



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117295792 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 26

(21) 申请号 202280032788.7

(22) 申请日 2022.03.29

(30) 优先权数据

2021-078749 2021.05.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/015371 2022.03.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/234749 JA 2022.11.10

(71) 申请人 东洋纺株式会社

地址 日本国大阪府大阪市北区梅田一丁目
13番1号

(72) 发明人 佐佐井珠世 木南万纪 山本佑

西中文章 森山畅夫

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 汤国华

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

一种聚酯树脂组合物的制造方法及回收的
聚酯树脂的再生方法

(57) 摘要

本发明提供一种即使使用以从锑化合物、钛化合物或锆化合物中选择的至少1种作为聚合催化剂的使用过的聚酯树脂进行多次回收,也难以出现着色、分子量下降的聚酯树脂组合物的制造方法。一种包含将回收的聚酯树脂(A)和含有铝化合物及磷化合物的聚酯树脂(B)进行混合的工序,且所述聚酯树脂(A)满足下述(1)~(3)的聚酯树脂组合物(C)的制造方法:(1)所述聚酯树脂(A)含有从锑、钛及锆中选择的至少1种元素,(2)所述聚酯树脂(A)中的锑元素、钛元素及锆元素的总含量为2~500质量ppm,(3)所述聚酯树脂(A)的特性粘度为0.5~0.8dl/g。

1. 一种聚酯树脂组合物C的制造方法,其包含将回收的聚酯树脂A和含有铝化合物及磷化合物的聚酯树脂B进行混合的工序,所述聚酯树脂A满足下述的(1)~(3),

- (1) 所述聚酯树脂A含有从锑、钛以及锆中选择的至少1种元素,
- (2) 所述聚酯树脂A中的锑元素、钛元素以及锆元素的总含量为2~500质量ppm,
- (3) 所述聚酯树脂A的特性粘度为0.5~0.8dl/g。

2. 根据权利要求1所述的聚酯树脂组合物C的制造方法,其特征在于,所述聚酯树脂B满足下述的(4)和(5),

- (4) 所述聚酯树脂B中的铝元素的含量为5~50质量ppm,
- (5) 所述聚酯树脂B中的磷元素的含量为5~1000质量ppm。

3. 根据权利要求1或2所述的聚酯树脂组合物C的制造方法,所述聚酯树脂组合物C的特性粘度保持率为89%以上。

4. 根据权利要求1~3任一项所述的聚酯树脂组合物C的制造方法,所述聚酯树脂A的特性粘度保持率为92%以下。

5. 根据权利要求1~4任一项所述的聚酯树脂组合物C的制造方法,所述聚酯树脂B的特性粘度保持率为93%以上。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的聚酯树脂组合物C的制造方法,相对于所述聚酯树脂A以及所述聚酯树脂B的合计100质量份,所述聚酯树脂A为5~95质量份。

7. 根据权利要求1~6任一项所述的聚酯树脂组合物C的制造方法,所述磷化合物在同一分子内具有磷元素和酚结构。

8. 一种中空成形体D的制造方法,其含有将使用权利要求1~7任一项所述的制造方法制造的聚酯树脂组合物C进行熔融成形的工序。

9. 一种聚酯树脂A的再生方法,其将回收的聚酯树脂A与含有铝化合物及磷化合物的聚酯树脂B进行混合;所述聚酯树脂A满足下述的(1)~(3),

- (1) 所述聚酯树脂A含有从锑、钛以及锆中选择的至少1种的元素,
- (2) 所述聚酯树脂A中的锑元素、钛元素以及锆元素的总含量为2~500质量ppm,
- (3) 所述聚酯树脂A的特性粘度为0.5~0.8dl/g。

10. 根据权利要求9所述的聚酯树脂A的再生方法,其特征在于,所述聚酯树脂B满足下述的(4)和(5),

- (4) 所述聚酯树脂B中的铝元素的含有量为5~50质量ppm,
- (5) 所述聚酯树脂B中的磷元素的含有量为5~1000质量ppm。

11. 根据权利要求9或10所述的聚酯树脂A的再生方法,相对于所述聚酯树脂A及所述聚酯树脂B的合计100质量份,所述聚酯树脂A为5~95质量份。

12. 根据权利要求9~11任一项所述的聚酯树脂A的再生方法,所述磷化合物在同一分子内具有磷元素和酚结构。

13. 一种聚酯树脂组合物C,其为回收的聚酯树脂A与含有铝化合物及磷化合物的聚酯树脂B的混合物,所述聚酯树脂A满足下述的(1)~(3),

- (1) 所述聚酯树脂A含有从锑、钛以及锆中选择的至少1种的元素,
- (2) 所述聚酯树脂A中的锑元素、钛元素以及锆元素的总含量为2~500质量ppm,
- (3) 所述聚酯树脂A的特性粘度为0.5~0.8dl/g。

14. 根据权利要求13所述的聚酯树脂组合物C,所述磷化合物在同一分子内具有磷元素和酚结构。

15. 根据权利要求13或14所述的聚酯树脂组合物C,所述聚酯树脂组合物C的特性粘度保持率为89%以上。

16. 一种中空成形体D,其由权利要求13~15任一项所述的聚酯树脂组合物C形成。

一种聚酯树脂组合物的制造方法及回收的聚酯树脂的再生方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚酯树脂组合物的制造方法及回收的聚酯树脂的再生方法。

背景技术

[0002] 以聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (polyethylene naphthalate, PEN) 等为代表的聚酯树脂,其透明性、机械特性及化学特性优异,根据聚酯树脂各自的特性,广泛用于例如服装用或产业资源用的纤维、包装用或工业用等各种膜或片材、瓶或工程塑料等中空成形体等各种领域。

[0003] 近年,使用例如聚酯树脂制造的中空成形体,对于我们人类的生活来说已变得必不可少。一方面,伴随着中空成形体的使用量的增加,引起了资源枯竭、海洋垃圾增加、全球变暖等各种各样的问题。作为解决该问题的其中一种方法,回收使用过的聚酯瓶等中空成形体,对聚酯瓶、纤维、无纺布等成形体进行再成形、再使用的所谓的回收/再生循环系统受到关注。

[0004] 然而,对于通常广泛使用的以铋化合物、钛化合物或锆化合物作为聚合催化剂的聚酯树脂而言,由于在将使用过的聚酯树脂进行回收并再生时,会产生聚酯树脂的劣化引起的聚酯树脂的着色、分子量的下降,因此需要对其进行改良。

[0005] 作为解决所述问题的方法,在以铋化合物、钛化合物或锆化合物作为聚合催化剂的聚酯树脂的制造中,已知有添加受阻酚系化合物的方法(例如参照专利文献1和2)。

[0006] 在专利文献1和2的记载的方法中,热氧化稳定性虽有提升,但从回收循环时抑制物性劣化的观点出发,进一步需要对其进行改良。

[0007] 在此基础上,本申请人发现一种热稳定性优异的催化剂。具体地,发现一种专利文献3和4记载的由铝化合物和含有受阻酚结构的磷化合物构成的催化剂。然而,以使用过的聚酯树脂,特别是从铋化合物、钛化合物或锆化合物中选择的至少1种作为聚合催化剂的使用过的聚酯树脂进行循环使用的研究却并未进行。

现有技术文献

专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2013/154042号

专利文献2:国际公开第2013/154043号

专利文献3:国际公开第2007/032325号

专利文献4:日本特开2006-169432号公报

发明内容

发明要解决的问题

[0009] 本发明为解决所涉及的现有技术问题而成,其目的在于,提供一种聚酯树脂组合物的制造方法以及回收聚酯树脂的再生方法,所述聚酯树脂即使使用以从铋化合物、钛化

合物或锆化合物中选择的至少1种作为聚合催化剂的使用过的聚酯树脂进行数次循环,也难以产生着色、分子量下降(以下称为“再循环性优异”)。

解决问题的技术手段

[0010] 本发明人为解决上述问题而进行深入研究后结果发现,通过向含有从锑、钛以及锆中选择的至少1种的元素的回收聚酯树脂,加入含有铝化合物以及磷化合物的聚酯树脂,可以制造再循环性优异的聚酯树脂组合物。

[0011] 即,本发明有以下构成。

[1]一种聚酯树脂组合物(C)的制造方法,其包含将回收的聚酯树脂(A)和含有铝化合物及磷化合物的聚酯树脂(B)进行混合的工序,所述聚酯树脂(A)满足下述的(1)~(3),

- (1)所述聚酯树脂(A)含有从锑、钛以及锆中选择的至少1种元素,
- (2)所述聚酯树脂(A)中的锑元素、钛元素以及锆元素的总含量为2~500质量ppm,
- (3)所述聚酯树脂(A)的特性粘度为0.5~0.8dl/g。

[2]根据[1]记载的聚酯树脂组合物(C)的制造方法,其特征在于,所述聚酯树脂(B)满足下述的(4)和(5),

- (4)所述聚酯树脂(B)中的铝元素的含有量为5~50质量ppm,
- (5)所述聚酯树脂(B)中的磷元素的含有量为5~1000质量ppm。

[3]根据[1]或[2]记载的聚酯树脂组合物(C)的制造方法,所述聚酯树脂组合物(C)的特性粘度保持率为89%以上。

[4]根据[1]~[3]任一项记载的聚酯树脂组合物(C)的制造方法,所述聚酯树脂(A)的特性粘度保持率为92%以下。

[5]根据[1]~[4]任一项记载的聚酯树脂组合物(C)的制造方法,所述聚酯树脂(B)的特性粘度保持率为93%以上。

[6]根据[1]~[5]任一项记载的聚酯树脂组合物(C)的制造方法,相对于所述聚酯树脂(A)以及所述聚酯树脂(B)的合计100质量份,所述聚酯树脂(A)为5~95质量份。

