(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2006 年6 月15 日 (15.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/062148 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 67/02 (2006.01) *C08G 63/84* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/022520

(22) 国際出願日: 2005 年12 月8 日 (08.12.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-355564 2004 年12 月8 日 (08.12.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社 (TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目２番８号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 戸川 恵一朗 (TOGAWA, Keiichiro) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 荒木 良夫 (ARAKI, Yoshio) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 中嶋 孝宏 (NAKAJIMA, Takahiro) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 中山 誠治 (NAKAYAMA, Seiji) [JP/JP]; 〒7408567 山口県岩国市灘町１番１号 東洋紡績株式会社岩国事業所内 Yamaguchi (JP). 魚谷 耕輔 (UOTANI, Kosuke) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 西中 文章 (NISHINAKA, Fumiaki) [JP/JP]; 〒5200292 滋賀県大津市堅田二丁目１番１号 東洋紡績株式会社総合研究所内 Shiga (JP). 衛藤 嘉孝 (ETO, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒5200528 滋賀県滋賀郡志賀町高城２４８番の２０ Shiga (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) **Title:** POLYESTER RESIN, POLYESTER MOLDING THEREOF AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂、それからなるポリエステル成形体およびその製造方法

(57) **Abstract:** A polyester resin comprising as a main component at least two types of polyesters of substantially the same composition, characterized in that the polyesters exhibit an intrinsic viscosity difference of 0.05 to 0.30 deciliter/gram and are those polymerized in the presence of as a catalyst at least one member selected from the group consisting of aluminum and compounds thereof. The polyester resin at molding thereof is low in the generation of aldehydes and in molded form excels in pressure resistance and other mechanical properties.

(57) 要約: 本発明は、少なくとも二種の、実質的に同一組成のポリエステルを主成分として含むポリエステル樹脂であって、前記ポリエステルの極限粘度の差が０．０５～０．３０デシリットル／グラムの範囲であり、前記ポリエステルがアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる一種以上を触媒として用いて重合されたポリエステルであることを特徴とするポリエステル樹脂から、成形時のアルデヒド類の発生量が少なく、かつ成形体とした際には耐圧性などの機械的特性に優れた成形体を与えるポリエステル樹脂を与える。

WO 2006/062148 A1

明 細 書

ポリエステル樹脂、それからなるポリエステル成形体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、飲料用ボトルをはじめとする中空成型体、シート状物、延伸フィルムなどの成形体の素材として好適に用いられる、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる1種以上を触媒として用いて重合されたポリエステルからなるポリエステル樹脂及びそれから成るポリエステル成形体、特に流動特性が改良されるために透明性に優れかつ透明性の変動が少なく、成形時のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の生成およびその変動が抑制され、また耐圧性あるいは耐圧性及び耐熱寸法安定性に優れた中空成形体や透明性、滑り性及び成形後の寸法安定性に優れたシート状物及び延伸フィルムに関するものである。また、本発明は、前記の特性を持つポリエステル成形体の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称することがある)などのポリエステルは、機械的性質及び化学的性質が共に優れているため、工業的価値が高く、繊維、フィルム、シート、ボトルなどとして広く使用されている。

調味料、油、飲料、化粧品、洗剤などの容器の素材としては、充填内容物の種類およびその使用目的に応じて種々の樹脂が採用されている。

これらのうちでポリエステルは機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリヤー性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器等の成形体の素材として最適である。

このようなポリエステルは、例えば、射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用プリフォームを成形し、このプリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形して清涼飲料用中空成形容器としたり、またプリフォーム口栓部を熱処理(口栓部結晶化)後に延伸ブロー成形および胴部を熱処理(ヒートセット)して耐熱性または耐熱圧性中空成形容器に成形されるのが一般的である。ボトル胴部の耐熱性を向上させるため、例えば、延伸ブロー金型の温度を高温にして熱処理する方法が採ら

れる(例えば、特許文献1参照)。しかし、このような方法によって同一金型を用いて多数のボトル成形を続けると、長時間の運転に伴って得られるボトルが白化して透明性が低下し、商品価値のないボトルしか得られなくなる。これは金型表面にPETに起因する付着物が付き、その結果金型汚レートなり、この金型汚れがボトルの表面に転写するためであることが分かった。特に、近年では、ボトルの小型化とともに成形速度が高速化されてきており、生産性の面から射出成形時の溶融時間の短縮、口栓部の結晶化のための加熱時間の短縮あるいは金型汚れはより大きな問題となってきており、従来のPETでは満足できる状態ではなく、解決が望まれている。

特許文献1:特公昭59－6216号公報

[0003] このような金型汚れの問題に対して、PETの場合には、従来から、金型表面への付着物の主成分である環状三量体をあらかじめ固相重合することによって減少させる方法(例えば、特許文献2参照)が行われているが、この方法では再溶融してプリフォーム成形する際に環状三量体が再生するためその効果は不十分である。また、PETを水と接触処理することによって触媒を失活さす方法(例えば、特許文献3参照)および水処理することによって触媒を失活させたPET(例えば、特許文献4参照)が開示されている。しかしながら、上記の方法によっても、溶融時の環状オリゴマー生成量が低減され、前記金型汚れは一応低減されるが、結晶化速度が不安定で、白化した流れ模様や気泡などの欠点が発生しやすく、また透明性が悪いボトルしか得られないという問題があり、解決が待たれている。

特許文献2:特開昭55－89330号公報

特許文献3:特開平3－47830号公報

特許文献4:特開平3－72524号公報

[0004] また、PETは、溶融重縮合時の副生物としてアセトアルデヒド(以下、AAと略称することがある)を含有する。また、PETは、中空成形体等の成形体を熱成形する際に熱分解によりアセトアルデヒドを生成し、得られた成形体の材質中のアセトアルデヒド含有量が多くなり、中空成形体等に充填された飲料等の風味や臭いに影響を及ぼす。

[0005] 近年、ポリエチレンテレフタレートを中心とするポリエステル製容器は、ミネラルウオ

ータやウーロン茶等の低フレーバー飲料用の容器として使用されるようになってきた。このような飲料の場合は、一般にこれらの飲料を熱充填したりまたは充填後加熱して殺菌されるが、飲料容器のアセトアルデヒド含有量の低減がますます重要になって来ている。また、飲料用金属缶については、工程簡略化、衛生性、公害防止等の目的から、その内面にエチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とするポリエステルフィルムを被覆した金属板を利用して製缶する方法が採られるようになってきた。この場合にも、内容物を充填後高温で加熱殺菌されるが、この際、十分にアセトアルデヒド含有量の低いフィルムを使用することが内容物の風味や臭いの改善に必須要件であることが分かってきた。

[0006] このような理由から、従来よりポリエステル中のアセトアルデヒド含有量を低減させるために種々の方策が採られてきた。これらの方策として、例えば、溶融重縮合したポリエステルを固相重合することによってAA含有量を低下させる方法(例えば、特許文献5参照)、融点がより低い共重合ポリエステルを使用して成形時のAA生成を低下させる方法(例えば、特許文献6参照)、ポリエステル樹脂100重量部に対して、メタキシリレン基含有ポリアミド樹脂0．05重量部以上、1重量部未満を添加したポリエステル組成物を用いる方法(例えば、特許文献7参照)や、熱可塑性ポリエステルに、末端アミノ基濃度をある範囲に規制した特定のポリアミドを含有させたポリエステル組成物からなるポリエステル製容器(例えば、特許文献8参照)、ポリエステルプレポリマーを水分率が2000ppm以上となるように調湿した後、結晶化および固相重合する方法(例えば、特許文献9参照)、ポリエステル粒子を50～200℃の熱水で処理した後、減圧下または不活性気体流通下、加熱処理する方法(例えば、特許文献10参照)、熱成形時における成形温度を可及的に低くする方法および熱成形時におけるせん断応力を可及的に小さくする方法などが提案されている。しかしながら、これらの方法で得られるポリエステルを用いた成形体であっても、オリゴマーおよびアセトアルデヒドを問題ない水準に低減できているとは言えず問題は未解決である。

また、固相重合PETと共重合ポリエチレンテレフタレートとの配合物(例えば、特許文献11参照)が提案されており、これを用いることにより中空成形体のAA含有量を低減できるとのことであるが、共重合成分が存在するため、得られた成形体の耐熱性や

耐圧性に問題があり満足のいくものではなく解決が待たれている。

特許文献5:特開昭53－73288号公報

特許文献6:特開昭57－16024号公報

特許文献7:特公平6－6662号公報

特許文献8:特公平4－71425号公報

特許文献9:特開平2－298512号公報

特許文献10:特開平8－120062号公報

特許文献11:特開昭58－45254号公報

[0007] また、極限粘度が0．03以上異なる2種のPETの溶融混合組成物からの予備成形体を特定の温度条件の熱固定金型で処理する耐熱性ポリエステル容器の製造方法(例えば、特許文献12参照)および得られた耐熱性ポリエステル容器(例えば、特許文献13参照)、0．60～0．70dl／gの極限粘度と特定の昇温時結晶化温度及び特定の降温時結晶化温度を持つポリエステルと0．77～0．90dl／gの極限粘度と特定の昇温時結晶化温度及び特定の降温時結晶化温度を持つポリエステルの混合物からのプリフォームを延伸ブローする耐熱性ポリエステル容器の製造方法(例えば、特許文献14参照)が提案されているが、これらの方法によっても安定した透明性を持ち、かつアセトアルデヒド含有量が低減された成形体を得るには未だ問題点がある。

特許文献12:特公昭62－43851号公報

特許文献13:特公昭62－58973号公報

特許文献14:特開平10－287799号公報

[0008] また、一般にこれらの用途に使用されるPETは、主としてテレフタール酸、エチレングリコールを原料とし、重縮合触媒としてゲルマニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物およびこれらの混合物などを用いて製造される。

前記の触媒の中で、アンチモン触媒は、安価で、かつ優れた触媒活性を持つ触媒であるが、これを主成分、即ち、実用的な重合速度が発揮される程度の添加量にて使用すると、重縮合時に金属アンチモンが析出するため、ポリエステルに黒ずみや異物が発生し、ゲルマニウム化合物やチタン化合物を触媒として用いた場合に比べて、得られたPETの結晶化速度が速く、透明性の優れた中空成形体、特に耐熱性

および透明性に優れた中空成形体を得ることが非常に困難である。また、アセトアルデヒド含有量を低減させたPET中空成形体を得ることも非常に難しい。したがって、下記に説明するように第三成分を共重合させて低温度で成形することによってこの問題に対処しているのが現状である。また、PETボトル等の透明性が要求される用途について、アンチモン触媒の有する問題点を解決する方法として、アンチモン化合物とリン化合物の使用量比を規定することにより透明性を改良される方法(例えば、特許文献15参照)が開示されている。しかしながら、この方法で得られたポリエステルからの中空成形品は透明性が十分なものとはいえない。

特許文献15:特開平6－279579号公報

[0009] このような経緯で、アンチモンを全く含まないか或いはアンチモンを触媒主成分として含まないポリエステルが望まれており、三酸化アンチモン等のアンチモン系触媒に代わる重縮合触媒の検討が、種々行われており、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物やスズ化合物がすでに提案されている。しかし、これらを用いて製造されたポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすく、またポリエステルが著しく着色するという問題点を有する。

このような、チタン化合物を重縮合触媒として用いたときの問題点を克服する試みとして、アセトアルデヒド含有量が少なく、色調に優れたポリエステル樹脂(例えば、特許文献16、17参照)が提案されている。しかしながら、これらの技術では、得られたポリエステル樹脂の着色は低減されるものの、得られた成形体の色調やアセトアルデヒド含有量の低減は満足のいくものではない。

特許文献16:特開2001－200044号公報

特許文献17:特開2001－48966号公報

[0010] 一方、アルミニウム化合物は一般に触媒活性に劣ることが知られている。アルミニウム化合物の中でも、アルミニウムのキレート化合物は他のアルミニウム化合物に比べて重縮合触媒として高い触媒活性を有することが報告されているが、上述のアンチモン化合物やチタン化合物と比べると十分な触媒活性を有しているとは言えず、アルミニウム化合物を触媒として用いて重合したポリエステルを中空成形体やフィルム等に用いた例は知られていなかった。

[0011] アンチモン化合物以外で優れた触媒活性を有しかつ熱安定性並びに熱酸化安定性に優れたポリエステルを与える触媒としては、ゲルマニウム化合物がすでに実用化されているが、この触媒は非常に高価であるという問題点や、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという課題を有しており、触媒主成分として使用することには問題がある。

以上のような経緯で、アンチモンおよびゲルマニウム以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重合触媒を使用し、触媒活性に優れ、かつ溶融成形時に熱劣化をほとんど起こさない(a)熱安定性、(b)熱酸化安定性、(c)耐加水分解性の少なくともいずれかに優れ、しかも異物量が少なく、流動特性、透明性および色調に優れ、かつアルデヒド含有量が低減されたポリエステルが望まれている。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]段付き成形板の平面図

[図2]段付き成形板の側面図

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は、上記従来の方法の有する問題点を解決し、アンチモンおよびゲルマニウム以外の金属成分を触媒の主たる金属成分とする重合触媒を使用し、透明性に優れかつ透明性の変動が少なく、成形時のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の生成およびその変動が抑制され、また耐圧性あるいは耐熱寸法安定性に優れた中空成形体、特に耐圧性や耐熱耐圧性に優れた中空成形品をより低温度での高速成形により効率よく生産することができる、安価なポリエステル樹脂およびそれからなるポリエステル成形体とその製造方法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

[0014] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明に到達した。

本発明は、以下の通りである。

[0015] (1) 少なくとも二種の、実質的に同一組成のポリエステルを主成分として含むポリエ

ステル樹脂であって、前記ポリエステルの極限粘度の差が0．05～0．30デシリットル／グラムの範囲であり、前記ポリエステルがアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる一種以上を触媒として用いて重合されたポリエステルであることを特徴とするポリエステル樹脂。

[0016] (2) 少なくとも二種の、実質的に同一組成のポリエステルを主成分として含むポリエステル樹脂であって、前記ポリエステルの極限粘度の差が0．05～0．30デシリットル／グラムの範囲であり、前記ポリエステルがアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる一種と、フェノール系化合物および／またはリン化合物と、を含有してなる触媒を用いて重合されたポリエステルであることを特徴とするポリエステル樹脂。

[0017] (3) 環状エステルオリゴマー含有量が、溶融重縮合ポリエステルの環状エステルオリゴマー含有量の70％以下であることを特徴とする(1)または(2)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

[0018] (4) 前記ポリエステル樹脂が、エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とする下記のポリエステルAとポリエステルBとを主成分として含み、ポリエステルAの降温時の結晶化温度とポリエステルBの降温時の結晶化温度の差が20℃以内であることを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

ポリエステルA：極限粘度IV_Aが0．60～0．80デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量が10ppm以下、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が140～180℃、降温時の結晶化温度が160～200℃であるポリエステル。

ポリエステルB：極限粘度IV_Bが0．73～0．95デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量が10ppm以下、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が140～180℃、降温時の結晶化温度が160～200℃であるポリエステル。

[0019] (5) 前記ポリエステルAおよびポリエステルBの熱安定性パラメーター(TS)が、下記(1)式を満たすことを特徴とする(4)に記載のポリエステル樹脂。

$$TS < 0.30 \qquad (1)式$$

(TSは、溶融試験(ポリエステルレジンチップ1gをガラス試験管に入れ、130℃で12時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融状態に維持する)前後の極限粘度を測定し、下記計算式を用いて求めた値である。

$TS=0.245\{[IV]_{f2}^{-1.47}-[IV]_{i}^{-1.47}\}$

$[IV]_i$ および $[IV]_{f2}$ は、それぞれ上記溶融試験前と溶融試験後の極限粘度（単位は、デシリットル／グラム）を指す。）

[0020] （6） 前記ポリエステルAおよびポリエステルBの熱酸化安定性パラメータ（TOS）が、下記（2）式を満たすことを特徴とする（4）または（5）のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

$TOS<0.20$ （2）式

（TOSは、加熱試験（ポリエステルレジンチップを冷凍粉砕して20メッシュ以下の粉末にし、130℃で12時間真空乾燥したもの0．3gをガラス試験管に入れ、70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルで乾燥した空気下で230℃、15分間加熱する）前後の極限粘度を測定し、下記計算式を用いて求めた値である。

$TOS=0.245\{[IV]_{f1}^{-1.47}-[IV]_{i}^{-1.47}\}$

$[IV]_i$ および $[IV]_{f1}$ は、それぞれ上記加熱試験前と加熱試験後の極限粘度（単位は、デシリットル／グラム）を指す。）

[0021] （7） 前記ポリエステルAおよびポリエステルBの耐加水分解性パラメータ（HS）が、下記（3）式を満たすことを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

$HS<0.10$ （3）式

（HSは、加水分解試験（ポリエステルレジンチップを冷凍粉砕して20メッシュ以下の粉末にし、130℃で12時間真空乾燥したもの1gを純水100mlと共にビーカーに入れ、密閉系にして130℃に加熱、加圧した条件下に6時間攪拌する）前後の極限粘度を測定し、下記計算式を用いて求めた値である。

$HS=0.245\{[IV]_{f3}^{-1.47}-[IV]_{i}^{-1.47}\}$

$[IV]_i$ および $[IV]_{f3}$ は、それぞれ上記加水分解試験前と加水分解試験後の極限粘度（単位は、デシリットル／グラム）を指す。）

[0022] （8） 290℃の温度で60分間溶融したときの環状エステルオリゴマー増加量が0．40重量％以下であることを特徴とする（1）～（7）に記載のポリエステル樹脂。

[0023] （9） ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂からなる群から選択さ

れる少なくとも一種の樹脂0．1ppb～1000ppmを配合したことを特徴とする(1)～(8)のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

[0024] (10) (1)～(9)のいずれかに記載のポリエステル樹脂を成形してなることを特徴とするポリエステル成形体。

[0025] (11) (10)に記載のポリエステル成形体が、中空成形体用予備成形体、シート状予備成形体あるいはこれらの予備成形体を少なくとも一方向に延伸してなる延伸フィルムや延伸ブロー中空成形体から選ばれるいずれかであることを特徴とするポリエステル成形体。

[0026] (12) (10)に記載のポリエステル成形体が、ポリエステル樹脂を基材上に溶融押出した被覆物であることを特徴とするポリエステル成形体。

[0027] (13) (1)～(9)のいずれかに記載のポリエステル樹脂を成形機内での溶融樹脂温度が260～295℃、成形機内での溶融滞留時間が10～500秒の条件で混練および成形することを特徴とするポリエステル成形体の製造方法。

発明を実施するための最良の形態

[0028] 以下、本発明のポリエステル樹脂およびそれからなるポリエステル成形体並びにポリエステル成形体の製造方法の実施の形態を具体的に説明する。

[0029] 本発明のポリエステル樹脂が、少なくとも二種の、実質的に同一組成の、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる一種以上を触媒として用いて重合されたポリエステルを主成分として含むポリエステル樹脂である場合、前記ポリエステルの極限粘度の差は0．05～0．30デシリットル／グラムの範囲である。本発明のポリエステル樹脂は、極限粘度が低いポリエステルの作用により押出機内での溶融時の流動性が改善されるため、より低温度の成形温度において成形でき、結果として生成するアセトアルデヒドなどのアルデヒド類を減少させることが可能となり、アルデヒド類の含有量が少ない成形体を得ることが出来る。また、さらに強度が向上したボトルを得ることが有利であり、本発明のポリエステル樹脂を用いることにより、胴部肉厚を薄くしてもボトルの強度面で問題がない薄肉ボトルを容易に成形できる。

