

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104689 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 63/183 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086199
- (22) 国際出願日: 2015年12月25日(25.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-266421 2014年12月26日(26.12.2014) JP
- (71) 出願人: 株式会社クラレ(KURARAY CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒7100801 岡山県倉敷市酒津1621番地 Okayama (JP).
- (72) 発明者: 太田 匡彦(OTA, Masahiko); 〒7138550 岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内 Okayama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人せとうち国際特許事務所
(SETOUCHI INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒7000975 岡山県岡山市北区今4丁目9番1号
グロース第2ビル Okayama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: POLYESTER RESIN PELLETS, PROCESS FOR PRODUCING SAME, AND MOLDED ARTICLE OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: ポリエステル樹脂ペレット、その製造方法及びそれからなる成形品

(57) Abstract: Provided are polyester resin pellets obtained by melt-kneading terephthalic acid, ethylene glycol, either cyclohexanedimethanol or a bisphenol A ethylene oxide adduct, and a polyvalent ester to conduct polycondensation and thereafter subjecting the resultant polymer to solid-state polymerization, wherein the polyvalent ester is an ester of a carboxylic acid with a trihydric or higher polyol, the carboxylic acid having a hindered phenol group, the polyester resin has a content of units derived from the polyvalent ester of 0.005-0.04 mass%, and the polyester has an intrinsic viscosity of 0.9-1.5 dl/g. Such polyester resin pellets have excellent drawdown resistance, and molded articles obtained from the polyester resin pellets have satisfactory impact resistance and a satisfactory color tone.

(57) 要約: テレフタル酸、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール又はビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、及び多価エステルを溶融混練することにより縮重合させてから固相重合させてなるポリエステル樹脂ペレットであって、前記多価エステルが、3価以上のポリオールのカルボン酸エステルであって、該カルボン酸がヒンダードフェノール基を有するものであり、前記ポリエステル樹脂中の前記多価エステル由来の成分の含有量が0.005~0.04質量%であり、かつ前記ポリエステルの極限粘度が0.9~1.5 dl/gであるポリエステル樹脂ペレットを提供する。このようなポリエステル樹脂ペレットは、耐ドローダウン性に優れるとともに、当該ポリエステル樹脂ペレットを用いて得られる成形品は、耐衝撃性および色調が良好である。



WO 2016/104689 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリエステル樹脂ペレット、その製造方法及びそれからなる成形品

技術分野

[0001] 本発明は、押出ブロー成形用の原料として適したポリエステル樹脂ペレット、その製造方法およびそれからなる成形品に関する。

背景技術

[0002] ポリエチレンテレフタレート樹脂などのポリエステル樹脂は、透明性、力学的特性、ガスバリアー性、フレーバーバリアー性などの特性に優れている。さらに、ポリエステル樹脂は、成形品にした際に残留モノマーや有害な添加剤の心配が少なく、衛生性および安全性にも優れている。そのため、ポリエステル樹脂は、それらの特性を活かして、従来用いられてきた塩化ビニル樹脂に代わるものとして、ジュース、清涼飲料、調味料、油、化粧品、洗剤などを充填するための中空容器として近年広く使用されている。

[0003] ポリエステル樹脂からなる中空成形品を製造するための成形法として、ダイオリフィスを通して溶融可塑化した樹脂を円筒状のパリソンとして押出し、そのパリソンが軟化状態にある間に金型で挟んで内部に空気などの流体を吹き込んで成形を行う押出ブロー成形法が知られている。この方法は、射出ブロー成形法に比べて、工程が簡単で、しかも金型の作製および成形に高度な技術を必要としないために、設備費や金型の製作費などが安くてすみ、多品種・少量生産に適している。しかも、細物、深物、大物、取っ手などを有する複雑な形状の成形品の製造も可能であるという利点がある。

[0004] 一方、汎用のポリエステル樹脂は一般に溶融粘度が低いため、押出ブロー成形を行おうとすると、押出後のパリソンが著しくドロダウニングして賦形することが難しい。そこで、一般に押出ブローボトル成形用ポリエステル樹脂では、架橋剤を微量添加する方法などにより耐ドロダウニング性が付与されていたが、成形できたとしても得られる成形品の耐衝撃性が不十分である場合

があった。また、一般にポリエステル樹脂は、溶融成形時や固相重合時などにおいて長期間加熱されると酸化しやすく、黄着色、分子量低下、ゲル状成分発生等の熱劣化が生じる。

[0005] これらの問題を解決するため、従来から押出ブロー成形や熱成形などに適したポリエステル樹脂に関する様々な提案がなされている。そのような従来技術のひとつとして、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を添加したもの（特許文献 1～3 参照）が知られている。

[0006] 特許文献 1 には、テレフタル酸単位、エチレングリコール単位及び 1, 4-シクロヘキサジメタノール単位を主成分とし、ヒンダードフェノール系酸化防止剤の含有量が 0.2～1.0 質量%であり、ゲルマニウム元素とアンチモン元素（触媒）の含有量が所定の条件を満たす共重合ポリエステルが記載されている。特許文献 1 には、所定の組成を有する触媒とヒンダードフェノール系酸化防止剤を用いることで、重合時の分解反応が抑えられ、速やかに重合が進み、色調や透明性が悪化することなく、高重合度のポリエステルが得られるとともに、成形時の熱分解も抑えられるため、成形後の色調悪化も起こらないと記載されている。特許文献 2 には、ジカルボン酸単位とジオール単位とを含み、ジオール単位中 1～60 モル%が環状アセタール骨格を有するジオール単位であるポリエステル樹脂 100 重量部に、ヒンダードフェノール系酸化防止剤を 0.05～1 重量部配合してなるポリエステル樹脂組成物が記載されている。そして、特許文献 2 には、前記酸化防止剤を添加することにより、黄着色やゲル成分の発生を抑制することができると記載されている。しかしながら、特許文献 1 および 2 に記載されたポリエステル樹脂を押出ブロー成形して得られる成形品は、耐衝撃性が不十分であった。

[0007] 特許文献 3 には、溶融重合することにより、テレフタル酸単位とエチレングリコール単位を主体とするポリエステル（A）のペレットと、テレフタル酸単位、エチレングリコール単位及びシクロヘキサジメタノール単位を主体とするポリエステル（B）のペレットとをそれぞれ得た後に、ポリエステル（A）のペレット、ポリエステル（B）のペレットおよびヒンダードフェ

ノール系酸化防止剤を溶融混練してから、固相重合するポリエステル樹脂組成物からなるペレットの製造方法が記載されている。しかしながら、当該方法は、工程数が多いため、ペレットを生産性良く製造することが容易ではなかった。また、当該ペレットを用いて得られる成形品の透明性が不十分である場合があった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2002-338674号公報

特許文献2：特開2007-326890号公報

特許文献3：特開2011-252087号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、耐ドロダウニング性に優れ、耐衝撃性および色調が良好な成形品を得ることができる、厚肉成形品の製造や押出ブロー成形用の原料として好適なポリエステル樹脂ペレット及びその製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 上記課題は、テレフタル酸、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール又はビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、及び多価エステルを溶融混練することにより縮重合させてから固相重合させてなるポリエステル樹脂ペレットであって、前記多価エステルが、3価以上のポリオールのカルボン酸エステルであって、該カルボン酸がヒンダードフェノール基を有するものであり、前記ポリエステル中のジカルボン酸単位がテレフタル酸単位から主としてなり、前記ポリエステル中のジオール単位がエチレングリコール単位、及びシクロヘキサンジメタノール単位又はビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位から主としてなり、該ジオール単位の合計に対するエチレングリコール単位の含有量が75～98モル%であり、シクロ

ヘキサンジメタノール単位及びビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位の含有量が2～25モル%であり、前記ポリエステル樹脂中の前記多価エステル由来の成分の含有量が0.005～0.04質量%であり、かつ前記ポリエステルの極限粘度が0.9～1.5dl/gであるポリエステル樹脂ペレットを提供することによって解決される。

[0011] 前記ペレットを用いて押出ブロー成形してなる成形品は、本発明の好適な実施態様である。

[0012] 上記課題は、テレフタル酸、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール又はビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、及び前記多価エステルを熔融混練することにより縮重合させてから切断して中間ペレットを得た後に、該中間ペレットを固相重合する前記ポリエステル樹脂ペレットの製造方法を提供することによっても解決される。

発明の効果

[0013] 本発明のポリエステル樹脂ペレットは押出ブロー成形時の耐ドロダウニング性に優れるとともに、耐衝撃性および色調が良好である成形品が得られる。本発明の製造方法によれば、このようなポリエステル樹脂ペレットを簡便に製造できる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]半結晶化時間の求め方を示した図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0016] 本発明のポリエステル樹脂ペレットは、テレフタル酸、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール又はビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、及び多価エステルを熔融混練することにより縮重合させてから固相重合させてなるものであって、前記多価エステルが、3価以上のポリオールのカルボン酸エステルであって、該カルボン酸がヒンダードフェノール基を有するものであり、前記ポリエステル中のジカルボン酸単位がテレフタル酸

