



(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 I871486 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：110130569

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 18 日

(51)Int. Cl. : C08G63/85 (2006.01)

C08G63/183 (2006.01)

(30)優先權：2020/08/19 南韓

10-2020-0103817

(71)申請人：南韓商曉星天禧股份有限公司 (南韓) HYOSUNG TNC CORPORATION (KR)
南韓(72)發明人：金天基 KIM, CHON KI (KR)；樸美昭 PARK, MEE SO (KR)；金袞松 KIM, MOO
SONG (KR)

(74)代理人：葉信金

(56)參考文獻：

JP S59-086622A

JP H09-208679A

JP 2008-1847A

JP 2018-90673A

審查人員：趙玉琪

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

聚酯成型體及其製備方法

(57)摘要

本發明涉及一種包含聚酯的聚酯成型體及其製備方法，上述聚酯通過在無機錫化合物催化劑的存在下聚合而獲得，本發明的含有無機錫化合物的聚酯成型體可以克服銻系催化劑殘留引起的問題，並且因為降低了乙醛和甲醛的含量，當用作食物的儲存容器時，可以用作不影響味道和香氣、對人體無毒的環保容器。



公告本

I871486

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚酯成型體及其製備方法

【英文發明名稱】 POLYESTER MOLDED ARTICLE AND METHOD FOR
PREPARING THE SAME

【中文】

本發明涉及一種包含聚酯的聚酯成型體及其製備方法，上述聚酯通過在無機錫化合物催化劑的存在下聚合而獲得，本發明的含有無機錫化合物的聚酯成型體可以克服銻系催化劑殘留引起的問題，並且因為降低了乙醛和甲醛的含量，當用作食物的儲存容器時，可以用作不影響味道和香氣、對人體無毒的環保容器。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 聚酯成型體及其製備方法

【英文發明名稱】 POLYESTER MOLDED ARTICLE AND METHOD FOR
PREPARING THE SAME

【技術領域】

【0001】

本發明涉及一種聚酯成型體及其製備方法，更詳細地，涉及一種解決銻系催化劑殘留引起的問題的環保型聚酯成型體及其製備方法。

【先前技術】

【0002】

通常，聚酯具有優異的機械性能以及化學性能，因此以多用途應用，例如用於飲料灌裝容器、車成型品等領域。但是，在聚酯的縮聚過程中，產生乙醛和甲醛作為副產物，如果通過包含其的產品飲用，則可能會造成危害。特別是，存在於飲料瓶內的乙醛會慢慢流出並與內容物混合，對攝入的產品的風味和香氣產生負面影響。並且，存在於瓶內的甲醛是在發達國家受嚴格管制的毒性物質，因為其在極微量的情況下也會導致體內的癌症等疾病。因此，為了抑制聚酯的縮聚過程中形成的乙醛和甲醛等醛類物質的產生，進行了很多研究。

【0003】

並且，當對使用後的聚酯成型體進行焚燒處理時，優選地，成為需要額外處理的灰分的產生源的金屬含量少。並且，即使在對使用後的聚酯樹脂進行解聚來回收並再利用單體的情況下，優選地，成為回收單體中雜質的原因的金屬含量少。因此，迫切需要一種可以降低用作聚酯成型體材料的聚酯樹脂中所含的金屬，特

別是重金屬含量的技術。

【0004】

銻系催化劑是縮聚用於製備飲料瓶等成型體的聚酯的代表性物質。但是，在用銻系催化劑製成的聚酯食品容器的情況下，在縮聚過程中會產生大量的乙醛和甲醛作為副產物。例如，韓國專利公開第 2001-0043209 號公開了通過在銻化合物催化劑下聚合聚酯成型體的聚酯樹脂來製備的技術。但是，在用銻系催化劑製成的飲料瓶等成型體的情況下，在聚合過程中需要使用大量的銻，由於金屬本身具有毒性，長期使用時若銻流出並流入體內，則引起抑制胎兒生長、致癌等疾病，並造成環境問題（Anal. Bioanal. Chem. 2006，385，821）。並且，由於銻催化劑的單位金屬重量的聚合活性不高，因此當以滿足工業生產的速度製備聚酯樹脂時，必須以較高濃度使用。其結果，利用這些化合物製備的聚酯樹脂含有 50ppm～300ppm 的銻作為金屬原子。並且，在用於聚酯聚合反應時，相對於投入量，產生約 10～15%水準的催化劑還原物質，導致降低聚酯成型體的顏色的 L 值的問題。

【0005】

即使使用鈦或者鋁系催化劑等非銻（antimony-free）系催化劑，在縮聚或者產品成型過程中產生乙醛和甲醛的問題仍然是一個嚴重的問題。韓國公開專利第 2010-0020223 號公開了一種多層結構聚酯樹脂成型體，其包括：表面層，由包含選自由鍺系催化劑、鈦系催化劑及其混合物組成的中的金屬系催化劑的聚對苯二甲酸乙二醇酯組成；以及背面層，由包含銻系催化劑的聚對苯二甲酸乙二醇酯組成。但是，鈦催化劑在單位金屬重量的縮聚活性高的同時，還存在以下問題：引起不希望的聚酯分解反應的傾向強，並且由於縮聚反應製程中樹脂著色、熔融

成型製程中副產低分子化合物或者分子量減少等而引起樹脂品質的惡化。因此，使用這些鈦化合物作為縮聚催化劑製備的聚酯樹脂穩定性低，由於熔融成型過程中熱分解引起的乙醛的產生或分子量減少比使用現有銻化合物作為縮聚催化劑製備的聚酯樹脂大，因此難以用作飲料灌裝容器等成型體的材料。

