

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4125591号
(P4125591)

(45) 発行日 平成20年7月30日(2008.7.30)

(24) 登録日 平成20年5月16日(2008.5.16)

(51) Int.Cl. F I
CO8G 63/78 (2006.01) CO8G 63/78
CO8G 63/199 (2006.01) CO8G 63/199

請求項の数 37 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2002-534398 (P2002-534398)	(73) 特許権者	594055158
(86) (22) 出願日	平成13年10月4日 (2001.10.4)		イーストマン ケミカル カンパニー
(65) 公表番号	特表2004-511594 (P2004-511594A)		アメリカ合衆国 37662 テネシー州
(43) 公表日	平成16年4月15日 (2004.4.15)		キングSPORT ウイルコックス ドラ
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/031194		イブ サウス 200
(87) 国際公開番号	W02002/031020	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成14年4月18日 (2002.4.18)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成16年8月23日 (2004.8.23)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	60/240,432		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成12年10月13日 (2000.10.13)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 古賀 哲次
(31) 優先権主張番号	09/764,931	(74) 代理人	100111903
(32) 優先日	平成13年1月18日 (2001.1.18)		弁理士 永坂 友康
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ (1 , 4 - シクロヘキシレンジメチレン 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボキシレート) の製造方法及びそれからのポリエステル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 少なくとも 80 モル% の 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボン酸を含む二酸又は少なくとも 80 モル% の 1 , 4 - ジメチルシクロヘキサンジカルボキシレートを含む前記二酸のエステル誘導体と、少なくとも 80 モル% の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノールを含むグリコールとを、前記二酸に対してはエステル化を又は前記エステル誘導体に対してはエステル交換を行うのに十分な温度で反応させ (二酸又はエステル誘導体は 100 モル% 基準、グリコールは 100 モル% 基準) ;

b) 工程 (a) の生成物を、重縮合を行う温度及び圧力において適当な触媒下で重縮合させ ;

c) 1 ~ 800 ppm の燐を添加し (全ての重量部はポリエステルの重量基準であり、燐は燐含有化合物の形態で添加する) ; そして

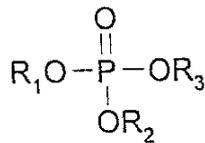
d) 工程 (c) の後に、インヘレント粘度が 0 . 4 ~ 2 . 0 d L / g のポリ (1 , 4 - シクロヘキシレンジメチレン 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボキシレート) のポリエステルを取り出す

工程を含んでなるポリ (1 , 4 - シクロヘキシレンジメチレン 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボキシレート) のポリエステルの製造方法であって、

前記燐含有化合物が、

(1) 式 :

【化 1】

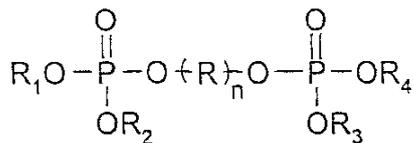


[式中、 R_1 は水素原子又は O 、 Cl もしくは Br 原子を場合によっては含む $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 基であり、 R_2 及び R_3 は同一の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 基又は異なる $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 基の組み合わせであって、前記 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 基は場合によっては O 、 Cl もしくは Br 原子を含む] 10

を有する燐酸エステル；

(2) 式：

【化 2】

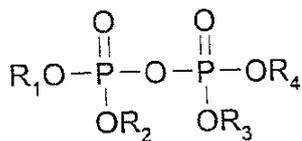


[式中、 R はジオールに由来し； R_1 及び R_4 は水素原子又は O 、 Cl もしくは Br 原子を場合によっては含む $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 基であることができ、 R_2 及び R_3 は同一の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 基又は異なる $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 基の組み合わせであって、前記 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 基は場合によっては O 、 Cl もしくは Br 原子を含む]

を有する燐酸エステル；及び

(3) 式：

【化 3】



[式中、 R_1 及び R_4 は水素原子又は O 、 Cl もしくは Br 原子を場合によっては含む $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 基であり、 R_2 及び R_3 は同一の $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 基又は異なる $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 基の組み合わせであって、前記 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 基は場合によっては O 、 Cl もしくは Br 原子を含む] 40

を有する二燐酸エステル

からなる群から選ばれ、かつ、工程 (a) の前に、燐含有化合物を添加する工程 (c) を行う、方法。

【請求項 2】

工程 (b) の前に、燐含有化合物を添加する工程 (c) を行う請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記燐含有化合物において、各燐原子に結合している - OH 基が 1 個以下である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記燐含有化合物がトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリプトキシエチルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート、エチレングリコールホスフェート及びトリエチルホスホノアセテートからなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

【請求項5】

前記燐含有化合物が、 R_1 、 R_2 及び R_3 がO、ClもしくはBr原子を場合によっては含む同一の $C_1 \sim C_{20}$ 基又は異なる $C_1 \sim C_{20}$ の組み合わせである前記群(1)の燐酸エステル並びにRがジオールに由来し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 がO、ClもしくはBr原子を場合によっては含む同一の $C_1 \sim C_{20}$ 基又は異なる $C_1 \sim C_{20}$ の組み合わせである前記群(2)の燐酸エステルからなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

10

【請求項6】

前記燐含有化合物がトリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリトリルホスフェート、トリプトキシエチルホスフェート、エチレングリコールホスフェート及びトリス(2-エチルヘキシル)ホスフェートからなる群から選ばれる請求項5に記載の方法。

【請求項7】

前記燐含有化合物が300g/molより大きい分子量を有する請求項5に記載の方法。

【請求項8】

前記二酸が少なくとも90mol%の1,4-シクロヘキサンジカルボン酸を含む請求項1に記載の方法。

20

【請求項9】

前記二酸が100mol%の1,4-シクロヘキサンジカルボン酸を含む請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記エステル誘導体が少なくとも90mol%の1,4-ジメチルシクロヘキサンジカルボキシレートを含む請求項1に記載の方法。

【請求項11】

前記エステル誘導体が100mol%の1,4-ジメチルシクロヘキサンジカルボキシレートを含む請求項10に記載の方法。

30

【請求項12】

前記グリコールが少なくとも90mol%の1,4-シクロヘキサンジメタノールを含む請求項1に記載の方法。

【請求項13】

前記グリコールが100mol%の1,4-シクロヘキサンジメタノールを含む請求項12に記載の方法。

【請求項14】

チタン、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、クロム、ジルコニウム及びアルミニウムからなる群から選ばれるエステル化触媒又はエステル交換触媒をさらに含む請求項1に記載の方法。

40

【請求項15】

適当な重縮合触媒がチタン、ゲルマニウム、ジルコニウム及びアルミニウムからなる群から選ばれる請求項1に記載の方法。

【請求項16】

前記エステル化触媒又はエステル交換触媒及び適当な重縮合触媒がチタンであり、チタンが燐対チタンのモル比0.2~2.4で存在する請求項1に記載の方法。

【請求項17】

燐対チタンのモル比が0.4~1.4である請求項16に記載の方法。

【請求項18】

燐含有化合物からの燐が1~310ppmの量で添加される請求項1に記載の方法。

50

【請求項 19】

燐含有化合物からの燐が 5 ~ 91 ppm の量で添加される請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