単位から主としてなり、前記ポリエステル中のジオール単位がエチレングリコール単位、及びシクロヘキサンジメタノール単位又はビスフェノール A エチレンオキサイド付加物由来の単位から主としてなり、該ジオール単位の合計に対するエチレングリコール単位の含有量が 75～98 モル%、シクロヘキサンジメタノール単位及びビスフェノール A エチレンオキサイド付加物由来の単位の含有量が 2～25 モル%であり、前記ポリエステル樹脂中の前記多価エステル由来の成分の含有量が 0.005～0.04 質量%であり、かつ前記ポリエステルの極限粘度が 0.9～1.5 dl/g であるものである。本発明において当該ポリエステル樹脂ペレットを第一のペレットと呼ぶことがある。

[0017] 本発明のポリエステルは、テレフタル酸単位を主体とするジカルボン酸単位、エチレングリコール単位、及びシクロヘキサンジメタノール単位又はビスフェノール A エチレンオキサイド付加物由来の単位を主体とするジオール単位、並びに前記多価エステル由来の単位から主としてなるものである。

[0018] 本発明のポリエステル中のテレフタル酸単位の含有量は、前記ポリエステル中のジカルボン酸単位の合計に対して、通常、80 モル%以上であり、90 モル%以上が好ましく、95 モル%以上がより好ましく、前記ポリエステル中のジカルボン酸単位が実質的にテレフタル酸単位のみであることがさらに好ましい。

[0019] 本発明のポリエステルは、エチレングリコール単位以外のジオール単位として、シクロヘキサンジメタノール単位又はビスフェノール A エチレンオキサイド付加物由来の単位を含有する。ここで、前記ポリエステルは、エチレングリコール単位以外のジオール単位として、シクロヘキサンジメタノール単位及びビスフェノール A エチレンオキサイド付加物由来の単位の少なくとも一方を含有していればよい。エチレングリコール単位以外のジオール単位として、シクロヘキサンジメタノール単位又はビスフェノール A エチレンオキサイド付加物由来の単位を含有することで、ポリエステルの融点を低下させることができるため、ダイレクトブロー成形における成形温度を下げるこ

とができる。低温における耐衝撃性の観点からは、前記ポリエステルがエチレングリコール単位以外のジオール単位として、シクロヘキサンジメタノール単位を含有することが好ましい。一方、高濃度のアルコールに対する耐薬品性の観点からは、前記ポリエステルがエチレングリコール単位以外のジオール単位として、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位を含有することが好ましい。

[0020] 前記ポリエステルにおけるシクロヘキサンジメタノール単位は、1, 2-シクロヘキサンジメタノール単位、1, 3-シクロヘキサンジメタノール単位および1, 4-シクロヘキサンジメタノール単位から選ばれる少なくとも1種の2価の単位であればよい。そのうちでも、入手の容易性、前記ポリエステルを結晶性のものにしやすい点、固相重合時にペレット間の膠着が生じにくい点、得られる成形品の耐衝撃性がさらに向上する点から、シクロヘキサンジメタノール単位が1, 4-シクロヘキサンジメタノール単位であることが好ましい。

[0021] シクロヘキサンジメタノール単位にはシス体およびトランス体が存在するが、前記ポリエステル中のシクロヘキサンジメタノール単位におけるシス体とトランス体の割合は特に制限されない。そのうちでも、前記ポリエステルにおけるシクロヘキサンジメタノール単位では、シス体：トランス体の割合が、0：100～50：50の範囲であることが、前記ポリエステルを結晶性のものにしやすい点、固相重合時にペレット間の膠着が生じにくい点、得られる成形品の耐衝撃性がさらに向上する点から好ましい。

[0022] 前記ポリエステルにおけるビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位は、ビスフェノールAの各水酸基にエチレンオキサイドが少なくとも1つ付加したものである。エチレンオキサイドの付加量は、通常、ビスフェノールA 1モルに対して、2.0～4.0モルである。

[0023] 本発明のポリエステル中のシクロヘキサンジメタノール単位及びビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位の合計含有量は、前記ポリエステル中のジオール単位の合計に対して、2～25モル%である。前記シク

ロヘキサンジメタノール単位及びビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位の合計含有量が2モル%未満の場合には、得られる成形品の耐衝撃性及び透明性が低下する。前記含有量は、4モル%以上が好ましく、8モル%以上がより好ましい。一方、前記含有量が25モル%を超える場合には、固相重合温度を高くすることが困難になり、生産性が低下するとともに、得られる成形品の色調が悪化する。前記含有量は、18モル%以下が好ましい。

[0024] 本発明のポリエステル中のエチレングリコール単位の含有量は、前記ポリエステル中のジオール単位の合計に対して、75～98モル%である。前記エチレングリコール単位の含有量が75モル%未満の場合には、固相重合温度を高くすることが困難になり、生産性が低下するとともに、得られる成形品の色調が悪化する。前記エチレングリコール単位の含有量は82モル%以上が好ましい。一方、前記エチレングリコール単位の含有量が98モル%を超える場合には、得られる成形品の耐衝撃性及び透明性が低下する。前記エチレングリコール単位の含有量は、96モル%以下が好ましく、92モル%以下がより好ましい。

[0025] 本発明のポリエステル中のエチレングリコール単位、シクロヘキサンジメタノール単位及びビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位の合計含有量は、前記ポリエステル中のジオール単位の合計に対して、通常、80モル%以上であり、90モル%以上が好ましく、95モル%以上がより好ましい。通常、本発明のポリエステルは縮重合反応中の副生物であるジエチレングリコール単位を前記ポリエステル中のジオール単位の合計に対して1～5モル%含有する。

[0026] 前記ポリエステルにおける多価エステル由来の単位は、3価以上のポリオールのカルボン酸エステルであって、該カルボン酸がヒンダードフェノール基を有する多価エステルを、テレフタル酸、エチレングリコール、及びシクロヘキサンジメタノール又はビスフェノールAエチレンオキサイド付加物とともに熔融混練して縮重合させることにより、前記ポリエステル中に含有さ

れるものである。当該縮重合において、前記多価エステルポリオール単位やヒンダードフェノール基を有するカルボン酸単位がエステル交換反応によって前記ポリエステル中に含有される。前記ポリオール単位は、前記ポリエステルの主鎖、分岐鎖又は末端に含有される。そして、前記ポリオール単位の一部は架橋点となり、架橋剤として作用する。一方、ヒンダードフェノール基を有するカルボン酸単位の一部は、前記ポリエステルの末端に含有され、一部は、前記ポリオール単位に結合した状態で当該ポリオール単位とともに前記ポリエステルに含有される。以上のように、前記多価エステル由来の単位が前記ポリエステルに含有されることにより、本発明のポリエステル樹脂ペレットの耐ドロダウニング性が向上するとともに、得られる成形品の色調が良好になるものと考えられる。前記多価エステルは、3価以上5価以下のポリオールのカルボン酸エステルであることが好ましい。前記多価エステルとしては、ペンタエリスリトール テトラキス〔3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕及び1, 3, 5-トリス〔2-〔3-〔3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロパノイルオキシ〕エチル〕ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリオンなどが挙げられる。

[0027] 本発明のポリエステル樹脂中の前記多価エステル由来の単位の含有量は、0.005～0.04質量%である。ここで、ポリエステル樹脂中の前記多価エステル由来の成分の含有量は、ポリエステル鎖中に組み込まれた前記多価エステル由来の単位と、ポリエステル鎖中に組み込まれなかった成分の合計量である。なお、溶融混練する際に添加される前記多価エステルは、概ねポリエステル鎖中に含有されと考えられる。前記多価エステル由来の単位の含有量が0.005質量%未満の場合には、ポリエステル樹脂ペレットの耐ドロダウニング性が低下するおそれや、重合時や成形時において、ポリエステルが加熱された際に、当該ポリエステルが黄着色し易くなり、得られる成形品の色調が低下するおそれがある。一方、前記多価エステル由来の単位の含有量が0.04質量%を超えると、多価エステル由来の単位による架橋が

進行しすぎてしまい、溶融粘度が高くなり過ぎるおそれや得られる成形品の耐衝撃性が低下するおそれがある。前記多価エステル由来の単位の含有量は、0.03質量%以下が好ましく、0.02質量%以下がより好ましい。

[0028] 本発明のポリエステル中のテレフタル酸単位、エチレングリコール単位、シクロヘキサンジメタノール単位、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物由来の単位及び多価エステル由来の単位の合計含有量が、前記ポリエステル中の全構造単位の合計に対して、80モル%以上が好ましく、90モル%以上がより好ましく、95モル%以上がさらに好ましい。前記含有量が80モル%未満のポリエステルの製造する場合、固相重合する際に樹脂の軟化による膠着が生じ易く、高重合度化が困難になるおそれがある。

