

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3576320号
(P3576320)

(45) 発行日 平成16年10月13日(2004.10.13)

(24) 登録日 平成16年7月16日(2004.7.16)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C08G 63/181

C08G 63/181

C08K 5/18

C08K 5/18

C08L 67/02

C08L 67/02

請求項の数 4 (全 5 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平8-197328 (22) 出願日 平成8年7月26日(1996.7.26) (65) 公開番号 特開平9-111102 (43) 公開日 平成9年4月28日(1997.4.28) 審査請求日 平成15年7月25日(2003.7.25) (31) 優先権主張番号 M195A001636 (32) 優先日 平成7年7月27日(1995.7.27) (33) 優先権主張国 イタリア(IT)</p>	<p>(73) 特許権者 596007647 シンコ・エンジニアリング・ソシエタ・ペ ル・アチオニ SINCO ENGINEERING S . p. A. イタリア、イー15057トルトナ(アレ ッサンドリア)、ロカリタ・リブロッカ (74) 代理人 100062144 弁理士 青山 稜 (74) 代理人 100083356 弁理士 柴田 康夫 (72) 発明者 レナート・ポーザ イタリア、イー81022カサジョーベ(カ セルタ)、パルコ・プリマペーラ、ピ/ 4番 最終頁に続く</p>
---	--

(54) 【発明の名称】 改善された色彩特性を示すポリエステル樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

芳香族ポリエステル樹脂であって、

- 2.5 ~ 0.0 のカラー a および - 6 ~ 0.5 のカラー b を含んでなるハンターカラー値を有し、

エステル化またはエステル交換およびその後の熔融状態での重縮合からなる当該樹脂の製造段階において、9,10-アントラキノン-2-ヒドロキシ-4-p-トルイジンの吸収スペクトルに相当する吸収スペクトルを有しかつ熱安定性を示す紫色トナーを添加することによって得られる樹脂。

【請求項2】

前記トナーは、濃度0.05重量%においてポリスチレン結晶中にて300 で20分間以上の熱安定性を示す請求項1に記載の樹脂。

【請求項3】

ポリエチレンテレフタレート、または20モル%までのテレフタル酸由来の単位をイソフタル酸、2,6-ナフタレン二カルボン酸またはそれらの混合物から選択された芳香族二カルボン酸由来の単位によって置換したエチレンテレフタレートコポリマーから選択される請求項1または2に記載の樹脂。

【請求項4】

請求項1 ~ 3のいずれかに記載の樹脂から得られる製品。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は改善された色彩特性を示すポリエステル樹脂に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術と課題 】

既知のように、繊維やフィルムや食器用の中空体などの製造に用いられるポリエステル樹脂、とくにポリエチレンテレフタレートおよびそのコポリマーについての製造法は、用いられる出発原料がテレフタル酸またはそのジメチルエステルであるか否かに応じ、エステル化またはエステル交換反応を介して開始し、次いで溶融状態での重縮合反応が目的用途に適した重合度を達成するまで続けられる。

10

【 0 0 0 3 】

前記したような重縮合反応は連続法またはバッチ法を用いて実施することができる。通常、かかる反応は、760 ~ 0.5 mmHg (絶対圧) の範囲の減圧下および60 ~ 200分の滞留時間の操作条件下に、反応混合物を250 ~ 300 に加熱することによって行なわれる。しかし、これらのプロセス条件下では、高温での滞留時間の間に平均分子量が増加して反応塊の粘度が上昇するため、分子間の破断、とくに既に形成したエステル結合の破断および鎖末端のヒドロキシ基の破断をもたらすと共にビニルエステル基の形成および末端カルボキシル基の増加をもたらすような高く、そして著しく高い程度で熱崩壊が生じる。ビニルエステル末端基の形成の結果、ポリマーは、付される崩壊現象に応じ、多かれ少なかれ黄色に変色する。

