



(10) 申请公布号 CN 119968418 A

(43) 申请公布日 2025.05.09

(21) 申请号 202380069516.9

(22) 申请日 2023.05.18

(30) 优先权数据

2022-157693 2022.09.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/018597 2023.05.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/070038 JA 2024.04.04

(71) 申请人 东洋纺艾睦希株式会社

地址 日本国大阪府大阪市北区梅田一丁目
13番1号大阪梅田双子塔南栋

(72) 发明人 佐佐木浩尚 户川惠一朗

平泽富士男 广中伸行

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

专利代理师 汤国华

(51) Int.Cl.

C08G 63/688 (2006.01)

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

共聚聚酯树脂

(57) 摘要

本发明解决在使乙二醇和磺基间苯二甲酸钠共聚而得的共聚聚酯树脂中连续地生产膜、成形品、纤维等制品时产生模具的污染、异物附着于制品的问题、以及回收时树脂着色、或分子量下降的问题。一种共聚聚酯树脂,其特征在于,其为含有对苯二甲酸作为二羧酸成分的主成分、含有乙二醇作为二醇成分的主成分的共聚聚酯树脂,全部聚酯树脂成分中,将二羧酸成分的总量设为100摩尔%时,相对于全部二羧酸成分的对苯二甲酸成分的比例为79.95~94.95摩尔%,相对于全部二羧酸成分的碳原子数为6~40的脂肪族酸的比例为5~20摩尔%,相对于全部二羧酸成分的磺基间苯二甲酸钠的比例为0.05~10摩尔%,将二醇成分的总量设为100摩尔%时,相对于全部二醇成分的乙二醇的比例为1~22摩尔%,由磺基间苯二甲酸钠和乙二醇构成的游离的环状二聚体的含量为30ppm以下,以及由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇和乙二醇

构成的游离的环状二聚体的含量为40ppm以下。

1. 一种共聚聚酯树脂,其特征在于,其为含有对苯二甲酸作为二羧酸成分的主成分、含有乙二醇作为二醇成分的主成分的共聚聚酯树脂,全部聚酯树脂成分中,将二羧酸成分的总量设为100摩尔%时,相对于全部二羧酸成分的对苯二甲酸成分的比例为79.95~94.95摩尔%,相对于全部二羧酸成分的碳原子数为6~40的脂肪族酸的比例为5~20摩尔%,相对于全部二羧酸成分的磺基间苯二甲酸钠的比例为0.05~10摩尔%,将二醇成分的总量设为100摩尔%时,相对于全部二醇成分的二乙二醇的比例为1~22摩尔%,由磺基间苯二甲酸钠和乙二醇构成的游离的环状二聚体的含量为30ppm以下,以及由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇和二乙二醇构成的游离的环状二聚体的含量为40ppm以下。

2. 根据权利要求1所述的共聚聚酯树脂,其中,色度b值为-5.0~15.0。

3. 根据权利要求1所述的共聚聚酯树脂,其中,羧基末端基浓度AV为3~25eq/t。

4. 根据权利要求1所述的共聚聚酯树脂,其中,共聚聚酯树脂中含有铝原子和磷原子,共聚聚酯树脂中的铝原子的含量为15~40ppm,共聚聚酯树脂中的磷原子相对于铝原子的摩尔比为大于0.2.6以下。

5. 根据权利要求1所述的共聚聚酯树脂,其中,共聚聚酯树脂中进一步含有源自磺基间苯二甲酸钠以外的碱金属化合物和/或碱土金属化合物的碱金属原子和/或碱土金属原子,共聚聚酯树脂中的所述碱金属原子和/或碱土金属原子的含量为1~100ppm。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的共聚聚酯树脂,其中,将共聚聚酯树脂成形而得的阶梯成形板在厚度4mm的部分具有10%以下的雾度值。

7. 一种成形品,其特征在于,含有权利要求1~5中任一项所述的共聚聚酯树脂。

8. 一种热收缩性膜,其特征在于,含有权利要求1~5中任一项所述的共聚聚酯树脂。

9. 一种纤维,其特征在于,含有权利要求1~5中任一项所述的共聚聚酯树脂。

10. 一种无纺布,其特征在于,含有权利要求1~5中任一项所述的共聚聚酯树脂。

11. 一种粘合剂,其特征在于,含有权利要求1~5中任一项所述的共聚聚酯树脂。

12. 一种涂料,其特征在于,含有权利要求1~5中任一项所述的共聚聚酯树脂。

共聚聚酯树脂

技术领域

[0001] 本发明涉及一种共聚聚酯树脂,其在透明性和成形性优异的同时,生产膜等制品时几乎不产生模具周边的污染、异物附着,且回收性优异。

背景技术

[0002] 聚酯,尤其是以对苯二甲酸(以下有时简称为TPA)和乙二醇(以下有时简称为EG)为原料制造的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),因其化学、物理性质优异,因此被广泛用于容器、膜、片材、纤维等用途。

[0003] 近年来,聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中,使二乙二醇(以下有时简称为DEG)共聚而得的聚酯树脂(以下有时简称为共聚聚酯树脂)因其透明性、成形性、耐冲击性、耐热性等优异而受到关注,正被逐渐用作各种用途,特别是用作膜、片材、注射成型体、异形成形体等成型体用的原料聚合物。此时,根据用途,除了对苯二甲酸以外,也通过进一步共聚脂肪族二羧酸,降低得到的共聚聚酯树脂的熔点、玻璃化转变温度以赋予柔软性,或调节结晶度、结晶速度。

[0004] 此外,由于使磺基间苯二甲酸钠(以下有时简称为GCM)共聚而得的聚酯树脂(以下有时简称为共聚聚酯树脂)的生物降解性优异,因而受到关注,正被逐渐用作各种用途,特别是用作膜、片材、注射成型体、异形成形体等成型体用的原料聚合物(参考专利文献1~6)。

[0005] 然而,由通过专利文献1~6的技术制造的共聚聚酯树脂连续地生产膜、成型品、纤维等制品时,存在以下的问题:低熔点的异物粘合附着在模具、模具周边等,这些被转印并粘合附着于制品的表面,使商品价值降低。此外,还存在回收时产生树脂着色、或分子量下降的问题。

现有技术文献

专利文献

- [0006] 专利文献1:日本特开2010-150542号公报
专利文献2:日本专利4755995号公报
专利文献3:日本专利4614963号公报
专利文献4:日本特表2007-500769号公报
专利文献5:日本专利4807952号公报
专利文献6:日本专利5345749号公报

发明内容

发明要解决的课题

[0007] 本发明为了解决上述以往技术的问题而创造出,其课题在于,解决:在为了提高透明性、成形性而使二乙二醇和磺基间苯二甲酸钠共聚而得的共聚聚酯树脂中,连续地生产膜、成型品、纤维等制品时,产生模具的污染、异物附着于制品的问题,以及解决回收时树脂

着色、或分子量下降的问题。

解决课题的手段

[0008] 本发明人等为了解决上述课题,将对于二乙二醇和磺基间苯二甲酸钠共聚而得的共聚聚酯树脂中的模具的污染、异物附着于制品的原因进行深入研究,结果发现,制造共聚聚酯树脂时作为副产物生成的特定的环状二聚体(以下有时称为副产物低聚物)是模具的污染、异物附着于制品的原因,通过将这些副产物的含量抑制在一定值以下,可提供一种共聚聚酯树脂,其几乎没有模具的污染、异物附着于制品的问题。此外,对于回收时的树脂的着色、分子量下降的原因进行深入研究,结果判明了:作为共聚聚酯树脂的材料使用的二乙二醇和磺基间苯二甲酸钠提高透明性、成形性,但另一方面,使得到的共聚聚酯树脂的热稳定性、热氧化稳定性下降。因此,认为:通过膜成膜时、成形品制造时的加热使树脂劣化,膜、成形品着色,其分子量下降。然后,本发明人对用于提高共聚聚酯树脂的热稳定性、热氧化稳定性的方法进行研究,发现将共聚聚酯树脂的羧基末端基浓度(AV)控制在一定范围,以及使用特定的两种的组合作为聚合中使用的催化剂是重要的,并完成了本发明。

[0009] 即,本发明是基于上述发现而完成的发明,具有以下的(1)~(12)的构成。

(1)一种共聚聚酯树脂,其特征在于,其为含有对苯二甲酸作为二羧酸成分的主成分、含有乙二醇作为二醇成分的主成分的共聚聚酯树脂,全部聚酯树脂成分中,将二羧酸成分的总量设为100摩尔%时,相对于全部二羧酸成分的对苯二甲酸成分的比例为79.95~94.95摩尔%,相对于全部二羧酸成分的碳原子数为6~40的脂肪族酸的比例为5~20摩尔%,相对于全部二羧酸成分的磺基间苯二甲酸钠的比例为0.05~10摩尔%,将二醇成分的总量设为100摩尔%时,相对于全部二醇成分的二乙二醇的比例为1~22摩尔%,由磺基间苯二甲酸钠构成的游离的环状二聚体的含量为30ppm以下,以及由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇和二乙二醇构成的游离的环状二聚体的含量为40ppm以下。

(2)根据(1)所述的共聚聚酯树脂,其特征在于,色度b值为-5.0~15.0。

(3)根据(1)所述的共聚聚酯树脂,其特征在于,羧基末端基浓度(AV)为3~25eq/t。

(4)根据(1)所述的共聚聚酯树脂,其特征在于,共聚聚酯树脂中含有铝原子和磷原子,共聚聚酯树脂中的铝原子的含量为15~40ppm,共聚聚酯树脂中的磷原子相对于铝原子的摩尔比为大于0.2.6以下。

