



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I869583 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：110113010

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 04 月 12 日

(51)Int. Cl. : C08G63/183 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

B29D7/01 (2006.01)

D01F6/84 (2006.01)

(30)優先權：2020/04/15 日本

2020-073005

(71)申請人：日商東洋紡股份有限公司 (日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：戶川惠一朗 TOGAWA, KEIICHIRO (JP)；佐佐木浩尚 SASAKI, HIRONAO (JP)

(74)代理人：周良吉；鄭昕怡

(56)參考文獻：

TW 201041932A

TW 201516072A

CN 110573551A

JP S62-260142A

JP 201516072A

審查人員：陳俊志

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

共聚合聚酯樹脂、成形品、熱收縮性薄膜、及纖維

(57)摘要

一種共聚合聚酯樹脂，其解決在連續生產薄膜等時發生模具污染及異物附著於薄膜等的課題以及共聚合聚酯之再利用性的課題，該共聚合聚酯樹脂係以二羧酸與二醇作為構成成分，其特徵為：二羧酸成分的主成分為對苯二甲酸，二醇成分的主成分為乙二醇，且令所有的二醇成分為 100 莫耳%時，二乙二醇的含量為 7~30 莫耳%，三乙二醇的含量為 0.05~2 莫耳%；且由對苯二甲酸與二乙二醇所構成之環狀二聚物的含量為 7000ppm 以下，及由對苯二甲酸、二乙二醇與三乙二醇所構成之環狀二聚物的含量為 200ppm 以下。



I869583

【發明摘要】

【中文發明名稱】 共聚合聚酯樹脂、成形品、熱收縮性薄膜、及纖維

【中文】

一種共聚合聚酯樹脂，其解決在連續生產薄膜等時發生模具污染及異物附著於薄膜等的課題以及共聚合聚酯之再利用性的課題，該共聚合聚酯樹脂係以二羧酸與二醇作為構成成分，其特徵為：二羧酸成分的主成分為對苯二甲酸，二醇成分的主成分為乙二醇，且令所有的二醇成分為100莫耳%時，二乙二醇的含量為7~30莫耳%，三乙二醇的含量為0.05~2莫耳%；且由對苯二甲酸與二乙二醇所構成之環狀二聚物的含量為7000ppm以下，及由對苯二甲酸、二乙二醇與三乙二醇所構成之環狀二聚物的含量為200ppm以下。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 共聚合聚酯樹脂、成形品、熱收縮性薄膜、及纖維

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種透明性、色調、再利用性及成形性優良，且在成形用模具、薄膜模頭、纖維用模具周圍的污染及異物附著的發生少的共聚合聚酯樹脂。

【先前技術】

【0002】

聚酯、尤其是以對苯二甲酸(以下有時簡稱為TPA)與乙二醇(以下有時簡稱為EG)作為原料所製造的聚對苯二甲酸乙二酯(PET)，因為化學性質及物理性質優良，而被廣泛地用於容器、薄膜、薄片、纖維等用途。

【0003】

近年來在製造該聚對苯二甲酸乙二酯(PET)時，使二乙二醇(以下有時簡稱為DEG)共聚合而成的聚酯(以下有時簡稱為共聚合聚酯)因為透明性、耐衝擊性、成形性、耐熱性等優良而受到矚目，因而被用於各種用途，尤其是作為薄膜、薄片、射出成形體、異形成形體等成形體用的原料聚合物使用。

【0004】

另一方面，氯乙烯樹脂因為加工性、環境穩定性、價格競爭力等而被用於建材用等戶外使用的成形體等，但從此等成形體溶析出的單體及塑化劑可能會

導致癌症或內分泌混亂、以及具有在焚燒時會產生有毒氣體的問題等，因此替換為含有前述使DEG共聚合而成之聚酯的聚酯樹脂的需求逐漸變高。

【0005】

為了改良透明性及耐化學藥品性或成形性等，已有人提出關於將二乙二醇共聚合量規定於特定範圍的共聚合聚酯以及由該共聚合聚酯而來的成形品的技術(例如參照專利文獻1、2、3)，然而在藉由此等技術連續生產薄膜或成形品時，具有異物附著於模具附近等的問題。又，針對異物附著於模具附近等的問題，已有人提出藉由控制聚對苯二甲酸乙二酯中的對苯二甲酸與乙二醇的環狀三聚物來進行改善的技術(例如參照專利文獻4、5)，然而，在藉由此等技術連續生產薄膜、成形品或纖維時，具有下述問題：低熔點的異物黏附於模具或模具附近等，其黏附於薄膜表面會導致商品價值降低，此外因樹脂的劣化而導致著色及分子量降低，而且於再利用時等發生問題，因此要求解決的對策。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開2016-141791號公報

[專利文獻2]日本特開2006-206860號公報

[專利文獻3]國際公開WO18/025801號

[專利文獻4]日本特開平5-255491號公報

[專利文獻5]日本特開2002-47340號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】

本發明係鑒於前述以往技術的問題而首創的發明，係用以解決在連續地生產薄膜、成形品或纖維時發生模具污染及異物附著於薄膜、成形品或纖維之課題、共聚合聚酯的熱穩定性及熱氧化穩定性為必要的再利用性之課題、以及再利用時的樹脂著色及分子量降低之課題。

[解決課題之手段]

【0008】

針對該課題，發現藉由形成在特定組成的共聚合聚酯樹脂中由對苯二甲酸與二乙二醇所構成之環狀二聚物的含量為7000ppm以下、以及由對苯二甲酸、二乙二醇與三乙二醇所構成之環狀二聚物的含量為200ppm以下的共聚合聚酯樹脂，可提供連續生產性高、透明性高且有利於形成商品價值高之成形品、薄膜、及纖維的共聚合聚酯樹脂。再者，藉由併用乙二醇、二乙二醇與三乙二醇，具有結晶性及聚合物黏度變低、薄膜的成膜性、纖維的成形性及透明性提升的傾向。此次用於共聚合聚酯的二乙二醇在成本方面非常優良，但確認熱穩定性及熱氧化穩定性低，因此在薄膜或成形品再利用時共聚合聚酯的熱穩定性及熱氧化穩定性低，從而會因為薄膜成膜時或製造成形品時的加熱而導致樹脂劣化，且據認為薄膜或成形品的極限黏度及顏色會大幅下降。其次，本案發明人為了提升共聚合聚酯樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性，發現使共聚合聚酯樹脂的羧基末端基濃度(AV)在8~25eq/t的範圍內會具有改善的傾向。再者，為了進一步提升共聚合聚酯樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性，想到了改變用於聚合之觸媒的種類。然後發現若理想地使用鋁化合物與磷化合物的組合來代替作為聚合觸媒

使用的銻化合物、鈦化合物、鍺化合物，則可提升樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性，而且作為聚合觸媒的活性亦優良，因此即使為了提升成形品的成形速度、薄膜的成膜速度、纖維的生產性而降低樹脂的數量平均分子量，所得之成形品或薄膜的數量平均分子量亦不會大幅降低，從而在成形品的成形性、薄膜成膜性及強度方面不會發生問題，並能夠降低成形品、薄膜、纖維的製造成本。

【0009】

本發明係根據上述的見解所完成，具有以下的(1)至(7)的構成。

(1)一種共聚合聚酯樹脂，係以二羧酸與二醇作為構成成分，其特徵為：在所有聚酯樹脂成分中，二羧酸成分的主成分為對苯二甲酸，二醇成分的主成分為乙二醇，且令所有的二醇成分為100莫耳%時，二乙二醇的含量為7~30莫耳%，三乙二醇的含量為0.05~2莫耳%；且由對苯二甲酸與二乙二醇所構成之環狀二聚物的含量為7000ppm以下，以及由對苯二甲酸、二乙二醇與三乙二醇所構成之環狀二聚物的含量為200ppm以下。

(2)如(1)之共聚合聚酯樹脂，其中顏色b值為-5.0~10.0。

(3)如(1)或(2)之共聚合聚酯樹脂，其中羧基末端基濃度(AV)為8~25eq/t，共聚合聚酯樹脂中含有鋁原子及磷原子，共聚合聚酯樹脂中的鋁原子的含量為15~40ppm，共聚合聚酯樹脂中的磷原子相對於鋁原子的莫耳比為1.8~2.6。