請求項 1 に記載の方法によって製造されたポリエステル。

【請求項 21】

a) 100 モル%の二酸成分に基づき少なくとも 80 モル%の 1,4-シクロヘキサンジカルボン酸の残基を含む二酸成分；

b) 100 モル%のグリコール成分に基づき少なくとも 80 モル%の 1,4-シクロヘキサジメタノールの残基を含むグリコール成分；

c) 0 ~ 500 ppm のエステル化触媒又は 1 ~ 500 ppm のエステル交換触媒；

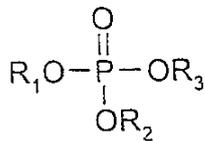
d) 1 ~ 500 ppm の重縮合触媒；及び

e) 燐含有化合物の形態で存在する、1 ~ 800 ppm の燐を含んでなる、インヘレント粘度が 0.4 ~ 2.0 dL/g のポリ(1,4-シクロヘキサジメチレン 1,4-シクロヘキサンジカルボキシレート)の反応生成物ポリエステル組成物であって、

前記燐含有化合物が、

(1) 式：

【化 4】

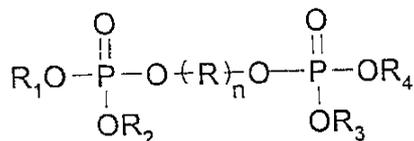


[式中、R₁は水素原子又はO、ClもしくはBr原子を場合によっては含むC₁~C₂₀基であり、R₂及びR₃は同一のC₁~C₂₀基又は異なるC₁~C₂₀基の組み合わせであって、前記C₁~C₂₀基は場合によってはO、ClもしくはBr原子を含む]

を有する燐酸エステル；

(2) 式：

【化 5】



[式中、Rはジオールに由来し；R₁及びR₄は水素原子又はO、ClもしくはBr原子を場合によっては含むC₁~C₂₀基であることができ、R₂及びR₃は同一のC₁~C₂₀基又は異なるC₁~C₂₀基の組み合わせであって、前記C₁~C₂₀基は場合によってはO、ClもしくはBr原子を含む]

を有する燐酸エステル；及び

(3) 式：

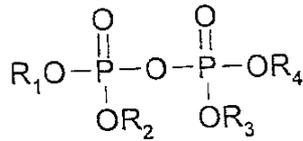
10

20

30

40

【化6】



【式中、 R_1 及び R_4 は水素原子又はO、ClもしくはBr原子を場合によっては含む $C_1 \sim C_{20}$ 基であり、 R_2 及び R_3 は同一の $C_1 \sim C_{20}$ 基又は異なる $C_1 \sim C_{20}$ 基の組み合わせであって、前記 $C_1 \sim C_{20}$ 基は場合によってはO、ClもしくはBr原子を含む】 10

を有する二燐酸エステル

からなる群から選ばれるポリエステル組成物。

【請求項22】

前記燐含有化合物において、各燐原子に結合している-OH基が1個である請求項21に記載のポリエステル組成物。

【請求項23】

前記燐含有化合物がトリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート、エチレングリコールホスフェート及びトリエチルホスホノアセテートからなる群から選ばれる請求項21に記載のポリエステル組成物。 20

【請求項24】

前記燐含有化合物が、 R_1 、 R_2 及び R_3 がO、ClもしくはBr原子を場合によっては含む同一の $C_1 \sim C_{20}$ 基又は異なる $C_1 \sim C_{20}$ の組み合わせである前記群(1)の燐酸エステル並びにRがジオールに由来し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 がO、ClもしくはBr原子を場合によっては含む同一の $C_1 \sim C_{20}$ 基又は異なる $C_1 \sim C_{20}$ の組み合わせである前記群(2)の燐酸エステルからなる群から選ばれる請求項21に記載のポリエステル組成物。

【請求項25】

前記燐含有化合物がトリメチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリトリルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、エチレングリコールホスフェート及びトリス(2-エチルヘキシル)ホスフェートからなる群から選ばれる請求項24に記載のポリエステル組成物。 30

【請求項26】

前記燐含有化合物が300g/molより大きい分子量を有する請求項24に記載のポリエステル組成物。

【請求項27】

前記エステル化触媒又はエステル交換触媒がチタン、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、クロム、ジルコニウム及びアルミニウムからなる群から選ばれる請求項21に記載のポリエステル組成物。 40

【請求項28】

前記重縮合触媒がチタン、ゲルマニウム、ジルコニウム及びアルミニウムからなる群から選ばれる請求項21に記載のポリエステル組成物。

【請求項29】

前記エステル化触媒又はエステル交換触媒及び重縮合触媒がチタンであり、前記チタンが燐対チタンのモル比0.2~2.4で存在する請求項28に記載のポリエステル組成物。

【請求項30】

燐対チタンのモル比が0.4~1.4である請求項29に記載のポリエステル組成物。 50

【請求項 3 1】

燐含有化合物の形態の燐が 1 ~ 3 1 0 p p m の量で添加される請求項 2 1 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 3 2】

燐含有化合物の形態の燐が 5 ~ 9 1 p p m の量で添加される請求項 3 1 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 3 3】

前記二酸成分が少なくとも 9 0 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボン酸の残基を含む請求項 2 1 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 3 4】

前記二酸成分が 1 0 0 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボン酸の残基を含む請求項 3 3 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 3 5】

前記二酸成分の残基が 1 , 4 - ジメチルシクロヘキサンジカルボキシレートに由来する請求項 2 1 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 3 6】

前記グリコール成分が少なくとも 9 0 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノールの残基を含む請求項 2 1 に記載のポリエステル組成物。

【請求項 3 7】

前記グリコール成分が 1 0 0 モル%の 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノールの残基を含む請求項 3 6 に記載のポリエステル組成物。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

技術分野

本発明は、ポリ(1 , 4 - シクロヘキシレンジメチレン 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボキシレート)の製造方法、より詳しくは、重合プロセスへのある種の燐含有化合物の添加によって、ジメチルトランス - 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボキシレートのジメチルシス - 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボキシレートへの異性化の量が低減され且つ重合速度が増加された方法に関する。

【 0 0 0 2 】

発明の背景

脂環式二酸及び脂環式ジオールのポリエステルは特許文献 1 において最初に開示された。このようなポリエステルは、ポリカーボネート、ポリアクリレート及び他のポリエステルとのブレンドのような多数の用途において有用である。特許文献 2 は、ポリ(アルキレンシクロヘキサンジカルボキシレート)と非晶質コポリマー樹脂とのブレンドを開示している。特許文献 3 は、脂肪族又は脂環式ポリエステルとアクリルポリマーとのブレンドを開示している。特許文献 4 は、脂肪族ポリエステル - アクリルブレンド成形用組成物を開示している。ポリカーボネート、脂環式樹脂、紫外線吸収剤及び触媒冷却剤 (c a t a l y s t q u e n c h e r) を含んでなる組成物が、特許文献 5 に開示されている。

【 0 0 0 3 】

脂環式ポリエステルは一般に、脂環式ジオール、例えば 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール (C H D M) と脂環式二酸又はそのエステル誘導体、例えば 1 , 4 - ジメチルシクロヘキサンジカルボキシレート (D M C D) とを、線状ポリエステルに代表的な二段法で反応させることによって調製される。このような方法の 1 つは、特許文献 6 に記載された方法である。この型の有用なポリエステルは、ポリ(1 , 4 - シクロヘキシレンジメチレン 1 , 4 - シクロヘキサンジカルボキシレート) (以下 P C C D と称する) である。

【 0 0 0 4 】

P C C D の調製方法の第 1 段階においては、C H D M と D M C D とを、エステル交換反応を行うのに適当な触媒の存在下で反応させる。エステル交換は一般に、1 8 0 ~ 2 2 0 の範囲の温度において実施される。エステル交換に使用できる触媒としては、チタン、

