

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3581511号
(P3581511)

(45) 発行日 平成16年10月27日(2004.10.27)

(24) 登録日 平成16年7月30日(2004.7.30)

(51) Int. Cl.⁷

C08G 63/86

F I

C08G 63/86

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平8-347980	(73) 特許権者	302011711 帝人ファイバー株式会社 大阪府大阪市中央区南本町一丁目6番7号
(22) 出願日	平成8年12月26日(1996.12.26)	(74) 代理人	100099678 弁理士 三原 秀子
(65) 公開番号	特開平10-182804	(72) 発明者	梅田 雅己 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式 会社 松山事業所内
(43) 公開日	平成10年7月7日(1998.7.7)	(72) 発明者	佐藤 公彦 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式 会社 松山事業所内
審査請求日	平成14年12月13日(2002.12.13)	審査官	森川 聡

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ボトル用ポリエステル共重合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

テレフタル酸80～95モル%及び2,6-ナフタレンジカルボン酸20～5モル%を酸成分とし、エチレングリコールをグリコール成分とするポリエステル共重合体であって、ポリエステル共重合体中に含有される触媒金属及び燐(P)の量がポリマーの全酸成分に対して下記式(1)～(6)の全てを満足するボトル用ポリエステル共重合体。

$$0.1 < \text{Ca} \quad 3.5 \quad (\text{mmol}\%) \quad (1)$$

$$0.1 < \text{Mg} \quad 8.0 \quad (\text{mmol}\%) \quad (2)$$

$$4.0 < \text{Mg} + \text{Ca} \quad 9.0 \quad (\text{mmol}\%) \quad (3)$$

$$0 < \text{Co} \quad 5 \quad (\text{mmol}\%) \quad (4)$$

$$0.8 < \text{P} / (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Co}) \quad 1.5 \quad (5)$$

$$1.5 < \text{Ge} \quad 5.0 \quad (\text{mmol}\%) \quad (6)$$

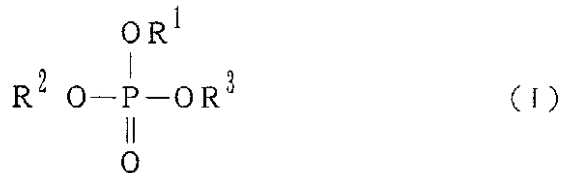
【請求項2】

Ca、Mg及びCoがエステル交換反応触媒として用いられた酢酸塩に由来する請求項1に記載のボトル用ポリエステル共重合体。

【請求項3】

燐が安定剤として添加された下記化学式(I)で表わされる化合物に由来する請求項2に記載のボトル用ポリエステル共重合体。

【化1】



〔R¹、R²及びR³はH、CH₃、C₂H₅又はCH₂CH₂OHであり、R¹～R³は互いに同一であっても異なってもよい。〕

【請求項4】

テレフタル酸がテレフタル酸ジメチルに由来し、2,6-ナフタレンジカルボン酸が2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルに由来する請求項2かに記載のボトル用ポリエステル共重合体。

10

【請求項5】

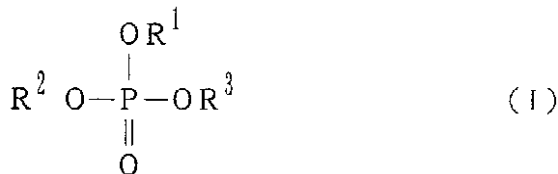
熔融重合にさらに固相重合されて得られた0.70～0.95dl/gの固有粘度を有する請求項1乃至4のいずれかに記載のボトル用ポリエステル共重合体。

【請求項6】

酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム及びコバルト系触媒をエステル交換反応触媒としてエステル交換反応を行い、エステル交換反応開始後重合反応開始前に安定剤として下記化学式(I)で表される燐化合物及び重合触媒として非晶性二酸化ゲルマニウムを添加して重合反応を行い、

20

【化2】



重合反応後固相重合反応を行なうボトル用ポリエステル共重合体の製造方法であって、上記エステル交換反応触媒としての酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム及びコバルト系触媒は各化合物の元素について全酸成分に対して下記式を満足し、

