



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202411293 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：112122309 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 06 月 15 日  
(51)Int. Cl. : C08G63/16 (2006.01) C08G63/183 (2006.01)  
C08G63/78 (2006.01) C08G63/82 (2006.01)  
(30)優先權：2022/06/17 日本 2022-098366  
(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：山本佑 YAMAMOTO, YU (JP)；森山暢夫 MORIYAMA, NOBUO (JP)  
(74)代理人：周良吉；周宜新  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 33 頁

(54)名稱  
共聚聚酯樹脂及其成形體、以及共聚聚酯樹脂之製造方法  
(57)摘要

本發明提供一種異物少的共聚聚酯樹脂。一種共聚聚酯樹脂，其特徵為：滿足以下的(1)~(4)：  
(1)二羧酸成分 100mol%中，含有來自脂肪族二羧酸的單元 20 ~ 80mol%，含有來自對苯二甲酸的單元 20 ~ 80mol%  
(2)二醇成分 100mol%中，含有來自 1,4-丁二醇的單元 80mol%以上  
(3)含有鋁原子及磷原子  
(4)該共聚聚酯樹脂濃度為 0.15g/L 的六氟-2-丙醇溶液中所含的粒徑 0.3 ~ 0.5μm 的粒子為 5500 個/mL 以下。

## 【發明摘要】

【中文發明名稱】 共聚聚酯樹脂及其成形體、以及共聚聚酯樹脂之製造方法

### 【中文】

本發明提供一種異物少的共聚聚酯樹脂。一種共聚聚酯樹脂，其特徵為：滿足以下的(1)～(4)：

(1)二羧酸成分100mol%中，含有來自脂肪族二羧酸的單元20～80mol%，含有來自對苯二甲酸的單元20～80mol%

(2)二醇成分100mol%中，含有來自1,4-丁二醇的單元80mol%以上

(3)含有鋁原子及磷原子

(4)該共聚聚酯樹脂濃度為0.15g/L的六氟-2-丙醇溶液中所含的粒徑0.3～0.5 $\mu$ m的粒子為5500個/mL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】 共聚聚酯樹脂及其成形體、以及共聚聚酯樹脂之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明關於一種共聚聚酯樹脂及其成形體、以及共聚聚酯樹脂之製造方法。

【先前技術】

【0002】

聚酯，尤其是以對苯二甲酸與1,4-丁二醇作為原料所製造出的聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)，由於化學、物理性質優異，因此一直被使用在容器、薄膜、薄片、纖維等廣範圍的用途。

【0003】

其中，具有結晶性的PBT，已知有對苯二甲酸加上己二酸和1,4-丁二醇共聚而成的聚酯樹脂(以下會有稱為共聚聚酯樹脂的情形)(專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻1]日本特開平10-298271號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】

在專利文獻1中，使用了鈦化合物作為聚合觸媒，然而鈦化合物會在聚合中改性成氧化鈦而成為異物。異物雖然也能夠考慮以過濾器來除去，然而粒徑小的異物(具體而言粒徑為0.3~0.5 $\mu\text{m}$ 的異物)難以用過濾器除去，殘留於樹脂中的異物，會牽涉到在加工時操作性惡化或外觀不良等的發生所造成的製品品質惡化。

**【0006】**

本發明的課題在於提供一種共聚聚酯樹脂，其中粒徑為0.3~0.5 $\mu\text{m}$ 的異物少。

[解決問題之方式]

**【0007】**

本發明人等為了解決前述課題反覆鑽研，結果發現，藉由以既定比例來使用脂肪族二羧酸與對苯二甲酸作為二羧酸成分，二醇成分是以1,4-丁二醇為主成分，並使用鋁化合物及磷化合物作為聚合時的觸媒，可減少共聚聚酯樹脂中的異物。

**【0008】**

亦即，本發明包含以下的發明。

[1]一種共聚聚酯樹脂，其特徵為：滿足以下的(1)~(4)：

(1)二羧酸成分100mol%中，含有來自脂肪族二羧酸的單元20~80mol%，含有來自對苯二甲酸的單元20~80mol%

(2)二醇成分100mol%中，含有來自1,4-丁二醇的單元80mol%以上

(3)含有鋁原子及磷原子

(4)該共聚聚酯樹脂濃度為0.15g/L的六氟-2-丙醇溶液中所含的粒徑0.3~0.5 $\mu\text{m}$ 的粒子為5500個/mL以下。

[2]如前述[1]之共聚聚酯樹脂，其中，該脂肪族二羧酸為碳數3～12之脂肪族飽和二羧酸。

[3]如前述[1]或[2]之共聚聚酯樹脂，其中，該共聚聚酯樹脂含有鋁原子10～100質量ppm，含有磷原子20～250質量ppm。

[4]如前述[1]～[3]中任一項之共聚聚酯樹脂，其中，在苯酚與四氯乙烷的質量比為60：40的混合溶劑18g中溶解該共聚聚酯樹脂2g而成的溶液在L\*a\*b\*表色系統中的b值為10以下。

[5]如前述[1]～[4]中任一項之共聚聚酯樹脂，其中，顆粒的b值為8以下。

[6]如前述[1]～[5]中任一項之共聚聚酯樹脂，其中，熔點為50℃以上。

[7]如前述[1]～[6]中任一項之共聚聚酯樹脂，其中，在使用分類成酯酶、脂酶或角質酶的分解酵素的任意者的酵素分解測試之中，分解後的該共聚聚酯樹脂相對於分解前的該共聚聚酯樹脂的質量減少率為50質量%以上。

[8]如前述[1]～[6]中任一項之共聚聚酯樹脂，其中，在使用Novozym(註冊商標)51032的酵素分解測試之中，分解後的樹脂相對於分解前的樹脂的質量減少率為50質量%以上。

[9]一種成形體，其係含有如前述[1]～[8]中任一項之共聚聚酯樹脂。

[10]一種共聚聚酯樹脂之製造方法，其特徵為具有：使含有對苯二甲酸20～80mol%與脂肪族二羧酸20～80mol%的二羧酸類與含有1,4-丁二醇80mol%以上的二醇類進行酯化反應或/及酯交換反應之第1步驟；及使該第1步驟所得到的反應物縮聚合之第2步驟，最晚在第1步驟結束前添加作為聚合觸媒的鋁化合物及磷化合物。

[11]如前述[10]之共聚聚酯樹脂之製造方法，其中，在該第1步驟之前或第1步驟途中開始該鋁化合物及磷化合物的添加。

[發明之效果]

**【0009】**

藉由以既定比例使用脂肪族二羧酸與對苯二甲酸作為二羧酸成分，二醇成分是以1,4-丁二醇為主成分，使用鋁化合物及磷化合物作為聚合時的觸媒，可製成粒徑為 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 的異物少的共聚聚酯樹脂。因此，本發明的共聚聚酯樹脂，可廣泛使用作為薄膜、薄片、中空成型容器、工程塑膠、纖維等的各種成形品用的材料。此外，在本說明書中，會有將粒徑為 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 的異物簡稱為「異物」的情形。

**【0010】**

另外，本發明的共聚聚酯樹脂以著色受抑制為佳。此外，本發明的共聚聚酯樹脂以生物分解性優異為佳。生物分解性優異、著色受抑制的樹脂，以作為薄膜、薄片、中空成型容器、工程塑膠、纖維等的各種成形品用的材料為特佳。

**【實施方式】****【0011】**

本發明的共聚聚酯樹脂是使二羧酸成分與二醇成分縮聚所得到的樹脂。

**【0012】**

本發明的共聚聚酯樹脂的二羧酸成分100mol%中，含有來自脂肪族二羧酸的單元20～80mol%，含有來自對苯二甲酸的單元20～80mol%。以含有來自脂肪族二羧酸的單元30～70mol%為佳，含有40～60mol%為較佳。另外，以含有來自對苯二甲酸的單元30～70mol%為佳，含有40～60mol%為較佳。此外，「二羧酸成分100mol%」，意指將全部的來自二羧酸的單元的合計量定為100mol%，對於二羧酸以外的成分(二醇成分、全部羧酸成分等)而言也同樣。另外，在使用兩種以上的脂肪族二羧酸的情況，「來自脂肪族二羧酸的單元」的比例，意指全部的脂肪族二羧酸的合計之mol%。

