

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5733407号
(P5733407)

(45) 発行日 平成27年6月10日(2015.6.10)

(24) 登録日 平成27年4月24日(2015.4.24)

(51) Int.Cl.

F 1

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 67/00

C08K 5/13 (2006.01)

C08K 5/13

B29C 49/00 (2006.01)

B29C 49/00

請求項の数 3 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2013-534868 (P2013-534868)
 (86) (22) 出願日 平成25年4月5日 (2013.4.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2013/060457
 (87) 国際公開番号 WO2013/154043
 (87) 国際公開日 平成25年10月17日 (2013.10.17)
 審査請求日 平成25年8月22日 (2013.8.22)
 (31) 優先権主張番号 PCT/JP2012/082173
 (32) 優先日 平成24年12月12日 (2012.12.12)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-90026 (P2012-90026)
 (32) 優先日 平成24年4月11日 (2012.4.11)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003160
 東洋紡株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
 (72) 発明者 戸川 恵一朗
 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
 株式会社内
 (72) 発明者 柴野 博史
 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
 東洋紡株式会社内
 審査官 細井 龍史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリエステル中空成形体およびポリエステル中空成形体を成形する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒンダードフェノール構造単位を0.035～1.75当量/t_{on}含み、重合触媒としてアンチモン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、重合触媒の失活処理がされていないポリエステル樹脂組成物であり、前記ヒンダードフェノール構造単位が、金属塩構造を含まないヒンダードフェノール化合物由来であるポリエステル樹脂組成物からなる中空成形体であって、環状三量体含有量が0.5質量%以下、アセトアルデヒド含有量が50ppm以下、固有粘度が0.68～0.90dL/gであることを特徴とするポリエステル中空成形体。

【請求項 2】

ポリエステル樹脂組成物の耐熱酸化分解パラメーター(TOD)が、0.10以下であることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル中空成形体。

【請求項 3】

ヒンダードフェノール構造単位を0.035～1.75当量/t_{on}含み、重合触媒としてアンチモン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、重合触媒の失活処理がされていないポリエステル樹脂組成物であり、前記ヒンダードフェノール構造単位が、金属塩構造を含まないヒンダードフェノール化合物由来であるポリエステル樹脂組成物を用いて、一つの金型あたり10000回以上ブロー成形金型を清掃することなく連続して、環状三量体含有量が0.5質量%以下、アセトアルデヒド含有量が50ppm以下、固有粘度が0.68～0.90dL/gであるポリエステル中空成形体を成形する方法

。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、耐熱性ポリエステル中空成形体に関し、特に、溶融成形時の長時間連続成形性に優れたポリエステル樹脂組成物からなり、透明性及び耐熱寸法安定性に優れた耐熱ポリエステル中空成形体に関するものである。また、本発明のポリエステル樹脂組成物から、連続的に耐熱中空成形体を成形した際、該中空成形体は優れた透明性を長期間にわたり維持する特性を有する。

10

【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P E T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いものがある。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。

【0003】

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。

20

果汁飲料、ウーロン茶およびミネラルウォータなどのように熱充填を必要とする飲料の場合には、前記のようにブリフィオ - 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するので、その原料としては、低温でかつ短時間で処理できる、結晶化速度が速いP E Tであることが好ましい。

【0004】

30

一方、胴部についてはボトル内容物の色調の視認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、延伸ブロー成形により得られる成形品を成形ブロー型から取り出した後、熱固定用の金型内に保持して熱固定を行う方法（例えば、特許文献1参照）や、ブロー成形型内で延伸ブロー成形と同時に熱固定を行う方法（例えば、特許文献2参照）が知られている。また、一次金型内で延伸ブロー成形と同時に熱処理を行い、成形品を取り出してこれを冷却することなく、二次処理金型内でブロー成形する方法（例えば、特許文献3参照）も知られている。

【0005】

40

しかし、このような方法によって同一金型を用いてボトルの長時間連続成形を続けると、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P E T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てきている。特に、近年では、コストダウンのためにボトルの成形速度が高速化されてきており、生産性の面から口栓部の結晶化のための加熱時間短縮や金型汚れは、より大きな問題となってきた。

【0006】

また、P E Tをシート状物に押し出し、これを二軸方向に延伸して延伸フィルムを製造するが、この際、未延伸フィルムの冷却ロールや延伸ロールにP E Tに起因する付着物が付

50

き、シート状物や延伸フィルムの生産操業性に悪影響を与え、また得られた製品の透明性も悪くなり問題となる。

【0007】

こうした金型汚れの問題に対して、従来から、金型表面への付着物の主成分である環状三量体を、あらかじめP E Tを固相重合しておいて減少させる方法が行われている。この方法では再溶融してパリソン成形する際に環状三量体が再生するため、その効果は不十分である。また、ポリエステルを90～110の水で処理して触媒の活性を抑制し、パリソン成形時の環状三量体の生成を制御する方法（例えば、特許文献4、5参照）が開示されている。しかしながら、この方法では水処理のための設備投資が必要となるために固定費増加となり、金型汚れは一応低減されるものの、まだ不十分であり、充分な効果が得られない場合があることが判って来た。特に、小型耐熱性中空成形体を高速成形機によって連続長時間成形により生産する場合は、加熱金型への付着物の蓄積が非常に多くなる。この付着物が原因となって、得られた成形体の透明性が非常に悪くなると同時に、金型の掃除に大変な労力が必要となるなどの問題が生じるために、より安価な方法による解決が望まれている。

