

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7194123号
(P7194123)

(45)発行日 令和4年12月21日(2022.12.21)

(24)登録日 令和4年12月13日(2022.12.13)

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 G 63/672 (2006.01)

C 0 8 G 63/672

C 0 8 G 63/80 (2006.01)

C 0 8 G 63/80

C 0 8 J 5/18 (2006.01)

C 0 8 J 5/18

C F D

D 0 1 F 6/62 (2006.01)

D 0 1 F 6/62

3 0 6 D

請求項の数 14 (全30頁)

(21)出願番号 特願2019-565538(P2019-565538)

(86)(22)出願日 平成30年5月29日(2018.5.29)

(65)公表番号 特表2020-521849(P2020-521849
A)

(43)公表日 令和2年7月27日(2020.7.27)

(86)国際出願番号 PCT/KR2018/006111

(87)国際公開番号 WO2018/221944

(87)国際公開日 平成30年12月6日(2018.12.6)

審査請求日 令和2年11月16日(2020.11.16)

(31)優先権主張番号 10-2017-0067962

(32)優先日 平成29年5月31日(2017.5.31)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

前置審査

(73)特許権者 513193923

エスケー ケミカルズ カンパニー リミ
テッド大韓民国, 1 3 4 9 4, キョンギード,
ソナムーシ, プンダンーグ, パンギョ
ーロ 3 1 0

(74)代理人 110002527

弁理士法人北斗特許事務所

(72)発明者 イ ヨジン

大韓民国 1 3 4 4 1 キョンギド ソン
ナムシ プンダング チャンミロ 5 5 1
2 6 - 1 3 0 5

(72)発明者 キム スンギ

大韓民国 1 6 8 2 3 キョンギド ヨン
インシ スジグ ソンゴクロ 5 4 2 0 3
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステル樹脂とその製造方法およびこれから形成された樹脂成形品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

テレフタル酸あるいはその誘導体を含むジカルボン酸あるいはその誘導体とイソソルビドおよびエチレングリコールを含むジオールが重合されて、ジカルボン酸あるいはその誘導体から誘導された酸部分およびジオールから誘導されたジオール部分が繰り返される構造を有するポリエステル樹脂であって、

ジオールから誘導された全体のジオール部分に対してイソソルビドから誘導されたジオール部分が6～12モル%であり、ジエチレングリコールから誘導されたジオール部分が2～5モル%であり、

前記ポリエステル樹脂は、重縮合反応段階、結晶化段階、および固相重合段階を含む方法で製造され、前記固相重合段階後に、前記ポリエステル樹脂をオルトクロロフェノールに1.2g/dlの濃度に150℃で15分間溶解して35℃で測定した固有粘度は、前記重縮合反応段階で得られた樹脂の固有粘度より0.25～0.40dl/g高い値を有し、

前記重縮合反応段階で得られた樹脂は、0.60dl/g～0.75dl/gの固有粘度を有し、前記固相重合段階で得られた樹脂は、0.85dl/g～1.0dl/gの固有粘度を有し、

示差走査熱量計(DSC)を通じた1次スキャンの際に融点が存在し、前記ポリエステル樹脂から得られた厚さ6mmの試片に対して、ASTM D1003-97により測定されたヘイズが1.5%以下であり、

10

20

重量平均分子量が $70,000 \sim 150,000 \text{ g/mol}$ である、
ポリエステル樹脂。

【請求項 2】

前記ジカルボン酸あるいはその誘導体はテレフタル酸あるいはその誘導体以外のジカルボン酸あるいはその誘導体であって、炭素数 $8 \sim 14$ の芳香族ジカルボン酸あるいはその誘導体および炭素数 $4 \sim 12$ の脂肪族ジカルボン酸あるいはその誘導体からなる群から選択される 1 種以上を全体のジカルボン酸あるいはその誘導体に対して $0 \sim 50 \text{ mol\%}$ で含む、

請求項 1 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 3】

数平均分子量が $15,000 \sim 50,000 \text{ g/mol}$ である、

請求項 1 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 4】

分子量分布が $2.5 \sim 4.0$ である、

請求項 1 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 5】

示差走査熱量計 (DSC) を通じた 1 次スキャンの際に測定された融点が $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ である、

請求項 1 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 6】

ガラス転移温度が 85°C 以上である、

請求項 1 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 7】

瓶、高温瓶 (hot fill jar)、高压容器、シート、延伸フィルムまたは繊維に使用される、

請求項 1 に記載のポリエステル樹脂。

【請求項 8】

請求項 1 に記載のポリエステル樹脂の製造方法であって、

(a) テレフタル酸あるいはその誘導体を含む (i) ジカルボン酸あるいはその誘導体と、全体のジカルボン酸あるいはその誘導体 100 mol に対して $6.5 \text{ mol} \sim 25 \text{ mol}$ のイソソルビドおよび $80 \text{ mol} \sim 200 \text{ mol}$ のエチレングリコールを含む (ii) ジオールのエステル化反応またはエステル交換反応段階と、

(b) オルトクロロフェノールに 1.2 g/dl の濃度に 150°C で 15 分間溶解して 35°C で測定した固有粘度が $0.45 \text{ dl/g} \sim 0.75 \text{ dl/g}$ に到達するように前記エステル化またはエステル交換反応生成物を重縮合反応する段階と、

(c) 重縮合反応で製造されたポリマーを結晶化する段階と、

(d) オルトクロロフェノールに 1.2 g/dl の濃度に 150°C で 15 分間溶解して 35°C で測定した固有粘度が (b) 段階で得られた樹脂の固有粘度より $0.25 \sim 0.40 \text{ dl/g}$ 高い値に到達するように結晶化されたポリマーを固相重合する段階と、を含み、
前記重縮合反応する段階で得られた樹脂は、 $0.60 \text{ dl/g} \sim 0.75 \text{ dl/g}$ の固有粘度を有し、前記固相重合する段階で得られた樹脂は、 $0.85 \text{ dl/g} \sim 1.0 \text{ dl/g}$ の固有粘度を有する、

ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 9】

前記 (i) ジカルボン酸あるいはその誘導体はジカルボン酸であり、前記 (i) ジカルボン酸：前記 (ii) ジオールの初期混合モル比率は $1 : 1.01 \sim 1.05$ に調節されるか、

前記 (i) ジカルボン酸あるいはその誘導体はジカルボン酸アルキルエステルまたはジカルボン酸無水物のジカルボン酸誘導体であり、前記 (i) ジカルボン酸誘導体：前記 (ii) ジオールの初期混合モル比率は $1 : 2.0 \sim 1 : 2.1$ に調節される、

10

20

30

40

50

請求項 8 に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 10】

前記 (i i) ジオール中の一部を反応中にさらに投入する、

請求項 8 または 9 に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 11】

前記 (a) エステル化反応またはエステル交換反応開始前のスラリーまたは反応終了後の生成物に重縮合触媒、安定剤、呈色剤、結晶化剤、酸化防止剤または分岐剤を添加する、
請求項 8 に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 12】

前記 (b) 重縮合反応前に、前記 (a) エステル化反応またはエステル交換反応により得られた生成物を、400～1mmHgの減圧条件で0.2～3時間放置してイソソルビドを含む未反応物を除去する段階をさらに含む、

請求項 8 に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 に記載のポリエステル樹脂から形成される、
樹脂成形品。

【請求項 14】

肉厚が4.5mm以上である、

請求項 13 に記載の樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

【関連出願の相互参照】

本出願は、2017年5月31日付の韓国特許出願第10-2017-0067962号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、厚肉にもかかわらず、高透明度を示す樹脂成形品を提供できるポリエステル樹脂とその製造方法およびこれから形成された樹脂成形品に関する。

【背景技術】

【0003】

ポリエステル樹脂に代表されるPET (polyethylene terephthalate) は、低コストおよび優れた物理／化学的性質によって商業的に幅広く使用されている。しかし、結晶性が高くて加工時に高い温度を要求し、成形製品の透明性が低下するという問題があった。また、PETは、耐熱性がよくないため、飲み物の高温充填過程でPETで成形された瓶の形状が変形されるという問題をもたらすことになる。これを防止するために瓶の成形前／後にボトルネック結晶化の工程およびヒートセッティング (Heat setting) 工程を経て瓶の耐熱度を高めたりもするが、これによって瓶の透明度は減少することになる。

【0004】

上記問題点を克服するために、多様なモノマーを共重合してPETのガラス転移温度を高めようとする技術が開発されてきた。この中でもイソソルビド (isosorbide) は、植物性原料物質であるという点と、ガラス転移温度を高めることができるという点、固相重合後に機械的強度を向上させることができるという長所によりPETに適用可能な共単量体として注目されている。

【0005】

しかし、耐熱度を増加させるためにイソソルビドの含有量を増加させるほど高分子鎖の規則性が低くなり、結晶化速度が減少する。また、イソソルビドの添加量が一定水準以上になると結晶性樹脂としての機能を果たすことができなくなる。非結晶性樹脂は延伸が不可能であるため、非結晶性樹脂を瓶に成形するためには、プリフォームの長さを瓶の長さ

10

20

30

40

50

と類似にデザインする必要がある。これにより、既存のPET樹脂を加工するための設備を使用できなくなるので、現実的にはイソソルビドを使用した共重合体を用いて樹脂成形品を生産するのに非常に大きな障害がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、ポリエステル樹脂およびその製造方法を提供する。

【0007】

また、本発明は、前記ポリエステル樹脂から形成されて厚肉に製造しても高透明度を示す樹脂成形品を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

前記目的を達成するために、本発明の一実施形態によれば、テレフタル酸あるいはその誘導体を含むジカルボン酸あるいはその誘導体とイソソルビドおよびエチレングリコールを含むジオールが重合されて、ジカルボン酸あるいはその誘導体から誘導された酸部分およびジオールから誘導されたジオール部分が繰り返される構造を有するポリエステル樹脂であって、ジオールから誘導された全体のジオール部分に対してイソソルビドから誘導されたジオール部分が6～12モル%であり、ジエチレングリコールから誘導されたジオール部分が2～5モル%であり、示差走査熱量計(DSC)を通じた1次スキャンの際に融点が存在し、前記ポリエステル樹脂から得られた厚さ6mmの試片に対してASTM D 1003-97により測定されたヘイズが3%未満であるポリエステル樹脂が提供される。

【0009】

本発明の他の一実施形態によれば、前記ポリエステル樹脂の製造方法および前記ポリエステル樹脂から形成された樹脂成形品が提供される。

【発明の効果】

【0010】

本発明の一実施形態によるポリエステル樹脂は、DSCを通じた1次スキャンの際に融点が存在して延伸による成形が可能であり、厚さ6mmの試片に製作されて3%未満のヘイズを示して厚肉を有し、かつ透明な樹脂成形品の提供を可能にする。したがって、前記ポリエステル樹脂は、高温瓶(hot fill jar)、高圧容器などの多様な用途に適合した樹脂成形品を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の具体的な実施形態によるポリエステル樹脂とその製造方法およびこれから形成された樹脂成形品などについて説明する。

【0012】

本明細書で特別な言及がない限り、専門用語は単に特定の実施例を言及するためのものであり、本発明を限定しようとする意図で使用されない。そして、明確に反対の意味が記載されていない限り、単数の形態は複数の形態を含む。明細書で使用される‘含む’の意味は、特定の特性、領域、整数、段階、動作、要素および／または成分を具体化し、他の特定の特性、領域、整数、段階、動作、要素、成分および／または群の存在や付加を除外させるものではない。

【0013】

本発明の一実施形態によれば、テレフタル酸あるいはその誘導体を含むジカルボン酸あるいはその誘導体とイソソルビドおよびエチレングリコールを含むジオールが重合されて、ジカルボン酸あるいはその誘導体から誘導された酸部分およびジオールから誘導されたジオール部分が繰り返される構造を有するポリエステル樹脂であって、ジオールから誘導された全体のジオール部分に対してイソソルビドから誘導されたジオール部分が6～12モル%であり、ジエチレングリコールから誘導されたジオール部分が2～5モル%であり、示差走査熱量計(DSC)を通じた1次スキャンの際に融点が存在し、前記ポリエステ