**【0013】**

來自脂肪族二羧酸的單元與來自對苯二甲酸的單元的合計100mol%中，以含有來自脂肪族二羧酸的單元20～80mol%為佳，含有30～70mol%為較佳，含有40～60mol%為更佳。換言之，來自脂肪族二羧酸的單元與來自對苯二甲酸的單元的合計100mol%中，以含有來自對苯二甲酸的單元20～80mol%為佳，含有30～70mol%為較佳，含有40～60mol%為更佳。

**【0014】**

全部羧酸成分100mol%中，來自脂肪族二羧酸的單元及來自對苯二甲酸的單元以合計80mol%以上為佳，90mol%以上為較佳，95mol%以上為更佳，97mol%以上為特佳，99mol%以上為最佳。

**【0015】**

前述脂肪族二羧酸可列舉草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、桂酸、杜鵑花酸、癸二酸、癸烷二羧酸、十二烷二羧酸、十四烷二羧酸、十六烷二羧酸、1,3-環丁烷二羧酸、1,3-環戊烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,4-環己烷二羧酸、2,5-降冰片烷二羧酸、二聚酸等所例示的飽和脂肪族二羧酸；富馬酸、馬來酸、伊康酸等所例示的不飽和脂肪族二羧酸等。尤其以選自琥珀酸、戊二酸、己二酸及癸二酸的至少一者為佳，選自琥珀酸、戊二酸及己二酸的至少一者為較佳，己二酸為更佳。

**【0016】**

脂肪族二羧酸以脂肪族飽和二羧酸為佳，碳數3～12之脂肪族飽和二羧酸為較佳，碳數4～10之脂肪族飽和二羧酸為更佳，碳數4～6之脂肪族飽和二羧酸為特佳，碳數6之脂肪族飽和二羧酸為最佳。另外，脂肪族飽和二羧酸以 $\alpha,\omega$ -二羧酸為佳，直鏈 $\alpha,\omega$ -二羧酸為較佳。

**【0017】**

本發明的共聚聚酯樹脂，亦可含有脂肪族二羧酸及對苯二甲酸以外的二羧酸。脂肪族二羧酸及對苯二甲酸以外的二羧酸，可列舉鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、間苯二甲酸-5-磺酸鹼金屬鹽、2,2'-聯苯二甲酸、1,3-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、1,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,7-萘二甲酸、4,4'-聯苯二甲酸、4,4'-聯苯砒二甲酸、4,4'-聯苯醚二甲酸、1,2-雙(苯氧基)乙烷-p,p'-二羧酸、棕櫚酸、蔥二甲酸等所例示的芳香族二羧酸等。二羧酸成分100mol%中，來自脂肪族二羧酸及對苯二甲酸以外的二羧酸的單元以30mol%以下為佳，較佳為20mol%以下，更佳為10mol%以下，特佳為5mol%以下，最佳為1mol%以下。此外，在使用兩種以上的脂肪族二羧酸及對苯二甲酸以外的二羧酸的情況，「來自脂肪族二羧酸及對苯二甲酸以外的二羧酸的單元」的比例，意指脂肪族二羧酸及對苯二甲酸以外全部的二羧酸的合計之mol%。

#### 【0018】

全部芳香族二羧酸成分100mol%中，來自對苯二甲酸的單元以60mol%以上為佳，75mol%以上為較佳，90mol%以上為更佳，95mol%以上為特佳，98mol%以上為最佳。

#### 【0019】

本發明的共聚聚酯樹脂，如果是少量，則亦可含有來自二羧酸成分以外的羧酸的單元。二羧酸以外的羧酸可包含三元以上的多元羧酸或羥基羧酸，三元以上的多元羧酸以三～四元的多元羧酸為佳。

#### 【0020】

三元以上的多元羧酸，可列舉例如乙烷三羧酸、丙烷三羧酸、丁烷四羧酸、焦蜜石酸、偏苯三甲酸、均苯三甲酸、3,4,3',4'-聯苯四羧酸等。全部羧酸成分100mol%中，來自三元以上的多元羧酸的單元以10mol%以下為佳，較佳為5mol%以下，更佳為2mol%以下。此外，在使用兩種以上的三元以上的多元羧酸的情況，

「來自三元以上的多元羧酸的單元」的比例，意指全部的三元以上的多元羧酸的合計之mol%。

【0021】

羧基羧酸可列舉乳酸、檸檬酸、蘋果酸、酒石酸、羧基乙酸、3-羧基丁酸、對羧基苯甲酸、對(2-羧基乙氧基)苯甲酸、4-羧基環己烷羧酸等。全部羧酸成分100mol%中，來自羧基羧酸的單元以10mol%以下為佳，較佳為5mol%以下，更佳為2mol%以下。此外，在使用兩種以上的羧基羧酸的情況，「來自羧基羧酸的單元」的比例，意指全部的羧基羧酸的合計之mol%。

【0022】

二羧酸、三元以上的多元羧酸、羧基羧酸亦可使用其酯形成性衍生物，可列舉例如其烷基酯、鹵氨、酸酐等。此外，在本說明書中，「來自酸的單元」不僅是來自該酸的單元，也包括來自該酸的酯形成性衍生物的單元。

【0023】

本發明的共聚聚酯樹脂的二醇成分100mol%中，含有來自1,4-丁二醇的單元80mol%以上。以含有來自1,4-丁二醇的單元90mol%以上為佳，含有95mol%以上為較佳。

【0024】

二醇成分(二元醇成分)可包含1,4-丁二醇以外的二醇。1,4-丁二醇以外的二醇可列舉乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、二乙二醇、三乙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,2-環己二醇、1,3-環己二醇、1,4-環己二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二乙醇、1,10-十亞甲基二醇、1,12-十二烷二醇等所例示的伸烷二醇；聚乙二醇、聚三亞甲基二醇、聚四亞甲基二醇等所例示的脂肪族二醇；氫醌、4,4'-二羧基雙酚、1,4-雙(β-羧基乙氧基)苯、1,4-雙(β-羧基乙氧基苯基)砒、

雙(對羥苯基)醚、雙(對羥苯基)砜、雙(對羥苯基)甲烷、1,2-雙(對羥苯基)乙烷、雙酚A、雙酚C、2,5-萘二醇、在這些二元醇加成環氧乙烷後的二元醇等所例示的芳香族二醇。這些之中，以乙二醇為特佳。

#### 【0025】

全部二醇成分100mol%中，來自1,4-丁二醇以外的二醇的單元為20mol%以下，宜為10mol%以下，較佳為5mol%以下。此外，在使用兩種以上的1,4-丁二醇以外的二元醇的情況，「來自1,4-丁二醇以外的二醇的單元」的比例，意指1,4-丁二醇以外的全部的二醇的合計之mol%。

#### 【0026】

本發明的共聚聚酯樹脂，如果是少量，則可含有來自二醇成分以外的多元醇的單元。亦即，二醇成分以外的多元醇亦可與三元以上的多元醇併用。三元以上的多元醇，以三～四元的多元醇為佳。三元以上的多元醇可列舉三羥甲基甲烷、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、季戊四醇、甘油、己三醇等。

#### 【0027】

全部多元醇成分100mol%中，來自三元以上的多元醇的單元以10mol%以下為佳，較佳為5mol%以下，更佳為2mol%以下。此外，在使用兩種以上的三元以上的多元醇的情況，「來自三元以上的多元醇的單元」的比例，意指全部的三元以上的多元醇的合計之mol%。

#### 【0028】

1,4-丁二醇、1,4-丁二醇以外的二元醇、三元以上的多元醇，亦可使用其酯形成性衍生物。此外，在本說明書中，「來自1,4-丁二醇的單元」，不僅包含來自1,4-丁二醇的單元，還包含來自1,4-丁二醇的酯形成性衍生物的單元。對於1,4-丁二醇以外的二元醇、三元以上的多元醇而言也同樣。

