



本発明は、カルボン酸成分とアルコール成分からなるポリエステル樹脂であって、全カルボン酸成分を１００モル％、全アルコール成分を１００モル％とした時、（Ａ）スルホン酸塩基を持たないジカルボン酸成分を５０～１００モル％、（Ｂ）スルホン酸塩基を持たないグリコール成分を５０～１００モル％、（Ｃ）エステル反応性官能基を１つ有するスルホン酸塩基含有モノマー成分を３～３０モル％、及び（Ｄ）三つ以上の官能基を持つ化合物成分を１～２０モル％含有し、かつ（Ｃ）成分と（Ｄ）成分の量比が特定の範囲であるポリエステル樹脂であり、水分散可能な程度までイオン性基を導入した場合でも、耐水性に優れるポリエステル樹脂である。

明 細 書

発明の名称： ポリエステル樹脂及びそれを用いてなる水分散体 技術分野

[0001] 本発明は、イオン性を付与した耐水性に優れるポリエステル樹脂及びポリエステル樹脂の水分散体に関する。

背景技術

[0002] これまで塗料、インキ、コーティング剤、接着剤および繊維製品や紙などの各種処理剤の分野で有機溶剤が多量に用いられていたが、近年、これら有機溶剤による環境汚染や、作業環境の悪化などが顕在化してきており、このため国内外問わず有機溶剤の排出規制が年々強化されている。このような流れを受け、有機溶剤の使用を減少する方策として、多くの用途で水性化の動きが高まっている。

[0003] 既にポリエステル樹脂を水に分散または可溶化させる方法としては、親水性の原料を共重合して分子骨格中に導入する方法、例えばスルホン酸金属塩基を含有する原料やポリアルキレングリコールまたは脂肪族カルボン酸を単独または合わせて共重合する方法などが知られている。しかしいずれの方法においても、水に対する溶解性または分散性を満足するためには多量の上記親水性原料の使用を必要とし、得られた皮膜の耐水性や強度の面で問題となることがあった。

[0004] 例えば、特許文献1では十分に水に分散させるためには、全酸成分に対して8mol%以上のスルホン酸金属塩基化合物と全グリコール成分に対して20mol%以上のポリエチレングリコールの使用が必要であることが記載されている。しかしこのポリエステル樹脂の場合、耐水性が劣る。すなわち、十分水に分散し得るということは、乾燥後形成される皮膜の耐水性が劣ることを意味する。この場合、皮膜が水と接すると接着強度が低下するばかりでなく、製品の耐擦過性なども低下するため、実用的であるとは言い難い。このように親水性と耐水性という相矛盾する性能を、共に満足するという問

題を克服しなければ実用的なものとならない。

[0005] その他にも、特許文献2に示されるように、スルホン酸金属塩基などのイオン性基をポリエステル樹脂に共重合した場合、耐水性を考慮して、その導入量をできるだけ最小限にしたとしても、皮膜形成後はそのまま親水性基が分子鎖中に残存することになる。そのため前述したように、乾燥、皮膜形成後に再度水分が吸着することが可能となり、結果として皮膜の耐水性を低下せしめる要因となる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特公昭47-40873号公報

特許文献2：特開平7-188423号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記従来の技術の課題を解決するためになされたものである。すなわち、本発明は、水分散可能な程度までイオン性基を導入した場合でも、耐水性に優れるポリエステル樹脂を提供できるものである。

課題を解決するための手段

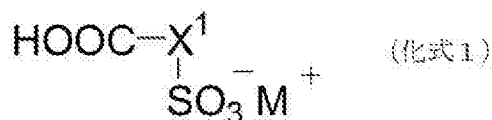
[0008] 本発明者は上記要因について検討したところ、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルに代表されるようなエステル反応性官能基を2つ以上有した成分を共重合した、ポリマー鎖中にスルホン酸金属塩基を含有する樹脂は、耐水性に劣ることが分かった。また、水への分散性を向上させる為には、スルホン酸金属塩基の共重合量を増加させることが有用であるが、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルに代表されるようなエステル反応性官能基を2つ以上有した成分を共重合した、ポリマー鎖中にスルホン酸金属塩基を含有する樹脂は、樹脂の熔融粘度が高く共重合量が制限されることが分かった。そこで本発明者は、上記課題を解決するため、鋭意検討を行なった結果、エステル反応性官能基を1つ有するスルホン酸塩基含有モノマーと三つ

以上の官能基を持つ化合物を併用することで樹脂末端にスルホン酸塩基を導入する方法を見出し、該樹脂が、水分散化可能であることを見出した。この方法では、樹脂の溶融粘度が高くなりすぎて、スルホン酸塩基含有化合物の共重合量が制限されることも無いことが分かった。

[0009] 本発明は以下の通りである。

[1] カルボン酸成分とアルコール成分からなるポリエステル樹脂であって、全カルボン酸成分を100モル%、全アルコール成分を100モル%とした時、(A) スルホン酸塩基を持たないジカルボン酸成分を50～100モル%、(B) スルホン酸塩基を持たないグリコール成分を50～100モル%、(C) 下記(化式1)で表されるカルボン酸成分(C1)及び下記(化式2)で表されるアルコール成分(C2)よりなる群から選ばれる少なくとも1種のスルホン酸塩基を含有する化合物成分を3～30モル%(ただし、(C1)は全カルボン酸成分100モル%に対して、(C2)は全アルコール成分100モル%に対して)、及び(D) 三つ以上の官能基を持つカルボン酸成分(D1)及び三つ以上の官能基を持つアルコール成分(D2)よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物成分を1～20モル%(ただし、(D1)は全カルボン酸成分100モル%に対して、(D2)は全アルコール成分100モル%に対して)含有し、かつ下記式(1)を満たすことを特徴とするポリエステル樹脂。

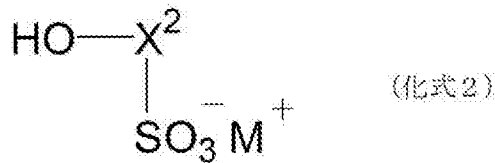
[0010] [化1]



[0011] [(化式1)中、X¹は炭素数6～20の2価の芳香族基又は炭素数1～8のアルキレン基を表し、M⁺は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンを表す。]

[0012]

[化2]



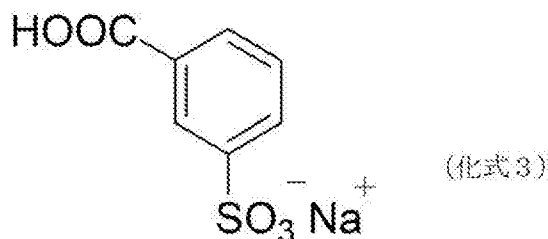
[0013] [(化式 2) 中、 X^2 は炭素数 6～20 の 2 価の芳香族基又は炭素数 1～8 のアルキレン基を表し、 M^+ は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンを表す。]

$$(\text{C}1 + \text{C}2) / (\text{D}1 + \text{D}2) = 1.5 \sim 7.0 \quad \cdots \text{式 (1)}$$

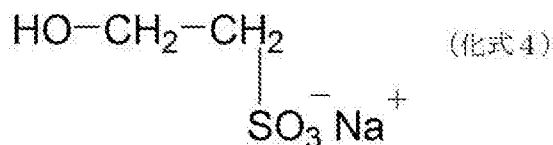
[C1、C2は、それぞれ (C1) 成分の含有量 (モル%)、(C2) 成分の含有量 (モル%) を表し、D1、D2は、それぞれ (D1) 成分の含有量 (モル%)、(D2) 成分の含有量 (モル%) を表す。]

[0014] [2] (C1) が下記 (化式 3) で表されるカルボン酸成分、(C2) が下記 (化式 4) で表されるアルコール成分であり、(D1) がトリメリット酸、(D2) がトリメチロールプロパンである請求項 1 に記載のポリエステル樹脂。

