



(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 I605072 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 11 日

(21)申請案號：102116938

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 13 日

(51)Int. Cl. : C08G63/16 (2006.01)

C08G63/78 (2006.01)

(30)優先權：2012/05/11 日本

2012-109677

(71)申請人：三菱瓦斯化學股份有限公司(日本)MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(JP)

日本

(72)發明人：峯崎琢也 MINEZAKI, TAKUYA (JP)；廣兼岳志 HIROKANE, TAKESHI (JP)；吉村康明 YOSHIMURA, YASUAKI (JP)

(74)代理人：周良謀；周良吉

(56)參考文獻：

JP 2002-128881A

JP 2010-121080A

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

具有環狀縮醛骨架之聚酯樹脂的製造方法

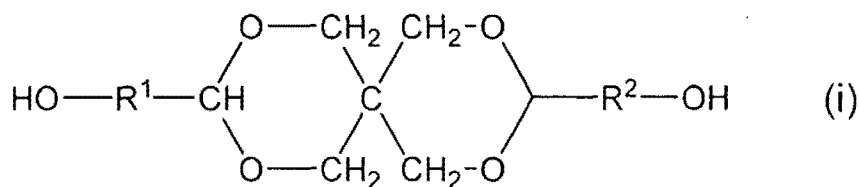
METHOD FOR PRODUCING POLYESTER RESIN HAVING CYCLIC ACETAL STRUCTURE

(57)摘要

一種聚酯樹脂之製造方法，其係製造由二羧酸構成單元與二醇構成單元構成，且至少具有具環狀縮醛骨架之構成單元作為該二醇構成單元之聚酯樹脂，包含以下步驟：使具有環狀縮醛骨架之二醇(A)與二羧酸雙烷酯(B)與不具環狀縮醛骨架之二醇(C)於鹼性化合物(D)存在下反應。

A method for producing a polyester resin composed of a dicarboxylic acid structural unit and a diol structural unit, and having at least a structural unit having a cyclic acetal structure as the diol structural unit, the method including a step of reacting a diol (A) having a cyclic acetal structure, a dicarboxylic acid bisalkyl ester (B), and a diol (C) not having a cyclic acetal structure, in the presence of a basic compound (D).

特徵化學式：



發明摘要

※ 申請案號：102116938

※ 申請日：102.5.13

※IPC 分類：

C08G 63/16 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

具有環狀縮醛骨架之聚酯樹脂的製造方法

METHOD FOR PRODUCING POLYESTER RESIN HAVING CYCLIC
ACETAL STRUCTURE

【中文】

一種聚酯樹脂之製造方法，其係製造由二羧酸構成單元與二醇構成單元構成，且至少具有具環狀縮醛骨架之構成單元作為該二醇構成單元之聚酯樹脂，包含以下步驟：使具有環狀縮醛骨架之二醇(A)與二羧酸雙烷酯(B)與不具環狀縮醛骨架之二醇(C)於鹼性化合物(D)存在下反應。

【英文】

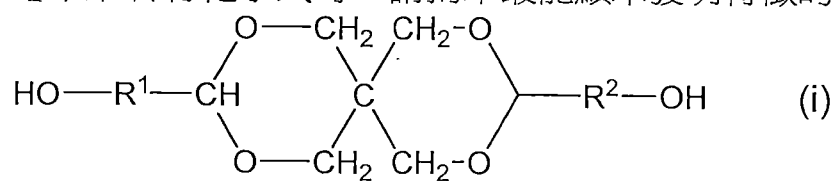
A method for producing a polyester resin composed of a dicarboxylic acid structural unit and a diol structural unit, and having at least a structural unit having a cyclic acetal structure as the diol structural unit, the method including a step of reacting a diol (A) having a cyclic acetal structure, a dicarboxylic acid bisalkyl ester (B), and a diol (C) not having a cyclic acetal structure, in the presence of a basic compound (D).

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

具有環狀縮醛骨架之聚酯樹脂的製造方法

METHOD FOR PRODUCING POLYESTER RESIN HAVING CYCLIC
ACETAL STRUCTURE

【技術領域】

【0001】

本發明係關於具有環狀縮醛骨架之聚酯樹脂之製造方法。

【先前技術】

【0002】

聚對苯二甲酸乙二酯(以下有時簡稱為「PET」。)於透明性、融解安定性、耐溶劑性、保香性、及再利用性等優異。因此，廣泛利用於作為膜、板片及中空容器等的材料。然而，因為具有如耐熱性等不足的物性的緣故，已有利用共聚合改質等的嘗試。

【0003】

關於藉由共聚合改質，可舉例如藉由具有環狀縮醛骨架的化合物將聚酯樹脂改質。作為此具體例，可舉出例如：使用 3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥基甲基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷改性的 PET 等。亦可舉出由對苯二甲酸、1,4-丁二醇、及具有環狀縮醛骨架的二醇構成的共聚合聚酯等。更者，也可舉出將具有環狀縮醛骨架的二醇作為單體使用的聚酯樹脂等。

【0004】

不過，作為聚酯樹脂的製造方法，一般取得聚合物的方法是將二羧酸或二羧酸的雙烷基酯和過量的二醇進行反應，製得二羧酸的雙羥基烷基酯，並將此雙羥基烷基酯在減壓下縮聚。由二羧酸和二醇獲得雙羥基烷基酯的方法稱為「直接酯化法」，由二羧酸的雙烷基酯和二醇獲得雙羥基烷基酯的方法稱為「酯交換法」。

【0005】

在 PET 的製造方面，基於以下所示等理由，相較於酯交換法，直接酯化法被認為較為有利。即，其理由為有，(i)和二羧酸雙烷基酯(對苯二甲酸二甲酯等)相比，二羧酸(對苯二甲酸等)是廉價的，(ii)獲得二羧酸雙羥基烷基酯時產生的副產物，於酯交換法為醇，相對於此，直接酯化法則是環境負荷小的水，(iii)獲得二羧酸雙羥基烷基酯的反應中，酯交換法中觸媒是必要的，相對於此，直接酯化法的話觸媒是不必要，故不容易發生觸媒殘渣等。

【0006】

然而，將具有環狀縮醛骨架之聚酯樹脂，以通常的直接酯化法製造的話，由於系中存在於的來自羧基的酸或生成的水，會造成環狀縮醛骨架分解。其結果，產生 3 官能單體或 4 官能單體等，獲得的樹脂成為凝膠狀，或樹脂的分子量分布顯著的擴散的問題。這些分子量分布廣泛的樹脂或凝膠狀的樹脂，也有成形性及機械物性顯著惡劣的問題。

