

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03812855.1

[51] Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)  
C08G 63/183 (2006.01)  
C08G 63/85 (2006.01)  
C08L 77/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 100334151C

[22] 申请日 2003.6.2 [21] 申请号 03812855.1

[30] 优先权

[32] 2002. 6. 3 [33] JP [31] 161788/2002

[32] 2002. 8. 2 [33] JP [31] 226314/2002

[32] 2002. 11. 8 [33] JP [31] 325302/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/006963 2003.6.2

[87] 国际公布 WO2003/102079 日 2003.12.11

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.3

[73] 专利权人 东洋纺织株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 中山诚治 原 厚 仲井保树

丸山岳 卫藤嘉孝

[56] 参考文献

CN1205728A 1999.1.20

US3872055 1975.3.18

JP6-6662B2 1987.3.5

审查员 秦 艳

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公  
司

代理人 朱 丹

权利要求书 1 页 说明书 48 页 附图 2 页

[54] 发明名称

聚酯组合物和由其组成的聚酯包装材料

[57] 摘要

本发明涉及在热塑性聚酯中配合了部分芳香族聚酰胺，透明性、热稳定性和香味保持性或透明性、热稳定性、香味保持性和气体阻隔性优异的聚酯组合物和由其组成的聚酯包装材料。本发明的聚酯组合物优选含有碱金属原子 0.1 ~ 300ppm、磷原子 5 ~ 200ppm。此外，优选在 290℃ 的成型温度下将本发明的聚酯组合物注射成型制备的成型体的 Color-L 值为 80.0 以上并且雾度为 20% 以下。部分芳香族聚酰胺优选含有间亚二甲苯基的聚酰胺。

1、一种聚酯组合物，其特征在于：由热塑性聚酯 100 重量份、部分芳香族聚酰胺 0.1~50 重量份组成，该聚酯组合物中的碱金属原子含量在 0.1~300ppm 的范围内。

2、根据权利要求 1 所述的聚酯组合物，其特征在于：该聚酯组合物还含有磷原子并且该磷原子含量为 5~200ppm 的范围。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的聚酯组合物，其特征在于：所述部分芳香族聚酰胺是含有间亚二甲苯基的聚酰胺。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的聚酯组合物，其特征在于：所述热塑性聚酯是以对苯二甲酸乙二醇酯为主要重复单元的聚酯。

5、根据权利要求 1 或 2 所述的聚酯组合物，其特征在于：将聚酯组合物注射成型制备的成型体的乙醛含量 ( $A_t$ ) (ppm) 与注射成型前聚酯组合物的乙醛含量 ( $A_0$ ) (ppm) 的差 ( $A_t-A_0$ ) 为 20ppm 以下。

6、根据权利要求 1 或 2 所述的聚酯组合物，其特征在于：来自热塑性聚酯的环状三聚体的含量为 0.7 重量%以下。

7、根据权利要求 1 或 2 所述的聚酯组合物，其特征在于：在 290℃ 下进行 30 分钟熔融处理时的来自热塑性聚酯的环状三聚体增加量为 0.4 重量%以下。

8、根据权利要求 1 或 2 所述的聚酯组合物，其特征在于：该聚酯组合物还含有含氨基化合物并且该含氨基化合物为  $5 \times 10^{-4}$ ~1 重量份。

9、一种聚酯包装材料，其特征在于：将权利要求 1~8 中任一项所述的聚酯组合物成型而形成。

10、根据权利要求 9 所述的聚酯包装材料，其特征在于：包装材料是中空成型体、片状物、薄膜中至少任一种。

## 聚酯组合物和由其组成的聚酯包装材料

### 技术领域

本发明涉及聚酯组合物和由其组成的聚酯包装材料，该聚酯组合物适宜用作以饮料用瓶为代表的中空成型容器、薄膜、片材等成型体的原材料，该聚酯包装材料具有优异的透明性、热稳定性和香味保持性以及优异的气体阻隔性。

### 背景技术

聚对苯二甲酸乙二醇酯（以下有时简称为 PET）等热塑性聚酯由于同时具有优异的机械性能和化学性能，因此工业价值高，广泛用作纤维、薄膜、片材、瓶等。此外，热塑性聚酯由于耐热性、透明性和气体阻隔性优异，因此特别适宜用作清凉饮料、碳酸饮料等饮料填充用容器等包装材料的原材料。

但是，PET 含有作为熔融缩聚时副产物的乙醛（以下有时简称为 AA）。此外，PET 由于在热成型中空成型体等成型体时热分解产生乙醛，制备的成型体的材质中乙醛含量增多，对填充在中空成型体等中的饮料等的风味和气味产生影响。

为了解决该问题，目前为止采取了为了使热塑性聚酯成型体中的乙醛含量减少的各种对策。通常已知以下方法：使用通过将熔融缩聚的预聚物固相聚合而使 AA 含量降低的热塑性聚酯的方法、使用熔点更低的共聚热塑性聚酯使成型时的 AA 生成减少的方法、使热成型时的成型温度尽可能低的方法和使热成型时的剪切应力尽可能小的方法等。

近年来，以聚对苯二甲酸乙二醇酯为中心的热塑性聚酯制容器已用作矿泉水和乌龙茶等低风味饮料用容器。在该饮料的情况下，一般是将这些饮料热填充或填充后加热进行杀菌，但判明只采用上述的方法使热塑性聚酯成型体材质中的 AA 含量减少，还无法改善这些容器内容物的风味和气

味，要求改善。

作为解决该问题的技术，提出了使用相对于热塑性聚酯树脂 100 重量份，添加了含间亚二甲苯基的聚酰胺树脂 0.05 重量份以上、不足 1 重量份量的聚酯组合物的方法（特公平 6-6662 号公报）、和使热塑性聚酯中含有将末端氨基浓度控制在某范围的特定聚酰胺的聚酯组合体构成的聚酯制容器（特公平 4-71425 号公报），但作为矿泉水等低风味饮料用容器，也已判明在饮料的风味、气味方面不足。

另一方面，如上所述，以 PET 为主体的热塑性聚酯包装材料的气体阻隔性优异，但判明作为含有如维生素 C 这样对氧非常敏感的化合物的内容物用中空成型体等，其不满足需要，需要改善。

作为解决该问题的技术，我们提出了相对于热塑性聚酯树脂 100 重量份，含有 1~100 重量份含间亚二甲苯基的聚酰胺树脂的热塑性聚酯中空成型体（特公平 4-54702 号公报）。但是，已判明在由该聚酯组合体构成的中空成型体中填充的饮料，特别是低风味饮料的风味和气味成为问题。

此外，研究了将耐热性良好的热塑性聚酯类薄膜层压到金属板上，将上述层压金属板用于以清凉饮料、啤酒、罐头等为主的食品饮料容器用金属罐。在该用途中，为了改善香味保持性，提出了使乙醛含量为 20ppm 以下的金属板贴合用热塑性聚酯薄膜（特开平 5-339393 号公报），但判明即使使用该手段也不能实现问题的完全解决。

## 发明内容

本发明的目的在于解决上述以往技术的问题点，提供透明性、热稳定性和香味保持性或透明性、热稳定性、香味保持性和气体阻隔性优异的聚酯组合体和由其构成的聚酯包装材料。

本发明者们对使用由热塑性聚酯 100 重量份、部分芳香族聚酰胺 0.1~50 重量份组成的聚酯组合体，透明性和香味保持性或透明性、香味保持性和气体阻隔性优异的聚酯包装材料和其制造进行了研究，其结果发现：上述聚酯组合体中的碱金属原子含量或上述聚酯包装材料中的碱金属原子含量与透明性、香味保持性存在关系，从而完成了本发明。

即,本发明的聚酯组合物由热塑性聚酯 100 重量份、部分芳香族聚酰胺 0.1~50 重量份组成,其特征在于:聚酯组合物中的碱金属原子含量在 0.1~300ppm 的范围内。

此外,本发明涉及聚酯组合物,在上述的聚酯组合物中该聚酯组合物还含有磷原子并且该磷原子含量为 5~200ppm 的范围。

本发明涉及聚酯组合物,该聚酯组合物由热塑性聚酯 100 重量份、部分芳香族聚酰胺 0.01~30 重量份组成,其中热塑性聚酯由以芳香族二羧酸或其酯形成性衍生物为主体的二羧酸成分和以乙二醇为主体的二元醇成分组成,其特征在于:在 290℃的成型温度下将该聚酯组合物注射成型制备的成型体的 Color-L 值为 80.0 以上,并且雾度为 20%以下。在这种情况下,还可以含有铈原子并且该铈原子的含量优选为 200ppm 以下。此外,在上述中,热塑性聚酯组合物中的碱金属原子含量可以为 0.1~300ppm,磷原子含量可以为 5~200ppm。

此外,本发明还涉及聚酯组合物,在上述的聚酯组合物中还含有含氮基化合物并且该含氮基化合物为  $5 \times 10^{-4}$ ~1 重量份。

在这种情况下,部分芳香族聚酰胺优选为含有间亚二甲苯基的聚酰胺。

在这种情况下,上述热塑性聚酯优选为以对苯二甲酸乙二醇酯为主要重复单元的聚酯。

在这种情况下,将上述聚酯组合物注射成型制备的成型体的乙醛含量 ( $A_t$ ) (ppm) 与注射成型前聚酯组合物的乙醛含量 ( $A_0$ ) (ppm) 的差 ( $A_t - A_0$ ) 优选为 20ppm 以下。

这里,将聚酯组合物注射成型制备的成型体的乙醛含量 ( $A_t$ ) 为按照后述的实施例的测定方法 (7) 测定的值。

在这种情况下,来自热塑性聚酯的环状三聚体的含量可以为 0.7 重量%以下。

在这种情况下,在 290℃下进行 30 分钟熔融处理时来自热塑性聚酯的环状三聚体增加量可以为 0.4 重量%以下。

此外，本发明的聚酯包装材料为具有如下特征的聚酯包装材料：将上述的聚酯组合物成型而形成。

包装材料为中空成型体、片状物、薄膜的至少任何一种。

#### 附图说明

图 1 为用于评价的阶梯形成型板的俯视图。

图 2 为用于评价的阶梯形成型板的侧视图。

#### 具体实施方式

以下对本发明的聚酯组合物和由其构成的聚酯包装材料的实施方案进行具体说明。

##### <聚酯>

本发明中使用的热塑性聚酯为主要由芳香族二羧酸成分和二元醇成分制备的结晶性热塑性聚酯，更优选地，为芳香族二羧酸单元含有酸成分的 85 摩尔%以上的热塑性聚酯，特别优选 90 摩尔%以上，最优选为芳香族二羧酸单元含有酸成分的 95 摩尔%以上的热塑性聚酯。

作为构成本发明中使用的热塑性聚酯的芳香族二羧酸成分，可以列举对苯二甲酸、2, 6-萘二甲酸、二苯基-4, 4'-二甲酸、二苯氧基乙二酸等芳香族二羧酸及其功能性衍生物等。

此外，作为构成本发明中使用的热塑性聚酯的二元醇成分，可以列举乙二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、环己烷二甲醇等脂环族二元醇等。

作为在上述热塑性聚酯中用作共聚成分的酸成分，可以列举对苯二甲酸、2, 6-萘二甲酸、间苯二甲酸、二苯基-4, 4'-二甲酸、二苯氧基乙二酸等芳香族二羧酸，对羟基苯甲酸、羟基己酸等羟基酸和其功能性衍生物，己二酸、癸二酸、琥珀酸、戊二酸、二聚酸等脂肪族二羧酸及其功能性衍生物，六氢邻苯二甲酸、六氢间苯二甲酸、环己烷二甲酸等脂环族二羧酸及其功能性衍生物等。

作为在上述热塑性聚酯中用作共聚成分的二元醇成分，可以列举乙二醇、1, 3-丙二醇、1, 4-丁二醇、二甘醇、新戊二醇等脂肪族二元醇，环己烷二甲醇等脂环族二元醇，1, 3-二(2-羟基乙氧基)苯、双酚 A、双

酚 A 的氧化烯加成物等芳香族二元醇，聚乙二醇、聚丁二醇等聚烷撑二元醇等。

此外，如果在热塑性聚酯实质上为线状的范围内，可以使多官能化合物，例如偏苯三酸、均苯三酸、均苯四酸、均丙三羧酸、甘油、季戊四醇、三羟甲基丙烷等共聚，此外，可以使单官能化合物，例如苯甲酸、萘甲酸等共聚。

用于本发明的热塑性聚酯的一优选例为主要重复单元由对苯二甲酸乙二醇酯构成的热塑性聚酯，更优选为含有 85 摩尔%以上对苯二甲酸乙二醇酯单元，含有间苯二甲酸、2, 6-萘二甲酸、1, 4-环己烷二甲醇等的线状共聚热塑性聚酯，特别优选为含有 95 摩尔%以上对苯二甲酸乙二醇酯单元的线状热塑性聚酯。

作为这些线状热塑性聚酯的例子，可以列举聚对苯二甲酸乙二醇酯（以下简称为 PET）、聚（对苯二甲酸乙二醇酯-间苯二甲酸乙二醇酯）共聚物、聚（对苯二甲酸乙二醇酯-对苯二甲酸 1, 4-环己烷二甲醇酯）共聚物、聚（对苯二甲酸乙二醇酯-2, 6-萘二甲酸乙二醇酯）共聚物、聚（对苯二甲酸乙二醇酯-对苯二甲酸二羟基乙二醇酯）共聚物等。

此外，本发明中使用的热塑性聚酯的另一优选例，为主要重复单元由 2, 6-萘二甲酸乙二醇酯构成的热塑性聚酯，更优选为含有 85 摩尔%以上 2, 6-萘二甲酸乙二醇酯单元的线状热塑性聚酯，特别优选为含有 95 摩尔%以上 2, 6-萘二甲酸乙二醇酯单元的线状热塑性聚酯。

作为这些线状热塑性聚酯的例子，可以列举聚 2, 6-萘二甲酸乙二醇、聚（2, 6-萘二甲酸乙二醇-对苯二甲酸乙二醇酯）共聚物、聚（2, 6-萘二甲酸乙二醇酯-间苯二甲酸乙二醇酯）共聚物、聚（2, 6-萘二甲酸乙二醇-2, 6-萘二甲酸二羟基乙二醇酯）共聚物等。

此外，作为本发明中使用的热塑性聚酯优选的其他例，其为含有 85 摩尔%以上对苯二甲酸丙二醇酯单元的线状热塑性聚酯、含有 85 摩尔%以上对苯二甲酸 1, 4-环己烷二甲醇酯单元的线状热塑性聚酯、或含有 85 摩尔%以上对苯二甲酸丁二醇酯单元的线状热塑性聚酯树脂。

