

(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  
2016年8月11日(11.08.2016)



(10) 国際公開番号  
WO 2016/125829 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 63/84 (2006.01) C09J 167/02 (2006.01)  
C08G 63/16 (2006.01)
  - (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/053225
  - (22) 国際出願日: 2016年2月3日(03.02.2016)
  - (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 2015-022032 2015年2月6日(06.02.2015) JP  
特願 2015-022033 2015年2月6日(06.02.2015) 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: 大橋 英人(OHASHI, Hideto); 〒9148550 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内 Fukui (JP). 清水 秀樹(SHIMIZU, Hideki); 〒9148550 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内 Fukui (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2016/125829 A1

(54) Title: COPOLYESTER RESIN, AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 共重合ポリエステル樹脂、及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention is a copolyester resin that makes it possible to obtain an adhesive agent resin having excellent color and durability when used in adhesive agents applied for various purposes, wherein the copolyester resin satisfies criteria (1) and (2) in a copolyester resin having as constituent components a dicarboxylic acid component containing 75 mol% or less of terephthalic acid and two or more types of diol components. (1) The decrease in the reduced viscosity is 0.20 dL/g or less after the copolyester resin is heated for two hours at 275°C in a nitrogen atmosphere. (2) The color b value is 5 or less.

(57) 要約: 本発明は、各種用途へ適応される接着剤に用いた場合に、優れた色調や耐久性を有する接着剤樹脂を得ることが出来る共重合ポリエステル樹脂であって、テレフタル酸を75モル%以下の割合で含むジカルボン酸成分と、2種類以上のジオール成分とを構成成分とする共重合ポリエステル樹脂において、下記(1)及び(2)を満足する共重合ポリエステル樹脂である。(1)共重合ポリエステル樹脂を窒素雰囲気下、275°Cで2時間加熱処理した後の還元粘度の低下が、0.20dl/g以下である。(2)カラーb値が5以下である。

## 明 細 書

発明の名称： 共重合ポリエステル樹脂、及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、耐熱性、色調に優れ、環境負荷の低減された共重合ポリエステル樹脂、及びその製造方法に関するものである。

### 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は、機械的特性、及び化学的特性に優れている。また、要求に応じ、多種多様の酸成分／アルコール成分を選択して得られた高機能化した共重合ポリエステルは、それぞれの特性に応じて、例えば衣料用や産業資材用の繊維、包装用、磁気テープ用、光学用などのフィルムやシート、中空成形品であるボトル、電気・電子部品のケーシング、塗料、接着剤、インキのバインダー、その他エンジニアリングプラスチック成形品等の広範な分野において使用されている。

[0003] 一般にポリエステルは、ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体とジオールおよび／またはそのエステル形成性誘導体とのエステル化反応もしくはエステル交換反応によってオリゴマー混合物を製造し、これを高温、真空下で触媒を用いて液相重縮合させて製造されている。

[0004] 従来から、このようなポリエステルの重縮合時に用いられるポリエステル重縮合触媒としては、アンチモン化合物あるいはゲルマニウム化合物、チタン化合物が広く用いられている。

[0005] 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、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、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルに黒ずみや異物が発生する。

[0006] 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

いポリエステルを得ることの出来る触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒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。

[0007] 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を用いて製造されたポリエステルは、溶融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

[0008] 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系以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重縮合触媒であり、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を与える重縮合触媒が望まれている。

[0009] 上記の要求に応える新規の重縮合触媒として、アルミニウム化合物とリン化合物とからなる触媒系が開示されており注目されている。

[0010] また、上記重縮合触媒系によるポリエステルの製造方法に関して、好ましい方法が開示されている（例えば、特許文献1～5参照）。

[0011] 上記重縮合触媒系で得られるポリエチレンテレフタレートに代表されるテレフタル酸とエチレングリコール以外の他の成分の共重合含有量の少ないポリエステルに関しては、色調、透明性や熱安定性が良好であり、前記要求に応えるものである。しかし、共重合ポリエステルの場合は、重縮合反応速度の低下が顕著であり、目標の分子量まで重縮合反応を進めた場合に得られるポリエステルの色調の悪化や熱分解反応による分子量の低下が起こることが問題であった。

[0012] 重縮合速度を高める方法の一つとして、特許文献2ではエステル化により得られたオリゴマーにテレフタル酸を添加し、高温で再度エステル化することで特定の粘度条件、酸価条件、水酸基価条件、分子量条件、エステル化条件を満たすオリゴマーを得て、当該生成物を重縮合させる製造方法が記載されている。しかし、特許文献2に記載の製造方法では、ジカルボン酸とジオ

ールとのエステル化反応により得られたオリゴマーにテレフタル酸を添加した後、テレフタル酸の溶解性が悪い為、高温で長時間、エステル化しているが、共重合ポリエステルにおいては、高温で長時間、エステル化することにより、グリコール成分の組成制御やオリゴマーのヒドロキシル末端基の制御が難しくなる問題点がある。また、後から添加するジカルボン酸に含まれる微量の水分や酸素の影響によりポリエステルが着色しやすくなるという問題点がある。

- [0013] 特許文献4には、ジカルボン酸成分とジオール成分との反応で得られた反応生成物の全末端基に対するヒドロキシル基末端基の割合が55～75モル%の範囲とすることにより、重縮合反応の速度を向上させることが開示されている。しかし、全ジカルボン酸成分のうちテレフタル酸成分の割合が75モル%以下であり、かつ、2種類以上のジオール成分から構成されるような複雑な系の共重合ポリエステルの場合、特許文献4に記載の方法に従って重縮合反応を行なっても、高分子量かつ安定した組成の共重合ポリエステルを効率よく製造することは出来ない。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0014] 特許文献1：特開2002-322250号公報  
特許文献2：特開2002-322255号公報  
特許文献3：特開2002-327052号公報  
特許文献4：特開2005-112873号公報  
特許文献5：特開2006-291030号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0015] 本発明者らは、上記特許文献に記載された方法に従い、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸およびその他の1種以上のジカルボン酸とからなり、ジオール成分として2種類以上のジオール成分とからなる種々の共重合ポリエ

ステルを作製し、フィルムやシートなどの成形体、金属等に貼り合わせる接着剤用途に使用を試みたところ、共重合ポリエステル樹脂そのものの色調の悪化や熱分解挙動が、接着剤溶液の経時による変色や、接着性の低下等、実用上の問題になることがわかった。

本発明は、アンチモン、ゲルマニウムおよびチタン系以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重縮合触媒を用いて製造される共重合ポリエステル樹脂であり、各種用途へ適応される接着剤に用いた場合に、優れた色調や耐久性を有する接着剤樹脂を得ることが出来る、共重合ポリエステル樹脂を提供するものである。さらに本発明は、重縮合速度が速く、品質と生産性を両立させた、該共重合ポリエステル樹脂の製造方法を提供するものである。

### 課題を解決するための手段

[0016] 従来のアンチモン系、ゲルマニウム系、チタン系化合物を触媒として用いて、あるいは無触媒にてポリエステルを製造する際、ジカルボン酸成分とジオール成分のエステル化においてはジカルボン酸成分に対して過剰のジオール成分を反応させて反応中間体のオリゴマーを得ることが一般的に行なわれている。これにより得られるオリゴマーではヒドロキシル末端基の割合が高い。また、テレフタル酸およびエチレングリコールを主成分とするポリエステルの重合においては、ジカルボン酸成分の割合（モル量、A）に対してジオール成分の割合（モル量、G）の比率（モル比、 $G/A$ ）が低くなるほど、エステル化反応系内でのテレフタル酸の溶解性が低くなりエステル化反応の進行が遅くなる傾向がある。その後の重縮合反応に影響しない程度の十分なエステル化を行なうために $G/A$ は、1.50以上が必要であることが本発明者らの知見から分かっていた。

