



(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 I867250 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：110136335

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 09 月 29 日

(51)Int. Cl.：

C07C67/56 (2006.01)**C07C69/82 (2006.01)****B01J20/20 (2006.01)****C08G63/78 (2006.01)****C08G63/183 (2006.01)****C08J11/24 (2006.01)**

(30)優先權：2020/11/18 南韓

10-2020-0154565

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

南韓

(72)發明人：黃多榮 HWANG, DA-YOUNG (KR)；朴光雨 PARK, KWANG-WOO (KR)；李有

真 LEE, YOO JIN (KR)；李鍾寅 LEE, JONG-IN (KR)

(74)代理人：劉法正；尹重君

(56)參考文獻：

JP 10-45890A

JP 2006-70101A

審查人員：王嘉薇

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 31 頁

(54)名稱

用於純化出高純度對苯二甲酸雙-2-羥乙酯(BIS-2-HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE)並製備含有該對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之聚酯共聚物的方法

(57)摘要

本揭露內容係關於一種用於純化出高純度之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯的方法及含有該對苯二甲酸雙-2-羥乙酯的聚酯樹脂。

The present disclosure relates to a method for purifying bis-2-hydroxyethyl terephthalate with high purity and a polyester resin containing the same.



I867250

公告本

【發明摘要】

【中文發明名稱】

用於純化出高純度之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯(BIS-2-HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE)並製備含有該對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之聚酯共聚物的方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PURIFYING BIS-2-HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE FOR HIGH PURITY AND PREPARING POLYESTER COPOLYMER CONTAINING THE SAME

【中文】

本揭露內容係關於一種用於純化出高純度之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯的方法及含有該對苯二甲酸雙-2-羥乙酯的聚酯樹脂。

【英文】

The present disclosure relates to a method for purifying bis-2-hydroxyethyl terephthalate with high purity and a polyester resin containing the same.

【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】

用於純化出高純度之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯(BIS-2-HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE)並製備含有該對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之聚酯共聚物的方法

【英文發明名稱】

METHOD FOR PURIFYING BIS-2-HYDROXYETHYL TEREPHTHALATE FOR HIGH PURITY AND PREPARING POLYESTER COPOLYMER CONTAINING THE SAME

【技術領域】

發明領域

【0001】 本揭露內容係關於一種用於純化出高純度之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯的方法及含有該對苯二甲酸雙-2-羥乙酯的聚酯樹脂。

【先前技術】

發明背景

【0002】 聚對苯二甲酸乙二酯(PET)在使用之後可進行回收，且回收方法主要分成物理回收及化學回收。物理回收係洗滌 PET 且接著將其粉碎成大粒子或薄片進行使用，且化學回收係藉由化學反應回收 PET 單體。在化學回收中，藉由化學反應將 PET 分解成單體，且所產生之單體可再用作用於聚酯生產之原材料。藉由分解產生之單體具有與初始聚合物合成中使用之單體相同的化學特性。

【0003】 PET 可藉由對苯二甲酸(TPA)與乙二醇(EG)縮合或藉由對苯二甲酸二甲酯(DMT)與 EG 反應來製備。二種方法皆圍繞經由 PET 單體對苯二甲酸雙(2-羥乙)酯(BHET)聚合成 PET。在 PET 回收中，可藉由 PET 與 EG 進行解聚合反應來獲得單體 BHET。在自解聚合反應之副產物分離及純化之後，由解聚合反應獲得之 BHET 可再次用於 PET 聚合。

【0004】 美國專利第 9127136 號嘗試使用甲醇與水之混合溶劑進行液相層析來分離及純化 BHET。然而，當混合溶劑用於分離及純化製程時，混合溶劑之

回收製程可能存在困難。另外，美國專利第 3120560 號及第 3268575 號使用水、二氯乙烷、己醇及其類似物作為 BHET 純化之結晶溶劑。然而，當二氯乙烷用作溶劑時，結晶在 70°C 或更高之高溫下發生，且需要在高溫下進行分離。另外，美國專利第 3632830 號嘗試使用芳族溶劑，諸如苯、甲苯及二甲苯進行 BHET 結晶來純化。歐洲專利公開案第 EP0723951 號嘗試藉由使在 PET 解聚合之後藉由過濾獲得之 BHET 結晶來純化 BHET。

【0005】日本專利公開案第 2000-169623 號揭露一種使用乙二醇之 BHET 結晶及純化方法，但難以完全移除副產物，且使用該方法產生之回收聚酯會產生變色之低品質聚酯。另外，日本專利公開案第 2008-088096 號、第 2000-053802 號、第 2016-536291 號等揭露藉由 PET 解聚合獲得之 BHET 的純化，但存在以下問題：經純化之 BHET 及使用該 BHET 產生之聚酯具有不能令人滿意之色彩品質。

【0006】因此，本發明人已對用於純化對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之方法進行廣泛研究，該方法可顯著提高藉由聚酯之化學回收而回收之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯的品質。因此，證實當活性碳用於對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液中時，可純化出高純度之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯且亦可改良待使用其製備之聚酯的色彩，從而完成本發明。

【發明內容】

發明概要

[技術問題]

【0007】在本揭露內容中，提供一種用於純化出高純度之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯的方法及含有該對苯二甲酸雙-2-羥乙酯的聚酯樹脂。

[技術解決方案]

【0008】為解決以上問題，提供一種用於純化對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之方

法，其包括以下步驟：

- 1)混合對苯二甲酸雙-2-羥乙酯及水；
- 2)將活性碳添加至步驟 1 之混合物中；及
- 3)自步驟 2 之混合物回收對苯二甲酸雙-2-羥乙酯。

【0009】 在下文中，將針對各步驟詳細描述本發明。

(步驟 1)

【0010】 本揭露內容之步驟 1 為混合對苯二甲酸雙-2-羥乙酯及水以製備對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液之步驟。

【0011】 雖然在本揭露內容中待純化之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯不受特別限制，但使用藉由聚酯或在消耗之後回收之聚酯的解聚合獲得之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯。

【0012】 一般而言，在使用消耗後收集之回收 PET 製備對苯二甲酸雙-2-羥乙酯時，將 PET 放入 EG 中且藉由在高溫下煮沸進行解聚合，但會隨對苯二甲酸雙-2-羥乙酯一起產生諸如二聚體之雜質。另外，當 EG 在氧氣不受控之條件下在高溫下煮沸時，其變成黃色且可能出現變色化學物質。另外，若在消耗後收集之回收 PET 有顏色，則可能存在過量顏料或染料。在解聚合期間，此等染料及顏料實際上會溶解於 EG 中，且若其未經適當純化，則可能與形成之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯混合。

【0013】 因此，為在如上文所描述之純化製程中移除除對苯二甲酸雙-2-羥乙酯以外之物質，本揭露內容之特徵在於製備對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液，且接著使用活性碳，如稍後將描述。

【0014】 較佳地，在步驟 1 中以 20:80 至 90:10 之重量比混合對苯二甲酸雙-2-羥乙酯及水。

【0015】 較佳地，步驟 1 中之水的溫度較佳為 50 至 90℃。此意謂步驟 1 中

所製備之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液的溫度，且在以上溫度範圍內對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之溶解性可增加。更佳地，水之溫度為 60 至 90°C。