【0006】

另一方面，銻化合物催化劑本身具有較高的活性，但當用於聚合的銻催化劑用量較大時，因催化劑價格高昂而難以應用於商業化。

【發明內容】

【0007】

發明所欲解決之問題

本發明用於解決上述現有技術存在的問題，本發明的一目的在於，提供一種如下的環保型聚酯成型體：在聚酯縮聚過程或產品成型過程中盡可能抑制乙醛和甲醛的產生，從而不影響內容物的味道和香氣，對人體無毒。

本發明的再一目的在於，提供一種異物少且具有優異的強伸度、耐熱性以及形態穩定性的聚酯成型體。

本發明的另一目的在於，提供一種降低了乙醛和甲醛含量的聚酯樹脂成型體的製備方法。

【0008】

解決問題之技術手段

用於解決上述技術問題的本發明的一方面，

涉及一種聚酯成型體，通過熔融聚酯來成型，上述聚酯通過使用無機錫化合

物作為聚合催化劑來製成。

上述無機錫化合物可以為無機二價錫化合物(stannous tin compound)或者無機四價錫化合物(stannic tin compound)。

上述無機二價錫化合物的非限制性實例可以包括氧化亞錫、焦磷酸亞錫、磷酸亞錫、酒石酸亞錫、乙酸亞錫、草酸亞錫、硬脂酸亞錫、油酸亞錫、葡萄糖酸亞錫、檸檬酸亞錫、2-乙基己酸亞錫、乙醇亞錫、乙醯丙酮亞錫以及乙醇酸亞錫。

上述無機四價錫化合物的非限制性實例可以包括氧化錫、焦磷酸錫、磷酸錫、酒石酸錫、乙酸錫、草酸錫、硬脂酸錫、油酸錫、葡萄糖酸錫、檸檬酸錫、2-乙基己酸錫、乙醇錫、乙醯丙酮錫以及乙醇酸錫。

上述無機錫化合物可以將各種類型組合使用，也可以與已知催化劑混合使用。

上述聚酯成型體可以包含聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丙二醇酯、聚對苯二甲酸四亞甲酯和聚對苯二甲酸丁二醇酯中的一種或兩種以上，其中，可以包含 10ppm 至 200ppm 的無機錫化合物的殘留物。

用於解決上述技術問題的本發明的另一方面，

涉及一種聚酯成型體的製備方法，其中，通過熔融在無機錫化合物(Inorganic tin compound)催化劑的存在下聚合的聚酯聚合物來成型。

【0009】

對照先前技術之功效

根據本發明，通過使用不含對人體和環境有害的重金屬的催化劑，可以提供不含對環境污染和人體有害的成分的聚酯成型體。即使在成型體的焚燒或者再利用過程中，也能減少對環境的負荷。

本發明的聚酯成型體因為降低了醛類化合物，當用作食物的儲存容器時，可

以用作不影響味道和香氣、對人體無毒的環保容器。

本發明的聚酯成型體具有提供優異的耐熱性、尺寸穩定性以及成型加工性的效果。

【實施方式】

【0010】

以下，將更詳細地描述本發明。

在描述本發明時，如果判斷為對於相關公知技術的詳細描述可能使本發明的主旨模糊，則將省略其詳細描述。在本說明書中，當某部“包含”某結構要素（成分）時，除非另有特別相反的記載，否則表示不排除其他結構要素（成分），而是還可以包含其他結構要素。

【0011】

本發明一實施例的聚酯成型體的特徵在於，通過熔融使用無機錫化合物作為聚合催化劑製備的聚酯來成型。

無機錫化合物催化劑可以單獨使用，也可以將兩種以上組合使用或與已知的催化劑組合使用。

在本發明中排除有機錫化合物，因為與本發明中使用的無機錫化合物相比，它是一種受到嚴格環境管制的物質。

【0012】

與以往使用的銻（Sb）催化劑相比，本發明中使用的無機錫化合物具有氧化還原電位（redox potential energy）值低，不易在聚酯聚合反應以及成型製程中還原的顯著優點。本發明中使用的無機錫化合物催化劑不會出現因為容易在聚合

反應中還原而活性降低，或者因還原物質而導致聚合反應期間內產生催化劑殘留物的問題，在成型製程中的擠出機篩檢程式壓力升高以及噴嘴異物等的產生較少，從而可以得到提高製程性的結果。

【0013】

Sb（銻）			Sn（錫）		
前	後	R.P.E.（V）	前	後	R.P.E.（V）
5+	3+	0.746	4+	2+	0.150
3+	0	0.152	2+	0	-0.136
			4+	0	0.010

【0014】

氧化還原電位是指值越大還原性越強，值越小還原性越低。以往在聚酯聚合中主要使用的銻（Sb）、在具有催化劑活性的氧化數 3 或者 5 的狀態下，具有氧化還原電位為正（+）的還原力。相比之下，本發明中使用的無機錫化合物催化劑因為在氧化數 2 的狀態下非自主地還原（R.P.E 為負）、可以保持催化劑活性，減少在聚酯聚合擠出製程中產生的還原物質（催化劑殘留物）。

【0015】

上述無機錫化合物特別優選草酸錫、乙酸錫或者乙醇酸錫。

上述無機錫化合物催化劑可以為無機二價錫化合物或者無機四價錫化合物。

上述無機二價錫化合物可以選自由氧化亞錫、焦磷酸亞錫、磷酸亞錫、酒石酸亞錫、乙酸亞錫、草酸亞錫、硬脂酸亞錫、油酸亞錫、葡萄糖酸亞錫、檸檬酸亞錫、2-乙基己酸亞錫、乙醇亞錫、乙醯丙酮亞錫以及乙醇酸亞錫組成的群組中。

上述無機四價錫化合物可以選自由氧化錫、焦磷酸錫、磷酸錫、酒石酸錫、乙酸錫、草酸錫、硬脂酸錫、油酸錫、葡萄糖酸錫、檸檬酸錫、2-乙基己酸錫、乙醇錫、乙醯丙酮錫以及乙醇酸錫組成的群組中。