[0017] しかし、この $G/A$ をアルミニウム化合物から選択される少なくとも1種と、リン化合物から選択される少なくとも1種を含む重合触媒を用いて重縮合する共重合ポリエステル樹脂に応用した場合、重縮合速度が遅く、目標の高粘度の共重合ポリエステル樹脂を得ることが出来なくなることが分かった。また、上記の方法で得られた共重合ポリエステル樹脂を溶媒に溶解して接

着剤等に用いる場合、経時的な色調の変化が大きくなったり、接着剤として用いたときに、基材との接着性が低下するという問題があることが分かった。

[0018] 本発明者らの検討により、テレフタル酸成分の割合が75モル%以下であるジカルボン酸成分と2種類以上のジオール成分を有する共重合ポリエステル樹脂であって、該共重合ポリエステル樹脂を窒素雰囲気下、275℃で2時間加熱処理した後の還元粘度の低下が、 $0.20\text{ dl/g}$ 以下であり、かつ、カラーb値が5以下である共重合ポリエステル樹脂を用いることによって、十分な接着性と色調安定性に優れた接着剤を得られることが分かった。また、該共重合ポリエステル樹脂の製造において、ジカルボン酸成分の割合（総モル量、A）に対してジオール成分の割合（総モル量、G）の比率（モル比、 $G/A$ ）が0.8～1.4の範囲とすることにより、その後の重縮合反応の反応速度の低下を抑え、十分な粘度の共重合ポリエステル樹脂を得ることが出来ることが分かった。

[0019] 本発明者らは鋭意検討した結果、以下に示す手段により、上記課題を解決できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、以下の構成からなる。

[0020] 1. テレフタル酸を75モル%以下の割合で含むジカルボン酸成分と、2種類以上のジオール成分とを構成成分とする共重合ポリエステル樹脂において、下記（1）及び（2）を満足することを特徴とする共重合ポリエステル樹脂。

（1）共重合ポリエステル樹脂を窒素雰囲気下、275℃で2時間加熱処理した後の還元粘度の低下が、 $0.20\text{ dl/g}$ 以下である

（2）カラーb値が5以下である

[0021] 2. 重合触媒であるアルミニウム化合物由来のアルミニウム原子、及び重合触媒であるリン化合物由来のリン原子をそれぞれ、共重合ポリエステルの全質量に対して、1～80ppm、10～100ppm含有する前記1項に記載の共重合ポリエステル樹脂。

[0022] 3. 前記ジカルボン酸成分が、テレフタル酸を75モル%以下の割合で含み、テレフタル酸と、オルソフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸およびアゼライン酸の内、少なくとも1種以上を合わせた合計で80モル%以上含み、前記ジオール成分が、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、および1,4-シクロヘキサジメタノールの内、少なくとも2種以上の合計で80モル%以上含む前記1項または2項に記載の共重合ポリエステル樹脂。

[0023] 4. アルミニウム化合物から選択される少なくとも1種、及びリン化合物から選択される少なくとも1種を含む重合触媒を用い、全ジカルボン酸成分の75モル%以下の割合でテレフタル酸を含むジカルボン酸成分と、2種類以上のジオール成分とを構成成分とする共重合ポリエステルの製造方法であって、下記(3)及び(4)を満足することを特徴とする共重合ポリエステルの製造方法。

(3) エステル化反応を開始する際の全ジカルボン酸成分のモル量(A)と全ジオール成分のモル量(G)の比( $G/A$ )が0.8~1.4である

(4) エステル化反応終了後の反応中間生成物のカルボン酸末端基濃度が500~1500eq/ton、ヒドロキシル末端基濃度が1500~3000eq/tonである

[0024] 5. エステル化反応終了後の反応中間生成物の全末端基に対するヒドロキシル末端基の割合が、55~75モル%であることを特徴とする前記3項記載の共重合ポリエステルの製造方法。

[0025] 6. 前記ジカルボン酸成分が、テレフタル酸を75モル%以下の割合で含み、テレフタル酸と、オルソフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸およびアゼライン酸の内、少なくとも1種以上を合わせた合計で80モル%以上含み、前記ジオール成分が、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、および1,4-シクロヘ

キサンジメタノールの内、少なくとも2種以上の合計で80モル%以上含む前記4項または5項に記載の共重合ポリエステル樹脂の製造方法。

[0026] 7. 前記1項～3項のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂を含む接着剤。

### 発明の効果

[0027] 本発明により、耐熱性、耐候性に優れた高品質な接着剤として有用な共重合ポリエステル樹脂を得ることができる。さらに、低温度、短時間でエステル化反応を進めることができるため、エステル化反応後の生成物の末端基組成を制御しやすい。また、重縮合速度が速く、耐熱性や色調に優れた共重合ポリエステル樹脂が得られ、さらにその生産性が飛躍的に高まる。また、エステル化反応、重縮合反応の留出液を最小限に抑えることができるため、生産ロスを削減し低コストで共重合ポリエステル樹脂を生産することができる。また、余分なグリコールの排出量を削減し環境負荷を低減することができる。

### 発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明を詳述する。

本発明において、「共重合ポリエステル樹脂」とは、後記する重合触媒化合物を含むものである。「共重合ポリエステル」という化学物質以外のものを含む点では、一種の「組成物」とも言えるが、重合触媒化合物の量は微量であることから、本発明においては、「共重合ポリエステル樹脂」と表す。なお、簡略化して「共重合ポリエステル」と称する場合もある。

本発明に言う共重合ポリエステルとは、ジカルボン酸成分とジオール成分を主成分とするポリエステルであり、全ジカルボン酸成分の75モル%以下の割合でテレフタル酸を含むジカルボン酸成分と、2種類以上のジオール成分とから形成されるものをいう。

テレフタル酸を75モル%以下の割合とするのは、後述する理由による。テレフタル酸の割合の下限は特に無く、0モル%であっても構わない。

[0029] テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、蔞酸、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、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、オルソフタル酸、イソフタル酸、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が挙げられる。

[0030] テレフタル酸以外のジカルボン酸としては、オルソフタル酸、イソフタル酸の内の少なくとも1種を含むことが、得られるポリエステル物性等の点で好ましい。これらの成分に加えて、アジピン酸、セバシン酸およびアゼライン酸の内の少なくとも1種を含むことが得られるポリエステル物性等の点で好ましく、必要に応じて他のジカルボン酸を構成成分としても良い。ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸を75モル%以下の割合で含み、「テレフタル酸」と、「オルソフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸およびアゼライン酸の内、少なくとも1種以上」を合わせた合計で、80モル%以上を占めることが好ましく、90モル%以上を占めることがより好ましい。また、より望ましい態様として、ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸を75モル%以下の割合で含み、テレフタル酸と、オルソフタル酸およびイソフタル酸の内、少なくとも1種以上を合わせた合計で、80モル%以上を占めることが好ましく、90モル%以上を占めることがより好ま

しい。

[0031] これらジカルボン酸以外にも少量であれば多価カルボン酸を併用しても良い。該多価カルボン酸としては、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があげられる。これら多価カルボン酸は、全ジカルボン酸成分100モル%に対して、5モル%以下が好ましい。

[0032] ジオ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-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオール、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( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス( $\beta$ -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。

[0033] これらのジオールのうちエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノ

ールが好ましい。ジオール成分としては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、および1,4-シクロヘキサジメタノールの内、少なくとも2種以上の合計で、80モル%以上を占めることが好ましく、90モル%以上を占めることがより好ましい。

[0034] これらグリコール以外に少量であれば多価アルコールを併用しても良い。該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。これら多価アルコールは、全ジオール成分100モル%に対して、5モル%以下が好ましい。

[0035] また、ヒドロキシカルボン酸を併用しても良い。該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などが挙げられる。これらヒドロキシカルボン酸は、全ジカルボン酸成分100モル%に対して、5モル%以下が好ましい。

[0036] また、環状エステルの併用も許容される。該環状エステルとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。これら環状エステルは、全ジカルボン酸成分100モル%に対して、5モル%以下が好ましい。