上述热塑性聚酯可以采用以往公知的制造方法制造。即，在 PET 的情况下，采用使对苯二甲酸和乙二醇和根据需要使上述共聚成分直接反应将

水馏去进行酯化后,使用选自 Sb 化合物、Ge 化合物、Ti 化合物或 Al 化合物的 1 种或 1 种以上的化合物作为缩聚催化剂,在减压下进行缩聚的直接酯化法;或在酯交换催化剂的存在下使对苯二甲酸二甲酯和乙二醇以及根据需要的上述共聚成分反应将甲醇馏去进行酯交换后,使用选自 Sb 化合物、Ge 化合物、Ti 化合物或 Al 化合物的 1 种或 1 种以上的化合物作为缩聚催化剂,主要在减压下进行缩聚的酯交换法制造。

此外,为了使热塑性聚酯的特性粘度增大,使甲醛、乙醛含量和环状酯三聚体含量降低,可以进行固相聚合。

上述酯化反应、酯交换反应、熔融缩聚反应和固相聚合反应可以在间歇式反应装置中进行,也可以在连续式反应装置中进行。在这两种方式中,熔融缩聚反应可以在 1 阶段进行,也可以在多阶段进行。固相聚合反应与熔融缩聚反应同样,可以在间歇式装置或连续式装置中进行。熔融缩聚和固相聚合可以连续进行,也可以分开进行。

作为用于本发明中使用的热塑性聚酯制造的 Sb 化合物,可以列举三氧化锑、醋酸锑、酒石酸锑、酒石酸锑钾、羟基氯化锑、乙醇酸锑、五氧化锑、三苯基锑等。Sb 化合物优选添加使生成聚合物中 Sb 残存量为 250ppm 以下。优选的上限为 200ppm,更优选的上限为 190ppm,进一步优选上限为 180ppm。本发明中使用的聚酯中残存的锑原子的含量如果比 250ppm 多,在由本发明的聚酯组合物制备的成型体中容易产生来自锑的发黑,有时透明性变差。优选的下限为 50ppm,更优选的下限为 70ppm。如果比 50ppm 少,聚酯的缩聚反应减缓,缺乏生产性,因此有时不实用。

作为用于本发明中使用的热塑性聚酯制造的 Ge 化合物,可以列举无定形二氧化锆、结晶性二氧化锆、氯化锆、四乙氧基锆、四正丁基锆、亚磷酸锆等。使用 Ge 化合物时,其使用量,作为热塑性聚酯中的 Ge 残存量为 5~150ppm,优选 10~100ppm,更优选 15~70ppm。

作为用于本发明中使用的热塑性聚酯制造的 Ti 化合物,可以列举钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四正丙酯、钛酸四正丁酯等钛酸四烷基酯和它们的部分水解物,草酸钛、草酸钛铵、草酸钛钠、草酸钛钾、草酸钛钙、草酸钛锶等草酸钛化合物,偏苯三酸钛、硫酸钛、氯化钛等。Ti 化合物的添加量使生成聚合物中的 Ti 残存量达到 0.1~10ppm。



此外，作为用于本发明中使用的热塑性聚酯制造的 Al 化合物，具体可以列举甲酸铝、乙酸铝、碱性乙酸铝、丙酸铝、草酸铝、丙烯酸铝、月桂酸铝、硬脂酸铝、苯甲酸铝、三氯乙酸铝、乳酸铝、柠檬酸铝、水杨酸铝等羧酸盐，氯化铝、氢氧化铝、氢氧化氯化铝、多氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、碳酸铝、磷酸铝、铝等无机酸盐，甲氧基铝、乙氧基铝、正丙氧基铝、异丙氧基铝、正丁氧基铝、叔丁氧基铝等烷氧基铝，乙酰丙酮铝、乙酰乙酸铝、乙酰乙酸乙酯合铝、乙酰乙酸乙酯二异丙氧基铝等铝螯合物，三甲基铝、三乙基铝等有机铝化合物和它们的部分水解物，氧化铝等。其中优选羧酸盐、无机酸盐和螯合物，其中更优选碱性醋酸铝、氯化铝、氢氧化铝、氢氧化氯化铝和乙酰丙酮铝。Al 化合物的添加量使生成聚合物中的 Al 残存量达到 5~200ppm 的范围。

此外，在用于本发明的热塑性聚酯的制造中，可以并用碱金属化合物或碱土类金属化合物。碱金属化合物或碱土类金属化合物可以列举这些元素的醋酸盐等羧酸盐，烷氧化物等，作为粉体、水溶液、乙二醇溶液等添加到反应系中。碱金属化合物或碱土类金属化合物的添加量使生成聚合物中的这些元素的残存量达到 1~50ppm 的范围。

上述催化剂化合物可以在上述热塑性聚酯生成反应工序的任意阶段添加。

此外，作为稳定剂可以使用各种磷化合物。作为本发明中使用的磷化合物，可以列举磷酸、亚磷酸、膦酸和它们的衍生物等。作为具体例，可以列举磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸单甲酯、磷酸二甲酯、磷酸单丁酯、磷酸二丁酯、亚磷酸、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、甲基膦酸、甲基膦酸二甲酯、乙基膦酸二甲酯、苯基膦酸二甲酯、苯基膦酸二乙酯、苯基膦酸二苯酯等，它们可以单独使用，或 2 种以上并用。磷化合物优选在上述热塑性聚酯生成反应工序的任意阶段添加，使生成聚合物中的磷残存量达到 5~100ppm。

本发明中使用的热塑性聚酯，特别是主要重复单元由对苯二甲酸乙二醇酯构成的热塑性聚酯的特性粘度优选 0.55~1.50dL/g，更优选 0.58~1.30dL/g，进一步优选 0.60~0.90dL/g 的范围。如果特性粘度不足 0.55dL/g，制备的包装材料等的机械特性差。此外，如果超过 1.50dL/g，

用成型机等熔融时树脂温度升高，热分解剧烈，对保香性产生影响的游离低分子量化合物增加，产生包装材料着色为黄色等问题。

此外，本发明中使用的热塑性聚酯，特别是主要重复单元由 2, 6-萘二甲酸乙二醇酯构成的热塑性聚酯的特性粘度为 0.40~1.00dL/g，优选 0.42~0.95dL/g，进一步优选 0.45~0.90dL/g 的范围。如果特性粘度不足 0.40dL/g，制备的包装材料等的机械特性差。此外，如果超过 1.00dL/g，用成型机等熔融时树脂温度升高，热分解剧烈，对保香性产生影响的游离低分子量化合物增加，产生包装材料着色为黄色等问题。

本发明中使用的热塑性聚酯的切片的形状，可以为圆筒形、方形、球状或扁平板状等任何形状。其平均粒径通常为 1.3~5mm，优选 1.5~4.5mm，更优选 1.6~4.0mm 的范围。例如，为圆筒形时，长度为 1.3~4mm、直径为 1.3~4mm 左右是实用的。当为球状粒子时，最大粒径为平均粒径的 1.1~2.0 倍，最小粒径为平均粒径的 0.7 倍以上实用的。此外，切片的重量为 10~30mg/个的范围是实用的。

此外，本发明中使用的上述热塑性聚酯的环状酯三聚体的含量优选 0.70 重量%以下，更优选 0.60 重量%以下，进一步优选 0.50 重量%以下，特别优选 0.45 重量%以下。当由本发明的聚酯组合物成型耐热性的中空成型体等时，当使用环状酯三聚体的含量超过 0.70 重量%含量的聚酯时，低聚物在加热模具表面的附着急剧增加，制备的中空成型体等的透明性急剧恶化。此外，对片状物进行制膜时，冷却辊和接触辊的污染剧烈，表面状态差，只能制备透明性差的片状物。所谓环状酯三聚体，是指对苯二甲酸和乙二醇构成的环状三聚体。

本发明中使用的热塑性聚酯，优选在 290℃下进行 30 分钟熔融处理时的环状三聚体的增加量为 0.4 重量%。该聚酯可以通过对熔融缩聚后或固相聚合后残存于制备的聚酯中的缩聚催化剂进行失活处理而制造。

作为对聚酯中缩聚催化剂失活处理的方法，可以列举熔融缩聚后或固相聚合后将聚酯切片与水和水蒸气或含水蒸气气体接触处理的方法。

这些方法在特开平 3-174441 号公报、特开 2000-72867 号公报等中有详细记载，可以通过该方法进行制造。

此外，作为使缩聚催化剂失活的其他手段，可以列举将磷化合物添加

到熔融缩聚后或固相聚合后的聚酯的熔融物中,进行混合使聚合催化剂失活的方法。

在熔融缩聚聚酯的情况下,可以列举能够在熔融状态下混合的等机器中将熔融缩聚反应结束后的聚酯和配合了磷化合物的聚酯树脂混合使缩聚催化剂失活的方法。

此外,作为在固相聚合聚酯中配合磷化合物的方法,可以列举在固相聚合聚酯中干混磷化物的方法和采用将磷化合物熔融混炼而配合的聚酯母炼胶切片和固相聚合聚酯切片混合的方法在聚酯中配合所定量的磷化合物后,在挤出机和成型机中熔融,使缩聚催化剂失活的方法。

作为使用的磷化合物,可以列举磷酸、亚磷酸、麟酸和它们的衍生物等。作为具体例,为磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸单甲酯、磷酸二甲酯、磷酸单丁酯、磷酸二丁酯、亚磷酸、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三丁酯、甲基麟酸、甲基麟酸二甲酯、乙基麟酸二甲酯、苯基麟酸二甲酯、苯基麟酸二乙酯、苯基麟酸二苯酯等,这些可以单独使用,也可以两种以上并用。

热塑性聚酯一般含有相当量的在制造工序中产生,共聚组分和该共聚组分含量与热塑性聚酯的切片相同的微粉,即微细粉。该微细粉具有促进热塑性聚酯结晶化的性质,当大量存在时,由含有该微细粉的上述聚酯组合物成型的成型体的透明性变得非常差,此外当为瓶时,瓶口栓部结晶化时的收缩量达不到规定值的范围内,产生无法用盖密封的问题。因此,本发明中使用的热塑性聚酯中微细粉的含量为 1000ppm 以下,优选 500ppm 以下,更优选 500ppm 以下,进一步优选 300ppm 以下,特别优选 200ppm 以下,最优选 100ppm 以下。

#### <部分芳香族聚酰胺>

本发明所涉及的部分芳香族聚酰胺为以脂肪族二羧酸和芳香族二胺衍生的单元为主结构单元的聚酰胺、或以芳香族二羧酸和脂肪族二胺衍生的单元为主结构单元的聚酰胺。

作为构成本发明所涉及的部分芳香族聚酰胺的芳香族二羧酸,可以列举对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、二苯基-4,4'-二甲酸、二苯氧基乙烷二甲酸及其功能性衍生物等。

作为构成本发明所涉及的部分芳香族聚酰胺的脂肪族二羧酸成分,优选直链状的脂肪族二羧酸,特别优选还具有  $C_4\sim_{12}$  的亚烷基的直链状脂肪族二羧酸。作为该直链状脂肪族二羧酸的例子,可以列举己二酸、癸二酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、十一烷酸、十一烷二酸、十二烷二酸、二聚酸和它们的功能性衍生物等。

作为构成本发明所涉及的部分芳香族聚酰胺的芳香族二胺成分,可以列举间苯二甲胺、对苯二甲胺、对二(2-氨基乙基)苯等。

作为构成本发明所涉及的部分芳香族聚酰胺的脂肪族二胺成分,其为  $C_2\sim_{12}$  的脂肪族二胺或其功能性衍生物。脂肪族二胺可以为直链状的脂肪族二胺,也可以为具有分支的链状脂肪族二胺。作为该直链状脂肪族二胺的具体例,可以列举乙二胺、1-甲基乙二胺、1, 3-丙二胺、1, 4-丁二胺、1, 5-戊二胺、1, 6-己二胺、1, 7-庚二胺、1, 8-辛二胺、1, 9-壬二胺、1, 10-癸二胺、1, 11-十一碳二胺、1, 12-十二碳二胺等。

此外,作为构成本发明所涉及的部分芳香族聚酰胺的二羧酸成分,也可以使用上述芳香族二羧酸和脂肪族二羧酸以外的脂环族二羧酸。作为脂环族二羧酸,可以列举 1, 4-环己烷二甲酸、六氢对苯二甲酸、六氢间苯二甲酸等脂环式二羧酸。

此外,作为构成本发明所涉及的部分芳香族聚酰胺的二胺成分,也可以使用上述芳香族二胺和脂肪族二胺以外的脂环族二胺。作为脂环族二胺,可以列举环己二胺、二(4, 4'-氨基己基)甲烷等脂环族二胺。

除了上述二胺和二羧酸以外,还可以使用  $\epsilon$ -己内酰胺和十二内酰胺等内酰胺类,氨基己酸、氨基十一酸等氨基羧酸类,对氨基苯甲酸这样的芳香族氨基羧酸等作为聚合成分。特别优选使用  $\epsilon$ -己内酰胺。

作为本发明所涉及的部分芳香族聚酰胺的优选例,其为分子链中至少含有 20 摩尔%以上,更优选 30 摩尔%以上,特别优选 40 摩尔%以上由间苯二甲胺、或含有间苯二甲胺和总量 30%以下对苯二甲胺的混合苯二甲胺和脂肪族二羧酸衍生的结构单元的含间亚二甲苯基的聚酰胺。

此外,本发明所涉及的部分芳香族聚酰胺,可以在实质为线状的范围内容含有由偏苯三酸、均苯四酸等三元以上多元酸衍生的结构单元。

作为这些聚酰胺的例子,可以列举聚间亚二甲苯基己二酰胺、聚间亚

二甲苯基癸二酰胺、聚间亚二甲苯基辛二酰胺等均聚物，和间苯二甲胺/己二酸/间苯二甲酸共聚物、间亚二甲苯基/对苯二甲甲基己二酰胺共聚物、间亚二甲苯基/对苯二甲甲基壬二酰胺共聚物、间苯二甲胺/己二酸/间苯二甲酸/ $\epsilon$ -己内酰胺共聚物、间苯二甲胺/己二酸/间苯二甲酸/ $\omega$ -氨基己酸共聚物等。

此外，作为本发明所涉及的部分芳香族聚酰胺的优选的其他例，其为在分子链中含有至少 20 摩尔%以上、更优选 30 摩尔%以上、特别优选 40 摩尔%以上由脂肪族二胺和从对苯二甲酸或间苯二甲酸中选取的至少一种酸衍生的结构单元的聚酰胺。

作为这些聚酰胺的例子，可以列举聚六亚甲基对苯二甲酰胺、聚六亚甲基间苯二甲酰胺、六亚甲基二胺/对苯二甲酸/间苯二甲酸共聚物、聚九亚甲基对苯二甲酰胺、聚九亚甲基间苯二甲酰胺、九亚甲基二胺/对苯二甲酸/间苯二甲酸共聚物、九亚甲基二胺/对苯二甲酸/己二酸共聚物等。