【0016】

本發明中使用的無機錫化合物催化劑可以在聚酯聚合過程中的任何步驟加入。例如，可以僅在酯化反應步驟前配製漿料時（EG/TPA 混合物）加入、僅在酯化反應步驟中加入、僅在酯化反應物的縮聚步驟中加入，或者在酯化反應步驟前配製漿料時、酯化反應步驟以及縮聚步驟中均可以加入。然而，當通過在二羧酸成分和二醇成分的酯化反應之後縮聚反應物來製備聚酯時，優選在酯化反應物的縮聚步驟中加入上述無機錫化合物催化劑。

【0017】

上述無機錫化合物催化劑可以使用將催化劑本身以粉末狀態加入聚酯聚合製程或者以催化劑溶液的狀態加入的方式，以及在乙二醇溶液中配製並加入催化劑的方式。然而，在乙二醇溶液中配製並加入催化劑時，優選地，可通過使乙二醇溶液與上述無機錫化合物反應來配製成乙醇酸錫的形態後加入。

【0018】

用作常規聚酯聚合催化劑的銻系催化劑的催化活性較低，因此使用基於聚酯的 50ppm 至 500ppm（基於 Sb 元素含量）。相比之下，在本發明的新應用的無機錫化合物催化劑的情況下，即使使用少量如 10ppm 至 200ppm，優選 10ppm 至 100ppm（基於 Sn 元素含量），也能夠充分確保等同的縮聚反應性。由於如此低的催化劑含量，改善了聚酯催化劑異物，減少了在成型製程中因催化劑還原物質而產生的異物，從而能夠得到改善成型製程的異物的效果。並且，當催化劑的使用濃度高時，可能會產生聚酯聚合物的灰化（greyish）現象，然而，在本發明中，由於催化劑含量低，可以得到顯著改善聚酯聚合物以及成型體的顏色（Color L）的效果。

【0019】

並且，當應用本發明的催化劑時，可以改善聚酯的耐熱性，從而降低作為聚酯分解產物產生的乙醛含量，並且在較低的聚合溫度下進行縮聚反應，能夠改善環狀預聚物的含量。

【0020】

與銻系催化劑不同，本發明的催化劑因金屬本身的毒性相對較低，對人類和環境造成問題的可能性較小，即使少量也會在較短的反應時間內表現出較高的活性。並且，使用本發明的催化劑製備的聚酯具有優異的黏度、顏色等物理性質。

【0021】

用於本發明的聚酯成型體的聚酯是均聚酯或共聚聚酯。當由均聚酯組成時，優選通過縮聚芳香族二羧酸和脂肪族二醇來獲得。作為芳香族二羧酸可以例舉對苯二甲酸、2，6-萘二羧酸等。作為脂肪族二醇可以例舉乙二醇、二甘醇、1，4-環己烷二甲醇等。優選地，聚酯為聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚對苯二甲酸丙二醇酯以及聚對苯二甲酸四亞甲酯。

【0022】

另一方面，作為共聚聚酯的二羧酸成分可以例舉間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、2，6-萘二羧酸、己二酸、皮脂酸中的一種或兩種以上，作為二醇成分可以例舉乙二醇、二甘醇、丙二醇、丁二醇、1，4-環己烷二甲醇、新戊二醇中的一種或兩種以上。在任一情況下，作為本發明中的聚酯，優選對苯二甲酸乙二醇酯單元通常為60mol%以上，優選為80mol%以上的聚對苯二甲酸乙二醇酯。

【0023】

在本發明的聚酯樹脂成型體的製備方法中，可額外添加調色劑以提高製備的

樹脂成型體的顏色。上述調色劑的實例可以例舉乙酸鈷、乙醯丙酮鈷、苯甲醯丙酮酸鈷、氫氧化鈷、溴化鈷、氯化鈷、碘化鈷、氟化鈷、氰化鈷、硝酸鈷、硫酸鈷、硒化鈷、磷酸鈷、氧化鈷、硫氰酸鈷或者丙酸鈷等含鈷的化合物，但不限於此，除了本鈷系無機調色劑之外，還可以使用非鈷系列的有機調色劑（藍（Blue）、紅（Red）系列）來改善顏色。

【0024】

以上述最終聚酯樹脂為基準，上述調色劑的添加量，能夠以鈷元素含量約為150ppm 以下，例如，約 10 至約 150ppm，優選約 10 至約 100ppm 的量添加。已知鈷化合物本身具有一定的催化活性，但如果添加足以發揮催化作用的過量，則聚酯中的殘留金屬就會增加，從而可以引發毒性和降低亮度。因此，當在上述範圍內添加時，聚酯中產生極微量的乙醛以及甲醛等副產物，使著色最小化。然而，在本發明中，為了提供環保型聚酯成型體，使用非鈷系列的有機調色劑作為著色劑。在本發明中，可以使用科萊恩（Clariant）公司的藍（Polysynthren Blue RLS）以及紅（Polysynthren Red GFP）作為有機調色劑。

【0025】

本發明的聚酯成型體因為降低了乙醛和甲醛的含量，當用作食物的儲存容器時，可以用作不影響味道和香氣、對人體無毒的環保容器。具體地，上述聚酯樹脂成型體可用作飲料瓶、食品包裝材料、纖維性塑膠等，優選可用作飲料瓶。

