

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 2 月 15 日 (15.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/017931 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/78 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/014547
- (22) 国際出願日: 2005 年 8 月 9 日 (09.08.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 戸川 恵一朗 (TO-GAWA, Keiichiro) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 松井 義直 (MATSUI, Yoshinao) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 東洋紡績株式会社敦賀事業所内 Osaka (JP). 魚谷 耕輔 (UOTANI, Kosuke) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 原 厚 (HARA, Atsushi) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社敦賀事業所内 Fukui (JP). 光永 弘幸 (MITSUNAGA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 0 番 2 4 号 東洋紡績株式会社敦賀事業所内 Fukui (JP). 中嶋 孝宏 (NAKAJIMA, Takahiro) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総

合研究所内 Shiga (JP). 渡辺 直樹 (WATANABE, Naoki) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 尾張 敏雄 (OWARI, Toshio) [JP/JP]; 〒7408567 山口県岩国市灘町 1 番 1 号 東洋紡績株式会社岩国事業所内 Yamaguchi (JP). 衛藤 嘉孝 (ETO, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒5200528 滋賀県滋賀郡志賀町高城 2 4 8 番の 2 0 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYESTER RESIN, POLYESTER RESIN COMPOSITION THEREFROM AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂およびそれからなるポリエステル樹脂組成物並びにその用途

(57) Abstract: A polyester resin that can be beneficially employed as one finding application in deactivation of polycondensation catalysts for polyester production and suppression of forming of acetaldehyde and other aldehydes and cyclic ester oligomers at molding stage. In particular, there is provided a polyester resin composed mainly of an aromatic dicarboxylic acid component and a glycol component wherein a phosphorus compound is incorporated through copolymerization or blending in an amount of 100 to 10,000 ppm in terms of phosphorus element, characterized in that the contents of Zn element, Fe element, Ni element and Cr element are not greater than specified values.

(57) 要約: 本発明のポリエステル樹脂は、ポリエステルの製造時に用いられる重縮合触媒の作用を失活させ、成形時のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類や環状エステルオリゴマーの生成を抑制するために使用することができるポリエステル樹脂として好適に用いることができる。具体的には、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として 100~10000 ppm の量を共重合または配合したポリエステル樹脂であって、Zn 元素、Fe 元素、Ni 元素、Cr 元素の含有量が特定値以下を特徴とするポリエステル樹脂である。

WO 2007/017931 A1

明 細 書

ポリエステル樹脂およびそれからなるポリエステル樹脂組成物並びにその用途

技術分野

- [0001] 本発明は、ポリエステルの製造時に用いられる重縮合触媒の作用を失活させ、成形時のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類や環状エステルオリゴマーの生成を抑制するために使用することができるポリエステル樹脂およびそれからなるポリエステル樹脂組成物並びにその用途に関するものである。

背景技術

- [0002] 主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル(以下、PET、あるいはPET樹脂と略称することがある)は、その優れた透明性、機械的強度、耐熱性、ガスバリアー性等の特性により、炭酸飲料、ジュース、ミネラルウォーター等の容器の素材として採用されており、その普及はめざましく連続重合方式による大量生産が工場で行われている。これらの用途において、ポリエステル製ボトルに高温で殺菌した飲料を熱充填したり、また飲料を充填後高温で殺菌したりするが、通常のポリエステル製ボトルでは、このような熱充填処理時等に収縮、変形が起こり問題となる。ポリエステル製ボトルの耐熱性を向上させる方法として、ボトル口栓部を熱処理して結晶化度を高めたり、また延伸したボトルを熱固定させたりする方法が提案されている。特に口栓部の結晶化が不十分であったり、また結晶化度のばらつきが大きい場合にはキャップとの密封性が悪くなり、内容物の漏れが生ずることがある。
- [0003] 具体的には、果汁飲料、ウーロン茶およびミネラルウォーターなどのように熱充填を必要とする飲料の場合には、プリフォームまたは成形されたボトルの口栓部を熱処理して結晶化する方法(特開昭55-79237号公報、特開昭58-110221号公報)が一般的である。このような方法、すなわち口栓部、肩部を熱処理して耐熱性を向上させる方法は、結晶化処理をする時間・温度が生産性に大きく影響し、低温でかつ短時間で処理できる、結晶化速度が速いPETであることが好ましい。一方、胴部についてはボトル内容物の色調を悪化させないように、成形時の熱処理を施しても透明である

ことが要求されており、口栓部と胴部では相反する特性が必要である。

また、ボトル胴部の耐熱性を向上させるため、例えば、延伸ブロー金型の温度を高温にして熱処理する方法が採られる(特公昭59-6216号公報)。しかし、このような方法によって同一金型を用いて多数のボトル成形を続けると、長時間の運転に伴って得られるボトルが白化して透明性が低下し、商品価値のないボトルしか得られなくなる。これは金型表面にPETに起因する付着物が付き、その結果金型汚れとなり、この金型汚れがボトルの表面に転写するためであることが分かった。特に、近年では、ボトルの小型化とともに成形速度が高速化されてきており、生産性の面から射出成形時の熔融時間の短縮、口栓部の結晶化のための加熱時間の短縮あるいは金型汚れはより大きな問題となっていており、従来のPETでは満足できる状態ではなく、解決が望まれている。

[0004]

また、ポリエステルは、副生物であるアセトアルデヒド(以下、AAと略称することがある)を含有する。ポリエステル中のアセトアルデヒド含有量が多い場合には、これから成形された容器やその他包装等の材質中のアセトアルデヒド含有量も多くなり、該容器等に充填された飲料等の風味や臭いに影響を及ぼす。近年、ポリエチレンテレフタレートを中心とするポリエステル製容器は、ミネラルウォーターやウーロン茶等の低フレーバー飲料用の容器として使用されるようになってきた。このような飲料の場合は、一般にこれらの飲料を熱充填したり、または充填後加熱して殺菌されるが、飲料容器のアセトアルデヒド含有量の低減がますます重要になって来ている。また、飲料用金属缶については、工程簡略化、衛生性、公害防止等の目的から、その内面にエチレンテレフタレートの主たる繰り返し単位とするポリエステルフィルムを被覆した金属板を利用して製缶する方法が採られるようになってきた。この場合にも、内容物を充填後高温で加熱殺菌されるが、この際、十分にアセトアルデヒド含有量の低いフィルムを使用することが内容物の風味や臭いの改善に必須要件であることが分かってきた。このような理由から、従来よりポリエステル中のアセトアルデヒド含有量および環状エステルオリゴマー含有量を低減させるために種々の方策が採られてきた。これらの方策として、例えば、熔融重合によって得られたポリエステルプレポリマーを減圧下また

は不活性気体の流通下で固相重合に付することにより、オリゴマーおよびアルデヒドを低下させる方法(特許文献1)、ポリエステルプレポリマーを水分率が2000ppm以上となるように調湿した後、結晶化および固相重合する方法(特許文献2)、ポリエステル粒子を50～200℃の熱水で処理した後、減圧下または不活性気体流通下、加熱処理する方法(特許文献3)、不活性気体雰囲気中で融点以下の温度で加熱処理する方法(特許文献4)、固相重合の前後に水または有機溶媒で抽出、洗浄処理する方法(特許文献5)などが提案されている。しかしながら、これらの方法で得られるポリエステルを用いた成形体であっても、オリゴマーおよびアセトアルデヒドを問題ない水準に低減できているとは言えず、問題は未解決であった。

[0005]

このような問題点をさらに解決する方法として、ポリエチレンテレフタレートの水と接触処理することによって触媒を失活さす方法(特許文献6)および水処理することによって触媒を失活させたPET(特許文献7)が開示されている。

しかしながら、このような水との接触処理による触媒失活方法は、重縮合触媒としてゲルマニウム化合物を用いて製造したポリエステルにしか効果が無く、アンチモン化合物、チタン化合物、アルミニウム化合物などを触媒として用いて製造したポリエステルにはほとんど効果が無いことが判っている。すなわち、ゲルマニウム化合物以外の重縮合触媒を用いて製造したポリエステルの水接触処理法では成形時のAA含有量の増加や環状エステルオリゴマー含有量の増加を抑制することはできず、成形体の内容物の風味や臭いなどの特性がほとんど改良されないという問題や連続長時間成形時には金型汚れがほとんど改良されないために透明性が悪い耐熱性成形体しか得られないという問題、さらには前記処理のための装置と乾燥装置が必要となるために設備投資費用と処理費用が余分にかかるために原価上昇を招き採算性が悪くなるという問題がある。

また、リン化合物を含有する熱可塑性樹脂をPETに混練りすることによって重縮合触媒を失活させる方法(特許文献8)が開示されている。しかし、リン化合物含有熱可塑性樹脂を汎用のSUS304製重合缶を使用して製造する場合には、重合缶から金属元素がリン化合物含有熱可塑性樹脂中に溶出するという問題があり、前記溶出金

属元素はPETの結晶核材や熱分解促進剤あるいは着色促進剤となり、この樹脂をPETに混合使用して得た成形体の透明性を低下させるだけではなく、香味保持性や色調にも影響を与えることがあることが判かってきた。このように、透明性および香味保持性などに優れた成形体を常時得るのが難しいという問題があり解決が望まれている。

- [0006] 特許文献1:特開昭55－89330号公報
特許文献2:特開昭59－219328号公報
特許文献3:特開昭56－55426号公報
特許文献4:特開平2－298512号公報
特許文献5:特開昭55－13715号公報
特許文献6:特開平3－47830号公報
特許文献7:特開平3－72524号公報
特許文献8:特開平10－251393号公報

図面の簡単な説明

- [0007] [図1]実施例において使用した段付成形板の平面図
[図2]図1の段付成形板の側面図

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、上記従来の方法の有する問題点を解決し、成形時におけるアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の生成や環状エステルオリゴマーの生成などの問題点を解決するために使用することができるポリエスエル樹脂および透明性や香味保持性に優れ、適切な結晶化速度を持ち、連続成形時に金型汚れによる透明性の悪化などの問題がなく、また耐熱寸法安定性にも優れた中空成形体などを効率よく生産することができるポリエステル樹脂組成物並びに透明性や香味保持性に優れ、また耐熱寸法安定性にも優れたポリエステル成形体などの用途を提供することを目的とする。
- [0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。

本発明は、以下の通りである。

(1) 主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として100～10000ppmの量を共重合または配合したポリエステル樹脂であって、Zn元素、Fe元素、Ni元素、Cr元素の含有量が少なくとも下記の式(A)～(D)のいずれか満足することを特徴とするポリエステル樹脂。

$$\text{Cr} \leq 10\text{ppm} \quad (\text{A})$$

$$\text{Fe} \leq 30\text{ppm} \quad (\text{B})$$

$$\text{Ni} \leq 5\text{ppm} \quad (\text{C})$$

$$\text{Zn} \leq 5\text{ppm}$$

(D)

(2) 主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として100～10000ppmの量を共重合または配合したポリエステル樹脂であって、前記ポリエステルに由来する遊離の芳香族ジカルボン酸含有量が10ppm以下、遊離のグリコール含有量が1500ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸モノグリコールエステル含有量が50ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸ジグリコールエステル含有量が100ppm以下であることを特徴とするポリエステル樹脂。

[0010] (3) アルデヒド類含有量が150ppm以下であることを特徴とする(1)または(2)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

(4) 290℃で射出成形した4mm厚みの成形体のヘイズが40%以下であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

(5) 前記リン化合物が、リン酸系化合物、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、亜リン酸系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

(6) 芳香族ジカルボン酸成分の85～100モル%がテレフタル酸であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

(7) 芳香族ジカルボン酸成分の20～100モル%がナフタレンジカルボン酸であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

(8) 共重合されたジアルキレングリコール含有量およびトリアルキレングリコール含

有量が、構成するグリコール成分の、それぞれ、10モル%以下および2モル%以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

[0011] (9) 水分率が500～10000ppmであることを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

(10) 重縮合触媒が、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする(1)～(9)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

[0012] (11) (1)～(10)のいずれかに記載のポリエステル樹脂(1)と、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなるポリエステル樹脂(2)と、を主成分として含むポリエステル樹脂組成物であって、これを射出成形して得られた成形体の環状エステルオリゴマーの含有量を A_t ppmとし、射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物の環状エステルオリゴマーの含有量を A_0 ppmとした場合に、 $A_t - A_0$ が500ppm未満であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

(12) (1)～(10)のいずれかに記載のポリエステル樹脂(1)と、主として芳香族ジカルボン酸成分とエチレングリコール成分とからなるポリエステル樹脂(2)と、を主成分として含むポリエステル樹脂組成物であって、これを射出成形して得られた成形体の環状3量体の含有量を A_t ppmとし、射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物の環状3量体の含有量を A_0 ppmとした場合に、 $A_t - A_0$ が500ppm未満であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

(13) (1)～(10)に記載のポリエステル樹脂(1)と、主として芳香族ジカルボン酸成分とエチレングリコール成分とからなるポリエステル樹脂(2)と、を主成分として含むポリエステル樹脂組成物であって、これを射出成形して得られた成形体のアセトアルデヒド含有量を B_t ppmとし、射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物のアセトアルデヒド含有量を B_0 ppmとした場合に、 $B_t - B_0$ が1～30ppmであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

(14) (10)に記載のポリエステル樹脂(1)と、Al元素、Ti元素、Mn元素、Co元素、Zn元素、Sn元素、Pb元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含む化合物と必要に応じてアンチモン化合物および／またはゲルマニウム化合物を含有する

ポリエステル樹脂(2)とからなり、(11)～(13)のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

(15) 射出成形して得られた厚さ5mmの成形体のヘイズが30%以下であることを特徴とする(11)～(14)のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

[0013] (16) 主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として100～5000ppmの量を共重合または配合したポリエステル樹脂(1)と、主として芳香族ジカルボン酸成分とエチレングリコール成分とからなるポリエステル樹脂(2)と、を主成分として含むポリエステル樹脂組成物であって、これを射出成形して得られた成形体の環状3量体の含有量を A_t ppmとし、射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物の環状3量体の含有量を A_0 ppmとした場合に、 $A_t - A_0$ が500ppm未満であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

(17) 主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として100～5000ppmの量を共重合または配合したポリエステル樹脂(1)と、主として芳香族ジカルボン酸成分とエチレングリコール成分とからなるポリエステル樹脂(2)と、を主成分として含むポリエステル樹脂組成物であって、これを射出成形して得られた成形体のアセトアルデヒド含有量を B_t ppmとし、射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物のアセトアルデヒド含有量を B_0 ppmとした場合に、 $B_t - B_0$ が1～30ppmであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

(18) 主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として100～5000ppmの量を共重合または配合し、かつ、重縮合触媒としてSb金属化合物およびGe金属化合物の少なくとも一種を含有するポリエステル樹脂(1)と、主として芳香族ジカルボン酸成分とエチレングリコール成分とからなり、重縮合触媒としてTi金属化合物およびAl金属化合物の少なくとも一種を含有するポリエステル樹脂(2)と、を主成分として含むポリエステル樹脂組成物

[0014] (19) (11)～(18)に記載のポリエステル樹脂組成物を溶融成形してなることを特徴とするポリエステル成形体。

(20) (19)に記載のポリエステル成形体が、中空成形体、シート状物あるいは前記シート状物を少なくとも一方向に延伸してなる延伸フィルムのいずれかであることを特

徴とするポリエステル成形体。

(21) (11)～(18)のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を基材上に溶融押出してなることを特徴とする被覆物。

(22) (11)～(18)のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を射出成形、圧縮成形あるいは押出成形することを特徴とするポリエステル成形体の製造方法。

発明の効果

[0015] ポリエステルの製造時に用いられる重縮合触媒の作用を失活させ、成形時のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類や環状エステルオリゴマーの生成を抑制するために使用することができるポリエステル樹脂として好適に用いることができる。特に本発明のポリエステル樹脂組成物は、透明性や香味保持性に優れ、連続成形時に金型汚れによる透明性の悪化などの問題がなく、また耐熱寸法安定性にも優れた中空成形体などを効率よく生産することができるポリエステル樹脂組成物であり、これから前記の特性を備えた成形体をえることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0016] 以下、本発明のポリエステル樹脂およびそれからなるポリエステル樹脂組成物並びにその用途の実施の形態を具体的に説明する。

(ポリエステル樹脂(1))

本発明のポリエステル樹脂(1)は、主として芳香族ジカルボン酸とグリコールからなり、リン化合物をリン元素として100～10000ppmの量を共重合または配合したポリエステル樹脂であり、ポリエステル樹脂(2)の重縮合時に使用される触媒の作用を失活させるために用いられる。

本発明のポリエステル樹脂(1)に用いられるリン化合物としては、リン酸系化合物、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、亜リン酸系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物が挙げられる。

リン酸系化合物の具体例としては、例えば、リン酸、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジアミルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホス

フェート、トリブチルホスフェート、トリアミルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、リン酸とアルキレングリコールとのエステルなどが挙げられる。

[0017] ホスホン酸系化合物の具体例としては、例えば、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、トリエチルホスホノアセテート、トリブチルホスホノアセテート、トリ(ヒドロキシエチル)ホスホノアセテート、トリ(ヒドロキシプロピル)ホスホノアセテート、トリ(ヒドロキシブチル)ホスホノアセテートなどがあげられる。

ホスフィン酸系化合物の具体例としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、2-カルボキシエチル-メチルホスフィン酸、2-カルボキシエチル-エチルホスフィン酸、2-カルボキシエチル-プロピルホスフィン酸、2-カルボキシエチル-フェニルホスフィン酸、2-カルボキシエチル-m-トルイルホスフィン酸、2-カルボキシエチル-p-トルイルホスフィン酸、2-カルボキシエチル-キシリルホスフィン酸、2-カルボキシエチル-ベンジルホスフィン酸、2-カルボキシエチル-m-エチルベンジルホスフィン酸、2-カルボキシメチル-メチルホスフィン酸、2-カルボキシメチル-エチルホスフィン酸、2-カルボキシエチル-プロピルホスフィン酸、2-カルボキシメチル-フェニルホスフィン酸、2-カルボキシメチル-m-トルイルホスフィン酸、2-カルボキシメチル-p-トルイルホスフィン酸、2-カルボキシメチル-キシリルホスフィン酸、2-カルボキシメチル-ベンジルホスフィン酸、2-カルボキシメチル-m-エチルベンジルホスフィン酸、及びこれらの環状酸無水物、或いはこれらのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、エチレングリコールエステル、プロピオングリコールエステル、ブタンジオールとのエステルなどが挙げられる。

亜リン酸系化合物の具体例としては、例えば、亜リン酸ならびにジメチルホスファイト、ジエチルホスファイト、ジプロピルホスファイト、ジブチルホスファイト、ジアミルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2

, 4-ジ-tert-ブチルフェニル) 4, 4'-ビフェニレンジホスファイト、亜リン酸とアルキレングリコールとのエステルなどが挙げられる。

亜ホスホン酸系化合物の具体例としては、例えば、メチル亜ホスホン酸、メチル亜ホスホン酸ジメチル、メチル亜ホスホン酸ジフェニル、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ジメチル、フェニル亜ホスホン酸ジフェニルなどがあげられる。

その他のリン化合物としては、下記のポリエステル樹脂(2)で用いる上記以外のリン化合物も用いることができる。

[0018] 本発明のポリエステル樹脂組成物が耐熱性成形体や延伸成形体の用途に用いられる場合には、本発明のポリエステル樹脂(1)は、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とから得られる熱可塑性ポリエステルであり、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の70モル%以上含むポリエステル、好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の85モル%以上含むポリエステル、より好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の90モル%以上含むポリエステル、さらに好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の93モル%以上含むポリエステル、特に好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の95モル%以上含むポリエステルであって、前記のリン化合物を共重合または配合したものである。

本発明のポリエステル樹脂(1)を構成する主なジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、乳酸、グリコール酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

また、本発明のポリエステル樹脂(1)を構成するグリコール成分としては、エチレングリコール、1, 3-トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール等が挙げられる。

前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニール-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-

ジフェニルケトンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸、3-ヒドロキシ酪酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸、グリコール酸、リンゴ酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、カプロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類などが挙げられる。

[0019] 前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのグリコールとしては、ジエチレングリコール、1, 3-トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ダイマーグリコール等の脂肪族グリコール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 1-シクロヘキサンジメチロール、1, 4-シクロヘキサンジメチロール、2, 5-ノルボルナンジメチロール等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

さらに、前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としての多官能化合物としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ、グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトールを挙げることができる。以上の共重合成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。また、単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

[0020] 本発明のポリエステル樹脂(1)の好ましい一例は、主たる構成単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、好ましくはエチレンテレフタレート単位を80モル%以上含み、共重合成分としてイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジメタノールなどを含む共重合ポリエステルであり、特に好

ましくはエチレンテレフタレート単位を90モル%以上含むポリエステル、最も好ましくはエチレンテレフタレート単位を95モル%以上含むポリエステルであって、前記のリン化合物を共重合または配合したものである。

また、本発明のポリエステル樹脂(1)の好ましいその他の一例は、主たる構成単位がエチレン-2,6-ナフタレートから構成されるポリエステルであり、好ましくはエチレン-2,6-ナフタレート単位を80モル%以上含むポリエステルであり、特に好ましくは、エチレン-2,6-ナフタレート単位を90モル%以上含むポリエステル、最も好ましくは、エチレン-2,6-ナフタレート単位を95モル%以上含むポリエステルであって、前記のリン化合物を共重合または配合したものである。

また、本発明のポリエステルの好ましいその他の例としては、主たる構成単位が1,3-プロピレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、好ましくは1,3-プロピレンテレフタレート単位を80モル%以上含むポリエステルであり、特に好ましくは1,3-プロピレンテレフタレート単位を90モル%以上、最も好ましくは1,3-プロピレンテレフタレート単位を95モル%以上含むポリエステルであって、前記のリン化合物を共重合または配合したものである。

また、本発明のポリエステルの好ましいその他の例としては、主たる構成単位がブチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、好ましくはブチレンテレフタレート単位を80モル%以上含む共重合ポリエステルであり、特に好ましくはブチレンテレフタレート単位を90モル%以上含むポリエステル、特に好ましくはブチレンテレフタレート単位を95モル%以上含むポリエステルであって、前記のリン化合物を共重合または配合したものである。

[0021] 本発明の、リン化合物を共重合または配合したポリエステル樹脂(1)は、重縮合時に前記リン化合物を添加して共重合する方法あるいはポリエステル樹脂と前記リン化合物から選ばれた少なくとも一種を押出機、例えば二軸押出機で混練する方法によって製造することが可能であるが、これらに限定されるものではない。

共重合方法による場合は、例えば、テレフタル酸とエチレングリコールおよびリン化合物からの共重合ポリエステルの場合には、以下のような方法により製造することができる。

テレフタル酸及び／またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールとのエステル化反応生成物あるいはエステル交換反応生成物を重縮合して、ポリエステルにする際に採用される任意の方法で合成することができる。この際、エステル交換反応、エステル化反応や熔融重縮合反応は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。また、これらは回分式反応装置で実施してもよいし、また連続式反応装置で実施してもよい。

前記リン化合物はポリエステルの製造時に添加されるが、その添加時期は、エステル化工程あるいはエステル交換工程の初期から、初期縮合後期までの任意の段階で添加できるが、アセトアルデヒド生成などの副反応の抑制、反応機台の腐食の問題などから、エステル化工程あるいはエステル交換工程の後期から初期縮合初期に添加するのが好ましい。

エステル化反応により製造する場合には、テレフタル酸1モルに対して1.02～2.0モル、好ましくは1.03～1.4モルのエチレングリコールが含まれたスラリーを調整し、これをエステル化反応工程に供給する。

