

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6475121号
(P6475121)

(45) 発行日 平成31年2月27日(2019.2.27)

(24) 登録日 平成31年2月8日(2019.2.8)

(51) Int.Cl.

C08G 63/183 (2006.01)

F 1

C08G 63/183

請求項の数 7 (全 10 頁)

| | |
|--------------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2015-166566 (P2015-166566) |
| (22) 出願日 | 平成27年8月26日 (2015.8.26) |
| (62) 分割の表示 | 特願2012-528751 (P2012-528751) の分割 原出願日 平成22年9月13日 (2010.9.13) |
| (65) 公開番号 | 特開2016-28144 (P2016-28144A) |
| (43) 公開日 | 平成28年2月25日 (2016.2.25) |
| 審査請求日 | 平成27年9月24日 (2015.9.24) |
| 審判番号 | 不服2017-9061 (P2017-9061/J1) |
| 審判請求日 | 平成29年6月21日 (2017.6.21) |
| (31) 優先権主張番号 | 10-2009-0086244 |
| (32) 優先日 | 平成21年9月14日 (2009.9.14) |
| (33) 優先権主張国 | 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, キョンギード, ソンナムーシ, ブンダンング, パンギヨーロ 310 |
| (74) 代理人 | 110000729 特許業務法人 ユニアス国際特許事務所 |
| (72) 発明者 | イ、ロイ 大韓民国 ソウル 134-071、ガンドンギル 1-ドン、エルジー アパートメント 101-2105 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ポリエステル樹脂およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸成分とジオール成分とが共重合され、酸成分から誘導された酸部分 (acid moiety) およびジオール成分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共重合ポリエステル樹脂であって、前記酸成分はテレフタル酸を含み、前記ジオール成分は、全体のジオール成分に対して、(i) 42モル%を超える50モル%未満の1,4-シクロヘキサンジメタノール(CHDM)と(ii) 19~40モル%のイソソルビド(ISB)を含み、残りの成分としてエチレングリコールを含むものであり、

前記ポリエステル樹脂のガラス転移温度(Tg)が104以上であり、

前記ポリエステル樹脂のアイゾット(Izod)衝撃強度は129J/m以上である、共重合ポリエステル樹脂。

【請求項 2】

前記酸成分 (acid component) は、炭素数8~14の芳香族ジカルボン酸成分、炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸成分およびこれらの混合物よりなる群から選ばれたいずれか一つ又はそれ以上の共重合酸成分をさらに含み、前記共重合酸成分は、全体の酸成分に対して、0~50モル%含むものである、請求項1に記載の共重合ポリエステル樹脂。

【請求項 3】

前記イソソルビドの含量 (ISB mol%) は、下記式1で表される範囲内である、

10

20

請求項 1 に記載の共重合ポリエステル樹脂。

【式 1】

$$0.0012(\text{CHDM mol \%})^2 - 0.2401(\text{CHDM mol \%}) + 14 \\ .136 \quad \text{ISB mol \%} \quad 0.0049(\text{CHDM mol \%})^2 - 0.2 \\ 255(\text{CHDM mol \%}) + 71.176$$

(式中、CHDM mol %は、1,4-シクロヘキサンジメタノールの含量を示す。)

【請求項 4】

前記共重合ポリエステル樹脂の固有粘度は0.35 d₁/g以上であり、前記固有粘度はオルトクロロフェノールに1.2 g/d₁の濃度で溶解させ、35で測定される、請求項 1 に記載の共重合ポリエステル樹脂。

10

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の共重合ポリエステル樹脂製であり、フィルム、シート、飲料水瓶、哺乳瓶、繊維および光学用製品よりなる群から選ばれる、ポリエステル樹脂成形品。

【請求項 6】

酸成分とジオール成分を、0.2 ~ 3.0 kg/cm²の圧力下、且つ200 ~ 300の温度条件下で、平均滞留時間2 ~ 10時間をかけてエステル化反応又はエステル交換反応させるステップと、

前記エステル反応又はエステル交換反応によって得られた生成物を400 ~ 0.1 mmHgの減圧条件下、且つ、240 ~ 300の温度条件下で、平均滞留時間1 ~ 10時間をかけて重縮合反応させるステップと、

