

(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
2023年3月9日(09.03.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/032920 A1

(51) 国際特許分類:

C08G 63/668 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/032421

(22) 国際出願日: 2022年8月29日(29.08.2022)

(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 2021-141172 2021年8月31日(31.08.2021) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(TOYOBO CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 Osaka (JP).

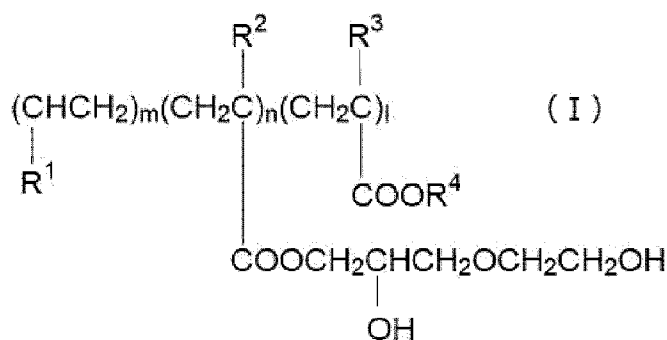
(72) 発明者: 吉田 秀和 (YOSHIDA Hidekazu);
〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 東洋紡株式会社内 Osaka (JP). 畑中 洋祐(HATANAKA Yosuke); 〒7408567 山口県岩国市灘町1番1号 東洋紡株式会社内 Yamaguchi (JP). 福島 広朗(FUKUSHIMA

Hiroaki); 〒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). 佐々木 浩尚(SASAKI Hironao); 〒5300001 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号 東洋紡株式会社内 Osaka (JP). 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). 西中 文章(NISHINAKA Fumiaki); 〒9148550 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡株式会社内 Fukui (JP). 戸川 恵一朗(TOGAWA Keiichiro); 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡株式会社内 Shiga (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,

(54) Title: POLYESTER RESIN

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a polyester resin or the like that has excellent gelling suppression, moldability, surface smoothness, transparency, mechanical properties, heat resistance, and thermal oxidation resistance stability. The present invention relates to a polyester resin that is characterized by having, as constituent components thereof, terephthalic acid as a dicarboxylic acid component, and ethylene glycol, a bisphenol A-ethylene oxide adduct, and a compound represented by a specific structure as alcohol components, wherein the terephthalic acid is 85-100 mol% of the dicarboxylic acid component or components, the proportion of ethylene glycol is 85-98 mol% whereas that of the bisphenol A-ethylene oxide adduct is 2-15 mol%, and the compound represented by the specific structure is 0.001-5 mass% within 100 mass% of the alcohol components. (In the formula, m and n each represent 1-1000, l represents 0-1000, R¹ represents a C6-20 aromatic hydrocarbon group, and R², R³, and R⁴ each represent a hydrogen atom or a C1-10 alkyl group.)

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).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約：本発明は、ゲル化抑制、成形性、表面平滑性、透明性、機械的特性、耐熱性、耐熱酸化安定性に優れたポリエステル樹脂等を提供することを目的とする。本発明は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、アルコール成分としてエチレングリコール、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物、及び特定の構造で表される化合物を構成成分とし、テレフタル酸がジカルボン酸成分中、85～100mol%であり、エチレングリコール85～98mol%に対し、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物2～15mol%の比率であり、特定の構造で表される化合物は、アルコール成分100質量%中、0.001～5質量%であることを特徴とするポリエステル樹脂に関する。(式中、m及びnはそれぞれ、1～1000、lは0～1000を示し、R¹は、炭素数6～20の芳香族炭化水素基を示し、R²、R³、R⁴はそれぞれ、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

明 細 書

発明の名称： ポリエステル樹脂

技術分野

[0001] 本発明は、成形性、透明性、機械的特性、耐熱性、耐熱酸化安定性に優れた成形品をもたらすポリエステル樹脂に関する。詳しくは、本発明は、高い溶融張力を必要とされる押出し成形、異形押出し成形、ダイレクトブロー成形、インフレーション成形、インジェクションブロー成形、カレンダー加工成形における成形性の改良に加え、透明性、機械的特性、耐熱酸化安定性の改良を実現するポリエステル樹脂に関する。

背景技術

[0002] 近年、例えば環境影響の問題より塩化ビニル系樹脂を他の素材に置き換える傾向があり、数ある代替素材の内、ポリエステル樹脂は、物理的特性、環境適性、接着特性、価格等の面から有力な素材として検討されている。

[0003] なかでも、ポリエステル樹脂のうち、例えば、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）等の結晶性ポリエステル樹脂は、射出成形による耐熱部品、押出し成形によるフィルム、シート、ブロー成形による飲料用ボトル、溶融紡糸による繊維等も様々な溶融成形製品に使用されている。

[0004] しかしながら、これら結晶性ポリエステル樹脂を用いた成形品の透明性や柔軟性を向上させる為には、加工時の冷却条件の制御や延伸加工処理等の様々な技術が必要となる。

また、高い溶融張力が必要とされる異形押出し成形、ダイレクトブロー成形、インフレーション成形に対してはドロウダウン現象が顕著となり、予備成形品乃至成形品が垂れ下がり、成形品の厚みのムラやバリが大きくなる為、良品率、連続生産安定性が低下する問題があった。

[0005] 一方、かかるドロウダウン現象という問題点を解決すべく樹脂骨格内に分岐構造（分岐剤）を導入することで、高い溶融張力が必要とされるダイレク

トブロー成形の成形性を改善させる発明が開示されている（例えば、特許文献1～3）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第5931061号公報

特許文献2：特許第5941843号公報

特許文献3：特開2016-56384号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1～3の技術では、分岐構造（分岐剤）同士の反応性が高くカルボン酸化合物と混合してポリエステル樹脂の構成成分と反応させたとしてもゲル化物が発生し、ポリエステル樹脂の構成成分との溶解性が低下し、得られるポリエステル樹脂成形品は、良好な表面平滑性をもたらすことができないという問題があった。

加えて、特許文献1～3において、ドロウダウン現象は改良されるものの、高すぎる溶融張力のため、成形時にダイスから樹脂が吐出される際にメルトフラクチャーの発生により成形品の表面平滑性が低減し、成形品の透明性が低下する問題もあった。この他、ポリエステル樹脂の成形品は、耐熱性等も求められる。

[0008] 本発明は、かかる従来技術の課題を背景になされたものであり、本発明の目的は、ゲル化抑制、成形性、表面平滑性、透明性、機械的特性、耐熱性、耐熱酸化安定性に優れた成形品をもたらすポリエステル樹脂を提供することである。

[0009] より詳細には、本発明は、ゲル化抑制、表面平滑性、透明性、機械的特性、耐熱性、耐熱酸化安定性に優れ、高い溶融張力を必要とされる押出し成形、異形押出し成形、ダイレクトブロー成形、インフレーション成形、インジェクションブロー成形、カレンダー加工成形における成形性に優れた成形品

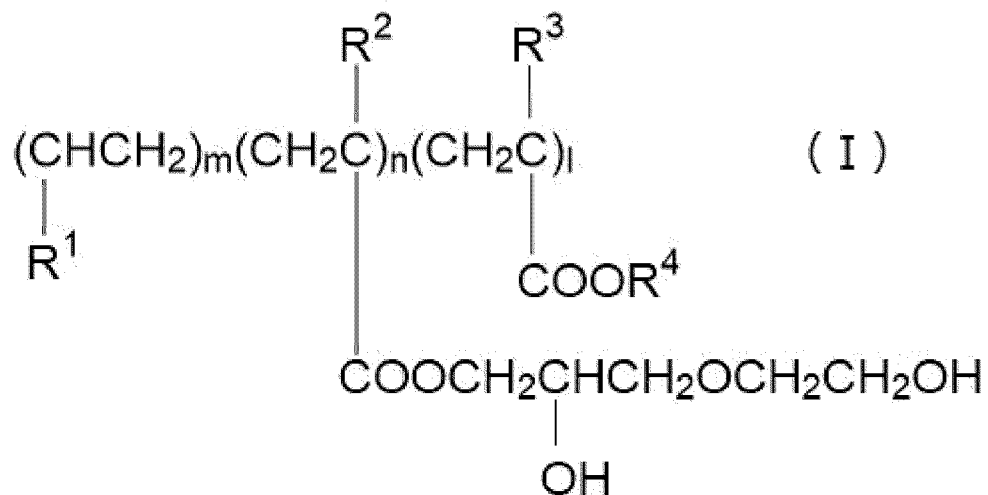
をもたらすポリエステル樹脂を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 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、以下の構成を有する。

[0011] [1] ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、アルコール成分としてエチレングリコール、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物、及び下記式(1)で表される化合物を構成成分とし、テレフタル酸がジカルボン酸成分中、85～100mol%であり、エチレングリコール85～98mol%に対し、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物2～15mol%の比率であり、下記式(1)で表される化合物は、アルコール成分100質量%中、0.001～5質量%であることを特徴とするポリエステル樹脂。

[化1]



(式中、m及びnはそれぞれ、1～1000の整数、lは0～1000の整数を示し、R¹は、炭素数6～20の芳香族炭化水素基を示し、R²、R³、R⁴はそれぞれ、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[2] 式(1)で表される化合物の重量平均分子量が200以上50万以下である[1]に記載のポリエステル樹脂。

〔３〕 溶融張力が、温度 270℃、引取速度 100 m/min、剪断速度 243 s⁻¹で、15 mN 以上である〔１〕又は〔２〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

〔４〕 溶融粘度が、温度 270℃、剪断速度 30 s⁻¹で、26000 dPa・s 以上、温度 270℃、剪断速度 2000 s⁻¹で、6500 dPa・s 以下である〔１〕～〔３〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

