

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7567277号
(P7567277)

(45)発行日 令和6年10月16日(2024.10.16)

(24)登録日 令和6年10月7日(2024.10.7)

(51)国際特許分類		F I	
B 6 5 D	65/40 (2006.01)	B 6 5 D	65/40 D
C 0 8 K	5/08 (2006.01)	C 0 8 K	5/08
C 0 8 L	67/00 (2006.01)	C 0 8 L	67/00
C 0 8 L	77/00 (2006.01)	C 0 8 L	77/00
B 2 9 C	45/18 (2006.01)	B 2 9 C	45/18
請求項の数 21 (全28頁) 最終頁に続く			
(21)出願番号	特願2020-139563(P2020-139563)	(73)特許権者	000004466
(22)出願日	令和2年8月20日(2020.8.20)		三菱瓦斯化学株式会社
(65)公開番号	特開2022-35327(P2022-35327A)		東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(43)公開日	令和4年3月4日(2022.3.4)	(74)代理人	110002620
審査請求日	令和5年6月21日(2023.6.21)		弁理士法人大谷特許事務所
		(72)発明者	大東 雅幸
			神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号
			三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
		(72)発明者	大塚 浩介
			神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号
			三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
		(72)発明者	山田 拓海
			神奈川県平塚市東八幡五丁目6番2号
			三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内
		審査官	米村 耕一
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 単層容器、その製造方法、及び再生ポリエステル製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステル樹脂（X）、ポリアミド樹脂（Y）、青色系着色剤（A）、赤色系着色剤（B）及び酸化促進剤（C）を含み、
ポリアミド樹脂（Y）の含有量が、0.05～7.0質量％であり、
青色系着色剤（A）の含有量が、1～10ppmであり、
青色系着色剤（A）と赤色系着色剤（B）の質量比〔（A）／（B）〕が、40／60～60／40である、単層容器。

【請求項2】

ポリエステル樹脂（X）が、テレフタル酸に由来する構成単位を80モル％以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位と、エチレングリコールに由来する構成単位を80モル％以上含有するジオールに由来する構成単位とを有する、請求項1に記載の単層容器。

【請求項3】

ポリエステル樹脂（X）が、スルホフタル酸及びスルホフタル酸金属塩よりなる群から選択される少なくとも1つに由来する構成単位を含有する、請求項1又は2に記載の単層容器。

【請求項4】

ポリアミド樹脂（Y）が、キシリレンジアミンに由来する構成単位を80モル％以上含有するジアミンに由来する構成単位と、アジピン酸に由来する構成単位を80モル％以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位とを有する、請求項1～3のいずれか1つに記載

載の単層容器。

【請求項 5】

青色系着色剤（A）が、染料及び顔料からなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項1～4のいずれか1つに記載の単層容器。

【請求項 6】

青色系着色剤（A）が、アントラキノン系染料である、請求項1～5のいずれか1つに記載の単層容器。

【請求項 7】

赤色系着色剤（B）が、アントラキノン系染料及びアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項1～6のいずれか1つに記載の単層容器。

【請求項 8】

酸化促進剤（C）が、遷移金属を含む化合物である、請求項1～7のいずれか1つに記載の単層容器。

【請求項 9】

前記遷移金属が、コバルト、鉄、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項8に記載の単層容器。

【請求項 10】

単層容器が単層中空容器である、請求項1～9のいずれか1つに記載の単層容器。

【請求項 11】

ポリエステル樹脂（X）、ポリアミド樹脂（Y）、青色系着色剤（A）、赤色系着色剤（B）及び酸化促進剤（C）を含み、

ポリアミド樹脂（Y）の含有量が、0.05～7.0質量%であり、

青色系着色剤（A）の含有量が、1～10ppmであり、

青色系着色剤（A）と赤色系着色剤（B）の質量比〔（A）／（B）〕が、40／60～60／40である、単層容器の製造方法であって、

ポリエステル樹脂（X）、ポリアミド樹脂（Y）、青色系着色剤（A）、赤色系着色剤（B）及び酸化促進剤（C）を混合して、樹脂混合物を調製する工程1、

前記樹脂混合物を射出成形して、単層プリフォームを得る工程2、及び

前記単層プリフォームをブロー成形する工程3を含む、単層容器の製造方法。

【請求項 12】

工程1において、ペレット状のポリエステル樹脂（X）、ペレット状のポリアミド樹脂（Y）、青色系着色剤（A）、赤色系着色剤（B）及び酸化促進剤（C）を230℃以下で混合する、請求項11に記載の単層容器の製造方法。

【請求項 13】

青色系着色剤（A）が、粉末状、分散液又は溶液である、請求項11又は12に記載の単層容器の製造方法。

【請求項 14】

青色系着色剤（A）が、染料及び顔料からなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項11～13のいずれか1つに記載の単層容器の製造方法。

【請求項 15】

青色系着色剤（A）が、アントラキノン系染料である、請求項11～14のいずれか1つに記載の単層容器の製造方法。

【請求項 16】

赤色系着色剤（B）が、アントラキノン系染料及びアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも1つである、請求項11～15のいずれか1つに記載の単層容器の製造方法。

【請求項 17】

酸化促進剤（C）が、遷移金属を含む化合物である、請求項11～16のいずれか1つに記載の単層容器の製造方法。

【請求項 18】

前記遷移金属が、コバルト、鉄、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる少な

10

20

30

40

50

くとも1つである、請求項17に記載の単層容器の製造方法。

【請求項19】

工程1において、ポリエステル樹脂(X)とポリアミド樹脂(Y)を含み、組成の異なる芯部と鞘部を有する芯鞘ペレットを用いる、請求項11～18のいずれか1つに記載の単層容器の製造方法。

【請求項20】

請求項1～10のいずれか1つに記載の単層容器からポリエステルの回収する工程を有する、再生ポリエステルの製造方法。

【請求項21】

ポリエステルの回収する工程の後に、結晶化工程及び固相重合工程から選ばれる1つ以上の工程を行う、請求項20に記載の再生ポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、単層容器、その製造方法、及び再生ポリエステルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

芳香族ジカルボン酸化合物と脂肪族ジオール化合物とをモノマーとして使用して得られる芳香族ポリエステル樹脂は、透明性、機械的性能、溶融安定性、耐溶剤性、保香性、ガスバリア性、リサイクル性等に優れるという特長を有している。そのため、ポリエチレンテレフタレート(PET)等の芳香族ポリエステル樹脂は、フィルム、シート、中空容器等の各種包装材料に広く利用されている。ポリエステル樹脂は高いガスバリア性を有するが、更なる酸素、炭酸ガス等に対するガスバリア性が求められる用途にとっては必ずしも十分ではない。そのため、ポリエステル樹脂のガスバリア性を改善する手段として、酸化アルミニウムや酸化珪素をポリエステル樹脂からなる成形体や包装容器に蒸着することや、高いガスバリア性能を有する樹脂をポリエステル樹脂からなる成形体や包装容器に塗布、積層、あるいは溶融混合することが行われている。

【0003】

ガスバリア性樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド樹脂やエチレンービニルアルコール共重合体が挙げられる。ポリアミド樹脂のなかでも、とりわけキシリレンジアミンを主成分とするジアミン成分とアジピン酸を主成分とするジカルボン酸成分とを重合して得られるポリキシリレンアジパミドはガスバリア性に優れる。ポリキシリレンアジパミドは、高いガスバリア性を有する上に、広く利用されているポリエステル樹脂であるポリエチレンテレフタレートと、ガラス転移温度、融点、結晶性が近似していることから、ポリエステル樹脂に積層、溶融混合しやすい。このことから、ポリエステル樹脂のガスバリア性を改善するための材料として、ポリキシリレンアジパミドは非常に適している。

【0004】

しかしながら、ポリアミドを含有するポリエステル樹脂組成物は、熱履歴による黄変がポリエステル単体と比較して進行しやすい。そのため、特に容器を回収して樹脂を再利用するリサイクル工程で黄色化が生じる。これは包装容器の商品価値を低下させる要因となるため、黄変を抑制する検討が行われている。たとえば、特許文献1には、ポリエステル樹脂及び黄変抑制能を有するアミノ基含有化合物を含むポリエステル樹脂組成物層と、ポリアミド樹脂を含むポリアミド樹脂層とを有する多層容器とその製造方法、また、単層容器の製造方法、及び再生ポリエステルの製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第2017/057463号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前記のように、ポリアミドを含有するポリエステル樹脂組成物は、熱履歴による黄変がポリエステル単体より進行しやすく、リサイクル後に得られる再生ポリエステルの黄変等の色相変化を抑制するために、特許文献1のように黄変抑制能を有する化合物を添加することが行われている。しかし、このような化合物を大量に使用することによって、容器の物性の低下やバリア性能の低下が懸念される、そのため、バリア性能を発揮するために十分なポリアミドを含有しつつ、少量の添加量で、ポリエステルの色相変化を抑制し、得られる再生ポリエステルの無色性を高めることのできる容器が求められていた。

そこで、本発明は、リサイクル時の再生ポリエステルの色相変化を抑制し、無色性の高い再生ポリエステルを得ることができる単層容器、その製造方法、及び無色性の高い再生ポリエステルの製造方法を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題に鑑みて鋭意検討した結果、ポリエステル樹脂と、ポリアミド樹脂、青色系着色剤及び赤色系着色剤を特定量含有する単層容器が、前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明は、以下の〔1〕～〔24〕を提供する。

【0008】

〔1〕ポリエステル樹脂（X）、ポリアミド樹脂（Y）、青色系着色剤（A）及び赤色系着色剤（B）を含み、ポリアミド樹脂（Y）の含有量が、0.05～7.0質量％であり、青色系着色剤（A）の含有量が、1～40ppmである、単層容器。

20

〔2〕ポリエステル樹脂（X）が、テレフタル酸に由来する構成単位を80モル％以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位と、エチレングリコールに由来する構成単位を80モル％以上含有するジオールに由来する構成単位とを有する、〔1〕に記載の単層容器。

〔3〕ポリエステル樹脂（X）が、スルホフタル酸及びスルホフタル酸金属塩よりなる群から選択される少なくとも1つに由来する構成単位を含有する、〔1〕又は〔2〕に記載の単層容器。

〔4〕ポリアミド樹脂（Y）が、キシリレンジアミンに由来する構成単位を80モル％以上含有するジアミンに由来する構成単位と、アジピン酸に由来する構成単位を80モル％以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位とを有する、〔1〕～〔3〕のいずれか1つに記載の単層容器。

30

〔5〕青色系着色剤（A）が、染料及び顔料からなる群より選ばれる少なくとも1つである、〔1〕～〔4〕のいずれか1つに記載の単層容器。

〔6〕青色系着色剤（A）が、アントラキノン系染料である、〔1〕～〔5〕のいずれか1つに記載の単層容器。

〔7〕青色系着色剤（A）と赤色系着色剤（B）の質量比〔（A）／（B）〕が、20／80～80／20である、〔1〕～〔6〕のいずれか1つに記載の単層容器。

〔8〕赤色系着色剤（B）が、アントラキノン系染料及びアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも1つである、〔1〕～〔7〕のいずれか1つに記載の単層容器。

