



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2013-0141629  
(43) 공개일자 2013년12월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 67/02 (2006.01) C08L 67/03 (2006.01)  
C08G 63/91 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7016982
- (22) 출원일자(국제) 2011년11월28일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년06월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/077422
- (87) 국제공개번호 WO 2012/073904  
국제공개일자 2012년06월07일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2010-269789 2010년12월02일 일본(JP)  
JP-P-2010-269790 2010년12월02일 일본(JP)

- (71) 출원인  
가부시키키가이샤 아데카  
일본국 도쿄도 아라카와구 히가시오구 7초메 2반 35고
- (72) 발명자  
사카이 가나에  
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5초메 2반 13고 가부시키키가이샤 아데카내  
가와모토 나오시  
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5초메 2반 13고 가부시키키가이샤 아데카내  
우루시하라 쓰요시  
일본 사이타마켄 사이타마시 미나미쿠 시라하타 5초메 2반 13고 가부시키키가이샤 아데카내
- (74) 대리인  
유미특허법인

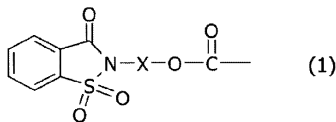
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **폴리에스테르 수지 조성물 및 그 성형체**

**(57) 요약**

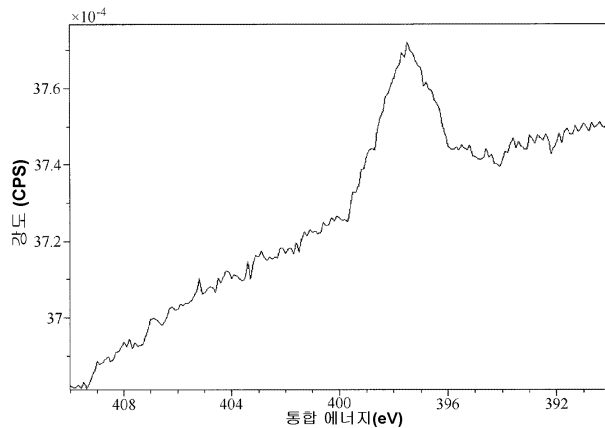
물성 개선이 이루어진 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 성형체를 제공한다.

(A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경(terminal-modified) 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트를 함유하는 폴리에스테르 수지 조성물로서, 상기 (B1) 또는 (B2)이, 하기 일반식(1)으로 표시되는 기, 또는 하기 일반식(1)으로 표시되는 기 및 카르복시산 금속염으로 말단이 변경된 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 조성물.



(식 중에서, X는, 직접 결합 또는 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기를 나타낸다.)

**대표도** - 도2

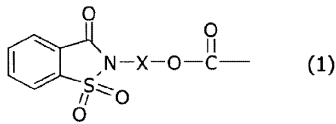


**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경(*terminal-modified*) 폴리에틸렌테레프탈레이트를 함유하는 폴리에스테르 수지 조성물로서,

상기 (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트가, 하기 일반식(1)으로 표시되는 기, 또는 하기 일반식(1)으로 표시되는 기 및 카르복시산 금속염으로 말단이 변경된 폴리에틸렌테레프탈레이트인, 폴리에스테르 수지 조성물:



(상기 일반식(1) 중에서, X는, 직접 결합 또는 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기를 나타냄).

**청구항 2**

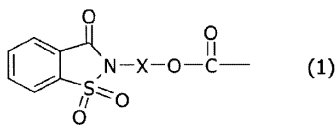
제1항에 있어서,

상기 (A) 폴리에스테르 수지와, 상기 (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트로부터 상기 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 상기 일반식(1)으로 표시되는 기의 함유량이 0.001~1 질량부인, 폴리에스테르 수지 조성물.

**청구항 3**

(A) 폴리에스테르 수지와, (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트를 함유하는 폴리에스테르 수지 조성물로서,

상기 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트가, 하기 일반식(1)으로 표시되는 기, 또는 하기 일반식(1)으로 표시되는 기 및 카르복시산 금속염으로 말단이 변경된 폴리부틸렌테레프탈레이트인, 폴리에스테르 수지 조성물:



(상기 일반식(1) 중에서, X는, 직접 결합 또는 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기를 나타냄).

**청구항 4**

제3항에 있어서,

상기 (A) 폴리에스테르 수지와, 상기 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 상기 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 상기 일반식(1)으로 표시되는 기의 함유량이 0.001~5 질량부인, 폴리에스테르 수지 조성물.

**청구항 5**

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 (A) 폴리에스테르 수지가, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 및 폴리부틸렌나프탈레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 폴리에스테르 수지인, 폴리에스테르 수지 조성물.

**청구항 6**

제1항 또는 제3항에 있어서,

상기 카르복시산 금속염이, 카르복시산 나트륨염인, 폴리에스테르 수지 조성물.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 하나 한 항에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물을 성형하여 얻어지는, 성형체.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 기재된 폴리에스테르 수지 조성물을 시트 성형하여 이루어지는 시트로서, 어닐링 처리되어 있지 않은, 시트.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 성형체에 관한 것이며, 상세하게는, 첨가하는 결정핵제를 개량함으로써 물성 개선이 이루어진 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 성형체에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 다가 카르복시산과 폴리아올의 중축합에 의해 얻어지는 폴리에스테르 수지는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등이 알려져 있다. 특히, 폴리에틸렌테레프탈레이트는, 투명성, 내열성, 내약품성, 위생성, 염색성 및 경제성 등이 우수한 수지이며, 섬유, 필름 용도, 탄산음료, 주스, 미네랄 워터 등의 음료 용기(페트병), 화장품·의료품 용기, 세제·샴푸 용기, 전자 사진 토너, 식품용 포장재, 의약품 포장재, 랩 등의 포장 재료 등에 널리 채용되고 있다.

[0003] 그러나, 폴리에틸렌테레프탈레이트는 결정성 수지임에도 불구하고, 결정화 속도가 극히 늦기 때문에, 성형 조건의 폭이 매우 좁고, 또한 가공 사이클의 향상이 곤란하기 때문에, 성형 재료로서의 이용은 아직도 한정되어 있다. 또한, 성형하여 얻어지는 성형품의 열변형 온도가 낮기 때문에, 사용 온도가 제한되는 문제가 있었다.

[0004] 결정화 속도를 향상시키는 방법으로서, 결정핵제를 첨가하는 것이 알려져 있고, 질화 규소, 벤조산 나트륨염, 방향족 인산 에스테르 금속염, 디벤질리덴소르비톨 등의 화합물이 알려져 있다.

[0005] 또한, 특허 문헌 1에는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트의 2종의 수지에 대하여, 무기 필러를 함유하여 이루어지는 식기류용 폴리에스테르 성형 재료에 있어서, 결정화 촉진제로서 몬탄산 나트륨, 스테아르산 나트륨, 몬탄산 칼슘 및 스테아르산 칼슘이 제안되어 있다.

[0006] 또한, 특허 문헌 2, 특허 문헌 3에 있어서, 술폰 아마이드 화합물의 금속염을 폴리에스테르 수지의 결정핵제로서 제안하고 있다.

[0007] 또한, 열가소성 폴리에스테르 수지 중, 특히 폴리부틸렌테레프탈레이트는, 내열성, 내약품성, 치수 안정성, 성형성이 우수하며, 자외선 차단 등의 특성을 가지고, 난연성을 가지게 하기 용이하므로, 범용의 고성능 플라스틱으로서, 전기·전자, 자동차의 전장 부품 등에 널리 사용되고 있다.

[0008] 결정핵제는, 수지의 결정화를 촉진하는 것에 의해, 성형 시의 금형 온도를 낮추어도 광택이 있는 성형품을 성형 가능하도록 할 수 있고, 수지의 투명성, 강성, 성형 사이클 등이 개선 가능하지만, 폴리부틸렌테레프탈레이트는, 열가소성 폴리에스테르 수지 중에서도, 결정핵제 첨가에 의한 물성 개선이 곤란한 수지이며, 새로운 결정핵제의 개발이 요구되고 있다.

[0009] 예를 들면, 특허 문헌 4에는, 폴리아릴렌테레프탈레이트의 결정핵제로서 지방족 또는 방향족 모노카르복시산의 알칼리 금속염, 아이오노머 수지, 탈크, 중탄산 나트륨 등이 제안되어 있고, 폴리에틸렌테레프탈레이트에 대한 사용예가 개시되어 있다.

[0010] 또한, 특허 문헌 5에는, 난연성 폴리부틸렌테레프탈레이트 조성물의 핵제로서, 탈크, 인산 칼슘, 금속 산화물, 스테아르산 나트륨 등이 제안되어 있다.

[0011] 또한, 특허 문헌 6에는, 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지, 무기 충전제, 및 결

정핵제로 이루어지는 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지 조성물을 성형한 성형품이 제안되어 있고, 결정핵제로서 보론나이트라이드, 유리 섬유, 카본 섬유, 유리 비즈, 유리 조각(glass flake), 탈크 및 마이카 등이 예시되어 있다.

[0012] 또한, 특허 문헌 7에는, 멜트 인덱스가 0.5~5 g/10분(250℃, 325 g 하중, 오리피스 직경 2 mm)인 폴리부틸렌테레프탈레이트 수지에 대하여, 무기 결정핵제와 폴리알킬 수소 실록산 및 α올레핀과의 그래프트 폴리머를 배합한 열가소성 수지 조성물에 있어서, 무기 결정핵제로서 규산 마그네슘이 제안되어 있다.

[0013] 또한, 상기 특허 문헌 1에는, 전술한 바와 같이 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 폴리부틸렌테레프탈레이트의 2종의 수지에 대하여, 결정화 촉진제로서 몬탄산 나트륨 등이 제안되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0014] (특허문헌 0001) 일본 특허출원 공개번호 2001-200148호 공보
- (특허문헌 0002) 일본 특허출원 공개번호 2007-327028호 공보
- (특허문헌 0003) 국제 공개 2008/038465호
- (특허문헌 0004) 일본 특허출원 공개번호 평 05-214222호 공보
- (특허문헌 0005) 일본 특허출원 공개번호 평 07-133412호 공보
- (특허문헌 0006) 일본 특허출원 공개번호 평 08-183114호 공보
- (특허문헌 0007) 일본 특허출원 공개번호 평 09-188805호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

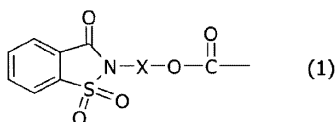
[0015] 그러나, 특허 문헌 1 등에 기재된 종래 공지의 결정핵제의 의한 물성 개선 효과는 아직도 불충분하여, 새로운 결정핵제의 개발이 요구되고 있다. 또한, 특허 문헌 2 및 특허 문헌 3에 기재된 술폰 아미드 화합물의 금속염을 폴리에스테르 수지에 첨가하여 성형한 경우, 수지 중에 있어서의 술폰 아미드 화합물의 분산성이 부족하고, 성형 가공하여 얻어지는 성형품의 일부가 백탁하는 문제가 있었다.

[0016] 이에, 본 발명의 목적은, 전술한 문제를 해결하여 물성 개선이 행해진 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 성형체를 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0017] 본 발명자들은, 상기 현상을 감안하여 검토를 거듭한 결과, 특정한 구조를 가지는 기를 폴리에틸렌테레프탈레이트의 말단에 도입한 말단 변경(terminal-modified) 폴리에틸렌테레프탈레이트를 결정핵제로서 사용함으로써, 또는 특정한 구조를 가지는 기를 폴리부틸렌테레프탈레이트의 말단에 도입한 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트를 결정핵제로서 사용함으로써, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0018] 즉, 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트를 함유하는 폴리에스테르 수지 조성물로서, 상기 (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트가, 하기 일반식 (1)으로 표시되는 기, 또는 하기 일반식(1)으로 표시되는 기 및 카르복시산 금속염으로 말단이 변경된 폴리에틸렌테레프탈레이트인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 조성물이다.

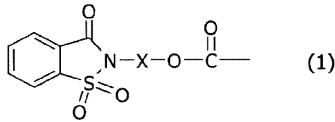


- [0019]
- [0020] (식 중에서, X는, 직접 결합 또는 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기를 나타낸다.)

[0021] 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, 상기 (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트로부터 상기 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 상기 일반식(1)으로 표시되는 기의 함유량이 0.001~1 질량부인 것이 바람직하다.

[0022] 본 발명의 시트는, 상기 폴리에스테르 수지 조성물을 시트 성형하여 이루어지는 시트로서, 어닐링 처리를 하고 있지 않은 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한, 본 발명의 다른 폴리에스테르 수지 조성물은, (A) 폴리에스테르 수지와, (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트를 함유하는 폴리에스테르 수지 조성물로서, 상기 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트가, 하기 일반식(1)으로 표시되는 기, 또는 하기 일반식(1)으로 표시되는 기 및 카르복시산 금속염으로 말단이 변경된 폴리부틸렌테레프탈레이트인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 조성물이다.



[0024] (식 중에서, X는, 직접 결합 또는 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기를 나타낸다.)

[0026] 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, 상기 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 상기 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부의 합계 100 질량부에 대하여, 상기 일반식(1)으로 표시되는 기의 함유량이 0.001~5 질량부인 것이 바람직하다.

[0027] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, 상기 (A) 폴리에스테르 수지가, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 및 폴리부틸렌나프탈레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 폴리에스테르 수지인 것이 바람직하다.