20

【 0 0 0 4 】

プロセス条件の最適化や熱安定剤(リン酸、亜リン酸およびその誘導体)の添加や重合触媒の種類および量の選択などにも拘らず、それでもなお、ポリマーの色彩をコントロールする必要があり、青色の着色によってポリマーに存在する黄色吸収バンドをより低い振動数へ移動させようとするような、2価コバルト塩($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 CoCl_2 、コバルトヘプタネートなど)の添加が必要である。色彩コントロール剤としてのコバルト塩の使用は広範囲に文献に記載されている。エステル交換段階でのポリマーのろ過が技術的に許容されない食器部間での用途において、ポリエチレンテレフタレートのより高度の開発は1980年から開始されていたが、この開発では、主として、テレフタル酸コバルトの不溶性残留物の形成やかかる化合物の高いコストのために、青色の色調としてのコバルト塩使用の不利な点が強調されていた。上記問題を解決するため、近年、コバルト塩と同じ機能を有するポリマー可溶性の染料の使用が報告されており、この染料は、ポリマー中に存在する変色した黄色の吸収バンドをより低い振動数の方へ移動させる機能を示す青色および赤色色調の混合物を形成する。

30

【 0 0 0 5 】

US-A-5235027において、ESTOFIL BLUE S-RBLおよびESTOFIL RED-S-GFP各々2つの色調の同時使用が記載されている。事実、ポリマーカラー(color) [Col L, Col bおよびCol a]のコントロールについては、Col b(青色~黄色スケール)に対してのみ影響を与える単一の青色トナーのみの使用では充分ではなく、Col aコントロール用の赤色トナーの添加も必要である。これらのトナーの使用は、ポリマーの色彩コントロールの問題を十分に解決する場合(とくに、赤色トナーの添加はCol aを改善する。)でも、それでもなお、ポリマーの色彩レベルについて経時的な安定性の問題をバッチおよび連続重合法(後者の方が著しい。)の両方法において提示する。この不安定性は、主として、対象となるトナーが通常はエチレングリコールを含んでなる通常の供給反応媒体中で可溶性ではなく懸濁液を形成するという事実によるものである。

40

【 0 0 0 6 】

特に、ESTOFIL RED S-GFPの懸濁液は沈降時間が非常に短く、これは、工業プロセスの通常の操作条件下に、青色:赤色の比率をポリマー品質の正確な管理のために所定の値に維持することを非常に困難にさせる。

50

【0007】

紫色トナーの使用は、ポリマー中に既に形成された色彩の修正用として提案されている。トナーは、押出成形段階のポリマーに添加される。かかる熔融ポリマー中のトナーの平均滞留時間は、熔融重縮合段階の間におけるポリマーの滞留時間よりも非常に短い。この段階の間の温度条件は押出成形段階で使用される温度条件よりも非常に高い。さらに、ほとんどの用途のポリマーは固体状態で重縮合処理されてその固有粘度が上昇する。一般に、処理温度は180～230 であり、滞留時間はかなり長い(数時間)。

【0008】

前記した熱条件のため、樹脂の製造段階で既に添加されたトナーは、構造的な変性を受け、所望のスペクトル域において吸収能を変化させる。樹脂の製造段階で既に添加された紫色トナーの使用は、青色および赤色トナー混合物の使用によって得られたフレキシビリティを許容すべきではない。

10

【0009】

【課題を解決するための手段】

熔融状態の重縮合反応の間におけるポリエステル樹脂の分解反応によって引き起こされる望ましくない変色を、エステル化、エステル交換または熔融状態の重縮合混合物への9,10-アントラキノン-2-ヒドロキシ-4-p-トルイジン構造を有するアントラキノン染料のうちから選択された紫色トナーの添加によってコントロールできることが判明した。

【0010】

【発明の実施の形態】

重縮合反応の間にかかるトナーを存在させることにより、-2.5～0.0のカラーaおよび-6～0.5のカラーbの範囲からなるハンターカラー値を得ることができる。とくに適した紫色トナーは9,10-アントラキノン-2-ヒドロキシ-4-p-トルイジン構造のViolet Sandoplast RBS-FP(Sandozから販売)である。有用な紫色トナーは、Sandoplast PBS-FP Violetと同様な吸収性スペクトルを有することに加え、1時間以上の滞留時間の間に温度を約250～300 の間で変化させることができるような重縮合条件下に安定性を示す必要がある。