【0007】

因此，在具有環狀縮醛骨架之聚酯樹脂的製造之中，已有嘗試將酸價小的二羧酸雙羥基烷基酯，和具有環狀縮醛骨架的二醇反應，以抑制具有環狀縮醛骨架的二醇的分解的方法。例如，在專利文獻 1 係揭示，將已規定酯中游離羧基量的酯及具有環狀縮醛骨架的二醇進行酯交換的方法。在專利文獻 2 係揭示，將已規定酸價的二羧酸雙羥基烷基酯及具有環狀縮醛骨架的二醇在鹼性化合物的存在下進行酯交換的方法。在專利文獻 3 係揭示，將已規定酸價的二羧酸雙羥基烷基酯及具有環狀縮醛骨架的二醇在鈦化合物的存在下進行酯交換的方法。

【先前技術文獻】**【專利文獻】****【0008】**

【專利文獻 1】 日本專利第 4328948 號公報

【專利文獻 2】 日本專利第 4848631 號公報

【專利文獻 3】 日本專利第 4720229 號公報

【發明內容】

(發明所欲解決之問題)

【0009】

前述的製造方法，作為具有環狀縮醛骨架之聚酯樹脂的製造方法相當有用。然而，和具有環狀縮醛骨架的二醇反應的物質，受到必須為二羧酸雙羥基烷基酯或特定的酸價的酯的限制。更者，也受到當無法取得這些特定的酯時，必須要有為了製造該酯的追加的步驟的限制。因此，期望開發緩解這樣的限制，製造步驟上之高自由度的製造方法。

【0010】

有鑑於上述問題，本發明的目的為提供一種製造步驟上高自由度，且具有優秀物性之聚酯樹脂的製造方法，其係製造由二羧酸構成單元與二醇構成單元構成，且至少具有具環狀縮醛骨架之構成單元作為該二醇構成單元之聚酯樹脂。

(解決問題之方式)

【0011】

本案發明人為解決上述課題努力研究的結果，意外發現，藉由將具有環狀縮醛骨架的二醇(A)和二羧酸雙烷酯(B)和不具環狀縮醛骨架之二醇(C)於鹼性化合物(D)存在下進行酯交換反應，可有效率的製造出由二羧酸構成單元與二醇構成單元所構成，且至少具有具環狀縮醛骨架之構成單元作為該二醇構成單元之聚酯樹脂。基於此知識進行更進一步的研究結果也發現，和具有環狀縮醛骨架的二醇進行反應的物質不限定於二羧酸雙羥基烷基酯也能獲得各物性良好的聚酯樹脂，而完成本發明。

【0012】

即，本發明如下。

[1]一種聚酯樹脂之製造方法，其係製造由二羧酸構成單元與二醇構成單元構成，且至少具有具環狀縮醛骨架之構成單元作為該二醇構成單元之聚酯樹脂，

包含以下步驟：

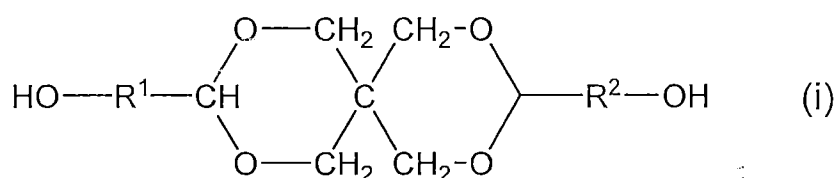
使具有環狀縮醛骨架之二醇(A)與二羧酸雙烷酯(B)與不具環狀縮醛骨架之二醇(C)於鹼性化合物(D)存在下反應。

[2]如[1]之聚酯樹脂之製造方法，其中，前述(D)成分相對於前述(B)成分之比例為 0.001~5 莫耳%。

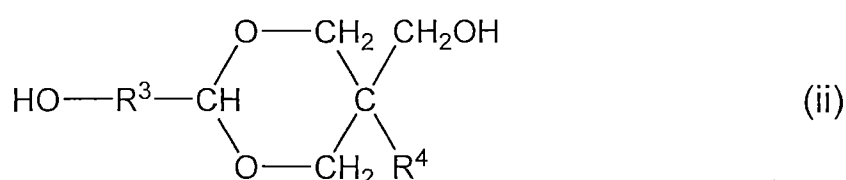
[3]如[1]或[2]之聚酯樹脂之製造方法，其中，前述(D)成分係選自於由鹼金屬之碳酸鹽、鹼金屬之氫氧化物、鹼金屬之羧酸鹽、鹼土類金屬之碳酸鹽、鹼土類金屬之氫氧化物、及鹼土類金屬之羧酸鹽構成之群組中之任 1 種以上。

[4]如[3]之聚酯樹脂之製造方法，其中，前述鹼金屬之羧酸鹽係選自於由鹼金屬之甲酸鹽、鹼金屬之乙酸鹽、鹼金屬之丙酸鹽、鹼金屬之丁酸鹽、鹼金屬之異丁酸鹽、及鹼金屬之苯甲酸鹽構成之群組中之任 1 種以上。

[5]如[1]或[2]之聚酯樹脂之製造方法，其中，前述(A)成分係式(i)表示之化合物，式(ii)表示之化合物，或此兩者；



(式中， R^1 及 R^2 各自獨立地為 2 價取代基，且係表示選自於由碳數 1~10 之脂肪族烴基、碳數 3~10 之脂環族烴基、及碳數 6~10 之芳香族烴基構成之群組中之任一者)



(式中， R^3 為 2 價取代基，且係表示選自於由碳數 1~10 之脂肪族烴基、碳數 3~10 之脂環族烴基、及碳數 6~10 之芳香族烴基構成之群組中之任一者； R^4 為氫原子或 1 價取代基，且前述 1 價取代基表示選自於由碳數 1~10 之脂肪族烴基、碳數 3~10 之脂環族烴基、及碳數 6~10 之芳香族烴基構成之群組中之任一者)。

[6]如[5]之聚酯樹脂之製造方法，其中，前述(A)成分係 3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥基乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷、5-羥甲基-5-乙基-2-(1,1-二甲基-2-羥基乙基)-1,3-二噁烷、或此兩者。

[7]如[1]或[2]之聚酯樹脂之製造方法，其中，前述(B)成分係選自於由對苯二甲酸二甲酯、間苯二甲酸二甲酯、及 2,6-萘二羧酸二甲酯構成之群組中之任一種以上。

(發明之效果)

【0013】

根據本發明，能提供一種製造步驟上高自由度，且具有優秀物性之聚酯樹脂的製造方法，其係製造由二羧酸構成單元與二醇構成單元構成，且至少具有具環狀縮醛骨架之構成單元作為該二醇構成單元之聚酯樹脂。

【圖式簡單說明】

無

【實施方式】

【0014】

以下詳細記載實施本發明之型態(以下簡單稱為「本實施型態」)。以下之本實施型態是為了說明本發明之範例，本發明不限於以下內容。本發明可在其要旨的範圍內適當的進行各種變形並實施。