[0028] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, 상기 카르복시산 금속염이, 카르복시산 나트륨염인 것이 바람직하다.

[0029] 본 발명의 성형체는, 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물을 성형하여 얻어지는 것을 특징으로 한다.

**발명의 효과**

[0030] 본 발명에 의해, 물성 개선이 이루어진 폴리에스테르 수지 조성물 및 그 성형체를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0031] 도 1은 핵제 미배합의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)의 X선 광전자 분광 스펙트럼이다.
- 도 2는 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온1,1-디옥시드나트륨염 1% 배합 PET의 X선 광전자 분광 스펙트럼이다.
- 도 3은 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온1,1-디옥시드나트륨염 3% 배합 PET의 X선 광전자 분광 스펙트럼이다.
- 도 4는 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온1,1-디옥시드나트륨염 5% 배합 PET의 X선 광전자 분광 스펙트럼이다.
- 도 5는 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온1,1-디옥시드나트륨염의 X선 광전자 분광 스펙트럼이다.
- 도 6은 N-에틸알코올-1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온1,1-디옥시드의 X선 광전자 분광 스펙트럼이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0032] [(A) 폴리에스테르 수지]

[0033] 본 발명에 있어서 사용되는 (A) 폴리에스테르 수지는, 다가 카르복시산 모노머와 다가 알코올 성분으로부터 합성되는, 에스테르 결합에 의해 연결된 중합체이다. 바람직하게는, 방향족 디카르복시산 또는 그 알킬에스테르를 주된 산 성분으로 하고, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트의 사용에 대해서는 에틸렌글리콜을, 또한 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트의 사용에 대해서는 1,4-부탄디올을 각각 주된 글리콜 성분으로 하는 폴리에스테르 수지이다. 본 발명에 있어서, 방향족 디카르복시산 또는 그 알킬에스테르로서는, 테레프탈산, 이소프탈산, 나프탈렌디카르복시산, 디페닐디카르복시산 및 이들의 알킬에스테르 등을 예로 들 수 있다. 또한, 이들의 할로겐화 상당품과 같은 다른 방향족 디카르복시산기를 포함하는 것이라도 된다. 그 중에서도 테레프탈

산 또는 디메틸테레프탈산을 사용하는 것이 바람직하고, 통상, 산 성분 중 75 몰% 이상, 바람직하게는 80 몰% 이상, 가장 바람직하게는 90 몰% 이상을 사용한다. 이들 산 성분은 1종을 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다.

[0034] 또한, 공중합 성분으로서, 전술한 화합물 외에 아디프산, 세바스산, 숙신산, 옥살산 등의 지방족 디카르복시산 또는 이들의 알킬에스테르를 사용할 수 있다. 또한, 트리멜리트산 등의 같은 3관능 이상의 카르복시산, 무수 트리멜리트산과 같은 산의 무수물을 소량 사용할 수 있다. 방향족 디카르복시산의 알킬에스테르로서는, 메틸에스테르가 주된 이용 화합물로서 거론되지만, 에틸에스테르, 프로필에스테르, 부틸에스테르 등을 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 되고, 목적에 따라 임의로 선택 가능하다.

[0035] 본 발명에 있어서, 에틸렌글리콜 또는 1,4-부탄디올 이외의 글리콜 성분으로서, 프로필렌글리콜, 1,6-헥산디올, 네오펜틸글리콜, 데카메틸렌글리콜, 시클로헥산디메탄올, 폴리(옥시)에틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌글리콜, 폴리메틸렌글리콜 등의 알킬렌글리콜의 1종을 사용해도 되고, 또한, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 되고, 목적에 따라 임의로 선택 가능하다. 또한, 소량의 글리세린과 같은 다가 알코올 성분을 사용해도 되고, 또한, 소량의 에폭시 화합물을 사용해도 된다.

[0036] 글리콜 성분 중의 에틸렌글리콜의 비율은 75 몰% 이상이 바람직하고, 80 몰% 이상이 보다 바람직하고, 90 몰% 이상이 특히 바람직하다.

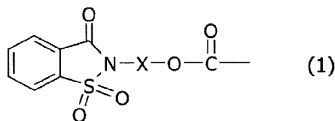
[0037] 상기 바람직한 폴리에스테르 수지의 예로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리시클로헥산디메틸렌테레프탈레이트 등의 폴리알킬렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트 등의 폴리알킬렌나프탈레이트 등의 방향족 폴리에스테르가 있다.

[0038] 본 발명에 따른 폴리에스테르 수지는, 복수의 폴리에스테르 수지의 공중합체나 변성체라도 되고, 또한, 상기 바람직한 폴리에스테르 수지와 하기 다른 수지와 폴리머 엘로이라도 된다. 여기서 말하는 폴리머 엘로이는 고분자 다성분계를 말하며, 공중합에 의한 블록 폴리머라도 되고, 혼합 등에 의한 폴리머 블렌드라도 된다.

[0039] 상기 다른 수지로서는, 폴리에스테르의 구성 성분과 다른 산 성분 및/또는 글리콜 성분(예를 들면, 이소프탈산, 아디프산, 세바스산, 글루타르산, 디페닐메탄디카르복산, 다이머산과 같은 산 성분, 헥사메틸렌글리콜, 비스페놀 A, 네오펜틸글리콜알킬렌옥시드 부가체와 같은 글리콜 성분)을 공중합한 폴리에스테르 수지; 폴리하이드록시부틸레이트, 폴리카프로락톤, 폴리부틸렌숙시네이트, 폴리에틸렌숙시네이트, 폴리락트산 수지, 폴리말산, 폴리글리콜산, 폴리디옥사논, 폴리(2-옥세타논) 등의 분해성 지방족 폴리에스테르; 방향족 폴리에스테르/폴리에테르 블록 공중합체, 방향족 폴리에스테르/폴리락톤 블록 공중합체, 폴리아릴레이트 등의 광의의 폴리에스테르 수지도 사용된다. 본 발명에 있어서, 특히 용점이 200℃~300℃인 내열성을 가지는 특성을 나타내는 것이 바람직하게 사용된다.

[0040] [(B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트]

[0041] 본 발명에 따른 (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트는, 하기 일반식(1)으로 표시되는 기, 또는 하기 일반식(1)으로 표시되는 기 및 카르복시산 금속염으로 말단이 변경된 폴리에틸렌테레프탈레이트이다. 하기 식(1) 중, X가 나타내는 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 1,3-프로필렌기, 1,4-부틸렌기, 1,5-펜틸렌기, 1,6-헥실렌기, 1,2-부틸렌기, 1,2-펜틸렌기, 1,2-헥실렌기, 1,9-노닐렌기, 1,10-데실렌기, 1,11-운데실렌기, 1,12-도데실렌기 등을 예로 들 수 있고, 에틸렌기가 바람직하다.



[0042] (식 중에서, X는, 직접 결합 또는 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기를 나타낸다.)

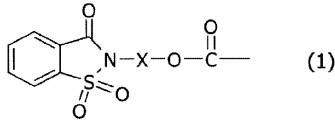
[0044] (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트의 평균 분자량에 대해서는, 특별히 제한되지 않고 임의의 분자량을 선택할 수 있지만, 200보다 작으면 폴리에스테르 수지 중의 체류성이 좋지 못하고, 성형품의 표면에 블루밍(blooming)이 나타나는 경우가 있고, 20000을 초과하면 결정화체로서의 효과를 발휘할 수 없는 경우가 있으므로, 200~20000이 바람직하고, 500~10000이 보다 바람직하다.

[0045] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서, (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트로부터 상기 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 상기 일반식(1)으

로 표시되는 기의 함유량이, 0.001~5 질량부인 것이 바람직하고, 0.005~0.5 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0046] [(B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트]

[0047] 본 발명에 따른 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트는, 하기 일반식(1)으로 표시되는 기, 또는 하기 일반식(1)으로 표시되는 기 및 카르복시산 금속염으로 말단이 변경된 폴리부틸렌테레프탈레이트이다. 하기 식(1) 중, X가 나타내는 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기로서는, 메틸렌기, 에틸렌기, 1,3-프로필렌기, 1,4-부틸렌기, 1,5-펜틸렌기, 1,6-헥실렌기, 1,2-부틸렌기, 1,2-펜틸렌기, 1,2-헥실렌기, 1,9-노닐렌기, 1,10-데실렌기, 1,11-운데실렌기, 1,12-도데실렌기 등을 예로 들 수 있고, 1,4-부틸렌기가 바람직하다.

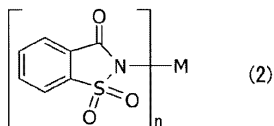


[0048] (식 중에서, X는, 직접 결합 또는 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기를 나타낸다.)

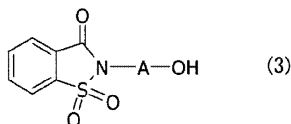
[0050] (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트의 평균 분자량에 대하여는, 특별히 제한되지 않고 임의의 분자량을 선택할 수 있지만, 200보다 작으면 폴리에스테르 수지 중의 체류성이 좋지 못하고, 성형품의 표면에 블루밍이 나타나는 경우가 있고, 20000을 초과하면 결정핵제로서의 효과를 발휘할 수 없는 경우가 있으므로, 200~20000이 바람직하고, 500~10000이 보다 바람직하다.

[0051] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서, (A) 폴리에스테르 수지와, (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 상기 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 상기 일반식(1)으로 표시되는 기의 함유량이, 0.001~5 질량부인 것이 바람직하고, 0.005~1 질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0052] 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트의 말단을 일반식(1)으로 표시되는 기로 변경하는 방법, 즉 상기 기를 도입하는 방법으로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트의 말단이 할로젠 또는 할로젠화 알킬렌기로 변경된 폴리머와 하기 일반식(2)으로 표시되는 화합물을 반응시키는 방법, 하기 일반식(3)으로 표시되는 화합물을 중합 모노머(스토퍼)로서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트의 중합 시에 첨가하여 중합하는 방법, 하기 일반식(2) 또는 (3)으로 표시되는 화합물을 모노머의 디올 성분에 용해시켜, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트의 중합 시에 첨가하는 방법 등을 예로 들 수 있다.



[0053] (식(2) 중에서, n은, 1 또는 2를 나타내고, M은 수소 원자 또는 금속 원자를 나타내고, n이 1인 경우, M은 수소 원자 또는 알칼리 금속을 나타내고, n이 2인 경우, M은 2가의 금속 원자를 나타낸다.)



[0054] (식(3) 중에서, A는 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기를 나타낸다.)

[0055] 상기 일반식(3) 중의 A로 표시되는 탄소 원자수 1~12의 알킬렌기로서는 상기한 알킬렌기와 동일한 것을 예로 들 수 있고, 폴리에틸렌테레프탈레이트에 대해서는 에틸렌기가, 또한 폴리부틸렌테레프탈레이트에 대해서는 1,4-부틸렌기가 각각 바람직하다. 상기 일반식(2) 중의 M으로 표시되는 금속 원자로서는, 리튬, 칼륨, 나트륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨, 티타늄, 망간, 철, 아연, 규소, 지르코늄, 이트륨 또는 바륨으로부터 선택되는 금속을 예로 들 수 있다. 칼륨, 리튬, 나트륨은, 폴리에스테르 수지의 결정화 촉진 효과가 우수할 결정핵제를 얻을 수 있으므로 바람직하고, 나트륨이 특히 바람직하다.

[0058] 또한, 상기 일반식(2) 또는 일반식(3)으로 표시되는 화합물을 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트에 직접 도입하는 경우에는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트의 중합에 이어서 이들 화합물을 반응계 내에 도입하여 중합을 계속하면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈

레이트의 말단에 화학적으로 결합된 것을 얻을 수 있다.