10

20

30

40

50

リチウム、マグネシウム、カルシウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、ストロンチウム、クロム、バリウム、ニッケル、カドミウム、鉄及び錫が挙げられる。触媒の通常濃度は1～500ppmの範囲である。最も普通には、チタンがPCCD用のエステル交換触媒として使用される。重縮合の間に大過剰の高沸点CHDMを除去する第2段階は難しいため、一般には低モル比のジオール対ジエステルが用いられる。従って、妥当な時間内に得ることができる重合度は限られる（非特許文献1）。ジエステルに対して化学量論量のジオールを使用することができ、又はかなりの量のジエステルが蒸発によって失われる場合には、わずかにモル過剰のジエステルを使用できる。第1段階のエステル交換の最後の反応生成物は、平均重合度が約2～10の低分子量ポリマーからなる。

10

【0005】

第2段階においては、温度を約260～290に上昇させ、反応副生成物の除去を助ける0.5～1.0トルの真空を適用することによって、重縮合を行う。チタン、アンチモン、錫、ガリウム、ニオブ、ジルコニウム、アルミニウム、ゲルマニウム又は鉛のような金属を重縮合を触媒するのに使用でき、これらは一般に1～500ppmの範囲の量で存在する。最も普通には、チタンがPCCDの重縮合触媒として使用される。重縮合はまた、固相においても実施できる。この方法においては、低分子量プレポリマーが単離され、凝固され、粒状にされる。次いで、固体ポリマーが真空下で、又は窒素流の存在下で、その融点より約20～40低い温度で加熱される。

【0006】

20

CHDM及びDMCDはシス及びトランスの両幾何異性体として存在する。DMCD中の異性体の平衡濃度はトランス65%及びシス35%である。トランス含量が平衡濃度より多いDMCDは、特許文献7に記載されたような多数の方法で製造できる。最も有用なポリマーの性質を得るためには、PCCDの製造に使用される出発DMCDは、トランス量が65%の平衡量より多くなければならない。好ましくは、出発DMCDモノマー中のトランス異性体の量は、98重量%よりも多く、シス異性体の量は2重量%未満である。供給される出発CHDMモノマーは代表的には、トランス異性体を70重量%及びシス異性体を30重量%含む。非特許文献2に記載されたように、シス-CHDM又はシス-DMCD単位をポリマー鎖に混和すると、鎖の秩序が乱れ、融点が低下し、ポリマー中で発現できるのに比べて結晶化度が低下するので、高レベルのトランス単位が望ましい。

30

【0007】

PCCDの通常の調製方法の欠点の1つは、トランス-DMCD単位の一部が重合プロセスの間にシス異性体に異性化され、それによってポリマーの融点が低下し、ポリマー中の結晶化度が低下することにある。重合の間に起こる、トランス-DMCD単位の異性化の量は、触媒の型及び濃度、反応時間並びに反応器中の滞留時間を含むいくつかの因子によって決まる。トランス-DMCDがシス異性体への異性化を受ける時間がより少ないので、反応器中の滞留時間がより短い方法が望ましい。通常、重合プロセスの間にはトランス-CHDM単位の異性化は起こらない。図1はポリマー鎖中のシス-DMCD単位の、PCCDの融点に対する影響を示している。シス-DMCD単位が1%増加する毎に融点は約2低下する。

40

【0008】

特許文献8は、比較的結晶化度の高いPCCDの必要性を記載している。この方法は、結晶化度を増すために総エステル及びアミドセグメントに基づき約18モル%以下のアミドセグメントの混和を必要とし、これによってポリマーのコストはかなり高くなる。

【0009】

特許文献9は、最大分子量及び結晶化度を有するポリ(1,4-シクロヘキサンジカルボキシレート)の調製方法を開示している。この反応は、265未満の次第に増加する一連の温度において、250より高い温度での滞留時間を40～120分の範囲として実施し、且つ/又は反応の初期段階を少なくとも1種のC₂₋₆脂肪族ジオールの存在下とすることによって反応を実施する。この方法を用いて満足する結果は得られるが、狭い温

50

度範囲及び滞留時間の要件は、重合速度を制限するので望ましくない。

【0010】

特許文献10は、ポリマー中のDMCDからの反復単位のトランス-シス比が約6対1よりも大きく且つCHDMに由来する反復単位のトランス-シス比はポリマー中において約1対1よりも大きい結晶性PCCD樹脂を開示している。このポリエステルは、約4200ポアズよりも大きい粘度及び約216～約230の範囲の融解温度を有する。このポリマーの製造方法もまた開示されている。Patelは、DMCDのトランスからシスへの異性化の程度を制御するにはDMCD対CHDMの最初のモル比が重要であることを教示している。色安定剤としてホスフィット化合物をPCCDに添加することは開示されているが、実施例はいずれも安定剤が添加されたことは示していない。

10

【0011】

特許文献11は、ポリカーボネートとブレンドするためのポリエステルを調製するために、燐化合物及びチタン化合物からなるポリエステル化触媒を用いることを開示している。この方法の利点は、ブレンドの強度及び成形サイクル時間の増加である。

【0012】

特許文献12には、ポリカーボネート、脂環式ポリエステル及び紫外線吸収剤のブレンドへのホスフィット冷却剤(quencher)の反応後添加が開示されている。ホスフィット触媒冷却剤は、PCCDと他のポリマーとの反応後配合において添加される。

【0013】

従って、トランス-DMCDのシス-DMCDへの異性化レベルの低い、迅速で、簡単で、原価効率の高いPCCD調製方法が、当業界で必要とされている。従って、本発明の第一の目的はこのような方法を提供することである。

20

【0014】

【特許文献1】

米国特許第2,891,930号(Caldwellら)

【特許文献2】

米国特許第5,486,562号(Bormanら)

【特許文献3】

米国特許第5,498,668号

【特許文献4】

欧州特許出願0902052A1(Hoefflinら)

30

【特許文献5】

米国特許第5,907,026号(Factorら)

【特許文献6】

米国特許第2,465,319号(Whinfieldら)

【特許文献7】

米国特許第5,231,218号(Sumnerら)

【特許文献8】

米国特許第5,939,519号(Brunelle)

【特許文献9】

米国特許第6,084,055号(Brunelle)

40

【特許文献10】

米国特許第5,986,040号(Patelら)

【特許文献11】

米国特許第5,453,479号(Bormanら)

【特許文献12】

米国特許第5,907,026号(Factorら)

【0015】

【非特許文献1】

E.V.Martin及びC.J.Kibler, "Man-Mad

50

e Fibers: Science and Technology
", vol. III, Mark, Atlas及びCernia編, 1
968, pp. 83~134

【非特許文献2】

Wilfong, J. Polymer Sci., vol. 54, 3
85~410 (1961)

【0016】

発明の要旨

ポリエステル¹⁰の製造方法において、ポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレン1,4-シクロヘキサンジカルボキシレート)は、反応プロセスへの燐含有化合物の添加によつて、1,4-ジメチルシクロヘキサンジカルボキシレートのトランス異性体のシス異性体への異性化量が低減され、重合速度が増大されている。この方法は、

a) 少なくとも80モル%の1,4-シクロヘキサンジカルボン酸を含む二酸又は少なくとも80モル%の1,4-ジメチルシクロヘキサンジカルボキシレートを含む該二酸のエステル誘導体と、少なくとも80モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノールを含むグリコールとを、二酸に対してはエステル化を、又はエステル誘導体に対してはエステル交換を、行うのに十分な温度で反応させ；

b) 工程(a)の生成物を、重縮合を行う温度及び圧力において適当な触媒下で重縮合させ；

c) 1~800ppmの燐を添加し(全ての重量部はポリエステルの重量基準であり、燐は燐含有化合物の形態で添加する)；そして 20

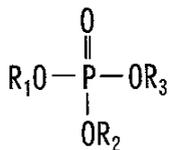
d) 工程(c)の後に、インヘレント粘度が0.4~2.0dL/gのポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレン1,4-シクロヘキサンジカルボキシレート)のポリエステルを取り出す

