

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、ポリエステル樹脂に関する。

背景技術

[0002] 芳香族系飽和ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート（以下「PET」ということがある）は機械的性能、耐溶剤性、保香性、耐候性、リサイクル性等にバランスのとれた樹脂であり、ボトルやフィルムなどの用途を中心に大量に用いられている。

[0003] しかしながら、PETは結晶性が高いため、厚みのある成形体やシートを製造しようとする、結晶化により白化し、透明性が損なわれてしまうという欠点がある。また、PETのガラス転移温度は80℃程度であるため、自動車内で使用する製品、輸出入用の包装材、レトルト処理や電子レンジ加熱を行う食品包装材、加熱殺菌処理を行う哺乳瓶や食器等の高い耐熱性が求められる用途には使用できないという欠点がある。

[0004] そこで、高い透明性を持ちながら耐熱性を改善したポリエステル樹脂として、スピログリコールや1,4-シクロヘキサジメタノール等のジオールとテレフタル酸などのジカルボン酸とから構成されるポリエステル樹脂が開示されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2012-512936号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1に記載のポリエステル樹脂は、無色透明のものではあるものの、ガラス転移温度が128℃程度であり、耐熱性という観点からはさらなる改善の余地がある。

[0007] 本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、透明性及び耐熱性に優れるポリエステル樹脂を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、所定のジオール構成単位とジカルボン酸構成単位とを用いることにより、上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] すなわち、本発明は以下のとおりである。

〔１〕

ジカルボン酸構成単位と、ジオール構成単位と、を含み、

前記ジオール構成単位が、環状アセタール骨格を有するジオールに由来する構成単位 A １と、 2, 2, 4, 4-テトラメトキシー 1, 3-シクロブタンジオールに由来する構成単位 A ２と、を含み、

前記ジカルボン酸構成単位が、 2, 6-ナフタレンジカルボン酸及び／又は 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルに由来する構成単位 B １を含む、

ポリエステル樹脂。

〔２〕

前記ジオール構成単位が、エチレングリコールに由来する構成単位 A ３をさらに含み、

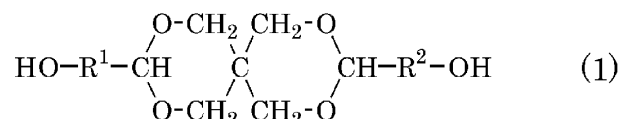
〔１〕に記載のポリエステル樹脂。

〔３〕

前記環状アセタール骨格を有するジオールが、下記式（１）及び式（２）で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、

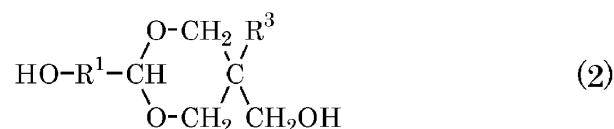
〔１〕又は〔２〕に記載のポリエステル樹脂。

[化1]



(式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数が1～10の2価の脂肪族基、炭素数が3～10の2価の脂環式基、又は炭素数が6～10の2価の芳香族基を表す。)

[化2]



(式(2)中、 R^1 は、炭素数が1～10の2価の脂肪族基、炭素数が3～10の2価の脂環式基、又は炭素数が6～10の2価の芳香族基を表し、 R^3 は、炭素数が1～10の1価の脂肪族基、炭素数が3～10の1価の脂環式基、又は炭素数が6～10の1価の芳香族基を表す。)

[4]

前記環状アセタール骨格を有するジオールが、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンを含む、

[1]～[3]のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、透明性及び耐熱性に優れるポリエステル樹脂を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の実施の形態(以下、「本実施形態」という。)について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

[0012] 1. ポリエステル樹脂

本実施形態のポリエステル樹脂は、ジカルボン酸構成単位と、ジオール構成単位と、を含み、ジオール構成単位が、環状アセタール骨格を有するジオ

ールに由来する構成単位A 1と、2, 2, 4, 4-テトラメトキシー1, 3-シクロブタンジオールに由来する構成単位A 2と、を含み、ジカルボン酸構成単位が、2, 6-ナフタレンジカルボン酸及び／又は2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルに由来する構成単位B 1を含む。

[0013] 本実施形態のポリエステル樹脂においては、このように、環状アセタール骨格を有するジオールに由来する構成単位A 1に加えて、2, 2, 4, 4-テトラメトキシー1, 3-シクロブタンジオールに由来する構成単位A 2を用いることにより、ガラス転移温度がより向上し、高い耐熱性を示すことができる。