エステル化反応の場合の好ましい製造条件は、次のようである。すなわち、エステル化反応は、230～250℃で常圧～加圧下に0.5～5時間実施してエステル化反応率を少なくとも90%、好ましくは95%以上にする。次いで、リン化合物を添加し、240～255℃、好ましくは240～250℃、さらに好ましくは240～248℃で300～0.1 Torrで0.5～2時間第一段の重縮合を実施し、さらに、250～280℃、好ましくは250～278℃、さらに好ましくは250～275℃で10～0.1 Torr、好ましくは5～0.1 Torrで目的の重合度まで重縮合を行う。特に、第一段目の重縮合反応を250℃以下で実施することが本発明の目的を達成するために重要である。

また、エステル交換反応によって製造する場合は、テレフタル酸ジメチル1モルに対して1.1～2.0モル、好ましくは1.2～1.5モルのエチレングリコールが含まれた溶液を調整し、これをエステル交換反応工程に供給する。エステル交換反応の温度は180～270℃、好ましくは200～250℃である。エステル交換触媒として、Zn, Cd, Mg, Mn, Co, Ca, Baなどの脂肪酸塩、炭酸塩やPb, Zn, Sb, Ge酸化物等を用いる。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。次いで前記と同様にして重縮合反応を行う。

[0022] 前記の出発原料であるテレフタル酸またはエチレングリコールとしては、パラキシレンから誘導されるバージンのテレフタル酸あるいはエチレンから誘導されるエチレングリコールは勿論のこと、使用済みPETボトルからメタノール分解やエチレングリコール分解などのケミカルリサイクル法により回収したテレフタル酸、ビスヒドロキシエチルテレフタレートあるいはエチレングリコールなどの回収原料も、出発原料の少なくとも一部として利用することが出来る。前記回収原料の品質は、使用目的に応じた純度、品質に精製されていなければならないことは言うまでもない。

重縮合触媒としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、インジウム、タリウム、ゲルマニウム、錫、鉛、ビスマス、スカンジウム、イットリウム、ニオブ、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、テルル、タンタル、タングステン、ガリウム、アルミニウム、アンチモン、ゲルマニウム、チタン、ケイ素、銀などからなる群より選ばれる1種以上の金属化合物が用いられ、前記のリン化合物によって触媒作用が失活されないアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、タングステン化合物が最適であるが、特にアンチモン化合物またはゲルマニウム化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。

Sb化合物としては、具体的には、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。Sb化合物は、生成ポリマー中のSb残存量として50～300ppm、好ましくは55～200ppm、さらに好ましくは60～150ppmの範囲になるように添加する。

Ge化合物としては、具体的には、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、砒酸ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド、亜リン酸ゲルマニウム等の化合物が挙げられる。Ge化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル樹脂(1)中のGe残存量として10～100ppm、好ましくは11～50ppm、更に好ましくは11～15ppmである。

[0023] 前記のようにして重縮合されたポリエステル樹脂は最終熔融重縮合反応器から熔融状態でノズルへと輸送され、例えば、ダイス細孔より熔融ポリエステルの水中に押出して水中でカットする方式、あるいは、ダイス細孔より空気中にストランド状に押出した後、冷却水で冷却しながらチップ化する方式によって柱状、球状、角状や板状の形態にチップ化される。この際、ノズルまでの熔融状態での温度を可能な限り低くし、また、滞留時間が出来るだけ短時間になるようにすることも本発明のポリエステル樹脂(1)を得るために必要な事項である。

また、前記の熔融重縮合ポリエステルのチップ化時の冷却水としては、下記の(1)～(4)の少なくとも一つを満足する冷却水を用いることが好ましく、さらには(1)～(4)のすべてを満足する水を用いることが最も好ましい。

$$\text{Na} \leq 1.0 (\text{ppm}) \quad (1)$$

$$\text{Mg} \leq 1.0 (\text{ppm}) \quad (2)$$

$$\text{Si} \leq 2.0 (\text{ppm}) \quad (3)$$

$$\text{Ca} \leq 1.0 (\text{ppm}) \quad (4)$$

冷却水中のナトリウム含有量(Na)は、好ましくは $\text{Na} \leq 0.5 \text{ppm}$ であり、さらに好ましくは $\text{Na} \leq 0.1 \text{ppm}$ である。冷却水中のマグネシウム含有量(Mg)は、好ましくは $\text{Mg} \leq 0.5 \text{ppm}$ であり、さらに好ましくは $\text{Mg} \leq 0.1 \text{ppm}$ である。また、冷却水中の珪素の含有量(Si)は、好ましくは $\text{Si} \leq 0.5 \text{ppm}$ であり、さらに好ましくは $\text{Si} \leq 0.3 \text{ppm}$ である。さらに、冷却水中のカルシウム含有量(Ca)は、好ましくは $\text{Ca} \leq 0.5 \text{ppm}$ であり、さらに好ましくは $\text{Ca} \leq 0.1 \text{ppm}$ である。

[0024] 前記冷却水のナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を低減させるために、チップ冷却工程に工業用水が送られるまでの工程で少なくとも1ヶ所以上にナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置を設置する。また、粒子状になった二酸化珪素やアルミノ珪酸塩等の粘土鉱物を除去するためにはフィルターを設置する。ナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置としては、イオン交換装置、限外濾過装置や逆浸透膜装置などが挙げられる。

また、ポリエステル樹脂にリン化合物を配合する方法による場合は、前記の芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とのみから成るポリエステル樹脂と前記リン化合

物を二軸押出機で熔融混練してチップ化する方法、ポリエステル樹脂粒状体をリン化合物の水溶液や有機溶媒の溶液に浸漬させる方法、あるいはこれらの溶液を表面に付着させる方法などにより可能である。

[0025] 本発明のポリエステル樹脂(1)は、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として100～10000ppmの量を共重合または配合したポリエステル樹脂であって、Zn元素、Fe元素、Ni元素、Cr元素の含有量が少なくとも下記の式(A)～(D)のいずれか満足することを特徴とするポリエステル樹脂である。

$$\text{Cr} \leq 10\text{ppm} \quad (5)$$

$$\text{Fe} \leq 30\text{ppm} \quad (6)$$

$$\text{Ni} \leq 5\text{ppm} \quad (7)$$

$$\text{Zn} \leq 5\text{ppm}$$

(8)

本発明のポリエステル樹脂(1)は、リン化合物をリン元素として、好ましくは200～8000ppm、更に好ましくは300～6000ppm含有するポリエステル樹脂であって、ポリエステル樹脂(1)中のリン元素が100ppm未満ではポリエステル樹脂(2)が含有する触媒に対する失活作用が小さくなり、成形時の環状エステルオリゴマーやアルデヒド類の生成が抑制出来ず、得られた成形体中のアルデヒド類含有量や環状3量体などの環状オリゴマーの含有量が非常に多くなり問題である。また、ポリエステル樹脂(2)との相溶性も低下するために得られた成形体のヘイズが高くなる。また、10000ppmを超えると重合速度が速くなりゲル化する場合があり、正常な生産が不可能となる場合が有り問題である。

[0026] また、ポリエステル樹脂(1)中のCr元素含有量は、Cr元素として、好ましくは8ppm以下、より好ましくは6ppm以下、さらに好ましくは4ppm以下、最も好ましくは1ppm以下である。Fe元素含有量は、Fe元素として、25ppm以下、より好ましくは20ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下、最も好ましくは5ppm以下である。Ni元素含有量は、Ni元素として、好ましくは3ppm以下、さらに好ましくは2ppm以下、最も好ましくは1ppm以下である。Zn元素含有量は、好ましくは4ppm以下、より好ましくは3pp

m以下、さらに好ましくは2ppm以下、最も好ましくは1ppm以下である。さらには、前記の式(5)～(8)のすべてを満足することが最も好ましい。前記金属元素含有量の下限値は経済性の点より0.001ppm、さらには0.01ppmが好ましい。

なお、前記の金属元素含有量の少なくとも1つが、前記の上限値を超える場合には、ポリエステル樹脂(1)の色調が悪くなり、アルデヒド類含有量も多くなり、ポリエステル樹脂(2)とからなるポリエステル樹脂組成物から得られた成形体などの透明性が悪化し、成形体などの着色が激しくなり、また香味保持性も悪くなり問題であることがあるため、上記式全てを満足することが好ましい。

[0027] 本発明のポリエステル樹脂(1)中のZn元素、Fe元素、Ni元素、Cr元素の含有量を前記の式(5)～(8)を満足するようにする方法としては、エステル化反応や重縮合反応を行う反応器、攪拌機として、SUS316、SUS316L、SUS317、SUS317L、ハステロイ製以上の高温耐蝕性の反応器、好ましくはSUS316L、SUS317、SUS317L、ハステロイ製、あるいはガラスライニング製、最も好ましくはSUS317、SUS317L、ハステロイ製の反応器、攪拌機などを用いる。特に、230℃以上でリン化合物を反応させる反応器としては必ずこのような反応器を用いることが必要である。通常、PETの重縮合に用いられる金属材質製反応器では、Cr金属やFe金属が多量に溶出するので好ましくない。

また、ポリエステル樹脂にリン化合物を配合する方法による場合は、乾燥したポリエステル樹脂と前記リン化合物を二軸押出機で熔融混練してチップ化する方法、ポリエステル樹脂粒状体をリン化合物の水溶液や有機溶媒の溶液に浸漬させる方法、あるいはこれらの溶液を表面に付着させる方法などの方法が採用されるが、この際にも、SUS316以上の耐蝕性、好ましくはSUS316L、SUS317、SUS317L、ハステロイ製スクリーやバレルで構成された二軸押出機を使用することが必要である。

[0028] また、本発明のポリエステル樹脂(1)は、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として100～10000ppmの量を共重合または配合したポリエステル樹脂であって、前記ポリエステルに由来する遊離の芳香族ジカルボン酸含有量が10ppm以下、遊離のグリコール含有量が1500ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸モノグリコールエステル含有量が50ppm以下、遊離の芳香

族ジカルボン酸ジグリコールエステル含有量が100ppm以下であることを特徴とするポリエステル樹脂である。

遊離の芳香族ジカルボン酸含有量は好ましくは8ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下であり、遊離のグリコール含有量は好ましくは1000ppm以下、さらに好ましくは800ppm以下であり、遊離の芳香族ジカルボン酸モノグリコールエステル含有量は好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは20ppm以下であり、遊離の芳香族ジカルボン酸ジグリコールエステル含有量は好ましくは90ppm以下、さらに好ましくは80ppm以下である。前記のポリエステル樹脂(1)の遊離の芳香族ジカルボン酸含有量が10ppmを越え、遊離のグリコール含有量が1500ppmを越え、遊離の芳香族ジカルボン酸モノグリコールエステル含有量が50ppmを越え、かつ遊離の芳香族ジカルボン酸ジグリコールエステル含有量が100ppmを越える場合には、ポリエステル樹脂(2)とのポリエステル樹脂組成物を成形して得られる成形体内容物の香味保持性は非常に悪くなり、問題が生じる。これらの遊離の低分子量化合物は、下記のポリエステル樹脂組成物から成形されたポリエステル製容器等の材質より内容物中に極微量ではあるが溶出し、その結果内容物の風味等に影響を及ぼすと推定される。

[0029] ここで、ポリエステル樹脂(1)がエチレンテレフタレートの主繰返し単位とするポリエステル樹脂の場合は、前記の芳香族ジカルボン酸はテレフタル酸(以下、TPAと略称することがある)、前記のグリコールはエチレングリコール(以下、EGと略称することがある)およびジエチレングリコール(以下、DEGと略称することがある)であり、芳香族ジカルボン酸モノグリコールエステルはモノヒドロキシエチルテレフタレート(以下、MHETと略称することがある)、そして芳香族ジカルボン酸ジグリコールエステルはビスヒドロキシエチルテレフタレート(以下、BHETと略称することがある)である。遊離のエチレングリコール含有量と遊離のジエチレングリコール含有量を合計した値を遊離のグリコール含有量とする。前記の遊離の、TPA含有量、EG含有量、MHET含有量およびBHET含有量の下限値は、それぞれ、1ppm、2ppm、5ppmおよび5ppmであり、これらの値以下に低減させても内容物の風味の向上は期待できない。

また、ポリエステル樹脂(1)がエチレンナフタレートの主繰返し単位とするポリエステル樹脂の場合は、前記の芳香族ジカルボン酸はナフタレンジカルボン酸、前記のグ

リコールはエチレングリコールおよびジエチレングリコールであり、芳香族ジカルボン酸モノグリコールエステルは2、6-モノヒドロキシエチルナフタレート、芳香族ジカルボン酸ジグリコールエステルは2、6-ビスヒドロキシエチルナフタレートである。

本発明のポリエステル樹脂(1)中の前記した遊離のモノマーや線状オリゴマーの含有量を上記の含有量以下にする方法としては、前記のようにして熔融重縮合されたポリエステル樹脂を最終熔融重縮合反応器からチップ化用ノズルへと輸送されるまでの熔融状態での温度を可能な限り低くし、また、滞留時間を出来るだけ短時間になるようにする方法、IVが0.40デシリットル/グラム以上の熔融重縮合ポリマーをチップ化後直ちに減圧下または不活性気体流通下に150℃までの温度で加熱結晶化する方法、IVが0.40～0.60デシリットル/グラムの溶液重縮合プレポリマーを固相重合する方法、ポリエステルをベント式押出機で減圧下あるいは不活性気体流通下に熔融押出しする方法、リン含有ポリエステル樹脂を水やクロロフォルムなどの有機溶媒で熱処理する方法などがあり、また、これらの方法を適宜組み合わせて用いることが出来る。

[0030] また、本発明のポリエステル樹脂(1)は、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなるポリエステル樹脂であって、リン化合物をリン元素として100～10000ppmの量を共重合または配合し、アルデヒド類含有量が150ppm以下であることを特徴とするポリエステル樹脂である。アルデヒド類含有量は、好ましくは100ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下である。

アルデヒド類含有量が150ppm以下の場合には、ポリエステル樹脂(2)とのポリエステル樹脂組成物を成形して得られる中空成形体等の成形体に充填した内容物の香味保持性は問題がない。本発明のポリエステル樹脂(1)のアルデヒド類含有量が150ppmを越えると成形体内容物の香味保持性は非常に悪くなり問題が生じる。また、アルデヒド類含有量の下限值は、経済的な生産の面から1ppm、好ましくは2ppm、さらに好ましくは3ppmである。

ここで、アルデヒド類とは、ポリエステル樹脂(1)がエチレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステルやエチレン-2,6-ナフタレートを主たる構成単位とするポリエステルなどのようにエチレングリコールをグリコール成分の主要成分とするポ

リエステルの場合はアセトアルデヒドやホルムアルデヒドであり、1, 3-プロピレンテレフタレートの主たる構成単位とするポリエステルの場合はアリルアルデヒドであり、さらにブチレンテレフタレートの主たる構成単位とするポリエステルの場合はブタナールである。ただし、ブチレンテレフタレートの主たる構成単位とするポリエステルの場合、前記アルデヒドは大部分がテトラヒドロフランとして検出される。

なお、本発明のポリエステル樹脂(1)のアルデヒド類の含有量を150ppm以下とする方法としては、IVが0.30～0.60の溶液重合ポリエステルプレポリマーを固相重合する手法、所定のIVのポリエステルを不活性気体雰囲気下または減圧下にIVが実質的に変化しない条件またはIV上昇度が少ない条件下で加熱処理する方法、ポリエステルを不活性気流中または減圧下で50～180℃の温度で熱処理する方法、ポリエステルをベント式押出機で減圧下あるいは不活性気体流通下に熔融押出する方法、リン含有ポリエステル樹脂を水やクロロフォルムなどの有機溶媒で熱処理する方法、または溶剤に溶解した溶液から再沈法などでポリエステルを析出させる方法などの方法があり、これらを単独あるいは適宜組み合わせて用いることが出来る。

[0031] また、本発明のポリエステル樹脂組成物からなる成形体に紫外線遮断性を付与させたい場合には、ナフタレンジカルボン酸20モル%～100モル%とその他のカルボン酸80～0モル%からなる酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として100～10000ppmの量含有するポリエステル樹脂(1)が好ましく用いられる。ポリエステル樹脂(1)のナフタレンジカルボン酸の共重合比率は、好ましくは30モル%～100モル%、更に好ましくは40モル%～100モル%であって、ナフタレンジカルボン酸が20モル%未満では、紫外線遮断線が低下する傾向にあり好ましくない。ポリエステル樹脂(1)中のリン元素が100ppm未満ではポリエステル樹脂(2)との相溶性が低下する傾向になり、ヘイズが高くなる傾向にある。また、10000ppmを超えると重合速度が速くなりゲル化する場合があり、正常な生産が不可能となる場合があり問題である。

ここで、ナフタレンジカルボン酸とは、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 3-ナフタレンジカルボン酸が挙げられ、好ましくは2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-ナフタレンジカルボン酸、最も好ましくは2, 6-ナフタレ

ンジカルボン酸である。

前記の本発明のポリエステル樹脂(1)は、主に、ポリエステル樹脂(2)の製造時に用いられる触媒の作用を失活させると同時に、耐熱性、酸素バリアー性、紫外線遮断性を付与するために使用することが出来るポリエステル樹脂である。

[0032] また、本発明のポリエステル樹脂(1)に共重合されたジアルキレングリコール含有量およびトリアルキレングリコール含有量は、前記ポリエステルを構成するグリコール成分に対して、それぞれ、10.0モル%以下および2.0モル%以下、好ましくは、それぞれ、8.0モル%以下および1.5モル%以下、より好ましくは、それぞれ、6.0モル%以下および1.0モル%以下、さらに好ましくは、それぞれ、5.0モル%以下および0.5モル%以下であることが望ましい。ジアルキレングリコール量が10モル%を越える場合は、熱安定性、熱酸化安定性および色調が悪くなり、加熱乾燥時やポリエステル樹脂(2)とのポリエステル樹脂組成物の成型時に分子量の低下が大きくなり、また、アルデヒド類の含有量の増加や着色が大となり好ましくない。

また、トリアルキレングリコール量が2モル%を越える場合も、熱安定性、熱酸化安定性および色調が悪くなり、加熱乾燥時やポリエステル樹脂(2)とのポリエステル樹脂組成物の成型時に分子量低下が大きくなり、また、アルデヒド類の含有量の増加や着色が大となり好ましくない。

また、ジアルキレングリコール含有量およびトリアルキレングリコール含有量の下限値は、それぞれ、0.5モル%および0.1モル%であり、これらの下限値未満に低減してもその効果は発揮されないばかりでなく、これを達成するためにはエステル化反応温度をかなり低くし、長時間反応させるなど経済性の点で問題が生じる。

[0033] ここで、ポリエステル中に共重合されたジアルキレングリコールとは、例えば、主たる構成単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルの場合には、グリコールであるエチレングリコールから製造時に副生したジエチレングリコールのうちで、前記ポリエステルに共重合したジエチレングリコール(以下、DEGと略称する)のことであり、1,3-プロピレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステルの場合には、グリコールである1,3-プロピレングリコールから製造時に副生したジ(1,3-プロピレングリコール)(またはビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテル)のうちで、前記ポリエステル

に共重合したジ(1, 3-プロピレングリコール)のことである。また、ポリエステル中に共重合されたトリアルキレングリコールとは、例えば、主たる構成単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルの場合には、同様にして製造時に副生したトリエチレングリコールのうちで、前記ポリエステルに共重合したトリエチレングリコール(以下、TEGと略称する)のことであり、1, 3-プロピレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステルの場合には、同様にして製造時に副生したトリ(1, 3-プロピレングリコール)(またはトリス(3-ヒドロキシプロピル)エーテル)のうちで、前記ポリエステルに共重合したトリ(1, 3-プロピレングリコール)のことである。

本発明のポリエステル樹脂(1)の製造において、ジアルキレングリコール含有量およびトリアルキレングリコール含有量を本発明の範囲に抑制する方法として、例えば、塩基性窒素化合物を用いることができる。塩基性窒素化合物としては、脂肪族、脂環式、芳香族および複素環式窒素化合物のいずれでもかまわない。具体例としては、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルアニリン、ジメチルアニリン、ピリジン、キノリン、ジメチルベンジルアミン、ピペリジン、テトラエチルアンモニウムハイドロオキシド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキシド、トリエチルベンジルアンモニウムハイドロオキシド、イミダゾール、イミダゾリン等が挙げられる。これらの化合物は遊離形で用いてもよいし、低級脂肪酸やTPAの塩として用いてもよい。また、これらの塩基性窒素化合物の反応系への添加は、初期重縮合反応が終了するまでの任意の段階で適宜選ぶことが出来、単独で使用してもよいし2種以上を併用してもよい。これらの塩基性窒素化合物の配合量は、ポリエステル当り0.01~1モル%、好ましくは0.05~0.7モル%、更に好ましくは0.1~0.5モル%である。

また、エステル化反応の初期においてエステル化率が60%以上になるまでは反応温度を230℃近辺に保持する方法も有効である。

[0034] また、本発明のポリエステル樹脂(1)は、水分率が500~10000ppmであることを特徴とするポリエステル樹脂であり、水分率は、好ましくは800~9000ppm、さらに好ましくは1000~8000ppmである。ポリエステル樹脂(1)中のリン化合物によりポリエステル樹脂(2)の重縮合触媒の触媒作用を失活させると同時に、ポリエステル樹脂(1)中に存在する500~10000ppmの水分の効果により熔融時の流動性が改良

されることにより、熔融成形時にアルデヒド類や環状エステルオリゴマーの生成が抑制されるのである。

水分率が10000ppmを超える場合は、得られた成形体の極限粘度が低下しすぎ、透明性や機械的強度などが悪くなり問題である。また、500ppm未満では、連続成形によって中空成形体を成形する場合、金型の汚れが酷くなり、また、得られた中空成形体の透明性や外観が悪くなり問題である。

なお、ポリエステル樹脂(1)の水分率は、例えば、チップを水に浸漬し表面付着水を脱水除去する方法、高湿度の雰囲気や大気下に長時間放置する方法、前記水分率に相当する水分を成形前のポリエステルに供給する方法、所定の含水率となった時点において乾燥を終了させ、熔融成形に供する方法、あるいはポリマー中の含水率を一旦、500ppm未満にまで乾燥により低下させた後に、調湿させ、含水率を500～10000ppmに調整させる方法など種々の方法によって前記水分率の範囲内に調整することが出来る。乾燥条件は、共重合されている構成成分および量によって条件が異なるが、通常70～170℃の温度条件が用いられる。

本発明の範囲内の含水率は、通常の前記樹脂中の水分に比べて多いので、加水分解と熱分解等のバランスを考慮して、成形条件に注意する必要がある。そこで、本発明のポリエステル樹脂の熔融成形法としては、成形前のポリエステル樹脂組成物の極限粘度 X (dl/g)と、成形品の極限粘度(実測値) Y (dl/g)の比 $(Y/X) \times 100$ (%) (以下、IV保持率という)が、90%以上であること満足するような条件下で、熔融成形を行うことが好ましい。IV保持率を90%以上、好ましくは92%以上を保持する含水率と熔融成形条件を選択することによって、機械的強度や透明性などを実質的に低下させることなく、成形品のアセトアルデヒドなどのアルデヒド含有量を低く押さえることができ、本発明の目的をより好ましく達成することができる。IV保持率が90%未満では、成形時にシルバーが発生する傾向にあり、熱分解反応が優先して成形品中のアセトアルデヒド量が増加し、あるいは、過剰の加水分解反応で熔融成形に適さない程度まで分子量低下が起き、満足な成形品が得られない場合がある。実際の成形条件は、成形機あるいは押出機によって異なるため一概に規定することはできず、個別に調整する必要がある。例えば、成形品の極限粘度 Y が低い場合などは、成形

