

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 8 月 1 日 (01.08.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/059178 A1

(51) 国際特許分類: C08G 63/86, B29C
55/12, B65D 1/00, C08J 5/00, D01F 6/62

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00562

(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 25 日 (25.01.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2001-16535 2001 年 1 月 25 日 (25.01.2001) JP
特願2001-297454 2001 年 9 月 27 日 (27.09.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤森 義啓 (FUJIMORI, Yoshihiro) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 藤岡 清利 (FUJIOKA, Kiyotoshi) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 抜井 正博 (NUKUI, Masahiro) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県

四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 矢次 豊 (YATSUGI, Yutaka) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 中道 一也 (NAKAMICHI, Kazuya) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 佐藤 昇 (SATO, Noboru) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 神戸 紀郎 (KANBE, Toshiro) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内 Mie (JP). 丹羽 博嗣 (NIWA, Hirotsugu) [JP/JP]; 〒510-0848 三重県四日市市東邦町1番地 シーエーシーズ株式会社内 Mie (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町3番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許

[続葉有]

(54) Title: POLYESTER RESIN, MOLDED ARTICLE THEREOF, AND PROCESS FOR PRODUCING POLYESTER RESIN

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂、それからなる成形品、及びポリエステル樹脂の製造方法

(57) Abstract: A polyester resin produced by subjecting a dicarboxylic acid ingredient consisting mainly of an aromatic dicarboxylic acid or an ester-forming derivative thereof and a diol ingredient consisting mainly of ethylene glycol to esterification or transesterification and then to polycondensation in the presence of at least an antimony compound and a phosphorus compound, characterized in that when the polyester resin in the form of granules having a number-average particle weight of 24 mg is immersed in 95°C water for 60 minutes, the amount of antimony released therefrom is 1 μg or smaller, in terms of antimony (Sb) atom amount, per g of the polyester resin.

(57) 要約:

芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応又はエステル交換反応を経て、少なくともアンチモン化合物と燐化合物の存在下に重縮合させることにより製造されたポリエステル樹脂であって、数平均粒重 24 mg の粒状体として 95℃ の熱水中に 60 分間浸漬させたときのアンチモンの溶出量が、アンチモン原子 (Sb) として、ポリエステル樹脂 1 g 当たり 1 μg 以下であることを特徴とするポリエステル樹脂。



WO 02/059178 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

ポリエステル樹脂、それからなる成形品、及びポリエステル樹脂の製造方法

技術分野

本発明は、アンチモン化合物の存在下に重縮合された、ボトル、フィルム、シート、繊維などの成形に用いられるポリエステル樹脂及びその製造方法に関する。更に詳しくは、重縮合後の後処理工程、ポリエステル繊維加工後の染色工程、及びポリエステル容器等として用いて内容物を充填する時等の、水や溶剤等との接触時におけるアンチモンの溶出量が抑制されたポリエステル樹脂に関する。

背景技術

従来より、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル樹脂は、機械的強度、化学的安定性、ガスバリア性、衛生性等に優れ、又、比較的安価で軽量であるために、容器やフィルム等の各種包装資材、或いは繊維等として広く用いられている。

このようなポリエステル樹脂は、主としてアンチモン化合物を重縮合触媒として製造されているが、樹脂中に残存したアンチモン化合物或いは金属アンチモンが、例えば、重縮合後の冷却等の水と接触する工程、或いは、繊維加工後の染色等の溶剤と接触する工程等において溶出して、環境汚染を引き起こす等の問題が懸念されている。又、容器等の包装用資材として、加熱殺菌充填等の熱水と接触する工程等において容器から溶出する可能性が懸念されており、重縮合触媒としてアンチモン化合物に代えてチタン化合物を用いるとか、或いはチタン化合物を併用する等により製造されたポリエステル樹脂が種々提案されている。しかしながら、ポリエステル樹脂の色調が低下するとか、アセトアルデヒドやジエチレングリコール等の副生により、ポリエステル樹脂中のこれら副性物量が増加するとか、或いはポリエステル樹脂からのアンチモンの溶出量を十分抑制できない、等の問題があった。

ところで、ポリエステル樹脂等を飲料用の中空容器として用いる場合、例えば、ミネラルウォーターや茶、ジュース等の非炭酸系の飲料用として、また炭酸系の飲料用として用

いられている。また、非炭酸系であると炭酸系であるとかかわらず、飲料の充填方法として、非加熱無菌充填法と加熱殺菌充填法がある。

従来のアンチモン化合物を触媒として得られるポリエステル樹脂は、結晶化速度が速く、透明性が劣る傾向があるため、特に非炭酸系の飲料用の中空容器として用いる場合には、透明性に優れたボトル等の容器を成形するために、ジエチレングリコール・イソフタル酸などを少量共重合し、及び通常樹脂の分子量（一般に固有粘度で代表される）を比較的高めに設定し、結晶化速度を適度に抑制するのが一般的である。しかし、共重合成分を含有しているため、成形時に配向結晶化が十分に進まず、十分な耐熱性・強度の成型品を効率的に得ることができないうえ、成形品とした場合に成形品に含有されるアセトアルデヒドなどの副生成物量が増加するという問題があり、またさらに分子量を高くした場合には樹脂の生産性及び成形時の生産性が悪化したり、アセトアルデヒドなどの副生成物量がさらに増加するという問題もあった。

また従来のアンチモン化合物を触媒として得られるポリエステル樹脂は、結晶化速度が速いため前記のように相当量のジエチレングリコールの共重合を行っているのが一般的である。これにより容器とした場合の透明性は改良されるが、特に炭酸飲料用の、内容飲料の内圧による応力が負荷された状態で流通されるボトルとして用いる場合には、環境温度、薬剤、溶剤等の外部要因によって亀裂が発生し易いという問題があった。

炭酸飲料用ボトルに耐環境応力亀裂性を付与すること等を意図して、例えば、多官能性化合物成分を共重合させる方法（例えば、特開平5-84808号公報等）、ボトルにアニール処理を施す方法（例えば、特開平6-297550号公報等）等が提案されている。しかし、これらの方法では、ボトル製造時の熱安定性やボトルとしての透明性、ボトルの生産性等の観点から必ずしも満足できるものではない。

また従来のアンチモン化合物を触媒として得られるポリエステル樹脂は、結晶化速度が速すぎ、これを成型して得たボトルを特に加熱殺菌充填用に用いる場合においては、ボトル成形時の予備成形体のブロー前の加熱処理による透明性の低下が著しいといった問題があることから、例えば、重縮合触媒として、アンチモン化合物に加えて、チタン化合物又はゲルマニウム化合物、更に、マグネシウム化合物及び燐化合物等を併用する方法等、重

縮合触媒面での提案が多数なされている。しかし本発明者等の検討によると、いずれも結晶化速度が遅くなる効果は認められるが、ボトル成形時の前記加熱処理に時間を要すると共に、口栓部の内側と外側間等に局所的な結晶化度の差を生じ、口栓部の寸法精度が安定しないという問題があることが判明した。

また従来のアンチモン化合物を触媒として得られるポリエステル樹脂は、結晶化速度が速すぎるため、ボトルを成形する際に、予備成形体の射出成形時において、成形温度を高温として熔融可塑化したのち、金型内に射出急冷して透明性を維持する必要があるが、成形温度が高温とせざるを得ない結果、成形後の樹脂中にアセトアルデヒドや環状低量体等の副生成物が生じ、そのアセトアルデヒドがボトルとしたときの内容物の風味に悪影響を与えたり、又、その環状低量体がブロー成形金型を汚染し、金型清掃のために生産性を大幅に低下させる等という問題があった。

また、前記のような各種問題点を解決するため、アンチモン使用量を低減したり、さらにチタン化合物又はゲルマニウム化合物、更に、マグネシウム化合物及び燐化合物等を併用するポリエステル樹脂の製造法が各種提案されているが、従来の方法では、いずれも、アンチモンの溶出量を十分に抑制することが困難である他、前記の他の各種問題点を十分に解決することができなかつたり、重合性が悪化して、ポリエステル樹脂の生産性が劣る等の問題点があった。

例えば、特開平 9-87374 では、ジカルボン酸成分とアルキレングリコール成分とからなる熱可塑性ポリエステル樹脂を製造するに際し、重縮合触媒としてアンチモン化合物とチタン化合物の混合物、及びアルカリ金属化合物とアルカリ土類金属化合物の中から選ばれた 1 種類以上の化合物を用いることを特徴とする熱可塑性ポリエステル樹脂の製造方法が開示されている。

特開 2000-128964 では、アンチモン化合物を触媒として製造される主たる繰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樹脂であって、この樹脂から 290℃ の温度で成形した 4mm 厚みの成形体のヘーズが 3.0% 以下であり、かつ 5mm 厚みの成形体のヘーズが 15.0% 以下であることを特徴とするポリエステル樹脂が開示されている。

特許 03081104 では、芳香族ジカルボン酸を主たる酸成分とし脂肪族グリコール

を主たるグリコール成分とするフィルム成形用ポリエステルであって、該ポリエステルの合成時使用した触媒による金属含有析出粒子の含有量が0.01重量%以下（ポリエステルに対し）であり、そして該触媒がチタン化合物またはチタン化合物とアンチモン化合物を含みかつこれらの金属元素量が特定範囲を満たすことを特徴とするポリエステルが開示されている。

特開2000-219726、特開2000-219730号、特開2000-226444号、特開2000-226445号、特開2000-226446号、特開2000-226500号では、Sb及びTiまたは／及びGeを触媒として含むポリエステルで、密度、及び密度上昇速度が特定範囲であるポリエステル樹脂等、が開示されている。

しかしながら、本発明者等の検討によればアンチモン溶出量は十分に抑制されないほか、ポリエステル樹脂の重合性・生産性が悪い。

本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたもので、アンチモン化合物の存在下に重縮合されたポリエステル樹脂であって、アンチモンの溶出量が抑制されたポリエステル樹脂及び、それらのポリエステル樹脂を重合性・生産性良好に得ることが出来るポリエステル樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、前記目的を達成すべくなされたものであって、即ち、本発明は、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応又はエステル交換反応を経て、少なくともアンチモン化合物と燐化合物の存在下に重縮合させることにより製造されたポリエステル樹脂であって、数平均粒重24mgの粒状体として95℃の熱水中に60分間浸漬させたときのアンチモンの溶出量が、アンチモン原子（Sb）として、ポリエステル樹脂1g当たり1μg以下であることを特徴とするポリエステル樹脂（以下、ポリエステル①と称する）

に関する。

かかる本発明によれば、アンチモンの溶出が抑制され、かつ色調も良好で副生物の生成の抑制されたポリエステル樹脂を提供できる。

本発明の好ましい態様の一つは、ポリエステル①であって、エチレングリコール成分が全グリコール成分の96モル%以上あり、ジエチレングリコール成分が全グリコール成分の2.5モル%以下であり、テレフタル酸成分が全酸成分の98.5モル%以上であり、固有粘度 IV が $0.65 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ 、降温結晶化温度 T_{c2} が $150 \sim 200^\circ\text{C}$ 、であるポリエステル樹脂（以下、ポリエステル②と称する）である。この態様によれば、特に共重合量が少なくかつ低い固有粘度であるにもかかわらず、結晶化速度が遅く、ボトル等の容器とした場合に、優れた透明性、耐熱性、強度を有する容器を、高い生産性で得ることが出来、特にミネラルウォーターや茶、ジュース等の、非炭酸系の飲料用の中空容器用に適している。

本発明の好ましい他の態様の一つは、ポリエステル①であって、エチレンテレフタレート単位を主たる繰返し構成単位とし、以下の（１）、（２）、及び（３）の特性を満足することを特徴とするポリエステル樹脂（以下、ポリエステル③と称する）である。

（１）成形体とした後の昇温結晶化温度（ T_{c1} ）が 155°C 以上で、降温結晶化温度（ T_{c2} ）が 180°C 以下であるか若しくは観測されないこと。

（２） 280°C での射出成形後の成形体におけるアセトアルデヒド含有量（ AA_s ；ppm）と、射出成形前のアセトアルデヒド含有量（ AA_0 ；ppm）との差（ $\Delta AA = AA_s - AA_0$ ）が 15 ppm 以下であること。

（３）厚み 1 mm の射出成形板を、直径 32 mm の円筒体外周に沿って固定した状態で、 25°C の 0.2 重量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬したときの環境応力破壊時間が 10 分以上であること。

この態様によれば、特に透明性、強度、内容飲料等の耐風味低下性、及び耐環境応力亀裂性が良好で、特に炭酸飲料用のボトル用に適している。

本発明の好ましい他の態様の一つは、ポリエステル②又は③であって、 $0.0001 \sim 1000 \text{ ppm}$ の量のポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂を含有し、成形体とした後の昇温結晶化温度（ T_{c1} ）が $155 \sim 165^\circ\text{C}$ で、降温結晶化温度（ T_{c2} ）が 180°C 以下であるか若しくは観測されないことを特徴とするポリエステル樹脂（以下、ポリエステル④と称する）である。この態様によれば、特に中空容器とした場合に、胴部の透明性が低下することなくその口栓部の結晶化速度が速く中空容器の生産性に優れ、かつ口栓部の

寸法安定性に優れ熱充填時の口栓部の変形が少ないという特徴を有し、非炭酸飲料であると炭酸飲料であるとかかわらず、加熱殺菌充填して用いる中空容器用に適している。

本発明の好ましい他の態様の一つは、ポリエステル①であって、270℃での射出成形後の成形体における5mm厚部分のヘーズが50%以下であることを特徴とするポリエステル樹脂（以下、ポリエステル⑤と称する）である。この態様によれば、成形温度を従来より低温としても透明性を損なわずに成形可能であるため、特に成形時のアセトアルデヒドの発生、及び成形時の金型汚染が抑制されると共に、透明性にも優れた成形体を得ることができ、非炭酸用、炭酸用、或いは非加熱無菌充填用、加熱殺菌充填用のいずれかにかかわらず、中空容器用に適している。

本発明の好ましい他の態様の一つは、ポリエステル①であって、樹脂内部の1μm以上の粒子数が20個/0.01mm³以下であることを特徴とするポリエステル樹脂（以下、ポリエステル⑥と称する）である。この態様によれば、特に樹脂内部の粒子数が非常に少なく、繊維やフィルムを成形する際に、粒子起因の糸切れ、フィルム破れ等がほとんど起こらず、またフィルムとした場合その表面に生じるフィッシュアイなどの突起がほとんどなく、繊維、フィルム用に適している。

更に、本発明の他の要旨は、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするジオール成分とを重縮合させることによるポリエステル樹脂の製造方法であって、重合触媒由来の各原子を、得られるポリエステル樹脂に対して下記濃度範囲で含有するように、触媒を反応系に添加することを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法

$$0 < T \leq 50 \text{ ppm}$$

$$10 \leq Sb \leq 250 \text{ ppm}$$

$$0.1 \leq P \leq 200 \text{ ppm}$$

$$6.0 \leq Sb/P \leq 30$$

（上式において、Tは樹脂中のチタン原子、ハフニウム原子及び、ジルコニウム原子からなる群から選択された少なくとも1種の金属原子の濃度の合計（ppm）、Sbは樹脂中のアンチモン原子濃度（ppm）、Pは樹脂中のリン原子濃度（ppm））

に存する。該発明によれば、アンチモンの溶出が抑制された本発明のポリエステル樹脂を

重合性・生産性良好に製造することが出来る。

図面の簡単な説明

図 1： 実施例において成型した物性評価用段付成型板の（a）は平面図、（b）は正面図である。

図 2： 本発明方法によりポリエステルを製造する装置の 1 例である。

符号の説明

- 1 スラリー調製槽
- 2 エステル化反応器（1 段目）
- 3 エステル化反応器（2 段目）
- 4 触媒供給管
- 5 エステル化反応生成物移送管
- 6 溶融重縮合反応器（1 段目）
- 7 溶融重縮合反応器（2 段目）
- 8 溶融重縮合反応器（3 段目）

発明を実施するための最良の形態

<樹脂の構成モノマー成分>

本発明におけるポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応又はエステル交換反応を経て、少なくともアンチモン化合物と燐化合物の存在下に重縮合させることにより製造されたものである。

本発明において、その芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、具体的には、例えば、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ジブロモイソフタル酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、フェニレンジオキシジカルボン酸、4，4'-ジフェニルジカルボン酸、4，4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4，4'-ジフェニルケトンジカルボン酸、4，4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4，4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2，6-ナフタレンジカルボン酸、並びに、テレフタル酸ジメチル

エステル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルエステル等の、これら芳香族ジカルボン酸の炭素数1～4程度のアルキルエステル、及びハロゲン化物等が挙げられ、中で、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、或いはそれらのアルキルエステルが好ましく、テレフタル酸が特に好ましい。

尚、前記芳香族ジカルボン酸及びそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸成分としては、例えば、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸、及び、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸、ドデカジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、並びに、これらの脂環式ジカルボン酸や脂肪族ジカルボン酸の炭素数1～4程度のアルキルエステル、及びハロゲン化物等が挙げられる。

又、エチレングリコール以外のジオール成分としては、例えば、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、ネオベンチルグリコール、2-エチルー2-ブチルー1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール等の脂肪族ジオール、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式ジオール、及び、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'-ヒドロキシフェニル)プロパン、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)スルホン酸等の芳香族ジオール、並びに、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物等が挙げられる。

更に、例えば、グリコール酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸、及び、ステアリルアルコール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、安息香酸、t-ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸等の単官能成分、トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペン

タエリスリトール等の三官能以上の多官能成分、等の一種又は二種以上が、共重合成分として用いられていてもよい。

本発明のポリエステル樹脂は、特にアンチモンの溶出量をさらに抑制する観点からは、前記芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を、ジカルボン酸成分の50モル%以上、好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、特に好ましくは99モル%以上を占めるジカルボン酸成分と、エチレングリコールをジオール成分の50モル%以上、好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上、特に好ましくは97モル%以上を占めるジオール成分とを、エステル化反応又はエステル交換反応を経て重縮合させることにより製造されたものである。尚、ポリエステル樹脂は、反応系内で副生したジエチレングリコールが共重合されていてもよく、共重合成分として系外から添加される分も含めたジエチレングリコールの含有量は5モル%以下であるのが好ましい。ジエチレングリコールの含有量が多いと、ポリエステル樹脂としてアンチモンの溶出量の抑制の程度が低下する傾向となるほか、樹脂としての熔融熱安定性、耐熱性、及び機械的強度等が低下する傾向となる。

＜アンチモン及びリン＞

本発明においては、その重縮合は少なくともアンチモン化合物と燐化合物の存在下になされたものであり、それに伴い本発明のポリエステル樹脂には少なくともアンチモン成分及び燐成分が含有される。

ここで、そのアンチモン化合物としては、具体的には、例えば、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、メトキシアンチモン、トリフェニルアンチモン、アンチモングリコレート等が挙げられ、中で、三酸化アンチモンが好ましい。

又、その燐化合物としては、具体的には、例えば、正燐酸、ポリ燐酸、及び、それらのエステル類、例えば、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリーn-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス（トリエチレングリコール）ホスフェート、エチルジエチルホスホアセテート、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、モノブチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフ

エート等、の5価の燐化合物、次亜燐酸、亜燐酸、及び、それらのエステル類、例えば、ジメチルホスファイト、ジエチルホスファイト、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリسدデシルホスファイト、トリスノニルデシルホスファイト、ジフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト等、並びに、それらのリチウム、ナトリウム、或いはカリウム等の金属塩類等、の3価の燐化合物等が挙げられる。

中で、さらにアンチモンの溶出量を抑制する観点からは、エチルアシッドホスフェート等の正燐酸エステル類等の5価の燐化合物、次亜燐酸、亜燐酸、及び、ジエチルホスファイト、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト等の亜燐酸エステル類等の3価の燐化合物が好ましく、亜燐酸、及び亜燐酸エステル類等の3価の燐化合物が特に好ましい。

本発明において、前記アンチモン化合物、及び前記燐化合物の重縮合時の各使用量、及びそれに伴うポリエステル樹脂における各含有量は、さらにアンチモンの溶出量を抑制する観点からは、ポリエステル樹脂中のアンチモン成分のアンチモン原子(Sb)としての含有量が、10～250重量ppmであるのが好ましく、30～150重量ppmであるのが更に好ましく、50～110重量ppmであるのが特に好ましい。アンチモン原子としての含有量が前記範囲未満では、重合性が不足して生産性の低下を招くと共に、色調も低下し、副生成物も増加する傾向となり、一方、前記範囲超過では、溶出量を抑制することが困難な傾向となる。

又、ポリエステル樹脂中の燐成分の燐原子(P)としての含有量は、さらにアンチモンの溶出量を抑制する観点からは、0.1～20重量ppmと、比較的少なめであるのが好ましく、1.0～15重量ppmであるのが更に好ましく、2.0～10重量ppmであるのが特に好ましい。燐原子としての含有量が前記範囲未満では、色調が低下し、副生成物も増加する傾向となり、一方、前記範囲超過では、溶出量を抑制することが困難な傾向となる。

又、ポリエステル樹脂中のアンチモン成分のアンチモン原子(Sb)としての含有量(重量ppm)と燐成分の燐原子(P)としての含有量(重量ppm)との比(Sb/P)が、アンチモンの溶出量を抑制する観点からは、6.0～30であるのが好ましく、

8～20であるのが更に好ましく、9～15であるのが特に好ましい。アンチモン原子としての含有量と隣原子としての含有量との比が前記範囲未満では、重縮合性が不足して生産性の低下を招くと共に、色調も低下し、副生成物も増加する傾向となり、一方、前記範囲超過では、溶出量を抑制することが困難な傾向となる。

<その他の構成元素成分>

又、本発明のポリエステル樹脂は、さらにアンチモンの溶出量を抑制する観点からは、重縮合は、周期表第1A族、同第IIA族、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、鉄、及びコバルトからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素の化合物の共存下になされたものであるのが好ましく、それに伴い本発明のポリエステル樹脂には、その周期表第1A族、同第IIA族、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、鉄、及びコバルトからなる群から選択された少なくとも1種の金属元素成分が含有されるのが好ましい。

そして、本発明において、さらにアンチモンの溶出量を抑制する観点からは、これらの金属化合物の重縮合時の合計使用量、及びそれに伴うポリエステル樹脂における合計含有量は、ポリエステル樹脂中のそれらの金属元素成分の金属原子(M)としての合計含有量が0.1～100重量ppmであるのが好ましく、更に好ましくは1～30重量ppmである。

前記の共存金属化合物としては、例えば、周期表第1A族のリチウム、ナトリウム、カリウム等、同第IIA族のベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等、及び、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、鉄、及びコバルトの、酸化物、水酸化物、アルコキシド、カルボン酸塩、炭酸塩、稼酸塩、及びハロゲン化物等が挙げられる。

これらの共存金属化合物の中で、本発明においては、さらにアンチモンの溶出量を抑制する観点からは、周期表第1A族、同第IIA族の金属化合物、就中、マグネシウム化合物が好ましく、そのマグネシウム化合物としては、具体的には、例えば、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム等が挙げられ、中で、酢酸マグネシウムが好ましい。

又、マグネシウム化合物の重縮合時の使用量、及びそれに伴うポリエステル樹脂における含有量は、さらにアンチモンの溶出量を抑制する観点からは、ポリエステル樹脂中のマグネシウム成分のマグネシウム原子 (Mg) としての含有量が、0.1 ~ 30 重量 ppm であるのが好ましく、1.0 ~ 20 重量 ppm であるのが更に好ましく、3.0 ~ 15 重量 ppm であるのが特に好ましい。マグネシウム原子としての含有量が前記範囲未満では溶出量を抑制することが困難な傾向となり、一方、前記範囲超過では、色調が低下し、副生成物も増加する傾向となる。

又、共存金属化合物がマグネシウム化合物である場合、さらにアンチモンの溶出量を抑制する観点からは、ポリエステル樹脂中のマグネシウム成分のマグネシウム原子 (Mg) としての含有量 (重量 ppm) と磷成分の磷原子 (P) としての含有量 (重量 ppm) との比 (Mg/P) が、1.1 ~ 3.0 であるのが好ましく、1.3 ~ 2.5 重量 ppm であるのが更に好ましく、1.5 ~ 2.0 であるのが特に好ましい。マグネシウム原子としての含有量と磷原子としての含有量との比が前記範囲未満では、溶出量を抑制することが困難な傾向となり、一方、前記範囲超過では、色調が低下し、副生成物も増加する傾向となる。

又、さらにアンチモンの溶出量を抑制する観点からは、これらの共存金属化合物の中でチタン化合物も好ましく、特に周期表第 1A 族、同第 IIA 族の金属化合物、就中、同第 IIA 族の前記マグネシウム化合物との併用が好ましく、そのチタン化合物としては、具体的には、例えば、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトラ-*i*-プロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネートテトラマー、テトラ-*t*-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネート、酢酸チタン、蓚酸チタン、チタンアセチルアセトナート、蓚酸チタンカリウム、蓚酸チタンナトリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸-水酸化アルミニウム混合物、塩化チタン、塩化チタン-塩化アルミニウム混合物、臭化チタン、フッ化チタン、六フッ化チタン酸カリウム、六フッ化チタン酸コバルト、六フッ化チタン酸マンガン、六フッ化チタン酸アンモニウム、チタンアセチルアセトナート等が挙げられ、中で、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトラ-*i*-プロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、蓚酸チタン、蓚酸チタンカリウムが好ましい。

又、チタン化合物の重縮合時の使用量、及びそれに伴うポリエステル樹脂における含有量は、さらにアンチモンの溶出量を抑制する観点からは、ポリエステル樹脂中のチタン成分のチタン原子 (Ti) としての含有量が、0.25～10重量ppmであるのが好ましく、0.75～5.0重量ppmであるのが更に好ましく、1.5～4.0重量ppmであるのが特に好ましい。チタン原子としての含有量が前記範囲未満では、溶出量の抑制の程度が低下する傾向となり、一方、前記範囲超過では、色調が低下し、副生成物も増加する傾向となる。

尚、その他の共存金属化合物としては、代表的には、例えば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等の周期表第1A族の金属の化合物、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酢酸カルシウム、炭酸カルシウム等の周期表第IIA族の金属の化合物、酢酸亜鉛、安息香酸亜鉛、亜鉛メトキサイド、亜鉛アセチルアセトナート、塩化亜鉛等の亜鉛化合物、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、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラブトキシド、蔞酸ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物、酸化マンガン、水酸化マンガン、マンガンメトキサイド、酢酸マンガン、安息香酸マンガン、マンガンアセチルアセトナート、塩化マンガン等のマンガン化合物、蟻酸コバルト、酢酸コバルト、ステアリン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、安息香酸コバルト、コバルトアセチルアセトナート、炭酸コバルト、蔞酸コバルト、塩化コバルト、臭化コバルト等のコバルト化合物等が挙げられる。

