

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4138890号
(P4138890)

(45) 発行日 平成20年8月27日 (2008. 8. 27)

(24) 登録日 平成20年6月13日 (2008. 6. 13)

(51) Int. Cl.

F I

B 2 9 C	31/00	(2006. 01)	B 2 9 C	31/00
C 0 8 J	11/04	(2006. 01)	C 0 8 J	11/04
B 2 9 B	17/00	(2006. 01)	B 2 9 B	17/00
C 0 8 G	63/88	(2006. 01)	C 0 8 G	63/88
C 0 8 L	67/02	(2006. 01)	C 0 8 L	67:02

請求項の数 20 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-540796
 (86) (22) 出願日 平成10年3月19日 (1998. 3. 19)
 (65) 公表番号 特表2001-517164 (P2001-517164A)
 (43) 公表日 平成13年10月2日 (2001. 10. 2)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1998/005402
 (87) 国際公開番号 W01998/041375
 (87) 国際公開日 平成10年9月24日 (1998. 9. 24)
 審査請求日 平成17年3月18日 (2005. 3. 18)
 (31) 優先権主張番号 60/041, 056
 (32) 優先日 平成9年3月20日 (1997. 3. 20)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 08/957, 542
 (32) 優先日 平成9年10月24日 (1997. 10. 24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者

イーストマン ケミカル カンパニー
 アメリカ合衆国, テネシー 37660,
 キングSPORT, ノース イーストマン
 ロード 100

(74) 代理人

弁理士 石田 敬

(74) 代理人

弁理士 鶴田 準一

(74) 代理人

弁理士 竹内 浩二

(74) 代理人

弁理士 西山 雅也

(74) 代理人

弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 連続溶融プレフォームプロセスにおいてスクラップを循環してポリエステル物品を連続的に製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 反応器中において溶融ポリエステルホモポリマー又はコポリマーの流れを生ずるのに十分な条件下にポリエステルホモポリマー又はコポリマー前駆体を反応せしめ、
 (b) 溶融ポリエステルの流れを少なくとも一つの成型装置に流し、そして成型装置へ入る前にポリエステルの流れを固化せしめることなく、それから固体成型物品及びポリエステルスクラップを生成せしめ、
 (c) 固体成型物品からポリエステルスクラップを分離し、そして
 (d) ポリエステルスクラップを溶融ポリエステルの前駆体の流れに加えることによって工程 (a) に循環せしめる
 ことを含んでなる造形成型ポリエステル物品の連続製造方法。

【請求項 2】

前記ポリエステル物品の連続製造方法の工程 (c) において分離されたポリエステルスクラップを工程 (a) に加えて工程 (b) にも循環する請求の範囲第 1 項に記載の方法。

【請求項 3】

前記ポリエステル物品の連続製造方法の工程 (c) において分離されたポリエステルスクラップを工程 (a) に加えて工程 (a) と工程 (b) の間にも追加的に循環する請求の範囲第 1 項に記載の方法。

【請求項 4】

工程 (a) の反応が (i) エステル化又はエステル交換反応、それに続く (ii) 重縮合の

工程を含んでなり、そして前記循環をエステル化又はエステル交換反応の間に実施する請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項5】

工程(a)の反応が(i)エステル化又はエステル交換反応、それに続く(ii)重縮合の工程を含んでなり、そして前記循環を重縮合の間に実施する請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項6】

工程(a)の反応が(i)エステル化又はエステル交換反応、それに続く(ii)重縮合の工程を含んでなり、そして前記循環を工程(i)及び(ii)の両方に実施する請求の範囲第1項に記載の方法。

10

【請求項7】

工程(a)の反応が(i)エステル化又はエステル交換反応、それに続く(ii)重縮合の工程を含んでなり、そして前記循環を工程(i)と(ii)との間で実施する請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項8】

工程(a)が熔融ポリエステルの流れを成型装置に流す前に熔融ポリエステルホモポリマー又はコポリマーの流れを濾過、混合及び脱蔵する工程の一つ又はそれ以上の工程を更に含み、そして前記循環を濾過、混合及び/又は脱蔵の前、中及び/又は後に実施する請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項9】

20

工程(b)を複数個の成型装置で実施する請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項10】

ポリエステルがホモポリマーである請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項11】

ポリエステルがコポリマーを含むポリエステルである請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項12】