(步驟 2)

【0016】 本揭露內容之步驟 2 為將活性碳添加至步驟 1 中所製備之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液中的純化步驟。在此步驟下，對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液中之雜質吸附至活性碳中，從而移除雜質。

【0017】 較佳地，以步驟 1 之混合物的重量計，活性碳以 0.1 wt%至 5.0 wt% 之量添加。

【0018】 同時，在添加活性碳之後，可攪拌對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液以便高效率地移除雜質。另外，可藉由用裸眼檢查雜質移除程度來控制攪拌時間及攪拌速度。

(步驟 3)

【0019】 本揭露內容之步驟 3 為自步驟 2 之混合物回收對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之步驟。

【0020】 回收不受特別限制，只要所製備之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯與活性碳分離，且可較佳藉由過濾進行。因此，步驟 3 可藉由過濾步驟 2 之混合物以回收濾液來進行。由於回收之濾液含有經純化之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯，所以回收之濾液可用於製備稍後將描述之聚酯共聚物而無需單獨的額外製程。

【0021】 另外，為進一步純化對苯二甲酸雙-2-羥乙酯，可自回收之濾液誘發對苯二甲酸雙-2-羥乙酯晶體且回收所得結晶。

【0022】 具體而言，可使濾液冷卻至 10 至 40°C 以回收對苯二甲酸雙-2-羥乙酯晶體。所產生之晶體可藉由分離所得到之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯晶體與溶液，較佳藉由離心來回收。

(聚酯共聚物之製備)

【0023】 由於藉由上述純化方法純化之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯因移除雜質而具有高純度，所以其可用於製備聚酯共聚物。

【0024】 具體而言，提供以下用於製備聚酯共聚物之方法，其包括以下步驟：

1)藉由含有對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液、二羧酸或其衍生物及含有乙二醇及共聚單體之二醇的酯化反應製備寡聚物(步驟 1)，該對苯二甲酸雙-2-羥乙酯藉由根據本揭露內容之上述純化方法純化；及

2)藉由該寡聚物之聚縮合反應製備聚酯共聚物(步驟 2)，

其中含有對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液的濃度為 25 至 99 wt%。

【0025】 用於製備聚酯共聚物之方法的步驟 1 為藉由含有對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液、二羧酸或其衍生物及含有乙二醇及共聚單體之二醇的酯化反應製備寡聚物之步驟。

【0026】 對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液可為藉由根據本揭露內容之上述純化方法純化的對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液，或藉由根據本揭露內容之上述純化方法純化的對苯二甲酸雙-2-羥乙酯晶體溶解於水中之水溶液。

【0027】 較佳地，含有對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液的濃度可為 25 至 99 wt%。當濃度小於 25 wt%時，反應效率會因對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之濃度低而降低。當濃度超出 99 wt%時，由於對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之濃度高，故難以誘導均勻酯化反應。

【0028】 另外，含有對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液的溫度可較佳為 25 至 100°C，且更佳為 30 至 90°C。

【0029】 同時，本揭露內容中所使用之二羧酸或其衍生物係指與二醇組分一起構成聚酯共聚物之主要單體。詳言之，二羧酸包括對苯二甲酸，且可藉由對苯二甲酸來改良根據本揭露內容之聚酯共聚物的物理特性，諸如耐熱性、耐化學

性及耐候性。另外，對苯二甲酸衍生物可為對苯二甲酸烷基酯，較佳為二甲基對苯二甲酸。

【0030】除對苯二甲酸以外，二羧酸可進一步包括芳族二羧酸、脂族二羧酸或其混合物。在此情況下，以總二羧酸組分之總重量計，除對苯二甲酸以外之二羧酸較佳佔 1 至 30 wt%。

【0031】芳族二羧酸組分可為具有 8 至 20 個碳原子、較佳 8 至 14 個碳原子之芳族二羧酸，或其混合物。芳族二羧酸之特定實例包括間苯二甲酸；萘二甲酸，諸如 2,6-萘二甲酸；二苯基二甲酸；4,4'-芪二甲酸；2,5-呋喃二甲酸；2,5-噻吩二甲酸及其類似物，但不限於此。脂族二羧酸組分可為具有 4 至 20 個碳原子、較佳 4 至 12 個碳原子之脂族二羧酸組分，或其混合物。脂族二羧酸之特定實例包括直鏈、分支鏈或環狀脂族二羧酸組分，包括環己烷二甲酸(諸如 1,4-環己烷二甲酸及 1,3-環己烷二甲酸)、鄰苯二甲酸、癸二酸、丁二酸、異癸基丁二酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、己二酸、戊二酸及壬二酸，但不限於此。

【0032】本揭露內容中所使用之二醇組分係指與上述二羧酸或其衍生物一起構成聚酯共聚物之主要單體。詳言之，二醇組分含有乙二醇及共聚單體，且共聚單體包括環己烷二甲醇、異山梨醇或二乙二醇。

【0033】乙二醇係有助於改良聚酯共聚物之透明度及衝擊強度的組分。較佳地，以 100 莫耳總二醇組分計，乙二醇可以 5 至 100 莫耳之量使用。

【0034】環己烷二甲醇(例如 1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇或 1,4-環己烷二甲醇)係有助於改良待製備之聚酯共聚物之透明度及衝擊強度的組分。較佳地，以 100 莫耳總二醇組分之殘餘物計，環己烷二甲醇可以 5 至 90 莫耳之量使用。

【0035】異山梨醇用於改良待製備之聚酯共聚物之可加工性。儘管環己烷二甲醇及乙二醇之二醇改良聚酯共聚物之透明度及抗衝擊性，但為改良可加工

性，應改良剪切稀化特徵且應降低結晶速率。然而，僅使用環己烷二甲醇及乙二醇難以實現此等作用。當含有異山梨醇作為二醇組分時，改良剪切稀化特徵且降低結晶速率，同時維持透明度及衝擊強度，從而改良待製備之聚酯共聚物之可加工性。較佳地，以 100 莫耳總二醇組分計，異山梨醇可以 0.1 至 50 莫耳之量使用。

【0036】同時，如稍後將描述，根據本揭露內容製備之聚酯共聚物包括 1 至 90 wt% 的對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之殘餘物。為此，步驟 1 中所製備的回收之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之溶液的濃度如上文所描述進行調整。當回收之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之殘餘物小於 1 wt% 時，上述二醇之含量相對較高，且因此產生更多衍生自二醇組分之副產物，尤其是衍生自乙二醇之副產物，從而導致聚酯共聚物之品質劣化。另外，當回收之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之殘餘物大於 90 wt% 時，存在聚酯共聚物之色彩品質及透明度劣化的問題。

【0037】酯化反應可在 0.1 至 3.0 kg/cm² 之壓力及 200 至 300°C 之溫度下進行。酯化反應之條件可根據待製備之聚酯之特定特徵、各組分之比率或製程條件適當地調整。具體而言，酯化反應之溫度可為 240°C 至 295°C，更佳 245°C 至 275°C。

