

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-197096
(P2004-197096A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int. Cl.⁷
C08L 67/02

F I
C08L 67/02

テーマコード(参考)
4J002

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L 外国語出願 (全 25 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-417406 (P2003-417406) (22) 出願日 平成15年12月16日(2003.12.16) (31) 優先権主張番号 10/319,920 (32) 優先日 平成14年12月17日(2002.12.17) (33) 優先権主張国 米国 (US)</p>	<p>(71) 出願人 390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタデイ、リバーロード、1番 (74) 代理人 100093908 弁理士 松本 研一 (74) 代理人 100105588 弁理士 小倉 博 (74) 代理人 100106541 弁理士 伊藤 信和</p>
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエチレンテレフタレート組成物

(57) 【要約】

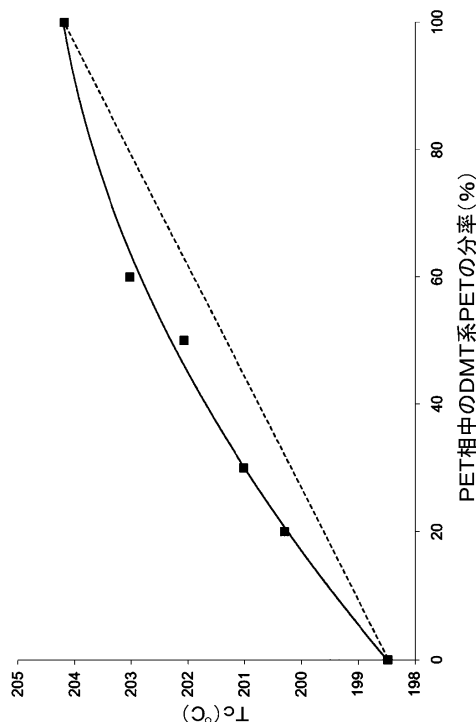
【課題】

従来ポリエチレンテレフタレート(PET)の結晶化温度を高めるために使用されてきた結晶成核剤を使用せずに又はその使用量を低減しながら、PETの結晶化速度を高める。

【解決手段】

テレフタル酸(TPA)単量体とエチレングリコール単量体を主原料として製造したポリエチレンテレフタレート(PET)に、ジメチルテレフタレート(DMT)を主原料として製造したポリエチレンテレフタレートを有効量、すなわち得られる熱成形組成物が最終用途に必要な結晶化温度の上昇を達成するのに十分な量配合することによって、TPA系PETの結晶化速度を高める。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

テレフタル酸 (TPA) 単量体とエチレングリコール単量体を主原料として製造した結晶性ポリエチレンテレフタレート (PET) 組成物に、ジメチルテレフタレート (DMT) を主原料として製造したポリエチレンテレフタレートを有効量配合することによって、上記結晶性 PET 組成物の結晶化速度を高める方法。

【請求項 2】

PET 組成物の全重量を基準にして約 5 ~ 70 重量%の量の DMT 系 PET を TPA 系組成物に導入する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

DMT 系 PET の全く添加されていない TPA 系 PET 組成物の結晶化温度と比較して、TPA 系組成物の結晶化温度を少なくとも 0.5 上げるのに十分な量の DMT 系 PET を TPA 系組成物に導入する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】

さらに、PET 組成物に成核剤を配合することを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】

前記成核剤がタルカム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、シリカ、PTFE、酸性基を有する有機化合物の塩、ピラゾール又はこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

さらに、押出、射出成形、ブロー成形、共押出及び熱成形のいずれかの方法で PET 組成物を物品に成形することを含む、請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

テレフタル酸 (TPA) 単量体とエチレングリコール単量体を主原料として製造したポリエチレンテレフタレート (PET) 組成物がリサイクル材料である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 8】

ジメチルテレフタレート (DMT) を主原料として製造したポリエチレンテレフタレートがリサイクル材料である、請求項 1 記載の方法。

【請求項 9】

テレフタル酸 (TPA) 単量体とエチレングリコール単量体を主原料として製造したポリエチレンテレフタレート (PET) と、ジメチルテレフタレート (DMT) を主原料として製造したポリエチレンテレフタレートの有効量とのブレンドを含んでなる熱成形性組成物であって、当該熱成形性組成物の結晶化温度が DMT 系 PET の全く添加されていない TPA 系 PET 組成物の結晶化温度よりも少なくとも 0.5 高くなるのに十分な量で DMT 系 PET が存在する、熱成形性組成物。

【請求項 10】

さらに成核剤を含有する、請求項 9 記載の組成物。

【請求項 11】

前記成核剤がタルカム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、シリカ、PTFE、酸性基を有する有機化合物の塩、ピラゾール又はこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 10 記載の組成物。

【請求項 12】

DMT 系 PET が PET 組成物の全重量を基準にして約 5 ~ 70 重量%の量で存在する、請求項 9 記載の組成物。

【請求項 13】

請求項 9 記載の組成物を含んでなる物品。

【請求項 14】

テレフタル酸 (TPA) 単量体とエチレングリコール単量体を主原料として製造したポリエチレンテレフタレート (PET) と、ジメチルテレフタレート (DMT) を主原料とし

10

20

30

40

50

て製造したポリエチレンテレフタレートの有効量との95:5~5:95の比のブレンドの組合せを含有する物品。

【請求項15】

TPA系PETがペレット化された廃棄TPA系PET材料を含有する、請求項13記載の物品。

【請求項16】

DMT系PETがペレット化された廃棄DMT系PET材料を含有する、請求項13記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、概括的には、結晶化速度の速いポリエチレンテレフタレート(PET)組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエチレンテレフタレート(PETともいう。)などの熱可塑性ポリエステルは、その機械的強度、曲げ特性、透明性、熱安定性、衝撃強さ及び透過性のため、布、フィルム、容器など数多くの商業用途を有している。PETはエンジニアリングプラスチックとしても使用でき、ガラス充填材を配合した組成物を射出成形して電気、電子、自動車用途などに用いる。射出成形では、サイクル時間を短縮し、反りを抑え、十分な結晶性をもつ成形品を得るため、高い結晶化温度(T_c)が必要とされる。結晶性に伴って熱安定性及び機械的安定性が高まるので、エンジニアリング用途では結晶性が望まれる。