20

を含み、

ここで、前記酸成分はテレフタル酸を含み、前記ジオール成分は、全体のジオール成分に対して、(i) 42モル%を超える50モル%未満の1,4-シクロヘキサンジメタノール、(ii) 19 ~ 40モル%のイソソルビドを含み、残りの成分としてエチレンギリコールを含むものあり、

前記ポリエステル樹脂のガラス転移温度(Tg)が104以上であり、

前記ポリエステル樹脂のアイゾット(Izod)衝撃強度は129 J/m以上である、ポリエステル樹脂の製造方法。

【請求項 7】

30

前記イソソルビドの含量(ISB mol %)は、下記式1で表される範囲内である、請求項 6 に記載のポリエステル樹脂の製造方法。

【式 1】

$$0.0012(\text{CHDM mol \%})^2 - 0.2401(\text{CHDM mol \%}) + 14 \\ .136 \quad \text{ISB mol \%} \quad 0.0049(\text{CHDM mol \%})^2 - 0.2 \\ 255(\text{CHDM mol \%}) + 71.176$$

(式中、CHDM mol %は、1,4-シクロヘキサンジメタノールの含量を示す。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、ポリエステル樹脂およびその製造方法に係り、さらに詳しくは、イソソルビドと1,4-シクロヘキサンジメタノールとが共重合されて、改善された衝撃強度を有するポリエステル樹脂およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステル樹脂は、包装材、成形品、フィルムなどの分野において汎用されており、環境ホルモンが存在しない、環境にやさしいプラスチックの一種である。最近、耐熱食品容器として主として用いられるポリカーボネートにおいて、人間に対するビスフェノールAの有害性が判明されている。このため、環境にやさしい透明耐熱ポリエステル樹脂の必要性が高まりつつある。ポリエステル樹脂の成形性を高め、且つ、結晶性を除去するため

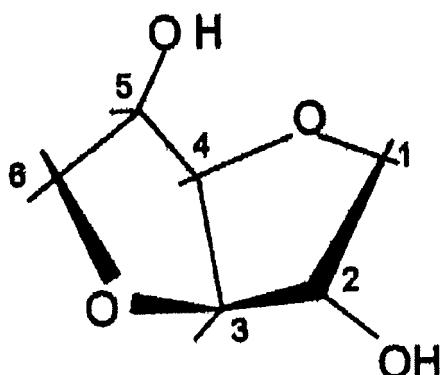
50

に、少なくとも二つのグリコール又はジカルボン酸成分で共重合されたポリエステル樹脂が商業的に広く用いられている。テレフタル酸およびエチレングリコールによって構成されるホモポリエステルの場合、延伸誘導結晶化と熱固定を通じてこれらの物性および耐熱性を向上させることができる。しかしながら、適用用途および耐熱性の向上には限界がある。少なくとも二つのグリコール又はテレフタル酸成分で共重合されたポリエステルの場合には、延伸や結晶化工程によって耐熱性を向上させることができることが困難であるという欠点がある。ポリエステルの耐熱性を向上させる他の方法として、下記の一般式1で表わされ、澱粉から誘導された、環境にやさしいジオール(diol)化合物であるイソソルビド(isosorbide)をモノマーの一つとして用いる方法が知られている。

【0003】

【化1】

10



20

【0004】

これまでの研究結果によれば、イソソルビドは第二級アルコールであるために反応性が低く、その結果、シート(sheet)や瓶が製作可能な高粘度のポリエステルを形成することが困難である。しかしながら、最近の、例えば特許公報1には、テレフタル酸又はジメチルテレフタレートおよびイソソルビドを含む様々なジオールを用いて、0.35 d 1 / g 以上の固有粘度を有するポリエステルを溶融重合によって製造する方法が開示されている。0.35 d 1 / g 以上の固有粘度を有するポリエステル樹脂は、光学製品とコーティングに用いられ、0.4 d 1 / g 以上の固有粘度を有するポリエステル樹脂は、CDに用いられ、且つ、0.5 d 1 / g 以上の固有粘度を有するポリエステル樹脂は、瓶、フィルム、シートおよび射出成形に用いられる。なお、例えば特許公報2には、イソソルビドを含むグリコール成分を用いて、0.15 d 1 / g 以上の固有粘度を有するポリエステルを溶融重合によって製造する方法が開示されている。これらの特許には、イソソルビドを含むあらゆる酸とジオールに対して、通常の触媒を用いたポリエステル重合を行う方法が開示されているが、通常のプラスチック用途に用いるためには、より高衝撃性に適した組成が必要であると考えられる。特許公報2の実施形態を参照すれば、イソソルビドを3%、6%、13%含有するポリエステルにガラスファイバ29.6%を添加して製造された製品のノッチアイソッド衝撃強度(izod impact strength)は、イソソルビドの含量に応じて、43~116 J/mの範囲の値を示すものの、ガラスファイバを添加しない場合における衝撃強度は言及されていない。ガラスファイバを添加すれば、一般に衝撃強度が向上するものの、透明性が格段に低下し、ガラスファイバの有害性によって用途が制限される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】米国特許第5,959,066号公報

