



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년07월07일
 (11) 등록번호 10-0844304
 (24) 등록일자 2008년07월01일

(51) Int. Cl.

C08G 63/86 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7012674

(22) 출원일자 2002년09월25일

심사청구일자 2006년12월13일

번역문제출일자 2002년09월25일

(65) 공개번호 10-2002-0087424

(43) 공개일자 2002년11월22일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2002/000562

국제출원일자 2002년01월25일

(87) 국제공개번호 WO 2002/59178

국제공개일자 2002년08월01일

(30) 우선권주장

JP-P-2001-00016535 2001년01월25일 일본(JP)

JP-P-2001-00297454 2001년09월27일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000-226500A

전체 청구항 수 : 총 49 항

심사관 : 강형석

(54) 폴리에스테르 수지, 이의 성형품 및 폴리에스테르 수지의제조방법

(57) 요약

방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르형성성 유도체를 주성분으로 하는 디카르복실산성분과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올성분을, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응을 거쳐, 적어도 안티몬화합물과 인화합물의 존재하에 중축합시킴으로써 제조된 폴리에스테르 수지로, 수평균 입자중량 24 mg인 입상체로서 95℃의 열수중에 60분 동안 침지시켰을 때의 안티몬 용출량이, 안티몬원자 (Sb)로서, 폴리에스테르 수지 1 g당 1 μg 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

(72) 발명자

누꾸이 마사히로

일본 미에켄 요카이찌시 도호쵸 1반쵸 미쓰비시 가
가꾸 가부 시키가이샤 나이

야쯔기 유따카

일본 미에켄 요카이찌시 도호쵸 1반쵸 미쓰비시 가
가꾸 가부 시키가이샤 나이

나까미찌 가즈야

일본 미에켄 요카이찌시 도호쵸 1반쵸 미쓰비시 가
가꾸 가부 시키가이샤 나이

사또 노보루

일본 미에켄 요카이찌시 도호쵸 1반쵸 미쓰비시 가
가꾸 가부 시키가이샤 나이

감베 도시오

일본 미에켄 요카이찌시 도호쵸 1반쵸 미쓰비시 가
가꾸 가부 시키가이샤 나이

니와 히로쓰꾸

일본 미에켄 요카이찌시 도호쵸 1반쵸 시에시즈 가
부시키가 이샤 나이

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 케냐, 키르기스스탄, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨, 콜롬비아, 에쿠아도르, 필리핀, 오만, 잠비아, 튀니지

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨, 잠비아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 적도 기니

특허청구의 범위

청구항 1

방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르형성성 유도체를 주성분으로 하는 디카르복실산성분과, 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응을 거쳐, 적어도 안티몬화합물과 인화합물의 존재하에 중축합시킴으로써 제조된 폴리에스테르 수지로서, 수평균 입자중량 24 mg인 입상체(粒狀體)로서 95℃의 열수 중에 60분 동안 침지시켰을 때의 안티몬 용출량이 안티몬원자 (Sb)로서, 폴리에스테르 수지 1 g당 1 μg 이하인 것임을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 280℃ 에서 사출성형했을 때의 성형체 중의 아세트알데히드 함유량 (AA_s ; ppm) 과, 사출성형하기 전의 아세트알데히드 함유량 (AA₀ ; ppm) 의 차 (ΔAA = AA_s-AA₀) 가 20 ppm 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 폴리에스테르 수지 중의 안티몬성분의 안티몬원자 (Sb) 로서의 함유량 (중량ppm) 과 인성분의 인원자 (P) 로서의 함유량 (중량ppm) 의 비 (Sb/P) 가 6.0~30인 폴리에스테르 수지.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르 수지 중의 인성분의 인원자 (P) 로서의 함유량이 0.1~20 중량ppm 인 폴리에스테르 수지.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 주기표 제IA족, 동 제IIA족, 아연, 알루미늄, 갈륨, 게르마늄, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 망간, 철 및 코발트로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 금속원소의 화합물의 공존하에 중축합되고, 폴리에스테르 수지 중 이들 금속원소성분의 금속원자 (M) 로서의 합계 함유량이 0.1~100 중량ppm 인 폴리에스테르 수지.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 공존화합물이 마그네슘화합물로, 폴리에스테르 수지 중 마그네슘성분의 마그네슘원자 (Mg) 로서의 함유량 (중량ppm) 과 인성분의 인원자 (P) 로서의 함유량 (중량ppm) 과의 비 (Mg/P) 가, 1.1~3.0 인 폴리에스테르 수지.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 공존화합물이 마그네슘화합물로, 폴리에스테르 수지 중 마그네슘성분의 마그네슘원자 (Mg) 로서의 함유량이, 0.1~30 중량ppm인 폴리에스테르 수지.

청구항 8

제 5 항에 있어서, 공존화합물이 티탄화합물로, 폴리에스테르 수지 중 티탄성분의 티탄원자 (Ti) 로서의 함유량이, 0.25~10 중량ppm인 폴리에스테르 수지.

청구항 9

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르 수지 중 안티몬성분의 안티몬원자 (Sb) 로서의 함유량이 10~250 중량ppm인 폴리에스테르 수지.

청구항 10

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 인성분에서 인원소의 원자가가 3가인 폴리에스테르 수지.

청구항 11

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 따른 폴리에스테르로부터 얻어지는 성형체.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 에틸렌글리콜성분이 전체 글리콜성분의 96몰% 이상이고, 디에틸렌글리콜성분이 전체 글리콜성분의 2.5몰% 이하이고, 테레프탈산성분이 전체 산성분의 98.5몰% 이상이고, 고유점도 IV 가 0.65 ~0.90 dl/g, 강온결정화온도 (T_{c2}) 가 150~200℃인 폴리에스테르 수지.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 아세트알데히드 함유량 (AA) 및 카르복실산 말단수 (AV) 가, 각각 하기 식 (1) 및 (2) 를 만족하는 폴리에스테르 수지:

$$AA \leq 3 \text{ (ppm)} \quad (1)$$

$$AV : 1 \sim 40 \text{ (당량/수지 톤(ton))} \quad (2)$$

청구항 14

제 12 항에 있어서, 인원자의 함유량 (P) 과, 안티몬원자의 함유량 (Sb) 이, 하기 식 (3) 을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지:

$$6.0 \leq Sb/P \leq 20 \quad (3)$$

(Sb : 안티몬원자의 함유량 (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm), P :인원자의 함유량 (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm)).

청구항 15

제 12 항에 있어서, 인원자의 함유량 (P) 이 하기 식 (4) 를 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지:

$$P \leq 14 \quad (4)$$

(P : 인원자의 함유량 (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm)).

청구항 16

제 13 항에 있어서, 중축합축매로서, 주기표 IA족, IIA족, 아연, 알루미늄, 갈륨, 게르마늄, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 망간, 철, 코발트로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 금속원소의 화합물을 함유하고, 이 금속원자의 합계 함유량 (M) 이 하기 식 (5) 를 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지:

$$0.1 \leq M \leq 100 \text{ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm)} \quad (5)$$

청구항 17

제 16 항에 있어서, 금속원자가 마그네슘으로, 마그네슘원자의 함유량 (Mg) 과 인원자의 함유량 (P) 이, 하기 식 (6) 을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지:

$$1.1 \leq Mg/P \leq 3.0 \quad (6)$$

(Mg : 마그네슘원자의 함유량 (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm), P : 인원자의 함유량 (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm)).

청구항 18

제 16 항에 있어서, 금속원자가 마그네슘으로, 마그네슘원자의 함유량이 3~25 ppm인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 19

제 16 항에 있어서, 금속원자가 티탄으로, 티탄원자의 함유량이 0.25~10 ppm인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 20

제 12 항에 있어서, 안티몬원자의 함유량 (Sb) 이 하기 식 (7) 을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지:

$$10 \leq Sb \leq 250 \quad (7)$$

(Sb : 안티몬원소의 함유량 (폴리에스테르 수지 ppm 에 대한 것)).

청구항 21

제 20 항에 따른 폴리에스테르 수지로부터 얻어진 성형체.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 비탄산음료용 중공 성형체인 성형체.

청구항 23

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 에틸렌테레프탈레이트 단위를 주된 반복 구성 단위로 하는 폴리에스테르 수지로서, 이하의 (A), (B) 및 (C) 의 특성을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지:

(A) 성형체로 한 후의 승온결정화온도 (T_{c1}) 가 155°C 이상이고, 강온결정화온도 (T_{c2}) 가 180°C 이하이거나 또는 관측되지 않는 것,

(B) 280°C 에서 사출성형한 후의 성형체의 아세트알데히드 함유량 (AA_s ; ppm) 과 사출성형하기 전의 아세트알데히드 함유량 (AA_0 ; ppm) 의 차 ($\Delta AA = AA_s - AA_0$) 가 15 ppm 이하인 것,

(C) 두께 1 mm 의 사출성형판을, 직경 32 mm 의 원통체 외주를 따라 고정된 상태에서, 25°C 의 0.2 중량% 수산화나트륨 수용액 중에 침지시켰을 때의 환경응력파괴시간이 10분 이상인 것.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 이하의 (D), (E) 및 (F) 의 특성을 만족하는 폴리에스테르 수지:

(D) 수지 중의 디올성분에서 차지하는 디에틸렌글리콜의 비율이 2.0몰% 이하인 것,

(E) 카르복실산 말단수 (AV)가 20~50 당량/수지 톤인 것,

(F) 고유점도 ($[\eta]$)가 0.75~1.0 dl/g 인 것.

청구항 25

제 23 항에 있어서, 이하의 (G) 의 특성을 만족하는 폴리에스테르 수지:

(G) 두께 4 mm 의 사출성형판에 있어서 파장 1,000 nm 에서의 흡광도가 0.04~0.20 인 것.

청구항 26

제 23 항에 있어서, 티탄화합물을 함유하고, 안티몬원자 (Sb)로서의 함유량 (ppm)과 티탄원자 (Ti)로서의 함유량 (ppm)이 하기 식을 만족하는 폴리에스테르 수지:

$$10 \leq Sb \leq 200$$

$$0 < Ti \leq 10$$

$$150 \leq 100Ti + Sb \leq 1,200$$

청구항 27

제 23 항에 따른 폴리에스테르 수지로부터 얻어지는 성형체.

청구항 28

제 27 항에 있어서, 탄산음료용 증공체인 폴리에스테르 성형체.

청구항 29

제 1 항에 있어서, 0.0001~1000 ppm인 양의 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지를 함유하고, 성형체로 한 후의 승온결정화온도 (T_{c1}) 가 155~165℃ 이고, 강온결정화온도 (T_{c2}) 가 180℃ 이하이거나 또는 관측되지 않는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 30

제 29 항에 있어서, 280℃ 에서 사출성형한 후의 성형체의 환상 삼량체 함유량 (CT_S ; 중량%)과 사출성형하기 전의 환상 삼량체 함유량 (CT_0 ; 중량%)의 차 ($\Delta CT = CT_S - CT_0$)가 0.15 중량% 이하이고, 280℃ 에서 사출성형한 후의 성형체의 아세트알데히드 함유량 (AA_S ; ppm)과 사출성형하기 전의 아세트알데히드 함유량 (AA_0 ; ppm)의 차 ($\Delta AA = AA_S - AA_0$) 가 20 ppm 이하인 폴리에스테르 수지.

청구항 31

제 29 항 또는 제 30 항에 따른 폴리에스테르 수지로 제조되는 성형체.

청구항 32

제 31 항에 있어서, 가열 살균 충전용 증공 성형체인 성형체.

청구항 33

제 1 항 또는 제 29 항에 있어서, 270℃ 에서 사출성형한 후의 성형체의 5 mm 두께에서의 헤이즈가 50% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 34

제 1 항에 있어서, 수지 내부의 1 μm 이상의 입자수가 20개/0.01mm² 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 35

제 34 항에 있어서, 인원자의 함유량 (P) 이, $0.1 \leq P \leq 20$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm) 을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 36

제 34 항에 있어서, 안티몬원자, 알루미늄원자, 아연원자 및 갈륨원자로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 합계 함유량 (S) 이, $10 \leq S \leq 200$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm) 을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 37

제 34 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서, 인원자의 함유량 (P)과 안티몬원자의 함유량 (Sb) 이, 하기 식 (8)을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지:

$$20 \geq Sb/P \geq 6 \quad (8)$$

(Sb : 안티몬원자의 함유량 (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm),

P : 인원자의 함유량 (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm)).

청구항 38

제 34 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서, 티탄원자, 지르코늄원자 및 hafnium원자로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 함유량 (T) 이 $0.1 \leq T \leq 10$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm) 인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 39

제 34 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서, 티탄원자의 함유량 (Ti) 이 $0.5 \leq Ti \leq 6$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm) 인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 40

제 34 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서, IA족 금속원자, IIA족 금속원자, 망간원자, 철원자 및 코발트 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 합계 함유량 (M) 이, $0.1 \leq M \leq 100$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm)을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 41

제 40 항에 있어서, IIA족 금속이 마그네슘원자로, 그의 함유량 (Mg)과 인원자의 함유량 (P)이, $1.5 \leq Mg/P \leq 15$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm)을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 42

제 34 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서, 인화합물이, 5가 인산에스테르인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 43

제 34 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서, 고유점도 $0.55 \sim 0.70$ dl/g 인 용융중합에 의해 얻어진 폴리에스테르 수지로, 카르복실산 말단수가 50 당량/수지 톤 이하, 체적고유저항이 $1 \times 10^{06} \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ 인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 44

제 34 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리에스테르 수지 조성물을 용점(T_m : $^{\circ}C$) 내지 $(T_m+70)^{\circ}C$ 의 온도에서 압출하여 미연신필름을 얻고, 상기 미연신필름을 일축방향으로 (T_g-10) 내지 $(T_g+70)^{\circ}C$ 의 온도 (단, T_g : 폴리에스테르의 유리전이온도) 에서 2.5 내지 5.0 배의 배율로 연신하고, 이어서 상기 연신방향과 직각방향으로 $T_g(^{\circ}C)$ 내지 $(T_g+70)^{\circ}C$ 의 온도에서 2.5 내지 5.0배의 배율로 연신함으로써 제조된 2축 연신필름으로 한 경우, 필름표면 돌기물이

높이 $0.27 \mu m$ 이상 $0.54 \mu m$ 미만인 것이 50개 이하/200 cm^2 ,

높이 $0.54 \mu m$ 이상 $0.81 \mu m$ 미만인 것이 10개 이하/200 cm^2 ,

높이 $0.81 \mu m$ 이상 $1.08 \mu m$ 미만인 것이 3개 이하/200 cm^2

인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지.

청구항 45

제 34 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 따른 폴리에스테르 수지로부터 얻어지는 폴리에스테르필름.

청구항 46

제 34 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 따른 폴리에스테르 수지로부터 얻어지는 폴리에스테르 섬유.

청구항 47

방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르형성성 유도체를 주성분으로 하는 디카르복실산성분과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올성분을 중축합시키는 것에 의한 폴리에스테르 수지의 제조방법으로, 하기의 중합축매 유래의 각 원자가, 얻어지는 폴리에스테르 수지에 대하여 하기 농도범위로 함유되도록, 축매를 반응계에 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지의 제조방법:

$$0 < T \leq 50 \text{ ppm}$$

$$10 \leq Sb \leq 250 \text{ ppm}$$

$0.1 \leq P \leq 200$ ppm

$6.0 \leq Sb/P \leq 30$

(상기 식에 있어서, T 는 수치 중의 티탄원자, 하프늄원자 및 지르코늄원자로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 원자의 농도 합계 (ppm), Sb 는 수치 중의 안티몬원자 농도 (ppm), P 는 수치 중의 인원자 농도 (ppm)이다).

청구항 48

제 47 항에 있어서, 하기의 중합촉매 유래의 각 원자가, 얻어지는 폴리에스테르 수지에 대하여 하기 농도 범위로 함유되도록, 촉매를 반응계에 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지의 제조방법:

$0.1 \leq M \leq 200$ ppm

$1.1 \leq M/P \leq 15$

(M 은 수치 중의 IA족 금속원자, IIA족 금속원자, 망간원자, 철원자 및 코발트원자로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 금속원자의 합계 함유량 (ppm)이다).

청구항 49

제 47 항 또는 제 48 항에 있어서, 디카르복실산성분과 디올성분을 에스테르화 반응하고, 에스테르화율이 90% 미만인 단계에서, 에스테르화 반응물을 함유하는 반응혼합물에 인화합물을 첨가하고, 에스테르화율이 90% 이상에 도달한 후, IA족 원소화합물, IIA족 화합물, 망간화합물, 철화합물 및 코발트화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 금속원자 화합물을 첨가하고, 그 후에 티탄화합물, 지르코늄화합물, 하프늄화합물, 알루미늄화합물, 아연화합물, 갈륨화합물, 게르마늄화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지의 제조방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 안티몬화합물의 존재하에 중축합된, 보틀(bottle), 필름, 시트, 섬유 등의 성형에 사용되는 폴리에스테르 수지 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 중축합후의 후처리공정, 폴리에스테르 섬유 가공후의 염색공정 및 폴리에스테르용기 등에 사용하여 내용물을 충전할 때 등의, 물이나 용제 등의 접촉시에 안티몬 용출량이 억제된 폴리에스테르 수지에 관한 것이다.

배경기술

<2> 종래부터, 예컨대 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 등의 폴리에스테르 수지는, 기계적 강도, 화학적 안정성, 가스배리어성, 위생성 등이 우수하고, 또 비교적 저가이고 경량이기 때문에, 용기나 필름 등의 각종 포장자재, 또는 섬유 등으로 널리 사용되고 있다.

<3> 이와 같은 폴리에스테르 수지는, 주로 안티몬화합물을 중축합촉매로 하여 제조되고 있지만, 수지중에 잔존한 안티몬화합물 또는 금속 안티몬이, 예컨대 중축합후의 냉각 등의 물과 접촉하는 공정, 또는 섬유가공후의 염색 등의 용제와 접촉하는 공정 등에서 용출되어, 환경오염을 일으키는 등의 문제가 우려된다. 또한, 용기 등의 포장용 자재로서, 가열살균 충전 등의 열수와 접촉하는 공정 등에서 용기에서 용출될 가능성이 우려되고 있고, 중축합촉매로서 안티몬화합물 대신에 티탄화합물을 사용하거나, 또는 티탄화합물을 병용하는 것 등에 의해 제조된 폴리에스테르 수지가 여러가지 제안되어 있다. 그러나, 폴리에스테르 수지의 색조가 저하되거나, 아세트알데히드나 디에틸렌글리콜 등의 부생성에 의해, 폴리에스테르 수지 중의 이들 부생성물량이 증가하거나, 또는 폴리에스테르 수지로부터 나오는 안티몬 용출량을 충분히 억제할 수 없는 등의 문제가 있었다.

<4> 그러나 폴리에스테르 수지 등을 음료용 중공 용기로 사용하는 경우, 예컨대 미네랄워터나 차, 주스 등의 비탄산계 음료용으로, 또 탄산계 음료용으로 사용되고 있다. 또한, 비탄산계나 탄산계에 관계없이, 음료의 충전방법으로 비가열 무균 충전법과 가열 살균 충전법이 있다.

<5> 종래의 안티몬화합물을 촉매로 하여 얻어지는 폴리에스테르 수지는, 결정화속도가 빠르고, 투명성이 떨어지는 경향이 있기 때문에, 특히 비탄산계 음료용의 중공 용기로 사용하는 경우에는, 투명성이 우수한 보틀 등의 용기

를 성형하기 위해, 디에틸렌글리콜·이소프탈산 등을 소량 공중합하고, 그리고 통상 수지의 분자량 (일반적으로 고유점도로 대표됨) 을 비교적 높게 설정하여, 결정화속도를 적절하게 억제하는 것이 일반적이다. 그러나, 공중합성분을 함유하고 있기 때문에, 성형시에 배향결정화가 충분히 진행되지 않아, 충분한 내열성·강도의 성형품을 효율적으로 얻을 수 없는데다, 성형품으로 한 경우에 성형품에 함유되는 아세트알데히드 등의 부생성물량이 증가된다는 문제가 있고, 또 분자량을 높게 한 경우에는 수지의 생산성 및 성형시의 생산성이 악화되거나, 아세트알데히드 등의 부생성물량이 더욱 증가된다는 문제도 있었다.

- <6> 또한, 종래의 안티몬화합물을 촉매로 하여 얻어지는 폴리에스테르 수지는, 결정화속도가 빠르기 때문에 상기와 같이 상당량의 디에틸렌글리콜 공중합을 실시하는 것이 일반적이다. 이에 의해 용기로 한 경우의 투명성은 개량되지만, 특히 탄산음료용의, 용기내 음료의 내압에 의한 응력이 부하된 상태에서 유통되는 보틀로서 사용하는 경우에는, 환경온도, 약제, 용제 등의 외부요인에 의해 균열이 발생되기 쉽다는 문제가 있었다.
- <7> 탄산음료용 보틀에 내환경응력균열성을 부여하는 것 등을 의도하여, 예컨대 다관능성 화합물 성분을 공중합시키는 방법 (예컨대, 일본 공개특허공보 평5-84808호 등), 보틀에 어닐처리를 실시하는 방법 (예컨대, 일본 공개특허공보 평6-297550호) 등이 제안되어 있다. 그러나 이들 방법에서는, 보틀 제조시의 열안정성이나 보틀로서의 투명성, 보틀의 생산성 등의 관점에서 반드시 만족할 수 있는 것은 아니다.
- <8> 또한, 종래의 안티몬화합물을 촉매로 하여 얻어지는 폴리에스테르 수지는, 결정화속도가 너무 빨라, 이것을 성형하여 얻은 보틀을 특히 가열살균 충전용으로 사용하는 경우에는, 보틀성형시의 예비성형체의 블로우 이전의 가열처리에 의한 투명성의 저하가 현저하다는 문제가 있기 때문에, 예컨대 중축합 촉매로서, 안티몬화합물에 추가하여, 티탄화합물 또는 게르마늄화합물, 또한 마그네슘화합물 및 인화합물 등을 병용하는 방법 등, 중축합촉매면에서 다수 제안이 있었다. 그러나 본 발명자들의 검토에 의하면, 모두 결정화속도가 느려지는 효과는 볼 수 있지만, 보틀 성형시의 상기 가열처리에 시간을 필요로 함과 동시에, 마개부의 내측과 외측 사이 등에 국소적인 결정화도의 차이가 발생하여, 마개부의 치수정밀도가 안정되지 않는다는 문제가 있는 것이 판명되었다.
- <9> 또한, 종래의 안티몬화합물을 촉매로 하여 얻어지는 폴리에스테르 수지는, 결정화속도가 너무 빠르기 때문에, 보틀을 성형할 때에, 예비성형체의 사출성형시에 있어서, 성형온도를 고온으로 하여 용융가스화한 후, 금형내에 사출급냉시켜 투명성을 유지할 필요가 있어, 성형온도가 고온으로 될 수밖에 없는 결과, 성형후의 수지중에 아세트알데히드나 환상 저량체 등의 부생성물이 발생하여, 그 아세트알데히드가 보틀로 되었을 때 내용물의 풍미에 악영향을 주거나, 또 그 환상 저량체가 블로우 성형 금형을 오염시켜 금형 청소때문에 생산성이 대폭 저하되는 등의 문제가 있었다.
- <10> 또 상기와 같은 각종 문제점을 해결하기 위해, 안티몬 사용량을 저감하거나, 또한 티탄화합물 또는 게르마늄화합물, 또한 마그네슘화합물 및 인화합물 등을 병용하는 폴리에스테르 수지의 제조법이 각종 제안되어 있지만, 종래의 방법에서는, 어느 것이나 안티몬 용출량을 충분히 억제하는 것이 곤란한 것 외에, 상기와 다른 각종 문제점을 충분히 해결할 수 없거나, 중합성이 악화되어 폴리에스테르 수지의 생산성이 떨어지는 등의 문제점이 있었다.
- <11> 예컨대, 일본 공개특허공보 평9-87374호에서는, 디카르복실산 성분과 알킬렌글리콜 성분으로 이루어지는 열가소성 폴리에스테르 수지를 제조할 때에, 중축합촉매로서 안티몬화합물과 티탄화합물의 혼합물, 및 알칼리 금속화합물과 알칼리토류금속화합물 중에서 선택된 1종 이상의 화합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 열가소성 폴리에스테르 수지의 제조방법이 개시되어 있다.
- <12> 일본 공개특허공보 2000-128964에서는, 안티몬화합물을 촉매로 하여 제조되는 주된 반복단위가 에틸렌테레프탈레이트인 폴리에스테르 수지로, 이 수지로부터 290℃의 온도에서 성형한 4 mm 두께의 성형체의 헤이즈(haze)가 3.0% 이하이고, 또한 5 mm 두께의 성형체의 헤이즈가 15.0% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지가 개시되어 있다.
- <13> 특허 03081104 에서는, 방향족 디카르복실산을 주된 산성분으로 하고 지방족 글리콜을 주된 글리콜성분으로 하는 필름성형용 폴리에스테르로, 이 폴리에스테르의 합성시 사용된 촉매에 의한 금속함유 석출입자의 함유량이 0.01 중량% 이하 (폴리에스테르에 대하여) 이고, 그리고 이 촉매가 티탄화합물 또는 티탄화합물과 안티몬화합물을 함유하고 또한 이들 금속원소량이 특정범위를 만족시키는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르가 개시되어 있다.
- <14> 일본 공개특허공보 2000-219726호, 일본 공개특허공보 2000-219730호, 일본 공개특허공보 2000-226444호, 일본 공개특허공보 2000-226445호, 일본 공개특허공보 2000-226446호, 일본 공개특허공보 2000-226500호에서는, Sb

및 Ti 또는/및 Ge 를 촉매로 함유하는 폴리에스테르로, 밀도 및 밀도상승속도가 특정범위인 폴리에스테르 수지 등이 개시되어 있다.

<15> 그러나 본 발명자들의 검토에 의하면 안티몬 용출량이 충분히 억제되지 않은 것 외에, 폴리에스테르 수지의 중합성·생산성이 나쁘다.

<16> 본 발명은, 전술한 종래기술을 감안하여 이루어진 것으로, 안티몬화합물의 존재하에 중축합된 폴리에스테르 수지로, 안티몬 용출량이 억제된 폴리에스테르 수지 및, 이들 폴리에스테르 수지를 중합성·생산성이 양호하게 얻을 수 있는 폴리에스테르 수지의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 상세한 설명

<17> 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해 이루어진 것으로, 즉, 본 발명은 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르형성성 유도체를 주성분으로 하는 디카르복실산성분과, 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올성분을, 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응을 거쳐, 적어도 안티몬화합물과 인화합물의 존재하에 중축합시킴으로써 제조된 폴리에스테르 수지로, 수평균 입자중량 24 mg 의 입상체(粒狀體)로서 95℃의 열수 중에 60분 동안 침지시켰을 때의 안티몬 용출량이, 안티몬원자 (Sb) 로서, 폴리에스테르 수지 1 g당 1 μg 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 (이하, 폴리에스테르① 이라고 함) 에 관한 것이다.

<18> 이와 같은 본 발명에 의하면, 안티몬의 용출이 억제되고, 또한 색조도 양호하고 부생성물의 생성이 억제된 폴리에스테르 수지를 제공할 수 있다.

<19> 본 발명의 바람직한 태양의 하나는, 폴리에스테르① 로서, 에틸렌글리콜성분이 전체 글리콜성분의 96몰% 이상이고, 디에틸렌글리콜성분이 전체 글리콜성분의 2.5몰% 이하이고, 테레프탈산성분이 전체 산성분의 98.5몰% 이상이고, 고유점도 IV 가 0.65~1.0 dl/g, 강온결정화온도 (T_{c2}) 가 150~200℃인 폴리에스테르 수지 (이하, 폴리에스테르② 라고 함) 이다. 이 태양에 의하면, 특히 공중합률이 적고 또한 낮은 고유점도인 것에 관계없이, 결정화속도가 느리고, 보틀 등의 용기로 한 경우에, 우수한 투명성, 내열성, 강도를 갖는 용기를, 높은 생산성으로 얻을 수 있고, 특히 미네랄워터나 차, 주스 등의 비탄산계 음료용의 중공 용기용으로 적합하다.

<20> 본 발명의 바람직한 다른 태양의 하나는, 폴리에스테르① 로서, 에틸렌테레프탈레이트 단위를 주된 반복구성 단위로 하고, 이하의 (1), (2) 및 (3) 의 특성을 만족하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 (이하, 폴리에스테르③ 이라고 함) 이다.

<21> (1) 성형체로 한 후의 승온결정화온도 (T_{c1}) 가 155℃ 이상이고, 강온결정화온도 (T_{c2}) 가 180℃ 이하이거나 또는 관측되지 않는 것.

<22> (2) 280℃ 에서 사출성형한 후의 성형체의 아세트알데히드 함유량 (AA_S; ppm) 과, 사출성형하기 전의 아세트알데히드 함유량 (AA₀; ppm) 의 차이 (ΔAA = AA_S-AA₀) 가 15 ppm 이하인 것.

<23> (3) 두께 1 mm 의 사출성형관을, 직경 32 mm 의 원통체 외주를 따라 고정된 상태에서, 25℃의 0.2 중량% 수산화나트륨 수용액중에 침지시켰을 때의 환경응력파괴시간이 10분 이상인 것.

<24> 이 태양에 의하면, 특히 투명성, 강도, 용기내 음료 등의 내품미저하성, 및 내환경응력균열성이 양호하고, 특히 탄산음료용의 보틀용으로 적합하다.

<25> 본 발명의 바람직한 다른 태양의 하나는, 폴리에스테르② 또는 ③ 으로, 0.0001~1000 ppm 의 양의 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지를 함유하고, 성형체로 한 후의 승온결정화온도 (T_{c1}) 가 155~165℃ 이고, 강온결정화온도 (T_{c2}) 가 180℃ 이하이거나 또는 관측되지 않는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 (이하, 폴리에스테르④ 라고 함) 이다. 이 태양에 의하면, 특히 중공 용기로 한 경우에, 동체부의 투명성이 저하되지 않고 그 마감부의 결정화속도가 빨라 중공 용기의 생산성이 우수하고, 또한 마감부의 치수안정성이 우수하여 열충진시의 마감부의 변형이 적다는 특징을 갖고, 비탄산음료나 탄산음료에 관계없이, 가열살균 충전하여 사용하는 중공 용기용으로 적합하다.

<26> 본 발명의 바람직한 다른 태양의 하나는, 폴리에스테르① 로서, 270℃ 에서 사출성형한 후의 성형체의 5 mm 두께 부분의 헤이즈가 50% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 (이하, 폴리에스테르⑤ 라고 함) 이다. 이 태양에 의하면, 성형온도를 종래보다 저온으로 해도 투명성을 손상시키지 않고 성형가능하기 때문에, 특히

성형시의 아세트알데히드의 발생 및 성형시의 금형 오염이 억제됨과 동시에, 투명성도 우수한 성형체를 얻을 수 있어, 비탄산용, 탄산용, 또는 비가열 무균 충전용, 가열 살균 충전용 어느 것에 상관없이 중공 용기용으로 적합하다.

<27> 본 발명의 바람직한 다른 태양의 하나는, 폴리에스테르①로서, 수지 내부의 1 μm 이상의 입자수가 20개/0.01 mm² 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지 (이하, 폴리에스테르⑥ 이라고 함) 이다. 이 태양에 의하면, 특히 수지 내부의 입자수가 매우 적고, 섬유나 필름을 성형할 때에, 입자에서 기인하는 실끊어짐, 필름 찢어짐 등이 거의 발생하지 않고, 또 필름으로 한 경우 그 표면에 발생하는 피쉬 아이(fish eye) 등의 돌기가 거의 없어 섬유, 필름용으로 적합하다.

