

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 27 日 (27.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/100440 A1

(51) 国際特許分類: C08G 63/88, B29C 49/00,
C08L 67/02 // B29K 67:00, B29L 22:00

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/007024

(22) 国際出願日: 2005 年 4 月 11 日 (11.04.2005)

(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2004-116855 2004 年 4 月 12 日 (12.04.2004) JP
特願2004-142265 2004 年 5 月 12 日 (12.05.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 戸川 恵一朗 (TOGAWA, Keiichiro) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 土屋 俊之 (TSUCHIYA, Toshiyuki) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 魚谷 耕輔 (UOTANI, Kosuke) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 西中 文章 (NISHINAKA, Fumiaki) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 荒木 良夫 (ARAKI, Yoshio) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目

1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 中山 誠治 (NAKAYAMA, Seiji) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 原 厚 (HARA, Atsushi) [JP/JP]; 〒9148550 福井県敦賀市東洋町 1 〇 番 2 4 号 東洋紡績株式会社敦賀事業所内 Fukui (JP). 松井 義直 (MATSUI, Yoshinao) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

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

(54) Title: POLYESTER RESIN, MOLDED ARTICLES THEREOF, AND PROCESS FOR PRODUCTION OF THE ARTICLES

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂およびそれからなるポリエステル成形体並びにポリエステル成形体の製造方法

(57) Abstract: An aromatic polyester resin comprising as the main component repeating units derived from an aromatic dicarboxylic acid and a glycol, characterized by a variance ratio (Mw/Mn) of molecular weight distribution of 3.00 or above. This resin is improved in flow characteristics and therefore little generates aldehydes in molding. Further, the resin can give molded articles excellent in mechanical characteristics such as pressure resistance and permits efficient production of molded articles (particularly blow molded articles) excellent in dimensional stability under heat by high-speed molding with little molding strain. Additionally, the resin little stains a mold and is excellent in long-time continuous molding properties, and the stretched blow molded articles made from the resin is excellent in the retention of aroma and taste.

(57) 要約: 本発明は、分子量分布の分散比 Mw/Mn が 3.00 以上であることを特徴とする、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなる繰り返し単位を有する芳香族系ポリエステルであって、当該樹脂は流動特性が改良されるために成形時のアルデヒド類の発生量が少なく、かつ成形体とした際には耐圧性などの機械的特性に優れた成形体を与えるポリエステル樹脂であり、成形時の歪みが少なく、耐熱寸法安定性の優れた成形体、特に中空成形品を高速成形により効率よく生産することができ、また金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れ、さらに、香味保持性に優れたポリエステル延伸中空成形体を与える。



WO 2005/100440 A1

明 細 書

ポリエステル樹脂およびそれからなるポリエステル成形体並びにポリエステル成形体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、飲料用ボトルをはじめとする中空成型体、シート状物、延伸フィルムなどの成形体の素材として好適に用いられるポリエステル樹脂及びそれらからなるポリエステル成形体、特に成形時のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の生成が抑制され、透明性に優れかつ透明性の変動が少なく、また耐圧性あるいは耐圧性及び耐熱寸法安定性に優れた中空成型体や透明性、滑り性及び成形後の寸法安定性に優れたシート状物及び延伸フィルムなどのポリエステル成形体並びにポリエステル成形体の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートであるポリエステル(以下PETと略称することがある)は、その優れた透明性、機械的強度、耐熱性、ガスバリアー性などの特性により、炭酸飲料、ジュース、ミネラルウォーターなどの容器の素材として採用されており、その普及はめざましいものがある。これらの用途において、ポリエステル製ボトルに高温で殺菌した飲料を熱充填したり、また飲料を充填後高温で殺菌したりするが、通常のポリエステル製ボトルでは、このような熱充填処理時などに収縮、変形が起こり問題となる。ポリエステルの耐熱性を向上させる方法として、ボトル口栓部を熱処理して結晶化度を高めたり、また延伸したボトルを熱固定させたりする方法が提案されている。特に口栓部の結晶化が不十分であったり、また結晶化度のばらつきが大きい場合にはキャップとの密封性が悪くなり、内容物の漏れが生ずることがある。

果汁飲料、ウーロン茶及びミネラルウォーターなどのように熱充填を必要とする飲料の場合には、プリフォーム又は成形されたボトルの口栓部を熱処理して結晶化する方法(特開昭55-79237号公報、特開昭58-110221号公報)が一般的である。このような方法、すなわち口栓部、肩部を熱処理して耐熱性を向上させる方法は、結晶化

処理をする時間・温度が生産性に大きく影響し、低温でかつ短時間で処理できる、結晶化速度が速いPETであることが好ましい。一方、胴部についてはボトル内容物の色調を悪化させないように、成形時の熱処理を施しても透明であることが要求されており、口栓部と胴部では相反する特性が必要である。

- [0003] また、ボトル胴部の耐熱性を向上させるため、延伸ブロー金型の温度を高温にして熱処理する方法が採られる(特公昭59-6216号公報)。しかし、このような方法によって同一金型を用いて多数のボトル成形を続けると、長時間の運転に伴って得られるボトルが白化して透明性が低下し、商品価値のないボトルしか得られなくなる。これは金型表面にPETに起因する付着物が付き、その結果金型汚れとなり、この金型汚れがボトルの表面に転写するためであることが分かった。特に、近年では、ボトルの小型化とともに成形速度が高速化されてきており、生産性の面から口栓部の結晶化のための加熱時間短縮や金型汚れはより大きな問題となってきた。

また、PETをシート状物に押出し、これを真空成形して得た容器に食品を充填後同一素材からなる蓋を放置しておくとし、収縮が起こり蓋の開封性が悪くなったり、また前記容器を長期間放置しておくとし、収縮が起こり蓋が出来なくなったりする。

- [0004] このような問題を解決するために種々の提案がなされている。例えば、ポリエチレンテレフタレートにカオリン、タルクなどの無機核剤を添加する方法、モンタン酸ワックス塩などの有機核剤を添加する方法があるが、これらの方法は異物やくもりの発生を伴い実用化には問題がある。また、原料ポリエステルに、前記ポリエステルから熔融成形して得たポリエステル成形体を粉砕した処理ポリエステルを添加する方法があるが、この方法は熔融成形粉砕という余分な工程が必要であり、さらにこのような後工程でポリエステル以外の夾雑物が混入する危険性があり、経済的及び品質的に好ましい方法ではない。また、耐熱性樹脂製ピースを口栓部に挿入する方法が提案されているが、ボトルの生産性が悪く、また、リサイクル性にも問題がある。また、上記問題点を改善した方法では、透明性及び耐熱寸法安定性の優れた成形体、特に小型中空成形品を高速成形により効率よく生産することができ、また金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れたポリエステル樹脂が提案されているがボトル口栓部の熱処理時間が長く問題である。

また、ポリエステルは、副生物であるアセトアルデヒド(以下、AAと略称することがある)などのアルデヒド類を含有する。ポリエステル中のアルデヒド類含有量が多い場合には、これから成形された容器やその他包装等の材質中のアルデヒド類含有量も多くなり、前記容器等に充填された飲料等の風味や臭いに影響を及ぼす。

[0005] 近年、ポリエチレンテレフタレートを中心とするポリエステル製容器は、ミネラルウォーターやウーロン茶等の低フレーバー飲料用の容器として使用されるようになってきた。このような飲料の場合は、一般にこれらの飲料を熱充填したり、または充填後加熱して殺菌されるが、飲料容器のアセトアルデヒド含有量の低減がますます重要になって来ている。また、飲料用金属缶については、工程簡略化、衛生性、公害防止等の目的から、その内面にエチレンテレフタレートの主たる繰り返し単位とするポリエステルフィルムを被覆した金属板を利用して製缶する方法が採られるようになってきた。この場合にも、内容物を充填後高温で加熱殺菌されるが、この際、十分にアセトアルデヒド含有量の低いフィルムを使用することが内容物の風味や臭いの改善に必須要件であることが分かってきた。

このような理由から、従来からポリエステル中のアセトアルデヒド含有量を低減させるために種々の方策が採られてきた。これらの方策として、例えば、熔融重合によって得られたポリエステルのプレポリマーを減圧下または不活性気体の流通下で固相重合に付することによりオリゴマーおよびアルデヒドを低下させる方法、ポリエステルのプレポリマーを水分率が2000ppm以上となるように調湿した後、結晶化および固相重合する方法、ポリエステル粒子を50～200℃の熱水で処理した後、減圧下または不活性気体流通下に加熱処理する方法(特開平8-120062号公報)、固相重合の前後に水または有機溶媒で抽出、洗浄処理する方法)などが提案されている。しかしながら、これらの方法で得られるポリエステルを用いた成形体であっても、オリゴマーおよびアセトアルデヒドを問題ない水準に低減できているとは言えず、問題は未解決であり、解決が待たれている。

[0006] また、近年ボトルの薄肉化が図られ、それに伴いボトルの強度アップのために高分子量化が試されているが、高分子量化することで、成形時の熔融粘度が上昇してアセトアルデヒド発生量が増加すると言う問題が発生していた。

また、極限粘度が0.03以上異なる2種のPETの溶融混合組成物からの予備成形体を特定の温度条件の熱固定金型で処理する耐熱性ポリエステル容器の製造方法（例えば、特許文献1参照）および得られた耐熱性ポリエステル容器（特公昭62-58973号公報）、0.60～0.70dl/gの極限粘度と特定の昇温時結晶化温度及び特定の降温時結晶化温度を持つポリエステルと0.77～0.90dl/gの極限粘度と特定の昇温時結晶化温度及び特定の降温時結晶化温度を持つポリエステルの混合物からのプリフォームを延伸ブローする耐熱性ポリエステル容器の製造方法（例えば、特許文献2参照）が提案されているが、これらの方法によっても安定した透明性を持ち、かつアセトアルデヒド含有量が低減された成形体を得るには未だ問題点がある。

また、固相重合PETと共重合ポリエチレンテレフタレートとの配合物（例えば、特許文献3参照）が提案されており、これを用いることにより中空成形体のアセトアルデヒド含有量を低減できるとのことであるが、共重合成分が存在するため、得られた成形体の耐熱性や耐圧性に問題があり満足のいくものではなく解決が待たれている。

特許文献1:特公昭62-43851号公報

特許文献2:特開平10-287799号公報

特許文献3:特開昭58-45254号公報

図面の簡単な説明

[0007] [図1]段付き成形板の平面図

[図2]段付き成形板の側面図

[図3]実施例で用いた水処理装置の概略図

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記従来の方法の有する問題点を解決し、成形時のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の生成が抑制され、透明性に優れかつ透明性の変動が少なく、また耐圧性あるいは耐熱寸法安定性に優れた中空成形体、特に耐圧性や耐熱耐圧性に優れた中空成形体を高速成形により効率よく生産することができるポリエステル樹脂およびそれからなるポリエステル成形体とその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。

本発明は、以下の通りである。

(1) 主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなる繰り返し単位を有する芳香族系ポリエステルであって分子量分布の分散比 M_w/M_n が3.00以上であることを特徴とするポリエステル樹脂。

(2) 少なくとも2種の、実質的に同一組成のポリエステルの主成分として含むポリエステル樹脂であって、前記ポリエステルの極限粘度の差が0.05～0.30デシリットル／グラム範囲であり、前記ポリエステルの降温時の結晶化温度の差が18℃以内であることを特徴とするポリエステル樹脂。

(3) エチレンテレフタレート主繰り返し単位とする下記のポリエステルAとポリエステルBとを主成分として含むポリエステル樹脂であって、ポリエステルAの極限粘度 IV_A とポリエステルBの極限粘度 IV_B の差が0.05～0.30の範囲であり、ポリエステルAの降温時の結晶化温度とポリエステルBの降温時の結晶化温度の差が18℃以内であることを特徴とするポリエステル樹脂。

ポリエステルA:極限粘度 IV_A が0.60～0.75デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量が10ppm以下、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が140～178℃、降温時の結晶化温度が160～190℃であるポリエステル。

ポリエステルB:極限粘度 IV_B が0.73～0.90デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量が10ppm以下、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が140～178℃、降温時の結晶化温度が160～190℃であるポリエステル。

(4) 分子量分布の分散比 M_z/M_n が3.60以上であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

(5) 環状3量体含有量が0.50重量%以下であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

(6) 290℃の温度で60分間熔融したときの環状エステルオリゴマー増加量が0.50重量%以下であることを特徴とする(1)～(5)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

(7) ポリエステルと同一組成のポリエステルのファインを0.1～5000ppm含有することを特徴とする(1)～(6)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

(8) 前記(1)～(7)のいずれかに記載のポリエステル樹脂にポリオレフィン樹脂、ポリアセタール樹脂からなる群から選択される少なくとも一種の樹脂0.1ppb～50000ppmを配合したことを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

(9) 前記(1)～(8)のいずれかに記載のポリエステル樹脂を成形機内での熔融樹脂温度が260～295℃、成形機内での熔融滞留時間が10～500秒の条件で混練および成形することを特徴とするポリエステル未延伸成形体の製造方法。

(10) 前記(9)の製造方法で得られたポリエステル未延伸成形体を少なくとも一方向に延伸することを特徴とするポリエステル延伸成形体の製造方法。

(11) 分子量分布の分散比 M_w/M_n が3.00以上であることを特徴とする、ポリエステル成形体。

(12) 分子量分布の分散比 M_z/M_n が、3.30以上であることを特徴とするポリエステル成形体。

発明の効果

[0010] 本発明は流動特性が改良されるために成形時のアルデヒド類の発生量が少なく、かつ成形体とした際には耐圧性などの機械的特性に優れた成形体を与えるポリエステル樹脂であり、成形時の歪みが少なく、耐熱寸法安定性の優れた成形体、特に中空成形品を高速成形により効率よく生産することができ、また金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れ、さらに、香味保持性に優れたポリエステル延伸中空成形体を与える。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明のポリエステル樹脂およびそれからなるポリエステル成形体並びにポリエステル成形体の製造方法の実施の形態を具体的に説明する。

本発明のポリエステル樹脂は、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分

とからなる繰り返し単位を有する芳香族系ポリエステルで、その分子量分布の分散比 M_w/M_n が 3.00 以上であるポリエステル樹脂であり、分子量分布を大きくすることによりポリマーの熔融粘度を低下させ、より低温度の成形温度において成形でき、結果として生成するアセトアルデヒドなどのアルデヒド類を減少させることが可能となり、アルデヒド類の含有量が少ない成形体を得ることが出来る。また、さらに強度が向上したボトルを得ることが有利であり、本発明のポリエステル樹脂を用いることにより胴部肉厚を薄くしてもボトルの強度面で問題がない薄肉ボトルを容易に成形できる。

また、同様の理由から成形温度を低く出来るので、熔融成形時の環状エステルオリゴマーの生成を低く抑えることが可能となり、特に小型中空成形品を高速成形により効率よく生産することができ、従って生産性が高くまた金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れたポリエステル樹脂を与えることができる。また、成形後の寸法安定性に優れたシート状物を与えることも出来る。

[0012] 芳香族系ポリエステルの好ましい分子量分布の分散比 M_w/M_n は 3.00 以上、更に好ましくは 3.05 以上、最も好ましくは 3.10 以上で、分子量分布の分散比 M_w/M_n が 3.00 未満では、透明性を保持するには成形時の熔融温度をより高くすることが必要であり、成形体のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類を低減できない。またボトルの強度が低下する傾向にある。

ここで、分子量分布の分散比 M_w/M_n および M_z/M_n は、GPC 法により求めた数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w) 及び Z 平均分子量分率 (M_z) から、 M_w/M_n および M_z/M_n で算

出した値である。詳細は、後記の測定法 (16) の項で説明した。

芳香族系ポリエステル樹脂の分子量分布の分散比 M_w/M_n を 3.00 以上にする方法としては、数平均分子量の違う実質上同一組成のポリマーを 2 種類以上ブレンドする方法、重合時の条件 (例えば、連続重合装置の場合では滞留時間を長くしたり、重合槽の数等の調整) などの方法が上げられ、異なる分子量分布を持つポリマーを 2 種類以上ブレンドする方法が好ましい。ブレンドとしては、熔融混合物であってもドライブレンドであっても良い。

