



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C08G 63/189, 63/83, C08L 67/02, C08K 5/521</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/38038</p> <p>(43) 国際公開日 1997年10月16日(16.10.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01127</p> <p>(22) 国際出願日 1997年4月1日(01.04.97)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平8/83941 1996年4月5日(05.04.96) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 帝人株式会社(TEIJIN LIMITED)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 梅田雅己(UMEDA, Masami)[JP/JP] 佐藤公彦(SATO, Kimihiko)[JP/JP] 鈴木 稔(SUZUKI, Minoru)[JP/JP] 〒791 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会社 松山事業所内 Ehime, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 大島正孝(OHSHIMA, Masataka) 〒160 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AU, JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54) Title: ETHYLENE TEREPHTHALATE/ETHYLENE 2,6-NAPHTHALENE-DICARBOXYLATE COPOLYMERS FOR BOTTLES</p> <p>(54) 発明の名称 ボトル用エチレンテレフタレート/エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体</p> <p>(57) Abstract Ethylene terephthalate/ethylene 2,6-naphthalene-dicarboxylate copolymers wherein 2,6-naphthalene-dicarboxylic acid is copolymerized in an amount of 5 to 20 mole % based on the whole dicarboxylic acid component. These copolymers are controlled in the content of Mn, Mg and Co resulting from catalysts or the like and that of P resulting from phosphorus compounds used as stabilizers and therefore are excellent in hue (i.e., colorless) and have a high transparency, thus being useful as a molding material for bottles.</p>		

(57) 要約

2,6-ナフタレンジカルボン酸を全ジカルボン酸成分に対し5~20モル%共重合したエチレンテレフタレート/エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体。この共重合体は、触媒等に由来するMn、MgおよびCo並びに安定剤としての燐化合物等に由来するリンの量を特定の割合に制御したものであり、色相良好(無色)で透明性を備えたボトル用成形素材として好適である。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	スペイン	LR	リベリア	SG	シンガポール
AM	アルメニア	FI	フィンランド	LS	レソト	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SK	スロヴァキア共和国
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SL	シエラレオネ
AZ	アゼルバイジャン	GB	英国	LV	ラトヴィア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	MC	モナコ	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ共和国	TD	チャード
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TG	トゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ			TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	ML	マリ	TR	トルコ
BR	ブラジル	ID	インドネシア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	US	米国
CG	コンゴ	IT	イタリア	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KR	大韓民国	PT	ポルトガル		
CZ	チェッコ共和国	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア	RU	ロシア連邦		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	SD	スーダン		
EE	エストニア	LK	スリランカ	SE	スウェーデン		

明 細 書

ボトル用エチレンテレフタレート／エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレート共重合体

技術分野

- 5 本発明はボトル用エチレンテレフタレート／エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレート共重合体に関する。更に詳しくは、ガスバリアー性および透明性に優れかつ紫外線遮断性のある無色のボトル用ポリマーとして有用なエチレンテレフタレート／エチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレート共重合体に関する。

10 背景技術

- ポリエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレート（以下PENと略記する）は、ポリエチレンテレフタレート（以下PETと略記する）に比べて耐熱性、ガスバリアー性、耐薬品性等の基本物性が優れていることから、ボトル（容器）やシート材等の包装材料として有用であることが予測され、PENとPETとのブレンド、PENとPETそれぞれの繰返し単位の共重合ポリマーまたはPEN単独の使用による数多くの提案が行なわれている。包装材料の中でも、ジュースなどの飲料用ボトルに使用される材料については、商品価値の点より、色相及び透明性に優れた材料が強く要求されている。
- 15
- 20 PENは基本的にはPETと同様な触媒系で反応させることができ、特に色相面から重合触媒として、二酸化ゲルマニウムを用いると有効であることが予測されている。

- 特開昭61－78828号公報には、エステル交換反応および引き続き重縮合反応によってポリエステルを製造する方法において、
- 25 (a) 触媒量のアンチモン化合物、(b) グリコール可溶性のマンガン化合物および／またはマグネシウム化合物、(c) アルカリ金