<28> 또한 본 발명의 다른 요지는, 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르형성성 유도체를 주성분으로 하는 디카르복실산성분과, 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올성분을 중축합시키는 것에 의한 폴리에스테르 수지의 제조 방법으로, 중축합매 유래의 각 원자를, 얻어지는 폴리에스테르 수지에 대하여 하기 농도범위로 함유하도록, 촉매를 반응계에 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지의 제조방법

<29> $0 < T \leq 50 \text{ ppm}$

<30> $10 \leq Sb \leq 250 \text{ ppm}$

<31> $0.1 \leq P \leq 200 \text{ ppm}$

<32> $6.0 \leq Sb/P \leq 30$

<33> (상기 식에 있어서, T 는 수지 중의 티탄원자, 하프늄원자 및 지르코늄원자로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 금속원자 농도의 합계 (ppm)이고, Sb 는 수지 중의 안티몬원자 농도 (ppm), P 는 수지 중의 인원자 농도 (ppm)이다)

<34> 에 있다. 이 발명에 의하면, 안티몬의 용출이 억제된 본 발명의 폴리에스테르 수지를 중합성·생산성이 양호하도록 제조할 수 있다.

실시예

<265> 이하 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하는데, 본 발명은 그 요지를 일탈하지 않는 한 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<266> 또한, 본 실시예에서 사용되는 공통된 분석·평가방법을 이하에 서술한다. 또한, 이하의 분석, 평가방법의 약호를 이용하여 결과를 각 표에 나타냈다.

<267> <에스테르화율>

<268> 시료를 중수소화 클로로포름/헥사플루오로이소프로판올 (중량비 7/3) 의 혼합용매에 농도 3 중량% 로 용해시킨 용액에 대하여, 핵자기공명장치 (닛뎀전자사 제조 「JNM-EX270형」)로 1H-NMR 을 측정하여 각 피크를 귀속시키고, 카르복실산 말단량 (A 몰/시료 톤) 을 피크의 적분값으로부터 계산하여, 이하의 식에 의해 테레프탈산단위의 전체 카르복실기 중 에스테르화되어 있는 것의 비율로서의 에스테르화율 (E%) 을 산출하였다. 에스테르화율 (E) = $[1 - A / \{(1000000 / 192.2) \times 2\}] \times 100$

<269> <폴리에스테르 수지 입상체로부터의 안티몬 용출량>

<270> 수평균 입자중량 24 mg 으로 한 폴리에스테르 수지 입상체 50 g을 120℃ 에서 10시간 가열하여 결정화시킨 후, 95℃의 열수 150 g 중에 60분 동안 침지하고, 이 때 수 중에 추출된 안티몬을, 안티몬원자 농도 C (ppb) 로서 유도결합 플라즈마 질량분석장치 (휴렛팩커드사 제조 「HP4500」) 를 사용하여 측정하고, 하기 식에 의해 폴리에스테르 수지 1 g당의 안티몬원자로서의 용출량 D(μg) 을 산출하였다.

<271> $D(\mu\text{g}) = (C / 10^9) \times (150 / 50) \times 10^6$

<272> <금속원자함유량>

<273> 수지시료 2.5 g 을, 황산존재하에 과산화수소로 통상적인 방법으로 재(ash)화하고 완전분해한 후, 증류수로 50 ml로 용량을 맞춘 것에 대하여, 고주파유도결합 플라즈마 발광분광분석장치 (JOBIN YVON사 제조 「JY46P형」) 를 사용하여, 플라즈마 발광분광분석법에 의해 정량하였다.

- <274> <산성분의 정량>
- <275> 시료를 중수소화 클로로포름/헥사플루오로이소프로판올 (중량비 7/3) 의 혼합용매에 농도 3 중량% 로 용해시킨 용액에 대하여, 핵자기공명장치 (닛뎀전자사 제조 「JNM-EX270형」) 로 1H-NMR 을 측정하여 각 산성분의 피크를 귀속시키고, 피크의 적분값으로부터 전체 산성분에 대한 그 산성분의 몰%를 계산하였다.
- <276> <디에틸렌글리콜 공중합량>
- <277> 수지시료를 중수소화 클로로포름/헥사플루오로이소프로판올 (중량비 7/3) 의 혼합용매에 농도 3중량% 로 용해시킨 용액에 대하여, 핵자기공명장치 (닛뎀전자사 제조 「JNM-EX270형」) 로 1H-NMR 을 측정하여 각 피크를 귀속시키고, 피크의 적분값으로부터 전체 디올 성분에 대한 디에틸렌글리콜의 몰%를 계산하였다.
- <278> <고유점도>
- <279> 동결분쇄한 수지시료 0.25 g 을 페놀/테트라클로로에탄 (중량비 1/1) 의 혼합용매에, 농도 (c) 를 1.0 g/dl 로 하고, 용융 증축합수지의 경우는 110℃에서 30분 동안, 고상 증축합수지의 경우는 120℃에서 30분 동안 용해시킨 후, 우베로데형 모세점도관을 사용하여 30℃에서 원액과의 상대점도 (n_{rel}) 를 측정하고, 이 상대점도 (n_{rel})-1 에서 구한 비점도 (n_{sp}) 와 농도 (c) 의 비 (n_{sp}/c) 를 구하고, 동일하게 농도 (c) 를 0.5 g/dl, 0.2 g/dl, 0.1 g/dl 로 했을 때에 대해서도 각각의 비 (n_{sp}/c) 를 구하고, 이들 값으로부터, 농도 (c) 를 0 에 외삽했을 때의 비 (n_{sp}/c) 를 고유점도 $[\eta]$ (dl/g) 으로 구하였다.
- <280> <폴리에스테르 수지의 환상 삼량체 함유량 (CT₀)>
- <281> 수지시료 4.0 mg을 정확히 재어, 클로로포름/헥사플루오로이소프로판올 (용량비 3/2) 의 혼합용매 2 ml 에 용해한 후, 다시 클로로포름 20 ml 를 첨가하여 희석하고, 이것에 메탄올 10 ml 를 첨가하여 석출시키고, 계속해서 여과하여 얻은 여과액을 증발건조한 후, 디메틸포름아미드 25 ml 에 용해하고, 그 용액중의 환상 삼량체 (시클로트리에틸렌테레프탈레이트) 양을 액체 크로마토그래피 (시마즈제작소 제조 「LC-10A」) 로 정량하였다.
- <282> <폴리에스테르 수지의 색좌표 b값>
- <283> 수지시료를 내경 36mm, 깊이 15mm 의 원주형 분말 측색용 셀에 충전하여 같은 높이로 하고, 측색 색차계 (일본 전색공업사 제조 「ND-300A」) 를 사용하여, JIS Z8730 의 참고 1 에 기재된 Lab 표색계에서의 헨터 색차식의 색좌표 b 를 반사법으로 셀을 90° 씩 회전시켜 4군데 측정한 값의 단순평균값으로 구하였다. 측정시에는, 미리 장치에 전원을 켜 후 4시간 이상 방치하여 충분히 안정시킨 후에 실시하였다. b값이 낮을수록 황색이 적고, 색조로서 양호하다.
- <284> <폴리에스테르 수지의 아세트알데히드 함유량 (AA₀)>
- <285> 수지시료 5.0 g을 정확히 재어, 순수 10 ml와 함께 내용적 50 ml의 마이크로봄(microbomb)에 질소로의 실링(sealing) 하에 봉입하고, 160℃ 에서 2시간의 가열추출을 실행하여, 이소부틸알코올을 내부 표준으로 한 가스 크로마토그래피 (시마즈제작소 제조 「GC-14A」) 로 상기 추출액중의 아세트알데히드양을 정량하고 PET 폴리에스테르 중량당의 비 (ppm) 로 나타냈다.
- <286> <성형판의 아세트알데히드 함유량 (AA_s)>
- <287> 성형판에서의 두께 3.5 mm부의 후단부분 및 4 mm부 (도 1 에서의 B부) 로부터 4 × 4 mm 정도의 칩 형상으로 자른 시료를 사용하여, 전술한 바와 같은 동일한 방법으로 측정하였다.
- <288> <성형판의 환상 삼량체 함유량 (CT_s)>
- <289> 성형판에서의 두께 3.5 mm부의 선단부분 (도 1 에서의 A부) 에서 잘라낸 시료를 사용하여 전술한 바와 같은 동일한 방법으로 측정하였다.
- <290> <보틀로부터의 안티몬 용출량>
- <291> 보틀에 93℃ 의 증류수 약 1.5 리터를 충전하고, 실온에서 방냉한 후, 유도결합 플라즈마 질량분석장치 (휴렛팩 커드사 제조 「HP4500」) 를 사용하여 수증의 안티몬원자 농도 (ppb) 를 측정하였다.
- <292> <보틀의 색조>

- <293> 보틀의 마개부 색조를 육안으로 관찰하여 이하의 기준으로 평가하였다.
- <294> ◎ : 무색투명
- <295> ○ : 약간 황색을 띠고 있으나, 실용상 문제없음
- <296> × : 황색을 띠고 있고, 실용상 문제 있음
- <297> <보틀의 아세트알데히드 냄새>
- <298> 보틀을 오븐 속에서 50℃ 로 1시간 가열한 후 아세트알데히드의 냄새를 관능검사하고, 이하의 기준으로 평가하였다.
- <299> ◎ : 아세트알데히드의 냄새가 매우 적음
- <300> ○ : 아세트알데히드의 냄새가 적음
- <301> × : 역겨울 정도로 아세트알데히드의 냄새가 있음
- <302> 또한 후술하는 표중의 약호는 다음과 같은 의미를 나타낸다.
- <303> 약호의 설명 :
- <304> EAP : 에틸 애시드 포스페이트
- <305> H₃PO₄ : 오르토인산
- <306> H₃PO₃ : 아인산
- <307> TMP : 트리메틸포스페이트
- <308> EG : 에틸렌글리콜
- <309> DEG 공중합량 : 글리콜성분 중의 디에틸렌글리콜 공중합량
- <310> IPA 공중합량 : 카르복실산성분 중의 이소프탈산 공중합량
- <311> 성형품질의 란
- <312> 280℃ AAs : 실린더온도 280℃ 에서 사출성형한 계단모양 성형판의 아세트알데히드 함유량
- <313> 280℃ ΔAA : 280℃ AAs 와, 폴리에스테르 수지의 아세트알데히드 함유량 (AAo) 의 차이.
- <314> 280℃ CTs : 실린더온도 280℃에서 사출성형한 계단모양 성형판의 환상 삼량체 함유량
- <315> 280℃ ΔCT : 280℃ CTs 와, 폴리에스테르 수지의 환상 삼량체 함유량 (CTo) 의 차이.
- <316> 280℃ 헤이즈 : 실린더온도 280℃에서 사출성형한 계단모양 성형판의 5.0 mm부의 헤이즈
- <317> 270℃ AAs : 실린더온도 270℃에서 사출성형한 계단모양 성형판의 아세트알데히드 함유량
- <318> 270℃ CTs : 실린더온도 270℃ 에서 사출성형한 계단모양 성형판의 환상 삼량체 함유량
- <319> 270℃ 헤이즈 : 실린더온도 270℃ 에서 사출성형한 계단모양 성형판의 5.0 mm부의 헤이즈
- <320> 제조법의 란
- <321> A : 에스테르화법 연속식으로, 인화합물을 슬러리조에 첨가하고, 안티몬화합물과 마그네슘화합물을 제 2 에스테르화조에 첨가하고, 티탄화합물을 제 2 에스테르화조에서 제 1 중합조로의 이송배관내에 첨가
- <322> B : 에스테르화법 연속식으로, 인화합물을 슬러리조에 첨가하고, 마그네슘화합물을 제 2 에스테르화조에 첨가하고, 안티몬화합물과 티탄화합물을 제 2 에스테르화조에서 제 1 중합조로의 이송배관내에 첨가
- <323> C : 에스테르화법 배치식으로, 중합개시전에 인화합물, 마그네슘화합물, 안티몬화합물, 티탄화합물의 순서로 첨가
- <324> D : 에스테르교환법의 배치식

- <325> E : A, B, C, D 이외의 방법
- <326> <<폴리에스테르① 에 관한 예>>
- <327> 안티몬 용출량을 억제하는 관점의 실시예를 이하에 나타낸다.
- <328> 실시예 1-1
- <329> 슬러리 조제조 및 이것에 직렬로 접속된 2단 에스테르화 반응조, 및 2단계의 에스테르화 반응조에 직렬로 접속된 3단 용융 중축합조로 이루어지는 연속중합장치를 사용하여, 슬러리 조제조에 테레프탈산과 에틸렌글리콜을 중량비로 865:485의 비율로 연속적으로 공급함과 동시에, 에틸 에시드 포스페이스의 0.3중량% 에틸렌글리콜용액을, 생성 폴리에스테르 수지에 대하여 인원자 (P)로서의 함유량이 9 중량ppm 이 되는 양으로 연속적으로 첨가하여, 교반, 혼합함으로써 슬러리를 조제하고, 이 슬러리를 질소분위기하에서 260℃, 상대압력 50 kPa (0.5 kg/cm² G), 평균체류시간 4시간으로 설정된 제1단계의 에스테르화 반응조, 이어서 질소분위기하에서 260℃, 상대압력 5 kPa (0.05 kg/cm²G), 평균체류시간 1.5시간으로 설정된 제2단계의 에스테르화 반응조에 연속적으로 이송하여, 에스테르화 반응시켰다. 이 때, 상기 방법에 의해 측정된 에스테르화율은, 제1단계에서는 85%, 제2단계에서는 95% 이었다.
- <330> 또한, 이 때, 제2단계에 설치한 상부 배관을 통하여, 아세트산마그네슘 4수화물의 0.6 중량% 에틸렌글리콜 용액을 생성 폴리에스테르 수지에 대하여 마그네슘원자 (Mg)로서의 함유량이 15 중량ppm 이 되는 양으로, 그리고 삼산화안티몬의 1.9 중량% 에틸렌글리콜용액을 생성 폴리에스테르 수지에 대하여 안티몬원자 (Sb)로서의 함유량이 90 중량ppm 이 되는 양으로 연속적으로 첨가하였다.
- <331> 계속해서, 상기에서 얻어진 에스테르화 반응생성물을 용융 중축합조로 이송할 때, 그 이송배관에, 테트라부틸티타네이트의 0.2 중량% 에틸렌글리콜용액을 생성 폴리에스테르 수지에 대하여 티탄원자 (Ti)로서의 함유량이 2.0 중량ppm 이 되는 양으로 연속적으로 첨가하면서, 270℃, 절대압력 2.6 kPa (20 Torr), 평균체류시간 1.2 시간으로 설정된 제1단계의 용융 중축합조, 이어서 278℃, 절대압력 0.5 kPa (4 Torr), 평균체류시간 1.2 시간으로 설정된 제2단계의 용융 중축합조, 이어서 280℃, 절대압력 0.3 kPa (2 Torr), 평균체류시간 1.2 시간으로 설정된 제3단계의 용융 중축합조로 연속적으로 이송하여 용융 중축합시키고, 중축합조의 저부에 설치된 배출구로부터 스트랜드형상으로 빼내어, 수냉후, 커터로 절단하여, 수평균 입자중량이 24 mg 인 칩형상 분상체로 한 폴리에스테르 수지를 제조하였다. 얻어진 수지의 고유점도는 0.60 dl/g 이었다.
- <332> 이어서, 상기에서 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을, 질소분위기하에서 약 160℃ 로 유지된 교반결정화기 내에 체류시간이 약 60분이 되도록 연속적으로 공급하여 결정화시킨 후, 탑형의 고상 중축합장치에 연속적으로 공급하고, 질소분위기하에서 205℃ 에서 가열함으로써 고상 중축합시켰다.
- <333> 얻어진 고상 중축합수지 칩에 대하여, 안티몬 용출량을 상기의 방법으로 측정하여, 결과를 표 1 에 나타냈다.
- <334> 또한, 얻어진 고상 중축합수지 칩에 대하여, 인성분, 마그네슘성분, 안티몬성분 및 티탄성분의 각 인원자 (P), 마그네슘원자 (Mg), 안티몬원자 (Sb) 및 티탄원자 (Ti)로서의 함유량을 상기의 방법으로 측정하여 결과를 표 1 에 나타냈다.
- <335> 또한 얻어진 고상 중축합수지 칩에 대하여, 디에틸렌글리콜 공중합량, 고유점도, 색조로서의 색좌표 b 값 및 아세트알데히드 함유량을 상기의 방법으로 측정하고, 결과를 표 1 에 나타냈다.
- <336> 또한 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을, 불활성(inert) 오븐 (ESPEC사 제조 「IPHH-201형」) 중에서 40 리터/분의 질소기류하 160℃ 에서 4시간 건조시킨 후, 사출성형기 (메이끼제작소 제조 「M-70AII-DM」)로 실린더온도 280℃, 배압 5 × 10⁵Pa, 사출율 40 cc/초, 보압력 35 × 10⁵Pa, 금형온도 25℃, 성형사이클 약 75초로 하여, 도 1 에 나타나는 형상인 세로 50 mm, 가로 100 mm 이고, 가로방향으로 6 mm 내지 3.5 mm 까지 계단차 0.5 mm의 6단계의 두께를 갖는 계단모양 성형판을 사출성형하였다 (도 1 에서 G 는 게이트(gate)부임). 얻어진 성형판에 대하여, 상기의 방법으로, 아세트알데히드 함유량을 측정하여 결과를 표 1 에 나타냈다.
- <337> 또한 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을 진공건조기로 130℃ 에서 10시간 건조시킨 후, 사출성형기 (닛세이수지공업사 제조 「FE-80S」)로 실린더온도 280℃, 배압 5 × 10⁵Pa, 사출율 45 cc/초, 보압력 30 × 10⁵Pa, 금형온도 20℃, 성형사이클 약 40초로 하여, 외경 약 29 mm, 높이 약 165 mm, 평균두께 약 3.7 mm, 중량 약 60 g 의 시험관형상의 예비성형체 (프리폼)를 사출성형하였다. 얻어진 예비성형체를, 석영 히터를 구비한 근적외선 조사로 (爐) 내에서 70초 동안 가열하고, 25초 동안 실온에서 방치한 후, 160℃로 설정한 블로우 금형 내에 장입하고,

연신 로드(rod)로 높이 방향으로 연신하면서, 블로우압력 $7 \times 10^5 \text{ Pa}$ 에서 1초 동안, 다시 $30 \times 10^5 \text{ Pa}$ 에서 40초 동안 블로우성형하고, 열고정하고, 공기 냉각함으로써, 외경 약 95 mm, 높이 약 305 mm, 동체부 평균두께 약 0.37 mm, 중량 약 60 g, 내용적 약 1.5 리터, 비표면적 약 0.7 cm^{-1} 의 보틀을 성형하였다.

<338> 얻어진 보틀에 대하여, 안티몬의 열수 용출량, 색조 및 아세트알데히드 냄새를, 상기의 방법으로 측정, 평가하여 결과를 표 1 에 나타냈다.

<339> 실시예 1-2 ~ 1-12

<340> 인화합물로서 표 1 에 나타낸 화합물을 사용하여, 생성 폴리에스테르 수지에 대하여 인원자 (P) 로서의 함유량이 표 1 에 나타낸 양이 되는 양으로 첨가하고, 또 생성 폴리에스테르 수지에 대하여, 마그네슘원자 (Mg), 안티몬원자 (Sb) 및 티탄원자 (Ti) 로서의 함유량이 표 1 에 나타낸 양이 되는 양으로 첨가하여, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 폴리에스테르 수지를 제조하고, 얻어진 폴리에스테르 수지에 대하여, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 측정, 평가하여 결과를 표 1 에 나타냈다.

<341> 비교예 1-1

<342> 인화합물로서 인산 용액을 사용하여, 제2단계의 에스테르화 반응조의 상부 배관을 통하여 첨가한 것, 아세트산 마그네슘의 용액을 제1단계의 에스테르화 반응조의 상부 배관을 통하여 첨가한 것, 삼산화안티몬의 용액과 테트라부틸티타네이트의 용액을 제2단계의 에스테르화 반응조에서 제1단계의 용융 증축합조로의 이송배관에 첨가한 것, 및 각 화합물을 생성 폴리에스테르 수지에 대하여 각 금속원자 함유량이 표 1 에 나타낸 양이 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 폴리에스테르 수지를 제조하고, 얻어진 폴리에스테르 수지에 대하여, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 측정, 평가하고, 결과를 표 1 에 나타냈다.

<343> 비교예 1-2

<344> 테트라부틸티타네이트를 첨가하지 않은 것, 삼산화안티몬의 용액과 아세트산마그네슘 4수화물의 용액을 제2단계의 에스테르화 반응조에서 제1단계의 용융 증축합조로의 이송배관에 첨가한 것, 및 각 화합물을 생성 폴리에스테르 수지에 대하여 각 금속원자 함유량이 표 1 에 나타낸 양이 되는 양으로 첨가한 것 이외에는, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 폴리에스테르 수지를 제조하고, 얻어진 폴리에스테르 수지에 대하여, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 측정, 평가하여 결과를 표 1 에 나타냈다.

<345> 비교예 1-3

<346> 디메틸테레프탈레이트 100 중량부와 에틸렌글리콜 70 중량부를 에스테르교환촉매로서 아세트산칼슘 1수염 및 아세트산마그네슘 4수염을 표 1 에 나타낸 각 금속원자 함유량이 되는 양으로 사용하여, 통상적인 방법에 따라 에스테르 교환반응을 개시시키고, 메탄올의 증류개시부터 20분후, 삼산화안티몬을 표 1 에 나타낸 금속원자 함유량이 되는 양으로 첨가하여, 에스테르 교환반응을 계속시킨 후, 트리메틸포스페이트를 표 1 에 나타낸 금속원자 함유량이 되는 양으로 첨가하고, 실질적으로 에스테르 교환반응을 종료시켰다. 계속해서, 추가로 테트라부틸티타네이트를 표 1 에 나타낸 금속원자 함유량이 되는 양으로 첨가한 후, 고온고진공하에서 통상적인 방법에 따라 증축합시킴으로써 폴리에스테르 수지를 제조하고, 얻어진 폴리에스테르 수지에 대하여, 실시예 1-1 과 동일하게 하여 측정, 평가하여 결과를 표 1 에 나타냈다.

표 1a

Sb 용출량 ($\mu\text{g}/\text{수지}$)		실시에				
		1-1	1-2	1-3	1-4	1-5
		0.15	0.18	0.12	0.09	0.21
Sb 함유량 (ppm)		90	90	90	90	90
Ti 함유량 (ppm)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Mg 함유량 (ppm)		15	20	10	5.0	15
Ca 함유량 (ppm)		0	0	0	0	0
P 함유량 (EAP)		9	12	6	3	0
(ppm) (H3PO4)		0	0	0	0	9
(H3PO3)		0	0	0	0	0
Sb/P (중량비)		10	7.5	15	30	10
Mg/P (중량비)		1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
제조법		A	A	A	A	A
DEG 공중합량 (mol%)		2.4	2.6	2.1	1.8	1.9
레진물성	고유점도 (dl/g)	0.78	0.78	0.78	0.78	0.79
	색차표 b	+0.5	+0.1	+0.9	+1.5	+0.3
	AAo (ppm)	0.7	0.8	0.7	0.8	0.8
성형품질	280°C AAs (ppm)	17.1	17.0	16.4	14.9	14.2
	280°C Δ AA (ppm)	16.4	16.2	15.7	14.1	13.4
	270°C (%)	25	-	-	-	-
	270°C AAs (ppm)	11.2	-	-	-	-
보틀	Sb 용출량 (ppb)	0.2	-	-	-	-
	색조	◎	-	-	-	-
	아세트알데히드 냄새	◎	-	-	-	-

<347>

표 1b

Sb 용출량 ($\mu\text{g}/\text{수지}$)		실시에				
		1-6	1-7	1-8	1-9	1-10
		0.09	0.14	0.13	0.09	0.13
Sb 함유량 (ppm)		90	90	90	50	70
Ti 함유량 (ppm)		2.0	2.0	2.0	6.0	3.0
Mg 함유량 (ppm)		15	12	25	15	15
Ca 함유량 (ppm)		0	0	0	0	0
P 함유량 (EAP)		0	9	9	9	9
(ppm) (H3PO4)		0	0	0	0	0
(H3PO3)		9	0	0	0	0
Sb/P (중량비)		10	10	10	5.6	7.8
Mg/P (중량비)		1.7	1.3	2.8	1.7	1.7
제조법		A	A	A	A	A
EG 공중합량 (mol%)		98.1	97.4	97.6	96.8	97.2
DEG 공중합량 (mol%)		1.9	2.6	2.4	3.2	2.8
TPA 공중합량 (mol%)		100	100	100	100	100
레진물성	고유점도 (dl/g)	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
	색차표 b	+0.4	+0.9	+3.1	+3.5	+1.5
	AAo (ppm)	0.8	1.5	3.2	4.7	0.7
성형품질	280°C AAs (ppm)	14.1	17.5	17.6	19.8	17.4
	280°C Δ AA (ppm)	13.3	16.0	14.4	15.1	16.7
	270°C 헤이즈 (%)	-	-	-	9.2	-
	270°C AAs (ppm)	-	-	-	13.5	-
보틀	Sb 용출량 (ppb)	0.1	-	-	0.1	-
	색조	◎	-	-	○	-
	아세트알데히드 냄새	◎	-	-	○	-

<348>

표 1c

Sb 용출량 (μg/수지)		실시에		비교예		
		1-11	1-12	1-1	1-2	1-3
		0.18	0.28	1.8	1.5	1.2
Sb 함유량 (ppm)	110	150	81	180	47	
Ti 함유량 (ppm)	1.0	0.5	3.0	0.0	5.0	
Mg 함유량 (ppm)	15	15	27	57	47	
Ca 함유량 (ppm)	0	0	0	0	67	
P 함유량 (EAP)	9	9	0	90	40	
(ppm) (H3PO4)	0	0	26	0	0	
(H3PO3)	0	0	0	0	0	
Sb/P (중량비)	12	17	3.1	2.0	1.2	
Mg/P (중량비)	1.7	1.7	1.0	0.6	1.2	
제조법	A	A	E	E	D	
EG 공중합량 (mol%)	97.8	98.0	97.2	97.1	96.5	
DEG 공중합량 (mol%)	2.2	2.0	2.8	2.9	3.5	
TPA 공중합량 (mol%)	100	100	100	100	100	
레진물성	고유점도 (dl/g)	0.78	0.78	0.74	0.78	0.72
	색차표 b	+0.5	+0.9	+1.1	+0.1	+5.4
	AAo (ppm)	0.8	0.8	3.4	3.1	8.2
성형품질	280°C AAs (ppm)	16.2	15.0	24.1	20.8	29.4
	280°C ΔAA (ppm)	15.4	14.2	20.7	17.7	21.2
	270°C 헤이즈 (%)	-	-	-	65	-
	270°C AAs (ppm)	-	-	-	-	-
보틀	Sb 용출량 (ppb)	-	-	1.8	-	1.2
	색조	-	-	○	-	×
	아세트알데히드 냄새	-	-	○	-	×

<349>

<350>

<<폴리에스테르② 에 관한 예>>

<351>

비탄산계 음료용 증공 용기로 한 경우에, 안티몬 용출량을 억제하면서, 우수한 투명성, 내열성을 갖는 용기를, 종래보다 높은 생산성으로 얻을 수 있는 폴리에스테르 수지의 실시예를 설명한다.

<352>

또한 본 태양의 실시예에 대하여 특히 이하의 물성의 측정은 다음과 같이 실시하였다.

<353>

<글리콜성분의 정량>

<354>

(주)요시다제작소 제조의 위렛(Willette)형 분쇄기 (형식 1029-A)로, 1.5 mm 구멍의 다공판을 사용하여 분쇄한 시료수지 5 g 에, 4N-KOH/메탄올용액 50 ml를 첨가하여 환류냉각기를 설치하고, 자성 교반기가 부착된 핫플레이트 (표면온도 200°C) 상에서 교반하면서, 2시간 가열환류하여 가수분해한다. 방냉후, 고순도 테레프탈산 약 20 g 을 첨가하여, 충분히 진탕하여 중화하고, pH 를 9 이하로 한 슬러리를, 11G-4 글래스필터를 사용하여 여과한 후, 메탄올 2 ml 로 2회 세정하여 여과액과 세정액을 합하여, 가스크로마토그래피로의 시료액으로 한다. 시료액 1 μl 을 마이크로시린지(microsyringe)로, (주)시마즈제작소 가스크로마토그래피 (형식 GC-14APF) 에 주입하고, 각 글리콜성분의 피크 면적으로부터, 전체 글리콜성분에 대한 각 글리콜성분의 몰%를 다음 식에 따라 계산하였다.

<355>

소정 글리콜성분의 몰% = (ACO × CfCO) / (Σ(A × Cf)) × 100

<356>

ACO : 그 글리콜성분의 면적 (μV · 초)

- <357> CfCO : 그 글리콜성분의 보정계수
- <358> A : 각 글리콜성분의 면적 ($\mu\text{V} \cdot \text{초}$)
- <359> Cf : 각 글리콜성분의 보정계수
- <360> 또한 가스크로마토그래피의 사용조건은 다음과 같다.
- <361> 컬럼 : J&W사 제조의 「DB-WAX」 (0.53 mm \times 30 m)
- <362> 설정온도 : 컬럼 : 160 $^{\circ}\text{C}$ ~ 220 $^{\circ}\text{C}$
- <363> 기화실 : 230 $^{\circ}\text{C}$
- <364> 검출기 : 230 $^{\circ}\text{C}$
- <365> 가스유량 : 캐리어 (질소) : 5 ml/min
- <366> 수소 : 0.6 kg/cm 2
- <367> 공기 : 0.6 kg/cm 2
- <368> 검출기 : FID
- <369> 감도 : 102 M Ω
- <370> <카르복실산 말단수 (AV) 의 정량>
- <371> 칩을 분쇄한 후, 열풍건조기로 140 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분 동안 건조시키고, 데시케이터내에서 실온까지 냉각한 시료로부터, 0.1 g을 정확히 제어 시험관에 채취하고, 벤질알코올 3 ml를 첨가하여, 건조질소가스를 불어넣으면서 195 $^{\circ}\text{C}$, 3분 동안에 용해시키고, 이어서 클로로포름 5 ml를 서서히 첨가하여 실온까지 냉각하였다. 이 용액에 페놀레드 지시약을 1~2 방울 가하고, 건조질소가스를 불어넣으면서 교반하에 0.1N 가성소다의 벤질알코올용액으로 적정하고, 황색에서 적색으로 변한 시점에서 종료로 하였다. 또한, 블랭크로서 폴리에스테르 수지 시료를 빼고 동일한 조작으로 실시하여, 이하의 식으로 산가를 산출하였다:
- <372> 산가 (몰/톤) = (A-B) \times 0.1 \times f/W
- <373> [여기에서 A 는 적정에 필요한 0.1N 가성소다의 벤질알코올용액의 양 (μl), B 는 블랭크에서의 적정에 필요한 0.1N 가성소다의 벤질알코올용액의 양 (μl), W 는 폴리에스테르 수지 시료의 양 (g), f 는 0.1N 가성소다의 벤질알코올용액의 역가임].
- <374> 또한 0.1N 가성소다의 벤질알코올용액의 역가 (f) 는, 시험관에 메탄올 5ml 를 채취하고, 페놀레드의 에탄올용액을 지시약으로 하여 1~2 방울 가하고, 0.1N 가성소다의 벤질알코올용액 0.4 ml 로 변색점까지 적정하고, 이어서 역가가 이미 알려진 0.1N 염산수용액을 표준액으로 하여 0.2 ml 채취하여 가하고, 다시 0.1N 가성소다의 벤질알코올용액으로 변색점까지 적정하였다 (이상의 조작은, 건조질소가스를 불어넣으면서 실시하였음). 이하의 식에 의해 역가 (f) 를 산출하였다:
- <375> 역가 (f) = 0.1N 염산수용액의 역가 \times 0.1N 염산수용액의 채취량 (μl)/0.1N 가성소다의 벤질알코올용액의 적정량 (μl)
- <376> <강온결정화온도>
- <377> 얻어진 수지를 불활성 오븐 (ESPEC사 제조 「IPHH-201형」) 중에서 40리터/분의 질소가스류하 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 건조시킨 후, 사출성형기 (메이끼제작소사 제조 「M-70AII-DM」)로 실린더온도 280 $^{\circ}\text{C}$, 배압 5 $\times 10^5$ Pa, 사출율 40cc/초, 보압력 35 $\times 10^5$ Pa, 금형온도 25 $^{\circ}\text{C}$, 성형사이클 약 75초로 하여, 도 1 에 나타나는 형상의 세로 50 mm, 가로 100 mm 이고, 가로방향으로 6 mm 내지 3.5 mm 까지인 계단차 0.5 mm 의 6단계의 두께를 갖는 계단 모양 성형판을 사출성형하였다. 또한 도 1 에서 G 는 게이트부이다.
- <378> 성형판에서의 두께 3.5 mm부의 선단부분 (도 1 에서의 A부) 을 잘라, 진공건조기에서 40 $^{\circ}\text{C}$ 로 3일 동안 건조시킨 후, 그 비(非)표면부로부터 잘라낸 시료를 사용하여, 그의 약 10 mg을 정확히 제어, 알루미늄제 오븐팬 및 팬 커버 (상압 타입, 세이코전자사 제조 「P/N SSC000E030」 및 「P/N SSC000E032」)를 사용하여 봉입하고, 시차주사열량계 (세이코사 제조 「DSC220C」)를 사용하여, 질소가스류하 20 $^{\circ}\text{C}$ 내지 285 $^{\circ}\text{C}$ 까지 20 $^{\circ}\text{C}$ /분의 속도로 승온시

키고, 285℃에서 5분 동안 용융상태를 유지한 후, 10℃/분의 속도로 20℃ 까지 강온시키고, 그 도중에서 관찰되는 결정화 피크온도를 측정하였다.