更には、熱劣化が少ない中空成形体を与えるポリエステルも提案されているが、得られた製品の透明性も悪くなり問題となる（例えば、特許文献6参照）。

【0008】

また、P E Tに少量のポリオレフィン樹脂を添加したP E T樹脂組成物（以下、C - P E Tと称することがある）からなるポリエステルシート（以下、「C - P E Tシート」と称することがある）や、P E Tに少量のポリオレフィン樹脂および熱安定剤あるいは結晶核剤を配合したP E T樹脂組成物からなるC - P E Tシート（例えば、特許文献7～10参照）は、成形性、耐衝撃性、ガスバリヤー性及び耐熱性に優れており、C - P E Tシートからなる容器は安価な加圧加熱処理用容器として広く使用されている。

前記C - P E Tシートは、真空成形機などで加熱金型によって連続的に加熱成形されるが、この際、金型にP E Tオリゴマーやポリオレフィン樹脂およびこのオリゴマーなどが次第に付着蓄積し、その結果、加熱金型面と前記C - P E Tシートとの離型性が悪くなったり、容器の内面の光沢が悪くなったりして問題となり、解決が望まれている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

- 【特許文献1】特公昭60-56606号公報
- 【特許文献2】特公昭59-6216号公報
- 【特許文献3】特公昭59-6216号公報
- 【特許文献4】特開平3-47830号公報
- 【特許文献5】特開平3-174441号公報
- 【特許文献6】特開2006-282697号公報
- 【特許文献7】特開昭62-227947号公報
- 【特許文献8】特開昭59-62660号公報
- 【特許文献9】特開平1-121334号公報
- 【特許文献10】特開平4-345656号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記従来の技術の有する問題点を解決し、透明性および耐熱寸法安定性の優れた成形体、特に耐熱性中空成形体を効率よく生産することを可能とする。また、本発明は金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れたポリエステル樹脂組成物およびそれからなる成形体、ならびに該ポリエステル樹脂組成物を用いたポリエステル中空成形体を成形する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【0011】

上記課題を解決するため、銳意研究した結果、本発明を完成するに到った。

即ち、本発明は、以下の構成を有する。

[1] ヒンダードフェノール構造単位を0.035～1.75当量/t_{on}含み、重合触媒としてアンチモン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するポリエステル樹脂組成物からなる中空成形体であって、環状三量体含有量が0.5質量%以下、アセトアルデヒド含有量が50ppm以下、固有粘度が0.68～0.90dL/gであることを特徴とするポリエステル中空成形体。

[2] 前記ポリエステル樹脂組成物が、重合触媒の失活処理がされていないポリエステル樹脂組成物であることを特徴とする[1]に記載のポリエステル中空成形体。 10

[3] 前記ヒンダードフェノール構造単位が、金属塩構造を含まないヒンダードフェノール化合物由来であることを特徴とする[1]又は[2]に記載のポリエステル中空成形体。

[4] ポリエステル樹脂組成物の耐熱酸化分解パラメーター(TOD)が、0.10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中空成形体。

[5] ヒンダードフェノール構造単位を0.035～1.75当量/t_{on}含み、重合触媒としてアンチモン化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有するポリエステル樹脂組成物を用いて、一つの金型あたり10000回以上ブロー成形金型を清掃することなく連続して、環状三量体含有量が0.5質量%以下、アセトアルデヒド含有量が50ppm以下、固有粘度が0.68～0.90dL/gであるポリエステル中空成形体を成形する方法。 20

[6] 前記ポリエステル樹脂組成物が、重合触媒の失活処理がされていないポリエステル樹脂組成物であることを特徴とする[5]に記載のポリエステル中空成形体を成形する方法。

[7] 前記ヒンダードフェノール構造単位が、金属塩構造を含まないヒンダードフェノール化合物由来であることを特徴とする[5]又は[6]に記載のポリエステル中空成形体を成形する方法。

【発明の効果】

【0012】

本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、溶融成形時の長時間連続成形性に優れ、透明性及び耐熱寸法安定性に優れたポリエステル成形体を効率よく生産することが可能なポリエステル樹脂組成物である。さらに前記ポリエステル樹脂組成物から得られる成形体は、食品あるいは飲料用等の容器、包装材料、特に耐熱性容器として好適に用いられる。 30

また、本発明に係るポリエステル樹脂組成物を用いて延伸ブロー中空成形体やシート状物を真空成形、圧空成形などの成形法により成形した中空成形体では、150以上の高温度に於ける熱固定(ヒート・セット)時に成形体などの表面の肌荒れの発生が少なく、長時間連続生産時でも表面光沢と透明性が低下しない利点を有する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の耐熱性ポリエステル中空成形体、並びにそれを構成するポリエステル樹脂組成物の実施の形態を具体的に説明する。 40

【0014】

ポリエステル樹脂組成物は、ヒンダードフェノール化合物を添加することにより、ヒンダードフェノール構造単位を含んだものとなる。

本発明で用いられるヒンダードフェノール化合物としては、ヒンダードフェノール構造を有する化合物であれば特に限定はされないが、OH基の両隣がt-ブチル基であるもの、一方がt-ブチル基で他方がメチル基である物(セミヒンダードフェノール)、一方がt-ブチル基で他方が水素である物(レスヒンダードフェノール)すべてを含む。したがって、ヒンダードフェノール構造単位とは、OH基の両隣がt-ブチル基であるフェノール構造、一方がt-ブチル基で他方がメチル基であるフェノール構造(セミヒンダードフ 50

エノール)、一方が *t* - ブチル基で他方が水素であるフェノール構造(レスヒンダードフェノール)すべてを指す。また、下記例示の化合物のように、*t* - ブチル基は、イソプロピル基等の嵩高い基であっても構わない。

また、ヒンダードフェノール化合物を重合中に添加した場合などでは、ヒンダードフェノール化合物がポリエステル中に取り込まれることもあるが、このようにポリエステル分子鎖中に取り込まれたヒンダードフェノール構造部分も含める物とする。