#### 【0029】

本發明的共聚聚酯樹脂，如果是少量，則可使用環狀酯。環狀酯可列舉 $\epsilon$ -己內酯、 $\beta$ -丙內酯、 $\beta$ -甲基- $\beta$ -丙內酯、 $\delta$ -戊內酯、乙交酯、丙交酯等。此外，環狀酯不屬於羧酸成分，也不屬於醇成分。

### 【0030】

來自環狀酯的單元相對於全部羧酸成分及全部多元醇成分的合計100mol%，以10mol%以下為佳，較佳為5mol%以下，更佳為2mol%以下。此外，在使用兩種以上的環狀酯的情況，「來自環狀酯的單元」的比例，意指全部的環狀酯的合計之mol%。

### 【0031】

#### [聚合觸媒]

本發明的共聚聚酯樹脂，係使用由鋁化合物與磷化合物形成的聚合觸媒來製造，結果會讓本發明的共聚聚酯樹脂含有催化量的來自鋁化合物的成分與來自磷化合物的成分。換言之，本發明的共聚聚酯樹脂含有鋁原子及磷原子。

### 【0032】

#### <鋁化合物>

構成上述聚合觸媒的鋁化合物，只要是能溶解於溶劑的化合物，則不受限定，可無限定地使用周知的鋁化合物。鋁化合物可列舉例如甲酸鋁、乙酸鋁、鹼性乙酸鋁、丙酸鋁、草酸鋁、丙烯酸鋁、月桂酸鋁、硬脂酸鋁、苯甲酸鋁、三氯乙酸鋁、乳酸鋁、檸檬酸鋁、酒石酸鋁、水楊酸鋁等羧酸鹽；氯化鋁、氫氧化鋁、氯氫氧化鋁、硝酸鋁、硫酸鋁、碳酸鋁、磷酸鋁、磷酸鋁等無機酸鹽；甲氧基鋁、乙氧基鋁、正丙氧基鋁、異丙氧基鋁、正丁氧基鋁、第三丁氧基鋁等烷氧基鋁；乙醯丙酮鋁、乙基乙醯乙酸鋁、(乙基乙醯乙酸)二異丙氧基鋁等螯合化合物；三甲基鋁、三乙基鋁等有機鋁化合物及其部分水解物、烷氧基鋁或鋁螯合化合物與羥基羧酸所形成的反應生成物、氧化鋁、超微粒子氧化鋁、矽

酸鋁、鋁與鈦、矽、鋯、鹼金屬或鹼土金屬等複合氧化物等。這些之中，以選自羧酸鹽、無機酸鹽及螯合化合物的至少一種為佳，這些之中，以選自乙酸鋁、鹼性乙酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、氯氫氧化鋁及乙醯丙酮鋁的至少一種為較佳，選自乙酸鋁、鹼性乙酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、氯氫氧化鋁及乙醯丙酮鋁的至少一種為更佳，選自乙酸鋁及鹼性乙酸鋁的至少一種為特佳，以鹼性乙酸鋁為最佳。

### 【0033】

上述鋁化合物以溶解於水或二元醇的鋁化合物為佳。二元醇可列舉乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、丁二醇、三亞甲基二醇、二(三亞甲基)醚二醇、四亞甲基二醇、二(四亞甲基)醚二醇、新戊二醇等。宜為丁二醇。藉由使用鋁化合物溶解於水或丁二醇而成的溶液，可顯著表現出本發明的效果，故為適合。此外，關於鋁化合物的添加量如後述。

### 【0034】

#### <磷化合物>

構成本發明的聚合觸媒的磷化合物並未受到特別限定，若使用磷酸系化合物、次磷酸系化合物，則觸媒活性的提升效果大，故為適合，這些之中，若使用磷酸系化合物，則觸媒活性的提升效果特別大，故更適合。

### 【0035】

上述磷化合物之中，以同分子內具有磷元素與苯酚結構的磷化合物為佳。只要是同分子內具有磷元素與苯酚結構的磷化合物，則並未受到特別限定，若使用選自由同分子內具有磷元素與苯酚結構的磷酸系化合物、同分子內具有磷元素與苯酚結構的次磷酸系化合物所成的群組中的一種或兩種以上的化合物，則觸媒活性的提升效果大，而為適合，若使用一種或兩種以上的同分子內具有磷元素與苯酚結構的磷酸系化合物，則觸媒活性的提升效果非常大，而較適合。

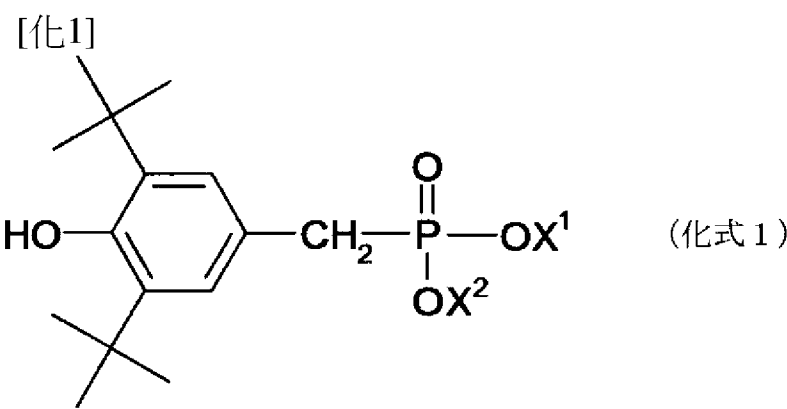
【0036】

另外，同分子內具有磷元素與苯酚結構的磷化合物，可列舉由 $P(=O)R^1(OR^2)(OR^3)$ 或 $P(=O)R^1R^4(OR^2)$ 所表示的化合物等。 $R^1$ 表示含苯酚部位之碳數6～50之烴基、含烴基、鹵素基、烷氧基或胺基等的取代基及苯酚結構之碳數6～50之烴基。 $R^4$ 表示氫、碳數1～50之烴基、含烴基、鹵素基、烷氧基或胺基等的取代基之碳數1～50之烴基。 $R^2$ 、 $R^3$ 各自獨立地表示氫、碳數1～50之烴基、含烴基或烷氧基等的取代基之碳數1～50之烴基。但是，烴基可包含分支結構、環己基等脂環結構、苯基或萘基等芳香環結構。 $R^2$ 與 $R^4$ 的末端彼此亦可鍵結。

【0037】

同分子內具有磷元素與苯酚結構的磷化合物，可列舉例如對烴苯基膦酸、對烴苯基膦酸二甲酯、對烴苯基膦酸二乙酯、對烴苯基膦酸二苯酯、雙(對烴苯基)次膦酸、雙(對烴苯基)次膦酸甲酯、雙(對烴苯基)次膦酸苯酯、對烴苯基次膦酸、對烴苯基次膦酸甲酯、對烴苯基次膦酸苯酯，由下述(化學式1)所表示的3,5-二(第三丁基)-4-烴基苄基膦酸二烷基酯等。同分子內具有磷元素與苯酚結構的磷化合物，特別以具有受阻酚結構的磷化合物為佳，尤其以由下述(化學式1)所表示的3,5-二(第三丁基)-4-烴基苄基膦酸二烷基酯為佳。

【0038】



【0039】

((化學式1)中， $X^1$ 、 $X^2$ 分別表示氫、碳數1~4之烷基)

【0040】

上述 $X^1$ 、 $X^2$ 之烷基的碳數，以1~4為佳，1~2為較佳。尤其是碳數2的乙酯體，已有BASF公司製的Irganox 1222在市面上販售，容易取得，因此磷化合物以3,5-二(第三丁基)-4-羥基苄基膦酸二乙酯為最佳。

【0041】

此外，本發明中的磷化合物，以由上述(化學式1)所表示的3,5-二(第三丁基)-4-羥基苄基膦酸二烷基酯為佳，其他還包含由下述9個化學式所表示的3,5-二(第三丁基)-4-羥基苄基膦酸二烷基酯的改性體。以下針對改性體作說明。