発明の効果

〔0012〕 本発明によれば、ゲル化抑制、成形性、表面平滑性、透明性、機械的特性、耐熱性、耐熱酸化安定性に優れたポリエステル樹脂の成形品が得られる。

特に、成形性は、従来に比べて、高い溶融張力を必要とされる押出し成形、異形押出し成形、ダイレクトブロー成形、インフレーション成形、インジェクションブロー成形、カレンダー加工成形で優れる。

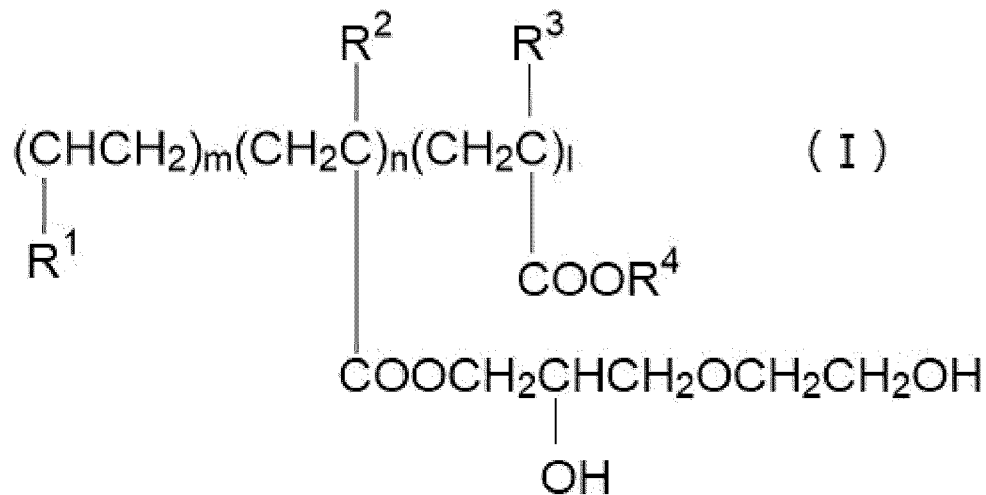
発明を実施するための形態

〔0013〕 １．ポリエステル樹脂

本発明のポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、アルコール成分としてエチレングリコール、ビスフェノールＡ－エチレンオキサイド付加物、及び下記式（１）で表される化合物を構成成分とし、テレフタル酸がジカルボン酸成分中、85～100 mol％であり、エチレングリコール 85～98 mol％に対し、ビスフェノールＡ－エチレンオキサイド付加物 2～15 mol％の比率であり、下記式（１）で表される化合物は、アルコール成分 100 質量％中、0.001～5 質量％である。

〔0014〕

[化2]



(式中、m及びnはそれぞれ、1～1000の整数、lは0～1000の整数を示し、R¹は、炭素数6～20の芳香族炭化水素基を示し、R²、R³、R⁴はそれぞれ、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[0015] 本発明のポリエステル樹脂は、所定のジカルボン酸成分とアルコール成分との重合体を含み、アルコール成分として式(I)で表される化合物の含有率が所定量であるところに特徴がある。

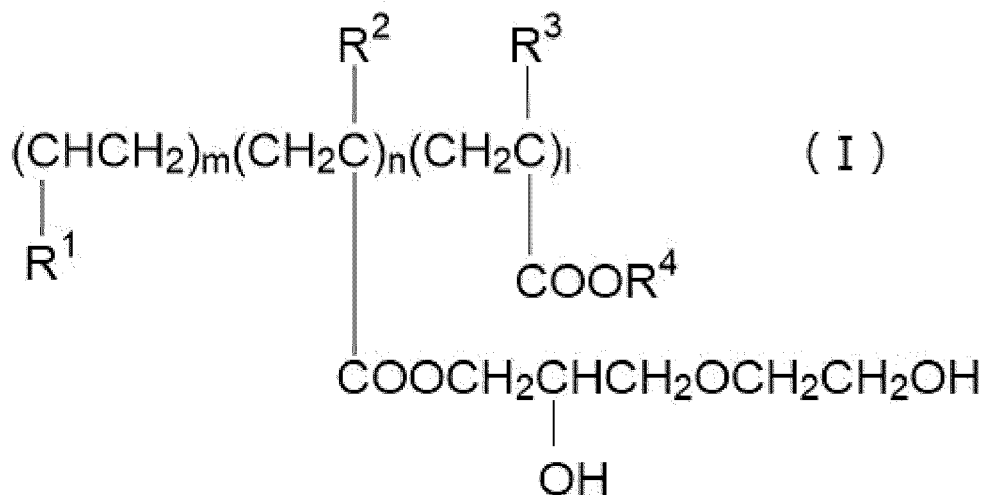
本発明において、式(I)で表される化合物は、ポリエステル樹脂に対する分岐剤であり、通常使用されるジオール成分と共に用いられる。

また、式(I)で表される化合物は、ジカルボン酸成分が有するカルボキシル基と反応し得る官能基(水酸基)が分子内1分子あたり2個以上有し、ポリエステル樹脂全体に分岐構造を部分的に導入することができる。

[0016] この様に、本発明のポリエステル樹脂は、式(I)で表される化合物を使用していることから、ゲル化を抑制でき、溶融押出時において、溶融張力が高温になる程低下することから、また、溶融粘度が高剪断下で低下することから、成形時にメルトフラクチャーが発生せず、成形性、表面平滑性、透明性、機械的特性、耐熱性、耐熱酸化安定性にも優れることになる。

[0017] 式(I)で表される化合物は、以下の通りである。

[化3]



[0018] (式中、 m 及び n はそれぞれ、1～1000の整数、 l は0～1000の整数を示し、 R^1 は、炭素数6～20の芳香族炭化水素基を示し、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。)

[0019] R^1 は、炭素数6～20の芳香族炭化水素基を示す。

[0020] R^1 で表される炭素数6～20の芳香族炭化水素基としては、フェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基、2-エチルフェニル基、3-エチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2,3-ジメチルフェニル基、2,4-ジメチルフェニル基、2,5-ジメチルフェニル基、2,6-ジメチルフェニル基、3,4-ジメチルフェニル基、3,5-ジメチルフェニル基、4-ビニルフェニル基、*o*-イソプロピルフェニル基、*m*-イソプロピルフェニル基、*p*-イソプロピルフェニル基、*o*-*tert*-ブチルフェニル基、*m*-*tert*-ブチルフェニル基、*p*-*tert*-ブチルフェニル基、3,5-ジ(*tert*-ブチル)フェニル基、3,5-ジ(*tert*-ブチル)-4-メチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-ペンチルフェニル基、2,6-ビス(1-メチルエチル)フェニル基、2,4,6-トリス(1-メチルエチル)フェニル基、4-シクロヘキシルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、4-オクチルフェニル基、4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル

基、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-1-ナフチル基、5, 6, 7, 8-テトラヒドロ-2-ナフチル基、フルオレニル基等が挙げられる。

[0021] 芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは6~18、より好ましくは6~15、さらに好ましくは6~12である。

[0022] なかでも、芳香族炭化水素基はフェニル基、*o*-トリル基、*m*-トリル基、*p*-トリル基であることが特に好ましく、最も好ましくはフェニル基である。

[0023] R^2 、 R^3 、 R^4 は、水素原子又は炭素数1~10のアルキル基を示す。

[0024] R^2 、 R^3 、 R^4 で表される炭素数1~10のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の直鎖状アルキル基；

イソプロピル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、2-エチルブチル基、3, 3-ジメチルブチル基、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル基、1-メチルブチル基、1-エチルプロピル基、3-メチルブチル基、ネオペンチル基、1, 1-ジメチルプロピル基、2-メチルペンチル基、3-エチルペンチル基、1, 3-ジメチルブチル基、2-プロピルペンチル基、1-エチル-1, 2-ジメチルプロピル基、1-メチルペンチル基、4-メチルペンチル基、4-メチルヘキシル基、5-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、1-メチルヘキシル基、1-エチルペンチル基、1-プロピルブチル基、3-エチルヘプチル基、2, 2-ジメチルヘプチル基、1-メチルヘプチル基、1-エチルヘキシル基、1-プロピルペンチル基、1-メチルオクチル基、1-エチルヘプチル基、1-プロピルヘキシル基、1-ブチルペンチル基、1-メチルノニル基、1-エチルオクチル基、1-プロピルヘプチル基及び1-ブチルヘキシル基等の分枝鎖状アルキル基；

シクロプロピル基、1-メチルシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-メチルシクロヘキシル基、3-メチルシクロヘキシル基、4

ーメチルシクロヘキシル基、1, 2-ジメチルシクロヘキシル基、1, 3-ジメチルシクロヘキシル基、1, 4-ジメチルシクロヘキシル基、2, 3-ジメチルシクロヘキシル基、2, 4-ジメチルシクロヘキシル基、2, 5-ジメチルシクロヘキシル基、2, 6-ジメチルシクロヘキシル基、3, 4-ジメチルシクロヘキシル基、3, 5-ジメチルシクロヘキシル基、2, 2-ジメチルシクロヘキシル基、3, 3-ジメチルシクロヘキシル基、4, 4-ジメチルシクロヘキシル基、シクロオクチル基、2, 4, 6-トリメチルシクロヘキシル基、2, 2, 6, 6-テトラメチルシクロヘキシル基、3, 3, 5, 5-テトラメチルシクロヘキシル基等のシクロアルキル基等が挙げられる。