【特許文献2】米国特許第6,063,464号公報

30

40

50

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

そこで、本発明の目的は、高度の耐熱性および耐衝撃強度を有するポリエステル樹脂およびその製造方法を提供することである。

【0007】

本発明の他の目的は、ジオール成分として1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびイソソルビドを用いて、高分子量を有する共重合ポリエステル樹脂およびその製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

【0008】

前記目的を達成するために、本発明は、酸成分とジオール成分とが共重合され、酸成分から誘導された酸部分 (acid moiety) およびジオール成分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前記共重合ポリエステル樹脂を提供し、ここで、酸成分はテレフタル酸を含み、ジオール成分は、全体のジオール成分に対して、(i) 42~58モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノールと(ii) 19~40モル%のイソソルビドを含む。より好ましくは、ジオール成分は、全体のジオール成分に対して、(i) 42モル%を超え50モル%未満の1,4-シクロヘキサンジメタノール (CHDM) と(ii) 19~40モル%のイソソルビド (ISB) を含み、残りの成分としてエチレンギリコールを含む。

20

【0009】

本発明は、また、酸成分とジオール成分を、0.2~3.0 kg/cm² の圧力下、且つ、200~300 の温度条件下で、平均滞留時間2~10時間をかけてエステル化反応又はエステル交換反応させるステップと、前記エステル反応又はエステル交換反応によって得られた生成物を400~0.1 mmHg の減圧条件下、且つ、240~300 の温度条件下で、平均滞留時間1~10時間をかけて重縮合反応させるステップと、を含むポリエステル樹脂の製造方法を提供し、ここで、酸成分はテレフタル酸を含み、且つジオール成分は、全体のジオール成分に対して、(i) 42~58モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノールと(ii) 19~40モル%のイソソルビドを含む。より好ましくは、ジオール成分は、全体のジオール成分に対して、(i) 42モル%を超え50モル%未満の1,4-シクロヘキサンジメタノール、(ii) 19~40モル%のイソソルビドを含み、残りの成分としてエチレンギリコールを含む。本発明に係るポリエステル樹脂は、ジオール成分として1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびイソソルビドを併用することにより、優れた耐熱性および耐衝撃強度を有する。

30

【発明の効果】**【0010】**

本発明に係るポリエステル樹脂は、ジオール成分として1,4-シクロヘキサンジメタノールおよびイソソルビドを併用することにより、優れた耐熱性および耐衝撃強度を有する。

40

【発明を実施するための形態】**【0011】**

本発明のより完全な理解及びこれに付随する多くの利点は、下記の詳細な説明を参照して一層詳述される。

【0012】

本発明に係る共重合ポリエステル樹脂は、酸成分 (acid component) とジオール成分 (diol component) とが共重合されて、酸成分から誘導された酸部分 (acid moiety) およびジオール成分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。