30

$$0.1 < \text{Ca} \quad 35 \quad (\text{mmol}\%)$$

$$0.1 < \text{Mg} \quad 80 \quad (\text{mmol}\%)$$

$$40 \text{ Mg} + \text{Ca} \quad 90 \quad (\text{mmol}\%)$$

$$0 \text{ Co} \quad 5 \quad (\text{mmol}\%)$$

上記安定剤としての燐化合物の添加量及び重合触媒としての非晶性二酸化ゲルマニウムの添加量は各化合物中の元素について下記式

$$0.8 \text{ P} / (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Co}) \quad 1.5$$

$$15 \text{ Ge} \quad 50 \quad (\text{mmol}\%)$$

を満足することを特徴とするボトル用ポリエステル共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は2,6-ナフタレンジカルボン酸成分により変性(共重合化)されたポリエチレンテレフタレートに関し、更に詳しくはガスバリアー性が良好であって、紫外線遮断性能のあるボトル用ポリマーとして特に有用な色相(無色性)及び透明性に優れたポリエステル共重合体に関する。

【0002】

【従来の技術】

2,6-ポリエチレンナフタレンジカルボキシレート(以下、PENと略記する)にポリエチレンテレフタレート(以下、PETと略記する)に比べて耐熱性、ガスバリアー性、

50

耐薬品性等の基本物性が優れていることから、飲用ボトルやシート材等の包装材料として有用である。PENはPETとブレンドして混合物として使用すること、PETとの共重合体としての使用すること及び単独で使用することについて数多くの提案が行なわれている。

【0003】

包装材料の中で、ジュースなどの飲料用ボトルに使用される材料については、包装容器の状態が商品価値に決定的に影響を与える場合が多いことから、包装材料には色相及び透明性に優れた材料が強く要求されている。PENは基本的にはPETと同様な触媒系での反応により得ることができるが、特に色相の面から重合触媒として二酸化ゲルマニウムを用いると有効であることが知られている。

10

【0004】

一方、2,6-ナフタレンジカルボン酸成分をPETに共重合する技術が特開平7-223623号公報に開示されている。しかしながら、この共重合PETはエステル交換(以下、EIと略記する)法で製造されたPENと比べて、ボトル成形の際にブロー延伸等で白化が発生しやすく、ボトルの透明性の面では充分満足し得るものが得られない。

【0005】

特開平7-223623号公報には色相の良好なポリマーを得る技術として有機酸カルシウムをEI触媒に用いることが開示されている。

【0006】**【発明の解決すべき課題】**

しかし、有機酸カルシウムのみをEI触媒に用いた場合、ポリマー中に大きな析出粒子が多量に発生し、ボトルのブロー成形時に白化を抑制することが困難となる。

20

【0007】

EI触媒にマンガン触媒を用いた場合は比較的触媒による析出粒子の発生を比較的抑えることができるものの、重合触媒に用いるゲルマニウム化合物との相性が悪く、成形時にポリマーの劣化による粘度のダウンが発生したりフォルムアルデヒド、アセトアルデヒドの発生量が多くなったり、安定した成形ができなかったりしてボトル用ポリマーとして満足のいくポリマーを得ることはできなかった。

【0008】

また、析出粒子を抑制することのできる触媒系としてチタン系触媒が知られているが、これを用いて製造したポリマーは黄色味が強くボトル用ポリマーとして不適である。この黄色味をコバルト系触媒の添加で調整する方法が知られているものの、黄色味を抑え込むとポリマーの色が黒味を帯び、色相、透明性の面で良好な性能をもつポリエステル共重合体を得ることはできない。

30

【0009】

EI触媒として有機酸カルシウム系のものや有機酸マグネシウム系のものを用いた場合、実用的な生産性を得るためには有機酸亜鉛系触媒を一定量添加してEI反応を行う必要がある。この場合得られるポリマーは有機酸カルシウム系触媒を用いた場合に比べると析出粒子数が少なくなり粒子の大きさが小さくなるものの、ボトルのブロー成形時に白化が発生し、満足のいく透明度を備えたボトルを得ることは困難である。