- [0059] 또한, 그 외의 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트의 말단 변경 방법으로서, 상기 일반식(2)으로 표시되는 화합물, 또는 상기 일반식(3)으로 표시되는 화합물 및 카르복시산 금속염을 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트의 중합 후에 첨가하여 혼합하고, 가열 용융하는 방법을 예로 들 수 있다.
- [0060] 상기 일반식(2) 또는 일반식(3)으로 표시되는 화합물을 사용하는 경우, 분쇄 처리가 행해져 있는 것을 사용하는 것이 바람직하다. 분쇄 처리는, 분쇄기를 사용하여, 체적 평균 입자 직경이, 바람직하게는 0.5~50  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 1 $\mu\text{m}$ ~30 $\mu\text{m}$ 의 범위 내가 될 때까지 분쇄 처리를 행한다. 또한, 분쇄 처리에 의해 250 $\mu\text{m}$ 의 메쉬 패스(mesh-pass)가 90 질량% 이상, 보다 바람직하게는 95 질량% 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0061] 체적 평균 입자 직경이 0.5 $\mu\text{m}$  미만에서는, 분쇄에 필요한 에너지 소비가 많아서 경제적이지 않으며, 50 $\mu\text{m}$  보다 크면 상기 분쇄품을 사용하여 제조한 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트를 폴리에스테르 수지에 배합하여 성형하고자 할 경우, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트 중에 상기 일반식(2) 또는 일반식(3)으로 표시되는 화합물이 분산되지 않고 응집하여, 최종적인 성형품의 외관을 해치는 경우가 있다. 또한, 250 메쉬 패스가 90 질량% 미만에서는, 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트와의 용융 혼련 시에, 수지 중에 조대(粗大) 입자가 녹지않고 남아 성형품의 외관이나 물성에 악영향을 끼칠 경우가 있다.
- [0062] 그리고, 본 발명에 있어서, 체적 평균 입자 직경이란, 레이저 회절·적란식 입도 분포계(닛키소(주) 제조, 상품명 마이크로 트랙 MT3000II)에 의한 체적 평균이 50%가 되는 수치를 나타낸다.
- [0063] 상기 분쇄에 사용하는 분쇄기로서는, 공지의 분쇄기를 사용할 수 있다. 예를 들면, 롤 식 분쇄기, 고속 회전 충격식 분쇄기, 기류식 분쇄기, 전단(剪斷)·마쇄식 분쇄 방식, 매체식 분쇄기를 이용하는 분쇄기가 바람직하게 사용된다. 이들 분쇄 방식을 조합한 것이라도 되고, 분쇄기기를 연결한 것이라도 된다. 또한, 분급기구(機構)를 도입한 시스템도 채용할 수 있다.
- [0064] 상기 롤 식 분쇄기로서는, 회전하는 롤의 사이에 분쇄가 행해지는 롤 회전형 밀, 롤러가 테이블이나 용기 내에서 전동(轉動)하는 롤러 전동형 밀 등을 예로 들 수 있다.
- [0065] 상기 고속 회전 충격식 분쇄기로서는, 고속 회전하는 로터에 시료를 충돌시켜, 그 충격력에 의한 미세화를 달성하는 것을 예로 들 수 있다. 구체적으로는, 로터에 고정식 또는 스윙식의 충격자가 장착된 해머 밀 타입의 해머형, 회전하는 원반에 핀이나 충격 헤드가 장착된 핀 밀 타입의 회전 원반형, 시료가 샤프트 방향으로 반송되면서 분쇄하는 축류형(軸流型), 좁은 환형부에서의 입자의 미세화를 행하는 어놀러형(annular-type) 등을 예로 들 수 있다.
- [0066] 상기 기류식 분쇄기(제트 밀)로서는, 고속 기류체가 가지는 운동 에너지를 이용하여, 시료를 가속하여 충돌시켜 분쇄하는 장치를 말하며, 입자를 직접 충돌관에 충돌시켜 분쇄를 행하는 타입과, 입자끼리의 마찰에 의한 미립자화가 주체적인 분쇄를 담당하는 타입을 예로 들 수 있다.
- [0067] 상기 전단·마쇄식 분쇄기로서는, 압력 하에서 전단 마찰력을 이용한 마쇄형 분쇄기를 예로 들 수 있다.
- [0068] 상기 매체식 분쇄기로서는, 용기가 회전 또는 진동 등의 운동을 함으로써, 내부의 분쇄 매체를 구동하는 용기 구동형 밀과, 용기 내부에 있는 교반 기구에 의해 매체에 운동력을 부여하는 매체 교반형 밀을 예로 들 수 있다. 상기 용기 구동형 밀로서는, 볼 밀 등의 전동식 볼 밀, 진동 밀, 원심 밀, 유성 밀, 하이 스윙 밀 등을 예로 들 수 있고, 상기 매체 교반형 밀로서는, 용기의 형상에 따라 탑형(塔型), 교반조형, 유통관형, 어놀러형 등을 예로 들 수 있다.
- [0069] 상기 분쇄 매체는, 고체이며, 예를 들면, 유리, 마노(瑪瑙), 질화 규소, 지르코니아, 동석(steatite) 등의 세라믹 등의 비금속제, 알루미늄, 이산화티타늄 등의 금속제, 텅스텐 카바이드, 크롬강, 스테인레스스틸 등의 합금제를 예로 들 수 있다. 형태로서는, 한정되지 않지만, 비즈, 불형을 예로 들 수 있다.
- [0070] 분쇄 처리를 행하는 경우에는, 일반식(2) 또는 일반식(3)으로 표시되는 화합물을 함수율이 8 질량% 이하로 될 때까지 건조하고 나서 분쇄 처리를 행하는 것이 바람직하고, 5 질량% 이하로 될 때까지 건조하고 나서 행하는 것이 보다 바람직하다. 함수율이 8 질량%를 초과하면, 분쇄 시간이 길어져 분쇄 효율이 악화되거나 분쇄조 내에 있어서 분쇄품끼리 부착되어 굳어지거나, 또는 분쇄 후에 2차 응집될 우려가 있다. 또한, 함수율이 0.01 질

량% 미만이 될 때까지의 건조는 경제적이지 않다.

- [0071] 그리고, 상기 함수율은, 주식회사 A·앤드·디에서 제조한 가열 건조식 수분계 MS-70을 사용하여, 표준 모드 측정 정밀도 HI, 시료 접시 온도 160℃의 측정 조건에서, 시료 10 g의 중량 감소량을 측정 시료에 포함된 수분 양으로 하고, 상기 수분 양과 측정 시료의 중량의 비를 함수율로서 평가한 것이다.
- [0072] 또한, 일반식(2) 또는 일반식(3)으로 표시되는 화합물을 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 폴리부틸렌테레프탈레이트와 가열 용융시키는 경우, 상기 일반식(2) 또는 일반식(3)으로 표시되는 화합물을 분쇄 처리한 후, 또한 1 질량% 이하의 함수율이 될 때까지 건조한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 함수율이 1 질량%를 초과하는 것을 사용하여 제조한 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트를 폴리에스테르 수지에 배합하여 성형 가공하는 경우, 기포가 발생하여 성형품의 외관을 해치는 경우가 있다. 또한, 0.01 질량% 미만이 될 때까지 건조시키는 것은 경제적이지 않다. 건조 방법으로는, 공지의 건조기를 사용할 수 있다. 예를 들면, 스프레이드라이어, 진공 동결 건조기, 감압 건조기, 이동식 건조기, 유동층 건조기, 회전식 건조기, 교반식 건조기 등을 예로 들 수 있으며, 이들 중 복수를 조합할 수도 있다.
- [0073] 분쇄품끼리 약한 입자간 인력으로 응집하고 있는 경우에는, 상기 응집체를 해쇄 처리하는 것이 바람직하다. 해쇄하는 장치로서는, 공지의 해쇄 처리 장치를 사용할 수 있고, 예를 들면, 제트 밀, 헨셀 밀(Henschel mill) 등이 있다.
- [0074] 상기 카르복시산 금속염으로서는, 카르복시산 리튬염, 카르복시산 칼륨염, 카르복시산 나트륨염 등을 예로 들 수 있지만, 카르복시산 나트륨염이 특히 바람직하다.
- [0075] [다른 첨가제]
- [0076] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에는, 필요에 따라 다른 첨가제를 배합할 수 있다. 다른 첨가제의 배합 방법으로는, 목적에 따른 배합량으로 폴리에스테르 수지와 혼합하여, 압출기 등의 성형 가공기로 용융 혼련하여 조립(造粒), 성형하는 방법을 예로 들 수 있으며, 본 발명에 따른 결정핵제와 함께 다른 첨가제를 혼합하여 첨가해도 되고, 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물의 용융 혼련 후에, 다른 첨가제를 첨가하고, 성형 가공기를 사용하여 성형해도 된다.
- [0077] 다른 첨가제로서는 예를 들면, 가소제, 충전제, 페놀계 산화 방지제, 인계 산화 방지제, 티오에테르계 산화 방지제, 자외선 흡수제, 힌더드 아민 화합물, 중금속 불활성화제, 본 발명에 사용하는 결정핵제 이외의 그 외의 결정핵제, 난연제, 금속 비누, 하이드로탈사이트, 충전제, 윤활제, 대전 방지제, 안료, 염료 등이 있다.
- [0078] 가소제, 특히, 폴리에테르에스테르계 가소제 및/또는 벤조산 에스테르계 가소제 중 적어도 1종을 0.1~20 질량부를 함유하면, 폴리에스테르 수지의 성형성이나, 얻어지는 성형품의 수축 이방성, 표면 특성 등을 개선할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0079] 상기 가소제로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌글리콜부탄산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜이소부탄산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜디(2-에틸부틸산)에스테르, 폴리에틸렌글리콜(2-에틸헥실산)에스테르, 폴리에틸렌글리콜데칸산 에스테르, 아디프산 디부톡시에탄올, 아디프산 디(부틸디글리콜), 아디프산 디(부틸폴리글리콜), 아디프산 디(2-에틸헥실옥시에탄올), 아디프산 디(2-에틸헥실디글리콜), 아디프산 디(2-에틸헥실폴리글리콜), 아디프산 디옥톡시에탄올, 아디프산 디(옥틸디글리콜), 아디프산 디(옥틸폴리글리콜), 에틸렌글리콜벤조산 에스테르, 디에틸렌글리콜디벤조산 에스테르, 폴리에틸렌글리콜디벤조산 에스테르, 프로필렌글리콜디벤조산 에스테르, 디프로필렌글리콜디벤조산 에스테르, 트리프로필렌글리콜디벤조산 에스테르, 1,3-부탄디올디벤조산 에스테르, 1,4-부탄디올벤조산 에스테르, 1,6-헥산디올디벤조산 에스테르, 3-메틸-1,5-펜탄디올디벤조산 에스테르, 1,8-옥텐디올디벤조산 에스테르, 산요 화학공업(주)에서 제조한 상품명 EP-400, 및 다염기산과 다가 알코올의 축합체를 기본 구조로 하고, 그 양단이 1가의 알코올 또는 1염기산으로 정지된 폴리에스테르계 가소제 등이 있다.
- [0080] 상기 다염기산으로서는, 폴리에스테르용 모노머로서 알려져 있는 것을 모두 사용할 수 있다. 예를 들면, 테레프탈산, 이소프탈산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 나프탈렌디카르복시산 등의 방향족 카르복산류, 말레산, 푸마르산, 숙신산, 알케닐숙신산, 아디프산 등의 지방족 카르복산류, 이들 다염기산의 메틸에스테르 화합물, 및 이들의 무수화물 등이 있다. 다염기산은 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 또는 2종 이상을 병용할 수 있다.
- [0081] 상기 다가 알코올로서는, 폴리에스테르용 모노머로서 알려져 있는 것을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 에틸렌글리콜, 1,2-프로필렌글리콜, 1,3-프로필렌글리콜, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,2-디메틸 1,3-프로판디올(네오펜틸글리콜), 2,2-디에틸-1,3-프로판디올(3,3-디메틸올펜탄), 2-n-부틸-2-에틸-1,3-프

로판디올, (3,3-디메틸올헵탄), 3-메틸-1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 2,2,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 2-에틸 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,8-옥탄디올, 1,9-노난디올, 1,10-데칸디올, 1,12-옥타데칸디올, 글리세린 등의 탄소수 2~18의 지방족다가 알코올류, 시클로헥산디올, 시클로헥산디메탄올, 수침 비스페놀 A 등의 지환식 다가 알코올류, 비스페놀 A의 에틸렌옥사이드 부가물, 비스페놀 A의 프로필렌옥사이드 부가물 등의 방향족 디올류 등이 있다. 다가 알코올은 1종 단독으로 사용해도 되고, 또는 2종 이상을 병용해도 된다.

[0082] 상기 1가 알코올의 구체예로서는, 예를 들면, 옥탄올, 이소옥탄올, 2-에틸헥사놀, 노난올, 이소노난올, 2-메틸 옥탄올, 데칸올, 이소데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 트리데칸올, 테트라데칸올, 헥사데칸올, 옥타데칸올 등의 8~18의 지방족 알코올이나, 시클로헥사놀 등의 지환식 알코올, 벤질알코올, 2-페닐에탄올, 1-페닐에탄올, 2-페녹시에탄올, 3-페닐-1-프로판올, 2-하이드록시에틸벤질에테르 등의 방향족 알코올 등이 있다. 1가 알코올은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0083] 상기 1염기산의 구체예로서는, 예를 들면, 카프릴산, 노난산, 카프르산, 운데실산, 라우르산 등의 모노카르복산류, 디카르복시산의 모노 에스테르류, 트리카르복실산의 디에스테르류 등이 있고, 1염기산은, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0084] 상기한 가소제 이외의 다른 가소제로서는, 지환식 에스테르계 가소제를 예로 들 수 있다. 예를 들면, 시클로헥산디카르복시산 에스테르류, 에폭시기를 가지는 시클로헥산디카르복시산 에스테르류, 또는 1,2-시클로헥산디카르복시산 무수물 등의 시클로헥산디카르복시산 무수물류 등이 있다.