【0042】

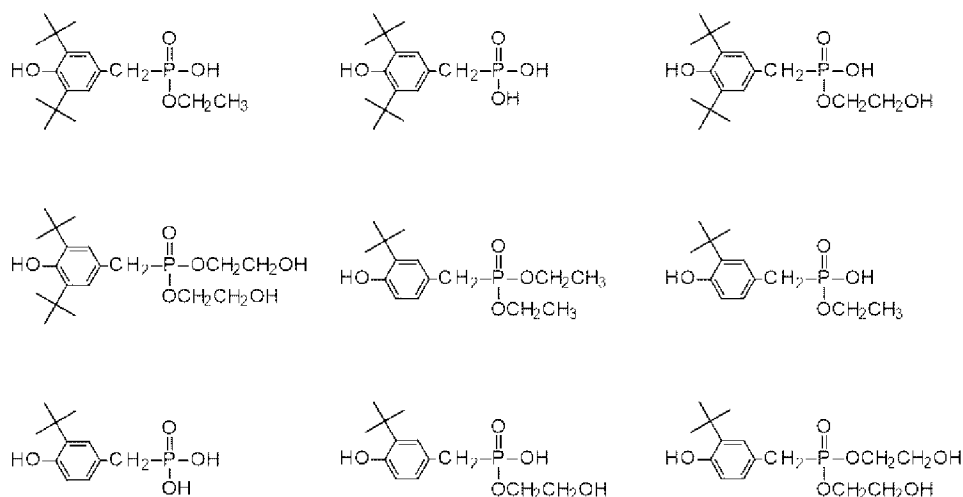
在磷化合物使用由上述(化學式1)所表示的3,5-二(第三丁基)-4-羥基苄基膦酸二烷基酯的情況，在上述熱處理之中，由(化學式1)所表示的磷化合物：3,5-二(第三丁基)-4-羥基苄基膦酸二烷基酯，其一部分會發生結構變化。例如發生第三丁基的脫離、乙酯的水解及羥乙酯交換反應(和乙二醇發生酯交換反應)等變化。所以，在本發明中，磷化合物除了由(化學式1)所表示的3,5-二(第三丁基)-4-羥基苄基膦酸二烷基酯之外，還包含發生結構變化的磷化合物。此外，第三丁基的脫離會在聚合步驟的高溫下顯著發生。

【0043】

以下揭示3,5-二(第三丁基)-4-羥基苄基膦酸二乙酯的一部分發生結構變化後的9種磷化合物。在二元醇溶液中發生結構變化的各磷化合物的分量，可藉由該溶液的P-NMR光譜測定法來定量。關於磷化合物的添加量如後述。

【0044】

[化2]



【0045】

＜鋁化合物及磷化合物以外的觸媒＞

另外，在本發明中，除了上述鋁化合物及磷化合物之外，還可在本發明的共聚聚酯樹脂的特性、加工性、色調等製品不發生問題的範圍內併用銻化合物、鍺化合物、鈦化合物等其他聚合觸媒。

【0046】

本發明的共聚聚酯樹脂中的銻原子含有率，以100質量ppm以下為佳，50質量ppm以下為較佳，20質量ppm以下為更佳，本發明的共聚聚酯樹脂中的鍺原子含有率，以40質量ppm以下為佳，20質量ppm以下為較佳，本發明的共聚聚酯樹脂中的鈦原子含有率，以10質量ppm以下為佳，5質量ppm以下為較佳。此外，在本說明書中，質量ppm意指10<sup>-4</sup>質量%。

【0047】

但是，從本發明的目的看來，以儘可能不使用上述其他聚合觸媒為佳。尤其以儘可能不使用鈦化合物為佳。如上述專利文獻1般，在聚合觸媒使用鈦化合物的情況，在反應過程中容易產生異物，所產生的樹脂會帶有黃色調。另外，在專利文獻1中，使用了丁二醇與己二酸作為單體，然而丁二醇會在副反應中產生四氫呋喃而被消耗掉，因此需增加所添加的鈦化合物來應付此問題，結果，在所產生的樹脂中異物會增加，色調容易惡化。

**【0048】****[共聚聚酯樹脂之製造方法]**

本發明的共聚聚酯樹脂之製造方法，除了單體是以既定比例使用對苯二甲酸、脂肪族二羧酸及1,4-丁二醇這點以及觸媒使用由鋁化合物及磷化合物形成的聚酯聚合觸媒這點之外，可藉由具備周知步驟的方法來進行。

**【0049】**

本發明的共聚聚酯樹脂之製造方法，具有：使含有對苯二甲酸20～80mol%與脂肪族二羧酸20～80mol%的二羧酸類(二羧酸成分)與含有1,4-丁二醇80mol%以上的二醇類(二醇成分)酯化反應或/及酯交換反應之第1步驟；及使前述第1步驟所得到的反應物縮聚合之第2步驟。

**【0050】**

製造共聚聚酯樹脂的方法，只要滿足上述第1步驟及第2步驟，則並未受到特別限定。酯化反應可列舉例如使脂肪族二羧酸與對苯二甲酸與1,4-丁二醇及依照必要與其他共聚成分直接反應，將水餾除，酯化之後，在常壓或減壓下進行縮聚合之直接酯化法。酯交換反應可列舉例如使對苯二甲酸二甲酯、脂肪族二羧酸的二甲酯等酯形成性衍生物、1,4-丁二醇及依照必要與其他共聚成分反應，將甲醇餾除，酯交換之後，在常壓或減壓下進行縮聚合的製造方法。此外還可依照必要為了提高固有黏度而進行固相聚合。

**【0051】**

在這些方式的任一種之中，酯化反應或酯交換反應皆能夠以單一階段來進行，還可分成多階段來進行。在第2步驟的縮聚合，能夠以單一階段來進行，還可分成多階段來進行。另外，在第2步驟的縮聚合，可只用熔融聚合法，亦可將熔融聚合法所製造出的共聚聚酯樹脂以固相聚合法追加聚合。

**【0052】**

此外，脂肪族二羧酸、對苯二甲酸、可添加的脂肪族二羧酸及對苯二甲酸以外的二羧酸、可少量添加的三元以上的多元羧酸、可少量添加的羥基羧酸、可少量添加的環狀酯，在聚合中不會由反應系統被餾出至系統外，作為觸媒最初被添加至系統中的使用量的大致100%會殘留在藉由聚合所製造出的共聚聚酯樹脂中。因此，由這些單體的進料量可計算出「所產生的共聚聚酯樹脂」的質量。

#### 【0053】

為了縮短第1步驟及第2步驟的時間，需要最晚在第1步驟結束前添加作為聚合觸媒的鋁化合物及磷化合物。

#### 【0054】

在原料使用1,4-丁二醇的反應中，產生四氫呋喃的副反應容易發生，為了抑制上述副反應，以儘可能在低溫下進行酯化反應或酯交換反應為佳。因此，以在第1步驟之前或第1步驟途中添加鋁化合物及磷化合物為佳，在第1步驟之前添加鋁化合物及磷化合物為較佳。上述「第1步驟之前」包含開始製造共聚聚酯樹脂的時間點。

#### 【0055】

此外，即使是在第1步驟結束後且在第2步驟開始前添加作為聚合觸媒的鋁化合物及磷化合物的情況，與使用鈦化合物或錫化合物作為聚合觸媒的情況相比，也可降低異物量(在後述異物量的測定方法之中，讓粒徑 $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 的粒子在5500個/mL以下)。但是，第1步驟及第2步驟的步驟時間都會變長，因此共聚聚酯樹脂的生產性會降低。另外，藉由使用鋁化合物及磷化合物作為聚合觸媒，與使用鈦化合物或錫化合物作為聚合觸媒的情況相比，異物量會降低，然而與第1步驟結束前添加作為聚合觸媒的鋁化合物及磷化合物的情況相比，異物會變多。

**【0056】**

作為聚合觸媒的鋁化合物及磷化合物的添加，可一次添加全部的量，或可連續添加。「連續添加」意指以一定速度持續添加，包括隔一定的時間持續添加一定量。連續添加的情況，最晚在第1步驟結束前結束作為聚合觸媒的鋁化合物及磷化合物的添加為佳，在第1步驟途中結束鋁化合物及磷化合物的添加為較佳，在第1步驟開始前結束鋁化合物及磷化合物的添加為更佳。

