

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-24754

(P2018-24754A)

(43) 公開日 平成30年2月15日(2018.2.15)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
CO8G 63/54 (2006.01)	CO8G 63/54	4 J 0 2 9
CO8G 63/183 (2006.01)	CO8G 63/183	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-156863 (P2016-156863)	(71) 出願人	000006035
(22) 出願日	平成28年8月9日 (2016.8.9)		三菱ケミカル株式会社
			東京都千代田区丸の内1-1-1
		(72) 発明者	鈴木 隆行
			三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】熱安定性を改良し、更に柔軟性を高め、透明性を維持し、加熱による臭気発生が少ないことを維持し、又食品等からの臭気の移りも小さいことも維持する、ポリエステルの提供。

【解決手段】ジカルボン酸成分とジオール成分からなるポリエステルであって、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸が77～92モル%、イソフタル酸が3～10モル%、ダイマー酸が5～13モル%であり、ジオール成分としてエチレングリコールを含むポリエステル。ジオール成分として、ジエチレングリコールを2～5モル%含む、ポリエステル。更に、ポリエステルに対して、チタン元素として3～30質量ppmのチタン化合物と、マグネシウム元素として、3～30質量ppmのマグネシウム化合物と、リン元素として

3～30質量ppmのリン化合物を含むことが好ましい、ポリエステル。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジカルボン酸成分とジオール成分からなるポリエステルであって、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸が 77 モル % 以上 92 モル % 以下、イソフタル酸が 3 モル % 以上 10 モル % 以下、ダイマー酸が 5 モル % 以上 13 モル % 以下であり、ジオール成分としてエチレングリコールを含むポリエステル。

【請求項 2】

ジオール成分として、ジエチレングリコールが 2 モル % 以上 5 モル % 以下である請求項 1 に記載のポリエステル。

【請求項 3】

ポリエステルがチタン化合物を含み、チタン化合物がポリエステルに対しチタン元素として 3 質量 ppm ~ 30 質量 ppm 含有する請求項 1 又は 2 に記載のポリエステル。

【請求項 4】

ポリエステルがマグネシウム化合物を含み、マグネシウム化合物がポリエステルに対しマグネシウム元素として 3 質量 ppm ~ 30 質量 ppm 含有する請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載のポリエステル。

【請求項 5】

ポリエステルがリン化合物を含み、リン化合物がポリエステルに対しリン元素として 3 質量 ppm ~ 30 質量 ppm 含有する請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のポリエステル。

【請求項 6】

食品容器に用いる請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のポリエステル。

【請求項 7】

食品包装材に用いる請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のポリエステル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリエステルに関する。詳しくは、食品容器に好適なポリエステルに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ポリエステル樹脂、例えばポリエチレンテレフタレートは、機械的強度、化学的安定性、ガスバリア性、保香性、衛生性等に優れ、又、比較的安価で軽量であるために、各種飲食品等の包装容器等として広く用いられている。但し、一般的にポリエステルは柔軟性が劣ることよりその改良が求められていた。特許文献 1、2 及び 3 では、ジカルボン酸成分としてダイマー酸を共重合した柔軟性が改良されたポリエステルが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2002 - 179781 号公報

【特許文献 2】特開 2007 - 186677 号公報

【特許文献 3】特開 2007 - 191506 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、これら従前知られたポリエステルでは、柔軟性が未だ不十分であり、又、熱安定性が悪いという問題があった。

【0005】

本発明は上記問題点を解決するためになされたものである。すなわち、熱安定性を改良

10

20

30

40

50

し、更に柔軟性を高め、透明性を維持し、加熱による臭気発生が少ないことを維持し、又食品等からの臭気の移りも小さいことも維持する、ポリエステル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】

【0006】

本発明者は上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ジカルボン酸成分とジオール成分からなるポリエステルであって、ジカルボン酸成分として特定量のテレフタル酸、特定量のイソフタル酸、特定量のダイマー酸を含み、ジオール成分として、エチレングリコールを含むポリエステルとすることにより、熱安定性を改良し、更に柔軟性を高め、透明性を維持し、加熱による臭気発生が少ないことを維持し、又食品等からの臭気の移りも小さいことも維持することが可能となることを見だし、本発明に至った。

