

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成20年3月13日 (2008.3.13)

【公開番号】特開2006-22340(P2006-22340A)

【公開日】平成18年1月26日 (2006.1.26)

【年通号数】公開・登録公報2006-004

【出願番号】特願2005-274150(P2005-274150)

【国際特許分類】

C 0 8 G 63/183 (2006.01)

B 6 5 D 1/00 (2006.01)

【F I】

C 0 8 G 63/183

B 6 5 D 1/00 A

【手続補正書】

【提出日】平成20年1月30日 (2008.1.30)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応或いはエステル交換反応を経て重縮合させることにより製造されたポリエステル樹脂であって、270 で射出成形した成形体のヘーズが厚さ 5 mm において 50 % 以下であり、ゲルマニウム化合物の含有量が、ポリエステル樹脂 1 トン当たり、ゲルマニウム原子 (Ge) として 0.4 モル以下であることを特徴とするポリエステル樹脂。

【請求項 2】

270 で射出成形後の成形体における樹脂のアセトアルデヒド含有量 (AA_S ; ppm) と、射出成形前の樹脂のアセトアルデヒド含有量 (AA_0 ; ppm) との差 ($AA_S - AA_0$) が 15 ppm 以下である請求項 1 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 3】

270 で射出成形後の成形体における樹脂の環状三量体含有量 (CT_S ; 重量%) と、射出成形前の樹脂の環状三量体含有量 (CT_0 ; 重量%) との差 ($CT_S - CT_0$) が 0.05 重量% 以下である請求項 1 又は 2 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 4】

射出成形前の樹脂が、アセトアルデヒド含有量 (AA_0) 5 ppm 以下、環状三量体含有量 (CT_0) 0.50 重量% 以下、固有粘度 (η) 0.70 ~ 0.90 dl/g、及び、ハンターの色差式の色座標 b 値 4 以下のものである請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

【請求項 5】

チタン化合物の存在下に重縮合されたものであり、そのチタン化合物の含有量が、ポリエステル樹脂 1 トン当たり、チタン原子 (Ti) として 0.002 ~ 1 モルである請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

【請求項 6】

燐化合物の共存下に重縮合されたものであり、その燐化合物の含有量が、ポリエステル樹脂 1 トン当たり、燐原子 (P) として 0.02 ~ 4 モルであり、且つ、チタン原子 (Ti)

i) に対するモル比 $[P / Ti]$ が 1 以上である請求項 5 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 7】

周期律表第 I A 族、及び第 I I A 族の金属元素の化合物からなる群より選択された少なくとも 1 種の化合物の共存下に重縮合されたものであり、その金属元素化合物の含有量が、ポリエステル樹脂 1 トン当たり、その原子の合計 (M) として 0.04 ~ 5 モルであり、且つ、チタン原子 (Ti) に対するモル比 $[M / Ti]$ が 2.5 ~ 250、その原子の合計 (M) に対する磷原子 (P) のモル比 $[P / M]$ が 0 超過 ~ 1、チタン原子 (Ti) とその原子の合計 (M) との和に対する磷原子 (P) のモル比 $[P / (Ti + M)]$ が 0.2 ~ 1 である請求項 6 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 8】

ジカルボン酸成分の 99 モル % 以上がテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体であり、ジオール成分の 97 モル % 以上がエチレングリコールである請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】ポリエステル樹脂

【技術分野】

【0001】

本発明は、成形温度を従来より低温としても透明性を損なわずに成形可能であるため、成形時のアセトアルデヒドの発生、及び成形時の金型汚染が抑制されると共に、透明性にも優れた成形体を得ることができ、特に飲食品用等のボトルの成形に好適なポリエステル樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、ポリエステル樹脂、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂は、機械的強度、化学的安定性、ガスバリア性、衛生性等に優れ、又、比較的安価で軽量であるために、各種飲食品等のボトル等として広く用いられており、これらのボトルは、例えば、有底管状の予備成形体を射出成形し、その予備成形体を再加熱して軟化させた後、延伸ブロー成形することにより製造されている。

【0003】

所が、これらの飲食品用等のボトルとしては、主として、汎用のアンチモン化合物やゲルマニウム化合物を重縮合触媒としたポリエステル樹脂が用いられているが、予備成形体の射出成形等の溶融成形時において樹脂中にアセトアルデヒドや環状低量体等の副生成物が生じ、そのアセトアルデヒドがボトルとしたときの内容物の風味に悪影響を与えたり、又、その環状低量体がブロー成形金型を汚染し、金型清掃のために生産性を大幅に低下させる等という問題があった。

【0004】

これに対して、後者ゲルマニウム化合物を重縮合触媒としたポリエステル樹脂における、その溶融成形時の副生成物の発生を低減化すべく、例えば、特公平 7 - 37515 号公報には、重縮合後の樹脂を 50 ~ 100 の温熱水と接触させることにより樹脂中の触媒を失活させる方法が開示されている。しかしながら、この方法は、金型汚染性は改良し得るものの、生産性を低下させるという問題は避けられなかった。

【0005】

一方、射出成形時の成形温度を従来より低温とすることによって、これらの副生成物の発生を抑制し得ることは容易に想起されるが、従来公知のアンチモン化合物やゲルマニウム化合物を重縮合触媒としたポリエステル樹脂においては、成形温度の低温化により、成

形時の副生成物の発生は抑制し得るものの、得られる成形体が白化して透明性が大幅に低下するという問題を生じ、又、チタン化合物を重縮合触媒として用いたポリエステル樹脂も数多く提案されているが、従来公知のこの樹脂は黄味がかった色調である上、成形時のアセトアルデヒドや環状低量体等の副生成物の発生が著しく、成形温度を従来より低温としてもなお、これらの副生成物の発生を十分に抑制できないばかりか、得られる成形体が白化して透明性が大幅に低下するという問題があった。