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

PETはその数多くの望ましい特性にもかかわらず、結晶化が遅いポリマーとして知られている。PETの結晶化温度(T_c)は重合の初期段階でPET鎖に組み込まれるジエチレングリコール含量に大きく依存することが知られている。PETの結晶化速度を高める従来の方法は、成核助剤として作用する無機化合物、塩及びポリオレフィンを用いることである。成核剤の使用は、大抵は結晶化速度に望ましい効果を有するものの、機械的特性や分子量の低下など、悪影響を生じることがある。従来技術の限界をもたない、PET組成物の結晶化速度を高める方法に対するニーズが存在する。

30

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は、テレフタル酸(TPA)を主原料として製造したPETに、結晶化速度の速いPET、つまりジメチルテレフタレート(DMT)を主原料として製造したPETを有効量配合することによって、PETの結晶化速度を高める方法を提供する。

【0005】

本発明の一態様では、成形部材をなす組成物中のDMT系PETとTPA系PETポリエステル成分との比を効果的に変更して成形サイクル時間を最適化することによって、成形部材の寸法安定性を制御する方法を提供する。

40

【0006】

本発明はさらに、テレフタル酸(TPA)を主原料として製造したPETとジメチルテレフタレート(DMT)を主原料として製造したPETの有効量とのブレンドを含んでなるPET組成物を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

テレフタル酸とエチレングリコールのポリエステルポリマー、すなわちポリエチレンテレフタレート(PET)は、通常、(1)純テレフタル酸(TPA)を過剰量の対応アルカンジオール(例えばエチレングリコール)と直接エステル化し、次いで重合を行う方法

50

と、(2)ジアルキルテレフタレート(例えばジメチルテレフタレート(DMT)のような低級 $C_1 - C_6$ アルキルテレフタレート)とエチレングリコールとのエステル交換反応によって当技術分野で公知の「DMT単量体」を合成する方法の、2種類の異なる方法のいずれかで製造される。エステル交換反応は通常マンガン、亜鉛、チタン、アンチモン又はリチウム触媒の存在下で行われる。DMTエステル交換反応生成物は、末端基の大半がグリコシルであるエステル生成物(低分子量ポリマー)の混合物であり、この混合物は重合度が1、2又は3である分子を含んでいる。DMTエステル交換反応生成物を次いで触媒存在下でさらに重合して高分子量ポリマーとする。

【0008】

方法(1)で合成されるPETはTPA系PETと呼ばれ、方法(2)で合成されるPETはDMT系PETと呼ばれる。第一の方法は概して重合速度の早い合成法であることが認められており、汎用PET向きである。第二のPET製造法は、重合速度が遅く、(同程度の固有粘度範囲のPETに関して)ジエチレングリコール(DEG)含量が低く、結晶化温度の高い高価なPET完成品向きである。以下の表1に、DMT系PETとTPA系PETの2種類のPETの代表的な値を示す。ここで、固有粘度(IV)は60/40フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン混液中25で測定した固有粘度(dI/g)である。結晶化温度(Tc)は、示差走査熱量計Perkin Elmer(登録商標)DSC7を用いて測定し、DMT系PET、TPA系PET、20重量%ガラス充填材配合DMT系PET及び20重量%ガラス充填材配合TPA系PETの試料を対比した。サーモグラムは、280に加熱し、1分間保持し、冷却速度80/分で30に冷却することからなる加熱-冷却方式を用いて得た。

10

20

【0009】

【表1】

表1-DMT系PETとTPA系PETの対比

試料	粘度 (dl/g)	DEG (wt.%)	Tc (°C)
DMT系PET	0.6	0.8	184
TPA系PET	0.6	1.2	173
20wt%ガラス配合DMT系PET	0.6	0.8	204
20wt%ガラス配合TPA系PET	0.6	1.2	198

30

【0010】

上記の通り、DMT系PETは、TPA系PETよりも高い結晶化速度を固有の性質として有する。本発明者らは、結晶化速度の高いPET(DMT系)とブレンドすると汎用PET(TPA系)の結晶化温度が相乗的に上昇するという予想外の知見を得た。本発明者らはまた、本発明のDMT系PETとTPA系PETのPETブレンドが、成核剤(例えばステアリン酸ナトリウムのような有機成核剤又は超微粒タルカムのような無機成核剤など)の存在下で特に顕著な相乗効果を示すことを見いだした。

40

【0011】

TPA系PET成分

本明細書中において、TPA系PET成分とは、単量体としてテレフタル酸とエチレングリコールを用いて製造したPETをいう。TPA系PETは、米国特許第4020049号に開示されているような方法で製造することができ、そのTPA系PET樹脂成分の

50

製造法に関する開示内容は援用によって本明細書の内容の一部をなす。

【0012】

TPA系PETは、TPA単量体及びエチレングリコール単量体以外に、適宜、他の単量体で改質してもよく、例えば1,4-シクロヘキサンジメタノールその他のグリコール、イソフタル酸その他のジカルボン酸改質剤で改質してもよい。TPA系PETは共重合性成分を含んでいてもよく、例えば芳香族ジカルボン酸成分、具体的にはフタル酸、イソフタル酸、5-スルホイソフタル酸(ナトリウム塩)、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸又はジフェニルスルホジカルボン酸;芳香族ポリカルボン酸成分、具体的にはトリメリト酸酸、ピロメリト酸酸又はその酸無水物;脂肪族ジカルボン酸成分、具体的にはシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸又はデカンジカルボン酸;脂肪族ジオール成分、具体的には1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール又はポリ(エチレングリコール);脂肪族多価アルコール成分、具体的にはトリメチロールプロパン又はペンタエリスリトール;脂環式ジオール成分、具体的には1,4-シクロヘキサンジメタノール又は1,4-シクロヘキサンジエタノール;又はヒドロキシカルボン酸成分、具体的には4-ヒドロキシ安息香酸又は-カプロラク톤を少量含んでいてもよい。