10

20

30

40

50

ル樹脂から得られた厚さ6mmの試片に対してASTM D1003-97により測定されたヘイズが3%未満であるポリエステル樹脂が提供される。

【0014】

ポリエステル樹脂に代表されるPETの場合、高分子鎖の規則性が高くて結晶をなすことになり、これにより、DSCを通じた1次スキャンの際に融点が存在することになる。しかし、PETは、ガラス転移温度が低くて高温瓶(Hot fill bottle)など高耐熱性が要求される用途には適用が制限されてきた。

【0015】

上記問題点を解決するために、既存の高分子主鎖にイソソルビドを導入させる方法が紹介されている。しかし、イソソルビドから由来する残基は、高分子鎖の規則性を低くして樹脂の結晶化速度を低下させた。十分な耐熱度を確保するために、ポリエステル樹脂は、イソソルビドから誘導されたジオール部分を多量含まなければならないが、多量のイソソルビドから誘導されたジオール部分により結晶性樹脂として機能できないという問題をもたらした。非結晶性樹脂は、分子構造の規則性が低くて延伸による成形が不可能であり、特に既存のPET加工設備を利用できない。このような問題によって高分子主鎖に導入可能なイソソルビドの含有量に制約があった。

【0016】

反面、イソソルビドの導入含有量が6モル%未満に十分でない場合には、ガラス転移温度が85℃未満に十分な耐熱度を示すことができなくなる。通常、高温瓶(Hot fill jar)などの用途に適用するためには、ガラス転移温度が少なくとも85℃以上であることが要求されるため、低いイソソルビドの含有量は耐熱度の側面で目標とする水準を達成できなくする。このような問題などを解決するために、PET樹脂の場合、射出成型後に追加の熱処理工程を経て耐熱度および機械的強度を向上させることはできるが、このような場合には熱により生成された結晶により射出品にヘイズ(haze)が発生するようになり、一般に肉眼でもそのヘイズが観察でき、食品容器や瓶(bottle)の用途に使用するのに制限があった。

【0017】

このような技術的限界にもかかわらず、前記一実施形態によるポリエステル樹脂は、このような範囲のイソソルビドおよびジエチレングリコールから誘導されたジオール部分を含んで優れた耐熱度および機械的特性を示し、かつ厚い肉厚にもかかわらず、高透明度を示す樹脂成形品を提供することができる。

【0018】

また、前記一実施形態によるポリエステル樹脂は、DSCを通じた1次スキャンの際に融点が存在して延伸による成形が可能であるため、既存のPET加工設備を利用できるという長所がある。

【0019】

PET樹脂の場合、結晶化速度が非常に速くて、厚肉に成形すればヘイズが発生する。特に、PET樹脂は厚さ6mmの試片を透明に製作しにくい。これに反し、本発明の一実施形態によるポリエステル樹脂は、厚さ6mmの試片に製作する場合、ASTM D1003-97により測定されたヘイズは3%未満、2.5%未満、2%未満、1.5%未満あるいは1.0%未満でありうる。本発明の一実施形態によるポリエステル樹脂は、厚さ6mmの試片に製作する場合、全くヘイズが観察されないこともあるので、前記ヘイズの下限は0%でありうる。

【0020】

以下、このようなポリエステル樹脂の製造方法について詳しく説明する。

【0021】

(a)テレフタル酸あるいはその誘導体を含む(i)ジカルボン酸あるいはその誘導体と、全体のジカルボン酸あるいはその誘導体100モルに対して6.5モル~25モルのイソソルビドおよび80モル~200モルのエチレングリコールを含む(ii)ジオールとのエステル化反応またはエステル交換反応段階;および(b)オルトクロロフェノール

に 1.2 g/dl の濃度に 150°C で 15 分間溶解して 35°C で測定した固有粘度が $0.45 \text{ dl/g} \sim 0.75 \text{ dl/g}$ に到達するように前記エステル化またはエステル交換反応生成物を重縮合反応する段階を通じて前記ポリエステル樹脂を製造することができる。

【0022】

より具体的には、(a) 前記 (i) ジカルボン酸あるいはその誘導体と、前記 (ii) ジオールを $0 \sim 10.0 \text{ kgf/cm}^2$ の圧力 ($0 \sim 7355.6 \text{ mmHg}$ の絶対圧力) および $150 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で平均滞留時間 $1 \sim 24$ 時間エステル化反応またはエステル交換反応させた後、(b) 前記エステル化反応またはエステル交換反応生成物を $400 \sim 0.01 \text{ mmHg}$ の減圧条件および $150 \sim 300^\circ\text{C}$ の温度で平均滞留時間 $1 \sim 24$ 時間の間に重縮合反応させてポリエステル樹脂を得る。

【0023】

ここで、ポリエステル樹脂の製造方法は、バッチ (batch) 式、半連続式または連続式で行われてもよく、前記エステル化反応あるいはエステル交換反応と重縮合反応は不活性気体雰囲気下で行われることが好ましく、前記ポリエステル樹脂とその他添加剤の混合は単純混合であるか、押出を通じた混合であってもよい。

【0024】

追加的に必要に応じて、固相重合反応を続いて行ってもよい。具体的には、本発明の一実施形態によるポリエステル樹脂の製造方法は、(b) 段階後に、(c) 重縮合反応 (熔融重合) で製造されたポリマーを結晶化する段階；および (d) オルトクロロフェノールに 1.2 g/dl の濃度に 150°C で 15 分間溶解して 35°C で測定した固有粘度が (b) 段階で得られた樹脂の固有粘度より $0.10 \sim 0.40 \text{ dl/g}$ 高い値に到達するように結晶化されたポリマーを固相重合する段階をさらに含んでもよい。

【0025】

本明細書で用語「ジカルボン酸あるいはその誘導体」は、ジカルボン酸とジカルボキシル酸の誘導体の中から選択される 1 種以上の化合物を意味する。そして、「ジカルボキシル酸の誘導体」は、ジカルボン酸のアルキルエステル (モノメチル、モノエチル、ジメチル、ジエチルまたはジブチルエステルなど炭素数 $1 \sim 4$ の低級アルキルエステル) あるいはジカルボン酸の無水物を意味する。これにより、例えば、テレフタル酸あるいはその誘導体は、テレフタル酸；モノアルキルあるいはジアルキルテレフタレート；およびテレフタル酸無水物のようにジオールと反応してテレフタロイル部分 (terephthaloyl moiety) を形成する化合物を通称するようになる。

【0026】

前記 (i) ジカルボン酸あるいはその誘導体としては、主にテレフタル酸あるいはその誘導体を使用する。具体的には、(i) ジカルボン酸あるいはその誘導体としては、テレフタル酸あるいはその誘導体を単独で使用してもよい。また、(i) ジカルボン酸あるいはその誘導体としては、テレフタル酸あるいはその誘導体と、テレフタル酸あるいはその誘導体以外のジカルボン酸あるいはその誘導体であって炭素数 $8 \sim 14$ の芳香族ジカルボン酸あるいはその誘導体および炭素数 $4 \sim 12$ の脂肪族ジカルボン酸あるいはその誘導体からなる群から選択される 1 種以上を混合して使用してもよい。前記炭素数 $8 \sim 14$ の芳香族ジカルボン酸あるいはその誘導体には、イソフタル酸、ジメチルイソフタレート、フタル酸、ジメチルフタレート、フタル酸無水物、2,6-ナフタレンジカルボン酸などのナフタレンジカルボン酸、ジメチル 2,6-ナフタレンジカルボキシレートなどのジアルキルナフタレンジカルボキシレート、ジフェニルジカルボン酸などポリエステル樹脂の製造に通常使用される芳香族ジカルボン酸あるいはその誘導体が含まれてもよい。前記炭素数 $4 \sim 12$ の脂肪族ジカルボン酸あるいはその誘導体には、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸などのシクロヘキサンジカルボン酸、ジメチル 1,4-シクロヘキサンジカルボキシレート、ジメチル 1,3-シクロヘキサンジカルボキシレートなどのシクロヘキサンジカルボキシレート、セバシン酸、コハク酸、イソデシルコハク酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、フマル酸、アジピン酸、グルタル酸、アゼライン酸などポリエステル樹脂の製造に通常使用される線状、分岐状または環状脂

10

20

30

40

50

肪族ジカルボン酸あるいはその誘導体が含まれてもよい。

【0027】

前記(i)ジカルボン酸あるいはその誘導体は、テレフタル酸あるいはその誘導体を全体(i)ジカルボン酸あるいはその誘導体に対して50モル%以上、60モル%以上、70モル%以上、80モル%以上あるいは90モル%以上含んでもよい。そして、前記(i)ジカルボン酸あるいはその誘導体は、テレフタル酸あるいはその誘導体以外のジカルボン酸あるいはその誘導体を全体(i)ジカルボン酸あるいはその誘導体に対して0~50モル%、0モル%超過50モル%以下、あるいは0.1~40モル%で含んでもよい。このような含有量範囲内で適切な諸般物性を実現するポリエステル樹脂を製造することができる。

10

【0028】

一方、前記イソソルビド(isosorbide、1,4:3,6-dianhydroglucitol)は、製造されたポリエステル樹脂のジオールから誘導された全体のジオール部分に対してイソソルビドから誘導されたジオール部分が6~12モル%になるように使用される。

【0029】

ポリエステル樹脂の合成中のイソソルビドの一部が揮発または反応しないことがあるので、ポリエステル樹脂にこのような含有量のイソソルビドを導入するために、イソソルビドは、全体のジカルボン酸あるいはその誘導体100モルに対して6.5モル~25モル用いられてもよい。

20

【0030】

もし、イソソルビドの含有量がこのような範囲を超えれば、DSCを通じた1次スキャンの際に融点が存在しなくて延伸による加工が難しくなり、前記の範囲未満であれば、十分な耐熱度および機械的強度を示すことができず、ヘイズが発生することがある。しかし、イソソルビドの含有量を前記の範囲に調節することによって、DSCを通じた1次スキャンの際に融点が存在し、厚さ6mmの試片に製作した場合高透明度を示すポリエステル樹脂を提供することができる。

【0031】

ポリエステル樹脂に導入されたジエチレングリコールから誘導されたジオール部分の含有量は、ポリエステル樹脂の製造のために使用されたエチレングリコールの含有量に直接的に比例するわけではない。しかし、ポリエステル樹脂のジオールから誘導された全体のジオール部分に対して、ジエチレングリコールから誘導されたジオール部分が2~5モル%になるようにエチレングリコールを全体のジカルボン酸あるいはその誘導体100モルに対して80モル~200モル用いられてもよい。

30

【0032】

もし、ポリエステル樹脂に導入されたジエチレングリコールから誘導されたジオール部分の含有量が前記の範囲を超えれば、十分な耐熱度を示すことができず、前記の範囲未満であれば、ヘイズが発生することがある。

【0033】

前記(ii)ジオールは、イソソルビドおよびエチレングリコール以外に他のジオールとしてポリエステル樹脂の製造に通常使用される化合物を含んでもよく、例えば、炭素数8~40あるいは8~33の芳香族ジオール、炭素数2~20あるいは2~12の脂肪族ジオールあるいはこれらの混合物などを含んでもよい。

40

【0034】

前記芳香族ジオールの具体的な例としては、ポリオキシエチレン-(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(2.2)-ポリオキシエチレン-(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン-(2.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン-(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリ

50

オキシプロピレンー (2.3) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレンー (2.4) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレンー (3.3) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエチレンー (3.0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシエチレンー (6) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンなどのエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドが付加されたビスフェノール A 誘導体 (ポリオキシエチレンー (n) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ポリオキシプロピレンー (n) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、またはポリオキシプロピレンー (n) - ポリオキシエチレンー (n) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン、ここで n は、ポリオキシエチレン、またはポリオキシプロピレンユニット (unit) の個数 (number) を示す) を例示することができ、前記脂肪族ジオールの具体的な例としては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロパンジオール (1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオールなど)、1, 4-ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール (1, 6-ヘキサジオールなど)、ネオペンチルグリコール (2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール)、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、テトラメチルシクロブタンジオールなどの線状、分岐状または環状脂肪族ジオールを例示することができる。前記 (ii) ジオールには、前記イソソルビドおよびエチレングリコール以外に前記列記されたジオールが単独または 2 以上が配合された形態で含まれてもよく、例えば、前記イソソルビドおよびエチレングリコールに前記 1, 4-シクロヘキサジメタノール、ポリオキシエチレンー (2.0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパンなどが単独または 2 以上配合された形態で含まれてもよい。前記 (ii) ジオールにおいて、イソソルビドおよびエチレングリコール以外に、物性改善のための前記使用される他のジオールの含有量は、例えば、全体 (ii) ジオールに対して、0 ~ 50 モル%あるいは 0.1 ~ 30 モル%に調節されてもよい。