本發明的另一方面涉及一種聚酯成型體的製備方法。在本發明的方法中，通過熔融擠出由聚酯組成的聚酯樹脂組合物來製備成型體，上述聚酯通過使用無機錫化合物催化劑來製成。

當製備用於製備成型體的聚酯樹脂組合物的聚酯聚合物時，使用無機錫化合

物作為聚合催化劑來聚合二羧酸成分和二醇成分。

【0026】

聚合二羧酸成分和二醇成分的步驟可以包括：使上述二羧酸成分和二醇成分進行酯化反應的步驟；以及縮聚上述酯化反應的反應物的步驟。在上述酯化反應步驟中，可通過酯交換反應得到預聚物後，加入有機高分子粒子和各種添加物，然後加入無機錫化合物作為縮聚催化劑進行縮聚反應，得到高分子量的聚酯。

【0027】

更具體地，首先，使二羧酸成分和二醇成分進行酯化反應。根據本發明一實施例，上述二羧酸成分可以例舉對苯二甲酸、草酸、丙二酸、壬二酸（azelaic acid）、反丁烯二酸、庚二酸（pimelic acid）、辛二酸（suberic acid）、間苯二甲酸、十二烷二羧酸、萘二羧酸、聯苯二甲酸、1，4-環己烷二羧酸、1，3-環己烷二羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、皮脂酸、2，6-萘二羧酸、1，2-降莖烷二羧酸、1，3-環丁烷二羧酸、間苯二甲酸-5-磺酸鈉、間苯二甲酸-5-磺酸鉀、間苯二甲酸-5-磺酸鋰或者對苯二甲酸-2-磺酸鈉但不特別限於此。除了上述二羧酸以外，在不損害本發明的目的的範圍內，也可以使用上述未例示的其他二羧酸。根據本發明一實施例，對苯二甲酸可用作上述二羧酸成分。

【0028】

根據本發明一實施例，作為上述二醇成分可以例舉乙二醇、1，2-丙二醇、1，2-丁二醇、1，3-丁二醇、2，3-丁二醇、1，4-丁二醇、1，5-戊二醇、新戊二醇、1，3-丙二醇、二甘醇、三甘醇、1，2-環己二醇、1，3-環己二醇、1，4-環己二醇、丙二醇、1，6-己二醇、新戊二醇、四甲基環丁二醇、1，4-環己烷二乙醇、1，10-癸二醇、1，12-十二烷二醇、聚氧乙二醇、聚甲醛二醇、聚氧四甲撐二醇或者

丙三醇等，但不特別限於此，可以在不損害本發明目的的範圍內使用其他二醇。
優選地，乙二醇可以用作上述二醇成分。

【0029】

根據本發明一實施例，使上述二羧酸成分和二醇成分進行酯化反應的步驟可通過在約 200°C 至約 300°C 的溫度下反應約 1 至約 6 小時來執行。接著，縮聚上述酯化反應的反應物。縮聚上述酯化反應的反應物的步驟可通過在約 200°C 至約 300°C 的溫度以及約 0.1 至約 1torr 的減壓條件下，反應約 1 至 3 小時來執行。

【0030】

本發明的無機錫化合物催化劑可以在酯化反應前配製漿料時加入，或者在酯化反應中和酯化反應後的縮聚步驟之前加入。然而，當本發明的無機錫化合物催化劑加入到酯化反應中時，雖然改善了酯化反應，但是有可能出現縮聚時間的改善效果小並且在酯化反應中作為副反應物的二甘醇（DEG）含量有所增加等問題，因此在本發明中，優選在上述酯化反應後縮聚的步驟加入反應物。這樣，與使用現有催化劑的情況相比，可以大幅縮短縮聚時間，提高生產率。

【0031】

在本發明的用於製備聚酯成型體的聚酯樹脂的聚合過程中，在上述無機錫化合物催化劑的情況下，以上述無機錫化合物催化劑中包含的錫元素含量為基準，相對於最終生產的聚酯的重量可以使用約 200ppm 以下，例如，約 10ppm 至約 200ppm，優選約 10ppm 至約 100ppm。在本發明中，當進行聚酯的縮聚反應時，若無機錫化合物催化劑的量小於 10ppm，則聚合反應速度減慢，聚合效率降低，若大於 200ppm，則多餘的無機錫化合物可充當異物，從而會降低成型製程的加工性。

【0032】

聚酯成型體中的錫元素含量優選為 200ppm 以下，更優選為 10~100ppm。當上述錫元素的含量超過 200ppm 時，在熔融擠出聚酯的製程中副產預聚物，可能無法獲得作為低聚物且透明度高的成型體。

【0033】

根據本發明，通過使用無機錫化合物，即使使用少量催化劑也能進行縮聚反應。並且，可以在較短反應時間內獲得高黏度的產物。像這樣，可以減少催化劑的使用量，因此減少聚合後生成的聚酯聚合物的灰化（greyish）現象，提高現有的低黏度，在工業上非常有利。與使用其他類型的金屬催化劑製備的聚酯成型體相比，本發明所述的聚酯成型體的特徵在於具有更好的顏色-L（color-L）值。

【0034】

在本發明中，為了確保成型體的適當物理性質和可成型性，用於製備聚酯成型體的聚酯樹脂的特性黏度範圍為 0.70dl/g 至約 1.3dl/g，更優選為 0.70dl/g 至 0.85dl/g。如果聚酯的特性黏度小於 0.70dl/g，則存在聚酯成型體的抗拉強度可能降低的風險。相反，如果聚酯的特性黏度大於 1.3dl/g，則在製備聚酯成型體時存在生產率降低的風險。特性黏度的單位均為 dl/g，是根據 ASTM D4603-96，在 30℃的溫度下，對 0.5 重量%濃度的 PET 樹脂的 60/40（重量比）苯酚/1，1，2，2-四氯乙烷溶液的特性黏度進行測定的。

【0035】

可以將通過本發明的聚合反應器製備的聚酯樹脂固化來造粒，然後再熔融來用於成型，也可以在熔融狀態下不固化而轉移到成型機來用於成型。其中，熔融狀態是指通過對樹脂加熱，使樹脂熔化流動的狀態，這種熔融狀態的樹脂的黏度