10

【0007】

すなわち、本発明は以下である。

[1]ジカルボン酸成分とジオール成分からなるポリエステルであって、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸が77モル%以上92モル%以下、イソフタル酸が3モル%以上10モル%以下、ダイマー酸が5モル%以上13モル%以下であり、ジオール成分としてエチレングリコールを含むポリエステル。

[2]ジオール成分として、ジエチレングリコールが2モル%以上5モル%以下である[1]に記載のポリエステル。

[3]ポリエステルがチタン化合物を含み、チタン化合物がポリエステルに対しチタン元素として3質量ppm~30質量ppm含有する[1]又は[2]に記載のポリエステル。

20

[4]ポリエステルがマグネシウム化合物を含み、マグネシウム化合物がポリエステルに対しマグネシウム元素として3質量ppm~30質量ppm含有する[1]乃至[3]のいずれかに記載のポリエステル。

[5]ポリエステルがリン化合物を含み、リン化合物がポリエステルに対しリン元素として3質量ppm~30質量ppm含有する[1]乃至[4]のいずれかに記載のポリエステル。

[6]食品容器に用いる[1]乃至[5]のいずれかに記載のポリエステル。

[7]食品包装材料に用いる[1]乃至[5]のいずれかに記載のポリエステル。

【発明の効果】

30

【0008】

本発明のポリエステルは、加熱による臭気発生が少なく、又食品等からの臭気の移りも小さく、更に柔軟性に優れ、透明性、熱安定性を有することより、種々の食品用の容器、又は包装材料に適用することができる。

【発明を実施するための形態】

【0009】

(ポリエステル)

以下に本発明の実施するための最良の形態を詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は、本発明の実施態様の代表例であり、本発明はこれらの内容に限定されるものではない。

40

本発明のポリエステルは、ジカルボン酸成分とジオール成分からなるポリエステルであって、ジカルボン酸成分としてテレフタル酸が77モル%以上92モル%以下、イソフタル酸が3モル%以上10モル%以下、ダイマー酸が5モル%以上13モル%以下であり、ジオール成分としてエチレングリコールを含むポリエステルである。

【0010】

ジカルボン酸成分としてテレフタル酸は79モル%以上91モル%以下であることが好ましく、81モル%以上89モル%以下であることがより好ましい。テレフタル酸が少なすぎると耐熱性に劣る可能性がある。又テレフタル酸が多すぎると柔軟性に劣る場合がある。ジカルボン酸成分としてイソフタル酸は4モル%以上9モル%以下であることが好ましく、5モル%以上8モル%以下であることがより好ましい。イソフタル酸が少なすぎる

50

と透明性が悪化する可能性がある。又イソフタル酸が多すぎると耐熱性、機械物性に劣る場合がある。ジカルボン酸成分としてダイマー酸は5モル%以上12モル%以下であることが好ましく、6モル%以上11モル%以下であることがより好ましい。ダイマー酸が少なすぎるとポリエステル柔軟性が低下する可能性がある。又ダイマー酸が多すぎると熱安定性が低下する場合がある。

尚、本発明におけるダイマー酸とは、炭素数16以上の不飽和脂肪族カルボン酸の二量体又はその水添物をいう。このダイマー酸は、例えば、大豆油や菜種油、牛脂、トール油などの非石油原料から抽出された炭素数16以上の不飽和カルボン酸(例えば、リノール酸やオレイン酸を主成分とする不飽和脂肪族カルボン酸)の混合物を二量体化又はそれを水添して得ることができる。このような製法を用いてダイマー酸を得ると、不純物として、過剰に反応した三量体、未反応物である不飽和脂肪族カルボン酸が含有される。該不純物はポリエステルにおいてはブリードアウトやゲル化の原因となるため、可能な限り少ないことが好ましい。

ダイマー酸は不飽和結合を含み、そのまま使用すると重合中に分岐反応が進行したり、ポリエステル樹脂の色調を悪化させる可能性があることから水添されたものであることが好ましい。

尚、ポリエステルのジカルボン酸成分は¹H-NMRスペクトルを測定することにより定量することができる。

【0011】

本発明のポリエステルは、本発明の効果を妨げない範囲において、テレフタル酸、イソフタル酸及びダイマー酸以外の他のジカルボン酸成分を含んでいてもよい。他のジカルボン酸成分としては例えば、フタル酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、フェニレンジオキシジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルケトンジカルボン酸、4,4'-ジフェノキシエタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の脂環式ジカルボン酸、及び、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカジカルボン酸、ドデカジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸、並びにこれらの炭素数1~4程度のアルキル基を有するエステル、及びハロゲン化物等が挙げられ、これらの一種又は二種以上が混合して含んでいてもよい。

