましい。一方、中間層を形成するポリエステル組成物へのアンチブロッキング剤の配合は必須ではなく、むしろ、中間層を形成するポリエステル組成物にアンチブロッキング剤を配合しないことで、アンチブロッキング剤によるフィルムの透明度の低下を抑制し、得られるフィルムの透明性を大幅に向上することが出来るので好ましい。

[0133] 多層構造のポリエステルフィルムにおいても、静電密着性を向上させる観点から、全層に静電密着性付与剤含有マスターバッチ（C）又は複合マスターバッチ（D）を配合するのが好ましい。

[0134] 多層構造の場合の層数や厚み比は限定されないが、3層構造で、かつ、表層／中間層／表層の厚み比が、 $0.05/0.9/0.05 \sim 0.2/0.6/0.2$ であるのが好ましい。フィルムを上記3層構造とすることで、フィルムの透明性を高めつつ、フィルムの厚み斑が低減できる。

[0135] フィルムを製造する工程で発生したフィルム両端のカット部や品質不良部等のフィルム製造屑より回収した回収ポリエステル樹脂を用いる場合、上記3層構造のフィルムでは、中間層にフィルムを製造する工程で発生したフィルム両端のカット部や品質不良部等のフィルム製造屑より回収した回収ポリエステル樹脂を配合することで、カット部や回収ポリエステル樹脂に混入する異物によるフィルム表面欠点の発生を抑制することができる。

[0136] 上記3層構造のフィルムとする場合、片面（好ましくは両面）の表層中における不溶性粒子の含有率が $500 \sim 2000$ 質量ppmとなるように、ポ

リエステル樹脂（Ａ）とマスターバッチ（Ｂ）とを配合したポリエステル樹脂組成物を溶融押出して製膜するのが好ましい。表層中における不溶性粒子の含有率は６００～１８００質量ｐｐｍであることがより好ましい。また、マスターバッチ（Ｂ）に代えて複合マスターバッチ（Ｄ）を用いてもよい。複合マスターバッチ（Ｄ）を用いることにより、ポリエステルフィルムの透明性を向上させることができ、かつ経済性を高めることが出来る。

[0137] 上記３層構造のフィルムとする場合も、フィルムの溶融比抵抗が $0.15 \sim 0.6 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ を満たすことが好ましい。フィルムの溶融比抵抗が上記範囲内となるようにいずれの層を形成するポリエステル樹脂組成物にもマスターバッチ（Ｃ）を配合することが好ましい。ただし、マスターバッチ（Ｃ）に代えて複合マスターバッチ（Ｄ）を用いてもよい。フィルムの溶融比抵抗は $0.15 \sim 0.4 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ であることがより好ましい。

[0138] 本願は、２０２０年９月１１日に出願された日本国特許出願第２０２０－１５３０７５号に基づく優先権の利益を主張するものである。２０２０年９月１１日に出願された日本国特許出願第２０２０－１５３０７５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

[0139] 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。なお、各実施例および比較例において用いた評価方法は以下の通りである。

[0140] 〔評価方法〕

（１）アルミニウム含有エチレングリコール溶液 a 1 の極大吸収波長

６ｍＬサンプル瓶にエチレングリコール４ｍＬと１ｍｍｏｌ／Ｌモータントブルー１３水溶液０．３ｍＬを加えた後、後述するアルミニウム含有エチレングリコール溶液 a 1 を０．１ｍＬ加えて、サンプル瓶に蓋をして溶液が均一になるまで１０秒間振り混ぜた。これを室温（２３℃）で１０分間静置した後、紫外可視分光光度計を用いて下記の条件で試料溶液の吸収スペクトルを測定し、アルミニウム含有エチレングリコール溶液 a 1 の極大吸収波長

を求めた。なお、本測定において、室温とは15～30℃とし、一連の操作はこの温度範囲の室内で行う。

装置：島津製作所社製 紫外可視分光光度計 UV-1800

スペクトルバンド幅：1 nm

試料セル：角形セル（材質：ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、光路長：10 mm）

対照液：エチレングリコール

スキャン範囲：400～700 nm

スキャン速度設定：0.05 sec

スキャンピッチ：0.2 nm

スキャン回数：1回

[0141] （2）リン含有エチレングリコール溶液 b 1 及び b 1' の極大吸収波長

6 mL サンプル瓶にエチレングリコール4 mL と1 mmol/L ビスマルクブラウン水溶液0.3 mL を加えた後、リン含有エチレングリコール溶液 b 1 を0.1 mL 加えて、サンプル瓶に蓋をして溶液が均一になるまで10秒間振り混ぜた。これを室温（23℃）で10分間静置した後、紫外可視分光光度計を用いて下記の条件で試料溶液の吸収スペクトルを測定し、リン含有エチレングリコール溶液 b 1 の極大吸収波長を求めた。なお、本測定において、室温とは15～30℃とし、一連の操作はこの温度範囲の室内で行う。

装置：島津製作所社製 紫外可視分光光度計 UV-1800

スペクトルバンド幅：1 nm

試料セル：角形セル（材質：PMMA、光路長：10 mm）

対照液：エチレングリコール

スキャン範囲：400～700 nm

スキャン速度設定：0.05 sec

スキャンピッチ：0.2 nm

スキャン回数：1回

また、リン含有エチレングリコール溶液 b 1 をリン含有エチレングリコール溶液 b 1' に変更する以外は上記と同様の評価方法でリン含有エチレングリコール溶液 b 1' の極大吸収波長を求めた。

[0142] (3) アルミニウム含有エチレングリコール溶液 a 1 とリン含有エチレングリコール溶液 b 1 又は b 1' との混合液の極大吸収波長

6 mL サンプル瓶にエチレングリコール 4 mL と 1 mmol/L モーダントブルー 13 水溶液 0.3 mL を加えた後、アルミニウム含有エチレングリコール溶液 a 1 とリン含有エチレングリコール溶液 b 1 又は b 1' との混合液 0.1 mL を加えて、サンプル瓶に蓋をして溶液が均一になるまで 10 秒間振り混ぜた。これを室温 (23℃) で 10 分間静置した後、紫外可視分光光度計を用いて下記の条件で試料溶液の吸収スペクトルを測定し、極大吸収波長を求めた。上記混合液におけるアルミニウム含有エチレングリコール溶液 a 1 とリン含有エチレングリコール溶液 b 1 又は b 1' との混合比率は、各実施例におけるアルミニウム含有エチレングリコール溶液 a 1 とリン含有エチレングリコール溶液 b 1 又は b 1' との混合比率と同じである。なお、本測定において、室温とは 15～30℃ とし、一連の操作はこの温度範囲の室内で行う。

装置：島津製作所社製 紫外可視分光光度計 UV-1800

スペクトルバンド幅：1 nm

試料セル：角形セル（材質：PMMA、光路長：10 mm）

対照液：エチレングリコール

スキャン範囲：400～700 nm

スキャン速度設定：0.05 sec

スキャンピッチ：0.2 nm

スキャン回数：1 回

[0143] (4) シリカ粒子の体積平均粒子径

レーザー光散乱方式の粒度分布計（Leeds & Northrup 社製、Microtrac HRA model : 9320-X100）を用いて

、シリカ粒子のエチレングリコールスラリーを水で希釈して実質的に水系で測定した。測定結果の体積累計50%径を体積平均粒子径とした。

[0144] (5) ポリエステル樹脂 (A)、マスターバッチ (C)、及びマスターバッチ (D) の固有粘度 (IV)

ポリエステル樹脂 (A) をフェノール／1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン (= 3 / 2 ; 質量比) の混合溶媒に溶解し、温度 30℃にて測定した。マスターバッチ (C) 及びマスターバッチ (D) の固有粘度もポリエステル樹脂 (A) の固有粘度と同様の方法で測定した。