また、同様の理由から成形温度を低く出来るので、溶融成形時の環状エステルオリゴマーの生成を低く抑えることが可能となり、特に小型中空成形品を高速成形により

効率よく生産することができ、従って生産性が高く、また金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れたポリエステル樹脂を与えることができる。

[0030] ポリエステルの極限粘度の差は、好ましくは0．06～0．27デシリットル／グラム、さらに好ましくは0．07～0．23デシリットル／グラム、特に好ましくは0．10～0．20デシリットル／グラムである。前記の極限粘度差が0．05デシリットル／グラム未満の場合は、得られた成形体のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類含有量を低減できず香味保持性が改良できない。また前記の極限粘度差が0．30デシリットル／グラムを越える場合は、得られた成形体に厚み斑や白化した流れ模様等が生じ、問題となる。

[0031] また、本発明のポリエステル樹脂が二種のポリエステルからなる場合は、その配合比は重量比で95／5～5／95、好ましくは92／8～8／92、さらに好ましくは90／10～10／90であり、この範囲を外れると本発明の目的が達成されないので望ましくない。

ここで、実質的に同一とは、ポリエステルの酸成分、グリコール成分とも、95モル％以上が同一であることをいい、さらには97モル％以上、特には98モル％以上が同一であることが好ましい。

[0032] また、本発明のポリエステル樹脂が2種類以上のポリエステルからなる場合は、前記極限粘度の差とは、極限粘度に関して最大のポリエステルと最小のポリエステルとの極限粘度の差のことである。なお、以下、極限粘度に関して最大のポリエステルをポリエステルBとし、最小のポリエステルをポリエステルAとする。

[0033] 本発明で用いられる極限粘度の異なるポリエステルは、溶融重縮合反応工程、あるいは、これに続く固相重合反応工程で極限粘度の差が本発明の範囲内に入るように製造されたポリエステル、または、これらを極限粘度が低下しない条件下で水と接触処理させたポリエステルである。

極限粘度の異なるポリエステルを得る他の製造方法としては、ポリエステルを水と高温度で加熱処理して加水分解する方法や押出機などで溶融処理する方法などがある。しかし、加水分解による方法は、固体状態で実施されるため、IV低下度の管理が非常に難しく、IV変動巾が狭いポリエステル粒子を得ることが困難であること、また、加水分解処理後の粒子は輸送時の衝撃などにより微細粉末を発生し易いことなどか

ら、これらを用いた場合の成形体の透明性や結晶化速度の変動が非常に大きくなると言う問題が生じ、成形体の透明性やその変動が大となり問題である。また、溶融処理による方法は、処理時にアセトアルデヒドなどのアルデヒド類が増加するため、香味保持性に影響を与えたり、また着色するなどの問題がある。したがって、本発明に係るポリエステルとしては、水による加圧下熱処理等の方法によって加水分解させてIV低下させたポリエステルや溶融処理してIV低下させたポリエステルは含まない。

[0034] なお、触媒として用いるアルミニウムおよびその化合物については後記に説明する。

また、本発明のポリエステル樹脂が、少なくとも二種の、実質的に同一組成の、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる一種と、フェノール系化合物および／またはリン化合物と、を含有してなる触媒を用いて重合されたポリエステルを主成分として含むポリエステル樹脂である場合、前記ポリエステルの極限粘度の差が0．05～0．30デシリットル／グラムの範囲であることが好ましい。なお、触媒として用いるフェノール系化合物やリン化合物については後記に説明する。

[0035] 本発明のポリエステルは、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とから得られる熱可塑性ポリエステルであり、好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の70モル％以上含むポリエステルであり、さらに好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の85モル％以上含むポリエステルであり、特に好ましくは、芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の95モル％以上含むポリエステルである。

[0036] 本発明のポリエステルを構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、2，6－ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール－4，4’－ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

[0037] また、本発明のポリエステルを構成するグリコール成分としては、エチレングリコール、1，3－トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールなどの脂肪族グリコール、シクロヘキサンジメタノール等の脂環族グリコール等が挙げられる。

[0038] 本発明のポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのジカルボン酸としては、イソフタル酸、ジフェニール－4，4’－ジカルボン酸、ジフェノキシ

エタンジカルボン酸、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等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、p－オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

[0039] 本発明のポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としてのグリコールとしては、ジエチレングリコール、1，3－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、2－エチル－2－ブチル－1，3－プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、ダイマーグリコール等の脂肪族グリコール、1，2－シクロヘキサンジオール、1，4－シクロヘキサンジオール、1，1－シクロヘキサンジメチロール、1，4－シクロヘキサンジメチロール、2，5－ノルボルナンジメチロール等の脂環族グリコール、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’－β－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－β－ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

[0040] さらに、本発明のポリエステルが共重合体である場合に使用される共重合成分としての多官能化合物としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ、グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトールを挙げることができる。以上の共重合成分の使用量は、ポリエステルが実質的に線状を維持する程度でなければならない。また、単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

[0041] 本発明のポリエステルの好ましい一例は、主たる構成単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を70モル%以上含み、共重合成分としてイソフタル酸、1，4―シクロヘキサンジメタノールなどを含む共重合ポリエステルであり、特に好ましいくはエチレンテレフタレート単位

を95モル%以上含むポリエステルである。

これらポリエステルの例としては、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略称)、ポリ(エチレンテレフタレート－エチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート－1，4－シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート－ジオキシエチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート－1，3－プロピレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレンテレフタレート－エチレンシクロヘキシレンジカルボキシレート)共重合体などが挙げられる。

[0042] また、本発明のポリエステルの好ましいその他の例としては、主たる構成単位が1，3－プロピレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくは1，3－プロピレンテレフタレート単位を70モル%以上含むポリエステルであり、特に好ましいのは1，3－プロピレンテレフタレート単位を95モル%以上含むポリエステルである。

これらポリエステルの例としては、ポリプロピレンテレフタレート(PTT)、ポリ(1，3－プロピレンテレフタレート－1，3－プロピレンイソフタレート)共重合体、ポリ(1，3－プロピレンテレフタレート－1，4－シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)共重合体などが挙げられる。

[0043] また、本発明のポリエステルの好ましいその他の例としては、主たる構成単位がブチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはブチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む共重合ポリエステルであり、特に好ましいくはブチレンテレフタレート単位を95モル%以上含むポリエステルである。

これらポリエステルの例としては、ポリブチレンテレフタレート(PBT)、ポリ(ブチレンテレフタレート－ブチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(ブレンテレフタレート－1，4－シクロヘキサンジメチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(ブチレンテレフタレート－1，3－プロピレンテレフタレート)共重合体、ポリ(ブチレンテレフタレート－ブチレンシクロヘキシレンジカルボキシレート)共重合体などが挙げられる。

[0044] また、本発明のポリエステルの好ましいその他の一例は、主たる構成単位がエチレン－2、6－ナフタレートから構成される熱可塑性ポリエステルであり、さらに好ましくはエチレン－2、6－ナフタレート単位を70モル%以上含む熱可塑性ポリエステルで

あり、特に好ましいのは、エチレン－2、6－ナフタレート単位を90モル%以上含む熱可塑性ポリエステルである。

これら熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリエチレン－2，6－ナフタレート(PEN)、ポリ(エチレン－2，6－ナフタレート－エチレンテレフタレート)共重合体、ポリ(エチレン－2，6－ナフタレート－エチレンイソフタレート)共重合体、ポリ(エチレン－2，6－ナフタレート－ジオキシエチレン－2，6－ナフタレート)共重合体などが挙げられる。

[0045] また、本発明のポリエステルの好ましいその他の一例は、主たる構成単位が1，4－シクロヘキサンジメチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくは1，4－シクロヘキサンジメチレンテレフタレート単位を70モル%以上含む共重合ポリエステルであり、特に好ましいくは1，4－シクロヘキサンジメチレンテレフタレート単位を90モル%以上含むポリエステルである。

これら熱可塑性ポリエステルの例としては、ポリ－1，4－シクロヘキサンジメチレンテレフタレート(PCT)、ポリ(1，4－シクロヘキサンジメチレンテレフタレート－エチレンテレフタレート)共重合体などが挙げられる。

[0046] 本発明のポリエステルは、基本的には従来公知の溶融重縮合法あるいは溶融重縮合法―固相重合法によって製造することが出来る。溶融重縮合反応は1段階で行っても良いし、また多段階に分けて行っても良い。これらは回分式反応装置から構成されていてもよいし、また連続式反応装置から構成されていてもよい。また溶融重縮合工程と固相重合工程は連続的に運転してもよいし、分割して運転してもよい。

以下に、ポリエチレンテレフタレート(PET)を例にして、本発明のポリエステルの好ましい連続式製造方法の一例について説明するが、これに限定されるものではない。即ち、テレフタル酸とエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を直接反応させて水を留去しながらエステル化した後、重縮合触媒の存在下に減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコール及び必要により他の共重合成分を反応させてメチルアルコールを留去しながらエステル交換させた後、重縮合触媒の存在下に減圧下に重縮合を行うエステル交換法により製造されることも可能である。次いで、極限粘度を増大させたり、また低フレーバー飲

料用耐熱容器や飲料用金属缶の内面用フィルム等のように低アセトアルデヒド含有量や低環状3量体含有量とする場合には、このようにして得られた溶融重縮合されたポリエステルは、引き続き固相重合される。

[0047] まず、エステル化反応により低重合体を製造する場合には、テレフタル酸またはそのエステル誘導体1モルに対して1．02～2．0モル、好ましくは1．03～1．4モルのエチレングリコールが含まれたスラリーを調整し、これをエステル化反応工程に連続的に供給する。

エステル化反応は、少なくとも2個のエステル化反応器を直列に連結した多段式装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル化反応の温度は240～270℃、好ましくは245～265℃、圧力は0．2～3kg／cm^2G、好ましくは0．5～2kg／cm^2Gである。最終段目のエステル化反応の温度は通常250～280℃好ましくは255～275℃であり、圧力は通常0～1．5kg／cm^2G、好ましくは0～1．3kg／cm^2Gである。3段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。これらのエステル化反応の反応率の上昇は、それぞれの段階で滑らかに分配されることが好ましい。最終的にはエステル化反応率は90％以上、好ましくは93％以上に達することが望ましい。これらのエステル化反応により分子量500～5000程度の低次縮合物が得られる。

[0048] 上記エステル化反応は原料としてテレフタル酸を用いる場合は、テレフタル酸の酸としての触媒作用により無触媒でも反応させることができるが重縮合触媒の共存下に実施してもよい。

また、トリエチルアミン、トリ－n－ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ－n－ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加して実施すると、ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合を比較的低水準（全ジオール成分に対して5モル％以下）に保持で

きるので好ましい。

[0049] 次に、エステル交換反応によって低重合体を製造する場合は、テレフタル酸ジメチル1モルに対して1．1～2．0モル、好ましくは1．2～1．5モルのエチレングリコールが含まれた溶液を調整し、これをエステル交換反応工程に連続的に供給する。

エステル交換反応は、1～2個のエステル交換反応器を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還留する条件下で、反応によって生成したメタノールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル交換反応の温度は180～250℃、好ましくは200～240℃である。最終段目のエステル交換反応の温度は通常230～270℃、好ましくは240～265℃であり、エステル交換触媒として、Zn, Cd, Mg, Mn, Co, Ca, Baなどの脂肪酸塩、炭酸塩やPb, Zn, Sb, Ge酸化物等を用いる。これらのエステル交換反応により分子量約200～500程度の低次縮合物が得られる。

[0050] 前記の出発原料であるジメチルテレフタレート、テレフタル酸またはエチレングリコールとしては、パラキシレンから誘導されるバージンのジメチルテレフタレート、テレフタル酸あるいはエチレンから誘導されるエチレングリコールは勿論のこと、使用済みPETボトルからメタノール分解やエチレングリコール分解などのケミカルリサイクル法により回収したジメチルテレフタレート、テレフタル酸、ビスヒドロキシエチルテレフタレートあるいはエチレングリコールなどの回収原料も、出発原料の少なくとも一部として利用することが出来る。前記回収原料の品質は、使用目的に応じた純度、品質に精製されていなければならないことは言うまでもない。

[0051] 次いで、得られた低次縮合物は多段階の液相縮重合工程に供給される。重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度は250～290℃、好ましくは260～280℃であり、圧力は500～20Torr、好ましくは200～30Torrで、最終段階の重縮合反応の温度は265～300℃、好ましくは275～295℃であり、圧力は10～0．1Torr、好ましくは5～0．5Torrである。3段階以上で実施する場合には、中間段階の重縮合反応の反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件である。これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度の上昇の度合は滑らかに分配されることが好ましい。なお、重縮合反応には一段式重縮合装置を

用いてもよい。

[0052] 重縮合反応は、重縮合触媒を用いて行う。本発明で用いられる重縮合触媒を構成するアルミニウムないしアルミニウム化合物としては、金属アルミニウムのほか、公知のアルミニウム化合物は限定なく使用可能である。これらの化合物は、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液、エチレングリコールのスラリー等として反応系に添加される。

[0053] アルミニウム化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、シュウ酸アルミニウム、アクリル酸アルミニウム ラウリン酸アルミニウム、ステアリン酸アルミニウム、安息香酸アルミニウム、トリクロロ酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、クエン酸アルミニウム、サリチル酸アルミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウム、炭酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、ホスホン酸アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウムn－プロポキサイド、アルミニウムiso－プロポキサイド、アルミニウムn－ブトキサイド、アルミニウムt－ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテート、アルミニウムエチルアセトアセテートジiso－プロポキサイドなどのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートがとくに好ましい。

[0054] アルミニウム化合物は、生成ポリマー中のAl残存量として5～200ppm、好ましくは5～10ppm、より好ましくは8～70ppm、さらに好ましくは10～50ppm、最も好ましくは10～40ppmの範囲になるように添加する。

アルミニウム化合物の添加量が少量であると、異物の発生が抑制され、熱安定性、熱酸化安定性等が優れたポリエステルが製造可能となるため好ましい。Al残存量が200ppm以下であれば、前記(2)式及び(3)式を満足するが、Al残存量が70ppm

を越えると、前記(1)式の熱安定性パラメーター(TS)が0．30を越える場合がある。

[0055] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するフェノール系化合物としては、フェノール構造を有する化合物であれば特に限定はされないが、例えば、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-メチルフェノール、2,6-ジイソプロピル-4-エチルフェノール、2,6-ジ-tert-アミル-4-メチルフェノール、2,6-ジ-tert-オクチル-4-n-プロピルフェノール、2,6-ジシクロヘキシル-4-n-オクチルフェノール、2-イソプロピル-4-メチル-6-tert-ブチルフェノール、2-tert-ブチル-2-エチル-6-tert-オクチルフェノール、2-イソブチル-4-エチル-6-tert-ヘキシルフェノール、2-シクロヘキシル-4-n-ブチル-6-イソプロピルフェノール、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、トリエチレングリコール－ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール－ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2,2-チオジエチレン-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4,4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、N,N'-ヘキサメチレンビス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシンナミド)、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチルベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス[(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル]イソシアヌレート、トリス(4-tert-ブチル－2,6-ジメチル-3-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、2,4-ビス(n－オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-1,3,5-トリアジン、テトラキス[メチレン(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ)ヒドロシンナメート]メタン、ビス[(3,3-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチリックアシッド)グリコールエステル、N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、2,2'-オギザミドビス[エチル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ビス[2-tert-ブチル-4-メチル-6-(3-tert-ブチル-5-メチル－2-ヒドロキシベンジル)フェニル]テレフタレート、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、3,9-ビス[1,1-ジメチル2-{β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}エチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカ

ン、2,2-ビス[4-(2-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシシンナモイルオキシ))エトキシフェニル]プロパン、β-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、テトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、チオジエチレン-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、エチレンビス(オキシエチレン)ビス[3-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-m-トリル)プロピオネート]、ヘキサメチレンビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコール-ビス-[-3-(3'-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)]プロピオネート、1,1,3-トリス[2-メチル-4-[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシ]-5-tert-ブチルフェニル]ブタンなどを挙げることができる。これらは、同時に二種以上を併用することもできる。これらのうち、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス-[メチル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、チオジエチレン-ビス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。

[0056] これらのフェノール系化合物をポリエステルの重合時に添加することによってアルミニウム化合物の触媒活性が向上するとともに、重合したポリエステルの熱安定性も向上する。

[0057] 本発明で用いられるフェノール系化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して5×10^{-7}～0.01モルが好ましく、更に好ましくは1×10^{-6}～0.005モルである。

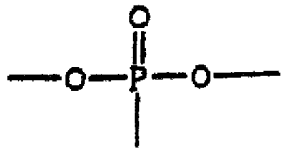
[0058] 本発明では、フェノール系化合物にさらにリン化合物をともに用いても良い。

本発明で用いられる重縮合触媒を構成するリン化合物としては、特に限定はされないが、リン酸ならびにトリメチルリン酸、トリエチルリン酸、フェニルリン酸、トリフェニルリン酸等のリン酸エステル、亜リン酸ならびにトリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスファイト等の亜リン酸エステルなどが挙げられる。

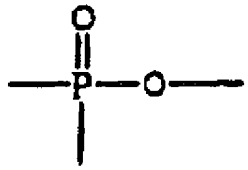
[0059] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成する、より好ましいリン化合物は、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種のP化合物である。これらのリン化合物を含有することでポリエステルの熱安定性等の物性が改善する効果に加えて、ポリエステルの重合時に、これらのリン化合物を本発明で用いられるAl化合物と共存して用いることで触媒活性の向上効果が見られる。これらの中でも、ホスホン酸系化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0060] 本発明で言うホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物とは、それぞれ下記式(化1)～(化6)で表される構造を有する化合物のことを言う。

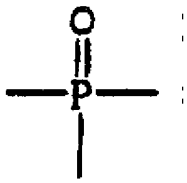
[0061] [化1]



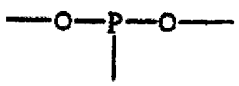
[0062] [化2]



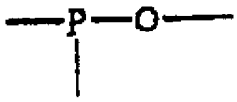
[0063] [化3]



[0064] [化4]



[0065] [化5]



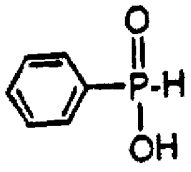
[0066] [化6]



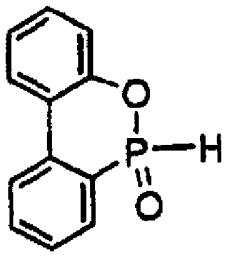
[0067] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。本発明で用いられるホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。本発明で用いられるホスフィンオキサイド系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。

[0068] ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物の中では、本発明で用いられる重縮合触媒を構成するリン化合物としては、下記式(化7)～(化12)で表される化合物が好ましい。

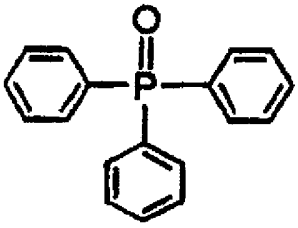
[0069] [化7]



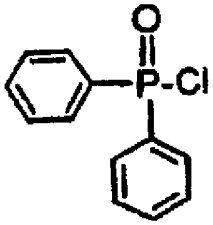
[0070] [化8]



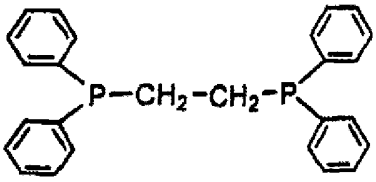
[0071] [化9]



[0072] [化10]



[0073] [化11]



[0074] [化12]

$[(CH_3)(CH_2)_7]_3P$

[0075] 上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0076] また、本発明で用いられる重縮合触媒を構成するリン化合物としては、下記一般式(化13)～(化15)で表される化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が特に大きく好ましい。

[0077] [化13]



[0078] [化14]