【0012】

ジオール成分としては、エチレングリコールを含む。エチレングリコールは全ジオール成分に対し、95モル%以上98モル%以下が好ましく、96モル%以上98モル%以下がより好ましい。前記範囲であることより熱安定性に優れたポリエステルとなる可能性がある。

【0013】

エチレングリコール以外のジオール成分としては、ジエチレングリコールを含むことが好ましく、ジエチレングリコールは全ジオール成分に対し2モル%以上5モル%以下が好ましく、2モル%以上4モル%以下がより好ましい。前記範囲であることよりポリエステルの熱安定性が良好となり、透明性が向上する傾向にある。

尚、ポリエステルの各ジオール成分はポリエステルの加水分解した後、分解物をガスクロマトグラフィーにより測定することにより定量することができる。

ポリエステル中のジエチレングリコール量を制御する方法は、まず、ポリエステル製造時に原料として使用するジエチレングリコール量を調整する方法が挙げられる。

また、ポリエステル中のジエチレングリコールはポリエステル製造時に原料として使用するエチレングリコール2分子が脱水結合し、ジエチレングリコールとなり、ポリエステル中にジオール成分として組み込まれる場合もある。その制御方法としては、原料として使用するジカルボン酸成分に対する、原料として使用するエチレングリコールを含むジオール成分の仕込みモル比を上げるとエチレングリコールの2分子化は促進されジエチレングリコール量は増加する傾向となる場合がある。又水酸化ナトリウム等の金属水酸化物や

10

20

30

40

50

テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等のアルカリ成分存在下でエステル化反応を行うとエチレングリコールの2分子化が抑制されジエチレングリコール量は低下する傾向となる可能性がある。

【0014】

本発明のポリエステルは、本発明の効果を妨げない範囲において、エチレングリコール、ジエチレングリコール以外の他のジオール成分を含んでいてもよい。他のジオール成分としては例えば、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、等の脂肪族ジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,1-シクロヘキサジメチロール、1,4-シクロヘキサジメチロール、2,5-ノルボルナンジメチロール等の脂環式ジオール、及び、キシリレングリコール、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4'-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'-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸等の芳香族ジオール、並びに、2,2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパンのエチレンオキサイド付加物又はプロピレンオキサイド付加物、ダイマージオール等が挙げられ、それらが一種又は二種以上が混合して含んでいてもよい。

10

【0015】

本発明のポリエステルはチタン化合物が含まれていることが好ましい。チタン化合物の含有量は、チタン原子としてポリエステルに対して、3質量ppm~30質量ppmであることが好ましく、3質量ppm~20質量ppmであることがより好ましく、5質量ppm~10質量ppmであることがさらに好ましい。前記範囲内であることより、ポリエステルの色調が良好になり、熱安定性が向上する傾向にある。ポリエステル中のチタン原子含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法により定量することができる。

20

尚、該チタン化合物は本発明のポリエステルの製造する際のエステル交換触媒として使用されるものであることが好ましい。エステル交換触媒として使用されるチタン化合物としては、従来公知のチタン化合物から適宜選択して使用することができ、チタンの酸化物、水酸化物、アルコキシド、酢酸塩、炭酸塩、蓚酸塩、及びハロゲン化物等が挙げられる。

30

【0016】

本発明のポリエステルはマグネシウム化合物が含まれていることが好ましい。マグネシウム化合物の含有量は、マグネシウム原子としてポリエステルに対して、3質量ppm~30質量ppmであることが好ましく、3質量ppm~20質量ppmであることがより好ましく、5質量ppm~10質量ppmであることがさらに好ましい。前記範囲内であることより、ポリエステルの色調が良好になり、熱安定性が向上する傾向にある。ポリエステル中のマグネシウム原子含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法により定量することができる。

尚、該マグネシウム化合物は本発明のポリエステルの製造する際のエステル交換触媒として使用されるものであることが好ましい。マグネシウム化合物としては、従来公知のマグネシウム化合物から適宜選択して使用することができ、マグネシウムの酸化物、水酸化物、アルコキシド、酢酸塩及び炭酸塩等が挙げられる。