通常在 50 万Pa · s 以下。

【0036】

在本發明中，在製備聚酯成型體的情況下，首先，熔融包含用無機錫化合物催化劑製備的聚酯的聚酯樹脂組合物，然後將熔融的聚酯樹脂組合物填充於模具，將填充於模具的聚酯樹脂組合物冷卻後脫模來製備。

【0037】

在本發明中，聚酯成型體的成型步驟可以通過壓縮成型、傳遞成型、層壓成型、注塑成型 (injection moulding)、擠出成型、吹塑成型、壓延成型、氣體成型、嵌件模塑或者真空成型的方法來進行。可以使用可用於這些成型步驟的方法或裝置而沒有任何特別限制，只要其已知可用於製備塑膠成型品即可。例如，當用上述製備的聚酯樹脂製備塑膠飲料瓶時，可以使用吹塑成型的方法。

【0038】

上述聚酯樹脂的成型步驟還可以包括使用上述形成的聚酯樹脂形成樹脂成型體的預成型體 (preform) 的步驟。在形成樹脂成型體的預成型體的上述步驟中，將上述形成的聚酯樹脂乾燥，去除水分，將去除水分的聚酯樹脂注塑或者擠出來製備適於最終產品的預成型體。並且，通過將這些預成型體應用於上述成型方法，可以提供最終產品。

【0039】

在本發明中，使用無機錫化合物催化劑製備的聚酯樹脂可包含小於 3ppm 的醛類化合物。更優選地，相對於聚酯樹脂的重量，可包含小於 2ppm 的低乙醛以及小於 1ppm 的甲醛。

【0040】

本發明的聚酯成型體可以是一種如下的環保容器：因為降低了乙醛和甲醛的含量，當用作食物的儲存容器時，不影響味道和香氣，對人體無毒。具體實例可以例舉飲料瓶、食品包裝材料、纖維性塑膠等。

【0041】

以下，將參考根據本發明的實施例更詳細地描述本發明。然而，這些實施例僅作為本發明的示例公開，本發明的範圍不限於此。

【0042】

實施例

實施例 1

催化劑溶液的製備

將下表 2 中所示的無機錫化合物催化劑 5g 在乙二醇中稀釋至總重量達到 2kg，以 400rpm 攪拌速度攪拌，在乙二醇中配製濃度為 0.25% 的無機錫化合物催化劑。接著，在可回流反應器中在 160~180°C 的反應溫度下，反應 2 小時，製備無機錫化合物催化劑溶液。

【0043】

聚酯樹脂的製備

將 7.8kg 的對苯二甲酸（TPA）和 3.3kg 的乙二醇（EG）配製成漿料（EG/TPA 摩爾比 = 1.13）後以半間歇方式放入酯化反應器中，在氮氣氣氛的常壓反應中反應至反應溫度達到 265°C 來製備聚酯預聚物。此時，酯化反應溫度如下：漿料加入溫度為 253°C，最終酯化反應結束溫度為 265°C，反應時間為約 3 小時 30 分鐘。將酯化反應器中製備的 PET 預聚物轉移到縮聚反應器中，以最終獲得的 PET 為基準加入 200ppm 的氧化錫催化劑，在高真空減壓下進行縮聚反應約 2 小時

30 分鐘，直至反應溫度達到 288℃，製成原始切片（raw chip）。然後，在約 250℃ 的溫度和真空下，將上述原始切片固相聚合，以具有 0.76dl/g 的特性黏度。

【0044】

聚酯成型體的製備

利用製瓶設備（型號：Erontier），將施於預成型體的溫度為 70～80℃，壓力固定為規定強度水準的氮氣壓力（5～8kgf/cm²），將製備的預成型體放入設備後，預成型體沿軌道自動旋轉並受熱。此時，預成型體的旋轉速度為 8.4 秒，在模具中，分三個階段向預成型體施加空氣壓力（第一次：11kgf/cm²、第二次：40kgf/cm²、第三次：7kgf/cm²）。在模具中，瓶底的厚度由施加在預成型體的壓力決定，整體表面的厚度由同時吹入的空氣強度決定，從而製備出瓶子。

【0045】

實施例 2～50

除了使用通過利用下表 2 所示的無機錫化合物作為催化劑製備的聚酯切片之外，以與實施例 1 相同的方式製備聚酯成型體。

【0046】

比較例 1

除了不使用催化劑之外，以與實施例 1 相同的方式製備聚酯成型體。

比較例 2

將 40g 的銻溶解在乙二醇中至總重量達到 2kg，以 400rpm 攪拌來製備催化劑溶液。通過在可回流反應器中在 180～190℃ 的反應溫度下反應 2 小時來製備乙二醇銻溶液。除了使用利用所得銻催化劑溶液聚合的聚酯之外，以與實施例 1 相同的方式製備聚酯成型體。

比較例 2～9

除了使用通過利用下表 1 所示的銻催化劑作為催化劑製備的聚酯聚合物之外，以與實施例 1 相同的方式製備聚酯成型體。

比較例 10

將 40g 的鈦化合物溶解在乙二醇中至總重量達到 2kg，以 400rpm 攪拌來製備催化劑溶液。通過在可回流反應器中在 180～190℃的反應溫度下反應 2 小時來製備乙二醇鈦溶液。除了使用利用所得鈦催化劑溶聚合的聚酯之外，以與實施例 1 相同的方式製備聚酯成型體。

比較例 11～17

除了使用通過利用下表 1 所示的鈦化合物催化劑作為催化劑製備的聚酯聚合物之外，以與實施例 1 相同的方式製備聚酯成型體。

比較例 18～47

除了使用通過利用 1ppm、8ppm 或者 500ppm 的下表 2 所示的無機錫化合物作為催化劑製備的聚酯聚合物之外，以與實施例 1 相同的方式製備聚酯成型體。