【特許文献 1】特公平 7 - 3 7 5 1 5 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたもので、成形温度を従来より低温としても透明性を損なわずに成形可能であるため、成形時のアセトアルデヒドの発生、及び成形時の金型汚染が抑制されると共に、透明性にも優れた成形体を得ることができ、特に飲食品用等のボトルの成形に好適なポリエステル樹脂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】

【0007】

本発明は、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応或いはエステル交換反応を経て重縮合させることにより製造されたポリエステル樹脂であって、270 で射出成形した成形体のヘーズが厚さ 5 mm において 50 % 以下であり、ゲルマニウム化合物の含有量が、ポリエステル樹脂 1 トン当たり、ゲルマニウム原子 (Ge) として 0.4 モル以下であるポリエステル樹脂、を要旨とする。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、成形温度を従来より低温としても透明性を損なわずに成形可能であるため、成形時のアセトアルデヒドの発生、及び成形時の金型汚染が抑制されると共に、透明性にも優れた成形体を得ることができ、特に飲食品用等のボトルの成形に好適なポリエステル樹脂を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明のポリエステル樹脂は、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分と、エチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応或いはエステル交換反応を経て重縮合させることにより製造されたものであり、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体がジカルボン酸成分の 90 モル % 以上、更には 95 モル % 以上、特に 99 モル % 以上を占めるジカルボン酸成分と、エチレングリコールがジオール成分の 90 モル % 以上、更には 95 モル % 以上、特に 97 モル % 以上を占めるジオール成分とを重縮合させることにより製造されたものであるのが好ましい。テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体のジカルボン酸成分に占める割合、及びエチレングリコールのジオール成分に占める割合が前記範囲未満では、ボトル等に成形する際の延伸による分子鎖の配向結晶化が不十分となり、ボトル等の成形体としての機械的強度、ガスバリア性、及び耐熱性等が不足する傾向となる。

【0010】

尚、テレフタル酸のエステル形成性誘導体としては、例えば、炭素数 1 ~ 4 程度のアルキルエステル、及びハロゲン化物等が挙げられる。又、テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体以外のジカルボン酸成分として、例えば、フタル酸、イソフタル酸、ジプロモイソフタル酸、スルホイソフタル酸ナトリウム、フェニレンジオキシジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルケトンジカルボン酸、4, 4' - ジフェノキシエタンジカルボン酸、4, 4' - ジフェニルスルホンジカルボン酸、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸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 程度のアルキルエステル、及びハロゲン化物、等の一種又は二種以上が、共重合成分として用いられていてもよい。

【0011】

又、エチレングリコール以外のジオール成分としては、反応系内で副生するジエチレングリコールが挙げられ、そのジエチレングリコールのジオール成分に占める割合は、共重合成分として系外から添加される分も含め 3 モル % 以下であるのが好ましく、1 . 5 ~ 2 . 5 モル % であるのが更に好ましい。又、その他のジオール成分として、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、等の一種又は二種以上が、共重合成分として用いられていてもよい。

【0012】

更に、例えば、グリコール酸、p - ヒドロキシ安息香酸、p - ヒドロキシエトキシ安息香酸等のヒドロキシカルボン酸やアルコキシカルボン酸、及び、ステアリルアルコール、ヘネイコサノール、オクタコサノール、ベンジルアルコール、ステアリン酸、ベヘン酸、安息香酸、t - ブチル安息香酸、ベンゾイル安息香酸等の単官能成分、トリカルバリル酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、没食子酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセロール、ペンタエリスリトール、シュガーエステル等の三官能以上の多官能成分、等の一種又は二種以上が、共重合成分として用いられていてもよい。

【0013】

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

【0014】

又、本発明のポリエステル樹脂は、270 での射出成形後の成形体における樹脂のアセトアルデヒド含有量 (AA_S ; ppm) と、射出成形前の樹脂のアセトアルデヒド含有量 (AA_0 ; ppm) との差 ($AA_S - AA_0$) が 15 ppm 以下であるのが好ましく、13 ppm 以下であるのが更に好ましく、10 ppm 以下であるのが特に好ましい。この ($AA_S - AA_0$) の値が前記範囲超過では、ボトル等の成形体として飲食品用容器に用いたときに内容飲食品の風味を損なう等の問題が生じ易い傾向となる。

【0015】

又、本発明のポリエステル樹脂は、270 での射出成形後の成形体における樹脂の環状三量体含有量 (CT_S ; 重量%) と、射出成形前の樹脂の環状三量体含有量 (CT_0 ; 重量%) との差 ($CT_S - CT_0$) が 0 . 05 重量% 以下であるのが好ましく、0 . 03 重量% 以下であるのが更に好ましく、0 . 01 重量% 以下であるのが特に好ましい。この ($CT_S - CT_0$) の値が前記範囲超過では、ボトル等の成形時に金型汚染が生じ易い傾向とな

る。

【0016】

尚、本発明のポリエステル樹脂は、アセトアルデヒド含有量 (AA_0) が 5 ppm 以下であるのが好ましく、3 ppm 以下であるのが更に好ましい。アセトアルデヒド含有量 (AA_0) が前記範囲超過では、ボトル等の成形体として飲食品用容器に用いたときに内容飲食品の風味を損なう等の問題が生じ易い傾向となる。又、環状三量体含有量 (CT_0) が 0.50 重量% 以下であるのが好ましく、0.40 重量% 以下であるのが更に好ましい。環状三量体含有量 (CT_0) が前記範囲超過では、ボトル等の成形時に金型汚染を生じ易い傾向となる。又、固有粘度 ($[\eta]$) が、フェノール/テトラクロロエタン (重量比 1/1) の混合溶媒の溶液で 30 で測定した値として、0.70 ~ 0.90 dl/g であるのが好ましく、0.70 ~ 0.80 dl/g であるのが更に好ましい。固有粘度 ($[\eta]$) が前記範囲未満では、ボトル等の成形体としての機械的強度が不足する傾向となり、一方、前記範囲超過では、ボトル等の成形時に副生成物の発生が増加する傾向となる。又、色調として、JIS Z 8730 の参考 1 に記載される Lab 表色系におけるハンターの色差式の色座標 b 値が 4 以下であるのが好ましく、-5 ~ 2 であるのが更に好ましい。b 値が前記範囲超過では、ボトル等の成形体としての色調が黄味がかかる傾向となる。