40

【0017】

本発明のポリエステルはリン化合物が含まれていることが好ましい。リン化合物の含有量は、リン原子としてポリエステルに対して、3質量ppm~30質量ppmであることが好ましく、3質量ppm~20質量ppmであることがより好ましく、5質量ppm~10質量ppmであることがさらに好ましい。前記範囲内であることより、熱安定性が向上する傾向にある。ポリエステル中のリン原子含有量は、誘導結合プラズマ発光分光分析法により定量することができる。

50

尚、該リン化合物は本発明のポリエステルを製造する際の安定剤として使用されるものであることが好ましい。

【0018】

本発明のポリエステルの固有粘度は0.40 dL/g ~ 1.00 dL/gであることが好ましく、より好ましくは0.45 dL/g ~ 0.90 dL/g、更に好ましくは0.48 dL/g ~ 0.85 dL/gである。固有粘度が上記範囲内であると生産性を悪化させずに、成形加工性に優れたポリエステルとすることが可能となる。

【0019】

本発明のポリエステルの末端カルボキシル基量は、1当量/トン ~ 50当量/トンであることが好ましく、より好ましくは2当量/トン ~ 40当量/トン、更に好ましくは4当量/トン ~ 20当量/トンである。末端カルボキシル基量が上記範囲であると耐加水分解性が良好になる傾向にある。

【0020】

(ポリエステルの製造方法)

本発明のポリエステルの製造方法は特に制限されるものではなく、通常の方法を適用することができる。例えば、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体、イソフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を含むジカルボン酸成分とエチレングリコール、好ましくはジエチレングリコールを含むジオール成分とを、所定割合で攪拌下に混合して原料スラリーとする工程、次いで、該原料スラリーを常圧又は加圧下で加熱して、エステル化反応させ工ポリエステル低重合体(以下「オリゴマー」と称する場合がある。)とする工程、次いで、得られたオリゴマーにダイマー酸又はそのエステル形成性誘導体を添加し、エステル交換触媒等の存在下に、漸次減圧するとともに、加熱して、溶融重縮合反応させポリエステルを得る工程、又、必要に応じて得られたポリエステルを更に固相重縮合反応に供してもよい。

【0021】

尚、ダイマー酸又はそのエステル形成性誘導体は原料スラリーに添加する方法、オリゴマーに添加する方法のいずれの方法も適用することができる。

エステル交換触媒としては、例えば、三酸化ニアンチモン等のアンチモン化合物；二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム等のゲルマニウム化合物；テトラメチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等のチタンアルコラート、テトラフェニルチタネート等のチタンフェノラート等のチタン化合物；ジブチルスズオキシド、メチルフェニルスズオキシド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルスズオキシド、シクロヘキサヘキシルジスズオキシド、ジドデシルスズオキシド、トリエチルスズハイドロオキシド、トリフェニルスズハイドロオキシド、トリエチルチタネート、ジブチルスズジアセテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズサルファイド、ブチルヒドロキシルスズオキシド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸、ブチルスタンノン酸等のスズ化合物；酢酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、燐酸水素マグネシウム等のマグネシウム化合物、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、カルシウムアルコキシド、燐酸水素カルシウム等のカルシウム化合物等が挙げられる。中でも、反応効率が良好であることよりチタン化合物、マグネシウム化合物が好ましい。チタン化合物としてテトラブチルチタネートがより好ましく、マグネシウム化合物としては酢酸マグネシウムがより好ましい。尚、これらの触媒は、単独でも2種以上混合して使用することもできる。

【0022】

また、ポリエステルの製造時、エステル交換触媒と共に安定剤を併用することが好ましく、安定剤としては、正リン酸、ポリリン酸、及び、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(トリエチレングリコール)ホス

10

20

30

40

50

フェート、エチルジエチルホスホノアセテート、メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、モノブチルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェート等の5価のリン化合物、亜リン酸、次亜リン酸、及びジエチルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルデシルホスファイト、トリフェニルホスファイト等の3価のリン化合物等が挙げられる。これらの中、3価のリン化合物は5価のリン化合物よりも一般に還元性が強く、重縮合触媒として添加した金属化合物が還元されて析出し、異物を発生する原因となる場合があるので、5価のリン化合物の方が好ましい。