<ポリエステル樹脂物性>

本発明のポリエステル樹脂は、数平均粒重24mgの粒状体として95℃の熱水中に60分間浸漬させたときのアンチモンの溶出量が、アンチモン原子 (Sb) として、ポリエステル樹脂1g当たり1μg以下であるものであり、0.5μg以下であるのが好ましく、0.2μg以下であるのが更に好ましく、0.1μg以下であるのが特に好ましい。

尚、ここで、アンチモン原子 (Sb) としての溶出量は、数平均粒重24mgとしたポリエステル樹脂粒状体50gを、120℃で10時間加熱して結晶化させた後、95℃の熱水150g中に60分間浸漬し、そのとき水中に抽出されたアンチモンを、アンチモン原子濃度C (ppb) として誘導結合プラズマ質量分析法により測定し、下記式により、ポリエステル樹脂1g当たりのアンチモン原子としての溶出量D (μg) を算出したもの

である。

$$D(\mu g) = (C/10^9) \times (150/50) \times 10^6$$

又、本発明のポリエステル樹脂は、ボトル等として用いたときの内容飲食品の耐風味低下性等の面から、280℃での射出成形後の成形体におけるアセトアルデヒド含有量（ AA_s ；ppm）と、射出成形前のアセトアルデヒド含有量（ AA_0 ；ppm）との差（ $\Delta AA = AA_s - AA_0$ ）が20ppm以下であるのが好ましく、15ppm以下であるのが更に好ましい。

さらにアンチモン溶出量を抑制する観点から、本発明のポリエステル樹脂は、固有粘度 $[\eta]$ （但しフェノール／テトラクロロエタン（重量比1／1）の混合溶媒の溶液で30℃で測定した値）として、熔融重縮合樹脂では、通常0.35～0.75dl/gであり、固相重縮合樹脂では、0.70～1.0dl/gであるのが好ましく、0.70～0.90dl/gであるのがより好ましく、0.70～0.80dl/gであるのが特に好ましい。又、色調としては、JIS Z 8730の参考1に記載されるLab表色系におけるハンターの色差式の色座標bが、3以下であるのが好ましく、-5～2であるのが特に好ましい。又、アセトアルデヒド含有量としては、5ppm以下であるのが好ましく、3ppm以下であるのが特に好ましい。

又、本発明において、ポリエステル樹脂には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、帯電防止剤、滑剤、ブロッキング防止剤、防曇剤、核剤、可塑剤、着色剤、充填材等が含有されていてもよい。

更に、本発明のポリエステル樹脂は、270℃で射出成形した成形体の厚さ5mmにおけるヘーズが50%以下であり（前記ポリエステル⑤）、30%以下であるのが好ましく、20%以下であるのが更に好ましく、10%以下であるのが特に好ましい。このヘーズが前記範囲超過では、低温で成形してボトル等とした場合の透明性が劣ることから、高温で成形せざるを得なくなるため、成形時のアセトアルデヒドの発生や金型の汚染を十分に抑制できないこととなる。

又、本発明のポリエステル樹脂は、270℃での射出成形後の成形体における樹脂のアセトアルデヒド含有量（ AA_s ；ppm）と、射出成形前の樹脂のアセトアルデヒド含有量（ AA_0 ；ppm）との差（ $\Delta AA = AA_s - AA_0$ ）が15ppm以下であるのが好まし

く、13 ppm以下であるのが更に好ましく、10 ppm以下であるのが特に好ましい。この $\Delta A A$ の値が前記範囲超過では、ボトル等の成形体として飲食品用容器に用いたときに内容飲食品の風味を損なう等の問題が生じ易い傾向となる。

又、本発明のポリエステル樹脂は、270℃での射出成形後の成形体における樹脂の環状三量体含有量($C T_s$ ；重量%)と、射出成形前の樹脂の環状三量体含有量($C T_0$ ；重量%)との差($\Delta C T = C T_s - C T_0$)が0.05重量%以下であるのが好ましく、0.03重量%以下であるのが更に好ましく、0.01重量%以下であるのが特に好ましい。この $\Delta C T$ の値が前記範囲超過では、ボトル等の成形時に金型汚染が生じ易い傾向となる。

<製造法>

本発明のポリエステル樹脂は、前記芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化又はエステル交換反応を経て、少なくとも前記アンチモン化合物と前記リン化合物の存在下、好ましくは前記金属化合物、就中、マグネシウム化合物、及び／又は、チタン化合物の共存下に重縮合させることにより製造されるが、基本的には、ポリエステル樹脂の慣用の製造方法による。即ち、前記芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、必要に応じて用いられる共重合成分等と共に、スラリー調製槽に投入して攪拌下に混合して原料スラリーとなし、エステル化反応槽で常圧～加圧下、加熱下で、エステル化反応させ、或いは、エステル交換触媒の存在下にエステル交換反応させた後、得られたエステル化反応生成物或いはエステル交換反応生成物としてのポリエステル低分子量体を重縮合槽に移送し、前記化合物の存在下に、常圧から漸次減圧としての減圧下、加熱下で、熔融重縮合させることにより製造される。

本発明のポリエステル樹脂を得ることが出来る製造方法としては、アンチモン、リン等の原子を、得られるポリエステル樹脂に対して特定範囲、特定量比で添加することが挙げられ、よって本発明は、そのようなポリエステル樹脂の製造方法にも関する。

すなわち、本発明のポリエステル樹脂を製造するための好適な方法としては、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするジオール成分とを重縮合させることによるポリエステル樹脂

の製造方法であって、重合触媒由来の各原子を得られるポリエステル樹脂に対して、下記濃度範囲で含有するように、触媒を反応系に添加することを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法があげられる。

$$0 < T \leq 50 \text{ ppm}$$

$$10 \leq Sb \leq 250 \text{ ppm}$$

$$0.1 \leq P \leq 200 \text{ ppm}$$

$$6.0 \leq Sb/P \leq 30$$

(上式において、Tは樹脂中のチタン原子、ハフニウム原子及びジルコニウム原子から選ばれる少なくとも1種の原子または複数の濃度の合計 (ppm)、Sbは樹脂中のアンチモン原子濃度 (ppm)、Pは樹脂中のリン原子濃度 (ppm))

更に、該製造方法における、ジカルボン酸成分、ジオール成分、T、Sb、Pなどの好ましい範囲は、本発明のポリエステル樹脂の成分について前述されるものである。

また、上記本発明のポリエステル樹脂の製造方法は、好ましくは、上記重合触媒に加えて、更に下記の重合触媒を、得られるポリエステル樹脂に対して、下記濃度範囲で含有するように触媒を反応系に添加する。

$$0.1 \leq M \leq 200 \text{ ppm}$$

$$1.1 \leq M/P \leq 15$$

(Mは樹脂中のIA族金属原子、IIA族金属原子、マンガン原子、鉄原子及び、コバルト原子からなる群から選ばれた少なくとも1種の金属原子の合計の含有量 (ppm))

該製造方法における、M、Pなどの好ましい範囲は、本発明のポリエステル樹脂の成分について前述されるものである。

さらに好ましくは、エステル化率が90%未満の段階において、エステル化反応物を含む反応混合物に燐化合物を添加し、エステル化率が90%以上に達した後、IA族元素化合物、IIA族化合物、マンガン化合物、鉄化合物及び、コバルト化合物の中から選ばれる少なくとも一種の金属原子の化合物を添加し、しかる後に、チタン化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、ガリウム化合物、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の化合物を添加する。

上記における、好ましい化合物や、その添加順序の詳細については、後述の本発明の

リエステル樹脂の好ましい態様ごとに、発明の開示の欄に記載されるものである。

尚、エステル交換反応の場合はエステル交換触媒を用いる必要があり、そのエステル交換触媒を多量に用いる必要があることから、本発明においてはエステル化反応を経て製造されたものであるのが好ましい。

ここで、エステル化反応による場合、原料スラリーの調製は、芳香族ジカルボン酸を主成分とするシカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分、及び必要に応じて用いられる共重合成分等とを、ジカルボン酸成分に対するジオール成分のモル比を、好ましくは1.02～2.0、更に好ましくは1.03～1.7の範囲として混合することによりなされる。同モル比が前記範囲未満ではエステル化反応性が低下することとなり、一方、前記範囲超過ではジエチレングリコールの生成量が増加することとなる。

又、エステル化反応は、通常、複数のエステル化反応槽を直列に接続した多段反応装置を用いて、エチレングリコールの還流下、且つ、反応で生成する水と余剰のエチレングリコールを系外に除去しながら、エステル化率（原料ジカルボン酸成分の全カルボキシル基のうちジオール成分と反応してエステル化したものの割合）が、通常90%以上、好ましくは93%以上に達するまで行われる。又、得られるエステル化反応生成物としてのポリエステル低分子量体の数平均分子量は500～5,000であるのが好ましい。

エステル化反応における反応条件としては、第1段目のエステル化反応槽における反応温度を、通常240～270℃、好ましくは245～265℃、大気圧に対する相対圧力を、通常5～300kPa（0.05～3kg/cm²G）、好ましくは10～200kPa（0.1～2kg/cm²G）とし、最終段における反応温度を、通常250～280℃、好ましくは255～275℃、大気圧に対する相対圧力を、通常0～150kPa（0～1.5kg/cm²G）、好ましくは0～130kPa（0～1.3kg/cm²G）とする。尚、単数のエステル化反応槽で反応を行う場合には、前記最終段における反応条件が採られる。

尚、エステル化反応において、例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ベンジルジメチルアミン等の第三級アミン、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等の水酸化第四級アンモニウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム等の塩基性化合物等

を少量添加しておくことにより、エチレングリコールからのジエチレングリコールの副生を抑制することができる。

又、熔融重縮合は、通常、複数の熔融重縮合槽を直列に接続した多段反応装置を用いて、減圧下に、生成するエチレングリコールを系外に留出させながら行われる。反応装置としては、例えば、第1段目が攪拌翼を備えた完全混合型の反応器であり、第2段及び第3段目が攪拌翼を備えた横型プラグフロー型の反応器からなるものが用いられる。

熔融重縮合における反応条件としては、第1段目の重縮合槽における反応温度を、通常250～290℃、好ましくは260～280℃、絶対圧力を、通常65～1.3kPa（500～10Torr）、好ましくは26～2kPa（200～15Torr）とし、最終段における反応温度を、通常265～300℃、好ましくは270～295℃、絶対圧力を、通常1.3～0.013kPa（10～0.1Torr）、好ましくは0.65～0.065kPa（5～0.5Torr）とする。中間段における反応条件としては、それらの中間の条件が選択され、例えば、3段反応装置においては、第2段における反応温度を、通常265～295℃、好ましくは270～285℃、絶対圧力を、通常6.5～0.13kPa（50～1Torr）、好ましくは4～0.26kPa（30～2Torr）とする。

尚、重縮合における前記アンチモン化合物、前記燐化合物、及び前記共存金属化合物等の反応系への添加は、原料のジカルボン酸成分とジオール成分等のスラリー調製工程、エステル化反応工程の任意の段階、又は、熔融重縮合工程の初期の段階のいずれであってもよいが、十分な重合活性を得た上で、得られるポリエステル樹脂におけるアンチモンの溶出量をさらに抑制し、アセトアルデヒド等の副生成物を低減化する効果を有効に発現させるためには、前記燐化合物は、スラリー調製槽又は第1段目のエステル化反応槽に添加するのが好ましく、スラリー調製槽に添加するのが特に好ましい。又、前記アンチモン化合物、及び前記共存金属化合物は、エステル化反応工程においてエステル化率90%以上のエステル化反応生成物、具体的には、例えば、多段反応装置における最終段のエステル化反応槽、又は、エステル化反応生成物を熔融重縮合工程に移送する段階、に添加するのが好ましく、前記アンチモン化合物、及び、前記共存金属化合物の中の周期表第1A族、同第IIA族の金属化合物は、前記共存金属化合物の中の亜鉛、アルミニウム、ガリウム、

ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム等の化合物よりも前に添加するのが特に好ましい。

前記溶融重縮合により得られた樹脂は、通常、重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷しながら若しくは水冷後、カッターで切断されてペレット状、チップ状等の粒状体とされるが、更に、この溶融重縮合後の粒状体を、例えば、窒素、二酸化炭素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、大気圧に対する相対圧力として、通常 100 kPa ($1\text{ kg/cm}^2\text{ G}$) 以下、好ましくは 20 kPa ($0.2\text{ kg/cm}^2\text{ G}$) 以下の加圧下、或いは、絶対圧力として、通常 $6.5\sim 0.013\text{ kPa}$ ($50\sim 0.1\text{ Torr}$)、好ましくは $1.3\sim 0.065\text{ kPa}$ ($10\sim 0.5\text{ Torr}$) の減圧下で、通常 $190\sim 230^\circ\text{C}$ 、好ましくは $195\sim 225^\circ\text{C}$ の温度で加熱することにより、固相重縮合される。この固相重縮合により、更に高重合度化させ得ると共に、アセトアルデヒド等の副生物を低減化することもできる。

その際、固相重縮合に先立って、不活性ガス雰囲気下、又は、水蒸気雰囲気下或いは水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で、通常 $120\sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $130\sim 190^\circ\text{C}$ で加熱することにより、樹脂粒状体表面を結晶化させることが好ましい。

又、更に、前述の如き溶融重縮合又は固相重縮合により得られた樹脂を、通常、 40°C 以上の温水に 10 分以上浸漬させる水処理、或いは、 60°C 以上の水蒸気又は水蒸気含有ガスに 30 分以上接触させる水蒸気処理等の処理を施すとか、又は、有機溶剤による処理、或いは、各種鉱酸、有機酸、リン酸等の酸性水溶液による処理、或いは、第 I A 族金属、第 I I A 族金属、アミン等のアルカリ性水溶液若しくは有機溶剤溶液による処理を施すことにより、重縮合に用いた触媒を失活させることもできる。

<ポリエステル樹脂の使用>

本発明のポリエステル樹脂は、常法に従い例えば、射出成形によってプリフォームに成形された後、延伸ブロー成形することによって、或いは、押出成形によって成形されたパリソンをブロー成形することによって、ボトル等に成形され、又、押出成形によってシートに成形された後、熱成形することによってトレイや容器等に成形され、或いは、該シートを二軸延伸してフィルム等とされ、又、繊維状に成形されて各種繊維加工体とされる。

[非炭酸ボトル用としての好ましい態様]

本発明のポリエステル樹脂は、特にミネラルウォーターや茶、ジュース等の、非炭酸系の飲料用の中空容器用とした場合に、アンチモンの溶出量を抑制しながら、優れた透明性、耐熱性、強度を有する容器を、従来より高い生産性で得るという目的において、前記ポリエステル②であることが好ましいが、かかる態様につき、以下に詳述する。

＜樹脂の構成モノマー成分＞

ポリエスル樹脂中のエチレングリコール成分が、同樹脂中の全グリコール成分の 96 モル％以上であることが好ましく、より好ましくは 97.5 モル％以上であり、同樹脂中のジエチレングリコール成分が全グリコール成分の 2.5 モル％以下であることが好ましく、テレフタル酸成分が全酸成分の 98.5 モル％以上であることが好ましく、より好ましくは 99.0 モル％以上である。ジエチレングリコール成分については、反応系内で副生したジエチレングリコールが共重合されていてよく、共重合成分として系外から添加される分も含めたジオキシテレフタレート成分の含有量が、全グリコール成分の 2.5 モル％以下であることが好ましく、より好ましくは 1.0 モル％以上 2.5 モル％以下、さらに好ましくは 1.8 モル％以上 2.3 モル％以下である。共重合成分の量が前記範囲より多いと、十分な耐熱性・強度の成型品を効率的に得ることができない傾向があり、又、樹脂中のアセトアルデヒド等の副生成物が増えたり、成形時の熱安定性が悪化したり、成型体とした場合の成型体におけるアセトアルデヒド含量が増えたりする傾向がある。また、共重合成分の量が前記範囲より少ないと、成型品とした場合の透明性が悪化する傾向がある。

＜アンチモン及びリン＞

アンチモン化合物の使用量はポリエステル樹脂の理論収量に対して、アンチモン原子 (Sb) として、10～250 ppm の含有量となる量とするのが好ましく、より好ましくは 30～180 ppm、さらに好ましくは 60～120 ppm、特に好ましくは 80～100 ppm である。アンチモン原子の量が少ないと重合性が不足して生産性が悪く、色調も悪化し、またアセトアルデヒド等の副生成物量も増加する傾向にある。アンチモン原子の量が多いと、成型品とした場合の透明性が悪化するほか、アセトアルデヒド等の副生成物量が増加したり、色調が悪化したりする傾向にある。

また得られるポリエステル樹脂に対するリン原子の含有量は前記と同じであるが、非炭酸ボトル用としてはより好ましくは 14 ppm 以下であり、時に好ましくは 5～10 ppm

である。

リン原子の量が多いと、成形品とした場合の耐熱性が悪化する傾向がある。

また得られるポリエステル樹脂に対するアンチモン原子 S b (p p m) とリン原子の含有量 P (p p m) の比率は、前記と同じである。S b / P の範囲が前記の範囲であることにより、重合速度、色調、アセトアルデヒド等の副生成物量、成形品とした場合の耐熱性、透明性などのバランスが良好である効果も有する。

<その他の構成元素成分>

また、重縮合は、アンチモン化合物及びリン化合物以外に、水素を除く周期表 I A 族元素化合物、I I A 族元素化合物、マンガン化合物、鉄化合物、コバルト化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、ガリウム化合物、ゲルマニウム化合物、のいずれか 1 種または複数種の金属元素の化合物の存在下行われるのが好ましく、本発明の樹脂は、これらに由来する金属 (M) を含有するのが好ましい。

これらの金属元素の化合物は重合速度の向上効果や得られるポリエステルの色調の改良、アセトアルデヒド等の副生成物量の低減などの効果があるが、あまり多く存在すると、かえって色調やアセトアルデヒド等の副生成物や、成形品とした場合の耐熱性に悪影響を与える。

よって、これらの金属化合物のポリエステル樹脂に対する含有量は、好ましくは 0.1 ~ 100 p p m であり、マグネシウム化合物を使用する場合には、マグネシウム原子含有量のリン原子含有量に対する重量比は、好ましくは 1.1 以上 3.0 以下、より好ましくは 1.5 以上 2.0 以下である。またその含有量は、マグネシウム原子として、得られるポリエステル樹脂に対して好ましくは 3 ~ 25 p p m、より好ましくは 8 ~ 18 p p m である。

またチタン化合物を使用する場合のその含有量は、得られるポリエステル樹脂に対して好ましくはチタン元素として 0.25 ~ 10 p p m、さらに好ましくは 0.75 ~ 4 p p m である。

<ポリエステル②の物性>

また固有粘度 I V は、0.65 ~ 0.90 (d l / g) であり、好ましくは 0.70 ~

0.80 dl/g である。固有粘度が低いとボトルなどの成型品とした場合の強度や透明性が悪化し、固有粘度が高いと十分な耐熱性・強度の成型品を効率的に得ることができなくなるほか、樹脂の生産性、成形時の生産性・成形体におけるアセトアルデヒドなどの副生成物量が増加する。

また樹脂の降温結晶化温度 T_c は、150～200℃であり、好ましくは160～190℃である。この場合、降温結晶化温度とは樹脂を射出成形して、図1に示される形状の、縦50mm、横100mmで、横方向に6mmから3.5mmまで段差0.5mmの6段階の厚みを有する段付成形板とし、成形板における厚み3.5mm部の先端部分（図1におけるA部）を、示差走査熱量計を用いて、窒素気流下、20℃から285℃まで20℃/分の速度で昇温させ、285℃で5分間熔融状態を保持した後、10℃/分の速度で20℃まで降温させた場合に、その途中で観察される結晶化ピーク温度である（詳細は後記）。

降温結晶化温度が前記範囲より高いと、成型品とした場合の透明性が不良となり、前記範囲より低いと、成形時の離型性が悪化する傾向にある。

また樹脂のアセトアルデヒド含有量は、通常10ppm以下、好ましくは3ppm以下であり、より好ましくは2ppm以下、さらに好ましくは1ppm以下である。アセトアルデヒド含量が高いと、飲料用ボトル等とした場合、その内容物の風味が悪化する傾向がある。

また樹脂のカルボン酸末端量は、通常1～50当量/樹脂トン、好ましくは1～40当量/樹脂トンである。カルボン酸末端量が多いと、成形時の熱安定性が悪化し、成型品とした場合のアセトアルデヒド等の副生成物の量が増大する傾向がある。尚、カルボン酸末端量は、後述の実施例中、ポリエステル②に関する例に於いて記載した方法で測定される。

また、樹脂のハンターの色差式における色座標b値は、4以下であるのが好ましく、2以下であるのがより好ましい。色座標b値が前記範囲超過では、黄色味を帯びていて、ボトル等の成型品の美観を損ねることとなる。

<製造法>

以上のような態様の、非炭酸系の飲料用の中空容器用とした場合に、アンチモンの溶出量を抑制しながら、優れた透明性、耐熱性、強度を有する容器を、従来より高い生産性で

得ることができる、ポリエステル樹脂の製造方法としては、前記のアンチモンの溶出量を抑制するポリエステルの製造方法に加えて、特に以下の態様であることが好ましい。

まず、本態様のポリエステル樹脂は、従来公知の方法に準じて、原料スラリー調製、エステル化法またはエステル交換法及び熔融重合による方法で製造することができるが、テレフタル酸エステルを原料としてエステル交換反応を行う場合には、通常はチタン化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、マンガン化合物などの、エステル交換触媒が必要であるが、必要とされるエステル交換触媒の量が、本発明のポリエステル樹脂を得るには多すぎる場合があるため、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸を用いてエステル化するのが好ましい。

エステル化反応は、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分だけで行うこともできるが、種々の添加物の存在下に行うこともできる。例えば重縮合の触媒であるアンチモン化合物や、ポリエステル樹脂中に含有させる水素を除くⅠＡ族元素化合物、ⅡＡ族元素化合物、燐化合物などを、エステル化反応工程に添加することもできる。また、前記製法と同様塩基性化合物を少量添加して実施するのが好ましい。

燐化合物は、好ましくはエステル化率 90 % 未満の段階でエステル化反応物に混合される。例えば多段反応装置を用いる場合には、スラリー調製槽またはエステル化第 1 段目に添加され、スラリー調製槽に添加されることが好ましい。水素を除くにⅠＡ族元素化合物及び／またはⅡＡ族元素化合物は、好ましくはエステル化率 90 % 以上の段階でエステル化物に添加される。例えば多段反応装置を用いる場合には、エステル化第 2 段目に添加される。

その理由は必ずしも明確でないが、この添加順序であることにより、ジエチレングリコール単位の副生量が抑制されるほか、固体異物の析出が抑制されたり、重合性が良好になったり、熱分解反応が抑制されて、得られる樹脂においてカルボン酸末端数や、アセトアルデヒド等の副反応生成物量を低く抑えることができる。

アンチモン化合物は、エステル化率 90 % 以上の反応物に対して添加されることが好ましく、具体的には当該エステル化率に達するエステル化工程後期か、またはエステル化工程から熔融重縮合反応工程へ供給される移送中のエステル化反応生成物中に供給され、エステル化工程から熔融重縮合反応工程へ供給される移送中のエステル化反応生成物中に供

給されることが好ましい。この位置に添加することにより、ジエチレングリコール単位の副生量が抑制されるほか、固体異物の析出が抑制されたり、重合性が良好になったり、熱分解反応が抑制されて、得られる樹脂においてカルボン酸末端数や、アセトアルデヒド等の副反応生成物量を低く抑えることができる。

チタン化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、ガリウム化合物、ゲルマニウム化合物は、エステル化工程か、または熔融重縮合反応工程へ供給されるエステル化反応生成物中に供給することが好ましく、エステル化反応後期のエステル化率90%以上の反応物に対して添加されることがより好ましく、水素を除くⅠA族元素化合物及び／またはⅡA族元素化合物の添加よりも後の工程で添加されることが好ましい。具体的には当該エステル化率に達するエステル化工程後期か、またはエステル化工程から熔融重縮合反応工程へ供給される移送中のエステル化反応生成物中に供給され、エステル化工程から熔融重縮合反応工程へ供給される移送中のエステル化反応生成物中に供給されることが好ましい。この位置に添加することにより、ジエチレングリコール単位の副生量が抑制されるほか、固体異物の析出が抑制されたり、重合性が良好になったり、熱分解反応が抑制されて、得られる樹脂においてカルボン酸末端数や、アセトアルデヒド等の副反応生成物量を低く抑えることができる。

以上のような各触媒成分の添加位置が好ましい理由は不明であるが、基本的には、酸触媒であるアンチモン化合物及びチタン化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、ガリウム化合物、ゲルマニウム化合物は、ジエチレングリコール単位の副生量を増加させるので、なるべく重縮合工程に入る直前に添加するのが好ましく、塩基触媒である水素を除くⅠA族元素化合物及び／またはⅡA族元素化合物は、ジエチレングリコール単位の副生量を抑制するので、初期の段階で添加するのが好ましいが、あまり初期の段階で添加すると、固体異物の析出や熱分解反応、アセトアルデヒド等の他の副反応の原因となるので、エステル化率90%以上の段階で添加するのが好ましいと考えられる。燐化合物は、上記各種触媒の緩衝剤として最初に添加することにより、触媒作用の急激な発現を抑制し、全体として製造上反応を制御しやすく、また得られるポリエステルにおいても熱安定性やアセトアルデヒド含量などが低下すると考えられる。

<ポリエステル樹脂の使用>

このようにして得られるポリエステル樹脂は、特に、非炭酸系の飲料用の中空容器用とした場合に、アンチモンの溶出量を抑制しながら、優れた透明性、耐熱性、強度を有する容器を、従来より高い生産性で得ることができる。具体的には、射出成形により有底管状の予備成形体とし、次いでこれを延伸ブロー成形して、飲料用ボトルの製造に用いるのが好ましい。射出成形の温度条件は、金型温度は $0 \sim 30^{\circ}\text{C}$ であり、樹脂温度は融点 $\sim 350^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは融点 $+10^{\circ}\text{C} \sim 320^{\circ}\text{C}$ である。延伸ブロー成形に際しての予備成形体の再加熱温度は $70 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 125^{\circ}\text{C}$ であり、金型温度は常温 $\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは常温 $\sim 180^{\circ}\text{C}$ である。また成形体に耐熱性を向上させるために熱処理を施す場合には、 $70 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $90 \sim 180^{\circ}\text{C}$ で行えばよい。最も好ましい温度は $120 \sim 160^{\circ}\text{C}$ である。なお、成形品の製造に際しては、必要に応じて、核剤、滑剤、安定剤、帯電防止剤、防曇剤、着色剤その他の常用の添加剤を適宜配合することができる。

[炭酸ボトル用としての好ましい態様]

本発明のポリエステル樹脂は、特に、炭酸飲料用のボトルとした場合に、アンチモンの溶出量を抑制しながら、透明性、強度、内容飲料等の耐風味低下性、及び耐環境応力亀裂性に優れたボトルを得る目的において前記発明の開示の欄に記載したポリエステル③であることが好ましいが、かかる態様につき以下に詳述する。