ポリエステルがポリエチレンテレフタレートホモポリマーである請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項13】

工程(a)からのポリエステルホモポリマー又はコポリマーがオルトクロロフェノール中
25 で測定して0.4~1.0dl/gの範囲の極限粘度を有する請求の範囲第1項に記載の方法。

30

【請求項14】

ポリエステルが着色剤、酸化防止剤、アセトアルデヒド低減剤、安定化剤、衝撃性改良剤、重合触媒失活剤、静電防止剤、循環剤、核形成剤、溶媒、フィラー、可塑剤及び熔融強度増強剤からなる群から選ばれた一又はそれ以上の成分を更に含む請求の範囲第1項に記載の方法。

【請求項15】

前記循環ポリエステルスクラップを、工程(a)で生成するポリエステルと、本プロセスから生ずるポリエステルの全重量当り1~60重量%の量でブレンドする請求の範囲第1項
に記載の方法。

40

【請求項16】

前記循環ポリエステルスクラップを、工程(a)で生成するポリエステルと、本プロセスから生ずるポリエステルの全重量当り1~25重量%の量でブレンドする請求の範囲第1項
に記載の方法。

【請求項17】

前記循環ポリエステルスクラップを、工程(a)で生成するポリエステルと、本プロセスから生ずるポリエステルの全重量当り1~10重量%の量でブレンドする請求の範囲第1項
に記載の方法。

【請求項18】

50

工程 (a) ~ (c) によって予め製造されたものでない追加のポリエステルを工程 (a) に循環する工程を更に含む請求の範囲第 1 項に記載の方法。

【請求項 19】

ポリエステルホモポリマー又はコポリマーの前駆体を複数の反応器で溶融ポリエステルホモポリマー又はコポリマーの複数の流れを製造するのに十分な条件下で反応せしめ、そして溶融ポリエステルホモポリマー又はコポリマーの複数の流れを少なくとも一つの成型装置に流す請求の範囲第 1 項に記載の方法。

【請求項 20】

(a) 反応器中において溶融ポリエステルホモポリマー又はコポリマーの流れを生ずるのに十分な条件下にポリエステルホモポリマー又はコポリマー前駆体を反応せしめ、

10

(b) 溶融ポリエステルの流れを少なくとも一つの成型装置に流し、そして成型装置へ入る前にポリエステルの固化せしめることなく、それから固体成型物品及びポリエステルスクラップを生成せしめ、

(c) 固体成型物品からポリエステルスクラップを分離し、そして

(d) ポリエステルスクラップをポリエステルホモポリマー又はコポリマーの前駆体に加えることによって工程 (a) に循環せしめる

ことを含んでなる造形成型ポリエステルの連続製造方法。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

発明の分野

20

本発明は、循環工程を含む、連続溶融成型プロセスにおいてポリエステル物品を製造する方法に関する。ポリエステル溶融組成物はポリエステル前駆体から製造され、成型前に溶融物を固化させることなく単一の一体プロセスにおいて有用な成型物品に直接成型又は成形する。成型工程からの循環スクラップポリエステルは製造方法の種々の位置でポリマー溶融流中に添加する。

従来技術の説明

ポリエステルは広範囲の用途に有用であり、その多くは受け入れられる性質を達成するために高分子量のポリエステルの要求する。この点について、ポリエステルは食品及び飲料容器のような成型物品の製造に有用であることが知られている。高分子量ポリエステル物品を製造する一般的な方法は前駆体ポリエステルの中程度の分子量への溶融相製造を含み、そしてこれに続いて非品質ポリマーのペレット化、結晶化及び固相重縮合して分子量を所望のレベルまで上昇させ、そしてポリエステルの再溶融し、成型して所望の物品を形成する。

30

ポリエステル成型プロセスは多くのスクラップを生じ、スクラップは一般に再使用してコストを下けている。汎用的にはスクラップは成型プロセスに再循環することができるが、乾燥を必要とし、高分子量ポリエステルが溶融される時間が長くなることによってポリマーの分解の増大を伴う。或いは、このスクラップはペレット、繊維又はフィルムを製造するポリエステル製造プラントに移送して供給することができる。ポリエステル前駆体出発物質から出発して、ポリエステルの溶融し、成型し、そしてスクラップポリエステルの循環して、ポリエステル廃棄物をほとんど生じないか、全く生じないで、成形品を連続的に製造する一体方法は従来知られていない。