[0015] [化3]



[0016] [化4]



[0017] [3] (A) 成分が、芳香族ジカルボン酸である [1] または [2] に記載のポリエステル樹脂。

[4] 芳香族ジカルボン酸が、2,6-ナフタレンジカルボン酸およびテ

レフタル酸から選ばれる１種以上である〔３〕に記載のポリエステル樹脂。

〔５〕 〔１〕～〔４〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂を用いてなる水分散体。

発明の効果

[0018] 本発明のポリエステル樹脂は、耐水性に優れる。よって、屋外等の高温高湿下に長期間暴露される部材への適用が有用である。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の実施例で得られたポリエステル樹脂を核磁気共鳴装置で測定したチャート図である。

発明を実施するための形態

[0020] 耐水性を向上させる為には、樹脂鎖中（ポリマー鎖の末端でない部位）にスルホン酸塩基を含有しないことが重要である。しかし、水分散化を考えるとイオン性を付与することが必須である。

[0021] 本発明のポリエステル樹脂は、エステル反応性官能基を１つ有するスルホン酸塩基含有モノマー（（Ｃ）成分）と三つ以上の官能基を持つ化合物（（Ｄ）成分）を併用することで、樹脂末端にスルホン酸塩基を含有することを特徴とする。以下、特に記載のない場合、共重合量を表すモル％は、ポリエステル樹脂が、カルボン酸成分とアルコール成分からなり、全カルボン酸成分を１００モル％、全アルコール成分を１００モル％とした時のモル％を表す。三つ以上の官能基を持つカルボン酸成分（Ｄ１）及び三つ以上の官能基を持つアルコール成分（Ｄ２）よりなる群から選ばれる少なくとも１種の化合物成分を使用し、（化式１）で表されるカルボン酸成分（Ｃ１）及び／又は（化式２）で表されるアルコール成分（Ｃ２）を使用している為、本発明のポリエステル樹脂を構成する全カルボン酸成分量（モル％）と全アルコール成分量（モル％）が同じにならないことがある。全カルボン酸成分量（モル％）／全アルコール成分量（モル％）は、０．５５～１．８０の範囲となることが好ましい。

三つ以上の官能基を持つカルボン酸成分（Ｄ１）及び三つ以上の官能基を

持つアルコール成分（D 2）よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物成分を使用し、（化式 1）で表されるカルボン酸成分（C 1）を使用する場合、本発明のポリエステル樹脂を構成する全カルボン酸成分量（モル％）と全アルコール成分量（モル％）が同じにはならない。末端に（化式 1）で表されるカルボン酸成分（C 1）が存在する為、全カルボン酸成分量（モル％）／全アルコール成分量（モル％）は、1 を超える。この場合、全カルボン酸成分量（モル％）／全アルコール成分量（モル％）は、1.20～1.60 の範囲となることが好ましい。

[0022] エステル反応性官能基を 1 つ有するスルホン酸塩基含有モノマーは、末端封鎖剤として作用する為、得られるポリマーの重合度に依存するが、単独での使用では通常 2 モル％（全カルボン酸成分 100 モル％もしくは全アルコール成分 100 モル％に対して）程度しか共重合できず、この共重合量では水分散化できない。直鎖状の分子では、2 モル％より多く共重合しようとする、反応するポリマー末端がない為、未反応物として存在し、樹脂中に異物（モノマー）として存在する。

[0023] そこで水分散化をする為には、エステル反応性官能基を 1 つ有するスルホン酸塩基含有モノマー（（C）成分）と三つ以上の官能基を持つ化合物（（D）成分）を併用することが重要である。三つ以上の官能基を持つ化合物は、樹脂を分岐させ、反応可能な樹脂末端が増加し、結果として樹脂末端に共重合するエステル反応性官能基を 1 つ有するスルホン酸塩基含有モノマーが増加し、水分散化を可能とする。

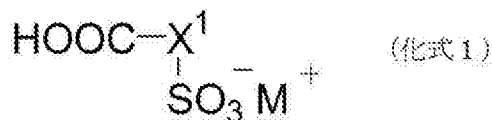
[0024] （C）成分の下記（化式 1）で表されるカルボン酸成分（C 1）について説明する。

（化式 1）のカルボン酸成分は、カルボン酸化合物だけでなく、炭素数 1～6 のアルキルエステル化合物も原料として使用可能である。分子内にエステル反応性官能基を 1 つ及びスルホン酸塩基を 1 つ以上有すれば特に制限はないが、（化式 1）中、X¹は炭素数 6～10 の 2 価の芳香族基が好ましく、中でも 2 価のベンゼン環であることがより好ましく、又は炭素数 2～6 のア

ルキレン基であることが好ましい。M⁺は金属イオンであることが好ましく、中でもナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンであることがより好ましく、ナトリウムイオンであることがさらに好ましい。具体的には、m-スルホ安息香酸ナトリウム、m-スルホ安息香酸カリウム、m-スルホ安息香酸リチウム、m-スルホ安息香酸テトラメチルアンモニウム、m-スルホ安息香酸テトラメチルホスホニウム、m-カルボキシメチル-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、m-カルボキシメチル-ベンゼンスルホン酸カリウム、m-カルボキシメチル-ベンゼンスルホン酸リチウム、o-スルホ安息香酸ナトリウム、o-スルホ安息香酸カリウム、o-スルホ安息香酸リチウム、o-カルボキシメチル-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、o-カルボキシメチル-ベンゼンスルホン酸カリウム、o-カルボキシメチル-ベンゼンスルホン酸リチウム、p-スルホ安息香酸ナトリウム、p-スルホ安息香酸カリウム、p-スルホ安息香酸リチウム、p-スルホ安息香酸テトラメチルアンモニウム、p-スルホ安息香酸テトラメチルホスホニウム、p-カルボキシメチル-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、p-カルボキシメチル-ベンゼンスルホン酸カリウム、p-カルボキシメチル-ベンゼンスルホン酸リチウム、2-カルボキシ-6-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-カルボキシ-6-ナフタレンスルホン酸カリウム、2-カルボキシ-6-ナフタレンスルホン酸リチウム、2-カルボキシメチル-6-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-カルボキシメチル-6-ナフタレンスルホン酸カリウム、2-カルボキシメチル-6-ナフタレンスルホン酸リチウム、2-カルボキシメチル-6-ナフタレンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、2-カルボキシメチル-6-ナフタレンスルホン酸テトラメチルホスホニウム、1-カルボキシ-3-プロパンスルホン酸ナトリウム、1-カルボキシ-4-ブタンスルホン酸ナトリウム、1-カルボキシ-5-ペンタンスルホン酸ナトリウム、1-カルボキシ-6-ヘキサンスルホン酸ナトリウム、1-カルボキシ-7-ヘプタンスルホン酸ナトリウム、1-カルボキシ-8-オクタンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。m-スルホ安息香酸ナトリウム、o-

スルホ安息香酸ナトリウム、p-スルホ安息香酸ナトリウムであることが好ましく、m-スルホ安息香酸ナトリウムが最も好ましい。

[0025] [化5]



[0026] [(化式1)中、X¹は炭素数6～20の2価の芳香族基又は炭素数1～8のアルキレン基を表し、M⁺は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンを表す。]

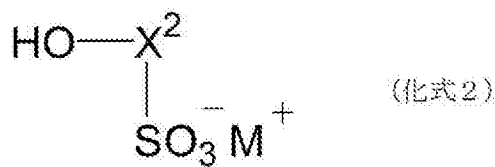
[0027] (C)成分の下記(化式2)で表されるアルコール成分(C2)について説明する。