【0035】

前記一実施形態によるポリエステル樹脂を製造するために、(i) ジカルボン酸あるいはその誘導体に対して (ii) ジオールのモル比が 1.01 以上になるように (i) ジカルボン酸あるいはその誘導体と (ii) ジオールとを反応器に投入してもよい。また、前記 (ii) ジオールは必要に応じて、重合反応前に一度に反応器に供給するか、または数回にかけて重合反応中に投入してもよい。

【0036】

より具体的な一例によれば、反応初期に (i) ジカルボン酸あるいはその誘導体と (ii) ジオールの最初の投入量を特定の範囲に調節して特定の分子量分布を充足するポリエステル樹脂を製造することができ、これを使用して一実施形態のポリエステル樹脂をより効果的に得ることができる。

【0037】

一例として、(i) ジカルボン酸あるいはその誘導体としてジカルボン酸を使用する場合には、前記 (i) ジカルボン酸に対して、(ii) ジオールの初期混合モル比率を 1 : 1.01 ~ 1.05 に調節することができ、前記 (i) ジカルボン酸あるいはその誘導体としてジカルボン酸アルキルエステルあるいはジカルボン酸無水物などの誘導体を使用する場合には、(i) ジカルボン酸あるいはその誘導体に対して、(ii) ジオールの初期混合モル比率を 1 : 2.0 ~ 1 : 2.1 に調節することができる。

【0038】

このような初期混合モル比率は、反応器での重合反応開始時点での混合モル比率を意味し、反応途中には必要に応じて、(i) ジカルボン酸あるいはその誘導体および／または (ii) ジオールを追加してもよい。

【0039】

一方、前記 (a) エステル化反応またはエステル交換反応では触媒が用いられてもよい

。このような触媒としては、ナトリウム、マグネシウムのメチラート (m e t h y l a t e) ; Z n、C d、M n、C o、C a、B a、T iなどの酢酸塩、ホウ酸塩、脂肪酸塩、炭酸塩、アルコキシ塩 ; 金属M g ; P b、Z n、S b、G eなどの酸化物などを例示することができる。

【0040】

前記 (a) エステル化反応またはエステル交換反応は、バッチ (b a t c h) 式、半連続式または連続式で行われてもよく、それぞれの原料は別途に投入されてもよいが、ジオールにジカルボン酸あるいはその誘導体を混合したスラリー形態で投入することが好ましい。

【0041】

前記 (a) エステル化反応またはエステル交換反応開始前のスラリーまたは反応終了後の生成物に重縮合触媒、安定剤、呈色剤、結晶化剤、酸化防止剤、分岐剤 (b r a n c h i n g a g e n t) などを添加してもよい。

【0042】

しかし、前述した添加剤の投入時期がこれに限定されるのではなく、ポリエステル樹脂の製造段階中における任意の時点に投入されてもよい。前記重縮合触媒としては、通常チタニウム、ゲルマニウム、アンチモン、アルミニウム、スズ系化合物などを1つ以上適切に選択して用いてもよい。有用なチタニウム系触媒としては、テトラエチルチタネート、アセチルトリプロピルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、ポリブチルチタネート、2-エチルヘキシルチタネート、オクチレングリコールチタネート、ラクテートチタネート、トリエタノールアミンチタネート、アセチルアセトネートチタネート、エチルアセトアセチックエステルチタネート、イソステアрилチタネート、チタニウムジオキシド、チタニウムジオキシド/シリコンジオキシド共重合体、チタニウムジオキシド/ジルコニウムジオキシド共重合体などを例示することができる。また、有用なゲルマニウム系触媒としては、ゲルマニウムジオキシドおよびこれを用いた共重合体などがある。前記安定剤としては、通常リン酸、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェートなどのリン系化合物を用いてもよく、その添加量はリン元素量を基準に最終ポリマー (ポリエステル樹脂) の重量に対して10~200ppmである。前記安定剤の添加量が10ppm未満であれば、安定化効果が不十分で、ポリマーの色が黄色に変わるおそれがあり、200ppmを超えれば所望の高重合度のポリマーを得ることができないおそれがある。また、ポリマーの色を向上させるために添加される呈色剤としては、コバルトアセテート、コバルトプロピオネートなどの通常の呈色剤を例示することができ、その添加量は、コバルト元素量を基準に最終ポリマー (ポリエステル樹脂) の重量に対して10~200ppmである。必要に応じて、有機化合物呈色剤としてアントラキノン (A n t h r a q u i n o n e) 系化合物、ペリノン (P e r i n o n e) 系化合物、アゾ (A z o) 系化合物、メチン (M e t h i n e) 系化合物などを用いてもよく、市販の製品としては、C l a r i e n t 社製の P o l y s y n t h r e n B l u e R L S あるいは C l a r i e n t 社製の S o l v a p e r m R e d B B などのトナーを用いてもよい。前記有機化合物呈色剤の添加量は、最終ポリマーの重量に対して0~50ppmに調節されてもよい。もし、呈色剤を前記の範囲外の含有量で用いればポリエステル樹脂の黄色を十分に遮蔽することができないか、または物性を低下させることがある。

【0043】

前記結晶化剤としては、結晶核剤、紫外線吸収剤、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド樹脂などを例示することができる。前記酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、ホスファート系酸化防止剤、チオエーテル系酸化防止剤あるいはこれらの混合物などを例示することができる。前記分岐剤としては、3以上の官能基を有する通常分岐剤であって、例えば、無水トリメリット酸 (t r i m e l l i t i c a n h y d r i d e)、トリメチロールプロパン (t r i m e t h y l o l p r o p a n e)、トリメリット酸 (t r i m e l l i t i c a c i d) あるいはこれらの混合物などを例示することができる。

10

20

30

40

50

【0044】

前記(a)エステル化反応またはエステル交換反応は、150～300℃あるいは200～270℃の温度および0～10.0 kgf/cm² (0～7355.6 mmHg)、0～5.0 kgf/cm² (0～3677.8 mmHg) あるいは0.1～3.0 kgf/cm² (73.6～2206.7 mmHg) の圧力条件で行われてもよい。ここで括弧の外に記載された圧力はゲージ圧を意味し(kgf/cm²単位で記載)、括弧内に記載された圧力は絶対圧を意味する(mmHg単位で記載)。

【0045】

前記反応温度および圧力が前記の範囲を外れる場合、ポリエステル樹脂の物性が低下するおそれがある。前記反応時間(平均滞留時間)は、通常1～24時間あるいは2～8時間であり、反応温度、圧力、使用するジカルボン酸あるいはその誘導体に対するジオールのモル比により変わり得る。

【0046】

前記エステル化またはエステル交換反応を通じて得られた生成物は、重縮合反応を通じてより高い重合度のポリエステル樹脂で製造され得る。一般に、前記重縮合反応は、150～300℃、200～290℃あるいは250～290℃の温度および0.01～400 mmHg、0.05～100 mmHg あるいは0.1～10 mmHg の減圧条件で行われる。ここで圧力は、絶対圧力の範囲を意味する。前記0.01～400 mmHg の減圧条件は、重縮合反応の副産物であるグリコールなどと未反応物であるイソソルビドなどを除去するためのものである。したがって、前記減圧条件が前記の範囲を外れる場合、副産物および未反応物の除去が不十分であるおそれがある。また、前記重縮合反応温度が前記の範囲を外れる場合、ポリエステル樹脂の物性が低下する恐れがある。前記重縮合反応は、所望の固有粘度に到達するまで必要な時間、例えば、平均滞留時間1～24時間の間に行われる。

【0047】

ポリエステル樹脂中に残留するイソソルビドなどの未反応物の含有量を減少させる目的で、エステル化反応あるいはエステル交換反応末期あるいは重縮合反応初期、つまり、樹脂の粘度が十分に高くない状態で真空反応を意図的に長く維持して未反応の原料を系外に流出させることができる。樹脂の粘度が高くなると反応器内に残留している原料が系外に抜け出しにくくなる。一例として、重縮合反応前のエステル化反応あるいはエステル交換反応を通じて得られた反応生成物を約400～1 mmHg あるいは約200～3 mmHg の減圧条件で0.2～3時間放置して、ポリエステル樹脂中に残留するイソソルビドなどの未反応物を効果的に除去することができる。この時、前記生成物の温度は、エステル化反応あるいはエステル交換反応温度と重縮合反応温度が同じであるか、あるいはその間の温度に調節することができる。

【0048】

上記の真空反応の制御を通じて未反応原料を系外に流出させる工程内容を追加することにより、ポリエステル樹脂中に残留するイソソルビドなどの未反応物の含有量を減少させることができ、その結果、一実施形態の物性を充足するポリエステル樹脂をさらに効果的に得ることができる。

【0049】

一方、重縮合反応後のポリマーの固有粘度は、0.45～0.75 dL/g であることが適当である。

【0050】

特に、上述した(c)結晶化段階および(d)固相重合段階を採用すれば、重縮合反応後のポリマーの固有粘度を0.45～0.75 dL/g、0.45～0.70 dL/g あるいは0.50～0.65 dL/g に調節することができる。もし、重縮合反応後のポリマーの固有粘度が0.45 dL/g 未満であれば、固相重合反応での反応速度が顕著に低くなり、分子量分布が非常に広いポリエステル樹脂が得られ、固有粘度が0.75 dL/g を超えれば、溶融重合中の溶融物の粘度が上昇することによって攪拌機と反応器の間で

10

20

30

40

50

のせん断応力 (Shear Stress) によりポリマーが変色する可能性が増加し、アセトアルデヒドなどの副反応物質も増加する。また、結晶化速度が顕著に遅くなって結晶化過程中に融着が発生し、ペレット形状も変形しやすい。

【0051】

一方、上述した (c) 結晶化段階および (d) 固相重合段階を採用しなければ、重縮合反応後のポリマーの固有粘度を $0.65 \sim 0.75 \text{ dl/g}$ に調節することができる。もし、固有粘度が 0.65 dl/g 未満であれば、低分子量の高分子によって結晶化速度が上昇して優れた耐熱性と透明性を有するポリエステル樹脂を提供しにくく、固有粘度が 0.75 dl/g を超えれば熔融重合中の熔融物の粘度が上昇することによって攪拌機と反応器の間でのせん断応力 (Shear Stress) によりポリマーが変色する可能性

10

【0052】

前記 (a) および (b) 段階を通じて一実施形態によるポリエステル樹脂を製造することができる。そして、必要に応じて、(b) 重縮合反応段階後に、(c) 結晶化段階および (d) 固相重合段階をさらにを行い、より高い重合度を有するポリエステル樹脂を提供することができる。

【0053】

具体的には、前記 (c) 結晶化段階では (b) 重縮合反応を通じて得られたポリマーを反応器外に吐き出して粒子化する。粒子化する方法は、ストランド (Strand) 型で押出後、冷却液で固化後、カッターで切断するストランドカッティング (Strand cutting) 法やダイホールを冷却液に浸漬させ、冷却液中で直接押出してカッターで切断するアンダーウォーターカッティング (underwater cutting) 法を用いてもよい。一般に、ストランドカッティング (Strand cutting) 法では、冷却液の温度を低く維持して、ストランド (Strand) が良好に固化しなければカッティングに問題が生じる。アンダーウォーターカッティング (underwater cutting) 法では、冷却液の温度をポリマーに合わせて維持して、ポリマーの形状を均一にした方がよい。しかし、結晶性ポリマーの場合、吐出中の結晶化を誘導するために故意に冷却液の温度を高く維持することもできる。