工程を含んでなる。燐含有化合物は、

(1)式：

【0017】

【化9】



30

【0018】

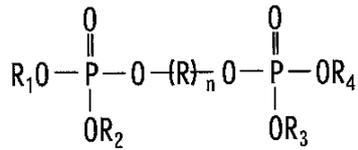
[式中、R₁は水素原子又はO、ClもしくはBr原子を場合によっては含むC₁~C₂₀基であり、R₂及びR₃は同一のC₁~C₂₀基又は異なるC₁~C₂₀基の組み合わせであつて、C₁~C₂₀基は場合によってはO、ClもしくはBr原子を含む]

を有する燐酸エステル； 40

(2)式：

【0019】

【化10】



【 0 0 2 0 】

[式中、R はジオールに由来し；R₁及びR₄は水素原子又はO、C₁もしくはBr原子を場合によっては含むC₁～C₂₀基であることができ、R₂及びR₃は同一のC₁～C₂₀基又は異なるC₁～C₂₀基の組み合わせであって、C₁～C₂₀基は場合によってはO、C₁もしくはBr原子を含む]

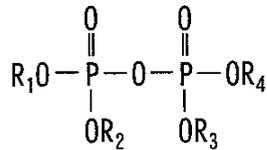
10

を有する磷酸エステル；

(3) 式：

【 0 0 2 1 】

【 化 1 1 】



20

【 0 0 2 2 】

[式中、R₁及びR₄は水素原子又はO、C₁もしくはBr原子を場合によっては含むC₁～C₂₀基であり、R₂及びR₃は同一のC₁～C₂₀基又は異なるC₁～C₂₀基の組み合わせであって、C₁～C₂₀基は場合によってはO、C₁もしくはBr原子を含む]

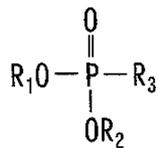
を有する二磷酸エステル；及び

30

(4) 式：

【 0 0 2 3 】

【 化 1 2 】



40

【 0 0 2 4 】

[式中、R₁は水素原子又はO、C₁もしくはBr原子を場合によっては含むC₁～C₂₀基であり、R₂及びR₃は同一のC₁～C₂₀基又は異なるC₁～C₂₀基の組み合わせであって、C₁～C₂₀基は場合によってはO、C₁もしくはBr原子を含む]

のホスホン酸エステル

からなる群から選ばれる。

【 0 0 2 5 】

さらに、ポリ(1, 4 - シクロヘキシレンジメチレン 1, 4 - シクロヘキサンジカルボキシレート) の反応生成物ポリエステル組成物は、インヘレント粘度が 0. 4 ~ 2. 0 d

50

L / gで製造される。このポリエステル組成物は、100モル%の二酸成分に基づき少なくとも約80モル%の1,4-シクロヘキサジカルボン酸の残基からなる二酸成分；100モル%のグリコール成分に基づき少なくとも約80モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールの残基からなるグリコール成分；0～500ppmのエステル化触媒又は1～500ppmのエステル交換触媒；1～500ppmの重縮合触媒；及び前記の燐含有化合物からの1～800ppmの燐を含んでなる（全ての重量部はポリエステルの重量基準である）。

【0026】

発明の詳細な説明

本発明は、ポリマー鎖中のシス-1,4-ジメチルシクロヘキサジカルボキシレート（シス-DMCD）単位のレベルが低下し且つ重合速度が増加した、ポリ（1,4-シクロヘキサジメチレン1,4-シクロヘキサジカルボキシレート）（PCCD）の調製方法に関する。1,4-シクロヘキサジメタノール（CHDM）及び1,4-ジメチルシクロヘキサジカルボキシレート（DMCD）からのPCCDの調製方法にある種の燐含有化合物を添加することによって、トランス-DMCD単位のシス-DMCD単位への異性化が減少し、重合速度が増加する。シス-DMCDの増加は全て、より融点の低いポリマーを生じ且つポリマーの結晶化度を低下させるので、トランス-DMCDの異性化の制御は、PCCDの製造方法にとって重要である。

【0027】

本発明は、ポリエステルの製造するためのポリマーのブレンドとは区別される、PCCDのポリエステルの製造方法である。こうして製造されたポリエステルは、インヘレント粘度が0.4～2.0dL/gであり、少なくとも約80モル%の1,4-シクロヘキサジカルボン酸からの反復単位を含む二酸成分及び少なくとも約80モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールからの反復単位を含むグリコール成分からの反復単位を有する。1,4-シクロヘキサジカルボン酸（CHDA）の反復単位は、酸自体又は好ましくはDMCDのそのエステル誘導体から誘導させることができる。二酸成分及びグリコール成分のモル百分率は共に100モル%に基づく。この方法において、二酸成分とグリコール成分とは、CHDAの使用時にはエステル化を、又はDCMDの使用時にはエステル交換を、行うのに十分な温度において反応させる。二酸成分とグリコール成分との反応生成物は、次いで適当な触媒の存在下で重縮合を行う温度及び圧力において重縮合に供される。

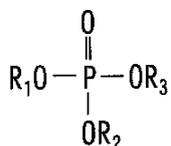
【0028】

本発明の際だった特徴は、PCCDの調製方法にある種の燐含有化合物の形態の燐を添加することにある。燐は、1～800百万分率（ppm）、好ましくは1～310ppm、より好ましくは5～91ppmの量で添加する。添加する燐の重量部は、元素燐の重量部であり、この方法によって製造されるポリエステルの重量に基づく。しかし、燐は元素の形態でこの方法に添加するのではなく、ある種の燐含有化合物の形態でこの方法に添加する。使用する燐含有化合物は、以下のエステルからなる群から選ばれる：

（1）式：

【0029】

【化13】



【0030】

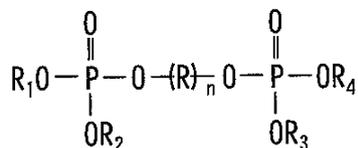
[式中、 R_1 は水素原子又はO、ClもしくはBr原子を場合によっては含む $C_1 \sim C_{20}$ 基であり、 R_2 及び R_3 は同一の $C_1 \sim C_{20}$ 基又は異なる $C_1 \sim C_{20}$ 基の組み合わせであって、 $C_1 \sim C_{20}$ 基は場合によってはO、ClもしくはBr原子を含む]

を有する磷酸エステル；

(2) 式：

【 0 0 3 1 】

【 化 1 4 】



10

【 0 0 3 2 】

[式中、Rはジオールに由来し； R_1 及び R_4 は水素原子又はO、ClもしくはBr原子を場合によっては含む $C_1 \sim C_{20}$ 基であることができ、 R_2 及び R_3 は同一の $C_1 \sim C_{20}$ 基又は異なる $C_1 \sim C_{20}$ 基の組み合わせであって、 $C_1 \sim C_{20}$ 基は場合によってはO、ClもしくはBr原子を含む]