[0013] また、本発明のポリエステル樹脂が、少なくとも 2 種の、実質的に同一組成のポリエ

ステルを主成分として含むポリエステル樹脂である場合、前記ポリエステルの極限粘度の差が0.05～0.30デシリットル／グラム

の範囲であり、前記ポリエステルの降温時の結晶化温度の差が18℃以内である。ポリエステルの極限粘度の差は、好ましくは0.06～0.27デシリットル／グラム、さらに好ましくは0.07～0.23デシリットル／グラム、特に好ましくは0.10～0.20デシリットル／グラムである。前記の極限粘度差が0.05デシリットル／グラム未満の場合は、得られた成形体のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類含有量を低減できず香味保持性が改良できない。また前記の極限粘度差が0.30デシリットル／グラムを越える場合は、得られた成形体に厚み斑や白化した流れ模様等が生じ問題となる。

ここで、本発明のポリエステル樹脂が2種類以上のポリエステルからなる場合は、前記極限粘度の差とは、極限粘度に関して最大のポリエステルと最少のポリエステルの極限粘度の差のことである。なお、以下、極限粘度に関して最大のポリエステルの極限粘度をポリエステルBと最少のポリエステルの極限粘度をポリエステルAとする。

[0014] 本発明で用いられる極限粘度の異なるポリエステルは、熔融重縮合反応工程、あるいは、これに続く固相重合反応工程で極限粘度の差が本発明の範囲内に入るように製造されたポリエステル、または、これらを極限粘度が低下しない条件下で水と接触処理させたポリエステルである。

極限粘度の異なるポリエステルの得る他の製造方法としては、ポリエステルの水と高温で加熱処理して加水分解する方法や押出機などで熔融処理する方法などがある。しかし、加水分解による方法は、固体状態で実施されるため、IV低下度の管理が非常に難しく、IV変動巾が狭いポリエステル粒子を得ることが困難であること、また、加水分解処理後の粒子は輸送時の衝撃などにより微細粉末を発生し易いことなどから、これらを用いた場合の成形体の透明性や結晶化速度の変動が非常に大きくなるという問題が生じ、成形体の透明性やその変動が大となり問題である。また、熔融処理による方法は、処理時にアセトアルデヒドなどのアルデヒド類が増加するため、香味保持性に影響を与えたり、また着色するなどの問題がある。したがって、本発明に係るポリエステルとしては、水による加圧下熱処理等の方法によって加水分解させてIV

低下させたポリエステルや溶融処理してIV低下させたポリエステルは含まない。

また、ポリエステルの降温時の結晶化温度の差は、好ましくは16℃以内、さらに好ましくは14℃以内、特に好ましくは12℃以内である。前記の降温時の結晶化温度の差が18℃を超える場合は、得られた成形体の透明性は非常に悪くなる。

[0015] また、本発明のポリエステル樹脂において、ポリエステルAとポリエステルBの配合比は重量比で95/5～5/95、好ましくは92/8～8/92、さらに好ましくは90/10～10/90であり、この範囲を外れると本発明の目的が達成されないので望ましくない。

また、本発明のポリエステル樹脂は、前記のポリエステルAおよびポリエステルBからそれぞれ選ばれる少なくとも2種のポリエステルの混合物であり、ポリエステルAおよびポリエステルBの組成は実質上同じであることが好ましい。ここで実質上同じとは、互いの組成物中の酸成分、グリコール成分とも、95モル%以上が同一であることが好ましく、さらには97モル%以上、特に98モル%以上が同一であることが好ましい。

[0016] ポリエステルAの極限粘度 IV_A とポリエステルBの極限粘度 IV_B の差は、好ましくは0.06～0.27デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.07～0.23デシリットル/グラム、特に好ましくは0.10～0.20デシリットル/グラムである。前記の極限粘度差が0.05デシリットル/グラム未満の場合は、得られた成形体のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類含有量を低減できず香味保持性が改良できない。また前記の極限粘度差が0.30デシリットル/グラムを越える場合は、得られた成形体に厚み斑や白化した流れ模様等が生じ問題となる。

また、ポリエステルAの降温時の結晶化温度とポリエステルBの降温時の結晶化温度の差は、好ましくは16℃以内、さらに好ましくは14℃以内、特に好ましくは12℃以内である。前記の降温時の結晶化温度の差が18℃を超える場合は、得られた成形体の透明性は非常に悪くなる。またポリエステルの極限粘度は降温時の結晶化温度に影響を与え、高粘度ほど降温時の結晶化温度は低くなるので前記の降温時の結晶化温度の実用的な差は2℃以上である。

[0017] ポリエステルAの極限粘度 IV_A は好ましくは0.62～0.74デシリットル/グラム、さら

に好ましくは0.65～0.73デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は好ましくは8ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下、また昇温時の結晶化温度は好ましくは145～177℃、さらに好ましくは150～175℃、降温時の結晶化温度は好ましくは162～185℃、さらに好ましくは165～180℃である。ポリエステルAの極限粘度 IV_A が0.60デシリットル／グラム未満の場合は得られた成形体の透明性が悪くなったり、成形体の機械的強度が低下して問題である。また0.75デシリットル／グラムを越えるとアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の低減効果が低くなる。またアセトアルデヒド含有量が10ppmを越える場合は得られた成形体の香味保持性が悪くなり問題となるが、一方経済的に採算が合う方法では1ppm以下が限度である。またポリエステルAの昇温時の結晶化温度が140℃未満の場合は成形体の透明性が悪くなり、また178℃を越える場合は口栓部の結晶化速度改良効果が悪くなり問題である。ポリエステルAの降温時の結晶化温度が160℃未満の場合は口栓部の結晶化速度改良効果が悪くなり、また190℃を越える場合は成形体の透明性が悪くなり問題である。

- [0018] ポリエステルBの極限粘度 IV_B は好ましくは0.74～0.86デシリットル／グラム、さらに好ましくは0.75～0.83デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は好ましくは8ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下、また昇温時の結晶化温度は好ましくは145～177℃、さらに好ましくは150～175℃、降温時の結晶化温度は好ましくは162～185℃、さらに好ましくは165～180℃である。ポリエステルBの極限粘度 IV_B が0.73デシリットル／グラム未満の場合は得られた成形体の透明性が悪くなり問題である。また0.90デシリットル／グラムを越えると成形時の発熱が激しくなりアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の低減効果が低くなる。またアセトアルデヒド含有量が10ppmを越える場合は得られた成形体の香味保持性が悪くなり問題となるが、一方経済的に採算が合う方法では1ppm以下が限度である。またポリエステルBの昇温時の結晶化温度が140℃未満の場合は成形体の透明性が悪くなり、また178℃を越える場合は口栓部の結晶化速度改良効果が悪くなり問題である。ポリエステルBの降温時の結晶化温度が160℃未満の場合は口栓部の結晶化速度改良効果が悪くなり、また190℃を越える場合は成形体の透明性が悪くなり問題である。

- [0019] 本発明のポリエステルは、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とから

得られる熱可塑性ポリエステルであり、好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の70モル%以上含むポリエステルであり、さらに好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の85モル%以上含むポリエステルであり、特に好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の95モル%以上含むポリエステルである。

[0020] 本発明のポリエステルの構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

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

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

[0021] 本発明のポリエステルの共重合体である場合に使用される共重合成分としてのグリコールとしては、ジエチレングリコール、1,3-トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ダイマーグリコール等の脂肪族グリコール、1,2-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,1-シクロヘキサンジメチロール、1,4-シクロヘキサンジメチロール、2,5-ノルボルナンジメチロール等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン

、ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

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

- [0022] 本発明のポリエステルの好ましい一例は、主たる構成単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を70モル%以上含み、共重合成分としてイソフタル酸、1,4-シクロヘキサジメタノールなどを含む共重合ポリエステルであり、特に好ましくはエチレンテレフタレート単位を95モル%以上含むポリエステルである。

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

また、本発明のポリエステルの好ましいその他の例としては、主たる構成単位が1,3-プロピレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくは1,3-プロピレンテレフタレート単位を70モル%以上含むポリエステルであり、特に好ましいのは1,3-プロピレンテレフタレート単位を95モル%以上含むポリエステルである。

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

どが挙げられる。

また、本発明のポリエステルのはましいその他の例としては、主たる構成単位がブチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはブチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む共重合ポリエステルであり、特に好ましくはブチレンテレフタレート単位を95モル%以上含むポリエステルである。

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

また、本発明のポリエステルの好ましいその他の一例は、主たる構成単位がエチレン-2,6-ナフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレン-2,6-ナフタレート単位を70モル%以上含む熱可塑性ポリエステルであり、特に好ましいのは、エチレン-2,6-ナフタレート単位を90モル%以上含む熱可塑性ポリエステルである。

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

また、本発明のポリエステルの好ましいその他の一例は、主たる構成単位が1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくは1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む共重合ポリエステルであり、特に好ましくは1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート単位を90モル%以上含むポリエステルである。

これら熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート(PCT)、ポリ(1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート-エチレンテレフタレート)共重合体などが挙げられる。

[0023] 本発明のポリエステルは、基本的には従来公知の熔融重縮合法あるいは熔融重縮合法—固相重合法によって製造することが出来る。熔融重縮合反応は1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。これらは回分式反応装置から構成されていてもよいし、また連続式反応装置から構成されていてもよい。また熔融重縮合工程と固相重合工程は連続的に運転してもよいし、分割して運転してもよい。以下に、ポリエチレンテレフタレート(PET)を例にして、本発明のポリエステルの好ましい連続式製造方法の一例について説明するが、これに限定されるものではない。即ち、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を直接反応させて水を留去しながらエステル化した後、重縮合触媒の存在下に減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しながらエステル交換させた後、重縮合触媒の存在下に減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造される。次いで、極限粘度を増大させたり、また低フレーバー飲料用耐熱容器や飲料用金属缶の内面用フィルム等のように低アセトアルデヒド含有量や低環状3量体含有量とする場合には、このようにして得られた熔融重縮合されたポリエステルは、引き続き固相重合される。

[0024] まず、エステル化反応により低重合体を製造する場合には、テレフタル酸またはそのエステル誘導体1モルに対して1.02～1.5モル、好ましくは1.03～1.4モルのエチレングリコールが含まれたスラリーを調整し、これをエステル化反応工程に連続的に供給する。

エステル化反応は、少なくとも2個のエステル化反応器を直列に連結した多段式装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル化反応の温度は240～270℃、好ましくは245～265℃、圧力は0.2～3kg/cm²G、好ましくは0.5～2kg/cm²Gである。最終段目のエステル化反応の温度は通常250～280℃好ましくは255～275℃であり、圧力は通常0～1.5kg/cm²G、好ましくは0～1.3kg/cm²Gである。3段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件であ

る。これらのエステル化反応の反応率の上昇は、それぞれの段階で滑らかに分配されることが好ましい。最終的にはエステル化反応率は90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。これらのエステル化反応により分子量500～5000程度の低次縮合物が得られる。

上記エステル化反応は原料としてテレフタル酸を用いる場合は、テレフタル酸の酸としての触媒作用により無触媒でも反応させることができるが重縮合触媒の共存下を実施してもよい。

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

[0025] 次に、エステル交換反応によって低重合体を製造する場合は、テレフタル酸ジメチル1モルに対して1.1～1.6モル、好ましくは1.2～1.5モルのエチレングリコールが含まれた溶液を調整し、これをエステル交換反応工程に連続的に供給する。

エステル交換反応は、1～2個のエステル交換反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還留する条件下で、反応によって生成したメタノールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル交換反応の温度は180～250℃、好ましくは200～240℃である。最終段目のエステル交換反応の温度は通常230～270℃、好ましくは240～265℃であり、エステル交換触媒として、Zn, Cd, Mg, Mn, Co, Ca, Baなどの脂肪酸塩、炭酸塩やPb, Zn, Sb, Ge酸化物等を用いる。これらのエステル交換反応により分子量約200～500程度の低次縮合物が得られる。

前記の出発原料であるジメチルテレフタレート、テレフタル酸またはエチレングリコールとしては、パラキシレンから誘導されるバージンのジメチルテレフタレート、テレフタル酸あるいはエチレンから誘導されるエチレングリコールは勿論のこと、使用済みP

ETボトルからメタノール分解やエチレングリコール分解などのケミカルリサイクル法により回収したジメチルテレフタレート、テレフタル酸、ビスヒドロキシエチルテレフタレートあるいはエチレングリコールなどの回収原料も、出発原料の少なくとも一部として利用することが出来る。前記回収原料の品質は、使用目的に応じた純度、品質に精製されていなければならないことは言うまでもない。

[0026] 次いで、得られた低次縮合物は多段階の液相縮重合工程に供給される。重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度は250～290℃、好ましくは260～280℃であり、圧力は500～20Torr、好ましくは200～30Torrで、最終段階の重縮合反応の温度は265～300℃、好ましくは275～295℃であり、圧力は10～0.1Torr、好ましくは5～0.5Torrである。3段階以上で実施する場合には、中間段階の重縮合反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度の上昇の度合は滑らかに分配されることが好ましい。なお、重縮合反応には一段式重縮合装置を用いてもよい。

重縮合反応は、重縮合触媒を用いて行う。重縮合触媒としては、Ge、Sb、Ti、またはAlの化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物が用いられることが好ましい。これらの化合物は、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液、エチレングリコールのスラリー等として反応系に添加される。

Ge化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム粉末またはエチレングリコールのスラリー、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液またはこれにエチレングリコールを添加加熱処理した溶液等が使用されるが、特に本発明で用いるポリエステルを得るには二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液、またはこれにエチレングリコールを添加加熱した溶液を使用するのが好ましい。また、四酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、蔞酸ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド、亜リン酸ゲルマニウム等の化合物も用いることが出来る。これらの重縮合触媒はエステル化工程中に添加することができる。Ge化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル中のGe残存量として好ましくは10～150ppm、より好ましくは13～100ppm、更

に好ましくは15～70ppmである。

Ti化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ n -プロピルチタネート、テトラ n -ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネートおよびそれらの部分加水分解物、酢酸チタン、蓚酸チタニル、蓚酸チタニルアンモニウム、蓚酸チタニルナトリウム、蓚酸チタニルカリウム、蓚酸チタニルカルシウム、蓚酸チタニルストロンチウム等の蓚酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン、チタンハロゲン化物の加水分解物、シュウ化チタン、フッ化チタン、六フッ化チタン酸カリウム、六フッ化チタン酸アンモニウム、六フッ化チタン酸コバルト、六フッ化チタン酸マンガン、チタンアセチルアセトナート、ヒドロキシ多価カルボン酸または含窒素多価カルボン酸とのチタン錯体物、チタンおよびケイ素あるいはジルコニウムからなる複合酸化物、チタンアルコキサイドとリン化合物の反応物等が挙げられる。Ti化合物は、生成ポリマー中のTi残存量として0.1～50ppmの範囲になるように添加する。

Sb化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレート、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。Sb化合物は、生成ポリマー中のSb残存量として好ましくは50～250ppmの範囲になるように添加する。

Al化合物としては、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウム n -プロポキサイド、アルミニウム iso -プロポキサイド、アルミニウム n -ブトキサイド、アルミニウム t -ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトナート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート iso -プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらのうち酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトナートがとくに好ましい。Al化合物は、生成ポリマー

中のAl残存量として5～200ppmの範囲になるように添加する。

[0027] また、本発明に係るポリエステル製造においては、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を必要に応じて併用してもよい。アルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選択される少なくとも1種であることが好ましく、アルカリ金属ないしその化合物の使用がより好ましい。アルカリ金属ないしその化合物を使用する場合、特にLi, Na, Kの使用が好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蓚酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどとのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

前記のアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液等として反応系に添加される。アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、生成ポリマー中のこれらの元素の残存量として1～50ppmの範囲になるように添加する。

[0028] さらにまた、本発明に係るポリエステルは、ケイ素、マンガン、鉄、コバルト、亜鉛、ガリウム、ストロンチウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、インジウム、錫、ハフニウム、タリウム、タングステンからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む金属化合物を含有してもよい。これらの金属化合物としては、これら元素の酢酸塩等の飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸塩などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸塩などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸塩などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸塩などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、酸化物、水酸化物、塩化物、

アルコキサイド、アセチルアセトナート等とのキレート化合物があげられ、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液、エチレングリコールのスラリー等として反応系に添加される。これらの金属化合物は、生成ポリマー1トン当りのこれらの金属化合物の元素の残存量として0.05～3.0モルの範囲になるように添加する。これらの金属化合物は、前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することができる。

