



(10) 申请公布号 CN 119816539 A

(43) 申请公布日 2025.04.11

(21) 申请号 202380063725.2

渡边千纱 山根辽平

(22) 申请日 2023.05.18

(74) 专利代理机构 上海华诚知识产权代理有限公司 31300

(30) 优先权数据

2022-157692 2022.09.30 JP

专利代理师 汤国华

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.04

(51) Int.Cl.

C08G 63/688 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/018596 2023.05.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/070037 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 清水秀树

权利要求书1页 说明书20页

(54) 发明名称

共聚聚酯树脂

含量为60ppm以下。

(57) 摘要

对于将乙二醇和磺基间苯二甲酸钠共聚而得的共聚聚酯树脂,解决连续地生产膜、成型品、纤维等制品时产生模头污染、异物附着于制品的问题,以及解决回收时树脂着色、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,对苯二甲酸成分相对于全部二羧酸成分的比例为80~94.95摩尔%,碳原子数为2~4的脂肪族酸相对于全部二羧酸成分的比例为5~20摩尔%,磺基间苯二甲酸钠相对于全部二羧酸成分的比例为0.05~10摩尔%,将二醇成分的总量设为100摩尔%时,乙二醇相对于全部二醇成分的比例为1~22摩尔%,由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇构成的游离环状单聚体的含量为40ppm以下,以及由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇构成的游离线状低聚物的

1. 一种共聚聚酯树脂,其特征在於,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,对苯二甲酸成分相对于全部二羧酸成分的比例为79.95~94.95摩尔%,碳原子数为2~4的脂肪族酸相对于全部二羧酸成分的比例为5~20摩尔%,磺基间苯二甲酸钠相对于全部二羧酸成分的比例为0.05~10摩尔%,将二醇成分的总量设为100摩尔%时,乙二醇相对于全部二醇成分的比例为1~22摩尔%,由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇构成的游离环状单聚体的含量为40ppm以下,以及由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇构成的游离线状低聚物的含量为60ppm以下。

2. 根据权利要求1所述的共聚聚酯树脂,其特征在於,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,其特征在於,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,其特征在於,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,其特征在於,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,其特征在於,成形共聚聚酯树脂而得的阶梯成形板在厚度3mm的部分具有10%以下的雾度值。

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

8. 一种热收缩膜,其特征在於,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,其特征在於,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,其特征在於,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,其特征在於,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,其特征在於,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头周边的污染、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,将二乙二醇(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,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,调节结晶度、结晶速度。