属化合物および (d) 亜リン酸、リン酸およびこれらのエステルより選ばれる少なくとも1種のリン化合物を用い、かつ (b) 成分および (c) 成分が下記式 (1) ~ (3) :

$$M \leq 50 \dots \dots \dots (1)$$

5 $A \leq 60 \dots \dots \dots (2)$

$$A / M \geq 0.73 \dots \dots (3)$$

ここで、Mは (b) 成分の使用量 (mmol% / 全酸成分) であり、Aは (c) 成分の使用量 (mmol% / 全酸成分) である。

を満足する量で、上記製造を行なう方法が開示されている。しかしながら、この公開公報にはコバルト触媒の使用については何ら記載
10 されていず、またエチレンナフタレート / エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体の開示は何もない。

特開平7-223623号公報には、テレフタル酸85~95モル%と2,6-ナフタレンジカルボン酸5~15モル%を酸成分とし、
15 エチレングリコールをアルコール成分とするポリエステル共重合体からなり、かつ3000ppm以上の水分を含有するときのガラス転移温度が75℃以上である耐熱ボトルが開示されている。しかしながら、この公開公報にはエステル偏見触媒として酢酸カルシウムの使用しか開示されていない。酢酸カルシウムの如き有機酸カルシウム
20 ウムをエステル変換触媒として製造したポリエステルは、ポリマー本来の色相は良好であるものの、大きな析出粒子を多量に発生する傾向があり、ボトルのブロー成形時に白化を抑制することが困難となる。また、エチレンテレフタレート成分の多い共重合ポリエステルの場合、PENに比べて結晶化速度が全体的に速く、そのため通常
25 ボトル用のPENを製造する際に使用可能な触媒系が使用できない。

さらに、析出粒子を抑制する触媒系としてTi系触媒があるが、これを用いて製造したポリマーは黄色味が強くボトル用ポリマーとして不適である。そしてこの黄色味をCo系触媒の添加で調整する

方法が知られているものの、黄色味を抑え込むとポリマーの色が黒味を帯び、良好な性能をもつ共重合PETが得られない。

発明の開示

本発明の目的はボトル用エチレンテレフタレート／エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体を提供することにある。
5 本発明の他の目的は、ガスバリアー性および透明性に優れ、しかも紫外線遮断性がある無色のボトル用エチレンテレフタレート／エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体を提供することにある。

10 本発明のさらに他の目的は、本発明の上記共重合体からなるボトルを提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は以下の説明から明らかになるう。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、
15 テレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするエチレンテレフタレート／エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体であって、

20 テレフタル酸成分対2,6-ナフタレンジカルボン酸成分のモル比が80/20~95/5であり、そして下記式(1)~(5)：

$$0 \leq M_n \leq 40 \dots \dots \dots (1)$$

$$0 \leq M_g \leq 80 \dots \dots \dots (2)$$

$$0 < C_o \leq 5 \dots \dots \dots (3)$$

$$1.5 \leq M_{n+1} / 2 M_g \leq 40 \dots \dots \dots (4)$$

25 $0.8 \leq p / (M_n + M_g + C_o) \leq 1.5 \dots \dots (5)$

ここで、 M_n は共重合体を構成する全ジカルボン酸成分に対するマンガンの割合(mmol%)であり、 M_g は同全ジカルボン酸成分に対するマグネシウムの割合(mmol%)であり、 C_o は同全ジ

カルボン酸に対するコバルトの割合 (mmol%) であり、そして p は同全ジカルボン酸に対するリンの割合 (mmol%) である、を満足する割合で、マンガン、マグネシウム、リンおよび場合によりコバルトを含有することを特徴とするボトル用エチレンテレフタレート/エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体によって達成される。

本発明のエチレンテレフタレート/エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体 (以下、本発明の ET/EN 共重合体ということがある) の主たるジカルボン酸はテレフタル酸と 2,6-ナフタレンジカルボン酸である。これらの主たるジカルボン酸は全ジカルボン酸の好ましくは少なくとも 90 モル%、より好ましくは少なくとも 95 モル%、特に好ましくは少なくとも 98 モル% がテレフタル酸と 2,6-ナフタレンジカルボン酸からなる。