【0038】酯化反應可以分批或連續方式進行。各別原材料可單獨添加，或藉由混合二醇組分與二羧酸組分及回收之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之溶液呈漿液形式添加。另外，在室溫下為固體組分之二醇組分(諸如異山梨醇)可溶解於水或乙二醇中，且接著與二羧酸組分(諸如對苯二甲酸)混合形成漿液。或者，在 60°C 或更高下熔融異山梨醇之後，可藉由混合二羧酸組分(諸如對苯二甲酸)及其他二醇組分來製備漿液。另外，可將水添加至混合漿液中以幫助提高漿液流動性。

【0039】較佳地，步驟 2 之酯化反應進行 2 小時至 10 小時。反應時間影響最終製備之聚酯共聚物之品質，且當反應時間小於 2 小時或大於 10 小時時，最

終製備之聚酯共聚物之色彩品質劣化。

【0040】 同時，酯化反應可使用催化劑，包括鈦類化合物、鋇類化合物、銻類化合物、鋁類化合物、錫類化合物或其混合物。

【0041】 鈦類化合物之實例可包括鈦酸四乙酯、鈦酸乙醯三丙酯、鈦酸四丙酯、鈦酸四丁酯、鈦酸 2-乙基己酯、辛二醇鈦酸酯、乳酸鈦酸酯、三乙醇胺鈦酸酯、乙醯基丙酮酸鈦酸酯、乙基乙醯乙酸酯鈦酸酯、異硬脂基鈦酸酯、二氧化鈦及其類似物。鋇類化合物之實例可包括二氧化鋇、四氯化鋇、乙二醇鋇、乙酸鋇、其共聚物及其混合物。較佳地，可使用二氧化鋇，且二氧化鋇可呈結晶或非晶形式。亦可使用乙二醇可溶性二氧化鋇。

【0042】 用於製備聚酯共聚物之方法之步驟 2 為藉由寡聚物之聚縮合反應製備聚酯共聚物之步驟。

【0043】 聚縮合反應可藉由使酯化產物在 240°C 至 300°C 之溫度及 400 至 0.01 mmHg 之壓力下反應進行。另外，聚縮合反應可進行 1 至 10 小時。

【0044】 聚縮合反應之溫度及壓力條件使得能夠自系統移除乙二醇，其為聚縮合反應之副產物。另外，當在以上反應時間內進行聚縮合反應時，最終產物之固有黏度可達到適當位準。

【0045】 另外，提供一種聚酯共聚物，其根據上文所描述之用於製備聚酯共聚物之方法製備。

【0046】 同時，根據本揭露內容之聚酯共聚物之固有黏度可為 0.50 至 1.0 dl/g，較佳 0.50 至 0.85 dl/g，且更佳 0.55 至 0.80 dl/g。將在稍後將描述之實例中詳細說明用於量測固有黏度之方法。

【0047】 另外，關於根據本揭露內容之聚酯共聚物之 6 mm 厚樣本量測的『(亨特(Hunter) L 值) - (亨特 b 值)』(下文中稱為板色彩 L-b)可為 87 或更多，且更佳為 88 或更多、89 或更多或者 90 或更多。另外，板色彩 L-b 之上限可為 100，

且在本揭露內容中，板色彩 L-b 可為 99 或更小、98 或更小、97 或更小、96 或更小或者 95 或更小。將在稍後將描述之實例中詳細說明用於量測板色彩 L-b 之方法。

【0048】另外，關於根據本揭露內容之聚酯共聚物之 6 mm 厚樣本量測的混濁度可為 3 或更小，且更佳為 2.5 或更小。另外，混濁度之上限可為 0，且在本揭露內容中，混濁度可為 0.1 或更多、0.2 或更多、0.3 或更多、0.4 或更多或者 0.5 或更多。將在稍後將描述之實例中詳細說明用於量測混濁度之方法。

【0049】在本揭露內容中，亦提供包括聚酯共聚物之產品。

[有利作用]

【0050】如上所述，根據本揭露內容之純化方法可純化出高純度之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯，且使用對苯二甲酸雙-2-羥乙酯作為聚酯共聚物允許良好的色彩品質。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

【0051】在下文中，呈現較佳實例以幫助理解本發明。然而，以下實例僅為更容易地理解本發明而提供，且本發明不限於此。

【0052】使用具有市售品質之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯(BHET)，且在以下製備實例、實例及比較實例中使用該對苯二甲酸雙-2-羥乙酯。

[製備實例]

製備實例 1：使用蒸餾水及活性碳之 BHET 純化

【0053】將 1250 g 蒸餾水添加至 20 L 容器中，且接著在攪拌下在 70°C 下加熱。當溫度達到 70°C 時，添加 250 g BHET 且完全溶解。當 BHET 完全溶解時，添加以所添加 BHET 計 0.5 wt% 之粉末狀活性碳，隨後攪拌 1 小時以吸附雜質。隨後，經由加熱之過濾器移除未溶解之雜質及活性碳。使通過過濾器之 BHET

水溶液冷卻至室溫(23℃)以獲得結晶 BHET，經由過濾器與混合溶液分離，且減壓乾燥，最終獲得經純化之 BHET。

製備實例 2：使用活性碳之 BHET 純化且在聚合製程中以水溶液狀態使用

【0054】 將 300 g 蒸餾水添加至 3 L 容器中，且接著在攪拌下在 85℃ 下加熱。當溫度達到 85℃ 時，緩慢添加 2000 g BHET 且完全溶解。當 BHET 完全溶解時，添加以所添加 BHET 計 0.5 wt% 之粉末狀活性碳，隨後攪拌 1 小時以吸附雜質。隨後，經由加熱之過濾器移除未溶解之雜質及活性碳。

比較製備實例 1：使用蒸餾水之 BHET 純化

【0055】 除了不如製備實例 1 中使用活性碳進行吸附純化之外，BHET 以與製備實例 1 相同之方式獲得。

比較製備實例 2：未純化之 BHET 水溶液

【0056】 製備以與製備實例 2 中相同之組成溶解的 BHET 之水溶液，不單獨純化。

比較製備實例 3：未純化之 BHET

【0057】 製備未單獨純化且與蒸餾水混合之 BHET 晶體。

【0058】 量測製備實例及比較製備實例中獲得之 BHET 之純度、色彩及產率，且示於下表 1 中。此時，量測各晶體之顏色，且用來自 Konica Minolta 之分光光度計(CM-3600A)量測。

[表 1]

	製備實例 1	製備實例 2	比較製備實例 1	比較製備實例 2	比較製備實例 3
處理方法	吸附/結晶	吸附	蒸餾水結晶	未純化之水溶液	未純化之原材料
LC 純度%	97.7%	97.0%	97.6%	96.9%	96.9%
色彩 L-b	97.9	(未量測)	96.5	(未量測)	95.2
產率	93.7%	98.9%	93.8%	-	-

[實例]

實例 1

【0059】 將 200 g 蒸餾水添加至 3 L 容器中，且接著在攪拌下在 85°C 下加熱。當溫度達到 85°C 時，緩慢添加 1269.7 g BHET 且完全溶解。當 BHET 完全溶解時，添加以所添加 BHET 計 0.5 wt% 之粉末狀活性碳，隨後攪拌 1 小時以吸附雜質。隨後，經由加熱之過濾器移除未溶解之雜質及活性碳以製備 BHET 溶液(濃度：86.4%)。

