



(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 I790237 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：107118398

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08G63/672 (2006.01)

C08G63/78 (2006.01)

(30)優先權：2017/05/31 南韓

10-2017-0067962

(71)申請人：南韓商 SK 化學公司 (南韓) SK CHEMICALS CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：李有真 LEE, YOO JIN (KR)；金聖基 KIM, SUNG-GI (KR)；李富淵 LEE, BOO-YOUN (KR)

(74)代理人：吳豐任；戴俊彥

(56)參考文獻：

TW 201700529A

CN 1112991C

CN 1298417A

審查人員：楊謹璋

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 55 頁

(54)名稱

聚酯樹脂及其製備方法及其所製得的樹脂模造物件

(57)摘要

本發明提供一種聚酯樹脂。聚酯樹脂包括特定含量的衍生自異山梨醇與二甘醇的二醇官能基，使得樹脂模造物件儘管厚度很厚仍具有優異的高透明度。

The present invention relates to a polyester resin. The polyester resin includes a diol moiety derived from isosorbide and diethylene glycol in a specific content, thereby providing a resin molded article having excellent exhibiting high transparency despite its thick thickness.



I790237

【發明摘要】

【中文發明名稱】聚酯樹脂及其製備方法及其所製得的樹脂模造物件

【英文發明名稱】POLYESTER RESIN, PREPARATION METHOD THEREOF AND
RESIN ARTICLE FORMED THEREFROM

【中文】

本發明提供一種聚酯樹脂。聚酯樹脂包括特定含量的衍生自異山梨醇與二甘醇的二醇官能基，使得樹脂模造物件儘管厚度很厚仍具有優異的高透明度。

【英文】

The present invention relates to a polyester resin. The polyester resin includes a diol moiety derived from isosorbide and diethylene glycol in a specific content, thereby providing a resin molded article having excellent exhibiting high transparency despite its thick thickness.

【指定代表圖】第（ 無 ）圖。

【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】 聚酯樹脂及其製備方法及其所製得的樹脂模造物件

【英文發明名稱】 POLYESTER RESIN, PREPARATION METHOD THEREOF
AND RESIN ARTICLE FORMED THEREFROM

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種聚酯樹脂、其製備方法及其所製得的樹脂模造物件。即使樹脂模造物件的厚度較厚，本發明聚酯樹脂仍能提供展現出高透明度的樹脂模造物件。

【先前技術】

【0002】 聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate, PET)是一種具代表性的聚酯樹脂，其因為成本低和優異的物理/化學性質而被廣泛地使用於商業用途。然而，PET具有高結晶度，因此其在製造過程中需要高溫環境，使得其模造物件的透明度因此降低。此外，PET還因為耐熱性不佳，導致以PET製做成形的瓶子在高溫填入飲料時產生變形。為了解決上述問題，技術上發展出在瓶子成形之前或成形之後利用瓶頸結晶製程(bottleneck crystallization process)和熱定型製程(heat setting process)增加瓶子耐熱性，但瓶子的透明度因此下降。

【0003】 為了改善這些問題，發展出藉由共聚合不同的單體以提升玻璃轉換溫度的技術。

【0004】 在此之中，異山梨醇為植物性原料，在固相聚合之後可提升玻璃轉

第 1 頁，共 50 頁(發明說明書)

換溫度並且改善機械強度。由於這些優點，異山梨醇作為能夠應用於PET的共聚單體而獲得注意。

【0005】 然而，當增加異山梨醇的添加量以增加耐熱性，高分子鏈的排列規則性降低且結晶速率降低。並且，當異山梨醇的添加量超過一定的程度，其將無法作為結晶的樹脂。由於非結晶的樹脂無法被拉伸，為了使非結晶的樹脂形成瓶子，需要將預成形物的長度設計為瓶子的長度。因此，其無法使用現有的PET樹脂所使用的設備，且實際上藉由異山梨醇的共聚物製造樹脂模造物件時將有很大的障礙。

【發明內容】

【0006】 相關申請的交叉引用：

【0007】 本專利案主張2017/3/31向韓國智慧財產局所提出的韓國專利申請案10-2017-0067962的內容，上述所列的專利參考文獻全文引用作為本說明書的揭示內容。

【0008】 技術問題：

【0009】 本發明提供聚酯樹脂及其製備方法。

【0010】 本發明提供由聚酯樹脂形成的樹脂模造物件，其展現出高透明度，儘管其厚度厚。

【0011】 解決方案：

【0012】 為了達成上述的目的，根據本發明的一具體實例，提供一聚酯樹脂

(polyester resin)，其利用包括對苯二甲酸(terephthalic acid)或其衍生物的二羧酸與包括異山梨醇(isosorbide)與乙二醇(ethylene glycol)的二醇進行聚合，使得聚酯樹脂具有衍生自二羧酸或其衍生物的酸官能基(moiety)與衍生自二醇的二醇官能基的交替結構，其中在全部衍生自二醇的二醇官能基中，聚酯樹脂包括6莫耳百分比(mol%)至12 mol%的衍生自異山梨醇的二醇官能基以及2 mol%至5 mol%的衍生自二甘醇(diethylene glycol)的二醇官能基，其中聚酯樹脂透過差示掃描量熱法(differential scanning calorimetry, DSC)進行第一次掃描(first scan)時存在一熔點，且其中根據ASTM D1003-97量測，由聚酯樹脂製得厚度6釐米(mm)的試片之霧度(haze)小於3%。

【0013】 根據本發明的另一具體實例，提供了聚酯樹脂的製備方法以及由聚酯樹脂製備的模造物件。

【0014】 發明之功效：

【0015】 本發明的一具體實例的聚酯樹脂透過DSC進行第一次掃描時存在一熔點，因此可由拉伸來形成。由聚酯樹脂製得厚度6毫米(mm)的試片，其霧度(haze)小於3%，使得即使其厚度較厚仍可提供透明的樹脂模造物件。因此聚酯樹脂可用作不同用途的樹脂模造物件，例如熱填充罐與高壓容器。

【圖式簡單說明】

【0016】

無

【實施方式】

【0017】 以下描述本發明聚酯樹脂及其製備方法及其所製得的樹脂模造物件的具體實例。

【0018】 除非特別聲明，本發明中使用到的名詞係為了描述本發明具體實例之用，並不用於限制本發明的範圍。再者，除非特別聲明，本發明所提到之單數名詞「一」、「該」可能具有複數名詞之用途。此外，下文中使用的詞彙「包含」、「包括」可進一步描述特徵、範圍、整數、步驟、操作、元素及/或物件之義涵，但不以此排除存在或增加其他的特徵、範圍、整數、步驟、操作、元素及/或物件。

【0019】 根據本發明的一具體實例，提供由二羧酸與二醇聚合而成的聚酯樹脂，其中二羧酸包括對苯二甲酸或其衍生物，二醇包括異山梨醇和乙二醇，使得聚酯樹脂具有衍生自二羧酸或其衍生物的酸官能基與衍生自二醇的二醇官能基的交替結構，其中在全部衍生自二醇的二醇官能基中，聚酯樹脂包括6 mol%至12 mol%的衍生自異山梨醇的二醇官能基以及2 mol%至5 mol%的衍生自二甘醇的二醇官能基，其中聚酯樹脂透過DSC進行第一次掃描時存在一熔點，且其中根據ASTM D1003-97量測，由聚酯樹脂製得厚度6 mm的試片之霧度小於3%。

【0020】 以稱為聚酯樹脂的PET的情況來說，高分子鏈的排列規則性高且有結晶形成，因此透過DSC進行第一次掃描時存在一熔點。然而，由於PET具有低玻璃轉換溫度，因此其在需要高耐熱性的應用(例如熱填充瓶)上有所限制。

【0021】 為了解決這些問題，提供了在一般聚合物的主鏈加入異山梨醇的方法。然而，衍生自異山梨醇的殘留物降低了高分子鏈的排列規則性，反而降低

了樹脂的結晶速率。為了確保足夠的耐熱性，聚酯樹脂應包括大量的衍生自異山梨醇的二醇官能基，但這導致了聚酯樹脂因為大量的衍生自異山梨醇的二醇官能基而不能夠作為結晶樹脂的問題。另外，非結晶樹脂具有低分子結構的排列規則性，因此不能藉由拉伸(drawing)形成，尤其是不能夠使用現有的PET製程設備。由於上述的這些問題，因此限制了加入聚合物主鏈的異山梨醇的含量。

【0022】 另一方面，當加入的異山梨醇的含量小於6 mol%，也就是不足夠時，玻璃轉換溫度會小於85°C，使得聚酯樹脂無法展現出足夠的耐熱性。通常，聚酯樹脂為了能夠應用於熱填充罐，玻璃轉換溫度需要為至少85°C，因此使得低含量的異山梨醇無法達到目標水準的耐熱性。

【0023】 為了解決這些問題以及類似的問題，以PET樹脂的情況來說，可以在注入模造(injection molding)之後透過額外的熱處理製程來改善耐熱性以及機械強度。然而，在此情況下，由熱處理所產生的結晶導致產品的霧度，且普遍來說此霧度以肉眼就可見到，並且以其作為食物容器和瓶子時將有所限制。

【0024】 儘管這些技術上的限制，本具體實例的聚酯樹脂包括上述範圍的衍生自異山梨醇與二甘醇的二醇官能基，因此在展現出優異耐熱性和機械性質時，能夠提供展現出高透明度的樹脂模造物件，即使其厚度較厚。

【0025】 另外，由於本發明的一具體實例的聚酯樹脂透過DSC進行第一次掃描時具有一熔點並且可以由拉伸來形成，因此具有能夠使用現有的PET製程設備的優點。

【0026】 以PET樹脂的情況來說，結晶速率非常高，並且當其形成的厚度較厚時，將產生霧度。尤其是，很難利用PET樹脂製備透明的厚度為6 mm的試片。相反地，本發明的一具體實例的聚酯樹脂可以具有一霧度，根據ASTM D1003-97量測，由聚酯樹脂製得厚度6 mm的試片之霧度小於3%、小於2.5%、小於2%、小於1.5%或小於1.0%。當使用聚酯樹脂根據本發明的一具體實例製備厚度6 mm的試片，沒有觀察到霧度。因此，霧度的下限可為0%。

【0027】 以下將詳細描述製備上述聚酯樹脂的方法。

【0028】 聚酯纖維可由包括以下步驟的方法製備：

【0029】 (a)對(i)包括對苯二甲酸或其衍生物的二羧酸以及(ii)以100莫耳的全部二羧酸或其衍生物為基準的包括6.5莫耳至25莫耳的異山梨醇以及80莫耳至200莫耳的乙二醇的二醇進行酯化(esterification)反應或酯交換(transesterification)反應；以及

【0030】 (b)使酯化反應或酯交換反應的產物進行聚縮合(polycondensation)反應，使得反應後的產物的特性黏度(intrinsic viscosity)達到0.45分升/克(dl/g)至0.75 dl/g，其中特性黏度係經由在150°C下以1.2克/分升(g/dl)的濃度將聚縮合反應後的產物溶入鄰氯酚(orthochlorophenol)15分鐘之後，在35°C下所測得。

【0031】 更具體來說，聚酯樹脂係藉由(a)對(i)包括對苯二甲酸或其衍生物及(ii)二醇以0 公斤重/平方公分(kgf/cm²)至10.0 kgf/cm²(絕對壓力0至7355.6釐米汞柱(mmHg))的壓力，150°C至300°C的溫度以及1至24小時的平均滯留時間(residence time)進行酯化反應或酯交換反應，然後(b)使酯化反應或酯交換反應的產物以400 mmHg至1 mmHg的減壓條件，150°C至300°C的溫度以及1至24小時的

平均滯留時間進行聚縮合反應所得。

【0032】 在此，聚酯樹脂的製備方法可以批次製程(batch process)、半連續製程(semi-continuous process)或連續製程(continuous process)進行，並且酯化反應或酯交換反應以及聚縮合反應較佳在惰性氣體環境下進行，聚酯樹脂與其他添加物的混合可為簡單混合或是藉由擠壓(extrusion)來混合。