此外，作为本发明所涉及的部分芳香族聚酰胺的优选其他例，除了脂肪族二胺和从对苯二甲酸或间苯二甲酸中选取的至少一种的酸以外，使用  $\epsilon$ -己内酰胺或十二内酰胺等内酰胺类，氨基己酸、氨基十一酸等氨基酸类，对氨基苯甲酸这样的芳香族氨基酸等作为共聚成分制备的，在分子链中含有至少 20 摩尔%以上，更优选 30 摩尔%以上，特别优选 40 摩尔%以上由脂肪族二胺和从对苯二甲酸或间苯二甲酸选取的至少一种酸衍生的结构单元的聚酰胺。

作为这些聚酰胺的例子，可以列举六亚甲基二胺/对苯二甲酸/ $\epsilon$ -己内酰胺共聚物，六亚甲基二胺/间苯二甲酸/ $\epsilon$ -己内酰胺共聚物、六亚甲基二胺/对苯二甲酸/己二酸/ $\epsilon$ -己内酰胺共聚物等。

上述部分芳香族聚酰胺可以通过在加压下和常压下对由二胺和二羧酸生成的氨基羧酸盐的水溶液加热，边将水和缩聚反应中生成的水除去边在熔融状态下缩聚的方法；或对二胺和二羧酸加热，在熔融状态下、常压下或接着在真空下直接反应进行缩聚的方法等制造。此外，通过对由这些熔融缩聚反应制备的上述聚酰胺的切片进行固相聚合，可以进一步制备高粘度的部分芳香族聚酰胺。

上述部分芳香族聚酰胺的缩聚反应可以在间歇式反应装置中进行或

者在连续式反应装置中进行。

在制造本发明中使用的部分芳香族聚酰胺时,为了使热稳定性提高防止凝胶化,优选添加下述化学式(A)所示的含碱金属化合物。上述部分芳香族聚酰胺中碱金属原子含量优选在1~1000ppm的范围内。上述部分芳香族聚酰胺中碱金属原子含量的下限优选10ppm,更优选20ppm,特别优选30ppm以上,上限优选900ppm,更优选800ppm,特别优选750ppm。



(其中,Z表示碱金属, $R_s$ 表示烷基、芳基、环烷基、 $-C(O)CH_3$ 或 $-C(O)OZ'$ ( $Z'$ 表示氢、碱金属))

作为化学式(A)所示的碱金属化合物,可以列举氢氧化钠、甲醇钠、乙醇钠、丙醇钠、丁醇钠、甲醇钾、甲醇锂、醋酸钠、碳酸钠和含有碱土类金属的碱土类化合物等,但并不限于这些化合物。

此外,在制造上述部分芳香族聚酰胺时,作为用于防止热降解产生的凝胶化的稳定剂,优选添加磷化合物进行聚合。

将本发明中使用的部分芳香族聚酰胺中的来自上述磷化合物的磷原子含量记为X,优选 $0 < X \leq 500$ ppm的范围。下限优选为0.1ppm,更优选为1ppm,进一步优选为5ppm。上限优选为400ppm,更优选为300ppm,进一步优选为250ppm。如果X为0,即完全不含有磷原子,则缩聚时的凝胶化防止效果差。另一方面,如果X比上述范围多,发现凝胶化防止效果存在限度,并且不经济。此外,由于磷的还原作用,催化剂的Sb被还原成为金属Sb,有时使color-L值降低。为了使color-L值提高,如果Sb量多时,优选使磷的含量降低。

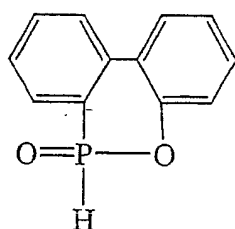
作为在上述部分芳香族聚酰胺中添加的磷化合物,优选使用从下述化学式(B-1)~(B-4)所示化合物中选取的至少1个。



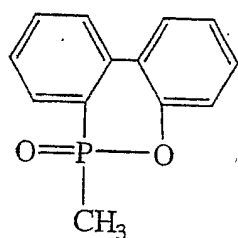


(其中,  $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$  表示氢、烷基、芳基、环己基或芳烷基,  $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$  表示氢、烷基、芳基、环烷基、芳烷基或碱金属, 或者各式中的  $\text{X}_1 \sim \text{X}_5$  和  $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$  中各自 1 个相互连接形成环结构)

作为化学式 (B-1) 所示的次磷酸化合物, 其包括二甲基次磷酸、苯基甲基次磷酸、次磷酸、次磷酸钠、次磷酸钾、次磷酸锂、次磷酸乙酯、



或



的化合物和它们的水解物, 以及上述磷酸化合物的缩合物等。

作为化学式(B-2)所示亚磷酸化合物,包括苯基亚磷酸、苯基亚磷酸钠、苯基亚磷酸钾、苯基亚磷酸锂、苯基亚磷酸乙酯等。

作为化学式(B-3)所示的磷酸化合物,包括苯基磷酸、乙基磷酸、苯基磷酸钠、苯基磷酸钾、苯基磷酸锂、苯基磷酸二乙酯、乙基磷酸钠、乙基磷酸钾等。

作为化学式(B-4)所示的亚磷酸化合物,包括亚磷酸、亚磷酸氢钠、亚磷酸钠、亚磷酸三乙酯、亚磷酸三苯酯、焦亚磷酸等。

本发明中使用的部分芳香族聚酰胺中碱金属的总含量(上述磷系稳定剂中含有的碱金属原子的量和上述碱金属化合物中含有的碱金属原子的量的合计量)优选为该聚酰胺中磷原子含量的1.0~6.0倍摩尔。下限更优选1.5倍摩尔,进一步优选2.0倍摩尔,特别优选2.3倍摩尔,最优选2.5倍摩尔,上限更优选5.5倍摩尔,进一步优选5.0倍摩尔。如果碱金属的总含量比磷原子含量的1.0倍摩尔少,容易促进凝胶化。另一方面,如果碱金属的总含量比磷原子含量的6.0倍摩尔多,则聚合速度减缓,粘度也不能充分提高,并且特别是在减压系下反而会促进凝胶化,是不经济的。

本发明中使用的上述化学式(A)和化学式(B-1)~(B-4)所示化合物可以分别单独使用,但由于聚酯组合物的热稳定性提高,因此特别优选将其并用。

为了在本发明中使用的部分芳香族聚酰胺中配合上述磷化合物和上述含碱金属化合物配合,可以将聚酰胺聚合前的原料在聚合中添加,或在上述聚合物中熔融混合。

此外,这些化合物可以同时添加,也可以分别添加。

本发明中使用的部分芳香族聚酰胺的相对粘度为1.3~4.0,优选1.5~3.0,更优选1.7~2.5,进一步优选1.8~2.0的范围。相对粘度如果为1.3以下,分子量过小,由本发明的聚酯组合物构成的包装材料的机械性能差。相反,如果相对粘度为4.0以上,上述聚酰胺的聚合需要长时间,不仅有时成为聚合物降解和不优选的着色的原因,而且有时成为生产效率降低和成本升高的主要原因。

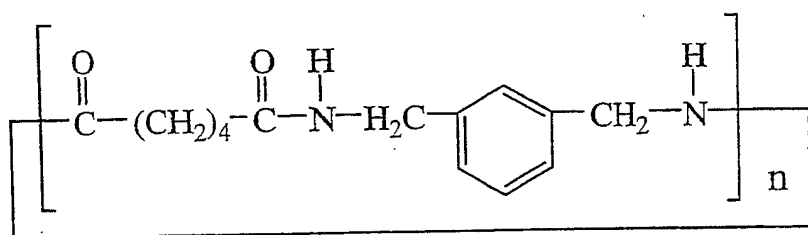
此外,当将本发明中使用的部分芳香族聚酰胺的末端氨基浓度



( $\mu\text{mol/g}$ ) 记为 AEG, 并将部分芳香族聚酰胺的末端羧基浓度 ( $\mu\text{mol/g}$ ) 记为 CEG 时, AEG 与 CEG 的比 (AEG/CEG) 优选为 1.05 以上。当部分芳香族聚酰胺中末端氨基浓度与末端羧基浓度的比 (AEG/CEG) 比 1.05 小时, 本发明的聚酯包装材料的风味保持性变差, 该聚酯包装材料作为低风味饮料用容器有时缺乏实用性。此外, 当部分芳香族聚酰胺中末端氨基浓度与末端羧基浓度的比 (AEG/CEG) 比超过 20 时, 制备的聚酯包装材料的着色显著, 无商品价值, 因此不优选。

在上述部分芳香族聚酰胺中含有作为初始物质使用的二胺和二羧酸构成的环状酰胺 1 聚体、环状酰胺 2 聚体、环状酰胺 3 聚体和环状酰胺 4 聚体等环状低聚物, 上述二羧酸和上述二胺等的未反应单体, 以及上述二胺和上述二羧酸构成的线状 2 聚体、线状 3 聚体等线状低聚物。因缩聚方法和聚合条件、或生成聚酰胺的分子量等的不同, 它们的含量也不同, 作为一例, 环状酰胺 1 聚体为 0.2~2.0 重量%, 环状酰胺 2 聚体为 0.1~2.0 重量%, 环状酰胺 3 聚体为 0.1~1.0 重量%, 环状酰胺 4 聚体为 0.005~0.5 重量%, 线状低聚物类为 1~5000ppm 数量级, 此外未反应单体类为 0.1~2000ppm 数量级。

这里, 当部分芳香族聚酰胺为间苯二甲胺和己二酸构成的聚酰胺时, 环状低聚物的化学式用下式表示,  $n=1$  时为环状酰胺 1 聚体。



(上式中,  $n$  表示 1~4 的整数。)

部分芳香族聚酰胺中环状酰胺 1 聚体的含量为 0.9 重量%以下, 优选 0.8 重量%以下, 更优选 0.6 重量%以下。

如果使用环状酰胺 1 聚体的含量超过 0.9 重量%的部分芳香族聚酰胺, 填充到制备的成型体中的内容物的香味保持性变差, 而且在成型体成型时的模具内面或模具气体的排气口、排气管附着有异物, 因此产生的模具污染变得非常剧烈。这里所说的环状酰胺 1 聚体的含量是指聚酰胺所含有的

环状酰胺 1 聚体的含量。从经济上的理由等出发，该环状酰胺 1 聚体含量的下限值优选为 0.001ppm。环状酰胺 1 聚体可以根据下述的高效液相色谱法测定。

环状酰胺 1 聚体的含量为 0.9 重量%以下的部分芳香族聚酰胺，例如可以如下所述制造。即，通过用甲醇或乙醇等醇类或甲醇水溶液或乙醇水溶液对采用上述制造方法制备的聚酰胺切片进行加热处理或萃取处理而制备。

例如，将上述聚酰胺切片放入加热处理槽中，加入 50%乙醇水溶液，在约 50~60℃ 下进行处理，将制备的切片供给成型。该加热处理等可以在间歇式处理装置中进行或在连续式处理装置中进行。

此外，本发明中使用的部分芳香族聚酰胺，也可以通过改变缩聚时间苯二甲胺等二胺和己二酸等二羧酸的添加比率，或者改变缩聚条件制备。

构成本发明聚酯组合物的部分芳香族聚酰胺的叔氮的含量优选 2.0 摩尔%以下，更优选 1.5 摩尔%以下，进一步优选 1.0 摩尔%以下。使用含有叔氮含量超过 2.0 摩尔%的部分芳香族聚酰胺的聚酯组合物制备的成型体，有时含有凝胶化物引起着色的异物状物，而且颜色也变差。特别是对于拉伸成型制备的拉伸薄膜和双向拉伸中空成型体，凝胶状物存在的各处没有正常拉伸，因此壁厚，成为厚斑的原因，多产生无商品价值的成型体，有时使收率变差，最差时有时只能制备无商品价值的成型体。

此外，从制造上的理由出发，叔氮含量的下限优选为 0.001 摩尔%，更优选为 0.01 摩尔%，进一步优选 0.05 摩尔%，特别优选 0.1 摩尔%。要制造叔氮含量不足 0.001 摩尔%的部分芳香族聚酰胺时，有时产生使用高度精制的原料，大量需要防降解剂，必须将聚合温度保持在低温等生产性方面的问题。

这里所说的叔氮，是指以亚氨基化合物为基础的氮和以叔酰胺基为基础的氮两者，叔氮的含量为相对于以仲酰胺基（—NHCO—：通常构成主链的酰胺基）为基础的氮的摩尔比（摩尔%）表示的含量。

当聚酰胺中亚氨基多时，在成型中有时亚氨基部分和二羧酸末端反应产生凝胶化物，如果聚酰胺中叔酰胺基多，则有时凝胶化物增多。

本发明中使用的部分芳香族聚酰胺的切片的形状，可以为圆筒状、方

形、球状或扁平的板状等任何一种。其平均粒径通常为 1.0~5mm, 优选 1.2~4.5mm, 更优选 1.5~4.0mm 的范围。例如, 当其为圆筒状时, 长度 1.0~4mm、粒径为 1.0~4mm 左右是实用的。当其为球状粒子时, 最大粒径为平均粒径的 1.1~2.0 倍, 最小粒径为平均粒径的 0.7 倍以上是有用的。此外, 切片的重量为 5~30mg/个的范围是有用的。

#### <聚酯组合物>

本发明的聚酯组合物可以为将热塑性聚酯和部分芳香族聚酰胺的熔融混合体成型加工的形状。所谓成型加工的状态, 并不限于股状或切片状、圆筒状, 可以为中空成型体状、片状、膜状和它们的粉碎物, 其形状并无特别限定。

此外, 聚酯组合物可以为热塑性聚酯和部分芳香族聚酰胺的干混物, 也可以为和含有热塑性聚酯和部分芳香族聚酰胺的母炼胶的干混物。

构成本发明的聚酯组合物的上述热塑性聚酯和部分芳香族聚酰胺的混合比例, 相对于热塑性聚酯 100 重量份, 上述部分芳香族聚酰胺为 0.01 重量份~50 重量份, 优选 0.01~30 重量份。当想要由上述聚酯组合物制备 AA 含量非常少、香味保持性优异的聚酯组合物时, 部分芳香族聚酰胺的添加量, 相对于上述聚酯 100 重量份为 0.01 重量份以上, 更优选 0.1 重量份以上, 特别优选 0.5 重量份以上, 优选不足 5 重量份, 更优选不足 2 重量份, 进一步优选不足 1 重量份。

此外, 当要制备气体阻隔性非常优异, 并且具有没有损害实用性的透明性, 而且 AA 含量非常少, 香味保持性优异的聚酯组合物时, 相对于热塑性聚酯 100 重量份, 优选 2 重量份以上, 进一步优选 3 重量份以上, 特别优选 5 重量份以上, 优选 30 重量份以下, 更优选 25 重量份以下, 进一步优选 20 重量份以下。

当部分芳香族聚酰胺的混合量相对于热塑性聚酯 100 重量份不足 0.01 重量份时, 制备的聚酯组合物的 AA 含量没有减少, 聚酯组合物内容物的香味保持性有时变得非常差, 因此不优选。此外, 当部分芳香族聚酰胺的混合量相对于热塑性聚酯 100 重量份超过 30 重量份时, 制备的聚酯成型体的透明性变得非常差, 而且聚酯包装材料的机械性能有时也下降, 因此不优选。