[0037] ジカルボン酸、多価カルボン酸およびヒドロキシカルボン酸は、一部であれば原料モノマーとして、エステル形成性誘導体も使用可能であり、エステル形成性誘導体としては、これらの化合物のアルキルエステルやヒドロキシルアルキルエステル等が挙げられる。

[0038] ジオール成分は一部であれば原料モノマーとして、エステル形成性誘導体も使用可能であり、ジオールのエステル形成性誘導体としては、ジオールの

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。

[0039] 共重合ポリエステル樹脂の製造の観点から、ジカルボン酸成分のうちテレフタル酸の割合を75モル%以下とし、他のジカルボン酸として融点が400℃以下の低融点のジカルボン酸成分を用いることが好ましい。テレフタル酸成分の割合が75モル%を超えると、エステル化反応の反応性低下が顕著になり、重縮合時間が長くなり目標の高粘度のポリエステルが得られないばかりか、得られたポリエステルの着色が大きくなるので好ましくない。融点が400℃以下の低融点のジカルボン酸の例としては、オルソフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などが挙げられるが、発明の効果を阻害しない範囲でトリメリット酸などの多価カルボン酸を少量使用することも可能である。

[0040] また、2種類以上のジオール成分としては、前記に例示したジオール成分の中から何れかを使用することが出来る。ジオール成分の好ましい例としては、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノールなどが挙げられる。発明の効果を阻害しない範囲でトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコール成分を少量使用することも可能である。また、2種類以上のジオール成分のうち最多のジオール成分としては、全ジオール成分の95モル%以下であることが好ましく、90モル%以下であることがより好ましい。このように、2種類以上のジオール成分を用いることにより、ジカルボン酸成分とジオール成分の混和を促進させ、エステル化反応速度を高めることが可能になる。

[0041] 本発明の共重合ポリエステル樹脂の製造について説明する。本発明の共重合ポリエステル樹脂の好ましい製造方法は、ジカルボン酸成分とジオール成分との直接エステル化反応により反応中間生成物を得て、この反応中間生成物をさらに重縮合反応により共重合ポリエステル樹脂を得る製法であり、エステル化反応開始時の全ジカルボン酸成分のモル量(A)と全ジオール成分

のモル量 (G) の比 (G/A) が 0.8~1.4 であるエステル化反応の工程を経ることである。この製造方法を用いる場合、ジカルボン酸成分の割合 (A、総モル量) に対してジオール成分の割合 (G、総モル量) の比率 (G/A、モル比) の下限は 0.8 であるが、好ましくは 0.85 以上であり、更に好ましくは 0.9 以上である。G/A が 0.8 未満ではエステル化不良によって重縮合不可となる。また、G/A の上限は 1.4 であるが、好ましくは 1.3 以下であり、更に好ましくは 1.2 以下である。G/A が 1.4 を超えると重縮合反応の反応速度が長くなり、生産性が低下するのみでなく、得られた共重合ポリエステル樹脂の着色が大きくなるので好ましくない。本発明の共重合ポリエステル樹脂を窒素雰囲気下、275℃で2時間加熱処理した後の還元粘度の低下が、0.20 dl/g 以下であり、かつ、カラー b 値が 5 以下である特徴を満たすためには、この G/A が非常に重要となる。

[0042] 一般的に、ジオール成分に比べてジカルボン酸成分の方が、融点、沸点が高い。そのため、ポリエステル重合時に減圧環境下に置かれた場合、ジカルボン酸成分は、仕込みモル比 (各モノマーの配合比) がそのまま得られる共重合ポリエステル樹脂の構成モル比となるが、ジオール成分は、減圧環境下での揮発分を考慮する必要がある。なお、G/A が 1.1 以下であれば、減圧環境下で揮発する分はほとんど無いため、ジカルボン酸成分、ジオール成分とも仕込みモル比が構成モル比となると考えてよい。G/A が 1.1 超の場合、減圧環境下で各ジオール成分の揮発しやすさを考慮し、必要に応じて数回の試行を行い、希望する構成モル比となるよう、ジオール成分の仕込みモル比を導き出す必要がある。上記で説明してきた、ジカルボン酸成分やジオール成分のモル%は、特記していない限り、得られる共重合ポリエステル樹脂でのモル%を表している。

[0043] 本発明の共重合ポリエステル樹脂の還元粘度は 0.45 dl/g 以上であることが好ましい。より好ましくは 0.50 dl/g 以上であり、さらに好ましくは 0.60 dl/g 以上である。共重合ポリエステル樹脂の還元粘度

は 1.2 dl/g 以下であることが好ましく、1.0 dl/g 以下であることがより好ましい。

[0044] 次に本発明の共重合ポリエステル樹脂を製造する際に使用する重合触媒について説明する。本発明に用いられる重合触媒はエステル化を促進させる能力を有することを特徴とする重合触媒である。このような重合触媒としては、アルミニウム化合物から選ばれる少なくとも1種と、リン系化合物から選択される少なくとも1種を含む重合触媒が好ましい。本発明の共重合ポリエステル樹脂を窒素雰囲気下、275℃で2時間加熱処理した後の還元粘度の低下が、0.20 dl/g 以下であり、かつ、カラーb値が5以下である特徴を満たすためには、この重合触媒の選択が非常に重要となる。

[0045] 本発明の共重合ポリエステル樹脂を合成する際に使用する重合触媒を構成するアルミニウム化合物としては、公知のアルミニウム化合物が限定なく使用できる。

[0046] アルミニウム化合物としては、具体的には、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、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、シュウ酸アルミニウムなどの有機アルミニウム化合物及びこれらの部分加水分解物などが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩及びキレート化合物が好ましく、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、乳酸アルミニウム、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及び水酸化塩化アルミニウムがさらに好ましく、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウムが最も好ましい。

[0047] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、重合触媒であるアルミニウム化合物由来のアルミニウム原子を共重合ポリエステル樹脂の全質量に対して、1～80 ppm含有することが好ましい。

本発明にかかる重合触媒に用いられるアルミニウム化合物の使用量は、ア

ルミニウム原子として、得られる共重合ポリエステル樹脂の全質量に対して 1～80 ppm 残留（含有）するようにすることが好ましく、より好ましくは 2～60 ppm であり、更に好ましくは 3～50 ppm であり、特に好ましくは 5～40 ppm であり、最も好ましくは 10～30 ppm である。

上記を下回ると触媒活性不良となる可能性があり、上記を超えるとアルミニウム系異物生成を引き起こす可能性がある。

アルミニウム化合物は、ポリエステル重合時に減圧環境下に置かれても、使用量のほぼ 100% が残留するので、使用量が残留量になると考えてよい。

[0048] 重合触媒に用いられるリン化合物は、特に限定されないが、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く好ましく、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く好ましい。

[0049] これらのリン化合物のうち、同一分子内にフェノール部を有するリン化合物が好ましい。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、同一分子内にフェノール部を有する、ホスホン酸系化合物、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い。これらの中でも、一種または二種以上の同一分子内にフェノール部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特に大きく好ましい。

[0050] また、同一分子内にフェノール部を有するリン化合物としては、下記一般式（1）、（2）で表される化合物などが挙げられる。

[0051] [化1]



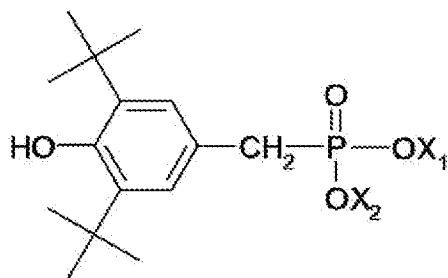
[0052] [化2]



[0053] (式(1)～(2)中、 $R^1$ 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部を含む炭素数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。)

[0054] 前記の同一分子内にフェノール部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フェニルホスフィン酸、*p*-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、*p*-ヒドロキシフェニル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などが挙げられる。その他、下記一般式(3)で表されるリン化合物を挙げるができる。

[0055] [化3]



式(3)