【0060】 將以上製備之 BHET 溶液、TPA (對苯二甲酸；2361.8 g)、EG (乙二醇；673.5 g)、CHDM (1,4-環己烷二甲醇；221.5 g) 及 ISB (異山梨醇；98.2 g) 置放於 10 L 反應器中，該反應器連接有管柱及能夠藉由水進行冷卻之冷凝器，且向其中添加作為催化劑之 GeO_2 (1.0 g)、作為穩定劑之磷酸(1.46 g) 及作為著色劑之乙酸鈷(0.7 g)。

【0061】 接著，將氮氣注入反應器中以形成加壓狀態，其中反應器之壓力比正常壓力高 1.0 kgf/cm² (絕對壓力：1495.6 mmHg)。接著，歷經 90 分鐘使反應器之溫度升高至 220°C，維持在 220°C 下 2 小時，且接著歷經 2 小時升高至 260°C。隨後，酯化反應進行 245 分鐘，直至在裸眼下反應器中之混合物變得透明，同時將反應器之溫度維持在 260°C 下。在此製程中，副產物流過管柱及冷凝器。當酯化反應完成時，將加壓反應器中之氮氣排出至外部以使反應器之壓力下降至正常壓力，且接著將反應器中之混合物轉移至能夠進行真空反應之 7 L 反應器。

【0062】 接著，歷經 30 分鐘使反應器之壓力自正常壓力降低至 5 托(Torr) (絕對壓力：5 mmHg)，且歷經 1 小時使反應器之溫度升高至 280°C 以進行聚縮合反應，同時將反應器之壓力維持在 1 托(絕對壓力：1 mmHg) 或更小下。在聚縮合反應之初始階段中，攪拌速率設定為高，但當隨著聚縮合反應進展或反應物之溫度升高至超過設定溫度，反應物之黏度會增加，引起攪拌力減弱時，可適當調整攪拌速率。進行聚縮合反應直至反應器中混合物(熔融)之固有黏度(IV)變為

0.55 dl/g。當反應器中混合物之固有黏度達到所需位準時，將混合物排出至反應器外且分股。將此物質用冷卻液體固化且粒化以具有約 12 至 14 mg 之平均重量。

【0063】使粒子在 150°C 下靜置 1 小時以結晶，且隨後放入 20 L 固相聚合反應器中。接著，氮氣以 50 L/min 之速率流入反應器中。此處，反應器之溫度以 40°C/小時之速率自室溫升高至 140°C，且維持在 140°C 下 3 小時。隨後，溫度以 40°C/小時之速率進一步升高至 200°C，且維持在 200°C 下。進行固相聚合反應直至反應器中粒子之固有黏度(IV)達到 0.70 dl/g 以製備聚酯共聚物。

實例 2

【0064】藉由在 70°C 下使製備實例 1 中製備之 r-BHET (3461.1 g) 溶解於水 (200 g) 中來製備 r-BHET 之水溶液。

【0065】將以上製備之 r-BHET 之水溶液、TPA (969.4 g)、EG (12.1 g)、CHDM (140.2 g) 及 ISB (113.7 g) 置放於 10 L 反應器中，該反應器連接有管柱及能夠藉由水進行冷卻之冷凝器，且向其中添加作為催化劑之 GeO_2 (1.0 g)、作為穩定劑之磷酸 (1.46 g) 及作為著色劑之乙酸鈷 (0.7 g)。

【0066】接著，將氮氣注入反應器中以形成加壓狀態，其中反應器之壓力比正常壓力高 1.0 kgf/cm² (絕對壓力：1495.6 mmHg)。接著，歷經 90 分鐘使反應器之溫度升高至 220°C，維持在 220°C 下 2 小時，且接著歷經 2 小時升高至 260°C。隨後，酯化反應進行 200 分鐘，直至在裸眼下反應器中之混合物變得透明，同時將反應器之溫度維持在 260°C 下。在此製程中，副產物流過管柱及冷凝器。當酯化反應完成時，將加壓反應器中之氮氣排出至外部以使反應器之壓力下降至正常壓力，且接著將反應器中之混合物轉移至能夠進行真空反應之 7 L 反應器。

【0067】接著，歷經 30 分鐘使反應器之壓力自正常壓力降低至 5 托 (絕對壓力：5 mmHg)，且歷經 1 小時使反應器之溫度升高至 280°C 以進行聚縮合反應，

同時將反應器之壓力維持在 1 托(絕對壓力：1 mmHg)或更小下。在聚縮合反應之初始階段中，攪拌速率設定為高，但當隨著聚縮合反應進展或反應物之溫度升高至超過設定溫度，反應物之黏度會增加，引起攪拌力減弱時，可適當調整攪拌速率。進行聚縮合反應直至反應器中混合物(熔融)之固有黏度(IV)變為 0.60 dl/g。當反應器中混合物之固有黏度達到所需位準時，將混合物排出至反應器外且分股。將此物質用冷卻液體固化且粒化以具有約 12 至 14 mg 之平均重量。

【0068】使粒子在 150°C 下靜置 1 小時以結晶，且隨後放入 20 L 固相聚合反應器中。接著，氮氣以 50 L/min 之速率流入反應器中。此處，反應器之溫度以 40°C/小時之速率自室溫升高至 140°C，且維持在 140°C 下 3 小時。隨後，溫度以 40°C/小時之速率進一步升高至 200°C，且維持在 200°C 下。進行固相聚合反應直至反應器中粒子之固有黏度(IV)達到 0.95 dl/g 以製備聚酯共聚物。

實例 3

【0069】將 200 g 蒸餾水添加至 3 L 容器中，且接著在攪拌下在 85°C 下加熱。當溫度達到 85°C 時，緩慢添加 3461.1 g BHET 且完全溶解。當 BHET 完全溶解時，添加以所添加 BHET 計 0.5 wt% 之粉末狀活性碳，隨後攪拌 1 小時以吸附雜質。隨後，經由加熱之過濾器移除未溶解之雜質及活性碳以製備 BHET 溶液(濃度：94.5%)。

【0070】將以上製備之 BHET 溶液、TPA (420.3 g)、EG (39.2 g) 及 CHDM (121.5 g) 置放於 10 L 反應器中，該反應器連接有管柱及能夠藉由水進行冷卻之冷凝器，且向其中添加作為催化劑之 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 共聚物(0.5 g)、作為穩定劑之磷酸(1.46 g)、作為藍色調色劑之 Polysynthren Blue RLS (由 Clariant 製造，0.016 g) 及作為紅色調色劑之 Solvaperm Red BB (由 Clariant 製造，0.004 g)。

【0071】接著，將氮氣注入反應器中以形成加壓狀態，其中反應器之壓力比正常壓力高 0.5 kgf/cm²(絕對壓力：1127.8 mmHg)。接著，歷經 90 分鐘使反應

器之溫度升高至 220°C，維持在 220°C 下 2 小時，且接著歷經 2 小時升高至 260°C。隨後，酯化反應進行 500 分鐘，直至在裸眼下反應器中之混合物變得透明，同時將反應器之溫度維持在 260°C 下。在此製程中，副產物流過管柱及冷凝器。當酯化反應完成時，將加壓反應器中之氮氣排出至外部以使反應器之壓力下降至正常壓力，且接著將反應器中之混合物轉移至能夠進行真空反應之 7 L 反應器。