10

【0013】

TPA系PET成分は枝分れでも線状でもよい。グリコール成分とジカルボン酸成分の反応に枝分れ剤を添加する一実施形態では、得られるTPA系PETの熔融強度を高めることができる。少量(通例約2モル%未満)の慣用の枝分れ剤をグリコール成分及びジカルボン酸成分と反応させれば本発明のポリエステルを形成し得る。慣用の枝分れ剤には、多官能性の酸、無水物、アルコール及びこれらの混合物がある。適当な枝分れ剤としては、トリメリト酸酸無水物、ピロメリト酸酸二無水物、グリセロール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールが挙げられるが、これらに限定されない。

20

【0014】

TPA系PETは概してDMT系PETよりもジエチレングリコール(DEG)含量が高い。ある実施形態では、TPA系PETは1重量%を超えるDEG含量を有する。第二の実施形態では、TPA系PETは1.1重量%を超えるDEG含量を有する。第三の実施形態では、DEG含量は1.2重量%以上である。

30

【0015】

なお、ヴァージンTPA系PETだけでなく、リサイクル(又は廃棄)材料も本発明の方法及び組成物に使用できる。廃棄PETには、成形品からトリミングされたポリエステル、品質欠陥による不良品、消費者からリサイクルされた廃棄物などがある。廃棄ポリエステルは、TPA系PET製造ラインに添加することもできるし、100%廃棄材料として粉碎再生材料の形態で使用することもできるし、ヴァージンTPA系PET樹脂と混合することもできる。

【0016】

DMT系PET成分

DMT系PET成分は、米国特許第3907754号に記載されているように、ジメチルテレフタレートエステル交換反応触媒の存在下でエチレングリコールと反応させて、ビスヒドロキシエチルテレフタレート化合物を合成し、これをさらに高分子量PETに重合する方法で製造される。数多くの公知の触媒がエステル交換反応に使用し得る。使用し得る代表的なエステル化重合触媒には、チタンアルコキシド、ジブチルスズジラウレート、酸化アンチモン又は三酢酸アンチモンがあり、これらは単独で又は(適宜酢酸又は安息香酸の亜鉛、マンガンもしくはマグネシウム塩及び/又は当技術分野で周知の触媒材料と共に)組合せて用いられる。

40

【0017】

DMT系PETは概してTPA系PETよりも低いジエチレングリコール(DEG)含

50

量を有する。第一の実施形態では、DMT系PETは1重量%未満のDEG含量を有する。第二の実施形態では、DMT系PETは0.9重量%未満のDEG含量を有する。第三の実施形態では、DEG含量は0.8重量%以下である。

【0018】

TPA系ポリエステルと同様、本発明では、ヴァージンDMT系PETだけでなく、リサイクル（又は廃棄）材料も使用できる。廃棄ポリエステルは、DMT系PET製造プロセスに添加することもできるし、100%廃棄材料として粉碎再生材料の形態で使用することもできるし、ヴァージンDMT系PET樹脂と混合することもできる。

【0019】

本発明の一実施形態では、組成物全体の結晶化速度を高めて最終成形品に要求される寸法制御及び安定性を満たすのに有効な量のDMT系PET成分をTPA系PET成分に配合する。別の実施形態では、射出成形プロセスで必要とされる短いサイクル時間を達成するのに十分な量のDMT系PET成分を配合する。第一の実施形態では、DMT系PETとTPA系PETとの比は約5:95~95:5の範囲内にある。この比は、第二の実施形態では約15:85~85:15の範囲内にあり、第三の実施形態では25:75~75:25の範囲内にあり、第四の実施形態では約40:60~60:40の範囲内にある。

10

【0020】

任意成分としての成核剤

本発明の一実施形態では、成核剤を使用してPETブレンドの結晶化速度をさらに高める。成核剤の例としては、特に限定されないが、以下のものが挙げられる。

20

a) 非有機化合物、例えばカーボンブラック、炭酸カルシウム、合成ケイ酸及びケイ酸塩、亜鉛華、高透明性クレー、カオリン、塩基性炭酸マグネシウム、マイカ、タルク、石英粉、珪藻土、ドロマイト粉、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アンチモン、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルミナ、ケイ酸カルシウム及び窒化ホウ素、

b) カルボキシル基を有する金属塩を含む低分子量有機金属化合物、例えばオクタン酸、トルイル酸、ヘプタン酸、ペラルゴン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリト酸酸、安息香酸、p-t-ブチル安息香酸、テレフタル酸、モノメチルエステルテレフタレート、イソフタル酸、モノメチルエステルイソフタレートなどの金属塩、

30

c) カルボキシル基を有する金属塩含有高分子量有機金属化合物、例えばポリエチレンの酸化で得られるカルボキシル基含有ポリエチレンの金属塩、

d) 有機高分子化合物、例えば3,3-ジメチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ヘキセン、3,5,5-トリメチル-1-ヘキセンなど、ビニルシクロアルカンの重合体、ポリアルキレングリコール、ポリグリコール酸、セルロース、セルロースエステル及びセルロースエーテル、

e) リン酸及び亜リン酸の塩又はエステル、例えばリン酸ジフェニル、亜リン酸ジフェニル、リン酸ビス(4-t-ブチルフェニル)ナトリウム、リン酸メチレン(2,4-t-ブチルフェニル)ナトリウム及びこれらの金属塩、

f) ソルビトール誘導体、例えばビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール及びビス(p-エチルベンジリデン)ソルビトール、マンニトール及びその脂肪族エステル、チオグリコール酸無水物及びパラトルエンスルホン酸及びそれらの金属塩、