【0015】

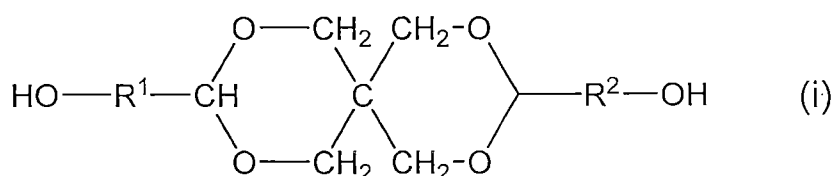
本實施型態的製造方法係為一種聚酯樹脂之製造方法，其係製造由二羧酸構成單元與二醇構成單元構成，且至少具有具環狀縮醛骨架之構成單元作為該二醇構成單元之聚酯樹脂，包含以下步驟：使具有環狀縮醛骨架之二醇(A)與二羧酸雙烷酯(B)與不具環狀縮醛骨架之二醇(C)於鹼性化合物(D)存在下反應。

【0016】

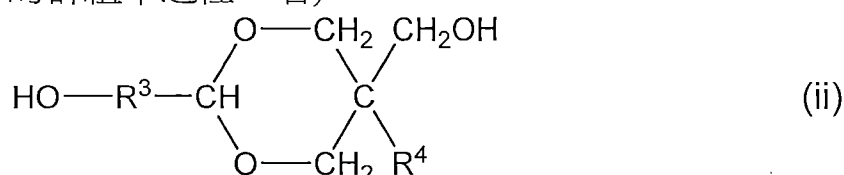
本實施型態的製造方法，可以直接使用以往已知使用於製造聚酯樹脂的製造裝置。

【0017】

具有環狀縮醛骨架的二醇(A)為，式(i)所表示之化合物、式(ii)所表示之化合物，又或其兩者較佳。



(式中， R^1 及 R^2 各自獨立地為 2 價的取代基，代表選自於由碳數 1~10 的脂肪族烴基、碳數 3~10 的脂環族烴基、及碳數 6~10 的芳香族烴基構成的群組中之任一者)



(式中， R^3 為 2 價的取代基，代表選自由碳數 1~10 的脂肪族烴基、碳數 3~10 的脂環族烴基、及碳數 6~10 的芳香族烴基構成的群組中之任一者。 R^4 為氫原子或 1 價的取代基，1 價的取代基代表選自由碳數 1~10 的脂肪族烴基、碳數 3~10 的脂環族烴基、及碳數 6~10 的芳香族烴基構成的群組中之任一者。)

【0018】

作為(A)成分的具體例，無特殊限制，但以 3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥基乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷、5-羥甲基-5-乙基-2-(1,1-二甲基-2-羥基乙基)-1,3-二噁烷、或為其兩者較理想。

【0019】

具有環狀縮醛骨架的二醇(A)，單獨使用 1 種亦可，2 種以上並用亦可。

【0020】

作為二羧酸雙烷酯(B)，無特殊限制，但可舉出例如：琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、環己烷二羧酸、環癸烷二羧酸、十氫萘二羧酸、降莖烷二羧酸、三環癸烷二羧酸、五環十五烷二羧酸等的脂肪族二羧酸的雙烷酯；對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2-甲基對苯二甲酸、1,4-萘二羧酸、1,5-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸、聯苯二羧酸、四氫萘二羧酸等的芳香族二羧酸的雙烷酯。

【0021】

作為雙烷酯，無特殊限制，但可舉出例如：甲酯、乙酯、丙酯、異丙酯、丁酯、異丁酯、環己酯等。根據獲得的聚酯樹脂的機械物性或耐熱性，

及原料的經濟性等的觀點，宜為對苯二甲酸二甲酯、間苯二甲酸二甲酯、2,6-萘二羧酸二甲酯，更佳為對苯二甲酸二甲酯、2,6-萘二羧酸二甲酯。

【0022】

前述二羧酸雙烷酯(B)，單獨使用一種亦可，2種以上並用亦可。更者，在不損及本實施形態的目的範圍內也可使用醋酸、丙酸、丁酸等的單羧酸；偏苯三甲酸、苯均四酸等的3元以上的羧酸的單烷酯或多烷酯。

【0023】

一般，因為製作方法上的理由，在前述的二羧酸雙烷酯中，含有在該製造步驟混入的微量的酸。使用酸價作為該酸的含有量的指標。係二羧酸雙烷酯的一種的對苯二甲酸二甲酯的酸價，一般是0.030KOHmg/g左右，2,6-萘二羧酸二甲酯的酸價，一般是0.010KOHmg/g左右。但是，於本實施形態的製造方法，不受到二羧酸雙烷酯的酸價的限制，所以不受如前述特定的酸價的二羧酸雙烷酯的使用的限制。根據此觀點亦可稱本實施形態的製造方法為原料選擇範圍廣泛、高自由度的製造方法。

【0024】

作為不具環狀縮醛骨架之二醇(C)，無特殊限制，可舉出例如：乙二醇、三亞甲基二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、二乙二醇、丙二醇、新戊二醇等的脂肪族二醇類；聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇等的聚醚二醇類；1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、1,2-十氫萘二甲醇、1,3-十氫萘二甲醇、1,4-十氫萘二甲醇、1,5-十氫萘二甲醇、1,6-十氫萘二甲醇、2,7-十氫萘二甲醇、四氫萘二甲醇、降莢烷二甲醇、三環癸烷二甲醇、五環十二烷二甲醇等的脂環族二醇類；4,4'-(1-甲基亞乙基)雙酚、亞甲基雙酚(雙酚F)、4,4'-環亞己基雙酚(雙酚Z)、4,4'-磺醯基雙酚(雙酚S)等的雙酚類；上述雙酚類的環氧烷加成物；氫醌、間苯二酚(resorcin)、4,4'-二羟基聯苯、4,4'-二羟基二苯醚、4,4'-二羟基二苯基二苯基酮等的芳香族二羟基化合物；前述芳香族二羟基化合物的環氧烷加成物等。

【0025】

從獲得的聚酯樹脂的機械物性，及原料的經濟性等的觀點，前述中，以乙二醇較佳。

【0026】

前述不具環狀縮醛骨架之二醇(C)，可單獨使用 1 種，亦可 2 種以上並用。更者，在不損及本實施形態的目的的範圍內，亦可並用丁醇、己醇、辛醇等的單元醇類或三羥甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇等的 3 元以上的多元醇。