【0015】

ヒンダードフェノール構造単位を含有するポリエステル樹脂組成物は、ポリエステルにヒンダードフェノール化合物を添加することによって得られる。ヒンダードフェノール化合物はポリエステルの重合時に添加しても良いし、重合後に添加しても良い。重合後に添加する際はマスター バッチを作製して添加する方法が好ましい。また、重合時に揮散しやすいヒンダードフェノール化合物は重合後に添加する方が好ましい。

ポリエステル樹脂組成物中のヒンダードフェノール構造単位の含有量(添加量)は、0.035~1.75当量/*t*onである。ヒンダードフェノール構造単位の含有量(添加量)の下限は、好ましくは0.042当量/*t*onであり、より好ましくは0.052当量/*t*onであり、さらに好ましくは0.07当量/*t*onであり、特に好ましくは0.23当量/*t*onである。ヒンダードフェノール構造単位の含有量(添加量)の上限は、好ましくは0.75当量/*t*onであり、より好ましくは0.65当量/*t*onである。

ポリエステル樹脂組成物中のヒンダードフェノール構造単位の含有量(添加量)が、0.035当量/*t*on未満や1.75当量/*t*onを超えると、下記に示す評価法(ボトル連続成形によるポリエステルの成形評価法)によって評価した際に10000本目の延伸中空成形体の胴部のヘイズを4.0以下に維持することが出来なくなる傾向にあり好ましくない。

ヒンダードフェノール化合物が重合時に揮散しやすい場合は、事前に重合テストを行い、揮散する割合を確認した上で、所定の含有量となるように添加量を確定して重合時に添加しても良い。

【0016】

ヒンダードフェノール化合物としては、例えば、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-アミル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-オクチル-4-n-プロピルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-n-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール、2-*tert*-ブチル-2-エチル-6-*tert*-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-*tert*-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-n-ブチル-6-イソプロピルフェノール、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオジエチレン-ビス[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-*tert*-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、トリス(4-*tert*-ブチル-2,6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2,4-ビス(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナメ

10

20

30

40

50

ート] メタン、ビス[(3, 3 - ビス(3 - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プチリックアシッド) グリコールエステル、N, N' - ビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニル] ヒドラジン、2, 2' - オギザミドビス[エチル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ビス[2 - tert - プチル - 4 - メチル - 6 - (3 - tert - プチル - 5 - メチル - 2 - ヒドロキシベンジル) フェニル] テレフタレート、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、3, 9 - ビス[1, 1 - ジメチル2 - { - (3 - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル) プロピオニルオキシ} エチル] - 2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5] ウンデカン、2, 2 - ビス[4 - (2 - (3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシシンナモイルオキシ)) エトキシフェニル] プロパン、 - (3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオン酸アルキルエステル、テトラキス - [メチル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、1, 1, 3 - トリス(2 - メチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - tert - プチルフェニル) プタン、チオジエチレン - ビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、エチレンビス(オキシエチレン) ビス[3 - (5 - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ - m - トリル) プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、トリエチレングリコール - ビス - [- 3 - (3' - tert - プチル - 4 - ヒドロキシ - 5 - メチルフェニル)] プロピオネート、1, 1, 3 - トリス[2 - メチル - 4 - [3 - (3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオニルオキシ] - 5 - tert - プチルフェニル] プタンなどを挙げることができる。これらは、同時に二種以上を併用することもできる。これらのうち、1, 3, 5 - トリメチル - 2, 4, 6 - トリス(3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシベンジル) ベンゼン、テトラキス - [メチル - 3 - (3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、チオジエチレン - ビス[3 - (3, 5 - ジ - tert - プチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] が好ましい。これらの化合物はIrganox (R) として市販されている。これらの中でも、20 での蒸気圧が 1.0×10^{-5} Pa 以下、さらには 1.0×10^{-6} Pa 以下、特に 1.0×10^{-7} Pa 以下のものが成形時の揮散低減のためには好ましい。また、重合時に添加する場合には、重縮合での留出防止のため 1.0×10^{-10} Pa 以下であることが好ましい。

【0017】

ヒンダードフェノール化合物としては、上記の化合物が使用可能であるが、本発明において、ヒンダードフェノール構造単位は、金属塩構造を含まないヒンダードフェノール化合物由来であることが好ましい。金属塩構造を含むヒンダードフェノール化合物を用いた場合、得られるポリエステル中空成形体の透明性が悪くなることがある。

【0018】

ポリエステル樹脂組成物からボトル(中空成形体)を連続生産する際、ボトルヘイズが悪化するメカニズムの詳細は不明であるが、ブロー成形機の熱によりポリエステル中の分解物(オリゴマー)が金型面へ付着後、更にポリエステル中の環状三量体が析出付着することで、ボトルヘイズが悪化しているものとして推察される。

ポリエステル組成物が上記範囲のヒンダードフェノール構造を上記の範囲で含有することにより、溶融時やブロー成形機での熱によるポリエステル分解物を効果的に抑え、糊の役割を持つポリエステルの分解物を抑制することで、環状三量体が析出しても付着量が少くなり、ボトルを連続生産する際のボトルヘイズの低下が防げる。

ヒンダードフェノールを含有しない場合、糊の役割を持つポリエステルの分解物が増えることで析出した環状三量体付着量が多くなり、ボトルヘイズが悪化すると考えられる。

【0019】

10

20

30

30

40

50

従来、通常に使用されているヒンダードフェノールの添加量より少ない範囲で添加することで、下記に示す評価法（ボトル連続成形によるポリエステルの成形評価法）によって評価した際に、5000本目、さらには10000本目の延伸中空成形体の胴部のヘイズを4.0%以下に維持できる効果があることは驚くべきことである。

ヒンダードフェノール構造単位の含有量（添加量）が1.75当量/t_{on}を超えると、ボトルを連続生産する際のボトルヘイズの低下が見られる傾向にある。ボトルヘイズが悪化するメカニズムの詳細は不明であるが、ヒンダードフェノールがブリードアウトして金型面へ付着すためと推察される。