[7]根据[1]~[6]任一项记载的聚酯树脂组合物(C)的制造方法,所述磷化合物在同一分子内具有磷元素和酚结构。

[8]一种中空成形体(D)的制造方法,其含有将使用上述[1]~[7]任一项记载的制造方法制造的聚酯树脂组合物(C)进行熔融成形的工序。

[9]一种聚酯树脂(A)的再生方法,其将回收的聚酯树脂(A)与含有铝化合物及磷化合物的聚酯树脂(B)进行混合,所述聚酯树脂(A)满足下述的(1)~(3),

- (1)所述聚酯树脂(A)含有从锑、钛以及锆中选择的至少1种的元素,
- (2)所述聚酯树脂(A)中的锑元素、钛元素以及锆元素的总含量为2~500质量ppm,
- (3)所述聚酯树脂(A)的特性粘度为0.5~0.8dl/g。

[10]根据[9]记载的聚酯树脂(A)的再生方法,其特征在于,所述聚酯树脂(B)满足下述的(4)和(5),

- (4)所述聚酯树脂(B)中的铝元素的含有量为5~50质量ppm,
- (5)所述聚酯树脂(B)中的磷元素的含有量为5~1000质量ppm。

[11]根据[9]或[10]记载的聚酯树脂(A)的再生方法,相对于所述聚酯树脂(A)以

及所述聚酯树脂(B)的合计100质量份,所述聚酯树脂(A)为5~95质量份。

[12]根据[9]~[11]任一项记载的聚酯树脂(A)的再生方法,所述磷化合物在同一分子内具有磷元素和酚结构。

[13]一种聚酯树脂组合物(C),其为回收的聚酯树脂(A)与含有铝化合物及磷化合物的聚酯树脂(B)的混合物,所述聚酯树脂(A)满足下述的(1)~(3),

(1)所述聚酯树脂(A)含有从锑、钛以及锆中选择的至少1种的元素,

(2)所述聚酯树脂(A)中的锑元素、钛元素以及锆元素的总含量为2~500质量ppm,

(3)所述聚酯树脂(A)的特性粘度为0.5~0.8dl/g。

[14]根据[13]记载的聚酯树脂组合物(C),所述磷化合物在同一分子内具有磷元素和酚结构。

[15]根据[13]或[14]记载的聚酯树脂组合物(C),所述聚酯树脂组合物(C)的特性粘度保持率为89%以上。

[16]一种中空成形体(D),其由上述[13]~[15]任一项记载的聚酯树脂组合物(C)形成。

发明的效果

[0012] 通过将含有铝化合物及磷化合物的聚酯树脂(B)与含有从锑、钛以及锆中选择的至少1种的元素的回收聚酯树脂(A)进行混合从而制造聚酯树脂组合物(C),可以抑制聚酯树脂组合物(C)的着色、分子量低下,能够得到再循环性优异的聚酯树脂组合物。换言之,含有从锑、钛以及锆中选择的至少1种的元素的使用过的回收聚酯树脂(A),可以再生成为再循环性优异的聚酯树脂组合物(C)。

具体实施方式

[0013] 在本发明中,通过混合回收的聚酯树脂(A)与含有铝化合物及磷化合物的聚酯树脂(B)制造聚酯树脂组合物(以下有时称为聚酯树脂组合物(C))。通过混合回收的聚酯树脂(A)与含有铝化合物及磷化合物的聚酯树脂(B),可以再生聚酯树脂(A)。需要说明的是,在本说明书中,将回收的聚酯树脂和非回收的聚酯树脂的混合物称为聚酯树脂组合物。

[0014] [聚酯树脂(A)]

聚酯树脂(A)优选含有对苯二甲酸乙二醇酯结构单元50摩尔%以上,更优选含有70摩尔%以上,进一步优选含有80摩尔%以上,特别优选含有90摩尔%以上。作为对苯二甲酸以外的多元羧酸成分、乙二醇以外的多元醇成分,可以使用后述的聚酯树脂(B)中记载的成分。

[0015] 聚酯树脂(A)含有从锑、钛以及锆中选择的至少1种的元素,即,按照催化剂用量,使用从锑化合物、钛化合物以及锆化合物中选择的至少1种的聚合催化剂制造聚酯树脂(A)。

[0016] 聚酯树脂(A)中的锑元素、钛元素以及锆元素的总含量为2~500质量ppm,优选为5~400质量ppm,更优选为10~300质量ppm,进一步优选为50~250质量ppm。当超过500质量ppm时,存在后述的聚酯树脂组合物(C)的特性粘度保持率变得不充分的担忧。需要说明的是,在本说明书中,质量ppm表示 10^{-4} 质量%。

[0017] 聚酯树脂(A)为回收的使用过的聚酯树脂,聚酯树脂(A)的形状虽没有特别限定,

但优选为容易与聚酯树脂(B)进行混合的形状,例如,可举出碎屑、薄片、粉末等。

[0018] 聚酯树脂(A)的特性粘度为0.5~0.8dl/g以上,优选为0.7~0.8dl/g。聚酯树脂(A)的特性粘度在低于上述值时,存在使用聚酯树脂(A)制造的聚酯树脂组合物(C)的机械强度、耐冲击性变得不充分的担忧,另一方面,当聚酯树脂(A)的特性粘度超过所述范围时,存在成形加工变得困难的担忧。

[0019] 聚酯树脂(A)的特性粘度保持率优选为92%以下,更优选为91%以下,进一步优选为90%以下,特别优选为89%以下。当聚酯树脂(A)的特性粘度保持率超过92%时,存在通过添加聚酯树脂(B)带来的再循环性的提升效果变得不充分的担忧。关于特性粘度保持率的测定方法,如后述所示。

[0020] 聚酯树脂(A)优选仅为从铋元素、钛元素以及锆元素中选择的至少1种的聚合催化剂而制造的聚酯树脂,也可以含有使用由铝化合物和磷化合物构成的聚合催化剂而制造的聚酯树脂,但优选为少量。使用聚酯树脂(A)中的从铋化合物、钛化合物以及锆化合物中选择的至少1种的聚合催化剂制造的聚酯树脂优选超过50质量%,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上。

[0021] [聚酯树脂(B)]

聚酯树脂(B)含有铝化合物以及磷化合物,即,聚酯树脂(B)按照催化剂用量使用由铝化合物和磷化合物构成的聚合催化剂进行制造。聚酯树脂(B)为可以通过与回收的聚酯树脂(A)混合,从而再生该聚酯树脂(A)的再生用聚酯树脂。

[0022] 聚酯树脂(B)为通过从多元羧酸及其酯形成性衍生物中选择的至少1种和多元醇及其酯形成性衍生物中的至少1种形成的聚合物。

[0023] <多元羧酸成分>

构成聚酯树脂(B)的主要的多元羧酸成分优选为二羧酸。“主要的多元羧酸成分为二羧酸”是指相对于总多元羧酸成分,含有多于50摩尔%的二羧酸,优选含有二羧酸70摩尔%以上,更优选为含有二羧酸80摩尔%以上,进一步优选含有二羧酸90摩尔%以上。需要说明的是,使用2种以上二羧酸的情况下,它们的合计优选为上述范围内。

[0024] 作为二羧酸,可举出:草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二甲酸、十二烷二甲酸、十四烷二甲酸、十六烷二甲酸、1,3-环丁烷二甲酸、1,3-环戊烷二甲酸、1,2-环己烷二甲酸、1,3-环己烷二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、2,5-降冰片烷二甲酸、二聚酸等例示的饱和脂肪族二元羧酸或它们的酯形成性衍生物;富马酸、马来酸、衣康酸等例示的不饱和脂肪族二元羧酸或它们的酯形成性衍生物;邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、5-(碱金属)磺酸基间苯二甲酸、联苯二甲酸、1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、4,4'-二苯砜二甲酸、4,4'-二苯醚二甲酸、1,2-双(苯氧基)乙烷-p,p'-二羧酸、帕莫酸(pamoic acid)、蒽二甲酸等例示的芳香族二羧酸或它们的酯形成性衍生物。

[0025] 更优选主要的多元羧酸成分为对苯二甲酸或其酯形成性衍生物,或者萘二甲酸或其酯形成性衍生物。作为萘二甲酸或其酯形成性衍生物,可举出1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸或它们的酯形成性衍生物。

[0026] “主要的多元羧酸成分为对苯二甲酸或其酯形成性衍生物,或者萘二甲酸或其酯形成性衍生物”是指,相对于总多元羧酸成分,合计含有多于50摩尔%的对苯二甲酸或其酯

形成性衍生物和萘二甲酸或其酯形成性衍生物,优选含有70摩尔%以上,更优选含有80摩尔%以上,进一步优选含有90摩尔%以上。

[0027] 特别优选为对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸或它们的酯形成性衍生物。根据需要,也可以将其他的二羧酸作为构成成分。

[0028] 作为这些二羧酸以外的多元羧酸,也可以少量并用3元以上的多元羧酸、羧基羧酸,优选为3~4元的多元羧酸。作为多元羧酸,例如,可举出:乙烷三甲酸、丙烷三甲酸、丁烷四甲酸、均苯四甲酸、偏苯三甲酸、均苯三甲酸、3,4,3',4'-联苯四甲酸以及它们的酯形成性衍生物等。相对于总多元羧酸成分,3元以上的多元羧酸优选为20摩尔%以下,更优选为10摩尔%以下,进一步优选为5摩尔%以下。需要说明的是,使用2种以上的3元以上的多元羧酸的情况下,它们的合计优选为上述范围内。

[0029] 作为羧基羧酸,可举出:乳酸、柠檬酸、苹果酸、酒石酸、羟基乙酸、3-羟基丁酸、对羟基苯甲酸、对-(2-羟基乙氧基)苯甲酸、4-羟基环己烷甲酸或它们的酯形成性衍生物等。相对于总多元羧酸成分,羟基羧酸优选为20摩尔%以下,更优选为10摩尔%以下,进一步优选为5摩尔%以下。需要说明的是,使用2种以上的羟基羧酸的情况下,它们的合计优选为上述范围内。

