

明 細 書

発明の名称： ポリエステル樹脂組成物、及びその成形品

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステル樹脂組成物、および、かかるポリエステル樹脂組成物を用いた哺乳瓶等の成形品に関する。

背景技術

[0002] 芳香族系飽和ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート（以下「PET」ということがある。）は、機械的性能、耐溶剤性、保香性、耐候性、リサイクル性等にバランスのとれた樹脂であり、ボトルやフィルムなどの用途を中心に幅広く用いられている。しかしながら、PETには結晶性、耐熱性に関して欠点が存在する。すなわち、結晶性に関しては、PETは結晶性が高いため、厚みのある成形体やシートを製造しようとする、結晶化により白化し、透明性が損なわれてしまう。また、耐熱性に関しては、PETのガラス転移温度は80℃程度であるため、自動車内で使用する製品、輸出入用の包装材、レトルト処理や電子レンジ加熱を行う食品包装材、加熱殺菌処理を行う哺乳瓶や食器等高い耐熱性、透明性が要求される用途には不向きといえる。

[0003] このため、従来、透明性を必要とする用途には、1，4-シクロヘキサンジメタノールで一部共重合された変性PETやイソフタル酸で一部変性された変性PETといった低結晶性ポリエステル樹脂も用いられている。しかし、1，4-シクロヘキサンジメタノールで一部共重合された変性PETやイソフタル酸で一部変性された変性PETは、それぞれ、透明性はPETに対して改善されるものの、これらの樹脂のガラス転移温度は80℃前後であり、耐熱性に劣る。

[0004] また、耐熱性の要求される分野に関しては、ガラス転移温度の高い、ポリエチレン2，6-ナフタレート（以下「PEN」ということがある。）やポリ（1，4-シクロヘキサンジメチレンテレフタレート）等のポリエステル

樹脂が用いられてきた。しかしながら、PENやポリ（1，4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート）も耐熱性は改善されるものの、結晶性が高く透明性に劣る。

[0005] また、高い透明性を持ちながらPETやPENの耐熱性を改善したポリエステル樹脂として、環状アセタール骨格を有するジオールを含むポリエステル樹脂が提案されている（特許文献1、2）。かかるポリエステル樹脂は、透明性と耐熱性が要求される用途での利用が可能である。

[0006] しかしながら、従来煮沸滅菌が用いられてきた哺乳瓶等の分野において、近年、家庭用のUV滅菌装置が普及し、UV滅菌が一般的な滅菌方法として普及してきた。また、ESGやSDGs等の社会的ニーズの高まりを受け、哺乳瓶等のパッケージの簡素化（紙箱梱包→簡易シュリンクフィルムのみ）も進んでいる。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2017-105873号公報

特許文献2：国際公開第2020/218324号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] そのため、ポリエステル樹脂に耐UV性を付与し、UV滅菌装置等によるUV照射や、店頭ディスプレイ時に受ける蛍光灯や太陽光による、強度低下や色変化樹脂といった劣化を抑制することが求められている。さらに、耐UV性を付与するにあたって、熱可塑性ポリエステル樹脂の色調を損なわない（もしくは色調を良化させる）ことも求められている。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意検討した結果、所定の組成を有するポリエステル樹脂に、特定の構造を有する染料を2種以上組み合わせることによって、ポリエステル樹脂の色調を悪化させずに耐UV性を付与することができる旨を見出

し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち、本発明は、以下の態様を包含する。

[1]

ポリエステル樹脂 (A) および染料 (B)を含むポリエステル樹脂組成物であって、

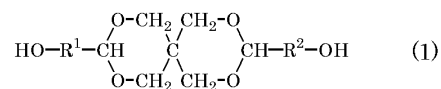
前記ポリエステル樹脂 (A) は、ジカルボン酸構成単位とジオール構成単位を有し、

前記ジカルボン酸構成単位はテレフタル酸単位及び／又は 2, 6-ナフタレンジカルボン酸単位であり、

前記ジオール構成単位の 5～90 モル％が下記一般式 (1) または一般式 (2) で表される環状アセタール骨格を有するジオールに由来する単位であり、且つ、前記ジオール構成単位の 5～90 モル％が脂環式ジオールに由来する単位であり、

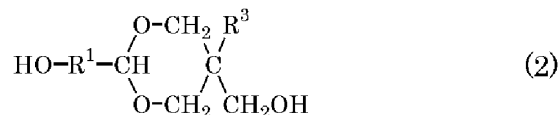
前記染料 (B)は、少なくとも 2つの 2級アミノ基及び少なくとも 1つのベンゼン環を含む構造を有する染料を、2種以上組み合わせたものである、ことを特徴とする、ポリエステル樹脂組成物。

[化1]



(式 (1) 中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、炭素数が 1～10 の脂肪族基、炭素数が 3～10 の脂環式基、又は炭素数が 6～10 の芳香族基を表す。)

[化2]



(式 (2) 中、 R^1 は前記と同様であり、 R^3 は炭素数が 1～10 の脂肪族基、炭素数が 3～10 の脂環式基、又は炭素数が 6～10 の芳香族基を表す。

)

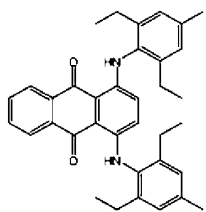
[2]

前記染料 (B) が、C.I. (カラーインデックス) ソルベントブルーRR、ソルベントブルー97、ソルベントブルー104、ソルベントバイオレット36およびリアクティブレッド2からなる群より選択された2色以上の染料である、上記[1]に記載のポリエステル樹脂組成物。