<樹脂の構成モノマー成分>

本態様のポリエステル樹脂は、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体が全ジカルボン酸成分の96モル%以上占めるジカルボン酸成分と、エチレングリコールが全ジオール成分の97モル%以上占めるジオール成分との重縮合体であるのが好ましく、それらによるエチレンテレフタレート単位が構成繰返し単位の96モル%以上を占めるものであるのが好ましい。エチレンテレフタレート単位が96モル%未満では、ボトル等の成形体として機械的強度や耐熱性が劣る傾向となる。

<アンチモン、リン、その他の構成元素成分>

本態様のポリエステル樹脂は、アンチモン化合物又は／及びチタン化合物を、アンチモン原子(Sb)としての含有量(ppm)とチタン原子(Ti)としての含有量(ppm)が下記式を満足する範囲で含有するのが好ましい。

$$10 \leq Sb \leq 200$$

$$0 < Ti \leq 10$$

$$150 \leq 100Ti + Sb \leq 1,200$$

アンチモン原子 (Sb) としての含有量が前記範囲超過では、ボトル等の成形体として透明性が低下する傾向となり、又、チタン原子 (Ti) としての含有量が前記範囲超過では、色調が悪化する傾向となる。又、 $(100Ti + Sb)$ が前記範囲未満では重縮合性が不十分となり、一方、前記範囲超過では、ボトル等の成形体としたときのアセトアルデヒド量の増加が大きく、又、熱安定性も低下する傾向となる。

又、本態様のポリエステル樹脂は、その重縮合性、及び環状三量体やアセトアルデヒド等の副生成物の低減化、並びに得られる樹脂の透明性、色調等の面から、周期表第 I A 族又は第 II A 族の金属元素の化合物、及び燐化合物含有するが、前記金属元素の化合物をそれら原子の合計 (M) として 0.2 ~ 5 モル/トン (5 ~ 121 ppm)、及び、燐化合物を燐原子 (P) として 0.1 ~ 6.5 モル/トン (3 ~ 200 ppm)、それぞれ含有するのが好ましく、前記金属元素化合物の原子の合計 (M) として 0.3 ~ 3 モル/トン (8 ~ 72 ppm)、及び、燐化合物を燐原子 (P) として 0.2 ~ 2 モル/トン (7 ~ 61 ppm)、それぞれ含有するのが更に好ましい。

燐化合物としては、正燐酸、トリス (トリエチレングリコール) ホスフェート、エチルジエチルホスホアセテート、エチルアシッドホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェート、亜燐酸等が好ましく、トリス (トリエチレングリコール) ホスフェート、エチルジエチルホスホアセテート、エチルアシッドホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェートが特に好ましい。

尚、重縮合時には、本発明の効果を損なわない範囲で、前記各化合物以外の金属化合物を共存させてもよく、それに伴い本発明のポリエステル樹脂はその金属化合物を含有していてもよい。その場合の金属化合物としては、アルミニウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、銀、錫、ランタン、セリウム、ハフニウム、タングステン、金等の酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、燐酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等の化合物が挙げられる。

<ポリエステル③の物性>

本態様のポリエステル樹脂は、以下の（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）の特性を満足する。

（Ａ）成形体とした後の昇温結晶化温度（ T_{c1} ）が 155°C 以上で、降温結晶化温度（ T_{c2} ）が 180°C 以下であるか若しくは観測されないこと。

（Ｂ） 280°C での射出成形後の成形体におけるアセトアルデヒド含有量（ AA_s ；ppm）と、射出成形前のアセトアルデヒド含有量（ AA_0 ；ppm）との差（ $\Delta AA = AA_s - AA_0$ ）が 15 ppm 以下であること。

（Ｃ）厚み 1 mm の射出成形板を、直径 32 mm の円筒体外周に沿って固定した状態で、 25°C の 0.2 重量％水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬したときの環境応力破壊時間が 10 分以上であること。

本態様のポリエステル樹脂は、成形体とした後の昇温結晶化温度（ T_{c1} ）が 155°C 以上で、降温結晶化温度（ T_{c2} ）が 180°C 以下であるか若しくは観測されないことが好ましく、昇温結晶化温度（ T_{c1} ）は 157°C 以上であるのがより好ましく、降温結晶化温度（ T_{c2} ）は 178°C 以下であるか若しくは観測されないのがより好ましい。昇温結晶化温度（ T_{c1} ）が前記範囲未満であるか、降温結晶化温度（ T_{c2} ）が前記範囲超過では、ボトル等の成形体として透明性が劣る傾向にある。

尚、ここで、成形体とした後の昇温結晶化温度（ T_{c1} ）は、 280°C で射出成形した後のプリフォームについて、示差走査熱量計（セイコー電子社製「DSC220C」）にて、窒素気流下、 20°C から 285°C まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温させ、その途中で観測される結晶化発熱ピーク温度を測定したものであり、降温結晶化温度（ T_{c2} ）は、 20°C から 285°C まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温させ、 285°C で 5 分間熔融状態を保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 20°C まで降温させ、その途中で観測される結晶化発熱ピーク温度を測定したものである。

本態様のポリエステル樹脂は、 280°C での射出成形後の成形体におけるアセトアルデヒド含有量（ AA_s ；ppm）と、射出成形前のアセトアルデヒド含有量（ AA_0 ；ppm）との差（ $\Delta AA = AA_s - AA_0$ ）が 15 ppm 以下であるのが好ましく、その（ $AA_s - AA_0$ ）は 13 ppm 以下であるのがより好ましい。 ΔAA が前記範囲超過では、ボトル等の成形体として内容飲料等の耐風味性が劣ることとなる。

本態様のポリエステル樹脂は、厚み 1 mm の射出成形板を、直径 32 mm の円筒体外周

に沿って固定した状態で、25℃の0.2重量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬したときの環境応力破壊時間が10分以上であり、その環境応力破壊時間が12分以上であるのがより好ましい。

尚、ここで、環境応力破壊時間は、長さ50mm、幅6mm、厚み1mmの射出成形板を、直径32mmの円筒体外周に沿って、成形板の長さ方向の両端を円筒体外周の半周にわたって固定した状態で、25℃の0.2重量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、亀裂が発生するまでの時間を測定したものである。

又、本態様のポリエステル樹脂は、更に、以下の(D)、(E)及び(F)の特性を満足するものであるのが好ましい。

(D) 樹脂中のジオール成分に占めるジエチレングリコールの割合が2.0モル%以下であること。

(E) カルボン酸末端量が20～50当量/樹脂トンであること。

(F) 固有粘度 $[\eta]$ が0.75～1.0dl/gであること。

本態様のポリエステル樹脂は、樹脂中のジオール成分に占めるジエチレングリコールの割合が2.0モル%以下であるのが好ましく、1.8モル%以下であるのが更に好ましく、1.6モル%以下であるのが特に好ましい。ジオール成分に占めるジエチレングリコールの割合が前記範囲超過では、ボトル等の成形体として耐環境応力亀裂性が劣る傾向となる。尚、カルボン酸末端量は、後述の実施例中、ポリエステル③に関する例に於いて記載した方法で測定される。

又、本態様のポリエステル樹脂は、カルボン酸末端量が20～50当量/樹脂トンであるのが好ましい。カルボン酸末端量が前記範囲未満では、ボトル等の成形体として耐環境応力亀裂性が劣る傾向となり、一方、前記範囲超過では、熱安定性等が劣る傾向となる。

又、本態様のポリエステル樹脂は、固有粘度 $[\eta]$ が、0.75～1.0dl/gであるのが好ましく、0.80～0.90dl/gであるのが更に好ましい。固有粘度が前記範囲未満では、ボトル等の成形体として耐環境応力亀裂性等の機械的強度が不足すると共に、延伸ブロー成形等の成形において均一な延伸が困難な傾向となり、一方、前記範囲超過では、成形性が低下すると共に、延伸ブロー成形等の成形においてブロー圧によって成形体が破断する等の問題を生じる傾向となる。

又、本態様のポリエステル樹脂は、更に、以下の（G）の特性を満足するものであるのが好ましい。

（G）厚み 4 mm の射出成形板としての波長 1, 0 0 0 nm における吸光度が 0. 0 6 ~ 0. 2 0 であること。

本態様のポリエステル樹脂は、厚み 4 mm の射出成形板としての波長 1, 0 0 0 nm における吸光度が 0. 0 4 ~ 0. 2 0 であるのが好ましく、0. 0 6 ~ 0. 1 5 であるのが更に好ましい。吸光度が前記範囲未満では、ボトル成形時の加熱処理に時間がかかり生産性が低下する傾向となるか、或いは加熱処理による口栓部等の形状が悪化する傾向となり、一方、前記範囲超過では、ボトル等の成形体として透明性が劣る傾向となる。

<製造法>

以上のような、特に、炭酸飲料用のボトルとした場合に、アンチモンの溶出量を抑制しながら、透明性、強度、内容飲料等の耐風味低下性、及び耐環境応力亀裂性に優れたボトルを得ることができるポリエステル樹脂は、前記のアンチモンの溶出量を抑制するポリエステルの製造方法に加えて、好ましくは共重合量・含有原子量・カルボン酸末端数・固有粘度等を、製造時に、仕込み原料、仕込み触媒組成、運転条件などを従来公知の方法に準じて、前記の範囲のものになるように調節して、得ることができる。

<ポリエステル③の使用例>

このようにして得られる本態様のポリエステル樹脂は、特に、炭酸飲料用のボトルとした場合に、アンチモンの溶出量を抑制しながら、透明性、強度、内容飲料等の耐風味低下性、及び耐環境応力亀裂性に優れたボトルを得ることができる。

具体的には、常法により熔融可塑化することにより成形用材料として調製される。そして、例えば、射出成形によってプリフォームに成形した後、ブロー成形金型内で二軸延伸し延伸ブロー成形してボトルを成形する射出ブローボトルの成形に好適に用いられる。尚、その際の射出成形条件としては、通常採用されている範囲であって、例えば、シリンダー温度 2 6 0 ~ 3 0 0 °C、スクリー回転数 4 0 ~ 3 0 0 r p m、射出圧力 $4 \times 10^6 \sim 14 \times 10^6$ P a、金型温度 5 ~ 4 0 °C 程度とし、又、延伸ブロー成形条件としては、延伸温度 7 0 ~ 1 2 0 °C、延伸倍率は縦方向に 1. 5 ~ 3. 5 倍、円周方向に 2 ~ 5 倍程度とし、更に、温度 1 0 0 ~ 2 0 0 °C で数秒～数分間の熱固定がなされる。

本態様のポリエステル樹脂は、射出成形によって得られたプリフォームを、再加熱後にブロー成形によってボトルを成形する射出ブローボトルの成形に好適であり、特に、炭酸飲料用のボトルとして好適に用いられる。

[熱充填用としての好ましい態様]

本発明のポリエステル樹脂は、非炭酸用・炭酸用双方において、特に加熱殺菌充填して用いる中空容器とした場合に、アンチモンの溶出量を抑制しながら、胴部の透明性が低下することなく、その口栓部の結晶化速度が速く中空容器の生産性に優れ、かつ口栓部の寸法安定性に優れ熱充填時の口栓部の変形が少ないボトルを得る目的においては、前記ポリエステル④であることが好ましいが、かかる態様につき以下に詳述する。

<樹脂の構成モノマー成分>

本態様のポリエステル樹脂は、エチレンテレフタレート単位を主たる構成繰返し単位とするものであり、テレフタル酸、又は炭素数1～4程度のアルキルエステル等のそのエステル形成性誘導体が全ジカルボン酸成分の98モル%以上占めるジカルボン酸成分と、エチレングリコールが全ジオール成分の95モル%以上占めるジオール成分との重縮合体であることが好ましく、このエチレンテレフタレート単位が構成繰返し単位の93モル%以上を占めるものであるのがより好ましい。エチレンテレフタレート単位が93モル%未満では、成形体としての機械的強度や耐熱性が劣る傾向となる傾向がある。

<アンチモン、リン>

本態様のポリエステル樹脂におけるアンチモン化合物の含有量は、ポリエステル樹脂1トン当たり、アンチモン原子(Sb)として0.08～2モル(10～243ppm)であり、0.2～1.7モル(25～206ppm)であるのが好ましい。アンチモン化合物のアンチモン原子(Sb)としての含有量が前記範囲未満では、重縮合性が低下し、副生成物としての環状三量体等の含有量が多くなり、一方、前記範囲超過では、ボトル等として用いたときのアンチモン化合物の溶出量が多くなる傾向がある。

燐化合物のポリエステル樹脂における含有量は、ポリエステル樹脂1トン当たり、燐原子(P)として0.1～7モル(4～216ppm)であるのが好ましく、0.3～4モル(10～123ppm)であるのが更に好ましい。

燐化合物としては、炭酸ボトル用としての好ましい態様に記載したものと同様のものが

好ましい。

<その他の成分>

又、本態様のポリエステル樹脂の重縮合は、チタン化合物の共存下になされたものであるのが好ましく、それに伴いポリエステル樹脂には該チタン化合物が含有され、該チタン化合物の重縮合時の使用量、及びそれに伴うポリエステル樹脂における含有量は、ポリエステル樹脂1トン当たり、チタン原子(Ti)として0.2モル(9ppm)以下であるのが好ましく、0.001~0.1モル(0.05~5ppm)であるのが更に好ましい。チタン化合物の含有量が前記範囲未満では、ポリエステル樹脂としての透明性の改良程度が低下する傾向となり、一方、前記範囲超過では、色調が悪化する傾向となる。

又、ポリエステル樹脂の重縮合は、その重縮合性、及び環状三量体やアセトアルデヒド等の副生成物の低減化、並びに得られる樹脂の透明性、色調等の面から、周期表第IA族又は第IIA族の元素の化合物の共存下になされたものであるのが好ましく、それに伴いポリエステル樹脂には前記元素の化合物が含有され、前記元素の化合物の重縮合時の使用量、及びそれに伴うポリエステル樹脂における含有量は、ポリエステル樹脂1トン当たり、前記元素の化合物の原子の合計として0.4~8モル(9~194ppm)であるのが好ましく、0.6~4モル(14~97ppm)であるのが更に好ましい。

<ポリエステル④の物性、製造方法>

本態様のポリエステル樹脂は、その固有粘度 $[\eta]$ が、0.6~1.0dl/gであることが好ましく、0.7~1.0dl/gであるのがより好ましい。固有粘度が前記範囲未満では、ポリエステル樹脂としての機械的強度が不足すると共に、延伸ブロー成形等の成形において均一な延伸が困難となり、一方、前記範囲超過では、成形性が低下すると共に、延伸ブロー成形等の成形においてブロー圧によって成形体が破断する等の問題を生じることとなる。

そして、本態様のポリエステル樹脂は、ポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂を含有し、ポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂が0.0001~1000ppmの量で含有されることが好ましく、0.001~100ppmの量で含有されたものであるのがより好ましい。ここで、後者ポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂の含有量が前記範囲未満では、中空容器とした場合の口栓部の結晶化速度が劣り、結果としてボトルの生産性が劣

ることとなり、一方、前記範囲超過でも、透明性が劣ることとなる。

尚、ここで、そのポリオレフィン樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテンー1等の炭素数2～8程度の α -オレフィンの単独重合体、それらの α -オレフィンと、エチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の炭素数2～20程度の他の α -オレフィンや、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、塩化ビニル、スチレン等のビニル化合物との共重合体等が挙げられ、具体的には、例えば、低・中・高密度ポリエチレン等（分岐状又は直鎖状）のエチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-1-ブテン共重合体、エチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体、エチレン-1-ヘキセン共重合体、エチレン-1-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体等のエチレン系樹脂、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-エチレン-1-ブテン共重合体等のプロピレン系樹脂、及び、1-ブテン単独重合体、1-ブテン-エチレン共重合体、1-ブテン-プロピレン共重合体等の1-ブテン系樹脂等が挙げられる。

又、そのポリアミド樹脂としては、例えば、ブチロラクタム、 δ -バレロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、エナントラクタム、 ω -ラウリルラクタム等のラクタム類の重合体、6-アミノカプロン酸、7-アミノヘプタン酸、8-アミノオクタン酸、9-アミノノナン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸等のアミノ酸類の重合体、1,4-ブタンジアミン、1,5-ペンタンジアミン、1,5-ヘキサジアミン、1,6-ヘキサジアミン、1,9-ノナンジアミン、1,11-ウンデカジアミン、1,12-ドデカジアミン、 α , ω -ジアミノポリプロピレングリコール等の脂肪族ジアミン、1,3-又は1,4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ビス（p-アミノシクロヘキシルメタン）等の脂環式ジアミン、m-又はp-キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等のジアミン類と、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸類との重縮合体、又はそれら

の共重合体等が挙げられ、具体的には、例えば、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６／６６、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。

尚、本態様において前記ポリエステル樹脂に前記ポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂を含有させるには、前記ポリエステル樹脂に前記ポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂をその含有量が前記範囲となるように、直接に添加し溶融混練する方法、又は、マスターバッチとして添加し溶融混練する方法等の慣用の方法による外、前記ポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂を、前記ポリエステル樹脂の製造段階、例えば、溶融重縮合時（原料、スラリー、触媒等）、溶融重縮合直後、予備結晶化直後、固相重縮合時、固相重縮合直後等のいずれかの段階、又は、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、又は、粉粒体として分散させた水等の液体とポリエステル樹脂チップ状体を接触させるか、粉粒体として混入させたエア等の気体とポリエステル樹脂チップ状体を接触させるか、或いは、ポリエステル樹脂チップ状体の流動条件下にポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂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。

これらの方法の中で、ポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂を粉粒体として添加する方法としては、ポリエステル樹脂の溶融重縮合後のチップ状体の、予備結晶化機への気力輸送時、又は固相重縮合槽への気力輸送時、又は、固相重縮合後のチップ状体の、貯蔵槽への気力輸送時、又は成形機への気力輸送時等に、気力輸送用エアにポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂の粉粒体を混入しておく方法が好ましい。

又、ポリエステル樹脂チップ状体の流動条件下にポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂の部材に接触させる方法としては、ポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂製の部材が存在する空間内で、ポリエステル樹脂チップを該部材に衝突接触させることが好ましく、具体的には、例えば、ポリエステル樹脂の溶融重縮合直後、予備結晶化直後、固相重縮合直後等の製造工程時、又、ポリエステル樹脂チップの製品としての輸送段階等での輸送容器充填・排出時、又、ポリエステル樹脂チップの成形段階での成形機投入時、等における

気力輸送配管、重力輸送配管、サイロ、振動篩のパンチング板、マグネットキャッチャーのマグネット部等の一部をポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂製とするか、又は、ポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂をライニングするとか、或いは前記移送経路内に棒状又は網状体等のポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂製部材を設置する等して、ポリエステル樹脂チップを移送する方法が挙げられる。ポリエステル樹脂チップの前記部材との接触時間は、通常、0.01～1秒程度の極短時間であるが、ポリエステル樹脂にポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂を微量混入させることができる。

そして、本態様のポリエステル樹脂は、成形体とした後の昇温結晶化温度 (T_{c1}) が $155 \sim 165^{\circ}\text{C}$ で、降温結晶化温度 (T_{c2}) が 180°C 以下であるか若しくは観測されないことが好ましく、昇温結晶化温度 (T_{c1}) は $157 \sim 164^{\circ}\text{C}$ であるのがより好ましく、降温結晶化温度 (T_{c2}) は 178°C 以下であるか若しくは観測されないのがより好ましい。ここで、昇温結晶化温度 (T_{c1}) が前記範囲未満では、ポリエステル樹脂組成物としての透明性が劣ることとなり、一方、前記範囲超過では、ボトル成形時の加熱処理に時間がかかり生産性が低下することとなるか、或いは加熱処理による口栓部等の形状が悪化することとなる。又、降温結晶化温度 (T_{c2}) が前記範囲超過では、ポリエステル樹脂としての透明性が劣ることとなる。

尚、ここで、成形体とした後の昇温結晶化温度 (T_{c1}) は、 280°C で射出成形した後のプリフォームについて、示差走査熱量計（セイコー電子社製「DSC220C」）にて、窒素気流下、 20°C から 285°C まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温させ、その途中で観測される結晶化発熱ピーク温度を測定したものであり、降温結晶化温度 (T_{c2}) は、 20°C から 285°C まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温させ、 285°C で5分間熔融状態を保持した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の速度で 20°C まで降温させ、その途中で観測される結晶化発熱ピーク温度を測定したものである。

又、本態様のポリエステル樹脂は、成形時の耐金型汚染性等の面から、環状三量体含有量 (CT_0) が0.45重量%以下であるのが好ましく、又、ボトル等として用いたときの内容容飲食品の耐風味低下性等の面から、アセトアルデヒド含有量 (AA_0) が10ppm以下であるのが好ましく、又、ボトル等としての色調等の面から、JIS Z 8730の参考1に記載されるLab表色系におけるハンターの色差式の色座標bが4以下である

のが好ましい。環状三量体含有量 (CT_0) は 0.40 重量%以下であるのが更に好ましく、又、アセトアルデヒド含有量 (AA_0) は 5 ppm以下であるのが更に好ましく、又、ハンターの色差式の色座標 b は 3 以下であるのが更に好ましい。

又、本態様のポリエステル樹脂は、成形時の耐金型汚染性等の面から、280℃での射出成形後の成形体における環状三量体含有量 (CT_s ; 重量%) と、射出成形前の環状三量体含有量 (CT_0 ; 重量%) との差 ($CT_s - CT_0$) が 0.15 重量%以下であるのが好ましく、0.10 重量%以下であるのが更に好ましい。又、ボトル等として用いたときの内容飲食品の耐風味低下性等の面から、280℃での射出成形後の成形体におけるアセトアルデヒド含有量 (AA_s ; ppm) と、射出成形前のアセトアルデヒド含有量 (AA_0 ; ppm) との差 ($AA_s - AA_0$) が 20 ppm以下であるのが好ましく、15 ppm以下であるのが更に好ましい。

<ポリエステル樹脂④の使用>

このようにして得られるポリエステル樹脂は、特に、非炭酸用・炭酸用双方において、熱充填して用いる中空容器とした場合に、アンチモンの溶出量を抑制しながら、胴部の透明性が低下することなく、その口栓部の結晶化速度が速く中空容器の生産性に優れ、かつ口栓部の寸法安定性に優れ熱充填時の口栓部の変形が少ないボトルを得ることができる。

具体的には、例えば、射出成形によってプリフォームに成形した後、ブロー成形金型内で二軸延伸し延伸ブロー成形してボトル等を成形する射出ブロー成形体の成形に用いるに有用であり、その際にプリフォーム又はボトルの口栓部を赤外線ヒーター等で加熱処理して加熱殺菌充填して用いる中空容器を成形するにおいて特に好適に用いられる。尚、その際の射出成形条件としては、通常採用されている範囲であって、例えば、シリンダー温度 260～300℃、スクリュウ回転数 40～300 rpm、射出圧力 $4 \times 10^6 \sim 14 \times 10^6$ Pa、金型温度 5～40℃程度とし、又、延伸ブロー成形条件としては、延伸温度 70～120℃、延伸倍率は縦方向に 1.5～3.5 倍、円周方向に 2～5 倍程度とし、更に、温度 100～200℃で数秒～数分間の熱固定がなされる。

また、前記の成形方法による成形体の中で、射出成形方法によって得られたプリフォームを、再加熱後に二軸延伸するコールドパリソン法等のブロー成形法によってボトルに成形された、射出ブローボトルとして好適であり、例えば、果汁飲料、茶やミネラルウォーター

一等の飲料等の加熱殺菌充填して用いる中空容器として、好適に用いられる。

更に、本態様のポリエステル樹脂から得られる比表面積が $0.6 \sim 0.8 \text{ cm}^{-1}$ の射出ブローボトルは 93°C の熱水を満たしたときのアンチモン化合物の溶出量が、水中のアンチモン原子 (S b) 濃度として 1.0 ppb 以下という、極めて優れた耐アンチモン化合物溶出性を有するものとなる。尚、ここで、ボトルの比表面積とは、ボトル内表面積をボトル容積で除した値である。

[繊維・フィルム用としての好ましい態様]

本発明のポリエステル樹脂は、アンチモンの溶出量を抑制しながら、特に樹脂内部の粒子数を非常に少なくし、繊維やフィルムを成形する際に、粒子起因の糸切れ、フィルム破れ等がほとんど起こらず、またフィルム等の成形体とした場合その表面に生じるフィッシュアイなどの突起がほとんどないようにする目的においては、前記ポリエステル⑥であることが好ましいが、かかる態様につき以下に詳述する。

<構成モノマー成分>

テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体の好ましい量は、ジカルボン酸成分の 95 モル%以上、より好ましくは 98.5 モル%以上、さらに好ましくは 100 モル%、エチレングリコールの好ましい量は、ジオール成分の 95 モル%以上、好ましくは 97 モル%以上、好ましくは 98 モル%以上である。

ジオール成分としては、反応系内で副成したジエチレングリコール（一般にエチレングリコールから副成すると考えられている）が共重合されていてもよく、共重合成分として系外から添加される分も含めたジエチレングリコール成分の含有量は 3 モル%以下であることが好ましく、より好ましくは 0.5 モル%以上 2.5 モル%以下、さらに好ましくは 1.0 モル%以上 2.0 モル%以下である。

共重合成分の量が前記範囲より多いと、成形品とした場合に十分な耐熱性・強度を得ることができず、また、共重合成分の量が前記範囲より少ないと、成形品とした場合の透明性が悪化する傾向にある。

<樹脂の物性>

本態様のポリエステル樹脂は、樹脂内部の $1 \mu\text{m}$ 以上の粒子数が $20 \text{ 個}/0.01 \text{ mm}^3$ 以下であることが好ましい。このような樹脂内部の粒子数は、ポリエステル樹脂を熔融成

形して得られるポリエステルフィルムを、干渉顕微鏡にて拡大して、画像処理装置にて1 μm 以上の大きさの粒子数をフィルム厚み方向にも計測し、0.01 mm^3 あたりの粒子数に換算したものであり、詳細は実施例の項に記載されているものである。

樹脂内部の1 μm 以上の粒子数は、好ましくは10個/0.01 mm^3 以下、より好ましくは5個/0.01 mm^3 以下、さらに好ましくは3個/0.01 mm^3 以下、特に好ましくは2個/0.01 mm^3 以下、最も好ましくは1個/0.01 mm^3 以下である。粒子数が前記範囲以上であると、高速でフィルムや繊維を成形する際に、異物への応力集中によるフィルム破れや糸切れを起こすことが多くなり、或いはフィルムやボトルとした場合に表面にいわゆるフィッシュアイと呼ばれる突起を生じやすく外観を損ねる傾向となる。