40

【0010】

本発明はボトルのブロー成形時に白化が発生することがなく、色相及び透明性に優れガスバリアー性が良好で紫外線遮断性能を備えたボトル用ポリエステル共重合体を得ることを課題とする。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らはボトルの白化要因は触媒に起因する触媒析出物の発生による内部ヘーズと触媒析出物粒子に誘発された結晶化によるものであるとの知見を得た。

【0012】

本発明は、テレフタル酸80～95モル%及び2,6-ナフタレンジカルボン酸20～5

50

モル%を酸成分とし、エチレングリコールをグリコール成分とするポリエステル共重合であって、ポリエステル共重合体中に含有される触媒金属及び燐(P)の量がポリマーの全酸成分に対して下記式(1)~(6)の全てを満足するボトル用ポリエステル共重合体である。

$$0.1 < \text{Ca} \quad 35 \quad (\text{mmol}\%) \quad (1)$$

$$0.1 < \text{Mg} \quad 80 \quad (\text{mmol}\%) \quad (2)$$

$$40 \quad \text{Mg} + \text{Ca} \quad 90 \quad (\text{mmol}\%) \quad (3)$$

$$0 \quad \text{Co} \quad 5 \quad (\text{mmol}\%) \quad (4)$$

$$0.8 \quad \text{P} / (\text{Ca} + \text{Mg} + \text{Co}) \quad 1.5 \quad (5)$$

$$15 \quad \text{Ge} \quad 50 \quad (\text{mmol}\%) \quad (6)$$

10

【0013】

以下に本発明について説明する。

まず本発明のポリエステル共重合体はテレフタル酸80~95モル%及び2,6ナフタレンジカルボン酸20~5モル%を酸成分としエチレングリコールをグリコール成分とするポリエステル共重合体である。2,6ナフタレンジカルボン酸成分の共重合量が5モル%未満であると耐熱性が劣るポリマーとなり、このポリマーから成形されたボトルは95の熱水をボトル口部にさらすと容易に変形し、ゆるみが生じる。また、ガスバリアー性及び紫外線遮断性能もホモPETと同様の水準であり、本発明の目的は達成されない。また2,6ナフタレンジカルボン酸成分を20モル%を超えて共重合すると固相重合の際に激しい融着がおこり、安定した固相重合条件を導くことは困難である。従ってテレフタル酸成分/2,6ナフタレンジカルボン酸成分のモル比は(80~95)/(20~5)、好ましくは(85~95)/(15~5)である。

20

【0014】

本発明のポリエステル共重合体はテレフタル酸成分、2,6ナフタレンジカルボン酸成分、エチレングリコール成分の他に、全酸成分に対して10モル%を超えない範囲で、その一部を他の酸成分やグリコール成分で置き換えられた共重合体であってもよい。具体的な例としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸；またテレフタル酸、イソフタル酸、4,4ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタン4,4ジカルボン酸、ジフェニルスルホン4,4ジカルボン酸、ジフェニルエーテル4,4ジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸；ヘキサヒドロテレフタル酸、デカリンジカルボン酸、テラリンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸；グリコール酸、pオキシ安息香酸などのオキシ酸などで置換できる。同様に例えばテトラメチレングリコール、プロピレングリコール、1,3ブタンジオール、ネオペンチルグリコールなどの脂肪族シオール；シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメチロールなどの脂環族ジオール；ビスフェノールA、ビスフェノールS、ビスヒドロキシエトキシビスフェノールA、テトラプロモビスフェノールAなど、芳香族ジオールなどで置き換えてもよい。

30

【0015】

さらに本発明のポリエステル共重合体には、実質的に線状である範囲の量、例えば全酸成分に対し2モル%以下の量で、3官能以上のポリカルボン酸またはポリヒドロキシ化合物、例えばトリメリット酸、ペンタエリスリトール等を共重合したのもも包含される。