40

g) 金属塩アイオノマー、例えばアルカリ金属塩アイオノマー。

【0021】

本発明の一実施形態では、成核剤は、ステアリン酸ナトリウム、タルカム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、シリカ、PTFE、ピラゾール類などからなる群から選択される。TPA系又はDMT系ポリエステルの製造時に結晶成核剤を導入するか、或いはTPA系又はDMT系PET樹脂のペレット化プロセスで結晶成核剤をポリエステルに混練することによって、TEP系PET又はDMT系PETに結晶成核剤を分散させることができる。

50

【0022】

任意成分

任意成分及び添加剤は、DMT系PET樹脂とTPA系PET樹脂とをブレンドする前に、DMT系PET樹脂又はTPA系PET樹脂に別個に導入してもよい。例えば、着色ポリエステルが望まれる場合、グリコール成分の反応中の反応混合物に顔料又は着色剤を添加すればよい。一実施形態では、2種類のPET樹脂をブレンドする際に任意成分を添加する。

【0023】

本発明の組成物に通常量で配合又は混練し得る任意成分及び添加剤には、不活性有機充填剤、例えば補強材、炭酸カルシウム、ケイ酸塩、アルミナ、石灰及び炭素、有機及び無機顔料、染料、滑剤、離型剤、UV吸収剤、UV安定剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、汚れ防止剤、防汚剤、帯電防止剤、抗菌剤、溶融粘度改良剤、難燃剤、耐衝撃性改良剤、クエンチャ、充填剤、加工助剤などがある。

10

【0024】

代表的な補強材には、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラス繊維及びこれらの組合せ、鉱物補強材、例えばタルク、マイカ、クレー、シリカ及びこれらの混合物などがある。一実施形態では、フィラメント状ガラスを充填剤として使用する。

【0025】

加工

一実施形態では、PET成分と任意成分を予備コンパウンディングし、下流での押出、射出成形、ブロー成形、共押出、熱成形その他の方法による物品への成形加工に備えてレット化する。予備コンパウンディングは、押出機などの通常の装置で実施できる。

20

【0026】

本組成物は、熱可塑性樹脂組成物に常用されている装置で成形することができる。例えば、85トンDemag型のような射出成形機で良好な結果が得られる。成形サイクルにおいて、完成品に望まれる特性、添加剤及び/又は補強充填材の量及びポリエステル成分の結晶化速度に応じて組成物の成形変数を適宜調節することは当業者が当然に行い得る事項である。

【実施例】

【0027】

以下の実施例で本発明を例示するが、これらの実施例は本発明の技術的範囲を限定するものではない。

30

【0028】

本発明の実施例では、以下の材料を使用した。

【0029】

TPA系PET樹脂： Sedapet - Catalana de Polimers 社からPET Br-Tという商品名で市販されているもの。

【0030】

DMT系PET樹脂： E. I. duPont de Nemours (以下、単にDuPontという。)社からPET Crystar 3947-635という商品名で市販されているもの。

40

【0031】

成核剤： DuPont社からSurlyn 8940として市販されているエチレンメタクリル酸アイオノマー。

【0032】

補強材： 日本電気硝子株式会社からT120として市販されているガラス繊維。

【0033】

他の添加剤： ある実施例では、成核剤としてステアリン酸ナトリウムを添加する。他の実施例では、Ultratalc (Specialty Minerals社製)を使用する。Irganox 1010 (Ciba Specialty Chemicals社

50

製)を酸化防止剤として使用する。PET Sつまりペンタエリトリールテトラステアレート(Henkel KGaA)を離型剤として使用する。

【0034】

すべての実施例で、配合物の目標熔融温度280でのメルトブレンドにはWerner & Pfleiderer ZSK-25スーパーコンパウンダーを用いる。スクリー速度は300rpmに設定し、押出機の押出量(kg/h)はトルクレベルが80%となるように調節する。

【0035】

融点及び結晶度の測定法は当技術分野で公知であり、例えば示差走査熱量分析(DSC)、密度勾配管、X線回折法などがある。DSC分析では、分析試料を基準試料と共に加熱又は冷却し、両者を同じ温度に維持するための熱流の差を温度又は時間の関数としてモニターする。結晶化温度及び熔融温度はそれぞれ発熱結晶化ピーク及び吸熱熔融ピークの絶対値の最大値として記録される。すべての実施例において、結晶化温度は、Perkin Elmer DSC-6を用いて、以下の表に示す通り、冷却速度20/分又は80/分で測定する。

10

【0036】

実験結果を以下の表2に示すとともに、図1にも示す。TPA系PET組成物にDMT系PETを配合すると、ブレンドの結晶化温度の向上に相乗効果を発揮し、実測温度は計算(直線)温度よりも高い。

【0037】

20

【表 2】

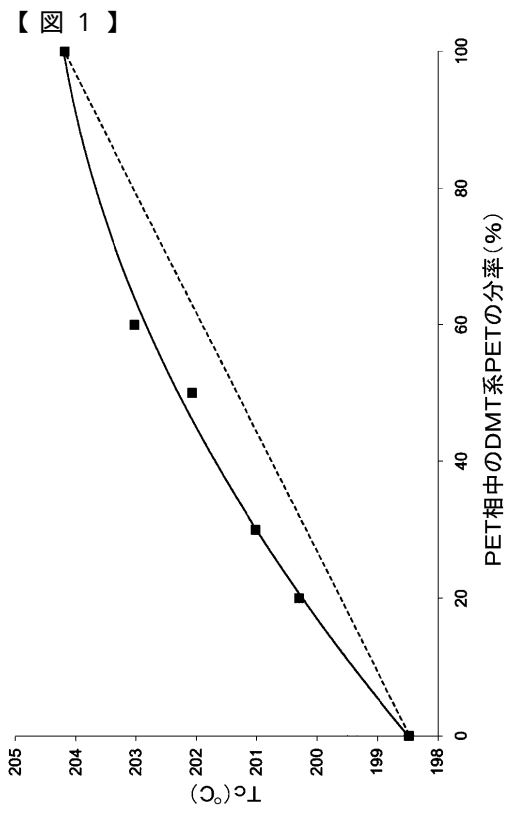
	比較例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 10	実施例 11
TPA系PET樹脂 (wt%)	99.5	79.6	49.75	0	80.795	64.636	40.3975	16.159	0	99.5	79.6
DMT系PET樹脂 (wt%)	0	19.9	49.75	99.5	0	16.159	40.3975	64.64	80.795	0	19.9
ガラス繊維 (wt%)	0	0	0	0	15	15	15	15	15	0	0
ステアリン酸ナトリウム成核剤 (wt%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.275	0.275	0.275	0.275	0.275	0	0
Ultrataic 成核剤 (wt%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.2	0.2
Surlyn 8940 成核剤 (wt%)	0	0	0	0	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	0	0
Irganox 1010 酸化防止剤 (wt%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0.1	0.1
Irganox 1076 酸化防止剤 (wt%)	0	0	0	0	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0	0
PETS 離型剤 (wt%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
20 °C/min での Tm (°C)	251.5	251.5	250.9	251.6	252.9	253.4	252.4	253.5	253.1	251.9	252.3
20 °C/min での Tc (°C)	209.2	211.8	214.5	215.6	-	-	-	-	-	210.1	213.6
80 °C/min での Tc (°C)	-	-	-	-	200.3	202.6	203.7	204.1	204.5	-	-
線形効果に基づいて計算した Tc (°C)	209.2	210.8	212.4	215.6	200.3	201.1	202.4	203.7	204.5	210.1	210.8

