(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년07월09일
(11) 등록번호 10-0968400
(24) 등록일자 2010년06월30일

(51) Int. Cl.
C08G 63/85 (2006.01) *C08G 63/82* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7001984
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년08월05일
심사청구일자 2008년06월27일
(85) 번역문제출일자 2005년02월03일
(65) 공개번호 10-2005-0028055
(43) 공개일자 2005년03월21일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2003/009931
(87) 국제공개번호 WO 2004/013203
국제공개일자 2004년02월12일
(30) 우선권주장
JP-P-2002-00227403 2002년08월05일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002179781 A
전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자
미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤
일본 도쿄도 미나또꾸 시바 4쵸메 14방 1고
(72) 발명자
후지모리 요시히로
일본 미에켕 욧카이치시 도호쵸 1반지 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤 나이
유키타 나오키
일본 미에켕 욧카이치시 도호쵸 1반지 미쓰비시 가가꾸 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

심사관 : 변종진

(54) 폴리에스테르 수지 및 그 제조방법

(57) 요 약

본원 발명은 테레프탈산을 주성분으로 하는 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올 성분을, 에스테르화 반응을 거쳐, (1) 주기표 제4A족 티탄족 원소로부터 선택된 적어도 1종의 원소인 화합물, (2) 마그네슘 화합물, 및 (3) 인 화합물의 존재하에 중축합시킴으로써 얻어지고, 티탄족 원자의 총량을 T (몰/수지 톤), 마그네슘 원자의 총량을 M (몰/수지 톤), 인 원자의 총량을 P (몰/수지 톤) 으로 했을 때, 하기 식 (I)~(V) 를 만족하는 폴리에스테르 수지를 제공한다:

(I) $0.020 \leq T \leq 0.200$

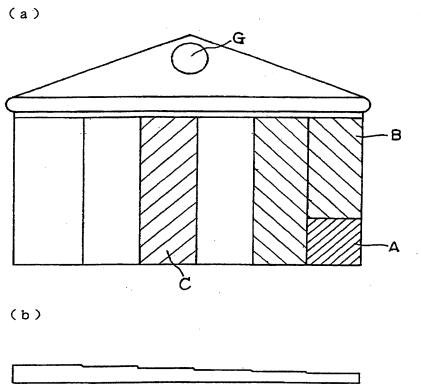
(II) $0.040 \leq M \leq 0.400$

(III) $0.020 \leq P \leq 0.300$

(IV) $0.50 \leq M/P \leq 3.00$

(V) $0.20 \leq M/T \leq 4.00$

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜을 포함하는 디올 성분을, 에스테르화 반응을 거쳐, (1) 주기표 제4A족 티탄족 원소로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 원소의 화합물, (2) 마그네슘 화합물, 및 (3) 인 화합물의 존재하에 중축합시킴으로써 얻어진 폴리에스테르 수지로서, (1), (2) 및 (3) 의 각 화합물에서 유래하는 각 원자로서의 함유량이, (1) 의 화합물의 티탄족 원자의 총량을 T (몰/수지 톤), (2) 의 화합물의 마그네슘 원자의 총량을 M (몰/수지 톤), (3) 의 화합물의 인 원자의 총량을 P (몰/수지 톤) 으로 했을 때, 하기 식 (I)~(V) 를 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지:

(I) $0.020 \leq T \leq 0.200$

(II) $0.040 \leq M \leq 0.400$

(III) $0.020 \leq P \leq 0.300$

(IV) $0.50 \leq M/P \leq 3.00$

(V) $0.20 \leq M/T \leq 4.00$

청구항 2

제 1 항에 있어서, M/P 가 0.90 이상 1.80 이하, M/T 가 0.50 이상 3.50 이하인 폴리에스테르 수지.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, (1), (2) 및 (3) 의 각 화합물에서 유래하는 각 원자로서의 함유량이 또한 하기 식 (VI) 를 만족하는 폴리에스테르 수지:

(VI) $3.0 \leq P/M/T \leq 19.0$

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 에틸렌글리콜 단위의 함유량이 전체 디올 성분에 대해 97.0 몰% 이상, 디에틸렌글리콜 단위의 함유량이 전체 디올 성분에 대해 3.0 몰% 이하이고, 고유점도가 0.70~0.90㎗/g 인 폴리에스테르 수지.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 테레프탈산 단위의 함유량이 전체 디카르복실산 성분에 대해 98.5 몰% 이상인 폴리에스테르 수지.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, Lab 표색계에 의한 헌터의 색차식의 색좌표 b값이 4.0 이하, 명도지수 L값이 85 이상인 폴리에스테르 수지.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, Lab 표색계에 의한 헌터의 색차식의 색좌표 b값이 1.0 이하, 명도지수 L값이 80 이상인 폴리에스테르 수지.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 유기계 조색제를 3.0ppm 이하의 양으로 함유하는 폴리에스테르 수지.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 유기계 조색제가 솔벤트 블루 104, 솔벤트 레드 135, 또는 솔벤트 블루 104 및 솔벤트 레드

135 인 폴리에스테르 수지.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 280℃ 에서 사출성형한 두께 5㎜ 의 성형판에서의 헤이즈가 5.0% 이하인 폴리에스테르 수지.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 아세트알데히드 함유량이 3.0ppm 이하이고, 280℃ 에서 사출성형한 성형체에서의 아세트알데히드 함유량이 23ppm 이하인 폴리에스테르 수지.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 고유점도 0.7㎗/g 이상, 밀도 1.38g/cm^3 이상이고, 공기 중 180℃ 에서 4시간 가열처리했을 때의 Lab 표색계에서의 헌터의 색차식의 색좌표 b값이 가열처리 전의 값보다 저하되는 폴리에스테르 수지.

청구항 13

테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜을 포함하는 디올 성분을, 에스테르화 반응을 거쳐, 중축합시킴으로써 얻어지는 고유점도 0.7㎗/g 이상, 밀도 1.38g/㎤ 이상의 폴리에스테르 수지로서, 공기 중 180℃ 에서 4시간 가열처리했을 때의 Lab 표색계에서의 헌터의 색차식의 색좌표 b값이 가열처리전의 값보다 저하되는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 14

테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜을 포함하는 디올 성분을, 에스테르화 반응을 거쳐, (1) 티탄 화합물, (2) 마그네슘 화합물, 및 (3) 인산 에스테르의 존재하에 중축합시킴으로써 폴리에스테르 수지를 제조함에 있어서, (1), (2) 및 (3) 의 각 화합물의 반응계로의 첨가량을, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤당의 각 화합물에서 유래하는 각 원자로서의 함유량이, (1) 의 화합물의 티탄족 원자의 총량을 T (몰/수지 톤), (2) 의 화합물의 마그네슘 원자의 총량을 M (몰/수지 톤), (3) 의 화합물의 인 원자의 총량을 P (몰/수지 톤) 으로 했을 때, 하기 식 (I)~(V) 를 만족하는 양으로 하는 폴리에스테르 수지의 제조방법:

(I) $0.020 \leq T \leq 0.200$

(II) $0.040 \leq M \leq 0.400$

(III) $0.020 \leq P \leq 0.300$

(IV) $0.50 \leq M/P \leq 3.00$

(V) $0.20 \leq M/T \leq 4.00$

청구항 15

제 14 항에 있어서, M/P 가 0.90 이상 1.80 이하, M/T 가 0.50 이상 3.50 이하인 폴리에스테르 수지의 제조방법.

청구항 16

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서, (1), (2) 및 (3) 의 각 화합물의 반응계로의 첨가순서를 (3), 이어서 (2), 이어서 (1) 로 하는 폴리에스테르 수지의 제조방법.

청구항 17

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서, 티탄족 원소의 화합물을 티탄족 원자의 농도를 0.01~0.3 중량% 로 하고, 수분농도를 0.1~1 중량% 로 한 에틸렌글리콜 용액으로서, 또한 인 화합물을, 인 원자의 농도를 0.01~1 중량% 로 한 에틸렌글리콜 용액으로서, 각각 반응계로 첨가하는 폴리에스테르 수지의 제조방법.

청구항 18

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서, 티탄족 원소의 에틸렌글리콜 용액을, 에스테르화 반응의 에스테르화율이 90% 이상으로 된 단계에서 반응계에 첨가하는 폴리에스테르 수지의 제조방법.

청구항 19

테레프탈산을 포함하는 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜을 포함하는 디올 성분을, 에스테르화 반응을 거쳐, 티탄 화합물, 및 인 화합물의 존재하에 중축합시킴으로써 폴리에스테르 수지를 제조하는 방법에 있어서, 티탄 화합물을, 티탄 원자의 농도를 0.01~0.3 중량% 로 하고, 수분농도를 0.1~1 중량%로 한 에틸렌글리콜 용액으로 하고, 또한 인 화합물을, 인 원자의 농도를 0.01~1 중량% 로 한 에틸렌글리콜 용액으로서, 각각 반응계로 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지의 제조방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서, 티탄족 원소의 에틸렌글리콜 용액을, 에스테르화 반응의 에스테르화율이 90% 이상으로 된 단계에서 반응계에 첨가하는 폴리에스테르 수지의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 폴리에스테르 수지 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 보틀 등의 용기, 필름, 시트, 섬유 등의 각종 용도에 적합한 제물성, 색조 등을 갖는 폴리에스테르 수지, 및 그 폴리에스테르 수지를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래부터, 폴리에스테르 수지, 그 중에서도, 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 원료로 하여 제조되는 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지는, 화학적, 물리적 성질이 우수한 점에서, 보틀 등의 용기, 필름, 시트, 섬유 등의 각종 용도에 광범위하게 사용되고 있다.

[0003] 한편, 그 폴리에스테르 수지는, 예컨대 에스테르화 반응을 거쳐, 용융 중축합반응, 추가로 필요에 따라, 특히 용기용에서는 고상 중축합반응시킴으로써 제조되고, 그 중축합반응에는 일반적으로 촉매가 사용되고 있고, 그 중축한 촉매로서는, 공업적 규모에서는 대부분이 안티몬 화합물 또는 게르마늄 화합물이 사용되고 있다. 그런데, 안티몬 화합물을 촉매로 한 폴리에스테르 수지에 있어서는, 특유의 검은 색을 갖는 것이나, 안티몬 화합물에서 지적되고 있는 독성에 근거하는 안전위생성, 환경에 대한 배려 등의 점에서, 또, 게르마늄 화합물을 촉매로 한 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지에 있어서는, 투명성이나 안전위생성 등의 면에서는 적합하지만, 게르마늄 화합물 자체가 매우 고가이고 경제적으로 불리함을 피할 수 없는 등의 점에서, 이들에 대신하는 중축합 촉매의 출현이 강하게 요망되고 있다.

[0004] 이와 같은 이유에 의해, 종래부터 안티몬 화합물이나 게르마늄 화합물을 대신하는 촉매로서 수많은 화합물이 제안되어 있고, 그 중에서도 티탄 화합물은 저가이고 안전위생성 등도 문제가 없는 점에서 여러가지가 제안되어 있다. 그러나 티탄 화합물을 촉매로 한 폴리에스테르 수지는, 특유의 황색을 띠고, 또한 열안정성이 떨어져, 예컨대 중축합시 및 용융성형시 등에서 분해반응 유래의 아세트알데히드를 다량으로 부생한다는 결점이 있고, 이들 색조, 열안정성 등의 개선, 및 아세트알데히드 함유량의 저감화 등에 관해서도 각종 제안이 이루어져 있다.

[0005] 오래전부터 일본 특허공보 소61-15088호에는, 폴리에스테르 수지의 색조 개선을 목적으로 하여, 티탄 화합물, 코발트 화합물 및 알칼리 금속 화합물을 촉매로 하여 사용하는 것이 제안되어 있다. 그러나 이 공보에 기재되는 촉매계에서는, 코발트 화합물 특유의 청색에 의해 티탄 화합물에 의해 발생하는 황색을 보색적으로 제거하고 있을 뿐으로, 그 결과, 폴리에스테르 수지에 있어서의 헌터의 색차식의 명도지수 (L값) 이 크게 저하되어 본질적인 해결에는 도달해 있지 않고 또 열안정성도 개선되어 있지 않아, 분해반응 유래의 아세트알데히드 함유량도 많다는 문제가 있었다.

[0006] 이에 대해, 최근 공개된 일본 공개특허공보 2002-179781호에는, 티탄 화합물과, 알칼리 금속 또는 알칼리토 금속화합물과, 인화합물을 특정의 규정된 양비로 사용하는 것이 제안되어 있다. 그러나, 본 발명자의 검토에 의하면, 이 공보에 기재되는 촉매계에서는, 용융 중축합법에서는 색조가 양호한 폴리에스테르 수지가 얻어지지만, 고상 중축합 속도가 느리기 때문에, 원하는 고유점도의 수지를 얻기 위해서는 장시간을 필요로 하고 이에 따라 색조가 악화되거나, 혹은 티탄 화합물을 비교적 다량으로 필요로 하는 점에서 색조가 악화되거나, 용융성형시 등에 아세트알데히드 함유량의 증가가 현저하다는 문제가 있는 것이 판명되었다.

[0007] 본 발명은, 전술한 종래기술을 감안하여, 중축합 촉매로서 티탄 화합물을 사용한 폴리에스테르 수지에서의 전술한 문제에 해결을 부여하는 것을 목적으로 하여 이루어진 것으로, 따라서 본 발명은 색조, 투명성이 우수하고, 아세트알데히드 함유량도 적고, 또한 열안정성도 우수하여, 용해성형시 등에서의 아세트알데히드 함유량의 증가를 저감화한 폴리에스테르 수지, 및 그 폴리에스테르 수지를 고중축합 속도로 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명은, 상기 목적을 달성하기 위해 이루어진 것으로, 즉, 본 발명은 테레프탈산을 주성분으로 하는 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올 성분을, 에스테르화 반응을 거쳐, (1) 주기표 제4A족 티탄족 원소로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 원소의 화합물, (2) 마그네슘 화합물, 및 (3) 인 화합물의 존재하에 중축합시킴으로써 얻어진 폴리에스테르 수지로서, (1), (2) 및 (3) 의 각 화합물에서 유래하는 각 원자로서의 함유량이, (1) 의 화합물의 티탄족 원자의 총량을 T (몰/수지 톤), (2) 의 화합물의 마그네슘 원자의 총량을 M (몰/수지 톤), (3) 의 화합물의 인 원자의 총량을 P (몰/수지 톤) 으로 했을 때, 하기 식 (I)~(V) 를 만족하는 폴리에스테르 수지를 요지로 한다.

[0009] 다른 요지는, 테레프탈산을 주성분으로 하는 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올 성분을, 에스테르화 반응을 거쳐, (1) 티탄 화합물, (2) 마그네슘 화합물, 및 (3) 인산 에스테르의 존재하에 중축합시킴으로써 폴리에스테르 수지를 제조함에 있어서, (1), (2) 및 (3) 의 각 화합물의 반응계로의 첨가량을, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤당의 각 화합물에서 유래하는 각 원자로서의 함유량이, (1) 의 화합물의 티탄족 원자의 총량을 T (몰/수지 톤), (2) 의 화합물의 마그네슘 원자의 총량을 M (몰/수지 톤), (3) 의 화합물의 인 원자의 총량을 P (몰/수지 톤) 으로 했을 때, 하기 식 (I)~(V) 를 만족하는 양으로 하는 폴리에스테르 수지의 제조방법에 있다.

[0010] (I) $0.020 \leq T \leq 0.200$

[0011] (II) $0.040 \leq M \leq 0.400$

[0012] (III) $0.020 \leq P \leq 0.300$

[0013] (IV) $0.50 \leq M/P \leq 3.00$

[0014] (V) $0.20 \leq M/T \leq 4.00$

실 시 예

[0107] 이하 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하는데, 본 발명은 그 요지를 벗어나지 않는 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0108] **실시예 1**

[0109] 슬러리 조제조, 및 이에 직렬로 접속된 2단의 에스테르화 반응조, 및 2단의 에스테르화 반응조에 직렬로 접속된 3단의 용융 중축합조로 이루어지는 연속중합장치를 사용하여, 슬러리 조제조에, 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 중량비로 865 : 485 의 비율로 연속적으로 공급함과 동시에, 에틸애시드포스페이트의 0.3 중량% 에틸렌글리콜 용액을, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당 인 원자로서의 총량 P 가 0.161몰/수지 톤으로 되는 양으로 연속적으로 첨가하여 교반, 혼합함으로써 슬러리를 조제하고, 이 슬러리를 질소분위기 하에서 260℃, 상대압력 50㎪ (0.5㎏/㎠G), 평균체류시간 4시간으로 설정된 제1 단째의 에스테르화 반응조, 이어서 질소분위기 하에서 260℃, 상대압력 5㎪ (0.05㎏/㎠G), 평균체류시간 1.5 시간으로 설정된 제2 단째의 에스테르화 반응조에 연속적으로 이송하여, 에스테르화 반응시켰다. 그 때, 이하에 나타내는 방법에 의해 측정한 에스테르화율은, 제1 단째에

서는 85%, 제2 단째에서는 95% 이었다.