【0013】

50

前記酸成分は、主成分としてテレフタル酸を含む。特に、前記酸成分は、全体の酸成分が完全にテレフタル酸成分であるか、あるいは、必要に応じて、生成されたポリエステル樹脂の物性を改善するために、炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸成分、炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸成分およびこれら混合物よりなる群から選ばれた一つ以上の共重合酸成分（共重合モノマー）を少量含んでいてもよい。テレフタル酸成分の好適な含量は、全体の酸成分に対して、80～100モル%である。前記共重合酸成分の好適な含量は、全体の酸成分に対して、0～50モル%であり、より好ましくは0.1～40モル%であり、最も好ましくは1～10モル%であり、一般的には、0～20モル%である。前記共重合酸成分が前記範囲を外れると、ポリエステル樹脂の物性が十分に改善できないか、あるいは、むしろ低下してしまう虞がある。前記炭素数8～14の芳香族ジカルボン酸成分は、通常ポリエステル樹脂の製造に用いられる芳香族ジカルボン酸成分を含み、その具体例としては、テレフタル酸成分を除く、フタル酸などのベンゼンジカルボン酸、イソフタル酸、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、ジフェニルジカルボン酸が挙げられる。前記炭素数4～12の脂肪族ジカルボン酸成分は、通常ポリエステル樹脂の製造に用いられる線状、枝状又は環状の脂肪族ジカルボン酸成分を含み、その具体例としては、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、セバシン酸、コハク酸、イソデシルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、グルタミン酸、アゼライン酸などが挙げられる。本発明において、いずれか一つ又はそれ以上の共重合酸成分が併用されてもよい。本明細書において、「テレフタル酸又はテレフタル酸成分」は、テレフタル酸、このアルキルエステル（モノメチル、モノアルキル、エチル、ジメチル、ジエチル又はジブチルエステルなどの炭素数1～4の低級アルキルエステル）およびこれらの酸無水物（acid anhydride）を含み、グリコール成分と反応して、テレフタロイル部分（terephthaloyl moiety）を形成する。また、本明細書において、酸部分およびジオール部分とは、酸成分およびジオール成分が通常のポリエステル重合反応されるときに、水素、ヒドロキシ基又はアルコキシ基が除去されて残留する残基（residue）をいう。

【0014】

本発明におけるジオール成分は、全体のジオール成分に対して、(i) 5～99モル、好ましくは5～95モル%、さらに好ましくは8～91モル%、最も好ましくは20～91モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール（CHDM mol%）と(ii) 1～60モル%、好ましくは60モル%を超えない範囲内において、下記式1のモル%の範囲、さらに好ましくは4～40モル%、最も好ましくは8～40モル%のイソソルビド（ISB mol%）を含む。

【0015】

[式1]

$$0.0012(\text{CHDM mol\%})^2 - 0.2401(\text{CHDM mol\%}) + 14.136 \quad \text{ISB mol\%} = 0.0049(\text{CHDM mol\%})^2 - 0.2255(\text{CHDM mol\%}) + 71.176$$

【0016】

また、前記全体のジオール成分において、残りの成分は、(iii)エチレングリコール、(iv)ポリエステル樹脂の物性を改善するための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（例えば、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール）、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（例えば、1,6-ヘキサンジオール）、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、テトラメチルシクロブタンジオールなどの他の共重合ジオール（モノマー）、およびこれらの混合物よりなる群から選ばれてもよい。(i) 1,4-シクロヘキサンジメタノールと(ii)イソソルビドではない、他のジオール成分が用いられる場合、他のジオール成分の主

10

20

30

40

50

成分は、(iii)エチレングリコールであることが好ましい。すなわち、(i)1,4-シクロヘキサンジメタノールと(ii)イソソルビドを除外した残りのジオール成分は、(iii)エチレングリコールからなることが好ましい。ポリエステル樹脂の物性を改善するための(iv)前記他の共重合ジオール成分が用いられる場合、(iv)前記他の共重合ジオール成分の含量は、全体のジオール成分に対して、好ましくは0~50モル%、さらに好ましくは0.1~40モル%であり、通常1~10モル%である。本発明の(i)1,4-シクロヘキサンジメタノールと(ii)イソソルビド(1,4:3,6-ジアンヒドログルシトール)の含量において、1,4-シクロヘキサンジメタノールの含量が増大するに伴い、生成されたポリエステルの耐衝撃強度が急増する。このため、本発明において、(i)1,4-シクロヘキサンジメタノールと(ii)イソソルビドは、テレフタル酸およびエチレングリコールの双方だけで製造されたホモポリマーと比較して、生成されたポリエステル樹脂の耐衝撃強度、成形性などの物性を改善する。前記1,4-シクロヘキサンジメタノールの含量が5モル%未満であれば、ポリエステル樹脂の衝撃強度が不十分になる虞があり、99モル%を超えると、イソソルビドの含量が1モル%未満となってポリエステル樹脂の耐熱性が低下する虞がある。一方、前記イソソルビドの含量が1モル%未満であれば、ポリエステル樹脂の耐熱性の上昇が不十分になる虞があり、イソソルビドの含量が60モル%を超えると、ポリエステル樹脂が黄変する虞がある。10