40

従来技術はボトルプレフォーム（予備成形物）のような造形物品の連続溶融相製造方法を記載しているが、成型工程において発生する廃ポリエステルのポリエステルポリマー生成工程に戻すことについては触れていない。樹脂製造中にポリエステルスクラップを溶融相ポリエステル反応器に供給する方法は知られている。しかしながら、これらは成型品と一体的に製造する方法に関するものではない。例えば米国特許第3703488号はスクラップを押出機においてポリエステルモノマーと混合し、そして次に反応器へのポンプ輸送が可能な重合度20~30にブレークダウンさせる方法を記載している。米国特許第4138374号ではスクラップを最終溶融重合反応器の出口の直前に供給している。ドイツ特許DE19503053号及びDE19505680号は連続溶融成型（melt-to-mold）プロセスを記載しているが、これらも

50

循環スクラップポリエステルをポリマー成型工程に組み入れることについては触れていない。

造形物品をポリエステル前駆体から出発して連続的プロセスにおいて製造する方法であって、成型工程からの循環スクラップポリエステルをポリエステル生成又は成型工程中に添加する方法が提供できることをここに予想外にも見出したのである。その結果として、100%に近づく高収率並びにそれに伴う製造コストの減少及び廃棄処分の減少を達する方法が得られる。水熱分解(hydrolytic dogradation)を防止するために通常必要とされる、スクラップの循環前のプレフォームの乾燥を必要としない。ポリマーを重合プロセスに供給する際に生ずる水熱分解は、ポリマーが更なる重縮合を受けるので、効果がほとんどない。スクラップは高分子量での溶融状態において更に時間を費す必要はない。これは、ポリマーの分解を減らし、色を改良し、アセトアルデヒドの生成を減ずる。またスクラップを別のポリエステル製造方法に移送する必要がある。

10

発明の要約

本発明は(a)反応器中において溶融ポリエステルホモポリマー又はコポリマーの流れを生ずるのに十分な条件下にポリエステル

ホモポリマー又はコポリマー前駆体を反応せしめ、

(b)溶融ポリエステルの流れを少なくとも一つの成型装置に流し、そして成型装置へ入る前にポリエステルを固化せしめることなく、それから固体成型物品及びポリエステルスクラップを生成せしめ、

(c)固体成型物品からポリエステルスクラップを分離し、そして

(d)ポリエステルスクラップを溶融ポリエステルの前駆体の流れに加えることによって工程(a)に循環せしめる

20

ことを含んでなる造形成型ポリエステル物品の連続製造方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

図1は本発明に従ったポリエステル物品の連続製造方法のプロセスシーケンスの概略図を示す。

好ましい態様の詳細な説明

本発明方法は少なくとも一種のジカルボン酸を少なくとも一種のグリコールとのエステル化によるポリエステル生成の公知の最初の工程、それに続く重縮合による高分子量ポリエステルの生成工程、そして引き続くポリエステルの造形部品への生成工程を含む。ポリエステルポリマーは溶融相でモノマーから製造し、そして成型機に入る前にポリエステルを固化させることなく、少なくとも一つの成型機又は他の造形機に直接供給する。成型操作からのスクラップポリエステルは次にプロセスの重合部分に循環して戻される。

30

スクラップポリエステルは成型物品から除かれた(trimmed)ポリエステル、不完全な品質の故に除かれた物品、及び前記工程(a)~(c)に従って前に生成したものではない循環された後の消費者のスクラップを含む。スクラップは溶融相プロセス工程における任意の反応器、例えばジカルボン酸又はそれらのジアルキルエステルのエステル化又はエステル交換の起る工程、又は重縮合の起る工程における反応器に添加することができる。或いは、スクラップは反応器及び/又は成型操作の間にオリゴマー又はポリマーを運ぶプロセスラインに添加することもできる。スクラップは反応器に固体として添加することもでき、或いは反応器に供給する前にそれ自体溶融して添加することもできる。スクラップは粉碎して固体の取扱いを容易にするのが好ましい。スクラップはそれをグリコール、アルコール若しくは水(解重合)と反応させて反応器への輸送前にその分子量を減じて添加することもできる。