此外，热塑性聚酯和部分芳香族聚酰胺的熔融混合物可以用作用于与热塑性聚酯混合的母炼胶。当作为母炼胶使用时，相对于热塑性聚酯 100 重量份，部分芳香族聚酰胺优选为 3 重量份～50 重量份。

本发明的聚酯组合物的特征在于：聚酯组合中碱金属原子含量在 0.1～300ppm 的范围内。

聚酯组合中碱金属原子含量的下限优选为 1ppm，更优选为 5ppm。此外，上述聚酯组合中碱金属原子含量的上限优选为 270ppm，更优选为 250ppm，进一步优选为 200ppm。

当聚酯组合中的碱金属原子含量不足 0.1ppm 时，使用该聚酯组合物制造成型体时着色剧烈，容易产生泛黄线条和未熔融物，其结果使聚酯成型体的外观变差。另一方面，当上述聚酯组合中碱金属原子含量比 300ppm 多时，虽然几乎不产生泛黄线条和未熔融物，但制备的成型体的透明性和香味保持性变差，此外产生分子量降低，或机械强度下降。

作为使聚酯组合中的碱金属原子含量达到 0.1～300ppm 范围内的方法，可以使用根据所用部分芳香族聚酰胺的量调整部分芳香族聚酰胺中所含碱金属含量，调整聚酯中所含碱金属量等方法。

本发明中使用的上述部分芳香族聚酰胺中碱金属原子含量可以通过原子吸光分析法、发光分析法、诱导结合等离子（以下简称为 ICP）发光分析法、ICP 质量分析法、荧光 X 射线分析法等求出，根据碱金属原子浓度区别使用。

此外，本发明的聚酯组合物的特征在于：聚酯组合中的磷原子含量为 5～200ppm。

聚酯组合中磷原子含量的下限优选为 6ppm，更优选为 7ppm，进一步优选为 8ppm。此外，上述聚酯组合中磷原子含量的上限优选为 180ppm，更优选为 160ppm，进一步优选为 130ppm。

当聚酯组合中磷原子含量不足 5ppm 时，使用该聚酯组合物制造成型体时着色剧烈，容易产生泛黄线条和未熔融物，而且成型加工时的热降解也大。另一方面，当聚酯组合中的磷原子含量比 200ppm 多时，虽然热稳定性优异，几乎不产生泛黄线条和未熔融物，但制备的成型体的透明性和香味保持性有时变差。

作为使聚酯组合物中磷原子含量达到 5~200ppm 范围内的方法,可以使用根据所用部分芳香族聚酰胺的量对部分芳香族聚酰胺所含有的磷原子含量进行调整,对聚酯中所含磷原子含量进行调整等方法。

优选地,用下述测定法(8)记载的方法将本发明的聚酯组合物注射成型而制备的成型体的 Color-L 值为 80.0 以上,并且雾度为 20%以下。更优选 Color-L 值为 82.0 以上,进一步优选为 84.0 以上。此外,更优选的雾度为 15%以下,进一步优选为 10%以下。如果制备的成型体的 Color-L 值比 80.0 小,或雾度比 20%高,则不仅成型体的透明性差,而且外观看起来发黑,因此有时缺乏作为包装材料的价值。

当将使用了铈催化剂的聚酯用于聚酯组合物中时,如上所述,铈由于磷的作用而被还原,以金属铈析出,有时外观发黑。因此,聚酯组合物的铈含量通过调整磷原子含量而达成。

此外,聚酯和部分芳香族聚酰胺的相溶性低,因此组合物中的部分芳香族聚酰胺的含量如果增高,则不仅雾度增大,而且金属铈的析出、过剩磷原子产生的浑浊、碱金属产生的聚酯的结晶促进效果、被称为微细粉的树脂微粉末的结晶促进效果等使雾度值增大。因此,通过调整部分芳香族聚酰胺的添加量、聚酯组合物的铈含量、磷原子含量、微细粉等的含量,可以使雾度达到 20%以下。此外,使芳香族二羧酸成分等与部分芳香族聚酰胺进行共聚等使相容性提高,或使聚酯和部分芳香族聚酰胺的折射率接近等的对策也是有效的。

采用下述测定法(5)记载的方法将本发明的聚酯组合物注射成型制备的成型体的乙醛含量( $A_t$ )(ppm)和注射成型前聚酯组合物的乙醛含量( $A_0$ )(ppm)的差( $A_t-A_0$ )为 20ppm 以下,优选为 15ppm 以下,进一步优选 10ppm 以下,最优选 5ppm 以下。当注射成型前后的乙醛含量的差( $A_t-A_0$ )超过 20ppm 时,制备的聚酯包装材料的香味保持性变差。此外,注射成型前后乙醛含量的差( $A_t-A_0$ )的下限为 1ppm,为了减少到 1ppm 以下,就必须使聚酯组合物的生产条件变为非产生性条件,因此不经济。

注射成型后的乙醛含量( $A_t$ )和注射成型前的乙醛含量( $A_0$ )的差( $A_t-A_0$ )为 20ppm 以下的聚酯组合物,可以通过使用乙醛含量 5ppm 以下的热塑性聚酯、或乙醛含量 10ppm 以下并且对残存的缩聚催化剂进行失活处理的热

塑性聚酯作为组成成分而制备。

此外，上述差 ( $A_t - A_0$ ) 为 20ppm 以下的聚酯组合物，也可以通过使乙醛含量 10ppm 以下的热塑性聚酯和部分芳香族聚酰胺组成的聚酯组合物与水、水蒸气或含水蒸气气体接触处理而制备。

本发明的聚酯组合物中乙醛含量为 20ppm 以下，优选 15ppm 以下，进一步优选 10ppm 以下。当本发明的聚酯组合物中的乙醛含量超过 20ppm 时，聚酯组合物的香味保持性变差。此外，聚酯组合物中乙醛含量的下限值为 3ppm，为了降低到这以下，需要超出计算的成型，成为问题所在。

本发明的聚酯组合物在 290℃ 下对其进行 30 分钟熔融处理时的乙醛含量的增加量 ( $\Delta AA$ ) (ppm) 优选为 20ppm 以下，更优选为 15ppm 以下，进一步优选 13ppm 以下。当熔融处理时的乙醛含量的增加量 ( $\Delta AA$ ) (ppm) 超过 20ppm 时，使用一部分使用后的 PET 瓶等循环回收品成型聚酯组合物时，使制备的聚酯组合物的 AA 含量降低到目的值变得非常困难，而且必须使循环回收品在最初 PET 树脂中的混合比率极端降低。

此外，本发明中聚酯组合物中的甲醛（以下有时简称为 FA）含量优选为 3ppm 以下，更优选为 2ppm 以下，进一步优选为 1ppm 以下。当本发明的聚酯组合物中甲醛含量超过 3ppm 时，聚酯组合物的香味保持性变差。

本发明的聚酯组合物，其来自聚酯的环状 3 聚体含量优选为 0.7 重量%以下，更优选为 0.5 重量%以下。

为了使聚酯组合物中来自热塑性聚酯的环状酯 3 聚体的含量维持在 0.7 重量%以下，必须使聚酯组合物中上述环状酯 3 聚体的含量优选 0.5 重量%以下，更优选为 0.45 重量%以下，进一步优选为 0.40 重量%以下。当聚酯组合物为耐热性中空成型体时，当用于成型的聚酯组合物中环状 3 聚体的含量超过 0.70 重量%时，环状酯 3 聚体等来自聚酯的低聚物在加热模具表面的附着随时间增加，用于模具清洁化的打扫需要大量劳力，同时成型中断产生经济损失。下限值为 0.10 重量%，为了降低到这以下，必须采用超出计算的聚酯的制造条件，成为问题所在。

另外，本发明的聚酯组合物在 290℃ 的温度下熔融处理 30 分钟时的环状聚酯 3 聚体的增加量 ( $\Delta CT_1$ ) 优选在 0.40 重量%以下、更优选在 0.3 重量%以下。

为了使在 290℃下对聚酯组合物进行 30 分钟熔融处理时的上述环状酯 3 聚体的增加量 ( $\Delta CT_2$ ) 维持在 0.40 重量%以下, 必须使用在 290℃的温度下进行 30 分钟熔融处理时环状酯 3 聚体的增加量 ( $\Delta CT_1$ ) 为 0.40 重量%以下, 优选 0.35 重量%以下, 进一步优选 0.30 重量%以下的热塑性聚酯。如果使用在 290℃的温度下进行 30 分钟熔融处理时环状酯 3 聚体的增加量 ( $\Delta CT_1$ ) 超过 0.40 重量%的热塑性聚酯, 成型聚酯组合物时树脂熔融时环状酯 3 聚体量增加, 因加热处理条件, 低聚物在加热模具表面的附着急剧增加, 制备的中空成型体等的透明性严重恶化。

在 290℃的温度下进行 30 分钟熔融处理时环状酯 3 聚体的增加量 ( $\Delta CT_1$ ) 为 0.40 重量%以下的热塑性聚酯, 可以通过对熔融缩聚后或固相聚合后制备的热塑性聚酯中残存的缩聚催化剂进行失活处理而制造。作为使热塑性聚酯中的缩聚催化剂失活处理的方法, 可以使用与上述相同的方法。

当热塑性聚酯为 PET 时, 所谓环状酯 3 聚体是由对苯二甲酸和乙二醇构成的环状 3 聚体。本发明聚酯组合物中的来自热塑性聚酯的环状酯 3 聚体的含量优选 0.50 重量%以下, 更优选为 0.45 重量%以下, 进一步优选 0.40 重量%以下。当聚酯组合物中的来自热塑性聚酯的环状酯 3 聚体的含量超过 0.50 重量%时, 低聚物在加热模具表面的附着急剧增加, 因此制备的中空成型体的透明性严重恶化, 同时香味保持性也变差, 成为问题所在。

本发明的聚酯组合物中含间亚二甲苯基的环状酰胺 1 聚体的含量为 0.3 重量%以下, 优选为 0.28 重量%以下, 进一步优选为 0.25 重量%以下。当聚酯组合物中上述环状酰胺 1 聚体的含量超过 0.3 重量%时, 填充在聚酯成型体中的内容物的香味保持性变差, 成为问题所在。

为了达成这一点, 优选地, 本发明的聚酯组合物中含间亚二甲苯基的环状酰胺 1 聚体的含量为 0.3 重量%以下, 优选 0.28 重量%以下, 进一步优选 0.25 重量%以下。

当聚酯组合物中环状酰胺 1 聚体的含量超过 0.3 重量%时, 耐热性提高的聚酯组合物成型时, 在模具内面或模具的气体排气口、排气管上附着异物, 因此产生的模具污染非常剧烈。从经济上的理由等出发, 上述聚酯组合物中或上述聚酯组合物中的上述环状酰胺 1 聚体的含量的下限优选

为 0.001ppm。环状酰胺 1 聚体可以采用下述记载的高效液相色谱法进行测定。

将本发明的聚酯组合物或聚酯组合物中的环状酰胺 1 聚体的含量调整为上述值的方法，并无特别限制，例如可以如下所述进行制造。即，根据部分芳香族聚酰胺相对于热塑性聚酯的配合量，使用使环状酰胺 1 聚体含量减少的部分芳香族聚酰胺，以使上述聚酯组合物中或聚酯组合物中的环状酰胺 1 聚体的含量满足本发明的权利要求的值，从而实现。此外，用水或有机溶剂等将含有部分芳香族聚酰胺的聚酯组合物、或由上述聚酯组合物制备的聚酯组合物的上述环状物萃取除去，也可以实现。制造上述环状酰胺 1 聚体含量少的部分芳香族聚酰胺的方法也无任何限制，可以列举用水或有机溶剂等进行萃取、缩聚条件的变更、减压加热处理和将这些方法组合的方法等。

本发明的聚酯组合物的特性粘度优选 0.55~1.00dL/g，更优选 0.58~0.95dL/g，进一步优选为 0.60~0.90dL/g 的范围。

此外，本发明的聚酯组合物可以具有如下特征的聚酯组合物：由热塑性聚酯 100 重量份、部分芳香族聚酰胺 0.01~100 重量份、含氨基化合物  $5 \times 10^{-4}$ ~1 重量份组成。

作为含氨基化合物的例子，可以列举 1, 8-二氨基萘二甲酸酯、3, 4-二氨基苯甲酸、2-氨基苯甲酰胺、缩二脲、丙二酰胺、水杨酰胺、N-水杨酰替苯胺、邻苯二胺、邻巯基苯甲酰胺、N-乙酰基甘氨酸、3-巯基-1, 2-丙二醇、4-氨基-3-羟基苯甲酸、4, 5-二羟基-2, 7-萘二磺酸二钠盐、2, 3-二氨基吡啶、2-氨基苯磺酰胺、2-氨基-2-甲基-1, 3-丙二醇、4, 4'-二氨基二苯基甲烷、4, 4'-二氨基二苯基醚、4, 4'-二氨基二苯基砜、2, 2-二(4-氨基苯基)丙烷、蜜胺、苯胍胺、丙酰胍胺、硬脂胍胺、螺胍胺、硬脂酰胺、月桂酰胺、二十烷基胺、螺缩醛二胺、聚氧乙烯二胺、氨基基聚醚例如氨基基醚化乃至氨基基醚化聚乙二醇和/或聚丙二醇、氨基基聚酯例如氨基基醚化乃至氨基基醚化聚己二酸乙二醇酯或聚癸二酸乙二醇酯、氨基基聚氨酯、氨基基聚脲、含氨基丙烯酸树脂例如丙烯酸 2-氨基乙酯、甲基丙烯酸 2-氨基乙酯、丙烯酸 3-氨基乙酯、甲基丙烯酸 3-氨基乙酯、甲基丙烯酸 N-(2-氨基乙基)氨基乙酯、甲基丙烯酸 N-(2-