【0017】

本発明におけるポリエステル樹脂を用いて、3.2mm厚さの試片を製造する場合、試片のノッチアイゾッド衝撃強度(izod impact strength, ASTM D256方法、測定温度：23)は、一般に、50J/m以上である。これに対し、ポリエステル樹脂が、エチレングリコールとイソソルビドの双方だけで製造される場合、試片は、通常50J/m以下のノッチアイゾッド衝撃強度を有する。本発明におけるポリエステル樹脂に対して300で5分間焼鈍処理(Annealing)を行い、常温まで冷却させた後、昇温速度10/minにて再加熱すれば、ポリエステル樹脂は、90以上のガラス転移温度(Tg: Glass Transition Temperature)を有する。また、本発明のポリエステル樹脂を、オルトクロロフェノール(OCP)で1.2g/dlの濃度に溶解させた後、35で固有粘度を測定したとき、0.35dl/g以上、好ましくは0.40dl/g以上、さらに好ましくは0.45dl/gの固有粘度を有する。本発明におけるポリエステル樹脂は、優れた耐熱性および耐衝撃性を有することから、ポリエステル樹脂は、フィルム、シート、飲料水瓶、哺乳瓶、繊維、光学用製品などよりなる群から選ばれたポリエステル製品を生成するのに適している。2030

【0018】

次いで、本発明に係るポリエステル樹脂の製造方法を説明する。まず、(a)酸成分およびジオール成分が、0.2~3.0kg/cm²の圧力条件下、且つ200~300の温度条件下で、平均滞留時間2~10時間エステル化反応又はエステル交換反応される。酸成分は、好ましくは、(i)テレフタル酸成分80~100モル%と、(ii)炭素数8~14の芳香族ジカルボン酸成分、炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸成分およびこれらの混合物よりなる群から選ばれた0~20モル%の共重合酸成分を含む。ジオール成分は、(i)5~99モル%の1,4-シクロヘキサンジメタノール、(ii)1~60モル%のイソソルビドと、必要に応じて、(iii)エチレングリコールおよび他の共重合ジオール成分を含む。次いで、(b)前記エステル化反応又はエステル交換反応の生成物を、400~0.1mmHgの減圧条件下、且つ240~300の温度条件下で、平均滞留時間1~10時間をかけて重縮合反応させることにより、本発明に係るポリエステル樹脂を製造する。好ましくは、前記重縮合反応の圧力は、2.0mmHg未満であり、前記エステル化反応又はエステル交換反応および重縮合反応は、不活性ガスの雰囲気下で行われる。40

【0019】

以下、本発明に係るポリエステル樹脂を製造する条件を詳述する。テレフタル酸、イソソルビドなどによって共重合ポリエステルを製造するためには、テレフタル酸などを含む50

ジカルボン酸成分の全体に対する、1,4-シクロヘキサンジメタノール、イソソルビドおよびエチレングリコールなどを含む全体のグリコール(ジオール)成分のモル比が、1.05~3.0になるように制御され、エステル化反応が、200~300、好ましくは240~260、さらに好ましくは245~255の温度条件下、および0.1~3.0 kg/cm²、好ましくは0.2~3.0 kg/cm²の圧力条件下で行われる。全体のジカルボン酸成分に対する、全体のグリコール成分の含量が、モル比にて1.05未満であれば、ジカルボン酸成分が重合反応時に十分に反応せず、樹脂の透明性を低下させる。その一方で、モル比が3.0を超える場合には、重合反応速度が減少して満足のいく樹脂の生産性が得られない。前記エステル化反応時間(平均滞留時間)は、通常100分~10時間、好ましくは約2時間~500分であり、反応温度、反応圧力、ジカルボン酸へのグリコールの含量のモル比などに応じて異なってくる。¹⁰ ポリエステル樹脂の製造過程は、エステル化反応(ステップ1)および重縮合反応(ステップ2)に分けることができる。エステル化反応には触媒が不要であるが、反応時間を短縮するために触媒を投入してもよい。前記エステル化反応(ステップ1)は、バッチ式又は連続式で行われてもよい。それぞれの反応物は別々に投入されてもよいが、グリコール成分とジカルボン酸成分を含むスラリーを反応機へ投入することが好ましい。ここで、常温下で固形分であるグリコール成分(例えば、イソソルビド)は、水又はエチレングリコールに溶解し、テレフタル酸成分と混合してスラリーを形成する。あるいは、テレフタル酸成分、グリコール成分およびイソソルビドが混合されたスラリーに、さらに水を投入してイソソルビドの溶解度を高めたり、イソソルビドがスラリーに溶融できるように、60以上昇温条件でスラリーを製造することが好ましい。²⁰