[0030] 作为多元羧酸或者羟基羧酸的酯形成性衍生物,可举出它们的烷基酯、酰氯、酸酐等。

[0031] <多元醇成分>

构成聚酯树脂(B)的主要的多元醇成分优选为二醇。“主要的多元醇成分为二醇”是指,相对于总多元醇成分,含有多于50摩尔%的二醇,优选含有70摩尔%以上,更优选含有80摩尔%以上,进一步优选含有90摩尔%以上。需要说明的是,使用2种以上的二醇的情况下,它们的合计优选为上述范围内。

[0032] 作为二醇,可举出:乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,2-环己烷二甲醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二乙醇、1,10-癸二醇、1,12-十二烷二醇等例示的亚烷基二醇;聚乙二醇、聚三亚甲基醚二醇、聚四亚甲基二醇等列举的脂肪族二醇;氢醌、4,4'-二羟基双酚、1,4-二(β -羟基乙氧基)苯、1,4-二(β -羟基乙氧基苯基)砒、二(p-羟基苯基)醚、二(p-羟基苯基)砒、二(p-羟基苯基)甲烷、1,2-二(p-羟基苯基)乙烷、双酚A、双酚C、2,5-萘二醇、这些二醇上加成了环氧乙烷的二醇等例示的芳香族二醇。

[0033] 这些二醇中,优选为亚烷基二醇,更优选为乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇或1,4-环己烷二甲醇。此外,所述亚烷基二醇可以在分子链中含有取代基、脂环结构,也可以同时使用2种以上。

[0034] 作为这些二醇以外的多元醇,可以少量并用3元以上的多元醇,优选为3~4元的多元醇。作为3元以上的多元醇,可举出:三羟甲基甲烷、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇、甘油、己三醇等。

[0035] 相对于总多元醇成分,3元以上的多元醇优选为20摩尔%以下,更优选为10摩尔%以下,进一步优选为5摩尔%以下。需要说明的是,使用2种以上的3元以上的多元醇的情况下,它们的合计优选为上述范围内。

[0036] 此外,也允许并用环状酯。作为环状酯,可举出: ϵ -己内酯、 β -丙内酯、 β -甲基- β -丙内酯、 δ -戊内酯、乙交酯、丙交酯等。此外,作为多元醇的酯形成性衍生物,可举出多元醇的与乙酸等低级脂肪族羧酸的酯。

[0037] 相对于总多元羧酸成分以及总多元醇成分的合计,环状酯优选为20摩尔%以下,更优选为10摩尔%以下,进一步优选为5摩尔%以下。需要说明的是,使用2种以上的环状酯的情况下,它们的合计优选为上述范围内。

[0038] 作为聚酯树脂(B),优选为从对苯二甲酸乙二醇酯、对苯二甲酸丁二醇酯、对苯二甲酸丙二醇酯、对苯二甲酸1,4-环己烷二亚甲基酯、萘二甲酸乙二醇酯、萘二甲酸丁二醇酯、或者萘二甲酸丙二醇酯选择的仅1种的单体构成的聚合物,或由2种以上的上述单体构成的共聚物,聚酯树脂(B)更优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯或由对苯二甲酸乙二醇酯和对苯二甲酸乙二醇酯以外的上述单体的至少1种构成的共聚物,特别优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯。由对苯二甲酸乙二醇酯和对苯二甲酸乙二醇酯以外的上述单体的至少1种构成的共聚物中,来自于对苯二甲酸乙二醇酯单体的成分优选含有70摩尔%以上,更优选含有80摩尔%以上,进一步含有90摩尔%以上。

[0039] <聚合催化剂>

如上所述,使用由铝化合物和磷化合物构成的聚合催化剂从而制造聚酯树脂(B)。

[0040] (铝化合物)

构成聚酯树脂(B)的聚合催化剂的铝化合物只要能够溶解于溶剂,就没有特别限定,可以不受限地使用公知的铝化合物。作为铝化合物,例如,可举出:甲酸铝、乙酸铝、碱式乙酸铝、丙烯酸铝、草酸铝、丙烯酸铝、月桂酸铝、硬脂酸铝、苯甲酸铝、三氯乙酸铝、乳酸铝、柠檬酸铝、酒石酸铝、水杨酸铝等羧酸盐;氯化铝、氢氧化铝、碱式氯化铝、硝酸铝、硫酸铝、碳酸铝、磷酸铝、膦酸铝等无机酸盐;甲醇铝、乙醇铝、正丙醇铝、异丙醇铝、正丁醇铝、叔丁醇铝等烷醇铝;乙酰丙酮铝、乙基乙酰乙酸铝、(乙基乙酰乙酸基)二异丙醇铝等螯合物;三甲基铝、三乙基铝等有机铝化合物以及它们的部分水解物、由铝的醇盐、铝螯合物和羟基羧酸构成的反应生成物、氧化铝、超细氧化铝、硅酸铝、铝与钛、硅、锆、碱金属、碱土金属等复合氧化物等。这些当中,优选从羧酸盐、无机酸盐以及螯合物中选择的至少1种,其中更优选从乙酸铝、碱式乙酸铝、氯化铝、氢氧化铝、碱式氯化铝及乙酰丙酮铝中选择的至少1种,进一步优选从乙酸铝、碱式乙酸铝、氯化铝、氢氧化铝、碱式氯化铝及乙酰丙酮铝中选择的至少1种,特别优选从乙酸铝和碱式乙酸铝中选择的至少1种,最优选碱式乙酸铝。

[0041] 上述铝化合物优选为可溶于水、二醇等溶剂的铝化合物。可以在聚酯树脂(B)的制造中使用的溶剂是指水以及亚烷基二醇类。基于亚烷基二醇类而言,可举出:乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、三亚甲基二醇、二(三亚甲基二醇)、四亚甲基二醇、二(四亚甲基二醇)、新戊二醇等。优选为从水、乙二醇、三亚甲基二醇以及四亚甲基二醇中选择的至少1种,更优选为水或乙二醇。

[0042] 聚酯树脂(B)中的铝元素的含有率优选为5~50质量ppm,更优选为7~40质量ppm,进一步优选为10~30质量ppm,特别优选为15~25质量ppm。铝元素低于5质量ppm时,存在聚合活性未被充分发挥的担忧。另一方面,当铝元素超过50质量ppm时,存在铝系异物量增多的担忧。

[0043] (磷化合物)

作为构成聚酯树脂(B)的聚合催化剂的磷化合物,没有特别限定,但由于使用磷酸类化合物、次磷酸类化合物时,催化活性的提升效果较大,因此优选;在它们当中,由于使用磷酸类化合物时,催化活性的提升效果特别大,因此更优选。

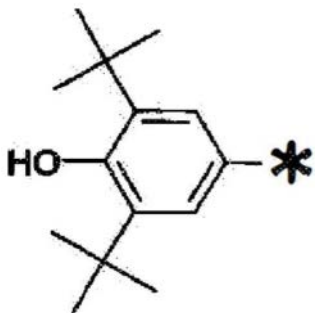
[0044] 上述磷化合物中,优选在同一分子内具有磷元素和酚结构的磷化合物。只要为在同一分子内具有磷元素和酚结构的磷化合物,就没有特别限定,但由于使用从在同一分子内具有磷元素和酚结构的磷酸类化合物、在同一分子内具有磷元素和酚结构的次磷酸类化合物构成的群中选出的1种或2种以上的化合物时,催化活性的提升效果较大,因此优选;由于使用1种或2种以上的在同一分子内具有磷元素和酚结构的磷酸类化合物时,催化活性的提升效果非常大,因此更优选。

[0045] 此外,作为在同一分子内具有磷元素和酚结构的磷化合物,可举出 $P(=O)R^1(OR^2)(OR^3)$ 、 $P(=O)R^1R^4(OR^2)$ 所表示的化合物等。 R^1 表示含有酚部分的碳原子数1~50的烃基、含有羟基或卤基或烷氧基或氨基等取代基和酚结构的碳原子数1~50的烃基。 R^4 表示为氢、碳原子数1~50的烃基、含有羟基或卤基或烷氧基或氨基等取代基的碳原子数1~50的烃基。 R^2 、 R^3 分别独立地表示为氢、碳原子数1~50的烃基、含有羟基或烷氧基等取代基的碳原子数1~50的烃基。然而,烃基也可以含有支化结构、环己基等脂环结构、苯基、萘基等芳香环结构, R^2 的 R^4 的末端之间也可以成键。

[0046] 作为在同一分子内具有磷元素和酚结构的磷化合物,例如,可举出:对羟基苯基磷酸、对羟基苯基磷酸二甲酯、对羟基苯基磷酸二乙酯、对羟基苯基磷酸二苯酯、双(对羟基苯基)次磷酸、双(对羟基苯基)次磷酸甲酯、双(对羟基苯基)次磷酸苯酯、对羟基苯基次磷酸、对羟基苯基次磷酸甲酯、对羟基苯基次磷酸苯酯等。

[0047] 作为在同一分子内具有磷元素和酚结构的磷化合物,除了上述例示之外,还可举出在同一分子内具有磷元素和受阻酚结构(具有叔碳的烷基(优选为在苄基位具有叔丁基、2,3-二甲基-2-丁基等叔碳的烷基、新戊基等)在羟基的1个或2个邻位上成键的酚结构等)的磷化合物,优选在同一分子内具有磷元素和下述(化学式A)的结构磷化合物,其中,更优选为如下述(化学式B)所示的3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二烷基酯。需要说明的是,作为用于制造聚酯树脂(B)的磷化合物,优选为下述(化学式B)所示的3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二烷基酯,但除此之外也可以含有3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二烷基酯的改性体。针对改性体的详细内容如下所述。