- [0029] また、安定剤として、燐酸、ポリ燐酸やトリメチルフォスフェート等の燐酸エステル類、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のリン化合物を使用するのが好ましい。具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニルエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチルエステル、エチルホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジメチルエステル、フェニールホスホン酸ジエチルエステル、フェニールホスホン酸ジフェニールエステル等である。これらの安定剤はテレフタル酸とエチレングリコールのスラリー調合槽からエステル化反応工程中に添加することができる。P化合物は、生成ポリマー中のP残存量として好ましくは5～100ppmの範囲になるように添加する。重縮合触媒としてAl化合物を用いる場合は、リン化合物と併用することが好ましく、アルミニウム化合物およびリン化合物が予め溶媒中で混合された溶液またはスラリーとして用いることが好ましい。Al化合物の場合、より好ましいリン化合物は、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。これらのリン化合物を用いることで触媒活性の向上効果が見られるとともに、ポリエステルの熱安定性等の物性が改善する効果が見られる。これらの中でも、ホスホン酸系化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0030] 前記のようにして得られた熔融重縮合ポリエステルは、例えば、熔融重縮合終了後にダイス細孔より熔融ポリエステルの水中に押出して水中でカットする方式、あるいは熔融重縮合終了後にダイス細孔より空気中にストランド状に押出した後、冷却水で冷却しながらチップ化する方式によって柱状、球状、角状や板状の形態にチップ化される。

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

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

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

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

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

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

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

[0031] 次いで、前期の熔融重縮合ポリエステルチップは、不活性気体雰囲気下において、2段階以上の連続式結晶化装置で予備結晶化されることが好ましい。例えばPETの場合は、1段目の予備結晶化では $100 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度で1分～5時間で、次いで2段目の予備結晶化では $160 \sim 210^\circ\text{C}$ の温度で1分～3時間の条件で、さらに2段目

以上の予備結晶化では180～210℃の温度で1分～3時間の条件で、順次、段階的に結晶化することが好ましい。結晶化後のチップの結晶化度は30～65%、好ましくは35～63%、さらに好ましくは40～60%の範囲であることが好ましい。なお、結晶化度はチップの密度より求めることができる。

次いで、不活性ガス雰囲気下または減圧下に前記プレポリマーに最適な温度に於いて、固相重合による極限粘度の増加が0.10デシリットル／グラム以上になるようにして固相重合を行う。例えば、PETの場合には、固相重合の温度としては、上限は215℃以下が好ましく、さらには210℃以下、特には208℃以下が好ましく、下限は190℃以上、好ましくは195℃以上である。

固相重合終了後は約30分以内、好ましくは20分以内、さらに好ましくは10分以内にチップ温度を約70℃以下、好ましくは60℃以下、さらに好ましくは50℃以下にすることが好ましい。

[0032] また、本発明のポリエステルが、主たる繰り返し単位がエチレン-2,6-ナフタレートから成るポリエステル(以下、PENと略称することがある)である場合は、少なくとも2種のポリエステルの極限粘度は、0.40～0.80 デシリットル／グラム、好ましくは0.42～0.75デシリットル／グラム、さらに好ましくは0.45～0.70デシリットル／グラムの範囲のポリエステルから選択される。IVが0.40デシリットル／グラム未満では、得られた成形体などの機械的特性が悪い。また、0.80 デシリットル／グラムを超える場合は、成形機などによる溶融時の樹脂温度を高くする必要が生じるため熱分解を伴うようになり、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類の増加、成形体が黄色に着色するなどの問題が起こる。

さらにまた、本発明のポリエステルがPENである場合は、下記のポリエステルCとポリエステルDとを主成分として含み、ポリエステルCの降温時の結晶化温度とポリエステルDの降温時の結晶化温度の差が18℃以内であるポリエステル樹脂であることが好ましい。

ポリエステルC:極限粘度 IV_A が0.40～0.70デシリットル／グラム、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が180～235℃、降温時の結晶化温度が160～210℃であるポリエステル。

ポリエステルD:極限粘度IV_Bが0.50~0.80デシリットル/グラム、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が180~235℃、降温時の結晶化温度が160~210℃であるポリエステル。

また、本発明のポリエステルが、主たる構成単位が1,3-プロピレンテレフタレートから成るポリエステルである場合は、少なくとも2種のポリエステルの極限粘度は、0.50~1.00デシリットル/グラム、好ましくは0.55~0.90デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.60~0.85デシリットル/グラムの範囲のポリエステルから本発明の範囲内で選択される。極限粘度が0.50デシリットル/グラム未満では、得られた成形体の機械的特性が悪くなり問題である。また極限粘度の上限値は、1.00デシリットル/グラムであり、これを越える場合は、成形時の樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、分子量の低下が激しく、アルデヒド類の発生が激しくなり、また黄色に着色する等の問題が起こる。

[0033] 本発明のポリエステル樹脂が、前記のように少なくとも2種のポリエステルの主成分とする場合には、前記した重縮合触媒の種類や添加量、熔融重縮合や固相重合条件などを適宜制御することによって製造することができる。また、このようにして得られたポリエステルチップに衝撃を与える方法、下記で説明するようにポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン、ポリアミド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂等を配合する方法によっても得ることが出来る。

[0034] 本発明のポリエステル樹脂を構成する少なくとも一種のポリエステルの総末端基数に対する末端カルボキシル基の割合は、5~30当量%、好ましくは8~28当量%、さらに好ましくは9~26当量%、特に好ましくは10~25当量%であることが好ましい。総末端基数に対する末端カルボキシル基の割合が5当量%未満のポリエステルを得ようとする、このようなポリエステルの製造時の固相重合時間が極端に長くなり経済性が問題となり、さらに成形時にアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の発生が多くなり問題である。総末端基数に対する末端カルボキシル基の割合が30当量%を越えると2種のポリエステル間のエステル交換反応が促進されて分子量分布の再配列が生じるために、前記の低分子量成分の寄与による流動性の向上効果が無くなると推定される。

[0035] また、本発明のポリエステル中に共重合されたジアルキレングリコール含有量は、前記ポリエステルを構成するグリコール成分の0.5～7.0モル%、好ましくは1.0～6.0モル%、より好ましくは1.5～5.0モル%、さらに好ましくは1.5～4.0モル%である。ジアルキレングリコール量が7.0モル%を越える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなったり、またアルデヒド類の含有量の増加量が大となり好ましくない。またジアルキレングリコール含有量が0.5モル%未満のポリエステルを製造するには、エステル交換条件、エステル化条件あるいは重合条件として非経済的な製造条件を選択することが必要となり、コストが合わない。ここで、ポリエステル中に共重合されたジアルキレングリコールとは、例えば、主たる構成単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルの場合には、グリコールであるエチレングリコールから製造時に副生したジエチレングリコール(以下「DEG」ということがある)のうちで、前記ポリエステルに共重合したジエチレングリコールのことであり、1,3-プロピレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステルの場合には、グリコールである1,3-プロピレングリコールから製造時に副生したジ(1,3-プロピレングリコール)(またはビス(3-ヒドロキシプロピル)エーテル)のうちで、前記ポリエステルに共重合したジ(1,3-プロピレングリコール(以下、DPGと称することがある)のことである。

[0036] 特に、主たる繰り返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルの共重合されたジエチレングリコール量は前記のポリエステルを構成するグリコール成分の1.0～5.0モル%、好ましくは1.3～4.5モル%、更に好ましくは1.5～4.0モル%である。ジエチレングリコール量が5.0モル%を越える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含有量やホルムアルデヒド含有量の増加量が大となり好ましくない。またジエチレングリコール含有量が1.0モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

また、ジエチレングリコールとトリエチレングリコール(以下「TEG」ということがある)については、重合反応中にエチレングリコールより一部副生してくるため、DEG及び／又はTEGとそのエステル形成性誘導体の所定量を重合原料として用いる場合のほか、反応条件、添加剤などを適宜選択することのみでDEG成分及び／又はTEG成分の含有量を制御することができる。また、添加剤としては、例えば、トリエチルアミ

ン、トリ-*n*-ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加し、DEG及び／又はTEGの生成を抑制することができる。一方、硫酸などの無機酸を重合原料中に少量添加すれば、DEG及び／又はTEGの生成を促進し、含有量を増加させることもできる。これらのDEG及び／又はTEGの生成量をコントロールする添加剤は、必要ならば、通常、全重合原料の0.001～10重量%、好ましくは、0.005～1重量%の範囲で使用してもよい。

[0037] また、本発明のポリエステル樹脂のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の含有量は、50ppm以下、好ましくは30ppm以下、より好ましくは10ppm以下であることが望ましい。アルデヒド類含有量が50ppmを超える場合は、このようなポリエステルから成形された成形体等の内容物の香味保持性の効果が悪くなる。また、これらの下限は製造上の問題から、0.1ppbであることが好ましい。ここで、アルデヒド類とは、ポリエステルがエチレンテレフタレートの主たる構成単位とするポリエステルやエチレンナフタレートを主たる構成単位とするポリエステルの場合はアセトアルデヒドであり、1,3-プロピレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステルの場合はアリルアルデヒドである。

特に、本発明のポリエステル樹脂が、エチレンテレフタレートを主繰返し単位とするポリエステルから構成され、これがミネラルウォーター等の低フレーバー飲料用の容器の材料として用いられる場合には、本発明のポリエステル樹脂のアセトアルデヒド含有量は10ppm以下、好ましくは6ppm以下、より好ましくは5ppm以下、最も好ましくは4ppm以下であることが望ましい。アセトアルデヒド含有量が10ppmを超える場合は、このポリエステル樹脂から成形された成形体の内容物の臭いや味などに悪影響を与え商品価値が無くなり問題となる。

[0038] また、ポリエステル樹脂の遊離エチレングリコール含有量および遊離ジエチレングリコール含有量は、それぞれ、30ppm以下および10ppm以下、好ましくは20ppm以下および7ppm以下、さらに好ましくは15ppm以下および5ppm以下であることが

好ましい。遊離エチレングリコール含有量が30ppmを越える場合、あるいは、遊離ジエチレングリコール含有量が10ppmを越える場合は、得られたポリエステル成形体の遊離エチレングリコール含有量が50ppmを越え、または遊離ジエチレングリコール含有量が20ppmを越えるため前記延伸中空成形体の香味保持性が悪くなり問題である。また、ポリエステル樹脂の遊離エチレングリコール含有量および遊離ジエチレングリコール含有量の下限值は、それぞれ、経済性の観点から5ppmおよび1ppmである。

また、本発明のポリエステル樹脂の環状エステルオリゴマーの含有量は、前記ポリエステルの熔融重縮合ポリエステルプレポリマーが含有する環状エステルオリゴマーの含有量の70%以下、好ましくは60%以下、さらに好ましくは50%以下、特に好ましくは35%以下であることが好ましい。ここで、ポリエステルは、一般に種々の重合度の環状エステルオリゴマーを含有しているが、本発明でいう環状エステルオリゴマーとは、ポリエステルが含有している環状エステルオリゴマーのうちで最も含有量が高い環状エステルオリゴマーを意味し、例えば、エチレンテレフタレートの主繰返し単位とするポリエステルの場合には環状3量体のことである。前記ポリエステルがエチレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステルの代表であるPETの場合は、熔融重縮合ポリエステルプレポリマーの環状3量体の含有量は約1.0重量%であるから、本発明のポリエステル樹脂の環状3量体の含有量は、0.70重量%以下、好ましくは0.60重量%以下、さらに好ましくは0.50重量%以下、特に好ましくは0.35重量%以下であることが好ましい。環状3量体含有量の下限值は、経済的な生産の面から0.20重量%以上、好ましくは0.22重量%以上、さらに好ましくは0.25重量%以上である。環状3量体の含有量が0.70重量%以上含有する場合には、未延伸成形体金型のガス排気口や延伸成形後の熱固定用金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

また、本発明のポリエステル樹脂がエチレンテレフタレートを主繰返し単位とするポリエステルであって、高度に耐熱性のある中空成形体の成形に用いる場合には、加熱金型内で熱処理を行うが、環状3量体の含有量は0.50重量%以下、好ましくは0.40重量%以下、さらに好ましくは0.35重量%以下であることが好ましい。

[0039] 本発明のポリエステル樹脂のファイン含有量は、0.1～5000ppmであることが好ましい。ファインの含有量は、好ましくは0.1～3000ppm、より好ましくは0.1～1000ppm、さらに好ましくは0.1～500ppm、最も好ましくは0.1～100ppmである。配合量が0.1ppm未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形容器の口栓部の結晶化が不十分となり、このため口栓部の収縮量が規定値の範囲内に収まらず、キャッピング不可能となったり、また耐熱性中空成形容器を成形する延伸熱固定金型の汚れが激しく、透明な中空成形容器を得ようとする頻りに金型掃除をしなければならない。また5000ppmを超える場合は、結晶化速度が必要以上に早くなると共に、その速度の変動も大きくなる。したがって、シート状物の場合は、透明性や表面状態が悪くなり、これを延伸した場合、厚み斑が悪くなる。また中空成形体の口栓部の結晶化度が過大、かつ変動大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないため口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形体用未延伸成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。特に、中空成形体用のポリエステル樹脂のファイン含有量は、0.1～500ppmが好ましい。また、本発明のポリエステルに含まれるファインの融点とポリエステルチップの融点の差が15℃以下、好ましくは10℃以下、さらに好ましくは5℃以下であることが好ましい。前記の差が15℃を越えるファインを含む場合には、通常用いられる溶融成形条件のもとでは結晶が完全に溶融せず、結晶核として残る。このため、中空成形体の場合には、中空成形体口栓部の加熱時、結晶化速度が早くなるので口栓部の結晶化が過大となる。また中空成形用未延伸成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となり、厚み斑が生じ、また結晶化速度が速いため得られた中空成形体の透明性が悪くなり、また透明性の変動も大となる。

しかし、ファインの融点とチップの融点の差が15℃を越えるファインを含むポリエステル樹脂から透明性や延伸性の良好な中空成形用未延伸成形体やシート状物を得ようとする場合には、ポリエステルチップの融点より約40～50℃以上高い温度において溶融成形しなければならない。ところが、このような高温では、ポリエステルの熱分解が激しくなり、アセトアルデヒドやホルムアルデヒド等の副生物が大量に発生し、その結果得られた成形体等の内容物の風味などに大きな影響を及ぼすことになる

のである。また、本発明のポリエステル樹脂が、下記のようなポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂を含む場合は、一般にこれらの樹脂は、本発明のポリエステルより熱安定性に劣る場合が多いので、上記のごとき高温での成形においては熱分解を起して多量の副生物を発生させるため、得られた成形体等の内容物の風味などにより一層大きな影響を及ぼすことになる。

本発明のポリエステル樹脂がPETの場合には、265℃を超える融点を持つファインやフィルム状物が問題となる。

前記のファインの融点は、示差走査熱量計(DSC)を用いて下記の方法で測定するが、ファインの融点を表す融解ピーク温度は、1つ、あるいはそれ以上の複数の融解ピークから構成され、本発明では、融解ピークが1つの場合には、そのピーク温度を、また融解ピークが複数個の場合には、これらの複数の融解ピークの内、最も高温側の融解ピーク温度を、「ファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度」と称して、実施例等においては「ファインの融点」とする。

[0040] また、本発明のポリエステル樹脂を290℃の温度で60分間溶融した時の環状3量体の増加量は、0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下であることが好ましい。290℃の温度で60分間溶融した時の環状3量体の増加量が0.50重量%を越えると、成形の樹脂溶融時に環状3量体量が増加し、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

290℃の温度で60分間溶融したときの環状3量体の増加量が0.50重量%以下である本発明のポリエステル樹脂は、溶融重縮合後や固相重合後に得られたポリエステルの重縮合触媒を失活処理することにより製造することができる。

ポリエステルの重縮合触媒を失活処理する方法としては、溶融重縮合後や固相重合後にポリエステルチップを水や水蒸気又は水蒸気含有気体と接触処理する方法が挙げられる。

[0041] 前記の目的を達成するためにポリエステルチップを水や水蒸気又は水蒸気含有気体と接触処理する方法を次に述べる。

熱水処理方法としては、水中に浸ける方法やシャワーでチップ上に水をかける方法等が挙げられる。処理時間としては5分～2日間、好ましくは10分～1日間、さらに好ましくは30分～10時間で、水の温度としては20～180℃、好ましくは40～150℃、さらに好ましくは50～120℃である。

以下に水処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定するものではない。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行うためには連続方式の方が好ましい。