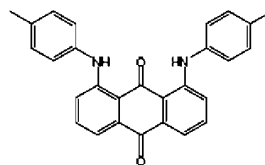
[3]

前記染料 (B) が、下記式 (3) ~ (6) で表される化合物からなる群より選択された2種以上の染料である、上記[1]に記載のポリエステル樹脂組成物。

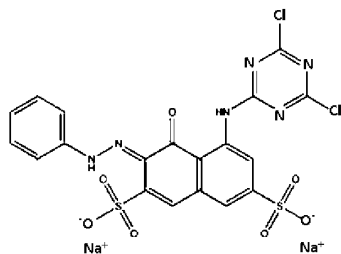
[化3]



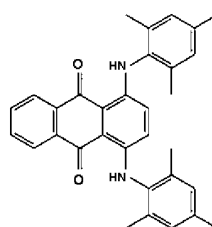
(3)



(4)



(5)



(6)

[4]

前記染料 (B) を3.0ppm以上10ppm以下の量で含有する、上記[1]~[3]のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

[5]

前記環状アセタール骨格を有するジオールが、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンであり、且つ、前記脂環式ジオールが、1, 4-シクロヘキサンジメタノールである、上記[1]~[4]のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

[6]

前記ジカルボン酸構成単位が2, 6-ナフタレンジカルボン酸単位である、上記[1]~[5]のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

[7]

前記ポリエステル樹脂組成物中に含まれるポリカルボジイミドの含有量が、0. 1質量%未満である、上記[1]~[6]のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

[8]

上記[1]~[7]のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を用いた、成形品。

[9]

上記[1]~[8]のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を用いた、容器。

[10]

上記[1]~[9]のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を用いた、哺乳瓶。

発明の効果

[0011] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、耐UV性が付与されており、しかも色調も損なわれていない。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。本発明は、その

要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。

[0013] <ポリエステル樹脂組成物>

本実施形態のポリエステル樹脂組成物は、ポリエステル樹脂（A）および染料（B）を含む。

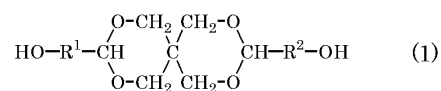
[0014] [ポリエステル樹脂（A）]

ポリエステル樹脂（A）は、ジカルボン酸構成単位とジオール構成単位を有する。

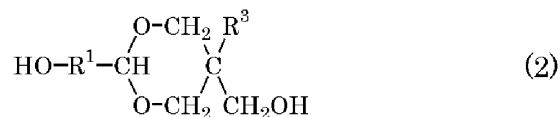
[0015] （ジオール構成単位）

ポリエステル樹脂（A）中のジオール構成単位の5～90モル％は、下記一般式（1）又は一般式（2）で表される環状アセタール骨格を有するジオールに由来する単位であり、且つ、当該ジオール構成単位の5～90モル％は脂環式ジオールに由来する単位である。

[化4]



[化5]



[0016] 上記式（1）と（2）において、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立して、炭素数が1～10の脂肪族基、炭素数が3～10の脂環式基、又は炭素数が6～10の芳香族基であり、好ましくは、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基およびこれらの構造異性体、例えば、イソプロピレン基、イソブチレン基からなる群から選択される。

R^3 は炭素数が1～10の脂肪族基、炭素数が3～10の脂環式基、又は炭素数が6～10の芳香族基であり、好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びこれらの構造異性体、例えば、イソプロピル基、イソブチル基からなる群から選択される。

- [0017] 上記式(1)で表される環状アセタール骨格を有するジオールとしては、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン(スピログリコールともいう)が特に好ましい。
- [0018] 上記式(2)で表される環状アセタール骨格を有するジオールとしては、5-メチロール-5-エチル-2-(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-1, 3-ジオキサンが特に好ましい。
- [0019] ポリエステル樹脂(A)のジオール構成単位中の脂環式ジオールに由来する単位は特に限定されるものではないが、例えば、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 3-デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 4-デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 5-デカヒドロナフタレンジメタノール、1, 6-デカヒドロナフタレンジメタノール、2, 7-デカヒドロナフタレンジメタノール、テトラレンジメタノール、ノルボルネンジメタノール、トリシクロデカンジメタノール、ペンタシクロデカンジメタノール等のジオールに由来する単位が挙げられ、1, 4-シクロヘキサンジメタノールに由来する単位、ノルボルネンジメタノールに由来する単位、トリシクロデカンジメタノールに由来する単位、2, 6-デカヒドロナフタレンジメタノールに由来する単位が好ましく、1, 4-シクロヘキサンジメタノールに由来する単位が特に好ましい。
- [0020] 本実施形態においては、環状アセタール骨格を有するジオールが、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5. 5〕ウンデカン(スピログリコール)であり、且つ、脂環式ジオールが、1, 4-シクロヘキサンジメタノールであることが好ましい。
- [0021] 本実施形態のジオール構成単位には、環状アセタール骨格を有するジオール単位及び脂環式ジオール単位以外の他のジオール構成単位を含んでもよい。他のジオール構成単位の含有量としては、ジオール構成単位100モル%