機あるいは押出機のシリンダー内のポリエステル樹脂の滞留時間を短縮したり、透明性や機械的特性を考慮した上での熔融温度を低下させたりして、各成形温度での樹脂の熔融粘度と射出あるいは押出の圧力・速度のバランスのとれた設定、十分な熔融状態を確保するほか、高剪断を避けるためのスクリュウ回転数の抑制やスクリュウ形状を変更するなどが考えられる。

[0035] 本発明のポリエステル樹脂(1)の極限粘度は、0.40～1.20デシリットル／グラム、好ましくは0.50～1.00デシリットル／グラム、さらに好ましくは0.60～0.90デシリットル／グラム、最も好ましくは0.65～0.85デシリットル／グラムの範囲であるであることが望ましい。

極限粘度が0.60デシリットル／グラム以上の場合、熔融重縮合したポリマーを固相状態で重合する方法によるのが好ましい。

極限粘度が0.40デシリットル／グラム未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなり、また、機械的強度が実用的な範囲を満たさず問題となる。また、1.20デシリットル／グラムを越える場合はポリエステル樹脂(2)との組成物を成形する際に混練が不完全となり均一な品質の成形体を得られない。

本発明のポリエステル樹脂(1)のチップの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよい。その平均粒径は、通常1.0～4mm、好ましくは1.0～3.5mm、さらに好ましくは1.0～3.0mmの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1.0～4mm、径は1.0～4mm程度であるのが実用的である。球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の1.1～2.0倍、最小粒子径が平均粒子径の0.7倍以上であるのが実用的である。また、チップの平均重量は2～40mg／個の範囲が実用的である。また、固相重合速度を向上させたり、アルデヒド類の含有量をより効果的に低減させたりすることが必要な場合は、チップの平均重量は1～5mg／個にすることも好ましい。

また、ポリエステル樹脂(1)の製造工程を構成する、熔融重縮合ポリマーをチップ化する工程、固相重合工程、熔融重縮合ポリマーチップや固相重合ポリマーチップを輸送する工程等において、本来造粒時に設定した大きさのチップよりかなり小さな粒状体や粉等が発生する。ここでは、このような微細な粒状体や粉等をファインと称

する。

このようなファインは、ポリエステル樹脂組成物からの成形体の結晶化を促進させる性質を持っており、ポリエステル樹脂(1)のファイン含有量を1重量%以下、好ましくは0.7重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下、最も好ましくは0.1重量%以下に管理することが重要である。ファイン含有量が1重量%を越える場合には、ポリエステル樹脂(2)との組成物から成形される成形体の透明性が悪くなり、また、結晶化速度が高くかつその変動が非常に早くなるなどの諸問題が発生し、本発明の目的を達成するポリエステル樹脂組成物およびポリエステル成形体を得られない。また、ポリエステル樹脂(2)と混合してポリエステル樹脂組成物として用いる際に混合割合の変動が大きくなり、得られた成形体の特性の変動が大きくなり問題である。ポリエステル樹脂(1)のファイン含有量の下限値は約10ppm以下であり、これ以下にすることは経済性の点で問題である。

ポリエステル樹脂(1)のファイン含有量を1重量%以下にする方法としては、リン化合物を共重合した溶融ポリマーやリン化合物を混練した溶融ポリマーを約5～約60℃の水中に吐出すると同時に水中で切断する水中カッターでチップ化し、チップに付着した水分を除去後、チップにせん断応力や衝撃力が掛からない搭型結晶化装置などで結晶化、乾燥する方法、また、これに篩分工程や空気流によるファイン除去工程を追加する方法、約10～60℃の水中に溶融ポリマーを吐出後ストランドカッターでチップ化し、前途と同様の方法でファイン除去後は高密度輸送する方法などを採用することができる。

ここで、ファインとは、JIS-Z8801による呼び寸法1.7mmの金網をはった篩いを通過したポリエステルの微粉末を意味し、これらの含有量は下記の測定法によって測定する。

[0036] また、本発明のポリエステル樹脂(1)は、射出成形した4mm厚みの成形体のヘイズが40%以下であることを特徴とするポリエステル樹脂である。成形体のヘイズは、好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以下、特に好ましくは5%以下である。前記のヘイズが40%を越える場合は、ポリエステル樹脂(2)との組成物から成形される成形体の透明性が悪くなり、また結晶化速度が早くなるなどの諸問題が発生する。ヘ

イズの下限値は1%であり、これ以下に低減しても効果は殆ど現れない。

なお、成形体のヘイズが40%以下であるポリエステル樹脂(1)を得る方法としては、例えば、重縮合触媒としてGe化合物を用いる方法、Sb化合物を用いる場合はSb残存量が190ppmを越えないような添加量に管理する方法、反応装置から溶出するCrなどの金属元素の含有量を前記の式(5)～(8)を満足させるようにする方法、重縮合時の温度を285℃以下に維持して重縮合時の熱分解を出来るだけ抑制する方法、成形前または固相重合前の結晶化または乾燥はチップに衝撃力ができるだけかからない設備を用いる方法などによることができ、また、これらの方法を適宜組み合わせてもよいが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

ただし、本発明のポリエステル樹脂(1)を成形する射出成形機のシリンダー温度は、用いるポリエステル樹脂(1)の融点によって変更することが必要である。具体的には、PET系ポリエステル、PBT系ポリエステル樹脂あるいはPTT系ポリエステルの樹脂をベースとしたポリエステル樹脂(1)、または、PEN系ポリエステルの樹脂をベースとしたポリエステル樹脂(1)に対しては、測定法(14)に記した、その他のシリンダー温度の設定値は、それぞれ、290℃または300℃である。

また、ポリマーカラー、加水分解性など物性を損なわない程度に従来公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、酸素捕獲剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、青み付け剤、染料、顔料などの各種の添加剤を併用することも可能である。

[0037] (ポリエステル樹脂(2))

ポリエステル樹脂(2)は、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とから得られる熱可塑性ポリエステルであり、好ましくは芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の55モル%以上含むポリエステルであり、より好ましくは芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の70モル%以上含むポリエステルであり、さらに好ましくは芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の80モル%以上含むポリエステルであり、特に好ましくは芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の90モル%以上含むポリエステルである。

本発明に係るポリエステル樹脂(2)を構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、

テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

また、本発明に係るポリエステル樹脂(2)を構成するグリコール成分としては、エチレングリコール、1, 3-トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール等が挙げられる。

[0038] 前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのジカルボン酸としては、イソフタル酸、ジフェニール-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルケトンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのグリコールとしては、ジエチレングリコール、1, 3-トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、2-エチル-2-ブチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ダイマーグリコール等の脂肪族グリコール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 1-シクロヘキサンジメチロール、1, 4-シクロヘキサンジメチロール、2, 5-ノルボルナンジメチロール等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

さらに、前記ポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としての多官能化合物としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ

、グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリートを挙げることができる。以上の共重合成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。また、単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

[0039] 本発明に係るポリエステル樹脂(2)の好ましい一例は、主たる構成単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、好ましくはエチレンテレフタレート単位を55モル%以上、より好ましくは70モル%以上含み、共重合成分としてイソフタル酸、1,4-シクロヘキサジメタノールなどを含む共重合ポリエステルであり、特に好ましくはエチレンテレフタレート単位を90モル%以上含むポリエステルである。

これらポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称)、ポリ(エチレンテレフタレート-エチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート-ジオキシエチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート-1,3-プロピレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート-エチレンシクロヘキシレンジカルボキシレート)共重合体などが挙げられる。

また、本発明に係るポリエステル樹脂(2)の好ましいその他の一例は、主たる構成単位がエチレン-2,6-ナフタレートから構成されるポリエステルであり、好ましくはエチレン-2,6-ナフタレート単位を55モル%以上、より好ましくは70モル%以上含むポリエステルであり、特に好ましくは、エチレン-2,6-ナフタレート単位を90モル%以上含むポリエステルである。

これら熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリエチレン-2,6-ナフタレート(PEN)、ポリ(エチレン-2,6-ナフタレート-エチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレン-2,6-ナフタレート-エチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(エチレン-2,6-ナフタレート-ジオキシエチレン-2,6-ナフタレート)共重合体などが挙げられる。

また、本発明に係るポリエステル樹脂(2)の好ましいその他の例としては、主たる構成単位が1,3-プロピレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、好ましくは1,3-プロピレンテレフタレート単位を55モル%以上、より好ましくは70モル%以上含むポリエステルであり、特に好ましくは1,3-プロピレンテレフタレート単位を90

モル%以上含むポリエステルである。

これらポリエステルの例としては、ポリプロピレンテレフタレート(PTT)、ポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート-1, 3-プロピレンイソフタレート)共重合体、ポリ(1, 3-プロピレンテレフタレート-1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)共重合体などが挙げられる。

さらにまた、本発明に係るポリエステル樹脂(2)の好ましいその他の例としては、主たる構成単位がブチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、好ましくはブチレンテレフタレート単位を55モル%以上、より好ましくは70モル%以上含むポリエステルであり、特に好ましくはブチレンテレフタレート単位を90モル%以上含むポリエステルである。

これらポリエステルの例としては、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリ(ブチレンテレフタレート-ブチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(ブチレンテレフタレート-1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(ブチレンテレフタレート-1, 3-プロピレンテレフタレート)共重合体、ポリ(ブチレンテレフタレート-ブチレンシクロヘキシレンジカルボキシレート)共重合体などが挙げられる。

[0040] 本発明に係るポリエステル樹脂(2)は、基本的には従来公知の溶融重縮合法、あるいは、この方法で製造されたプレポリマーの固相重合法によって製造することが出来る。溶融重縮合反応は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。これらは回分式反応装置から構成されていてもよいし、また連続式反応装置から構成されていてもよい。また溶融重縮合工程と固相重合工程は連続的に運転してもよいし、分割して運転してもよい。

以下に、ポリエチレンテレフタレート(PET)を例にして、本発明に係るポリエステル樹脂(2)の好ましい連続式製造方法の一例について説明するが、これに限定されるものではない。即ち、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、重縮合触媒の存在下に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、重縮合触媒の存在下に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。また、極限粘度を増大させたり、また低フレーバー飲料用耐熱容器や飲料用金属缶の内面用フィルム等のように低アセトアルデヒド含有量や低環状3量体含有量とするために、このようにして得られた溶融重縮合されたポリエステルは、引き続き、固相重合される。

前記の出発原料であるテレフタル酸ジメチル、テレフタル酸またはエチレングリコールとしては、パラキシレンから誘導されるバージンのジメチルテレフタレート、テレフタル酸あるいはエチレンから誘導されるエチレングリコールは勿論のこと、使用済みPETボトルからメタノール分解やエチレングリコール分解などのケミカルリサイクル法により回収したジメチルテレフタレート、テレフタル酸、ビスヒドロキシエチルテレフタレートあるいはエチレングリコールなどの回収原料も、出発原料の少なくとも一部として利用することが出来る。前記回収原料の品質は、使用目的に応じた純度、品質に精製されていなければならないことは言うまでもない。

[0041] 重縮合反応は、重縮合触媒を用いて行う。重縮合触媒としては、主としてTi、Al、Mn、Fe、Co、Zn、Nb、Mo、Cd、In、Sn、Ta、Pbからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含む化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物と、必要に応じてSb化合物および／またはGe化合物などの第2金属化合物から選ばれた少なくとも1種が用いられることが好ましい。特に主としてTiまたはAlの少なくとも一種の元素を含む化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物と、必要に応じてSb化合物および／またはGe化合物などの第2金属化合物から選ばれた少なくとも1種が用いられることが好ましい。

これらの化合物は、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液、エチレングリコールのスラリー等として反応系に添加される。

Ti化合物としては、具体的には、例えば、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ n -プロピルチタネート、テトラ n -ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネートおよびそれらの部分加水分解物、酢酸チタン、蓚酸チタニル、蓚酸チタニルアンモニウム、蓚酸チタニルナトリウム、蓚酸チタニルカリウム、蓚酸チタニルカルシウム、蓚酸チタニルストロンチウム等の蓚酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン、チタンハロゲン化物の加水分解物、シュウ化チタン

、フッ化チタン、六フッ化チタン酸カリウム、六フッ化チタン酸アンモニウム、六フッ化チタン酸コバルト、六フッ化チタン酸マンガン、チタンアセチルアセトナート、チタンおよびケイ素あるいはジルコニウムからなる複合酸化物、チタンアルコキサイドとリン化合物の反応物、チタンアルコキサイドと芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応物にリン化合物を反応させて得た反応生成物等が挙げられる。Ti化合物は、生成ポリマー中のTi残存量として0.1～50ppmの範囲になるように添加する。

Al化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔞酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム、ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム*n*-プロポキサイド、アルミニウム*iso*-プロポキサイド、アルミニウム*n*-ブトキサイド、アルミニウム*t*-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジ*iso*-プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに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、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。Al化合物は、生成ポリマー中のAl残存量として5～200ppmの範囲になるように添加する。

[0042] また、本発明に係るポリエステル樹脂(2)の製造方法においては、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を併用してもよい。アルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される少なくとも

1種であることが好ましく、アルカリ金属ないしその化合物の使用がより好ましい。アルカリ金属ないしその化合物を使用する場合、特にLi, Na, Kの使用が好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどとのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

前記のアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液等として反応系に添加される。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、生成ポリマー中のこれらの元素の残存量として1~100ppmの範囲になるように添加する。

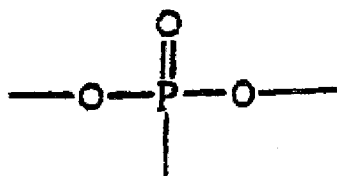
本発明の重縮合触媒は、リン化合物と併用することが好ましい。

[0043] 本発明で使用されるP化合物としては、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のリン化合物であることが好ましい。ポリエステル重合時に、これらのリン化合物を用いることで触媒活性の向上効果及びポリエステルの熱安定性の向上効果が見られる。これらの中でも、ホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果及びポリエステルの熱安定性の向上効果が大きく好ましい。上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果及びポリエステルの熱安定性の向上効果が大きく好ましい。

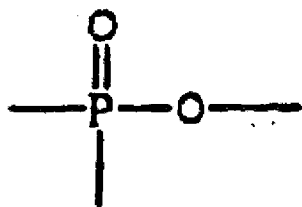
本発明で言うホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、そ

れぞれ下記式(1)～(6)で表される構造を有する化合物のことを言う。

[化1]



[化2]



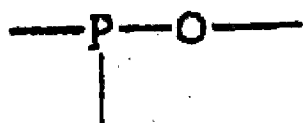
[化3]



[化4]



[化5]



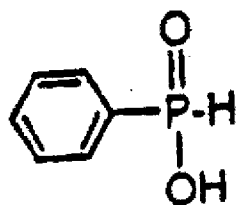
[化6]



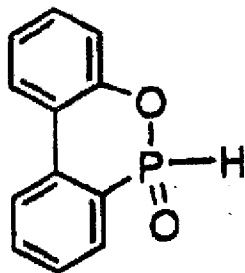
[0044] 本発明で用いられるホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。本発明で用いられるホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。本発明で用いられるホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0045] ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物の中では、下記式(7)～(12)で表される化合物を用いることが好ましい。

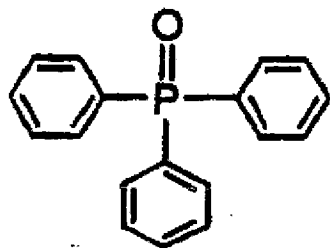
[化7]



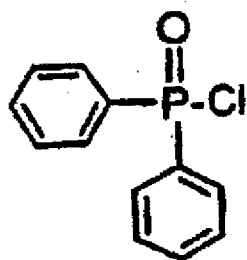
[化8]



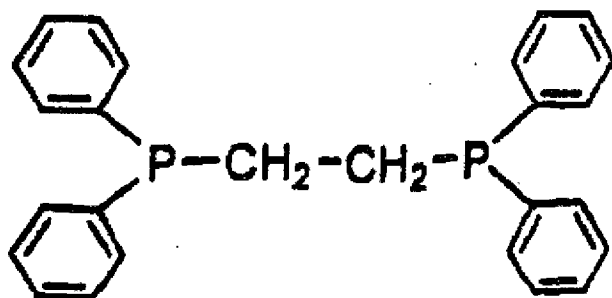
[化9]



[化10]



[化11]



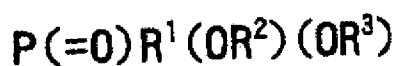
[化12]



上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0046] また、本発明で用いられるリン化合物としては、下記一般式(13)～(15)で表される化合物を用いると特に触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[化13]



[化14]



[化15]



(式(13)～(15)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

本発明で用いられるリン化合物としては、上記式(13)～(15)中、 R^1 、 R^4 、 R^5 、 R^6 が芳香環構造を有する基である化合物がとくに好ましい。

[0047] 本発明で用いられるリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルがとくに好ましい。

上述したリン化合物の中でも、本発明で用いられるリン化合物としてはフェノール部を同一分子内に有するリン化合物を用いることがとくに好ましい。フェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、フェノール部を同一分子内に有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種ま

たは二種以上のフェノール部を同一分子内に有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

[0048] また、本発明で用いられるフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、下記一般式(16)～(18)で表される化合物を用いると特に触媒活性が向上するため好ましい。

[化16]



[化17]



[化18]

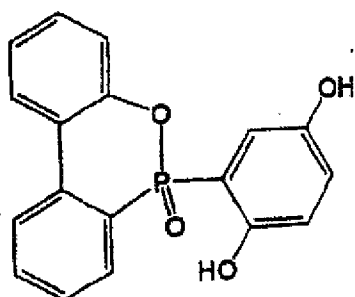


(式(16)～(18)中、 R^1 はフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4, R^5, R^6 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2, R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。 R^2 と R^4 の末端どうしは結合していてもよい。)

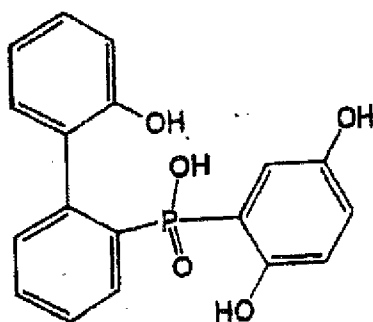
[0049] 本発明で用いられるフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、例えば、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、p-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、p-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、p-ヒドロキ

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、ビス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、トリス(p-ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メチルホスフィンオキサイド、および下記式(19)～(22)で表される化合物などが挙げられる。これらのうちで、下記式(21)で表される化合物およびp-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチルがとくに好ましい。

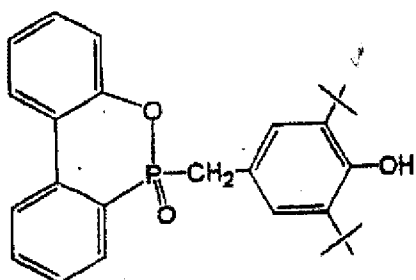
[化19]



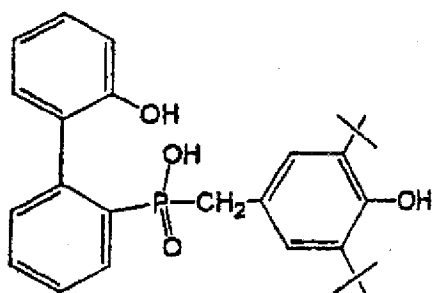
[化20]



[化21]



[化22]



上記の式(21)にて示される化合物としては、SANKO-220(三光株式会社製)があり、使用可能である。

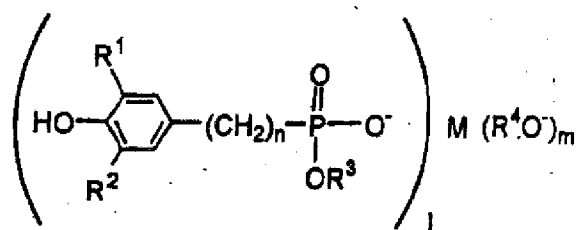
[0050] これらのフェノール部を同一分子内に有するリン化合物をポリエステル重合時に添加することによって重縮合触媒の触媒活性が向上するとともに、重合したポリエステルの熱安定性も向上する。

上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてリンの金属塩化合物を用いることがとくに好ましい。リンの金属塩化合物とは、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

また、上記したリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

[0051] 本発明で用いられるリンの金属塩化合物としては、下記一般式(23)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[化23]

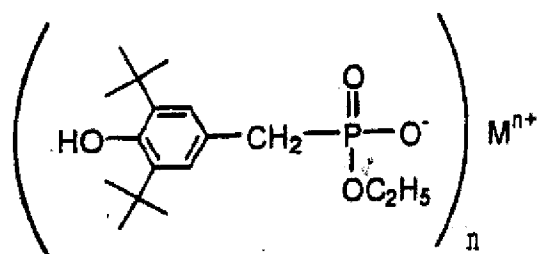


(式(23)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。 R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトニイオンなどが挙げられる。

[0052] 上記一般式(23)で表される化合物の中でも、下記一般式(24)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

[化24]



(式(24)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は4以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。炭化水素基は

シキロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。 R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

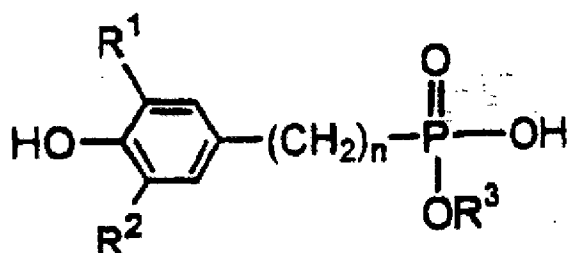
上記式(24)の中でも、Mが、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

[0053] 本発明で用いられるリンの金属塩化合物としては、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]、ナトリウム[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス[4-クロロベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[フェニルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]

、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]がとくに好ましい。

[0054] 上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物として、下記一般式(25)で表される特定のリンの金属塩化合物から選択される少なくとも一種を用いることがとくに好ましい。

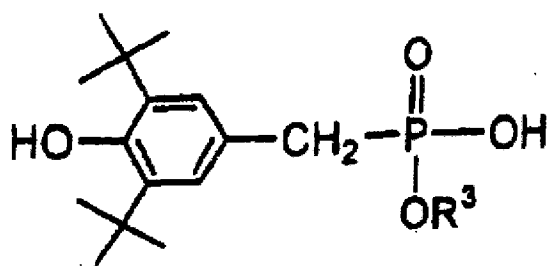
[化25]



((式(25)中、R¹、R²はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。R³は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R⁴は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R⁴O⁻としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。lは1以上の整数、mは0または1以上の整数を表し、l+mは4以下である。Mは(l+m)価の金属カチオンを表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

これらの中でも、下記一般式(26)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

[化26]



(式(26)中、 M^{n+} は n 価の金属カチオンを表す。 n は1, 2, 3または4を表す。)

上記式(25)または(26)の中でも、 M が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

本発明で用いられる特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、ベリリウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、バリウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]がとくに好ましい。

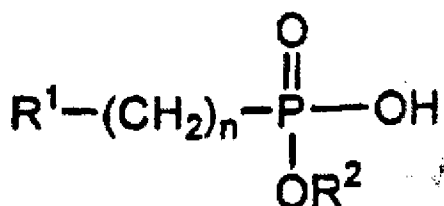
[0055] 上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物を用いることがとくに好ましい。P-OH結合を少なくとも一つ有

するリン化合物とは、分子内にP-OHを少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。これらのリン化合物の中でも、P-OH結合を少なくとも一つ有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

本発明で用いられるP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、下記一般式(27)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[化27]



(式(27)中、R¹は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシ基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R²は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記のR¹としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンズリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記のR²としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