ポリエステルチップをバッチ方式で水処理する場合は、サイロタイプの処理槽が挙げられる。即ちバッチ方式でポリエステルのチップをサイロへ受け入れ水処理を行う。あるいは回転筒型の処理槽にポリエステルのチップを受け入れ、回転させながら水処理を行い水との接触をさらに効率的にすることもできる。

ポリエステルのチップを連続方式で水処理する場合は、塔型の処理槽に継続的又は間欠的にポリエステルのチップを上部より受け入れ、水処理させることができる。この概念図を図1に示す。

ポリエステルのチップと水蒸気又は水蒸気含有ガスとを接触させて処理する場合は、50～150℃、好ましくは50～110℃の温度の水蒸気又は水蒸気含有ガスあるいは水蒸気含有空気を好ましくは粒状ポリエステル1kg当り、水蒸気として0.5g以上の量で供給させるか、又は存在させて粒状ポリエステルと水蒸気とを接触させる。ポリエステルのチップと水蒸気との接触は、通常10分間～2日間、好ましくは20分間～10時間行われる。

以下に粒状ポリエステルと水蒸気又は水蒸気含有ガスとの接触処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定されるものではない。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えない。

ポリエステルのチップをバッチ方式で水蒸気と接触処理をする場合は、サイロタイプの処理装置が挙げられる。即ち、ポリエステルのチップをサイロへ受け入れ、バッチ方式で、水蒸気又は水蒸気含有ガスを供給し接触処理を行う。あるいは回転筒型の接触処理装置に粒状ポリエステルを受け入れ、回転させながら接触処理を行い接触をさらに効率的にすることもできる。

ポリエステルチップを連続で水蒸気と接触処理する場合は塔型の処理装置に連続で粒状ポリエステルの上部より受け入れ、並流あるいは向流で水蒸気を連続供給し水蒸気と接触処理させることができる。

上記の如く、水又は水蒸気で処理した場合は粒状ポリエステルの必要に応じて振動篩機、シモンカーターなどの水切り装置で水切りし、次の乾燥工程へ移送する。

[0042] 水又は水蒸気と接触処理したポリエステルのチップの乾燥は通常用いられるポリエステルの乾燥処理を用いることができる。連続的に乾燥する方法としては、上部よりポリエステルのチップを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパー型の通気乾燥機が通常使用される。乾燥ガス量を減らし、効率的に乾燥する方法としては回転ディスク型加熱方式の連続乾燥機が用いられ、少量の乾燥ガスを通気しながら、回転ディスクや外部ジャケットに加熱蒸気、加熱媒体などを供給しポリエステルのチップを間接的に加熱乾燥することができる。

バッチ方式で乾燥する乾燥機としてはダブルコーン型回転乾燥機が用いられ、真空下であるいは真空下少量の乾燥ガスを通気しながら乾燥することができる。あるいは大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。

乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステルの加水分解や熱酸化分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

上記のようにポリエステル樹脂に水又は水蒸気処理を施すことによって、前記ポリエステル樹脂を290℃の温度に加熱溶融した後のオリゴマー増加量を抑制することができる。

また、触媒を失活することで、成形等の溶融時にエステル交換反応を抑えることができ、溶融時に成形体の分散比 M_w/M_n が3.0以下になることを防ぐ効果も期待される。

[0043] 分子量分布の広い、または分子量の大きく異なるポリエステル、すなわち分子量分布の分散比 M_w/M_n が3.0以上のポリエステル、を射出成形して溶融混合させると分子量の低い成分が混合溶融体の流動性を向上させる効果を発揮して前記溶融体の実温度上昇が抑えられるためかアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の発生は抑えられると推定される。そして、触媒を失活させた場合は、混合ポリエステル間のエステル

交換反応が抑制されるために成形機での熔融滞留時に分子量分布の再調整がほとんど起こらず分子量分布の分散比 M_w/M_n は3.0以上のままであり、成形機内では低分子量成分の流動性向上効果が高いままに維持されるためかアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の発生は非失活品の場合より更に抑制されるものと推定される。

しかし、前記の混合後のポリエステル樹脂と同一極限粘度で、分子量分布の分散比 M_w/M_n が3.0以下の単一ポリエステル樹脂のみを射出成形すると、前記のような低分子ポリエステルによる流動性向上効果が生じないために熔融時の実温度は前記の混合体の場合よりは高くなるためかアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の発生は多くなるのである。

また、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類は重合触媒により発生が加速される傾向があり、本発明の効果をより高いものにするためにも、触媒は失活されていることが好ましい。

[0044] なお、重合触媒の失活方法としては、リン化合物を添加することによっても行うことができる。

リン化合物としては、リン酸系化合物、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、重リン酸系化合物、重ホスホン酸系化合物、重ホスフィン酸系化合物が挙げられる。

リン酸系化合物の具体例としては、例えば、リン酸、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジアミルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリアミルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、リン酸とアルキレングリコールとのエステルなどが挙げられる。

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

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

亜リン酸系化合物の具体例としては、例えば、亜リン酸ならびにジメチルホスファイト、ジエチルホスファイト、ジプロピルホスファイト、ジブチルホスファイト、ジアミルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンジホスファイト、亜リン酸とアルキレングリコールとのエステルなどが挙げられる。

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

リン化合物の添加方法としては、重縮合時に添加する方法、チップをリン化合物溶液、特にリン酸水溶液に浸漬する方法、マスターバッチとして添加する方法などが挙げられる。また、これらリン化合物はポリエステルに共重合された状態であっても良い。

この際、リン化合物で触媒活性が大きく低下しない触媒（例えば、Ge、Sb）のポリエステルにリン化合物を添加し、リン化合物で触媒活性が低下する触媒（例えばTi、Al）のポリエステルとブレンドすることも好ましい。これにより、リン化合物を含有していながら所望の分子量まで分子量を高めたポリエステルの容易に得ることができる。

なお、ポリエステル樹脂の重縮合触媒を失活処理する方法としてチップ形態でリン化合物を用いて行う方法の場合には、その失活処理効果を求める測定法としては成形後の成形体で判定する方法を用いることが好ましい。

また、触媒を失活させることにより、成形時にポリエステルのエステル交換反応が起こるが、このエステル交換反応を抑え、成形時の条件をより広くとることができる。

- [0045] また、本発明のポリエステル樹脂を構成するポリエステルの昇温時の結晶化温度の差は、10℃以内、好ましくは8℃以内、さらに好ましくは7℃以内、特に好ましくは5℃以内である。前記の昇温時の結晶化温度の差が10℃を超える場合は、得られた成形体の結晶化速度変動が大きくなる。結果として、例えば、加熱結晶化した中空成形体口栓部の結晶化度の変動が大きいために口栓部の寸法変動大となり、キャッピング性不良となり内容物の漏れとなる。ここで、本発明のポリエステル樹脂が2種類以上のポリエステルからなる場合は、前記昇温時の結晶化温度の差は、最も高い昇温時結晶化温度を持つポリエステルの値と最も低い昇温時結晶化温度を持つポリエステルの値の差を表す。

本発明のポリエステル樹脂が、前記のように少なくとも2種のポリエステルの主成分とする場合には、前記した重縮合触媒の種類や添加量、熔融重縮合や固相重合条件などを適宜制御することによって製造することができる。また、このようにして得られたポリエステルチップに衝撃を与える方法、下記で説明するようにポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン、ポリアミド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂等を配合する方法によっても得ることが出来る。

- [0046] 本発明のポリエステルのチップの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよい。その平均粒径は、通常1.0～4mm、好ましくは1.0～3.5mm、さらに好ましくは1.0～3.0mmの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1.0～4mm、径は1.0～4mm程度であるのが実用的である。球状粒子の場合

合は、最大粒子径が平均粒子径の1.1～2.0倍、最小粒子径が平均粒子径の0.7倍以上であるのが実用的である。また、チップの平均重量(W)は5～50mg/個の範囲が実用的である。また、固相重合速度を向上させたり、アルデヒド類の含有量をより効果的に低減させたりすることが必要な場合は、チップの平均重量(W)は1～5mg/個にすることも好ましい。

また、本発明のポリエステル樹脂を構成するポリエステルの平均重量(W)の比は、0.80～1.20、好ましくは0.85～1.15、より好ましくは0.90～1.10、さらに好ましくは0.95～1.05、最も好ましくは0.97～1.03である。また、平均重量(W)の比が0.80未満では成形時のアルデヒド類の生成が多くなり、またチップを製造するためには特殊なノズルを用いるなど設備費が高くなり好ましくない。また、1.20を超えると、成形時に溶融しにくくなり低温成形が難しくなり問題となる。特に耐熱用中空延伸成形体用に用いる場合には、前記の比が0.95～1.05の範囲を外れると、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類の低減及び透明性の改良効果が悪くなり、さらにまた、前記のポリエステルの配合量斑が起り易くなり、ポリエステル未延伸成形体や延伸成形体の透明性や厚み斑の原因となるので好ましくない。ここで、本発明のポリエステル樹脂が2種類以上のポリエステルからなる場合は、前記平均重量(W)の差は、最も大きい平均重量のポリエステルの値と最も小さい平均重量のポリエステルの値の差を表す。

[0047] また、本発明のポリエステル樹脂を構成するポリエステルのチップの結晶化度の差は15%以下、好ましくは10%以下、さらに好ましくは8%以下である。結晶化度の差が15%を超える場合は、各ポリエステル間の溶融性の差が大きく流動性向上の効果が悪くなり、その結果、ポリエステル未延伸成形体や延伸中空成形体の透明性の改善やアセトアルデヒド含有量の低減の効果がなくなり、また、前記のポリエステルの配合量斑が起り易くなり、ポリエステル未延伸成形体や延伸中空成形体の透明性やアセトアルデヒド含有量の変動の原因となるので好ましくない。ここで、本発明のポリエステル樹脂が2種類以上のポリエステルからなる場合は、前記結晶化度の差とは、結晶化度に関して最大のポリエステルと最少のポリエステルとの結晶化度の差のことである。ここで、チップの結晶化度は、下記の方法により求めたチップの密度より計

算により算出する。

本発明のポリエステル樹脂が、例えば、前記のポリエステルAとポリエステルBとからなる場合は、これらを所定の比率で均一に混合して得ることができる。例えば、前記のポリエステルAと前記のポリエステルBとをタンブラー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、スタティックミキサー等でドライブレンドする方法、さらにドライブレンドした混合物を一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で1回以上熔融混合する方法などが挙げられる。具体的には、前記のポリエステルAとポリエステルBをチップ形態で前記の適当な方法により所定比率で均一に混合し、乾燥後、成形に供するのが一般的である。

- [0048] また、本発明のポリエステル樹脂には、アルデヒド化合物の捕獲材としてポリアミド、ポリエステルアミド、低分子量のアミノ基含有化合物、水酸基含有化合物を配合することが出来る。

アルデヒド化合物の捕獲材として配合するポリアミドとしては、脂肪族ポリアミド、部分芳香族ポリアミドから選ばれる少なくとも一種のポリアミドが挙げられる。

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

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

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

これらポリアミドの例としては、ポリメタキシリレンアジパミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンスペラミド等のような単独重合体、及びメタキシリレンジアミン/アジピン酸/イソフタル酸共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンアジパミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレンピペラミド共重合体、メタキシリレン/パラキシリレ

ンアゼラミド共重合体、メタキシリレンジアミン／アジピン酸／イソフタル酸／ ϵ -カプロラクタム共重合体、メタキシリレンジアミン／アジピン酸／イソフタル酸／ ω -アミノカプロン酸共重合体等が挙げられる。

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

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

[0049] また、部分芳香族ポリアミドの好ましいその他の例としては、脂肪族ジアミンとテレフタル酸またはイソフタル酸から選ばれた少なくとも一種の酸以外に、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸等のアミノカルボン酸類、パラ-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸等を共重合成分として使用して得た、脂肪族ジアミンとテレフタル酸またはイソフタル酸から選ばれた少なくとも一種の酸とから誘導される構成単位を分子鎖中に少なくとも20モル％以上、さらに好ましくは30モル％以上、特に好ましくは40モル％以上含有するポリアミドである。

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

また、ポリエステルアミドとしては、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびポリエチレンイミンから製造されたポリエステルアミド、イソフタル酸、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびヘキサメチレンジアミンから製造されたポリエステルアミド、テレフタル酸、アジピン酸、1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびヘキサメチレンジアミンから製造されたポリエステルアミド、テレフタル酸、1,4-シクロヘキサンジメ

タノールおよびビス(p-アミノシクロヘキシル)メタンから製造されたポリエステルアミドおよびこれらの混合物などが挙げられる。

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

- [0050] 本発明のポリエステル樹脂に配合されるポリアミドやポリエステルアミドのチップの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよい。その平均粒径は通常1.0～5mm、好ましくは1.2～4.5mm、さらに好ましくは1.5～4.0mmの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1.0～4mm、径は1.0～4mm程度であるのが実用的である。球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の1.1～2.0倍、最小粒子径が平均粒子径の0.7倍以上であるのが実用的である。また、チップの重量は1～50mg/個の範囲が実用的である。

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

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

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

前記アルデヒド化合物捕獲材は、例えば、本発明のポリエステル樹脂100重量部に対して0.001～5重量部、好ましくは0.01～3重量部、さらに好ましくは0.1～2重量部用いることができる。

- [0051] 前記アルデヒド化合物捕獲材は、ポリエステルの低重合度オリゴマーの製造からポリエステルポリマーの製造の任意の反応段階に於いて所定量のアルデヒド化合物捕獲材を添加することによって配合することができる。例えば、前記のアルデヒド化合物

捕獲材を細粒、粉状、熔融体など適当な形としてエステル化反応器や重縮合反応器などの反応器に添加したり、前記の反応器から次工程の反応器への前記ポリエステル反応物の輸送配管中に前記アルデヒド化合物捕獲材またはこれと前記ポリエステルとの混合物を熔融状態で導入したりして配合できる。さらには必要に応じて得られたチップを高真空下または不活性ガス雰囲気下で固相重合することも可能である。

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

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

- [0052] さらにまた、本発明のポリエステル樹脂には、ポリオレフィン樹脂、ポリアセタール樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂を0.1ppb～50000ppm配合させることが好ましい。本発明において用いられる前記樹脂のポリエステル樹脂への配合割合は、0.1ppb～10000ppm、好ましくは0.3ppb～1000ppm、より好ましくは0.5ppb～100ppm、さらに好ましくは1.0ppb～1ppm、特に好ましくは1.0ppb～45ppbである。配合量が0.1ppb未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となるため、サイクルタイムを短くすると口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となったり、また、耐熱性中空成形体を成形する延伸熱固定金型の汚れが激しく、透明な中空成形体を得ようとする頻りに金型掃除をしなければならない。また50000ppmを超える場合は、結晶化速度が早くなり、中空成形体の口栓部の結晶化が過大となり、このため口

栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形体用未延伸成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。また、シート状物の場合、50000ppmを越えると透明性が非常に悪くなり、また延伸性もわるくなって正常な延伸が不可能で、厚み斑の大きな、透明性の悪い延伸フィルムしか得られない。

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

[0053] 本発明のポリエステル樹脂に配合されるポリエチレン系樹脂としては、例えば、エチレンの単独重合体、エチレンと、プロピレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数2~20程度の他の α -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、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、スチレン、不飽和エポキシ化合物等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、超低・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-ブテン-1共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-オクテン-1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が挙げられる。

また本発明のポリエステル樹脂に配合されるポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレンの単独重合体、プロピレンと、エチレン、ブテン-1、3-メチルブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、デセン-1等の炭素数2~20程度の他の α -オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、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、スチレン等のビニル化合物との共重合体、あるいはヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン等のジエンとの共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、プロピレン単独重合体(アタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックポリプロピレン)、プロピレン

ーエチレン共重合体、プロピレンーエチレンーブテンー1共重合体等のプロピレン系樹脂が挙げられる。

また、本発明のポリエステル樹脂に配合される α ーオレフィン系樹脂としては、4ーメチルペンテンー1等の炭素数2～8程度の α ーオレフィンの単独重合体、それらの α ーオレフィンと、エチレン、プロピレン、ブテンー1、3ーメチルブテンー1、ペンテンー1、ヘキセンー1、オクテンー1、デセンー1等の炭素数2～20程度の他の α ーオレフィンとの共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、ブテンー1単独重合体、4ーメチルペンテンー1単独重合体、ブテンー1ーエチレン共重合体、ブテンー1ープロピレン共重合体等のブテンー1系樹脂や4ーメチルペンテンー1と $C_2 \sim C_{18}$ の α ーオレフィンとの共重合体、等が挙げられる。