(5)根据(1)所述的共聚聚酯树脂,其特征在于,共聚聚酯树脂中进一步含有源自磺基间苯二甲酸钠以外的碱金属化合物和/或碱土金属化合物的碱金属原子和/或碱土金属原子,共聚聚酯树脂中的所述碱金属原子和/或碱土金属原子的含量为1~100ppm。

(6)根据(1)~(5)中任一项所述的共聚聚酯树脂,其特征在于,将共聚聚酯树脂成形而得的阶梯成形板在厚度4mm的部分具有10%以下的雾度值。

(7)一种成形品,其特征在于,含有(1)~(5)中任一项所述的共聚聚酯树脂。

(8)一种热收缩性膜,其特征在于,含有(1)~(5)中任一项所述的共聚聚酯树脂。

(9)一种纤维,其特征在于,含有(1)~(5)中任一项所述的共聚聚酯树脂。

(10)一种无纺布,其特征在于,含有(1)~(5)中任一项所述的共聚聚酯树脂。

(11)一种粘合剂,其特征在于,含有(1)~(5)中任一项所述的共聚聚酯树脂。

(12)一种涂料,其特征在于,含有(1)~(5)中任一项所述的共聚聚酯树脂。

发明效果

[0010] 本发明的共聚聚酯树脂在享受使用二乙二醇和磺基间苯二甲酸钠带来的透明性、成形性的优点的同时,在连续地生产膜、成形品、纤维等制品时几乎不产生模具的污染、异物附着于制品的情况,此外,回收时也没有树脂着色、或分子量下降的情况。

具体实施方式

[0011] 以下对本发明的共聚聚酯树脂作具体说明。

本发明的共聚聚酯树脂是在含有对苯二甲酸作为二羧酸成分的主成分、含有乙二醇作为二醇成分的主成分的共聚聚酯树脂中,为了透明性、成形性而使二乙二醇和磺基间苯二甲酸钠进行共聚而得的树脂,通过将聚合时作为副产物生成的特定的环状二聚体的含量设为一定值以下,有效地防止模具的污染、异物附着于制品的问题,进一步地,通过将共聚聚酯树脂的羧基末端基浓度(AV)控制在一定范围,以及使用特定的两种的组合作为聚合中使用的催化剂,有效地防止回收时树脂着色、或分子量下降的问题。

[0012] 本发明的共聚聚酯树脂含有对苯二甲酸作为二羧酸成分的主成分。具体地,作为对苯二甲酸的含量,将二羧酸成分的总量设为100摩尔%时,相对于全部二羧酸成分的对苯二甲酸的比例为79.95~94.95摩尔%,优选为85~94.95摩尔%,更优选为90~94.95摩尔%。

[0013] 本发明的共聚聚酯树脂中,除了对苯二甲酸以外,进一步含有碳原子数为6~40的脂肪族酸作为二羧酸成分。碳原子数为6~40的脂肪族酸具有降低得到的共聚聚酯树脂的熔点、玻璃化转变温度而赋予柔软性,或调节结晶度、结晶速度的作用。作为碳原子数为6~40的脂肪族酸,例如可列举己二酸(碳原子数6)、庚二酸(碳原子数7)、辛二酸(碳原子数8)、壬二酸(碳原子数9)、癸二酸(碳原子数10)、十一烷二酸(碳原子数11)、十二烷二酸(碳原子数12)、十四烷二酸(碳原子数14)、二聚酸(碳原子数36)。碳原子数为6~40的脂肪族酸的含量只要根据共聚聚酯树脂的用途适当调节即可,通常,在将二羧酸成分的总量设为100摩尔%时,相对于全部二羧酸成分的碳原子数为6~40的脂肪族酸的比例为5~20摩尔%,优选为7~18摩尔%,更优选为8~15摩尔%。碳原子数为6~40的脂肪族酸的含量越增加,得到的共聚聚酯树脂的熔点、玻璃化转变温度、结晶度、结晶速度越趋于下降。

[0014] 本发明的共聚聚酯树脂中除了对苯二甲酸和碳原子数为6~40的脂肪族酸以外,为了提高生物降解性,含有磺基间苯二甲酸钠作为二羧酸成分。具体地,磺基间苯二甲酸钠的含量是:在将二羧酸成分的总量设为100摩尔%时,使相对于全部二羧酸成分的磺基间苯二甲酸钠的比例为0.05~10摩尔%、优选为0.1~5摩尔%、更优选为0.2~3摩尔%的含量。磺基间苯二甲酸钠的含量小于上述下限时,趋于雾度值高,DSC测定较差。另一方面,磺基间苯二甲酸钠的含量大于上述上限时,下述的游离的环状二聚体的量增多,模具的污染、异物附着于制品的情况增多。

[0015] 本发明的共聚聚酯树脂也可以含有对苯二甲酸、碳原子数为6~40的脂肪族酸和磺基间苯二甲酸钠以外的其他二羧酸成分。作为这样的其他二羧酸成分,可列举(1)间苯二甲酸、邻苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、二苯基-4,4'-二甲酸、二苯氧基乙烷二甲酸等芳香族二甲酸及其功能性衍生物、(2)六氢对苯二甲酸、六氢间苯二甲酸、环己烷二甲酸等脂环族二羧酸及其功能性衍生物等。

[0016] 本发明的共聚聚酯树脂含有乙二醇作为二醇成分的主成分。具体地,作为乙二醇的含量,在将二醇成分的总量设为100摩尔%时,相对于全部二醇成分的乙二醇的比例优选为50~99摩尔%,更优选为70~99摩尔%,进一步优选为80~99摩尔%,特别优选为90~99摩尔%。

[0017] 本发明的共聚聚酯树脂中,除了乙二醇以外,为了提高透明性和成形性而含有二乙二醇作为二醇成分。具体地,作为二乙二醇的含量,在将二醇成分的总量设为100摩尔%时,相对于全部二醇成分的二乙二醇的比例为1~22摩尔%,优选为1~20摩尔%,更优选为1~18摩尔%。通过使二乙二醇的含量为上述范围内,可获得透明性高、即非晶性的共聚聚酯树脂。二乙二醇的含量小于上述下限时,由于为结晶性,因此成形品、膜的透明性变差,趋于不能实现充分的透明性,没有商品价值。另一方面,二乙二醇的含量大于上述上限时,下述的游离的环状二聚体的量增多,模具的污染、异物附着于制品的情况增多。

[0018] 二乙二醇也通过共聚聚酯树脂的聚合时乙二醇缩合而生成。基于该缩合生成的二乙二醇的量根据聚合条件、制造的装置而变化,但相对于全部二醇成分为0.5~2.0摩尔%左右。只要考虑该量来考虑作为原料添加的二乙二醇的量即可。

[0019] 此外,此处非晶性是指:将用YAMATO DP63干燥机在120℃下放置120分钟的试样,使用差示扫描型量热仪(DSC),在从-100℃以20℃/min升温至300℃,然后以50℃/min降温至-100℃,继续从-100℃以20℃/min升温至300℃的两次升温过程的任一过程中均没有熔解峰的性质。由于本发明的共聚聚酯树脂为非晶性,因此可以具有即使是特别厚的成形体也能适合使用的透明性。即,本测定条件中所谓的“非晶性”表示:可以高品质地保持膜的透明性,进一步地即使形成厚膜也可以维持充分的透明性。

[0020] 本发明的共聚聚酯树脂也可以含有乙二醇和二乙二醇以外的其他二醇成分。作为这样的其他二醇成分,可列举(1)四亚甲基二醇、五亚甲基二醇、六亚甲基二醇等脂肪族二醇类,(2)1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇等脂环式二醇类,(3)对苯二甲醇、间苯二甲醇等芳香族二醇类等。

[0021] 本发明的共聚聚酯树脂在提高异形挤出成形性方面优选为以共聚聚酯树脂的酸成分和/或二醇成分的0.001~5摩尔%的量含有具有3个以上的羧基、羟基或它们的酯形成性基的多官能化合物(例如偏苯三酸、均苯四酸、甘油、三羟甲基丙烷等)。

[0022] 本发明的共聚聚酯树脂的本质特征在于,通过将聚合时作为副产物生成的特定的环状二聚体的含量抑制在一定值以下,有效地防止模具的污染、异物附着于制品的问题。具体地,本发明的共聚聚酯树脂中,由磺基间苯二甲酸钠和乙二醇构成的游离的环状二聚体的含量为30ppm以下,由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇和二乙二醇构成的游离的环状二聚体的含量为40ppm以下。本发明中,由磺基间苯二甲酸钠和乙二醇构成的游离的环状二聚体表示:以磺基间苯二甲酸钠、乙二醇、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇的顺序且以环状键合的环状二聚体(以下简称为S2E2),由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇和二乙二醇构成的游离的环状二聚体表示:以对苯二甲酸、对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇、乙二醇、乙二醇、二乙二醇的顺序且以环状键合的环状二聚体(以下简称为T2SE2D)。此外,本发明中,“共聚聚酯树脂”是指:不仅含有称为聚酯的化学物质,而且含有称为SG2E2、T2SGE2D的低聚物成分、下述的催化剂成分的树脂。其中,在对称为聚酯的化学物质进行说明时,为了方便,有时记载为“共聚聚酯树脂”。