[0014] また、本実施形態のポリエステル樹脂は、環状アセタール骨格を有するジオールに由来する構成単位A 1と、2, 2, 4, 4-テトラメトキシー1, 3-シクロブタンジオールに由来する構成単位A 2を用いることにより、結晶性が低下し、高い透明性を示すことができる。以下、各構成成分について詳説する。

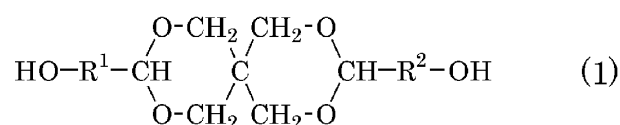
[0015] 1. 1. ジオール構成単位

ジオール構成単位は、環状アセタール骨格を有するジオールに由来する構成単位A 1と、2, 2, 4, 4-テトラメトキシー1, 3-シクロブタンジオールに由来する構成単位A 2と、を含み、必要に応じて、エチレングリコールに由来する構成単位A 3や、その他のジオールに由来する構成単位A 4を含んでいてもよい。

[0016] 1. 1. 1. 構成単位A 1

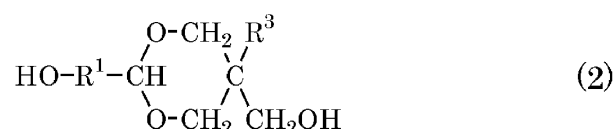
構成単位A 1は、環状アセタール骨格を有するジオールに由来する構成単位である。環状アセタール骨格を有するジオールとしては、特に限定されないが、例えば、下記式(1)及び式(2)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。このようなジオールを用いることにより、結晶性がより低下し、耐熱性がより向上する傾向にある。

[化3]



(式(1)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数が1～10の2価の脂肪族基、炭素数が3～10の2価の脂環式基、又は炭素数が6～10の2価の芳香族基を表す。)

[化4]



(式(2)中、 R^1 は、炭素数が1～10の2価の脂肪族基、炭素数が3～10の2価の脂環式基、又は炭素数が6～10の2価の芳香族基を表し、 R^3 は、炭素数が1～10の1価の脂肪族基、炭素数が3～10の1価の脂環式基、又は炭素数が6～10の1価の芳香族基を表す。)

[0017] R^1 及び R^2 により表される炭素数が1～10の2価の脂肪族基としては、特に限定されないが、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基などの直鎖脂肪族基；イソプロピレン基、イソブチレン基、ターシャリーブチレン基、ネオペンチレン基、2-ヘキシレン基などの2価の分岐脂肪族基が挙げられる。

[0018] R^1 及び R^2 により表される炭素数が3～10の2価の脂環式基としては、特に限定されないが、例えば、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロオクチレン基などが挙げられる。

[0019] R^1 及び R^2 により表される炭素数が6～10の2価の芳香族基としては、特に限定されないが、例えば、フェニレン基、ナフチレン基などが挙げられる。

[0020] R^3 により表される炭素数が1～10の1価の脂肪族基としては、特に限定されないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基などの直鎖脂肪族基；イソプロピル基、イソブチル基、ターシャリーブチル基、ネオペンチル基、2-ヘキシル基などの2価の分岐脂肪族基が挙げられる。

[0021] R^3 により表される炭素数が3～10の1価の脂環式基としては、特に限定されないが、例えば、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、シクロオクチル基などが挙げられる。

[0022] R^3 により表される炭素数が6～10の1価の芳香族基としては、特に限定されないが、例えば、フェニル基、ナフチル基などが挙げられる。

[0023] 式(1)及び式(2)で表される化合物としては、特に限定されないが、例えば、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン(以下、「スピログリコール」ともいう。)又は5-メチロール-5-エチル-2-(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-1, 3-ジオキササン(以下、「ジオキサングリコール」ともいう。)が挙げられる。このなかでも、スピログリコールがより好ましい。このような環状アセタール骨格を有するジオールに由来する構成単位A1を含むことにより、結晶性がより低下し、耐熱性がより向上する傾向にある。環状アセタール骨格を有するジオールは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0024] 構成単位A1の含有量は、ジオール構成単位の総量に対して、好ましくは1～60モル%であり、より好ましくは3～45モル%であり、さらに好ましくは5～30モル%である。構成単位A1の含有量が上記範囲内であることにより、結晶性がより低下し、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0025] 1. 1. 2. 構成単位A2

