(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3580910号
(P3580910)
(45)発行日　平成16年10月27日(2004.10.27)　(24)登録日　平成16年7月30日(2004.7.30)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C08L 67/02	C08L 67/02
//(C08L 67/02	C08L 67/02
C08L 27:18)	C08L 27:18

請求項の数 3　(全 9 頁)

(21)出願番号　特願平7-186540
(22)出願日　平成7年6月30日(1995.6.30)
(65)公開番号　特開平9-12848
(43)公開日　平成9年1月14日(1997.1.14)
審査請求日　平成14年6月28日(2002.6.28)

(73)特許権者　000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目６番４１号
(74)代理人　100069497
弁理士　吉沢　敏夫
(72)発明者　徳水　眞
愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
(72)発明者　吉田　純
愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内
(72)発明者　田中　清介
愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエステル樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
芳香族ジカルボン酸成分を全酸成分中８０モル％以上含有し、エチレングリコールを全アルコール成分中に５０モル％以上含有するポリエステル樹脂にポリテトラフルオロエチレン樹脂を０．０１～５重量％配合してなるダイレクトブロー成形用ポリエステル樹脂組成物。
【請求項２】
ポリテトラフルオロエチレン樹脂が下記一般式で表される請求項１記載のダイレクトブロー成形用ポリエステル樹脂組成物。
$[CF_2CF_2]_n$　　$(10^4 \leqq n \leqq 10^6)$
【請求項３】
樹脂組成物の２７０℃、せん断速度６０［１／秒］における溶融粘度が１００００～１０００００ポイズである請求項１又は２記載のダイレクトブロー成形用ポリエステル樹脂組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、ダイレクトブロー成形用に使用されるポリエステル樹脂組成物、特に耐ドローダウン性に優れ、かつ機械的特性、耐熱性、光線透過性、表面光沢、耐薬品性等の優れた特性を有するポリエステル樹脂組成物に関する。

【０００２】
【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
ダイレクトブロー成形は中空構造ができる、低圧成形工法である、という特徴があり、主として容器類に多く使用されている。
【０００３】
しかしながら、射出成形では金型内に直接溶融樹脂を高速、高圧で注入するのに対し、ダイレクトブロー成形では溶融樹脂を外気中に数十秒間曝さなくてはならない。このため、パリソンは外的要因を受け易く、大型の成形品では肉厚分布のバラツキ等成形安定性に問題があった。
【０００４】
一方、ポリエステル樹脂は機械的特性、ガスバリヤー性、耐薬品性に優れ、飲料ボトルや化粧品容器に使用されているが、パリソンを安定して成形できる溶融樹脂の粘度まで重合度を上げるために、固相重縮合法が行われている。しかし、この方法は生産効率が低く、コストの増大を免れることができず、工業的、経済的に有効な方法であるとはいい難く、固相重縮合法によらない耐ドローダウン性に優れたポリエステル樹脂の出現が望まれていた。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明者等は、このような状況に鑑み、ポリエステル樹脂の耐ドローダウン性について鋭意検討した結果、本発明に到達した。
すなわち、本発明は、芳香族ジカルボン酸成分を全酸成分中８０モル％以上含有し、エチレングリコールを全アルコール成分中に５０モル％以上含有するポリエステル樹脂にポリテトラフルオロエチレン樹脂を０．０１～５重量％配合してなるダイレクトブロー成形用ポリエステル樹脂組成物にある。
【０００６】
本発明で使用されるポリテトラフルオロエチレン（以下、ＰＴＦＥと記す。）は、次の一般式で表される。
$[CF_2 \quad CF_2 \quad]_n \qquad (10^4 \leqq n \leqq 10^6)$
ＰＴＦＥのポリエステル樹脂に対する配合量は０．０１～５重量％が好ましい。ＰＴＦＥ成分はポリエステル樹脂に対して０．０１～５重量％の範囲よりも少ないと、耐ドローダウン性に効果がなく、この範囲を超えて含有するとゲル状となる恐れがある。また、上記一般式で示されるＰＴＦＥ樹脂は、ｎの範囲が10^4～10^6の範囲よりも低いと、耐ドローダウン性に効果がなく、この範囲よりも高い場合、ゲル状となるため好ましくない。
【０００７】
本発明のポリエステル樹脂組成物は、２７０℃、せん断速度６０［１／秒］における溶融粘度が１００００～１０００００ポイズとなることが好ましい。溶融粘度が１００００ポイズより低いと、耐ドローダウン性はなく、１０００００ポイズより高いと樹脂の流動性が悪く成形品の品質が安定せず好ましくない。
【０００８】
本発明のポリエステル樹脂組成物に使用するポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸及びこれらのエステル形成誘導体を主たる酸成分とするものである。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン－１，４もしくは２，６－ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、４，４′－ジフェニルジカルボン酸、４，４′－ジフェニルエーテルジカルボン酸等が挙げられ、これらのエステル形成誘導体としてはアルキルエステルやアリールエステルが挙げられる。
【０００９】
また、ポリエステル樹脂としては、芳香族ジカルボン酸成分が全酸成分中８０モル％以上含有されていることが好ましく、さらに８５モル％以上含有されていることが好ましい。芳香族ジカルボン酸成分が８０モル％未満であると本発明樹脂組成物から得られる成形物