【0027】

具有環狀縮醛骨架的二醇(A)和二羧酸雙烷酯(B)和不具環狀縮醛骨架之二醇(C)，可為所謂的單體，也可為寡聚物。

【0028】

本實施形態的製造方法中使用鹼性化合物(D)。藉由使用鹼性化合物(D)，能以良好的效率獲得各物性良好的聚酯樹脂。其理由雖不是非常確定，但推測如下。首先，推測因為使用(D)成分，可以抑制環狀縮醛骨架被酸分解。在不存在(D)成分的條件下進行反應的話，環狀縮醛骨架分解，產生 3 官能以上的多官能單體。其結果，獲得的聚酯樹脂的分子量分布(Mw/Mn)變大。如此分子量分布大的聚酯樹脂，有機械物性低劣的問題。然而，作為本實施形態的製造方法，因為使用(D)成分抑制了環狀縮醛骨架的分解，故推測在促進以良好效率反應同時，也能獲得機械物性等亦優秀的聚酯樹脂(但，本實施形態的作用不限定於此等。)。

【0029】

(D)成分相對於(B)成分的比例((D)/(B))，較佳為 0.001~5 莫耳%，更佳為 0.001~1 莫耳%，又更佳為 0.01~0.1 莫耳%。藉由將(D)成分相對於(B)成分的比例定為前述上限值以下，可有效的抑制存在於獲得的聚酯樹脂中的鹼造成酯鍵的水解。因此，所獲得的聚酯樹脂的物性更為優異。另，藉由將(D)成分相對於(B)成分的比例定為前述下限值以下，可獲得充分的(D)成分的添加效果。

【0030】

根據同樣的觀點，(D)成分相對於(B)成分的比例的上限，宜為 5 莫耳%以下，較佳為 1 莫耳%以下，更佳為 0.5 莫耳%以下，又更佳為 0.1 莫耳%以下，特佳為 0.05 莫耳%以下。(D)成分相對於(B)成分的比例的下限，宜為 0.001 莫耳%以上，較佳為 0.002 莫耳%以上，更佳為 0.005 莫耳%以上，又更佳為 0.01 莫耳%以上。

【0031】

特別是藉由將鹼性化合物(D)的使用量定在前述數值範圍，可使獲得的聚酯樹脂的外觀等格外良好。甚至，可使聚酯樹脂的機械物性和外觀兩者變得優異。關於外觀，可舉出例如：聚酯樹脂的透明性提昇，或防止作為成型體的情況時的白濁等。

【0032】

作為鹼性化合物(D)，無特殊限制，可舉出例如：鋰、鈉、鉀等鹼金屬的碳酸鹽、氫氧化物、羧酸鹽、氧化物、氯化物、醇鹽；鈹、鎂、鈣等鹼土類金屬的碳酸鹽、氫氧化物、羧酸鹽、氧化物、氯化物、醇鹽；三甲胺、三乙胺等的胺化合物等。該等之中，宜為鹼金屬的碳酸鹽、氫氧化物、及羧酸鹽；鹼土類金屬的碳酸鹽、氫氧化物、及羧酸鹽，較佳為鹼金屬的羧酸鹽。藉由使用鹼金屬的羧酸鹽，不單能格外的提昇獲得的聚酯樹脂的耐熱性，且成為樹脂的外觀格外優秀者。其理由，雖非確定，但推測如下。推測為：(i)鹼金屬的羧酸鹽的鹼性，對本實施形態的反應促進而言為適當的鹼性，(ii)羧酸基和聚合物中的酯鍵的親和性高的緣故，能抑制反應中或是反應後中之鹼性化合物的凝集，能維持對聚酯樹脂而言極佳的型態等。其結果，推測能同時達成以往無法達成的增大聚酯樹脂的分子量或控制分子量的分布，和抑制鹼性化合物成分的凝集造成的外觀惡化(但，本實施形態的作用並不限定於此等。)

【0033】

作為鹼金屬的羧酸鹽，可舉出例如：鹼金屬的甲酸鹽、乙酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、異丁酸鹽、戊酸鹽、己酸鹽、辛酸鹽、癸酸鹽、月桂酸鹽、肉豆蔻酸鹽、棕櫚酸鹽、硬脂酸鹽、苯甲酸鹽。該等之中宜為鹼金屬的甲酸鹽、乙酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽、異丁酸鹽、苯甲酸鹽，較佳為乙酸鉀、乙酸鈉、乙酸鋰、丙酸鉀、丙酸鈉、丙酸鋰。該等單獨使用 1 種亦可、2 種以上並用亦可。

【0034】

作為本實施形態的製造方法，因只需具有使具有環狀縮醛骨架之二醇(A)和二羧酸雙烷酯(B)和不具環狀縮醛骨架之二醇(C)於鹼性化合物(D)存在下反應的步驟即可緣故，為高自由度的製造方法。例如：就算是像以往

必須多步驟方能製造的聚酯樹脂，藉由本實施形態的製造方法，特別是有效的使用(D)成分，可用 1 步驟或是比以往還少的步驟有效率的製造。加上，本實施形態，意料之外，藉由將(D)成分相對於(B)成分的比率控制於相對低的濃度，就算是以往無法簡便的製造出的結構的聚酯樹脂，也能格外的簡便且以良好效率製造。

【0035】

因為本實施形態的製造方法將係單體之(A)成分、(B)成分、及(C)成分，在鹼性化合物(D)的存在下反應之簡單方法，容易和其他步驟的組合的這點，亦為高自由度的製造方法。因此，本實施形態的製造方法，根據目標之聚酯樹脂所期望的物性等，可視須要將多數的步驟予以組和亦可。

【0036】

廣泛使用於習知的製造方法中的一種原料中二羧酸雙羥基烷基酯等，有不容易取得的問題，但是，如果利用本實施形態的製造方法，具有不一定要使用像如此取得困難的原料亦可的優點。亦即，能放寬原料使用的限制，並且，也具有為一經濟性優良的製造方法的優點。

【0037】

本實施形態的製造方法可為包含以下步驟者，例如：將(A)成分、和(B)成分、和(C)成分，在(D)成分的存在下反應而使其寡聚合之步驟(寡聚合步驟);和於此寡聚合步驟的反應混合物中再添加指定的單體，使其更加高分子量化之步驟(高分子量化步驟)。該情況，作為高分子量化步驟中添加的指定的單體，可舉出例如：由(A)成分、(B)成分、及(C)成分構成之群組中選出之任 1 種以上。或者，既定的單體為(A)~(C)成分以外的單體亦可。以下，舉一例說明關於進行寡聚合步驟和高分子量化步驟的情形。

【0038】

寡聚合步驟，無觸媒亦可進行，使用為了使其寡聚合的觸媒亦可。使用觸媒的情況，其添加量，相對於(B)成分為 0.0001~5 莫耳%較佳。

【0039】

作為寡聚合步驟的觸媒，使用以往公知之物質亦可，無特殊限制。作為觸媒可舉出具體例如：鋅、鉛、銻、鎘、錳、鈷、鋰、鈉、鉀、鈣、鎳、鎂、鈇、鋁、鈦、銻、銻、錫等金屬的化合物(例如：脂肪酸鹽、碳酸鹽、