[0145] (6) ポリエステル樹脂 (A) 及びマスターバッチ (C) 中におけるアルミニウム元素の含有率

白金製るつぼにポリエステル樹脂 (A) 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 (A) 中のアルミ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 : 13.0 L / min

補助ガス : 2.0 L / 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 : 167.078 nm

また、マスターバッチ (C) においても、ポリエステル樹脂 (A) と同様に上記の方法でアルミニウム元素の濃度を求めた。

[0146] (7) ポリエステル樹脂 (A) 中におけるリン元素の含有率

ポリエステル樹脂 (A) 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(A)中のリン元素濃度を求めた。

[0147] (8) アルミニウム系異物量

ポリエステル樹脂(A)30gおよびp-クロロフェノール/テトラクロロエタン(3/1:質量比)混合溶液250mLを、攪拌子を入れた500mL三角フラスコに投入し、ホットスターラーを使用して100~105℃、1.5時間で加熱溶解した。該溶液を、直径47mm/孔径1.0μmのポリテトラフルオロエチレン製のメンブレンフィルター(Advantec社製PTFEメンブレンフィルター、品名:T100A047A)を用いて、異物を濾別した。有効濾過直径は37.5mmとした。濾過終了後、引き続きクロロホルム50mLを用いて洗浄し、次いでフィルターを乾燥させた。

該メンブレンフィルターの濾過面を、走査型蛍光X線分析装置(RIGAKU社製、ZSX100e、Rhライン球4.0kW)でアルミニウム元素量を定量した。定量はメンブレンフィルターの中心部直径30mmの部分について行った。なお、該蛍光X線分析法の検量線はアルミニウム元素含有率が既知のポリエチレンテレフタレート樹脂を用いて求め、見掛けのアルミニウム元素量をppmで表示した。測定はX線出力50kV-70mAで分光結晶としてペンタエリスリトール、検出器としてPC(プロポーショナルカウンタ)を用い、PHA(波高分析器)100-300の条件でAl-K α 線強度を測定することにより実施した。検量線用PET樹脂中のアルミニウム元素量は、高周波誘導結合プラズマ発光分析法で定量した。

[0148] (9) 背圧上昇係数(k)

ポリエステル樹脂(A)を140℃で16時間真空乾燥した後、溶融押出機に供給し、押出機出口圧を1.96MPaにコントロールして、フィルター径14mmφのフィルターを用いて紡糸温度295℃にて吐出量6g/分で4時間紡糸テストを行った。紡糸テスト中、30分ごとにフィルター圧力を記録し、紡糸開始から4時間経過後の圧力(MPa)の値と紡糸開始時の

圧力 (MPa) の値とを用いて単位時間あたりの背圧上昇分 ΔP (MPa/時間) を算出した。

紡糸ノズルには、孔径 0.23 mm ϕ 、長さ 0.3 mm のオリフィスを 12 個有するノズルを使用した。フィルターは、押出機出口側から順に、100 メッシュ金網、10 μ m ナスロンフィルター、100 メッシュ金網、50 メッシュ金網の構成のものを用いた。

背圧上昇係数 k は、単位時間あたりの背圧上昇分 ΔP (MPa/時間) と流量 Q (kg/時間) およびろ過面積 S (cm²) から次式により算出した。

$$k = \Delta P / (Q / S)$$

面積 S はフィルター径より算出、流量 Q は吐出量から算出した。

[0149] (10) 色調 (C_a-b)

測色色差計 (日本電色工業 (株) 製、ZE-6000) を使用し、色の基本的刺激量を表現している三刺激値 $X Y Z$ から C_a-b を測定した。 C_a-b の値が高いほど黄色味が強くなる。

[0150] (11) マスターバッチ (B) 中の粗大粒子数

マスターバッチ (B) に対して SiO_2 粒子として 0.12 質量% となるようにポリエステル樹脂 (A) を用いて希釈混練を行い、ポリエステル樹脂チップを作製した。作製したチップ 1 粒を 2 枚のカバーガラス (マツナミマイクロカバーガラス、25 mm $\times$ 25 mm、厚さ 0.2 mm) に挟んで、約 300 °C のホットプレート上で加熱溶融し、0.8 ~ 0.9 mm の厚さにプレス、直に急冷して観察用試料とした。位相差顕微鏡 (ニコン社製、OPTIPHOT)、対物レンズ (同社製、倍率 10 倍、開口度 0.5) を用いて試料の厚さの中心部分を観察した。画像は CCD カメラを経由して画像解析装置 (ニレコ社製、LUZEX AP) に取り込み、画像解析を行い、粒径 10 μ m 以上の粒子数を計測した。視野を変えながら同様の計測を 20 回行い合計の粒子数を求め、視野面積 1 mm² 当たりの粒径 10 μ m 以上の粒子数を計算し、粗大粒子数とした。

また、複合マスターバッチ (D) においても、マスターバッチ (B) と同

様に上記の方法で粗大粒子数を求めた。

[0151] (12) マスターバッチ (C) 中のマグネシウム、カリウム、リン元素含有量 (残存量)

厚みが5 mm、内径50 mmのステンレス製円形リング中でマスターバッチ (C) を融点+20℃の温度に加熱溶融させてサンプルピースを作製し、蛍光X線分析により、元素量を求め、ppm (質量基準) で表示した。なお、定量の際には、あらかじめ各元素量既知のサンプルから求めた検量線を使用した。

[0152] (13) 溶融比抵抗 (ρ_i)

275℃で溶融させた実施例11のフィルム作製に用いた組成物 (以下、フィルム作製用組成物という) の両端部に2本の電極 (直径0.6 mmのステンレス針金) が置かれ、幅2 cmの2枚の石英板で上述の組成物及び2本の電極を挟む形で、幅2 cm、厚さ0.6 mmの均一なフィルム作製用組成物の層を形成し、280℃の温度条件下、120 Vの直流電圧を印加した時の電流 (i_o) を測定し、これを次式に当てはめて溶融比抵抗値 ρ_i ($\Omega \cdot \text{cm}$) を求めた。また、実施例12~14、比較例11のフィルム作製用組成物、マスターバッチ (C)、及び複合マスターバッチ (D) についても同様に溶融比抵抗を求めた。

$$\rho_i (\Omega \cdot \text{cm}) = (A/L) \times (V/i_o)$$

[A: 電極面積 (cm^2)、L: 電極間距離 (cm)、V: 電圧 (V)、 i_o : 電流 (A)]

$A (\text{cm}^2) = [\text{溶融したフィルム作製用組成物層の幅}] \times [\text{厚み}] = 2 (\text{cm}) \times 0.06 (\text{cm})$ であり、 $V = 120 (\text{V})$ である。Lは電極の直径を含めずに測定した値で、1.3 cmである。

[0153] (14) フィルム作製用組成物の静電密着性

実施例11~14及び比較例11のフィルム作製用組成物を用いて、押出機の口金部と冷却ドラムの上にタングステンワイヤー製の電極を設け、電極とキャストドラム間に10~15 kVの電圧を印加してキャスト

グを行い、得られたキャストイング原反の表面を肉眼で観察して、ピンナーバブルの発生が起こり始めるキャストイング速度で評価した。キャストイング速度が大きいポリマーほど、静電密着性が良好である。

[0154] (15) ポリエステルフィルムの静摩擦係数 (μs)

実施例11のポリエステルフィルムを2つ用意し、JIS K-7125に準拠し、引張試験機(A&D社製テンシロンRTG-1210)を用い、23℃・65%RH環境下で一方のポリエステルフィルムと他方のポリエステルフィルムとを接合させた場合の静摩擦係数(μs)を求めた。また、実施例12~14、比較例11のフィルムについても同様に静摩擦係数を求めた。

[0155] 以下、アルミニウム含有エチレングリコール溶液の調製、リン含有エチレングリコール溶液の調製、並びにポリエステル樹脂(A)、各種マスターバッチ(B)~(D)、及びフィルムの製造について説明する。