このようにボトルヘイズの悪化の原因が、環状三量体の増加より、むしろポリエステル分解物の生成であることを突き止め、特定の範囲量のヒンダードフェノールが、ポリエステル分解物の生成の抑制に効果的であることを見出した点が本願発明のポイントである。10

金属塩構造を含まないヒンダードフェノール化合物を用いることで、上記評価法で5000本目、さらには10000本目の延伸中空成形体の胴部のヘイズを3.0%以下に維持できる。

【0020】

ポリエステル樹脂組成物中のポリエステルは、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であることが好ましく、より好ましくはエチレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上含む線状ポリエステルである。

【0021】

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、オルソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニル-4,4-ジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸や蔥酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸、水添ダイマー酸などに例示される脂肪族ジカルボン酸や脂環族ジカルボン酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和ジカルボン酸を用いることが出来る。2030

【0022】

また、ヒドロキシカルボン酸を併用しても良い。該ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

また、環状エステルの併用も許容される。該環状エステルとしては、-カプロラクトン、-プロピオラクトン、-メチル-プロピオラクトン、-バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。40

これらのジカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸などの共重合成分は、カルボン酸成分のうち、0~15モル%が好ましく、より好ましくは0~5モル%の範囲で用いることができる。

【0023】

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-ルとしては、例えば、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-50

- シクロヘキサンジオール、1, 2 - シクロヘキサンジメタノール、1, 3 - シクロヘキサンジメタノール、1, 4 - シクロヘキサンジメタノール、1, 4 - シクロヘキサンジエタノール、3 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 5 - ペンタンジオール、2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、2 - エチル - 2 - メチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジエチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - メチル - 2 - n - プチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - n - プチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジ - n - プチル - 1, 3 - プロパンジオール、2 - エチル - 2 - n - ヘキシル - 1, 3 - プロパンジオール、2, 2 - ジ - n - ヘキシル - 1, 3 - プロパンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 12 - ドデカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4' - ジヒドロキシビスフェノール、1, 4 - ビス(- ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4 - ビス(- ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p - ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p - ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p - ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2 - ビス(p - ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物などの芳香族グリコールなどが挙げられる。これらのジグリコールなどの共重合成分は、ジオール成分のうち、0 ~ 15モル%が好ましく、より好ましくは0 ~ 5モル%の範囲で用いることができる。
。

10

20

【0024】

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3官能以上の多価カルボン酸としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸、オキシジフタル酸二無水物(O D P A)、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(B T D A)、3, 3', 4, 4' - ジフェニルテトラカルボン酸二無水物(B P D A)、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物(D S D A)、4, 4' - (ヘキサフロロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6 F D A)2, 2' - ビス[(ジカルボキシフェニル)フェニル]プロパン二無水物(B S A A)などをあげることができる。また、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3官能以上のポリオールとしては、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールエタン、トリメチロールペンタン、トリメチロールプロパンを挙げができる。これらの中から、1種または2種以上を選択して使用できる。
。

30

【0025】

また、前記ポリエステルには、公知のリン化合物を共重合成分として含むことができる。リン系化合物としては二官能性リン系化合物が好ましく、たとえば(2 - カルボキシルエチル)メチルホスフィン酸、(2 - カルボキシエチル)フェニルホスフィン酸、9, 10 - ジヒドロ - 10 - オキサ - (2, 3 - カルボキシプロピル) - 10 - ホスファフェナンスレン - 10 - オキサイドなどが挙げられる。これらのリン系化合物を共重合成分として含むことで、得られるポリエステルの難燃性などを向上させることができる。
。

40

【0026】

以下、本発明におけるポリエステル樹脂組成物に関して説明するが、上記ポリエステル以外の成分は、ヒンダードフェノール構造単位や触媒成分等いずれも微量であるため、便宜上「ポリエステル」と略記する場合がある。

上記のポリエステルは、従来公知の製造方法によって製造することができる。即ち、P E Tの場合には、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、エステル化して得た低次縮合物を重合触媒の存在の下に減圧下で重縮合させる直接エステル化法、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エステル交換触媒の存在下に反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換して得た低次縮合物を重合触媒の存在の下に減圧下で重縮合を行
。

50

うエステル交換法により製造される。さらに必要に応じて固有粘度を増大させ、アセトアルデヒド含有量や環状三量体含有量等を低下させる為に固相重合を行ってもよい。固相重合前の結晶化促進のため、溶融重合ポリエステルを吸湿させたあと加熱結晶化させたり、また水蒸気を直接ポリエステルチップに吹きつけて加熱結晶化させたりしてもよい。

【0027】

前記溶融重縮合反応は、回分式反応装置で行っても良いし、また連続式反応装置で行っても良い。これらいずれの方式においても、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。固相重合反応は、溶融重縮合反応と同様、回分式装置や連続式装置で行うことが出来る。溶融重縮合と固相重合は連続で行っても良いし、分割して行ってもよい。

10

【0028】

また、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレ-トの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレ-ト成分単位の割合を比較的低水準（全ジオ-ル成分に対して5モル%以下）に保持できるので好ましい。

【0029】

上記のポリエステルは、例えば、下記のようにして製造することができるが、これに限定するものではない。ポリエステルを重合する重合触媒としては、アンチモン化合物から選ばれた少なくとも1種を用いて製造することができる。

20

【0030】

前記アンチモン化合物としては、例えば、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-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。

これらのアンチモン化合物は、生成するポリエステルの質量に対して残存アンチモン質量として50～400 ppm含有させることができが好ましく、さらに好ましくは100～350 ppmであり、特に好ましくは150～300 ppmである。