磷酸鹽、氫氧化物、氯化物、氧化物、醇鹽等);金屬鎂等。該等之中，至少，較佳為錳、鋁、鈦、銻、銻、錫的化合物，更佳為錳化合物。作為錳化合物，使用以往公知之物質亦可，無特殊限制，但，例如較佳為乙酸鹽等。另，寡聚合步驟的觸媒，亦可為可當作前述(D)成分中使用者。亦即，作為(D)成分舉例之物質中，選擇了也有作為寡聚合步驟的觸媒機能的物質的情況時，不單只是作為(D)成分亦可兼用為寡聚合步驟的觸媒。另，使用於寡聚合步驟的觸媒，單獨使用 1 種亦可，2 種以上並用亦可。

【0040】

另，並用以往既知的醚化防止劑或熱安定劑等亦可。作為醚化防止劑，可舉出胺化合物等。作為熱安定劑，可舉出磷酸、亞磷酸、苯基膦酸、磷酸酯、亞磷酸酯等。

【0041】

寡聚合步驟的反應溫度，無特殊限制，較佳為 80~240℃，更佳為 100~235℃，又更佳為 150~230℃。藉由在前述的條件下進行寡聚合步驟，能有效的抑制具有環狀縮醛骨架的二醇(A)的分解，或副生 3 官能單體或 4 官能單體等所謂副反應。更者，也可抑制不具環狀縮醛骨架之二醇(C)的脫水醚化等的副反應。

【0042】

寡聚合步驟之中，具有環狀縮醛骨架的二醇(A)和二羧酸雙烷酯(B)和不具環狀縮醛骨架之二醇(C)的比例，無特殊限制，但相對於二羧酸雙烷酯(B)，具有環狀縮醛骨架的二醇(A)和不具環狀縮醛骨架之二醇(C)的合計的比例(((A)+(C))/(B))，宜為 1.2~2.0 倍莫耳，較佳為 1.5~1.9 倍莫耳，更佳為 1.6~1.8 倍莫耳。

【0043】

寡聚合步驟，二羧酸雙烷酯(B)的酯交換反應的反應率宜為進行至到達 50 莫耳%以上，較佳為 70 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上。酯交換反應的反應率由餾去反應系外之單元醇的質量可算出。寡聚合步驟的反應時間，較佳為進行至單元醇的餾去完成為止。

【0044】

作為高分子量化步驟，可舉出例如，將在寡聚合步驟獲得的寡聚物，

在減壓下使其縮聚而高分子量化的步驟等。高分子量化步驟的縮聚的條件，無特別限制，例如，採用與以往的聚酯樹脂的製造方法中之縮聚步驟為同樣的條件亦可。

【0045】

縮聚步驟的壓力，無特殊限制，但較佳為隨著反應進行漸漸的減壓。縮聚反應的最終的壓力，較佳為 0.1~300Pa。將縮聚反應的最終的壓力定為 300Pa 以下，可以將縮聚反應的反應速度充分增大。

【0046】

縮聚步驟的反應溫度，無特殊限制，但較佳為隨著反應進行漸漸的升溫。縮聚反應的最終的反應溫度，較佳為 190~300℃。藉由將縮聚反應最終反應溫度定在 300℃ 以下，可以有效的抑制反應物的熱分解等副反應。再加上，藉由控制前述的溫度，可有效抑制獲得的聚酯樹脂的黃變(變色為黃色等)。

【0047】

高分子量化步驟的停止，和一般的聚酯樹脂的製造方法同樣處理亦可。可舉出例如，藉由測定熔融黏度等確認聚酯樹脂達到所期望的聚合度後，停止反應等。熔融黏度，能根據扭力、馬達的負荷電流值等攪拌機的負荷的程度予以掌握。如此的方法，是簡便合宜的。

【0048】

高分子量化步驟的反應時間，無特殊限制，但較佳為 6 小時以下，更佳為 4 小時以下。藉由將反應時間控制於前述範圍，可有效率的抑制具有環狀縮醛骨架的二醇(A)的分解，或副生 3 官能單體或 4 官能單體等的所謂的副反應，同時聚酯樹脂的色調也成為更加良好。

【0049】

高分子量化步驟，無觸媒進行亦可，使用為了使其高分子量化的觸媒亦可。使用觸媒的情況，其添加量，相對於寡聚物中的二羧酸構成單元較佳為 0.0001~5 莫耳%。

【0050】

作為高分子量化步驟的觸媒，可使用以往既知的物質，無特殊限制。作為高分子量化步驟的觸媒，較佳為鋁、鈦、鎢、銻、錫等金屬的化合物。

該等之中，較佳為鈦的醇鹽、氧化物、及羧酸鹽；鋇的醇鹽、及氧化物；錒的醇鹽、及氧化物。根據獲得的聚酯樹脂的物性，聚合速度，及原料的經濟性的觀點，較佳為觸媒為錒的氧化物。該等單獨使用 1 種亦可，2 種以上並用亦可。

【0051】

本實施形態的聚酯樹脂的製造方法，也可使用醚化防止劑，熱安定劑等的各種安定劑、聚合調整劑、光安定劑、抗靜電劑、潤滑劑、抗氧化劑、脫模劑。該等也可使用以往已知之物質。

【0052】

作為醚化防止劑，可舉出例如，胺化合物等。作為熱安定劑，可舉出例如：磷酸、亞磷酸、苯基膦酸、磷酸酯、亞磷酸酯等。作為聚合調整劑，可舉出例如：癸醇、十六醇等的脂肪族單元醇類；苯甲醇等的芳香族單元醇類；己酸、月桂酸、硬脂酸等的脂肪族單羧酸類；苯甲酸等的芳香族單羧酸等。作為光安定劑，可舉出例如：受阻胺系光安定劑、苯并三唑系紫外線吸收劑、三吡系化合物紫外線吸收劑等。作為抗靜電劑，可舉出例如：丙三醇脂肪酸酯單甘油酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯等。作為潤滑劑，可舉出例如：脂肪族羧酸酯、丙三醇脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、季戊四醇脂肪酸酯等。作為抗氧化劑，可舉出例如：酚系抗氧化劑、亞磷酸酯系抗氧化劑等。作為脫模劑，可舉出例如：脂肪族羧酸酯、丙三醇脂肪酸酯、山梨糖醇酐脂肪酸酯、季戊四醇脂肪酸酯等。

【0053】

說明關於藉由本實施形態的製造方法可能獲得的聚酯樹脂的構造。構成聚酯樹脂之全部二醇構成單元中，具有環狀縮醛骨架的二醇構成單元的比例，宜為 5~60 莫耳%，較佳為 10~60 莫耳%，更佳為 15~55 莫耳%，又更佳為 20~50 莫耳%。