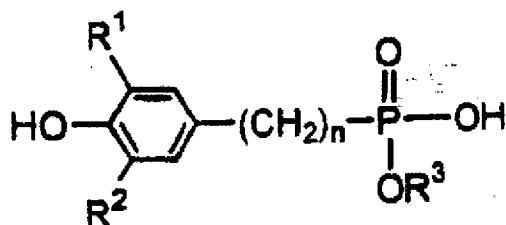
上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

本発明で用いられるP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1-ナフチル)メチルホスホン酸、(2-ナフチル)

)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、2-メチルベンジルホスホン酸エチル、4-クロロベンジルホスホン酸フェニル、4-アミノベンジルホスホン酸メチル、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルがとくに好ましい。

[0056] 上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物を用いることがとくに好ましい。P-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物とは、下記一般式(28)で表される化合物から選択される少なくとも一種の化合物のことを言う。

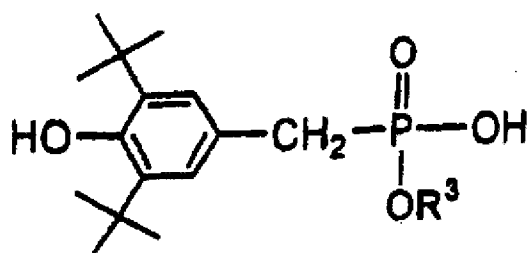
[化28]



((式(28)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。))

これらの中でも、下記一般式(29)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

[化29]



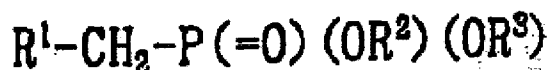
(式(29)中、 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の R^3 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

[0057] 本発明で用いられるP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物としては、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルがとくに好ましい。

[0058] 本発明で用いられる好ましいリン化合物としては、化学式(30)であらわされるリン化合物が挙げられる。

[化30]

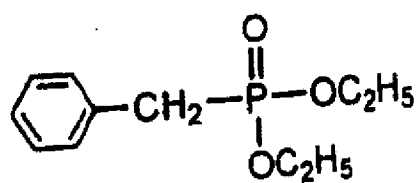


(式(30)中、 R^1 は炭素数1～49の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～49の炭化水素基を表し、 R^2, R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

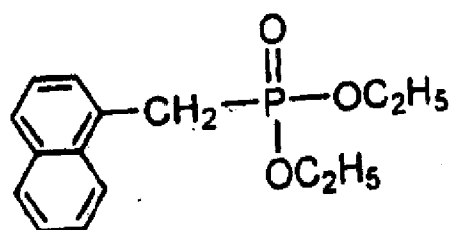
また、更に好ましくは、化学式(30)中の R^1, R^2, R^3 の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。

これらのリン化合物の具体例を以下に示す。

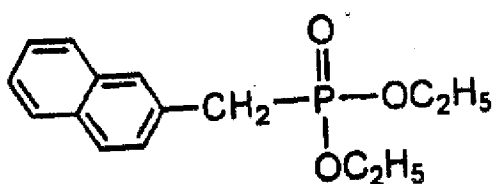
[化31]



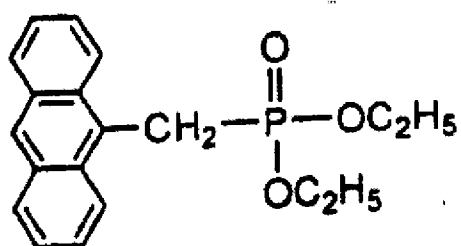
[化32]



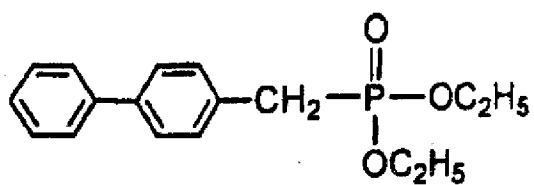
[化33]



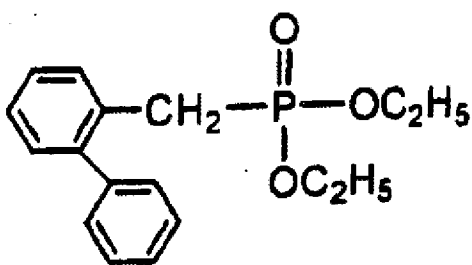
[化34]



[化35]



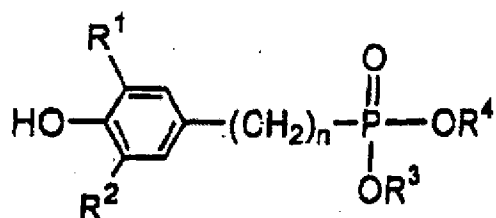
[化36]



[0059] また、本発明で用いられるリン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくいため効果が大きく好ましい。

上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物として下記一般式(37)で表される特定のリン化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物を使用することが好ましい。

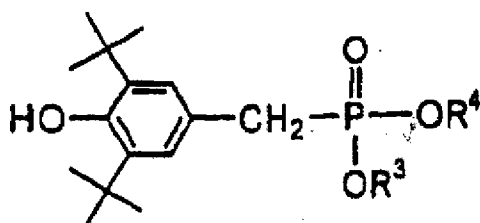
[化37]



(上記式(37)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。)

上記一般式(37)の中でも、下記一般式(38)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が高く好ましい。

[化38]



(上記式(38)中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水

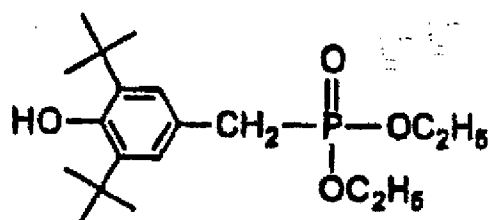
酸基またはアルコキシ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。）

上記の R^3 、 R^4 としては例えば、水素、メチル基、ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

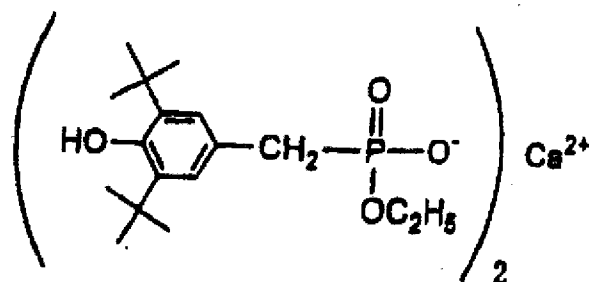
[0060] 本発明で用いられる特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルがとくに好ましい。

上述したリン化合物の中でも、本発明で使用する事がとくに望ましいリン化合物は、化学式(39)、(40)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

[化39]



[化40]



上記の化学式(39)にて示される化合物としては、Irganox1222(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、また化学式(40)にて示される化合物としてはIrganox1425(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、使用可能である。

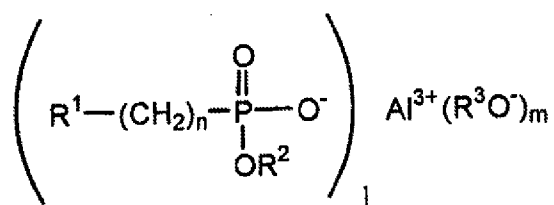
[0061] 本発明で用いられるアルミニウム化合物もしくはリン化合物としては、リン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

リン化合物のアルミニウム塩とは、アルミニウム部を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物のアルミニウム塩を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物のアルミニウム塩としては、モノアルミニウム塩、ジアルミニウム塩、トリアルミニウム塩などが含まれる。

上記したリン化合物のアルミニウム塩の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

本発明で用いられるリン化合物のアルミニウム塩としては、下記一般式(41)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[化41]



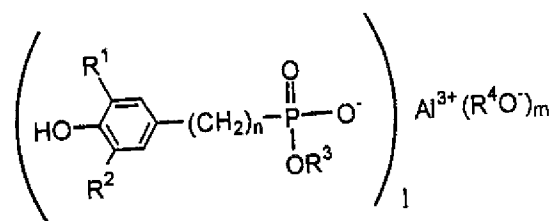
((式(48)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。上記の $R^3\text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

[0062] 本発明で用いられるリン化合物のアルミニウム塩としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、(1-ナフチル)メチルホスホン酸のアルミニウム塩、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸のアルミニウム塩、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、2-メチルベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、4-クロロベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、4-アミノベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、フェニルホスホン酸エチルのアルミニウム塩などが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩がとくに好ましい。

本発明で用いられるアルミニウム化合物もしくはリン化合物としては、下記一般式(42)で表される特定のリン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種を用いることがとくに好ましい。

[化42]

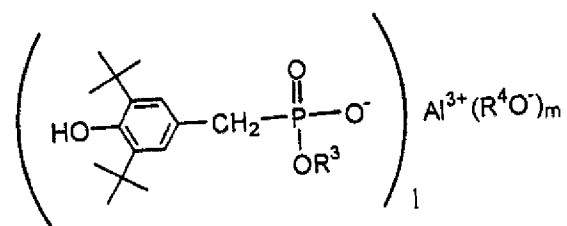


((式(42)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。
 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシ基を含む炭素

数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。）

これらの中でも、下記一般式(43)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

[化43]



(式(43)中、 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $l+m$ は3である。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

上記の R^3 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。上記の $R^4\text{O}^-$ としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

本発明で用いられる特定のリン化合物のアルミニウム塩としては、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、3,5-ジ- $tert$ -

ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピルのアルミニウム塩、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸のアルミニウム塩などが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩がとくに好ましい。

本発明に係るポリエステル樹脂(2)を製造する際に使用できる第2金属化合物には、リチウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、アンチモン、ゲルマニウム、スズ、コバルト、マンガン、亜鉛、ニオブ、タンタル、タングステン、インジウム、ジルコニウム、ハフニウム、珪素、鉄、ニッケル、ガリウムおよびそれらの化合物などがある。

これらの化合物の添加が前述のようなポリエステル樹脂(2)の特性、加工性、色調など製品に問題を生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重縮合時間の短縮による生産性を向上させる際に有効であり、好ましい。

[0063] Sb化合物としては、具体的には、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。ただし、Sb化合物は、重合して得られるポリエステル樹脂(2)中に残存するSb元素の残存量として150ppm以下になることが好ましい。より好ましくは100ppm以下で、さらに好ましくは50ppm以下である。Sb元素の残存量が150ppmより多くなると、得られた成形体の透明性が悪くなるため好ましくない。

Ge化合物としては、具体的には、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、蔞酸ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド、亜リン酸ゲルマニウム等の化合物が挙げられる。Ge化合物は、重合して得られるポリエステル樹脂(2)中に残存するGe元素の残存量として30ppm以下になることが好ましい。より好ましくは20ppm以下であり、さらに好ましくは10ppm以下である。Ge元素の残存量として30ppmより多くなるとコスト的に不利になるため好ましくない。

[0064] 前記のようにして得られた溶融重縮合ポリエステルは、例えば、溶融重縮合終了後

にダイス細孔より熔融ポリエステルを水中に押出して水中でカットする方式、あるいは熔融重縮合終了後にダイス細孔より空気中にストランド状に押出した後、冷却水で冷却しながらチップ化する方式によって柱状、球状、角状や板状の形態にチップ化される。

また、前記の熔融重縮合ポリエステルのチップ化時の冷却水としては、前期の(1)～(4)の少なくとも一つを満足する冷却水を用いることが好ましく、さらには(1)～(4)のすべてを満足する水を用いることが最も好ましい。

[0065] 本発明に係るポリエステル樹脂(2)、特に、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステル樹脂(2)の極限粘度は、0.55～1.50デシリットル／グラム、好ましくは0.60～1.30デシリットル／グラム、さらに好ましくは0.65～1.00デシリットル／グラム、最も好ましくは0.70～0.85デシリットル／グラムの範囲である。ポリエステル樹脂の極限粘度が0.55デシリットル／グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。また、ポリエステル樹脂の極限粘度が1.50デシリットル／グラムを越える場合は、成形機等による熔融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

また本発明に係るポリエステル樹脂(2)、特に、主たる繰返し単位が1,3-プロピレンテレフタレートから構成されるポリエステル樹脂(2)の極限粘度は、0.50～1.30デシリットル／グラム、好ましくは0.55～1.20デシリットル／グラム、さらに好ましくは0.60～1.00デシリットル／グラムの範囲である。極限粘度が0.50デシリットル／グラム未満では、得られた成形体の弾性回復および耐久性が悪くなり問題である。また極限粘度の上限値は、1.30デシリットル／グラムであり、これを越える場合は、成形体成形時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、分子量の低下が激しく、また黄色に着色する等の問題が起こる。

また本発明に係るポリエステル樹脂(2)、特に、主たる繰返し単位がエチレン-2,6-ナフタレートから構成されるポリエステル樹脂(2)の極限粘度は、0.40～1.00デシリットル／グラム、好ましくは0.42～0.90デシリットル／グラム、さらに好ましくは0.45～0.80デシリットル／グラムの範囲である。IVが0.40デシリットル／グラム未

満では、得られた成形体などの機械的特性が悪い。また、1.00
デシリットル／グラムを超える場合は、成形機などによる熔融時の樹脂温度を高くする
必要が生じるため熱分解を伴うようになり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子化
合物の増加、成形体が黄色に着色するなどの問題点が起こる。

- [0066] 本発明に係るポリエステル樹脂(2)の環状エステルオリゴマーの含有量は、前記ポ
リエステルの熔融重縮合体が含有する環状エステルオリゴマーの含有量の70%以
下、好ましくは60%以下、さらに好ましくは50%以下、特に好ましくは35%以下であ
ることが好ましい。環状エステルオリゴマー含有量の下限值は、経済的な生産の面か
ら熔融重縮合体が含有する環状エステルオリゴマー含有量の20%以上、好ましくは
22%以上、さらに好ましくは25%以上である。なお、ポリエステル樹脂(2)の熔融重
縮合体が含有する環状エステルオリゴマーの含有量とは、熔融重縮合した数平均分
子量が約5000以上のポリエステル樹脂(2)中に存在している、遊離の数種の環状
エステルオリゴマーのうちで最も含有量が高い環状n量体の含有量のことである。
本発明に係るポリエステル樹脂(2)がエチレンテレフタレートを主たる構成単位とする
ポリエステルの代表であるPETの場合は、環状n量体は環状3量体のことであり、か
つ、熔融重縮合ポリエステルの環状3量体の含有量は約1.0重量%であるから、環
状3量体の含有量は、好ましくは0.70重量%以下、より好ましくは0.50重量%以下
、さらに好ましくは0.40重量%以下であることが望ましい。本発明のポリエステル樹
脂組成物から耐熱性中空成形体等を成形する場合は加熱金型内で熱処理を行うが
、環状3量体の含有量が0.70重量%以上含有する場合には、加熱金型表面への
オリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化す
る。
- また、本発明に係るポリエステル樹脂(2)は、これを射出成形した時の環状エステル
オリゴマー含有量の増加量が100ppm以上であるポリエステル樹脂であり、このこと
は、商業生産規模で製造されるポリエステル樹脂の場合には、例えば、水で接触処
理するなどせずに重縮合触媒がほとんど失活していない状態でポリエステル中に存
在していることを表している。

- [0067] また、本発明に係るポリエステル樹脂(2)に共重合されたジアルキレングリコール含

有量は、前記ポリエステルを構成するグリコール成分の好ましくは0.5～7.0モル%、より好ましくは1.0～6.0モル%、さらに好ましくは1.0～5.0モル%であることが望ましい。ジアルキレングリコール量が7.0モル%を越える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなったり、またアルデヒド類の含有量の増加が大となり好ましくない。またジアルキレングリコール含有量が0.5モル%未満のポリエステルを製造するには、エステル交換条件、エステル化条件あるいは重合条件として非経済的な製造条件を選択することが必要となり、コストが合わない。ここで、ポリエステル中に共重合されたジアルキレングリコールとは、例えば、主たる構成単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルの場合には、グリコールであるエチレングリコールから製造時に副生したジエチレングリコールのうちで、前記ポリエステルに共重合したジエチレングリコール(以下、DEGと略称する)のことであり、1,3-プロピレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステルの場合には、グリコールである1,3-プロピレングリコールから製造時に副生したジ(1,3-プロピレングリコール)(またはビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテル)のうちで、前記ポリエステルに共重合したジ(1,3-プロピレングリコール(以下、DPGと称する))のことである。

そして本発明に係るポリエステル樹脂(2)、特に、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルに共重合されたジエチレングリコール含有量は、前記のポリエステル樹脂を構成するグリコール成分の1.0～5.0モル%、好ましくは1.3～4.5モル%、更に好ましくは1.5～4.0モル%であることが望ましい。ジエチレングリコール含有量が5.0モル%を越える場合は、熱安定性が悪くなり、成形時に分子量低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含有量の増加が大となり好ましくない。またジエチレングリコール含有量が1.0モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

[0068] また、本発明に係るポリエステル樹脂(2)のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の含有量は、50ppm以下、好ましくは30ppm以下、より好ましくは10ppm以下であることが望ましい。特に、本発明のポリエステル樹脂組成物が、ミネラルウォーター等の低フレーバー飲料用の容器の材料として用いられる場合には、前記ポリエステルのアルデヒド類の含有量は8ppm以下、好ましくは6ppm以下、より好ましくは5ppm以下

であることが望ましい。アルデヒド類含有量が50ppmを超える場合は、このポリエステル樹脂組成物から成形された成形体等の内容物の香味保持性の効果が悪くなる。また、これらの下限は製造上の問題から、0.1ppbであることが好ましい。ここで、アルデヒド類とは、ポリエステルがエチレンテレフタレートの主たる構成単位とするポリエステルの場合はアセトアルデヒドであり、1,3-プロピレンテレフタレートの主たる構成単位とするポリエステルの場合はアリルアルデヒドである。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物からなる成形体の香味保持性に対しては、本発明に係るポリエステル樹脂(2)が、前記ポリエステルに由来する遊離の芳香族ジカルボン酸含有量が20ppm以下、遊離のグリコール含有量が50ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸モノグリコールエステル含有量が70ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸ジグリコールエステル含有量が100ppm以下であるポリエステル樹脂であることが好ましい。

このようなポリエステル樹脂(2)を製造する方法としては、例えば下記に示す方法を採用することができる。すなわち、IVが0.40~0.60の溶液重合ポリエステルプレポリマーを固相重合する手法を用いることができる。また、所定のIVのポリエステルの不活性気体雰囲気下または減圧下にIVが実質的に変化しない条件で加熱処理する方法を用いることができる。また、ポリエステル樹脂をクロロフォルムなどの有機溶媒で熱処理する方法を用いることもできる。

[0069] 本発明に係るポリエステル樹脂(2)中のファインの含有量は、0.1~5000ppm、好ましくは0.1~3000ppm、より好ましくは0.1~1000ppm、さらに好ましくは0.1~500ppm、最も好ましくは0.1~100ppmであることが望ましい。配合量が0.1ppm未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形容器の口栓部の結晶化が不十分となり、このため口栓部の収縮量が規定値の範囲内に収まらず、キャッピング不可能となったり、また耐熱性中空成形容器を成形する延伸熱固定金型の汚れが激しく、透明な中空成形容器を得ようとするとき頻繁に金型掃除をしなければならない。また5000ppmを超える場合は、結晶化速度が必要以上に早くなると共に、その速度の変動も大きくなる。したがって、中空成形体の口栓部の結晶化度が過大、かつ変動大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないため口栓

部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形体用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。特に、ポリエステル樹脂(2)が中空成形体用のポリエステル樹脂として用いられる場合は、そのファイン含有量は、0.1～500ppmが好ましい。

また、本発明に係るポリエステル樹脂(2)が、エチレンテレフタレートの主繰返し単位とするポリエステル樹脂である場合は、これを射出成形して得た5mm厚みの成形体のヘイズが30%以下、好ましくは20%以下、さらに好ましくは10%以下であり、かつ昇温時の結晶化温度(T_c1)が140℃～180℃、好ましくは145～175℃、さらに好ましくは150～170℃の範囲であることが好ましい。

本発明に係るポリエステル樹脂(2)のチップの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよい。その平均粒径は、通常1.0～4mm、好ましくは1.0～3.5mm、さらに好ましくは1.0～3.0mmの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1.0～4mm、径は1.0～4mm程度であるのが実用的である。球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の1.1～2.0倍、最小粒子径が平均粒子径の0.7倍以上であるのが実用的である。また、チップの平均重量は2～40mg/個の範囲が実用的である。また、固相重合速度を向上させたり、アルデヒド類の含有量をより効果的に低減させたりすることが必要な場合は、チップの平均重量は1～5mg/個にすることも好ましい。

[0070] (ポリエステル樹脂組成物)

本発明のポリエステル樹脂組成物は、前記ポリエステル樹脂(1)と、前記ポリエステル樹脂(2)とを主成分として含むポリエステル樹脂組成物である。本発明のポリエステル樹脂組成物を構成する前記ポリエステル樹脂(1)と前記ポリエステル樹脂(2)の混合割合は、前記ポリエステル樹脂(2)100重量部に対して前記ポリエステル樹脂(1)0.01重量部～10重量部であることが好ましい。前記ポリエステル樹脂(1)の配合量が0.01重量部未満の場合は、ポリエステル樹脂(2)に含まれる重縮合触媒を十分に失活させることができず、得られた成形体のアルデヒド類の含有量が非常に多くなって香味保持性に影響し問題となる。また、成形体の環状エステルオリゴマー含有量が非常に多くなり、連続成形時の金型汚れが激しくなる。このために透明性の優れ

た成形体が得られなくなるという問題が生じる。また、前記ポリエステル樹脂(1)の配合量が10重量部を越える場合は、得られた成形体の耐熱性が悪くなったり、黄色く着色したりして商品価値が落ちるという問題が生じる。

本発明のポリエステル樹脂組成物での主として用いられる好ましい触媒の組み合わせは、

ポリエステル樹脂(1)	ポリエステル樹脂(2)
Ge	Al
Ge	Ti
Sb	Al
Sb	Ti

が好ましい。

[0071] ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)は、相溶性が問題にならない範囲内で同一の主構成成分から成る樹脂組成であることが好ましい。

また、透明性が問題になる中空成形体などの用途に用いられる場合には、ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)は、その樹脂組成が実質的に同じであることが好ましい。ここで実質的に同じとは、組成の差が10モル%以下、好ましくは8モル%以下、より好ましくは6モル%以下、さらに好ましくは4モル%以下、特に好ましくは3モル%以下、最も好ましくは2モル%以下である。なお、ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)で用いられるアルキレングリコール由来のジアルキレングリコールの場合は組成の差が15モル%以下、好ましくは12モル%以下、より好ましくは10モル%以下、さらに好ましくは8モル%以下、特に好ましくは6モル%以下、最も好ましくは5モル%以下であっても良い。

[0072] また、本発明のポリエステル樹脂組成物を射出成形して得られた成形体の環状エステルオリゴマーの含有量を A_t ppmとし、射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物の環状エステルオリゴマーの含有量を A_0 ppmとした場合に、 $A_t - A_0$ が好ましくは300ppm未満、さらに好ましくは200ppm未満であり、特に好ましくは100ppm以下であることが好ましい。また、 $A_t - A_0$ の下限値は、経済的な生産性の面から5ppmである。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物を射出成形して得られた成形体の環状3量体の含有量を A_t ppmとし、射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物の環状3量体の含有量を A_0 ppmとした場合に、 $A_t - A_0$ が好ましくは300ppm未満、さらに好ましくは200ppm未満であることが好ましい。