[0079] [化15]



[0080] (式(化13)～(化15)中、R^1、R^4、R^5、R^6はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R^2、R^3はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0081] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するリン化合物としては、上記式(化13)～(化15)中、R^1、R^4、R^5、R^6が芳香環構造を有する基である化合物がとくに好ましい。

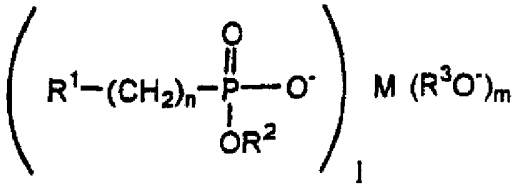
[0082] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、ジフェニルホスフィンオキサイド、メチルジフェニルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルがとくに好ましい。

[0083] 上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてリンの金属塩化合物がとくに好ましい。リンの金属塩化合物とは、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると本発明の課題であるポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

[0084] また、上記したリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

[0085] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するリンの金属塩化合物としては、下記一般式(化16)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0086] [化16]

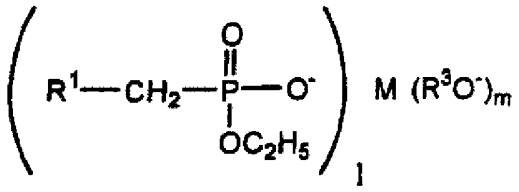


[0087] (式(化16)中、R^1は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R^2は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R^3は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。lは1以上の整数、mは0または1以上の整数を表し、l+mは4以下である。Mは(l+m)価の金属カチオンを表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシキロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0088] 上記のR^1としては、例えば、フェニル、1―ナフチル、2―ナフチル、9－アンスリル、4－ビフェニル、2－ビフェニルなどが挙げられる。上記のR^2としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n－ブチル基、sec－ブチル基、tert－ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、－CH_2CH_2OHで表される基などが挙げられる。R^3O^-としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

[0089] 上記一般式(化16)で表される化合物の中でも、下記一般式(化17)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

[0090] [化17]



[0091] (式(化17)中、R^1は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R^3は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。lは1以上の整数、mは0または1以上の整数を表し、l+mは4以下である。Mは(l+m)価の金属カチオンを表す。炭化水素基はシキロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0092] 上記のR^1としては、例えば、フェニル、1―ナフチル、2―ナフチル、9－アンスリル、4－ビフェニル、2－ビフェニルなどが挙げられる。R^3O^-としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

[0093] 上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0094] 上記式(化17)の中でも、Mが、Li, Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

[0095] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するリンの金属塩化合物としては、リチウム[(1－ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1－ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1－ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム[(2－ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(2－ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス[

ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]、ナトリウム[(9－アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(9－アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4－クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス[4－クロロベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4－アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス[4－アミノベンジルホスホン酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[フェニルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[(1－ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1－ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1－ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]がとくに好ましい。

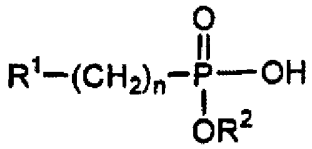
[0096] 上述したリン化合物の中でも、本発明では、リン化合物としてP-OH結合を少なくとも一つ有するP化合物がとくに好ましい。これらのリン化合物を含有することでポリエステルの物性改善効果がとくに高まることに加えて、ポリエステルの重合時に、これらのリン化合物を本発明で用いられるAl化合物と共存して用いることで触媒活性の向上効果が大きく見られる。

P-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物とは、分子内にP-OHを少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。これらのリン化合物の中でも、P-OH結合を少なくとも一つ有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0097] 上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0098] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、下記一般式(化18)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0099] [化18]



[0100] (式(化18)中、R^1は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R^2は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシキロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

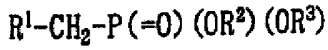
[0101] 上記のR^1としては、例えば、フェニル、1―ナフチル、2―ナフチル、9－アンスリル、4－ビフェニル、2－ビフェニルなどが挙げられる。上記のR^2としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n－ブチル基、sec－ブチル基、tert－ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、－CH_2CH_2OHで表される基などが挙げられる。

[0102] 上記したリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0103] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するP－OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1－ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1－ナフチル)メチルホスホン酸、(2－ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9－アンスリル)メチルホスホン酸エチル、4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、2－メチルベンジルホスホン酸エチル、4－クロロベンジルホスホン酸フェニル、4－アミノベンジルホスホン酸メチル、4－メトキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。これらの中で、(1－ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルがとくに好ましい。

[0104] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成する好ましいリン化合物としては、化学式(化19)であらわされるリン化合物が挙げられる。

[0105] [化19]

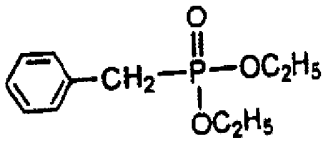


[0106] (式(化19)中、R^1は炭素数1～49の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～49の炭化水素基を表し、R^2,R^3はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0107] また、更に好ましくは、化学式(化19)中のR^1,R^2,R^3の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。

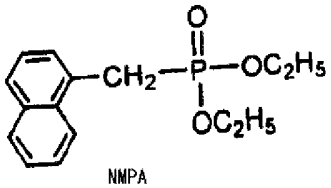
[0108] これらのリン化合物の具体例を以下に示す。

[0109] [化20]



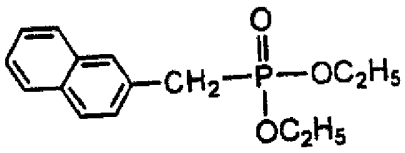
BPADE

[0110] [化21]



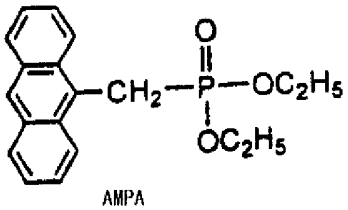
NMPA

[0111] [化22]



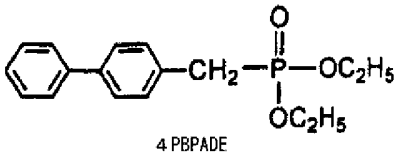
2-NMPA

[0112] [化23]



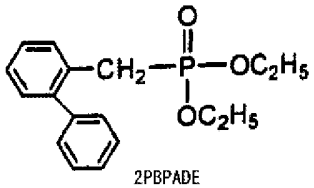
AMPA

[0113] [化24]



4 PBPADE

[0114] [化25]



2PBPADE

[0115] また、本発明で用いられる重縮合触媒を構成するリン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくいため効果が大きく好ましい。

[0116] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するリン化合物は、フェノール部を同一分子内に有するリン化合物であることが好ましい。フェノール部を同一分子内に有するリン化合物を含有することでポリエステルの物性改善効果が高まることに加えて、ポリエステルの重合時にフェノール部を同一分子内に有するリン化合物を用いることで触媒活性を高める効果がより大きく、従ってポリエステルの生産性に優れる。

[0117] フェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、フェノール部を同一分子内に有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、ホスフィンオキサイド系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物、ホスフィン系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のフェノール部を同一分子内に有するホスホン酸系化合物を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果がとくに大きく好ましい。

[0118] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、下記一般式(化26)～(化28)で表される化合物が好ましい。

[0119] [化26]

$$P(=O)R^{1}(OR^{2})(OR^{3})$$

[0120] [化27]

$$P(=O)R^1R^4(OR^2)$$

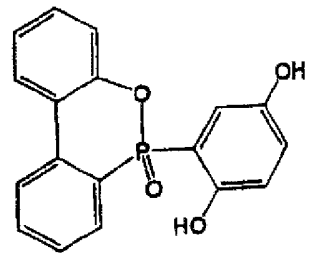
[0121] [化28]

$$P(=O)R^1R^5R^6$$

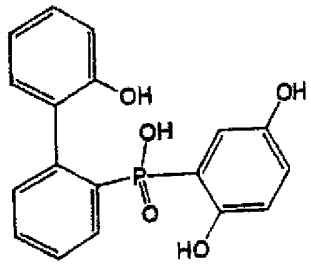
[0122] (式(化26)～(化28)中、R^1はフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R^4,R^5,R^6はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R^2,R^3はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。R^2とR^4の末端同士は結合していてもよい。)

[0123] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、例えば、p－ヒドロキシフェニルホスホン酸、p－ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、p－ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、p－ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(p－ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(p－ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(p－ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、p－ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、p－ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、p－ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、p－ヒドロキシフェニルホスフィン酸、p－ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、p－ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニル、ビス(p －ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、トリス(p－ヒドロキシフェニル)ホスフィンオキサイド、ビス(p－ヒドロキシフェニル)メチルホスフィンオキサイド、および下記式(化29)～(化32)で表される化合物などが挙げられる。これらのうちで、下記式(化31)で表される化合物およびp－ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチルがとくに好ましい。

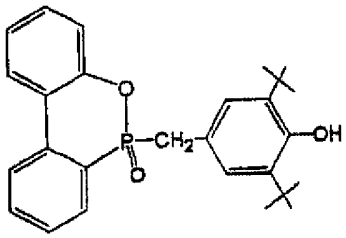
[0124] [化29]



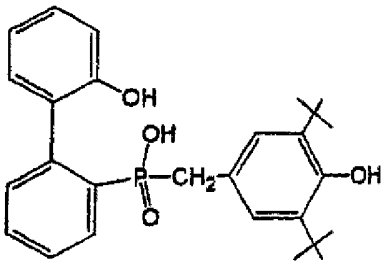
[0125] [化30]



[0126] [化31]



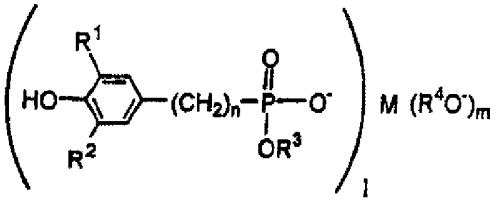
[0127] [化32]



[0128] 上記の式(化31)にて示される化合物としては、SANKO-220(三光株式会社製)があり、使用可能である。

[0129] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化33)で表される特定のリンの金属塩化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

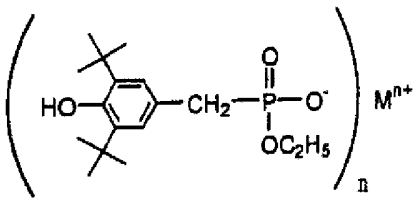
[0130] [化33]



[0131] ((式(化33)中、R^1、R^2はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。R^3は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R^4は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。R^4O^-としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。lは1以上の整数、mは0または1以上の整数を表し、l+mは4以下である。Mは(l+m)価の金属カチオンを表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシキロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0132] これらの中でも、下記一般式(化34)で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

[0133] [化34]



[0134] (式(化34)中、M^{n+}はn価の金属カチオンを表す。nは1，2，3または4を表す。)

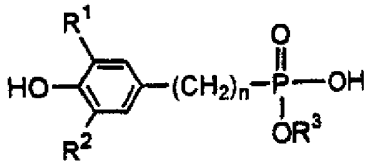
[0135] 上記式(化33)または(化34)の中でも、Mが、Li，Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgがとくに好ましい。

[0136] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成する特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,

5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸]、ベリリウムビス[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、バリウムビス[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]がとくに好ましい。

[0137] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化35)で表されるP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物から選択される少なくとも一種がとくに好ましい。

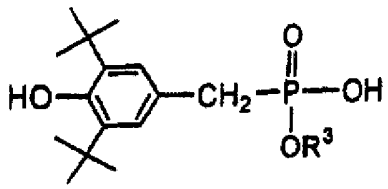
[0138] [化35]



[0139] ((式(化35)中、R^1、R^2はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。R^3は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシキロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0140] これらの中でも、下記一般式(化36)で表される化合物から選択される少なくとも一種が好ましい。

[0141] [化36]



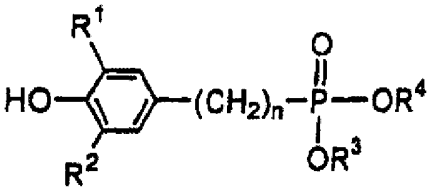
[0142] (式(化36)中、R^3は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシキロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0143] 上記のR^3としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n－ブチル基、sec－ブチル基、tert－ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、－CH_2CH_2OHで表される基などが挙げられる。

[0144] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するP－OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物としては、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。これらの中で、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルがとくに好ましい。

[0145] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の中でも、下記一般式(化37)で表される特定のリン化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物が好ましい。

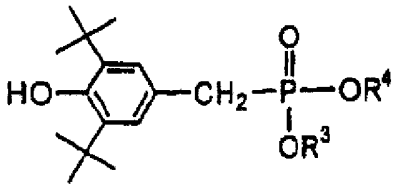
[0146] [化37]



[0147] （上記式（化37）中、R^1、R^2はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。R^3、R^4はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。nは1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。）

[0148] 上記一般式（化37）の中でも、下記一般式（化38）で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いるとポリエステルの物性改善効果や触媒活性の向上効果が高く好ましい。

[0149] [化38]



[0150] （上記式（化38）中、R^3、R^4はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。）

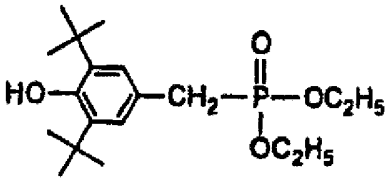
[0151] 上記のR^3、R^4としては例えば、水素、メチル基、ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、－CH_2CH_2OHで表される基などが挙げられる。

[0152] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成する特定のリン化合物としては、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ－n－ブチル、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。これらの中で、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5－ジ－tert－ブチル－4－ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルがとくに好ましい。

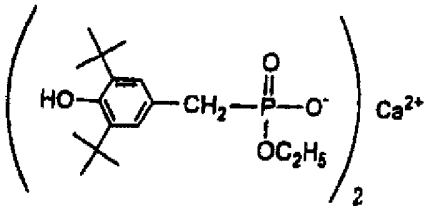
[0153] 本発明で用いられる重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリ

ン化合物の中でも、本発明でとくに望ましい化合物は、化学式(化39)、(化40)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のP化合物である。

[0154] [化39]



[0155] [化40]



[0156] 上記の化学式(化39)にて示される化合物としては、Irganox1222(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、また化学式(化40)にて示される化合物としてはIrganox1425(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)が市販されており、使用可能である。

[0157] リン化合物は、ポリエステルの熱安定剤としては知られていたが、これらの化合物を従来の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、溶融重合を大きく促進することはこれまで知られていなかった。実際に、ポリエステル重合の代表的な触媒であるSb化合物、Ti化合物、Sn化合物あるいはGe化合物を重合触媒としてポリエステルを溶融重合する際に、本発明で用いられるP化合物を添加しても、実質的に有用なレベルまで重合が促進されることは認められない。

[0158] 前記のように本発明で用いられるポリエステルを製造する際の前記リン化合物の使用量としては、得られるポリエステルのポリカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.0001～0.1モル%が好ましく、0.005～0.05モル%であることがさらに好ましい。

[0159] 本発明において前記リン化合物を併用することにより、ポリエステル重合触媒中のAlとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を発揮する触媒が得られる。リン化合物

の添加量が0．0001モル％未満の場合には添加効果が発揮されない場合があり、また0．1モル％を超えて添加すると逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合があり、その低下の傾向は、Alの使用量等により変化する。

[0160] 重縮合触媒の金属化合物としては、Alに加え、Ge、Sb、またはTiの化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物を併用して用いても構わない。

Ge化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム粉末またはエチレングリコールのスラリー、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液またはこれにエチレングリコールを添加加熱処理した溶液等が使用されるが、特に本発明で用いるポリエステルを得るには二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解した溶液、またはこれにエチレングリコールを添加加熱した溶液を使用するのが好ましい。また、四酸化ゲルマニウム、水酸化ゲルマニウム、蓚酸ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、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、亜リン酸ゲルマニウム等の化合物も用いることが出来る。

[0161] Sb化合物としては、三酸化アンチモン、酢酸アンチモン、酒石酸アンチモン、酒石酸アンチモンカリ、オキシ塩化アンチモン、アンチモングリコレ－ト、五酸化アンチモン、トリフェニルアンチモン等が挙げられる。

Ti化合物としては、テトラエチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ－ｎ－プロピルチタネート、テトラ－ｎ－ブチルチタネート等のテトラアルキルチタネートおよびそれらの部分加水分解物、酢酸チタン、蓚酸チタニル、蓚酸チタニルアンモニウム、蓚酸チタニルナトリウム、蓚酸チタニルカリウム、蓚酸チタニルカルシウム、蓚酸チタニルストロンチウム等の蓚酸チタニル化合物、トリメリット酸チタン、硫酸チタン、塩化チタン、チタンハロゲン化物の加水分解物、シュウ化チタン、フッ化チタン、六フッ化チタン酸カリウム、六フッ化チタン酸アンモニウム、六フッ化チタン酸コバルト、六フッ化チタン酸マンガン、チタンアセチルアセトナート、ヒドロキシ多価カルボン酸または含窒素多価カルボン酸とのチタン錯体物、チタンおよびケイ素あるいはジルコニウムからなる複合酸化物、チタンアルコキサイドとリン化合物の反応物、チタンアルコキサイドと芳香族多価カルボン酸またはその無水物との反応物にリン化合物を反応させて得た反応生成物等が挙げられる。

[0162] アルミニウム化合物に併用してアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物などの他の重縮合触媒を、これらの成分の添加がポリエステルの特性、加工性、色調等製品に問題を生じない添加量の範囲内において共存させて用いることは、重合時間の短縮による生産性を向上させる際に有効であり、好ましい。

[0163] ただし、アンチモン化合物は、重合して得られたポリエステル中に残存するアンチモン原子の残存量として50ppm以下の量になるように添加可能である。より好ましい残存量は、30ppm以下である。アンチモンの残存量が50ppmを超えると、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルに黒ずみや異物が発生するため好ましくない。

ゲルマニウム化合物は、重合して得られたポリエステル中に残存するゲルマニウム原子の残存量として30ppm以下の量になるように添加可能である。より好ましい残存量は20ppm以下である。ゲルマニウムの残存量が30ppmを超えると、コスト的に不利になるため好ましくない。

また、チタン化合物は、生成ポリマー中のTi残存量として10ppm以下、になるように添加可能である。より好ましい残存量は5ppm以下である。Ti残存量が10ppm以上を超えると、著しく着色し好ましくない。

[0164] 本発明で用いられる重縮合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えばエステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階もしくは重縮合反応の開始直前あるいは反応途中に反応系へ添加することができる。特に、アルミニウムないしその化合物は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

[0165] 本発明で用いられる重縮合触媒の添加方法は、粉末状ないしはニート状での添加であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくは本発明で用いられるリン化合物とを予め混合した混合物あるいは錯体として添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。またアルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくはリン化合物とを同じ添加時期に重合系に添加してもよく、それぞれの成分を別々の添加時期に添加してもよい。

[0166] 前記のようにして得られた溶融重縮合ポリエステルは、例えば、溶融重縮合終了後

にダイス細孔より溶融ポリエステルを水中に押出して水中でカットする方式、あるいは溶融重縮合終了後にダイス細孔より空気中にストランド状に押出した後、冷却水で冷却しながらチップ化する方式によって柱状、球状、角状や板状の形態にチップ化される。

[0167] また、前記の溶融重縮合ポリエステルのチップ化時の冷却水としては、下記の(4)～(7)式の少なくとも一つを満足する冷却水を用いることが好ましく、さらには(4)～(7)式のすべてを満足する水を用いることが最も好ましい。