[0029] 前記ポリエステルは、必要に応じて、テレフタル酸単位、エチレングリコール単位、シクロヘキサンジメタノール単位、ビスフェノールAエチレンオキシド付加物由来の単位及び前記多価エステル由来の単位以外の2官能性化合物単位を有していてもよい。他の2官能性化合物単位の含有量（2種以上の単位を有する場合はその合計）は、前記ポリエステルの構成する全構造単位の合計に対して、20モル%以下であることが好ましく、10モル%以下であることがより好ましく、5モル%以下であることがさらに好ましい。前記ポリエステル中に含有させることのできる他の2官能性化合物単位としては、ジカルボン酸単位、ジオール単位、ヒドロキシカルボン酸単位であれば、脂肪族の2官能性化合物単位、脂環式の2官能性化合物単位、芳香族の2官能性化合物単位のいずれであってもよい。例えば、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸およびそれらのエステル形成性誘導体；シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸またはそれらのエステル形成性誘導体；ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタメチレンジオール、1,6-ヘキサメチレンジオール、ジエチレングリコール、ダイマージオールなどの脂肪族ジオール；ビスフェノールSのエチレンオキシド付加体；などから誘

導される2価の構造単位を挙げることができる。

[0030] 前記ポリエステルは、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、テレフタル酸単位、エチレングリコール単位、シクロヘキサンジメタノール単位、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位、前記多価エステル由来の単位及び上記した他の2官能性化合物単位以外に、他の多官能性化合物単位を有していてもよい。他の多官能性化合物単位は、カルボキシル基、ヒドロキシル基および／またはそれらのエステル形成性基を3個以上有する多官能性化合物から誘導される多官能性化合物単位である。他の多官能性化合物単位の含有量（2種以上の単位を有する場合はその合計）は、前記ポリエステルの全構造単位の合計に対して、0.04質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以下であることがより好ましく、実質的に含有されていないことがさらに好ましい。他の多官能性化合物単位としては、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸、トリメチロールプロパン及びグリセリンから誘導される多官能性化合物単位などが例示される。

[0031] また、前記ポリエステルは、必要に応じて、前記ヒンダードフェノール基を有するカルボン酸以外のモノカルボン酸、モノアルコールおよびそれらのエステル形成性誘導体の少なくとも1種の単官能性化合物から誘導される他の単官能性化合物単位を有していてもよい。他の単官能性化合物単位は、封止化合物単位として機能し、前記ポリエステルにおける分子鎖末端基および／または分岐鎖末端基の封止を行い、前記ポリエステルにおける過度の架橋およびゲルの発生を防止する。前記ポリエステルがこのような他の単官能性化合物単位を有する場合は、他の単官能性化合物単位の含有量（2種以上の単位を有する場合はその合計）が、前記ポリエステルの全構造単位の合計に対して、1モル%以下であることが好ましく、0.5モル%以下であることがより好ましい。前記ポリエステルにおける他の単官能性化合物単位の含有量が1モル%を超えると、前記ポリエステルを製造する際の重合速度が遅くなって、生産性が低下し易い。他の単官能性化合物単位としては、安息香酸、2,4,6-トリメトキシ安息香酸、2-ナフトエ酸、ステアリン酸およ

びステアリルアルコールから選ばれる単官能性化合物から誘導される単位などが例示される。

[0032] 本発明のポリエステル樹脂ペレットは、テレフタル酸、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール又はビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、及び前記多価エステルを溶融混練することにより縮重合させてから固相重合させてなるものである。

[0033] テレフタル酸、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール又はビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、及び前記多価エステルを溶融混練することにより縮重合する方法は、特に制限されないが、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール又はビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、前記多価エステル、および必要に応じて上記した他の2官能性化合物、多官能性化合物または単官能性化合物を原料として用いて、エステル化反応またはエステル交換反応を行った後、得られたポリエステルオリゴマーを溶融重縮合させる方法が挙げられる。具体的には、テレフタル酸、エチレングリコール、及びシクロヘキサンジメタノール又はビスフェノールAエチレンオキサイド付加物を用いてエステル化反応またはエステル交換反応を行った後、得られたポリエステルオリゴマーに前記多価エステルを添加して溶融重縮合させる方法や、テレフタル酸、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール又はビスフェノールAエチレンオキサイド付加物、及び前記多価エステルを用いてエステル化反応またはエステル交換反応を行った後、得られたポリエステルオリゴマーを溶融重縮合させる方法などが挙げられる。前記多価エステルは、エステル化反応またはエステル交換反応を行う前に添加してもよいし、これらの反応を行った後に添加してもよい。また、前記多価エステル以外の原料も、適宜、エステル化反応またはエステル交換反応を行う前に添加することや、これらの反応を行った後に添加することができる。

[0034] 上記のように、前記多価エステルを、テレフタル酸、エチレングリコール、及びシクロヘキサンジメタノール又はビスフェノールAエチレンオキサイ

ド付加物とともに熔融混練することにより縮重合させることが本発明の特徴の一つである。これにより、ポリエステル樹脂ペレットの耐ドロダウニング性が向上する。また、その後の重合工程や成形時におけるポリエステル樹脂の熱劣化が抑制されて色調が良好な成形品が得られる。

[0035] 上記したエステル化反応またはエステル交換反応は、上述した原料、重合触媒及び必要に応じて着色防止剤等の添加剤を反応器に仕込み、絶対圧で約 0.5 MPa 以下の加圧下または常圧下に、160～280℃の温度で、生成する水またはアルコールを留去させながら行うことが好ましい。

[0036] エステル化反応またはエステル交換反応に続く熔融重縮合反応は、得られたポリエステルオリゴマーに、必要に応じて、上述した原料、重縮合触媒及び着色防止剤などの添加剤を添加して、1 kPa 以下の減圧下に、260～290℃の温度で、所望の粘度のポリエステルが得られるまで行うのが好ましい。熔融重縮合反応の反応温度が260℃未満の場合、重合触媒の重合活性が低く、目標の重合度のポリエステルが得られないおそれがある。一方、熔融重合反応の反応温度が290℃を超える場合、分解反応が進みやすくなり、その結果、目標の重合度のポリエステルが得られないおそれがある。熔融重縮合反応は、例えば、槽型のバッチ式重縮合装置、2軸回転式の横型反応器からなる連続式重縮合装置などを用いて行うことができる。

[0037] 上記縮重合に使用する重合触媒としては、ゲルマニウム元素、アンチモン元素、チタン元素を含有する化合物が好ましい。アンチモン元素を含有する化合物としては、三酸化アンチモン、塩化アンチモン、酢酸アンチモン等が用いられ、ゲルマニウム元素を含む化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド等が用いられ、チタン元素を含む化合物としては、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等が用いられる。このなかでも、重合触媒活性、得られるポリエステルの物性及びコストの点から、三酸化アンチモン及び二酸化ゲルマニウムが好ましい。重縮合触媒を用いる場合、その添加量は、ジカルボン酸成分の質量に基づいて0.002～0.8質量%の範囲内の量であるのが好まし

い。

[0038] 上記縮重合において着色防止剤を使用する場合は、例えば、亜リン酸を始めとしたリン酸化合物又はそのエステルを用いることができ、これは単独で使用しても2種類以上を併用してもよい。リン酸化合物としては、例えば亜リン酸、亜リン酸エステル、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリフェニル等が挙げられる。着色防止剤の使用量は、ジカルボン酸成分とジエステル成分の合計に対し、80～1000ppmの範囲内であるのが好ましい。また、ポリエステルの熱分解による着色を抑制するために、酢酸コバルト等のコバルト化合物を添加するのが好ましく、その使用量はジカルボン酸成分とジエステル成分の合計に対し、100～1000ppmの範囲内であることがより好ましい。

[0039] 上記縮重合において、テレフタル酸単位を形成させるため、テレフタル酸エステルを用いてもよい。当該テレフタル酸エステルのアルコール部分は、特に限定されず、メタノール、エタノールなどのモノオール；前記ポリエステルの構成単位であるエチレングリコール、シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物等のポリオールなどが挙げられる。

[0040] 上記縮重合において、エチレングリコール単位を形成させるため、エチレングリコールのモノエステルまたはジエステルを用いてもよい。当該カルボン酸エステルのカルボン酸部分は、特に限定されず、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などのモノカルボン酸が挙げられる。

[0041] 熔融重縮合により得られるポリエステルの極限粘度は、取り扱い性などの点から0.4～0.9dl/gの範囲内であることが好ましい。熔融重縮合により得られる前記ポリエステルの極限粘度が0.4dl/g未満であると、ポリエステルを反応器から取り出す際に、熔融粘度が低すぎて、ストランド状またはシート状などの形状で押し出し難くなり、しかもペレット状に均一に裁断することが困難になる。さらに、熔融重縮合により得られたポリエステルを固相重合する際に、高分子量化に長い時間を要するようになり生産