[0085] 또한 다른 가소제로서는, 예를 들면, 에틸벤질프탈레이트, 부틸벤질프탈레이트, 이소부틸벤질프탈레이트, 헵틸벤질프탈레이트, (2-에틸헥실)벤질프탈레이트, n-옥틸벤질프탈레이트, 노닐벤질프탈레이트, 이소노닐벤질프탈레이트, 이소데실벤질프탈레이트, 운데실벤질프탈레이트, 트리데실벤질프탈레이트, 시클로헥실벤질프탈레이트, 벤질-3-(이소부틸릴옥시)-1-이소프로필-2,2-디메틸프로필프탈레이트, 미리스틸벤질프탈레이트, 디부틸프탈레이트, 디이소부틸프탈레이트, 디헵틸프탈레이트, 디-(2-에틸헥실)프탈레이트, 디-n-옥틸프탈레이트, 디노닐프탈레이트, 디이소노닐프탈레이트, 디이소데실프탈레이트, 디운데실프탈레이트, 디트리데실프탈레이트, 디시클로헥실프탈레이트, 디페닐프탈레이트 등의 프탈산 에스테르계 가소제, 디-(2-에틸헥실)이소프탈레이트, 디이소옥틸이소프탈레이트 등의 이소프탈산 에스테르류, 디-2-에틸헥실테트라하이드로프탈레이트 등의 테트라하이드로프탈산 에스테르류, 디-(2-에틸헥실)아디페이트, 디부톡시에틸아디페이트, 디이소노닐아디페이트 등의 아디프산 에스테르류, 디-n-헥실아젤레이트, 디-(2-에틸헥실)아젤레이트 등의 아젤라산 에스테르류, 디-n-부틸세바케이트 등의 세바스산 에스테르류, 디-n-부틸말레에이트, 디-(2-에틸헥실)말레에이트 등의 말레산 에스테르류, 디-n-부틸푸마레이트, 디-(2-에틸헥실)푸마레이트 등의 푸마르산 에스테르류, 트리-(2-에틸헥실)트리멜리테이트, 트리-n-옥틸트리멜리테이트, 트리이소옥틸트리멜리테이트 등의 트리멜리트산 에스테르류, 테트라-(2-에틸헥실)피로멜리테이트, 테트라-n-옥틸피로멜리테이트 등의 피로멜리트산 에스테르류, 트리-n-부틸시트레이트, 아세틸트리부틸시트레이트 등의 시트르산 에스테르류, 디메틸이타코네이트, 디에틸이타코네이트, 디부틸이타코네이트, 디-(2-에틸헥실)이타코네이트 등의 이타콘산 에스테르류, 글리세린모노리시놀레이트, 디에틸렌글리콜모노리시놀레이트 등의 리시놀레산 유도체, 글리세린모노스테아레이트, 디에틸렌글리콜디스테아레이트 등의 스테아르산 에스테르류, 디에틸렌글리콜디페라르코네이트, 펜타에리트리톨 지방산 에스테르 등의 그 외의 지방산 에스테르류, 트리부톡시에틸포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 디페닐데실포스페이트, 디페닐옥틸포스페이트 등의 인산 에스테르류가 있다. 상기 다른 가소제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0086] 상기 가소제의 바람직한 배합량은, 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 0.1~20 질량부이며, 보다 바람직하게는, 0.5~15 질량부, 더욱 바람직하게는 1~10 질량부, 가장 바람직하게는 1~5 질량부이다. 0.1 질량부보다 적으면 효과가 충분하지 않은 경우가 있고, 20 질량부를 초과하면 가소제가 블리드 아웃(bleed out)하는 경우가 있다.

[0087] 본 발명에 있어서는, 또한 무기 충전제를 사용할 수 있다. 무기 충전제의 사용은, 성형품에 대하여, 역학적 강도 등의 강성을 부여하거나, 이방성이나 휨이 적은 성형품으로 만들거나, 폴리에스테르 수지 조성물의 용융 가공 시에, 유동성을 조절할 수 있다. 무기 충전제는, 종래의 열가소성 수지의 보강용으로 사용되고 있는 것 중에서, 목적에 따라 적절하게 선택하면 된다.

[0088] 상기 무기 충전제로서는, 예를 들면, 탈크, 마이카, 탄산 칼슘, 산화칼슘, 수산화 칼슘, 탄산 마그네슘, 수산화 마그네슘, 산화 마그네슘, 황산 마그네슘, 수산화 알루미늄, 황산 바륨, 유리 분말, 유리 섬유, 클레이, 돌로마

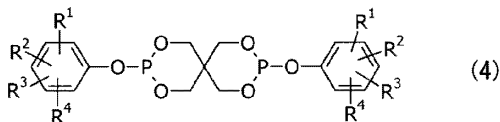
이트, 마이카, 실리카, 알루미늄, 티탄산 칼륨 위스커, 규회석(wollastonite), 섬유형 마그네슘옥시설피이트 등이 있고, 평균 입경(구형 내지 평판형인 것) 또는 평균 섬유 직경(침형 내지 섬유형)이 5 $\mu$ m 이하인 것이 바람직하다.

- [0089] 성형품에 역학적 강도 등의 강성을 부여하기 위해서는, 섬유형 형상의 무기 충전제가 바람직하게 사용되고, 특히, 유리 섬유가 바람직하다. 또한, 이방성이나 휨이 적은 성형품으로 만들기 위해서는, 판형물 형상의 무기 충전제가 바람직하고, 특히, 마이카, 유리 조각 등이 바람직하게 사용된다. 또한, 입상(粒狀) 무기 충전제는, 성형품 제조 시의 유동성 조정에 바람직하게 사용된다.
- [0090] 상기 무기 충전제의 배합량은, 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 0.01~400 질량부이며, 얻어지는 성형품의 역학적 강도, 강성, 수축 이방성, 표면 특성의 점에서, 바람직하게는 1~300 질량부, 보다 바람직하게는, 5~200 질량부, 더욱 바람직하게는, 10~50 질량부이다. 0.01 질량부보다 적으면, 성형품에 대하여 역학적 강도나 강성이 향상되고 않는 경우가 있고, 400 질량부를 초과하면, 표면이 거칠어지는 등에 의해 성형품의 외관을 해치는 경우가 있다.
- [0091] 상기 무기 충전제는, 폴리에스테르 수지와의 계면에서 친화성, 접착성을 개량할 목적으로, 사전에 표면 처리제로 처리되어 있는 것도 사용할 수 있다. 표면 처리제는, 예를 들면, 아미노실란 화합물, 에폭시 수지의 1종 이상을 포함하는 표면 처리제가 바람직하게 사용된다.
- [0092] 상기 아미노 실란 화합물로서는, 예를 들면,  $\gamma$ -아미노프로필트리에톡시실란,  $\gamma$ -아미노프로필트리메톡시실란 및  $\gamma$ -(2-아미노에틸)아미노프로필트리메톡시 실란 등이 있다.
- [0093] 상기 표면 처리제에 함유되는 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀형 에폭시 수지로 대별되며, 노볼락형 에폭시 수지가 바람직하게 사용된다. 노볼락형 에폭시 수지로서는, 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 크레졸 노볼락형 에폭시 수지 등의 다관능형 에폭시 수지를 예로 들 수 있다.
- [0094] 또한, 표면 처리제로는, 상기 아미노실란 화합물, 에폭시 수지 외에, 성질을 저해하지 않는 범위에서, 우레탄 수지, 아크릴 수지, 대전 방지제, 윤활제, 및 발수제 등의 성분을 배합해도 된다. 또한, 다른 표면 처리제로서, 노볼락형 및 비스페놀형 이외의 에폭시 수지, 커플링제 등을 예로 들 수 있다.
- [0095] 상기 페놀계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 2,6-디-tert-부틸-4-에틸페놀, 2-tert-부틸-4,6-디메틸페놀, 스티렌화 페놀, 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-tert-부틸페놀), 2,2'-티오비스-(6-tert-부틸-4-메틸페놀), 2,2'-티오디에틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2-메틸-4,6-비스(옥틸설파닐메틸)페놀, 2,2'-이소부틸리덴비스(4,6-디메틸페놀), 이소옥틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, N,N'-헥산-1,6-디일비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오나미드], 2,2'-옥사미드-비스[에틸-3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 2-에틸헥실-3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트, 2,2'-에틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페놀), 3,5-비스(1,1-디메틸에틸)-4-하이드록시-벤젠프로판산 및 C13-15 알킬의 에스테르, 2,5-디-tert-아밀 하이드로퀴논, 힌더드 페놀의 중합물(아테카팔마롤사 제조, 상품명 A0.OH998), 2,2'-메틸렌비스[6-(1-메틸시클로헥실)-p-크레졸], 2-tert-부틸-6-(3-tert-부틸-2-하이드록시-5-메틸벤질)-4-메틸페닐아크릴레이트, 2-[1-(2-하이드록시-3,5-디-tert-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-tert-펜틸페닐아크릴레이트, 6-[3-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-tert-부틸벤즈[d,f][1,3,2]-디옥사포스페핀, 헥사메틸렌비스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 비스[모노에틸(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)포스포네이트]칼슘염, 5,7-비스(1,1-디메틸에틸)-3-하이드록시-2(3H)-벤조퓨라논과 o-크실렌과의 반응 생성물, 2,6-디-tert-부틸-4-(4,6-비스(옥틸티오)-1,3,5-트리아진-2-일아미노)페놀, DL-a-토코페놀(비타민 E), 2,6-비스( $\alpha$ -메틸벤질)-4-메틸페놀, 비스[3,3-비스-(4'-하이드록시-3'-tert-부틸-페닐)부탄산]글리콜에스테르, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 2,6-디페닐-4-옥타데실옥시페놀, 스테아릴(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트, 디스테아릴(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)포스포네이트, 트리데실-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질티오아세테이트, 티오디에틸렌비스[3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐)프로피오네이트], 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 2-옥틸티오-4,6-디(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페녹시)-s-트리아진, 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-tert-부틸페놀), 비스[3,3-비스(4-하이드록시-3-tert-부틸페닐)부티르산]글리콜에스테르, 4,4'-부틸리덴비스(2,6-디-tert-부틸페놀), 4,4'-부틸리덴비스(6-tert-부틸-3-메틸페놀), 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-tert-부틸페놀), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 비스[2-tert-부틸-4-메틸-6-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸벤질)페닐]테레프탈레이트, 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-3-하이드록시-4-tert-부틸벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-

하이드록시벤질)이소시아누레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,3,5-트리스[3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시페닐]프로피오닐옥시에틸)이소시아누레이트, 테트라키스[메틸렌3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트]메탄, 2-tert-부틸-4-메틸-6-(2-아크로일옥시-3-tert-부틸-5-메틸벤질)페놀, 3,9-비스[2-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸하이드로신나모일옥시)-1,1-디메틸에틸]-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5.5]운데칸, 트리에틸렌글리콜비스[β-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트]가 있다.

[0096] 상기 페놀계 산화 방지제의 사용량은, 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 0.001~10 질량부, 보다 바람직하게는 0.01~5 질량부이다.

[0097] 상기 인계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 트리페닐포스파이트, 디이소옥틸포스파이트, 헵타키스트리포스파이트, 트리아소데실포스파이트, 디페닐이소옥틸포스파이트, 디이소옥틸옥틸페닐포스파이트, 디페닐트리데실포스파이트, 트리아소옥틸포스파이트, 트리라우릴포스파이트, 디페닐포스파이트, 트리스(디프로필렌글리콜)포스파이트, 디이소데실펜타에리트리톨디포스파이트, 디올레일하이드로젠포스파이트, 트리라우릴트리티오포스파이트, 비스(트리데실)포스파이트, 트리스(이소데실)포스파이트, 트리스(트리데실)포스파이트, 디페닐데실포스파이트, 디노닐페닐비스(노닐페닐)포스파이트, 폴리(디프로필렌글리콜)페닐포스파이트, 테트라페닐디프로필렌글리콜디포스파이트, 트리스노닐페닐포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스파이트, 트리스(2,4-디-tert-부틸-5-메틸페닐)포스파이트, 트리스[2-tert-부틸-4-(3-tert-부틸-4-하이드록시-5-메틸페닐티오)-5-메틸페닐]포스파이트, 트리데실포스파이트, 옥틸디페닐포스파이트, 디(데실)모노페닐포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨디포스파이트, 디스테아릴펜타에리트리톨과 스테아르산 칼슘염과의 혼합물, 알킬(C10)비스페놀 A 포스파이트, 디(트리데실)펜타에리트리톨디포스파이트, 디(노닐페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,6-디-tert-부틸-4-메틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4,6-트리-tert-부틸페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 비스(2,4-디큐밀페닐)펜타에리트리톨디포스파이트, 테트라페닐-테트라(트리데실)펜타에리트리톨테트라포스파이트, 비스(2,4-디-tert-부틸-6-메틸페닐)에틸포스파이트, 테트라(트리데실)이소프로필리덴디페놀디포스파이트, 테트라(트리데실)-4,4'-n-부틸리덴비스(2-tert-부틸-디틸페놀)디포스파이트, 헥사(트리데실)-1,1,3-트리스(2-메틸-4-하이드록시-5-tert-부틸페닐)부탄 트리포스파이트, 테트라키스(2,4-디-tert-부틸페닐)비페닐렌디포스포나이트, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥사이드, (1-메틸-1-프로페닐-3-일리덴)트리스(2-1,1-디메틸에틸)-5-메틸-4,1-페닐렌)헥사트리데실포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-tert-부틸페닐)-2-에틸헥실포스파이트, 2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)-옥타데실포스파이트, 2,2'-에틸리덴비스(4,6-디-tert-부틸페닐)플루오로포스파이트, 4,4'-부틸리덴비스(3-메틸-6-tert-부틸페닐디트리데실)포스파이트, 트리스(2-[2,4,8,10-테트라키스-tert-부틸디벤조[d,f][1,3,2]다옥사소스페핀-6-일]옥시]에틸)아민, 3,9-비스(4-노닐페녹시)-2,4,8,10-테트라옥사-3,9-디포스파스피로[5,5]운데칸, 2,4,6-트리-tert-부틸페닐-2-부틸-2에틸-1,3-프로판디올포스파이트, 폴리4,4'-이소프로필리덴디페놀 C12-15 알코올포스파이트, 2-에틸-2-부틸프로필렌글리콜과 2,4,6-트리-tert-부틸페놀의 포스파이트 등이 있지만, 하기 일반식(4)



[0098] (일반식(4) 중에서, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는, 각각 독립적으로, 수소 원자, 분지를 가질 수도 있는 탄소 원자수 1~8의 알킬기, 치환되어 있을 수도 있는 탄소 원자수 6~12의 아릴기 또는 탄소 원자수 7~12의 아랄킬기를 나타냄)으로 표시되는 인계 산화 방지제는, 성형 가공 시의 착색 방지 효과가 특별히 우수하므로 바람직하다.