【0072】 接著，歷經 30 分鐘使反應器之壓力自正常壓力降低至 5 托(絕對壓力：5 mmHg)，且歷經 1 小時使反應器之溫度升高至 275°C 以進行聚縮合反應，同時將反應器之壓力維持在 1 托(絕對壓力：1 mmHg)或更小下。在聚縮合反應之初始階段中，攪拌速率設定為高，但當隨著聚縮合反應進展或反應物之溫度升高至超過設定溫度，反應物之黏度會增加，引起攪拌力減弱時，可適當調整攪拌速率。進行聚縮合反應直至反應器中混合物(熔融)之固有黏度(IV)變為 0.60 dl/g。當反應器中混合物之固有黏度達到所需位準時，將混合物排出至反應器外且分股。將此物質用冷卻液體固化且粒化以具有約 12 至 14 mg 之平均重量。

【0073】 使粒子在 150°C 下靜置 1 小時以結晶，且隨後放入 20 L 固相聚合反應器中。接著，氮氣以 50 L/min 之速率流入反應器中。此處，反應器之溫度以 40°C/小時之速率自室溫升高至 140°C，且維持在 140°C 下 3 小時。隨後，溫度以 40°C/小時之速率進一步升高至 210°C，且維持在 210°C 下。進行固相聚合反應直至反應器中粒子之固有黏度(IV)達到 0.80 dl/g 以製備聚酯共聚物。

實例 4

【0074】 將製備實例 1 中製備之 r-BHET 溶液(795.8 g)、TPA(3814.0 g)、EG(1554.0 g)及 CHDM(188.0 g)置放於 10 L 反應器中，該反應器連接有管柱及能夠藉由水進行冷卻之冷凝器，且向其中添加作為催化劑之 TiO₂/SiO₂ 共聚物(0.5 g)、作為穩定劑之磷酸(1.46 g)及作為著色劑之乙酸鈷(1.1 g)。

【0075】接著，將氮氣注入反應器中以形成加壓狀態，其中反應器之壓力比正常壓力高 1.0 kgf/cm^2 (絕對壓力：1495.6 mmHg)。接著，歷經 90 分鐘使反應器之溫度升高至 220°C ，維持在 220°C 下 2 小時，且接著歷經 2 小時升高至 250°C 。隨後，酯化反應進行 500 分鐘，直至在裸眼下反應器中之混合物變得透明，同時將反應器之溫度維持在 250°C 下。在此製程中，副產物流過管柱及冷凝器。當酯化反應完成時，將加壓反應器中之氮氣排出至外部以使反應器之壓力下降至正常壓力，且接著將反應器中之混合物轉移至能夠進行真空反應之 7 L 反應器。

【0076】接著，歷經 30 分鐘使反應器之壓力自正常壓力降低至 5 托(絕對壓力：5 mmHg)，且歷經 1 小時使反應器之溫度升高至 265°C 以進行聚縮合反應，同時將反應器之壓力維持在 1 托(絕對壓力：1 mmHg)或更小下。在聚縮合反應之初始階段中，攪拌速率設定為高，但當隨著聚縮合反應進展或反應物之溫度升高至超過設定溫度，反應物之黏度會增加，引起攪拌力減弱時，可適當調整攪拌速率。進行聚縮合反應直至反應器中混合物(熔融)之固有黏度(IV)變為 0.55 dl/g 。當反應器中混合物之固有黏度達到所需位準時，將混合物排出至反應器外且分股。將此物質用冷卻液體固化且粒化以具有約 12 至 14 mg 之平均重量。

【0077】使粒子在 150°C 下靜置 1 小時以結晶，且隨後放入 20 L 固相聚合反應器中。接著，氮氣以 50 L/min 之速率流入反應器中。此處，反應器之溫度以 $40^\circ\text{C}/\text{小時}$ 之速率自室溫升高至 140°C ，且維持在 140°C 下 3 小時。隨後，溫度以 $40^\circ\text{C}/\text{小時}$ 之速率進一步升高至 220°C ，且維持在 220°C 下。進行固相聚合反應直至反應器中粒子之固有黏度(IV)達到 0.85 dl/g 以製備聚酯共聚物。

實例 5

【0078】將 300 g 蒸餾水添加至 3 L 容器中，且接著在攪拌下在 85°C 下加熱。當溫度達到 85°C 時，緩慢添加 2439.2 g BHET 且完全溶解。當 BHET 完全

溶解時，添加以所添加 BHET 計 0.5 wt% 之粉末狀活性碳，隨後攪拌 1 小時以吸附雜質。隨後，經由加熱之過濾器移除未溶解之雜質及活性碳以製備 BHET 溶液(濃度：89.0%)。

【0079】將以上製備之 BHET 溶液、TPA (1471.5 g)、EG (68.7 g) 及 CHDM (797.8 g) 置放於 10 L 反應器中，該反應器連接有管柱及能夠藉由水進行冷卻之冷凝器，且向其中添加作為催化劑之 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 共聚物(1.0 g)、作為穩定劑之磷酸(1.46 g)及作為著色劑之乙酸鈷(0.8 g)。

【0080】接著，將氮氣注入反應器中以形成加壓狀態，其中反應器之壓力比正常壓力高 2.0 kgf/cm^2 (絕對壓力：2231.1 mmHg)。接著，歷經 90 分鐘使反應器之溫度升高至 220°C ，維持在 220°C 下 2 小時，且接著歷經 2 小時升高至 255°C 。隨後，酯化反應進行 360 分鐘，直至在裸眼下反應器中之混合物變得透明，同時將反應器之溫度維持在 255°C 下。在此製程中，副產物流過管柱及冷凝器。當酯化反應完成時，將加壓反應器中之氮氣排出至外部以使反應器之壓力下降至正常壓力，且接著將反應器中之混合物轉移至能夠進行真空反應之 7 L 反應器。

【0081】接著，歷經 30 分鐘使反應器之壓力自正常壓力降低至 5 托(絕對壓力：5 mmHg)，且歷經 1 小時使反應器之溫度升高至 285°C 以進行聚縮合反應，同時將反應器之壓力維持在 1 托(絕對壓力：1 mmHg)或更小下。在聚縮合反應之初始階段中，攪拌速率設定為高，但當隨著聚縮合反應進展或反應物之溫度升高至超過設定溫度，反應物之黏度會增加，引起攪拌力減弱時，可適當調整攪拌速率。進行聚縮合反應直至反應器中混合物(熔融)之固有黏度(IV)變為 0.70 dl/g 。當反應器中混合物之固有黏度達到所需位準時，將混合物排出至反應器外且分股。將此物質用冷卻液體固化且粒化以具有約 12 至 14 mg 之平均重量，從而製備聚酯共聚物。

實例 6

【0082】 將以上製備之 r-BHET (40.9 g)、TPA (2643.1 g)、EG (329.1 g)、CHDM (1158.0 g)及 ISB (587.0 g)置放於 10 L 反應器中，該反應器連接有管柱及能夠藉由水進行冷卻之冷凝器，且向其中添加作為催化劑之 GeO_2 (1.0 g)、作為穩定劑之磷酸(1.46 g)、作為藍色調色劑之 Polysynthren Blue RLS (由 Clariant 製造，0.020 g)及作為紅色調色劑之 Solvaperm Red BB (由 Clariant 製造，0.008 g)。