<アンチモン及びリン>

使用されるリン化合物としては、エチルアシッドホスフェートなどの5価のリン酸エステルが、樹脂中の粒子数を抑制する観点、及び重合速度向上の観点から、好ましい。

また得られるポリエステル樹脂に対しリン原子の含有量は、好ましくは0.1～20 ppm、より好ましくは2～15 ppm、さらに好ましくは4～10 ppmであることが、樹脂中の粒子数抑制、重合速度、熱安定性、及び樹脂の体積固有抵抗の観点から好ましい。即ちPが少ないと異物が少なく、樹脂の体積固有抵抗は増加し、重合速度が速いが、色調が悪化したり、樹脂の酸末端数が増加して熔融熱安定性が悪化したりする傾向にあり、Pが多いとその逆の傾向となり、前記範囲において、以上の諸項目が最もバランスがとれる。

以上のような、リン原子の好ましい含有量は、従来公知の技術に比べ比較的少ない。従来公知の技術ではリン原子の含有量を少なくすると、色調や熔融熱安定性が大幅に悪化するが、本発明の技術では、以降に述べるように、触媒に由来する各種化合物の含有量や添加順序を、好ましくは特定の範囲とすることにより、樹脂中の粒子数を従来技術に比べ極めて少ない状態に維持しながらも、色調・熔融熱安定性・体積固有抵抗・重合性等の諸項目を良好なレベルに維持することができる。

又、アンチモン原子、アルミニウム原子、亜鉛原子及び、ガリウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子の合計含有量Sは、 $10 \leq S \leq 200$ （重量ppm対ポリエステル樹脂）であることが好ましい。アンチモン原子の含有量（Sb）は、好ましくは $Sb \leq 200$ 、より好ましくは $30 \leq Sb \leq 150$ 、さらに好ましくは $60 \leq Sb \leq 10$

0（いずれも重量 p p m 対ポリエステル樹脂）である。

アンチモン原子の含有量が少ないと樹脂中の粒子数は減るが、重合速度、色調、酸末端数、熔融熱安定性は悪化する傾向となり、アンチモン原子の含有量が多いと、樹脂中の粒子数は増加するが、重合速度、色調、酸末端数、熔融熱安定性は良化する傾向となり、前記範囲において、以上の諸項目が最もバランスがとれる。

リン原子の含有量 P（重量 p p m 対ポリエステル樹脂）と、アンチモン原子の含有量 S b（重量 p p m 対ポリエステル樹脂）とは、 $6.0 \leq S b / P \leq 30$ を満たすことが好ましく、より好ましくは、 $9 \leq S b / P \leq 22.5$ である。S b / P が大きいほど異物が少ないが、小さいと重合速度が不足し、色調、酸末端数、熔融熱安定性が悪化する傾向となり、これまでに述べたリン原子含有量 P と、アンチモン原子含有量 S b の範囲の中でも、S b / P が前記範囲であることにより、以上の諸物性・諸項目が最もバランスがとれる。

<その他の構成成分>

本態様のポリエステル樹脂は、チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子、のいずれかまたは複数の合計の含有量 T が、 $0.1 \leq T \leq 10$ （重量 p p m 対ポリエステル樹脂）であることが好ましい。

チタン原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子は、ポリエステル樹脂の製造時に触媒として添加されるチタン化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物に由来し、T が大きい場合には重合速度は向上するが、色調が悪化し、T が小さい場合には色調良好となるが、重合速度は悪化し、前記範囲において、諸物性・諸項目がバランスする。

チタン原子を含有する場合には、その含有量 T i は、 $0.5 \leq T i \leq 6$ （重量 p p m 対ポリエステル樹脂）であることが好ましく、 $1 \leq T i \leq 3$ （重量 p p m 対ポリエステル樹脂）であることがより好ましい。

本態様のポリエステル樹脂は、I A 族金属原子、II A 族金属原子、マンガン原子、鉄原子、コバルト原子のいずれかまたは複数の合計の含有量 M が、 $0.1 \leq M \leq 100$ （重量 p p m 対ポリエステル樹脂）を満たすことが好ましい。

これらの原子は、ポリエステル樹脂の製造時に触媒として添加される化合物に由来し、M が大きい場合には重合速度が向上、色調が良化し、体積固有抵抗も上昇（良化）するが、酸末端数、熔融熱安定性が悪化し、M が小さい場合には酸末端数・熔融熱安定性は良化する。

るが、重合速度、色調、体積固有抵抗は悪化し、前記範囲において、諸物性・諸項目がバランスする。

本態様のポリエステル樹脂は、マグネシウム原子を含有する場合には、その含有量 Mg は、 $10 \leq Mg \leq 70$ （重量 ppm 対ポリエステル樹脂）であることが好ましく、 $20 \leq Mg \leq 40$ （重量 ppm 対ポリエステル樹脂）であることがより好ましい。

またその場合、マグネシウム含有量 Mg と、リン原子の含有量 P とが、 $1.5 \leq Mg/P \leq 15$ （重量 ppm 対ポリエステル樹脂）を満たすことが好ましい。 Mg/P が大きい場合には重合速度が向上、色調が良化し、体積固有抵抗も上昇（良化）するが、酸末端数、熔融熱安定性が悪化し、 Mg/P が小さい場合には酸末端数・熔融熱安定性は良化するが、重合速度、色調、体積固有抵抗は悪化し、これまでに述べたリン原子含有量 P と、マグネシウム原子含有量 Mg の範囲の中でも、 Mg/P が前記範囲であることにより、以上の諸物性・諸項目が最もバランスがとれる。

<製造法>

以上のような、アンチモンの溶出量を抑制しながら、特に樹脂内部の粒子数を非常に少なくし、繊維やフィルムを成形する際に、粒子起因の糸切れ、フィルム破れ等がほとんど起こらず、またフィルム、ボトル等の成形体とした場合その表面に生じるフィッシュアイなどの突起がほとんどないポリエステルの製造方法としては、前記のアンチモンの溶出量を抑制するポリエステルの製造方法に記載に加えて、特に以下の態様であることが好ましい。

エステル化法とエステル交換法とでは、エステル化法が好ましい。何故ならばエステル交換法をとる場合には、通常、チタン化合物、マグネシウム化合物、カルシウム化合物、マンガン化合物などの、エステル交換触媒が比較的多量に必要であり、これらの化合物に由来して、樹脂中の粒子数が増加する傾向にあるからである。

エステル化反応は、テレフタル酸成分とエチレングリコール成分だけで行うこともできるが、種々の添加物の存在下に行うこともできる。例えば、前記したリン化合物やアンチモン化合物、チタン化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、IA族金属化合物、IIA族金属化合物、マンガン化合物、鉄化合物、コバルト化合物などを、エステル化反応工程に添加することもできる。また、トリエチルアミン、トリー n-ブチルアミン、ベン

ジルジメチルアミン等の第三級アミン、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等の水酸化第四級アン
モニウム、又は炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウム等の塩基
性化合物を少量添加して実施すると、エチレングリコールからのジエチレングリコールの
副生が抑制されるので、ポリエステル鎖中に含まれるジエチレングリコール成分の比率を
小さくすることができる。

本態様のポリエステル樹脂は、以上のような、エステル化反応又はエステル交換反応、
及びそれに引き続く熔融重縮合工程において、前記した各種化合物を、前記の量範囲で、
特定の添加順序で添加することにより、好ましく製造される。

リン化合物は、好ましくはエステル化率90%未満の段階に添加される。例えば多段反
応装置を用いる場合には、スラリー調製槽またはエステル化第1段目に添加され、スラリ
ー調製槽に添加されることが好ましい。

IA族金属化合物、IIA族金属化合物、マンガン化合物、鉄化合物、コバルト化合物は、
好ましくはエステル化率90%以上の段階に添加される。例えば多段反応装置を用いる場
合には、エステル化第2段目に添加されることが好ましい。

アルミニウム化合物、亜鉛化合物、ガリウム化合物、ゲルマニウム化合物、アンチモン
化合物は、エステル化率90%以上の反応物に対して添加されることが好ましく、具体的
には当該エステル化率に達するエステル化工程後期か、またはエステル化工程から熔融重
縮合反応工程へ供給される移送中のエステル化反応生成物中に供給され、エステル化工程
から熔融重縮合反応工程へ供給される移送中のエステル化反応生成物中に供給されること
が好ましい。

チタン化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物は、エステル化工程か、または
熔融重縮合反応工程へ供給されるエステル化反応生成物中に供給することが好ましく、エ
ステル化反応後期のエステル化率90%以上の反応物に対して添加されることがより好ま
しく、IA族金属化合物、IIA族金属化合物の添加よりも後の工程で添加されることが好
ましい。具体的には当該エステル化率に達するエステル化工程後期か、またはエステル化
工程から熔融重縮合反応工程へ供給される移送中のエステル化反応生成物中に供給され、
エステル化工程から熔融重縮合反応工程へ供給される移送中のエステル化反応生成物中に

供給されることが好ましい。

以上のような添加位置が好ましい理由は必ずしも明確でないが、この添加順序であることにより、樹脂中の粒子数が抑制される他、カルボン酸末端数を低く抑えられたり、重合速度が向上したりする。

なお、製造コスト等の観点からは、熔融重縮合までで製造するのが好ましく、また熔融重縮合により得られたポリエステル樹脂は、実質的に非晶状態にあり、加熱時の融解が速く、成形生産性に優れる。本態様のポリエステル樹脂も、熔融重縮合までで得られたものであることが好ましい。

以上のようにして得られる本態様のポリエステル樹脂の固有粘度（IV）は、0.55～0.70 dl/gであることが好ましく、0.58～0.68 dl/gであることがより好ましい。固有粘度が低いとフィルムなどの成型品とした場合の強度や透明性が悪化し、固有粘度が高いと樹脂の生産性の他、成形時の生産性・成形体におけるアセトアルデヒドなどの副生成物量が悪化する。

また本発明のポリエステル樹脂は、そのカルボン酸末端数（AV）が、50当量/t o n以下であることが好ましい。カルボン酸末端数が多いと、熔融熱安定性が低下し、成形時の樹脂の熱分解や着色が著しくなる。

また、本態様のポリエステル樹脂は、その体積固有抵抗が好ましくは $1 \times 10^{06} \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 、より好ましくは $1 \times 10^{06} \sim 1 \times 10^{09} \Omega \cdot \text{cm}$ 、さらに好ましくは $1 \times 10^{07} \sim 5 \times 10^{08} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする。体積固有抵抗の値は、リン化合物の使用量、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、ガリウム化合物、ゲルマニウム化合物、アンチモン化合物の使用量、IA族金属化合物、IIA族金属化合物、マンガン化合物、鉄化合物、コバルト化合物の使用量、チタン化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物の使用量などにより調節できる。体積固有抵抗の値が前記範囲であることにより、フィルム成形した場合の、フィルムのロールへの密着性が緩和され、高速成形が可能となる。

また本態様のポリエステル樹脂は、そのハンター色座標系におけるb値が、5以下であることが好ましく、3以下であることがより好ましい。b値が高いと、成形品とした場合に黄味がかって見え、外観上問題となる。

また本態様のポリエステル樹脂は、ジエチレングリコール成分の含有量は全ジオール成

分に対して、3モル%以下であることが好ましく、より好ましくは0.5モル%以上2.5モル%以下、さらに好ましくは1.0モル%以上2.0モル%以下である。ジエチレングリコール成分の量が多いと、成形品とした場合に十分な耐熱性・強度を得ることができず、また少ないと、成形品とした場合の透明性が悪化する傾向にある。

＜ポリエステル⑥の使用＞

このようにして得られるポリエステル樹脂は、アンチモンの溶出量を抑制しながら、特に樹脂内部の粒子数を非常に少なくし、繊維やフィルムを成形する際に、粒子起因の糸切れ、フィルム破れ等がほとんど起こらず、またフィルム等の成形体とした場合その表面に生じるフィッシュアイなどの突起がほとんどないようにすることができる。

例えば、常法により、繊維、シート、延伸フィルム等、種々の成形体に成形することができる。シートに成形した場合は、次いでこのシートを用いて絞り成形により容器を成形することができる。

例えば、フィルムを製造する場合は、融点 (T_m : °C) ないし ($T_m + 70$) °C の温度でポリエステル組成物を押出して、未延伸フィルムを得、該未延伸フィルムを一軸方向 (縦方向または横方向) に ($T_g - 10$) ~ ($T_g + 70$) °C の温度 (但し、 T_g : ポリエステルのガラス転移温度) で 2.5 ~ 5.0 倍の倍率で延伸し、次いで上記延伸方向と直角方向 (一段目延伸が縦方向の場合には、二段目延伸は横方向となる) に T_g (°C) ~ ($T_g + 70$) °C の温度で 2.5 ~ 5.0 倍の倍率で延伸することで製造できる。この場合、面積延伸倍率は 9 ~ 22 倍、更には 12 ~ 22 倍にするのが好ましい。延伸手段は同時二軸延伸、逐次二軸延伸のいずれでもよい。

更に得られたフィルムは、($T_g + 70$) °C ~ T_m (°C) の温度で熱固定することができる。例えばポリエチレンテレフタレートフィルムにおいては、200 ~ 240 °C で熱固定することが好ましい。熱固定時間は例えば 1 ~ 60 秒である。

特に、本発明のポリエステル樹脂は、以下の条件で製膜して 2 軸延伸フィルムとした場合の、フィルム表面突起物が、好ましくは、

高さ 0.27 μm 以上 0.54 μm 未満であるもの (L1) が 50 個以下 / 200 cm^2

高さ 0.54 μm 以上 0.81 μm 未満であるもの (L2) が 10 個以下 / 200 cm^2

高さ 0.81 μm 以上 1.08 μm 未満であるもの (L3) が 3 個以下 / 200 cm^2

であることを特徴とする。L 1 は、30 個以下であることがより好ましく、20 個以下であることがさらに好ましく、10 個以下であることが特に好ましい。L 2 は5 個以下であることがより好ましく、L 3 は1 個以下であることがより好ましい。

例えば繊維を製造する場合は、常法の製糸条件を採用できるが、紡糸速度は700～8000 m/分、好ましくは2000～5000 m/分で紡糸される。700 m/分以下の紡糸速度では生産性が低くコストの高いものとなってしまう、実用的でない。また、8000 m/分以上で紡糸することは、理論的な生産性を考えると好ましいが、紡糸時に発生する、随伴流の制御など工学的に解決しなければならない問題が大きくなり、紡糸装置などの改造を実施しなければ、紡糸での糸切れが多発し、好ましくない。

このように引き取った紡出糸はいったん巻き取って、延伸工程を経ても良いし、いったん巻き取ることなく、引き続き延伸を行い、延伸糸として使用しても良い。糸の太さは特に限定されず1 dpf 以下の極細から100 dpf 以上の極太まで自由である。用途により仮撚り、撓縮を施してよく繊維の断面も丸、三角、中空等自由である。また他素材との複合紡糸も可能である。

いずれの場合においても1.3 倍以下の延伸倍率では十分な強度が得られない。また、通常の延伸工程では3.5 倍以上の延伸を安定的に行う事は困難である。

なお、短繊維として利用する場合、公知の通り、繊維長は3～200 mmであることが望ましく、10～150 mmであればさらに好ましい。またこれも公知であるが撓縮度は5～35 %であることが望ましく、8～30 %であればさらに好ましい。

実施例

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

なお、本実施例で用いられる共通の分析・評価方法を以下に列記する。又、以下の分析、評価方法の略号を用いて、結果を各表に示した。

<エステル化率>

試料を重水素化クロロホルム／ヘキサフルオロイソプロパノール（重量比7／3）の混合溶媒に濃度3 重量％で溶解させた溶液について、核磁気共鳴装置（日本電子社製「JN

M-EX 270型」)にて、 $^1\text{H-NMR}$ を測定して各ピークを帰属し、カルボン酸末端量(Aモル/試料トン)をピークの積分値から計算し、以下の式により、テレフタル酸単位の全カルボキシル基のうちエステル化されているものの割合としてのエステル化率(E%)を算出した。エステル化率(E) = $\{1 - A / \{(1000000 / 192.2) \times 2\}\} \times 100$

<ポリエステル樹脂粒状体からのアンチモンの溶出量>

数平均粒重24mgとしたポリエステル樹脂粒状体50gを、120℃で10時間加熱して結晶化させた後、95℃の熱水150g中に60分間浸漬し、そのとき水中に抽出されたアンチモンを、アンチモン原子濃度C(ppb)として誘導結合プラズマ質量分析装置(ヒューレットパッカード社製「HP4500」)を用いて測定し、下記式により、ポリエステル樹脂1g当たりのアンチモン原子としての溶出量D(μg)を算出した。

$$D(\mu\text{g}) = (C / 10^9) \times (150 / 50) \times 10^6$$

<金属原子含有量>

樹脂試料2.5gを、硫酸存在下に過酸化水素で常法により灰化、完全分解後、蒸留水にて50mlに定容したものについて、高周波誘導結合プラズマ発光分光分析装置(JOBIN YVON社製「JY46P型」)を用いて、プラズマ発光分光分析法により定量した。

<酸成分の定量>

試料を重水素化クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール(重量比7/3)の混合溶媒に濃度3重量%で溶解させた溶液について、核磁気共鳴装置(日本電子社製「JNM-EX 270型」)にて、 $^1\text{H-NMR}$ を測定して各酸成分のピークを帰属し、ピークの積分値から全酸成分に対するその酸成分のモル%を計算した。

<ジエチレングリコール共重合量>

樹脂試料を重水素化クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール(重量比7/3)の混合溶媒に濃度3重量%で溶解させた溶液について、核磁気共鳴装置(日本電子社製「JNM-EX 270型」)にて、 $^1\text{H-NMR}$ を測定して各ピークを帰属し、ピークの積分値から全ジオール成分に対するジエチレングリコールのモル%を計算した。

<固有粘度>

凍結粉碎した樹脂試料 0.25 g を、フェノール／テトラクロロエタン（重量比 1／1）の混合溶媒に、濃度（ c ）を 1.0 g/dl として、熔融重縮合樹脂の場合は 110℃で 30 分間、固相重縮合樹脂の場合は 120℃で 30 分間で溶解させた後、ウペローデ型毛細粘度管を用いて、30℃で、原液との相対粘度（ η_{rel} ）を測定し、この相対粘度（ η_{rel} ）－1 から求めた比粘度（ η_{sp} ）と濃度（ c ）との比（ η_{sp}/c ）を求め、同じく濃度（ c ）を 0.5 g/dl、0.2 g/dl、0.1 g/dl としたときについてもそれぞれの比（ η_{sp}/c ）を求め、これらの値より、濃度（ c ）を 0 に外挿したときの比（ η_{sp}/c ）を固有粘度 $[\eta]$ （dl/g）として求めた。

< ポリエステル樹脂の環状三量体含有量（ CT_0 ） >

樹脂試料 4.0 mg を精秤し、クロロホルム／ヘキサフルオロイソプロパノール（容量比 3／2）の混合溶媒 2 ml に溶解した後、更にクロロホルム 20 ml を加えて希釈し、これにメタノール 10 ml を加えて析出させ、引き続いて濾過して得た濾液を蒸発乾固後、ジメチルホルムアミド 25 ml に溶解し、その溶液中の環状三量体（シクロトリエチレンテレフタレート）量を、液体クロマトグラフィー（島津製作所製「LC-10A」）で定量した。

< ポリエステル樹脂の色座標 b 値 >

樹脂試料を、内径 3.6 mm、深さ 1.5 mm の円柱状の粉体測色用セルにすりきりで充填し、測色色差計（日本電色工業社製「ND-300A」）を用いて、JIS Z 8730 の参考 1 に記載される Lab 表色系におけるハンターの色差式の色座標 b を、反射法で、セルを 90 度ずつ回転させて 4 箇所測定した値の単純平均値として求めた。測定の際は、予め装置を電源投入後 4 時間以上放置して十分安定させた後に行った。 b 値が低いほど黄味が少ない、色調として良好である。

< ポリエステル樹脂のアセトアルデヒド含有量（ AA_0 ） >

樹脂試料 5.0 g を精秤し、純水 10 ml と共に内容積 50 ml のマイクロボンベに窒素シール下に封入し、160℃で 2 時間の加熱抽出を行い、その抽出液中のアセトアルデヒド量を、イソブチルアルコールを内部標準としてガスクロマトグラフィー（島津製作所製「GC-14A」）で定量し PET ポリエステル重量当たりの比（ppm）で表わした。

< 成形板のアセトアルデヒド含有量（ AA_s ） >

成形板における厚み 3.5 mm 部の後端部分及び 4 mm 部（図 1 における B 部）から 4 mm 角程度に切り出しチップ化した試料を用い、前述と同じ方法で測定した。

＜成形板の環状三量体含有量（CT_s）＞

成形板における厚み 3.5 mm 部の先端部分（図 1 における A 部）から切り出した試料を用い、前述と同じ方法で測定した。

＜ボトルからのアンチモン溶出量＞

ボトルに 93℃の蒸留水約 1.5 リットルを充填し、室温にて放冷した後、誘導結合プラズマ質量分析装置（ヒューレットパッカード社製「HP 4500」）を用いて、水中のアンチモン原子の濃度（ppb）を測定した。

＜ボトルの色調＞

ボトルの口栓部の色調を目視観察し、以下の基準で評価した。

◎；無色透明。

○；若干黄色味を帯びているが、実用上問題なし。

×；黄色味を帯びており、実用上問題あり。

＜ボトルのアセトアルデヒド臭＞

ボトルをオープン中で 50℃で 1 時間加熱した後のアセトアルデヒド臭を官能検査し、以下の基準で評価した。

◎；アセトアルデヒド臭極めて少ない。

○；アセトアルデヒド臭少ない。

×；鼻につく程度のアセトアルデヒド臭あり。

尚、後述の表中の略号は、下記の意味を表わす。

略号の説明：

EAP：エチルアシッドホスフェート

H₃PO₄：正リン酸

H₃PO₃：亜リン酸

TMP：トリメチルホスフェート

EG：エチレングリコール

DEG 共重合量：グリコール成分中のジエチレングリコール共重合量

I P A共重合量：カルボン酸成分中のイソフタル酸共重合量

成形品質の欄

280℃ AAs：シリンダ温度280℃で射出成形した段付成形板のアセトアルデヒド含有量。

280℃ ΔAA： 280℃ AAs と、ポリエステル樹脂のアセトアルデヒド含有量（AAo）との差。

280℃ CTs：シリンダ温度280℃で射出成形した段付成形板の環状三量体含有量。

280℃ ΔCT： 280℃ CTs と、ポリエステル樹脂の環状三量体含有量（CTo）との差。

280℃ヘーズ： シリンダ温度280℃で射出成形した段付成形板の5.0mm部のヘーズ。

270℃ AAs：シリンダ温度270℃で射出成形した段付成形板のアセトアルデヒド含有量。

270℃ CTs：シリンダ温度270℃で射出成形した段付成形板の環状三量体含有量。

270℃ヘーズ： シリンダ温度270℃で射出成形した段付成形板の5.0mm部のヘーズ。

製造法の欄

A：エステル化法連続式で、燐化合物をスラリー槽に添加し、アンチモン化合物とマグネシウム化合物を第2エステル化槽に添加し、チタン化合物を第2エステル化槽から第1重合槽への移送配管内に添加

B：エステル化法連続式で、燐化合物をスラリー槽に添加し、マグネシウム化合物を第2エステル化槽に添加し、アンチモン化合物とチタン化合物を、第2エステル化槽から第1重合槽への移送配管内に添加

C：エステル化法バッチ式で、重合開始前に、燐化合物、マグネシウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物の順に添加

D：エステル交換法バッチ式

E : A, B, C, D 以外の方法

<< ポリエステル①に関する例 >>

アンチモンの溶出量を抑制する観点の実施例を以下に示す。

実施例 1-1

スラリー調製槽、及びそれに直列に接続された 2 段のエステル化反応槽、及び 2 段目のエステル化反応槽に直列に接続された 3 段の熔融重縮合槽からなる連続重合装置を用い、スラリー調製槽に、テレフタル酸とエチレングリコールを重量比で 865 : 485 の割合で連続的に供給すると共に、エチルアシッドホスフェートの 0.3 重量%エチレングリコール溶液を、生成ポリエステル樹脂に対して磷原子 (P) としての含有量が 9 重量 ppm となる量で連続的に添加して、攪拌、混合することによりスラリーを調製し、このスラリーを、窒素雰囲気下で 260℃、相対圧力 50 kPa (0.5 kg/cm² G)、平均滞留時間 4 時間に設定された第 1 段目のエステル化反応槽、次いで、窒素雰囲気下で 260℃、相対圧力 5 kPa (0.05 kg/cm² G)、平均滞留時間 1.5 時間に設定された第 2 段目のエステル化反応槽に連続的に移送して、エステル化反応させた。そのとき、前記の方法により測定したエステル化率は、第 1 段目においては 85%、第 2 段目においては 95% であった。

又、その際、第 2 段目に設けた上部配管を通じて、酢酸マグネシウム 4 水和物の 0.6 重量%エチレングリコール溶液を、生成ポリエステル樹脂に対してマグネシウム原子 (Mg) としての含有量が 15 重量 ppm となる量、及び、三酸化アンチモンの 1.9 重量%エチレングリコール溶液を、生成ポリエステル樹脂に対してアンチモン原子 (Sb) としての含有量が 90 重量 ppm となる量で連続的に添加した。

引き続いて、前記で得られたエステル化反応生成物を熔融重縮合槽に移送する際、その移送配管に、テトラブチルチタネートの 0.2 重量%エチレングリコール溶液を、生成ポリエステル樹脂に対してチタン原子 (Ti) としての含有量が 2.0 重量 ppm となる量で連続的に添加しつつ、270℃、絶対圧力 2.6 kPa (20 Torr)、平均滞留時間 1.2 時間に設定された第 1 段目の熔融重縮合槽、次いで、278℃、絶対圧力 0.5 kPa (4 Torr)、平均滞留時間 1.2 時間に設定された第 2 段目の熔融重縮合槽、次いで、280℃、絶対圧力 0.3 kPa (2 Torr)、平均滞留時間 1.2 時間に設

定された第3段目の熔融重縮合槽に連続的に移送して、熔融重縮合させ、重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷後、カッターで切断して、数平均粒重が24mgのチップ状粒状体としたポリエステル樹脂を製造した。得られた樹脂の固有粘度は0.60dl/gであった。

引き続いて、前記で得られたポリエステル樹脂チップを、窒素雰囲気下で約160℃に保持された攪拌結晶化機内に滞留時間が約60分となるように連続的に供給して結晶化させた後、塔型の固相重縮合装置に連続的に供給し、窒素雰囲気下で205℃で加熱することにより固相重縮合させた。

得られた固相重縮合樹脂チップについて、アンチモンの溶出量を前記の方法で測定し、結果を表1に示した。

又、得られた固相重縮合樹脂チップについて、磷成分、マグネシウム成分、アンチモン成分、及びチタン成分の各磷原子(P)、マグネシウム原子(Mg)、アンチモン原子(Sb)、及びチタン原子(Ti)としての含有量を前記の方法で測定し、結果を表1に示した。