[0023] S2E2的含量需要为30ppm以下,优选为25ppm以下,更优选为20ppm以下。大于上述上限时,生产膜、纤维时的挤出成形机的模具的树脂出口附近的污染变得严重,附着的异物附着于成形体表面,表面状态变差,也影响透明性,商品价值下降。此外,成形品的连续注射成形时注射成形的模具排气口堵塞,得不到正常的成形品。此外,出于生产时的经济性,该含量的下限值为1ppm。S2E2的含量是通过下述的实施例的测定方法定量的值。

[0024] T2SE2D的含量需要为40ppm以下,优选为35ppm以下,更优选为30ppm以下。大于上述上限时,生产膜、纤维时的挤出成形机的模具的树脂出口附近的污染变得严重,附着的异物附着于成形体表面,表面状态变差,也影响透明性,商品价值趋于下降。此外,成形品的连续注射成形时注射成形的模具排气口堵塞,得不到正常的成形品。此外,出于生产时的经济性,该含量的下限值为1ppm。T2SE2D的含量是通过下述的实施例的测定方法定量的值。

[0025] 认为:虽然S2E2和T2SE2D产生模具周边的污染、异物附着的原理不清楚,但由于S2E2的乙二醇和磺基间邻苯二甲酸的立体位阻的影响,S2E2的熔点、玻璃化转变温度降低,进一步地,由于T2SE2D中的二乙二醇和磺基间苯二甲酸的立体位阻的影响,T2SE2D的熔点、玻璃化转变温度低于S2E2,因此表现出较强的粘合性,通过S2E2和T2SE2D的协同效果,成形时对膜挤出成形机的模具的附着增大。

[0026] 本发明的共聚聚酯树脂优选羧基末端基浓度为每1吨聚合物3~25当量,更优选为5~23当量/吨。通过使羧基末端基浓度为上述范围,可有助于抑制共聚聚酯树脂的着色。在共聚聚酯树脂的着色也可以稍差的情况时,羧基末端基浓度也可以为32当量/t以下。考虑生产性(反应时间)时,羧基末端基浓度的下限可以是0当量/t。

[0027] 本发明的共聚聚酯树脂的数均分子量优选为2000~30000,更优选为2500~28000,进一步优选为3000~27000。数均分子量小于上述下限时,存在如下情况:结晶性提高,雾度增高,进一步地,由于树脂凝聚力不足,因而成形品的拉伸强度和伸长率不足,脆化而无法使用。另一方面,大于上述上限时,存在由于熔融粘度过高,各种成形加工最适宜的温度也升高,滞留时间延长,片材成膜性下降的情况,进一步地,存在上述的TS2E2、T2SE2D的量增加,由于模具污染和异物附着,结果成形体的透明性恶化的情况。

[0028] 本发明的共聚聚酯树脂的玻璃化转变温度优选为40℃以上、小于120℃,更优选为45℃以上、小于115℃,进一步优选为50℃以上、小于110℃,特别优选为50℃以上、小于70℃。此处,玻璃化转变温度是指:使用差示扫描型量热仪(DSC),以20℃/min升温而测定的值。玻璃化转变温度小于上述下限时,在夏季在室外使用异形挤出成形品的情况、在夏季以密闭状态进行制品运输或仓库保存时,膜、异形挤出成形品有时发生热变形。此外,玻璃化转变温度大于上述上限时,片材的成膜性、透明性趋于下降,有时根据用途无法使用。

[0029] 本发明的共聚聚酯树脂的色度b值优选为-5.0~15.0。色度b值的下限更优选为-3.0,进一步优选为-2.5。此外,上限更优选为14.0,进一步优选为13.0。色度b值大于上述上限时,共聚聚酯树脂的黄色调变强,在色调方面不优选。另一方面,色度b值小于上述下限时,共聚聚酯树脂的蓝色调变得醒目,有时根据用途无法使用。

[0030] 本发明的共聚聚酯树脂优选为在模具温度10℃下成形而得的阶梯成形板的厚度4mm的部分中的雾度值无10%以下,进一步优选为9%以下,特别优选为8%以下。雾度值大于上述上限值时,成形品、膜的透明性恶化,有时在透明性的要求严格的用途中无法使用。

[0031] 本发明的共聚聚酯树脂中,也可以根据用途适当添加其他成分。例如,可添加耐冲

击性提高剂、填充剂、紫外线吸收剂、表面处理剂、润滑剂、光稳定剂、颜料、抗静电剂、抗菌剂、交联剂、硫系抗氧化剂、阻燃剂、增塑剂、加工助剂、发泡剂等。本发明的共聚聚酯优选地通过以往PET等中常用的挤出吹塑成形、拉伸成形、注射成形、异形挤出成形、压延加工成形等成形为各种成形体。

[0032] 本发明的共聚聚酯树脂可优选用于需要透明性、成形性等的各种用途,例如,可用作成形品、热收缩性膜、纤维、无纺布、粘合剂、涂料等的原料。

[0033] 以下,对本发明的共聚聚酯树脂的制造方法进行说明。本发明的共聚聚酯树脂也可通过基于直接酯化反应和缩聚反应的制造法,或者,基于酯交换反应和缩聚反应的制造法的任意一种方法而制造。上述的反应可以用连续式反应装置进行,也可以用分批式反应装置进行,从经济性和品质的稳定性方面,优选使用连续式反应装置的方法。

[0034] 连续式反应装置(连续式缩聚法)中,酯化反应、酯交换反应和熔融缩聚反应也可以分别在一个阶段中进行,但优选分为多个阶段进行。将酯化反应或酯交换反应分为多个阶段时,反应罐数优选为2个罐~3个罐。此外,将熔融缩聚分为多个阶段进行时,反应罐数优选为3个罐~7个罐。

[0035] 通过连续式缩聚法制造本发明的共聚聚酯树脂时,相对于全部二羧酸或其酯衍生物1摩尔,制备含有1.02~1.5摩尔、优选为1.03~1.4摩尔的全部二醇的浆料,将其连续地供给于含有低聚物的酯化反应工序。酯化反应温度通常为240~270℃,优选为250~265℃。此外,反应罐内的压力通常为0.2MPa以下,优选为0.01~0.05MPa。此外,缩聚反应的温度通常为265~285℃,优选为270~280℃,反应罐内的压力通常为1.5hPa以下,优选为0.5hPa以下。酯化反应的反应时间优选为5小时以下,特别优选为2~3.5小时。此外,缩聚反应的反应时间优选为3小时以下,特别优选为1~2小时。

[0036] 通过分批式缩聚法制造本发明的共聚聚酯树脂时,酯化反应温度通常220~250℃为,优选为230~245℃。此外,反应罐内的压力通常为0.2~0.4MPa,优选为0.25~0.30MPa。此外,缩聚反应可以在一个阶段中进行,也可以分为多个阶段进行。在一个阶段中进行时,进行渐次减压和升温,将最终温度设为260~280℃、优选为265~275℃的范围,将最终压力通常设为3hPa以下、优选为0.5hPa以下。酯化反应的反应时间优选为4小时以下,特别优选为2~3小时。此外,缩聚反应的反应时间优选为5小时以下,特别优选为1~3小时。

[0037] 然后,通过连续式酯交换反应制造低缩聚物时,制备含有对苯二甲酸二甲酯和相对于对苯二甲酸二甲酯1摩尔为1.1~1.6摩尔、优选为1.2~1.5摩尔的二醇的溶液,将其连续地供给于酯交换反应工序。酯交换反应温度通常为200~270℃,优选为230~265℃。在酯交换法的情况时,除了缩聚催化剂以外,需要使用酯交换催化剂。使得到的低缩聚物与上述的连续式缩聚同样地反应。

[0038] 此外,通过分批式酯交换反应制造低缩聚物时,向分批式反应器中投入对苯二甲酸二甲酯和相对于对苯二甲酸二甲酯1摩尔为2.3~2.0摩尔、优选为2.2~2.0摩尔的二醇,在酯交换催化剂存在下进行反应。使得到的低缩聚物与上述的酯化反应的情况同样地缩聚。

[0039] 作为缩聚催化剂,可使用锑化合物、锆化合物、钛化合物、铝化合物的至少1种。作为上述锑化合物,例如,可列举三氧化锑、五氧化锑、乙酸锑、葡萄糖苷锑(antimony glycoside)等。这些之中,优选三氧化锑、乙酸锑、葡萄糖苷锑,特别优选三氧化锑。优选为

相对于生成的共聚聚酯树脂以铈元素计含有50~400ppm的这些铈化合物,进一步优选为100~350ppm,特别优选为150~300ppm。

[0040] 此外,作为上述锆化合物,例如,可列举结晶性二氧化锆、非晶性二氧化锆、四氧化锆、氢氧化锆、草酸锆、氯化锆、四乙氧基锆、四正丁氧基锆、亚磷酸锆等化合物等。这些之中,进一步优选结晶性二氧化锆、非晶性二氧化锆,特别优选非晶性二氧化锆。优选为相对于生成的共聚聚酯树脂以锆元素计含有10~100ppm的这些锆化合物,进一步优选为30~70ppm,特别优选为30~50ppm。