構成単位A2は、2, 2, 4, 4-テトラメトキシー-1, 3-シクロブタンジオールに由来する構成単位である。構成単位A2を有することにより、結晶性がより低下し、耐熱性がより向上する。

[0026] 構成単位 A 2 の含有量は、ジオール構成単位の総量に対して、好ましくは 3 ～ 55 モル%であり、より好ましくは 5 ～ 45 モル%であり、さらに好ましくは 10 ～ 35 モル%である。構成単位 A 2 の含有量が上記範囲内であることにより、結晶性がより低下し、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0027] 1. 1. 3. 構成単位 A 3

構成単位 A 3 は、エチレングリコールに由来する構成単位である。構成単位 A 3 を有することにより、樹脂を合成する際の縮合重合を進めやすく生産効率を高めることができる。

[0028] 構成単位 A 3 の含有量は、ジオール構成単位の総量に対して、好ましくは 1 ～ 25 モル%であり、より好ましくは 3 ～ 20 モル%であり、さらに好ましくは 5 ～ 15 モル%である。構成単位 A 3 の含有量が上記範囲内であることにより、生産効率や耐熱性がより向上する傾向にある。

[0029] 1. 1. 4. 構成単位 A 4

構成単位 A 4 は、その他のジオールに由来する構成単位である。その他のジオールとしては、特に限定されないが、例えば、トリメチレングリコール、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、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテルジオール類；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, 2-デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 3-デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 4-デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 5-デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 6-デカヒドロナフタレンジメタノール、2, 7-デカヒドロナフタレンジメタノール、テトラレンジメタノール、ノルボルナジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロドデカンジメタノール等の脂環式ジオール類；4, 4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、メチレンビスフェノール、4, 4'-シクロヘキシリデンビスフェノール、4, 4'-スルホニルビスフェノール等のビス

フェノール類；上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物；ヒドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルベンゾフェノン等の芳香族ジヒドロキシ化合物；及び上記芳香族ジヒドロキシ化合物のアルキレンオキシド付加物等が挙げられる。その他のジオールは、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0030] このなかでも、脂環式ジオール類が好ましく、1, 4-シクロヘキサジメタノールがより好ましい。このような構成単位A 4を有することにより、結晶性がより低下し、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0031] 構成単位A 4を含む場合、その含有量は、ジオール構成単位の総量に対して、好ましくは25～75モル%であり、より好ましくは35～65モル%であり、さらに好ましくは45～55モル%である。構成単位A 4の含有量が上記範囲内であることにより、結晶性がより低下し、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0032] 1. 2. ジカルボン酸構成単位

ジカルボン酸構成単位は、2, 6-ナフタレンジカルボン酸及び／又は2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルに由来する構成単位B 1を含み、必要に応じて、その他のジカルボン酸に由来する構成単位B 2を含んでいてもよい。

[0033] 1. 2. 1. 構成単位B 1

構成単位B 1は、2, 6-ナフタレンジカルボン酸及び／又は2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルに由来する構成単位である。構成単位B 1を有することにより、結晶性がより低下し、耐熱性がより向上する。なお、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルはエステル交換反応により2, 6-ナフタレンジカルボン酸と実質同じジカルボン酸構成単位として、ポリエステル樹脂に含まれる。

[0034] 構成単位B 1の含有量は、ジカルボン酸構成単位の総量に対して、好ましくは10～100モル%であり、より好ましくは50～100モル%であり

、さらに好ましくは80～100モル%である。構成単位B1の含有量が上記範囲内であることにより、結晶性がより低下し、耐熱性がより向上する傾向にある。

[0035] 1. 2. 2. 構成単位B2

構成単位B1は、その他のジカルボン酸に由来する構成単位である。その他のジカルボン酸としては、特に限定されないが、例えば、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、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、デカンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ペンタシクロデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸に由来するジカルボン酸単位が挙げられる。その他のジカルボン酸は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0036] 構成単位B1の含有量は、ジカルボン酸構成単位の総量に対して、好ましくは0～90モル%であり、より好ましくは0～50モル%であり、さらに好ましくは0～20モル%である。構成単位B1の含有量が上記範囲内であることにより、機械特性がより向上する傾向にある。