40

〔9〕酸化促進剤（C）を更に含む、〔1〕～〔8〕のいずれか1つに記載の単層容器。

〔10〕酸化促進剤（C）が、遷移金属を含む化合物である、〔9〕に記載の単層容器。

〔11〕前記遷移金属が、コバルト、鉄、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1つである、〔10〕に記載の単層容器。

〔12〕単層容器が単層中空容器である、〔1〕～〔11〕のいずれか1つに記載の単層容器。

〔13〕ポリエステル樹脂（X）、ポリアミド樹脂（Y）、青色系着色剤（A）及び赤色系着色剤（B）を含み、ポリアミド樹脂（Y）の含有量が、0.05～7.0質量％であり、青色系着色剤（A）の含有量が、1～40ppmである、単層容器の製造方法であって、ポリエステル樹脂（X）、ポリアミド樹脂（Y）、青色系着色剤（A）及び赤色系着

50

色剤（Ｂ）を混合して、樹脂混合物を調製する工程１、前記樹脂混合物を射出成形して、単層プリフォームを得る工程２、及び前記単層プリフォームをブロー成形する工程３を含む、単層容器の製造方法。

〔１４〕工程１において、ペレット状のポリエステル樹脂（Ｘ）、ペレット状のポリアミド樹脂（Ｙ）、青色系着色剤（Ａ）、及び赤色系着色剤（Ｂ）を２３０℃以下で混合する、〔１３〕に記載の単層容器の製造方法。

〔１５〕青色系着色剤（Ａ）が、粉末状、分散液又は溶液である、〔１３〕又は〔１４〕に記載の単層容器の製造方法。

〔１６〕青色系着色剤（Ａ）が、染料及び顔料からなる群より選ばれる少なくとも１つである、〔１３〕～〔１５〕のいずれか１つに記載の単層容器の製造方法。

〔１７〕青色系着色剤（Ａ）が、アントラキノン系染料である、〔１３〕～〔１６〕のいずれか１つに記載の単層容器の製造方法。

〔１８〕赤色系着色剤（Ｂ）が、アントラキノン系染料及びアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも１つである、〔１３〕～〔１７〕のいずれか１つに記載の単層容器の製造方法。

〔１９〕工程１において、酸化促進剤（Ｃ）を更に混合する、〔１３〕～〔１８〕のいずれか１つに記載の単層容器の製造方法。

〔２０〕酸化促進剤（Ｃ）が、遷移金属を含む化合物である、〔１９〕に記載の単層容器の製造方法。

〔２１〕前記遷移金属が、コバルト、鉄、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも１つである、〔２０〕に記載の単層容器の製造方法。

〔２２〕工程１において、ポリエステル樹脂（Ｘ）とポリアミド樹脂（Ｙ）を含み、組成の異なる芯部と鞘部を有する芯鞘ペレットを用いる、〔１３〕～〔２１〕のいずれか１つに記載の単層容器の製造方法。

〔２３〕〔１〕～〔１２〕のいずれか１つに記載の単層容器からポリエステルを回収する工程を有する、再生ポリエステルの製造方法。

〔２４〕ポリエステルを回収する工程の後に、結晶化工程及び固相重合工程から選ばれる１つ以上の工程を行う、〔２３〕に記載の再生ポリエステルの製造方法。

【発明の効果】

【０００９】

本発明によれば、リサイクル時の再生ポリエステルの色相変化を抑制し、無色性の高い再生ポリエステルの得ることができる単層容器、その製造方法、及び無色性の高い再生ポリエステルの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

〔単層容器〕

本発明の単層容器は、ポリエステル樹脂（Ｘ）、ポリアミド樹脂（Ｙ）、青色系着色剤（Ａ）及び赤色系着色剤（Ｂ）を含み、ポリアミド樹脂（Ｙ）の含有量が、０．０５～７．０質量％であり、青色系着色剤（Ａ）の含有量が、１～４０ｐｐｍである。

【００１１】

<ポリエステル樹脂（Ｘ）>

本発明の単層容器が含有するポリエステル樹脂（Ｘ）は、ジカルボン酸とジオールとの重縮合ポリマーが好ましく、ジカルボン酸に由来する構成単位（ジカルボン酸単位）とジオールに由来する構成単位（ジオール単位）とを有することが好ましい。

【００１２】

ジカルボン酸単位としては、芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位、脂環式ジカルボン酸に由来する構成単位、脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位が挙げられ、芳香族ジカルボン酸に由来する構成単位が好ましい。

芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボ

10

20

30

40

50

ン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸及び2, 7-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられ、コストと製造の容易性の観点から、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及び4, 4'-ビフェニルジカルボン酸が好ましく、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸がより好ましく、成形性の観点から、テレフタル酸及びイソフタル酸が更に好ましく、テレフタル酸がより更に好ましい。

なお、芳香族ジカルボン酸として、芳香族ジカルボン酸の炭素数1～4のアルキルエステルを使用してもよい。

本発明の単層容器をリサイクルする際には、従来のポリエステル樹脂からなる容器と熔融混練されることがある。ジカルボン酸単位として、テレフタル酸由来の単位を有することで、本発明の単層容器と従来のポリエステル樹脂からなる容器の相溶性が良好となり、良好なリサイクル性が得られる。

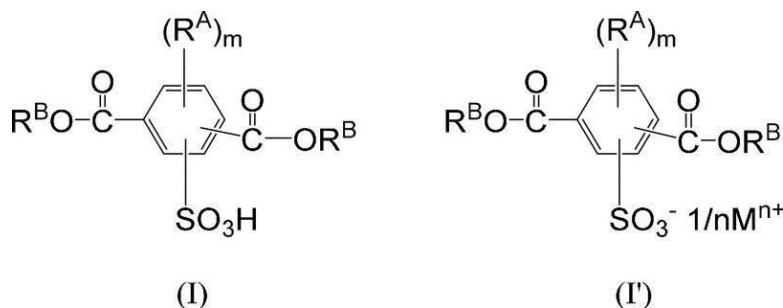
【0013】

芳香族ジカルボン酸として、スルホフタル酸、スルホフタル酸金属塩を用いることが好ましい。スルホフタル酸金属塩は、スルホフタル酸の金属塩であり、該金属原子としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属が挙げられる。

具体的には、スルホフタル酸又はスルホフタル酸金属塩は、それぞれ、下記式(I)又は(I')で表される。

【0014】

【化1】



【0015】

上記式(I')中、Mは、金属原子である。nはMの原子価を示す。

Mの金属原子としては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属が挙げられる。中でも、アルカリ金属が好ましく、ナトリウム又はリチウムが好ましく、ナトリウムがより好ましい。なお、nが2以上の場合は、Mを介して他の単位(例えば他のスルホフタル酸単位又はスルホフタル酸金属塩単位におけるスルホ基)と架橋されうる。

【0016】

上記式(I)及び(I')中、R^Aは、置換もしくは無置換のアルキル基、又は置換もしくは無置換のアリール基である。mは0～3の整数を示す。なお、mが2又は3のとき、それぞれのR^Aは、同じであっても、異なってもよい。

上記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、n-オクチル基、2-エチルヘキシル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～4のアルキル基がより好ましい。

上記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等が挙げられる。これらの中でも、炭素数6～12のアリール基が好ましく、フェニル基がより好ましい。

上記アルキル基及びアリール基が有してもよい置換基としては、例えば、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、シアノ基、水酸基、ニトロ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基等が挙げられる。これらの基の中で水素原子を

有するものは、更に上述の置換基により置換されていてもよい。

【0017】

R^A の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 t -ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、メルカプトメチル基、メチルチオエチル基、フェニル基、ナフチル基、ビフェニル基、ベンジル基、4-ヒドロキシベンジル基が挙げられ、中でもメチル基、エチル基、ベンジル基が好ましい。

【0018】

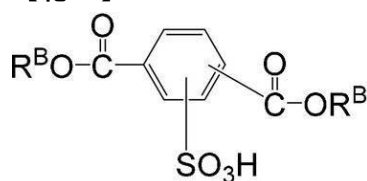
上記式 (I) 及び (I') 中、 R は、水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基を示す。

【0019】

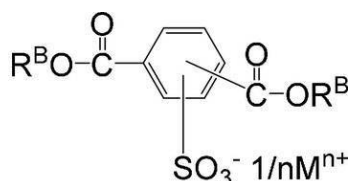
好ましい R^A については、上記の通りであるが、ポリエステル樹脂 (X) に使用されるスルホフタル酸又はスルホフタル酸金属塩としては、 $m=0$ 、すなわちベンゼン環が R^A により置換されていない、それぞれ下記式 (Ia) 又は (I'a) で表される単位が好ましい。

【0020】

【化2】



(Ia)



(I'a)

【0021】

上記式 (Ia) 中、 R^B は、前記式 (I) における R^B と同じである。

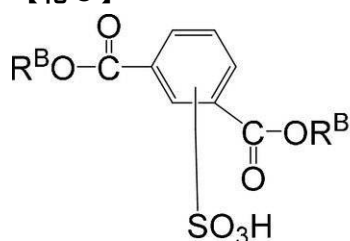
また、上記式 (I'a) 中、 R 、 M 、及び n は、前記式 (I') における R 、 M 、及び n と同じである。

【0022】

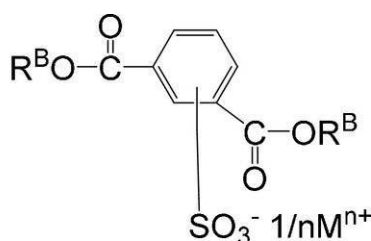
更に、前記式 (Ia) で表されるスルホフタル酸、又は前記式 (I'a) で表されるスルホフタル酸金属塩としては、2つの $-COO-$ がオルト位に結合したフタル酸構造、メタ位に結合したイソフタル酸構造及びパラ位に結合したテレフタル酸構造が挙げられ、中でもイソフタル酸構造が好ましい。すなわち、下記式 (Ib) で表されるスルホイソフタル酸、及び下記式 (I'b) で表されるスルホイソフタル酸金属塩の少なくとも一方であることが好ましい。

【0023】

【化3】



(Ib)



(I'b)

【0024】

上記式 (Ib) 中、 R^B は、前記式 (I) における R^B と同じである。

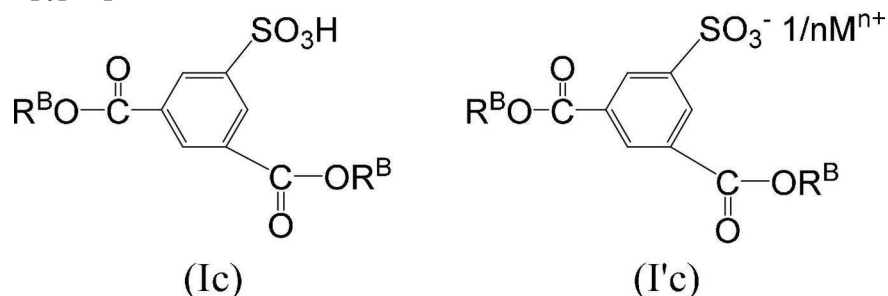
上記式 (I'b) 中、 R 、 M 、及び n は、前記式 (I') における R 、 M 、及び n と同じである。