の機械的強度が低下する恐れがある。

【００１０】

本発明に使用するポリエステル樹脂は、上記芳香族ジカルボン酸以外の酸成分として脂肪族ジカルボン酸、または、これらのエステル形成誘導体を全酸成分中に２０モル％未満、好ましくは１５モル％未満の範囲で含有させることができる。これらの酸成分は２０モル％以上含有させると本発明組成物が得られる成形物の機械的強度の低下を招く恐れがある。使用される脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、１，３もしくは１，４－シクロヘキサンジカルボン酸等が挙げられる。

【００１１】

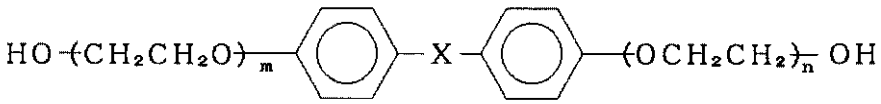
本発明のポリエステル樹脂組成物に使用するポリエステル樹脂は、エチレングリコールを主たるアルコール成分とするものである。エチレングリコールは全アルコール成分中に５０モル％以上含有されることが必要で、好ましくは７０モル％以上である。エチレングリコールの含有量が５０モル％未満であると樹脂の製造段階での重合反応性の低下等が発生し、目的とする重合度の樹脂を得ることが困難になる等の問題を生じ好ましくない。

【００１２】

さらに、本発明において用いるポリエステル樹脂は、アルコール成分として、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコールプロピレングリコール、１，４－ブタジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジオール、シクロヘキサンジメタノール、ポリオキシテトラメチレングリコール、下記一般式（１）、（２）で表されるアルコール成分及びこれらの誘導体のエチレンオキサイド付加物が含有させることができる。中でも次の一般式（３）に示される構造を有するビスフェノールＡのエチレンオキサイド付加物が好ましい。

【００１３】

【化１】

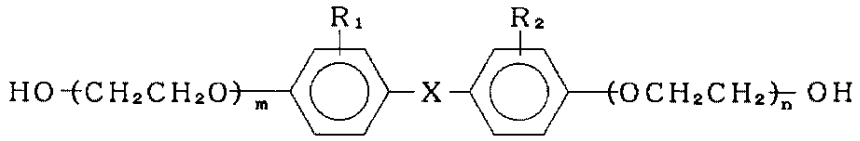


(1)

（式中、ＸはＣＨ$_2$、Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$、Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$、Ｏ、Ｓ及びＳＯ$_2$を示し、ｎ及びｍは、$2 \leqq n+m \leqq 6$を満足する。）