(4)如(1)至(3)中任一項之共聚合聚酯樹脂，其中將共聚合聚酯樹脂成形所得之階梯狀成形板的厚度5mm之霧度值為10%以下。

(5)一種成形品，其特徵為含有如(1)至(4)中任一項之共聚合聚酯樹脂。

(6)一種熱收縮性薄膜，其特徵為含有如(1)至(4)中任一項之共聚合聚酯樹脂。

(7)一種纖維，其特徵為含有如(1)至(4)中任一項之共聚合聚酯樹脂。

[發明之效果]

【0010】

本發明的共聚合聚酯樹脂，在連續地生產薄膜、成形品、及纖維時，發生模具的污染以及異物附著於薄膜或成形品的情況少，具有樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性為必要的再利用性，且再利用時樹脂的著色大幅降低。

【0011】

又，由本發明的共聚合聚酯樹脂所得之成形品、薄膜、及纖維可具有再利用性、耐熱性及美麗的外觀。

【實施方式】

【0012】

以下具體說明本發明的共聚合聚酯樹脂。

本發明的共聚合聚酯樹脂係以二羧酸成分與二醇成分作為構成成分的聚酯樹脂。二羧酸成分的主成分為對苯二甲酸，二醇成分的主成分為乙二醇，且令所有的二醇成分為100莫耳%時，二乙二醇的含量為7~30莫耳%，三乙二醇的含量為0.05~2莫耳%。二羧酸成分的主成分為對苯二甲酸，這表示在二羧酸成分中，以莫耳%單位計含量最多的成分為對苯二甲酸。二醇成分的主成分為乙二醇，這表示在二醇成分中，以莫耳%單位計含量最多的成分為乙二醇。二乙二醇的含量宜為10~30莫耳%，更佳為15~25莫耳%。三乙二醇的含量宜為0.05~1.5莫耳%，更佳為0.1~1.2莫耳%。

【0013】

本發明中，由對苯二甲酸與二乙二醇所構成之環狀二聚物、由對苯二甲酸、二乙二醇與三乙二醇所構成之環狀二聚物表示以下的化合物。前者係依照對苯二甲酸、二乙二醇、對苯二甲酸、二乙二醇的順序鍵結成環狀的環狀二聚物(以下簡稱為T2D2)，後者係依照對苯二甲酸、二乙二醇、對苯二甲酸、三乙二醇的順序鍵結成環狀的環狀二聚物(以下簡稱為T2D1TE1)。其特徵為：T2D2的含量為7000ppm以下，及T2D1TE1的含量為200ppm以下。本發明中，「共聚合聚酯樹脂」係指不僅包含聚酯這種化學物質，而且也包含T2D2、T2D1TE1這種寡聚物成分、後述觸媒成分者。然而，在說明聚酯這種化學物質時，為了方便有時亦記載為「共聚合聚酯樹脂」。

【0014】

藉由使二乙二醇與三乙二醇的含量在上述範圍內，可得到透明性高、亦即非晶性的共聚合聚酯樹脂。二乙二醇與三乙二醇的含量低於上述範圍的下限會成為結晶性，因此成形品或薄膜的透明性變差，無法達成充分的透明性而有失去商品價值的傾向。三乙二醇的含量若超過2莫耳%則具有耐熱性降低的傾向。又，從生產時的經濟性來看，此含量的下限值為0.05莫耳%。

另外，此處非晶性係指在下述兩次升溫過程中皆未顯示熔解波峰：將在Yamato DP63乾燥機中於120°C放置了120分鐘後的試料，使用差示掃描式熱量計(DSC)從-100°C以20°C/min升溫至300°C，其次以50°C/min降溫至-100°C，然後從-100°C以20°C/min升溫至300°C。本發明的共聚合聚酯樹脂因為是非晶性，因此即使是特別厚壁的成形體，亦可具有能理想地使用所相應的透明性。亦即，本測量條件中所說的「非晶性」係表示可高品質地確保薄膜的透明性，而且即使形成較厚的膜仍可維持充分的透明性。再者，因為T2D2量亦增加而具有下述傾

向：在連續薄膜成膜時，纖維的擠製成形機之模具的樹脂出口附近以及射出成形機的模具等的污染變得非常嚴重，附著的異物會附著於成形體表面，導致商品價值降低。又，若超過上述範圍則具有下述傾向：游離的T2D1TE1變多，在連續薄膜成膜、纖維擠製時，於擠製成形機之模具的樹脂出口附近以及射出成形機的模具等的污染變得非常嚴重，附著的異物會附著於薄膜、成形品、及纖維表面，導致商品價值降低。附著的機制雖不明確，但認為是因為T2D2中的乙二醇的影響導致熔點及玻璃轉移溫度低而呈現黏合性，其成為黏接劑。再者，因為T2D1TE1中的乙二醇與三乙二醇的影響導致熔點及玻璃轉移溫度變得比T2D2更低因而呈現強力黏合性，因為T2D2與T2D1TE1的加乘效果，在成形時、於薄膜擠製成形機之模具的附著增大。

【0015】

在共聚合聚酯樹脂的聚合時，亦會因為乙二醇縮合而生成乙二醇。由此縮合所生成的乙二醇的量會因為聚合條件及製造的裝置而有所改變，但相對於所有二醇成分為0.5~2.0莫耳%左右。只要亦考慮此量來決定作為原料添加之乙二醇的量即可。

又，在共聚合聚酯樹脂的聚合時亦會因為乙二醇與乙二醇縮合而生成三乙二醇。由此縮合所生成之三乙二醇的量雖亦會根據聚合條件及製造之裝置而改變，但在聚合開始時僅存在乙二醇的情況中，相對於所有二醇成分為0.01~0.3莫耳%左右。只要亦考慮此量來決定作為原料添加之三乙二醇的量即可，亦具有不添加三乙二醇作為原料反而較佳的情況。

三乙二醇亦會由乙二醇與乙二醇的縮合而生成，因此控制在上述範圍內對於維持商品價值而言係為重要。

【0016】

T2D2的含量宜為6000ppm以下，更佳為5000ppm以下。若超過7000ppm，則在生產薄膜或纖維時擠製成形機之模具的樹脂出口附近的污染變得嚴重，原來附著的異物會附著於成形體表面而使得表面狀態變差，亦會影響透明性，導致商品價值降低。又，在成形品的連續射出成形時會導致射出成形的模具排氣口堵塞而無法得到正常的成形品。又，從生產時的經濟性來看，此含量的下限值為1000ppm。T2D2的含量係由後述實施例的測量方法進行定量所得到的值。

【0017】

T2D1TE1的含量宜為150ppm，更佳為100ppm以下。若超過200ppm則具有下述傾向：在生產薄膜或纖維時擠製成形機之模具的樹脂出口附近的污染變得嚴重，原來附著的異物會附著於成形體表面而導致表面狀態變差，亦會影響透明性，導致商品價值降低。又，在成形品的連續射出成形時，射出成形的模具排氣口堵塞而無法得到正常的成形體。又，從生產時的經濟性來看，此含量的下限值為1ppm。T2D1TE1的含量係由後述實施例的測量方法進行定量所得到的值。

【0018】

本發明之共聚合聚酯樹脂中主要的二羧酸成分為對苯二甲酸，對苯二甲酸成分相對於所有二羧酸成分的比例宜為70莫耳%以上，更佳為80莫耳%以上，再佳為90莫耳%以上，最佳為100莫耳%。

【0019】

作為可與對苯二甲酸一起使用的其他二羧酸成分，可列舉：(1)間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、二苯基-4,4'-二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸等的芳香族二羧酸及其功能的衍生物；(2)己二酸、癸二酸、琥珀酸、戊二酸、二聚物酸、

十二烷二羧酸、壬二酸等的脂肪族二羧酸及其功能的衍生物；(3)六氫對苯二甲酸、六氫間苯二甲酸、環己烷二羧酸等的脂環族二羧酸及其機能性衍生物等。

【0020】

本發明的共聚合聚酯樹脂中，所有二醇成分宜由乙二醇、二乙二醇與三乙二醇所構成，但在不妨礙作為本發明之目的各種特性的範圍內，為了賦予其他功能乃至改良特性，亦可使用其他二醇成分。相對於所有二醇成分，乙二醇、二乙二醇與三乙二醇的總量宜為85莫耳%以上，更佳為90莫耳%以上，再佳為95莫耳%以上，最佳為100莫耳%。