40

本発明の実施に際し、ポリエステル組成物は、二塩基酸、例えばジカルボン酸又はその低級アルキルジエステルを、グリコールと縮合させることによって製造することができる。成型ポリエステル物品を生成せしめるのに使用することができるジカルボン酸及びそれらの低級アルキルジエステルの中には、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、コハク酸、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、二安息香酸(benzoic acid)、ヘキサヒドロフタル酸及びビス-p-カルボキシ-フェノキシエタンなど

50

が含まれる。高度に有用なナフタレンジカルボン酸は、2, 6 -、1, 4 -、1, 5 - 又は 2, 7 - 異性体であるが、1, 2 -、1, 3 -、1, 6 -、1, 7 -、1, 8 -、2, 3 -、2, 4 -、2, 5 - 及び / 又は 2, 8 - 異性体も使用することができる。二塩基酸は約 2 ~ 40 の炭素を含むことができ、そしてイソフタル酸、アジピン酸、グルタル酸、アゼライン酸、セバシン酸、フマル酸、ダイマー酸、シス - もしくはトランス - 1, 4 - シクロヘキサンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸の種々の異性体などを含む。好ましい二塩基酸はテレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸及びそれらの混合物を含む。これらの二塩基酸は酸の形、酸無水物の形、又はジメチルエステルのようなそれらのエステルとして使用することができる。これらの酸及び / 又はそれらの低級アルキルジエステルの一種又はそれ以上は、例えば炭素数約 3 ~ 10 のグリコールのような一種又はそれ以上のグリコールと反応させる。そのようなグリコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、ジエチレングリコール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ネオペンチルグリコールなどがあげられる。1, 4 - シクロヘキサジメタノールはシス - もしくはトランス又はシス / トランス混合物の形とすることができる。好ましいグリコールはエチレングリコール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、ジエチレングリコール及びこれらの混合物である。一種又はそれ以上のジエステルを、一種又はそれ以上のグリコールと反応させることができるので、本発明のポリエステルフィルムはホモポリエステルに限定されるものではなく、コポリエステルのような混合ポリエステル並びに他のモノマーとのコポリマーも含まれる。

本方法に特に有用なポリマーは、ポリ(エチレンテレフタレート)、ポリ(エチレンナフタレンジカルボキシレート)並びに約 50 モル % 以下の変性二塩基酸及び / 又はグリコールを含むコポリエステルである。本発明の意図する範囲のポリエステルの中で好ましいものは、少なくとも主要量 (major) のポリエチレンテレフタレートを含むもの、最も好ましくは 200 モル % ベースで少なくとも 80 モル % のテレフタル酸及び少なくとも 80 モル % のエチレングリコールを含むものである。ポリエチレンテレフタレートが成型された物品は、それ自体二つの異なった方法の一つによって中間体として形成されるビス - (2 - ヒドロキシエチル) テレフタレートの重合によって製造されたポリマーから生成する。ビス - (2 - ヒドロキシエチル) テレフタレートの一つの製造方法は、米国特許第 3050533 号に記載のようなテレフタル酸とエチレングリコールとの直接エステル化によるものである。この方法において、反応の副生物は反応生成物から蒸留される水である。ビス - (2 - ヒドロキシエチル) テレフタレートを製造する第二の方法は、テレフタル酸のジアルキルエステル、好ましくはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールとのエステル交換反応である。好ましくはエチレングリコールの二つの分子比率 (proportion) がテレフタル酸ジアルキルの一つの分子比率と反応する。更に好ましくはテレフタル酸ジアルキルの分子比率当り 2 より多いエチレングリコールの分子比率を用いる。これはかかる条件下では最初のエステル交換反応がより迅速かつ完全に起るからである。エステル交換反応は高温条件下で行われる。例えば反応混合物の約沸点から 250 °C のような高温までの範囲の温度を使用することができる。反応は大気圧、亜大気圧 (大気圧より低い圧力) 又は超大気圧で起ることができる。エステル交換反応の副生物はアルカノールである。例えばテレフタル酸ジメチルを使用した場合には、メタノールが生成する。次にアルカノールを反応生成物から取り除く。