【００１４】

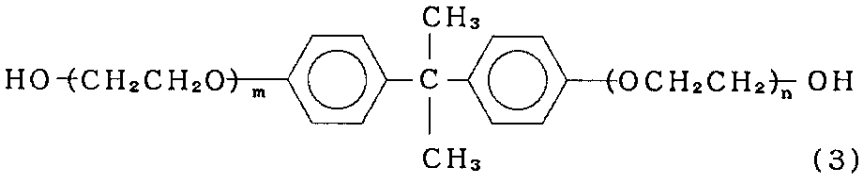
【化２】



(2)

（式中、ＸはＣＨ２、Ｃ（ＣＨ３）２、Ｃ（ＣＦ３）２、Ｏ、Ｓ及びＳＯ２を示し、Ｒ１，Ｒ２はＣ１～Ｃ５のアルキル基またはハロゲン基を示し、ｎ及びｍは、２≦ｎ＋ｍ≦６を満足する。）

【００１５】
【化３】



(3)

（式中、ｎ及びｍは、２≦ｎ＋ｍ≦６を満足する。）

【００１６】
さらに、本発明に用いるポリエステル樹脂においては、３価以上の多価カルボン酸及び／または多価アルコールを、酸成分またはアルコール成分の各々に対して０．０１～１モル％の範囲で使用することもできる。使用量がこの範囲では配合効果が不十分であり、この範囲を超えると重合途中でゲル化が起こる恐れがある。３価以上の多価カルボン酸及び多価アルコールとしてはトリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物等の多価カルボン酸、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセリン等の多価アルコールが挙げられる。
【００１７】
ポリエステル樹脂は、公知の直接重合法やエステル交換法により製造する事ができる。その重合度は特に制限されるものではないが成形性から、固有粘度（フェノール／テトラクロロエタン等重量混合物溶液中で２５℃で測定）が０．５～１．２ｄｌ／ｇ程度のものが好ましい。
【００１８】
本発明のポリエステル樹脂組成物は、例えば以下の方法によって成形される。まず、ポリ

エステル樹脂組成物を乾燥させた後、溶融し、ダイからパリソンを押出し、左右の金型を閉じパリソン内部に空気を吹き込む等で形成する。

【００１９】

本発明のポリエステル樹脂組成物に、さらに特定の性能を付与するために従来公知の各種加工処理を施したり、適当な添加剤を配合する事ができる。加工処理の例としては、紫外線、α線、β線、γ線あるいは電子線等の照射、コロナ処理、プラズマ照射処理、火炎処理等の処理、塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリオレフィン等の樹脂の塗布、ラミネート、あるいは金属の蒸着等が挙げられる。

【００２０】

添加剤の例としてはポリアミド、ポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等の樹脂、シリカ、タルク、カオリン、炭酸カルシウム等の無機粒子、酸化チタン、カーボンブラック等の顔料、紫外線吸収剤、離型剤、難燃剤等が挙げられる。

【００２１】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。説明中、耐ドローダウン性の評価は、キャピログラフを使用しストランド長が４００ｍｍに達する秒数とした。ヘイズの評価は、ＪＩＳ　Ｋ７１０５に準じヘイズメーターにより測定した。また、溶融粘度は、キャピログラフでの溶融流動曲線より求めた。

【００２２】

［実施例１～４］

テレフタル酸１００モル部、エチレングリコール１４０モル部を反応容器に仕込み、常法の直接重合法により、重合しポリエステル樹脂を得た。この樹脂とＰＴＦＥ樹脂を表１に示した組み合わせ及び量比で配合し、ポリエステル樹脂組成物を得た。この樹脂の評価結果を表１に示した。

【００２３】

［実施例５］

テレフタル酸９３モル部、イソフタル酸７モル部、エチレングリコール１４０モル部を反応容器に仕込み、実施例１と同様にしてポリエステル樹脂を得た。この樹脂とＰＴＦＥ樹脂を表１に示した組み合わせ及び量比で配合し、ポリエステル樹脂組成物を得た。この樹脂の評価結果を表１に示した。