性が低下するおそれがある。前記ポリエステルの極限粘度は、より好ましくは 0.5 dl/g 以上であり、さらに好ましくは 0.6 dl/g 以上である。一方、前記ポリエステルの極限粘度が 0.9 dl/g よりも高いと、熔融粘度が高すぎるために、反応器からポリエステルを取り出すことが困難になるおそれや、熱劣化により着色が生じ易くなるおそれがある。前記ポリエステルの極限粘度は、より好ましくは 0.85 dl/g 以下であり、さらに好ましくは 0.8 dl/g 以下である。

[0042] 上記のようにして得られたポリエステルをストランド状、シート状などの形状に押出し、冷却後、ストランドカッターやシートカッターなどにより裁断して、円柱状、楕円柱状、円盤状、ダイス状などの形状の中間ペレットを製造する。前記した押出し後の冷却は、例えば、水槽を用いる水冷法、冷却ドラムを用いる方法、空冷法などにより行うことができる。

[0043] こうして得られた中間ペレットの重合度をさらに高くするために当該中間ペレットを固相重合する。固相重合する前に加熱して予めポリエステルの一部を結晶化させることが好ましい。こうすることによって、固相重合時のペレットの膠着を防止することができる。結晶化の温度は、好適には $100 \sim 180^\circ\text{C}$ である。結晶化の方法としては、真空タンブラー中で結晶化させてもよいし、空気循環式加熱装置内で加熱して結晶化させてもよい。空気循環式加熱装置内で加熱する場合には、内部の温度が $100 \sim 160^\circ\text{C}$ であることが好ましい。空気循環式加熱装置を用いて加熱する場合には、真空タンブラーを用いて結晶化する場合に比べて、熱伝導が良好なので結晶化に要する時間を短縮できるし、装置も安価である。結晶化に要する時間は特に限定されないが、通常 $30 \text{ 分} \sim 24 \text{ 時間}$ 程度である。結晶化に先立って、 100°C 未満の温度でペレットを乾燥することも好ましい。

[0044] 固相重合の温度は、好適には $170 \sim 250^\circ\text{C}$ である。固相重合の温度が 170°C 未満の場合には、固相重合の時間が長くなり生産性が低下するおそれがある。固相重合の温度は、より好適には 175°C 以上であり、さらに好適には 180°C 以上である。一方、固相重合の温度が 250°C を超える場合

には、ペレットが膠着するおそれがある。固相重合の温度は、より好適には 240℃以下であり、さらに好適には 230℃以下である。固相重合の時間は、通常 5～70 時間程度である。また、固相重合時に熔融重合で使用した触媒を共存させてもよい。

[0045] また、固相重合は、減圧下または窒素ガスなどの不活性ガス中で行うことが好ましい。また、ペレット間の膠着が生じないように、転動法、気体流動床法などの適当な方法でペレットを動かしながら固相重合を行うことが好ましい。減圧下で固相重合を行う場合の圧力は好適には 1 kPa 以下である。

[0046] 前記ポリエステル樹脂は、本発明の効果を阻害しない範囲であればその他の添加剤を含有していてもよく、例えば、染料や顔料などの着色剤、紫外線吸収剤などの安定剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃補助剤、潤滑剤、可塑剤、無機充填剤などが挙げられる。前記ポリエステル樹脂中のこれらの添加剤の含有量は、10 質量%以下が好ましく、5 質量%以下がより好ましい。

[0047] 固相重合して得られるポリエステルの極限粘度は、0.9～1.5 dl/g の範囲内である必要がある。極限粘度が 0.9 dl/g 未満の場合には、耐ドロダウン性が悪化するとともに、得られる成形品の強度、耐衝撃性及び透明性が低下する。極限粘度は、好適には 1.0 dl/g 以上であり、より好適には 1.05 dl/g 以上である。一方、極限粘度が 1.5 dl/g を超える場合には、熔融粘度が高くなりすぎて熔融成形性が低下するおそれがあるとともに、生産性も低下する。極限粘度は、好適には 1.4 dl/g 以下であり、より好適には 1.3 dl/g 以下である。

[0048] 得られる成形品の透明性がさらに向上する観点から、固相重合して得られるポリエステル樹脂ペレットに含まれるポリエステルの結晶化ピーク温度における半結晶化時間が 30 分以上であることが好適である。当該半結晶化時間が 30 分以上であることがより好適である。本発明において「結晶化ピーク温度」とは、示差熱量分析計 (DSC) を用いて、非晶ポリエステル樹脂ペレットを 10℃/分にて常温 (20℃) から融点以上の温度 (280℃) まで昇温して測定される結晶化に伴う発熱ピークの温度である。また、「結晶

化ピーク温度における半結晶化時間」とは、示差熱量分析計（DSC）を用いて、ポリエステル樹脂ペレットを融点以上の温度（280℃）まで昇温して溶融させた後、 $-50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ にて結晶化ピーク温度まで急冷した後、当該結晶化ピーク温度で保持して等温結晶化を行った場合において、結晶化ピーク温度に到達してから、等温結晶化による発熱量が総発熱量の $1/2$ になるまでの時間を意味する。

[0049] 固相重合時にタンブラー内部にペレットが膠着するのを防ぐ観点から、前記ポリエステル樹脂ペレットに含まれるポリエステルの結晶融解エンタルピーが 20 J/g 以上であることが好適である。固相重合して得られたペレットには長時間高温下で結晶化を進行させたポリエステルが含まれているので、このような大きな結晶融解エンタルピーを有している。結晶融解エンタルピーは、より好適には 23 J/g 以上である。結晶融解エンタルピーは、通常、 60 J/g 以下である。

[0050] 得られたポリエステル樹脂ペレットを溶融成形することによって様々な成形品を得ることができる。成形方法は特に限定されず、押出成形、射出成形など、各種の溶融成形方法を採用することができる。また、溶融成形品をさらに二次加工して成形品を得ることもできる。中でも、本発明のポリエステル樹脂ペレットは溶融成形時の粘度が高いため、押出成形に適している。押出成形時の樹脂組成物の温度は、（ポリエステルの融点 $+10^{\circ}\text{C}$ ）～（ポリエステルの融点 $+70^{\circ}\text{C}$ ）の範囲内の温度にするのが好ましく、（ポリエステルの融点 $+10^{\circ}\text{C}$ ）～（ポリエステルの融点 $+40^{\circ}\text{C}$ ）の範囲内の温度にするのがより好ましい。比較的融点に近い温度で押出すことによって、ドロダウンを抑制できる。

[0051] 本発明のポリエステル樹脂組成物を用いて、例えば、Tダイ法やインフレーション法などの押出成形によってシートやフィルムを製造する場合には、ドロダウン、ネックイン、膜揺れ、未溶融ブツの発生がなく、高品質のシートまたはフィルムを生産性よく製造することができる。そして、そのようにして得られたシートまたはフィルムを用いて熱成形などの二次加工を行っ

た場合には、深絞りの成形品や大型の成形品を成形する際に、ドローダウンが小さく、結晶化の程度が良好であり、真空吸引または圧縮空気などの外力を加える工程での厚み斑や白化を生じにくく、良好な賦形性で目的とする成形品を得ることができる。

[0052] そして、押出成形の中でも、特に本発明のポリエステル樹脂ペレットを用いることが適しているのは押出ブロー成形である。押出ブロー成形の方法は特に制限されず、従来既知の押出ブロー成形法と同様に行うことができる。例えば、本発明のポリエステル樹脂ペレットを溶融押出して円筒状のパリソンを形成し、このパリソンが軟化状態にある間にブロー用金型で挟んで、空気などの気体を吹き込んでパリソンを金型キャビティの形状に沿った所定の中空形状に膨張させる方法によって行うことができる。本発明のポリエステル樹脂ペレットを用いた場合には、押出されたパリソンのドローダウン性が良好であり、中空成形品を生産性よく製造することができる。

[0053] こうして得られる成形品は、透明性に優れ、外観、色調が良好で、機械的強度、なかでも耐衝撃性が高い。しかも、ガスバリアー性、フレーバーバリアー性、耐湿性、耐薬品性などの諸特性にも優れているので、様々な用途に用いることができる。また、他の熱可塑性樹脂などとの積層構造を有する成形品とすることもできる。

[0054] ポリエステル樹脂ペレットであって、前記ポリエステル中のジカルボン酸単位がテレフタル酸単位から主としてなり、前記ポリエステル中のジオール単位がエチレングリコール単位、及びシクロヘキサンジメタノール単位又はビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位から主としてなり、該ジオール単位の合計に対するエチレングリコール単位の含有量が75～98モル%、シクロヘキサンジメタノール単位及びビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位の含有量が2～25モル%であり、前記ポリエステル樹脂が多価エステル由来の成分を0.005～0.04質量%含有し、当該多価エステルが、3価以上のポリオールのカルボン酸エステルであって、該カルボン酸がヒンダードフェノール基を有するものであり、前記ポリ