**【0057】**

添加鋁化合物及磷化合物作為觸媒的方法，以泥狀或溶液狀來添加為佳，添加溶解於水或二元醇等的溶劑而成的溶液為較佳，添加溶解於二元醇而成的溶液為更佳，添加溶解於1,4-丁二醇而成的溶液為最佳。藉由採用上述添加方法，在聚合系統中會機能性地形成具有觸媒活性的錯合物，可發揮出充分的聚合活性。另外還可抑制異物量。

**【0058】**

以同時添加溶有鋁化合物的溶液與溶有磷化合物溶解的溶液為佳，將溶有鋁化合物的溶液與溶有磷化合物的溶液以預先添加至前述中間體的比率來混合，製作出混合液，並添加單液化的混合液為較佳。預先單液化的方法可列舉將各溶液在儲槽中混合的方法、將添加觸媒的配管在途中匯合並且混合的方法等。藉由同時添加溶有鋁化合物的溶液與溶有磷化合物解的溶液，鋁化合物與磷化合物發生錯合物形成反應，能夠迅速且不浪費地生成會帶來聚合活性的鋁化合物與磷化合物的複合體。結果可保持在對兼顧提升聚合活性與抑制異物量而言理想的狀態，故為適合。此外，在將鋁化合物與磷化合物分開來添加的情況，沒有充分生成會帶來聚合活性的鋁化合物與磷化合物的複合體，結果會有無法充分抑制所得到的樹脂中的異物量的疑慮。

**【0059】**

### ＜鋁原子及磷原子的添加量及含量＞

本發明的共聚聚酯樹脂以含有鋁原子10～100質量ppm為佳，較佳為20～80質量ppm，更佳為30～70質量ppm。鋁原子只要在10質量ppm以上，即可充分發揮出聚合活性。另一方面，只要在100質量ppm以下，即可抑制觸媒成本。

#### 【0060】

作為觸媒發揮功能的鋁化合物中的鋁原子，即使在共聚聚酯樹脂的聚合時置於減壓環境下，作為觸媒最初被添加至系統的使用量的大致100%也會殘留在藉由聚合所製造出的共聚聚酯樹脂中。亦即，鋁化合物的量在縮聚合前後大致沒有變化，因此以將鋁原子的添加量相對於所產生的共聚聚酯樹脂定為10～100質量ppm為佳，較佳為20～80質量ppm，更佳為30～70質量ppm。此外，如上述般，由脂肪族二羧酸、對苯二甲酸等的單體的進料量可計算出「所產生的共聚聚酯樹脂」的質量。

#### 【0061】

本發明的共聚聚酯樹脂以含有磷原子20～250質量ppm為佳，較佳為30～200質量ppm，更佳為40～150質量ppm，特佳為50～120質量ppm。磷原子只要在20質量ppm以上，即可充分發揮聚合活性，還可抑制異物量。另一方面，只要在250質量ppm以下，即可抑制觸媒成本。

#### 【0062】

與鋁化合物一起作為觸媒發揮功能的磷化合物，在共聚聚酯樹脂的聚合時置於減壓環境下時，作為觸媒最初被添加至系統中的使用量的一部分(10～40%左右)一般會被除去至系統外，該除去比例，會依照磷原子相對於鋁原子的添加莫耳比、所添加的含鋁的二元醇溶液或含磷的二元醇溶液的鹼性度或酸性度、含鋁的溶液或含磷的溶液的添加方法(單液化來添加或分開來添加)等而變化。因

此，以將磷原子相對於所產生的共聚聚酯樹脂的添加量定為20～250質量ppm為佳，較佳為30～200質量ppm，更佳為40～150質量ppm。

#### 【0063】

在共聚聚酯樹脂之中，磷原子相對於鋁原子的含有比率，以1.1～2.1為佳，較佳為1.2～1.9，更佳為1.3～1.8。如上述所述般，共聚聚酯樹脂中的鋁原子及磷原子，分別來自作為共聚聚酯樹脂的聚合觸媒使用的鋁化合物及磷化合物。藉由以特定比率併用這些鋁化合物與磷化合物，在聚合系統中會機能性地形成具有觸媒活性的錯合物，可發揮出充分的聚合活性。磷原子相對於鋁原子的含有比率只要在1.1以上，即可充分發揮出熱安定性及熱酸化安定性，還可抑制異物量。另一方面，磷原子相對於鋁原子的含有比率只要在2.1以下，即可抑制因為增加磷化合物的添加量所帶來的觸媒成本。

#### 【0064】

如上述般，磷化合物，在共聚聚酯樹脂的聚合時置於減壓環境下時，作為觸媒最初被添加至系統中的使用量的一部分(10～40%左右)一般會被除去至系統外，因此磷原子相對於鋁原子的添加莫耳比，以1.3～2.5為佳，較佳為1.5～2.3，更佳為1.7～2.2。

#### 【0065】

##### [聚酯樹脂以外的樹脂]

在本發明的共聚聚酯樹脂之中，只要在不阻礙本發明之目的的範圍，亦可含有聚酯樹脂以外的樹脂。聚酯樹脂以外的樹脂並未受到特別限定，可列舉例如聚烯烴樹脂、聚醯胺樹脂、聚縮醛樹脂、丙烯酸樹脂等。共聚聚酯樹脂中的聚酯樹脂以外的樹脂的含量，宜為20質量%以下，以10質量%以下為較佳，5質量%以下為更佳，3質量%以下為特佳，1質量%以下為最佳。在聚酯樹脂中摻合

上述樹脂的方法並未受到特別限定，可列舉例如在聚酯樹脂的製造步驟中添加、在製造後的聚酯樹脂的乾式摻合等可均勻混合的方法等。

#### 【0066】

##### [聚酯樹脂的改性物]

本發明的共聚聚酯樹脂，可為使用各種化學反應改性的樹脂。例如可進行利用環氧化合物的環氧改性、利用異氰酸酯化合物的胺基甲酸酯改性等的改性。

#### 【0067】

環氧改性，可藉由使偏苯三甲酸酐、鄰苯二甲酸酐等酸酐加成在聚酯樹脂的末端羥基，末端羧基改性之後，使該羧基與環氧樹脂在三苯基膦等觸媒的存在下環氧改性的方法等的周知方法來合成。另外，還可藉由鏈延長劑使用二羥甲基丙酸等含羧基的二元醇來導入羧基。

#### 【0068】

來自環氧樹脂的單元相對於全部羧酸成分及全部多元醇成分的合計100mol%，以5mol%以下為佳，較佳為4mol%以下，更佳為3mol%以下。此外，在使用環氧樹脂兩種以上的情況，「來自環氧化物的單元」的比例，意指全部的環氧樹脂的合計之mol%。

#### 【0069】

在胺基甲酸酯改性的情況，可藉由使低分子量的聚酯二醇與二異氰酸酯化合物反應，依照必要摻合鏈延長劑等的周知方法來合成。另外，鏈延長劑可使用二羥甲基丙酸等的含羧基的二醇，在側鏈導入羧基。

#### 【0070】

來自二異氰酸酯的單元相對於全部羧酸成分及全部多元醇成分的合計100mol%，以5mol%以下為佳，較佳為4mol%以下，更佳為3mol%以下。此外，

在使用兩種以上的二異氰酸酯的情況，「來自二異氰酸酯的單元」的比例，意指全部的二異氰酸酯的合計之mol%。

#### 【0071】

##### [添加劑]

本發明的共聚聚酯樹脂中，只要在不阻礙本發明之目的的範圍，可適當地含有常被使用的各種周知添加劑。添加劑可列舉例如整平劑、消泡劑、微粒子的分散劑、抗氧化劑、發藍劑、抗靜電劑、光安定化劑、耐候性賦予劑、著色劑等。

