

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3605376号
(P3605376)

(45) 発行日 平成16年12月22日(2004.12.22)

(24) 登録日 平成16年10月8日(2004.10.8)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C 0 8 J 3/22

C 0 8 J 3/22 C F D

// C 0 8 L 67:02

C 0 8 L 67:02

請求項の数 5 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2001-194959 (P2001-194959)	(73) 特許権者	598135186
(22) 出願日	平成13年6月27日 (2001.6.27)		シンコ・リチェルケ・ソシエタ・ペル・ア チオニ
(65) 公開番号	特開2002-37892 (P2002-37892A)		S I N C O R I C E R C H E S . p . A .
(43) 公開日	平成14年2月6日 (2002.2.6)		イタリア、イー28922ヴェルバニア・ パランツァ (ヴェルバニア)、ヴィアレ・ アツァーリ110番
審査請求日	平成14年4月26日 (2002.4.26)	(74) 代理人	100062144
(31) 優先権主張番号	MI2000A001448		弁理士 青山 稜
(32) 優先日	平成12年6月28日 (2000.6.28)	(74) 代理人	100083356
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアリーレンアミドマスターバッチを用いるポリエステル樹脂の製造

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリアリーレンアミドが15質量%未満の濃度で添加され存在する芳香族ポリエステル樹脂の製造における芳香族ポリエステル樹脂中のポリアリーレンアミドマスターバッチの使用であって、

該マスターバッチが、溶解状態で芳香族ポリエステル樹脂と0.05～2質量%の量のテトラカルボン酸二無水物とを混合し、次いで溶解状態でポリアリーレンアミドを混合することにより製造されており、

該マスターバッチが、10～40質量%のポリアリーレンアミドを含有し、該ポリアリーレンアミドが、ポリエステルマトリックス中に1μm未満の平均寸法の大きさで均一に分散している、マスターバッチの使用。

【請求項2】

マスターバッチ中に分散させるポリアリーレンアミドが、ポリ(m-キシリレン)アジパミドである請求項1に記載のマスターバッチの使用。

【請求項3】

テトラカルボン酸二無水物が、無水ピロメリト酸である請求項1または2に記載のマスターバッチの使用。

【請求項4】

マスターバッチの製造において使用するポリエステル樹脂とテトラカルボン酸二無水物との混合物を、0.7dl/g超の固有粘度を得るために固体状態で重縮合させ、次いで溶

10

20

融状態でポリアリーレンアミドと混合し、そうして得られたマスターバッチを、0.7 dl/g 超の固有粘度を有するポリエステル樹脂に添加する請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のマスターバッチの使用。

【請求項 5】

マスターバッチと混合されるポリエステル樹脂を、ポリエチレンテレフタレートと、テレフタル酸から誘導される 20 モル% までの構成単位をイソフタル酸および/またはナフタレンジカルボン酸から誘導される構成単位により置換したコポリエチレンテレフタレートとから選択する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のマスターバッチの使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアリーレンアミド樹脂のマスターバッチの使用に関し、その使用では、ポリアミド樹脂を芳香族ポリエステル樹脂のマトリックス中に安定な方法で微分散させ、ポリエステル樹脂の製造において当該ポリアリーレンアミド樹脂を、マスターバッチ中に存在する量よりも少量でポリエステル樹脂に添加する。

【0002】

本発明は特に、良好な気体遮断性を有する容器の製造に好適なポリエステル樹脂の製造におけるマスターバッチの使用に関する。

【0003】

【従来の技術】

20

芳香族ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレートは、飲料用容器の製造において使用され、その量は絶えず増大している。これらの樹脂の気体遮断性は、飲料、特に炭酸飲料を充分長い期間変質させずに維持するほど良好ではないので、それらの樹脂にポリアリーレンアミド樹脂、特に良好な気体遮断性を有することが知られているポリ(m-キシリレンアジパミド)(ポリMXD-6)を添加することにより、樹脂の遮断性を改良する試みがなされている。

【0004】

しかしながら、ポリアリーレンアミド樹脂は芳香族ポリエステル樹脂に対し相溶性ではなく、熔融状態で2つの樹脂を混合することにより得られる分散物では、ポリアリーレンアミド樹脂の気体遮断性を最大限に利用することができない。

30

【0005】

ポリアリーレンアミド樹脂の良好な分散は、EP-A-964031 に記載されている方法により達成することができ、その方法では、ポリエステル樹脂を熔融状態で2質量%未満の量で使用するテトラカルボン酸二無水物、特に無水ピロメリト酸(PMDA)と予備混合し、次いでポリアミド樹脂を熔融状態で添加する。

そうして得られる混合物は、酸素および二酸化炭素の不透過性について良好な特性を有する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