【0021】

作為其他二醇成分，可列舉：(1)四亞甲基二醇、五亞甲基二醇、六亞甲基二醇等脂肪族二醇類；(2)1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇等脂環式二醇類；(3)對萘二醇、間萘二醇等芳香族二醇類等。此等之中，以1,4-環己烷二甲醇為適宜。又，此等的二醇成分可單獨使用任一者，亦可以任意比例組合使用2種以上。

【0022】

本發明的共聚合聚酯樹脂中，若以共聚合聚酯樹脂的酸成分及/或二醇成分的0.001~5莫耳%含有具有3個以上之羧基、羥基或此等酯形成性基的多官能化合物(例如偏苯三甲酸、苯均四酸、甘油、三羥甲基丙烷等)，在提高異形擠製成形性上為較佳。

【0023】

本發明的共聚合聚酯樹脂亦可藉由以直接酯化反應與縮聚反應所進行的製造法或是以酯交換反應與縮聚反應所進行的製造法中的任一方法進行生產。該

反應可以批式反應裝置進行，亦可以連續式反應裝置進行，但從經濟性及品質穩定性的觀點來看，宜以連續式反應裝置進行。

【0024】

連續式反應裝置(連續式縮聚法)中，酯化反應、酯交換反應及熔融縮聚反應可各以1階段進行，但宜分成多個階段來進行。分成多個階段進行酯化反應或酯交換反應的情況，反應槽數量宜為2槽~3槽。又，分成多個階段進行熔融縮聚的情況，反應槽數量宜為3槽~7槽。

【0025】

以連續式縮聚法製造本發明之共聚合聚酯樹脂的情況，製備相對於所有二羧酸或其酯衍生物1莫耳而言含有1.02~1.5莫耳、宜為含有1.03~1.4莫耳的所有二醇之漿料，並將其連續供給至含有寡聚物的酯化反應步驟。酯化反應溫度通常為240~270°C，宜為250~265°C。又，反應槽內的壓力通常為0.2MPa以下，宜為0.01~0.05MPa。又，縮聚反應的溫度通常為265~285°C，宜為270~280°C，反應槽內的壓力通常為1.5hPa以下，宜為0.5hPa以下。酯化反應的反應時間宜為5小時以下，特佳為2~3.5小時。又，縮聚反應的反應時間宜為3小時以下，特佳為1~2小時。

【0026】

以批式縮聚法製造本發明之共聚合聚酯樹脂的情況，酯化反應溫度通常為220~250°C，宜為230~245°C。又，反應槽內的壓力通常為0.2~0.4MPa，宜為0.25~0.30MPa。又，縮聚反應可以1階段進行，亦可分成多個階段進行。以1階段進行的情況，進行漸次減壓及升溫，使最終溫度為260~280°C、宜為265~275°C的範圍，最終壓力通常為3hPa以下，宜為0.5hPa以下。酯化反應的反應時間宜為

4小時以下，特佳為2~3小時。又，縮聚反應的反應時間宜為5小時以下，特佳為1~3小時。

【0027】

其次，藉由連續式酯交換反應製造低聚縮物的情況，製備含有對苯二甲酸二甲酯與相對於對苯二甲酸二甲酯1莫耳而言為1.1~1.6莫耳、宜為1.2~1.5莫耳的二醇之溶液，並將其連續供給至酯交換反應步驟。酯交換反應溫度通常為200~270°C，宜為230~265°C。酯交換法的情況，除了縮聚觸媒以外必須使用酯交換觸媒。與該連續式縮聚相同地使所得之低聚縮物反應。

【0028】

又，藉由批式酯交換反應製造低聚縮物的情況，在批式反應器中投入對苯二甲酸二甲酯與相對於對苯二甲酸二甲酯1莫耳而言為2.3~2.0莫耳、宜為2.2~2.0莫耳的二醇，在酯交換觸媒存在下進行反應。與該酯化反應的情況相同地使所得之低聚縮物縮聚。

【0029】

作為縮聚觸媒，可使用銻化合物、鍺化合物、鈦化合物、鋁化合物中的至少1種。作為該銻化合物，可列舉例如：三氧化銻、五氧化銻、乙酸銻、乙醇酸銻等。此等之中，宜為三氧化銻、乙酸銻、乙醇酸銻，特佳為三氧化銻。此等銻化合物，相對於所生成之共聚合聚酯樹脂，宜為含有50~400ppm的，再佳為100~350ppm，特佳為150~300ppm。

【0030】

又，作為該鍺化合物，可列舉例如：結晶性二氧化鍺、非晶性二氧化鍺、四氧化鍺、氫氧化鍺、草酸鍺、氯化鍺、四乙氧化鍺、四正丁氧化鍺、亞磷酸

鍺等化合物等。此等之中，再佳為結晶性二氧化鍺、非晶性二氧化鍺，特佳為非晶性二氧化鍺。此等鍺化合物，相對於所生成之共聚合聚酯樹脂，宜為含有10~100ppm的，再佳為30~70ppm，特佳為30~50ppm。

【0031】

又，作為該鈦化合物，可列舉例如：鈦酸四乙酯、鈦酸四異丙酯、鈦酸四正丙酯、鈦酸四正丁酯等鈦酸四烷基酯及此等之部分水解物、乙酸鈦、草酸氧鈦、草酸氧鈦銨、草酸氧鈦鈉、草酸氧鈦鉀、草酸氧鈦鈣、草酸氧鈦鋁等草酸氧鈦化合物、偏苯三甲酸鈦、硫酸鈦、氯化鈦、鹵化鈦的水解物、溴化鈦、氟化鈦、六氟化鈦酸鉀、六氟化鈦酸銨、六氟化鈦酸鈷、六氟化鈦酸錳、乙醯丙酮鈦、與羥基多元羧酸或含氮多元羧酸的鈦錯合物、由鈦及矽或鋅所構成之複合氧化物、鈦醇鹽與磷化合物的反應物等。此等之中，宜為四異丙氧化鈦、四丁氧化鈦、草酸氧鈦鉀，特佳為四丁氧化鈦。此等鈦化合物，相對於所生成之共聚合聚酯樹脂，宜為含有1~50ppm，再佳為2~20ppm，特佳為3~10ppm。

【0032】

作為縮聚觸媒，從再利用性(耐熱性、熱氧化穩定性)來看，宜為鋁化合物。鋁化合物宜與磷化合物併用。作為構成製造本發明之共聚合聚酯樹脂時所使用之聚合觸媒的鋁化合物，並未限定而可使用習知的鋁化合物。

【0033】

作為鋁化合物，具體可列舉：乙酸鋁、鹼性乙酸鋁、乳酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、五羥氯化二鋁(aluminum hydroxychloride)及乙醯丙酮鋁、草酸鋁等有機鋁化合物及此等之部分水解物等。此等之中，宜為羧酸鹽、無機酸鹽及螯合物，此等之中更佳為乙酸鋁、鹼性乙酸鋁、乳酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、五羥氯化

二鋁及乙醯丙酮鋁，再佳為乙酸鋁、鹼性乙酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁及五羥氯化二鋁，最佳為乙酸鋁、鹼性乙酸鋁。

【0034】

聚合觸媒中所使用的鋁化合物的使用量，作為鋁原子，相對於所得之聚酯樹脂的總質量，宜為殘留15~40ppm，更佳為17~38ppm，再佳為20~35ppm。鋁原子的殘留量小於上述範圍的情況，具有觸媒活性變差的疑慮。另一方面，鋁原子的殘留量若超過上述範圍，則可能具有熱穩定性及熱氧化穩定性降低的問題、以及因為鋁而導致異物產生或是著色增加的問題。另外，如上所述，鋁化合物在聚酯聚合時即使放置於減壓環境下，亦會作為聚合觸媒之使用量的幾乎100%而殘留，因此認為使用量會成為殘留量。在可稍微犧牲共聚合聚酯樹脂之特性的情況，共聚合聚酯樹脂中的鋁原子的含量亦可為9~42ppm。

【0035】

聚合觸媒中所使用的磷化合物並未特別限定，若使用磷酸系化合物、次磷酸系化合物，則提升觸媒活性的效果大而為較佳，此等之中若使用磷酸系化合物，則提升觸媒活性的效果特別大而為較佳。