[0041] 此外,作为上述钛化合物,例如,可列举钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四正丙酯、钛酸四正丁酯等钛酸四烷基酯及其部分水解物,乙酸钛、草酸氧钛、草酸氧钛铵、草酸氧钛钠、草酸氧钛钾、草酸氧钛钙、草酸氧钛锶等草酸氧钛化合物,偏苯三酸钛、硫酸钛、氯化钛、钛卤化物的水解物、溴化钛、氟化钛、六氟化钛酸钾、六氟化钛酸铵、六氟化钛酸钴、六氟化钛酸锰、乙酰丙酮钛、与羟基多元羧酸或含氮多元羧酸的钛络合物、由钛以及硅或锆组成的复合氧化物、烷氧基钛与磷化合物的反应物等。这些之中,优选钛酸四异丙酯(titanium tetraisopropoxide)、钛酸四丁酯(titanium tetrabutoxide)、草酸氧钛钾,特别优选钛酸四丁酯。优选为相对于生成的共聚聚酯树脂以钛元素计含有1~50ppm的这些钛化合物,进一步优选为2~20ppm,特别优选为3~10ppm。

[0042] 作为缩聚催化剂,从回收性(耐热性、热氧化稳定性)出发,特别优选铝化合物。铝化合物优选为与磷化合物并用来使用。作为构成制造本发明的共聚聚酯树脂时使用的聚合催化剂的铝化合物,可无限定地使用公知的铝化合物。

[0043] 作为铝化合物,具体地,可列举乙酸铝、碱式乙酸铝、乳酸铝、氯化铝、氢氧化铝、氢氧化氯化铝和乙酰丙酮铝、草酸铝等有机铝化合物及其部分水解物等。这些之中优选羧酸盐、无机酸盐和螯合化合物,这些之中更优选乙酸铝、碱式乙酸铝、乳酸铝、氯化铝、氢氧化铝、氢氧化氯化铝和乙酰丙酮铝,进一步优选乙酸铝、碱式乙酸铝、氯化铝、氢氧化铝和氢氧化氯化铝,最优选乙酸铝、碱式乙酸铝。

[0044] 聚合催化剂中使用的铝化合物的使用量优选为相对于得到的聚酯树脂的总质量以铝原子计残留15~40ppm,更优选为17~38ppm,进一步优选为20~35ppm。铝原子的残留量小于上述范围时,催化剂活性可能不良。另一方面,铝原子的残留量大于上述范围时,有时热稳定性和热氧化稳定性的下降成为问题,或者由于铝导致的产生异物、着色增加成为问题。此外,如上所述地,由于铝化合物在聚酯聚合时即使被置于减压环境下,作为聚合催化剂的使用量也几乎100%残留,因此可认为使用量即为残留量。在可以稍微牺牲共聚聚酯树脂的特性的情况时,共聚聚酯树脂中的铝原子的含量也可以是9~42ppm。

[0045] 聚合催化剂中使用的磷化合物没有特别限定,但使用磷酸系化合物、次磷酸系化合物时,催化剂活性的提高效果较大,因而优选,这些之中,使用磷酸系化合物时,催化剂活性的提高效果特别大,因而优选。

[0046] 这些磷化合物中,使用在同一分子内具有酚部的磷化合物时,树脂的热稳定性和热氧化稳定性的提高效果较大,因而优选。只要是具有酚结构的磷化合物就没有特别限定,但使用在同一分子内具有酚部且选自由磷酸系化合物、次磷酸系化合物组成的组中的一种或两种以上的化合物时,催化剂活性的提高效果与树脂的热稳定性以及热氧化稳定性的提高效果两者都较大,因而优选。这些之中,使用一种或两种以上的在同一分子内具有酚部的

磷酸系化合物时,催化剂活性的提高效果与树脂的热稳定性和热氧化稳定性的提高效果两者都特别大,因而优选。

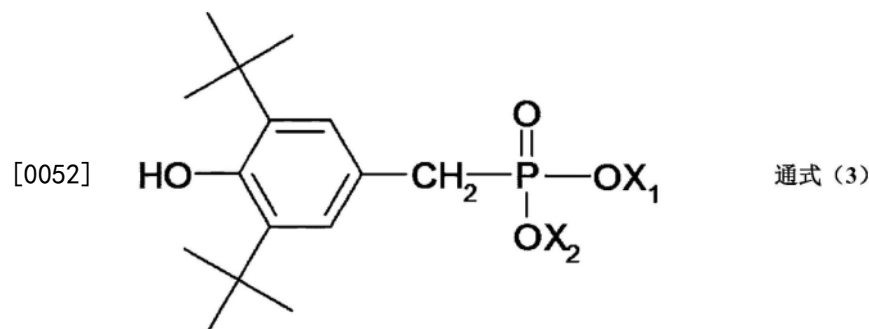
[0047] 此外,作为在同一分子内具有酚部的磷化合物,可列举由下述通式(1)、(2)表示的化合物等。

[0048] $P(=O)R^1(OR^2)(OR^3)$ 通式(1)

[0049] $P(=O)R^1R^4(OR^2)$ 通式(2)

[0050] (通式(1)~(2)中, R^1 表示含有酚部的碳原子数6~50的烃基,含有羟基或卤素基、烷氧基、氨基等取代基以及酚部的碳原子数6~50的烃基。 R^4 表示氢,碳原子数1~50的烃基,含有羟基或卤素基、烷氧基、氨基等取代基的碳原子数1~50的烃基。 R^2 、 R^3 分别独立地表示氢、碳原子数1~50的烃基、含有羟基或烷氧基等取代基的碳原子数1~50的烃基。其中,烃基也可以含有支化结构、环己基等脂环结构、苯基或萘基等芳香环结构。 R^2 与 R^4 的末端之间也可以键合。)

[0051] 作为上述的在同一分子内具有酚部的磷化合物,例如,可列举对羟基苯基磷酸、对羟基苯基磷酸二甲酯、对羟基苯基磷酸二乙酯、对羟基苯基磷酸二苯酯、双(对羟基苯基)次磷酸、双(对羟基苯基)次磷酸甲酯、双(对羟基苯基)次磷酸苯酯、对羟基苯基苯基次磷酸、对羟基苯基苯基次磷酸甲酯、对羟基苯基苯基次磷酸苯酯、对羟基苯基次磷酸、对羟基苯基次磷酸甲酯、对羟基苯基次磷酸苯酯等。此外,可列举由下述通式(3)表示的磷化合物。



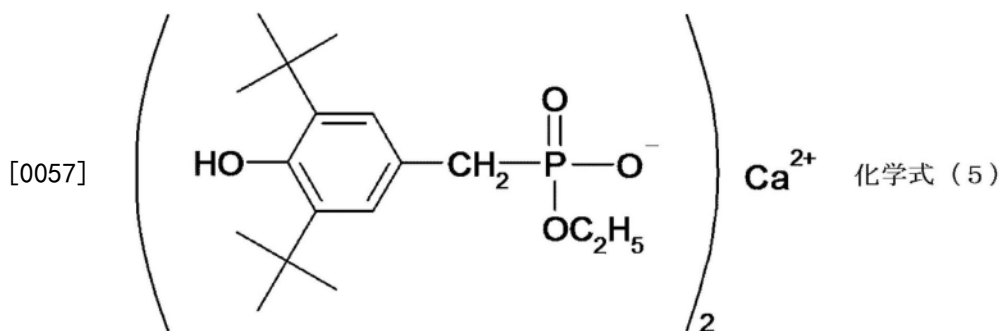
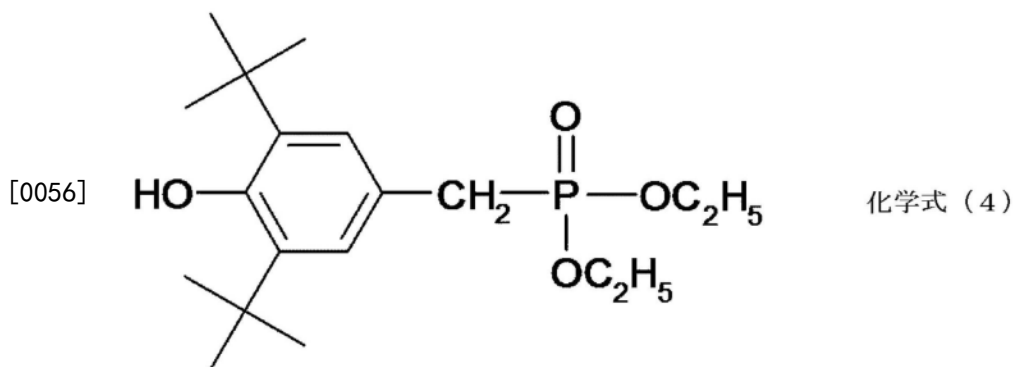
[0053] 通式(3)中, X_1 、 X_2 分别表示氢、碳原子数1~4的烷基或1价以上的金属。

此外, X_1 的金属为2价以上,也可以不存在 X_2 。进一步地,也可以对磷化合物配置相当于金属的剩余价数的阴离子。

作为金属,优选Li、Na、K、Ca、Mg、Al。

[0054] 聚酯聚合时添加这些在同一分子内具有酚部的磷化合物时,在铝化合物的催化剂活性提高的同时,聚合的聚酯树脂的热稳定性和热氧化稳定性也提高。其原因认为是,磷化合物中的受阻酚部分使聚酯树脂的热稳定性和热氧化稳定性提高。这种情况时,磷化合物的残留量少于31ppm时,上述的热稳定性和热氧化稳定性的提高效果较小,其结果是,有时观察不到本发明的聚酯树脂的热稳定性和热氧化稳定性的改善效果、着色的改善效果。

[0055] 上述之中,优选作为缩聚催化剂使用的磷化合物是选自由下述化学式(4)、化学式(5)表示的化合物中的至少一种磷化合物。



[0058] 作为由上述的化学式(4)表示的化合物,有Irganox1222(BASF公司制)市售。此外,作为由化学式(5)表示的化合物,可使用市售的Irganox1425(BASF公司制)。