氨乙基)氨基丙酯等含氨基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、苯乙烯等的共聚物,氨基改性烯烃树脂,例如用含氨基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯接枝改性的聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物,含氨基有机聚硅氧烷,例如含有 3-氨基烷基硅氧烷单元与二甲基硅氧烷、二苯基硅氧烷、甲基苯基硅氧烷等单元的有机聚硅氧烷,含伯氨基的蜜胺树脂、含伯氨基的鸟粪胺树脂、含伯氨基的醇酸树脂例如氨基醇改性醇酸树脂、胍基丁胺、屏风贝碱、章鱼胺、D-章鱼碱、尸胺、胍胺、半胍胺、精脒、酪胺、精胺、色胺、去甲肾上腺素、组胺、、羟基酪胺、5-羟基色胺、氨乙基亚磺酸、氮丝氨酸、L-天冬酰胺、L-天冬酰胺酸、L- $\alpha$ -氨基酪酸、L-藻蛋白宁、L-别异亮氨酸、L-别苏氨酸、L-异亮氨酸、L-乙硫氨酸、L-鸟氨酸、L-刀豆氨酸、L-羧甲基半胱氨酸、L-犬尿素、甘氨酸、L-谷氨酰胺、L-谷氨酸、肌酸、L-胱硫醚、L-半胱氨酸、L-磺基丙氨酸、L-胱氨酸、L-瓜氨酸、3, 4-二羟基苯基丙氨酸、L-3, 5-二碘代酪氨酸、L-丝氨酸、L-甲状腺素、L-酪氨酸、L-色氨酸、L-苏氨酸、正缬氨酸、正亮氨酸、L-缬氨酸、L-组氨酸、L-羟基脯氨酸、L-羟基蓖麻蛋白、L-苯丙氨酸、L- $\alpha$ -苯基甘氨酸、L-高丝氨酸、L-蛋氨酸、L-1-甲基-组氨酸、L-羊毛硫氨酸、L-蓖麻蛋白、L-亮氨酸、放线菌素 C1、蜂毒明肽、章鱼素、催产素、胃液素 II、L-肌肽、L-谷胱甘肽、L- $\gamma$ -谷氨酰基-L-半胱氨酸、L-半胱氨酰甘氨酸、后叶加压素、 $\alpha$ -促黑细胞激素、胰岛素、 $\alpha$ -胰凝乳蛋白酶、胰高血糖素、鲱精蛋白、促肾上腺皮质激素、撒其生素(サチライシン)、分泌素、细胞色素 C、降血钙素、胰蛋白酶、木瓜酶、组蛋白、铁氧还蛋白、前胰岛素、胃蛋白酶、血红蛋白、肌红蛋白、乳白蛋白、溶菌酶。

可以使用上述物质作为聚酯和部分芳香族聚酰胺,作为聚酯组合物,除了添加含氨基化合物外,优选上述物质。

含氨基化合物的混合量,相对于聚酯 100 重量份优选为  $5 \times 10^{-3}$  以上,进一步优选为  $1 \times 10^{-2}$  以上。

当不足  $5 \times 10^{-4}$  重量份时,制备的成型体的 AA 含量没有降低,成型体内容物的香味保持性有时严重变差。此外,当超过 1 重量份时,制备的成型体被含氨基化合物特有的颜色所着色,有时缺乏实用性。

根据需要可以在本发明的聚酯组合中配合其他添加剂,例如公知的紫外线吸收剂、抗氧剂、氧吸收剂、氧捕捉剂、从外部添加的润滑剂和反应中内部析出的润滑剂、脱模剂、成核剂、稳定剂、抗静电剂、染料和颜料等各种添加剂。此外,也可以以适当的比例将紫外线遮断性树脂、耐热性树脂、来自使用后聚对苯二甲酸乙二醇酯瓶的回收品等混合。

此外,当本发明的聚酯组合为薄膜时,为了改善滑动性、卷取性、耐粘接性等处理性,可以在聚酯组合中配合碳酸钙、碳酸镁、碳酸钡、硫酸钙、硫酸钡、磷酸锂、磷酸钙、磷酸镁等无机粒子,草酸钙和钙、钡、锌、锰、镁等的对苯二甲酸盐等的有机粒子和二乙烯基苯、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸或甲基丙烯酸的乙烯类单体的均聚物或共聚物等交联高分子粒子等惰性粒子。

此外,为了促进结晶化,促进在成为双向拉伸吹塑成型瓶时口栓部结晶化速度并使其稳定,在聚酯组合中可以含有 0.1ppb~1000ppm 的聚烯烃、部分芳香族聚酰胺以外的聚酰胺、聚甲醛、聚对苯二甲酸二丁酯等。这些树脂含量的下限优选 0.5ppb,更优选 1ppb,上限优选为 100ppm,更优选 1ppm,特别优选为 100ppb。

作为这些的添加方法,在特开 2002-249573 等中详细记载,可以将该内容组合到本申请中进行参考。

本发明的聚酯组合可以采用公知的制造方法制备。

以下,作为代表例,当热塑性聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)时,对各种聚酯组合物的简单制法进行说明。

上述聚酯组合可以采用以往公知方法将上述热塑性聚酯和上述聚酰胺混合而制备。可以列举例如,用转筒、V型共混机、亨舍尔混合机等将上述聚酰胺切片和上述热塑性聚酯切片干混,然后用单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、捏合机等将干混的混合物熔融混合 1 次以上,再根据需要在高真空下或惰性气体气氛下对熔融混合物进行固相聚合等。

此外,可以将上述聚酰胺粉碎使用。特别优选少量使用上述聚酰胺的组合物。粉碎时的粒径优选约 10 目以下。此外,可以列举将上述聚酰胺溶解于六氟异丙醇等溶剂中,使溶解的溶液附着到热塑性聚酯的切片表面的方法,在上述聚酰胺制构件存在的空间内,使上述热塑性聚酯与上述构

件碰撞接触而使上述聚酰胺附着到上述热塑性聚酯切片表面的方法等。

当本发明的聚酯组合物为片状物时,例如,可以使用具备挤出机和口模的一般的片成型机制造。

此外,该片状物也可以采用压空成型、真空成型成型为杯状或托盘状。此外,本发明的聚酯组合物也可以用于用微波炉和/或电烤箱等烹饪食品或加热冷冻食品的托盘状容器的用途。在这种情况下,将片状物成型为托盘形状后,使其热结晶化,使耐热性提高。

当本发明的聚酯组合物为拉伸薄膜时,可以使用用于通常 PET 拉伸的单向拉伸、逐次双向拉伸、同时双向拉伸中任意的拉伸方法对注射成型或挤出成型制备的片状物进行成型。

在制造拉伸薄膜时,拉伸温度通常为 80~130℃。拉伸可以为单向,也可以为双向,但从薄膜实用物性方面出发,优选为双向拉伸。如果为单向拉伸,拉伸倍率通常为 1.1~10 倍,优选在 1.5~8 倍的范围中进行,如果为双向拉伸,纵向和横向均分别通常为 1.1~8 倍,优选可以在 1.5~5 倍的范围内进行。此外,纵向倍率/横向倍率通常为 0.5~2,优选为 0.7~1.3。制备的拉伸薄膜也可以通过进一步热固定,改善耐热性、机械强度。热固定通常在张紧下、120~240℃、优选 150~230℃下,通常进行数秒~数小时,优选进行数十秒~数分钟。

在制造中空成型体时,将由本发明的 PET 组合物成型的预成型物拉伸吹塑成型形成,可以使用以往在 PET 吹塑成型中使用的装置。具体地说,例如,用注射成型或挤出成型暂且形成预成型物,直接对口栓部、底部加工后,将其再加热,使用热型坯法或冷型坯法等双向拉伸吹塑成型法。此时的成型温度,具体地说,成型机料筒各部分和喷嘴的温度通常为 260~310℃的范围。拉伸温度通常为 70~120℃,优选 90~110℃,拉伸倍率通常在纵向为 1.5~3.5 倍,在圆周方向为 2~5 倍的范围内进行。制备的中空成型体可以直接使用,但特别是象果汁饮料、乌龙茶等需要热填充的饮料的情况下,一般进一步在吹塑模具内进行热固定处理,给予耐热性后使用。热固定通常在压空产生的张紧下,在 100~200℃、优选 120~180℃下进行数秒~数小时,优选进行数秒~数分钟。

此外,为了给予口栓部耐热性,在远红外线或近红外线加热器设置烘

箱内使注射成型或挤出成型制备的预聚物的口栓部结晶化，或在瓶成型后用上述加热器使口栓部结晶化。

此外，本发明的聚酯组合物可以为层压成型体或层压薄膜等的一构成层。特别地，以与 PET 的层压体的形式用于容器等。作为层压成型体的例子，可以列举由本发明的聚酯组合物构成的外层和 PET 内层两层构成的两层结构或由本发明的聚酯组合物构成的内层和 PET 外层两层构成两层结构的成型体、含有本发明聚酯组合物的中间层和 PET 外层和最内层构成的三层结构或含有本发明聚酯组合物的外层和最内层和 PET 中间层构成的三层结构的成型体、含有本发明聚酯组合物的中间层和 PET 最内层、中心层和最内层构成的五层结构的成型体等。在 PET 层中可以以适当的比例混合其他气体阻隔性树脂、紫外线遮断性树脂、耐热性树脂、来自使用后的聚对苯二甲酸乙二醇酯瓶的回收品等使用。

此外，作为其他层压成型体，可以列举与聚烯烃等热塑性聚酯以外的树脂的层压成型体、与纸或金属板等异种基材的层压成型体。

上述层压成型体的厚度和各层的厚度并无特别限制。此外，上述层压成型体可以以片状物、膜状物、板状物、中空体、容器等各种形状使用。

上述层压体的制造也可以使用与树脂层的种类相对应数目的挤出机和多层多种口模进行共挤出，也可以使用与树脂层的种类相对应数目的注射机和共注射流道和注射模具进行共注射。

本发明的聚酯组合物，可以为在层压金属板的单面或两面上层压的薄膜。作为可以使用的金属板，可以列举马口铁、无锡钢、铝等。

作为层压法，可以使用以往公知的方法，并无特别限定，但优选使用能够实现无有机溶剂，能避免残留溶剂对食品的味道和气味产生不良影响的热层压法进行。其中，特别推荐利用金属板的通电加工的热层压法。此外，当为两面层压时，可以同时层压，也可以逐次层压。

不必说，可以使用粘接剂将薄膜层压到金属板上。

此外，金属容器通过使用上述层压金属板进行成型而制备。上述金属容器的成型方法并无特别限定。此外，金属容器的形状也无特别限定，优选适用于通过收缩成型、成型、张拉成型等成型加工制罐的所谓 2 片罐，也适用于适宜填充例如蒸馏食品或咖啡饮料等食品饮料，将顶部和底部盖

封闭填充内容物的所谓3片罐。以下对本发明中主要的特性值的测定方法进行说明。

## 实施例

以下,通过实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。以下对本说明书中主要特性值的测定方法进行说明。

### (评价方法)

#### (1) 特性粘度 (IV)

由1, 1, 2, 2-四氯乙烷/苯酚(2:3重量比)混合溶剂中30℃的溶液粘度求出。(单位为dL/g)

#### (2) 聚酯中共聚的二甘醇含量(以下称为“DEG含量”)

用甲醇进行分解,通过气相色谱法对DEG量进行定量,用相对于全部二元醇成分的比例(摩尔%)表示。

#### (3) 环状酯三聚体的含量(以下称为“CT含量”)(重量%)

将试料300mg溶解于六氟异丙醇/氯仿混合液(体积比=2/3)3ml中,再加入氯仿30ml进行稀释。向其加入甲醇15ml使聚合物沉淀后,进行过滤。将滤液蒸发干固,用二甲基甲酰胺10ml使其定容,通过高效液相色谱法对环状酯三聚体进行定量。

#### (4) 乙醛含量(以下称为“AA含量”)(ppm)

将试料/蒸馏水=1g/2cc装入用氮气置换的玻璃安瓶中后,在氮气密封下将上部溶封,在160℃下进行2小时萃取处理,冷却后用高感度气相色谱仪对萃取液中的乙醛进行测定,用ppm表示浓度。

#### (5) 甲醛含量(以下称为“FA含量”)(ppm)

将试料/蒸馏水=6g/12cc装入用氮气置换的玻璃安瓶中后,在氮气密封下将上部溶封,在160℃下进行2小时萃取处理,进行冷却。然后,用二硝基苯基肼使萃取液中的甲醛生成衍生物,用高速液相色谱仪进行测定。浓度用ppm表示。

#### (6) 注射成型前后的乙醛含量的差(以下称为“ $A_t-A_0$ ”)(ppm)

使用下述(17)记载的方法注射成型阶梯形成型板,用厚2mm的板(图1的A部)采取试样,通过(4)的测定方法求出乙醛含量( $A_t$ ),通过下式求出注射成型前后的乙醛含量的差。

注射成型前后的乙醛含量的差  $(A_t - A_0)$  (ppm) = 注射成型后的阶梯形成型板的乙醛含量  $(A_t)$  (ppm) - 注射成型前的干燥的聚酯组合物的乙醛含量  $(A_0)$  (ppm)。

(7) 聚酯组合物熔融处理时的乙醛含量的增加量 (以下称为 “ $\Delta AA$ ”) (

从聚酯组合物中采取约 1~3mm 方形试料 3g, 将其装入玻璃制试验管中, 在约 50~70℃ 下进行真空干燥后, 在常压氮气气氛下使其浸渍于 290℃ 的油浴 30 分钟, 进行熔融处理。熔融处理时的乙醛含量的增量通过下式求出。

熔融处理时乙醛含量的增加量 (ppm) = 熔融处理后的乙醛含量 (ppm) - 熔融处理前的干燥后的乙醛含量 (ppm)

(8) 聚酯熔融处理时的环状酯三聚体增加量 (以下称为 “ $\Delta CT_1$  量”) (重量%) 和聚酯组合物熔融处理时的环状酯三聚体增加量 (以下称为 “ $\Delta CT_2$  量”) (重量%)

将干燥的聚酯切片或聚酯组合物 3g 装入玻璃制试验管中, 在常压氮气气氛下使其浸渍于 290℃ 的油浴 30 分钟, 进行熔融处理。聚酯组合物切成约 1~3mm 方形大小供测定。

聚酯熔融处理时的环状酯三聚体增加量 ( $\Delta CT_1$  量) (重量%) 和聚酯组合物熔融处理时的环状酯三聚体增加量 ( $\Delta CT_2$  量) 通过下式求出。

熔融处理时环状酯三聚体增加量 (重量%) = 熔融处理后环状三聚体含量 (重量%) - 熔融处理前的环状酯三聚体含量 (重量%)

(9) 含间亚二甲苯基的聚酰胺和聚酯包装材料的环状酰胺 1 聚体含量 (以下称为 “CM 含量”) (重量%)

将试料 100mg 溶解于六氟异丙醇/氯仿混合液 (体积比 2/3) 3ml 中, 再加入氯仿 20ml 进行稀释, 加入甲醇 10ml。用蒸发器将其浓缩, 再溶解于二甲基甲酰胺 20ml。离心过滤后, 用高速液相色谱仪进行定量。

(10) 含间亚二甲苯基聚酰胺的相对粘度 (以下称为 “ $R_v$ ”)

将试料 0.25g 溶解于 96% 硫酸 25ml 中, 用奥氏粘度管在 20℃ 下对该溶液 10ml 进行测定, 通过下式求出。

$$R_v = t/t_0$$

$t_0$ : 溶剂的下落秒数

t: 试料溶液的下落秒数

(11) 含间亚二甲苯基聚酰胺、聚酯组合物和聚酯组合物的钠原子含量(以下称为“Na 含量”)

用铂坩埚将试料灰化分解, 加入 6mol/L 盐酸, 使其蒸发干固。用 1.2mol/L 盐酸溶解, 通过原子吸光定量求出。

(12) 磷原子含量 (ppm) (以下将聚酯组合物中磷原子含量记为“X”, 将聚酯包装材料的磷原子含量记为“Y”)