20

【0054】

一方、粒子化されたポリマーをさらに水洗浄してもよい。水洗浄時の水の温度は、ポリマーのガラス転移温度と同一あるいは $5 \sim 20^\circ\text{C}$ 程度低いことが好ましく、それ以上の温度では融着が発生することがあるので、好ましくない。吐出時に結晶化を誘導したポリマーの粒子であればガラス転移温度よりも高い温度でも融着が発生しないので、結晶化の程度に応じて水の温度を設定することができる。粒子化されたポリマーの水洗浄を通じて未反応の原料中、水に溶解する原料の除去が可能である。粒子が小さいほど粒子の重量に対して表面積が広くなるため、粒子の大きさは小さいほど有利である。このような目的を達成するために、粒子は約 14 mg 以下の平均重量を有するように製造され得る。

30

【0055】

粒子化されたポリマーは、固相重合反応中に融着することを防止するために結晶化段階を経る。大気、不活性ガス、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス雰囲気または溶液中で進行が可能であり、 $110^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ あるいは $120^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ で結晶化処理を行う。温度が低ければ粒子の結晶が生成される速度が遅すぎることになり、温度が高ければ結晶が作られる速度より粒子の表面が熔融する速度が速くて粒子同士がくっつき合い、融着が発生させる。粒子が結晶化されることによって、粒子の耐熱度が上昇することになるため、結晶化をいくつかの段階に分けて、段階別に温度を上昇させて結晶化することも可能である。

40

【0056】

固相重合反応は、窒素、二酸化炭素、アルゴンなど不活性ガス雰囲気下、または $400 \sim 0.01 \text{ mmHg}$ の減圧条件および $180 \sim 220^\circ\text{C}$ の温度で平均滞留時間 1 時間以上、好ましくは 10 時間以上行うことができる。このような固相重合反応を通じて分子量がさらに上昇し、熔融反応で反応せずに残存している原料物質と反応中に生成された環状オ

50

リゴマー、アセトアルデヒドなどが除去されることができる。

【0057】

前記一実施形態によるポリエステル樹脂を提供するためには、固有粘度が（b）重縮合反応段階で得られた樹脂の固有粘度より $0.10 \sim 0.40 \text{ dl/g}$ 高い値に到達するまで固相重合を行うことができる。もし、固相重合反応後の樹脂の固有粘度と固相重合反応前の樹脂の固有粘度の間の差が 0.10 dl/g 未満であれば十分な重合度向上効果を得ることができず、固相重合反応後の樹脂の固有粘度と固相重合反応前の樹脂の固有粘度の間の差が 0.40 dl/g を超えれば分子量分布が広がって十分な耐熱度を示すことができなく、低分子量高分子の含有量が相対的に増加して結晶化速度が増加することで、ヘイズが発生する可能性が高くなる。

10

【0058】

前記固相重合反応は、樹脂の固有粘度が固相重合反応前の樹脂の固有粘度より $0.10 \sim 0.40 \text{ dl/g}$ 高く、 0.70 dl/g 以上、 $0.70 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ 、あるいは $0.70 \sim 0.95 \text{ dl/g}$ の値に到達するまで行うことができる。このような範囲の固有粘度に到達するまで固相重合を行えば高分子の分子量分布が狭くなって成形時の結晶化速度を低くすることができる。これにより、透明度を低下させずに、耐熱度および結晶化度を向上させることができる。もし、固相重合反応後の樹脂の固有粘度が前記範囲未満であれば、低分子量の高分子による結晶化速度の増加により優れた耐熱性および透明性を有するポリエステル樹脂を提供しにくくなる。

【0059】

上述した方法により製造されたポリエステル樹脂は、ジカルボン酸あるいはその誘導体から誘導された酸部分（acid moiety）およびジオールから誘導されたジオール部分（diol moiety）が繰り返される構造を有する。本明細書で、酸部分（acid moiety）およびジオール部分（diol moiety）は、ジカルボン酸あるいはその誘導体およびジオールが重合され、これらから水素、ヒドロキシ基、またはアルコキシ基が除去され残った残基（residue）をいう。

20

【0060】

特に、前記ポリエステル樹脂は、上述した方法により製造されてジオールから誘導された全体のジオール部分に対してイソソルビドから誘導されたジオール部分が $6 \sim 12$ モル%であり、ジエチレングリコールから誘導されたジオール部分が $2 \sim 5$ モル%であり、DSCを通じた1次スキャンの際に融点が存在し、厚さ 6 mm の試片に製作されるとき、 3% 未満のヘイズを示すことができる。

30

【0061】

前記ジエチレングリコールから誘導されたジオール部分は、2個のエチレングリコールが反応してジエチレングリコールを形成し、このようなジエチレングリコールがジカルボン酸あるいはその誘導体と反応して導入されたものであってもよい。本発明の一実施形態によるポリエステル樹脂は、上述した方法で製造することで、上述した含有量範囲のジエチレングリコールから誘導されたジオール部分を含み優れた耐熱度および機械的特性を有し、厚肉にもかかわらず、高透明度を示す樹脂成形品を提供することができる。

【0062】

前記ポリエステル樹脂は、数平均分子量（ M_n ）が約 $15,000 \sim 50,000 \text{ g/mol}$ あるいは $18,000 \sim 40,000 \text{ g/mol}$ 程度であってもよい。前記ポリエステル樹脂は、重量平均分子量（ M_w ）が $50,000 \sim 150,000 \text{ g/mol}$ あるいは $60,000 \sim 110,000 \text{ g/mol}$ 程度であってもよい。また、前記ポリエステル樹脂の分子量分布（PDI）は、 $2.5 \sim 4.0$ あるいは $2.8 \sim 3.85$ であってもよい。

40

【0063】

もし、分子量が前記範囲未満であれば、瓶、シート、多層シート、延伸フィルムあるいは繊維への展開時に十分に延伸されなくて、所望の機械的物性を確保することが難しく、分子量が前記範囲を超えれば成形加工性が低下することがある。一方、分子量分布を上述

50

した範囲に調節すれば低分子量高分子の相対的な含有量が少ないため、結晶化速度が十分に遅くて樹脂成形品の耐熱度および透明度が向上する効果がある。

【0064】

前記ポリエステル樹脂は、示差走査熱量計（DSC）を通じた1次スキャンの際に測定された融点（Tm）が約200～250℃、約200～240℃あるいは210～236℃程度であってもよい。このような範囲内でポリエステル樹脂は、適切な結晶性を持って良好な耐熱性および機械的物性を示し、適切な温度で加工できるので、黄変するおそれがない。

【0065】

前記ポリエステル樹脂は、ガラス転移温度（Tg）が約85℃以上、85℃～95℃あるいは85℃～92℃程度であってもよい。このような範囲内で高温瓶（Hot fill jar）などの用途に使用することができ、黄変現象なしにポリエステル樹脂の諸般物性を良好に示すことができる。

10

【0066】

上述したように、本発明の一実施形態によるポリエステル樹脂は、優れた耐熱性および機械的特性を有し、厚い肉厚を有しかつ高い透明度を示す樹脂成形品を提供することができる。これによって前記ポリエステル樹脂は多様な分野に活用することができ、特に耐熱性および透明性に優れて、瓶、高温瓶（Hot fill jar）、高压容器、シート、延伸フィルムおよび繊維用途において有用になるものと期待される。

【0067】

一方、本発明の他の一実施形態によれば、前記ポリエステル樹脂から形成された樹脂成形品が提供される。前記樹脂成形品は、肉厚が4.5mm以上、4.5mm～30mm、4.5mm～10mm、4.5mm～7mm、あるいは約6mmと非常に厚いことがある。それにもかかわらず、前記樹脂成形品は非常に高い透明度を示すことができる。前記樹脂成形品は、瓶、高温瓶（Hot fill jar）、高压容器、シート、延伸フィルムまたは繊維などでありうる。

20

【0068】

以下、本発明の具体的な実施例を通じて発明の作用、効果をより具体的に説明する。ただし、これは本発明の例示として提示されたものであり、これによって本発明の権利範囲がいかなる意味でも限定されるのではない。

30

【0069】

下記の物性は次のような方法により測定された。

【0070】

（1）固有粘度（IV）：試料をo-クロロフェノール（chlorophenol）に1.2g/dlの濃度に150℃で15分間溶解した後、ウベローデ（Ubbelohde）粘度計を用いて試料の固有粘度を測定した。具体的には、粘度計の温度を35℃に維持し、粘度計の特定内部区間の間を溶媒（solvent）が通過するのにかかる時間（efflux time） t_0 と、溶液（solution）が通過するのにかかる時間 t を求めた。以後、 t_0 値と t 値を式1に代入して比粘度（specific viscosity）を算出し、算出された比粘度値を式2に代入して固有粘度を算出した。

40

【0071】

【数1】

[式1]

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

[式2]

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 4A\eta_{sp}} - 1}{2Ac}$$

10

【0072】

上記式2で、Aはハギンス（Huggins）の定数であり0.247、cは濃度値であり1.2g/dlの値をそれぞれ使用した。

【0073】

(2) 融点（Melting Temperature；Tm）およびガラス転移温度（glass transition temperature；Tg）：実施例および比較例で製造したポリエステル樹脂のTmおよびTgをDSC（differential scanning calorimetry）を通じて測定した。測定装置としては、Mettler Toledo社製のDSC1モデルを用いた。具体的には、分析に用いるポリエステル樹脂試料を除湿乾燥機（Moretto社製、モデル名：D2T）を用いて、120℃の窒素雰囲気下で5～10時間乾燥した。したがって、TmおよびTgは、試料内に残留する水分含有量が500ppm未満の状態ですべて測定した。

20

【0074】

<Tm測定>

乾燥された試料を約6～10mg取り、アルミニウムパンに満たし、30℃で3分間温度維持後、30℃から280℃まで10℃/minの速度で加熱した後、280℃で3分間温度を維持した（1次スキャン）。そして、Mettler Toledo社で提供する関連プログラム（STAReソフトウェア）のTAMメニューにあるintegration機能を通じてDSCを通じた1次スキャンでTm peak（融点）値を分析した。1次スキャンの温度範囲は、プログラムが計算するonset point－10℃からTm peak＋10℃までに設定された。

30

【0075】

<Tg測定>

Tmの測定方法と同様に、1次スキャンを行った後、試料を常温まで急速冷却させた後、再び常温から280℃まで10℃/minの速度で加熱して（2次スキャン）、DSC曲線を得た。そして、前記STAReソフトウェアのDSCメニューにあるglass transition機能を通じてDSC2次スキャンでTg peak（ガラス転移温度）値を分析した。この時、Tgは、2次スキャンの際に得られたDSC曲線が昇温過程に最初に階段状に変化する部分で曲線の最大傾斜が現れる温度で規定され、スキャンの温度範囲は、プログラムが計算するmidpointの－20℃～15℃から15℃～20℃に設定された。

40

【0076】

(3) 分子量

実施例および比較例で製造したポリエステル樹脂の分子量および分子量分布は、GPC（Gel Permeation Chromatography）を通じて測定された。具体的には、3mLのo-クロロフェノール（chlorophenol）に分子量を確認するためのポリエステル樹脂0.03gを入れて、150℃で15分間溶解した後、常温で冷却した状態でクロロホルム9mLを追加して試料を準備した。そして、2つのカラム（Shodex LF804）を用いて40℃の温度で0.7mL/minの流速で前

50

記試料に対するゲル透過クロマトグラフィーを進行した。ポリスチレンを標準物質として、重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) をそれぞれ算出し、MwとMnから分子量分布 (PDI = Mw/Mn) を計算した。

【0077】

(4) ヘイズ (Haze)

実施例および比較例で製造したポリエステル樹脂を用いて厚さ6mmの試片を準備し、ASTM D1003-97測定法でMinolta社製のCM-3600A測定器を用いて、前記試片のHazeを測定した。

【0078】

(5) 1 Stage Bottleの成形：実施例および比較例で製造したポリエステル樹脂を用いて1 Stage Blow machine (NISSEI ASB) を用いて、肉厚4.5mm、高さ115mmのプリフォームを製作後、高さ130mmのBottleに成形した。以後、肉眼でヘイズ (haze) 発生の有無を観察して、ヘイズが観察されない場合 'OK' と表示し、ヘイズが観察される場合は 'Haze' と表示した。