【0036】

此等磷化合物之中，若使用在同一分子內具有酚部的磷化合物，則提升樹脂熱穩定性及熱氧化穩定性的效果大而為較佳。只要是具有酚結構的磷化合物則未特別限定，但若使用同一分子內具有酚部之選自由磷酸系化合物、次磷酸系化合物所構成之群組中的一種或二種以上的化合物，則提升觸媒活性的效果與提升樹脂之熱穩定性及熱氧化穩定性的效果兩者皆大而為較佳。此等之中，

若使用一種或二種以上的同一分子內具有酚部的膦酸系化合物，則提升觸媒活性的效果與提升樹脂熱穩定性及熱氧化穩定性的效果兩者皆特別大而為較佳。

【0037】

又，作為同一分子內具有酚部的磷化合物，可列舉：下述通式(1)、(2)表示的化合物等。

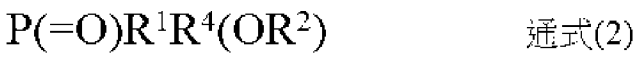
【0038】

[化1]



【0039】

[化2]



【0040】

通式(1)至(2)中， R^1 表示含酚部的碳數1~50的烴基、含烴基或鹵素基或烷氧基或胺基等取代基及酚部之碳數1~50的烴基。 R^4 表示氫、碳數1~50的烴基、含烴基或鹵素基或烷氧基或胺基等取代基之碳數1~50的烴基。 R^2 、 R^3 分別獨立表示氫、碳數1~50的烴基、含烴基或烷氧基等取代基之碳數1~50的烴基。其中，烴基亦可含分支結構、環己基等脂環結構、或是苯基、萘基等芳香環結構。 R^2 與 R^4 的末端亦可彼此鍵結。

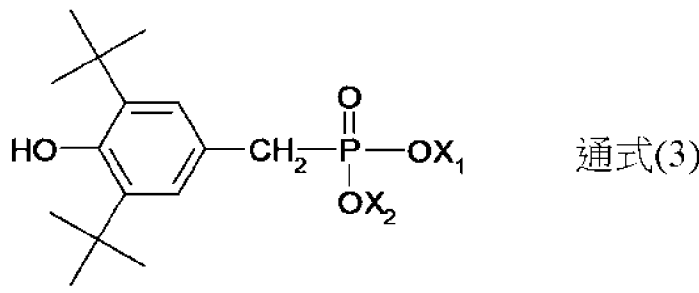
【0041】

作為該同一分子內具有酚部的磷化合物，可列舉例如：對烴基苯基膦酸、對烴基苯基膦酸二甲酯、對烴基苯基膦酸二乙酯、對烴基苯基膦酸二苯酯、雙(對烴基苯基)次膦酸、雙(對烴基苯基)次膦酸甲酯、雙(對烴基苯基)次膦酸苯酯、對

經基苯基苯基次膦酸、對經基苯基苯基次膦酸甲酯、對經基苯基苯基次膦酸苯酯、對經基苯基次膦酸、對經基苯基次膦酸甲酯、對經基苯基次膦酸苯酯等。另外亦可列舉下述通式(3)表示的磷化合物。

【0042】

[化3]



【0043】

通式(3)中，X₁、X₂分別表示氫、碳數1~4的烷基或1價以上的金屬。

又，X₁中，金屬可為2價以上，亦可不存在X₂。再者，亦可配置相對於磷化合物而言相當於金屬的剩餘價數之陰離子。作為金屬宜為Li、Na、K、Ca、Mg、Al。

【0044】

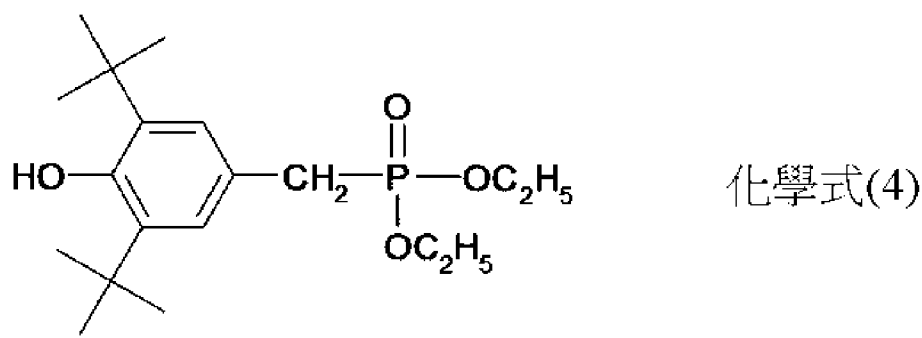
若在聚酯的聚合時添加此等的同一分子內具有酚部的磷化合物，則可提升鋁化合物的觸媒活性並且亦提升經過聚合之聚酯樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性。其理由據認為係因為磷化合物中的受阻酚部分使聚酯樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性提升。此情況中，若磷化合物的殘留量少於31ppm，則上述熱穩定性及熱氧化穩定性的提升效果變弱，結果可能無法展現本發明之聚酯樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性的改善效果及著色的改善效果。

【0045】

上述之中，宜作為縮聚觸媒使用的磷化合物，係選自下述化學式(4)、化學式(5)表示之化合物中的至少一種磷化合物。

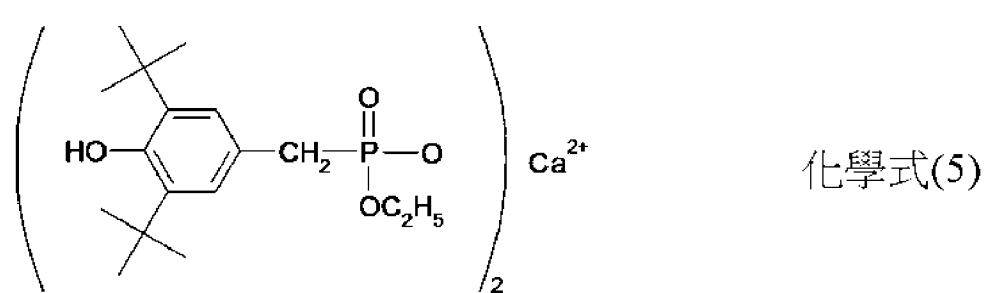
【0046】

[化4]



【0047】

[化5]



【0048】

作為上述化學式(4)所示之化合物，市售有Irganox1222(BASF公司製)。又，作為化學式(5)所示之化合物，市售有Irganox1425(BASF公司製)而可使用。

【0049】

用於聚合觸媒之磷化合物的使用量，作為磷原子，相對於所得之共聚合聚酯樹脂的總質量，宜為殘留31~119ppm，更佳為39~105ppm，再佳為48~92ppm。若殘留超過上述上下限之量的磷原子，可能降低聚合活性。另外，如上所述，

在聚酯樹脂的聚合時將磷化合物放置於減壓環境下時，最初作為觸媒而添加至系統的使用量之一部分被去除至系統外，但此去除量幾乎為固定的比例，因此考量去除比例來制定殘留量亦可說是適當。可稍微犧牲共聚合聚酯樹脂之特性的情況，共聚合聚酯樹脂中的磷原子含量亦可為19~125ppm。

【0050】

又，如上所述，本發明中，磷化合物相對於鋁化合物的比例亦為重要。具體而言，本發明中，聚酯樹脂中磷原子相對於鋁原子的莫耳比(P/Al比)宜為1.8~2.6，更佳為2.0~2.4，再佳為2.1~2.3。鋁化合物即使單獨作為聚合觸媒使用，亦無法充分發揮觸媒活性。除了鋁化合物以外，亦可以特定的比例併用磷化合物以作為聚合觸媒，藉此可充分提高觸媒活性。若聚酯樹脂中磷原子相對於鋁原子的莫耳比在上述範圍外，則具有無法充分發揮作為聚合觸媒之功能的疑慮。

【0051】

本發明中，除了上述鋁化合物及磷化合物以外，在不損及本發明之效果的範圍內，為了更提升觸媒活性，亦可併用鈦化合物、錫化合物、銻化合物等含金屬的縮聚觸媒。此情況中，銻化合物相對於所得之聚酯樹脂的質量，以銻原子計宜為10ppm以下，鈦化合物相對於所得之聚酯樹脂的質量，以鈦原子計宜為3ppm以下，錫化合物相對於所得之聚酯樹脂的質量以錫原子計宜為3ppm以下。然而，從本發明之目的而言，此等鈦化合物、錫化合物、銻化合物等含金屬之縮聚觸媒，宜為盡可能不使用。又，一般用作聚合觸媒的銻化合物，如上所述由於提升樹脂熱穩定性及熱氧化穩定性的效果不佳，因此在本發明中不應使用。