【0025】

スルホイソフタル酸又はスルホイソフタル酸金属塩中のスルホ基の位置としては、2，4，5，6位を取りうるが、下記式（Ic）又は（I'c）で表される5位に置換されているものが好ましい。

【0026】

【化4】



10

【0027】

上記式（I'c）中、M及びnは、前記式（I'）におけるM及びnと同じである。

【0028】

ポリエステル樹脂（X）中、前記式（Ic）又は式（I'c）で表されるスルホイソフタル酸又はスルホイソフタル酸金属塩としては、例えば、5-スルホイソフタル酸、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、5-スルホイソフタル酸リチウム、5-スルホイソフタル酸カリウム、ビス（5-スルホイソフタル酸）カルシウム、5-スルホイソフタル酸ジメチルナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジエチルナトリウム等が挙げられる。

20

【0029】

ポリエステル樹脂（X）はスルホフタル酸及びスルホフタル酸金属塩よりなる群から選択される少なくとも1つに由来する構成単位を含有することが好ましく、ポリエステル樹脂（X）がスルホフタル酸及びスルホフタル酸金属塩よりなる群から選択される少なくとも1つに由来する構成単位を含有する場合、少なくともスルホフタル酸金属塩に由来する構成単位を含有することが好ましい。ポリエステル樹脂中のスルホフタル酸及びスルホフタル酸金属塩に由来する構成単位の含有量は、ジカルボン酸に由来する構成単位全体の好ましくは0.01～15モル%であり、より好ましくは0.03～10.0モル%であり、更に好ましくは0.06～5.0モル%であり、より更に好ましくは0.08～2.0モル%である。

30

【0030】

脂環式ジカルボン酸としては、シクロヘキサンジカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸及びトリシクロデカンジカルボン酸等が挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸及びセバシン酸等が挙げられる。

【0031】

ジオール単位としては、脂肪族ジオールに由来する構成単位、脂環式ジオールに由来する構成単位、芳香族ジオールに由来する構成単位が挙げられ、脂肪族ジオールに由来する構成単位が好ましい。

40

脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、2-ブテン-1，4-ジオール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオール及びジエチレングリコールが挙げられる。これらの中では、エチレングリコールが好ましく、エチレングリコールがより好ましい。

脂環式ジオールとしては、シクロヘキサンジメタノール、イソソルビド、スピログリコール、2，2，4，4-テトラメチル-1，3-シクロブタンジオール、ノルボルネンジメタノール及びトリシクロデカンジメタノールが挙げられる。

芳香族ジオールとしては、ビスフェノール化合物及びヒドロキノン化合物が挙げられる。

【0032】

50

ポリエステル樹脂（X）は、ヒドロキシカルボン酸に由来する構成単位を有していてもよい。

ヒドロキシカルボン酸としては、脂肪族ヒドロキシカルボン酸、脂環式ヒドロキシカルボン酸、芳香族ヒドロキシカルボン酸が挙げられる。

脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、10-ヒドロキシオクタデカノイル酸、乳酸、ヒドロシアクリル酸、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸及びヒドロキシブチル酸等が挙げられる。

脂環式ヒドロキシカルボン酸としては、ヒドロキシメチルシクロヘキサンカルボン酸、ヒドロキシメチルノルボルネンカルボン酸及びヒドロキシメチルトリシクロデカンカルボン酸等が挙げられる。

芳香族ヒドロキシカルボン酸としては、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシトルイル酸、ヒドロキシナフト酸、3-（ヒドロキシフェニル）プロピオン酸、ヒドロキシフェニル酢酸及び3-ヒドロキシ-3-フェニルプロピオン酸等が挙げられる。

【0033】

ポリエステル樹脂（X）は、単官能性化合物由来の構成単位及び多官能性化合物由来の構成単位を有していてもよい。

単官能性化合物としては、モノカルボン酸、モノアルコールが挙げられ、具体的には、芳香族モノカルボン酸、脂肪族モノカルボン酸、芳香族モノアルコール、脂肪族モノアルコール、脂環式モノアルコール等が挙げられる。

多官能性化合物としては、芳香族ポリカルボン酸、脂環式ポリカルボン酸、脂肪族多価アルコール、脂環式多価アルコール及びそれらのエステル体が挙げられる。

【0034】

ポリエステル樹脂（X）は、テレフタル酸に由来する構成単位を含有するジカルボン酸に由来する構成単位と、エチレングリコールに由来する構成単位を含有するジオールに由来する構成単位とを有することが好ましく、テレフタル酸に由来する構成単位を80モル%以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位と、エチレングリコールに由来する構成単位を80モル%以上含有するジオールに由来する構成単位とを有することがより好ましく、テレフタル酸に由来する構成単位を90モル%以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位と、エチレングリコールに由来する構成単位を90モル%以上含有するジオールに由来する構成単位とを有することが更に好ましく、テレフタル酸に由来する構成単位を98モル%以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位と、エチレングリコールに由来する構成単位を実質的に100モル%含有するジオールに由来する構成単位とを有することがより更に好ましい。

ポリエステル樹脂（X）の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）が挙げられる。

【0035】

ポリエチレンテレフタレート（PET）は、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸由来の構成単位を含んでもよい。テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸としては、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、及び4,4'-ビフェニルジカルボン酸から選ばれる1種以上であることが好ましい。これらはコストが低く、また、これらを含む共重合ポリエステル樹脂は、製造が容易である。

なかでも、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸が好ましく、イソフタル酸がより好ましい。イソフタル酸由来の構成単位を含むポリエチレンテレフタレートは、成形性に優れ、また、結晶化速度が遅くなることによって、成形品の白化を防ぐという点で優れている。また、ナフタレンジカルボン酸由来の構成単位を含むポリエチレンテレフタレートは、樹脂のガラス転移点を上昇させ、耐熱性が向上するうえ、紫外線を吸収するため、紫外線に対して耐性が求められる単層容器の製造に好適に使用される。なお、ナフタレンジカルボン酸としては、2,6-ナフタレンジカルボン酸成分が、製造が容易であり経済性が高いことから好ましい。

ポリエチレンテレフタレートがテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸由来の構成単位

を含む場合、テレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸由来の構成の割合は、ジカルボン酸単位の1～20モル%であることが好ましく、1～10モル%であることがより好ましく、1～5モル%であることが更に好ましい。

【0036】

なお、ポリエステル樹脂(X)は、1種単独で使用してもよいし、2種以上の樹脂を併用してもよい。

ポリエステル樹脂(X)は、公知の方法である直接エステル化法やエステル交換法で製造することができる。

【0037】

ポリエステル樹脂(X)の固有粘度は、好ましくは0.5～2.0 dL/g、より好ましくは0.6～1.5 dL/gである。固有粘度が0.5 dL/g以上であると容器の機械的性質が優れる。

10

なお、固有粘度は、フェノール/1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン(=6/4質量比)混合溶媒に、ポリエステル樹脂を溶解して0.2、0.4、0.6 g/dL溶液を調製し、25℃にて自動粘度測定装置(マルバーン製、Viscotek)により測定する。

【0038】

本発明の単層容器におけるポリエステル樹脂(X)の含有量は、好ましくは93.0～99.95質量%であり、ガスバリア性と再生ポリエステルの黄変抑制の観点から、より好ましくは94.0～99.5質量%であり、更に好ましくは95.0～99.0質量%であり、更に好ましくは95.5～98.5質量%であり、より更に好ましくは96.0～98.0質量%である。

20

【0039】

<ポリアミド樹脂(Y)>

ポリアミド樹脂(Y)としては、キシリレン基含有ポリアミド樹脂、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン666、ナイロン610、ナイロン11、ナイロン12、及びこれらの混合物等が挙げられる。これらのなかでも、ガスバリア性能を向上させることができ、リサイクルの際にポリエステル層と分離しやすいことから、キシリレン基含有ポリアミド樹脂が好ましい。キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、キシリレンジアミン由来の構成単位を含むポリアミド樹脂であることが好ましい。

【0040】

30

キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、キシリレンジアミンを含むジアミンと、ジカルボン酸とを重縮合したものであり、キシリレンジアミンに由来する構成単位と、ジカルボン酸に由来する構成単位を有する。キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、ジアミンに由来する構成単位(ジアミン単位)のうち、キシリレンジアミンに由来する構成単位を50モル%以上有することが好ましく、70モル%以上含有することがより好ましく、80～100モル%含有することが更に好ましく、90～100モル%含有することがより更に好ましい。

キシリレンジアミンは、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、又はその両方が好ましいが、メタキシリレンジアミンがより好ましい。そして、キシリレン基含有ポリアミド樹脂を構成するジアミン単位は、メタキシリレンジアミン由来の構成単位を50モル%以上含有することが好ましく、70モル%以上含有することがより好ましく、80～100モル%含有することが更に好ましく、90～100モル%含有することがより更に好ましい。ジアミン単位中のメタキシリレンジアミン由来の構成単位が上記範囲内であることで、ポリアミド樹脂はガスバリア性がより良好になる。

40

【0041】

キシリレン基含有ポリアミド樹脂におけるジアミン単位は、キシリレンジアミン由来の構成単位のみからなってもよいが、キシリレンジアミン以外のジアミン由来の構成単位を含有していてもよい。ここで、キシリレンジアミン以外のジアミンとしては、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、2-メチルペンタンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、

50

ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-ヘキサメチレンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-ヘキサメチレンジアミン等の直鎖又は分岐構造を有する脂肪族ジアミン；1, 3-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 4-ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、ビス（4-アミノシクロヘキシル）メタン、2, 2-ビス（4-アミノシクロヘキシル）プロパン、ビス（アミノメチル）デカリン、ビス（アミノメチル）トリシクロデカン等の脂環式ジアミン；ビス（4-アミノフェニル）エーテル、パラフェニレンジアミン、ビス（アミノメチル）ナフタレン等の芳香環を有するジアミン類等が挙げられる。

【0042】

キシリレン基含有ポリアミド樹脂において、ジカルボン酸単位を構成しうる化合物としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の炭素数4～20の α , ω -直鎖状脂肪族ジカルボン酸；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸；ダイマー酸等のその他の脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、キシリレンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸等が挙げられ、炭素数4～20の α , ω -直鎖状脂肪族ジカルボン酸が好ましく、アジピン酸、セバシン酸がより好ましく、バリア性能を良好にする観点からアジピン酸が更に好ましい。

キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、ジカルボン酸に由来する構成単位（ジカルボン酸単位）のうち、アジピン酸由来の構成単位を50モル%以上含有することが好ましく、70モル%以上含有することがより好ましく、80～100モル%含有することが更に好ましく、90～100モル%含有することがより更に好ましい。