【0017】

そして、本発明においては、前述の 270 の成形体としてのヘーズ、アセトアルデヒド含有量 (AA_s)、及び環状三量体含有量 (CT_s)、並びに、樹脂としてのアセトアルデヒド含有量 (AA_0)、環状三量体含有量 (CT_0)、固有粘度 ($[\eta]$)、及び色座標 b 値等を前記範囲のものとするために、ポリエステル樹脂の重縮合はチタン化合物の存在下になされたものであるのが好ましく、それに伴い本発明のポリエステル樹脂には該チタン化合物が含有されるのが好ましい。

【0018】

ここで、そのチタン化合物としては、具体的には、例えば、テトラ - n - プロピルチタネート、テトラ - i - プロピルチタネート、テトラ - n - ブチルチタネート、テトラ - n - ブチルチタネートテトラマー、テトラ - t - ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラベンジルチタネート、酢酸チタン、蓚酸チタン、蓚酸チタンカリウム、蓚酸チタンナトリウム、チタン酸カリウム、チタン酸ナトリウム、チタン酸 - 水酸化アルミニウム混合物、塩化チタン、塩化チタン - 塩化アルミニウム混合物、臭化チタン、フッ化チタン、六フッ化チタン酸カリウム、六フッ化チタン酸コバルト、六フッ化チタン酸マンガン、六フッ化チタン酸アンモニウム、チタンアセチルアセトナート等が挙げられ、中で、テトラ - n - プロピルチタネート、テトラ - i - プロピルチタネート、テトラ - n - ブチルチタネート、蓚酸チタン、蓚酸チタンカリウムが好ましい。

【0019】

又、重縮合は、その重縮合性、並びに、成形体としてのヘーズ、アセトアルデヒドや環状三量体等の副生成物の低減化、及び得られる樹脂の色調等の面から、燐化合物の共存化になされたものであるのが好ましく、それに伴い本発明のポリエステル樹脂には該燐化合物が含有されるのが好ましい。

【0020】

ここで、その燐化合物としては、具体的には、例えば、正燐酸、ポリ燐酸、及び、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 価の燐化合物、亜燐酸、次亜燐酸、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 価の燐化合物等が挙げら

れ、中で、正燐酸、トリス（トリエチレングリコール）ホスフェート、エチルジエチルホスホノアセテート、エチルアシッドホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェート、亜燐酸が好ましく、トリス（トリエチレングリコール）ホスフェート、エチルジエチルホスホノアセテート、エチルアシッドホスフェート、トリエチレングリコールアシッドホスフェートが特に好ましい。

【0021】

又、重縮合は、その重縮合性、並びに、成形体としてのヘーズ、アセトアルデヒドや環状三量体等の副生成物の低減化、及び得られる樹脂の色調等の面から、周期律表第ⅠＡ族、及び第ⅠⅠＡ族の金属元素の化合物からなる群より選択された少なくとも１種の化合物の共存下に重縮合されたものであるのが好ましく、それに伴い本発明のポリエステル樹脂には該金属元素の化合物が含有されるのが好ましい。

【0022】

ここで、その周期律表第ⅠＡ族、及び第ⅠⅠＡ族の金属元素の化合物としては、エチレングリコール等のジオールや水に可溶の化合物であって、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム等の、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、具体的には、例えば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、酢酸カルシウム、炭酸カルシウム等が挙げられる。中で、マグネシウム化合物が特に好ましい。

【0023】

本発明において、前記チタン化合物、前記燐化合物、及び、前記周期律表第ⅠＡ族及び第ⅠⅠＡ族の金属元素の化合物の重縮合時の各使用量、及びそれに伴うポリエステル樹脂における各含有量は、ポリエステル樹脂１トン当たり、チタン原子（ Ti ）として $0.002 \sim 1$ モルであるのが好ましく、 $0.002 \sim 0.5$ モルであるのが更に好ましく、 $0.002 \sim 0.2$ モルであるのが特に好ましい。又、燐原子（ P ）として $0.02 \sim 4$ モルであるのが好ましく、 $0.02 \sim 2$ モルであるのが更に好ましく、又、周期律表第ⅠＡ族及び第ⅠⅠＡ族の金属元素の原子の合計（ M ）として $0.04 \sim 5$ モルであるのが好ましく、 $0.04 \sim 3$ モルであるのが更に好ましい。

【0024】

又、前記チタン化合物、前記燐化合物、及び、前記周期律表第ⅠＡ族及び第ⅠⅠＡ族の金属元素の化合物の各化合物の量が、チタン原子（ Ti ）、燐原子（ P ）、及び、周期律表第ⅠＡ族及び第ⅠⅠＡ族の金属元素の原子の合計（ M ）として、前記範囲のモル量を満足した上で、チタン原子（ Ti ）に対する燐原子（ P ）のモル比〔 P/Ti 〕が１以上、更には５以上、特には１５以上であるのが、又、チタン原子（ Ti ）に対する周期律表第ⅠＡ族及び第ⅠⅠＡ族の金属元素の原子の合計（ M ）のモル比〔 M/Ti 〕が $2.5 \sim 250$ 、更には $15 \sim 150$ 、特には $25 \sim 50$ であるのが、又、周期律表第ⅠＡ族及び第ⅠⅠＡ族の金属元素の原子の合計（ M ）に対する燐原子（ P ）のモル比〔 P/M 〕が 0 超過 ~ 1 、更には $0.2 \sim 1$ であるのが、又、チタン原子（ Ti ）と周期律表第ⅠＡ族及び第ⅠⅠＡ族の金属元素の原子の合計（ M ）との和に対する燐原子（ P ）のモル比〔 $P/(Ti+M)$ 〕が $0.2 \sim 1$ 、更には $0.4 \sim 1$ であるのが、それぞれ好ましい。