40

【0016】

なお、本発明においてエステル交換(EI)反応触媒として用いられるカルシウム(Ca)化合物及びマグネシウム(Mg)化合物は酸化物、塩化物、炭酸塩、カルボン酸塩またはこれらの混合物として、好ましくはカルボン酸塩として用いられる。触媒に起因する析出粒子をできるだけ抑えるためにはポリマーとの相溶性が比較的良好な酢酸カルシウム及び酢酸マグネシウムを用いることが好ましい。

【0017】

これらの触媒量は既述の式(1)、(2)及び(3)で規定される範囲である。CaとMgの合計量が全酸成分に対して40mmol%より少ないとEI反応活性が低く、EI反

50

応時間を極端に長くする必要があり生産上の不都合が生じる。逆にCaとMgの合計量が全酸成分に対して90mmol%を超えると、析出粒子が多くなり析出物が結晶核となってポリマーをボトルにブロー成形する際に白化が発生する。

【0018】

本発明においてはカルシウム(Ca)系触媒とマグネシウム(Mg)系触媒を併用する。本発明のポリエステル共重合体の場合、色相を良好に保つためにはEI触媒としてカルシウム(Ca)系触媒を用いることが良いのであるが、このカルシウム(Ca)系触媒はボトル成形時の白化の抑制の観点からは最も宜しくない。即ち色相向上と白化抑制は二律背反的關係にある。本発明においてはカルシウム(Ca)系触媒及びマグネシウム(Mg)系触媒を特定量添加することにより色相の向上と白化の抑制を可能とするのである。

10

【0019】

カルシウム(Ca)系触媒とマグネシウム(Mg)系触媒の併用添加にはEI活性の点で相乗効果があり、180~240の温度下におけるモル比で(40:60)~(20:80)の使用で最高のEI活性を示す。本発明においては、カルシウム(Ca)系、マグネシウム(Mg)系触媒を色相向上、白化抑制及びEI活性の点でできるだけ効率の良い量だけ添加してEI反応を完結させる。具体的には式(1)、(2)及び(3)を満足する量だけ添加して用いる。

【0020】

ところで析出粒子の発生の比較的少ない触媒としてマンガン(Mn)系触媒とチタン(Ti)系触媒が知られている。しかしマンガン(Mn)系触媒は本発明のポリエステル共重合体で使用されるゲルマニウム(Ge)系重合触媒との相性が悪く、成形時に粘度の低下やアセトアルデヒド、ホルムアルデヒド等劣化物を発生させ悪習の原因となることからボトル用には不向きである。又、チタン(Ti)系触媒にて製造したポリマーは黄色味が強すぎてボトル用には不向きである。この場合に黄色の着色が顕著にあらわれないポリマーを得る方法として、まず低固有粘度プレポリマーを得て、これを固相重合にて目標の高固有粘度のポリマーを製造する方法を用いことも一般的には適用し得るが、本発明のような共重合ポリマーはその融点が低く、固相重合温度も比較的低温で反応せざるを得ないため、かかる方法は生産上好ましくない。黄色着色の顕著でない固有粘度が0.4~0.5のプレポリマーをボトル用ポリマーとするためには、固有粘度を0.70~0.95まで上げる必要があり、このためには固相重合時間を非常に長くならざるを得ず生産上実際的で

20

30

【0021】

黄色着色を抑えるEI触媒としてコバルト(Co)系触媒が知られている。しかしコバルト系触媒のみを用いると触媒粒子が大きく、それが結晶核として働くことが原因でポリマーのブロー成形によるボトル成形の際、結晶化がおりボトルが白化してしまう。本発明においてコバルト(Co)系触媒は5mmol%以下の添加量で用いられるがこの範囲ではEI触媒としての有効な作用に加えて、色相の悪化の原因である黄色化を抑制する作用を示す。コバルト(Co)系触媒の添加量が全酸成分に対して5mmol%を超えると、色相が灰色を呈し、色相の悪化をもたらしてしまう。