[0110] <평균 에스테르화율>

[0111] 시료를 중수소화 클로로포름/헥사플루오로이소프로판올 (중량비 7/3) 의 혼합용매에 농도 3 중량% 로 용해시킨 용액에 대해, 핵자기공명장치 (닛폰전자사 제조 「JNM-EX270형」) 로 ^{1}H-NMR 을 측정하여 각 피크를 귀속하여, 말단 카르복실기의 양 (A 몰/시료 톤) 을 피크의 적분치로부터 계산하여, 이하의 식에 의해, 테레프탈산 단위의 전체 카르복실기 중 에스테르화되어 있는 것의 비율로서의 에스테르화율 (E%) 를 산출하였다.

[0112] 에스테르화율 (E) = [1-A/{(1000000/192.2) ×2}] ×100

[0113] 또, 이 때 제2 단째에 형성한 상부 배관을 통해, 아세트산마그네슘 4수화물의 0.6 중량% 에틸렌글리콜 용액을, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당의 마그네슘 원자로서의 총량 M 이 0.206 몰/수지 톤으로 되는 양으로 연속적으로 첨가하였다.

[0114] 이어서 상기에서 얻어진 에스테르화 반응생성물을 연속적으로 융융중축합조에 이송할 때, 그 이송 배관 중의 에스테르호 반응생성물에, 테트라-n-부틸티타네이트를, 티탄 원자의 농도 0.15 중량%, 수분 농도를 0.5 중량% 로 한 에틸렌글리콜 용액으로서, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당 티탄 원자로서의 총량 T 가 0.104 몰/수지 톤이 되는 양으로 연속적으로 첨가하면서, 270℃, 절대압력 2.6㎪ (20Torr) 로 설정된 제1 단째의 용융 중축합조, 이어서 278℃, 절대압력 0.5㎪ (4Torr) 로 설정된 제2 단째의 용융 중축합조, 이어서 280℃, 절대압력 0.3㎪ (2Torr) 로 설정된 제3 단째의 용융 중축합조에 연속적으로 이송하여, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 고유점도 ([η_1]) 이 0.60㎖/g 이 되도록 각 중축합조에서의 체류시간을 조정하여 용융 중축합시켜, 중축합조의 저부에 형성된 추출구로부터 연속적으로 스트랜드 형상으로 추출하여, 수랭 후, 커터로 절단하여 칩 형상 입상체로 한 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[0115] 계속해서, 상기에서 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을, 질소분위기 하에서 약 160℃ 로 유지된 교반결정화기 내에 체류시간이 60분이 되도록 연속적으로 공급하여 결정화시킨 후, 탑형의 고상 중축합 장치에 연속적으로 공급하고, 질소분위기 하에서 210℃ 에서, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 고유점도 ([η_2]) 가 0.83㎗/g 이 되도록 체류시간을 조정하여 고상 중축합시켰다. 또한, 상기 용융 중축합 수지의 고유점도 ([η_1]) 및 고상 중축합 수지의 고유점도 ([η_2]) 는, 이하에 나타내는 방법에 의해 측정하고, 또 이들 결과로부터 이하에 나타내는 방법에 의해 고상 중축합 속도 (V) 를 산출하여 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0116] <고유점도 ([η_1]·[η_2])>

[0117] 동결분쇄한 수지입상체 폴리에스테르 펠렛 시료 0.50g 을 페놀 1,1,2,2-테트라클로로에탄 (중량비 1/1) 의 혼합용매에 용해시켜 농도 (c) 1.0g/㎗ 의 용액을 조제하였다. 이 때, 용융중합수지의 경우는 110℃ 에서 20분에 걸쳐 용해하고, 고상 중합수지의 경우는 120℃ 에서 20분에 걸쳐 용해하였다. 그 후, 위벨로데형 모세점도관을 사용하고, 30℃ 에서, 원액과의 상대점도 (ηrel) 을 측정하고, 이 상대점도 (ηrel)-1 로부터 구한 비점도 (ηsp) 와 농도 (c) 와의 비 (ηsp/c) 를 구하였다. 동일한 방법에 의해, 농도 (c) 가 0.5g/㎗, 0.2g/㎗, 0.1g/㎗ 의 각 경우에 대해서도 비 (ηsp/c) 를 구하였다. 그리고, 이들 값으로부터, 농도 (c) 를 0 으로 외삽했을 때의 비 (ηsp/c) 를 고유점도 [η](㎗/g) 으로 구하였다.

[0118] <고상 중축합 속도 (V)>

[0119] 고상 중축합 수지의 고유점도 ([η_2]) 와 용융 중축합 수지의 고유점도 ([η_1]) 와의 차 ([η_2]-[η_1]) 를 고상 중축합 시간으로 나눈 값으로 산출하였다.

[0120] 또 얻어진 고상 중축합 수지 칩에 대해 티탄 원자의 총량 T (몰/수지 톤), 마그네슘 원자의 총량 M (몰/수지 톤), 및 인 원자의 총량 P (몰/수지 톤) 를 이하에 나타내는 방법으로 측정하고, 다시 그 결과로부터, M/P, M/T 및 P/M/T값을 산출하여 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0121] <금속원자 함유량>

[0122] 수지 시료 5g 을, 황산 존재 하에 과산화수소로 통상적인 방법에 의해 회화, 완전분해 후, 증류수로 50㎖ 로 정격한 것에 대해, 플라즈마 발광분광분석장치 (JOBIN YVON사 제조 ICP-AES 「JY46P형」) 을 사용하여 정량하고, 폴리에스테르 수지 1톤 중의 몰량으로 환산하였다.

[0123] 또한, 얻어진 고상 중축합 수지 칩에 대해, 디에틸렌글리콜 공중합량, 색조로서의 색좌표 b값 및 명도지수 L값 및 아세트알데히드 함유량을 이하에 나타내는 방법으로 측정하고, 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0124] <공중합성분의 함유량>

[0125] 수지 시료를 중수소화 클로로포름/헥사플루오로이소프로판올 (중량비 7/3) 의 혼합용매에 농도 3 중량% 가 되도록 용해시킨 용액에 대해, 핵자기공명장치 (닛폰전자사 제조 「JNM-EX270형」) 을 사용하여, ^{1}H-NMR 을 측정하여 각 피크를 귀속하여, 피크의 적분치로부터 공중합 성분의 함유량을 산출하였다.

[0126] <색조>

[0127] 수지시료를 내경 36㎜, 깊이 15㎜ 의 원주형상의 분체 측색용 셀에 가득 충전하여, 측색색차계 (닛폰전색공업사 제조 「ND-300A」) 를 사용하여, JIS Z8730 의 참고 1 에 기재되는, Lab 표색계에 의한 헌터의 색차식의 색좌표 b값, 및 명도지수 L값을, 반사법에 의해 측정셀을 90도씩 회전시켜 4개소 측정한 값의 단순평균값으로서 구하였다.

[0128] 또한, 각 값이 나타내는 의미로서, 명도지수 L값은 높은 것이 밝은 색조를 나타내고, 색좌표 a 값은 마이너스가 될수록 녹색이 강하고, 반대로 플러스가 될수록 적색이 강한 색조를 나타내고, 또 색좌표 b값은 마이너스로 될수록 청색이 강하고, 반대로 플러스가 될수록 황색이 강한 색조를 나타낸다.

[0129] <아세트알데히드 함유량>

[0130] 수지시료 5.0g 을 정확히 재어, 순수 10㎖ 와 함께 내용적 50㎖ 의 마이크로봄베에 질소 시일 하에 봉입하고, 160℃ 에서 2시간 가열추출하여, 그 추출액 중의 아세트알데히드량을, 이소부틸알코올을 내부표준으로 하여 가스 크로마토그래피 (시마즈제작소 제조 「GC-14A」) 를 사용하여 정량하였다.

[0131] 계속하여, 얻어진 수지를, 이나트오븐 (ESPEC사 제조 「IPHH-201형」중에서, 40 리터/분의 질소기류 하에서 160℃ 에서 4시간 건조시킨 후, 사출성형기 (메이끼제작소사 제조 「M-70AII-DM」) 로 실린더 온도 280℃, 배압 5 ×10^{5}Pa, 사출률 40cc/초, 보압력 35 ×10^{5}Pa, 금형온도 25℃, 성형 사이클 약 75초이고, 도 1 에 나타나는 형상의, 세로 50㎜, 가로 100㎜ 이고, 가로방향으로 6㎜ 내지 3.5㎜ 까지 단차 0.5㎜ 의 6 단계의 두께를 갖는 단형성 성형판을 사출성형하였다. 또한 도 1 에서 G 는 게이트부이다.

[0132] 얻어진 성형판에 대해 이하에 나타내는 방법으로 헤이즈, 및 아세트알데히드 함유량을 측정하여 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0133] <헤이즈>

[0134] 성형판에서의 두께 5.0㎜부 (도 1 에서의 C부) 에 대해 헤이즈 미터 (닛폰전색사 제조 「NDH-300A」) 를 사용하여 측정하였다.

[0135] <아세트알데히드 함유량>

[0136] 성형판에서의 두께 3.5㎜ 부의 후단 부분 (도 1 에서의 B부) 으로부터 4㎜ 각 정도로 잘라 칩화한 시료를 사용하여, 상기와 동일한 방법으로 측정하였다.

[0137] 별도로 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을 진공건조기로 130℃ 에서 10 시간 건조시킨 후, 사출성형기 (닛세이수지공업사 제조 「FE-80S」) 로, 실린더 온도 280℃, 배압 5 ×10^{5}Pa, 사출률 45cc/초, 보압력 30 ×10^{5}Pa, 금형온도 20℃, 성형 사이클 약 40초 이고, 외경 29.0㎜, 높이 165㎜, 평균두께 3.7㎜, 중량 60g 의 시험관형상의 예비성형체 (프리폼) 을 사출성형하였다.

[0138] 얻어진 예비성형체를, 석영 히터를 구비한 근적외선 조사로 내에서 70초간 가열하고, 25초간 실온에서 방치한 후, 160℃ 로 설정한 블로우 금형 내에 장입하고, 연신 로드로 높이 방향으로 연신하면서, 블로우 압력 7 ×10^{5} Pa 으로 1초간, 다시 30 ×10^{5}Pa 으로 40초간 블로우 성형, 히트 세트하고 공랭함으로써, 외경 약 95㎜, 높이 약 305㎜, 몸체부 평균두께 약 0.37㎜, 중량 약 60g, 내용적 약 1.5 리터의 보틀을 500개 성형하였다.

[0139] 얻어진 보틀에 대해 이하에 나타내는 방법으로 보향성을 평가하여 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0140] <보틀의 보향성>

[0141] 얻어진 498 개째부터 500 개째의 보틀에, 100% 오렌지쥬스를 열충전하여, 캡으로 밀봉하여 10℃ 에서 1개월 보존한 후, 열었을 때의 향을, 유리병에 동 조건에서 보존한 것과 비교하여 관능검사를 실시하여 이하의 기준으로 평가하였다.

[0142] ○; 유리병과의 사이에서 향에 차가 없고, 보향성 양호

[0143] △ ; 유리병보다 향이 약하고, 보향성 약간 불량

[0144] × ; 유리병보다 향이 훨씬 약하고, 보향성이 떨어짐.

[0145] **실시예 1a**

[0146] 슬러리 조제조에, 유기계 조색제로서 솔벤트 블루 104 (클라리언트사 제조 「Polysynthrene Blue RBL」, 및 솔벤트 레드 135 (클라리언트사 제조 「Sandplast Red G」를, 폴리에스테르 수지의 이론수량 당, 각각 1.50ppm 이 되는 양으로 연속적으로 첨가한 것 외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 고상 중축합 수지를 제조하고, 색조를 측정하여, 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0147] **비교예 1, 비교예 1a**

[0148] 중축합시의 촉매첨가량을 표 1 에 나타내는 양으로 하고, 또 유기계 조색제 첨가량을 표 1 에 나타내는 양으로 변경한 것 이외에는, 각각 실시예 1, 실시예 1a 와 동일하게 하여 고상 중축합 수지를 제조하고, 각종 측정을 하여, 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0149] **실시예 2. 실시예 2a**

[0150] 중축합시의 촉매첨가량을 표 1 에 나타내는 양으로 한 것 외에는, 각각 실시예 1, 실시예 1a 와 동일하게 하여 고상 중축합 수지를 제조하고, 각종 측정을 하여 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0151] **실시예 3-1~3-16, 실시예 3-4a, 비교예 2-1~2-6**

[0152] 중축합시의 촉매첨가량을 표 1 에 나타내는 양으로 하고, 또, 고상 중축합 수지의 고유점도를 표 1 에 나타내는 값으로 하고, 또, 유기계 조색제 첨가량을 표 1 에 나타내는 양으로 변경한 것 외에는, 각각 실시예 1, 실시예 1a 와 동일하게 하여 고상 중축합 수지를 제조하고 각종 측정을 하여, 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0153] **실시예 4-1~4-7, 실시예 4-2a**

[0154] 중축합시의 촉매첨가량을 표 1 에 나타내는 양으로 하고, 또, 유기계 조색제 첨가량을 표 1 에 나타내는 양으로 변경한 것 외에는, 각각 실시예 1, 실시예 1a 와 동일하게 하여 고상 중축합 수지를 제조하고 각종 측정을 하여, 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0155] **실시예 5-1~5-4, 실시예 5-1a**

[0156] 중축합시의 촉매첨가량을 표 1 에 나타내는 양으로 하고, 고상 중축합 수지의 고유점도를 표 1 에 나타내는 값으로 하고, 또, 유기계 조색제 첨가량을 표 1 에 나타내는 양으로 변경한 것 외에는, 각각 실시예 1, 실시예 1a 와 동일하게 하여 고상 중축합 수지를 제조하고 각종 측정을 하여, 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0157] **실시예 6, 실시예 6a~6c**

[0158] 중축합시의 촉매첨가량을 표 1 에 나타내는 양으로 하고, 고상 중축합 수지의 고유점도를 표 1 에 나타내는 값으로 하고, 또, 유기계 조색제 첨가량을 표 1 에 나타내는 양으로 변경한 것 외에는, 각각 실시예 1, 실시예 1a

와 동일하게 하여 고상 중축합 수지를 제조하고 각종 측정을 하여, 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0159] **비교예 3**

[0160] 아세트산마그네슘 4수화물 대신에 아세트산나트륨을 표 1 에 나타내는 양을 사용하고, 다른 촉매첨가량, 고상 중축합 수지의 고유점도를 표 1 에 나타내는 값으로 한 것 외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 고상 중축합 수지를 제조하고 각종 측정을 하여, 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0161] **비교예 4**

[0162] 아세트산마그네슘 4수화물 대신에 아세트산리튬을 표 1 에 나타내는 양을 사용하고, 다른 촉매첨가량, 고상 중축합 수지의 고유점도를 표 1 에 나타내는 값으로 한 것 외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 고상 중축합 수지를 제조하고 각종 측정을 하여, 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0163] **비교예 5**

[0164] 아세트산마그네슘 4수화물 대신에 아세트산나트륨을, 에틸애시드포스페이트 대신에 정인산을, 각각 표 1 에 나타내는 양을 사용하고, 다른 촉매첨가량, 고상 중축합 수지의 고유점도를 표 1 에 나타내는 값으로 한 것 외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 고상 중축합 수지를 제조하고 각종 측정을 하여, 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0165] **비교예 6, 비교예 6a**

[0166] 테트라-n-부틸티타네이트 대신에 어몰퍼스산화티탄 (와꼬쥰야쿠사 제조, 일본 공개특허공보 2001-81161호에 개시되는 방법에 의해 측정한 티탄 대 수산기가 몰비로 1 : 0.15 인 것) 을 표 1 에 나타내는 양을 사용하고, 다른 촉매첨가량, 유기계 조색제 첨가량을 표 1 에 나타내는 양으로 변경한 것 외에는, 각각 실시예 1, 실시예 1a 와 동일하게 하여 고상 중축합 수지를 제조하고 각종 측정을 하여, 결과를 표 1 에 나타내었다.

[0167] **비교예 7**

[0168] 에틸애시드포스페이트를 사용하지 않고, 또 아세트산마그네슘 4수화물 대신에 아세트산칼륨과 아세트산코발트를, 또한 테트라-n-부틸티타네이트 대신에 아세틸아세톤티타닐을, 각각 표 1 에 나타내는 양을 사용하고, 고상 중축합 수지의 고유점도를 표 1 에 나타내는 값으로 한 것 외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 고상 중축합 수지를 제조하고 각종 측정을 하여, 결과를 표 1 에 나타내었다.