【0047】

試驗例

通過以下方法評價根據上述實施例 1～50 和比較例 1～47 製備的聚酯成型體的物性，結果示於下表 1 和表 2 中。

(1) 特性黏度

根據 ASTM D 4603，在以 6：4 的重量比混合苯酚和 1，1，2，2-四氯乙烷的試劑（Raw Chip 90℃，SSP 130℃）中溶解 0.1g 的試樣 90 分鐘至濃度達到 0.4g/100ml，然後轉移到烏氏（Ubbelohde）黏度計中，在 30℃的恆溫槽保持 10 分鐘，

用黏度計和吸入裝置 (aspirator) 求出溶液的下落秒數。用同樣的方法求出溶劑的下落秒數，然後通過數學公式 1 和 2 計算 R.V. (相對黏度) 值和 I.V. (特性黏度) 值。

數學公式 1

$R.V. = \text{試樣的下落秒數} / \text{溶劑的下落秒數}$

數學公式 2

$I.V. = 1/4 \times [(R.V. - 1) / C] + 3/4 \times (\ln R.V. / C)$

在上式中，C 表示溶液中試樣的濃度 (g/100ml)。

【0048】

(2) 羧基端基 (CEG) 濃度

根據 ASTM D 7409，用鄰甲基苯酚 (O-cresol) 溶解試樣，然後利用酸鹼中和滴定進行分析。具體地，取 0.2g 左右的試樣並向其中加入 10ml 的苯甲醇。在 200°C 加熱塊 (heating block) 中加熱 10 分鐘來溶解，然後在水浴中冷卻 1 分鐘。向其中加入 10ml 的氯仿和幾滴酚紅、酚酞指示劑，利用 0.02N 的 KOH (或者 NaOH) 滴定。通過數學公式 3 計算適當量的羧基端基 (CEG) 濃度。羧基的數量表示為羧基毫當量/聚合物 kg (meq/kg)。

數學公式 3

$CEG = (A - B) \times 0.02 \times 1000 / W$

A：試樣中消耗的 ml，B：空白，W：試樣重量

【0049】

(3) 聚合物的乙醛 (A.A.) 含量 (ppm)

根據 ASTM F 2013，將冷凍破碎的聚酯試樣放入頂空進樣瓶中，密封並在 1

60°C的溫度下熱萃取 2 小時，用氣相色譜（GC，Agilent 7890）分析。

【0050】

（4）顏色測定（Color L）

利用色差計（德國畢克-加特納（BYK Gardner）產品 Color view-9000）在 D 65 光源和 10°條件下測定 Color L 值。分光光度計測得的 L 值是在測定試樣的發射率後通過 CIE 1976 CIE Lab 色差公式計算出的色差值。

【0051】

（5）成型體內飲用水的乙醛（A.A）含量（ppb）分析

將飲用水裝於待測定的聚酯成型品中，通過 DNPH（2，4-二硝基苯肼（2，4-Dinitrophenyl hydrazine））衍生化，利用 HPLC/UV-VIS 分析飲用水中極微量（ppb 級別）乙醛的含量。

DNPH 衍生化溶液用 0.2g 的 2，4-二硝基苯肼/100ml 的乙腈配製，衍生化反應步驟為取 2ml 待測定的溶液樣品加入 4ml 的小瓶中，然後加入 100 μ L 的 DNPH 衍生化溶液並攪拌。向攪拌完成的測定樣品中加入 100 μ L 的 45% H_3PO_4 ，施加超聲波（Sonication）30 分鐘進行衍生化。利用 HPLC/UV-VIS（Waters LC Module 1 plus）分析評價完成衍生化的樣品溶液。分析所用色譜柱為 Kromasil KR 100-10C18（25cm×4.6mm），設備使用溶劑條件為 $CH_3CN/水 = 2/1$ 。在 356nm 處評價 UV-VIS 檢測波長來測定待測定對象的乙醛含量。

【0052】

表 1

催化劑區分			含量 (ppm)	IV (dl/g)	CEG (meq/kg)	Color L	聚合物的 A.A. (ppm)	容器內飲用 水中的 A.A. (ppb)
未使用催化劑		比較例 1	0	0.389	40	80.2	10.1	1033.5
銻化合物	三甘醇酸銻 (Antimony triglycolate) (P)	比較例 2	500	0.771	20	87.1	1.9	10.8
		比較例 3	200	0.767	16	88.3	0.6	1.5
		比較例 4	100	0.715	29	88.1	1.9	3.8
		比較例 5	40	0.687	29	89.4	5.6	35.1
		比較例 6	20	0.599	35	87.5	9.9	594.7
		比較例 7	10	0.601	35	85.6	8.6	429.5
		比較例 8	8	0.458	28	81.5	8.4	892.0
		比較例 9	1	0.378	39	81.1	6.6	955.6
鈦化合物	丁醇鈦 (Titanium butoxide)(L)	比較例 10	500	0.765	29	81.5	11.5	986.3
		比較例 11	200	0.761	28	83.6	10.6	812.4
		比較例 12	100	0.763	29	87.9	6.1	315.6
		比較例 13	40	0.750	25	89.4	2.9	114.5
		比較例 14	20	0.760	25	90.1	1.8	84.3
		比較例 15	10	0.759	25	90.9	0.6	21.4
		比較例 16	8	0.759	24	88.7	0.9	18.7
		比較例 17	1	0.509	33	82.6	4.3	264.4