[0059] 聚合催化剂中使用的磷化合物的使用量,优选为相对于得到的共聚聚酯树脂的总质量以磷原子计残留31~104ppm,更优选为39~102ppm,进一步优选为48~92ppm。小于上述下限时,热稳定性和热氧化稳定性的提高效果可能变小。另一方面,大于上述上限时,可能使聚合活性降低。此外,如上所述地,由于磷化合物在聚酯树脂的聚合时即使被置于减压环境下时,最初作为催化剂向体系中添加的使用量的一部分被除去至体系外,但由于该除去量几乎为一定的比例,因此可以说在考虑除去比例时,以残留量规定也是适当的。在可以稍微牺牲共聚聚酯树脂的特性的情况时,共聚聚酯树脂中的磷原子的含量也可以是19~125ppm。

关于热稳定性,可以是0.7以下,优选为0.6以下,最优选为0.5以下是良好的。

[0060] 此外,如上所述地,本发明中,磷化合物相对于铝化合物的比率也很重要。具体地,本发明中,聚酯树脂中的磷原子相对于铝原子的摩尔比(P/Al比)优选为大于0.2、6以下,更优选为0.2~2.4,进一步优选为0.4~2.3。单独使用铝化合物作为聚合催化剂时,不能充分发挥催化剂活性。通过除了在铝化合物以外还以特定的比率并用磷化合物作为聚合催化剂,可充分提高催化剂活性。聚酯树脂中的磷原子相对于铝原子的摩尔比为上述范围外时,可能不能充分发挥作为聚合催化剂的作用。

[0061] 本发明中,除了上述的铝化合物和磷化合物以外,在不损害本发明的效果的范围内,为了进一步提高催化剂活性,还可以并用钛化合物、锡化合物、锆化合物等含有金属的缩聚催化剂。这种情况时,锆化合物优选为相对于得到的聚酯树脂的质量以锆原子计为10ppm以下,钛化合物优选为相对于得到的聚酯树脂的质量以钛原子计为3ppm以下,锡化合物优选为相对于得到的聚酯树脂的质量以锡原子计为3ppm以下。其中,从本发明的目的出发,优选为尽量不使用这些钛化合物、锡化合物、锆化合物等含有金属的缩聚催化剂。此外,由于作为聚合催化剂常用的铈化合物如上所述地树脂的热稳定性和热氧化稳定性的提高

效果较差,因此在本发明中控制使用为宜。

[0062] 此外,在本发明的共聚聚酯树脂的制造中,为了提高聚合活性或降低制造的共聚聚酯树脂中的乙醛(以下有时简称为AA)含量来提高气味性,也可以并用碱金属化合物和/或碱土金属化合物。AA是合成共聚聚酯树脂时有时作为副产物生成的成分。作为碱金属化合物和/或碱土金属化合物,可列举锂、钠、钾、铷、铯、钫、钙、锶、钡、镭、铍、镁的化合物,优选为锂、钠、钾、钙、镁的化合物,进一步优选为锂、钠、钾的化合物,最优选为锂、钾的化合物。作为具体的碱金属化合物和/或碱土金属化合物,可列举这些元素的乙酸盐(例如乙酸锂)等羧酸盐、醇盐等。这些可以以粉末、水溶液、乙二醇溶液等方式向反应体系中添加。碱金属化合物和/或碱土金属化合物的使用量优选为使共聚聚酯树脂中的碱金属元素和/或碱土金属元素(例如锂元素)的含量为0.1~100ppm的含量,进一步优选为0.1~60ppm,最优选为0.1~50ppm。此外,该含量是将源自本发明的共聚聚酯树脂中作为二羧酸成分而含有的磺基间苯二甲酸钠的钠元素的含量除外的值。共聚聚酯树脂中的碱金属元素和/或碱土金属元素的含量大于100ppm时,热稳定趋于下降。另一方面,聚酯树脂中的AA的含量优选为150ppm以下,更优选为120ppm,进一步优选为110ppm以下,最优选为80ppm以下。AA的含量大于150ppm时,气味性趋于下降。

[0063] 在直接酯化法的情况时,上述缩聚催化剂可以在酯化反应开始前或加压酯化反应结束后至初始缩聚反应开始前为止的任意时间点添加。但是,使用铈化合物或钛化合物作为缩聚催化剂时,优选为在酯化反应前添加。此外,其他缩聚催化剂、热稳定剂、添加物优选为在酯化反应后添加。

[0064] 此外,在酯交换法的情况时,上述缩聚催化剂可以在酯交换反应开始前至初始缩聚反应开始前为止的任意时间点添加。但是,由于钛化合物不仅具有作为缩聚催化剂的作用,还具有作为酯交换催化剂的作用,因此优选为在酯交换反应开始前添加。此外,其他缩聚催化剂、热稳定剂、添加物优选为在酯交换反应结束后添加。作为酯交换催化剂,优选乙酸锰、乙酸镁、四丁氧基钛等钛化合物等。酯交换催化剂需要在酯交换反应开始前添加。

[0065] 此外,使用上述的铝化合物以外的催化剂时,作为稳定剂,可使用磷化合物。作为磷化合物,例如,可列举磷酸、亚磷酸、膦酸以及它们的衍生物等。作为优选的具体例,可列举磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸单甲酯、磷酸二甲酯、磷酸单丁酯、磷酸二丁酯、亚磷酸、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三丁酯、甲基膦酸、甲基膦酸二甲酯、乙基膦酸二甲酯、苯基膦酸二甲酯、苯基膦酸二乙酯、苯基膦酸二苯酯。这些之中,特别优选磷酸三甲酯、磷酸。优选为相对于生成的共聚聚酯含有1~100ppm的这些磷化合物,进一步优选为3~70ppm,特别优选为5~50ppm。

[0066] 为了改善共聚聚酯树脂的色调,可以配混钴化合物。通过添加该钴化合物,可以特别减小色度b值。优选为相对于共聚聚酯树脂以钴原子计含有0.5~30ppm的钴化合物,进一步优选为1~20ppm,特别优选为1~15ppm的范围。钴原子的含量大于上述范围时,由于钴金属的还原,共聚聚酯树脂发黑、蓝色调变强,因而色度L值小于50,或色度b值小于-5,商品价值下降。作为钴化合物,可列举乙酸钴、氯化钴、苯甲酸钴、铬酸钴等。这些之中,优选乙酸钴。

[0067] 通过上述的连续式缩聚法或分批式缩聚法得到的共聚聚酯树脂,通常从设置于反应罐底部的抽出口以股线(strand)状抽出,水冷后,裁切为碎屑状或片材状。

[0068] 作为本发明的本质特征的游离的S2E2、T2SE2D的含量较少的共聚聚酯树脂,可通过以下方法制造:同时进行酯交换和酯化的方法,在酯化反应或酯交换反应的途中或者反应后追加添加特定的二醇成分并进行缩聚反应的方法。其中,优选为通过后者,即在酯化反应或酯交换反应的途中或者反应后追加添加特定的二醇成分并进行缩聚反应的方法制造的方法,特定的二醇成分优选为二乙二醇、乙二醇,更优选为二乙二醇。

例如,先使考虑了追加添加的量的原料单体进行酯化反应或酯交换反应,在该反应后添加二乙二醇,搅拌5分钟以上后进行缩聚。追加添加的二乙二醇成分优选为全部二乙二醇成分的7.5~30摩尔%。

此外,先使考虑了追加添加的量的原料单体进行酯化反应或酯交换反应,在该反应途中添加二乙二醇,进一步地在反应后追加添加二乙二醇,搅拌5分钟以上后进行缩聚。追加添加的二乙二醇成分优选为全部二乙二醇成分的5~20摩尔%。

进一步地,先使考虑了追加添加的量的原料单体进行酯化反应或酯交换反应,在该反应途中添加二乙二醇,进一步地在反应后追加添加二乙二醇,搅拌5分钟以上后进行缩聚。追加添加的二醇(二乙二醇+乙二醇)成分优选为全部二醇(二乙二醇+乙二醇)成分的7.5~30摩尔%。

进一步地,以股线状抽出,水冷后,通过将碎屑状或片材状裁切的物料在二乙二醇、三乙二醇的蒸气中接触一定时间,也可减少S2E2、T2SE2D。虽然详细的原理不清楚,但认为通过二乙二醇、三乙二醇的蒸气,使环状的S2E2、T2SE2D开环。

[0069] 本发明的聚酯树脂组合中,在不损害作为本发明的特性的范围中,可以根据需要含有各种添加剂。作为添加剂,例如可列举颜料等着色剂、调色剂(toner)、耐热稳定剂、抗氧化剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、增塑剂、改性剂、抗静电剂、阻燃剂、染料等,为了改善聚酯树脂组合物的着色性,优选氧化钛、调色剂。作为氧化钛的添加量,0至20000ppm、优选为0.1ppm至15000ppm、进一步优选为0.2ppm至13000ppm是良好的。作为调色剂的添加量,0.1ppm至100ppm、优选为0.5至90ppm、最优选为1~80ppm是良好的。作为调色剂,可使用酞菁(phthalocyanine)系、二苯乙烯双苯并噁唑衍生物。具体地,是科莱恩公司制的SOLVAPERM BLUE RLS、PVfastBLUE A4R、Hostalux KS或伊士曼柯达公司制的OB-1等,其中特别优选在250℃以上开始熔融、在约300℃下熔融结束的类型科莱恩公司制的Solvent Blue系列的物质。由于这样的调色剂具有与聚酯本身的熔点(230~265℃)相同的熔点,因此与聚酯的混合溶解性非常好,在熔融机械内的熔融均匀性优异,纺丝操作性变良好。