に対し、0～90モル%とすることができる。好ましくは、0～70モル%であり、より好ましくは0～50モル%であり、特に好ましくは0モル%以上50モル%未満である。他のジオール構成単位としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリエーテル化合物類；4,4'-(1-メチルエチリデン)ビスフェノール、メチレンビスフェノール（ビスフェノールF）、4,4'-シクロヘキシリデンビスフェノール（ビスフェノールZ）、4,4'-スルホニルビスフェノール（ビスフェノールS）等のビスフェノール類；前記ビスフェノール類のアルキレンオキシド付加物；ヒドロキノン、レゾルシン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルベンゾフェノン等の芳香族ジヒドロキシ化合物；及び前記芳香族ジヒドロキシ化合物のアルキレンオキシド付加物等のジオールに由来する単位が例示できる。ポリエステル樹脂の機械強度、耐熱性、入手の容易さを考慮すると、他のジオール構成単位が含まれる場合はエチレングリコールに由来する単位であることが好ましい。

[0022]（ジカルボン酸構成単位）

ポリエステル樹脂（A）中のジカルボン酸構成単位はテレフタル酸単位及び／又は2,6-ナフタレンジカルボン酸単位を含むものである。なお、テレフタル酸単位はテレフタル酸に由来する単位を意味する。2,6-ナフタレンジカルボン酸単位は2,6-ナフタレンジカルボン酸に由来する単位を意味する。テレフタル酸単位としては、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチルに由来する単位をあげることができる。好ましくは、ジカルボン酸構成単位が2,6-ナフタレンジカルボン酸単位である。

[0023] また、ジカルボン酸構成単位は、本実施形態の目的を損なわない範囲で、他のジカルボン酸構成単位を含んでいてもよい。他のジカルボン酸構成単位

としては、以下に限定されないが、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、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸、ノルボルナンジカルボン酸、トリシクロデカンジカルボン酸、ペンタシクロドデカンジカルボン酸、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-2-カルボキシエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、5-カルボキシ-5-エチル-2-(1, 1-ジメチル-2-カルボキシエチル)-1, 3-ジオキサン等の脂肪族ジカルボン酸に由来する単位；イソフタル酸、フタル酸、2-メチルテレフタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、テトラリンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸に由来する単位が挙げられる。

[0024] 本実施形態において、ポリエステル樹脂(A)の透明性、耐熱性、耐衝撃性及び機械強度等の物性バランスを十分に高める観点から、ジカルボン酸構成単位100モル%に対し、テレフタル酸単位及び／又は2, 6-ナフタレンジカルボン酸単位が80～100モル%含まれることが好ましく、90～100モル%含まれることがより好ましく、100モル%含まれることが特に好ましい。

[0025] ポリエステル樹脂(A)は、上記の環状アセタール骨格を有するジオールに由来する単位を全ジオール構成単位100モル%に対して5～90モル%含むため、結晶性が低下し、ガラス転移温度が高くなるため、結果として高い透明性を有すると共に高い耐熱性を有するものとなる。ポリエステル樹脂(A)は、例えば、ジオール構成単位の100モル%をエチレングリコール及び1, 4-シクロヘキサンジメタノールに由来する単位としたポリエステル樹脂や、PET、ポリブチレンテレフタレート、ポリ乳酸等の他のポリエステル樹脂に比べても、透明性及び耐熱性のバランスが良好なものとなる。同様の観点から、ポリエステル樹脂(A)は、好ましくは15～80モル%、より好ましくは20～70モル%の割合で上記の環状アセタール骨格を有

するジオールに由来する単位を有する。

[0026] ポリエステル樹脂（A）は、上記の脂環式ジオールに由来する単位を全ジオール構成単位100モル%に対して5～90モル%含むものである。本実施形態において、ポリエステル樹脂（A）の耐衝撃性をより向上させる観点から、脂環式ジオールに由来する単位を10～90モル%含むことが好ましく、15～90モル%含むことがより好ましい。

[0027] 本実施形態において、耐衝撃性の観点から、ポリエステル樹脂（A）中のジオール構成単位の15～50モル%が環状アセタール骨格を有するジオールに由来する単位であり、15～85モル%が脂環式ジオールに由来する単位であるポリエステル樹脂が挙げられる。

[0028] 本実施形態において、特に透明性、耐熱性、耐衝撃性、機械強度等のバランスを考慮すると、ポリエステル樹脂（A）中のジカルボン酸構成単位の100モル%がテレフタル酸単位及び／又は2,6-ナフタレンジカルボン酸であり、かつ、ジオール構成単位の5～90モル%が3,9-ビス（1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンに由来する単位であり、1,4-シクロヘキサンジメタノールに由来する単位が5～90モル%であり、エチレングリコールに由来する単位が0～90モル%であることが好ましい。同様の観点から、ポリエステル樹脂（A）中のジカルボン酸構成単位の100モル%がテレフタル酸単位及び／又は2,6-ナフタレンジカルボン酸単位であり、かつ、ジオール構成単位の15～50モル%が3,9-ビス（1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5.5〕ウンデカンに由来する単位であり、15～85モル%が1,4-シクロヘキサンジメタノールに由来する単位であり、0～70モル%がエチレングリコールに由来する単位であることが特に好ましい。

[0029] （他の構成単位）

ポリエステル樹脂（A）には、本実施形態の目的を損なわない範囲でブチルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコールなどのモノアルコ

ール単位やトリメチロールプロパン、グリセリン、1, 3, 5-ペンタントリオール、ペンタエリスリトールなどの3価以上の多価アルコール単位、安息香酸、プロピオン酸、酪酸などのモノカルボン酸単位、トリメリット酸、トリメリット酸トリメチル、無水トリメリット酸、ピロメリット酸など多価カルボン酸単位、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、ヒドロキシ安息香酸などのオキシ酸単位を含んでもよい。