【0023】

該溶融重縮合反応における反応圧力は絶対圧力で0.001kPa～1.33kPaであることがこのましい。又反応温度としては、220～280であることが好ましく、230～260であることがより好ましい。又固相重縮合反応は減圧下または不活性ガス雰囲気下であり、反応温度は180～220であることが好ましい。固相重縮合反応の反応時間は5時間～40時間であることが好ましい。

前記溶融重縮合反応条件、固相重縮合反応条件とすることにより所望の固有粘度を有するポリエステルとすることが可能となる。

【0024】

本発明のポリエステルは、その用途に応じて更に結晶核剤、酸化防止剤、着色防止剤、顔料、染料、紫外線吸収剤、離型剤、易滑剤、難燃剤、帯電防止剤、無機及び/又は有機粒子等を配合することができる。

【実施例】

【0025】

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

【0026】

<固有粘度(IV)>

試料約0.25gを、フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン(質量比1/1)の混合溶媒約25mLに、濃度が1.00g/dLとなるように溶解させた後、30まで冷却し、30において全自動溶液粘度計(センテック社製、「DT553」)にて、試料溶液の落下速度、溶媒のみの落下秒数それぞれを測定し、以下の式により、固有粘度(IV)を算出した。

$$IV = \left((1 + 4 K_H s_p)^{0.5} - 1 \right) / (2 K_H C)$$

ここで、 $s_p = \sqrt{t_0 - 1}$ であり、 t は試料溶液の落下秒数、 t_0 は溶媒のみの落下秒数、 C は試料溶液濃度(g/dL)、 K_H はハギンズの定数である。 K_H は0.33を採用した。なお試料の溶解条件は、110で30分間とした。

【0027】

<末端カルボキシル基濃度>

試料を粉碎した後、熱風乾燥機にて140で15分間、乾燥させ、デシケーター内で室温まで冷却した試料から、0.1gを精秤して試験管に採取し、ベンジルアルコール3mlを加えて、乾燥窒素ガスを吹き込みながら195、3分間で溶解させ、次いで、クロロホルム5mlを徐々に加えて室温まで冷却した。この溶液にフェノールレッド指示薬を1～2滴加え、乾燥窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に、0.1Nの水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液で滴定し、黄色から赤色に変じた時点で終了とした。また、ブランクとして、ポリエステル試料を溶解させずに同様の操作を実施し、以下の式によって末端カルボキシル基量(酸価)を算出した。

$$\text{末端カルボキシル量(当量/トン)} = (a - b) \times 0.1 \times f / w$$

(ここで、 a は、滴定に要した0.1Nの水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液の量(μl)、 b は、無試料で滴定に要した0.1Nの水酸化ナトリウムのベンジルアルコール溶液の量(μl)、 w はポリエステルの試料の量(g)、 f は、0.1Nの水酸化ナ

10

20

30

40

50

トリウムベンジルアルコール溶液の力価である。))

【0028】

< ポリエステル中の各ジオール成分の定量 >

ウィレー型粉碎機にて、1.5 mm穴の目皿を用いて粉碎したポリエステル3 gに、4 N - KOH / メタノール溶液30 mlを加えて還流冷却器をセットし、マグネチックスター付きホットプレート(表面温度200)上で攪拌しながら、90分間加熱還流し加水分解した。流水につけて冷却後、高純度テレフタル酸約12 gを加えて、十分振とうして中和し、pHを9以下としたスラリーを、11 G - 4 グラスフィルターを用いて濾過した後、メタノール2 mlで2回洗浄して濾液と洗液を合わせ、ガスクロマトグラフィーへの供試液とする。供試液1 μlをマイクロシリンジにて、(株)島津製作所製ガスクロマトグラフィー(形式GC - 14 A)に注入し、各ジオール成分のピークの面積から、全ジオール成分に対する各ジオール成分のモル%を、下式に従い計算した。

10

$$\text{特定のジオール成分のモル\%} = (\text{ACO} \times \text{CfCO}) / (\text{A} \times \text{Cf}) \times 100$$

ACO: 特定のジオール成分の面積(μV・秒), CfCO: 特定のジオール成分の補正係数

A: 各ジオール成分の面積(μV・秒), Cf: 各ジオール成分の補正係数

なお、ガスクロマトグラフィーの使用条件としては、

カラム : J & W社製「DB - WAX」(0.53 mm × 30 m)