[0156] (1) アルミニウム含有エチレングリコール溶液a1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と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a1を調製した。アルミニウム含有エチレングリコール溶液a1の極大吸収波長は571.6nmであった。

[0157] (2) リン含有エチレングリコール溶液b1及びb1'の調製

<リン含有エチレングリコール溶液b1>

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b1を調製した。リン含有エチレングリコール溶液b1の極大吸収波長は461.2nmであった。

<リン含有エチレングリコール溶液b1'>

熱処理条件を80℃で60分に変更した以外はリン含有エチレングリコール溶液b1と同様の方法でリン含有エチレングリコール溶液b1'を調製した。リン含有エチレングリコール溶液b1'の極大吸収波長は470.8nmであった。

リン含有エチレングリコール溶液b1'は比較例6で使用し、全ての実施例及び比較例6以外の比較例ではリン含有エチレングリコール溶液b1を使用した。

[0158] (3) ポリエステル樹脂(A)の製造

[バッチ式重合法の例]

(実施例1)

攪拌機付き10Lステンレス製オートクレーブに、事前に調合した高純度テレフタル酸とエチレングリコールからなるエステル化率が約95%のポリエステルオリゴマーと、高純度テレフタル酸を仕込み、260℃でエステル化反応を行って、オリゴマー混合物を得た。得られたオリゴマー混合物は酸末端基の濃度が750eq/tonであり、水酸末端基の割合(OH%)は59mol%であった。

得られたオリゴマー混合物に、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a1およびリン含有エチレングリコール溶液b1を混合し一液化した混合液を添加した。該混合液は、それぞれオリゴマー混合物の質量に対して、アルミニウム元素およびリン元素として10質量ppmおよび20質量ppmとなるように作製した。なお、生成されるポリエステル樹脂(A)の量は、添加するテレフタル酸の量より算出可能であり、本実施例では、生成されるポリエステル樹脂に対してアルミニウム元素およびリン元素として10質量ppmおよび20質量ppmとなるように混合液が添加されている。

その後、1時間で系の温度を280℃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、IVが0.60dl/gのポリエステル樹脂(A)を得た。

[0159] (実施例 2 ～ 5、比較例 1 ～ 5)

アルミニウム含有エチレングリコール溶液 a 1 とリン含有エチレングリコール溶液 b 1 とを、得られるポリエステル樹脂 (A) に対して表 1 に記載の触媒元素添加量となるように添加した以外は実施例 1 と同様の方法でポリエステル樹脂 (A) を得た。

[0160] (比較例 6)

リン含有エチレングリコール溶液として前記溶液 b 1 に代えて前記溶液 b 1' を用いた以外は実施例 2 と同様の方法でポリエステル樹脂 (A) を得た。

[0161] 実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 6 で得られたポリエステル樹脂 (A) の物性を表 1 に示した。表 1 及び後述の表 2 では、アルミニウム元素の添加量・残存量を A I、リン元素の添加量・残存量を P、アルミニウム元素に対するリン元素の添加モル比・残存モル比を $P/A I$ と記載した。

[0162]

[表1]

項目		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
触媒元素 添加量	Al (質量ppm)	10	14	13	12	17	21	18	8	21	14	14
	P (質量ppm)	20	30	32	24	36	58	58	20	20	20	30
	P/Al (モル比)	1.74	1.87	2.14	1.74	1.84	2.41	2.81	2.18	0.83	1.24	1.87
極大吸収 波長 (nm)	アルミニウム化合物 エチレンジグリコール溶液	571.6	571.6	571.6	571.6	571.6	571.6	571.6	571.6	571.6	571.6	571.6
	リン化合物 エチレンジグリコール溶液	461.2	461.2	461.2	461.2	461.2	461.2	461.2	461.2	461.2	461.2	470.8
	混合液	560.4	560.2	560.0	560.2	560.4	559.6	559.2	560.0	562.4	561.6	561.0
重縮合時間 (分)		46	46	52	45	45	68	68	63	40	43	42
IV (dl/g)		0.60	0.60	0.60	0.61	0.60	0.59	0.59	0.61	0.61	0.60	0.60
触媒元素 残存量	Al (質量ppm)	10	14	13	12	17	21	18	8	20	13	13
	P (質量ppm)	16	23	24	19	28	44	39	14	18	17	18
	P/Al (モル比)	1.39	1.43	1.61	1.38	1.43	1.83	1.89	1.52	0.78	1.14	1.21
アルミニウム系異物量 (質量ppm)		2300	2200	1500	2000	2500	710	710	1200	14000	6100	5000
背圧上昇係数 k		0.21	0.20	0.17	0.19	0.22	0.14	0.14	0.16	3.20	0.50	0.45

[0163] 実施例 1 ～ 5 のポリエステル樹脂 (A) は、アルミニウム元素及びリン元素の添加量が少ないにもかかわらず、重合時間が短くなっており、アルミニウム系異物量も少ないため背圧上昇係数も小さく高品質である。また、触媒添加量も少ないことから、触媒のコストを低減できる。

比較例 1 及び 2 は、リン化合物の添加量が多いので触媒コストが高く、かつアルミニウム元素に対するリン元素の添加モル比が高いのでアルミニウム系異物が抑制される点では好ましいが、重合活性が低い。

比較例 3 は、アルミニウム元素に対するリン元素の残存モル比は本発明の範囲内であるものの、アルミニウム元素の添加量が少なすぎるために重合活性が不足し、重合時間が長くなっている。

比較例 4 及び 5 は、アルミニウム元素に対するリン元素の残存モル比が低すぎるため、ポリエステル樹脂 (A) 中のアルミニウム系異物量が増大して背圧上昇係数が大きく、ポリエステル樹脂 (A) の品位が劣っている。

比較例 6 では、アルミニウム元素に対するリン元素の添加モル比は本発明の範囲内であり、重合時間が短く、触媒コストも低い。しかし、リン含有エチレングリコール溶液 b 1' の極大吸収波長が実施例 1 ～ 5 と比べると大きすぎるため、アルミニウム元素に対するリン元素の残存モル比が低くなっている。また、ポリエステル樹脂 (A) 中のアルミニウム系異物量が増大して背圧上昇係数が大きくなるため、ポリエステル樹脂 (A) の品位が劣っている。

[0164] [連続重合法の例]

(実施例 6)

3 基の連続エステル化反応器および 3 基の連続重縮合反応器よりなり、かつ第 3 エステル化反応器から第 1 重縮合反応器への移送ラインに高速攪拌器を有したインラインミキサーが設置されたポリエステル樹脂の連続式製造装置に、高純度テレフタル酸 1 質量部に対してエチレングリコール 0.75 質量部を混合して調整されたスラリーを連続的に供給し、第 1 エステル化反応器の反応温度 255℃、圧力 203 kPa、第 2 エステル化反応器の反応温

度 261℃、圧力 102 kPa、第3エステル化反応器の反応温度 261 – 263℃、圧力 126 kPa にて反応させて、オリゴマーを得た。第3エステル化反応器出口のオリゴマーは酸末端基の濃度が 550 eq / ton であり、水酸基末端の割合 (OH%) は 60 モル%であった。

得られたオリゴマーに、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 a 1 およびリン含有エチレングリコール溶液 b 1 を混合し一液化した混合液を、第3エステル化槽から第1重縮合反応器への移送ラインにインラインミキサーを用いて添加した。具体的には、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 a 1 およびリン含有エチレングリコール溶液 b 1 を、それぞれ得られたオリゴマーに対して、アルミニウム元素およびリン元素として 13 質量 ppm および 36 質量 ppm となるように混合し、一液化した溶液を添加した。なお、生成されるポリエステル樹脂 (A) の量は、添加するテレフタル酸の量より算出可能であり、本実施例では、生成されるポリエステル樹脂 (A) に対してアルミニウム元素およびリン元素として 13 質量 ppm および 36 質量 ppm となるように混合液が添加されている。