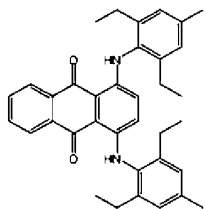
[0030] 本実施形態のポリエステル樹脂を製造する方法は特に限定されず、従来公知の方法を適用することができる。例えばエステル交換法、直接エステル化法等の熔融重合法、又は溶液重合法等を挙げることができる。エステル交換触媒、エステル化触媒、エーテル化防止剤、熱安定剤、光安定剤等の各種安定剤、重合調整剤等も従来既知のものをを用いることができる。

[0031] [染料 (B)]

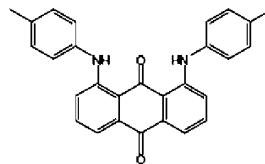
本実施形態における染料 (B) は、少なくとも2つの2級アミノ基及び少なくとも1つのベンゼン環を含む構造を有する染料を、2種以上組み合わせたものである。少なくとも2つの2級アミノ基及び少なくとも1つのベンゼン環を含む構造を有する染料であれば特に限定されず、種々公知のものをを用いることができる。

[0032] 好適には、染料 (B) は、下記式 (3) ~ (6) で表される化合物からなる群より選択された2種以上の染料であり、より好適には (3) 又は (6) と (4) 又は (5) の組合せであり、特に好適には、式 (3) の化合物と式 (4) の化合物の組合せ、または、式 (5) の化合物と式 (6) の化合物の組合せであり、最も好適には式 (3) の化合物と式 (4) の化合物の組合せである。式 (3) の化合物は、カラーインデックスソルベントブルーRR、カラーインデックスソルベントブルー97に対応する。式 (4) の化合物は、カラーインデックスソルベントバイオレット36に対応する。式 (5) の化合物は、リアクティブレッド2に対応する。式 (6) の化合物はソルベントブルー104に対応する。

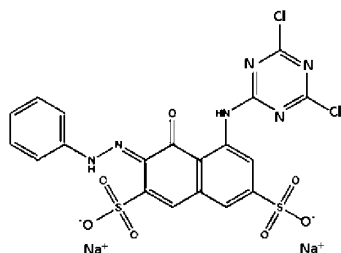
[化6]



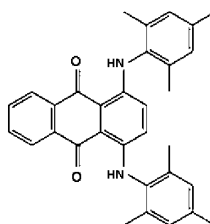
(3)



(4)



(5)



(6)

[0033] 好適な配合比（単位：質量）は、（３）又は（６）：（４）又は（５）＝
 ９９～５０：１～５０、特に７０～５０：３０～５０であり、特に好適には
 、式（３）の化合物と式（４）の化合物の組合せの場合、（３）：（４）＝
 ９９～５０：１～５０、特に７０～５０：３０～５０である。式（６）の化
 合物と式（５）の化合物の組合せの場合、（６）：（５）＝９９～５０：１
 ～５０、特に７０～５０：３０～５０である。

[0034] また、好適には、染料（Ｂ）は、C.I.（カラーインデックス）ソルベント
 ブルーRR、ソルベントブルー９７、ソルベントブルー１０４、ソルベントバ
 イオレット３６およびリアクティブレッド２からなる群より選択された２種
 以上の染料であり、より好適には、ソルベントブルーRR、ソルベントブルー
 ９７及びソルベントブルー１０４の群から選択された少なくとも１種とソル
 ベントバイオレット３６及びリアクティブレッド２の群から選択された少な
 くとも１種の組合せである。特に好適には、染料（Ｂ）は、ソルベントブル
 ーRRとソルベントバイオレット３６の組合せ、ソルベントブルー９７とソル

ベントバイオレット36の組合せ、又は、リアクティブレッド2とソルベントブルー104の組合せである。最も好適には、ソルベントブルーRRとソルベントバイオレット36の組合せ、又は、ソルベントブルー97とソルベントバイオレット36の組合せである。

配合比率（単位：質量）としては、ソルベントブルーRR、ソルベントブルー97及びソルベントブルー104の群から選択された少なくとも1種：ソルベントバイオレット36及びリアクティブレッド2の群から選択された少なくとも1種＝99～50：1～50、特に70～50：30～50が好ましい。ソルベントブルーRRとソルベントバイオレット36の組合せの場合、ソルベントブルーRR：ソルベントバイオレット36＝99～50：1～50、特に70～50：30～50が好ましい。ソルベントブルー97とソルベントバイオレット36の組合せの場合、ソルベントブルー97：ソルベントバイオレット36＝99～50：1～50、特に70～50：30～50が好ましい。リアクティブレッド2とソルベントブルー104の組合せの場合、ソルベントブルー104：リアクティブレッド2＝99～50：1～50、特に70～50：30～50が好ましい。

[0035] 染料（B）の含有量は、ポリエステル樹脂の種類や染料の種類等に応じて適宜決定すればよい。含有量の下限は、好ましくは、0.5 ppm以上、より好ましくは2.0 ppm以上、特に好ましくは3.0 ppm以上であり、最も好ましくは3.2 ppm以上である。上限は、好ましくは、10 ppm以下、より好ましくは7.5 ppm以下、特に好ましくは7.0 ppm以下である。即ち、染料（B）の含有量の範囲は、好適には、0.5～10 ppm、0.5～7.5 ppm、0.5～7.0 ppm、2.0～10 ppm、2.0～7.5 ppm、2.0～7.0 ppm、3.0～10 ppm、3.0～7.5 ppm、及び3.0～7.0 ppm、3.2～10 ppm、3.2～7.5 ppm、及び3.2～7.0 ppmからなる群から選択される。