カラム温度 : 80 ~ 160 , 気化室温度 : 230 , 検出器温度 : 230 , ガス流量 : キャリア(窒素) : 10 ml / min , 水素 : 0.5 kg / cm² , 空気 : 0.5 kg / cm² , 検出器 : FID , 感度 : 10² M とした。

20

【0029】

< ポリエステル中の各ジカルボン酸の定量 >

ポリエステル 約20 mgを重クロロホルム / 重ヘキサフルオロイソプロパノール(7 / 3)混合溶媒0.75 mlに溶解させ、重ピリジン25 μlを添加して試料溶液とした。該試料溶液を外径5 mmのNMR試料管に入れ、Bruker社製AVANCE 400分光計を用い、室温で¹H - NMRスペクトルを測定し、ポリエステルの全ジカルボン酸単位のうちの各ジカルボン酸単位の割合を求めた。

【0030】

< ポリエステル中の各種元素含有量 >

ケルダールフラスコに試料2.0 gを秤量し、硫酸を12 mLと過酸化水素を添加(過酸化水素は適宜添加する)し、完全に溶解するまで湿式分解を行った後、超純水で所定濃度に希釈した。この溶液中の各種元素量は誘導結合プラズマ発光分光分析装置(JOBIN YVON社製 JY46P)を用いて定量を行い、試料当たりの量(質量ppm)に換算した。

30

【0031】

< 全光線透過率 % >

ポリエステルペレットを60 で12時間空気乾燥機にて乾燥し、日精樹脂工業製FE80 S12ASEを用いて以下の条件で下記の機械物性測定に使用する成形片を射出成型した。

成形温度 : 250 (シリンダー設定)

金型温度 : 80 (表面温度)

40

射出速度 : 200 mm ± 100 mm / s (射出時間約2秒)

保圧時間 : 20秒

冷却時間 : 10秒

成形板 : 厚み 2 mm t 25 mm X 30 mm

この成形板の全光線透過率をヘーズメーター(日本電色工業社製「NDH - 300 A」)にて測定した。

【0032】

< ポリエステルの融点(Tm)、ガラス転移温度(Tg)、Tc(結晶化温度) >

ポリエステルの融点(Tm)、ガラス転移温度(Tg)、Tc(結晶化温度)はDSC(示差走査熱量計)により測定した。測定条件としては、-10 から300 まで20

50

/minで昇温し、300 で3分間保持したのち20 /minで急冷した後に、再度-10 から300 まで20 /minで昇温し、吸熱ピークの温度を融点(T_m)とし、ガラス転移変曲点をガラス転移温度(T_g)とし、発熱ピークを結晶化温度(T_c)とした。

【0033】

<色調b値>

ポリエステルペレットを、内径36mm、深さ15mmの円柱状の粉体測色用セルに充填し、測色色差計(日本電色工業社製「ZE2000」)を用いて、JIS Z8730の参考1に記載されるLab表色系におけるハンターの色差式の色座標b値を、反射法により測定セルを90度ずつ回転させて4箇所測定した値の単純平均値として求めた。

10

【0034】

<引張弾性率、破断強度、破断伸度>

ポリエステルペレットを60 で12時間、空気乾燥機にて乾燥したのち、射出成形機(住友重機械(株)製:型式S-75MIII)を使用し、シリンダー温度250、金型温度80にて、ISO試験片に成形した。該ISO試験片についてISO527に従い、引張弾性率、破断強度、破断伸度を測定した。

【0035】

<曲げ弾性率、曲げ強度>

ポリエステルペレットを60 で12時間、空気乾燥機にて乾燥し、日精樹脂工業製FE80S12ASEを用いて以下の条件で下記の機械物性測定に使用する成形片を射出成型した。

20

成形温度: 250 (シリンダー設定)

金型温度: 80 (表面温度)

射出速度: 200mm±100mm/s(射出時間約2秒)

保圧時間: 20秒

冷却時間: 10秒

得られた試験片について 株式会社東洋精機製作所製 曲げ試験機: 製品名: ベンドグラフII 型式: B を用いて使用してJIS K7171の方法で曲げ試験を実施し、曲げ弾性率、曲げ強度を測定した。