混合液を含む上記オリゴマーを、3基の反応器よりなる連続重縮合装置に連続して移送し、第1重縮合反応器の反応温度 268℃、圧力 5.3 kPa、第2重縮合反応器の反応温度 270℃、圧力 0.930 kPa、第3重縮合反応器の反応温度 274℃、圧力 0.162 kPa にて重縮合を行い、IV が 0.59 dl / g のポリエステル樹脂 (A) を得た。ポリエステル樹脂 (A) は、ストランド状に押し出し、水中で冷却した後カットし、ペレット化した。

[0165] (実施例 7, 8、比較例 7, 8)

アルミニウム含有エチレングリコール溶液 a 1 およびリン含有エチレングリコール溶液 b 1 を、得られたオリゴマーに対して表 2 に記載の触媒元素添加量となるように添加した以外は実施例 6 と同様の方法でポリエステル樹脂 (A) を得た。

[0166] 実施例 6～8 および比較例 7, 8 で得られたポリエステル樹脂 (A) の物性等を表 2 に示した。

[0167] [表2]

項目		実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 7	比較例 8
触媒元素 添加量	Al (質量ppm)	13	12	17	21	21
	P (質量ppm)	36	24	36	58	20
	P/Al (モル比)	2.41	1.74	1.84	2.41	0.83
極大吸収 波長 (nm)	アルミニウム化合物 エチレングリコール溶液	571.6	571.6	571.6	571.6	571.6
	リン化合物 エチレングリコール溶液	461.2	461.2	461.2	461.2	461.2
	混合液	559.6	560.2	560.4	559.6	562.4
生産量比		1.02	1.05	1.06	1.00	0.95
IV (dl/g)		0.59	0.59	0.59	0.59	0.59
触媒元素 残存量	Al (質量ppm)	13	12	17	21	20
	P (質量ppm)	25	19	28	45	18
	P/Al (モル比)	1.68	1.38	1.43	1.87	0.78
アルミニウム系異物量 (質量ppm)		550	1800	2500	450	10000
背圧上昇係数 k		0.14	0.18	0.22	0.13	1.50

[0168] 表 2 に記載の生産量比とは、比較例 7 の 1 時間当たりの生産量を基準として (比較例 7 の 1 時間当たりの生産量を 1.00 として)、実施例 6～8 お

よび比較例 8 の 1 時間当たりの生産量を比率で表したものであり、生産量比が 1 より高ければ触媒の重合活性が高く、逆に生産量比が 1 以下であれば触媒の重合活性が低いことを示している。

実施例 6 ～ 8 のポリエステル樹脂 (A) は、生産量比が比較例 7, 8 よりも大きく、アルミニウム元素及びリン元素の添加量が少ないにもかかわらず、重合活性が向上している。また、ポリエステル樹脂 (A) 中のアルミニウム系異物量も少ないため、背圧上昇係数も小さく、高品質なポリエステル樹脂 (A) が得られている。

比較例 8 は、アルミニウム元素に対するリン元素の残存モル比が低すぎるため、ポリエステル樹脂 (A) 中のアルミニウム系異物量が増大して背圧上昇係数が大きくなり、ポリエステル樹脂 (A) の品位が劣っている。

[0169] 表 1 の実施例 1 ～ 5 および比較例 1, 2, 4, 5 の結果を用いて、アルミニウム元素に対するリン元素の残存モル比とアルミニウム系異物量および重合時間との関係を図 1 に示した。また、アルミニウム含有エチレングリコール溶液 a 1 とリン含有エチレングリコール溶液 b 1 との混合液の極大吸収波長とアルミニウム系異物量および重合時間との関係を図 2 に示した。さらに、アルミニウム含有エチレングリコール溶液 a 1 およびリン含有エチレングリコール溶液 b 1 の混合液の極大吸収波長と背圧上昇係数 k との関係を図 3 に示した。

これらの図において、比較例 3 の値は除いている。その理由は、比較例 3 ではアルミニウム元素に対するリン元素の残存モル比は本発明の範囲内であるものの、アルミニウム残存量が少なすぎるために触媒活性が充分に発揮されておらず、他の場合よりも重合活性が不足しているためである。

[0170] これらの図より、本発明の範囲が臨界的であることが明確である。また、アルミニウム系異物量と重合時間が二律背反事象であることが明確である。なお、実施例 1 及び 6 で得られたポリエステル樹脂 (A) は以下でも用いられるため、実施例 1 で得られたポリエステル樹脂 (A) をポリエステル樹脂 (A-1)、実施例 6 で得られたポリエステル樹脂 (A) をポリエステル樹脂

脂（A－2）という。

[0171] （４）アンチブロッキング剤含有マスターバッチ（Ｂ）の製造

[重合工程添加法の例]

（製造例１－１）

（ｉ）シリカ含有エチレングリコールスラリーの調製

ホモジナイザー付きの分散槽にエチレングリコール５リットルと、アンチブロッキング剤として体積平均粒子径 $2.4\mu\text{m}$ のシリカ粒子（富士シリシア化学製、サイリシア３１０）６００ｇを入れて、８０００rpmで２時間分散攪拌し、 120g/L のスラリーとした。

[0172] （ｉｉ）シリカ含有マスターバッチ（Ｂ－１）の製造方法

攪拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えたステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸１２９７質量部、エチレングリコール６７８質量部、上記方法で調製したシリカ粒子のエチレングリコールスラリーを得られるポリエステル樹脂の質量に対して SiO_2 粒子として０．７質量％となるように仕込み、更にトリエチルアミン６部、酢酸ナトリウム０．０５部を加えて、常法に従ってエステル化反応を行い、オリゴマー混合物を得た。このオリゴマー混合物に、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a１およびリン含有エチレングリコール溶液b１を、それぞれ得られるポリエステル樹脂の質量に対して、アルミニウム元素およびリン元素として 40ppm および 95ppm 添加した。

その後、１時間で系の温度を 280°C 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、 1V が 0.59dl/g のシリカ含有マスターバッチ（Ｂ－１）を得た。得られたシリカ含有マスターバッチ（Ｂ－１）の粗大粒子数は６８個であり、シリカ含有マスターバッチ（Ｂ－１）は粗大粒子数が少なく高品質であった。

[0173] [溶融混練法の例]

（製造例１－２）

ポリエステル樹脂（Ａ－２）と、アンチブロッキング剤として体積平均粒

子径 2.4 μm のシリカ粒子（富士シリシア化学製、サイリシア 310）とをそれぞれ 90 質量部および 10 質量部の割合でブレンドした後、二軸押出機（日本製鋼所製、TEX30 α ）を使用してシリンダー温度 300℃ で熔融混練し、シリカ含有マスターバッチ（B-2）を得た。得られたシリカ含有マスターバッチ（B-2）の粗大粒子数は 120 個であり、シリカ含有マスターバッチ（B-2）は粗大粒子数が少なく高品質であった。

[0174] （５）単層構造のポリエステルフィルムの製造（その１）

（実施例 9）

ポリエステル樹脂（A-1）とシリカ含有マスターバッチ（B-2）とを質量比で 98.8 : 1.2 の割合で混合したポリエステル樹脂組成物を、135℃ で 10 時間真空乾燥した。次いで、二軸押出機に定量供給して、280℃ でシート状に押出し、表面温度を 20℃ に保った金属ロール上で急冷固化し、厚さ 1400 μm のキャストフィルムを得た。該金属ロール上で急冷固化する際に、ノコギリ状の電極よりなる静電密着装置で金属ロールへの密着性を向上させた。

次に、このキャストフィルムを加熱されたロール群および赤外線ヒーターで 100℃ に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に 3.5 倍に延伸して一軸配向フィルムを得た。引き続いて、テンターで 120℃ で幅方向に 4.0 倍に延伸し、フィルム幅長を固定した状態で、260℃ で 0.5 秒間赤外線ヒーターで加熱し、さらに 200℃ で 23 秒間 3% の弛緩処理を行い、厚さ 100 μm の二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