- <379> <보틀의 성형평가>
- <380> 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을 충분히 건조시켰다. 닛세이 수지공업사 제조의 사출성형기 「FE-80S」를 사용하여, 수지온도 280℃, 배압 5 kg/cm² 전후, 사출율 45 cc/sec 정도, 보압력 30 kg/cm² 정도, 금형온도 20℃에서, 40초 전후의 성형사이클로, 높이 165 mm, 관외경 29.0 mm, 평균두께 3.7 mm, 중량 60 g 의 시험관형상의 예비성형체를 사출성형하였다.
- <381> 이 예비성형체를 석영히터를 구비한 근적외선 조사로에 장입하고, 일정 출력 하에서, 각 예비성형체를 각각 56, 58, 60, 62, 64, 66, 68, 70초 동안의 각 가열시간 동안 가열한 후, 25초 동안 실온에서 방치하고, 그 후 바로 160℃ 로 조절한 금형내에 끼워, 연신 로드로 보틀의 높이방향으로 연신하면서, 블로우 압력 7 kg/cm² 정도에서 1초 동안, 계속해서 30 kg/cm² 정도에서 5초 동안 블로우한 후, 블로우압을 건 상태에서 5초 동안 유지하였다. 공기 냉각하여 성형품을 꺼내, 동체부 평균두께 350 μm, 용량 약 1.5 l 의 보틀을 얻었다.
- <382> 이들 보틀 동체부의 투명성을 육안으로 관찰하여, 투명성이 양호한 것을 「○」, 약간 안개가 끼어 있지만 실용상 문제없는 것으로 관찰되는 것을 「△」, 안개가 끼어 있어 실용상 부적당한 것을 「×」 로 하였다.
- <383> 또한, 이들 보틀의 내열성을 다음과 같이 평가하였다. 즉 23℃, 습도 50% 의 환경하에서 1주일 동안 보존하고, 이어서 이 보틀에, 실온하에서 90℃ 의 뜨거운 물을 채운 후 단단히 밀폐하여, 1분 동안 옆으로 쓰러뜨린 후 5분 동안 똑바로 세우고, 그 후 10℃ 의 수 중에서 20분 동안 냉각하였다. 보틀의 형상을 육안으로 관찰하여, 형상변화가 없고 내열성이 양호한 것을 「◎」, 동체부에 약간의 변형이 보이지만 실질적으로 문제가 없는 것을 「○」, 동체부의 변형이 보이고 내열성이 불충분한 것을 「△」, 동체부의 변형이 현저하고 내열성이 현저하게 불충분한 것을 「×」 로 하였다. 이상의 평가에 의해 투명성·내열성 모두 「○」 또는 「◎」로 평가된 보틀이 얻어지는, 예비성형체의 최단 가열시간을 Tmin(초) 로 하였다. Tmin 이 짧을수록, 효율적으로 보틀이 얻어지게 된다.
- <384> 실시예 2-1
- <385> 도 2 에 나타나는 1개의 교반조로 이루어지는 슬러리 조제조, 직렬로 접속한 2개의 교반조로 이루어지는 에스테르화 반응조, 및 교반조와 이것에 이어지는 2개의 횡형 플러그 플로우형식의 반응조로 이루어지는 합계 3개의 용융 증축합 반응조로 구성되어 있는 연속증합장치를 사용하여 폴리에스테르를 연속적으로 제조하였다.
- <386> 슬러리 조제조 (1) 에, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg 에 대하여 인원자로서 9 ppm 잔존하는 양의 에틸 에시드 포스페이트의 에틸렌글리콜용액 (농도 0.3 중량%) 과, 테레프탈산 및 에틸렌글리콜을 테레프탈산:에틸렌글리콜 = 865:485 (중량비) 가 되도록 공급하여 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리를 에스테르화 반응조에 연속적으로 공급하였다. 에스테르화 반응조의 반응조건은, 제1단계 (2) 는 질소분위기하, 260℃, 상대압력 50 kPa (0.5 kg/cm²G), 평균체류시간 4시간이고, 제2단계 (3) 은 동일하게 질소분위기하, 260℃, 5 kPa (0.05 kg/cm²G), 평균체류시간 1.5시간이었다.
- <387> 에스테르화 반응조의 제2단계에 설치한 상부배관으로부터, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 아세트산마그네슘 4수화물의 에틸렌글리콜용액 (농도 0.6 중량%) 을, 마그네슘원자로서 15 ppm 잔존하는 양을 연속적으로 공급하였다.
- <388> 이 경우, 에스테르화 제1단계의 에스테르화율은 85%, 에스테르화 제2단계의 에스테르화율은 95% 이었다.
- <389> 에스테르화 반응생성물은, 도관 (5) 을 거쳐 용융 증축합반응기에 연속적으로 공급하였다. 도관 (5) 의 도중에서, 에스테르화 반응생성물에, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 티탄원자로서 2.0 ppm 잔존하는 양의 테트라부틸티타네이트의 에틸렌글리콜용액 (농도 0.2 중량%) 과, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg 에 대하여 안티몬원자로서 90 ppm 잔존하는 양의 삼산화안티몬의 에틸렌글리콜용액 (농도 1.9 중량%) 을 도관 (4) 을 거쳐 연속적으로 첨가하였다.
- <390> 용융 증축합반응기의 반응조건은, 제1단계가 270℃, 절대압력 2.6 kPa(20 Torr), 평균체류시간 1.2 시간이고, 제2단계는 278℃, 절대압력 0.5 kPa (4 Torr), 평균체류시간 1.2시간, 제3단계 (8) 은 280℃, 절대압력 0.3 kPa (2 Torr), 평균체류시간 1.2 시간이었다. 용융 증축합반응생성물은 다이로부터 스트랜드형상으로 압출하여 냉각 고화시키고, 커터로 절단하여 1개의 무게가 평균 입자중량 24 mg의 용융증합 칩으로 하였다. 이 칩의 고유점

도는 0.60 dl/g 이었다.

- <391> 이 칩을, 질소분위기에서 또한 약 160℃ 로 유지되어 있는 결정화기에 연속적으로 공급하고, 교반하에 약 60분 동안 유지한 후, 예열기를 거쳐, 탑형의 고상 중축합장치에 연속적으로 공급하고, 질소분위기하, 205℃ 에서 고상 중축합반응시켰다. 얻어진 고상 중축합 칩의 안티몬 용출량, 고유점도, 디에틸렌글리콜 공중합량, 아세트알데히드 함유량, 카복실산 말단수, 색좌표 b 값을 상기 방법으로 측정하였다. 또 얻어진 고상중합 칩을, 불활성 오븐 (ESPEC사 제조 「IPHH-201형」) 중에서 40리터/분의 질소기류하 160℃ 에서 4시간 동안 건조시킨 후, 사출성형기 (메이끼제작소사 제조 「M-70AII-DM」) 로 실린더온도 280℃, 배압 5×10^5 Pa, 사출율 40 cc/초, 보압력 35×10^5 Pa, 금형온도 25℃, 성형사이클 약 75초로 하여, 도 1 에 나타나는 형상의, 세로 50 mm, 가로 100 mm 이고 가로방향으로 6 mm 내지 3.5 mm 까지인 계단차 0.5 mm 의 6단계의 두께를 갖는 계단모양 성형판을 사출성형하였다 (또한 도 1 에서 G 는 게이트부임). 얻어진 성형판에 대하여, 상기의 방법으로, 아세트알데히드 함유량 및 강온결정화온도를 측정하여 결과를 표 3 에 나타냈다.
- <392> 또한, 얻어진 고상중합 칩을 보틀 성형평가에 사용하였다. 성형시의 프리폼의 최단 가열시간은 60초로 짧고, 투명성·내열성을 양립한 보틀을 높은 생산성으로 효율적으로 얻을 수 있었다. 분석값, 평가결과를 표 2 에 나타낸다.
- <393> 실시예 2-2 ~ 2-9
- <394> 잔존하는 촉매에서 유래하는 원소의 양을 표 1 에 기재된 것으로 하도록, 촉매를 첨가하는 것 이외에는, 실시예 2-1 과 동일하게 조작하여 폴리에스테르 수지 칩을 얻었다. 얻어진 칩의 분석값, 평가결과를 표 2 에 나타낸다.
- <395> 비교예 2-1
- <396> 슬러리 조제조 (1) 에 에틸 애시드 포스페이트를 첨가하지 않고, 에스테르화제1단계에 생성 폴리에스테르 수지 1 kg 당 마그네슘원자로서 27 ppm 이 되는 양의 아세트산마그네슘 4수염의 에틸렌글리콜용액을 연속적으로 첨가하고, 에스테르화 제2단계에 생성 폴리에스테르 수지 1 kg당 인원자로서 26 ppm 이 되는 양의 인산의 에틸렌글리콜용액을 연속적으로 첨가하고, 도관 (5) 의 도중에서, 에스테르화 반응생성물에, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 안티몬원자로서 81 ppm 이 되는 양의 삼산화안티몬의 에틸렌글리콜용액과, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 티탄원자로서 3 ppm 잔존하는 양의 테트라부틸티타네이트의 에틸렌글리콜용액 (농도 0.2 중량%) 을 도관 (4) 을 거쳐 연속적으로 첨가하는 것 이외에는, 실시예 2-1 과 동일하게 조작하여, 용융중합 칩을 얻었다. 얻어진 용융중합 칩의 고유점도는 0.52 dl/g 이었다.
- <397> 이 칩을 실시예 2-1 과 동일하게 조작하여 고상 중축합반응시켰다. 얻어진 수지의 분석값, 평가결과를 표 2 에 나타낸다. 이 예의 수지는 실시예에 비하여 고유점도가 낮고, 디에틸렌글리콜, AA, AV, b값이 높으며, 중합성·품질 모두 악화되어 있다 또 보틀 성형평가에서는, 성형시의 프리폼의 최단 가열시간은 70초로 길어 생산성이 낮아 효율적으로 보틀을 얻을 수 없다.
- <398> 비교예 2-2
- <399> 슬러리 조제조 (1) 에 첨가하는 에틸 애시드 포스페이트의 에틸렌글리콜용액의 양을, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 인원자로서 90 ppm 잔존하는 양으로 하고, 에스테르화 2단계에, 아세트산마그네슘 4수염을 첨가하지 않고, 도관 (5) 의 도중에서, 에스테르화 반응생성물에, 아세트산마그네슘 4수염과 삼산화안티몬을 혼합하여 에틸렌글리콜에 용해한 용액을 생성 용융중합 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 마그네슘원자가 57 ppm, 안티몬 원자가 180 ppm 잔존하도록, 도관 (4) 을 거쳐 연속적으로 첨가하는 것 이외에는, 실시예 2-1 과 동일하게 조작하여, 용융중합 칩을 얻었다. 얻어진 용융중합 칩의 고유점도는 0.58 dl/g 이었다.
- <400> 이 칩을 실시예 2-1 과 동일하게 조작하여 고상 중축합반응시켰다. 얻어진 수지의 분석값, 보틀성형평가결과를 표 2 에 나타낸다.
- <401> 비교예 2-3
- <402> 디메틸테레프탈레이트 100부와 에틸렌글리콜 70부를, 에스테르교환촉매로서 아세트산칼슘 1수염 및 아세트산마그네슘 4수염을 표 2 에 나타낸 바와 같이 사용하여 통상적인 방법에 따라 에스테르 교환반응을 개시시켜, 메탄올의 증류개시부터 20분후, 삼산화안티몬을 표 2 에 나타낸 바와 같이 첨가하여, 에스테르 교환반응을 계속시킨 후, 트리메틸포스페이트를 표 2 에 나타낸 바와 같이 첨가하여 실질적으로 에스테르 교환반응을 종료시켰다.

또한 테트라부틸티타네이트를 표 2 에 나타낸 바와 같이 첨가한 후, 계속해서 고온고진공하에서 통상적인 방법대로 중축합을 실시하여, 고유점도 (o-클로로페놀, 35℃) 0.60의 폴리에틸렌테레프탈레이트폴리에스테르를 얻었다.

<403> 이 칩을 실시예 2-1 과 동일하게 조작하여 고상 중축합반응시켰다. 얻어진 PET 수지의 분석값, 보틀성형평가 결과를 표 2 에 나타낸다. 또한 보틀성형평가에 있어서는, 예비성형체의 가열시간을 70초로 하여도, 투명성·내열성 모두 「○」 또는 「◎」의 평가가 되는 보틀은 얻어지지 않고, 예비성형체의 최단 가열시간 Tmin(초)를 「70초 초과」로 표시하였다.

<404> 비교예 2-4

<405> 공중합성분의 양, 잔존하는 촉매 유래의 원자의 양을 표 2 에 기재된 것으로 하는 것 이외에는, 실시예 2-1 과 동일하게 조작하여 폴리에스테르 수지 칩을 얻었다. 얻어진 칩의 분석값, 평가결과를 표 2 에 나타낸다. 또한 보틀 성형평가에 있어서는, 예비성형체의 가열시간을 70초로 해도, 투명성·내열성 모두 「○」 또는 「◎」 평가가 되는 보틀은 얻을 수 없고, 예비성형체의 최단 가열시간 Tmin (초)를 「70초 초과」로 표시하였다.

표 2a

Sb 용출량 (μg/수지)		실시에				
		2-1	2-2	2-3	2-4	2-5
		0.16	0.18	0.13	0.11	0.16
Sb 함유량 (ppm)		90	90	90	90	90
M 함유량 (ppm) *		17	22	12	7	14
Ti 함유량 (ppm)		2	2	2	2	2
Mg 함유량 (ppm)		15	20	10	5	12
P 함유량 (EAP)		0	0	0	0	0
(ppm) (H3PO4)		9	12	6	3	9
(H3PO3)		0	0	0	0	0
Sb/P (중량비)		10.0	7.5	15.0	30.0	10.0
Mg/P (중량비)		1.67	1.67	1.67	1.67	1.33
제조법		B	B	B	B	B
DEG 공중합량 (mol%)		2.2	2.5	1.9	1.6	2.2
IPA 공중합량 (mol%)		0	0	0	0	0
레진물성	고유점도 (dl/g)	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
	색차표 b	0.5	0.1	0.9	1.5	0.9
	카르복실산 말단수 (AV) 당량/수지톤	15	20	10	35	25
	AAo (ppm)	0.7	0.8	0.7	0.8	1.5
성형 품질	280°C AAs (ppm)	16.0	16.1	15.4	13.9	16.5
	280°C ΔAA (ppm)	15.3	15.3	14.7	13.1	15.0
	강온결정화 온도 T _{c2} (°C)	167	166	168	169	167
	270°C 헤이즈 (%)	35	-	-	-	-
	270°C AAs (ppm)	12.1	-	-	-	-
보틀	내열성/투명성					
	가열시간 56 초	△/○	×/○	△/○	△/△	×/○
	58 초	△/○	△/○	△/○	○/△	△/○
	60 초	○/○	△/○	○/○	○/△	△/○
	62 초	○/○	△/○	○/○	○/○	△/○
	64 초	○/○	○/○	○/○	◎/○	○/○
	66 초	◎/○	○/○	◎/○	◎/○	○/○
	68 초	◎/○	○/○	◎/○	◎/○	○/○
	70 초이상	◎/○	◎/○	◎/○	◎/○	◎/○
	최단가열시간 초	60 초	64 초	60 초	62 초	64 초

* M 은 M g 및 T i 함유량의 합계를 나타낸다.

표 2b

Sb 용출량 ($\mu\text{g}/\text{수지}$)		실시에			
		2-6	2-7	2-8	2-9
		0.14	0.16	0.14	0.29
Sb 함유량 (ppm)	90	70	110	150	
M 함유량 (ppm) *	27	18	16	15.5	
Ti 함유량 (ppm)	2	3	1	0.5	
Mg 함유량 (ppm)	25	15	15	15	
P 함유량 (EAP)	0	0	0	0	
(ppm) (H3PO4)	9	9	9	9	
(H3PO3)	0	0	0	0	
Sb/P (중량비)	10.0	7.8	12.2	16.7	
Mg/P (중량비)	2.78	1.67	1.67	16.7	
제조법	B	B	B	B	
DEG 공중합량 (mol%)	2.3	2.2	2.0	1.9	
IPA 공중합량 (mol%)	0	0	0	0	
레진물성	고유점도 (dl/g)	0.78	0.78	0.78	0.78
	색좌표 b	3.1	1.5	0.5	0.9
	카르복실산 말단수 (AV) 당량/수지톤	35	15	20	30
	AAo (ppm)	3.2	0.7	0.8	0.8
성형 품질	280°C AAs (ppm)	17.0	13.4	16.1	15.2
	280°C Δ AA (ppm)	13.8	12.7	15.3	14.4
	강온결정화온도 Tc ₂ (°C)	167	165	169	173
	270°C 헤이즈 (%)	-	-	-	-
270°C AAs (ppm)	-	-	-	-	
보틀	내열성/투명성				
	가열시간 56 초	×/○	△/○	△/△	△/×
	58 초	×/○	△/○	△/△	△/×
	60 초	×/○	○/○	△/△	○/△
	62 초	×/○	○/○	○/○	○/△
	64 초	△/○	○/○	○/○	○/△
	66 초	△/○	◎/○	◎/○	◎/○
	68 초	○/○	◎/○	◎/○	◎/○
	70 초이상	○/○	◎/○	◎/○	◎/○
	최단가열시간 초	68 초	60 초	64 초	68 초

<407>

표 2c

		비교예			
		2-1	2-2	2-3	2-4
Sb 용출량 (μg/수지)		1.8	1.5	1.2	1.8
Sb 함유량 (ppm)		81	180	47	200
M 함유량 (ppm) *		29.9	57	119	0
Ti 함유량 (ppm)		2.9	0	5	0
Mg 함유량 (ppm)		27	57	47	0
Ca 함유량 (ppm)		0	0	67	0
P 함유량 (EAP)		0	90	0	0
(ppm) (H3PO4)		26	0	0	20
(H3PO3)		0	0	40	0
Sb/P (중량비)		3.1	2.0	1.2	10.0
Mg/P (중량비)		1.04	0.63	1.18	0.00
제조법		E	E	D	E
DEG 공중합량 (mol%)		2.8	2.9	3.5	2.2
IPA 공중합량 (mol%)		0	0	0	1.8
레진물성	교유점도 (dl/g)	0.74	0.78	0.78	0.78
	색차표 b	1.1	0.1	5.4	1.5
	카르복실산 말단수 (AV) 당량/수지톤	45	30	50	30
	AAo (ppm)	3.4	3.1	8.2	2.5
성형 품질	280°C AAs (ppm)	24.1	20.8	29.4	23.2
	280°C ΔAA (ppm)	20.7	17.7	21.2	20.7
	강온결정화 온도 Tc ₂ (°C)	161	162	163	169
	270°C 헤이즈 (%)	-	65	-	-
	270°C AAs (ppm)	-	-	-	-
보틀	내열성/투명성				
	가열시간 56 초	×/○	×/○	×/○	×/△
	58 초	×/○	×/○	×/○	×/△
	60 초	×/○	×/○	×/○	×/△
	62 초	×/○	×/○	×/○	×/○
	64 초	△/○	△/○	×/○	×/○
	66 초	△/○	△/○	△/○	×/○
	68 초	△/○	△/○	△/○	△/○
	70 초 이상	○/○	△/○	△/○	△/○
	최단가열시간 초	70 초	70 초	70 초	70 초

<408>

<409>

<<폴리에스테르③에 관한 예>>

<410>

탄산음료용 중공 용기로 한 경우에, 안티몬 용출량을 억제하면서 투명성, 강도, 용기내 음료 등의 내풍미저하성 및 내환경응력균열성이 우수한 보틀을 얻을 수 있는 폴리에스테르 수지의 실시예를 설명한다.

<411>

또한 본 태양의 실시예에 있어서는, 특히 다음 물성의 측정은 하기와 같은 방법으로 실시하였다.

<412>

<카르복실산 말단수 (AV)>

<413>

수지시료 0.5 g 을 정확히 재어, 195°C의 벤질알코올 25 ml 중에 용해시킨 후, 빙수 중에서 냉각시키고, 이어서 에틸알코올 2 ml 를 첨가하여, 자동적정장치 (도아전과사 「AUT-301」) 를 사용하여, 0.01N 수산화나트륨벤질알코올용액으로 중화적정하였다, 그 때의, 측정 적정량 A (ml), 블랭크 적정량 B (ml), 0.01N 수산화나트륨벤질알코올용액의 역가 (F) 및 시료중량 W(g) 로부터, 이하의 식에 의해 카르복실산 말단수 (당량/수지 톤) 를 산출

하였다.

- <414> 카르복실산 말단수 = $(A-B) \times 0.01 \times F \times 1000/W$
- <415> <승온결정화온도 (T_{C1}) 및 강온결정화온도 (T_{C2})>
- <416> 성형판에서의 두께 3.5 mm부의 선단부분 (도 2 에서의 A부) 을 잘라, 진공건조기로 40℃ 에서 3일 동안 건조시킨 후, 그 비(非)표면부로부터 잘라낸 시료를 사용하여, 그의 약 10 mg을 정확히 재어, 알루미늄제 오븐팬 및 팬커버 (상압 타입, 세이코전자사 제조 「P/N SSC000E030」 및 「P/N SSC000E032」) 를 사용하여 봉입하고, 시차주시열량계 (세이코사 제조 「DSC220C」) 를 사용하여, 질소기류하, 20℃ 내지 285℃ 까지 20℃/분의 속도로 승온시키고, 그 도중에서 관측되는 결정화 발열피크온도를 측정하고 승온결정화온도 (T_{C1}) 로 하였다. 그 후, 285℃ 에서 5분 동안 용융상태를 유지한 후, 10℃/분의 속도로 20℃ 까지 강온시키고, 그 도중에서 관측되는 결정화발열피크온도를 측정하여 강온결정화온도 (T_{C2}) 로 하였다.
- <417> <흡광도>
- <418> 성형판에서의 두께 4 mm부 (도 1 에서의 C부) 에서 잘라낸 시료를, 더블빔 분광광도계 (히다찌제작소 제조 「U-2000형」) 를 사용하여, ABS 모드로 1,100~500 nm 의 범위를 스캔속도 200 nm/분으로 측정하고, 1,000 nm 에서의 값을 흡광도로 하였다.
- <419> <헤이즈>
- <420> 성형판에서의 두께 5 mm부 (도 1 에서의 C부) 에 대하여, 헤이즈미터 (닛뽕텐끼공업사 제조 「NDH-300A」) 로 측정하였다.
- <421> <환경응력파괴시간>
- <422> 길이 50 mm, 폭 6 mm, 두께 1 mm 의 사출성형판을, 직경 32 mm 의 원통체 외주를 따라, 성형판의 길이방향의 양단을 원통체 외주의 반주에 걸쳐 고정된 상태에서, 25℃ 의 0.2 중량% 수산화나트륨수용액중에 침지시켜, 균열이 발생할 때까지의 시간을 측정하였다. 또한 시험을 5회 반복하고, 그 최대값과 최소값을 제외한 3개 시험의 평균값으로 하였다.
- <423> <보틀의 내환경응력균열성>
- <424> 시트르산 1수화물 18.8 g에, 0℃로 온도를 조정된 증류수를 가하여 용해시키고, 이어서 이 수용액 전량을 보틀에 충전하고, 다시 중탄산나트륨 22.5 g을 투입한 후, 즉시 단단히 밀폐하고, 수십초 동안 진탕하여 중탄산나트륨을 용해시켰다. 이 때, 보틀 안은 0℃, 1기압의 상태에서 약 40배 용량의 탄산가스를 충전한 상태에 상당한다. 계속해서 이 충전 보틀을 하룻밤동안 방치한 후, 0.2 중량% 수산화나트륨수용액 중에 하부 약 1/3을 침지하고, 저부로부터 가스의 누설이 발생하는 모습을 육안으로 관찰하여, 가스의 누설이 발생할 때까지의 시간을 상대적으로 비교하여 장시간을 필요로 한 것부터 순서대로 「◎→○→△→×」로 하였다.
- <425> 실시예 3-1
- <426> 평균입자경 120 μ m 의 고순도 테레프탈산 13 kg, 및 에틸렌글리콜 5.21 kg 의 슬러리를, 미리 0.3 kg의 비스(2-히드록시에틸)테레프탈레이트가 주입되고, 온도 265℃, 압력 1.5×10^5 Pa 로 유지된 에스테르화 반응조에 1.5시간에 걸쳐 순차적으로 공급하고, 공급종료 후도 다시 0.5시간에 걸쳐 에스테르화 반응을 실시하고, 이 에스테르화 반응생성물의 절반의 양을 중축합조로 이송하였다. 또한 에스테르화 반응시에 생성되는 물은 계외로 증류 제거시키고, 에틸렌글리콜성분은 계내로 환류하였다.
- <427> 이어서, 에스테르화 반응생성물이 이송된 상기 중축합조에, 그 배관으로부터, 에틸 아시드 포스페이트의 에틸렌글리콜용액, 테트라부톡시티타네이트의 에틸렌글리콜용액, 삼산화안티몬의 에틸렌글리콜용액, 및 아세트산마그네슘 4수화물의 물/에틸렌글리콜용액을, 생성 폴리에스테르 수지에 대하여 인원자 (P) 로서 12 ppm, 티탄원자 (Ti) 로서 1.8 ppm, 안티몬원자 (Sb) 로서 120 ppm 및 마그네슘원자 (Mg) 로서 12 ppm 이 되는 양으로, 순차적으로 5분 간격으로 첨가한 후, 계내를 250℃ 내지 278℃ 까지 점차적으로 승온함과 동시에, 상압에서 67 Pa로 감압하여 동압을 유지하면서, 3시간의 반응을 실시하고, 생성된 폴리머를 중축합조의 저부에 설치된 배출구에서 스트랜드형상으로 빼내, 수냉후, 커터로 칩형상으로 함으로써, 폴리에스테르 수지 칩을 제조하였다.
- <428> 계속해서, 상기에서 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을, 150℃로 유지된 교반결정화기 (Bepex사 제조) 내에 연속적

으로 공급하여 결정화시킨 후, 정치 고상 중합탑으로 옮기고, 20 리터/kg·hr 의 질소가스유통하, 약 140℃ 에서 3 시간 건조시킨 후, 210℃ 에서 20 시간 고상 중축합시켰다.

<429> 얻어진 폴리에스테르 수지 칩에 대하여, 상기의 방법으로, 안티몬 용출량, 디카르복실산성분으로서의 이소프탈산이 전체 디카르복실산성분에서 차지하는 비율, 디올성분으로서의 디에틸렌글리콜이 전체 디올성분에서 차지하는 비율의 각 조성, 카르복실산 말단량, 각 금속화합물에서의 금속원자 함유량, 아세트알데히드 함유량 및 고유 점도를 측정하여 결과를 표 3 에 나타냈다.

<430> 또한, 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을, 불활성 오븐 (ESPEC사 제조 「IPHH-201형」) 중에서, 40 리터/분의 질소 기류하 160℃ 에서 4시간 건조시킨 후, 사출성형기 (메이끼제작소사 제조 「M-70AII-DM」)로 실린더온도 280℃, 배압 5×10^5 Pa, 사출율 40 cc/초, 보압력 35×10^5 Pa, 금형온도 25℃, 성형사이클 약 75초로 하여, 도 1 에 나타나는 형상의, 세로 50 mm, 가로 100 mm 이고 가로방향으로 6 mm 내지 3.5mm 까지인 계단차 0.5 mm의 6단계의 두께를 갖는 계단모양 성형판을 사출성형하였다 (또한 도 1 에서 G 는 게이트부임). 얻어진 성형판에 대하여, 상기의 방법으로, 승온결정화온도 및 강온결정화온도, 아세트알데히드 함유량, 흡광도 및 투명성 지표로서의 헤이즈를 측정하여 결과를 표 3 에 나타냈다.

<431> 또한, 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을 불활성 오븐 (ESPEC사 제조 「IPHH-201형」) 중에서 40 리터/분의 질소 기류하 160℃ 에서 4시간 건조시킨 후, 사출성형기 (스미또모중기계공업사 제조 「미니매트8/7A」)로 실린더온도 280℃, 배압 3×10^5 Pa, 사출율 3 cc/초, 보압력 20×10^5 Pa, 금형온도 20℃, 길이 50 mm, 폭 6 mm, 두께 1 mm 의 성형판을 사출성형하였다. 얻어진 성형판에 대하여, 상기의 방법으로 환경응력파괴시간을 측정하여, 결과를 표 3 에 나타냈다.

<432> 또한 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을, 진공건조기로 130℃ 에서 10시간 건조시킨 후, 사출성형기 (닛세이수지공업사 제조 「FE-80S」)로 실린더온도 280℃, 배압 5×10^5 Pa, 사출율 45 cc/초, 보압력 30×10^5 Pa, 금형온도 20℃, 성형사이클 약 40초이고, 외경 약 29 mm, 높이 약 165 mm, 평균두께 약 3.7 mm, 중량 약 60 g의 시험관형상의 예비성형체 (프리폼) 를 사출성형하고, 얻어진 프리폼을 석영히터를 구비한 근적외선 조사로 내에서 70초 동안 가열하고, 25초 동안 실온에서 방치한 후, 40℃로 설정한 블로우 금형내에 장입하고, 연신 로드로 높이방향으로 연신하면서, 블로우압력 7×10^5 Pa 으로 1초 동안, 다시 30×10^5 Pa로 40초 동안 블로우성형함으로써, 외경 약 95 mm, 높이 약 305 mm, 동체부 평균두께 약 0.37 mm, 중량 약 60 g, 내용적 약 1.5 리터의 보틀을 성형하였다. 얻어진 보틀에 대하여, 상기의 방법으로 내환경응력균열성을 평가하여, 결과를 표 3 에 나타냈다.

<433> 실시예 3-2

<434> 중축합시의 금속화합물 첨가에 이어서, 사산화철 (도다공업사 제조 「HR-370H」) 0.229 g 을 첨가한 것 이외에는, 실시예 3-1 과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지 칩을 제조하고, 얻어진 폴리에스테르 수지에 대하여 측정, 평가를 실시하여, 결과를 표 3 에 나타냈다.