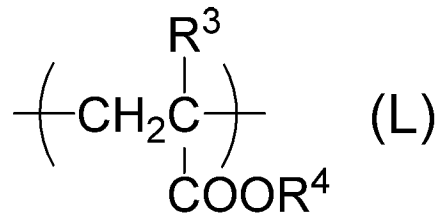
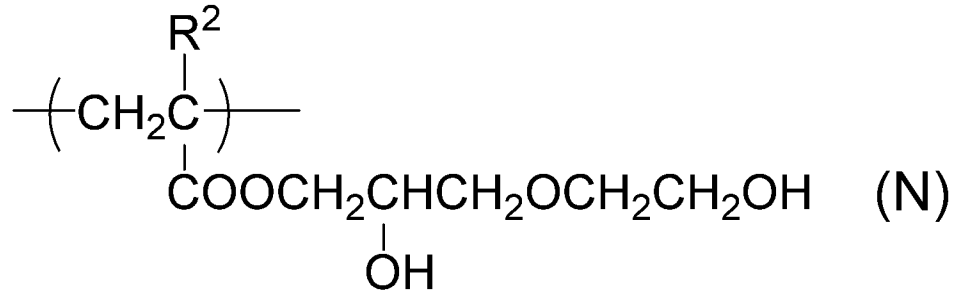
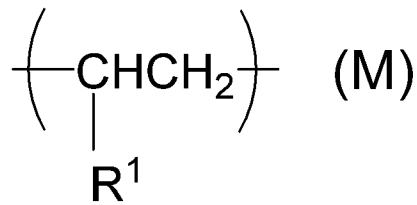
[0025] アルキル基の炭素数は、好ましくは1～8、より好ましくは1～6、さらに好ましくは1～4である。

[0026] なかでも、アルキル基は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基であることが特に好ましく、最も好ましくはメチル基である。

[0027] R^2 及び R^3 は、炭素数1～10のアルキル基であることが好ましく、 R^4 は水素原子であることが好ましい。

[0028] 前記l、m、nは、1分子中に含まれる下記共重合体成分(L)、(M)、(N)の比であり、かつ1分子中に含まれる各成分の平均個数を、小数点以下一桁を四捨五入して整数で表した値(比)である。1分子中に含まれる各成分の比、及び平均個数は、 ^1H -NMR分析及び ^{13}C -NMR分析から求めたものである。

[化4]



[0029] m及びnはそれぞれ、同一でもよく異なってもよく、1～1000の整数、好ましくは2～800の整数、より好ましくは5～600の整数、さらに好ましくは10～400の整数を示す。

lは、0～1000の整数、好ましくは1～700の整数、より好ましくは2～400の整数、さらに好ましくは5～100の整数である。

[0030] 式(1)で表される化合物は、共重合体成分(L)、(M)、(N)がランダムに共重合したランダム共重合体であっても、共重合体成分(L)、(M)、(N)のうち少なくとも一つの成分がブロックとなるブロック共重合体であっても良いが、ランダム共重合体であることが好ましい。

本発明のポリエステル樹脂は、上記m、n、lを満たす限り、1種又は2種以上のポリエステル樹脂であってもよい。

[0031] 式(1)で表される化合物は、例えば、特許文献1～3、米国特許出願第09/354350号及び米国特許出願第09/614402号等の記載を参照して、2ガロンのフリーラジカル連続式重合反応器系内で調製すること

が可能である。

[0032] 式(1)で表される化合物の含有率は、ポリエステル樹脂の構成成分であるアルコール成分100質量%中、0.001～5質量%であり、好ましくは0.005～5質量%、さらに好ましくは0.01～4.5質量%、さらにより好ましくは4質量%以下、特に好ましくは3.5質量%以下である。

式(1)で表される化合物の含有率が0.001質量%未満では、成形時にドロダウンを起こし、成形が安定しないか、成形できたとしても偏肉を起こした成形品となる傾向にある。他方、式(1)で表される化合物の含有率が5質量%を超えると、ゲル化が発生し、成形時にメルトフラクチャーが発生し、表面平滑性が不良となり、失透した成形品となる。また、ゲルを含んだ品質が低い成形品となる傾向がある。

[0033] 式(1)で表される化合物は、所定の重量平均分子量を有していてもよく、式(1)で表される化合物の重量平均分子量は、好ましくは200以上50万以下、より好ましくは500以上、さらに好ましくは700以上、さらにより好ましくは1000以上、より好ましくは30万以下、さらに好ましくは10万以下、さらにより好ましくは5万以下である。

式(1)で表される化合物の重量平均分子量が200未満であると未反応の化合物が成形品の表面にブリードアウトし、成形品の表面が汚染される虞がある。一方、式(1)で表される化合物の重量平均分子量が50万を超えると、ポリエステル樹脂からなる成形品の折り曲げ時に、当該化合物とポリエステル間の相溶性が悪くなりボイドが発生し、白化する虞がある。

当該重量平均分子量は、例えば標準ポリスチレン換算のGPCにより求めることができる。

具体的に、当該重量平均分子量は、式(1)で表される化合物の試料4mgを秤量し、4mLのクロロホルムとイソフルオロイソプロパノールの混合溶媒(60/40体積%)に溶解後、0.2μmのメンブレンフィルターでろ過し、得られた試料溶液をGPCに供し、標準ポリスチレンに換算することにより求めることができる。

[0034] 本発明で使用されるジカルボン酸成分とアルコール成分は以下の通りである。

[0035] ジカルボン酸成分としては、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、ダイマー酸等に例示される飽和脂肪族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体（例えば、これらの炭素原子数1以上20以下のアルキルエステル）、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸等に例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体（例えば、これらの炭素原子数1以上20以下のアルキルエステル）、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等に例示される芳香族ジカルボン酸又はこれらのエステル形成性誘導体（例えば、これらの炭素原子数1以上20以下のアルキルエステル、好ましくはテレフタル酸ジメチル）が挙げられる。

[0036] これらのジカルボン酸成分のうち、イソフタル酸、テレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸が好ましく、テレフタル酸が、得られるポリエステル樹脂の物性等の点で特に好ましい。

[0037] 上記ジカルボン酸に加えて3～4価のカルボン酸を少量で使用してもよい。

当該カルボン酸としては、エタン酸、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、これらのエステル形成性誘導体（例えば、これらの炭素原子数1以上20以下のアルキルエステル）等が挙げられる。

[0038] アルコール成分として、式(1)で表される化合物以外は、ジオール成分であることが好ましい。アルコール成分100質量%中、ジオール成分は、99.999~95質量%であることが好ましく、より好ましくは99.995~95質量%、さらに好ましくは99.99~95.5質量%、さらにより好ましくは96質量%以上、特に好ましくは96.5質量%以上である。

ジオール成分は、エチレングリコールとビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物（以下、ビスフェノールA-EO付加物と記す）を含む。

エチレングリコールやビスフェノールA-EO付加物以外で使用してもよいジオールとしては、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、イソソルビド、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、フルオレンジオール等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F、ビスフェノールS、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やビスフェノールA、F、S、Cに水添加した物等に例示される芳香族グリコールが挙げられる。

[0039] 上記ジオール成分に加え、3～4価のアルコール、ヒドロキシカルボン酸、環状エステル等をジオール成分として使用してもよい。

[0040] 当該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等が挙げられる。

[0041] 当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、又はこれらのエステル形成性誘導体（例えば、これらの炭素原子数1以上20以下のアルキルエステル）等が挙げられる。

[0042] 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、ラクチド等が挙げられる。

[0043] 本発明のポリエステル樹脂は、テレフタル酸をジカルボン酸成分100モル%中85～100モル%含み、エチレングリコールとビスフェノールA-EO付加物の合計をジオール成分100モル%中87～100モル%含むことが好ましい。

テレフタル酸は、ジカルボン酸成分100モル%中、より好ましくは90～100モル%、さらに好ましくは95～100モル%含み、エチレングリコールとビスフェノールA-EO付加物の合計は、ジオール成分100モル%中、より好ましくは90～100モル%、さらに好ましくは95～100モル%含む。

エチレングリコールとビスフェノール A-E O 付加物の比率は、エチレングリコール 85~98 モル%に対し、ビスフェノール A-E O 付加物 2~15 モル%である。ジオール成分 100 モル%中、エチレングリコール 85~98 モル%、ビスフェノール A-E O 付加物 2~15 モル%を含むと考えても良い。エチレングリコール 87~97 モル%に対し、ビスフェノール A-E O 付加物 3~13 モル%であることが好ましく、エチレングリコール 89~96 モル%に対し、ビスフェノール A-E O 付加物 4~11 モル%であることがより好ましい。ビスフェノール A-E O 付加物が 2 モル%未満では、透明性が低下する傾向にある。またビスフェノール A-E O 付加物が 15 モル%を超えると耐熱酸化安定性、耐熱性、成形性が低下する傾向にある。

本発明のポリエステル樹脂は、共重合ポリエチレンテレフタレート樹脂であることが好ましい。

[0044] 本発明のポリエステル樹脂は、結晶性ポリエステル樹脂であり、かつ分岐構造を有し、分子量増加の「溶融強度増強効果」により成形性等の加工性を改善できると共に、溶融粘度及び溶融張力を調節でき、成形品の耐折り曲げ白化性及び未反応物の成形品の表層へのブリードアウトを抑制できる。

上記テレフタル酸とエチレングリコールの含有率の範囲を外れると非晶性のポリエステル樹脂となり固相重合による高粘度化ができなくなり、高い機械的物性を持つ成形品を得ることができない虞がある。

[0045] 本発明のポリエステル樹脂は、所定の固有粘度 η_{sp}/c を有していてもよい。

当該固有粘度 η_{sp}/c は、好ましくは 0.40~2.10 dl/g、より好ましくは 0.50~1.90 dl/g、さらに好ましくは 0.60~1.70 dl/g である。

当該固有粘度は、パラクロロフェノール/テトラクロロエタン (3/1 : 重量比) 混合溶媒にポリエステル樹脂を溶解し、オストワルド粘度計を用いて 30℃で測定することが可能である。

[0046] 本発明に用いられるポリエステル樹脂の酸価 (AV) は、好ましくは 100 eq/10⁶g (ton) 以下、より好ましくは 60 eq/10⁶g 以下、さ