得られたポリエステルフィルムの静摩擦係数（ μs ）は 0.50 であり、滑り性が良好で、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性に優れたフィルムと言える。

[0175] （実施例 10）

ポリエステル樹脂（A-1）の代わりにポリエステル樹脂（A-2）を用いた以外は実施例 9 と同様の方法で二軸配向ポリエステルフィルムを作製した。得られたポリエステルフィルムの静摩擦係数（ μs ）は 0.50 であり

、滑り性が良好で、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性に優れたフィルムと言える。

[0176] (比較例 9)

シリカ含有マスターバッチ (B-2) を混合せず、ポリエステル樹脂 (A-1) のみを真空乾燥した以外は実施例 9 と同様の方法で二軸配向ポリエステルフィルムを作製した。得られたポリエステルフィルムの静摩擦係数 (μ_s) は 1 以上であり、滑り性が劣り、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性に劣るフィルムと言える。

[0177] (比較例 10)

シリカ含有マスターバッチ (B-2) を混合せず、ポリエステル樹脂 (A-2) のみを真空乾燥した以外は実施例 10 と同様の方法で二軸配向ポリエステルフィルムを作製した。得られたポリエステルフィルムの静摩擦係数 (μ_s) は 1 以上であり、滑り性が劣り、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性に劣るフィルムと言える。

[0178] (6) 静電密着性付与剤含有マスターバッチ (C) の製造
(製造例 2-1~5)

攪拌機、蒸留塔、圧力調整器を備えたステンレス製オートクレーブに高純度テレフタル酸、エチレングリコールおよびトリエチルアミンを仕込み、常法に従ってエステル化反応を行い、オリゴマー混合物を得た。このオリゴマー混合物に、塩基性酢酸アルミニウム、酢酸マグネシウム二水和物、酢酸カリウム、およびリン酸トリエチルをアルミニウム元素、マグネシウム元素、カリウム元素、およびリン元素の添加量が表 3 に示す量となるようにそれぞれ添加した。

その後、1 時間で系の温度を 280℃まで昇温して、この間に系の圧力を徐々に減じて 0.15 kPa とし、この条件下で 80 分間重縮合反応を行い、静電密着性付与剤含有マスターバッチ (C) を得た。

得られた静電密着性付与剤含有マスターバッチ (C) の物性を表 3 に示す。なお、以下では、製造例 2-1 で製造された静電密着性付与剤含有マスタ

ーバッチ（C）を静電密着性付与剤含有マスターバッチ（C－1）と記載し、製造例 2－2 で製造された静電密着性付与剤含有マスターバッチ（C）を静電密着性付与剤含有マスターバッチ（C－2）と記載する。

[0179]

[表3]

項目	製造例 2-1	製造例 2-2	製造例 2-3	製造例 2-4	製造例 2-5
静電密着性付与剤含有 マスターバッチ (C)	Al (質量ppm)	60	60	60	60
	Mg (質量ppm)	1000	500	1000	1000
	K (質量ppm)	100	50	100	1000
	P (質量ppm)	500	250	300	500
	(m+k/2)/p	2.6	2.6	4.4	1.3
	IV (dl/g)	0.50	0.56	0.53	0.56
	$\rho_i (\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm})$	0.011	0.020	0.180	0.052
	Co-b	14.4	10.0	22.8	35.9

[0180] マスターバッチ（C）中におけるマグネシウム元素、アルカリ金属元素、およびリン元素の含有率を上述の好適な範囲内とすることで、静電密着性付与剤含有マスターバッチ（C-1）及び（C-2）では、着色度（C_o-b）を抑制し、かつ、静電密着性を高める（溶融比抵抗 ρ_i を小さくする）ことができた。

[0181] （7）単層ポリエステルフィルムの製造（その2）

（実施例11）

ポリエステル樹脂（A-2）、シリカ含有マスターバッチ（B-1）、および静電密着性付与剤含有マスターバッチ（C-1）を表4に示した割合で混合し、135℃で10時間真空乾燥した。次いで、二軸押出機に定量供給して、280℃でシート状に押出し、表面温度を20℃に保った金属ロール上で急冷固化して、厚さ1680 μ mのキャストフィルムを得た。

次に、このキャストフィルムを加熱されたロール群および赤外線ヒーターで100℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に3.5倍延伸して一軸配向フィルムを得た。引き続いて、テンターで、120℃で幅方向に4.0倍に延伸し、フィルム幅長を固定した状態で、260℃、0.5秒間赤外線ヒーターで加熱し、さらに200℃で23秒間3%の弛緩処理を行い、厚さ12 μ mの二軸配向ポリエステルフィルムを得た。

[0182] （実施例12）

シリカ含有マスターバッチ（B-1）に代えてシリカ含有マスターバッチ（B-2）を用い、混合比率を表4に示した割合に代えた以外は実施例11と同様の方法で二軸配向ポリエステルフィルムを作製した。

[0183] （比較例11）

シリカ含有マスターバッチ（B-1）を混合せず、ポリエステル樹脂（A-2）のみを用いた以外は実施例11と同様の方法で二軸配向ポリエステルフィルムを作製した。

[0184] 実施例11～12および比較例11で得られたポリエステルフィルムの物性を表4に示した。

[0185] [表4]

項目		実施例 1 1	実施例 1 2	比較例 1 1
混合比率 (質量%)	ベースポリエステル樹脂 (A-2)	94.8	94.985	100
	アンチブロッキング剤含有 マスタバーバッチ (B-1)	0.2	—	—
	アンチブロッキング剤含有 マスタバーバッチ (B-2)	—	0.015	—
	静電密着性付与剤含有 マスタバーバッチ (C-1)	5	5	—
フィルム特性	$\rho i (\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm})$	0.22	0.22	3.5
	静摩擦係数 (μs)	0.45	0.45	>1.0
	静電密着性 (m/分)	54	54	20

[0186] 実施例 1 1 および実施例 1 2 のポリエステルフィルムは、静電密着性が優れており、製膜速度を上げてフィルムを製造することが出来る。得られた実施例 1 1 および実施例 1 2 のポリエステルフィルムは、滑り性が優れている。

一方、比較例 1 1 で得られたポリエステルフィルムは、静電密着性と滑り性がともに劣り、低品質であった。

[0187] (8) 複合マスターバッチ (D) の製造
(製造例 3)

上記 (6) に記載した静電密着性付与剤含有マスターバッチ (C) の重合方法において、高純度テレフタル酸、エチレングリコールおよびトリエチルアミンの他に上記 (4) に記載の方法で調製したシリカ粒子のエチレングリコールスラリーを得られるポリエステル樹脂の質量に対して SiO_2 粒子として 0.7 質量% となるように仕込んだ以外は、製造例 2-1 と同様の方法によって IV が 0.50 dl/g、溶融比抵抗 ρ_i が $0.10 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 Cob が 15.8 の複合マスターバッチ (D-1) を得た。

得られた複合マスターバッチ (D-1) の粗大粒子数は 81 個であり、製造例 2-1 と同様に高品質であった。

[0188] (9) 3 層構造のポリエステルフィルムの製造
(実施例 1 3)

実施例 1 1 において、溶融押出方式を 3 台の押出機を有した 3 層方式に変更し、表層/中間層/表層の厚み比を 0.11/0.78/0.11 として、表層のポリエステル樹脂組成物を実施例 1 1 と同じとし、中間層のポリエステル樹脂組成物をポリエステル樹脂 (A-2)/静電密着性付与剤含有マスターバッチ (C-1) = 95/5 (質量比) とする以外は実施例 1 1 と同様の方法で総厚み $12 \mu\text{m}$ の二軸配向ポリエステルフィルムを作製した。

得られたポリエステルフィルムは、実施例 1 1 で得られたポリエステルフィルムと同様の生産性および滑り性を有しており、かつ目視による評価で透明性は優れていた。

[0189] (実施例 1 4)