ポリアリーレンアミド樹脂を添加したポリエステル樹脂からの容器(瓶)の製造には、時により、特に瓶製造業者の要求に左右され、各ユーザーの要求に対応する混合物を製造することが必要となり、その結果、エネルギーの浪費および製造プラントの非効率な使用につながる。

40

【0007】

マスターバッチの微細構造が、熔融状態でポリエステル樹脂を用いる希釈時に保持され、この構造が容器の製造および/または他の用途のための樹脂の加工時に引き続いて保持され、容器製造業者の要求に応じて使用されるポリアリーレンアミド樹脂のマスターバッチが入手できれば、上記問題を解決することができる。

【0008】

【課題を解決するための手段】

50

予想もしなかったことに、EP-A-964031 に記載されている方法に従って製造される、10～40質量%のポリアリーレンアミド樹脂、特にポリMXD-6を含有する芳香族ポリエステル樹脂のマスターバッチを、ポリエステル樹脂を用いて希釈することができ、次いで、そうして得られる15質量%未満の濃度でポリアミドを含有する樹脂を、ポリアリーレンアミド樹脂の分散安定性を損なうことなく加工できることを見出した。

【0009】**【発明の実施の形態】**

即ち、ポリエステルマトリックス中で平均寸法1 μ m未満の大きさのポリアリーレンアミド樹脂の分散状態は、ポリエステル樹脂を用いた希釈後に変化しないだけでなく、いくつかの場合では、分散粒子の平均寸法が減少して分散がさらに改良されることを見出した。上記の微細構造は、製品中でも維持される。

【0010】

EP-A-964031 に記載されているポリアリーレンアミド樹脂リッチのマスターバッチ(50質量%超、好ましくは80～90質量%のポリアミド樹脂を含む。)は、ポリエステル樹脂を用いて希釈した場合は相分離することが分かっていたので、上記結果は予想されないものであった。

【0011】

マスターバッチの製造に使用することができ、マスターバッチを添加することができるポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸、好ましくはテレフタル酸と2～12個の炭素原子を有するジオール(例えば、エチレンおよびブチレングリコール並びに1,4-ジメチロールシクロヘキサン)との既知の方法による重縮合により製造される。

【0012】

好ましい樹脂は、ポリエチレンテレフタレートと、約20モル%までのテレフタル酸構成単位をイソフタル酸および/またはナフタレンジカルボン酸から誘導される構成単位により置換したコポリエチレンテレフタレートである。

約5%までのイソフタル酸構成単位を有するコポリエチレンテレフタレートが、容器および瓶の製造において好ましく使用される。

【0013】

マスターバッチの製造において使用されるポリエステル樹脂の固有粘度は一般に0.3～0.7dl/gの間である。

約170～220の温度で既知の方法に従って行う固体状態での重縮合(SSP)により、熔融状態でテトラカルボン酸二無水物と混合し、次いでポリアミド樹脂を添加した後に、固有粘度を0.7dl/g超、例えば0.8～1.2dl/gの間の値にすることができる。

固体状態での処理は、結晶化段階の前に行い、また既知の方法に従って行う。

【0014】

一軸スクリュウまたは二軸スクリュウ押出機を比較的短い押出機内滞留時間(一般に180秒未満)で用い、270～300の温度で操作することにより、熔融状態での樹脂とテトラカルボン酸二無水物との混合を行う。

【0015】

ポリアリーレンアミド樹脂を、二無水物と予備混合したポリエステル樹脂と押出機内で混合するか、または予備混合領域の下流領域でポリエステル樹脂と二無水物との混合中に押出機内に直接添加する。

マスターバッチは、10～40質量%のポリアミド樹脂を含有する。40質量%超の量は、押出が困難となるので、実用的ではない。

【0016】

使用し得るポリアリーレンアミド樹脂は、アリアルジアミンと6～22個の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸、好ましくはアジピン酸、スベリン酸およびドデカン酸とから得られる。

ポリMXD-6が好ましい樹脂である。

10

20

30

40

50

樹脂の数平均分子量は一般に、8,000～50,000の間である。

ポリエステル樹脂と同様の結晶化速度を有するポリアミドが好ましい。

【0017】

ポリエステル樹脂中での分散性を改良するために、ポリアミドの末端NH₂基をエポキシ化合物または脂肪族無水物と反応させることができる。

【0018】

芳香族テトラカルボン酸二無水物が好ましい。無水ピロメリト酸が好ましい化合物である。二無水物の他の例は、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸および2,2'-ビス(2,4-ジカルボキシフェニル)エーテル酸の二無水物である。