ベンドグラフII、ロードセル2kN

試験速度 = 2mm/min

試験片: 80mm×10mm×4mm

支点間距離: 64mm

圧子=5R、支持台 = 5R

弾性率算出: P1 = 0.05%、P2 = 0.25%

30

【0036】

<滞留熱安定性評価>

ポリエステルペレットを120 で8時間空気乾燥機にて乾燥し、東洋精機社製キャピログラフを用いて熱安定性評価を行った。キャピラリーはL/D=10(穴径1mm)を用いた。シリンダー温度を250 に設定し、ペレット充填後を30分間ホールドした。ホールド後、50mm/minの速度で押し出し、サンプリングし固有粘度(IV)を測定した。

40

【0037】

<非臭着性評価>

ポリエステルペレットを120 で8時間空気乾燥機にて乾燥し、プレス成形機を用いて厚さ2mm、長さ50mm、幅5mmの試験片を調製した。該試験片を、コーヒー充填されたガラス容器、ワイン充填されたガラス容器にそれぞれ封入し、アルミ袋に入れて冷蔵庫で1週間保管した。開封後の試験片を取り出し、臭いを嗅ぐことにより以下の基準で評価した。

: 臭気を感じず

: 臭気をわずかに感じる

50

x : 臭気を感じる

【0038】

< 臭気評価 >

ポリエステルペレット 100 g をガラス管に充填密封し、ポリエステルの融点 + 20 の温度にて 1 時間加熱した。加熱後、開封し、臭いを嗅ぐことにより以下の基準で評価した。

: 臭気を感じず

: 臭気をわずかに感じる

x : 臭気を感じる

【0039】

(実施例 1)

テレフタル酸 50.0 質量部、イソフタル酸 2.60 質量部およびエチレングリコール 53.6 質量部を攪拌装置、昇温装置及び留出液分離塔を備えたエステル化反応槽に仕込み、温度 250、圧力 0.90 k g / c m² にてエステル化反応を 4 時間行った。

次に、該エステル化反応槽にテレフタル酸 33.3 質量部、イソフタル酸 1.89 質量部及びエチレングリコール 16.9 質量部で調製したスラリーをエステル化反応槽に仕込み、温度 250、常圧下で 4 時間エステル化反応を行ない、ポリエステル低重合体 (オリゴマー) を得た。

次いで、該オリゴマーを、留出管を備えた攪拌機付き重縮合反応槽へ移送し、炭素数 36 の水添ダイマー酸 (クロージャパン製 P r i p o l 1009) を 8.9 質量部添加し、さらにエステル交換触媒として、酢酸マグネシウムのエチレングリコール溶液 (3.0 重量%濃度) を 0.15 質量部、テトラブトキシチタネートのエチレングリコール溶液 (1.0 重量%濃度) を 0.36 質量部、安定剤としてエチルアシッドホスフェートのエチレングリコール溶液 (1.5 重量%濃度) を 0.15 質量部添加した。

該重縮合反応槽内温度を 250 に保ちながら、2 時間かけて圧力を 0.13 k P a に減圧し、次いで、同圧力にて 3 時間反応を行い、反応系を常圧に戻し反応を終了した。得られたポリエステルを該重縮合反応槽の底部からストランドとして抜き出し、水中を潜させた後、カッターで該ストランドをカットすることによりポリエステルペレットを得た。結果を表 1 にまとめた。

【0040】

< 実施例 2 >

実施例 1 において、エステル交換触媒のテトラブトキシチタネートのエチレングリコール溶液 (1.0 重量%濃度) を 0.29 質量部に変更し、0.13 k P a の減圧度で 2 時間重縮合反応を行った以外は、実施例 1 と同様の方法で行った。結果を表 1 にまとめた。

【0041】

< 実施例 3 >

実施例 1 においてエステル交換触媒の酢酸マグネシウムのエチレングリコール溶液 (3.0 重量%濃度) を 0.20 質量部、テトラブトキシチタネートのエチレングリコール溶液 (1.0 重量%濃度) を 0.47 質量部、安定剤としてエチルアシッドホスフェートのエチレングリコール溶液 (1.5 重量%濃度) を 0.20 質量部、テレフタル酸量を 30.5 質量部、イソフタル酸量を 1.79 質量部、ダイマー酸量を 12.1 質量部、エチレングリコール量を 16.1 質量部に変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で行った。結果を表 1 にまとめた。