표 1a

			실시예		비교예		실시예								
			1	1a	1	1a	2	2a	3-1	3-2	3-3	3-4	3-4a	3-5	3-6
용융중축합수지	고유점도 [η_1]	(dl/g)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
고상중축합수지	고유점도 [η_2]	(dl/g)	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.75	0.83
	중축합속도 (V)	(dl/g/hr)	0.025	0.025	0.013	0.013	0.024	0.024	0.016	0.019	0.021	0.022	0.022	0.022	0.021
	티탄원자 함유량 (T)	(몰/t)	0.104	0.104	0.104	0.104	0.094	0.094	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084
	마그네슘원자 함유량 (M)	(몰/t)	0.206	0.206	0.103	0.103	0.185	0.185	0.041	0.082	0.123	0.165	0.165	0.165	0.206
	인원자 함유량 (P)	(몰/t)	0.161	0.161	0.210	0.210	0.145	0.145	0.032	0.065	0.097	0.129	0.129	0.129	0.161
	M/P	(몰/몰)	1.274	1.274	0.490	0.490	1.274	1.274	1.274	1.274	1.274	1.274	1.274	1.274	1.274
	M/T	(몰/몰)	1.970	1.970	0.985	0.985	1.970	1.970	0.492	0.985	1.477	1.970	1.970	1.970	2.462
	P/M/T	(몰/몰/몰)	7.5	7.5	19.5	19.5	8.3	8.3	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4	9.4
	디에틸렌글리콜 함유량	(몰%)	2.2	—	2.8	—	2.0	—	2.4	2.1	1.9	1.8	—	1.8	2.0
	색좌표 b		+3.9	—	+4.7	—	+3.5	—	+3.8	+3.5	+3.3	+3.2	—	+2.2	+3.1
	명도지수 L		90	—	90	—	90	—	89	89	89	89	—	89	89
	아세트알데히드 함유량	(ppm)	0.7	—	4.4	—	0.9	—	1.9	1.7	1.4	1.2	—	1.5	1.4
	조색제 첨가														
	첨가량 블루	(ppm)		1.50		2.00		1.50					1.25		
	레드	(ppm)		1.50		2.00		1.50					1.25		
	색좌표 b		—	+0.1	—	-0.1	—	-0.3	—	—	—	—	-0.1	—	—
	명도지수 L		—	80	—	78	—	81	—	—	—	—	82.5	—	—
성형판	헤이즈	(%)	3.4	—	8.9	—	2.5	—	—	—	—	1.8	—	—	—
	아세트알데히드 함유량	(ppm)	22	—	26	—	21	—	21	21	20	20	—	19	20
보틀	보향성		△	—	×	—	○	—	—	—	—	○	—	—	—

「—」는 측정하지 않음

[0169]

표 1b

		실시예										비교예		
		3-7	3-8	3-9	3-10	3-11	3-12	3-13	3-14	3-15	3-16	2-1	2-2	2-3
용융중축합수지	고유점도 [η_1] (dl/g)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
고상중축합수지	고유점도 [η_2] (dl/g)	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
	중축합속도 (V) (dl/g/hr)	0.019	0.016	0.019	0.021	0.021	0.019	0.019	0.021	0.021	0.019	0.012	0.012	0.013
	티탄원자 함유량 (T) (몰/t)	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084	0.084
	마그네슘원자 함유량 (M)(몰/t)	0.247	0.329	0.165	0.165	0.165	0.165	0.082	0.123	0.206	0.247	0	0.411	0.165
	인원자 함유량 (P) (몰/t)	0.194	0.258	0.065	0.097	0.161	0.194	0.129	0.129	0.129	0.129	0	0.323	0.032
	M/P (몰/몰)	1.274	1.274	2.549	1.699	1.020	0.850	0.637	0.956	1.593	1.912	—	1.274	5.096
	M/T (몰/몰)	2.955	3.940	1.970	1.970	1.970	1.970	0.985	1.477	2.462	2.955	0	4.925	1.970
	P/M/T (몰/몰/몰)	9.4	9.4	4.7	7.0	11.7	14.1	18.8	12.5	7.5	6.3	—	9.4	2.3
	디에틸렌글리콜 함유량 (몰%)	2.4	2.6	1.9	1.8	2.0	2.4	1.8	1.8	1.8	1.8	2.7	2.9	2.1
	색좌표 b	+3.0	+2.8	+3.7	+3.4	+3.0	+2.9	+3.1	+3.1	+3.6	+4.1	+4.2	+2.7	+4.1
	명도지수 L	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89
	아세트알데히드 함유량 (ppm)	1.6	1.9	2.0	1.6	1.5	1.7	1.5	1.3	1.4	1.6	2.3	2.2	2.4
	조색제 첨가													
	첨가량 블루 (ppm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	레드 (ppm)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	색좌표 b													
	명도지수 L													
성형판	헤이즈 (%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	아세트알데히드 함유량 (ppm)	20	21	21	20	20	21	23	21	20	21	26	25	26
보틀	보향성	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

「—」는 측정하지 않음

[0170]

표 1c

		비교예					실시예							
		2-4	2-5	2-6	4-1	4-2	4-2a	4-3	4-4	4-5	4-6	4-7	5-1	5-1a
용융중축합수지	고유점도 [η_1] (dl/g)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
고상중축합수지	고유점도 [η_2] (dl/g)	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.75	0.75
	중축합속도 (V) (dl/g/hr)	0.013	0.013	0.013	0.015	0.020	0.020	0.017	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018	0.018
	티탄원자 함유량 (T) (몰/t)	0.084	0.084	0.084	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073	0.063	0.063
	마그네슘원자 함유량 (M)(몰/t)	0.165	0.041	0.411	0.082	0.144	0.144	0.247	0.144	0.144	0.082	0.247	0.123	0.123
	인원자 함유량 (P) (몰/t)	0.323	0.129	0.129	0.065	0.113	0.113	0.194	0.065	0.194	0.113	0.113	0.097	0.097
	M/P (몰/몰)	0.510	0.319	3.186	1.274	1.274	1.274	1.274	2.230	0.743	0.728	2.185	1.274	1.274
	M/T (몰/몰)	1.970	0.492	4.925	1.126	1.970	1.970	3.377	1.970	1.970	1.126	3.377	1.970	1.970
	P/M/T (몰/몰/몰)	23.5	37.6	3.8	10.7	10.7	10.7	10.7	6.1	18.4	18.8	6.3	12.5	12.5
	디에틸렌글리콜 함유량 (몰%)	2.8	1.8	1.8	1.7	1.7	—	1.8	1.7	1.9	1.7	1.7	1.6	—
	색좌표 b	+2.8	+3.0	+4.7	+3.2	+2.9	—	+2.6	+3.5	+2.6	+2.8	+3.5	+2.6	—
	명도지수 L	89	89	89	88	88	—	88	88	88	88	88	88	—
	아세트알데히드 함유량 (ppm)	1.9	1.7	1.8	1.8	1.4	—	2.0	1.6	2.4	1.6	1.7	1.6	—
	조색제 첨가													
	첨가량 블루 (ppm)						1.00							1.00
	레드 (ppm)						1.00							1.00
	색좌표 b	—	—	—	—	—	+0.1	—	—	—	—	—	-0.2	
	명도지수 L	—	—	—	—	—	84	—	—	—	—	—	84	
성형판	헤이즈 (%)	—	—	—	—	1.4	—	—	—	—	—	—	1.1	—
	아세트알데히드 함유량 (ppm)	26	26	26	18	18	—	18	18	20	20	15	—	—
보틀	보향성	—	—	—	—	○	—	—	—	—	—	—	○	—

「—」는 측정하지 않음

[0171]

표 1d

		실시예								비교예						
		5-2	5-3	5-4	6	6a	6b	6c	3	4	5	6	6a	7
용융중축합수지	고유점도[η_1] (dl/g)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
고상중축합수지	고유점도[η_2] (dl/g)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.83	0.83	0.73
	중축합속도 (V) (dl/g/hr)	0.015	0.017	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.009	0.011	0.011	0.012	0.012	0.009
	티탄원자 함유량 (T) (몰 /t)	0.063	0.063	0.063	0.052	0.052	0.052	0.052	0.063	0.104	0.084	0.313	0.313	0.140
	마그네슘원자 함유량 (M)(몰 /t)	0.247	0.123	0.123	0.103	0.103	0.103	0.103	0.067	0.101	0.164	0.617	0.617	1.040
	인원자 함유량 (P) (몰 /t)	0.194	0.065	0.194	0.081	0.081	0.081	0.081	0.094	0.103	0.129	0.484	0.484	0
	M/P (몰 / 몰)	1.274	1.912	0.637	1.274	1.274	1.274	1.274	0.716	0.976	1.274	1.274	1.274	—
	M/T (몰 / 몰)	3.940	1.970	1.970	1.970	1.970	1.970	1.970	1.069	0.966	1.970	1.970	1.970	—
	P/M/T (몰 / 몰 / 몰)	12.5	8.3	25.0	15.0	15.0	15.0	15.0	22.3	9.8	9.4	2.5	2.5	—
	디에틸렌글리콜 함유량 (몰 %)	2.2	1.7	2.2	1.6	—	—	—	—	—	—	3.1	—	1.8
	색좌표 b	+2.2	+2.8	+2.4	+2.2	—	—	—	—	—	—	+8.3	—	-3.1
	명도지수 L	88	88	88	88	—	—	—	—	—	—	91	—	77
	아세트알데히드 함유량 (ppm)	2.6	2.0	3.6	1.8	—	—	—	—	—	—	2.1	—	—
	조색제 첨가 첨가량 블루 (ppm)					0.75	0.50	0.25					2.00	
	조색제 첨가 첨가량 레드 (ppm)					0.75	0.50	0.25					2.00	
	색좌표 b	—	—	—	—	-0.1	+0.4	+0.9	—	—	—	—	+4.3	—
	명도지수 L	—	—	—	—	86	87	89	—	—	—	—	78	—
성형판	헤이즈 (%)	—	—	—	1.0	—	—	—	—	—	—	25.2	—	—
	아세트알데히드 함유량 (ppm)	16	16	18	14	—	—	—	—	—	—	28	—	35
보틀	보형성	—	—	—	○	—	—	—	—	—	—	×	—	—

「—」는 측정하지 않음

비교예 3, 및 5의「M」란 값은「Na 0.067」
비교예 4의「M」란 값은「Li 0.101」
비교예 7의「M」란 값은「K 0.520+Co 0.520」

[0172]

[0173] **실시예 111** (폴리에스테르 수지의 제조)

[0174] 슬러리 조제조, 및 이것에 직렬로 접속된 2단의 에스테르화 반응조에 직렬로 접속된 3단의 용융 중축합조로 이루어지는 연속중합장치를 사용하여, 슬러리 조제조에, 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 중량비로 865 : 485 의 비율로 연속적으로 공급함과 동시에, 에틸애시드포스페이트의 0.3 중량% 에틸렌글리콜 용액을, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당의 인 원자로서의 총량 P 가 0.129 몰/수지 톤이 되는 양으로 연속적으로 첨가하고, 유기계 조색제로서 솔벤트 블루 104 (크라리안트사 제조 「Polysynthrene Blue RBL」) 및 솔벤트 레드 135 (크라리안트사 제조 「Sandplast Red G」) 를 폴리에스테르 수지의 이론수량 당, 각각 1.50ppm 이 되는 양으로 연속적으로 첨가하여 교반, 혼합함으로써 슬러리를 조제하고, 이 슬러리를 질소분위기 하에서 260℃, 상대압력 50㎪ (0.5㎏/㎠G), 평균체류시간 4 시간으로 설정된 제1 단째의 에스테르화 반응조, 이어서 질소분위기 하에서 260℃, 상대압력 5㎪ (0.05㎏/㎠G), 평균체류시간 1.5 시간으로 설정된 제2 단째의 에스테르화 반응조에 연속적으로 이송하여 에스테르화 반응시켰다.

[0175] 또, 이 때, 제2 단째에 형성한 상부 배관을 통해, 아세트산마그네슘 4수화물의 0.6 중량% 에틸렌글리콜 용액을,

얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당의 마그네슘 원자로서의 총량 M 이 0.165 몰/수지 톤으로 되는 양으로 연속적으로 첨가하였다.

[0176] 계속해서, 상기에서 얻어진 에스테르화 반응생성물을 연속적으로 용융 중축합조로 이송할 때, 그 이송배관 중의 에스테르화 반응생성물에, 테트라-n-부틸티타네이트를, 티탄 원자의 농도 0.15 중량%, 수분농도를 0.5 중량% 로 한 에틸렌글리콜 용액으로서, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당의 티탄 원자로서의 총량 T 가 0.084 몰/수지 톤이 되는 양으로 연속적으로 첨가하면서, 270℃, 절대압력 2.6㎪ (20Torr) 으로 설정된 제1 단째의 용융 중축합조, 이어서 278℃, 절대압력 0.5㎪ (4Torr) 으로 설정된 제2 단째의 용융 중축합조, 이어서 280℃, 절대압력 0.3㎪ (2Torr) 으로 설정된 제3 단째의 용융 중축합조에 연속적으로 이송하고, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 고유점도 (η) 이 0.60㎗/g 이 되도록 각 중축합조에서의 체류시간을 조정하여 용융 중축합시켜, 중축합조의 저부에 형성된 추출구로부터 연속적으로 스트랜드 형상으로 추출하고, 수랭 후, 커터로 절단하여 칩형상 입상체로 한 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[0177] 계속해서, 상기에서 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을, 질소분위기 하에서 약 160℃ 로 유지된 교반결정화기 내에 체류시간이 약 60분이 되도록 연속적으로 공급하여 결정화시킨 후, 탑형의 고상 중축합 장치에 연속적으로 공급하고, 질소분위기 하에서 210℃ 에서, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 고유점도가 0.75㎗/g 이 되도록 체류시간을 조정하여 고상 중축합시켰다. 또, 고상 중축합 수지의 고유점도 및 밀도는 이하에 나타내는 방법으로 측정하였다.

[0178] 얻어진 폴리에스테르 수지 200g 을 세로 약 150㎜, 가로 약 100㎜, 깊이 약 30㎜ 의 알루미늄제 접시에 높이가 균일해지도록 넣고, 건조용 오븐 (야마토과학사 제조 파인오븐 DH62) 중에서 180℃ 4시간 공기 중 건조시켜, 건조 전후의 b값을 측정하였다.

[0179] 또한, 고유점도 및 b값의 측정은 전술한 방법으로 실행하였다.

[0180] 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0181] <밀도>

[0182] 얻어진 폴리에스테르 수지를, 브롬화나트륨의 물/에탄올 수용액으로 작성한 밀도구배관을 사용하여 23℃ 에서 측정하였다.

[0183] **비교예 111** (폴리에스테르 수지의 제조)

[0184] 슬러리 조제조, 및 이것에 직렬로 접속된 2단의 에스테르화 반응조, 및 2단째의 에스테르화 반응조에 직렬로 접속된 3단의 용융 중축합조로 이루어지는 연속 중합장치를 사용하여, 슬러리 조제조에, 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 중량비로 865 : 485 의 비율로 연속적으로 공급함과 동시에, 정인산의 3 중량% 에틸렌글리콜 용액을, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당 인 원자로서의 총량 T 가 0.97몰/수지 톤으로 되는 양으로 연속적으로 첨가하여 교반, 혼합함으로써 슬러리를 조제하고, 이 슬러리를 질소분위기 하에서 260℃, 상대압력 50㎪ (0.5㎏/㎠G), 평균체류시간 4시간으로 설정된 제1 단째의 에스테르화 반응조, 이어서 질소분위기 하에서 260℃, 상대압력 5㎪ (0.5㎏/㎠G), 평균체류시간 1.5 시간으로 설정된 제2 단째의 에스테르화 반응조에 연속적으로 이송하여, 에스테르화 반응시켰다.

[0185] 또 이 때, 제2 단째에 형성한 상부 배관을 통해, 이산화게르마늄의 0.5 중량% 에틸렌글리콜 용액을, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당의 게르마늄 원자로서의 총량 T 가 0.55 몰/수지 톤으로 되는 양으로 연속적으로 첨가하였다.