[0100] 상기 인계 산화 방지제의 사용량은, 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 0.001~10 질량부, 보다 바람직하게는 0.01~5 질량부이다. 0.001 질량부 이하에서는, 폴리에스테르 수지 조성물이 충분한 안정화 효과를 얻을 수 없는 경우가 있고, 10 질량부를 초과하면, 수지중으로의 분산이 저하되거나, 성형품의 외관에 악영향을 미치는 경우가 있다.

[0101] 상기 일반식(4) 중에 있어서의 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>로 표시되는 탄소 원자수 1~8의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기,

프로필기, 이소프로필기, 부틸, sec-부틸, tert-부틸, 이소부틸, 아밀, 이소아밀, tert-아밀, 헥실, 시클로헥실, 헵틸, 이소헵틸, tert-헵틸, n-옥틸, 이소옥틸, tert-옥틸, 2-에틸헥실트리플루오로메틸 등을 예로 들 수 있다. 또한, 이들 기 중의 수소 원자가 할로겐 원자, 포화 지환, 방향족환 등으로 치환될 수도 있다. 또한, 상기 치환될 수도 있는 탄소 원자수 6~12의 아릴기로서는, 페닐기, 나프틸기 등을 예로 들 수 있고, 탄소 원자수 6~12의 아랄킬기로서는, 상기 알킬기의 수소 원자를 아릴기로 치환한 것을 예로 들 수 있다.

[0102] 상기 티오에테르계 산화 방지제로서는, 예를 들면, 테트라키스[메틸렌-3-(라우릴티오)프로피오네이트]메탄, 비스(메틸-4-[3-n-알킬(C12/C14)티오프로피오닐옥시]5-tert-부틸페닐)술폰드, 디트리데실-3,3'-티오디프로피오네이트, 디라우틸-3,3'-티오디프로피오네이트, 디미리스틸-3,3'-티오디프로피오네이트, 디스테아릴-3,3'-티오디프로피오네이트, 라우틸/스테아릴티오디프로피오네이트, 4,4'-티오비스(6-tert-부틸-m-크레졸), 2,2'-티오비스(6-tert-부틸-p-크레졸), 디스테아릴디술폰드가 있다.

[0103] 티오에테르계 산화 방지제의 사용량은, 바람직하게는, 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리메틸렌테레프탈레이트 또는 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 0.01~0.3 질량부이다.

[0104] 상기 자외선 흡수제로서는, 예를 들면, 2,4-디하이드록시벤조페논, 2-하이드록시-4-메톡시벤조페논, 2-하이드록시-4-옥톡시벤조페논, 5,5'-메틸렌비스(2-하이드록시-4-메톡시벤조페논) 등의 2-하이드록시벤조페논류; 2-(2-하이드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-5-tert-옥틸페닐)벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디-tert-부틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-메틸페닐)-5-클로로벤조트리아졸, 2-(2-하이드록시-3,5-디큐밀페닐)벤조트리아졸, 2,2'-메틸렌비스(4-tert-옥틸-6-벤조트리아졸릴페놀), 2-(2-하이드록시-3-tert-부틸-5-카르복시페닐)벤조트리아졸의 폴리에틸렌글리콜에스테르, 2-[2-하이드록시-3-(2-아크릴로일옥시에틸)-5-메틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-5-tert-부틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-5-tert-옥틸페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-(2-메타크릴로일옥시에틸)-5-tert-부틸페닐]-5-클로로벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-tert-아밀-5-(2-메타크릴로일옥시에틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-3-tert-부틸-5-(3-메타크릴로일옥시프로필)페닐]-5-클로로벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(2-메타크릴로일옥시메틸)페닐]벤조트리아졸, 2-[2-하이드록시-4-(3-메타크릴로일옥시-2-하이드록시프로필)페닐]벤조트리아졸 등의 2-(2-하이드록시페닐)벤조트리아졸류; 2-(2-하이드록시-4-메톡시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-헥실옥시페닐)-4,6-디페닐-1,3,5-트리아진, 2-(2-하이드록시-4-옥톡시페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(3-C12~13 혼합 알콕시-2-하이드록시프로폭시)페닐]-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-[2-하이드록시-4-(2-아크릴로일옥시에톡시)페닐]-4,6-비스(4-메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2-(2,4-디하이드록시-3-알릴페닐)-4,6-비스(2,4-디메틸페닐)-1,3,5-트리아진, 2,4,6-트리스(2-하이드록시-3-메틸-4-헥실옥시페닐)-1,3,5-트리아진 등의 2-(2-하이드록시페닐)-4,6-디아릴-1,3,5-트리아진류; 페닐살리실레이트, 레조르시놀모노벤조에이트, 2,4-디-tert-부틸페닐-3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤조에이트, 옥틸(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 도데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 테트라데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 헥사데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 옥타데실(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트, 베헤닐(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시)벤조에이트 등의 벤조에이트류; 2-에틸-2'-에톡시옥사닐리드, 2-에톡시-4'-도데실옥사닐리드 등의 치환 옥사닐리드류; 에틸- $\alpha$ -시아노- $\beta$ ,  $\beta$ -디페닐아크릴레이트, 메틸-2-시아노-3-메틸-3-(p-메톡시페닐)아크릴레이트 등의 시아노아크릴레이트류; 각종 금속염, 또는 금속 킬레이트, 특히 니켈, 크롬의 염, 또는 킬레이트류 등이 있다.

[0105] 상기 자외선 흡수제의 사용량은, 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리메틸렌테레프탈레이트 또는 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 0.001~5 질량부, 보다 바람직하게는 0.005~0.5 질량부이다.

[0106] 상기 힌더드 아민계 광 안정제로서는, 예를 들면, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜스테아레이트, 1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜스테아레이트, 2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜벤조에이트, 비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)세바케이트, 테트라키스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 테트라키스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스

(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)·디(트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)·디(트리데실)-1,2,3,4-부탄테트라카르복실레이트, 비스(1,2,2,4,4-펜타메틸-4-피페리딜)-2-부틸-2-(3,5-디-tert-부틸-4-하이드록시벤질)말로네이트, 1-(2-하이드록시에틸)-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디놀/숙신산 디에틸 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-모르폴리노-s-트리아진 중축합물, 1,6-비스(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜아미노)헥산/2,4-디클로로-6-tert-옥틸아미노-s-트리아진 중축합물, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1,5,8,12-테트라키스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]-1,5,8,12-테트라아자도데칸, 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]아미노운데칸, 1,6,11-트리스[2,4-비스(N-부틸-N-(1,2,2,6,6-펜타메틸-4-피페리딜)아미노)-s-트리아진-6-일]아미노운데칸, 비스{4-(1-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸)피페리딜}테칸디오네이트, 비스{4-(2,2,6,6-테트라메틸-1-운데실옥시)피페리딜}카르보네이트, 지바사에서 제조한 상품명: TINUVIN NOR 371 등이 있다.

[0107] 상기 힌더드 아민계 광 안정제의 사용량은, 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 0.001~5 질량부, 보다 바람직하게는 0.005~0.5 질량부이다.

[0108] 상기 그 외의 결정핵제로서는, 예를 들면, 카본 블랙, 그래파이트, 아연 분말, 알루미늄 분말 등의 단체물(單體物); 산화 아연, 산화 마그네슘, 알루미늄, 헤마타이트, 마그네타이트 등의 금속 산화물; 탈크, 아스베스토, 카올린, 몬모릴로나이트, 클레이, 피로필라이트 등의 점토·광석류, 황산 칼슘, 황산 바륨 등의 황산염; 인산 칼슘 등의 무기 인산염; 방향족 옥시 술폰산의 금속염, 유기 인 화합물의 마그네슘염, 유기 인 화합물의 아연 염 등의 유기 인산염; 규산 칼슘염, 규산 마그네슘염 등의 무기 규산염; 모노카르복시산 나트륨염, 모노카르복시산 리튬염, 모노카르복시산 바륨염, 모노카르복시산 마그네슘염, 모노카르복시산 칼슘염, 스테아르산 나트륨, 몬탄산 나트륨, 몬탄산 칼슘, 벤조산 나트륨, 벤조산 칼륨, 벤조산 칼슘, 4-tert-부틸벤조산 알루미늄염, 아디프산 나트륨 및 2 나트륨비시클로[2.2.1]헵탄-2,3-디카르복실레이트, 탄산 나트륨, 탄산 마그네슘 등의 카르복시산 금속염; 나트륨비스(4-tert-부틸페닐)포스페이트, 나트륨-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 및 리튬-2,2'-메틸렌비스(4,6-디-tert-부틸페닐)포스페이트 등의 인산 에스테르 금속염; 디벤질리덴소르비톨, 비스(메틸벤질리덴)소르비톨, 비스(p-에틸벤질리덴)소르비톨, 및 비스(디메틸벤질리덴)소르비톨 등의 다가 알코올 유도체; N,N',N"-트리스[2-메틸시클로헥실]-1,2,3-프로판트리카르복사미드, N,N',N"-트리시클로헥실-1,3,5-벤젠 트리카르복사미드, N,N'-디시클로헥실나프탈렌디카르복사미드, 1,3,5-트리스(2,2-디메틸프로피오닐아미노)벤젠 등의 아미드 화합물; 폴리카프로락톤, 폴리글리콜, 폴리올레핀, 나일론 6, 폴리테트라플루오로에틸렌 분말, 고용점 폴리에스테르 수지, 폴리에스테르 올리고머 및 그 알칼리 금속염 등의 고분자 물질 등이 있다.

[0109] 상기 그 외의 결정핵제의 사용량은, 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 본 발명에서 사용되는 결정핵제와의 합계량이, 0.001~1 질량부가 되도록 사용된다.

[0110] 상기 난연제로서는, 예를 들면, 트리페닐포스페이트, 트리카레실포스페이트, 트리카실레닐포스페이트, 크레실디페닐포스페이트, 크레실-2,6-크실레닐포스페이트 및 레조르시놀비스(디페닐포스페이트) 등의 방향족 인산 에스테르, 페닐포스폰산 디비닐, 페닐포스폰산 디알릴 및 페닐포스폰산(1-부테닐) 등의 포스폰산 에스테르, 디페닐포스핀산 페닐, 디페닐포스핀산 메틸, 9,10-디하이드로-9-옥사-10-포스파페난트렌-10-옥시드 유도체 등의 포스핀산 에스테르, 비스(2-알릴페녹시)포스파젠, 디크레실포스파젠 등의 포스파젠 화합물, 인산 멜라민, 피로인산 멜라민, 폴리인산 멜라민, 폴리인산 멜람, 폴리인산 암모늄, 인 함유 비닐벤질 화합물 및 적린(赤燐) 등의 인계 난연제, 수산화 마그네슘, 수산화 알루미늄 등의 금속 수산화물, 브롬화 비스페놀 A형 에폭시 수지, 브롬화 페놀 노볼락형 에폭시 수지, 헥사브로모벤젠, 펜타브로모톨루엔, 에틸렌비스(펜타브로모페닐), 에틸렌비스테트라브로모프탈이미드, 1,2-디브로모-4-(1,2-디브로모에틸)시클로헥산, 테트라브로모시클로옥탄, 헥사브로모시클로도데칸, 비스(트리브로모페녹시)에탄, 브롬화 폴리페닐렌에테르, 브롬화 폴리스티렌 및 2,4,6-트리스(트리브로모페녹시)-1,3,5-트리아진, 트리브로모페닐말레이미드, 트리브로모 페닐아크릴레이트, 트리브로모페닐메타크릴레이트, 테트라브로모 비스페놀 A형 디메타크릴레이트, 펜타브로모모벤질아크릴레이트, 및 브롬화 스티렌 등의 브롬 계 난연제 등이 있다.

[0111] 상기 난연제의 사용량은, 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에

대하여, 1~70 질량부, 보다 바람직하게는, 10~30 질량부이다.