[0036] 添加方法は特に限定されないが、押出機による溶融混練が好ましい。その際、高濃度の染料（B）をポリエステル樹脂（A）中で溶融混練してマスタ

一バッチを作製し、成形時に所定濃度となるよう薄めて使用してもよい。

[0037] ポリエステル樹脂（A）は、前述のとおり、耐熱性、透明性及び耐衝撃性において優れた性能を発揮するものである。さらに、本実施形態のポリエステル樹脂組成物においては、染料（B）として上記した特定の構造を有する染料が2種以上含まれている。染料を複数種類用いることで、色調を損なわずに、UV照射時の黄変や機械強度の低下を有効に抑制することができる。

樹脂の耐UV性を向上させる従来公知の手段として、UV吸収剤の添加が一般的である。しかしながら、本発明者らの検討によれば、UV吸収剤は、添加量を増やすにつれ、UV領域の吸光度は大きくなり樹脂の光劣化抑制が期待できる一方で、機械的強度低下が生じやすく、またUV吸収剤のブリードアウトによる表面荒れにより破壊起点となる場合もある。またUV吸収剤は主にUV領域（可視光短波長領域）を吸光し、樹脂黄着色の原因となるため透明用途に適さないというデメリットもある。

染料（B）は、こうしたUV吸収剤の使用に伴う問題を懸念することなく、色調を損なわずに耐UV性を向上させると考えられる。

[0038] [任意成分]

本実施形態のポリエステル樹脂組成物には、ポリエステル樹脂（A）と染料（B）以外に、任意成分を添加してもよい。

[0039] 任意成分としては、以下に限定されないが、例えば、酸化防止剤、光安定剤、可塑剤、増量剤、艶消し剤、乾燥調節剤、帯電防止剤、沈降防止剤、界面活性剤、流れ改良剤、乾燥油、ワックス類、フィラー、補強剤、表面平滑剤、レベリング剤、硬化反応促進剤などの各種添加剤、成形助剤を添加することができる。また、任意成分として、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂（A）以外のポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリロニトリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリアクリル酸樹脂、ポリメタクリル酸樹脂、ポリスチレン、ABS樹脂、ポリイミド樹脂、AS樹脂等の樹脂、オリゴマーを含んでいてもよい。

[0040] 任意成分の含有量としては、特に限定されないが、良好な耐熱性及び透明

性を確保しつつ、耐衝撃性を向上させると共に、熱処理後の脆化を効果的に抑制する観点から、ポリエステル樹脂組成物 100 質量%に対して 2.9 質量%以下とすることが好ましく、1.0 質量%以下とすることがより好ましく、0.5 質量%以下であることがとりわけ好ましい。

[0041] ただし、任意成分としてポリカルボジイミドを含む場合、その含有量は 0.1 質量%未満であることが好ましい。最も好ましくは、ポリカルボジイミドを実質的に含まない。

[0042] 任意成分として顔料を含む場合、その含有量は 2.0 ppm 未満であることが好ましく、1.0 ppm 未満であることがより好ましい。最も好ましくは、顔料を実質的に含まない。なお、顔料の含有量とは、樹脂中に含まれる顔料の量を意味する。樹脂の成形品の場合、成形品表面に塗布される顔料の量は、顔料の含有量の計算に用いないものとする。

[0043] [物性]

本実施形態のポリエステル樹脂組成物は、射出成形により厚さ 2.0 mm の平板となり、48 時間調湿された後の、23℃、相対湿度 50% の雰囲気下で測定した L 値が、92.0 以上、特に 93.5 以上であることが好ましい。また、同様の方法で測定した a 値が -0.1 以上 0.6 未満、特に 0.1 以上 0.4 未満であることが好ましい。さらに、同様の方法で測定した b 値が -2.6 以上 1.1 未満、特に -1.5 以上 0.0 未満であることが好ましい。

[0044] また、本実施形態のポリエステル樹脂組成物は、射出成形により厚さ 2.0 mm の平板となり、例えばベルトコンベア型の UV 照射機（光源：高圧水銀ランプ、照射ピーク強度（ランプ距離 180 mm）：319 mW/cm²、1 回照射あたりの積算光量：2,265 mJ/cm²）等の UV 照射機を用いて、合計 48 回 UV 照射されたとき、上記と同様の測定方法で UV 照射試験前後に測定した b 値の変化量 Δ（UV 照射後の b 値 - UV 照射前の b 値）が、1.5 以下、特に 1.1 以下であることが好ましい。

[0045] また、本実施形態のポリエステル樹脂組成物は、射出成型により ISO 527 に準拠したダンベル片となり、例えばベルトコンベア型の UV 照射機（

光源：高圧水銀ランプ、照射ピーク強度（ランプ距離180mm）：319 mW/cm²、1回照射あたりの積算光量：2,265 mJ/cm²）等のUV照射機を用いて、合計48回UV照射されたとき、UV照射前後での引張破断伸び率の変化量Δ（UV照射後の引張破断伸び率－UV照射前の引張伸び率）が－13以上、特に－5以上であることが好ましい。