[0054] また、本発明のポリエステル樹脂に配合されるポリアセタール樹脂としては、例えばポリアセタール単独重合体や共重合体が挙げられる。ポリアセタール単独重合体としては、ASTMーD792の測定法により測定した密度が $1.40 \sim 1.42 \text{g/cm}^3$ 、ASTMDー1238の測定法により、 190°C 、荷重2160gで測定したメルトフロー比(MFR)が $0.5 \sim 50 \text{g/10分}$ の範囲のポリアセタールが好ましい。

また、ポリアセタール共重合体としては、ASTMーD792の測定法により測定した密度が $1.38 \sim 1.43 \text{g/cm}^3$ 、ASTMDー1238の測定法により、 190°C 、荷重2160gで測定したメルトフロー比(MFR)が $0.4 \sim 50 \text{g/10分}$ の範囲のポリアセタール共重合体が好ましい。これらの共重合成分としては、エチレンオキサイドや環状エーテルが挙げられる。

本発明のポリエステル樹脂に前記ポリオレフィン樹脂等を配合する場合は、前記ポリエステル樹脂またはこれを構成するポリエステルに、前記ポリオレフィン樹脂等の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、または、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ほか、前記樹脂を、前記ポリエステルの製造段階、例えば、溶融重縮合時、溶融重縮合直後、予備結晶化直後、固相重合時、固相重合直後等のいずれかの段階、または、製造段階を終えてから成形段階に到るまでの工程などで、粉粒体として直接に添加するか、或いは、前記ポリエステルのチップを流動条件下に前記樹脂製部材に接触させる等の

方法で混入させる方法、または前記の接触処理後、溶融混練する方法等によることもできる。

[0055] ここで、ポリエステルチップを流動条件下に前記樹脂製の部材に接触させる方法としては、前記樹脂製の部材が存在する空間内で、ポリエステルチップを前記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、ポリエステルの溶融重縮合直後、予備結晶化直後、固相重合直後等の製造工程時、また、ポリエステル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、また、ポリエステル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、マグネットキャッチャーのマグネット部等の一部を前記樹脂製とするか、前記樹脂製フィルム、シート、成形体などを貼り付けるか、または、前記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前記樹脂製部材を設置する等して、ポリエステルチップを移送する方法が挙げられる。ポリエステルチップの前記部材との接触時間は、通常、0.01秒～数分程度の極短時間であるが、ポリエステル樹脂に前記樹脂を微量混入させることができる。

[0056] 本発明のポリエステル未延伸成形体は、一般的に用いられる押出成形機、射出成形機などを用いる溶融成形法によって、フィルム状、シート状、中空成形体状などの形態として、また、溶融押出成形して得た溶融塊を圧縮成形して得たプリフォームなどの形態として得ることができる。また、本発明のポリエステル未延伸成形体を一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸のうちの任意の延伸方法を用いてポリエステル延伸成形体にできる。また、圧空成形、真空成形によりカップ状やトレイ状に成形することもできる。

また、本発明のポリエステル樹脂からなるシート状物を少なくとも一軸方向に延伸することにより機械的強度を改善することが可能である。本発明のポリエステル樹脂からなる延伸フィルムは射出成形もしくは押出成形して得られたシート状物を、通常PETの延伸に用いられる一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸のうちの任意の延伸方法を用いて成形される。また圧空成形、真空成形によりカップ状やトレイ状に成形することもできる。

[0057] 本発明のポリエステル未延伸成形体を本発明のポリエステル樹脂から得ようとする場

合は、熔融混練時にエステル交換反応が起こる。従って、ポリエステル未延伸成形体の分子量分布の分散比 M_z/M_n が3.30を下回ることが無いよう、熔融混練条件は、温度、滞留時間、剪断速度、スクリー構成等、調整する必要がある。具体的には、温度、滞留時間、剪断速度は均一に混練できる範囲内で必要以上に上げないこと、スクリー構成はプラグフロー性を確保するため、必要以上のミキシングスクリーや逆進スクリーを入れないこと、また、熔融滞留時間もなるべく短くすることなどが挙げられる。

ポリエステル樹脂は、ポリマーが重合されてから成形されるまでの間、大気雰囲気下に保管されるのが一般的であり、この期間中に吸湿する。吸湿した水分率は保管期間にもよるが、約300～4000ppmである。本発明のポリエステル樹脂が少なくとも2種以上のポリエステルを主成分とする場合、熔融成形前の各ポリエステルの水分率の差は、100ppm以下、好ましくは80ppm以下、さらに好ましくは50ppm以下、特に好ましくは30ppm以下、最も好ましくは10ppm以下である。より高い極限粘度を持つポリエステル(以下、高IV-ポリエステルと称することがある)の水分率からより低い極限粘度を持つポリエステル(以下、低IV-ポリエステルと称することがある)の水分率を差し引いた差が100ppmを越える場合は、成形機内において高IV-ポリエステルが加水分解によって、より極限粘度を低下させる結果、両ポリエステル間のIV差が成形前よりも小さくなり、前記のような流動性向上作用を発揮できなくなって透明性が悪化し、またアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の含有量も高くなる。また、低IV-ポリエステルの水分率から高IV-ポリエステルの水分率を差し引いた差が100ppmを越える場合は、成形機内において低IV-ポリエステルが加水分解によってより極限粘度を低下させる結果、両ポリエステル間のIV差がより大きくなる。そして、特に成形前の両者の極限粘度差が0.30デシリットル/グラム近辺のポリエステル樹脂の場合は、さらに極限粘度差が大きくなるため、得られた成形体に厚み斑や白化した流れ模様等が生じて透明性が悪くなり問題となる。ここで、本発明のポリエステル樹脂が2種類以上のポリエステルからなる場合は、前記水分率の差とは、水分率に関して最大のポリエステルと最少のポリエステルとの水分率の差のことである。

本発明のポリエステル未延伸成形体を成形する際の条件として、射出成形機等のバ

レルやホットランナーを加熱させることなどによって溶融樹脂温度が、その樹脂の融点より10～35℃高い温度、好ましくは12～33℃高い温度、さらに好ましくは15～30℃高い温度、の範囲になるように設定することが重要である。ここで溶融樹脂温度とは射出成形機等のノズル先端から射出された樹脂を例えば熱電対温度計等で直ちに測定した温度を指す。ここで、融点はDSC測定法により求めた値である。

[0058] PETを代表的な例として、本発明のポリエステル成形体の成形についてより具体的に説明する。ポリエステル樹脂は吸湿しているので減圧下の加熱乾燥または不活性気体下での加熱乾燥により水分率を約100ppm以下、好ましくは50ppm以下に低減後、一般的に用いられる溶融成形法を用いてフィルム、シート、容器、その他の包装材料となる成形体を成形することができる。

PETの未延伸成形体製造に関する条件として、射出成形機等のバレルやホットランナーを加熱させることなどによって溶融樹脂温度が260～295℃、好ましくは262～290℃、さらに好ましくは265～285℃、最も好ましくは265～280℃の範囲になるように設定することが重要である。

また、成形機内での溶融滞留時間は、押出成形の場合は押出機スクリュウの形状やL/D等の選定および押出量などを任意に設定することによって、また、射出成形の場合は射出成形機のサイクル時間、計量ストローク(スクリュウバック量)などを任意に設定することによって10～500秒、好ましくは20～200秒、さらに好ましくは30～150秒の範囲に設定する。ここで、溶融滞留時間とは、成形機内で樹脂が溶融した状態での滞留時間であり、具体的には、成形機内のシリンダー内及びホットランナーやダイス内などで樹脂が溶融保持される時間のことである。

射出成形の場合には、溶融滞留時間を t とすれば、 t は下記式(5)で与えられる。

$$t = W \times S / P$$

(5)

ここで、 W :射出成形機等のシリンダー及びホットランナー内における溶融樹脂の重量(g)

S :成形1サイクルの時間(秒)

P :成形1ショットの成形品重量(g)

本発明に於いては、熔融樹脂温度を260～295℃の範囲に制御し、熔融滞留時間を10～500秒の範囲に設定することにより、少なくとも2種の、主としてエチレンテレフタレートの主繰返し単位とするポリエステルを主成分として含むポリエステル樹脂から、アセトアルデヒドなどのアルデヒド含有量が低く、香味保持性に優れ、また透明性に優れ、かつ透明性の斑（例えば、成形体に生じた白化した流れ模様や部分的な白化物ないし霞状物を言う）の発生がない、さらに結晶化後の口栓部形状に問題がない中空成形体用未延伸成形体を得ることが出来る。特にボトルなどの肉厚延伸成形体の場合に、これらの効果が顕著となる。

熔融樹脂温度が260℃未満の温度では、射出成形機等のトルク負荷が大きく、成形は困難となり、得られた未延伸成形体は透明性が極端に悪くなり、またシート状物では厚みの変動が大きくなる。また、295℃を超える温度では、熱分解が激しくなりアセトアルデヒドなどのアルデヒド含有量が高くなり問題である。熔融滞留時間が10秒未満の場合は、熔融不足のために未延伸成形体の透明性は悪くなり、また500秒を超えると、未延伸成形体の透明性は非常に良くなるがアセトアルデヒドなどのアルデヒド類含有量が高くなり、成形サイクルが長時間となり、未延伸成形体の生産性が低下する。

以下には、PETの場合の種々の用途についての具体的な製法を簡単に説明する。延伸フィルムを製造するに当たっては、延伸温度は通常は80～130℃である。延伸は一軸でも二軸でもよいが、好ましくはフィルム実用物性の点から二軸延伸である。延伸倍率は一軸の場合であれば通常1.1～10倍、好ましくは1.5～8倍の範囲で行い、二軸延伸であれば縦方向および横方向ともそれぞれ通常1.1～8倍、好ましくは1.5～5倍の範囲で行えばよい。また、縦方向倍率／横方向倍率は通常0.5～2、好ましくは0.7～1.3である。得られた延伸フィルムは、さらに熱固定して、耐熱性、機械的強度を改善することもできる。熱固定は通常緊張下、120℃～240、好ましくは150～230℃で、通常数秒～数時間、好ましくは数十秒～数分間行われる。延伸フィルムの厚みは約5～100ミクロンである。

[0059] また、延伸中空成形体を製造するに当たっては、本発明のポリエステル未延伸成形体を延伸ブロー成形してなるもので、従来PETのブロー成形で用いられている装置

を用いることができる。具体的には、例えば、射出成形または押出成形で一旦、未延伸成形体を成形し、そのままあるいは口栓部、底部を加工後、それを再加熱し、ホットパリソン法あるいはコールドパリソン法などの二軸延伸ブロー成形法が適用される。ポリエステル未延伸成形体は、約90～110℃、好ましくは約95～105℃に未延伸加熱ないしは温度調節された後、延伸される。延伸温度は通常70～120℃、好ましくは90～110℃である。

耐圧、耐熱圧性ポリエステル延伸中空成形体の場合、延伸倍率は面積延伸倍率で5～15倍、好ましくは7～12倍であることが好ましい。耐熱性を付与するために、延伸ブローした後、100～180℃、好ましくは110～150℃の金型温度で、1秒間以上、好ましくは3秒間以上保持して、熱固定される。

また、高度の耐熱性ポリエステル延伸中空成形体の場合は、延伸倍率は面積延伸倍率で5～10倍、好ましくは6～8倍であることが好ましい。得られたポリエステル延伸中空成形体は、特に果汁炭酸飲料などのように熱充填を必要とする飲料の場合には、口栓部を結晶化する。口栓部に耐熱性を付与するために、射出成形又は押出成形により得られたポリエステル未延伸成形体の口栓部を遠赤外線や近赤外線ヒーター設置オープン内で結晶化させるか、あるいはボトル成形後に口栓部を前記のヒーターで結晶化させる。また、胴部に耐熱性を付与するために、延伸ブローした後、110～230℃、好ましくは120～210℃の金型温度で、1～30秒間、好ましくは1～20秒間保持して、熱固定される。

なお、前記のようにして延伸ブロー成形した後、成形体内部に窒素、空気などの冷却気体を吹き込んで冷却する。

また、本発明のポリエステル樹脂を溶融押出後に切断した溶融塊を圧縮成形して得たプリフォームを延伸ブロー成形する、所謂、圧縮成形法により延伸中空成形体を得ることもできる。

[0060] 本発明のポリエステル樹脂には、必要に応じて公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、赤外線吸収剤、酸素捕獲剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、青み付け剤、染料、顔料などの各種の添加剤、酸素透過性を改良するためにメタキシリレンジアミンとアジピン酸からのポリアミ

ド樹脂などを配合してもよい。

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

[0061] 本発明のポリエステル樹脂を用いて前記のようにして得られた本発明のポリエステル未延伸成形体あるいはポリエステル延伸成形体の分子量分布の分散比 M_w/M_n は3.00以上、好ましくは3.05以上、さらに好ましくは3.10以上である。分子量分布の分散比 M_w/M_n が3.00未満では、前記成形体の透明性が悪く、また前記成形体のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類を低減できないので好ましくない。また、より機械的強度が低下したポリエステル延伸成形体しか得られない。

また、本発明のポリエステル未延伸成形体あるいはポリエステル延伸成形体の分子量分布の分散比 M_z/M_n は3.30以上、好ましくは3.33以上、さらに好ましくは3.35以上、特に好ましくは3.37以上である。分子量分布の分散比 M_z/M_n が3.30未満では、前記と同様に前記成形体の透明性が悪く、また前記成形体のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類を低減できないので好ましくない。また、より機械的強度が低下したポリエステル延伸成形体しか得られない。

[0062] また、本発明のポリエステル未延伸成形体あるいはポリエステル延伸成形体のアルデヒド類の含有量は50ppm以下、好ましくは30ppm以下、より好ましくは20ppm以下であることが望ましい。

また、本発明のポリエステル延伸成形体がエチレンテレフタレートの主繰返し単位とするポリエステル樹脂からなる場合であって、これがミネラルウオータ等の低フレーバー飲料用の容器の材料として用いられる場合には、ポリエステル延伸成形体のアセトアルデヒド含有量は15ppm以下、好ましくは12ppm以下、より好ましくは10ppm以

下、最も好ましくは7ppm以下であることが望ましい。

また、本発明のポリエステル延伸中空成形体のホルムアルデヒド含有量は、5ppm以下、好ましくは3ppm以下、より好ましくは2ppm以下、最も好ましくは1ppm以下であることが望ましい。

また、本発明のポリエステル延伸中空成形体の遊離エチレングリコール含有量は、50ppm以下、好ましくは40ppm以下、より好ましくは30ppm以下、最も好ましくは20ppm以下であり、遊離ジエチレングリコール含有量は20ppm以下、好ましくは15ppm以下、より好ましくは13ppm以下、最も好ましくは10ppm以下である。

[0063] また、本発明のポリエステル未延伸成形体が、エチレンテレフタレートの主繰返し単位とするポリエステル樹脂からなる場合には、その昇温時の結晶化温度(T_{c1})は140～175℃、降温時の結晶化温度(T_{c2})は160～190℃であることが好ましい。 T_{c1} が140℃未満の場合は、成形前の予熱時に白化して延伸性が悪くなり、また、透明性も悪くなる。 T_{c1} が175℃を超える場合は、耐熱用途用中空成形体の口栓部の結晶化処理が不十分となり、高温度の飲料を熱充填時に口栓部が変形し、キャッピング後の漏れ発生の原因となる。

[0064] また、本発明のポリエステル未延伸成形体あるいは延伸中空成形体は、これを290℃の温度で60分間溶融した時の環状3量体の増加量が0.40重量%以下であることが好ましく、このためには用いられるポリエステルは、前記のように溶融重縮合後や固相重縮合後に得られたポリエステルの重縮合触媒を失活処理することにより製造することができる。290℃の温度で60分間溶融した時の環状3量体の増加量は、好ましくは0.3重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下であることが好ましい。増加量が0.4重量%を越えると、成形の樹脂溶融時に環状3量体や線状モノマー、線状オリゴマーが増加し、成形金型のベント孔へのオリゴマー付着が急激に増加し、連続生産が困難になる、また、得られたポリエステル延伸中空成形体などの香味保持性が悪化する。

[0065] 実施例

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

なお、主な特性値の測定法を以下に説明する。

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

(1)ポリエステルの極限粘度(IV)