【0025】

前記モル比〔 P/Ti 〕、及び、前記モル比〔 $P/(Ti+M)$ 〕が前記範囲未満、並びに、前記モル比〔 M/Ti 〕が前記範囲超過の場合にはいずれも、得られる樹脂の色調が黄味がかかったものとなる傾向となり、一方、前記モル比〔 P/M 〕、及び、前記モル比〔 $P/(Ti+M)$ 〕が前記範囲超過、並びに、前記モル比〔 M/Ti 〕が前記範囲未満の場合にはいずれも、重縮合性が低下する傾向となる。

【0026】

尚、本発明において、重縮合は、前記チタン化合物の存在下、或いは更に、前記燐化合物、或いは更に、周期律表第ⅠＡ族及び第ⅠⅠＡ族の金属元素の化合物の共存下であって

、更に、ゲルマニウム化合物の共存下になされたものであってもよく、それに伴い本発明のポリエステル樹脂には該ゲルマニウム化合物が含有されていてもよい。尚、得られる樹脂の透明性等の面から、その含有量は、ポリエステル樹脂 1 トン当たり、ゲルマニウム原子 (Ge) として 0.4 モル以下であるのが好ましく、0.3 モル以下であるのが更に好ましく、0.25 モル以下であるのが特に好ましい。

【0027】

ここで、そのゲルマニウム化合物としては、具体的には、例えば、二酸化ゲルマニウム、四酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、砒酸ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド等が挙げられ、中で、二酸化ゲルマニウムが好ましい。

【0028】

又、本発明において、重縮合時には、本発明の効果を損なわない範囲で、前記各化合物以外の金属化合物を存在させてもよく、それに伴い本発明のポリエステル樹脂には該金属化合物が含有されていてもよい。その場合の金属化合物としては、アルミニウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、モリブデン、銀、錫、アンチモン、ランタン、セリウム、ハフニウム、タンゲステン、金等の酸化物、水酸化物、アルコキシド、炭酸塩、磷酸塩、カルボン酸塩、ハロゲン化物等の化合物が挙げられる。尚、前記各化合物及びそれら以外の前記化合物は、エチレングリコール等のアルコールや水に可溶性のものであるのが好ましい。

【0029】

本発明のポリエステル樹脂は、前記テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応或いはエステル交換反応を経て、好ましくは前記チタン化合物の存在下に重縮合させることにより製造されるが、基本的には、ポリエステル樹脂の慣用の製造方法による。即ち、前記テレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体を主成分とするジカルボン酸成分とエチレングリコールを主成分とするジオール成分とを、エステル化反応槽で、通常 240 ~ 280 程度の温度、通常 $0 \sim 4 \times 10^5$ Pa 程度の加圧下で、攪拌下に 1 ~ 10 時間程度でエステル化反応させ、或いは、エステル交換触媒の存在下にエステル交換反応させた後、得られたエステル化反応生成物或いはエステル交換反応生成物としてのポリエステル低分子量体を重縮合槽に移送し、前記化合物の存在下に、通常 250 ~ 290 程度の温度、常圧から漸次減圧として最終的に通常 1333 ~ 13.3 Pa 程度の減圧下で、攪拌下に 1 ~ 20 時間程度で溶融重縮合させることによりなされ、これらは連続式、又は回分式でなされる。

【0030】

尚、その際、エステル化反応生成物或いはエステル交換反応生成物としてのポリエステル低分子量体のエステル化率（原料ジカルボン酸成分の全カルボキシル基のうちジオール成分と反応してエステル化したものの割合）は、95%以上であるのが好ましい。又、エステル交換反応の場合はエステル交換触媒を用いる必要があること等から一般に得られる樹脂の透明性が劣る傾向にあるため、本発明においてはエステル化反応を経て製造されたものであるのが好ましい。

【0031】

又、重縮合時における、前記チタン化合物、前記燐化合物、及び、前記周期律表第 I A 族及び第 I I A 族の金属元素の化合物、或いは前記ゲルマニウム化合物等の反応系への添加は、エチレングリコール等のアルコールや水等の溶液として行うのが好ましく、その添加時期は、原料のテレフタル酸又はそのエステル形成性誘導体とエチレングリコール、並びに必要に応じて用いられる他のジカルボン酸成分及びジオール成分等とのスラリー調製工程、エステル化反応或いはエステル交換反応工程の任意の段階、又は、溶融重縮合工程の初期の段階のいずれであってもよいが、それらの添加順序としては、前記燐化合物、次いで、前記周期律表第 I A 族及び第 I I A 族の金属元素の化合物、或いは前記ゲルマニウム化合物、次いで、前記チタン化合物の順序でなされたものであるのが好ましい。

【 0 0 3 2 】

各化合物の具体的添加工程としては、特に連続式製造法においては、前記燐化合物がスラリー調製工程で添加され、前記周期律表第ⅠA族及び第ⅡA族の金属元素の化合物、或いは前記ゲルマニウム化合物、並びに前記チタン化合物が、エステル化反応或いはエステル交換反応工程以降で添加されたものであるのが好ましく、前記周期律表第ⅠA族及び第ⅡA族の金属元素の化合物、或いは前記ゲルマニウム化合物がエステル化反応或いはエステル交換反応工程で添加され、前記チタン化合物がエステル化反応生成物或いはエステル交換反応生成物としてのポリエステル低分子量体の重縮合槽への移送配管又は重縮合槽に添加されたものであるのが、特に好ましい。