【0022】

本発明においてはEI触媒を失活させるため燐(P)化合物を用いる。燐化合物の添加量(モル比)は、コバルト(Co)系触媒として用いられるコバルト(Co)化合物、カルシウム(Ca)系触媒として用いられるカルシウム(Ca)化合物及びマグネシウム(Mg)系触媒として用いられるマグネシウム(Mg)化合物の合計添加量(全酸成分に対するmmol%)1に対して、0.8~1.5の範囲、好ましくは1.1~1.3の範囲である。燐化合物の添加量(モル比)が0.8未満であるとEI交換触媒が完全に失活せず、得られるポリマーの熱安定性が悪く、その影響でポリマーが着色したり、成形時の物性低下をもたらす不都合がある。逆に、1.5を超えても熱安定性が悪く好ましくない。

40

【0023】

この燐化合物としては、正燐酸、燐酸トリメチル、燐酸モノメチル、燐酸ジメチルが好ま

50

しい。特に入手の容易さ、コスト面で正燐酸と燐酸トリメチルが好ましい。燐酸化合物において燐原子を置換するアルキル基や有機基が大きな置換基になると析出粒子も大きくなるが、白化を抑えるためには析出粒子は微細な方が好ましいからである。

【0024】

本ポリマーの重合反応方法であるが、現在ボトルとしての使用に適した高純度の2,6-ナフタレンジカルボン酸は工業生産されておらず、高品質のボトルを得るためには出発原料にテレフタル酸ジメチルと2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルを使用することが必要であり、これらを重合してポリエステルとするためにはEI法を用い、EI触媒を使用することは不可避である。

【0025】

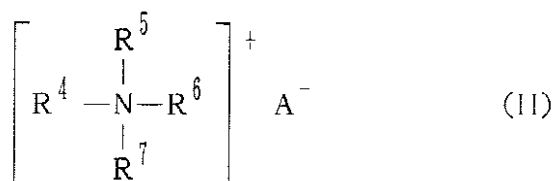
EI反応の後に行う重合に用いる重合触媒としては、色相の面から二酸化ゲルマニウムを用いるのが好ましく、その中でも結晶形態を有していないいわゆる非晶性二酸化ゲルマニウムが好ましい。これを用いたとき通常の結晶形態を有した二酸化ゲルマニウムを用いたときに比べてポリマーの析出粒子が少なく、より透明性の高いものが得られる。ここで非晶性二酸化ゲルマニウムとはラマンスペクトルにおいて実質的にピークを示さない二酸化ゲルマニウムをいう。非晶性二酸化ゲルマニウムの添加量は、少なすぎると重合反応性が低くなって生産性が悪く、逆に多すぎると熱安定性が劣って成形時の物性低下及び色相悪化をまねくことから、ポリマーの全酸成分に対して15～50mmol%である。

【0026】

本発明のポリエステル共重合体の製造にあたり、エステル交換触媒による析出粒子の析出をさらに抑制また析出粒子の微分散化を図るために下記式の化学式Iで示されるアンモニウム化合物を更に配合することが好ましい。

【0027】

【化3】



【0028】

(但し、 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基及びこれらの置換誘導体であり、 R^4 と R^5 とは、環を形成してもよい。また R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は同一あるいは異なってもよい。なおAはアニオン残基を示す。)

【0029】

このアンモニウム化合物の具体的なものとしては、第四級アンモニウム塩、例えばヒドロキシテトラメチルアンモニウム、ヒドロキシテトラエチルアンモニウム、ヒドロキシテトラブチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウムクロライド等；第三級アンモニウム塩、例えばヒドロキシトリメチルアンモニウム等；第二級アンモニウム塩、例えばヒドロキシジメチルアンモニウム塩；第一級アンモニウム塩、例えばヒドロキシメチルアンモニウム等、アンモニウム塩、例えばヒドロキシアンモニウム、アンモニウムクロライドを例示することができる。上記アンモニウム化合物は1種のみ単独で使用しても、2種以上併用してもよい。