【0052】

又，本發明之共聚合聚酯樹脂的製造中，亦可併用鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物。作為鹼金屬化合物或鹼土金屬化合物，可列舉此等元素的乙酸鹽等羧酸鹽、醇鹽等，其可作為粉體、水溶液、乙二醇溶液等添加至反應系統。

【0053】

直接酯化法的情況，該縮聚觸媒，可在酯化反應開始前添加，或是在加壓酯化反應結束後到初期縮聚反應開始前為止的任意時間點添加。然而，使用銻化合物或鈦化合物作為縮聚觸媒的情況，宜在酯化反應前添加。又，其他縮聚觸媒、熱穩定劑、添加物宜在酯化反應後添加。

【0054】

又，酯交換法的情況，該縮聚觸媒可在酯交換反應開始前到初期縮聚反應開始前的任意時間點添加。然而鈦化合物不僅有作為縮聚觸媒的功能，亦具有作為酯交換觸媒的功能，因此宜在酯交換反應開始前添加。又，其他縮聚觸媒、熱穩定劑、添加物宜在酯交換反應結束後再添加。作為酯交換觸媒，以乙酸錳、乙酸鎂、四丁氧化鈦等鈦化合物等較為適宜。酯交換觸媒必須在酯交換反應開始之前添加。

【0055】

又，使用上述鋁化合物以外之觸媒的情況，可使用磷化合物作為穩定劑。作為磷化合物，可列舉例如：磷酸、亞磷酸、膦酸及此等之衍生物等。作為適宜的具體例，可列舉：磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸單甲酯、磷酸二甲酯、磷酸單丁酯、磷酸二丁酯、亞磷酸、亞磷酸三甲酯、亞磷酸三丁酯、甲基膦酸、甲基膦酸二甲酯、乙基膦酸二甲酯、苯基膦酸二甲酯、苯基膦酸二乙酯、苯基膦酸二苯酯。此等之中，尤以磷酸三甲酯、磷酸為特別

合適。此等磷化合物，相對於所生成之共聚合聚酯宜為含有1~100ppm，再佳為3~70ppm，特佳為5~50ppm。

【0056】

為了改善共聚合聚酯樹脂的色調，可摻合鈷化合物。藉由添加該鈷化合物，尤其可降低顏色b值。鈷化合物相對於共聚合聚酯樹脂以鈷原子計宜為含有0.5~30ppm，再佳為1~20ppm，特佳為1~15ppm的範圍。鈷原子的含量若超過上述範圍，則會因為鈷金屬的還原而使共聚合聚酯樹脂變黑，或是藍色調變強，顏色L值小於50，或是顏色b值小於-5，而導致商品價值降低。作為鈷化合物，可列舉：乙酸鈷、氯化鈷，苯甲酸鈷，鉻酸鈷等。此等之中宜為乙酸鈷。

【0057】

由上述連續式縮聚法或批式縮聚法所得之共聚合聚酯樹脂，通常係從設於反應槽底部的抽出口抽出成股線狀，並在水冷後裁切成碎片狀或薄片狀。

【0058】

控制本發明的三乙二醇量且游離的T2D2、T2D1TE1的含量少的共聚合聚酯樹脂可以下述方法製造。宜在酯化反應或酯交換反應的途中、或是在反應後追加特定的二醇成分來進行縮聚反應的方法。特定的二醇成分宜為二乙二醇、三乙二醇，更佳為二乙二醇。

例如，首先使考慮追加添加之量的量之原料單體，進行酯化反應或酯交換反應，在該反應後添加二乙二醇並攪拌5分鐘以上後進行縮聚。以追加所添加之二乙二醇成分，宜為所有二乙二醇成分的7.5~30莫耳%。

另外，首先使考慮追加添加之量的量之原料單體進行酯化反應或酯交換反應，在該反應途中添加二乙二醇，再於反應後追加添加二乙二醇並攪拌5分鐘以

上後進行縮聚。以追加所添加的二乙二醇成分，宜為所有二乙二醇成分的5~20莫耳%。

再者，使先使考慮追加所添加之量的量之原料單體進行酯化反應或酯交換反應，在該反應途中添加二乙二醇與三乙二醇，再於反應後追加添加二乙二醇並攪拌5分鐘以上後進行縮聚。以追加所添加的二醇(二乙二醇+三乙二醇)成分，宜為所有二醇(二乙二醇+三乙二醇)成分的7.5~30莫耳%。

【0059】

三乙二醇亦係藉由乙二醇與二乙二醇的縮合而生成，因此在酯化反應或酯交換反應的途中、或是在反應後追加添加特定的二醇成分並攪拌，藉此控制在酯化反應或酯交換反應中生成的三乙二醇的量，再於縮聚反應中，使已由酯化反應或酯交換反應所生成的環狀T2D2及T2D1TE1開環，而認為減少了T2D2及T2D1TE1。

再者，在抽出成股線狀並進行水冷後，使裁切為碎片狀或薄片狀者於二乙二醇或三乙二醇的蒸氣中接觸一定時間，藉此亦可減少T2D2及T2D1TE1，詳細的機制雖不明，但認為係藉由二乙二醇或三乙二醇的蒸氣使環狀的T2D2及T2D1TE1開環。

【0060】

如上述所得之共聚合聚酯樹脂，宜為每1噸聚合物就末端羧基濃度而言為8~25當量。末端羧基濃度更佳為23當量/噸以下。藉由使末端羧基濃度在上述範圍，有助於抑制共聚合聚酯樹脂的著色。共聚合聚酯樹脂的著色稍差亦無妨的情況，末端羧基濃度亦可為32當量/t以下。若不考慮生產性(反應時間)，則末端羧基濃度的下限為0當量/t。

【0061】

本發明的共聚合聚酯樹脂的數量平均分子量宜為15000~30000，更佳為17000~28000，再佳為18000~27000。數量平均分子量若小於上述範圍，則結晶性上升而霧度變高，更因為樹脂凝聚力不足，可能導致成形品的強伸度不足、變脆而無法使用。另一方面，若超過上述範圍，則熔融黏度過度上升，因此各種成形加工中最適合的溫度亦上升，使得熱穩定性變差，薄片成膜性降低，而且該T2D2及T2D1TE1增加，結果成形體的透明性變差。

【0062】

本發明的共聚合聚酯樹脂的玻璃轉移溫度宜為40°C以上且小於120°C，更佳為45°C以上且小於115°C，再佳為50°C以上且小於110°C，特佳為50°C以上且小於70°C。此處玻璃轉移溫度係指使用差示掃描式熱量計(DSC)以20°C/min升溫所測量的值。玻璃轉移溫度小於上述範圍的情況，異形擠製成形品在夏季於屋外使用的情況以及在夏季以密閉狀態進行產品輸送時或倉庫保管時，薄膜或異形擠製成形品會發生熱變形而引起許多問題。又，玻璃轉移溫度超過上述範圍的情況，具有薄片的成膜性及透明性降低的傾向，視用途可能無法使用。

【0063】

本發明的共聚合聚酯樹脂的顏色b值宜為-5.0~10.0，下限更佳為-3.0，再佳為-2.5，上限更佳為8，再佳為7。顏色b值若超過10.0，則共聚合聚酯樹脂的黃色調變強，從色調的觀點來看並不佳。另一方面，若顏色b值在比-5.0負的一側數值變大，則共聚合聚酯樹脂的藍色調變得顯眼，視用途可能無法使用。

【0064】

本發明的共聚合聚酯樹脂，在模具溫度10°C中進行成形所得之階梯狀成形板的厚度5mm部位中的霧度值宜為15%以下，再佳為10%以下，特佳為7%以下。若霧度值超過上述值，則具有成形品及薄膜的透明性變差，可能無法用於嚴格要求透明性的用途。