[0004] 此外,由于将磺基间苯二甲酸钠(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:低熔点的异物粘附于模头、模具周围等,这些被转印并粘附于制品的表面,使商品价值降低。此外,还存在回收时产生树脂着色、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研发,其课题在于,在为了提高透明性、成形性而将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,解决连续地生产膜、成型品、纤维等制品时产生模头污染、异物附着于制品的问题,以及解决回收时树脂着色、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,对于将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头污染、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单聚体和线状低聚物(以下有时称为副产物低聚物)是模头污染、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,其几乎没有模头污染、异物附着于制品的问题。此外,对于回收时的树脂着色、分子量下降的原因进行深入研究,结果发现,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可提高透明性、成形性,但另一方面,会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,认为成膜时、成形品制造时的加热会使树脂劣化,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,对苯二甲酸成分相对于全部二羧酸成分的比例为79.95~94.95摩尔%,碳原子数为2~4的脂肪族酸相对于全部二羧酸成分的比例为5~20摩尔%,磺基间苯二甲酸钠相对于全部二羧酸成分的比例为0.05~10摩尔%,将二醇成分的总量设为100摩尔%时,二乙二醇相对于全部二醇成分的比例为1~22摩尔%,由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇构成的游离环状单聚体的含量为40ppm以下,以及由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇构成的游离线状低聚物的含量为60ppm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,成形共聚聚酯树脂而得的阶梯成形板在厚度3mm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有使用二乙二醇和磺基间苯二甲酸钠带来的透明性、成形性优点的同时,连续地生产膜、成形品、纤维等制品时几乎不产生模头污染、异物附着于制品的情况,此外,回收时也没有树脂着色、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、成形性而将二乙二醇和磺基间苯二甲酸钠进行共聚的树脂,通过将聚合时作为副产物生成的特定的环状单聚体和线状低聚物的含量抑制为一定值以下,有效地防止模头污染、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、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,对苯二甲酸相对于全部二羧酸成分的比例为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2~4的脂肪族酸作为二羧酸成分。碳原子数为2~4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,赋予柔软性,调节结晶度、结晶速度的作用。作为碳原子数为2~4的脂肪族酸,例如可列举草酸(碳原子数2)、丙二酸(碳原子数3)和琥珀酸(碳原子数4)。碳原子数为2~4的脂肪族酸的含量根据共聚聚酯树脂的用途适当调节即可,将二羧酸成分的总量设为100摩尔%时,碳原子数为2~4的脂肪族酸相对于全部二羧酸成分的比例通常为5~20摩尔%,优选为7~18摩尔%,更优选为8~15摩尔%。碳原子数为2~4的脂肪族酸的含量越是增加,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2~4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,作为磺基间苯二甲酸钠的含量,将二羧酸成分的总量设为100摩尔%时,磺基间苯二甲酸钠相对于全部二羧酸成分的比例为0.05~10摩尔%,优选为0.1~5摩尔%,更优选为0.2~3摩尔%。磺基间苯二甲酸钠的含量小于上述下限时,雾度值趋于高,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,后述的游离环状单聚体和线状低聚物的量增多,模头污染、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2~4的脂肪族酸和磺基间苯二甲酸钠以外的其他二羧酸成分。作为上述其他二羧酸成分,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羧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,将二醇成分的总量设为100摩尔%时,乙二醇相对于全部二醇成分的比例优选为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,含有乙二醇作为二醇成分。具体地,作为乙二醇的含量,将二醇成分的总量设为100摩尔%时,乙二醇相对于全部二醇成分的比例为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。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,乙二醇的含量大于上述上限时,回收性(热稳定性)趋于下降,树脂着色,AA含量增加。

[0018] 乙二醇也会在共聚聚酯树脂聚合时由乙二醇缩合而成。基于该缩合生成的乙二醇的量根据聚合条件、制造装置而变化,但相对于全部二醇成分为0.5~2.0摩尔%左右。在考虑作为原料添加的乙二醇的量时,也将该量考虑进去即可。

[0019] 此外,此处非晶性是指:将用YAMATO DP63干燥机在120℃下放置120分钟后的试样,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℃,接着从-100℃以20℃/min升温至300℃的二次升温过程的任一过程中均没有熔融峰的性质。由于本发明的共聚聚酯树脂为非晶性,因此即便对于特别厚的成形体,也能够具有可以合适使用的透明性。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乙二醇以外的其他二醇成分。作为上述其他二醇成分,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单聚体和线状低聚物的含量抑制在一定值以下,有效地防止模头污染、异物附着于制品的问题。具体地,本发明的共聚聚酯树脂中,由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇构成的游离环状单聚体的含量为40ppm以下,由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇构成的游离线状低聚物的含量为60ppm以下。本发明中,由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇构成的游离环状单聚体是指以对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇、乙二醇、乙二醇的顺序键合为环状的环状单聚体(以下简称为TS2E3),由对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇构成的线状低聚物是指以对苯二甲酸、对苯二甲酸、磺基间苯二甲酸钠、乙二醇、乙二醇、乙二醇、乙二醇的顺序键合为环状的线状低聚物(以下简称为L-T2SE4)。此外,本发明中,“共聚聚酯树脂”是指:除了称为聚酯的化学物质以外,还含有称为TS2E3、L-T2SE4的低聚物成分或后述的催化剂成分的树脂。其中,在对称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] TS2E3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、纤维时挤出成形机模头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,致使商品价值下降。此外,成形品的连续注射成形时会导致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

性考虑,该含量的下限值为1ppm。TS2E3的含量是通过后述实施例的测定方法进行定量的值。

[0024] L-T2SE4的含量需要为60ppm以下,优选为55ppm以下,更优选为50ppm以下。大于上述上限时,生产膜、纤维时挤出成形机模头的树脂出口附近的污染趋于变得严重,附着的异物附着于成形体表面,表面状态变差,影响透明性,商品价值下降。此外,成形品的连续注射成形时会导致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考虑,该含量的下限值为1ppm。L-T2SE4的含量是通过后述实施例的测定方法进行定量的值。

[0025] 虽然L-T2SE4和TS2E3产生模头周边的污染、异物附着的原理不明,但可认为,由于L-T2SE4的乙二醇和磺基间苯二甲酸的立体位阻的影响,使L-T2SE4的熔点、玻璃化转变温度降低,进一步地,由于TS2E3中的乙二醇和磺基间苯二甲酸的立体位阻的影响,使TS2E3的熔点、玻璃化转变温度低于L-T2SE4,因此表现出较强的粘合性,通过TS2E3和L-T2SE4的协同效果,使对成形时或膜挤出成形机的模头的附着增大。

[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允许稍差的情况下,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,结晶性提高、雾度增加,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,存在导致脆化而无法使用的情况。另一方面,大于上述上限时,由于熔融粘度过高,各种成形加工最适宜的温度也升高,滞留时间增加、片材成膜性存在下降的情况,进一步地,上述的TS2E3、L-T2SE4的量增加,模头污染和异物附着存在导致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升温并测定的值。玻璃化转变温度小于上述下限时,在夏季将异形挤出成形品用于室外时、在夏季以密闭状态进行的制品运输或仓库保存时,膜、异形挤出成形品可能发生热变形。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,根据用途可能无法使用。

[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,由于共聚聚酯树脂的黄色调变强,因此在色调方面不优选。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,根据用途可能无法使用。

[0030] 本发明的共聚聚酯树脂优选在模具温度10℃下成形而得的阶梯成形板(阶梯状成形板)的厚度3mm的部分的雾度值为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,在透明性要求严格的用途中可能无法使用。

[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、爽滑剂、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、拉深成形、注射成形、异形挤出成形、轧制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而制造。上述反应可以用连续式反应装置进行,也可以用间歇式反应装置进行,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各自可以在一个阶段中进行,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] 通过间歇式缩聚法制造本发明的共聚聚酯树脂时,酯化反应温度通常为220~250℃,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,进行逐渐减压和升温,将最终温度设为260~280℃、优选为265~275℃的范围,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℃。在酯交换法的情况下,除了缩聚催化剂以外,需要使用酯交换催化剂。将得到的低缩聚物与上述的连续式缩聚同样地反应。

[0038] 此外,通过间歇式酯交换反应制造低缩聚物时,向间歇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。将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,可使用铈化合物、锆化合物、钛化合物、铝化合物的至少1种。作为上述铈化合物,例如,可列举三氧化铈、五氧化铈、乙酸铈、乙二醇铈等。这些之中,优选三氧化铈、乙酸铈、乙二醇铈,特别优选三氧化铈。这些铈化合物优选为相对于生成的共聚聚酯树脂以铈元素计含有50~400ppm,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。这些锆化合物优选为相对于生成的共聚聚酯树脂以锆元素计含有10~100ppm,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、卤化钛的水解物、溴化钛、氟化钛、六氟钛酸钾、六氟钛酸铵、六氟钛酸钴、六氟钛酸锰、乙酰丙酮钛、与羟基多元羧酸或含氮多元羧酸的钛配合物、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、钛酸四丁酯、草酸氧钛钾,特别优选钛酸四丁酯。这些钛化合物优选为相对于生成的共聚聚酯树脂以钛元素计含有1~50ppm,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。铝化合物优选与磷化合物并用。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,可不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、碱式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、碱式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、氢氧化铝和碱式氯化铝,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,热稳定性和热氧化稳定性下降,或者由于铝导致产生异物、着色增加可能成为问题。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残留量。在可以稍微牺牲共聚聚酯树脂特性的情况下,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,使用同一分子内具有酚部分的磷化合物时,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,但使用同一分子内具有酚部分且选自磷酸系化合物、次磷酸系化合物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二者都较大,因而优选。这些之中,使用一种或两种以上的同一分子内具有酚部分的磷酸系化合物时,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二者都特别大,因而优选。

[0047] 此外,作为同一分子内具有酚部分的磷化合物,可列举由下述通式(1)、(2)表示的

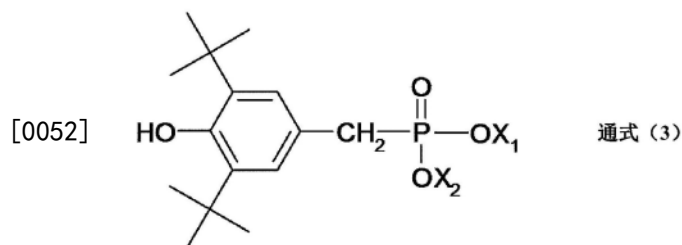
化合物等。

[0048]  $P(=O)R^1(OR^2)(OR^3)$  通式(1) 通式(1)

[0049]  $P(=O)R^1R^4(OR^2)$  通式(2) 通式(2)

[0050] (通式(1)~(2)中,  $R^1$ 表示含有酚部分的碳原子数6~50的烃基、含有羟基或卤素原子或烷氧基或氨基等取代基以及酚部分的碳原子数6~50的烃基。 $R^4$ 表示氢、碳原子数1~50的烃基,含有羟基或卤素原子或烷氧基或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] 作为上述的同一分子内具有酚部分的磷化合物,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。



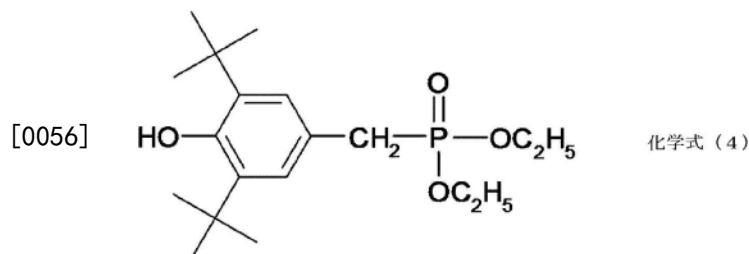
[0053] 通式(3)中,  $X_1$ 、 $X_2$ 分别表示氢、碳原子数1~4的烷基或1价以上的金属。

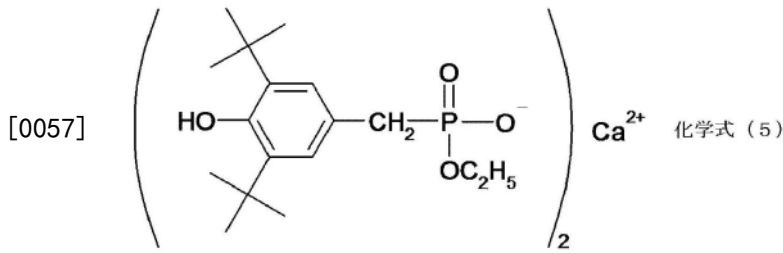
此外,  $X_1$ 的金属为2价以上,也可以不存在 $X_2$ 。进一步地,也可以相对于磷化合物配置相当于金属的剩余价数的阴离子。

作为金属,优选Li、Na、K、Ca、Mg、Al。

[0054] 聚酯聚合时添加这些同一分子内具有酚部分的磷化合物时,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。其原因可认为是,磷化合物中的受阻酚部分提高聚酯树脂的热稳定性和热氧化稳定性。这种情况下,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,可能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,优选的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,可能降低聚合活性。此外,如上所述地,由于磷化合物在聚酯树脂聚合时即使置于减压环境下,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固定的比例,因此可以说在考虑除去比例后,以残留量规定也是适当的。在可以稍微牺牲共聚聚酯树脂特性的情况下,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例也很重要。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。除了铝化合物以外,通过以特定的比例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,在不损害本发明效果的范围内,为了进一步提高催化剂活性,也可以并用钛化合物、锡化合物、锆化合物等含有金属的缩聚催化剂。这种情况下,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提高树脂的热稳定性和热氧化稳定性的效果较差,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)含量而提高气味性,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,优选锂、钠、钾、钙、镁的化合物,进一步优选锂、钠、钾的化合物,最优选锂、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、乙二醇溶液等形态向反应体系中添加。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下,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、添加物优选在酯化反应后添加。

[0064] 此外,在酯交换法的情况下,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。这些磷化合物优选为相对于生成的共聚聚酯含有1~100ppm,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。钴化合物优选相对于共聚聚酯树脂以钴原子计含有0.5~30ppm,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、色度L值小于50、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间歇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提取口以线(strand)状提取,水冷后,剪裁为小片状或片材状。

[0068] 作为本发明的本质特征的游离TS2E3、L-T2SE4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来进行制造的方法,特定的二醇成分优选二乙二醇、乙二醇,更优选二乙二醇。

例如,先将考虑了追加添加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%。

其他还可先将考虑了追加添加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,先将考虑了追加添加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,以线状提取,水冷后,通过将小片状或片材状、剪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TS2E3。虽然详细的原理不明,但可认为,通过二乙二醇、三乙二醇的蒸气,使环状的TS2E3开环。

[0069] 本发明的聚酯树脂组合中,在不损害本发明特性的范围内,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,为0至20000ppm,优选为0.1ppm至15000ppm,进一步优选为0.2ppm至13000ppm。作为调色剂的添加量,为0.1ppm至100ppm,优选为0.5至90ppm,最优选为1~80ppm。作为调色剂,可使用酞菁(phthalocyanine)系、二苯乙烯基双苯并噁唑衍生物。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℃下熔融结束类型的科莱恩公司制的Solvent Blue系列的物质。由于上述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,本发明并不限于这些实施例的方式,在不偏离本发明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

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

[0072] (2) TS2E3含量

将50mg共聚聚酯树脂溶解于1mL六氟异丙醇/氯仿混合液(容量比=1/9),进一步地加入4mL氯仿进行稀释。向其中加入10mL甲醇,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固,用0.4mL二甲基甲酰胺再溶解。使用该溶液,用高效液相色谱测定TS2E3含量。

装置:Waters ACQUITY UPLC

色谱柱:Waters BEH-C18 2.1×150mm(Waters制)

[0073] (3) L-T2SE4含量

用与上述TS2E3含量测定同样的方法,用高效液相色谱测定L-T2SE4含量。

[0074] (4) 特性粘度(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℃下测定特性粘度(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、聚苯乙烯作为测定

标准的沃特世 (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10ml 苯醇和称量的试样, 将试管浸泡于加热至205℃的油浴中, 边用玻璃棒搅拌边溶解试样。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, 用同样的顺序进行处理, 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。使用预先已知校正系数 (factor) 的0.04mol/l 氢氧化钾溶液 (乙醇溶液) 进行滴定。指示剂用酚酞, 以由黄绿色变为淡红色之时为终点, 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 氢氧化钾溶液的校正系数

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小片的色度, 求出色度b值和色度L值。

[0078] (8) 熔点

使用TA Instruments公司制造的差示扫描量热仪 (DSC) TAS100型热分析系统进行测定。将 $7.5 \pm 0.3$ mg 聚酯树脂试样加入铝制皿中, 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)。Tm取各个峰的极大值部分对应的温度。

[0079] (9) 玻璃化转变温度 (Tg)

使用精工电子工业公司制造的差示扫描量热仪 (型式: DSC220), 将5mg试样从-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转变部分中的最大倾斜的切线的交点的温度设为玻璃化转变温度 (Tg)。

[0080] (10) 铝原子含量

将0.1g试样溶解于6M盐酸溶液并放置一天后, 用纯水稀释, 得到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1g试样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1g试样于铂制坩埚中, 用电炉使其炭化、灰化。用硫酸氢钾使残渣熔融

后,用稀盐酸溶解熔融物,使用二安替比林甲烷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

将1g试样用硫酸/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),生成与锑的蓝色配合物。用甲苯萃取该配合物后,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1g试样进行灰化分解,加入6摩尔/L盐酸,使其蒸发干固。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1g试样于铂制坩埚中,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) 模头污染和异物附着

将干燥的共聚聚酯树脂试样投入带有片材用模头的挤出机中,连续2天成形约0.5mm厚度的片材。根据以下的基准,用肉眼对模头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)

◎:模头出口几乎没有污染附着,片材表面状态良好

○:模头出口有微量污染附着,但片材表面状态良好

△:模头出口有少量污染附着,片材表面有少量异物附着

×:模头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3mm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融峰。将两次升温过程中均不显示熔融峰的设为“○”,任意一次中显示熔融峰的设为“×”。

[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特性粘度(IV),设为加热试验前的IV([IV]<sub>i</sub>)。另一方面,将3g干燥的共聚聚酯树脂的小片装入玻璃制试管,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]<sub>f1</sub>)。由[IV]<sub>i</sub>和[IV]<sub>f1</sub>,根据下述式子求出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, 用高分辨气相色谱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Δ~○, 160ppm以上设为×。

[0091] (实施例1)

以使树脂组成如表1所示的值, 制备含有高纯度对苯二甲酸 (TPA)、琥珀酸 (相当于碳原子数为4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、罐内压力0.15MPa、257℃的条件下, 以使平均滞留时间为3小时的方式进行酯化反应。将得到的反应物移送至第2酯化反应罐, 在罐内压力0.05MPa、搅拌下、257℃的条件下, 以使平均滞留时间为1小时的方式进行酯化反应。然后, 将得到的反应物移送至第3酯化反应罐, 在搅拌下、罐内压力0.05MPa、257℃的条件下进行酯化反应。

[0092] 以与目标组成一致的量, 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%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, 从模头的喷嘴以线状提取熔融状态的共聚聚酯树脂, 用冷却浴水冷后, 剪切为小片状。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, 除了以使树脂组成如表1所示的值变更对苯二甲酸、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, 除了以使树脂组成如表1所示的值的方式变更对苯二甲酸、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) 为表1所示的值的方式调节反应条件 (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/或磷原子的量为表1所示的值的方式调节铝化合物和/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,而进一步地向浆料中配混乙酸锂的例子。具体地,以使树脂组成如表1所示的值的方式,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)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。粘合,在搅拌下、罐内压力0.15MPa、257℃的条件下,以使平均滞留时间为3小时的方式进行酯化反应。将得到的反应物移送至第2酯化反应罐,在罐内压力0.05MPa、搅拌下、257℃的条件下,以使平均滞留时间为1小时的方式进行酯化反应。然后,将得到的反应物移送至第3酯化反应罐,在搅拌下、罐内压力0.05MPa、257℃的条件下进行酯化反应。

[0099] 以与目标组成一致的量,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%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,从模头的喷嘴以线状提取熔融状态的共聚聚酯树脂,用冷却浴水冷后,剪切为小片状。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,以使树脂组成如表1所示的值的方式,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)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、罐内压力0.15MPa、257℃的条件下,以使平均滞留时间为3小时的方式进行酯化反应。将得到的反应物移送至第2酯化反应罐,在罐内压力0.05MPa、搅拌下、257℃的条件下,以使平均滞留时间为1小时的方式进行酯化反应。然后,将得到的反应物移送至第3酯化反应罐,在搅拌下、罐内压力0.05MPa、257℃的条件下进行酯化反应。

[0102] 以与目标组成一致的量,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%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,从模头的喷嘴以线状提取熔融状态的共聚聚酯树脂,用冷却浴水冷后,剪切为小片状。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,以使树脂组成如表1所示的的方式,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)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、罐内压力0.15MPa、257℃的条件下,以使平均滞留时间为3小时的方式进行酯化反应。将得到的反应物移送至第2酯化反应罐,在罐内压力0.05MPa、搅拌下、257℃的条件下,以使平均滞留时间为1小时的方式进行酯化反应。然后,将得到的反应物移送至第3酯化反应罐,在搅拌下、罐内压力0.05MPa、257℃的条件下进行酯化反应。

[0105] 以与目标组成一致的量,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%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,从模头的喷嘴以线状提取熔融状态的共聚聚酯树脂,用冷却浴水冷后,剪切为小片状。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、聚合催化剂的种类和量、羧基末端基浓度(AV)或数均分子量变更为表1所示的值,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为0.5ppm(实施例20)或12000ppm(实施例21)的量添加氧化钛CR930(石原产业制)以外,与实施例1同样地得到共聚聚酯树脂。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是为了改善着色性进一步配混调色剂的例子。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、聚合催化剂的种类和量、羧基末端基浓度(AV)或数均分子量变更为表1所示的值,并进一步地在与聚合催化剂同时地以相对于聚酯树脂为0.1ppm(实施例22)或50ppm(实施例23)的量添加Solvent Blue 45(科莱恩制)作为调色剂以外,与实施例1同样地得到共聚聚酯树脂。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2~4的脂肪族酸的种类的例子。具体地,除了将琥珀酸(相当于碳原子数为4的脂肪族酸)变更为草酸(相当于碳原子数为2的脂肪族酸)(实施

例22)或丙二酸(相当于碳原子数为3的脂肪族酸)(实施例23)以外,与实施例1同样地得到共聚聚酯树脂。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是改变碳原子数为2~4的脂肪族酸的量的例子。具体地,除了将对苯二甲酸、琥珀酸(相当于碳原子数为4的脂肪族酸)、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如表1所示的值以外,与实施例1同样地得到共聚聚酯树脂。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)作为二羧酸成分,仅使用对苯二甲酸的例子。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如表1所示的值以外,与实施例1同样地得到共聚聚酯树脂。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,因此不进行TS2E3量和L-T2SE4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如表1所示的值以外,与实施例1同样地得到共聚聚酯树脂。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如表1所示的值以外,与实施例1同样地得到共聚聚酯树脂。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如表1所示的值以外,与实施例1同样地得到共聚聚酯树脂。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	实施例14
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	89.50
	草酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	丙二酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	琥珀酸	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
副产物低聚物的含量 (ppm)	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	0.50
	乙二醇	98.00	97.70	98.00	98.00	94.10	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.90	98.00	98.00
	二乙二醇	2.00	2.30	2.00	2.00	5.90	9.80	2.00	2.00	2.00	2.00	1.10	2.00	2.00
	TSE3	4	39	2	15	7	8	9	2	2	2	3	3	2
树脂特性	L-TSE4	21	58	12	32	15	12	25	15	17	16	17	16	15
	特性粘度 (IV) (dl/g)	0.69	0.67	0.67	0.67	0.70	0.70	1.10	0.30	0.70	0.69	0.70	0.69	0.70
	数均分子量	9000	6000	10000	10000	9000	9000	28000	3000	9000	9000	9000	9000	9000
	粘度和玻璃化温度 (GVT) (°C)	16	12	12	12	12	12	5	12	24	14	12	12	14
残留含量 (ppm)	色度b值	2.3	2.2	2.2	2.2	6.9	12.8	2.1	2.5	3.0	2.3	2.1	11.0	2.3
	色度L值	89.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0
	熔点 (°C)	258	230	257	245	252	230	258	258	256	257	259	257	258
	Tg (°C)	67	67	67	67	62	55	67	67	67	67	67	67	67
性能评价	铝	30	30	30	30	35	35	35	30	30	30	30	30	30
	磷	77	77	77	77	90	90	90	77	90	65	100	2	2
	铜离子相对于铜离子的摩尔比	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	1.9	2.9	0.1	0.1
	钛	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
性能评价	镍	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	钴	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	锂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	氧化钛 (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
性能评价	着色剂 (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	磺头污染和异勃附着	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	雾度值 (%)	4.3	3.0	5.4	5.0	2.0	1.5	0.5	9.0	5.0	4.3	4.8	5.0	6.0
	DSC测定	○	○	○	○	○	○	○	△~○	○	○	○	○	○
性能评价	热稳定性 (TD)	0.02	0.03	0.02	0.02	0.20	0.40	0.01	0.02	0.02	0.02	0.01	0.52	0.62
	AI含量 (ppm)	90	110	90	100	100	100	120	100	100	100	90	70	70
性能评价	气味性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎

项目	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	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	79.50	93.50	90.00	89.99	79.00	89.50
	草酸	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
	丙二酸	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
	琥珀酸	10	10	10	10	10	10	-	-	20	6	10	10	10	10
副产物底聚物的含量 (ppm)	磺基间苯二甲酸钠	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
	乙二醇	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
	二乙二醇	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
	TS2E3	3	2	2	2	2	3	4	4	4	4	-	1	42	10
树脂特性	L-T2SE4	19	15	15	15	15	15	21	21	21	21	-	4	260	30
	特性粘度 (IV) (dl/g)	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 (Mn) (g/mol)	9000	9000	9000	9000	9000	9000	9000	9000	9000	9000	9000	9000	9000	9000
	重量均分子量 (Mw) (g/mol)	12	12	12	14	14	12	12	16	16	16	-	15	19	10
残留金属量 (ppm)	色度b值	2.3	8.0	11.0	0.8	0.5	0.5	2.3	2.3	2.3	2.3	6.0	3.3	10.2	16.0
	色度L值	60.0	89.0	89.0	86.0	86.0	86.0	89.0	89.0	89.0	89.0	90.0	90.0	82.0	81.0
	熔点 (°C)	255	258	258	258	258	258	261	260	230	258	260	260	225	210
	Tg (°C)	67	67	67	67	67	67	67	67	67	67	78	68	48	40
性能评价	铝	-	-	-	30	30	30	30	30	30	30	-	30	30	30
	磷	50	2	2	77	77	77	77	77	77	77	-	77	77	77
	铜	-	-	-	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	-	2.2	2.2	2.2
	镍	-	-	-	50	50	-	-	-	-	-	20	-	-	-
模头污染和异物附着	钴	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	铁	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	钨	-	-	-	6	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	钼	-	-	-	0.5	12000.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
性能评价	氯化钛 (ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	调色剂 (ppm)	-	-	-	-	-	50.0	-	-	-	-	-	-	-	-
	模头污染和异物附着	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	雾度值 (%)	7.0	3.0	4.0	9.0	19.0	2.0	3.0	4.3	4.3	4.3	30.0	16.0	4.6	16.5
性能评价	DSC测定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○
	回收性 (热稳定性) (TD)	0.09	0.55	0.70	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.71	0.11	0.19	0.90
	AA含量 (ppm)	110	70	120	70	70	100	100	90	90	90	160	100	120	160
	气味性	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	×	○	○	×

[0116] 由表1可知,满足全部本发明条件的实施例1~25中,没有模头污染和异物附着,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,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。由于比较例3的磺基间苯二甲酸钠(GCM)的量过多,因此副产物低聚物(TS2E3、L-T2SE4)的含量高,所以模头污染和异物附着的情况较多。由于比较例4的二乙二醇(DEG)的量过多,因此回收性(热稳定性)较差,色度b值较高。

#### 产业上的可利用性

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