【0033】 另外，若有需要，可以連續地進行固相聚合反應。具體來說，根據本發明的一具體實例的聚酯樹脂的製備方法，在步驟(b)之後，還可包括步驟(c)將藉由聚縮合反應(熔融聚合法)所製備的聚合物結晶化；以及步驟(d)將結晶化的聚合物進行固相聚合，使得其特性黏度達到大於經由步驟(b)所得到的樹脂的特性黏度0.10 dl/g至0.40 dl/g以上，其中該特性黏度是使其在150°C以1.2 g/dl的濃度溶入鄰氯酚15分鐘，並且在35°C下量測所得。

【0034】 在本文中，「二羧酸或其衍生物」的用語表示選自由二羧酸或其衍生物的至少一種化合物。「二羧酸的衍生物」的用語表示二羧酸的烷基酯(碳數較低的烷基酯，例如單甲基(monomethyl)、單乙基(monoethyl)、二甲基(dimethyl)、二乙基(diethyl)或二丁基(dibutyl)酯(ester)等)或是二羧酸的酸酐。因此，舉例來說，對苯二甲酸或其衍生物包括對苯二甲酸、對苯二甲酸單甲酯(monoalkyl terephthalate)或對苯二甲酸二甲酯(dialkyl terephthalate)以及和二醇反應所形成的對苯二甲酰基(terephthaloyl)官能基的化合物，例如對苯二甲酸酐(terephthalic acid anhydride)。

【0035】 關於(i)二羧酸或其衍生物，主要使用對苯二甲酸或其衍生物。具體

第 7 頁，共 50 頁(發明說明書)

來說，對苯二甲酸或其衍生物可被單獨用作(i)二羧酸或其衍生物。再者，關於 (i) 二羧酸或其衍生物，可以使用混合物型態的對苯二甲酸或其衍生物，並且選自由碳數為8至14的芳香族二羧酸或其衍生物以及碳數為4至12的脂肪族二羧酸或其衍生物所組成的群組的其中至少一個，且二羧酸或其衍生物為對苯二甲酸或其衍生物以外的二羧酸或其衍生物。碳數為8至14的芳香族二羧酸或其衍生物可包括通常使用於製備聚酯樹脂的芳香族二羧酸或其衍生物，舉例來說，奈二酸(naphthalene dicarboxylic acid)例如間苯二甲酸(isophthalic acid)、二甲基間苯二甲酸(dimethyl isophthalic acid)、鄰苯二甲酸(phthalic acid) 鄰苯二甲酸二甲酯(dimethyl isophthalate)、鄰苯二甲酸酐(phthalic anhydride)、2, 6- 奈二酸(2,6-naphthalene dicarboxylic acid)或其相似物，奈二羧酸二甲酯(dialkyl naphthalene dicarboxylate)例如2, 6- 奈二羧酸二甲酯(dimethyl 2,6-naphthalene dicarboxylate)或其相似物，聯苯二甲酸(diphenyldicarboxylic acid)及其相似物。碳數為4至12的脂肪族二羧酸或其衍生物可包括通常使用於製備聚酯樹脂的線形(linear)、分支狀(branched)或環狀(cyclic)的脂肪族二羧酸或其衍生物，舉例來說，環己二羧酸例如1, 4-環己二羧酸(1,4-cyclohexanedicarboxylic acid)、1,3-環己二羧酸(1,3-cyclohexanedicarboxylic acid)或其相似物，環己二羧酸酯(cyclohexanedicarboxylate)例如1,4-環己二羧酸二甲酯(dimethyl 1,4-cyclohexanedicarboxylate)、1,3-環己二羧酸二甲酯(dimethyl 1,3-cyclohexanedicarboxylate)或其相似物、癸二酸(sebacic acid)、丁二酸(succinic acid)、異癸丁二酸(isodecyl succinic acid)、馬來酸(maleic acid)、馬來酸酐(maleic anhydride)、富馬酸(fumaric acid)、己二酸(adipic acid)、戊二酸(glutaric acid)、壬二酸(azelaic acid)及其相似物。

【0036】 (i)二羧酸或其衍生物可包括以全部的(i)二羧酸或其衍生物為基準

第 8 頁，共 50 頁(發明說明書)

的50 mol%或以上、60 mol%或以上、70 mol%或以上、80 mol%或以上或90 mol%或以上的對苯二甲酸或其衍生物。(i)二羧酸或其衍生物可包括對苯二甲酸或其衍生物以外的二羧酸或其衍生物，且以全部的(i)二羧酸或其衍生物為基準的二羧酸或其衍生物的含量為0 mol%至50 mol%、大於0 mol%且小於等於50 mol%或0.1 mol%至40 mol%。在此含量範圍內，可以製備出具有適當的物理性質的聚酯樹脂。

【0037】 與此同時，使用異山梨醇(1,4:3,6-異山梨醇)(1,4:3,6-dianhydroglucitol)，使得以衍生自所製備的聚酯樹脂的二醇的全部二醇官能基為基準的衍生自異山梨醇的二醇官能基為6莫耳至12莫耳。

【0038】 一部分的異山梨醇在聚酯樹脂的合成過程中可揮發或不反應。因此，為了將上述含量的異山梨醇加入聚酯樹脂，以100莫耳的全部二羧酸或其衍生物為基準，可以使用6.5莫耳至25莫耳的異山梨醇。

【0039】 若異山梨醇的含量超過上述的範圍，透過DSC進行第一次掃描時不會出現熔點，且很難藉由拉伸來加工。若異山梨醇的含量小於上述的範圍，可能無法展現出足夠的耐熱性與機械強度，且可能產生霧度。然而，當異山梨醇的含量調整為在上述的範圍內，透過DSC進行第一次掃描時存在一熔點，並且當由聚酯樹脂製得厚度6 mm的試片時，其可展現出高透明度。

【0040】 加入聚酯樹脂中的衍生自二甘醇的二醇官能基的含量並不直接與用來製備聚酯樹脂的乙二醇的含量成比例。然而，以100莫耳的全部二羧酸或其衍生物為基準，可以使用80莫耳至200莫耳的乙二醇，使得在全部衍生自聚酯樹脂

的二醇的全部二醇官能基中，衍生自二甘醇的二醇官能基為2 mol%至5 mol%。

【0041】 若衍生自二甘醇的二醇官能基加入至聚酯樹脂的含量超過上述的範圍，可能無法具有足夠的耐熱性，且若衍生自二甘醇的二醇官能基加入至聚酯樹脂的含量小於上述範圍，可能產生霧度。

【0042】 (ii)二醇可包括通常使用於製備聚酯樹脂且不為異山梨醇的二醇，例如包括碳數為8至40或8至33的芳香族二醇、碳數為2至20或2至12的脂肪族二醇或是上述的混合物。

【0043】 芳香族二醇的具體實施例包括雙酚A(bisphenol A)衍生物，其中，添加環氧乙烷(ethylene oxide)和/或環氧丙烷(propylene oxide)(聚氧乙烯-(n)-2,2-雙(4-羥基苯基)(polyoxyethylene-(n)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)、聚氧丙烯-(n)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(polyoxypropylene-(n)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)或聚氧丙烯-(n)的聚氧乙烷-(n)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(polyoxypropylene-(n)-polyoxyethylene-(n)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)，其中n表示聚氧乙烯單元(polyoxyethylene unit)或聚氧丙烯單元(polyoxypropylene unit)的數目)，例如聚氧乙烷-(2.0)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(polyoxyethylene-(2.0)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)、聚氧丙烯-(2.0)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(polyoxypropylene-(2.0)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)、聚氧丙烯-(2.2)-聚氧乙烷(2.0)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(polyoxypropylene-(2.2)-polyoxyethylene-(2.0)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)、聚氧乙烷-(2.3)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷聚氧丙烯(6)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷

第 10 頁，共 50 頁(發明說明書)

(polyoxyethylene-(2.3)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)、聚氧丙烯(6)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(polyoxypropylene-(6)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)、聚氧丙烯-(2.3)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(polyoxypropylene-(2.3)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)、聚氧丙烯-(2.4)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(polyoxypropylene-(2.4)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)、聚氧丙烯-(3.3)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(polyoxypropylene-(3.3)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)、聚氧乙炔-(3.0)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(polyoxyethylene-(3.0)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)、聚氧乙炔(6)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(polyoxyethylene-(6)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)等等。脂肪族二醇的具體實施例包括線形的、分支的或環狀的脂肪族二醇成分，例如乙二醇(ethylene glycol)、二甘醇(diethylene glycol)、三甘醇(triethylene glycol)、丙二醇(propanediol)(1,2-丙二醇(1,2-propanediol)、1,3-丙二醇(1,3-propanediol)等等)、1,4-丁二醇(1,4-butanediol)、戊二醇(pentanediol)、己二醇(hexanediol)(1,6-己二醇(1,6-hexanediol)等等)、新戊二醇(neopentyl glycol)(2,2-二甲基-1,3-丙二醇(2,2-dimethyl-1,3-propanediol))、1,2-環己二醇(1,2-cyclohexanediol)、1,4-環己二醇(1,4-cyclohexanediol)、1,2-環己烷二甲醇(1,2-cyclohexanedimethanol)、1,3-環己烷二甲醇(1,3-cyclohexanedimethanol)、1,4-環己烷二甲醇(1,4-cyclohexanedimethanol)、四甲基環丁二醇(tetramethylcyclobutanediol)或上述的相似物。關於(ii)二醇，上述所列異山梨醇與乙二醇以外的二醇可為單獨存在或以上述的兩個或兩個以上為組合。舉例來說，1,4-環己烷二甲醇(1,4-cyclohexanedimethanol)、聚氧乙炔-(2.0)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷(polyoxyethylene-(2.0)-2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane)或其相似物可被單獨或以上述的兩個或更多個為組合添加至異山梨醇與乙二醇。在(ii)二醇中，可以對

異山梨醇與乙二醇以外用來改善物理性質的二醇的含量進行調整，例如，以全部的(ii)二醇為基準的0 mol%至50 mol%或0.1 mol%至30 mol%。

【0044】 為了製備一具體實例的聚酯樹脂，(i)二羧酸或其衍生物與(ii)二醇可被添加至反應器中，使得(i)二羧酸或其衍生物與(ii)二醇之間的莫耳比例為1.01或以上。此外，如果有必要，(ii)二醇可以在聚合反應之前一次性地供給到反應器，或是可以在聚合反應的過程中分數次加入到反應器。

【0045】 根據更具體的實施例，滿足特定分子量分布的聚酯樹脂可藉由調整(i)二羧酸或其衍生物與(ii)二醇在反應中的起始階段的起始輸入量來製備。藉此，可以更有效地得到一具體實例的聚酯樹脂。

【0046】 在一實施例中，當二羧酸係被用作(i)二羧酸或其衍生物，(i)二羧酸或其衍生物與(ii)二醇之間的起始混合莫耳比可被調整為1：1.01至1：1.05，並且當衍生物例如二羧酸烷基酯或二羧酸酐係被用作(i)二羧酸或其衍生物，(i)二羧酸或其衍生物與(ii)二醇之間的起始混合莫耳比可被調整為1：2.0至1：2.1。

【0047】 起始混合莫耳比可意指反應器中聚合反應開始時的混合莫耳比，且若有必要，在反應的過程中還可進一步添加(i)二羧酸或其衍生物和/或(ii)二醇。

【0048】 在此同時，可以在(a)酯化反應或酯交換反應中使用催化劑。催化劑例如包括鈉(sodium)與鎂(magnesium)的甲醇化物(methylate)、乙酸酯(acetate)、硼酸酯(borate)、脂肪酸鹽(fatty acid salt)、碳酸酯(carbonate)、鋅(Zn)、鎘(Cd)、錳(Mn)、鈷(Co)、鈣(Ca)、鋇(Ba)、鈦(Ti)或其相似物的烷氧基鹽(alkoxy salt)、

第 12 頁，共 50 頁(發明說明書)

鎂(Mg)金屬、鉛(Pb)、鋅(Zn)、銻(Sb)、鍺(Ge)的氧化物或其相似物。

【0049】 (a)酯化反應或酯交換反應可以批次製程、半連續製程或連續製程進行，且可以分開地添加各原料，但是較佳係以漿料(slurry)的型態添加，其中二羧酸或其衍生物被混合至二醇中。

【0050】 聚縮合催化劑、穩定劑(stabilizer)、著色劑(coloring agent)、助晶劑(crystallizing agent)、抗氧化劑(antioxidant)、分枝劑(branching agent)及其相似物可以在(a)酯化反應或酯交換反應開始之前被添加至漿料或是在反應完成之後被添加至產物中。