らに好ましくは $50\text{ eq}/10^6\text{ g}$ 以下である。一方下限は低ければ低いほど好ましく、 $0\text{ eq}/10^6\text{ g}$ に近いものほど好ましい。酸価が $100\text{ eq}/10^6\text{ g}$ を超えると、ゲルが発生し、表面性やヘイズが低下する傾向にある。

当該酸価は、ポリエステル樹脂の試料をアルコール及び／又はエーテル溶液に溶解し、フェノールフタレイン試薬を指示薬として用いアルコール性水酸化ナトリウム溶液又はアルコール性水酸化カリウム溶液で滴定することにより、求めることができる。具体的な酸価の測定方法は、実施例に示す通りである。

[0047] 本発明のポリエステル樹脂は、所定の融点を有していてもよく、ポリエステル樹脂の融点は、好ましくは $190\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $195\sim 280^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $210\sim 260^{\circ}\text{C}$ 、さらにより好ましくは 220°C 以上である。

当該融点は、示差走査熱量分析計（DSC）を用い、 310°C まで昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて測定し、融解熱の最大ピーク温度を結晶融点として求めることができる。

[0048] 本発明のポリエステル樹脂は、アルミニウム化合物及びリン化合物を少なくとも含む重合触媒を介して製造されることが好ましく、係る重合触媒に由来して、アルミニウム量 $3\sim 1000\text{ ppm}$ 、リン量 $5\sim 10000\text{ ppm}$ を有することが好ましい。

他の重合触媒として、チタン化合物及びゲルマニウム化合物から選ばれる1種以上を使用してもよい。

[0049] アルミニウム化合物は、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から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、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種であることがより好ましく、酢酸アルミニウムであることがさらに好ましい。

アルミニウム量は、ポリエステル樹脂の全質量に対し、アルミニウム原子として、好ましくは $3\sim 1000\text{ ppm}$ 、より好ましくは $5\sim 800\text{ ppm}$

、さらに好ましくは8～500ppmである。アルミニウム量が少ないと重合活性が低下する虞があり、アルミニウム量が多いとアルミニウム由来の異物が多く発生する虞がある。

[0050] リン化合物は、ホスホン酸系化合物及びホスフィン酸系化合物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、ホスホン酸系化合物であることがより好ましい。

[0051] リン化合物は、同一分子内にフェノール構造を有することが好ましく、同一分子内にフェノール構造を有するホスホン酸系化合物及びホスフィン酸系化合物から選ばれる少なくとも1種であることがより好ましく、同一分子内にフェノール構造を有するホスホン酸系化合物であることがさらに好ましい。

[0052] 同一分子内にフェノール構造を有するリン化合物としては、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、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等が挙げられる。

[0053] 中でも、リン化合物は、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であることが特に好ましい。かかるリン化合物は、例えばIrgamod（登録商標）295（BASF製）等を使用することができる。

[0054] リン量は、ポリエステル樹脂の全質量に対し、リン原子として、好ましくは5～10000ppm、より好ましくは8～8000ppm、さらに好ま

しくは10～6000ppmである。リン量が少ないと、重合活性が低下し、アルミニウムに由来する異物が多く発生する虞があり、リン量が多いと、触媒コストが増大する虞がある。

[0055] チタン化合物は、テトラブチルチタン、テトラベンジルチタン、テトラ-n-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-n-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-tert-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネート、遷酸チタン酸リチウム、遷酸チタン酸カリウム、遷酸チタン酸アンモニウム、酸化チタン、チタンと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、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステル、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルと少なくとも2個のヒドロキシル基を有する多価アルコール、2-ヒドロキシカルボン酸および塩基からなる反応生成物などが挙げられ、このうち、チタンとケイ素の複合酸化物、チタンとマグネシウムの複合酸化物、チタンのオルトエステルまたは縮合オルトエステルとヒドロキシカルボン酸とリン化合物からなる反応生成物が好ましい。

チタン量は、ポリエステル樹脂の全質量に対し、チタン原子として、好ましくは1～300ppm、より好ましくは2～200ppm、さらに好ましくは3～100ppmである。

ゲルマニウム化合物は、二酸化ゲルマニウム、酢酸ゲルマニウム等が挙げられる。

ゲルマニウム量は、ポリエステル樹脂の全質量に対し、チタン原子として、好ましくは1～500ppm、より好ましくは2～400ppm、さらに好ましくは3～300ppmである。

上記原子の量は、例えば蛍光X線分析により算出してもよい。

[0056] 本発明のポリエステル樹脂は、溶融時に所定の溶融張力及び溶融粘度を有することが好ましい。

[0057] 本発明のポリエステル樹脂は、温度が250℃以上で高くなる程、溶融張力が低下する性質を有する。

本発明において、高密度ポリエチレン等と同等以上の性能を呈する観点から、溶融張力は、温度270℃、引取速度100m/min、剪断速度243 s⁻¹で、15 mN以上であることが好ましく、より好ましくは17 mN以上、さらに好ましくは19 mN以上であり、溶融張力の上限は、例えば170 mN以下又は120 mN以下である。

当該溶融張力は、例えばキャピラリーレオメーターを所定条件下（キャピラリー長10 mm、キャピラリー径1 mm、温度270℃、剪断速度243 s⁻¹、引取最大速度200 m/min、引取開始速度10 m/min、又は引取速度100 m/min（一定）、引取時間90秒）で使用するにより、求めることができる。

[0058] 本発明のポリエステル樹脂は、溶融時の剪断速度2000 s⁻¹で、温度が250℃以上で高くなる程、溶融粘度が低下する性質を有する。

本発明において、溶融押出時のメルトフラクチャーの発生を抑制する等の観点から、溶融粘度は、温度270℃、剪断速度30 s⁻¹で、26000 dPa・s以上、温度270℃、剪断速度2000 s⁻¹で、6500 dPa・s以下であることが好ましい。本発明のポリエステル樹脂は、溶融時の高温下でチキソトロピー性を示すものであり、メルトフラクチャーの発生を抑えることができ、良好な成形性をもたらす。

[0059] 溶融粘度は、温度270℃、剪断速度30 s⁻¹で、26000 dPa・s以上であることが好ましく、より好ましくは28000 dPa・s以上、さらに好ましくは30000 dPa・s以上、溶融粘度の上限は、例えば50000 dPa・s以下又は45000 dPa・s以下である。

[0060] 溶融粘度は、例えばJIS K7199に基づいて測定することができる。

溶融粘度は、温度 270°C 、剪断速度 2000 s^{-1} で、 $6500\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $6300\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以下、さらに好ましくは $6200\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、溶融粘度の下限は、例えば $5500\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上である。

[0061] 溶融粘度は、例えばキャピラリーレオメーターを所定条件（キャピラリー長 10 mm 、キャピラリー径 1 mm 、温度 270°C 、剪断速度 30 s^{-1} 又は 2000 s^{-1} ）で使用して求めることができる。

[0062] 本発明のポリエステル樹脂は、耐熱性の観点から、所定の耐熱酸化分解パラメーター（TOD）、所定の耐熱分解パラメーター（TD）を有してもよい。ポリエステルの耐熱酸化分解パラメーター（TOD）は、 0.390 以下であることが好ましい。TODは、下記実施例の項目に記載の方法により算出できる。TODは、 0.385 以下がより好ましく、 0.380 以下がさらに好ましく、 0.375 以下が特に好ましく、 0.370 以下が最も好ましい。当該TODの下限は、例えば 0.010 以上又は 0.020 以上である。当該TODが 0.390 超であると、ドロウダウン時の成形性が低下する傾向にある。

また、ポリエステルの耐熱分解パラメーター（TD）は、 0.55 以下であることが好ましい。TDは、下記実施例の項目に記載の方法により算出できる。TDは、 0.54 以下がより好ましく、 0.53 以下がさらに好ましく、 0.52 以下が特に好ましく、 0.50 以下が最も好ましい。当該TDの下限は、例えば 0.18 以上又は 0.20 以上である。当該TDが 0.50 超であると、ドロウダウン時の成形性が低下する傾向にある。

[0063] 本発明のポリエステル樹脂には、有機系、無機系、及び有機金属系のトナー、ならびに蛍光増白剤等の添加剤を含んでもよい。これら添加剤を一種もしくは二種以上含有することによって、ポリエステルの黄み等の着色をさらに優れたレベルにまで抑えることができる。また他の任意の重合体や制電剤、消泡剤、染色性改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、安定剤、酸化防止剤、その他の添加剤が含有されていてもよい。酸化防止剤とし

ては、芳香族アミン系、フェノール系等の酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、硫黄系、アミン系等の安定剤が使用可能である。

[0064] また、ポリエステル樹脂は、前記のようにして溶融重縮合工程を終了したあと溶融状態のままで、あるいは、さらに固相重合などの処理を終了したあと、チップ状態で、直接成形工程に導入して成形体とすることもできる。また、溶融重縮合ポリマーの製造工程の任意の反応器や輸送配管に所定量の添加物、例えば、結晶化特性改良剤、アルデヒド低減剤、着色改良剤、安定剤等を添加し、目的とする特性を持つように溶融重縮合したあと、そのままか、あるいは、さらに固相重合などの処理を終了したあと、直接成形工程に導入して成形体とすることもできる。

[0065] 本発明のポリエステル樹脂から作製されるポリエステル樹脂成形品は、所定の三次元粗さの中心面平均（S R a）を有していてもよい。ポリエステル樹脂成形品のS R aは、好ましくは0.15 μm 未満であり、より好ましくは0.14 μm 以下、さらに好ましくは0.13 μm 以下、さらにより好ましくは0.12 μm 以下であり、好ましくは0.01 μm 以上又は0.02 μm 以上である。