#### 【0072】

##### <整平劑>

為了讓由共聚聚酯所得到的成形體得到平滑性，亦可添加整平劑。整平劑可列舉例如聚矽氧系整平劑、氟系整平劑、丙烯酸系整平劑、乙烯基系整平劑、氟系與丙烯酸系複合化的整平劑等，可依照目的來使用。藉由添加整平劑，整平劑會在塗膜表面發揮功能，可降低表面張力。在目的為降低表面張力的情況，以使用聚矽氧系整平劑或氟系整平劑為佳，在目的為讓潤濕不良不易發生的情況，以使用丙烯酸系整平劑或乙烯基系整平劑為佳。

#### 【0073】

聚矽氧系整平劑可使用例如聚氧伸烷與聚二甲基矽氧烷的共聚物等。聚矽氧系整平劑的市售品可列舉東麗道康寧公司製的FZ-2118、FZ-77、FZ-2161等、信越化學工業公司製的KP321、KP323、KP324、KP326、KP340、KP341等、Momentive Performance Materials Japan有限公司製的TSF4440、TSF4441、TSF4445、TSF4450、TSF4446、TSF4452、TSF4453、TSF4460等、BYK-Chemie・Japan公司製的BYK-300、BYK-302、BYK-306、BYK-307、BYK-320、BYK-325、BYK-330、BYK-331、BYK-333、BYK-337、BYK-341、BYK-344、BYK-345、

BYK-346、BYK-348、BYK-377、BYK-378、BYK-UV3500、BYK-3510、BYK-3570 等的聚醚改性聚矽氧油(聚氧伸烷基改性聚矽氧油)等。

#### 【0074】

另外，在150°C以上的耐熱性為必要的情況，以聚酯改性聚矽氧油或具有苯環的芳烷基改性聚矽氧油為適合。

聚酯改性聚矽氧油的市售品可列舉BYK-Chemie・Japan公司製的BYK-310、BYK-315、BYK-370等。具有苯環的芳烷基改性聚矽氧油的市售品可列舉BYK-Chemie・Japan公司製BYK-322、BYK-323等。

#### 【0075】

氟系整平劑可使用例如聚氧伸烷基與氟碳的共聚物等。氟系整平劑的市售品可列舉DIC公司製的MEGAFAC系列、住友3M公司製的FC系列等。

#### 【0076】

丙烯酸系整平劑可使用市售的乙烯基系整平劑。市售的丙烯酸系整平劑可列舉BYK-Chemie・Japan公司製的BYK-350、BYK-352、BYK-354、BYK-355、BYK358N、BYK-361N、BYK-380N、BYK-381、BYK-392等、導入了氟的BYK-340等。

#### 【0077】

乙烯基系整平劑可使用市售的乙烯基系整平劑。市售的乙烯基系整平劑可列舉例如楠本化成公司製的DISPARLON系列等。

#### 【0078】

藉由摻合這樣的整平劑，可改善成形體完工的外觀，即使是製成薄膜也可均勻地進行塗佈。整平劑的使用量，相對於組成物總量，宜為0.01～10質量%，較佳為0.02～5質量%。

#### 【0079】

摻合整平劑的方法，可在調製成形體用組成物時摻合，或可在正要形成成形體之前摻合至組成物，甚至還可在調製成形體用組成物與正要形成成形體之前這兩個階段摻合。

#### 【0080】

[共聚聚酯樹脂的物性]

本發明的共聚聚酯樹脂的還原黏度，以0.6~1.2dL/g為佳，0.7~1.1dL/g為較佳，0.8~1.0dL/g為更佳。關於還原黏度的測定方法的細節如後述，是依據JIS K7367-5的測定方法。在共聚聚酯樹脂的還原黏度在上述範圍內的情況，由樹脂所得到的成形物可充分發揮出機械強度或耐衝擊性。

#### 【0081】

本發明的共聚聚酯樹脂的酸價以3~80eq/ton為佳，5~50eq/ton為較佳，8~20eq/ton為更佳。酸價的測定方法的細節如後述，是依據JIS K0070的測定方法。

#### 【0082】

在本發明中，共聚聚酯樹脂濃度為0.15g/L的六氟-2-丙醇溶液中所含的粒徑0.3~0.5 $\mu$ m的粒子為5500個/mL以下，以4400個/mL以下為佳，4000個/mL以下為較佳。粒徑0.3~0.5 $\mu$ m的粒子(以下會有稱為「異物量」的情形)以儘量少為佳，然而因為技術的困難性，下限為例如500個/mL，宜為1000個/mL。關於異物量的測定方法的細節如後述。

#### 【0083】

在本發明中，使共聚聚酯樹脂2g溶解於苯酚與四氯乙烷的質量比為60：40的混合溶劑18g而成的溶液在L\*a\*b\*表色系統中的b值，以10以下為佳，8以下為較佳，5以下為更佳，3以下為特佳。溶液的b值表示黃色/藍色座標，正值代表黃色，負值代表藍色，溶液的b值被認為會受共聚聚酯樹脂中的異物量影響。藉由減少共聚聚酯樹脂中的異物量，可降低黃色調，能夠讓溶液的b值在10以下。溶

液的b值以儘量低為佳，然而因為技術的困難性，下限為例如0以上，宜為1以上。  
b值的測定方法的細節如後述，是依據JIS Z8701-1999的測定方法。

**【0084】**

在本發明中，共聚聚酯樹脂顆粒的b值以10以下為佳，8以下為較佳，5以下為更佳，3以下為特佳。顆粒的b值表示黃色/藍色座標，正值代表黃色，負值代表藍色，顆粒的b值和成型品的黃色調所造成的外觀不良有密切關係。藉由讓顆粒的b值在10以下，可抑制成型品的黃色調。下限並未受到特別限定，例如為0以上，宜為1以上。顆粒的b值的測定方法的細節如後述，是依據JIS Z8722的測定方法。

**【0085】**

本發明的共聚聚酯樹脂，從提高由樹脂所得到的成形物的機械強度的觀點看來，以具有熔點為佳，熔點在50°C以上為較佳，70~180°C為更佳，90~150°C為特佳。熔點的測定方法的細節如後述，是依據JIS K7121的測定方法。

**【0086】**

針對本發明的共聚聚酯樹脂的生物分解性，使用PET的分解酵素來進行酵素分解測試，測定分解後的樹脂相對於分解前的樹脂的質量減少率，可判斷樹脂的生物分解性。質量減少率愈大，生物分解性愈優異，質量減少率以50%以上為佳，65%以上為較佳，80%以上為更佳。質量減少率以儘量大為佳，然而因為技術的困難性，上限為例如99%。

**【0087】**

在上述酵素分解測試中，以使用已知作為PET的分解酵素的酯酶、角質酶或脂酶為佳。角質酶宜為藉由從*Humicola insolens*、*Thermobifida cellulosityca*、*Thermobifida halotolerans*、*Thermobifida fusca*、*Thermobifida alba*、*Bacillus subtilis*、*Fusarium solanipisi*、*Sirococcus conigenus*、*Pseudomonas mendocina*、

*Thielavia terrestris*或其任意的功能性突變體選出的微生物所產生的角質酶。由 *Humicola insolens*所產生的角質酶可列舉例如市售酵素Novozym(註冊商標) 51032或其任意的功能性突變體，或在Uniprot之中被稱為A0A075B5G4的酶或其任意的功能性突變體等。另外，角質酶還可為從多源基因庫，例如包含Sulaiman et al., 2012所記載的LC-角質酶，或者EP3517608所記載的酯酶，或者WO2018/011284或WO2018/011281所列舉出的分解酵素之其任意的功能性突變體所選出的酶。脂酶宜為藉由Ideonella sakaiensis所產生的脂酶。

### 【0088】

關於本發明的共聚聚酯樹脂的生物分解性，以使用市售的來自 *Humicola insolens*的角質酶溶液：Strem Chemicals公司製的Novozym(註冊商標) 51032來進行酵素分解測試，測定分解後的樹脂相對於分解前的樹脂的質量減少率，判斷樹脂的生物分解性為佳。關於使用Novozym(註冊商標)51032的酵素分解測試(生物分解性的測定方法)的細節如後述。質量減少率愈大，生物分解性愈優異，在使用Novozym(註冊商標)51032的情況，質量減少率以50%以上為佳，65%以上為較佳，80%以上為更佳。質量減少率以儘量大為佳，然而因為技術的困難性，上限為例如99%。