【 0 0 3 3 】

又、通常、溶融重縮合により得られた樹脂は、重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷しながら若しくは水冷後、カッターで切断されてペレット状、チップ状等の粒状体とされるが、更に、この溶融重縮合後の粒状体を、通常、窒素、二酸化炭素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、又は水蒸気雰囲気下、或いは水蒸気含有不活性ガス雰囲気下で、通常60～180程度の温度で加熱して樹脂粒状体表面を結晶化させた後、不活性ガス雰囲気下、又は/及び、1333～13.3Pa程度の減圧下で、通常、樹脂の粘着温度直下～80低い温度で、粒状体同士が膠着しないように流動等させながら、通常50時間程度以下の時間で加熱処理して固相重縮合させることが好ましく、この固相重縮合により、更に高重合度化させ得ると共に、反応副生成物のアセトアルデヒドや環状三量体等を低減化することもできる。

【 0 0 3 4 】

又、更に、前記の如き溶融重縮合又は固相重縮合により得られた樹脂は、熱安定性の改良、成形時のアセトアルデヒドや環状三量体等の副生成物の低減化等の目的で、通常、40以上の温水に10分以上浸漬させる水処理、或いは、60以上の水蒸気又は水蒸気含有ガスに30分以上接触させる水蒸気処理等の処理が施されてもよい。

【 0 0 3 5 】

尚、本発明のポリエステル樹脂は、ボトル等の成形時に口栓部を加熱し結晶化させて耐熱性を付与するにおいて十分な結晶化速度を発現するためには、270での射出成形後の成形体における樹脂の昇温結晶化温度(T_c)が180以下であるのが好ましく、155～165であるのが更に好ましく、157～164であるのが特に好ましい。尚、ここで、昇温結晶化温度(T_c)は、示差走査熱量計を用いて、窒素気流下、20から285まで20/分の速度で昇温させ、285で3分間溶融状態を保持した後、液体窒素で急冷し、再度、20から285まで20/分の速度で昇温させ、その途中で観察される結晶化ピーク温度を測定したものである。

【 0 0 3 6 】

そして、本発明のポリエステル樹脂において、270での射出成形後の成形体における樹脂の昇温結晶化温度(T_c)を前記範囲に調整するためには、ポリエステル樹脂とは異種の結晶性熱可塑性樹脂を0.0001～1000ppm、好ましくは0.0005～100ppm、更に好ましくは0.001～10ppmの含有量で含有させるのが好ましく、その結晶性熱可塑性樹脂としては、代表的には、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂等が挙げられる。

【 0 0 3 7 】

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

チル - 1 - ペンテン共重合体、エチレン - 1 - ヘキセン共重合体、エチレン - 1 - オクテン共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体、エチレン - メタクリル酸共重合体、エチレン - アクリル酸エチル共重合体等のエチレン系樹脂、プロピレン単独重合体、プロピレン - エチレン共重合体、プロピレン - エチレン - 1 - ブテン共重合体等のプロピレン系樹脂、及び、1 - ブテン単独重合体、1 - ブテン - エチレン共重合体、1 - ブテン - プロピレン共重合体等の1 - ブテン系樹脂等が挙げられる。

【0038】

又、そのポリアミド樹脂としては、例えば、ブチロラクタム、 ϵ -バレロラクタム、 γ -カプロラクタム、エナントラクタム、 γ -ラウリルラクタム等のラクタム類の重合体、6 - アミノカプロン酸、7 - アミノヘプタン酸、8 - アミノオクタン酸、9 - アミノノナン酸、11 - アミノウンデカン酸、12 - アミノドデカン酸等のアミノ酸類の重合体、1,4 - ブタンジアミン、1,5 - ペンタンジアミン、1,5 - ヘキサレンジアミン、1,6 - ヘキサレンジアミン、1,9 - ノナンジアミン、1,11 - ウンデカジアミン、1,12 - ドデカンジアミン、 ω -ジアミノポリプロピレングリコール等の脂肪族ジアミン、1,3 - 又は1,4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス(p - アミノシクロヘキシルメタン)等の脂環式ジアミン、m - 又はp - キシリレンジアミン等の芳香族ジアミン等のジアミン類と、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸等のジカルボン酸類との重縮合体、又はそれらの共重合体等が挙げられ、具体的には、例えば、ナイロン4、ナイロン6、ナイロン7、ナイロン8、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン66、ナイロン69、ナイロン610、ナイロン611、ナイロン612、ナイロン6T、ナイロン6I、ナイロンMXD6、ナイロン6/66、ナイロン6/610、ナイロン6/12、ナイロン6/6T、ナイロン6I/6T等が挙げられる。

【0039】

本発明において前記ポリエステル樹脂に前記結晶性熱可塑性樹脂を含有させるには、前記ポリエステル樹脂に前記結晶性熱可塑性樹脂をその含有量が前記範囲となるように、直接に添加し溶融混練する方法、又は、マスターバッチとして添加し溶融混練する方法等の慣用の方法による外、前記結晶性熱可塑性樹脂を、前記ポリエステル樹脂の製造段階、例えば、溶融重縮合時(原料、スラリー、触媒等)、溶融重縮合直後、予備結晶化直後、固相重縮合時、固相重縮合直後等のいずれかの段階、又は、製造段階を終えてから成形段階に到るまでの間等、で粉粒体として直接に添加するか、又は、粉粒体として分散させた水等の液体とポリエステル樹脂チップ状体を接触させるか、粉粒体として混入させたエア等の気体とポリエステル樹脂チップ状体を接触させるか、或いは、ポリエステル樹脂チップ状体の流動条件下に結晶性熱可塑性樹脂の部材に接触させる等の方法で混入させた後、溶融混練する方法等によることもできる。後者方法の中では、ポリエステル樹脂の溶融重縮合後のチップ状体の、予備結晶化機への気力輸送時、又は固相重縮合槽への気力輸送時、又は、固相重縮合後のチップ状体の、貯蔵槽への気力輸送時、又は成形機への気力輸送時等に、気力輸送用エアに結晶性熱可塑性樹脂を混入しておく方法が好ましい。

