

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3571271号

(P3571271)

(45) 発行日 平成16年9月29日(2004.9.29)

(24) 登録日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 63/183

F I

C08G 63/183

請求項の数 1 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2000-31697 (P2000-31697)	(73) 特許権者	000000952
(22) 出願日	平成12年2月9日(2000.2.9)		カネボウ株式会社
(65) 公開番号	特開2001-220434 (P2001-220434A)		東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(43) 公開日	平成13年8月14日(2001.8.14)	(73) 特許権者	596154239
審査請求日	平成14年8月13日(2002.8.13)		カネボウ合繊株式会社
			大阪府大阪市北区梅田一丁目2番2号
		(72) 発明者	川辺 雅之
			山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合
			繊株式会社内
		(72) 発明者	山本 正樹
			山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ合
			繊株式会社内
		審査官	森川 聡
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 射出成形用共重合ポリエステル樹脂

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるジオール成分とするポリエステルであって、全ジオール成分の5～50モル%が2-メチル-1,3-プロパンジオールである共重合ポリエステル樹脂であり、共重合ポリエステルの極限粘度が0.60～0.90 dl/gであり、共重合ポリエステル樹脂中のコバルト原子の含有量が10～30 ppmであることを特徴とする射出成形用共重合ポリエステル樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、共重合ポリエステル樹脂に関し、さらに詳しくは射出成形性および耐衝撃性に優れ、着色の少ない透明な射出成形品を得るに最適な共重合ポリエステル樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、ポリエチレンテレフタレート(以下PETと記す)に代表されるポリエステル樹脂は、その優れた機械的性質、化学的性質、透明性などから清涼飲料用ボトルとして広く利用されている。また、優れた透明性に注目して、化粧品容器やビールグラスのような射出成形品にも使用する試みがなされている。

【0003】

10

20

化粧品容器やビールガラスのような肉厚成形品の成形に際し、通常のPET樹脂は結晶性が高いため成形品の厚みが増すと、成形時の冷却が不十分となり結晶化による白化が進行し易く、得られる成形品の透明性が低下するという問題点がある。

【0004】

こうした問題を解決するために、イソフタル酸やナフタレンジカルボン酸、ジエチレングリコールなどの第3成分を共重合することによりPET樹脂の結晶性を改善する方法（特開平5-255491号公報、特開平5-255492号公報）、結晶性の低い高重合度のPET樹脂を用いる方法（特開平9-118744号公報）、これらを組み合わせた方法（特開平11-158260号公報）などが種々検討されてきた。しかしながら、共重合樹脂や高重合度の樹脂の製造に際し、樹脂の熱分解による色調の悪化（黄変）が起こりやすくなるなどの樹脂生産上の問題により十分な成果が得られていないのが現状である。さらに、イソフタル酸を共重合したポリエステルは耐衝撃性が低いために成形品が割れやすく、ジエチレングリコールなどのアルキレングリコール成分を共重合したポリエステルはガラス転移温度の低下に伴い耐熱性が劣るといった欠点を有している。

10

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解消し、耐衝撃性に優れ、着色の少ない透明性に優れた肉厚の射出成形品を得るに最適な共重合ポリエステル樹脂を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分とし、エチレングリコールを主たるジオール成分とするポリエステルであって、全ジオール成分の5～50モル%が2-メチル-1,3-プロパンジオールである共重合ポリエステル樹脂であり、共重合ポリエステルの樹脂の極限粘度が0.60～0.90 dl/gであり、共重合ポリエステル樹脂中のコバルト原子の含有量が10～30ppmであることを特徴とする射出成形用共重合ポリエステル樹脂によって達成される。

20

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体、および2-メチル-1,3-プロパンジオールとを公知の方法により重縮合せしめて得られるものである。

30

【0008】

共重合ポリエステル樹脂中に含まれる2-メチル-1,3-プロパンジオールの比率は、全ジオール成分に対して5～50モル%であり、12～30モル%であることが最も好ましい。2-メチル-1,3-プロパンジオールの比率が5モル%に満たない場合は、得られる射出成形品の耐衝撃性が不十分である。また、2-メチル-1,3-プロパンジオールの比率が50モル%を超える場合は、ガラス転移温度の低下が大きく耐熱性が劣る。

