



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0067931
(43) 공개일자 2025년05월15일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/688 (2006.01) C08G 63/183 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)
C09D 167/02 (2006.01) C09J 167/02 (2006.01)
D01F 6/84 (2006.01) D04H 3/011 (2012.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C08G 63/6886 (2013.01)
C08G 63/183 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2025-7012408</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년05월18일
심사청구일자 2025년04월16일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2025년04월16일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/018597</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2024/070038
국제공개일자 2024년04월04일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2022-157693 2022년09월30일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
도요보 엠씨 가부시키가이샤
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메 13
반 1코 오사카 우메다 트윈 타워즈 사우스</p> <p>(72) 발명자
사사키 히로나오
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다
1-13-1 도요보 가부시키가이샤 나이
도가와 게이이치로
일본 5200292 시가켄 오츠시 가타타 2-1-1 도요보
가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김진희, 김태홍</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **공중합 폴리에스테르 수지**

(57) 요약

디에틸렌글리콜 및 술폰이소프탈산나트륨을 공중합시킨 공중합 폴리에스테르 수지에 있어서, 필름이나 성형품이나 섬유 등의 제품을 연속적으로 생산할 때에 다이의 오염이나 제품에의 이물 부착이 발생하는 문제, 및 리사이클 시에 수지가 착색되거나 분자량이 저하하는 문제를 해결한다. 디카르복실산 성분의 주성분으로서 테레프탈산을 함유하고, 글리콜 성분의 주성분으로서 에틸렌글리콜을 함유하는 공중합 폴리에스테르 수지로서, 전체 폴리에스테르 수지 성분 중에 있어서, 디카르복실산 성분의 함계량을 100 몰%로 한 경우, 전체 디카르복실산 성분에 대한 테레프탈산 성분의 비율이 79.95~94.95 몰%이고, 전체 디카르복실산 성분에 대한 탄소수가 6~40인 지방족산의 비율이 5~20 몰%이고, 전체 디카르복실산 성분에 대한 술폰이소프탈산나트륨의 비율이 0.05~10 몰%이고, 글리콜 성분의 함계량을 100 몰%로 한 경우, 전체 글리콜 성분에 대한 디에틸렌글리콜의 비율이 1~22 몰%인 것, 술폰이소프탈산나트륨과 에틸렌글리콜로 이루어지는 유리의 환형 2량체의 함유량이 30 ppm 이하인 것, 및 테레프탈산과 술폰이소프탈산나트륨과 에틸렌글리콜과 디에틸렌글리콜로 이루어지는 유리의 환형 2량체의 함유량이 40 ppm 이하인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)
C08L 67/02 (2013.01)
C09D 167/02 (2013.01)
C09J 167/02 (2013.01)
D01F 6/84 (2013.01)
D04H 3/011 (2013.01)
C08J 2367/02 (2013.01)

(72) 발명자

히라사와 후지오

일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다
1-13-1 도요보 가부시키키가이샤 나이

히로나카 노부유키

일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다
1-13-1 도요보 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

디카르복실산 성분의 주성분으로서 테레프탈산을 함유하고, 글리콜 성분의 주성분으로서 에틸렌글리콜을 함유하는 공중합 폴리에스테르 수지로서, 전체 폴리에스테르 수지 성분 중에 있어서, 디카르복실산 성분의 합계량을 100 몰%로 한 경우, 전체 디카르복실산 성분에 대한 테레프탈산 성분의 비율이 79.95~94.95 몰%이고, 전체 디카르복실산 성분에 대한 탄소수가 6~40인 지방족산의 비율이 5~20 몰%이고, 전체 디카르복실산 성분에 대한 술폰이소프탈산나트륨의 비율이 0.05~10 몰%이고, 글리콜 성분의 합계량을 100 몰%로 한 경우, 전체 글리콜 성분에 대한 디에틸렌글리콜의 비율이 1~22 몰%인 것, 술폰이소프탈산나트륨과 에틸렌글리콜로 이루어지는 유리(遊離)의 환형 2량체의 함유량이 30 ppm 이하인 것, 및 테레프탈산과 술폰이소프탈산나트륨과 에틸렌글리콜과 디에틸렌글리콜로 이루어지는 유리의 환형 2량체의 함유량이 40 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리에스테르 수지.

청구항 2

제1항에 있어서, 컬러 b값이 -5.0~15.0인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리에스테르 수지.

청구항 3

제1항에 있어서, 카르복실 말단기 농도(AV)가 3~25 eq/t인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리에스테르 수지.

청구항 4

제1항에 있어서, 공중합 폴리에스테르 수지 중에 알루미늄 원자 및 인 원자를 함유하고, 공중합 폴리에스테르 수지 중의 알루미늄 원자의 함유량이, 15~40 ppm이고, 공중합 폴리에스테르 수지 중의 알루미늄 원자에 대한 인 원자의 몰비가 0보다 크고 2.6 이하인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리에스테르 수지.

청구항 5

제1항에 있어서, 공중합 폴리에스테르 수지 중에 술폰이소프탈산나트륨 이외의 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토류 금속 화합물에 유래하는 알칼리 금속 원자 및/또는 알칼리 토류 금속 원자를 더 함유하고, 공중합 폴리에스테르 수지 중의 상기 알칼리 금속 원자 및/또는 알칼리 토류 금속 원자의 함유량이, 1~100 ppm인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리에스테르 수지.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 공중합 폴리에스테르 수지를 성형하여 얻어진 단차가 있는 성형판이 두께 4 mm인 부분에 있어서 10% 이하의 헤이즈값을 갖는 것을 특징으로 하는 공중합 폴리에스테르 수지.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 성형품.

청구항 8

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 열 수축성 필름.

청구항 9

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 섬유.

청구항 10

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 부직포.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 접착제.

청구항 12

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 도료.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 투명성 및 성형성이 우수하면서도, 필름 등의 제품의 생산 시에 다이 주변의 오염이나 이물 부착이 거의 발생하지 않고, 게다가 리사이클성이 우수한 공중합 폴리에스테르 수지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리에스테르, 특히, 테레프탈산(이하, TPA로 약칭하는 경우가 있음)과 에틸렌글리콜(이하, EG로 약칭하는 경우가 있음)을 원료로 하여 제조되는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)는, 화학적, 물리적 성질이 우수하기 때문에, 용기, 필름, 시트, 섬유 등의 용도에 광범위하게 사용되고 있다.

[0003] 최근, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 중에서도, 디에틸렌글리콜(이하, DEG로 약칭하는 경우가 있음)을 공중합시킨 폴리에스테르 수지(이하, 공중합 폴리에스테르 수지로 약칭하는 경우가 있음)가 투명성, 성형성, 내충격성, 내열성 등이 우수함으로써 주목되어, 각종 용도, 특히 필름, 시트, 사출 성형체, 이형 성형체 등의 성형체용의 원료 폴리머로서 이용되어 오고 있다. 그때, 용도에 따라, 테레프탈산에 더하여 지방족 디카르복실산을 추가로 공중합시킴으로써, 얻어지는 공중합 폴리에스테르 수지의 용점이나 유리 전이 온도를 낮추어 유연성을 부여하거나, 결정화도나 결정화 속도를 조절하거나 하는 것도 행해지고 있다.

[0004] 또한, 술포이소프탈산나트륨(이하, GCM으로 약칭하는 경우가 있음)을 공중합시킨 폴리에스테르 수지(이하, 공중합 폴리에스테르 수지로 약칭하는 경우가 있음)가 생분해성이 우수함으로써 주목되어, 각종 용도, 특히 필름, 시트, 사출 성형체, 이형 성형체 등의 성형체용의 원료 폴리머로서 이용되고 있다(특허문헌 1~6 참조).

[0005] 그러나, 특허문헌 1~6의 기술에 따라 제조된 공중합 폴리에스테르 수지로 필름이나 성형품이나 섬유 등의 제품을 연속적으로 생산할 때, 다이나 금형 근변 등에 저융점의 이물이 점착 부착되고, 이것이 제품의 표면에 전사되어 점착 부착되어 상품 가치가 저하하는 문제가 있었다. 또한, 리사이클 시에 수지의 착색이 생기거나 분자량이 저하하는 문제도 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 제2010-150542호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 특허 제4755995호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 특허 제4614963호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 특허 공표 제2007-500769호 공보
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 특허 제4807952호 공보
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 특허 제5345749호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 이러한 종래 기술의 문제를 해결하기 위해 창안된 것으로, 그 과제는, 투명성이나 성형성의 향상을 위해 디에틸렌글리콜 및 술포이소프탈산나트륨을 공중합시킨 공중합 폴리에스테르 수지에 있어서, 필름이나 성

형품이나 섬유 등의 제품을 연속적으로 생산할 때에 다이의 오염이나 제품에의 이물 부착이 발생하는 문제, 및 리사이클 시에 수지가 착색되거나 분자량이 저하하는 문제를 해결하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은, 이러한 과제를 해결하기 위해 디에틸렌글리콜 및 술폰이소프탈산나트륨을 공중합시킨 공중합 폴리에스테르 수지에 있어서의 다이의 오염이나 제품에의 이물 부착의 원인에 대해서 예의 검토한 결과, 공중합 폴리에스테르 수지의 제조 시에 부생성물로서 발생하는 특정한 환형 2량체(이하, 부생성물 올리고머로 칭하는 경우가 있음)가 다이의 오염이나 제품에의 이물 부착의 원인이고, 이들 부생성물의 함유량을 일정값 이하로 억제함으로써, 다이의 오염이나 제품에의 이물 부착의 문제를 거의 갖지 않는 공중합 폴리에스테르 수지를 제공할 수 있는 것을 발견했다. 또한, 리사이클 시의 수지의 착색이나 분자량 저하의 원인에 대해서 예의 검토한 결과, 공중합 폴리에스테르 수지의 재료로서 사용하고 있는 디에틸렌글리콜 및 술폰이소프탈산나트륨은, 투명성이나 성형성을 향상시키는 한편으로, 얻어지는 공중합 폴리에스테르 수지의 열 안정성, 열 산화 안정성을 저하시키는 것을 알았다. 그 때문에, 필름 성막 시나 성형품 제조 시의 가열에 의해 수지가 열화하여, 필름이나 성형품이 착색되거나, 그 분자량이 저하하거나 한다고 생각되었다. 다음으로, 본 발명자는, 공중합 폴리에스테르 수지의 열 안정성이나 열 산화 안정성을 향상시키기 위한 방법을 검토하여, 공중합 폴리에스테르 수지의 카르복실 말단기 농도(AV)를 일정 범위로 제어하는 것, 및 중합에 사용하는 촉매로서 특정한 2종류의 조합을 사용하는 것이 중요한 것을 발견하여, 본 발명의 완성에 이르렀다.
- [0009] 즉, 본 발명은 상기 지견에 기초하여 완성된 것으로, 이하의 (1)~(12)의 구성을 갖는 것이다.
- [0010] (1) 디카르복실산 성분의 주성분으로서 테레프탈산을 함유하고, 글리콜 성분의 주성분으로서 에틸렌글리콜을 함유하는 공중합 폴리에스테르 수지로서, 전체 폴리에스테르 수지 성분 중에 있어서, 디카르복실산 성분의 합계량을 100 몰%로 한 경우, 전체 디카르복실산 성분에 대한 테레프탈산 성분의 비율이 79.95~94.95 몰%이고, 전체 디카르복실산 성분에 대한 탄소수가 6~40인 지방족산의 비율이 5~20 몰%이고, 전체 디카르복실산 성분에 대한 술폰이소프탈산나트륨의 비율이 0.05~10 몰%이고, 글리콜 성분의 합계량을 100 몰%로 한 경우, 전체 글리콜 성분에 대한 디에틸렌글리콜의 비율이 1~22 몰%인 것, 술폰이소프탈산나트륨을 포함하는 유리의 환형 2량체의 함유량이 30 ppm 이하인 것, 및 테레프탈산과 술폰이소프탈산나트륨과 에틸렌글리콜과 디에틸렌글리콜로 이루어지는 유리의 환형 2량체의 함유량이 40 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 공중합 폴리에스테르 수지.
- [0011] (2) 컬러 b값이 -5.0~15.0인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지.
- [0012] (3) 카르복실 말단기 농도(AV)가 3~25 eq/t인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지.
- [0013] (4) 공중합 폴리에스테르 수지 중에 알루미늄 원자 및 인 원자를 함유하고, 공중합 폴리에스테르 수지 중의 알루미늄 원자의 함유량이, 15~40 ppm이고, 공중합 폴리에스테르 수지 중의 알루미늄 원자에 대한 인 원자의 몰비가 0보다 크고 2.6 이하인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지.
- [0014] (5) 공중합 폴리에스테르 수지 중에 술폰이소프탈산나트륨 이외의 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토류 금속 화합물에 유래하는 알칼리 금속 원자 및/또는 알칼리 토류 금속 원자를 더 함유하고, 공중합 폴리에스테르 수지 중의 상기 알칼리 금속 원자 및/또는 알칼리 토류 금속 원자의 함유량이, 1~100 ppm인 것을 특징으로 하는 (1)에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지.
- [0015] (6) 공중합 폴리에스테르 수지를 성형하여 얻어진 단차가 있는 성형판이 두께 4 mm인 부분에 있어서 10% 이하의 헤이즈값을 갖는 것을 특징으로 하는 (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지.
- [0016] (7) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 성형품.
- [0017] (8) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 열 수축성 필름.
- [0018] (9) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 섬유.
- [0019] (10) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 부직포.
- [0020] (11) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 집착제.
- [0021] (12) (1)~(5) 중 어느 하나에 기재된 공중합 폴리에스테르 수지를 함유하는 것을 특징으로 하는 도료.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 디에틸렌글리콜 및 술폰이소프탈산나트륨의 사용에 의한 투명성, 성형성의 이점을 향수하면서도, 필름이나 성형품이나 섬유 등의 제품을 연속적으로 생산할 때에 다이의 오염이나, 제품에의 이물 부착이 거의 발생하지 않고, 또한, 리사이클 시에 수지가 착색되거나 분자량이 저하하는 일도 없다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지를 구체적으로 설명한다.

[0024] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 디카르복실산 성분의 주성분으로서 테레프탈산을 함유하고, 글리콜 성분의 주성분으로서 에틸렌글리콜을 함유하는 공중합 폴리에스테르 수지에 있어서, 투명성, 성형성을 위해 디에틸렌글리콜 및 술폰이소프탈산나트륨을 공중합시킨 것으로, 중합 시에 부생성물로서 발생하는 특정한 환형 2량체의 함유량을 일정값 이하로 억제함으로써, 다이의 오염이나 제품에의 이물 부착의 문제를 효과적으로 방지하고, 더욱이, 공중합 폴리에스테르 수지의 카르복실 말단기 농도(AV)를 일정 범위로 제어하는 것, 및 중합에 사용하는 촉매로서 특정한 2종류의 조합을 사용함으로써, 리사이클 시에 수지가 착색되거나 분자량이 저하하는 문제를 효과적으로 방지한 것이다.

[0025] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 디카르복실산 성분의 주성분으로서 테레프탈산을 함유한다. 구체적으로는, 테레프탈산의 함유량은, 디카르복실산 성분의 합계량을 100 몰%로 한 경우, 전체 디카르복실산 성분에 대한 테레프탈산의 비율이 79.95~94.95 몰%, 바람직하게는 85~94.95 몰%, 보다 바람직하게는 90~94.95 몰%인 것 같은 것이다.

[0026] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 디카르복실산 성분으로서 테레프탈산에 더하여 탄소수가 6~40인 지방족산을 더 함유한다. 탄소수가 6~40인 지방족산은, 얻어지는 공중합 폴리에스테르 수지의 용점이나 유리 전이 온도를 낮추어 유연성을 부여하거나, 결정화도나 결정화 속도를 조절하거나 하는 역할을 갖는다. 탄소수가 6~40인 지방족산으로서, 예컨대 아디프산(탄소수 6), 피멜산(탄소수 7), 수베르산(탄소수 8), 아젤라산(탄소수 9), 세바스산(탄소수 10), 노난디카르복실산(탄소수 11), 데칸디카르복실산(탄소수 12), 도데칸디카르복실산(탄소수 14), 다이머산(탄소수 36)을 들 수 있다. 탄소수가 6~40인 지방족산의 함유량은, 공중합 폴리에스테르 수지의 용도에 따라 적절하게 조절하면 좋지만, 일반적으로, 디카르복실산 성분의 합계량을 100 몰%로 한 경우, 전체 디카르복실산 성분에 대한 탄소수가 6~40인 지방족산의 비율이 5~20 몰%, 바람직하게는 7~18 몰%, 보다 바람직하게는 8~15 몰%인 것 같은 것이다. 탄소수가 6~40인 지방족산의 함유량이 증가할수록, 얻어지는 공중합 폴리에스테르 수지의 용점이나 유리 전이 온도, 결정화도, 결정화 속도가 저하하는 경향이 있다.

[0027] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 테레프탈산 및 탄소수가 6~40인 지방족산에 더하여, 생분해성의 향상을 위해, 술폰이소프탈산나트륨을 디카르복실산 성분으로서 함유한다. 구체적으로는, 술폰이소프탈산나트륨의 함유량은, 디카르복실산 성분의 합계량을 100 몰%로 한 경우, 전체 디카르복실산 성분에 대한 술폰이소프탈산나트륨의 비율이 0.05~10 몰%, 바람직하게는 0.1~5 몰%, 보다 바람직하게는 0.2~3 몰%인 것 같은 것이다. 술폰이소프탈산나트륨의 함유량이 상기 하한 미만에서는, 헤이즈값이 높아, DSC 측정이 뒤떨어지는 경향이 있다. 한편, 술폰이소프탈산나트륨의 함유량이 상기 상한을 초과하면, 후술하는 유리의 환형 2량체의 양이 많아져, 다이의 오염이나 제품에의 이물 부착이 많아진다.

[0028] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 테레프탈산, 탄소수가 6~40인 지방족산 및 술폰이소프탈산나트륨 이외의 다른 디카르복실산 성분도 함유할 수 있다. 이러한 다른 디카르복실산 성분으로서, (1) 이소프탈산, 오르토프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 디페닐-4,4'-디카르복실산, 디페녹시에탄디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산 및 그 기능적 유도체, (2) 헥사히드로테레프탈산, 헥사히드로이소프탈산, 시클로헥산디카르복실산 등의 지환족 디카르복실산 및 그 기능적 유도체 등을 들 수 있다.

[0029] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 글리콜 성분의 주성분으로서 에틸렌글리콜을 함유한다. 구체적으로는, 에틸렌글리콜의 함유량은, 글리콜 성분의 합계량을 100 몰%로 한 경우, 전체 글리콜 성분에 대한 에틸렌글리콜의 비율이 바람직하게는 50~99 몰%, 보다 바람직하게는 70~99 몰%, 더욱 바람직하게는 80~99 몰%, 특히 바람직하게는 90~99 몰%인 것 같은 것이다.

[0030] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 에틸렌글리콜에 더하여, 투명성 및 성형성의 향상을 위해, 디에틸렌글리콜을 글리콜 성분으로서 함유한다. 구체적으로는, 디에틸렌글리콜의 함유량은, 글리콜 성분의 합계량을 100

몰%로 한 경우, 전체 글리콜 성분에 대한 디에틸렌글리콜의 비율이 1~22 몰%, 바람직하게는 1~20 몰%, 보다 바람직하게는 1~18 몰%인 것 같은 것이다. 디에틸렌글리콜의 함유량이 상기 범위 내에 있음으로써, 투명성이 높은, 즉 비결정성인 공중합 폴리에스테르 수지를 얻는 것이 가능해진다. 디에틸렌글리콜의 함유량이 상기 하한 미만에서는, 결정성이 되기 때문에, 성형품이나 필름의 투명성이 나빠져, 충분한 투명성을 달성할 수 없어, 상품 가치가 없어지는 경향이 있다. 한편, 디에틸렌글리콜의 함유량이 상기 상한을 초과하면, 후술하는 유리의 환형 2량체의 양이 많아져, 다이의 오염이나 제품에의 이물 부착이 많아진다.

- [0031] 디에틸렌글리콜은, 공중합 폴리에스테르 수지의 중합 시에 에틸렌글리콜이 축합함으로써 생성된다. 이 축합에 의한 생성되는 디에틸렌글리콜의 양은, 중합 조건이나 제조하는 장치에 따라서도 달라지지만, 전체 글리콜 성분 에 대하여 0.5~2.0 몰% 정도이다. 이 양도 고려하여, 원료로서 첨가하는 디에틸렌글리콜의 양을 생각하면 좋다.
- [0032] 또한, 여기서 비정성이란, 야마토 DP63 건조기로 120℃에서 120분 방치한 시료를, 시차 주사형 열량계(DSC)를 이용하여, -100℃부터 300℃까지 20℃/min으로 승온하고, 다음으로 -100℃까지 50℃/min으로 강온하고, 이어서 -100℃부터 300℃까지 20℃/min으로 승온하는 2번의 승온 과정 중 어느 쪽에 있어서도 용해 피크를 나타내지 않는 것을 가리킨다. 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 비정성임으로써, 특히 육후 성형체에도 적합하게 사용할 수 있을 만큼의 투명성을 가질 수 있다. 즉, 본 측정 조건에서 「비정성」이라고 하는 것은, 필름의 투명성을 고품질로 유지할 수 있고, 더욱이, 육후한 필름으로 해도 충분한 투명성을 유지할 수 있는 것을 나타낸다.
- [0033] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜 이외의 다른 글리콜 성분도 함유할 수 있다. 이러한 다른 글리콜 성분으로서, (1) 테트라메틸렌글리콜, 펜타메틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜 등의 지방족 글리콜류, (2) 1,3-시클로헥산디메탄올, 1,4-시클로헥산디메탄올 등의 지환식 글리콜류, (3) p-크실틸렌글리콜, m-크실틸렌글리콜 등의 방향족 글리콜류 등을 들 수 있다.
- [0034] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 카르복실기, 히드록실기 또는 이들의 에스테르 형성성기를 3개 이상 갖는 다작용 화합물(예컨대 트리멜리트산, 피로멜리트산, 글리세린, 트리메틸올프로판 등)을 공중합 폴리에스테르 수지의 산 성분 및/또는 글리콜 성분의 0.001~5 몰% 함유하는 것이, 이형 압출 성형성을 높이는 데 있어서 바람직하다.
- [0035] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 중합 시에 부생성물로서 발생하는 특정한 환형 2량체의 함유량을 일정 값 이하로 억제함으로써, 다이의 오염이나 제품에의 이물 부착의 문제를 효과적으로 방지하는 것을 본질적인 특징으로 한다. 구체적으로는, 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 술폰이소프탈산나트륨과 에틸렌글리콜로 이루어지는 유리의 환형 2량체의 함유량이 30 ppm 이하이고, 테레프탈산과 술폰이소프탈산나트륨과 에틸렌글리콜과 디에틸렌글리콜로 이루어지는 유리의 환형 2량체의 함유량이 40 ppm 이하이다. 본 발명에 있어서, 술폰이소프탈산나트륨과 에틸렌글리콜로 이루어지는 유리의 환형 2량체란, 술폰이소프탈산나트륨, 에틸렌글리콜, 술폰이소프탈산나트륨, 에틸렌글리콜의 순서로 환형으로 결합한 환형 2량체(이하, S2E2로 약칭함)를 나타내고, 테레프탈산과 술폰이소프탈산나트륨과 에틸렌글리콜과 디에틸렌글리콜로 이루어지는 유리의 환형 2량체란, 테레프탈산, 테레프탈산, 술폰이소프탈산나트륨, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜의 순서로 환형으로 결합한 환형 2량체(이하, T2SE2D로 약칭함)를 나타낸다. 또한, 본 발명에 있어서 「공중합 폴리에스테르 수지」란, 폴리에스테르라고 하는 화학 물질만이 아니라, SG2E2나 T2SGE2D라고 하는 올리고머 성분이나, 후기하는 촉매 성분을 포함한 것을 가리킨다. 단, 폴리에스테르라고 하는 화학 물질을 설명할 때, 편의상 「공중합 폴리에스테르 수지」로 기재하는 경우도 있다.
- [0036] S2E2의 함유량은, 30 ppm 이하여야 하고, 바람직하게는 25 ppm 이하, 보다 바람직하게는 20 ppm 이하이다. 상기 상한을 초과하면, 필름이나 섬유 생산 시의 압출 성형기의 다이의 수지 출구 근변의 오염이 심해지고, 부착된 이물이 성형체 표면에 부착되어 표면 상태가 나빠지고, 투명성에도 영향을 끼쳐 상품 가치가 저하한다. 또한, 성형품의 연속 사출 성형 시에 사출 성형의 금형 배기구가 막혀, 정상적인 성형품을 얻을 수 없게 된다. 또한, 이 함유량의 하한값은, 생산 시의 경제성으로부터 1 ppm이다. S2E2의 함유량은, 후술하는 실시예의 측정 방법에 따라 정량한 값이다.
- [0037] T2SE2D의 함유량은, 40 ppm 이하여야 하고, 바람직하게는 35 ppm 이하, 보다 바람직하게는 30 ppm 이하이다. 상기 상한을 초과하면, 필름이나 섬유의 생산 시의 압출 성형기의 다이의 수지 출구 근변의 오염이 심해지고, 부착된 이물이 성형체 표면에 부착되어 표면 상태가 나빠지고, 투명성에도 영향을 끼쳐 상품 가치가 저하하는 경향이 있다. 또한, 성형품의 연속 사출 성형 시에 사출 성형의 금형 배기구가 막혀, 정상적인 성형체를 얻을 수 없게 된다. 또한, 이 함유량의 하한값은, 생산 시의 경제성으로부터 1 ppm이다. T2SE2D의 함유량은, 후술하는

실시예의 측정 방법에 따라 정량한 값이다.

- [0038] S2E2 및 T2SE2D가 다이 주변의 오염이나 이물 부착을 발생시키는 메커니즘은 불분명하지만, S2E2의 에틸렌글리콜과 술폰이소프탈산의 입체 장애의 영향으로 S2E2의 용점이나 유리 전이 온도가 낮아지고, 또한 T2SE2D 중의 에틸렌글리콜과 술폰이소프탈산의 입체 장애의 영향으로 T2SE2D의 용점이나 유리 전이 온도가 S2E2보다 낮아지기 때문에, 강한 점착성이 발현되고, S2E2와 T2SE2D의 상승(相乘) 효과에 의해, 성형 시나 필름 압출 성형기의 다이에의 부착이 커진다고 생각된다.
- [0039] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 카르복실 말단기 농도가 폴리머 1톤당 3~25 당량인 것이 바람직하고, 5~23 당량/톤인 것이 보다 바람직하다. 카르복실 말단기 농도가 상기 범위임으로써, 공중합 폴리에스테르 수지의 착색을 억제하는 데 기여할 수 있다. 공중합 폴리에스테르 수지의 착색이 약간 뒤떨어져도 좋은 경우, 카르복실 말단기 농도는 32 당량/t 이하여도 좋다. 생산성(반응 시간)을 고려하지 않으면, 카르복실 말단기 농도의 하한은 0 당량/t일 수 있다.
- [0040] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지의 수평균 분자량은, 바람직하게는 2000~30000, 보다 바람직하게는 2500~28000, 더욱 바람직하게는 3000~27000이다. 수평균 분자량이 상기 범위 미만이면, 결정성이 올라 헤이즈가 높아지고, 또한 수지 응집력 부족 때문에 성형품의 강신도가 부족하여, 취약해져 사용할 수 없는 경우가 있다. 한편, 상기 상한을 초과하면, 용융 점도가 지나치게 오르기 때문에, 다양한 성형 가공에 최적의 온도도 올라 버려, 체류 시간이 늘어나 시트 성막성이 저하하는 경우가 있고, 더욱이, 상기 TS2E2나 T2SE2D의 양이 증가하여, 다이 오염 및 이물 부착에 의해 결과적으로 성형체의 투명성이 악화되어 버리는 경우가 있다.
- [0041] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지의 유리 전이 온도는, 40℃ 이상 120℃ 미만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 45℃ 이상 115℃ 미만이고, 더욱 바람직하게는 50℃ 이상 110℃ 미만이고, 특히 바람직하게는 50℃ 이상 70℃ 미만이다. 여기서 유리 전이 온도란, 시차 주사형 열량계(DSC)를 이용하여, 20℃/min으로 승온하여 측정된 값을 가리킨다. 유리 전이 온도가 상기 하한 미만인 경우, 이형 압출 성형품이 여름철에 옥외에서 사용되는 경우나, 여름철에 밀폐 상태로 행하는 제품 수송 시나 창고 보관 시에 있어서는, 필름이나 이형 압출 성형품이 열 변형을 일으키는 경우가 있다. 또한, 유리 전이 온도가 상기 상한을 초과하면, 시트의 성막성이나 투명성이 저하하는 경향이 있어, 용도에 따라서는 사용할 수 없는 경우가 있다.
- [0042] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지의 컬러 b값은, -5.0~15.0이 바람직하다. 컬러 b값의 하한은 -3.0이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 -2.5이다. 또한, 상한은 14.0이 보다 바람직하고, 더욱 바람직하게는 13.0이다. 컬러 b값이 상기 상한을 초과하면, 공중합 폴리에스테르 수지의 황색감이 강해져 색조의 점에서 바람직하지 않다. 한편, 컬러 b값이 상기 하한 미만에서는, 공중합 폴리에스테르 수지의 청색감이 눈에 띄게 되어, 용도에 따라서는 사용할 수 없는 경우가 있다.
- [0043] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 금형 온도 10℃에 있어서 성형하여 얻어진 단차가 있는 성형판의 두께 4 mm의 부위에 있어서의 헤이즈값이 10% 이하인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 9% 이하, 특히 바람직하게는 8% 이하이다. 헤이즈값이 상기 값을 초과하면, 성형품이나 필름의 투명성이 악화하여, 투명성의 요구가 엄격한 용도에서는 사용할 수 없는 경우가 있다.
- [0044] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지에는, 용도에 따라 다른 성분도 적절하게 첨가할 수 있다. 예컨대, 내충격성 향상제, 충전제, 자외선 흡수제, 표면 처리제, 활제, 광 안정제, 안료, 대전 방지제, 향균제, 가교제, 황계산화 방지제, 난연제, 가소제, 가공 조제, 발포제 등을 첨가할 수 있다. 본 발명의 공중합 폴리에스테르는, 종래부터 PET 등에서 일반적으로 이용되고 있는 압출 블로우 성형, 드로잉 성형, 사출 성형, 이형 압출 성형, 캘린더 가공 성형 등에 의해, 각종 성형체로 적합하게 성형된다.
- [0045] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 투명성, 성형성 등을 필요로 하는 각종 용도에 적합하게 사용할 수 있고, 예컨대, 성형품, 열 수축성 필름, 섬유, 부직포, 접착제, 도료 등의 원료로서 사용할 수 있다.
- [0046] 다음으로, 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지의 제조 방법에 대해서 설명한다. 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 직접 에스테르화 반응과 중축합 반응에 의한 제조법, 혹은 에스테르 교환 반응과 중축합 반응에 의한 제조법 중 어느 방법에 의해서도 제조할 수 있다. 상기 반응은, 연속식 반응 장치로 행해도 좋고, 회분식 반응 장치로 행해도 좋지만, 경제성 및 품질의 안정성의 점에서 연속식 반응 장치에 의한 것이 바람직하다.
- [0047] 연속식 반응 장치(연속식 중축합법)에서는, 에스테르화 반응, 에스테르 교환 반응 및 용융 중축합 반응은 각각 1단계로 행해도 좋지만, 복수의 단계로 나누어 행하는 것이 바람직하다. 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응을 복수의 단계로 나누어 행하는 경우, 반응캔 수는 2 캔~3 캔이 바람직하다. 또한, 용융 중축합을 복수의

단계로 나누어 행하는 경우, 반응캔 수는 3 캔~7 캔이 바람직하다.

- [0048] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지를 연속식 중축합법으로 제조하는 경우, 전체 디카르복실산 또는 그 에스테르 유도체 1 몰에 대하여 1.02~1.5 몰, 바람직하게는 1.03~1.4 몰의 모든 글리콜을 함유하는 슬러리를 조제하고, 이것을 올리고머를 함유하는 에스테르화 반응 공정에 연속적으로 공급한다. 에스테르화 반응 온도는 통상 240~270℃이고, 바람직하게는 250~265℃이다. 또한, 반응캔 내의 압력은 통상 0.2 MPa 이하, 바람직하게는 0.01~0.05 MPa이다. 또한, 중축합 반응의 온도는 통상 265~285℃이고, 바람직하게는 270~280℃이고, 반응캔 내의 압력은 통상 1.5 hPa 이하, 바람직하게는 0.5 hPa 이하이다. 에스테르화 반응의 반응 시간은 5시간 이하가 바람직하고, 특히 바람직하게는 2~3.5시간이다. 또한, 중축합 반응의 반응 시간은 3시간 이하가 바람직하고, 특히 바람직하게는 1~2시간이다.
- [0049] 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지를 회분식 중축합법으로 제조하는 경우, 에스테르화 반응 온도는 통상 220~250℃이고, 바람직하게는 230~245℃이다. 또한, 반응캔 내의 압력은 통상 0.2~0.4 MPa, 바람직하게는 0.25~0.30 MPa이다. 또한, 중축합 반응은 1단계로 행해도, 복수 단계로 나누어 행해도 좋다. 1단계로 행하는 경우는, 점차 감압 및 승온을 행하여, 최종적인 온도를 260~280℃, 바람직하게는 265~275℃의 범위로 하고, 최종적인 압력을, 통상 3 hPa 이하, 바람직하게는 0.5 hPa 이하로 한다. 에스테르화 반응의 반응 시간은 4시간 이하가 바람직하고, 특히 바람직하게는 2~3시간이다. 또한, 중축합 반응의 반응 시간은 5시간 이하가 바람직하고, 특히 바람직하게는 1~3시간이다.
- [0050] 다음으로, 연속식 에스테르 교환 반응에 의해 저중축합체를 제조하는 경우는, 테레프탈산디메틸과, 테레프탈산디메틸 1 몰에 대하여 1.1~1.6 몰, 바람직하게는 1.2~1.5 몰의 글리콜을 함유하는 용액을 조제하고, 이것을 에스테르 교환 반응 공정에 연속적으로 공급한다. 에스테르 교환 반응 온도는 통상 200~270℃이고, 바람직하게는 230~265℃이다. 에스테르 교환법의 경우, 중축합 촉매 이외에 에스테르 교환 촉매를 사용하여야 한다. 얻어진 저중축합체를 상기 연속식 중축합과 동일하게 반응시킨다.
- [0051] 또한, 회분식 에스테르 교환 반응에 의해 저중축합체를 제조하는 경우는, 회분식 반응기에 테레프탈산디메틸과, 테레프탈산디메틸 1 몰에 대하여 2.3~2.0 몰, 바람직하게는 2.2~2.0 몰의 글리콜을 투입하여 에스테르 교환 촉매 존재 하에 반응을 행한다. 얻어진 저중축합체를 상기 에스테르화 반응에 의한 경우와 동일하게 하여 중축합시킨다.
- [0052] 중축합 촉매로서는, 안티몬 화합물, 게르마늄 화합물, 티탄 화합물, 알루미늄 화합물 중 적어도 1종을 이용할 수 있다. 상기 안티몬 화합물로서는, 예컨대, 삼산화안티몬, 오산화안티몬, 아세트산안티몬, 안티몬글리콕사이드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 삼산화안티몬, 아세트산안티몬, 안티몬글리콕사이드가 바람직하고, 특히 바람직하게는 삼산화안티몬이다. 이들 안티몬 화합물은, 생성되는 공중합 폴리에스테르 수지에 대하여 안티몬 원소로서 50~400 ppm 함유시키는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100~350 ppm이고, 특히 바람직하게는 150~300 ppm이다.
- [0053] 또한, 상기 게르마늄 화합물로서는, 예컨대, 결정성 이산화게르마늄, 비정성 이산화게르마늄, 사산화게르마늄, 수산화게르마늄, 옥살산게르마늄, 염화게르마늄, 게르마늄테트라에톡시드, 게르마늄테트라-n-부톡시드, 아인산 게르마늄 등의 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 결정성 이산화게르마늄, 비정성 이산화게르마늄이 더욱 바람직하고, 특히 바람직하게는 비정성 이산화게르마늄이다. 이들 게르마늄 화합물은, 생성하는 공중합 폴리에스테르 수지에 대하여 게르마늄 원소로서 10~100 ppm 함유시키는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30~70 ppm이고, 특히 바람직하게는 30~50 ppm이다.
- [0054] 또한, 상기 티탄 화합물로서는, 예컨대, 테트라에틸티타네이트, 테트라이소프로필티타네이트, 테트라-n-프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트 등의 테트라알킬티타네이트 및 이들의 부분 가수 분해물, 아세트산티탄, 옥살산티타닐, 옥살산티타닐암모늄, 옥살산티타닐나트륨, 옥살산티타닐칼륨, 옥살산티타닐칼슘, 옥살산티타닐스트론튬 등의 옥살산티타닐 화합물, 트리멜리트산티탄, 황산티탄, 염화티탄, 티탄할로겐화물의 가수 분해물, 옥살화티탄, 불화티탄, 육불화티탄산칼륨, 육불화티탄산암모늄, 육불화티탄산코발트, 육불화티탄산망간, 티탄아세틸아세토네이트, 히드록시 다가 카르복실산 또는 함질소 다가 카르복실산과의 티탄 착체물, 티탄 및 규소 혹은 지르코늄을 포함하는 복합 산화물, 티탄알콕사이드와 인 화합물의 반응물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 티타늄테트라이소프로폭시드, 티타늄테트라부톡시드, 옥살산티타닐칼륨이 바람직하고, 특히 바람직하게는 티타늄테트라부톡시드이다. 이들 티탄 화합물은, 생성되는 공중합 폴리에스테르 수지에 대하여 티탄 원소로서 1~50 ppm 함유시키는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2~20 ppm이고, 특히 바람직하게는 3~10 ppm이다.

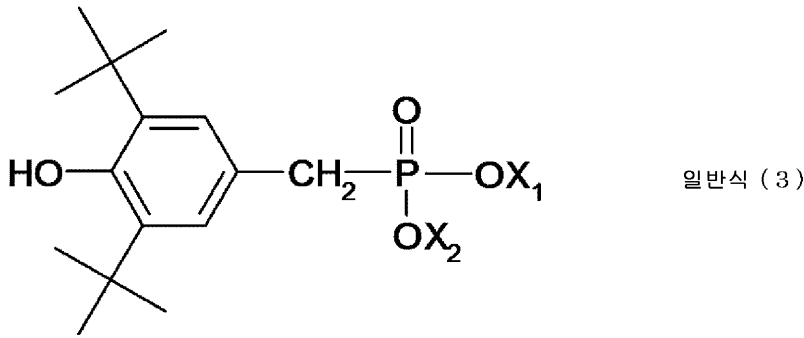
- [0055] 중축합 촉매로서, 리사이클성(내열성, 열 산화 안정성)으로부터, 알루미늄 화합물이 바람직하다. 알루미늄 화합물은 인 화합물과 병용하여 이용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지를 제조할 때 사용하는 중합 촉매를 구성하는 알루미늄 화합물로서는, 공지의 알루미늄 화합물을 한정없이 사용할 수 있다.
- [0056] 알루미늄 화합물로서는, 구체적으로는, 아세트산알루미늄, 염기성 아세트산알루미늄, 젯산알루미늄, 염화알루미늄, 수산화알루미늄, 수산화염화알루미늄 및 알루미늄아세틸아세토네이트, 옥살산알루미늄 등의 유기 알루미늄 화합물 및 이들의 부분 가수 분해물 등을 들 수 있다. 이들 중 카르복실산염, 무기산염 및 킬레이트 화합물이 바람직하고, 이들 중에서도 아세트산알루미늄, 염기성 아세트산알루미늄, 젯산알루미늄, 염화알루미늄, 수산화알루미늄, 수산화염화알루미늄 및 알루미늄아세틸아세토네이트가 보다 바람직하고, 아세트산알루미늄, 염기성 아세트산알루미늄, 염화알루미늄, 수산화알루미늄 및 수산화염화알루미늄이 더욱 바람직하고, 아세트산알루미늄, 염기성 아세트산알루미늄이 가장 바람직하다.
- [0057] 중합 촉매에 이용되는 알루미늄 화합물의 사용량은, 알루미늄 원자로서, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 전체 질량에 대하여 15~40 ppm 잔류하도록 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 17~38 ppm이고, 더욱 바람직하게는 20~35 ppm이다. 알루미늄 원자의 잔류량이 상기 범위 미만인 경우, 촉매 활성이 불량이 될 우려가 있다. 한편, 알루미늄 원자의 잔류량이 상기 범위를 초과하면, 열 안정성 및 열 산화 안정성의 저하가 문제가 되는 경우나, 알루미늄에 기인하는 이물의 발생이나 착색의 증가가 문제가 되는 경우가 있다. 또한, 전술한 바와 같이, 알루미늄 화합물은, 폴리에스테르 중합 시에 감압 환경 하에 놓여도, 중합 촉매로서의 사용량의 거의 100%가 잔류하기 때문에, 사용량이 잔류량이 된다고 생각해도 좋다. 공중합 폴리에스테르 수지의 특성을 약간 희생시켜도 좋은 경우, 공중합 폴리에스테르 수지 중의 알루미늄 원자의 함유량은, 9~42 ppm이어도 좋다.
- [0058] 중합 촉매에 이용되는 인 화합물은, 특별히 한정되지 않지만, 포스폰산계 화합물, 포스핀산계 화합물을 이용하면, 촉매 활성의 향상 효과가 커서 바람직하고, 이들 중에서도 포스폰산계 화합물을 이용하면, 촉매 활성의 향상 효과가 특히 커서 바람직하다.
- [0059] 이들 인 화합물 중, 동일 분자 내에 페놀부를 갖는 인 화합물을 이용하면, 수지의 열 안정성 및 열 산화 안정성의 향상 효과가 커서 바람직하다. 페놀 구조를 갖는 인 화합물이면 특별히 한정되지는 않지만, 동일 분자 내에 페놀부를 갖는, 포스폰산계 화합물, 포스핀산계 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 화합물을 이용하면, 촉매 활성의 향상 효과와 수지의 열 안정성 및 열 산화 안정성의 향상 효과의 양방이 커서 바람직하다. 이들 중에서도, 1종 또는 2종 이상의 동일 분자 내에 페놀부를 갖는 포스폰산계 화합물을 이용하면, 촉매 활성의 향상 효과와 수지의 열 안정성 및 열 산화 안정성의 향상 효과의 양방이 특히 커서 바람직하다.
- [0060] 또한, 동일 분자 내에 페놀부를 갖는 인 화합물로서는, 하기 일반식 (1), (2)로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다.



[0063] (일반식 (1)~(2) 중, R^1 은 페놀부를 포함하는 탄소수 6~50의 탄화수소기, 수산기 또는 할로젠기 또는 알콕실기 또는 아미노기 등의 치환기 및 페놀부를 포함하는 탄소수 6~50의 탄화수소기를 나타낸다. R^4 는, 수소, 탄소수 1~50의 탄화수소기, 수산기 또는 할로젠기 또는 알콕실기 또는 아미노기 등의 치환기를 포함하는 탄소수 1~50의 탄화수소기를 나타낸다. R^2, R^3 은 각각 독립적으로 수소, 탄소수 1~50의 탄화수소기, 수산기 또는 알콕실기 등의 치환기를 포함하는 탄소수 1~50의 탄화수소기를 나타낸다. 단, 탄화수소기는 분기 구조나 시클로헥실 등의 지환 구조나 페닐이나 나프틸 등의 방향환 구조를 포함하고 있어도 좋다. R^2 와 R^4 의 말단끼리는 결합하고 있어도 좋다.)

[0064] 상기 동일 분자 내에 페놀부를 갖는 인 화합물로서는, 예컨대, p-히드록시페닐포스폰산, p-히드록시페닐포스핀산디메틸, p-히드록시페닐포스핀산디에틸, p-히드록시페닐포스핀산디페닐, 비스(p-히드록시페닐)포스핀산, 비스(p-히드록시페닐)포스핀산메틸, 비스(p-히드록시페닐)포스핀산페닐, p-히드록시페닐페닐포스핀산, p-히드록시페닐페닐포스핀산메틸, p-히드록시페닐페닐포스핀산페닐, p-히드록시페닐포스핀산, p-히드록시페닐포스핀산메틸,

p-히드록시페닐포스핀산페닐 등을 들 수 있다. 그 외에, 하기 일반식 (3)으로 나타내는 인 화합물을 들 수 있다.



[0065]

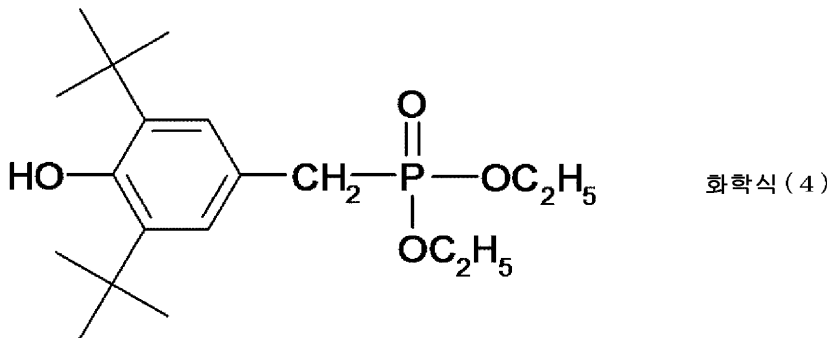
[0066] 일반식 (3) 중, X₁, X₂는, 각각, 수소, 탄소수 1~4의 알킬기, 또는 1가 이상의 금속을 나타낸다.

[0067] 또한, X₁은, 금속이 2가 이상으로서, X₂가 존재하지 않아도 좋다. 더욱이, 인 화합물에 대하여 금속의 잉여의 가수에 상당하는 음이온이 배치되어 있어도 좋다.

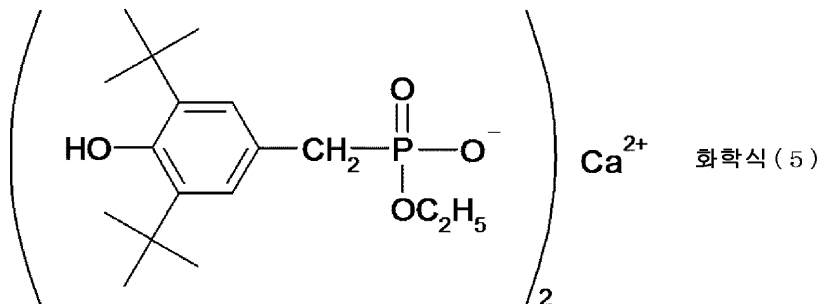
[0068] 금속으로서는, Li, Na, K, Ca, Mg, Al이 바람직하다.

[0069] 이들 동일 분자 내에 페놀부를 갖는 인 화합물을 폴리에스테르의 중합 시에 첨가하면, 알루미늄 화합물의 촉매 활성이 향상되며, 중합한 폴리에스테르 수지의 열 안정성 및 열 산화 안정성도 향상된다. 그 이유는, 인 화합물 중의 힌더드 페놀 부분이 폴리에스테르 수지의 열 안정성 및 열 산화 안정성을 향상시키고 있기 때문이라고 생각된다. 이 경우, 인 화합물의 잔류량이 31 ppm보다 적어지면, 상기 열 안정성 및 열 산화 안정성의 향상 효과가 줄어들고, 결과로서, 본 발명의 폴리에스테르 수지의 열 안정성 및 열 산화 안정성의 개선 효과나 착색의 개선 효과를 볼 수 없게 되는 경우가 있다.

[0070] 상기 중에서도, 중축합 촉매로서 사용하는 것이 바람직한 인 화합물은, 하기 화학식 (4), 화학식 (5)로 나타내는 화합물에서 선택되는 적어도 1종의 인 화합물이다.



[0071]



[0072]

[0073] 상기 화학식 (4)로 나타내는 화합물로서는, Irganox1222(비에이에스에프사 제조)가 시판되고 있다. 또한, 화학식 (5)로 나타내는 화합물로서는, Irganox1425(비에이에스에프사 제조)가 시판되고 있으며, 사용 가능하다.

[0074] 중합 촉매에 이용되는 인 화합물의 사용량은, 인 원자로서, 얻어지는 공중합 폴리에스테르 수지의 전체 질량에

대하여 31~104 ppm 잔류하도록 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 39~102 ppm이고, 더욱 바람직하게는 48~92 ppm이다. 상기 하한 미만에서는, 열 안정성 및 열 산화 안정성의 향상 효과가 줄어들 가능성이 있다. 한편, 상기 상한을 초과하면, 중합 활성을 저하시킬 가능성이 있다. 또한, 전술한 바와 같이, 인 화합물은, 폴리에스테르 수지의 중합 시에 감압 환경 하에 놓일 때, 촉매로서 계에 최초로 첨가된 사용량의 일부가 계 밖으로 제거되지만, 이 제거량은, 거의 일정한 비율이기 때문에, 제거 비율을 고려하여 잔류량으로 규정해도 적절하다고 할 수 있다. 공중합 폴리에스테르 수지의 특성을 약간 희생시켜도 좋은 경우, 공중합 폴리에스테르 수지 중의 인 원자의 함유량은, 19~125 ppm이어도 좋다.

[0075] 열 안정성에 관해서는 0.7 이하가 좋고, 바람직하게 0.6 이하, 가장 바람직하게는 0.5 이하가 양호하다.

[0076] 또한, 전술한 바와 같이, 본 발명에서는, 알루미늄 화합물에 대한 인 화합물의 비율도 중요하다. 구체적으로는, 본 발명에서는, 폴리에스테르 수지 중의 알루미늄 원자에 대한 인 원자의 몰비(P/Al비)는 0보다 크고 2.6 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.2~2.4, 더욱 바람직하게는 0.4~2.3이다. 알루미늄 화합물은, 단독으로 중합 촉매로서 사용해도, 촉매 활성을 충분히 발휘할 수 없다. 알루미늄 화합물에 더하여 인 화합물도 중합 촉매로서 특정한 비율로 병용함으로써, 촉매 활성을 충분히 높일 수 있다. 폴리에스테르 수지 중의 알루미늄 원자에 대한 인 원자의 몰비가 상기 범위 밖에서는, 중합 촉매로서의 기능을 충분히 할 수 없을 우려가 있다.

[0077] 본 발명에서는, 전술한 알루미늄 화합물 및 인 화합물에 더하여, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 촉매 활성을 더욱 향상시키기 위해, 티탄 화합물, 주석 화합물, 게르마늄 화합물 등의 금속 함유 중축합 촉매를 병용해도 좋다. 그 경우, 게르마늄 화합물은, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 질량에 대하여, 게르마늄 원자로서 10 ppm 이하가 바람직하고, 티탄 화합물은, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 질량에 대하여, 티탄 원자로서 3 ppm 이하인 것이 바람직하고, 주석 화합물은, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 질량에 대하여, 주석 원자로서 3 ppm 이하가 바람직하다. 단, 본 발명의 목적으로부터는, 이들 티탄 화합물, 주석 화합물, 게르마늄 화합물 등의 금속 함유 중축합 촉매는, 극력 사용하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 중합 촉매로서 일반적으로 사용되는 안티몬 화합물은, 전술한 바와 같이 수지의 열 안정성 및 열 산화 안정성의 향상 효과가 뒤떨어지기 때문에, 본 발명에서는 사용을 삼가는 편이 좋다.

[0078] 또한, 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지의 제조에 있어서는, 중합 활성을 향상시키기 위해서나 제조된 공중합 폴리에스테르 수지 중의 아세트알데히드(이하 AA로 약칭하는 경우가 있음) 함유량을 저감시켜 플레이버성을 향상시키기 위해, 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토류 금속 화합물을 병용해도 좋다. AA는, 공중합 폴리에스테르 수지의 합성 시에 부생성물로서 발생하는 경우가 있는 성분이다. 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토류 금속 화합물로서는, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 프란슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 라듐, 베릴륨, 마그네슘의 화합물을 들 수 있고, 바람직하게는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘의 화합물, 더욱 바람직하게는 리튬, 나트륨, 칼륨의 화합물, 가장 바람직하게는 리튬, 칼륨의 화합물이다. 구체적인 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토류 금속 화합물로서는, 이들 원소의 아세트산염(예컨대, 아세트산리튬) 등의 카르복실산염, 알콕사이드 등을 들 수 있다. 이들은, 분체, 수용액, 에틸렌글리콜 용액 등으로서 반응계에 첨가될 수 있다. 알칼리 금속 화합물 및/또는 알칼리 토류 금속 화합물의 사용량은, 공중합 폴리에스테르 수지 중의 알칼리 금속 원소 및/또는 알칼리 토류 금속 원소(예컨대 리튬 원소)의 함유량이 0.1~100 ppm인 것 같은 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1~60 ppm, 가장 바람직하게는 0.1~50 ppm이다. 또한, 이 함유량은, 본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지 중에 디카르복실산 성분으로서 함유되는 술폰이소프탈산나트륨에 유래하는 나트륨 원소의 함유량을 제외한 값이다. 공중합 폴리에스테르 수지 중의 알칼리 금속 원소 및/또는 알칼리 토류 금속 원소의 함유량이 100 ppm을 초과하면, 열 안정이 저하하는 경향이 있다. 한편, 폴리에스테르 수지 중의 AA의 함유량은 150 ppm 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 120 ppm, 더욱 바람직하게는 110 ppm 이하, 가장 바람직하게는 80 ppm 이하이다. AA의 함유량이 150 ppm을 넘으면 플레이버성이 저하하는 경향이 있다.

[0079] 직접 에스테르화법의 경우, 상기 중축합 촉매는, 에스테르화 반응 개시 전, 혹은 가압 에스테르화 반응 종료 후부터 초기 중축합 반응 개시 전까지의 임의의 시점에 첨가할 수 있다. 단, 안티몬 화합물 또는 티탄 화합물을 중축합 촉매로서 사용하는 경우에는, 에스테르화 반응 전에 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 다른 중축합 촉매, 열 안정제, 첨가물은 에스테르화 반응 후에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0080] 또한, 에스테르 교환법의 경우에는, 상기 중축합 촉매는, 에스테르 교환 반응 개시 전부터 초기 중축합 반응 개시 전까지의 임의의 시점에 첨가할 수 있다. 단, 티탄 화합물은, 중축합 촉매로서의 기능뿐만 아니라 에스테르 교환 촉매로서의 기능도 갖기 때문에, 에스테르 교환 반응 개시 전에 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 다른 중축합 촉매, 열 안정제, 첨가물은 에스테르 교환 반응 종료 후부터 첨가하는 것이 바람직하다. 에스테르 교환 촉

매로서는, 아세트산망간, 아세트산마그네슘, 티타늄테트라부톡사이드 등의 티탄 화합물 등이 적합하다. 에스테르 교환 촉매는, 에스테르 교환 반응 개시 전에 첨가하여야 한다.

- [0081] 또한, 상기 알루미늄 화합물 이외의 촉매를 사용하는 경우, 안정제로서, 인 화합물을 사용할 수 있다. 인 화합물로서는, 예컨대, 인산, 아인산, 포스폰산 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 적합한 구체예로서는, 인산, 인산트리메틸, 인산트리부틸, 인산트리페닐, 인산모노메틸, 인산디메틸, 인산모노부틸, 인산디부틸, 아인산, 아인산트리메틸, 아인산트리부틸, 메틸포스폰산, 메틸포스폰산디메틸, 에틸포스폰산디메틸, 페닐포스폰산디메틸, 페닐포스폰산디에틸, 페닐포스폰산디페닐을 들 수 있다. 이들 중에서도, 인산트리메틸, 인산이 특히 적합하다. 이들 인 화합물은, 생성하는 공중합 폴리에스테르에 대하여 1~100 ppm 함유시키는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3~70 ppm이고, 특히 바람직하게는 5~50 ppm이다.
- [0082] 공중합 폴리에스테르 수지의 색조 개선을 위해 코발트 화합물을 배합할 수 있다. 이 코발트 화합물의 첨가에 의해, 특히 컬러 b값을 작게 할 수 있다. 코발트 화합물은 코발트 원자로서 공중합 폴리에스테르 수지에 대하여 0.5~30 ppm 함유시키는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1~20 ppm, 특히 바람직하게는 1~15 ppm의 범위이다. 코발트 원자의 함유량이 상기 범위를 초과하면, 코발트 금속의 환원에 의해 공중합 폴리에스테르 수지가 거무스름해지거나, 청색감이 강해지거나 하여, 컬러 L값이 50 미만이 되거나, 컬러 b값이 -5 미만이 되거나 하여, 상품 가치가 저하한다. 코발트 화합물로서는, 아세트산코발트, 염화코발트, 안식향산코발트, 크롬산코발트 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 아세트산코발트가 바람직하다.
- [0083] 상기 연속식 중축합법 또는 회분식 중축합법으로 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지는, 통상, 반응캔의 바닥부에 마련한 배출구로부터 스트랜드형으로 배출되어, 수냉 후, 칩형 또는 시트형으로 커트된다.
- [0084] 본 발명의 본질적인 특징인, 유리의 S2E2나 T2SE2D의 함유량이 적은 공중합 폴리에스테르 수지는, 에스테르 교환과 에스테르화를 동시에 행하는 방법이나, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응 도중, 혹은 반응 후에 특정한 글리콜 성분을 추가 첨가하여, 중축합 반응을 행하는 방법으로 제조할 수 있다. 이 중, 후자의 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응의 도중, 혹은 반응 후에 특정한 글리콜 성분을 추가 첨가하여, 중축합 반응을 행하는 방법으로 제조하는 방법이 바람직하고, 특정한 글리콜 성분은, 디에틸렌글리콜이나 에틸렌글리콜인 것이 바람직하고, 디에틸렌글리콜인 것이 보다 바람직하다.
- [0085] 예컨대, 추가로 첨가하는 양을 고려한 양의 원료 모노머를 먼저, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키고, 그 반응 후에 디에틸렌글리콜을 첨가하여 5분 이상 교반한 후에 중축합한다. 추가로 첨가하는 디에틸렌글리콜 성분은, 전체 디에틸렌글리콜 성분의 7.5~30 몰%인 것이 바람직하다.
- [0086] 그 외에는, 추가로 첨가하는 양을 고려한 양의 원료 모노머를 먼저, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키고, 그 반응 도중에 디에틸렌글리콜을 첨가하고, 또한 반응 후에 디에틸렌글리콜을 추가 첨가하여, 5분 이상 교반 후에 중축합한다. 추가로 첨가하는 디에틸렌글리콜 성분은, 전체 디에틸렌글리콜 성분의 5~20 몰%인 것이 바람직하다.
- [0087] 더욱이, 추가로 첨가하는 양을 고려한 양의 원료 모노머를 먼저, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환 반응시키고, 그 반응 도중에 디에틸렌글리콜을 첨가하고, 또한 반응 후에 디에틸렌글리콜을 추가 첨가하여, 5분 이상 교반 후에 중축합한다. 추가로 첨가하는 글리콜(디에틸렌글리콜+에틸렌글리콜) 성분은, 전체 글리콜(디에틸렌글리콜+에틸렌글리콜) 성분의 7.5~30 몰%인 것이 바람직하다.
- [0088] 또한, 스트랜드형으로 배출되어, 수냉 후, 칩형 또는 시트형이나 커트한 것을 디에틸렌글리콜이나 트리에틸렌글리콜의 증기 중에 일정 시간 접촉시킴으로써, S2E2나 T2SE2D를 감소시킬 수도 있다. 상세한 메커니즘은 불분명하지만, 디에틸렌글리콜이나 트리에틸렌글리콜의 증기에 의해, 환형의 S2E2나 T2SE2D를 개환한다고 생각된다.
- [0089] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에는, 필요에 따라, 본 발명으로서의 특성을 손상시키지 않는 범위에 있어서, 각종 첨가제를 함유시킬 수 있다. 첨가제로서는, 예컨대 안료 등의 착색제, 토너, 내열 안정제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 광 안정제, 가소제, 변성제, 대전 방지제, 난연제, 염료 등을 들 수 있고, 폴리에스테르 수지 조성물의 착색성의 개선을 위해 산화티탄, 토너가 바람직하다. 산화티탄의 첨가량으로서는, 0 내지 20000 ppm, 바람직하게는 0.1 ppm 내지 15000 ppm, 더욱 바람직하게는 0.2 ppm 내지 13000 ppm이 양호하다. 토너의 첨가량으로서는, 0.1 ppm 내지 100 ppm, 바람직하게는 0.5 내지 90 ppm, 가장 바람직하게는 1~80 ppm이 양호하다. 토너로서는, 프탈로시아닌계, 스틸벤비스벤조옥사졸 유도체를 사용할 수 있다. 구체적으로는, 클라리언트사 제조 SOLVAPERM BLUE RLS나 PVfastBLUE A4R이나 호스탈록스 KS나 이스트만 코닥사 제조의 OB-1 등이지만, 그 중에서도 250℃ 이상에서 용융이 개시되어, 약 300℃에서 용융이 완료되는 타입의 클라리언트사 제조 솔벤트 불

루 시리즈의 것이 특히 바람직하다. 이러한 토너는, 폴리에스테르 자체의 용점(230~265℃)과 동일한 용점을 갖기 때문에, 폴리에스테르와의 혼합 용해성이 매우 좋아, 용융 기계 내에서의 용융 균일성이 우수하고, 방사 조업성이 양호한 것이 된다.

[0090] 실시예

다음으로, 실시예 및 비교예를 이용하여 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예의 양태에 전혀 한정되는 것이 아니며, 본 발명의 취지를 일탈하지 않는 범위에서 적절하게 변경하는 것이 가능하다. 또한, 실시예에 있어서의 특성값의 평가는, 이하의 방법에 따랐다.

(1) 공중합 폴리에스테르 수지의 조성비

공중합 폴리에스테르 수지 시료 약 5 mg을 증클로로포름과 트리플루오로아세트산의 혼합 용액(체적비 9/1) 0.7 mL에 용해하고, ¹H-NMR(varian 제조, UNITY50)을 사용하여 조성비를 구했다.

(2) S2E2 함유량

공중합 폴리에스테르 수지 50 mg을 헥사플루오로이소프로판올/클로로포름 혼합액(용량비=1/9) 1 mL에 용해하고, 추가로 클로로포름 4 mL를 더하여 희석했다. 이것에 메탄올 10 mL를 더하여 폴리머를 침전시킨 후, 원심 분리했다. 원심 분리 후의 상청을 농축 건조하여, 디메틸포름아미드 0.4 mL로 재용해했다. 이 용액을 사용하여, 고속 액체 크로마토그래프에 의해 S2E2 함유량을 측정했다.

장치: Waters ACQUITY UPLC

칼럼: Waters BEH-C18 2.1×150 mm(Waters 제조)

(3) T2SE2D 함유량

상기 S2E2 함유량 측정과 동일한 방법으로, 고속 액체 크로마토그래프에 의해 T2SE2D 함유량을 측정했다.

(4) 극한 점도(IV)

60℃에서 24시간 건조한 시료 0.1 g을 정밀 칭량하여, 25 mL의 페놀/테트라클로로에탄(3/2(질량비))의 혼합 용매에 용해하고, 오스왈드 점도계를 이용하여 30℃에서 극한 점도(IV)를 측정했다.

(5) 수평균 분자량

용제로서 클로로포름/헥사플루오로이소프로판올 혼합 용매(용량비=9/1), 및 검정 표준으로서 폴리스티렌을 이용하는 워터즈(Waters) 겔 투과 크로마토그래피에 의해 수평균 분자량을 측정했다. 클로로포름/헥사플루오로이소프로판올 혼합 용매(용량비=9/1)를 용리액으로 하여, 폴리스티렌 환산의 측정값을 얻었다.

(6) 카르복실 말단기 농도(AV)

60℃에서 24시간 건조한 시료 0.2 g을 정밀 칭량하고, 그때의 중량을 W(g)로 했다. 시험관에 벤질알코올 10 mL와 칭량한 시료를 더하고, 시험관을 205℃로 가열한 오일 베스에 침지하여, 유리봉으로 교반하면서 시료를 용해했다. 용해 시간을 3분간, 5분간, 7분간으로 했을 때의 시료를 각각 A, B, C로 했다. 이어서, 새롭게 시험관을 준비하고, 벤질알코올만을 넣어 동일한 순서로 처리하고, 용해 시간을 3분간, 5분간, 7분간으로 했을 때의 시료를 각각 a, b, c로 했다. 미리 팩터를 알고 있는 0.04 mol/ℓ 수산화칼륨 용액(에탄올 용액)을 이용하여 적정했다. 지시약은 페놀 레드를 이용하고, 황녹색으로부터 담홍색으로 변화한 때를 종점으로 하여, 수산화칼륨 용액의 적정량(mL)을 구했다. 시료 A, B, C의 적정량을 XA, XB, XC(mL)로 한다. 시료 a, b, c의 적정량을 Xa, Xb, Xc(mL)로 했다. 각 용해 시간에 대한 적정량(XA, XB, XC)을 이용하여, 최소 2승법에 의해, 용해 시간 0분에서의 적정량(V)(mL)을 구한다. 마찬가지로 Xa, Xb, Xc를 이용하여, 적정량(V0)(mL)을 구했다. 이어서, 하기 식 5에 따라, AV를 구했다.

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

NF: 0.04 mol/ℓ 수산화칼륨 용액의 팩터

W: 시료 중량(g)

(7) 색조(컬러 b값 및 컬러 L값)

공중합 폴리에스테르 수지의 칩의 컬러를 컬러 미터(니혼 덴쇼쿠사 제조, Model 1001DP)를 사용하여 측정하여,

컬러 b값 및 컬러 L값을 구했다.

[0111] (8) 용점

[0112] 티·에이·인스트루먼트사 제조의 시차 열분석계(DSC) TAS100형 열분석 시스템을 이용하여 측정했다. 폴리에스테르 수지의 시료 7.5 ± 0.3 mg을 알루미늄제의 팬에 넣고, 용점 측정기를 이용하여 280℃까지 가열하여, 1분간 유지한 후, 액체 질소로 급냉했다. 그 후, 시료를, 실온으로부터 20℃/분의 승온 속도로 300℃까지 가열하여, 용점(Tm)을 측정했다. Tm은, 각각의 피크의 극대 부분의 온도로 했다.

[0113] (9) 유리 전이점(Tg)

[0114] 시료 5 mg을 세이코 덴시 고교사 제조의 시차 주사 열량계(형식: DSC220)를 이용하여, -40℃부터 120℃까지, 승온 속도 10℃/분으로 승온하고, 얻어진 흡열 곡선으로부터 구했다. 유리 전이 온도 이하의 베이스 라인의 연장선과 천이부에 있어서의 최대 경사를 나타내는 접선의 교점의 온도를 유리 전이 온도(Tg)로 했다.

[0115] (10) 알루미늄 원자 함유량

[0116] 시료 0.1 g을 6M 염산 용액에 용해시켜 1일 방치한 후, 순수로 희석하여 1.2M 염산 측정용 용액으로 했다. 조제한 용액 시료를 고주파 플라즈마 발광 분석에 의해 구했다.

[0117] (11) 인 원자 함유량

[0118] 시료 1 g을, 탄산나트륨 공존 하에서 건식 회화 분해시키는 방법, 혹은 황산/질산/과염소산의 혼합액 또는 황산/과산화수소수의 혼합액으로 습식 분해시키는 방법에 의해 인 화합물을 오르토인산으로 했다. 이어서, 1 몰/L의 황산 용액 중에 있어서 폴리브덴산염을 반응시켜 인 폴리브덴산으로 하고, 이것을 황산히드라진으로 환원하여 헤테로폴리 블루를 생성시켰다. 흡광 광도계(시마즈 세이사쿠쇼 제조, UV-150-02)에 의해 파장 830 nm에 있어서의 흡광도를 측정했다. 미리 작성한 검량선으로부터, 시료 중의 인 원자의 양을 정량했다.

[0119] (12) 티탄 원자 함유량

[0120] 시료 1 g을 백금제 도가니에 정밀 칭량하고, 전기로에서 탄화·회화시켰다. 잔사를 황산수소칼륨으로 용융한 후, 용융물을 회염산으로 용해시키고, 테트라부틸티타네이트(TBT로 약칭하는 경우가 있음) 함유량을, 디안티피릴메탄 비색법을 사용하여 측정했다. 단위는, 티탄 원자로서 ppm으로 나타냈다.

[0121] (13) 안티몬 원자 함유량

[0122] 시료 1 g을 황산/과산화수소수의 혼합액으로 습식 분해시켰다. 이어서, 아질산나트륨을 더하여 안티몬 원자를 Sb^{5+} 로 하고, 브릴리언트 그린을 첨가하여 안티몬과의 청색 착체를 생성시켰다. 이 착체를 톨루엔으로 추출 후, 흡광 광도계(시마즈 세이사쿠쇼 제조, UV-150-02)를 이용하여, 파장 625 nm에 있어서의 흡광도를 측정하고, 미리 작성한 검량선으로부터, 시료 중의 안티몬 원자의 양을 비색 정량했다.

[0123] (14) 코발트 원자 함유량

[0124] 시료 1 g을 백금 도가니로 회화 분해하고, 6 몰/L 염산을 더하여 증발 건조시켰다. 이것을 1.2 몰/L의 염산으로 용해하고, ICP 발광 분석 장치(시마즈 세이사쿠쇼 제조, ICPS-2000)를 이용하여 발광 강도를 측정했다. 미리 작성한 검량선으로부터, 시료 중의 코발트 원자의 양을 정량했다.

[0125] (15) 리튬 원자 함유량

[0126] 시료 1 g을 백금제 도가니에 칭량하고, 핫 플레이트 상에서 400℃까지 예비 탄화를 행했다. 그 후, 야마토 가가쿠사 제조 전기로 F0610형을 이용하여, 550℃에서 8시간 회화 처리를 행했다. 회화 후, 6.0N의 염산, 불화수소산을 소량 첨가하고, 핫 플레이트 상에서 산 분해를 행하여, 산이 완전히 휘발될 때까지 가열 처리를 행했다. 산 분해 종료 후에, 1.2N의 염산 20 mL을 이용하여 정용하여 얻어지는 측정액 중의 리튬 원소 농도를, 고주파 유도 결합 플라즈마 발광 분석 장치(히다치 하이테크 사이언스사 제조, SPECTROBLUE)로 측정하여, 시료 중의 리튬 원소 함유량을 산출했다.

[0127] (16) 다이 오염 및 이물 부착

[0128] 건조한 공중합 폴리에스테르 수지 시료를 시트용 다이를 갖는 압출기에 투입하여 2일간, 약 0.5 mm 두께의 시트를 연속 성형했다. 다음의 기준에 따라, 다이 출구의 오물 부착의 상태 및 시트 표면의 이물 부착의 상태를 육안으로 평가했다.

- [0129] (평가 기준)
- [0130] ◎: 다이 출구의 오염 부착이 거의 없고, 시트 표면 상태 양호
- [0131] ○: 다이 출구의 오염 부착이 약간 있지만, 시트 표면 상태 양호
- [0132] △: 다이 출구의 오염 부착이 약간 있고, 시트 표면에 이물 부착이 약간 있음
- [0133] ×: 다이 출구의 오물 부착이 매우 심하고, 시트 표면에 이물 부착이 다수 있음
- [0134] (17) 헤이즈값
- [0135] 사출 성형기(메이키 세이사쿠쇼 제조, M-150C-DM)를 사용하여, 280℃에서 공중합 폴리에스테르 수지를 용융시키고, 금형 온도 10℃에서 두께 2~11 mm의 단차가 있는 성형판을 성형했다. 성형판의 두께 4 mm 부분의 헤이즈값(%)을 헤이즈 미터(니혼 덴쇼쿠사 제조, Model NDH2000)로 측정했다.
- [0136] (18) DSC
- [0137] 야마토 DP63 건조기로, 시료를 120℃에서 120분 방치했다. 이 시료를, 시차 주사형 열량계(DSC)를 이용하여, -100℃~300℃까지 20℃/min으로 승온하고, 다음으로 -100℃까지 50℃/min으로 강온하고, 이어서 -100℃~300℃까지 20℃/min으로 승온시켰다. 2번의 승온 과정에 있어서 용해 피크를 나타내는지의 여부를 확인했다. 2번의 승온 과정 중 어느 쪽에 있어서도 용해 피크를 나타내지 않는 것을 「○」, 어느 한쪽이라도 나타내는 것을 「×」로 했다.
- [0138] (19) 열 안정성 평가: 열 산화 분해 파라미터(TD)
- [0139] 공중합 폴리에스테르 수지의 극한 점도(IV)를 측정하여, 가열 시험 전의 IV([IV]_i)로 했다. 한편, 건조한 공중합 폴리에스테르 수지의 칩 3 g을 유리제 시험관에 넣고, 질소 분위기 하에서 280℃의 오일 배스에 120분 침지시켜 용융시키고, 가열한 후의 IV([IV]_{f1})를 측정했다. [IV]_i 및 [IV]_{f1}로부터, 하기의 식에 따라 TD를 구했다.
- [0140] $TD=0.245\{[IV]_{f1}^{-1.47}-[IV]_i^{-1.47}\}$
- [0141] 공중합 폴리에스테르 수지의 열 산화 분해 파라미터(TD)의 값이 작을수록 열 안정성이 높은 것을 나타낸다.
- [0142] (20) 폴리에스테르 수지 중의 아세트알데히드(AA) 함유량:
- [0143] 질소 치환한 유리 앰플에 시료/증류수=1 그램/2 cc를 넣고, 앰플의 상부를 용봉하고, 160℃에서 2시간 추출 처리를 행했다. 냉각 후, 추출액 중의 아세트알데히드 함유량을 고감도 가스 크로마토그래피로 측정하고, 농도를 ppm으로 표시했다. 플레이버성 평가로서, 아세트알데히드 함유량이 80 ppm 이하를 ◎, 80 ppm보다 많고 120 ppm 이하를 ○, 120 ppm보다 많고 160 ppm 미만을 △~○, 160 ppm 이상을 ×로 했다.
- [0144] (실시예 1)
- [0145] 수지 조성이 표 1에 나타내는 값이 되도록, 디카르복실산 성분으로서 고순도 테레프탈산(TPA), 세바스산(탄소수가 10인 지방족산에 상당) 및 술폰이소프탈산나트륨디메틸에스테르(GCM), 글리콜 성분으로서 에틸렌글리콜(EG) 및 디에틸렌글리콜(DEG)을 포함하는 슬러리를 조제했다. 단, 슬러리 중의 디카르복실산 성분에 대한 전체 글리콜 성분의 몰비(G/A)는 2.2가 되도록 조절했다. 다음으로, 이 슬러리를, 미리 반응물이 잔존하고 있는 제1 에스테르화 반응관에 연속적으로 공급했다. 이어서, 교반 하, 캔 내 압력 0.15 MPa, 257℃의 조건 하에서, 평균 체류 시간이 3시간이 되도록 에스테르화 반응을 행했다. 얻어진 반응물을 제2 에스테르화 반응관에 이송하고, 캔 내 압력 0.05 MPa에서 교반 하, 257℃의 조건 하에서, 평균 체류 시간이 1시간이 되도록 에스테르화 반응을 행했다. 이어서, 얻어진 반응물을 제3 에스테르화 반응관에 이송하고, 교반 하, 캔 내 압력 0.05 MPa, 257℃의 조건 하에서 에스테르화 반응을 행했다.
- [0146] 생성된 올리고머에, 에스테르화 반응 전에 첨가한 양의 20%에 상당하는 양의 디에틸렌글리콜을 목표 조성에 일치하도록 첨가하여 15분간 교반하여, 반응시켰다.
- [0147] 이 에스테르화 반응 생성물에, 중합 촉매로서 알루미늄 화합물(염기성 아세트산알루미늄)의 에틸렌글리콜 용액 및 인 화합물(Irganox1222: 진술한 화학식 (4)의 화합물)의 에틸렌글리콜 용액을 일정량 첨가하여, 제1 중축합 반응관에 연속적으로 공급하고, 교반 하, 261℃, 6.7 kPa로 1시간, 이어서 제2 중축합 반응관에서 교반 하, 272℃, 0.6 kPa로 1시간, 또한 최종 중축합 반응관에서 교반 하, 275℃, 0.10~0.20 kPa로 1시간에 걸쳐 중축합 반응

을 행했다. 중축합 반응 후, 반응물을 폴리머 필터에 통과시켜, 용융 상태의 공중합 폴리에스테르 수지를 다이의 노즐로부터 스트랜드형으로 배출하여, 쿨링 배스에서 수냉 후, 칩형으로 커팅하였다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0148] (실시예 2~4)

[0149] 실시예 2~4는 술폰이소프탈산나트륨(GCM)의 양을 변화시킨 예이다. 구체적으로는, 테레프탈산, 술폰이소프탈산, 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜의 배합 비율을, 수지 조성이 표 1에 나타내는 값이 되도록 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 폴리에스테르 수지를 얻었다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0150] (실시예 5, 6)

[0151] 실시예 5, 6은 디에틸렌글리콜(DEG)의 양을 변화시킨 예이다. 구체적으로는, 테레프탈산, 술폰이소프탈산, 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜의 배합 비율을, 수지 조성이 표 1에 나타내는 값이 되도록 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 폴리에스테르 수지를 얻었다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0152] (실시예 7~9)

[0153] 실시예 7~9는 수평균 분자량 및/또는 카르복실 말단기 농도(AV)를 변화시킨 예이다. 구체적으로는, 수평균 분자량 및/또는 카르복실 말단기 농도(AV)가 표 1에 나타내는 값이 되도록 반응 조건(에스테르화 반응의 평균 체류 시간)을 조절한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 폴리에스테르 수지를 얻었다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0154] (실시예 10~12)

[0155] 실시예 10~12는 중합 촉매의 알루미늄 화합물 및/또는 인 화합물의 양을 변화시킨 예이다. 구체적으로는, 잔존 알루미늄 원자 및/또는 인 원자의 양이 표 1에 나타내는 값이 되도록 알루미늄 화합물 및/또는 인 화합물의 첨가량을 조절한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 폴리에스테르 수지를 얻었다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0156] (실시예 13, 14)

[0157] 실시예 13, 14는 폴리머 중의 아세트알데히드 함유량의 저감에 의한 플레이버성의 개선을 위해 아세트산리튬을 슬러리에 더 배합한 예이다. 구체적으로는, 수지 조성이 표 1에 나타내는 값이 되도록, 디카르복실산 성분으로서 고순도 테레프탈산(TPA) 및 술폰이소프탈산나트륨디메틸에스테르(GCM), 세바스산, 글리콜 성분으로서 에틸렌글리콜(EG) 및 디에틸렌글리콜(DEG), 및 아세트산리튬을 포함하는 슬러리를 조제했다. 단, 슬러리 중의 디카르복실산 성분에 대한 전체 글리콜 성분의 몰비(G/A)는 2.2가 되도록 조절했다. 다음으로, 이 슬러리를, 미리 반응물이 잔존하고 있는 제1 에스테르화 반응관에 연속적으로 공급했다. 이어서, 교반 하, 캔 내 압력 0.15 MPa, 257℃의 조건 하에서, 평균 체류 시간이 3시간이 되도록 에스테르화 반응을 행했다. 얻어진 반응물을 제2 에스테르화 반응관에 이송하고, 캔 내 압력 0.05 MPa에서 교반 하, 257℃의 조건 하에서, 평균 체류 시간이 1시간이 되도록 에스테르화 반응을 행했다. 이어서, 얻어진 반응물을 제3 에스테르화 반응관에 이송하고, 교반 하, 캔 내 압력 0.05 MPa, 257℃의 조건 하에서 에스테르화 반응을 행했다.

[0158] 생성된 올리고머에, 에스테르화 반응 전에 첨가한 양의 20%에 상당하는 양의 디에틸렌글리콜을 목표 조성에 일치하도록 첨가하여 15분간 교반하여, 반응시켰다.

[0159] 이 에스테르화 반응 생성물에, 중합 촉매로서 알루미늄 화합물(염기성 아세트산알루미늄)의 에틸렌글리콜 용액 및 인 화합물(Irganox1222: 전술한 화학식 (4)의 화합물)의 에틸렌글리콜 용액을 일정량 첨가하여, 제1 중축합 반응관에 연속적으로 공급하고, 교반 하, 261℃, 6.7 kPa로 1시간, 이어서 제2 중축합 반응관에서 교반 하, 272℃, 0.6 kPa로 1시간, 또한 최종 중축합 반응관에서 교반 하, 275℃, 0.10~0.20 kPa로 1시간에 걸쳐 중축합 반응을 행했다. 중축합 반응 후, 반응물을 폴리머 필터에 통과시켜, 용융 상태의 공중합 폴리에스테르 수지를 다이의 노즐로부터 스트랜드형으로 배출하여, 쿨링 배스에서 수냉 후, 칩형으로 커팅하였다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0160] (실시예 15)

[0161] 실시예 15는 중합 촉매로서, 알루미늄 화합물 대신에 안티몬 화합물 및 코발트 화합물을 사용한 예이다. 구체적

으로는, 수지 조성이 표 1에 나타내는 값이 되도록, 디카르복실산 성분으로서 고순도 테레프탈산(TPA) 및 술폰이소프탈산나트륨디메틸에스테르(GCM), 세바스산, 글리콜 성분으로서 에틸렌글리콜(EG) 및 디에틸렌글리콜(DEG)을 포함하는 슬러리를 조제했다. 단, 슬러리 중의 디카르복실산 성분에 대한 전체 글리콜 성분의 몰비(G/A)는 2.2가 되도록 조절했다. 다음으로, 이 슬러리를, 미리 반응물이 잔존하고 있는 제1 에스테르화 반응관에 연속적으로 공급했다. 이어서, 교반 하, 캔 내 압력 0.15 MPa, 257℃의 조건 하에서, 평균 체류 시간이 3시간이 되도록 에스테르화 반응을 행했다. 얻어진 반응물을 제2 에스테르화 반응관에 이송하고, 캔 내 압력 0.05 MPa에서 교반 하, 257℃의 조건 하에서, 평균 체류 시간이 1시간이 되도록 에스테르화 반응을 행했다. 이어서, 얻어진 반응물을 제3 에스테르화 반응관에 이송하고, 교반 하, 캔 내 압력 0.05 MPa, 257℃의 조건 하에서 에스테르화 반응을 행했다.

[0162] 생성된 올리고머에, 에스테르화 반응 전에 첨가한 양의 20%에 상당하는 양의 디에틸렌글리콜을 목표 조성에 일치하도록 첨가하여 15분간 교반하여, 반응시켰다.

[0163] 이 에스테르화 반응 생성물에, 중합 촉매로서 안티몬 화합물(삼산화안티몬)의 에틸렌글리콜 용액, 코발트 화합물(아세트산코발트)의 에틸렌글리콜 용액 및 인 화합물(Irganox1222: 전술한 화학식 (4)의 화합물)의 에틸렌글리콜 용액을 일정량 첨가하여, 제1 중축합 반응관에 연속적으로 공급하고, 교반 하, 261℃, 6.7 kPa로 1시간, 이어서 제2 중축합 반응관에서 교반 하, 272℃, 0.6 kPa로 1시간, 또한 최종 중축합 반응관에서 교반 하, 275℃, 0.10~0.20 kPa로 1시간에 걸쳐 중축합 반응을 행했다. 중축합 반응 후, 반응물을 폴리머 필터에 통과시켜, 용융 상태의 공중합 폴리에스테르 수지를 다이의 노즐로부터 스트랜드형으로 배출하여, 쿨링 베스에서 수냉 후, 칩형으로 커팅하였다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0164] (실시에 16, 17)

[0165] 실시예 16, 17은 중합 촉매로서 알루미늄 화합물 대신에 티탄 화합물을 사용한 예이다. 구체적으로는, 수지 조성이 표 1에 나타내는 값이 되도록, 디카르복실산 성분으로서 고순도 테레프탈산(TPA) 및 술폰이소프탈산나트륨디메틸에스테르(GCM), 세바스산, 글리콜 성분으로서 에틸렌글리콜(EG) 및 디에틸렌글리콜(DEG), 및 아세트산리튬을 포함하는 슬러리를 조제했다. 단, 슬러리 중의 디카르복실산 성분에 대한 전체 글리콜 성분의 몰비(G/A)는 2.2가 되도록 조절했다. 다음으로, 이 슬러리를, 미리 반응물이 잔존하고 있는 제1 에스테르화 반응관에 연속적으로 공급했다. 이어서, 교반 하, 캔 내 압력 0.15 MPa, 257℃의 조건 하에서, 평균 체류 시간이 3시간이 되도록 에스테르화 반응을 행했다. 얻어진 반응물을 제2 에스테르화 반응관에 이송하고, 캔 내 압력 0.05 MPa에서 교반 하, 257℃의 조건 하에서, 평균 체류 시간이 1시간이 되도록 에스테르화 반응을 행했다. 이어서, 얻어진 반응물을 제3 에스테르화 반응관에 이송하고, 교반 하, 캔 내 압력 0.05 MPa, 257℃의 조건 하에서 에스테르화 반응을 행했다.

[0166] 생성된 올리고머에, 에스테르화 반응 전에 첨가한 양의 20%에 상당하는 양의 디에틸렌글리콜을 목표 조성에 일치하도록 첨가하여 15분간 교반하여, 반응시켰다.

[0167] 이 에스테르화 반응 생성물에, 중합 촉매로서 테트라부틸티타네이트(TBT)의 1-부탄올 용액 및 인 화합물(Irganox1222: 전술한 화학식 (4)의 화합물)의 에틸렌글리콜 용액을 일정량 첨가하여, 제1 중축합 반응관에 연속적으로 공급하고, 교반 하, 261℃, 6.7 kPa로 1시간, 이어서 제2 중축합 반응관에서 교반 하, 272℃, 0.6 kPa로 1시간, 또한 최종 중축합 반응관에서 교반 하, 275℃, 0.10~0.20 kPa로 1시간 걸쳐 중축합 반응을 행했다. 중축합 반응 후, 반응물을 폴리머 필터에 통과시켜, 용융 상태의 공중합 폴리에스테르 수지를 다이의 노즐로부터 스트랜드형으로 배출하여, 쿨링 베스에서 수냉 후, 칩형으로 커팅하였다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0168] (실시에 18, 19)

[0169] 실시예 18, 19는 착색성의 개선을 위해 산화티탄을 더 배합한 예이다. 구체적으로는, 테레프탈산, 술폰이소프탈산, 세바스산, 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜의 배합 비율이나 중합 촉매의 종류나 양, 카르복실 말단기 농도(AV), 또는 수평균 분자량을 표 1에 나타내는 값이 되도록 변경하고, 또한, 아세트산 리튬을 슬러리에 배합하고, 중합 촉매와 동시에 산화티탄 CR930(이시하라 산교 제조)을 폴리에스테르 수지에 대하여 0.5 ppm(실시예 20) 또는 12000 ppm(실시예 21)이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 폴리에스테르 수지를 얻었다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0170] (실시예 20, 21)

[0171] 실시예 20, 21은 착색성의 개선을 위해 토너를 더 배합한 예이다. 구체적으로는, 테레프탈산, 술폰이소프탈산,

에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜의 배합 비율이나 중합 촉매의 종류나 양, 카르복실 말단기 농도(AV), 또는 수평균 분자량을 표 1에 나타내는 값이 되도록 변경하고, 또한, 중합 촉매와 동시에 토너로서 솔벤트 블루 45(클라리언트 제조)를 폴리에스테르 수지에 대하여 0.1 ppm(실시예 22) 또는 50 ppm(실시예 23)이 되도록 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 폴리에스테르 수지를 얻었다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0172] (실시예 22, 23)

[0173] 실시예 22, 23은 탄소수가 6~40인 지방족산의 종류를 변화시킨 예이다. 구체적으로는, 다이머산(탄소수가 36인 지방족산에 상당)(실시예 22)이나 아디프산(탄소수가 6인 지방족산에 상당)(실시예 23)으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 폴리에스테르 수지를 얻었다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0174] (실시예 24, 25)

[0175] 실시예 24, 25는 탄소수가 세바스산(10의 지방족산)의 양을 변화시킨 예이다. 구체적으로는, 테레프탈산, 세바스산(탄소수가 4인 지방족산에 상당), 술폰이소프탈산, 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜의 배합 비율을, 수지 조성이 표 1에 나타내는 값이 되도록 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 폴리에스테르 수지를 얻었다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0176] (비교예 1)

[0177] 비교예 1은 디카르복실산 성분으로서 술폰이소프탈산나트륨(GCM)이나 탄소수가 6~40인 지방족산을 사용하지 않고, 테레프탈산만을 사용한 예이다. 구체적으로는, 테레프탈산, 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜의 배합 비율을, 수지 조성이 표 1에 나타내는 값이 되도록 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 폴리에스테르 수지를 얻었다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 비교예 1에서는, GCM을 사용하고 있지 않기 때문에, S2E2나 T2SE2D량의 측정은 행하지 않았다.

[0178] (비교예 2)

[0179] 비교예 2는 술폰이소프탈산나트륨(GCM)의 양이 지나치게 적은 예이다. 구체적으로는, 테레프탈산, 술폰이소프탈산, 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜의 배합 비율을, 수지 조성이 표 1에 나타내는 값이 되도록 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 폴리에스테르 수지를 얻었다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0180] (비교예 3)

[0181] 비교예 3은 술폰이소프탈산나트륨(GCM)의 양이 지나치게 많은 예이다. 구체적으로는, 테레프탈산, 술폰이소프탈산, 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜의 배합 비율을, 수지 조성이 표 1에 나타내는 값이 되도록 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 폴리에스테르 수지를 얻었다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0182] (비교예 4)

[0183] 비교예 4는 디에틸렌글리콜(DEG)의 양이 지나치게 많은 예이다. 구체적으로는, 테레프탈산, 술폰이소프탈산, 에틸렌글리콜 및 디에틸렌글리콜의 배합 비율을, 수지 조성이 표 1에 나타내는 값이 되도록 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여 공중합 폴리에스테르 수지를 얻었다. 얻어진 공중합 폴리에스테르 수지의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

항목	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13
수지 조성 (wt%)	테레프탈산	89.50	89.92	85.20	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50
	다이메산	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	아디프산	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	세바스산	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	솔포이소프탈산나트륨	0.50	0.08	4.80	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
	에틸렌글리콜	98.10	87.70	86.00	94.10	96.20	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00
	디에틸렌글리콜	1.90	2.30	2.00	5.80	9.80	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.10
	2,2,2-트리메틸프로판올 (TMP)	4	29	2	15	5	9	9	3	2	2	2	3
	비스(2-에틸헥실)아민 (BEH)	6	38	5	18	28	85	25	20	15	17	16	17
	극한 점도 (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
수지 특성	수평균 분자량	9000	10000	10000	9000	9000	29000	4000	10000	10000	10000	10000	10000
	카르복실 말단기 농도 (wt%)	16	12	12	12	12	5	12	24	14	12	12	12
	클러 b값	1.2	1.5	1.2	2.2	3.5	9.8	1.5	1.2	1.5	2.0	1.1	9.0
	클러 L값	92.0	87.0	84.0	84.0	87.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0
	응점 (°C)	245	230	249	240	235	230	246	245	245	245	245	245
	lg (°C)	51	51	51	51	48	45	52	51	51	51	51	51
	열투과능	30	30	30	30	35	35	35	30	35	30	30	30
	인	77	77	77	77	90	80	90	77	80	90	65	100
	열투과능 원시치에 대한 인 중량의 비율	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.6	1.9	2.9
	전조 특성 (ppm)	안티몬	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
코발트		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
리튬		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
산화탄소 (ppm)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
도너 (ppm)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
성형 조건	다이 오븐 및 이물 부착	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	투명성	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 특성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	리사이클성	0.01	0.01	0.01	0.01	0.13	0.25	0.01	0.01	0.45	0.01	0.01	0.42
	AA 함유량 (p.p.m.)	60	80	70	80	50	80	105	80	80	80	75	55
플래이버성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	

[0184]

항목	비교예 14	비교예 15	비교예 16	비교예 17	비교예 18	비교예 19	비교예 20	비교예 21	비교예 22	비교예 23	비교예 24	비교예 25	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	
수지 조성 (gwt%)	테레프탈산	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	79.50	93.50	100.00	89.98	79.00	89.50	
	다이이산	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	
	아디프산	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	
	세바스산	10	10	10	10	10	10	10	-	-	20	6	-	10	10	10	
	술포이소프탈산나트륨	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	
	에틸렌글리콜	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.00	88.50	89.20	85.00	77.00	
	디에틸렌글리콜	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	
	S2E2나 T2SE2D	2	3	2	2	2	2	1	3	4	4	4	4	-	1	50	28
	T2SE2나 S2E2	15	19	15	15	15	15	15	15	21	21	21	21	-	4	120	72
	크린 정도 (ppm)	0.70	0.69	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.69	0.68	0.69	0.69	0.69	0.63	0.63	0.69
수지 조성량 (gwt%)	수평균 분자량 (Mn)	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	9000	10000	9000	9000	
	필러 B값	14	12	12	14	14	12	12	16	16	16	16	-	15	18	10	
	칼러 나값	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	15.9
	용점 (°C)	87.0	82.0	90.0	90.0	87.0	87.0	85.0	80.0	67.0	67.0	90.0	90.0	90.0	90.0	82.0	81.0
	Tg (°C)	245	245	246	245	245	245	245	245	220	250	240	240	200	249	229	229
	열안정성 (h @ 150°C)	51	51	52	52	51	51	51	51	40	55	45	55	78	51	51	40
	열부피팽	30	-	-	30	30	30	30	30	30	30	30	30	-	30	30	30
	인	2	50	2	2	77	77	77	77	77	77	77	77	-	77	77	77
	열부피팽 증가에 대한 인 증가의 대비	0.1	-	-	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	-	2.2	2.2	2.2
	타입	-	-	10	50	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-
잔존 금속량 (ppm)	아타믹	-	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	160	-	-	
	코발트	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	리튬	50	-	15	15	6	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	산화탄소 (ppm)	-	-	-	-	0.5	12000.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	도나 (ppm)	-	-	-	-	-	0.1	50.0	-	-	-	-	-	-	-	-	
	다이 오염 및 이물 부착	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	투명성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	리사이클성 (열 안정성 (h @ 150°C))	7.0	8.0	4.0	5.0	9.5	19.0	4.0	5.0	5.0	5.5	5.0	5.0	30.0	16.0	5.0	17.0
	AA 함유량 (p.p.m)	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
	플래머비성	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0185]

[0186]

표 1로부터 알 수 있듯이, 본 발명의 요건을 모두 만족시키는 실시예 1~25는, 다이 오염 및 이물 부착이 없고, 투명성(헤이즈값, DSC 측정)도 우수하고, 리사이클성(열 안정성)도 우수하다. 이에 대하여, 비교예 1은 디카르복실산 성분으로서 술포이소프탈산나트륨(GCM)을 사용하지 않고, 테레프탈산만을 사용하고 있고, 비교예 2는 술포이소프탈산나트륨(GCM)의 양이 지나치게 적기 때문에, 투명성(헤이즈값, DSC 측정)이 뒤떨어지고, 리사이클성(열 안정성)이 뒤떨어진다. 비교예 3은 술포이소프탈산나트륨(GCM)의 양이 지나치게 많기 때문에, 부생성물 올리고머(S2E2나 T2SE2D)의 함유량이 높고, 그 때문에 다이 오염 및 이물 부착이 많다. 비교예 4는 디에틸렌글리콜(DEG)의 양이 지나치게 많기 때문에, 부생성물 올리고머(T2SE2D)의 함유량이 높고, 그 때문에 다이 오염 및 이물 부착이 많다.

산업상 이용가능성

[0187]

산업상 이용가능성

[0188]

본 발명의 공중합 폴리에스테르 수지는, 디에틸렌글리콜 및 술포이소프탈산나트륨의 사용에 의한 투명성, 성형성의 이점을 향수하면서도, 필름이나 성형품이나 섬유 등의 제품을 연속적으로 생산할 때에 다이의 오염이나, 제품에의 이물 부착이 거의 발생하지 않고, 또한, 리사이클 시에 수지가 착색되거나 분자량이 저하하는 일도 없

다. 따라서, 본 발명은 산업계에 기여하는 바가 크다.