实施例

[0070] 以下,使用实施例和比较例对本发明作具体说明,但本发明并不受限于这些实施例的方式,在不偏离本发明的主旨的范围内可进行适当变更。此外,实施例中的特性值的评价基于以下的方法。

[0071] (1) 共聚聚酯树脂的组成比

将共聚聚酯树脂试样约5mg溶解于氘代氯仿和三氟乙酸的混合溶液(体积比9/1)0.7ml,使用¹H-NMR(varian制,UNITY50)求出组成比。

[0072] (2) S2E2含量

将共聚聚酯树脂50mg溶解于六氟异丙醇/氯仿混合液(容量比=1/9)1mL,进一步地加入氯仿4mL进行稀释。向其中加入甲醇10mL,使聚合物沉淀后,进行离心分离。对离心分

离后的上清液进行浓缩干燥固化,用二甲基甲酰胺0.4mL再溶解。使用该溶液,用高效液相色谱测定S2E2含量。

装置:Waters ACQUITY UPLC

色谱柱:Waters BEH-C18 2.1×150mm(Waters制)

[0073] (3) T2SE2D含量

用与上述S2E2含量测定同样的方法,通过高效液相色谱测定T2SE2D含量。

[0074] (4) 极限粘度(IV)

精确称量在60℃下干燥24小时的试样0.1g,溶解于25mL的苯酚/四氯乙烷(3/2(质量比))的混合溶剂,使用奥氏粘度计在30℃下测定极限粘度(IV)。

[0075] (5) 数均分子量

通过使用氯仿/六氟异丙醇混合溶剂(容量比=9/1)作为溶剂、聚苯乙烯作为检定标准的水(Waters)凝胶渗透色谱法,测定数均分子量。将氯仿/六氟异丙醇混合溶剂(容量比=9/1)作为洗脱液,得到聚苯乙烯换算的测定值。

[0076] (6) 羧基末端基浓度(AV)

精确称量在60℃下干燥24小时的试样0.2g,将此时的重量设为W(g)。向试管中加入苯醇10ml和称量的试样,将试管浸泡于加热至205℃的油浴中,用玻璃棒搅拌的同时溶解试样。将溶解时间为3分钟、5分钟、7分钟时的试样分别设为A、B、C。然后,准备新的试管,仅加入苯醇,用同样的步骤进行处理,将溶解时间为3分钟、5分钟、7分钟时的试样分别设为a、b、c。使用预先已知系数(factor)的0.04mol/l氢氧化钾溶液(乙醇溶液)进行滴定。指示剂用酚红,以从黄绿色变为淡红色之处为终点,求出氢氧化钾溶液的滴定量(ml)。将试样A、B、C的滴定量设为XA、XB、XC(ml)。将试样a、b、c的滴定量设为Xa、Xb、Xc(ml)。使用相对于各溶解时间的滴定量XA、XB、XC,用最小二乘法求出溶解时间为0分钟时的滴定量V(ml)。同样地,使用Xa、Xb、Xc求出滴定量V0(ml)。然后,根据下述式5,求出AV。

$$AV(\text{eq/t}) = [(V - V_0) \times NF \times 1000] / W \quad (\text{式5})$$

NF:0.04mol/l氢氧化钾溶液的系数

W:试样重量(g)

[0077] (7) 色调(色度b值和色度L值)

使用色度计(日本电色公司制,Model 1001DP)测定共聚聚酯树脂的碎屑的色度,求出色度b值和色度L值。

[0078] (8) 熔点

使用TA Instruments公司制的差示扫描量热仪(DSC)TAS100型热分析系统进行测定。将聚酯树脂的试样 $7.5 \pm 0.3\text{mg}$ 加入铝制的盘中,使用熔点测定器,加热至280℃,保持1分钟后,用液氮急冷。然后,将试样从室温以20℃/钟的升温速度加热至300℃,测定熔点(Tm)。设Tm为各峰的极大部分的温度。

[0079] (9) 玻璃化转变温度(Tg)

使用精工电子工业公司制的差示扫描量热仪(型式:DSC220),将试样5mg从-40℃以升温速度10℃/分钟升温至120℃,根据得到的吸热曲线求出玻璃化转变温度。将玻璃化转变温度以下的基线的延长线与表示过渡部分中的最大斜率的切线之间的交点的温度设为玻璃化转变温度(Tg)。

[0080] (10) 铝原子含量

将试样0.1g溶解于6M盐酸溶液并放置一天后,用纯水稀释,作为1.2M盐酸测定用溶液。通过高频等离子体发光分析求出制备的溶液试样的铝原子含量。

[0081] (11) 磷原子含量

通过将试样1g在碳酸钠共存下进行干式灰化分解的方法,或者用硫酸/硝酸/高氯酸的混合液或硫酸/过氧化氢水的混合液进行湿式分解的方法,将磷化合物转化为正磷酸。然后,在1摩尔/L的硫酸溶液中使其与钼酸盐反应得到磷钼酸,用硫酸肼将其还原,生成杂多蓝。用吸光光度计(岛津制作所制,UV-150-02)测定波长830nm下的吸光度。由预先制作的标准曲线,对试样中的磷原子的量进行定量。

[0082] (12) 钛原子含量

精确称量试样1g于铂制坩埚中,用电炉使其炭化、灰化。用硫酸氢钾将残渣熔融后,使熔融物用稀盐酸溶解,使用二安替比林甲烷(diantipyrylmethane)比色法测定钛酸四丁酯(有时简称为TBT)含量。单位以钛原子计,用ppm表示。

[0083] (13) 锑原子含量

使试样1g用硫酸/过氧化氢水的混合液进行湿式分解。然后,加入亚硝酸钠,使锑原子为 Sb^{5+} ,添加亮绿(brilliant green),生成与锑的蓝色络合物。用甲苯萃取该络合物后,用吸光光度计(岛津制作所制,UV-150-02)测定波长625nm下的吸光度,由预先制作的标准曲线,对试样中的锑原子的量进行比色定量。

[0084] (14) 钴原子含量

在铂坩埚中对试样1g进行灰化分解,加入6摩尔/L盐酸,使其蒸发干燥固化。将其用1.2摩尔/L的盐酸溶解,使用ICP发光分析装置(岛津制作所制,ICPS-2000)测定发光强度。由预先制作的标准曲线,对试样中的钴原子的量进行定量。

[0085] (15) 锂原子含量

称量试样1g于铂制坩埚中,在加热板上进行预炭化至400℃。然后,使用YAMATO科学公司制电炉F0610型,在550℃下进行8小时灰化处理。灰化后,添加少量6.0N的盐酸、氢氟酸,在加热板上进行酸分解,进行加热处理直至酸完全挥发。酸分解结束后,用1.2N的盐酸20mL定容,使用高频电感耦合等离子体发光分析装置(日立高新技术公司制,SPECTROBLUE)测定得到的测定液中的锂元素浓度,计算试样中的锂元素含量。

[0086] (16) 模具污染和异物附着

将干燥的共聚聚酯树脂试样投入至带有片材用模具的挤出机中,连续成形2天约0.5mm厚度的片材。根据以下的基准,用肉眼对模具出口的污染附着的状态和片材表面的异物附着的状态进行评价。

(评价基准)

◎:模具出口几乎没有污染附着,片材表面状态良好

○:模具出口有微量污染附着,但片材表面状态良好

△:模具出口有少量污染附着,片材表面有少量异物附着

×:模具出口的污染附着非常严重,片材表面有大量异物附着

[0087] (17) 雾度值

使用注射成形机(名机制作所制,M-150C-DM),在280℃下熔融共聚聚酯树脂,在模

具温度10℃下成形厚度2~11mm的阶梯成形板。用雾度计(日本电色公司制, Model NDH2000)测定成形板的厚度4mm的部分的雾度值(%)。

[0088] (18) DSC

使用YAMATODP63干燥机,将试样在120℃下放置120分钟。使用差示扫描型量热仪(DSC),将该试样以20℃/min从-100℃升温至300℃,然后以50℃/min降温至-100℃,再以20℃/min从-100℃升温至300℃。确认两次升温过程中是否显示出熔解峰。将两次升温过程的任一过程中均不显示熔解峰的设为“○”,任意一次中显示熔解峰的设为“×”。

[0089] (19) 热稳定性评价:热氧化分解参数(TD)

测定共聚聚酯树脂的极限粘度(IV),设为加热试验前的IV([IV]_i)。另一方面,将干燥的共聚聚酯树脂的碎屑3g装入玻璃制试管,在氮气气氛下中浸渍于280℃的油浴中120分钟使其熔融,测定加热后的IV([IV]_{f1})。由[IV]_i和[IV]_{f1},根据下述的式子求出TD。

$$TD = 0.245 \{ [IV]_{f1}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

共聚聚酯树脂的热氧化分解参数(TD)的值越小,表示热稳定性越高。

[0090] (20) 聚酯树脂中的乙醛(AA)含量:

向氮气置换的玻璃安瓿中加入试样/蒸馏水=1克/2cc,将安瓿的上部熔封,在160℃下进行2小时萃取处理。冷却后,用高灵敏度气相色谱法测定萃取液中的乙醛含量,浓度用ppm表示。作为气味性评价,将乙醛含量为80ppm以下设为◎,多于80ppm、120ppm以下设为○,多于120ppm、小于160ppm设为△~○,160ppm以上设为×。