【0042】

< 比較例 1 >

実施例 1 においてテレフタル酸量を 41.1 質量部、イソフタル酸量を 2.16 質量部、エチレングリコール量を 19.4 質量部にし、ダイマー酸を仕込まなかった以外は、実施例 1 と同様の方法で行った。結果を表 1 にまとめた。

【0043】

< 参考例 >

10

20

30

40

50

低密度ポリエチレン（LDPE）を用いて評価を行った。結果を表1にまとめた。

【0044】

【表1】

表1

			実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	参考例
ジカルボン酸成分	テレフタル酸	mol%	88.0	88.0	85.0	95.0	LDPE
	イソフタル酸	mol%	5.0	5.0	5.0	5.0	
	ダイマー酸	mol%	7.0	7.0	10.0	0.0	
ジオール成分	エチレングリコール	mol%	96.1	97.2	97.3	96.4	-
	ジエチレングリコール	mol%	3.9	2.8	2.7	3.6	
チタン原子含有量		ppm	10	8	13	10	-
マグネシウム原子含有量		ppm	10	10	13	10	-
リン原子含有量		ppm	10	10	13	10	-
レジン特性	固有粘度	dL/g	0.61	0.53	0.50	0.64	-
	末端カルボキシル基濃度	当量/トン	6	5	5	15	-
	色調b値	-	7.5	4.1	6.3	10.4	-
熱特性	Tm	°C	221	223	219	235	117
	Tg	°C	27	26	13	79	-
	Tc	°C	148	140	130	135	-
機械特性	引張弾性率	MPa	382	333	149	396	132
	破断強度	MPa	34	26	24	40	13
	破断伸度	%	421	398	774	8	278
	曲げ弾性率	MPa	1300	1000	400	2400	170
	曲げ強度	MPa	53	49	19	93	12
透明性	全光線透過率	%	90	90	90	90	54
滞留熱安定性	250°C×30min	%	90.6	93.1	93.4	79.0	-
非臭着性	コーヒー	-	○	○	○	○	×
	ワイン	-	○	○	○	○	×
臭気	-	-	○	○	○	○	×

10

20

【0045】

本発明のジカルボン酸成分として特定量のテレフタル酸、特定量のイソフタル酸、特定量のダイマー酸を含み、ジオール成分として、エチレングリコールを含むポリエステルは、実施例で示されているように、曲げ弾性率が小さく、破断伸度が大きいことより柔軟性に優れ、全光線透過率が大きいことより透明性が良好で、滞留熱安定性が良好なことから熱安定性に優れ、又加熱による臭気発生が少なく、食品からの臭気の移りである臭着性も小さいことがわかる。

30

これに対し、比較例1は曲げ弾性率が大きく柔軟性に劣ることが明らかである、更に熱安定性も格段に低くなっている。

以上より、本発明のポリエステルは加工性に優れ、透明性が良好であり、熱安定性が良好であり、臭気発生が少なく、臭着性も小さいことより食品容器や食品包装材に有用である。

例えば、食品容器としては、本発明のポリエステルを射出成形により、プリフォームとし、該プリフォームを延伸ブロー成形、又は、押出成形によってパリソンとし、該パリソンをブロー成形することにより、ボトルやチューブ等の容器とし、醤油、ソース、みりん、ドレッシング、マヨネーズ等の液状調味料等を内蔵することができる。

40

また、該ポリエステルを押出成形によってシートとし、該シートを二軸延伸によりフィルム等とし、ジャム等の食品を包む、食品包装材として利用することが可能である。

尚、本発明のポリエステルを前記食品容器や前記食品包装材として使用する場合、ポリエステル以外の他の樹脂と併用してもよい。例えば、ポリエステルとガスバリア性を有する他の樹脂（例えばエチレン-ビニルアルコール共重合体）又はヒートシール性を有する他の樹脂（例えばポリエチレン）との多層体とすることもできる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB01 AD01 AD02 AE01 BA01 BA02 BA03 BA07 BA10
BB04 BB09 BB12 BB13 BD03 BD04 BD06 BD07 BD10 BF09
BF18 BF25 BF26 CA02 CA04 CA05 CA06 CB03 CB04 CB05
CB06 CB10 CB12 CC05 CD03 CD04 CE03 CF08 DB02 DB12
GA22 JA061 JA091 JA121 JB131 JB171 JC411 JC413 JF131 JF141
JF321 JF361 JF371 JF471 KD02 KD07 KE02 KE05