【0054】

以往的製造方法，具有環狀縮醛骨架的二醇構成單元 5 莫耳%以上的聚酯樹脂製造困難，但根據本實施形態的製造方法，能有效率的製造具有環狀縮醛骨架的二醇構成單元 5 莫耳%以上的聚酯樹脂。另，因為具有環狀縮醛骨架的二醇構成單元 5 莫耳%以上的聚酯樹脂各種物性優異之故，係為有

用。根據此觀點，具有環狀縮醛骨架的二醇構成單元，宜為 5 莫耳%以上，較佳為 10 莫耳%以上，更佳為 15 莫耳%以上，又更佳為 20 莫耳%以上。

【0055】

如果是具有環狀縮醛骨架的二醇構成單元 60 莫耳%以下的聚酯樹脂，在本實施形態的製造方法中不受製造上的限制，能有效率的製造。另，具有環狀縮醛骨架的二醇構成單元 60 莫耳%以下的聚酯樹脂，因為各種物性仍優秀之故，係為有用。根據此觀點，具有環狀縮醛骨架的二醇構成單元，宜為 60 莫耳%以下，較佳為 55 莫耳%以下，更佳為 50 莫耳%以下。

【0056】

藉由導入 2,6-萘二羧酸二甲酯作為構成有可能藉由本實施形態的製造方法獲得的聚酯樹脂的二羧酸構成單元，能讓聚酯樹脂的物性格外的提昇。特別，能獲得耐熱性優異的聚酯樹脂。亦即，作為藉由本實施形態的製造方法可能獲得的聚酯樹脂的適合例，可舉出具有從 2,6-萘二羧酸二甲酯而來的構成單元作為二羧酸構成單元者。二羧酸構成單元中的來自 2,6-萘二羧酸二甲酯的構成單元的比例，宜為 5~100 莫耳%，較佳為 21~100 莫耳%，更佳為 45~100 莫耳%。

【0057】

以本實施形態的製造方法可能獲得的聚酯樹脂的數平均分子量(M_n)，較佳為 12,000~18,000，更佳為 13,000~17,000，又更佳為 14,000~16,000。藉由將數平均分子量定為前述下限值以上，聚酯樹脂的機械物性，特別是拉伸伸長率格外的提昇。藉由將數平均分子量定為前述上限值以下，能抑制聚酯樹脂的高黏度化，製造時的操作性變得更為優異。

【0058】

以本實施形態的製造方法可能獲得的聚酯樹脂的分子量分布(M_w/M_n)，較佳為 2.5~3.8。藉由將分子量分布定為上述範圍，聚酯樹脂的各物性，特別是機械物性格外的提昇。分子量分布的上限值，較佳為 3.5 以下，更佳為 3.3 以下。藉由將分子量分布定為前述上限值以下，聚酯樹脂的機械物性，特別是拉伸伸長率更為提昇。如此，作為本實施形態，能使分子量分布成為如前述般之低值。另，根據本實施形態的製造方法，如果分子量分布在 3.0 以上，也具有就算不將反應條件控制得那樣嚴謹也能充分的

達成之優點

【0059】

以本實施形態的製造方法可能獲得的聚酯樹脂的成形方法，無特別限制，使用以往公知之成形方法亦可。作為成形方法，可舉出例如：射出成形、擠製成形、研光成形、擠製發泡成形、擠製吹塑成形、注塑吹塑成形等。

【實施例】

【0060】

以下舉實施例更詳細說明本發明，但本發明之範圍不限定於該等實施例。

【0061】

[聚酯樹脂的評價方法]

(1)數量平均分子量(Mn)、重量平均分子量(Mw)、分子量分布(Mw/Mn)
將聚酯樹脂 2mg 溶於 20g 氯仿，以凝膠滲透層析(GPC)裝置測定，並以標準聚苯乙烯檢量，求得 Mn、Mw 及 Mw/Mn。使用之 GPC 裝置、裝置管柱，及測定條件如下。

GPC 裝置:東曹(股)公司製，「HLC-8320GPC」

管柱裝置:TSKgel SuperMultiporeHZ-N,M&H

測定溶劑:氯仿

流速:0.6mL/min

【0062】

(2)成分組成

實施 $^1\text{H-NMR}$ 測定，由來自各構成單元的峰部面積比，求出聚酯樹脂的成分組成。測定裝置使用日本電子(股)製「JNM-AL400」，以 400MHz 測定。溶劑使用重氫氯仿。若聚合物的溶解性不充分的話，適量的添加重氫三氟醋酸，讓聚合物充分溶解。另，有關於記載於表 2、表 4、及表 6 的聚酯樹脂的構成單元(參照表中的[mol%]的項目)，NDCM 及 DMT 的數值為相對於全部羧酸單元的比例，EG、SPG、及係反應的副產物的 DEG 的數值為相對全部二醇單元的比例。

【0063】

(3)玻璃轉移溫度(T_{mg})

玻璃轉移溫度依據 JIS K7121 進行測定。具體來說，將聚酯樹脂放入鋁製非密封容器，在氮氣環境中升溫至 280℃，之後急冷。然後，藉由將聚酯樹脂再次升溫所得到的溫度分布，求得玻璃轉移溫度。測定裝置及測定條件如下。

測定裝置:島津製作所(股)製，「DSC/TA-60WS」

試樣:約 10mg

氮氣流通量:50mL/min

測定範圍:20~280℃

升溫速度:20℃/min

【0064】

(4)黃色度(YI)

將聚酯顆粒 5.8g 放入直徑 20mm，高 10mm 的石英槽，依據 JIS K7373 測定黃色度。測定裝置及測定條件如下。

測定裝置:日本電色工業(股)製，測色色差計「ZE-2000」

測定次數:3 次

【0065】

(5)固有黏度(IV)

將聚酯樹脂溶解於酚/1,1,2,2-四氯乙烷=6/4(重量比)的混合溶劑，保持於 25℃，使用烏氏黏度計測定固有黏度。

【0066】

[聚酯樹脂成形體的成形方法]

使用射出成形機(住友重機械工業(股)製，射出成型機「SE130DU」)及模具，於缸筒溫度 240~280℃，模具溫度 40~60℃，將聚酯樹脂射出成形獲得成形體。以此為試驗片，評價物性。

【0067】

[聚酯樹脂的成型體的評價方法]

(拉伸強度、拉伸彈性係數、拉伸伸長率)

依據 JIS K7161，算出拉伸強度，拉伸彈性係數，拉伸伸長率。測定裝置及測定條件如下。

測定裝置:東洋精機製作所(股)製,「StrographAPIII」

測定試驗片:JIS 1 號試驗片

試驗速度:5mm/min

【0068】

(實施例 1)