更に、得られた固相重縮合樹脂チップについて、ジエチレングリコール共重合量、固有粘度、色調としての色座標b値、及びアセトアルデヒド含有量を前記の方法で測定し、結果を表1に示した。

更に得られたポリエステル樹脂チップを、イナートオープン(ESPEC社製「IPH-H-201型」)中で、40リットル/分の窒素気流下160℃で4時間乾燥させた後、射出成形機(名機製作所社製「M-70AII-DM」)にて、シリンダー温度280℃、背圧 5×10^5 Pa、射出率40cc/秒、保圧力 3.5×10^5 Pa、金型温度25℃、成形サイクル約75秒で、図1に示される形状の、縦50mm、横100mmで、横方向に6mmから3.5mmまで段差0.5mmの6段階の厚みを有する段付成形板を射出成形した(尚、図1において、Gはゲート部である。)。得られた成形板について、前記の方法で、アセトアルデヒド含有量を測定し、結果を表1に示した。

更に、得られたポリエステル樹脂チップを真空乾燥機にて130℃で10時間乾燥させた後、射出成形機(日精樹脂工業社製「FE-80S」)にて、シリンダー温度280℃、背圧 5×10^5 Pa、射出率45cc/秒、保圧力 3.0×10^5 Pa、金型温度20℃、成

形サイクル約40秒で、外径約29mm、高さ約165mm、平均肉厚約3.7mm、重量約60gの試験官状の予備成形体（プリフォーム）を射出成形した。得られた予備成形体を、石英ヒーターを備えた近赤外線照射炉内で70秒間加熱し、25秒間室温で放置した後、160℃に設定したブロー金型内に装入し、延伸ロッドで高さ方向に延伸しながら、ブロー圧力 7×10^5 Paで1秒間、更に 30×10^5 Paで40秒間ブロー成形し、ヒートセットし、空冷することにより、外径約95mm、高さ約305mm、胴部平均肉厚約0.37mm、重量約60g、内容積約1.5リットル、比表面積約 0.7 cm^{-1} のボトルを成形した。

得られたボトルについて、アンチモンの熱水溶出量、色調、及びアセトアルデヒド臭を、前記の方法で測定、評価し、結果を表1に示した。

実施例1-2～1-12

燐化合物として表1に示す化合物を用い、生成ポリエステル樹脂に対して燐原子（P）としての含有量が表1に示す量となる量で添加し、又、生成ポリエステル樹脂に対して、マグネシウム原子（Mg）、アンチモン原子（Sb）、及びチタン原子（Ti）としての含有量が表1に示す量となる量で添加して、実施例1-1と同様にしてポリエステル樹脂を製造し、得られたポリエステル樹脂について、実施例1-1と同様にして測定、評価し、結果を表1に示した。

比較例1-1

燐化合物として燐酸の溶液を用い、第2段目のエステル化反応槽の上部配管を通じて添加したこと、酢酸マグネシウムの溶液を第1段目のエステル化反応槽の上部配管を通じて添加したこと、三酸化アンチモンの溶液とテトラブチルチタネートの溶液を第2段目のエステル化反応槽から第1段目の熔融重縮合槽への移送配管に添加したこと、及び、各化合物を、生成ポリエステル樹脂に対して各金属原子含有量が表1に示す量となる量で添加したこと、の外は、実施例1-1と同様にしてポリエステル樹脂を製造し、得られたポリエステル樹脂について、実施例1-1と同様にして測定、評価し、結果を表1に示した。

比較例1-2

テトラブチルチタネートを添加しなかったこと、三酸化アンチモンの溶液と酢酸マグネシウム4水和物の溶液を第2段目のエステル化反応槽から第1段目の熔融重縮合槽への移

送配管に添加したこと、及び、各化合物を、生成ポリエステル樹脂に対して各金属原子含有量が表 1 に示す量となる量で添加したこと、の外は、実施例 1-1 と同様にしてポリエステル樹脂を製造し、得られたポリエステル樹脂について、実施例 1-1 と同様にして測定、評価し、結果を表 1 に示した。

比較例 1-3

ジメチルテレフタレート 100 重量部とエチレングリコール 70 重量部とを、エステル交換触媒として酢酸カルシウム 1 水塩及び酢酸マグネシウム 4 水塩を表 1 に示す各金属原子含有量となる量で用いて、常法に従ってエステル交換反応を開始させ、メタノールの留出開始より 20 分後、三酸化アンチモンを表 1 に示す金属原子含有量となる量で添加して、エステル交換反応を継続させた後、トリメチルホスフェートを表 1 に示す金属原子含有量となる量で添加し、実質的にエステル交換反応を終了させた。引き続き、更にテトラブチルチタネートを表 1 に示す金属原子含有量となる量で添加した後、高温高真空下で常法に従って重縮合させることによりポリエステル樹脂を製造し、得られたポリエステル樹脂について、実施例 1-1 と同様にして測定、評価し、結果を表 1 に示した。

表 1

		実 施 例				
Sb 溶出量 (μ g/樹脂)		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
		0.15	0.18	0.12	0.09	0.21
Sb 含有量 (ppm)		90	90	90	90	90
Ti 含有量 (ppm)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Mg 含有量 (ppm)		15	20	10	5.0	15
Ca 含有量 (ppm)		0	0	0	0	0
P 含有量 (EAP)		9	12	6	3	0
(ppm) (H3PO4)		0	0	0	0	9
(H3PO3)		0	0	0	0	0
Sb/P (重量比)		10	7.5	15	30	10
Mg/P (重量比)		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
製造法		A	A	A	A	A
DEG 共重合量 (mol%)		2.4	2.6	2.1	1.8	1.9
レジン物性	固有粘度 (dl/g)	0.78	0.78	0.78	0.78	0.79
	色座標 b	+0.5	+0.1	+0.9	+1.5	+0.3
	AAo (ppm)	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8
成形品質	280°C AAs (ppm)	17.1	17.0	16.4	14.9	14.2
	280°C Δ AA (ppm)	16.4	16.2	15.7	14.1	13.4
	270°C ヘーズ (%)	25	-	-	-	-
	270°C AAs (ppm)	11.2	-	-	-	-
ボトル	Sb 溶出量 (ppb)	0.2	-	-	-	-
	色調	◎	-	-	-	-
	アセトアルデヒド臭	◎	-	-	-	-

表 1 (つづき)

		実 施 例				
Sb 溶出量 ($\mu\text{g}/\text{樹脂}$)		1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
		0.09	0.14	0.13	0.09	0.13
Sb 含有量 (ppm)		90	90	90	50	70
Ti 含有量 (ppm)		2.0	2.0	2.0	6.0	3.0
Mg 含有量 (ppm)		15	12	25	15	15
Ca 含有量 (ppm)		0	0	0	0	0
P 含有量 (EAP)		0	9	9	9	9
(ppm) (H ₃ P ₀ 4)		0	0	0	0	0
(H ₃ P ₀ 3)		9	0	0	0	0
Sb/P (重量比)		10	10	10	5.6	7.8
Mg/P (重量比)		1.7	1.3	2.8	1.7	1.7
製造法		A	A	A	A	A
EG 共重合量 (mol%)		98.1	97.4	97.6	96.8	97.2
DEG 共重合量 (mol%)		1.9	2.6	2.4	3.2	2.8
TPA 共重合量 (mol%)		100	100	100	100	100
レジン物性	固有粘度 (dl/g)	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
	色座標 b	+0.4	+0.9	+3.1	+3.5	+1.5
	AAo (ppm)	0.8	1.5	3.2	4.7	0.7
成形品質	280°C AAs (ppm)	14.1	17.5	17.6	19.8	17.4
	280°C Δ AA (ppm)	13.3	16.0	14.4	15.1	16.7
	270°C ヘーズ (%)	-	-	-	9.2	-
	270°C AAs (ppm)	-	-	-	13.5	-
ボトル	Sb 溶出量 (ppb)	0.1	-	-	0.1	-
	色調	◎	-	-	○	-
	アセトアルデヒド臭	◎	-	-	○	-

表 1 (つづき)

		実 施 例		比 較 例		
Sb 溶出量 (μ g/樹脂)		1-11	1-12	1-1	1-2	1-3
		0.18	0.28	1.8	1.5	1.2
Sb 含有量 (ppm)		110	150	81	180	47
Ti 含有量 (ppm)		1.0	0.5	3.0	0.0	5.0
Mg 含有量 (ppm)		15	15	27	57	47
Ca 含有量 (ppm)		0	0	0	0	67
P 含有量 (EAP)		9	9	0	90	40
(ppm) (H ₃ PO ₄)		0	0	26	0	0
(H ₃ PO ₃)		0	0	0	0	0
Sb/P (重量比)		12	17	3.1	2.0	1.2
Mg/P (重量比)		1.7	1.7	1.0	0.6	1.2
製造法		A	A	E	E	D
EG 共重合量 (mol%)		97.8	98.0	97.2	97.1	96.5
DEG 共重合量 (mol%)		2.2	2.0	2.8	2.9	3.5
TPA 共重合量 (mol%)		100	100	100	100	100
レジン物性	固有粘度 (dl/g)	0.78	0.78	0.74	0.78	0.72
	色座標 b	+0.5	+0.9	+1.1	+0.1	+5.4
	AAo (ppm)	0.8	0.8	3.4	3.1	8.2
成形品質	280℃ AAs (ppm)	16.2	15.0	24.1	20.8	29.4
	280℃ Δ AA (ppm)	15.4	14.2	20.7	17.7	21.2
	270℃ ヘーズ (%)	-	-	-	65	-
	270℃ AAs (ppm)	-	-	-	-	-
ボトル	Sb 溶出量 (ppb)	-	-	1.8	-	1.2
	色調	-	-	○	-	×
	アセトアルデヒド臭	-	-	○	-	×

<<ポリエステル②に関する例>>

非炭酸系の飲料用の中空容器とした場合に、アンチモンの溶出量を抑制しながら、優れた透明性、耐熱性を有する容器を、従来より高い生産性で得ることができるポリエステル

樹脂の実施例を説明する。

なお、本態様の実施例において、特に以下の物性の測定は、下記により行った。

<グリコール成分の定量>

(株) 吉田製作所製ウィレー型粉砕機 (形式 1 0 2 9 - A) にて、1. 5 mm 穴の目皿を用いて粉砕した試料樹脂 5 g に、4 N - K O H / メタノール溶液 5 0 m l を加えて環流冷却器をセットし、マグネチックスターラ付きホットプレート (表面温度 2 0 0 °C) 上で攪拌しながら、2 時間加熱環流し加水分解する。放冷後、高純度テレフタル酸約 2 0 g を加えて、十分振とうして中和し、p H を 9 以下としたスラリーを、1 1 G - 4 グラスフィルターを用いて濾過した後、メタノール 2 m l で 2 回洗浄して濾液と洗液を合わせ、ガスクロマトグラフィーへの供試液とする。供試液 1 μ l をマイクロシリンジにて、(株) 島津製作所ガスクロマトグラフィー (形式 G C - 1 4 A P F) に注入し、各グリコール成分のピークの面積から、全グリコール成分に対する各グリコール成分のモル%を、下式に従い計算した。

$$\text{あるグリコール成分のモル\%} = (A C O \times C f C O) / (\sum (A \times C f)) \times 100$$

A C O : そのグリコール成分の面積 (μ V $\cdot$ 秒)

C f C O : そのグリコール成分の補正係数

A : 各グリコール成分の面積 (μ V $\cdot$ 秒)

C f : 各グリコール成分の補正係数

なお、ガスクロマトグラフィーの使用条件は下記の通りである。

カラム : J & W 社製「D B - W A X」 (0. 5 3 mm $\times$ 3 0 m)

設定温度 : カラム : 1 6 0 °C $\sim$ 2 2 0 °C

気化室 : 2 3 0 °C

検出器 : 2 3 0 °C

ガス流量 : キャリア (窒素) : 5 m l / m i n

水素 : 0. 6 k g / c m ²

空気 : 0. 6 k g / c m ²

検出器 : F I D

感度 : 1 0 2 M Ω

＜カルボン酸末端数（A V）の定量＞

チップを粉碎した後、熱風乾燥機にて140℃で15分間乾燥させ、デシケーター内で室温まで冷却した試料から、0.1gを精秤して試験管に採取し、ベンジルアルコール3mlを加えて、乾燥窒素ガスを吹き込みながら195℃、3分間で溶解させ、次いで、クロロホルム5mlを徐々に加えて室温まで冷却した。この溶液にフェノールレッド指示薬を1～2滴加え、乾燥窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に、0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液で滴定し、黄色から赤色に変じた時点で終了とした。又、ブランクとして、ポリエステル樹脂試料抜きで同様の操作を実施し、以下の式によって酸価を算出した。

$$\text{酸価 (モル/トン)} = (A - B) \times 0.1 \times f / W$$

〔ここで、Aは、滴定に要した0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の量（μl）、Bは、ブランクでの滴定に要した0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の量（μl）、Wは、ポリエステル樹脂試料の量（g）、fは、0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の力価である。〕

尚、0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の力価（f）は、試験管にメタノール5mlを採取し、フェノールレッドのエタノール溶液を指示薬として1～2滴加え、0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液0.4mlで変色点まで滴定し、次いで、力価既知の0.1Nの塩酸水溶液を標準液として0.2ml採取して加え、再度、0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液で変色点まで滴定した。（以上の操作は、乾燥窒素ガス吹き込み下で行った。）以下の式によって力価（f）を算出した。

$$\text{力価 (f)} = 0.1 \text{ Nの塩酸水溶液の力価} \times 0.1 \text{ Nの塩酸水溶液の採取量 (μl)} / 0.1 \text{ Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の滴定量 (μl)}$$

＜降温結晶化温度＞

得られた樹脂を、イナートオープン（ESPEC社製「IPH-201型」）中で、40リットル／分の窒素気流下160℃で4時間乾燥させた後、射出成形機（名機製作所社製「M-70AII-DM」）にて、シリンダー温度280℃、背圧 5×10^5 Pa、射出率40cc／秒、保圧力 3.5×10^5 Pa、金型温度25℃、成形サイクル約75秒で、図1に示される形状の、縦50mm、横100mmで、横方向に6mmから3.5mmま

で段差 0.5 mm の 6 段階の厚みを有する段付成形板を射出成形した。尚、図 1 において、G はゲート部である。

成形板における厚み 3.5 mm 部の先端部分（図 1 における A 部）を切り出して、真空乾燥機にて 40℃ で 3 日間乾燥させた後、その非表面部から切り出した試料を用い、その約 10 mg を精秤し、アルミニウム製オープンパン及びパンカバー（常圧タイプ、セイコー電子社製「P/N SSC000E030」及び「P/N SSC000E032」）を用いて封入し、示差走査熱量計（セイコー社製「DSC220C」）を用いて、窒素気流下、20℃ から 285℃ まで 20℃/分の速度で昇温させ、285℃ で 5 分間熔融状態を保持した後、10℃/分の速度で 20℃ まで降温させ、その途中で観察される結晶化ピーク温度を測定した。

<ボトルの成形評価>

得られたポリエステル樹脂チップを、十分乾燥した。日精樹脂工業社製射出成形機「FE-80S」を用い、樹脂温度 280℃、背圧 5 kg/cm² 前後、射出率 45 cc/sec 程度、保圧力 30 kg/cm² 程度、金型温度 20℃ で、40 秒前後の成形サイクルで、高さ 165 mm、管外径 29.0 mm、平均肉厚 3.7 mm、目付 60 g の試験管状の予備成形体を射出成形した。

この予備成形体を石英ヒーターを備えた近赤外線照射炉に装入し、一定出力の下で、各予備成形体をそれぞれ、56、58、60、62、64、66、68、70 秒間の各加熱時間で加熱したのち、25 秒間室温で放置し、その後直ちに 160℃ に調節した金型内に挟み込み、延伸ロッドでボトルの高さ方向に延伸しながら、ブロー圧力 7 kg/cm² 程度で 1 秒間、続いて 30 kg/cm² 程度で 5 秒間ブローしたのち、ブロー圧をかけたまま 5 秒間保持した。空冷して成形品を取り出し、胴部平均肉厚 350 μm、容量約 1.5 L のボトルを得た。

これらのボトルの胴部の透明性を目視観察し、透明性良好なものを「○」、やや霞みがかっているが実用上問題ないと認められるものを「△」、霞みがかっており実用上不适当であるものを「×」とした。

またこれらのボトルの耐熱性を以下のように評価した。即ち、23℃、湿度 50% の環境下で 1 週間保存し、次いでこのボトルに、室温下で 90℃ の湯を満注したのち密栓し、

1 分間横倒ししたのち 5 分間正立させ、その後 10℃ の水中にて 20 分間冷却した。ボトルの形状を目視観察し、形状変化がなく耐熱性良好なものを「◎」、胴部に若干の変形が認められるが実質的に問題ないものを「○」、胴部の変形がみられ耐熱性が不十分であるものを「△」、胴部の変形が激しく耐熱性が著しく不十分であるものを「×」とした。

以上の評価により、透明性・耐熱性、ともに「○」または「◎」の評価となるボトルが得られる、予備成形体の最短加熱時間を T_{min} (秒) とした。 T_{min} が短い程、効率よくボトルが得られることになる。

実施例 2-1

図 2 に示す 1 個の攪拌槽からなるスラリー調製槽、直列に接続した 2 個の攪拌槽からなるエステル化反応槽、及び攪拌槽とこれに続く 2 個の横型プラグフロー形式の反応槽とからなる合計 3 個の熔融重縮合反応槽とから構成されている連続重合装置を用いて、ポリエステルを連続的に製造した。

スラリー調製槽 1 に、生成ポリエステル樹脂 1 kg に対してリン原子として 9 ppm 残存する量のエチルアシッドホスフェートのエチレングリコール溶液（濃度 0.3 重量％）と、テレフタル酸及びエチレングリコールを、テレフタル酸：エチレングリコール＝865：485（重量比）となるように供給してスラリーを調製した。このスラリーをエステル化反応槽に連続的に供給した。エステル化反応槽の反応条件は、第 1 段目 2 は窒素雰囲気下、260℃、相対圧力 50 KPa（0.5 kg/cm² G）、平均滞留時間 4 時間であり、第 2 段目 3 は同じく窒素雰囲気下、260℃、5 KPa（0.05 kg/cm² G）、平均滞留時間 1.5 時間であった。

エステル化反応槽の第 2 段目に設置した上部配管から、生成ポリエステル樹脂 1 kg に対して酢酸マグネシウム 4 水和物のエチレングリコール溶液（濃度 0.6 重量％）を、マグネシウム原子として 15 ppm 残存する量連続的に供給した。

この場合、エステル化第 1 段目のエステル化率は 85％、エステル化第 2 段目のエステル化率は 95％であった。

エステル化反応生成物は、導管 5 を経て熔融重縮合反応器に連続的に供給した。導管 5 の途中で、エステル化反応生成物に、生成ポリエステル樹脂 1 kg に対してチタン原子として 2.0 ppm 残存する量のテトラブチルチタネートのエチレングリコール溶液（濃度

0.2重量%)と、生成ポリエステル樹脂1kgに対してアンチモン原子として90ppm残存する量の三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液(濃度1.9重量%)を導管4を経て連続的に添加した。

熔融重縮合反応器の反応条件は、第1段目が270℃、絶対圧力2.6KPa(20Torr)、平均滞留時間1.2時間であり、第2段目は278℃、絶対圧力0.5KPa(4Torr)、平均滞留時間1.2時間、第3段目は280℃、絶対圧力0.3KPa(2Torr)、平均滞留時間1.2時間であった。熔融重縮合反応生成物はダイからストランド状に押出して冷却固化し、カッターで切断して1個の重さが平均粒重24mgの熔融重合チップとした。このチップの固有粘度は0.60dl/gであった。

このチップを、窒素雰囲気中で且つ約160℃に維持されている結晶化器に連続的に供給し、攪拌下に約60分間保持したのち、予熱器を経て、塔型の固相重縮合装置に連続的に供給し、窒素雰囲気下、205℃で固相重縮合反応させた。得られた固相重縮合チップのアンチモンの溶出量、固有粘度、ジエチレングリコール共重合量、アセトアルデヒド含有量、カルボン酸末端数、色座標b値を前記方法で測定した。また得られた固相重合チップを、イナーートオープン(ESPEC社製「IPH-201型」)中で、40リットル/分の窒素気流下160℃で4時間乾燥させた後、射出成形機(名機製作所社製「M-70AII-DM」)にて、シリンダー温度280℃、背圧 5×10^5 Pa、射出率40cc/秒、保圧力 3.5×10^5 Pa、金型温度25℃、成形サイクル約75秒で、図1に示される形状の、縦50mm、横100mmで、横方向に6mmから3.5mmまで段差0.5mmの6段階の厚みを有する段付成形板を射出成形した(尚、図1において、Gはゲート部である。)。得られた成形板について、前記の方法で、アセトアルデヒド含有量、及び降温結晶化温度、を測定し、結果を表3に示した。

また得られた固相重合チップをボトル成形評価に供した。成形時のプリフォームの最短加熱時間は60秒と短く、透明性・耐熱性を両立したボトルを高い生産性で効率的に得ることができた。分析値、評価結果を表2に示す。

実施例2-2～2-9

残存する触媒由来の元素の量を表1に記載のものとするように、触媒を添加すること以外は、実施例2-1と同様に操作してポリエステル樹脂チップを得た。得られたチップの

分析値、評価結果を表 2 に示す。

比較例 2-1

スラリー調製槽 1 にエチルアシッドホスフェートを添加せず、エステル化第 1 段目に生成ポリエステル樹脂 1 k g 当たりマグネシウム原子として 27 p p m となるような量の酢酸マグネシウム 4 水塩のエチレングリコール溶液を連続的に添加し、エステル化第 2 段目に生成ポリエステル樹脂 1 k g 当たりリン原子として 26 p p m となるような量のリン酸のエチレングリコール溶液を連続的に添加し、導管 5 の途中で、エステル化反応生成物に、生成ポリエステル樹脂 1 k g に対してアンチモン原子として 81 p p m となるような量の三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液と、生成ポリエステル樹脂 1 k g に対してチタン原子として 3 p p m 残存する量のテトラブチルチタネートのエチレングリコール溶液（濃度 0.2 重量％）を導管 4 を経て連続的に添加する以外は、実施例 2-1 と同様に操作して、熔融重合チップを得た。得られた熔融重合チップの固有粘度は 0.52 d l / g であった。

このチップを実施例 2-1 と同様に操作して固相重縮合反応させた。得られた樹脂の分析値、評価結果を表 2 に示す。本例の樹脂は実施例に比べ固有粘度が低く、ジエチレングリコール、AA、AV、b 値が高くなっており、重合性・品質とも悪化している。またボトル成形評価では、成形時のプリフォームの最短加熱時間は 70 秒と長く、生産性が低く効率的にボトルを得ることができない。

比較例 2-2

スラリー調製槽 1 に添加するエチルアシッドホスフェートのエチレングリコール溶液の量を、生成ポリエステル樹脂 1 k g に対してリン原子として 90 p p m 残存する量とし、エステル化 2 段目に、酢酸マグネシウム 4 水塩を添加せず、導管 5 の途中で、エステル化反応生成物に、酢酸マグネシウム 4 水塩と三酸化アンチモンとを混合してエチレングリコールに溶解した溶液を、生成熔融重合ポリエステル樹脂 1 k g に対して、マグネシウム原子が 57 p p m、アンチモン原子が 180 p p m 残存するように、導管 4 を経て連続的に添加する以外は、実施例 2-1 と同様に操作して、熔融重合チップを得た。得られた熔融重合チップの固有粘度は 0.58 d l / g であった。

このチップを実施例 2-1 と同様に操作して固相重縮合反応させた。得られた樹脂の分

析値、ボトル成形評価結果を表 2 に示す。

比較例 2-3

ジメチルテレフタレート 100 部とエチレングリコール 70 部とを、エステル交換触媒として酢酸カルシウム 1 水塩および酢酸マグネシウム 4 水塩を表 2 に示すように使用して、常法に従ってエステル交換反応を開始させ、メタノールの留出開始より 20 分後、三酸化アンチモンを表 2 に示すように添加して、エステル交換反応を継続させたのち、トリメチルフォスフェートを表 2 に示すように添加し実質的にエステル交換反応を終了させた。更にテトラブチルチタネートを表 2 に示すように添加後、引き続き高温高真空下で常法どおり重縮合を行い、固有粘度（ α -クロロフェノール、35℃）0.60 のポリエチレンテレフタレートポリエステルを得た。

このチップを実施例 2-1 と同様に操作して固相重縮合反応させた。得られた PET 樹脂の分析値、ボトル成形評価結果を表 2 に示す。なお、ボトル成形評価においては、予備成形体の加熱時間を 70 秒としても、透明性・耐熱性、ともに「○」または「◎」の評価となるボトルは得られず、予備成形体の最短加熱時間を T_{min} （秒）を、「70 秒超」と表示した。

比較例 2-4

共重合成分の量、残存する触媒由来の原子の量を表 2 に記載のものとする以外は、実施例 2-1 と同様に操作してポリエステル樹脂チップを得た。得られたチップの分析値、評価結果を表 2 に示す。なお、ボトル成形評価においては、予備成形体の加熱時間を 70 秒としても、透明性・耐熱性、ともに「○」または「◎」の評価となるボトルは得られず、予備成形体の最短加熱時間を T_{min} （秒）を、「70 秒超」と表示した。

表 2

		実 施 例				
Sb 溶出量 ($\mu\text{g}/\text{樹脂}$)		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
		0.16	0.18	0.13	0.11	0.16
Sb 含有量 (ppm)		90	90	90	90	90
M 含有量 (ppm) *		17	22	12	7	14
Ti 含有量 (ppm)		2	2	2	2	2
Mg 含有量 (ppm)		15	20	10	5	12
P 含有量 (EAP)		0	0	0	0	0
(ppm) (H ₃ P ₂ O ₄)		9	12	6	3	9
(H ₃ P ₂ O ₃)		0	0	0	0	0
Sb/P (重量比)		10.0	7.5	15.0	30.0	10.0
Mg/P (重量比)		1.67	1.67	1.67	1.67	1.33
製造法		B	B	B	B	B
DEG 共重合量 (mol%)		2.2	2.5	1.9	1.6	2.2
IPA 共重合量 (mol%)		0	0	0	0	0
レジン物性	固有粘度 (dl/g)	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
	色座標 b	0.5	0.1	0.9	1.5	0.9
	カルボン酸末端数 (AV)	15	20	10	35	25
	当量/樹脂中の AAo (ppm)	0.7	0.8	0.7	0.8	1.5
成形品質	280°C AAs (ppm)	16.0	16.1	15.4	13.9	16.5
	280°C ΔAA (ppm)	15.3	15.3	14.7	13.1	15.0
	降温結晶化温度 T _{c2} (°C)	167	166	168	169	167
	270°C ヘーズ (%)	35	-	-	-	-
	270°C AAs (ppm)	12.1	-	-	-	-
ボトル	耐熱性/透明性					
	加熱時間 56 秒	△/○	×/○	△/○	△/△	×/○
	58 秒	△/○	△/○	△/○	○/△	△/○
	60 秒	○/○	△/○	○/○	○/△	△/○
	62 秒	○/○	△/○	○/○	○/○	△/○
	64 秒	○/○	○/○	○/○	◎/○	○/○
	66 秒	◎/○	○/○	◎/○	◎/○	○/○
	68 秒	◎/○	○/○	◎/○	◎/○	○/○
	70 秒以上	◎/○	◎/○	◎/○	◎/○	◎/○
最短加熱時間 秒		60 秒	64 秒	60 秒	62 秒	64 秒