【0051】 然而，添加上述添加劑的時間不限於此，而可以在製備聚酯樹脂的任何時間點進行添加。關於聚縮合催化劑，可適當地選擇並使用一般的鈦基催化劑(titanium-based catalyst)、鍺基催化劑(germanium-based catalyst)、銻基催化劑(antimony-based catalyst)、鋁基催化劑(aluminum-based catalyst)、錫基催化劑(tin-based catalyst)或其相似物的至少其中一種。有效的鈦基催化劑例如包括鈦酸四乙酯(tetraethyl titanate)、乙醯基三丙基鈦酸酯(acetyltripropyl titanate)、鈦酸四丙酯(tetrapropyl titanate)、鈦酸四丁酯(tetrabutyl titanate)、聚丁基鈦酸酯(polybutyl titanate)、2-乙基己基鈦酸酯(2-ethylhexyl titanate)、辛二醇鈦酸酯(octylene glycol titanate)、乳酸鈦酸鹽(lactate titanate)、三乙醇胺鈦酸鹽(triethanolamine titanate)、乙醯丙酮鈦酸鹽(acetylacetonate titanate)、乙醯乙酸乙酯鈦酸酯(ethyl acetoacetic ester titanate)、異硬脂酸鈦(isostearyl titanate)、二氧化鈦(titanium dioxide)、二氧化鈦/二氧化矽共聚物(titanium dioxide/silicon dioxide copolymer)、二氧化鈦/二氧化鋯共聚物(titanium dioxide/zirconium dioxide copolymer)或其相似物。再者，有

效的鍺基催化劑例如包括二氧化鍺(germanium dioxide)及其共聚物。關於穩定劑，一般而言，可使用磷基(phosphor-based)穩定劑如磷酸(phosphoric acid)、磷酸三甲酯(trimethyl phosphate)、磷酸三乙酯(triethyl phosphate)或其相似物，且其添加量以磷原子的量為基準，相對於最終聚合物(聚酯樹脂)的重量的範圍可為10 ppm至200 ppm。若穩定劑的添加量小於10 ppm，聚酯樹脂不能充分地被穩定且聚酯樹脂的顏色可能變黃。若磷的量大於200 ppm，可能無法得到所預期的具有高聚合度的聚合物。用以改善聚合物的顏色的著色劑例如包括鈷基脫色劑(cobalt-based decoloring agent)例如醋酸鈷(cobalt acetate)、丙酸鈷(cobalt propionate)或其相似物，並且其添加量以鈷原子的量為基準，相對於最終聚合物(聚酯樹脂)的重量的範圍可為10 ppm至200 ppm。如果有必要，可以使用有機著色劑、蒽醌基(anthraquinone-based)化合物、紫環酮基(perinone-based)化合物、偶氮基(azo-based)化合物、次甲基(methine-based)化合物及其相似物。商用產品包括染色劑(toner)例如Clarient所製造的polysynthrene Blue RLS 或Clarient所製造的Solvaperm Red BB。有機著色劑的添加量相對於最終聚合物的重量，其可調整的範圍為0 ppm至50 ppm。若以超過上述範圍的量使用著色劑，可能無法有效地掩蓋聚酯樹脂的黃色，或其物理性質可能劣化。

【0052】 助晶劑例如包括晶核劑(crystal nucleating agent)、紫外線吸收劑、聚烯烴基樹脂(polyolefin-based resin)、聚醯胺樹脂(polyamide resin)其相似物。抗氧化劑例如包括受阻酚類抗氧化劑(hindered phenol-based antioxidant)、亞磷酸酯類抗氧化劑(phosphite-based antioxidant)、硫醚基抗氧化劑(thioether-based antioxidant)或上述的混合物。關於分枝劑，例如可以使用偏苯三酸酐(trimellitic anhydride)、三羥甲基丙烷(trimethylol propane)、偏苯三酸(trimellitic acid)或上述的混合物，作為具有三個或以上官能基的一般分枝劑。

第 14 頁，共 50 頁(發明說明書)

【0053】 (a)酯化反應或酯交換反應可在150°C至300°C或200°C至270°C的溫度，0 kgf/cm²至10.0 kgf/cm²(0 mmHg至7355.6 mmHg)、0 kgf/cm²至5.0 kgf/cm²(0 mmHg至3677.8 mmHg)或0.1 kgf/cm²至3.0 kgf/cm²(73.6 mmHg至2206.7 mmHg)的壓力下進行。在此，括號外所述的壓力意指表壓力(gauge pressure，以kgf/cm²表示)且括號內所述的壓力意指絕對壓力(absolute pressure，以mmHg表示)。若反應溫度與壓力偏離上述的範圍，聚酯樹脂的物理性質可能劣化。反應時間(平均保留時間)通常為1至24小時或2至8小時，並且可隨著反應溫度、壓力以及所使用的二羧酸或其衍生物對二醇的莫耳比而改變。

【0054】 藉由將酯化反應或酯交換反應所得到的產物進行聚縮合反應，可製備得到具有高聚合度的聚酯樹脂。一般而言，聚縮合反應可在150°C至300°C、200°C至290°C或250°C至290°C的溫度，0.01 mmHg至400 mmHg、0.05 mmHg至100 mmHg或0.1 mmHg至10 mmHg的減壓條件下進行。在此，壓力意指絕對壓力。0.01 mmHg至400 mmHg的減壓壓力是用以移除聚縮合反應的副產物的乙二醇以及未反應材料的異山梨醇等等。因此，若減壓條件偏離上述的範圍，可能無法充分地移除副產物以及未反應材料。再者，若聚縮合反應的溫度偏離上述的範圍，聚酯樹脂的物理性質可能劣化。以達到預期的特性黏度所需要的時間長度進行聚縮合反應，例如可以進行平均保留時間(retention time)1至24小時的聚縮合反應。

【0055】 為了減少未反應材料的量，例如聚酯樹脂中殘留的異山梨醇，可以有意地在酯化反應或酯交換反應的最後階段或是聚縮合反應的起始階段(亦即在樹脂的黏度還不足夠高的階段)增加真空反應，藉此將未反應的原料排出到系統

外。在一實施例中，在聚縮合反應之前，由酯化反應或酯交換反應所得到的反應產物能夠在約400 mmHg至1 mmHg或約200 mmHg至3 mmHg的減壓條件下靜置0.2至3小時，以有效地移除未反應材料，例如聚酯樹脂中殘留的異山梨醇。在此，產物的溫度可以被控制為和酯化反應或酯交換反應的溫度相同、和聚縮合反應的溫度相同，或是在酯化反應或酯交換反應的溫度以及聚縮合反應的溫度之間。

【0056】 隨著透過控制真空反應來將未反應的原料外流的製程被加入，可以減少聚酯樹脂中殘留的未反應材料，例如異山梨醇。因此，可以更有效地得到具體實例中滿足物理性質的聚酯樹脂。

【0057】 在此同時，在聚縮合反應之後的聚合物的特性黏度的範圍約為0.45 dl/g 至0.75 dl/g。

【0058】 特別是，若使用了上述結晶化的步驟(c)與固相聚合反應的步驟(d)，可以將聚縮合反應之後的聚合物的特性黏度調整為0.45 dl/g 至0.75 dl/g、0.45 dl/g 至0.70 dl/g或0.50 dl/g 至0.65 dl/g。若聚縮合反應之後的聚合物的特性黏度小於0.45 dl/g，固相聚合反應的反應速度被顯著地降低，且得到具有非常高分子量分布的聚酯樹脂。若特性黏度超過0.75 dl/g，隨著熔體黏度在熔融聚合反應的過程中上升，由於攪拌器與反應器之間的剪應力使得聚合物褪色的可能性上升，且副反應物質如乙醛(acetaldehyde)也增加。再者，結晶速率顯著地減慢，在結晶過程中發生融合(fusion)，且顆粒的形狀易於變形。

【0059】 在此同時，若沒有採用上述結晶步驟(c)與固相聚合步驟(d)，可以將

第 16 頁，共 50 頁(發明說明書)

聚縮合反應之後的聚合物的特性黏度調整為0.65 dl/g至0.75 dl/g。若特性黏度小於0.65 dl/g，那麼結晶速率會因低分子量聚合物而增加，可能難以提供具有優異耐熱性和透明度的聚酯樹脂。若特性黏度超過0.75 dl/g，熔體黏度會隨著熔融聚合反應的過程而增加，由於攪拌器與反應器之間的剪應力使得聚合物褪色的可能性上升，且副反應物質如乙醛也會增加。

【0060】 根據一具體實例的聚酯樹脂能夠透過步驟(a)與(b)產生。如果有必要，可以進一步在(b)聚縮合反應之後進行，以提供具有高聚合度的聚酯樹脂。

【0061】 具體來說，在結晶步驟(c)之後，將由聚合反應(b)得到的聚合物從反應器中排出以進行顆粒化(*granulate*)。關於顆粒化方法，可以使用絞線(*strand*)切割方法，其擠出成絞線形，在冷卻液中固化然後用切割機切割，或是使用水下切割方法，將模孔浸入冷卻液中，直接在冷卻液中擠出然後用切割機切割。一般而言，在絞線切割方法中，冷卻液維持在低溫，使得絞線固化，藉此避免切割的問題。在水下切割方法中，較佳地為將冷卻液的溫度維持和聚合物一致，使得聚合物的形狀均勻。然而，以結晶聚合物的情況來說，冷卻液的溫度可特別維持較高溫，使得在排出聚合物時產生結晶。

【0062】 在此同時，也可以另外使用水清洗顆粒化的聚合物。清洗時的水溫較佳為等於或小於聚合物的玻璃轉換溫度約5°C至20°C，且在高溫時可能產生融合，而這並非傾向產生的。以聚合物顆粒在排出的過程中產生結晶的情形來說，在大於玻璃轉換溫度的溫度下不會產生融合，因此水的溫度可以根據結晶度而定。透過清洗顆粒化的聚合物，可以移除未反應原料之中溶解於水中的原料。隨著顆粒尺寸下降，表面積相對於顆粒的重量上升，因此，較小的顆粒尺寸為

佳。為了達到此目的，製備出的顆粒可為具有平均重量約14毫克或更小。

【0063】 使顆粒化聚合物經過結晶化步驟以避免在固相聚合過程中融合(fusion)。結晶化可以在大氣環境、惰性氣體、水蒸氣、含水蒸氣的惰性氣體環境下或是在110°C至180°C或120°C至180°C的溶液中進行。若溫度較低，顆粒的晶體的形成速率太慢。若溫度較高，顆粒以大於晶體形成的速率融化，導致顆粒聚在一起，因此產生融合。由於顆粒的耐熱性隨著顆粒結晶而增加，也可以藉由將其分成幾個步驟並逐步升高溫度來進行結晶。

【0064】 固相聚合反應可以在惰性氣體環境如氮氣，二氧化碳，氬氣等下，或在400 mmHg至0.01 mmHg的減壓條件下，在180°C至220°C的溫度下進行，並且其平均保留時間為1小時或以上，較佳為10小時或以上。固相聚合進一步提高了分子量，並且可以移除在熔化反應過程中保持未反應的原料和在反應過程中產生的環狀低聚物(cyclic oligomer)、乙醛及其相似物。

【0065】 為了提供一具體實例的聚酯樹脂，可以進行固相聚合反應直到其特性黏度達到比經由聚縮合反應步驟(b)所得到的樹脂的特性黏度值高0.10 dl/g至0.40 dl/g。若固相聚合反應之後的樹脂的特性黏度與固相聚合反應之前的樹脂的特性黏度之間的差異小於0.10 dl/g，則無法得到足夠的聚合度的改善效果。若固相聚合反應之後的樹脂的特性黏度與固相聚合反應之前的樹脂的特性黏度之間的差異超過0.40 dl/g，分子量分布變得較寬且無法展現出足夠的耐熱性，再者，低分子量聚合物的含量相對地增加且結晶速率增加，因此產生霧度的可能性增加。

【0066】 進行固相聚合直到樹脂的特性黏度大於固相聚合之前的樹脂的特性黏度0.10 dl/g至0.40 dl/g，且特性黏度的值達到0.70 dl/g或以上、0.70 dl/g至1.0 dl/g或0.70 dl/g至0.95 dl/g。當固相聚合持續進行直到特性黏度達到上述的範圍內，聚合物的分子量分布變得較窄，因此在模造成形(molding)時的結晶速率降低。據此，能夠改善耐熱性與結晶度卻不會降低透明度。若固相聚合反應之後的樹脂的特性黏度小於上述的範圍，因為低分子量聚合物會提升結晶速率，可能難以提供具有優異耐熱性與透明度的聚酯樹脂。