<435> 실시예 3-3

<436> 테레프탈산 12.8 kg 과 이소프탈산 0.2 kg을 사용한 것 이외에는, 실시예 3-2 와 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지 칩을 제조하고, 얻어진 폴리에스테르 수지에 대하여 측정, 평가를 실시하여 결과를 표 3 에 나타냈다.

<437> 비교예 3-1

<438> 평균입자경 120 μm 의 고순도 테레프탈산 13 kg, 및 에틸렌글리콜 12.2 kg 의 슬러리를, 미리 0.3 kg의 비스(2-히드록시에틸)테레프탈레이트가 주입되고, 온도 250℃, 압력 1.0×10^5 Pa 로 유지된 에스테르화 반응조에 4시간에 걸쳐 순차적으로 공급하고, 공급종료 후도 다시 1시간에 걸쳐 에스테르화 반응을 실시하고, 이 에스테르화 반응생성물의 절반의 양을 중축합조로 이송하였다. 또한 에스테르화 반응시에 생성되는 물 및 에틸렌글리콜 성분은 계외로 전량 증류제거시켰다.

<439> 이어서, 에스테르화 반응생성물이 이송된 상기 중축합조에, 그 배관으로부터, 에틸 애시드 포스페이트의 에틸렌글리콜 용액 및 삼산화안티몬의 에틸렌글리콜 용액을, 생성 폴리에스테르 수지에 대하여 인원자 (P) 로서 12 ppm 및 안티몬원자 (Sb) 로서 240 ppm이 되는 양으로, 순차적으로 5분 간격으로 첨가한 후, 계내를 250℃ 내지 278℃ 까지 점차적으로 승온함과 동시에, 상압에서 67 Pa로 감압하여 동일 압력을 유지하면서, 3시간의 반응을 실시하고, 생성된 폴리머를 중축합조의 저부에 설치된 배출구에서 스트랜드형상으로 빼내, 수냉후, 커터로 칩형

상으로 함으로써, 폴리에스테르 수지 칩을 제조하였다. 그 후에는 실시예 3-1 과 동일한 방법으로, 고상 중축합시킨 후, 얻어진 폴리에스테르 수지에 대하여 측정, 평가를 실시하여 결과를 표 3 에 나타냈다.

- <440> 비교예 3-2
- <441> 중축합시의 금속화합물 첨가에 이어서, 디에틸렌글리콜 110 g 을 첨가한 것 이외에는, 비교예 3-1 과 동일한 방법으로 폴리에스테르 수지 칩을 제조하고, 얻어진 폴리에스테르 수지에 대하여 측정, 평가를 실시하여, 결과를 표 3 에 나타냈다.
- <442> 비교예 3-3
- <443> 평균입자경 50 μm 의 고순도 테레프탈산 13 kg, 및 에틸렌글리콜 12.2 kg 의 슬러리를, 미리 0.3 kg의 비스(2-히드록시에틸)테레프탈레이트가 주입되고, 온도 250 $^{\circ}\text{C}$, 압력 $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$ 로 유지된 에스테르화 반응조에 3.5시간에 걸쳐 순차적으로 공급하고, 공급종료 후도 다시 1시간에 걸쳐 에스테르화 반응을 실시하고, 이 에스테르화 반응생성물의 절반의 양을 중축합조로 이송하였다. 또한 에스테르화 반응시에 생성되는 물 및 에틸렌글리콜성분은 계외로 전량 증류제거시켰다.
- <444> 이어서, 에스테르화 반응생성물이 이송된 상기 중축합조에, 그 배관으로부터, 에틸 에시드 포스페이트의 에틸렌글리콜용액, 삼산화안티몬의 에틸렌글리콜용액 및 아세트산마그네슘 4수화물의 물/에틸렌글리콜용액을, 생성 폴리에스테르 수지에 대하여 인원자 (P) 로서 17 ppm, 안티몬원자 (Sb) 로서 240 ppm 및 마그네슘원자 (Mg) 로서 15 ppm이 되는 양으로, 순차적으로 5분 간격으로 첨가한 후, 계내를 250 $^{\circ}\text{C}$ 내지 278 $^{\circ}\text{C}$ 까지 점차적으로 승온함과 동시에, 상압에서 67 Pa로 감압하여 동일 압력을 유지하면서, 3시간의 반응을 실시하고, 생성된 폴리머를 중축합조의 저부에 설치된 배출구에서 스트랜드형상으로 빼내, 수냉후, 커터로 칩형상으로 함으로써, 폴리에스테르 수지 칩을 제조하였다. 그 후에는 실시예 3-1 과 동일한 방법으로, 고상 중축합시킨 후, 얻어진 폴리에스테르 수지에 대하여 측정, 평가를 실시하여 결과를 표 3 에 나타냈다.

표 3a

Sb 용출량 ($\mu\text{g}/\text{수지}$)		실시에		
		3-1	3-2	3-3
		0.19	0.19	0.27
Sb 함유량 (ppm)		120	120	120
Ti 함유량 (ppm)		1.8	1.8	1.8
Mg 함유량 (ppm)		12	12	12
P 함유량 (EAP) (ppm)		12	12	12
$(100 \times \text{Ti} + \text{Sb})$ (ppm)		300	300	300
Sb/P (중량비)		10.00	10.00	10.00
Mg/P (중량비)		1.00	1.00	1.00
제조법		C	C	C
DEG 공중합량 (mol%)		1.5	1.5	1.5
IPA 공중합량 (mol%)		0	0	1.5
레진물성	고유점도 (dl/g)	0.86	0.86	0.88
	카르복실산 말단수 (AV) (당량/수지 톤)	30	32	31
	AAo (ppm)	2.5	2.3	2.4
성형품질	280°C AAs (ppm)	14.8	14.4	14.5
	280°C Δ AA (ppm)	12.3	12.1	12.1
	승온 결정화 온도 T_{c1} (°C)	162	162	172
	감온 결정화 온도 T_{c2} (°C)	174	174	162
	280°C 헤이즈 (%)	6	14	9
	270°C 헤이즈 (%)	-	-	5
	270°C AAs (ppm)	-	-	11.2
	환경응력파괴시간 (min)	17	16	14
	흡광도	0.04	0.09	0.08
보틀	내환경응력균열성	○	◎	◎

<445>

표 3b

		비교예		
		3-1	3-2	3-3
Sb 용출량 (μg/수지)		2.0	2.0	2.0
Sb 함유량 (ppm)		240	240	240
Ti 함유량 (ppm)		0	0	0
Mg 함유량 (ppm)		0	0	15
P 함유량 (EAP) (ppm)		12	12	17
(100×Ti+Sb) (ppm)		240	240	240
Sb/P (중량비)		20.00	20.00	14.12
Mg/P (중량비)		0.00	0.00	0.88
제조법		E	E	E
DEG 공중합량 (mol%)		2.5	3.5	2.0
IPA 공중합량 (mol%)		0	0	0
레진물성	고유점도 (dl/g)	0.83	0.88	0.87
	카르복실산 말단수 (AV) (당량 / 수지 톤)	20	22	18
	AAo (ppm)	2.7	2.6	2.7
성형품질	280°C AAs (ppm)	20.6	21.6	26.1
	280°C ΔAA (ppm)	17.9	19.0	23.4
	승온 결정화 온도 T _{c1} (°C)	149	167	147
	강온 결정화 온도 T _{c2} (°C)	182	167	188
	280°C 헤이즈 (%)	20	2	35
	270°C 헤이즈 (%)	65	-	-
	270°C AAs (ppm)	-	-	-
	환경응력파괴시간 (min)	7	4	8
	흡광도	0.06	0.06	0.06
보틀	내환경응력균열성	×	×	△

<446>

<447>

<<폴리에스테르④에 관한 예>>

<448>

특히 가열 살균 충전하여 사용하는 중공 용기로 한 경우에, 안티몬 용출량을 억제하면서 동체부의 투명성이 저하되지 않고, 그 마개부의 결정화속도가 빨라 중공 용기의 생산성이 우수하고, 또한 마개부의 치수안정성이 우수하여 가열 살균 충전시 마개부의 변형이 적은 보틀을 얻을 수 있는 폴리에스테르 수지의 실시예를 설명한다.

<449>

또한 본 태양의 실시예에 있어서는, 특히 다음의 물성의 측정은 아래와 같이 실시하였다.

<450>

<폴리에스테르 수지에서 차지하는 에틸렌테레프탈레이트 단위의 비율>

<451>

수지시료를 중수소화 트리플루오로아세트산에 상온에서 용해시킨 3 중량% 용액을 사용하여, 핵자기공명장치 (닛뎀전자사 제조 「JNM-EX270형」) 로 1H-NMR 을 측정하고, 각 피크를 귀속시켜, 그의 적분비로부터 테레프탈산 이외의 디카르복실산 성분, 및 에틸렌글리콜 이외의 디올성분을 산출함으로써, 에틸렌테레프탈레이트 단위의 비율을 구하였다.

<452>

<승온결정화온도 (T_{c1}) 및 강온결정화온도 (T_{c2})>

<453>

성형판에서의 두께 3.5 mm부의 선단부분 (도 1 에서의 A부) 을 잘라, 진공건조기로 40°C 에서 3일 동안 건조시킨 후, 그 비(非)표면부에서 잘라낸 시료를 사용하여, 그의 약 10 mg을 정확히 제어, 알루미늄제 오픈팬 및 팬커버 (상압 타입, 세이코전자사 제조 「P/N SSC000E030」 및 「P/N SSC000E032」 를 사용하여 봉입하고, 시차주사

열량계 (세이코사 제조 「DSC220C」)를 사용하여, 질소기류하, 20℃ 내지 285℃ 까지 20℃/분의 속도로 승온시키고, 그 도중에서 관찰되는 결정화 발열피크온도를 측정하여 승온결정화온도 (T_{c1}) 으로 하였다. 그 후, 285℃ 에서 5분 동안 용융상태를 유지한 후, 10℃/분의 속도로 20℃까지 강온시키고, 그 도중에서 관찰되는 결정화 발열피크온도를 측정하여 강온결정화온도 (T_{c2}) 로 하였다.

- <454> 실시예 4-1
- <455> 테레프탈산 40 kg 및 에틸렌글리콜 16.1 kg의 슬러리를, 미리 비스(2-히드록시에틸)테레프탈레이트 약 50 kg이 주입되고 온도 250℃, 압력 1.2 × 10⁵Pa 로 유지된 에스테르화 반응조에 4시간에 걸쳐 순차적으로 공급하고, 공급종료 후에도 다시 1시간에 걸쳐 에스테르화 반응을 실시하고, 이의 에스테르화 반응생성물 50 kg 을 중축합조로 이송하였다.
- <456> 이어서 에스테르화 반응생성물이 이송된 상기 중축합조에, 그 배관으로부터, 에틸 애시드 포스페이트의 에틸렌글리콜용액, 아세트산마그네슘과 삼산화안티몬의 물/에틸렌글리콜용액 및 테트라-n-부톡시티탄의 에틸렌글리콜용액을, 폴리에스테르 수지 1톤당 인원자 (P) 로서 0.420몰, 마그네슘원자 (Mg) 로서 0.700몰, 안티몬원자 (Sb) 로서 0.986몰 및 티탄원자 (Ti) 로서 0.021몰이 되도록, 순차적으로 5분 간격으로 첨가한 후, 다시, 디에틸렌글리콜 582 g, 저밀도 폴리에틸렌수지 (닛뽕폴리켄사 제조 「UE320」) 를 폴리에스테르 수지 중량에 대하여 0.040 ppm 이 되도록 첨가하였다. 그 후, 계내를 2시간 30분에 걸쳐 250℃ 내지 280℃ 까지 승온함과 동시에, 1시간에 걸쳐 상압에서 400 Pa로 감압하여 동일 압력을 유지하면서, 얻어지는 수지의 고유점도가 0.62 dl/g이 되는 시간 동안 용융 중축합시켜, 중축합조의 저부에 설치된 배출구에서 스트랜드형상으로 빼내, 수냉후, 커터로 칩형상으로 함으로써, 약 40 kg의 폴리에틸렌테레프탈레이트 수지 (디에틸렌글리콜의 공중합량 3.4몰%) 를 제조하였다.
- <457> 이어서, 상기에서 얻어진 폴리에스테르 수지 칩을, 약 160℃ 로 유지된 교반결정화기 (Bepex사 제조) 내에 체류시간이 약 5분이 되도록 연속적으로 공급하여 결정화시키고, 불활성 오븐 (ESPEC사 제조 「IPHH-201형」) 중에서, 40 리터/분의 질소기류하 160℃ 에서 4시간 건조시킨 후, 210℃ 에서, 고유점도가 0.839 dl/g 이 되는 시간 동안 가열하여 고상중축합시켰다.
- <458> 얻어진 폴리에스테르 수지 칩에 대하여, 안티몬 용출량, 각 금속화합물에서의 금속원자함유량, 고유점도 및 아세트알데히드 함유량 및 색조로서의 색좌표 b 를 측정하여 결과를 표 4 에 나타냈다.
- <459> 또한, 얻어진 폴리에스테르 수지 조성물 칩을, 불활성 오븐 (ESPEC사 제조 「IPHH-201형」 중에서 40 리터/분의 질소기류하 160℃ 에서 4시간 건조시킨 후, 사출성형기 (메이끼제작소사 제조 「M-70AII-DM」)로 실린더온도 280℃, 배압 5 × 10⁵Pa, 사출율 40 cc/초, 보압력 35 × 10⁵Pa, 금형온도 25℃, 성형사이클 약 75초로 하여, 도 1 에 나타나는 형상의, 세로 50 mm, 가로 100 mm 이고, 가로방향으로 6 mm 내지 3.5 mm 까지인 계단차 0.5 mm 의 6단계의 두께를 갖는 계단모양 성형판을 사출성형하였다 (또한 도 1 에서 G 는 게이트부임). 얻어진 성형판에 대하여, 상기의 방법으로 환상 삼량체 함유량, 아세트알데히드 함유량, 승온결정화온도 및 강온결정화온도, 그리고 투명성으로서의 헤이즈를 측정하여 결과를 표 4 에 나타냈다.
- <460> 또한 얻어진 폴리에스테르 수지 조성물 칩을, 진공건조기로 130℃ 에서 10시간 건조시킨 후, 사출성형기 (닛세이수지공업사 제조 「FE-80S」)로 실린더온도 280℃, 배압 5 × 10⁵Pa, 사출율 45 cc/초, 보압력 30 × 10⁵Pa, 금형온도 20℃, 성형사이클 약 40초로 하여, 외경 약 29 mm, 높이 약 165 mm, 평균두께 약 3.7 mm, 중량 약 60 g 의 시험관형상의 예비성형체 (프리폼) 를 사출성형하였다. 얻어진 프리폼의 마개부를 석영 히터식 마개부 결정화기에 의해 150~180초 동안 가열한 후, 형 판을 삽입하여 마개부의 결정화처리를 실시하여, 그 때의 마개부의 형상, 치수를 육안으로 관찰하여, 다음의 기준에 따라 평가하여 결과를 표 4 에 나타냈다.
- <461> 마개부 형상, 치수
- <462> ○; 안정된 치수정밀도가 얻어짐
- <463> ×; 결정화가 불충분하고, 형상에 좌굴이 보임
- <464> 이어서 마개부의 결정화처리를 한 프리폼을, 석영 히터를 구비한 근적외선 조사로 내에서 70초 동안 가열하고, 25초 동안 실온에서 방치한 후, 160℃에 설정한 블로우 금형내에 장입하고, 연신 로드로 높이방향으로 연신하면서, 블로우압력 7 × 10⁵Pa 에서 1초 동안, 다시 30 × 10⁵Pa 에서 40초 동안 블로우성형하고, 열고정하여 공기냉

각함으로써, 외경 약 95 mm, 높이 약 305 mm, 동체부 평균두께 약 0.37 mm, 중량 약 60 g, 내용적 약 1.5 리터, 비표면적 약 0.7cm^{-1} 의 보틀을 성형하였다. 얻어진 보틀에 대하여 외관을 육안으로 관찰하여 다음의 기준으로 평가하고, 또한 상기의 방법으로 안티몬화합물의 열수 용출량을 측정하여 결과를 표 4 에 나타냈다.

<465> 보틀 외관

<466> ◎ ; 투명성이 우수하고, 전체적으로 양호

<467> ○ ; 투명성이 양호하고, 전체적으로 양호

<468> × ; 거무스름해지거나 백화가 발생하고, 투명성 불량.

<469> 실시예 4-2

<470> 용융 중축합시에 저밀도 폴리에틸렌수지를 첨가하지 않은 것 이외에는, 각각 실시예 4-1과 동일하게 하여, 폴리에스테르 수지를 제조하고, 폴리에스테르 수지로서의 안티몬 용출량, 에틸렌테레프탈레이트 단위의 비율, 금속원자 함유량, 고유점도, 및 폴리에스테르 수지로서의 안티몬 용출량, 환상 삼량체 함유량, 아세트알데히드 함유량, 및 색조를 측정하고, 또 계단모양 성형판을 사출성형하고, 환상 삼량체 함유량, 아세트알데히드 함유량, 승온결정화온도 및 강온결정화온도, 그리고 투명성을 측정하고, 또한 보틀을 사출 블로우성형하고, 마개부 형상 그리고 보틀 외관을 평가, 안티몬 용출량을 측정하여, 결과를 표 4 에 나타냈다.

<471> 실시예 4-3

<472> 용융 중축합시에 저밀도 폴리에틸렌수지를 폴리에스테르 수지 중량에 대하여 1500 ppm 이 되도록 첨가한 것 이외에는, 실시예 4-1과 동일하게 하여, 폴리에스테르 수지를 제조하고, 폴리에스테르 수지로서의 안티몬 용출량, 에틸렌테레프탈레이트 단위의 비율, 금속원자 함유량, 고유점도, 및 폴리에스테르 수지로서의 안티몬 용출량, 환상 삼량체 함유량, 아세트알데히드 함유량 및 색조를 측정하고, 또 계단모양 성형판을 사출성형하고, 환상 삼량체 함유량, 아세트알데히드 함유량, 승온결정화온도 및 강온결정화온도, 그리고 투명성을 측정하고, 또한 보틀을 사출 블로우성형하고, 마개부 형상 그리고 보틀 외관을 평가, 안티몬 용출량을 측정하여, 결과를 표 4 에 나타냈다.

<473> 비교예 4-1

<474> 용융 중축합시에 인화합물로서 오르토인산을 사용한 것, 그 오르토인산과 삼산화안티몬 및 아세트산마그네슘의 첨가량을 변경한 것, 그리고 테트라-n-부톡시티탄을 첨가하지 않은 것 그리고, 디에틸렌글리콜의 저밀도 폴리에틸렌 수지를 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 4-1과 동일하게 하여, 폴리에스테르 수지 조성물을 제조하고, 폴리에스테르 수지로서의 에틸렌테레프탈레이트 단위의 비율, 금속원자 함유량, 고유점도, 및 폴리에스테르 수지로서의 안티몬 용출량, 환상 삼량체 함유량, 아세트알데히드 함유량 및 색조를 측정하고, 또 계단모양 성형판을 사출성형하고, 환상 삼량체 함유량, 아세트알데히드 함유량, 승온결정화온도 및 강온결정화온도, 그리고 투명성을 측정하고, 또한 보틀을 사출 블로우성형하고, 마개부 형상 그리고 보틀 외관을 평가, 안티몬 용출량을 측정하여, 결과를 표 4 에 나타냈다.

표 4a

		실시에	
		4-1	4-2
Sb 용출량 ($\mu\text{g}/\text{수지}$)		0.23	0.23
Sb 함유량 (ppm)		110	110
Ti 함유량 (ppm)		1	1
Mg 함유량 (ppm)		17	17
P 함유량 (EAP)		13	13
Sb/P (중량비)		8.45	8.46
Mg/P (중량비)		1.31	1.31
제조법		C	C
DEG 공중합량 (mol%)		3.4	≤ 5
레진물성	고유점도 (dl/g)	0.839	0.820
	환상 삼량체 함유량 (CTo) (중량%)	0.30	0.31
	색차표 b	2.1	2.2
	폴리올레핀 함유량 (ppb)	0.040	0
	AAo (ppm)	1.5	1.5
성형품질	280°C AAs (ppm)	19.9	20.2
	280°C Δ AA (ppm)	18.4	18.7
	280°C CTs (중량%)	0.40	0.42
	280°C Δ CT (중량%)	0.10	0.11
	승온 결정화 온도 Tc ₁ (°C)	162.0	166.7
	강온 결정화 온도 Tc ₂ (°C)	176.3	176.8
	280°C 헤이즈 (%)	4.1	4.2
	270°C 헤이즈 (%)	5	-
	270°C AAs (ppm)	13.4	-
270°C CTs (중량%)	0.35	-	
보틀	Sb 용출량 (ppb)	0.8	0.8
	마개부 형상·치수	○	×
	보통 외관	◎	◎

<475>

표 4b

		실시에	비교예
Sb 용출량 ($\mu\text{g}/\text{수지}$)		4-3	4-1
		0.23	2.2
Sb 함유량 (ppm)		109	269
Ti 함유량 (ppm)		1	0
Mg 함유량 (ppm)		17	15
P 함유량 (EAP)		13	15
Sb/P (중량비)		8.38	17.93
Mg/P (중량비)		1.31	1.00
제조법		C	E
DEG 공중합량 (mol%)		≤ 5	≤ 3
레진물성	고유점도 (dl/g)	0.830	0.840
	환상 삼량체 함유량 (CTo) (중량%)	0.31	0.31
	색차표 b	1.9	2.1
	폴리올레핀 함유량 (ppb)	1500	0
	AAo (ppm)	1.5	2.4
성형품질	280°C AAs (ppm)	19.8	22.5
	280°C Δ AA (ppm)	18.3	20.1
	280°C CTs (중량%)	0.41	0.42
	280°C Δ CT (중량%)	0.10	0.11
	승온 결정화 온도 Tc ₁ (°C)	149.0	155.5
	강온 결정화 온도 Tc ₂ (°C)	185.2	190.2
	280°C 헤이즈 (%)	35.5	36.5
	270°C 헤이즈 (%)	-	85
	270°C AAs (ppm)	-	15.2
	270°C CTs (중량%)	-	0.36
보틀	Sb 용출량 (ppb)	0.8	1.1
	마개부 형상·치수	○	○
	보통 외관	×	×

<476>

<477>

<<폴리에스테르⑤에 관한 예>>

<478>

다음에 본 발명의 폴리에스테르 수지가, 성형온도를 종래보다 저온으로 해도 투명성을 손상시키지 않고 성형할 수 있기 때문에, 특히 성형시의 아세트알데히드의 발생 및 성형시의 금형 오염이 억제됨과 동시에, 투명성도 우수한 성형체를 얻을 수 있어, 중공 용기용으로 적합한 것을 나타낸다.

<479>

즉, 실시예 1-1, 1-9, 2-1, 3-3 및 4-1, 비교예 1-2, 2-2, 3-1 에 있어서, 이하의 평가를 실시하여, 결과를 표 1, 표 2, 표 3 및 표 4 에 나타냈다.

<480>

즉, 각 실시예에서 얻어진 수지를, 진공건조기 (야마토과학사 제조 「DP-41형」) 중에서 160°C로 16시간 동안 이상을 건조시킨 후, 사출성형기 (메이끼제작소사 제조 「M-70AII-DM」)로 실린더온도 270°C, 배압 $5 \times 10^5 \text{ Pa}$, 사출율 40 cc/초, 보압력 $35 \times 10^5 \text{ Pa}$, 금형온도 25°C, 성형사이클 약 75초로 하여, 도 1 에 나타나는 형상의 세로 50 mm, 가로 100 mm 이고, 가로방향으로 6 mm 내지 3.5 mm 까지인 계단차 0.5 mm의 6단계의 두께를 갖는 계단모양 성형판을 사출성형하였다. 또한 도 1 에서 G 는 게이트부이다.

<481>

얻어진 성형판에 대하여, 다음에 나타낸 방법으로 헤이즈, 아세트알데히드 함유량 (AA_S) 및 환상 삼량체 함유량 (CT_S) 을 측정하여 결과를 표 1 에 나타냈다.

<482>

270°C 헤이즈

- <483> 성형판에서의 두께 5.0 mm부 (도 1 에서의 C부) 에 대하여, 헤이즈미터 (닛뽕덴쇼꾸사 제조 「NDH-300A」) 를 사용하여 측정하였다.
- <484> 아세트알데히드 (270℃ AA₅)
- <485> 성형판에서의 두께 3.5 mm부의 후단부분 (도 1 에서의 B부) 에서 4 ×4 mm 정도의 칩 형상으로 자른 시료를 사용하여, 전술과 동일한 방법으로 측정하였다.
- <486> 환상 삼량체 함유량 (270℃ CT₅)
- <487> 성형판에서의 두께 3.5 mm부의 선단부분 (도 1 에서의 A부) 에서 잘라낸 시료를 사용하여, 전술과 동일한 방법으로 측정하였다.
- <488> <<폴리에스테르⑥에 관한 예>>
- <489> 다음에 안티몬 용출량을 억제하면서 특히 수지 내부의 입자수를 매우 적게 하고, 섬유나 필름을 성형할 때에 입자에서 기인하는 실긱어짐, 필름 찢어짐 등이 거의 발생하지 않고, 또 필름, 보틀 등의 성형체로 한 경우, 그 표면에 발생하는 피쉬아이 등의 돌기가 거의 없도록 할 수 있는 폴리에스테르 수지의 실시예를 설명한다.
- <490> 또한 본 태양의 실시예에서는 특히 다음의 물성 측정을 다음과 같이 실시하였다.
- <491> 수지 내부 입자수
- <492> 시료 수지 10 kg을 열풍건조기중 180℃×2시간에서, 칩의 결정화와 건조를 실시하여, 칩 중의 수분을 100 ppm 이하로 하였다. 이 수지를 40 mmΦ 일축압출기로 금속섬유소결 필터 (95% 컷트 여과정밀도 15 μm) 로 여과를 하면서 수지온도 285℃, 8 kg/hr 의 압출속도로 압출하고, 튜블러 성형에 의해, 두께 210 μm, 폭 10 cm 의 미연신 필름을 얻었다. 이 때, 압출구금은 4조 나선 다이 80 mmΦ, 냉각 링은 60 mmΦ내의 냉수냉각 재킷이 부착된 것을 사용하였다.
- <493> 얻어진 필름을, 튜블러 성형시의 접합면을 따라 떼어내, 청정한 면을 노출시켜 이것을 검경시료로 한다.
- <494> 위상차현미경 (니콘사 제조의 OPTIPHOT XF-Ph형, 대물렌즈: 40X) 의 삼안 경통에 CCD 카메라를 장착하고, 이것을 통하여, 화상처리장치 (닛뽕아비오닉스사 제조의 SPICCA-II형) 에 농담화상으로서 입력한다. 이 구성의 경우, 디스플레이상에서는 약 1000배이고, 시야범위는 0.123 mm ×0.114 mm 이다.
- <495> 계측조작은 다음과 같이 실행하였다.
- <496> 필름형상 시료의 표측 및 이측에 초점을 맞추고, 필름 두께 범위를 확인한다. 이어서 화상처리장치에서 농담화상의 축적입력모드로 표측부터 이측까지 포커스 스캔하면서, 화상을 받아들여, 절대최대길이(*) 1 μm 이상의 입자를 카운트한다.
- <497> 이 조작을 다른 시야에서 3회 반복하여 그 평균 개수를 필름 체적 0.01 mm³ 당으로 환산하여, 「수지 내부의 장경 1 μm 이상의 입자수」로 하였다.
- <498> *"절대최대길이": 화상처리장치로 인식된 대상물 (입자)의 둘레상에서 임의의 2점 사이의 거리가 최대인 길이
- <499> 디에틸렌글리콜성분의 정량
- <500> (주)요시다제약소 제조의 위렛형 분쇄기 (형식 1029-A) 로, 1.5 mm 구멍의 다공판을 사용하여 분쇄한 시료수지 5.00 g에, 4N-KOH/메탄올용액 50 ml를 첨가하여 환류냉각기를 설치하고, 자성 교반기가 부착된 핫플레이트 (표면온도 200℃) 상에서 교반하면서, 2시간 가열환류하여 가수분해한다. 냉각후, 고순도 테레프탈산 약 20 g 을 첨가하여, 충분히 진탕하여 중화하고, pH를 9 이하로 한 슬러리를, 11G-4 글래스 필터를 사용하여 여과한 후, 메탄올 2 ml로 2회 세정하고 여과액과 세정액을 합하여, 가스크로마토그래피의 시료액으로 한다. 시료액 1 μl을 마이크로시린지로 (주)시마쯔제약소 가스크로마토그래피 (형식 GC-14APF) 에 주입하고, 그 피크의 면적으로부터, 전체 글리콜성분에 대한 디에틸렌글리콜성분의 몰%, 다음 식에 따라 계산하였다.
- <501> 디에틸렌글리콜성분의 몰% = (ACO ×CfCO) / (Σ(A ×Cf)) ×100
- <502> ACO : 디에틸렌글리콜성분의 면적 (μV·초)
- <503> CfCO : 디에틸렌글리콜성분의 보정계수

- <504> A : 각 글리콜성분의 면적 ($\mu\text{N} \cdot \text{초}$)
- <505> Cf : 각 글리콜성분의 보정계수
- <506> 또한 가스크로마토그래피의 사용조건으로는,
- <507> 컬럼 : J&W사 제조의 「DB-WAX」 (0.53 mm \times 30 m)
- <508> 설정온도 : 컬럼 : 160~220℃
- <509> 기화실 : 230℃
- <510> 검출기 : 230℃
- <511> 가스유량 : 캐리어 (질소) : 5 ml/min
- <512> 수소 : 0.6 kg/cm²
- <513> 공기 : 0.6 kg/cm²
- <514> 검출기 : FID
- <515> 감도 : 102 M Ω
- <516> 를 사용했다.
- <517> 카르복실산 말단수의 정량
- <518> 칩을 분쇄한 후, 열풍건조기에서 140℃로 15분 동안 건조시키고, 데시케이터내에서 실온까지 냉각한 시료로부터, 0.1 g 을 정확히 재어 시험관에 채취하고, 벤질알코올 3 ml를 첨가하여, 건조질소가스를 불어넣으면서 195℃, 3분 동안에 용해시키고, 이어서, 클로로포름 5 ml를 서서히 가하여 실온까지 냉각하였다. 이 용액에 페놀레드 지시약을 1~2방울 가하고, 건조질소가스를 불어넣으면서 교반하여, 0.1N 가성소다의 벤질알코올 용액으로 적정하여, 황색에서 적색으로 변한 시점에서 종료로 하였다. 또한, 블랭크로서, 폴리에스테르 수지 시료를 빼고 동일한 조작을 실시하고, 이하의 식으로 산가를 산출하였다.
- <519> 산가 (물/톤) = (A-B) \times 0.1 \times f/W
- <520> [여기에서 A 는 적정에 필요한 0.1N 가성소다의 벤질알코올용액의 양 (μl), B 는 블랭크에서의 적정에 필요한 0.1N 가성소다의 벤질알코올용액의 양 (μl), W 는 폴리에스테르 수지 시료의 양 (g), f는 0.1N 가성소다의 벤질알코올용액의 역가임].
- <521> 또한 0.1N 가성소다의 벤질알코올용액의 역가 (f) 는, 시험관에 메탄올 5ml를 채취하고, 페놀레드의 에탄올용액을 지시약으로 1~2방울 가하고, 0.1N 가성소다의 벤질알코올용액 0.4 ml로 변색점까지 적정하고, 이어서 역가가 이미 알려진 0.1N 염산수용액을 표준액으로서 0.2 ml 채취하여 첨가하고, 다시 0.1N 가성소다의 벤질알코올용액으로 변색점까지 적정하였다(이상의 조작은 건조질소가스 흡입하에서 실시하였음). 이하의 식에 의해 역가 (f) 를 산출하였다.
- <522> 역가 (f) = 0.1N 염산수용액의 역가 \times 0.1N 염산수용액의 채취량 (μl)/0.1N 가성소다의 벤질알코올용액의 적정량 (μl)
- <523> 체적고유저항
- <524> 내경 20 mm, 길이 18 cm의 가지달린 시험관에, 시료 15 g을 투입하고, 계내를 충분히 질소치환한 후에 이 시험관을 160℃의 오일욕 중에서 침지하고, 진공펌프로 관내를 1 Torr 이하로 하고, 4시간 진공건조시켰다. 그 후 욕온도를 285℃로 승온하고, 시료를 용융한 후, 질소 복압과 감압을 반복하여, 혼재하는 기포를 제거한 후, 이 용융체 중에 스테인리스제 전극 (1 cm² 면적의 스테인리스제 전극 2장을 5 mm 간격으로 병행하여 위치시킨 것으로 상대하지 않는 이측은 절연체로 피복한 것) 을 삽입하여, 온도가 충분히 안정된 후에 휴렛팩커드사 제조의 고저항계 (MODEL HP4329A) 로 직류전압 100V 를 인가하고, 인가시 저항값을 체적고유저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)으로 하였다.
- <525> 필름성형평가
- <526> 수지 내부입자수 측정법의 항에 기재된 방법과 동일한 방법으로, 튜블러 성형에 의해 미연신 필름을 작성하였다.