表層用のポリエステル樹脂組成物をポリエステル樹脂 (A-2) / 複合マスターバッチ (D-1) = 95 / 5 (質量比) とする以外は、実施例 1 3 と同様の方法によって総厚み 12 μ m の二軸延伸ポリエステルフィルムを得た。

得られたポリエステルフィルムは、実施例 1 1 で得られたポリエステルフィルムと同様の生産性および滑り性を有しており、かつ目視による評価で透明性は優れていた。

[0190] 実施例 1 3 ~ 1 4 で得られたポリエステルフィルムの物性を表 5 に示した。

[0191]

[表5]

項目				実施例 1 3	実施例 1 4
混合比率 (質量%)	表層	ベースポリエステル樹脂 (A-2)	(実施例 6)	94.8	95
		アンチブロッキング剤含有 マスターバッチ (B-1)	(製造例 1-1)	0.2	—
		静電密着性付与剤含有 マスターバッチ (C-1)	(製造例 2-1)	5	—
		複合マスターバッチ (D-1)	(製造例 3)	—	5
	中間層	ベースポリエステル樹脂 (A-2)	(実施例 6)	95	95
フィルム特性		静電密着性付与剤含有 マスターバッチ (C-1)	(製造例 2-1)	5	5
		$\rho i (\times 10^8 \Omega \cdot \text{cm})$		0.23	0.23
		静摩擦係数 (μs)		0.45	0.46
		静電密着性 (m/分)		54	54

産業上の利用可能性

[0192] 本発明の製造方法で得られるポリエステル樹脂組成物は、アルミニウム化合物とリン化合物からなる重合触媒によって得られるポリエステル樹脂組成物の課題であった触媒コストを低く抑えつつも、ポリエステル樹脂組成物の生産性を向上させることができ、かつポリエステル樹脂組成物中に含まれる触媒由来の異物を低減できる。これより、クリーンで高品位のポリエステル樹脂組成物を提供することができる。

また、上記ポリエステル樹脂組成物を用いて製造されたポリエステルフィルムは滑り性を有する。また、静電密着性付与剤を添加した上記ポリエステル樹脂組成物を製膜することにより、溶融比抵抗を十分に低くすることができる。さらに、異物が少なく、色調と熱安定性にも優れているマスターバッチが添加された上記ポリエステル樹脂組成物を用いた場合、製膜性を改善することができる上に、品位にも優れたポリエステルフィルムを製造できる。

したがって、本発明のポリエステル樹脂組成物を用いて製造されたポリエステルフィルムは、例えば、帯電防止性フィルム、易接着性フィルム、カード用、ダミー缶用、農業用、建材用、化粧材用、壁紙用、ＯＨＰフィルム用、印刷用、インクジェット記録用、昇華転写記録用、レーザービームプリンタ記録用、電子写真記録用、熱転写記録用、感熱転写記録用、プリント基板配線用、メンブレンスイッチ用、プラズマディスプレイ用近赤外線吸収フィルム、タッチパネルやエレクトロルミネッセンス用の透明導電性フィルム、マスキングフィルム用、写真製版用、レントゲンフィルム用、写真ネガフィルム用、位相差フィルム用、偏光フィルム用、偏光膜保護（ＴＡＣ）用、偏向板や位相差板の検査用プロテクトフィルムおよび／又はセパレータフィルム、感光性樹脂フィルム用、視野拡大フィルム用、拡散シート用、反射フィルム用、反射防止フィルム用、紫外線防止用、バックグランドテープ用など、幅広い用途に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム化合物およびリン化合物を含有し、かつ、下記（１）～（３）を満足するベースポリエステル樹脂（Ａ）とアンチブロッキング剤を含むマスターバッチ（Ｂ）とを混合する工程を有することを特徴とするポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- （１）前記ベースポリエステル樹脂（Ａ）中におけるアルミニウム元素の含有率が９～１９質量ｐｐｍ
- （２）前記ベースポリエステル樹脂（Ａ）中におけるリン元素の含有率が１３～３１質量ｐｐｍ
- （３）前記ベースポリエステル樹脂（Ａ）中のアルミニウム元素に対するリン元素のモル比が１．３２以上１．８０以下
- [請求項2] 前記マスターバッチ（Ｂ）が、前記ベースポリエステル樹脂（Ａ）に不溶性の粒子である不溶性粒子を含み、前記不溶性粒子の体積平均粒子径が０．５～３．０μｍであり、前記不溶性粒子の含有率が０．５～２０質量％である請求項１に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項3] さらに静電密着性付与剤を含むマスターバッチ（Ｃ）を混合する請求項１又は２に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項4] 前記マスターバッチ（Ｃ）が、マグネシウム化合物、アルカリ金属化合物およびリン化合物を含むポリエステル樹脂であって、前記マスターバッチ（Ｃ）中に、マグネシウム元素を４００～２７００質量ｐｐｍ、アルカリ金属元素を４０～２７０質量ｐｐｍ、およびリン元素を２００～１７００質量ｐｐｍ含有する請求項３に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項5] 前記マスターバッチ（Ｂ）に代えて、アンチブロッキング剤及び静電密着性付与剤を含むマスターバッチ（Ｄ）を前記ベースポリエステル樹脂（Ａ）と混合する請求項１又は２に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

- [請求項6] 前記マスターバッチ（D）は、前記ベースポリエステル樹脂（A）に不溶性の粒子である不溶性粒子を含み、前記不溶性粒子の体積平均粒子径が $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ であり、前記不溶性粒子の含有率が $0.5 \sim 20$ 質量％であり、さらに、前記マスターバッチ（D）は、マグネシウム元素を $400 \sim 2700$ 質量ppm、アルカリ金属元素を $40 \sim 270$ 質量ppm、およびリン元素を $200 \sim 1700$ 質量ppm含有する請求項5に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項7] 前記マスターバッチ（C）または前記マスターバッチ（D）に含まれるアルカリ金属が、カリウムである請求項4又は6に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項8] 前記マスターバッチ（C）または前記マスターバッチ（D）に含まれるリン化合物がリン酸トリアルキルエステルであり、該リン酸トリアルキルエステルのアルキル基の少なくとも一つが炭素数 $2 \sim 4$ のアルキル基である請求項4、6、又は7のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項9] 前記マスターバッチ（C）または前記マスターバッチ（D）に含まれるリン化合物が、リン酸トリエチルである請求項8に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項10] 前記マスターバッチ（C）または前記マスターバッチ（D）の溶融比抵抗が $0.005 \times 10^8 \sim 0.05 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ である請求項3～9のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項11] 前記マスターバッチ（C）または前記マスターバッチ（D）が、ジカルボン酸成分とグリコール成分とを構成成分とするポリエステルであり、該ジカルボン酸成分に対するマグネシウム元素の量を m （mol％）、アルカリ金属元素の量を k （mol％）、リン元素の量を p （mol％）としたとき、下記（4）を満たす請求項3～10のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

$$(4) \quad 2 \leq (m + k / 2) / p \leq 3.5$$

- [請求項12] 前記ベースポリエステル樹脂（A）に含まれるリン化合物は同一分子内にリン元素とフェノール構造を有する請求項1～11のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項13] 前記ベースポリエステル樹脂（A）中におけるアルミニウム系異物に相当するアルミニウム元素の含有率が3000質量ppm以下である請求項1～12のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項14] 前記ベースポリエステル樹脂（A）の固有粘度（IV）が0.56 dl/g以上である請求項1～13のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項15] 前記ベースポリエステル樹脂（A）の製造方法は、中間体として重縮合物であるポリエステル又はそのオリゴマーを合成する第1ステップと、前記中間体をさらに重縮合する第2ステップとを有し、
前記第1ステップ後であって前記第2ステップの前に前記中間体にアルミニウム化合物を溶解した溶液A1とリン化合物を溶解した溶液B1とを添加し、前記溶液A1及び前記溶液B1の添加量は下記（5）～（7）を満足する請求項1～14のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- （5） 生成される前記ベースポリエステル樹脂（A）に対するアルミニウム元素の添加量が9～19質量ppm
- （6） 生成される前記ベースポリエステル樹脂（A）に対するリン元素の添加量が18～38質量ppm
- （7） 前記（5）におけるアルミニウム元素の添加量に対する前記（6）におけるリン元素の添加量のモル比が1.50以上2.30以下
- [請求項16] 前記ベースポリエステル樹脂（A）はバッチ式重合法により製造される請求項15に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。
- [請求項17] 前記ベースポリエステル樹脂（A）は連続重合法により製造されて