【0009】

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、反応副生成物としてジエチレングリコールを少量含んでいる。通常含まれるジエチレングリコールの量は、共重合ポリエステル樹脂に対して1.0～3.0モル%である。

40

【0010】

また、本発明の共重合ポリエステル樹脂には、成形性を改善するなどの目的で、多官能化合物を含んでも良い。このような多官能化合物としてトリメリット酸、ピロメリット酸、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどが挙げられる。樹脂中に含まれる多官能化合物の含有量は、通常0.1～2.0モル%である。

【0011】

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とエチレングリコールまたはその誘導体、および2-メチル-1,3-プロパンジオールとを

50

主成分とし、必要に応じて多官能化合物を特定量加えた原料を、アンチモン、チタン、ゲルマニウム、スズ、亜鉛からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素含有化合物を触媒として、エステル化反応工程、液相重縮合反応工程、さらに必要に応じて固相重合反応工程により製造される。

【0012】

本発明においてプレートヘーズとは、ヘーズメーター（日本電色製ヘーズメーター300A）を用いて、樹脂を250にて溶融成形した厚み6mmのプレートをJIS K 7105に準じて測定した値である。本発明の共重合ポリエステル樹脂のプレートヘーズは1.0%以下、好ましくは0.7%以下、より好ましくは0.5%以下である。

【0013】

本発明においてプレートカラーb値とは、色差計（スガ試験機製色差計SM-4, SM-5）を用いて、樹脂を250にて溶融成形した厚み7mmのプレートにて測定した値であり、黄～青系の色相（+は黄味、-は青味）を表す。本発明の共重合ポリエステル樹脂のプレートカラーb値は+1.0～-1.0であり、+0.5～-0.5の範囲にあることが着色の少ないことを示していることから好ましい。

【0014】

本発明の共重合ポリエステル樹脂中に含まれるコバルト原子は10～30ppmの範囲にある事が必要である。コバルトの量により樹脂の色相を調整することが出来、着色の少ない透明な樹脂が得られる。

【0015】

具体的なコバルト化合物としては、塩化コバルト、酢酸コバルト、硝酸コバルト、等のグリコール可溶性コバルト化合物があげられる。中でも酢酸コバルトが最適である。コバルト化合物の添加時期としては共重合ポリエステル樹脂製造工程のいかなる時期でもかまわないが、エステル化反応後、液相重縮合工程前に添加することが、共重合ポリエステル樹脂中のコバルト化合物分散性が優れるために好ましい。

【0016】

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、極限粘度が0.60～0.90dl/gの範囲にある必要がある。このような粘度の共重合ポリエステルからは、射出成形性および透明性に優れた成形品が得られる。

【0017】

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、公知の方法によって射出成形される。例えば、共重合ポリエステル樹脂を射出成形機に供給し、樹脂の溶融温度において所定形状の金型に射出成形する。金型内で冷却固化することにより成形品とする。

【0018】

【発明の効果】

本発明の共重合ポリエステル樹脂は、射出成形性に優れており、着色が少なく透明な射出成形品を得るに最適な材料として使用できる。

【0019】

【実施例】

以下、実施例によって本発明を詳細に説明する。各物性の測定および評価は下記の方法に従った。

【0020】

(1) 極限粘度 (IV)

共重合ポリエステル樹脂をフェノール/テトラクロロエタン=60/40(重量比)の混合液に溶かし、自動粘度測定装置(柴山科学製SS-270LC)を用いて20にて測定した。