係る三次元粗さの中心面平均（S R a）は、例えば表面粗さ測定器（微細形状測定器、小坂研究所製 サーフコーダET4000A）を使用して求めることができる。

[0066] 2. ポリエステル樹脂の製造方法

本発明のポリエステル樹脂は、従来公知の方法で製造することができる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコール及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、減圧下に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及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、減圧下に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。固相重合前の結晶化促進のため、溶融重合ポリエステルを吸湿させたあと加熱結晶化させたり、また水蒸気を直接ポリエステルチップに吹きつけて加熱結晶化させたりしてもよい。

式（１）で表される化合物の添加方法に関しては重合時に添加することが好ましい。

式（１）で表される化合物は添加時に分散して添加してもよい。

[0067] 前記重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、エステル化反応、あるいはエステル交換反応は１段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。重縮合反応は１段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。固相重合反応は、重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

以下、ポリエステル樹脂としてPETを例にして連続式の好ましい製造方法の一例について説明する。

[0068] エステル化反応は、１～３個のエステル化反応器を直列に連結した多段式装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第１段目のエステル化反応の温度は好ましくは $240\sim 270^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $245\sim 265^{\circ}\text{C}$ 、圧力は好ましくは $0.2\sim 3\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、より好ましくは $0.5\sim 2\text{ kg/cm}^2\text{G}$ である。最終段目のエステル化反応の温度は通常 $250\sim 290^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $255\sim 275^{\circ}\text{C}$ であり、圧力は通常 $0\sim 1.5\text{ kg/cm}^2\text{G}$ 、好ましくは $0\sim 1.3\text{ kg/cm}^2\text{G}$ である。３段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は、上記第１段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。これらのエステル化反応の反応率の上昇は、それぞれの段階で滑らかに分配されることが好ましい。最終的にはエステル化反応率は好ましくは 90% 以上、より好ましくは 93% 以上に達することが望ましい。これらのエステル化反応により分子量 5

00～5000程度の低次縮合物が得られる。

[0069] 上記エステル化反応は原料としてテレフタル酸を用いる場合は、テレフタル酸の酸としての触媒作用により無触媒でも反応させることができるが、重縮合触媒の共存下を実施してもよい。

[0070] また、トリエチルアミン、トリー n ーブチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ n ーブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム等の水酸化第4級アンモニウム及び炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム等の塩基性化合物を少量添加して重縮合すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準（全ジオール成分に対して5モル%以下）に保持できるので好ましい。

[0071] 次に、エステル交換反応によって低重合体を製造する場合は、テレフタル酸ジメチル1モルに対して好ましくは1.1～3.0モル、より好ましくは1.2～2.5モルのエチレングリコールが含まれた溶液を調製し、これをエステル交換反応工程に連続的に供給する。

[0072] エステル交換反応は、1～2個のエステル交換反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還留する条件下で、反応によって生成したメタノールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル交換反応の温度は好ましくは180～250℃、より好ましくは200～240℃である。最終段目のエステル交換反応の温度は通常230～270℃、好ましくは240～265℃であり、エステル交換触媒として、Zn、Cd、Mg、Mn、Co、Ca、Ba等の脂肪酸塩、炭酸塩やPb、Zn、Sb、Ge酸化物等を用いてもよい。これらのエステル交換反応により分子量約200～500程度の低次縮合物が得られる。

[0073] 次いで得られた低次縮合物は多段階の液相縮重合工程に供給される。重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度は好ましくは250～290℃、より好ましくは260～280℃であり、圧力は好ましくは500～2

0 Torr、より好ましくは200～30 Torrで、最終段階の重縮合反応の温度は好ましくは265～300℃、より好ましくは275～295℃であり、圧力は好ましくは10～0.1 Torr、より好ましくは5～0.5 Torrである。3段階以上で実施する場合には、中間段階の重縮合反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。これらの重縮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であることが好ましい。

[0074] このようにして得られた重縮合されたポリエステル樹脂は次に固相重合される。前記のポリエステル樹脂を従来公知の方法によって固相重合する。まず固相重合に供される前記のポリエステル樹脂は、不活性ガス下又は減圧下、或いは水蒸気又は水蒸気含有不活性ガス雰囲気下において、例えば100～190℃の温度で1～5時間加熱して予備結晶化される。次いで不活性ガス雰囲気下又は減圧下に190～230℃の温度で1～50時間の固相重合を行う。

[0075] 本発明で使用する触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応及びエステル交換反応でも触媒活性を有する。例えば、テレフタル酸ジメチル等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等のグリコールとのエステル交換反応の際に触媒を用いることもできる。また、本発明で 사용되는触媒は、熔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しており、いずれの方法によってもポリエステル樹脂を製造することが可能である。

[0076] 本発明で使用する重合触媒は、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、エステル交換反応の開始前、反応途中の任意の段階、重縮合反応の開始直前、又は重縮合反応途中の任意の段階で反応系に添加できる。特に、アルミニウム又はアルミニウム化合物は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

[0077] 本発明で 사용되는リン化合物以外の重合触媒の添加方法は、粉末状ないしはニート状での添加であってもよいし、エチレングリコール等の溶媒のス

ラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。また、アルミニウム又はアルミニウム化合物あるいはリン化合物と他の成分とを予め混合した混合物として添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、アルミニウム又はアルミニウム化合物あるいはリン化合物と他の成分を同じ添加時期に重合系に添加してもよく、それぞれの成分を別々の添加時期に添加してもよい。また、触媒の全量を一度に添加しても、複数回に分けて添加してもよい。

[0078] 本発明のポリエステル樹脂は、重縮合、固相重合した後、ブロー成形（好ましくはダイレクトブロー成形）に供されることが好ましい。耐熱性ボトルのブロー成形では一般にはプリフォームと呼ばれる有底の前駆体を作製し、このプリフォームを金型内でブロー延伸し、さらにヒートセットされてもよい。プリフォームの製造は、圧縮成形、射出成形等の方法が用いられる。射出成形を例にすると、260～350℃に加熱溶融し、プリフォームの金型内に射出することでプリフォームを得ることができる。通常、プリフォームは肉厚の試験管状の形状で底部にゲート部を持ち、口栓部にはキャップ用のスクリューが刻まれている。

[0079] 耐熱性ボトルでは得られたプリフォームの口栓部を結晶化させてもよい。結晶化させることで高温の内容物を充填する場合であっても、口栓部が変形することを防ぐことができる。口栓部の結晶化は好ましくは130～200℃、より好ましくは140～190℃に加熱して行う。加熱方法としては、赤外線ヒーター、熱風、誘導加熱、オイルバスへの浸漬など用いることができ、赤外線ヒーターを用いることが生産性の面などから好ましい。なお、口栓部の加熱結晶化はブロー成形後でもよい。

[0080] プリフォームを加熱し、このプリフォームをボトル長さ方向（縦方向）に延伸すると共に周方向にブロー成形してボトルを得る。長さ方向には通常棒状の延伸ロッドで延伸され、周方向には空気、窒素等の加圧ガスを用いる。加圧ガスは1～10MPaが好ましい。延伸ロッドを挿入しながら加圧ガスを吹き込み、長さ方向と周方向の同時に延伸する方法が好ましいが、長さ方

向に延伸した後、周方向に延伸してもよい。加熱は赤外線ヒーター、熱風、誘導加熱等が用いられる。加熱温度は通常80～130℃であり、好ましくは90～120℃である。

[0081] ボトル長さ方向の延伸倍率の下限は好ましくは1.5倍であり、より好ましくは2倍である。上記未満であると延伸むらとなることがある。ボトル長さ方向の延伸倍率の上限は好ましくは6倍であり、より好ましくは5倍であり、さらに好ましくは4倍である。上記を超えると破れ等が起こりやすくなる。

[0082] ボトル周方向の延伸倍率の下限は好ましくは2倍であり、より好ましくは2.5倍である。上記未満であると延伸むらとなることがある。ボトル周方向の延伸倍率の上限は好ましくは6倍であり、より好ましくは5倍であり、さらに好ましくは4倍である。上記を超えると破れ等が起こりやすくなる。

[0083] ブロー成形の後引き続き同一金型内でヒートセットする場合、ブロー成形の金型温度の下限は好ましくは80℃であり、より好ましくは120℃であり、さらに好ましくは130℃であり、最も好ましくは140℃である。上記未満であると後に行われるヒートセットで十分な結晶促進が行われず耐熱性が不足したり、ヒートセット時間を長く取る必要があり生産性低下となったりすることがある。

[0084] 金型温度の上限は、好ましくは350℃であり、より好ましくは340℃であり、さらに好ましくは330℃、特に好ましくは320℃であり、金型温度の下限は、好ましくは280℃であり、より好ましくは290℃であり、さらに好ましくは300℃である。

本発明のポリエステル樹脂は、溶融時に高温になる程、溶融張力が低下する性質を有することから、金型温度を高くする場合、溶融張力は、金型とポリエステル樹脂との接触時に低下してメルトフラクチャーの発生が低減される一方で、金型から吐出した後は、溶融張力が高くなってドロダウンの発生が低減されることになる。

[0085] ブロー成形されたボトルは引き続き金型内でヒートセットされる。ヒート

セット時間の下限は好ましくは0.5秒であり、より好ましくは1秒であり、さらに好ましくは1.5秒である。上記未満であると十分な結晶促進が行われず耐熱性が不十分となることがある。ヒートセット時間の上限は好ましくは1.5秒であり、より好ましくは10秒であり、さらに好ましくは5秒である。長時間のヒートセット時間は生産性が劣るだけでなく、ロータリー式のブロー成形機の場合は金型を多く揃える必要があり、装置が大型になると経済性に劣ることがある。なお、金型内でのヒートセットの後、さらに赤外線、熱風、誘導加熱等で加熱して追加ヒートセットを行ってもよい。

[0086] また、ブロー成形を5～50℃の金型内で行い、引き続き加熱金型内でヒートセットする方法も可能である。この場合、ヒートセット金型の温度は上記の場合の金型温度と同様である。