前記の $A_t - A_0$ が500ppm以下の場合には、成形機の排気口、熔融樹脂吐出口および成形金型などの汚れや詰まりなどの問題はなく長時間成形が可能であり、例えば、透明性の良好なポリエステル成形体を得られる。しかし、前記の $A_t - A_0$ が500ppmを超える場合には、成形機の排気口、熔融樹脂吐出口および成形金型などの汚れや詰まりなどが激しくなり、長時間成形が困難となる。中空成形体の場合は、その透明性は非常に悪くなり問題である。

[0073] また、本発明のポリエステル樹脂組成物のアルデヒド類の含有量は、50ppm以下、好ましくは30ppm以下、より好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下である。アルデヒド類の含有量が50ppm以上の場合には、このポリエステル樹脂組成物から成形された容器等の内容物の風味や臭い等が悪くなる。特に、本発明に係るポリエステル樹脂(2)が、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステル樹脂であり、これからなる前記ポリエステル樹脂組成物がミネラルウォーター等の低フレーバー飲料用の容器の材料として用いられる場合には、前記ポリエステル樹脂組成物のアセトアルデヒドの含有量は10ppm以下、好ましくは8ppm以下、より好ましくは6ppm以下、最も好ましくは5ppm以下であることが望ましい。下限値は1ppmであり、これ以下に低減してもその効果は現れない。

また、前記ポリエステル樹脂組成物を射出成形して得られた成形体のアルデヒド類の含有量を B_t ppmとし、射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物のアルデヒド類の含有量を B_0 ppmとした場合に、 $B_t - B_0$ が30ppm以下、好ましくは20ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下、最も好ましくは5ppm以下であることが好ましい。 $B_t - B_0$ が30ppmを越える場合は、得られた成形体などのアルデヒド類の含有量が50ppm以下に低減できず問題である。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物の前記の $B_t - B_0$ の値が、30ppm以下のポリエステル樹脂組成物を用いることにより内容物の風味や香りなどの特性が変化する

ことのない成形体を得ることができる。前記の $B_t - B_0$ の値が、30ppmを越える場合には、異臭がきつくて香味保持性が悪く、内容物の風味や香りなどの特性が悪くなり問題となる。また、前記の $B_t - B_0$ の下限値は1ppmであり、この値未満に低減させても香味保持性はほとんど変わらず、効果がないことが判っている。

[0074] ただし、本発明のポリエステル樹脂組成物を成形する射出成形機のシリンダー温度は、用いるポリエステル樹脂(2)の融点によって変更することが必要である。具体的には、前記のPET系ポリエステル、PBT系ポリエステル樹脂、PTT系ポリエステル樹脂などのポリエステル樹脂(2)からなるポリエステル樹脂組成物、または、前記のPEN系ポリエステル樹脂であるポリエステル樹脂(2)からなるポリエステル樹脂組成物に対しては、測定法(14)に記した、その他のシリンダー温度の設定値は、それぞれ、290℃または300℃である。以下において説明する本発明のポリエステル樹脂組成物の射出成形においても同様である。

本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂(1)が含有するリン元素の含有量、ポリエステル樹脂(2)が含有する重縮合触媒金属元素の種類および重縮合触媒金属元素の残存量、及びポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)の配合割合などを適宜調節することによって得ることが出来る。例えば、ポリエステル樹脂組成物中に残存する、Ge金属元素残存量とSb金属元素残存量とを除く重縮合触媒由来の金属元素の残存量(Me)に対するリン元素残存量(P)のモル比(P/Me)が0.3～20、好ましくは0.5～15、さらに好ましくは1.0～10であり、またリン元素残存量が0.5～200ppm、好ましくは1～150ppm、さらに好ましくは5～100ppmになるようにポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)を配合する方法、あるいは、ポリエステル樹脂(1)の重縮合触媒としてGe化合物を用い、またポリエステル樹脂(2)の重縮合触媒としてアルミニウム化合物またはチタン化合物からなる群から選ばれた少なくとも一種を用いる方法、または、これらの方法を組み合わせる方法などによって得ることが出来るが、これらに限定するものではない。

[0075] また、本発明のポリエステル樹脂組成物中のファインの含有量は、0.1～5000ppm、好ましくは0.1～3000ppm、より好ましくは0.1～1000ppm、さらに好ましくは0.1～500ppm、最も好ましくは0.1～100ppmであることが望ましい。本発明のポリ

エステル樹脂組成物中のファインの含有量が0.1ppm未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、例えば、中空成形容器の口栓部の結晶化が不十分となるので好ましくない。また、本発明のポリエステル樹脂組成物中のファインの含有量が5000ppmを超える場合は、結晶化速度が必要以上に早くなると共に、その速度の変動も大きくなる。したがって、シート状物の場合は、透明性や表面状態が悪くなり、これを延伸した場合、厚み斑が悪くなる。また中空成形体の口栓部の結晶化度が過大、かつ変動大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないため口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形体用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となり問題である。特に、ポリエステル樹脂組成物が耐熱性中空成形体用途として用いられる場合は、そのファイン含有量は、0.1～500ppmが好ましい。

本発明のポリエステル樹脂組成物中のファインの含有量を0.1～5000ppmにする方法としては、例えば、この範囲のファイン含有量を含むポリエステル樹脂(1)およびポリエステル樹脂(2)を用いる方法、または、篩分工程の篩速度や空気流によるファイン除去工程のファイン除去効率を調節する方法など種々の方法が挙げられる。

- [0076] 本発明のポリエステル樹脂組成物を射出成形して得られた成形体の環状エステルオリゴマーの含有量は、前記ポリエステル樹脂の熔融重縮合体が含有する環状エステルオリゴマーの含有量の70%以下、好ましくは60%以下、さらに好ましくは50%以下、特に好ましくは35%以下であることが好ましい。環状エステルオリゴマー含有量の下限値は、経済的な生産の面から熔融重縮合体が含有する環状エステルオリゴマー含有量の20%以上、好ましくは22%以上、さらに好ましくは25%以上である。また、本発明に係るポリエステル樹脂(2)が、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステル樹脂の場合は、本発明のポリエステル樹脂組成物を射出成形して得られた成形体の環状三量体の含有量は、0.70重量%以下、好ましくは0.60重量%以下、より好ましくは0.50重量%以下であることが望ましい。本発明のポリエステル樹脂組成物から耐熱性の成形体等を成形する場合は加熱金型内などで熱処理を行うが、環状三量体の含有量が0.70重量%を越える場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた成形体等の透明性が

非常に悪化する。特に、耐熱性中空成形体の場合には、環状三量体の含有量は0.40重量%以下であることが望ましい。

[0077] 本発明のポリエステル樹脂組成物を射出成形して得られた厚さ5mmの成形体のヘイズが30%以下、好ましくは25%以下、さらに好ましくは20%以下であることが望ましい。特に、本発明のポリエステル樹脂組成物が中空成形体に用いられる場合は前記ヘイズは15%以下、また、耐熱性中空成形体に用いられる場合は前記ヘイズは10%以下であることが望ましい。成形体のヘイズが30%を超える場合は、得られた成形体の透明性が悪くなって問題となり、商品価値がなくなる。

また、前記ポリエステルがエチレンテレフタレートの主たる構成単位とするポリエステルの場合は、本発明のポリエステル樹脂組成物を射出成形して得た厚さ2mmの成形体からの試験片の昇温時の結晶化温度(以下「Tc1」と称する)が、140~180℃の範囲、好ましくは142~175℃の範囲、さらに好ましくは145~170℃の範囲であることが望ましい。Tc1が180℃を越える場合は、加熱結晶化速度が非常に遅くなり中空成形体口栓部の結晶化が不十分となり、内容物の漏れの問題が発生する。また、Tc1が140℃未満の場合は、中空成形体の透明性が低下し問題となる。

[0078] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、従来公知の方法により前記のポリエステル樹脂(1)と前記のポリエステル樹脂(2)を混合して得ることができる。例えば、前記のポリエステル樹脂(1)と前記のポリエステル樹脂(2)とをタンブラー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等でドライブレンドする方法、さらにドライブレンドした混合物を一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で1回以上熔融混合する方法、さらには必要に応じて熔融混合物を高真空下または不活性ガス雰囲気下で固相重合する方法などが挙げられる。

混合時や成形時に混合比率が変動しないようにするためには、ポリエステル樹脂(1)とポリエステル樹脂(2)のチップ形状や粒重は、ほぼ同一でなければならない。

[0079] また、本発明のポリエステル樹脂組成物にはポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂0.1ppb~1000ppmを配合してもよい。本発明のポリエステル樹脂組成物中での前記のポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂の配合割合は0.1ppb~100

0ppm、好ましくは0.3ppb～100ppm、より好ましくは0.5ppb～1ppm、さらに好ましくは0.5ppb～45ppbである。配合量が0.1ppb未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となるため、サイクルタイムを短くすると口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となったり、また、耐熱性中空成形体を成形する延伸熱固定金型の汚れが激しく、透明な中空成形体を得ようとする頻りに金型掃除をしなければならない。また、1000ppmを超える場合は、結晶化速度が早くなり、中空成形体の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また、中空成形体用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。また、シート状物の場合、1000ppmを越えると透明性が非常に悪くなり、延伸性もわるくなって正常な延伸が不可能で、厚み斑の大きな、透明性の悪い延伸フィルムしか得られない。

本発明のポリエステル樹脂組成物に配合されるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、または α -オレフィン系樹脂が挙げられ、これらの樹脂は結晶性でも非晶性でもかまわない。

本発明のポリエステル樹脂組成物に配合されるポリアミド樹脂としては、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン7、ナイロン8、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン611、ナイロン612、ナイロン6T、ナイロン6I、ナイロンMXD6、ナイロン6/MXD6、ナイロンMXD6/MXDI、ナイロン6/66、ナイロン6/610、ナイロン6/12、ナイロン6/6T、ナイロン6I/6T等が挙げられる。また、これらの樹脂は結晶性でも非晶性でもかまわない。

また、前記のポリオレフィン樹脂等の熱可塑性樹脂配合ポリエステル樹脂組成物の製造は、前記ポリエステル樹脂(2)に前記熱可塑性樹脂を、その含有量が前記範囲となるように、直接に添加し熔融混練する方法以外に、マスターバッチとして添加し熔融混練する方法等の慣用の方法、前記の熱可塑性樹脂を、前記ポリエステル樹脂(2)の製造段階、例えば、熔融重縮合時、熔融重縮合直後、予備結晶化直後、固相重合時、固相重合直後等のいずれかの段階、または、製造段階を終えてから成形段階に到るまでの間等、で粉粒体として直接に添加するか、あるいは、ポリエステル樹脂

脂(2)のチップの流動条件下に前記の熱可塑性樹脂製の部材に接触させる等の方法で混入させた後、溶融混練する方法等によることもできる。

[0080] また、本発明のポリエステル樹脂組成物には、アルデヒド低減剤としてポリアミド、ポリエステルアミド、低分子量のアミノ基含有化合物、水酸基含有化合物を配合することが出来る。

アルデヒド低減剤として配合するポリアミドとしては、脂肪族ポリアミド、部分芳香族ポリアミドから選ばれる少なくとも一種のポリアミドが挙げられる。

脂肪族ポリアミドとしては、具体的には、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン6/66、ナイロン6/610等が例示される。

部分芳香族ポリアミドの好ましい例としては、メタキシリレンジアミン、もしくはメタキシリレンジアミンと全量の30%以下のパラキシリレンジアミンを含む混合キシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸とから誘導される構成単位を分子鎖中に少なくとも20モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上、特に好ましくは40モル%以上含有するメタキシリレン基含有ポリアミドである。

また、部分芳香族ポリアミドは、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3塩基以上の多価カルボン酸から誘導される構成単位を実質的に線状である範囲内で含有していてもよい。

これらポリアミドの例としては、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスペラミド等のような単独重合体、及びメタキシリレンジアミン/アジピン酸/イソフタル酸共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンピペラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド共重合体、メタキシリレンジアミン/アジピン酸/イソフタル酸/ ϵ -カプロラクタム共重合体、メタキシリレンジアミン/アジピン酸/イソフタル酸/ ω -アミノカプロン酸共重合体等が挙げられる。

[0081] また、部分芳香族ポリアミドの好ましいその他の例としては、脂肪族ジアミンとテレフタル酸またはイソフタル酸から選ばれた少なくとも一種の酸とから誘導される構成単位を分子鎖中に少なくとも20モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上、特に好ましくは40モル%以上含有するポリアミドである。

これらポリアミドの例としては、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド、ヘキサメチレンジアミン／テレフタル酸／イソフタル酸共重合体、ポリノナメチレンテレフタルアミド、ポリノナメチレンイソフタルアミド、ノナメチレンジアミン／テレフタル酸／イソフタル酸共重合体、ノナメチレンジアミン／テレフタル酸／アジピン酸共重合体等が挙げられる。

また、部分芳香族ポリアミドの好ましいその他の例としては、脂肪族ジアミンとテレフタル酸またはイソフタル酸から選ばれた少なくとも一種の酸以外に、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸等のアミノカルボン酸類、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等を共重合成分として使用して得た、脂肪族ジアミンとテレフタル酸またはイソフタル酸から選ばれた少なくとも一種の酸とから誘導される構成単位を分子鎖中に少なくとも20モル%以上、さらに好ましくは30モル%以上、特に好ましくは40モル%以上含有するポリアミドである。

これらポリアミドの例としては、ヘキサメチレンジアミン／テレフタル酸／ ϵ -カプロラクタム共重合体、ヘキサメチレンジアミン／イソフタル酸／ ϵ -カプロラクタム共重合体、ヘキサメチレンジアミン／テレフタル酸／アジピン酸／ ϵ -カプロラクタム共重合体等が挙げられる。

また、ポリエステルアミドとしては、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびポリエチレンジアミンから製造されたポリエステルアミド、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびヘキサメチレンジアミンから製造されたポリエステルアミド、テレフタル酸、アジピン酸、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびヘキサメチレンジアミンから製造されたポリエステルアミド、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびビス(p-アミノシクロヘキシル)メタンから製造されたポリエステルアミドおよびこれらの混合物などが挙げられる。

用いられるポリアミドやポリエステルアミドは、DSC(示差走査熱量計)で測定した二次転移点が、50~120℃であることが好ましい。二次転移点が50℃未満の場合は、乾燥工程やポリエステル樹脂組成物との押出し時に融着したり、定量的に押出せなかったりするので好ましくない。また、120℃を越える場合には、ポリエステル未延伸成形体を延伸する際に均一に延伸されないで厚み斑などが生じて好ましくない。

[0082] また、低分子量アミノ基含有化合物としては、ステアリルアミンなどの脂肪族アミン化合物、1, 8-ジアミノナフタレート、3, 4-ジアミノ安息香酸、2-アミノベンズアミド、N, N'-1, 6-ヘキサンジルビス(2-アミノベンズアミド)、4, 4'-ジアミノジフェニールメタンなどの芳香族アミン化合物、メラミン、ベンゾグアナミンなどのトリアジン化合物、アミノ酸等が挙げられる。

また、水酸基含有化合物としては、ポリビニールアルコール、エチレンビニールアルコールポリマー、糖アルコール、トリメチロールプロパンなどが挙げられる。

これらのポリアミド化合物、低分子量アミノ基含有化合物、あるいは水酸基含有化合物は、単独で用いても良いし、適当な割合で混合して用いても良い。

前記アルデヒド低減剤は、例えば、本発明のポリエステル樹脂組成物100重量部に対して0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部、さらに好ましくは0.1~2重量部用いることができる。

前記アルデヒド低減剤は、ポリエステルの低重合度オリゴマーの製造からポリエステルポリマーの製造の任意の反応段階に於いて所定量のアルデヒド低減剤を添加することによって配合することができる。例えば、前記のアルデヒド低減剤を細粒、粉状、溶融体など適当な形としてエステル化反応器や重縮合反応器などの反応器に添加したり、前記の反応器から次工程の反応器への前記ポリエステルの反応物の輸送配管中に前記アルデヒド低減剤またはこれと前記ポリエステルとの混合物を溶融状態で導入したりして配合できる。さらには必要に応じて得られたチップを高真空下または不活性ガス雰囲気下で固相重合することも可能である。

[0083] また、従来公知の方法によりポリエステル樹脂組成物とアルデヒド低減剤を混合する方法、あるいは2種以上のポリエステルの混合物にアルデヒド低減剤を混合する方法などによって得ることもできる。例えば、ポリアミドチップとIVの異なる2種のポリエステルチップとをタンブラー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等でドライブレンドしたもの、さらにドライブレンドした混合物を一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で1回以上溶融混合したもの、さらには必要に応じて溶融混合物からのチップを高真空下または不活性ガス雰囲気下で固相重合したものなどが挙げられる。

さらに、前記ポリアミドなどをヘキサフロロイソプロパノールなどの溶剤に溶解させた溶液をポリエステルチップの表面に付着させる方法、前記ポリアミド製の部材が存在する空間内で、前記ポリエステルを前記部材に衝突接触させて前記ポリエステルチップ表面に前記ポリアミドを付着させる方法などが挙げられる。

[0084] 本発明のポリエステル樹脂組成物には、前記の添加量の熱可塑性樹脂やアルデヒド低減剤以外に、その他の熱可塑性樹脂、例えばガスバリアー性のポリエステル、紫外線吸収性ポリエステル、ガスバリアー性のポリアミド樹脂等の適当量を、必要に応じて、本発明の作用効果を損なわない範囲で配合することができる。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、酸素捕獲剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、青み付け剤、染料、顔料などの各種の添加剤を配合してもよい。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物をフィルム用途に使用する場合には、滑り性、巻き性、耐ブロッキング性などのハンドリング性を改善するために、ポリエステル中に炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等の無機粒子、蔞酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩等の有機塩粒子やジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重合体等の架橋高分子粒子などの不活性粒子を含有させることが出来る。

[0085] (ポリエステル成形体などの用途)

本発明のポリエステル樹脂組成物は、一般的に用いられる溶融成形法を用いて、シート状物、延伸フィルム、中空成形体、トレイ、2軸延伸フィルム等の包装材、金属缶被覆用フィルム、モノフィラメントを含む繊維などを成形したり、また、溶融押出法によって別の基材上にコートした被覆物を形成することができる。また、本発明のポリエステル樹脂組成物は、多層成形体や多層フィルム等の1構成層としても用いることが出来る。

本発明のポリエステル樹脂組成物からなる成形体などの用途(以下、単に成形体と

いう)のアルデヒド含有量は、70ppm以下、好ましくは50ppm以下、より好ましくは30ppm以下、さらに好ましくは15ppm以下、もっとも好ましくは10ppm以下である。アルデヒド含有量が70ppmを超える場合は、成形体内容物の香味保持性が悪くなり問題である。

また、本発明に係るポリエステル樹脂(2)が、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステル樹脂の場合は、本発明のポリエステル樹脂組成物からなる成形体のアセトアルデヒド含有量は、30ppm以下、好ましくは25ppm以下、より好ましくは20ppm以下、さらに好ましくは15ppm以下、もっとも好ましくは10ppm以下である。特に、ミネラルウォーターなどの低フレーバー飲料用容器の場合は、20ppm以下、好ましくは15ppm以下、さらに好ましくは10ppm以下であることが望ましい。

[0086] 本発明のポリエステル樹脂組成物からなる成形体の環状エステルオリゴマー含有量は、ポリエステル樹脂(2)の溶融重縮合ポリエステルプレポリマーの環状エステルオリゴマー含有量の70%以下、好ましくは60%以下、さらに好ましくは50%以下、最も好ましくは40%以下である。

また、本発明に係るポリエステル樹脂(2)が、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステル樹脂の場合は、本発明のポリエステル樹脂組成物からなる成形体の環状3量体含有量は、0.5重量%以下、好ましくは0.4重量%以下、好ましくは0.35重量%以下である。0.5重量%を越える場合には、成形時の金型汚れが酷くなり問題である。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物からなる成形体をX℃の温度で60分間溶融した時の環状エステルオリゴマーの増加量は0.40重量%以下、好ましくは0.30重量%以下、さらに好ましくは0.20重量%以下、最も好ましくは0.10重量%以下である。なお、温度X℃は、前記のPET系ポリエステル、PBT系ポリエステル樹脂、PTT系ポリエステル樹脂などのポリエステル樹脂(2)からなるポリエステル樹脂組成物の場合は290℃であり、前記のPEN系ポリエステル樹脂であるポリエステル樹脂(2)からなるポリエステル樹脂組成物の場合は300℃である。

本発明に係るポリエステル樹脂(2)が、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレー

トから構成されるポリエステル樹脂の場合は、本発明のポリエステル樹脂組成物からなる成形体を290℃の温度で60分間溶融した時の環状3量体の増加量は0.40重量%以下、好ましくは0.30重量%以下、さらに好ましくは0.20重量%以下、最も好ましくは0.10重量%以下である。290℃の温度で60分間溶融した時の環状3量体の増加量が0.40重量%を越えると言うことは、ポリエステル樹脂(2)の重縮合触媒の触媒作用を完全に失活出来ていないことを表しており、成形溶融時に環状3量体が再生し、連続成形時には加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の成形体の透明性が非常に悪化するという問題や前記金型の清浄化に多大の労力、時間がかかるなどの問題が生じる。また、環状3量体増加量の下限値は0.01重量%程度であり、下限値をこれ未満に減少させても前記問題点に対する経済的効果は非常に少ない。ここで、290℃の温度で60分間溶融した時の環状3量体の増加量は、下記の「測定法」の項で説明する成形方法によって得られた段付成形板の3mm厚みのプレートからの試料について求めた値である。

[0087] 本発明のポリエステル樹脂組成物からなるシート状物は、それ自体公知の手段にて製造することができる。例えば、押出機とダイを備えた一般的なシート成形機を用いて製造することができる。

また、このシート状物は、圧空成形、真空成形によりカップ状やトレイ状に成形することもできる。また、本発明のポリエステル樹脂組成物からのポリエステル成形体は、電子レンジおよび／またはオープンレンジ等で食品を調理したり、あるいは冷凍食品を加熱するためのトレイ状容器の用途にも用いることができる。この場合は、シート状物をトレイ形状に成形後、熱結晶化させて耐熱性を向上させる。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物は、積層成形体や積層フィルム等の複合成形体においてフィルム状や塗膜状の形態をした一構成層としても用いることが出来る。特に、PETとの積層体の形で容器等の製造に使用される。積層成形体の例としては、本発明のポリエステル樹脂組成物からなる外層とPET内層との二層から構成される二層構造あるいは本発明のポリエステル樹脂組成物からなる内層とPET外層との二層から構成される二層構造の成形体、本発明のポリエステル樹脂組成物を含む中間層とPETの外層および最内層から構成される三層構造あるいは本発明のポリ

エステル樹脂組成物を含む外層および最内層とPETの中間層から構成される三層構造の成形体、本発明のポリエステル樹脂組成物を含む中間層とPETの最内層、中心層および最内層から構成される五層構造の成形体等が挙げられる。PET層には、他のガスバリアー性樹脂、紫外線遮断性樹脂、耐熱性樹脂、使用済みポリエチレンテレフタレートボトルからの回収品等を適当な割合で混合使用することができる。

また、その他の積層成形体の例としては、ポリオレフィン等のポリエステル以外の樹脂との積層成形体、紙や金属板等の異種の基材との積層成形体が挙げられる。

前記の積層成形体の厚み及び各層の厚みには特に制限は無い。また、前記の積層成形体は、シート状物、フィルム状物、板状物、中空体、容器等、種々の形状で使用可能である。

前記の積層体の製造は、樹脂層の種類に対応した数の押出機と多層多種ダイスを使用して共押出しにより行うこともできるし、また、樹脂層の種類に対応した数の射出機と共射出ランナーおよび射出型を使用して共射出により行うこともできる。

[0088] また、本発明のポリエステル樹脂組成物の別の用途は、ラミネート金属板の片面あるいは両面にラミネートするフィルムである。用いられる金属板としては、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等が挙げられる。