[0091] (实施例1)

以树脂组成成为表1所示的值地制备含有高纯度对苯二甲酸(TPA)、癸二酸(相当于碳原子数为10的脂肪族酸)和磺基间苯二甲酸钠二甲酯(GCM)作为二羧酸成分以及乙二醇(EG)和二乙二醇(DEG)作为二醇成分的浆料。其中,将浆料中的全部二醇成分相对于二羧酸成分的摩尔比(G/A)调节为2.2。然后,将该浆料连续地供给于预先有反应物残留的第1酯化反应罐。接着,在搅拌下、缶内压力0.15MPa、257℃的条件下,以使平均滞留时间成为3小时地进行酯化反应。将得到的反应物移送至第2酯化反应罐,在缶内压力0.05MPa、搅拌下、257℃的条件下,以使平均滞留时间成为1小时地进行酯化反应。然后,将得到的反应物移送至第3酯化反应罐,在搅拌下、缶内压力0.05MPa、257℃的条件下进行酯化反应。

[0092] 以与目标组成一致地向生成的低聚合物中添加相当于在酯化反应前添加的量的20%的量的二乙二醇,搅拌15分钟使其反应。

[0093] 向该酯化反应生成物中添加一定量的铝化合物(碱式乙酸铝)的乙二醇溶液和磷化合物(Irganox1222:前述的化学式(4)的化合物)的乙二醇溶液作为聚合催化剂,连续地供给于第1缩聚反应罐,在搅拌下、261℃、6.7kPa下用时1小时,然后在第2缩聚反应罐中,在搅拌下、272℃、0.6kPa下用时1小时,进一步地在最终缩聚反应罐中,在搅拌下、275℃、0.10~0.20kPa下用时1小时进行缩聚反应。缩聚反应后,使反应物通过聚合物过滤器,从模头的喷嘴以股线状抽出熔融状态的共聚聚酯树脂,用冷却浴水冷后,裁切为碎屑状。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0094] (实施例2~4)

实施例2~4是改变磺基间苯二甲酸钠(GCM)的量的例子。具体地,除了以树脂组成成为表1所示的值地变更对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸、乙二醇和二乙二醇的配混比例以

外,与实施例1同样地操作,得到共聚聚酯树脂。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0095] (实施例5、6)

实施例5、6是改变二乙二醇 (DEG) 的量的例子。具体地,除了以树脂组成成为表1所示的值地变更对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸、乙二醇和二乙二醇的配混比例以外,与实施例1同样地操作,得到共聚聚酯树脂。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0096] (实施例7~9)

实施例7~9是改变数均分子量和/或羧基末端基浓度 (AV) 的例子。具体地,除了以使数均分子量和/或羧基末端基浓度 (AV) 成为表1所示的值地调节反应条件 (酯化反应的平均滞留时间) 以外,与实施例1同样地操作,得到共聚聚酯树脂。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0097] (实施例10~12)

实施例10~12是改变聚合催化剂的铝化合物和/或磷化合物的量的例子。具体地,除了以使残留铝原子和/或磷原子的量成为表1所示的值地调节铝化合物和/或磷化合物的添加量以外,与实施例1同样地操作,得到共聚聚酯树脂。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0098] (实施例13、14)

实施例13、14是为了通过降低聚合物中的乙醛含量改善气味性而进一步地向浆料中配混乙酸锂的例子。具体地,以树脂组成成为表1所示的值地制备含有高纯度对苯二甲酸 (TPA) 和磺基间苯二甲酸钠二甲酯 (GCM)、癸二酸作为二羧酸成分、乙二醇 (EG) 和二乙二醇 (DEG) 作为二醇成分以及乙酸锂的浆料。其中,将浆料中的全部二醇成分相对于二羧酸成分的摩尔比 (G/A) 调节为2.2。然后,将该浆料连续地供给于预先有反应物残留的第1酯化反应罐。接着,在搅拌下、缶内压力0.15MPa、257℃的条件下,以使平均滞留时间成为3小时地进行酯化反应。将得到的反应物移送至第2酯化反应罐,在缶内压力0.05MPa、搅拌下、257℃的条件下,以使平均滞留时间成为1小时地进行酯化反应。然后,将得到的反应物移送至第3酯化反应罐,在搅拌下、缶内压力0.05MPa、257℃的条件下进行酯化反应。

[0099] 以与目标组成一致地向生成的低聚物中添加相当于在酯化反应前添加的量的20%的量的二乙二醇,搅拌15分钟使其反应。

[0100] 向该酯化反应生成物中添加一定量的铝化合物 (碱式乙酸铝) 的乙二醇溶液和磷化合物 (Irganox1222: 前述的化学式 (4) 的化合物) 的乙二醇溶液作为聚合催化剂,连续地供给于第1缩聚反应罐,在搅拌下、261℃、6.7kPa下用时1小时,然后在第2缩聚反应罐中,在搅拌下、272℃、0.6kPa下用时1小时,进一步地在最终缩聚反应罐中,在搅拌下、275℃、0.10~0.20kPa下用时1小时进行缩聚反应。缩聚反应后,使反应物通过聚合物过滤器,从模头的喷嘴以股线状抽出熔融状态的共聚聚酯树脂,用冷却浴水冷后,裁切为碎屑状。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0101] (实施例15)

实施例15是使用铈化合物和钴化合物代替铝化合物作为聚合催化剂的例子。具体地,以树脂组成成为表1所示的值地制备含有高纯度对苯二甲酸 (TPA) 和磺基间苯二甲酸钠二甲酯 (GCM)、癸二酸作为二羧酸成分以及乙二醇 (EG) 和二乙二醇 (DEG) 作为二醇成分的浆

料。其中,将浆料中的全部二醇成分相对于二羧酸成分的摩尔比(G/A)调节为2.2。然后,将该浆料连续地供给于预先有反应物残留的第1酯化反应罐。接着,在搅拌下、缶内压力0.15MPa、257℃的条件下,以使平均滞留时间成为3小时地进行酯化反应。将得到的反应物移送至第2酯化反应罐,在缶内压力0.05MPa、搅拌下、257℃的条件下,以使平均滞留时间成为1小时地进行酯化反应。然后,将得到的反应物移送至第3酯化反应罐,在搅拌下、缶内压力0.05MPa、257℃的条件下进行酯化反应。

[0102] 以与目标组成一致地向生成的低聚合物中添加相当于在酯化反应前添加的量的20%的量的二乙二醇,搅拌15分钟使其反应。

[0103] 向该酯化反应生成物中添加一定量的铈化合物(三氧化铈)的乙二醇溶液、钴化合物(乙酸钴)的乙二醇溶液和磷化合物(Irganox1222:前述的化学式(4)的化合物)的乙二醇溶液作为聚合催化剂,连续地供给于第1缩聚反应罐,在搅拌下、261℃、6.7kPa下用时1小时,然后在第2缩聚反应罐中,在搅拌下、272℃、0.6kPa下用时1小时,进一步地在最终缩聚反应罐中,在搅拌下、275℃、0.10~0.20kPa下用时1小时进行缩聚反应。缩聚反应后,使反应物通过聚合物过滤器,从模头的喷嘴以股线状抽出熔融状态的共聚聚酯树脂,用冷却浴水冷后,裁切为碎屑状。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0104] (实施例16、17)

实施例16、17是使用钛化合物代替铝化合物作为聚合催化剂的例子。具体地,以树脂组成成为表1所示的值地制备含有高纯度对苯二甲酸(TPA)和磺基间苯二甲酸钠二甲酯(GCM)、癸二酸作为二羧酸成分、乙二醇(EG)和二乙二醇(DEG)作为二醇成分以及乙酸锂的浆料。其中,将浆料中的全部二醇成分相对于二羧酸成分的摩尔比(G/A)调节为2.2。然后,将该浆料连续地供给于预先有反应物残留的第1酯化反应罐。接着,在搅拌下、缶内压力0.15MPa、257℃的条件下,以使平均滞留时间成为3小时地进行酯化反应。将得到的反应物移送至第2酯化反应罐,在缶内压力0.05MPa、搅拌下、257℃的条件下,以使平均滞留时间成为1小时地进行酯化反应。然后,将得到的反应物移送至第3酯化反应罐,在搅拌下、缶内压力0.05MPa、257℃的条件下进行酯化反应。

[0105] 以与目标组成一致地向生成的低聚合物中添加相当于在酯化反应前添加的量的20%的量的二乙二醇,搅拌15分钟使其反应。

[0106] 向该酯化反应生成物中添加一定量的钛酸四丁酯(TBT)的1-丁醇溶液和磷化合物(Irganox1222:前述的化学式(4)的化合物)的乙二醇溶液作为聚合催化剂,连续地供给于第1缩聚反应罐,在搅拌下、261℃、6.7kPa下用时1小时,然后在第2缩聚反应罐中,在搅拌下、272℃、0.6kPa下用时1小时,进一步地在最终缩聚反应罐中,在搅拌下、275℃、0.10~0.20kPa下用时1小时进行缩聚反应。缩聚反应后,使反应物通过聚合物过滤器,从模头的喷嘴以股线状抽出熔融状态的共聚聚酯树脂,用冷却浴水冷后,裁切为碎屑状。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0107] (实施例18、19)