【0030】

このアンモニウム化合物の配合量はポリマーの全酸成分 10^6 g当り0.04～0.4モルである。好ましい範囲は0.07～0.2モルである。0.04モル未満では触媒粒子の析出抑制および微分散化の効果が小さく、透明性もよくなる。一方、0.4モルを超えるとその効果が特に高まらないうえ、逆に重合反応性が悪化するという問題がある。

10

20

30

40

50

【0031】

アンモニウム化合物及びリン化合物は、好ましくはE I反応が実質的に終了した後、固有粘度が0.2 dl/gに到達するまでに添加する。添加の順番については、リン化合物添加前にアンモニウム化合物を添加することが好ましい。

【0032】

また、ゲルマニウム(Ge)化合物と燐化合物の添加時期については、両者とも固有粘度が、0.3 dl/gに到達する前に添加するのが好ましい。添加時の反応系の雰囲気は重合反応を開始した後の減圧下であってもよい。

【0033】

上記反応で得られるポリマーは、プレポリマーとしてその後固相重合を実施して固有粘度が0.7~0.95 dl/gとなる範囲にしてボトル用ポリエステル共重合体として使用する。固相重合に供するプレポリマーの固有粘度範囲は生産効率や品質から0.50~0.67 dl/gが好ましい。

10

【0034】

本発明のポリマーは熔融重合のみによって固有粘度を高めボトル用に使用することのできる固有粘度を得ようとするときポリマーの着色が大きくなったり、重合設備への負担が大きくなる。更に熔融重合のみにより、固有粘度を高める場合にはポリマー中にアルデヒド類が多量に発生する。

【0035】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、実施例での「部」は重量部を意味する。また実施例での各特性値の測定は下記の方法による。

20

【0036】

1 固有粘度 [] :

フェノール/テトラクロロエタン(成分重量比:3/2)溶媒を用い、35 で測定した溶液粘度から算出した。

【0037】

2 色相(Colb) :

ポリマーを160 において90分間乾燥機中で熱処理し、結晶化させた後、カラーマシン社製CM 7500型カラーマシンで測定した。

30

【0038】

3 ヘーズ :

ポリマーを160 で7時間乾燥した後、名機製作所製の射出成形機ダイナメルターM100DMを用い、シリンダー温度300 において50gのプリフォームを成形し、これをブロー延伸して、内容積1.5リットル、胴部肉厚0.2mmのボトルを得た。このボトルの直胴部を切り取り、ヘーズメーター(日本電色工業モデル1001DP)を用いてヘーズを測定した。

【0039】

4 熱水充填時のボトル口部のゆるみ

3 で得たボトルに85 の熱水を充填してキャップを固く締めてからボトルを横に倒し、10分間後にボトルを立てキャップのゆるみ具合を調べた。本試験において、ボトルはその口部に結晶化を施すことなく試験に供した。即ち、本試験におけるボトル口部は白色ではなく透明な状態である。

40

【0040】

5 析出粒子

実施例、比較例をとおして 3 で得られたボトルの直胴部を光学顕微鏡400倍にて観察して触媒に起因する析出粒子の量を観察した。評価は下記の基準による。

: 析出粒子が微量

: 析出粒子が少量

x : 析出粒子が多量

50

実施例 1 及び比較例 1 では、窒素気流下 285 の溶融状態のポリマーにすばやくガラス管を入れて抜き取り、ポリマーが固まる前にガラス管の反対の口から息を吹き込み簡易的に延伸フィルムを作成した。延伸フィルムを光学顕微鏡 600 倍にて撮影した。実施例 1 での写真を図 1 に比較例 1 での写真を図 2 に示す。

【0041】

6 色相 (目視)

3 で得たボトルを目視によって観察した。評価は下記の基準による。

: 良好

: やや不良

x : 不良

10

【0042】

7 ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド量の分析

3 で得たボトルの直胴部を液体窒素で冷却後、粉碎し、20メッシュ以下の大きさのポリマーサンプルを 1.0g 採取する。そのサンプルに水を 3.0ml 加え、120 で 1 時間加熱抽出した。その抽出水溶液に 2,4-DNPH (ジニトロフェニルヒドラジン) を加えて、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドをその安定な有機塩として CCl_4 に更に抽出した。その CCl_4 をガスクロマトグラフィー (GC) 分析し、検出された塩の量からボトルのポリエステル共重合体中に含まれていたホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの量を計算で求めた。