在碳酸钠共存下将试料干式灰化分解或在硫酸-硝酸-高氯酸系或硫酸-过氧化氢水系中湿式分解, 使磷成为正磷酸。然后, 在 1mol/L 硫酸溶液中使钼酸盐反应, 成为磷钼酸, 用硫酸肼将其还原, 用吸光光度计(岛津 UV-150-02)测定生成的 830nm 的吸光度, 进行比色定量。

(13) 聚酯中的残存铈原子的定量 (ppm)

在 300℃ 下对聚酯切片进行熔融处理后, 用荧光 X 射线法进行定量。

(14) 微细粉含量的测定

将试料约 0.5kg 放到带有根据 JIS-Z8801 公称尺寸 1.7mm 的金属网的筛(直径 30cm)上, 用テラオカ社制摇动型筛分振动机 SNF-7, 以 1800rpm 筛分 1 分钟。重复该操作, 筛粉树脂合计 20kg。

用离子交换水将筛落到筛下微细粉洗涤, 用岩城硝子社制 G1 玻璃过滤器进行过滤收集。将它们与玻璃过滤器一起在干燥器内、100℃ 下干燥 2 小时后, 进行冷却称量。再次重复用离子交换水洗涤、干燥的同样操作, 确认达到恒量, 从该重量中减去玻璃过滤器的重量, 求出微细粉重量。微细粉含量为微细粉重量/筛上载附的树脂总重量。

(15) 模具污染的评价

将通过使用氮气的干燥机干燥的热塑性聚酯切片的所定量和通过使用氮气的干燥机干燥的含间亚二甲苯基聚酰胺切片的所定量干混, 使用其, 用名机制作所制 M-150C (DM) 注射成型机在树脂温度 285℃ 下成型预成型体。用自家制口栓部结晶化装置使该预成型体的口栓部加热结晶化后, 用コーポプラスト社制 LB-01E 拉伸吹塑成型机进行双向拉伸吹塑成型, 接着在设定为约 145℃ 的模具内热固定, 得到 1000cc 的中空成型体。在同样的条件下连续拉伸吹塑成型 2000 个中空成型体, 目视观察其前后的

模具表面的状态，如下所述进行评价。

◎：在连续成型试验的前后无变化

○：在连续成型试验后有少量附着物

△：在连续成型试验后有相当量的附着物

×：在连续成型试验后附着物非常多

#### (16) 色调 (Color-L 值)

从下述 (17) 的成型体 (壁厚 2mm) 上切取试料，使用东京电色 (株) 制色差计 TC-1500MC-88 型进行测定。Color-L 值的测定值越接近 100，表示白色，越接近 0 则表示灰色到黑色。此外，测定时，预先将装置放置电源投入后 1 小时以上，使充分稳定再进行。

#### (17) 阶梯形成型板的成型

在阶梯形成型板的成型中，使用名机制作所制注射成型机 M-150C-DM 型注射成型机，将使用减压干燥机在 140℃ 下减压干燥 16 小时左右的聚酯和含间亚二甲苯基的聚酰胺的切片注射成型为图 1、图 2 所示具有浇口部 (G) 的 2mm~11mm (A 部的厚度=2mm、B 部的厚度=3mm、C 部的厚度=4mm、D 部的厚度=5mm、E 部的厚度=10mm、F 部的厚度=11mm) 厚的阶梯形成型板。

使用采用 ヤマト 科学制真空干燥器 DP61 型预先进行了减压干燥的聚酯和含间亚二甲苯基的聚酰胺的切片，为了防止成型中切片吸湿，成型材料料斗内进行干燥惰性气体 (氮气) 洗涤。作为采用 M-150C-DM 注射成型机的可塑化条件，进料螺杆转数=70%、螺杆转数=120rpm、背压 0.5MPa、料筒温度从料斗下面开始顺次设定为 45℃、250℃、以后包括喷嘴设定为 290℃。注射条件为调整注射压力和保压使注射速度和保压速度为 20%，且成型品重量为  $146 \pm 0.2\text{g}$ ，此时保压相对于注射压力调整到低于 0.5MPa。

注射时间、保压时间分别将上限设定为 10 秒、7 秒，冷却时间设定为 50 秒，包含成型品取出时间的整体的循环时间大约为 75 秒左右。

将长时间将水温 10℃ 的冷却水导入模具中进行温度调节，成型稳定时的模具表面温度为 22℃ 左右。

成型品特性评价用测试片，导入成型材料进行树脂置换后，从成型开



始第 11~18 次注射的稳定的成型品中任意选取。

2mm 厚的片（图 1 的 A 部）用于升温时的结晶温度（ $T_{c1}$ ）测定，5mm 厚的片（图 1 的 D 部）用于雾度（雾度%）测定。

#### （18）中空成型体的透明性

a) 非耐热中空成型体：目视观察用实施例 1 中记载的方法成型的中空成型体的外观，根据下述评价基准进行评价。

b) 耐热中空成型体：目视观察（15）成型后制备的中空成型体的外观，根据下述评价基准进行评价。短期透明性在成型 10 个后进行评价，连续成型透明性在 2000 个后进行评价。

##### （评价基准）

◎：透明

○：在实用的范围透明，没有发现未熔融物等异物

△：在实用的范围透明，但发现未熔融物等异物

×：透明性差，发现着色，或发现未熔融物

#### （19）官能试验

a) 非耐热中空成型体：将沸腾的蒸馏水冷却到 50℃后，放入中空成型体密栓后保持 30 分钟，然后在 50℃下放置 10 天，开栓后进行风味、气味等的试验。作为比较用的空白试验，使用蒸馏水。官能试验通过 10 人的评定组根据以下基准实施，用平均值进行比较。

b) 耐热中空成型体：将沸腾的蒸馏水放入中空成型体中，密栓后保持 30 分钟，然后在 50℃下放置 5 天，开栓后与上述相同地进行风味、气味等的试验。

##### （评价基准）

◎：没有感到异味、臭味

○：略微感到与空白试验的差别

△：感到与空白试验的差别

×：感到与空白试验有相当大的差别

××：感到与空白试验非常大的差别

#### （20）氧透过量（cc/容器 1 个·24hr·atm）

采用 Modern Controls 社制氧透过量测定器 OX-TRAN100，作为每 1

个 1000cc 的瓶的透过量在 20℃、0%RH 下测定。

(21) 中空成型体的黄变度

目视观察 (15) 的 3000 个成型后制备的中空成型体的外观，如下所述进行评价。

◎：没有发现着色

○：发现着色，但为实用的范围

△：着色严重，缺乏实用性

(聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET))

在中空成型体的评价试验中使用的 PET (1A) ~ (1E)、(2A) ~ (2E) 的特性示于表 1。这些 PET 是使用 Ge 系催化剂在连续熔融缩聚-固相聚合装置中聚合的。此外，(2A) 和 (2B) 在固相聚合后在离子交换水中、90℃ 下处理 5 小时。这些 PET 的 DEG 含量约为 2.8 摩尔%。

此外，使用锑作为催化剂的 PET (3A)、(3B)、(3C) 的特性示于表 1。

(DEG 含量均为约 2.7 摩尔%) PET (3A)、(3B) 均为在连续熔融缩聚-固相聚合中聚合的，此外 PET (3C) 为用间歇式固相聚合装置将连续熔融缩聚装置产生的熔融缩聚 PET 提高 IV。

表 1 聚酯的特性

|          | IV<br>(dl/g<br>) | AA 含量<br>(ppm) | CT 含量<br>(重量%) | $\Delta CT_1$ 量<br>(重量%) | 磷含量<br>(ppm) | 微细粉含量<br>(ppm) | 残存 Sb 含量<br>(ppm) |
|----------|------------------|----------------|----------------|--------------------------|--------------|----------------|-------------------|
| PET (1A) | 0.74             | 2.6            | 0.30           | 0.06                     | 55           | 50             | 0(Ge 催化剂)         |
| PET (1B) | 0.74             | 2.9            | 0.31           | 0.13                     | 55           | 65             | 0(Ge 催化剂)         |
| PET (1C) | 0.75             | 2.8            | 0.51           | 0.52                     | 55           | 65             | 0(Ge 催化剂)         |
| PET (1D) | 0.75             | 9.3            | 0.61           | 0.50                     | 0            | 约 500          | 0(Ge 催化剂)         |
| PET (1E) | 0.75             | 2.8            | 0.65           | 0.50                     | 55           | 约 500          | 0(Ge 催化剂)         |
| PET (2A) | 0.74             | 2.7            | 0.30           | 0.04                     | 30           | 50             | 0(Ge 催化剂)         |
| PET (2B) | 0.74             | 2.9            | 0.33           | 0.10                     | 30           | 50             | 0(Ge 催化剂)         |
| PET (2C) | 0.75             | 3.0            | 0.53           | 0.50                     | 34           | 60             | 0(Ge 催化剂)         |
| PET (2D) | 0.75             | 8.0            | 0.60           | 0.50                     | 0            | 约 500          | 0(Ge 催化剂)         |
| PET (2E) | 0.75             | 3.0            | 0.65           | 0.53                     | 50           | 约 500          | 0(Ge 催化剂)         |
| PET (3A) | 0.78             | 3.0            | 0.32           | 未测定                      | 30           | 80             | 180               |
| PET (3B) | 0.78             | 3.2            | 0.32           | 未测定                      | 30           | 80             | 230               |
| PET (3C) | 0.79             | 3.2            | 0.33           | 未测定                      | 30           | 5000           | 160               |

(含间亚二甲苯基的聚酰胺 (Ny-MXD6))

使用的 Ny-MXD6 (1F) ~ (1I)、(2F) ~ (2I)、(3D)、(3E) 的特性示于表 2。

Ny-MXD6 (1F) ~ (1H)、(2F) ~ (2H)、(3D)、(3E) 为通过在耐压缩聚釜中, 在 NaOH 和  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  存在下, 加压下和常压下将间苯二甲胺和己二酸加热缩聚的间歇式方法制备。作为 Ny-MXD6 (1F) ~ (1H)、(2F) ~ (2H) 的钠量, 以次磷酸钠和氢氧化钠的钠原子的合计量计, 使其为磷原子的 3.0 摩尔 ~ 3.5 倍摩尔。通过改变间苯二甲胺和己二酸的使用比率和聚合条件, 使特性发生变化。

Ny-MXD6 (1I) 和 (2I) 也采用与 Ny-MXD6 (1H) 同样的聚合方法制备, 但没有添加含磷原子化合物和钾化合物。

表 2 聚酰胺的特性

|              | Rv   | 磷含量<br>(ppm) | Na 含量<br>(ppm) | CM 含量<br>(重量%) | AEG<br>( $\mu\text{mol/g}$ ) | CEG<br>( $\mu\text{mol/g}$ ) | AEG/CEG |
|--------------|------|--------------|----------------|----------------|------------------------------|------------------------------|---------|
| Ny-MXD6 (1F) | 1.80 | 290          | 650            | 0.48           | 185                          | 35                           | 5.3     |
| Ny-MXD6 (1G) | 1.95 | 55           | 120            | 0.59           | 86                           | 70                           | 1.2     |
| Ny-MXD6 (1H) | 2.20 | 675          | 1500           | 1.50           | 73                           | 70                           | 1.0     |
| Ny-MXD6 (1I) | 2.30 | 0            | 0              | 1.20           | 50                           | 75                           | 0.7     |
| Ny-MXD6 (2F) | 1.85 | 180          | 400            | 0.45           | 156                          | 80                           | 2.0     |
| Ny-MXD6 (2G) | 1.87 | 350          | 780            | 0.56           | 140                          | 98                           | 1.4     |
| Ny-MXD6 (2H) | 2.20 | 750          | 1900           | 1.70           | 80                           | 63                           | 1.3     |
| Ny-MXD6 (2I) | 2.20 | 0            | 0              | 1.60           | 77                           | 65                           | 1.2     |
| Ny-MXD6 (3D) | 1.30 | 210          | 400            | 0.45           | 190                          | 157                          | 1.2     |
| Ny-MXD6 (3E) | 1.80 | 150          | 300            | 0.60           | 155                          | 75                           | 2.1     |

## (实施例 1)

对于 PET (1C) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (1G) 2 重量份, 分别用评价方法 (15) 所述的干燥方法干燥后将它们干混, 使用其并通过名机制作所制 M-150C (DM) 注射成型机在树脂温度 285℃ 下成型预成型体。用 コーポプラスチック社制 LB-01E 拉伸吹塑成型机对该预成型体进行双向拉伸吹塑成型, 得到 2000cc 的非耐热中空成型体。

制备的中空成型体的特性的评价结果示于表 3。

聚酯组合物的钠含量为 2ppm, 注射成型前后的乙醛含量的差 ( $A_t - A_0$ ) 为 8ppm, 中空成型体的 AA 含量为 10ppm, FA 含量为 0.4ppm, 官能试验评价为◎, 透明性为◎, 可以制备透明性和香味保持性非常优异的中空成型体。

## (实施例 2)

相对于 PET (1C) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (1F) 10 重量份, 与实施例 1 同样地成型 2000cc 的中空成型体, 进行评价。

制备的中空成型体的特性的评价结果示于表 3。

聚酯组合物的钠含量为 59ppm, 注射成型前后的乙醛含量的差( $A_t-A_0$ ) 为 6ppm, 中空成型体的 AA 含量为 8ppm, FA 含量为 0.2ppm, 官能试验评价为○, 透明性为◎, 不存在问题。此外, 氧阻隔性也得到改善。

(实施例 3)

相对于 PET (1C) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (1F) 30 重量份, 与实施例 1 同样地成型中空成型体, 进行评价。

制备的中空成型体的特性的评价结果示于表 3。

聚酯组合物的钠含量为 150ppm, 注射成型前后的乙醛含量的差( $A_t-A_0$ ) 为 5ppm, 中空成型体的 AA 含量为 6ppm, FA 含量为 0.1ppm, 官能试验评价为○, 透明性为○, 不存在问题。

(比较例 1)

相对于 PET (1D) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (1I) 10 重量份, 与实施例 1 同样地成型中空成型体, 进行评价。

制备的中空成型体的特性的评价结果示于表 3。

聚酯组合物的钠含量为 0ppm, 注射成型前后的乙醛含量的差( $A_t-A_0$ ) 为 18ppm, 中空成型体的 AA 含量为 22ppm, FA 含量为 4.8ppm, 透明性差, 为× (发现着色未熔融物), 不具有实用性。

(比较例 2)

相对于 PET (1E) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (1H) 30 重量份, 与实施例 1 同样地成型中空成型体, 进行评价。

制备的中空成型体的特性的评价结果示于表 3。

聚酯组合物的钠含量为 346ppm, 注射成型前后的乙醛含量的差( $A_t-A_0$ ) 为 11ppm, 中空成型体的 AA 含量为 15ppm, FA 含量为 4.2ppm, 透明性为× (透明性差), 官能试验评价差, 为××, 不具有实用性。

(比较例 3)