- <527> 얻어진 미연신 필름을, T.M.Long사 제조의 이축연신기로, 이하의 조건으로 연신 및 열고정을 실시하여 이축연신 필름을 얻었다.
- <528> 예열 및 열고정온도설정 : 92℃
- <529> 예열시간 : 2분
- <530> 연신배율 : 4.0배 ×3.5배
- <531> 연신속도 : 20000 %/min (3000 cm/min)
- <532> 연신방법 : 동시 이축연신
- <533> 열고정시간 : 1분
- <534> 얻어진 이축연신필름을, SUS제 각형 금형틀에 접착하여, 진공증착기내에서 필름 표면에 알루미늄증착한 후에 표면에 무작위로 2 cm ×2.5 cm 의 틀을 마킹하고, 그 면적 중의 조대 돌기 수를, 할로겐램프의 백색광에 G필터를 장착한 것을 광원으로 한 2광속현미경으로 관찰하였다.
- <535> 2광속현미경으로 관찰하면 조대 돌기는, 간섭무늬가 닫힌 등고선으로 보이고, 돌기 높이가 큰 것일수록 그 등고선의 개수가 많아지고, 높아질수록 일중환, 이중환,, 으로 무늬의 차수가 높아진다.
- <536> 그 개수를 육안으로 세어 필름표면 10 cm² 중의 개수로 환산하여, 필름중의 조대 표면 돌기수로 하였다.
- <537> L1 : 무늬의 차수가 1개인 것
- <538> L2 : 무늬의 차수가 2개인 것
- <539> L3 : 무늬의 차수가 3개인 것
- <540> 본 측정조건은
- <541> L1 은 높이 0.27 μm ~ 0.54 μm 미만인 것을 의미하고,
- <542> L2 는 높이 0.54 μm ~ 0.81 μm 미만인 것을 의미하고,
- <543> L3 은 높이 0.81 μm ~ 1.08 μm 미만인 것을 의미한다.
- <544> 섬유성형평가
- <545> 폴리에스테르 수지 칩을 건조시킨 후, 압출기형 방사기에 공급하고, 방사온도 295℃, 직경 0.6 mm의 둥근구멍의 구금을 사용하여, 48시간 연속토출을 실시하고, 구금토출부분 주변에서의 구금오염의 부착 유무를 육안으로 확인하였다.
- <546> 실시예 5-1
- <547> 도 2 에 나타난 1개의 교반조로 이루어지는 슬러리 조제조, 직렬로 접속한 2개의 교반조로 이루어지는 에스테르화 반응조, 및 교반조와 이것에 이어지는 2개의 횡형 플러그 플로우형 반응조로 이루어지는 합계 3 개의 용융 중축합반응조로 구성되어 있는 연속중축합장치를 사용하여, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 연속적으로 제조하였다.
- <548> 슬러리 조제조 (1) 에, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 인원자로서 9 ppm 잔존하는 양의 에틸 애시드 포스페이트와, 테레프탈산 및 에틸렌글리콜을 테레프탈산 : 에틸렌글리콜 = 865:485 (중량비) 가 되도록 공급하여 슬러리를 조제하였다. 이 슬러리를 에스테르화 반응기 1단계 (2), 이어서 에스테르화 반응기 2단계 (3) 에 연속적으로 공급하였다. 에스테르화 반응기의 반응조건은, 질소분위기하, 온도 260℃, 상대압력 50~5 kPa (0.5 ~0.05 kg/cmG) 로 조절하고, 에스테르화 반응기 1단계의 에스테르화율은 85%, 에스테르화 반응기 2 단계의 에스테르화율은 95% 이었다.
- <549> 이 때, 에스테르화 반응기 2단계 (3) 에 설치한 상부 배관으로부터, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 마그네슘원자로서 30 ppm 잔존하는 양의 아세트산마그네슘 4수화물을 연속적으로 공급하였다.
- <550> 에스테르화 반응생성물은, 도관 (5) 을 거쳐 용융 중축합반응기 1단계 (6), 계속해서 용융 중축합반응기 2단계 (7), 이어서 용융 중축합반응기 3단계 (8) 에 연속적으로 공급하였다. 도관 (5) 의 도중에서, 에스테르화 반응생성물에, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 티탄원자로서 2.0 ppm 잔존하는 양의 테트라부틸티타네이트와, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 안티몬원자로서 90 ppm 잔존하는 양의 삼산화안티몬을 도관 (4) 을

거쳐 연속적으로 첨가하였다.

- <551> 용융 중축합반응기의 반응조건은, 1단계는 온도 270℃, 절대압력 2.6 kPa (20 Torr), 2단계는 온도 278℃, 절대압력 0.5 kPa (4 Torr), 3단계는 온도 280℃, 절대압력 0.3 kPa (2 Torr) 정도로 하고, 전체 중합시간은 3시간 30분이었다. 용융 중축합반응 생성물은 다이에서 스트랜드형상으로 압출하여 냉각고화시키고, 커터로 절단하여 1개의 무게 평균이 24 mg인 용융중합 칩으로 하였다. 이 칩의 고유점도는 0.65 dl/g, 수지 내부 입자수는 5.5 개/0.01 mm², 디에틸렌글리콜성분 함유량은 전체 디올성분에 대하여 1.5 mol%, 카르복실산 말단수는 35 당량/t, 헨터 색좌표에서의 b값은 1.5 이었다. 또 얻어진 칩을 체적고유저항의 측정, 필름성형평가, 섬유성형평가에 사용하였다. 분석값, 평가결과를 표 5 에 나타낸다.
- <552> 실시예 5-2 ~ 5-4
- <553> 첨가하는 에틸 에시드 포스페이트의 양을, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 인원자로서 표 5 에 나타낸 잔존량이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 5-1 과 동일하게 조작하여 폴리에스테르 수지를 얻었다. 분석값, 평가결과를 표 5 에 나타낸다.
- <554> 실시예 5-5 ~ 5-7
- <555> 첨가하는 삼산화안티몬의 양을, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 안티몬원자로서 표 5 에 나타낸 잔존량이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 5-1 과 동일하게 조작하여 폴리에스테르 수지를 얻었다. 분석값, 평가결과를 표 5 에 나타낸다.
- <556> 실시예 5-8 ~ 5-10
- <557> 첨가하는 에틸 에시드 포스페이트의 양, 삼산화안티몬의 양을, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 인원자, 안티몬원자로서 표 5 에 나타낸 잔존량이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 5-1 과 동일하게 조작하여 폴리에스테르 수지를 얻었다. 분석값, 평가결과를 표 5 에 나타낸다.
- <558> 실시예 5-11 ~ 5-12
- <559> 첨가하는 아세트산마그네슘 4수화물의 양을, 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 마그네슘원자로서 표 5 에 나타낸 잔존량이 되도록 한 것 이외에는, 실시예 5-1 과 동일하게 조작하여 폴리에스테르 수지를 얻었다. 분석값, 평가결과를 표 5 에 나타낸다.
- <560> 실시예 5-13
- <561> 첨가하는 인화합물의 종류를, 오르토인산으로 하는 것 이외에는, 실시예 5-1 과 동일하게 조작하여 폴리에스테르 수지를 얻었다. 분석값, 평가결과를 표 5 에 나타낸다.
- <562> 비교예 5-1
- <563> 에스테르화 장치로서는, 교반장치, 분축기, 원료주입구 및 생성물 취출구를 설치한 제 1 에스테르화 반응장치, 반응용기내를 2개의 조로 분할하여 각 반응조에 교반장치를 장착하고, 분축기, 원료주입구 및 생성물 취출구를 설치한 제 2 에스테르화 반응장치로 이루어지는 3단의 완전혼합조형 연속 에스테르화 반응장치를 사용하였다. 제 1 에스테르화 반응장치내의 반응생성물이 존재하는 계에, TPA에 대한 EG 의 몰비 1.7 로 조정된 TPA 의 EG 슬러리를 연속적으로 공급하였다. 동시에 TPA 의 EG 슬러리 공급구와는 다른 공급부보다 아세트산마그네슘 4 수화물의 EG 용액을, 생성 폴리에스테르 수지 1톤당 Mg원자로서 0.82몰 (생성 폴리에스테르 수지에 대하여 약 20 ppm) 이 되도록 연속적으로 공급하고, 상압에서 평균체류시간 4시간, 온도 255℃에서 반응시켰다. 이 반응 생성물을 연속적으로 계외로 꺼내 제 2 에스테르화 반응장치의 제1조체에 공급하고, 제2조체부터 연속적으로 꺼냈다. 제1조체부터 제2조체로의 이송은 오버플로우방식을 채용하였다. 제1조체의 입구측의 공급구에서 생성 폴리에스테르 수지 1톤당 P원자로서 0.16몰 (약 5 ppm) 이 되는 양의 인산의 EG용액, 제2조체의 공급구에서 생성 폴리에스테르 수지 1톤당 P원자로서 0.60몰 (약 19 ppm) 이 되는 양의 인산의 EG 용액을 연속적으로 첨가하고, 상압에서 각 조의 평균체류시간 2.5시간, 온도 260℃에서 반응시켰다.
- <564> 이어서, 제 2 에스테르화 반응장치에서 에스테르화 반응생성물을 연속적으로 꺼내, 교반장치, 분축기, 원료주입구 및 생성물 취출구를 설치한 2단의 연속 중축합 반응장치에 연속적으로 공급하였다. 에스테르화 반응물의 수송배관에 접속된 중축합축매 공급배관에서, 생성 폴리에스테르 수지 1톤당 Sb원자로서 0.66몰 (약 80 ppm) 이 되는 양의 삼산화안티몬의 EG 용액 및 생성 폴리에스테르 수지 1톤당 Ti 원자로서 0.06몰 (약 3ppm) 이 되는 양의 테트라부틸티타네이트의 EG용액을 에스테르화 반응생성물에 공급하고, 상기의 연속 중축합 반응장치에서

약 270℃, 감압하에 증축합을 실행하였다. 전체 중합시간은 3시간 19분이었다. 용융 증축합반응생성물은 다이에서 스트랜드형상으로 압출하여 냉각고화시키고, 커터로 절단하여 1개의 무게 평균이 24 mg인 용융중합 칩으로 하였다. 이 칩의 고유점도는 0.52 dl/g, 수지 내부입자수는 5.5개/0.01mm², 디에틸렌글리콜성분 함유량은 전체 디올성분에 대하여 2.8 mol%, 카르복실산 말단수는 30 당량/t, 헨터색좌표에서의 b값은 1.0 이었다. 또 얻어진 칩을 체적고유저항의 측정, 필름성형평가, 섬유성형평가에 사용하였다. 분석값, 평가결과를 표 5 에 나타낸다.

<565> 비교예 5-2

<566> 테트라부틸티타네이트를 첨가하지 않고, 첨가하는 에틸 애시드 포스페이트의 양, 아세트산마그네슘 4수화물, 삼산화안티몬의 양을, 생성 폴리에스테르수지 1 kg에 대하여 인원자, 마그네슘원자, 안티몬원자로서, 각각 표 5 에 나타낸 잔존량이 되도록 하고, 또한 아세트산마그네슘 4수화물과 삼산화안티몬은, 혼합하여 도관 (5) 의 도중에서 에스테르화 반응생성물에, 도관 (4) 을 거쳐 연속적으로 첨가하는 것 이외에는, 실시예 5-1 과 동일하게 조작하여 폴리에스테르 수지를 얻었다. 분석값, 평가결과를 표 5 에 나타낸다.

<567> 비교예 5-3

<568> 디메틸테레프탈레이트 100부와 에틸렌글리콜 70부를, 에스테르교환촉매로서 아세트산칼슘 1수염 및 아세트산마그네슘 4수염을 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 칼슘원자, 마그네슘원자로서 각각 표 5 에 나타낸 잔존량이 되도록 첨가하고, 다시 메탄올 증류개시 20분후에 삼산화안티몬을, 생성 폴리에스테르 수지 1kg에 대하여 안티몬원자로서 표 5 에 나타낸 잔존량이 되도록 첨가하고, 에스테르 교환반응시킨 후, 트리메틸포스페이트 (TMP) 를 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 인원자로서 표 5 에 나타낸 잔존량이 되도록 첨가하고, 실질적으로 에스테르 교환반응을 종료시켰다. 다시 테트라부틸티타네이트를 생성 폴리에스테르 수지 1 kg에 대하여 티탄원자로서 표 5 에 나타낸 잔존량이 되도록 첨가한 후, 계속해서 고온고진공하에서 통상적인 방법과 같이 증축합을 실시하였다. 용융 증축합반응생성물은 다이에서 스트랜드형상으로 압출하여 냉각고화시키고, 커터로 절단하여 1개의 무게 평균이 24 mg인 용융중합 칩으로 하였다. 얻어진 칩을 체적고유저항의 측정, 필름성형평가, 섬유성형평가에 사용하였다. 분석값, 평가결과를 표 5 에 나타낸다.

<569> 비교예 5-4

<570> 비스(β-히드록시에틸)테레프탈레이트 254 중량부, 테레프탈산 83 중량부를 정류탑을 갖는 중합 용기에 투입한 후, 미량의 질소를 흘려보내면서 250℃ 까지 교반하면서 가열하였다. 이 동안, 에틸렌글리콜을 환류시키고, 발생된 물만큼을 계외로 증류제거시켰다. 증류제거된 물의 양으로부터 계산하여, 에스테르교환율이 80% 에 도달한 시점에서, 2 중량%의 삼산화안티몬과 0.12 중량%의 테트라부틸티타네이트의 에틸렌글리콜 혼합용액 1.7 중량부, 아세트산마그네슘의 5중량% 에틸렌글리콜용액 3.3 중량부 (금속원자로서 최종적으로 얻어지는 폴리머에 대하여, 안티몬 : 100 ppm, 티탄:1 ppm, 마그네슘:65 ppm) 및 트리메틸인산의 5 중량% 에틸렌글리콜용액 1.3 중량부 (인원자로서 최종적으로 얻어지는 폴리머에 대하여 50 ppm) 를 투입하였다. 이어서, 가열, 교반을 계속 하면서 서서히 감압하고, 약 1시간에 걸쳐, 용기내를 5 Torr 이하의 고진공으로 하였다. 이 동안, 온도는 285℃ 까지 상승시켰다. 이 상태에서 5 Torr 이하의 고진공으로 한 후 189분 동안 중합을 계속하였다. 용융 증축합 반응생성물은 다이에서 스트랜드형상으로 압출하여 냉각고화시키고, 커터로 절단하여 1개의 무게 평균이 24 mg인 용융중합 칩으로 하였다. 얻어진 칩을 체적고유저항의 측정, 필름성형평가, 섬유성형평가에 사용하였다. 분석값, 평가결과를 표 5 에 나타낸다.

표 5a

Sb 용출량 ($\mu\text{g}/\text{수지}$)		실시에		
		5-1	5-2	5-3
		0.12	0.14	0.12
Sb 함유량 (ppm)		90	90	90
T 함유량 (ppm)		2	2	2
Ti 함유량 (ppm)		2	2	2
M' 함유량 (ppm) *		30	30	30
Mg 함유량 (ppm)		30	30	30
Ca 함유량 (ppm)		0	0	0
P 함유량 (EAP) (ppm)		9	12	6
P 함유량 (TMP) (ppm)		0	0	0
P 함유량 (H3PO4) (ppm)		0	0	0
Sb/P (중량비)		10.0	7.5	15.0
Mg/P (중량비)		3.33	2.50	5.00
제조법		B	B	B
중합시간 시 : 분		3:30	3:40	3:20
DEG 공중합량 (mol%)		1.5	1.6	1.4
각종 레진 물성	고유점도 (dl/g)	0.65	0.65	0.65
	색차표 b	1.5	1.2	2.0
	카르복실산 말단수 (AV) 당량/수지톤	35	30	40
	수지내부 입자수 개/0.01mm ²	5.5	7.3	3.6
	체적 고유 저항 $\Omega \cdot \text{cm}$	3.0E+07	2.3E+07	4.5E+07
필름 평가	표면 돌기수			
	F 1 개	51	67	34
	F 2 개	1	2	1
	F 3 개	0	0	0
섬유 평가	구금 오염 유무	무	무	무

* M' 은 Mg 와 C 의 함유량의 합계를 나타낸다.

<571>

표 5b

Sb 용출량 ($\mu\text{g}/\text{수지}$)		실시에		
		5-4	5-5	5-6
		0.11	0.1	0.15
Sb 함유량 (ppm)		90	70	120
T 함유량 (ppm)		2	2	2
Ti 함유량 (ppm)		2	2	2
M' 함유량 (ppm) *		30	30	30
Mg 함유량 (ppm)		30	30	30
Ca 함유량 (ppm)		0	0	0
P 함유량 (EAP) (ppm)		3	9	9
P 함유량 (TMP) (ppm)		0	0	0
P 함유량 (H3PO4) (ppm)		0	0	0
Sb/P (중량비)		30.0	7.8	13.3
Mg/P (중량비)		10.00	3.33	3.33
제조법		B	B	B
중합시간 시 : 분		3:10	4:30	2:37
DEG 공중합량 (mol%)		1.3	1.7	1.3
각종 레진 물성	고유점도 (dl/g)	0.65	0.65	0.65
	색좌표 b	3.7	1.9	1.1
	카르복실산 말단수 (AV) 당량/수지톤	45	35	20
	수지내부 입자수 개/0.01mm ³	1.8	4.3	7.3
	체적 고유 저항 $\Omega \cdot \text{cm}$	9.0+07	3.0+07	3.0E+07
필름 평가	표면 돌기수			
	F 1 개	18	40	67
	F 2 개	0	1	2
	F 3 개	0	0	0
섬유 평가	구금 오염 유무	무	무	무

<572>

표 5c

Sb 용출량 ($\mu\text{g}/\text{수지}$)		실시예		
		5-7	5-8	5-9
		0.41	0.11	0.12
Sb 함유량 (ppm)	180	40	40	
T 함유량 (ppm)	2	4.5	4.5	
Ti 함유량 (ppm)	6	4.5	4.5	
M' 함유량 (ppm) *	30	30	30	
Mg 함유량 (ppm)	30	30	30	
Ca 함유량 (ppm)	0	0	0	
P 함유량 (EAP) (ppm)	9	6	3	
P 함유량 (TMP) (ppm)	0	0	0	
P 함유량 (H3PO4) (ppm)	0	0	0	
Sb/P (중량비)	20.0	6.7	13.3	
Mg/P (중량비)	3.33	5.00	10.00	
제조법	B	B	B	
중합시간 시 : 분	1:45	3:20	3:10	
DEG 공중합량 (mol%)	1.1	1.4	1.3	
각종 레진 물성	고유점도 (dl/g)	0.65	0.65	0.65
	색좌표 b	0.8	4.6	8.3
	카르복실산 말단수 (AV) 당량/수지톤	14	26	25
	수지내부 입자수 개/0.01mm ³	10.9	1.6	0.8
	체적 고유 저항 $\Omega \cdot \text{cm}$	3.0E+07	4.5E+07	9.0E+07
필름 평가	표면 돌기수			
	F 1 개	100	16	9
	F 2 개	3	0	0
	F 3 개	0	0	0
섭유 평가	구금 오염 유무	무	무	무

<573>

표 5d

Sb 용출량 ($\mu\text{g}/\text{수지}$)		실시에			
		5-10	5-11	5-12	5-13
		0.14	0.1	0.13	0.24
Sb 함유량 (ppm)	120	90	90	90	
T 함유량 (ppm)	1.5	2	2	2	
Ti 함유량 (ppm)	1.5	2	2	2	
M' 함유량 (ppm) *	30	15	60	30	
Mg 함유량 (ppm)	30	15	60	30	
Ca 함유량 (ppm)	0	0	0	0	
P 함유량 (EAP) (ppm)	18	9	9	0	
P 함유량 (TMP) (ppm)	0	0	0	0	
P 함유량 (H3PO4) (ppm)	0	0	0	9	
Sb/P (중량비)	6.7	10.0	10.0	10.0	
Mg/P (중량비)	1.67	1.67	6.67	3.33	
제조법	B	B	B	B	
중합시간 시 : 분	4:00	3:45	3:15	3:51	
DEG 공중합량 (mol%)	1.6	1.5	1.5	1.5	
각종 레진 물성	고유점도 (dl/g)	0.65	0.65	0.65	0.65
	색좌표 b	0.7	1.7	1.3	1.8
	카르복실산 말단수 (AV) 당량/수지톤	31	35	46	35
	수지내부 입자수 개 / 0.01mm^3	14.6	5.5	5.5	13.7
	체적 고유 저항 $\Omega \cdot \text{cm}$	$1.5\text{E}+07$	$7.5\text{E}+06$	$1.2\text{E}+08$	$3.0\text{E}+07$
필름 평가	표면 돌기수				
	F 1 개	133	51	51	124
	F 2 개	4	1	1	4
	F 3 개	0	0	0	0
섭유 평가	구금 오염 유무	무	무	무	무

<574>

표 5e

Sb 용출량 ($\mu\text{g}/\text{수지}$)		비교예			
		5-1	5-2	5-3	5-4
		1.8	1.5	1.2	1.9
Sb 함유량 (ppm)		80	180	47	100
T 함유량 (ppm)		3	-	5	1
Ti 함유량 (ppm)		3	-	5	1
M' 함유량 (ppm) *		24	57	114	65
Mg 함유량 (ppm)		24	57	47	65
Ca 함유량 (ppm)		0	0	67	0
P 함유량 (EAP) (ppm)		0	90	0	50
P 함유량 (TMP) (ppm)		0	0	40	0
P 함유량 (H3P04) (ppm)		20	0	0	0
Sb/P (중량비)		4.0	2.0	1.2	2.0
Mg/P (중량비)		1.20	0.63	1.18	1.30
제조법		E	E	D	E
중합시간 시 : 분		3:19	3:30	3:03	6:20
DEG 공중합량 (mol%)		2.8	1.9	1.7	1.9
각종 레진 물성	고유점도 (dl/g)	0.52	0.65	0.60	0.62
	색차표 b	1.0	0.3	0.8	0.2
	카르복실산 말단수 (AV) 당량/수지톤	30	30	50	50
	수지내부 입자수 개/0.01mm ³	27.0	122.0	54.0	68.0
	체적 고유 저항 $\Omega \cdot \text{cm}$	8.6E+06	1.1E+07	4.0E+07	2.5E+07
필름 평가	표면 돌기수				
	F 1 개	244	1099	487	613
	F 2 개	8	36	16	20
	F 3 개	3	12	5	7
섬유 평가	구금 오염 유무	유	유	유	유

<575>

산업상 이용 가능성

<576>

본 발명에 의하면, 안티몬화합물의 존재하에 중축합된 폴리에스테르 수지로서, 안티몬 용출량이 억제된 폴리에스테르 수지, 및 이들의 폴리에스테르 수지를 바람직하게 얻을 수 있는 폴리에스테르 수지의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<35>

도 1 은 실시예에서 성형한 물성평가용 계단모양 성형판의 (a) 는 평면도, (b) 는 정면도이다.

<36>

도 2 는 본 발명 방법에 의해 폴리에스테르를 제조하는 장치의 일례이다.

<37>

(도면의 주요부호에 대한 설명)

<38>

1 : 슬러리 조제조

<39>

2 : 에스테르화 반응기 (1단계)

<40>

3 : 에스테르화 반응기 (2단계)

<41>

4 : 촉매공급관

<42>

5 : 에스테르화 반응생성물 이송관

<43>

6 : 용융 중축합 반응기 (1단계)

<44>

7 : 용융 중축합 반응기 (2단계)

<45>

8 : 용융 중축합 반응기 (3단계)

- <46> 반응을 실시하기 위한 최선의 형태
- <47> <수지의 구성 단량체 성분>
- <48> 본 발명에서의 폴리에스테르 수지는, 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르형성성 유도체를 주성분으로 하는 디카르복실산성분과, 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응을 거쳐, 적어도 안티몬화합물과 인화합물의 존재하에 중축합시킴으로써 제조된 것이다.
- <49> 본 발명에 있어서, 그 방향족 디카르복실산 또는 그 에스테르형성성 유도체로서는, 구체적으로는 예컨대 테레프탈산, 프탈산, 이소프탈산, 디브로모이소프탈산, 술폰이소프탈산나트륨, 페닐렌디옥시디카르복실산, 4,4'-디페닐디카르복실산, 4,4'-디페닐에테르디카르복실산, 4,4'-디페닐케톤디카르복실산, 4,4'-디페녹시에탄디카르복실산, 4,4'-디페닐술폰디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 그리고 테레프탈산디메틸에스테르, 2,6-나프탈렌디카르복실산디메틸에스테르 등의, 이들 방향족 디카르복실산의 탄소수 1~4 정도의 알킬에스테르 및 할로젠화물 등을 들 수 있고, 그 중에서 테레프탈산, 2,6-나프탈렌디카르복실산 또는 이들의 알킬에스테르가 바람직하고, 테레프탈산이 특히 바람직하다.
- <50> 또한 상기 방향족 디카르복실산 및 그의 에스테르형성성 유도체 이외의 디카르복실산 성분으로는, 예컨대 헥사히드로테레프탈산, 헥사히드로이소프탈산 등의 지환식 디카르복실산 및 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜린산, 스페르산, 아젤라인산, 세박산, 운데카디카르복실산, 도데카디카르복실산 등의 지방족 디카르복실산, 및 이들 지환식 디카르복실산이나 지방족 디카르복실산의 탄소수 1~4 정도의 알킬에스테르 및 할로젠화물 등을 들 수 있다.
- <51> 또, 에틸렌글리콜 이외의 디올성분으로서, 예컨대 트리메틸렌글리콜, 테트라메틸렌글리콜, 펜타메틸렌글리콜, 헥사메틸렌글리콜, 옥타메틸렌글리콜, 데카메틸렌글리콜, 네오펜틸글리콜, 2-에틸-2-부틸-1,3-프로판디올, 디에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 폴리테트라메틸렌에테르글리콜 등의 지방족 디올, 1,2-시클로hex산디올, 1,4-시클로hex산디올, 1,1-시클로hex산디메틸올, 1,4-시클로hex산디메틸올, 2,5-노르보르넨디메틸올 등의 지환식 디올, 및 자일렌글리콜, 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.
- <52> 또한, 예컨대 글리콜산, p-히드록시벤조산, p-β-히드록시에톡시벤조산 등의 히드록시카르복실산이나 알콕시카르복실산, 및 스테아릴알코올, 벤질알코올, 스테아르산, 벤조산, t-부틸벤조산, 벤조일벤조산 등과 같은 단관능 성분, 트리카르바릴산, 트리멜리트산, 트리메신산, 피로멜리트산, 물식자산, 트리메틸올에탄, 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨 등과 같은 3관능 이상의 다관능 성분 등 중에서 1종 또는 2종 이상이 공중합성분으로 사용되어도 된다.
- <53> 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 특히 안티몬 용출량을 더욱 억제하는 관점에서는, 상기 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르형성성 유도체가 디카르복실산성분의 50몰% 이상, 바람직하게는 90몰% 이상, 더욱 바람직하게는 95몰% 이상, 특히 바람직하게는 99몰% 이상을 차지하는 디카르복실산성분과, 에틸렌글리콜이 디올성분의 50몰% 이상, 바람직하게는 90몰% 이상, 더욱 바람직하게는 95몰% 이상, 특히 바람직하게는 97몰% 이상을 차지하는 디올성분을 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응을 거쳐 중축합시킴으로써 제조된 것이다. 또한 폴리에스테르 수지는 반응계내에서 부생성된 디에틸렌글리콜이 공중합되어 있어도 되며, 공중합성분으로서 계외로부터 첨가되는 분량도 포함시킨 디에틸렌글리콜의 함유량은 5몰% 이하인 것이 바람직하다. 디에틸렌글리콜의 함유량이 많으면, 폴리에스테르 수지로서 안티몬 용출량을 억제하는 정도가 저하되는 경향으로 되는 것 외에, 수지로서의 용융 열안정성, 내열성 및 기계적 강도 등이 저하되는 경향이 있다.
- <54> <안티몬 및 인>
- <55> 본 발명에 있어서는, 상기 중축합은 적어도 안티몬화합물과 인화합물의 존재하에 수행된 것으로, 그에 따라 본 발명의 폴리에스테르 수지에는 적어도 안티몬성분 및 인성분이 함유된다.
- <56> 여기에서 안티몬화합물로는, 구체적으로는 예컨대, 삼산화안티몬, 오산화안티몬, 아세트산안티몬, 메톡시안티몬, 트리페닐안티몬, 안티몬글리콜레이트 등을 들 수 있고, 그 중에서 삼산화안티몬이 바람직하다.
- <57> 또한, 인화합물로는, 구체적으로는 예를 들어 오르토인산, 폴리인산 및 이들의 에스테르류, 예컨대 트리메틸포스페이트, 트리에틸포스페이트, 트리-n-부틸포스페이트, 트리옥틸포스페이트, 트리페닐포스페이트, 트리크레실포스페이트, 트리스(트리에틸렌글리콜)포스페이트, 에틸디에틸포스포노아세테이트, 메틸 에시드 포스페이트, 에

틸 에시드 포스페이트, 이소프로필 에시드 포스페이트, 부틸 에시드 포스페이트, 모노부틸포스페이트, 디부틸포스페이트, 디옥틸포스페이트, 트리에틸렌글리콜 에시드 포스페이트 등과 같은 5가 인화합물, 하이포아인산, 아인산 및 이들의 에스테르류, 예컨대 디메틸포스파이트, 디에틸포스파이트, 트리메틸포스파이트, 트리에틸포스파이트, 트리부틸포스파이트, 트리스도데실포스파이트, 트리스노닐데실포스파이트, 디페닐포스파이트, 트리페닐포스파이트 등, 그리고 이들의 리튬, 나트륨 또는 칼륨 등의 금속염류 등과 같은 3가 인화합물 등을 들 수 있다.

<58> 그 중에서 또한 안티몬 용출량을 억제하는 관점에서는, 에틸 에시드 포스페이트 등과 같은 오르토인산에스테르류 등의 5가 인화합물, 하이포아인산, 아인산, 및 디에틸포스파이트, 트리메틸포스파이트, 트리에틸포스파이트 등과 같은 아인산에스테르류 등의 3가 인화합물이 바람직하고, 아인산 및 오르토인산에스테르류 등의 3가 인화합물이 특히 바람직하다.