(化式2)のアルコール成分は、アルコール化合物だけでなく、エステルと反応可能な求核攻撃官能基であるアミン化合物、チオール化合物も原料として使用可能である。また、ヒドロキシル基がアセトキシ基、エポキシ基、およびヒドロキシル基の水素が炭素数2～6のアルキル基である化合物も原料として使用可能である。分子内にエステル反応性官能基を1つ及びスルホン酸塩基を1つ以上有すれば特に制限はないが、(化式2)中、X¹は炭素数6～10の2価の芳香族基が好ましく、中でも2価のベンゼン環であることがより好ましく、又は炭素数2～8のアルキレン基であることが好ましい。M⁺は金属イオンであることが好ましく、中でもナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンであることがより好ましく、ナトリウムイオンであることがさらに好ましい。具体的には、イセチオン酸ナトリウム、イセチオン酸カリウム、イセチオン酸リチウム、イセチオン酸テトラメチルアンモニウム、イセチオン酸テトラメチルホスホニウム、1-ヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシエタンスルホン酸カリウム、1-ヒドロキシエタンスルホン酸リチウム、1-ヒドロキシエタンスルホン酸テトラメチルアンモニウム、1-ヒドロキシエタンスルホン酸テトラメチルホスホニウム、1-ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシブ

タンスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシペンタンスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシヘキサンスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシヘプタンスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシオクタンスルホン酸ナトリウム、4-アミノベンゼンスルホン酸ナトリウム、2-メルカプトエタンスルホン酸ナトリウム、4-アセトキシー-1-ブタンスルホン酸ナトリウム、オキシラニルメタンスルホン酸ナトリウムが挙げられる。イセチオン酸ナトリウム、1-ヒドロキシエタンスルホン酸ナトリウムであることが好ましく、イセチオン酸ナトリウムが最も好ましい。

ポリエステル樹脂に（C）成分が共重合していることは、核磁気共鳴装置で分析可能である。

[0028] [化6]



[0029] [（化式2）中、 X^2 は炭素数6～20の2価の芳香族基又は炭素数1～8のアルキレン基を表し、 M^+ は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンを表す。]

[0030] （D）成分の三つ以上の官能基を持つカルボン酸成分（D1）、及びアルコール成分（D2）について説明する。

三つ以上の官能基を持つ化合物とは、分子内にエステル反応性官能基を3つ以上有すれば特に制限はないが、3官能以上のカルボン酸成分（D1）としては、具体的にはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸等の芳香族カルボン酸、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等の脂肪族カルボン酸が挙げられる。これら3官能以上のカルボン酸成分は、カルボン酸化合物だけでなく、炭素数1～6のアルキルエステル化合物や酸無水物化合物も原料として使用可能である。例えば、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカル

ボン酸などが使用可能である。

3官能以上のアルコール成分（D2）としては、例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、 α -メチルグルコース、マニトール、ソルビトールが挙げられる。

（D1）としては、トリメリット酸であることが好ましく、（D2）としては、トリメチロールプロパンであることが好ましい。（D）成分として用いる原料としては、無水トリメリット酸、トリメチロールプロパンが好ましい。

ポリエステル樹脂に三つ以上の官能基を持つ化合物が共重合していることは、核磁気共鳴装置で分析可能である。

[0031] 樹脂の水分散化を可能にする為には、（C）成分のエステル反応性官能基を1つ有するスルホン酸塩基含有モノマーを3～30モル%共重合することが必要である。共重合量が3モル%未満の場合は、水分散化することができない。また、共重合量が30モル%を超えると、三つ以上の官能基の共重合量も増加し、溶融粘度が高くなり過ぎ、ゲル化を誘発する恐れがある。（C）成分の共重合量の下限は、好ましくは5モル%であり、より好ましくは8モル%である。（C）成分の共重合量の上限は、好ましくは25モル%であり、より好ましくは22モル%である。

なお、（C1）は全カルボン酸成分100モル%に対して、（C2）は全アルコール成分100モル%に対して、共重合量を考えるため、例えば（C1）を全カルボン酸成分100モル%に対して10モル%と、（C2）を全アルコール成分100モル%に対して10モル%共重合した場合、（C）成分の共重合量を20モル%と考える。

[0032] 水分散化可能なエステル反応性官能基を1つ有するスルホン酸塩基含有モノマーを確保する為には、（D）成分の三つ以上の官能基を持つ化合物を1～20モル%共重合することが必要である。共重合量が1モル%未満の場合は、水分散化に必要なエステル反応性官能基を1つ有するスルホン酸塩基含有モノマー3モル%未満しか共重合することができない。また、共重合量が

20モル%を超えると、エステル反応性官能基を1つ有するスルホン酸塩基含有モノマーと併用してもゲル化を誘発する恐れがある。(D)成分の共重合量の下限は、好ましくは2モル%であり、より好ましくは3モル%である。(D)成分の共重合量の上限は、好ましくは15モル%であり、より好ましくは10モル%である。

なお、(D1)は全カルボン酸成分100モル%に対して、(D2)は全アルコール成分100モル%に対して、共重合量を考えるため、例えば(D1)を全カルボン酸成分100モル%に対して5モル%と、(D2)を全アルコール成分100モル%に対して5モル%共重合した場合、(D)成分の共重合量を10モル%と考える。

[0033] 通常、三つ以上の官能基を持つ化合物の共重合量を増加させると三次元架橋によりゲル化する。しかし、末端封鎖剤として作用するエステル反応性官能基を1つ有するスルホン酸塩基含有モノマーと併用することでゲル化点を封鎖する。ゲル化を回避する為には、[(C)成分：エステル反応性官能基を1つ有するスルホン酸塩基含有モノマー共重合量(モル%)] / [(D)成分：三つ以上の官能基を持つ化合物の共重合量(モル%)]は、1.5～7.0の比(共重合比)を満たすことが重要である。共重合比が1.5より小さい場合、三つ以上の官能基を持つ化合物の共重合量が多く、エステル反応性官能基を1つ有するスルホン酸塩基含有モノマーの末端封鎖効果によりゲル化点を封鎖できず、ゲル化をおこす恐れがある。共重合比が7.0より大きい場合、三つ以上の官能基を持つ化合物の共重合量が少なく、エステル反応性官能基を1つ有するスルホン酸塩基含有モノマーを水分散化可能な量まで共重合することができない。共重合比の下限は、さらに好ましくは1.8であり、特に好ましくは2.0であり、上限はさらに好ましくは6.0であり、特に好ましくは5.0である。

共重合比は、式(1)のように表すこともできる。

$$(C1 + C2) / (D1 + D2) = 1.5 \sim 7.0 \quad \cdots \text{式(1)}$$

[C1、C2は、それぞれ(C1)成分の含有量(モル%)、(C2)成分

の含有量（モル％）を表し、D 1、D 2は、それぞれ（D 1）成分の含有量（モル％）、（D 2）成分の含有量（モル％）を表す。]

[0034] 本発明のポリエステルとは、カルボン酸成分とアルコール成分からなる樹脂であって、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、または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からなるもの、または環状エステルからなるものをいう。

[0035] （A）成分のスルホン酸塩基を持たないジカルボン酸成分について説明する。ジカルボン酸成分は、ジカルボン酸だけでなく、炭素数 1～6 のアルキルエステル化合物（ジアルキルエステル化合物）も原料として使用可能である。

スルホン酸塩基を持たない脂肪族ジカルボン酸としては、特に制限はないが、具体的には、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸、オクタデカン二酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、メサコン酸、シトラコン酸等の脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸であることが好ましく、アジピン酸が最も好ましい。ポリエステル樹脂にスルホン酸塩基を持たないジカルボン酸を含有していることは、核磁気共鳴装置で分析可能である。耐水性の観点から脂肪族ジカルボン酸は、全ジカルボン酸成分に対し、20モル％以下が好ましく、脂肪族ジカルボン酸を使用しないことが特に好ましい。