【0067】 藉由上述方法所製備的聚酯樹脂具有衍生自二羧酸或其衍生物的酸官能基與衍生自二醇的二醇官能基的交替結構。在本說明書中，酸官能基與二醇官能基意指在二羧酸或其衍生物與二醇聚合之後留下的殘留物，且其中的氫(hydrogen)、羥基(hydroxyl)或烷氧基(alkoxy)被移除。

【0068】 特別是，聚酯樹脂係根據上述的方法製備，在全部衍生自二醇的二醇官能基中衍生自異山梨醇的二醇官能基中，衍生自異山梨醇的二醇官能基為6 mol%至12 mol%，且衍生自二甘醇的二醇官能基為2 mol%至5 mol%，透過DSC進行第一次掃描時存在一熔點，且製得厚度6 mm的試片之霧度小於3%。

【0069】 衍生自二甘醇的二醇官能基可藉由兩個乙二醇形成二甘醇的反應而形成，然後用此二甘醇與二羧酸或其衍生物的反應來形成。關於本發明一具體實例由上述方法所製備的聚酯樹脂，其包括上述含量範圍的衍生自二甘醇的二醇官能基，因此提供了具有優異耐熱性與機械性質且不論其厚度厚而能展現出高透明度的樹脂模造物件。

【0070】 聚酯樹脂可具有約15000 g/mol至50000 g/mol或約18000 g/mol至40000 g/mol的數目平均分子量(Mn)。聚酯樹脂可具有50000 g/mol至150000 g/mol或約60000 g/mol至110000 g/mol的重量平均分子量(Mw)。再者，聚酯樹脂的分子量分布(molecular weight distribution, PDI)的範圍可為2.5至4.0或2.8至3.85。

【0071】 若分子量小於上述範圍，因為當形成瓶子、薄板、多層膜、拉伸膜或纖維時無法進行足夠的拉伸，將難以確保預期的機械性質。若分子量超過上述範圍，可能會降低模造成形的可加工性。另一方面，當分子量分布被調整為在上述的範圍內，低分子量聚合物的相對含量較小，且結晶速率足夠慢，使得樹脂模造物件的耐熱性與透明度可被改善。

【0072】 透過DSC的第一次掃描的過程中的量測，聚酯樹脂可具有約200°C至250°C、約200°C至240°C或210°C至236°C的熔點(Tm)。在此範圍內，聚酯樹脂具有適當的結晶，展現出優良的耐熱性與機械性質，且可以在適當的溫度下進行加工，因此沒有黃化(yellowing)的可能性。

【0073】 聚酯樹脂可具有85°C或以上、85°C至95°C或85°C至92°C的玻璃轉換溫度(Tg)。在此範圍內，其可被應用於例如熱填充罐，且有利於展現出聚酯樹脂的各種物理性質，卻不會有黃化現象。

【0074】 如上所述，根據本發明一具體實例的聚酯纖維能提供聚酯模造物件優異的耐熱性與機械性質，且在其壁厚較厚時仍能展現出高透明度。據此，聚酯樹脂可被使用於多種領域，特別是因為其具有優異的耐熱性與透明度，預期可有效應用於瓶子、熱填充罐、高壓容器、薄板、拉伸膜以及纖維。

【0075】 在此同時，根據本發明的另一具體實例，提供由聚酯纖維所形成的模造物件。樹脂模造物件可具有非常厚的壁厚。壁厚為4.5 mm或以上、4.5 mm至30 mm、4.5 mm至10 mm、4.5 mm至7 mm或約為6 mm。雖然如此，樹脂模造物件可展現出非常高的透明度。樹脂模造物件可為瓶子、熱填充罐、高壓容器、薄板、拉伸膜、纖維或其相似物。

【0076】 以下，藉由具體實施例描述本發明的作用和效果。然而，這些實施例僅用於說明之目的，並不用於以任何方式限制本發明的範圍。

【0077】 根據以下方法測量以下物理性質。

【0078】 (1) 特性黏度(IV)：特性黏度的量測係將試片在150°C下以1.2克/分升(g/dl)的濃度溶解於鄰氯酚(orthochlorophenol, OCP)15分鐘之後，使用烏氏黏度計(Ubbelohde viscometer)量測。具體來說，黏度計的溫度維持在35°C，決定了溶劑在黏度計的特定內部部分之間通過所需的時間(流出時間(efflux time)) t_0 和溶液在黏度計的特定內部部分之間通過所需的時間 t 。藉此，將 t_0 的值和 t 的值代入式1以計算出比黏度(specific viscosity)，並且將計算出的比黏度代入式2以計算出特性黏度。

[式1]

$$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$$

[式2]

$$[\eta] = \frac{\sqrt{1 + 4A\eta_{sp}} - 1}{2Ac}$$

【0079】 在式2中，A表示赫金斯(Huggins)常數0.247，c表示濃度值1.2 g/dl。

【0080】 (2) 熔化溫度(T_m)和玻璃轉換溫度(T_g)：本發明實施例和比較例中的聚酯樹脂的 T_m 和 T_g 係藉由DSC量測而得。使用的量測儀器為梅特勒－托利多公司(Mettler-Toledo)所製造的DSC 1型。具體而言，聚酯樹脂試片在分析時使用除濕機(型號：Moretto, D2T)以120°C的氮氣環境中乾燥5小時至10小時。藉此，當試片中殘留的水分含量小於500 ppm時可以測得 T_m 和 T_g 。

【0081】 < T_m 量測>

【0082】 取約6 mg至10 mg乾燥樣品並裝入鋁盤中。然後，將樣品在30°C保持3分鐘，以10°C/分鐘的速率從30°C加熱至280°C，然後將溫度維持在280°C 3分鐘(第一次掃描)。然後，透過DSC的第一次掃描分析 T_m 峰(熔點)值，其中，使用Mettler Toledo提供的相關程式(STARe Software)的TA功能表中的積分功能。根據程式計算，第一掃描溫度的範圍的起始點設定為從-10°C到 T_m 峰+10°C。

【0083】 < T_g 量測>

【0084】 以和測量 T_m 的方法相同的方式進行第一次掃描之後，將樣品快速冷卻至室溫，並再次以10°C/分鐘的速率從室溫加熱至280°C以得到DSC曲線(第二次掃描)。然後，透過STARe軟體的DSC功能表中的玻璃轉換功能分析DSC第二次掃描中的 T_g (玻璃轉換溫度)值。在此， T_g 定義為在升溫過程中第二次掃描過程中得到的DSC曲線第一次變為階梯形狀的點的曲線的最大斜率出現時的溫度。掃描的溫度範圍設定在從程式計算的中點的-20°C~15°C至15°C~20°C。

【0085】 (3) 分子量

【0086】 實施例和比較例所製備的聚酯樹脂的分子量和分子量分布係藉由凝膠層析色譜法(Gel Permeation Chromatography, GPC)量測得到。具體來說，將0.03克待測分子量的聚酯樹脂加入到3毫升(mL)的鄰氯苯酚中，在150°C下溶解15分鐘，然後冷卻至室溫，在其中加入9 mL氯仿以製備樣品。然後在40°C的溫度和0.7 mL/分鐘的流速下使用兩個柱(Shodex LF 804)進行樣品的凝膠層析色譜法。使用聚苯乙烯(polystyrene)作為標準材料，分別計算重量平均分子量(Mw)和數目平均分子量(Mn)，並且由Mw和Mn計算分子量分布($PDI=Mw/Mn$)。

【0087】 (4) 霧度

【0088】 使用實施例和比較例所製備的聚酯樹脂製備厚度為6 mm的試片，並使用CM-3600A量測裝置(Minolta)，根據ASTM D1003-97量測方法測量試片的霧度。

【0089】 (5) 1階段瓶子模造：

【0090】 以實施例和比較例所製備的聚酯樹脂利用1階段吹塑機(NISSEI ASB)製備壁厚為4.5 mm且高度為115 mm的預成形物，然後將其模造成高度為130 mm的瓶子。接著，用肉眼觀察霧度的產生。如果沒有觀察到霧度，則表示為「OK」，如果觀察到霧度，則表示為「霧度」。

【0091】 (6) 2階段瓶子模造：

【0092】 以實施例和比較例所製備的聚酯樹脂製備壁厚為4.5 mm且高度為100 mm的預成形物。接著，將預成形物透過加熱/吹氣製程模造成高度為210 mm的瓶子。如果在2階段瓶子模造製程中沒有異常並且從最終模造產品的外觀沒有觀察到霧度，則表示為「OK」，且如果在模造製程中存在異常或者從最終模造

物件的外觀中觀察到霧度，則表示為「NG」。

【0093】 實施例1：聚酯樹脂的製備

【0094】 將3222克(19.4莫耳)的對苯二甲酸、1155克(18.6莫耳)的乙二醇與227克(1.6莫耳)的異山梨醇添加至裝載塔(column)和水冷冷凝器的10升(L)的反應器。使用1.0克的二氧化鍺(GeO_2)作為催化劑，使用1.46克的磷酸作為穩定劑且使用0.7克的乙酸鈷作為著色劑(二羧酸或其衍生物與二醇之間的莫耳比為1：1.04)。然後，將氮氣注入反應器中以產生加壓狀態，其中反應器的壓力高於大氣壓 1.0 kgf/cm^2 (絕對壓力：1495.6 mmHg)。

【0095】 然後，在90分鐘內將反應器的溫度升至 220°C ，在 220°C 保持2小時，然後在2小時內升溫至 260°C 。之後，以肉眼觀察反應器中的混合物，並在保持反應器溫度為 260°C 的同時進行酯化反應，直到混合物變得透明。在此製程的過程中，將650克的副產物透過塔和冷凝器排出。當酯化反應完成時，藉由將加壓的反應器中的氮氣排出到外部來將反應器中的壓力降至常壓。然後，將反應器中的混合物轉移到能夠進行真空反應的7 L反應器中。

【0096】 在30分鐘內，在常壓下將反應器的壓力降至5托(絕對壓力：5 mmHg)，同時在1小時內將反應器的溫度升至 280°C ，並保持反應器的壓力為1托(絕對壓力：1 mmHg)或更低以進行聚縮合反應。在聚縮合反應的起始階段，攪拌速度設定得很快，但隨著聚縮合反應進行，當攪拌力因為反應物的黏度增加而減弱時，或者當反應物的溫度提升至設定的溫度或以上時，可以適當地控制攪拌速度。進行聚縮合反應直到反應器中混合物(熔體)的特性黏度(IV)達到 0.60 dl/g 。當反應器中混合物的特性黏度達到預期水準時，將混合物排出到反應

器外並絞合(stranded)，然後用冷卻液固化並顆粒化，使得其平均重量為12 mg至14 mg。

【0097】 顆粒可以在150°C下靜置1小時並進行結晶，然後加入20 L固相聚合反應器中。之後，將氮氣以50 L/分鐘的速率流入反應器。此時，將反應器的溫度以40°C /小時的速率從室溫升至140°C，在140°C保持3小時，然後以40°C /小時的速率升至200°C，並保持在200°C。進行固相聚合直到反應器中顆粒的特性黏度(IV)達到0.75 dl/g。

【0098】 相對於如上述製備的聚酯樹脂中所含的全部衍生自酸的殘留物，衍生自對苯二甲酸的殘留物為100 mol%。相對於全部衍生自二醇的殘留物，衍生自異山梨醇的殘留物為6 mol%，衍生自乙二醇的殘留物為91 mol%，且衍生自二甘醇的殘留物為3 mol%。

【0099】 根據上述方法測量聚酯樹脂的物理性質的結果，證實DSC第一次掃描中的T_m為236°C，T_g(第二次掃描)為85°C，M_n為19000，M_w為70000，PDI為3.68，霧度為2.4%。

【0100】 在使用聚酯樹脂模造1階段瓶子的過程中，以肉眼未觀察到霧度。即使在2階段瓶子模造中，其成形性和外觀也沒有問題。

【0101】 實施例2：聚酯樹脂的製備

【0102】 將3215克(19.4莫耳)的對苯二甲酸、1135克(18.3莫耳)的乙二醇與240克(1.6莫耳)的異山梨醇添加至裝載塔和水冷冷凝器的10 L的反應器。使用1.0克