テレフタル酸と 2,6-ナフタレンジカルボン酸の共重合割合はモル比で 80/20 ~ 95/5 である。2,6-ナフタレンジカルボン酸成分が 5 モル% 未満の ET/EN 共重合体では、それから製造されたボトルは 95 °C の熱水をボトル口部に接触させると容易に変形し、口部にゆるみが生じる如く耐熱性の利点が得られない。さらにガスバリアー性や紫外線遮断性も PET と変わらない。一方、2,6-ナフタレンジカルボン酸成分が 20 モル% を越えて共重合された ET/EN 共重合体では固相重合を実施して重合度を高める際に熱融着が激しく起こり、安定して固相重合を実施することができない。テレフタル酸成分対 2,6-ナフタレンジカルボン酸成分の好ましいモル比は 85/15 ~ 95/5 である。

テレフタル酸および 2,6-ナフタレンジカルボン酸以外の他のジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸および芳香族ジカルボン酸のいずれでもよい。

かかるジカルボン酸の具体的な例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂

肪族ジカルボン酸；またテレフタル酸、イソフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4,4'-ジカルボン酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；ヘキサヒ
5 ドロテレフタル酸、デカリンジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸を挙げることができる。

これらの他のジカルボン酸成分は全ジカルボン酸成分の好ましくは10モル%以下を占める。

また、本発明のET/EN共重合体はエチレングリコールを主たるグリコール成分としてなる。エチレングリコールは全グリコール成分の好ましくは少なくとも90モル%、より好ましくは少なくとも95モル%、特に好ましくは少なくとも98モル%を占める。

エチレングリコール以外の他のグリコールとしては、脂肪族ジオール、芳香族ジオールおよび脂環族ジオールのいずれでもよい。か
15 かる他のグリコールとしては、例えばテトラメチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノール、トリシクロデカンジメチロールなどの脂環族ジオール；ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスヒドロキシエトキシビスフェノールA、
20 テトラプロモビスフェノールA等の芳香族ジオールを挙げることができる。これらの他のグリコールは全グリコール成分の好ましくは10モル%以下を占める。

本発明のET/EN共重合体はその他例えばp-オキシ安息香酸の如きオキシ酸成分を含有することもできる。これらの量は全ジカルボン酸成分の10モル%以下を置換して含有することができる。

また、本発明のET/EN共重合体には、例えば全酸成分に対し2モル%以下の量で、3官能以上のポリカルボン酸またはポリヒドロキシ化合物、例えばトリメリット酸、ペンタエリスリトール等を共重合したのもも包含される。

本発明の E T / E N 共重合体は、例えば、相当するジカルボン酸ジエステルとグリコールとをエステル変換反応（以下 E I 反応ということがある）に次いで重縮合せしめることにより製造することができる。

- 5 本発明の E T / E N 共重合体は、上記式（1）～（5）を満足する割合で、マンガン（Mn）、マグネシウム（Mg）、リン（P）および場合によりさらにコバルト（Co）を含有する。これらのうち、Mn、Mg および Co はエステル変換反応に用いられたエステル変換反応触媒に由来することができる。
- 10 エステル変換触媒として用いられるマンガン化合物、マグネシウム化合物およびコバルト化合物としては、マンガン、マグネシウムおよびコバルトそれぞれの例えば酸化物、塩化物、炭酸塩およびカルボン酸塩を挙げることができる。これらのうち、酢酸マンガン、酢酸マグネシウムおよび酢酸コバルトが特に好ましい。
- 15 本発明の E T / E N 共重合体は、上記 Mn、Mg および Co を下記式（1）～（4）を満足する割合で含有する。式（1）、（2）および（4）から明らかなおお、Mn および Mg は zero（含有しない）でもよいが、少なくともいずれか一方は含有されている。
- 20 上記式（4）に関して、 $Mn + 1 / 2 Mg$ の量が全酸成分に対して 15 mmol %（ミリモル%）未満であると、E I 反応活性が低く、E I 反応時間が極端に長くなったりして生産上不都合が生じるようになる。逆に、 $Mn + 1 / 2 Mg$ の量が全酸成分に対して 40 mmol % 超になると、析出粒子が多くなり、析出物が結晶核となってボトルのブロー成形の際に白化しやすくなる原因を生じるよう
- 25 になる。Mn または Mg 系触媒で製造される本発明の E T / E N 共重合体は固有粘度を比較的高目にまで溶融重合で重合してもポリマーの着色を抑えられるという利点がある。ところで、析出粒子の少ない傾向にある E I 触媒として Ti 系触媒が知られているが、Ti 系触媒にて製造したポリマーは黄色味が強すぎてボトル用には不向