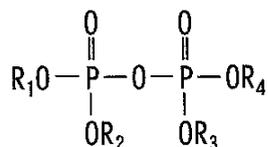
20

を有する磷酸エステル；

(3) 式：

【 0 0 3 3 】

【 化 1 5 】



30

【 0 0 3 4 】

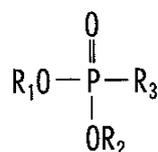
[式中、 R_1 及び R_4 は水素原子又はO、ClもしくはBr原子を場合によっては含む $C_1 \sim C_{20}$ 基であり、 R_2 及び R_3 は同一の $C_1 \sim C_{20}$ 基又は異なる $C_1 \sim C_{20}$ 基の組み合わせであって、 $C_1 \sim C_{20}$ 基は場合によってはO、ClもしくはBr原子を含む]

を有する二磷酸エステル；及び

(4) 式：

【 0 0 3 5 】

【 化 1 6 】



40

【 0 0 3 6 】

[式中、 R_1 は水素原子又はO、ClもしくはBr原子を場合によっては含む $C_1 \sim C_{20}$ 基

50

であり、 R_2 及び R_3 は同一の $C_1 \sim C_{20}$ 基又は異なる $C_1 \sim C_{20}$ 基の組み合わせであって、 $C_1 \sim C_{20}$ 基は場合によってはO、ClもしくはBr原子を含む]のホスホン酸エステル。

【0037】

好ましくは、燐含有化合物は、 R_1 、 R_2 及び R_3 がO、ClもしくはBr原子を場合によっては含む同一の $C_1 \sim C_{20}$ 基又は異なる $C_1 \sim C_{20}$ の組み合わせである前記グループ(1)の燐酸エステル並びにRがジオールに由来し、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 がO、ClもしくはBr原子を場合によっては含む同一の $C_1 \sim C_{20}$ 基又は異なる $C_1 \sim C_{20}$ の組み合わせである前記グループ(2)の燐酸エステルからなる群から選ばれる。

【0038】

本発明において使用できる燐化合物の具体例としては以下のものが挙げられるがこれらに限定されない：トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリトリルホスフェート、エチレングリコールホスフェート、トリエチルホスホノアセテート、ジメチルメチルホスホネート、テトライソプロピルメチレンジホスホネート、及びMerpol A。

【0039】

2個以上の-OH基が燐に直接結合している場合の重縮合速度に比べて重縮合速度が速いので、燐含有化合物は各燐原子に結合した-OH基を1個だけ含むのが好ましい。

【0040】

燐含有化合物は、プロセスの間に任意の段階でも添加することができる。より速い重縮合速度が得られるので、燐含有化合物は、二酸成分とグリコール成分との反応の前又は後に添加するのが好ましい。より好ましくは、燐含有化合物はエステル化又はエステル交換反応の前に添加する。これはこの時点で燐含有化合物を添加する場合に重縮合速度が最も速いためである。

【0041】

エステル化の場合には、触媒は使用してもしなくてもよい。エステル化触媒の量は0~500ppm、好ましくは10~200ppm、より好ましくは20~100ppmである。エステル交換の場合には、十分な量のエステル交換触媒の存在が必要であり、その量は1~500ppm、好ましくは10~200ppm、より好ましくは20~100ppmである。使用できるエステル化及びエステル交換触媒の例は、マンガン、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、チタン、銀、モリブデン、金、コバルト、ニッケル、カリウム、ナトリウム、リチウム、ルビジウム、セシウム、ストロンチウム、バリウム、銅、銀、水銀、錫、カドミウム、ビスマス、アルミニウム、クロム、ジルコニウム、鉄及び鉛である。このような触媒は、燐の添加の効果を損なったり、ポリマーの黄色度又は暗色化をかなり増大させたりするような、ポリマーの形成中のトランス-DMCD異性化量の増加を引き起こさないのが好ましい。こうした理由から、チタン、カルシウム、ストロンチウム、クロム、ジルコニウム及びアルミニウムのようなエステル化触媒及びエステル交換触媒が好ましい。

【0042】

重縮合触媒は1~500ppm、好ましくは5~200ppm、より好ましくは20~100ppmの量で存在する。適当な重縮合触媒としては、好ましくはチタン、ゲルマニウム、ジルコニウム及びアルミニウムが挙げられる。これは、それらがトランス-DMCD異性化量を増加させたり、ポリマーの色にマイナスの影響を与えたりしないためである。

【0043】

燐と同様に、エステル化、エステル交換及び重縮合触媒は、元素の形態でなく、当業界でよく知られた金属含有化合物として添加する。添加される金属の重量部は、元素金属の重量部であり、この方法によって製造されるポリエステルの重量に基づく。

【0044】

10

20

30

40

50

本発明に最も好ましい触媒は、エステル化又はエステル交換触媒及び重縮合触媒の両方として使用できるチタンである。チタンに対する燐含有化合物からの燐のより好ましい比は約0.2~2.4である。より好ましくは、この比は約0.4~1.4である。使用できるチタン含有化合物の例は、テトライソプロピルチタネート、アセチルトリイソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、チタンジイソプロポキシビス(2,4-ペンタンジオネート)及びテトラキス(2-エチルヘキシル)オルトチタネートであるがこれらに限定されない。

【0045】

PCCDポリエステルは、少なくとも80モル%、好ましくは90モル%、より好ましくは100モル%のCHDAからの反復単位を含んでなる。PCCDポリエステルの二酸成分は場合によっては、約20モル%以下、好ましくは10モル%の1種又はそれ以上のジカルボン酸で改質することができる。このような改質用ジカルボン酸としては、炭素数が好ましくは8~14の芳香族ジカルボン酸又はそれらのエステル誘導体、炭素数が好ましくは4~12の脂肪族ジカルボン酸又はそれらのエステル誘導体及び炭素数が8~12の脂環式ジカルボン酸又はそれらの誘導体が挙げられる。改質剤として使用できる可能性のあるジカルボン酸の例としては以下のものが挙げられる：テレフタル酸；フタル酸；イソフタル酸；ナフタレン-2,6-ジカルボン酸；シクロヘキサン二酢酸；ジフェニル-4,4'-ジカルボン酸；コハク酸；グルタル酸；アジピン酸；アゼライン酸；及びセバシン酸。これらの酸のエステル誘導体は、PCCDポリエステルの調製方法に使用できる。

【0046】

PCCDポリエステルのグリコール成分は、少なくとも80モル%、好ましくは90モル%、より好ましくは100モル%のCHDMからの反復単位を含んでなる。ポリエステルのグリコール成分は、場合によっては約20モル%以下、好ましくは10モル%の1種又はそれ以上のジオールで改質することができる。このような改質用ジオールの例は、エチレングリコール；ジエチレングリコール；トリエチレングリコール；プロパン-1,3-ジオール；ブタン-1,4-ジオール；ペンタン-1,5-ジオール；ヘキサン-1,6-ジオール；ネオペンチルグリコール；2,4-ジヒドロキシ-1,1,3,3-テトラメチルシクロブタン；及びポリ(テトラメチレンエーテルグリコール)である。

【0047】

さらに、PCCDポリエステルは、少量(ポリエステルの重量に基づき1重量%未満)の三官能価又は四官能価モノマー、例えばトリメリット酸無水物、トリメチロールプロパン、ピロメリット酸二無水物、ペンタエリトール及び当業界で知られた他のポリエステル形成性ポリ酸又はポリオールを含むことができる。