Na ≦ 1.0(ppm) (4)式

Mg ≦ 1.0(ppm) (5)式

Si ≦ 2.0(ppm) (6)式

Ca ≦ 1.0(ppm) (7)式

[0168] 冷却水中のナトリウム含有量(Na)は、好ましくはNa≦0.5ppmであり、さらに好ましくはNa≦0.1ppmである。冷却水中のマグネシウム含有量(Mg)は、好ましくはMg≦0.5ppmであり、さらに好ましくはMg≦0.1ppmである。また、冷却水中の珪素の含有量(Si)は、好ましくはSi≦0.5ppmであり、さらに好ましくはSi≦0.3ppmである。さらに、冷却水中のカルシウム含有量(Ca)は、好ましくはCa≦0.5ppmであり、さらに好ましくはCa≦0.1ppmである。

[0169] 前記冷却水のナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を低減させるために、チップ冷却工程に工業用水が送られるまでの工程で少なくとも1ヶ所以上にナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置を設置する。また、粒子状になった二酸化珪素やアルミノ珪酸塩等の粘土鉱物を除去するためにはフィルターを設置する。ナトリウムやマグネシウム、カルシウム、珪素を除去する装置としては、イオン交換装置、限外濾過装置や逆浸透膜装置などが挙げられる。

[0170] 次いで、前記の溶融重縮合ポリエステルチップは、不活性気体雰囲気下において、2段階以上の連続式結晶化装置で予備結晶化されることが好ましい。例えばPETの場合は、1段目の予備結晶化では100～180℃の温度で1分～5時間で、次いで2段目の予備結晶化では160～210℃の温度で1分～3時間の条件で、さらに2段目以上の予備結晶化では180～210℃の温度で1分～3時間の条件で、順次、段階的

に結晶化することが好ましい。結晶化後のチップの結晶化度は30～65%、好ましくは35～63%、さらに好ましくは40～60%の範囲であることが好ましい。なお、結晶化度はチップの密度より求めることができる。

[0171] 次いで、不活性ガス雰囲気下または減圧下に前記溶融重縮合ポリエステルに最適な温度に於いて、固相重合による極限粘度の増加が0．10デシリットル／グラム以上になるようにして固相重合を行う。例えば、PETの場合には、固相重合の温度としては、上限は215℃以下が好ましく、さらには210℃以下、特には208℃以下が好ましく、下限は190℃以上、好ましくは195℃以上である。

固相重合終了後は約30分以内、好ましくは20分以内、さらに好ましくは10分以内にチップ温度を約70℃以下、好ましくは60℃以下、さらに好ましくは50℃以下にすることが好ましい。

[0172] 本発明のポリエステル樹脂は、エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とする下記のポリエステルAとポリエステルBとを主成分として含み、ポリエステルAの降温時の結晶化温度とポリエステルBの降温時の結晶化温度の差が20℃以内のポリエステル樹脂であることが好ましい。

ポリエステルA：極限粘度IV_Aが0．60～0．80デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量が10ppm以下、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が140～180℃、降温時の結晶化温度が160～200℃であるポリエステル。

ポリエステルB：極限粘度IV_Bが0．73～0．95デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量が10ppm以下、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が140～180℃、降温時の結晶化温度が160～200℃であるポリエステル。

[0173] ここで、DSC測定は、後記の方法によって290℃で射出成形した成形板（2mm厚み）を用いて実施する。

またポリエステルAあるいはポリエステルBとしては、前記の特性範囲に入る各ポリエステルを少なくとも一種以上用いることが可能である。例えばポリエステルAとしてはIVのみ異なる二種のポリエステルを用い、ポリエステルBとしては一種のポリエステルを用いて前記の構成比になるように混合したポリエステルを用いることも可能である。

[0174] また、ポリエステルAの降温時の結晶化温度とポリエステルBの降温時の結晶化温度の差は、好ましくは15℃以内、さらに好ましくは10℃以内、特に好ましくは8℃以内である。前記の降温時の結晶化温度の差が20℃を超える場合は、得られた成形体の透明性は非常に悪くなり、口栓部結晶化時の結晶化速度変動が大きくなり寸法精度が悪くなり問題である。また、降温時の結晶化温度の差の下限値は2℃であり、これ未満では効果の差が明確でなくなる。ここで、本発明のポリエステル樹脂が二種類以上のポリエステルからなる場合は、前記降温時の結晶化温度の差は、最も高い降温時結晶化温度を持つポリエステルの値と最も低い降温時結晶化温度を持つポリエステルの値の差を表す。

[0175] ポリエステルAの極限粘度IV_Aは好ましくは0．62～0．78デシリットル／グラム、さらに好ましくは0．65～0．75デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は好ましくは8ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下、また昇温時の結晶化温度は好ましくは145～177℃、さらに好ましくは150～175℃、降温時の結晶化温度は好ましくは162～190℃、さらに好ましくは165～180℃である。ポリエステルAの極限粘度IV_Aが0．60デシリットル／グラム未満の場合は得られた成形体の透明性が悪くなり問題である。また0．80デシリットル／グラムを越えるとアセトアルデヒドの低減効果が低くなる。またアセトアルデヒド含有量が10ppmを越える場合は得られた成形体の香味保持性が悪くなり問題となる。一方、経済的に採算が合う方法では、アセトアルデヒド含有量の下限は1ppmが限度である。またポリエステルAの昇温時の結晶化温度が140℃未満の場合は成形体の透明性が悪くなり、また180℃を越える場合は口栓部の結晶化速度改良効果が悪くなり問題である。ポリエステルAの降温時の結晶化温度が160℃未満の場合は口栓部の結晶化速度改良効果が悪くなり、また200℃を越える場合は成形体の透明性が悪くなり問題である。

[0176] ポリエステルBの極限粘度IV_Bは好ましくは0．74～0．90デシリットル／グラム、さらに好ましくは0．75～0．85デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量は好ましくは8ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下、また昇温時の結晶化温度は好ましくは145～177℃、さらに好ましくは150～175℃、降温時の結晶化温度は好ましくは162～190℃、さらに好ましくは165～180℃である。ポリエステルBの極限粘度IV_Bが0．

73デシリットル／グラム未満の場合は得られた成形体の透明性が悪くなり問題である。また0．95デシリットル／グラムを越えると成形時の発熱が激しくなりアセトアルデヒドの低減効果が低くなる。またアセトアルデヒド含有量が10ppmを越える場合は得られた成形体の香味保持性が悪くなり問題となる。一方、経済的に採算が合う方法では、アセトアルデヒド含有量の下限は1ppmが限度である。またポリエステルBの昇温時の結晶化温度が140℃未満の場合は成形体の透明性が悪くなり、また180℃を越える場合は口栓部の結晶化速度改良効果が悪くなり問題である。ポリエステルBの降温時の結晶化温度が160℃未満の場合は口栓部の結晶化速度改良効果が悪くなり、また200℃を越える場合は成形体の透明性が悪くなり問題である。

[0177] 上記の特性を持つ本発明のポリエステル樹脂を用いることにより、さらに低温度での成形が可能となり、アセトアルデヒドなどのアルデヒド含有量が少なく香味保持性に優れ、また透明性に優れかつ透明性の斑（例えば、成形体に生じた白化した流れ模様や部分的な白化物ないし霞状物を言う）の発生がない中空成形体を得ることが出来るのである。特にボトルなどの肉厚の延伸成形体の場合にこれらの効果が顕著となる。

[0178] また、本発明のポリエステルが、主たる繰返し単位がエチレン－2，6－ナフタレートから成るポリエステル（以下、PENと略称することがある）である場合は、少なくとも2種のポリエステルの極限粘度は、0．40～0．80 デシリットル／グラム、好ましくは0．42～0．75デシリットル／グラム、さらに好ましくは0．45～0．70デシリットル／グラムの範囲のポリエステルから選択される。IVが0．40デシリットル／グラム未満では、得られた成形体などの機械的特性が悪い。また、0．80デシリットル／グラムを超える場合は、成形機などによる溶融時の樹脂温度を高くする必要が生じるため熱分解を伴うようになり、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類の増加、成形体が黄色に着色するなどの問題が起こる。

[0179] さらにまた、本発明のポリエステルがPENである場合は、下記のポリエステルCとポリエステルDとを主成分として含み、ポリエステルCの降温時の結晶化温度とポリエステルDの降温時の結晶化温度の差が18℃以内であるポリエステル樹脂であることが好ましい。

ポリエステルC:極限粘度IV_Cが0．40～0．70デシリットル／グラム、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が180～235℃、降温時の結晶化温度が160～210℃であるポリエステル。

ポリエステルD:極限粘度IV_Dが0．50～0．80デシリットル／グラム、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が180～235℃、降温時の結晶化温度が160～210℃であるポリエステル。

[0180] また、本発明のポリエステルが、主たる構成単位が1，3－プロピレンテレフタレートから成るポリエステルである場合は、少なくとも2種のポリエステルの極限粘度は、0．50～1．00デシリットル／グラム、好ましくは0．55～0．90デシリットル／グラム、さらに好ましくは0．60～0．85デシリットル／グラムの範囲のポリエステルから本発明の範囲内で選択される。極限粘度が0．50デシリットル／グラム未満では、得られた成形体の機械的特性が悪くなり問題である。また極限粘度の上限値は、1．00デシリットル／グラムであり、これを越える場合は、成形時の樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、分子量の低下が激しく、アルデヒド類の発生が激しくなり、また黄色に着色する等の問題が起こる。

[0181] 本発明のポリエステル樹脂が、前記のように少なくとも2種のポリエステルを主成分とする場合には、前記した重縮合触媒の種類や添加量、溶融重縮合や固相重合条件などを適宜制御することによって製造することができる。また、このようにして得られたポリエステルチップに衝撃を与える方法、後記で説明するようにポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン、ポリアミド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂等を配合する方法によっても得ることが出来る。

[0182] また、本発明に係る前記ポリエステルAおよびポリエステルBの熱安定性パラメーター(TS)が、下記の(1)式を満たすことが好ましい。

$TS < 0.30$ (1)式

(TSは、溶融試験(ポリエステルレジンチップ1gをガラス試験管に入れ、130℃で12時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融状態に維持する)前後の極限粘度を測定し、下記計算式を用いて求めた値である。

$$TS = 0.245\{[IV]_{f2}^{-1.47} - [IV]_{i}^{-1.47}\}$$

$[IV]_i$ および$[IV]_{f2}$は、それぞれ上記溶融試験前と溶融試験後の極限粘度（単位は、デシリットル／グラム）を指す。）

なお、非流通窒素雰囲気とは、流通しない窒素雰囲気を意味し、例えば、レジンチップを入れたガラス試験管を真空ラインに接続し、減圧と窒素封入を5回以上繰り返した後に100Torrとなるように窒素を封入して封管した状態である。

[0183] ポリエステルの熱安定性パラメーター（TS）は、より好ましくは0．25以下、さらに好ましくは0．20以下、特に好ましくは0．15以下である。ポリエステル樹脂を構成する少なくとも一種のポリエステルのTSが0．30以上の場合には、ポリエステル樹脂の熱安定性が悪いため成形時に極限粘度の低下が大きくなり、成形体の透明性が悪くなったり、また、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類の生成が多くなるため目的を達成できない。ポリエステル樹脂を構成する全てのポリエステルの熱安定性パラメーター（TS）が0．30未満であることが最も望ましいことは言うまでもない。このような特性を持つポリエステル樹脂は、例えば、前記のように用いる重縮合触媒の残存量を管理することにより得ることが出来る。

[0184] また、本発明に係る前記ポリエステルAおよびポリエステルBの熱酸化安定性パラメータ（TOS）が、下記式（2）を満たすことが好ましい。

TOS＜0．20 （2）式

（TOSは、加熱試験（ポリエステルレジンチップを冷凍粉砕して20メッシュ以下の粉末にし、130℃で12時間真空乾燥したもの0．3gをガラス試験管に入れ、70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルで乾燥した空気下で230℃、15分間加熱する）前後の極限粘度を測定し、下記計算式を用いて求めた値である。

$$TOS = 0.245\{[IV]_{f1}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47}\}$$

$[IV]_i$ および$[IV]_{f1}$は、それぞれ上記加熱試験前と加熱試験後の極限粘度（単位は、デシリットル／グラム）を指す。）

なお、シリカゲルで乾燥した空気下で加熱する方法としては、例えば、シリカゲルを入れた乾燥管をガラス試験管上部につけて乾燥した空気下で加熱する方法が使用できる。

[0185] ポリエステルの熱酸化安定性パラメータ（TOS）は、好ましくは0．10未満、より好ま

しくは0．09以下、さらに好ましくは0．08以下である。ポリエステル樹脂を構成する少なくとも一種のポリエステルのTOSが0．20以上の場合には、ポリエステル樹脂の熱酸化安定性が悪いため、酸素存在下の、加熱乾燥時や成形時に極限粘度の低下が大きくなり、成形体の透明性が悪くなったり、また、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類の生成が多くなるため目的を達成できない。さらに、ポリエステル樹脂を構成する全てのポリエステルの熱酸化安定性パラメーター（TOS）が0．20未満であることが最も望ましい。このような特性を持つポリエステル樹脂は、例えば、前記のように用いる重縮合触媒の残存量を管理することにより得ることが出来る。また、Coのようなポリエステルの酸化を促進する金属の化合物の使用をさけること、あるいは、ポリエステルに共重合したジアルキレングリコール含有量を後記の如く7モル％以下に維持することなどによって、（2）式の熱酸化安定性（TOS）を満足させることが可能である。

[0186] また、本発明に係る前記ポリエステルAおよびポリエステルBの耐加水分解性パラメータ（HS）が、下記式（3）を満たすものであることが好ましい。

HS＜0．10 （3）式

（HSは、加水分解試験（ポリエステルレジンチップを冷凍粉砕して20メッシュ以下の粉末にし、130℃で12時間真空乾燥したもの1gを純水100mlと共にビーカーに入れ、密閉系にして130℃に加熱、加圧した条件下に6時間攪拌する）前後の極限粘度を測定し、下記計算式を用いて求めた値である。

$$HS=0.245\{[IV]_{f3}^{-1.47}-[IV]_{i}^{-1.47}\}$$

$[IV]_i$ および $[IV]_{f3}$ は、それぞれ上記加水分解試験前と加水分解試験後の極限粘度（単位は、デシリットル／グラム）を指す。）

なお、HSの測定に使用するビーカーは、酸やアルカリの溶出のないものを使用する。具体的にはステンレスビーカー、石英ビーカーの使用が好ましい。

[0187] ポリエステルの耐加水分解性パラメータ（HS）は、好ましくは0．095以下、より好ましくは0．09以下、さらに好ましくは0．085以下である。ポリエステルのHSが0．10以上だとポリエステル樹脂の加水分解安定性が悪いために成形時の極限粘度の低下が大きくなり、成形体の透明性が悪くなったり、また、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類の生成が多くなるため目的を達成できない。このような特性を持つポリエステル樹

脂は、例えば、前記のように用いる重縮合触媒の残存量を管理することにより得ることが出来る。

[0188] 前記の熱安定性などの特性を保持するポリエステルを用いることにより、触媒を失活もしくは除去することなしに溶融成形時の熱劣化が効果的に抑制されて熱安定性に優れ、かつ熱酸化安定性に優れ、耐加水分解性に優れ、色調に優れ、さらには欠点発生が少なく透明性にも優れたポリエステル樹脂を与えることができるため好ましい。

なお、TS、TOSおよびHSは後記に詳細に説明する方法で測定する。

[0189] また、本発明のポリエステル中に共重合されたジアルキレングリコール含有量は、前記ポリエステルを構成するグリコール成分の0．5～7．0モル%、好ましくは1．0～6．0モル%、より好ましくは1．5～5．0モル%、さらに好ましくは1．5～4．0モル%である。ジアルキレングリコール量が7．0モル%を越える場合は、熱安定性が悪くなり、成形時に分子量低下が大きくなったり、またアルデヒド類の含有量の増加量が大となり好ましくない。またジアルキレングリコール含有量が0．5モル%未満のポリエステルを製造するには、エステル交換条件、エステル化条件あるいは重合条件として非経済的な製造条件を選択することが必要となり、コストが合わない。ここで、ポリエステル中に共重合されたジアルキレングリコールとは、例えば、主たる構成単位がエチレンテレフタレートであるポリエステルの場合には、グリコールであるエチレングリコールから製造時に副生したジエチレングリコール（以下「DEG」ということがある）のうちで、前記ポリエステルに共重合したジエチレングリコールのことであり、1，3－プロピレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステルの場合には、グリコールである1，3－プロピレングリコールから製造時に副生したジ（1，3－プロピレングリコール）（またはビス（3－ヒドロキシプロピル）エーテル）のうちで、前記ポリエステルに共重合したジ（1，3－プロピレングリコール（以下、DPGと称することがある）のことである。

[0190] 特に、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルに共重合されたジエチレングリコール量は前記のポリエステルを構成するグリコール成分の1．0～5．0モル%、好ましくは1．3～4．5モル%、更に好ましくは1．5～4．0モル%である。ジエチレングリコール量が5．0モル%を越える場合は、熱安定性が悪くな

り、成形時に分子量低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含有量やホルムアルデヒド含有量の増加量が大となり好ましくない。またジエチレングリコール含有量が1．0モル％未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

[0191] また、ジエチレングリコールとトリエチレングリコール（以下「TEG」ということがある）については、重合反応中にエチレングリコールより一部副生してくるため、DEG及び／又はTEGとそのエステル形成性誘導体の所定量を重合原料として用いる場合のほか、反応条件、添加剤などを適宜選択することのみでDEG成分及び／又はTEG成分の含有量を制御することができる。また、添加剤としては、例えば、トリエチルアミン、トリ－n－ブチルアミン、ベンジルジメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加し、DEG及び／又はTEGの生成を抑制することができる。一方、硫酸などの無機酸を重合原料中に少量添加すれば、DEG及び／又はTEGの生成を促進し、含有量を増加させることもできる。これらのDEG及び／又はTEGの生成量をコントロールする添加剤は、必要ならば、通常、全重合原料の0．001～10重量％、好ましくは、0．005～1重量％の範囲で使用してもよい。

[0192] また、本発明のポリエステル樹脂のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の含有量は、50ppm以下、好ましくは30ppm以下、より好ましくは10ppm以下であることが望ましい。アルデヒド類含有量が50ppmを超える場合は、このようなポリエステルから成形された成形体等の内容物の香味保持性の効果が悪くなる。また、これらの下限は製造上の問題から、0．1ppbであることが好ましい。ここで、アルデヒド類とは、ポリエステルがエチレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステルやエチレンナフタレートを主たる構成単位とするポリエステルの場合はアセトアルデヒドであり、1，3－プロピレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステルの場合はアリルアルデヒドである。

[0193] 特に、本発明のポリエステル樹脂が、エチレンテレフタレートを主繰返し単位とするポリエステルから構成され、これがミネラルウオータ等の低フレーバー飲料用の容器

の材料として用いられる場合には、本発明のポリエステル樹脂のアセトアルデヒド含有量は10ppm以下、好ましくは6ppm以下、より好ましくは5ppm以下、最も好ましくは4ppm以下であることが望ましい。アセトアルデヒド含有量が10ppmを超える場合は、このポリエステル樹脂から成形された成形体の内容物の臭いや味などに悪影響を与え商品価値が無くなり問題となる。