第 25 頁，共 50 頁(發明說明書)

的二氧化鋯作為催化劑，使用1.46克的磷酸作為穩定劑，使用0.7克的乙酸鋁作為著色劑且使用100 ppm的偏苯三酸酐(trimellitic anhydride)作為分枝劑(二羧酸或其衍生物與二醇之間的莫耳比為1：1.03)。然後，將氮氣注入反應器中以產生加壓狀態，其中反應器的壓力高於大氣壓1.0 kgf/cm²(絕對壓力：1495.6 mmHg)。

【0103】 然後，在90分鐘內將反應器的溫度升至220°C，在220°C保持2小時，然後在2小時內升溫至260°C。然後，將反應器的溫度維持在260°C。在此製程的過程中，在確認500克的副產物透過塔和冷凝器排出之後，另外添加123克(2莫耳)的乙二醇至反應器。以肉眼觀察反應器中的混合物，並且保持反應器溫度為260°C直到混合物變得透明。當酯化反應完成時，藉由將加壓的反應器中的氮氣排出到外部來將反應器中的壓力降至常壓。然後，將反應器中的混合物轉移到能夠進行真空反應的7L反應器中。

【0104】 然後，在30分鐘內，在常壓下將反應器的壓力降至5托(絕對壓力：5 mmHg)，同時在1小時內將反應器的溫度升至280°C，並保持反應器的壓力為1托(絕對壓力：1 mmHg)或更低以進行聚縮合反應。在聚縮合反應的起始階段，攪拌速度設定得很快，但隨著聚縮合反應進行，當攪拌力因為反應物的黏度增加而減弱時，或者當反應物的溫度提升至設定的溫度或以上時，可以適當地控制攪拌速度。進行聚縮合反應直到反應器中混合物(熔體)的特性黏度(IV)達到0.65 dl/g。當反應器中混合物的特性黏度達到預期水準時，將混合物排出到反應器外並絞合，然後用冷卻液固化並顆粒化，使得其平均重量為12 mg至14 mg。

【0105】 顆粒可以在150°C下靜置1小時並進行結晶，然後加入20 L固相聚合反應器中。之後，將氮氣以50L/分鐘的速率流入反應器。此時，將反應器的溫度

以40°C /小時的速率從室溫升至140°C，在140°C保持3小時，然後以40°C /小時的速率升至200°C，並保持在200°C。進行固相聚合直到反應器中顆粒的特性黏度(IV)達到0.95 dl/g。

【0106】 相對於如上述製備的聚酯樹脂中所含的全部衍生自酸的殘留物，衍生自對苯二甲酸的殘留物為100 mol%。相對於全部衍生自二醇的殘留物，衍生自異山梨醇的殘留物為6 mol%，衍生自乙二醇的殘留物為90 mol%，且衍生自二甘醇的殘留物為4 mol%。

【0107】 根據上述方法測量聚酯樹脂的物理性質的結果，證實DSC第一次掃描中的T_m為236°C，T_g(第二次掃描)為85°C，M_n為28000，M_w為95000，PDI為3.39，霧度為1.2%。

【0108】 在使用聚酯樹脂模造1階段瓶子的過程中，以肉眼未觀察到霧度。即使在2階段瓶子模造中，其成形性和外觀也沒有問題。

【0109】 實施例3：聚酯樹脂的製備

【0110】 將3387克(20.4莫耳)的對苯二甲酸、1176克(19.0莫耳)的乙二醇與357克(2.4莫耳)的異山梨醇添加至裝載塔和水冷冷凝器的10 L的反應器。使用1.0克的二氧化鎢作為催化劑，使用0.016克的Polysynthrene Blue RLS(Clarient)作為藍色染色劑，以及使用0.004克的Solvaperm Red Red (Clarient)作為紅色染色劑(二羧酸或其衍生物與二醇之間的莫耳比為1: 1.05)。然後，將氮氣注入反應器中以產生加壓狀態，其中反應器的壓力高於大氣壓1.0 kgf/cm²(絕對壓力：1495.6 mmHg)。

【0111】 然後，在90分鐘內將反應器的溫度升至220°C，在220°C保持2小時，然後在2小時內升溫至260°C。之後，以肉眼觀察反應器中的混合物，並且在保持反應器的溫度為260°C的同時進行酯化反應直到混合物變得透明。在此製程的過程中，將650克的副產物透過塔和冷凝器排出。當酯化反應完成時，藉由將加壓的反應器中的氮氣排出到外部來將反應器中的壓力降至常壓。然後，將反應器中的混合物轉移到能夠進行真空反應的7 L反應器中。

【0112】 然後，在30分鐘內，在常壓下將反應器的壓力降至5托(絕對壓力：5 mmHg)，同時在1小時內將反應器的溫度升至280°C，並保持反應器的壓力為1托(絕對壓力：1 mmHg)或更低以進行聚縮合反應。在聚縮合反應的起始階段，攪拌速度設定得很快，但隨著聚縮合反應進行，當攪拌力因為反應物的黏度增加而減弱時，或者當反應物的溫度提升至設定的溫度或以上時，可以適當地控制攪拌速度。進行聚縮合反應直到反應器中混合物(熔體)的特性黏度(IV)達到0.60 dl/g。當反應器中混合物的特性黏度達到預期水準時，將混合物排出到反應器外並絞合，然後用冷卻液固化並顆粒化，使得其平均重量為12 mg至14 mg。將由此得到的顆粒在70°C的水中存放5小時以移除顆粒中包含的未反應的原料。

【0113】 顆粒可以在140°C下靜置3小時並進行結晶，然後加入20 L固相聚合反應器中。之後，將氮氣以50L/分鐘的速率流入反應器。此時，將反應器的溫度以40°C /小時的速率從室溫升至140°C，在140°C保持3小時，然後以40°C /小時的速率升至195°C，並保持在195°C。進行固相聚合直到反應器中顆粒的特性黏度(IV)達到0.85 dl/g。

【0114】 相對於如上述製備的聚酯樹脂中所含的全部衍生自酸的殘留物，衍生自對苯二甲酸的殘留物為100 mol%。相對於全部衍生自二醇的殘留物，衍生自異山梨醇的殘留物為10 mol%，衍生自乙二醇的殘留物為86.5 mol%，且衍生自二甘醇的殘留物為3.5 mol%。

【0115】 根據上述方法測量聚酯樹脂的物理性質的結果，證實DSC第一次掃描中的T_m為220°C，T_g(第二次掃描)為90°C，M_n為25000，M_w為83000，PDI為3.32，霧度為1%。

【0116】 在使用聚酯樹脂模造1階段瓶子的過程中，以肉眼未觀察到霧度。即使在2階段瓶子模造中，其成形性和外觀也沒有問題。

【0117】 實施例4：聚酯樹脂的製備

【0118】 將3824克(19.7莫耳)的對苯二甲酸二甲酯、2237克(36.1莫耳)的乙二醇與633克(4.3莫耳)的異山梨醇添加至裝載塔和水冷冷凝器的10 L的反應器。使用1.5克的四水合乙酸錳(Mn(II) acetate tetrahydrate)與1.8克的氧化銻(Sb₂O₃)作為催化劑，使用1.0克的磷酸作為穩定劑，且使用1.1克的乙酸鈷作為著色劑(二羧酸或其衍生物與二醇之間的莫耳比為1：2.05)。然後，將氮氣注入反應器中，但反應器的壓力並不被允許增加(絕對壓力：760 mmHg)。

【0119】 然後，在90分鐘內將反應器的溫度升至220°C，在220°C保持2小時，然後在2小時內升溫至240°C。之後，以肉眼觀察反應器中的混合物，並在保持反應器溫度為240°C的同時進行酯化反應，直到混合物變得透明。在此製程的過程中，將650克的副產物透過塔和冷凝器排出。當酯化反應完成時，將反應器中

的混合物轉移到能夠進行真空反應的7 L反應器中。

【0120】 然後，在30分鐘內，在常壓下將反應器的壓力降至5托(絕對壓力：5 mmHg)，同時在1小時內將反應器的溫度升至285°C，並保持反應器的壓力為1托(絕對壓力：1 mmHg)或更低以進行聚縮合反應。在聚縮合反應的起始階段，攪拌速度設定得很快，但隨著聚縮合反應進行，當攪拌力因為反應物的黏度增加而減弱時，或者當反應物的溫度提升至設定的溫度或以上時，可以適當地控制攪拌速度。進行聚縮合反應直到反應器中混合物(熔體)的特性黏度(IV)達到0.60 dl/g。當反應器中混合物的特性黏度達到預期水準時，將混合物排出到反應器外並絞合，然後用冷卻液固化並顆粒化，使得其平均重量為12 mg至14 mg。將由此得到的顆粒在70°C的水中存放5小時以移除顆粒中包含的未反應的原料。

【0121】 顆粒可以在115°C下靜置6小時並進行結晶，然後加入20 L固相聚合反應器中。之後，將氮氣以50L/分鐘的速率流入反應器。此時，將反應器的溫度以40°C /小時的速率從室溫升至140°C，在140°C保持3小時，然後以40°C /小時的速率升至205°C，並保持在205°C。進行固相聚合直到反應器中顆粒的特性黏度(IV)達到0.95 dl/g。

【0122】 相對於如上述製備的聚酯樹脂中所含的全部衍生自酸的殘留物，衍生自對苯二甲酸的殘留物為100 mol%。相對於全部衍生自二醇的殘留物，衍生自異山梨醇的殘留物為6 mol%，衍生自乙二醇的殘留物為91 mol%，且衍生自二甘醇的殘留物為3 mol%。

【0123】 根據上述方法測量聚酯樹脂的物理性質的結果，證實DSC第一次掃

第 30 頁，共 50 頁(發明說明書)

描中的T_m為236°C，T_g(第二次掃描)為85°C，M_n為27000，M_w為103000，PDI為3.81，霧度為1.3%。

【0124】 在使用聚酯樹脂模造1階段瓶子的過程中，以肉眼未觀察到霧度。即使在2階段瓶子模造中，其成形性和外觀也沒有問題。

【0125】 實施例5：聚酯樹脂的製備

【0126】 將3340克(20.1莫耳)的對苯二甲酸、104克(0.63莫耳)的間苯二甲酸、1248克(20.1莫耳)的乙二醇與242克(1.7莫耳)的異山梨醇添加至裝載塔和水冷冷凝器的10 L的反應器。使用1.0克的二氧化鎢作為催化劑，使用1.56克的磷酸作為穩定劑，使用0.012克的Polysynthrene Blue RLS(Clarient)作為藍色染色劑，以及使用0.004克的Solvaperm Red Red (Clarient)作為紅色染色劑(二羧酸或其衍生物與二醇之間的莫耳比為1: 1.05)。然後，將氮氣注入反應器中以產生加壓狀態，其中反應器的壓力高於大氣壓1.0 kgf/cm²(絕對壓力：1495.6 mmHg)。

【0127】 然後，在90分鐘內將反應器的溫度升至220°C，在220°C保持2小時，然後在2小時內升溫至255°C。之後，以肉眼觀察反應器中的混合物，並且在保持反應器的溫度為255°C的同時進行酯化反應直到混合物變得透明。在此製程的過程中，將650克的副產物透過塔和冷凝器排出。當酯化反應完成時，藉由將加壓的反應器中的氮氣排出到外部來將反應器中的壓力降至常壓。然後，將反應器中的混合物轉移到能夠進行真空反應的7 L反應器中。

【0128】 然後，在30分鐘內，在常壓下將反應器的壓力降至5托(絕對壓力：5 mmHg)，同時在1小時內將反應器的溫度升至280°C，並保持反應器的壓力為1

托(絕對壓力：1 mmHg)或更低以進行聚縮合反應。在聚縮合反應的起始階段，攪拌速度設定得很快，但隨著聚縮合反應進行，當攪拌力因為反應物的黏度增加而減弱時，或者當反應物的溫度提升至設定的溫度或以上時，可以適當地控制攪拌速度。進行聚縮合反應直到反應器中混合物(熔體)的特性黏度(IV)達到0.60 dl/g。當反應器中混合物的特性黏度達到預期水準時，將混合物排出到反應器外並絞合，然後用冷卻液固化並顆粒化，使得其平均重量為12 mg至14 mg。