反応速度を高めるために、エステル交換反応には多くの公知触媒を使用することができる。使用することができる典型的なエステル交換触媒はチタニウムアルコキシド、ジブチルスズジラウレート及びアンチモン酸化物又はアンチモントリアセテート (個別又は一緒に使用)、場合によっては亜鉛、マンガン又はマグネシウムの酢酸塩又は安息香酸塩、及び / 又は当業界で周知の他の触媒物質である。リン及びコバルト化合物も反応の最初から、又はプロセスの任意の好都合な点で任意的に添加することができる。

中間体ビス - (2 - ヒドロキシエチル) テレフタレートが製造された後、この中間体を、

10

20

30

40

50

エチレングリコール又は反応混合物の沸点より高い温度でエチレングリコール又は水を除去するような条件下で加熱することによって、ポリエチレンテレフタレートに変換することができる。この加熱は所望なら325 °Cのような高温で実施することができる。加熱の間、過剰のグリコール又は水を迅速に蒸留するように圧力を低下させる。最終のポリエチレンテレフタレートポリマーはオルトクロロフェノール中25 °Cで測定した極限粘度 (intrinsic viscosity) 及び0.3dl / g 超にすることができる。更に好ましくは、ポリマーの極限粘度は、オルトクロロフェノール中、25 °Cで測定して、約0.4~1.0dl / gである。更に好ましくは、本発明で使用するポリエチレンテレフタレートは極限粘度がオルトクロロフェノール中、25 °Cで測定して約0.5~約0.7dl / gである。

本発明のポリマーを含む熱可塑性ポリエステルは、結晶化に先立って、約200~330 °C又はそれ以上、更に好ましくは約220~290 °C、最も好ましくは約250~275 °Cの融点を有するのが好ましい。

ポリエステルコポリマーにモノマーとして使用するのに適しているのは、アクリル酸及びメタクリル酸の、そして芳香族及び脂肪族ポリオール、エーテル、エステル及び部分エステルである。このようなコポリマーの製造は業界で周知である。

本発明の構成は連続溶融成型プロセスにおいて製造されたスクラップポリエステルの添加にある。即ち、前述の如く、ポリエステルの製造後スクラップポリエステルを、ポリエステルの中間固化を伴うことなく、溶融物に添加して単一の一体方法において、有用な造形、成型物品に成形することである。

最終物品の所望の物性の性質に依って、多くの異なった添加剤を溶融物に添加することもできる。そのような添加剤としては、これらに限定するものではないが、着色剤、酸化防止剤、アセトアルデヒド低減剤、安定化剤、例えばUV及び熱安定剤、耐衝撃性改良剤、重合触媒失活剤、溶融強度増強剤、静電気防止剤、潤滑剤、分子鎖伸長剤、核生成剤、溶剤、充填剤、可塑剤などをあげることができる。

適当な着色剤は染料及び顔料である。有用な着色剤を非限定的に示せば、BASF Flexoより市販のVictoria Pure Blue B0 (Basic Blue 7, CI 42-595)、BASF Corp. (Parsippany, New Jersey) より市販のBlue 636、ローダミン (Rhodamine)、チャルコジン (Chalcocine)、ピクトリアブルー (Victoria Blue) 及びメチルバイオレットなどの染料並びにアントラキノン及びフタロシアニン型のような顔料をあげることができる。ペリーレンマローン (Perylene maroon)、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン及びカドミウムレッドも同様に有用である。

アセトアルデヒド低減剤は米国特許第5266413号、同第5258233号及び同第48837115号に開示のもののようなポリアミド；ポリエステルアミド；ナイロン6及び他の脂肪族ポリアミド（例えば特開昭62-182065号公報（1987）に開示のもの）；米国特許第4357461号に開示のようなエチレンジアミンテトラ酢酸、米国特許第5250333号に開示のアルコキシ化ポリオール、米国特許第4330661号に開示のビス（4-ヒドロキシエトキシフェニル）スルホン、米国特許第5104965号に開示のゼオライト化合物、同第4093593号に開示の5-ヒドロキシイソフタル酸；米国特許第4403090号に開示のポリ（エチレンイソフタレート）；米国特許第5049647号及び同第4764323号に開示の超臨界性 (supercritical) 二酸化炭素並びに米国特許第4447595号及び同第4424337号に開示のプロトン酸触媒などである。