<59> 본 발명에 있어서, 상기 안티몬화합물 및 인화합물의 중축합시 각 사용량, 및 그것에 따른 폴리에스테르 수지에서의 각 함유량은, 또한 안티몬 용출량을 억제하는 관점에서는, 폴리에스테르 수지 중 안티몬성분의 안티몬원자(Sb)로서의 함유량이 10~250 중량ppm 인 것이 바람직하고, 30~150 중량ppm 인 것이 더욱 바람직하고, 50~110 중량ppm 인 것이 특히 바람직하다. 안티몬원자로서의 함유량이 상기 범위 미만에서는, 중합성이 부족하여 생산성의 저하를 초래함과 동시에, 색조도 저하되고, 부생성물도 증가하는 경향이 있으며, 또한 상기 범위 초과에서는, 용출량을 억제하는 것이 곤란한 경향이 있다.

<60> 또한, 폴리에스테르 수지 중 인성분의 인원자(P)로서의 함유량은, 안티몬 용출량을 더욱 억제하는 관점에서는, 0.1~20 중량ppm 으로 비교적 적은 것이 바람직하고, 1.0~15 중량ppm 인 것이 더욱 바람직하며, 2.0~10 중량ppm 인 것이 특히 바람직하다. 인원자로서의 함유량이 상기 범위 미만에서는, 색조가 저하되고 부생성물도 증가하는 경향이 있고, 한편 상기 범위 초과에서는, 용출량을 억제하는 것이 곤란한 경향이 있다.

<61> 또한, 폴리에스테르 수지 중 안티몬성분의 안티몬원자(Sb)로서의 함유량(중량ppm)과 인성분의 인원자(P)로서의 함유량(중량ppm) 과의 비(Sb/P)가, 안티몬 용출량을 억제하는 관점에서는, 6.0~30 인 것이 바람직하고, 8~20인 것이 더욱 바람직하며, 9~15 인 것이 특히 바람직하다. 안티몬원자로서의 함유량과 인원자로서의 함유량의 비가 상기 범위 미만에서는, 중축합성이 부족하여 생산성의 저하를 초래함과 동시에, 색조도 저하되고 부생성물도 증가하는 경향이 있고, 한편 상기 범위 초과에서는 용출량을 억제하는 것이 곤란한 경향이 있다.

<62> <기타 구성원소성분>

<63> 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 안티몬 용출량을 더욱 억제하는 관점에서는, 중축합이 주기표 제IA족, 동 제IIA족, 아연, 알루미늄, 갈륨, 게르마늄, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 망간, 철 및 코발트로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 금속원소 화합물의 공존하에 수행되는 것이 바람직하고, 그에 따라 본 발명의 폴리에스테르 수지에는 주기표 제IA족, 동 제IIA족, 아연, 알루미늄, 갈륨, 게르마늄, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 망간, 철 및 코발트로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 금속원소성분이 함유되는 것이 바람직하다.

<64> 그리고 본 발명에 있어서, 안티몬 용출량을 더욱 억제하는 관점에서는, 이들 금속화합물의 중축합시 합계사용량 및 그에 따른 폴리에스테르 수지에서의 합계함유량은, 폴리에스테르 수지 중 이들 금속원소성분의 금속원자(M)로서의 합계함유량이 0.1~100 중량ppm 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1~30 중량ppm 이다.

<65> 상기의 공존 금속화합물로는, 예컨대 주기표 제IA족의 리튬, 나트륨, 칼륨 등, 동 제IIA족의 베릴륨, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬, 바륨 등, 그리고 아연, 알루미늄, 갈륨, 게르마늄, 티탄, 지르코늄, 하프늄, 망간, 철 및 코발트의, 산화물, 수산화물, 알콕시드, 카르복실산염, 탄산염, 옥살산염 및 할로겐화물 등을 들 수 있다.

<66> 이들 공존 금속화합물 중에서, 본 발명에 있어서는, 안티몬 용출량을 더욱 억제하는 관점에서는, 주기표 제IA족, 동 제IIA족의 금속화합물, 그 중에서 마그네슘화합물이 바람직하고, 그 마그네슘화합물로는, 구체적으로는, 예컨대 산화마그네슘, 수산화마그네슘, 마그네슘알콕시드, 아세트산마그네슘, 탄산마그네슘 등을 들 수 있고, 그 중에서 아세트산마그네슘이 바람직하다.

<67> 또한, 마그네슘화합물의 중축합시 사용량 및 이것에 따른 폴리에스테르 수지에서의 함유량은, 안티몬 용출량을 더욱 억제하는 관점에서는, 폴리에스테르 수지 중 마그네슘성분의 마그네슘원자(Mg)로서의 함유량이 0.1~30 중량ppm 인 것이 바람직하고, 1.0~20 중량ppm 인 것이 더욱 바람직하며, 3.0~15 중량ppm 인 것이 특히 바람직하다. 마그네슘원자로서의 함유량이 상기 범위 미만에서는 용출량을 억제하는 것이 곤란한 경향이 있고, 한편 상기 범위 초과에서는 색조가 저하되고, 부생성물도 증가하는 경향이 있다.

<68> 또한, 공존 금속화합물이 마그네슘화합물인 경우, 안티몬 용출량을 더욱 억제하는 관점에서는, 폴리에스테르 수

지 중 마그네슘성분의 마그네슘원자 (Mg)로서의 함유량 (중량ppm) 과 인성분의 인원자 (P) 로서의 함유량 (중량 ppm)의 비 (Mg/P) 가 1.1~3.0인 것이 바람직하고, 1.3~2.5 중량ppm 인 것이 더욱 바람직하고, 1.5~2.0 인 것이 특히 바람직하다. 마그네슘원자로서의 함유량과 인원자로서의 함유량의 비가 상기 범위 미만에서는, 용출량을 억제하는 것이 곤란한 경향이 있고, 한편 상기 범위초과에서는, 색조가 저하되고, 부생성물도 증가하는 경향이 있다.

<69> 또한, 안티몬 용출량을 더욱 억제하는 관점에서는, 이들의 공존 금속화합물 중에서, 티탄화합물도 바람직하고, 특히 주기표 제IA족, 동 제IIA족의 금속화합물, 그 중, 동 제IIA족의 상기 마그네슘화합물과의 병용이 바람직하고, 그 티탄화합물로는, 구체적으로는 예컨대 테트라-n-프로필티타네이트, 테트라-i-프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트 4량체, 테트라-t-부틸티타네이트, 테트라시클로헥실티타네이트, 테트라페닐티타네이트, 테트라벤질티타네이트, 아세트산티탄, 옥살산티탄, 티탄아세틸아세토네이트, 옥살산티탄칼륨, 옥살산티탄나트륨, 티탄산칼륨, 티탄산나트륨, 티탄산-수산화알루미늄 혼합물, 염화티탄, 염화티탄-염화알루미늄 혼합물, 브롬화티탄, 불화티탄, 6불화티탄산칼륨, 6불화티탄산코발트, 6불화티탄산망간, 6불화티탄산암모늄, 티탄아세틸아세토네이트 등을 들 수 있고, 그 중에서 테트라-n-프로필티타네이트, 테트라-i-프로필티타네이트, 테트라-n-부틸티타네이트, 옥살산티탄, 옥살산티탄칼륨이 바람직하다.

<70> 또한, 티탄화합물의 증축합시 사용량 및 이에 따른 폴리에스테르 수지에서의 함유량은, 안티몬 용출량을 더욱 억제하는 관점에서는, 폴리에스테르 수지 중 티탄성분의 티탄원자 (Ti) 로서의 함유량이 0.25~10 중량ppm 인 것이 바람직하고, 0.75~5.0 중량ppm 인 것이 더욱 바람직하며, 1.5~4.0 중량ppm 인 것이 특히 바람직하다. 티탄 원자로서의 함유량이 상기 범위 미만에서는, 용출량의 억제 정도가 저하되는 경향이 있고, 한편 상기 범위 초과에서는 색조가 저하되고, 부생성물도 증가하는 경향이 있다.

<71> 또한, 기타 공존 금속화합물로는, 대표적으로는 예컨대 아세트산리튬, 아세트산나트륨, 아세트산칼륨 등의 주기표 제IA족 금속화합물, 산화칼슘, 수산화칼슘, 아세트산칼슘, 탄산칼슘 등의 주기표 제IIA족 금속화합물, 아세트산아연, 벤조산아연, 아연메톡시드, 아연아세틸아세토네이트, 염화아연 등의 아연 화합물, 이산화게르마늄, 사산화게르마늄, 수산화게르마늄, 게르마늄테트라에톡시드, 게르마늄테트라부톡시드, 옥살산게르마늄 등의 게르마늄화합물, 산화망간, 수산화망간, 망간메톡시드, 아세트산망간, 벤조산망간, 망간아세틸아세토네이트, 염화망간 등의 망간 화합물, 포름산코발트, 아세트산코발트, 스테아르산코발트, 나프텐산코발트, 벤조산코발트, 코발트아세틸아세토네이트, 탄산코발트, 옥살산코발트, 염화코발트, 브롬화코발트 등의 코발트 화합물 등을 들 수 있다.

<72> <폴리에스테르 수지 물성>

<73> 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 수평균 입자중량 24 mg 의 입상체로서 95℃ 의 열수 중에 60분 동안 침지시켰을 때의 안티몬 용출량이 안티몬원자 (Sb) 로서 폴리에스테르 수지 1 g당 1 μg 이하인 것으로, 0.5 μg 이하인 것이 바람직하고, 0.2 μg 이하인 것이 더욱 바람직하며, 0.1 μg 이하인 것이 특히 바람직하다.

<74> 또한, 여기에서 안티몬원자 (Sb) 로서의 용출량은 수평균 입자중량 24 mg 으로 한 폴리에스테르 수지 입상체 50 g 을, 120℃ 에서 10시간 가열하여 결정화시킨 후, 95℃의 열수 150 g 중에 60분 동안 침지하고, 이 때 수 중에 추출된 안티몬을 안티몬원자 농도 (C ; ppb) 로서 유도결합 플라즈마 질량분석법에 의해 측정하고, 하기 식에 의해, 폴리에스테르 수지 1 g당의 안티몬원자로서의 용출량 (D ; μg)을 산출한 것이다.

$$\text{D} (\mu\text{g}) = (\text{C}/10^9) \times (150/50) \times 10^6$$

<76> 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 보틀 등으로 사용했을 때의 용기내 음식물의 내풍미저하성 등의 면에서, 280℃ 에서 사출성형한 후의 성형체에서의 아세트알데히드 함유량 (AA₅ ; ppm) 과, 사출성형하기 전의 아세트알데히드 함유량 (AA₀ ; ppm) 의 차 (ΔAA = AA₅-AA₀)가 20 ppm 이하인 것이 바람직하고, 15 ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

<77> 안티몬 용출량을 더욱 억제하는 관점에서, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 고유점도 [η] (단, 페놀/테트라클로로에탄(중량비 1/1) 혼합용매의 용액으로 30℃ 에서 측정한 값)가, 용융 증축합수지로서는 통상 0.35~0.75 dl/g 이고, 고상 증축합수지로서는 0.70~1.0 dl/g 인 것이 바람직하고, 0.70~0.90 dl/g인 것이 더욱 바람직하며, 0.70~0.80 dl/g인 것이 특히 바람직하다. 또한, 색조로는, JIS Z8730의 참고 1 에 기재되는 Lab 표색계에서의 헌터(Hunter) 색차식의 색좌표 b 가 3 이하인 것이 바람직하고, -5~2인 것이 특히 바람직하다. 또한, 아세트알데히드 함유량으로는, 5 ppm 이하인 것이 바람직하고, 3 ppm 이하인 것이 특히 바람직하다.

- <78> 또한, 본 발명에 있어서, 폴리에스테르 수지에는, 산화방지제, 자외선흡수제, 광안정제, 대전방지제, 윤활제, 블로킹방지제, 방담(antifogging)제, 핵제, 가소제, 착색제, 충전제 등이 함유되어 있어도 된다.
- <79> 또한 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 270℃ 에서 사출성형한 성형체의 두께 5 mm 에서의 헤이즈가 50% 이하이고 (상기 폴리에스테르⑤), 30% 이하인 것이 바람직하고, 20% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 10% 이하인 것이 특히 바람직하다. 이 헤이즈가 상기 범위 초과에서는, 저온에서 성형하여 보틀 등으로 한 경우의 투명성이 떨어지므로, 고온에서 성형할 수밖에 없기 때문에, 성형시의 아세트알데히드의 발생이나 금형의 오염을 충분히 억제할 수 없게 된다.
- <80> 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 270℃ 에서 사출성형한 후 성형체에서의 수지의 아세트알데히드 함유량 (AA_s ; ppm) 과, 사출성형전 수지의 아세트알데히드 함유량 (AA₀ ; ppm) 의 차 ($\Delta AA = AA_s - AA_0$) 가 15 ppm 이하인 것이 바람직하고, 13 ppm 이하인 것이 더욱 바람직하며, 10 ppm 이하인 것이 특히 바람직하다. 이 ΔAA 의 값이 상기 범위 초과에서는, 보틀 등의 성형체로서 음식물용 용기로 사용했을 때에 용기내 음식물의 풍미를 손상시키는 등의 문제가 발생하기 쉬운 경향이 있다.
- <81> 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 270℃ 에서 사출성형한 후 성형체에서의 수지의 환상 삼량체 함유량 (CT_s ; 중량%) 과, 사출성형전 수지의 환상 삼량체 함유량 (CT₀ ; 중량%) 의 차 ($\Delta CT = CT_s - CT_0$) 가 0.05 중량% 이하인 것이 바람직하고, 0.03 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.01 중량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 이 ΔCT 의 값이 상기 범위 초과에서는, 보틀 등의 성형시에 금형 오염이 발생하기 쉬운 경향이 있다.
- <82> <제조법>
- <83> 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 상기 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르형성성 유도체를 주성분으로 하는 디카르복실산성분과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올성분을 에스테르화 또는 에스테르 교환반응을 거쳐, 적어도 상기 안티몬화합물과 상기 인화합물의 존재하, 바람직하게는 상기 금속화합물, 그 중에서 마그네슘화합물 및/또는 티탄화합물의 공존하에 중축합시킴으로써 제조되지만, 기본적으로는 폴리에스테르 수지의 관용적인 제조방법에 의한다. 즉, 상기 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르형성성 유도체를 주성분으로 하는 디카르복실산성분과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올성분을, 필요에 따라 사용되는 공중합성분 등과 함께, 슬러리 조제조에 투입하여 교환하에 혼합하여 원료 슬러리를 얻고, 에스테르화 반응조에서 상압~가압하, 가열하에서, 에스테르화 반응시키거나, 또는 에스테르교환축매의 존재하에 에스테르 교환반응시킨 후, 얻어진 에스테르화 반응생성물 또는 에스테르 교환반응 생성물로서의 폴리에스테르 저분자량체를 중축합조로 이송하고, 상기 화합물의 존재하에, 상압 내지 점차적 감압으로의 감압하, 가열하에서, 용융 중축합시킴으로써 제조된다.
- <84> 본 발명의 폴리에스테르 수지를 얻을 수 있는 제조방법으로는, 안티몬, 인 등의 원자를, 얻어지는 폴리에스테르 수지에 대하여 특정범위, 특정량 비로 첨가하는 것을 들 수 있고, 따라서 본 발명은 그와 같은 폴리에스테르 수지의 제조방법에도 관한 것이다.
- <85> 즉, 본 발명의 폴리에스테르 수지를 제조하기 위한 적합한 방법으로는, 방향족 디카르복실산 또는 그의 에스테르형성성 유도체를 주성분으로 하는 디카르복실산성분과, 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올성분을 중축합시키는 폴리에스테르 수지의 제조방법으로, 중축합매 유래의 각 원자를, 얻어지는 폴리에스테르 수지에 대하여 하기 농도범위로 함유하도록, 축매를 반응계에 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 수지의 제조방법을 들 수 있다:
- <86> $0 < T \leq 50$ ppm
- <87> $10 \leq Sb \leq 250$ ppm
- <88> $0.1 \leq P \leq 200$ ppm
- <89> $6.0 \leq Sb/P \leq 30$
- <90> (상기 식에 있어서, T 는 수지 중의 티탄원자, 하프늄원자 및 지르코늄원자로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 원자의 농도 합계 (ppm), Sb 는 수지 중의 안티몬원자 농도 (ppm), P 는 수지 중의 인원자 농도 (ppm)이다).
- <91> 또한, 이 제조방법에서의 디카르복실산성분, 디올성분, T, Sb, P 등의 바람직한 범위는, 본 발명의 폴리에스테르 수지의 성분에 대하여 전술한 바와 같다.

- <92> 또한, 상기 본 발명의 폴리에스테르 수지의 제조방법은, 바람직하게는 상기 중합촉매에 추가하여, 추가로 하기의 중합촉매를, 얻어지는 폴리에스테르 수지에 대하여, 하기 농도 범위로 함유하도록 촉매를 반응계에 첨가한다:
- <93> $0.1 \leq M \leq 200$ ppm
- <94> $1.1 \leq M/P \leq 15$
- <95> (M 은 수지 중의 IA족 금속원자, IIA족 금속원자, 망간원자, 철원자 및 코발트원자로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 금속원자의 합계 함유량 (ppm)이다).
- <96> 이 제조방법에서 M, P 등의 바람직한 범위는, 본 발명의 폴리에스테르 수지의 성분에 대하여 전술한 바와 같다.
- <97> 더욱 바람직하게는, 에스테르화율이 90% 미만인 단계에서 에스테르화 반응물을 함유하는 반응혼합물에 인화합물을 첨가하고, 에스테르화율이 90% 이상에 도달한 후, IA족 원소화합물, IIA족 화합물, 망간화합물, 철화합물 및 코발트화합물 중에서 선택되는 1종 이상의 금속원자의 화합물을 첨가하고, 그 후에 티탄화합물, 지르코늄화합물, hafnium화합물, 알루미늄화합물, 아연화합물, 갈륨화합물, 게르마늄화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 첨가한다.
- <98> 상기에서의 바람직한 화합물이나 그 상세한 첨가순서에 대해서는, 후술하는 본 발명의 폴리에스테르 수지의 바람직한 태양마다 발명의 개시란에 기재되는 바와 같다.
- <99> 또한 에스테르 교환반응의 경우는 에스테르교환촉매를 사용할 필요가 있고, 그 에스테르교환촉매를 다량으로 사용할 필요가 있는 점에서, 본 발명에서는 에스테르화 반응을 거쳐 제조된 것이 바람직하다.
- <100> 여기에서 에스테르화 반응에 의한 경우, 원료 슬러리의 조제는, 방향족 디카르복실산을 주성분으로 하는 디카르복실산성분과 에틸렌글리콜을 주성분으로 하는 디올성분, 및 필요에 따라 사용되는 공중합성분 등을, 디카르복실산성분에 대한 디올성분의 몰비가 바람직하게는 1.02~2.0, 더욱 바람직하게는 1.03~1.7 의 범위이도록 혼합함으로써 수행된다. 동일 몰비가 상기 범위 미만에서는 에스테르화 반응성이 저하되게 되고, 한편 상기 범위 초과에서는 디에틸렌글리콜의 생성량이 증가하게 된다.
- <101> 또한, 에스테르화 반응은, 통상, 복수의 에스테르화 반응조를 직렬로 접속한 다단 반응장치를 사용하여, 에틸렌글리콜의 환류하에, 또한 반응에서 생성되는 물과 여잉 에틸렌글리콜을 계외로 제거하면서, 에스테르화율 (원료 디카르복실산 성분의 전체 카르복실기 중 디올성분과 반응하여 에스테르화한 것의 비율)이 통상 90% 이상, 바람직하게는 93% 이상에 도달할 때까지 실행된다. 또한, 얻어지는 에스테르화 반응생성물로서의 폴리에스테르 저분자량체의 수평균분자량은 500~5,000인 것이 바람직하다.
- <102> 에스테르화 반응에서의 반응조건으로서, 제1단계의 에스테르화 반응조에서의 반응온도를 통상 240~270℃, 바람직하게는 245~265℃로, 대기압에 대한 상대압력을 통상 5~300 kPa (0.05~3 kg/cmG), 바람직하게는 10~200 kPa (0.1~2 kg/cmG)로 하고, 최종단계에서의 반응온도를 통상 250~280℃, 바람직하게는 255~275℃로, 대기압에 대한 상대압력을 통상 0~150 kPa (0~1.5 kg/cmG), 바람직하게는 0~130 kPa (0~1.3 kg/cmG)로 한다. 또한 단일 에스테르화 반응조에서 반응을 실시하는 경우에는, 상기 최종단계에서의 반응조건이 채용된다.
- <103> 또한 에스테르화 반응에 있어서, 예컨대 트리에틸아민, 트리부틸아민, 벤질디메틸아민 등의 제 3 급 아민, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라부틸암모늄, 수산화트리메틸벤질암모늄 등의 수산화 제4급 암모늄, 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 아세트산나트륨 등의 염기성 화합물 등을 소량 첨가해 줌으로써, 에틸렌글리콜로부터의 디에틸렌글리콜의 부생성을 억제할 수 있다.
- <104> 또한, 용융 중축합은, 통상, 복수의 용융 중축합조를 직렬로 접속한 다단 반응장치를 사용하여, 감압하에, 생성되는 에틸렌글리콜을 계외로 증류제거시키면서 실시된다. 반응장치로서는, 예컨대 제1단계가 교반날개를 구비한 완전혼합형 반응기이고, 제2단 및 제3단계가 교반날개를 구비한 횡형 플러그 플로우(flow)형 반응기인 것이 사용된다.
- <105> 용융 중축합에 있어서의 반응조건으로는, 제1단계의 중축합조에서의 반응온도를 통상 250~290℃, 바람직하게는 260~280℃로, 절대압력을 통상 65~1.3 kPa (500~10 Torr), 바람직하게는 26~2 kPa (200~15 Torr)로 하고, 최종단계에서의 반응온도를 통상 265~300℃, 바람직하게는 270~295℃로, 절대압력을 통상 1.3~0.013 kPa (10~0.1 Torr), 바람직하게는 0.65~0.065 kPa (5~0.5 Torr)로 한다. 중간단계에서의 반응조건으로는, 상기의 중간조건이 선택되고, 예컨대 3단 반응장치에 있어서, 제2단에서의 반응온도를 통상 265~295℃, 바람직하게는

270~285℃로, 절대압력을 통상 6.5~0.13 kPa (50~1 Torr), 바람직하게는 4~0.26 kPa (30~2 Torr)로 한다.

<106> 또한 중축합에서 상기 안티몬화합물, 상기 인화합물 및 상기 공존 금속화합물 등의 반응계로의 첨가는 원료의 디카르복실산성분과 디올성분 등의 슬러리 조제과정, 에스테르화 반응공정의 임의의 단계, 또는, 용융 중축합 공정의 초기 단계 중에서 어느 것이어도 되지만, 충분한 중합활성을 얻는 것에 부가하여, 얻어지는 폴리에스테르 수지에서의 안티몬 용출량을 더욱 억제하고 아세트알데히드 등의 부생성물을 저감화하는 효과를 유효하게 발현시키기 위해서는, 상기 인화합물은 슬러리 조제조 또는 제1단계의 에스테르화 반응조에 첨가하는 것이 바람직하고, 슬러리 조제조에 첨가하는 것이 특히 바람직하다. 또한, 상기 안티몬화합물 및 상기 공존 금속화합물은, 에스테르화 반응공정에서 에스테르화율 90% 이상의 에스테르화 반응생성물, 구체적으로는, 예컨대 다단 반응장치에서의 최종단의 에스테르화 반응조, 또는 에스테르화 반응생성물을 용융 중축합 공정으로 이송하는 단계에 첨가하는 것이 바람직하고, 상기 안티몬화합물 및 상기 공존 금속화합물 중의 주기표 제IA족, 동제IIA족의 금속화합물은 상기 공존 금속화합물 중의 아연, 알루미늄, 갈륨, 게르마늄, 티탄, 지르코늄, 하프늄 등의 화합물보다 먼저 첨가하는 것이 특히 바람직하다.

<107> 상기 용융 중축합에 의해 얻어진 수지는, 통상 중축합조의 저부에 설치된 배출구로부터 스트랜드(strand)형상으로 빼내어 수냉(水冷)하면서 또는 수냉후, 커터로 절단되어 펠렛형상, 칩형상 등의 입상체로 되지만, 또한 이 용융 중축합후의 입상체를, 예컨대 질소, 이산화탄소, 아르곤 등의 불활성가스분위기 하에, 대기압에 대한 상대압력으로 통상 100 kPa (1 kg/cm²G) 이하, 바람직하게는 20 kPa (0.2 kg/cm²G) 이하의 가압하, 또는 절대압력으로 통상 6.5~0.013 kPa (50~0.1 Torr), 바람직하게는 1.3~0.065 kPa (10~0.5 Torr)의 감압하에서, 통상 190~230℃, 바람직하게는 195~225℃의 온도에서 가열함으로써, 고상 중축합된다. 이 고상 중축합에 의해, 추가로 고중합도화시킬 수 있음과 동시에, 아세트알데히드 등의 부생성물을 저감화할 수도 있다.

<108> 이 때, 고상 중축합에 앞서, 불활성가스분위기하 또는 수증기분위기하 또는 수증기함유 불활성가스분위기하에서 통상 120~200℃, 바람직하게는 130~190℃ 에서 가열함으로써, 수지입상체 표면을 결정화시키는 것이 바람직하다.

<109> 또한, 전술한 바와 같이 용융 중축합 또는 고상 중축합에 의해 얻어진 수지를, 통상 40℃ 이상의 온수에 10분 이상 침지시키는 수처리, 또는 60℃ 이상의 수증기 또는 수증기 함유가스에 30분 이상 접촉시키는 수증기처리 등의 처리를 실시하거나, 또는 유기용제에 의한 처리 또는 각종 광물성 산, 유기산, 인산 등의 산성수용액에 의한 처리, 또는 제IA족 금속, 제IIA족 금속, 아민 등의 알칼리성 수용액 또는 유기용제 용액에 의한 처리를 실시함으로써, 중축합에 사용한 촉매를 실효시킬 수도 있다.

<110> <폴리에스테르 수지의 사용>

<111> 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 통상적인 방법에 따라 예컨대, 사출성형에 의해 프리폼(preform)으로 성형된 후 연신 블로우(blow) 성형함으로써 또는 압출성형에 의해 성형된 파리슨(parison)을 블로우성형함으로써 보틀 등으로 성형되고, 또는 압출성형에 의해 시트로 성형된 후 열성형함으로써 트레이나 용기 등으로 성형되거나, 또는 이 시트를 이축연신하여 필름 등으로 하거나, 또는 섬유형상으로 성형되어 각종 섬유가공체로 한다.

<112> [비탄산 보틀용으로서의 바람직한 태양]

<113> 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 특히 미네랄워터나 차, 주스 등의 비탄산계 음료용의 중공 용기용으로 한 경우에, 안티몬 용출량을 억제하면서, 우수한 투명성, 내열성, 강도를 갖는 용기를, 종래보다 높은 생산성으로 얻는다는 목적에서, 상기 폴리에스테르② 인 것이 바람직하지만, 이와 같은 태양에 대하여 다음과 같이 상세히 서술한다.

<114> <수지의 구성 단량체 성분>

<115> 폴리에스테르 수지 중의 에틸렌글리콜성분이 동일 수지 중의 전체 글리콜성분의 96몰% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 97.5몰% 이상이며, 동일 수지 중의 디에틸렌글리콜성분이 전체 글리콜성분의 2.5몰% 이하인 것이 바람직하며, 테레프탈산성분이 전체 산성분의 98.5몰% 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 99.0몰% 이상이다. 디에틸렌글리콜성분에 대해서는, 반응계 내에서 부생성된 디에틸렌글리콜이 공중합되어 있어도 되고, 공중합성분으로서 계외로부터 첨가되는 분량도 포함시킨 디옥시테레프탈레이트성분의 함유량이 전체 글리콜성분의 2.5몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.0몰% 이상 2.5몰% 이하, 더욱 바람직하게는 1.8몰% 이상 2.3몰% 이하이다. 공중합성분의 양이 상기 범위보다 많으면, 충분한 내열성·강도의 성형품을 효율적으로 얻을 수 없는 경향이 있고, 또 수지 중의 아세트알데히드 등의 부생성물이 증가하거나, 성형시의 열안정성이 악화되거나, 성형체로 한 경우의 성형체에서의 아세트알데히드 함량이 증가하는 경향이 있다. 또 공중합

성분의 양이 상기 범위보다 적으면, 성형품으로 한 경우의 투명성이 악화되는 경향이 있다.

<116> <안티몬 및 인>

<117> 안티몬화합물의 사용량은 폴리에스테르 수지의 이론 수량에 대하여, 안티몬 원자 (Sb) 로서, 10~250 ppm 의 함유량이 되는 양으로 하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30~180 ppm, 더욱 바람직하게는 60~120 ppm, 특히 바람직하게는 80~100 ppm 이다. 안티몬 원자의 양이 적으면 중합성이 부족하여 생산성이 나쁘고, 색조도 악화되며, 또한 아세트알데히드 등의 부생성물도 증가하는 경향이 있다. 안티몬원자의 양이 많으면 성형품으로 한 경우의 투명성이 악화되는 것 외에, 아세트알데히드 등의 부생성물량이 증가하거나 색조가 악화되는 경향이 있다.

<118> 또한, 얻어지는 폴리에스테르 수지에 대한 인원자의 함유량은 상기와 동일하지만, 비탄산 보틀용으로는 보다 바람직하게는 14 ppm 이하이고, 특히 바람직하게는 5~10 ppm 이다.

<119> 인원자의 양이 많으면, 성형품으로 한 경우의 내열성이 악화되는 경향이 있다.

<120> 또한, 얻어지는 폴리에스테르 수지에 대한 안티몬원자 Sb (ppm) 와 인원자의 함유량 P (ppm) 의 비율은 상기와 동일하다. Sb/P 의 범위가 상기의 범위인 것에 의해, 중합속도, 색조, 아세트알데히드 등의 부생성물량, 성형품으로 한 경우의 내열성, 투명성 등의 균형이 양호한 효과도 갖는다.

<121> <기타 구성원소성분>

<122> 또한, 중축합은, 안티몬화합물 및 인화합물 이외에, 수소를 제외한 주기표 IA족 원소화합물, IIA족 원소화합물, 망간화합물, 철화합물, 코발트화합물, 티탄화합물, 지르코늄화합물, 하프늄화합물, 알루미늄화합물, 아연화합물, 갈륨화합물, 게르마늄화합물 중 어느 하나의 1종 또는 복수종의 금속원소 화합물의 존재하에서 실시되는 것이 바람직하고, 본 발명의 수지는 이들에서 유래하는 금속 (M)을 함유하는 것이 바람직하다.

<123> 이들 금속원소의 화합물은 중합속도의 향상효과나 얻어지는 폴리에스테르의 색조의 개량, 아세트알데히드 등의 부생성물량의 저감 등의 효과가 있지만, 너무 많이 존재하면 오히려 색조나 아세트알데히드 등의 부생성물이나, 성형품으로 한 경우의 내열성에 악영향을 준다.

<124> 따라서 이들 금속화합물의 폴리에스테르 수지에 대한 함유량은 바람직하게는 0.1~100 ppm 이고, 마그네슘화합물을 사용하는 경우에는, 마그네슘원자 함유량의 인원자 함유량에 대한 중량비는 바람직하게는 1.1 이상 3.0 이하, 보다 바람직하게는 1.5 이상 2.0 이하이다. 또한, 그의 함유량은 마그네슘원자로서, 얻어지는 폴리에스테르 수지에 대하여 바람직하게는 3~25 ppm, 보다 바람직하게는 8~18 ppm 이다.

<125> 또한, 티탄화합물을 사용하는 경우의 그 함유량은, 얻어지는 폴리에스테르 수지에 대하여 바람직하게는 티탄원소로서 0.25~10 ppm, 더욱 바람직하게는 0.75~4 ppm 이다.

<126> <폴리에스테르②의 물성>

<127> 또한, 고유점도 (IV)는, 0.65~0.90 (dl/g) 이고, 바람직하게는 0.70~0.80 dl/g 이다. 고유점도가 낮으면 보틀 등의 성형품으로 한 경우의 강도나 투명성이 악화되고, 고유점도가 높으면 충분한 내열성·강도의 성형품을 효율적으로 얻을 수 없게 될 뿐만 아니라, 수지의 생산성, 성형시의 생산성·성형체에 있어서의 아세트알데히드 등의 부생성물량이 증가한다.