【0020】

前記エステル化反応(ステップ1)の完了後には、重縮合反応(ステップ2)が行われる。前記重縮合反応(ステップ2)の開始前に、エステル化反応の生成物に重縮合触媒、安定化剤、呈色剤および他の添加剤を添加してもよい。前記重縮合触媒の例としては、通常のチタン系触媒、ゲルマニウム系触媒、アンチモン系触媒、アルミニウム系触媒、錫系触媒およびこれらの混合物が挙げられる。好適なチタン系触媒としては、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、チタンジオキシド、チタンジオキシド/シリコンジオキシド共沈剤、チタンジオキシド/ジルコニウムジオキシド共沈剤などが挙げられる。また、好適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ゲルマニウムジオキシドの共沈剤が挙げられる。³⁰ 重縮合反応の安定化剤としては、従来の各種のリン酸、トリメチルfosfate、トリエチルfosfateなどのリン系安定化剤が使用可能である。好ましくは、安定化剤は、安定化剤のリンの含量が生成されたポリエステル樹脂の全体の重量に対して10~100 ppmになるように投入される。前記安定化剤のリンの含量が10 ppm未満であれば、ポリエステル樹脂は十分に安定化しない結果、ポリエステルが黄変する虞がある。安定化剤の添加量が100 ppmを超えると、ポリエステルの重合度が不十分になる虞がある。ポリエステル樹脂の呈色性を向上させるために、呈色剤が添加される。呈色剤の例としては、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が挙げられる。必要に応じて、有機化合物呈色剤を用いてもよい。呈色剤の好適な添加量は、全体のポリエステル樹脂の重量に対して、0~100 ppmである。一般に、前記重縮合反応は、240~300、好ましくは250~290、さらに好ましくは260~280の温度条件下、および400~0.1 mmHgの減圧条件下で行われる。前記400~0.1 mmHgの減圧条件は、重縮合反応の副産物又は過剰なグリコールを除去するために設定されたものである。前記重縮合反応は、所望のポリエステル樹脂の固有粘度に達するまで行われ、例えば、平均滞留時間1~10時間をかけて行われる。⁴⁰

【実施例】

【0021】

以下、実施例、参考例および比較例を挙げて本発明を詳述する。下記の実施例は、単に本発明を例示するためのものであり、本発明の範囲がこれらの実施例によって限定されることはない。

【0022】

下記の実施例、参考例および比較例において、TPAはテレフタル酸(terephthalic acid)、IPAはイソフタル酸(isophthalic acid)、ISBはイソソルビド(isosorbide、1,4:3,6-dianhydroglucitol)、CHDMは1,4-シクロヘキサンジメタノール(cyclohexanedimethanol)、EGはエチレングリコール(ethylene glycol)を示し、ポリマーの性能評価の方法は、下記の通りである。
10

【0023】

(1) 固有粘度(IV)：高分子のIVの測定は、150のオルト・クロロフェノールに0.12%の濃度でポリマーを溶解させた後、35の恒温槽においてウベローデ(Ubbelohde)粘度計を用いる。

【0024】

(2) 耐熱性(ガラス転移温度:Tg)：ポリエステル樹脂のTgの測定は、300で5分間焼鈍しを行い、常温まで冷却させた後、昇温速度10/minにて、再スキヤン(2nd Scan)時に行なわれる。
20

【0025】

(3) 衝撃強度：ポリエステル樹脂の試片のアイゾット(Izod)衝撃強度の測定は、3.2mm厚さに製造し、ASTM D256に従いノッチを付け、23でアイゾット衝撃強度測定機器を用いて行なわれる。
30