[0036] スルホン酸塩基を持たない芳香族ジカルボン酸としては、特に制限はないが、具体的には、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、4、4'－ジカルボキシビフェニル等が挙げられる。また脂環族ジカルボンとしては、1，4－シクロヘキサンジカルボン酸、1，3－シクロヘキサンジカルボン酸、1，2－シクロヘキサンジカルボン酸、2，5－ノルボルネンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸等が挙げられる。耐水性

の観点からテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸であることが好ましく、ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸が最も好ましい。ナフタレンジカルボン酸は、2，6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

(A) 成分の共重合量は、50～100モル%であるが、(C) 成分及び／又は(D) 成分としてカルボン酸成分が共重合された量に応じて、好ましい(A) 成分の共重合量の上限・下限は、ポリエステル樹脂を構成する全カルボン酸成分が100モル%となるように変化する。例えば、(C1) が3～30モル%共重合された場合、(A) 成分の共重合量は70～97モル%が好ましく、(D1) が1～20モル%共重合された場合、(A) 成分の共重合量は80～99モル%が好ましく、(C1) が3～30モル%及び(D1) が1～20モル%共重合された場合、(A) 成分の共重合量は50～96モル%が好ましい。また、(C1) 及び(D1) とともに共重合されない場合、(A) 成分の共重合量は100モル%が好ましい。

[0037] (B) 成分のスルホン酸塩基を持たないグリコール成分について説明する。

スルホン酸塩基を持たないグリコールとしては、特に制限はないが、具体的には、エチレングリコール、1，2-プロパンジオール、1，3-プロパンジオール、1，2-ブタンジオール、1，3-ブタンジオール、1，4-ブタンジオール、2-メチル-1，3-プロパンジオール、2，2-ジエチル-1，3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1，3-プロパンジオール、2-アミノ-2-メチル-1，3-プロパンジオール、2-エチル-2-メチル-1，3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1，3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1，5-ペンタンジオール、1，5-ペンタンジオール、1，6-ヘキサンジオール、1，7-ヘプタンジオール、1，8-オクタンジオール、1，9-ノナンジオール、1，10-デカンジオール、3(4)、8(9)-ビス(ヒドロキシメチル)-トリシクロ(5.2.1.1/2.6)デカン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピ

レングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族グリコールが挙げられる。水分散の観点から、エーテル結合を有するジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、又はポリテトラメチレングリコールを含有することが好ましく、特にエチレングリコール、ジエチレングリコール及びポリエチレングリコールを組み合わせる用いることがより好ましい。ポリエチレングリコールの数平均分子量は500～4000が好ましく、含有量は1～10モル%が好ましい。また、ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスフェノールC、ビスフェノールZ、ビスフェノールAP、4,4'-ビフェノールのエチレンオキサイド付加体またはプロピレンオキサイド付加体、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等の脂環族グリコール等も挙げられる。

(B)成分の共重合量は、50～100モル%であるが、(C)成分及び／又は(D)成分としてアルコール成分が共重合された量に応じて、好ましい(B)成分の共重合量の上限・下限は、ポリエステル樹脂を構成する全アルコール成分が100モル%となるように変化する。例えば、(C2)が3～30モル%共重合された場合、(B)成分の共重合量は70～97モル%が好ましく、(D2)が1～20モル%共重合された場合、(B)成分の共重合量は80～99モル%が好ましく、(C2)が3～30モル%及び(D2)が1～20モル%共重合された場合、(B)成分の共重合量は50～96モル%が好ましい。また、(C2)及び(D2)とも共重合されない場合、(B)成分の共重合量は100モル%が好ましい。

[0038] 本発明のポリエステル樹脂には、30モル%以下の範囲で、ヒドロキシカルボン酸化合物を用いても良い。この時、含有量の半分をカルボン酸成分、残り半分をアルコール成分として計算する。

[0039] 上記以外に、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルに代表されるようなエステル反応性官能基を2つ以上するイオン性モノマーを微量であれば共重合しても良い。耐水性の観点からエステル反応性官能基を2つ以上する

イオン性モノマーは、2モル%以下（全カルボン酸成分100モル%または全アルコール成分100モル%に対して）であることが好ましく、1.5モル%以下であることが特に好ましい。

[0040] 上記以外に、モノカルボン酸またはモノアルコールを微量であれば共重合しても良い。水分散性の観点からこれら成分は、2モル%以下（全カルボン酸成分100モル%または全アルコール成分100モル%に対して）であることが好ましく、1.5モル%以下であることが特に好ましい。

[0041] 水分散化の観点から樹脂のガラス転移点は0℃～70℃であることが好ましい。樹脂のガラス転移点は20℃～70℃であることがより好ましく、30℃～70℃であることがさらに好ましく、45℃～70℃であることが特に好ましい。70℃超のガラス転移点を有する樹脂は、水分散化の際に熔融粘度が高くなり水分散化し難く、0℃未満の樹脂は製造上、取り扱い難いことがある。

[0042] 以下、各工程について説明する。

エステル化／交換反応では、全モノマー成分および／またはその低重合体を不活性雰囲気下、加熱熔融して反応させる。エステル化／交換温度は、180～250℃が好ましく、200～250℃がより好ましい。反応時間は2.5～10時間が好ましく、4時間～6時間がより好ましい。なお、反応時間は所望の反応温度になってから、つづく重縮合反応までの時間とする。

[0043] 重縮合反応では、減圧下、220～260℃の温度で、エステル化反応で得られたエステル化物から、グリコール成分を留去させ、所望の分子量に達するまで重縮合反応を進める。重縮合の反応温度は、220～255℃が好ましく、220～250℃がより好ましい。減圧度は、130Pa以下であることが好ましい。減圧度が不十分だと、重縮合時間が長くなる傾向があるので好ましくない。大気圧から130Pa以下に達するまでの減圧時間としては、60～180分かけて徐々に減圧することが好ましい。

[0044] エステル化／交換反応および重縮合反応の際には、必要に応じて、テトラブチルチタネートなどの有機チタン酸化合物、二酸化ゲルマニウム、酸化ア

ンチモン、オクチル酸スズなどの有機錫化合物を用いて重合をおこなう。反応活性の面では、有機チタン酸化合物が好ましく、樹脂着色の面からは二酸化ゲルマニウムが好ましい。

[0045] 本発明に用いるポリエステル樹脂の還元粘度は0.30～1.80 dl/gであることが好ましい。還元粘度が0.30 dl/g未満であると、ある程度の水分散が出来ても、分子鎖中に親水性基を持たない分子が経時的に凝集、沈降するなどの問題を生じる。一方、1.80 dl/gを超える場合、樹脂中の分子鎖間の凝集力が強く、樹脂中の親水性基が水界面に移動し、水と接触するのを妨げるため、水分散が十分に達成しない可能性がある。特に還元粘度が0.32～0.75 dl/gの場合、本発明の効果が最大限に発揮される。還元粘度0.3は、数平均分子量で3,000程度となる。

[0046] 本発明のポリエステル樹脂の水分散体を製造する方法は特に限定されないが、例えば以下の方法が挙げられる。すなわち、ポリエステル樹脂が溶解もしくは膨潤しうる有機溶剤（溶剤Aとする）と、必要に応じてポリエステル樹脂が溶解もしくは膨潤しない貧溶媒となる有機溶剤（溶剤Bとする）を用いる。ポリエステル樹脂に対して異なる溶解度を有するこれらの溶剤を用いることにより、ポリエステル樹脂の溶剤系から水系への相転移を凝集することなく、スムーズに行うことができる。また量を制御することにより、得られる水分散体中の樹脂粒子径をコントロールすることが可能となる。これは溶剤Aによりポリエステル分子鎖同士の絡み合いをほぐしながら、溶剤Bによる分子鎖の凝集を促すという一見相反する効果のバランスを保つことにより達成される。このことにより、用途に応じた粒子径を有するポリエステル樹脂水分散体を作成することができるだけでなく、用いるポリエステル樹脂に応じて、良好な分散安定性を保つことのできる最適な粒子径を有する分散体を得ることが可能となる。