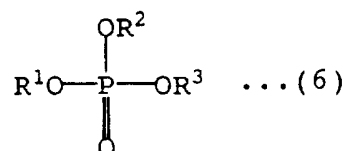
きである。この場合、熔融重合を、黄色の着色が顕著にあらわれない低固有粘度のプレポリマーまでとし、その後このプレポリマーから固相重合にて目標の固有粘度のポリマーを製造する手段がある。しかしながら、本発明の E T / E N 共重合体は比較的融点が低く、
 5 そのため固相重合も比較的低温で実施せざると得ないので、この場合固相重合時間が長くなり結局ポリマーの着色を生じることになるから、T i 系触媒で本発明の E T / E N 共重合体を製造しようとするのは実際的でない。

また、着色を抑える E I 触媒として C o 系触媒が知られているが、
 10 C o 系触媒はポリマー中に十分に溶解し難く、従って析出粒子がポリマーの結晶核として作用し、ボトルブロー成形の際ボトルを結晶化させて白化させることになる。それゆえ、C o 系触媒を E I 触媒として多量に使用することは望ましくない。本発明の E T / E N 共重合体は、上記式 (3) を満足する程度に C o を少量で含有する。

15 C o 化合物の添加量が、全酸成分に対して 5 m m o l % を超えると、ポリマーの色相が灰色を呈し、色相の悪化をもたらす。

本発明の E T / E N 共重合体は、さらに E I 触媒を失活させるために添加された磷化合物に依存してリンを含有する。リンは上記式 (5) を満足する範囲で含有される。p / (M n + M g + C o) のモル比が 0 . 8 未満では E I 触媒の失活が完全でなく、得られるポリマーの熱安定性が悪く、ポリマーが着色したり、成形時にポリマーの物性低下をもたらす不都合を生じる。また、上記モル比が 1 . 5 を越え
 20 えると、得られるポリマーの熱安定性がやはり悪くなり、好ましくない。上記モル比の特に好ましい範囲は 1 . 1 ~ 1 . 3 である。

25 E I 触媒の安定化に用いられる磷化合物としては、例えば下記式 (6)



ここで、R¹、R²およびR³は同一であっても異なってもよく、水素

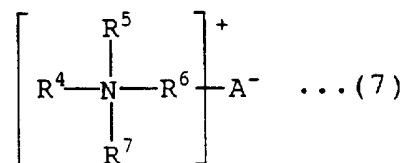
原子、メチル基、エチル基またはヒドロキシエチル基である、
で表される化合物が好ましい。

R⁴、R⁵およびR⁶が高価な化合物では、安定化により生成する粒子が大きくなる傾向があり望ましくない。上記式(6)の燐化合物
5 としては例えば正燐酸、燐酸トリメチル、燐酸モノメチル、燐酸ジメチルを挙げることができる。特に入手の容易さ、コスト面で正燐酸と燐酸トリメチルが好ましい。

本発明のE T / E N共重合体を製造する重縮合反応は、ポリエステル
10 の溶融重縮合反応と一緒に使用し得るものとして知られている重縮合触媒が使用され得るが、好ましくは三酸化アンチモン、酢酸アンチモンの如きアンチモン化合物あるいは二酸化ゲルマニウムの如きゲルマニウム化合物が用いられる。