[0046] ＜ポリエステル樹脂組成物の用途＞

本実施形態のポリエステル樹脂組成物を用いて種々の成形品を製造することができる。例えば、射出成形体、シート、フィルム、パイプ等の押し出し成形体、ボトル、発泡体、粘着材、接着剤、塗料等に用いることができる。より詳細には、射出成形体はインサート成形でも二色成形でもよい。シートは単層でも多層でもよく、フィルムも単層でも多層でもよく、また未延伸のものでも、一方向、又は二方向に延伸されたものでもよく、鋼板などに積層してもよい。フィルムはインフレーション成形でもよい。ボトルはダイレクトブローボトルでもインジェクションブローボトルでもよく、射出成型されたものでもよい。発泡体は、ビーズ発泡体でも押し出し発泡体でもよい。特に自動車内で使用する製品、輸出入用の包装材、食品包装材、哺乳瓶や食器等の容器など、紫外線にさらされる使用環境が想定される用途に好適に用いることができる。すなわち、本実施形態のポリエステル系射出成形体、ポリエステル系押し出し成形体、ポリエステル系発泡体、ポリエステル系容器、ポリエステル系ボトル、ポリエステル系食器、ポリエステル系哺乳瓶は、それぞれ、本実施形態のポリエステル樹脂組成物を含むものということができる。これらは、本実施形態のポリエステル樹脂組成物を含むものであれば特に限定されず、各々の用途に沿った種々公知の形態とすることができる。

実施例

[0047] 以下に、実施例を挙げて本実施形態を更に詳しく説明するが、本実施形態はこれらの実施例によりその範囲を限定されるものではない。

[0048] 〔評価方法〕

（1）Lab値

後述の実施例及び比較例で得られた平板を48時間調湿後、23℃、相対湿度50%の雰囲気下で、Hunter表色系のLab値を測定した。使用した測定装置は、日本電色工業社製の曇価測定装置（型式：COH-300A）であった。使用した測定装置は、JIS-K-7105、ASTM D1003に準拠した装置であった。以下の基準で点数をつけた。

[表1]

	L 値	a 値	b 値
3 点	$93.5 \leq L$	$0.1 \leq a < 0.4$	$-1.5 \leq b < 0.0$
2 点	$92.0 \leq L < 93.5$	$-0.1 \leq a < 0.1$ $0.4 \leq a < 0.6$	$-2.6 \leq a < -1.5$ $0.0 \leq a < 1.1$
1 点	$91.0 \leq L < 92.0$	$-0.3 \leq a < -0.1$ $0.6 \leq a < 0.8$	$-3.7 \leq a < -2.6$ $1.1 \leq a < 2.2$
0 点	$L < 91.0$	$a < -0.3$ $0.8 \leq a$	$a < -3.7$ $2.2 \leq a$

[0049] （2）耐黄変性

後述の実施例及び比較例で得られた平板に対して、ベルトコンベア型のUV照射機（光源：高圧水銀ランプ、照射ピーク強度（ランプ距離180mm）：319mW/cm²、1回照射あたりの積算光量：2,265mJ/cm²）にて、合計48回UV照射を実施した。（1）と同様の測定方法で、UV照射前後での平板のb値を測定し、変化量Δ（UV照射後のb値－UV照射前のb値）を算出した。以下の基準で点数をつけた。

[表2]

3 点	$\Delta \leq 1.1$
2 点	$1.1 < \Delta \leq 1.5$
1 点	$1.5 < \Delta \leq 1.9$
0 点	$1.9 < \Delta$

[0050] （3）耐機械強度低下

後述の実施例及び比較例で得られたダンベル片に対して、ベルトコンベア

型のUV照射機（光源：高圧水銀ランプ、照射ピーク強度（ランプ距離180mm）：319mW/cm²、1回照射あたりの積算光量：2,265mJ/cm²）にて、合計48回UV照射を実施した。（株）東洋精機製作所ストログラフAPIIIにて、UV照射前後での引張破断伸び率を測定し、変化量Δ（UV照射後の引張破断伸び率－UV照射前の引張伸び率）を算出した。以下の基準で点数をつけた。

[表3]

3点	$-5 < \Delta$
2点	$-13 \leq \Delta < -5$
1点	$-20 \leq \Delta < -13$
0点	$\Delta \leq -20$

[0051] [SHの合成]

充填塔式精留塔、分縮器、全縮器、コールドトラップ、攪拌機、加熱装置及び窒素導入管を備えた30リットル ポリエステル製造装置に対して、原料モノマーとして、

- 2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル 38.3モル、
- エチレングリコール 17.9モル、
- 1,4-シクロヘキサンジメタノール 22.9モル、及び
- スピログリコール17.9モル

を仕込み、2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチルに対しテトラ-*n*-ブトキシチタン0.005モル%及び酢酸カリウム0.02モル%を加え、窒素雰囲気下で225℃まで昇温してエステル交換反応を行った。ジカルボン酸成分の反応転化率を90%以上とした後、ジカルボン酸成分に対して、二酸化ゲルマニウム0.025モル%及びトリエチルホスフェート0.05モル%を加え、昇温と減圧を徐々に行い、最終的に280℃、0.1kPa以下で重縮合を行った。適度な熔融粘度になった時点で反応を終了し、ポリエステル樹脂(SH樹脂)を得た。

[0052] [SCの合成]

充填塔式精留塔、分縮器、全縮器、コールドトラップ、攪拌機、加熱装置、窒素導入管を備えた30リットル ポリエステル製造装置に原料モノマーとして、

ジメチルテレフタレート 51.2モル、
トリメリット酸トリメチル 0.15モル、
エチレングリコール 44.1モル、
1,4-シクロヘキサンジメタノール 48.4モル、及び
スピログリコール 5.4モル