<128> 또한, 수지의 강온결정화온도 (T_{c2})는 150~200℃ 이고, 바람직하게는 160~190℃ 이다. 이 경우, 강온결정화온도란 수지를 사출성형하여, 도 1 에 나타낸 형상인 세로 50 mm, 가로 100 mm 이고, 가로방향으로 6 mm 내지 3.5 mm 까지 계단차 0.5 mm 의 6단계의 두께를 갖는 계단모양 성형판으로 하고, 성형판의 두께 3.5 mm부의 선단 부분 (도 1 에서의 A부) 을, 시차주사열량계를 사용하여, 질소기류하, 20℃ 내지 285℃ 까지 20℃/분의 속도로 승온시켜, 285℃ 에서 5분 동안 용융상태를 유지한 후, 10℃/분의 속도로 20℃ 까지 강온시킨 경우에, 그 도중에서 관찰되는 결정화피크온도를 말한다 (상세한 것은 후술함).

<129> 강온결정화온도가 상기 범위보다 높으면, 성형품으로 한 경우의 투명성이 불량해지고, 상기 범위보다 낮으면, 성형시의 이형성(離型性)이 악화되는 경향이 있다.

<130> 또한, 수지의 아세트알데히드 함유량은, 통상 10 ppm 이하, 바람직하게는 3 ppm 이하이고, 보다 바람직하게는 2 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 1 ppm 이하이다. 아세트알데히드 함량이 높으면, 음료용 보틀 등으로 한 경우, 그 내용물의 풍미가 악화되는 경향이 있다.

- <131> 또한, 수지의 카르복실산 말단량은, 통상 1~50 당량/수지 톤(ton), 바람직하게는 1~40 당량/수지 톤이다. 카르복실산 말단량이 많으면, 성형시의 열안정성이 악화되고, 성형품으로 한 경우의 아세트알데히드 등의 부생성물의 양이 증대하는 경향이 있다. 또한, 카르복실산 말단량은, 후술하는 실시예 중, 폴리에스테르②에 관한 예에서 기재한 방법으로 측정된다.
- <132> 또한, 수지의 헨터 색차식에 있어서의 색차표 b 값은, 4 이하인 것이 바람직하고, 2 이하인 것이 더욱 바람직하다. 색차표 b 값이 상기 범위 초과에서는, 황색을 띠고 있어 보틀 등의 성형품의 미관을 손상시키게 된다.
- <133> <제조법>
- <134> 이상과 같은 태양의 비탄산계 음료용의 증공 용기용으로 한 경우에, 안티몬 용출량을 억제하면서, 우수한 투명성, 내열성, 강도를 갖는 용기를 종래보다 높은 생산성으로 얻을 수 있는 폴리에스테르 수지의 제조방법으로는, 상기의 안티몬 용출량을 억제하는 폴리에스테르의 제조방법에 추가하여, 특히 다음과 같은 태양인 것이 바람직하다.
- <135> 먼저, 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 종래 공지된 방법에 준하여, 원료 슬러리 조제, 에스테르화법 또는 에스테르 교환법 및 용융중합에 의한 방법으로 제조할 수 있지만, 테레프탈산에스테르를 원료로 하여 에스테르 교환 반응을 실시하는 경우에는, 통상은 티탄화합물, 마그네슘화합물, 칼슘화합물, 망간화합물 등의 에스테르교환 촉매가 필요하고, 필요한 에스테르교환 촉매의 양이 본 발명의 폴리에스테르 수지를 얻는데에 너무 많은 경우가 있기 때문에, 디카르복실산성분으로서 테레프탈산을 사용하여 에스테르화하는 것이 바람직하다.
- <136> 에스테르화 반응은, 테레프탈산성분과 에틸렌글리콜성분만으로 실시할 수도 있지만, 각종 첨가물의 존재하에 실시할 수도 있다. 예컨대 중축합의 촉매인 안티몬화합물이나, 폴리에스테르 수지중에 함유시키는 수소를 제외한 IA족 원소화합물, IIA족 원소화합물, 인화합물 등을, 에스테르화 반응공정에 첨가할 수도 있다. 또한, 상기 제법과 동일한 염기성 화합물을 소량 첨가하여 실시하는 것이 바람직하다.
- <137> 인화합물은, 바람직하게는 에스테르화율 90% 미만의 단계에서 에스테르화 반응물에 혼합된다. 예컨대 다단 반응장치를 사용하는 경우에는, 슬러리 조제조 또는 에스테르화 제1단계에 첨가되고, 슬러리 조제조에 첨가되는 것이 바람직하다. 수소를 제외한 IA족 원소화합물 및/또는 IIA족 원소화합물은, 바람직하게는 에스테르화율 90% 이상의 단계에서 에스테르화물에 첨가된다. 예컨대 다단 반응장치를 사용하는 경우에는, 에스테르화 제2단계에 첨가된다.
- <138> 그 이유는 반드시 명확하지 않지만, 이 순서로 첨가함으로써, 디에틸렌글리콜 단위의 부생성량이 억제될 뿐만 아니라, 고체이물의 석출이 억제되기도 하고, 중합성이 양호해지고, 열분해반응이 억제되어, 얻어지는 수지에서 카르복실산 말단수나, 아세트알데히드 등의 부반응 생성물량을 낮게 억제할 수 있다.
- <139> 안티몬화합물은, 에스테르화율 90% 이상의 반응물에 대하여 첨가되는 것이 바람직하고, 구체적으로는 당해 에스테르화율에 이르는 에스테르화 공정 후기나 또는 에스테르화 공정으로부터 용융 중축합 반응공정으로 공급되는 이송 중의 에스테르화 반응생성물 중에 공급되고, 에스테르화 공정으로부터 용융 중축합 반응공정으로 공급되는 이송 중의 에스테르화 반응생성물중에 공급되는 것이 바람직하다. 이 위치에 첨가함으로써 디에틸렌글리콜 단위의 부생성량이 억제될 뿐만 아니라, 고체이물의 석출이 억제되기도 하고, 중합성이 양호해지고, 열분해반응이 억제되어, 얻어지는 수지에서 카르복실산 말단수나, 아세트알데히드 등의 부반응 생성물량을 낮게 억제할 수 있다.
- <140> 티탄화합물, 지르코늄화합물, 하프늄화합물, 알루미늄화합물, 아연화합물, 갈륨화합물, 게르마늄화합물은, 에스테르화 공정이나 또는 용융 중축합 반응공정으로 공급되는 에스테르화 반응생성물중에 공급하는 것이 바람직하고, 에스테르화 반응 후기의 에스테르화율 90% 이상의 반응물에 대하여 첨가되는 것이 더욱 바람직하고, 수소를 제외한 IA족 원소화합물 및/또는 IIA족 원소화합물의 첨가보다 후공정에서 첨가되는 것이 바람직하다. 구체적으로는 당해 에스테르화율에 이르는 에스테르화 공정 후기나 또는 에스테르화 공정으로부터 용융 중축합 반응공정으로 공급되는 이송 중의 에스테르화 반응생성물중에 공급되고, 에스테르화 공정으로부터 용융 중축합 반응공정으로 공급되는 이송 중의 에스테르화 반응생성물중에 공급되는 것이 바람직하다. 이 위치에 첨가함으로써, 디에틸렌글리콜 단위의 부생성량이 억제되는 것 이외에, 고체이물의 석출이 억제되기도 하고, 중합성이 양호해지고, 열분해반응이 억제되어, 얻어지는 수지에서의 카르복실산 말단수나, 아세트알데히드 등의 부반응 생성물량을 낮게 억제할 수 있다.

<141> 이상과 같은 각 촉매성분의 첨가위치가 바람직한 이유는 불명확하지만, 기본적으로는 산촉매인 안티몬화합물 및 티탄화합물, 지르코늄화합물, hafnium화합물, 알루미늄화합물, 아연화합물, 갈륨화합물, 게르마늄화합물은, 디에틸렌글리콜 단위의 부생성량을 증가시키므로, 가능한 한 중축합공정에 들어가기 직전에 첨가하는 것이 바람직하고, 염기촉매인 수소를 제외한 IA족 원소화합물 및/또는 IIA족 원소화합물은 디에틸렌글리콜 단위의 부생성량을 억제하므로, 초기 단계에서 첨가하는 것이 바람직하지만, 너무 초기 단계에 첨가하면, 고체이물의 석출이나 열분해반응, 아세트알데히드 등의 다른 부반응의 원인이 되므로, 에스테르화율 90% 이상의 단계에서 첨가하는 것이 바람직한 것으로 생각된다. 인화합물은, 상기 각종 촉매의 완충체로서 최초로 첨가함으로써, 촉매작용의 급격한 발현이 억제되어, 전체적으로 제조상 반응을 제어하기 쉽고, 또 얻어지는 폴리에스테르에서도 열안정성이 개선되고, 아세트알데히드 함량 등이 저하되는 것으로 생각된다.

<142> <폴리에스테르 수지의 사용>

<143> 이와 같이 하여 얻어지는 폴리에스테르 수지는, 특히 비탄산계 음료용의 증공 용기용으로 한 경우에, 안티몬 용출량을 억제하면서, 우수한 투명성, 내열성, 강도를 갖는 용기를 종래보다 높은 생산성으로 얻을 수 있다. 구체적으로는 사출성형에 의해 저부가 있는 관형상의 예비성형체로 하고, 이어서 이것을 연신 블로우 성형하여, 음료용 보틀의 제조에 사용하는 것이 바람직하다. 사출성형의 온도조건은, 금형온도는 0~30℃ 이고, 수지온도는 용점~350℃, 바람직하게는 용점 +10℃~320℃ 이다. 연신 블로우 성형시 예비성형체의 재가열온도는 70~130℃, 바람직하게는 80~125℃ 이고, 금형온도는 상온~200℃, 바람직하게는 상온~180℃ 이다. 또 성형체에 내열성을 향상시키기 위해 열처리를 실시하는 경우에는, 70~200℃, 바람직하게는 90~180℃ 에서 실시하면 된다. 가장 바람직한 온도는 120~160℃ 이다. 또한 성형품의 제조시에는, 필요에 따라 핵제, 윤활제, 안정제, 대전방지제, 방담제, 착색제 등의 상용되는 첨가제를 적절히 배합할 수 있다.

<144> [탄산보틀용으로서의 바람직한 태양]

<145> 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 특히 탄산음료용의 보틀로 한 경우에, 안티몬 용출량을 억제하면서, 투명성, 강도, 용기내 음료 등의 내풍미저하성 및 내환경응력균열성이 우수한 보틀을 얻는 목적에서 상기 발명의 개시란에 기재한 폴리에스테르^③ 인 것이 바람직하지만, 이와 같은 태양에 대해 다음과 같이 상세히 서술한다.

<146> <수지의 구성 단량체 성분>

<147> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 테레프탈산 또는 그의 에스테르형성성 유도체가 전체 디카르복실산 성분의 96몰% 이상 차지하는 디카르복실산 성분과, 에틸렌글리콜이 전체 디올 성분의 97몰% 이상 차지하는 디올 성분의 중축합체인 것이 바람직하고, 이들에 의한 에틸렌테레프탈레이트 단위가 구성반복단위의 96몰% 이상을 차지하는 것이 바람직하다. 에틸렌테레프탈레이트 단위가 96몰% 미만에서는, 보틀 등의 성형체로서 기계적 강도나 내열성이 떨어지는 경향이 있다.

<148> <안티몬, 인, 그 외의 구성원소성분>

<149> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 안티몬화합물 또는/및 티탄화합물을, 안티몬원자 (Sb) 로서의 함유량 (ppm) 과 티탄원자 (Ti) 로서의 함유량 (ppm) 이 하기 식을 만족하는 범위로 함유하는 것이 바람직하다:

<150> $10 \leq Sb \leq 200$

<151> $0 < Ti \leq 10$

<152> $150 \leq 100Ti + Sb \leq 1,200$

<153> 안티몬원자 (Sb) 로서의 함유량이 상기 범위 초과에서는, 보틀 등의 성형체로서 투명성이 저하되는 경향이 있고, 또 티탄원자 (Ti) 로서의 함유량이 상기 범위 초과에서는 색조가 악화되는 경향이 있다. 또한, (100Ti+Sb) 가 상기 범위 미만에서는 중축합성이 불충분해지고, 또한 상기 범위 초과에서는 보틀 등의 성형체로 했을 때의 아세트알데히드량의 증가가 크고, 또 열안정성도 저하되는 경향이 있다.

<154> 또한, 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 그 중축합성, 및 환상 삼량체나 아세트알데히드 등의 부생성물의 저감화, 및 얻어지는 수지의 투명성, 색조 등의 면에서, 주기표 제IA족 또는 제IIA족의 금속원소의 화합물 및 인화합물을 함유하지만, 상기 금속원소의 화합물을 이들 원자의 합계 (M)로서 0.2~5 몰/톤 (5~121 ppm) 및 인화합물을 인원자 (P) 로서 0.1~6.5 몰/톤 (3~200 ppm), 각각 함유하는 것이 바람직하고, 상기 금속원소화합물의 원자의 합계 (M)로서 0.3~3 몰/톤 (8~72 ppm) 및 인화합물을 인원자 (P)로서 0.2~2 몰/톤 (7~61 ppm), 각각 함유하는 것이 더욱 바람직하다.

- <155> 인화합물로는 오르토인산, 트리스(트리에틸렌글리콜)포스페이트, 에틸디에틸포스포노아세테이트, 에틸 에시드 포스페이트, 트리에틸렌글리콜 에시드 포스페이트, 아인산 등이 바람직하고, 트리스(트리에틸렌글리콜)포스페이트, 에틸디에틸포스포노아세테이트, 에틸 에시드 포스페이트, 트리에틸렌글리콜 에시드 포스페이트가 특히 바람직하다.
- <156> 또한 중축합시에는, 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서, 상기 각 화합물 이외의 금속화합물을 공존시켜도 되고, 그에 따라 본 발명의 폴리에스테르 수지는 그 금속화합물을 함유하고 있어도 된다. 그 경우의 금속화합물로는, 알루미늄, 크롬, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연, 게르마늄, 지르코늄, 몰리브덴, 은, 주석, 란탄, 세륨, 하프늄, 텅스텐, 금 등의 산화물, 수산화물, 알콕시드, 탄산염, 인산염, 카르복실산염, 할로젠화물 등의 화합물을 들 수 있다.
- <157> <폴리에스테르③의 물성>
- <158> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 다음의 (A), (B) 및 (C)의 특성을 만족한다.
- <159> (A) 성형체로 한 후의 승온결정화온도 (T_{c1})가 155℃ 이상이고, 강온결정화온도 (T_{c2})가 180℃ 이하이거나 또는 관측되지 않는 것.
- <160> (B) 280℃에서 사출성형한 후의 성형체의 아세트알데히드 함유량 (AA_S ; ppm)과, 사출성형하기 전의 아세트알데히드 함유량 (AA_0 ; ppm)의 차 ($\Delta AA = AA_S - AA_0$)가 15 ppm 이하인 것.
- <161> (C) 두께 1 mm의 사출성형관을, 직경 32 mm의 원통체 외주를 따라 고정된 상태에서, 25℃의 0.2 중량% 수산화나트륨 수용액중에 침지시켰을 때의 환경응력파괴시간이 10분 이상인 것.
- <162> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 성형체로 한 후의 승온결정화온도 (T_{c1})가 155℃ 이상이고, 강온결정화온도 (T_{c2})가 180℃ 이하이거나 또는 관측되지 않는 것이 바람직하고, 승온결정화온도 (T_{c1})는 157℃ 이상인 것이 더욱 바람직하며, 강온결정화온도 (T_{c2})는 178℃ 이하이거나 또는 관측되지 않는 것이 더욱 바람직하다. 승온결정화온도 (T_{c1})가 상기 범위미만이거나, 강온결정화온도 (T_{c2})가 상기 범위 초과에서는, 보틀 등의 성형체로서 투명성이 떨어지는 경향이 있다.
- <163> 또한 여기에서, 성형체로 한 후의 승온결정화온도 (T_{c1})는, 280℃에서 사출성형한 후의 프리폼에 대하여, 시차 주사열량계(세이코전자사 제조 「DSC220C」)에서, 질소기류하, 20℃ 내지 285℃까지 20℃/분의 속도로 승온시키고, 그 도중에서 관측되는 결정화 발열피크온도를 관측한 것이고, 강온결정화온도 (T_{c2})는 20℃ 내지 285℃까지 20℃/분의 속도로 승온시키고, 285℃에서 5분 동안 용융상태를 유지한 후, 10℃/분의 속도로 20℃까지 강온시키고, 그 도중에서 관측되는 결정화 발열피크온도를 측정하는 것이다.
- <164> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 280℃에서 사출성형한 후의 성형체의 아세트알데히드 함유량 (AA_S ; ppm)과, 사출성형하기 전의 아세트알데히드 함유량 (AA_0 ; ppm)의 차 ($\Delta AA = AA_S - AA_0$)가 15 ppm 이하인 것이 바람직하고, 그 ($AA_S - AA_0$)는 13 ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다. ΔAA 가 상기 범위 초과에서는, 보틀 등의 성형체로서 용기내 음료 등의 내품미성이 떨어지게 된다.
- <165> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 두께 1 mm의 사출성형관을, 직경 32 mm의 원통체 외주를 따라 고정된 상태에서, 25℃의 0.2 중량% 수산화나트륨수용액중에 침지시켰을 때의 환경응력파괴시간이 10분 이상이고, 그 환경응력파괴시간이 12분 이상인 것이 보다 바람직하다.
- <166> 또한 여기에서, 환경응력파괴시간은, 길이 50 mm, 폭 6 mm, 두께 1 mm의 사출성형관을, 직경 32 mm의 원통체 외주를 따라, 성형관의 길이방향의 양단을 원통체 외주의 둘레 절반에 걸쳐 고정된 상태에서, 25℃의 0.2 중량% 수산화나트륨 수용액중에 침지시켜, 균열이 발생할 때까지의 시간을 측정하는 것이다.
- <167> 또한, 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 추가로 다음의 (D), (E) 및 (F)의 특성을 만족하는 것이 바람직하다.
- <168> (D) 수지 중의 디올 성분에서 차지하는 디에틸렌글리콜의 비율이 2.0몰% 이하인 것.
- <169> (E) 카르복실산 말단량이 20~50 당량/수지 톤인 것.
- <170> (F) 고유점도 ($[\eta]$)가 0.75~1.0 dl/g인 것.

- <171> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 수지 중의 디올성분에서 차지하는 디에틸렌글리콜의 비율이 2.0몰% 이하인 것이 바람직하고, 1.8몰% 이하인 것이 더욱 바람직하며, 1.6몰% 이하인 것이 특히 바람직하다. 디올성분에서 차지하는 디에틸렌글리콜의 비율이 상기 범위 초과에서는, 보틀 등의 성형체로서 내환경응력균열성이 떨어지는 경향이 있다. 또한 카르복실산 말단량은 후술하는 실시예 중, 폴리에스테르③ 에 관한 예에서 기재한 방법으로 측정된다.
- <172> 또한, 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 카르복실산 말단량이 20~50 당량/수지 톤인 것이 바람직하다. 카르복실산 말단량이 상기 범위 미만에서는, 보틀 등의 성형체로서 내환경응력균열성이 떨어지는 경향이 있고, 한편 상기 범위초과에서는, 열안정성 등이 떨어지는 경향이 있다.
- <173> 또한, 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 고유점도 $[\eta]$ 가 0.75~1.0 dl/g 인 것이 바람직하고, 0.80~0.90 dl/g 인 것이 더욱 바람직하다. 고유점도가 상기 범위 미만에서는, 보틀 등의 성형체로서 내환경응력균열성 등의 기계적 강도가 부족함과 동시에, 연신 블로우성형 등의 성형에서 균일한 연신이 곤란한 경향이 있고, 한편, 상기 범위 초과에서는, 성형성이 저하됨과 동시에, 연신 블로우성형 등의 성형에서 블로우압에 의해 성형체가 파단되는 등의 문제를 발생시키는 경향이 있다.
- <174> 또한, 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 추가로 다음의 (G) 의 특성을 만족하는 것이 바람직하다.
- <175> (G) 두께 4 mm 의 사출성형판에 있어서 파장 1,000 nm 에서의 흡광도가 0.06~0.20 인 것.
- <176> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 두께 4 mm 의 사출성형판에 있어서 파장 1,000 nm 에서의 흡광도가 0.04~0.20 인 것이 바람직하고, 0.06~0.15 인 것이 더욱 바람직하다. 흡광도가 상기 범위 미만에서는, 보틀 성형시의 가열처리에 시간이 걸려 생산성이 저하되는 경향이 있거나, 또는 가열처리에 의해 마개부 등의 형상이 악화되는 경향이 있고, 한편 상기 범위 초과에서는, 보틀 등의 성형체로서 투명성이 떨어지는 경향이 있다.
- <177> <제조법>
- <178> 이상과 같은 특히 탄산음료용의 보틀로 한 경우에 안티몬 용출량을 억제하면서, 투명성, 강도, 용기내 음료 등의 내풍미저하성 및 내환경응력균열성이 우수한 보틀을 얻을 수 있는 폴리에스테르 수지는, 상기 안티몬 용출량을 억제하는 폴리에스테르의 제조방법에 추가하여, 바람직하게는 공중합량·함유원자량·카르복실산 말단수·고유점도 등이 종래 공지된 방법에 따라 상기 범위의 것이 되도록, 제조시에 삼입원료, 삼입촉매조성, 운전조건 등을 조절함으로써 얻을 수 있다.
- <179> <폴리에스테르③ 의 사용예>
- <180> 이와 같이 하여 얻어지는 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 특히 탄산음료용의 보틀로 한 경우에, 안티몬 용출량을 억제하면서, 투명성, 강도, 용기내 음료 등의 내풍미저하성 및 내환경응력균열성이 우수한 보틀을 얻을 수 있다.
- <181> 구체적으로는, 통상적인 방법으로 용융가소화함으로써 성형용 재료로서 조제된다. 그리고 예컨대, 사출성형에 의해 프리폼으로 성형한 후, 블로우성형 금형내에서 이축연신하고 연신 블로우 성형하여 보틀을 성형하는 사출 블로우 보틀의 성형에 바람직하게 사용된다. 또한, 이 때의 사출성형조건으로는, 통상 채용되고 있는 범위로, 예컨대 실린더온도 260~300℃, 스크류회전수 40~300 rpm, 사출압력 $4 \times 10^6 \sim 14 \times 10^6$ Pa, 금형온도 5~40℃ 정도로 하고, 또 연신 블로우 성형조건으로는, 연신온도 70~120℃, 연신배율은 세로방향으로 1.5~3.5배, 원주방향으로 2~5배 정도로 하고, 또한 온도 100~200℃ 에서 수초~수분 동안의 열고정이 수행된다.
- <182> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 사출성형에 의해 얻어진 프리폼을, 재가열후에 블로우 성형에 의해 보틀을 성형하는 사출 블로우 보틀의 성형에 적합하고, 특히 탄산음료용의 보틀로서 바람직하게 사용된다.
- <183> [열충진용으로서의 바람직한 태양]
- <184> 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 비탄산용·탄산용 쌍방에 있어서, 특히 가열 살균 충전하여 사용하는 증공 용기로 한 경우에, 안티몬 용출량을 억제하면서, 동체부의 투명성이 저하되지 않고, 그 마개부의 결정화속도가 빠르고 증공 용기의 생산성이 우수하고, 또한 마개부의 치수안정성이 우수하여 열충진시의 마개부의 변형이 적은 보틀을 얻는 목적에 있어서는, 상기 폴리에스테르④ 인 것이 바람직한데, 이와 같은 태양에 대하여 다음에 상세히 서술한다.
- <185> <수지의 구성 단량체 성분>

- <186> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 에틸렌테레프탈레이트 단위를 주된 구성반복단위로 하는 것으로, 테레프탈산, 또는 탄소수 1~4 정도의 알킬에스테르 등과 같은 그의 에스테르 형성성 유도체가 전체 디카르복실산 성분의 98 몰% 이상 차지하는 디카르복실산 성분과, 에틸렌글리콜이 전체 디올 성분의 95몰% 이상 차지하는 디올 성분의 중축합체인 것이 바람직하고, 이 에틸렌테레프탈레이트 단위가 구성반복단위의 93몰% 이상을 차지하는 것이 더욱 바람직하다. 에틸렌테레프탈레이트 단위가 93몰% 미만에서는, 성형체로서의 기계적 강도나 내열성이 떨어지는 경향으로 되는 경향이 있다.
- <187> <안티몬, 인>
- <188> 본 태양의 폴리에스테르 수지에서의 안티몬화합물의 함유량은, 폴리에스테르 수지 1톤당, 안티몬원자 (Sb) 로서 0.08~2몰 (10~243 ppm) 이고, 0.2~1.7몰 (25~206 ppm) 인 것이 바람직하다. 안티몬화합물의 안티몬원자 (Sb) 로서의 함유량이 상기 범위 미만에서는, 중축합성이 저하되고, 부생성물로서의 환상 삼량체 등의 함유량이 많아지며, 한편 상기 범위 초과에서는, 보틀 등으로 사용했을 때의 안티몬화합물의 용출량이 많아지는 경향이 있다.
- <189> 인화합물의 폴리에스테르 수지에서의 함유량은, 폴리에스테르 수지 1톤당, 인원자 (P) 로서 0.1~7몰 (4~216 ppm) 인 것이 바람직하고, 0.3~4몰 (10~123 ppm) 인 것이 더욱 바람직하다.
- <190> 인화합물로서는, 탄산보틀용으로서의 바람직한 태양에 기재한 것과 동일한 것이 바람직하다.
- <191> <기타 성분>
- <192> 또한, 본 태양의 폴리에스테르 수지의 중축합은, 티탄화합물의 공존하에 수행되는 것이 바람직하고, 그에 따라 폴리에스테르 수지에는 이 티탄화합물이 함유되고, 이 티탄화합물의 중축합시의 사용량 및 이에 따른 폴리에스테르 수지에서의 함유량은, 폴리에스테르 수지 1톤당, 티탄원자 (Ti) 로서 0.2몰 (9 ppm) 이하인 것이 바람직하고, 0.001~0.1몰 (0.05~5 ppm) 인 것이 더욱 바람직하다. 티탄화합물의 함유량이 상기 범위 미만에서는 폴리에스테르 수지로서의 투명성의 개량정도가 저하되는 경향이 있고, 한편 상기 범위 초과에서는 색조가 악화되는 경향이 있다.
- <193> 또한, 폴리에스테르 수지의 중축합은, 그 중축합성, 및 환상 삼량체나 아세트알데히드 등의 부생성물의 저감화, 및 얻어지는 수지의 투명성, 색조 등의 면에서, 주기표 제IA족 또는 제IIA족의 원소 화합물의 공존하에 행해지는 것이 바람직하고, 그에 따라 폴리에스테르 수지에는 상기 원소의 화합물이 함유되며, 상기 원소 화합물의 중축합시의 사용량 및 이에 따른 폴리에스테르 수지에서의 함유량은, 폴리에스테르 수지 1톤당, 상기 원소 화합물의 원자의 합계로서 0.4~8몰 (9~194 ppm) 인 것이 바람직하고, 0.6~4몰 (14~97 ppm) 인 것이 더욱 바람직하다.
- <194> <폴리에스테르④의 물성, 제조방법>
- <195> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 그 고유점도 $[\eta]$ 가 0.6~1.0 dl/g 인 것이 바람직하고, 0.7~1.0 dl/g 인 것이 더욱 바람직하다. 고유점도가 상기 범위 미만에서는, 폴리에스테르 수지로서의 기계적 강도가 부족함과 동시에, 연신 블로우 성형 등의 성형에서 균일한 연신이 곤란해지고, 한편, 상기 범위 초과에서는, 성형성이 저하됨과 동시에, 연신 블로우 성형 등의 성형에서 블로우압에 의해 성형체가 파단되는 등의 문제를 일으키게 된다.
- <196> 그리고 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지를 함유하고, 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지가 0.0001~1000 ppm 의 양으로 함유되는 것이 바람직하고, 0.001~100 ppm 의 양으로 함유된 것이 더욱 바람직하다. 여기에서, 후자 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지의 함유량이 상기 범위 미만에서는, 중공 용기로 한 경우의 마감부의 결정화속도가 떨어지고, 결과적으로 보틀의 생산성이 떨어지게 되고, 한편, 상기 범위 초과에서도 투명성이 떨어지게 된다.
- <197> 또한 여기에서 상기 폴리올레핀 수지로서는, 예컨대 에틸렌, 프로필렌, 부텐-1 등의 탄소수 2~8 정도의 α -올레핀의 단독중합체, 이들의 α -올레핀과, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 3-메틸-1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥텐, 1-데센 등의 탄소수 2~20 정도의 다른 α -올레핀이나, 아세트산비닐, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르, 염화비닐, 스티렌 등의 비닐화합물과의 공중합체 등을 들 수 있고, 구체적으로는 예컨대 저·중·고밀도 폴리에틸렌 등 (분지상 또는 직쇄상) 의 에틸렌 단독 중합체, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 에틸렌-1-부텐 공중합체, 에틸렌-4-메틸-1-펜텐 공중합체, 에틸렌-1-헥센 공중합체, 에틸렌-1-옥텐 공중합체, 에틸렌-아세트산비닐공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체 등의 에틸렌계 수지, 프로필렌 단독 중합체, 프로필렌-에틸렌 공중합체, 프로필렌-에틸

렌-1-부텐 공중합체 등의 프로필렌계 수지, 및 1-부텐 단독 중합체, 1-부텐-에틸렌 공중합체, 1-부텐-프로필렌 공중합체 등의 1-부텐계 수지 등을 들 수 있다.

<198> 또한, 상기 폴리아미드 수지로는, 예컨대 부티로락탐, δ -발레로락탐, ϵ -카프로락탐, 에난토락탐, ω -라우릴락탐 등의 락탐류 중합체, 6-아미노카프론산, 7-아미노헵탄산, 8-아미노옥탄산, 9-아미노노난산, 11-아미노운데칸산, 12-아미노도데칸산 등의 아미노산류 중합체, 1,4-부탄디아민, 1,5-펜탄디아민, 1,5-헥산디아민, 1,6-헥산디아민, 1,9-노난디아민, 1,11-운데카디아민, 1,12-도데칸디아민, α, ω -디아미노폴리프로필렌글리콜 등의 지방족 디아민, 1,3- 또는 1,4-비스(아미노메틸)시클로헥산, 비스(p-아미노시클로헥산메탄) 등의 지환식 디아민, m- 또는 p-자일렌디아민 등의 방향족 디아민 등의 디아민류와, 글루타르산, 아디프산, 스페르산, 세박산, 도데칸2산 등의 지방족 디카르복실산, 시클로헥산디카르복실산 등의 지환식 디카르복실산, 테레프탈산, 이소프탈산 등의 방향족 디카르복실산 등의 디카르복실산류와의 중축합체, 또는 이들의 공중합체 등을 들 수 있고, 구체적으로는, 예컨대 나일론4, 나일론6, 나일론7, 나일론8, 나일론9, 나일론11, 나일론12, 나일론66, 나일론69, 나일론610, 나일론611, 나일론612, 나일론6T, 나일론6I, 나일론MXD6, 나일론6/66, 나일론6/610, 나일론6/12, 나일론6/6T, 나일론 6I/6T 등을 들 수 있다.