【0079】

(6) 2 Stage Bottleの成形：実施例および比較例で製造したポリエステル樹脂を用いて肉厚4.5mm、高さ100mmのプリフォームを製作した。以後、加熱／ブロー (blow) 工程を通じて前記プリフォームを高さ210mmのBottleに成形した。2 stage bottleの成形工程で異常がなく、最終成形品の外形でヘイズが観察されない場合 'OK' と表示し、成形工程で異常があるか、または最終成形品の外形でヘイズ (haze) が観察される場合は 'NG' と表示した。

【0080】

実施例1：ポリエステル樹脂の製造

カラムと、水により冷却が可能なコンデンサが連結されている10L容積の反応器に3222gのテレフタル酸 (19.4mol)、1155gのエチレングリコール (18.6mol)、227gのイソソルビド (1.6mol) を投入し、触媒として1.0gのGeO₂、安定剤として燐酸 (phosphoric acid) 1.46g、呈色剤としてコバルトアセテート (cobalt acetate) 0.7gを使用した (ジカルボン酸あるいはその誘導体とジオールのモル比率：1：1.04)。次に、反応器に窒素を注入して反応器の圧力が常圧より1.0kgf/cm²ほど高い加圧状態に作った (絶対圧力：1495.6mmHg)。

【0081】

そして、反応器の温度を220℃まで90分にかけて上げ、220℃で2時間維持した後、260℃まで2時間にかけて上げた。その後、反応器内の混合物を肉眼で観察して混合物が透明になるまで反応器の温度を260℃に維持し、エステル化反応を行った。この過程でカラムとコンデンサを経て650gの副産物が流出した。エステル化反応が終了すると、加圧状態の反応器内の窒素を外部に排出して反応器の圧力を常圧に下げた後、反応器内の混合物を真空反応が可能な7L容積の反応器に移送させた。

【0082】

そして、反応器の圧力を常圧状態から5 Torr (絶対圧力：5mmHg) まで30分にかけて下げ、同時に反応器の温度を280℃まで1時間にかけて上げ、反応器の圧力を1 Torr (絶対圧力：1mmHg) 以下に維持しながら重縮合反応を行った。重縮合反応の初期には攪拌速度を速く設定するが、重縮合反応が行われることによって反応物の粘度上昇により攪拌力が弱くなるか、または反応物の温度が設定温度以上に上がった場合、攪拌速度を適切に調節することができる。前記重縮合反応は、反応器内の混合物 (溶融物) の固有粘度 (IV) が0.60dl/gになるまで行った。反応器内の混合物の固有粘度が所望の水準に到達すれば、混合物を反応器の外部に吐き出してストランド (strand) 化し、これを冷却液で固化後、平均重量が12～14mg程度となるように粒子化した。

【0083】

前記粒子を150℃で1時間放置して結晶化した後、20L容積の固相重合反応器に投入した。以後、前記反応器に窒素を50L/min速度で流した。この時、反応器の温度を常温から140℃まで40℃/時間の速度で上げ、140℃で3時間維持した後、200℃まで40℃/時間の速度で昇温して200℃に維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度(IV)が0.75dl/gになるまで行った。

【0084】

このように製造されたポリエステル樹脂に含まれている全体の酸由来の残基に対してテレフタル酸由来の残基は100モル%であり、全体のジオール由来の残基に対してイソソルビド由来の残基は6モル%、エチレングリコール由来の残基は91モル%、ジエチレングリコール由来の残基は3モル%であった。

【0085】

前記ポリエステル樹脂の物性を上述した方法により測定した結果、DSC 1st scanでのTmは236℃、Tg(2nd scan)85℃、Mn 19,000、Mw 70,000、PDI 3.68、Haze 2.4%と確認された。

【0086】

前記ポリエステル樹脂を用いて1 stage bottleの成形時、肉眼でHazeが観察されなく、2 stage bottleの成形時にも成形性および外観に問題がなかった。

【0087】

実施例2：ポリエステル樹脂の製造

カラムと、水により冷却が可能なコンデンサが連結されている10L容積の反応器に3215gのテレフタル酸(19.4mol)、1135gのエチレングリコール(18.3mol)、240gのイソソルビド(1.6mol)を投入し、触媒として1.0gのGeO₂、安定剤としてリン酸(phosphoric acid)1.46g、呈色剤としてコバルトアセテート(cobalt acetate)0.7g、分岐剤としてtrimellitic anhydride 100ppmを使用した(ジカルボン酸あるいはその誘導体とジオールのモル比率：1：1.03)。次に、反応器に窒素を注入して反応器の圧力が常圧より1.0kgf/cm²ほど高い加圧状態に作った(絶対圧力：1495.6mmHg)。

【0088】

そして、反応器の温度を220℃まで90分にかけて上げ、220℃で2時間維持した後、260℃まで2時間にかけて上げた。その後、反応器の温度を260℃に維持した。この過程でカラムとコンデンサを経て500gの副産物が流出したことを確認した以降に、反応器に123gのエチレングリコール(2.0mol)をさらに添加した。反応器内の混合物を肉眼で観察して混合物が透明になるまで反応器の温度を260℃に維持した。エステル化反応が終了すると、加圧状態の反応器内の窒素を外部に排出して反応器の圧力を常圧に下げた後、反応器内の混合物を真空反応が可能な7L容積の反応器に移送させた。

【0089】

そして、反応器の圧力を常圧状態から5Torr(絶対圧力：5mmHg)まで30分にかけて下げ、同時に反応器の温度を280℃まで1時間にかけて上げ、反応器の圧力を1Torr(絶対圧力：1mmHg)以下に維持しながら重縮合反応を行った。重縮合反応の初期には攪拌速度を速く設定するが、重縮合反応が行われることによって反応物の粘度上昇により攪拌力が弱くなるか、または反応物の温度が設定温度以上に上がった場合、攪拌速度を適切に調節することができる。前記重縮合反応は、反応器内の混合物(溶融物)の固有粘度(IV)が0.65dl/gになるまで行った。反応器内の混合物の固有粘度が所望の水準に到達すれば、混合物を反応器の外部に吐き出してストランド(strand)化し、これを冷却液で固化後、平均重量が12～14mg程度となるように粒子化した。

【0090】

前記粒子を150℃で1時間放置して結晶化した後、20L容積の固相重合反応器に投

10

20

30

40

50

入した。以後、前記反応器に窒素を50 L/min速度で流した。この時、反応器の温度を常温から140℃まで40℃/時間の速度で上げ、140℃で3時間維持した後、200℃まで40℃/時間の速度で昇温して200℃に維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度(IV)が0.95 dl/gになるまで行った。

【0091】

このように製造されたポリエステル樹脂に含まれている全体の酸由来の残基に対してテレフタル酸由来の残基は100モル%であり、全体のジオール由来の残基に対してイソソルビド由来の残基は6モル%、エチレングリコール由来の残基は90モル%、ジエチレングリコール由来の残基は4モル%であった。

【0092】

前記ポリエステル樹脂の物性を上述した方法により測定した結果、DSC 1st scanでのTmは236℃、Tg(2nd scan)85℃、Mn 28,000、Mw 95,000、PDI 3.39、Haze 1.2%と確認された。

【0093】

前記ポリエステル樹脂を用いて1 stage bottleの成形時、肉眼でHazeが観察されなく、2 stage bottleの成形時にも成形性および外観に問題がなかった。

【0094】

実施例3：ポリエステル樹脂の製造

カラムと、水により冷却が可能なコンデンサが連結されている10 L容積の反応器に3387 gのテレフタル酸(20.4 mol)、1176 gのエチレングリコール(19.0 mol)、357 gのイソソルビド(2.4 mol)を投入し、触媒として1.0 gのGeO₂、安定剤として燐酸(phosphoric acid)1.46 g、ブルートナーとしてClariant社製のPolysynthren Blue RLS 0.016 g、レッドトナーとしてClariant社製のSolvaperm Red BB 0.004 gを使用した(ジカルボン酸あるいはその誘導体とジオールのモル比率:1:1.05)。次に、反応器に窒素を注入して反応器の圧力が常圧より1.0 kgf/cm²ほど高い加圧状態に作った(絶対圧力:1495.6 mmHg)。

【0095】

そして、反応器の温度を220℃まで90分にかけて上げ、220℃で2時間維持した後、260℃まで2時間にかけて上げた。その後、反応器内の混合物を肉眼で観察して混合物が透明になるまで反応器の温度を260℃に維持し、エステル化反応を行った。この過程でカラムとコンデンサを経て650 gの副産物が流出した。エステル化反応が終了すると、加圧状態の反応器内の窒素を外部に排出して反応器の圧力を常圧に下げた後、反応器内の混合物を真空反応が可能な7 L容積の反応器に移送させた。

【0096】

そして、反応器の圧力を常圧状態から5 Torr(絶対圧力:5 mmHg)まで30分にかけて下げ、同時に反応器の温度を280℃まで1時間にかけて上げ、反応器の圧力を1 Torr(絶対圧力:1 mmHg)以下に維持しながら重縮合反応を行った。重縮合反応の初期には攪拌速度を速く設定するが、重縮合反応が行われることによって反応物の粘度上昇により攪拌力が弱くなるか、または反応物の温度が設定温度以上に上がった場合、攪拌速度を適切に調節することができる。前記重縮合反応は、反応器内の混合物(熔融物)の固有粘度(IV)が0.60 dl/gになるまで行った。反応器内の混合物の固有粘度が所望の水準に到達すれば、混合物を反応器の外部に吐き出してストランド(strand)化し、これを冷却液で固化後、平均重量が12~14 mg程度となるように粒子化した。このように得られた粒子を70℃の水で5時間保管して粒子に含まれている未反応原料を除去した。

【0097】

前記粒子を140℃で3時間放置して結晶化した後、20 L容積の固相重合反応器に投入した。以後、前記反応器に窒素を50 L/min速度で流した。この時、反応器の温度

10

20

30

40

50

を常温から140℃まで40℃/時間の速度で上げ、140℃で3時間維持した後、195℃まで40℃/時間の速度で昇温して195℃に維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度(IV)が0.85dl/gになるまで行った。

【0098】

このように製造されたポリエステル樹脂に含まれている全体の酸由来の残基に対してテレフタル酸由来の残基は100モル%であり、全体のジオール由来の残基に対してイソソルビド由来の残基は10モル%、エチレングリコール由来の残基は86.5モル%、ジエチレングリコール由来の残基は3.5モル%であった。

【0099】

前記ポリエステル樹脂の物性を上述した方法により測定した結果、DSC 1st scanでのTmは220℃、Tg(2nd scan)90℃、Mn 25,000、Mw 83,000、PDI 3.32、Haze 1%と確認された。

【0100】

前記ポリエステル樹脂を用いて1 stage bottleの成形時、肉眼でHazeが観察されなく、2 stage bottleの成形時にも成形性および外観に問題がなかった。

【0101】

実施例4：ポリエステル樹脂の製造

カラムと、水により冷却が可能なコンデンサが連結されている10L容積の反応器に3824gのジメチルテレフタレート(19.7mol)、2237gのエチレングリコール(36.1mol)、633gのイソソルビド(4.3mol)を投入し、触媒としてMn(II) acetate tetrahydrate 1.5g、およびSb₂O₃ 1.8g、安定剤として燐酸(phosphoric acid)1.0g、呈色剤としてコバルトアセテート(cobalt acetate)1.1gを使用した(ジカルボン酸あるいはその誘導体とジオールのモル比率：1：2.05)。次に、反応器に窒素を注入したが、反応器の圧力は上げなかった(絶対圧力：760mmHg)。

【0102】

そして、反応器の温度を220℃まで90分にかけて上げ、220℃で2時間維持した後、240℃まで2時間にかけて上げた。その後、反応器内の混合物を肉眼で観察して混合物が透明になるまで反応器の温度を240℃に維持し、エステル交換反応を行った。この過程でカラムとコンデンサを経て650gの副産物が流出した。エステル交換反応が終了すると、反応器内の混合物を真空反応が可能な7L容積の反応器に移送させた。