[0194] また、本発明のポリエステル樹脂の環状エステルオリゴマーの含有量は、前記ポリエステルの溶融重縮合ポリエステルプレポリマーが含有する環状エステルオリゴマーの含有量の70%以下、好ましくは60%以下、さらに好ましくは50%以下、特に好ましくは35%以下であることが好ましい。ここで、ポリエステルは、一般に種々の重合度の環状エステルオリゴマーを含有しているが、本発明でいう環状エステルオリゴマーとは、ポリエステルが含有している環状エステルオリゴマーのうちで最も含有量が高い環状エステルオリゴマーを意味し、例えば、エチレンテレフタレートを主繰返し単位とするポリエステルの場合には環状3量体のことである。前記ポリエステルがエチレンテレフタレートを主たる構成単位とするポリエステルの代表であるPETの場合は、溶融重縮合ポリエステルプレポリマーの環状3量体の含有量は約1．0重量%であるから、本発明のポリエステル樹脂の環状3量体の含有量は、0．70重量%以下、好ましくは0．60重量%以下、さらに好ましくは0．50重量%以下、特に好ましくは0．35重量%以下であることが好ましい。環状3量体含有量の下限値は、経済的な生産の面から0．20重量%以上、好ましくは0．22重量%以上、さらに好ましくは0．25重量%以上である。環状3量体の含有量が0．70重量%以上含有する場合には、予備成形体金型のガス排気口や延伸成形後の熱固定用金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

[0195] また、本発明のポリエステル樹脂がエチレンテレフタレートを主繰返し単位とするポリエステルであって、高度に耐熱性のある中空成形体の成形に用いる場合には、加熱金型内で熱処理を行うが、環状3量体の含有量は0．50重量%以下、好ましくは0．40重量%以下、さらに好ましくは0．35重量%以下であることが好ましい。

[0196] 本発明のポリエステル樹脂の環状エステルオリゴマーの含有量を前記ポリエステルの溶融重縮合ポリエステルプレポリマーが含有する環状エステルオリゴマーの含有

量の70%以下にする方法としては、例えば、溶融重縮合ポリエステルプレポリマーを固相重合する方法、溶融重縮合ポリマーをそのポリマー成分のグリコールを含有する加熱不活性気体で処理する方法、あるいは溶剤で処理する方法などが挙げられ、さらに、これらの方法を適宜組み合わせる方法もある。

[0197] また、本発明のポリエステル樹脂を290℃の温度で60分間溶融した時の環状エステルオリゴマー増加量は、0．40重量%以下、好ましくは0．30重量%以下、より好ましくは0．10重量%以下であることが好ましい。290℃の温度で60分間溶融した時の環状エステルオリゴマー増加量が0．40重量%を越えると、成形の樹脂溶融時に環状エステルオリゴマー量が増加し、連続成形時には加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の成形体の透明性が非常に悪化するという問題や前記金型の清浄化に多大の労力、時間がかかるなどの問題が生じる。また、環状エステルオリゴマー増加量の下限値は0．01重量%程度であり、下限値をこれ未満に減少させても前記問題点に対する経済的効果は非常に少ない。

また、本発明のポリエステル樹脂がエチレンテレフタレートを主繰返し単位とするポリエステルである場合、前記のとおり環状エステルオリゴマーは環状3量体のことである。290℃の温度で60分間溶融した時の環状3量体の増加量は、0．40重量%以下であることが好ましい。

290℃の温度で60分間溶融したときの環状エステルオリゴマー増加量が0．40重量%以下である本発明のポリエステル樹脂は、溶融重縮合後や固相重合後に得られたポリエステルの重縮合触媒を失活処理することにより製造することができる。

[0198] ポリエステル樹脂の重縮合触媒を失活処理する方法としては、溶融重縮合後や固相重合後にポリエステルチップを水や水蒸気又は水蒸気含有気体と接触処理する方法が挙げられる。

前記の目的を達成するためにポリエステルチップを水や水蒸気又は水蒸気含有気体と接触処理する方法を次に述べる。

熱水処理方法としては、水中に浸ける方法やシャワーでチップ上に水をかける方法等が挙げられる。処理時間としては5分～2日間、好ましくは10分～1日間、さらに好ましくは30分～10時間で、水の温度としては20～180℃、好ましくは40～150℃、

さらに好ましくは50～120℃である。

[0199] 以下に水処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定するものではない。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行うためには連続方式の方が好ましい。

ポリエステルのチップをバッチ方式で水処理する場合は、サイロタイプの処理槽が挙げられる。即ちバッチ方式でポリエステルのチップをサイロへ受け入れ水処理を行う。あるいは回転筒型の処理槽にポリエステルのチップを受け入れ、回転させながら水処理を行い水との接触をさらに効率的にすることもできる。

ポリエステルのチップを連続方式で水処理する場合は、塔型の処理槽に継続的又は間欠的にポリエステルのチップを上部より受け入れ、水処理させることができる。

[0200] ポリエステルのチップと水蒸気又は水蒸気含有ガスとを接触させて処理する場合は、50～150℃、好ましくは50～110℃の温度の水蒸気又は水蒸気含有ガスあるいは水蒸気含有空気を好ましくは粒状ポリエステル1kg当り、水蒸気として0．5g以上の量で供給させるか、又は存在させて粒状ポリエステルと水蒸気とを接触させる。ポリエステルのチップと水蒸気との接触は、通常10分間～2日間、好ましくは20分間～10時間行われる。

[0201] 以下に粒状ポリエステルと水蒸気又は水蒸気含有ガスとの接触処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定されるものではない。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えない。

ポリエステルのチップをバッチ方式で水蒸気と接触処理をする場合は、サイロタイプの処理装置が挙げられる。即ち、ポリエステルのチップをサイロへ受け入れ、バッチ方式で、水蒸気又は水蒸気含有ガスを供給し接触処理を行う。あるいは回転筒型の接触処理装置に粒状ポリエステルを受け入れ、回転させながら接触処理を行い接触をさらに効率的にすることもできる。

ポリエステルのチップを連続で水蒸気と接触処理する場合は塔型の処理装置に連続で粒状ポリエステルを上部より受け入れ、並流あるいは向流で水蒸気を連続供給し水蒸気と接触処理させることができる。

上記の如く、水又は水蒸気で処理した場合は粒状ポリエステルを必要に応じて振

動篩機、シモンカーターなどの水切り装置で水切りし、次の乾燥工程へ移送する。

[0202] 水又は水蒸気と接触処理したポリエステルのチップの乾燥は通常用いられるポリエステルの乾燥処理を用いることができる。連続的に乾燥する方法としては、上部よりポリエステルのチップを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパー型の通気乾燥機が通常使用される。乾燥ガス量を減らし、効率的に乾燥する方法としては回転ディスク型加熱方式の連続乾燥機が用いられ、少量の乾燥ガスを通気しながら、回転ディスクや外部ジャケットに加熱蒸気、加熱媒体などを供給しポリエステルのチップを間接的に加熱乾燥することができる。

バッチ方式で乾燥する乾燥機としてはダブルコーン型回転乾燥機が用いられ、真空下であるいは真空下少量の乾燥ガスを通気しながら乾燥することができる。あるいは大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。

乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステルの加水分解や熱酸化分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

[0203] 上記のようにポリエステル樹脂に水又は水蒸気処理を施すことによって、前記ポリエステル樹脂を290℃の温度に加熱溶融した後のオリゴマー増加量を抑制することができる。

[0204] 分子量の大きく異なるポリエステルを射出成形して溶融混合させると、分子量の低い成分が混合溶融体の流動性を向上させる効果を発揮して前記溶融体の実温度上昇が抑えられるためかアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の発生は抑えられると推定される。そして、触媒を失活させた場合は、混合ポリエステル間のエステル交換反応が抑制されるために成形機での溶融滞留時に分子量分布の再調整がほとんど起こらず、成形機内では低分子量成分の流動性向上効果が高いままに維持されるためかアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の発生は非失活品の場合より更に抑制されるものと推定される。

[0205] また、アセトアルデヒドなどのアルデヒド類は重合触媒により発生が加速される傾向があり、本発明の効果をより高いものにするためにも、触媒は失活されていることが好ましい。

[0206] なお、重合触媒の失活方法としては、リン化合物を添加することによっても行うこと

ができる。

リン化合物としては、リン酸系化合物、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物、亜リン酸系化合物、亜ホスホン酸系化合物、亜ホスフィン酸系化合物が挙げられる。

リン酸系化合物の具体例としては、例えば、リン酸、ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジアミルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリアミルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、リン酸とアルキレングリコールとのエステルなどが挙げられる。

[0207] ホスホン酸系化合物の具体例としては、例えば、メチルホスホン酸、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、トリエチルホスホノアセテート、トリブチルホスホノアセテート、トリ(ヒドロキシエチル)ホスホノアセテート、トリ(ヒドロキシプロピル)ホスホノアセテート、トリ(ヒドロキシブチル)ホスホノアセテートなどがあげられる。

ホスフィン酸系化合物の具体例としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニル、２－カルボキシエチル－メチルホスフィン酸、２－カルボキシエチル－エチルホスフィン酸、２－カルボキシエチル－プロピルホスフィン酸、２－カルボキシエチル－フェニルホスフィン酸、２－カルボキシエチル－ｍ－トルイルホスフィン酸、２－カルボキシエチル－ｐ－トルイルホスフィン酸、２－カルボキシエチル－キシリルホスフィン酸、２－カルボキシエチル－ベンジルホスフィン酸、２－カルボキシエチル－ｍ－エチルベンジルホスフィン酸、２－カルボキシメチル－メチルホスフィン酸、２－カルボキシメチル－エチルホスフィン酸、２－カルボキシエチル-プロピルホスフィン酸、２－カルボキシメチル－フェニルホスフィン酸、２－カルボキシメチル－ｍ－トルイルホスフィン酸、２－カルボキシメチル－ｐ－トルイルホスフィン酸、２－カルボキシメチル-キシリルホスフィン酸、２－カルボキシメチル-ベンジルホスフィン酸、２－カルボキシメチル－ｍ－エチルベンジルホスフィン酸、及

びこれらの環状酸無水物、或いはこれらのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、エチレングリコールエステル、プロピオングリコールエステル、ブタンジオールとのエステルなどが挙げられる。

[0208] 亜リン酸系化合物の具体例としては、例えば、亜リン酸ならびにジメチルホスファイト、ジエチルホスファイト、ジプロピルホスファイト、ジブチルホスファイト、ジアミルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4－ジ－tert－ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 4－ジ－tert－ブチルフェニル)4, 4‘－ビフェニレンジホスファイト、亜リン酸とアルキレングリコールとのエステルなどが挙げられる。

亜ホスホン酸系化合物の具体例としては、例えば、メチル亜ホスホン酸、メチル亜ホスホン酸ジメチル、メチル亜ホスホン酸ジフェニル、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸ジメチル、フェニル亜ホスホン酸ジフェニルなどがあげられる。

[0209] リン化合物の添加方法としては、重縮合時に添加する方法、ドライブレンドする方法、チップをリン化合物溶液、特にリン酸水溶液に浸漬する方法、マスターバッチとして添加する方法などが挙げられる。また、これらリン化合物はポリエステルに共重合された状態であっても良い。この際、リン化合物で触媒活性が大きく低下しない触媒(例えば、Ge、Sb)のポリエステルにリン化合物を添加し、リン化合物で触媒活性が低下する触媒(例えばTi、Al)のポリエステルとブレンドすることも好ましい。これにより、リン化合物を含有していながら所望の分子量まで分子量を高めたポリエステルを容易に得ることができる。マスターバッチ法の場合は、リン化合物をリン原子として100～5000ppmの量を共重合または配合したポリエステルマスターバッチを用いることが好ましい。

なお、ポリエステル樹脂の重縮合触媒を失活処理する方法としてチップ形態でリン化合物を用いて行う方法の場合には、その失活処理効果を求める測定法としては成形後の成形体で判定する方法を用いることが好ましい。

[0210] また、触媒を失活させることにより、成形時にポリエステルのエステル交換反応が起こるが、このエステル交換反応を抑え、成形時の条件をより広くとることができる。

[0211] また、本発明のポリエステル樹脂を構成するポリエステルの昇温時の結晶化温度の

差は、10℃以内、好ましくは8℃以内、さらに好ましくは7℃以内、特に好ましくは5℃以内であることが望ましい。前記の昇温時の結晶化温度の差が10℃を超える場合は、得られた成形体の結晶化速度変動が大きくなる。結果として、例えば、加熱結晶化した中空成形体口栓部の結晶化度の変動が大きいために口栓部の寸法変動大となり、キャッピング性不良となり内容物の漏れとなる。ここで、本発明のポリエステル樹脂が2種類以上のポリエステルからなる場合は、前記昇温時の結晶化温度の差は、最も高い昇温時結晶化温度を持つポリエステルの値と最も低い昇温時結晶化温度を持つポリエステルの値の差を表す。

本発明のポリエステル樹脂が、前記のように少なくとも2種のポリエステルを主成分とする場合には、前記した重縮合触媒の種類や添加量、溶融重縮合や固相重合条件などを適宜制御することによって製造することができる。また、このようにして得られたポリエステルチップに衝撃を与える方法、下記で説明するようにポリオレフィン樹脂、特にポリエチレン、ポリアミド樹脂、ポリオキシメチレン樹脂等を配合する方法によっても得ることが出来る。

[0212] 本発明のポリエステルのチップの形状は、シリンダー型、角型、球状または扁平な板状等の何れでもよい。その平均粒径は、通常1．0～4mm、好ましくは1．0～3．5mm、さらに好ましくは1．0～3．0mmの範囲である。例えば、シリンダー型の場合は、長さは1．0～4mm、径は1．0～4mm程度であるのが実用的である。球状粒子の場合は、最大粒子径が平均粒子径の1．1～2．0倍、最小粒子径が平均粒子径の0．7倍以上であるのが実用的である。また、チップの平均重量（W）は5～50mg／個の範囲が実用的である。チップの平均重量（W）が50mgを超える場合は、成形機内で溶融するのに長時間かかりアセトアルデヒドなどのアルデヒド類含有量が極端に増加して問題であり、また固相重合する場合には、その速度が非常に遅くなるという経済性の問題や約2000ppm以上の水分率を保持するポリエステル樹脂の乾燥の際に乾燥時間が長くなるという経済性の問題が生じる。 また平均重量が5mg未満のチップの場合は、チップ取扱い時に微粉末が非常に発生しやすくなり、時には5000ppmを超えるようになるので、前記のように予備成形体の透明性が悪くなると言う問題が生じたり、また大気下に保管した際に吸湿速度が早く短時間で2000ppm以上になり

再乾燥に時間がかかり問題である。また、固相重合速度を向上させたり、アルデヒド類の含有量をより効果的に低減させたりすることが必要な場合は、チップの平均重量(W)は1～5mg／個にすることも好ましい。

[0213] また、本発明のポリエステル樹脂を構成するポリエステルの平均重量(W)の比は、1．00～1．30、好ましくは1．00～1．28、さらに好ましくは1．00～1．25、最も好ましくは1．00～1．20である。平均重量(W)の比が1．30を超えると、成形時のアルデヒド類の生成が多くなり、チップを製造するためには特殊なノズルを用いるなど設備費が高くなり好ましくなく、また、成形時に溶融しにくくなり低温成形が難しくなり問題となる。特に耐熱用中空延伸成形体用に用いる場合には前記の比が1．00～1．15の範囲を外れるとアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の低減及び透明性の改良効果が悪くなる。

[0214] ここで、本発明のポリエステル樹脂が2種類以上のポリエステルからなる場合は、前記平均重量(W)の比は、最も大きい平均重量のポリエステルの値と最も小さい平均重量のポリエステルの値の比を表す。

また、本発明のポリエステル樹脂を構成するポリエステルのチップの結晶化度の差は15%以下、好ましくは10%以下、さらに好ましくは8%以下である。結晶化度の差が15%を超える場合は、各ポリエステル間の溶融性の差が大きく流動性向上の効果が悪くなり、その結果、ポリエステル成形体や延伸中空成形体の透明性の改善やアセトアルデヒド含有量の低減の効果がなくなり、また、前記のポリエステルの配合量斑が起こり易くなり、ポリエステル成形体や延伸中空成形体の透明性やアセトアルデヒド含有量の変動の原因となるので好ましくない。ここで、本発明のポリエステル樹脂が2種類以上のポリエステルからなる場合は、前記結晶化度の差とは、結晶化度に関して最大のポリエステルと最少のポリエステルとの結晶化度の差のことである。

[0215] また、結晶化あるいは固相重合されたポリエステル樹脂の場合には、ポリエステル樹脂のチップの結晶化度は、40%～70%、好ましくは45～65%、さらに好ましくは50～63%であることが好ましい。結晶化度が70%を超えると、透明性に優れた成形体を得ようとすると成形温度を高くしなければならず、成形体のアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の含有量や遊離エチレングリコールなどの遊離のグリコール含有量が

増加し、成形体内容物の香味保持性が悪くなり問題である。

ここで、チップの結晶化度は、下記の方法により求めたチップの密度より計算により算出する。

[0216] 本発明のポリエステル樹脂が、例えば、前記のポリエステルAとポリエステルBとからなる場合は、これらを所定の比率で均一に混合して得ることができる。例えば、前記のポリエステルAと前記のポリエステルBとをタンブラー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー、スタティックミキサー等でドライブレンドする方法、さらにドライブレンドした混合物を一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で1回以上溶融混合する方法などが挙げられる。具体的には、前記のポリエステルAとポリエステルBをチップ形態で前記の適当な方法により所定比率で均一に混合し、乾燥後、成形に供するのが一般的である。

[0217] さらにまた、本発明のポリエステル樹脂には、ポリオレフィン樹脂、ポリアセタール樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂を0．1ppb～50000ppm配合させることが好ましい。本発明において用いられる前記樹脂のポリエステル樹脂への配合割合は、0．1ppb～10000ppm、好ましくは0．3ppb～1000ppm、より好ましくは0．5ppb～100ppm、さらに好ましくは1．0ppb～1ppm、特に好ましくは1．0ppb～45ppbである。配合量が0．1ppb未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となるため、サイクルタイムを短くすると口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となったり、また、耐熱性中空成形体を成形する延伸熱固定金型の汚れが激しく、透明な中空成形体を得ようとすると頻繁に金型掃除をしなければならない。また50000ppmを超える場合は、結晶化速度が早くなり、中空成形体の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形体用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。また、シート状物の場合、50000ppmを越えると透明性が非常に悪くなり、また延伸性もわるくなって正常な延伸が不可能で、厚み斑の大きな、透明性の悪い延伸フィルムしか得られない。

[0218] 本発明のポリエステル樹脂に配合されるポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン

系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、またはα－オレフィン系樹脂が挙げられる。またこれらの樹脂は結晶性でも非晶性でもかまわない。

本発明のポリエステル樹脂に配合されるポリエチレン系樹脂としては、例えば、エチレンの単独重合体、エチレンと、プロピレン、ブテン－1、3－メチルブテン－1、ペンテン－1、4－メチルペンテン－1、ヘキセン－1、オクテン－1、デセン－1等の炭素数2～20程度の他のα－オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、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、スチレン、不飽和エポキシ化合物等のビニル化合物との共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、超低・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－ブテン－1共重合体、エチレン－4－メチルペンテン－1共重合体、エチレン－ヘキセン－1共重合体、エチレン－オクテン－1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が挙げられる。

[0219] また本発明のポリエステル樹脂に配合されるポリプロピレン系樹脂としては、例えば、プロピレンの単独重合体、プロピレンと、エチレン、ブテン－1、3－メチルブテン－1、ペンテン－1、4－メチルペンテン－1、ヘキセン－1、オクテン－1、デセン－1等の炭素数2～20程度の他のα－オレフィンや、酢酸ビニル、塩化ビニル、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、スチレン等のビニル化合物との共重合体、あるいはヘキサジエン、オクタジエン、デカジエン、ジシクロペンタジエン等のジエンとの共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、プロピレン単独重合体（アタクチック、アイソタクチック、シンジオタクチックポリプロピレン）、プロピレン－エチレン共重合体、プロピレン－エチレン－ブテン－1共重合体等のプロピレン系樹脂が挙げられる。

また、本発明のポリエステル樹脂に配合されるα－オレフィン系樹脂としては、4－メチルペンテン－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、ブテン－1、3－メチルブテン－1、ペンテン－1、ヘキセン－1、オクテン－1、デセン－1等の炭素数2～20程度の他のα－オレ