20

【0011】

熱安定性を証明するのに適したテスト項目には、濃度0.05重量%において結晶ポリスチレン中で約300 で20分間以上その色彩を維持しうるトナーの能力がある。トナーに必要な付加的な特性は、エチレングリコールまたは樹脂製造に使用される類似のグリコール類中に十分に可溶性であって、操作条件(とくに樹脂製造間の温度)の変化に起因する望ましくない変色を広範に補償ができることである。

30

【0012】

炭素原子数2～12の脂肪族ジオールおよび芳香族二カルボン酸から出発する樹脂の形成反応は常法で実施される。好適な重縮合触媒はSb化合物(Sb_2O_3 、Sb-トリアセテート)から構成される。他の触媒も、例えばTiおよび/またはGe化合物から調製される。他方、ジメチルテレフタレートおよび類似のアルキルエステルから出発する樹脂製造の場合、酢酸亜鉛系の化合物をトランスエステル化触媒として使用することができる。有機ホスフィットまたはホスフェートのような熱安定剤はプレポリマーの安定化に十分な量で合される。一般に、熔融状態の重縮合温度は約150～300 である。また重縮合は真空下(0.5～数mmHg)で操作する。

40

【0013】

紫色トナーは、好適にはポリエチレンテレフタレートおよびそのコポリマー(20%までのテレフタル酸由来の単位を芳香族二カルボン酸(例えばイソフタル酸、2,6-ナフタレン二カルボン酸、それらの混合物など)由来の単位によって置換)、並びにポリブチレンテレフタレートおよびポリアルキレンナフタレートについての色彩の変性に使用する。

【0014】

50

樹脂は、繊維やフィルムの製造に使用したり、例えば、押出吹込成形や射出吹込成形によって飲料容器のような物品の製造に使用される。

【0015】

【実施例】

次に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、これらに制限されるものではない。

【0016】

実施例 1

エチレングリコール (EG) 100 部中、トナー (Violet Sandplast RSB-FP) 0.01 部を含む分散液 (分散液 A) を調製した。この分散液を、回転数 50 rpm の羽根を備えた攪はん容器内に保持し、以下に記載の製法による 10 個の PET バッチ製造に用いた。 10

【0017】

PET の製法

オートクレーブ中、テレフタル酸 (TPA) 100 部を EG 44.8 部、分散液 A 2.4 部および Sb_2O_3 0.032 部と混合した。混合物を 260 °C にて圧力 1.5 パールで加熱しながら、エステル化反応で生成した水分を充填蒸留カラムで除去した。次いで、調製したオリゴマー混合物を、約 190 分の平均反応時間後に 280 °C まで加熱する一方、圧力を約 1 mmHg まで減圧した。

170 分の平均重合時間の後に、以下の特性を示すポリマーを得た。 20

固有粘度 (IV) dl/g 0.600 ± 0.01

カラー L 75 ± 1

カラー b - 6 ± 1

カラー a - 1 ± 0.5

【0018】

比較例 1

実施例 1 記載と同様な方法によって、トナー (Red Estofil SGFP0.005 部および Blue SRB L0.005 部) を含む分散液を調製した。この分散液を実施例 1 記載と同様な方法で 10 個のバッチの製造に用いた。平均エステル化および重合時間は、各々 190 分および 170 分であった。 30

調製したポリマーの平均定量特性は以下のとおりである。

固有粘度 (IV) dl/g 0.600 ± 0.01

カラー L 74 ± 2

カラー b - 4.5 ± 2

カラー a - 2 ± 1

実施例 1 に対し、とくに長期の貯蔵時間経過後のトナー分散液を用いて実施した最終バッチの場合、カラー L の減少並びにカラー b の増加が注目される。

【0019】

分析測定

固有粘度は、ASTM 4603.86 に従い、25 °C にてフェノール/テトラクロロエタン (重量比 = 60 : 40) 混合液 100 ml 中ポリマー 0.5 g の溶液中で測定する。ハンターカラーグレード a および b の測定値は、常法に従い、150 °C にて 1 時間で結晶化したポリマー粒に対し測定する。 40

フロントページの続き

審査官 森川 聡

(56)参考文献 特開昭57-031925(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C08G 63/00- 63/91

C08L 67/00- 67/04

WPI/L(QUESTEL)