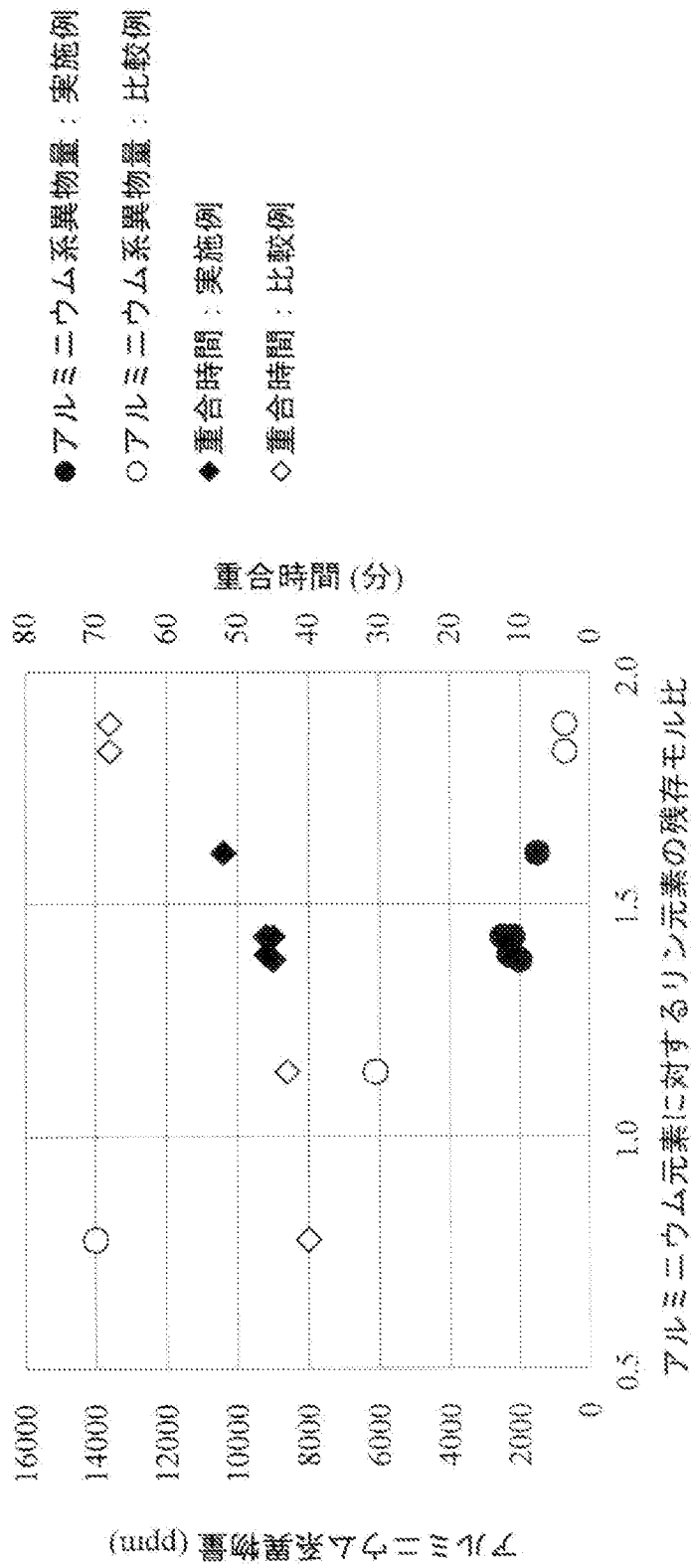
おり、前記溶液 A 1 及び前記溶液 B 1 を、最終エステル化反応槽又は最終エステル化反応槽と最初の重合反応槽との移送ラインに添加する請求項 15 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

[請求項18] 前記溶液 A 1 はグリコール溶液であり、前記溶液 A 1 の極大吸収波長が 562.0～572.0 nm である請求項 15～17 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

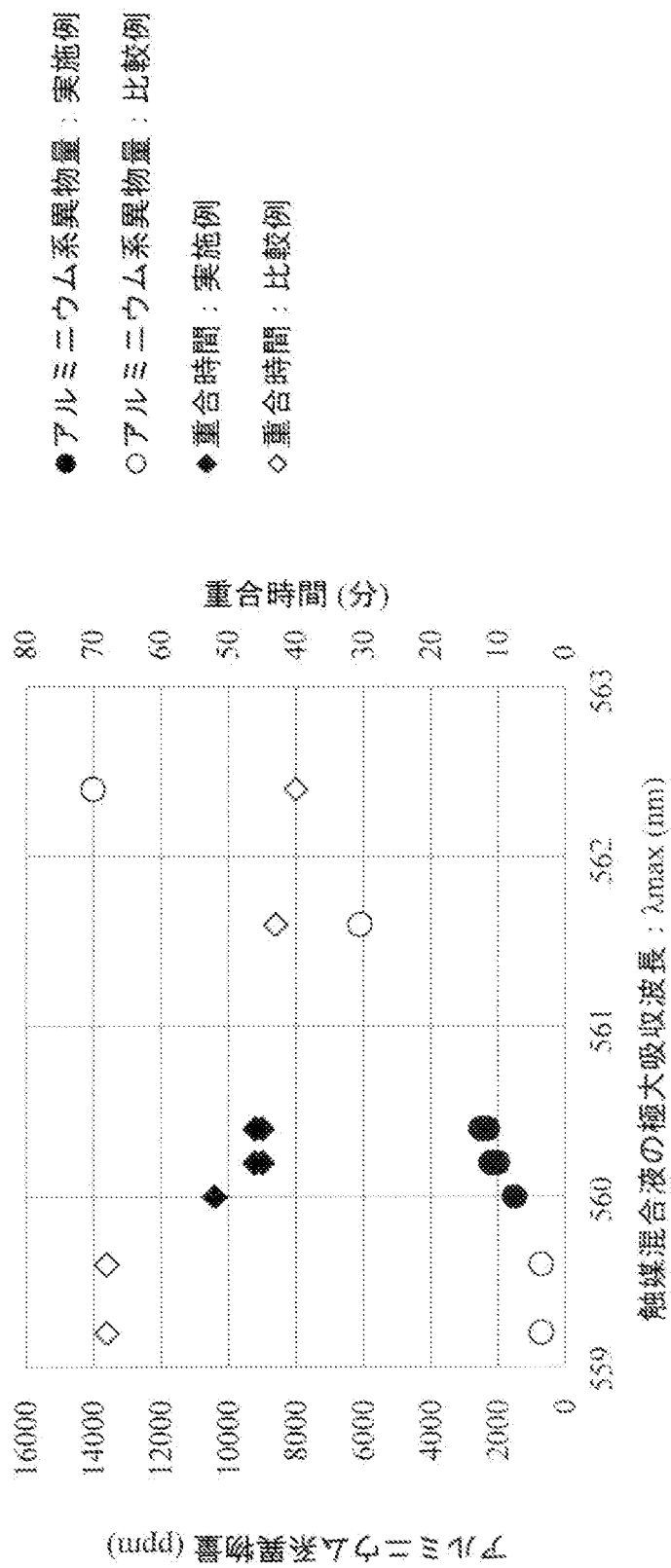
[請求項19] 前記溶液 B 1 はグリコール溶液であり、前記溶液 B 1 の極大吸収波長が 458.0～465.0 nm である請求項 18 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