1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン/フェノール(2:3重量比)混合溶媒中30℃での溶液粘度から求めた。ポリエステル樹脂のIVは構成するポリエステルのIVから計算した加重平均値とした。

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

メタノールにより分解し、ガスクロマトグラフィーによりDEG量を定量し、全グリコール成分に対する割合(モル%)で表した。

(3)ポリエステルの環状三量体の含有量(以下「CT含有量」という)

冷凍粉碎した試料300mgをヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液(容量比=2/3)3mlに溶解し、さらにクロロフォルム30mlを加えて希釈する。これにメタノール15mlを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミド10mlで定容とし、高速液体クロマトグラフ法により環状三量体を定量した。

(4)ポリエステルの熔融時の環状三量体増加量(Δ CT量)

ポリエステル樹脂を冷凍粉碎し、次いで乾燥したポリエステル試料3gをガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で290℃のオイルバスに60分浸漬させ熔融させる。熔融時の環状三量体増加量は、次式により求める。

なお、熔融前の環状三量体含有量は、ポリエステル樹脂を構成するポリエステルの環状三量体含有量の加重平均値とした。

熔融時の環状三量体増加量(重量%) =

熔融後の環状三量体含有量(重量%) - 熔融前の環状三量体含有量(重量%)

なお、成形体の熔融時の環状三量体増加量を求める場合は、後記(16)で成形した成形体の口元から約1~3mm程度の大きさの細片を切り取り試料とする。

(5) ポリエステルのアセトアルデヒド含有量(以下「AA含有量」という)および成形前後のAA増加量(以下「 Δ AA量」という)

試料/蒸留水=1グラム/2ccを窒素置換したガラスアンプルに入れた上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し、濃度をppmで表示した。プリフォームの場合は口元からサンプルを採取した。なお、 Δ AA量は成形体サンプルのAA量－成形前のチップのAA量であるが、ドライブレンド組成物の成形の場合は、個々のポリエステルのAA量の平均値を成形前のチップのAA量とした。

(6) ポリエステルチップの密度(ρ)および結晶化度(CR)

硝酸カルシウム/水溶液の密度勾配管で30℃におけるチップの密度(ρ)を測定した。

PETの場合は、下記の式より結晶化度を算出した。

$$CR = 100 \rho_c (\rho - \rho_a) / \rho (\rho_c - \rho_a)$$

ここで、 ρ : チップの密度

ρ_a : 非晶密度(1.335g/cm³)

ρ_c : 結晶密度(1.455g/cm³)

(7) ポリエステルチップの平均重量(W)と平均重量の比

ポリエステルチップの平均重量(W)と平均重量の比は、イオン交換水でファインを除去後、乾燥したポリエステルチップ最大100個について、その重量を測定し、平均値を平均重量(W)とした。

この場合、チップ100個の選定は、異常な大きさのチップを除外することにより行った。すなわち、ランダムに100個のチップを選び、平均重量(W)を算出した後、重量が0.5Wを下回るチップおよび2Wを越えるチップを除外し、除外した数のチップを再度ランダムに選び、補充して、100個の平均値を再計算した。これを100個全てのチップが0.5W～2W内になるまで行った。

また、ポリエステルAとポリエステルBの平均重量の比は、このようにして求めた各ポリエステルチップの平均重量から下記の式で計算して求めた。

平均重量の比＝ポリエステルAの平均重量/ポリエステルBの平均重量

[0066] (8) ポリエステルのナトリウム含有量、カルシウム含有量

試料約5～10gを白金坩堝に入れて約550℃で灰化し、次いで6N塩酸に溶解後蒸発乾固し、残差を1N塩酸に溶解する。この溶液を原子吸光分析法により測定した。

(9) ポリエステルの珪素含有量

試料約5～10gを白金坩堝に入れて約550℃で灰化し、次いで炭酸ナトリウムを加えて加熱溶解し、1N塩酸に溶解する。この溶液を島津製作所製誘導結合プラズマ発光分析装置で測定した。

(10) ファインの含有量の測定

樹脂約0.5kgを、JIS-Z8801による呼び寸法5.6mmの金網をはった篩(A)と呼び寸法1.7mmの金網をはった篩(直径20cm)(B)を2段に組合せた篩の上に乗せ、テラオカ社製揺動型篩い振とう機SNF-7で1800rpmで1分間篩った。この操作を繰り返し、樹脂を合計20kg篩った。ただし、ファイン含有量が少ない場合には、試料の量を適宜変更する。

前記の篩(B)の下にふるい落とされたファインは、0.1%のカチオン系界面活性剤水溶液で洗浄し、次いでイオン交換水で洗浄し岩城硝子社製G1ガラスフィルターで濾過して集めた。これらをガラスフィルターごと乾燥器内で100℃で2時間乾燥後、冷却して秤量した。再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルターの重量を引き、ファイン重量を求めた。ファイン含有量は、ファイン重量／篩いにかけた全樹脂重量、である。

(11) ファインの融解ピーク温度(以下「ファインの融点」という)の測定

セイコー電子工業(株)製の示差走査熱量計(DSC)、RDC-220を用いて測定。(10)において、20kgのポリエステルから集めたファインを25℃で3日間減圧下に乾燥し、これから一回の測定に試料4mgを使用して昇温速度20℃/分でDSC測定を行い、融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度を求める。測定は最大10ヶの試料について実施し、最も高温側の融解ピーク温度の平均値を求める。融解ピークが1つの場合にはその温度を求める。

(12) 成形体の昇温時の結晶化温度(Tc1)および降温時の結晶化温度(Tc2)

セイコー電子工業株式会社製の示差熱分析計(DSC)、RDC-220で測定。下記(

15)の成形板の2mm厚みのプレートの中央部からの試料10mgを使用。昇温速度20度C/分で昇温し、290℃で3分間保持したのち、290℃から240℃までを10℃/分で降温し、更に240℃から130℃までを7℃/分で降温した。昇温時に観察される結晶化ピークの頂点温度を昇温時結晶化温度(Tc1)、降温時に観察される結晶化ピークの頂点温度を降温時結晶化温度(Tc2)とする。

(13)ヘイズ(霞度%)およびヘイズ斑

下記(15)の成形体(肉厚5mm)より試料を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメーター、modelNDH2000で測定。また、50回連続して成形した成形板(肉厚5mm)のヘイズを測定し、ヘイズ斑は下記により求めた。

ヘイズ斑＝ヘイズの最大値／ヘイズの最小値

また、延伸中空成形体のヘイズは、下記(16)のボトル胴部より試料を切り取り、日本電色社製ヘイズメーター、modelNDH2000で測定した。

[0067] (14)数平均分子量Mn、重量平均分子量Mw、Z平均分子量Mzと分子量分布の分散比Mw/Mnおよび分子量分布の分散比Mz/Mn

GPC法により数平均分子量Mn、重量平均分子量Mw、Z平均分子量Mzを求めた。ただし、分子量分布の分散比Mw/Mnを求める場合の数平均分子量Mn、重量平均分子量Mwは積算範囲1で求め、また、分子量分布の分散比Mz/Mnを求める場合の数平均分子量Mn、Z平均分子量Mzは積算範囲2で求めた。

(試料の調製) 試料1mgを0.2mlのクロロホルム／ヘキサフルオロイソプロパノール＝3/2

(vol%)に溶解後、3.8mlのクロロホルムで希釈して試料溶液を調製した。

(溶離液) クロロホルム／ヘキサフルオロイソプロパノール＝98/2(vol%)

(装置) 東ソー株式会社製 TOSOH HLC-8220GPCを用いた。

(カラム) 東ソー株式会社製 TSKgel SuperHM-H×2+

TSKgel SuperH2000

(標準ポリスチレン) 東ソー株式会社製のTSK標準ポリスチレンを用いた。

(測定条件) 測定温度40℃、流量0.6ml/分

(検出器) UV検出器 254nm

(分子量の換算) 標準スチレン換算で計算した。

(積算範囲1) ピークスタートを標準ポリスチレンで450000とした。

ピークエンドを標準ポリスチレンで250とした。

(積算範囲2) ピークスタートを標準ポリスチレンで山の立ち上がり点、
ピークエンドを標準ポリスチレンで700とした。

分子量分布の分散比 M_w/M_n および分散比 M_z/M_n は下記より求めた。

分子量分布の分散比 $=M_w/M_n$

分子量分布の分散比 $=M_z/M_n$

未延伸成形体および延伸中空成形体の場合は、口元から試料を採取した。

(15) 段付成形板の成形

減圧乾燥機を用いて140℃で16時間程度減圧乾燥したポリエステルを名機製作所製射出成形機M-150C-DM型射出成形機により図1、図2に示すようにゲート部(G)を有する、2mm～11mm(A部の厚み=2mm、B部の厚み=3mm、C部の厚み=4mm、D部の厚み=5mm、E部の厚み=10mm、F部の厚み=11mm)の厚さの段付成形板を射出成形した。

ヤマト科学製真空乾燥器DP61型を用いて予め減圧乾燥したポリエステルを用い、成形中に吸湿を防止するために、成形材料ホッパー内は乾燥不活性ガス(窒素ガス)パージを行った。M-150C-DM射出成形機による可塑化条件としては、フィードスクリュウ回転数=70%、スクリュウ回転数=120rpm、背圧0.5MPa、シリンダー温度はホッパー直下から順に45℃、250℃、以降ノズルを含め280℃あるいは290℃に設定した。射出条件は射出速度及び保圧速度は20%、また成形品重量が 146 ± 0.2 gになるように射出圧力及び保圧を調整し、その際保圧は射出圧力に対して0.5MPa低く調整した。

射出時間、保圧時間はそれぞれ上限を10秒、7秒、冷却時間は50秒に設定し、成形品取出時間も含めた全体のサイクルタイムは概ね75秒程度である。

金型には常時、水温10℃の冷却水を導入し温調するが、成形安定時の金型表面温度は22℃前後である。

なお、成形温度とは、前記のノズルを含めバレルの設定温度を言う。

実施例や比較例で用いる種々のポリエステルの成形板Tc1、成形板Tc2の測定に用いる段付成形板は290℃成形温度で成形した成形板である。

また、実施例および比較例におけるポリエステル樹脂の成形板ヘイズ(%)および成形板ヘイズ斑(%)の測定には、実施例1～3および比較例1では290℃成形温度の成形板を用い、その他の実施例、比較例では280℃成形温度の成形板を用いた。成形品特性評価用のテストプレートは、成形材料を導入し樹脂置換を行った後、成形開始から11～18ショット目の安定した成形品の中から任意に選ぶものとした。

2mm厚みのプレート(図1のA部)は昇温時の結晶化温度(Tc1)および降温時の結晶化温度(Tc2)測定、5mm厚みのプレート(図1のD部)はヘイズ(霞度%)測定、に使用する。

(16) 中空成形体の成形

1) プリフォームの成形

ヤマト科学社製真空乾燥器DP63型を用いて予め減圧乾燥したポリエステルチップを用い、成形中にチップの吸湿を防止するために、成形材料ホッパー内は乾燥不活性ガス(窒素ガス)パージを行った。

名機製作所社製M-150C-DM射出成形機による可塑化条件としては、フィードスクリュー回転数=70%、スクリュー回転数=120rpm、背圧0.5MPa、計量位置50mm、シリンダー温度はホッパー直下から順に45℃、250℃、以降ノズルを含め熔融樹脂温度が280℃または290℃になるように設定した。射出条件は射出速度及び保圧速度は10%、また成形品重量が 58.6 ± 0.2 gになるように射出圧力及び保圧を調整し、その際保圧は射出圧力に対して0.5MPa低く調整した。冷却時間は20秒に設定し、成形品取出時間も含めた全体のサイクルタイムは概ね42秒程度である。プリフォームのサイズは、外径29.4mm、長さ145.5mm、肉厚約3.7mmである。金型には常時、水温18℃の冷却水を導入し温調するが、成形安定時の金型表面温度は29℃前後である。特性評価用のプリフォームは、成形材料を導入し樹脂置換を行った後、成形開始から20～50ショット目の安定した成形品の中から任意に選ぶものとした。

2) 延伸中空成形体(ボトル)の成形

前記プリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた。次にこの予備成形体をCORPOPLAST社製のLB-01E成形機で縦方法に約2.5倍、周方向に約3.8倍の倍率に二軸延伸ブローし、引き続き約145℃に設定した金型内で7秒間熱固定し、容量が1500ccの容器(胴部肉厚0.45mm)を成形した。延伸温度は100℃にコントロールし、成形開始から10～30ショット目の安定した成形品の中から任意に選ぶものとした。ボトルの口元からサンプルを取り、アセトアルデヒド含有量(AA含有量)の測定、環状3量体含有量(CT含有量)、数平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、Z平均分子量(Mz)と分散比、遊離EG含有量、遊離DEG含有量の測定に使用した。

[0068] (17) ボトル胴部の強度測定

上記方法で成形したボトルの胴部をカッターで大きめに切断しスーパーダンベルカッター型式SDMK-1000D ダンベル社(株)製(JISK-7162-5Aに準じる)で打ち抜き、引っ張り試験器 SS-207D-U(東洋ボールドウィン(株)製)を用いて強度を測定した。

(18) 中空成形体の外観

前記(16)の成形開始10本目から20本の中空成形体を目視で観察し、下記のように評価した。

◎ : 透明で外観問題なし

△ : 中空成形体に白化した流れ模様や白化物が少し有り

× : 中空成形体に白化した流れ模様や白化物あり

(19) 中空成形体用未延伸成形体の口栓部形状および寸法

前記(16)で結晶化させた未延伸成形体口栓部の形状および寸法を目視観察し、下記のように評価した。

◎ : 極めて安定した寸法精度が得られた。

○ : 安定した寸法精度が得られた。

× : 結晶化不十分、形状不良、または、過度に結晶化、寸法不良。

(20) ポリエステルの遊離のグリコール含有量(以下、遊離エチレングリコール含有量

は「遊離EG含有量」、遊離ジエチレングリコール含有量は「遊離DEG含有量」という)

試料約1.000gを精秤し三角フラスコ中でヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム(2/3)混合溶媒8mLに溶解し、ついで蒸留水3mLを加え内容物を均一化する。混合溶媒を留去し、残留水相をガラス繊維フィルターを用いて濾過する。濾液を水で10mLに定容し、ガスクロマトグラフ法により定量した。

(21)チップ冷却水中あるいは水処理水のナトリウム含有量、マグネシウム含有量、カルシウム含有量および珪素含有量

チップ冷却水などを採取し、岩城硝子社製1G1ガラスフィルターで濾過後、濾液を島津製作所製誘導結合プラズマ発光分析装置で測定した。

[0069] (ポリエステル1)

予め反応物を含有している第1エステル化反応器に、高純度テレフタル酸とエチレングリコールを連続的に供給し、攪拌下、約250℃、0.5kg/cm²Gで平均滞留時間3時間反応を行った。また、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解し、これにエチレングリコールを添加加熱処理した触媒溶液及び燐酸のエチレングリコール溶液を別々にこの第1エステル化反応器に連続的に供給した。この反応物を第2エステル化反応器に送付し、攪拌下、約260℃、0.05kg/cm²Gで所定の反応度まで反応を行った。このエステル化反応生成物を連続的に第1重合反応器に送り、攪拌下、約265℃、25torrで1時間、次いで第2重合反応器で攪拌下、約265℃、3torrで1時間、さらに第3重合反応器で攪拌下、約275℃、0.5～1torrで1時間重合させた。得られたPETの数平均分子量は13000、極限粘度(IV)は0.53であった。

この樹脂を引き続き窒素雰囲気下、約155℃で結晶化し、さらに窒素雰囲気下で約200℃に予熱後、連続固相重合反応器に送り窒素雰囲気下約205℃で固相重合した。固相重合後篩分工程およびファイン除去工程で連続的に処理しファインを除去した。

得られたPETの極限粘度は0.70デシリットル/グラム、数平均分子量は20000、分散比2.6、環状3量体の含量は0.32重量%、密度は1.400g/cm³(結晶化度56.3%)であった。

PETチップの水処理には、図3に示す装置を用い、処理槽上部の原料チップ供給口(1)、処理槽の処理水上限レベルに位置するオーバーフロー排出口(2)、処理槽下部の芳香族系ポリエステルチップと処理水の混合物の排出口(3)、このオーバーフロー排出口から排出された処理水と、処理槽から排出された処理水と、処理槽下部の排出項から排出された水切り装置(4)を経由した処理水が、濾材が紙製の $30\mu\text{m}$ の連続式フィルターである微粉除去装置(5)を経由して再び水処理槽へ送られる配管(6)、これらの微粉除去済み処理水の導入口(7)、微粉除去済み処理水中のアセトアルデヒドを吸着処理させる吸着塔(8)、及び新しいイオン交換水の導入口(9)を備えた内容量約320リットルの塔型の処理槽を使用した。