【0065】

本發明的共聚合聚酯樹脂中亦可因應用途適當添加其他成分。例如，可添加耐衝擊性提升劑、填充劑、紫外線吸收劑、表面處理劑、滑劑、光穩定劑、顏料、抗靜電劑、抗菌劑、交聯劑、硫系抗氧化劑、阻燃劑、塑化劑、加工助劑、發泡劑等。本發明的共聚合聚酯，可使用迄今一般在PET、聚氯乙烯等使用的擠製吹塑成形、拉深成形、射出成形、異形擠製成形、壓延加工成形等，而適當成形為各種的成形體。

實施例

【0066】

以下，藉由實施例更具體說明本發明，但本發明不限於此等。另外，共聚合聚酯樹脂的特性係藉由以下的方法測量。

【0067】

1)數量平均分子量

藉由使用氯仿/六氟異丙醇混合溶劑(容量比=9/1)作為溶劑、以及使用聚苯乙烯作為測試標準的沃特斯(Waters)凝膠穿透層析法進行測量。以氯仿/六氟異丙醇混合溶劑(容量比=9/1)作為溶析液，得到聚苯乙烯換算的測量值。

【0068】

2)共聚合聚酯樹脂的極限黏度(IV)

精秤於60°C乾燥了24小時後的試料0.1g，將其溶解於25mL的酚/四氯乙烷(3/2(質量比))的混合溶劑中，使用奧氏黏度計於30°C進行測量。

【0069】

3)T2D2含量

將50mg的共聚合聚酯樹脂溶解於六氟異丙醇/氯仿混合液(容量比=1/9)1mL，再加入4mL的氯仿以進行稀釋。於其中加入10mL的甲醇使聚合物沉澱後，進行離心分離。將離心分離後的上清液濃縮至乾，以0.4mL的二甲基甲醯胺進行再溶解，藉由高效能液相層析儀(High performance liquid chromatograph)測量T2D2含量。

裝置：Waters ACQUITY UPLC

管柱：Waters BEH-C18 2.1×150mm(Waters製)

【0070】

4)T2D1TE1含量

以與上述測量T2D2含量相同的方法，藉由高效能液相層析儀測量T2D1TE1的含量。

【0071】

5)共聚合聚酯樹脂的組成比

將共聚合聚酯樹脂試料約5mg溶解於重氯仿與三氟乙酸的混合溶液(體積比9/1)0.7ml，使用¹H-NMR(varian製，UNITY50)求出。

【0072】

6)色調

使用色度計(日本電色公司製，Model 1001DP)測量共聚合聚酯樹脂碎片的顏色，求出顏色b值。

【0073】

7)霧度值

使用射出成形機(名機製作所製，M-150C-DM)，於280℃使共聚合聚酯樹脂熔融，於模具溫度10℃使厚度2~11mm的階梯狀成形板成形，以霧度計(日本電色公司製，Model NDH2000)對於厚度5mm的部位測量霧度值(%)。

【0074】

8)成形試驗(薄片成膜評價)

將經乾燥的共聚合聚酯樹脂試料投入帶有薄片用模具的擠製機中2天，使約0.5mm厚度的薄片連續成形。藉由以下基準以肉眼評價模具出口的污染附著狀況及薄片表面的狀態。

(評價基準)

◎：模具出口幾乎未附著污染物，薄片表面狀態良好

○：模具出口稍微附著污染物，但薄片表面狀態良好

△：模具出口附著少許污染物，且薄片表面附著少許異物

×：模具出口的污染物附著非常嚴重，且薄片表面有大量附著物

【0075】

9)共聚合聚酯樹脂的DSC測量

將在YamatoDP63乾燥機中於120℃放置了120分鐘的試料，使用差示掃描式熱量計(DSC)從-100℃以20℃/min升溫至300℃，其次以50℃/min降溫至-100℃，然後從-100℃以20℃/min升溫至300℃的兩次升溫過程中，確認是否顯示熔解波

峰，在兩次升溫過程中皆未顯示熔解波峰者為「○」，只要有一者顯示者即為「×」。

【0076】

10)熱穩定性評價：熱氧化分解參數(TD)

將經乾燥的共聚合聚酯樹脂碎片3g放入玻璃製試管中，在氮氣環境下，於280°C的油浴中浸漬120分鐘使其熔融。以下式求得。

測量加熱後的 $[IV]_f$ 。TD係以下述方法求出。其中， $[IV]_i$ 及 $[IV]_f$ 分別係指加熱試驗前與加熱試驗後的IV(dL/g)。

$$TD=0.245 \{ [IV]_f^{1-1.47}-[IV]_i^{1-1.47} \}$$

共聚合聚酯樹脂的熱氧化分解參數(TD)的值越小表示熱穩定性越高。

【0077】

(實施例1)

對於預先殘留有反應物的第1酯化反應槽連續供給已製備成二羧酸成分為高純度對苯二甲酸(TPA)，二醇成分為乙二醇(EG)、二乙二醇(DEG)及三乙二醇(TEG)，且所有二醇成分相對於二羧酸成分的莫耳比(G/A)為2.2的漿料。其次，在攪拌下，以槽內壓力0.15MPa、257°C的條件，以使平均滯留時間成為3小時的方式進行酯化反應。將該反應物移送至第2酯化反應槽，在攪拌下，以槽內壓力0.05MPa、257°C的條件，以使平均滯留時間成為1小時的方式進行酯化反應。其次，將此酯化反應物移送至第3酯化反應槽，於攪拌下，以槽內壓力0.05MPa、257°C的條件進行酯化反應。

對於所生成之寡聚物，以與目標組成一致的方式，以與酯化反應前添加之量的20%相當的量添加二乙二醇，攪拌15分鐘使其反應。

【0078】

對於該酯化反應產物，添加一定量的鋁化合物(鹼性乙酸鋁)的乙二醇溶液及磷化合物(Irganox1222：該化學式(4)的化合物)的乙二醇溶液，連續供給至第1縮聚反應槽，在攪拌下於261°C、6.7kPa進行1小時縮聚反應，接著於第2縮聚反應槽中，在攪拌下於272°C、0.6kPa進行1小時縮聚反應，然後在最終縮聚反應槽中，在攪拌下於275°C、0.10~0.20kPa進行1小時縮聚反應。在縮聚反應後，使其通過聚合物過濾器，將熔融狀態的共聚合聚酯從模具的噴嘴抽出成股線狀，在冷卻浴中進行水冷後，將其裁切成碎片狀。數量平均分子量為19,000。

評價結果顯示於表1。藉由8)的方法，以薄片成形對於本實施例中所得之共聚合聚酯樹脂進行評價，成形性良好。

【0079】

(實施例2)

對於預先殘留有反應物的第1酯化反應槽連續供給已製備成二羧酸成分為高純度對苯二甲酸(TPA)，二醇成分為乙二醇(EG)及二乙二醇，且所有二醇成分相對於二羧酸成分的莫耳比(G/A)為2.2的漿料。接著於攪拌下，以槽內壓力0.15MPa、257°C的條件，以使平均滯留時間成為3小時的方式進行酯化反應。將該反應物移送至第2酯化反應槽，於攪拌下，以槽內壓力0.05MPa、257°C的條件，以使平均滯留時間成為1小時的方式進行酯化反應。接著將此酯化反應物移送至第3酯化反應槽，於攪拌下，以槽內壓力0.05MPa、257°C的條件進行酯化反應。

對於所生成之寡聚物，以與目標組成一致的方式，以與酯化反應前添加之量的20%相當的量添加二乙二醇，並攪拌15分鐘使其反應。

【0080】

對於該酯化反應產物添加一定量的鋁化合物(鹼性乙酸鋁)的乙二醇溶液及磷化合物(Irganox1222：該化學式(4)的化合物)的乙二醇溶液，連續供給至第1縮聚反應槽，在攪拌下，於261°C、6.7kPa進行1小時縮聚反應，接著在第2縮聚反應槽中，在攪拌下，於272°C、0.6kPa進行1小時縮聚反應，然後在最終縮聚反應槽中，在攪拌下，於275°C、0.10~0.20kPa進行1小時縮聚反應。在縮聚反應後，使其通過聚合物過濾器，將熔融狀態的共聚合聚酯從模具的噴嘴抽出成股線狀，於冷卻浴中進行水冷後，裁切為碎片狀。數量平均分子量為20,000。

【0081】

評價結果顯示於表1。藉由8)的方法，以薄片成形對於本實施例中所得之共聚合聚酯樹脂進行評價，其成形性良好。

【0082】

(實施例3~5)