エステルの極限粘度が $0.9 \sim 1.5 \text{ dl/g}$ であり、結晶融解エンタルピーが 20 J/g 以上であり、かつ半結晶化時間が30分以上であるものも好適である。当該ポリエステル樹脂ペレットを用いて得られる成形品は特に優れた透明性を有する。

[0055] 前記ポリエステルは、テレフタル酸単位を主体とするジカルボン酸単位、エチレングリコール単位、シクロヘキサンジメタノール単位又はビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位を主体とするジオール単位、及び多価エステル由来の単位から主としてなるものである。ジカルボン酸単位、ジオール単位及び多価エステル由来の単位のそれぞれの構成は第一のペレットと同様である。

[0056] 前記ポリエステル樹脂中の前記多価エステル由来の単位の含有量は、 $0.005 \sim 0.04$ 質量%である。前記多価エステル由来の単位の含有量は、 0.03 質量%以下が好ましく、 0.02 質量%以下がより好ましい。

[0057] 前記ポリエステル中のテレフタル酸単位、エチレングリコール単位、シクロヘキサンジメタノール単位、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位及び前記多価エステル由来の単位の合計含有量が、前記ポリエステル中の全構造単位の合計に対して、 80 モル%以上が好ましく、 90 モル%以上がより好ましく、 95 モル%以上がさらに好ましい。

[0058] 前記ポリエステルは、必要に応じて、テレフタル酸単位、エチレングリコール単位、シクロヘキサンジメタノール単位、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位及び多価エステル由来の単位以外の2官能性化合物単位を有していてもよい。他の2官能性化合物単位の含有量（2種以上の単位を有する場合はその合計）は、前記ポリエステルを構成する全構造単位の合計に対して、 20 モル%以下であることが好ましく、 10 モル%以下であることがより好ましく、 5 モル%以下であることがさらに好ましい。前記ポリエステル中に含有させることのできる他の2官能性化合物単位としては、第一のペレット中のポリエステルに含有されるものとして上述したものが挙げられる。

[0059] 前記ポリエステルは、本発明の効果を阻害しない範囲であれば、テレフタル酸単位、エチレングリコール単位、シクロヘキサンジメタノール単位、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物由来の単位、多価エステル由来の単位及び上記した他の2官能性化合物単位以外に、他の多官能性化合物単位を有していてもよい。他の多官能性化合物単位の含有量（2種以上の単位を有する場合はその合計）は、前記ポリエステルの全構造単位の合計に対して、0.04質量%以下であることが好ましく、0.02質量%以下であることがより好ましく、実質的に含有されていないことがさらに好ましい。他の多官能性化合物単位としては、第一のペレット中のポリエステルに含有されるものとして上述したものが挙げられる。

[0060] 前記ポリエステルは、必要に応じて、前記ヒンダードフェノール基を有するカルボン酸以外のモノカルボン酸、モノアルコールおよびそれらのエステル形成性誘導体の少なくとも1種の単官能性化合物から誘導される他の単官能性化合物単位を有していてもよい。前記ポリエステルの全構造単位の合計に対して、1モル%以下であることが好ましく、0.5モル%以下であることがより好ましい。他の単官能性化合物単位としては、第一のペレット中のポリエステルに含有されるものとして上述したものが挙げられる。

[0061] 前記ポリエステル樹脂ペレットに含まれるポリエステルの結晶化ピーク温度における半結晶化時間が30分以上である必要がある。半結晶化時間が30分未満の場合には、得られる成形品の透明性が低下する。半結晶化時間が40分以上であることがより好適である。当該半結晶化時間の定義及び好適範囲は第一のペレットと同じである。

[0062] 前記ポリエステル樹脂ペレットに含まれるポリエステルの結晶融解エンタルピーが20J/g以上である必要がある。結晶融解エンタルピーは、好適には23J/g以上である。一方、結晶融解エンタルピーは、通常60J/g以下である。

- [0063] 前記ポリエステルの極限粘度は、 $0.9 \sim 1.5 \text{ dl/g}$ の範囲内である必要がある。前記ポリエステルの極限粘度は、好適には 1.0 dl/g 以上であり、より好適には 1.05 dl/g 以上である。一方、前記ポリエステルの極限粘度は、好適には 1.4 dl/g 以下であり、より好適には 1.3 dl/g 以下である。
- [0064] 前記ポリエステル樹脂は、本発明の効果を阻害しない範囲であればその他の添加剤を含有していてもよく、例えば、染料や顔料などの着色剤、紫外線吸収剤などの安定剤、帯電防止剤、難燃剤、難燃補助剤、潤滑剤、可塑剤、無機充填剤などが挙げられる。前記ポリエステル樹脂中のこれらの添加剤の含有量は、 10 質量%以下が好ましく、 5 質量%以下がより好ましい。
- [0065] 前記ポリエステル樹脂ペレットの製造方法は特に限定されないが、第一のペレットを製造する方法として上述した方法、すなわち、テレフタル酸、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール又はビスフェノール A エチレンオキサイド付加物、及び前記多価エステルを溶融混練することにより縮重合させてから切断して中間ペレットを得た後に、該中間ペレットを固相重合する方法が好ましい。
- [0066] 上記縮重合において着色防止剤を使用する場合は、例えば、亜リン酸を始めとしたリン酸化合物又はそのエステルを用いることができ、これは単独で使用しても 2 種類以上を併用してもよい。リン酸化合物としては、例えば亜リン酸、亜リン酸エステル、リン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリフェニル等が挙げられる。着色防止剤の使用量は、ジカルボン酸成分とジエステル成分の合計に対し、 $80 \sim 1000 \text{ ppm}$ の範囲内であるのが好ましい。また、ポリエステルの熱分解による着色を抑制するために、酢酸コバルト等のコバルト化合物を添加するのが好ましく、その使用量はジカルボン酸成分とジエステル成分の合計に対し、 $100 \sim 1000 \text{ ppm}$ の範囲内であることがより好ましい。

実施例

- [0067] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実

施例により何ら限定されるものではない。

[0068] (1) 極限粘度

フェノールと四塩化エタンとの等質量混合物を溶媒として、温度 30℃でポリエステル極限粘度を測定した。

[0069] (2) ガラス転移温度 (T_g)、結晶融解エンタルピー (ΔH_m) 及び半結晶化時間

示差走査熱量計 (TA インストルメント製 TA Q2000 型) を用いて、昇温速度 10℃/分でポリエステル (固相重合後のペレット) のガラス転移温度 (T_g) 及び結晶融解エンタルピー (ΔH_m) を測定した。なお、ガラス転移温度 (T_g) は、ポリエステル (固相重合後のペレット) を、常温 (20℃) から昇温速度 10℃/分で 280℃まで昇温した後、-50℃/分で 20℃まで急冷して非晶ペレットを得てから、再び昇温速度 10℃/分で昇温したときのデータより算出した。

[0070] 示差走査熱量計 (TA インストルメント製 TA Q2000 型) を用いて、ポリエステル (固相重合後のペレット) を常温 (20℃) から昇温速度 10℃/分で 280℃まで昇温した後、-50℃/分で 20℃まで急冷して非晶ペレットを得てから、再び昇温速度 10℃/分で融点以上の温度 (280℃) まで昇温した。このときの温度に対して熱量をプロットした曲線から、結晶化に伴う発熱ピークの温度 (結晶化ピーク温度) を求めた。そして、280℃で溶融させたポリエステルの前記ピーク温度まで -50℃/分の降温速度で急冷した後、前記結晶化ピーク温度で保持して等温結晶化を進行させた。このときの時間に対して積算熱量をプロットした曲線から、結晶化ピーク温度に到達してから、等温結晶化による発熱量が総発熱量の 1/2 になるまでの時間を測定することにより、半結晶化時間 (秒) を求めた。図 1 に、半結晶化時間の求め方を示した図を示す。

[0071] (3) 樹脂色 (b 値)

ポリエステル樹脂ペレットの樹脂色 (b 値) を、ASTM-D2244 (color scale system 2) に準拠して、日本電色工業株式

会社製測色色差計「ZE-2000」を用いて測定した。

[0072] (4) 樹脂圧

押出ブロー成形装置（株式会社タハラ製「MSE-40E型」）を用いて、シリンダー最高温度290℃、ダイス温度250℃、成形サイクル15秒、スクリュ回転数22rpm、金型温度20℃で容積220mLの透明ボトル容器（27.5g±0.5g）を押出ブロー成形した。ボトル成形の際のダイにかかる樹脂圧を測定した。

[0073] (5) 耐衝撃性

ポリエステル中空容器に水220mlを入れて、スクリュキャップで蓋をし、1.5mの高さからコンクリート面に当該中空容器が割れるまで繰り返し落下させた。中空容器が割れたときの落下させた回数から耐衝撃性を評価した。

[0074] 実施例1

[熔融重合]