[0056] 式(3)中、 $X_1$ 、 $X_2$ は、それぞれ、水素、炭素数1～4のアルキル基、または1価以上の金属を表す。

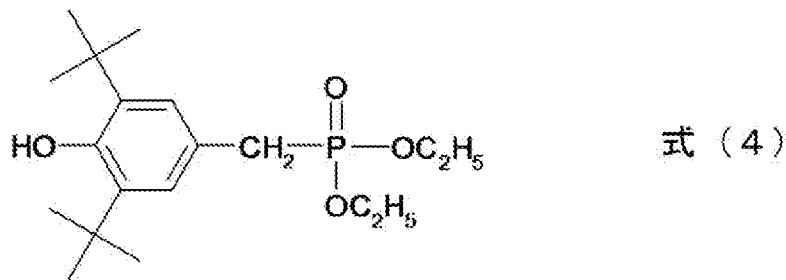
また、 $X_1$ は、金属が2価以上であって、 $X_2$ が存在しなくても良い。さらには、リン化合物に対して金属の余剰の価数に相当するアニオンが配置されていても良い。

金属としては、Li、Na、K、Ca、Mg、Alが好ましい。

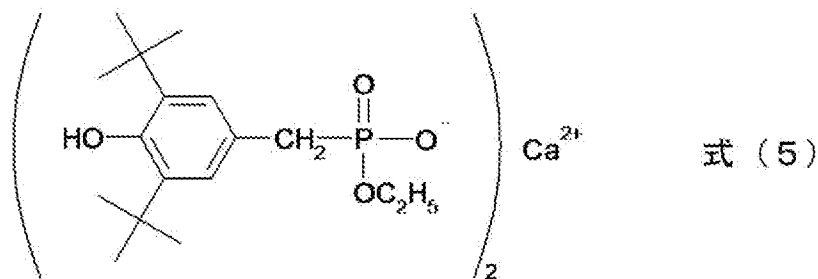
[0057] これらの同一分子内にフェノール部を有するリン化合物をポリエステル重合時に添加することによってアルミニウム化合物の触媒活性が向上するとともに、得られる共重合ポリエステル樹脂の熱安定性も向上する。

[0058] 上記の中でも、重縮合触媒として使用することが好ましいリン化合物は、化学式(4)、化学式(5)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

[0059] [化4]



[0060] [化5]



[0061] 上記の化学式(4)で示される化合物としては、Irganox 1222 (ビーエーエスエフ社製)が市販されている。また、化学式(5)にて示される化合物としては、Irganox 1425 (ビーエーエスエフ社製)が

市販されており、使用可能である。

[0062] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、重合触媒であるリン化合物由来のリン原子を共重合ポリエステル樹脂の全質量に対して、10～100ppm含有することが好ましい。

本発明にかかる重合触媒に用いられるリン化合物の使用量は、リン原子として、得られる共重合ポリエステル樹脂の全質量に対して10～100ppm残留（含有）するようにすることが好ましく、より好ましくは15～90ppmであり、更に好ましくは20～80ppmであり、特に好ましくは25～70ppmであり、最も好ましくは30～60ppmである。上記の上下限の範囲を超える量のリン原子が残存することで、重合活性を低下させる可能性がある。

リン化合物は、ポリエステル重合時に減圧環境下に置かれる際、その条件により、使用量の約10～30%が系外に除去される。そこで、実際は、数回の試行実験を行い、リン化合物のポリエステル中への残留率を見極めた上で、使用量を決める必要がある。

[0063] また、リン化合物を使用することで、樹脂の耐熱性や色調を向上させることができる。原因は定かではないが、リン化合物中のヒンダートフェノール部分により共重合ポリエステル樹脂の耐熱性を向上させていると考えられる。本発明の共重合ポリエステル樹脂を金属板等との接着用途に用いた場合、リン化合物の添加により接着層の共重合ポリエステル樹脂の熱劣化を抑制することで、接着層の共重合ポリエステル樹脂の接着性を向上させることができる。これは、熱劣化による中分子量領域のポリエステル樹脂の生成を抑制することに起因すると考えられる。中分子量領域のポリエステル樹脂は、金属板表面の凹凸に入り込むことで、接着層用共重合ポリエステル樹脂の接着を阻害し、結果として接着層用共重合ポリエステル樹脂の接着性を低下させると考えられる。

[0064] リン化合物の残存量（含有量）が10ppmより少なくなると、上記の耐熱性向上の効果が薄れ、結果として、本発明の共重合ポリエステル樹脂の耐

熱性、着色の改善効果が見られなくなることがある。

[0065] 本発明の効果を損なわない範囲で、触媒活性をさらに向上させるために、アンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物等の金属含有重縮合触媒を併用しても良い。その場合、アンチモン化合物は、得られる共重合ポリエステル樹脂の質量に対して、アンチモン原子として30 ppm以下が好ましく、ゲルマニウム化合物は、得られる共重合ポリエステル樹脂の質量に対して、ゲルマニウム原子として10 ppm以下が好ましく、チタン化合物は、得られる共重合ポリエステル樹脂の質量に対して、チタン原子として3 ppm以下であることが好ましく、スズ化合物は、得られる共重合ポリエステル樹脂の質量に対して、スズ原子として3 ppm以下が好ましい。本発明の目的からは、これらアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物等の金属含有重縮合触媒は、極力使用しないことが好ましい。

[0066] 本発明においてアルミニウム化合物に加えて少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも1種を第2金属含有成分として共存させても良い。かかる第2金属含有成分を触媒系に共存させることは、ジエチレングリコールの生成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、従って反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはそれらの化合物を併用添加する場合、その添加量(mol%)は、共重合ポリエステル樹脂を構成するジカルボン酸成分のモル数に対して、好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \sim 0.01$  mol%である。アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはそれらの化合物は、ポリエステル重合時に減圧環境下に置かれても、使用量のほぼ100%が残留するので、使用量が残留量になると考えてよい。

[0067] 本発明に係る重合触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応は、通常亜鉛などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、

これらの触媒の代わりに本発明の触媒を用いることもできる。また、本発明に係る触媒は、溶融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有する。

[0068] 本発明で用いる重合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えば、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階、重縮合反応の開始直前、あるいは重縮合反応途中の任意の段階で、反応系への添加することができる。特に、本発明のアルミニウム化合物およびリン化合物の添加は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

[0069] 本発明の共重合ポリエステル樹脂の製造において、エステル化反応終了後の反応中間生成物（オリゴマー）の物性のうち、カルボン酸基末端濃度（ $AV_o$ ）は $500\text{ eq/t on}$ 以上、 $1500\text{ eq/t on}$ 以下であることが重要である。上記範囲内にある場合に、本発明における共重合ポリエステル樹脂の組成との関係から、アルミニウム化合物およびリン化合物からなる触媒の活性が最も有効に発現される。 $AV_o$ が $500\text{ eq/t on}$ 未満であると、重合活性が低くなり、逆に $AV_o$ が $1500\text{ eq/t on}$ を超えても重合反応が進まず、アルミニウム化合物からなる触媒の異物が生成する場合があるため好ましくない。 $AV_o$ は $700\text{ eq/t on}$ 以上、 $1300\text{ eq/t on}$ 以下であることが好ましい。本発明の共重合ポリエステル樹脂を窒素雰囲気下、 $275^\circ\text{C}$ で2時間加熱処理した後の還元粘度の低下が、 $0.20\text{ dl/g}$ 以下であり、かつ、カラーb値が5以下である特徴を満たすためには、この $AV_o$ が非常に重要となる。

[0070] また、本発明の共重合ポリエステル樹脂の製造において、エステル化反応終了後の反応中間生成物（オリゴマー）の物性のうち、ヒドロキシル基末端濃度（ $OHV_o$ ）は $1500\text{ eq/t on}$ 以上、 $3000\text{ eq/t on}$ 以下であることが重要である。上記範囲内にある場合に、本発明の共重合ポリエステル樹脂の組成との関係から、アルミニウム化合物およびリン化合物からなる触媒の活性が最も有効に発現される。 $OHV_o$ が $1500\text{ eq/t on}$