表 2

催化劑區分			含量	IV (dl/g)	CEG (meq/kg)	Color L	聚合物的 A.A. (ppm)	溶液的 A.A. (ppb)
無機二價 錫化合物	氧化亞錫 (Tin oxide) (P)	比較例 18	500	0.760	22	88.1	9.7	789.1
		實施例 1	200	0.760	21	88.6	2.9	97.4
		實施例 2	100	0.763	22	89.3	1.8	32.1
		實施例 3	40	0.764	18	92.1	0.4	1.0
		實施例 4	20	0.759	17	91.9	0.5	0.6
		實施例 5	10	0.759	18	92.5	0.4	0.9
		比較例 19	8	0.760	20	91.0	3.1	35.4
		比較例 20	1	0.516	30	81.5	10.5	876.3
	乙酸亞錫 (Tin acetate)(P)	比較例 21	500	0.765	21	88.7	8.4	687.4
		實施例 6	200	0.760	22	88.6	2.1	84.5
		實施例 7	100	0.755	21	89.6	1.7	22.1
		實施例 8	40	0.760	18	91.1	0.6	0.9
		實施例 9	20	0.762	17	92.3	0.9	0.5
		實施例 10	10	0.757	19	92.0	0.4	0.6
		比較例 22	8	0.754	21	89.1	3.6	25.4
		比較例 23	1	0.521	33	82.5	9.4	676.3
	草酸亞錫 (Tin oxalate)(P)	比較例 24	500	0.760	22	86.7	8.4	512.4
		實施例 11	200	0.762	20	88.1	2.8	51.5
		實施例 12	100	0.763	22	89.2	1.4	11.1
		實施例 13	40	0.766	19	91.9	0.3	0.3

		實施例 14	20	0.764	19	92.6	0.4	0.5
		實施例 15	10	0.757	18	92.6	0.3	0.4
		比較例 25	8	0.752	22	89.1	3.0	25.4
		比較例 26	1	0.545	35	83.5	7.4	456.3
	硬脂酸亞錫 （Tin stearate） （P）	比較例 27	500	0.759	23	87.7	11.4	997.4
		實施例 16	200	0.766	25	88.1	3.0	362.5
		實施例 17	100	0.760	22	89.2	1.4	12.1
		實施例 18	40	0.763	19	90.9	0.7	1.5
		實施例 19	20	0.760	20	91.8	1.2	1.0
		實施例 20	10	0.759	20	92.5	0.6	0.4
		比較例 28	8	0.752	22	89.0	3.0	129.9
		比較例 29	1	0.549	35	84.9	6.7	608.3
	乙醇酸亞錫 （Tin glycolate） （P，L）	比較例 30	500	0.760	20	88.7	8.3	768.4
		實施例 21	200	0.760	20	89.9	2.4	124.5
		實施例 22	100	0.764	19	90.6	0.9	3.1
		實施例 23	40	0.760	19	91.9	0.4	1.1
		實施例 24	20	0.762	18	92.5	0.5	1.9
		實施例 25	10	0.762	18	92.9	0.3	0.6
		比較例 31	8	0.760	20	89.7	3.1	229.9
		比較例 32	1	0.561	34	85.9	5.1	708.3
催化劑區分			含量	IV （dl/g）	CEG （meq/kg）	Color L	聚合物的 A.A. （ppm）	溶液的 A.A. （ppb）
無機四價 錫化合物	氧化錫（Tin oxide）（P）	比較例 33	500	0.755	24	89.1	14.1	1156.9
		實施例 26	200	0.759	26	88.4	3.0	125.4
		實施例 27	100	0.760	23	89.3	2.0	11.2
		實施例 28	40	0.764	21	90.1	1.1	4.5
		實施例 29	20	0.761	22	90.7	1.2	2.1
		實施例 30	10	0.758	23	91.5	1.0	1.1
		比較例 34	8	0.759	22	91.4	3.4	65.4
		比較例 35	1	0.511	34	84.5	9.4	900.3
	乙酸錫（Tin acetate）（P）	比較例 36	500	0.761	23	88.4	10.1	756.9
		實施例 31	200	0.766	22	89.1	2.4	96.4
		實施例 32	100	0.761	22	90.3	2.0	20.2
		實施例 33	40	0.765	20	90.7	1.3	11.5
		實施例 34	20	0.765	21	90.8	0.9	1.1
		實施例 35	10	0.761	23	91.2	0.9	0.9
		比較例 37	8	0.759	23	91.0	3.3	155.4
		比較例 38	1	0.487	37	83.5	4.8	300.3
	草酸錫（Tin oxalate）（P）	比較例 39	500	0.761	32	85.7	10.0	1112.4
		實施例 36	200	0.760	24	89.1	2.6	41.5
		實施例 37	100	0.759	24	89.4	1.3	10.1
		實施例 38	40	0.757	22	90.9	0.5	1.9
		實施例 39	20	0.763	21	91.6	0.5	1.6
		實施例 40	10	0.760	23	91.9	0.8	2.1
		比較例 40	8	0.760	22	90.1	3.4	175.5
		比較例 41	1	0.459	35	81.5	8.6	861.3
	硬脂酸錫 （Tin stearate）	比較例 42	500	0.766	33	88.7	9.4	699.4
		實施例 41	200	0.761	35	88.9	2.8	198.5
		實施例 42	100	0.760	32	89.3	1.9	11.1

	(P)	實施例 43	40	0.763	29	90.2	1.1	4.5
		實施例 44	20	0.759	25	91.0	0.5	0.9
		實施例 45	10	0.761	24	92.1	0.4	1.1
		比較例 43	8	0.755	26	89.9	3.1	331.1
		比較例 44	1	0.449	35	82.3	5.9	612.3
	乙醇酸錫 (Tin glycolate) (P, L)	比較例 45	500	0.761	30	87.7	7.3	568.4
		實施例 46	200	0.762	25	88.9	2.8	224.5
		實施例 47	100	0.759	23	90.1	0.9	5.1
		實施例 48	40	0.763	22	91.0	0.6	1.9
		實施例 49	20	0.765	24	92.1	0.8	1.4
		實施例 50	10	0.760	22	91.9	0.5	0.9
		比較例 46	8	0.758	24	90.0	3.4	209.6
		比較例 47	1	0.501	34	84.4	6.4	654.1