【0031】

30

本発明において、ポリエステルを重合する重合触媒としては、アンチモン化合物のみを用いても構わないが、ゲルマニウム化合物、チタン化合物、スズ化合物、アルミニウム化合物等の他の金属化合物を併用しても良い。その場合、重合触媒として用いる金属としては、アンチモンが、60mol%以上であることが好ましく、70mol%以上であることがより好ましく、80mol%以上であることがさらに好ましく、90mol%以上であることが特に好ましい。

【0032】

本発明におけるポリエステル樹脂組成物の耐熱酸化分解パラメーター（TOD）は、0.10以下であることが好ましい。TODは、下記実施例の項目に記載の方法により算出できる。TODを0.10以下にするためには、ポリエステル樹脂組成物を上記の通りの構成にすることにより達成できる。TODは、0.09以下がより好ましく、更に好ましくは0.07以下、最も好ましくは0.05以下である。TODが、0.10超では、下記に示す評価法（ボトル連続成形によるポリエステルの成形評価法）によって評価した際に10000本目の延伸中空成形体の胴部のヘイズを4.0以下に維持することが出来なくなる傾向にあり好ましくない。

40

【0033】

本発明に使用される重合触媒は、重縮合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。たとえばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階あるいは重縮合反応の開始直前あるいは重縮合反応途中の任意の段階で反応系への添加することが出来る。

50

【0034】

本発明で用いられる重合触媒の添加方法は、粉末状ないしはニート状での添加であってもよいし、エチレングリコールなどのグリコール類のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。

【0035】

上記のポリエステルの固有粘度は、好ましくは0.68~1.20dL/g、より好ましくは0.68~1.00dL/g、さらに好ましくは0.68~0.90dL/g、最も好ましくは0.68~0.80dL/gの範囲である。固有粘度が0.68dL/g未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。また1.20dL/gを超える場合は、成形機等による溶融時に樹脂温度が高くなつ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。

なお、実際に測定する対象はポリエステル樹脂組成物であっても、「ポリエステルの固有粘度」と記してある。

【0036】

また上記のポリエステル中に共重合されたジエチレングリコール量は該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1.0~5.0モル%、さらに好ましくは1.5~4.0モル%である。ジエチレングリコール量が7.0モル%を超える場合は、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やホルムアルデヒド含有量の増加量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0.5モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

【0037】

また、ポリエステル樹脂組成物の環状三量体の含有量は、好ましくは0.50質量%以下、より好ましくは0.40質量%以下、さらに好ましくは0.35質量%以下である。本発明において、ポリエステル樹脂組成物から耐熱性の中空成形体等を成形する場合、環状三量体の含有量が0.50質量%を超える場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。また、下限は製造上の問題から、0.20質量%であることが好ましい。

【0038】

ポリエステル樹脂組成物の環状三量体の含有量を低減させるためには、上記で説明したように固相重合が効果的である。適宜、固相重合の条件を設定することにより、環状三量体を低減することが可能である。

【0039】

また、ポリエステル樹脂組成物のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の含有量（質量基準）は、好ましくは30ppm以下が好ましく、より好ましくは10ppm以下であることが望ましい。アルデヒド類含有量が30ppm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、アセトアルデヒドやホルムアルデヒドである。エチレングリコール以外のグリコール類を共重合する場合には、それぞれに対応したアルデヒド類が挙げられ、例えば、1,3-プロピレングリコールを共重合する場合はアリルアルデヒドも対象となる。

【0040】

また、上記のポリエステル樹脂組成物は、水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理してもよく、リン化合物等を添加してもよい。このような接触処理やリン化合物添加により重合触媒を失活することが可能であるが、本発明においては、このような重合触媒の失活処理を行わないポリエステル樹脂組成物を用いて、一つの金型あたり10000回以上プロー成形金型を清掃することなく連続して、環状三量体含有量が0.5質量%以下、アセトアルデヒド含有量が50ppm以下、固有粘度が0.68~0.90dL/gであるポリエステル中空成形体を成形することが可能である。上記で説明した通り、特定の範囲量のヒンダードフェノールにより、ボトルヘイズの悪化の原因であるポリエステル分解物

10

20

30

40

50

の生成を効果的に抑制しているためである。

【0041】

金型を清掃することなく連続して成形するためには、ポリエステル樹脂組成物の環状三量体の含有量を低くし、さらに重合触媒を失活させて、中空成形体の環状三量体の含有量を低くすることが一つの好ましい形態ではあるが、固相重合で環状三量体を低くするプロセス、触媒失活のプロセス等のコストが増加する。本発明では、これらのプロセスコストを抑えながら、触媒失活がなされた従来の0.3質量%前後の環状三量体含有量である中空成形体と同等以上の連続成形を、環状三量体の含有量が多い中空成形体で行うことが出来、これも好ましい形態である。

【0042】

この場合の好ましい形態としては、中空成形体の環状三量体の含有量は0.33質量%を超えていことが好ましく、さらには0.35質量%以上が好ましく、特に0.37質量%以上が好ましい。

原料のポリエステル樹脂組成物の環状三量体の含有量を0.3質量%以下としていても、触媒失活がされていない場合は、中空成形体の環状三量体の含有量は通常0.33質量%を超えてしまう。

【0043】

触媒が失活されていない場合、290の温度で60分間溶融した場合のポリエステル樹脂組成物の環状三量体の増加量は0.25質量%を超える、さらには0.3質量%を超える、0.4質量%を超えることもあり、さらには0.5質量%を超える。なお、環状三量体の増加量は溶融前の環状三量体の含有量に影響される。すなわち、溶融前の環状三量体量が少なければ増加量は大きくなる。また、環状三量体の増加量は、触媒の含有量にも影響される。すなわち、触媒量が少なく重合活性が低ければ、増加量は小さくなる。環状三量体の増加量の上限は、溶融前の環状三量体の含有量にもよるが、0.8質量%程度である。