【0048】

別の実施態様において、本発明は、インヘレント粘度(IV)が0.4~2.0dL/g、好ましくは0.8~1.2dL/gであるPCCDの反応生成物ポリエステル組成物である。IVは、フェノール60%及び1,1,2,2-テトラクロロエタン40%からなる溶媒中で0.5重量%のポリマー濃度を用いて25において測定する。反応生成物ポリエステル組成物は、100モル%の二酸成分に基づき少なくとも約80モル%の1,4-シクロヘキサジカルボン酸の残基の二酸成分；100モル%のグリコール成分に基づき少なくとも約80モル%の1,4-シクロヘキサジメタノールの残基のグリコール成分；0~500ppmのエステル化触媒又は1~500ppmのエステル交換触媒；1~500ppmの重縮合触媒及び前記燐含有化合物の形態の1~800ppmの燐を含んでなる(全ての部はポリエステルの重量に基づく)。前記方法に関する好ましい実施態様は、反応生成物ポリエステル組成物に適用できる。

【0049】

本発明は、その好ましい実施態様の以下の実施例によってさらに説明できるが、これら

の例は説明のためにのみ記載するのであって、特に断らない限り、本発明の範囲を限定することを目的としない。

【0050】

実施例

実施例 1

この例は、燐酸エステル、トリフェニルホスフェートの、PCCDの性質に対する効果を示す。500 mLの丸底フラスコに、ジメチルシクロヘキサンジカルボキシレート(DMCD) 100.1 g (0.4モル)、1,4-シクロヘキサンジメタノール(CHDM) 72.1 g (0.4モル)及びチタン(IV)イソプロポキシドとしてチタン70 ppmを装入した。DMCD出発原料はトランス異性体98.5重量%及びシス異性体1.5重量%を含んでいることが分析された。CHDMモノマーはトランス異性体を70重量%及びシス異性体を30重量%含んでいた。反応体の装入後、オーバーヘッドスターラー、窒素注入口、凝縮フラスコ及び真空ソースを装着した重合反応器にこのフラスコを接続した。185 に予熱したBelmont金属の溶融浴をフラスコを取り囲むように上昇させた。窒素のゆるやかな流れを系にブリードしながら、Belmont金属浴の温度を30分かけて185から220 に上昇させた。反応は100回転/分(rpm)の速度で撹拌した。温度を30分間220 の保持して、エステル交換反応時間を完了させた。この段階で、50 ppmの燐をトリフェニルホスフェートとして窒素注入口からフラスコに添加した。次いで、温度を25分かけて270 に上昇させた。窒素流を停止後、10分かけて、圧力を大気圧から0.5トルに低下させ且つ撹拌速度を100 rpmから20 rpmに低下させた。重縮合反応をこれらの条件下で5時間続けた。反応の完了時に、フラスコをBelmont金属浴から取り出し、ポリマーを窒素雰囲気下で冷却させた。ポリマーをフラスコから回収し、Wileyミル中で約6 mmの粒度に粉碎した。インヘレント粘度(IV)を、フェノール60重量%及び1,1,2,2-テトラクロロエタン40重量%からなる溶媒中で0.5重量%のポリマー濃度を用いて25 において測定した。ポリマーの黄色度及び明度を、Hunter Ultrascan機器で測定し、CIELAB単位で報告した。チタン及び燐の濃度を、X線蛍光分析によって測定した。ポリマー中のシス-DMCD単位の量を、核磁気共鳴分析法によって得た。

【0051】

実施例 2

この例は、燐酸エステル、Merpol AのPCCDの性質に対する効果を示す。Merpol AはStepan, Co.から市販されている。トリフェニルホスフェートの代わりにMerpol Aからの燐18 ppmをフラスコに添加する以外は実施例1の手法に従った。

【0052】

比較例 1

この例は、燐酸の、PCCDの性質に対する効果を示す。トリフェニルホスフェートの代わりに燐酸からの燐49 ppmを添加する以外は実施例1の手法に従った。

【0053】

比較例 2

この例は、燐酸エステル化合物を添加しない場合のPCCDの性質を示す。燐化合物を添加しない以外は、実施例1の手法に従った。

【0054】

比較例 3

この例は、ホスフィット安定剤、ジステアリルペンタエリトリールジホスフィット(Weston 619)のPCCDの性質に対する効果を示す。トリフェニルホスフェートの代わりにWeston 619からの燐31 ppmを添加する以外は実施例1の手法に従った。

【0055】

比較例 4

この例は、ホスフィット安定剤の、PCCDの性質に対する効果を示す。Weston 619の代わりにホスフィットビス(2,4-ジ-テトラブチルフェニル)ペンタエリトリトールジホスフィット(Ultranox 626)からの燐43ppmを添加する以外は比較例3の手法に従った。

【0056】

比較例5

この例は、亜リン酸(H_3PO_4)の、PCCDの性質に対する効果を示す。Weston 619の代わりに亜リン酸からの燐43ppmを添加する以外は比較例3の手法に従った。

【0057】

10

比較例6

この例は、ホスフィットを添加せずに製造したPCCDの性質を示す。ホスフィットを添加しない以外は、比較例3の手法に従った。

【0058】

表I中の実施例1及び2並びに比較例1及び2の結果は、PCCDの性質に対する燐酸エステルの効果を示す。反応プロセスへの燐酸エステルの添加は、トランス-DMCDのシス異性体への異性化の量を減少させる。この結果はまた、燐酸エステルの添加すると対照よりもIVの高いポリマーが生成され、燐酸を添加するとポリマーのIVが低下したことを示している。このことは、燐に結合した酸性-OH基の数の多い燐化合物を使用する場合には重合速度が遅くなることを示している。重合速度が遅くなると、目標とするポリマーIVに到達するのに重合反応器中で必要な時間が増加し、その結果、DMCDのトランスからシスへの異性化に利用できる時間が増えるので望ましくない。従って、中性燐化合物の方が、燐に結合した酸性-OH基の数の多い化合物よりも好ましい。

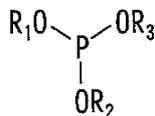
20

【0059】

表I中の比較例3~6は、ホスフィットの、PCCDの性質に対する効果を示している。これらの化合物は、下記の一般構造を有する：

【0060】

【化17】



30

【0061】

[式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はアルキル、アリール又は水素置換基からなる群から選ばれる]。

これらの化合物は、燐の酸化状態が燐酸エステルとは異なる。ホスフィット中の燐の酸化状態は+3であるのに対し、燐酸エステルの酸化状態は+5である。このデータから、PCCDへのホスフィットの使用はDMCDのトランスからシスへの異性化を遅延するが、ホスフィットの使用はまた、より低いポリマーIVによって示されるように、重縮合速度を遅くするので望ましくないことがわかる。所望のポリマーIVに達するのに反応器中で必要な滞留時間を増加させ、トランスからシスへの異性化を起こす時間を増やすので、これは望ましい効果ではない。従って、PCCDの異性化を減少させる目的で中性又は酸性ホスフィット化合物を使用するのは好ましくない。

40

【0062】

実施例3~9

燐酸エステルMerpol Aからの燐レベルを17から114ppmまで変化させる以外は、実施例2の手法を用いた。

50

【 0 0 6 3 】

比較例 7

Merpol A を添加しない以外は、実施例 3 ~ 9 の手法を用いた。

【 0 0 6 4 】

実施例 3 ~ 9 及び 比較例 7 の結果を表 I I に示す。実施例 3 ~ 9 は 燐酸エステルを 燐供給源として用いる場合の最適 P / T i モル比を示す。最高ポリマー I V 及び最低シス - D M C D 含量は、P / T i モル比が約 0 . 4 ~ 1 . 4 である場合に起こる。P / T i モル比が約 2 . 4 より大きい場合には、ポリマー I V はかなり低下する。従って、2 . 4 未満の P / T i モル比が好ましく、さらに、約 0 . 4 ~ 1 . 4 のモル比が最も好ましい。