【0053】

參見上述表 1 以及表 2，可以確認到，在實施例 1～50 的情況下，所產生的聚酯容器的物理性質優於或等於使用銻催化劑的聚酯樹脂的比較例 2～7。並且，確認到，在實施例 1～50 中製備的聚酯容器的情況下，裝於容器中的飲用水中的乙醛含量顯著降低並且顏色良好。因此，可以確認上述實施例的聚酯樹脂成型體中含有極微量的乙醛，可以製備出不影響飲料的味道和香氣並且對人體無毒的環保容器。相比之下，比較例 1-47 的瓶子在容器所含的飲用水中檢測出相對大量的乙醛，因此可以確認將其用作食物儲存容器對環境和人體均有害並且顏色也差。

【0054】

在上述中，雖然通過有限的實施例描述了本發明，但本發明不限於此，顯然，本發明所屬技術領域的普通技術人員可以根據本發明的技術思想進行各種修改和改變。因此，本發明的真正保護範圍應由下述申請專利範圍及其等同範圍而定。

【符號說明】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種聚酯成型體，其中，通過熔融聚酯來成型，該聚酯通過使用無機錫化合物（Inorganic tin compound）作為聚合催化劑來製成，

而且，該聚酯成型體包含：相對於該聚酯為 20ppm 至 200ppm 的無機錫化合物的殘留物，

其中，該聚酯包含小於 3ppm 的醛類化合物，

而且，該無機錫化合物包含無機二價錫化合物（stannous tin compound），且該無機二價錫化合物包含選自由焦磷酸亞錫、磷酸亞錫、酒石酸亞錫、油酸亞錫、葡萄糖酸亞錫、檸檬酸亞錫、乙醇亞錫、乙醯丙酮亞錫以及乙醇酸亞錫組成的群組中的一種。

【請求項2】 如請求項1所述之聚酯成型體，其中，該無機錫化合物更包含無機四價錫化合物（stannic tin compound），而且該聚合催化劑不包含鈦催化劑。

【請求項3】 如請求項1所述之聚酯成型體，其中，該無機二價錫化合物更包含選自由氧化亞錫、乙酸亞錫、草酸亞錫、硬脂酸亞錫、2-乙基己酸亞錫組成的群組中的一種，而且該聚合催化劑不包含鈦催化劑。

【請求項4】 如請求項2所述之聚酯成型體，其中，該無機四價錫化合物包含選自由氧化錫、焦磷酸錫、磷酸錫、酒石酸錫、乙酸錫、草酸錫、硬脂酸錫、油酸錫、葡萄糖酸錫、檸檬酸錫、2-乙基己酸錫、乙醇錫、乙醯丙酮錫以及乙醇酸錫組成的群組中的一種。

【請求項5】 如請求項1所述之聚酯成型體，其中，該聚酯成型體包含 20ppm至100ppm的無機錫化合物的殘留物，而且

相對於聚酯樹脂的重量，該聚酯包含小於 2ppm 的乙醛以及小於 1ppm 的

甲醛。

【請求項6】 如請求項1所述之聚酯成型體，其中，該聚酯選自由聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丙二醇酯以及聚對苯二甲酸四亞甲酯組成的群組中的1種以上，而且該聚酯的乙醛含量為2.9ppm以下。

【請求項7】 如請求項1所述之聚酯成型體，其中，該聚酯成型體為食物的儲存容器。

【請求項8】 如請求項7所述之聚酯成型體，其中，
該聚酯的特性黏度範圍為 0.70dl/g 至約 1.3dl/g，
相對於聚酯樹脂的重量，該聚酯包含小於 2ppm 的乙醛以及小於 1ppm 的
甲醛，而且

該聚酯成型體具有透明度。

【請求項9】 一種聚酯成型體的製備方法，包含：
酯化步驟，使二羧酸成分和二醇成分進行酯化反應一預定時間，來製備
聚酯預聚物；

縮聚步驟，加入無機錫化合物，並使該聚酯預聚物進行縮聚反應來製備
聚酯，該無機錫化合物包含無機二價錫化合物，而該無機二價錫化合物包含
選自由焦磷酸亞錫、磷酸亞錫、酒石酸亞錫、油酸亞錫、葡萄糖酸亞錫、檸
檬酸亞錫、乙醇亞錫、乙醯丙酮亞錫以及乙醇酸亞錫組成的群組中的一種；
以及

成型步驟，通過熔融由該聚酯組成的聚酯樹脂組合物來成型，

其中，該聚酯通過使用該無機錫化合物作為聚合催化劑來製成，而且該
聚酯包含小於 3ppm 的醛類化合物，且該聚酯包含相對於該聚酯為 20ppm 至

200ppm 的無機錫化合物的殘留物。

【請求項10】 如請求項9所述之聚酯成型體的製備方法，其中，該聚合催化劑不包含鈦催化劑，且該方法包括：

熔融該聚酯樹脂組合物的步驟；

將熔融的該聚酯樹脂組合物填充於模具的步驟；以及

將該填充於模具的該聚酯樹脂組合物冷卻並脫模的步驟。

【請求項11】 如請求項9所述之聚酯成型體的製備方法，其中，在聚合該聚酯時，相對於該聚酯，添加20ppm至100ppm的無機錫化合物催化劑。

【請求項12】 如請求項9所述之聚酯成型體的製備方法，其中，該成型步驟通過壓縮成型、傳遞成型、層壓成型、注塑成型、擠出成型、吹塑成型、壓延成型、氣體成型、嵌件模塑或者真空成型的方法來進行，其中，該聚酯的乙醛含量為 2.9ppm 以下。