【0026】

[比較例1]ポリエステルの製造

7L容積の反応器に、表1に示す含量に応じて、TPA、ISBおよびEGを投入し、反応器に240~300の熱を加えた。次いで、触媒、安定化剤、呈色剤などを投入した後、エステル化反応と重縮合反応を行った。所定の粘度に達したとき、重合を終了した。下記表1に示すように、最終的に重合されたポリエステル樹脂において、酸成分はTPAだけであり、グリコール成分はISB4モル%であり、CHDMは0モル%であり、EGは94モル%であり、DEGは2モル%であり、固有粘度は0.74dl/gであり、耐熱性(Tg)は85であり、ASTM D256測定法によるアイゾット(Izod)衝撃強度は38J/mであった。
30

【0027】

[比較例2-5]ポリエステルの製造

下記表1に示す含量に応じて、TPA、IPA、ISB、およびEGを用いた以外は、比較例1の方法と同様にして、ポリエステル樹脂を製造した。製造されたポリエステル樹脂の固有粘度、耐熱性(Tg)およびアイゾット衝撃強度を測定し、下記表1に示す。

【0028】

[実施例、参考例1-6]ポリエステルの製造
40

下記表1に示す含量に応じて、TPA、IPA、ISB、CHDMおよびEGを用いた以外は、比較例1の方法と同様にして、ポリエステル樹脂を製造した。製造されたポリエステル樹脂の固有粘度、耐熱性(Tg)およびアイゾット衝撃強度を測定し、下記表1に示す。

【0029】

【表1】

| | 実施例 | 参考例 | | | | | 比較例 | | | | |
|---------------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | | 3 | 1 | 2 | 4 | 5 | 6 | 1 | 2 | 3 | 4 |
| T P A (%) | 90 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 90 | 100 |
| I P A (%) | 10 | | | | | | | | | 10 | |
| I S B (%) | 19 | 9 | 38 | 20 | 40 | 18 | 4 | 10 | 39 | 20 | 0 |
| C H D M (%) | 42 | 91 | 22 | 58 | 55 | 21 | 0 | 0 | 0 | 0 | 60 |
| E G (%) | 39 | 0 | 40 | 22 | 5 | 61 | 96 | 90 | 61 | 80 | 40 |
| I V (d 1 / g) | 0.63 | 0.66 | 0.59 | 0.69 | 0.55 | 0.70 | 0.74 | 0.65 | 0.58 | 0.63 | 0.75 |
| 耐熱性 (T g, °C) | 104 | 92 | 123 | 107 | 130 | 102 | 85 | 93 | 124 | 104 | 85 |
| 衝撃強度 (J / m) | 129 | 90 | 68 | N. B. | 302 | 91 | 38 | 37 | 30 | 32 | N. B. |

【0030】

実施例4および比較例5においては、高い機械的強度によって破断が発生せず（No-Break: N.B.）、衝撃強度を測定することができなかった。前記表1から、従来のポリエステル樹脂と比較して、本発明に係るポリエステル樹脂は、耐熱性は同等以上でありつつも、衝撃強度に非常に優れていることが分かる。

【0031】

本願は、2009年9月14日付けで出願された大韓民国特許出願10-2009-0086244号の優先権の利益を請求する。前記大韓民国特許出願の開示内容は、ここに参照として組み込まれる。

フロントページの続き

(72)発明者 キム、ジョン リヤン

大韓民国 ギヨンギ ド 441 704、スウォン シ、クォンソン グ、クムゴク ドン、エ
ルジー ヴィレッジ アパートメント 201-1901

(72)発明者 イム、ジェ ボン

大韓民国 ギヨンギ ド 431 080、アニヤン シ、ドンガン グ、ホケイ ドン、105
3 2、モクリョン アパートメント 105-804

(72)発明者 ユン、ウォン ジェ

大韓民国 ソウル 135 272、ガナム - グ、ドゴク 2 ドン、ドゴク レクシル アパ
ートメント 102-1201

(72)発明者 キム、ドン - ジン

大韓民国 ソウル 153 032、クムチョン - グ、シフン 2 ドン、ビョクサン 5 ダン
ジ アパートメント 521-1803

(72)発明者 パク、キュ テ

大韓民国 ソウル 156 030、トンジャク - グ、ソンド ドン、414、ゲンヨン アパー
トメント 101-1405

(72)発明者 イ、ヨン ジン

大韓民国 ソウル 156 090、トンジャク - グ、サダン ドン、1017-25、スイート
202

合議体

審判長 岡崎 美穂

審判官 近野 光知

審判官 橋本 栄和

(56)参考文献 特表2006-506485(JP,A)

特表2002-512268(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G63/00-63/91