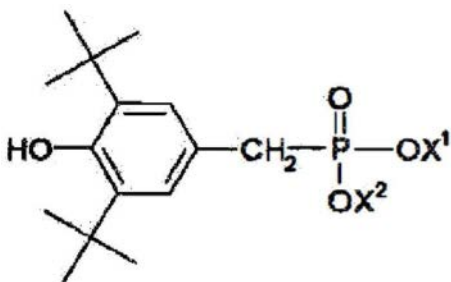
[0048] [化学结构1]



化学式 A

[0049] ((化学式A)中,*表示为原子键。)

[0050] [化学结构2]



化学式 B

[0051] ((化学式B)中, X^1 、 X^2 分别表示为氢、碳原子数1~4的烷基。)

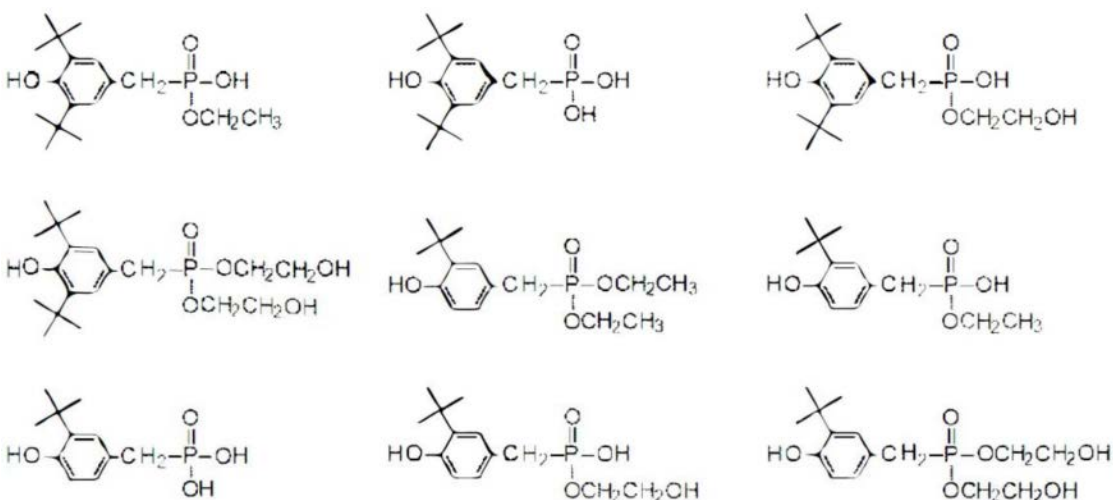
[0052] 本说明书中,将溶解于六氟异丙醇系溶剂的溶液通过P-NMR测定方法,能够检出受阻酚结构的至少1种的聚酯树脂称为“具有受阻酚结构”。即,聚酯树脂(B)优选为以在同一分子内具有磷元素和受阻酚结构的磷化合物作为聚合催化剂而制造的聚酯树脂。针对聚酯树脂(B)中的受阻酚结构的检出方法(P-NMR测定方法)如后所述。

[0053] 在上述(化学式B)中, X^1 、 X^2 均优选为碳原子数1~4的烷基,更优选为碳原子数1~2的烷基。特别地,作为碳原子数2的乙酯体,市售的Irganox1222(BASF公司制造)因能够容易地入手,故优选。

[0054] 磷化合物优选为在溶剂中热处理并使用。需要说明的是,针对热处理的详细内容如后所述。作为磷化合物,使用上述(化学式B)所示的作为磷化合物的3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二烷基酯时,在上述热处理中,(化学式B)所示的作为磷化合物的3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二烷基酯的部分结构发生变化。例如,发生叔丁基的脱离、乙酯基的水解和羟乙基酯交换结构(与乙二醇的酯交换结构)等变化。因此,在本发明中,作为磷化合物,也包含除(化学式B)所示的3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二烷基酯以外的结构发生变化的磷化合物。需要说明的是,叔丁基的脱离在聚合工序的高温下显著发生。

[0055] 以下,作为磷化合物,使用3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯的情况下,3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二乙酯的一部分发生结构变化的9种磷化合物如下所示。在二醇溶液中结构变化的各种磷化合物的分量可根据P-NMR测定方法进行定量。

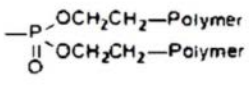

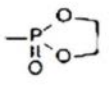
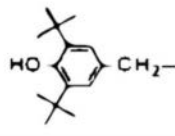
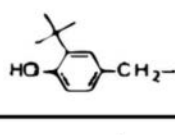
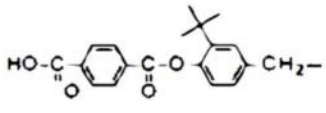
[0056] [化学结构3]



[0057] 因此,作为本发明中的磷化合物,除3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二烷基酯以外,也可以含有上述9个化学式所示的3,5-二叔丁基-4-羟基苄基膦酸二烷基酯的改性体。

[0058] 作为磷化合物,使用上述Irganox1222的情况下,聚酯树脂中也可以包含如下述表1所示的9种磷化合物残基。通过P-NMR测定方法检测出表1所示的9种受阻酚结构中的至少1种时,聚酯树脂(B)可以称为可以在同一分子内具有磷元素和受阻酚结构的磷化合物作为聚合催化剂而制造的聚酯树脂。通过使用具有受阻酚结构的磷化合物,能够一边降低催化剂成本,一边发挥充分的聚合活性。

[0059] [表1]

磷结构 酚部结构			
	(化学式1)	(化学式4)	(化学式7)
	(化学式2)	(化学式5)	(化学式8)
	(化学式3)	(化学式6)	(化学式9)

[0060] 在本发明中,优选含有上述化学式1、4以及7中的至少1种。

[0061] 聚酯树脂(B)中的磷元素的含有率优选为5~1000质量ppm,更优选为10~500质量ppm,进一步优选为15~200质量ppm,特别优选为20~100质量ppm,最优选为30~50质量ppm。磷元素低于5质量ppm时,存在聚合活性下降、铝系异物量增多的担忧。另一方面,当磷元素超过1000质量ppm时,反而存在聚合活性下降的担忧,磷化合物的添加量变多,存在催化剂成本增大的担忧。

[0062] 聚酯树脂(B)中,磷元素对铝元素的摩尔比(为区别后述的“磷元素对铝元素的添加摩尔比”,以下称为“磷元素对铝元素的残留摩尔比”)优选为1.00~5.00,更优选为1.10~4.00,进一步优选为1.20~3.50,特别优选为1.25~3.00。如上所述,聚酯树脂(B)中的铝元素以及磷元素分别来自于作为聚酯树脂(B)的聚合催化剂而使用的铝化合物以及磷化合物。通过按照特定的比例将这些铝化合物和磷化合物进行并用,在聚合体系中功能性地形成具有催化活性的络合物,可以发挥充分的聚合活性。此外,使用由铝化合物和磷化合物构成的聚合催化剂制造的树脂与使用铈催化剂等催化剂制造而成的聚酯树脂相比,催化剂成本升高(制造成本升高),通过按照特定的比例并用铝化合物和磷化合物,能够一边降低催化剂的成本,一边发挥充分的聚合活性。磷元素对铝元素的残留摩尔比低于1.00时,存在热稳定性以及热氧化稳定性下降、铝系异物量增多的担忧。另一方面,磷元素对铝元素的残留摩尔比超过5.00时,因磷化合物的添加量变得过多,故存在催化剂成本增大的担忧。

[0063] 作为用于制造聚酯树脂(B)的聚合催化剂,除上述的铝化合物以及磷化合物之外,也可以在聚酯树脂(B)的特性、加工性、色调等制品上不产生问题的范围内,并用铈化合物、锆化合物、钛化合物等其他的聚合催化剂。聚酯树脂(B)中的铈元素的含有率优选为30质量ppm以下,聚酯树脂(B)中的锆元素的含有率优选为10质量ppm以下,聚酯树脂(B)中的钛元

素的含有率优选为3质量ppm以下。然而,上述的其他缩聚催化剂优选尽量不使用。

[0064] 聚酯树脂(B)中相当于铝系异物的铝元素的含有率优选为3000质量ppm以下,更优选为2800质量ppm以下,进一步优选为2000质量ppm以下,更进一步优选为1500质量ppm以下。铝系异物是指起因于作为聚合催化剂使用的铝化合物,不溶于聚酯树脂(B)的异物。由于铝系异物的含有率超过上述值时,聚酯树脂(B)中含有不溶性的微小异物,因此存在成形体的品相恶化的担忧。此外,也与在缩聚工序、成形工序中的聚酯过滤时的过滤器堵塞变多的问题有关。相当于铝系异物的铝元素的含有率的优选下限优选为0质量ppm,从技术上的困难性出发,优选为300质量ppm左右。

需要说明的是,在本说明书中,根据在实施例中使用后述测定方法测定的铝元素量也可知,该指标是基于铝元素量相对地评价铝系异物量,而并非表示聚酯树脂中含有的铝系异物量的绝对值。

[0065] 聚酯树脂(B)的特性粘度优选为0.56~0.90dl/g,更优选为0.60~0.80dl/g,进一步优选为0.65~0.75dl/g。聚酯树脂(B)的特性粘度低于0.56dl/g时,在将聚酯树脂(B)进行空气输送时,存在聚酯树脂颗粒彼此的摩擦、聚酯树脂颗粒与空气输送配管的摩擦导致产生大量细粉的担忧。需要说明的是,由于在仅依靠熔融聚合制造特性粘度超过0.62dl/g的聚酯树脂(B)时,存在经济性下降的担忧,因此在需要超过0.62dl/g的聚酯树脂(B)时,优选使用固相聚合将依靠熔融聚合制得的聚酯树脂(B)进行聚合。

[0066] 聚酯树脂(B)的特性粘度保持率优选为93%以上,更优选为94%以上,进一步优选为95%以上。聚酯树脂(B)的特性粘度保持率低于93%时,聚酯树脂组合物(C)的特性粘度保持率变低,存在再循环性变得不充分的担忧。聚酯树脂(B)的特性粘度保持率的上限优选为100%,但从技术上的困难性出发,优选为99%左右。