テレフタル酸100.0質量部、エチレングリコール38.1質量部およびシクロヘキサノー1,4-ジメタノール[CHDM、シス体とトランス体の混合比（シス体／トランス体）は30／70]13.0質量部からなるスラリーをつくり、これに二酸化ゲルマニウム0.012質量部、亜リン酸0.012質量部および酢酸コバルト0.043質量部を加えた。このスラリーを加圧下（絶対圧0.25MPa）で250℃の温度に加熱してエステル化反応を行って低重合体を製造した。続いて、得られた低重合体を重縮合槽に移し、ここに低重合体100質量部に対し、多価エステルとしてペンタエリスリトール テトラキス[3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]0.024質量部と着色防止剤として3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサー3,9-ジホスファスピロ[5,5]ウンデカン0.048質量部を添加した。1hPaの減圧下に、280℃の温度で前記の低重合体を熔融重縮合させて、極限粘度0.70dl/gのポリ

エステル樹脂を生成させた。得られたポリエステル樹脂をノズルからストランド状に押し出し水冷した後、円柱状（直径約 2.5 mm、長さ約 2.5 mm）に切断して、ポリエステル樹脂の中間ペレットを得た。

[0075] [中間ペレットの結晶化]

以上のようにして得られたポリエステル樹脂の中間ペレットを転動式真空固相重合装置に投入し、1 hPaで、90℃で24時間乾燥させ、次いで160℃で10時間結晶化を行った。

[0076] [固相重合]

上記結晶化に引き続き、1 hPaで、200℃で38時間固相重合させて、共重合ポリエステルを含むポリエステル樹脂ペレット（固相重合ペレット）を得た。共重合ポリエステルの極限粘度を前述の方法で測定したところ1.15 dl/gであった。また、得られた固相重合ペレットのb値を前述の方法で測定したところ1.10であった。この共重合ポリエステルを構成する単量体成分の比率を¹H-NMRスペクトル（装置：日本電子社製「JNM-GX-500型」、溶媒：重水素化トリフルオロ酢酸）により確認したところ、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1,4-シクロヘキサジメタノール単位：ジエチレングリコール＝100.0：82.8：14.2：3.0（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は0.025質量%であった。前述の方法により、示差走査熱量計を用いてポリエステル樹脂ペレットを測定して得られた、共重合ポリエステルのT_g、ΔH_m及び半結晶化時間を表1に示す。

[0077] [押出ブローボトルの成形]

以上のようにして得られたポリエステル樹脂ペレットを用いて、「(4) 樹脂圧」に記載された方法により円筒形ボトルを製造した。このときの樹脂圧は、21.2 MPaであった。得られた円筒形ボトルの口部の透明性を目視により評価した。また、当該円筒形ボトルを「(5) 耐衝撃性」に記載された方法により評価した。それらの結果を表1に示す。

[0078] 実施例2

低重合体 100 質量部に対する多価エステルの添加量を 0.009 質量部に、着色防止剤の添加量を 0.019 質量部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表 1 に示す。得られた共重合ポリエステルを構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1, 4-シクロヘキサジメタノール単位：ジエチレングリコール＝100.0：82.6：14.5：2.9（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は 0.010 質量％であった。

[0079] 実施例 3

低重合体に対して着色防止剤を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表 1 に示す。得られた共重合ポリエステルを構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1, 4-シクロヘキサジメタノール単位：ジエチレングリコール＝100.0：80.9：16.0：3.1（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は 0.025 質量％であった。

[0080] 実施例 4

低重合体 100 質量部に対する多価エステルの添加量を 0.005 質量部に変更したことと、低重合体に対して着色防止剤を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表 1 に示す。得られた共重合ポリエステルを構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1, 4-シクロヘキサジメタノール単位：ジエチレングリコール＝100.0：83.2：14.0：2.8（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は 0.005 質量％であった。

[0081] 実施例 5

テレフタル酸 100.0 質量部、エチレングリコール 35.5 質量部およびシクロヘキサノール 1,4-ジメタノール 18.3 質量部からなるスラリーを用いたこと、低重合体 100 質量部に対する多価エステルを添加量を 0.009 質量部に変更したこと、低重合体に対して着色防止剤を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表 1 に示す。得られた共重合ポリエステルの構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1,4-シクロヘキサノールジメタノール単位：ジエチレングリコール＝100.0：77.1：20.0：2.9（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は 0.010 質量%であった。

[0082] 実施例 6

テレフタル酸 100.0 質量部、エチレングリコール 42.3 質量部およびシクロヘキサノール 1,4-ジメタノール 4.6 質量部からなるスラリーを用いたこと以外は、実施例 5 と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表 1 に示す。得られた共重合ポリエステルの構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1,4-シクロヘキサノールジメタノール単位：ジエチレングリコール＝100.0：92.0：5.0：3.0（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は 0.010 質量%であった。

[0083] 実施例 7

テレフタル酸 100.0 質量部、エチレングリコール 38.1 質量部およびシクロヘキサノール 1,4-ジメタノール 13.0 質量部からなるスラリーを用いたこと、固相重合の時間を 100 時間に変更したこと以外は、実施例 5 と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表

1 に示す。得られた共重合ポリエステルを構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1，4-シクロヘキサジメタノール単位：ジエチレングリコール＝100.0：83.1：14.0：2.9（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は0.010質量％であった。

[0084] 実施例 8

テレフタル酸100.0質量部、エチレングリコール38.1質量部およびシクロヘキサ-1，4-ジメタノール13.0質量部からなるスラリーを用いたこと、固相重合の時間を18時間に変更したこと以外は、実施例5と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表1に示す。得られた共重合ポリエステルを構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1，4-シクロヘキサジメタノール単位：ジエチレングリコール＝100.0：83.1：14.0：2.9（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は0.010質量％であった。

[0085] 実施例 9

テレフタル酸100.0質量部、エチレングリコール42.6質量部およびビスフェノールAエチレンオキサイド2mol付加物11.4質量部からなるスラリーを用いたこと以外は実施例1と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表1に示す。得られた共重合ポリエステルを構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：ビスフェノールAエチレンオキサイド2mol付加物単位：ジエチレングリコール＝100.0：92.1：5.0：2.9（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は0.010質量％であった。

[0086] 実施例 10

テレフタル酸100.0質量部、エチレングリコール43.5質量部およ

びビスフェノールAエチレンオキサイド2m o l付加物6.85質量部からなるスラリーを用いたこと以外は実施例1と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表1に示す。得られた共重合ポリエステルの構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：ビスフェノールAエチレンオキサイド2m o l付加物単位：ジエチレングリコール＝100.0：94.1：3.0：2.9（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は0.010質量%であった。

[0087] 比較例1

実施例1と同様にして中間ペレットを得た。得られた中間ペレットのガラス転移温度および樹脂色の測定を行った。また、前記中間ペレットを実施例1と同様の方法で押出成形ブロー成形した。これらの結果を表1に示す。前記中間ペレットを構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1,4-シクロヘキサジメタノール単位：ジエチレングリコール＝100.0：82.9：14.2：2.9（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は0.025質量%であった。なお、前記中間ペレットを押出成形ブロー成形したところ、パリソンがドロダウンスたため、容器が得られなかった。

[0088] 比較例2

低重合体100質量部に対する多価エステルの添加量を0.048質量部に変更したことと、低重合体に対して着色防止剤を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表1に示す。得られた共重合ポリエステルの構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1,4-シクロヘキサジメタノール単位：ジエチレングリコール＝100.0：82.8：14.2：3.0（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は0.050質量%であった。

[0089] 比較例 3

低重合体に対して、多価エステル及び着色防止剤を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表 1 に示す。得られた共重合ポリエステルの構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1, 4-シクロヘキサジメタノール：ジエチレングリコール＝100.0：82.2：15.0：2.8（モル比）であった。なお、ポリエステル樹脂ペレット（固相重合ペレット）を押出成形ブロー成形したところ、パリソンがドロダウニングしたため、容器が得られなかった。

[0090] 比較例 4

テレフタル酸 92.0 質量部、イソフタル酸（IPA）8.0 質量部およびエチレングリコール 44.4 質量部からなるスラリーを用いたこと及び低重合体 100 質量部に対する多価エステルの添加量を 0.009 質量部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表 1 に示す。得られた共重合ポリエステルの構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：イソフタル酸単位：エチレングリコール単位：ジエチレングリコール＝92.0：8.0：96.9：3.1（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は 0.010 質量％であった。

[0091] 比較例 5

テレフタル酸 100.0 質量部、エチレングリコール 38.1 質量部および 1, 4-ブタンジオール（BD）8.32 質量部からなるスラリーを用いたこと及び低重合体 100 質量部に対する多価エステルの添加量を 0.009 質量部に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表 1 に示す。得られた共重合ポリエス

テルを構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1，4-ブタンジオール：ジエチレングリコール＝100.0：83.0：14.0：3.0（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は0.010質量％であった。

[0092] 比較例6

多価エステルを添加しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表1に示す。得られた共重合ポリエステルを構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1，4-シクロヘキサジメタノール：ジエチレングリコール＝100.0：80.0：17.0：3.0（モル比）であった。なお、ポリエステル樹脂ペレット（固相重合ペレット）を押出成形ブロー成形したところ、パリソンがドロダウンしたため、容器が得られなかった。