【0103】

そして、反応器の圧力を常圧状態から5 Torr(絶対圧力：5mmHg)まで30分にかけて下げ、同時に反応器の温度を285℃まで1時間にかけて上げ、反応器の圧力を1 Torr(絶対圧力：1mmHg)以下に維持しながら重縮合反応を行った。重縮合反応の初期には攪拌速度を速く設定するが、重縮合反応が行われることによって反応物の粘度上昇により攪拌力が弱くなるか、または反応物の温度が設定温度以上に上がった場合、攪拌速度を適切に調節することができる。前記重縮合反応は、反応器内の混合物(溶融物)の固有粘度(IV)が0.60dl/gになるまで行った。反応器内の混合物の固有粘度が所望の水準に到達すれば、混合物を反応器の外部に吐き出してストランド(strand)化し、これを冷却液で固化後、平均重量が12~14mg程度となるように粒子化した。

【0104】

前記粒子を115℃で6時間放置して結晶化した後、20L容積の固相重合反応器に投入した。以後、前記反応器に窒素を50L/min速度で流した。この時、反応器の温度を常温から140℃まで40℃/時間の速度で上げ、140℃で3時間維持した後、205℃まで40℃/時間の速度で昇温して205℃に維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度(IV)が0.95dl/gになるまで行った。

【0105】

10

20

30

40

50

このように製造されたポリエステル樹脂に含まれている全体の酸由来の残基に対してテレフタル酸由来の残基は100モル%であり、全体のジオール由来の残基に対してイソソルビド由来の残基は6モル%、エチレングリコール由来の残基は91モル%、ジエチレングリコール由来の残基は3モル%であった。

【0106】

前記ポリエステル樹脂の物性を上述した方法により測定した結果、DSC 1st scanでのT_mは236℃、T_g (2nd scan) 85℃、M_n 27,000、M_w 103,000、PDI 3.81、Haze 1.3%と確認された。

【0107】

前記ポリエステル樹脂を用いて1 stage bottleの成形時、肉眼でHazeが観察されなく、2 stage bottleの成形時にも成形性および外観に問題がなかった。

【0108】

実施例5：ポリエステル樹脂の製造

カラムと、水により冷却が可能なコンデンサが連結されている10L容積の反応器に3340gのテレフタル酸(20.1mol)、104gのイソフタル酸(0.63mol)、1248gのエチレングリコール(20.1mol)、242gのイソソルビド(1.7mol)を投入し、触媒として1.0gのGeO₂、安定剤として燐酸(phosphoric acid)1.56g、ブルートナーとしてClarient社製のPolysynthren Blue RLS 0.012g、レッドトナーとしてClarient社製のSolvaperm Red BB 0.004gを使用した(ジカルボン酸あるいはその誘導体とジオールのモル比率：1：1.05)。次に、反応器に窒素を注入して反応器の圧力が常圧より1.0kgf/cm²ほど高い加圧状態に作った(絶対圧力：1495.6mmHg)。

【0109】

そして、反応器の温度を220℃まで90分にかけて上げ、220℃で2時間維持した後、255℃まで2時間にかけて上げた。その後、反応器内の混合物を肉眼で観察して混合物が透明になるまで反応器の温度を255℃に維持し、エステル化反応を行った。この過程でカラムとコンデンサを経て650gの副産物が流出した。エステル化反応が終了すると、加圧状態の反応器内の窒素を外部に排出して反応器の圧力を常圧に下げた後、反応器内の混合物を真空反応が可能な7L容積の反応器に移送させた。

【0110】

そして、反応器の圧力を常圧状態から5 Torr (絶対圧力：5mmHg)まで30分にかけて下げ、同時に反応器の温度を280℃まで1時間にかけて上げ、反応器の圧力を1 Torr (絶対圧力：1mmHg)以下に維持しながら重縮合反応を行った。重縮合反応の初期には攪拌速度を速く設定するが、重縮合反応が行われることによって反応物の粘度上昇により攪拌力が弱くなるか、または反応物の温度が設定温度以上に上がった場合、攪拌速度を適切に調節することができる。前記重縮合反応は、反応器内の混合物(熔融物)の固有粘度(IV)が0.60dl/gになるまで行った。反応器内の混合物の固有粘度が所望の水準に到達すれば、混合物を反応器の外部に吐き出してストランド(strand)化し、これを冷却液で固化後、平均重量が12～14mg程度となるように粒子化した。

【0111】

前記粒子を140℃で3時間放置して結晶化した後、20L容積の固相重合反応器に投入した。以後、前記反応器に窒素を50L/min速度で流した。この時、反応器の温度を常温から140℃まで40℃/時間の速度で上げ、140℃で3時間維持した後、200℃まで40℃/時間の速度で昇温して200℃に維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度(IV)が0.90dl/gになるまで行った。

【0112】

このように製造されたポリエステル樹脂に含まれている全体の酸由来の残基に対してテ

10

20

30

40

50

レフタル酸由来の残基は100モル%であり、全体のジオール由来の残基に対してイソソルビド由来の残基は6モル%、エチレングリコール由来の残基は90.5モル%、ジエチレングリコール由来の残基は3.5モル%であった。

【0113】

前記ポリエステル樹脂の物性を上述した方法により測定した結果、DSC 1st scanでのT_mは236℃、T_g (2nd scan) 85℃、M_n 27,000、M_w 87,000、PDI 3.22、Haze 1.2%と確認された。

【0114】

前記ポリエステル樹脂を用いて1 stage bottleの成形時、肉眼でHazeが観察されなく、2 stage bottleの成形時にも成形性および外観に問題がなかった。

【0115】

実施例6：ポリエステル樹脂の製造

カラムと、水により冷却が可能なコンデンサが連結されている10L容積の反応器に3250gのテレフタル酸(19.6mol)、1093gのエチレングリコール(17.6mol)、400gのイソソルビド(2.7mol)を投入し、触媒として1.0gのGeO₂、安定剤として燐酸(phosphoric acid)1.56g、ブルートナーとしてClariant社製のPolysynthren Blue RLS 0.016g、レッドトナーとしてClariant社製のSolvaperm Red BB 0.004g、結晶化剤としてpolyethylene 1ppm、酸化防止剤として100ppmのIganox 1076を使用した(ジカルボン酸あるいはその誘導体とジオールのモル比率:1:1.04)。次に、反応器に窒素を注入して反応器の圧力が常圧より0.5kgf/cm²ほど高い加圧状態に作った(絶対圧力:1127.8mmHg)。

【0116】

そして、反応器の温度を220℃まで90分にかけて上げ、220℃で2時間維持した後、255℃まで2時間にかけて上げた。その後、反応器内の混合物を肉眼で観察して混合物が透明になるまで反応器の温度を255℃に維持し、エステル化反応を行った。この過程でカラムとコンデンサを経て650gの副産物が流出した。エステル化反応が終了すると、加圧状態の反応器内の窒素を外部に排出して反応器の圧力を常圧に下げた後、反応器内の混合物を真空反応が可能な7L容積の反応器に移送させた。

【0117】

そして、反応器の圧力を常圧状態から100Torr(絶対圧力:100mmHg)まで10分にかけて下げ、1時間、該圧力状態を維持した。以後、反応器の温度を275℃まで1時間にかけて上げ、反応器の圧力を1Torr(絶対圧力:1mmHg)以下に維持しながら重縮合反応を行った。重縮合反応の初期には攪拌速度を速く設定するが、重縮合反応が行われることによって反応物の粘度上昇により攪拌力が弱くなるか、または反応物の温度が設定温度以上に上がった場合、攪拌速度を適切に調節することができる。前記重縮合反応は、反応器内の混合物(溶融物)の固有粘度(IV)が0.50dl/gになるまで行った。反応器内の混合物の固有粘度が所望の水準に到達すれば、混合物を反応器の外部に吐き出してストランド(strand)化し、これを冷却液で固化後、平均重量が12~14mg程度となるように粒子化した。

【0118】

前記粒子を140℃で3時間放置して結晶化した後、20L容積の固相重合反応器に投入した。以後、前記反応器に窒素を50L/min速度で流した。この時、反応器の温度を常温から140℃まで40℃/時間の速度で上げ、140℃で3時間維持した後、190℃まで40℃/時間の速度で昇温して190℃に維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度(IV)が0.70dl/gになるまで行った。

【0119】

このように製造されたポリエステル樹脂に含まれている全体の酸由来の残基に対してテレフタル酸由来の残基は100モル%であり、全体のジオール由来の残基に対してイソソ

10

20

30

40

50

ルビド由来の残基は12モル%、エチレングリコール由来の残基は83モル%、ジエチレングリコール由来の残基は5モル%であった。

【0120】

前記ポリエステル樹脂の物性を上述した方法により測定した結果、DSC 1st scanでのT_mは210℃、T_g (2nd scan) 90℃、M_n 22,000、M_w 68,000、PDI 3.09、Haze 0.8%と確認された。

【0121】

前記ポリエステル樹脂を用いて1 stage bottleの成形時、肉眼でHazeが観察されなく、2 stage bottleの成形時にも成形性および外観に問題がなかった。

【0122】

実施例7：ポリエステル樹脂の製造

カラムと、水により冷却が可能なコンデンサが連結されている10L容積の反応器に3231gのテレフタル酸(19.5mol)、1098gのエチレングリコール(17.7mol)、398gのイソソルビド(2.7mol)を投入し、触媒として1.0gのGeO₂、安定剤として燐酸(phosphoric acid)1.50g、ブルートナーとしてClariant社製のPolysynthren Blue RLS 0.020g、レッドトナーとしてClariant社製のSolvaperm Red BB 0.004gを使用した(ジカルボン酸あるいはその誘導体とジオールのモル比率:1:1.05)。次に、反応器に窒素を注入して反応器の圧力が常圧より0.5kgf/cm²ほど高い加圧状態に作った(絶対圧力:1127.8mmHg)。

【0123】

そして、反応器の温度を220℃まで90分にかけて上げ、220℃で2時間維持した後、255℃まで2時間にかけて上げた。その後、反応器内の混合物を肉眼で観察して混合物が透明になるまで反応器の温度を255℃に維持し、エステル化反応を行った。この過程でカラムとコンデンサを経て650gの副産物が流出した。エステル化反応が終了すると、加圧状態の反応器内の窒素を外部に排出して反応器の圧力を常圧に下げた後、反応器内の混合物を真空反応が可能な7L容積の反応器に移送させた。

【0124】

そして、反応器の圧力を常圧状態から5 Torr (絶対圧力:5mmHg)まで30分にかけて下げ、同時に反応器の温度を270℃まで1時間にかけて上げ、反応器の圧力を1 Torr (絶対圧力:1mmHg)以下に維持しながら重縮合反応を行った。重縮合反応の初期には攪拌速度を速く設定するが、重縮合反応が行われることによって反応物の粘度上昇により攪拌力が弱くなるか、または反応物の温度が設定温度以上に上がった場合、攪拌速度を適切に調節することができる。前記重縮合反応は、反応器内の混合物(溶融物)の固有粘度(IV)が0.70dl/gになるまで行った。

【0125】

このように製造されたポリエステル樹脂に含まれている全体の酸由来の残基に対してテレフタル酸由来の残基は100モル%であり、全体のジオール由来の残基に対してイソソルビド由来の残基は12モル%、エチレングリコール由来の残基は86モル%、ジエチレングリコール由来の残基は2モル%であった。

【0126】

前記ポリエステル樹脂の物性を上述した方法により測定した結果、DSC 1st scanでのT_mは210℃、T_g (2nd scan) 92℃、M_n 22,000、M_w 68,000、PDI 3.09、Haze 0.8%と確認された。

【0127】

前記ポリエステル樹脂を用いて1 stage bottleの成形時、肉眼でHazeが観察されなく、2 stage bottleの成形時にも成形性および外観に問題がなかった。

【0128】

10

20

30

40

50

比較例 1：ポリエステル樹脂の製造

カラムと、水により冷却が可能なコンデンサが連結されている 10 L 容積の反応器に 3302 g のテレフタル酸 (19.9 mol)、1480 g のエチレングリコール (23.9 mol) を投入し、触媒として 1.0 g の GeO_2 、安定剤として燐酸 (phosphoric acid) 1.46 g、ブルートナーとして Clarient 社製の Polysynthren Blue RLS 0.012 g、レッドトナーとして Clarient 社製の Solvaperm Red BB 0.004 g を使用した (ジカルボン酸あるいはその誘導体とジオールのモル比率：1：1.2)。次に、反応器に窒素を注入して反応器の圧力が常圧より 1.0 kgf/cm² ほど高い加圧状態に作った (絶対圧力：1495.6 mmHg)。