未満であると、重合反応が進まず、逆にOHV<sub>o</sub>が3000 eq/t<sub>on</sub>を超えても重合反応が遅くなり好ましくない。OHV<sub>o</sub>は1600 eq/t<sub>on</sub>以上、2800 eq/t<sub>on</sub>以下であることがより好ましい。本発明の共重合ポリエステル樹脂を窒素雰囲気下、275℃で2時間加熱処理した後の還元粘度の低下が、0.20 dl/g以下であり、かつ、カラーb値が5以下である特徴を満たすためには、このOHV<sub>o</sub>が非常に重要となる。

[0071] さらに、本発明の共重合ポリエステルの製造において、エステル化反応終了後の反応中間生成物（オリゴマー）の末端官能基濃度の合計に対するヒドロキシル基末端の割合（OHV%）は55%以上、75%以下であることが好ましい。上記範囲内にある場合に、アルミニウム化合物およびリン化合物からなる触媒の重合活性が最も有効に発現される。

[0072] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、上記の方法により得ることができるが、該共重合ポリエステル樹脂を窒素雰囲気下、275℃で2時間加熱処理した後の還元粘度の低下が、0.20 dl/g以下であり、かつ、カラーb値が5以下である。還元粘度の低下、カラーb値は、後記する実施例の項で記載した方法により測定できる。還元粘度の低下は、0.18 dl/g以下であることが好ましく、カラーb値は4.5以下であることが好ましい。

[0073] 本発明の共重合ポリエステル樹脂を接着剤として用いた場合、優れた色調や耐久性を有する接着剤となる。

## 実施例

[0074] 以下に実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。

### <評価方法>

(1) 反応中間生成物（オリゴマー）のカルボン酸基末端濃度（AV<sub>o</sub>）の測定

オリゴマーを0.2g精秤し、20mlのクロロホルムに溶解し、0.1N-KOHエタノール溶液で、フェノールフタレインを指示薬として滴定し、樹脂10<sup>6</sup>g当たりの当量（単位；eq/t<sub>on</sub>）を求めた。

[0075] (2) 反応中間生成物（オリゴマー）のヒドロキシル基末端濃度（OHV<sub>0</sub>）の測定

オリゴマー0.5gを精秤し、アセチル化剤（無水酢酸ピリジン溶液0.5モル/L）10mlを加え、95℃以上の水槽に90分間浸漬した。水槽から取り出した直後、純水10mlを添加し室温まで放冷した。フェノールフタレインを指示薬として、0.2N-NaOH-CH<sub>3</sub>OH溶液で滴定した。試料を入れずに、ブランクも同じ作業を行った。常法に従い、上記AV<sub>0</sub>の値を使いOHV<sub>0</sub>を算出した。

[0076] (3) OHV%（ヒドロキシル末端基の割合）の算出

上記方法で求めたOHV<sub>0</sub>とAV<sub>0</sub>とより、下記式に従って算出した。

$$\text{OHV}\% = \{ \text{OHV}_0 / (\text{OHV}_0 + \text{AV}_0) \} \times 100$$

[0077] (4) 共重合ポリエステル樹脂の還元粘度（ $\eta_{sp}/C$ ）

共重合ポリエステル樹脂0.10gを、フェノール：テトラクロロエタン＝60：40（質量比）の混合溶媒25cm<sup>3</sup>に溶かし、ウベローデ粘度管を用いて、30℃で測定した。

[0078] (5) 共重合ポリエステル樹脂の組成

クロロホルム-d溶媒中、ヴァリアン社製核磁気共鳴分析計（NMR）ジェミニ-200を用いて、<sup>1</sup>H-NMR分析を行って、その積分比より決定した。

[0079] (6) 共重合ポリエステル樹脂中の各種原子の含有量（残留量）

以下に示す方法で定量した。

[0080] (a) アンチモン原子

試料1gを硫酸/過酸化水素水の混合液で湿式分解させた。次いで、亜硝酸ナトリウムを加えてSb原子をSb<sup>5+</sup>とし、ブリリアングリーンを添加してSbとの青色錯体を生成させた。この錯体をトルエンで抽出後、吸光度計（島津製作所製、UV-150-02）を用いて、波長625nmにおける吸光度を測定し、予め作成した検量線から、試料中のSb原子の量を比色定量した。

## [0081] (b) リン原子

試料 1 g を、炭酸ナトリウム共存下で乾式灰化分解させる方法、あるいは硫酸／硝酸／過塩素酸の混合液または硫酸／過酸化水素水の混合液で湿式分解させる方法によってリン化合物を正リン酸とした。次いで、1 モル／L の硫酸溶液中においてモリブデン酸塩を反応させてリンモリブデン酸とし、これを硫酸ヒドラジンで還元してヘテロポリ青を生成させた。吸光光度計（島津製作所製、UV-150-02）により波長 830 nm における吸光度を測定した。予め作成した検量線から、試料中のリン原子の量を定量した。

## [0082] (c) アルミニウム原子

試料 0.1 g を 6 M 塩酸溶液に溶解させ一日放置した後、純水で希釈し 1.2 M 塩酸測定用溶液とした。調製した溶液試料を高周波プラズマ発光分析により求めた。

## [0083] (7) 共重合ポリエステル樹脂のカラー測定（カラー b 値）

色差計（日本電色工業（株）製、ZE-2000）を用いて、共重合ポリエステル樹脂のチップの色差（L、a、b）を測定した。

## [0084] (8) 共重合ポリエステル樹脂の耐熱性

共重合ポリエステル樹脂を窒素雰囲気下、常圧で、275℃、2時間加熱処理した。加熱処理前後の共重合ポリエステル樹脂の還元粘度（ $\eta_{sp}/C$ ）を測定し、加熱処理後の還元粘度の低下（ $\Delta \eta_{sp}/C$ ）を求めた。

## [0085] (9) 共重合ポリエステル樹脂を用いた接着剤溶液の物性評価

実施例、比較例で得られた共重合ポリエステル樹脂を固形分濃度が 10 質量%となるようにトルエン／メチルエチルケトン＝40／60（質量比）の混合溶媒に溶解し、接着剤溶液を得た。この接着剤溶液を以下に示す方法で評価した。

## [0086] (a) 経時での色調安定性

色差計（日本電色工業（株）製、ZE-2000）を用いて、石英ガラス製 10 mm 液体セル中の接着剤溶液の色差（L<sub>0</sub>、a<sub>0</sub>、b<sub>0</sub>）を測定した。その後、接着剤溶液をガラス製密閉容器に封入して 60℃ の恒温槽中で 1

00時間保持した後に、同様に溶液の色差（L1, a1, b1）を測定した。熱処理前後の色調の変化量 $\Delta b$ （ $\Delta b = b1 - b0$ ）を求め、以下のように判定した。

○： $\Delta b \leq 2$

△： $2 < \Delta b \leq 5$

×： $\Delta b > 5$

[0087] (b) 接着性の経時変化

接着剤溶液を25 $\mu\text{m}$ の二軸延伸PETフィルム上に乾燥後の厚みが3g/m<sup>2</sup>となる様に塗布し、120℃で3分間乾燥しコートフィルムを作製した。このコートフィルムを用いて接着層とティンフリースチール鋼板を、テスター産業社製ロールラミネータを用いて接着した。なお、ラミネートは温度180℃、圧力0.3MPa、速度1m/minで行った。このフィルムラミネート鋼板の接着強度は東洋ボールドウイン社製RTM100を用いて、25℃雰囲気下で引っ張り試験を行い、50mm/minの引っ張り速度で、90°剥離接着力を測定した。さらに、フィルムラミネート鋼板を80℃の恒温槽で72時間保持した後の接着強度を同様に測定した。熱処理前後のラミネート強度の保持率R（ $R = \text{熱処理後の接着強度} / \text{熱処理前の接着強度} \times 100$ （%））を求め、以下のように判断した。