### 【0089】

本發明是基於在2022年6月17日申請的日本特許出願第2022-098366號來主張優先權優惠。在2022年6月17日申請的日本特許出願第2022-098366號說明書的全部內容，因為參考而被援用於本發明。

### [實施例]

### 【0090】

以下藉由實施例來說明本發明，然而本發明根本不受這些實施例限定。此外，在各實施例及比較例中，所使用的評估方法如以下所述，並且會有將共聚酯樹脂簡單記載為「樹脂」的情形。

【0091】

<還原黏度>

使苯酚與四氯乙烷的質量比為60：40的混合溶劑25mL溶解於樹脂0.1g，製作出溶液。使用溫度調整成30℃的烏氏黏度計，測量上述溶液及上述混合溶劑的落球時間，求得還原黏度。

【0092】

<酸價>

使樹脂0.2g溶解於40ml的氯仿，以0.01N的氫氧化鉀乙醇溶液滴定，求得聚酯每噸的當量(eq/ton)。指示劑是使用酚酞。

【0093】

<粒徑0.3～0.5μm的異物量>

使樹脂3mg溶解於六氟-2-丙醇(HFIP)20mL，製作出樹脂濃度為0.15g/L的六氟-2-丙醇溶液。以50mL/分鐘排出上述溶液2mL，使用Yamato科學公司製的顆粒計數器「SLS-1200」測定粒徑0.3～0.5μm的粒子數，計算出每1mL溶液中的粒徑0.3～0.5μm的粒子數。進行4次測定及計算，將初次的計算結果廢棄，將第2～4次的計算結果的平均值定為粒徑0.3～0.5μm的異物量。

【0094】

<溶液的b值>

於苯酚與四氯乙烷的質量比為60：40的混合溶劑18g使樹脂2g溶解，製作出溶液。將該溶液倒入光路長10mm的玻璃槽，藉由紫外/可見光分光光度計(日本分光公司製的V-650)以350～800nm的測定波長進行測定，得到透射光譜。然後，

以取樣間隔：5nm、光源：D65、視野：2deg的條件，依據JIS Z8701-1999進行色彩分析，計算出溶液的b值。

【0095】

<顆粒的b值>

將樹脂顆粒約50g裝填進測定槽，使其旋轉同時實施測定，由代表了原色刺激量的三刺激值XYZ來測定顆粒的b值。值愈高，黃色調愈強。

裝置：東京電色公司製 精密型分光光度色彩計TC-1500SX

測定方法：依據JIS Z8722 透射光 0度、-0度法

偵測元件：矽光二極體陣列

光源：鹵素燈 12V100W 2000H

測定面積：透射25mmφ

濕溫度條件：25°C，RH50%

測定槽：φ35mm，高度25mm 旋轉式(顆粒)

測定內容：X、Y、Z三刺激值 CIE色度座標  $x = X/(X + Y + Z)$ ， $y = Y/(X + Y + Z)$

【0096】

<熔點>

在鋁盤中放入樹脂5.0mg，壓蓋密封，使用示差掃描熱量分析計(日立 High-Tech Science公司製的DSC7020)，依照以下的條件作測定。

以20°C/分鐘從20°C昇溫至220°C，保持3分鐘，使樣品完全熔融。接下來，以50°C/分鐘冷卻至-150°C，保持3分鐘之後，再度以20°C/分鐘昇溫至220°C。由第2次昇溫時所得到的溫度記錄曲線的吸熱峰計算出熔點。

【0097】

<生物分解性>

使用市售的來自Humicola insolens的角質酶溶液：Strem Chemicals公司製的Novozym(註冊商標)51032，測定酵素分解測試(樹脂的生物分解性)。

秤量冷凍粉碎所得到的粉末狀樹脂50mg置於試管中，加入0.1M磷酸緩衝液(pH8.0，富士軟片和光純藥公司製)5mL。在該試管中讓酵素量成為430U來添加上述角質酶溶液，並加蓋密閉，在50°C下和緩地攪拌24小時之後，進行抽氣過濾，回收粉末狀樹脂。在上述抽氣過濾中，濾膜使用了孔徑10μm的Merck公司製的Omnipore膜。使所回收的樹脂在室溫下充分乾燥之後，秤量生物分解後的樹脂質量，由下式計算出樹脂的質量減少率(質量%)。此外，下式的W為生物分解後的樹脂質量(mg)。

$$\text{質量減少率(質量\%)} = [(50 - W)/50] \times 100$$

#### 【0098】

<樹脂中的鋁原子及鈦原子含有率>

將樹脂秤量至鉑製坩堝，以電爐碳化之後，在馬弗爐中以550°C、8小時的條件灰化。使灰化後的樣品溶解於1.2M鹽酸，製作成試樣溶液。藉由高頻感應耦合電漿發光分析法來分析所調製出的試樣溶液，求得樹脂中的鋁原子及鈦原子的濃度。

裝置：SPECTRO公司製 CIROS-120

電漿功率：1400W

電漿氣體：13.0L/min

輔助氣體：2.0L/min

霧化器：交叉式霧化器

霧化室：旋風型霧化室

測定波長：167.078nm

#### 【0099】

<樹脂中的磷原子含有率>

將樹脂以硫酸、硝酸、過氯酸進行濕式分解之後，以氨水中和。在所調製出的溶液中加入鉬酸銨及硫酸聯胺之後，使用紫外可見光吸光光度計(島津製作所公司製，UV-1700)測定波長830nm的吸光度。由預先製作出的檢量線求得樹脂中的磷原子濃度。

【0100】

(實施例1)

在附攪拌機的2L不銹鋼製高壓滅菌釜中，一起加入高純度對苯二甲酸197.8g、己二酸173.8g與1,4-丁二醇385.8g，進一步混合含鋁的丁二醇溶液及含磷的丁二醇溶液，添加單液化的混合液，在氮氣環境下昇溫至260℃，使反應繼續至變成透明為止。變透明之後，降溫至250℃，而得到聚酯寡聚物。

在製作上述混合液時，鋁化合物使用了鹼性乙酸鋁，磷化合物使用了BASF公司製的Irganox 1222(3,5-二(第三丁基)-4-羥基苄基膦酸二乙酯)。另外，上述混合液，是以鋁原子及磷原子相對於聚酯寡聚物的質量成為50質量ppm及110質量ppm的方式來製作。此外，所產生的共聚聚酯樹脂的量，可由所添加的對苯二甲酸、己二酸及1,4-丁二醇的量來計算，在本實施例中，對於所產生的共聚聚酯樹脂500g添加上述混合液，且使鋁原子成為50質量ppm、磷原子成為110質量ppm。

然後，花1小時使系統壓力徐緩降低，定在0.15Pa，在此條件下進行縮聚合反應，得到還原黏度為0.91dl/g、酸價為10eq/ton的共聚聚酯樹脂。共聚聚酯樹脂含有鋁原子50質量ppm，含有磷原子88質量ppm，共聚聚酯樹脂溶液的b值為2.2，粒徑0.3~0.5μm的異物量為3000個/mL，熔點為126℃，質量減少率為89%。

【0101】

(實施例2~7、比較例1~6)

除了將芳香族二羧酸、脂肪族二羧酸、二醇及所添加的觸媒變更為表1所記載的種類及量之外，與實施例1同樣地製作出共聚聚酯樹脂。

【0102】

(實施例8)

除了不添加單液化的混合液，得到聚酯寡聚物，然後對所得到的寡聚物添加單液化的混合液之外，與實施例1同樣地製作出共聚聚酯樹脂。

【0103】

將實施例1～8及比較例1～6所得到的共聚聚酯樹脂的物性揭示於表1。在表1中，將在酯化反應前添加觸媒的情況記載為「先添加的觸媒」，在酯化反應後且在縮聚合前添加觸媒的情況記載為「後添加的觸媒」，鋁原子記載為Al，磷原子記載為P，鈦原子記載為Ti。