【0129】 顆粒可以在140°C下靜置3小時並進行結晶，然後加入20 L固相聚合反應器中。之後，將氮氣以50L/分鐘的速率流入反應器。此時，將反應器的溫度以40°C/小時的速率從室溫升至140°C，在140°C保持3小時，然後以40°C/小時的速率升至200°C，並保持在200°C。進行固相聚合直到反應器中顆粒的特性黏度(IV)達到0.90 dl/g。

【0130】 相對於如上述製備的聚酯樹脂中所含的全部衍生自酸的殘留物，衍生自對苯二甲酸的殘留物為100 mol%。相對於全部衍生自二醇的殘留物，衍生自異山梨醇的殘留物為6 mol%，衍生自乙二醇的殘留物為90.5 mol%，且衍生自二甘醇的殘留物為3.5 mol%。

【0131】 根據上述方法測量聚酯樹脂的物理性質的結果，證實DSC第一次掃描中的T_m為236°C，T_g(第二次掃描)為85°C，M_n為27000，M_w為87000，PDI為3.22，霧度為1.2%。

【0132】 在使用聚酯樹脂模造1階段瓶子的過程中，以肉眼未觀察到霧度。即使在2階段瓶子模造中，其成形性和外觀也沒有問題。

【0133】 實施例6：聚酯樹脂的製備

【0134】 將3250克(19.6莫耳)的對苯二甲酸、1093克(17.6莫耳)的乙二醇與400克(2.7莫耳)的異山梨醇添加至裝載塔和水冷冷凝器的10 L的反應器。使用1.0克的二氧化鋯作為催化劑，使用1.56克的磷酸作為穩定劑，使用0.016克的Polysynthrene Blue RLS(Clarient)作為藍色染色劑，以及使用0.004克的Solvapern Red Red (Clarient)作為紅色染色劑，使用1 ppm的聚乙烯作為助晶劑，且使用100 ppm的Iganox 1076作為抗氧化劑(二羧酸或其衍生物與二醇之間的莫耳比為1：1.04)。然後，將氮氣注入反應器中以產生加壓狀態，其中反應器的壓力高於大氣壓0.5 kgf/cm²(絕對壓力：1127.8 mmHg)。

【0135】 然後，在90分鐘內將反應器的溫度升至220°C，在220°C保持2小時，然後在2小時內升溫至255°C。之後，以肉眼觀察反應器中的混合物，並且在保持反應器的溫度為255°C的同時進行酯化反應直到混合物變得透明。在此製程的過程中，將650克的副產物透過塔和冷凝器排出。當酯化反應完成時，藉由將加壓的反應器中的氮氣排出到外部來將反應器中的壓力降至常壓。然後，將反應器中的混合物轉移到能夠進行真空反應的7L反應器中。

【0136】 然後，在10分鐘內，在常壓下將反應器的壓力降至100托(絕對壓力：100 mmHg)，並保持此壓力狀態1小時。然後，在1小時內將反應器的溫度升至275°C，並在保持反應器的壓力為1托(絕對壓力：1 mmHg)或更低時進行聚縮合反應。在聚縮合反應的起始階段，攪拌速度設定得很快，但隨著聚縮合反應進行，當攪拌力因為反應物的黏度增加而減弱時，或者當反應物的溫度提升至設定的溫度或以上時，可以適當地控制攪拌速度。進行聚縮合反應直到反應器中

混合物(熔體)的特性黏度(IV)達到0.50 dl/g。當反應器中混合物的特性黏度達到預期水準時，將混合物排出到反應器外並絞合，然後用冷卻液固化並顆粒化，使得其平均重量為12 mg至14 mg。

【0137】 顆粒可以在140°C下靜置3小時並進行結晶，然後加入20 L固相聚合反應器中。之後，將氮氣以50L/分鐘的速率流入反應器。此時，將反應器的溫度以40°C/小時的速率從室溫升至140°C，在140°C保持3小時，然後以40°C/小時的速率升至190°C，並保持在190°C。進行固相聚合直到反應器中顆粒的特性黏度(IV)達到0.70 dl/g。

【0138】 相對於如上述製備的聚酯樹脂中所含的全部衍生自酸的殘留物，衍生自對苯二甲酸的殘留物為100 mol%。相對於全部衍生自二醇的殘留物，衍生自異山梨醇的殘留物為12 mol%，衍生自乙二醇的殘留物為83 mol%，且衍生自二甘醇的殘留物為5 mol%。

【0139】 根據上述方法測量聚酯樹脂的物理性質的結果，證實DSC第一次掃描中的T_m為210°C，T_g(第二次掃描)為90°C，M_n為22000，M_w為68000，PDI為3.09，霧度為0.8%。

【0140】 在使用聚酯樹脂模造1階段瓶子的過程中，以肉眼未觀察到霧度。即使在2階段瓶子模造中，其成形性和外觀也沒有問題。

【0141】 實施例7：聚酯樹脂的製備

【0142】 將3231克(19.5莫耳)的對苯二甲酸、1098克(17.7莫耳)的乙二醇與398

第 34 頁，共 50 頁(發明說明書)

克(2.7莫耳)的異山梨醇添加至裝載塔和水冷冷凝器的10升的反應器。使用1.0克的二氧化鋯作為催化劑，使用1.5克的磷酸作為穩定劑，使用0.020克的 Polysynthrene Blue RLS(Clarient)作為藍色染色劑，且使用0.004克的Solvaperm Red Red (Clarient)作為紅色染色劑(二羧酸或其衍生物與二醇之間的莫耳比為1:1.05)。然後，將氮氣注入反應器中以產生加壓狀態，其中反應器的壓力高於大氣壓0.5 kgf/cm²(絕對壓力：1127.8 mmHg)。

【0143】 然後，在90分鐘內將反應器的溫度升至220°C，在220°C保持2小時，然後在2小時內升溫至255°C。之後，以肉眼觀察反應器中的混合物，並且在保持反應器的溫度為255°C的同時進行酯化反應直到混合物變得透明。在此製程的過程中，將650克的副產物透過塔和冷凝器排出。當酯化反應完成時，藉由將加壓的反應器中的氮氣排出到外部來將反應器中的壓力降至常壓。然後，將反應器中的混合物轉移到能夠進行真空反應的7 L反應器中。

【0144】 然後，在30分鐘內，在常壓下將反應器的壓力降至5托(絕對壓力：5 mmHg)，並保持此壓力狀態1小時。然後，在1小時內將反應器的溫度升至270°C，並在保持反應器的壓力為1托(絕對壓力：1 mmHg)或更低時進行聚縮合反應。在聚縮合反應的起始階段，攪拌速度設定得很快，但隨著聚縮合反應進行，當攪拌力因為反應物的黏度增加而減弱時，或者當反應物的溫度提升至設定的溫度或以上時，可以適當地控制攪拌速度。進行聚縮合反應直到反應器中混合物(熔體)的特性黏度(IV)達到0.70 dl/g。

【0145】 相對於如上述製備的聚酯樹脂中所含的全部衍生自酸的殘留物，衍生自對苯二甲酸的殘留物為100 mol%。相對於全部衍生自二醇的殘留物，衍生

自異山梨醇的殘留物為12 mol%，衍生自乙二醇的殘留物為86 mol%，且衍生自二甘醇的殘留物為2 mol%。

【0146】 根據上述方法測量聚酯樹脂的物理性質的結果，證實DSC第一次掃描中的T_m為210°C，T_g(第二次掃描)為92°C，M_n為22000，M_w為68000，PDI為3.09，霧度為0.8%。

【0147】 在使用聚酯樹脂模造1階段瓶子的過程中，以肉眼未觀察到霧度。即使在2階段瓶子模造中，其成形性和外觀也沒有問題。

【0148】 比較例1：聚酯樹脂的製備

【0149】 將3302克(19.9莫耳)的對苯二甲酸、1480克(23.9莫耳)的乙二醇添加至裝載塔和水冷冷凝器的10 L的反應器。使用1.0克的二氧化鋯作為催化劑，使用1.46克的磷酸作為穩定劑，使用0.012克的Polysynthrene Blue RLS(Clarient)作為藍色染色劑，以及使用0.004克的Solvaperm Red Red (Clarient)作為紅色染色劑(二羧酸或其衍生物與二醇之間的莫耳比為1: 1.12)。然後，將氮氣注入反應器中以產生加壓狀態，其中反應器的壓力高於大氣壓1.0 kgf/cm²(絕對壓力：1495.6 mmHg)。

【0150】 然後，在90分鐘內將反應器的溫度升至220°C，在220°C保持2小時，然後在2小時內升溫至260°C。之後，以肉眼觀察反應器中的混合物，並且在保持反應器的溫度為260°C的同時進行酯化反應直到混合物變得透明。之後，以肉眼觀察反應器中的混合物，並且在保持反應器的溫度為260°C的同時進行酯化反應直到混合物變得透明。在此製程的過程中，將650克的副產物透過塔和冷凝器

排出。當酯化反應完成時，藉由將加壓的反應器中的氮氣排出到外部來將反應器中的壓力降至常壓。然後，將反應器中的混合物轉移到能夠進行真空反應的7 L反應器中。

【0151】 然後，在30分鐘內，在常壓下將反應器的壓力降至5托(絕對壓力：5 mmHg)，同時在1小時內將反應器的溫度升至280°C，並保持反應器的壓力為1托(絕對壓力：1 mmHg)或更低以進行聚縮合反應。在聚縮合反應的起始階段，攪拌速度設定得很快，但隨著聚縮合反應進行，當攪拌力因為反應物的黏度增加而減弱時，或者當反應物的溫度提升至設定的溫度或以上時，可以適當地控制攪拌速度。進行聚縮合反應直到反應器中混合物(熔體)的特性黏度(IV)達到0.60 dl/g。當反應器中混合物的特性黏度達到預期水準時，將混合物排出到反應器外並絞合，然後用冷卻液固化並顆粒化，使得其平均重量為12 mg至14 mg。

【0152】 顆粒可以在150°C下靜置1小時並進行結晶，然後加入20 L固相聚合反應器中。之後，將氮氣以50L/分鐘的速率流入反應器。此時，將反應器的溫度以40°C/小時的速率從室溫升至140°C，在140°C保持3小時，然後以40°C /小時的速率升至210°C，並保持在210°C。進行固相聚合直到反應器中顆粒的特性黏度(IV)達到0.80 dl/g。

【0153】 相對於如上述製備的聚酯樹脂中所含的全部衍生自酸的殘留物，衍生自對苯二甲酸的殘留物為100 mol%。全部衍生自二醇的殘留物，衍生自乙二醇的殘留物為96.5 mol%且衍生自二甘醇的殘留物為3.5 mol%。

【0154】 根據上述方法測量聚酯樹脂的物理性質的結果，證實DSC第一次掃

第 37 頁，共 50 頁(發明說明書)

描中的T_m為250°C，T_g(第二次掃描)為70°C，M_n為23000，M_w為75000，PDI為3.26，霧度為10.4%。

【0155】 在使用聚酯樹脂模造1階段瓶子的過程中，肉眼可觀察到霧度。即使在2階段瓶子模造中，其成形性和外觀也沒有問題。

【0156】 比較例2：聚酯樹脂的製備

【0157】 將3492克(21.0莫耳)的對苯二甲酸、1748克(28.2莫耳)的乙二醇與184克(1.3莫耳)的異山梨醇添加至裝載塔和水冷冷凝器的10 L的反應器，使用1.0克的二氧化銻作為催化劑，使用1.46克的磷酸作為穩定劑且使用0.7克的乙酸鈷作為著色劑(二羧酸或其衍生物與二醇之間的莫耳比為1：1.4)。然後，將氮氣注入反應器中以產生加壓狀態，其中反應器的壓力高於大氣壓1.0 kgf/cm²(絕對壓力：1495.6 mmHg)。

【0158】 然後，在90分鐘內將反應器的溫度升至220°C，在220°C保持2小時，然後在2小時內升溫至260°C。之後，以肉眼觀察反應器中的混合物，並在保持反應器溫度為260°C的同時進行酯化反應，直到混合物變得透明。在此製程的過程中，將650克的副產物透過塔和冷凝器排出。當酯化反應完成時，藉由將加壓的反應器中的氮氣排出到外部來將反應器中的壓力降至常壓。然後，將反應器中的混合物轉移到能夠進行真空反應的7 L反應器中。