【0083】 接著，將氮氣注入反應器中以形成加壓狀態，其中反應器之壓力比正常壓力高 0.5 kgf/cm^2 (絕對壓力：1127.8 mmHg)。接著，歷經 90 分鐘使反應器之溫度升高至 220°C ，維持在 220°C 下 2 小時，且接著歷經 2 小時升高至 260°C 。隨後，酯化反應進行 360 分鐘，直至在裸眼下反應器中之混合物變得透明，同時將反應器之溫度維持在 260°C 下。在此製程中，副產物流過管柱及冷凝器。當酯化反應完成時，將加壓反應器中之氮氣排出至外部以使反應器之壓力下降至正常壓力，且接著將反應器中之混合物轉移至能夠進行真空反應之 7 L 反應器。

【0084】 接著，歷經 30 分鐘使反應器之壓力自正常壓力降低至 5 托(絕對壓力：5 mmHg)，且歷經 1 小時使反應器之溫度升高至 275°C 以進行聚縮合反應，同時將反應器之壓力維持在 1 托(絕對壓力：1 mmHg)或更小下。在聚縮合反應之初始階段中，攪拌速率設定為高，但當隨著聚縮合反應進展或反應物之溫度升高至超過設定溫度，反應物之黏度會增加，引起攪拌力減弱時，可適當調整攪拌速率。進行聚縮合反應直至反應器中混合物(熔融)之固有黏度(IV)變為 0.80 dl/g 。當反應器中混合物之固有黏度達到所需位準時，將混合物排出至反應器外且分股。將此物質用冷卻液體固化且粒化以具有約 12 至 14 mg 之平均重量，從而製備聚酯共聚物。

實例 7

【0085】 將 100 g 蒸餾水添加至 3 L 容器中，且接著在攪拌下在 85°C 下加熱。當溫度達到 85°C 時，緩慢添加 3418.5 g BHET 且完全溶解。當 BHET 完全溶解時，添加以所添加 BHET 計 0.5 wt% 之粉末狀活性碳，隨後攪拌 1 小時以吸附雜質。隨後，經由加熱之過濾器移除未溶解之雜質及活性碳以製備 BHET 溶液(濃度：97.2%)。

【0086】 將以上製備之 r-BHET 溶液、TPA (957.5 g)、DMT (對苯二甲酸二甲酯；1119.0 g)、EG (345.7 g)、CHDM (221.5 g) 及 ISB (84.2 g) 置放於 10 L 反應器中，該反應器連接有管柱及能夠藉由水進行冷卻之冷凝器，且向其中添加作為催化劑之四水合乙酸錳(II)(1.5 g) 及 Sb_2O_3 (1.8 g) 及作為著色劑之乙酸鈷(0.7 g)。

【0087】 接著，將氮氣注入反應器中以使反應器之壓力達到正常壓力。接著，歷經 90 分鐘使反應器之溫度升高至 220°C，維持在 220°C 下 2 小時，且接著歷經 2 小時升高至 240°C。隨後，酯化反應進行 150 分鐘，直至在裸眼下反應器中之混合物變得透明，同時將反應器之溫度維持在 240°C 下。在此製程中，副產物流過管柱及冷凝器。當酯化反應完成時，將加壓反應器中之氮氣排出至外部以使反應器之壓力下降至正常壓力，且接著將反應器中之混合物轉移至能夠進行真空反應之 7 L 反應器。

【0088】 接著，歷經 30 分鐘使反應器之壓力自正常壓力降低至 5 托(絕對壓力：5 mmHg)，且歷經 1 小時使反應器之溫度升高至 265°C 以進行聚縮合反應，同時將反應器之壓力維持在 1 托(絕對壓力：1 mmHg) 或更小下。在聚縮合反應之初始階段中，攪拌速率設定為高，但當隨著聚縮合反應進展或反應物之溫度升高至超過設定溫度，反應物之黏度會增加，引起攪拌力減弱時，可適當調整攪拌速率。進行聚縮合反應直至反應器中混合物(熔融)之固有黏度(IV)變為 0.60 dl/g。當反應器中混合物之固有黏度達到所需位準時，將混合物排出至反應器外且分股。將此物質用冷卻液體固化且粒化以具有約 12 至 14 mg 之平均重量。

【0089】使粒子在 150°C 下靜置 1 小時以結晶，且隨後放入 20 L 固相聚合反應器中。接著，氮氣以 50 L/min 之速率流入反應器中。此處，反應器之溫度以 40°C/小時之速率自室溫升高至 140°C，且維持在 140°C 下 3 小時。隨後，溫度以 40°C/小時之速率進一步升高至 200°C，且維持在 200°C 下。進行固相聚合反應直至反應器中粒子之固有黏度(IV)達到 0.95 dl/g 以製備聚酯共聚物。

實例 8

【0090】藉由在 95°C 下使製備實例 1 中製備之 r-BHET (3461.1 g) 溶解於水 (1500 g) 中來製備 r-BHET 之水溶液。

【0091】將以上製備之 r-BHET 之水溶液、TPA (969.4 g)、IPA (間苯二甲酸；2262.0 g)、EG (12.1 g)、CHDM (140.2 g) 及 ISB (113.7 g) 置放於 10 L 反應器中，該反應器連接有管柱及能夠藉由水進行冷卻之冷凝器，且向其中添加作為催化劑之 GeO_2 (1.0 g) 及作為著色劑之乙酸鈷 (0.7 g)。

【0092】接著，將氮氣注入反應器中以形成加壓狀態，其中反應器之壓力比正常壓力高 3.0 kgf/cm² (絕對壓力：2956.7 mmHg)。接著，歷經 90 分鐘使反應器之溫度升高至 220°C，維持在 220°C 下 2 小時，且接著歷經 2 小時升高至 260°C。隨後，酯化反應進行 200 分鐘，直至在裸眼下反應器中之混合物變得透明，同時將反應器之溫度維持在 260°C 下。在此製程中，副產物流過管柱及冷凝器。當酯化反應完成時，將加壓反應器中之氮氣排出至外部以使反應器之壓力下降至正常壓力，且接著將反應器中之混合物轉移至能夠進行真空反應之 7 L 反應器。

【0093】接著，歷經 30 分鐘使 7 L 反應器之壓力自正常壓力降低至 5 托 (絕對壓力：5 mmHg)，且歷經 1 小時使反應器之溫度升高至 280°C 以進行聚縮合反應，同時將反應器之壓力維持在 1 托 (絕對壓力：1 mmHg) 或更小下。在聚縮合反應之初始階段中，攪拌速率設定為高，但當隨著聚縮合反應進展或反應物之溫

度升高至超過設定溫度，反應物之黏度會增加，引起攪拌力減弱時，可適當調整攪拌速率。進行聚縮合反應直至反應器中混合物(熔融)之固有黏度(IV)變為 0.60 dl/g。當反應器中混合物之固有黏度達到所需位準時，將混合物排出至反應器外且分股。將此物質用冷卻液體固化且粒化以具有約 12 至 14 mg 之平均重量。