使用 PET (1D) 100 重量份, 与实施例 1 同样地成型中空成型体, 进行评价。

制备的中空成型体的特性的评价结果示于表 3。

(实施例 4)

相对于 PET (1A) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (G) 10 重量份, 采用评

价方法(15)的方法成型中空成型体,此外还进行模具污染评价。

制备的中空成型体的特性和模具污染评价结果示于表4。

聚酯组合物的注射成型前后的乙醛含量的差( $A_t-A_0$ )为5ppm,中空成型体的钠含量为11ppm,中空成型体的AA含量为9ppm, $\Delta$ AA含量为10ppm,FA含量为0.3ppm,环状酯三聚体含量为0.32重量%,环状酯三聚体含量的增加量( $\Delta$ CT<sub>2</sub>量)为0.04重量%,CM含量为530ppm,官能试验评价为○,透明性为○,此外,没有发现模具附着物。

(实施例5)

相对于PET(1B)100重量份,使用Ny-MXD6(1F)20重量份,采用评价方法(15)的方法成型中空成型体,此外还进行模具污染评价。

制备的中空成型体的特性和模具污染评价结果示于表4。

聚酯组合物的注射成型前后的乙醛含量的差( $A_t-A_0$ )为5ppm,中空成型体的钠含量为108ppm,中空成型体的AA含量为7ppm, $\Delta$ AA含量为10ppm,FA含量为0.1ppm,环状酯三聚体含量为0.34重量%,环状酯三聚体含量的增加量( $\Delta$ CT<sub>2</sub>量)为0.09重量%,CM含量为1100ppm,官能试验评价为○,透明性为○,此外,没有发现模具附着物。

(实施例6)

相对于PET(A)100重量份,使用Ny-MXD6(1F)30重量份,采用评价方法(15)的方法成型中空成型体,此外还进行模具污染评价。

制备的中空成型体的特性和模具污染评价结果示于表4。

聚酯组合物的注射成型前后的乙醛含量的差( $A_t-A_0$ )为4ppm,中空成型体的钠含量为150ppm,中空成型体的AA含量为5ppm, $\Delta$ AA含量为8ppm,FA含量为0.1ppm,环状酯三聚体含量为0.31重量%,环状酯三聚体含量的增加量( $\Delta$ CT<sub>2</sub>量)为0.05重量%,CM含量为1400ppm,官能试验评价为○,透明性为○,此外,没有发现模具附着物。

(比较例4)

相对于PET(1D)100重量份,使用Ny-MXD6(1I)0.05重量份,采用评价方法(15)的方法成型中空成型体,此外还进行模具污染评价。

制备的中空成型体的特性和模具污染评价结果示于表4。

聚酯组合物的注射成型前后的乙醛含量的差( $A_t-A_0$ )为27ppm,中空

成型体的磷含量为 0ppm，中空成型体的 AA 含量为 41ppm， $\Delta$ AA 含量为 35ppm，FA 含量为 5.4ppm，环状酯三聚体含量为 0.66 重量%，环状酯三聚体含量的增加量（ $\Delta$ CT<sub>2</sub>量）为 0.50 重量%，官能试验评价为××，透明性差，为×，此外，模具污染严重。

（比较例 5）

相对于 PET（1E）100 重量份，使用 Ny-MXD6（1H）30 重量份，采用评价方法（15）的方法成型中空成型体，此外还进行模具污染评价。

制备的中空成型体的特性和模具污染评价结果示于表 4。

聚酯组合物的注射成型前后的乙醛含量的差（ $A_t - A_0$ ）为 7ppm，中空成型体的钠含量为 346ppm，中空成型体的 AA 含量为 13ppm， $\Delta$ AA 含量为 18ppm，FA 含量为 4.3ppm，环状酯三聚体含量为 0.71 重量%，环状酯三聚体含量的增加量（ $\Delta$ CT<sub>2</sub>量）为 0.52 重量%，CM 含量为 3800ppm，官能试验评价为××，透明性差，为×，此外，模具污染严重。

表 3 聚酯组合物和中空成型体的特性

|       | PET<br>(重量份) |     | NY-MXD6<br>(重量份) |    | 聚酯组合物          |                                         | 中空成型体          |                |         |          |                              |
|-------|--------------|-----|------------------|----|----------------|-----------------------------------------|----------------|----------------|---------|----------|------------------------------|
|       |              |     |                  |    | Na 含量<br>(ppm) | A <sub>t</sub> -A <sub>0</sub><br>(ppm) | AA 含量<br>(ppm) | FA 含量<br>(ppm) | 透明<br>性 | 官能<br>试验 | 氧透过量<br>(cc/容器 1 个·24hr·atm) |
| 实施例 1 | (1C)         | 100 | (1G)             | 2  | 2              | 8                                       | 10             | 0.2            | ◎       | ◎        | —                            |
| 实施例 2 | (1C)         | 100 | (1F)             | 10 | 59             | 6                                       | 8              | 0.4            | ○       | ◎        | 0.30                         |
| 实施例 3 | (1C)         | 100 | (1F)             | 30 | 150            | 5                                       | 6              | 0.1            | ○       | ○        | 0.20                         |
| 比较例 1 | (1D)         | 100 | (1I)             | 10 | 0              | 18                                      | 22             | 4.8            | ×       | ○        | 0.30                         |
| 比较例 2 | (1E)         | 100 | (1H)             | 30 | 346            | 11                                      | 15             | 4.2            | ×       | ×        | 0.17                         |
| 比较例 3 | (1D)         | 100 | —                | —  | 0              | 32                                      | 47             | 6.5            | ◎       | ×        | 0.58                         |



表 4 中空成型体的特性

|          | PET<br>(重量份) |     | NY-MXD6<br>(重量份) |      | 中空成型体          |                |              |                |                    |                           |                |       |          | 模具<br>污 染 |                                    |
|----------|--------------|-----|------------------|------|----------------|----------------|--------------|----------------|--------------------|---------------------------|----------------|-------|----------|-----------|------------------------------------|
|          | (1A)         | 100 | (1G)             | 10   | Na 含量<br>(ppm) | AA 含量<br>(ppm) | △AA<br>(ppm) | FA 含量<br>(ppm) | CT 含量<br>(重量<br>%) | △CT <sub>2</sub><br>(重量%) | CM 含量<br>(ppm) | 透 明 性 | 官能<br>试验 |           | 氧透过量<br>(cc/容器1<br>个<br>·24hr·atm) |
| 实施例<br>4 | (1A)         | 100 | (1G)             | 10   | 11             | 9              | 10           | 0.3            | 0.32               | 0.04                      | 530            | ○     | ○        | 0.31      | ◎                                  |
| 实施例<br>5 | (1B)         | 100 | (1F)             | 20   | 108            | 7              | 10           | 0.1            | 0.34               | 0.09                      | 1100           | ○     | ○        | 0.20      | ◎                                  |
| 实施例<br>6 | (1A)         | 100 | (1F)             | 30   | 150            | 5              | 8            | 0.1            | 0.31               | 0.05                      | 1400           | ○     | ○        | 0.17      | ◎                                  |
| 比较例<br>4 | (1D)         | 100 | (1I)             | 0.05 | 0              | 41             | 35           | 5.4            | 0.66               | 0.50                      | 10             | ×     | ×        | 0.57      | ×                                  |
| 比较例<br>5 | (1E)         | 100 | (1H)             | 30   | 346            | 13             | 18           | 4.3            | 0.71               | 0.52                      | 3800           | ×     | ×        | 0.17      | ×                                  |

CT=环状酯三聚体 CM=环状酰胺一聚体

### （实施例 7）

对于 PET (2C) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (2F) 2 重量份, 分别用评价方法 (15) 所述的干燥方法干燥后将它们干混, 使用其并通过名机制作所制 M-150C (DM) 注射成型机在树脂温度 285℃ 下成型预成型体。用コーポプラスト社制 LB-01E 拉伸吹塑成型机对该预成型体进行双向拉伸吹塑成型, 得到 2000cc 的非耐热中空成型体。

制备的中空成型体的特性的评价结果示于表 5。

聚酯组合物的磷含量为 36ppm, 注射成型前后的乙醛含量的差 ( $A_t - A_0$ ) 为 9ppm, 中空成型体的 AA 含量为 10ppm, FA 含量为 0.4ppm, 官能试验评价为◎, 透明性为◎, 可以制备透明性和香味保持性非常优异的中空成型体。

### （实施例 8）

对于 PET (2C) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (2F) 10 重量份, 与实施例 7 同样地成型 2000cc 的中空成型体, 进行评价。

制备的中空成型体的特性的评价结果示于表 5。

聚酯组合物的磷含量为 47ppm, 注射成型前后的乙醛含量的差 ( $A_t - A_0$ ) 为 6ppm, 中空成型体的 AA 含量为 9ppm, FA 含量为 0.1ppm, 官能试验评价为○, 透明性为◎, 不存在问题。而且氧阻隔性也得到改善。

### （实施例 9）

对于 PET (2C) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (2G) 30 重量份, 与实施例 1 同样地成型中空成型体, 进行评价。

制备的中空成型体的特性的评价结果示于表 5。

聚酯组合物的磷含量为 107ppm, 注射成型前后的乙醛含量的差 ( $A_t - A_0$ ) 为 5ppm, 中空成型体的 AA 含量为 6ppm, FA 含量为 0.1ppm, 官能试验评价为○, 透明性为○, 不存在问题。

### （比较例 6）

对于 PET (2D) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (2I) 10 重量份, 与实施例 7 同样地成型中空成型体, 进行评价。

制备的中空成型体的特性的评价结果示于表 5。

聚酯组合物的磷含量为 0ppm, 注射成型前后的乙醛含量的差 ( $A_t - A_0$ )

为 23ppm, 中空成型体的 AA 含量为 29ppm, FA 含量为 4.8ppm, 透明性为 × (透明性差并且发现着色未熔融物), 官能试验评价差, 为 △, 不具有实用性。

(比较例 7)

对于 PET (2E) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (2H) 30 重量份, 与实施例 7 同样地成型中空成型体, 进行评价。

制备的中空成型体的特性的评价结果示于表 5。

聚酯组合物的磷含量为 211ppm, 注射成型前后的乙醛含量的差 ( $A_t - A_0$ ) 为 12ppm, 中空成型体的 AA 含量为 15ppm, FA 含量为 4.1ppm, 透明性为 × (透明性差), 官能试验评价差, 为 × ×, 不具有实用性。

(比较例 8)

使用 PET (2D) 100 重量份, 与实施例 7 同样地成型中空成型体, 进行评价。

制备的中空成型体的特性的评价结果示于表 5。

(实施例 10)

相对于 PET (2A) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (2F) 10 重量份, 采用评价方法 (15) 的方法成型中空成型体, 此外还进行模具污染评价。

制备的中空成型体的特性和模具污染评价结果示于表 6。

聚酯组合物的注射成型前后的乙醛含量的差 ( $A_t - A_0$ ) 为 5ppm, 中空成型体的磷含量为 44ppm, 中空成型体的 AA 含量为 8ppm,  $\Delta$ AA 含量为 11ppm, FA 含量为 0.2ppm, 环状酯三聚体含量为 0.32 重量%, 环状酯三聚体含量的增加量 ( $\Delta CT_2$  量) 为 0.05 重量%, CM 含量为 510ppm, 官能试验评价为 ○, 透明性为 ○, 此外, 没有发现模具附着物。

(实施例 11)

相对于 PET (2B) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (2G) 20 重量份, 采用评价方法 (15) 的方法成型中空成型体, 此外还进行模具污染评价。

制备的中空成型体的特性和模具污染评价结果示于表 6。

聚酯组合物的注射成型前后的乙醛含量的差 ( $A_t - A_0$ ) 为 5ppm, 中空成型体的磷含量为 83ppm, 中空成型体的 AA 含量为 8ppm,  $\Delta$ AA 含量为 11ppm, FA 含量为 0.1ppm, 环状酯三聚体含量为 0.37 重量%, 环状酯三聚

体含量的增加量 ( $\Delta CT_2$  量) 为 0.10 重量%, CM 含量为 1000ppm, 官能试验评价为○, 透明性为○, 此外, 没有发现模具附着物。

(实施例 12)

相对于 PET (2A) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (2G) 30 重量份, 采用评价方法 (15) 的方法成型中空成型体, 此外还进行模具污染评价。

制备的中空成型体的特性和模具污染评价结果示于表 6。

聚酯组合物的注射成型前后的乙醛含量的差 ( $A_t - A_0$ ) 为 4ppm, 中空成型体的磷含量为 104ppm, 中空成型体的 AA 含量为 6ppm,  $\Delta AA$  含量为 9ppm, FA 含量为 0.1ppm, 环状酯三聚体含量为 0.32 重量%, 环状酯三聚体含量的增加量 ( $\Delta CT_2$  量) 为 0.05 重量%, CM 含量为 1300ppm, 官能试验评价为○, 透明性为○, 此外, 没有发现模具附着物。

(比较例 9)

相对于 PET (2D) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (2I) 0.05 重量份, 采用评价方法 (15) 的方法成型中空成型体, 此外还进行模具污染评价。

制备的中空成型体的特性和模具污染评价结果示于表 6。

聚酯组合物的注射成型前后的乙醛含量的差 ( $A_t - A_0$ ) 为 25ppm, 中空成型体的磷含量为 0ppm, 中空成型体的 AA 含量为 40ppm,  $\Delta AA$  含量为 35ppm, FA 含量为 6.5ppm, 环状酯三聚体含量为 0.65 重量%, 环状酯三聚体含量的增加量 ( $\Delta CT_2$  量) 为 0.51 重量%, 官能试验评价为×, 透明性差, 为× (透明性差并且发现着色未熔融物), 此外, 模具污染也很严重。

(比较例 10)

相对于 PET (2E) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (2H) 30 重量份, 采用评价方法 (15) 的方法成型中空成型体, 此外还进行模具污染评价。制备的中空成型体的特性和模具污染评价结果示于表 6。

聚酯组合物的注射成型前后的乙醛含量的差 ( $A_t - A_0$ ) 为 7ppm, 中空成型体的磷含量为 211ppm, 中空成型体的 AA 含量为 13ppm,  $\Delta AA$  含量为 17ppm, FA 含量为 4.2ppm, 环状酯三聚体含量为 0.70 重量%, 环状酯三聚体含量的增加量 ( $\Delta CT_2$  量) 为 0.54 重量%, CM 含量为 4000ppm, 官能试验评价为××, 透明性差, 为× (透明性差), 此外, 而且模具污染也很严重。