【0043】

すなわち、ポリアミド樹脂（Y）は、キシリレンジアミンに由来する構成単位を50モル%以上含有するジアミンに由来する構成単位と、アジピン酸に由来する構成単位を50モル%以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位とを有することが好ましく、キシリレンジアミンに由来する構成単位を80モル%以上含有するジアミンに由来する構成単位と、アジピン酸に由来する構成単位を80モル%以上含有するジカルボン酸に由来する構成単位とを有することがより好ましい。

キシリレンジアミンとしては、メタキシリレンジアミンが好ましい。

また、アジピン酸を除く残部のジカルボン酸単位としては、炭素数4～20の α , ω -直鎖状脂肪族ジカルボン酸に由来する構成単位が好ましい。

【0044】

また、好ましいキシリレン基含有ポリアミド樹脂としては、ジアミン単位の70モル%以上がキシリレンジアミン（好ましくはメタキシリレンジアミン）に由来する構成単位であり、ジカルボン酸単位の70～99モル%がアジピン酸に由来する構成単位であり、かつ、1～30モル%がイソフタル酸に由来する構成単位であるポリアミド樹脂を例示することもできる。前記ポリアミド樹脂は、ジアミン単位の80モル%以上がメタキシリレンジアミン（好ましくはメタキシリレンジアミン）に由来する構成単位であり、ジカルボン酸単位の80～99モル%がアジピン酸に由来する構成単位であり、かつ、1～20モル%がイソフタル酸に由来する構成単位であるポリアミド樹脂であることが好ましい。

ジカルボン酸単位としてイソフタル酸単位を加えることで融点が低下し、成形加工温度を下げるため成形中の熱劣化を抑制することができ、また、結晶時間を遅延することより延伸成形性が向上する。

【0045】

前記のジアミン及びジカルボン酸以外にも、キシリレン基含有ポリアミド樹脂を構成する成分として、本発明の効果を損なわない範囲で、 ϵ -カプロラクタムやラウロラクタム等のラクタム類、アミノカプロン酸、アミノウンデカン酸等の脂肪族アミノカルボン酸類；p-アミノメチル安息香酸のような芳香族アミノカルボン酸も共重合成分として用いることができる。

【0046】

キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、熔融状態での重縮合反応（以下、「熔融重縮合」と記載することがある。）により製造することが好ましい。例えば、ジアミンとジカルボン酸とからなるナイロン塩を水の存在下に、加圧法で昇温し、水を除きながら熔融状態で重合させる方法により製造することが好ましい。また、ジアミンを熔融状態のジカルボン酸に直接加えて、常圧下で重縮合する方法によって製造してもよい。この場合、反応系を均一な液体状態で保つために、ジアミンをジカルボン酸に連続的に加え、その間、反応温度が、生成するオリゴアミド及びポリアミドの融点よりも下回らないように反応系を昇温しつつ、重縮合を進行させることが好ましい。また、キシリレン基含有ポリアミドは、必要に応じて熔融重縮合により得られたものを更に固相重合することにより分子量を高めることもできる。

10

【0047】

キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、リン原子含有化合物の存在下で重縮合することが好ましい。キシリレン基含有ポリアミド樹脂は、リン原子含有化合物の存在下で重縮合すると、熔融成形時の加工安定性が高められ、着色が抑制されやすくなる。

リン原子含有化合物としては、次亜リン酸化合物、亜リン酸化合物が好ましく、次亜リン酸化合物がより好ましい。

リン原子含有化合物は有機金属塩が好ましく、中でもアルカリ金属塩がより好ましい。

【0048】

次亜リン酸化合物としては、重合反応を促進する観点及び着色防止の観点から、次亜リン酸、次亜リン酸金属塩、フェニル亜ホスホン酸金属塩、次亜リン酸エチル、ジメチルホスフィン酸、フェニルメチルホスフィン酸、フェニル亜ホスホン酸、フェニル亜ホスホン酸エチル等が挙げられ、次亜リン酸金属塩が好ましい。

20

次亜リン酸金属塩としては、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸リチウム、次亜リン酸カルシウムが挙げられ、次亜リン酸ナトリウムがより好ましい。

フェニル亜ホスホン酸金属塩としては、フェニル亜ホスホン酸ナトリウム、フェニル亜ホスホン酸カリウム、フェニル亜ホスホン酸リチウムが挙げられる。

【0049】

亜リン酸化合物としては、亜リン酸、ピロ亜リン酸、亜リン酸金属塩、フェニルホスホン酸金属塩、亜リン酸トリエチル、亜リン酸トリフェニル、エチルホスホン酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスホン酸ジエチル等が挙げられる。

30

亜リン酸金属塩としては、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸カルシウム等が挙げられる。

フェニルホスホン酸金属塩としては、エチルホスホン酸ナトリウム、エチルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸ナトリウム、フェニルホスホン酸カリウム、フェニルホスホン酸リチウム等が挙げられる。

リン原子含有化合物は、1種類でもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0050】

また、キシリレン基含有ポリアミド樹脂の重縮合は、リン原子含有化合物及びアルカリ金属化合物の存在下で行うことが好ましい。リン原子含有化合物の使用量が多いとポリアミド樹脂がゲル化するおそれがある。そのため、アミド化反応速度を調整する観点から、アルカリ金属化合物を共存させることが好ましい。

40

アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酢酸塩が挙げられる。アルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウムが挙げられ、アルカリ金属酢酸塩としては、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸ルビジウム、酢酸セシウムが挙げられる。

ポリアミド樹脂を重縮合する際にアルカリ金属化合物を使用する場合、アルカリ金属化合物の使用量は、ゲルの生成を抑制する観点から、アルカリ金属化合物のモル数をリン原子含有化合物のモル数で除した値は、0.5～1が好ましく、0.55～0.95がより好ましく、0.6～0.9が更に好ましい。

50

【0051】

ポリアミド樹脂の数平均分子量は、単層容器の用途や成形方法により適宜選択されるが、単層容器の成形性や強度の観点から、10,000～60,000が好ましく、11,000～50,000がより好ましい。

なお、ポリアミド樹脂の数平均分子量については、下式(X)から算出される。

数平均分子量 = $2 \times 1,000,000 / ([COOH] + [NH_2]) \cdots (X)$

(式中、[COOH]はポリアミド樹脂中の末端カルボキシル基濃度($\mu\text{mol/g}$)を表し、[NH₂]はポリアミド樹脂中の末端アミノ基濃度($\mu\text{mol/g}$)を表す。)

ここで、末端カルボキシル基濃度は、ポリアミドをベンジルアルコールに溶解したものを水酸化ナトリウム水溶液で中和滴定して算出した値を用いる。

【0052】

本発明において、ポリアミド樹脂(Y)の末端アミノ基濃度は、再生ポリエステルの黄変を抑制する観点から、 $50\mu\text{mol/g}$ 以下が好ましく、 $45\mu\text{mol/g}$ 以下がより好ましく、 $40\mu\text{mol/g}$ 以下が更に好ましく、 $30\mu\text{mol/g}$ 以下がより更に好ましく、 $20\mu\text{mol/g}$ 以下がより更に好ましい。

ポリアミド樹脂(Y)の末端アミノ基濃度は、ポリアミド樹脂を精秤し、フェノール/エタノール=4/1容量溶液に20～30℃で攪拌溶解させ、完全に溶解した後、攪拌しつつ、メタノール5mLで容器内壁を洗い流し、 0.01mol/L 塩酸水溶液で中和滴定することで求められる。

ポリアミド樹脂(Y)の末端アミノ基濃度の調整方法は特に限定されないが、ジアミンとジカルボン酸の仕込み比(モル比)を調整して重縮合反応を行う方法、アミノ基をキャップするモノカルボン酸類をジアミンとジカルボン酸と共に仕込んで重縮合反応を行う方法、重縮合反応を行った後、アミノ基をキャップするカルボン酸と反応させる方法等により、末端アミノ基濃度を低く抑えることができる。

【0053】

本発明の単層容器におけるポリアミド樹脂(Y)の含有量は、0.05～7.0質量%であり、ガスバリア性と再生ポリエステルの黄変抑制の観点から、好ましくは0.5～6.0質量%であり、より好ましくは1.0～5.0質量%であり、更に好ましくは1.5～4.5質量%であり、より更に好ましくは2.0～4.0質量%である。

【0054】

<青色系着色剤(A)>

本発明の単層容器には青色系着色剤(A)を含み、その含有量は、1～40ppmである。

本発明の単層容器における青色系着色剤(A)の含有量は、1～40ppmであり、効果的に再生ポリエステルの黄変を抑制し、製造時の混合性と成形性の観点から、好ましくは1.5～35ppmであり、より好ましくは2～30ppmであり、更に好ましくは3～25ppmであり、より更に好ましくは10～25ppmである。

なお、本発明において「ppm」とは、質量百万分率である。

青色系着色剤(A)としては、染料及び顔料からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましく、透明性の観点から、染料であることがより好ましい。

染料及び顔料としては、青色染料及び青色顔料が好ましい。

染料又は顔料を用いることで、極めて微量で本発明の単層容器から得られる再生ポリエステルの黄変を抑制することができる。また、染料を用いることで、更に少量でかつ透明性に優れた再生ポリエステルを得ることができる。

【0055】

染料としては、アントラキノン系染料、ピラゾロン系染料、クマリン系染料、ペリノン系染料、メチン系染料、キノフタロン系染料が挙げられ、アントラキノン系染料が好ましい。

アントラキノン系染料としては、芳香環の水素原子が、芳香族アミン、脂肪族アミン、

10

20

30

40

50

水酸基及びハロゲンで置換されたアントラキノン系染料が挙げられ、芳香環の水素原子が芳香族アミンで置換されたアントラキノン系染料が好ましい。

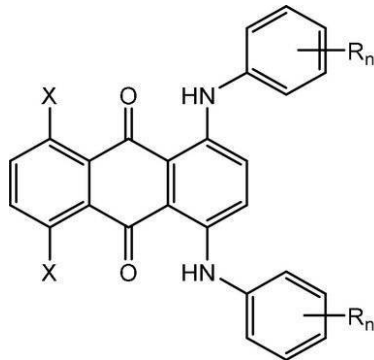
アントラキノン系染料を用いることで、極めて微量で本発明の単層容器から得られる再生ポリエステルの黄変を抑制することができる。

アントラキノン系染料としては、アントラキノン系青色染料であることがより好ましい。

アントラキノン系染料としては、下記式（１）で表される化合物が好ましい。

【００５６】

【化５】



(1)

（式中、 n は R の数を表し、２つの n はそれぞれ独立して１～５である。 R はそれぞれ独立して炭素数１～４のアルキル基を示す。２つの X はそれぞれ独立して水素原子又は水酸基を示す。）

【００５７】

式（１）において、 n は１～５であり、２～５が好ましく、２～３がより好ましい。 n を前記範囲とすることで、再生ポリエステルの黄変（ Δb^* 値）を抑制できる。 R はそれぞれ独立して炭素数１～４のアルキル基を示し、メチル基及びエチル基からなる群より選ばれる少なくとも１つであることが好ましい。 R が、アミノ基に対して少なくともパラ位もしくはオルト位を置換していることが好ましく、少なくともオルト位を置換していることがより好ましく、パラ位及びオルト位を置換していることが更に好ましい。２つの X はそれぞれ独立して水素原子又は水酸基を示し、水素原子が好ましい。