【0094】使粒子在 150°C 下靜置 1 小時以結晶，且隨後放入 20 L 固相聚合反應器中。接著，氮氣以 50 L/min 之速率流入反應器中。此處，反應器之溫度以 40°C/小時之速率自室溫升高至 140°C，且維持在 140°C 下 3 小時。隨後，溫度以 40°C/小時之速率進一步升高至 190°C，且維持在 190°C 下。進行固相聚合反應直至反應器中粒子之固有黏度(IV)達到 1.0 dl/g 以製備聚酯共聚物。

比較實例 1

【0095】將比較製備實例 3 之 r-BHET (1291.0 g)、TPA (2401.4 g)、EG (721.2 g)、CHDM (140.8 g) 及 ISB (99.9 g) 置放於 10 L 反應器中，該反應器連接有管柱及能夠藉由水進行冷卻之冷凝器，且向其中添加作為催化劑之 GeO_2 (1.0 g) 及作為穩定劑之磷酸 (1.46 g)。

【0096】接著，將氮氣注入反應器中以形成加壓狀態，其中反應器之壓力比正常壓力高 0.5 kgf/cm² (絕對壓力：1127.8 mmHg)。接著，歷經 90 分鐘使反應器之溫度升高至 220°C，維持在 220°C 下 2 小時，且接著歷經 2 小時升高至 260°C。隨後，酯化反應進行 720 分鐘，直至在裸眼下反應器中之混合物變得透明，同時將反應器之溫度維持在 260°C 下。在此製程中，副產物流過管柱及冷凝器。當酯化反應完成時，將加壓反應器中之氮氣排出至外部以使反應器之壓力下降至正常壓力，且接著將反應器中之混合物轉移至能夠進行真空反應之 7 L 反應器。

【0097】接著，歷經 30 分鐘使反應器之壓力自正常壓力降低至 5 托 (絕對壓力：5 mmHg)，且歷經 1 小時使反應器之溫度升高至 280°C 以進行聚縮合反應，

同時將反應器之壓力維持在 1 托(絕對壓力：1 mmHg)或更小下。在聚縮合反應之初始階段中，攪拌速率設定為高，但當隨著聚縮合反應進展或反應物之溫度升高至超過設定溫度，反應物之黏度會增加，引起攪拌力減弱時，可適當調整攪拌速率。進行聚縮合反應直至反應器中混合物(熔融)之固有黏度(IV)變為 0.60 dl/g。當反應器中混合物之固有黏度達到所需位準時，將混合物排出至反應器外且分股。將此物質用冷卻液體固化且粒化以具有約 12 至 14 mg 之平均重量。

【0098】使粒子在 150°C 下靜置 1 小時以結晶，且隨後放入 20 L 固相聚合反應器中。接著，氮氣以 50 L/min 之速率流入反應器中。此處，反應器之溫度以 40°C/小時之速率自室溫升高至 140°C，且維持在 140°C 下 3 小時。隨後，溫度以 40°C/小時之速率進一步升高至 200°C，且維持在 200°C 下。進行固相聚合反應直至反應器中粒子之固有黏度(IV)達到 0.70 dl/g 以製備聚酯共聚物。

比較實例 2

【0099】將比較製備實例 1 中製備之 r-BHET (304.1 g)、TPA (2640.8 g)、EG (583.3 g)、CHDM (1231.6 g) 及 ISB (25.0 g) 置放於 10 L 反應器中，該反應器連接有管柱及能夠藉由水進行冷卻之冷凝器，且向其中添加作為催化劑之 GeO_2 (1.0 g)、作為穩定劑之磷酸 (1.46 g)、作為藍色調色劑之 Polysynthren Blue RLS (由 Clariant 製造，0.012 g) 及作為紅色調色劑之 Solvaperm Red BB (由 Clariant 製造，0.004 g)。

【0100】接著，將氮氣注入反應器中以形成加壓狀態，其中反應器之壓力比正常壓力高 0.5 kgf/cm^2 (絕對壓力：1127.8 mmHg)。接著，歷經 90 分鐘使反應器之溫度升高至 220°C，維持在 220°C 下 2 小時，且接著歷經 2 小時升高至 255°C。隨後，酯化反應進行 750 分鐘，直至在裸眼下反應器中之混合物變得透明，同時將反應器之溫度維持在 255°C 下。在此製程中，副產物流過管柱及冷凝器。當酯化反應完成時，將加壓反應器中之氮氣排出至外部以使反應器之壓力下降

至正常壓力，且接著將反應器中之混合物轉移至能夠進行真空反應之 7 L 反應器。

【0101】接著，歷經 30 分鐘使反應器之壓力自正常壓力降低至 5 托(絕對壓力：5 mmHg)，且歷經 1 小時使反應器之溫度升高至 280°C 以進行聚縮合反應，同時將反應器之壓力維持在 1 托(絕對壓力：1 mmHg)或更小下。在聚縮合反應之初始階段中，攪拌速率設定為高，但當隨著聚縮合反應進展或反應物之溫度升高至超過設定溫度，反應物之黏度會增加，引起攪拌力減弱時，可適當調整攪拌速率。進行聚縮合反應直至反應器中混合物(熔融)之固有黏度(IV)變為 0.75 dl/g。當反應器中混合物之固有黏度達到所需位準時，將混合物排出至反應器外且分股。將此物質用冷卻液體固化且粒化以具有約 12 至 14 mg 之平均重量，從而製備聚酯共聚物。

比較實例 3

【0102】將製備實例 1 中製備之 r-BHET (3898.7 g)、TPA (162.6 g)、EG (81.0 g) 及 ISB (95.4 g) 置放於 10 L 反應器中，該反應器連接有管柱及能夠藉由水進行冷卻之冷凝器，且向其中添加作為催化劑之 Ge_2O (1.0 g)、作為穩定劑之磷酸 (1.46 g)、作為藍色調色劑之 Polysynthren Blue RLS (由 Clariant 製造，0.010 g) 及作為紅色調色劑之 Solvaperm Red BB (由 Clariant 製造，0.003 g)。

【0103】接著，將氮氣注入反應器中以形成加壓狀態，其中反應器之壓力比正常壓力高 0.1 kgf/cm² (絕對壓力：823.6 mmHg)。接著，歷經 90 分鐘使反應器之溫度升高至 220°C，維持在 220°C 下 2 小時，且接著歷經 2 小時升高至 260°C。隨後，酯化反應進行 850 分鐘，直至在裸眼下反應器中之混合物變得透明，同時將反應器之溫度維持在 260°C 下。在此製程中，副產物流過管柱及冷凝器。當酯化反應完成時，將加壓反應器中之氮氣排出至外部以使反應器之壓力下降至正常壓力，且接著將反應器中之混合物轉移至能夠進行真空反應之 7 L 反應