[0067] 需要说明的是,聚酯树脂(B)的制造方法如下所述。

[0068] [聚酯树脂组合物(C)]

优选按照质量比5:95~95:5的范围,将聚酯树脂(A)与聚酯树脂(B)进行混合制造聚酯树脂组合物(C)。即,在聚酯树脂组合物(C)中,相对于聚酯树脂(A)以及聚酯树脂(B)的合计100质量份,聚酯树脂(A)优选为5~95质量份。通过使其在上述范围内,可以抑制聚酯树脂组合物(C)的着色、分子量下降。需要说明的是,本说明书中的抑制着色是指,即使增加回收循环次数(重复再炼)也可抑制后述的L值下降、后述的b值上升。聚酯树脂(A)的混合比例超过95质量份时,聚酯树脂组合物(C)的特性粘度保持率变低,存在再循环性变得不充分的担忧。另一方面,聚酯树脂(A)的混合比例低于5质量份时,着色的抑制效果饱和,而且存在经济性下降的担忧。需要说明的是,由于聚酯树脂(B)通过使用由铝化合物和磷化合物构成的聚合催化剂制造,因此即使将磷元素对铝元素的残留摩尔比设定为上述的既定范围内,与使用铈催化剂等催化剂制造而成的聚酯树脂相比,催化剂成本变高(制造成本变高),但通过并用聚酯树脂(A)和聚酯树脂(B)能够一边抑制制造成本,一边提高再循环性。提高聚酯树脂(A)的混合比例,可以减少聚酯树脂组合物(C)的制造成本,但增加回收循环次数时,色调变得容易恶化。另一方面,提高聚酯树脂(B)的混合比例,即使增加聚酯树脂组合物(C)的回收循环次数也可以抑制色调的恶化,但存在制造成本升高的担忧。聚酯树脂(A)和聚酯树脂(B)的质量比更优选为20:80~80:20,进一步优选为25:75~75:25。

[0069] 可以将聚酯树脂(A)和聚酯树脂(B)进行干混,制造聚酯树脂组合物(C)。此外,也

可以使用熔融挤出法将聚酯树脂(A)和聚酯树脂(B)进行混炼,制造聚酯树脂组合物(C)。此时,在将聚酯树脂(A)和聚酯树脂(B)进行干混后,可以通过使用班伯里密炼机、捏合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、四螺杆挤出机、单螺杆行星型挤出机等一般的树脂用混炼装置进行熔融/混炼,制造聚酯树脂组合物(C)。其中,优选双螺杆挤出机、四螺杆挤出机、单螺杆行星型挤出机等表面更新优异的挤出机。此外,该挤出机具有至少1个以上,优选2个以上,更优选3个以上的排气孔(vent port),排气孔的优选实施方式为将其连接至减压体系抑制聚酯树脂组合物(C)的劣化。

[0070] 聚酯树脂组合物(C)的特性粘度优选为0.56~0.90dl/g,更优选为0.60~0.80dl/g,进一步优选为0.70~0.75dl/g。聚酯树脂组合物(C)的特性粘度超过0.90dl/g时,存在经济性下降的担忧。

[0071] 聚酯树脂组合物(C)的特性粘度保持率优选为89%以上,更优选为90%以上,进一步优选为92%以上,特别优选为94%以上。聚酯树脂组合物(C)的特性粘度保持率低于89%时,存在再循环性不充分的担忧。聚酯树脂组合物(C)的特性粘度保持率的上限优选为100%,但从技术上的困难性出发,优选为99%左右。此外,聚酯树脂组合物(C)的特性粘度保持率优选比聚酯树脂(A)的特性粘度保持率高。需要说明的是,在本说明书中,有关聚酯树脂组合物(C)的记载中单独记载为“特性粘度保持率”时,是指仅再混炼1次聚酯树脂组合物(C)时的再混炼品的特性粘度保持率。此外,除非针对特性粘度保持率以外的物性有特别的记载,则聚酯树脂组合物(C)的物性是指仅再混炼1次聚酯树脂组合物(C)时的再混炼品的物性。

[0072] 1次再混炼聚酯树脂组合物(C)时的再混炼品中所含有的CT(环状三聚体)量优选为6600ppm以下。更优选为6400ppm以下,进一步优选为6000ppm以下。下限虽没有特别限定,从技术上的困难性出发,为2500ppm左右。CT量超过6600ppm时,存在成形时的模具污染增加的担忧。

[0073] 从3次再混炼聚酯树脂组合物(C)时的再混炼品的CT量减去1次再混炼聚酯树脂组合物(C)时的再混炼品的CT量的值(Δ CT)优选为900ppm以下。更优选为700ppm以下,进一步优选为600ppm以下。下限优选为0ppm,但从技术上的困难性出发为200ppm左右。 Δ CT超过900ppm时,存在成形时的模具污染增加的担忧。

[0074] 此外,聚酯树脂组合物(C)中含有使用上述Irganox1222作为磷化合物而制造的聚酯树脂(B),对聚酯树脂组合物(C)进行P-NMR测定方法时,可以检测出如表1所示的9种受阻酚结构中的至少1种。将在Irganox1222以外的同一分子内具有磷元素和受阻酚结构的磷化合物作为聚合催化剂使用的情况下也同样如此。

[0075] [中空成形体(D)]

作为中空成形体(D)的制造方法,没有特别限定,例如可举出:通过熔融成形等方法成形聚酯树脂组合物(C)从而制造中空成形体(D)的方法(混炼经由法)、通过干混聚酯树脂(A)和聚酯树脂(B)等将混合的共混物直接供给至中空成形体制造装置并成形从而制造中空成形体(D)的方法(直接成形法)等。

[0076] 需要说明的是,因聚酯树脂(B)为使用由铝化合物和磷化合物构成的聚合催化剂制造的,故与使用锑催化剂等催化剂制造而成的聚酯树脂相比催化剂的成本变高(制造成本变高),但通过并用聚酯树脂(A)和聚酯树脂(B)制造中空成形体(D),能够一边抑制制造

成本,一边提高再循环性。提高聚酯树脂(A)的混合比例,可以减少中空成形体(D)的制造成本,但增加回收循环次数时,色调变得容易恶化。另一方面,提高聚酯树脂(B)的混合比例,即使增加聚酯树脂组合物(C)的回收循环次数也可以抑制色调的恶化,但存在制造成本升高的担忧。聚酯树脂(A)和聚酯树脂(B)的混合比例根据市场要求适宜设定即可,但优选为将聚酯树脂(A)和聚酯树脂(B)以5:95~95:5的质量比混合,制造中空成形体(D)。

[0077] 中空成形体(D)的使用领域没有特别限定,可以作为矿泉水、果汁、葡萄酒、威士忌等饮料的容器、居家用以及餐具用清洗剂容器、哺乳瓶、瓶装食品容器、头发造型剂、化妆品等各种容器等使用。将含有高品质的聚酯树脂组合物(C)或高品质的聚酯树脂(B)的共混物成形从而制造中空成形体(D),即使中空成形体(D)在作为各种容器使用后回收并再生,也能维持高品质,可以再次使用聚酯树脂,进而能有助于抑制资源枯竭、减少海洋垃圾、抑制全球变暖等各种各样的问题的解决。

[0078] 中空成形体的制造方法没有特别限定,例如可以通过以下方法制得有底的预备成形体:例如依靠干混聚酯树脂(A)和聚酯树脂(B)等手段,按照真空干燥法等将混合的共混物干燥后,使用挤出成形机、注射成形机等成形机进行成形的方法;以熔融状态的原样将聚酯树脂组合物(C)的熔融体导入至成形机进行成形的方法;该预备成形体可通过拉伸吹塑成形法、直接吹塑成形法、挤出吹塑成形法等吹塑成形法,制造最终的中空成形体。当然,也可以将根据上述的挤出成型机、注射成形机等成形机制得的成形体作为最终的中空成形体。

[0079] 进一步地,中空成形体可以为设有聚乙烯醇、聚己二酰间苯二甲胺等阻气层、遮光性树脂层等多层结构。此外,可使用PVD(物理蒸镀法)、CVD(化学蒸镀法)等方法,在容器的内外涂覆铝等金属或金刚石状碳层。

[0080] 需要说明的是,为提升中空成形体的塞口部等的结晶性,也可以添加聚乙烯等其他树脂、滑石等无机成核剂。

[0081] 可以按上述方法将聚酯树脂组合物(C)成形为中空成形体(D),但也可以按例如在通过固相聚合提升聚酯树脂组合物(C)的特性粘度、降低CT量后,成形为中空成形体(D)的方法。

[0082] 将上述聚酯树脂组合物(C)、聚酯树脂(A)和聚酯树脂(B)干混后的共混物,除特性粘度保持率外还能抑制着色度,因此在中空成形体(D)以外,还可以适用于纤维、无纺布、片材、膜等其他制品等。

[0083] [聚酯树脂(B)的制造方法]

接着,针对聚酯树脂(B)的制造方法进行说明。作为聚酯树脂(B)的制造方法,除使用由铝化合物以及磷化合物构成的聚酯聚合催化剂作为催化剂以外,可以按照具备公知工序的方法进行,但优选以满足下述(4)和(5)条件的方式添加聚合催化剂,更优选除满足下述(4)和(5)外,还满足下述(6)的条件。需要说明的是,针对下述(4)~(6)的适合的数值范围如前文所述。