適当な耐衝撃性改良剤はエチレンメチルアクリレートである。静電気防止剤は米国特許第4302505号に開示のようなステアラミドプロピルジメチル-ヒドロキシエチルアンモニウムニトレートを含む。

溶融体用の溶剤は、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ベンジルアルコール及びフェノキシエタノールのようなアルコール；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトンなどのようなケトン；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、ギ酸メチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジメチル、安息香酸エチル、酢酸メチルセロソルブ、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート及びエチルラクトートのようなエステル；トルエン、キシレン、ベンゼン、エ

10

20

30

40

50

チルベンゼンのような芳香族炭化水素；四塩化炭素、トリクロロエチレン、クロロホルム、1, 1, 1 - トリクロロエタン、1, 2 - ジクロロエタン、モノクロロベンゼン、クロロナフタレンなどのハロゲン化炭化水素；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのようなエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N - ビニルピロリドンなど及びこれらの混合物を含む。

特に有利な態様は、重合触媒失活剤の、好ましくはポリマーの流れが重合反応器を出る点での添加である。このような失活剤としては、例えば、ホスフェートエステル、トリナトリウムホスフェート、アルキルもしくは芳香族アミン、アミド、アルコキシなどの化合物をあげることができる。この態様においては、重合中は触媒活性が完全に保持され、即ち、重合に要する時間を最小とすることができる。所望の分子量に到達した直後に、重合触媒は実質的に失活させる。この技術によってプロセスの残りの部分において更なる副反応が著るしく少なくなり、そして例外的に良好な色と熱安定性を有する物品が得られる。

酸化防止剤には、フェノール及び、特にヒンダードフェノール、例えばCiba-Geigyより市販のイルガノックス (Irganox) 1010、スルフィド有機ホウ素化合物；有機リン化合物；Ciba-Geigyよりイルガノックス1098という商品名で市販のN, N' - ヘキサメチレンビス(3, 5 - ジ - tert - ブチル - 4 - ヒドロキシヒドロシナミド)などの化合物が含まれる。安定化剤にはヒンダードアミンベンゾトリアゾール、ヒドロキシベンゾフェノンなどが含まれる。適当な安定化剤は分子量2,000のジグリシジルエーテルビスフェノールAである。

充填剤は多くの種類の鉱物、金属、金属酸化物、珪素質化合物、金属塩及びこれらの混合物から選択することができる。これらのカテゴリーに含まれる充填剤の例は二酸化チタン、アルミナ、アルミニウムヒドレート、フェルドスパー (feldspar)、アスベスト、タルク、炭酸カルシウム、クレイ、カーボンブラック、石英、ノバキュライト (novaculite) 並びにシリカの別形式、カオリナイト、ベントナイト、ガーネット、マイカ、サポナイト、ベイデライト (beidelite)、酸化カルシウム、水酸化カルシウムなどである。

適当な可塑剤の例はジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ブチルフタリル、ブチルグリコレート、トリクレシル、ホスフェート、ポリエステル系可塑剤及び塩素化パラフィンである。

核生成剤には、有機カルボン酸を第I族が金属塩基と反応させることによって第I族金属塩を生成せしめることによって製造されるカルボン酸のアルカリ金属塩が含まれる。適当なカルボン酸含有化合物は、安息香酸及び置換安息香酸のような芳香族酸、ピバール (pivalic) 酸のような脂肪族酸、ステアリン酸、パルミチン酸及びダイマー酸のような脂肪酸が含まれる。好ましい核生成剤はステアリン酸ナトリウムである。他の核生成剤には金属イオンアイオノマー例えばアルカリ金属塩アイオノマーが含まれる。本発明に有用なアイオノマーは米国特許第4381376号、同第4603172号及び同第4412040号に開示のものを含む。

上に掲げたポリエステル変性剤は典型的には変性ポリエステルの全重量当り約0.01 ~ 15重量%の量でポリエステルをブレンドする。

反応器でポリエステルホモポリマー又はコポリマー前駆体を反応させた後、溶融ポリエステルホモポリマー又はコポリマーは任意的に濾過され、混合されるか又は攪拌され、脱蔵され、そして少なくとも一つの成型装置に流されて、成型装置に入る前に、ポリエステルを固化させることなく、それから固体成型物品を形成する。