【００２４】

［実施例６］

テレフタル酸７５モル部、イソフタル酸２５モル部、エチレングリコール１３０モル部、ビスフェノールＡエチレンオキサイド付加物（ただしｍ＋ｎ＝５）５モル部、ポリオキシテトラメチレングリコール（分子量１０００）１．５モル部、トリメチロールプロパン０．１５モル部を反応容器に仕込み、実施例１と同様にしてポリエステル樹脂を得た。

この樹脂とＰＴＦＥ樹脂を表１に示した組み合わせ及び量比で配合し、ポリエステル樹脂組成物を得た。この樹脂の評価結果を表１に示した。

【００２５】

［実施例７］

テレフタル酸１００モル部、ネオペンチルグリコール３０モル部、エチレングリコール１２０モル部を反応容器に仕込み、実施例１と同様にしてポリエステル樹脂を得た。この樹脂とＰＴＦＥ樹脂を表１に示した組み合わせ及び量比で配合し、ポリエステル樹脂組成物を得た。この樹脂の評価結果を表１に示した。

【００２６】

［比較例１］

テレフタル酸１００モル部、エチレングリコール１４０モル部を反応容器に仕込み、実施例１と同様にしてポリエステル樹脂を得た。

この樹脂の評価結果を表１に示した。

【００２７】

［比較例２、３］
テレフタル酸１００モル部、エチレングリコール１４０部、ポリオキシテトラメチレングリコール（分子量１０００）１．５モル部を反応容器に仕込み、実施例１と同様にしてポリエステル樹脂を得た。
この樹脂とＰＴＦＥ樹脂を表１に示した組み合わせ及び量比で配合し、ポリエステル樹脂組成物を得た。この樹脂の評価結果を表１に示した。
【００２８】
［比較例４、５］
テレフタル酸１００モル部、ネオペンチルグリコール３０モル部、エチレングリコール１２０モル部を反応容器に仕込み、実施例１と同様にして、ポリエステル樹脂を得た。
この樹脂とＰＴＦＥ樹脂を表１に示した組み合わせ及び量比で配合し、ポリエステル樹脂組成物を得た。この樹脂の評価結果を表１に示した。
【００２９】
【表１】

		実施例							比較例				
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5
PTFE	重合度：n（×10⁴）	2	2	5	5	12	12	2	—	0.5	200	2	5
	配合量 （重量%）	0.5	2.5	0.2	4.0	0.05	1.0	2.5	—	2.5	0.5	0.005	8.0
ポリエステル 酸成分	TPA	100	100	100	100	93	75	100	100	100	100	100	100
	IPA					7	25						
アルコール成分	EG	100	100	100	100	100	93.35	75	100	98.5	98.5	75	75
	NPG							25				25	25
	BPE						5						
	PTMG						1.5			1.5	1.5		
	TMP						0.15						
物性	溶融粘度（ポイズ）	32000	40000	33000	57000	32000	35000	39000	5900	6000	ゲル化	7200	ゲル化
	耐ドローダウン（秒）	40.0	56.0	42.7	69.3	41.2	46.0	55.6	17.0	17.1	ゲル化	18.8	ゲル化
	ヘイズ（%）	1.6	2.2	1.3	2.5	2.3	4.1	2.4	1.2	2.0	10.2	1.2	—

表中に示した略称は、それぞれ以下の通りである。

TPA；テレフタル酸　　BPE　；ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物

IPA；イソフタル酸　　PTMG；ポリオキシテトラメチレングリコール

EG　；エチレングリコール　　TMP　；トリメチロールプロパン

NPG；ネオペンチルグリコール

【００３０】

【発明の効果】

本発明によるポリエステル樹脂組成物は、機械的特性、耐熱性、透明性、耐薬品性を損なうことなく、耐ドローダウン性に良好な効果を発揮する。

本発明により提供される新規な樹脂組成物は通常のポリエステル樹脂と同様の成形加工法

により容易に容器等の成形品、フィルム、シート等に加工される。

フロントページの続き

(72)発明者　石渡　修二
愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内

審査官　森川　聡

(56)参考文献　欧州特許出願公開第００３２０９０３（ＥＰ，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C08L 27/18
C08L 67/00- 67/02