(4) 所述聚酯树脂(B)中的铝元素的含量为5~50质量ppm,

(5) 所述聚酯树脂(B)中的磷元素的含量为5~1000质量ppm,

(6) 所述聚酯树脂(B)中磷元素相对于铝元素的残留摩尔比为1.00以上5.00以下。

[0084] 作为聚酯树脂(B)的制造方法,优选具有合成中间体缩聚物(低阶缩合物)的聚酯

或其低聚物的第1阶段和进一步缩聚所述中间体的第2阶段。

[0085] 此外,在所述第1阶段后且在所述第2阶段前,优选向所述中间体以满足下述(7)~(9)的方式添加溶解有铝化合物的溶液S和溶解有磷化合物的溶液T。用于制造聚酯树脂(B)的多元羧酸及其酯形成性衍生物、可少量添加的羟基羧酸及它们的酯形成性衍生物、可少量添加的环状酯,在聚合中不从反应体系向体系外馏出,作为催化剂最初添加进体系的使用量的几乎100%残留在通过聚合制造出的聚酯树脂(B)中,可以从它们的添加量算出“生成的聚酯树脂”的质量。

(7) 相对于生成的聚酯树脂(B)的铝元素的添加量为5~50质量ppm(更优选为7~40质量ppm,进一步优选为10~30质量ppm,特别优选为15~25质量ppm)。

(8) 相对于生成的聚酯树脂(B)的磷元素的添加量为5~1500质量ppm(更优选为10~500质量ppm,进一步优选为20~200质量ppm,特别优选为30~100质量ppm)

(9) 所述(8)中磷元素的添加量对所述(7)中铝元素的添加量的摩尔比(以下称为“磷元素对铝元素的添加摩尔比”)为1.00以上7.00以下(更优选为1.50以上6.00以下,进一步优选为2.00以上5.00以下)。

[0086] 作为在上述第1阶段合成的低阶缩合物(低聚物)的聚酯或其低聚物的制造方法,没有特别限定。

[0087] 使用由铝化合物以及磷化合物构成的聚酯聚合催化剂作为催化剂的点以及注意聚酯聚合催化剂的添加量的点,除该两点之外,聚酯树脂(B)的制造方法可以按照具备现有公知工序的方法进行。例如,在制造聚对苯二甲酸乙二醇酯时,可通过以下方法进行制造:使对苯二甲酸和乙二醇,以及根据需要的其他共聚成分进行直接反应,馏去水并酯化后,在常压或减压环境下进行缩聚的直接酯化法;或者,使对苯二甲酸二甲酯和乙二醇,以及根据需要的其他共聚成分进行反应,馏去甲醇并进行酯交换后,在常压或减压环境下进行缩聚的酯交换法。进一步根据需要,为增大特性粘度也可以进行固相聚合。需要说明的是,从含有作为原料使用的二羧酸等多元羧酸的量(质量),可计算出生成的聚酯树脂(B)的量(质量)。

[0088] 在这些任意的方式中,酯化反应或酯交换反应可以在同1个阶段进行,也可以分成多阶段进行。

[0089] 此外,也可以使用固相聚合法对通过熔融聚合法制造的聚酯树脂进行追加聚合。固相聚合反应可以在与熔融缩聚反应相同的连续式装置中进行。

[0090] 作为由3台以上的反应器构成的连续缩聚装置(初期阶段、中期阶段、后期阶段的3阶段聚合方式)的情况下,将第1阶段设为初期阶段,将最终阶段设为后期阶段,将从第2阶段开始至最终阶段的前一个阶段设为中间阶段,中间阶段的聚合反应的反应条件优选为初期阶段的反应条件与最终阶段的反应条件之间的条件。在这些聚合反应工序的各自阶段中达到的特性粘度的上升程度优选为平滑地分配到各阶段。

[0091] (固相聚合法)

为增大特性粘度,也可以将通过熔融聚合法制造的聚酯树脂进行固相聚合。固相聚合可以为间歇式聚合法,也可以为连续聚合法,固相聚合优选在与熔融聚合相同的连续式装置中进行。

[0092] 为降低聚酯树脂(B)的CT量,优选使用固相聚合法对通过熔融聚合法制造的聚酯

树脂进行追加聚合。将通过所述第2阶段(熔融聚合)获得的聚酯制成粉粒体状来实施固相聚合。粉粒体表示为碎屑、颗粒、薄片、粉末状的聚酯,优选为碎屑或颗粒。

[0093] 通过在聚酯的熔点以下的温度,在非活性气体流通下或减压下进行加热实施上述粉粒体状聚酯的固相聚合。固相聚合工序可以为1个阶段进行,也可以分成多阶段进行。

[0094] 供给于固相聚合工序的粉粒状聚酯,也可以在事先加热至比进行固相聚合的温度还低的温度下进行预结晶后,供给于固相聚合工序。

[0095] 这样的预结晶工序可以在干燥状态下将粉粒状聚酯加热至通常120~200℃、优选130~180℃的温度1分钟~4小时来进行,或者也可以在水蒸气氛围下或含有水蒸气的非活性气体氛围下或者含有水蒸气的空气氛围下,加热至通常120~200℃的温度1分钟以上来进行。

[0096] 按上述工序熔融聚合的聚酯,例如,在碎屑化后,经输送配管输送至贮藏用筒仓、固相聚合工序。例如通过使用空气的强制低密度输送方法进行这样的碎屑输送时,通过与配管的碰撞对熔融聚合聚酯的碎屑表面带来巨大的冲击力,其结果便是产生大量的细粉、膜状物。这样的细粉、膜状物带有促进聚酯结晶的效果,在大量存在时,制得的成形体的透明性变得非常差。因此,增加除去这样的细粉、膜状物的工序为优选的实施方式的一种。

[0097] 除去上述的细粉、膜状物的方法没有特别限定,可举出通过以下工序进行处理的方法等,例如,在所述固相聚合工序与设置于固相聚合工序后的后工序的中间工序中分别设置的振动筛工序以及基于空气流的气流分级工序、重力式分级工序等。

[0098] 使用铝化合物以及磷化合物作为催化剂时,优选以浆状或溶液状添加,更优选溶于水、二醇等溶剂的溶液,进一步优选使用溶于水和/或二醇的溶液,最优选使用溶于乙二醇的溶液。

[0099] 优选在直至聚酯树脂(B)制造工序的聚合反应开始的任意阶段,以聚酯树脂(B)中的含有率(残留量)满足上述(4)~(6)的方式添加溶解有铝化合物的溶液S和溶解有磷化合物的溶液T。

[0100] 通过以聚酯树脂(B)中的含有率(残留量)满足上述(4)~(6)的方式添加溶解有铝化合物的溶液S和溶解有磷化合物的溶液T,在聚合体系中,功能性地形成具有催化活性的络合物,可以发挥足够的聚合活性。此外,也可以抑制铝系异物的生成。

[0101] 需要说明的是,作为催化剂发挥功能的铝化合物中的铝原子,即使在聚酯树脂聚合时置于减压环境下,作为催化剂最初添加到体系中的使用量的几乎100%残留在通过聚合制造的聚酯树脂(B)中。即,因铝化合物的量在聚合前后无变化,故相对于所述中间体的铝原子的添加量为5~50质量ppm时,聚酯树脂(B)中的铝原子含有率也为5~50质量ppm。

[0102] 此外,与铝化合物同时作为催化剂发挥功能的磷化合物,虽然在聚酯树脂聚合时置于减压环境下,作为催化剂最初添加到体系的用量的一部分(10~40%左右)被去除至体系外,但该去除比例根据磷原子相对于铝原子的添加摩尔比、添加的溶解有铝化合物的溶液或溶解有磷化合物的溶液的碱性度或酸性度、含铝溶液或含磷溶液的添加方法(一液型化后添加或分别添加)等而变化。因此,优选成为最终生产物的聚酯树脂(B)中的磷化合物的添加量满足上述(5)地进行适当设定。

[0103] 优选同时添加溶解有铝化合物的溶液S和溶解有磷化合物的溶液T,更优选的实施方式是将溶解有铝化合物的溶液S和溶解有磷化合物的溶液T事先按添加入所述中间体的

比例进行混合制成混合液,向所述中间体中添加一液型化的混合液。作为事先进行一液型化的方法,可举出:在槽中混合各个溶液的方法、在中途汇合添加催化剂的配管使其混合的方法等。

需要说明的是,向反应容器内添加时,优选增加反应容器的搅拌。在添加至反应容器之间的配管时,优选设置在线式混合器等,迅速、均匀地混合被添加的催化剂溶液。

分别添加溶解有铝化合物的溶液S和溶解有磷化合物的溶液T时,容易较多地产生起因于铝化合物的异物、升温结晶温度变低、降温结晶温度变高,有时变得无法得到足够的催化活性。通过同时添加铝化合物和磷化合物,可以快速无浪费地生成带来聚合活性的铝化合物和磷化合物的复合体。分别添加时,铝化合物和磷化合物的复合体的生成不充分,此外,存在无法与磷化合物生成复合体的铝化合物有作为异物析出的担忧。

此外,溶解有铝化合物的溶液S和溶解有磷化合物的溶液T,优选在聚合反应开始前,且在酯化反应或酯交换反应完成后添加,更优选在上述第1阶段后且上述第2阶段前向上述中间体中添加溶解有铝化合物的溶液S和溶解有磷化合物的溶液T。在酯化反应或酯交换反应结束前添加时,则存在铝系异物量增多的担忧。

[0104] 聚酯树脂(B)由从多元羧酸及其酯形成性衍生物选择的至少1种与从多元醇及其酯形成性衍生物选择的至少1种构成时,溶解有铝化合物的溶液S优选为溶解有铝化合物的二醇溶液,溶解有磷化合物的溶液T优选为溶解有磷化合物的二醇溶液。

<磷化合物的热处理>

此外,用于制造聚酯树脂(B)的磷化合物优选为在溶剂中热处理后的磷化合物。作为使用的溶剂,只要为由水及亚烷基二醇构成的群中选择的至少1种,就没有特别限定,但作为亚烷基二醇,优选使用能溶解磷化合物的溶剂,更优选使用乙二醇等作为聚酯树脂(B)的构成成分的二醇。在溶剂中的加热处理优选为溶解磷化合物后进行,但磷化合物未完全溶解也可以。

[0106] 对于上述热处理的条件而言,热处理温度优选为170~196℃,更优选为175~185℃,进一步优选为175~180℃。热处理时间优选为30~240分钟,更优选为50~210分钟。