式（１）で示される具体的な化合物としては、１，４－bis〔（２－ethyl－６－methylphenyl）amino〕anthraquinone、Solvent Blue 97、Solvent Blue 104、Solvent Green 3、Solvent Green 28が挙げられ、１，４－bis〔（２－ethyl－６－methylphenyl）amino〕anthraquinone、Solvent Blue 97、Solvent Blue 104が好ましい。

【００５８】

本発明の単層容器における染料の含有量は、好ましくは１～４０ppmであり、効果的に再生ポリエステルの黄変を抑制し、製造時の混合性と成形性の観点から、より好ましくは１．５～３５ppmであり、更に好ましくは２～３０ppmであり、より更に好ましくは３～２５ppmであり、より更に好ましくは１０～２５ppmである。

【００５９】

顔料としては、フタロシアニン化合物が挙げられる。

フタロシアニン化合物としては、無金属フタロシアニン、銅フタロシアニンが挙げられ、銅フタロシアニンが好ましい。

銅フタロシアニンとしては、 α 型銅フタロシアニン（Pigment Blue 15：１）、 β 型銅フタロシアニン（Pigment Blue 15：３又は１５：４）、 ϵ 型銅フタロシアニン（Pigment Blue 15：６）、塩素化銅フタロシアニン、臭素化銅フタロシアニン等が挙げられ、 α 型銅フタロシアニン、 β 型銅フタロシアニンが好ましい。

【００６０】

本発明の単層容器における顔料の含有量は、効果的に再生ポリエステルの黄変を抑制する観点から、好ましくは1～40ppmであり、より好ましくは1.5～35ppmであり、製造時の混合性と成形性の観点から、更に好ましくは3～30ppmであり、より更に好ましくは8～25ppmである。

青色系着色剤(A)は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0061】

青色系着色剤(A)の市販品としては、MACROLEX Blue RR Gran (アントラキノン系染料、LANXESS社製)、MACROLEX Blue 3R (1,4-bis[(2-ethyl-6-methylphenyl)amino]anthraquinone、アントラキノン系染料、LANXESS社製)、Oracet Blue 690 (アントラキノン系染料、BASF社製)、HELIOGEN BLUE K6907 (Pigment Blue 15:1、 α 型銅フタロシアニン顔料、BASF社製)、HELIOGEN BLUE K7090 (Pigment Blue 15:3、 β 型銅フタロシアニン顔料、BASF社製)等が挙げられる。

【0062】

<赤色系着色剤(B)>

本発明の単層容器は、赤色系着色剤(B)を含む。

赤色系着色剤(B)は、本発明の単層容器をリサイクルして再生ポリエステルとしたときに色差計で測定した際の $-a^*$ 方向の緑色を抑制する

本発明の単層容器における赤色系着色剤(B)の含有量は、好ましくは1～40ppmであり、効果的に再生ポリエステルの緑変を抑制する観点から、より好ましくは1.5～35ppmであり、製造時の混合性と成形性の観点から、更に好ましくは2～30ppmであり、より更に好ましくは3～25ppmである。

【0063】

本発明の単層容器における、青色系着色剤(A)と赤色系着色剤(B)の質量比[(A)/(B)]は、好ましくは20/80～80/20であり、より好ましくは30/70～70/30であり、更に好ましくは40/60～60/40である。

前記質量比がこの範囲であると、リサイクル後に得られる再生ポリエステルの色相変化が小さくなり、特に無色性に優れるポリエステルが得られる。

【0064】

赤色系着色剤(B)は、染料及び顔料からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましく、透明性の観点から、染料であることがより好ましい。

染料のなかでも、アントラキノン系染料及びアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましく、耐熱性の観点から、アントラキノン系染料がより好ましい。

また、赤色系着色剤(B)は、赤色染料であることが好ましく、アントラキノン系赤色染料及びアゾ系赤色染料からなる群より選ばれる少なくとも1つであることがより好ましく、耐熱性の観点から、アントラキノン系赤色染料が更により好ましい。

アントラキノン系赤色染料及びアゾ系赤色染料を用いることで、極めて微量で本発明の単層容器から得られる再生ポリエステルの緑変を抑制することができる。

アントラキノン系染料としては、下記式(2)で表される化合物が好ましい。

【0065】

10

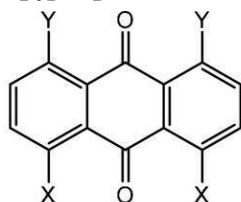
20

30

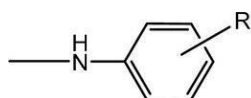
40

50

【化 6】



(2)



(2a)

10

(式 (2) 中、2つのYはそれぞれ独立して水素原子又は式 (2 a) で示される基を表し、2つのXはそれぞれ独立して水素原子又は水酸基を示す。ただし、少なくとも1つのYは式 (2 a) で示される基である。

式 (2 a) 中、Rは炭素数1～4のアルキル基を示す。)

【0066】

式 (2) において、2つのYはそれぞれ独立して水素原子又は式 (2 a) で示される基を表すが、少なくとも1つのYは式 (2 a) で示される基であり、1つのYが式 (2 a) で示される基であって、残りのYが水素原子であることが好ましい。

2つのXはそれぞれ独立して水素原子又は水酸基を示すが、1つのYが式 (2 a) で示される基である場合、同一の芳香環に結合するXは水酸基であることが好ましい。

20

式 (2 a) において、Rは炭素数1～4のアルキル基を示し、メチル基及びエチル基からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。なお、2つのYが式 (2 a) で示される基である場合、2つの式 (2 a) で示される基におけるRは同一でも異なってもよい。Rは、アミノ基に対してパラ位を置換していることが好ましい。

式 (2) で示される具体的な化合物としては、Solvent Violet 36、Solvent Violet 13が挙げられ、Solvent Violet 36が好ましい。

赤色系着色剤 (B) は1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0067】

30

赤色系着色剤 (B) の市販品としては、MACROLEX Violet 3R Gran (アントラキノン系染料、LANXESS社製)、MACROLEX Violet B Gran (アントラキノン系染料、LANXESS社製)、MACROLEX Red Violet R Gran (Disperse Violet 31、Disperse Violet 26、Solvent Violet 59、アントラキノン系染料、LANXESS社製)、MACROLEX Red 5B Gran (Disperse Violet 31、Disperse Violet 26、Solvent Violet 59、アントラキノン系染料、LANXESS社製)、MACROLEX Red B (Solvent Red 195、アゾ系染料、LANXESS社製) が挙げられる。

【0068】

40

<酸化促進剤 (C)>

本発明の単層容器において、ポリアミド樹脂 (Y) の酸化反応を誘起させて酸素吸収機能を高め、ガスバリア性を更に高める目的で、酸化促進剤 (C) を含むことが好ましい。

酸化促進剤 (C) は、遷移金属を含む化合物であることが好ましく、遷移金属単体、酸化物、無機酸塩、有機酸塩、及び錯体からなる群より選ばれる少なくとも1つであることがより好ましい。

無機酸塩としては、塩化物や臭化物等のハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩等が挙げられる。

有機酸塩としては、カルボン酸塩、スルホン酸塩、ホスホン酸塩等が挙げられる。

錯体としては、β-ジケトン又はβ-ケト酸エステル等との錯体が挙げられる。

50

【0069】

前記遷移金属としては、元素周期律表の第ⅤⅠⅠⅠ族の遷移金属が好ましく、酸素吸収能を発現させる観点から、コバルト、鉄、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1つがより好ましく、コバルトが更に好ましい。

【0070】

酸素吸収能を良好に発現させる観点から、遷移金属を含む化合物のなかでも、具体的には、遷移金属を含むカルボン酸塩、炭酸塩、アセチルアセトネート錯体、酸化物及びハロゲン化物よりなる群から選ばれる少なくとも1つが好ましく、オクタン酸塩、ネオデカン酸塩、ナフテン酸塩、ステアリン酸塩、酢酸塩、炭酸塩及びアセチルアセトネート錯体から選ばれる少なくとも1つがより好ましく、オクタン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ステアリン酸コバルト等のコバルトカルボキシレート類が更に好ましい。

10

【0071】

酸化促進剤（C）は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせて使用してもよい。

酸化促進剤（C）の含有量は、ガスバリア性を高め、また、再生ポリエステル樹脂の黄変を抑制する観点から、ポリアミド樹脂（Y）100質量部に対して、好ましくは0.0001～1.0質量部であり、より好ましくは0.01～0.8質量部であり、更に好ましくは0.05～0.6質量部である。

また、酸化促進剤（C）の遷移金属の含有量は、ガスバリア性を高め、また、再生ポリエステル樹脂の黄変を抑制する観点から、ポリアミド樹脂（Y）100質量部に対して、好ましくは0.00001～0.1質量部であり、より好ましくは0.0001～0.08質量部であり、更に好ましくは0.0003～0.06質量部である。なお、酸化促進剤（C）として、遷移金属を含むカルボン酸塩等を使用する場合には、遷移金属の含有量とは、当該遷移金属を含む化合物中の遷移金属自体の含有量を意味する。

20

【0072】

<その他の成分>

本発明の単層容器には、その他の成分を含有してもよい。その他の成分としては、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、滑剤、展着剤などが挙げられる。

本発明の単層容器には、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリエステル樹脂（X）及びポリアミド樹脂（Y）以外の樹脂を含有してもよい。本発明の単層容器におけるポリエステル樹脂（X）及びポリアミド樹脂（Y）の含有量の合計は、ポリエステル層全体の樹脂量に対して、好ましくは97～100質量%、より好ましくは99～100質量%である。

30

【0073】

<単層容器の特性等>

本発明の単層容器は中空容器であることが好ましい。本発明の単層容器が中空容器である場合、中空容器の胴部における総厚さ（すなわち、胴部の全層の合計厚さ）は、100μm～5mmが好ましく、150μm～3mmがより好ましく、200μm～2mmが更に好ましい。本発明では、容器の胴部における厚さをこの範囲とすることで、ガスバリア性を確保することができる。

40

【0074】

本発明の単層容器が中空容器である場合、中空容器の内部に液体を充填して使用される液体用包装容器であることがより好ましく、飲料用包装容器であることが更に好ましい。内部に充填される液体としては、飲料、液体調味料、化学品、医薬品、洗剤等が挙げられ、本発明の単層容器によって酸素による劣化を有効に防止できる飲料が好ましい。