【0040】

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

【0041】

本発明のポリエステル樹脂は、例えば、射出成形によってプリフォームに成形された後、延伸ブロー成形することによって、或いは、押出成形によって成形されたパリソンをブロー成形することによって、ボトル等に成形され、又、押出成形によってシートに成形された後、熱成形することによってトレイや容器等に成形され、或いは、該シートを二軸延伸してフィルム等とされ、特に飲食品包装分野において有用なものとなる。中で、射出成形によって得られたプリフォームを二軸延伸するブロー成形法によってボトルを成形するの

に好適であり、例えば、炭酸飲料、アルコール飲料、醤油、ソース、みりん、ドレッシング等の液体調味料等の容器として、更には、ヒートセットを施して、果汁飲料、茶やミネラルウォーター等の飲料等の耐熱性を要求される容器として、好適に用いられる。

【実施例】

【0042】

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

【0043】

実施例 1

テレフタル酸 43 kg (260 モル) とエチレングリコール 19 kg (312 モル) のスラリーを、予めビス(ヒドロキシエチル)テレフタレート約 60 kg が仕込まれ、温度 250、圧力 1.2×10^5 Pa に保持されたエステル化反応槽に 4 時間かけて順次供給し、供給終了後も更に 1 時間かけてエステル化反応を行い、このエステル化反応生成物の約半量を重縮合槽に移送した。

【0044】

引き続き、エステル化反応生成物が移送された重縮合槽に、その配管より、エチルアシッドホスフェート、酢酸マグネシウム、及びテトラ-n-ブトキシチタンを、それぞれエチレングリコール溶液として、得られるポリエステル樹脂 1 トン当たり、燐原子(P)として 0.840 モル、マグネシウム原子(M)として 4.031 モル、チタン原子(Ti)として 0.021 モルとなるように、順次 5 分間隔で添加した後、系内を 2 時間 30 分かけて 250 から 280 まで昇温すると共に、1 時間で常圧から 4×10^2 Pa に減圧して同圧を保持しつつ、得られる樹脂の固有粘度が 0.55 dl/g となる時間熔融重縮合させ、重縮合槽の底部に設けられた抜き出し口からストランド状に抜き出して、水冷後、チップ状にカットすることにより、約 50 kg のポリエチレンテレフタレート樹脂を製造した。

【0045】

引き続き、前記で得られたポリエステル樹脂チップを、約 160 に保持された攪拌結晶化機内に滞留時間が約 5 分となるように連続的に供給して結晶化させ、イナートオープン(ESPEC 社製「IPH-H-201 型」)中で、40 リットル/分の窒素気流下 160 で 2 時間乾燥させた後、210 で、固有粘度が 0.745 dl/g となる時間加熱して固相重縮合させた。

【0046】

得られたポリエステル樹脂チップについて、以下に示す方法で、共重合成分の含有量、各金属化合物における金属原子含有量、アセトアルデヒド含有量(AA₀)、環状三量体含有量(CT₀)、固有粘度(η)、及び色調としての色座標 b 値を測定し、結果を表 1 に示した。

【0047】

共重合成分の含有量

樹脂試料を重水素化クロロホルム/ヘキサフルオロイソプロパノール(重量比 7/3)の混合溶媒に濃度 3 重量%となるように溶解させた溶液について、核磁気共鳴装置(日本電子社製「JNM-EX270 型」)を用いて、¹H-NMR を測定して各ピークを帰属し、ピークの積分値から共重合成分の含有量を測定し、モル%を算出した。

【0048】

金属原子含有量

樹脂試料 2.5 g を、硫酸存在下に過酸化水素で常法により灰化、完全分解後、蒸留水にて 50 ml に定容したものについて、プラズマ発光分光分析装置(JOBIN YVON 社製 ICP-AES「JY46P 型」)を用いて定量し、ポリエステル樹脂 1 トン中のモル量に換算した。

【0049】

アセトアルデヒド含有量(AA₀)

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

【0050】

環状三量体含有量（CT₀）

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

【0051】

固有粘度（ η ）

凍結粉碎した樹脂試料 0.25 g を、フェノール／テトラクロロエタン（重量比 1 / 1）の混合溶媒に、濃度（ c ）を 1.0 g / dl として、110 で 20 分間で溶解させた後、ウペローデ型毛細粘度管を用いて、30 で、溶媒との相対粘度（ η_{rel} ）を測定し、この相対粘度（ η_{rel} ）- 1 から求めた比粘度（ η_{sp} ）と濃度（ c ）との比（ η_{sp} / c ）を求め、同じく濃度（ c ）を 0.5 g / dl、0.2 g / dl、0.1 g / dl としたときについてもそれぞれの比（ η_{sp} / c ）を求め、これらの値より、濃度（ c ）を 0 に外挿したときの比（ η_{sp} / c ）を固有粘度 η （dl / g）として求めた。

【0052】

色調

樹脂試料を、内径 36 mm、深さ 15 mm の円柱状の粉体測色用セルにすりきりで充填し、測色色差計（日本電色工業社製「ND-300A」）を用いて、JIS Z 8730 の参考 1 に記載される Lab 表色系におけるハンターの色差式の色座標 b 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。