【0044】

また、本発明におけるポリエステル樹脂組成物には、結晶化特性を改良するための各種樹脂、アルデヒド低減剤、色調改善剤、赤外線吸収剤等の添加剤を配合しても良い。配合量は、ポリエステル樹脂組成物中、合計で1質量%以下が好ましい。

【0045】

しかしながら、これら添加剤でポリエステル以外の樹脂は0.05質量%未満、さらには0.03質量%以下、特に0.01質量%以下であることが好ましい。0.05質量%を超えると、金型を汚染したり、ボトルのヘイズが低下することがある。

【0046】

また、本発明におけるポリエステル樹脂組成物は、前記のようにして溶融重縮合工程を終了したあと溶融状態のままで、あるいは、さらに固相重合などの処理を終了したあと、チップ状態で、直接成形工程に導入して成形体とすることもできる。また、溶融重縮合ポリマーの製造工程の任意の反応器や輸送配管に所定量の添加物、例えば、結晶化特性改良剤、アルデヒド低減剤、着色改良剤、安定剤などを添加し、目的とする特性を持つように溶融重縮合したあと、そのままか、あるいは、さらに固相重合などの処理を終了したあと、直接成形工程に導入して成形体とすることもできる。

【0047】

中空成形体を製造するにあたっては、本発明における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プロー成形するか、あるいは、次いで熱固定する方法によるのが一般的である。

また、本発明における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プロー成形する、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。

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

10

20

30

40

50

リソン法などの二軸延伸ブロー成形法が適用される。また、耐熱性中空成形体は、所謂ワン・モールド法やツー・モールド法によって、二軸延伸ブロー成形した後、熱固定することによって成形することができる。

【0048】

耐熱性延伸ブロー成形体を製造する際の成形温度、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260～290の範囲である。延伸温度は通常70～120、好ましくは80～110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し、さらに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。

【0049】

前記中空成形体の胴部は、密度法による結晶化度が20%以上、好ましくは30%以上、特に好ましくは33%以上となるように熱固定されていることが重要であり、これにより成形体の耐熱性が顕著に向上し、内容物を熱間充填し或は瓶詰品とパストライザー滅菌に付する場合の熱変形や熱収縮を改善し得るものである。

【0050】

上記により得られたポリエステル樹脂組成物を用いることにより、環状三量体含有量が0.5質量%以下、アセトアルデヒド含有量が50ppm以下、固有粘度が0.68～0.90dL/gである耐熱性ポリエステル中空成形体が得られる。耐熱性ポリエステル中空成形体の固有粘度は、0.70～0.88dL/gが好ましく、0.73～0.85dL/gがより好ましく、0.74～0.84dL/gが更に好ましい。耐熱性ポリエステル中空成形体のアセトアルデヒド含有量は、20ppm以下が好ましく、10ppm以下がより好ましい。

また、上記により得られたポリエステル樹脂組成物を用いることにより、一つの金型あたり10000回以上ブロー成形金型を清掃することなく連続して、環状三量体含有量が0.5質量%以下、アセトアルデヒド含有量が50ppm以下、固有粘度が0.68～0.90dL/gであるポリエステル中空成形体を成形することが可能となる。

ブロー成形金型を清掃することなく連続して成形できる基準としては、連続ブロー成形時に、得られるボトル胴部のヘイズが4.0%以下を維持できれば、この基準を満足していると言える。より好ましくは、ボトル胴部のヘイズが3.5%以下を維持できれば、ブロー成形金型を清掃するまでの成形回数を増やすことが期待できる。さらに好ましくは、ボトル胴部のヘイズが3.0%以下を維持できれば、ブロー成形金型を清掃するまでの成形回数をさらに増やすことが期待できる。

【実施例】

【0051】

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。「ppm」は、特に記載が無い限り、質量基準である。

【0052】

(1) 固有粘度 (IV)

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

(2) 触媒金属の定量方法

厚みが5mm、内径50mmのステンレス製円形リング中で、ポリエステル樹脂組成物を融点+20に加熱して溶融させてサンプルピースを作成し、蛍光X線分析により、元素量を求め、ppmで表示した。なお、量の決定の際には、あらかじめ各元素量既知のサンプルから求めた検量線を使用した。

【0053】

10

20

30

40

50

(3) 環状三量体の含有量(以下「C T 含有量」という)

試料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に溶解し、さらにクロロフォルムを加えて希釈した。これにメタノールを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過した。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミドで定容とし、液体クロマトグラフ法によりエチレンテレフタレート単位から構成される環状三量体を定量した。

【0054】

(4) アセトアルデヒド含有量(以下「A A 含有量」という)

試料/蒸留水=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。

10

【0055】

(5) ボトル連続成形によるポリエステルの成形評価法

試料ポリエステル樹脂組成物を真空乾燥機で乾燥して水分率を100ppm以下とし、名機製作所製150C-DM型射出成形機及びプリフォーム(金型温度5)用金型を用いて260~270の設定温度で、2.35MPaの射出圧力で28gの有底プリフォーム(PF)を得た。

有底プリフォーム(PF)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。

次いで、前記プリフォームをシデル社製のSBO Lab N°1045タイプ1L ab プロー成形機を用いて、160に設定した金型内で圧力36barの空気を吹込みながら30秒の成形サイクルにて750bphで縦方向に2.5倍、周方向に3.8倍の倍率で二軸延伸ブローし、引き続き、前記金型内で2.3秒熱固定して、容量が500ccの延伸中空成形体(ボトル)を10000本連続成形した。

20

5000本目、10000本目のボトルの胴部からの試料をヘイズ測定に供した。

また、これらのボトルから、各測定を行った。測定サンプル量が足りない場合は、前後のボトルから調達した。

【0056】

(6) ボトルのヘイズ(霞度%)