預備好具備填充塔式精餾塔、分凝器、全凝器、冷凝捕集器、攪拌機、加熱裝置,及氮氣導入管之聚酯製造裝置。於此,將具有環狀縮醛骨架之二醇(A)(3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥基乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷),和作為二羧酸成分的二羧酸雙烷酯(B)(2,6-萘二羧酸二甲酯、對苯二甲酸二甲酯),和不具環狀縮醛骨架之二醇(C)(乙二醇),和鹼性化合物(D)(乙酸鉀),依表 1 所記載的比率添加,針對二羧酸成分四水合醋酸錳為 0.03 莫耳%的存在下,於氮氣環境下升溫至 215℃,進行酯交換反應。然後,隨時間的變化測量酯交換反應之二羧酸成分的反應率。酯交換反應中之二羧酸成分的反應率,由餾去到反應系外之甲醇的質量可算出。

二羧酸成分的反應率變為 90%以上後,相對於二羧酸成分添加三氧化二銻(III)0.02 莫耳%和磷酸三乙酯 0.06 莫耳%,漸漸進行升溫和減壓,最後以 250~280℃,0.1kPa 以下的條件進行縮聚。在成為適當的熔融黏度時點結束反應,回收聚酯樹脂。聚酯樹脂的評價結果如表 2 所示。

【0069】

(實施例 2、3)

添加如表 1 所記載之量的原料,除此以外和實施例 1 同樣處理獲得聚酯樹脂。聚酯樹脂的評價結果如表 2 所示。另,於實施例 2 所獲得的聚酯樹脂的 MI(熔融指數;260℃,2.16kg)為 13g/10min,實施例 3 所獲得的聚酯樹脂的 MI 為 11g/10min。

【0070】

(比較例 1)

添加如表 1 所記載的量的原料,且不使用乙酸鉀,除此以外和實施例 1 同樣處理獲得聚酯樹脂。聚酯樹脂的評價結果如表 2 所示。

【0071】

【表 1】

		實施例 1	比較例 1	實施例 2	實施例 3
(B)NDCM	[mol]	0.776	0.863	0.388	0.388
(B)DMT	[mol]	0.776	0.863	1.164	1.164
(A)SPG	[mol]	0.466	0.518	0.233	0.310
(C)EG	[mol]	2.329	2.588	2.561	2.483
Mn(AcO) ₂	[mmol]	0.466	0.518	0.466	0.466
(D)AcOK	[mmol]	0.311	---	0.310	0.310
(D)/(B)	[mol%]	0.02	---	0.02	0.02
Sb ₂ O ₃	[mmol]	0.078	0.086	0.078	0.078
TEP	[mmol]	0.776	0.863	0.776	0.776

簡稱

NDCM:2,6-萘二羧酸二甲酯

DMT:對苯二甲酸二甲酯

SPG:3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥基乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷

EG:乙二醇

DEG:二乙二醇

Mn(AcO)₂:四水合醋酸錳

AcOK:乙酸鉀

Sb₂O₃:三氧化二銻(III)

TEP:磷酸三乙酯

【0072】

【表 2】

		實施例 1	比較例 1	實施例 2	實施例 3
顆粒					
(B)NDCM	[mol%]	49.1	52.6	24.6	25.4
(B)DMT	[mol%]	50.9	47.4	75.4	74.6
(A)SPG	[mol%]	29.3	30.1	15.1	20.1
(C)EG	[mol%]	68.8	68.3	84.1	79.1
DEG	[mol%]	1.9	1.6	0.8	0.8
Mn		13700	11700	15300	16900
Mw		44800	46500	55400	58200
Mw/Mn		3.3	4.0	3.6	3.4
Tmg	[°C]	117.8	116.0	103.5	106.1
YI		6.4	7.4	6.0	5.2
IV	[dL/g]	0.59	0.54	0.66	0.66
拉伸強度	[MPa]	61.9	51.3	57.1	56.4
拉伸彈性係數	[GPa]	2.2	2.4	2.38	2.25
拉伸伸長率	[%]	196.7	1.0	253	250

【0073】

將實施例 1~3 和比較例 1 比較後確定，至少比較例 1 的分子量分布 (Mw/Mn) 的值較大，在機械性的物性之中也是拉伸伸長率的值較差。在各實施例方面，至少確認出，既為高自由度之簡便的製造方法，並且，能製造出具有良好物性的聚酯樹脂。

【0074】

<關於製造條件>

更進一步，變更種種聚酯樹脂的製造條件，更加詳細的研究(實施例 4~7)。

【0075】

(實施例 4~7)

添加如表 3 所記載的量的原料，除此以外和實施例 1 同樣處理獲得聚酯樹脂。聚酯樹脂的評價結果如表 4 所示。

【0076】

【表 3】

		實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
(B)NDCM	[mol]	0.310	0.388	0.310	0.466
(B)DMT	[mol]	1.242	1.164	1.242	1.086
(A)SPG	[mol]	0.155	0.155	0.233	0.310
(C)EG	[mol]	2.638	2.638	2.561	2.483
Mn(AcO) ₂	[mmol]	0.466	0.466	0.466	0.466
(D)AcOK	[mmol]	0.310	0.310	0.310	0.310
(D)/(B)	[mol%]	0.02	0.02	0.02	0.02
Sb ₂ O ₃	[mmol]	0.078	0.078	0.078	0.078
TEP	[mmol]	0.776	0.776	0.776	0.776

【0077】

【表 4】

		實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7
顆粒					
(B)NDCM	[mol%]	20.1	24.8	19.6	29.8
(B)DMT	[mol%]	79.9	75.2	80.4	70.2
(A)SPG	[mol%]	10.0	10.4	15.1	19.8
(C)EG	[mol%]	89.5	88.7	84.4	79.8
DEG	[mol%]	0.5	0.8	0.5	0.4
Mn		17400	15500	17900	16600
Mw		55300	52500	56800	52100
Mw/Mn		3.2	3.4	3.2	3.1
Tmg	[°C]	98.7	98.9	101.4	107.1
YI		3.4	2.2	1.7	-0.9
IV	[dL/g]	0.69	0.66	0.68	0.64
MI	[g/10min]	15	14	16	15

【0078】

<關於聚酯樹脂的外觀等>

更進一步，變更種種聚酯樹脂的製造條件，對於聚酯樹脂的外觀等詳細的研究。另，依以下的基準評價外觀。

【0079】

(外觀評價)

以肉眼確認製造的樹脂顆粒，將於樹脂內部沒有觀察到白濁等阻礙透明性者評價為「良好」。將觀察到白濁者評價為「白濁」。

【0080】

[製作股線及評價物性]