【0104】

此外，對於實施例1與比較例6測定顆粒的b值，結果，在實施例1中，共聚聚酯樹脂顆粒的b值為2.0，相對於此，在芳香族二羧酸使用間苯二甲酸且觸媒使用鈦化合物的比較例6中，共聚聚酯樹脂顆粒的b值為12.9。

【0105】

[表1]

|           |                       |                            | 單位       | 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    | 比較例 1    | 比較例 2     | 比較例 3    | 比較例 4    | 比較例 5     | 比較例 6 |
|-----------|-----------------------|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|-------|
| 芳香族二羧酸    | 對苯二甲酸                 | 100<br>1%                  |          | 50       | 30       | 70       | 50       | 50       | 50       | 50       | 50       | 90       | 10        | 50       | 50       |           |       |
|           | 間苯二甲酸                 | 100<br>1%                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |           |          |          | 50        | 50    |
| 脂肪族二羧酸    | 己二酸                   | 100<br>1%                  | 50       | 70       | 30       | 50       | 50       |          |          |          | 50       | 10       | 90        | 50       | 50       | 50        | 50    |
|           | 琥珀酸                   | 100<br>1%                  |          |          |          |          |          | 50       |          |          |          |          |           |          |          |           |       |
|           | 癸二酸                   | 100<br>1%                  |          |          |          |          |          |          | 50       |          |          |          |           |          |          |           |       |
| 二醇        | 1,4-丁二醇               | 100<br>1%                  | 100      | 100      | 100      | 100      | 80       | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100       | 100      | 100      | 100       | 100   |
|           | 乙二醇                   | 100<br>1%                  |          |          |          |          | 20       |          |          |          |          |          |           |          |          |           |       |
| 先添加的觸媒    | Al                    | PP<br>10%                  | 50       | 50       | 50       | 20       | 50       | 50       | 50       |          | 50       | 50       |           |          |          | 50        |       |
|           | P                     | PP<br>10%                  | 110      | 110      | 110      | 45       | 110      | 110      | 110      |          | 110      | 110      |           |          |          | 110       |       |
|           | Ti                    | PP<br>10%                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |           | 60       | 30       |           | 110   |
| 後添加的觸媒    | Al                    | PP<br>10%                  |          |          |          |          |          |          |          | 50       |          |          |           |          |          |           |       |
|           | P                     | PP<br>10%                  |          |          |          |          |          |          |          | 110      |          |          |           |          |          |           |       |
| 步驟時間      | 預在時間                  | 分鐘                         | 120      | 110      | 170      | 160      | 120      | 120      | 120      | 280      | 300      | 100      | 120       | 180      | 120      | 120       |       |
|           | 縮合時間                  | 分鐘                         | 50       | 50       | 90       | 120      | 50       | 50       | 50       | 180      | 170      | 50       | 70        | 80       | 50       | 50        |       |
| 樹脂特性      | 起始黏度                  | dI/<br>g                   | 0.91     | 0.97     | 0.86     | 0.89     | 0.92     | 0.94     | 0.98     | 0.94     | 0.88     | 0.92     | 0.91      | 0.92     | 0.92     | 0.92      |       |
|           | 酸價                    | eq/<br>100g                | 10       | 12       | 12       | 14       | 12       | 11       | 11       | 12       | 19       | 9        | 13        | 14       | 12       | 14        |       |
|           | 粒徑 0.3~0.5<br>μm 的異物量 | 個<br>/mm <sup>2</sup><br>L | 350<br>0 | 300<br>0 | 380<br>0 | 250<br>0 | 370<br>0 | 330<br>0 | 350<br>0 | 430<br>0 | 450<br>0 | 330<br>0 | 100<br>00 | 650<br>0 | 390<br>0 | 130<br>00 |       |
|           | 溶液的 b 值               | -                          | 2.2      | 1.9      | 2.4      | 2.1      | 1.8      | 1.4      | 2.3      | 2.2      | 2.6      | 2.2      | 16.4      | 13.6     | 1.7      | 18.2      |       |
|           | 凝結點                   | ℃                          | 126      | 74       | 142      | 125      | 117      | 140      | 95       | 126      | 195      | 40       | 127       | 126      | 無        | 126       |       |
|           | 生物分解性                 | %                          | 89       | 96       | 52       | 87       | 90       | 84       | 92       | 89       | 21       | 98       | 85        | 89       | 88       | 90        |       |
| 樹脂中的觸媒殘存量 | Al                    | PP<br>10%                  | 50       | 50       | 50       | 20       | 50       | 50       | 50       | 50       | 50       | 50       |           |          |          | 50        |       |
|           | P                     | PP<br>10%                  | 88       | 83       | 81       | 34       | 89       | 91       | 84       | 94       | 82       | 89       |           |          |          | 82        |       |
|           | Ti                    | PP<br>10%                  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          | 60        | 30       |          |           | 110   |

[(0106)]

在脂肪族二羧酸過少的比較例1中，生物分解性不佳。另一方面，在脂肪族二羧酸過多的比較例2中，共聚聚離樹脂的熔點低。在觸媒使用鈦化合物的比較例3及4中，粒徑0.3~0.5μm的異物量多，b值大。在芳香族二羧酸使用間苯二甲酸的比較例5中，樹脂沒有凝結點。

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種共聚聚酯樹脂，其特徵為：滿足以下的(1)～(4)：

(1)二羧酸成分100mol%中，含有來自脂肪族二羧酸的單元20～80mol%，含有來自對苯二甲酸的單元20～80mol%

(2)二醇成分100mol%中，含有來自1,4-丁二醇的單元80mol%以上

(3)含有鋁原子及磷原子

(4)該共聚聚酯樹脂濃度為0.15g/L的六氟-2-丙醇溶液中所含的粒徑0.3～0.5 $\mu$ m的粒子為5500個/mL以下。

### 【請求項2】

如請求項1之共聚聚酯樹脂，其中，該脂肪族二羧酸為碳數3～12之脂肪族飽和二羧酸。

### 【請求項3】

如請求項1或2之共聚聚酯樹脂，其中，該共聚聚酯樹脂含有鋁原子10～100質量ppm，含有磷原子20～250質量ppm。

### 【請求項4】

如請求項1或2之共聚聚酯樹脂，其中，在苯酚與四氯乙烷的質量比為60：40的混合溶劑18g中溶解該共聚聚酯樹脂2g而成的溶液在L\*a\*b\*表色系統中的b值為10以下。

### 【請求項5】

如請求項1或2之共聚聚酯樹脂，其中，顆粒的b值為8以下。

### 【請求項6】

如請求項1或2之共聚聚酯樹脂，其中，熔點為50℃以上。

### 【請求項7】

如請求項1或2之共聚聚酯樹脂，其中，在使用分類成酯酶、脂酶或角質酶的分解酵素的任意者的酵素分解測試之中，分解後的該共聚聚酯樹脂相對於分解前的該共聚聚酯樹脂的質量減少率為50質量%以上。

**【請求項8】**

如請求項1或2之共聚聚酯樹脂，其中，在使用Novozym(註冊商標)51032的酵素分解測試之中，分解後的該共聚聚酯樹脂相對於分解前的該共聚聚酯樹脂的質量減少率為50質量%以上。

**【請求項9】**

一種成形體，其含有如請求項1或2之共聚聚酯樹脂。

**【請求項10】**

一種共聚聚酯樹脂之製造方法，其特徵為具有：

使含有對苯二甲酸20～80mol%與脂肪族二羧酸20～80mol%的二羧酸類與含有1,4-丁二醇80mol%以上的二醇類進行酯化反應或/及酯交換反應之第1步驟；及

使該第1步驟所得到的反應物縮聚合之第2步驟，

最晚在第1步驟結束前添加作為聚合觸媒的鋁化合物及磷化合物。

**【請求項11】**

如請求項10之共聚聚酯樹脂之製造方法，其中，在該第1步驟之前或第1步驟途中開始該鋁化合物及該磷化合物的添加。