【 0 0 6 5 】

実施例 1 0 ~ 2 1

チタン (I V) イソプロポキシドとしてのチタン 7 0 p p m の他に助触媒を反応フラスコに添加する以外は、実施例 1 の手法を用いた。実施例 1 0 においては、酢酸リチウムとしてリチウム 5 0 p p m を添加した。実施例 1 1 においては、酢酸ナトリウムとしてナトリウム 5 0 p p m を添加した。実施例 1 2 においては、酢酸ルビジウムとしてルビジウム 5 0 p p m を添加した。実施例 1 3 においては、酢酸セシウムとしてセシウム 5 0 p p m を添加した。実施例 1 4 においては、酢酸ストロンチウムとしてストロンチウム 5 0 p p m を添加した。実施例 1 5 においては、酢酸マンガンとしてマンガン 5 0 p p m を添加した。実施例 1 6 においては、酢酸ニッケルとしてニッケル 5 0 p p m を添加した。実施例 1 7 においては、酢酸カドミウムとしてカドミウム 5 0 p p m を添加した。実施例 1 8 においては、ジブチル錫ジアセテートとして錫 5 0 p p m を添加した。実施例 1 9 においては、酢酸クロム (I I I) としてクロム 5 0 p p m を添加した。実施例 2 0 においては、酢酸銀として銀 5 0 p p m を添加した。実施例 2 1 においては、酢酸モリブデンとしてモリブデン 5 0 p p m を添加した。

【 0 0 6 6 】

比較例 8

この例は、助触媒を添加しない場合の P C C D の性質を示す。助触媒を添加しない以外は、実施例 1 0 ~ 2 1 の方法に従った。

【 0 0 6 7 】

実施例 2 2 ~ 2 7

実施例 1 0 ~ 2 1 の手法を用いて、チタンと別の助触媒との併用の効果を評価した。実施例 2 2 においては、酢酸カルシウムとしてカルシウム 5 0 p p m を添加した。実施例 2 3 においては、酢酸鉛 (I I) として鉛 5 0 p p m を添加した。実施例 2 4 においては二酸化ゲルマニウムとしてゲルマニウム 5 0 p p m を添加した。実施例 2 5 においては、酸化アンチモン (I I I) としてアンチモン 5 0 p p m を添加した。実施例 2 6 においては、酢酸マグネシウムとしてマグネシウム 5 0 p p m を添加した。実施例 2 7 においては、酢酸金 (I I I) として金 5 0 p p m を添加した。

【 0 0 6 8 】

比較例 9

この例は、助触媒を用いない場合の P C C D の性質を測定するために実施した。助触媒を添加しないことを除いては、実施例 2 2 ~ 2 7 の方法に従った。

【 0 0 6 9 】

実施例 2 8 ~ 3 1

これらの例は、異なる助触媒を評価する以外は、実施例 1 0 ~ 2 1 と同一の方法に従った。実施例 2 8 においては、酢酸亜鉛として亜鉛 5 0 p p m を添加した。実施例 2 9 においては、酢酸コバルトとしてコバルト 5 0 p p m を添加した。実施例 3 0 においては、酢酸バリウムとしてバリウム 5 0 p p m を添加した。実施例 3 1 においては、酢酸アルミニウムとしてアルミニウム 5 0 p p m を添加した。

【 0 0 7 0 】

比較例 1 0

10

20

30

40

50

助触媒を添加しない以外は、実施例 28 ~ 31の方法を比較例 10として行った。

【0071】

実施例 32 ~ 35

これらの例は、異なる助触媒を評価する以外は、実施例 10 ~ 21の手法に従った。実施例 32においては、酢酸ビスマスとしてビスマス 50 ppm を添加した。実施例 33においては、ジルコニウムイソプロポキシドとしてジルコニウム 50 ppm を添加した。実施例 34においては、酢酸銅 (II) として銅 50 ppm を添加した。実施例 35においては、酢酸鉄 (III) として鉄 50 ppm を添加した。

【0072】

比較例 11

助触媒を添加しないことを除いては、実施例 32 ~ 35と同一の手法に従った。

【0073】

表 III 中の実施例 11 ~ 35の結果は、ポリマーの性質及び DMCD のトランスからシスへの異性化量に対する、チタンと助触媒との併用の効果を示している。リチウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、マンガン、ニッケル、カドミウム、錫、モリブデン、鉛、マグネシウム、金、亜鉛、コバルト及び鉄助触媒は全て、対照よりも高いレベルのシス - DMCD 単位を生じた。従って、これらはトランス - DMCD 単位レベルの低い PCCD を製造するので好ましくない。カルシウム、ゲルマニウム、ストロンチウム及びジルコニウム助触媒は DMCD 異性化量に対してほとんど又は全く効果がなかった。アンチモン、バリウム、クロム、銅、ビスマス、銀及びアルミニウムは全て、対照よりも低量のシス - DMCD 単位をポリマー中に生じた。しかし、ビスマス、銅、銀及びアンチモン触媒を用いて製造したポリマーは、対照に比べて許容できないほど黒かった (低 L*)。これはイオンがその金属状態に還元されたことによると推定される。従って、好ましい助触媒は、トランスからシスへの DMCD 異性化レベルを増加させず且つ許容され得る色のポリマーを生成するアルミニウム、バリウム、ジルコニウム、ストロンチウム、クロム、カルシウム及びゲルマニウムである。

【0074】

実施例 36

フラスコと真空下に置いたまま、反応からサンプルを取り出すためにサンプリング装置を装着した 2 つ口丸底フラスコを用いる以外は、実施例 1の方法を用いた。フラスコには燐酸エステル化合物を添加しなかった。最後の重縮合段階の間に約 30 分ごとにサンプルを取り出した。サンプルを IV 及びシス - DMCD 単位について分析した。

【0075】

実施例 37

エステル交換段階の開始前に燐酸エステル Merpol A として P 70 ppm を添加する以外は、実施例 36の方法を用いた。

【0076】

実施例 38

エステル交換の完了後に燐酸エステル Merpol A として P 70 ppm を添加する以外は、実施例 36の方法を用いた。

【0077】

実施例 36 ~ 38の結果を、図 2 及び 3 にプロットした。これらの図は、重縮合速度及びシス - DMCD 含量に対する燐酸エステル Merpol A の効果を示している。図 2 のデータは、エステル交換期間の前又は後の Merpol A 燐酸エステル化合物の添加によって、重合速度が速くなることを示している。これらの結果はさらに、燐酸エステル化合物をエステル交換期間の開始時に添加する場合に重縮合速度がより速いことを示している。図 3 においては、実施例 36 ~ 38に関して IV をシス - DMCD 単位に対してプロットしてある。このプロットは、ポリマー中で形成されるシス - DMCD 単位に対する燐酸エステル化合物の有益な効果を示している。燐酸エステルを添加する場合にはより高い IV およびより低量のシス - DMCD 異性体を得られる。さらに、これは、燐酸エ