ラミネート法としては、従来公知の方法が適用でき、特に限定されないが、有機溶剤フリーが達成でき、残留溶剤による食料品の味や臭いに対する悪影響が回避できるサーマルラミネート法で行うことが好ましい。なかでも、金属板の通電加工によるサーマルラミネート法が特に推奨される。また、両面ラミネートの場合は、同時にラミネートしてもよいし、逐次でラミネートしてもよい。

なお、接着剤を用いてフィルムを金属板にラミネートできることはいうまでもない。

また、金属容器は、前記ラミネート金属板を用いて成形することによって得られる。前記金属容器の成形方法は特に限定されるものではない。また、金属容器の形状も特に限定されるものではないが、絞り成型、絞りしごき成型、ストレッチドロー成型等の成型加工により製缶されるいわゆる2ピース缶への適用が好ましいが、例えばレトルト食品やコーヒー飲料等の食料品を充填するのに好適な天地蓋を巻締めて内容物を充填する、いわゆる3ピース缶へも適用可能である。

以下には、PETの場合の種々の用途についての具体的な製法を簡単に説明する。

延伸フィルムを製造するに当たっては、延伸温度は通常は80～130℃である。延伸は一軸でも二軸でもよいが、好ましくはフィルム実用物性の点から二軸延伸である。延伸倍率は一軸の場合であれば通常1.1～10倍、好ましくは1.5～8倍の範囲で行い、二軸延伸であれば縦方向および横方向ともそれぞれ通常1.1～8倍、好ましくは1.5～5倍の範囲で行えばよい。また、縦方向倍率／横方向倍率は通常0.5～2、好ましくは0.7～1.3である。得られた延伸フィルムは、さらに熱固定して、耐熱性、機械的強度を改善することもできる。熱固定は通常緊張下、120℃～240℃、好ましくは150～230℃で、通常数秒～数時間、好ましくは数十秒～数分間行われる。

[0089] 中空成形体を製造するにあたっては、本発明のポリエステル樹脂組成物から成形したプリフォームを延伸ブロー成形してなるもので、従来PETのブロー成形で用いられている装置を用いることができる。具体的には例えば、射出成形または押出成形で一旦プリフォームを成形し、そのままあるいは口栓部、底部を加工後、それを再加熱し、ホットパリソン法あるいはコールドパリソン法などの二軸延伸ブロー成形法が適用される。この場合の成形温度、具体的には成形機のシリンダー各部およびノズルの温度は通常260～300℃の範囲である。延伸温度は通常70～120℃、好ましくは90～110℃で、延伸倍率は通常縦方向に1.5～3.5倍、円周方向に2～5倍の範囲で行えばよい。得られた中空成形体は、そのまま使用できるが、特に果汁飲料、ウーロン茶などのように熱充填を必要とする飲料の場合には一般的に、さらにブロー金型内で熱固定処理を行い、耐熱性を付与して使用される。熱固定は通常、圧空などによる緊張下、100～200℃、好ましくは120～180℃で、数秒～数時間、好ましくは数秒～数分間行われる。

また、口栓部に耐熱性を付与するために、射出成形または押出成形により得られたプリフォームの口栓部を遠赤外線や近赤外線ヒータ設置オーブン内で結晶化させたり、あるいはボトル成形後に口栓部を前記のヒータで結晶化させる。

また、本発明のポリエステル樹脂組成物は、これを溶融押出し後に切断した溶融塊を圧縮成形して得たプリフォームを延伸ブロー成形する、所謂、圧縮成形法による延

伸中空成形体の製造にも用いることができる。

実施例

[0090] 以下本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこの実施例に限定されるものではない。

なお、主な特性値の測定法を以下に説明する。

ポリエステルの組成や各特性は、チップを冷凍粉碎して十分に混合した後、測定する。

(1) ポリエステルの極限粘度(以下「IV」という)

1, 1, 2, 2-テトラクロルエタン/フェノール(2:3重量比)混合溶媒中30℃での溶液粘度から求めた。

ポリエステルチップの極限粘度を測定するための試料は、ポリエステルを冷凍粉碎して測定に供する。

(2) ポリエステルのアセトアルデヒド含有量(以下「AA」という)

試料/蒸留水=0.2~1グラム/2ccを窒素置換したガラスアンプルに入れた上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し、濃度をppmで表示した。前記操作を5回繰返し、その平均値をAA含有量とする。

(3) ポリエステルのジエチレングリコール含有量(以下「DEG」という)、トリエチレングリコール含有量(以下「TEG」という)

ポリエステルを重水素化トリフルオロ酢酸/重水素下クロロフォルム(容量比1/9)に溶解し、ブルカ・バイオスピ社製AVANCE-500型NMR装置で¹H-NMRを測定し、得られたチャートの各共重合成分のプロトンのピークの積分強度から求めた。

(4) ポリエステルの遊離のグリコール含有量(以下、遊離のグリコール含有量は「遊離GL」という)

試料を冷凍粉碎あるいは細片化し、この1.000gを三角フラスコ中でヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液8mlに溶解し、次いで蒸留水5mlを加えて内容物を均一化する。約60℃の湯煎で加熱し混合溶媒を留去し、冷却する。残留

水相をガラス繊維フィルターを用いて濾過する。濾液を水で10mlに定容し、ガスクロマトグラフ法により遊離のエチレングリコール含有量および遊離のジエチレングリコール含有量を定量した。

求めた遊離のエチレングリコール含有量と遊離のジエチレングリコール含有量を合計した値を遊離のグリコール含有量とする。(遊離のエチレングリコール含有量は「遊離EG」、遊離のジエチレングリコール含有量は「遊離DEG」という)

(5) ポリエステルの遊離の芳香族ジカルボン酸含有量、芳香族ジカルボン酸とグリコールとからなるモノマー含有量およびオリゴマー含有量(PETの場合は、遊離テレフタル酸含有量(以下、「遊離TPA」という)、遊離モノヒドロキシエチルテレフタレート含有量(以下、「遊離MHET」という)、遊離ビスヒドロキシエチルテレフタレート含有量(以下「遊離BHET」という)、および環状3量体の含有量(以下「CT」という))

試料を冷凍粉碎あるいは細片化し、この100mgをヘキサフルオロイソプロパノール／クロロフォルム混合液(容量比=2/3)3mlに溶解し、さらにクロロフォルム30mlを加えて希釈する。これにメタノール15mlを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミド10mlで定容とし、高速液体クロマトグラフ法により定量した。

(6) ポリエステルの熔融時の環状3量体増加量(Δ CT量)

以下は、PET系ポリエステルなどからのポリエステル樹脂組成物について説明する。

(14)の方法で290℃で成形された3mm厚みのプレートから試料を採取し、140℃、0.1mmHg以下で16時間程度減圧乾燥後、その試料3gをガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で290℃のオイルバスに60分浸漬させ熔融させる。熔融時の環状3量体増加量は、次式により求める。

なお、熔融前の環状3量体含有量は、前記プレートの環状3量体含有量を用いた。

熔融時の環状3量体増加量(Δ CT)(重量%) =

熔融後の環状3量体含有量(重量%) - 熔融前の環状3量体含有量(重量%)

なお、PEN系ポリエステルからのポリエステル樹脂組成物の場合は、300℃で成形された段付成形板からの3mm厚みのプレートを用いて300℃のオイルバスで熔融処

理を行う。

[0091] (7)成形による環状3量体の増加量($A_t - A_0$)および成形によるアセトアルデヒド含有量の増加量($B_t - B_0$)

ポリエステル樹脂組成物から方法(14)により得た段付成形板の3mm厚みのプレート中央部から採取した試料のCT含有量 A_t および射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物のCT含有量 A_0 から下記式にて計算し求めた($n=5$)。

$$\text{成形による環状3量体含有量の増加量} = A_t - A_0$$

また、ポリエステル樹脂組成物から方法(14)により得た段付成形板の2mm厚みのプレート中央部から採取した試料のAA含有量 B_t および射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物のAA含有量 B_0 から下記式にて計算し求めた($n=5$)。

$$\text{成形によるAA含有量の増加量} = B_t - B_0$$

なお、 A_0 および B_0 は、構成する各ポリエステルのCT含有量やAA含有量と構成割合から計算で求める。

(8)ポリエステル中のCr、Fe、Ni、Zn金属含有量分析

試料1. 2gを白金坩堝にとり、電熱器を用いて炭化させた後、電気炉を用いて550℃で一晩加熱し、灰化させた。次に、灰を1. 2M塩酸溶液で溶解させたものを測定液とし、IPC発光分析法を用いてCr、Fe、Ni、Zn元素を測定した。

含有量が0. 1ppm以下の場合は試料の量を10倍に増加する。

(9)ファインの含有量の測定

樹脂約0. 5kgを、JIS-Z8801による呼び寸法5. 6mmの金網をはった篩(A)と呼び寸法1. 7mmの金網をはった篩(直径20cm)(B)を2段に組合せた篩の上に乗せ、テラオカ社製揺動型篩い振トウ機SNF-7で1800rpmで1分間篩った。この操作を繰り返し、樹脂を合計20kg篩った。ただし、ファイン含有量が少ない場合には、試料の量を適宜変更する。

前記の篩(B)の下にふるい落とされたファインは、0. 1%のカチオン系界面活性剤水溶液で洗浄し、次いでイオン交換水で洗浄したあと岩城硝子社製G1ガラスフィルターで濾過して集めた。これらをガラスフィルターごと乾燥器内で100℃で2時間乾

燥後、冷却して秤量した。再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルターの重量を引き、ファイン重量を求めた。ファイン含有量は、ファイン重量／篩いにかけた全樹脂重量、である。

(10) ポリエステルの水分率

三菱化学製のカールフィシャー (CA-100型とVA-100型) にて水分率を測定した。

ポリエステル樹脂組成物の水分率は構成する各ポリエステルの配合割合と水分率から計算により求めた。

(11) ヘイズ (霞度%)

下記 (14) の成形体 (ポリエステル樹脂 (1) は肉厚4mmのプレート、また、ポリエステル樹脂 (2) は肉厚5mmのプレート) および (15) の中空成形体胴部より試料を切り取り、日本電色 (株) 製ヘイズメーター、modelNDH2000で測定。

(12) 成形体の昇温時の結晶化温度 (Tc1)

セイコー電子工業株式会社製の示差熱分析計 (DSC)、RDC-220で測定。下記 (14) の成形板の2mm厚みのプレートの中央部からの試料10mgを使用。昇温速度20度C／分で昇温し、その途中において観察される結晶化ピークの頂点温度を測定し、昇温時結晶化温度 (Tc1) とする。

(13) ポリエステルチップおよび成形体のカラーb値

結晶化したポリエステルチップおよび下記 (14) の成形体 (肉厚4mm) を東京電色製色差計TC-1500MC-88 JIS-Z8722 (ハンター系色差) に準じて測定した。カラーbが高いほど、着色度が大きい。

[0092] (14) ポリエステル樹脂 (1)、ポリエステル樹脂 (2) およびポリエステル樹脂組成物の段付成形板の成形

1) 段付成形板の成形

本特許記載に係る段付成形板の成形においては、下記の2)、3) および4) に記載した試料を用いて名機製作所製射出成形機M-150C-DM型射出成形機により、図1、図2に示すようにゲート部 (G) を有する、2mm～11mm (A部の厚み=2mm、B部の厚み=3mm、C部の厚み=4mm、D部の厚み=5mm、E部の厚み=10mm

、F部の厚み＝11mm)の厚さの段付成形板を射出成形した。

なお、成形中にチップの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＝120rpm、背圧0.5MPa、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 146 ± 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0.5MPa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調するが、成形安定時の金型表面温度は22℃前後である。

成形品特性評価用のテストプレートは、成形材料を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品の中から任意に選ぶものとした。

なお、PEN系ポリエステルからのポリエステル樹脂(1)、ポリエステル樹脂(2)およびポリエステル樹脂組成物の場合は、射出成形機のシリンダー温度はホッパー直下から順に45℃、250℃、以降ノズルを含めてその他のシリンダー温度を300℃に設定し、金型には30℃の冷却水を流した。

2mm厚みのプレート(図1のA部)は昇温時の結晶化温度(T_c1)測定およびアセトアルデヒド含有量の測定、3mm厚みのプレート(図1のB部)は環状3量体含有量(CT含有量)の測定、ポリエステル樹脂(1)の4mm厚みのプレート(図1のC部)およびポリエステル樹脂組成物の5mm厚みのプレート(図1のD部)はヘイズ(霞度%)測定、またポリエステル樹脂組成物の4mm厚みのプレート(図1のC部)はカラー測定、に使用する。

2) ポリエステル樹脂(1)

ヤマト科学製真空乾燥器DP61型を用いて水分率を約50ppm以下に減圧乾燥したポリエステル樹脂(1)のチップを用いて前記1)の方法で成形する。特に、吸湿させたポリエステル樹脂(1)－(G)～(M)の成形前には乾燥を行うことが必要である。

3) ポリエステル樹脂 (2)

ポリエステル樹脂 (1)と同様に減圧乾燥機を用いて水分率を約50ppm以下に減圧乾燥したポリエステル樹脂 (2)のチップを用いて前記1)の方法で成形する。

4) ポリエステル樹脂組成物

実施例1～5、比較例1～3、実施例1N～9Nおよび比較例1N～3Nでは、混合したポリエステル樹脂組成物を減圧乾燥し、成形に供した。また、実施例6～13、比較例4～8は、表3のポリエステル樹脂の水分率が変化しないように素早く混合したポリエステル樹脂組成物をそのままの状態 で成形に供した。

(15) 中空成形体の成形 (PET系ポリエステルの場合)

実施例6～13および比較例4～8を除き、乾燥したポリエステル樹脂およびポリエステル樹脂組成物を用いて名機製作所製M-150C-DM射出成型機により樹脂温度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熱固定し、容量が2000ccの容器 (胴部肉厚0.45mm)を成形した。延伸温度は100℃にコントロールした。

また、実施例6～13および比較例4～8においては、表3の水分率が変化しないようにして素早く混合したポリエステル樹脂組成物をそのままの状態 で名機製作所製M-150C-DM射出成型機により樹脂温度290℃でプリフォームを成形し、前記と同様にして中空成形容器を得た。

ただし、連続成形加速試験では、前記の成形において、熱固定条件として金型設定温度を約160℃、熱固定時間を約2分間とする以外は前記と同様にして、1000本連続的に成形し、10本目および1000本目のボトルの外観を観察した。また、加速試験を始める前に、ブロー金型は予めヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム混合溶媒を含ませたガーゼにより金型表面の汚れを全て洗浄した。

(ボトル外観評価)

◎ : 透明性非常に良好

○ : 透明性良好

△ : 透明性少し悪い

× : 透明性不良

[0093] (16)官能試験

上記(15)で得た中空容器に沸騰した蒸留水を入れ密栓後30分保持し、55℃で1週間放置し、開栓後風味、臭い等の試験を行った。比較用のブランクとして、蒸留水を使用。官能試験は10人のパネラーにより次の基準により実施し、平均値で比較した。
(評価基準)

◎ : 異味、臭いを感じない

○ : ブランクとの差をわずかに感じる

△ : ブランクとの差を感じる

× : ブランクとのかなりの差を感じる

××: ブランクとの非常に大きな差を感じる

(17)段付成形体の外観

前記(14)の段付成形体の外観を目視で判断した。

× : シルバーが発生

○ : 外観が良好

(18)紫外線 遮断性(%)

前記(14)の成形体(肉厚5mm)について日立製作所製の吸光度測定器で380nmの紫外線遮断性を測定した。90%以上で良好な紫外線遮断性を示す。

[0094] (ポリエステル樹脂(1)―A)

ハステロイ製攪拌機付き熱媒循環式エステル化反応器に高純度テレフタル酸1162kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下240℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHET混合物という)を得た。このBHET混合物をハステロイ製攪拌機付き重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウム/エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれGe残存量で約20ppmおよび

P残存量で約2000ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で10分間攪拌した。その後、250℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに270℃、13.3PaでIVが約0.65デシリットル／グラムになるまで重縮合反応を実施した。放圧に続き、微加圧下のレジン水中カッターに導きチップ化してシリンダー形状のチップを得た。なお、チップ化時、重縮合器出口からノズル細孔までの樹脂温度は約265℃とし、約30分以内に全量をチップ化した。

次いで、直ちに減圧乾燥機にて約50～約150℃で熱処理し、振動式篩分工程および気流分級工程によって処理して、結晶化ポリマーを得た。IVは0.65デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は45ppm、DEG含有量は4.8モル%、TEG含有量は0.2モル%、環状3量体の含有量は7100ppm、カラーb値は1.3、4mm厚みの成形体のヘイズは18.5%、Cr元素含有量、Fe元素含有量、Ni元素含有量およびZn元素含有量は、全て0.1ppmであった。特性を表1に示す。ファイン含有量は約800ppmであった。

(ポリエステル樹脂(1)－B)

SUS316L製攪拌機付き熱媒循環式エステル化反応器、重縮合時間を短縮する以外は前記ポリエステル樹脂(1)－Aを得るのと同条件でIVが約0.56デシリットル／グラムになるまで熔融重縮合反応を実施した。

上記熔融重縮合反応で得られたポリエステルチップを加熱処理してポリエステルの結晶化させた後、静置固相重縮合塔で窒素気流下、約100℃～130℃、次いで150℃で乾燥後、185℃で固相重合した。IVは0.72デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は26ppm、DEG含有量は5.2モル%、TEG含有量は0.3ppm、環状3量体の含有量は6000ppm、カラーb値は1.4、4mm厚みの成形体のヘイズは5.7%、Cr元素含有量、Fe元素含有量、Ni元素含有量およびZn元素含有量は、それぞれ、4ppm、10ppm、2ppmおよび2ppmであった。特性を表1に示す。ファイン含有量はポリエステル樹脂(1)－Aと同程度であった。

(ポリエステル樹脂(1)－C)

SUS316製攪拌機付き熱媒循環式エステル化反応器重縮合触媒として結晶性二

酸化ゲルマニウムの代わりに三酸化アンチモンをSb残存量として180ppmになるように添加する以外は前記ポリエステル樹脂(1)－Bと同様にして重縮合を行い、IV＝0.65デシリットル／グラム of the polyester resin was obtained.

これをポリエステル樹脂(1)－Aと同様にして乾燥結晶化处理した。IVは0.65デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は50ppm、DEG含有量は6.3モル%、TEG含有量は0.4%、環状3量体の含有量は6600ppm、カラーb値は1.9、4mm厚みの成形体のヘイズは21.9%、Cr元素含有量、Fe元素含有量、Ni元素含有量およびZn元素含有量は、それぞれ、8ppm、25ppm、3ppmおよび4ppmであった。特性を表1に示す。ファイン含有量はポリエステル樹脂(1)－Aと同程度であった。

(ポリエステル樹脂(1)－D)

SUS304製攪拌機付き熱媒循環式エステル化反応器に高純度テレフタル酸1162kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.1モル%加え、0.25MPaの加圧下250℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いビス(2－ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHET混合物という)を得た。このBHET混合物を重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として三酸化アンチモン／エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれSb残存量で約350ppmおよびP残存量で約2000ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて250℃で10分間攪拌した。その後、260℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに290℃、13.3PaでIVが約0.65デシリットル／グラムになるまで重縮合反応を実施した。放圧に続き、微加圧下のレジン冷水中にストランド状に吐出して急冷し、ストランドカッターでチップ化してシリンダー形状のチップを得た。なお、チップ化時、重縮合器出口からノズル細孔までの樹脂温度は約290℃とし、約30分以内に全量をチップ化した。

次いで、直ちに減圧乾燥機にて約50～約120℃で熱処理し、振動式篩分工程および気流分級工程によって処理した。IVは0.65デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は230ppm、DEG含有量は13.6モル%、TEG含有量は2.4ppm、環

状3量体の含有量は9100ppm、カラーb値は6.5、4mm厚みの成形体のヘイズは53.0%、Cr元素含有量、Fe元素含有量、Ni元素含有量およびZn元素含有量は、それぞれ、18ppm、35ppm、8ppmおよび12ppmであった。特性を表1に示す。フアイン含有量は2.3重量%であった。

[0095] 表1. 実施例及び比較例に用いたポリエステル樹脂(1)、実施例及び比較例に用いたポリエステル樹脂(2)の特性

		IV	AA	DEG	TEG	CT	金属含有量(ppm)				チップの カラー b値	成形板 ヘイズ
		(dl/g)	(ppm)	(mol%)	(mol%)	(ppm)	Cr	Fe	Ni	Zn		(%)
ポリエ ステル 樹脂 (1)	A	0.65	45	4.8	0.2	7100	0.1	0.1	0.1	0.1	1.3	18.5
	B	0.72	26	5.2	0.3	6000	4	10	2	2	1.4	5.7
	C	0.65	50	6.3	0.4	6600	8	25	3	4	1.9	21.9
	D	0.65	230	13.6	2.4	9100	18	35	8	12	6.5	53.0
ポリエ ステル 樹脂 (2)	a	0.74	3.2	2.6	0.1	3300	ND	ND	ND	ND	1.0	5.1
	b	0.75	4.5	2.6	0.1	3500	ND	ND	ND	ND	1.0	5.3
	c	0.75	6.5	2.6	0.1	7300	ND	ND	ND	ND	1.2	32.0

成形板ヘイズ: ポリエステル樹脂(1) = 4mm厚みの成形板のヘイズ、

ポリエステル樹脂(2) = 5mm厚みの成形板のヘイズ

[0096] (ポリエステル樹脂(1)—E)

SUS316L製攪拌機付き熱媒循環式エステル化反応器に高純度テレフタル酸1162kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHET混合物という)を得た。このBHET混合物をSUS316L製攪拌機付き重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウム/エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれGe残存量で約20ppmおよびP残存量で約2000ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で10分間攪拌した。その後、245℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに275℃、13.3PaでIVが約0.56デシリットル/グラムになるま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中にストランド状に吐出して急冷し、ストラン

ドカッターでチップ化してシリンダー形状のチップを得た。なお、チップ化時、重縮合器出口からノズル細孔までの樹脂温度は約265℃とし、約30分以内に全量をチップ化した。

上記溶融重縮合反応で得られたポリエステルチップを加熱処理してポリエステルを結晶化させた後、静置固相重縮合塔で窒素気流下、約100℃～130℃、次いで150℃で乾燥後、205℃で固相重合した。IVが0.72デシリットル/グラム、アセトアルデヒド含有量は25ppm、DEG含有量は5.0モル%、TEG含有量は0.2モル%、遊離のTPA含有量は1ppm、遊離のグリコール含有量は530ppm、遊離のMHET含有量は12ppm、遊離のBHET含有量は22ppm、環状3量体含有量4600ppmの固相重縮合ポリエステル樹脂を得た。さらに前記の固相重合PETチップを振動式篩分工程および気流分級工程によって処理し、ファイン含有量を約100ppmとした。

Crなどの金属含有量はポリエステル(1)－Bと同程度であった。特性を表2に示す。

(ポリエステル樹脂(1)－F)

重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウムの代わりに三酸化アンチモンをSb残存量として380ppmになるように添加し、最終重縮合の温度を290℃とする以外は前記ポリエステル樹脂(1)－Eと同様にして重縮合を行い、IV＝0.68デシリットル/グラムのポリエステル樹脂を得た。なお、チップ化時、重縮合器出口からノズル細孔までの樹脂温度は約285℃とし、約60分で全量をチップ化した。