【0053】

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

【0054】

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

【0055】

ヘーズ

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

【0056】

アセトアルデヒド含有量（AA_s）

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

【0057】

環状三量体含有量（CT_s）

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

【 0 0 5 8 】

別に、得られたポリエステル樹脂チップを真空乾燥機にて130 で10時間乾燥させた後、射出成形機（日精樹脂工業社製「FE-80S」）にて、シリンダー温度270、背圧 5×10^5 Pa、射出率45 cc / 秒、保圧力 30×10^5 Pa、金型温度20、成形サイクル約40秒で、外径29.0 mm、高さ165 mm、平均肉厚3.7 mm、重量60 gの試験管状の予備成形体（プリフォーム）を射出成形した。

【 0 0 5 9 】

得られた予備成形体について、その透明性を目視観察して以下の基準で評価し、結果を表1に示した。

：透明性非常に良好。

：透明性良好。

×：白化し透明性不良。

【 0 0 6 0 】

引き続いて、得られた予備成形体を、石英ヒーターを備えた近赤外線照射炉内で70秒間加熱し、25秒間室温で放置した後、160 に設定したブロー金型内に装入し、延伸ロッドで高さ方向に延伸しながら、ブロー圧力 7×10^5 Paで1秒間、更に 30×10^5 Paで40秒間ブロー成形、ヒートセットし、空冷することにより、外径約95 mm、高さ約305 mm、胴部平均肉厚約0.37 mm、重量約60 g、内容積約1.5リットルのボトルを500本成形し、引き続いて成形した501本目～503本目のボトルについて、アセトアルデヒド臭を以下の方法で測定、評価し、更に、ボトル胴部の表面外観を目視観察して以下の基準で評価することにより金型汚染性を評価し、結果を表1に示した。

【 0 0 6 1 】

アセトアルデヒド臭

ボトルをキャップで密栓して50 に設定したオープン中に1時間静置した後、取り出し、ボトル内部のアセトアルデヒド臭を官能検査し、以下の基準で評価した。

：アセトアルデヒド臭殆どなし。

：アセトアルデヒド臭少ない。

×：アセトアルデヒド臭強い。

【 0 0 6 2 】

金型汚染性

：表面平滑であり、金型汚染なし。

：表面平滑性若干劣り、従って金型汚染性も若干劣るが、実用上問題なし。

×：表面が荒れて粗面となり、異物の付着も認められ、金型汚染性劣る。

【 0 0 6 3 】

実施例2～3

溶融重縮合時の酢酸マグネシウム、及びテトラ-n-ブトキシチタンの添加量を表1に示すように変えた外は、実施例1と同様にして実施し、結果を表1に示した。

【 0 0 6 4 】

実施例4～7，比較例5

溶融重縮合時に、エチルアシッドホスフェート、酢酸マグネシウム、二酸化ゲルマニウム、及びテトラ-n-ブトキシチタンを、それぞれエチレングリコール溶液として、順次5分間隔で添加したこと、及び、それぞれの添加量を表1に示すように変えたことの外は、実施例1と同様にして実施し、結果を表1に示した。

【 0 0 6 5 】

実施例8

実施例5で得られた固相重縮合ポリエステル樹脂を、更に90 の熱水に4時間浸漬して水処理した外は、実施例5と同様にして実施し、結果を表1に示した。

【 0 0 6 6 】

実施例9

実施例5で得られたポリエステル樹脂を用い、その段付成形板の射出成形時、及び予備

成形体の射出成形時に、それぞれ低密度ポリエチレンを添加し、段付成形板における樹脂の昇温結晶化温度（ T_c ）を以下の方法で測定し、又、得られた予備成形体の口栓部を石英ヒーター式口栓部結晶化機により 180 秒間加熱した後、型ピンを挿入して口栓部の結晶化処理を行い、その際の口栓部の形状、寸法を目視観察し、以下の基準に従って評価した外は、実施例 5 と同様にして実施し、結果を表 1 に示した。

【0067】

昇温結晶化温度（ T_c ）

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

【0068】

口栓部形状、寸法

；極めて安定した寸法精度が得られている。

；安定した寸法精度が得られている。

×；結晶化が不十分であり、形状に挫屈が見られる。

【0069】

比較例 1

溶融重縮合時に、エチルアシッドホスフェート、酢酸マグネシウム、及び三酸化アンチモンを、それぞれエチレングリコール溶液として、順次 5 分間隔で添加したこと、及び、それぞれの添加量を表 1 に示すようにしたことの外は、実施例 1 と同様にして実施し、結果を表 1 に示した。尚、射出成形した予備成形体が白化し、実用的なボトルを得ることは不可能であったので、ボトルの成形は行わなかった。

【0070】

比較例 2

溶融重縮合時に、正燐酸、及び二酸化ゲルマニウムを、それぞれエチレングリコール溶液として、順次 5 分間隔で添加したこと、及び、それぞれの添加量を表 1 に示すようにしたことの外は、実施例 1 と同様にして実施し、結果を表 1 に示した。尚、射出成形した予備成形体が白化し、実用的なボトルを得ることは不可能であったので、ボトルの成形は行わなかった。

【0071】

比較例 3

二酸化ゲルマニウムの添加量を変えたこと、及び、得られた固相重縮合ポリエステル樹脂を、更に 90 の熱水に 4 時間浸漬して水処理したことの外は、比較例 2 と同様にして実施し、結果を表 1 に示した。尚、射出成形した予備成形体が白化し、実用的なボトルを得ることは不可能であったので、ボトルの成形は行わなかった。

【0072】

比較例 4

溶融重縮合時に、テトラ - n - ブトキシチタン、酢酸マグネシウム、及びエチルアシッドホスフェートを、それぞれエチレングリコール溶液として、順次 5 分間隔で添加したこと、及び、それぞれの添加量を表 1 に示すようにしたことの外は、実施例 1 と同様にして実施し、結果を表 1 に示した。尚、射出成形した予備成形体が白化し、実用的なボトルを得ることは不可能であったので、ボトルの成形は行わなかった。