を仕込み、ジカルボン酸成分に対しテトラ-*n*-ブトキシチタン0.010モル%及び酢酸カリウム0.02モル%を加え、窒素雰囲気下で225℃迄昇温してエステル交換反応を行った。ジカルボン酸成分の反応転化率を90%以上とした後、ジカルボン酸成分に対して、二酸化ゲルマニウム0.10モル%及びトリエチルホスフェート0.05モル%を加え、昇温と減圧を徐々に行い、最終的に285℃、0.1kPa以下で重縮合を行った。適度な溶融粘度になった時点で反応を終了し、ポリエステル樹脂(SC樹脂)を得た。

[0053] [実施例1]

(混練ペレットの作製)

二軸混練押出機(東芝機械(株)製、型式:TEM26SX、スクリー径:26mmφ、L/D:48)を用い、表4に示す組成でポリエステル樹脂と各種添加剤とをドライブレンドしてホッパーから投入した。シリンダー温度180~260℃、ダイス温度260℃、スクリー回転数75rpm、吐出量15kg/hの条件でストランドを押出し、水冷後にペレタイズしてポリエステル樹脂組成物ペレットを得た。

[0054] (混練ペレットの射出成形)

次いで、得られた混練ペレットの射出成形を行い、厚さ2.0mmの平板とIS0527に準拠したダンベル片を得た。射出成形には(株)日本製鋼所製、型式:J85ADの射出成形機を用い、シリンダー温度245~280℃、

金型温度 15 ～ 50℃ の条件で成形した。成形した平板及びダンベル片を用いて Lab 値測定、耐黄変性試験、及び耐機械強度低下試験を実施した。結果を表 4 に示す。

[0055] [実施例 2 ～ 6]

表 4 に示した組成としたこと以外は実施例 1 と同様にして平板及びダンベル片を製造し、その評価を行った。結果を表 4 に示す。

[0056] [比較例 1 ～ 13]

表 4 に示した組成としたこと以外は実施例 1 と同様にして平板及びダンベル片を製造し、その評価を行った。結果を表 4 に示す。

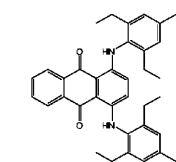
[0057] 実施例 1 ～ 6 及び比較例 1 ～ 13 で得られた試験片（平板及びダンベル片）の組成と特性を示す。

[表4]

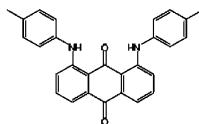
	樹脂	樹脂組成物		光学特性(2.0mm)			耐UV性		総合評価
		添加剤		L	a	b	耐黄変性	耐機械強度低下	
実施例1	SH	Macrolex Blue RR (1.6ppm)	Macrolex Violet 3R (1.6ppm)	3	3	3	3	3	15
				93.6	0.21	-0.06	+0.92	-3.60%	
実施例2	SH	Solvapern Blue 2B (2.1ppm)	Macrolex Red 5B (1.1ppm)	3	3	3	3	3	15
				93.6	0.21	-0.06	+0.97	-3.70%	
実施例3	SC	Macrolex Blue RR (1.3ppm)	Macrolex Violet 3R (1.3ppm)	2	2	2	3	3	12
				93	0.4	0.22	+1.02	-3.30%	
実施例4	SC	Solvapern Blue 2B (1.7ppm)	Macrolex Red 5B (0.9ppm)	2	2	2	3	3	12
				93	0.4	0.22	+1.05	-3.40%	
実施例5	SH	Macrolex Blue RR (0.3ppm)	Macrolex Violet 3R (0.3ppm)	3	2	2	1	2	10
				95.7	-0.03	1.06	+1.85	-12.30%	
実施例6	SH	Macrolex Blue RR (3.7ppm)	Macrolex Violet 3R (3.7ppm)	2	2	2	3	5	14
				92.6	0.58	-2.55	+0.65	-3.50%	
比較例1	SH	Macrolex Blue RR (1.6ppm)	-	3	0	3	0	2	8
				94.8	-0.8	0.04	+2.01	-7.60%	
比較例2	SH	-	Macrolex Violet 3R (1.6ppm)	3	3	1	0	1	8
				94.8	0.2	1.3	+2.07	-10.50%	
比較例3	SH	Tinuvin P (2.9ppm)※UV吸収剤	-	3	2	0	0	0	5
				94.5	-0.05	2.35	+2.43	-29.80%	
比較例4	SH	Tinuvin P (5.00ppm)※UV吸収剤	-	3	1	0	2	0	6
				94.1	-0.12	3.18	+1.49	-63.80%	
比較例5	SH	アデカスタブLA-36 (2.9ppm)※UV吸収剤	-	3	1	0	0	0	4
				94.5	-0.12	2.52	+2.50	-33.50%	
比較例6	SH	アデカスタブLA-36 (5.00ppm)※UV吸収剤	-	3	0	0	0	0	3
				94.5	-0.95	5.7	+2.33	-27.50%	
比較例7	SH	CYSOAB UV-3638F (2.9ppm)※UV吸収剤	-	3	1	0	0	0	4
				94.7	-0.11	2.29	+2.32	-25.70%	
比較例8	SH	CYSOAB UV-3638F (10.00ppm)※UV吸収剤	-	3	1	0	1	0	5
				94.7	-0.2	2.66	+1.65	-51.50%	
比較例9	SH	Tinuvin 1577ED (2.9ppm)※UV吸収剤	-	3	2	0	0	2	7
				94.8	-0.08	2.4	+2.12	-12.70%	
比較例10	SH	Tinuvin 1577ED (5.00ppm)※UV吸収剤	-	3	0	0	0	1	4
				94.6	-0.53	4.01	+2.23	-16.50%	
比較例11	SH	銅フタロシアニンブルー (1.0ppm)※無機顔料	Ultramarine Violet(UM-V-5) (1.0ppm)※無機顔料	3	0	2	0	0	5
				95.3	-0.84	0.55	+2.12	-20.30%	
比較例12	SH	-	-	3	2	1	0	0	6
				96	-0.09	1.34	+2.14	-23.60%	
比較例13	SC	-	-	3	0	0	0	0	3
				95.1	-0.15	2.25	+2.50	-21.50%	