フィンとの共重合体等が挙げられる。具体的には、例えば、ブテン－1単独重合体、4－メチルペンテン－1単独重合体、ブテン－1－エチレン共重合体、ブテン－1－プロピレン共重合体等のブテン－1系樹脂や4－メチルペンテン－1とC_2～C_{18}のα－オレフィンとの共重合体、等が挙げられる。

[0220] また、本発明のポリエステル樹脂に配合されるポリアセタール樹脂としては、例えばポリアセタール単独重合体や共重合体が挙げられる。ポリアセタール単独重合体としては、ASTM－D792の測定法により測定した密度が1．40～1．42g／cm^3、ASTMD－1238の測定法により、190℃、荷重2160gで測定したメルトフロー比（MFR）が0．5～50g／10分の範囲のポリアセタールが好ましい。

また、ポリアセタール共重合体としては、ASTM－D792の測定法により測定した密度が1．38～1．43g／cm^3、ASTMD－1238の測定法により、190℃、荷重2160gで測定したメルトフロー比（MFR）が0．4～50g／10分の範囲のポリアセタール共重合体が好ましい。これらの共重合成分としては、エチレンオキサイドや環状エーテルが挙げられる。

[0221] 本発明のポリエステル樹脂に前記ポリオレフィン樹脂等を配合する場合は、前記ポリエステル樹脂またはこれを構成するポリエステルに、前記ポリオレフィン樹脂等の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、または、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ほか、前記樹脂を、前記ポリエステルの製造段階、例えば、溶融重縮合時、溶融重縮合直後、予備結晶化直後、固相重合時、固相重合直後等のいずれかの段階、または、製造段階を終えてから成形段階に到るまでの工程などで、粉粒体として直接に添加するか、或いは、前記ポリエステルのチップを流動条件下に前記樹脂製部材に接触させる等の方法で混入させる方法、または前記の接触処理後、溶融混練する方法等によることもできる。

[0222] ここで、ポリエステルチップを流動条件下に前記樹脂製の部材に接触させる方法としては、前記樹脂製の部材が存在する空間内で、ポリエステルチップを前記部材に衝突接触させることが好ましく、具体的には、例えば、ポリエステルの溶融重縮合直後、予備結晶化直後、固相重合直後等の製造工程時、また、ポリエステルチップの

製品としての輸送段階等での輸送容器充填・排出時、また、ポリエステルチップの成形段階での成形機投入時、等における気力輸送配管、重力輸送配管、サイロ、マグネットキャッチャーのマグネット部等の一部を前記樹脂製とするか、前記樹脂製フィルム、シート、成形体などを貼り付けるか、または、前記樹脂をライニングするとか、或いは前記移送経路内に棒状又は網状体等の前記樹脂製部材を設置する等して、ポリエステルチップを移送する方法が挙げられる。ポリエステルチップの前記部材との接触時間は、通常、0．01秒～数分程度の極短時間であるが、ポリエステル樹脂に前記樹脂を微量混入させることができる。

[0223] また、本発明のポリエステル樹脂には、アルデヒド低減剤としてポリアミド、ポリエステルアミド、低分子量のアミノ基含有化合物、水酸基含有化合物、ヒンダートフェニール系化合物、ヒンダートアミン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ポリフェノール系化合物、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アルカリ金属塩を配合することができ、好ましくはポリアミド、ベンゾフェノン系化合物、ポリエステルアミド、リン系安定剤、低分子量のアミノ基含有化合物、水酸基含有化合物、ベンゾフェノン系化合物、ヒンダートフェニール系化合物、ヒンダートアミン系化合物を配合することができる。最も好ましくは、ポリアミド、ポリエステルアミド、低分子量のアミノ基含有化合物であって、得られたポリエステル成形体のヘイズが良好である。

これらのポリアミド化合物、低分子量アミノ基含有化合物、あるいは水酸基含有化合物などのアルデヒド低減剤は、単独で用いても良いし、適当な割合で混合して用いても良い。

[0224] 前記アルデヒド低減剤は、例えば、本発明のポリエステル樹脂100重量部に対して0．001～5重量部、好ましくは0．01～3重量部、さらに好ましくは0．1～2重量部用いることができる。

前記アルデヒド低減剤は、ポリエステルの低重合度オリゴマーの製造からポリエステルポリマーの製造の任意の反応段階に於いて所定量のアルデヒド低減剤を添加することによって配合することができる。例えば、前記のアルデヒド低減剤を細粒、粉状、溶融体など適当な形としてエステル化反応器や重縮合反応器などの反応器に添加したり、前記の反応器から次工程の反応器への前記ポリエステルの反応物の輸送配

管中に前記アルデヒド低減剤またはこれと前記ポリエステルとの混合物を溶融状態で導入したりして配合できる。さらには必要に応じて得られたチップを高真空下または不活性ガス雰囲気下で固相重合することも可能である。

[0225] また、従来公知の方法によりポリエステル樹脂とアルデヒド低減剤を混合する方法、あるいは二種以上のポリエステルの混合物にアルデヒド低減剤を混合する方法などによって得ることもできる。例えば、ポリアミドチップとIVの異なる二種のポリエステルチップとをタンブラー、V型ブレンダー、ヘンシェルミキサー等でドライブレンドしたもの、さらにドライブレンドした混合物を一軸押出機、二軸押出機、ニーダー等で1回以上溶融混合したもの、さらには必要に応じて溶融混合物からのチップを高真空下または不活性ガス雰囲気下で固相重合したものなどが挙げられる。

[0226] さらに、前記ポリアミドなどをヘキサフロロイソプロパノールなどの溶剤に溶解させた溶液をポリエステルのチップの表面に付着させる方法、前記ポリアミド製の部材が存在する空間内で、前記ポリエステルを前記部材に衝突接触させて前記ポリエステルチップ表面に前記ポリアミドを付着させる方法などが挙げられる。

[0227] 本発明のポリエステル樹脂のファイン含有量は、0．1～5000ppmであることが好ましい。ファインの含有量は、好ましくは0．1～3000ppm、より好ましくは0．1～1000ppm、さらに好ましくは0．1～500ppm、最も好ましくは0．1～100ppmである。配合量が0．1ppm未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形容器の口栓部の結晶化が不十分となり、このため口栓部の収縮量が規定値の範囲内に収まらず、キャッピング不可能となり問題である。また5000ppmを超える場合は、結晶化速度が必要以上に早くなると共に、その速度の変動も大きくなる。したがって、シート状物の場合は、透明性や表面状態が悪くなり、これを延伸した場合、厚み斑が悪くなる。また中空成形体の口栓部の結晶化度が過大、かつ変動大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないため口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形体用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。特に、中空成形体用のポリエステル樹脂のファイン含有量は、0．1～500ppmが好ましい。

ポリエステル樹脂のファインの含有量を前記の範囲に維持する方法としては、例え

ば、各ポリエステルの製造工程、特に固相重合工程後に振動式篩分機やファイン除去装置などを設置する方法が挙げられる。

[0228] また、本発明のポリエステルに含まれるファインの融点とポリエステルチップの融点の差が15℃以下、好ましくは10℃以下、さらに好ましくは5℃以下であることが好ましい。前記の差が15℃を越えるファインを含む場合には、通常用いられる溶融成形条件のもとでは結晶が完全に溶融せず、結晶核として残る。このため、中空成形体の場合には、中空成形体口栓部の加熱時、結晶化速度が早くなるので口栓部の結晶化が過大となる。また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となり、厚み斑が生じ、また結晶化速度が速いため得られた中空成形体の透明性が悪くなり、また透明性の変動も大となる。

[0229] しかし、ファインの融点とチップの融点の差が15℃を越えるファインを含むポリエステル樹脂から透明性や延伸性の良好な中空成形用予備成形体やシート状物を得ようとする場合には、ポリエステルチップの融点より約40～50℃以上高い温度において溶融成形しなければならない。ところが、このような高温度では、ポリエステルの熱分解が激しくなり、アセトアルデヒドやホルムアルデヒド等の副生物が大量に発生し、その結果得られた成形体等の内容物の風味などに大きな影響を及ぼすことになるのである。また、本発明のポリエステル樹脂が、下記のようなポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂からなる群から選ばれた少なくとも一種の樹脂を含む場合は、一般にこれらの樹脂は、本発明のポリエステルより熱安定性に劣る場合が多いので、上記のごとき高温度の成形においては熱分解を起して多量の副生物を発生させるため、得られた成形体等の内容物の風味などにより一層大きな影響を及ぼすことになる。

本発明のポリエステル樹脂がPETの場合には、265℃を超える融点を持つファインやフィルム状物が問題となる。

[0230] 用いるポリエステル樹脂中のファインの融点を265℃以下にする方法としては、例えば、前記のようなファイン除去装置による方法、製造工程におけるポリエステルの輸送方式としてプラグ輸送方式やバケット式コンベヤー輸送方式を採用する方法、また、貯槽からのチップの抜出はスクリュー式フィーダーを用いる方法などが挙げられ、

これらを適当に組み合わせて用いることもできる。

[0231] 前記のファインの融点は、示差走査熱量計(DSC)を用いて下記の方法で測定するが、ファインの融点を表す融解ピーク温度は、1つ、あるいはそれ以上の複数の融解ピークから構成され、本発明では、融解ピークが1つの場合には、そのピーク温度を、また融解ピークが複数個の場合には、これらの複数の融解ピークの内、最も高温側の融解ピーク温度を、「ファインの融解ピーク温度の最も高温側のピーク温度」と称して、実施例等においては「ファインの融点」とする。

[0232] 本発明のポリエステル樹脂は、一般的に用いられる溶融成形法を用いて、シート状物、2軸延伸フィルム、中空成形体、トレー等の包装材を成形したり、また溶融押出法によって別の基材上にコートした被覆物を形成することができる。また、本発明のポリエステル樹脂は、多層成形体や多層フィルム等の1構成層としても用いることが出来る。また、炭素やシリカなどの酸素バリヤー膜を蒸着コートする基材としても用いることができる。

[0233] 本発明のポリエステル樹脂からポリエステル成形体を製造する方法について、エチレンテレフタレートを主繰返し単位とするポリエステルを主成分として含むポリエステル樹脂を例にして以下に簡単に説明するが、これに限定されるものではない。本発明のポリエステル樹脂は、減圧下の加熱乾燥または不活性気体下での加熱乾燥により水分率を約100ppm以下、好ましくは50ppm以下に低減後、一般的に用いられる溶融成形法を用いてフィルム、シート、容器、その他の包装材料となる成形体を成形することができる。成形体製造に関する条件として、射出成形機や押出成形機等のバレル、ダイスやホットランナーなどを加熱させることなどによって溶融樹脂温度が260～295℃、好ましくは262～290℃、さらに好ましくは265～285℃の範囲になるように設定することが重要である。ここで溶融樹脂温度とは射出成形機等のノズル先端やダイス出口から射出または押出された樹脂を例えば熱電対温度計等で直ちに測定した温度を指す。

[0234] また、成形機内での溶融滞留時間は、押出成形の場合は押出機スクリュウーの形状やL／D等の選定および押出量などを任意に設定することによって、また、射出成形の場合は射出成形機のサイクル時間、計量ストローク(スクリューバック量)などを任

意に設定することによって10～500秒、好ましくは20～300秒、さらに好ましくは30～200秒の範囲に設定する。ここで、溶融滞留時間とは、成形機内で樹脂が溶融した状態での滞留時間であり、具体的には、成形機内のシリンダー内及びホットランナーやダイス内などで樹脂が溶融保持される時間のことである。

[0235] 射出成形の場合には、溶融滞留時間をtとすれば、tは下記式(8)で与えられる。

$$t = W \times S / P$$

(8)式

ここで、W:射出成形機等のシリンダー及びホットランナー内における溶融樹脂の重量(g)

S:成形1サイクルの時間(秒)

P:成形1ショットの成形品重量(g)

[0236] 本発明に於いては、溶融樹脂温度を260～295℃の範囲に制御し、溶融滞留時間を10～500秒の範囲に設定することにより、少なくとも二種の、主としてエチレンテレフタレートを主繰返し単位とするポリエステルを主成分として含むポリエステル樹脂から、アセトアルデヒドなどのアルデヒド含有量が少なく、香味保持性に優れ、また透明性に優れ、かつ透明性の斑(例えば、成形体に生じた白化した流れ模様や部分的な白化物ないし霞状物を言う)の発生がない、さらに結晶化後の口栓部形状に問題がない中空成形体用予備成形体などの成形体を得ることが出来る。特にボトルなどの肉厚延伸成形体の場合に、これらの効果が顕著となる。

[0237] 溶融樹脂温度が260℃未満の温度では、射出成形機等のトルク負荷が大きく、成形は困難となり、得られた予備成形体は透明性が極端に悪くなり、またシート状物では厚みの変動が大きくなる。また、295℃を超える温度では、熱分解が激しくなりアセトアルデヒドなどのアルデヒド有量が多くなり問題である。溶融滞留時間が10秒未満の場合は、溶融不足のために予備成形体の透明性は悪くなり、また500秒を超えると、予備成形体の透明性は非常に良くなるがアセトアルデヒドなどのアルデヒド類の含有量が多くなり、成形サイクルが長時間となり、予備成形体の生産性が低下する。

[0238] ここではエチレンテレフタレートを主繰返し単位とするポリエステルを主成分として含むポリエステル樹脂について説明したが、本発明のポリエステル樹脂から予備成

形体を製造する際の溶融樹脂温度が、構成するポリエステルの融点よりも10～45℃、好ましくは10℃～40℃、さらに好ましくは30℃高くなるように射出成形機等のバレルやホットランナーの設定温度などを制御することが必要である。

[0239] 前記した成形条件で本発明のポリエステル樹脂を成形することにより本発明のポリエステル成形体やポリエステル延伸中空成形体を得ることが可能である。

ここで、ポリエステル成形体とは、そのままの形態で使用されるシート状物やカップ状物などのポリエステル成形体および下記のポリエステル予備成形体のことである。また、ポリエステル予備成形体とは、ポリエステルを溶融押出成形して得られる未延伸状態のシート状物や溶融押出成形して得た溶融塊を圧縮成形して得たプリフォーム、あるいは射出成形により得られるプリフォームなどのことである。また、溶融押出してパイプ状に押し出された成形体(所謂、ダイレクトブロー成形体)であって、その後さらに容器に成形される筒状成形体、射出成形により得られるカップ状成形体であって、紙や不織布を張り合わせて容器として商品化される成形体なども含まれる。

[0240] また、本発明のポリエステル樹脂からなるシート状物を少なくとも一軸方向に延伸することにより機械的強度を改善することが可能である。本発明のポリエステル樹脂からなる延伸フィルムは射出成形もしくは押出成形して得られたシート状物を、通常PETの延伸に用いられる一軸延伸、逐次二軸延伸、同時二軸延伸のうちの任意の延伸方法を用いて成形される。また圧空成形、真空成形によりカップ状やトレイ状に成形することもできる。

[0241] 以下には、PETの場合の延伸成形体についての具体的な製法を簡単に説明する。

延伸フィルムを製造するに当たっては、延伸温度は通常は80～130℃である。延伸は一軸でも二軸でもよいが、好ましくはフィルム実用物性の点から二軸延伸である。延伸倍率は一軸の場合であれば通常1．1～10倍、好ましくは1．5～8倍の範囲で行い、二軸延伸であれば縦方向および横方向ともそれぞれ通常1．1～8倍、好ましくは1．5～5倍の範囲で行えばよい。また、縦方向倍率／横方向倍率は通常0．5～2、好ましくは0．7～1．3である。得られた延伸フィルムは、さらに熱固定して、耐熱性、機械的強度を改善することもできる。熱固定は通常緊張下、120℃～240、好まし

くは150～230℃で、通常数秒～数時間、好ましくは数十秒～数分間行われる。

[0242] 延伸中空成形体を製造するにあたっては、本発明のポリエステル樹脂から成形したプリフォームを延伸ブロー成形してなるもので、従来PETのブロー成形で用いられている装置を用いることができる。具体的には例えば、射出成形または押出成形で一旦プリフォームを成形し、そのままあるいは口栓部、底部を加工後、それを再加熱し、ホットパリソン法あるいはコールドパリソン法などの二軸延伸ブロー成形法が適用される。この場合の成形温度、具体的には成形機のシリンダー各部およびノズルの温度は通常260～300℃の範囲である。延伸温度は通常70～120℃、好ましくは90～110℃で、延伸倍率は通常縦方向に1．5～3．5倍、円周方向に2～5倍の範囲で行えばよい。得られた中空成形体は、そのまま使用できるが、特に果汁飲料、ウーロン茶などのように熱充填を必要とする飲料の場合には一般的に、さらにブロー金型内で熱固定処理を行い、耐熱性を付与して使用される。熱固定は通常、圧空などによる緊張下、100～200℃、好ましくは120～180℃で、数秒～数時間、好ましくは数秒～数分間行われる。

[0243] また、口栓部に耐熱性を付与するために、射出成形または押出成形により得られたプリフォームの口栓部を遠赤外線や近赤外線ヒーター設置オーブン内で結晶化させたり、あるいはボトル成形後に口栓部を前記のヒーターで結晶化させる。

[0244] また、本発明のポリエステル樹脂は、1次ブロー成形工程と2次ブロー成形工程を備える2段ブロー成形法による耐熱性ボトルの製造に用いられる予備成形体の製造にも用いることができる。

PETの2段ブロー成形法の場合、1次ブロー成形工程において前記のようにして口栓部を結晶化させた予備成形体を前記と略同様の延伸温度で最終製品の容量より1．0～2倍程度に2軸延伸ブロー成形し、次いで、得られた一次成形体を100～250℃程度で加熱した後に2次ブロー成形工程において約80～200℃の金型内で2次ブローさせる。

[0245] また、本発明のポリエステル樹脂は、これを溶融押出し後に切断した溶融塊を圧縮成形して得たプリフォームを延伸ブロー成形する、所謂、圧縮成形法による延伸中空成形体の製造にも用いることができる。

[0246] また、本発明のポリエステル樹脂の別の用途は、ラミネート金属板の片面あるいは両面にラミネートするフィルムである。用いられる金属板としては、ブリキ、ティンフリースチール、アルミニウム等が挙げられる。

ラミネート法としては、従来公知の方法が適用でき、特に限定されないが、有機溶剤フリーが達成でき、残留溶剤による食料品の味や臭いに対する悪影響が回避できるサーマルラミネート法で行うことが好ましい。なかでも、金属板の通電加工によるサーマルラミネート法が特に推奨される。また、両面ラミネートの場合は、同時にラミネートしてもよいし、逐次でラミネートしてもよい。

なお、接着剤を用いてフィルムを金属板にラミネートできることはいうまでもない。

また、金属容器は、前記ラミネート金属板を用いて成形することによって得られる。前記金属容器の成形方法は特に限定されるものではない。また、金属容器の形状も特に限定されるものではないが、絞り成型、絞りしごき成型、ストレッチドロー成型等の成型加工により製缶されるいわゆる2ピース缶への適用が好ましいが、例えばレトルト食品やコーヒー飲料等の食料品を充填するのに好適な天地蓋を巻締めて内容物を充填する、いわゆる3ピース缶へも適用可能である。

[0247] 本発明のポリエステル樹脂には、必要に応じて公知の紫外線吸収剤、酸化防止剤、酸素捕獲剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、青み付け剤、染料、顔料などの各種の添加剤、酸素透過性を改良するためにメタキシリレンジアミンとアジピン酸からのポリアミド樹脂などを配合してもよい。