フィルターは溶融体を均質化し、そして不純物を除去するのに使用するのが好ましい。溶融体フィルター及びミキサーは例えば米国特許第5564827号に例示されているように業界周知である。脱蔵は溶融体からガス及び他の揮発成分を除くために使用する。典型的には、これは、業界で周知のように、真空脱ガスの脱蔵用二軸又は多軸押出機を用いて実施する。脱蔵は米国特許第5376702号、同第5458478号及び同第5308892号によって例示されている。

この発明の目的のために、成型は溶融体から造形された固体物品を製造する任意の公知方

10

20

30

40

50

法を含む。本発明の特に有用な態様においては、スクラップポリエステルは、一つ又はそれ以上の成型機に供給する溶融相反応器に添加する。任意的に、混合セクションはその添加位置の直後で成型機の前の溶融体の流れに置くことができる。本発明の組成物は、射出成形、気体補助 (gas-assist) 射出成形、ブロー成形、押出熱成形 (thermoforming)、その他などのようなプロセスによって、造形物品、例えば構造部品の製造に有用である。成型は、例えば150トンCincinnati成型機 (molder) のような市販の成型機で行なうことができる。スクラップポリエステルの添加可能な位置は溶融相反応器、即ちエステル化又はエステル交換又はそれに続く重縮合；重合完了直後；溶融体分配ラインに位置する混合素子 (mixing element) の直前；分配バルブの直前、そして成型機への供給ラインである。他の添加位置が可能であることはいうまでもなく、任意の所定プロセスにおいて一つより多い添加位置を用いることもできる。

10

好ましい態様において、工程 (a) で製造された新たなポリエステルをブレンドされる循環ポリエステルスクラップの量は全体プロセスから得られるポリエステルの全重量基準で約1重量%又はそれ未満から約60重量%の範囲の量である。更に好ましくは工程 (a) で製造された新たなポリエステルをブレンドされる循環ポリエステルスクラップの量は全体プロセスから得られるポリエステルの全重量基準で約1重量%又はそれ未満から約25重量%であり、最も好ましくは約1重量%又はそれ未満から約10重量%である。

図1は本発明に従ったプロセスシーケンスの概略図を示す。ポリエステル前駆体は一又はそれ以上の反応器2で反応させる。ポリエステルは連続プロセスにおいて、任意的なフィルター4、任意的なミキサー6及び任意的な脱蔵器8を通して、ポリエステルの中間固化又は再溶融を生じることなく、適当な成型機10に流れる。重合反応器2はエステル化又はエステル交換によるポリエステルの溶融相製造及びそれに続く重合で二又はそれ以上の反応工程を含むこともできることはいうまでもない。この場合に、添加は前駆体ポリエステルの製造段階又は結晶化及び更に重合段階又は両者或いはこれらの二つの段階の間で行なうことができる。成型工程から循環ポリエステルは工程のシーケンスに沿った一又はそれ以上の位置で添加される。これは、一又はそれ以上の重合反応器2で；重合反応器2の後であるかフィルター4の前で；フィルター4中での濾過中、フィルター4での濾過後であるがミキサー6での混合前；ミキサー6中での混合中；ミキサー6での混合後であるが、脱蔵器8に入る前；脱蔵器8での脱蔵中；又は脱蔵器8での脱蔵後であるが成型機10での成型前に実施することができる。循環ポリエステルは使用者によって所望の種々の位置で添加することができることも本発明の意図する範囲である。複数個の重合反応器、フィルター、ミキサー及び脱蔵器が一つ又はそれ以上の成型機に直列又は並列に供給することができることもいうまでもない。

20

30

実施例

以下の非限定例は本発明を説明するためのものである。しかしながら、これらは単に例示の目的のみであって、いかなる方法においても、本発明の範囲を限定することを意図するものではないことはいうまでもない。