これを約1ヶ月間大気雰囲気下に放置したあと前記と同様にして乾燥結晶化した。アセトアルデヒド含有量は200ppm、DEG含有量は5.5モル%、TEG含有量は0.3モル%、遊離のTPA含有量は12ppm、遊離のグリコール含有量は1800ppm、遊離のMHET含有量は80ppm、遊離のBHET含有量は130ppm、環状3量体含有量は9900ppm、ファイン含有量は約1.5重量%であった。Crなどの金属含有量はポリエステル(1)－Bと同程度であった。特性を表2に示す。

[0097] 表2. 実施例及び比較例に用いたポリエステル樹脂(1)の特性

		IV	AA	DEG	TEG	CT	遊離 TPA	遊離 GL	遊離 MHET	遊離 BHET	チップ のカラー b値	成形板 ヘイズ (%)
		(dl/g)	(ppm)	(mol%)	(mol%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)	(ppm)		
ポリエ ステル 樹脂(1)	E	0.72	25	5.0	0.2	4600	1	530	12	22	1.4	5.5
	F	0.68	200	5.5	0.3	9900	12	1800	80	130	1.7	57.5

成形板ヘイズ：ポリエステル樹脂(1) = 4mm厚みの成形板のヘイズ

[0098] (ポリエステル樹脂(1)－G)

SUS316L製攪拌機付き熱媒循環式エステル化反応器に高純度テレフタル酸1162kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHET混合物という)を得た。このBHET混合物をSUS316L製攪拌機付き重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウム／エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれGe残存量で約20ppmおよびP残存量で約2000ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で10分間攪拌した。その後、245℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに275℃、13.3PaでIVが約0.65デシリットル／グラムになるまで重縮合反応を実施した。放圧に続き、微加圧下のレジン水中カッターに導きチップ化してシリンダー形状のチップを得た。なお、チップ化時、重縮合器出口からノズル細孔までの樹脂温度は約265℃とし、約30分以内に全量をチップ化した。

次いで、直ちに減圧乾燥機にて約50～約150℃で熱処理し、振動式篩分工程および気流分級工程によって処理して、結晶化ポリマーを得た。乾燥条件を調節して水分率を3500ppmになるようにした。特性を表3に示す。

(ポリエステル樹脂(1)－H)

重縮合時間を短縮する以外は前記ポリエステル樹脂(1)－Gを得るのと同じ条件でIVが約0.56デシリットル／グラムになるまで熔融重縮合反応を実施した。

上記熔融重縮合反応で得られたポリエステルチップを加熱処理してポリエステ

結晶化させた後、静置固相重縮合塔で窒素気流下、約100℃～130℃、次いで150℃で乾燥後、205℃で固相重合した。室内に放置して水分率を700ppmになるようにした。特性を表3に示す。

(ポリエステル樹脂(1)－I)

重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウムの代わりに三酸化アンチモンをSb残存量として180ppmとP残存量で約500ppmになるように添加する以外は前記ポリエステル樹脂(1)－Gと同様にして重縮合を行い、IV＝0.68デシリットル／グラム of のポリエステル樹脂を得た。最終的処理温度を180℃とする以外は前記と同様にして乾燥結晶化した。乾燥条件を調節して水分率を3500ppmになるようにした。特性を表3に示す。

(ポリエステル樹脂(1)－J)

重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウムの代わりに三酸化アンチモンをSb残存量として170ppmとP残存量で約9000ppmになるように添加する以外は前記ポリエステル樹脂(1)－Gと同様にして重縮合を行い、IV＝0.55デシリットル／グラム of のポリエステル樹脂を得た。これをポリエステル樹脂(1)－Hと同様にして固相重合した。乾燥条件を調節して水分率を3500ppmになるようにした。特性を表3に示す。

(ポリエステル樹脂(1)－K、L)

前記ポリエステル樹脂(1)－Hの乾燥条件を調節して、水分率が46ppmのポリエステル樹脂(1)－Kおよび吸湿させて水分率が12000ppmのポリエステル樹脂(1)－Lを得た。特性を表3に示す。

(ポリエステル樹脂(1)－M)

重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウムの代わりに三酸化アンチモンをSb残存量として380ppmとP残存量で40ppmになるように添加する以外は前記ポリエステル樹脂(1)－Gと同様にして重縮合を行い、IV＝0.55デシリットル／グラム of のポリエステル樹脂を得た。これをポリエステル樹脂(1)－Hと同様にして固相重合した。乾燥条件を調節して水分率を3500ppmになるようにした。特性を表3に示す。

(ポリエステル樹脂(1)－N)

SUS316L製攪拌機付き熱媒循環式エステル化反応器に高純度テレフタル酸15

12kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下255℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHET混合物という)を得た。このBHET混合物をSUS316L製攪拌機付き攪拌機付き重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウム/エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれGe残存量で約20ppmおよびトリエチルリン酸をP残存量で16000ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて255℃で10分間攪拌した。その後、260℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに285℃、13.3Paで重合した所、ゲル化して重合出来なかった。

[0099] 表3. 実施例及び比較例に用いたポリエステル樹脂(1)およびポリエステル樹脂(2)の特性

		IV	AA	DEG	TEG	CT	P含有量	水分率	チップの カラー b値	成形板 ヘイズ
		(dl/g)	(ppm)	(mol%)	(mol%)	(ppm)	(ppm)	(ppm)		(%)
ポリ エス テル 樹脂 (1)	G	0.65	43	4.7	0.2	8300	2000	3500	1.2	17.0
	H	0.72	25	5.0	0.2	4600	2000	700	1.3	5.3
	I	0.68	45	4.3	0.3	4600	500	3500	1.5	20.2
	J	0.72	23	4.7	0.2	4300	9000	3500	1.5	15.4
	K	0.72	25	5.0	0.2	4600	2000	46	1.3	5.3
	L	0.72	25	5.0	0.2	4600	2000	12000	1.3	5.3
	M	0.73	15	2.8	0.2	3300	40	3500	1.5	63.0
	N	重合できず	—	—	—	—	16000	—	—	—
(2)	d	0.74	3.2	2.6	0.1	3200	35	35	1.0	5.1
	e	0.73	5.0	2.6	0.1	3300	7	35	1.0	5.3
	f	0.75	5.1	2.6	0.1	3100	12	30	1.3	27.8

成形板ヘイズ：ポリエステル樹脂(1)＝4mm厚みの成形板のヘイズ、

ポリエステル樹脂(2)＝5mm厚みの成形板のヘイズ

[0100] (ポリエステル樹脂(1N)―A)

ハステロイ製攪拌機付き熱媒循環式エステル化反応器にナフタレンジカルボン酸1512kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下255℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)ナフタ

レートおよびオリゴマーの混合物(以下BHEN混合物という)を得た。このBHEN混合物をハステロイ製攪拌機付き重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウム／エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれGe残存量で約20ppmおよびP残存量で約2000ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて255℃で10分間攪拌した。その後、280℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに295℃、13.3PaでIVが約0.65デシリットル／グラムになるま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経水中にストランド状に吐出して急冷し、ストランドカッターでチップ化してシリンダー形状のチップを得た。なお、チップ化時、重縮合器出口からノズル細孔までの樹脂温度は約295℃とし、約30分以内に全量をチップ化した。

次いで、直ちに減圧乾燥機にて約50～約150℃で熱処理し、振動式篩分工程および気流分級工程によって処理して、結晶化ポリマーを得た。IVは0.65デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は43ppm、DEG含有量は4.7モル%、Fe元素含有量、Cr元素含有量、Ni元素含有量およびZn元素含有量は、全て0.1ppmであった。特性を表4に示す。

(ポリエステル樹脂(1N)－B)

SUS316L製攪拌機付き熱媒循環式エステル化反応器、重縮合時間を短縮する以外は前記ポリエステル樹脂(1N)－Aを得るのと同じ条件でIVが約0.56デシリットル／グラムになるまで熔融重縮合反応を実施した。

上記熔融重縮合反応で得られたポリエステルチップを加熱処理してポリエステルを結晶化させた後、静置固相重縮合塔で窒素気流下、約100℃～130℃、次いで150℃で乾燥後、205℃で固相重合しIVが0.72デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は25ppm、DEG含有量は5.0モル%であった。特性を表4に示す。

(ポリエステル樹脂(1N)－C)

SUS316製攪拌機付き熱媒循環式エステル化反応器、重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウムの代わりに三酸化アンチモンをSb残存量として180ppmになる

ように添加する以外は前記ポリエステル樹脂(1N)－Aと同様にして重縮合を行い、 $IV=0.68$ デシリットル／グラムのポリエステル樹脂を得た。これを前記と同様にして乾燥結晶化した。アセトアルデヒド含有量は50ppm、DEG含有量は5.5モル%であった。特性を表4に示す。

(ポリエステル樹脂(1N)－D)

SUS316L製熱媒循環式エステル化反応器にナフタレンジカルボン酸756kgと高純度テレフタル酸983kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)ナフタレートとビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHEN混合物という)を得た。このBHEN混合物をSUS316L製攪拌機付き重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウム／エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれGe残存量で約20ppmおよびP残存量で約2000ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で10分間攪拌した。その後、250℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに275℃、13.3PaでIVが約0.65デシリットル／グラムになるまで重縮合反応を実施した。放圧に続き、微加圧下のレジン冷水中にストランド状に吐出して急冷し、ストランドカッターでチップ化してシリンダー形状のチップを得た。なお、チップ化時、重縮合器出口からノズル細孔までの樹脂温度は約270℃とし、約30分以内に全量をチップ化した。

次いで、直ちに減圧乾燥機にて約50～約150℃で熱処理し、振動式篩分工程および気流分級工程によって処理して、結晶化ポリマーを得た。樹脂組成としては、ナフタレンジカルボン酸50モル%、テレフタル酸50モル%、IVは0.65デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は45ppm、DEG含有量は4.7モル%であった。特性を表4に示す。

(ポリエステル樹脂(1N)－E)

SUS316L製熱媒循環式エステル化反応器にナフタレンジカルボン酸590kgと高

純度テレフタル酸1058kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下255℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)ナフタレートとビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHEN混合物という)を得た。このBHEN混合物をSUS316L製攪拌機付き重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウム/エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれGe残存量で約20ppmおよびP残存量で約2000ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で10分間攪拌した。その後、250℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに275℃、13.3PaでIVが約0.65デシリットル/グラムになるまで重縮合反応を実施した。放圧に続き、微加圧下のレジン冷水中にストランド状に吐出して急冷し、ストランドカッターでチップ化してシリンダー形状のチップを得た。なお、チップ化時、重縮合器出口からノズル細孔までの樹脂温度は約270℃とし、約30分以内に全量をチップ化した。

次いで、直ちに減圧乾燥機にて約50～約150℃で熱処理し、振動式篩分工程および気流分級工程によって処理して、結晶化ポリマーを得た。樹脂組成としてはナフタレンジカルボン酸30モル%、テレフタル酸70モル%、IVは0.65デシリットル/グラム、アセトアルデヒド含有量は45ppm、DEG含有量は4.7モル%であった。特性を表4に示す。

(ポリエステル樹脂(1N)-F)

SUS316L製攪拌機付き熱媒循環式エステル化反応器にナフタレンジカルボン酸1512kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下255℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)ナフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHEN混合物という)を得た。このBHEN混合物をハステロイ製攪拌機付き重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウム/エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加

熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれGe残存量で約20ppmおよびP残存量で約200ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて255℃で10分間攪拌した。その後、265℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに280℃、13.3PaでIVが約0.65デシリットル／グラムになるまで重縮合反応を実施した。放圧に続き、微加圧下のレジン进行冷水中にストランド状に吐出して急冷し、ストランドカッターでチップ化してシリンダー形状のチップを得た。なお、チップ化時、重縮合器出口からノズル細孔までの樹脂温度は約280℃とし、約30分以内に全量をチップ化した。

次いで、直ちに減圧乾燥機にて約50～約150℃で熱処理し、振動式篩分工程および気流分級工程によって処理して、結晶化ポリマーを得た。IVは0.63デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は28ppm、DEG含有量は3.7モル%であった。特性を表4に示す。

(ポリエステル樹脂(1N)－G)

SUS316L製熱媒循環式エステル化反応器にナフタレンジカルボン酸1512kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下255℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いエステル化率が95%のビス(2－ヒドロキシエチル)ナフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHEN混合物という)を得た。このBHEN混合物をSUS316L製攪拌機付き重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウム／エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれGe残存量で約20ppmおよびP残存量で9000ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて255℃で10分間攪拌した。その後、280℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに295℃、13.3PaでIVが約0.65デシリットル／グラムになるまで重縮合反応を実施した。放圧に続き、微加圧下のレジン进行冷水中にストランド状に吐出して急冷し、ストランドカッターでチップ化してシリンダー形状のチップを得た。なお、チップ化時、重縮合器出口か

らノズル細孔までの樹脂温度は約295℃とし、約30分以内に全量をチップ化した。次いで、直ちに減圧乾燥機にて約50～約150℃で熱処理し、振動式篩分工程および気流分級工程によって処理して、結晶化ポリマーを得た。IVは0.65デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は46ppm、DEG含有量は6.8モル％であった。特性を表4に示す。

[0101] (ポリエステル樹脂(1N)－H)(比較例のポリエステルの製法)

SUS304製熱媒循環式エステル化反応器にナフタレンジカルボン酸1512kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル％加え、0.25MPaの加圧下255℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いエステル化率が95％のビス(2－ヒドロキシエチル)ナフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHEN混合物という)を得た。このBHEN混合物をSUS304製攪拌機付き重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウム／エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれGe残存量で約20ppmおよびP残存量で約2000ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて255℃で10分間攪拌した。その後、280℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに295℃、13.3PaでIVが約0.65デシリットル／グラムになるま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経水中にストランド状に吐出して急冷し、ストランドカッターでチップ化してシリンダー形状のチップを得た。なお、チップ化時、重縮合器出口からノズル細孔までの樹脂温度は約295℃とし、約30分以内に全量をチップ化した。

次いで、直ちに減圧乾燥機にて約50～約150℃で熱処理し、振動式篩分工程および気流分級工程によって処理して、結晶化ポリマーを得た。IVは0.65デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は43ppm、DEG含有量は4.7モル％であった。特性を表4に示す。

(ポリエステル樹脂(1N)－I)(比較例のポリエステルの製法)

SUS316L製熱媒循環式エステル化反応器にナフタレンジカルボン酸295kgと高純度テレフタル酸1285kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチ

ルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下245℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)ナフタレートとビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHEN混合物という)を得た。このBHEN混合物をSUS316L製攪拌機付き重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウム/エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれGe残存量で約20ppmおよびP残存量で約2000ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて245℃で10分間攪拌した。その後、250℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて13.3Pa(0.1Torr)として50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに275℃、13.3PaでIVが約0.65デシリットル/グラムになるまで重縮合反応を実施した。放圧に続き、微加圧下のレジン冷水中にストランド状に吐出して急冷し、ストランドカッターでチップ化してシリンダー形状のチップを得た。なお、チップ化時、重縮合器出口からノズル細孔までの樹脂温度は約270℃とし、約30分以内に全量をチップ化した。

次いで、直ちに減圧乾燥機にて約50～約150℃で熱処理し、振動式篩分工程および気流分級工程によって処理して、結晶化ポリマーを得た。樹脂組成としてはナフタレンジカルボン酸15モル%、テレフタル酸85モル%、IVは0.65デシリットル/グラム、アセトアルデヒド含有量は45ppm、DEG含有量は4.7モル%であった。特性を表4に示す。

(ポリエステル樹脂(1N)ーJ)(比較例のポリエステルの製法)

SUS316L製熱媒循環式エステル化反応器にナフタレンジカルボン酸1512kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下255℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)ナフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHEN混合物という)を得た。このBHEN混合物をSUS316L製攪拌機付き重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウム/エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれGe残存量で約20ppmおよびP残

存量で60ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて255℃で10分間攪拌した。その後、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50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに295℃、13.3 PaでIVが約0.65デシリットル／グラムになるま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経水中にストランド状に吐出して急冷し、ストランドカッターでチップ化してシリンダー形状のチップを得た。なお、チップ化時、重縮合器出口からノズル細孔までの樹脂温度は約295℃とし、約30分以内に全量をチップ化した。

次いで、直ちに減圧乾燥機にて約50～約150℃で熱処理し、振動式篩分工程および気流分級工程によって処理して、結晶化ポリマーを得た。IVは0.65デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は18ppm、DEG含有量は2.0モル%であった。特性を表4に示す。

(ポリエステル樹脂(1N)－K)(比較例のポリエステルの製法)

SUS316L製熱媒循環式エステル化反応器にナフタレンジカルボン酸1512kgとその2倍モル量のエチレングリコールを仕込み、トリエチルアミンを酸成分に対して0.3モル%加え、0.25MPaの加圧下255℃にて水を系外に留去しながらエステル化反応を2時間行いエステル化率が95%のビス(2-ヒドロキシエチル)ナフタレートおよびオリゴマーの混合物(以下BHEN混合物という)を得た。このBHEN混合物をSUS316L製攪拌機付き重縮合器に輸送し、これに重縮合触媒として結晶性二酸化ゲルマニウム／エチレングリコール溶液およびリン酸とエチレングリコールを加熱処理した溶液を得られるポリエステルに対し、それぞれGe残存量で約20ppmおよびP残存量で16000ppmになるように添加した。次いで、窒素雰囲気下、常圧にて255℃で10分間攪拌した。その後、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50分間第一段目の初期重縮合を行い、さらに295℃、13.3 Paで重合した所、ゲル化して重合出来なかった。特性を表4に示す。

[0102] 表4. 実施例、比較例に用いたポリエステル樹脂 (1 N)

		組成(モル%) * *				P 含有量 (ppm)	金属含有量(ppm)				IV (dl/g)	AA (ppm)	チップの カーブ値	反応缶の 素材
		ND	TPA	EG	DEG		Fe	Cr	Ni	Zn				
ポ リ エ ス テ ル 樹 脂 (1 N)	A	100	0	95.3	4.7	2000	0. 1	0. 1	0. 1	0. 1	0.65	43	1.8	ハステロイ
	B	100	0	95.0	5.0	2000	8	3	2	1	0.72	25	2.0	SUS316L
	C	100	0	94.5	5.5	2000	22	6	3	2	0.68	50	2.2	SUS316
	D	50	50	95.3	4.7	2000	7	3	2	1	0.65	45	1.5	SUS316L
	E	30	70	95.3	4.7	2000	7	3	1	1	0.65	45	1.3	SUS316L
	F	100	0	96.3	3.7	200	1. 6	0. 6	0. 2	0. 1	0.63	28	1.9	SUS316L
	G	100	0	93.2	6.8	9000	27	8	3	3	0.65	46	2.4	SUS316L
	H	100	0	95.3	4.7	2000	35	19	8	7	0.65	43	8.9	SUS304
	I	15	85	95.3	4.7	2000	7	3	2	2	0.65	45	1.4	SUS316L
	J	100	0	98.0	2.0	60	3. 2	1. 1	0. 2	0. 2	0.65	18	2.0	SUS316L
	K	100	0	98.0	2.0	16000	重合不可							

**) ND=2、6-ナフタレンジカルボン酸、TPA=高純度テレフタル酸、EG=エチレングリコール、DEG=ジエチレングリコール

[0103] (ポリエステル樹脂(2)-a)

予め反応物を含有している第1エステル化反応器に、高純度テレフタル酸とエチルグリコールとのスラリーを連続的に供給し、攪拌下、約250℃、0.5kg/cm²Gで平均滞留時間3時間反応を行った。この反応物を第2エステル化反応器に送付し、攪拌下、約260℃、0.05kg/cm²Gで所定の反応度まで反応を行った。また、塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液と、Irganox1222(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)とエチレングリコールを事前に加熱処理したエチレングリコール溶液とをこの第2エステル化反応器に連続的に供給した。このエステル化反応生成物を連続的に第1重縮合反応器に供給し、攪拌下、約265℃、25torrで1時間、次いで第2重縮合反応器で攪拌下、約265℃、3torrで1時間、さらに最終重縮合反応器で攪拌下、約275℃、0.3~1torrで重縮合させた。得られた熔融重縮合PETの極限粘度は0.55デシリットル/グラムであった。重縮合反応物をチップ化してシリンダー形状のチップとし、ひきつづき窒素雰囲気下、約155℃で結晶化し、さらに窒素雰囲気下で約200℃に予熱後、連続固相重合反応器に送り窒素雰囲気下で約207℃で固相重合した。固相重合後篩分工程およびファイン除去工程で連続的に処理しファインを除去した。

得られたPETの極限粘度は0.74デシリットル/グラム、アセトアルデヒド含有量は3

. 2ppm、DEG含有量は2.6モル%、環状3量体の含有量は0.33重量%、密度は $1.400\text{g}/\text{cm}^3$ であった。Al残存量は20ppm、P残存量は35ppm、ファイン含有量は約50ppmであった。特性を表1に示す。

(ポリエステル樹脂(2)－b)

重縮合触媒としてチタニウムテトラブトキシドのエチレングリコール溶液、酢酸マグネシウム4水和物のエチレングリコール溶液、また、安定剤として燐酸のエチレングリコール溶液を用いる以外は前記ポリエステル樹脂(2)－aの場合と同様の方法で熔融重縮合PETを得た。得られた熔融重縮合PETの極限粘度は0.58デシリットル/グラムであった。

次いで、前記ポリエステル樹脂(2)－aの場合と同様にして固相重合を行った。得られたPETの極限粘度は0.75デシリットル/グラム、アセトアルデヒド含有量は4.5ppm、DEG含有量は2.6モル%、環状3量体の含有量は3500ppm、密度は $1.399\text{g}/\text{cm}^3$ であった。Ti残存量は3.5ppm、Mg残存量は2ppm、P残存量は7ppm、ファイン含有量は約50ppmであった。特性を表1に示す。

(ポリエステル樹脂(2)－c)

重縮合触媒として三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液、安定剤として燐酸のエチレングリコール溶液を用いる以外は前記ポリエステル樹脂(2)－aの場合と同様の方法で熔融重縮合PETを得た。得られた熔融重縮合PETの極限粘度は0.61デシリットル/グラムであった。次いで、固相重合温度を約200℃にする以外は前記ポリエステル樹脂(2)－aの場合と同様にして固相重合を行った。

得られたPETの極限粘度は0.75デシリットル/グラム、アセトアルデヒド含有量は6.5ppm、DEG含有量は2.6モル%、環状3量体の含有量は7300ppm、密度は $1.392\text{g}/\text{cm}^3$ であった。Sb残存量は350ppm、P残存量は15ppm、ファイン含有量は約50ppmであった。特性を表1に示す。

[0104] (ポリエステル樹脂(2)－d)

予め反応物を含有している第1エステル化反応器に、高純度テレフタル酸とエチルグリコールとのスラリーを連続的に供給し、攪拌下、約250℃、 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ で平均滞留時間3時間反応を行った。この反応物を第2エステル化反応器に送付し、攪

拌下、約260℃、0.05kg/cm²Gで所定の反応度まで反応を行った。また、塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液と、Irganox1222(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)とエチレングリコールを事前に加熱処理したエチレングリコール溶液とをこの第2エステル化反応器に連続的に供給した。このエステル化反応生成物を連続的に第1重縮合反応器に供給し、攪拌下、約265℃、25torrで1時間、次いで第2重縮合反応器で攪拌下、約265℃、3torrで1時間、さらに最終重縮合反応器で攪拌下、約275℃、0.3～1torrで重縮合させた。得られた熔融重縮合PETの極限粘度は0.55デシリットル/グラムであった。重縮合反応物をチップ化してシリンダー形状のチップとし、ひきつづき窒素雰囲気下、約155℃で結晶化し、さらに窒素雰囲気下で約200℃に予熱後、連続固相重合反応器に送り窒素雰囲気下で約207℃で固相重合した。固相重合後篩分工程およびファイン除去工程で連続的に処理しファインを除去した。