[0107] 上述热处理时的磷化合物的浓度优选为3~10质量%。

[0108] 根据上述的热处理,可以将二醇溶液中含有的磷化合物的酸性度设定至一定值,在与铝化合物并用时的聚合活性提升的同时,可以降低起因于聚合催化剂的铝系异物量的生成,且可以抑制聚合工序的磷化合物的馏去量,提高其经济性。因此,优选进行上述的热处理。

[0109] 本申请基于2021年5月6日申请的日本专利申请第2021-078749号主张优先权的权益。2021年5月6日申请的日本专利申请第2021-078749号的说明书的全部内容被用于本申请的参考而援引。

[实施例]

[0110] 以下,根据实施例说明本发明,但本发明自始不限于这些实施例。需要说明的是,各实施例及比较例中使用的评价方法按以下所示。

[0111] (评价方法)

(1) 特性粘度(IV)

将约3g的试料或其预成形件冷冻粉碎,140℃下干燥15分钟后,称量0.20g,使用

20mL按1:3(质量比)的比例混合的1,1,2,2-四氯乙烷和p-氯苯酚的混合溶剂,在100℃下搅拌60分钟完全溶解,冷却至室温后,通过玻璃过滤器作为试料。使用调温至30℃的乌氏(Ubbelohde)粘度计(离合公司制造),计算试料及溶剂的滴落时间,根据下列式子求出特性粘度 $[\eta]$ 。

$$[\eta] = (-1 + \sqrt{1 + 4K' \eta_{Sp}}) / 2K' C$$

$$\eta_{Sp} = (\tau - \tau_0) / \tau_0$$

此处,

$[\eta]$:特性粘度(dL/g)

η_{Sp} :比粘度(-)

K' :哈金斯常数(=0.33)

C:浓度(=1g/dL)

τ :试料的滴落时间(sec)

τ_0 :溶剂的滴落时间(sec)

[0112] (2) 试料中既定金属元素的含有率

向铂制坩埚中称量后述的聚酯树脂(A-1),在电热炉中碳化后,使用马弗炉,在550℃、8小时的条件下进行灰化。将灰化后的样品溶于1.2M盐酸,作为试料溶液。按照下述条件测定调制的试料溶液,根据高频电感耦合等离子体发射光谱分析法,求出聚酯树脂(A-1)中的锑元素、锆元素及钛元素的浓度。同样也可以求出后述的聚酯树脂(E)~(G)中的锑元素、锆元素及钛元素的浓度,但针对含量为1质量ppm以下的元素,省略记载。此外,按照与上述同样的方法求出后述的聚酯树脂(B-1)中的铝元素的浓度。

装置:SPECTRO公司制造CIROS-120

等离子功率:1400W

等离子气体:13.0L/min

辅助气体:2.0L/min

喷雾器:交叉雾化器

雾室:旋流雾室(cyclone chamber)

测定波长:167.078nm

[0113] (3) 聚酯树脂(B-1)中的磷元素的含有率

使用硫酸、硝酸、高氯酸将聚酯树脂(B-1)进行湿式分解后,使用氨水进行中和。向调制的溶液加入钼酸铵及硫酸胍后,使用紫外可见分光光度计(岛津制作所公司制造,UV-1700),测定在波长830nm下的吸光度。从预先制作的标准曲线,求出聚酯树脂(B-1)中的磷元素的浓度。

[0114] (4) 聚酯树脂(B-1)中的铝系异物量

将聚酯树脂(B-1)30g以及p-氯苯酚/四氯乙烷(3/1:质量比)混合溶液250mL加入至已放入搅拌子的500mL三角烧瓶,使用热搅拌机在100~105℃加热溶解1.5小时。对于该溶液,使用直径47mm/孔径1.0 μ m的聚四氟乙烯制膜滤器(Advantec公司制造的PTFE膜滤器,品名:T100A047A),过滤分离异物。设定有效过滤直径为37.5mm。过滤完成后,接下来使用氯仿50mL进行清洗,接着干燥过滤器。

使用扫描型荧光X射线分析装置(RIGAKU公司制造,ZSX100e,Rh管球4.0kW)定量该

膜滤器的过滤面的铝元素量。定量针对膜滤器的中心部直径30mm的部分进行。需要说明的是,该荧光X射线分析的标准曲线通过使用铝元素含有率已知的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂求出,以ppm表示表观铝元素量。测定是通过在X射线输出功率50kV-70mA下使用季戊四醇作为分光晶体、使用PC(比例计数器)作为检测器,在PHA(脉冲高度分析仪)100-300的条件下测定Al-K α 射线强度来实施。标准曲线用聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂中的铝元素量是通过高频电感耦合等离子体发射光谱分析法进行定量。

[0115] (5) 试料中的受阻酚结构及其分解残基的存在确认

将试料420mg溶解至按1:1(质量比)混合的六氟异丙醇和氘代苯的混合溶剂2.7mL,添加磷酸25%氘代丙酮溶液10 μ L进行离心分离。之后,向上清液中添加三氟乙酸100~150mg,立即按照下述的条件进行P-NMR测定。

装置:傅里叶变换核磁共振装置(BRUKER公司制造,AVANCE 500)

31P共振频率:202.456MHz

锁场溶剂:氘代苯

检测脉冲偏转角:65°

数据读取时间:1.5秒

延迟时间:0.5秒

质子去耦:完全去耦

测定温度:25~35°C

扫描次数:20000~30000次左右

表1所示的化学式编号残基的峰波长如下所示。在检出这些峰波长时,判断在试料中具有受阻酚构造。

化学式1:34.5ppm;化学式4:30.5ppm;化学式7:53.6ppm

化学式2:33.8ppm;化学式5:30.1ppm;化学式8:53.0ppm

化学式3:31.9ppm;化学式6:28.7ppm;化学式9:51.3ppm

[0116] (6) 环状三聚体的定量

将试料冷冻粉碎或碎片化,精确称量试料100mg。将其溶解至六氟异丙醇/氯仿混合液(容量比=2/3)3mL,进一步加入氯仿20mL进行稀释。向其加入甲醇10mL使聚合物沉淀后进行过滤。将滤液蒸发干固,使用二甲基甲酰胺10mL定容。接着,使用下述的高效液相色谱法对聚酯树脂中或中空成形体中的环状三聚体量进行定量。重复所述操作5次,以其平均值作为CT含量。

装置:L-7000(日立制作所公司制造)

色谱柱: μ -Bondasphere C18 5 μ 100埃3.9mm \times 15cm(Waters公司制造)

溶剂:洗脱液A:2%乙酸/水(v/v)

洗脱液B:乙腈

梯度B%:10 \rightarrow 100%(0 \rightarrow 55分钟)

流速:0.8mL/分钟

温度:30°C

检测器:UV-259nm

[0117] (7) 试料的特性粘度保持率

在真空干燥140℃下干燥试料16小时,制作水分率150ppm以下的干燥聚酯。使用该干燥聚酯按以下条件,在双螺杆挤出机进行1次再混炼处理后,测定再混炼品的特性粘度,使用下述式计算出特性粘度保持率。此外,使用上述干燥聚酯树脂按照以下条件,在双螺杆挤出机进行3次再混炼处理后,测定再混炼品的特性粘度,使用下述式计算出特性粘度保持率。需要说明的是,特性粘度的测定方法如上述(1)中记载一致。

双螺杆挤出机:TECHNOVEL公司制造KZW15TW-45/60MG-NH(-2200)

设定温度:260℃(实际温度268~270℃)

螺杆转速:200rpm

吐出量1.7~2.0kg/h

特性粘度保持率(%) = 100 × 再混炼品的特性粘度 / 试料的特性粘度

需要说明的是,使用卡氏(karl fischer)水分测定仪(三菱化学株式会社Analytech制造,CA-200)的电量滴定法,在230℃、5分钟、250mL/min的氮气气流的条件下测定0.6g试料的水分率。

[0118] (8) 颜色测定

将试料的非晶颗粒塞入测定单元(约50g),一边旋转一边实施测定。

装置:东京电色公司制造精密型分光光度色彩计TC-1500SX

测定方法:基于JIS Z8722的透射光0度、-0度法

检测元件:硅光电二极管阵列

光源:卤素灯12V100W 2000H

测定面积:透射25mmφ

湿温度条件:25℃、RH50%

测定单元:φ35mm、高度25mm旋转式(颗粒)

测定内容:X,Y,Z刺激值CIE色度坐标 $x = X/X+Y+Z$ $y = Y/X+Y+Z$

Hunter Lab色彩空间(Lab color space)

按照与上述(7)相同的方法进行再混炼处理,求出进行1次再混炼处理后的再混炼品中的L值以及b值和进行3次再混炼处理后的再混炼品中的L值以及b值。

[0119] (9) 聚酯树脂(A-1)的组成分析

将聚酯树脂(A-1)20mg溶解至按1:9(容量比)混合的氘代六氟异丙醇和氘代氯仿的混合溶剂0.6mL进行离心分离。

之后,提取上清液,按下述条件进行H-NMR测定。

装置:傅里叶变换核磁共振装置(BRUKER公司制造,AVANCE NEO 600)

¹H共振频率:600.13MHz

锁场溶剂:氘代氯仿

偏转角:30°

数据读取时间:4秒

延迟时间:1秒

测定温度:30℃

扫描次数:128次

[0120] 以下,针对含铝乙二醇溶液以及含磷乙二醇溶液的调制进行说明。

[0121] <含铝乙二醇溶液s的调制>

对于碱式乙酸铝的20g/L水溶液,同时将等量(容量比)的乙二醇加入至调配槽,在室温(23℃)下搅拌数小时后,减压(3kPa)下,一边在50~90℃下搅拌数小时,一边从系中馏去水分,调制出含有铝化合物20g/L的含铝乙二醇溶液s。