[0047] ポリエステル樹脂の溶解の際の温度は40～160℃が好ましく、50～140℃がより好ましく、60～120℃がさらに好ましく、70～100℃が最も好ましい。40℃未満では、結晶性ポリエステル樹脂の溶解もしくは

は膨潤が不十分になることがあるため、分子鎖同士の絡み合いを解くことが十分にできず、また160℃を超えると、ポリエステル樹脂の劣化を招く恐れが高まるためである。

[0048] 40～160℃の温度範囲で加熱することによりポリエステル樹脂が溶解もしくは膨潤しうる有機溶剤としては、メチルエチルケトン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、1,2-ヘキサジオール、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトールブチルカルビトール、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。このうち、メチルエチルケトンやブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。

[0049] ポリエステル樹脂が溶解もしくは膨潤しない貧溶媒となる有機溶剤としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロピルアルコール、ヘキサンなどが挙げられる。このうちエタノール、イソプロピルアルコールが特に好ましい。ここで、貧溶媒となる有機溶剤は、ポリエステル樹脂が溶解もしくは膨潤しうる有機溶剤に対して質量比で0～70%の範囲で用いるのが好ましい。より好ましくは5～50%である。70%を超える貧溶媒を用いると、樹脂が凝集、沈降してしまう恐れがある。

[0050] このようにして出来上がったポリエステル樹脂溶液に水を添加して攪拌することにより水系に相転移する。水は一度に添加せず、溶液の温度を保ったまま少しずつ添加することが安定な水分散体を製造する上で好ましい。

[0051] 本発明のポリエステル樹脂水分散体の製造に用いた有機溶剤は、水分散体を得られた後、必要に応じて除去することができる。ただしその場合、前述した有機溶剤のうち、沸点が100℃未満のものを選択することが好ましい。なお、本発明で言う水分散体とは少量の有機溶剤を含有しても良い。

[0052] 本発明にかかるポリエステル樹脂水分散体の粒子径は塗膜外観、保存安定

性に大きく影響するので非常に重要であり、30～250 nmが好ましい。さらに好ましくは50～200 nmであり、特に好ましくは100～150 nmである。粒子径が250 nmを超えると、分散安定性が大きく低下するだけでなく、造膜性も低下するため、得られる皮膜の外観が悪化する。また逆に30 nm未満では、造膜性が著しく向上する傾向にはあるが、そのため、分散粒子間での融合や凝集が起こりやすく、結果として増粘や分散不良を起こす可能性が高くなるため好ましくない。

[0053] 本発明のポリエステル樹脂水分散体は、5～45質量%の樹脂固形分濃度で作製することが好ましい。より好ましくは10～40質量%であり、さらに好ましくは15～35質量%であり、最も好ましくは20～32質量%の範囲である。樹脂固形分濃度が45質量%を超えると、溶液粘度が高くなり、また樹脂粒子間の凝集が起こりやすくなるために、分散安定性が大幅に低下する。また5質量%未満では製造面、用途面の双方から、実用的であるとは言い難い。

[0054] また本発明の水分散体において、1 μ 以上の粗大粒子は全ポリエステル樹脂中の1%以下、好ましくは0.5%以下、より好ましくは、0.2%以下、さらに好ましくは0.01%以下である。1%を超えて存在すると、経時で沈降物が発生して、保存安定性の悪化を生じたり、コーティング剤として用いた場合のスジムラ等の原因になることがある。本発明の共重合ポリエステル樹脂には、必要に応じて硬化剤、各種添加剤、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック等の顔料、染料、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、オレフィン樹脂、アクリル樹脂、アルキド樹脂、セルロース誘導体等を配合することができる。

実施例

[0055] 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。実施例中における各値は下記の方法で求めた。

[0056] (1) 還元粘度 (η_{sp}/c)

ポリエステル樹脂0.05 gをフェノール／テトラクロロエタン（質量比

6 / 4) の混合溶媒 25 cm³ に溶かし、ウベローデ粘度管を用いて 30℃ で測定した。

[0057] (2) ポリエステル樹脂組成

ポリエステル樹脂の組成及び組成比の決定は共鳴周波数 500 MHz の ¹H-NMR 測定 (プロトン型核磁気共鳴分光測定) にて行った。測定装置は VARIAN 社製 NMR 装置 500-MHz を用い、溶媒には重クロロホルム/重ヘキサフルオロイソプロパノール = 85 / 15 (重量比) を用いた。

[0058] (3) 水分散化可否判断

水 47 質量部、およびイソプロピルアルコール 18 質量部を入れた、攪拌機、温度計、還流用冷却器を装備し、内温を 30℃ に保った分散釜内に、重縮合反応終了直後で熔融状態のポリエステル 35 重量部を投入し、系の温度を約 75℃ に保ちながら攪拌を行い水分散した後、冷却することにより水分散体を得た。

得られた水分散体の状態を目視で確認し、以下のように判断した。

○ : 水分散体が透明であり、水分散化が可能

× : 水分散体が不透明であり、水分散化が不可能

[0059] (4) 耐水性評価 1

ポリエステル樹脂を、液体窒素を入れたフリーザーミル (米国スペックス社製 6750 型) を用いて冷凍粉碎を行い 20 メッシュ以下の粉末にした。この粉末 1 g を純水 100 ml に入れ、密閉系にして 130℃ に加熱、加圧した条件下に 1 時間攪拌した。加水分解試験前および後の試料を (1) の方法により還元粘度を測定した。得られた測定結果から、(ΔHS 還元粘度) = (加水分解試験前の還元粘度) - (加水分解試験後の還元粘度) により計算した。

[0060] (5) 耐水性評価 2

ポリエステル樹脂をヤマト科学製 Vacuum Drying Oven D41 で 80℃、12 時間処理した後、1 g の樹脂をテスター産業株式会

社製TABLE TYPE TEST PRESS SA-302-1を用いて、230℃で60秒間加熱後、6.9 MPaで90秒間プレスし、0.1 mm厚のサンプルを得た。該サンプルを3 cm×6 cmの短冊状に切り、短冊状サンプルを吊るし、ナガノサイエンス株式会社製卓上型恒温恒湿槽LH21-11Mを使用し、85℃、85%RH条件下で20日間処理した。耐湿性試験前および後の試料を(1)の方法により還元粘度を測定した。得られた測定結果から、 $(\Delta MS \text{還元粘度}) = (\text{耐湿性試験前の還元粘度}) - (\text{耐湿性試験前の還元粘度})$ により計算した。

[0061] (6) ガラス転移温度 (T_g)

室温で真空乾燥した共重合ポリエステル樹脂を示差走査熱量計(DSC)用のアルミパンに入れ、250℃で1分間加熱し、その後、液体窒素で冷却した。そのように前処理した共重合ポリエステル樹脂を、TAインスツルメンツ社製DSC2920を用いて測定した。試料5.0 mg、窒素雰囲気下中、-10~150℃の範囲を10℃/分で昇温して、その途中において観察される、得られた昇温曲線中のガラス転移に由来する2つの折曲点温度の中間値を求め、これをガラス転移温度(T_g)とした。

[0062] 実施例1

攪拌機付き2リッターステンレス製オートクレーブに、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル187.8 g (0.77 mol)、テレフタル酸ジメチル91.9 g (0.47 mol)、無水トリメリット酸35.1 g (0.18 mol)、m-スルホ安息香酸ナトリウム90.1 (0.40 mol)、ポリエチレングリコール#2000 (数平均分子量2000) 76.7 g (0.038 mol)、エチレングリコール224.4 g (3.6 mol)、触媒としてテトラブチルチタネート0.35 g、安定剤としてイルガノックス1330 1 gを150℃で仕込み、220℃まで昇温しつつ、220分間エステル交換反応を行い、オリゴマー混合物を得た。その後、60分間かけて240℃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240℃、13.3 Pa下でポリエステル重縮合