上記で得たボトル(胴部肉厚0.3mm)から胴部の試料を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメーター、model NDH 2000で測定した。

(7) 成形体の結晶化度

30

硝酸カルシウム/水混合溶液の密度勾配管で30の条件下でサンプルの密度を求めた。これにより、以下の式に従い、結晶化度を算出した。

$$\text{結晶化度} (X_c) = (c / a_m) \times \{ (c - a_m) / (c - a_m) \} \times 100$$

：測定密度 (g/cm³)

_{a_m}：非晶密度 (1.335 g/cm³)

_c：結晶密度 (1.455 g/cm³)

【0057】

(8) ボトルの加熱時の充填試験

ボトルに95の温湯を充填し、キャッピング機によりキャッピングをしたあと容器を倒し放置後、内容物の漏洩を調べた。また、胴部の変形状態も目視で観察し、次の基準により評価した。

40

： 胴部の変形殆どなし

： 胴部の変形少しあり

×： 胴部の変形大きい

【0058】

(9) 耐熱酸化分解パラメータ(TOD)

中空成形体をニッパーで切り取り冷凍粉碎して20メッシュ以下の粉末にした。この粉末を130で12時間真空乾燥し、粉末300mgを内径約8mm、長さ約140mmのガラス試験管に入れ70で12時間真空乾燥した。次いで、シリカゲルを入れた乾燥管を試験管上部につけて乾燥した空気下で、230の塩バスに浸漬して15分間加熱し

50

た後の $[IV]_{f_1}$ を測定した。TOD は、下記のように求めた。ただし、 $[IV]_i$ および $[IV]_{f_1}$ はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後の IV (dl/g) を指す。冷凍粉碎は、フリーザーミル（米国スペックス社製、6750型）を用いて行った。専用セルに約 2 g のレジンチップ又はフィルムと専用のインパクターを入れた後、セルを装置にセットし液体窒素を装置に充填して約 10 分間保持し、次いで RATE 10（インパクターが 1 秒間に約 20 回前後する）で 5 分間粉碎を行った。

$$TOD = 0.245 \{ [IV]_{f_1} - 1.47 - [IV]_i - 1.47 \}$$

【0059】

(10) 環状三量体の増加量 (CT)

試料 3 g 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 分浸漬させ溶融させた。溶融前後で、上記の CT 含有量を測定し、増加量を算出した。

【0060】

実施例で用いる重合触媒などの調製例を以下に示す。

(ヒンダードフェノール化合物 [1] のエチレングリコール溶液)

Irganox 1010（チバ・スペシャルティーケミカルズ社製：テトラキス-[メチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン）をエチレングリコールとともにフラスコに仕込み、窒素ガスを十分に吹き込みながら攪拌下に液温 50 で 12 時間加熱し、30 g / l のヒンダードフェノール化合物のエチレングリコール溶液を調製した。

(ヒンダードフェノール化合物 [2] のエチレングリコール溶液)

Irganox 1425（チバ・スペシャルティーケミカルズ社製：カルシウム-ビス[3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル(エトキシ)ホスフィナート]）をエチレングリコールとともにフラスコに仕込み、窒素ガスを十分に吹き込みながら攪拌下に液温 50 で 12 時間加熱し、30 g / l のヒンダードフェノール化合物のエチレングリコール溶液を調製した。

【0061】

(アンチモン化合物のエチレングリコール溶液)

三酸化アンチモンをエチレングリコールに加熱溶解させた溶液を調製した。

【0062】

(実施例 1)

高純度テレフタル酸とその 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、0.25 MPa 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行いエステル化率が約 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 混合物に重合触媒として、上記アンチモン化合物のエチレングリコール溶液をアンチモン原子残存量が得られるポリエステルの質量に対して 280 ppm になるように加え、次いで、窒素雰囲気下常圧にて上記ヒンダードフェノール化合物 [1] のエチレングリコール溶液をポリエステルの質量に対してヒンダードフェノール化合物で 100 ppm (ヒンダードフェノール構造単位で 0.34 当量 / ton) になるように加え、250

で 10 分間攪拌した。その後、60 分間かけて 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、さらに 280 、 13.3 Pa 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水中にストランド状に吐出して冷却後、カッターで切断して長さ約 3 mm 、直径約 2 mm のシリンドラー形状のペレットを得た。得られた PET 樹脂組成物の IV は 0.58 dl/g であった。溶融重合で得られたペレットを、減圧乾燥 (13.3 Pa 以下、80 、 12 時間) した後、引き続き結晶化処理 (13.3 Pa 以下、130 、 3 時間、さらに、13.3 Pa 以下、160 、 3 時間) を行った。放冷後のこのポリエステルペレットを固相重合反応器内で、系内を 13.3 Pa 以下、215 に保ちながら固相重合を行い、IV が 0.78 dl/g の PET 樹脂組成物を得た。

次いで、各評価を実施した。

10

20

30

40

50

上記(5)記載の有底プリフォーム(PF)の目視による透明性は良好()で、更には、ボトル連続成形による5000本目のボトル胴部のヘイズは1.8%と問題なかった。さらに、10000本目のボトル胴部のヘイズは2.0%と良好であり、また結晶化度は35%で十分に結晶化しており、加熱充填試験では漏れはなく、また、胴部の変形もなく問題はなかった。結果を表1に示す。

【0063】

(実施例2~4)

ヒンダードフェノール化合物[1]の量を表1のように変更する以外は、実施例1と同様に行った。上記(5)記載の有底プリフォーム(PF)の目視による透明性は良好()で、連続成形による5000本目、10000本目のボトル胴部のヘイズとも良好であり、その他の評価も問題なかった。結果を表1に示す。

10

【0064】

(比較例1)