【0159】 在30分鐘內，在常壓下將反應器的壓力降至5托(絕對壓力：5 mmHg)，同時在1小時內將反應器的溫度升至280°C，並保持反應器的壓力為1托(絕對壓力：1 mmHg)或更低以進行聚縮合反應。在聚縮合反應的起始階段，

攪拌速度設定得很快，但隨著聚縮合反應進行，當攪拌力因為反應物的黏度增加而減弱時，或者當反應物的溫度提升至設定的溫度或以上時，可以適當地控制攪拌速度。進行聚縮合反應直到反應器中混合物(熔體)的特性黏度(IV)達到 0.60 dl/g。當反應器中混合物的特性黏度達到預期水準時，將混合物排出到反應器外並絞合，然後用冷卻液固化並顆粒化，使得其平均重量為 12 mg 至 14 mg。

【0160】 顆粒可以在 140°C 下靜置 3 小時並進行結晶，然後加入 20 L 固相聚合反應器中。之後，將氮氣以 50 L/分鐘的速率流入反應器。此時，將反應器的溫度以 40°C/小時的速率從室溫升至 140°C，在 140°C 保持 3 小時，然後以 40°C /小時的速率升至 205°C，並保持在 205°C。進行固相聚合直到反應器中顆粒的特性黏度(IV)達到 0.75 dl/g。

【0161】 相對於如上述製備的聚酯樹脂中所含的全部衍生自酸的殘留物，衍生自對苯二甲酸的殘留物為 100 mol%。相對於全部衍生自二醇的殘留物，衍生自異山梨醇的殘留物為 3 mol%，衍生自乙二醇的殘留物為 94 mol%，且衍生自二甘醇的殘留物為 3 mol%。

【0162】 根據上述方法測量聚酯樹脂的物理性質的結果，證實 DSC 第一次掃描中的 T_m 為 240°C，T_g(第二次掃描)為 82°C，M_n 為 20000，M_w 為 72000，PDI 為 3.60，霧度為 5.5%。

【0163】 在使用聚酯樹脂模造 1 階段瓶子的過程中，以肉眼可觀察到霧度。即使在 2 階段瓶子模造中，其成形性和外觀也沒有問題。

【0164】 比較例3：聚酯樹脂的製備

【0165】 將3355克(20.2莫耳)的對苯二甲酸、1228克(19.8莫耳)的乙二醇與207克(1.4莫耳)的異山梨醇添加至裝載塔和水冷冷凝器的10 L的反應器。使用1.0克的二氧化鋯作為催化劑，使用1.46克的磷酸作為穩定劑且使用0.7克的乙酸鈷作為著色劑(二羧酸或其衍生物與二醇之間的莫耳比為1：1.05)。然後，將氮氣注入反應器中以產生加壓狀態，其中反應器的壓力高於大氣壓 1.0 kgf/cm^2 (絕對壓力：1495.6 mmHg)。

【0166】 然後，在90分鐘內將反應器的溫度升至 220°C ，在 220°C 保持2小時，然後在2小時內升溫至 260°C 。之後，以肉眼觀察反應器中的混合物，並在保持反應器溫度為 260°C 的同時進行酯化反應，直到混合物變得透明。在此製程的過程中，將650克的副產物透過塔和冷凝器排出。當酯化反應完成時，藉由將加壓的反應器中的氮氣排出到外部來將反應器中的壓力降至常壓。然後，將反應器中的混合物轉移到能夠進行真空反應的7 L反應器中。

【0167】 在30分鐘內，在常壓下將反應器的壓力降至5托(絕對壓力：5 mmHg)，同時在1小時內將反應器的溫度升至 280°C ，並保持反應器的壓力為1托(絕對壓力：1 mmHg)或更低以進行聚縮合反應。在聚縮合反應的起始階段，攪拌速度設定得很快，但隨著聚縮合反應進行，當攪拌力因為反應物的黏度增加而減弱時，或者當反應物的溫度提升至設定的溫度或以上時，可以適當地控制攪拌速度。進行聚縮合反應直到反應器中混合物(熔體)的特性黏度(IV)達到 0.40 dl/g 。當反應器中混合物的特性黏度達到預期水準時，將混合物排出到反應器外並絞合，然後用冷卻液固化並顆粒化，使得其平均重量為12 mg至14 mg。

【0168】 顆粒可以在150°C下靜置1小時並進行結晶，然後加入20 L固相聚合反應器中。之後，將氮氣以50L/分鐘的速率流入反應器。此時，將反應器的溫度以40°C/小時的速率從室溫升至140°C，在140°C保持3小時，然後以40°C /小時的速率升至200°C，並保持在200°C。進行固相聚合直到反應器中顆粒的特性黏度(IV)達到0.75 dl/g。

【0169】 相對於如上述製備的聚酯樹脂中所含的全部衍生自酸的殘留物，衍生自對苯二甲酸的殘留物為100 mol%。相對於全部衍生自二醇的殘留物，衍生自異山梨醇的殘留物為6 mol%，衍生自乙二醇的殘留物為92 mol%，且衍生自二甘醇的殘留物為2 mol%。

【0170】 根據上述方法測量聚酯樹脂的物理性質的結果，證實DSC第一次掃描中的Tm為237°C，Tg(第二次掃描)為85°C，Mn為18000，Mw為75000，PDI為4.17，霧度為3.5%。

【0171】 在使用聚酯樹脂模造1階段瓶子的過程中，以肉眼可觀察到霧度。即使在2階段瓶子模造中，其成形性和外觀也沒有問題。

【0172】 比較例4：聚酯樹脂的製備

【0173】 將2652克(16.0莫耳)的對苯二甲酸、1278克(20.6莫耳)的乙二醇與257克(1.8莫耳)的異山梨醇添加至裝載塔和水冷冷凝器的10 L的反應器。使用1.0克的二氧化鋯作為催化劑，使用1.46克的磷酸作為穩定劑，使用0.010克的Polysynthrene Blue RLS(Clarient)作為藍色染色劑，以及使用0.003克的Solvapern Red Red (Clarient)作為紅色染色劑(二羧酸或其衍生物與二醇之間的莫耳比為1:

第 41 頁，共 50 頁(發明說明書)

1.05)且使用1 ppm的聚乙烯作為助晶劑(二羧酸或其衍生物與二醇之間的莫耳比為1：1.4)。然後，將氮氣注入反應器中以產生加壓狀態，其中反應器的壓力高於大氣壓 1.0 kgf/cm^2 (絕對壓力：1495.6 mmHg)。

【0174】 然後，在90分鐘內將反應器的溫度升至 220°C ，在 220°C 保持2小時，然後在2小時內升溫至 260°C 。之後，以肉眼觀察反應器中的混合物，並且在保持反應器的溫度為 260°C 的同時進行酯化反應直到混合物變得透明。在此製程的過程中，將650克的副產物透過塔和冷凝器排出。當酯化反應完成時，藉由將加壓的反應器中的氮氣排出到外部來將反應器中的壓力降至常壓。然後，將反應器中的混合物轉移到能夠進行真空反應的7 L反應器中。

【0175】 然後，在30分鐘內，在常壓下將反應器的壓力降至5托(絕對壓力：5 mmHg)，並保持此壓力狀態1小時。然後，在1小時內將反應器的溫度升至 270°C ，並在保持反應器的壓力為1托(絕對壓力：1 mmHg)或更低時進行聚縮合反應。在聚縮合反應的起始階段，攪拌速度設定得很快，但隨著聚縮合反應進行，當攪拌力因為反應物的黏度增加而減弱時，或者當反應物的溫度提升至設定的溫度或以上時，可以適當地控制攪拌速度。進行聚縮合反應直到反應器中混合物(熔體)的特性黏度(IV)達到 0.50 dl/g 。當反應器中混合物的特性黏度達到預期水準時，將混合物排出到反應器外並絞合，然後用冷卻液固化並顆粒化，使得其平均重量為12 mg至14 mg。

【0176】 顆粒可以在 140°C 下靜置3小時並進行結晶，然後加入20 L固相聚合反應器中。之後，將氮氣以50 L/分鐘的速率流入反應器。此時，將反應器的溫度以 $40^\circ\text{C}/\text{小時}$ 的速率從室溫升至 140°C ，在 140°C 保持3小時，然後以 $40^\circ\text{C}/\text{小時}$

的速率升至200°C，並保持在200°C。進行固相聚合直到反應器中顆粒的特性黏度(IV)達到0.95 dl/g。

【0177】 相對於如上述製備的聚酯樹脂中所含的全部衍生自酸的殘留物，衍生自對苯二甲酸的殘留物為100 mol%。相對於全部衍生自二醇的殘留物，衍生自異山梨醇的殘留物為6 mol%，衍生自乙二醇的殘留物為88 mol%，且衍生自二甘醇的殘留物為6 mol%。

【0178】 根據上述方法測量聚酯樹脂的物理性質的結果，證實DSC第一次掃描中的T_m為230°C，T_g(第二次掃描)為82°C，M_n為26000，M_w為107000，PDI為4.12，霧度為1.5%。

【0179】 比較例5：聚酯樹脂的製備

【0180】 將3325克(20.0莫耳)的對苯二甲酸、1143克(18.4莫耳)的乙二醇與1111克(7.6莫耳)的異山梨醇添加至裝載塔和水冷冷凝器的10 L的反應器。使用1.0克的二氧化鋯作為催化劑，使用1.50克的磷酸作為穩定劑，使用0.021克的Polysynthrene Blue RLS(Clarient)作為藍色染色劑，且使用0.004克的Solvaperm Red Red (Clarient)作為紅色染色劑 且使用10 ppm的Irganox 1076作為抗氧化劑(二羧酸或其衍生物與二醇之間的莫耳比為1：1.3)。然後，將氮氣注入反應器中以產生加壓狀態，其中反應器的壓力高於大氣壓1.0 kgf/cm²(絕對壓力：1495.6 mmHg)。

【0181】 然後，在90分鐘內將反應器的溫度升至220°C，在220°C保持2小時，然後在2小時內升溫至255°C之後，以肉眼觀察反應器中的混合物，並且在保持

反應器的溫度為 255°C 的同時進行酯化反應直到混合物變得透明。在此製程的過程中，將650克的副產物透過塔和冷凝器排出。當酯化反應完成時，藉由將加壓的反應器中的氮氣排出到外部來將反應器中的壓力降至常壓。然後，將反應器中的混合物轉移到能夠進行真空反應的7 L反應器中。

【0182】 然後，在10分鐘內，在常壓下將反應器的壓力降至100托(絕對壓力：100 mmHg)，並保持此壓力狀態1小時。然後，在1小時內將反應器的溫度升至 270°C ，並在保持反應器的壓力為1托(絕對壓力：1 mmHg)或更低時進行聚縮合反應。在聚縮合反應的起始階段，攪拌速度設定得很快，但隨著聚縮合反應進行，當攪拌力因為反應物的黏度增加而減弱時，或者當反應物的溫度提升至設定的溫度或以上時，可以適當地控制攪拌速度。進行聚縮合反應直到反應器中混合物(熔體)的特性黏度(IV)達到0.70 dl/g。

【0183】 相對於如上述製備的聚酯樹脂中所含的全部衍生自酸的殘留物，衍生自對苯二甲酸的殘留物為100 mol%。相對於全部衍生自二醇的殘留物，衍生自異山梨醇的殘留物為20 mol%，衍生自乙二醇的殘留物為77.5 mol%，且衍生自二甘醇的殘留物為2.5 mol%。

【0184】 根據上述方法測量聚酯樹脂的物理性質的結果，證實DSC第一次掃描中並未觀察到 T_m ， T_g (第二次掃描)為 95°C ， M_n 為25000， M_w 為68000，PDI為2.72，霧度為0.8%。