ポリマーの色相の面から二酸化ゲルマニウムを用いるのが好ましい。
15 その中でも結晶形態を有していない、いわゆる非晶性二酸化ゲルマニウムを用いたとき、通常の結晶形態を有したものに較べてポリマーの析出粒子が少なく、より透明性の高いものが得られるのでより好ましい。ここで非晶性とはラマンスペクトルにおいて実質的にピークを有さないものをいう。非晶性二酸化ゲルマニウムの添加量としては、少なすぎると重合反応性が低くなって生産性が悪く、
20 逆に多すぎるとポリマーの熱安定性が劣って成形時の物性低下及び色相悪化をまねくことから、ポリマー中に全酸成分に対して20～50 mmol %程度加えるとよい。

さらに、本発明のE T / E N共重合体を製造する際には、エステル
25 交換触媒による析出粒子の析出抑制効果を高め、更には析出粒子の微分散化を達成するため、下記式(7)



ここでR⁴、R⁵、R⁶及びR⁷は互いに独立に、水素原子、アルキル

基、シクロアルキル基、アリール基及びこれらの置換誘導体であり、また R^4 及び R^5 とは、環を形成していてもよく、またAはアニオン残基を示す、

で表されるアンモニウム化合物を配合するのが好ましい。

- 5 このアンモニウム化合物の具体的なものとしては、第四級アンモニウム塩、例えばヒドロキシテトラメチルアンモニウム、ヒドロキシテトラエチルアンモニウム、ヒドロキシテトラブチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウムクロライド等；第三級アンモニウム塩、例えばヒドロキシトリメチルアンモニウム等；第二級アンモニウム塩、例えばヒドロキシジメチルアンモニウム塩；第一級アンモニウム塩、例えばヒドロキシメチルアンモニウム等、アンモニウム塩、例えばヒドロキシアニオン、アンモニウムクロライド等を挙げることができる。上記アンモニウム化合物は1種のみ単独で使用しても、2種以上併用してもよい。
- 10 このアンモニウム化合物の配合量はポリエステルを構成する全ジカルボン酸成分10⁶g当り、好ましくは0.04~0.4モルであり、より好ましくは0.07~0.2モルである。0.04モル未満では、触媒粒子の析出抑制及び微分散化効果が小さく、透明性もあまり改善されない。一方、0.4モルを超えると、その効果が特に高まらない
- 15 いうえ、逆に重合反応性が悪化する傾向が見られるようになる。
- 20 かかるアンモニウム化合物は、エステル交換反応が実質的に終了した後、固有粘度が0.2 dl/gに到達するまでに添加することができる。アンモニウム化合物と前記燐化合物との添加順序は特に限定はないが、燐化合物添加前にアンモニウム化合物を添加することが好ましい。
- 25

ゲルマニウム化合物の添加時期も特に限定されないが、燐化合物を添加後、10分間以上経過した後、固有粘度が0.3に到達する以前に添加するのが特に好ましい。添加時の反応系の雰囲気は重縮合反応を開始する以前の大気圧下であってもよいし、重縮合反応を開

始した後の減圧下であってもよい。

上記反応で得られるポリマー（プレポリマー）はその後固相重合を実施して、固有粘度が0.7～0.95となる範囲にして使用するのが好ましい。

- 5 また、プレポリマーの固有粘度範囲は特に限定されないが、生産効率や品質から0.50～0.67（dl/g）が好ましい。

- 上記反応のポリマーでも熔融重合のみによって、通常ボトル用に使用できる固有粘度の範囲まで熔融重合によって高めるとポリマーの着色が大きくなったり、熔融温度が高すぎて設備への負担が大きくなるため推奨できない。また、ポリマー中のアルデヒド類も多量となるのでボトル用のポリマーとしては極めて品質の悪いものしか得られない。
- 10

実施例

- 以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例での「部」は重量部を意味する。また実施例での各特性値の測定は下記の方法による。
- 15

① 固有粘度 $[\eta]$:

フェノール/テトラクロロエタン（成分重量比：3/2）溶媒を用い、35℃で測定した溶液粘度から算出する。

- 20 ② b-値（色相）:

ポリマーを160℃において90分間乾燥機中で熱処理し、結晶化させた後、カラーマシン社製CM-7500型カラーマシンで測定する。

③ 成形品ヘーズ:

- 25 ポリマーを160℃で7時間乾燥した後、名機製作所製の射出成形機ダイナメルターM-100DMを用い、シリンダー温度300℃において50gのプリフォームを成形し、これをブロー延伸して、内容積1.5リットル、胴部肉厚0.2mmのボトルとした。この直

胴部を切取り、ヘーズメーター（日本電色工業モデル1001DP）を用いヘーズを測定する。

④ 熱水充填時ボトル口部のゆるみ

③で得られたボトルの口部を結晶化することなく、85℃の熱水を充填してキャップを固く締めながら横に倒し、10分間後にボトルを立てキャップのゆるみ具合を調べる。

⑤ 析出粒子

③で得られたボトルの直胴部を光学顕微鏡400倍にて観察して触媒に起因する析出粒子の量を観察する。

⑥ 色相（目視）

③の方法にて造られたボトルを目視によって観察する。

実施例1

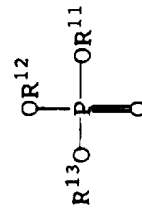
ジメチル2,6-ナフタレンジカルボキシレート10部とジメチルテレフタレート90部とエチレングリコール（EG）63部とを酢酸コバルト4水和物0.0038部（酸成分に対して3mmol%）、酢酸マンガン4水和物0.031部（酸成分に対して25mmol%）をエステル交換触媒として用い、常法に従ってエステル交換させ、メタノールの溜出が理論量の90%に達した時点でトリメチルフォスフェート0.025（酸成分に対して35mmol%）を添加して実質的にエステル交換反応を終了せしめた。なおこの時の最終反応温度は240℃であった。次に非晶性二酸化ゲルマニウムの1%EG溶液1.85部（酸成分に対して35mmol%）を添加した後、引き続き高温高真空下で常法通り重縮合反応を行い、その後常法によって大量の流水中に拔出し、ペレタイザーによってストランド型のチップとした。この時得られたポリマーの固有粘度は0.62であった。このチップを0.5mmHgのN₂雰囲気下205℃で固相重合してポリマーの固有粘度を0.82まで高めた。

表1

	ポリマ-組成 QC/MDT モル比	触媒等(mmol%*1)						モル比	
		Co(OAc) ₂ · 4H ₂ O	Mn(OAc) ₂ · 4H ₂ O	Mg(OAc) ₂ · 4H ₂ O	Ca(OAc) ₂ · H ₂ O	*2 磷化合物	GeO ₂	Mn+1/2Mg	$\frac{P}{(Mn+Mh+Co)}$
実施例1	8/92	3	25	-	-	A 35	35	28	1.25
実施例2	"	3	12	30	-	A 56	"	30	1.24
実施例3	"	3	-	60	-	A 79	"	33	1.25
実施例4	"	3	25	-	-	A 35	"	28	"
比較例1	8/92	-	-	-	60	A 75	35	0	P/Ca "
比較例2	"	-	-	-	60	B "	"	"	P/Ca "
比較例3	"	-	-	-	25	A 31	"	"	P/Ca 1.24
比較例4	"	3	50	-	-	A 66	"	53	1.25
比較例5	"	3	-	90	-	A 16	"	48	"
比較例6	"	13	-	-	-	A 48	"	38	1.26
比較例7	"	3	25	-	-	A 20	"	28	0.71
比較例8	"	3	25	-	-	A 45	"	"	1.61
比較例9	0/100	3	25	-	-	A 35	"	"	1.25
比較例10	25/75	3	25	-	-	A "	"	"	"

*1 ポリエステルを構成する二塩基酸成分に対し含有する割合

*2 磷化合物 A:トリメチルフォスフェート、
B:下記式



ここで、R¹¹、R¹²およびR¹³は互いに独立に、H、CH₃またはCH₂CH₂OHである、
で表される化合物の混合物

表1 (つづき)