【0043】

20

[実施例 1]

ジメチル 2,6-ナフタレンジカルボキシレート (QE) 10 部とジメチルテレフタレート (DMT) 90 部とエチレングリコール (EG) 63 部とを酢酸コバルト 4 水和物 0.0038 部 (全酸成分に対して 3mmol%)、酢酸カルシウム 1 水和物 0.0133 部 (全酸成分に対して 15mmol%)、酢酸マグネシウム 4 水和物 0.0649 部 (酸成分に対して 60mmol%) を EI 触媒として用いダウサムによって加熱された反応系で反応させて EI 反応を完結させた。ダウサムの温度条件は 150 分間かけて 140 から 230 にして、そのまま 230 で 30 分間保持する条件である。次に非晶性二酸化ゲルマニウムのエチレングリコール 1% 溶液 1.59 部 (酸成分に対して 30mmol%) を添加した後、引き続き 285、高真空下で、常法通りの重縮合反応を行い、その後常法によって大量の流水中に抜き出し、ペレタイザーによってストランド型のチップとした。このチップを 0.5mmHg の N_2 雰囲気下 205 で固相重合して、ポリマーの固有粘度を 0.82 まで高めた。

30

【0044】

[実施例 2, 3、比較例 1 ~ 10]

酢酸コバルト 4 水和物、酢酸マンガン 4 水和物、酢酸マグネシウム 4 水和物、酢酸カルシウム水和物及び燐酸化合物を表 1 のように変更する以外は実施例 1 と同様に行ってポリマーを得た。またこれらの得られたポリマー品質及び各々の評価結果について併せて表 1 及び表 2 に示した。

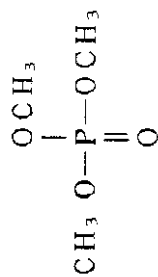
【0045】

40

【表 1】

	ポリマー組成 QE/DMT (モル比)	触媒									
		Co(OAc) ₂ mmol%	Ca(OAc) ₂ mmol%	Mg(OAc) ₂ mmol%	Mn(OAc) ₂ mmol%	P mmol%	GeO ₂ mmol%	Ca+Mg	P/(Ca+Mg+Co)		
実施例1	8/92	3	15	60	—	90	30	75	1.15		
2	8/92	3	25	45	—	90	30	70	1.23		
3	8/92	3	15	60	—	90	40	75	1.15		
比較例1	8/92	3	75	—	—	90	30	75	1.15		
2	8/92	3	—	75	—	90	30	75	1.15		
3	8/92	3	—	120	—	150	30	120	1.17		
4	8/92	3	—	—	50	60	30	0	P/(Co+Mn) 1.13		
5	8/92	3	15	60	—	90	10	75	1.15		
6	8/92	3	15	60	—	90	60	75	1.15		
7	8/92	3	15	60	—	55	30	75	0.71		
8	8/92	3	15	60	—	130	30	75	1.67		
9	0/100	3	15	60	—	90	30	75	1.15		
10	25/75	3	15	60	—	90	30	75	1.15		