- [0112] 상기 윤활제는, 성형체 표면에 윤활성을 부여하고 손상 방지 효과를 높일 목적으로 가해진다. 윤활제로서는, 예를 들면, 올레산 아미드, 에루크산 아미드 등의 불포화 지방산 아미드; 베헨산 아미드, 스테아르산 아미드 등의 포화 지방산 아미드 등이 있다. 이들은 1종을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0113] 상기 윤활제의 첨가량은, 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 0.03~2 질량부, 보다 바람직하게는 0.04~1 질량부의 범위이다. 0.03 질량부 미만에서는, 원하는 윤활성을 얻을 수 없는 경우가 있고, 2 질량부를 초과하면 윤활제 성분이 성형품 표면에 블리딩하거나, 물성 저하의 원인이 되는 경우가 있다.
- [0114] 상기 대전 방지제는, 성형체의 대전성의 저감화나, 대전에 의한 먼지 부착을 방지할 목적으로 가해진다. 대전 방지제로서는, 양이온계 대전 방지제, 음이온계 대전 방지제, 비이온계 대전 방지제 등을 예로 들 수 있다. 바람직한 예로서는, 폴리옥시에틸렌알킬아민이나 폴리옥시에틸렌알킬아미드 내지 이들의 지방산 에스테르, 글리세린의 지방산 에스테르 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다. 또한, 대전 방지제의 첨가량은, 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.03~2 질량부, 보다 바람직하게는 0.04~1 질량부이다. 대전 방지제가 지나치게 적은 경우, 대전 방지 효과가 부족하고, 한편 과다하면, 표면으로의 블리딩, 물성 저하를 일으키는 경우가 있다.
- [0115] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물에는, 이형제(離型劑)를 배합할 수 있다. 이형제는, 성형품의 금형으로부터의 이형성을 향상하고, 역테이퍼면의 캐비티를 가지는 금형에서도 성형품을 이형하는 것을 가능하게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 폴리에틸렌계 왁스나 저분자량 폴리프로필렌 등을 예로 들 수 있으며, 단독으로 사용할 수도 있고 또는 병용할 수도 있다. 여기서 폴리에틸렌계 왁스는, 분자량 500~10000 정도의 저분자량 폴리에틸렌이다.
- [0116] 이형제의 첨가량은, 상기 (A) 폴리에스테르 수지와, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트 또는 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트로부터 일반식(1)으로 표시되는 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대하여, 0.1~1 질량부가 바람직하다.
- [0117] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은, 공지의 성형 방법이나 성형 장치를 사용하여 성형할 수 있다. 예를 들면, 압출 성형, 사출 성형, 중공 성형, 블로우 성형, 캐린더 성형, 압축 성형 등의 임의의 성형 방법에 따라 성형할 수 있으며, 시트, 필름, 장치 하우징, 식품용 용기, 화장품용 용기, 병, 탱크 등의 용기, 식품용 보틀, 음료용 보틀, 식용유 보틀, 조미료 보틀 등의 보틀, 식품용 포장재, 랩핑재, 수송용 포장재 등의 포장 재료, 전자재료의 보호막, 가진 제품의 보호 시트 등의 시트·필름, 일용 잡화, 완구, 섬유 재료 등에 사용할 수 있다. 또한, 특히 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트를 사용한 폴리에스테르 수지 조성물은, 전기 부품, 전자 부품, 기계 기구 부품, 라이트 부품, 커넥터, 이그니션 코일, 에어백용 통전 부품 등의 자동차 전장품, 기어, 도어 록 하우징, 배기 관계 제품 등의 자동차 기구 부품, 와이퍼 암, 도어미러 스테이, 헤드라이트 하우징, 선루프 림, 프레임, 인스트루먼트 패널, 스포일러 패널, 계기판 패널, 리어 윈도우 패널, 외장 에어 스포일러, 시트의 배면부, 윈도우 디플렉터, 범퍼 등의 충격 흡수 부재 등의 자동차 내외장품, 페어링, 파이프 등에 사용할 수도 있다.
- [0118] 본 발명의 성형체는 연신될 수도 있으며, 연신 방법으로서, 예비 성형한 후, 1축 또는 2축에 의해 연신 방향으로 신장시키도록 응력을 부여하여 연신하거나, 또는 통형(보틀 용기)으로 연신하는 것을 예로 들 수 있다. 연신은 통상, 80~200 ℃의 온도 범위에서 행해진다.
- [0119] 가열 방법은 특별히 제한없이 성형체 전체를 균일하게 가열할 수 있는 것이 바람직하지만, 일부분 또는 복수의 부분을 가열하는 것이라도 된다.
- [0120] 또한, 특히 (B2) 말단 변경 폴리부틸렌테레프탈레이트를 사용한 폴리에스테르 수지 조성물의 경우, 상기 성형품은 어닐링 처리에 의해 결정성을 개선시키는 것이 가능하며, 성형품을 폴리부틸렌테레프탈레이트의 유리 전이 온도 이상 용점 이하의 온도로 가열함으로써, 성형품의 결정성을 개선할 수 있다.
- [0121] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물을 섬유 재료에 사용하는 경우, 폴리에스테르 수지 조성물을 용융하여 연신하면 되며, 특히 연신 배향시킨 섬유가 바람직하다. 연신 방법은, 공지의 연신 방법을 이용할 수 있고, 섬유가

끊어지지 않는 범위에서 연신 비율을 정할 수 있다.

- [0122] 섬유는, 공지의 방법으로, 연사(twisted yarn) 처리, 접착제 처리, 열 처리, 알칼리 처리를 행할 수 있으며, 상기 연사는, 폴리에스테르 섬유 이외의 다른 섬유 재료와 연사로 만들어도 된다. 다른 섬유 재료로서는, 폴리에스테르 섬유와 함께 꼬기 쉽고, 섬유의 끊김이 적은 것이 바람직하게 사용된다.
- [0123] 상기 섬유는, 차량용 타이어 구조체, 인쇄용 기재(基材), 벽지용 기재, 와이빙재, 각종 필터재, 습포재, 생리용품 등의 의료 위생재, 의료, 의료용 심(interfacing), 베갯잇, 화장용 기재, 자동차용 내장재, 흡음재, 포장재, 토목 등의 산업 자재 등의 용도에 이용할 수 있다.
- [0124] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물을 압출 성형법으로 성형하는 경우에는, 질소 가스 등의 불활성 가스를 압출기 내에 공급하면서, 스크류부 온도를 폴리에틸렌테레프탈레이트의 용점 + 50℃ 이내로 하는 것이 바람직하다. 스크류 온도가 지나치게 낮으면 쇼트가 발생하여 성형이 불안정하게 되거나, 과부하가 되기 쉽고, 또한 스크류부 온도가 지나치게 높으면 수지가 열분해되어, 얻어지는 성형품의 물성이 저하되거나, 착색하는 경우가 있으므로, 바람직하지 않다.
- [0125] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물을, 플라스틱 보틀로 성형하는 경우에는, 각종 블로우 성형법을 이용할 수 있다. 블로우 성형법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 압출 성형으로 프리 폼을 성형한 후에 블로우 성형을 행하는 다이렉트 블로우법이나, 사출 성형으로 프리 폼(패리슨)을 성형한 후에 블로우 성형을 행하는 사출 블로우 성형법 등을 예로 들 수 있다. 후자의 사출 블로우 성형법으로서, 프리 폼을 성형한 후에 연속적으로 블로우 성형을 행하는 핫 패리슨법(1스테이지법)이나, 일단 프리 폼을 냉각하여 인출하고 나서 다시 가열하여 블로우 성형을 행하는 콜드 패리슨법(2스테이지 법) 중 어떤 방법을 채용해도 된다.
- [0126] 상기 프리 폼은, 단층의 폴리에스테르 수지층에 의해 구성되는 경우 외에, 2층 이상의 폴리에스테르 수지층에 의해 구성할 수 있고, 그 외에 2층 이상의 폴리에스테르 수지층으로 이루어지는 내층 및 외층에, 중간층을 삽입할 수 있고, 중간층을 배리어층이나 산소 흡수층으로 할 수 있다.
- [0127] 상기 배리어층은, 플라스틱 보틀로의 외부로부터의 산소의 투과를 억제하고, 내용물의 변질을 방지할 수 있으며, 특히 탄산 가스가 들어간 음료용 플라스틱 보틀에 매우 적합하다.
- [0128] 상기 산소 흡수층은, 산소를 흡수하고, 플라스틱 보틀 내에서 산소의 투과를 방지하는 것이며, 산화 가능한 유기물 또는 천이 금속 촉매, 또는 실질적으로 산화하지 않는, 가스 배리어성이 높은 수지가 사용된다.
- [0129] 상기 프리 폼에 있어서, 중간층에 산소 흡수층을 구비하는 다층 프리 폼을 제조하는 경우에는, 공지의 공사출 성형기 등을 사용하여, 내외층을 폴리에스테르 수지로 만들고, 내층과 외층의 사이에, 1층 또는 2층 이상의 산소 흡수층을 삽입하여, 다층 프리 폼을 제조할 수 있는 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 프리 폼은, 공지의 사출 성형기나 압출 성형기에 의해 제조할 수 있다.
- [0130] 예를 들면, (B1) 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트를 사용한 폴리에스테르 수지 조성물에 있어서 상기 프리 폼을 연신 블로우로 성형하는 경우, 프리 폼을 폴리에틸렌테레프탈레이트의 유리 전이점 이상의 온도에서 가열하여 연신하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 85℃~135℃, 보다 바람직하게는, 90~130℃의 범위 내에서 연신할 수 있다. 85℃ 미만인 경우, 프리 폼의 연화가 불충분하여 연신 블로우 성형하지 못하고, 135℃를 초과하거나 가열하는 시간이 길면 프리 폼의 결정화가 과도하게 진행되어 균일하게 연신할 수 없거나, 플라스틱 보틀의 투명성이 저하되는 경우가 있다.
- [0131] 상기 연신은, 소정의 온도에서 가열한 프리 폼을 연신 블로우 성형하는 것에 의해 행해진다. 금형 온도는, 85~160℃, 보다 바람직하게는, 90~145℃의 범위 내의 온도이다. 85℃ 미만에서는, 성형품의 열 수축이 현저하여 성형 치수가 불안정하게 되는 경우가 있고, 160℃를 초과하면, 수지의 열 분해가 많아져서, 금형에 이물질이 부착되기 쉽게 되는 경우가 있다.
- [0132] 상기 플라스틱 보틀의 내열성을 향상시키기 위하여, 상기 플라스틱 보틀을 열처리(히트 세팅)할 수도 있다. 상기 열처리는, 얻어진 플라스틱 보틀을 180~245℃, 보다 바람직하게는, 200~235℃로 가열하고, 금형 온도를 100~230℃, 보다 바람직하게는, 110~200℃의 온도로 하여 플라스틱 보틀을 재성형한다. 금형 온도가 100℃ 미만에서는, 충분한 내열성을 얻지 못하고, 230℃ 이상에서는, 성형품의 형상을 유지할 수 없는 경우가 있다.
- [0133] 또한, 블로우 성형에 있어서의 연신 배율은, 특별히 한정되지 않지만, 세로 연신 배율×가로 연신 배율로 3~14배, 바람직하게는 4~12배인 것이 바람직하다. 14배 이상으로 하면, 과연신에 의한 플라스틱 보틀의 백화가 발생하는 경우가 있고, 3배 미만에서는, 프리 폼의 두께를 얇게 할 필요가 있으며, 프리 폼을 지나치게 얇게 하

면 균일한 두께로 성형하는 것이 곤란하게 된다.