【0073】

参考例 1

比較例 2 で得られたポリエステル樹脂を用い、その段付成形板の射出成形時、及び予備

成形体の射出成形時のシリンダー温度を280とした外は、比較例2と同様にして実施し、結果を表1に示した。

【0074】

【表1】

表1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 5
組成 ジカボリン酸成分 TPA (モル%) ジオール成分 EG (モル%) DEG (モル%)	100 97.8 2.2	100 97.7 2.3	100 97.6 2.4	100 97.7 2.3	100 97.7 2.3	100 97.8 2.2	100 97.7 2.3	100 97.7 2.3
金属原子 チタン原子 (Ti) (モル/t) 鉄原子 (Fe) (モル/t) マグネシウム原子 (Mg) (モル/t) ゲルマニウム原子 (Ge) (モル/t) アンチモン原子 (Sb) (モル/t)	0.021 0.840 4.031	0.021 0.840 1.974	0.042 0.840 1.481	0.021 0.840 0.699 0.179	0.021 0.420 0.740 0.207	0.021 0.420 1.440 0.207	0.042 0.420 1.522 0.234	0.021 0.420 0.740 0.454
P/Ti (モル/モル) M/Ti (モル/モル) P/M (モル/モル) P/(Ti+M) (モル/モル)	40.0 192.0 0.21 0.21	40.0 94.0 0.43 0.42	20.0 35.3 0.57 0.55	40.0 33.3 1.20 1.17	20.0 35.2 0.57 0.55	20.0 68.6 0.29 0.29	10.0 36.2 0.28 0.27	20.0 35.2 0.57 0.55
アクリル酸モノマー (AA ₀) (重量%) 環状三量体 (CT ₀) (重量%) 固有粘度 [η] (dl/g) 色座標 b	4.8 0.46 0.745 + 3.2	3.2 0.49 0.753 + 2.2	3.9 0.43 0.753 + 3.8	2.2 0.40 0.755 + 1.5	2.2 0.36 0.766 + 2.1	1.9 0.38 0.754 + 1.9	1.7 0.48 0.767 + 3.2	3.5 0.34 0.762 + 1.8
段付成形板 AA _s (%) アクリル酸モノマー (AA _s) (ppm) AA _s - AA ₀ (ppm) 環状三量体 (CT _s) (重量%) CT _s - CT ₀ (重量%) 昇温結晶化温度 (Tc) (°C)	5.6 18.5 13.7 0.47 0.01 —	7.4 13.0 9.8 0.50 0.01 —	9.1 18.4 14.5 0.45 0.02 —	11.3 9.7 7.5 0.46 0.06 —	15.7 10.5 8.3 0.38 0.03 —	14.4 9.9 8.0 0.40 0.02 —	15.5 13.1 11.4 0.52 0.04 —	22.3 16.1 12.6 0.39 0.05 —
予備成形体 透明性 口栓部形状・寸法 ボルト アクリル酸モノマー 金型汚染性	◎ — ◎ — ◎ —	◎ — ◎ — ◎ —	◎ — ◎ — ◎ —	◎ — ◎ — ◎ —	◎ — ◎ — ◎ —	◎ — ◎ — ◎ —	◎ — ◎ — ◎ —	◎ — ◎ — ◎ —

【0075】

【表 2】

表 1 (続き)

	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	参考例 1
組成 ジカルボン酸成分 TPA (モル%) ジオール成分 EG (モル%) DEG (モル%)	100 97.7 2.3	100 97.7 2.3	100 97.8 2.2	100 97.7 2.3	100 97.7 2.3	100 95.8 4.2	100 97.7 2.3
金属原子 チタン原子 (Ti) (モル/t) 燐原子 (P) (モル/t) マグネシウム原子 (M) (モル/t) ゲルマニウム原子 (Ge) (モル/t) アンチモン原子 (Sb) (モル/t)	0.021 0.420 0.740 0.207	0.021 0.420 0.740 0.207	2.906 2.057 1.372	0.969 0.551	0.969 0.716	1.086 0.549 2.180	0.969 0.551
P/Ti M/Ti P/M P/(Ti+M)	20.0 35.2 0.57 0.55	20.0 35.2 0.57 0.55	— — 1.41 —	— — — —	— — — —	0.5 2.00 0.25 0.17	— — — —
アセトアルデヒド (AA _o) (ppm) 環状三量体 (CT _o) (重量%) 固有粘度 [η] (dl/g) 色座標 b	1.5 0.35 0.758 + 1.9	2.2 0.35 0.766 + 2.1	3.8 0.40 0.782 + 0.8	3.4 0.42 0.756 + 0.9	2.6 0.32 0.756 + 1.2	7.6 0.34 0.747 + 14.3	3.4 0.42 0.756 + 0.9
段付成形板 ヘーズ アセトアルデヒド (AA _s) (%) AA _s - AA _o (ppm) 環状三量体 (CT _s) (重量%) CT _s - CT _o (重量%) 昇温結晶化温度 (T _c) (°C)	16.2 9.3 7.8 0.36 0.01 —	15.7 10.5 8.3 0.38 0.03 163	89.2 13.6 9.8 0.41 0.01 —	85.5 13.5 10.1 0.49 0.07 —	87.9 9.4 6.8 0.33 0.01 —	85.2 29.9 22.4 0.43 0.09 —	6.2 21.8 18.4 0.55 0.13 —
予備成形体 透明性 口栓部形状・寸法 トル アセトアルデヒド臭 表面外観	○ — ◎◎	○◎ ◎◎ ◎◎	× — —	× — —	× — —	× — —	◎ — ××

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図 1】実施例において成形した物性評価用段付成形板の (a) は平面図、(b) は正面図である。