[請求項20] 前記溶液 A 1 及び前記溶液 B 1 はグリコール溶液であり、前記グリコール溶液 A 1 と前記グリコール溶液 B 1 との混合液の極大吸収波長が 559.5～560.8 nm である請求項 15～19 のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

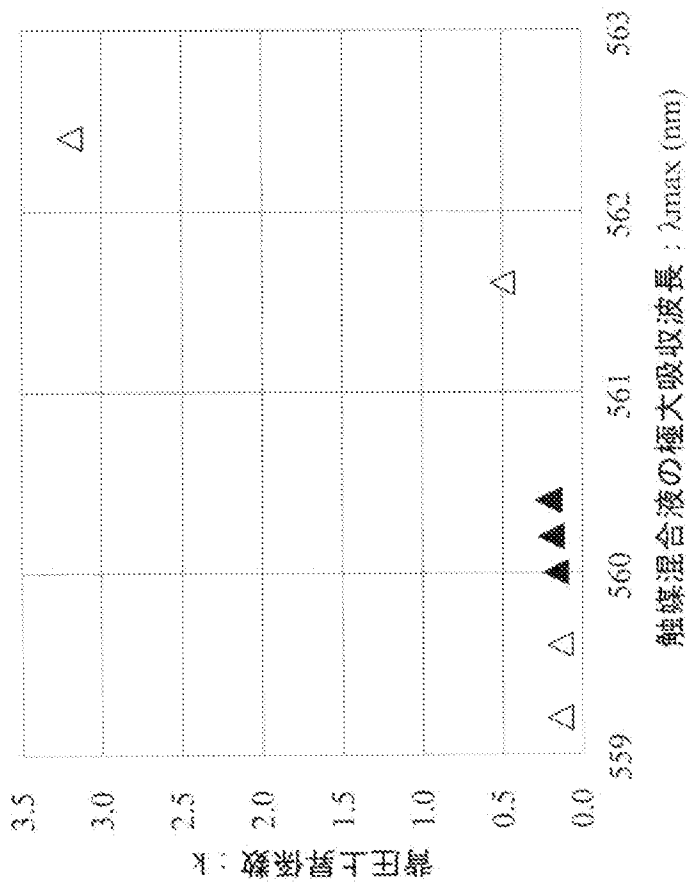
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/032138

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/22(2006.01)i; *C08L 67/00*(2006.01)i; *C08K 3/36*(2006.01)i; *C08G 63/78*(2006.01)i; *C08G 63/84*(2006.01)i
FI: C08G63/84; C08L67/00; C08K3/36; C08G63/78; C08J3/22 CFD

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J3/22; C08L67/00; C08K3/36; C08G63/78; C08G63/84

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-163963 A (TOYOBO CO., LTD.) 19 June 2001 (2001-06-19) claims, paragraphs [0066], [0074], example 4	1-20
Y	JP 2002-322255 A (TOYOBO CO., LTD.) 08 November 2002 (2002-11-08) claims, paragraphs [0155], [0227], examples 11, 12	1-20
Y	JP 2003-301038 A (TOYOBO CO., LTD.) 21 October 2003 (2003-10-21) claims, paragraph [0105], examples	1-20
Y	JP 2005-126449 A (TOYOBO CO., LTD.) 19 May 2005 (2005-05-19) claims, paragraph [0146], examples 1-6	1-20
Y	WO 2013/146524 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 03 October 2013 (2013-10-03) claims, paragraph [0014]	1-20
Y	WO 2015/159771 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 22 October 2015 (2015-10-22) claims, paragraph [0009]	3-4, 7-11
Y	WO 2017/061415 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 13 April 2017 (2017-04-13) claims, paragraph [0010]	5-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 October 2021

Date of mailing of the international search report

09 November 2021

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/032138**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2006-89688 A (TOYOBO CO., LTD.) 06 April 2006 (2006-04-06) claims, paragraphs [0013], [0034]-[0038], [0138]-[0141], examples	18-20
P, A	WO 2021/125137 A1 (TOYOBO CO., LTD.) 24 June 2021 (2021-06-24) claims, examples	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/032138

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
JP	2001-163963	A	19 June 2001	TW	572931	B
JP	2002-322255	A	08 November 2002	(Family: none)		
JP	2003-301038	A	21 October 2003	(Family: none)		
JP	2005-126449	A	19 May 2005	(Family: none)		
WO	2013/146524	A1	03 October 2013	US	2015/0087762	A1
				claims, paragraph [0030]		
				EP	2832793	A1
				CN	104204089	A
				KR	10-2014-0147866	A
WO	2015/159771	A1	22 October 2015	US	2017/0029575	A1
				claims, paragraph [0019]		
				EP	3133102	A1
				CN	106232672	A
				KR	10-2016-0143758	A
WO	2017/061415	A1	13 April 2017	TW	201726806	A
JP	2006-89688	A	06 April 2006	(Family: none)		
WO	2021/125137	A1	24 June 2021	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/22(2006.01)i; C08L 67/00(2006.01)i; C08K 3/36(2006.01)i; C08G 63/78(2006.01)i; C08G 63/84(2006.01)i FI: C08G63/84; C08L67/00; C08K3/36; C08G63/78; C08J3/22 CFD		
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）） C08J3/22; C08L67/00; C08K3/36; C08G63/78; C08G63/84		
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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で利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
Y	JP 2001-163963 A（東洋紡績株式会社）19.06.2001（2001-06-19） 特許請求の範囲、[0066]、[0074]、実施例4	1-20
Y	JP 2002-322255 A（東洋紡績株式会社）08.11.2002（2002-11-08） 特許請求の範囲、[0155]、[0227]、実施例11-12	1-20
Y	JP 2003-301038 A（東洋紡績株式会社）21.10.2003（2003-10-21） 特許請求の範囲、[0105]、実施例	1-20
Y	JP 2005-126449 A（東洋紡績株式会社）19.05.2005（2005-05-19） 特許請求の範囲、[0146]、実施例1-6	1-20
Y	WO 2013/146524 A1（東洋紡株式会社）03.10.2013（2013-10-03） 請求の範囲、[0014]	1-20
Y	WO 2015/159771 A1（東洋紡株式会社）22.10.2015（2015-10-22） 請求の範囲、[0009]	3-4, 7-11
Y	WO 2017/061415 A1（東洋紡株式会社）13.04.2017（2017-04-13） 請求の範囲、[0010]	5-11
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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 28.10.2021		国際調査報告の発送日 09.11.2021
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） 牟田 博一 4J 3343 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
Y	JP 2006-89688 A (東洋紡績株式会社) 06.04.2006 (2006 - 04 - 06) 特許請求の範囲、[0013],[0034]-[0038],[0138]-[0141]、実施例	18-20
P, A	WO 2021/125137 A1 (東洋紡株式会社) 24.06.2021 (2021 - 06 - 24) 請求の範囲、実施例	1-20

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/JP2021/032138

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2001-163963	A	19.06.2001	TW	572931	B	
JP	2002-322255	A	08.11.2002	(ファミリーなし)			
JP	2003-301038	A	21.10.2003	(ファミリーなし)			
JP	2005-126449	A	19.05.2005	(ファミリーなし)			
WO	2013/146524	A1	03.10.2013	US	2015/0087762	A1	
				請求項、[0030]			
				EP	2832793	A1	
				CN	104204089	A	
				KR	10-2014-0147866	A	
WO	2015/159771	A1	22.10.2015	US	2017/0029575	A1	
				請求項、[0019]			
				EP	3133102	A1	
				CN	106232672	A	
				KR	10-2016-0143758	A	
WO	2017/061415	A1	13.04.2017	TW	201726806	A	
JP	2006-89688	A	06.04.2006	(ファミリーなし)			
WO	2021/125137	A1	24.06.2021	(ファミリーなし)			