* M は Mg 及び Ti 含有量の合計を示す。

表 2 (つづき)

		実 施 例			
Sb 溶出量 ($\mu\text{g}/\text{樹脂}$)		2-6	2-7	2-8	2-9
		0.14	0.16	0.14	0.29
Sb 含有量 (ppm)		90	70	110	150
M 含有量 (ppm) *		27	18	16	15.5
Ti 含有量 (ppm)		2	3	1	0.5
Mg 含有量 (ppm)		25	15	15	15
P 含有量 (EAP)		0	0	0	0
(ppm) (H ₃ P ₀₄)		9	9	9	9
(H ₃ P ₀₃)		0	0	0	0
Sb/P (重量比)		10.0	7.8	12.2	16.7
Mg/P (重量比)		2.78	1.67	1.67	16.7
製造法		B	B	B	B
DEG 共重合量 (mol%)		2.3	2.2	2.0	1.9
IPA 共重合量 (mol%)		0	0	0	0
レジン物性	固有粘度 (dl/g)	0.78	0.78	0.78	0.78
	色座標 b	3.1	1.5	0.5	0.9
	カルボン酸末端数 (AV)	35	15	20	30
	当量/樹脂ト				
AAo (ppm)		3.2	0.7	0.8	0.8
成形品質	280°C AAs (ppm)	17.0	13.4	16.1	15.2
	280°C Δ AA (ppm)	13.8	12.7	15.3	14.4
	降温結晶化温度 T _{c2} (°C)	167	165	169	173
	270°C ヘーズ (%)	-	-	-	-
	270°C AAs (ppm)	-	-	-	-
ボトル	耐熱性/透明性				
	加熱時間 56 秒	×/○	△/○	△/△	△/×
	58 秒	×/○	△/○	△/△	△/×
	60 秒	×/○	○/○	△/△	○/△
	62 秒	×/○	○/○	○/○	○/△
	64 秒	△/○	○/○	○/○	○/△
	66 秒	△/○	◎/○	◎/○	◎/○
	68 秒	○/○	◎/○	◎/○	◎/○
	70 秒以上	○/○	◎/○	◎/○	◎/○
	最短加熱時間 秒	68 秒	60 秒	64 秒	68 秒

表 2 (つづき)

		比較例			
Sb 溶出量 (μ g/樹脂)		2-1	2-2	2-3	2-4
		1.8	1.5	1.2	1.8
Sb 含有量 (ppm)		81	180	47	200
M 含有量 (ppm) *		29.9	57	119	0
Ti 含有量 (ppm)		2.9	0	5	0
Mg 含有量 (ppm)		27	57	47	0
Ca 含有量 (ppm)		0	0	67	0
P 含有量 (EAP)		0	90	0	0
(ppm) (H3PO4)		26	0	0	20
(H3PO3)		0	0	40	0
Sb/P (重量比)		3.1	2.0	1.2	10.0
Mg/P (重量比)		1.04	0.63	1.18	0.00
製造法		E	E	D	E
DEG 共重合量 (mol%)		2.8	2.9	3.5	2.2
IPA 共重合量 (mol%)		0	0	0	1.8
レジン物性	固有粘度 (dl/g)	0.74	0.78	0.78	0.78
	色座標 b	1.1	0.1	5.4	1.5
	カルボン酸末端数 (AV)	45	30	50	30
	当量/樹脂ト				
AAo (ppm)		3.4	3.1	8.2	2.5
成形品質	280°C AAs (ppm)	24.1	20.8	29.4	23.2
	280°C Δ AA (ppm)	20.7	17.7	21.2	20.7
	降温結晶化温度 Tc ₂ (°C)	161	162	163	169
	270°C ヘーズ (%)	-	65	-	-
	270°C AAs (ppm)	-	-	-	-
ボトル	耐熱性/透明性				
	加熱時間 56 秒	×/○	×/○	×/○	×/△
	58 秒	×/○	×/○	×/○	×/△
	60 秒	×/○	×/○	×/○	×/△
	62 秒	×/○	×/○	×/○	×/○
	64 秒	△/○	△/○	×/○	×/○
	66 秒	△/○	△/○	△/○	×/○
	68 秒	△/○	△/○	△/○	△/○
	70 秒以上	○/○	△/○	△/○	△/○
	最短加熱時間 秒	70 秒	70 秒	70 秒超	70 秒超

<<ポリエステル③に関する例>>

炭酸飲料用の中空容器とした場合に、アンチモンの溶出量を抑制しながら、透明性、強度、内容飲料等の耐風味低下性、及び耐環境応力亀裂性に優れたボトルを得ることができるポリエステル樹脂の実施例を説明する。

なお、本態様の実施例においては、特に以下の物性の測定は、下記により行った。

<カルボン酸末端数 (AV) >

樹脂試料 0.5 g を精秤し、195℃のベンジルアルコール 25 ml 中に溶解させた後、氷水中で冷却させ、次いで、エチルアルコール 2 ml を加え、自動滴定装置（東亜電波社「AUT-301」）を用いて、0.01 N の水酸化ナトリウムベンジルアルコール溶液で中和滴定した。その際の、測定滴定量 A (ml)、ブランク滴定量 B (ml)、0.01 N の水酸化ナトリウムベンジルアルコール溶液の力価 F、及び、試料重量 W (g) から、以下の式によってカルボン酸末端数（当量／樹脂トン）を算出した。

$$\text{カルボン酸末端数} = (A - B) \times 0.01 \times F \times 1000 / W$$

<昇温結晶化温度 (T_{c1}) 及び降温結晶化温度 (T_{c2}) >

成形板における厚み 3.5 mm 部の先端部分（図 2 における A 部）を切り出して、真空乾燥機にて 40℃で 3 日間乾燥させた後、その非表面部から切り出した試料を用い、その約 10 mg を精秤し、アルミニウム製オープンパン及びパンカバー（常圧タイプ、セイコー電子社製「P/N SSC000E030」及び「P/N SSC000E032」）を用いて封入し、示差走査熱量計（セイコー社製「DSC220C」）を用いて、窒素気流下、20℃から 285℃まで 20℃／分の速度で昇温させ、その途中で観測される結晶化発熱ピーク温度を測定し昇温結晶化温度 (T_{c1}) とした。しかる後、285℃で 5 分間熔融状態を保持した後、10℃／分の速度で 20℃まで降温させ、その途中で観測される結晶化発熱ピーク温度を測定し降温結晶化温度 (T_{c2}) とした。

<吸光度>

成形板における厚み 4 mm 部（図 1 における C 部）から切り出した試料を、ダブルビーム分光光度計（日立製作所社製「U-2000 型」）を用いて、ABS モードで 1,100 ~ 500 nm の範囲をスキャン速度 200 nm／分で測定し、1,000 nm における値を吸光度とした。

<ヘーズ>

成形板における厚み 5 mm 部（図 1 における C 部）について、ヘーズメーター（日本電色工業社製「NDH-300A」）にて測定した。

<環境応力破壊時間>

長さ 50 mm、幅 6 mm、厚み 1 mm の射出成形板を、直径 32 mm の円筒体外周に沿って、成形板の長さ方向の両端を円筒体外周の半周にわたって固定した状態で、25℃の 0.2 重量% 水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬し、亀裂が発生するまでの時間を測定した。尚、試験点数を 5 点とし、その最大値と最小値をカットした 3 点の平均値とした。

<ボトルの耐環境応力亀裂性>

クエン酸 1 水和物 18.8 g に、0℃に調温した蒸留水を加えて溶解させ、次いで、この水溶液全量をボトルに充填し、更に重炭酸ナトリウム 22.5 g を投入後、直ちに密栓し、数十秒間振盪して重炭酸ナトリウムを溶解させた。このとき、ボトル内は、0℃、1 気圧の状態 で約 40 倍容量の炭酸ガスを充填した状態に相当する。引き続いて、この充填ボトルを 1 昼夜放置後、0.2 重量% の水酸化ナトリウム水溶液中に下部約 1/3 を浸漬し、底部からのガスの漏洩が発生する様子を目視観察し、ガスの漏洩が発生するまでの時間を相対的に比較して長時間を要したものから順に、「◎→○→△→×」とした。

実施例 3-1

平均粒子径 120 μm の高純度テレフタル酸 13 kg、及び、エチレングリコール 5.21 kg のスラリーを、予め 0.3 kg のビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートが仕込まれ、温度 265℃、圧力 $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保持されたエステル化反応槽に 1.5 時間かけて順次供給し、供給終了後も更に 0.5 時間かけてエステル化反応を行い、このエステル化反応生成物の半量を重縮合槽に移送した。尚、エステル化反応時に生成する水は系外へ溜出させ、エチレングリコール成分は系内に還溜した。

次いで、エステル化反応生成物が移送された前記重縮合槽に、その配管より、エチルアシッドホスフェートのエチレングリコール溶液、テトラブトキシチタネートのエチレングリコール溶液、三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液、及び酢酸マグネシウム 4 水和物の水/エチレングリコール溶液を、生成ポリエステル樹脂に対して、燐原子（P）として 12 ppm、チタン原子（Ti）として 1.8 ppm、アンチモン原子（Sb）とし

て120 ppm、及びマグネシウム原子(Mg)として12 ppmとなる量で、順次5分間隔で添加した後、系内を250℃から278℃まで漸次昇温すると共に、常圧から67 Paに減圧して同圧を保持しつつ、3時間の反応を行い、生成したポリマーを重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷後、カッターでチップ状とすることにより、ポリエステル樹脂チップを製造した。

引き続いて、前記で得られたポリエステル樹脂チップを、150℃に保持された攪拌結晶化機(Bepex社製)内に連続的に供給して結晶化させた後、静置固相重合塔に移し、20リットル/kg・hrの窒素ガス流通下、約140℃で3時間乾燥させた後、210℃で20時間固相重縮合させた。

得られたポリエステル樹脂チップについて、前記の方法で、アンチモン溶出量、ジカルボン酸成分としてのイソフタル酸の全ジカルボン酸成分に占める割合、ジオール成分としてのジエチレングリコールの全ジオール成分に占める割合の各組成、カルボン酸末端量、各金属化合物における金属原子含有量、アセトアルデヒド含有量、及び、固有粘度を測定し、結果を表3に示した。

又、得られたポリエステル樹脂チップを、イナートオープン(ESPEC社製「IPH H-201型」)中で、40リットル/分の窒素気流下160℃で4時間乾燥させた後、射出成形機(名機製作所社製「M-70AII-DM」)にて、シリンダー温度280℃、背圧 5×10^5 Pa、射出率40 cc/秒、保圧力 35×10^5 Pa、金型温度25℃、成形サイクル約75秒で、図1に示される形状の、縦50 mm、横100 mmで、横方向に6 mmから3.5 mmまで段差0.5 mmの6段階の厚みを有する段付成形板を射出成形した(尚、図1において、Gはゲート部である。)。得られた成形板について、前記の方法で、昇温結晶化温度及び降温結晶化温度、アセトアルデヒド含有量、吸光度、並びに透明性の指標としてヘーズを測定し、結果を表3に示した。

又、得られたポリエステル樹脂チップを、イナートオープン(ESPEC社製「IPH H-201型」)中で、40リットル/分の窒素気流下160℃で4時間乾燥させた後、射出成形機(住友重機械工業社製「ミニマット8/7A」)にて、シリンダー温度280℃、背圧 3×10^5 Pa、射出率3 cc/秒、保圧力 20×10^5 Pa、金型温度20℃で、長さ50 mm、幅6 mm、厚み1 mmの成形板を射出成形した。得られた成形板につ

いて、前記の方法で、環境応力破壊時間を測定し、結果を表3に示した。

更に、得られたポリエステル樹脂チップを、真空乾燥機にて130℃で10時間乾燥させた後、射出成形機（日精樹脂工業社製「FE-80S」）にて、シリンダー温度280℃、背圧 5×10^5 Pa、射出率45 cc/秒、保圧力 30×10^5 Pa、金型温度20℃、成形サイクル約40秒で、外径約29 mm、高さ約165 mm、平均肉厚約3.7 mm、重量約60 gの試験官状の予備成形体（プリフォーム）を射出成形し、得られたプリフォームを石英ヒーターを備えた近赤外線照射炉内で70秒間加熱し、25秒間室温で放置した後、40℃に設定したブロー金型内に装入し、延伸ロッドで高さ方向に延伸しながら、ブロー圧力 7×10^5 Paで1秒間、更に 30×10^5 Paで40秒間ブロー成形することにより、外径約95 mm、高さ約305 mm、胴部平均肉厚約0.37 mm、重量約60 g、内容積約1.5リットルのボトルを成形した。得られたボトルについて、前記の方法で、耐環境応力亀裂性を評価し、結果を表3に示した。

実施例3-2

重縮合時の金属化合物の添加に引き続いて、四酸化鉄（戸田工業社製「HR-370H」）0.229 gを添加した外は、実施例3-1と同様にしてポリエステル樹脂チップを製造し、得られたポリエステル樹脂について測定、評価を行い、結果を表3に示した。

実施例3-3

テレフタル酸12.8 kgとイソフタル酸0.2 kgとを用いた外は、実施例3-2と同様にしてポリエステル樹脂チップを製造し、得られたポリエステル樹脂について測定、評価を行い、結果を表3に示した。

比較例3-1

平均粒子径120 μ mの高純度テレフタル酸13 kg、及び、エチレングリコール12.2 kgのスラリーを、予め0.3 kgのビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートが仕込まれ、温度250℃、圧力 1.0×10^5 Paに保持されたエステル化反応槽に4時間かけて順次供給し、供給終了後も更に1時間かけてエステル化反応を行い、このエステル化反応生成物の半量を重縮合槽に移送した。尚、エステル化反応時に生成する水及びエチレングリコール成分は全量系外に溜出させた。

次いで、エステル化反応生成物が移送された前記重縮合槽に、その配管より、エチルア

シッドホスフェートのエチレングリコール溶液、及び三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液を、生成ポリエステル樹脂に対して、燐原子（P）として12 ppm、及びアンチモン原子（Sb）として240 ppmとなる量で、順次5分間隔で添加した後、系内を250℃から278℃まで漸次昇温すると共に、常圧から67 Paに減圧して同圧を保持しつつ、3時間の反応を行い、生成したポリマーを重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷後、カッターでチップ状とすることにより、ポリエステル樹脂チップを製造した。その後は実施例3-1と同様にして、固相重縮合させた後、得られたポリエステル樹脂について測定、評価を行い、結果を表3に示した。

比較例3-2

重縮合時の金属化合物の添加に引き続いて、ジエチレングリコール110 gを添加した外は、比較例3-1と同様にしてポリエステル樹脂チップを製造し、得られたポリエステル樹脂について測定、評価を行い、結果を表3に示した。

比較例3-3

平均粒子径50 μ mの高純度テレフタル酸13 kg、及び、エチレングリコール12.2 kgのスラリーを、予め0.3 kgのビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレートが仕込まれ、温度250℃、圧力 1.0×10^5 Paに保持されたエステル化反応槽に3.5時間かけて順次供給し、供給終了後も更に1時間かけてエステル化反応を行い、このエステル化反応生成物の半量を重縮合槽に移送した。尚、エステル化反応時に生成する水及びエチレングリコール成分は全量系外に溜出させた。

次いで、エステル化反応生成物が移送された前記重縮合槽に、その配管より、エチルアシッドホスフェートのエチレングリコール溶液、三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液、及び酢酸マグネシウム4水和物の水／エチレングリコール溶液を、生成ポリエステル樹脂に対して、燐原子（P）として17 ppm、アンチモン原子（Sb）として240 ppm、及びマグネシウム原子（Mg）として15 ppmとなる量で、順次5分間隔で添加した後、系内を250℃から278℃まで漸次昇温すると共に、常圧から67 Paに減圧して同圧を保持しつつ、3時間の反応を行い、生成したポリマーを重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷後、カッターでチップ状とすることにより、ポリエステル樹脂チップを製造した。その後は実施例3-1と同様にして、

固相重縮合させた後、得られたポリエステル樹脂について測定、評価を行い、結果を表 3 に示した。

表 3

		実 施 例		
Sb 溶出量 ($\mu\text{g}/\text{樹脂}$)		3-1	3-2	3-3
		0.19	0.19	0.27
Sb 含有量 (ppm)		120	120	120
Ti 含有量 (ppm)		1.8	1.8	1.8
Mg 含有量 (ppm)		12	12	12
P 含有量 (EAP) (ppm)		12	12	12
(100×Ti+Sb) (ppm)		300	300	300
Sb/P (重量比)		10.00	10.00	10.00
Mg/P (重量比)		1.00	1.00	1.00
製造法		C	C	C
DEG 共重合量 (mol%)		1.5	1.5	1.5
IPA 共重合量 (mol%)		0	0	1.5
レジン物性	固有粘度 (dl/g)	0.86	0.86	0.88
	カルボン酸末端数 (AV) (当量/樹脂ト)	30	32	31
	AAo (ppm)	2.5	2.3	2.4
成形品質	280°C AAs (ppm)	14.8	14.4	14.5
	280°C Δ AA (ppm)	12.3	12.1	12.1
	昇温結晶化温度 T_{c1} (°C)	162	162	172
	降温結晶化温度 T_{c2} (°C)	174	174	162
	280°C ヘーズ (%)	6	14	9
	270°C ヘーズ (%)	-	-	5
	270°C AAs (ppm)	-	-	11.2
	環境応力破壊時間 (min)	17	16	14
	吸光度	0.04	0.09	0.08
ボトル	耐環境応力亀裂性	○	◎	◎

表 3 (つづき)

		比較例		
Sb 溶出量 ($\mu\text{g}/\text{樹脂}$)		3-1	3-2	3-3
		2.0	2.0	2.0
Sb 含有量 (ppm)		240	240	240
Ti 含有量 (ppm)		0	0	0
Mg 含有量 (ppm)		0	0	15
P 含有量 (EAP) (ppm)		12	12	17
(100×Ti+Sb) (ppm)		240	240	240
Sb/P (重量比)		20.00	20.00	14.12
Mg/P (重量比)		0.00	0.00	0.88
製造法		E	E	E
DEG 共重合量 (mol%)		2.5	3.5	2.0
IPA 共重合量 (mol%)		0	0	0
レジン物性	固有粘度 (dl/g)	0.83	0.88	0.87
	カルボン酸末端数 (AV)	20	22	18
	(当量/樹脂トン)			
	AAo (ppm)	2.7	2.6	2.7
成形品質	280°C AAs (ppm)	20.6	21.6	26.1
	280°C ΔAA (ppm)	17.9	19.0	23.4
	昇温結晶化温度 T_{c1} (°C)	149	167	147
	降温結晶化温度 T_{c2} (°C)	182	167	188
	280°C ヘーズ (%)	20	2	35
	270°C ヘーズ (%)	65	-	-
	270°C AAs (ppm)	-	-	-
	環境応力破壊時間 (min)	7	4	8
	吸光度	0.06	0.06	0.06
ボトル	耐環境応力亀裂性	×	×	△

<<ポリエステル④に関する例>>

特に加熱殺菌充填して用いる中空容器とした場合に、アンチモンの溶出量を抑制しながら、胴部の透明性が低下することなく、その口栓部の結晶化速度が速く中空容器の生産性に優れ、かつ口栓部の寸法安定性に優れ加熱殺菌充填時の口栓部の変形が少ないボトルを

得ることができるポリエステル樹脂の実施例を説明する。

なお、本態様の実施例においては、特に以下の物性の測定は、下記により行った。

＜ポリエステル樹脂に占めるエチレンテレフタレート単位の割合＞

樹脂試料を重水素化トリフルオロ酢酸に常温で溶解させた3重量%溶液を用いて、核磁気共鳴装置（日本電子社製「JNM-EX270型」）にて $^1\text{H-NMR}$ を測定し、各ピークを帰属し、その積分比からテレフタル酸以外のジカルボン酸成分、及びエチレングリコール以外のジオール成分を算出することにより、エチレンテレフタレート単位の割合を求めた。

＜昇温結晶化温度（ T_{c1} ）及び降温結晶化温度（ T_{c2} ）＞

成形板における厚み3.5mm部の先端部分（図1におけるA部）を切り出して、真空乾燥機にて40℃で3日間乾燥させた後、その非表面部から切り出した試料を用い、その約10mgを精秤し、アルミニウム製オープンパン及びパンカバー（常圧タイプ、セイコー電子社製「P/N SSC000E030」及び「P/N SSC000E032」）を用いて封入し、示差走査熱量計（セイコー社製「DSC220C」）を用いて、窒素気流下、20℃から285℃まで20℃/分の速度で昇温させ、その途中で観測される結晶化発熱ピーク温度を測定し昇温結晶化温度（ T_{c1} ）とした。しかる後、285℃で5分間溶融状態を保持した後、10℃/分の速度で20℃まで降温させ、その途中で観測される結晶化発熱ピーク温度を測定し降温結晶化温度（ T_{c2} ）とした。

実施例4-1

テレフタル酸40kg、及び、エチレングリコール16.1kgのスラリーを、予めビス（2-ヒドロキシエチル）テレフタレート約50kgが仕込まれ、温度250℃、圧力 $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ に保持されたエステル化反応槽に4時間かけて順次供給し、供給終了後も更に1時間かけてエステル化反応を行い、このエステル化反応生成物の50kgを重縮合槽に移送した。

次いで、エステル化反応生成物が移送された前記重縮合槽に、その配管より、エチルアシッドホスフェートのエチレングリコール溶液、酢酸マグネシウムと三酸化アンチモンの水/エチレングリコール溶液、及びテトラ-*n*-ブトキシチタンのエチレングリコール溶液を、ポリエステル樹脂1トン当たり、燐原子（P）として0.420モル、マグネシウ

ム原子 (Mg) として 0.700 モル、アンチモン原子 (Sb) として 0.986 モル、及びチタン原子 (Ti) として 0.021 モルとなるように、順次 5 分間隔で添加した後更に、ジエチレングリコールを 582 g、及び、低密度ポリエチレン樹脂 (日本ポリケム社製「UE320」) をポリエステル樹脂重量に対して 0.040 ppm となるように添加した。その後、系内を 2 時間 30 分かけて 250℃ から 280℃ まで昇温すると共に、1 時間かけて常圧から 400 Pa に減圧して同圧を保持しつつ、得られる樹脂の固有粘度が 0.62 dl/g となる時間溶融重縮合させ、重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷後、カッターでチップ状とすることにより、約 40 kg のポリエチレンテレフタレート樹脂 (ジエチレングリコールの共重合量 3.4 モル%) を製造した。

引き続き、前記で得られたポリエステル樹脂チップを、約 160℃ に保持された攪拌結晶化機 (Bepex 社製) 内に滞留時間が約 5 分となるように連続的に供給して結晶化させ、イナートオープン (ESPEC 社製「IPHH-201 型」) 中で、40 リットル/分の窒素気流下 160℃ で 4 時間乾燥させた後、210℃ で、固有粘度が 0.839 dl/g となる時間加熱して固相重縮合させた。

得られたポリエステル樹脂チップについて、アンチモン溶出量、各金属化合物における金属原子含有量、固有粘度、並びに、アセトアルデヒド含有量、及び色調としての色座標 b を測定し、結果を表 4 に示した。

又、得られたポリエステル樹脂組成物チップを、イナートオープン (ESPEC 社製「IPHH-201 型」) 中で、40 リットル/分の窒素気流下 160℃ で 4 時間乾燥させた後、射出成形機 (名機製作所社製「M-70AII-DM」) にて、シリンダー温度 280℃、背圧 5×10^5 Pa、射出率 40 cc/秒、保圧力 35×10^5 Pa、金型温度 25℃、成形サイクル約 75 秒で、図 1 に示される形状の、縦 50 mm、横 100 mm で横方向に 6 mm から 3.5 mm まで段差 0.5 mm の 6 段階の厚みを有する段付成形板を射出成形した (尚、図 1 において、G はゲート部である。)。得られた成形板について、前記の方法で、環状三量体含有量、アセトアルデヒド含有量、昇温結晶化温度及び降温結晶化温度、並びに透明性としてのヘーズを測定し、結果を表 4 に示した。

更に、得られたポリエステル樹脂組成物チップを、真空乾燥機にて 130℃ で 10 時間

乾燥させた後、射出成形機（日精樹脂工業社製「FE-80S」）にて、シリンダー温度 280℃、背圧 5×10^5 Pa、射出率 45 cc/秒、保圧力 30×10^5 Pa、金型温度 20℃、成形サイクル約 40 秒で、外径約 29 mm、高さ約 165 mm、平均肉厚約 3.7 mm、重量約 60 g の試験官状の予備成形体（プリフォーム）を射出成形した。得られたプリフォームの口栓部を石英ヒーター式口栓部結晶化機により 150～180 秒間加熱した後、型ピンを挿入して口栓部の結晶化処理を行い、その際の口栓部の形状、寸法を目視観察し、以下の基準に従って評価し、結果を表 4 に示した。

口栓部形状、寸法

○；安定した寸法精度が得られている。

×；結晶化が不十分であり、形状に挫屈が見られる。

次いで、口栓部の結晶化処理をしたプリフォームを、石英ヒーターを備えた近赤外線照射炉内で 70 秒間加熱し、25 秒間室温で放置した後、160℃に設定したブロー金型内に装入し、延伸ロッドで高さ方向に延伸しながら、ブロー圧力 7×10^5 Pa で 1 秒間、更に 30×10^5 Pa で 40 秒間ブロー成形し、ヒートセットして空冷することにより、外径約 95 mm、高さ約 305 mm、胴部平均肉厚約 0.37 mm、重量約 60 g、内容積約 1.5 リットル、比表面積約 0.7 cm^{-1} のボトルを成形した。得られたボトルについて外観を目視観察して以下の基準に従って評価し、更に、前記の方法でアンチモン化合物の熱水溶出量を測定し、結果を表 4 に示した。