[0037] 2. ポリエステル樹脂の製造方法

本実施系形態のポリエステル樹脂を製造する方法は、特に限定されず、従来公知の方法を適用することができる。例えば、エステル交換法や直接重合法を挙げることができる。

[0038] エステル交換法においては、ジオール構成単位となる原料ジオールと、ジカルボン酸構成単位となるジカルボン酸エステルと、触媒とを所定温度まで昇温し、エステル交換反応を進行させるエステル交換工程と、得られた溶液に触媒と、熱安定剤とを添加し、さらに加熱及び減圧して重縮合反応を進行させる重縮合工程と、を有する方法が挙げられる。

[0039] また、直接重合法においては、ジオール構成単位となる原料ジオールと、

ジカルボン酸構成単位となるジカルボン酸と、触媒とを所定温度まで昇温し、エステル化反応を進行させるエステル化反応工程と、得られた溶液に触媒と、熱安定剤とを添加し、さらに加熱及び減圧して重縮合反応を進行させる重縮合工程と、を有する方法が挙げられる。

[0040] 上記各方法において、原料ジオールや原料ジカルボン酸は反応開始前に一括で仕込んで良いし、一部を反応途中に仕込んでよい。

[0041] また、上記各方法においては、公知の触媒を使用することができる。公知の触媒としては、特に限定されないが、例えば、金属マグネシウム、ナトリウム、マグネシウムのアルコキサイド；亜鉛、鉛、セリウム、カドミウム、マンガン、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、ニッケル、マグネシウム、バナジウム、アルミニウム、錫、ゲルマニウム、アンチモン、チタニウムなどの脂肪酸塩、炭酸塩、水酸化物、塩化物、酸化物などが挙げられる。これらの中でも、マンガン、チタン、アンチモン、ゲルマニウムの化合物が好ましく、酢酸マンガン、チタンテトラブトキシド、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウムが特に好ましい。これら触媒は、1種単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0042] その他、上記各方法においては、必要に応じて、公知の添加剤を使用してもよい。公知の添加剤としては、特に限定されないが、例えば、エーテル化防止剤、熱安定剤及び光安定剤等の各種安定剤、重合調整剤、耐電防止剤、滑剤、酸化防止剤、離型剤、塩基性化合物等が挙げられる。

[0043] エーテル化防止剤としては、特に限定されないが、例えば、アミン化合物等を挙げることができる。

[0044] 熱安定剤としては、特に限定されないが、例えば、リン化合物が挙げられる。このなかでもリン酸エステルが好ましく、リン酸トリエチルがより好ましい。

[0045] 塩基性化合物としては、特に限定されないが、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、水酸化物、カルボン酸塩、酸化物、塩化物、アルコキシドが挙げられる。このなかでも、酢酸カリウム、酢

酸ナトリウム、酢酸リチウムが特に好ましい。

[0046] 3. 樹脂組成物

本実施形態の樹脂組成物は、上記ポリエステル樹脂を含み、その他必要に応じて他の添加剤を含んでもよい。

[0047] 本実施形態の樹脂組成物は、耐熱性及び透明性に優れ、レトルト処理や電子レンジ加熱を行う食品包装材、加熱産金処理を行う哺乳瓶や食器などの容器、その他高い耐熱性が要求される用途に好適に用いることができる。

実施例

[0048] 以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

[0049] 〔ガラス転移温度〕

ポリエステル樹脂のガラス転移温度 (T_g) は、(株)島津製作所製、示差走査型熱量計 (型式: DSC/TA-50WS) を使用し、試料約 10 mg をアルミニウム製非密封容器に入れ、窒素ガス (50 ml/min) 気流中昇温速度 20°C/min で測定し、DSC 曲線の転移前後における基線の差の 1/2 だけ変化した温度をガラス転移温度とした。

[0050] 〔結晶性〕

低結晶性は降温時結晶化ピークの熱量により評価した。降温時結晶化発熱ピークの熱量は上記ガラス転移温度を測定後、280°C で 1 分間保持した後、10°C/分間の降温速度で降温した際に現れる発熱ピークの面積から測定した。

(評価基準)

○: 降温時結晶化ピークの熱量が 5 J/g 以下である。

×: 降温時結晶化ピークの熱量が 5 J/g 超過である。

[0051] 〔実施例 1〕

分縮器、全縮器、コールドトラップ、トルク検出機付き攪拌機、加熱装置、及び窒素導入管を備えた 30 L のポリエステル樹脂製造装置に 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル 7759 g、エチレングリコール 2753 g