飲料としては、水、炭酸水、酸素水、水素水、牛乳、乳製品、ジュース、コーヒー、コーヒー飲料、炭酸ソフトドリンク類、茶類、アルコール飲料等が挙げられる。

液体調味料としては、ソース、醤油、シロップ、みりん類、ドレッシング等が挙げられる。

50

化学品としては、農薬、殺虫剤等が挙げられる。

【0075】

本発明の単層容器の酸素バリア性は、ASTM D3985に準じて、MOCON法による酸素透過度試験により評価することができる。本発明の単層容器の酸素透過度（cc／（bottle・0.21atm・day））は、ポリエステル樹脂（X）とポリアミド樹脂（Y）の質量割合が97：3となる全量25gの樹脂を内容積500mLの単層中空容器としたときに、0.040以下が好ましく、0.035以下がより好ましく、0.030以下が更に好ましい。また、本発明の単層容器が、酸化促進剤（C）を含む場合、本発明の単層容器の酸素透過度（cc／（bottle・0.21atm・day））は、ポリエステル層とポリアミド層の質量割合が97：3となる全量25gの樹脂を内容積500mLの単層中空容器としたときに、0.020以下が好ましく、0.010以下がより好ましく、0.005以下が更に好ましい。なお、単層中空容器の製造は実施例の方法によることができる。

10

測定にはMOCON社製OX-TRAN2／61を使用し、前記500mLの容器に100mLの水を充填し、酸素分圧0.21atmの条件下で温度23℃、容器内部湿度100％RH、外部湿度50％RHにて、容器内部に1atmの窒素を20mL／minで流通し、クローメトリックセンサーにて容器内部を流通後の窒素中に含まれる酸素を検出することで測定する。

【0076】

〔単層容器の製造方法〕

20

本発明の単層容器の製造方法は、ポリエステル樹脂（X）、ポリアミド樹脂（Y）、青色系着色剤（A）及び赤色系着色剤（B）を含み、ポリアミド樹脂（Y）の含有量が、0.05～7.0質量％であり、青色系着色剤（A）の含有量が、1～40ppmである、単層容器の製造方法であって、ポリエステル樹脂（X）、ポリアミド樹脂（Y）及び青色系着色剤（A）を混合して、樹脂混合物を調製する工程1、前記樹脂混合物を射出成形して、単層プリフォームを得る工程2、及び前記単層プリフォームをブロー成形する工程3を含む。

【0077】

<工程1（樹脂混合物を調製する工程）>

工程1では、ポリエステル樹脂（X）、ポリアミド樹脂（Y）、青色系着色剤（A）及び赤色系着色剤（B）を混合して、樹脂混合物を調製する。

30

混合する方法は、ドライブレンドでもよく、メルトレンド（熔融混練）でもよいが、熱履歴を少なくし、樹脂や着色剤の劣化を防ぐ観点から、ドライブレンドやマスターバッチ法のメルトレンドが好ましい。また、工程2で着色剤が成形機や成形機周辺に付着して残留することを防ぐ観点からは、メルトレンドが好ましく、なかでも熱履歴を少なくし、樹脂や着色剤の劣化を防ぐ観点から、マスターバッチ法が好ましい。

【0078】

工程1においては、工程1において、ペレット状のポリエステル樹脂（X）、ペレット状のポリアミド樹脂（Y）、青色系着色剤（A）及び赤色系着色剤（B）を230℃以下で混合することが好ましく、150℃以下で混合することがより好ましく、100℃以下で混合することが更に好ましい。230℃以下で混合することで、熱履歴を少なくし、樹脂や着色剤の劣化を防ぐことができる。これは、樹脂がペレット状の形態を維持することができるため、熱劣化が少ないものと考えられる。230℃以下で混合する際には、ドライブレンドを行うことが好ましい。

40

工程1で好適に用いられる青色系着色剤（A）は、前記<青色系着色剤（A）>の項に記載したものと同様であり、染料及び顔料からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましく、アントラキノン系染料であることがより好ましい。

また、青色系着色剤（A）は、粉末状、分散液又は溶液であることが好ましく、粉末状であることがより好ましい。青色系着色剤（A）が、これらの形態であることで、より容易かつ均一にポリエステル樹脂（X）及びポリアミド樹脂（Y）と混合することができる。

50

このように低温でペレット状のポリエステル樹脂（X）及びペレット状のポリアミド樹脂（Y）と粉末状の青色系着色剤（A）を混合することで、樹脂や青色系着色剤の劣化を防ぎつつ、均一に着色剤を樹脂と混合することができる。

【0079】

赤色系着色剤（B）は、前記＜赤色系着色剤（B）＞の項に記載したものと同様であり、染料及び顔料からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましく、アントラキノン系染料及びアゾ系染料からなる群より選ばれる少なくとも1つであることがより好ましく、アントラキノン系赤色染料及びアゾ系赤色染料からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが更に好ましく、耐熱性の観点から、アントラキノン系赤色染料であることがより更に好ましい。

10

また、赤色系着色剤（B）は、粉末状、分散液又は溶液であることが好ましく、粉末状であることがより好ましい。赤色系着色剤（B）が、これらの形態であることで、より容易かつ均一に樹脂と混合することができる。

【0080】

更に、工程1において、酸化促進剤（C）を更に混合することが好ましい。

工程1で好適に用いられる酸化促進剤（C）は、前記＜酸化促進剤（C）＞の項に記載したものと同様であり、遷移金属を含む化合物であることが好ましく、前記遷移金属が、コバルト、鉄、マンガン、及びニッケルからなる群より選ばれる少なくとも1つであることがより好ましい。

【0081】

20

ドライブレンドに用いられる混合装置としては、タンブラーミキサー、リボンミキサー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー等が挙げられる。

【0082】

工程1において、ポリエステル樹脂（X）、ポリアミド樹脂（Y）、青色系着色剤（A）及び赤色系着色剤（B）をメルトブレンドで混合する方法としては、マスターバッチ法、フルコンパウンド法が挙げられ、マスターバッチ法が好ましい。

マスターバッチ法は、工程1において、少量のポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂と青色系着色剤（A）を混練してマスターバッチとした後、残部の樹脂と混合する方法である。また、マスターバッチを得る際には赤色系着色剤（B）も同時に混練してもよい。あるいは少量のポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂と赤色系着色剤（B）を混練して別のマスターバッチを得てもよい。すなわち、工程1において、ポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂と青色系着色剤（A）を混練した後、残部の樹脂と混合することが好ましく、工程1において、ポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂、青色系着色剤（A）及び赤色系着色剤（B）を混練した後、残部の樹脂と混合することがより好ましい。

30

マスターバッチには、ポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂を用いることが好ましく、これらを混合して用いてもよい。熱履歴による黄変を抑える点からはポリエステル樹脂を用いることが好ましく、下記の観点からは、ポリアミド樹脂を用いることが好ましい。

すなわち、リサイクル樹脂の黄変の原因となりやすい、窒素を含有するポリアミド青色系着色剤（A）をポリアミド樹脂と予め混合することにより、効果的に黄変を抑制することができるものと考えられる。

40

【0083】

マスターバッチに用いるポリアミド樹脂は、ポリアミド樹脂（Y）が好ましく、残部のポリアミド樹脂（Y）と同じものがより好ましい。

マスターバッチに用いるポリエステル樹脂は、ポリエステル樹脂（X）が好ましく、ポリエステル層のポリエステル樹脂（X）と同じものがより好ましい。

マスターバッチに用いるポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂の量は、ポリアミド層全体の樹脂量に対して、1～20質量%を用いることが好ましく、3～15質量%を用いることがより好ましい。

【0084】

マスターバッチを得る方法として、ポリアミド樹脂又はポリエステル樹脂と青色系着色

50

剤（Ａ）及び赤色系着色剤（Ｂ）を混練する場合、マスターバッチに用いる樹脂の融点を T_m とすると、混練温度（℃）は、混合を十分行う観点から、 $T_m + 5 \sim T_m + 60$ が好ましく、 $T_m + 10 \sim T_m + 50$ がより好ましく、 $T_m + 15 \sim T_m + 40$ が更に好ましい。具体的には、 $245 \sim 300^\circ\text{C}$ がより更に好ましく、 $250 \sim 290^\circ\text{C}$ がより更に好ましく、 $255 \sim 280^\circ\text{C}$ がより更に好ましい。また、混練時間は、混合を十分行う観点から、 $10 \sim 600$ 秒が好ましく、 $20 \sim 400$ 秒がより好ましく、 $30 \sim 300$ 秒が更に好ましい。混練に使用される装置としては、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、ニーダー、連続混練機（単軸混練機、二軸混練機、多軸混練機等）等が挙げられる。

【００８５】

また、マスターバッチと、残部の樹脂と混合する方法としては、ドライブレンド、更に混練する方法が挙げられ、ドライブレンドが好ましい。ドライブレンドは、マスターバッチのペレットと、残部のポリアミド樹脂（Ｙ）のペレット及び残部のポリエステル樹脂（Ｘ）のペレットをタンブラーミキサー等の混合装置で混合することが好ましい。

【００８６】

また、工程１において、残部のポリアミド樹脂（Ｙ）又は残部のポリエステル樹脂（Ｘ）に酸化促進剤（Ｃ）を混練しておくことが好ましい。着色剤と酸化促進剤（Ｃ）を同時に加熱混練することなく、別のペレットとしてドライブレンドすることで、それぞれの劣化を防止することができる。

【００８７】

フルコンパウンド法は、本発明の単層容器に用いられる全量のポリアミド樹脂（Ｙ）、ポリエステル樹脂（Ｘ）、青色系着色剤（Ａ）及び赤色系着色剤（Ｂ）を混練して混合する方法である。

混練温度は、混合を十分行う観点から、 $245 \sim 300^\circ\text{C}$ が好ましく、 $250 \sim 290^\circ\text{C}$ がより好ましく、 $255 \sim 280^\circ\text{C}$ が更に好ましい。また、混練時間は、混合を十分行う観点から、 $10 \sim 600$ 秒が好ましく、 $20 \sim 400$ 秒がより好ましく、 $30 \sim 300$ 秒が更に好ましい。混練に使用される装置としては、開放型のミキシングロール、非開放型のバンバリーミキサー、ニーダー、連続混練機（単軸混練機、二軸混練機、多軸混練機等）等が挙げられる。

本工程で得られる樹脂混合物は、本発明の単層容器と同様の組成である。

【００８８】

工程１において用いる樹脂は、前記のようにペレット状のポリエステル樹脂（Ｘ）、ペレット状のポリアミド樹脂（Ｙ）を用いることが好ましいが、ポリエステル樹脂（Ｘ）とポリアミド樹脂（Ｙ）を含み、組成の異なる芯部と鞘部を有する芯鞘ペレットを用いてもよい。

芯部と鞘部では、組成の異なるものであり、具体的にはポリエステル樹脂（Ｘ）とポリアミド樹脂（Ｙ）の比率が異なるものである。なかでも、芯部がポリアミド樹脂（Ｙ）の比率が高い樹脂であり、鞘部がポリエステル樹脂（Ｘ）の比率が高い樹脂であることが好ましく、芯部がポリアミド樹脂（Ｙ）からなり、鞘部がポリエステル樹脂（Ｘ）からなることがより好ましい。