トリメリト酸無水物および類似の無水物も使用することができる。

10

【0019】

得られるマスターバッチは、ポリエステルマトリックス中でのポリアリーレンアミドの微分散を呈し、マスターバッチをポリエステル樹脂で希釈した後およびそれから得られる製品中で引き続き微分散は変化しない。

【0020】

樹脂の固有粘度は、ASTM D 4603-86 に従いフェノール/テトラクロロエタンの質量比80/40の溶液100ml中樹脂0.5gの25℃溶液で測定される。

【0021】

次の実施例を、本発明の非限定的な説明として記載する。

【0022】

20

【実施例】

比較例1

IV(固有粘度) = 0.8 dl/gおよび2質量%のイソフタル酸(IPA)構成単位を有するコポリエチレンテレフタル酸(COPE T)を減圧下140℃で少なくとも12時間乾燥した後に5kg/hで、ポリMXD-6007(三菱ガス化学製)500g/hと共に反転スクリュウおよび非かみ合いスクリュウを有し30mm幅のフラット押出ヘッドを備え付けた二軸スクリュウ押出機に連続的に供給した。

押出条件は次の通りであった：

押出機内全体の温度：275℃

押出機内の滞留時間：1.5分。

30

【0023】

ギ酸を用い25℃で60時間処理したペレット表面のSEM(走査型電子顕微鏡)写真により、ポリMXD-6は平均寸法が少なくとも1.5μmの大きさとポリエステルマトリックス中に分散されていることが分かった。

【0024】

比較例2

2質量%のIPA構成単位およびIV = 0.6 dl/gを有するCOPE Tを5kg/hで、上記特徴を有するCOPE T中20質量%の無水ピロメリト酸(PMDA)の混合物25g/hと共に、比較例1で使用した型の二軸スクリュウ押出機に連続的に供給した。

比較例1と同じ条件下で混合物を押し出した。

40

次いで得られたペレットを、0.8 dl/gのIVにするために窒素中190℃で固体状態重縮合(SSP)させた。

【0025】

得られた生成物を減圧下140℃で少なくとも12時間乾燥した後に、500g/hのポリMXD-6007(10質量%)と共に、比較例1で示した特徴を有する二軸スクリュウ押出機に供給した。

押出条件は比較例1と同じである。

【0026】

SEM写真は、ポリアミドが平均寸法0.4～0.2μmの大きさと分散している微細構造を示した。

50

【0027】

実施例 1

0.6 dl/g の IV および 2 質量% の IPA 構成単位を有する 2 kg の COPE T と 0.1 質量% の PMDA とを、比較例 1 と同じ条件下で混合した。

次いでペレットを、0.8 dl/g の IV にするために比較例 2 と同じ条件下で固体状態重縮合 (SSP) させた。

【0028】

得られた生成物を減圧下 140 °C で少なくとも 12 時間乾燥した後に、30 質量% のポリ MXD - 6 007 と共に、比較例 2 で使用した型の反転スクリーおよび非かみ合いスクリーを有する二軸スクリー押出機に供給した。

10

押出条件は比較例 2 と同じである。

【0029】

そうして得られた生成物を、熔融状態で IV = 0.8 dl/g および 2 質量% の IPA を有する COPE T と比較例 2 と同じ押出条件下で混合し、5 質量% のポリ MXD - 6 007 を含有する混合物を得た。

【0030】

SEM 写真により、ポリエステルマトリックス中のポリ MXD - 6 007 が平均寸法 0.1 ~ 0.3 μm の大きさで均一分散していることが分かった。

【0031】

比較例 3

20

30 質量% のポリ MXD - 6 007 を有するマスターバッチを、PMDA を使用しなかったこと以外は実施例 1 と同じ条件下で製造した。

次いでマスターバッチを、実施例 1 と同じ手順で COPE T (IV = 0.8 dl/g、IPA 2 質量%) 中ポリ MXD - 6 007 5 質量% の混合物を製造するために使用した。

SEM 写真により、ポリ MXD - 6 007 はポリエステルマトリックス中で平均寸法 1.5 ~ 2 μm の大きさで分散されていることが分かった。

フロントページの続き

(72)発明者 フセイン・アル・ガッタ

イタリア、イ - 0 3 0 1 4 フィウッジ (フロシノネ)、ヴィア・デッレ・ピアッジェ 1 2 番

(72)発明者 サンドロ・コプロル

イタリア、イ - 8 6 0 7 7 ポッツィーリ (イセルニア)、ヴィア・ラルゴ・パラッツォ・デル・ブレテ 3 番

審査官 森川 聡

(56)参考文献 欧州特許出願公開第 0 0 9 6 4 0 3 1 (E P , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

C08J 3/22

C08L 67/00- 67/02

C08L 77/00- 77/12

WPI/L(QUESTEL)