[0087] ブロー成形の装置は一つの金型を備えたものであってもよいが、量産する場合は、複数の金型を備え、これら金型が、加熱したプリフォームを金型にセットする場所、延伸する場所、ヒートセットする場所、ボトルを排出する場所を順次移動していく方式のものが好ましい。

なお、上記では冷却されたプリフォームを再加熱するコールドパリソン法を説明したが、プリフォームを完全に冷却しないでブロー成形を行うホットパリソン法も可能である。

[0088] 成形するボトルの容量は、200mL～6Lであることが好ましく、300mL～2Lであることがより好ましい。ボトル胴部の形状は円形、四角形（角部をカットした形状を含む）、六角形等の任意の形状が可能である。

[0089] 本発明のポリエステル樹脂は、ブロー成形（好ましくはダイレクトブロー成形）に供され、化粧品、洗剤、飲料等の容器（例えばボトル）に好適に使用される。

実施例

[0090] 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。

[0091] ポリエステル樹脂の固有粘度 η_{sp}/C の測定

パラクロロフェノール／テトラクロロエタン（3／1：重量比）混合溶媒にポリエステル樹脂を溶解し、オストワルド粘度計を用いて30℃で測定した。

[0092] ポリエステル樹脂の組成の測定

ポリエステル樹脂の組成は、重クロロホルム溶媒中でRUKER製AVANCE 500フーリエ変換核磁気共鳴装置を用いて、¹H-NMR分析を行い、その積分比より決定した。

[0093] ポリエステル樹脂の融点の測定

ポリエステル樹脂5mgをアルミニウム製サンプルパンに入れて密封し、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）製示差走査熱量分析計（DSC）DSC-Q100を用いて、300℃まで、昇温速度20℃／分にて測定し、融解熱の最大ピーク温度を結晶融点として求めた。

[0094] ゲルの評価

（1）中空成形体の成形

ポリエステル樹脂を、脱湿空気を用いた乾燥機で乾燥し、名機製作所製M-150C-DM型射出成形機により樹脂温度290℃でプリフォームを成形した。このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させ、予備成形体とした。次にこの予備成形体をCORPOPLAST社製のLB-01E成形機で二軸延伸ブローし、引き続き約150℃に設定した金型内で約5秒間熱固定し、容量が1500ccの容器（中空成形体）を成形した。延伸温度は100℃にコントロールした。

（2）中空成形体の外観（ゲル異物の確認）

前記の中空成形体100本を目視で観察し、下記のように評価した。

○：透明で外観問題なし

△～○：中空成形体100本あたりゲル異物のボトルが1本目視で確認出来る

△：中空成形体100本あたりゲル異物のボトルが2本目視で確認出来る

×：中空成形体100本あたりゲル異物のボトルが3本以上目視で確認出来る

る

[0095] 溶融張力の測定

ポリエステル樹脂の成形時に以下の装置及び条件で溶融張力を測定した。

キャピラリーレオメーター(東洋精機製作所)

温度：270℃

キャピラリー長：10mm

キャピラリー径：1mm

せん断速度：243 s⁻¹

引取最大速度：200m/min

引取開始速度：10m/min

或いは引取速度：100m/min (一定)

引取時間：90sec

[0096] 溶融粘度の測定

ポリエステル樹脂の成形時に以下の装置及び条件で溶融張力を測定した。

キャピラリーレオメーター(東洋精機製作所)

キャピラリー長：10mm

キャピラリー径：1mm

温度：270℃

せん断速度：30 s⁻¹又は2000 s⁻¹

[0097] 酸価(末端カルボキシル基濃度(単位：eq/ton、酸価として表す))
の測定

ベンジルアルコール25mlにポリエステル樹脂を0.5g溶解し、0.01mol/l水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液を使用して滴定した。使用した指示薬は、フェノールフタレイン0.10gをエタノール50mlおよび水50mlの混合液に溶解した溶液であった。

[0098] ポリエステル樹脂中のアルミニウム原子、リン原子、ゲルマニウム原子、チタン原子の量の測定

厚みが5mm、内径50mmのステンレス製円形リング中でポリエステル

樹脂を融点 + 20℃ に加熱して溶融させ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 で表示した。なお量の決定の際には予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。

[0099] 異型押し成形（成形性（ドローダウン）、機械的特性、表面平滑性、透明性の評価）

ポリエステル樹脂をシリンダー温度 270℃ に設定し、単軸押し機（L/D = 30、フルフライトスクリー、スクリー径 50mm）にダイリップを取り付け、次に冷却水槽の先端に異形押し製品の最終寸法を決定するサイジング金型を取り付け、水槽を経由して、引取機を装備した異形押し成形設備により成形し、その成形時のドローダウンと成形品の機械的特性、表面平滑性、透明性を以下の基準に従って評価した。結果を表 2 に示す。

[0100] 成形性（ドローダウン）の評価

ドローダウンを以下の基準で評価した。

- ◎：成形時にポリエステル樹脂のたれが全く生じずに、形状保持している
- ：成形時にポリエステル樹脂のわずかなたれが生じる
- △：成形時にポリエステル樹脂のたれが生じて安定して量産できない
- ×：成形時にポリエステル樹脂のたれによりダイリップからサイジング金型へ樹脂を通すことができない

[0101] 成形品の機械的特性（強度）の評価

ポリエステル樹脂成形品を 180° 折曲げて以下の基準で評価した。

- ：50 倍のルーペで観察しひび割れなし
- △：目視でひび割れないが、50 倍のルーペで観察しひび割れ有り
- ×：目視でひび割れ有り

[0102] 表面平滑性の評価

ポリエステル樹脂成形品の外側表面凹凸状態を *kosaka Laboratory* 製サーフコーダー Et4000A を用いて測定し、三次元粗さの中心面平均（S Ra）により以下の基準で比較した。

- ◎：S Ra が 0.10 μm 未満

○：S R a が 0.10 μ m 以上 0.12 μ m 未満

△～○：S R a が 0.12 μ m 以上 0.14 μ m 未満

△：S R a が 0.14 μ m 以上 0.15 μ m 未満

×：S R a が 0.15 μ m 以上

[0103] 透明性の評価

肉厚 7 mm の成形板を下記の条件にて成形した。

ヤマト科学製真空乾燥器 D P 6 1 型を用いて予め減圧乾燥したポリエステル樹脂を用い、成形中に吸湿を防止するために、成形材料ホッパー内は乾燥不活性ガス（窒素ガス）パージを行った。M-150C-DM 射出成形機による可塑化条件としては、フィードスクリュウ回転数 = 70%、スクリュウ回転数 = 120 rpm、背圧 0.5 MPa、シリンダー温度はホッパー直下から順に 45℃、250℃、以降ノズルを含め 290℃に設定した。射出条件は射出速度及び保圧速度は 20%、また成形品重量が 1.46 ± 0.2 g になるように射出圧力及び保圧を調整し、その際保圧は射出圧力に対して 0.5 MPa 低く調整した。射出時間、保圧時間はそれぞれ上限を 10 秒、7 秒、冷却時間は 50 秒に設定し、成形品取出時間も含めた全体のサイクルタイムは概ね 75 秒程度である。金型には常時、水温 10℃の冷却水を導入し温度調節するが、成形安定時の金型表面温度は 22℃前後である。評価用の成形板は、成形材料導入し樹脂置換を行った後、成形開始から 11～18 ショット目の安定した成形板の中から任意に選ぶものとした。

成形板の H A Z E を、日本電色（株）製ヘイズメーター、model ND H 2000 で測定し、透明性を下記基準で評価した。

◎：H A Z E が 5% 未満

○：H A Z E が 5% 以上 8% 未満

△～○：H A Z E が 8% 以上 10% 未満

×：H A Z E が 10% 以上

[0104] 熱酸化安定性（耐熱酸化分解パラメーター（TOD））の評価

ポリエステル樹脂のレジンチップ（[IV]_i）を冷凍粉碎して 20 メッシ

ユ以下の粉末にした。この粉末を130℃で12時間真空乾燥し、粉末300mgを内径約8mm、長さ約140mmのガラス試験管に入れ70℃で12時間真空乾燥した。次いで、シリカゲルを入れた乾燥管を試験管上部につけて乾燥した空気下で、200℃の硝酸塩バスに浸漬して15分間加熱した後の $[IV]_{f1}$ を測定した。TODは、下記のように求めた。ただし、 $[IV]_i$ および $[IV]_{f1}$ はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV(dL/g)を指す。冷凍粉碎は、フリーザーミル（米国スペックス社製、6750型）を用いて行った。専用セルに約2gのレジenchippと専用のインパクトターを入れた後、セルを装置にセットし液体窒素を装置に充填して約10分間保持し、次いでRATE10（インパクトターが1秒間に約20回前後する）で5分間粉碎を行った。

$$TOD = 0.245 \{ [IV]_{f1}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

ポリエステル樹脂のTODは、値が小さい方が、熱酸化安定性が高いことを表す。

[0105] 熱安定性（耐熱分解パラメーター（TD））の評価

乾燥したポリエステル樹脂のチップ3gをガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で280℃のオイルバスに120分浸漬させ溶融させた。加熱した後の $[IV]_{f1}$ を測定した。TDは、下記のように求めた。ただし、 $[IV]_i$ および $[IV]_{f1}$ はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV(dL/g)を指す。

$$TD = 0.245 \{ [IV]_{f1}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

ポリエステル樹脂のTDは、値が小さい方が、熱安定性が高いことを表す。

[0106] 合成例1～6（式（I）で表される化合物（分岐剤）の調製）

式（I）で表される化合物は、特許文献1～3、米国特許出願第09/354350号及び米国特許出願第09/614402号の記載を参照して、2ガロンのフリーラジカル連続式重合反応器系内で調製した。合成例1～6で得られた式（I）で表される化合物の組成及び重量平均分子量を下記の表