[0186] 계속해서, 상기에서 얻어진 에스테르화 반응 생성물을 연속적으로 용융 중축합조에 이송하고, 270℃, 절대압력 2.6㎪ (20T0rr) 으로 설정된 제1 단째의 용융 중축합조, 이어서 278℃, 절대압력 0.5㎪ (4T0rr) 으로 설정된 제2 단째의 용융 중축합조. 이어서 280℃, 절대압력 0.3㎪ (2T0rr) 으로 설정된 제3 단째의 용융 중축합조에 연속적으로 이송하여, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 고유점도가 0.60㎗/g 이 되도록 각종 축합조에서의 체류시간을 조정하고 용융 중축합시켜, 중축합조의 저부에 형성된 추출구로부터 연속적으로 스트랜드 형상으로 추출하고, 수랭 후, 커터로 절단하여 칩형상 입상체로 한 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[0187] 계속해서 상기에서 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을, 질소분위기 하에서 약 160℃ 로 유지된 교반결정화기 내에 체류시간이 약 60분이 되도록 연속적으로 공급하여 결정화시킨 후, 탑형의 고상 중축합 장치에 연속적으로 공급

하고, 질소분위기 하에서 210℃ 에서, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 고유점도가 0.75dℓ/g 이 되도록 체류시간을 조정하여 고상 중축합시켰다.

[0188] 얻어진 폴리에스테르 수지의 고유점도, 밀도 및 건조 후의 b값을, 실시예 111 과 동일한 방법으로 측정하였다.

[0189] 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0190] **비교예 112**

[0191] 슬러리조 1단, 에스테르조 1단, 용융중합조 1단의 회분식 중합설비를 이용하여, 이하의 조작으로 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[0192] 슬러리조에, 테레프탈산 43kg (260 몰), 에틸렌글리콜 19kg (312 몰) 로 이루어지는 원료 슬러리를 조제하였다. 이 원료 슬러리를, 미리 비스히드록시에틸테레프탈레이트 약 60kg 이 넣어지고, 250℃, 대기압에 대한 상대압력 1.2 $\times 10^5$Pa 로 유지된 에스테르화조에 4시간에 걸쳐 순차적으로 공급하고, 공급 종료 후 다시 1시간 에스테르화 반응을 진행시켜, 얻어진 에스테르화물을 용융 중합조에 옮겼다. 이어서 용융 중합조에 접속된 배관으로부터, 테트라-n-부틸티타네이트, 에틸애시드포스페이트를 에틸렌글리콜 용액으로서, 순차 5 분 간격으로 첨가하였다. 이들 촉매 성분은 얻어지는 수지 1톤 중의 Ti, P 의 함유량이 각각 0.104, 0.194 몰이 되는 양을 사용하였다.

[0193] 계 내를 250℃ 에서 280℃ 까지 2 시간 30 분에 승온시킴과 동시에, 60 분에 상압으로부터 절대압력 4.0 $\times 10^2$ Pa 로 감압하고, 동압을 유지하면서, 얻어지는 수지의 고유점도 η1 이 0.55 가 되는 시간 용융 중합반응시켜, 얻어진 수지를 반응조의 저부에 형성한 추출구로부터 스트랜드 형상으로 추출하고, 수랭 후, 칩형상으로 커트하여, 약 50kg 의 고유점도 η10.60dℓ/g 의 용융중합 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[0194] 계속해서, 얻어진 용융 중합 폴리에스테르 수지를, 약 160℃ 로 유지된 교반결정화기 내에 체류시간 약 5분이 되도록 연속적으로 공급하여 결정화하였다. 결정화시킨 수지를 다시 ESPEC사 제조 IPHH-201형 이너트 오븐 중에서, 40ℓ/min 의 질소기류 하 (산소농도 2ppm), 160℃ 에서 2시간 건조시키고, 이어서 210℃ 에서 고유점도가 0.75dℓ/g 이 되는 시간 가열하여 고상 중합을 실행하였다.

[0195] 얻어진 폴리에스테르 수지의 고유점도, 밀도 및 건조 후의 b값을, 실시예 111 과 동일한 방법으로 측정하였다.

[0196] 결과를 표 2 에 나타낸다.

표 2

[0197]

	고유점도	밀도	건조 전의 b값	180℃ 4시간 건조 후의 b값	b값의 저하량
실시예 111	0.75	1.40	0.2	-0.5	0.7
비교예 111	0.75	1.40	-0.4	0.0	-0.4
비교예 112	0.75	1.40	6.5	7.5	-1.0

[0198] **실시예 121** (폴리에스테르 보틀의 제조)

[0199] 폴리에스테르 수지 제조의 실시예 111 에서 얻어진 폴리에스테르 수지를 건조용 오븐 (야마토과학사 제조 파인오븐 DH62) 중에서 180℃ 4시간 공기 중 건조시킨 후, 사출성형기 (닛세이수지공업사 제조 FB80S12ASE) 로 실린더 온도 280℃, 배압 5 $\times 10^5$Pa, 사출률 60cc/초, 금형온도 20℃, 성형 사이클 약 45초로 중량 60gr 의 용융성형체인 프리폼을 사출성형하였다.

[0200] 얻어진 프리폼을 연신 블로우 성형기 (미쓰비시화학사 제조) 에 의해 가열시간 75초로 1.5ℓ 의 보틀을 블로우 성형하였다.

[0201] 얻어진 보틀에 대해, 색조를 이하에 나타내는 방법으로 평가하여 결과를 표 3 에 나타내었다.

[0202] <보틀의 색조>

[0203] 보틀을 백색의 종이 위에 똑바로 세워, 보틀의 색조를 구전부 방향에서 육안으로 보아 이하의 기준에 의해 평가하였다.

[0204] ○: 보틀 전체 및 구전부에 황색을 느낄 수 없음

[0205] ×: 보틀 구전부에 황색을 느낄 수 있음

[0206] **비교예 121** (폴리에스테르 보틀의 제조)

[0207] 폴리에스테르 수지 제조의 비교예 111 에서 얻어진 폴리에스테르 수지를 사용한 것 이외에는 실시예 121 과 동일한 방법으로 보틀을 성형하고, 건조 전후의 폴리에스테르 수지의 b값 및 보틀의 색조를 평가하여 결과를 표 3 에 나타내었다.

[0208] **비교예 122**

[0209] 폴리에스테르 수지 제조의 비교예 112 에서 얻어진 폴리에스테르 수지를 사용한 것 이외에는 실시예 121 과 동일한 방법으로 보틀을 성형하고, 건조 전후의 폴리에스테르 수지의 b값 및 보틀의 색조를 평가하여 결과를 표 3 에 나타내었다.

표 3

[0210]

	성형에 제공한 폴리에스테르 수지	보틀의 색조평가
실시예 121	폴리에스테르 수지 제조의 실시예 111	○
비교예 121	폴리에스테르 수지 제조의 비교예 111	×
비교예 122	폴리에스테르 수지 제조의 비교예 112	×

[0211] **실시예 201**

[0212] 실시예 200 번대에서 사용하는 물성의 측정방법은 다음과 같다. 또한, 고유점도 및 b값은 상기와 동일하게 하여 측정하였다.

[0213] (1) 유기계 조색제 농도측정법 :

[0214] 분액 로트에, 컬러 인덱스가, 솔벤트 블루 104 (크라리안트사 제조 Polysynthren Blue RBL 사용. 이하 S.B.104 로 약함) 과 솔벤트 레드 135 (크라리안트사 제조 Sandoplast Red G 사용. 이하 S.R.135 로 약함) 유기계 조색제의 혼합 에틸렌글리콜 분산액 1㎖ 와 클로로포름 30㎖ 를 첨가하여, 충분히 혼합하여 유기계 조색제를 클로로포름상으로 추출하였다. 추출용액 (클로로포름상) 을 채취하여, 분광광도계로 450㎚ 과 632㎚ 의 흡광도를 측정하고, 후술하는 검량식으로부터 유기계 조색제 농도를 정량하였다.

[0215] 흡광도는 상기 추출용액을 유리셀 (10 ×10 ×45㎜) 에 넣고, 분광광도계 (Jasco 제조 「V-570」) 에 의해 측정하였다. S.B.104 와 S.R.135 의 에틸렌글리콜 분산액 조제농도는 분산액 전체 중량에 대한 각 유기계 조색제 첨가량으로 나타내고, 예컨대 S.B.104 0.05g 과 S.R.135 0.025g 에 에틸렌글리콜을 첨가하여 전량을 50g 으로 한 경우, S.B.104/S.R.135 혼합 에틸렌글리콜 분산액 0.1/0.05wt% 로 표기한다.

[0216] (2) 유기계 조색제 농도 검량식 작성 :

[0217] 분액 로트에 S.B.104/S.R.135 혼합 에틸렌글리콜 슬러리 분산액 (조제농도 0.050/0.050wt%) 1㎖ 와 클로로포름 30㎖ 를 첨가하고, 충분히 혼합하여 유기계 조색제를 클로로포름상에 추출하였다. 추출용액 (클로로포름상) 을 채취하여, 분광광도계로 450㎚ 과 632㎚ 의 흡광도를 측정하였다.

[0218] S.B.104/S.R.135 혼합 에틸렌글리콜 분산액 조제 농도를 0.075/0.075wt%, 0.100/0.100wt%, 0.125/0.125wt% 분산액으로 한 것 이외에는, 동일한 방법으로 흡광도를 측정하였다. 그리고, 유기계 조색제 농도와 흡광도의 플롯으로부터 검량식을 구하였다. 그 결과는 다음과 같았다. 또, 식 (I) 에 있어서의 중상관계수의 2승 (R^2) 은 0.987, 식 (II) 에서의 R^2 는 0.998 로, 모두 유기계 조색제 농도와 흡광도의 사이에는 강한 상관관계

가 보였다.

[0219] S.B.104 유기계 조색제 농도 (wt%) = 0.071 ×(632nm 흡광도) - 0.003 …(I)

[0220] (상기 식 (I) 중의 파장 632nm 은 S.B.104 의 흡수가 극대인 파장이다)

[0221] S.B.135 유기계 조색제 농도 (wt%) = 0.016 ×(450nm 흡광도) - 0.019 …(II)

[0222] (상기 식 (II) 중의 파장 450nm 은 S.B.104 의 흡수가 극소인 영역에서의 S.R.135 의 흡수가 최대인 파장이다)

[0223] <유기계 조색제 농도의 정량>

[0224] S.B.104/S.R.135 혼합 에틸렌글리콜 분산액 0.074/0.102wt% 를 조제하고 (분산액 A), 분액 로트에 분산액 A 1 ㎖ 와 클로로포름 30㎖ 를 첨가하여, 충분히 혼합하고 유기계 조색제를 클로로포름상에 추출하였다. 추출용액 (클로로포름상) 을 채취하여, 분광광도계로 450nm 과 632nm 의 흡광도를 측정하고, 상기 검량식으로부터 농도를 정량하였다. 그 결과를 표 4 에 나타낸다.

표 4

[0225]

	1회째	2회째	3회째	표준편차
632nm 흡광도	1.082	1.104	1.08	0.013
S.B.104 농도측정값	0.074	0.075	0.074	0.001
-	1회째	2회째	3회째	표준편차
450nm 흡광도	0.753	0.769	0.78	0.014
S.R.135 농도측정값	0.099	0.102	0.104	0.002
S.B.104 농도평균값=0.074wt%, S.R.135 농도평균값=0.102wt%				

[0226] <유기계 조색제 함유 폴리에스테르의 제조>

[0227] **실시예 202**

[0228] 슬러리 조제조, 이것에 직렬로 접속된 2단의 에스테르화 반응조, 2단째의 에스테르화 반응조에 직렬로 접속된 3단의 용융 중축합조로 이루어지는 연속 중합장치를 사용하여, 슬러리 조제조에, 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 중량비로 865 : 485 의 비율로 연속적으로 공급함과 동시에, 에틸애시드포스페이트의 0.6 중량% 에틸렌글리콜 용액을, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당 인 원자로서의 총량 P 가 0.129몰/수지 톤으로 되는 양으로 연속적으로 첨가하고, 또한 유기계 조색제 분산액 조제조에서 조제한 S.B.104/S.R.135 혼합 에틸렌글리콜 분산액 (조제농도 0.10/0.10wt%) 을, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당의 유기계 조색제의 총량이 1.0g/수지 톤으로 되는 양으로 연속적으로 첨가하였다.

[0229] 그리고 유기계 조색제 분산액은 슬러리 조제조에 첨가 직전부터 4시간 간격으로 샘플링하여, 실시예 1 의 방법에 의해 유기계 조색제 농도를 정량하고, 그 결과에 의거하여, 전술한 유기계 조색제 첨가량이 되도록 슬러리 조제조로의 유기계 조색제 분산액 첨가량을 컨트롤하였다. 이 구체예를 표 5 에 나타낸다.

[0230] 상기 슬러리를 질소분위기 하에서 260℃, 상대압력 50㎪ (0.5㎏/㎠G), 평균체류시간 4시간으로 설정된 제1 단째의 에스테르화 반응조, 이어서 질소분위기 하에서 260℃, 상대압력 5㎪ (0.5㎏/㎠G), 평균체류시간 1.5 시간으로 설정된 제2 단째의 에스테르화 반응조에 연속적으로 이송하여, 에스테르화 반응시켰다.

[0231] 또 이 때, 제2 단째에 형성한 상부 배관을 통해, 산화마그네슘 4수화물의 1.1 중량% 에틸렌글리콜 용액을, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당의 마그네슘 원자로서의 총량 M 이 0.165 몰/수지 톤으로 되는 양으로 연속적으로 첨가하였다.

[0232] 계속해서, 상기에서 얻어진 에스테르화 반응 생성물을 연속적으로 용융 중축합조에 이송하였다. 이 때, 이송배관 중의 에스테르화 반응생성물에, 테트라-n-부틸티타네이트를 테트라-n-부틸티타네이트로서 0.5 중량%, 수분농도 0.5 중량% 로 한 에틸렌글리콜 용액으로 조제하고, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당의 티탄 원자로서의 총량 T 가 0.084몰/수지 톤이 되는 양으로 연속적으로 첨가하면서, 270℃, 절대압력 2.6㎪ (20Torr) 으로 설정된 제1 단째의 용융 중축합조, 이어서 278℃, 절대압력 0.5㎪ (4Torr) 으로 설정된 제2 단째의 용융 중축합조. 이어서 280℃, 절대압력 0.3㎪ (2Torr) 으로 설정된 제3 단째의 용융 중축합조에 연속적으로 이송하

여, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 고유점도가 0.66dℓ/g 이 되도록 각종 축합조에서의 체류시간을 조절하여 용융 중축합시키고, 중축합조의 저부에 형성된 추출구로부터 연속적으로 스트랜드 형상으로 추출하여, 수랭 후, 커터로 절단하여 칩형상 입상체로 한 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[0233] 계속해서 상기에서 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을, 질소분위기 하에서 약 160℃ 로 유지된 교반결정화기 내에 체류시간이 약 60분이 되도록 연속적으로 공급하여 결정화시킨 후, 탑형의 고상 중축합 장치에 연속적으로 공급하고, 질소분위기 하에서 210℃ 에서, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 고유점도가 0.85dℓ/g 이 되도록 체류시간을 조정하여 고상 중축합시켰다. 이 수지의 컬러 b값을 표 6 에 나타낸다.

표 5

[0234]

시간	S.B.104정량농도(wt%)	S.R.135정량농도(wt%)	첨가유량
0	0.100	0.100	1.00
4	0.100	0.100	1.00
12	0.095	0.095	1.00→1.05
24	0.095	0.095	1.05

[0235] 시간은 토너 첨가개시부터의 경과시간

[0236] 첨가유량은 S.B.104/S.R.135 정량농도가 0.100/0.100wt% 일 때에 목적하는 유기계 조색제 첨가량이 되는 유량을 1.00 으로 한다.

[0237] 표내의 화살표는 유기계 조색제 정량 후에 좌변에서 우변으로 변경된 것을 나타낸다.

표 6

[0238]

시간	IV(dℓ/g)	b
0	0.85	0.4
8	0.85	0.4
16	0.85	0.4
24	0.85	0.3
표준편차		0.05

[0239] 시간은 유기계 조색제 첨가개시 후, 정상상태에 도달한 시간을 0 으로 한다.

실시예 251

[0241] 250 번대에서 사용하는 물성의 측정방법은 이하와 같다. 또한 고유점도 및 색조는 상기의 방법으로 측정하였다.

[0242] <에스테르화율>

[0243] 에스테르화율 (%) = ((비누화가 - 산가)/비누화가) × 100

[0244] 또한, 여기에서 산가는 에스테르화 반응물을 디메틸포름아미드에 용해하여 0.1N 수산화칼륨으로 적정하여 얻은 반응물 중의 산 당량값이고, 비누화값은 올리고머를 물-에탄올 중 수산화칼륨으로 알칼리가수분해하고 0.5N 염산으로 역적정하여 얻은 반응물 중의 산 및 에스테르화된 산의 합계 당량값이다.