10

20

30

40

50

ステルの最も有益な供給位置がエステル交換期間の前であることを示している。

【 0 0 7 8 】

【 表 1 】

表 1 : PCCDにおける磷添加剤の評価

例	磷供給源	磷の酸化状態	IV (dL/g)	DMCD (%)	Ti (ppm)	P (ppm)	モル比P/Ti
実施例1	トリフェニルスフェート	+5	1.012	5.17	70	52	1.1
実施例2	Merpol A	+5	1.025	5.35	70	18	0.4
比較例1	磷酸	+5	0.755	5.05	70	49	1.1
比較例2	なし		0.956	6.80	69	0	0
比較例3	Weston 619	+3	0.718	5.02	72	31	0.66
比較例4	Ultranox 619	+3	0.937	5.23	73	43	0.90
比較例5	磷酸	+3	0.846	5.11	66	43	1.0
比較例6	なし		1.056	6.68	70	0	0

10

20

30

40

【 0 0 7 9 】

【 表 2 】

表11: Merpol A 燐酸エステルを用いたPCCDの性質に対するP/Tiモル比の影響

例	IV (dL/g)	シス-DMCD (%)	Ti (ppm)	P (ppm)	モル比 P/Ti
実施例3	1.000	5.02	72	17	0.4
実施例4	1.021	4.51	72	35	0.8
実施例5	0.989	4.44	74	51	1.1
実施例6	0.918	4.35	74	66	1.4
実施例7	0.727	4.50	73	86	1.8
実施例8	0.571	3.78	74	102	2.1
実施例9	0.406	3.22	73	114	2.4
比較例7	0.931	5.66	72	0	0

10

【0080】

【表3】

表III：PCCDにおける助触媒の評価

例	助触媒	IV (dL/g)	b*	L*	シス-DMCD (%)	Ti (ppm)
実施例10	Li	0.971	7.3	79.5	28.62	61
実施例11	Na	0.990	7.5	83.7	16.43	62
実施例12	Rb	1.002	7.8	83.9	16.77	68
実施例13	Cs	0.970	7.5	82.8	18.79	67
実施例14	Sr	1.093	5.7	85.0	5.96	67
実施例15	Mn	1.043	10.2	82.8	11.69	63
実施例16	Ni	1.066	4.5	71.0	6.43	69
実施例17	Cd	1.009	6.2	86.0	7.80	70
実施例18	Sn	1.000	8.9	83.8	14.84	66
実施例19	Cr	0.975	3.6	83.9	4.92	73
実施例20	Ag	1.000	30.1	72.1	5.24	67
実施例21	Mo	1.040	7.7	72.5	12.55	66
比較例8	なし	0.911	4.5	86.2	5.54	67
実施例22	Ca	1.043	6.4	85.6	6.91	63
実施例23	Pb	1.075	6.9	77.6	15.37	66
実施例24	Ge	1.046	6.0	84.4	6.88	64
実施例25	Sb	1.077	1.3	71.8	6.03	68
実施例26	Mg	1.108	9.8	83.4	13.51	63
実施例27	Au	0.993	-1.2	74.9	9.72	71
比較例9	なし	1.049	7.0	85.1	6.68	69
実施例28	Zn	1.041	4.8	85.9	9.35	63
実施例29	Co	0.909	1.7	77.7	9.64	66
実施例30	Ba	0.871	3.5	88.8	5.36	63
実施例31	Al	0.949	3.3	88.8	5.09	66
比較例10	なし	1.056	4.8	87.6	6.68	70
実施例32	Bi	1.305	2.3	78.0	6.42	66
実施例33	Zr	1.068	4.9	87.5	7.00	66
実施例34	Cu	0.958	1.5	57.4	5.97	65
実施例35	Fe	1.004	9.3	75.4	16.46	65
比較例11	なし	0.956	4.6	88.6	6.80	69

10

20

30

【図面の簡単な説明】

【図1】 PCCDの融点に対するポリマー鎖中のシス-DMCD単位の影響を説明する、融点对シス-DMCD単位の百分率のグラフである。

40

【図2】 燐酸エステル形態の燐の添加が重縮合速度を増加させることを示す、インヘレント粘度対重縮合時間のグラフである。

【図3】 燐酸エステル形態の燐の添加がインヘレント粘度を増加させることを示す、インヘレント粘度対シス-DMCD単位の百分率のグラフである。

【 図 1 】

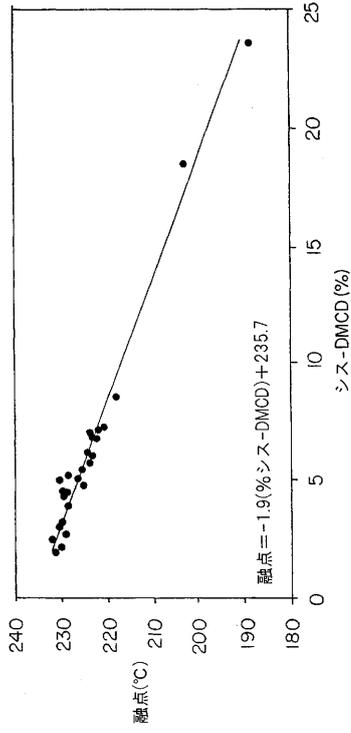


Fig. 1

【 図 2 】

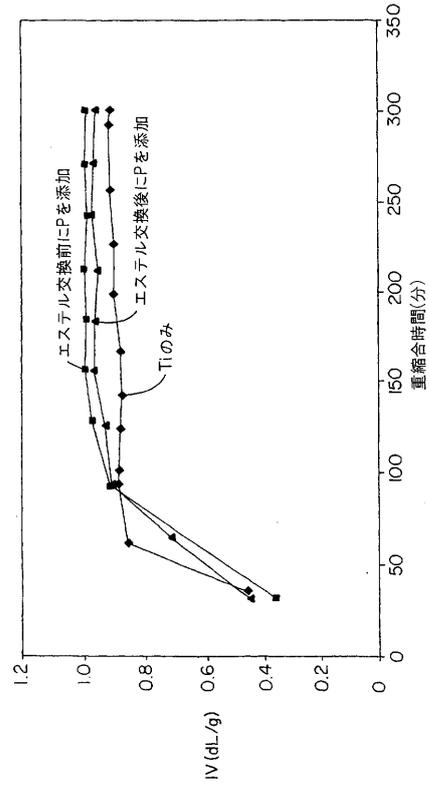


Fig. 2

【 図 3 】

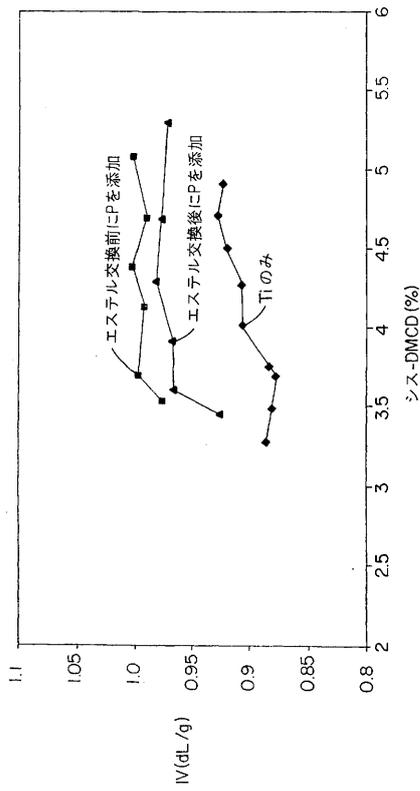


Fig. 3

フロントページの続き

(72)発明者 クイレン, ドナ ライス
アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングSPORT, サセックス ドライブ 1105

審査官 大久保 智之

(56)参考文献 特開平8-325364(JP, A)
米国特許第5986040(US, A)
特開2001-131276(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00-91

C08L 67/00-08

C08K 5/00-59