[0093] 比較例7

テレフタル酸100.0質量部およびエチレングリコール44.8質量部からなるスラリーをつくり、これに二酸化ゲルマニウム0.010質量部、亜リン酸0.010質量部および酢酸コバルト0.010質量部を加えた。このスラリーを加圧下（絶対圧2.5kg/cm²）で250℃の温度に加熱して、エステル化率が95％になるまでエステル化反応を行って低重合体を製造した。続いて、得られた低重合体を5m³の容量の重縮合槽に移し、0.1Torrの減圧下に、270℃の温度で前記の低重合体を熔融重縮合させて、極限粘度0.70dl/gのポリエステルを合成した。得られたポリエステルをノズルからストランド状に押出し、水冷した後、円柱状（直径約2.5mm、長さ約2.5mm）に切断して、ポリエステル（A）のペレットを得た。

[0094] テレフタル酸100.0質量部、エチレングリコール17.8質量部および1，4-シクロヘキサジメタノール（シス体：トランス体の混合比30：70）62.5質量部からなるスラリーをつくり、これに二酸化ゲルマニ

ウム 0.015 質量部、亜リン酸 0.010 質量部および酢酸コバルト 0.010 質量部を加えた。このスラリーを加圧下（絶対圧 2.5 kg/cm²）で 250℃の温度に加熱して、エステル化率が 95%になるまでエステル化反応を行って低重合体を製造した。続いて、得られた低重合体を 5 m³の容量の重縮合槽に移し、0.1 Torr の減圧下に、270℃の温度で前記の低重合体を熔融重縮合させて、極限粘度 0.70 dl/g のポリエステルを生成させた。得られポリエステルをノズルからストランド状に押出し、水冷した後、円柱状（直径約 2.5 mm、長さ約 2.5 mm）に切断して、ポリエステル（B）のペレットを得た。

[0095] 上記のポリエステル（A）およびポリエステル（B）のペレットを質量比（A/B）が 70/30 となるよう配合し、さらに、ポリエステル（A）およびポリエステル（B）の合計 100 質量部に対して、多価エステルとしてペンタエリスリトール テトラキス〔3-（3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕0.024 質量部と着色防止剤として 3,9-ビス（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ）-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ〔5,5〕ウンデカン 0.048 質量部を添加して予備混合した後、二軸押出機（東芝機械株式会社製「TEM-48SS」）に供給した。押出機のシリンダー温度を 330℃、ダイ温度を 320℃に設定し、ベントバキューム圧 700 mmHg（絶対圧 60 mmHg）、押出量 150 kg/hr にて熔融混練してストランドを押し出した。押出機ダイ出口で熔融樹脂を温度計で直接測定したところ、樹脂温度は 332℃であった。押し出されたストランドを直ちに水冷し、次いで円柱状（直径約 2.5 mm、長さ約 2.5 mm）に切断して、ポリエステル樹脂組成物の中間ペレットを得た。

[0096] 以上のようにして得られたポリエステル樹脂組成物の中間ペレットを転動式真空固相重合装置に投入し、0.01 Torr の減圧下に、90℃で 24 時間乾燥させ、次いで 160℃で 10 時間結晶化を行った。

[0097] 上記結晶化に引き続き、0.01 Torr の減圧下に、200℃で 38 時

間固相重合させて、ポリエステル樹脂組成物の固相重合ペレットを得た。得られたペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表1に示す。得られた共重合ポリエステルの構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：1, 4-シクロヘキサジメタノール単位：ジエチレングリコール＝100.0：82.8：14.2：3.0（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は0.025質量%であった。

[0098] 比較例8

テレフタル酸100.0質量部、エチレングリコール37.3質量部およびビスフェノールAエチレンオキサイド2mol付加物31.8質量部からなるスラリーを用いてポリエステル（B）を作製したこと以外は比較例7と同様にして、ポリエステル樹脂ペレットを製造し、当該ペレットを用いて円筒形ボトルを作製するとともに、それらの評価を行った。その結果を表1に示す。得られた共重合ポリエステルの構成する単量体成分の比率は、テレフタル酸単位：エチレングリコール単位：ビスフェノールAエチレンオキサイド2mol付加物単位：ジエチレングリコール＝100.0：92.0：5.0：3.0（モル比）であり、多価エステル由来の単位の含有量は0.010質量%であった。

[0099]

[表1]

	共重合ポリエステル				多価エステル 由来単位 含有量 ²⁾ (質量%)	着色防止剤 含有量 ²⁾ (質量%)	極限粘度 (dlg ⁻¹)	T _g (°C)	半結晶 化時間 (min)	ΔH _m (Jg ⁻¹)	樹脂色 (b値)	中空容器		
	エチレン グリコール 単位 ¹⁾ (mol%)	ジエチレン グリコール 単位 ¹⁾ (mol%)	共重合成分									樹脂圧 (MPa)	落下させ た回数	口部の 透明性
			種類	共重合量 ¹⁾ (mol%)										
実施例1	82.8	3.0	CHDM	14.2	0.025	0.050	1.15	76	>120	40	-1.1	21.2	17	透明
実施例2	82.6	2.9	CHDM	14.5	0.010	0.020	1.15	75	>120	40	0.1	19.8	24	透明
実施例3	80.9	3.1	CHDM	16.0	0.025	0	1.15	76	>120	40	0.2	21.7	17	透明
実施例4	83.2	2.8	CHDM	14.0	0.005	0	1.15	75	>120	40	0.5	18.0	24	透明
実施例5	77.1	2.9	CHDM	20.0	0.010	0	1.15	76	>120	30	0.8	18.0	27	透明
実施例6	92.0	3.0	CHDM	5.0	0.010	0	1.15	75	40	45	0.2	21.0	13	透明
実施例7	83.1	2.9	CHDM	14.0	0.010	0	1.40	75	>120	45	3.0	23.0	25	透明
実施例8	83.1	2.9	CHDM	14.0	0.010	0	0.95	75	>120	25	0.4	18.0	16	透明
実施例9	92.1	2.9	EOBPA	5.0	0.010	0	1.20	81	60	45	-1.0	23.0	16	透明
実施例10	94.1	2.9	EOBPA	3.0	0.010	0	1.20	80	40	48	-1.0	24.0	15	透明
比較例1	82.9	2.9	CHDM	14.2	0.025	0.050	0.70	76	>120	-	-2.0	7.0	-	透明
比較例2	82.8	3.0	CHDM	14.2	0.050	0	1.15	76	>120	40	-1.1	23.0	4	透明
比較例3	82.2	2.8	CHDM	15.0	0	0	1.15	76	>120	40	3.2	8.2	-	透明
比較例4	88.9	3.1	IPA	8.0	0.010	0	1.15	76	40	40	0.3	20.0	4	透明
比較例5	83.0	3.0	BD	14.0	0.010	0	1.15	70	30	42	0.2	18.0	3	透明
比較例6	80.0	3.0	CHDM	17.0	0	0.050	1.15	75	>120	40	2.5	7.2	-	透明
比較例7	82.8	3.0	CHDM	14.2	0.025	0.050	1.15	76	25	45	-1.0	20.3	15	わずかに白化
比較例8	92.0	3.0	EOBPA	5.0	0.025	0.050	1.2	81	15	50	-1.0	24.0	13	白化

CHDM: シクロヘキサンジメタノール

EOBPA: ビスフェノールAエチレンオキシド2mol付加体

IPA: イソブタン酸

BD: 1,4-ブタンジオール

多価エステル: ペンタエリスリトール テトラキス[3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

着色防止剤: 3,9-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジホスファスピロ[5,5]ウンデカン

1) 共重合ポリエステルにおける、ジオール単位の合計に対する含有量

2) ポリエステル樹脂に対する含有量

[0100] 本発明のポリエステル樹脂ペレットは、押出ブロー成形した際の樹脂圧が18〜23MPaと適度な溶融粘度を有しており、耐ドローダウン性に優れ

ていた。また、これらのペレットを用いて得られた成形品は、耐衝撃性及び色調が良好であった。一方、熔融重縮合して得られた中間ペレットを押出ブロー成形した場合（比較例1）、パリソンがドロダウニングして容器が得られなかった。多価エステルを添加しなかった場合（比較例3、6）、パリソンがドロダウニングして容器が得られなかったうえに、得られた樹脂の色調が不良であった。一方、多価エステルの添加量が多すぎた場合（比較例2）、得られた容器の耐衝撃性が不十分であった。共重合成分が、イソフタル酸（比較例4）や1,4-ブタンジオール（比較例5）である場合、得られた容器の耐衝撃性が不十分であった。低重合体を熔融混練することにより重縮合させて得られた2種類のペレットを多価エステルとともに熔融混練してから固相重合した場合（比較例7、8）、得られた成形品の透明性が不十分であった。