○： $R \geq 80\%$

△： $60\% \leq R < 80\%$

×： $R < 60\%$

[0088] <重縮合触媒溶液の調製>

（リン化合物のエチレングリコール溶液）

窒素導入管、冷却管を備えたフラスコに、常温常圧下、エチレングリコール2.0リットルを加えた後、窒素雰囲気下で攪拌しながら、リン化合物として化学式（4）で表されるIrganox1222（ビーエーエスエフ社製）200gを加えた。さらに2.0リットルのエチレングリコールを追加した後、設定温度を196℃として昇温し、内温が185℃以上になった時点

から60分間還流下で攪拌した。その後加熱を止め、窒素雰囲気下を保ったまま、30分以内に120℃以下まで冷却し、リン化合物のエチレングリコール溶液を得た。

[0089] (アルミニウム化合物のエチレングリコール溶液)

冷却管を備えたフラスコに、常温常圧下、純水5.0リットルを加えた後、攪拌しながら塩基性酢酸アルミニウム（ヒドロキシアルミニウムジアセテート）の200gを純水とのスラリーとして加えた。さらに全体として10.0リットルとなるよう純水を追加して常温常圧で12時間攪拌した。その後、設定温度100℃にて昇温し、内温が95℃以上になった時点から3時間還流下で攪拌した。攪拌を止め、室温まで放冷した。その際、未溶解粒子が見られた場合は、溶液をガラスフィルター（3G）にてろ過してアルミニウム化合物の水溶液を得た。

続いて、蒸留装置を備えたフラスコに、常温常圧下、前記アルミニウム化合物の水溶液2.0リットルとエチレングリコール2.0リットルを仕込み、30分間攪拌後、均一な水／エチレングリコール混合溶液を得た。次いで、設定温度を110℃として昇温し、該溶液から水を留去した。留出した水の量が2.0リットルになった時点で加熱を止め、室温まで放冷することでアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液を得た。

[0090] <実施例1>

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸50質量部、イソフタル酸50質量部、エチレングリコール20.5質量部、ネオペンチルグリコール34.5質量部を仕込み、0.35MPaの加圧下、250℃まで徐々に昇温し、4時間かけて溜出する水を系外に除きつつエステル化反応を行った。エステル化で得られたオリゴマーをサンプリングし、オリゴマーのAV<sub>0</sub>（酸価）、OHV<sub>0</sub>（OH価）を測定し、OHV%（ヒドロキシル末端基の割合）を算出した。続いて、前記の重縮合触媒溶液の調製方法により作製したリン化合物のエチレングリコール溶液およびアルミニウム化合物のエチレングリコール混合溶液を、ポリエステル中の酸成分に対して

、リン原子として0.04モル%、アルミニウム原子として0.03モル%となるように添加した後、1時間かけて1.3kPaまで減圧初期重合を行うとともに275℃まで上昇し、さらに0.13kPa以下で後期重合を行い、共重合ポリエステル樹脂を得た。後期重合にかかった時間は100分、得られた共重合ポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は0.90dl/gであった。得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表1に示す。

次いで、攪拌翼、温度計、還流用冷却管を装備した反応缶内に、このようにして得られた共重合ポリエステル樹脂を10質量部、トルエンを36質量部、メチルエチルケトン54質量部仕込み、50℃まで昇温を行い、3時間かけて完全に溶解した。このようにして共重合ポリエステル樹脂の溶液を得た。このようにして得られた樹脂溶液の特性評価結果を表1に示す。

[0091] <実施例2>

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸50質量部、イソフタル酸50質量部、エチレングリコール17.7質量部、ネオペンチルグリコール29.8質量部を仕込み、実施例1と同様な方法でエステル化反応および触媒添加、初期重合、後期重合反応を行ない、共重合ポリエステル樹脂を得た。後期重合にかかった時間は115分、得られた共重合ポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は0.93dl/gであった。得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表1に示す。実施例1と同様に、樹脂溶液の特性評価を行った。

[0092] <実施例3>

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸50質量部、イソフタル酸50質量部、エチレングリコール26.1質量部、ネオペンチルグリコール37.6質量部を仕込み、実施例1と同様な方法でエステル化反応および触媒添加、初期重合、後期重合反応を行ない、共重合ポリエステル樹脂を得た。後期重合にかかった時間は130分、得られた共重合ポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は0.90dl/gであった。得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表1に示す。実施例1と同様に、樹

脂溶液の特性評価を行った。

[0093] <実施例 4 >

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸 20 質量部、イソフタル酸 80 質量部、エチレングリコール 20.5 質量部、ネオペンチルグリコール 34.5 質量部を仕込み、実施例 1 と同様な方法でエステル化反応および触媒添加、初期重合、後期重合反応を行ない、共重合ポリエステル樹脂を得た。後期重合にかかった時間は 105 分、得られた共重合ポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は 0.89 dl/g であった。得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表 1 に示す。実施例 1 と同様に、樹脂溶液の特性評価を行った。

[0094] <実施例 5 >

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸 50 質量部、イソフタル酸 50 質量部、エチレングリコール 8.2 質量部、ネオペンチルグリコール 55.1 質量部を仕込み、実施例 1 と同様な方法でエステル化反応および触媒添加、初期重合、後期重合反応を行ない、共重合ポリエステル樹脂を得た。後期重合にかかった時間は 110 分、得られた共重合ポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は 0.79 dl/g であった。得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表 1 に示す。実施例 1 と同様に、樹脂溶液の特性評価を行った。

[0095] <実施例 6 >

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸 70 質量部、イソフタル酸 30 質量部、エチレングリコール 12.3 質量部、1,6-ヘキサンジオール 54.7 質量部を仕込み、実施例 1 と同様な方法でエステル化反応および触媒添加、初期重合、後期重合反応を行ない、共重合ポリエステル樹脂を得た。後期重合にかかった時間は 135 分、得られた共重合ポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は 0.68 dl/g であった。得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表 1 に示す。実施例 1 と同様に、樹脂溶液の特性評価を行った。

## [0096] &lt;実施例 7&gt;

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸50質量部、イソフタル酸50質量部、エチレングリコール20.5質量部、1,4-ブタンジオール29.8質量部を仕込み、実施例1と同様な方法でエステル化反応および触媒添加、初期重合、後期重合反応を行ない、共重合ポリエステル樹脂を得た。後期重合にかかった時間は110分、得られた共重合ポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は0.95 dl/gであった。得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表1に示す。実施例1と同様に、樹脂溶液の特性評価を行った。

## [0097] &lt;実施例 8&gt;

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にオルソフタル酸20質量部、イソフタル酸70質量部、アジピン酸8.8質量部、1,6-ヘキサジオール54.7質量部、ネオペンチルグリコール20.7質量部を仕込み、実施例1と同様な方法でエステル化反応および触媒添加、初期重合、後期重合反応を行ない、共重合ポリエステル樹脂を得た。後期重合にかかった時間は120分、得られた共重合ポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は0.75 dl/gであった。得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表1に示す。実施例1と同様に、樹脂溶液の特性評価を行った。

## [0098] &lt;比較例 1&gt;

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸50質量部、イソフタル酸50質量部、エチレングリコール31.7質量部、ネオペンチルグリコール40.7質量部を仕込み、実施例1と同様な方法でエステル化反応および触媒添加、初期重合、後期重合反応を行ない、共重合ポリエステル樹脂を得た。後期重合にかかった時間は180分、得られた共重合ポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は0.88 dl/gであった。得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表2に示す。実施例1と同様に、樹脂溶液の特性評価を行った。

## [0099] &lt;比較例 2&gt;

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸80質量部、イソフタル酸20質量部、エチレングリコール20.5質量部、ネオペンチルグリコール34.5質量部を仕込み、実施例1と同様な方法でエステル化反応および触媒添加、初期重合、後期重合反応を行ない、共重合ポリエステル樹脂を得た。後期重合にかかった時間は300分を超えても重縮合反応による熔融粘度の上昇が見られないため反応を終了した。得られた共重合ポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は0.59 dl/gであった。得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表2に示す。実施例1と同様に、樹脂溶液の特性評価を行った。