從製造的樹脂顆粒製作股線，評價其機械物性。

使用東洋精機製作所(股)製的 Capirograph，藉由以下的方法製作股線。投入樹脂顆粒於缸筒內(缸筒直徑 10mm，缸筒溫度 240℃)，擺放 6 分鐘使其熔融。利用活塞(piston)，將已熔融的聚酯樹脂由孔口(孔口的直徑 1mm)以活塞速度 30mm/分擠出。將其以拉引速度 5m/min 拉引獲得股線(直徑 0.9mm)。依據 JIS K7161，算出股線的拉伸強度、拉伸彈性係數，及拉伸伸長率。測定裝置及測定條件如下。

測定裝置：東洋精機製作所(股)製，全自動拉伸試驗機「StrographAPIII」

測定試驗片：直徑 0.9mm 的股線

試驗速度：5mm/min

【0081】

(實施例 8)

添加如表 5 所記載的量的原料，除此以外和實施例 1 同樣處理獲得聚酯樹脂。然後，關於聚酯樹脂的物性和外觀，和實施例 1 進行比較。其評價結果如表 6 所示。

【表 5】

		實施例 1	實施例 8
(B)NDCM	[mol]	0.776	0.776
(B)DMT	[mol]	0.776	0.776
(A)SPG	[mol]	0.466	0.466
(C)EG	[mol]	2.329	2.329
Mn(AcO) ₂	[mmol]	0.466	0.466
(D)AcOK	[mmol]	0.311	15.5
(D)/(B)	[mol%]	0.02	1
Sb ₂ O ₃	[mmol]	0.078	0.156
TEP	[mmol]	0.776	0.931

【0082】

【表 6】

	單位	實施例 1	實施例 8
(B)NDCM	[mol%]	49.1	50.5
(B)DMT	[mol%]	50.9	49.5
(A)SPG	[mol%]	29.3	30.7
(C)EG	[mol%]	68.8	66.9
DEG	[mol%]	1.9	2.4
Mn	[-]	13700	11700
Mw	[-]	44800	43702
Mw/Mn	[-]	3.3	3.7
Tmg	[°C]	117.8	117.8
IV	[dL/g]	0.59	0.56
樹脂外觀		良好	白濁
股線拉伸彈性係數	[GPa]	0.92	1.41
股線拉伸強度	[MPa]	58	86
股線拉伸伸長率	[%]	113	11

【0083】

實施例 1 及 8 就作為製造方法而言皆可稱為高自由度的製造方法。另，關於獲得的聚酯樹脂的外觀，實施例 1 的聚酯樹脂的外觀良好，已確認更為改善。另，還有關於聚酯樹脂的機械物性，已確認更為改善實施例 1 的聚酯樹脂的拉伸強度。

【0084】

依據前述，本實施例的聚酯樹脂的製造方法，製造具有環狀縮醛骨架之聚酯樹脂的步驟之中，沒有如既有公知的製造方法般規定酸價的必要，確認為高自由度之步驟。以本實施例的製造方法獲得的聚酯樹脂，就其物性，也確認具有不低於以既有公知之製造方法獲得之樹脂的物性。

【0085】

本申請案係依據於 2012 年 05 月 11 日向日本國特許廳申請的日本專利申請案(日本特願 2012-109677)，將其內容作為參照編入。

【符號說明】

無

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無

【序列表】(請換頁單獨記載)

無

申請專利範圍

1. 一種聚酯樹脂之製造方法，其係製造由二羧酸構成單元與二醇構成單元構成，且至少具有具環狀縮醛骨架之構成單元作為該二醇構成單元之聚酯樹脂，

包含以下步驟：

使具有環狀縮醛骨架之二醇(A)與二羧酸雙烷酯(B)與不具環狀縮醛骨架之二醇(C)於鹼性化合物(D)存在下反應；

該(D)成分為乙酸鉀，且該(D)成分相對於該(B)成分之比例為 0.001~0.5 莫耳%。

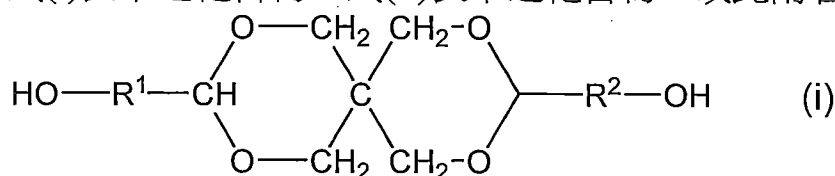
2. 如申請專利範圍第 1 項之聚酯樹脂之製造方法，其中，該步驟為包含：

將該(A)成分、和該(B)成分、和該(C)成分，在該(D)成分的存在下反應而使其寡聚合之步驟；

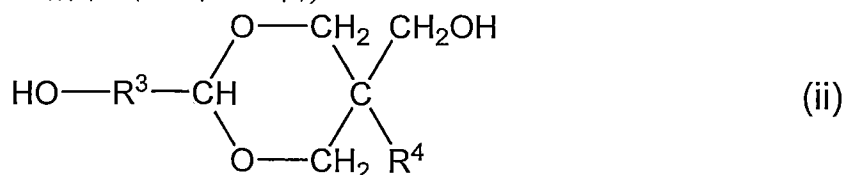
及於該寡聚合之步驟獲得之反應混合物中更添加單體，使其更加高分子量化之步驟；

該高分子量化之步驟使用之觸媒係選自於由鋁、鎢、銻及錫構成之群組中之 1 種以上之金屬化合物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚酯樹脂之製造方法，其中，該(A)成分係式(i)表示之化合物、式(ii)表示之化合物、或此兩者；



(式中， R^1 及 R^2 各自獨立地為 2 價取代基，且係表示選自於由碳數 1~10 之脂肪族烴基、碳數 3~10 之脂環族烴基、及碳數 6~10 之芳香族烴基構成之群組中之任一者)



(式中， R^3 為 2 價取代基，且係表示選自於由碳數 1~10 之脂肪族烴基、碳數 3~10 之脂環族烴基、及碳數 6~10 之芳香族烴基構成之群組中之任一者； R^4 為氫原子或 1 價取代基，且該 1 價取代基表示選自於由碳數 1~10 之

脂肪族烴基、碳數 3~10 之脂環族烴基、及碳數 6~10 之芳香族烴基構成之群組中之任一者)。

4. 如申請專利範圍第 3 項之聚酯樹脂之製造方法，其中，該(A)成分係 3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥基乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5.5]十一烷、5-羥甲基-5-乙基-2-(1,1-二甲基-2-羥基乙基)-1,3-二咪烷、或此兩者。

5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚酯樹脂之製造方法，其中，該(B)成分係選自於由對苯二甲酸二甲酯、間苯二甲酸二甲酯、及 2,6-萘二羧酸二甲酯構成之群組中之任 1 種以上。