1 に示す。

なお、式 (1) で表される化合物の重量平均分子量は、標準ポリスチレン換算のGPCにより算出した。具体的には、式 (1) で表される化合物の試料 4 mg を秤量し、4 ml のクロロホルムとイソフルオロイソプロパノールの混合溶媒 (60/40 体積%) に溶解後、0.2 μ m のメンブレンフィルターでろ過し、得られた試料溶液をGPCで測定し、標準ポリスチレンに換算して重量平均分子量を求めた。

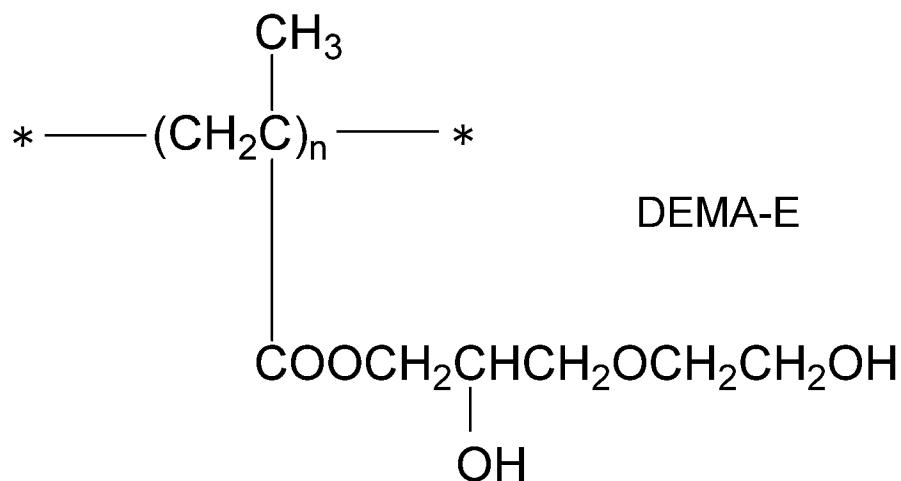
[0107] また、式 (1) で表される化合物の l、m、n は、 ^1H -NMR、及び ^{13}C -NMR分析により求めた。

すなわち、l、m、n は、平均個数として小数点以下一桁を四捨五入して整数で表した。具体的には、式 (1) で表される化合物の試料を ^1H -NMRでは重水素化クロロホルム/トリフルオロ酢酸混合溶媒 (体積比は 85/15)、 ^{13}C -NMRでは重水素化クロロホルムまたは重水素化クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール混合溶媒 (体積比は 1/1) に溶解後、フーリエ変換核磁気共鳴装置 (BRUKER製AVANCE NEO600) で、積算回数 50~200 回 (^1H -NMR)、10000 回 (^{13}C -NMR) の条件、室温で測定した。 ^1H -NMRと ^{13}C -NMRスペクトルにより、各成分の比率、末端に位置する成分の割合を算出し、l、m、n を求めた。

[0108] また、合成例で用いた式 (1) で表される化合物は、以下のメタクリルモノマー構成単位 (以下、DEMA-E 構成単位と略す) を有する (* は、他のモノマー構成単位 (例えばスチレン構成単位、メタクリル酸メチル構成単位) との結合手を表す)。例えば、このDEMA-E 構成単位を含む化合物は、メタクリル酸グリシジルを水で開環反応させジオールを付加して合成する方法やメタクリル酸にジオールを付加反応させて合成する方法等により得ることができる。更に、スチレンとグリシジルメタアクリレート及び/又はメタクリル酸メチルの共重合体は、特許文献 1~3、米国特許出願第 09/354350 号及び米国特許出願第 09/614402 号により合成した後、水で開環させジオールを付加して合成する方法等に供されてもよい。

[0109] < D E M A - E 構成単位 >

[化5]



[0110] 下記において使用した略号は、S T Y = スチレン、M M A = メタクリル酸
メチル、D E M A - E = 上記化学式のメタクリルモノマー構成単位である。

[0111] [表1]

合成例	組成	m	n	l	重量 平均分子量
1	STY	1			278
	DEMA-E		1		
2	STY	5			988
	DEMA-E		2		
3	STY	30			3816
	DEMA-E		4		
4	STY	57			7494
	DEMA-E		9		
5	STY	200			46900
	DEMA-E		150		
6	STY	57			7494
	DEMA-E		9		
	MMA			10	

[0112] 実施例 1

攪拌機、温度計、流出用冷却器を装備した 10 リットルの圧力容器にテレフタル酸（三井化学製）2432 g、エチレングリコール（日本触媒製）1772 g、ビスフェノール A-E O 付加物（三洋化成工業製 BPE-20F）234 g、トリエチルアミン（ナカライテスク製）4 g を仕込み、0.35 MPa 加圧下、240℃で 3.0 時間エステル化を実施した。得られるポリエステル樹脂のアルコール成分 100 質量%に対して、合成例 1 で得られた式 (1) で表される化合物を 0.2 質量%となるよう、流速を制御しつつ連続的に添加し、段階的に反応を進行させた。

[0113] ポリエステル樹脂の質量に対して、重縮合触媒として酢酸アルミニウムをアルミニウム原子として 30 ppm と Irgamod 295（BASF 製）をリン原子として 72 ppm を加え、次いで、ソルベントブルー 45（クラリアント製）をポリエステル樹脂に対して 1 ppm 添加し、窒素雰囲気下、常圧にて 260℃で 5 分間攪拌した。その後、60 分間かけて 280℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて 13.3 Pa（0.1 Torr）として、さらに 280℃、13.3 Pa で重縮合反応を実施した。放圧に続き、微加圧下のレジンを冷水にストランド状に吐出して急冷し、その後 20 秒間冷水中で保持した後、カティングして長さ約 3 mm、直径約 2 mm のシリンダー形状のペレットを得た。

[0114] 熔融重合で得られたポリエステルペレットを、減圧乾燥（13.3 Pa 以下、80℃、12 時間）した後、引き続き結晶化処理（13.3 Pa 以下、130℃、3 時間、さらに、13.3 Pa 以下、160℃、3 時間）を行った。放冷後のこのポリエステルペレットを固相重合反応器内で、系内を 13.3 Pa 以下、200℃～220℃に保ちながら固相重合を行い、IV が 1.11 dl/g のポリエステルペレットを得た。ポリエステル樹脂のジオール成分は、エチレングリコール 95 モル%に対し、ビスフェノール A-E O 付加物 5 モル%の比率であった。各評価の結果を表 2 に記す。

[0115] 実施例 2

実施例 1 において、合成例 1 で得られた式 (I) で表される化合物の添加量を 0.001 質量%に変更し、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0116] 実施例 3

実施例 1 において、合成例 1 で得られた式 (I) で表される化合物の添加量を 4 質量%に変更し、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0117] 実施例 4

実施例 1 において、合成例 1 で得られた式 (I) で表される化合物を合成例 2 で得られた式 (I) で表される化合物に変更し、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0118] 実施例 5

実施例 1 において、合成例 1 で得られた式 (I) で表される化合物を合成例 3 で得られた式 (I) で表される化合物に変更し、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0119] 実施例 6

実施例 1 において、合成例 1 で得られた式 (I) で表される化合物を合成例 4 で得られた式 (I) で表される化合物に変更し、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0120] 実施例 7

実施例 1 において、合成例 1 で得られた式 (I) で表される化合物を合成例 5 で得られた式 (I) で表される化合物に変更し、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0121] 実施例 8

実施例 1 において、合成例 1 で得られた式 (I) で表される化合物を合成例 6 で得られた式 (I) で表される化合物に変更し、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0122] 実施例 9

実施例 1 において、エステル化の時間を 1.5 時間に変更する以外は、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0123] 実施例 1 0

実施例 1 において、エチレングリコールの仕込み量を 1002 g に、エステル化の時間を 1.0 時間に変更する以外は、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0124] 実施例 1 1

実施例 1 において、重縮合触媒として二酸化ゲルマニウムをポリエステル樹脂の質量に対してゲルマニウム原子 100 ppm となるよう、トリエチルリン酸をポリエステル樹脂の質量に対してリン原子 30 ppm となるように変更する以外は、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0125] 実施例 1 2

実施例 1 において、重縮合触媒としてテトラブチルチタンをポリエステル樹脂の質量に対してチタン原子 10 ppm となるよう、トリエチルリン酸をポリエステル樹脂の質量に対してリン原子 100 ppm となるように変更する以外は、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0126] 実施例 1 3

実施例 1 において、ポリエステル樹脂のジオール成分が、エチレングリコール 98 モル% に対し、ビスフェノール A-E O 付加物 2 モル% の比率になるよう、仕込み量を変更する以外は、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0127] 実施例 1 4

実施例 1 において、ポリエステル樹脂のジオール成分が、エチレングリコール 85 モル% に対し、ビスフェノール A-E O 付加物 15 モル% の比率になるよう、仕込み量を変更する以外は、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0128] 比較例 1

実施例 1 において、式 (1) で表される化合物を添加せずに、重縮合触媒として、二酸化ゲルマニウムをポリエステル樹脂の質量に対してゲルマニウム原子 100 ppm となるように、トリエチルリン酸をポリエステル樹脂の質量に対してリン原子 30 ppm となるように変更する以外は、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0129] 比較例 2

実施例 1 において、合成例 1 で得られた式 (1) で表される化合物の添加量を 0.0001 質量%に変更し、重縮合触媒として、二酸化ゲルマニウムをポリエステル樹脂の質量に対してゲルマニウム原子 100 ppm となるように、トリエチルリン酸をポリエステル樹脂の質量に対してリン原子 30 ppm となるように変更する以外は、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0130] 比較例 3

実施例 1 において、合成例 1 で得られた式 (1) で表される化合物の添加量を 6 質量%に変更し、重縮合触媒として、二酸化ゲルマニウムをポリエステル樹脂の質量に対してゲルマニウム原子 100 ppm となるように、トリエチルリン酸をポリエステル樹脂の質量に対してリン原子 30 ppm となるように変更する以外は、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0131] 比較例 4