反応をおこなった。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、カッティングして長さ約3mm、直径約2mmのシリンダー形状のポリエステル樹脂ペレットを得た。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果を表1に示す。表1で、各成分は用いた原料名で記載しており、下記の組成解析でも各成分は用いた原料名で記載している。イオン性モノマーであるm-スルホ安息香酸ナトリウムの共重合量が多く、耐水性評価1では、ポリエステル樹脂が水に溶解したため評価できなかったが、耐水性評価2では、還元粘度の低下が小さく耐水性が優れていることが分かった。

[0063] (組成解析)

組成解析は、上記の方法に従い実施し、以下のピークから組成を同定した。重クロロホルムを7.33ppmとした際に8.7ppm付近のピーク(積分値; 10.0)から2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル、8.1ppm付近のピーク(積分値; 27.4)からテレフタル酸ジメチル、7.8ppm付近のピーク(積分値; 0.696)から無水トリメリット酸、7.6ppm付近のピーク(積分値; 1.28)からm-スルホ安息香酸ナトリウム、4.8ppm付近のピーク(積分値; 15.3)からエチレングリコール、4.6ppm付近のピーク(積分値; 10.4)からジエチレングリコール、3.7ppm付近のピーク(積分値; 33.2)からポリエチレングリコール#2000の組成比を同定した。ジエチレングリコールは、エチレングリコール同士の縮合で副生して樹脂中に残存していた。最終組成は以下のように積分値/プロトン数で算出し、カルボン酸成分/アルコール成分(全カルボン酸成分量(モル%)/全アルコール成分量(モル%))は、以下の方法で解析した。NMRチャートを図1に示す。

(1) m-スルホ安息香酸ナトリウム; $1.28 / 1 = 1.28$

(2) 無水トリメリット酸; $0.696 / 1 = 0.696$

(3) 2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル; $(10 - 1.28 - 0$

$$.696) / 2 = 4.01$$

$$(4) \text{ テレフタル酸ジメチル ; } (27.4 - 4.01 \times 4 - 1.28) / 4 = 2.53$$

$$(5) \text{ エチレングリコール ; } 15.3 / 4 = 3.83$$

$$(6) \text{ ポリエチレングリコール \# 2000 ; } 33.2 / 180.2 = 0.18$$

$$(7) \text{ ジエチレングリコール ; } (10.4 - 0.18 \times 4) / 4 = 2.42$$

$$(1) + (2) + (3) + (4) = 8.52, (5) + (6) + (7) = 6.43 \text{ となりモル比は以下のように算出した。}$$

$$(1) \text{ m-スルホ安息香酸ナトリウム ; } (1.28 / 8.52) \times 100 = 15$$

$$(2) \text{ 無水トリメリット酸 ; } (0.696 / 8.52) \times 100 = 8$$

$$(3) \text{ ナフタレンジカルボン酸ジメチル ; } (4.01 / 8.52) \times 100 = 47$$

$$(4) \text{ テレフタル酸ジメチル ; } (2.53 / 8.52) \times 100 = 30$$

$$(5) \text{ エチレングリコール ; } (3.83 / 6.34) \times 100 = 60$$

$$(6) \text{ ポリエチレングリコール \# 2000 ; } (0.18 / 6.34) \times 100 = 3$$

$$(7) \text{ ジエチレングリコール ; } (2.42 / 6.34) \times 100 = 37$$

$$\text{カルボン酸成分 / アルコール成分} [(1) + (2) + (3) + (4)] / [(5) + (6) + (7)] = 8.52 / 6.43 = 1.33$$

[0064] 実施例 2

実施例 1 に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表 1 に示す。実施例 1 と同様、イオン性モノマーである m-スルホ安息香酸ナトリウムの共重合量が多く、耐水性評価 1 では、ポリエステル樹脂が水

に溶解したため評価できなかったが、耐水性評価 2 では、還元粘度の低下が小さく耐水性が優れていることが分かった。

[0065] 実施例 3

実施例 1 に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表 1 に示す。実施例 1 と同様、イオン性モノマーである m-スルホ安息香酸ナトリウムの共重合量が多く、耐水性評価 1 では、ポリエステル樹脂が水に溶解したため評価できなかったが、耐水性評価 2 では、還元粘度の低下が小さく耐水性が優れていることが分かった。

[0066] 実施例 4

実施例 1 に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表 1 に示す。実施例 1 と同様、イオン性モノマーである m-スルホ安息香酸ナトリウムの共重合量が多く、耐水性評価 1 では、ポリエステル樹脂が水に溶解したため評価できなかったが、耐水性評価 2 では、還元粘度の低下が小さく耐水性が優れていることが分かった。

[0067] 実施例 5

実施例 1 に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表 1 に示す。実施例 1 と同様、イオン性モノマーである m-スルホ安息香酸ナトリウムの共重合量が多く、耐水性評価 1 では、ポリエステル樹脂が水に溶解したため評価できなかったが、耐水性評価 2 では、還元粘度の低下が小さく耐水性が優れていることが分かった。

[0068] 実施例 6

実施例 1 に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル

樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表1に示す。実施例1と同様、イオン性モノマーであるイセチオン酸ナトリウムの共重合量が多く、耐水性評価1では、ポリエステル樹脂が水に溶解したため評価できなかったが、耐水性評価2では、還元粘度の低下が小さく耐水性が優れていることが分かった。

[0069] 実施例7

実施例1に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表1に示す。実施例1とは異なり、耐水性評価1で溶解は見られなかったため、濾過をおこないポリエステル樹脂を回収し、上記方法に従い還元粘度を測定し、 $\Delta H S$ 還元粘度を算出した。還元粘度の低下が無く耐水性が優れていることが分かった。耐水性評価2でも、還元粘度の低下が小さく耐水性が優れていることが分かった。

[0070] 実施例8

実施例1に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表1に示す。実施例1と同様、イオン性モノマーであるm-スルホ安息香酸ナトリウムの共重合量が多く、耐水性評価1では、ポリエステル樹脂が水に溶解したため評価できなかったが、耐水性評価2では、還元粘度の低下が小さく耐水性が優れていることが分かった。

[0071] 実施例9

実施例1に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表1に示す。実施例1と同様、イオン性モノマーであるm-スルホ安息香

酸ナトリウムの共重合量が多く、耐水性評価 1 では、ポリエステル樹脂が水に溶解したため評価できなかったが、耐水性評価 2 では、還元粘度の低下が小さく耐水性が優れていることが分かった。

[0072] 実施例 1 O

実施例 1 に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表 1 に示す。実施例 1 と同様、イオン性モノマーである m-スルホ安息香酸ナトリウムの共重合量が多く、耐水性評価 1 では、ポリエステル樹脂が水に溶解したため評価できなかったが、耐水性評価 2 では、還元粘度の低下が小さく耐水性が優れていることが分かった。

[0073] 比較例 1

実施例 1 に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表 2 に示す。表 2 で、各成分は用いた原料名で記載している。イオン性モノマーの共重合量が少なく、水分散化することはできなかった。

[0074] 比較例 2

実施例 1 に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表 2 に示す。m-スルホ安息香酸ナトリウムの添加量が多く、末端封鎖剤として働き、還元粘度を向上させることはできなかった。また、取り出し口のストランドは未反応の m-スルホ安息香酸ナトリウムの異物が多い状態であった。還元粘度が低く、分子鎖中に親水性基を持たない分子が経時的に凝集、沈降した為、水分散化することはできなかった。