処理水温度 95°C にコントロールされた水処理槽へ $50\text{kg}/\text{時間}$ の速度で処理槽上部の供給口(1)から連続投入し、微粉含量が約 130ppm の処理水を用いて水処理時間4時間で処理槽下部の排出口(3)からPETチップとして $50\text{kg}/\text{時間}$ の速度で処理水と共に連続的に抜き出した。得られたPETのアセトアルデヒド(AA)含有量は 3ppm で環状3量体(CT)含量は $0.32\text{重量}\%$ であった。得られたPETの特性を表1に示す。

[0070] (ポリエステル2)

予め反応物を含有している第1エステル化反応器に、高純度テレフタル酸とエチルグリコールを連続的に供給し、攪拌下、約 250°C 、 $0.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ で平均滞留時間3時間反応を行った。また、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解し、これにエチレングリコールを添加加熱処理した触媒溶液及び磷酸のエチレングリコール溶液を別々にこの第1エステル化反応器に連続的に供給した。この反応物を第2エステル化反応器に送付し、攪拌下、約 260°C 、 $0.05\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ で所定の反応度まで反応を行った。このエステル化反応生成物を連続的に第1重合反応器に送り、攪拌下、約 265°C 、 25torr で1時間、次いで第2重合反応器で攪拌下、約 265°C 、 3torr で1時間、さらに第3重合反応器で攪拌下、約 275°C 、 $0.5\sim 1\text{torr}$ で1時間重合させた。得られたPETの数平均分子量は 13000 、極限粘度(IV)は 0.53 であった。

この樹脂を引き続き窒素雰囲気下、約 155°C で結晶化し、さらに窒素雰囲気下で約 200°C に予熱後、連続固相重合反応器に送り窒素雰囲気下約 205°C で固相重合

した。固相重合後篩分工程およびファイン除去工程で連続的に処理しファインを除去した。

得られたPET樹脂の極限粘度は0.85デシリットル／グラム、数平均分子量は26000、分散比2.6、環状3量体の含量は0.30重量%、密度は1.400g/cm³(結晶化度56.3%)であった。

PETチップの水処理には、前期と同じ装置を用い、ほぼ同じ条件で処理を行った。

得られたPETのアセトアルデヒド(AA)含有量は3ppmで環状3量体(CT)含量は0.30重量%であった。得られたPETの特性を表1に示す。

[0071] (ポリエステル3、4)

固相重合時間を変更する以外は上記方法と同様にポリエステル3、4を合成した。結果を表1に示す。

表1. 使用したポリエステルの特性

	ポリエステル 1	ポリエステル 2	ポリエステル 3	ポリエステル4
極限粘度 (dl/g)	0.70	0.85	0.75	0.90
数平均分子量 (Mn)	20000	26000	22000	29000
分散比Mw/Mn	2.60	2.60	2.50	2.30
DEG量 (モル%)	2.6	2.6	2.6	2.6
AA量 (ppm)	3	3	3	3
CT量 (重量%)	0.32	0.30	0.30	0.25
成形板Tc1 (°C)	163	170	168	173
成形板Tc2 (°C)	180	175	177	175

注：成形板Tc1、Tc2 = 290°Cの成形温度で成形した成形板の値

(ポリエステル5)

ポリエステル1と同様にして熔融重縮合および固相重合を行いポリエステル5を得た。

なお、熔融重縮合ポリマーのチップ化時の冷却水としては、ナトリウム含有量が0.1ppm、カルシウム含有量が約0.2ppm、マグネシウム含有量が約0.04ppm、珪素含有量が約0.6ppmのイオン交換水を用いた。

得られたPETの極限粘度は0.70デシリットル／グラム、アセトアルデヒド(AA)含有量は3.4ppm、環状3量体の含量は0.34重量%、遊離エチレングリコール含有量は20ppm、遊離ジエチレングリコール含有量は8ppm、チップ形状は楕円柱状であり、チップ平均重量(W)は24.7mg、チップ結晶化度は56.3%、ナトリウム含有

量は0.03ppm、カルシウム含有量は0.05ppm、珪素含有量は0.6ppm、ファイン含有量は約50ppm、ファイン融点は250℃であった。得られたPETの特性を表2に示す。

(ポリエステル6、7)

重縮合触媒添加量、固相重合時間を変更する以外はポリエステル5と同様にして反応させてポリエステル6、7を得た。得られたPETの特性を表2に示す。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル5と同程度であった。

[0072] (ポリエステル8)

チップ化時冷却水としてナトリウム含有量が約10.0ppm、カルシウム含有量が約12.3ppm、マグネシウム含有量が約5.9ppm、珪素含有量が12.0ppmの水を用い、ファイン除去工程を省略する以外はポリエステル5と同様にして熔融重縮合および固相重合させてポリエステル8を得た。

得られたPETの特性を表2に示す。ファイン含有量は約900ppm、ナトリウム含有量は5.1ppm、カルシウム含有量は5.6ppm、珪素含有量は6.5ppmであった。

(ポリエステル9、10)

チップ平均重量(W)を表2のように変更し、固相重合時間を変更する以外はポリエステル5と同様にしてポリエステル9、10を得た。

得られたPETの特性を表2に示す。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル1と同程度であった。

(ポリエステル11)

重縮合触媒添加量を変更する以外はポリエステル5と同様にして熔融重縮合させてプレポリマーを得た。得られたプレポリマーをファイン除去後、回転式減圧固相重合装置に投入し、回転しながら減圧下において70～160℃で結晶化後、213℃で固相重合した。固相重合後、篩分工程でファイン等の除去処理を実施した。得られたPETの特性を表2に示す。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル5と同程度であった。

(ポリエステル12)

熔融重縮合時間を延長してIV=0.61デシリットル／グラムとし、固相重合時間を

短縮する以外はポリエステル5と同様にしてポリエステル12を得た。

得られたPETの特性を表2に示す。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル5と同程度であった。

[0073] (ポリエステル13、14)

チップ化時冷却水としてナトリウム含有量が約11.9ppm、カルシウム含有量が約10.3ppm、珪素含有量が15.0ppmの水を用い、篩分工程およびファイン除去工程を省略する以外はポリエステル5またはポリエステル6と同様にして熔融重縮合および固相重合させてポリエステル13および14を得た。得られたPETの特性を表3に示す。また、ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル8と同程度またはそれ以上の含有量であった。

(ポリエステル15、16)

重縮合触媒として、塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液と、Irganox 1222(チバ・スペシャルティケミカルズ社製)とエチレングリコールを事前に加熱処理したエチレングリコール溶液を用いる以外はポリエステル5またはポリエステル6と同様にして反応させてポリエステル15、16を得た。

得られたPETの特性を表3に示す。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル5と同程度であった。

(ポリエステル17、18)

重縮合触媒として、チタニウムテトラブトキシドのエチレングリコール溶液、酢酸マグネシウム4水和物のエチレングリコール溶液を用いる以外はポリエステル5またはポリエステル6と同様にして反応させてポリエステル17、18を得た。

得られたPETの特性を表2に示す。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル5と同程度であった。

(ポリエステル19、20)

重縮合触媒として、三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液、酢酸マグネシウム4水和物のエチレングリコール溶液を用いる以外はポリエステル1またはポリエステル2と同様にして反応させてポリエステル19、20を得た。

得られたPETの特性を表3に示す。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有

量はポリエステル5と同程度であった。

[0074] (ポリエステル21)

前記のポリエステル5を処理水温度95℃にコントロールされた下記の水処理槽へ50kg/時間の速度で処理槽上部の供給口(1)から連続投入して水処理し、処理槽下部の排出口(3)からPETチップとして50kg/時間の速度で処理水と共に連続的に抜き出した。水処理装置のイオン交換水導入口(9)の手前で採取した導入水中の粒径1~25 μ mの粒子含有量は約1000個/10mL、ナトリウム含有量が0.04ppm、マグネシウム含有量が0.05ppm、カルシウム含有量が0.05ppm、珪素含有量が0.12ppmであり、また濾過装置(5)および吸着塔(8)で処理後のリサイクル水の粒径1~40 μ mの粒子数は約10000個/10mLであった。水処理後、実施例1と同様にしてファイン等の除去処理を行った。

なおポリエステルチップの水処理には、図3に示す装置を用い、処理槽上部の原料チップ供給口(1)、処理槽の処理水上限レベルに位置するオーバーフロー排出口(2)、処理槽下部のポリエステルチップと処理水の混合物の排出口(3)、このオーバーフロー排出口から排出された処理水と、処理槽から排出された処理水と、処理槽下部の排出口から排出された水切り装置(4)を経由した処理水が、濾材が紙製の連続式フィルターである微粉除去装置(5)を経由して再び水処理槽へ送られる配管(6)、これらの微粉除去済み処理水の導入口(7)、微粉除去済み処理水中のアセトアルデヒドを吸着処理させる吸着塔(8)、及び新しいイオン交換水の導入口(9)を備えた内容量約50m³の塔型の処理槽を使用した。

得られたPETの特性は、熔融時の環状3量体増加量(Δ CT量)が0.15重量%であることを除き表3記載のポリエステル5の特性と同じである。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル5と同程度であった。

(ポリエステル22)

ポリエステル6を前記と同様にして水処理して、ポリエステル22を得た。

得られたPETの特性は、熔融時の環状3量体増加量(Δ CT量)が0.15重量%であることを除き表3記載のポリエステル6の特性と同じである。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル5と同程度であった。

表2. 用いたポリエチレンテレフタレートの特徴

	ポリエステル テル 5	ポリエステル テル 6	ポリエステル テル 7	ポリエステル テル 8	ポリエステル テル 9	ポリエステル テル 10	ポリエステル テル 11	ポリエステル テル 12
触媒金属	Ge	Ge	Ge	Ge	Ge	Ge	Ge	Ge
極限粘度 (dL/g)	0.70	0.85	0.75	0.70	0.70	0.85	1.02	0.70
結晶化度(%)	56.3	58.8	57.9	57.1	62.9	64.5	75.0	47.0
チップ平均重量W(mg)	24.7	24.0	24.0	23.7	50.4	67.2	24.0	24.7
ファイン含有量(ppm)	50	50	60	700	50	60	50	50
ファイン融点(°C)	250	251	250	271	252	253	275	250
AA含有量(ppm)	3.4	3.1	3.3	3.5	4.5	4.8	2.3	12.9
遊離EG含有量(ppm)	20	12	17	23	28	26	9	63
遊離DEG含有量(ppm)	8	7	7	9	11	10	3	17
CT量(重量%)	0.34	0.31	0.32	0.35	0.36	0.35	0.25	0.73
成形板Tc1(°C)	163	175	172	137	162	165	158	165
成形板Tc2(°C)	178	174	175	198	181	176	183	175
	ポリエステル テル 13	ポリエステル テル 14	ポリエステル テル 15	ポリエステル テル 16	ポリエステル テル 17	ポリエステル テル 18	ポリエステル テル 19	ポリエステル テル 20
触媒金属	Ge	Ge	Al	Al	Ti	Ti	Sb	Sb
極限粘度 (dL/g)	0.70	0.85	0.70	0.85	0.70	0.85	0.70	0.85
結晶化度(%)	57.1	58.8	56.3	59.6	56.3	57.9	57.1	57.9
チップ平均重量W(mg)	24.3	23.5	24.1	24.0	24.0	24.1	23.8	23.9
ファイン含有量(ppm)	9500	8700	50	70	60	60	70	60
ファイン融点(°C)	283	281	251	250	252	250	252	253
AA含有量(ppm)	3.4	3.1	3.6	3.1	4.9	4.6	3.9	3.7
遊離EG含有量(ppm)	21	13	20	13	25	22	20	18
遊離DEG含有量(ppm)	7	6	7	6	10	9	9	8
CT量(重量%)	0.36	0.30	0.34	0.31	0.32	0.30	0.32	0.31
成形板Tc1(°C)	135	137	166	167	169	173	158	163
成形板Tc2(°C)	200	199	178	176	180	175	182	178

注：成形板Tc1、Tc2 = 290°Cの成形温度で成形した成形板の値

[0075] (実施例1)

上記合成したポリエステル1とポリエステル2のペレットを7:3の割合でブレンドして得たポリエステル樹脂を(16)の方法により、溶融樹脂温度が290°C、溶融滞留時間110秒の条件下に射出成形して得たプリフォームおよび延伸成形ボトルについて評価を実施した。結果を表3に示す。

なお、下記の実施例2、3、比較例1と共に、成形板ヘイズは(15)の方法で成形温度290°Cで得えられた5mm厚みのプレート(図1のD)の値である。

また、

(実施例2、3)

表3に示す組成により実施例1と同様にして、実施例2、3のポリエステル樹脂について評価を実施した。結果を表3に示す。

(比較例1)

表3に示す組成により実施例1と同様にして、比較例1のポリエステル樹脂について評価を実施したが、同じ数平均分子量である実施例1と比較すると明らかに、比較例1のポリエステル樹脂組成物の ΔAA が高く、ボトル強度は186Mpaと低くなった。結果を表3に示す。

表3. 実施例1～3、比較例1

実施例		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
ポリエステル	1	70	80	56	—
	2	30	—	—	—
	3	—	—	30	100
	4	—	20	14	—
ポリ エス テル 樹脂	極限粘度 (dl/g)	0.74	0.74	0.74	0.74
	数平均分子量	22000	22000	22000	22000
	分散比Mw/Mn	3.23	3.50	3.35	2.50
	分散比Mz/Mn	3.70	3.85	3.80	3.30
	$\Delta T_c 1$ (°C)	7	10	10	—
	$\Delta T_c 2$ (°C)	5	5	5	—
	ΔCT 量 (重量%)	0.12	0.11	0.11	0.11
プリ フ ォ ーム	分散比Mw/Mn	3.20	3.50	3.30	2.50
	分散比Mz/Mn	3.40	3.65	3.45	3.20
	$T_c 1$ (°C)	165	166	167	168
	$T_c 2$ (°C)	178	177	176	173
	ΔAA 量 (ppm)	10	9	10	16
ボ ト ル	強度 (Mpa)	198	223	210	186
成 形 板	へイズ	4.5	4.7	4.6	4.6

注： 成形板へイズ = 290°Cの成形温度で成形した成形板の値

(実施例4)

上記のポリエステル5とポリエステル6のペレットを7:3の割合でブレンドして得たポリエステル樹脂を(15)の方法により290°Cで成形した成形板および溶融樹脂温度を280°Cに変更する以外は(16)の方法により得たプリフォームおよび延伸成形ボトルについて評価を実施した。結果を表3に示す。

未延伸成形体口栓部の結晶化後の形状および寸法は問題なく、延伸中空成形体のAA含有量は8.5ppm、環状3量体の含量は0.38重量%、遊離エチレングリコール含有量は25ppm、遊離ジエチレングリコール含有量は10ppm、へイズ1.2%と問題ない値であり、問題なかった。

(実施例5)

水処理したPETの混合物を用いて、表4に示す組成により、実施例5のポリエステル樹脂について実施例4と同様にして評価を実施した。結果を表3に示す。評価した全ての特性は実施例4と同様に良好であった。また、熔融時の環状3量体増加量(Δ CT量)も0.15重量%と低かった。

(実施例6)

上記のポリエステル1、70重量部、ポリエステル2、30重量部およびポリアミド1、1重量部をブレンドした実施例6のポリエステル樹脂組成物について実施例4と同様にして評価を実施した。結果を表4に示す。

延伸中空成形体のAA含有量は5.7ppmと低く、ヘイズ1.5%と良好であり、その他の特性も問題なかった。

[0076] (比較例2)

表4に示すように比較例2のポリエステル3について実施例4と同様にして評価を実施した。

実施例と比較すると明らかに、延伸中空成形体のAA含有量、ヘイズ値は高く、また延伸中空成形体口栓部の結晶化後の形状および寸法は不良であった。結果を表4に示す。

(比較例3)

表4に示すように比較例3のポリエステル樹脂について評価を実施した。

実施例と比較すると明らかに、延伸中空成形体のヘイズ値は高く、また延伸中空成形体口栓部の結晶化後の形状および寸法は不良であった。結果を表4に示す。

(比較例4)