[0248] また、本発明のポリエステル樹脂をフィルム用途に使用する場合には、滑り性、巻き性、耐ブロッキング性などのハンドリング性を改善するために、ポリエステル中に炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、リン酸リチウム、リン酸カルシウム、リン酸マグネシウム等の無機粒子、蓚酸カルシウムやカルシウム、バリウム、亜鉛、マンガン、マグネシウム等のテレフタル酸塩等の有機塩粒子やジビニルベンゼン、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸またはメタクリル酸のビニル系モノマーの単独または共重合体等の架橋高分子粒子などの不活性粒子を含有させることが出来る。

[0249] また、本発明のポリエステル成形体あるいはポリエステル延伸成形体のアルデヒド類の含有量は50ppm以下、好ましくは30ppm以下、より好ましくは20ppm以下であることが望ましい。

[0250] また、本発明のポリエステル延伸成形体がエチレンテレフタレートを主繰返し単位とするポリエステル樹脂からなる場合であって、これがミネラルウオータ等の低フレーバー飲料用の容器の材料として用いられる場合には、ポリエステル延伸成形体のアセトアルデヒド含有量は15ppm以下、好ましくは12ppm以下、より好ましくは10ppm以下、最も好ましくは7ppm以下であることが望ましい。

[0251] また、本発明のポリエステル延伸中空成形体の遊離エチレングリコール含有量は、50ppm以下、好ましくは40ppm以下、より好ましくは30ppm以下、最も好ましくは20ppm以下であり、遊離ジエチレングリコール含有量は20ppm以下、好ましくは15ppm以下、より好ましくは13ppm以下、最も好ましくは10ppm以下である。

ポリエステル延伸中空成形体の遊離エチレングリコール含有量を50ppm以下、遊離ジエチレングリコール含有量を20ppm以下に維持するための手段としては、前記の特性を持つポリエステル樹脂を用いること以外に、前記のように成形前のポリエステル樹脂の水分率を100ppm以下、好ましくは50ppm以下にすること、乾燥を減圧状態や不活性気流中で実施すること、また本発明の溶融成形条件下で成形することなどの方法があるが、これらの一種以上を適当に組み合せても良い。

[0252] また、本発明のポリエステル成形体が、エチレンテレフタレートを主繰返し単位とするポリエステル樹脂からなる場合には、その昇温時の結晶化温度(Tc1)は140～175℃、降温時の結晶化温度(Tc2)は160～190℃であることが好ましい。Tc1が140℃未満の場合は、成形前の予熱時に白化して延伸性が悪くなり、また、透明性も悪くなる。Tc1が175℃を超える場合は、耐熱用途用中空成形体の口栓部の結晶化処理が不十分となり、高温度の飲料を熱充填時に口栓部が変形し、キャッピング後の漏れ発生の原因となる。

[0253] また、本発明のポリエステル成形体が、エチレンテレフタレートを主繰返し単位とするポリエステル樹脂からなる場合には、ポリエステル成形体あるいは延伸中空成形体は、これを290℃の温度で60分間溶融した時の環状3量体の増加量が0．40重量%

以下であることが好ましく、このためには用いられるポリエステルは、前記のように溶融重縮合後や固相重合後に得られたポリエステルの重縮合触媒を失活処理することにより製造することができる。290℃の温度で60分間溶融した時の環状3量体の増加量は、好ましくは0．3重量%以下、より好ましくは0．1重量%以下であることが好ましい。増加量が0．4重量%を越えると、成形の樹脂溶融時に環状3量体や線状モノマー、線状オリゴマーが増加し、成形金型のベント孔へのオリゴマー付着が急激に増加し、連続生産が困難になる、また、得られたポリエステル延伸中空成形体などの香味保持性が悪化する。

実施例

[0254] 以下本発明を実施例により具体的に説明するが本発明はこの実施例に限定されるものではない。

なお、主な特性値の測定法を以下に説明する。

ポリエステルの組成や(1)～(4)の各特性は、チップを冷凍粉砕して十分に混合した後、測定する。

[0255] (1)ポリエステルの極限粘度(IV)

1，1，2，2－テトラクロルエタン／フェノール(2:3重量比)混合溶媒中30℃での溶液粘度から求めた。ポリエステル樹脂のIVは構成するポリエステルのIVから計算した加重平均値とした。

[0256] (2)ポリエステルのジエチレングリコール含有量(以下[DEG含有量」という)

メタノールにより分解し、ガスクロマトグラフィーによりDEG量を定量し、全グリコール成分に対する割合(モル%)で表した。

[0257] (3)ポリエステルの環状三量体の含有量(以下「CT含有量」という)

冷凍粉砕した試料300mgをヘキサフルオロイソプロパノール／クロロフォルム混合液(容量比＝2／3)3mlに溶解し、さらにクロロフォルム30mlを加えて希釈する。これにメタノール15mlを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミド10mlで定容とし、高速液体クロマトグラフ法により環状三量体を定量した。

[0258] (4)ポリエステルの溶融時の環状三量体増加量(△CT量)

ポリエステル樹脂を冷凍粉砕し、次いで乾燥したポリエステル試料3gをガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で290℃のオイルバスに60分浸漬させ溶融させる。溶融時の環状三量体増加量は、次式により求める。

なお、溶融前の環状三量体含有量は、ポリエステル樹脂を構成するポリエステルの環状三量体含有量の加重平均値とした。

溶融時の環状三量体増加量(重量%)＝

溶融後の環状三量体含有量(重量%)－溶融前の環状三量体含有量(重量%)

なお、成形体の溶融時の環状三量体増加量を求める場合は、後記(17)で得た3mm厚みのプレート、または(18)で成形した成形体の口元から約1～3mm程度の大きさの細片を切り取り試料とする。本実施例では、3mm厚みのプレート(図1のB部)からの細片を試料とした。

[0259] (5)ポリエステルのアセトアルデヒド含有量(以下「AA含有量」という)および成形前後のAA増加量(以下「△AA量」という)

試料／蒸留水＝1グラム／2ccを窒素置換したガラスアンプルに入れた上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し、濃度をppmで表示した。チップの場合はそのままで、また中空成形体は口栓部から約2mmの大きさに採取した試料を用いる。また、中空成形体のアセトアルデヒド含有量の変動値(△AA量)は、10本について測定しその最大値と最小値の差を求めた。

[0260] (6)ポリエステルチップの密度(ρ)および結晶化度(CR)

硝酸カルシュウム／水溶液の密度勾配管で30℃におけるチップの密度(ρ)を測定した。

PETの場合は、下記の式より結晶化度を算出した。

$$CR = 100\rho_c(\rho-\rho_a)/\rho(\rho_c-\rho_a)$$

ここで、ρ ： チップの密度

ρ_a ： 非晶密度(1.335g／cm^3)

ρ_c ： 結晶密度(1.455g／cm^3)

[0261] (7)ポリエステルチップの平均重量(W)および平均重量の比(W_A／W_B)

イオン交換水でファインを除去後、乾燥したポリエステルチップ100個の重量を測定し、平均値を平均重量(W)とした。ポリエステル樹脂が2種のポリエステルの混合物である場合は、2種間のポリエステルチップの平均重量の比(W_A／W_B)は、2種のうち、平均重量の大きいポリエステルチップの平均重量をW_Aとし、平均重量の小さいポリエステルチップの平均重量をW_Bとして、W_A／W_Bを計算した。2種のポリエステルチップが同平均重量の場合は、W_A／W_Bは1．00となる。また、2種以上のポリエステルからなる場合は、混合比率の多い2種のポリエステルを対象として前記のように計算をする。この場合、チップ100個の選定は、異常な大きさのチップを除外することにより行った。すなわち、ランダムに100個のチップを選び、平均重量(W)を算出した後、重量が0．5Wを下回るチップおよび2Wを越えるチップを除外し、除外した数のチップを再度ランダムに選び、補充して、100個の平均値を再計算した。これを100個全てのチップが0．5W～2W内になるまで行った。

[0262] (8)ポリエステルのナトリウム含有量、カルシウム含有量

試料約5～10gを白金坩堝に入れて約550℃で灰化し、次いで6N塩酸に溶解後蒸発乾固し、残差を1N塩酸に溶解する。この溶液を原子吸光分析法により測定した。

[0263] (9)ポリエステルの珪素含有量

試料約5～10gを白金坩堝に入れて約550℃で灰化し、次いで炭酸ナトリウムを加えて加熱溶解し、1N塩酸に溶解する。この溶液を島津製作所製誘導結合プラズマ発光分析装置で測定した。

[0264] (10)ファインの含有量の測定

樹脂約0．5kgを、JIS－Z8801による呼び寸法5．6mmの金網をはった篩(A)と呼び寸法1．7mmの金網をはった篩(直径20cm)(B)を2段に組合せた篩の上に乗せ、テラオカ社製揺動型篩い振トウ機SNF－7で1800rpmで1分間篩った。この操作を繰り返し、樹脂を合計20kg篩った。ただし、ファイン含有量が少ない場合には、試料の量を適宜変更する。

前記の篩(B)の下にふるい落とされたファインは、0．1％のカチオン系界面活性剤水溶液で洗浄し、次いでイオン交換水で洗浄し岩城硝子社製G1ガラスフィルターで

濾過して集めた。これらをガラスフィルターごと乾燥器内で100℃で2時間乾燥後、冷却して秤量した。再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルターの重量を引き、ファイン重量を求めた。ファイン含有量は、ファイン重量／篩いにかけた全樹脂重量、である。

[0265] (11)ファインの融解ピーク温度(以下「ファインの融点」という)の測定

セイコー電子工業(株)製の示差走査熱量計(DSC)、RDC－220を用いて測定。(10)において、20kgのポリエステルから集めたファインを25℃で3日間減圧下に乾燥し、これから一回の測定に試料4mgを使用して昇温速度20℃／分でDSC測定を行い、融解ピーク温度の最も高温側の融解ピーク温度を求める。測定は最大10ケの試料について実施し、最も高温側の融解ピーク温度の平均値を求める。融解ピークが1つの場合にはその温度を求める。

[0266] (12)成形体の昇温時の結晶化温度(Tc1)および降温時の結晶化温度(Tc2)

セイコ－電子工業株式会社製の示差熱分析計(DSC)、RDC－220で測定。下記(17)の成形板の2mm厚みのプレートの中央部からの試料10mgを使用。昇温速度20度C／分で昇温し、290℃で3分間保持したのち、290℃から240℃までを10℃／分で降温し、更に240℃から130℃までを7℃／分で降温した。昇温時に観察される結晶化ピークの頂点温度を昇温時結晶化温度(Tc1)、降温時に観察される結晶化ピークの頂点温度を降温時結晶化温度(Tc2)とする。

[0267] (13)ヘイズ(霞度%)およびヘイズ斑

下記(17)の成形体(肉厚5mm)より試料を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメーター、modelNDH2000で測定。また、50回連続して成形した成形板(肉厚5mm)のヘイズを測定し、ヘイズ斑は下記により求めた。

ヘイズ斑＝ヘイズの最大値／ヘイズの最小値

また、延伸中空成形体のヘイズは、下記(18)のボトル胴部より試料を切り取り、日本電色社製ヘイズメーター、modelNDH2000で測定した。

[0268] (14)熱安定性パラメータ(TS)

PETレジンチップ(溶融試験前;$[IV]_i$)1gを内径約14mmのガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、真空ラインにセットし減圧と窒素封入を5回以上繰

り返した後100mmHgの窒素を封入して封管し、300℃の塩バスに浸漬して2時間溶融状態に維持した後、サンプルを取り出して冷凍粉砕して真空乾燥し、IV(溶融試験後;IV)$_{f2}$)を測定し、下記計算式を用いて求めた。冷凍粉砕は、下記(15)に記載の方法に準じて行った。

式は、既報(上山ら:日本ゴム協会誌第63巻第8号497頁1990年)から引用した。

$TS=0.245\{[IV]_{f2}^{-1.47}-[IV]_{i}^{-1.47}\}$。

[0269] (15)熱酸化安定性パラメータ(TOS)

PETレジンチップ(加熱試験前;$[IV]_i$)を冷凍粉砕して20メッシュ以下の粉末にしそれを130℃で12時間真空乾燥したもの300mgを内径約8mm、長さ約140mmのガラス試験管に入れ70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルを入れた乾燥管を試験管上部につけて乾燥した空気下で、230℃の塩バスに浸漬して15分間加熱した後のIVを測定し、上記したTSと同じ下記計算式を用いて求めた。ただし、$[IV]_i$および$[IV]_{f1}$はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV(デシリットル/グラム)を指す。冷凍粉砕は、フリーザーミル(米国スペックス社製6750型)を用いて行った。専用セルに約2gのレジンチップと専用のインパクターを入れた後、セルを装置にセットし液体窒素を装置に充填して約10分間保持し、その後、RATE10(インパクターが1秒間に約20回前後する)で5分間粉砕を行った。

$TOS=0.245\{[IV]_{f1}^{-1.47}-[IV]_{i}^{-1.47}\}$。

[0270] (16)耐加水分解性パラメータ(HS)

PETレジンチップ(加水分解試験前;$[IV]_i$)を上記(15)と同様に冷凍粉砕して20メッシュ以下の粉末にし、それを130℃で12時間真空乾燥した。加水分解試験はミニカラー装置((株)テクサム技研製TypeMC12.ELB)を用いて行った。上記粉末1gを純水100mlと共に専用ステンレスビーカーに入れてさらに専用の攪拌翼を入れ、密閉系にして、ミニカラー装置にセットし130℃に加熱、加圧した条件下に6時間攪拌した。試験後のPETをグラスフィルターで濾取し、真空乾燥した後IVを測定し($[IV]_{f3}$)、以下の式により耐加水分解性パラメータ(HS)を求めた。

$HS=0.245\{[IV]_{f3}^{-1.47}-[IV]_{i}^{-1.47}\}$

[0271] (17)段付成形板の成形

減圧乾燥機を用いて140℃で16時間程度減圧乾燥したポリエステルを名機製作所製射出成形機M－150C－DM型射出成形機により図1、図2に示すようにゲート部(G)を有する、2mm～11mm(A部の厚み＝2mm、B部の厚み＝3mm、C部の厚み＝4mm、D部の厚み＝5mm、E部の厚み＝10mm、F部の厚み＝11mm)の厚さの段付成形板を射出成形した。

ヤマト科学製真空乾燥器DP61型を用いて予め減圧乾燥したポリエステルを用い、成形中に吸湿を防止するために、成形材料ホッパー内は乾燥不活性ガス(窒素ガス)パージを行った。M－150C－DM射出成形機による可塑化条件としては、フィードスクリュウ回転数＝70%、スクリュウ回転数＝120rpm、背圧0．5MPa、シリンダー温度はホッパー直下から順に45℃、250℃、以降ノズルを含め280℃あるいは290℃に設定した。射出条件は射出速度及び保圧速度は20%、また成形品重量が146±0．2gになるように射出圧力及び保圧を調整し、その際保圧は射出圧力に対して0．5MPa低く調整した。

射出時間、保圧時間はそれぞれ上限を10秒、7秒，冷却時間は50秒に設定し、成形品取出時間も含めた全体のサイクルタイムは概ね75秒程度である。

金型には常時、水温10℃の冷却水を導入し温調するが、成形安定時の金型表面温度は22℃前後である。

なお、成形温度とは、前記のノズルを含めバレルの設定温度を言う。

実施例や比較例で用いる種々のポリエステルの成形板Tc1、成形板Tc2の測定に用いる段付成形板は290℃成形温度で成形した成形板である。

また、実施例および比較例におけるポリエステル樹脂の成形板ヘイズ(%)および成形板ヘイズ斑(%)の測定には280℃成形温度の成形板を用いた。

成形品特性評価用のテストプレートは、成形材料を導入し樹脂置換を行った後、成形開始から11～18ショット目の安定した成形品の中から任意に選ぶものとした。

2mm厚みのプレート(図1のA部)は昇温時の結晶化温度(Tc1)および降温時の結晶化温度(Tc2)測定、3mm厚みのプレート(図1のB部)は環状三量体増加量(△CT量)測定、5mm厚みのプレート(図1のD部)はヘイズ(霞度%)測定、に使用する。

[0272] (18)中空成形体の成形

1)プリフォームの成形

ヤマト科学社製真空乾燥器DP63型を用いて予め減圧乾燥したポリエステルチップを用い、成形中にチップの吸湿を防止するために、成形材料ホッパー内は乾燥不活性ガス(窒素ガス)パージを行った。

名機製作所社製M－150C―DM射出成形機による可塑化条件としては、フィードスクリュウ回転数＝70%、スクリュウ回転数＝120rpm、背圧0．5MPa、計量位置50mm、シリンダー温度はホッパー直下から順に45℃、250℃、以降ノズルを含め溶融樹脂温度が280℃になるように設定した。射出条件は射出速度及び保圧速度は10%、また成形品重量が58．6±0．2gになるように射出圧力及び保圧を調整し、その際保圧は射出圧力に対して0．5MPa低く調整した。冷却時間は20秒に設定し、成形品取出時間も含めた全体のサイクルタイムは概ね42秒程度である。プリフォームのサイズは、外径29．4mm、長さ145．5mm、肉厚約3．7mmである。

金型には常時、水温18℃の冷却水を導入し温調するが、成形安定時の金型表面温度は29℃前後である。特性評価用のプリフォームは、成形材料を導入し樹脂置換を行った後、成形開始から20～50ショット目の安定した成形品の中から任意に選ぶものとした。

2)延伸中空成形体(ボトル)の成形

前記プリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた。次にこの予備成形体をCORPOPLAST社製のLB－01E成形機で縦方法に約2．5倍、周方向に約3．8倍の倍率に二軸延伸ブローし、引き続き約145℃に設定した金型内で7秒間熱固定し、容量が1500ccの容器(胴部肉厚0．45mm)を成形した。延伸温度は100℃にコントロールし、成形開始から10～30ショット目の安定した成形品の中から任意に選ぶものとした。ボトルの口元からサンプルを取り、アセトアルデヒド含有量(AA含有量)の測定、環状3量体含有量(CT含有量)、遊離EG含有量、遊離DEG含有量の測定に使用した。

[0273] (19)中空成形体用予備成形体の外観

(18)で結晶化させた予備成形体を口栓部の方向から観察し、下記のように評価し

た。

◎ ： ほぼ無色透明

△ ： 透明だが黄色味が強い

× ： 不透明

××： 不透明で黄色い

[0274] (20)中空成形体用予備成形体の口栓部形状および寸法

前記(18)で結晶化させた予備成形体口栓部の形状および寸法を目視観察し、下記のように評価した。

◎ ： 極めて安定した寸法精度が得られた。

○ ： 安定した寸法精度が得られた。

× ： 結晶化不十分、形状不良、または、過度に結晶化、寸法不良。

[0275] (21)延伸中空成形体の外観

前記(18)の成形開始10本目から20本の中空成形体を目視で観察し、下記のように評価した。

◎ ： 透明で外観問題なし

△ ： 透明だが黄色味が強い

× ： 中空成形体に白化した流れ模様や白化物が少し有り

××： 中空成形体に白化した流れ模様や白化物あり

[0276] (22)ボトル胴部の強度測定

上記方法で成形したボトルの胴部をカッターで大きめに切断しスーパーダンベルカッター型式SDMK-1000D ダンベル社(株)製(JISK-7162-5Aに準じる)で打ち抜き、引っ張り試験器 SS－207D－U(東洋ボールドウィン(株)製)を用いて強度を測定した。

[0277] (23)ポリエステルの遊離のグリコール含有量(以下、遊離エチレングリコール含有量は「遊離EG含有量」、遊離ジエチレングリコール含有量は「遊離DEG含有量」という)