[0245] <유기계 조색제 입자 메디안 직경>

[0246] 레이저 산란입경 분포측정장치 (HORIBA 사 제조 「LA-920」) 에 의해, 블랭크로서 에틸렌글리콜을 사용하고, 또한 굴절률을 1.3 에 설정하고, 유기계 조색제 분산액 농도가 90~95%가 되도록 조제하여, 유기계 조색제 입자 메디안직경을 측정하였다.

[0247] (유기계 조색제 분산액 조제)

[0248] 방법 A

[0249] 원통형 5ℓ 폴리에틸렌제 용기에 S.B.104 와 S.R.135 를 각각 250g 첨가하고, 에틸렌글리콜을 첨가하여 전량을 5.0kg 으로 하고, 호모게니저 (IKA 제조 「울트라타랙스 T-50」) 를 사용하여, 회전수 10000rpm 으로 30분간 분산하였다. 이 때의 S.B.104 와 S.R.135 의 에틸렌글리콜 분산액 조제농도는 분산액 전체 중량에 대한 각 유기계 조색제 첨가량으로 나타내고, S.B.104/S.R.135 의 혼합 에틸렌글리콜 분산액 5.0/5.0wt% 로 표기한다.

[0250] 그 분산액을 유기계 조색제 분산액 조제조로 이송하고, 에틸렌글리콜을 분산액 전체 중량이 250kg 이 되도록 첨가하고, S.B.104/S.R.135 혼합 에틸렌글리콜 분산액 (0.10/0.10wt%) 을 조제하였다. 이 때의 유기계 조색제 분산액 중의 유기계 조색제 입자 메디안 직경은 8.3㎛ 이었다.

[0251] 방법 B

[0252] 방법 A 에 있어서, 호모게니저를 사용하지 않고, 폴리에틸렌제 용기 중에서 앵커 블레이드를 사용하여 교반 분산한 것 이외에는 동일한 방법으로 S.B.104/S.R.135 의 혼합 에틸렌글리콜 분산액 (0.10/0.10wt%) 을 조제하였다. 이 때의 유기계 조색제 분산액 중의 유기계 조색제 입자 메디안 직경은 17.8㎛ 이었다.

[0253] (폴리에스테르의 제조)

[0254] 슬러리 조제조, 및 이것에 직렬로 접속된 2단의 에스테르화 반응조, 및 2단째의 에스테르화 반응조에 직렬로 접속된 3단의 용융 중축합조로 이루어지는 연속중합장치를 사용하여, 슬러리 조제조에, 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 중량비로 865 : 485 의 비율로 연속적으로 공급함과 동시에, 에틸애시드포스페이트의 0.6 중량% 에틸렌글리콜 용액을, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당의 인 원자로서의 총량 P 가 0.129 몰/수지 톤이 되는 양으로 연속적으로 첨가하고, 이 슬러리를 질소분위기 하에서 260℃, 상대압력 50kPa (0.5kg/㎠G), 평균체류시간 4 시간으로 설정된 제1 단째의 에스테르화 반응조, 이어서 질소분위기 하에서 260℃, 상대압력 5kPa (0.05kg/㎠G), 평균체류시간 1.5 시간으로 설정된 제2 단째의 에스테르화 반응조에 연속적으로 이송하여 에스테르화 반응시켰다.
이 때, 전술한 방법에 의해 측정한 에스테르화율은 제1단째에서는 85%, 제2단째에서는 95% 이었다.

[0255] 또, 이 때, 제2 단째에 형성한 상부 배관을 통해, 산화마그네슘 4수화물의 1.1 중량% 에틸렌글리콜 용액을, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당의 마그네슘 원자로서의 총량 M 이 0.165 몰/수지 톤으로 되는 양으로 연속적으로 첨가하였다. 또 방법 A 에 의해 조제된 RBL/RedG 혼합 에틸렌글리콜 분산액 (조제농도 0.10/0.10wt%) 를, 선속도 2.1m/sec 로 순환시키고, 그 순환배관으로부터 분기하여, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당의 유기계 조색제의 각각의 총량이 1.0g/수지 톤이 되도록 연속적으로 첨가하였다.

[0256] 계속해서, 상기에서 얻어진 에스테르화 반응생성물을 연속적으로 용융 중축합조로 이송할 때, 그 이송배관 중의 에스테르화 반응생성물에, 테트라-n-부틸티타네이트를, 테트라-n-부틸티타네이트로서 0.5중량%, 수분농도 0.5중량% 로 한 에틸렌글리콜 용액으로 조제하고, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤 당의 티탄 원자로서의 총량 T 가 0.084 몰/수지 톤이 되는 양으로 연속적으로 첨가하면서, 270℃, 절대압력 2.6kPa (20Torr) 로 설정된 제1 단째의 용융 중축합조, 이어서 278℃, 절대압력 0.5kPa (4Torr) 로 설정된 제2 단째의 용융 중축합조, 이어서 280℃, 절대압력 0.3kPa (2Torr) 로 설정된 제3 단째의 용융 중축합조에 연속적으로 이송하고, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 고유점도 [η1] 가 0.66dℓ/g 이 되도록 각 중축합조에서의 체류시간을 조정하여 용융 중축합시켜, 중축합조의 저부에 형성된 추출구로부터 연속적으로 스트랜드 형상으로 추출하고, 수랭 후, 커터로 절단하여 칩형상 입상체로 한 폴리에스테르 수지를 제조하였다. 계속해서, 상기에서 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을, 질소분위기 하에서 약 160℃ 로 유지된 교반결정화기 내에 체류시간이 약 60분이 되도록 연속적으로 공급하여 결정화시킨 후, 탑형의 고상 중축합 장치에 연속적으로 공급하고, 질소분위기 하에서 210℃ 에서, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 고유점도가 [η2] 가 0.85dℓ/g 이 되도록 체류시간을 조정하여 고상 중축합시켰다.

[0257] 이 때의 색조경시변화를 표 7 에 나타낸다.

표 7

[0258]

시간	L	a	b
0	83.5	-0.1	0.3
8	83.1	0.0	0.3
16	83.4	-0.2	0.4

24	83.0	-0.1	0.3
평균값	83.3	-0.1	0.3
표준편차	0.24	0.08	0.05

[0259] 시간은 유기계 조색제 첨가 개시 후, 정상상태에 도달한 시간을 0 으로 한다.

[0260] 색조판정 : ◎

[0261] 여기에서 색조판정은 색조평균값과 색조의 경시안정성으로부터 평가하였다.

[0262] ◎ : 매우 양호, ○: 양호, ×: 불량

실시예 252

[0264] 유기계 조색제를 슬러리 조제조 (에스테르화율 0%) 에 첨가한 것 이외에는 실시예 251 과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[0265] 이 때의 색조경시변화를 표 8 에 나타낸다.

표 8

[0266]

시간	L	a	b
0	82.9	-0.8	0.3
8	82.5	-0.8	0.2
16	82.3	-0.9	0.3
24	82.8	-0.7	0.2
평균값	82.6	-0.8	0.3
표준편차	0.28	0.08	0.06

[0267] 시간은 유기계 조색제 첨가 개시 후, 정상상태에 도달한 시간을 0 으로 한다.

[0268] 색조판정 : ○

[0269] **실시예 253**

[0270] 유기계 조색제 분산액을 방법 B 에 의해 조제한 것 이외에는 실시예 251 과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[0271] 이 때의 색조경시변화를 표 9 에 나타낸다.

표 9

[0272]

시간	L	a	b
0	83.4	-0.1	0.3
8	83.0	0.0	0.4
16	83.3	-0.2	0.5
24	83.8	-0.3	0.3
평균값	83.4	-0.2	0.4
표준편차	0.33	0.13	0.10

[0273] 시간은 유기계 조색제 첨가 개시 후, 정상상태에 도달한 시간을 0 으로 한다.

[0274] 색조판정 : ○

[0275] **실시예 301**

[0276] 슬러리 조제조, 및 이것에 직렬로 접속된 2단의 에스테르화 반응조, 및 2단째의 에스테르화 반응조에 직렬로 접속된 3단의 용융 중축합조로 이루어지는 연속중합장치를 사용하여, 슬러리 조제조에, 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 중량비로 865 : 485 의 비율로 연속적으로 공급함과 동시에, 에틸애시드포스페이트의 0.23 중량% 에틸렌글리콜 용액 (P 원자농도 0.05 중량%) 을, 생성 폴리에스테르 수지 1톤 당의 인 원자로서의 함유량 (P) 이 0.113 몰이 되는 양으로 연속적으로 첨가하여 교반, 혼합함으로써 슬러리를 조제하고, 이 슬러리를 질소분위기 하에서 260℃, 상대압력 50㎪ (0.5㎏/㎠G), 평균체류시간 4 시간으로 설정된 제1 단째의 에스테르화 반응조, 이어서 질소분위기 하에서 260℃, 상대압력 5㎪ (0.05㎏/㎠G), 평균체류시간 1.5 시간으로 설정된 제2 단째의 에스테르화 반응조에 연속적으로 이송하여 에스테르화 반응시켰다. 이 때, 이하에 나타내는 방법에 의해 측정한 에스테르화율은 제1단째에서는 85%, 제2단째에서는 95% 이었다.

[0277] <평균 에스테르화율>

[0278] 시료를 중수소화클로로포름/헥사플루오로이소프로판올 (중량비 7/3) 의 혼합용매에 농도 3중량%로 용해시킨 용액에 대해, 핵자기공명장치 (닛폰전자사 제조 「JNM-EX270형」) 로 ^{1}H-NMR 을 측정하여 각 피크를 귀속하고, 말단 카르복실기량 (A몰/시료 톤) 을 피크의 적분값으로부터 계산하여, 이하의 식에 의해, 테레프탈산 단위의 전체 카르복실기 중 에스테르화되어 있는 것의 비율로서의 에스테르화율 (E%) 을 산출하였다.

[0279] 에스테르화율 (E) = [1-A/{(1000000/192.2) ×2}] × 100

[0280] 또, 이 때 제2단째에 형성한 상부 배관을 통해 산화마그네슘 4수화물의 0.6 중량% 에틸렌글리콜 용액 (Mg 원자농도 0.068 중량%, 또한 수분을 0.6 중량% 함유함) 을, 생성 폴리에스테르 수지 1톤 당의 마그네슘 원자로서의 함유량 (M) 이 0.144 몰이 되는 양으로 연속적으로 첨가하였다.

[0281] 계속해서, 상기에서 얻어진 에스테르화 반응생성물을 용융 중축합조로 이송할 때, 그 이송배관 중의 에스테르화 반응생성물에, 테트라-n-부틸티타네이트를 1.0 중량% (Ti 원자 농도 0.14 중량%), 수분농도를 0.5중량% 로 한 에틸렌글리콜 용액으로서, 생성 폴리에스테르 수지 1톤 당 티탄 원자로서의 함유량 (T)이 0.073 몰이 되는 양으로 연속적으로 첨가하면서, 270℃, 절대압력 2.6㎪ (20Torr) 로 설정된 제1 단째의 용융 중축합조, 이어서 278℃, 절대압력 0.5㎪ (4Torr) 로 설정된 제2 단째의 용융 중축합조, 이어서 280℃, 절대압력 0.3㎪ (2Torr) 로 설정된 제3 단째의 용융 중축합조에 연속적으로 이송하고, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 고유점도 [η_1] 가 0.60㎗/g 이 되도록 각 중축합조에서의 체류시간을 조정하여 용융 중축합시켜, 중축합조의 저부에 형성된 추출구로부터 연속적으로 스트랜드 형상으로 추출하고, 수랭 후, 커터로 절단하여 칩형상 입상체로 한 폴리에스테르 수지를 제조하였다.

[0282] 계속해서, 상기에서 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을, 질소분위기 하에서 약 160℃ 로 유지된 교반결정화기 내에 체류시간이 약 60분이 되도록 연속적으로 공급하여 결정화시킨 후, 탑형의 고상 중축합 장치에 연속적으로 공급하고, 질소분위기 하에서 210℃ 에서, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 고유점도가 ([η_2]) 가 0.75㎗/g 이 되도록 체류시간을 조정하여 고상 중축합시켰다. 또, 상기 용융 중축합조 수지의 고유점도 ([η_1]) 및 고상 중축합 수지의 고유점도 ([η_2]) 는 전술한 방법에 의해 측정하였다.

[0283] 또, 얻어진 고상 중축합 수지 칩에 대해, 수지 1톤 당의 티탄 성분의 티탄 원자로서의 함유량 (T), 인 성분의 인 원자로서의 함유량 (P), 및 마그네슘 성분의 마그네슘 원자로서의 함유량 (M) 을 전술에 나타내는 방법으로 측정하고, 다시 디에틸렌글리콜 공중합량, 아세트알데히드 함유량, 및 색조로서의 색좌표 b값 및 명도지수 L값을 전술한 방법으로 측정하여, 결과를 표 10 에 나타내었다.

[0284] 계속해서 얻어진 수지를, 이너트 오븐 (ESPEC사 제조 「1PHH-201형」 중에서, 40리터/분의 질소기류 하 160℃ 에서 4시간 건조시킨 후, 사출성형기 (메이끼제작소사 제조 「M-70AII-DM」) 로 실린더 온도 280℃, 배압 5 ×10^{5} Pa, 사출율 40cc/초, 보압력 35 ×10^{5}Pa, 금형온도 25℃, 성형 사이클 약 75초이고, 도 1 에 나타나는 형상의 세로 50㎜, 가로 100㎜ 이고, 가로방향으로 6㎜ 내지 3.5㎜ 까지 단차 0.5㎜ 의 6단계의 두께를 갖는 단형성 성형판을 사출성형하였다. 또한 도 1 에서 G 는 게이트부이다.

[0285] 얻어진 성형판에 대해 이하에 나타내는 방법으로 승온결정화온도 및 강온결정화온도를 측정하여 결과를 표 10 에 나타내었다.

[0286] <승온결정화온도·강온결정화온도>

[0287] 성형판에서의 두께 3.5㎜ 부의 선단부분 (도 1 에서의 A부) 을 잘라, 진공건조기로 40℃ 에서 3일간 건조시킨 후, 그 비표면부에서 잘라낸 시료를 사용하여 그 약 10㎎ 을 정확히 칭량하여, 알루미늄제 오븐팬 및 팬커버 (상압 타입, 세이코전자사 제조 「DSC220C」) 를 사용하여, 질소기류 하에서 20℃ 에서 285℃ 까지 20℃/분의 속도로 승온시켜, 그 도중에서 관측되는 결정화 발열 피크온도를 측정하여 승온결정화온도로 하였다. 그런 후, 285℃ 에서 5분간 용융상태를 유지한 후, 10℃/분의 속도로 20℃ 까지 강온시켜, 그 도중에서 관측되는 결정화 발열 피크온도를 측정하여 강온결정화온도로 하였다.

[0288] 별도로, 얻어진 폴리에스테르 수지 칩에, 저밀도 폴리에틸렌 수지 (닛폰폴리켐사 제조 「UE320」) 를 약 0.040ppm 이 되는 양으로 첨가하고, 그 저밀도 폴리에틸렌 수지 첨가 폴리에스테르 수지로부터 전술과 동일하게 하여 성형한 단형성 성형판에 대해 승온결정화온도를 측정한 결과 162℃ 이었다. 이 저밀도 폴리에틸렌 수지 첨가 폴리에스테르 수지를 진공건조기로 130℃ 에서 10시간 건조시킨 후, 사출성형기 (닛세이수지공업사 제조 「FE-80S」) 로, 실린더 온도 280℃, 배압 5 $\times 10^5$Pa, 사출률 45cc/초, 보압력 30 $\times 10^5$Pa, 금형온도 20℃, 성형 사이클 약 40초 이고, 외경 29㎜, 높이 165㎜, 평균두께 약 3.7㎜, 구전부 높이 (a) 22.07㎜ 또는 (b) 23.65㎜, 중량 약 60g 의, 실질적으로 비정상태의 시험관형상의 예비성형체 (프리폼) 을 사출성형하고, 얻어진 프리폼의 구전부를 석영 히터식 구전부 결정화기에 의해 98초간 가열한 후, 형핀을 삽입하여 구전부의 결정화처리를 실행하였다.

[0289] 계속해서 결정화 처리한 각 프리폼을 사용하여, 160℃ 로 설정한 블로우 금형 내에 장입하고, 연신 로드로 높이 방향으로 연신하면서, 블로우 압력 7 $\times 10^5$Pa 으로 1초간, 다시 30 $\times 10^5$Pa 으로 40초간 블로우 성형, 히트 세트하고 공랭함으로써, 외경 약 95㎜, 높이 약 305㎜, 몸체부 평균두께 약 0.35㎜, 중량 약 60g, 내용적 약 1.5 리터의 보틀을 성형하였다.