得られたPETの極限粘度は0.74デシリットル/グラム、アセトアルデヒド含有量は3.2ppm、DEG含有量は2.6モル%、環状3量体の含有量は0.32重量%であった。Al残存量は20ppm、P残存量は35ppmであった。真空乾燥して水分率を35ppmとした。特性を表3に示す。ファイン含有量は約50ppmであった。

(ポリエステル樹脂(2)－e)

重縮合触媒としてチタニウムテトラブトキシドのエチレングリコール溶液、酢酸マグネシウム4水和物のエチレングリコール溶液、また安定剤として燐酸のエチレングリコール溶液を用いる以外は前記ポリエステル樹脂(2)－aの場合と同様の方法で熔融重縮合PETを得た。得られた熔融重縮合PETの極限粘度は0.58デシリットル/グラムであった。

次いで、前記ポリエステル樹脂(2)－dの場合と同様にして固相重合を行った。得られたPETの極限粘度は0.73デシリットル/グラム、アセトアルデヒド含有量は5ppm、DEG含有量は2.6モル%、環状3量体の含有量は3300ppmあった。Ti残存量は3.5ppm、Mg残存量は2ppm、P残存量は7ppm、ファイン含有量は約50ppm、水分率は35ppmであった。特性を表3に示す。

(ポリエステル樹脂(2)－f)

重縮合触媒として三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液、安定剤として燐酸のエチレングリコール溶液を用いる以外は前記ポリエステル樹脂(2)－dの場合と同様の方法で熔融重縮合PETを得た。得られた熔融重縮合PETの極限粘度は0.57デシリットル／グラムであった。次いで、前記ポリエステル樹脂(2)－dの場合と同様にして固相重合を行った。

得られたPETの極限粘度は0.75デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は5.1ppm、DEG含有量は2.6モル%、環状3量体の含有量は3100ppmであった。Sb残存量は290ppm、P残存量は12ppm、水分率は30ppmであった。特性を表3に示す。ファイン含有量は約50ppmであった。

[0105] (実施例1)

上記ポリエステル樹脂(2)－a、98重量部および触媒失活用ポリエステル樹脂(1)－A、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

成形板の $A_t - A_0$ は60ppm、 $B_t - B_0$ は10.1ppm、成形板のヘイズは6.0%、カラーb値は0.3、官能試験は◎と問題なかった。成形板のTc1は167℃と良好であり問題なかった。

また、(5)の方法で求めた環状3量体の増加量(ΔCT)は0.10重量%であり問題なかった。

結果を表5に示す。

(実施例2)

上記ポリエステル樹脂(2)－a、98重量部および触媒失活用ポリエステル樹脂(1)－B、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

成形板の $A_t - A_0$ は70ppm、 $B_t - B_0$ は10.3ppm、成形板のヘイズは6.1%、カラーb値は0.5、官能試験は◎と問題なかった。成形板のTc1は165℃、 ΔCT は0.11重量%であり問題なかった。結果を表5に示す。

(実施例3)

上記ポリエステル樹脂(2)－b、98重量部および触媒失活用ポリエステル樹脂(1)

ーB、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

成形板の $A_t - A_0$ は100ppm、 $B_t - B_0$ は11.0ppm、成形板のヘイズは6.3%、カラーb値は0.9、官能試験は○と問題なかった。成形板のTc1は169°C、 ΔCT は0.12重量%であり問題なかった。結果を表5に示す。

(実施例4)

上記ポリエステル樹脂(2)ーb、98重量部および触媒失活用ポリエステル樹脂(1)ーC、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

成形板の $A_t - A_0$ は90ppm、 $B_t - B_0$ は11.3ppm、成形板のヘイズは9.5%、カラーb値は1.2、官能試験は○と問題なかった。成形板のTc1は164°C、 ΔCT は0.12重量%であり問題なかった。結果を表5に示す。

[0106] (比較例1)

上記ポリエステル樹脂(2)ーa、98重量部およびポリエステル樹脂(1)ーD、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

成形板の $A_t - A_0$ は100ppm、 $B_t - B_0$ は31.0ppm、成形板のヘイズは31.0%、Tc1は154°C、 ΔCT は0.28重量%であり、また、カラーb値は4.8と悪かった。官能試験は×と悪かった。結果を表5に示す。

(比較例2)

上記ポリエステル樹脂(2)ーc、98重量部およびポリエステル樹脂(1)ーD、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

成形板の $A_t - A_0$ は800ppm、 $B_t - B_0$ は48.3ppm、成形板のヘイズは51.7%、Tc1は133°C、カラーb値は6.2と悪かった。官能試験は××と悪かった。

また、 ΔCT は0.53重量%と高かった。結果を表5に示す。

[0107] 表5 実施例および比較例(1)

	組成		組成物(計算値)		成形体						ボトル
	ポリ エステル 樹脂(1)	ポリ エステル 樹脂(2)	AA 含有量B ₀ (ppm)	CT 含有量A ₀ (ppm)	A _t -A ₀ (ppm)	B _t -B ₀ (ppm)	ヘイズ (%)	カラー b値	Tc1 (°C)	ΔCT (重量%)	官能 試験
実施 例1	A	a	4.0	3380	60	10.1	6.0	0.3	167	0.10	◎
実施 例2	B	a	3.7	3350	70	10.3	6.1	0.5	165	0.11	◎
実施 例3	B	b	4.9	3550	100	11.0	6.3	0.9	169	0.12	○
実施 例4	C	b	5.4	3560	90	11.3	9.5	1.2	164	0.12	○
比較 例1	D	a	7.7	3420	100	31.0	31.0	4.8	154	0.28	×
比較 例2	D	c	11.0	7340	800	48.3	51.7	6.2	133	0.53	××

[0108] (実施例5)

上記ポリエステル樹脂(2)－a、98重量部およびポリエステル樹脂(1)－E、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

段付成形板(5mm厚み)のヘイズは6.0%、アセトアルデヒド含有量は12.0ppm、官能試験は◎と問題なかった。成形板のTc1は169°Cであり、ボトルの透明性も1.0%と良好であり問題なかった。結果を表6に示す。

(比較例3)

上記ポリエステル樹脂(2)－c、98重量部およびポリエステル樹脂(1)－F、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

段付成形板(5mm厚み)のヘイズは44.0%、Tc1は135°C、アセトアルデヒド含有量は55ppm、官能試験は××で問題であった。ボトルの透明性は5.8%であった。結果を表6に示す。

[0109] 表6 実施例および比較例(2)

	組成		組成物(計算値)		成形体			ボトル
	ポリエステル樹脂(1)	ポリエステル樹脂(2)	AA含有量 B_0 (ppm)	CT含有量 A_0 (ppm)	AA (ppm)	ヘイズ (%)	T _g 1 (°C)	官能試験
実施例5	E	a	3.6	3330	12.0	6.0	169	◎
比較例3	F	c	8.8	3530	55.0	44.0	135	××

[0110] (実施例6)

上記ポリエステル樹脂(2)－d、98重量部および触媒失活水分含有ポリエステル樹脂(1)－G、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法でボトルを成形した。

ポリエステル樹脂組成物のCT含有量が3300ppm、成形板のCT含有量が3200ppm、成形による環状3量体の増加量は、－100ppm、成形によるアセトアルデヒド含有量の増加量 $B_t - B_0$ は9.0ppm、IV保持率 95%、成型品外観は○で良好、官能試験は○、連続成形加速テストによるボトル外観評価も○と問題なかった。表7に結果を示した。

(実施例7～12)

実施例6と同様に実施例7～12までのテストを実施したが、いずれの評価項目も問題なかった。表7に結果を示した。

(比較例4)

上記ポリエステル樹脂(2)－d、98重量部およびポリエステル樹脂(1)－K、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法でボトルを成形した。

IV保持率は98%、成型品外観は○で良好、官能試験は○であったが、ポリエステル樹脂組成物のCT含有量が3230ppm、成形板のCT含有量が3340ppm、成形による環状3量体の増加量は110ppm、 $B_t - B_0$ は11.6ppmであり、連続成形加速テストによるボトル外観評価は×と悪かった。表7に結果を示した。

[0111] (比較例5～7)

実施例6と同様に比較例5～7の評価を実施した。いずれも満足できない特性があり、評価結果は満足のいくものではなかった。表7に結果を示した。

(比較例8)

上記ポリエステル樹脂(2)－e、100重量部を(14)の方法で段付成形板、(15)の方法でボトルを成形した。

IV保持率は98%、成型品外観は○で良好であったが、ポリエステル樹脂組成物のCT含有量が3200ppm、成形板のCT含有量が4000ppm、成形による環状3量体の増加量は800ppm、 $B_t - B_0$ は20.0ppm、官能試験は△であり、連続成形加速テストによるボトル外観評価は×と悪かった。表7に結果を示した。

(比較例9)

表7の比較例9の組成物について前記と同様に評価した。IV保持率は95%、成型品外観は○で良好であったが、成形板のCT含有量が4200ppm、成形による環状3量体の増加量は1000ppm、 $B_t - B_0$ は35.4ppm、官能試験は××であり、連続成形加速テストによるボトル外観評価は×と悪かった。表7に結果を示した。

[0112] (実施例1N)

上記ポリエステル樹脂(2)－d、98重量部および触媒失活用ポリエステル樹脂(1N)－A、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

段付成形板(5mm厚み)のヘイズは6.5%、紫外線遮断性 99%、アセトアルデヒド含有量は14.5ppm、カラーb値は0、官能試験は◎と問題なかった。成形板のTc1は165℃と良好であり問題なかった。表8に結果を示した。

(実施例2N)

上記ポリエステル樹脂(2)－e、98重量部および触媒失活用ポリエステル樹脂(1N)－A、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

段付成形板(5mm厚み)のヘイズは6.8%、紫外線遮断性 99%、アセトアルデヒド含有量は15.8ppm、カラーb値は0、官能試験は○と問題なかった。成形板のTc1は165℃であり問題なかった。表8に結果を示した。

(実施例3N～8N)

実施例1Nと同様に実施例3N～8Nを評価したが問題なかった。表8に結果を示

した。

(比較例1N)

上記ポリエステル樹脂(2)－d、98重量部およびポリエステル樹脂(1N)－H、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

紫外線遮断性は98%、アセトアルデヒド含有量は13.0ppmと問題なかったが、段付成形板(5mm厚み)のヘイズは21.0%、Tc1は148℃、カラーb値は3.0と悪かった。表8に結果を示した。

(比較例2N)

上記ポリエステル樹脂(2)－d、98重量部およびポリエステル樹脂(1N)－I、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

段付成形板(5mm厚み)のヘイズは3.5%、Tc1は165℃、アセトアルデヒド含有量は12.9ppm、カラーb値は0、官能試験は◎と正常であったが、紫外線遮断性は38%と非常に悪かった。表8に結果を示した。

(比較例3N)

上記ポリエステル樹脂(2)－d、98重量部およびポリエステル樹脂(1N)－J、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

紫外線遮断性は98%、Tc1は165℃、カラーb値は0と問題ないが、重縮合触媒が失活されず、また、相溶性が悪いため、段付成形板(5mm厚み)のヘイズは46.0%、アセトアルデヒド含有量は38.0ppmと悪かった。表8に結果を示した。

(比較例4N)

上記ポリエステル樹脂(2)－f、98重量部および触媒失活用ポリエステル樹脂(1N)－A、2重量部をブレンダーにて混合した。その後、(14)の方法で段付成形板、(15)の方法で中空成形体であるボトルを成形した。

紫外線遮断性 99%と良好であるが、段付成形板(5mm厚み)のヘイズは59.8%、アセトアルデヒド含有量は23.3ppm、官能試験は×と悪く問題であった。成形

板のTc1も138℃と低かった。表8に結果を示した。

[0113] 表7. 実施例と比較例(3)

表1: 実施例と比較例(%)	上段 使用		CT(ppm)			AA(ppm)		IV 保持 率 (%)	成形 品 外観	ポト ル 官能 試験	加速試験 時 のボトル 外観	
	ポリエステル 下段 配合割合 (wt%)	ポリエステル 樹脂組成物A ₀	成形板 A _t	成形によるCT増 加量 A _t -A ₀	ポリエステ ル樹脂組 成物 B ₀	B _t -B ₀	10 本目				1000 本目	
												ポリエステル 樹脂(2)
実施 例6	d 98	G 2	3300	3200	-100	4.0	9.0	95	○	○	◎	○
実施 例7	e 98	G 2	3400	3200	-200	5.8	9.2	95	○	○	◎	○
実施 例9	d 98	H 2	3230	3230	0	3.6	10.1	97	○	○	◎	○
実施 例10	d 96	I 4	3230	3130	-100	4.0	9.5	95	○	○	◎	○
実施 例11	d 98	J 2	3220	3020	-200	3.6	8.9	93	○	○	◎	○
実施 例12	d 90	H 10	3340	3140	-200	5.4	10.4	94	○	○	◎	○
実施 例13	d 95	H 5	3270	3170	-100	4.3	10.0	96	○	○	◎	○
比較 例4	d 98	K 2	3230	3340	110	3.6	11.6	98	○	○	◎	×
比較 例5	d 98	L 2	3230	3030	-200	3.6	10.2	80	×	△	×	×
比較 例6	d 98	M 2	3200	4000	800	3.4	17.9	95	○	×	◎	×
比較 例7	d 80	I 20	3480	3680	200	11.6	10.6	83	×	△	◎	×
比較 例8	d 100	—	3200	4000	800	3.2	20.0	98	○	△	◎	×
比較 例9	f 98	G 2	3200	4200	1000	5.9	35.4	95	○	×	○	×

A_t - A₀ = 成形による環状3量体増加量

B_t - B₀ = 成形によるAA増加量

表8. 実施例および比較例(4)

	上段 使用ポリエステル 下段 配合割合(wt%)		ヘイズ (%)	紫外線 遮断性 (%)	AA(ppm)	カラーb 値	T _g (°C)	官能試験
	ポリエステル樹脂(2)	ポリエステル樹脂(1N)						
実施例 1N	d 98	A 2	6.5	99	14.5	0	165	◎
実施例 2N	e 98	A 2	6.8	99	15.8	0	165	○
実施例 3N	d 98	B 2	7.5	99	13.8	0.8	163	◎
実施例 4N	d 98	C 2	8.0	99	13.9	1.2	160	○
実施例 5N	d 98	D 2	3.5	98	13.7	0	168	◎
実施例 6N	d 98	E 2	3.2	96	14.0	0	168	◎
実施例 7N	d 90	F 10	8.8	98	12.9	0.5	168	◎
実施例 8N	d 98	G 2	3.5	98	12.9	1.0	155	◎
比較例 1N	d 98	H 2	21.0	98	13.0	3.0	148	○
比較例 2N	d 98	I 2	3.5	38	12.9	0	165	◎
比較例 3N	d 98	J 2	46.0	98	38.0	0	165	××
比較例 4N	f 98	A 2	59.8	99	23.3	0	138	×

産業上の利用可能性

[0114] 本発明のポリエステル樹脂は、ポリエステルの製造時に用いられる重縮合触媒の作用を失活させ、成形時のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類や環状エステルオリゴマーの生成を抑制するために使用することができるポリエステル樹脂として好適に用いることができる。特に本発明のポリエステル樹脂組成物は、透明性や香味保持性に優れ、連続成形時に金型汚れによる透明性の悪化などの問題がなく、また耐熱寸法安定性にも優れた中空成形体などを効率よく生産することができるポリエステル樹脂組成物であり、これから前記の特性を備えた成形体をえることができ、産業界に寄与することが大である。

請求の範囲

- [1] 主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として100～10000ppmの量を共重合または配合したポリエステル樹脂であって、Zn元素、Fe元素、Ni元素、Cr元素の含有量が少なくとも下記の式(A)～(D)のいずれか満足することを特徴とするポリエステル樹脂。
- $$\begin{array}{lll} \text{Cr} & \leq & 10\text{ppm} \quad (\text{A}) \\ \text{Fe} & \leq & 30\text{ppm} \quad (\text{B}) \\ \text{Ni} & \leq & 5\text{ppm} \quad (\text{C}) \\ \text{Zn} & \leq & 5\text{ppm} \quad (\text{D}) \end{array}$$
- [2] 主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として100～10000ppmの量を共重合または配合したポリエステル樹脂であって、前記ポリエステルに由来する遊離の芳香族ジカルボン酸含有量が10ppm以下、遊離のグリコール含有量が1500ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸モノグリコールエステル含有量が50ppm以下、遊離の芳香族ジカルボン酸ジグリコールエステル含有量が100ppm以下であることを特徴とするポリエステル樹脂。
- [3] アルデヒド類含有量が150ppm以下であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のポリエステル樹脂。
- [4] 290℃で射出成形した4mm厚みの成形体のヘイズが40%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル樹脂。
- [5] 前記リン化合物が、リン酸系化合物、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、亜リン酸系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル樹脂。
- [6] 芳香族ジカルボン酸成分の85～100モル%がテレフタル酸であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル樹脂。
- [7] 芳香族ジカルボン酸成分の20～100モル%がナフタレンジカルボン酸であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル樹脂。
- [8] 共重合されたジアルキレングリコール含有量およびトリアルキレングリコール含有量が

、構成するグリコール成分の、それぞれ、10モル%以下および2モル%以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

- [9] 水分率が500～10000ppmであることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のポリエステル樹脂。
- [10] 重縮合触媒が、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載のポリエステル樹脂。
- [11] 請求項1～10のいずれかに記載のポリエステル樹脂(1)と、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなるポリエステル樹脂(2)と、を主成分として含むポリエステル樹脂組成物であって、これを射出成形して得られた成形体の環状エステルオリゴマーの含有量を A_t ppmとし、射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物の環状エステルオリゴマーの含有量を A_0 ppmとした場合に、 $A_t - A_0$ が500ppm未満であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。
- [12] 請求項1～10のいずれかに記載のポリエステル樹脂(1)と、主として芳香族ジカルボン酸成分とエチレングリコール成分とからなるポリエステル樹脂(2)と、を主成分として含むポリエステル樹脂組成物であって、これを射出成形して得られた成形体の環状3量体の含有量を A_t ppmとし、射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物の環状3量体の含有量を A_0 ppmとした場合に、 $A_t - A_0$ が500ppm未満であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。
- [13] 請求項1～10に記載のポリエステル樹脂(1)と、主として芳香族ジカルボン酸成分とエチレングリコール成分とからなるポリエステル樹脂(2)と、を主成分として含むポリエステル樹脂組成物であって、これを射出成形して得られた成形体のアセトアルデヒド含有量を B_t ppmとし、射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物のアセトアルデヒド含有量を B_0 ppmとした場合に、 $B_t - B_0$ が1～30ppmであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。
- [14] 請求項10に記載のポリエステル樹脂(1)と、Al元素、Ti元素、Mn元素、Co元素、Zn元素、Sn元素、Pb元素からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素を含む化合物と必要に応じてアンチモン化合物および／またはゲルマニウム化合物を含有する

ポリエステル樹脂(2)とからなり、請求項11～13のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

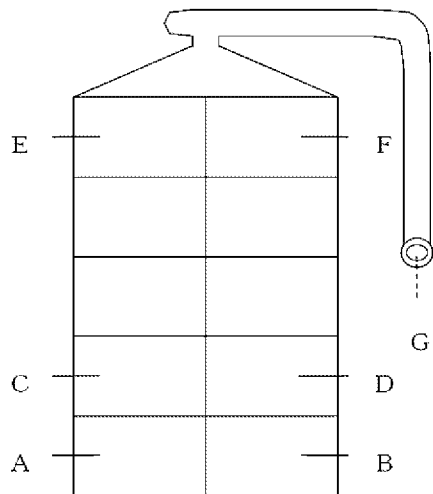
- [15] 射出成形して得られた厚さ5mmの成形体のヘイズが30%以下であることを特徴とする請求項11～14のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。
- [16] 主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として100～5000ppmの量を共重合または配合したポリエステル樹脂(1)と、主として芳香族ジカルボン酸成分とエチレングリコール成分とからなるポリエステル樹脂(2)と、を主成分として含むポリエステル樹脂組成物であって、これを射出成形して得られた成形体の環状3量体の含有量を A_t ppmとし、射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物の環状3量体の含有量を A_0 ppmとした場合に、 $A_t - A_0$ が500ppm未満であることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。
- [17] 主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として100～5000ppmの量を共重合または配合したポリエステル樹脂(1)と、主として芳香族ジカルボン酸成分とエチレングリコール成分とからなるポリエステル樹脂(2)と、を主成分として含むポリエステル樹脂組成物であって、これを射出成形して得られた成形体のアセトアルデヒド含有量を B_t ppmとし、射出成形前の前記ポリエステル樹脂組成物のアセトアルデヒド含有量を B_0 ppmとした場合に、 $B_t - B_0$ が1～30ppmであることを特徴とするポリエステル樹脂組成物。
- [18] 主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなり、リン化合物をリン元素として100～5000ppmの量を共重合または配合し、かつ、重縮合触媒としてSb金属化合物およびGe金属化合物の少なくとも一種を含有するポリエステル樹脂(1)と、主として芳香族ジカルボン酸成分とエチレングリコール成分とからなり、重縮合触媒としてTi金属化合物およびAl金属化合物の少なくとも一種を含有するポリエステル樹脂(2)と、を主成分として含むポリエステル樹脂組成物
- [19] 請求項11～18に記載のポリエステル樹脂組成物を溶融成形してなることを特徴とするポリエステル成形体。
- [20] 請求項19に記載のポリエステル成形体が、中空成形体、シート状物あるいは前記シ

ート状物を少なくとも一方向に延伸してなる延伸フィルムのいずれかであることを特徴とするポリエステル成形体。

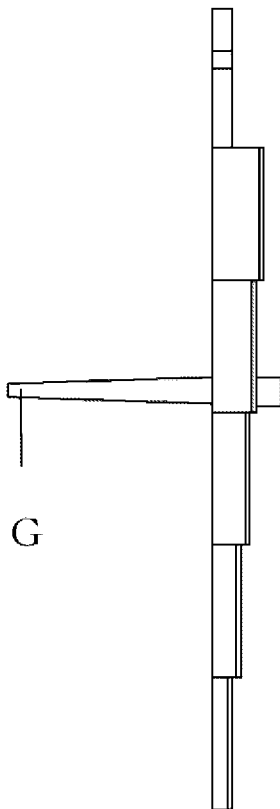
[21] 請求項11～18のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を基材上に溶融押出してなることを特徴とする被覆物。

[22] 請求項11～18のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を射出成形、圧縮成形あるいは押出成形することを特徴とするポリエステル成形体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/014547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08G63/78, C08L67/02

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)

Int.Cl.⁷ C08G63/00-91, C08L67/00-02

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	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

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 2004-315632 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 11 November, 2004 (11.11.04), Claim 1; Par. Nos. [0023], [0025], [0030] (Family: none)	1, 3-6, 8-10 2, 7, 11-22
A	JP 2004-331829 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 25 November, 2004 (25.11.04), Claim 1; Par. No. [0019] (Family: none)	1-22

☐ 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
31 August, 2005 (31.08.05)

Date of mailing of the international search report
20 September, 2005 (20.09.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G63/78, C08L67/02

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))

Int.Cl.⁷ C08G63/00-91, C08L67/00-02

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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 請求の範囲の番号
X A	J P 2004-315632 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2004.11.11、【請求項1】、段落【0023】、【0025】、 【0030】 (ファミリーなし)	1、3-6、 8-10 2、7、11 -22
A	J P 2004-331829 A (住友化学工業株式会社) 20 04.11.25、【請求項1】、段落【0019】 (ファミリーなし)	1-22

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

31.08.2005

国際調査報告の発送日

20.9.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

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)

森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9268