【図面の簡単な説明】

【0038】

【図1】 DMT / TPA系ポリエステルブレンドにおける DMT系PETの相乗効果を示

すグラフである。



フロントページの続き

- (72)発明者 エルベ・カルティエ
オランダ、4 6 1 5・ハーエー・ベルゲン・オブ・ゾーム、バン・ブレイスワイクストラート 2 番
- (72)発明者 フランシスカス・ペトルス・マリア・メルクス
オランダ、4 6 1 1・ハーエー・ベルゲン・オブ・ゾーム、ファブリエクストラート・6 番
- (72)発明者 アントニウス・アドリアヌス・マリヌス・デ・フリース
オランダ、4 8 8 1・ハーエン・ズンデルト、ヤスマインリング・2 番
- (72)発明者 サンジェイ・ミシュラ
アメリカ合衆国、インディアナ州、エバンスビル、フェイス・ウェイ、2 1 1 番
- (72)発明者 リュック・ゴヴァーツ
アメリカ合衆国、インディアナ州、エムティー・バーノン、タングルウッド・ドライブ、1 7 2 0 番
- F ターム(参考) 4J002 CF052 CF061 CF062 FD01 FD20 GN00 GQ00

【外国語明細書】

POLYETHYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITIONS

FIELD OF THE INVENTION

The invention relates generally to polyethylene terephthalate (PET) compositions, which crystallize rapidly.

BACKGROUND

Thermoplastic polyesters, e.g., poly(ethylene terephthalate) or PET, have many commercial applications for use in fabrics, films, containers, and the like, due to their mechanical strength, flexural characteristics, clarity, thermal stability, impact strength, and permeability characteristics. PET can also be used as an engineering plastic, wherein compounded glass filled compositions are injection molded for electrical, electronics, or automotive applications, etc. During injection molding high crystallization temperatures (T_c) are needed in order to get short cycle times, low warpage and molded articles that have sufficient crystallinity. Crystallinity is desirable in engineering applications due to the higher thermal and mechanical stability associated with crystallinity.

In spite of PET's many desirable characteristics, PET is known as a slow crystallizing polymer. It is known that PET crystallization temperature or T_c strongly depends on the diethylene glycol content incorporated into the PET chains during the early stages of polymerisation. Prior art methods to increase the rate of crystallization of PET have been directed toward incorporation of inorganic compounds, salts, and polyolefins into PET to act as nucleation aids. The use of the nucleating agents, while often have a desired effect on the crystallization rate, sometimes have adverse consequences, such as lowering the mechanical properties or its molecular weight. There exists a need in the art for a method to accelerate the rate of crystallization of PET in compositions without the limitations of the prior art.

SUMMARY OF THE INVENTION

The invention relates to a method to improve the crystallization rate of PET prepared based on terephthalic acid (TPA) by blending in an effective amount of a more rapidly crystallisable PET, a PET prepared based on dimethyl terephthalate (DMT).

In one aspect of the invention, a method to control dimensional stability of molded parts by effectively varying the ratio of DMT-PET and TPA-PET based polyester components in the composition forming such part, thus optimizing molding cycle time.

The invention further relates to PET compositions comprising a blend of a PET prepared based on terephthalic acid (TPA) and an effective amount of a PET prepared based on dimethyl terephthalate (DMT).

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWING

Figure 1 illustrates the synergistic effect of DMT-based PET in a DMT / TPA-based polyester blend.

DESCRIPTION OF THE INVENTION

Polyester polymers of terephthalic acid and ethylene glycol, or PET, are usually produced by one of two different processes, namely: (1) The direct esterification and then polymerization of pure terephthalic acid (TPA) with an excess of the corresponding alkanediol, e.g., ethylene glycol. (2) Transesterification of a dialkyl terephthalate, e.g., a (lower) C1-C6 alkyl terephthalate such as dimethylterephthalate (DMT) and ethylene glycol to form, as known in the art, "DMT monomer." The transesterification usually takes place in the presence of a manganese, zinc, titanium, antimony or lithium catalyst. The DMT transesterification product is a mixture of ester products (low molecular weight polymer) in which most of the end groups are glycoxyl, and the mixture contains molecules with a degree of polymerization that is 1, 2, or 3. The DMT transesterification product is then further polymerized to high molecular weight polymer in the presence of a catalyst.