ボトル外観

◎；透明性に優れ、全体として良好。

○；透明性良好であり、全体として良好。

×；黒ずむか白化が生じ、透明性不良。

実施例 4-2

熔融重縮合時に低密度ポリエチレン樹脂を添加しなかった外は、それぞれ実施例 4-1 と同様にして、ポリエステル樹脂を製造し、ポリエステル樹脂としての、アンチモン溶出量、エチレンテレフタレート単位の割合、金属原子含有量、固有粘度、並びに、ポリエステル樹脂としての、アンチモン溶出量、環状三量体含有量、アセトアルデヒド含有量、及び色調を測定し、又、段付成形板を射出成形し、環状三量体含有量、アセトアルデヒド含

有量、昇温結晶化温度及び降温結晶化温度、並びに透明性を測定し、更に、ボトルを射出ブロー成形し、口栓部形状、及びボトル外観を評価、アンチモン溶出量を測定し、結果を表4に示した。

実施例4-3

溶融重縮合時に、低密度ポリエチレン樹脂をポリエステル樹脂重量に対して1500 ppmとなるように添加した外は、実施例4-1と同様にして、ポリエステル樹脂を製造し、ポリエステル樹脂としての、アンチモン溶出量、エチレンテレフタレート単位の割合、金属原子含有量、固有粘度、並びに、ポリエステル樹脂としての、アンチモン溶出量、環状三量体含有量、アセトアルデヒド含有量、及び色調を測定し、又、段付成形板を射出成形し、環状三量体含有量、アセトアルデヒド含有量、昇温結晶化温度及び降温結晶化温度、並びに透明性を測定し、更に、ボトルを射出ブロー成形し、口栓部形状、及びボトル外観を評価、アンチモン溶出量を測定し、結果を表4に示した。

比較例4-1

溶融重縮合時に、燐化合物として正燐酸を用いたこと、その正燐酸と三酸化アンチモン、及び酢酸マグネシウムの添加量を変えたこと、及び、テトラ-*n*-ブトキシチタンを添加しなかったこと、並びに、ジエチレングリコールと低密度ポリエチレン樹脂を添加しなかったこと、の外は、実施例4-1と同様にして、ポリエステル樹脂組成物を製造し、ポリエステル樹脂としての、エチレンテレフタレート単位の割合、金属原子含有量、固有粘度、並びに、ポリエステル樹脂としての、アンチモン溶出量、環状三量体含有量、アセトアルデヒド含有量、及び色調を測定し、又、段付成形板を射出成形し、環状三量体含有量、アセトアルデヒド含有量、昇温結晶化温度及び降温結晶化温度、並びに透明性を測定し、更に、ボトルを射出ブロー成形し、口栓部形状、及びボトル外観を評価、アンチモン溶出量を測定し、結果を表4に示した。

表 4

		実 施 例	
Sb 溶出量 (μg /樹脂)		4-1	4-2
		0.23	0.23
Sb 含有量 (ppm)		110	110
Ti 含有量 (ppm)		1	1
Mg 含有量 (ppm)		17	17
P 含有量 (EAP)		13	13
Sb/P (重量比)		8.45	8.46
Mg/P (重量比)		1.31	1.31
製造法		C	C
DEG 共重合量 (mol%)		3.4	≤ 5
レジン物性	固有粘度 (dl/g)	0.839	0.820
	環状三量体含有量 (CTo) (重量%)	0.30	0.31
	色座標 b	2.1	2.2
	ポリオレフィン含有量 (ppb)	0.040	0
	AAo (ppm)	1.5	1.5
成形品質	280°C AAs (ppm)	19.9	20.2
	280°C Δ AA (ppm)	18.4	18.7
	280°C CTs (重量%)	0.40	0.42
	280°C Δ CT (重量%)	0.10	0.11
	昇温結晶化温度 T_{c1} (°C)	162.0	166.7
	降温結晶化温度 T_{c2} (°C)	176.3	176.8
	280°C ヘーズ (%)	4.1	4.2
	270°C ヘーズ (%)	5	-
	270°C AAs (ppm)	13.4	-
	270°C CTs (重量%)	0.35	-
ボトル	Sb 溶出量 (ppb)	0.8	0.8
	口栓部形状・寸法	○	×
	ボトル外観	◎	◎

表 4 (つづき)

		実施例	比較例
Sb 溶出量 ($\mu\text{g}/\text{樹脂}$)		4-3	4-1
		0.23	2.2
Sb 含有量 (ppm)		109	269
Ti 含有量 (ppm)		1	0
Mg 含有量 (ppm)		17	15
P 含有量 (EAP)		13	15
Sb/P (重量比)		8.38	17.93
Mg/P (重量比)		1.31	1.00
製造法		C	E
DEG 共重合量 (mol%)		≤ 5	≤ 3
レジン物性	固有粘度 (dl/g)	0.830	0.840
	環状三量体含有量 (CTo) (重量%)	0.31	0.31
	色座標 b	1.9	2.1
	ポリオレフィン含有量 (ppb)	1500	0
	AAo (ppm)	1.5	2.4
成形品質	280°C AAs (ppm)	19.8	22.5
	280°C Δ AA (ppm)	18.3	20.1
	280°C CTs (重量%)	0.41	0.42
	280°C Δ CT (重量%)	0.10	0.11
	昇温結晶化温度 T_{c1} (°C)	149.0	155.5
	降温結晶化温度 T_{c2} (°C)	185.2	190.2
	280°C ヘーズ (%)	35.5	36.5
	270°C ヘーズ (%)	-	85
	270°C AAs (ppm)	-	15.2
	270°C CTs (重量%)	-	0.36
ボトル	Sb 溶出量 (ppb)	0.8	1.1
	口栓部形状・寸法	○	○
	ボトル外観	×	×

<<ポリエステル⑤に関する例>>

次に、本発明のポリエステル樹脂が、成形温度を従来より低温としても透明性を損なわずに成形可能であるため、特に成形時のアセトアルデヒドの発生、及び成形時の金型汚染が抑制されると共に、透明性にも優れた成形体を得ることができ、中空容器用に適してい

ること示す。

即ち、実施例 1-1、1-9、2-1、3-3 及び 4-1、比較例 1-2、2-2、3-1 において、以下の評価を行い、結果を表 1、表 2、表 3 及び表 4 に示した。

即ち、各実施例で得られた樹脂を、真空乾燥機（ヤマト科学社製「DP-41 型」）中で、160℃で16時間以上乾燥させた後、射出成形機（名機製作所社製「M-70AII-DM」）にて、シリンダー温度 270℃、背圧 5×10^5 Pa、射出率 40 cc/秒、保圧力 3.5×10^5 Pa、金型温度 25℃、成形サイクル約 7.5 秒で、図 1 に示される形状の、縦 50 mm、横 100 mm で、横方向に 6 mm から 3.5 mm まで段差 0.5 mm の 6 段階の厚みを有する段付成形板を射出成形した。尚、図 1 において、G はゲート部である。

得られた成形板について、以下に示す方法で、ヘーズ、アセトアルデヒド含有量 (AA_s)、及び環状三量体含有量 (CT_s) を測定し、結果を表 1 に示した。

270℃ヘーズ

成形板における厚み 5.0 mm 部（図 1 における C 部）について、ヘーズメーター（日本電色社製「NDH-300A」）を用いて測定した。

アセトアルデヒド（270℃ AA_s ）

成形板における厚み 3.5 mm 部の後端部分（図 1 における B 部）から 4 mm 角程度に切り出しチップ化した試料を用い、前述と同じ方法で測定した。

環状三量体含有量（270℃ CT_s ）

成形板における厚み 3.5 mm 部の先端部分（図 1 における A 部）から切り出した試料を用い、前述と同じ方法で測定した。

<<ポリエステル⑥に関する例>>

次に、アンチモンの溶出量を抑制しながら、特に樹脂内部の粒子数を非常に少なくし、繊維やフィルムを成形する際に、粒子起因の糸切れ、フィルム破れ等がほとんど起こらず、またフィルム、ボトル等の成形体とした場合その表面に生じるフィッシュアイなどの突起がほとんどないようにすることができるポリエステル樹脂の実施例を説明する。

なお、本態様の実施例においては、特に以下の物性の測定は、下記により行った。

樹脂内部粒子数

試料樹脂 10 kg を熱風乾燥機中 180℃×2 時間で、チップの結晶化と乾燥を行ない、チップ中の水分は 100 ppm 以下とした。この樹脂を、40 mmφ 一軸押出機で金属繊維焼結フィルター（95%カット濾過精度 15 μm）で濾過をしながら樹脂温度 285℃、8 kg/h の押出速度で押し出し、チューブラー成形により、厚み 210 μm、巾 10 cm の未延伸フィルムを得た。このとき、押出口金は 4 条スパイラルダイ 80 mmφ、冷却リングは 60 mmφ 内冷水冷ジャケット付のものを用いた。

得られたフィルムを、チューブラー成形時の貼り合わせ面で剥がして、清浄な面を露出させこれを検鏡試料とする。

位相差顕微鏡（ニコン社製 OPTIPHOT XF-Ph 型 対物レンズは 40X を使用）の三眼鏡筒に CD カメラを装着し、これを介して、画像処理装置（日本アビオニクス社製 SPICCA-II 型）に濃淡画像として入力する。この構成の場合、ディスプレイ上では約 1000 倍で、視野範囲は、0.123mm×0.114mm である。

計測操作は、次の通り行った。

フィルム状試料の表側および裏側に焦点を合わせ、フィルム厚み範囲を確認する。続いて、画像処理装置で濃淡画像の蓄積入力モードで表側から裏側までフォーカススキャンしながら、画像を取り込み、絶対最大長(*) 1 μm 以上の粒子をカウントする。

この操作を、異なる視野で 3 回繰り返し、その平均の個数を、フィルム体積 0.01 mm³あたりに換算して、「樹脂内部の長径 1 μm 以上の粒子数」とした。

* "絶対最大長": 画像処理装置で認識された対象物（粒子）の周上で任意の 2 点間の距離が最大の長さ

ジエチレングリコール成分の定量

（株）吉田製作所製ウィレー型粉砕機（形式 1029-A）にて、1.5 mm 穴の目皿を用いて粉砕した試料樹脂 5.00 g に、4N-KOH/メタノール溶液 50 ml を加えて環流冷却器をセットし、マグネチックスターラ付きホットプレート（表面温度 200℃）上で攪拌しながら、2 時間加熱環流し加水分解する。放冷後、高純度テレフタル酸約 20 g を加えて、十分振とうして中和し、pH を 9 以下としたスラリーを、11G-4 グラスフィルターを用いて濾過した後、メタノール 2 ml で 2 回洗浄して濾液と洗液を合わせ、ガスクロマトグラフィーへの供試液とする。供試液 1 μl をマイクロシリンジにて、

(株) 島津製作所ガスクロマトグラフィー (形式GC-14APF) に注入し、そのピークの面積から、全グリコール成分に対するジエチレングリコール成分のモル%を、下式に従い計算した。

$$\text{ジエチレングリコール成分のモル\%} = (\text{ACO} \times \text{CfCO}) / (\sum (\text{A} \times \text{Cf})) \times 100$$

ACO : ジエチレングリコール成分の面積 ($\mu\text{V} \cdot \text{秒}$)

CfCO : ジエチレングリコール成分の補正係数

A : 各グリコール成分の面積 ($\mu\text{V} \cdot \text{秒}$)

Cf : 各グリコール成分の補正係数

なお、ガスクロマトグラフィーの使用条件としては、

カラム : J & W社製「DB-WAX」 (0.53mm × 30m)

設定温度 : カラム : 160℃ ~ 220℃

気化室 : 230℃

検出器 : 230℃

ガス流量 : キャリア (窒素) : 5ml/min

水素 : 0.6kg/cm²

空気 : 0.6kg/cm²

検出器 : FID

感度 : 102MΩ

を用いた。

カルボン酸末端数の定量

チップを粉碎した後、熱風乾燥機にて140℃で15分間乾燥させ、デシケーター内で室温まで冷却した試料から、0.1gを精秤して試験管に採取し、ベンジルアルコール3mlを加えて、乾燥窒素ガスを吹き込みながら195℃、3分間で溶解させ、次いで、クロロホルム5mlを徐々に加えて室温まで冷却した。この溶液にフェノールレッド指示薬を1~2滴加え、乾燥窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に、0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液で滴定し、黄色から赤色に変じた時点で終了とした。又、ブランクとして、ポリエステル樹脂試料抜きで同様の操作を実施し、以下の式によって酸価を算出し

た。

$$\text{酸価 (モル/トン)} = (A - B) \times 0.1 \times f / W$$

〔ここで、Aは、滴定に要した0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の量(μl)、Bは、ブランクでの滴定に要した0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の量(μl)、Wは、ポリエステル樹脂試料の量(g)、fは、0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の力価である。〕

尚、0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の力価(f)は、試験管にメタノール5mlを採取し、フェノールレッドのエタノール溶液を指示薬として1～2滴加え、0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液0.4mlで変色点まで滴定し、次いで、力価既知の0.1Nの塩酸水溶液を標準液として0.2ml採取して加え、再度、0.1Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液で変色点まで滴定した。(以上の操作は、乾燥窒素ガス吹き込み下で行った。)以下の式によって力価(f)を算出した。

$$\text{力価 (f)} = 0.1 \text{ Nの塩酸水溶液の力価} \times 0.1 \text{ Nの塩酸水溶液の採取量 (μl)} / 0.1 \text{ Nの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の滴定量 (μl)}$$

体積固有抵抗

内径20mm、長さ18cmの枝付き試験管に、試料15gを投入し、系内を十分に窒素置換した後にこの試験を160℃のオイルバス中に浸漬し、真空ポンプで管内を1 Torr以下とし、4時間真空乾燥乾燥した。その後バス温を285℃に昇温し、試料を溶融後、窒素復圧と減圧を繰り返して、混在する気泡を取り除いた後に、この溶融体の中にステンレス製電極(1cm²の面積のステンレス製電極2枚を5mmの間隔で並行に位置させたもので相對しない裏側は絶縁体で被覆したもの)を挿入し、温度が十分安定した後にヒューレット・パッカード社製高抵抗計(MODEL HP4329A)で直流電圧100Vを印可し、印可時の抵抗値を体積固有抵抗(Ω・cm)とした。

フィルム成形評価

樹脂内部粒子数測定法の項に記載の方法と同じ方法で、チューブラー成形により未延伸フィルムを作成した。

得られた未延伸フィルムを、T. M. Long社製二軸延伸機にて、以下の条件で延伸及び熱固定を行い、二軸延伸フィルムを得た。

予熱及び熱固定温度設定 : 92℃

予熱時間 : 2分

延伸倍率 : 4.0倍×3.5倍

延伸速度 : 20000%/min (3000cm/min)

延伸方法 : 同時二軸延伸

熱固定時間 : 1分

得られた二軸延伸フィルムを、SUS製の角形金枠に貼り付け、真空蒸着機内でフィルム表面にアルミ蒸着した後に表面に無作為に2cm×2.5cmの枠をマーキングし、その面積中の粗大突起数を、ハロゲンランプの白色光にGフィルターをかけたものを光源とした二光束顕微鏡にて観察した。

二光束顕微鏡で観察すると粗大突起は、干渉縞が閉じた等高線として見え、突起高さが大きいものほどその等高線の本数が多くなり、高くなるほど一重丸、二重丸、、、と縞の次数が高くなる。

その個数を目視にてカウントし、フィルム表面10cm²中の個数に換算して、フィルム中の粗大表面突起数とした。

L1 : 縞の次数が1本であるもの

L2 : 縞の次数が2本であるもの

L3 : 縞の次数が3本であるもの

本測定条件では

L1は高さ0.27μm～0.54μm未満であるものを意味し、

L2は高さ0.54μm～0.81μm未満であるものを意味し、

L3は高さ0.81μm～1.08μm未満であるものを意味する。

繊維成形評価

ポリエステル樹脂チップを乾燥した後、エクストルーダー型紡糸機に供給し、紡糸温度295℃、直径0.6mmの丸孔の口金を用いて、48時間連続吐出を行い、口金吐出部分の周辺における口金汚れの付着は有無を目視確認した。

実施例5-1

図2に示す1個の攪拌槽からなるスラリー調製槽、直列に接続した2個の攪拌槽からな

るエステル化反応槽、及び攪拌槽とこれに続く2個の横型プラグフロー形式の反応槽とからなる合計3個の熔融重縮合反応槽とから構成されている連続重合装置を用いて、ポリエチレンテレフタレートを連続的に製造した。

スラリー調製槽1に、生成ポリエステル樹脂1kgに対してリン原子として9ppm残存する量のエチルアシッドホスフェートと、テレフタル酸及びエチレングリコールを、テレフタル酸：エチレングリコール＝865：485（重量比）となるように供給してスラリーを調製した。このスラリーをエステル化反応器1段目2、つづいてエステル化反応器2段目3に連続的に供給した。エステル化反応器の反応条件は、窒素雰囲気下、温度260℃、相対圧力50～5KPa（0.5～0.05kg/cm²G）で調節し、エステル化反応器1段目のエステル化率は85%、エステル化反応器2段目のエステル化率は95%であった。

この際、エステル化反応器2段目3に設置した上部配管から、生成ポリエステル樹脂1kgに対してマグネシウム原子として30ppm残存する量の酢酸マグネシウム4水和物を、連続的に供給した。

エステル化反応生成物は、導管5を経て熔融重縮合反応器1段目6、つづいて熔融重縮合反応器2段目7、つづいて熔融重縮合反応器3段目8に連続的に供給した。導管5の途中で、エステル化反応生成物に、生成ポリエステル樹脂1kgに対してチタン原子として2.0ppm残存する量のテトラブチルチタネートと、生成ポリエステル樹脂1kgに対してアンチモン原子として90ppm残存する量の三酸化アンチモンを導管4を経て連続的に添加した。

熔融重縮合反応器の反応条件は、1段目は、温度270℃、絶対圧力2.6KPa（20Torr）、2段目は、温度278℃、絶対圧力0.5KPa（4Torr）、3段目は、温度280℃、絶対圧力0.3KPa（2Torr）程度とし、トータルの重合時間は3時間30分であった。熔融重縮合反応生成物はダイからストランド状に押出して冷却固化し、カッターで切断して1個の重さの平均が24mgの熔融重合チップとした。このチップの固有粘度は0.65dl/g、樹脂内部粒子数は5.5個/0.01mm³、ジエチレングリコール成分含有量は全ジオール成分に対して1.5mol%、カルボン酸末端数は35当量/t、ハンター色座標におけるb値は1.5であった。また得られたチッ

プを、体積固有抵抗の測定、フィルム成形評価、繊維成形評価に供した。分析値、評価結果を表5に示す。

実施例5-2～5-4

添加するエチルアシッドホスフェートの量を、生成ポリエステル樹脂1kgに対してリン原子として表5に示す残存量となるようにする以外は、実施例5-1と同様に操作してポリエステル樹脂を得た。分析値、評価結果を表5に示す。

実施例5-5～5-7

添加する三酸化アンチモンを量を、生成ポリエステル樹脂1kgに対してアンチモン原子として表5に示す残存量となるようにする以外は、実施例5-1と同様に操作してポリエステル樹脂を得た。分析値、評価結果を表5に示す。

実施例5-8～5-10

添加するエチルアシッドホスフェートの量、三酸化アンチモンの量を、生成ポリエステル樹脂1kgに対してリン原子、アンチモン原子として、それぞれ表5に示す残存量となるようにする以外は、実施例5-1と同様に操作してポリエステル樹脂を得た。分析値、評価結果を表5に示す。

実施例5-11～5-12

添加する酢酸マグネシウム4水和物の量を、生成ポリエステル樹脂1kgに対してマグネシウム原子として、表5に示す残存量となるようにする以外は、実施例5-1と同様に操作してポリエステル樹脂を得た。分析値、評価結果を表5に示す。

実施例5-13

添加するリン化合物の種類を、正リン酸とする以外は、実施例5-1と同様に操作してポリエステル樹脂を得た。分析値、評価結果を表5に示す。

比較例5-1

エステル化装置としては、攪拌装置、分縮器、原料仕込口および生成物取り出し口を設けた第1エステル化反応装置、反応缶内を2つの槽に分割し各反応槽に攪拌装置を付し、分縮器、原料仕込口および生成物取り出し口を設けた第2エステル化反応装置よりなる3段の完全混合槽型の連続エステル化反応装置を用いた。その第1エステル化反応装置内の反応生成物が存在する系へ、TPAに対するEGのモル比1.7に調整したTPAのEG

スラリーを連続的に供給した。同時にTPAのEGスラリー供給口とは別の供給口より酢酸マグネシウム4水和物のEG溶液を、生成ポリエステル樹脂1トン当たりMg原子として0.82モル（生成ポリエステル樹脂に対して約20ppm）となるように連続的に供給し、常圧にて平均滞留時間4時間、温度255℃で反応させた。この反応生成物を連続的に系外に取り出して第2エステル化反応装置の第1槽目に供給し、第2槽目より連続的に取り出した。第1槽目から第2槽目への移送はオーバーフロー方式を採用した。第1槽目の入口側の供給口より生成ポリエステル樹脂1トン当たりP原子として0.16モル（約5ppm）となるような量のリン酸のEG溶液、第2槽目の供給口より生成ポリエステル樹脂1トン当たりP原子として0.60モル（約19ppm）となるような量のリン酸のEG溶液を連続的に添加し、常圧にて各槽の平均滞留時間2.5時間、温度260℃で反応させた。

次いで、第2エステル化反応装置からエステル化反応生成物を連続的に取り出し、攪拌装置、分縮器、原料仕込口および生成物取り出し口を設けた2段の連続重縮合反応装置に連続的に供給した。エステル化反応物の輸送配管に接続された重縮合触媒供給配管より、生成ポリエステル樹脂1トン当たりSb原子として0.66モル（約80ppm）となるような量の三酸化アンチモンのEG溶液および生成ポリエステル樹脂1トン当たりTi原子として0.06モル（約3ppm）となるような量のテトラブチルチタネートのEG溶液とをエステル化反応生成物に供給し、前記の連続重縮合反応装置で約270℃、減圧下に重縮合を行った。トータルの重合時間は3時間19分であった。熔融重縮合反応生成物はダイからストランド状に押出して冷却固化し、カッターで切断して1個の重さの平均が24mgの熔融重合チップとした。このチップの固有粘度は0.52dl/g、樹脂内部粒子数は5.5個/0.01mm³、ジエチレングリコール成分含有量は全ジオール成分に対して2.8mol%、カルボン酸末端数は30当量/t、ハンター色座標におけるb値は1.0であった。また得られたチップを、体積固有抵抗の測定、フィルム成形評価、繊維成形評価に供した。分析値、評価結果を表5に示す。

比較例5-2

テトラブチルチタネートを添加せず、添加するエチルアシッドホスフェートの量、酢酸マグネシウム4水和物、三酸化アンチモンの量を、生成ポリエステル樹脂1kgに対して

リン原子、マグネシウム原子、アンチモン原子として、それぞれ表 5 に示す残存量となるようにし、かつ酢酸マグネシウム 4 水和物と三酸化アンチモンとは、混合して、導管 5 の途中でエステル化反応生成物に、導管 4 を経て連続的に添加する以外は、実施例 5-1 と同様に操作してポリエステル樹脂を得た。分析値、評価結果を表 5 に示す。

比較例 5-3

ジメチルテレフタレート 100 部とエチレングリコール 70 部とを、エステル交換触媒として酢酸カルシウム 1 水塩および酢酸マグネシウム 4 水塩を、生成ポリエステル樹脂 1 kg に対してカルシウム原子、マグネシウム原子として、それぞれ表 5 に示す残存量となるように添加し、さらにメタノール溜出開始 20 分後に三酸化アンチモンを、生成ポリエステル樹脂 1 kg に対してアンチモン原子として表 5 に示す残存量となるように添加し、エステル交換反応させた後、トリメチルフォスフェート (TMP) を生成ポリエステル樹脂 1 kg に対してリン原子として表 5 に示す残存量となるように添加し、実質的にエステル交換反応を終了させた。更にテトラブチルチタネートを生成ポリエステル樹脂 1 kg に対してチタン原子として表 5 に示す残存量となるように添加後、引き続き高温高真空下で常法どおり重縮合を行った。熔融重縮合反応生成物はダイからストランド状に押出して冷却固化し、カッターで切断して 1 個の重さの平均が 24 mg の熔融重合チップとした。得られたチップを、体積固有抵抗の測定、フィルム成形評価、繊維成形評価に供した。分析値、評価結果を表 5 に示す。

比較例 5-4

ビス (β -ヒドロキシエチル) テレフタレート 254 重量部、テレフタル酸 83 重量部を精溜塔を有する重合缶に投入後、微量の窒素を流しながら 250℃まで攪拌しながら加熱した。この間、エチレングリコールを還流させ、生じた水だけを系外に溜去させた。溜出した水の量より計算して、エステル交換率が 80%に達したところで、2 重量%の三酸化アンチモンと 0.12 重量%のテトラブチルチタネートのエチレングリコール混合溶液 1.7 重量部、酢酸マグネシウムの 5 重量%エチレングリコール溶液 3.3 重量部 (金属原子として、最終的に得られるポリマーに対し、アンチモン: 100 ppm、チタン: 1 ppm、マグネシウム: 65 ppm) およびトリメチルリン酸の 5 重量%エチレングリコール溶液 1.3 重量部 (リン原子として、最終的に得られるポリマーに対し、50 ppm)

を投入した。次いで、加熱、攪拌を続けながら徐々に減圧し、約1時間かけて、缶内を5 t o r r 以下の高真空とした。この間、温度は285℃まで上昇させた。この状態で5 t o r r 以下の高真空としてから189分間重合を続けた。熔融重縮合反応生成物はダイからストランド状に押出して冷却固化し、カッターで切断して1個の重さの平均が24mgの熔融重合チップとした。得られたチップを、体積固有抵抗の測定、フィルム成形評価、繊維成形評価に供した。分析値、評価結果を表5に示す。

表 5

		実 施 例		
Sb 溶出量 ($\mu\text{g}/\text{樹脂}$)		5-1	5-2	5-3
		0.12	0.14	0.12
Sb 含有量 (ppm)		90	90	90
T 含有量 (ppm)		2	2	2
Ti 含有量 (ppm)		2	2	2
M' 含有量 (ppm) *		30	30	30
Mg 含有量 (ppm)		30	30	30
Ca 含有量 (ppm)		0	0	0
P 含有量 (EAP) (ppm)		9	12	6
P 含有量 (TMP) (ppm)		0	0	0
P 含有量 (H3PO4) (ppm)		0	0	0
Sb/P (重量比)		10.0	7.5	15.0
Mg/P (重量比)		3.33	2.50	5.00
製造法		B	B	B
重合時間 時:分		3:30	3:40	3:20
DEG 共重合量 (mol%)		1.5	1.6	1.4
各種樹脂物性	固有粘度 (dl/g)	0.65	0.65	0.65
	色座標 b	1.5	1.2	2.0
	カルボン酸末端数 (AV)	35	30	40
	当量/樹脂トン			
	樹脂内部粒子数 個/0.01mm ³	5.5	7.3	3.6
体積固有抵抗 $\Omega\cdot\text{cm}$		3.0E+07	2.3E+07	4.5E+07
フィルム評価	表面突起数			
	F 1 個	51	67	34
	F 2 個	1	2	1
	F 3 個	0	0	0
繊維評価	口金汚染有無	なし	なし	なし