表中、Pはトリメチルフォスフェートを表わす。



QEはジメチル-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートを表わす。

【0046】

【表2】

	ブレポリマー		固相重合後ポリマー		ボトル品質				FA/AA ppm
	重合時間 分	[η] dl/g	[η] dl/g	Col L/b	熱水充填時 口部のゆるみ	析出 粒子量	ボトル ヘーズ	色相	
実施例1	138	0.62	0.82	80/2.1	なし	○	1.4	○	1.7/7.8
2	140	0.62	0.82	81/1.8	なし	○	1.5	○	1.5/7.9
3	143	0.62	0.82	80/2.5	なし	○	1.3	○	1.9/7.5
比較例1	184	0.62	0.82	82/2.0	なし	×	4.5	○	1.8/7.4
2	207	0.62	0.82	80/1.5	なし	△	1.8	○	2.0/7.8
3	140	0.62	0.82	79/3.0	なし	×	3.1	△	2.0/8.2
4	135	0.62	0.82	81/2.7	なし	○	1.0	○	3.5/14.4
5	265	0.55	カリアの重合度頭うち		—	—	—	—	—
6	106	0.62	0.82	78/3.9	なし	△	1.2	△	3.6/17.9
7	127	0.62	0.82	73/4.6	なし	○	1.5	×	4.2/23.5
8	168	0.62	0.82	74/4.8	なし	○	1.5	×	5.7/26.5
9	125	0.62	0.82		あり	×	3.3	○	1.3/6.5
10	185	0.62	融着はげしく固重できず		—	—	—	—	—

FA:ホルムアルデヒド
AA:アセトアルデヒド

【0047】

これらの結果からわかるように、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムの単独添加ではE I 反応活性が小さいことからくる重合活性の低下が顕著にあらわれ、生産性が低い(比較例1、2)。又、比較例1は酢酸カルシウムの析出性が高くヘーズの面でも好ましくない。比較例2のようにE I 反応活性をあげる目的で、酢酸マグネシウムの添加量を増加すると、析出粒子量が増加してボトルヘーズが著しく悪化してしまう(比較例3)。

【0048】

又、E I 触媒を酢酸マンガンにするとポリマーの耐熱性が悪く、成形後のボトル中に成形時の熱劣化で発生したホルムアルデヒド、アセトアルデヒドが多量に含まれ、飲料ボトルとしては異臭の原因となり好ましくない(比較例4)。

【0049】

又、重合触媒である非晶性二酸化ゲルマニウムの量が少なすぎるト固有粘度をボトル成形に適した値まであげるのに時間がかかりすぎ、多すぎると耐熱性が悪化し、色相の低下、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドの増加を引き起こす(比較例5、6)。

【0050】

一方、燐化合物であるリン酸トリメチルの範囲外の添加過不足も耐熱性を悪化させ色相を黄色くしてしまう(比較例7、8)。

【0051】

2, 6 ナフタレンジカルボン酸成分の共重合量を少なくしてしまうと、ボトル口部の耐熱水性が悪くなる他、紫外線遮断性能やガスバリアー性が改良されない。ナフタレンジカルボン酸成分が少ないと品質の劣りPET並となる(比較例9)。もっとも、2, 6 ナフタレンジカルボン酸成分の共重合量を過剰にすると固相重合の際のハンドリングが非常に難しくなり、安定的な生産ができない。

【0052】

実施例1のポリマーを用いて得た簡易的な延伸フィルムを撮影した表面写真(600倍)を図1に示す。比較例1のポリマーを用いて同様に撮影した表面写真(600倍)を図2に示す。本発明のポリマーが析出粒子の少ないポリマーであることがわかる。

【0053】

【発明の効果】

本発明のボトル用ポリエステル共重合体を用いるとガスバリアー性、紫外線遮断性能、ボトル口部の耐熱水性色相及び透明性に優れ、しかもボトル成形時の白化(くもり)が小さいボトルを得ることができる。このボトルは商品価値の高いボトルである。

【図面の簡単な説明】

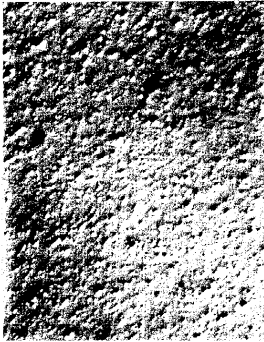
【図1】本発明のボトル用ポリエステル共重合体を用いたフィルムの表面写真(600倍)である。析出粒子が少ない。

【図2】従来のポリエステル共重合体を用いたフィルムの表面写真(600倍)である。析出粒子が多い。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平07-268085(JP,A)
特開平07-048440(JP,A)
特開昭55-115426(JP,A)

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