[0058] 上記表 4 における添加剤の構造を以下に示す。

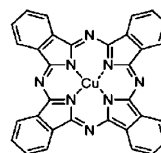
[化7]



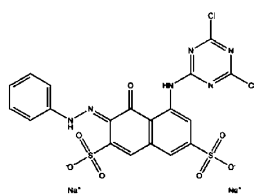
Macrolex Blue RR
(Solvent Blue RR; Solvent Blue 97)



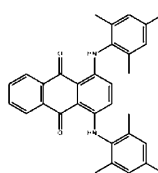
Macrolex Violet 3R
(Solvent Violet 36)



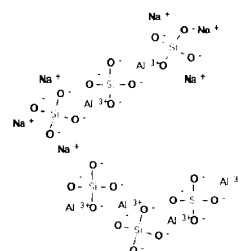
銅フタロシアニンブルー (4977)
(Pigment Blue 15)



Macrolex Red 5B
(Reactive Red 2)



Solvaperm Blue 2B
(Solvent Blue 104)



Ultramarine Violet (UM, V-5)
(Pigment Violet 15)

請求の範囲

[請求項1] ポリエステル樹脂 (A) および染料 (B)を含むポリエステル樹脂組成物であって、

前記ポリエステル樹脂 (A) は、ジカルボン酸構成単位とジオール構成単位を有し、

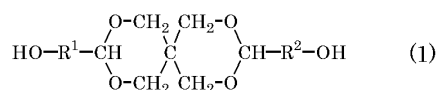
前記ジカルボン酸構成単位はテレフタル酸単位及び／又は 2, 6-ナフタレンジカルボン酸単位であり、

前記ジオール構成単位の 5～90 モル％が下記一般式 (1) または一般式 (2) で表される環状アセタール骨格を有するジオールに由来する単位であり、且つ、前記ジオール構成単位の 5～90 モル％が脂環式ジオールに由来する単位であり、

前記染料 (B)は、少なくとも 2つの 2級アミノ基及び少なくとも 1つのベンゼン環を含む構造を有する染料を、2種以上組み合わせたものである、

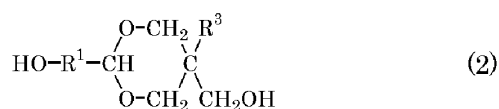
ことを特徴とする、ポリエステル樹脂組成物。

[化1]



(式 (1) 中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立して、炭素数が 1～10 の脂肪族基、炭素数が 3～10 の脂環式基、又は炭素数が 6～10 の芳香族基を表す。)

[化2]

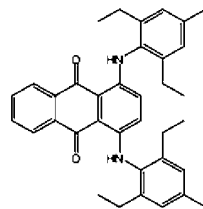


(式 (2) 中、 R^1 は前記と同様であり、 R^3 は炭素数が 1～10 の脂肪族基、炭素数が 3～10 の脂環式基、又は炭素数が 6～10 の芳香族基を表す。)

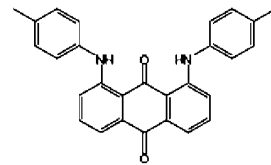
[請求項2] 前記染料 (B) が、C.I. (カラーインデックス) ソルベントブルーR、ソルベントブルー97、ソルベントブルー104、ソルベントバイオレット36およびリアクティブレッド2からなる群より選択された2色以上の染料である、請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項3] 前記染料 (B) が、下記式 (3) ~ (6) で表される化合物からなる群より選択された2種以上の染料である、請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。

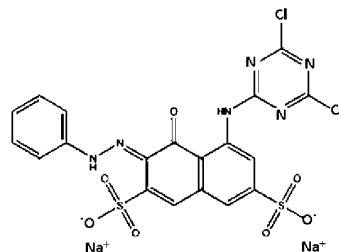
[化3]



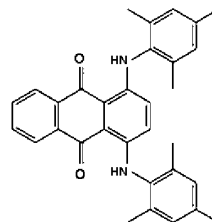
(3)



(4)



(5)



(6)

[請求項4] 前記染料 (B) を3.0ppm以上10ppm以下の量で含有する、請求項1~3のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項5] 前記環状アセタール骨格を有するジオールが、3,9-ビス(1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカンであり、且つ、前記脂環式ジオールが、1,4-シクロヘキサジメタノールである、請求項1~4の

いずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項6] 前記ジカルボン酸構成単位が2, 6-ナフタレンジカルボン酸単位である、請求項1～5のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項7] 前記ポリエステル樹脂組成物中に含まれるポリカルボジイミドの含有量が、0.1質量%未満である、請求項1～6のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物を用いた、成形品。

[請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物を用いた、容器。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載のポリエステル樹脂組成物を用いた、哺乳瓶。