また、芯鞘ペレットを形成する際に、前記酸化促進剤（Ｃ）を芯部と鞘部のいずれかに導入してもよい。すなわち、酸化促進剤（Ｃ）が芯部と鞘部のいずれかに含まれる芯鞘ペレットを用いることが好ましく、酸化促進剤（Ｃ）が鞘部に含まれる芯鞘ペレットを用いることがより好ましい。ここで用いられる酸化促進剤（Ｃ）は前記＜酸化促進剤（Ｃ）＞の項で説明した酸化促進剤が好ましく、オクタン酸コバルト、ナフテン酸コバルト、酢酸コバルト、ネオデカン酸コバルト、ステアリン酸コバルト等のコバルトカルボキシレート類がより好ましい。

芯鞘ペレットは、ペレット状のポリエステル樹脂（Ｘ）及びペレット状のポリアミド樹脂（Ｙ）の一部又は全部を置き換えてもよいが、酸化促進剤（Ｃ）が含まれる芯鞘ペレットを用いる場合には、酸化促進剤（Ｃ）の量が前記＜酸化促進剤（Ｃ）＞の項で説明した

10

20

30

40

50

好適な範囲となるように、ペレット状のポリエステル樹脂（X）及びペレット状のポリアミド樹脂（Y）の一部を置き換えることが好ましい。

【0089】

<工程2（単層プリフォームを得る工程）>

工程2では、前記樹脂混合物を射出成形して、単層プリフォームを得る。

射出成形では、前記樹脂混合物を金型に押し出し、射出成形して、単層プリフォームを成形する。

【0090】

<工程3（ブロー成形する工程）>

工程3では、前記単層プリフォームをブロー成形する。

本発明の単層容器の製造方法においては、工程2により得られた単層プリフォーム（単層パリソン）を延伸ブローにより成形することが好ましい。

これらの中でも、工程2において、射出成形にて得られた単層プリフォームを延伸ブロー成形することが好ましく、射出成形により得られた単層プリフォームを二軸延伸ブロー成形することがより好ましい。なお、二軸延伸ブロー成形の条件としては、プリフォーム加熱温度を95～110℃、一次ブロー圧力を0.5～1.2MPa、二次ブロー圧力を2.0～2.6MPaとすることが好ましく、これにより、厚さムラや延伸ムラの発生が抑制され、優れた強度の単層容器を得ることができる。

【0091】

[再生ポリエステルの製造方法]

本発明の単層容器は、前記のようにリサイクルに適したものであり、本発明の単層容器を原料として、再生ポリエステルを製造することができる。

本発明の再生ポリエステルの製造方法は、前記単層容器からポリエステルの回収する工程を有することが好ましい。

すなわち、ポリエステル樹脂（X）、ポリアミド樹脂（Y）、青色系着色剤（A）及び赤色系着色剤（B）を含み、ポリアミド樹脂（Y）の含有量が、0.05～7.0質量%であり、青色系着色剤（A）の含有量が、1～40ppmである、単層容器からポリエステルの回収する工程を有することが好ましい。

本製造方法で得られた再生ポリエステルは、樹脂成形体、繊維等様々な用途に用いることができる。

以下、本発明の再生ポリエステルの製造方法を詳述する。

【0092】

本製造方法において、単層容器は、使用済みのものが通常使用されるが、未使用品のものであってもよい。使用済みの単層容器としては、市場に一旦流通したものを回収したものが挙げられる。

本製造方法では、まず、単層容器に蓋が取り付けられている場合には、蓋を単層容器から取り外すことが好ましい。

次に容器を粉砕し、必要に応じて洗浄し、再生ポリエステルとして回収する（回収工程）。

次に、必要に応じて、造粒化を行い、ペレットとする（造粒工程）。

更に、必要に応じて、結晶化工程及び固相重合工程を行う（結晶化／固相重合工程）。

以下に各工程について説明する。

【0093】

<回収工程>

回収工程は、単層容器を粉砕して、再生ポリエステルの回収する工程である。

単層容器の粉砕は、単軸粉砕機、二軸粉砕機、三軸粉砕機、カッターミル等の粉砕機を用いて行うことができる。粉砕して得られた粉砕物は、例えば、フレーク状、粉末状、塊状のものとなる。ただし、単層容器は、胴部等、厚さが数mm以下の薄厚状となる部分が大部分であるため、通常、粉砕物の大部分がフレーク状のものとなる。なお、フレーク状である粉砕物とは、厚さが2mm以下程度の薄片状ないし扁平状であるものをいう。

ポリエステルと、ポリアミド樹脂は、粉碎工程において分離できるものではないが、本発明の単層容器から得られる粉碎物はポリエステルの含有率が高く、説明の便宜上、これを再生ポリエステルという。

【0094】

<造粒工程>

回収された再生ポリエステルは、成形加工時等における取扱いを容易にするため、造粒化を行い、ペレットとすることが好ましい。

造粒化は、後述する結晶化／固相重合工程の前でも後でもよいが、結晶化／固相重合工程の前に行ったほうがよい。結晶化／固相重合工程の前に行うことで、結晶化／固相重合工程における取り扱い性も良好となる。

造粒工程では、粉碎物をメルトブレンドによって可塑化して造粒化することが好ましい。可塑化及び造粒化するための造粒装置としては、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機等が挙げられるが、公知のものであればいずれのものも使用することができる。ペレットの形状としては、円柱状、球状、楕円球状であることが好ましい。

造粒化は、例えば、可塑化した再生ポリエステルのストランド状に押出し、水槽にて冷却しつつペレタイザーにてカットしてペレット化することが好ましい。水槽より取り出したペレットは、通常、表面に付着した水分を取り除くために乾燥される。

【0095】

<結晶化／固相重合工程>

前記のポリエステルの回収する工程の後に、結晶化工程及び固相重合工程から選ばれる1つ以上の工程を行うことが好ましく、結晶化工程及び固相重合工程の両方を行うことがより好ましい。結晶化／固相重合工程は、上記したペレット化したポリエステルに対して行うことが好ましいが、ペレット化されていないもの（例えば、粉碎物）に対して行ってもよい。

なお、結晶化と固相重合の両方を行う場合、ポリエステルの結晶化した後に、固相重合することが好ましい。

ポリエステルの結晶化は、ポリエステルの一定の加熱下に保持することを行う。結晶化は、ポリエステルの例えば100～230℃にて加熱して行うことが好ましい。ポリエステルは、結晶化することで、固相重合時や成形加工時に、ポリエステル同士が融着したり、ポリエステルが装置内面へ付着したりすることが防止される。

【0096】

固相重合は、（ポリエステルの融点－80℃）以上、ポリエステルの融点未満の温度で一定時間保つことで行われることが好ましい。融点未満とすることでポリエステルが熔融することを防止し、例えば、ポリエステルが装置表面に付着して作業効率が低下することを防止する。また、（融点－80℃）以上とすることで、十分な重合速度で重合が進行して所望の物性が得られやすくなる。

【0097】

固相重合は、真空下で実施してもよく、窒素やアルゴンなどの不活性ガス気流下で実施してもよい。真空下で実施する場合は、1.0 torr以下が好ましく、0.5 torr以下がより好ましく、0.1 torr以下が更に好ましい。また、真空下あるいは窒素やアルゴンなどの不活性ガス気流下いずれにおいても、極力系中に残存する酸素濃度を低くすることが好ましく、酸素濃度は好ましくは300 ppm以下、より好ましくは30 ppm以下である。酸素濃度が30 ppm以下とすることで、黄色化などの外観不良を起こしにくくなる。

固相重合を真空下で実施する場合は、ポリエステルの攪拌又は混合を常に繰り返しながら伝熱を均一に保つことが好ましい。不活性ガス存在下で実施する場合は、乾燥したガス気流下で常にポリエステルの表面が乾燥した気体に接した状態を保つことが好ましい。

【0098】

結晶化／固相重合工程を行うための固相重合装置は、加温ジャケットを装着したタンブラー型のバッチ式装置や、不活性ガス気流設備を備えた乾燥サイロ型、内部に攪拌翼及び

10

20

30

40

50

排出スクリーンを備えた結晶化装置及びリアクター等が挙げられる。なお、結晶化及び固相重合は、同じ装置で連続的に又は同時に行われることが好ましい。

固相重合の加熱時間は、装置、他条件を踏まえて適時決定するが、ポリエステルが十分な物性を得る時間であればよい。

固相重合は、高温下でポリエステルの長時間保持するため、ポリエステル中に不純物が存在すると色調等の品質を悪化させることがある。上記した除去工程において大部分のポリアミド樹脂が除去されていることが好ましく、この場合、固相重合時に生じるおそれがある品質の悪化が最小限に抑えられる。

【0099】

本発明の再生ポリエステルの製造方法においては、前記で説明した工程以外の工程を実施してもよく、単層容器内部に付着した内容物を除去するために、洗浄工程を行ってもよい。洗浄は、液体によってリンスすることが好ましく、水による洗浄、アルカリ性水溶液による洗浄、あるいはその両方を行ってもよい。

また、洗浄は、単層容器が粉碎物に粉碎される前に行ってもよいし、粉碎後に行ってもよいが、造粒、結晶化、固相重合のいずれかが行われる前に行う方が好ましい。更に、洗浄工程は、湿式粉碎機と呼ばれる洗浄と粉碎を同時に行う粉碎機で粉碎工程と同時に رفتてもよい。

また、洗浄工程が行われる場合、洗浄工程の後に、乾燥工程が行われてもよい。乾燥工程を行うことで、本方法で得られる再生ポリエステルの水分量を少なくすることができるため、熱安定性等が高く、高品質の再生ポリエステルを提供することが可能になる。乾燥工程は、例えば、ドライヤーによる送風又は熱風等を用いて行うことができる。

【実施例】

【0100】

以下、実施例及び比較例を用いて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に制限されるものではない。

【0101】

〔原料〕

実施例及び比較例では、以下のポリエステル樹脂、青色系着色剤、赤色系着色剤、酸化促進剤は以下のとおりである。また、ポリアミド樹脂は以下の製造例1で製造したものをを用いた。

＜ポリエステル樹脂＞

ポリエステル樹脂(X1)：ポリエチレンテレフタレート(固有粘度：0.83dL/g、融点：252℃)、商品名：Polyclear(米国登録商標) Refresh PET 1101、Auriga Polymers社製

ポリエステル樹脂(X2)：ポリエチレンテレフタレート、商品名：Modified Polyethylene Terephthalate 8912、Auriga Polymers社製

＜青色系着色剤＞

Blue RR：Solvent Blue 97(アントラキノン系染料)、商品名：MACROLEX Blue RR Gran、LANXESS社製

＜赤色系着色剤＞

Violet 3R：Solvent Violet 36(アントラキノン系染料)、商品名：MACROLEX Violet 3R Gran、LANXESS社製

＜酸化促進剤＞

ステアリン酸コバルト(II)：東京化成工業株式会社製

【0102】

＜ポリアミド樹脂＞

製造例1(ポリアミド樹脂(Y1)の製造)