PET formed via process (1) is often referred to as TPA-based PET, wherein PET formed via process (2) is referred to as DMT-based PET. The first method is

generally recognized to produce a faster rate of polymerization, for a commodity-based PET. The second method to make PET is at a slower rate of polymerization, for a more expensive PET end-product with a lower diethylene glycol (DEG) content and a higher crystallization temperature (for a PET with the same comparable intrinsic viscosity range). The following table 1 demonstrates the typical values of the two PET types, DMT-based and TPA-based, wherein the intrinsic viscosity (IV) is intrinsic viscosity in deciliters/gram as measured in 60/40 phenol / 1,1,2,2-tetrachloroethane at 25° C. Crystallization temperature (Tc) is determined by differential scanning calorimeter using a Perkin Elmer® DCS7, comparing samples of DMT-based PET, TPA-based PET, 20 wt.% glass filled DMT-based TPA, and 20 wt. % glass-filled TPA-based PET. The thermograms were obtained using a heating and cooling regime consisting of: heating to 280°C, holding for 1 minute and cooling to 30°C at a cooling rate of 80°C/min.

Table 1 – Comparative Values of DMT and TPA based PET

Sample	Viscosity (dl/g)	DEG (wt.%)	Tc (oC)
DMT-PET	0.6	0.8	184
TPA-PET	0.6	1.2	173
DMT-PET w/ 20 wt% glass	0.6	0.8	204
TPA-PET w/ 20 wt% glass	0.6	1.2	198

DMT-based PET as shown above, inherently has a higher crystallizing rate than TPA-based PET. Applicants have surprisingly found a synergistic increase in crystallization temperature of a commodity PET (TPA-based) by blending the composition with a fast

crystallizing PET (DMT based). Applicants have also found that the PET blend, i.e., DMT-based and TPA-based, of the present invention demonstrate a particularly pronounced synergistic effect in the presence of a nucleating agent, e.g., an organic nucleating agent such as sodium stearate or an inorganic agent such as ultra fine talcum.

TPA-based PET Component. The TPA-based PET component herein refers to the PET produced based on using terephthalic acid and ethylene glycol as monomers. The TPA-based PET can be made in a manner as set forth in U.S. Pat. No. 4,020,049, which is hereby incorporated with regard to the method of making the TPA-based PET resin component.

Besides the TPA and ethylene glycol monomers, the TPA-based PET may be optionally modified with other monomers, e.g., 1,4-cyclohexanedimethanol, other glycols, isophthalic acid, and other dicarboxylic acid modifiers. The TPA-based PET may contain a copolymerizable component such as an aromatic dicarboxylic acid component such as phthalic acid, isophthalic acid, 5-sulfoisophthalic acid (sodium salt), 2,6-naphthalenedicarboxylic acid, 4,4'-diphenyldicarboxylic acid or diphenylsulfodicarboxylic acid; an aromatic polycarboxylic acid component such as trimellitic acid, pyromellitic acid or an acid anhydride thereof; an aliphatic dicarboxylic acid component such as oxalic acid, succinic acid, adipic acid, sebacic acid, azelaic acid or decanedicarboxylic acid; an aliphatic diol component such as 1,2-propanediol, 1,3-propanediol, 1,2-butanediol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 2,3-butanediol, diethylene glycol, 1,5-pentanediol, neopentyl glycol, triethylene glycol or poly(ethylene glycol); an aliphatic polyhydric alcohol component such as trimethylolpropane or pentaerythritol; an alicyclic diol component such as 1,4-cyclohexanedimethanol or 1,4-cyclohexanediethanol; or a hydroxycarboxylic acid component such as 4-hydroxybenzoic acid or ϵ -caprolactone, in small amounts.

The TPA-based PET component may be branched or linear. In one embodiment with the addition of a branching agent to the reaction of the glycol and dicarboxylic acid components, the melt strength of the resulting TPA-based PET may be increased. Small amounts, typically less than about 2 mole %, of conventional branching agents

may be reacted with the glycol component and dicarboxylic acid component to form the inventive polyesters. Conventional branching agents include polyfunctional acids, anhydrides, alcohols and mixtures thereof. Examples of suitable branching agents, include, but are not limited to, trimellitic anhydride, pyromellitic dianhydride, glycerol, trimethylolpropane, and pentaerythritol.

TPA-based PET generally has a higher diethylene glycol (DEG) content than a DMT-based PET. In one embodiment, the TPA-based PET has a DEG content of more than 1 wt. %. In a second embodiment, the TPA-based PET has a DEG content of more than 1.1 wt. %. In yet a third embodiment, 1.2 wt. % or more.

It should be noted that recycled (or scrap) as well as virgin TPA-based PET can be used in the process and composition of the present invention. Scrap PET includes polyester trimmed from molded articles, articles rejected due to quality imperfections and recycled post consumer scrap. The scrap polyester can be added to process lines making TPA-based PET, or can be used in regrind form as 100% scrap materials, or mixed with virgin TPA-based PET resins.

DMT-based PET Component. The DMT-based PET component is made via a process as described in U.S. Patent No. 3,907,754, in which dimethylterephthalate is reacted with ethylene glycol, in the presence of a catalyst with a transesterification reaction, yielding a bishydroxyethyl terephthalate compound, that is further polymerised to high molecular weight PET. Many known catalysts may be employed in the transesterification reaction. Typical polyesterification catalysts which may be used include titanium alkoxides, dibutyl tin dilaurate, and antimony oxide or antimony triacetate, used separately or in combination, optionally with zinc, manganese, or magnesium acetates or benzoates and/or other such catalyst materials as are well known to those skilled in the art.

DMT-based PET generally has a lower diethylene glycol (DEG) content than a TPA-based PET. In one embodiment, the DMT-based PET has a DEG content of less than 1 wt. %. In a second embodiment, the DMT-based PET has a DEG content of less than 0.9 wt. %. In yet a third embodiment, 0.8 wt. % or less.

As with TPA-based polyesters, recycled (or scrap) as well as virgin DMT-based PET can be used in the present invention. The scrap polyester can be added to the process of making DMT-based PET, or can be used in regrind form as 100% scrap materials, or mixed with virgin DMT-based PET resins.