試料約1．000gを精秤し三角フラスコ中でヘキサフルオロイソプロパノール／クロロフォルム(2／3)混合溶媒8mLに溶解し、ついで蒸留水3mLを加え内容物を均一

化する。混合溶媒を留去し、残留水相をガラス繊維フィルターを用いて濾過する。濾液を水で10mLに定容し、ガスクロマトグラフ法により定量した。

[0278] (24)チップ冷却水中あるいは水処理水のナトリウム含有量、マグネシウム含有量、カルシウム含有量および珪素含有量

チップ冷却水などを採取し、岩城硝子社製1G1ガラスフィルターで濾過後、濾液を島津製作所製誘導結合プラズマ発光分析装置で測定した。

[0279] (ポリエステル1)

予め反応物を含有している第1エステル化反応器に、高純度テレフタル酸とエチルグリコールとのスラリーを連続的に供給し、撹拌下、約250℃、0.5kg/cm^2Gで平均滞留時間約3時間反応を行った。この反応物を第2エステル化反応器に送付し、撹拌下、約260℃、0.05kg/cm^2Gで所定の反応度まで反応を行った。塩基性酢酸アルミニウムのエチレングリコール溶液と、Irganox1222(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)とエチレングリコールを事前に加熱処理したエチレングリコール溶液を酸成分に対してIrganox 1222として0.01mol%を事前に混合して、この第2エステル化反応器に連続的に供給した。このエステル化反応生成物を連続的に第1重縮合反応器に供給し、撹拌下、約265℃、25torrで約1時間、次いで第2重縮合反応器で撹拌下、約265℃、3torrで約1時間、さらに最終重縮合反応器で撹拌下、約275℃、0.5～1torrで約2時間重縮合させた。なお、チップ化時の冷却水としては、ナトリウム含有量が0.1ppm、カルシウム含有量が約0.1ppm、マグネシウム含有量が約0.06ppm、珪素含有量が約0.7ppmのイオン交換水を用いた。

得られた溶融重縮合PETのIVは0.55デシリットル/グラムであった。

この溶融重縮合PETをチップ化後、貯蔵用タンクへ輸送し、次いで振動式篩分工程および気流分級工程によってファインを除去し、次いで連続式固相重合装置へ輸送した。窒素雰囲気下、約155℃で結晶化し、さらに窒素雰囲気下で約200℃に予熱後、連続固相重合反応器に送り窒素雰囲気下で約208℃で固相重合した。IVが0.70デシリットル/グラム、AA含有量が3.5ppm、密度が1.400g/cm^3のPETを得た。ナトリウム含有量は0.03ppm、カルシウム含有量は0.05ppm、珪素含有量は0.6ppmであった。

得られたPETの特性を表－1に示す。

[0280] (ポリエステル2(Pes2))

重縮合触媒添加量、固相重合時間を変更する以外はポリエステル1と同様にして反応させてポリエステル2を得た。得られたPETの特性を表－1に示す。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル1と同程度であった。

[0281] (ポリエステル3(Pes3))

重縮合触媒添加量を変更する以外はポリエステル1と同様にして溶融重縮合させてプレポリマーを得た。

得られたプレポリマーをファイン除去後、回転式減圧固相重合装置に投入し、回転しながら減圧下において70～160℃で結晶化後、210℃で固相重合した。固相重合後、篩分工程でファイン等の除去処理を実施した。得られたPETの特性を表－1に示す。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル1と同程度であった。

[0282] (ポリエステル4(Pes4)、5(Pes5))

重縮合触媒として、チタニウムテトラブトキシドのエチレングリコール溶液、酢酸マグネシウム4水和物のエチレングリコール溶液を用いる以外はポリエステル1と同様にして反応させてポリエステル4、5を得た。

得られたPETの特性を表－1に示す。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル1と同程度であった。

[0283] (ポリエステル6(Pes6))

重縮合触媒として三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液を用い、チップ化時の冷却水としてナトリウム含有量が約9．0ppm、カルシウム含有量が約10．1ppm、マグネシウム含有量が約5．0ppm、珪素含有量が10．5ppmの水を用いること以外はポリエステル1のプレポリマーと同様にして溶融重縮合プレポリマー(IV＝0．48デシリットル／グラム)を得た。得られたプレポリマーをファイン除去せずに回転式減圧固相重合装置に投入し、回転しながら減圧下において70～160℃で結晶化後、210℃で固相重合した。固相重合後、篩分工程でファイン等の除去処理をしなかった。得られたPETの特性を表1に示す。

ナトリウム含有量は4．0ppm、カルシウム含有量は5．1ppm、珪素含有量は5．4ppmであった。

[0284] （ポリエステル7（Pes7））

重縮合触媒として、三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液、酢酸コバルトのエチレングリコール溶液を用い、固相重合時間を延長する以外はポリエステル1と同様にして反応させてポリエステル7を得た。

得られたPETの特性を表－1に示す。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル1と同程度であった。

[0285] （ポリエステル8（Pes8））

重縮合触媒として三酸化アンチモンのエチレングリコール溶液を用い、チップ化冷却水としてポリエステル6の場合と同質の水を用いる以外はポリエステル1と同様にして溶融重縮合させてプレポリマーを得た。次いで、固相重合時間を変更する以外はポリエステル7と同様にして反応させてポリエステル8を得た。得られたPETの特性を表－1に示す。ナトリウム含有量、カルシウム含有量、珪素含有量はポリエステル1と同程度であった。

[0286] [表1]

	ポリエステル1	ポリエステル2	ポリエステル3	ポリエステル4	ポリエステル5	ポリエステル6	ポリエステル7	ポリエステル8
触媒金属	Al	Al	Al	Ti	Ti	Sb	Sb	Sb
極限粘度(dl/g)	0.70	0.85	1.03	0.73	0.76	0.73	0.76	0.75
結晶化度%	56.3	58.8	75.0	60.4	60.4	56.3	60.4	57.9
チップ平均重量W(mg)	24.7	24.0	24.0	24.0	24.1	24.3	23.8	24.0
ファイン含有量(ppm)	50	50	50	60	60	8200	70	60
ファイン融点(℃)	250	251	275	252	250	280	253	250
AA含有量(ppm)	3.5	3.3	2.3	3.8	3.5	3.5	3.5	3.7
遊離EG含有量(ppm)	21	14	10	25	22	24	19	21
遊離DEG含有量(ppm)	7	6	4	9	7	10	8	11
CT量(重量%)	0.35	0.32	0.28	0.35	0.35	0.36	0.36	0.32
カラーb値	0.5	0.7	0.9	3.4	3.7	0.5	0.7	0.7
成形板Tc1(℃)	164	169	159	168	172	138	163	137
成形板Tc2(℃)	179	173	182	180	179	202	180	200
TS	0.18	0.19	0.19	0.32	0.33	0.22	0.24	0.24
TOS	<0.01	<0.01	<0.01	0.03	0.05	0.19	0.25	0.18
HS	0.05	0.05	0.06	0.13	0.14	0.05	0.06	0.06

注 ： 成形板Tc1、Tc2 ＝ 290℃の温度で成形した成形板の値

[0287] （実施例1）

上記合成したポリエステル1とポリエステル2のペレットを7:3の割合でブレンドして得たポリエステル樹脂を(18)の方法により、溶融樹脂温度が280℃、溶融滞留時間110秒の条件下に射出成形して得たプリフォームおよび延伸成形ボトルについて評価を実施した。結果を表2に示す。

[0288] (実施例2)

ポリエステル1とポリエステル2の7:3の混合物のチップ表面に、燐酸水溶液として燐酸をP残存含有量とAl残存含有量のモル比(P/Al)が約1.7になるように均一に付着させたポリエステル樹脂について同様にして評価を実施した。

結果を表2に示す。評価した全ての特性は実施例1と同様に良好であった。

[0289] (比較例1)

表2に示すように比較例1のポリエステル組成物について実施例1と同様にして評価を実施した。

実施例と比較すると明らかに、成形板のヘイズ値およびヘイズ斑は大きく、また予備成形体口栓部の結晶化後の形状および寸法は結晶化不十分で形状不良で、外観も不透明であり、延伸成形体のAA含有量および外観もあまりよくなかった。結果を表2に示す。

[0290] (比較例2)

表2に示すように比較例2のポリエステル樹脂について評価を実施した。

実施例と比較すると明らかに、予備成形体の外観は不透明で黄色く、延伸成形体のAA含有量は多く問題であった。結果を表2に示す。

[0291] (比較例3)

表2に示すように比較例3のポリエステル樹脂について評価を実施した。

実施例と比較すると明らかに、成形板のヘイズ値およびヘイズ斑が高く、予備成形体口栓部の結晶化後の形状および寸法は結晶化不十分で形状不良、外観は不透明であり、また中空成形体のAA含有量は多く、外観も非常に悪かった。結果を表2に示す。

[0292] (比較例4)

表2に示すように比較例4のポリエステル8について評価を実施した。

実施例と比較すると明らかに、成形板のヘイズ値およびヘイズ斑が高く、予備成形体口栓部の結晶化後の形状および寸法は過度の結晶化のため形状不良であり、中空成形体の外観も悪かった。結果を表2に示す。

[0293] [表2]

例		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリエステルの配合割合(重量部)	Pes1	70	70	97	—	—	—
	Pes2	30	30	—	—	—	—
	Pes3	—	—	3	—	—	—
	Pes4	—	—	—	70	—	—
	Pes5	—	—	—	30	—	—
	Pes6	—	—	—	—	70	—
	Pes7	—	—	—	—	30	—
	Pes8	—	—	—	—	—	100
ポリエステル樹脂の特性	極限粘度(dl/g)	0.745	0.745	0.710	0.739	0.739	0.75
	極限粘度差(dl/g)	0.15	0.15	0.33	0.03	0.03	—
	△Tc1(℃)	5	5	5	4	25	—
	△Tc2(℃)	6	6	3	1	22	—
	成形板ヘイズ(%)	10.6	11.0	60.2	15.2	56.3	56.9
	成形板ヘイズ斑(%)	1.6	1.5	15.4	2.9	10.7	15.5
	△CT量(重量%)	0.43	0.16	0.52	0.59	0.45	0.46
予備成形体	口栓部形状 寸法	◎	◎	×	○	×	×
	外観	◎	◎	×	△	×	×
延伸中空成形体	AA含有量(ppm)	10.6	7.3	25.9	27.9	26.8	20.9
	△AA(ppm)	0.3	0.2	1.3	1.9	1.8	1.5
	遊離EG含有量(ppm)	25	22	35	54	51	38
	遊離DEG含有量(ppm)	10	9	15	22	21	15
	外観	◎	◎	××	△	×	×
	ヘイズ(%)	0.8	1.1	5.7	1.8	8.5	5.0
	強度(Mpa)	220	223	180	195	175	185

産業上の利用可能性

[0294] 本発明は、流動特性が改良されるために成形時のアルデヒド類の発生量が少なく、かつ成形体とした際には耐圧性などの機械的特性に優れた成形体を与えるポリエステル樹脂を提供する。特に、アルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる一種以上をポリエステル重合触媒として用いて重合されたポリエステルからなる、安価なポリエステル樹脂を提供する。また、本発明のポリエステル樹脂は流動特性が改良されるので成形時の歪みが少なく、耐熱寸法安定性の優れた成形体、特に中空成形品を高速成形により効率よく生産することができ、なおかつ、非常に耐圧性や耐熱寸法安定性が良好な成形体を与え、また金型を汚すことの少ない長時間連続成形性に優れたポリエステル樹脂及びそれからなる成形体ならびに成形体の製造方法を提供する。

請求の範囲

[1] 少なくとも二種の、実質的に同一組成のポリエステルを主成分として含むポリエステル樹脂であって、前記ポリエステルの極限粘度の差が0．05～0．30デシリットル／グラムの範囲であり、前記ポリエステルがアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる一種以上を触媒として用いて重合されたポリエステルであることを特徴とするポリエステル樹脂。

[2] 少なくとも二種の、実質的に同一組成のポリエステルを主成分として含むポリエステル樹脂であって、前記ポリエステルの極限粘度の差が0．05～0．30デシリットル／グラムの範囲であり、前記ポリエステルがアルミニウムおよびその化合物からなる群より選ばれる一種と、フェノール系化合物および／またはリン化合物と、を含有してなる触媒を用いて重合されたポリエステルであることを特徴とするポリエステル樹脂。

[3] 環状エステルオリゴマー含有量が、溶融重縮合ポリエステルの環状エステルオリゴマー含有量の70％以下であることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

[4] 前記ポリエステル樹脂が、エチレンテレフタレートを主たる繰返し単位とする下記のポリエステルAとポリエステルBとを主成分として含み、ポリエステルAの降温時の結晶化温度とポリエステルBの降温時の結晶化温度の差が20℃以内であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

ポリエステルA：極限粘度IV_Aが0．60～0．80デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量が10ppm以下、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が140～180℃、降温時の結晶化温度が160～200℃であるポリエステル。

ポリエステルB：極限粘度IV_Bが0．73～0．95デシリットル／グラム、アセトアルデヒド含有量が10ppm以下、DSCで測定した昇温時の結晶化温度が140～180℃、降温時の結晶化温度が160～200℃であるポリエステル。

[5] 前記ポリエステルAおよびポリエステルBの熱安定性パラメーター（TS）が、下記（1）式を満たすことを特徴とする請求項4に記載のポリエステル樹脂。

$$TS < 0.30 \qquad (1)式$$

（TSは、溶融試験（ポリエステルレジンチップ1gをガラス試験管に入れ、130℃で12

時間真空乾燥した後、非流通窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融状態に維持する)前後の極限粘度を測定し、下記計算式を用いて求めた値である。

$$TS=0.245\{[IV]_{f2}^{-1.47}-[IV]_{i}^{-1.47}\}$$

$[IV]_i$および$[IV]_{f2}$は、それぞれ上記溶融試験前と溶融試験後の極限粘度(単位は、デシリットル/グラム)を指す。)

[6] 前記ポリエステルAおよびポリエステルBの熱酸化安定性パラメータ(TOS)が、下記(2)式を満たすことを特徴とする請求項4または5のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

$$TOS<0.20 \qquad (2)式$$

(TOSは、加熱試験(ポリエステルレジンチップを冷凍粉砕して20メッシュ以下の粉末にし、130℃で12時間真空乾燥したもの0.3gをガラス試験管に入れ、70℃で12時間真空乾燥した後、シリカゲルで乾燥した空気下で230℃、15分間加熱する)前後の極限粘度を測定し、下記計算式を用いて求めた値である。

$$TOS=0.245\{[IV]_{f1}^{-1.47}-[IV]_{i}^{-1.47}\}$$

$[IV]_i$および$[IV]_{f1}$は、それぞれ上記加熱試験前と加熱試験後の極限粘度(単位は、デシリットル/グラム)を指す。)

[7] 前記ポリエステルAおよびポリエステルBの耐加水分解性パラメータ(HS)が、下記(3)式を満たすことを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

$$HS<0.10 \qquad (3)式$$

(HSは、加水分解試験(ポリエステルレジンチップを冷凍粉砕して20メッシュ以下の粉末にし、130℃で12時間真空乾燥したもの1gを純水100mlと共にビーカーに入れ、密閉系にして130℃に加熱、加圧した条件下に6時間攪拌する)前後の極限粘度を測定し、下記計算式を用いて求めた値である。

$$HS=0.245\{[IV]_{f3}^{-1.47}-[IV]_{i}^{-1.47}\}$$

$[IV]_i$および$[IV]_{f3}$は、それぞれ上記加水分解試験前と加水分解試験後の極限粘度(単位は、デシリットル/グラム)を指す。)

[8] 290℃の温度で60分間溶融したときの環状エステルオリゴマー増加量が0.40重

量%以下であることを特徴とする請求項1～7に記載のポリエステル樹脂。

[9] ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂からなる群から選択される少なくとも一種の樹脂0．1ppb～1000ppmを配合したことを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載のポリエステル樹脂。

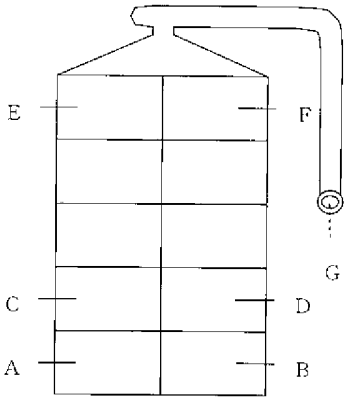
[10] 請求項1～9のいずれかに記載のポリエステル樹脂を成形してなることを特徴とするポリエステル成形体。

[11] 請求項10に記載のポリエステル成形体が、中空成形体用予備成形体、シート状予備成形体あるいはこれらの予備成形体を少なくとも一方向に延伸してなる延伸フィルムや延伸ブロー中空成形体から選ばれるいずれかであることを特徴とするポリエステル成形体。

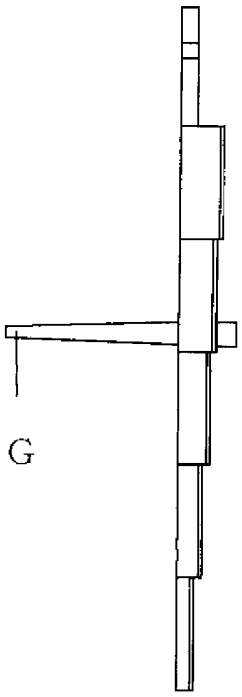
[12] 請求項10に記載のポリエステル成形体が、ポリエステル樹脂を基材上に溶融押出した被覆物であることを特徴とするポリエステル成形体。

[13] 請求項1～9のいずれかに記載のポリエステル樹脂を成形機内での溶融樹脂温度が260～295℃、成形機内での溶融滞留時間が10～500秒の条件で混練および成形することを特徴とするポリエステル成形体の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/022520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08L67/02(2006.01), ***C08G63/84***(2006.01)

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)
C08G63/00-91(2006.01), ***C08L67/00-02***(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

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.
A	JP 2004-323582 A (Toyobo Co., Ltd.), 18 November, 2004 (18.11.04), Claims 1, 5, 7; Par. Nos. [0052] to [0054] (Family: none)	1-13
A	JP 2003-306603 A (Toyobo Co., Ltd.), 31 October, 2003 (31.10.03), Claims 1, 3, 5; Par. No. [0169] (Family: none)	1-13
A	JP 2002-249568 A (Toyobo Co., Ltd.), 06 September, 2002 (06.09.02), Claims 1 to 3, 9, 10; Par. No. [0306] (Family: none)	1-13

☒ 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
28 December, 2005 (28.12.05)	17 January, 2006 (17.01.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2005/022520

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-287799 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 27 October, 1998 (27.10.98), Claim 1 (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０２２５２０

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　*C08L67/02 (2006.01), C08G63/84 (2006.01)*

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.Cl.　*C08G63/00-91 (2006.01), C08L67/00-02 (2006.01)*

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００５年

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
A	ＪＰ　２００４－３２３５８２　Ａ（東洋紡績株式会社）２００４．１１．１８、【請求項１】、【請求項５】、【請求項７】、段落【００５２】－【００５４】（ファミリーなし）	１－１３
A	ＪＰ　２００３－３０６６０３　Ａ（東洋紡績株式会社）２００３．１０．３１、【請求項１】、【請求項３】、【請求項５】、段落【０１６９】（ファミリーなし）	１－１３

☑ 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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 ２８．１２．２００５	国際調査報告の発送日 １７．０１．２００６
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１００－８９１５ 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）　４Ｊ　９２６８ 森川　聡 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００５／０２２５２０

Ｃ（続き）．　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
Ａ	ＪＰ　２００２－２４９５６８　Ａ（東洋紡績株式会社）２００２．０９．０６、【請求項１】－【請求項３】、【請求項９】、【請求項１０】段落【０３０６】（ファミリーなし）	１－１３
Ａ	ＪＰ　１０－２８７７９９　Ａ（三菱化学株式会社）１９９８．１０．２７、【請求項１】（ファミリーなし）	１－１３