[0101] 上記実施例において実証されているとおり、3価以上のポリオールのカルボン酸エステルであって、該カルボン酸がヒンダードフェノール基を有する多価エステルを熔融重縮合時に所定量添加することで、ポリエステル樹脂ペレットを成形した際の耐ドロダウニング性が向上するとともに、耐衝撃性及び色調が良好である成形品が得られた。

請求の範囲

[請求項1]

テレフタル酸、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール又はビスフェノール A エチレンオキサイド付加物、及び多価エステルを溶融混練することにより縮重合させてから固相重合させてなるポリエステル樹脂ペレットであって、

前記多価エステルが、3 価以上のポリオールのカルボン酸エステルであって、該カルボン酸がヒンダードフェノール基を有するものであり、

前記ポリエステル中のジカルボン酸単位がテレフタル酸単位から主としてなり、

前記ポリエステル中のジオール単位がエチレングリコール単位、及びシクロヘキサンジメタノール単位又はビスフェノール A エチレンオキサイド付加物由来の単位から主としてなり、該ジオール単位の合計に対するエチレングリコール単位の含有量が 75 ～ 98 モル%、シクロヘキサンジメタノール単位及びビスフェノール A エチレンオキサイド付加物由来の単位の含有量が 2 ～ 25 モル%であり、

前記ポリエステル樹脂中の前記多価エステル由来の成分の含有量が 0.005 ～ 0.04 質量%であり、かつ

前記ポリエステルの極限粘度が 0.9 ～ 1.5 dl / g であることを特徴とするポリエステル樹脂ペレット。

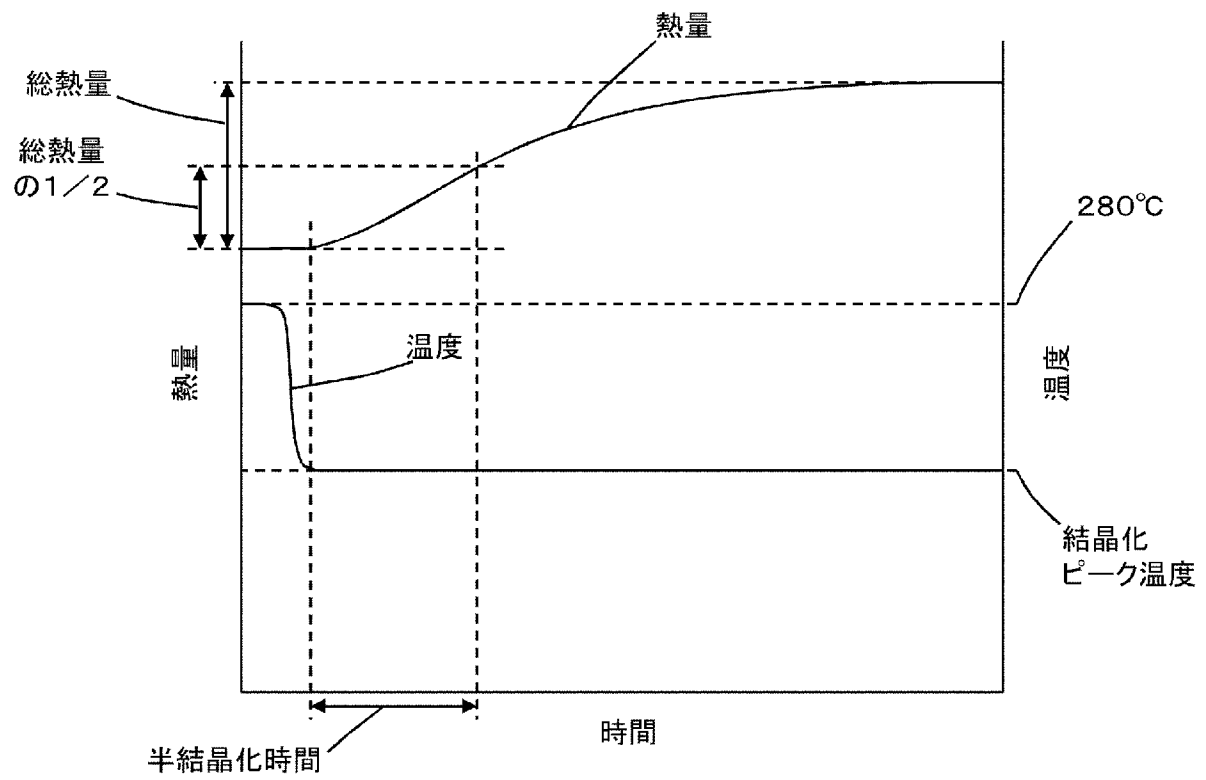
[請求項2]

請求項 1 に記載のペレットを用いて押出ブロー成形してなる成形品。

[請求項3]

テレフタル酸、エチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール又はビスフェノール A エチレンオキサイド付加物、及び前記多価エステルを溶融混練することにより縮重合させてから切断して中間ペレットを得た後に、該中間ペレットを固相重合する請求項 1 に記載のポリエステル樹脂ペレットの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086199

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/183(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G63/00-63/91

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), CAplus/REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-95841 A (Kuraray Co., Ltd.), 14 April 1998 (14.04.1998), claims 1 to 7; paragraphs [0001], [0018], [0049], [0059], [0136]; examples; tables 1 to 14 & JP 10-95842 A & JP 9-208676 A & US 5686553 A1 Field of Invention; Summary of Invention; examples & EP 774477 A2 & DE 69629439 T & AU 7171996 A & CA 2189286 A & AT 247142 T & KR 10-0244816 B & AU 686524 B & CA 2189286 A1	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 January 2016 (14.01.16)

Date of mailing of the international search report
26 January 2016 (26.01.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086199

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-251387 A (Kuraray Co., Ltd.), 22 September 1998 (22.09.1998), claims 1 to 9; paragraphs [0001], [0013], [0031], [0032], [0052], [0060], [0073], [0152]; examples; tables 1 to 17 (Family: none)	1-3
Y	JP 2003-238781 A (Mitsubishi Engineering- Plastics Corp.), 27 August 2003 (27.08.2003), claims 1 to 14; paragraphs [0001], [0007], [0010], [0030], [0031]; examples; tables 1 to 4 & US 2003/0069339 A1 paragraphs [0002], [0017], [0094], [0095]; examples	1-3
A	JP 9-136945 A (Kuraray Co., Ltd.), 27 May 1997 (27.05.1997), entire text & US 5686553 A1 entire text & EP 774477 A2 & DE 69629439 T & AU 7171996 A & CA 2189286 A & AT 247142 T & KR 10-0244816 B & AU 686524 B & CA 2189286 A1	1-3
A	JP 8-165338 A (Nippon Ester Co., Ltd.), 25 June 1996 (25.06.1996), entire text (Family: none)	1-3
A	JP 2013-7058 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 10 January 2013 (10.01.2013), entire text & JP 2004-307794 A & WO 2004/060961 A1 & AU 2003289485 A & TW 200420604 A	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G63/183 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII), CPlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 10-95841 A (株式会社クラレ) 1998.04.14, 請求項1～請求項7, 段落【0001】, 【0018】, 【0049】, 【0059】, 【0136】, 実施例, 表1-表14 & JP 10-95842 A & JP 9-208676 A & US 5686553 A1, Field of Invention, Summary of Invention, Examples & EP 774477 A2 & DE 69629439 T & AU 7171996 A & CA 2189286 A & AT 247142 T & KR 10-0244816 B & AU 686524 B & CA 2189286 A1	1-3

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

14.01.2016

国際調査報告の発送日

26.01.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡▲崎▼ 忠

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

4515

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 10-251387 A (株式会社クラレ) 1998.09.22, 請求項 1 ~ 請求項 9, 段落【0001】, 【0013】, 【0031】, 【0032】, 【0052】, 【0060】, 【0073】, 【0152】, 実施例, 表 1 - 表 1 7 (ファミリーなし)	1-3
Y	JP 2003-238781 A (三菱エンジニアリングプラスチックス株式会社) 2003.08.27, 請求項 1 ~ 請求項 1 4, 段落【0001】, 【0007】, 【0010】, 【0030】, 【0031】, 実施例, 表 1 - 表 4 & US 2003/0069339 A1, 【0002】, 【0017】, 【0094】, 【0095】, Examples	1-3
A	JP 9-136945 A (株式会社クラレ) 1997.05.27, 文献全体 & US 5686553 A1, 文献全体 & EP 774477 A2 & DE 69629439 T & AU 7171996 A & CA 2189286 A & AT 247142 T & KR 10-0244816 B & AU 686524 B & CA 2189286 A1	1-3
A	JP 8-165338 A (日本エステル株式会社) 1996.06.25, 文献全体 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2013-7058 A (三菱化学株式会社) 2013.01.10, 文献全体 & JP 2004-307794 A & WO 2004/060961 A1 & AU 2003289485 A & TW 200420604 A	1-3