* M' はMgとCaの含有量の合計を示す。

表 5 (つづき)

		実 施 例		
Sb 溶出量 ($\mu\text{g}/\text{樹脂}$)		5-4	5-5	5-6
		0.11	0.1	0.15
Sb 含有量 (ppm)		90	70	120
T 含有量 (ppm)		2	2	2
Ti 含有量 (ppm)		2	2	2
M' 含有量 (ppm) *		30	30	30
Mg 含有量 (ppm)		30	30	30
Ca 含有量 (ppm)		0	0	0
P 含有量 (EAP) (ppm)		3	9	9
P 含有量 (TMP) (ppm)		0	0	0
P 含有量 (H3PO4) (ppm)		0	0	0
Sb/P (重量比)		30.0	7.8	13.3
Mg/P (重量比)		10.00	3.33	3.33
製造法		B	B	B
重合時間 時 : 分		3:10	4:30	2:37
DEG 共重合量 (mol%)		1.3	1.7	1.3
各種樹脂物性	固有粘度 (dl/g)	0.65	0.65	0.65
	色座標 b	3.7	1.9	1.1
	カルボン酸末端数 (AV)	45	35	20
	当量/樹脂トン			
	樹脂内部粒子数 個/0.01mm ³	1.8	4.3	7.3
	体積固有抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$	9.0+07	3.0+07	3.0E+07
フィルム評価	表面突起数			
	F 1 個	18	40	67
	F 2 個	0	1	2
	F 3 個	0	0	0
繊維評価	口金汚染有無	なし	なし	なし

表 5 (つづき)

		実 施 例		
Sb 溶出量 ($\mu\text{g}/\text{樹脂}$)		5-7	5-8	5-9
		0.41	0.11	0.12
Sb 含有量 (ppm)		180	40	40
T 含有量 (ppm)		2	4.5	4.5
Ti 含有量 (ppm)		6	4.5	4.5
M' 含有量 (ppm) *		30	30	30
Mg 含有量 (ppm)		30	30	30
Ca 含有量 (ppm)		0	0	0
P 含有量 (EAP) (ppm)		9	6	3
P 含有量 (TMP) (ppm)		0	0	0
P 含有量 (H ₃ PO ₄) (ppm)		0	0	0
Sb/P (重量比)		20.0	6.7	13.3
Mg/P (重量比)		3.33	5.00	10.00
製造法		B	B	B
重合時間 時 : 分		1:45	3:20	3:10
DEG 共重合量 (mol%)		1.1	1.4	1.3
各種レジン物性	固有粘度 (dl/g)	0.65	0.65	0.65
	色座標 b	0.8	4.6	8.3
	カルボン酸末端数 (AV)	14	26	25
	当量/樹脂トン			
	樹脂内部粒子数 個/0.01mm ³	10.9	1.6	0.8
	体積固有抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$	3.0E+07	4.5E+07	9.0E+07
フィルム評価	表面突起数			
	F 1 個	100	16	9
	F 2 個	3	0	0
	F 3 個	0	0	0
繊維評価	口金汚染有無	なし	なし	なし

表 5 (つづき)

		実 施 例			
Sb 溶出量 ($\mu\text{g}/\text{樹脂}$)		5-10	5-11	5-12	5-13
		0.14	0.1	0.13	0.24
Sb 含有量 (ppm)		120	90	90	90
T 含有量 (ppm)		1.5	2	2	2
Ti 含有量 (ppm)		1.5	2	2	2
M' 含有量 (ppm) *		30	15	60	30
Mg 含有量 (ppm)		30	15	60	30
Ca 含有量 (ppm)		0	0	0	0
P 含有量 (EAP) (ppm)		18	9	9	0
P 含有量 (TMP) (ppm)		0	0	0	0
P 含有量 (H3PO4) (ppm)		0	0	0	9
Sb/P (重量比)		6.7	10.0	10.0	10.0
Mg/P (重量比)		1.67	1.67	6.67	3.33
製造法		B	B	B	B
重合時間 時 : 分		4:00	3:45	3:15	3:51
DEG 共重合量 (mol%)		1.6	1.5	1.5	1.5
各種樹脂物性	固有粘度 (dl/g)	0.65	0.65	0.65	0.65
	色座標 b	0.7	1.7	1.3	1.8
	カルボン酸末端数 (AV)	31	35	46	35
	当量/樹脂ト				
	樹脂内部粒子数 個/0.01mm ³	14.6	5.5	5.5	13.7
体積固有抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$		1.5E+07	7.5E+06	1.2E+08	3.0E+07
フィルム 評価	表面突起数				
	F 1 個	133	51	51	124
	F 2 個	4	1	1	4
	F 3 個	0	0	0	0
繊維評価	口金汚染有無	なし	なし	なし	なし

表 5 (つづき)

		比 較 例			
Sb 溶出量 ($\mu\text{g}/\text{樹脂}$)		5-1	5-2	5-3	5-4
		1.8	1.5	1.2	1.9
Sb 含有量 (ppm)		80	180	47	100
T 含有量 (ppm)		3	-	5	1
Ti 含有量 (ppm)		3	-	5	1
M' 含有量 (ppm) *		24	57	114	65
Mg 含有量 (ppm)		24	57	47	65
Ca 含有量 (ppm)		0	0	67	0
P 含有量 (EAP) (ppm)		0	90	0	50
P 含有量 (TMP) (ppm)		0	0	40	0
P 含有量 (H3PO4) (ppm)		20	0	0	0
Sb/P (重量比)		4.0	2.0	1.2	2.0
Mg/P (重量比)		1.20	0.63	1.18	1.30
製造法		E	E	D	E
重合時間 時 : 分		3:19	3:30	3:03	6:20
DEG 共重合量 (mol%)		2.8	1.9	1.7	1.9
各種樹脂物性	固有粘度 (dl/g)	0.52	0.65	0.60	0.62
	色座標 b	1.0	0.3	0.8	0.2
	カルボン酸末端数 (AV)	30	30	50	50
	当量/樹脂ト				
	樹脂内部粒子数	27.0	122.0	54.0	68.0
	個/0.01mm ³				
体積固有抵抗 $\Omega \cdot \text{cm}$		8.6E+06	1.1E+07	4.0E+07	2.5E+07
フィルム評価	表面突起数				
	F 1 個	244	1099	487	613
	F 2 個	8	36	16	20
	F 3 個	3	12	5	7
繊維評価	口金汚染有無	有り	有り	有り	有り

産業上の利用可能性

本発明によれば、アンチモン化合物の存在下に重縮合されたポリエステル樹脂であって、アンチモンの溶出量が抑制されたポリエステル樹脂、及びそれらのポリエステル樹脂を好適に得ることが出来るポリエステル樹脂の製造方法を提供することができる。

請求の範囲

1. 芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応又はエステル交換反応を経て、少なくともアンチモン化合物と燐化合物の存在下に重縮合させることにより製造されたポリエステル樹脂であって、数平均粒重 24 mg の粒状体として 95°C の熱水中に 60 分間浸漬させたときのアンチモンの溶出量が、アンチモン原子 (Sb) として、ポリエステル樹脂 1 g 当たり $1\text{ }\mu\text{g}$ 以下であることを特徴とするポリエステル樹脂。
2. 280°C で射出成形した際の成形体中アセトアルデヒド含有量 (AA_s ; ppm) と、射出成形前のアセトアルデヒド含有量 (AA_0 ; ppm) との差 ($\Delta\text{AA} = \text{AA}_s - \text{AA}_0$) が 20 ppm 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樹脂。
3. ポリエステル樹脂中のアンチモン成分のアンチモン原子 (Sb) としての含有量 (重量 ppm) と燐成分の燐原子 (P) としての含有量 (重量 ppm) との比 (Sb/P) が、 $6.0 \sim 30$ である請求項 2 に記載のポリエステル樹脂。
4. ポリエステル樹脂中の燐成分の燐原子 (P) としての含有量が、 $0.1 \sim 20$ 重量 ppm である請求項 2 又は 3 に記載のポリエステル樹脂。
5. 周期表第 1A 族、同第 IIA 族、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、鉄、及びコバルトからなる群から選択された少なくとも 1 種の金属元素の化合物の共存下に重縮合され、ポリエステル樹脂中のそれらの金属元素成分の金属原子 (M) としての合計含有量が $0.1 \sim 100$ 重量 ppm である請求項 2 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のポリエステル樹脂。
6. 共存化合物がマグネシウム化合物であって、ポリエステル樹脂中のマグネシウム成分のマグネシウム原子 (Mg) としての含有量 (重量 ppm) と燐成分の燐原子 (P) としての含有量 (重量 ppm) との比 (Mg/P) が、 $1.1 \sim 3.0$ である請求項 5 に記載のポリエステル樹脂。
7. 共存化合物がマグネシウム化合物であって、ポリエステル樹脂中のマグネシウム成分のマグネシウム原子 (Mg) としての含有量が、 $0.1 \sim 30$ 重量 ppm である請求項 5 又は 6 に記載のポリエステル樹脂。

8. 共存化合物がチタン化合物であって、ポリエステル樹脂中のチタン成分のチタン原子 (Ti) としての含有量が、0.25～10重量ppmである請求項5～7のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

9. ポリエステル樹脂中のアンチモン成分のアンチモン原子 (Sb) としての含有量が、10～250重量ppmである請求項2～8のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

10. 燐成分における燐元素の原子価が3価である請求項2～9のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

11. 請求項1～10のいずれか1項に記載のポリエステルから得られる成型体。

12. エチレングリコール成分が全グリコール成分の96モル%以上あり、ジエチレングリコール成分が全グリコール成分の2.5モル%以下であり、テレフタル酸成分が全酸成分の98.5モル%以上であり、固有粘度IVが0.65～0.90dl/g、降温結晶化温度Tc2が150～200℃、である請求項1又は2に記載のポリエステル樹脂。

13. アセトアルデヒド含有量AA及びカルボン酸末端数AVが、それぞれ下記式(1)及び(2)を満たす請求項12に記載のポリエステル樹脂。

$$AA \leq 3 \text{ (ppm)} \quad (1)$$

$$AV : 1 \sim 40 \text{ (当量/樹脂ton)} \quad (2)$$

14. リン原子の含有量Pと、アンチモン原子の含有量Sbとが、下記式(3)を満たすことを特徴とする請求項12又は13に記載のポリエステル樹脂。

$$6.0 \leq Sb/P \leq 20 \quad (3)$$

(Sb : アンチモン原子の含有量 (重量ppm対ポリエステル樹脂) P : リン原子の含有量 (重量ppm対ポリエステル樹脂))

15. リン原子の含有量Pが下記式(4)を満たすことを特徴とする請求項12～14のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

$$P \leq 14 \quad (4)$$

(P : リン原子の含有量 (重量ppm対ポリエステル樹脂))

16. 重縮合触媒として、周期表IA族、IIA族、亜鉛、アルミニウム、ガリウム、ゲルマニウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、マンガン、鉄、コバルトからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属元素の化合物を含有し、該金属原子の合計含有量Mが、

下記式（５）を満たすことを特徴とする、請求項１３～１５のいずれか１項に記載のポリエステル樹脂。

$$0.1 \leq M \leq 100 \quad (\text{重量 ppm 対ポリエステル樹脂}) \quad (5)$$

１７． 金属原子がマグネシウムであり、マグネシウム原子の含有量 Mg と、リン原子の含有量 P とが、下記式（６）を満たすことを特徴とする 請求項１６に記載のポリエステル樹脂。

$$1.1 \leq Mg/P \leq 3.0 \quad (6)$$

（ Mg ：マグネシウム原子の含有量（重量 ppm 対ポリエステル樹脂） P ：リン原子の含有量（重量 ppm 対ポリエステル樹脂））

１８． 金属原子がマグネシウムであり、マグネシウム原子の含有量が ３～２５ ppm であることを特徴とする 請求項１６又は１７のいずれか１項に記載のポリエステル樹脂。

１９． 金属原子がチタンであり、チタン原子の含有量が、 ０．２５～１０ ppm であることを特徴とする 請求項１６～１８のいずれか１項に記載のポリエステル樹脂。

２０． アンチモン原子の含有量 Sb が下記式（７）を満たすことを特徴とする 請求項１２～１８のいずれか１項に記載のポリエステル樹脂。

$$10 \leq Sb \leq 250 \quad (7)$$

（ Sb ：アンチモン元素の含有量（対ポリエステル樹脂 ppm））

２１． 請求項２０に記載のポリエステル樹脂から得られる成型体。

２２． 非炭酸飲料用中空成型体である請求項２１に記載の成型体。

２３． エチレンテレフタレート単位を主たる繰返し構成単位とするポリエステル樹脂であって、以下の（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）の特性を満足することを特徴とする請求項１又は２に記載のポリエステル樹脂。

（Ａ）成形体とした後の昇温結晶化温度（ T_{c1} ）が １５５℃以上で、降温結晶化温度（ T_{c2} ）が １８０℃以下であるか若しくは観測されないこと。

（Ｂ）２８０℃での射出成形後の成形体におけるアセトアルデヒド含有量（ AA_s ；ppm）と、射出成形前のアセトアルデヒド含有量（ AA_0 ；ppm）との差（ $\Delta AA = AA_s - AA_0$ ）が １５ ppm 以下であること。

（Ｃ）厚み １ mm の射出成形板を、直径 ３２ mm の円筒体外周に沿って固定した状態で、

25℃の0.2重量%水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬したときの環境応力破壊時間が10分以上であること。

24. 以下の(D)、(E)及び(F)の特性を満足する請求項23に記載のポリエステル樹脂。

(D) 樹脂中のジオール成分に占めるジエチレングリコールの割合が2.0モル%以下であること。

(E) カルボン酸末端数(AV)が20～50当量/樹脂トンであること。

(F) 固有粘度 $[\eta]$ が0.75～1.0dl/gであること。

25. 以下の(G)の特性を満足する請求項23又は24に記載のポリエステル樹脂。

(G) 厚み4mmの射出成形板としての波長1,000nmにおける吸光度が0.04～0.20であること。

26. チタン化合物を含有し、アンチモン原子(Sb)としての含有量(ppm)とチタン原子(Ti)としての含有量(ppm)が下記式を満足する請求項23～25のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

$$10 \leq Sb \leq 200$$

$$0 < Ti \leq 10$$

$$150 \leq 100Ti + Sb \leq 1,200$$

27. 請求項23～26のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂から得られる成型体。

28. 炭酸飲料用中空体である請求項27に記載のポリエステル成型体。

29. 請求項1, 12又は23のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂であって、0.0001～1000ppmの量のポリオレフィン樹脂又はポリアミド樹脂を含有し、成型体とした後の昇温結晶化温度(T_{c1})が155～165℃で、降温結晶化温度(T_{c2})が180℃以下であるか若しくは観測されないことを特徴とするポリエステル樹脂。

30. 280℃での射出成形後の成型体における環状三量体含有量(CT_s ; 重量%)と、射出成形前の環状三量体含有量(CT_0 ; 重量%)との差($\Delta CT = CT_s - CT_0$)が0.15重量%以下であり、280℃での射出成形後の成型体におけるアセトアルデヒド含有量(AA_s ; ppm)と、射出成形前のアセトアルデヒド含有量(AA_0 ; ppm)との差($\Delta AA = AA_s - AA_0$)が20ppm以下である請求項29に記載

のポリエステル樹脂。

31. 請求項29又30に記載のポリエステル樹脂からなる成型体。

32. 加熱殺菌充填用中空成型体である請求項31に記載の成型体。

33. 270℃での射出成形後の成型体の5mm厚におけるヘーズが50%以下であることを特徴とする請求項1、12、23又は29のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

34. 樹脂内部の1μm以上の粒子数が20個/0.01mm³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樹脂。

35. リン原子の含有量Pが、 $0.1 \leq P \leq 20$ （重量ppm対ポリエステル樹脂）を満たすことを特徴とする請求項34に記載のポリエステル樹脂。

36. アンチモン原子、アルミニウム原子、亜鉛原子及び、ガリウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計含有量Sが、 $10 \leq S \leq 200$ （重量ppm対ポリエステル樹脂）を満たすことを特徴とする請求項34又は35に記載のポリエステル樹脂。

37. リン原子の含有量Pと、アンチモン原子の含有量S_bとが、(8)式を満たすことを特徴とする請求項34～36のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

$$20 \geq S_b / P \geq 6 \quad (8)$$

(S_b：アンチモン原子の含有量（重量ppm対ポリエステル樹脂）

P：リン原子の含有量（重量ppm対ポリエステル樹脂）)

38. チタン原子、ジルコニウム原子及び、ハフニウム原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の含有量Tが、 $0.1 \leq T \leq 10$ （重量ppm対ポリエステル樹脂）であることを特徴とする、請求項34～37のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

39. チタン原子の含有量T_iが、 $0.5 \leq T_i \leq 6$ （重量ppm対ポリエステル樹脂）であることを特徴とする請求項34～38のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

40. IA族金属原子、IIA族金属原子、マンガン原子、鉄原子及びコバルト原子からなる群から選ばれる少なくとも1種の合計含有量Mが、 $0.1 \leq M \leq 100$ （重量ppm対ポリエステル樹脂）を満たすことを特徴とする、請求項34～39のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂。

41. IIA族金属がマグネシウム原子であり、その含有量M_gと、リン原子の含有量P

とが、 $1.5 \leq M g / P \leq 15$ （重量 ppm 対ポリエステル樹脂）を満たすことを特徴とする請求項 40 に記載のポリエステル樹脂。

42. リン化合物が、5 価のリン酸エステルであることを特徴とする 請求項 34～41 のいずれか 1 項に記載のポリエステル樹脂。

43. 固有粘度 $0.55 \sim 0.70 \text{ dl/g}$ の、溶融重合により得られたポリエステル樹脂であり、カルボン酸末端数が 50 当量／樹脂トン以下、体積固有抵抗が $1 \times 10^{06} \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする 請求項 34～42 のいずれか 1 項に記載のポリエステル樹脂。

44. 本明細書内に記載した方法により 2 軸延伸フィルムとした場合の、フィルム表面突起物が、

高さ $0.27 \text{ ミクロン以上 } 0.54 \text{ ミクロン未満}$ であるものが 50 個以下／ 200 cm^2

高さ $0.54 \text{ ミクロン以上 } 0.81 \text{ ミクロン未満}$ であるものが 10 個以下／ 200 cm^2

高さ $0.81 \text{ ミクロン以上 } 1.08 \text{ ミクロン未満}$ であるものが 3 個以下／ 200 cm^2

であることを特徴とする 請求項 34～43 のいずれか 1 項に記載のポリエステル樹脂。

45. 請求項 34～44 のいずれか 1 項に記載のポリエステル樹脂から得られるポリエステルフィルム。

46. 請求項 34～44 のいずれか 1 項に記載のポリエステル樹脂から得られるポリエステル繊維。

47. 芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするジオール成分とを重縮合させることによるポリエステル樹脂の製造方法であって、下記の重合触媒由来の各原子を、得られるポリエステル樹脂に対して、下記濃度範囲で含有するように、触媒を反応系に添加することを特徴とするポリエステル樹脂の製造方法。

$$0 < T \leq 50 \text{ ppm}$$

$$10 \leq S b \leq 250 \text{ ppm}$$

$$0.1 \leq P \leq 200 \text{ ppm}$$

$$6.0 \leq S b / P \leq 30$$

（上式において、T は樹脂中のチタン原子、ハフニウム原子及び、ジルコニウム原子から

選ばれる少なくとも1種の原子の濃度の合計 (ppm)、 Sbは樹脂中のアンチモン原子濃度 (ppm)、 Pは樹脂中のリン原子濃度 (ppm))

48. 下記の重合触媒由来の各原子を、得られるポリエステル樹脂に対して、下記濃度範囲で含有するように、触媒を反応系に添加することを特徴とする請求項47に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

$$0.1 \leq M \leq 200 \text{ ppm}$$

$$1.1 \leq M/P \leq 15$$

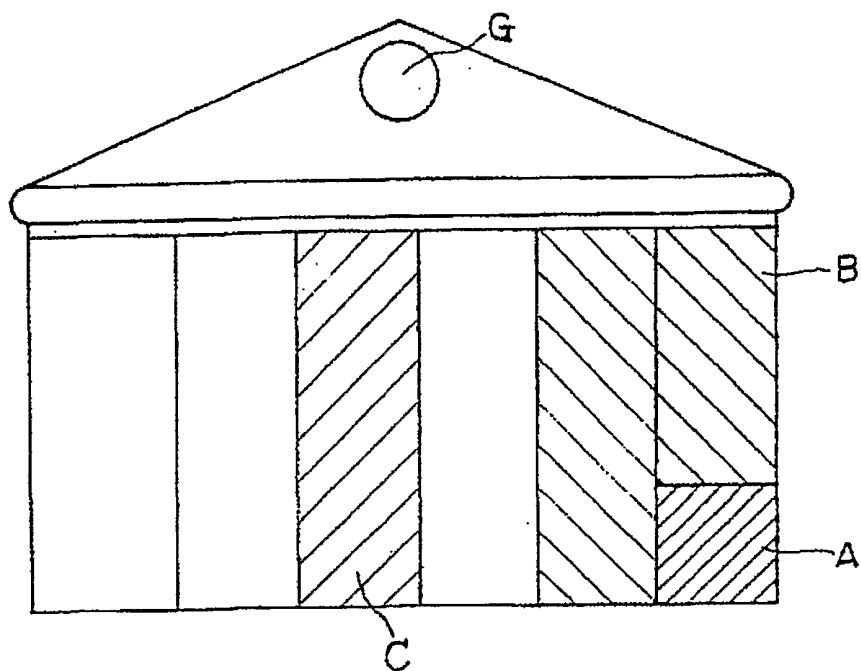
(Mは樹脂中のIA族金属原子、IIA族金属原子、マンガン原子、鉄原子及び、コバルト原子から選ばれる少なくとも1種の金属原子の合計含有量 (ppm))

49. 該ジカルボン酸成分と、該ジオール成分とをエステル化反応し、エステル化率が90%未満の段階において、エステル化反応物を含む反応混合物に燐化合物を添加し、エステル化率が90%以上に達した後、IA族元素化合物、IIA族化合物、マンガン化合物、鉄化合物及びコバルト化合物からなる群から選ばれる少なくとも一種の金属原子の化合物を添加し、しかる後に、チタン化合物、ジルコニウム化合物、ハフニウム化合物、アルミニウム化合物、亜鉛化合物、ガリウム化合物、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の化合物を添加することを特徴とする、請求項47又は48に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

1/2

図 1

(a)



(b)

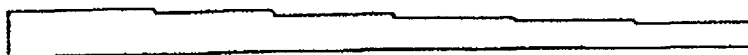
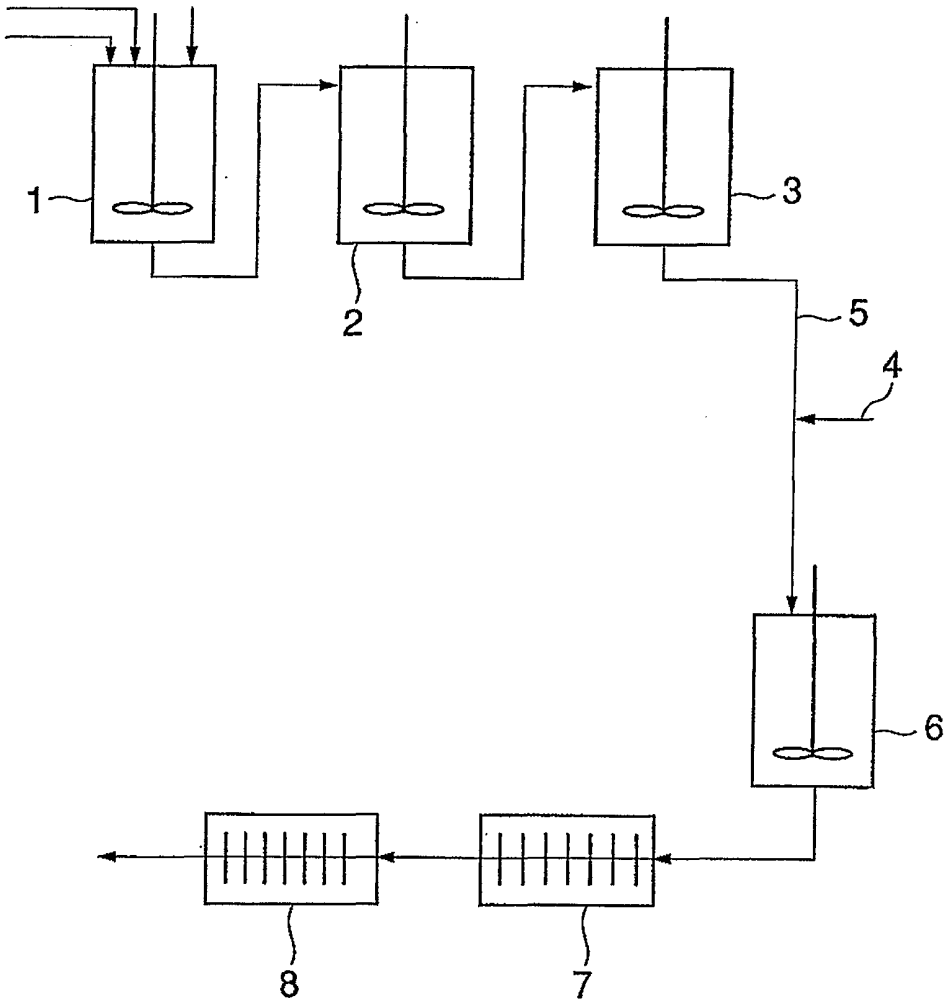


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00562

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G63/86, B29C55/12, B65D1/00, C08J5/00, D01F6/62

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.Cl⁷ C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2002	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

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.
A	JP 2000-226500 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 August, 2000 (15.08.00), Column 1, lines 2 to 26 (Family: none)	1-49
A	JP 2000-226444 A (Toyobo Co., Ltd.), 15 August, 2000 (15.08.00), Column 1, line 2 to 9; column 4, lines 33 to 46 (Family: none)	1-49

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
22 April, 2002 (22.04.02)

Date of mailing of the international search report
14 May, 2002 (14.05.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/00562

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G 63/86、B29C 55/12、B65D 1/00、C08J 5/00、D01F 6/62

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. Cl⁷ C08G 63/00-63/91

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 1926-2002年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002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
A	JP 2000-226500 A (東洋紡績株式会社) 2000.08.15、第1欄、第2-26行 (ファミリーなし)	1-49
A	JP 2000-226444 A (東洋紡績株式会社) 2000.08.15、第1欄、第2-9行、第4欄、第33-46行 (ファミリーなし)	1-49

☐ 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

22.04.02

国際調査報告の発送日

4.05.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 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

4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3456