10

【0129】

そして、反応器の温度を 220℃ まで 90 分にかけて上げ、220℃ で 2 時間維持した後、260℃ まで 2 時間にかけて上げた。その後、反応器内の混合物を肉眼で観察して混合物が透明になるまで反応器の温度を 260℃ に維持し、エステル化反応を行った。この過程でカラムとコンデンサを経て 650 g の副産物が流出した。エステル化反応が終了すると、加圧状態の反応器内の窒素を外部に排出して反応器の圧力を常圧に下げた後、反応器内の混合物を真空反応が可能な 7 L 容積の反応器に移送させた。

【0130】

そして、反応器の圧力を常圧状態から 5 Torr (絶対圧力：5 mmHg) まで 30 分にかけて下げ、同時に反応器の温度を 280℃ まで 1 時間にかけて上げ、反応器の圧力を 1 Torr (絶対圧力：1 mmHg) 以下に維持しながら重縮合反応を行った。重縮合反応の初期には攪拌速度を速く設定するが、重縮合反応が行われることによって反応物の粘度上昇により攪拌力が弱くなるか、または反応物の温度が設定温度以上に上がった場合、攪拌速度を適切に調節することができる。前記重縮合反応は、反応器内の混合物 (溶融物) の固有粘度 (IV) が 0.60 dl/g になるまで行った。反応器内の混合物の固有粘度が所望の水準に到達すれば、混合物を反応器の外部に吐き出してストランド (strand) 化し、これを冷却液で固化後、平均重量が 12～14 mg 程度となるように粒子化した。

20

【0131】

前記粒子を 150℃ で 1 時間放置して結晶化した後、20 L 容積の固相重合反応器に投入した。以後、前記反応器に窒素を 50 L/min 速度で流した。この時、反応器の温度を常温から 140℃ まで 40℃/時間の速度で上げ、140℃ で 3 時間維持した後、210℃ まで 40℃/時間の速度で昇温して 210℃ に維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度 (IV) が 0.80 dl/g になるまで行った。

30

【0132】

このように製造されたポリエステル樹脂に含まれている全体の酸由来の残基に対してテレフタル酸由来の残基は 100 モル%であり、全体のジオール由来の残基に対してエチレングリコール由来の残基は 96.5 モル%、ジエチレングリコール由来の残基は 3.5 モル%であった。

【0133】

前記ポリエステル樹脂の物性を上述した方法により測定した結果、DSC 1st scan での Tm は 250℃、Tg (2nd scan) 70℃、Mn 23,000、Mw 75,000、PDI 3.26、Haze 10.4% と確認された。

40

【0134】

前記ポリエステル樹脂を用いて 1 stage bottle の成形時、肉眼で Haze が観察された。2 stage bottle の成形時には成形性および外観に問題がなかった。

【0135】

比較例 2：ポリエステル樹脂の製造

カラムと、水により冷却が可能なコンデンサが連結されている 10 L 容積の反応器に 3

50

492 gのテレフタル酸(21.0 mol)、1748 gのエチレングリコール(28.2 mol)、184 gのイソソルビド(1.3 mol)を投入し、触媒として1.0 gの GeO_2 、安定剤として燐酸(phosphoric acid) 1.46 g、呈色剤としてコバルトアセテート(cobalt acetate) 0.7 gを使用した(ジカルボン酸あるいはその誘導体とジオールのモル比率: 1:1.4)。次に、反応器に窒素を注入して反応器の圧力が常圧より1.0 kgf/cm²ほど高い加圧状態に作った(絶対圧力: 1495.6 mmHg)。

【0136】

そして、反応器の温度を220℃まで90分にかけて上げ、220℃で2時間維持した後、260℃まで2時間にかけて上げた。その後、反応器内の混合物を肉眼で観察して混合物が透明になるまで反応器の温度を260℃に維持し、エステル化反応を行った。この過程でカラムとコンデンサを経て650 gの副産物が流出した。エステル化反応が終了すると、加圧状態の反応器内の窒素を外部に排出して反応器の圧力を常圧に下げた後、反応器内の混合物を真空反応が可能な7 L容積の反応器に移送させた。

【0137】

そして、反応器の圧力を常圧状態から5 Torr (絶対圧力: 5 mmHg) まで30分にかけて下げ、同時に反応器の温度を280℃まで1時間にかけて上げ、反応器の圧力を1 Torr (絶対圧力: 1 mmHg) 以下に維持しながら重縮合反応を行った。重縮合反応の初期には攪拌速度を速く設定するが、重縮合反応が行われることによって反応物の粘度上昇により攪拌力が弱くなるか、または反応物の温度が設定温度以上に上がった場合、攪拌速度を適切に調節することができる。前記重縮合反応は、反応器内の混合物(溶融物)の固有粘度(IV)が0.60 dl/gになるまで行った。反応器内の混合物の固有粘度が所望の水準に到達すれば、混合物を反応器の外部に吐き出してストランド(strand)化し、これを冷却液で固化後、平均重量が12~14 mg程度となるように粒子化した。

【0138】

前記粒子を140℃で3時間放置して結晶化した後、20 L容積の固相重合反応器に投入した。以後、前記反応器に窒素を50 L/min速度で流した。この時、反応器の温度を常温から140℃まで40℃/時間の速度で上げ、140℃で3時間維持した後、205℃まで40℃/時間の速度で昇温して205℃に維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度(IV)が0.75 dl/gになるまで行った。

【0139】

このように製造されたポリエステル樹脂に含まれている全体の酸由来の残基に対してテレフタル酸由来の残基は100モル%であり、全体のジオール由来の残基に対してイソソルビド由来の残基は3モル%、エチレングリコール由来の残基は94モル%、ジエチレングリコール由来の残基は3モル%であった。

【0140】

前記ポリエステル樹脂の物性を上述した方法により測定した結果、DSC 1st scanでのTmは240℃、Tg(2nd scan) 82℃、Mn 20,000、Mw 72,000、PDI 3.60、Haze 5.5%と確認された。

【0141】

前記ポリエステル樹脂を用いて1 stage bottleの成形時、肉眼でHazeが観察された。2 stage bottleの成形時には成形性および外観に問題がなかった。

【0142】

比較例3: ポリエステル樹脂の製造

カラムと、水により冷却が可能なコンデンサが連結されている10 L容積の反応器に3355 gのテレフタル酸(20.2 mol)、1228 gのエチレングリコール(19.8 mol)、207 gのイソソルビド(1.4 mol)を投入し、触媒として1.0 gの GeO_2 、安定剤として燐酸(phosphoric acid) 1.46 g、呈色剤と

してコバルトアセテート (cobalt acetate) 0.7 g を使用した (ジカルボン酸あるいはその誘導体とジオールのモル比率: 1 : 1.05)。次に、反応器に窒素を注入して反応器の圧力が常圧より 1.0 kgf/cm² ほど高い加圧状態に作った (絶対圧力: 1495.6 mmHg)。

【0143】

そして、反応器の温度を 220℃ まで 90 分にかけて上げ、220℃ で 2 時間維持した後、260℃ まで 2 時間にかけて上げた。その後、反応器内の混合物を肉眼で観察して混合物が透明になるまで反応器の温度を 260℃ に維持し、エステル化反応を行った。この過程でカラムとコンデンサを経て 650 g の副産物が流出した。エステル化反応が終了すると、加圧状態の反応器内の窒素を外部に排出して反応器の圧力を常圧に下げた後、反応器内の混合物を真空反応が可能な 7 L 容積の反応器に移送させた。

10

【0144】

そして、反応器の圧力を常圧状態から 5 Torr (絶対圧力: 5 mmHg) まで 30 分にかけて下げ、同時に反応器の温度を 280℃ まで 1 時間にかけて上げ、反応器の圧力を 1 Torr (絶対圧力: 1 mmHg) 以下に維持しながら重縮合反応を行った。重縮合反応の初期には攪拌速度を速く設定するが、重縮合反応が行われることによって反応物の粘度上昇により攪拌力が弱くなるか、または反応物の温度が設定温度以上に上がった場合、攪拌速度を適切に調節することができる。前記重縮合反応は、反応器内の混合物 (熔融物) の固有粘度 (IV) が 0.40 dl/g になるまで行った。反応器内の混合物の固有粘度が所望の水準に到達すれば、混合物を反応器の外部に吐き出してストランド (strand) 化し、これを冷却液で固化後、平均重量が 12 ~ 14 mg 程度となるように粒子化した。

20

【0145】

前記粒子を 150℃ で 1 時間放置して結晶化した後、20 L 容積の固相重合反応器に投入した。以後、前記反応器に窒素を 50 L/min 速度で流した。この時、反応器の温度を常温から 140℃ まで 40℃/時間の速度で上げ、140℃ で 3 時間維持した後、200℃ まで 40℃/時間の速度で昇温して 200℃ に維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度 (IV) が 0.75 dl/g になるまで行った。

【0146】

このように製造されたポリエステル樹脂に含まれている全体の酸由来の残基に対してテレフタル酸由来の残基は 100 モル% であり、全体のジオール由来の残基に対してイソソルビド由来の残基は 6 モル%、エチレングリコール由来の残基は 92 モル%、ジエチレングリコール由来の残基は 2 モル% であった。

30

【0147】

前記ポリエステル樹脂の物性を上述した方法により測定した結果、DSC 1st scan での Tm は 237℃、Tg (2nd scan) 85℃、Mn 18,000、Mw 75,000、PDI 4.17、Haze 3.5% と確認された。

【0148】

前記ポリエステル樹脂を用いて 1 stage bottle の成形時、肉眼で Haze が観察された。2 stage bottle の成形時には成形性および外観に問題がなかった。

40

【0149】

比較例 4: ポリエステル樹脂の製造

カラムと、水により冷却が可能なコンデンサが連結されている 10 L 容積の反応器に 2652 g のテレフタル酸 (16.0 mol)、1278 g のエチレングリコール (20.6 mol)、257 g のイソソルビド (1.8 mol) を投入し、触媒として 1.0 g の GeO₂、安定剤として燐酸 (phosphoric acid) 1.46 g、ブルートナーとして Clariant 社製の Polysynthren Blue RLS 0.010 g、レッドトナーとして Clariant 社製の Solvaperm Red BB 0.003 g、結晶化剤として polyethylene 1 ppm を使用した (ジカル

50

ボン酸あるいはその誘導体とジオールのモル比率：1：1.4）。次に、反応器に窒素を注入して反応器の圧力が常圧より1.0 kgf/cm²ほど高い加圧状態に作った（絶対圧力：1495.6 mmHg）。

【0150】

そして、反応器の温度を220℃まで90分にかけて上げ、220℃で2時間維持した後、260℃まで2時間にかけて上げた。その後、反応器内の混合物を肉眼で観察して混合物が透明になるまで反応器の温度を260℃に維持し、エステル化反応を行った。この過程でカラムとコンデンサを経て650gの副産物が流出した。エステル化反応が終了すると、加圧状態の反応器内の窒素を外部に排出して反応器の圧力を常圧に下げた後、反応器内の混合物を真空反応が可能な7L容積の反応器に移送させた。

10

【0151】

そして、反応器の圧力を常圧状態から5 Torr（絶対圧力：5 mmHg）まで30分にかけて下げ、同時に反応器の温度を270℃まで1時間にかけて上げ、反応器の圧力を1 Torr（絶対圧力：1 mmHg）以下に維持しながら重縮合反応を行った。重縮合反応の初期には攪拌速度を速く設定するが、重縮合反応が行われることによって反応物の粘度上昇により攪拌力が弱くなるか、または反応物の温度が設定温度以上に上がった場合、攪拌速度を適切に調節することができる。前記重縮合反応は、反応器内の混合物（溶融物）の固有粘度（IV）が0.50 dl/gになるまで行った。反応器内の混合物の固有粘度が所望の水準に到達すれば、混合物を反応器の外部に吐き出してストランド（strand）化し、これを冷却液で固化後、平均重量が12～14mg程度となるように粒子化した。