【0185】 在使用聚酯樹脂模造1階段瓶子的過程中，以肉眼未觀察到霧度。在2階段瓶子模造中，其成形性和外觀有問題。

【0186】 實驗實施例：聚酯樹脂的評估

【0187】 根據前述的方法對實施例1至7，比較例1至5的聚酯樹脂的物理性質進行評估，其結果如下表1所示。

【0188】 表1

		G/A	ISB	熔體IV 與固相 IV之間 的差異	ISB含 量 DEG含 量	Tg Tm	Mn Mw PDI	霧度	1階段 瓶子 模造	2階段 瓶子
實 施 例	1	1.04 0.08 0.96	75	0.15	6 mol% 3 mol%	85°C 236° C	19,000 70,000 3.68	2.4%	OK	OK
	2	1.13 (1.03 +0.1) 0.085 0.945	71	0.30	6 mol% 4 mol%	85°C 236° C	28,000 95,000 3.39	1.2%	OK	OK
	3	1.05 0.12 0.93	83	0.25	10 mol% 3.5 mol%	90°C 220° C	25,000 83,000 3.32	1.0%	OK	OK
	4	2.050 0.220	27	0.35	6 mol% 3 mol%	85°C 236°	27,000 103,00	1.3%	OK	OK

		1.830				C	0			
							3.81			
	5	.05	75	0.30	6 mol%	85°C	27,000	1.2%	OK	OK
		0.080			3.5	236°	87,000			
		0.97			mol%	C	3.22			
	6	1.04	86	0.20	12	90°C	22,000	0.8%	OK	OK
		0.14			mol%	210°	68,000			
		0.9			5 mol%	C	3.09			
	7	1.05	86	-	12	92°C	23,000	0.7%	OK	OK
		0.14			mol%	212°	65,000			
		0.91			2 mol%	C	2.83			
比較 例	1	1.200	-	0.20	0 mol%	70°C	23,000	10.4	霧度	OK
		0.000			3.5	250°	75,000	%		
		1.200			mol%	C	3.26			
	2	1.400	50	0.15	3 mol%	82°C	20,000	5.5%	霧度	OK
		0.060			3 mol%	240°	72,000			
		1.340				C	3.60			
	3	1.050	86	0.35	6 mol%	85°C	18,000	3.5%	霧度	OK
		0.070			2 mol%	237°	75,000			
		0.980				C	4.17			
	4	1.400	55	0.45	6 mol%	82°C	26,000	1.5%	進行模造 X	
		0.110			6 mol%	230°	107,00			
		1.290				C	0			

							4.12			
	5	1.300	54	-	20	95°C	25,000	0.8%	OK	NG
		0.380			mol%	-	68,000			
		0.920			2.5		2.72			
					mol%					

【0189】 **G/A**：二醇對二羧酸或其衍生物的莫耳比(二醇的莫耳數/二羧酸或其衍生物的莫耳數；當二醇在多個步驟中加入或混合，其在括號中分開地以「二醇的起始混合莫耳比+額外增加莫耳比」的型態來表示)。

【0190】 **I/T**：異山梨醇對二羧酸或其衍生物的莫耳比(異山梨醇的莫耳數/二羧酸或其衍生物的莫耳數)。

【0191】 **E/T**：乙二醇對二羧酸或其衍生物的莫耳比(乙二醇的莫耳數/二羧酸或其衍生物的莫耳數)。

【0192】 **ISB殘留比率**：相對於用以製備聚酯樹脂的全部異山梨醇，加入至聚酯樹脂的異山梨醇的莫耳比($\{ \text{衍生自異山梨醇的二醇官能基的莫耳數} / \text{衍生自二羧酸或其衍生物的酸官能基的莫耳數} \} / \{ \text{異山梨醇的莫耳數} / \text{二羧酸或其衍生物的莫耳數} \} * 100$)。

【0193】 **熔體IV與固相IV之間的差異**：

【0194】 完成聚縮合反應，在固相聚合(熔體IV)之前的樹脂的特性黏度與固相聚合之後的樹脂的特性黏度的差異。

【0195】 **ISB含量**：聚酯樹脂中相對於衍生自全部二醇的殘留物的衍生自異山梨醇的殘留物的莫耳比率。

【0196】 **DEG含量**：聚酯樹脂中相對於衍生自全部二醇的殘留物的衍生自二甘醇的殘留物的莫耳比率。

【0197】 請參考表1，在1階段模造製程中，吹氣係藉由模造預成形物的潛熱進行。然而，如同比較例1，若聚酯樹脂不包括衍生自異山梨醇的二醇官能基，已證實分子內結晶在適合進行吹氣的溫度下會產生霧度。為了避免霧度的產生，若模造預成形物被充分地冷卻，則產生無法進行後續的吹氣的問題。

【0198】 另外，已證實比較例2的聚酯樹脂包括太少含量的衍生自異山梨醇的二醇部分，因此在模造之後由於高分子鏈的高排列規則性而產生霧度。

【0199】 另一方面，請參考實施例1、實施例2與比較例3，已證實雖然聚酯樹脂包括衍生自相同含量異山梨醇的二醇官能基，當相對於全部二醇官能基的衍生自二甘醇的二醇官能基的含量小於2.5 mol%且當分子量分布大於4，將產生霧度。特別來說，從實施例1、實施例2與比較例3證實，在固相聚合(熔體IV)之前得樹脂的特性黏度應該至少為0.45 dl/g，其中為了不導致霧度產生，可以包括適當含量的衍生自二甘醇的二醇官能基，以展現出適當的分子量分布。

【0200】 另一方面，請參考比較例4，已證實雖然聚酯樹脂包括適當含量的衍生自異山梨醇的二醇官能基，若其包括大量的衍生自二甘醇的二醇官能基，耐

熱性降低。考慮到作為應用，例如熱填充罐，所需的T_g至少為約85°C，比較例4的聚酯樹脂不適合做為例如熱填充罐的應用。

【0201】 另一方面，請參考實施例6、實施例7與比較例5，已證實以單體的組成物透過DSC的第1次掃描而使聚酯樹脂具有一熔點存在限制。以比較例5的聚酯樹脂而言，其中以全部衍生自二醇的二醇官能基為基準，衍生自異山梨醇的二醇官能基為20 mol%，透過DSC在第1次掃描的過程中沒有觀察到T_m峰，因此不會有因分子拉伸而產生的方向性(orientation)。因此，已證實以比較例5的聚酯樹脂而言，不可能產生和上述預成形物和瓶子的拉伸比率一樣大的2階段瓶子模造。

【0202】 因此，已證實在特定的製程條件下製備的聚酯樹脂，例如在適當範圍下控制二醇的起始輸入/混合比率，高分子鏈中的衍生自異山梨醇的二醇官能基與衍生自二甘醇的二醇官能基必須滿足特定範圍以使玻璃轉換溫度為一定水準以上，藉此展現出高耐熱性與優異的機械性質，並且，即使壁厚較厚還是能表現出高透明度。再者，已證實在固相聚合反應之前調整樹脂的特性黏度以及將聚酯樹脂的分子量分布調整為較窄可以達到適當的結晶速度，因此提供不會產生霧度的較厚的樹脂模造物件。

【0203】 已證實使用上述實施例製備的樹脂模造物件即使在壁厚較厚時仍能展現出非常低的霧度，小於3%，並且透過DSC在第1次掃描時具有熔點與高玻璃轉換溫度，使得1階段瓶子模造與2階段瓶子模造得以進行且能夠有效地使用於不同的應用中，例如瓶子。

以上所述僅為本發明之較佳實施例，凡依本發明申請專利範圍所做之均等變化與修飾，皆應屬本發明之涵蓋範圍。

【符號說明】

【0204】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種聚酯樹脂，該聚酯樹脂由二羧酸與二醇聚合而成，該二羧酸包括對苯二甲酸(terephthalic acid)或其衍生物，該二醇包括異山梨醇(isosorbide)與乙二醇(ethylene glycol)，使得該聚酯樹脂具有衍生自該二羧酸或其衍生物的酸官能基(moiety)與衍生自該二醇的二醇官能基的交替結構；

其中，在全部衍生自該二醇的二醇官能基中，該聚酯樹脂包括6莫耳百分比(mol%)至12 mol%的衍生自異山梨醇的二醇官能基以及2 mol%至5 mol%的衍生自二甘醇(diethylene glycol)的二醇官能基，

其中該聚酯樹脂透過差示掃描量熱法(differential scanning calorimetry, DSC)進行第一次掃描(first scan)時存在一熔點，且透過差示掃描量熱法進行第一次掃描時測得該聚酯樹脂的熔點為200°C至250°C，

其中根據ASTM D1003-97量測，由該聚酯樹脂製得厚度6毫米(mm)的試片之霧度(haze)小於或等於1.5%，以及

其中該聚酯樹脂的重量平均分子量為70000 g/mol至150000 g/mol。

【第2項】 如請求項1所述的聚酯樹脂，其中該二羧酸或其衍生物為對苯二甲酸或其衍生物以外的二羧酸或其衍生物，且在全部二羧酸或其衍生物中，該二羧酸或其衍生物包括0 mol%至50 mol%的選自由碳數為8至14的芳香族二羧酸或其衍生物以及碳數為4至12的脂肪族二羧酸或其衍生物所組成的群組的其中至少一個。

【第3項】 如請求項1所述的聚酯樹脂，其中該聚酯樹脂的數目平均分子量為15000克/莫耳(g/mol)至50000 g/mol。

【第4項】 如請求項1所述的聚酯樹脂，其中該聚酯樹脂的分子重量分布為2.5至4.0。

【第5項】 如請求項1所述的聚酯樹脂，其中該聚酯樹脂的玻璃轉換溫度大於或等於85°C。

【第6項】 如請求項1所述的聚酯樹脂，其中該聚酯樹脂係用來製作瓶子、熱填充罐(hot-fill jar)、高壓容器(high-pressure vessel)、薄板(sheet)、拉伸膜(drawn film)或纖維(fiber)。

【第7項】 一種製備請求項1所述的聚酯樹脂的方法，其包含以下步驟：

(a)對(i)包括對苯二甲酸或其衍生物的二羧酸以及(ii)以100莫耳的全部二羧酸或其衍生物為基準的包括6.5莫耳至25莫耳的異山梨醇以及80莫耳至200莫耳的乙二醇的二醇進行酯化(esterification)反應或酯交換(transesterification)反應；

(b)使該酯化反應或該酯交換反應的產物進行聚縮合(polycondensation)反應，使得反應後的產物的特性黏度(intrinsic viscosity)達到0.60分升/克(dl/g)至0.75 dl/g，其中該特性黏度係經由在150°C下以1.2克/分升(g/dl)的濃度將聚縮合反應後的產物溶入鄰氯酚(orthochlorophenol)15分鐘之後，並在35°C下所測得

(c)將經由聚縮合反應所製備的聚合物結晶化；以及

(d)將結晶化的聚合物進行固相聚合，使得其特性黏度達到大於經由步驟(b)所得到的樹脂的特性黏度0.25 dl/g至0.40 dl/g以上，其中該特性黏度是使其在150°C下以1.2 g/dl的濃度溶入鄰氯酚15分鐘，並且在35°C下量測所得，以及

其中固相聚合後的該特性黏度為0.85 dl/g至1.0 dl/g。

【第8項】 如請求項7所述製備聚酯樹脂的方法，其中該(i)二羧酸或其衍生物為二羧酸，且該(i)二羧酸對該(ii)二醇的起始混合莫耳比被調整為1：1.01至1：1.05，或者該(i)二羧酸或其衍生物為二羧酸烷基酯(dicarboxylic acid alkyl ester)或二羧酸酐(dicarboxylic acid anhydride)，且該(i)二羧酸或其衍生物對該(ii)二醇的起始混合莫耳比被調整為1：2.0至1：2.1。

【第9項】 如請求項7或8所述製備聚酯樹脂的方法，其中在反應過程中進一步添加一部分的該(ii)二醇。

【第10項】 如請求項7所述製備聚酯樹脂的方法，其中將聚縮合催化劑(catalyst)、穩定劑(stabilizer)、著色劑(coloring agent)、助晶劑(crystallizing agent)、抗氧化劑(antioxidant)或分枝劑(branching agent)在步驟(a)酯化反應或酯交換反應開始之前加至一漿料(slurry)中，或是在反應完成之後加入產物中。

【第11項】 如請求項7所述製備聚酯樹脂的方法，還包括在步驟(b)聚縮合反應之前，藉由將酯化反應或酯交換反應所得到的產物在400毫米汞柱(mmHg)至1 mmHg的減壓條件下靜置0.2至3小時來移除未反應材料，其中未反應材料包括異山梨醇。

【第12項】 一種由請求項1所述的聚酯樹脂所製得的樹脂模造物件。

【第13項】 如請求項12所述的樹脂模造物件，其具有一壁厚，大於或等於4.5 mm。