实施例18、19是为了改善着色性而进一步配混氧化钛的例子。具体地,除了以使对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸、癸二酸、乙二醇和二乙二醇的配混比例、聚合催化剂的种类和量、羧基末端基浓度(AV)或数均分子量成为表1所示的值地进行变更,并进一步地向浆料中配混乙酸锂,在与聚合催化剂同时地以相对于聚酯树脂成为0.5ppm(实施例20)或12000ppm

(实施例21)地添加氧化钛CR930(石原产业制)以外,与实施例1同样地操作,得到共聚聚酯树脂。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0108] (实施例20、21)

实施例20、21是为了改善着色性而进一步配混调色剂的例子。具体地,除了以使对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸、乙二醇和二乙二醇的配混比例、聚合催化剂的种类和量、羧基末端基浓度(AV)或数均分子量成为表1所示的值地进行变更,并进一步地在与聚合催化剂同时地以相对于聚酯树脂成为0.1ppm(实施例22)或50ppm(实施例23)地添加Solvent Blue 45(科莱恩制)作为调色剂以外,与实施例1同样地操作,得到共聚聚酯树脂。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0109] (实施例22、23)

实施例22、23是改变碳原子数为6~40的脂肪族酸的种类的例子。具体地,除了变更为二聚酸(相当于碳原子数为36的脂肪族酸)(实施例22)、己二酸(相当于碳原子数为6的脂肪族酸)(实施例23)以外,与实施例1同样地操作,得到共聚聚酯树脂。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0110] (实施例24、25)

实施例24、25是改变癸二酸(碳原子数为10的脂肪族酸)的量的例子。具体地,除了将对苯二甲酸、癸二酸(相当于碳原子数为4的脂肪族酸)、磺基间邻苯二甲酸、乙二醇和二乙二醇的配混比例变更为树脂组成成为表1所示的值以外,与实施例1同样地操作,得到共聚聚酯树脂。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0111] (比较例1)

比较例1是不使用磺基间苯二甲酸钠(GCM)和碳原子数为6~40的脂肪族酸而仅使用对苯二甲酸作为二羧酸成分的例子。具体地,除了将对苯二甲酸、乙二醇和二乙二醇的配混比例变更为树脂组成成为表1所示的值以外,与实施例1同样地操作,得到共聚聚酯树脂。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。此外,比较例1中,由于不使用GCM,因此未进行S2E2和T2SE2D量的测定。

[0112] (比较例2)

比较例2是磺基间苯二甲酸钠(GCM)的量过少的例子。具体地,除了将对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸、乙二醇和二乙二醇的配混比例变更为树脂组成成为表1所示的值以外,与实施例1同样地操作,得到共聚聚酯树脂。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0113] (比较例3)

比较例3是磺基间苯二甲酸钠(GCM)的量过多的例子。具体地,除了将对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸、乙二醇和二乙二醇的配混比例变更为树脂组成成为表1所示的值以外,与实施例1同样地操作,得到共聚聚酯树脂。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0114] (比较例4)

比较例4是二乙二醇(DEG)的量过多的例子。具体地,除了将对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸、乙二醇和二乙二醇的配混比例变更为树脂组成成为表1所示的值以外,与实施例1同样地操作,得到共聚聚酯树脂。得到的共聚聚酯树脂的评价结果如表1所示。

[0115] [表1]

项目	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	实施例13	
树脂组成 (mol%)	对苯二甲酸	89.50	80.50	89.92	85.20	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	
	二酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	己二酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	癸二酸	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	磺基间苯二甲酸钠	0.50	9.50	0.08	4.80	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	
	乙二醇	98.10	97.70	98.00	98.00	94.10	90.20	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	
	二乙二醇	1.90	2.30	2.00	2.00	5.80	9.80	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	
	S2E2	4	29	2	15	5	8	9	3	2	2	2	3	
	T2S2D	6	38	5	18	28	35	25	20	15	17	16	17	
	极限粘度 (IV) (dl/g)	0.68	0.66	0.66	0.66	0.69	0.69	1.10	0.30	0.70	0.69	0.69	0.70	
树脂特性	数均分子量	9000	6000	10000	10000	9000	29000	4000	10000	10000	10000	10000	10000	
	羟基当量 (AW) (eq/L)	16	12	12	12	12	5	12	24	14	12	12	12	
	色度b值	1.2	1.5	1.2	2.2	3.5	9.8	1.5	1.2	1.5	2.0	1.2	1.1	
	色度L值	92.0	87.0	87.0	84.0	87.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	
	熔点 (°C)	245	230	249	240	235	230	246	245	245	245	245	245	
	Tg (°C)	51	51	51	51	48	45	52	51	51	51	51	51	
	铝	30	30	30	30	35	35	35	30	35	30	30	30	
	磷	77	77	77	77	90	90	90	77	90	90	65	100	
	磷原子相对于铝原子的摩尔比	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.6	1.9	2.9	
	钛	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
残留金属量 (ppm)	钛	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	镍	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	钴	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	铁	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	锂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	
	氯化钡 (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	调色剂 (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	性能评价	器具污染和异物附着	◎	○	◎	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	○
		雾度值 (%)	5.0	4.0	6.0	6.0	3.0	2.0	0.8	6.0	6.0	5.0	5.5	6.0
		DSC测定	○	○	○	○	○	○	○	△~○	○	○	○	○
热稳定性 (TD)		0.01	0.01	0.01	0.01	0.13	0.25	0.01	0.01	0.45	0.01	0.01	0.42	
Al含量 (ppm)		60	80	70	80	80	80	105	80	80	80	75	55	
气味性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	

项目	实施例14	实施例15	实施例16	实施例17	实施例18	实施例19	实施例20	实施例21	实施例22	实施例23	实施例24	实施例25	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	
树脂组成 (mol%)	对苯二甲酸	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	
	二苯胺	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	
	己二酸	10	10	10	10	10	10	10	-	-	20	6	-	10	10	10	
	癸二酸	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	-	0.01	11.00	0.50	
树脂组成 (mol%)	羟基间苯二甲酸钠	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.50	99.20	95.00	77.00	
	乙二醇	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.50	0.80	5.00	23.00	
副产物低聚物 的含量 (ppm)	S E 2	2	3	2	2	2	1	3	4	4	4	4	-	1	50	28	
	T S E 2 D	15	19	15	15	15	15	15	21	21	21	21	-	4	120	72	
树脂特性	极限粘度 (IV) (dl/g)	0.70	0.69	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.63	0.63	0.69	
	数均分子量	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	9000	10000	9000	9000	
	玻璃化转变温度 (T_g) ($^{\circ}C$)	14	12	12	12	14	12	12	16	16	16	16	16	15	19	10	
	色度b值	1.2	1.2	7.0	10.0	0.5	0.3	0.2	-3.0	14.0	13.0	1.3	1.2	5.0	2.6	10.0	15.8
	色度L值	87.0	62.0	90.0	90.0	87.0	93.0	87.0	85.0	60.0	67.0	90.0	90.0	90.0	90.0	82.0	81.0
	熔点 ($^{\circ}C$)	245	245	246	246	245	245	245	245	220	250	240	249	260	249	229	229
	T_g ($^{\circ}C$)	51	51	52	52	51	51	51	40	40	55	45	55	78	51	51	40
	铝	30	-	-	-	30	30	30	30	30	30	30	30	-	30	30	30
	磷	2	50	2	2	77	77	77	77	77	77	77	77	-	77	77	77
	残留金属量 (ppm)	0.1	-	-	-	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	-	2.2	2.2	2.2
模具污染和异物附着	镍	-	-	10	50	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	
	钛	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	
	钴	-	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	锰	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
氧化钛 (ppm)	锂	50	-	15	15	6	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	氧化钛 (ppm)	-	-	-	-	0.5	12000.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
模具污染和异物附着	调色剂 (ppm)	-	-	-	-	-	0.1	50.0	-	-	-	-	-	-	-	-	
	透明度 (%)	7.0	8.0	4.0	5.0	9.5	19.0	4.0	5.0	5.5	5.0	5.0	30.0	16.0	5.0	17.0	
	DSC测定	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	x	x	0	0	
	回收性	0.61	0.07	0.52	0.60	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.71	0.10	0.16	0.45
气味性	AA含量 (ppm)	65	105	65	115	65	65	90	80	80	80	80	160	90	120	160	
	气味性	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	⊙	x	⊙	⊙	x	

[0116] 由表1可知,满足本发明的全部要件的实施例1~25中,没有模具污染和异物附着,透明性(雾度值,DSC测定)也优异,回收性(热稳定性)也优异。与此相对地,由于比较例1不

使用磺基间苯二甲酸钠(GCM)作为二羧酸成分而仅使用对苯二甲酸,比较例2的磺基间苯二甲酸钠(GCM)的量过少,因此透明性(雾度值,DSC测定)较差,回收性(热稳定性)较差。比较例3由于磺基间苯二甲酸钠(GCM)的量过多,因此副产物低聚物(S2E2、T2SE2D)的含量高,所以模具污染和异物附着较多。比较例4由于二乙二醇(DEG)的量过多,因此副产物低聚物(T2SE2D)的含量较高,因此模具污染和异物附着较多。

产业上的可利用性

[0117] 本发明的共聚聚酯树脂在享受由使用二乙二醇和磺基间苯二甲酸钠带来的透明性、成形性的优点的同时,在连续地生产膜、成形品、纤维等制品时几乎不产生模具的污染、异物附着于制品的情况,此外,回收时也没有树脂着色、或分子量下降的情况。因此,本发明对产业界的贡献很大。