【0021】

(2) カラー

共重合ポリエステル樹脂を、色差計(スガ試験機製色差計SM-4, SM-5)にて測定した。L値は明度(値が大きいほど明るい)、a値は赤～緑系の色相(+は赤味、-は

10

20

30

40

50

緑味)、b値は黄～青系の色相(+は黄味,-は青味)を表す。色調は、L値が大きいほど、a値は0に近いほど、b値は+1.0～-1.0の範囲が良好である。

【0022】

(3)コバルト含有量

共重合ポリエステル樹脂を粉碎、乾燥後、プレートに成形し、真空中で蛍光X線分析装置(リガク社製 蛍光X線分析装置32702)により測定した。

【0023】

(4)プレートヘーズ

共重合ポリエステル樹脂を250にて厚さ6mmの平板プレートに熔融成形し、ヘーズメーター(日本電色製 ヘーズメーター300A)によりJIS K 7105に準じて測定した。 10

【0024】

(5)耐衝撃性

共重合ポリエステル樹脂を250にて厚さ6.35mmのアイゾット衝撃試験片に熔融成形し、アイゾット衝撃試験機によりJIS K 7110に準じて測定した。

【0025】

実施例1～2

共重合ポリエステル樹脂の製造工程

ステンレス製オートクレーブに所定量のテレフタル酸とエチレングリコール、2-メチル-1,3-プロパンジオールをグリコール成分が酸成分に対してモル比1.2となるように所定量仕込み、250、200KPaの圧力下にてエステル化反応を行った。エステル化反応終了後、所定量の二酸化ゲルマニウム触媒、コバルト化合物を加え、285、133Paの減圧下で重縮合反応を行なった。得られた共重合ポリエステル樹脂の物性を表1に示す。 20

【0026】

射出成形

得られた共重合ポリエステル樹脂を水分率100ppm以下となるまで乾燥した後、射出成形機(住友重機製)を用いて、成形温度250にて厚さ7mmの平板プレートおよび6.35mm厚みのアイゾット衝撃試験片を成形した。得られた成形品の物性を表1に示す。 30

【0027】

【表1】

	実施例 1	実施例 2
2-メチル-1,3-プロパンジオール比率 (モル%)	12	12
極限粘度 (dl/g)	0.65	0.65
コバルト含有量 (ppm)	10	30
L値	64.5	64.4
a値	-1.8	-1.3
b値	-2.4	-3.0
プレートヘーズ (%)	0.5	0.5
プレートb値	-0.5	-0.5
ガラス転移温度 (°C)	73	73
アイゾット衝撃値 (J/m)	35	35

10

20

【0028】

比較例1~4

実施例1において、2-メチル-1,3-プロパンジオールを使用せず他の共重合成分を使用する以外は、実施例1と同様の実験を行った。結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
共重合成分 比率 (モル%)	I P A 12	I P A 12	I P A 30	D E G 15
極限粘度 (dl/g)	0.62	0.70	0.70	0.60
コバルト含有量 (ppm)	0	0	0	0
L値	64.4	64.7	68.9	67.1
a値	-0.8	-1.0	-1.8	-1.1
b値	0.7	1.7	3.2	4.5
プレートヘイズ (%)	1.0	0.5	0.3	1.0
プレートb値	2.4	3.5	5.0	6.2
ガラス転移温度 (°C)	75	75	73	60
アイゾット衝撃値 (J/m)	22	30	28	30

30

40

【0030】

比較例5~7

実施例1において、2-メチル-1,3-プロパンジオールの比率または樹脂粘度を変更する以外は、実施例1と同様の実験を行った。結果を表3に示す。

【0031】

【表3】

50

	比較例 5	比較例 6	比較例 7
2-メチルー 1,3-プロパン ジオール比率 (モル%)	12	3	60
極限粘度 (dl/g)	0.50	0.64	0.70
コバルト含有量 (ppm)	0	0	0
L 値	64.4	65.3	67.0
a 値	-0.8	-0.8	-1.2
b 値	0.7	0.2	2.8
プレートヘイズ (%)	3.0	6.2	0.9
プレート b 値	2.4	1.8	3.2
ガラス転移温度 (°C)	73	75	55
アイゾット衝撃値 (J/m)	25	28	45

10

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭59-011319(JP,A)
特開昭58-045225(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08G 63/00- 63/91