In one embodiment of the invention, the DMT-based PET component is blended into the TPA-based PET component in an effective amount to increase the crystallization rate of the overall composition to meet the dimensional control and stability requirements of the final molded article. In another embodiment, it is blended in a sufficient amount for sufficient shorter cycle time as required by the injection molding process. In one embodiment, the ratio of DMT-based PET to TPA-based PET is in the range of 5:95 to about 95:5. In a second embodiment, it is in the range of about 15:85 to 85:15. In yet a third embodiment, in the range of 25:75 to 75:25. In a fourth embodiment, about 40:60 to 60:40.

Optional nucleating agents. In one embodiment of the invention, nucleating agents are used to further accelerate the crystallization rate of the PET blend. Examples of nucleating agents include, but are not limited to:

a) non-organic compounds, such as carbon black, calcium carbonate, synthetic silicic acid and silicate salt, zinc white, high-sight clay, kaolin, basic magnesium carbonate, mica, talc, quartz powder, diatomaceous earth, dolomite powder, titanium oxide, zinc oxide, antimony oxide, barium sulfate, calcium sulfate, alumina, calcium silicate, and boron nitride;

b) low molecular weight organometallic compounds containing metal salts having a carboxyl group, such as metal salts of octanoic acid, toluic acid, heptanoic acid, pelargonic acid, lauric acid, myristic acid, palmitic acid, stearic acid, behenic acid, cerothic acid, montanic acid, mellitic acid, benzoic acid, p-t-butylbenzoic acid, terephthalic acid, monomethylester terephthalate, isophthalic acid, monomethylester isophthalate, and the like;

- c) high molecular organometallic compounds containing metal salts having a carboxyl group, such as metal salts of polyethylene containing a carboxyl group obtained by oxidizing polyethylene;
- d) polymeric organic compounds such as 3,3-dimethyl-1-butene, 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 3-methyl-1-hexene, 3,5,5-trimethyl-1-hexene, and the like, polymers of vinylcycloalkane, polyalkyleneglycol, polyglycolic acid, cellulose, cellulose ester, and cellulose ether;
- e) phosphates and phosphites including diphenyl phosphate, diphenyl phosphite, bis (4-t-butylphenyl) sodium phosphate, methylene (2,4-t-butylphenyl)sodium phosphate, and metal salts thereof;
- f) sorbitol derivatives such as bis(p-methylbenzylidene)sorbitol and bis(p-ethylbenzylidene)sorbitol; mannitol and aliphatic esters thereof; and thioglycolic anhydride and paratoluenesulfonic acid, and metal salts thereof; and
- g) metal salt ionomers such as an alkali metal salt ionomer.

In one embodiment of the invention, the nucleating agents are selected from the group of sodium stearate, talcum, boron nitride, aluminum nitride, silica, PTFE, pyrazoles, and the like. The crystalline nucleating agent may be dispersed in either the TEP-based PET or DMT-based PET by introducing the crystalline nucleating agent while the PET or DMT-based polyester is being produced, or by kneading the crystalline nucleating agent into the polyester in the process of pelletizing the PET or DMT-based PET resins.

Optional Components. Optional components and additives may be incorporated separately into the DMT-based PET resin, or the TPA-based resin, prior to blending these two PET resin components together. For example, when colored polyesters are desired, pigments or colorants may be included in the reaction mixture during the reaction of the glycol component. In one embodiment, the optional components are added at the same time that the two PET resins are blended together.

Optional components and additives that may be compounded or blended into the composition of the invention in customary amounts include inert organic fillers, such as reinforcing agents, calcium carbonate, silicates, aluminas, lime and carbon, organic and inorganic pigments, dyestuffs, lubricants, release agents, UV absorbers, UV stabilisers, anti-oxidants, anti-ozonants, soil-proofing agents, stain-proofing agents, anti-static additives, anti-microbial agents, melt viscosity enhancers, flame retardants, impact modifiers, quenchers, fillers, processing aids, and the like.

Typical reinforcing agents include glass flakes, glass beads, glass fibers, and combinations thereof, or mineral reinforcements, such as talc, mica, clay, silica, mixtures of any of the foregoing and the like. In one embodiment, filamentous glass is used as filler.

Processing In one embodiment, the PET ingredients and optional components are pre-compounded, pelletized for further processing downstream into articles such as by extrusion, injection molding, blow molding, co-extrusion, thermoforming, or other processes. Pre-compounding can be carried out in conventional equipment, e.g., extruders and the like.

The compositions can be molded in any equipment conventionally used for thermoplastic compositions. For example, good results will be obtained in an injection molding machine, e.g. of the 85 ton Demag type. Those skilled in the art will be able to make the conventional adjustments in molding cycles to accommodate the composition, with the molding variables depending on the desired properties of the finished article, the amount of additives and/or reinforcing filler and the rate of crystallization of the polyester component.

EXAMPLES These examples are provided to illustrate the invention but are not intended to limit the scope of the invention.

The following materials were used in the examples of the present invention:

TPA-based PET resin: commercially available from Sedapet-Catalana de Polimers under the trade name PET Br-T.

DMT-based PET resin: commercially available from E.I. duPont de Nemours ("DuPont"), under the trade name PET Crystar 3947-635,

Nucleating agent: Ethylene Methacrylic acid ionomers, commercially available from DuPont, as Surlyn 8940.

Reinforcing materials: glass fibers from Nippon Electric Glass as T120.

Other additives: In some examples, sodium stearate is added as a nucleating agent. In other examples, Ultratalc from Specialty Minerals, Inc., is used. Irganox 1010 from Ciba Specialty Chemicals is used as an anti-oxidant. PETS or pentaerythrite tetrastearate from Henkel KGaA is used as a mold-release agent.

In all examples, a Werner&Pfleiderer ZSK-25 supercompounder is used for melt-blending the formulations with a targeted melt temperature of 280°C. The screw speed is set at 300 rpm and the throughput (kg/h) of the extruder is adjusted in order to reach a torque level of 80 %.