- [0134] 또한, 플라스틱 보틀의 보틀 넥의 부분을 결정화시킴으로써, 고온 충전에 의한 플라스틱 보틀의 주둥이부의 변형을 방지할 수 있다. 주둥이부의 결정화가 불충분한 경우, 플라스틱 보틀의 캡핑 시에 변형되거나, 내용물이 충전된 플라스틱 보틀을 냉각시킨 후에 내용물이 누출되거나, 캡의 잠금이 느슨해지는 등의 문제가 생기는 경우가 있다. 주둥이부를 결정화시키는 방법으로서, 블로우 성형 전에, 또는 블로우 성형 후에, 프리 폼 또는 플라스틱 보틀의 주둥이부를 가열함으로써 결정시킬 수 있다. 가열 결정화시키는 온도로서는, 160~200 ℃가 바람직하고, 160~180 ℃의 범위가 보다 바람직하다.
- [0135] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물을 내열 용도의 플라스틱 보틀로서 성형하는 경우에는, 플라스틱 보틀의 밀도를 적절한 값으로 설정할 필요가 있다. 밀도가 지나치게 높은 경우에는, 플라스틱 보틀의 결정화도가 과도하게 높아져서, 블로우 성형에 있어서 지장을 초래할 우려가 있으며, 밀도가 지나치게 낮은 경우에는, 플라스틱 보틀 가열 시에, 열변형이 생겨 내용물이 누출될 우려가 있다. 밀도는, 폴리에스테르 수지에 따라 적절하게 선택된다.
- [0136] 플라스틱 보틀의 구체적인 사용예로서는, 통상의 보틀 외에, 탄산용 보틀, 고온 충전용 보틀, 뜨거운 음료 대응 보틀, 내열 내압 보틀 등을 들 수 있고, 용도로서는 유제품, 차, 청량 음료, 탄산 음료, 맥주, 와인, 소주, 일본술 등의 음료 용기, 간장, 식용유, 샐러드 드레싱, 향신료 등의 조미료의 보존 용기, 샴푸, 린스 등의 세제 용기, 화장품용 용기 등을 예로 들 수 있다. 플라스틱 보틀은, 용량이 수ml 정도의 소량 소병으로부터 5 L를 초과하는 큰 용량의 병에도 채용할 수 있다. 플라스틱의 두께는, 내용물을 보호할 수 있는 것이면 되고, 통상, 가장 얇은 부위에 있어서 0.1 mm~1 mm의 범위 내가 바람직하다.
- [0137] 또한, 플라스틱 보틀의 외측 표면을 폴리에틸렌·폴리프로필렌등의 필름이나, 세라믹·실리카 등을 접합시킨 라미네이트 필름을 코팅한 보틀 용기나, 보틀의 내측을 금속 산화물, 비정질(amorphous) 카본 등으로 증착한 보틀 용기에 이용할 수 있다.
- [0138] 상기 플라스틱 보틀에 대하여 무균(aseptic) 충전 시스템을 채용하는 경우, 공지의 방식으로 채용할 수 있다. 구체적으로는, 용기 멸균 섹션과 무균 충전 섹션의 조합으로 이루어지는 방식을 예로 들 수 있다.
- [0139] 상기 용기 멸균 섹션에서는, 플라스틱 보틀의 내부를 온수 또는 과산화 수소계, 과아세트산계, 차아염소산계, 오존계 등을 포함하는 염소계 약제 등으로 플라스틱 보틀을 세정하고, 다음으로, 플라스틱 보틀에 멸균 용제를 주입하거나, 약제에 침지하는 방법 등으로 플라스틱 보틀을 멸균하고, 이어서, 플라스틱 보틀의 주둥이부를 아래로 하여, 멸균 용제 또는 약제를 배출하고, 에어 등으로 잔류물을 제거하는 처리가 행해진다.
- [0140] 상기 무균 충전 섹션에서는, 멸균된 용기에 대하여, 내용물을 무균화한 것을 충전하고, 캡핑하는 처리가 행해진다. 내용물을 무균화하는 방법으로서, 예를 들면, 한외 여과법에 따라 세균 여과하는 방법이나, 고온 단시간 살균법에 의해 순간 살균하여 무균화하는 방법이 있다.
- [0141] 내용물을 충전할 때의 상한 온도로서는 40℃, 보다 바람직하게는 30~40 ℃이다. 단, 충전 후에 냉각 공정이 부가되어 있는 경우에는, 50~60 ℃의 상한 온도를 채용할 수 있다.
- [0142] 본 발명의 폴리에스테르 수지 조성물을 시트형으로 성형하는 경우, 성형 방법은, 특별히 한정되지 않고, 압출 성형, 사출 성형, 중공 성형, 블로우, 필름, 시트 등의 공지의 성형 방법을 이용할 수 있지만, 압출 성형의 경우, 압출 성형기의 온도 조건은, 스크류부 온도가 상기 폴리에스테르 수지의 용점 + 50℃이내인 것이 바람직하다. 스크류 온도가 지나치게 낮으면 쇼트가 발생하여 성형이 불안정하게 되거나 과부하가 되기 쉽고, 또한 스크류부 온도가 지나치게 높으면 수지가 열분해되어, 얻어지는 성형품의 물성이 저하되거나, 착색하는 경우가 있으므로, 바람직하지 않다.
- [0143] [실시에]
- [0144] 이하에서, 제조에 및 실시예에 따라, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예 등에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0145] [제조예 1]
- [0146] 3시간 140℃에서 감압 건조시킨 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지(TR-8550; 데이진화성(주) 제조) 100 질량부에 대하여, 하기 표 1에 기재된 시험 화합물을 0.3 질량부 혼합한 후, 단축 압출기(라보플라스토타밀류; 주식회사 도요정기제작소 제조)를 사용하여, 270℃의 실린더 온도 및 150 rpm의 스크류 속도로 용융 혼련하여, 펠렛 A를 얻

었다. 얻어진 펠릿 A는 140℃에서 3시간 건조시킨 것을 하기의 실시예, 비교예에 사용하였다.

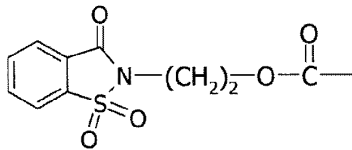
- [0147] [제조예 2]
- [0148] 상기 제조예 1에 있어서, 시험 화합물의 배합량을 0.3 질량부로부터 3 질량부로 변경한 점 이외는 제조예 1과 동일한 방법으로 펠릿 B를 얻었다.
- [0149] [실시예 1-1, 비교예 1-1~4]
- [0150] 폴리에틸렌테레프탈레이트(데이진화성주식회사 제조 TR-8550)에 대하여, 제조예 1에서 얻어진 펠릿 A, 또는 제조예 2에서 얻어진 펠릿 B를 배합했다. 펠릿은, 폴리에틸렌테레프탈레이트 및 펠릿 A 또는 B와의 합계 100 질량부에 대하여, 펠릿 A 또는 B가 6.67 질량부로 되도록 배합했다. 펠릿을 배합한 폴리에틸렌테레프탈레이트를 혼합하고, 2축 압출기(장치: 주식회사일본 제강소 제조, TEX28V, 실린더 온도: 270℃, 스크류 속도: 200 rpm)로 조립하여, 펠릿을 얻었다. 단, 하기 비교예 1-1 및 비교예 1-2에 있어서는, 펠릿 A 및 펠릿 B를 첨가하지 않고 2축 압출기로 조립하여 펠릿을 얻었다.
- [0151] 얻어진 펠릿에 대하여, 사출 성형기(주식회사도시바 제조, 사출 성형기 EC100)로 90 mm×90 mm×1 mm의 시트를 성형(성형 조건: 사출 온도 280℃, 사출 시간 15초, 금형 온도 15℃, 금형에서의 냉각 시간 20초)했다.
- [0152] 얻어진 시트에 대하여, 2축 연신 장치(주식회사 도요정기제작소 제조, EX-10 B)에 의해, 설정 온도: 97℃, 연신 속도: 가로 및 세로 모두 2.5 mm/min의 조건으로, 2축 연신 장치가 설정 온도로 안정 상태인 것을 확인하고, 시트를 설치하여 2.5분 정지(靜置)한 후, 가로 및 세로 4배로 연신하였다. 얻어진 연신 시트에 대하여, 하기 방법으로 측정하였다. 이들 결과에 대하여 각각 하기 표 1에 나타내었다.
- [0153] 그리고, 하기 실시예 1-2 및 비교예 1-2에서 실시한 어닐링 처리는, 얻어진 연신 시트에 대하여, 180℃로 가열된 평판형 히터를 연신 시트의 상면으로부터 10 mm의 높이, 및 바닥면으로부터 20 mm의 높이에 설치하여, 1분간 정지한 것이다.
- [0154] (1) 황색도(Y.I.)
- [0155] JIS K7105에 준거하여, 분광 측색계(SC-P; 스가시험기 주식회사 제조)에 의해, 시험편의 황색도(Y.I.)를 측정하였다.
- [0156] (2) 투명성
- [0157] JIS K7361,-K7136, ISO-13468,-14782에 준거하여, 헤이즈미터(헤이즈·가드 II; 주식회사도요정기제작소 제조)에 의해, Haze[%] 및 Clarity[%]를 측정하였다.
- [0158] (3) 인장 시험
- [0159] JIS K7127-1999, ISO527-3에 준거하여, 인장 시험기(스트로그라프 APII; 주식회사 도요정기제작소 제조)에 의해, 인장 시험을 행하고, 항복점 강도[MPa] 및 인장 탄성률[GPa]을 측정하였다.

[0160] [표 1]

		실시에 1-1	실시에 1-2	비교예 1-1	비교예 1-2	비교예 1-3	비교예 1-4
펠릿		A	A	없음	없음	A	B
함유량 <sup>1)</sup>		0.02	0.02	0	0	0.02	0.2
시험화합물		a	a	—	—	b	c
어닐링처리 <sup>2)</sup> 의 유무		무	유	무	유	무	무
평가결과	Haze[%]	0.3	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
	Clarity[%]	100	99.9	100	100	100	100
	Y.I.	1.2	1.6	1.4	1.3	1.3	4.5
	항복점 강도[MPa]	126	123	116	135	120	118
	인장 탄성율[GPa]	4.6	4.3	4.3	4.3	4.4	4.4

[0161]

[0162] 1) 함유량: 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지와 말단 변경 폴리에틸렌테레프탈레이트로부터 하기의 기를 제외한 잔부와의 합계 100 질량부에 대한 하기의 기의 함유량



[0163]

[0164] 2) 어닐링 처리: 180°C에서 1분간

[0165] 시험 화합물 a: 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온1,1-디옥시드나트륨염

[0166] b: 몬탄산 나트륨염(Clariant사 제조, 제품명; 리코몬트 NaV101)

[0167] c: 카르복시산 나트륨염

[0168] 상기 실시예 1-1 및 1-2로부터, 시험편에 대하여 어닐링 처리를 행하면, 투명성이 저하되고, 투명 용도에서의 이용은 제한되는 것을 확인할 수 있었다.

[0169] 실시예 1-1에 의해, 본 발명의 성형체는, 비교예 1-1의 결정핵제 비배합에 대하여, 투명성이 양호하며 착색이 적고, 물성도 대폭 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

[0170] [참고예] 폴리에틸렌테레프탈레이트의 말단 변경(폴리머 바운드화)의 확인 시험

[0171] 사전에 폴리에틸렌테레프탈레이트 100 질량부에 대하여, 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온1,1-디옥시드나트륨염 1 질량부를 혼합하고, 2축 압출기(장치: 주식회사일본 제강소 제조 TEX28V, 실린더 온도 270°C, 스크류 속도 200 rpm)에 의해 조립하여 얻어진 펠릿 10 g을, 드라이아이스로 냉동시키고 분쇄하고, 95%의 에탄올 수용액 100 ml로 24시간 환류시켜, 펠릿에 포함된 첨가제 성분을 에탄올 수용액에 추출시키고, 이온 크로마토그래피(DIONEX사 제조, DX320)에 의해 정량(定量)했지만, 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온, 1-1-디옥시드나트륨염은 전혀 검출되지 않았다. 분석 조건은, 하기의 조건으로 행하였다.

[0172] 컬럼: Ionpac AS19, 용리액: 수산화 칼륨, 서프레스; ASRS 4mm, 전류 150 mA, 온도 35°C.

[0173] X선 광전자 분광(주식회사 시마즈 클레이토스 제조, AXIS-ULTRA, 측정 조건; X선원: Mg 15kV, 15 mA)에 의해, 하기의 펠릿 또는 화합물에 있어서의 질소의 1S 궤도의 에너지 상태를 X선 광전자 분광 스펙트럼에 의해 확인하였다. 도 1은 핵제 미배합의 PET, 도 2는 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온1,1-디옥시드나트륨염 1% 배합 PET, 도 3은 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온1,1-디옥시드나트륨염 3%배합 PET, 도 4는 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온1,1-디옥시드나트륨염 5%배합 PET, 도 5는 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온1,1-디옥시드나트륨염, 도 6은 N-에틸알코올-1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온1,1-디옥시드의 X선 광전자 분광 스펙트럼을 나타낸다.

[0174] 도 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 질소를 가지지 않는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)는, 피크를 가지고 있지

않다. 도 5는, 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온-1,1-디옥시드나트륨염의 X선 광전자 분광 스펙트럼이지만, 도 2~도 4로부터, 폴리에틸렌테레프탈레이트에 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온-1,1-디옥시드나트륨염을 배합한 경우의 X선 광전자 분광 스펙트럼과 비교하여, 피크의 위치가 어긋나 있는 것이 확인되었다.

[0175] 도 6에 의해, N-에틸알코올-1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온-1,1-디옥시드의 화합물의 X선 광전자 분광 스펙트럼을 비교하면, 도 6은 도 2~도 4와 피크 위치가 일치하고 있고, 도 2~도 4의 X선 광전자 분광 스펙트럼은, 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온-1,1-디옥시드나트륨염이 폴리에스테르 수지에 바운드(bound)화되어 있는 것을 나타내는 결과를 얻을 수 있었다.

[0176] [실시에 2-1~3-1, 비교예 2-1~3-3]

[0177] 폴리부틸렌테레프탈레이트(윈텍 주식회사 제조, 상품명: 쥘라넥스 2002) 100 질량부에 대하여, 하기 표 2에 기재된 첨가제를 첨가·혼합 후, 4시간 150℃에서 건조하고, 2축 압출기(TEX28V; 주식회사 일본제강소 제조)에 의해, 260℃의 실린더 온도 및 200 rpm의 스크류 속도로 용융 혼련하여, 펠릿을 얻었다. 얻어진 펠릿을 50℃의 기어 오븐에서 반일(半日) 건조한 후, 사출 성형기(EC100; 주식회사도시바 제조)를 사용하여, JIS K7139-2007, ISO-3167-2002에 규정되어 있는 A형 시험편(두께 4 mm)을 성형(성형 조건: 사출 온도 250℃, 금형 온도 50℃)했다.

[0178] 얻어진 A형 시험편을 사용하여, 하기에 나타내는 평가를 실시하였다.

[0179] (광택도)

[0180] JIS K7105-1981에 준거하여, A형 시험의 양단의 잡는 부분(clamped parts)의 광택도(60°)를 측정하였다.

[0181] (충격 시험)

[0182] JIS K7111-1-2006, ISO179-1-2000에 준거하여, A형 시험편의 양단의 잡는 부분을 잘라내고, 길이 80 mm, 폭 10 mm, 두께 4 mm의 시험편으로 하고, 샤피 충격 시험기(DG-CB; 주식회사도요정기제작소 제조)를 사용하여, 샤피 에지와이즈(Charpy edgewise) 충격 시험을 행하여, 충격 강도를 측정하였다. 이들 결과에 대하여, 하기 표 2 및 표 3에 나타내었다.