[0290] 얻어진 각 보틀에 대해 이하에 나타내는 방법으로 구전부 높이 및 구전부 상면의 결정화도를 측정하여 결과를 표 10 에 나타내었다.

[0291] <구전부 높이>

[0292] 구전부 상면으로부터 서포트링 저면까지의 연직거리를 측정하여 구전부 높이로 하였다.

[0293] <구전부 상면의 결정화도>

[0294] 구전부 상면으로부터 약 20㎎ 를 잘라, 습식도밀도계로 밀도 (d) 를 측정하고, 이 밀도 (d) 로부터 하기 식을 이용하여 결정화도를 산출하였다.

[0295] 결정화도 (%) = [{1.455 ×(d-1.335)}/{d ×(1.455-1.335)} ×100

[0296] **실시예 302～305**

[0297] 테트라-n-부틸티타네이트의 에틸렌글리콜 용액의 티탄 원자농도 및 수분농도, 그리고 에틸애시드포스페이트의 에틸렌글리콜 용액의 인 원자 농도를, 각각 표 10 에 나타내는 값으로 변경한 것 외에는, 실시예 301 과 동일하게 하여 폴리에스테르 수지를 제조하고, 각종 측정을 실행하여, 결과를 표 10 에 나타내었다. 또한, 여기에서도, 보틀의 성형은, 저밀도 폴리에틸렌 수지의 첨가량을 조정하여 승온결정화온도를 162℃ 로 한 저밀도 폴리에틸렌 수지 첨가 폴리에스테르 수지에 대해 실행하였다.

표 10

[0298]

		실시예301	실시예302	실시예303	실시예304	실시예305
중축합	티탄화합물 에틸렌글리콜용액					
	티탄원자농도 (중량%)	0.14	0.14	0.14	0.25	0.14
	수분농도 (중량%	0.5	0.2	0.8	0.5	0.5
	인화합물에틸렌글리콜용액					
	인원자농도 (중량%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.8
	게르마늄화합물에틸렌글리콜수용액					
	게르마늄원자농도 (중량%)					
용융 중축합 수지	고유점도[η_1] (dℓ/g)	0.60	0.60	0.60	0.60	0.60
고상 중축합 수지	고유점도[η_2] (dℓ/g)	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	티탄원자함유량 (T) (몰/t)	0.073	0.073	0.073	0.073	0.073
	인원자함유량 (P) (몰/t)	0.113	0.113	0.113	0.113	0.113
	마그네슘원자함유량 (M) (몰/t)	0.144	0.144	0.144	0.144	0.144
	게르마늄원자함유량 (G) (몰/t)					
	디에틸렌글리콜함유량 (몰%)	1.7	-	-	-	-
	아세트알데히드 함유량 (ppm)	1.4	-	-	-	-
	색좌표 b	+2.9	-	-	-	-
	명도지수 L	88	-	-	-	-
성형판	승온결정화온도 (℃)	176	172	173	172	179
	강온결정화온도 (℃)	163	173	174	172	162
보틀	(a) 구전부 높이 (㎜)	21.02	20.92	21.14	21.12	20.97
	구전부 상면 결정화도 (%)	33	32	32	32	32
	(b) 구전부 높이 (㎜)	22.44	22.33	22.57	22.55	22.37
	구전부 상면 결정화도 (%)	32	33	33	32	32

[0299] 「-」는 측정하지 않음

산업상 이용 가능성

[0300] 본 발명에 의하면 색조, 투명성이 우수하고, 아세트알데히드 함유량도 적고, 또한 열안정성도 우수하며, 용융성형시 등에서의 아세트알데히드 함유량의 증가를 저감화한 폴리에스테르 수지, 및 그 폴리에스테르 수지를 고중축합 속도로 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

[0301] 또한, 본 발명의 명세서에는 본 출원의 우선권 주장의 기초가 되는 일본특허출원 2002-227403호의 전체 명세서의 내용을 인용하여 작성한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1 은 실시예에서 성형한 물성 평가용 단형성 성형판의 (a) 는 평면도, (b) 는 정면도이다.

[0016] **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

[0017] 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 테레프탈산을 주성분으로 하는 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올성분을, 에스테르화 반응을 거쳐 중축합시킴으로써 얻어진 것으로, 테레프탈산 성분이 전체 디카르복실산 성분의 96몰% 이상, 나아가서는 98.5몰% 이상을 차지하는 디카르복실산 성분과, 에틸렌글리콜 성분이 전체 디올 성분의 96 몰% 이상, 나아가서는 97 몰% 이상을 차지하는 디올 성분과의 중축합체인 것이 바람직하다.

테레프탈산 성분의 전체 디카르복실산 성분이 차지하는 비율, 및 에틸렌글리콜 성분의 전체 디올 성분이 차지하는 비율이 상기 범위 미만에서는, 보틀 등으로 성형할 때의 연신에 의한 분자쇄의 배향결정화가 불충분해져, 보틀 등의 성형체로서의 기계적 강도, 내열성, 보향성 및 가스배리어성 등이 부족한 경향이 된다.

또한, 테레프탈산 성분과 에틸렌글리콜 성분 이외의 공중합 성분의 함유량은, 전체 디카르복실산 성분에 대

해 6몰% 이하인 것이 바람직하고, 1.5~4.5 몰% 인 것이 더욱 바람직하다.

[0018] 또한 여기에서 테레프탈산 이외의 디카르복실산 성분으로는, 예컨대 프탈산, 이소프탈산, 디브로모이소프탈산, 술포이소프탈산나트륨, 페닐렌디옥시디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 4,4'-디페닐에테르디카르복실산, 4,4'-디페닐케톤디카르복실산, 4,4-디페녹시에탄디카르복실산, 4,4'-디페닐술폰디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산, 헥사히드로테레프탈산, 헥사히드로이소프탈산 등의 지환식 디카르복실산 및 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피메린산, 스베린산, 아젤라인산, 세바스산, 운데카디카르복실산, 도데카디카르복실산 등의 지방족 디카르복실산 등을 들 수 있다. 그 중에서 본 발명에서는 이소프탈산이 바람직하다.

[0019] 또, 에틸렌글리콜 이외의 디올 성분으로는, 반응계 내에서 부생하는 디에틸렌글리콜을 들 수 있고, 그 디에틸렌글리콜의 전체 디올 성분이 차지하는 비율은, 공중합 성분으로서 계외로부터 첨가되는 분도 포함하여 3.0몰% 이하인 것이 바람직하고, 2.5 몰% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 2.0 몰% 이하인 것이 특히 바람직하다. 디에틸렌글리콜이 차지하는 비율이 상기 범위 초과에서는, 얻어지는 수지를 성형체로 했을 때의 내열성, 보향성, 가스배리어성, 내스트레스크랙성이 저하되거나, 아세트알데히드 함유량의 저감화가 곤란해지는 등의 문제를 발생시키는 경향으로 된다.

[0020] 또한, 그 외의 디올 성분으로는, 예컨대 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 펜타메틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 옥타메틸렌글리콜, 데카메틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 폴리에틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 등의 지방족 디올, 1,2-시클로헥산디올, 1,4-시클로헥산디올, 1,1-시클로헥산디메틸올, 1,4-시클로헥산디메틸올, 2,5-노르보르난디메틸올 등의 지환식 디올, 및 자일릴렌글리콜, 4,4'-디히드록시비페닐, 2,2-비스(4'-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4'-β-히드록시에톡시페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 비스(4-β-히드록시에톡시페닐)술폰산 등의 방향족 디올, 및 2,2-비스(4'-히드록시페닐)프로판의 에틸렌옥사이드 부가물 또는 프로필렌옥사이드 부가물 등을 들 수 있다.

[0021] 또한 공중합 성분으로서, 예컨대 글리콜산, p-히드록시벤조산, p-β-히드록시에톡시벤조산 등의 히드록시카르복실산이나 알콕시카르복실산, 및 스테아릴알코올, 헤네이코사놀, 옥타코사놀, 벤질알코올, 스테아르산, 베헨산, 벤조산, t-부틸벤조산, 벤조일벤조산 등의 단관능 성분, 트리카르바릴산, 트리멜리트산, 트리메신산, 피로멜리트산, 나프탈렌테트라카르복실산, 몰식자산, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리스리톨, 슈가 에스테르 등의 3관능 이상의 다관능 성분 등이 사용되고 있을 수도 있다.

[0022] 또, 얻어진 폴리에스테르 수지의 구성성분으로서 전체 디올 성분에 대한 에틸렌글리콜 단위의 함유량이 97.0 몰% 이상이고, 전체 디올 성분에 대한 디에틸렌글리콜 단위의 함유량이 3.0 몰% 이하인 것 및/또는 전체 디카르복실산 성분에 대해 테레프탈산 단위가 98.5 몰% 이상인 것이, 전술한 기계적 강도, 내열성, 보향성 및 가스배리어성 등의 면에서 바람직하다.

[0023] 본 발명의 폴리에스테르 수지는, (i) 주기표 제 4A족의 티탄족 원소 (이하, 간단히 티탄족 원소라고 하는 경우가 있음) 로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 원소의 화합물, (2) 마그네슘 화합물 및 (3) 인 화합물의 존재 하에 중축합시킴으로써 얻어진 폴리에스테르 수지로서, (1), (2) 및 (3) 의 각 화합물에서 유래하는 각 원자로서의 함유량이 (1) 의 화합물의 티탄족 원자의 총량을 T (몰/수지 톤), (2) 의 화합물의 마그네슘 원자의 총량을 M (몰/수지 톤), (3) 의 화합물의 인 원자의 총량을 P (몰/수지 톤) 으로 했을 때, 하기 식 (I)~(V) 를 만족하는 것을 특징으로 한다:

[0024] (I) $0.020 \leq T \leq 0.200$

[0025] (II) $0.040 \leq M \leq 0.400$

[0026] (III) $0.020 \leq P \leq 0.300$

[0027] (IV) $0.50 \leq M/P \leq 3.00$

[0028] (V) $0.20 \leq M/T \leq 4.00$

[0029] 여기에서 (1) 주기표 제 4A족의 티탄족 원소, 즉 티탄, 지르코늄, 하프늄의 화합물로서는, 티탄 화합물이 바람직하고, 그 티탄 화합물로서는, 구체적으로는 예컨대 테트라-n-프로필티타네이트, 테트라-i-프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트테트라마, 테트라-t-부틸티타네이트, 아세트산티탄, 옥살산티탄, 옥살산티탄칼륨, 옥살산티탄나트륨, 티탄산칼륨, 티탄산나트륨, 염화티탄, 염화티탄-염화알루미늄 혼합물 등을 들 수 있고, 그 중에서도 테트라-n-프로필티타네이트, 테트라-i-프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이

트 등의 티탄알콕시드, 옥살산티탄, 옥살산티탄칼륨이 바람직하다. 또한, 유기 용매 또는 물에 불용성인 고체계 티탄 화합물은 부적합하다.

[0030] 또, (2) 마그네슘 화합물로서는 구체적으로는 예컨대 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 마그네슘알콕시드, 아세트산마그네슘, 탄산마그네슘 등을 들 수 있고, 그 중에서 아세트산마그네슘이 바람직하다.

[0031] 또, (3) 인 화합물로는 구체적으로는 예컨대 정인산, 폴리인산, 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리-n-부틸포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리크레질포스페이트, 트리스(트리에틸렌글리콜)포스페이트, 메틸애시드포스페이트, 에틸애시드포스페이트, 이소프로필애시드포스페이트, 부틸애시드포스페이트, 모노부틸포스페이트, 디부틸포스페이트, 디옥틸포스페이트, 트리에틸렌글리콜애시드포스페이트 등의 인산에스테르 등의 5가의 인 화합물, 그리고 아인산, 하이포 아인산 및 트리메틸포스파이트, 디에틸포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리스도데실포스파이트, 트리스노닐데실포스파이트, 에틸디에틸포스포노아세테이트, 트리페닐포스파이트 등의 아인산 에스테르, 리튬, 나트륨, 칼륨 등의 금속염 등의 3가의 인 화합물 등을 들 수 있고, 그 중에서 중축합 속도 제어성 면에서, 5가의 인 화합물의 인산에스테르가 바람직하고, 트리메틸포스페이트, 에틸애시드포스페이트가 특히 바람직하다.

[0032] 또, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 상기 (1) 주기표 제 4A족의 티탄족 원소로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 원소의 화합물에서 유래하는 티탄족 원자로서의 함유량이, 티탄족 원자의 총량을 T (몰/수지 톤) 으로 했을 때, 하기 식 (I) 을 만족하는 것을 필수로 하고, 하한은 바람직하게는 0.060, 더욱 바람직하게는 0.070 이고, 상한은 바람직하게는 0.100, 더욱 바람직하게는 0.090 이다. 티탄족 원자의 함유량은, 하기 식 (I') 을 만족하는 것이 바람직하고, 하기 식 (I") 을 만족하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 T 가 0.020 미만이면 중축합성이 저하되고, 한편 0.200 초과하면, 폴리에스테르 수지로서의 색조가 황색을 띤 것으로 되고, 또 성형체 중의 아세트알데히드 함유량이 많은 것으로 된다.

[0033] (I) $0.020 \leq T \leq 0.200$

[0034] (I') $0.060 \leq T \leq 0.100$

[0035] (I") $0.070 \leq T \leq 0.090$

[0036] 또, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 상기 (2) 마그네슘 화합물에서 유래하는 마그네슘 원자로서의 함유량이 마그네슘 원자의 총량을 M (몰/수지 톤) 으로 했을 때, 하기 식 (II) 을 만족하는 것을 필수로 하고, 하한은 바람직하게는 0.060, 더욱 바람직하게는 0.110 이고, 상한은 바람직하게는 0.300, 더욱 바람직하게는 0.220 이다.
마그네슘 원자의 함유량은 하기 식 (II') 을 만족하는 것이 바람직하고, 하기 식 (II') 을 만족하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 M 이 0.040 미만이면 중축합성이 저하되고, 한편 0.400 초과이면 중축합성, 특히 고상 중축합성이 저하되게 된다.

[0037] (II) $0.040 \leq M \leq 0.400$

[0038] (II') $0.060 \leq M \leq 0.300$

[0039] (II") $0.110 \leq M \leq 0.220$

[0040] 또, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 상기 (3) 인 화합물에서 유래하는 인 원자로서의 함유량이, 인 원자의 총량을 P (몰/수지 톤) 로 했을 때, 하기 식 (III) 을 만족하는 것을 필수로 하고, 하한은 바람직하게는 0.050, 더욱 바람직하게는 0.080, 특히 바람직하게는 0.090 이고, 상한은 바람직하게는 0.200, 더욱 바람직하게는 0.180, 특히 바람직하게는 0.150 이다. 인 원자의 함유량은 하기 식 (III') 을 만족하는 것이 바람직하고, 하기 식 (III') 을 만족하는 것이 더욱 바람직하고, 하기 식 (III''') 을 만족하는 것이 특히 바람직하다. 상기 P 가 0.020 미만이면 폴리에스테르 수지 중의 아세트알데히드 함유량이 많아지고, 한편 0.300 초과하면 중축합성, 특히 고상 중축합성이 저하되게 된다.

[0041] (III) $0.020 \leq P \leq 0.300$

[0042] (III') $0.050 \leq P \leq 0.200$

[0043] (III") $0.080 \leq P \leq 0.180$

[0044] (III''') $0.090 \leq P \leq 0.150$

[0045] 또, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 상기 식 (I)~(III) 를 만족한 후에 M/P 가 하기 식 (IV) 를 만족하는 것

을 필수로 하고, 하한은 바람직하게는 0.90, 더욱 바람직하게는 1.10 이고, 상한은 바람직하게는 1.80, 더욱 바람직하게는 1.50 이다. M/P 는 하기 식 (IV') 을 만족하는 것이 바람직하고, 하기 식 (IV'') 를 만족하는 것이 더욱 바람직하다. 또한, M/T 가 하기 식 (V) 를 만족하는 것을 필수로 하고, 하한은 바람직하게는 0.50, 더욱 바람직하게는 1.00, 특히 바람직하게는 1.50 이고, 상한은 바람직하게는 3.50, 더욱 바람직하게는 2.90, 특히 바람직하게는 2.40 이다. M/T 는 하기 식 (V') 을 만족하는 것이 바람직하고, 하기 식 (V") 를 만족하는 것이 더욱 바람직하며, 하기 식 (V''') 를 만족하는 것이 특히 바람직하다. M/P 및 M/T 가 각각 하기 식 (IV) 및 (V) 의 좌변값 미만이면, 모두 폴리에스테르 수지로서의 중축합성이 저하되거나, 색조가 황색을 띤 것으로 되고, 한편 M/P 및 M/T 가 하기 식 (IV) 및 (V) 의 우변값을 초과하더라도, 모두 중축합성, 특히 고상 중축합성이 저하되거나, 색조가 저하되게 된다.