例1

3.5モル%の1, 4-シクロヘキサジメタノールで変性した濾過ポリエチレンテレフタレート (PET) (30/70モル%シス、トランス混合物) を溶融相反応器で $1hV = 0.64$ に製造し、ベント付き二軸スクリュウ反応器に供給した。温度275 及び圧力75トルで25分間の滞留時間の後、ポリマーは $1hV = 0.75$ で残存アセトアルデヒドは5 ppmであった。本明細書で「 $1hV$ 」はフェノール (60容積%) 及びテトラクロロエタン (40容積%) の混合物100ml中にポリマー0.5 gを溶解した溶液で測定したポリマーのインヘレント粘度である。次に、このポリマーを分配パイプ及びパイプ系を通して約7分の平均滞留時間で複数の成型機へ輸送した。各成型機はポリマーが200 未満の温度に冷却される前の滞留時間が約40秒である。成型された0.75 $1hV$ のプレフォーム中の残留アセトアルデヒド量は15ppmである。成型機はポリエステルスクラップと一緒に成型ボトルを製造する。スクラップのあるものは品質のためにはねられたボトルである。合格ボトルはスクラップから分離し、そしてこのスクラップは溶融相反応器へ供給体として戻した。

40

50

例 2

例 1 のプロセスを繰り返したが、注入部分は最終二軸反応器に直ぐ続いてプロセス流に添加する。静止攪拌素子を添加部に続くラインに配置する。ボトルを製造し、スクラップから分離し、スクラップは熔融相反応器への供給体として戻す。ロータリーエアロック又は単軸スクリュウ押出機を用いて、重合させるか又は重合を配すことなく、追加ポートを通して熔融スクラップポリエステルを追加的に計量循環する。

例 3

溶融相反応器において最終溶融温度285℃を有するIhV=0.74のPETを製造し、濾過し、次いで流れを分け、そして10個の脱蔵ベント付き押出機に分配して流す。又流れは一つのマルチ・キャピティボトル成型機の容量に等しい流速である。ボトルを製造し、低品質のために除かれたボトルを含むスクラップポリエステルから分離し、そしてスクラップを溶融相反応器への供給体として戻す。循環ポリエステルスクラップも成型機の前の位置で溶融PETの流れに加える。

例 4

溶融相反応器において270℃で $h\nu = 0.75$ のPETを製造する。反応器の流出物を10個の流れに分割し10個の脱蔵ステーション及び10個のマルチキャピティボトル成型機に供給する。ボトルを製造し、スクラップポリエステルから分離し、そしてスクラップを溶融相反応器に供給体として戻す。成型機から生成するスクラップ循環ポリエステルも脱蔵器の終りに添加し、そしてポリマーは静止混合セクションを通して、吐出する。これらのボトルの間に色又はアセトアルデヒド含量に有意な差はない。

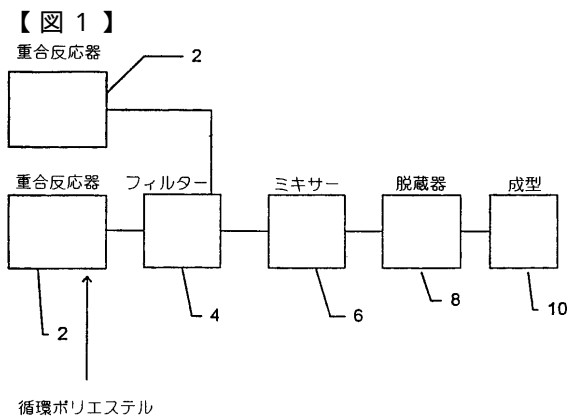


FIGURE 1

フロントページの続き

- (72)発明者 トゥーリス, ラニー カルバン
アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングSPORT, パートリッジ プレイス 112
- (72)発明者 オルセン, エリック グレイ
アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングSPORT, ピー・オー・ボックス 3701
- (72)発明者 シェルビー, マーカス デビット
アメリカ合衆国, テネシー 37663, キングSPORT, パクトラス ロード 299
- (72)発明者 キャロル, マックス ラマー, ジュニア
アメリカ合衆国, テネシー 37660, キングSPORT, サセックス ドライブ 1025
- (72)発明者 イカート, マイケル ポール
アメリカ合衆国, テネシー 37664, キングSPORT, グランドビュー コート 240

審査官 細井 龍史

- (56)参考文献 特開昭54-111562(JP, A)
米国特許第02933476(US, A)
特開平05-154843(JP, A)
特開昭51-140972(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29C 31/00
B29B 17/00
C08J 11/00 - 11/28
C08G 63/00 - 63/91