[0100] <比較例3>

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸50質量部、イソフタル酸50質量部、エチレングリコール20.5質量部、ネオペンチルグリコール34.5質量部を仕込み、0.35 MPaの加圧下、250℃まで徐々に昇温し、4時間かけて溜出する水を系外に除きつつエステル化反応を行った。エステル化で得られたオリゴマーをサンプリングし、オリゴマーのAV<sub>o</sub> (酸価)、OHV<sub>o</sub> (OH価) を測定し、OHV% (ヒドロキシル末端基の割合) を算出した。続いて、前記の重縮合触媒溶液を、三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液をポリエステル中の酸成分に対してアンチモン原子として0.04モル%となるように添加した後、1時間かけて1.3 kPaまで減圧初期重合を行うとともに275℃まで上昇し、さらに0.13 kPa以下で後期重合を行い、共重合ポリエステル樹脂を得た。後期重合にかかった時間は300分、得られた共重合ポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は0.58 dl/gであった。得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表2に示す。実施例1と同様に、樹脂溶液の特性評価を行った。

[0101] <比較例4>

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸50質量部、イソフタル酸30質量部、エチレングリコール23.2質量部、ネオペ

ンチルグリコール 33.8 質量部を仕込み、0.35 MPa の加圧下、250°C まで徐々に昇温し、4 時間かけて溜出する水を系外に除きつつエステル化反応を行った。その後、オリゴマーを 180°C 以下に冷却し、イソフタル酸を 20 質量部仕込み、30 分かけて 190°C まで徐々に昇温し、第 2 エステル化反応を行った。第 2 エステル化で得られたオリゴマーをサンプリングし、オリゴマーの AV<sub>o</sub> (酸価)、OHV<sub>o</sub> (OH 価) を測定し、OHV% を算出した。続いて、前記の重縮合触媒溶液の調製方法に従って作製したリン化合物のエチレングリコール溶液およびアルミニウム化合物のエチレングリコール混合溶液を、ポリエステル中の酸成分に対して、リン原子として 0.04 モル% を、アルミニウム原子として 0.03 モル% となるように添加した後、1 時間かけて 1.3 kPa まで減圧初期重合を行うとともに 275°C まで上昇し、さらに 0.13 kPa 以下で後期重合を行い、共重合ポリエステル樹脂を得た。後期重合にかかった時間は 130 分、得られた共重合ポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は 0.90 dl/g であった。得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表 2 に示す。実施例 1 と同様に、樹脂溶液の特性評価を行った。

[0102] <比較例 5>

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸 50 質量部、イソフタル酸 50 質量部、エチレングリコール 14 質量部、ネオペンチルグリコール 23.5 質量部を仕込み、実施例 1 と同様な方法でエステル化反応および触媒添加、初期重合、後期重合反応を行なった。後期重合にかかった時間は 300 分を超えても重縮合反応による溶融粘度の上昇が見られないため反応を終了した。得られた共重合ポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は 0.40 dl/g と低いため、共重合ポリエステル樹脂の物性評価を実施しなかった。カラー b 値のみ測定した。結果を表 2 に示す。

[0103] <比較例 6>

攪拌機、温度計、溜出用冷却機を装備した反応缶にテレフタル酸 100 質量部、および、エチレングリコール 41.1 質量部を仕込み、実施例 1 と同

様な方法でエステル化反応および触媒添加、初期重合、後期重合反応を行ない、ポリエステル樹脂を得た。後期重合にかかった時間は300分を超えても重縮合反応による溶融粘度の上昇が見られないため反応を終了した。得られたポリエステル樹脂の還元粘度 ( $\eta_{sp}/C$ ) は0.59 dl/gであった。得られたポリエステル樹脂の物性を表2に示す。得られたポリエステル樹脂は、トルエン/メチルエチルケトン混合溶媒に不溶のため、樹脂溶液の特性評価は行わなかった。

[0104]

[表1]

	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
組成 (共重合 ポリエステル 樹脂と して)	ジカルボン酸成分 (mol%)	TPA=50 IPA=50	TPA=50 IPA=50	TPA=50 IPA=50	TPA=20 IPA=80	TPA=70 IPA=30	TPA=50 IPA=50	TPA=70 OPA=20 AA=10
	テレフタル酸成分(mol%)	50	50	50	20	70	50	0
G/A	ジオール成分 (mol%)	EG=50 NPG=50	EG=50 NPG=50	EG=50 NPG=50	EG=50 NPG=50	EG=30 HD=70	EG=50 BD=50	HD=70 NPG=30
	最多グリコール成分(mol%)	50	50	50	50	70	50	70
重合触媒	G/A	1.1	0.95	1.3	1.1	1.1	1.1	1.1
	触媒種	Al/P	Al/P	Al/P	Al/P	Al/P	Al/P	Al/P
オリマー 物性	各元素の残存量(ppm)	40/52	40/55	40/51	40/55	38/50	41/55	38/48
	AVo(eq/t)	1000	1100	900	900	1100	1100	1100
重縮合の 還元粘度	OHVo(eq/t)	2200	1700	2700	2100	2500	2500	2500
	OHV%	69	61	75	70	69	69	69
カラ- b	重縮合の後期重合時間(分)	100	115	130	105	135	110	120
	還元粘度 (dl/g)	0.90	0.93	0.90	0.89	0.79	0.68	0.95
経時での色調安定性	耐熱性(Δη sp/C)	3.0	2.8	4.0	3.6	3.8	4.4	3.4
	接着力の経時変化	0.15	0.15	0.15	0.15	0.17	0.18	0.15
		○	○	○	○	○	○	○
		○	○	○	○	○	○	○

TPA:テレフタル酸  
 IPA:イソフタル酸  
 OPA:オルソフタル酸  
 AA:アジピン酸  
 EG:エチレングリコール  
 BD:1,4-ブタンジオール  
 HD:1,6-ヘキサジオール  
 NPG:ネオペンチルグリコール  
 Al:アルミニウム化合物  
 P:リン化合物  
 Sb:アンチモン化合物

[0105]

[表2]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
組成 (共重合 ポリエステル 樹脂と して)	ジカルボン酸成分 (mol%)	TPA=50 IPA=50	TPA=80 IPA=20	TPA=50 IPA=50	TPA=50 IPA=30+20	TPA=50 IPA=50	TPA=100 -
	テレフタル酸成分(mol%)	50	80	50	50	50	100
G/A	ジオール成分 (mol%)	EG=50 NPG=50	EG=50 NPG=50	EG=50 NPG=50	EG=50 NPG=50	EG=50 NPG=50	EG=100 -
	最多グリコール成分(mol%)	50	50	50	50	50	100
重合触媒	触媒種	Al/P	Al/P	Al/P	Al/P	Al/P	Al/P
オリゴマー 物性	各元素の残存量(ppm)	40/45	41/48	253	41/53	40/55	40/51
	AVo(eq/t)	400	1100	1000	900	1600	1000
重合の 還元粘度	OHVo(eq/t)	3900	3300	2300	2700	1400	2600
	OHV%	91	75	70	75	47	72
経時での色調安定性	重縮合の後期重合時間(分)	180	300	300	130	300	300
	還元粘度(dl/g)	0.88	0.59	0.58	0.90	0.40	0.59
接着性の経時変化	耐熱性(Δηsp/C)	5.4	6.6	6.4	6.0	8.4	5.6
	経時での色調安定性	0.22	0.22	0.33	0.24	-	0.20
接着性の経時変化	経時での色調安定性	△	×	×	×	-	-
	接着性の経時変化	△	△	×	△	-	-

TPA:テレフタル酸  
IPA:イソフタル酸  
OPA:オルソフタル酸  
AA:アジピン酸  
EG:エチレングリコール  
BD:1,4-ブタンジオール  
HD:1,6-ヘキサンジオール  
NPG:ネオペンチルグリコール