20

【0152】

前記粒子を140℃で3時間放置して結晶化した後、20L容積の固相重合反応器に投入した。以後、前記反応器に窒素を50L/min速度で流した。この時、反応器の温度を常温から140℃まで40℃/時間の速度で上げ、140℃で3時間維持した後、200℃まで40℃/時間の速度で昇温して200℃に維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度（IV）が0.95 dl/gになるまで行った。

【0153】

このように製造されたポリエステル樹脂に含まれている全体の酸由来の残基に対してテレフタル酸由来の残基は100モル%であり、全体のジオール由来の残基に対してイソソルビド由来の残基は6モル%、エチレングリコール由来の残基は88モル%、ジエチレングリコール由来の残基は6モル%であった。

30

【0154】

前記ポリエステル樹脂の物性を上述した方法により測定した結果、DSC 1st scanでのTmは230℃、Tg（2nd scan）82℃、Mn 26,000、Mw 107,000、PDI 4.12、Haze 1.5%と確認された。

【0155】

比較例5：ポリエステル樹脂の製造

カラムと、水により冷却が可能なコンデンサが連結されている10L容積の反応器に3325gのテレフタル酸（20.0mol）、1143gのエチレングリコール（18.4mol）、1111gのイソソルビド（7.6mol）を投入し、触媒として1.0gのGeO₂、安定剤として燐酸（phosphoric acid）1.50g、ブルーナーとしてClariant社製のPolysynthren Blue RLS 0.021g、レッドナーとしてClariant社製のSolvaperm Red BB 0.004g、酸化防止剤として100ppmのIganox 1076を使用した（ジカルボン酸あるいはその誘導体とジオールのモル比率：1：1.3）。次に、反応器に窒素を注入して反応器の圧力が常圧より1.0 kgf/cm²ほど高い加圧状態に作った（絶対圧力：1495.6 mmHg）。

40

【0156】

そして、反応器の温度を220℃まで90分にかけて上げ、220℃で2時間維持した

50

後、255℃まで2時間にかけて上げた。その後、反応器内の混合物を肉眼で観察して混合物が透明になるまで反応器の温度を255℃に維持し、エステル化反応を行った。この過程でカラムとコンデンサを経て650gの副産物が流出した。エステル化反応が終了すると、加圧状態の反応器内の窒素を外部に排出して反応器の圧力を常圧に下げた後、反応器内の混合物を真空反応が可能な7L容積の反応器に移送させた。

【0157】

そして、反応器の圧力を常圧状態から100 Torr（絶対圧力：100 mmHg）まで10分にかけて下げ、1時間の間該圧力状態を維持した。以後、反応器の温度を270℃まで1時間にかけて上げ、反応器の圧力を1 Torr（絶対圧力：1 mmHg）以下に維持して重縮合反応を行った。重縮合反応の初期には攪拌速度を速く設定するが、重縮合反応が行われることによって反応物の粘度上昇により攪拌力が弱くなるか、または反応物の温度が設定温度以上に上がった場合、攪拌速度を適切に調節することができる。前記重縮合反応は、反応器内の混合物（溶融物）の固有粘度（IV）が0.70 dL/gになるまで行った。

【0158】

このように製造されたポリエステル樹脂に含まれている全体の酸由来の残基に対してテレフタル酸由来の残基は100モル%であり、全体のジオール由来の残基に対してイソソルビド由来の残基は20モル%、エチレングリコール由来の残基は77.5モル%、ジエチレングリコール由来の残基は2.5モル%であった。

【0159】

前記ポリエステル樹脂の物性を上述した方法により測定した結果、DSCを通じた1st scanで融点（Tm）は観察されず、Tg（2nd scan）95℃、Mn 25,000、Mw 68,000、PDI 2.72、Haze 0.8%と確認された。

【0160】

前記ポリエステル樹脂を用いて1 stage bottleの成形時、肉眼ではHazeが観察されなかったが、2 stage bottleの成形時には成形性および外観に問題があった。

【0161】

試験例：ポリエステル樹脂の評価

実施例1～7および比較例1～5で製造したポリエステル樹脂の物性を上述した方法により評価し、その結果を表1に記載した。

【0162】

10

20

30

40

50

【表 1】

		G/A I/T E/T	ISB 残留率 (%)	溶融 IV と 固相 IV と の差	ISB含有量 DEG含有量	Tg Tm	Mn Mw PDI	Haze	1stage の 瓶成形	2stage の 瓶成形
実施例	1	1.04 0.08 0.96	75	0.15	6モル% 3モル%	85℃ 236℃	19,000 70,000 3.68	2.4%	OK	OK
	2	1.13 (1.03+0.1) 0.085 0.945	71	0.30	6モル% 4モル%	85℃ 236℃	28,000 95,000 3.39	1.2%	OK	OK
	3	1.05 0.12 0.93	83	0.25	10モル% 3.5モル%	90℃ 220℃	25,000 83,000 3.32	1.0%	OK	OK
	4	2.050 0.220 1.830	27	0.35	6モル% 3モル%	85℃ 236℃	27,000 103,000 3.81	1.3%	OK	OK
	5	0.05 0.080 0.97	75	0.30	6モル% 3.5モル%	85℃ 236℃	27,000 87,000 3.22	1.2%	OK	OK
	6	1.04 0.14 0.9	86	0.20	12モル% 5モル%	90℃ 210℃	22,000 68,000 3.09	0.8%	OK	OK
	7	1.05 0.14 0.91	86	—	12モル% 2モル%	92℃ 212℃	23,000 65,000 2.83	0.7%	OK	OK
比較例	1	1.200 0.000 1.200	—	0.20	0モル% 3.5モル%	70℃ 250℃	23,000 75,000 3.26	10.4%	Haze	OK
	2	1.400 0.060 1.340	50	0.15	3モル% 3モル%	82℃ 240℃	20,000 72,000 3.6	5.5%	Haze	OK
	3	1.050 0.070 0.980	86	0.35	6モル% 2モル%	85℃ 237℃	18,000 75,000 4.17	3.5%	Haze	OK
	4	1.400 0.110 1.290	55	0.45	6モル% 6モル%	82℃ 230℃	26,000 107,000 4.12	1.5%	成形進行X	
	5	1.300 0.380 0.920	54	—	20モル% 2.5モル%	95℃ —	25,000 68,000 2.72	0.8%	OK	NG

【0163】

G/A：ジカルボン酸あるいはその誘導体に対するジオールのモル比（ジオールのモル数／ジカルボン酸あるいはその誘導体のモル数；ジオールを複数回に分けて投入／混合した場合、括弧内に“ジオールの初期混合モル比＋追加投入モル比”の形態に別途記載）

I/T：ジカルボン酸あるいはその誘導体に対するイソソルビドのモル比（イソソルビドのモル数／ジカルボン酸あるいはその誘導体のモル数）

E/T：ジカルボン酸あるいはその誘導体に対するエチレングリコールのモル比（エチレングリコールのモル数／ジカルボン酸あるいはその誘導体のモル数）

ISB 残留率：ポリエステル樹脂の製造のために使用された全体イソソルビドに対するポリエステル樹脂に導入されたイソソルビドのモル比率（{イソソルビドから誘導されたジ

オール部分のモル数／ジカルボン酸あるいはその誘導体から誘導された酸部分のモル数}／
{イソソルビドのモル数／ジカルボン酸あるいはその誘導体のモル数}＊１００)

溶融ⅠⅤと固相ⅠⅤとの差：重縮合反応終了および固相重合反応前の樹脂の固有粘度（溶融ⅠⅤ）と固相重合反応後の樹脂の固有粘度（固相ⅠⅤ）の差

ⅠＳＢ含有量：ポリエステル樹脂に含まれている全体のジオール由来の残基に対するイソソルビド由来の残基のモル比率

ＤＥＧ含有量：ポリエステル樹脂に含まれている全体のジオール由来の残基に対するジエチレングリコール由来の残基のモル比率

上記表１を参照すれば、１ｓｔａｇｅｂｏｔｔｌｅの成形工程は成形されたプリフォームの潜熱を用いてブローイング（ｂｌｏｗｉｎｇ）を行うが、比較例１のポリエステル樹脂のようにイソソルビドから誘導されたジオール部分を含まないと、ブローイングを行うのに適切な温度で分子内の結晶化によりヘイズが発生することが確認される。ヘイズの発生を防止するために成形されたプリフォームを十分に冷却すれば、後続のブローイングが不可能になる問題が発生する。

【０１６４】

また、比較例２のポリエステル樹脂もイソソルビドから誘導されたジオール部分を非常に少なく含むので、高分子鎖の高い規則性により成形後にヘイズが発生することが確認された。

【０１６５】

一方、実施例１、実施例２および比較例３を参照すれば、ポリエステル樹脂が同じ含有量のイソソルビドから誘導されたジオール部分を含んでも、全体のジオール部分に対するジエチレングリコールから誘導されたジオール部分の含有量が２．５モル％未満であり、分子量分布が４超過の場合ヘイズが発生することが確認された。特に、実施例１、実施例２および比較例３から、固相重合反応前の樹脂の固有粘度（溶融ⅠⅤ）が少なくとも０．４５ｄｌ／ｇ以上であれば、ヘイズが発生しないように適切な含有量のジエチレングリコールから誘導されたジオール部分を含み、適切な分子量分布を示すことができることが確認された。

【０１６６】

一方、比較例４を参照すれば、ポリエステル樹脂が適切な含有量のイソソルビドから誘導されたジオール部分を含んでも多量のジエチレングリコールから誘導されたジオール部分を含む場合、耐熱度が低下することが確認された。高温瓶（ｈｏｔ ｆｉｌｌ ｊａｒ）などの用途に要求されるＴｇが少なくとも８５℃程度であることを考慮すれば、比較例４から製造されたポリエステル樹脂は、高温瓶などの用途に適用するのに不適合であることが分かる。

【０１６７】

一方、実施例６、実施例７および比較例５を参照すれば、ＤＳＣを通じた１次スキャンの際に融点が存在するポリエステル樹脂を提供するための単量体組成の限界を確認できた。ジオールから誘導された全体のジオール部分に対してイソソルビドから誘導されたジオール部分が２０モル％である比較例５におけるポリエステル樹脂は、ＤＳＣを通じた１次スキャンの際にＴｍ ｐｅａｋが観察されず、これによって分子の延伸による配向は起こらない。したがって、比較例５におけるポリエステル樹脂は、上述したプリフォームと瓶の延伸比が大きい２ｓｔａｇｅの瓶成形が不可能であることが確認された。

【０１６８】

これによって、ジオールの初期投入／混合比率を適切な範囲に制御するなどの特定の工程条件のもとで製造され、高分子鎖内のイソソルビドから誘導されたジオール部分とジエチレングリコールから誘導されたジオール部分の含有量が特定範囲を満たす場合、一定水準以上のガラス転移温度を持って高い耐熱度および優れた機械的物性を示し、厚い肉厚にもかかわらず、高透明度を示すことが確認された。また、固相重合反応前の樹脂の固有粘度を調節してポリエステル樹脂の分子量分布を狭く調節すると、適切な結晶化速度を持ってヘイズの発生なしに厚い樹脂成形品を提供できることが確認された。

【0169】

前記全ての実施例のポリエステル樹脂から製造された樹脂成形品は、厚い肉厚にもかかわらず、3%未満の非常に低いヘイズを示し、DSCを通じた1次スキャンの際に融点が存在し、高いガラス転移温度を持って1 stageおよび2 stageの瓶成形が全て可能となり、bottleなどの多様な用途に適用するのに効果的であることが確認できた。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 5 0 1

(72)発明者 イ プヨン

大韓民国 1 4 7 4 9 キョンギド プチョンシ ソサグ セジョンロ 2 2 6 1 - 4 0 9

審査官 谷合 正光

(56)参考文献 特表 2 0 0 2 - 5 1 2 2 7 9 (J P , A)

特表 2 0 0 2 - 5 1 2 2 6 9 (J P , A)

国際公開第 9 9 / 0 5 4 1 2 9 (W O , A 1)

特表 2 0 0 2 - 5 1 2 2 8 0 (J P , A)

特表 2 0 0 2 - 5 1 2 3 0 3 (J P , A)

特表 2 0 0 2 - 5 1 2 2 8 9 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 G 6 3 / 6 7 2

C 0 8 G 6 3 / 8 0

C 0 8 J 5 / 1 8

D 0 1 F 6 / 6 2