[0046] (IV) 0.50 ≤M/P ≤3.00

[0047] (IV') 0.90 ≤M/P ≤1.80

[0048] (IV") 1.10 ≤M/P ≤1.50

[0049] (V) 0.20 ≤M/T ≤4.00

[0050] (V') 0.50 ≤M/T ≤3.50

[0051] (V") 1.00 ≤M/T ≤2.90

[0052] (V''') 1.50 ≤M/T ≤2.40

[0053] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 상기 식 (I)~(V) 를 만족한 후에 P/M/T 가 하기 식 (VI) 을 만족하는 것이 바람직하고, 하한은 바람직하게는 5.0, 더욱 바람직하게는 8.0 이고, 상한은 바람직하게는 15.0, 더욱 바람직하게는 12.0 이다. P/M/T 는 하기 식 (VI') 를 만족하는 것이 더욱 바람직하고, 하기 식 (VI") 를 만족하는 것이 특히 바람직하다. P/M/T 가 하기 식의 좌변값 미만이면, 폴리에스테르 수지로서의 색조가 황색을 띤 것으로 되고, 한편 하기 식의 우변값을 초과하면, 중축합성, 특히 고상 중축합성이 저하되게 된다.

[0054] (VI) 3.0 ≤P/M/T ≤19.0

[0055] (VI') 5.0 ≤P/M/T ≤15.0

[0056] (VI'') 8.0 ≤P/M/T ≤12.0

[0057] 본 발명의 폴리에스테르 수지에 있어서의, (1) 주기표 제 4A족의 티탄족 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 원소의 화합물, (2) 마그네슘 화합물, 및 (3) 인 화합물의 각 화합물에서 유래하는 티탄족 원소, 마그네슘 원소 및 인 원소로서의 상기 함유량 및 양비는, 디에틸엔글리콜 함유량, 수지 및 성형체로서의 아세트알데히드 함유량, 및 보향성 등의 면에서도 최적한 범위로 된다.

[0058] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 전술한 독성이나 경제성 등의 관점에서, 안티몬, 코발트 등의 중금속류나, 게르마늄을 실질적으로 함유하지 않은 것이 좋지만, 함유하는 경우에는 안티몬 원자로서의 함유량은 0.10 몰/수지 톤 이하, 코발트 원자로서의 함유량은 0.10 몰/수지 톤 이하, 게르마늄 원자로서의 함유량은 0.15몰/수지 톤 이하인 것이 바람직하다.

[0059] 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 테레프탈산을 주성분으로 하는 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올 성분을, 에스테르화 반응을 거쳐, 상기 (1) 주기표 제 4A족의 티탄족 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 원소의 화합물, (2) 마그네슘 화합물, 및 (3) 인 화합물의 존재하에 중축합시킴으로써 얻어진 것이지만, 그 중축합에 있어서, 상기 (1), (2) 및 (3) 의 각 화합물의 반응계로의 첨가량을, 얻어지는 폴리에스테르 수지 1톤당의 각 화합물에서 유래하는 각 원자로서의 함유량이 상기 식 (I)~(V) 를 만족하는 양으로 하고, 바람직하게는 상기 식 (VI) 도 만족하는 양으로 함으로써 제조할 수 있다.

[0060] 또한, 그 제조방법으로는, 기본적으로는 폴리에스테르 수지의 관용의 제조방법에 의한다. 즉, 테레프탈산을 주성분으로 하는 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올 성분을, 필요에 따라 사용되는 공중합성분 등과 함께, 슬러리 조제조에 투입하여 교반 하에 혼합하여 원료 슬러리로 하고, 에스테르화 반응조에서 상압~가압 하, 가열 하에서, 에스테르화 반응시킨 후, 얻어진 에스테르화 반응생성물로서의 폴리에스테르 저분자량체를 중축합조에 이송하고, 상기 각 화합물의 존재 하에, 상압부터 점차 감압으로 하는 감압하, 가열 하에서 용융 중축합시킨다.

[0061] 여기에서 원료 슬러리의 조제는, 테레프탈산을 주성분으로 하는 디카르복실산 성분과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올 성분, 및 필요에 따라 사용되는 공중합성분 등을, 디카르복실산 성분에 대한 디올 성분의 몰비를, 바람직하게는 1.02~2.0, 더욱 바람직하게는 1.03~1.7 의 범위로 혼합함으로써 이루어진다.

[0062] 또, 에스테르화 반응은, 단일 에스테르화 반응조, 또는, 복수의 에스테르화 반응조를 직렬로 접속한 다단 반응장치를 사용하여, 에틸렌글리콜의 환류 하, 또한 반응에서 생성되는 물과 잉여의 에틸렌글리콜을 계외로 제거하면서, 에스테르화율 (원료 디카르복실산 성분의 전체 카르복실기 중 디올 성분과 반응하여 에스테르화 한 것의 비율) 이, 통상 90% 이상, 바람직하게는 93% 이상에 도달할 때까지 실행된다. 또, 얻어지는 에스테르화 반응생성물로서의 폴리에스테르 저분자량체의 수평균분자량은 500~5,000 인 것이 바람직하다.

[0063] 에스테르화 반응에서의 반응조건으로는, 단일의 에스테르화 반응조의 경우, 통상 240~280℃ 정도의 온도, 대기압에 대한 상대압력을, 통상 0~400㎪ (0~4㎏/㎠G) 정도로 하고, 교반 하에 1~10 시간 정도의 반응시간으로 한다. 또 복수의 에스테르화 반응조의 경우는, 제1단째의 에스테르화 반응조에서의 반응온도를, 통상 240~270℃, 바람직하게는 245~265℃, 대기압에 대한 상대압력을 통상 5~300㎪ (0.05~3㎏/㎠G), 바람직하게는 10~200㎪ (0.1~2㎏/㎠G) 으로 하고, 최종단에서의 반응온도를 통상 250~280℃, 바람직하게는 255~275℃, 대기압에 대한 상대압력을 통상 0~150㎪ (0~1.5㎏/㎠G), 바람직하게는 0~130㎪ (0~1.3㎏/㎠G) 으로 한다.

[0064] 또한 에스테르화 반응에 있어서, 예컨대 트리에틸아민, 트리-n-부틸아민, 벤질디메틸아민 등의 제3급 아민, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라-n-부틸암모늄, 수산화트리메틸벤질암모늄 등의 수산화제4급암모늄, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 아세트산나트륨 등의 염기성 화합물 등을 소량 첨가해 둠으로써, 에틸렌글리콜로부터의 디에틸렌글리콜의 부생을 억제할 수 있다.

[0065] 또, 용융 중축합은, 단일의 용융 중축합조 또는 복수의 용융 중축합조를 직렬로 접속한, 예컨대 제1단째를 교반날개를 구비한 완전혼합형의 반응기, 제2단 및 제3단째가 교반날개를 구비한 횡형 플러그플로우형의 반응기로 이루어지는 다단 반응장치를 사용하여, 감압 하에, 생성되는 에틸렌글리콜을 계외로 유출 (留出) 시키면서 실행된다.

[0066] 용융 중축합에서의 반응조건으로는, 단일 중축합조의 경우, 통상 250~290℃ 정도의 온도, 상압으로부터 점차 감압으로 하여, 최종적으로 절대압력을, 통상 1.3~0.013㎪ (10~0.1Torr) 정도로 하고, 교반 하에 1~20 시간 정도의 반응시간으로 한다. 또, 복수의 중축합조의 경우는, 제1단째의 중축합조에서의 반응온도를, 통상 250~290℃, 바람직하게는 260~280℃, 절대압력을 통상 65~1.3㎪ (500~10Torr), 바람직하게는 26~2㎪ (200~15Torr) 로 하고, 최종단에서의 반응온도를 통상 265~300℃, 바람직하게는 270~295℃, 절대압력을 통상 1.3~0.013㎪ (10~0.1Torr), 바람직하게는 0.65~0.065㎪ (5~0.5Torr) 로 한다. 중간단에서의 반응조건으로는, 이들 중간의 조건이 선택되고, 예컨대 3단 반응장치에 있어서는, 제2단에서의 반응온도를, 통상 265~295℃, 바람직하게는 270~285℃, 절대압력을 통상 6.5~0.13㎪ (50~1Torr), 바람직하게는 4~0.26㎪ (30~2Torr) 로 한다.

[0067] 또, 중축합시에 있어서의, 상기 (1) 주기율표 제1A족의 티탄족 원소로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1종의 원소의 화합물, 상기 (2) 마그네슘 화합물, 및 상기 (3) 인 화합물의 반응계로의 첨가시기는, 슬러리 조제공정, 에스테르화 반응의 임의의 단계, 또는 용융중합공정의 초기의 단계의 어느 것이어도 상관없지만, (1) 및 (2) 의 화합물은, 에스테르화 반응공정, 또는 에스테르화 반응공정으로부터 용융 중축합 공정으로의 이송 단계에 첨가하는 것이 바람직하고, 또, 에스테르화율이 90% 이상이 된 단계에서 첨가하는 것이 바람직하고, (1) 의 화합물을 (2) 의 화합물보다 나중에 첨가하는 것이 바람직하다. 또, (3) 의 화합물은 에스테르화율이 90% 미만인 단계에서 첨가하는 것이 바람직하다.

[0068] 각 화합물의 구체적 첨가공정으로는, 예컨대 (1) 의 화합물은 다단반응장치에서의 최종단의 에스테르화 반응조, 또는 에스테르화 반응조로부터 용융 중축합공정으로의 이송단계의 에스테르화 반응생성물에, 또 (2) 의 화합물은, 다단반응장치에서의 최종단의 에스테르화 반응조에, 각각 첨가하는 것이 바람직하다. 또, (3) 의 화합물은, 슬러리 조제조 또는 제1 단째의 에스테르화 반응조에 첨가하는 것이 바람직하고, 슬러리 조제조에 첨가하는 것이 특히 바람직하다. 즉, 본 발명에서는 (1), (2) 및 (3) 의 각 화합물의 반응계로의 첨가순서를, (3), 이어서 (2), 이어서 (1) 로 하는 것이 바람직하다.

[0069] (1), (2) 및 (3) 의 각 화합물의 반응계로의 첨가시기 및 첨가순서를 전술한 바와 같이 함으로써, 수지의 열안정성이 개선됨과 동시에, 용융성형시의 아세트알데히드 등의 부생의 원인이 되는 반응계 내에서의 디에틸렌글리콜의 부생도 억제되고, 또한, 용융 중축합성 및 고상 중축합성의 개선효과를 유효하게 발현시킬 수 있다.

[0070] 또, 중축합시에 있어서의 상기 (1), (2) 및 (3) 의 각 화합물의 반응계로의 첨가는, 에틸렌글리콜 등의 알코올이나 물 등의 용액으로 실행하는 것이 바람직하고, 상기 (1) 의 화합물로서 티탄 화합물을 사용하는 경우의 에틸렌글리콜 용액으로는, 티탄 원자의 농도를 0.01~0.3 중량% 로 하고, 또한 수분농도를 0.1~1 중량% 로 하는 것이, 반응계로의 티탄 화합물의 분산성, 및 이것에 의한 용융 중축합성 및 고상 중축합성의 개량면에서 바람직하다.

[0071] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지의 제조방법에 있어서, 상기 티탄족 원소의 화합물을, 티탄족 원소의 농도를 0.01~0.3 중량% 로 하고, 수분 농도를 0.1~1 중량% 로 한 에틸렌글리콜 용액으로서, 또한, 상기 인 화합물을, 인 원자의 농도를 0.01~1 중량% 로 한 에틸렌글리콜 용액으로서, 또한 상기 인 화합물을 인 원자의 농도를 0.01~1 중량% 로 한 에틸렌글리콜 용액으로서, 반응계로 첨가하면 얻어지는 폴리에스테르 수지를 사용하여 보틀을 성형했을 때의 구전(口栓)부의 치수정밀도의 관점에서 바람직하다.

[0072] 티탄족 원소 화합물의 에틸렌글리콜 용액에서의 티탄족 원자의 농도가, 상기 범위 미만 및 초과의 어느 경우에서나, 얻어지는 폴리에스테르 수지를 사용하여 보틀을 성형했을 때의 구전부의 치수정밀도가 떨어져, 구전부의 높이가 규정범위 (구전부 상면으로부터 서포트링 저면까지의 연직거리로 표시되는 구전부 높이가 21.01±0.2㎜, 또는 22.43±0.25㎜ 의 범위) 를 초과하게 되고, 또한 후술하는 용융 중축합 속도 및 고상 중축합 속도가 저하되는 경향으로 된다. 또, 수분농도도 상기 범위 미만 및 초과의 어느 경우나 모두, 얻어지는 폴리에스테르 수지를 사용하여 보틀을 성형했을 때의 구전부의 치수정밀도가 떨어지고, 상기 범위 미만의 경우에는 구전부의 높이가 규정 범위에 도달하지 않고, 한편, 상기 범위 초과의 경우에는 규정 범위를 초과하는 경향이 된다.

[0073] 또 인 화합물의 에틸렌글리콜 용액에서의 인 원자의 농도도, 상기 범위 미난 및 초과의 어느 경우 모두, 얻어지는 폴리에스테르 수지를 사용하여 보틀을 성형했을 때의 구전부의 치수정밀도가 떨어져, 구전부의 높이가 규정 범위를 초과하는 경향으로 된다.

[0074] 또 마그네슘 화합물의 경우의 반응계로의 첨가도, 에틸렌글리콜의 용액으로서 실행하는 것이 바람직하고, 중축합성, 및 보틀을 성형했을 때의 구전부의 치수정밀도 등의 관점에서, 마그네슘 원자의 농도를 0.01~1 중량% 로 하고, 수분 농도를 0.01~10 중량% 로 한 에틸렌글리콜 용액으로 실행하는 것이 바람직하다.

[0075] 상기 용액중축합에 의해 얻어지는 폴리에스테르 수지는, 고유점도 ([η_1]) 가, 페놀/테트라클로로에탄 (중량비 1/1) 을 혼합으로서 30℃ 에서 측정한 값으로서, 0.35~0.75㎗/g 인 것이 바람직하고, 0.50~0.65㎗/g 인 것이 더욱 바람직하다. 고유점도 ([η_1]) 가 상기 범위 미만에서는, 중축합조로부터의 후술하는 추출성이 불량해지는 경향이 되고, 한편 상기 범위를 초과하면 얻어지는 수지 중의 아세트알데히드 함유량의 저감화가 곤란한 경향이 된다.

[0076] 상기 용융 중축합에 의해 얻어진 수지는, 통상 중축합조의 저부에 형성된 추출구로부터 스트랜드 형상으로 추출하여, 수랭하면서 혹은 수랭 후, 커터로 절단하여 펠릿형상, 칩형상 등의 입상체로 하는데, 추가로, 이 용융 중축합 후의 입상체를, 예컨대 질소, 이산화탄소, 아르곤 등의 불활성 가스 분위기 하에서 대기압에 대한 상대압력으로서 통상 100㎪ (1㎏/㎠G) 이하, 바람직하게는 20㎪ (0.2㎏/㎠G) 이하의 가압하에서 통상 5~30 시간 정도, 혹은 절대압력으로서 통상 6.5~0.013㎪ (50~0.1Torr), 바람직하게는 1.3~0.065㎪ (10~0.5Torr) 의 감압하에서 통상 1~20 시간 정도, 통상 190~230℃, 바람직하게는 195~225℃ 의 온도에서 가열함으로써, 고상 중축합시키는 것이 바람직하다. 이 고상 중축합에 의해 더욱 고중합도화시킬 수 있음과 동시에, 아세트알데히드 등의 부생량을 저감화할 수도 있다.

[0077] 이 때, 고상 중축합에 앞서, 불활성 가스 분위기 하에서, 또는 수증기 분위기 하 혹은 수증기 함유 불활성 가스 분위기 하에서, 통상 120~200℃, 바람직하게는 130~190℃ 에서, 1분~4시간 정도 가열함으로써, 수지 입상체 표면을 결정화시키는 것이 바람직하다. 그 중에서 수증기 분위기 하에서 실행하는 것은, 수지 입상체의 결정화 속도를 향상시키거나, 얻어지는 폴리에스테르 수지의 아세트알데히드 함유량을 더욱 저감화시키거나 할 수 있으므로 바람직하다.