與實施例2相同地進行反應而得到共聚合聚酯樹脂。評價結果顯示於表1。藉由8)的方法以薄片成形對於本實施例中所得之共聚合聚酯樹脂進行評價，其成形性良好。

【0083】

(實施例6)

對於預先殘留有反應物的第1酯化反應槽連續供給已製備成二羧酸成分為高純度對苯二甲酸(TPA)，二醇成分為乙二醇(EG)及二乙二醇(DEG)，且所有二醇成分相對於二羧酸成分的莫耳比(G/A)為1.6的漿料。接著於攪拌下，以槽內壓力0.15MPa、257°C的條件，以使平均滯留時間成為3小時的方式進行酯化反應。將此反應物移送至第2酯化反應槽，於攪拌下，以槽內壓力0.05MPa、257°C的條

件，以使平均滯留時間成為1小時的方式進行酯化反應。其次，將該酯化反應物移送至第3酯化反應槽，於攪拌下，以槽內壓力0.05MPa、257°C的條件進行酯化反應。

對於所生成之寡聚物，以使目標組成一致的方式，以與酯化反應前所添加之量的20%相當的量添加二乙二醇，攪拌15分鐘以使其反應。

【0084】

對於此酯化反應產物添加一定量的鋁化合物(鹼性乙酸鋁)的乙二醇溶液及磷化合物(Irganox1222：該化學式(4)的化合物)的乙二醇溶液，連續供給至第1縮聚反應槽，在攪拌下，於261°C、6.7kPa進行1小時縮聚反應，接著在第2縮聚反應槽中，在攪拌下，於272°C、0.6kPa進行1小時縮聚反應，然後在最終縮聚反應槽中，在攪拌下，於275°C、0.10~0.20kPa進行1小時縮聚反應。縮聚反應後，使其通過聚合物過濾器，使熔融狀態的共聚合聚酯從模具的噴嘴抽出成股線狀，於冷水浴中進行水冷後，裁切成碎片狀。得到數量平均分子量為20,000、聚合物羧基末端基濃度為24eq/t的共聚合聚酯樹脂。評價結果顯示於表1。藉由8)的方法，以薄片成形對於本實施例中所得之共聚合聚酯樹脂進行評價，結果成形性良好，但樹脂顏色為4.5，熱穩定性評價為0.10，觀察到熱穩定性稍微降低。

【0085】

(實施例7)

在具有攪拌機及蒸餾冷凝器且容積為10L的酯化反應槽中投入對苯二甲酸(TPA)2414質量份、乙二醇(EG)與二乙二醇(DEG)，並以相對於生成共聚合聚酯樹脂含有250ppm之銻金屬與10ppm之鈷金屬的方式添加作為觸媒的三氧化銻與乙酸鈷的乙二醇溶液。

之後使反應系統內逐漸升溫而最終成為240°C，於壓力0.25MPa進行酯化反應180分鐘。確認沒有來自反應系的餾出水後，使反應系統內回到常壓，對於所生成之寡聚物，以與目標組成一致的方式，以與酯化反應前添加之量的20%相當的量添加二乙二醇，攪拌約15分鐘以使其反應。以相對於生成共聚合聚酯含有50ppm之殘存磷原子的方式添加磷酸三甲酯的乙二醇溶液。

【0086】

將所得之寡聚物移送至縮聚反應槽，逐漸升溫的同時進行減壓，以使最終溫度為270°C、壓力為0.2hPa。使其反應至對應於固有黏度之攪拌葉片的扭矩值達到預期數值，並結束縮聚反應。將所得之熔融共聚合聚酯樹脂從縮聚槽下部的抽出口抽出成股線狀，於水槽中冷卻後裁切為碎片狀。數量平均分子量為19000。與實施例1相同地進行加熱處理。

結果顯示於表1。藉由8)的方法，以薄片成形對於本實施例中所得之共聚合聚酯樹脂進行評價，成形性良好。階梯狀成形板的霧度與熱穩定性雖有稍微變差的傾向，但並無問題。

【0087】

(實施例8、9)

與實施例2相同地進行反應，得到共聚合聚酯樹脂。評價結果顯示於表1。藉由8)的方法，以薄片成形對於本實施例中所得之共聚合聚酯樹脂進行評價，成形性良好。階梯狀成形板的霧度雖有稍微變差的傾向，但並無問題。

【0088】

(實施例10)

對於預先殘留有反應物的第1酯化反應槽連續供給已製備成二羧酸成分為高純度對苯二甲酸(TPA)，二醇成分為乙二醇(EG)及二乙二醇(DEG)，且所有二醇成分相對於二羧酸成分之莫耳比(G/A)為2.2的漿料。其次，在攪拌下，以槽內壓力0.15MPa、257°C的條件，以使平均滯留時間成為4小時的方式進行酯化反應。將該反應物移送至第2酯化反應槽，在攪拌下，以槽內壓力0.05MPa、257°C的條件，以使平均滯留時間成為2小時的方式進行酯化反應。其次，將此酯化反應物移送至第3酯化反應槽，於攪拌下，以槽內壓力0.05MPa、257°C的條件進行酯化反應。

對於所生成之寡聚物，以使目標組成一致的方式，以與酯化反應前添加之量的20%相當的量添加二乙二醇，攪拌15分鐘以使其反應。

【0089】

對於此酯化反應產物添加一定量的鋁化合物(鹼性乙酸鋁)的乙二醇溶液及磷化合物(Irganox1222：該化學式(4)的化合物)的乙二醇溶液，連續供給至第1縮聚反應槽，在攪拌下，於261°C、6.7kPa進行1小時縮聚反應，接著在第2縮聚反應槽中，在攪拌下，於272°C、0.6kPa進行1小時縮聚反應，然後在最終縮聚反應槽中，在攪拌下，於275°C、0.10~0.20kPa進行1小時縮聚反應。在縮聚反應後，使其通過聚合物過濾器，使熔融狀態的共聚合聚酯從模具的噴嘴抽出成股線狀，於冷水浴中進行水冷後，裁切成碎片狀。數量平均分子量為19,000。

評價結果顯示於表1。藉由8)的方法，以薄片成形對於本實施例中所得之共聚合聚酯樹脂進行評價，成形性良好。

【0090】

(實施例11)

對於預先殘留有反應物的第1酯化反應槽連續供給已製備成二羧酸成分為高純度對苯二甲酸(TPA)，二醇成分為乙二醇(EG)及二乙二醇(DEG)，且所有二醇成分相對於二羧酸成分的莫耳比(G/A)為2.2的漿料。接著於攪拌下，以槽內壓力0.15MPa、257°C的條件，以使平均滯留時間成為2.5小時的方式進行酯化反應。將該反應物移送至第2酯化反應槽，於攪拌下，以槽內壓力0.05MPa、257°C的條件，以使平均滯留時間成為0.8小時的方式進行酯化反應。其次，將此酯化反應物移送至第3酯化反應槽，於攪拌下，以槽內壓力0.05MPa、257°C的條件進行酯化反應。

對於所生成之寡聚物，以使目標組成一致的方式，以與酯化反應前添加之量的20%相當的量添加二乙二醇，攪拌15分鐘以使其反應。

【0091】

對於此酯化反應產物添加一定量的鋁化合物(鹼性乙酸鋁)的乙二醇溶液及磷化合物(Irganox1222：該化學式(4)的化合物)的乙二醇溶液，連續供給至第1縮聚反應槽，在攪拌下，於261°C、6.7kPa進行1小時縮聚反應，接著在第2縮聚反應槽中，在攪拌下，於272°C、0.6kPa進行1小時縮聚反應，然後在最終縮聚反應槽中，在攪拌下，於275°C、0.10~0.20kPa進行1小時縮聚反應。縮聚反應後，使其通過聚合物過濾器，使熔融狀態的共聚合聚酯從模具的噴嘴抽出成股線狀，於冷水浴中進行水冷後，裁切成碎片狀。數量平均分子量為19,000。

評價結果顯示於表1。藉由8)的方法，以薄片成形對於本實施例中所得之共聚合聚酯樹脂進行評價，成形性良好。色調、階梯狀成形板的霧度及熱穩定性雖有稍微變差的傾向，但並無問題。

【0092】

(比較例1)