[0183] (시차 주사 열량 측정; DSC)

[0184] JIS K7121-1987에 준거하여, 얻어진 펠릿을 시차 주사 열량 측정기(다이아몬드; 파킨엘머사 제조)에 의해, 질소 분위기 하, 5℃에서 10℃/min의 속도로 260℃까지 승온(昇溫)시키고, 10분간 유지한 후, -10℃/min로 100℃까지 냉각하여 얻어진 DSC 곡선으로부터, 결정화 피크 온도(결정화 온도) 및 피크 면적( $\Delta H_c$ ; 결정화 엔탈피)을 구하였다. 이들 결과에 대하여 하기 표 2 및 표 3에 각각 나타내었다. 그리고,  $\Delta H_c$ 는, 성형품의 성형성에 크게 영향을 주는 인자이며,  $\Delta H_c$ 가 클수록, 성형성이 양호하게 얻어진다.

[0185] (하중 굴곡 온도; HDT)

[0186] JIS K7191-2-2007, ISO75-2-2004에 준거하여, A형 시험편의 양단의 잡는 부분을 잘라내어, 길이 80 mm, 폭 10 mm, 두께 4 mm의 시험편을 제작하고, HDT 시험 장치(주식회사 도요정기제작소 제조, Heat Deformation Tester 3M-2)를 사용하여, 플랫폼와이즈(flatwise)로 하중 1.80 MPa의 조건에서 측정하였다. 이들 결과에 대하여 하기 표 2 및 표 3에 각각 나타내었다.

[0187] (굴곡 시험)

[0188] JIS K7171-1994, ISO178-1993에 준거하여, A형 시험편의 양단의 잡는 부분을 잘라내어, 길이 80 mm, 폭 10 mm, 두께 4 mm의 시험편을 제작하고, 굴곡 시험기(주식회사 시마즈 제작소 제조)를 사용하여 굴곡 강도를 측정하였다. 이들 결과에 대하여 하기 표 2 및 표 3에 각각 나타내었다.

[0189] [표 2]

		실시예 2-1	비교예 2-1	비교예 2-2	비교예 2-3
배합	PBT <sup>※1</sup>	100	100	100	100
	화합물 No.1 <sup>※2</sup>	0.3	—	—	—
	N-1 <sup>※3</sup>	—	—	0.3	—
	N-2 <sup>※4</sup>	—	—	—	0.3
평가결과	광택도 Gloss60°	103	102	103	101
	충격강도[MPa]	64.2	59.9	60.1	60.2
	결정화온도[°C]	203.8	202.4	204.0	202.9
	ΔHc[J/g]	38.3	35.3	36.6	35.4
	HDT[°C]	57.8	53.3	53.8	53.9
	굴곡강도[MPa]	89.8	86.2	85.2	85.4

- [0190]
- [0191] ※ 1: 폴리부틸렌테레프탈레이트(원텍 주식회사 제조, 주라넥스 2002)
- [0192] ※ 2: 1,2-벤즈이소티아졸-3(2H)-온1,1-디옥시드나트륨염
- [0193] ※ 3: 클라리안트사 제조 Licomont NaV 101(주성분은 몬탄산 칼슘염)
- [0194] ※ 4: 메틸렌비스(2,4-디-tert-부틸페닐)포스페이트나트륨염

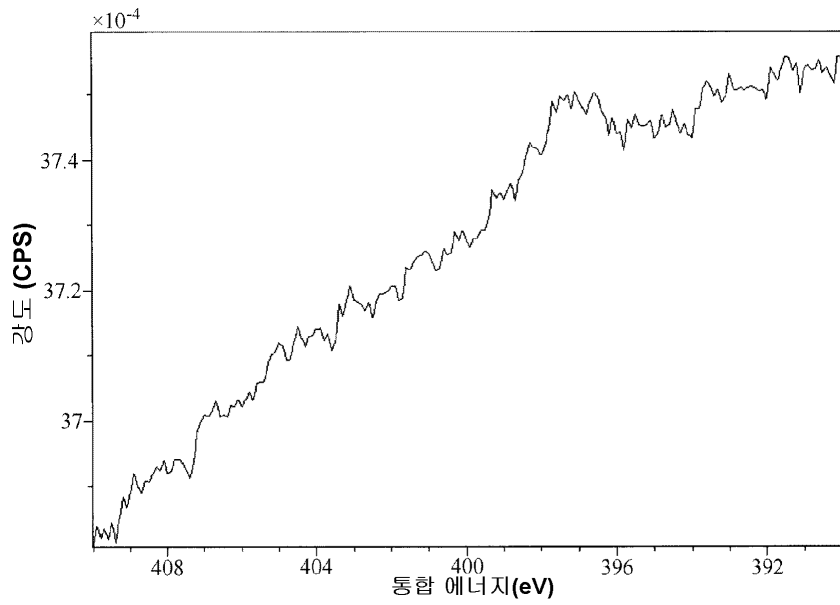
[0195] [표 3]

		실시예 3-1	비교예 3-1	비교예 3-2	비교예 3-3
배합	PBT <sup>※1</sup>	100	100	100	100
	화합물 No.1 <sup>※2</sup>	0.3	—	—	—
	N-1 <sup>※3</sup>	—	—	0.3	—
	N-2 <sup>※4</sup>	—	—	—	0.3
	가소제 <sup>※5</sup>	3	3	3	3
평가결과	광택도 Gloss60°	104	100	103	98
	충격강도[MPa]	59.4	56.2	56.5	55.8
	결정화온도[°C]	203.3	201.8	203.6	202.0
	ΔHc[J/g]	39.4	37.2	37.7	37.5
	HDT[°C]	57.7	53.8	54.5	55.7
	굴곡강도[MPa]	65.9	65.9	64.5	56.4

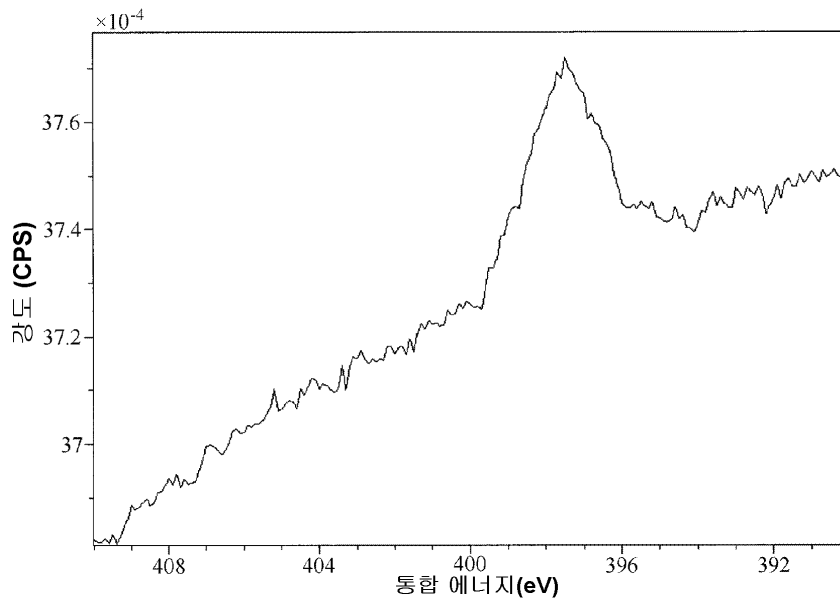
- [0196]
- [0197] ※ 5: 폴리에테르에스테르계 가소제(주식회사 ADEKA 제조, 상품명: 아데카사이저 RS-735)
- [0198] 상기 표 2의 비교예 2-2, 2-3으로부터, 종래의 결정핵제를 배합한 폴리에스테르 수지 조성물은 비교예 2-1의 결정핵제 비배합의 폴리에스테르 수지 조성물과 비교하여, 약간의 물성 개량 효과가 얻어지지만, ΔHc의 개선 효과가 부족했는데 대하여, 실시예 2-1로부터 본원 발명의 폴리에스테르 수지 조성물은 ΔHc가 개선되어 있고, 성형성이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 또한, 하중 굴곡 온도(HDT)도 개선되어 있고, 성형품의 사용 가능한 온도 범위를 높게 하는 것이 가능한 것을 확인할 수 있었다.
- [0199] 또한, 실시예 3-1로부터, 가소제를 병용하면 ΔHc는 더욱 향상되고, 양호한 성형성을 얻을 수 있는 것을 확인할 수 있었다.

도면

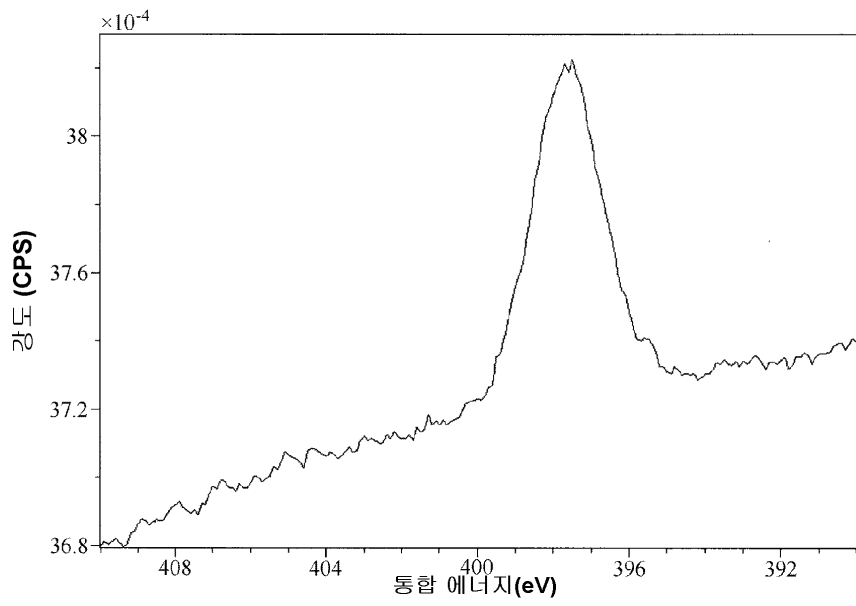
도면1



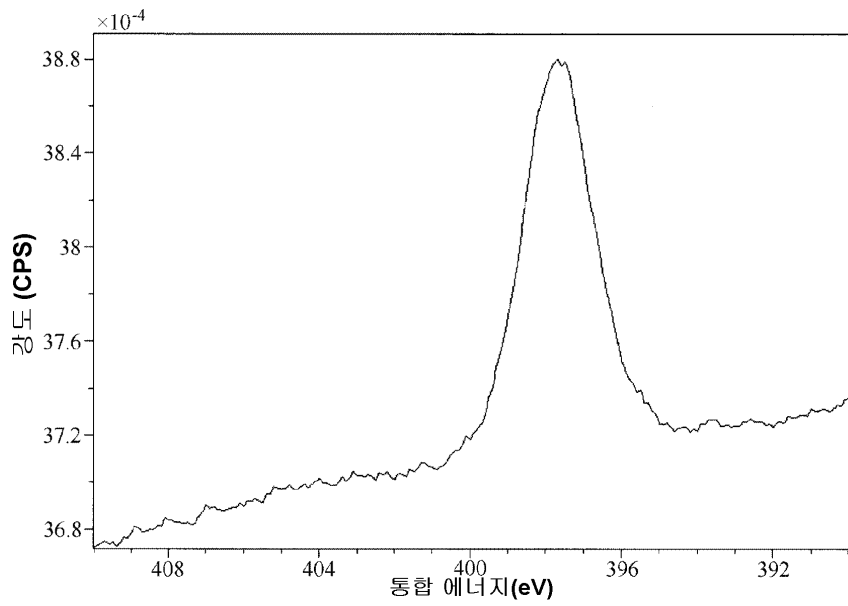
도면2



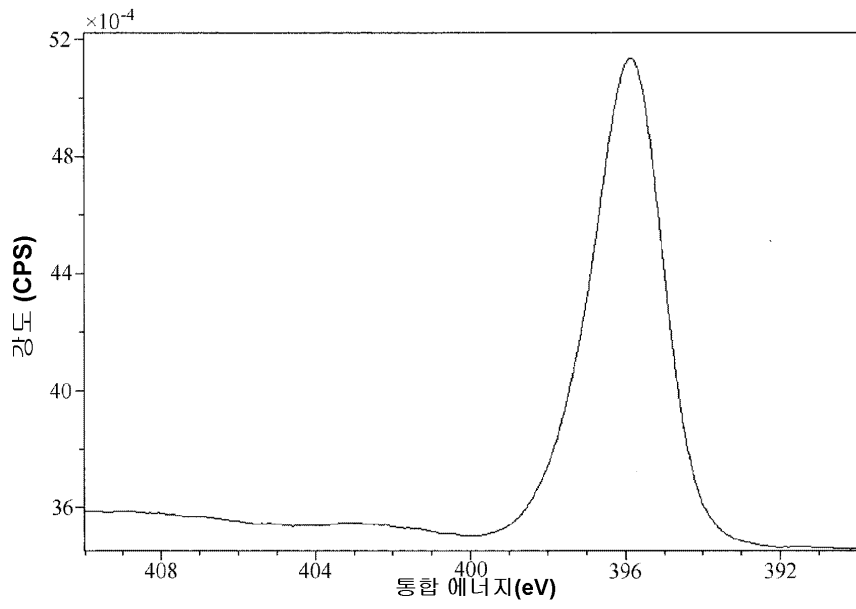
도면3



도면4



도면5



도면6