<199> 또한 본 태양에서 상기 폴리에스테르 수지에 상기 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지를 함유시키기 위해서는, 상기 폴리에스테르 수지에 상기 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지를 그 함유량이 상기 범위가 되도록, 직접 첨가하여 용융혼련하는 방법, 또는 마스터 배치로 첨가하여 용융혼련하는 방법 등의 관용적인 방법에 의한 것 외에, 상기 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지를, 상기 폴리에스테르 수지의 제조단계, 예컨대 용융 중축합시 (원료, 슬러리, 촉매 등), 용융 중축합 직후, 예비결정화 직후, 고상 중축합시, 고상 중축합 직후 중의 어느 한 단계, 또는 제조단계를 마친 후 성형단계에 이를 때까지의 동안에 분말로서 직접 첨가하거나, 또는 분말로서 분산시킨 물 등의 액체와 폴리에스테르 수지 칩 형상체를 접촉시키거나, 분말로서 혼입시킨 에어 등의 기체와 폴리에스테르 수지 칩 형상체를 접촉시키거나, 또는 폴리에스테르 수지 칩 형상체의 유동조건하에 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지의 부재(部材)에 접촉시키는 등의 방법으로 혼입시킨 후, 용융혼련하는 방법 등에 의할 수도 있다.

<200> 이들 방법 중에서, 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지를 분말로 첨가하는 방법으로는, 폴리에스테르 수지의 용융 중축합후의 칩 형상체를 예비결정화기로 기력(氣力) 수송할 때, 또는 고상 중축합조로 기력 수송할 때, 또는 고상 중축합후의 칩 형상체를 저장조로 기력 수송할 때, 또는 성형기로 기력수송할 때 등에, 기력 수송용 에어에 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지의 분말을 혼입해 두는 방법이 바람직하다.

<201> 또한, 폴리에스테르 수지 칩 형상체의 유동조건하에 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지의 부재에 접촉시키는 방법으로는, 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지로 만들어진 부재가 존재하는 공간내에서, 폴리에스테르 수지 칩을 이 부재에 충돌접촉시키는 것이 바람직하고, 구체적으로는, 예컨대 폴리에스테르 수지의 용융 중축합 직후, 예비결정화 직후, 고상 중축합 직후 등의 제조공정시, 또는 폴리에스테르 수지 칩의 제품으로서의 수송단계 등에서의 수송용기충전·배출시, 또는 폴리에스테르 수지 칩의 성형단계에서의 성형기 투입시 등에서의 기력 수송 배관, 중력수송배관, 사일로, 진동 체(sieve)의 편칭판, 마그네트 캐처(magnet catcher)의 마그네트부 등의 일부를 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지체로 하거나, 또는 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지를 라이닝하거나, 또는 상기 이송경로내에 봉형상 또는 그물형상체 등의 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지체 부재를 설치하거나 하여, 폴리에스테르 수지 칩을 이송하는 방법을 들 수 있다. 폴리에스테르 수지 칩의 상기 부재와의 접촉시간은, 통상 0.01~1초 정도의 매우 단시간이지만, 폴리에스테르 수지에 폴리올레핀 수지 또는 폴리아미드 수지를 미량 혼입시킬 수 있다.

<202> 그리고 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 성형체로 한 후의 승온결정화온도 (T_{c1}) 가 155~165℃ 이고, 강온결정화온도 (T_{c2}) 가 180℃ 이하이거나 또는 관측되지 않는 것이 바람직하고, 승온결정화온도 (T_{c1}) 는 157~164℃인 것이 더욱 바람직하고, 강온결정화온도 (T_{c2}) 는 178℃ 이하이거나 또는 관측되지 않는 것이 더욱 바람직하다.

여기에서, 승온결정화온도 (T_{c1}) 가 상기 범위 미만에서는, 폴리에스테르 수지 조성물로서의 투명성이 떨어지게 되고, 한편, 상기 범위 초과에서는 보틀형성시의 가열처리에 시간이 걸려 생산성이 저하되거나, 또는 가열처리에 의해 마개부 등의 형상이 악화되게 된다. 또한, 강온결정화온도 (T_{c2}) 가 상기 범위 초과에서는, 폴리에스테르 수지로서의 투명성이 떨어지게 된다.

<203> 또한 여기에서 성형체로 한 후의 승온결정화온도 (T_{c1}) 는, 280℃ 에서 사출성형한 후의 프리폼에 대하여, 시차 주사열량계 (세이코전자사 제조 「DSC220C」) 로, 질소기류하, 20℃ 내지 285℃ 까지 20℃/분의 속도로 승온시

키고, 그 도중에서 관측되는 결정화발열피크온도를 측정하는 것이고, 강온결정화온도 (T_{c2}) 는, 20℃ 내지 285℃ 까지 20℃/분의 속도로 승온시키고, 285℃ 에서 5분 동안 용융상태를 유지한 후, 10℃/분의 속도로 20℃ 까지 강온시키고, 그 도중에서 관측되는 결정화발열피크온도를 측정하는 것이다.

<204> 또한, 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 성형시의 내금형오염성 등의 면에서, 환상 삼량체 함유량 (CT_0) 이 0.45 중량% 이하인 것이 바람직하고, 또한, 보틀 등으로 사용했을 때의 용기내 음식물의 내풍미저하성 등의 면에서, 아세트알데히드 함유량 (AA_0) 이 10 ppm 이하인 것이 바람직하고, 또한, 보틀 등으로서의 색조 등의 면에서, JIS Z8730 의 참고1에 기재되는 Lab 표색계에서의 헨터 색차식의 색좌표 b 가 4 이하인 것이 바람직하다. 환상 삼량체 함유량 (CT_0) 은 0.40 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 또한, 아세트알데히드 함유량 (AA_0) 은 5 ppm 이하인 것이 더욱 바람직하며, 또 헨터 색차식의 색좌표 b 는 3 이하인 것이 더욱 바람직하다.

<205> 또한, 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 성형시의 내금형오염성 등의 면에서, 280℃ 에서 사출성형한 후의 성형체의 환상 삼량체 함유량 (CT_S ; 중량%) 과, 사출성형전의 환상 삼량체 함유량 (CT_0 ; 중량%) 의 차 ($\Delta CT = CT_S - CT_0$) 가 0.15 중량% 이하인 것이 바람직하고, 0.10 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 보틀 등으로 사용했을 때의 용기내 음식물의 내풍미저하성 등의 면에서, 280℃ 에서 사출성형한 후의 성형체의 아세트알데히드 함유량 (AA_S ; ppm) 과, 사출성형하기 전의 아세트알데히드 함유량 (AA_0 ; ppm) 의 차 ($AA_S - AA_0$) 가 20 ppm 이하인 것이 바람직하고, 15 ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

<206> <폴리에스테르 수지④의 사용>

<207> 이와 같이 하여 얻어지는 폴리에스테르 수지는, 특히 비탄산용·탄산용 쌍방에 있어서, 열충진하여 사용하는 중공 용기로 한 경우에, 안티몬 용출량을 억제하면서, 동체부의 투명성이 저하되지 않고, 그 마개부의 결정화속도가 빠르고 중공 용기의 생산성이 우수하고, 또한 마개부의 치수안정성이 우수하여 열충진시의 마개부의 변형이 적은 보틀을 얻을 수 있다.

<208> 구체적으로는, 예컨대 사출성형에 의해 프리폼으로 성형한 후, 블로우 성형 금형내에서 이축연신하고 연신 블로우 성형하여 보틀 등을 성형하는 사출 블로우 성형체의 성형에 사용하는데에 유용하고, 이 때에 프리폼 또는 보틀의 마개부를 적외선 히터 등으로 가열처리하여 가열 살균 충전하여 사용하는 중공 용기를 성형하는데 있어서 특히 바람직하게 사용된다. 또한 이 때의 사출성형조건으로는, 통상 채용되고 있는 범위로, 예컨대 실린더 온도 260~300℃, 스크류 회전수 40~300 rpm, 사출압력 $4 \times 10^6 \sim 14 \times 10^6$ Pa, 금형온도 5~40℃ 정도로 하고, 또한, 연신 블로우 성형조건으로는, 연신온도 70~120℃, 연신배율은 세로방향으로 1.5~3.5배, 원주방향으로 2~5배 정도로 하고, 또한 온도 100~200℃ 에서 수초~수분 동안 열고정이 행해진다.

<209> 또한, 상기 성형방법에 의한 성형체 중에서, 사출성형방법에 의해 얻어진 프리폼을 재가열후에 이축연신하는 콜드파리슨법(cold parison method) 등의 블로우성형법에 의해 보틀로 성형되는, 사출 블로우 보틀로서 적합하고, 예컨대 과즙음료, 차나 미네랄워터와 같은 음료 등을 가열 살균 충전하여 사용하는 중공 용기로서 바람직하게 사용된다.

<210> 또한 본 태양의 폴리에스테르 수지로부터 얻어지는 비표면적이 $0.6 \sim 0.8 \text{ cm}^{-1}$ 의 사출 블로우 보틀은, 93℃의 열수를 충전했을 때의 안티몬화합물의 용출량이 수중 안티몬원자 (Sb) 농도로서 1.0 ppb 이하라는 매우 우수한 내안티몬화합물용출성을 갖는 것으로 된다. 또한 여기에서 보틀의 비표면적이란 보틀 내표면적을 보틀 용적으로 나눈 값이다.

<211> [섬유·필름용으로서의 바람직한 태양]

<212> 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 안티몬 용출량을 억제하면서 특히 수지 내부의 입자수를 매우 적게 하고, 섬유나 필름을 성형할 때에 입자에서 기인하는 실긋어짐, 필름 찢어짐 등이 거의 발생하지 않고, 또 필름 등의 성형체로 한 경우 그 표면에 발생하는 피쉬아이 등의 돌기가 거의 없도록 하는 목적에 있어서는, 상기 폴리에스테르 ⑥ 인 것이 바람직하지만, 이와 같은 태양에 대하여 다음에 상세히 서술한다.

<213> <구성 단량체 성분>

<214> 테레프탈산 또는 그의 에스테르형성성 유도체의 바람직한 양은 디카르복실산성분의 95몰% 이상, 보다 바람직하게는 98.5몰% 이상, 더욱 바람직하게는 100몰% 이고, 에틸렌글리콜의 바람직한 양은 디올성분의 95몰% 이상, 바

람직하게는 97몰% 이상, 바람직하게는 98몰% 이상이다.

- <215> 디올성분으로는, 반응계내에서 부생성된 디에틸렌글리콜 (일반적으로 에틸렌글리콜에서 부생성되는 것으로 추정됨) 이 공중합되어 있어도 되고, 공중합성분으로서 계외로부터 첨가되는 분량도 포함시킨 디에틸렌글리콜성분의 함유량은 3몰% 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.5몰% 이상 2.5몰% 이하, 더욱 바람직하게는 1.0몰% 이상 2.0몰% 이하이다.
- <216> 공중합성분의 양이 상기 범위보다 많으면, 성형품으로 한 경우에 충분한 내열성·강도를 얻을 수 없고, 또한, 공중합성분의 양이 상기 범위보다 적으면, 성형품으로 한 경우의 투명성이 악화되는 경향이 있다.
- <217> <수지의 물성>
- <218> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 수지 내부의 1 μm 이상의 입자수가 20개/0.01mm² 이하인 것이 바람직하다. 이와 같은 수지 내부의 입자수는, 폴리에스테르수지를 용융성형하여 얻어지는 폴리에스테르필름을 간섭현미경으로 확대하여, 화상처리장치로 1 μm 이상의 크기인 입자수를 필름두께방향으로도 측정하고 0.01 mm²당의 입자수로 환산한 것으로, 상세한 것은 실시예의 항에 기재되어 있는 것이다.
- <219> 수지 내부의 1 μm 이상의 입자수는, 바람직하게는 10개/0.01mm² 이하, 보다 바람직하게는 5개/0.01mm² 이하, 더욱 바람직하게는 3개/0.01mm² 이하, 특히 바람직하게는 2개/0.01mm² 이하, 가장 바람직하게는 1개/0.01mm² 이하이다. 입자수가 상기 범위 이상이면, 고속으로 필름이나 섬유를 성형할 때에 이물에서의 응력집중으로 인한 필름찢어짐이나 실뚫어짐을 일으키는 경우가 많아지거나, 또는 필름이나 보틀로 한 경우에 표면에 소위 피쉬아이라고 불리는 돌기가 발생하기 쉬어 외관을 손상시키는 경향이 있다.
- <220> <안티몬 및 인>
- <221> 사용되는 인화합물로는, 에틸 에시드 포스페이트 등의 5가 인산에스테르가 수지 중 입자수를 억제하는 관점 및 중합속도향상의 관점에서 바람직하다.
- <222> 또한, 얻어지는 폴리에스테르 수지에 대하여 인원자의 함유량은, 바람직하게는 0.1~20 ppm, 보다 바람직하게는 2~15 ppm, 더욱 바람직하게는 4~10 ppm 인 것이 수지 중의 입자수 억제, 중합속도, 열안정성 및 수지의 체적고유저항의 관점에서 바람직하다. 즉, P 가 적으면 이물이 적고, 수지의 체적고유저항은 증가하고, 중합속도가 빠르지만, 색조가 악화되거나, 수지의 산 말단수가 증가하여 용융 열안정성이 악화되는 경향이 있고, P가 많으면 그 반대의 경향이 있으며, 상기 범위에 있어서, 이상의 모든 항목이 가장 균형적으로 된다.
- <223> 이상과 같은 인원자의 바람직한 함유량은, 종래 공지된 기술에 비하여 비교적 적다. 종래 공지된 기술에서는 인원자의 함유량을 적게 하면 색조나 용융 열안정성이 대폭 악화되지만, 본 발명의 기술에서는, 이후에 서술하는 바와 같이, 촉매에서 유래하는 각종 화합물의 함유량이나 첨가순서를 바람직하게는 특정 범위로 함으로써, 수지 중의 입자수를 종래기술에 비하여 매우 적은 상태로 유지하면서도, 색조·용융 열안정성·체적고유저항·중합성 등의 모든 항목을 양호한 수준으로 유지할 수 있다.
- <224> 또한, 안티몬원자, 알루미늄원자, 아연원자 및 갈륨원자로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 원자의 합계 함유량 (S) 은, $10 \leq S \leq 200$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm)인 것이 바람직하다. 안티몬원자의 함유량 (Sb) 은, 바람직하게는 $Sb \leq 200$, 보다 바람직하게는 $30 \leq Sb \leq 150$, 더욱 바람직하게는 $60 \leq Sb \leq 100$ (모두 폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm) 이다.
- <225> 안티몬원자의 함유량이 적으면 수지 중의 입자수는 줄어들지만, 중합속도, 색조, 산 말단수, 용융 열안정성은 악화되는 경향이 있고, 안티몬원자의 함유량이 많으면 수지 중의 입자수는 증가하지만, 중합속도, 색조, 산 말단수, 용융 열안정성은 양호해지는 경향이 있으며, 상기 범위에 있어서, 이상의 모든 항목이 가장 균형적이다.
- <226> 인원자의 함유량 P (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm)과 안티몬원자의 함유량 Sb (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm)은, $6.0 \leq Sb/P \leq 30$ 을 만족하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $9 \leq Sb/P \leq 22.5$ 이다. Sb/P 가 클수록 이물이 적지만, 작으면 중합속도가 부족하고, 색조, 산 말단수, 용융 열안정성이 악화되는 경향이 있고, 지금까지 서술한 인원자 함유량 (P) 과 안티몬원자 함유량 (Sb) 의 범위 중에서도, Sb/P 가 상기 범위인 것에 의해, 이상의 모든 물성·모든 항목이 가장 균형적이다.
- <227> <그 외 구성성분>
- <228> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 티탄원자, 지르코늄원자, 하프늄원자 중 어나 하나 또는 복수의 합계 함유량 T 가 $0.1 \leq T \leq 10$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm) 인 것이 바람직하다.

- <229> 티탄원자, 지르코늄원자, 하프늄원자는, 폴리에스테르 수지의 제조시에 촉매로서 첨가되는 티탄화합물, 지르코늄화합물, 하프늄화합물에서 유래하고, T 가 큰 경우에는 중합속도는 향상되지만 색조가 악화되고, T 가 작은 경우에는 색조가 양호해지지만, 중합속도는 악화되고, 상기 범위에서 모든 물성·모든 항목이 균형적이다.
- <230> 티탄원자를 함유하는 경우에는, 그 함유량 Ti 는 $0.5 \leq Ti \leq 6$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm) 인 것이 바람직하고, $1 \leq Ti \leq 3$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm) 인 것이 더욱 바람직하다.
- <231> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, IA족 금속원자, IIA족 금속원자, 망간원자, 철원자, 코발트원자중 어느 하나 또는 복수의 합계 함유량 M 이 $0.1 \leq M \leq 100$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm) 을 만족하는 것이 바람직하다.
- <232> 이들 원자는, 폴리에스테르 수지의 제조시에 촉매로서 첨가되는 화합물에서 유래하고, M이 큰 경우에는 중합속도가 향상, 색조가 양호해지며, 체적고유저항도 상승 (양호해짐) 되지만 산 말단수, 용융 열안정성이 악화되고, M이 작은 경우에는 산 말단수·용융 열안정성은 양호해지지만, 중합속도, 색조, 체적고유저항은 악화되고, 상기 범위에서 모든 물성·모든 항목이 균형적이다.
- <233> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 마그네슘원자를 함유하는 경우에는, 그 함유량 Mg 는 $10 \leq Mg \leq 70$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm) 인 것이 바람직하고, $20 \leq Mg \leq 40$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm) 인 것이 더욱 바람직하다.
- <234> 또한, 그와 같은 경우, 마그네슘함유량 Mg 와 인원자의 함유량 P 가, $1.5 \leq Mg/P \leq 15$ (폴리에스테르 수지에 대한 중량ppm) 를 만족하는 것이 바람직하다. Mg/P 가 큰 경우에는 중합속도가 향상, 색조가 양호해지고, 체적고유저항도 상승 (양호해짐)되지만 산 말단수, 용융 열안정성이 악화되고, Mg/P 가 작은 경우에는 산 말단수·용융 열안정성은 양호해지나 중합속도, 색조, 체적고유저항은 악화되며, 지금까지 서술한 인원자함유량 P 와 마그네슘원자 함유량 Mg 의 범위 중에서도, Mg/P 가 상기 범위에서 앞의 모든 물성·모든 항목이 가장 균형적이다.
- <235> <제조법>
- <236> 이상과 같이, 안티몬 용출량을 억제하면서 특히 수지 내부의 입자수를 매우 적게 하고, 섬유나 필름을 성형할 때에 입자에서 기인하는 실긱어짐, 필름찢어짐 등이 거의 일어나지 않고, 또한, 필름, 보틀 등의 성형체로 한 경우 그 표면에 발생하는 피쉬아이 등의 돌기가 거의 없는 폴리에스테르 수지의 제조방법으로는, 상기의 안티몬 용출량을 억제하는 폴리에스테르의 제조방법 기제에 추가하여, 특히 다음의 태양인 것이 바람직하다.
- <237> 에스테르화법과 에스테르 교환법에서는, 에스테르화법이 바람직하다. 그 이유는 에스테르교환법을 취하는 경우에는, 통상 티탄화합물, 마그네슘화합물, 칼슘화합물, 망간화합물 등의 에스테르교환촉매가 비교적 다양으로 필요하고, 이들 화합물에서 유래하여, 수지 중의 입자수가 증가하는 경향이 있기 때문이다.
- <238> 에스테르화 반응은, 테레프탈산성분과 에틸렌글리콜성분만으로 실행할 수도 있지만, 각종 첨가물의 존재하에 실행할 수도 있다. 예컨대 상기의 인화합물이나 안티몬화합물, 티탄화합물, 지르코늄화합물, 하프늄화합물, IA족 금속화합물, IIA족 금속화합물, 망간화합물, 철화합물, 코발트화합물 등을 에스테르화 반응공정에 첨가할 수도 있다. 또한, 트리에틸아민, 트리-n-부틸아민, 벤질디메틸아민 등의 제 3 급 아민, 수산화테트라에틸암모늄, 수산화테트라-n-부틸암모늄, 수산화트리메틸벤질암모늄 등의 수산화 제 4 급 암모늄, 또는 탄산리튬, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 아세트산나트륨 등의 염기성 화합물을 소량 첨가하여 실시하면, 에틸렌글리콜로부터의 디에틸렌글리콜의 부생성이 억제되므로, 폴리에스테르쇄 중에 함유되는 디에틸렌글리콜성분의 비율을 작게 할 수 있다.
- <239> 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 이상과 같은 에스테르화 반응 또는 에스테르 교환반응 및 이에 이어지는 용융중축합 공정에 있어서, 상기의 각종 화합물을 상기 양의 범위에서, 특정의 첨가순서로 첨가함으로써 바람직하게 제조된다.
- <240> 인화합물은, 바람직하게는 에스테르화율 90% 미만의 단계에서 첨가된다. 예컨대 다단 반응장치를 사용하는 경우에는, 슬러리 조제조 또는 에스테르화 제1단계에서 첨가되고, 슬러리 조제조에 첨가되는 것이 바람직하다.
- <241> IA족 금속화합물, IIA족 금속화합물, 망간화합물, 철화합물, 코발트화합물은, 바람직하게 에스테르화율 90% 이상의 단계에서 첨가된다. 예컨대 다단 반응장치를 사용하는 경우에는, 에스테르화 제2단계에 첨가되는 것이 바람직하다.

- <242> 알루미늄화합물, 아연화합물, 갈륨화합물, 게르마늄화합물, 안티몬화합물은, 에스테르화율 90% 이상의 반응물에 대하여 첨가되는 것이 바람직하고, 구체적으로는 당해 에스테르화율에 이르는 에스테르화 공정 후기나, 또는 에스테르화 공정으로부터 용융 중축합 반응공정으로 공급되는 이송 중의 에스테르화 반응생성물중에 공급되고, 에스테르화 공정으로부터 용융 중축합 반응공정으로 공급되는 이송 중의 에스테르화 반응생성물중에 공급되는 것이 바람직하다.
- <243> 티탄화합물, 지르코늄화합물, hafnium화합물은, 에스테르화 공정이나 또는 용융 중축합 반응공정으로 공급되는 에스테르화 반응생성물중에 공급하는 것이 바람직하고, 에스테르화 반응 후기의 에스테르화율 90% 이상의 반응물에 대하여 첨가되는 것이 보다 바람직하고, IA족 금속화합물, IIA족 금속화합물의 첨가보다 더 후의 공정에서 첨가되는 것이 바람직하다. 구체적으로는 당해 에스테르화율에 이르는 에스테르화 공정 후기나, 또는 에스테르화 공정으로부터 용융 중축합 반응공정으로 공급되는 이송 중의 에스테르화 반응생성물중에 공급되고, 에스테르화 공정으로부터 용융 중축합 반응공정으로 공급되는 이송 중의 에스테르화 반응생성물중에 공급되는 것이 바람직하다.
- <244> 이상과 같은 첨가위치가 바람직한 이유는 반드시 명확하지는 않지만, 이 순서로 첨가함으로써, 수지 중의 입자수가 억제되는 것 외에, 카르복실산 말단수를 낮게 억제하거나, 중합속도가 향상된다.
- <245> 또한 제조 비용 등의 관점에서는, 용융 중축합까지 제조하는 것이 바람직하고, 또한, 용융 중축합에 의해 얻어진 폴리에스테르 수지는, 실질적으로 비결정상태에 있고, 가열시의 용해가 빨라 성형생산성이 우수하다. 본 태양의 폴리에스테르 수지도, 용융 중축합까지 얻어진 것이 바람직하다.
- <246> 이상이 같이 하여 얻어지는 본 태양의 폴리에스테르 수지의 고유점도 (IV) 는, 0.55~0.70 dl/g 인 것이 바람직하고, 0.58~0.68 dl/g 인 것이 더욱 바람직하다. 고유점도가 낮으면 필름 등의 성형품으로 한 경우의 강도나 투명성이 악화되고, 고유점도가 높으면 수지의 생산성 외에, 성형시의 생산성·성형체에 있어서의 아세트알데히드 등의 부생성물량이 악화된다.
- <247> 또한, 본 발명의 폴리에스테르 수지는, 그 카르복실산 말단수 (AV) 가 50 당량/톤 이하인 것이 바람직하다. 카르복실산 말단수가 많으면, 용융 열안정성이 저하되고, 성형시의 수지의 열분해나 착색이 현저해진다.
- <248> 또한, 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 그 체적고유저항이 바람직하게는 $1 \times 10^{06} \sim 1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$, 보다 바람직하게는 $1 \times 10^{06} \sim 1 \times 10^{09} \Omega \cdot \text{cm}$, 더욱 바람직하게는 $1 \times 10^{07} \sim 5 \times 10^{08} \Omega \cdot \text{cm}$ 인 것을 특징으로 한다. 체적고유저항 값은, 인화합물의 사용량, 알루미늄화합물, 아연화합물, 갈륨화합물, 게르마늄화합물, 안티몬화합물의 사용량, IA족 금속화합물, IIA족 금속화합물, 망간화합물, 철화합물, 코발트화합물의 사용량, 티탄화합물, 지르코늄화합물, hafnium화합물의 사용량 등에 의해 조절할 수 있다. 체적고유저항 값을 상기 범위로 함으로서, 필름성형한 경우의, 필름의 물에 대한 밀착성이 완화되어, 고속성형이 가능해진다.
- <249> 또한, 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 상기 헨터 색좌표계에서의 b값이 5 이하인 것이 바람직하고, 3 이하인 것이 더욱 바람직하다. b값이 높으면, 성형품으로 한 경우에 황색을 띠는 것처럼 보여 외관상 문제가 된다.
- <250> 또한, 본 태양의 폴리에스테르 수지는, 디에틸렌글리콜성분의 함유량이 전체 디올성분에 대하여, 3몰% 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.5몰% 이상 2.5몰% 이하, 더욱 바람직하게는 1.0몰% 이상 2.0몰% 이하이다. 디에틸렌글리콜성분의 양이 많으면, 성형품으로 한 경우에 충분한 내열성·강도를 얻을 수 없고, 또한, 적으면 성형품으로 한 경우의 투명성이 악화되는 경향이 있다.
- <251> <폴리에스테르⑥ 의 사용>
- <252> 이와 같이 하여 얻어지는 폴리에스테르 수지는, 안티몬 용출량을 억제하면서 특히 수지 내부의 입자수를 매우 적게 하고, 섬유나 필름을 성형할 때에 입자에서 기인하는 실끊어짐, 필름찢어짐 등이 거의 발생하지 않고, 또한 필름 등의 성형체로 한 경우 그 표면에 발생하는 피쉬아이 등의 돌기가 거의 없도록 할 수 있다.
- <253> 예컨대 통상적인 방법에 의해, 섬유, 시트, 연신필름 등, 각종 성형체로 성형할 수 있다. 시트로 성형한 경우는, 이어서 이 시트를 사용하여 드로잉성형에 의해 용기를 성형할 수 있다.
- <254> 예컨대 필름을 제조하는 경우는, 용점 (Tm: °C) 내지 (Tm+70)°C 의 온도에서 폴리에스테르 조성물을 압출하여 미연신필름을 얻고, 이 미연신필름을 일축방향 (세로방향 또는 가로방향) 으로 (Tg-10)~(Tg+70)°C 의 온도 (단, Tg: 폴리에스테르의 유리전이온도) 에서 2.5~5.0배의 배율로 연신하고, 이어서 상기 연신방향과 직각방향 (1단계 연신이 세로방향인 경우에는, 2단계 연신은 가로방향이 됨) 으로 Tg(°C)~(Tg+70)°C 의 온도에서 2.5~

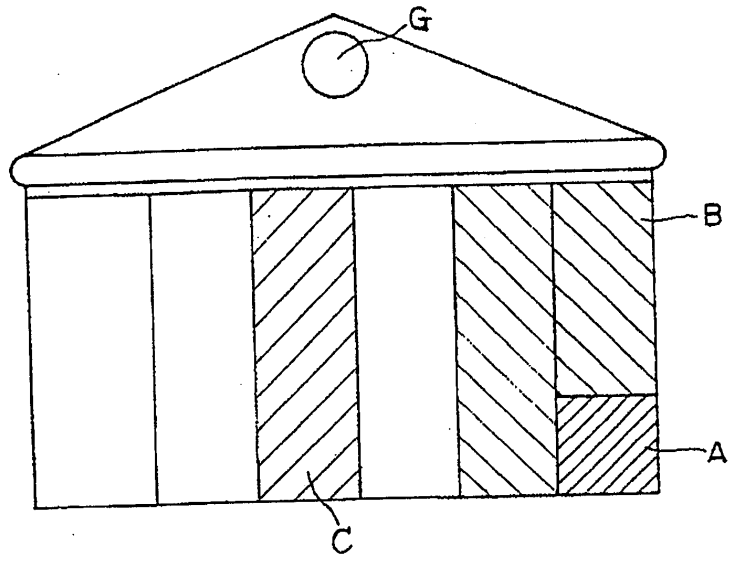
5.0배의 배율로 연신함으로써 제조할 수 있다. 이 경우, 면적연신배율은 9~22배, 또한 12~22배로 하는 것이 바람직하다. 연신수단은 동시 이축연신, 축차 이축연신중 어느 것이어도 된다.

- <255> 또한 얻어진 필름은 (Tg+70)℃~Tm(℃)의 온도에서 열고정할 수 있다. 예컨대 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름에 있어서는 200~240℃에서 열고정하는 것이 바람직하다. 열고정시간은 예컨대 1~60초이다.
- <256> 특히, 본 발명의 폴리에스테르 수지는 다음의 조건으로 막형성하여 이축연신필름으로 한 경우, 필름표면 돌기물이 바람직하게는,
- <257> 높이 0.27 μm 이상 0.54 μm 미만인 것 (L1)이 50개 이하/200 cm²
- <258> 높이 0.54 μm 이상 0.81 μm 미만인 것 (L2)이 10개 이하/200 cm²
- <259> 높이 0.81 μm 이상 1.08 μm 미만인 것 (L3)이 3개 이하/200 cm²
- <260> 인 것을 특징으로 한다. L1은 30개 이하인 것이 보다 바람직하고, 20개 이하인 것이 더욱 바람직하며, 10개 이하인 것이 특히 바람직하다. L2는 5개 이하인 것이 보다 바람직하고, L3은 1개 이하인 것이 보다 바람직하다.
- <261> 예컨대 섬유를 제조하는 경우는, 통상적인 방법의 방사조건을 채용할 수 있지만, 방사속도는 700~8000 m/분, 바람직하게는 2000~5000 m/분으로 방사된다. 700 m/분 이하의 방사속도에서는 생산성이 낮고 고가로 되어 실용적이지 않다. 또한, 8000 m/분 이상으로 방사하는 것은, 이론적인 생산성을 고려하면 바람직하지만, 방사시에 발생하는 수반류(隨伴流)의 제어 등 공업적으로 해결해야 되는 문제가 커지고, 방사장치 등의 개조를 실시하지 않으면 방사에서의 실끊어짐이 많이 발생하여 바람직하지 않다.
- <262> 이와 같이 방사된 방출사는 일단 권취하여 연신공정을 거쳐도 되지만, 일단 권취하지 않고, 계속해서 연신을 실행하여, 연신사로 사용해도 된다. 실의 굵기는 특별히 한정되지 않고 1 dpf 이하의 극세로부터 100 dpf 이상의 극태까지 자유이다. 용도에 따라 가연, 권축을 실시해도 되고 섬유의 단면도 원형, 삼각, 중공 등 자유이다. 또한, 다른 소재와의 복합방사도 가능하다.
- <263> 어느 경우에도, 1.3배 이하의 연신배율에서는 충분한 강도가 얻어지지 않는다. 또한, 통상의 연신공정에서는 3.5배 이상의 연신을 안정적으로 실시하는 것은 곤란하다.
- <264> 또한 단섬유로 이용하는 경우, 공지된 바와 같이, 섬유길이는 3~200 mm 인 것이 바람직하고, 10~150 mm이면 더욱 바람직하다. 또한, 이것도 공지되어 있지만 권축도는 5~35% 인 것이 바람직하고, 8~30% 이면 더욱 바람직하다.

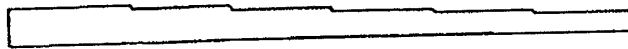
도면

도면1

(a)



(b)



도면2