Methods for determining the melting point and the degree of crystallinity are known in the art, for example, differential scanning calorimetry (DSC), density gradient tubes, and x-ray diffraction techniques. For DSC analysis, a sample to be analysed is heated up or cooled down together with a reference and the difference of heat flow to maintain both samples at the same temperature is monitored as a function of temperature or time. Crystallization and melting temperatures are recorded as the maximum of the absolute values of respectively the exothermic crystallization peak and the endothermic melting peak. In all examples, the crystallisation temperature is measured using a Perkin Elmer DSC-6 at a cooling rate of either 20 deg. C / min or 80 deg. C /min as stated in the next results table.

The results of the experiments are shown in Table 2 below, and also as shown in Fig. 1, wherein the blending of DMT-based PET into TPA-based PET compositions show a synergistic effect in increasing the crystallization temperature of the resulting blend, with the observed temperature being higher than a calculated (linear) temperature.

PETS mold-release agent – wt. %	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Tm (°C) at 20 deg. / min	251.5	251.5	250.9	251.6	252.9	253.4	252.4	253.5	253.1	251.9	252.3			
Tc (°C) at 20 deg. / min	209.2	211.8	214.5	215.6	-	-	-	-	-	210.1	213.6			
Tc (°C) at 80 deg. / min	-	-	-	-	200.3	202.6	203.7	204.1	204.5	-	-	-		
Tc (°C) calculated based on linear effect	209.2	210.8	212.4	215.6	200.3	201.1	202.4	203.7	204.5	210.1	210.8			

CLAIMS

1. A method for increasing the crystallization rate of a crystallisable polyethylene terephthalate (PET) composition prepared based on terephthalic acid (TPA) and ethylene glycol monomers by blending in said PET composition an effective amount of a polyethylene terephthalate prepared based on dimethyl terephthalate (DMT).
2. The method of claim 1, wherein said DMT-based PET is incorporated into said TPA-based composition in an amount of about 5-70 wt. %, based on the total weight of said PET composition.
3. The method of claim 1, wherein DMT-based PET is incorporated into said TPA-based composition in an amount sufficient to raise the crystallization temperature of said composition of at least 0.5 degree Celsius, compared to the crystallization temperature of a TPA-based PET composition without any addition of DMT-based PET.
4. The method of claim 1, further comprising blending into said PET composition a nucleating agent.
5. The method of claim 4, wherein said nucleating agent is selected from the group of talcum, boron nitride, aluminum nitride, silica, PTFE, a salt of organic compounds having acidic groups, pyrazole, or mixtures thereof.
6. The method of claim 1, further comprising forming said PET composition into an article by a process selected from one of extrusion, injection molding, blow molding, co-extrusion, and thermoforming.
7. The method of claim 1, wherein said polyethylene terephthalate (PET) composition prepared based on terephthalic acid (TPA) and ethylene glycol monomers is a recycled material.
8. The method of claim 1, wherein said polyethylene terephthalate prepared based on dimethyl terephthalate (DMT) is a recycled material.

9. A thermally formable composition comprising a blend of a polyethylene terephthalate (PET) prepared based on terephthalic acid (TPA) and ethylene glycol monomers, and an effective amount of a polyethylene terephthalate prepared based on dimethyl terephthalate (DMT), wherein said DMT-based PET is present in an amount sufficient for said thermally formable composition to have a crystallization temperature of at least 0.5 degree Celsius higher than a TPA-based PET composition without any DMT-based PET present.

10. The composition of claim 9, further comprising a nucleating agent.

11. The composition of claim 10, wherein said nucleating agent is selected from the group of talcum, boron nitride, aluminum nitride, silica, PTFE, a salt of organic compounds having acidic groups, pyrazole, or mixtures thereof.

12. The composition of claim 9, wherein said DMT-based PET is present in an amount of about 5-70 wt. %, based on the total weight of said PET composition.

13. An article comprising the composition of claim 9.

14. An article comprising a combination of a blend of a polyethylene terephthalate (PET) prepared based on terephthalic acid (TPA) and ethylene glycol monomers, and an effective amount of a polyethylene terephthalate prepared based on dimethyl terephthalate (DMT) in a ratio of 95:5 to 5:95.

15. The article of claim 13, wherein said TPA-based PET comprises pelletized scrap TPA-based PET materials.

16. The article of claim 13, wherein said DMT-based PET comprises pelletized scrap DMT-based PET materials.

POLYETHYLENE TEREPHTHALATE COMPOSITIONS

ABSTRACT

A method for increasing the crystallization rate of a polyethylene terephthalate (PET) prepared based on terephthalic acid (TPA) and ethylene glycol monomers, by adding into said TPA-based PET an effective amount of a polyethylene terephthalate prepared based on dimethyl terephthalate (DMT), in an amount sufficient for said thermally formable composition to have an increase in crystallization temperature as required for the final end-use application.

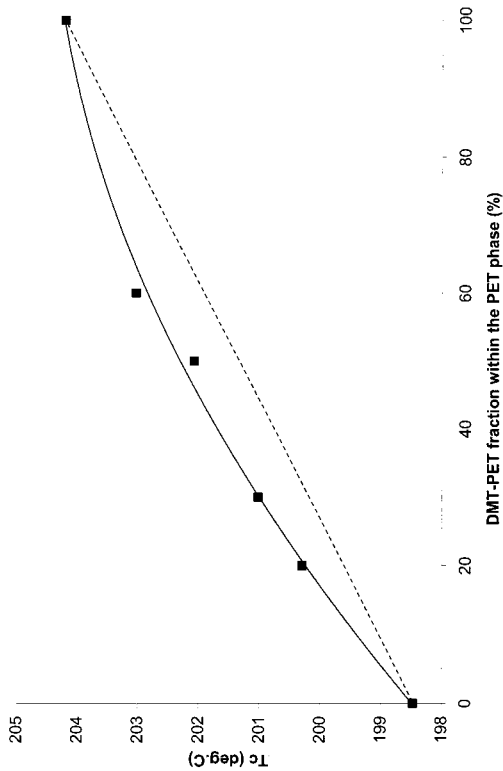


FIGURE 1