表4に示すように比較例4のポリエステル樹脂について評価を実施した。

実施例と比較すると明らかに、延伸中空成形体のAA含有量、遊離エチレングリコール含有量、遊離ジエチレングリコール含有量、ヘイズ値は高く、また延伸中空成形体口栓部の結晶化後の形状および寸法は不良であった。結果を表4に示す。

(比較例5)

表4に示すように比較例5のポリエステル樹脂について評価を実施した。

実施例と比較すると明らかに、延伸中空成形体のAA含有量、ヘイズ値は高く、また

延伸中空成形体口栓部の結晶化後の形状および寸法は不良であった。結果を表4に示す。

(比較例6)

表4に示すように比較例6のポリエステル樹脂について評価を実施した。実施例と比較すると明らかに、延伸中空成形体のAA含有量、ヘイズ値は高く、また延伸中空成形体口栓部の結晶化後の形状および寸法は不良であった。結果を表4に示す。

(比較例7)

表4に示すように比較例7のポリエステル樹脂について評価を実施した。実施例と比較すると明らかに、延伸中空成形体のAA含有量、遊離エチレングリコール含有量、遊離ジエチレングリコール含有量ヘイズ値は高く、また延伸中空成形体口栓部の結晶化後の形状および寸法は不良であった。結果を表4に示す。

表4 実施例、比較例

例		実施例4	実施例5	実施例6	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
ポリエ ステル 樹脂	ポリエステル5	70	—	70	—	—	—	—	85	—
	ポリエステル6	30	—	30	—	30	—	—	—	—
	ポリエステル7	—	—	—	100	—	—	—	—	—
	ポリエステル8	—	—	—	—	70	—	—	—	—
	ポリエステル9	—	—	—	—	—	70	—	—	—
	ポリエステル10	—	—	—	—	—	30	—	—	—
	ポリエステル11	—	—	—	—	—	—	—	15	15
	ポリエステル12	—	—	—	—	—	—	—	—	85
	ポリエステル13	—	—	—	—	—	—	70	—	—
	ポリエステル14	—	—	—	—	—	—	30	—	—
	ポリエステル21	—	70	—	—	—	—	—	—	—
	ポリエステル22	—	30	—	—	—	—	—	—	—
ポリ エス テル 樹脂 の 特 性	ポリアミド1	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—
	極限粘度(dL/g)	0.745	0.745	0.745	0.75	0.745	0.745	0.745	0.748	0.748
	極限粘度差(dL/g)	0.15	0.15	0.15	—	0.15	0.15	0.15	0.32	0.32
	Mz/Mn	3.81	3.91	3.78	3.40	3.86	3.85	3.83	3.90	3.91
	$\Delta Tc1(^{\circ}C)$	8	8	8	—	28	3	2	5	7
	$\Delta Tc2(^{\circ}C)$	4	4	4	—	24	5	1	5	8
	チップ平均重量(mg)	24.6	24.5	24.6	24.0	23.8	55.4	24.0	24.6	24.5
	W_A/W_B	1.03	1.04	1.03	—	1.01	0.75	1.03	1.03	1.03
	チップ結晶化度差(%)	2.5	2.5	2.5	—	1.7	1.6	1.7	18.7	28.0
	AA含有量(ppm)	3.31	3.31	3.31	3.3	3.38	4.59	3.31	3.24	11.31
	CT含有量(重量%)	0.331	0.331	0.331	0.32	0.338	0.357	0.342	0.327	0.49
	ファイン含有量(ppm)	50	50	50	60	500	50	8900	50	50
延 伸 中 空 成 形 体	ファイン融点($^{\circ}C$)	250	252	250	250	268	253	283	269	270
	成形板ヘイズ(%) 同斑(%)	9.2/ 0.5	9.3/ 0.5	10.5/ 0.7	54.3/ 8.9	25.8/ 3.5	25.3/ 3.6	59.2/ 10.5	70.1/ 15.0	26.0/ 3.9
	未延伸成形体口栓部形状 寸法	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×
	外観	◎	◎	◎	×	×	×	×	×	×
	AA含有量(ppm)	8.5	7.5	5.7	22.3	12.0	20.9	19.8	30.3	45.9
	Mz/Mn	3.41	3.44	3.40	3.10	3.20	3.22	3.23	3.66	3.67
	遊離EG含有量 (ppm)	25	22	23	36	33	52	32	44	89
	遊離DEG含有量 (ppm)	10	9	9	15	13	20	13	21	28
	CT量(重量%)	0.38	0.34	0.37	0.39	0.43	0.46	0.44	0.43	0.83
	ヘイズ(%)	1.2	1.3	1.5	5.5	7.5	6.3	10.0	8.9	7.3
	強度(Mpa)	220	225	210	190	195	190	195	185	180

注： $\Delta Tc1$ 、 $\Delta Tc2$ = 使用したポリエステルの成形板 $Tc1$ あるいは $Tc2$ の差 W_A/W_B = ポリエステルチップの平均重量比成形板ヘイズ(%)／同斑(%) = 280 $^{\circ}C$ の成形温度で成形した成形板の値

(実施例7)

表5に示す組成により、実施例7のポリエステル樹脂について実施例4と同様にして評価を実施した。結果を表5に示す。評価した全ての特性は実施例4と同様に良好であった。

(実施例8)

表5に示す組成により、実施例8のポリエステル樹脂について実施例4と同様にして

評価を実施した。結果を表5に示す。評価した全ての特性は実施例4と同様に良好であった。

(実施例9)

表5に示す組成により、実施例9のポリエステル樹脂について実施例4と同様にして評価を実施した。結果を表5に示す。評価した全ての特性は実施例4と同様に良好であった。

(比較例8)

実施例4と同一のポリエステル樹脂を用いて熔融樹脂温度300℃、熔融滞留時間を520秒に変更する以外は実施例4と同様にして成形評価した。プリフォームの口栓部形状は不良で寸法も規格外になり「×」であり、延伸中空成形体の外観は「◎」、ヘイズは1.3%と良好だが、AA含有量は32.1ppm、遊離EG含有量は64ppm、遊離DEG含有量は28ppm、ボトル胴部強度は180Mpaと悪かった。

表5. 実施例

例		実施例7	実施例8	実施例9
ポリエ テル 樹脂	ポリエステル15	70	—	—
	ポリエステル16	30	—	—
	ポリエステル17	—	70	—
	ポリエステル18	—	30	—
	配合割合 (重量部)	—	—	70
ポリ エス テル 樹脂 の 特 性	極限粘度(dL/g)	0.745	0.745	0.75
	極限粘度差(dL/g)	0.15	0.15	0.15
	Mz/Mn	3.81	3.83	3.82
	$\Delta T_c1(^{\circ}C)$	1	4	5
	$\Delta T_c2(^{\circ}C)$	2	5	4
	チップ平均重量(mg)	24.0	24.0	23.8
	W_A/W_B	1.00	1.00	1.00
	チップ結晶化度差(%)	3.3	1.6	0.8
	AA含有量(ppm)	3.45	4.81	3.84
	CT含有量(重量%)	0.331	0.314	0.317
	ファイン含有量(ppm)	60	60	70
	ファイン融点($^{\circ}C$)	250	252	253
未延伸成形体口栓部形状寸法		◎	◎	◎
延 伸 中 空 成 形 体	外観	◎	◎	◎
	AA含有量(ppm)	8.7	9.8	9.5
	Mz/Mn	3.42	3.44	3.43
	遊離EG含有量(ppm)	20	27	30
	遊離DEG含有量(ppm)	7	10	12
	CT量(重量%)	0.38	0.42	0.43
	ヘイズ(%)	1.2	1.3	2.3
	強度(Mpa)	225	220	210

[0077] 産業上の利用可能性

本発明は、流動特性が改良されるために成形時のアルデヒド類の発生量が少なく、かつ成形体とした際には耐圧性などの機械的特性に優れた成形体を与えるポリエステル樹脂を提供する。また、本発明のポリエステル樹脂は流動特性が改良されるので成形時の歪みが少なく、耐熱寸法安定性の優れた成形体、特に中空成形品を高速成形により効率よく生産することができ、なおかつ、非常に耐圧性や耐熱寸法安定性が良好な成形体を与え、また金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れたポリエステル樹脂及びそれからなる成形体ならびに成形体の製造方法を提供する。

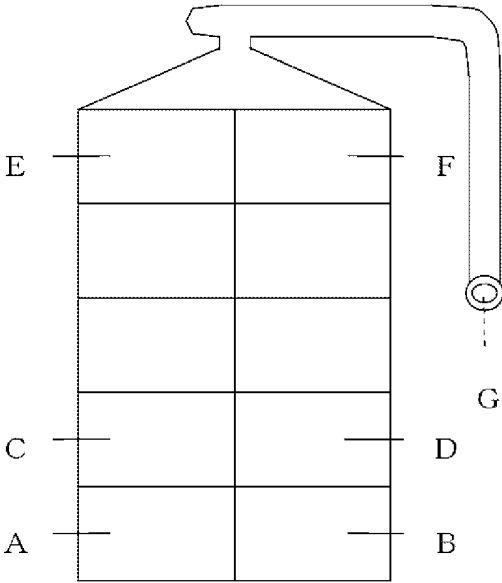
請求の範囲

- [1] 主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とからなる繰返し単位を有する芳香族系ポリエステルであって分子量分布の分散比 M_w/M_n が3.00以上であることを特徴とするポリエステル樹脂。
- [2] 少なくとも2種の、実質的に同一組成のポリエステルを主成分として含むポリエステル樹脂であって、前記ポリエステルの極限粘度の差が0.05～0.30デシリットル／グラムの範囲であり、前記ポリエステルの降温時の結晶化温度の差が18℃以内であることを特徴とするポリエステル樹脂。
- [3] エチレンテレフタレートを主繰返し単位とする下記のポリエステルAとポリエステルBとを主成分として含むポリエステル樹脂であって、ポリエステルAの極限粘度 IV_A とポリエステルBの極限粘度 IV_B の差が0.05～0.30の範囲であり、ポリエステルAの降温時の結晶化温度とポリエステルBの降温時の結晶化温度の差が18℃以内であることを特徴とするポリエステル樹脂。
- ポリエステルA:極限粘度 IV_A が0.60～0.75デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量が10ppm以下、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が140～178℃、降温時の結晶化温度が160～190℃であるポリエステル。
- ポリエステルB:極限粘度 IV_B が0.73～0.90デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量が10ppm以下、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が140～178℃、降温時の結晶化温度が160～190℃であるポリエステル。
- [4] 分子量分布の分散比 M_z/M_n が3.60以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル樹脂。
- [5] 環状3量体含有量が0.50重量%以下であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル樹脂。
- [6] 290℃の温度で60分間溶融したときの環状エステルオリゴマー増加量が0.50重量%以下であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル樹脂。
- [7] ポリエステルと同一組成のポリエステルのファインを0.1～5000ppm含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のポリエステル樹脂。
- [8] 請求項1～7のいずれかに記載のポリエステル樹脂にポリオレフィン樹脂、ポリアセタ

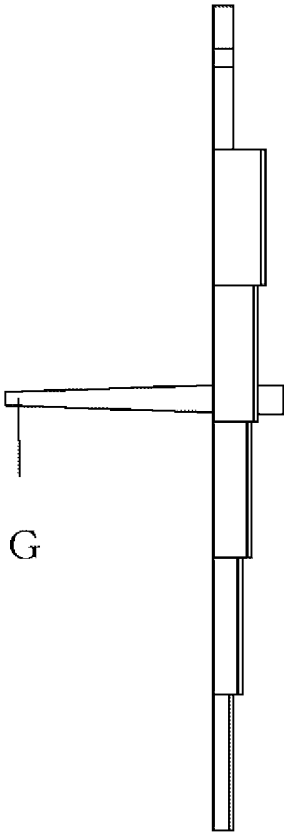
ール樹脂からなる群から選択される少なくとも一種の樹脂0.1ppb～50000ppmを配合したことを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

- [9] 請求項1～8のいずれかに記載のポリエステル樹脂を成形機内での熔融樹脂温度が260～295℃、成形機内での熔融滞留時間が10～500秒の条件で混練および成形することを特徴とするポリエステル未延伸成形体の製造方法。
- [10] 請求項9の製造方法で得られたポリエステル未延伸成形体を少なくとも一方向に延伸することを特徴とするポリエステル延伸成形体の製造方法。
- [11] 分子量分布の分散比 M_w/M_n が3.00以上であることを特徴とする、ポリエステル成形体。
- [12] 分子量分布の分散比 M_z/M_n が、3.30以上であることを特徴とするポリエステル成形体。

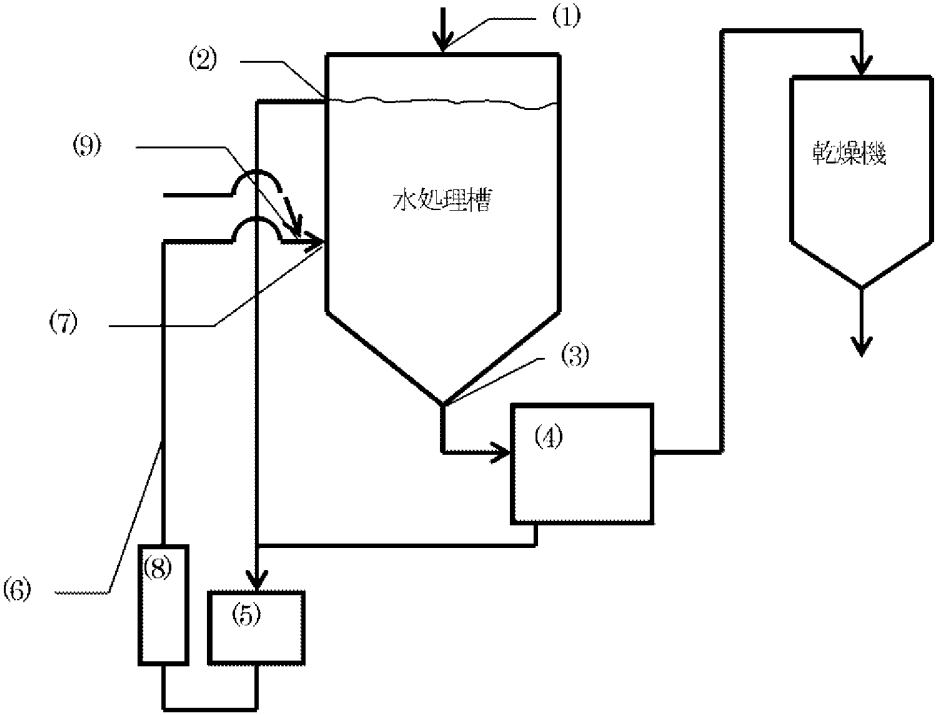
[図1]



[図2]



[圖3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007024

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C08G63/88, B29C49/00, C08L67/02//B29K67:00, B29L22:00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C08G63/00-63/91, C08L67/00-67/02 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-48965 A (Asahi Kasei Corp.), 21 February, 2003 (21.02.03), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0009], [0015] (Family: none)	1, 4, 9-12
X	JP 2003-12780 A (Asahi Kasei Corp.), 15 January, 2003 (15.01.03), Claim 1; Par. Nos. [0014], [0026] (Family: none)	1, 4, 9-12
A	JP 2004-43793 A (Toyobo Co., Ltd.), 12 February, 2004 (12.02.04), Claims 1 to 5 (Family: none)	5-7
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 April, 2005 (25.04.05)		Date of mailing of the international search report 17 May, 2005 (17.05.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/007024

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-287799 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 October, 1998 (27.10.98), Claim 1 (Family: none)	2-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G63/88, B29C49/00, C08L67/02 // B29K67:00, B29L22:00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G63/00-63/91, C08L67/00-67/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2003-48965 A (旭化成株式会社) 2003.02.21、【請求項1】、段落【0001】、【0009】、【0015】 (ファミリーなし)	1、4、9-12
X	J P 2003-12780 A (旭化成株式会社) 2003.01.15、【請求項1】、段落、【0014】、【0026】 (ファミリーなし)	1、4、9-12
A	J P 2004-43793 A (東洋紡績株式会社) 2004.	5-7

☒ 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

25.04.2005

国際調査報告の発送日

17.5.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9268

C (続き) . 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	02. 12、【請求項1】－【請求項5】(ファミリーなし) J P 10-287799 A (三菱化学株式会社) 1998. 10. 27、【請求項1】(ファミリーなし)	2-10