Al:アルミニウム化合物  
P:リン化合物  
Sb:アンチモン化合物

[0106] 実施例1～8の共重合ポリエステル樹脂は、ワニスに加工した際の経時での色調安定性に優れている。また、接着剤として用いた場合に基材との接着性の長期安定性に優れている。さらに、実施例1～8の共重合ポリエステル樹脂の製造法は、重縮合速度が速く、生産性が高い。一方、本発明外である比較例1～4は、経時での色調安定性や接着性の安定性に劣る。また、比較例1～3、5、6は重縮合速度も遅く、生産性が劣る。比較例5においては、重縮合速度が遅く、十分な還元粘度の共重合ポリエステル樹脂を得ることが出来なかった。比較例4は、前記特許文献2、特許文献5に準じた方法で

重合したが、色調、耐熱性が満足できる共重合ポリエステル樹脂を得ることが出来なかった。

### 産業上の利用可能性

[0107] 本発明の共重合ポリエステル樹脂は、従来技術に比べ、耐熱性に優れ、着色が少ないため、接着剤として使用した場合に、接着性や色調安定性に優れた接着剤組成物が得られる。また、本発明の共重合ポリエステル樹脂の製造方法は、従来技術に比べ、低温度、短時間でエステル化反応を進めることができるため、エステル化反応後の生成物の末端基組成を制御しやすい。また、重縮合速度が速く、全体として高品質の共重合ポリエステル樹脂が得られ、さらにその生産性が飛躍的に高まる。

## 請求の範囲

- [請求項1]           テレフタル酸を75モル%以下の割合で含むジカルボン酸成分と、2種類以上のジオール成分とを構成成分とする共重合ポリエステル樹脂において、下記(1)及び(2)を満足することを特徴とする共重合ポリエステル樹脂。
- (1) 共重合ポリエステル樹脂を窒素雰囲気下、275℃で2時間加熱処理した後の還元粘度の低下が、0.20dl/g以下である
- (2) カラーb値が5以下である
- [請求項2]           重合触媒であるアルミニウム化合物由来のアルミニウム原子、及び重合触媒であるリン化合物由来のリン原子をそれぞれ、共重合ポリエステル樹脂の全質量に対して、1~80ppm、10~100ppm含有する請求項1記載の共重合ポリエステル樹脂。
- [請求項3]           前記ジカルボン酸成分が、テレフタル酸を75モル%以下の割合で含み、テレフタル酸と、オルソフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸およびアゼライン酸の内、少なくとも1種以上を合わせた合計で80モル%以上含み、前記ジオール成分が、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、および1,4-シクロヘキサジメタノールの内、少なくとも2種以上の合計で80モル%以上含む請求項1または2に記載の共重合ポリエステル樹脂。
- [請求項4]           アルミニウム化合物から選択される少なくとも1種、及びリン化合物から選択される少なくとも1種を含む重合触媒を用い、全ジカルボン酸成分の75モル%以下の割合でテレフタル酸を含むジカルボン酸成分と、2種類以上のジオール成分とを構成成分とする共重合ポリエステルの製造方法であって、下記(3)及び(4)を満足することを特徴とする共重合ポリエステルの製造方法。
- (3) エステル化反応を開始する際の全ジカルボン酸成分のモル量(

A) と全ジオール成分のモル量 (G) の比 (G/A) が 0.8 ~ 1.4 である

(4) エステル化反応終了後の反応中間生成物のカルボン酸末端基濃度が 500 ~ 1500 eq / ton、ヒドロキシル末端基濃度が 1500 ~ 3000 eq / ton である

[請求項5] エステル化反応終了後の反応中間生成物の全末端基に対するヒドロキシル末端基の割合が、55 ~ 75 モル%であることを特徴とする請求項4記載の共重合ポリエステル樹脂の製造方法。

[請求項6] 前記ジカルボン酸成分が、テレフタル酸を75モル%以下の割合で含み、テレフタル酸と、オルソフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸およびアゼライン酸の内、少なくとも1種以上を合わせた合計で80モル%以上含み、前記ジオール成分が、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、および1,4-シクロヘキサジメタノールの内、少なくとも2種以上の合計で80モル%以上含む請求項4または5に記載の共重合ポリエステル樹脂の製造方法。

[請求項7] 請求項1~3のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂を含む接着剤。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/053225

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08G63/84(2006.01)i, C08G63/16(2006.01)i, C09J167/02(2006.01)i

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)  
C08G63/84, C08G63/16-63/21

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	JP 2007-211089 A (Unitika Ltd.), 23 August 2007 (23.08.2007), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-138139 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 June 2007 (07.06.2007), entire text & US 2009/0215933 A1 & WO 2007/007631 A1 & EP 1903067 A1 & KR 10-2008-0024161 A & CN 101218279 A	1-7
A	JP 2004-123984 A (Toyobo Co., Ltd.), 22 April 2004 (22.04.2004), entire text (Family: none)	1-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 15 April 2016 (15.04.16)	Date of mailing of the international search report 26 April 2016 (26.04.16)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/053225

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-68880 A (Toyobo Co., Ltd.), 07 April 2011 (07.04.2011), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2011-89090 A (Toray Industries, Inc.), 06 May 2011 (06.05.2011), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2004-83620 A (Toyobo Co., Ltd.), 18 March 2004 (18.03.2004), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2011-46829 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2-158620 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 19 June 1990 (19.06.1990), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2005-281381 A (Toyobo Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2005-314515 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 November 2005 (10.11.2005), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2010-212272 A (Toyobo Co., Ltd.), 24 September 2010 (24.09.2010), entire text & WO 2010/100959 A1 & TW 201038620 A	1-7
A	JP 2008-81576 A (Toyobo Co., Ltd.), 10 April 2008 (10.04.2008), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-9155 A (Toyobo Co., Ltd.), 18 January 2007 (18.01.2007), entire text (Family: none)	1-7
P,A	WO 2015/060335 A1 (Toyobo Co., Ltd.), 30 April 2015 (30.04.2015), entire text & TW 201516072 A	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. C08G63/84(2006.01)i, C08G63/16(2006.01)i, C09J167/02(2006.01)i

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））  
 Int.Cl. C08G63/84, C08G63/16-63/21

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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
A	JP 2007-211089 A（ユニチカ株式会社）2007.08.23, 全文 （ファミリーなし）	1-7
A	JP 2007-138139 A（三菱化学株式会社）2007.06.07, 全文 & US 2009/0215933 A1 & WO 2007/007631 A1 & EP 1903067 A1 & KR 10-2008-0024161 A & CN 101218279 A	1-7
A	JP 2004-123984 A（東洋紡績株式会社）2004.04.22, 全文 （ファミリーなし）	1-7

☑ 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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
 15.04.2016

国際調査報告の発送日  
 26.04.2016

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁（ISA/J P）  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）	4 J	9 5 5 3
内田 靖恵		
電話番号 03-3581-1101 内線		3 4 5 7

C (続き) . 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
A	JP 2011-68880 A (東洋紡績株式会社) 2011. 04. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-89090 A (東レ株式会社) 2011. 05. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2004-83620 A (東洋紡績株式会社) 2004. 03. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-46829 A (東洋紡績株式会社) 2011. 03. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2-158620 A (三菱レイヨン株式会社) 1990. 06. 19, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-281381 A (東洋紡績株式会社) 2005. 10. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-314515 A (東洋紡績株式会社) 2005. 11. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2010-212272 A (東洋紡績株式会社) 2010. 09. 24, 全文 & WO 2010/100959 A1 & TW 201038620 A	1-7
A	JP 2008-81576 A (東洋紡績株式会社) 2008. 04. 10, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-9155 A (東洋紡績株式会社) 2007. 01. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-7
P, A	WO 2015/060335 A1 (東洋紡績株式会社) 2015. 04. 30, 全文 & TW 201516072 A	1-7