攪拌機、分縮器、全縮器、温度計、滴下ロート、窒素導入管、及びストランドダイを備えた内容積50リットルの反応容器に、精秤したアジピン酸15,000g(102.6

10

20

30

40

50

mol)、次亜リン酸ナトリウム一水和物($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 13.06 g (123.3 mmol、ポリアミド中のリン原子濃度として151 ppm)、酢酸ナトリウム6.849 g (83.49 mmol、次亜リン酸ナトリウム一水和物に対するモル数比として0.68)を入れ、十分に窒素置換した後、更に少量の窒素気流下で系内を攪拌しながら170℃まで加熱した。これにメタキシリレンジアミン13,896 g (102.0 mol、仕込みモル比として0.994)を攪拌下に滴下し、生成する縮合水を系外へ除きながら系内を連続的に昇温した。メタキシリレンジアミンの滴下終了後、内温を260℃として40分反応を継続した。その後、系内を窒素で加圧し、ストランドダイからポリマーを取り出してこれをペレット化し、約24 kgのポリアミドを得た。

次いで、窒素ガス導入管、真空ライン、真空ポンプ、内温測定用の熱電対を設けたジャケット付きのタンブルドライヤーに前記ポリアミドを仕込み、一定速度で回転させつつ、タンブルドライヤー内部を純度が99容量%以上の窒素ガスで十分に置換した後、同窒素ガス気流下でタンブルドライヤーを加熱し、約150分かけてペレット温度を150℃に昇温した。ペレット温度が150℃に達した時点で系内の圧力を1 torr以下に減圧した。更に昇温を続け、約70分かけてペレット温度を200℃まで昇温した後、200℃で30～45分保持した。次いで、系内に純度が99容量%以上の窒素ガスを導入して、タンブルドライヤーを回転させたまま冷却してポリアミド樹脂(Y1)を得た。アミノ末端基濃度を測定した結果、14.4 $\mu\text{mol/g}$ であった。

【0103】

<青色系着色剤及び赤色系着色剤を含むポリアミド樹脂混合物>

製造例2 (ポリアミド樹脂混合物(Y2))

ポリアミド樹脂(Y1) 99.74質量%、青色系着色剤としてBlue RR 0.13質量%、及び赤色系着色剤としてViolet 3R 0.13質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、260℃で熔融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150℃で5時間乾燥してポリアミド樹脂混合物(Y2)を得た。

【0104】

<酸化促進剤を含むポリエステル樹脂混合物>

製造例3 (ポリエステル樹脂混合物(X3))

ポリエステル樹脂(X1) 98.94質量%、酸化促進剤としてステアリン酸コバルト(II) 1.06質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、280℃で熔融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150℃で5時間乾燥してポリエステル樹脂混合物(X3)を得た。

【0105】

製造例4 (ポリエステル樹脂混合物(X4))

ポリエステル樹脂(X2) 98.94質量%、酸化促進剤としてステアリン酸コバルト(II) 1.06質量%をあらかじめドライブレンドした。次にこのドライブレンド混合物を、二軸押出機(東芝機械社製、TEM26SX)を用いて、280℃で熔融混練してマスターバッチペレットを得た。その後、ペレットを真空乾燥機にて、150℃で5時間乾燥してポリエステル樹脂混合物(X4)を得た。

【0106】

[単層容器]

実施例1～8及び比較例1～2

<プリフォーム成形>

前記ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂組成物、及びポリエステル樹脂組成物を、表1の質量比率でブレNDERに入れ、25℃でドライブレンドし、混合物を調製した。調製した混合物をプリフォーム射出成形機(住友重機械工業株式会社製、型式:SE130DUCI)に投入し、下記条件により射出成形し、単層プリフォームとし

10

20

30

40

50

た。

単層プリフォーム成形条件は、以下の通りである。

- ・プリフォーム1個の質量：25g
- ・ホットランナー／シリンダー温度：285℃
- ・ホットランナーノズル温度：290℃
- ・金型冷却水温度：15℃
- ・成形サイクルタイム：33sec

【0107】

＜ボトル成形＞

得られたプリフォームをブロー成形装置（EFB1000ET、フロンティア製）により二軸延伸ブロー成形しボトル（中空容器）を得た。ボトルの全長は223mm、外径は65mm、内容積は500mLであり、底部はペタロイド形状である。胴部にディンプルは設けなかった。表2に得られたボトルの組成（容器組成）を示す。

なお、2軸延伸ブロー成形条件は以下に示したとおりである。

- プリフォーム加熱温度：103℃
- 延伸ロッド用圧力：0.7MPa
- 一次ブロー圧力：1.1MPa
- 二次ブロー圧力：2.5MPa
- 一次ブロー遅延時間：0.30秒
- 一次ブロー時間：0.30秒
- 二次ブロー時間：2.0秒
- ブロー排気時間：0.6秒
- 金型温度：15℃

【0108】

【表1】

表1

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
ポリアミド樹脂(Y1)	質量%	2.85	1.85	3.69	1.85	2.85	1.85	3.69	1.85	3.00	3.00
ポリアミド樹脂組成物(Y2) (ポリアミド樹脂+ 青色系着色剤+赤色系着色剤)	質量%	0.15	1.15	2.31	1.15	0.15	1.15	2.31	1.15	—	—
ポリエステル樹脂(X1)	質量%	97	97	94	—	87	87	84	—	97	—
ポリエステル樹脂(X2)	質量%	—	—	—	97	—	—	—	87	—	—
ポリエステル樹脂組成物(X3) (ポリエステル樹脂(X1)+酸化促進剤)	質量%	—	—	—	—	10	10	10	—	—	97
ポリエステル樹脂組成物(X4) (ポリエステル樹脂(X2)+酸化促進剤)	質量%	—	—	—	—	—	—	—	10	—	—
合計	質量%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

【0109】

〔評価方法〕

＜酸素透過率（酸素バリア性の評価）＞

酸素透過率を、以下の方法により評価した。

ASTM D3985に準じて、MOCON法による酸素透過度試験を行った。測定にはMOCON社製OX-TRAN2/61を使用した。各実施例及び比較例で得られた500mLのボトルに100mLの水を充填し、酸素分圧0.21atmの条件下で温度23℃、ボトル内部湿度100%RH、外部湿度50%RHにて、ボトル内部に1atmの窒素を20mL/minで流通し、クーロメトリックセンサーにてボトル内部を流通後の窒素中に含まれる酸素を検出することで測定した。測定下限を0.001cc/(bottle・day・0.21atm)とした。表2中、「<0.001」は測定下限を下回っていたことを示す。

測定開始から7日経過後の酸素透過量値により判断した。酸素透過量値の小さいものほ

ど、酸素バリア性に優れる。

【0110】

〔再生ポリエステル製造〕

＜回収・造粒工程＞

前記実施例1～8及び比較例1～2で得られた中空単層容器10kgをメッシュ径8mmの粉砕機で粉砕し、得られたフレーク状の粉砕物を再生ポリエステルとして回収した。

回収した再生ポリエステルの二軸押出機（東芝機械社製、TEM26SX）で、ヒーター温度270℃、吐出速度20kg／時間にて押し出し、ストランド状とし、水槽内にて冷却しつつペレタイザーにてカットを行ってペレット化した。

【0111】

＜結晶化／固相重合工程＞

前記造粒工程で得られたペレットを200℃にて7時間、1torr以下に減圧した真空下にて加熱した。加熱処理後のペレットを取り出し、以下の評価方法によって黄色度 Δb^* 、緑色度 Δa^* を評価した。結果を表2に示す。

【0112】

〔評価方法〕

＜黄色度 Δb^* ＞

〔再生ポリエステルの製造〕で得られた再生ポリエステルペレットの黄色度 Δb^* は、以下の方法により測定し、下記基準で評価した。

ペレットの色調はJIS Z 8722に基づき、色差計ZE-2000（日本電色工業製、12V 20Wのハロゲンランプ光源）を用い、30mmφのセル容器にペレットを満注し、反射法にて4回測定した平均値として測定した。

なお、 b^* 値は色度を表す。 $+b^*$ は黄方向、 $-b^*$ は青方向を表す。また、 Δb^* 値の絶対値が小さいほど、黄変が抑制されていることを意味する。また、無色度が高いことを意味する。 Δb^* 値は、以下の実施例及び比較例の試料の b^* 値と、実施例及び比較例と同じ処理を行ったポリエステル樹脂単体の b^* 値との差を示す。

【0113】

＜緑色度 Δa^* ＞

〔再生ポリエステルの製造〕で得られた再生ポリエステルペレットの緑色度 Δa^* は、以下の方法により測定し、下記基準で評価した。

ペレットの色調はJIS Z 8722に基づき、色差計ZE-2000（日本電色工業製、12V 20Wのハロゲンランプ光源）を用い、30mmφのセル容器にペレットを満注し、反射法にて4回測定した平均値として測定した。

なお、 a^* 値は色度を表す。 $+a^*$ は赤方向、 $-a^*$ は緑方向を表す。また、 Δa^* 値の絶対値が小さいほど、緑変が抑制されていることを意味する。また、無色度が高いことを意味する。 Δa^* 値は、以下の実施例及び比較例の試料の a^* 値と、実施例及び比較例と同じ処理を行ったポリエステル樹脂単体の a^* 値との差を示す。

【0114】

〔表2〕

表2

				実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2
容器 組成	ポリエステル 樹脂	(X1) PET1101	質量%	97	97	94	—	97	97	94	—	97	97
		(X2) PET8912		—	—	—	97	—	—	—	97	—	—
	ポリアミド樹脂	(Y1)	質量%	3	3	6	3	3	3	6	3	3	3
		青色系着色剤	Blue RR	ppm	2	15	30	15	2	15	30	15	—
	酸化促進剤	赤色系着色剤	Violet 3R	ppm	2	15	30	15	2	15	30	15	—
		ステアリン酸 コバルト(II)	ppm	—	—	—	—	1062	1062	1062	1062	—	1062
	合計		質量%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価	酸素透過率(cc/(bottle・day・0.21atm))			0.038	0.038	0.025	0.038	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.038	<0.001
	黄色度 Δb^*			2.6	0.8	1.2	2.3	1.0	1.2	1.8	2.7	7.0	20.0
	緑色度 Δa^*			1.3	0.5	0.7	0.5	0.4	0.6	1.0	0.6	1.2	1.7

【 0 1 1 5 】

表 2 に示す通り、実施例の単層容器は、少量の青色系着色剤及び赤色系着色剤を添加することによって、リサイクル時の再生ポリエステルの黄変及び緑変を抑制することができ、無色性に優れる。また、着色剤の添加量が少ないため、単層容器及びリサイクル樹脂のコストも低減できる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (51)国際特許分類

B 2 9 C

49/06 (2006.01)

F I

B 2 9 C

49/06
- (56)参考文献

国際公開第 2 0 1 7 / 0 5 7 4 6 3 (WO, A 1)

特表 2 0 1 3 - 5 1 7 1 5 7 (JP, A)

特開 2 0 1 8 - 0 4 3 7 7 3 (JP, A)

特開 2 0 1 8 - 1 3 9 5 6 3 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 6 5 D

6 5 / 4 0

B 6 5 D

1 / 0 0

C 0 8 K

5 / 0 8

C 0 8 L

6 7 / 0 0

C 0 8 L

7 7 / 0 0

B 2 9 C

4 5 / 1 8

B 2 9 C

4 9 / 0 6