	ブレポリマー		固重ポリマー		ボトル品質			
	重合時間 (分)	[η] (dl/g)	[η] (dl/g)	Color L/b	熱水充填時 口部のゆるみ	析出 ^{*3} 粒子量	ボトル ヘーズ	色相 ^{*4} (目視)
実施例1	153	0.62	0.82	80/2.2	なし	◎	1.1	○
実施例2	159	"	"	80/2.8	"	○	1.1	○
実施例3	149	"	"	80/2.5	"	○	1.2	○
実施例4	155	"	"	81/1.8	"	○	1.3	○
比較例1	178	0.62	0.82	81/3.1	なし	△~×	2.5	○
比較例2	190	"	"	81/2.9	"	×	3.8	○
比較例3	235	"	重合速度遅く[η]=0.82にするのに固相重合の所定時間外で事業性なし					
比較例4	152	"	0.82	79/3.1	なし	△	1.6	○~△
比較例5	144	"	"	78/3.5	"	△	1.7	△
比較例6	148	"	"	63/-8.5	"	○~△	1.2	×
比較例7	127	"	"	72/4.6	"	○	1.4	×
比較例8	185	"	"	75/4.3	"	○	1.5	×
比較例9	128	"	"	83/-1.5	あり	○	0.9	○
比較例10	191	"	"	融着激しく固相重合できず		-	-	-

*3 析出粒子量:◎ 非常に少ない、○ 少ない、△ 多い、× 非常に多い
 *4 くもり、黄色味、黒味を総合的に目視評価:○ 良好、△ やや悪い、× 悪い

これらの結果から判るように、酢酸カルシウム水和物をE I触媒に用いた場合、析出粒子が多く、ボトルのヘーズを減らし得ない（比較例1、2）。ヘーズを下げる目的で酢酸カルシウム水和物の添加量を減少せしめると、E I反応未達成による熔融重合速度、固相重合速度の低下が顕著に現われ生産効率が低くなる（比較例3）。

また、酢酸マンガン4水和物や酢酸マグネシウム4水和物も必要以上に添加すると、析出粒子が増し、色相を悪化させる（比較例4、5）。

同様に酢酸コバルト4水和物の過剰な添加はポリマーを青黒くさせ（比較例6）、燐化合物の範囲外の添加過不足は耐熱性を悪化させ固相重合後の色相を黄色くしてしまう（比較例7、8）。

一方、2,6-ナフタレンジカルボン酸成分の共重合量を少なくしてしまうと、ボトル口部の耐熱水性が悪くなる他、紫外線遮断性能やガスバリアー性が改良されない。ナフタレンジカルボン酸成分が少ないと品質の劣るPET並となる（比較例9）。もっとも、2,6-ナフタレンジカルボン酸成分の共重合量を過剰すると固相重合の際のハンドリングが非常に難しくなり、安定的な生産ができない。

以上から明かなとおり、本発明の共重合PETは少量の2,6-ナフタレンジカルボン酸成分を所定量共重合することにより、成形品としてガスバリアー性の改良、紫外線遮断性能の向上、ボトルの口部耐熱水性を付与し、加えて色相や透明性に優れ、しかもボトル形成時の白化（くもり）が小さく、商品価値の高いボトル製品となり得る。

請求の範囲

1. テレフタル酸および2,6-ナフタレンカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするエチレンテレフタレート/エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体であって、

テレフタル酸成分対2,6-ナフタレンジカルボン酸成分のモル比が80/20~95/5であり、そして下記式(1)~(5)：

$$0 \leq M n \leq 40 \dots \dots \dots (1)$$

$$0 \leq M g \leq 80 \dots \dots \dots (2)$$

$$10 \quad 0 < C o \leq 5 \dots \dots \dots (3)$$

$$15 \quad 15 \leq M n + 1 / 2 M g \leq 40 \dots \dots \dots (4)$$

$$0.8 \leq p / (M n + M g + C o) \leq 1.5 \dots \dots (5)$$

- ここで、Mnは共重合体を構成する全ジカルボン酸成分に対するマンガンの割合(mmol%)であり、Mgは同全ジカルボン酸成分
15 に対するマグネシウムの割合(mmol%)であり、Coは同全ジカルボン酸に対するコバルトの割合(mmol%)であり、そしてpは同全ジカルボン酸に対するリンの割合(mmol%)である、を満足する割合で、マンガン、マグネシウム、リンおよび場合によりコバルトを含有することを特徴とするボトル用エチレンテレフタ
20 レート/エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体。

2. テレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸が全ジカルボン酸成分に対し少なくとも90モル%を占める請求項1に記載の共重合体。

3. テレフタル酸および2,6-ナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸が脂肪族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸または芳香族
25 ジカルボン酸であり、そして全ジカルボン酸成分に対し10モル%以下を占める請求項2に記載の共重合体。

4. エチレングリコールが全グリコール成分に対し少なくとも90

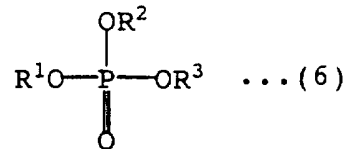
モル%以上を占める請求項1に記載の共重合体。

5. エチレングリコール以外のグリコールが脂肪族ジオール、脂環族ジオールまたは芳香族ジオールであり、そして全グリコール成分に対し10モル%以下を占める請求項4に記載の共重合体。

5 6. テレフタル酸成分対2,6-ナフタレンジカルボン酸成分のモル比が85/15~95/5である請求項1に記載の共重合体。

7. マンガン、マグネシウムおよびコバルトがエステル交換反応触媒として用いた酢酸マンガン、酢酸マグネシウムおよび酢酸コバルトにそれぞれ由来する請求項1に記載の共重合体。

10 8. リンが下記式(6)



ここで、R¹、R²およびR³は同一であっても異なってもよく、水素原子、メチル基、エチル基またはヒドロキシエチル基である、で表される化合物に由来する請求項1に記載の共重合体。

15 9. フェノール/テトラクロロエタン(容積比=3/2)の混合溶媒中、35℃における固有粘度が0.7~0.95である請求項1に記載の共重合体。

10. 請求項1のエチレンテレフタレート/エチレン2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体からなるボトル。

20 11. 請求項1のエチレンテレフタレート/エチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレート共重合体をボトルを製造するための素材として使用すること。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08G63/189, C08G63/83, C08L67/02, C08K5/521

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08G63/189, C08G63/83, C08L67/02, C08K5/521

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, 3-182523, A (Toyobo Co., Ltd., Nippon Magphane Co., Ltd.), August 8, 1991 (08. 08. 91), Claim; page 2, lower right column, line 13 to page 3, line 17 (Family: none)	1 - 9 1 - 9 10, 11
Y A	JP, 4-500387, A (Amco Corp.), January 23, 1992 (23. 01. 92), Claim; page 7, lower left column, line 19 to page 8, upper left column, line 2 & EP, 399799, A1 & WO, 9014375, A1	1 - 9 10, 11

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 23, 1997 (23. 06. 97)

Date of mailing of the international search report

July 1, 1997 (01. 07. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08G63/189, C08G63/83, C08L67/02, C08K5/521

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁸ C08G63/189, C08G63/83, C08L67/02, C08K5/521

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 3-182523, A (東洋紡績株式会社、株式会社日本マグファン) 8. 8月. 1991 (08. 08. 91) 特許請求の範囲、第2頁右下欄第13行-第3頁第17行 (ファミリーなし)	1-9
Y		1-9
A		10, 11
Y	JP, 4-500387, A (アモコ コーポレーション) 23. 1月. 1992 (23. 01. 92) 特許請求の範囲、第7頁左下欄第19行-第8頁左上欄第2行 &EP, 399799, A1&WO, 9014375, A1	1-9
A		10, 11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
23. 06. 97

国際調査報告の発送日
01.07.97

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 佐藤 健史 印
 4J 8933
 電話番号 03-3581-1101 内線 3459