[0122] <含磷乙二醇溶液t的调制>

作为磷化合物,将Irganox1222(BASF公司制造)与乙二醇一同加入至调配槽,一边在氮气置换下进行搅拌,一边在175℃热处理150分钟,调制出含有磷化合物50g/L的含磷乙二醇溶液t。

[0123] <聚酯树脂(B-1)>

向配备搅拌机的10L不锈钢制高压釜中,放入事先调配的由高纯度对苯二甲酸和乙二醇构成的酯化率约为95%的聚酯低聚物,以及高纯度对苯二甲酸,在260℃下进行酯化反应,制得低聚物混合物。制得的低聚物混合物的酸末端基的浓度为750eq/ton,羟基末端的比例(OH%)为59摩尔%。

向制得的低聚物混合物中,添加混合按照上述方法调制的含铝乙二醇溶液s和含磷乙二醇溶液t的一液型化混合液。相对于低聚物混合物的质量,分别使铝元素及磷元素浓度为21质量ppm及58质量ppm地制作该混合液。相对于铝元素的磷元素添加摩尔比为2.41。需要说明的是,生成的聚酯树脂的量可根据添加的对苯二甲酸的量计算得出,在本实施例中,相对于生成的聚酯树脂,分别使铝元素及磷元素浓度为21质量ppm及58质量ppm地添加混合液。

之后,用1小时将体系温度升温至280℃,其间缓慢降低体系压力至0.15kPa,在该条件下进行缩聚反应,得到IV为0.60d1/g的聚酯树脂。之后,将制得的聚酯树脂使用间歇式固相聚合装置,在230℃、减压下,进行7小时固相聚合,获得特性粘度为0.70d1/g的聚酯树脂(B-1)。聚酯树脂(B-1)中,铝元素的残留量为21质量ppm,磷元素的残留量为45质量ppm,相对于铝元素的磷元素的残留摩尔比为1.87。聚酯树脂(B-1)中相当于铝系异物的铝元素的含有率为710质量ppm,聚酯树脂(B-1)的L值为58.7,可以确认聚酯树脂(B-1)中具有受阻酚结构。

[0124] <聚酯树脂(A-1)>

作为聚酯树脂(A-1),使用协荣产业株式会社提供的回收聚酯树脂薄片。根据其组成分析结果,确认该回收聚酯树脂薄片含有97摩尔%以上对苯二甲酸乙二醇酯结构单元。该回收聚酯树脂薄片的特性粘度为0.750d1/g。此外,上述回收聚酯树脂薄片中的铈元素的含有率为190质量ppm,锆元素的含有率为1.6质量ppm。需要说明的是,钛元素的含有率为1质量ppm以下时含量非常少,因此在表2和表3中省略了钛元素的含有率的记载。从铈、锆、钛的各元素的含有率,可以证实上述回收聚酯树脂薄片为以使用了通过铈催化剂制造的聚酯树脂的中空成形体为主体的回收聚酯树脂薄片。

[0125] (实施例1~6)

通过按表2所示的混合比将聚酯树脂(A-1)和聚酯树脂(B-1)熔融混炼,可以制得聚酯树脂组合物。聚酯树脂组合物的各种特性如表2所示。

[0126] [表2]

	催化剂 (ppm)	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
(A-1) 回收薄片	Sb: 190ppm, Ge: 1.6ppm	50	30	10	70	90	95
(B-1)	Al: 21ppm, P: 45ppm	50	70	90	30	10	5
受阻酚残基		有	有	有	有	有	有
初期IV值 (dl/g)		0.73	0.72	0.71	0.74	0.75	0.75
特性粘度保持率 (%)	第1次再混炼	94	94	95	92	90	90
	第3次再混炼	86	85	87	80	78	78
CT含有量 (ppm)	第1次再混炼 (h)	5967	5667	5325	6350	6592	6378
	第3次再混炼 (i)	6480	6266	5813	6980	7325	7238
$\Delta CT (i) - (h) (ppm)$		513	599	488	630	733	860
L值	第1次再混炼 (j)	55.4	55.6	57.1	52.5	51.0	50.6
	第3次再混炼 (k)	49.8	51.6	53.3	48.1	46.4	46.4
$\Delta L (j) - (k)$		5.6	4.0	3.8	4.4	4.6	4.2
b值	第1次再混炼 (l)	3.6	3.0	2.2	4.0	4.5	4.8
	第3次再混炼 (m)	5.2	4.8	4.0	6.3	7.1	7.3
$\Delta b (m) - (l)$		1.6	1.8	1.8	2.3	2.6	2.5

[0127] (比较例1,参考例1~4)

聚酯树脂(A-1)、聚酯树脂(B-1)及下述聚酯树脂(E)~(G)单体的各种特性如表3所示。需要说明的是,聚酯树脂(E)~(G)为使用锑催化剂、钛催化剂及锆催化剂的至少1种制作的聚酯树脂,通过上述测定方法测定锑、钛、锆的各元素的含有率。

聚酯树脂(E):Indorama公司制造N1(锑元素的含量:270质量ppm,特性粘度:0.789dl/g)

聚酯树脂(F):Indorama公司制造H0AF(钛元素的含量:7质量ppm,特性粘度:0.753dl/g)

聚酯树脂(G):Indorama公司制造N2G(锆元素的含量:30质量ppm,特性粘度:0.739dl/g)

[0128] (比较例2~4)

通过按照表3所示的混合比,将聚酯树脂(A-1)和聚酯树脂(E)~(G)的任一种熔融混炼制得聚酯树脂组合物。聚酯树脂组合物的各种特性如表3所示。

[0129] [表3]

	催化剂 (ppm)	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	参考例1	参考例2	参考例3	参考例4
(A-1) 回收薄片	Sb: 190ppm, Ge: 1.6ppm	100	50	50	50				
(B-1)	Al: 21ppm, P: 45ppm					100			
(E) N1	Sb: 270ppm		50				100		
(F) H0AF	Ti: 7ppm			50				100	
(G) N2G	Ge: 30ppm				50				100
受阻酚残基		无	无	无	无	有	无	无	无
初期IV值 (dl/g)		0.75	0.77	0.75	0.74	0.70	0.79	0.75	0.74
特性粘度保持率 (%)	第1次再混炼	88	86	87	87	98	90	93	94
	第3次再混炼	77	78	76	76	88	75	78	78
CT含有量 (ppm)	第1次再混炼 (h)	6863	6053	6192	6132	5154	5938	5520	5400
	第3次再混炼 (i)	7851	7261	7086	7045	5586	7421	6321	6238
$\Delta CT (i) - (h) (ppm)$		988	1208	895	913	432	1483	801	838
L值	第1次再混炼 (j)	49.6	51.3	50.3	53.4	57.8	51.5	50.9	57.1
	第3次再混炼 (k)	43.6	46.2	46.8	49.9	55.3	46.8	47.9	54.1
$\Delta L (j) - (k)$		6.0	5.1	3.5	3.5	2.5	4.7	3.0	3.0
b值	第1次再混炼 (l)	5.8	4.3	3.4	4.3	1.9	2.0	1.2	2.7
	第3次再混炼 (m)	7.9	6.4	6.1	6.4	3.8	5.2	4.6	4.8
$\Delta b (m) - (l)$		2.1	2.1	2.8	2.1	1.9	3.2	3.4	2.1

[0130] 在实施例1~实施例6中,通过对回收的聚酯树脂(A-1)混合聚酯树脂(B-1),制得了即使进行多次再循环、特性粘度保持率较高的聚酯树脂组合物。

[0131] 此外,在实施例1~实施例6中,通过相对于回收的聚酯树脂(A-1),混合聚酯树脂(B-1),制得了即使进行多次再循环、表示发黑程度的L值一直较高且表示发黄程度的b值一

直较低的聚酯树脂组合物。

[0132] 尽管铝元素及磷元素的添加量较少,但聚合时间变短,铝系异物量也较少,因此聚酯树脂(B-1)为高品质。此外,因催化剂添加量也较少,故可以降低催化剂的成本。

[0133] 使用聚酯树脂(B-1)的参考例1的再循环性优异,但因聚酯树脂(B-1)制造成本较高,经济性差。

[0134] 在比较例1中,对回收聚酯树脂(A-1)进行了再循环,但随着增加再循环次数,特性粘度保持率下降,分子量下降,进一步地L值下降,b值变高,发现着色。

[0135] 在参考例2~4是使用含有铈元素、钛元素或锆元素的聚酯树脂的情况,比较例2~4是与含有铈元素、钛元素或锆元素的聚酯树脂的回收的聚酯树脂(A-1)混合的情况。尽管含有铈元素、钛元素或锆元素的聚酯树脂的特性粘度保持率变高(参考例2~4),但即使对于回收的聚酯树脂(A-1)混合含有铈元素、钛元素或锆元素的聚酯树脂,也与仅再循环聚酯树脂(A-1)时的特性粘度保持率为同等程度(比较例2~4),相对于回收的聚酯树脂(A-1),即使混合了含有铈元素、钛元素或锆元素的聚酯树脂,也无法抑制分子量下降。此外,将回收聚酯树脂(A-1)与含有铈元素、钛元素或锆元素的聚酯树脂混合时,再循环次数增加时,CT量、 ΔCT 变多,无法提高再循环性。

[工业上的可利用性]

[0136] 通过将含有铝化合物及磷化合物的聚酯树脂(B)与回收的聚酯树脂(A)混合制造聚酯树脂组合物(C),能够抑制聚酯树脂组合物(C)的着色、分子量的下降,可制得再循环性优异的聚酯树脂组合物。此外,通过将含有铝化合物及磷化合物的聚酯树脂(B)与回收的聚酯树脂(A)混合制造中空成形体(D),可以抑制中空成形体(D)的着色、分子量的下降,可制得再循环性优异的聚酯树脂组合物。

此外,由于聚酯树脂组合物(C)、中空成形体(D)可以再次使用,能够有助于抑制资源枯竭、减少海洋垃圾、抑制全球变暖等各种课题的解决。