[0075] 比較例 3

実施例 1 に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル

樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表2に示す。無水トリメリット酸、m-スルホ安息香酸ナトリウムの含有量比が最適化されていない為、比較例2と同様、還元粘度を向上させることはできなかった。還元粘度が低く、分子鎖中に親水性基を持たない分子が経時的に凝集、沈降した為、水分散化することはできなかった。

[0076] 比較例4

実施例1に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表2に示す。無水トリメリット酸、m-スルホ安息香酸ナトリウムの含有量比が最適化されていない為、重合中にゲル化が起こった。溶液に溶解しなかった為、還元粘度を測定することはできなかった。

[0077] 比較例5

実施例1に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表2に示す。5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルをイオン性モノマーとして用いているため水分散化することはできた。しかし、耐水性評価1、2の結果、実施例7と比べて耐水性に劣ることが分かった。実施例7と比較例5は、酸成分が同じであることから耐水性に劣る理由は、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルを使用することで分子鎖中にスルホン酸ナトリウムを含有しているためと判断した。

[0078] 比較例6

実施例1に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表2に示す。5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルの共重合量が多

く、分子鎖中にスルホン酸ナトリウムのイオン凝集により溶融粘度が高くなり、還元粘度が低い状態で重合を終了せざるを得なかった。還元粘度が低く、分子鎖中に親水性基を持たない分子が経時的に凝集、沈降した為、水分散化することはできなかった。また、イオン性モノマーである5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルの共重合量が多く、耐水性評価1ではポリエステル樹脂が水に溶解したが、耐水性評価2では、還元粘度の低下が大きく耐水性が劣っていることが分かった。耐水性に劣る理由は、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルを使用することで分子鎖中にスルホン酸ナトリウムを含有しているためと判断した。

[0079] 比較例7

実施例1に準じて、但し、原料の種類と配合比率を変更してポリエステル樹脂を重合した。このポリエステル樹脂の特性を上記の方法に従い還元粘度、ガラス転移温度、水分散化可否判断、耐水性評価の結果、組成解析の結果を表2に示す。5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルをイオン性モノマーとして用いているため水分散化することはできた。しかし、耐水性評価1、2の結果、実施例7と比べて耐水性に劣ることが分かった。実施例7と比較例7は、酸成分、およびグリコール組成比が同じであることから耐水性に劣る理由は、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチルを使用することで分子鎖中にスルホン酸ナトリウムを含有しているためと判断した。

[0080]

[表1]

最終組成	カルボン酸成分 (モル%)	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6 実施例7 実施例8 実施例9 実施例10																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																									
		NDOM 47	47	47	77	56	47	85	7	35	39	DMT 30	38	14		47	47	63	35	32	AA 8		17																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																				

[0081]

[表2]

最終組成	成分	比較例						
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
カルボン酸成分 (モル%)	NDCM	97	95	88	78	90	85	89
	DMT							
	DMI							
	AA							
	TMA	1		1	11			
	SBA	2	5	11	11			
	GCM					10	15	11
	EG	74	74	74	74	8	8	74
	DEG	22	22	22	22	5	5	22
	PEG#2000	4	4	4	4	7	7	4
アルコール成分 (モル%)	HD					80	80	
	CHDM							
	BPE-20							
	TMP							
	ISNa							
	-	1.05	1.17	1.32	1.54	0.98	0.95	0.98
	C/D	2.0	-	1.1	1.0	-	-	-
	η sp/c	0.51	0.29 (異物多)	0.18	ゲル化の為、 測定不可	0.61	0.24	0.52
	耐水性1(Δ HS還元粘度)	0	0	0	ゲル化の為、 測定不可	0.07	溶解の為、 測定不可	0.09
	耐水性2(Δ MS還元粘度)	0	0	0.006	ゲル化の為、 測定不可	0.045	0.067	0.054
評価	T _g	65	-	-	-	20	23	59
	水分散化	x	x	x	x	○	x	○
	成分	EG: エチレングリコール DEG: ジエチレングリコール PEG#2000: ポリエチレングリコール#2000 HD: 1,6-ヘキサンジオール CHDM: 1,4-シクロヘキサンジメタノール BPE-20: ビスフェノールAエチレンオキシド(約2mol)付加物 (製品名: ニューポールBPE-20F) TMP: トリメチロールプロパン ISNa: イセチオン酸ナトリウム						
最終組成	NDCM	ナフタレンジカルボン酸ジメチル						
	DMT	テラフタル酸ジメチル						
	DMI	イソフタル酸ジメチル						
	AA	アジピン酸						
	TMA	無水トリメリット酸						
	SBA	m-スルホン安息香酸ナトリウム						
評価	GCM	5-ナトリウムスルホンイソフタル酸ジメチル						

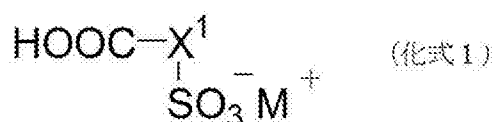
産業上の利用可能性

[0082] 本発明のポリエステル樹脂は、イオン性付与量を増加させることができ容易に水分散が可能である。また本発明のポリエステル樹脂は、耐水性に優れる為、屋外等の高温高湿下に長期間暴露される部材への適用が有用である。

請求の範囲

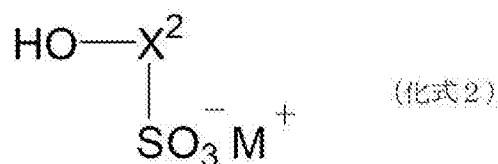
〔請求項1〕 カルボン酸成分とアルコール成分からなるポリエステル樹脂であって、全カルボン酸成分を100モル%、全アルコール成分を100モル%とした時、（A）スルホン酸塩基を持たないジカルボン酸成分を50～100モル%、（B）スルホン酸塩基を持たないグリコール成分を50～100モル%、（C）下記（化式1）で表されるカルボン酸成分（C1）及び下記（化式2）で表されるアルコール成分（C2）よりなる群から選ばれる少なくとも1種のスルホン酸塩基を含有する化合物成分を3～30モル%（ただし、（C1）は全カルボン酸成分100モル%に対して、（C2）は全アルコール成分100モル%に対して）、及び（D）三つ以上の官能基を持つカルボン酸成分（D1）及び三つ以上の官能基を持つアルコール成分（D2）よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物成分を1～20モル%（ただし、（D1）は全カルボン酸成分100モル%に対して、（D2）は全アルコール成分100モル%に対して）含有し、かつ下記式（I）を満たすことを特徴とするポリエステル樹脂。

〔化1〕



〔（化式1）中、X¹は炭素数6～20の2価の芳香族基又は炭素数1～8のアルキレン基を表し、M⁺は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンを表す。〕

〔化2〕



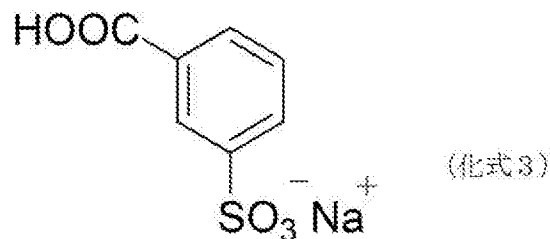
〔（化式 2）中、 X^2 は炭素数 6～20 の 2 価の芳香族基又は炭素数 1～8 のアルキレン基を表し、 M^+ は金属イオン、テトラアルキルホスホニウムイオン又はテトラアルキルアンモニウムイオンを表す。〕

$(C1 + C2) / (D1 + D2) = 1.5 \sim 7.0$ … 式 (1)

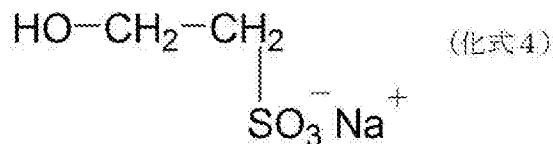
〔C1、C2 は、それぞれ（C1）成分の含有量（モル％）、（C2）成分の含有量（モル％）を表し、D1、D2 は、それぞれ（D1）成分の含有量（モル％）、（D2）成分の含有量（モル％）を表す。〕