実施例 1 において、重縮合触媒として、二酸化ゲルマニウムをポリエステル樹脂の質量に対してゲルマニウム原子 100 ppm となるように、トリエチルリン酸をポリエステル樹脂の質量に対してリン原子 30 ppm となるように変更し、更にポリエステル樹脂のジオール成分が、エチレングリコール 99 モル%に対し、ビスフェノール A-EO 付加物 1 モル%の比率になるよう、仕込み量を変更する以外は、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0132] 比較例 5

実施例 1 において、重縮合触媒として、二酸化ゲルマニウムをポリエステル樹脂の質量に対してゲルマニウム原子 100 ppm となるように、トリエチルリン酸をポリエステル樹脂の質量に対してリン原子 30 ppm となるように変更し、更にポリエステル樹脂のジオール成分が、エチレングリコール 84 モル%に対し、ビスフェノール A-E O 付加物 16 モル%の比率になるよう、仕込み量を変更する以外は、実施例 1 と同条件で重合を行い、ポリエステルペレットを得た。

[0133]

[表2]

		ポリエステル樹脂										溶融粘度特性				成形品			
		IV	酸価 eq./ton	ビス-A-EO モル%	触媒	分岐剤		融点 °C	TD %	TOD %	引取速度 m./min	溶解速度 mN	ドロ- ダウン	強度	平滑性	透明性	ゲル		
						種類	wt%												
	実施例1	1.11	15	5	Al/P	合成例1	0.2	240	0.44	0.016	100	39.9	○	○	○	◎	○		
	実施例2	1.17	20	5	Al/P	合成例1	0.001	240	0.48	0.015	100	16.7	○	○	○	◎	○		
	実施例3	1.20	20	5	Al/P	合成例1	4	240	0.21	0.010	100	50.3	◎	○	○	◎	△～○		
	実施例4	1.20	18	5	Al/P	合成例2	0.2	240	0.41	0.016	100	38.8	○	○	○	◎	○		
	実施例5	1.15	19	5	Al/P	合成例3	0.2	240	0.41	0.016	100	41.0	○	○	○	◎	○		
	実施例6	1.14	17	5	Al/P	合成例4	0.2	240	0.43	0.016	100	41.1	○	○	○	◎	○		
	実施例7	1.09	20	5	Al/P	合成例5	0.2	240	0.44	0.016	100	43.2	○	○	○	◎	○		
	実施例8	1.08	19	5	Al/P	合成例6	0.2	240	0.43	0.016	100	40.2	○	○	◎	◎	○		
	実施例9	1.18	45	5	Al/P	合成例1	0.2	239	0.47	0.020	100	40.1	○	○	△～○	○	△～○		
	実施例10	1.05	110	5	Al/P	合成例1	0.2	238	0.49	0.025	100	41.2	○	○	△	△～○	△		
	実施例11	1.18	30	5	Ge/P	合成例1	0.2	240	0.45	0.330	100	39.9	○	○	○	○	○		
	実施例12	1.18	31	5	Ti/P	合成例1	0.2	240	0.49	0.360	100	39.9	○	○	○	○	○		
	実施例13	1.17	15	2	Al/P	合成例1	0.2	255	0.45	0.150	100	41.1	○	○	○	△～○	○		
	実施例14	1.16	15	15	Al/P	合成例1	0.2	190	0.49	0.150	100	13.2	△	△	○	◎	○		
	比較例1	1.19	15	5	Ge/P	—	0	257	0.59	0.420	100	9.9	×	○	◎	○	○		
	比較例2	1.22	17	5	Ge/P	合成例1	0.0001	225	0.57	0.430	100	9.9	×	○	○	○	○		
	比較例3	1.11	18	5	Ge/P	合成例1	6	225	—	—	—	—	—	—	—	—	×		
	比較例4	1.12	17	1	Ge/P	合成例1	0.2	260	0.25	0.430	100	38.8	○	○	○	×	○		
	比較例5	0.71	16	16	Ge/P	合成例1	0.2	185	0.55	0.450	100	12.0	×	×	◎	◎	○		

・ビス-A-EOは、ビスフェノールA-EO付加物である。
・比較例3は、ゲル化がひどく、各評価を実施しなかった。

[0134] なお、実施例1～14において、溶融粘度は、温度270℃、剪断速度30 s⁻¹で、26000 dPa・s以上、温度270℃、剪断速度2000 s⁻¹で、6500 dPa・s以下であった。

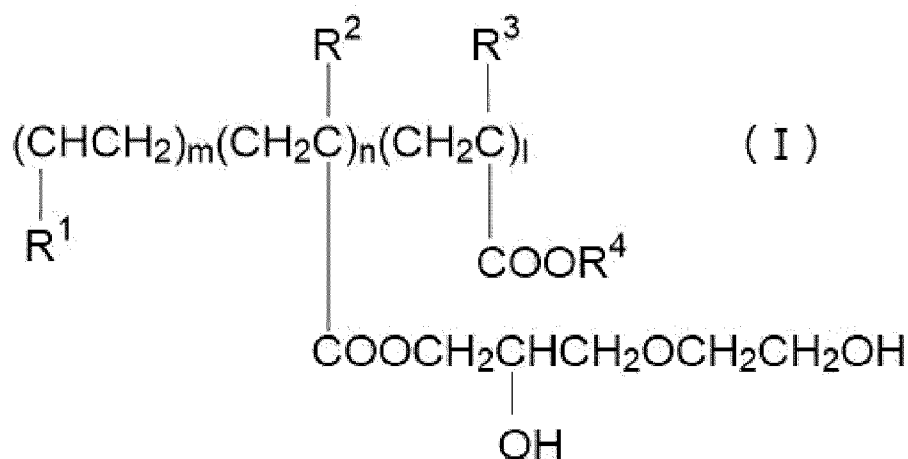
産業上の利用可能性

[0135] 本発明のポリエステル樹脂は、高い溶融張力を必要とされる押出し成形、異形押出し成形、ダイレクトブロー成形、インフレーション成形、インジェクションブロー成形、カレンダー加工成形における成形性の改良、および透明性を維持した機械的特性の改良を実現でき、産業界に大きく寄与することが期待される。

請求の範囲

[請求項1] ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、アルコール成分としてエチレングリコール、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物、及び下記式（I）で表される化合物を構成成分とし、テレフタル酸がジカルボン酸成分中、85～100mol%であり、エチレングリコール85～98mol%に対し、ビスフェノールA-エチレンオキサイド付加物2～15mol%の比率であり、下記式（I）で表される化合物は、アルコール成分100質量%中、0.001～5質量%であることを特徴とするポリエステル樹脂。

[化1]



（式中、m及びnはそれぞれ、1～1000の整数、lは0～1000の整数を示し、R¹は、炭素数6～20の芳香族炭化水素基を示し、R²、R³、R⁴はそれぞれ、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。）

[請求項2] 式（I）で表される化合物の重量平均分子量が200以上50万以下である請求項1に記載のポリエステル樹脂。

[請求項3] 溶融張力が、温度270℃、引取速度100m/min、剪断速度243s⁻¹で15mN以上である請求項1又は2のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

[請求項4] 溶融粘度が、温度 270°C 、剪断速度 30 s^{-1} で、 $26000\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以上、温度 270°C 、剪断速度 2000 s^{-1} で、 $6500\text{ dPa}\cdot\text{s}$ 以下である請求項1又は2のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/032421

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08G 63/668**(2006.01)i

FI: C08G63/668

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)

C08G63/668

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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 7-505419 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 15 June 1995 (1995-06-15) entire text	1-4
A	JP 2013-500355 A (BASF CORPORATION) 07 January 2013 (2013-01-07) entire text	1-4
A	JP 2015-25098 A (NIPPON ESTER CO LTD) 05 February 2015 (2015-02-05) entire text	1-4
P, A	WO 2022/131219 A1 (TOYO BOSEKI) 23 June 2022 (2022-06-23) entire text	1-4

☐ 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 September 2022

Date of mailing of the international search report

11 October 2022

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/032421

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	7-505419	A	15 June 1995	US 5494964 A entire text WO 1993/020129 A1 EP 633906 A1 KR 10-1995-0700955 A	
JP	2013-500355	A	07 January 2013	US 2012/0184678 A1 entire text WO 2011/011498 A2 EP 2456792 A2 KR 10-2012-0089238 A CN 102844336 A	
JP	2015-25098	A	05 February 2015	(Family: none)	
WO	2022/131219	A1	23 June 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 63/668(2006.01)i FI: C08G63/668		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08G63/668		
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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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 7-505419 A（ピーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト）15.06.1995 (1995 - 06 - 15) 全文	1-4
A	JP 2013-500355 A（バスフ コーポレーション）07.01.2013（2013 - 01 - 07） 全文	1-4
A	JP 2015-25098 A（日本エステル株式会社）05.02.2015（2015 - 02 - 05） 全文	1-4
P, A	WO 2022/131219 A1（東洋紡株式会社）23.06.2022（2022 - 06 - 23） 全文	1-4
☐ 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 28.09.2022	国際調査報告の発送日 11.10.2022	
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	

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/JP2022/032421

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	7-505419	A	15.06.1995	US	5494964	A	
				全文			
				WO	1993/020129	A1	
				EP	633906	A1	
				KR	10-1995-0700955	A	
JP	2013-500355	A	07.01.2013	US	2012/0184678	A1	
				全文			
				WO	2011/011498	A2	
				EP	2456792	A2	
				KR	10-2012-0089238	A	
				CN	102844336	A	
JP	2015-25098	A	05.02.2015	(ファミリーなし)			
WO	2022/131219	A1	23.06.2022	(ファミリーなし)			