ヒンダードフェノール化合物[1]を添加しない以外は、実施例1と同様に行った。

上記(5)記載の有底プリフォーム(PF)の目視による透明性は良好()で、ボトル連続成形による5000本目のボトル胴部のヘイズは1.8%であった。しかし、10000本目のボトル胴部のヘイズは4.8%と悪く、問題であった。一つの金型あたり10000回以上ブロー成形金型を清掃することなく連続して、ポリエステル中空成形体を成形することは不可能であると示唆される結果であった。結果を表2に示す。

【0065】

20

(比較例2)

ヒンダードフェノール化合物[1]の量を表2のように変更する以外は、実施例1と同様に行った。

上記(5)記載の有底プリフォーム(PF)の目視による透明性は良好()で、ボトル連続成形による5000本目のボトル胴部のヘイズは1.8%であった。しかし、10000本目のボトル胴部のヘイズは4.1%と悪く、問題であった。一つの金型あたり10000回以上ブロー成形金型を清掃することなく連続して、ポリエステル中空成形体を成形することは不可能であると示唆される結果であった。結果を表2に示す。

【0066】

30

(比較例3)

固相重合温度を202℃に変更する以外は、実施例1と同様に行った。IVが0.78dL/g、環状三量体7200ppmのPET樹脂組成物を得た。

上記(5)記載の有底プリフォーム(PF)の目視による透明性はやや悪い()で、ボトル連続成形による5000本目のボトル胴部のヘイズは2.0%であった。しかし、10000本目のボトル胴部のヘイズは4.6%と悪く、問題であった。一つの金型あたり10000回以上ブロー成形金型を清掃することなく連続して、ポリエステル中空成形体を成形することは不可能であると示唆される結果であった。結果を表2に示す。

【0067】

(参考例1)

ヒンダードフェノール化合物[1]の代わりに、上記ヒンダードフェノール化合物[2]のエチレングリコール溶液をポリエステルの質量に対してヒンダードフェノール化合物で150ppm(ヒンダードフェノール構造単位で0.43当量/ton)になるように加える以外は、実施例1と同様に行った。

40

上記(5)記載の有底プリフォーム(PF)の目視による透明性はやや悪い()だったが、ボトル連続成形による5000本目のボトル胴部のヘイズは3.5%、10000本目のボトル胴部のヘイズは3.9%であった。結果を表2に示す。

【0068】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
触媒量	アンチモン (ppm)	280	280	280	280
ヒンダートフェノール構造単位 (当量/t on)		0.34	1.62	0.041	0.64
樹脂組成物 特性	固有粘度 (dL/g)	0.78	0.78	0.78	0.77
	環状三量体 (ppm)	4500	4000	3800	3900
	AA (ppm)	3.2	3.6	3.0	3.5
	ΔCT (ppm)	4100	4500	4800	4700
	TOD	0.04	0.03	0.06	0.04
ボトル 特性 5000本目	固有粘度 (dL/g)	0.78	0.78	0.76	0.77
	環状三量体 (ppm)	4900	4400	4100	4100
	AA (ppm)	9.2	8.6	9.6	9.0
	胴部ヘイズ (%)	1.8	2.0	2.1	1.9
	胴部の結晶化度 (%)	35	36	36	35
	漏れ	無し	無し	無し	無し
ボトル 特性 10000本目	胴部変形	○	○	○	○
	固有粘度 (dL/g)	0.78	0.78	0.76	0.77
	環状三量体 (ppm)	4900	4400	4100	4100
	AA (ppm)	9.2	8.6	9.6	9.0
	胴部ヘイズ (%)	2.0	2.1	2.7	2.1
	胴部の結晶化度 (%)	35	36	36	35
漏れ		無し	無し	無し	無し
胴部変形		○	○	○	○

【0069】

30

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	参考例1
触媒量	アンチモン (ppm)	280	280	280	280
ヒンダートフェノール構造単位 (当量/t on)		0	1.96	0.34	0.43
樹脂組成物 特性	固有粘度 (dL/g)	0.78	0.78	0.78	0.78
	環状三量体 (ppm)	4500	4200	7200	4600
	AA (ppm)	3.2	3.3	3.0	3.0
	ΔCT (ppm)	4300	4100	3100	4300
	TOD	0.20	0.06	0.04	0.04
ボトル 特性 5000本目	固有粘度 (dL/g)	0.75	0.78	0.77	0.77
	環状三量体 (ppm)	4800	4500	8000	4800
	AA (ppm)	10.1	9.5	9.8	9.6
	胴部ヘイズ (%)	1.8	1.8	2.0	3.5
	胴部の結晶化度 (%)	35	35	36	36
	漏れ	無し	無し	無し	無し
	胴部変形	○	○	○	○
ボトル 特性 10000本目	固有粘度 (dL/g)	0.75	0.78	0.77	0.77
	環状三量体 (ppm)	4800	4500	8000	4800
	AA (ppm)	10.1	9.5	9.8	9.6
	胴部ヘイズ (%)	4.8	4.1	4.6	3.9
	胴部の結晶化度 (%)	35	35	36	36
	漏れ	無し	無し	無し	無し
	胴部変形	○	△	○	○

【産業上の利用可能性】

30

【0070】

本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、溶融成形時の長時間連続成形性に優れ、透明性及び耐熱寸法安定性に優れたポリエステル成形体を効率よく生産することが可能なポリエステル樹脂組成物であり、さらに前記ポリエステル樹脂組成物から得られる成形体は、食品あるいは飲料用等の容器、包装材料、特に耐熱性容器として好適に用いられ、産業界に寄与すること大である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-327808(JP,A)
特開2003-327809(JP,A)
特開2007-138154(JP,A)
特開2004-190004(JP,A)
特開2002-293904(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08L 67/00 - 67/08
C08K 3/00 - 13/08
B29C 49/00 - 49/80