表 5 聚酯组合物和中空成型体的特性

|       | PET<br>(重量份) | NY-MXD6<br>(重量份) | 聚酯组合物        |                                         | 中空成型体          |                |         |          |                              |      |
|-------|--------------|------------------|--------------|-----------------------------------------|----------------|----------------|---------|----------|------------------------------|------|
|       |              |                  | 磷含量<br>(ppm) | A <sub>c</sub> -A <sub>0</sub><br>(ppm) | AA 含量<br>(ppm) | FA 含量<br>(ppm) | 透明<br>性 | 官能<br>试验 | 氧透过量<br>(cc/容器 1 个·24hr·atm) |      |
| 实施例 7 | (2C)         | 100              | (2F)         | 2                                       | 36             | 9              | 10      | 0.4      | ◎                            | —    |
| 实施例 8 | (2C)         | 100              | (2F)         | 10                                      | 47             | 6              | 9       | 0.1      | ○                            | 0.30 |
| 实施例 9 | (2C)         | 100              | (2G)         | 30                                      | 107            | 5              | 6       | 0.1      | ○                            | 0.20 |
| 比较例 6 | (2D)         | 100              | (2I)         | 10                                      | 0              | 23             | 29      | 4.8      | ×                            | 0.30 |
| 比较例 7 | (2E)         | 100              | (2H)         | 30                                      | 211            | 12             | 15      | 4.1      | ×                            | 0.17 |
| 比较例 8 | (2D)         | 100              | —            | —                                       | 0              | 31             | 45      | 6.2      | ◎                            | 0.58 |

表 6 中空成型体的特性

|           | PET<br>(重量份) |      | NY-MXD6<br>(重量份) |      | 中空成型体        |                |                     |                |                    |                           |                |       |          |                                     |         |
|-----------|--------------|------|------------------|------|--------------|----------------|---------------------|----------------|--------------------|---------------------------|----------------|-------|----------|-------------------------------------|---------|
|           | (2A)         | (2B) | (2F)             | (2G) | 磷含量<br>(ppm) | AA 含量<br>(ppm) | △AA 含<br>量<br>(ppm) | FA 含量<br>(ppm) | CT 含量<br>(重量<br>%) | △CT <sub>2</sub><br>(重量%) | CM 含量<br>(ppm) | 透 明 性 | 官能<br>试验 | 氧透过量<br>(cc/容器 1<br>个<br>·24hr·atm) | 模 具 污 染 |
| 实施例<br>10 |              | 100  | 10               | (2F) | 44           | 8              | 11                  | 0.2            | 0.32               | 0.05                      | 510            | ○     | ○        | 0.31                                | ◎       |
| 实施例<br>11 |              | 100  | 20               | (2G) | 83           | 8              | 11                  | 0.1            | 0.37               | 0.10                      | 1000           | ○     | ○        | 0.20                                | ○       |
| 实施例<br>12 |              | 100  | 30               | (2G) | 104          | 6              | 9                   | 0.1            | 0.32               | 0.05                      | 1300           | ○     | ○        | 0.17                                | ◎       |
| 比较例<br>9  |              | 100  | 0.05             | (2I) | 0            | 40             | 35                  | 6.5            | 0.65               | 0.51                      | 10             | ×     | ×        | 0.57                                | ×       |
| 比较例<br>10 |              | 100  | 30               | (2H) | 211          | 13             | 17                  | 4.2            | 0.70               | 0.54                      | 4000           | ×     | ×        | 0.17                                | ×       |

CT=环状酯三聚体 CM=环状酰胺一聚体

### （实施例 13）

相对于 PET（3A）100 重量份，使用 Ny-MXD6（3E）0.5 重量份，采用评价方法（15）的方法成型成型板、中空成型体，进行评价。

制备的成型板和中空成型体的特性和评价结果示于表 7。

注射成型制备的成型板的色调、雾度均良好。此外，中空成型的 AA 含量为 7ppm，FA 含量为 0.1ppm，官能试验评价为 0.7，外观在实用的范围内，为透明。

### （实施例 14）

相对于 PET（3A）100 重量份，使用 Ny-MXD6（3E）3.0 重量份，采用评价方法（15）的方法成型成型板、中空成型体，进行评价。

制备的成型板和中空成型体的特性和评价结果示于表 7。

注射成型制备的成型板的色调、雾度均良好。此外，中空成型的 AA 含量为 6ppm，FA 含量为 0.08ppm，官能试验评价为 0.6，外观在实用的范围内，为透明。

### （实施例 15）

相对于 PET（3A）100 重量份，使用 Ny-MXD6（3D）3.0 重量份，采用评价方法（15）的方法成型成型板、中空成型体，进行评价。制备的成型板和中空成型体的特性和评价结果示于表 7。

注射成型制备的成型板的色调、雾度均良好。此外，中空成型的 AA 含量为 7ppm，FA 含量为 0.07ppm，官能试验评价为 0.6，外观在实用的范围内，为透明。

### （实施例 16）

相对于 PET（3A）100 重量份，使用 Ny-MXD6（3E）20.0 重量份，采用评价方法（15）的方法成型成型板、中空成型体，进行评价。制备的成型板和中空成型体的特性和评价结果示于表 7。

注射成型制备的成型板的色调、雾度均良好。此外，中空成型的 AA 含量为 6ppm，FA 含量为 0.05ppm，官能试验评价为 0.7，外观在实用的范围内，为透明。

### （比较例 11）

相对于 PET（3B）100 重量份，使用 Ny-MXD6（3E）3.0 重量份，采用

评价方法 (15) 的方法成型成型板、中空成型体, 进行评价。

制备的成型板和中空成型体的特性和评价结果示于表 7。

注射成型制备的成型板的 Color-L 值低, 为黑色。此外, 中空成型的 AA 含量为 9ppm, FA 含量为 0.5ppm, 官能试验评价良好, 为 0.8, 透明性差。

(比较例 12)

相对于 PET (3C) 100 重量份, 使用 Ny-MXD6 (3E) 20.0 重量份, 采用评价方法 (15) 的方法成型成型板、中空成型体, 进行评价。

制备的成型板和中空成型体的特性和评价结果示于表 7。

注射成型制备的成型板的色调好, 但雾度高。此外, 中空成型的 AA 含量为 10ppm, FA 含量为 0.3ppm, 官能试验评价良好, 为 0.8, 透明性差。

表 7

|           | 项目                                   | 实施例<br>13 | 实施例<br>14 | 实施例<br>15 | 实施例<br>16 | 比较例<br>11 | 比较例<br>12 |
|-----------|--------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 聚酯组<br>合物 | PET (3A) (重量份)                       | 100       | 100       | 100       | 100       |           |           |
|           | PET (3B) (重量份)                       |           |           |           |           | 100       |           |
|           | PET (3C) (重量份)                       |           |           |           |           |           | 100       |
|           | Ny-MXD6 (3D) (重量份)                   |           |           | 3.0       |           |           |           |
|           | Ny-MXD (3E) (重量份)                    | 0.5       | 3.0       |           | 20.0      | 3.0       | 20.0      |
| 成型板       | 雾度 (%、2mm)                           | 0.6       | 1.0       | 0.8       | 15.0      | 22.4      | 32.1      |
|           | 色调 (Color-L 值) (2mm)                 | 89.1      | 88.5      | 88.7      | 86.4      | 78.9      | 87.7      |
|           | A <sub>t</sub> -A <sub>0</sub> (ppm) | 5         | 4         | 4         | 3         | 7         | 6         |
| 中空成<br>型体 | AA 含量 (ppm)                          | 7         | 6         | 7         | 6         | 9         | 10        |
|           | FA 含量 (ppm)                          | 0.1       | 0.08      | 0.07      | 0.05      | 0.5       | 0.3       |
|           | 透明性                                  | ○         | ○         | ○         | ○         | ×         | ×         |
|           | 官能试验                                 | 0.7       | 0.6       | 0.6       | 0.7       | 0.8       | 0.8       |
|           | 氧透过率 (cc/个<br>·24hr·atm)             | —         | —         | —         | 0.20      | —         | —         |



### （实施例 17）

相对于 PET (4a) 100 重量份，使用 Ny-MXD6 (4b) 1.0 重量份、2-氨基苯甲酰胺（东京化成工业（株）制试剂）0.03 重量份，采用评价方法（15）的方法成型中空成型体，测定该成型体的 CM 含量、CT 含量、AA 含量。此外还进行模具污染评价。

制备的中空成型体的特性和模具污染评价结果示于表 8。

PET (4a) 是在连续熔融缩聚-固相聚合装置中聚合后，在离子交换水中、约 90℃下进行 3 小时热水处理而得到的，Ge 残存量 40ppm、磷残存量 35ppm、IV0.74dl/g、AA 含量 2.4ppm、CT 含量 0.31 重量%、 $\Delta CT_1$ 0.04 重量%。此外，Ny-MXD6 (4b) 为 Rv1.8、CM 含量 2.3 重量%。

### （实施例 18~20、比较例 13、14）

以表 8 所示的比例，与实施例 1 同样地制作中空成型体，进行评价。结果示于表 8。1, 8-二氨基萘二甲酸酯使用东京化成工业（株）制的试剂。

表 8

|           |                               | 实施例<br>17 | 实施例<br>18 | 实施例<br>19 | 实施例<br>20 | 比较例<br>13 | 比较例<br>14 |
|-----------|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 聚酯组<br>合物 | PET (4a) (重量份)                | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       | 100       |
|           | Ny-MXD6 (4c) (重量份)            | 1.0       | 0.5       | 0.5       | 10.0      |           |           |
|           | 2-氨基苯甲酰胺 (重量份)                | 0.03      |           | 0.05      | 0.05      | 1.2       |           |
|           | 1, 8-二氨基萘二甲酸酯 (重量份)           |           | 0.10      |           |           |           |           |
| 成型板       | 雾度 (%、5mm)                    | 7.4       | 5.8       | 5.1       | 15.2      | 22.0      | 1.5       |
| 中空成<br>型体 | AA 含量 (ppm)                   | 7         | 8         | 8         | 7         | 10        | 28        |
|           | FA 含量 (ppm)                   | 0.2       | 0.1       | 0.1       | 0.1       | 4.2       | 6.7       |
|           | CT 含量 (重量%)                   | 0.35      | 0.37      | 0.38      | 0.36      | 0.35      | 0.37      |
|           | CM 合计含量 (重量%)                 | 0.02      | 0.01      | 0.01      | 0.23      | —         | —         |
|           | 模具污染                          | ○         | ○         | ○         | ○         | △         | ○         |
|           | 透明性                           | ○         | ○         | ○         | ○         | ×         | ○         |
|           | 黄变度                           | ○         | ○         | ○         | ○         | ×         | ○         |
|           | 官能试验                          | 0.7       | 0.7       | 0.6       | 0.7       | 2.6       | 2.5       |
|           | 氧透过量 (cc/容器 1 个<br>·24hr·atm) | —         | —         | —         | 0.20      | —         | —         |

根据本发明的聚酯组合物,可以制备透明性、热稳定性和香味保持性、或透明性、热稳定性、香味保持性和气体阻隔性优异的聚酯组合物,而且如上所述,本发明的聚酯组合物非常适于用作清凉饮料等饮料用包装材料。

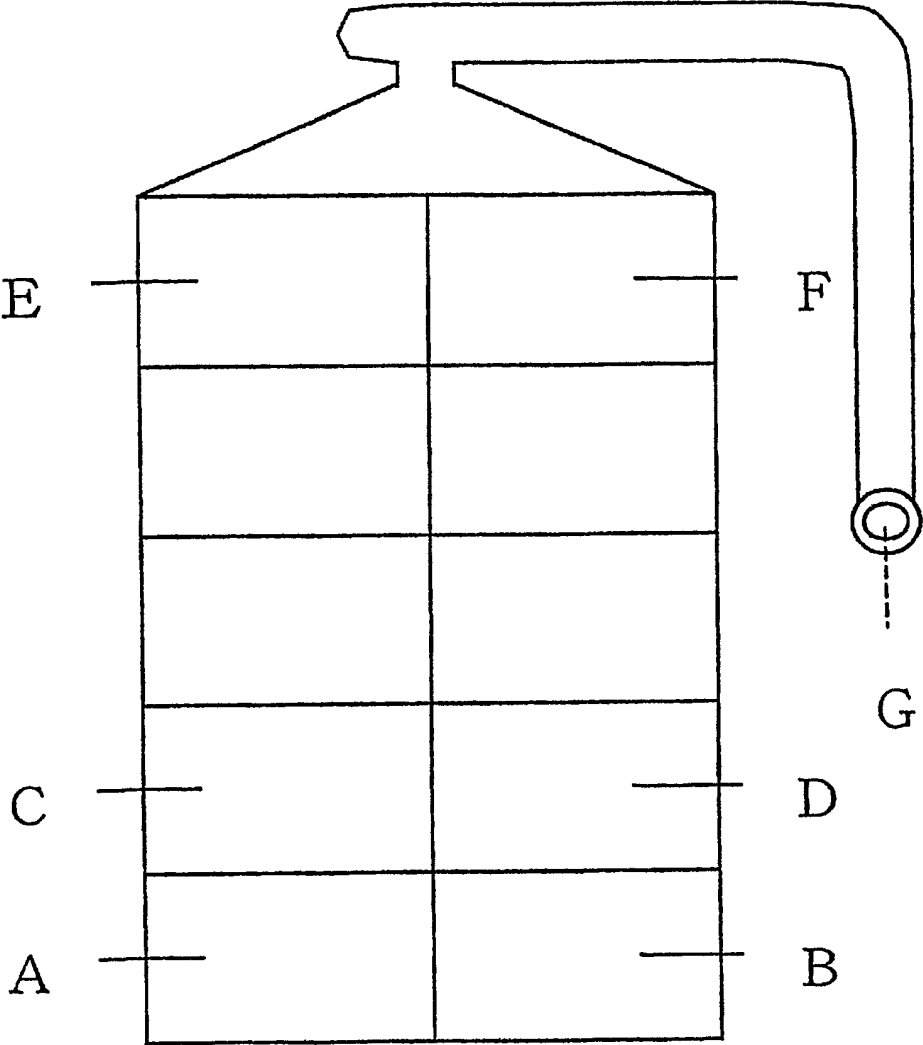


图 1

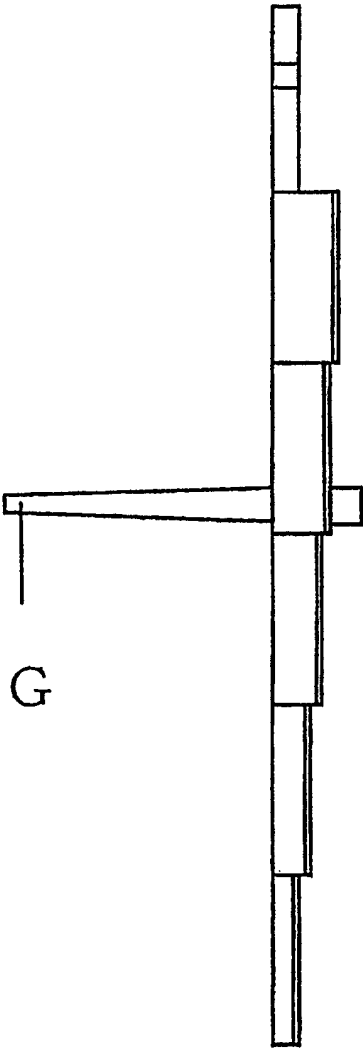


图 2