〔請求項 2〕 （C1）が下記（化式 3）で表されるカルボン酸成分、（C2）が下記（化式 4）で表されるアルコール成分であり、（D1）がトリメリット酸、（D2）がトリメチロールプロパンである請求項 1 に記載のポリエステル樹脂。

〔化 3〕



〔化 4〕

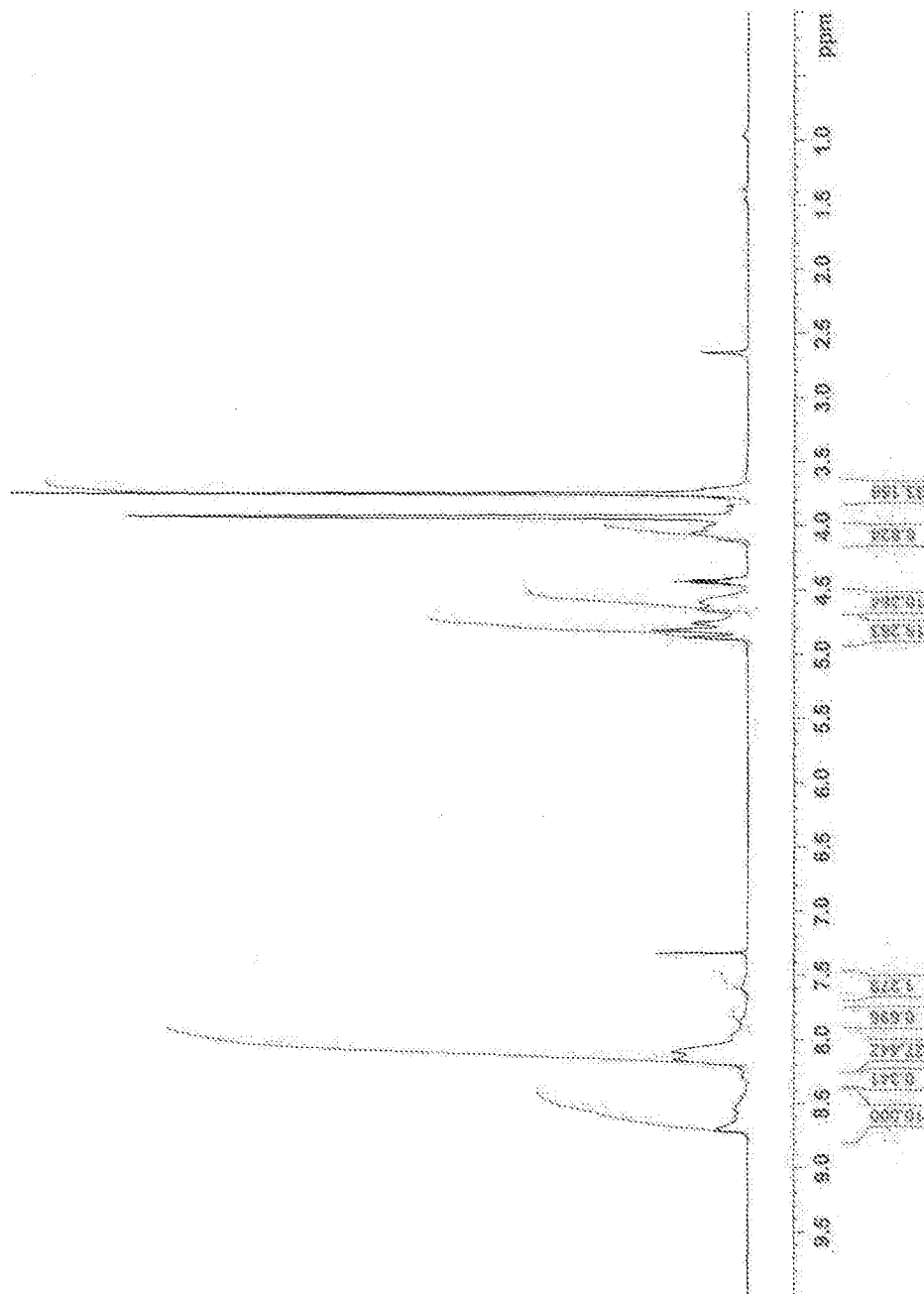


〔請求項 3〕 （A）成分が、芳香族ジカルボン酸である請求項 1 または 2 に記載のポリエステル樹脂。

〔請求項 4〕 芳香族ジカルボン酸が、2, 6-ナフタレンジカルボン酸およびテレフタル酸から選ばれる 1 種以上である請求項 3 に記載のポリエステル樹脂。

[請求項5] 請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のポリエステル樹脂を用いてなる水分散体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/688 (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)

C08G63/688

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X A	JP 2003-531229 A (Eastman Chemical Co.), 21 October 2003 (21.10.2003), claims; paragraphs [0025] to [0033], [0052], [0080]; fig. 2 & WO 01/079326 A2 & US 2002/004578 A1 & EP 1276788 A2	1-4 5
A	JP 8-501577 A (Eastman Chemical Co.), 20 February 1996 (20.02.1996), claims; page 15, line 22 to page 16, 6th line from the bottom; page 19, lines 6 to 15; examples & WO 94/07938 A1 & US 5349010 A & EP 0662983 A1	1-5

☒ 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
09 June, 2014 (09.06.14)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2014 (17.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/060464

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 37-11442 B1 (The Chemstrand Corp.), 18 August 1962 (18.08.1962), claims; page 2, right column, line 14 to page 4, left column, line 18; example 3 (Family: none)	1-5
A	JP 2011-524450 A (Clariant Finance (BVI) Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), claims; paragraphs [0022] to [0023], [0077] & WO 2009/152994 A1 & EP 2291428 A1 & US 2011/095109 A1	1-5
A	JP 58-57433 A (Nippon Paint Co., Ltd.), 05 April 1983 (05.04.1983), claims; page 4, upper left column; examples (Family: none)	1-5
A	JP 48-8894 A (Kuraray Co., Ltd.), 03 February 1973 (03.02.1973), claims; page 3, upper left column, lines 2 to 6; page 3, upper right column, line 1 to page 4, upper right column, line 18; example 4 (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G63/688 (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（I P C））

Int.Cl. C08G63/688

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2003-531229 A（イーストマン ケミカル カンパニー） 2003. 10. 21, 特許請求の範囲, [0025]-[0033], [0052], [0080], 図 2 & WO 01/079326 A2 & US 2002/004578 A1 & EP 1276788 A2	1-4 5
A	JP 8-501577 A（イーストマン ケミカル カンパニー）1996. 02. 20, 特許請求の範囲, 第 15 頁 22 行-第 16 頁下から 6 行, 第 19 頁 6-15 行, 実施例 & WO 94/07938 A1 & US 5349010 A & EP 0662983 A1	1-5

☒ 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
「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

0 9 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

藤本 保

4 J

9 5 5 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 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 37-11442 B1 (ゼ、ケムストランド、コーポレーション) 1962.08.18, 特許請求の範囲, 第2頁右欄14行-第4頁左欄18行, 実施例3 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2011-524450 A (クラリアント・ファイナンス・(ビーブイアイ)・ リミテッド) 2011.09.01, 特許請求の範囲, [0022]-[0023], [0077] & WO 2009/152994 A1 & EP 2291428 A1 & US 2011/095109 A1	1-5
A	JP 58-57433 A (日本ペイント株式会社) 1983.04.05, 特許請求の範囲, 第4頁左上欄, 実施例 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 48-8894 A (株式会社クラレ) 1973.02.03, 特許請求の範囲, 第3 頁左上欄2-6行, 第3頁右上欄1行-第4頁右上欄18行, 実施例4 (ファミリーなし)	1-5