對於預先殘留有反應物的第1酯化反應槽連續供給已製備成二羧酸成分為高純度對苯二甲酸(TPA)，二醇成分為乙二醇(EG)，且所有二醇成分相對於二羧酸成分的莫耳比(G/A)為2.0的漿料。其次，於攪拌下，以槽內壓力0.17MPa、255°C的條件，以使平均滯留時間成為3小時的方式進行酯化反應。將該反應物移送至第2酯化反應，於攪拌下，以槽內壓力0.05MPa、261°C的條件，以使平均滯留時間成為1小時的方式進行酯化反應。其次，將此酯化反應物移送至第3酯化反應槽，於攪拌下，以槽內壓力0.05MPa，266~267°C的條件進行酯化反應。對於此酯化反應產物添加一定量的鋁化合物(鹼性乙酸鋁)的乙二醇溶液及磷化合物(Irganox1222：該化學式(4)的化合物)的乙二醇溶液，連續供給至第1縮聚反應槽，在攪拌下，於268°C、4.7kPa進行1小時縮聚反應，其次在第2縮聚反應槽中，在攪拌下，於270°C、0.57kPa進行1小時縮聚反應，然後在最終縮聚反應槽中，在攪拌下，於274°C、0.17kPa進行1小時縮聚反應。於縮聚反應後，使其通過聚合物過濾器，使熔融狀態的共聚合聚酯從模具的噴嘴抽出成股線狀，於冷水浴中進行水冷後，裁切成碎片狀。數量平均分子量為19000。評價結果顯示於表1。未實施環狀寡聚物量的測量。

【0093】

(比較例2)

使用與實施例2相同的合成方法將DEG量調整為5莫耳%以進行合成，並實施評價。若DEG少，則任一評價皆不佳。評價結果顯示於表1。

【0094】

(比較例3)

使用與實施例2相同的合成方法，將DEG量調整為34莫耳%以進行合成，並實施評價。若DEG多，則薄片成膜評價、熱穩定性不佳。評價結果顯示於表1。

【0095】

(比較例4)

使用與實施例2相同的合成方法，將DEG量調整為19莫耳%，將TEG量調整為2.5莫耳%以進行合成，並實施評價。若TEG多，則在任一評價中皆不佳。評價結果顯示於表1。

【0096】

(比較例5)

對於預先殘留有反應物的第1酯化反應槽連續供給已製備成二羧酸成分為高純度對苯二甲酸(TPA)，二醇成分為乙二醇(EG)及二乙二醇，且所有二醇成分相對於二羧酸成分之莫耳比(G/A)為2.2的漿料。接著於攪拌下，以槽內壓力0.15MPa、257°C的條件，以使平均滯留時間成為3小時的方式進行酯化反應。將該反應物移送至第2酯化反應槽，於攪拌下，以槽內壓力0.05MPa、257°C的條件，以使平均滯留時間成為1小時的方式進行酯化反應。其次，將此酯化反應物移送至第3酯化反應槽，於攪拌下，以槽內壓力0.05MPa、257°C的條件進行酯化反應。

【0097】

對於此酯化反應產物添加一定量的鋁化合物(鹼性乙酸鋁)的乙二醇溶液及磷化合物(Irganox1222：該化學式(4)的化合物)的乙二醇溶液，連續供給至第1縮聚反應槽，在攪拌下，於261°C、6.7kPa進行1小時縮聚反應，接著在第2縮聚反應槽中，在攪拌下，於272°C、0.6kPa進行1小時縮聚反應，然後在最終縮聚反應槽中，在攪拌下，於275°C、0.10~0.20kPa進行1小時縮聚反應。縮聚反應後，使

其通過聚合物過濾器，使熔融狀態的共聚合聚酯從模具的噴嘴抽出成股線狀，於冷水浴中進行水冷後，裁切成碎片狀。數量平均分子量為20,000。若T2D1TE1、T2D2變多，則薄片成膜評價、霧度的評價不佳。評價結果顯示於表1。

【0098】

【表1】

項目		實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10	實施例 11	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
樹脂組成 (mol%)	對苯二甲酸	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	乙二醇	80.9	82.5	79.3	70.1	82.8	91.2	77.8	82.5	82.5	82.5	82.5	99.05	94.4	64.8	78.5	79.6
	二乙二醇	18.0	17.0	20.0	29.0	17.0	8.2	21.0	17.0	17.0	17.0	17.0	0.90	5.0	34.0	19.0	20.0
	三乙二醇	1.1	0.5	0.7	0.9	0.2	0.6	1.2	0.5	0.5	0.5	0.5	0.05	0.6	1.2	2.5	0.4
環狀寡聚物	T2D2	5300	4800	5900	4900	3200	4000	5800	4600	5100	4500	4200	-	6800	7700	7800	7200
	T2D1TE1	98	43	98	123	21	52	76	43	80	30	43	-	180	230	250	210
數量平均分子量		20000	19000	18000	19000	19000	20000	19000	19000	19000	19000	19000	19000	19000	19000	19000	18000
樹脂物性	羧基末端基濃度(AV) (eq/t)	16	12	12	14	8	24	12	12	12	3	30	12	15	19	10	12
	顏色 b 值	2.3	2.2	3.0	3.0	2.3	4.5	2.3	2.2	2.2	1.5	9.5	1.9	3.3	10.2	3.9	3.0
	Tg (°C)	58	59	56	52	59	64	56	59	59	58	59	78	72	48	58	56
	鋁	30	30	30	30	30	35	-	45	10	30	30	30	30	30	30	30
殘留金屬量 (ppm)	磷	77	77	77	87	65	90	50	120	20	77	77	77	77	77	77	77
	銻	-	-	-	-	-	-	250					-	-	-	-	-
	鈷	-	-	-	-	-	-	10					-	-	-	-	-
	磷原子相對於鋁原子的莫耳比	2.2	2.2	2.2	2.5	1.9	2.2	-	2.3	1.7	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
薄片成膜評價		○	◎	○	◎	○	◎	◎	○	○	○	○	×	×	×	×	×
階梯狀成形板的霧度 (%)		4.3	4.4	1.5	4.3	1.0	4.8	9.8	9.5	4.5	4.5	9.9	30.0	16.0	4.6	16.5	10.1
DSC 測量		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	○
熱穩定性	TG	0.04	0.04	0.06	0.06	0.09	0.10	0.12	0.02	0.05	0.03	0.15	0.01	0.11	0.19	0.15	0.07

[產業利用性]

【0099】

本發明的共聚合聚酯樹脂，其透明性、色調及成形性優良，成形模具的污染、異物對於成形品及薄膜之附著的發生少，因此經濟性優良而有利於形成商品價值高的成形體，對於產業界有很大的貢獻。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種共聚合聚酯樹脂，係僅以二羧酸與二醇作為構成成分，其特徵為：
二羧酸成分的主成分為對苯二甲酸，二醇成分的主成分為乙二醇；且
該對苯二甲酸相對於所有二羧酸成分的比例為90莫耳%以上；且
令所有的二醇成分為100莫耳%時，二乙二醇的含量為7~30莫耳%，三乙二醇的含量為0.05~2莫耳%；且
由對苯二甲酸與二乙二醇所構成之環狀二聚物的含量為7000ppm以下，以及由對苯二甲酸、二乙二醇與三乙二醇所構成之環狀二聚物的含量為200ppm以下。

【請求項2】

如請求項1之共聚合聚酯樹脂，其中顏色b值為-5.0~10.0。

【請求項3】

如請求項1或2之共聚合聚酯樹脂，其中羧基末端基濃度(AV)為8~25eq/t，共聚合聚酯樹脂中含有鋁原子及磷原子，共聚合聚酯樹脂中的鋁原子的含量為15~40ppm，共聚合聚酯樹脂中磷原子相對於鋁原子的莫耳比為1.8~2.6。

【請求項4】

如請求項1或2之共聚合聚酯樹脂，其中使共聚合聚酯樹脂成形所得之階梯狀成形板的厚度5mm中的霧度值為10%以下。

【請求項5】

一種成形品，其特徵為含有如請求項1至4中任一項之共聚合聚酯樹脂。

【請求項6】

一種熱收縮性薄膜，其特徵為含有如請求項1至4中任一項之共聚合聚酯樹脂。

【請求項7】

一種纖維，其特徵為含有如請求項1至4中任一項之共聚合聚酯樹脂。