[0078] 상기 고상 중축합에 의해 얻어지는 폴리에스테르 수지는, 고유점도 ([η_2]) 가, 페놀/테트라클로로에탄 (중량비 1/1) 을 용매로 하여 30℃ 에서 측정한 값으로서, 0.70~0.90㎗/g 인 것이 바람직하고, 0.73~0.85㎗/g 인 것이 더욱 바람직하다. 고유점도 ([η_2]) 가 상기 범위 미만에서는, 보틀 등의 성형체로서의 기계적 강도가 부족한 경향이 있고, 한편 상기 범위 초과에서는, 용융성형시의 아세트알데히드 등의 부생을 억제하는 것이 곤란한 경향이 있다. 또, 얻어지는 고상 중축합 수지의 상기 고유점도 ([η_2]) 와 상기 용융 중축합 수지의 고유점

도 ([η_1]) 과의 차 ([η_2]-([η_1]) 을 상기 반응시간으로 나눈 값으로서의 고상 중축합 속도 (V) 는 0.008~0.030dℓ/g/hr 인 것이 바람직하고, 0.015~0.030dℓ/g/hr 인 것이 더욱 바람직하다.

[0079] 또 추가로, 전술한 바와 같이 용융 중축합 또는 고상 중축합에 의해 얻어진 수지를, 통상 40℃ 이상의 온수에 10분 이상 침지시키는 수처리, 혹은 60℃ 이상의 수증기 또는 수증기 함유 가스에 30분 이상 접촉시키는 수증기 처리 등의 처리를 실시하거나, 또는 유기용제에 의한 처리, 혹은 각종 광산, 유기산, 인산 등의 산성 수용액에 의한 처리, 혹은 제1A족 금속, 제2A족 금속, 아민 등의 알칼리성 수용액 혹은 유기용제 용액에 의한 처리를 실시함으로써, 중축합에 사용한 촉매를 실활시킬 수도 있다.

[0080] 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지의 제조방법에 있어서는, 얻어지는 수지로서의 후술하는 승온 결정화온도를 조정하기 위해, 필요에 따라 폴리에스테르 수지와는 이종의 결정성 열가소성 수지를 0.0001~1000ppm, 바람직하게는 0.0005~100ppm, 더욱 바람직하게는 0.001~10ppm 의 함유량으로 함유시킬 수도 있고, 그 결정성 열가소성 수지로서는 대표적으로는 폴리올레핀 수지, 폴리아미드 수지 등을 들 수 있다.

[0081] 이들 폴리올레핀 수지, 폴리아미드 수지, 및 이들 결정성 열가소성 수지를 폴리에스테르 수지 중에 함유시키는 방법으로는, 예컨대 일본 공개특허공보 2002-3708호에 기재되어 있는 방법을 이용할 수 있다.

[0082] 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 보틀 등의 성형체로서의 황색을 띤 색조를 억제하기 위해, JIS Z8730 의 참고 1 에 기재되는, Lab 표색계에 의한 헌터의 색차식의 색좌표 b값이 4.0 이하인 것이 바람직하고, 3.0 이하인 것이 더욱 바람직하며, 2.0 이하인 것이 특히 바람직하다. 하한은 통상 -3.0 정도이다. 또, 명도지수 L값이 85 이상인 것이 바람직하고, 88 이상인 것이 더욱 바람직하며, L값의 상한은 통상 100 이다.

[0083] 또한, 상기 색좌표 b값을 상기 범위로 하기 위해, 소위 유기계 조색제를 첨가할 수도 있고, 그 유기계 조색제로서는 안트라퀴논계 화합물, 이소퀴놀린계 화합물, 프탈로시아닌계 화합물, 페릴논계 화합물, 아조계 화합물, 퀴노클리돈계 화합물 등의 유기계 조색제를 들 수 있고, 예컨대 솔벤트 블루 104, 동 97, 동 122, 솔벤트 레드 135, 동 179, 동 195, 동 52, 솔벤트 바이올렛 36, 피그먼트 블루 29, 동 15 : 1, 동 15 : 2, 동 15 : 3, 피그먼트 레드 187, 동 177, 동 202, 동 220, 동 263, 피그먼트 바이올렛 19 등의 염안료 등을 들 수 있다. 이들 중에서 바람직한 유기계 조색제는, 안트라퀴논계 화합물, 페릴논계 화합물이고, 더욱 바람직하게는 유기계 조색제는, 솔벤트 블루 97, 동 104, 솔벤트 레드 135, 동 195 이고, 특히 솔벤트 블루 104 및/또는 솔벤트 레드 135 이다. 유기계 조색제의 첨가량은, 상기 명도지수 L값의 저하를 억제하는 점에서, 3.0ppm 이하로 하는 것이 바람직하고, 2.0ppm 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 1.5ppm 이하로 하는 것이 특히 바람직하고, 1.0ppm 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다. 또한 이 유기계 색조제의 첨가시기는, 폴리에스테르 수지의 제조단계부터 성형단계에 도달할 때까지의 어느 것이어도 상관없다.

[0084] 이 유기계 조색제의 첨가에 의해, 상기 명도지수 L값을 바람직하게는 80 이상, 더욱 바람직하게는 83 이상으로 유지한 후에 상기 색좌표 b값을 1.0 이하로 할 수 있다.

[0085] 통상 유기계 조색제는, 폴리에스테르의 원료인 글리콜류, 또는 폴리에스테르 반응액과 친화성이 높은 물 등의 용매에 가용이 아니기 때문에, 분산액으로서 첨가된다.

[0086] 그리고, 이 유기계 조색제 분산액을 첨가하여 폴리에스테르 수지를 제조하는 데에 있어서는, 적절하게 유기계 조색제 분산액을 그 조제조 등으로부터 샘플링하고, 유기계 조색제 분산액과 유기용매를 접촉시켜 유기용매로 유기계 조색제를 추출하여, 얻어진 추출용액의 흡광도를 측정하여 분산액 중의 유기계 조색제 농도를 정량하여, 그 결과에 근거하여, 생성 폴리머에 대한 유기계 조색제 첨가량이 소정의 양으로 되도록 유기계 조색제 분산액의 공급량 및/또는 유기계 조색제 분산액 조제 농도를 컨트롤하는 것이 바람직하다.

[0087] 본 발명에 있어서, 유기계 조색제의 분산매는, 폴리에스테르의 원료인 글리콜류, 또는 폴리에스테르 반응액과 친화성이 높은 물 등의 용매가 바람직하고, 예컨대 폴리에틸렌테레프탈레이트의 혼합은 에틸렌글리콜 또는 물이다. 유기계 조색제 분산액 중의 유기계 조색제의 농도는, 목적에 따라 임의로 선택된다.

[0088] 상기 유기계 조색제 농도 정량은, 유기계 조색제 분산액과 유기용매를 접촉시켜, 유기용매로 유기계 조색제를 추출하여, 얻어진 추출용액의 흡광도를 측정함으로써 실행된다.

[0089] 유기계 조색제를 추출하는 유기용매로는 유기계 조색제의 용해성이 높고, 또한 분산매와의 상용성이 낮은 것이 필수이다. 또, 염화메틸렌 등의 휘발성이 높은 용매는, 정량작업 중에 추출농도가 변화되고, 분석정밀도가 나빠져 부적합하다. 이 때문에, 유기용매로서 클로로포름, 톨루엔, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로판올 등이 선택된다. 이들 중에서는 클로로포름 또는 톨루엔이 바람직하고, 특히 유기계 조색제의 용해성의 관점

에서 클로로포름이 바람직하다.

[0090] 유기용매의 사용량은, 적당한 흡광도가 얻어지는 추출농도가 얻어지는 범위에서 선택되고, 유기계 조색제 분산액에 대해, 통상 1~1000 중량배가, 바람직하게는 1~100 중량배이다. 또, 추출온도는 상온에서 충분하고, 추출시간은 통상 5~10분이다. 또한 통상 추출조작은 진탕기를 사용하여 실행된다.

[0091] 농도의 정량은 미리 작성한 검량식에 기초하여 실행한다. 검량식은, 복수종의 농도의 유기계 조색제 분산액을 조재하고, 전술한 유기용매에서 추출하여, 얻어진 추출용액의 흡광도를 측정하고, 유기계 조색제 농도와 흡광도의 관계를 구함으로써 작성된다. 또한 유기계 조색제 분산액에 2 종 이상의 유기 조색제를 함유하고 있는 경우에서도, 1 회의 흡광도 측정에 의해, 함유하는 유기계 조색제 전부의 농도를 정량할 수 있다.

[0092] 또, 유기계 조색제 분산액은, 그 유기계 조색제 조제조로부터 추출하고, 이 조제조로 순환하여, 그 순환배관 도중으로부터 분기하여 폴리에스테르 원료 또는 폴리에스테르 반응액에 첨가되는 것이 바람직하다. 이 때의 유기계 조색제 분산액의 추출 선속도 및 순환시의 선속도는 유기계 조색제 입자의 침강을 방지하기 위해, 1.8m/sec 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2.0m/sec 이상이다. 선속도가 1.8m/sec 미만이면 순환 도중에서 유기계 조색제 입자가 침강하고, 유기계 조색제 분산액 중의 유기계 조색제 농도가 변화되어, 결과적으로 폴리머의 색조가 안정되지 않는다. 또 공업적으로 안정 운전 가능한 범위로서 선속도가 10m/sec 이하인 것이 바람직하다.

[0093] 또한, 유기계 조색제 조제조와는 글리콜류로 이루어지는 분산매에 분산시켜, 분산액을 조제하는 조로, 이것과는 별도로, 조제된 유기계 조색제 분산액을 저장하는 유기계 조색제 저장조도 사용하는 경우에는, 그 유기계 조색제 저장조도 포함된다.

[0094] 유기계 조색제 조제조는 외부에 순환배관을 갖고, 그 순환배관의 형상은 특별히 한정되지 않지만, 예각인 굴곡부나 고임부가 없는 유기계 조색제 분산액의 순환시의 선속도가 유지되는 형상인 것이 바람직하다. 또 순환배관으로부터의 폴리에스테르 원료 또는 폴리에스테르 반응액에 첨가하기 위한 분기 위치는 특별히 한정되지 않지만, 분기 후의 선속도는 느려지므로, 분기 후에 유기계 조색제 입자가 침강될 가능성이 있기 때문에, 첨가구까지의 거리가 가능한 한 짧아지는 위치가 바람직하다.

[0095] 유기계 조색제 분산액의 폴리에스테르 원료 또는 폴리에스테르 반응액으로의 첨가위치는, 폴리에스테르 제조공정의 어느 단계에서도 되지만, 에스테르화율 (원료 디카르복실산 성분의 전체 카르복실산기 성분 중 디올 성분과 반응하여 에스테르화한 것의 비율) 이 90% 미만인 시점에 유기계 조색제 분산액을 첨가하면, 생성되는 폴리머의 색조가 녹색을 띤 것으로 되기 때문에, 에스테르화율이 90% 이상인 폴리에스테르 반응약에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0096] 유기계 조색제의 구체적 첨가공정으로는, 다단반응장치에서의 최종단의 에스테르화 반응조, 또는 에스테르화 반응조로부터 용융 중축합조로의 이송단계의 에스테르화 반응생성물에 첨가하는 것이 바람직하다.

[0097] 유기계 조색제 분산액의 농도는 특별히 한정되지 않지만, 농도가 너무 진하면, 순화배관 분기 후의 선속도가 현저하게 느려지기 때문에, 유기계 조색제 입자가 침강되어 버리고, 한편, 농도가 너무 얕으면 폴리에스테르 원료 또는 폴리에스테르 반응액으로 첨가되는 분산매의 양이 많아져, 에스테르화율이나 알코올 성분 공중합량에 영향을 주기 때문에, 0.01~0.5wt% 가 바람직하고, 0.02~0.2wt% 가 특히 바람직하다.

[0098] 유기계 조색제 분산액 중의 유기계 조색제 입자 메디안 직경은, 유기계 조색제 입자의 침강을 방지하기 위해 15㎛ 이하인 것이 바람직하고, 10㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다. 유기계 조색제 입자 메디안 직경이 작을수록, 첨가 배관에 배치된 필터나 첨가 유량 조정을 위한 콘트롤 밸브 등으로의 폐색 가능성이 저감되기 때문에 특히 바람직하다.

[0099] 또, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 280℃ 에서 사출성형한 두께 5㎜ 성형판에서의 헤이즈가 5.0% 이하인 것이 바람직하고, 3.0% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한 270℃ 에서의 사출성형한 두께 5㎜ 가 성형판에서의 헤이즈가 40% 이하인 것이 바람직하고, 20% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 10% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0100] 또, 본 발명의 제조방법에 의해 얻어지는 폴리에스테르 수지는, 280℃ 에서 사출성형한 성형체에서의 수지의 승온결정화온도가 160~180℃, 동일하게 강온결정화온도가 150~200℃ 인 것이 바람직하다. 승온결정화온도 및 강온결정화온도 모두, 상기 범위 외에서는, 보틀을 성형했을 때의 구전부의 치수정밀도가 떨어져, 구전부의 높이가 규정범위에 도달하기 어려운 경향으로 된다. 또한 여기에서 승온결정화온도 및 강온결정화온도는, 시차주사열량계를 사용하여, 질소기류 하에서 20℃ 내지 285℃ 까지 20℃/분의 속도로 승온시키고, 285℃ 에서

5분간 용융상태를 유지한 후, 20℃/분의 속도로 20℃ 까지 강온시키고, 그 승온과정 및 강온과정 도중에서 각각 관찰되는 결정화 피크 온도를 측정한 것이다.

[0101] 또, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 보틀 등의 성형체로서의 내용물의 풍미, 향 등에 대한 악영향을 억제하는 등의 면에서, 아세트알데히드 함유량이 3.0ppm 이하인 것이 바람직하고, 2.0ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

또, 280℃ 에서 사출성형한 성형체에서의 아세트알데히드 함유량이 23ppm 이하인 것이 바람직하고, 20ppm 이하인 것이 더욱 바람직하며, 18ppm 이하인 것이 특히 바람직하고, 15ppm 이하인 것이 가장 바람직하다.

[0102] 또, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 보틀 등의 성형시에 있어서의 금형 오염을 방지하고, 성형체에 투명성을 부여하는 등의 면에서, 환형 삼량체 함유량이 0.60 중량% 이하인 것이 바람직하고, 0.50 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 더욱 바람직하게는 0.40 중량% 이하, 특히 바람직하게는 0.30 중량% 이하이다.

[0103] 또 본 발명의 폴리에스테르 수지 중, 고유점도 0.7dℓ/g 이상, 밀도 1.38g/㎤ 이상, 공기 중 180℃ 에서 4시간 가열처리했을 때의 Lab 표색계에서의 패턴의 색차식의 색좌표 b값이 가열처리 전의 값보다 저하되는 것을, 바람직한 것의 예로서 들 수 있다. 고유점도가 0.7dℓ/g 보다 작으면, 보틀 등의 성형체로서의 기계적 강도가 부족한 경향이 있고, 또 밀도가 1.38g/㎤ 보다 낮은 것은, 용융성형 전의 가열처리공정에서 폴리에스테르 수지끼리의 융착을 일으키는 경향으로 된다. 고유점도는 통상 1.0dℓ/g 이하이고, 밀도는 통상 1.44g/㎤ 이하이다.

그 중에서도 상기 가열처리의 전후에서의 폴리에스테르의 상기 b값이 하기 식을 만족하는 것이 바람직하다.

[0104] b값의 저하량 = (가열처리 전의 헌터 - 색차식의 색좌표 b값) - (가열처리 후의 헌터 - 색차계의 색좌표 b값) ≥0.5

[0105] 공기 중에서 4시간 가열처리했을 때의 헌터의 색좌표 b값이 가열처리 전의 값 이상으로 되는 경우는, 얻어지는 성형체의 황색이 커지는 경향이 있다. b값의 저하량은 0.7 이상인 것이 바람직하다. 저하량의 상한은 통상 1.0 이하이다. 가열처리에 의해 b값이 저하되는 폴이에스테르 수지로 하기 위해서는, 특히 전술한 촉매의 종류 및 사용량을 연구함으로서 실행된다.

[0106] 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 예컨대 사출성형에 의해 프리폼에 성형한 후, 연신블로우 성형함으로써, 혹은 압출성형에 의해 성형한 파리손을 블로우 성형함으로써, 보틀 등으로 성형하고, 또 압출성형에 의해 시트로 성형한 후, 열성형함으로써 트레이나 용기 등으로 성형하거나, 혹은 이 시트를 이축연신하여 필름 등으로 하고, 특히 음식품의 포장자재 등으로서 유용한 것으로 된다. 그 중에서, 사출성형에 의해 얻어진 프리폼을 이축연신하는 블로우성형법에 의해 보틀을 성형하는 데에 적합하고, 예컨대 탄산음료, 알코올 음료, 간장, 소스, 미림, 드레싱 등의 액체조미료 등의 용기로서, 나아가서는 히트세트를 실시하여, 과즙음료, 비타민음료, 플레이버티 (flavored tea), 미네랄워터 등의 음료 등의 용기로서 적합하게 사용된다.

도면

도면1