、スピログリコール 2465 g、2, 2, 4, 4-テトラメトキシー 1, 3-シクロブタンジオール 1152 g、1, 4-シクロヘキサンジメタノール 3265 g、チタンテトラブトキシド 3.400 g、酢酸カリウム 0.784 g を仕込み、225℃まで昇温しつつ常法にてエステル交換反応を行った。

[0052] エステル交換反応にて生成するメタノールの留出量が理論量の90%となった後、反応液に対して、二酸化ゲルマニウム 1.045 g、リン酸トリエチル 3.639 g を加えた。その後、反応液を 225℃に維持したまま 13.3 kPa まで1時間かけて減圧した後、270℃、130 Pa まで1時間かけて昇温、減圧して重縮合反応を行った。そして、攪拌速度を 100 rpm から徐々に下げていき、攪拌速度が 10 rpm、攪拌機のトルクが 100 N・m となったところで反応を終了しポリエステル樹脂をペレットとして約 8 kg を得た。

[0053] [実施例 2、比較例 1～5]

表 1 に記載したモノマー組成を使用したこと以外は実施例 1 と同様の方法により、ポリエステル樹脂を作製した。

[0054] [表1]

			実施例		比較例				
			1	2	1	2	3	4	5
構成単位A1	スピログリコール	mol%	20	10	38	45	37	0	0
構成単位A2	2,2,4,4-テトラメトキシー-1,3-シクロブタンジオール	mol%	18	28	0	0	0	33	0
構成単位A3	エチレングリコール	mol%	11	11	11	5	63	0	100
構成単位A4	1,4-シクロヘキサンジメタノール	mol%	51	51	51	50	0	67	0
構成単位B1	2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル	mol%	100	100	100	0	100	0	100
構成単位B2	テレフタル酸ジメチル	mol%	0	0	0	100	0	100	0
評価	ガラス転移温度	℃	143	151	135	114	134	122	118
	低結晶性		○	○	○	○	○	○	×

[0055] なお、表 1 には、ジオール構成単位を 100 mol% とした構成単位 A 1

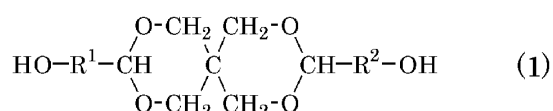
～A 4 の使用量（m o l %）と、ジカルボン酸構成単位を 1 0 0 m o l %とした構成単位 B 1 及び B 2 の使用量（m o l %）を示す。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明のポリエステル樹脂は、高い透明性と耐熱性を有する食品接触材料などとして、産業上の利用可能性を有する。

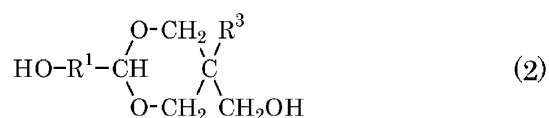
請求の範囲

- [請求項1] ジカルボン酸構成単位と、ジオール構成単位と、を含み、
 前記ジオール構成単位が、環状アセタール骨格を有するジオールに由来する構成単位 A 1 と、 2, 2, 4, 4-テトラメトキシ-1, 3-シクロブタンジオールに由来する構成単位 A 2 と、を含み、
 前記ジカルボン酸構成単位が、 2, 6-ナフタレンジカルボン酸及び／又は 2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルに由来する構成単位 B 1 を含む、
 ポリエステル樹脂。
- [請求項2] 前記ジオール構成単位が、エチレングリコールに由来する構成単位 A 3 をさらに含む、
 請求項 1 に記載のポリエステル樹脂。
- [請求項3] 前記環状アセタール骨格を有するジオールが、下記式 (1) 及び式 (2) で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含む、
 請求項 1 又は 2 に記載のポリエステル樹脂。
- [化1]



(式 (1) 中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立して、炭素数が 1 ～ 10 の 2 価の脂肪族基、炭素数が 3 ～ 10 の 2 価の脂環式基、又は炭素数が 6 ～ 10 の 2 価の芳香族基を表す。)

[化2]



(式(2)中、 R^1 は、炭素数が1～10の2価の脂肪族基、炭素数が3～10の2価の脂環式基、又は炭素数が6～10の2価の芳香族基を表し、 R^3 は、炭素数が1～10の1価の脂肪族基、炭素数が3～10の1価の脂環式基、又は炭素数が6～10の1価の芳香族基を表す。)

- [請求項4] 前記環状アセタール骨格を有するジオールが、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカンを含む、
請求項1～3のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂。