(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6936802号
(P6936802)
(45)発行日　令和3年9月22日(2021.9.22)　(24)登録日　令和3年8月31日(2021.8.31)

(51)Int.Cl.　　F I
C08G 63/668 (2006.01)　　C08G 63/668
C08J 5/00 (2006.01)　　C08J 5/00 CFD

請求項の数 15　(全 25 頁)

(21)出願番号　特願2018-533122(P2018-533122)
(86)(22)出願日　平成28年12月12日(2016.12.12)
(65)公表番号　特表2018-538419(P2018-538419A)
(43)公表日　平成30年12月27日(2018.12.27)
(86)国際出願番号　PCT/KR2016/014541
(87)国際公開番号　WO2017/111370
(87)国際公開日　平成29年6月29日(2017.6.29)
審査請求日　令和1年5月27日(2019.5.27)
(31)優先権主張番号　10-2015-0186275
(32)優先日　平成27年12月24日(2015.12.24)
(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(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，１３４９４，キョンギ－ド，ソンナム－シ，プンダン－グ，パンギョ－ロ　３１０
(74)代理人　110002527
特許業務法人北斗特許事務所
(72)発明者　イ　スミン
大韓民国　ソウル　０５２２４　カンドング　コドクロ　３１３　２４０－２０１
(72)発明者　イ　ヨジン
大韓民国　１３４４１　キョンギ－ド　ソンナムシ　ブンダング　ヂャンミロ　５５　１２６－１３０５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエステル樹脂、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テレフタル酸の誘導体を含むジカルボン酸あるいはジカルボン酸の誘導体と、イソソルビドを含むジオールとが重合されて、前記ジカルボン酸あるいはジカルボン酸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、
前記テレフタル酸の誘導体は、ジオールと反応してテレフタロイル部分（ｔｅｒｅｐｈｔｈａｌｏｙｌ　ｍｏｉｅｔｙ）を形成する化合物であり、
前記ジカルボン酸の誘導体は、ジカルボン酸のアルキルエステルあるいはジカルボン酸の無水物であり、
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７乃至２０モル％であり、
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が０．８５ｄｌ／ｇ以上であり、ガラス転移温度が８７℃以上であり、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溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）が４０Ｊ／ｇ以上である、
ポリエステル樹脂。
【請求項２】
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溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）が５０Ｊ／ｇ以上である、

請求項１に記載のポリエステル樹脂。
【請求項３】
前記ジカルボン酸あるいは前記ジカルボン酸の誘導体は、テレフタル酸あるいはテレフタル酸の誘導体以外のジカルボン酸あるいはジカルボン酸の誘導体として、炭素数８乃至１４の芳香族ジカルボン酸あるいは炭素数８乃至１４の芳香族ジカルボン酸の誘導体、および炭素数４乃至１２の脂肪族ジカルボン酸あるいは炭素数４乃至１２の脂肪族ジカルボン酸の誘導体からなる群より選択された１種以上を、全体のジカルボン酸あるいは全体のジカルボン酸の誘導体に対して０乃至５０モル％で含む、
請求項１に記載のポリエステル樹脂。
【請求項４】
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７乃至１１モル％である、
請求項１に記載のポリエステル樹脂。
【請求項５】
全体のジオール由来の残基に対してジエチレングリコール由来の残基を６モル％以下含む、
請求項１に記載のポリエステル樹脂。
【請求項６】
前記ポリエステル樹脂から得た厚さ６ｍｍの試片に対してＡＳＴＭ　Ｄ１００３－９７により測定されたヘイズが１％未満である、
請求項１に記載のポリエステル樹脂。
【請求項７】
熱変形温度（ｈｅａｔ　ｄｅｆｌｅｃｔｉｏｎ　ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ；ＨＤＴ）が７５℃以上である、
請求項１に記載のポリエステル樹脂。
【請求項８】
数平均分子量が１５，０００乃至５０，０００ｇ／ｍｏｌである、
請求項１に記載のポリエステル樹脂。
【請求項９】
瓶、高温瓶（ｈｏｔ　ｆｉｌｌ　ｊａｒ）または高圧容器として用いられる、
請求項１に記載のポリエステル樹脂。
【請求項１０】
シート、延伸フィルムまたは繊維として用いられる、
請求項１に記載のポリエステル樹脂。
【請求項１１】
（ａ）テレフタル酸あるいはテレフタル酸の誘導体を含む（ｉ）ジカルボン酸あるいはジカルボン酸の誘導体と、全体のジオールに対して７モル％以上のイソソルビドを含む（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；
（ｂ）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が０．４０ｄｌ／ｇ乃至０．６０ｄｌ／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；
（ｃ）重縮合反応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１．２ｇ／ｄｌの濃度に１５０℃で１５分間溶解して３５℃で測定した固有粘度が０．８５ｄｌ／ｇ以上の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含む、
請求項１に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
【請求項１２】
（ｉｉ）ジオール中の一部を反応中に投入する、
請求項１１に記載のポリエステル樹脂の製造方法。
【請求項１３】

前記（ａ）エステル化反応またはエステル交換反応の開始前のスラリーにあるいは反応完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１１に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項１４】

（ｄ）固相重合する段階で結晶化されたポリマーを３０時間以上固相重合する、

請求項１１に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項１５】

請求項１に記載のポリエステル樹脂から形成された樹脂成形品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、耐熱度および結晶化度が高いポリエステル樹脂およびその製造方法とこれから形成された耐熱度および機械的強度に優れると共に、高透明度を維持する樹脂成形品に関する。

【背景技術】

【０００２】

ポリエステル樹脂に代表されるＰＥＴ（ｐｏｌｙｅｔｈｙｌｅｎｅ　ｔｅｒｅｐｈｔｈａｌａｔｅ）は、瓶（ｂｏｔｔｌｅ）などの用途に使用するのに優れた多様な特性にも拘らず、ガラス転移温度が８０℃水準であるため、耐熱度が要求される高温瓶（ｈｏｔ　ｆｉｌｌ　ｊａｒ）などの用途にはその使用が制限されてきた。

【０００３】

このような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。

【０００４】

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、これは結晶化速度を減少させる。低い結晶化速度は結晶化過程中に融着が発生するようにし、２以上のチップがくっ付いて生成される凝集体（ａｇｇｌｏｍｅｒａｔｅｓ）の量を増加させて最終製品を生産できなくしたり品質を低下させる。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ため、結晶化および固相重合が可能であると同時に改善できる耐熱度に限界がある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

本発明の目的は、耐熱度および結晶化度に優れたポリエステル樹脂およびその製造方法を提供することにある。

【０００６】

また、本発明の目的は、前記ポリエステル樹脂から形成されて耐熱度、機械的強度および透明度に優れた樹脂成形品を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

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（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７乃至２０モル％であり、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が０．８５ｄｌ／ｇ以上であり、ガラス転移温度が８７℃以上であり、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溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）が４０Ｊ／ｇ以上であるポリエステル樹脂が提供される。

【発明の効果】

【０００８】

本発明の一実施形態によるポリエステル樹脂は、結晶化度が高く、耐熱度および機械的強度に優れると共に、高透明度を維持する樹脂成形品の提供を可能にする。このような樹脂成形品は、材料である剪断応力下で結晶化されたポリエステル樹脂に含まれている結晶から起因する優れた物性が維持され得るため、高温瓶（ｈｏｔ　ｆｉｌｌ　ｊａｒ）、高圧容器などの用途に適合するように使用可能である。

【発明を実施するための形態】

【０００９】

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。

【００１０】

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。

【００１１】

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（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７乃至２０モル％であり、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が０．８５ｄｌ／ｇ以上であり、ガラス転移温度が８７℃以上であり、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溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）が４０Ｊ／ｇ以上であるポリエステル樹脂が提供される。

【００１２】

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高い結晶化度を容易に示すことができ、そのために前述した範囲の△Ｈｆを充足することができる。しかし、ＰＥＴは、熱変形温度（ｈｅａｔ　ｄｅｆｌｅｃｔｉｏｎ　ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ；ＨＤＴ）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。

【００１３】

このような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、イソソルビドに由来する残基は、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、その結果、樹脂の結晶化過程で融着が発生する問題を招いた。結晶化過程は固相重合のための必須段階である。したがって、結晶化が難しい樹脂は固相重合が不可能であるため、追加的に固有粘度を上昇させることによって得られる機械的強度の改善が不可能である。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。

【００１４】

反面、イソソルビドの導入含有量が７モル％未満に十分でない場合には、熱変形温度（

ｈｅａｔ　ｄｅｆｌｅｃｔｉｏｎ　ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ）が７５℃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、ＨＤＴが高いほど有利であり、少なくとも７５℃以上の水準が要求されるため、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、射出成型後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、特にこのようなヘイズ（Ｈａｚｅ）値が１％以上である場合には、一般に肉眼でもそのヘイズ（ｈａｚｅ）が観察可能となり、食品容器や瓶（ｂｏｔｔｌｅ）の用途に使用するのに制限があった。

【００１５】

このような技術的限界にも拘らず、前記一実施形態によるポリエステル樹脂は、前述した範囲の固有粘度、ガラス転移温度および溶融エンタルピー値を有して優れた耐熱度および機械的強度を示しながら高結晶化度を示すことができる。

【００１６】

特に、イソソルビドの含有量が十分でガラス転移温度がＰＥＴに比べて高いことから、耐熱度が高いながらも結晶化および固相重合が可能で固有粘度を十分に向上させることができるため、引張強度に代表して表現できる機械的強度が高くなり、高圧スプレー容器などの高強度と耐熱度を同時に要求する用途への適用が可能になる。例えば、降伏点（ｙｉｅｌｄ　ｐｏｉｎｔ）での引張強度６０ＭＰａ以上、破断点（ｂｒｅａｋ　ｐｏｉｎｔ）での引張強度５０ＭＰａ以上の水準を達成できるようになるため、破裂圧力試験（Ｂｕｒｓｔ　ｐｒｅｓｓｕｒｅ　ｔｅｓｔ）の際にも約２０ｂａｒ程度の高圧は耐えられるようになり、そのために高圧スプレー容器への適用が可能である。

【００１７】

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、生成される樹脂が十分なガラス転移温度を有し、ペレット間の融着なしに結晶化が可能な水準でイソソルビドを添加してポリエステル樹脂を合成するための単量体混合物を溶融重合することができる。そして、このように得られた重合体を固相重合し、ただし、固相重合前と後の重合体の固有粘度を特定の範囲に調節する。具体的に、前記単量体混合物を重合して比較的低い固有粘度を有する重合体を得て、これを結晶化度が十分に高くなり得るように比較的に高い固有粘度を示す時まで固相重合することができる。また、固相重合時間を３０時間以上のように長くして結晶が高温で十分に生成されるようにすることによって、結晶化度を高めることができ、これを△Ｈｆで確認することができる。このような過程を通じて低分子量の均一な高分子鎖から多数の結晶が均一に生成され得る。このような結晶は大きさが小さくて透明性を維持しながら射出後にも製品内で結晶で存在して降伏点および破断点での引張強度など機械的強度を改善し、同時に熱変形温度を上昇させるなど、耐熱性改善に影響を与えることができる。

【００１８】

そして、ポリエステル樹脂に均一な大きさの結晶が多く生成されるほど、これを溶融させるのに多くの熱量が必要となるため、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溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）値が大きいことが確認された。

【００１９】

具体的に、一実施形態による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溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ；△Ｈｆ）が４０Ｊ／ｇ以上で、高い結晶化度を示す。前記△Ｈｆ値は４５Ｊ／ｇ以上、５０Ｊ／ｇ以上、５２Ｊ／ｇ以上あるいは５５Ｊ／ｇ以上であってもよく、△Ｈｆの上限は特に制限されるのではないが、例えば、１００Ｊ／ｇ以下、あるいは７０Ｊ／ｇ以下であってもよい。

【００２０】

特に、前記ポリエステル樹脂は、オルトクロロフェノールに１．２ｇ／ｄｌの濃度に１

５０℃で１５分間溶解して３５℃で測定した固有粘度が０．８５ｄｌ／ｇ以上であり、ガラス転移温度が８７℃以上である物性を有し、前述した範囲の△Ｈｆを充足することができる。前記一実施形態によるポリエステル樹脂のガラス転移温度および固有粘度の上限は特に限定されるのではないが、ガラス転移温度は１２０℃以下、固有粘度は１．４０ｄｌ／ｇ以下に調節されてもよい。このような範囲内で良好な諸般物性を示し、十分な延伸比率を示して所望の機械的物性を容易に実現することができ、成型が容易で多様な用途への展開が可能である。

【００２１】

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。

【００２２】

（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、全体のジオールに対して７モル％以上のイソソルビドを含む（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；（ｂ）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が０．４０ｄｌ／ｇ乃至０．６０ｄｌ／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；（ｃ）重縮合反応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１．２ｇ／ｄｌの濃度に１５０℃で１５分間溶解して３５℃で測定した固有粘度が０．８５ｄｌ／ｇ以上の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通じて前記ポリエステル樹脂を製造することができる。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および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。

【００２３】

特に、前述したように、イソソルビドを十分に用いながら（ｂ）重縮合反応段階後のポリエステル樹脂の固有粘度と（ｄ）固相重合段階後のポリエステル樹脂の固有粘度との差が大きく、（ｄ）固相重合段階後のポリエステル樹脂の固有粘度が高いように反応条件を調節して前述した範囲のガラス転移温度、固有粘度および△Ｈｆを全て充足するポリエステル樹脂を提供することができる。

【００２４】

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乃至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。そのために、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。

【００２５】

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用いる。具体的に、（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用いてもよい。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として炭素数８乃至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乃至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より選択された１種以上を混合して用いてもよい。前記炭素数８乃至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乃至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。

【００２６】

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乃至５０モル％、０モル％超過５０モル％以下、あるいは０．１乃至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。

【００２７】

一方、前記イソソルビドは、製造されたポリエステル樹脂のジオールに由来する全体のジオール部分に対してイソソルビドに由来するジオール部分が７乃至２０モル％あるいは７乃至１１モル％になるように用いられてもよい。つまり、前記イソソルビドは、全体のジオールに対して７モル％以上用いられてもよい。そして、前記イソソルビドの使用含有量の上限は、製造されたポリエステル樹脂のジオールに由来する全体のジオール部分に対してイソソルビドに由来するジオール部分が２０モル％以下になるように、全体のジオールに対して約３０モル％以下、あるいは２５モル％以下用いられてもよい。

【００２８】

もし、イソソルビドの含有量が前記範囲を超えれば、黄変現象が激しくなることがあり、結晶性が顕著に減少して固相重合が不可能であり、前記範囲未満であれば、十分な耐熱度および機械的強度を示すことができないこともある。しかし、イソソルビドの含有量を前述した範囲に調節して耐熱度および機械的強度を十分に改善しながらも高結晶化度を有するポリエステル樹脂を提供することができる。

【００２９】

前記（ｉｉ）ジオールは、イソソルビド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乃至４０あるいは８乃至３３の芳香族ジオール、炭素数２乃至２０あるいは２乃至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。

【００３０】

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、ポリオキシプロピレン－（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－（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－（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－（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－（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－（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－（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－（ｎ）－ポリオキシエチレン－（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、エチレングリコール、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、ヘキサンジオール（１，６－ヘキサンジオールなど）、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－シクロヘキサンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，２－シクロヘキサンジメタノール、１，３－シクロヘキサンジメタノール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、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、前記イソソルビド以外に前記羅列されたジオールが単独または二以上が配合された形態に含まれてもよく、例えば、前記イソソルビドに前記エチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール、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）プロパンなどが単独または二以上配合された形態に含まれてもよい。全体（ｉｉ）ジオールに対して、前記イソソルビドの含有量が７モル％未満であれば、ポリエステル樹脂の耐熱性上昇が不十分になる虞があり、前記イソソルビドの含有量が２０モル％を超えれば、溶融重合後に結晶性が顕著に減少して固相重合が不可能になることがあり、ポリエステル樹脂またはこれから形成された製品が黄変（ｙｅｌｌｏｗｉｎｇ）する虞がある。前記（ｉｉ）ジオールにおいて、イソソルビド以外に残りのジオールの主成分は、エチレングリコールであることが好ましく、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乃至５０モル％あるいは０．１乃至３０モル％に調節されてもよい。

【００３１】

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１．０５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されたりあるいは多数回にかけて重合反応中に投入されてもよい。

【００３２】

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ルレート（ｍｅｔｈｙｌａｔｅ）；Ｚｎ、Ｃｄ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｃａ、Ｂａ、Ｔｉ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Ｍｇ；Ｐｂ、Ｚｎ、Ｓｂ、Ｇｅなどの酸化物などを例示することができる。

【００３３】

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（ｂａｔｃｈ）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。

【００３４】

前記（ａ）エステル化反応またはエステル交換反応の開始前のスラリーにあるいは反応完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（ｂｒａｎｃｈｉｎｇ　ａｇｅｎｔ）などを添加してもよい。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ることもできる。前記重縮合触媒としては、通常のチタニウム、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一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、イソステアリルチタネート、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利用した共重合体などがある。前記安定剤としては、一般にリン酸、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乃至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虞があり、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虞がある。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乃至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（Ａｎｔｈｒａｑｕｉｏｎｏｎｅ）系化合物、ペリノン（Ｐｅｒｉｎｏｎｅ）系化合物、アゾ（Ａｚｏ）系化合物、メチン（Ｍｅｔｈｉｎｅ）系化合物などを用いてもよく、その添加量は最終ポリマー重量に対して０乃至５０ｐｐｍに調節されてもよい。もし、呈色剤を前記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、物性を低下させることがある。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の分岐剤として、例えば、無水トリメリット酸（ｔｒｉｍｅｌｌｉｔｉｃ ａｎｈｙｄｒｉｄｅ）、トリメチロールプロパン（ｔｒｉｍｅｔｈｙｌｏｌ ｐｒｏｐａｎｅ）、トリメリット酸（ｔｒｉｍｅｌｌｉｔｉｃ ａｃｉｄ）あるいはこれらの混合物などを例示することができる。その他にＣｌａｒｉｅｎｔ社のＰｏｌｙｓｙｎｔｈｒｅｎ Ｂｌｕｅ ＲＬＳあるいはＣｌａｒｉｅｎｔ社のＳｏｌｖａｐｅｒｍ Ｒｅｄ ＢＢなどのトナーを用いてもよい。

【００３５】

前記（ａ）エステル化反応またはエステル交換反応は、１５０乃至３００℃あるいは２００乃至２７０℃の温度および０乃至１０．０ｋｇｆ／ｃｍ^2、０乃至５．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}あるいは０．１乃至３．０ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の圧力条件で実施されてもよい。前記反応温度および圧力が前記範囲を外れる場合、ポリエステル樹脂の物性が低下する虞がある。前記反応時間（平均滞留時間）は、通常１乃至２４時間あるいは２乃至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。

【００３６】

前記エステル化またはエステル交換反応を通じて得た生成物は、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として製造され得る。一般に、前記重縮合反応は、１５０乃至３００℃、２００乃至２９０℃あるいは２５０乃至２９０℃の温度および０．０１乃至４００ｍｍＨｇ、０．０５乃至１００ｍｍＨｇあるいは０．１乃至１０ｍｍＨｇの減圧条件で行われる。前記０．０１乃至４００ｍｍＨｇの減圧条件は、重縮合反応の副産物であるグリコール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範囲を外れる場合、副産物除去が不十分になる虞がある。また、前記重縮合反応温度が前記範囲を外れる場合、ポリエステル樹脂の物性が低下する虞がある。前記重縮合反応は、所望の固有粘度に到達する時まで必要な時間、例えば、平均滞留時間１乃至２４時間の間に実施される。

【００３７】

前述のように、（ｂ）重縮合反応段階を通じて得た低い固有粘度のポリマーを高い固有

粘度を有するように（ｄ）固相重合することによって前述した範囲のガラス転移温度、固有粘度および△Ｈｆを全て充足するポリエステル樹脂を提供することができる。特に、本発明者らは比較的に短い高分子鎖を固相重合すればより均一な結晶が多量生成可能であり、このような結晶により透明度の低下なしに高結晶化度を示すポリエステル樹脂を提供可能であることを発見した。

【００３８】

したがって、前記重縮合反応を通じて生成されたポリマーの固有粘度は、０．４０ｄｌ／ｇ乃至０．６０ｄｌ／ｇに調節されてもよい。固有粘度が０．４０ｄｌ／ｇ未満である場合、固相反応での反応速度が顕著に低くなり、固有粘度が０．６０ｄｌ／ｇを超過する場合、（ｄ）固相重合段階を経ても高結晶化度を有するポリエステル樹脂を提供できなくなり、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器と反応器の間での剪断応力（Ｓｈｅａｒ　Ｓｔｒｅｓｓ）によりポリマーが変色する可能性が増加し、アセトアルデヒドのような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、また結晶化過程中にペレット模様の変形が起こりやすい。

【００３９】

前記（ｃ）結晶化段階では、（ｂ）重縮合反応を通じて得たポリマーを反応器外部に吐出して粒子化する。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、冷却液中に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）が良好に固化されてこそカッティングに問題がない。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うように維持して、ポリマーの形状を均一にすることがよい。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わざと冷却液の温度を高く維持することもできる。

【００４０】

一方、粒子化されたポリマーを追加的に水洗浄することも可能である。水洗浄時に水の温度はポリマーのガラス転移温度と同一あるいは約５乃至２０℃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ため好ましくない。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ため、結晶化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１４ｍｇ以下の平均重量を有するように製造され得る。

【００４１】

粒子化されたポリマーは、固相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の中で進行が可能であり、１１０℃乃至１８０℃あるいは１２０℃乃至１８０℃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過度に遅くなり、温度が高ければ結晶が作られる速度よりも粒子の表面が溶融する速度が速くて粒子同士がくっ付いて融着を発生させる。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ようになるため、結晶化を多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。

【００４２】

固相反応は、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乃至０．０１ｍｍＨｇの減圧条件および１８０乃至２２０℃の温度で平均滞留時間１時間以上、好ましくは３０時間以上の間に行われてもよい。このような固相反応を通じて分子量が追加的に上昇し、溶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リゴマー、アセトアルデヒドなどが除去され得る。

【００４３】
特に、前記一実施形態のポリエステル樹脂を提供するためには、固有粘度が０．８５ｄｌ／ｇ以上の値に到達する時まで固相重合を行うことができる。このように低い固有粘度を有するポリマーを高い固有粘度に到達する時まで固相重合すれば剪断応力下での結晶化（ｓｈｅａｒ　ｉｎｄｕｃｅｄ　ｃｒｙｓｔａｌｌｉｚａｔｉｏｎ）により多量の結晶が生成され、このように生成された結晶は大きさが小さくて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。また、このような方法を通じて提供されるポリエステル樹脂は、既存のポリエステル樹脂に比べて加工後にも剪断応力下で結晶化された結晶を多く含みながら、高い透明度を示す長所がある。もし、固有粘度が前述した範囲未満であれば優れた耐熱性と高結晶化度を有するポリエステル樹脂を提供しにくい。

【００４４】
前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と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て残った残基（ｒｅｓｉｄｕｅ）をいう。

【００４５】
前述した方法では、イソソルビドを特定の範囲に用いて、ジオールに由来する全体のジオール部分に対してイソソルビドに由来するジオール部分が７乃至２０モル％であるポリエステル樹脂を提供することができる。前述のように前記ポリエステル樹脂は、イソソルビドに由来するジオール部分の含有量が前述した範囲に調節されて優れた耐熱度および機械的強度と高結晶化度を示すことができる。このような特性をより改善するために、前記ポリエステル樹脂のイソソルビドに由来するジオール部分は全体のジオール部分に対して７乃至１１モル％に調節されてもよい。

【００４６】
前記ポリエステル樹脂の大部分は、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と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が、副反応によりジオールが他のジオールと反応してジオールから誘導されたジオール部分同士で連結された構造が含まれていてもよい。しかし、前述した方法によれば、このような副反応を顕著に減少させることができる。一例として、前記ポリエステル樹脂内の全体のジオール由来の残基に対してジエチレングリコール由来の残基は、約６モル％以下、あるいは約４モル％以下含まれてもよい。前記ポリエステル樹脂は、このような範囲のジエチレングリコール由来の残基を含むことによって十分なガラス転移温度を示すことができる。前記ポリエステル樹脂は、ジエチレングリコール由来の残基を含まなくてもよく、前記ジエチレングリコール由来の残基の含有量の下限は０モル％である。

【００４７】
前記ポリエステル樹脂は、数平均分子量が約１５，０００乃至５０，０００ｇ／ｍｏｌあるいは２０，０００乃至４０，０００ｇ／ｍｏｌ程度であってもよい。もし、分子量が前記範囲未満であれば機械的物性が低下し、瓶、シート、延伸フィルムあるいは繊維用途への展開時に十分に延伸されないため、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型加工性が低下するという問題があり得る。

【００４８】
前記ポリエステル樹脂は、結晶化温度（Ｔｃ）が１２０乃至１９０℃あるいは１３０乃至１８０℃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化速度を有して固相重合が可能であり、成型後高透明度を示すことができる。

【００４９】
前記ポリエステル樹脂は、融点（Ｔｍ）が約２００乃至２５０℃あるいは２１０乃至２４５℃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有して良好な耐熱性および機械的物性を示し、適切な温度で加工され得るため、黄変される虞

がない。

【００５０】

前記ポリエステル樹脂は、熱変形温度（ｈｅａｔ　ｄｅｆｌｅｃｔｉｏｎ　ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ；ＨＤＴ）が７５℃以上であってもよい。このような範囲内で少なくとも７５℃以上のＨＤＴを要求する高温瓶（Ｈｏｔ　ｆｉｌｌ　ｊａｒ）などの用途で使用可能なポリエステル樹脂を提供することができる。より具体的に、前記ポリエステル樹脂は、８０℃以上の熱変形温度を示すことができる。前記熱変形温度の上限は特別に安定されず、約１２０℃以下、あるいは９０℃以下であってもよい。

【００５１】

このようなポリエステル樹脂は、前述のような特性を示しながら、高透明性を示すことができる。具体的に、前記ポリエステル樹脂を利用して得た厚さ６ｍｍの試片に対してＡＳＴＭ　Ｄ１００３－９７により測定したヘイズは１％未満であってもよい。

【００５２】

前述のように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強度を示しながら、高い結晶化度を示す。これによって、前記ポリエステル樹脂は、多様な分野に活用可能であり、特に耐熱性と機械的強度および透明性に優れて瓶、高温瓶（ｈｏｔ　ｆｉｌｌ　ｊａｒ）、高圧容器、シート、延伸フィルムおよび繊維の用途に有用であると期待される。

【００５３】

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、瓶、高温瓶（ｈｏｔ　ｆｉｌｌ　ｊａｒ）、高圧容器、シート、延伸フィルムまたは繊維などであってもよい。

【００５４】

以下、本発明の具体的な実施例を通じて本発明の作用、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如何なる意味でも限定されるのではない。

【００５５】

下記の物性は次のような方法により測定された。

【００５６】

（１）固有粘度（ＩＶ）：試料をｏ－クロロフェノール（ｏ－ｃｈｌｏｒｏｐｈｅｎｏｌ）に１．２ｇ／ｄｌの濃度に１５０℃で１５分間溶解した後、ウベローデ（Ｕｂｂｅｌｏｄｈｅ）粘度管を利用して試料の固有粘度を測定した。具体的に、粘度管の温度を３５℃に維持し、粘度管の特定の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と、溶液（ｓｏｌｕｔｉｏｎ）が通過するのにかかる時間t_0を求めた。以降、ｔ値とt_0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。

【００５７】

【数１】

［式１］

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

［式２］

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

【００５８】

前記式２で、Ａはハギンス（Ｈｕｇｇｉｎｓ）定数であって０．２４７、ｃは濃度値であって１．２ｇ／ｄｌの値がそれぞれ使用された。

【００５９】

（２）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社のＤＳＣ１モデルを用いた。具体的に、分析に用いるポリエステル樹脂試料を除湿乾燥機（ＭＯＲＥＴＴＯ社のモデル名Ｄ２Ｔ）を利用して１２０℃の窒素雰囲気下で５乃至１０時間乾燥した。したがって、Ｔｇは試料内に残留する水分含有量が５００ｐｐｍ未満である状態で測定された。乾燥された試料約６乃至１０ｍｇを取り、アルミニウムファンに満たし、常温から２８０℃まで１０℃／ｍｉｎの速度で加熱し（１次スキャン）、２８０℃で３分間アニーリング（ａｎｎｅａｌｉｎｇ）した。以降、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、Ｍｅｔｔｌｅｒ　Ｔｏｌｅｄｏ社で提供する関連プログラム（ＳＴＡＲｅソフトウェア）のＤＳＣメニューにあるｇｌａｓｓ　ｔｒａｎｓｉｔｉｏｎ機能を通じてＤＳＣの２次スキャンでＴｇ値を分析した。この時、Ｔｇは２次スキャンの際に得たＤＳＣ曲線が昇温過程中に初めて階段状に変化する所で曲線の最大傾斜が示される温度と規定され、スキャンの温度範囲はプログラムが計算するｍｉｄｐｏｉｎｔの－２０℃乃至１５℃から１５℃乃至２０℃に設定された。

【００６０】

（３）Ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎまたはｈｅａｔ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ（△Ｈｆ）：実施例および比較例で製造したポリエステル樹脂の結晶化度を確認するために、△ＨｆをＤＳＣ（ｄｉｆｆｅｒｅｎｔｉａｌ　ｓｃａｎｎｉｎｇ　ｃａｌｏｒｉｍｅｔｒｙ）を通じて測定した。測定装置としてはＭｅｔｔｌｅｒ　Ｔｏｌｅｄｏ社のＤＳＣ１モデルを用いた。具体的に、分析に用いるポリエステル樹脂試料を除湿乾燥機（ＭＯＲＥＴＴＯ社のモデル名Ｄ２Ｔ）を利用して１２０℃の窒素雰囲気下で５乃至１０時間乾燥した。したがって、△Ｈｆは、試料内に残留する水分含有量が５００ｐｐｍ未満である状態で測定された。乾燥された試料６乃至１０ｍｇを取り、３０℃で３分間温度維持後、３０℃から２８０℃まで１０℃／ｍｉｎの速度で温度を上昇させた後、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ＴＡメニューにあるｉｎｔｅｇｒａｔｉｏｎ機能を通じてＤＳＣの１次スキャンでのＴｍ　ｐｅａｋ（融点）に対する△Ｈｆ値を分析した。前記で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℃までと設定された。

【００６１】

（４）熱変形温度（ｈｅａｔ　ｄｅｆｌｅｃｔｉｏｎ　ｔｅｍｐｅｒａｔｕｒｅ；ＨＤＴ）：ＡＳＴＭ　Ｄ６４８試験方法に基づいて試験用試片を準備し、Ｔｏｙｏｓｅｉｋｉ社の６Ｍ－２モデル試験器を利用して熱変形温度を測定した。

【００６２】

（５）引張強度：ＡＳＴＭ　Ｄ６３８試験方法に基づいて試験用試片を準備し、Ｚｗｉｃｋ／Ｒｏｅｌｌ社のＺ０１１モデルＵＴＭ万能試験器を用いて５ｃｍ／分の速度条件で引張強度を測定した。

【００６３】

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

【００６４】

実施例１：ポリエステル樹脂の製造

３２９７ｇのテレフタル酸（１９．８５ｍｏｌ）、１２６９ｇのエチレングリコール（

２０．４ｍｏｌ）、４３５ｇのイソソルビド（２．９８ｍｏｌ）を投入し、触媒として０．８６ｇのＧｅＯ$_2$、０．７２ｇのＳｂ$_2$Ｏ$_3$、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ　ａｃｉｄ）２．３５ｇ、呈色剤としてはコバルトアセテート（ｃｏｂａｌｔ　ａｃｅｔａｔｅ）０．３４ｇを用いた。

【００６５】

２ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の窒素雰囲気下で反応器の温度を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時まで反応器の温度を２６０℃に維持しながらエステル化反応を進行した。

【００６６】

次いで、前記エステル化反応で得られた生成物を２６０℃および２ｔｏｒｒ未満の真空条件下で１５０分間重縮合反応させて固有粘度（ＩＶ）が０．５０ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂を得た。

【００６７】

前記ポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、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℃で維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度（ＩＶ）が０．９１ｄｌ／ｇになる時まで進行した。

【００６８】

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９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１モル％であった。

【００６９】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ　１st　ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）は５８．５Ｊ／ｇ、Ｔｇ（２nd　ｓｃａｎ）８９．５℃、ＨＤＴ８２．１℃、降伏点での引張強度６５ＭＰａ、破断点での引張強度５４ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．６６％と確認された。

【００７０】

実施例２：ポリエステル樹脂の製造

３２９７ｇのテレフタル酸（１９．８５ｍｏｌ）、１６７２ｇのエチレングリコール（２６．９ｍｏｌ）、６９５ｇのイソソルビド（４．７６ｍｏｌ）を投入し、触媒として０．８６ｇのＧｅＯ$_2$、０．７２ｇのＳｂ$_2$Ｏ$_3$、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ　ａｃｉｄ）２．３５ｇ、呈色剤としてはコバルトアセテート（ｃｏｂａｌｔ　ａｃｅｔａｔｅ）０．３４ｇを用いた。

【００７１】

２ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の窒素雰囲気下で反応器の温度を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時まで反応器の温度を２６０℃に維持しながらエステル化反応を進行した。

【００７２】

次いで、前記エステル化反応で得られた生成物を２６０℃および２ｔｏｒｒ未満の真空条件下で１５０分間重縮合反応させて固有粘度（ＩＶ）が０．５０ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂を得た。

【００７３】

前記ポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、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℃で維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度（ＩＶ）が０．９６ｄｌ／ｇになる時まで進行した。

【００７４】

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９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１モル％であった。

【００７５】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ　１st　ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）は５９．０Ｊ／ｇ、Ｔｇ（２nd　ｓｃａｎ）８９．０℃、ＨＤＴ８２．３℃、降伏点での引張強度６３ＭＰａ、破断点での引張強度５３ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．６３％と確認された。

【００７６】

実施例３：ポリエステル樹脂の製造

３２９７ｇのテレフタル酸（１９．８５ｍｏｌ）、１５０３ｇのエチレングリコール（２４．２ｍｏｌ）、５２２ｇのイソソルビド（３．５７ｍｏｌ）を投入し、触媒として０．８６ｇのGeO_2、０．７２ｇのSb_2O_3、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ　ａｃｉｄ）２．３５ｇ、呈色剤としてはコバルトアセテート（ｃｏｂａｌｔ　ａｃｅｔａｔｅ）０．３４ｇを用いた。

【００７７】

２ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の窒素雰囲気下で反応器の温度を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時まで反応器の温度を２６０℃に維持しながらエステル化反応を進行した。

【００７８】

次いで、前記エステル化反応で得られた生成物を２６０℃および２ｔｏｒｒ未満の真空条件下で１５０分間重縮合反応させて固有粘度（ＩＶ）が０．５２ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂を得た。

【００７９】

前記ポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、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℃で維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度（ＩＶ）が０．９８ｄｌ／ｇになる時まで進行した。

【００８０】

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９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１モル％であった。

【００８１】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ　１st　ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）は５７．７Ｊ／ｇ、Ｔｇ（２nd　ｓｃａｎ）９０．５℃、ＨＤＴ８１．７℃、降伏点での引張強度６３ＭＰａ、破断点での引張強度５３ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．６５％と確認された。

【００８２】

実施例４：ポリエステル樹脂の製造

１７３ｋｇのテレフタル酸（１０４１ｍｏｌ）、７８．９ｋｇのエチレングリコール（１２７１ｍｏｌ）、２７．４ｋｇのイソソルビド（１８７ｍｏｌ）を投入し、触媒として

４５．４ｇのＧｅＯ$_2$、３７．７１ｇのＳｂ$_2$Ｏ$_3$、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ　ａｃｉｄ）１２３ｇ、呈色剤としてはコバルトアセテート（ｃｏｂａｌｔ　ａｃｅｔａｔｅ）１７．８ｇを用いた。

【００８３】

２ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の窒素雰囲気下で反応器の温度を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時まで反応器の温度を２６０℃に維持しながらエステル化反応を進行した。

【００８４】

次いで、前記エステル化反応で得られた生成物を２６０℃および２ｔｏｒｒ未満の真空条件下で１５０分間重縮合反応させて固有粘度（ＩＶ）が０．４８ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂を得た。

【００８５】

前記ポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、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℃で維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度（ＩＶ）が０．９７ｄｌ／ｇになる時まで進行した。

【００８６】

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９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１モル％であった。

【００８７】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ　１st　ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）は５７．１Ｊ／ｇ、Ｔｇ（２nd　ｓｃａｎ）８９．９℃、ＨＤＴ８２．０℃、降伏点での引張強度６４ＭＰａ、破断点での引張強度５３ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．６９％と確認された。

【００８８】

実施例５：ポリエステル樹脂の製造

２９１０ｇのテレフタル酸（１７．５２ｍｏｌ）、１３７０ｇのエチレングリコール（２２．０７ｍｏｌ）、４４８ｇのイソソルビド（３．０７ｍｏｌ）を投入し、触媒として０．５０ｇのＧｅＯ$_2$、０．６３ｇのＳｂ$_2$Ｏ$_3$、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ　ａｃｉｄ）２．０６ｇを用いた。

【００８９】

２ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の窒素雰囲気下で反応器の温度を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時まで反応器の温度を２６０℃に維持しながらエステル化反応を進行した。

【００９０】

次いで、前記エステル化反応で得られた生成物を２６０℃および２ｔｏｒｒ未満の真空条件下で１５０分間重縮合反応させて固有粘度（ＩＶ）が０．５０ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂を得た。

【００９１】

前記ポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、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℃で維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度（ＩＶ）が０．９６ｄｌ／ｇになる時

まで進行した。

【００９２】

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７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２モル％であった。

【００９３】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ　１st　ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）は５８．７Ｊ／ｇ、Ｔｇ（２nd　ｓｃａｎ）８７．３℃、ＨＤＴ８１．０℃、降伏点での引張強度６３ＭＰａ、破断点での引張強度５２ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．７７％と確認された。

【００９４】

実施例６：ポリエステル樹脂の製造

３２９０ｇのテレフタル酸（１９．８ｍｏｌ）、１４８７ｇのエチレングリコール（２４．０ｍｏｌ）、６８７ｇのイソソルビド（４．７０ｍｏｌ）を投入し、触媒として０．８６ｇのGeO_2、０．７２ｇのSb_2O_3、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ　ａｃｉｄ）２．３５ｇ、呈色剤としてはコバルトアセテート（ｃｏｂａｌｔ　ａｃｅｔａｔｅ）０．３４ｇを用いた。

【００９５】

２ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の窒素雰囲気下で反応器の温度を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時まで反応器の温度を２６０℃に維持しながらエステル化反応を進行した。

【００９６】

次いで、前記エステル化反応で得られた生成物を２６０℃および２ｔｏｒｒ未満の真空条件下で１５０分間重縮合反応させて固有粘度（ＩＶ）が０．５１ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂を得た。

【００９７】

前記ポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、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℃で維持した。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になる時まで進行した。

【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１０．９モル％、エチレングリコール由来の残基は８７．１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。

【００９９】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ　１st　ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）は５０．４Ｊ／ｇ、Ｔｇ（２nd　ｓｃａｎ）９２．１℃、ＨＤＴ８４．３℃、降伏点での引張強度６４ＭＰａ、破断点での引張強度５４ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．５４％と確認された。

【０１００】

実施例７：ポリエステル樹脂の製造

４０００ｇのジメチルテレフタレート（２０．６ｍｏｌ）、１８８０ｇのエチレングリコール（３０．３ｍｏｌ）、５５０ｇのイソソルビド（３．７６ｍｏｌ）を投入し、触媒としてテトラ－ｎ－ブトキシチタン（ｔｅｔｒａ－ｎ－ｂｕｔｏｘｙ　ｔｉｔａｎｉｕｍ）、二酢酸マンガン（ＩＩ）四水和物（ｍａｎｇａｎｅｓｅ（ＩＩ）ａｃｅｔａｔｅ　ｔ

ｅｔｒａｈｙｄｒａｔｅ）を金属基準に８ｐｐｍ、呈色剤としてＣｌａｒｉｅｎｔ社のＰｏｌｙｓｙｎｔｈｅｒｅｎ　Ｂｌｕｅ　ＲＢＬ　６ｐｐｍ、Ｃｌａｒｉｅｎｔ社のＳａｎｄｐｌａｓｔ　Ｒｅｄ　Ｇ　６ｐｐｍを投入した後、反応器に窒素を流しながら反応器の温度を１５０℃まで６０分にかけて上げた。以降、窒素パージングを中止して反応器の温度を２５０℃まで２時間にかけて上げながら反応副産物であるメタノールを収集した。そして、反応器コラムの温度が落ちてメタノールの発生が終了したことが確認される時まで反応を進行した。

【０１０１】

この後、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ　ａｃｉｄ）を８ｐｐｍ投入した後、反応器の圧力を常圧状態から５Ｔｏｒｒ（５ｍｍＨｇ）まで３０分にかけて低めると同時に反応器の温度を常温から２８５℃まで２時間にかけて上げた。以降、反応器の温度を２８５℃、圧力を２Ｔｏｒｒ（２ｍｍＨｇ）に維持して重縮合反応を実施した。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０．５１ｄｌ／ｇになる時まで進行した。

【０１０２】

そして、前記重縮合反応を通じて得たポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、前記反応器に窒素を２０Ｌ／ｋｇ＊ｈ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た後に維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度（ＩＶ）が０．９６ｄｌ／ｇになる時まで４８時間進行した。

【０１０３】

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８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２モル％であった。

【０１０４】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ　１st　ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）は５５．４Ｊ／ｇ、Ｔｇ（２nd　ｓｃａｎ）８９．０℃、ＨＤＴ８２．１℃、降伏点での引張強度６２ＭＰａ、破断点での引張強度５３ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．６９％と確認された。

【０１０５】

実施例８：ポリエステル樹脂の製造

３４２７ｇのテレフタル酸（６．１９ｍｏｌ）、１５９０ｇのエチレングリコール（２５．６ｍｏｌ）、９０４ｇのイソソルビド（６．１９ｍｏｌ）を投入し、触媒として０．９１ｇのGeO_2、０．７５ｇのSb_2O_3、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ　ａｃｉｄ）２．５０ｇ、呈色剤としてはコバルトアセテート（ｃｏｂａｌｔ　ａｃｅｔａｔｅ）０．８９ｇを用いた。

【０１０６】

２ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の窒素雰囲気下で反応器の温度を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時まで反応器の温度を２６０℃に維持しながらエステル化反応を進行した。

【０１０７】

次いで、前記エステル化反応で得られた生成物を２６０℃および２ｔｏｒｒ未満の真空条件下で１５０分間重縮合反応させて固有粘度（ＩＶ）が０．５１ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂を得た。

【０１０８】

前記ポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、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℃で維持した。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になる時まで進行した。

【０１０９】

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１１．５モル％、エチレングリコール由来の残基は８４．７モル％、ジエチレングリコール由来の残基は３．８モル％であった。

【０１１０】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ　1st　ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）は４１．０Ｊ／ｇ、Ｔｇ（2nd　ｓｃａｎ）８９．５℃、ＨＤＴ８２．３℃、降伏点での引張強度６３ＭＰａ、破断点での引張強度５２ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．５２％と確認された。

【０１１１】

比較例１：ポリエステル樹脂の製造

３２９７ｇのテレフタル酸（１９．８５ｍｏｌ）、１３１８ｇのエチレングリコール（２１．２ｍｏｌ）、３７７ｇのイソソルビド（２．５８ｍｏｌ）を投入し、触媒として０．８６ｇのGeO_2、０．７２ｇのSb_2O_3、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ　ａｃｉｄ）２．３５ｇ、呈色剤としてはコバルトアセテート（ｃｏｂａｌｔ　ａｃｅｔａｔｅ）０．３４ｇを用いた。

【０１１２】

２ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の窒素雰囲気下で反応器の温度を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時まで反応器の温度を２６０℃に維持しながらエステル化反応を進行した。

【０１１３】

次いで、前記エステル化反応で得られた生成物を２６０℃および２ｔｏｒｒ未満の真空条件下で１５０分間重縮合反応させて固有粘度（ＩＶ）が０．６５ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂を得た。

【０１１４】

前記ポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、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℃で維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度（ＩＶ）が０．９１ｄｌ／ｇになる時まで進行した。

【０１１５】

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９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１モル％であった。

【０１１６】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ　1st　ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）は３８．０Ｊ／ｇ、Ｔｇ（2nd　ｓｃａｎ）８９．１℃、ＨＤＴ８１．６℃、降伏点での引張強度５７ＭＰａ、破断点での引張強度４７ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．６４％と確認された。

【０１１７】

比較例２：ポリエステル樹脂の製造

３２９７ｇのテレフタル酸（１９．８ｍｏｌ）、１３１８ｇのエチレングリコール（２

１．２ｍｏｌ）、３７７ｇのイソソルビド（２．５８ｍｏｌ）を投入し、触媒として０．８６ｇのGeO_2、０．７２ｇのSb_2O_3、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ　ａｃｉｄ）２．３５ｇ、呈色剤としてはコバルトアセテート（ｃｏｂａｌｔ　ａｃｅｔａｔｅ）０．３４ｇを用いた。

【０１１８】

２ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の窒素雰囲気下で反応器の温度を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時まで反応器の温度を２６０℃に維持しながらエステル化反応を進行した。

【０１１９】

次いで、前記エステル化反応で得られた生成物を２６０℃および２ｔｏｒｒ未満の真空条件下で１５０分間重縮合反応させて固有粘度（ＩＶ）が０．５０ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂を得た。

【０１２０】

前記ポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、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℃で維持した。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になる時まで進行した。

【０１２１】

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９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１モル％であった。

【０１２２】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ　１st　ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）は３９．６Ｊ／ｇ、Ｔｇ（２nd　ｓｃａｎ）８９．７℃、ＨＤＴ８１．８℃、降伏点での引張強度５６ＭＰａ、破断点での引張強度１８ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．６３％と確認された。

【０１２３】

比較例３：ポリエステル樹脂の製造

３２９７ｇのテレフタル酸（１９．８５ｍｏｌ）、１５１６ｇのエチレングリコール（２４．４２ｍｏｌ）、３４８ｇのイソソルビド（２．３８ｍｏｌ）を投入し、触媒として０．８６ｇのGeO_2、０．７２ｇのSb_2O_3、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ　ａｃｉｄ）２．３５ｇ、呈色剤としてはコバルトアセテート（ｃｏｂａｌｔ　ａｃｅｔａｔｅ）０．３４ｇを用いた。

【０１２４】

２ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の窒素雰囲気下で反応器の温度を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時まで反応器の温度を２６０℃に維持しながらエステル化反応を進行した。

【０１２５】

次いで、前記エステル化反応で得られた生成物を２６０℃および２ｔｏｒｒ未満の真空条件下で１５０分間重縮合反応させて固有粘度（ＩＶ）が０．６０ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂を得た。

【０１２６】

前記ポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、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℃で維持した。前記固相重合反応は、反応器内の粒子の固有粘度（ＩＶ）が０．９７ｄｌ／ｇになる時まで進行した。

【０１２７】

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５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１モル％であった。

【０１２８】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ　１st　ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）は５３．５Ｊ／ｇ、Ｔｇ（２nd　ｓｃａｎ）８４．５℃、ＨＤＴ７４．０℃、降伏点での引張強度５７ＭＰａ、破断点での引張強度４８ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．８５％と確認された。

【０１２９】

比較例４：ポリエステル樹脂の製造

２１９０ｇのジメチルテレフタレート（１１．３ｍｏｌ）、１５００ｇのエチレングリコール（２４．２ｍｏｌ）、６０ｇのイソソルビド（０．４１ｍｏｌ）を投入し、触媒および呈色剤の用途で二酢酸マンガン（ＩＩ）四水和物（ｍａｎｇａｎｅｓｅ（ＩＩ）ａｃｅｔａｔｅ　ｔｅｔｒａｈｙｄｒａｔｅ）０．８ｇ、酸化アンチモン（ＩＩＩ）（ａｎｔｉｍｏｎｙ（ＩＩＩ）ｏｘｉｄｅ）０．９８ｇ、酢酸コバルト（ＩＩＩ）四水和物（ｃｏｂａｌｔ（ＩＩＩ）ａｃｅｔａｔｅ　ｔｅｔｒａｈｙｄｒａｔｅ）０．６ｇを投入した後、反応器に窒素を流しながら反応器の温度を１５０℃まで６０分にかけて上げた。以降、窒素パージングを中止して反応器の温度を２５０℃まで２時間にかけて上げながら反応副産物であるメタノールを収集した。そして、反応器コラムの温度が落ちてメタノールの発生が終了したことが確認される時まで反応を進行した。

【０１３０】

この後、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ　ａｃｉｄ）をＰ元素基準に８０ｐｐｍ投入した後、反応器の圧力を常圧状態から５Ｔｏｒｒ（５ｍｍＨｇ）まで３０分にかけて低めると同時に反応器の温度を常温から２８５℃まで２時間にかけて上げた。以降、反応器の温度を２８５℃、圧力を２Ｔｏｒｒ（２ｍｍＨｇ）に維持して重縮合反応を実施した。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になる時まで進行した。

【０１３１】

そして、前記重縮合反応を通じて得たポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、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、２１３℃まで４０℃／時間の速度で昇温した後に維持した。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になる時まで１５時間進行した。

【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残基に対してジメチルテレフタレート由来の残基は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０．２モル％、エチレングリコール由来の残基は９８．８モル％、ジエチレングリコール由来の残基は１モル％であった。

【０１３３】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ　１st　ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）は５０．５Ｊ／ｇ、Ｔｇ（２nd　ｓｃａｎ）８０．１℃、ＨＤＴ７０．６℃、降伏点での引張強度５５ＭＰａ、破断点での引張強度１７ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．９５％と確認された。

【０１３４】

比較例５：ポリエステル樹脂の製造

３２９７ｇのテレフタル酸（１９．８５ｍｏｌ）、１２６９ｇのエチレングリコール（２０．４ｍｏｌ）、４３５ｇのイソソルビド（２．９８ｍｏｌ）を投入し、触媒として０．８６ｇのGeO_2、０．７２ｇのSb_2O_3、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ ａｃｉｄ）２．３５ｇ、呈色剤としてはコバルトアセテート（ｃｏｂａｌｔ ａｃｅｔａｔｅ）０．３４ｇを用いた。

【０１３５】

２ｋｇｆ／ｃｍ^{2}の窒素雰囲気下で反応器の温度を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時まで反応器の温度を２６０℃に維持しながらエステル化反応を進行した。

【０１３６】

次いで、前記エステル化反応で得られた生成物を２６０℃および２ｔｏｒｒ未満の真空条件下で１５０分間重縮合反応させて固有粘度（ＩＶ）が０．５０ｄｌ／ｇであるポリエステル樹脂を得た。

【０１３７】

前記ポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、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℃で維持した。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になる時まで進行した。

【０１３８】

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９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１モル％であった。

【０１３９】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ １st ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ ｏｆ ｆｕｓｉｏｎ）は４１．２Ｊ／ｇ、Ｔｇ（２nd ｓｃａｎ）８９．３℃、ＨＤＴ７９．８℃、降伏点での引張強度５６ＭＰａ、破断点での引張強度１８ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．７６％と確認された。

【０１４０】

比較例６：ポリエステル樹脂の製造

４０００ｇのジメチルテレフタレート（２０．６ｍｏｌ）、１８６０ｇのエチレングリコール（３０．０ｍｏｌ）、５９５ｇのイソソルビド（４．０７ｍｏｌ）を投入し、触媒としてテトラ－ｎ－ブトキシチタン（ｔｅｔｒａ－ｎ－ｂｕｔｏｘｙ ｔｉｔａｎｉｕｍ）、二酢酸マンガン（ＩＩ）四水和物（ｍａｎｇａｎｅｓｅ（ＩＩ）ａｃｅｔａｔｅ ｔｅｔｒａｈｙｄｒａｔｅ）を金属基準に８ｐｐｍ、呈色剤としてＣｌａｒｉｅｎｔ社のＰｏｌｙｓｙｎｔｈｅｒｅｎ Ｂｌｕｅ ＲＢＬ ６ｐｐｍ、Ｃｌａｒｉｅｎｔ社のＳａｎｄｐｌａｓｔ Ｒｅｄ Ｇ ６ｐｐｍを投入した後、反応器に窒素を流しながら反応器の温度を１５０℃まで６０分にかけて上げた。以降、窒素パージングを中止して反応器の温度を２５０℃まで２時間にかけて上げながら反応副産物であるメタノールを収集した。そして、反応器コラムの温度が落ちてメタノールの発生が終了したことが確認される時まで反応を進行した。

【０１４１】

この後、安定剤としてリン酸（ｐｈｏｓｐｈｏｒｉｃ ａｃｉｄ）を８ｐｐｍ投入した後、反応器の圧力を常圧状態から５Ｔｏｒｒ（５ｍｍＨｇ）まで３０分にかけて低めると同時に反応器の温度を常温から２８５℃まで２時間にかけて上げた。以降、反応器の温度を２８５℃、圧力を２Ｔｏｒｒ（２ｍｍＨｇ）に維持して重縮合反応を実施した。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０．５５ｄｌ／ｇになる時まで進行した。

【０１４２】

そして、前記重縮合反応を通じて得たポリエステル樹脂を粒子化した後、１４０℃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。以降、前記反応器に窒素を２０Ｌ／ｋｇ＊ｈ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た後に維持した。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になる時まで１５時間進行した。

【０１４３】

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１１モル％、エチレングリコール由来の残基は８７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。

【０１４４】

前記ポリエステル樹脂の物性を前述した方法により測定した結果、ＤＳＣ　１st　ｓｃａｎでの溶融エンタルピー（ｅｎｔｈａｌｐｙ　ｏｆ　ｆｕｓｉｏｎ）は３７．５Ｊ／ｇ、Ｔｇ（２nd　ｓｃａｎ）８８．０℃、ＨＤＴ８０．５℃、降伏点での引張強度５６ＭＰａ、破断点での引張強度１９ＭＰａ、ヘイズ（Ｈａｚｅ）０．６９％と確認された。

【０１４５】

試験例：ポリエステル樹脂の評価

実施例１乃至８および比較例１乃至６で製造したポリエステル樹脂の物性を下記表１にまとめた。

【０１４６】

【表１】

	固相反応前の樹脂の固有粘度 [dl/g]	固相反応後の樹脂の固有粘度 [dl/g]	Tg [℃]	△Hf [J/g]	HDT [℃]	引張強度 (@yield point) [MPa]	引張強度 (@break point) [MPa]	Haze [%]
実施例1	0.50	0.91	89.5	58.5	82.1	65	54	0.66
実施例2	0.50	0.96	89.0	59.0	82.3	63	53	0.63
実施例3	0.52	0.98	90.5	57.7	81.7	63	53	0.65
実施例4	0.48	0.97	89.9	57.1	82.0	64	53	0.69
実施例5	0.50	0.96	87.3	58.7	81.0	63	52	0.77
実施例6	0.51	0.95	92.1	50.4	84.3	64	54	0.54
実施例7	0.51	0.96	89.0	55.4	82.1	62	53	0.69
実施例8	0.51	0.85	89.5	41	82.3	63	52	0.52
比較例1	0.65	0.91	89.1	38.0	81.6	57	47	0.64
比較例2	0.50	0.70	89.7	39.6	81.8	56	18	0.63
比較例3	0.60	0.97	84.5	53.5	74.0	57	48	0.85
比較例4	0.50	0.70	80.1	50.5	70.6	55	17	0.95
比較例5	0.50	0.75	89.3	41.2	79.8	56	18	0.76
比較例6	0.55	0.75	88.0	37.5	80.5	56	19	0.69

【０１４７】

前記実施例１と比較例１を参照すれば、同一の組成の単量体混合物を同一の反応条件で重合したが、固相重合前の重合体の固有粘度の差により△Ｈｆ値が変わることが確認される。また、実施例１と比較例２を参照すれば、固相重合前に得られた重合体の固有粘度が同一でも固相重合後の固有粘度により△Ｈｆ値が変わることが確認される。つまり、低い固有粘度を有するペレットを高い固有粘度に到達する時まで固相重合することによって△

Ｈｆ値を増加させることができる。このような結果から、実施例１により製造された樹脂の結晶化度が比較例１の樹脂に比べて高いことを確認することができ、また固相重合前後の固有粘度を特定の範囲に調節することによってＨＤＴ、降伏点の引張強度および破断点の引張強度も増加させ得ることを確認することができた。

【０１４８】

比較例３および４の場合には、ポリエステル樹脂の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の比率が低くて高分子鎖の規則性が高い。これによって、比較例３および４により製造された樹脂は、高い△Ｈｆ値、つまり、高い結晶化度を示すが、高分子鎖内にイソソルビドから誘導されたジオール部分の低い比率によりガラス転移温度が低く現れた。これによって、比較例３および４では、実施例１乃至８のＨＤＴに比べて非常に低いＨＤＴを示し、これから耐熱度の改善が微々であることを確認することができた。これによって、実質的に高温瓶（Ｈｏｔ　ｆｉｌｌ　ｊａｒ）などで要求されるＨＤＴが最小７５℃以上であることを考慮すると、比較例３および４の樹脂は高温瓶（Ｈｏｔ　ｆｉｌｌ　ｊａｒ）などの用途に適用することが不適であることを確認することができた。

【０１４９】

また、比較例４、５および６により製造されたポリエステル樹脂は、固相重合後の最終の固有粘度が低くて破断点の引張強度で確認できる機械的強度が非常に劣悪であることを確認することができた。

【０１５０】

これによって、高い耐熱度および機械的物性を示すためには、高分子鎖内にイソソルビドから誘導されたジオール部分の比率が十分に高くてポリエステル樹脂が一定水準以上のガラス転移温度を有さなければならず、追加的に優れた耐熱度および機械的物性を維持しながら結晶化度も改善するためには、低い固有粘度を有するペレットを高い固有粘度に到達する時まで固相重合しなければならないことが確認される。

【０１５１】

参考までに、すべての実施例のヘイズ（Ｈａｚｅ）測定結果、ヘイズ（Ｈａｚｅ）が１％未満に測定された。したがって、機械的強度と耐熱度（ＨＤＴ）が向上すると同時に透明度も維持していることを確認することができ、本発明の一実施形態によるポリエステル樹脂をボトル（Ｂｏｔｔｌｅ）などの用途に適用するのに問題がないことを確認した。

フロントページの続き

(72)発明者　ハン　キュウチャン
大韓民国　１３４９４　キョンギド　ソンナムシ　プンダング　パンギョロ　３１０

審査官　吉田　早希

(56)参考文献　特表平１０－５１２６０８（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－０７０１０１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
ＩＰＣ　Ｃ０８Ｇ６３／００－６４／４２
Ｂ２９Ｂ１１／１６
Ｂ２９Ｂ１５／０８－１５／１４
Ｃ０８Ｊ　５／０４－　５／１０