器。

【0104】接著，歷經 30 分鐘使反應器之壓力自正常壓力降低至 5 托(絕對壓力：5 mmHg)，且歷經 1 小時使反應器之溫度升高至 270°C 以進行聚縮合反應，同時將反應器之壓力維持在 1 托(絕對壓力：1 mmHg)或更小下。在聚縮合反應之初始階段中，攪拌速率設定為高，但當隨著聚縮合反應進展或反應物之溫度升高至超過設定溫度，反應物之黏度會增加，引起攪拌力減弱時，可適當調整攪拌速率。進行聚縮合反應直至反應器中混合物(熔融)之固有黏度(IV)變為 0.65 dl/g。當反應器中混合物之固有黏度達到所需位準時，將混合物排出至反應器外且分股。將此物質用冷卻液體固化且粒化以具有約 12 至 14 mg 之平均重量。

【0105】使粒子在 150°C 下靜置 1 小時以結晶，且隨後放入 20 L 固相聚合反應器中。接著，氮氣以 50 L/min 之速率流入反應器中。此處，反應器之溫度以 40°C/小時之速率自室溫升高至 140°C，且維持在 140°C 下 3 小時。隨後，溫度以 40°C/小時之速率進一步升高至 220°C，且維持在 220°C 下。進行固相聚合反應直至反應器中粒子之固有黏度(IV)達到 0.85 dl/g 以製備聚酯共聚物。

比較實例 4

【0106】將 2300 g 蒸餾水添加至 3 L 容器中，且接著在攪拌下在 85°C 下加熱。當溫度達到 85°C 時，緩慢添加 735.6 g BHET 且完全溶解以製備 BHET 溶液(濃度：24.2%)。

【0107】將以上製備之 BHET 溶液、TPA (2724.3 g)、EG (1239.0 g)、CHDM (222.4 g)及 ISB (98.7 g)置放於 10 L 反應器中，該反應器連接有管柱及能夠藉由水進行冷卻之冷凝器，且向其中添加作為催化劑之 Ge_2O (1.0 g)及作為穩定劑之磷酸(1.46 g)。

【0108】接著，將氮氣注入反應器中以形成加壓狀態，其中反應器之壓力比正常壓力高 0.5 kgf/cm²(絕對壓力：1127.8 mmHg)。接著，歷經 90 分鐘使反應

器之溫度升高至 220°C，維持在 220°C 下 2 小時，且接著歷經 2 小時升高至 260°C。隨後，酯化反應進行 650 分鐘，直至在裸眼下反應器中之混合物變得透明，同時將反應器之溫度維持在 260°C 下。在此製程中，副產物流過管柱及冷凝器。當酯化反應完成時，將加壓反應器中之氮氣排出至外部以使反應器之壓力下降至正常壓力，且接著將反應器中之混合物轉移至能夠進行真空反應之 7 L 反應器。

【0109】 接著，歷經 30 分鐘使反應器之壓力自正常壓力降低至 5 托(絕對壓力：5 mmHg)，且歷經 1 小時使反應器之溫度升高至 280°C 以進行聚縮合反應，同時將反應器之壓力維持在 1 托(絕對壓力：1 mmHg)或更小下。在聚縮合反應之初始階段中，攪拌速率設定為高，但當隨著聚縮合反應進展或反應物之溫度升高至超過設定溫度，反應物之黏度會增加，引起攪拌力減弱時，可適當調整攪拌速率。進行聚縮合反應直至反應器中混合物(熔融)之固有黏度(IV)變為 0.60 dl/g。當反應器中混合物之固有黏度達到所需位準時，將混合物排出至反應器外且分股。將此物質用冷卻液體固化且粒化以具有約 12 至 14 mg 之平均重量。

【0110】 使粒子在 150°C 下靜置 1 小時以結晶，且隨後放入 20 L 固相聚合反應器中。接著，氮氣以 50 L/min 之速率流入反應器中。此處，反應器之溫度以 40°C/小時之速率自室溫升高至 140°C，且維持在 140°C 下 3 小時。隨後，溫度以 40°C/小時之速率進一步升高至 200°C，且維持在 200°C 下。進行固相聚合反應直至反應器中粒子之固有黏度(IV)達到 0.70 dl/g 以製備聚酯共聚物。

比較實例 5

【0111】 將 3000 g 蒸餾水添加至 3 L 容器中，且接著在攪拌下在 85°C 下加熱。當溫度達到 85°C 時，緩慢添加 615.7 g BHET 且完全溶解。當 BHET 完全溶解時，添加以所添加 BHET 計 0.5 wt% 之粉末狀活性碳，隨後攪拌 1 小時以吸附雜質。隨後，經由加熱之過濾器移除未溶解之雜質及活性碳以製備 BHET 溶液

(濃度：17.0%)。

【0112】將以上製備之 BHET 溶液、TPA (2280.0 g)、EG (566.0 g)、CHDM (698.1 g) 及 ISB (82.6 g) 置放於 10 L 反應器中，該反應器連接有管柱及能夠藉由水進行冷卻之冷凝器，且向其中添加作為催化劑之 Ge_2O (1.0 g)、作為穩定劑之磷酸 (1.46 g) 及作為著色劑之乙酸鈷 (0.7 g)。

【0113】接著，將氮氣注入反應器中以形成加壓狀態，其中反應器之壓力比正常壓力高 0.5 kgf/cm^2 (絕對壓力：1127.8 mmHg)。接著，歷經 90 分鐘使反應器之溫度升高至 220°C ，維持在 220°C 下 2 小時，且接著歷經 2 小時升高至 260°C 。隨後，酯化反應進行 900 分鐘，直至在裸眼下反應器中之混合物變得透明，同時將反應器之溫度維持在 260°C 下。在此製程中，副產物流過管柱及冷凝器。當酯化反應完成時，將加壓反應器中之氮氣排出至外部以使反應器之壓力下降至正常壓力，且接著將反應器中之混合物轉移至能夠進行真空反應之 7 L 反應器。

【0114】接著，歷經 30 分鐘使反應器之壓力自正常壓力降低至 5 托 (絕對壓力：5 mmHg)，且歷經 1 小時使反應器之溫度升高至 280°C 以進行聚縮合反應，同時將反應器之壓力維持在 1 托 (絕對壓力：1 mmHg) 或更小下。在聚縮合反應之初始階段中，攪拌速率設定為高，但當隨著聚縮合反應進展或反應物之溫度升高至超過設定溫度，反應物之黏度會增加，引起攪拌力減弱時，可適當調整攪拌速率。進行聚縮合反應直至反應器中混合物 (熔融) 之固有黏度 (IV) 變為 0.60 dl/g 。當反應器中混合物之固有黏度達到所需位準時，將混合物排出至反應器外且分股。將此物質用冷卻液體固化且粒化以具有約 12 至 14 mg 之平均重量，從而製備聚酯共聚物。

[實驗實例]

【0115】如下評估在實例及比較實例中製備之聚酯共聚物之物理特性。

1)殘餘物組成

【0116】經由 $^1\text{H-NMR}$ 譜證實聚酯樹脂中衍生自酸及二醇之殘餘物組成 (mol%)，該譜係在 25°C 下在以 3 mg/mL 之濃度使樣品溶解於 CDCl_3 溶劑中之後使用核磁共振設備(JEOL， 600 MHz FT-NMR)獲得。另外，藉由譜之定量分析證實 TMA 之殘餘物，其中在 250°C 下使用氣相層析法(Agilent Technologies，7890B)量測藉由乙醇與 TMA 之反應經由乙醇分解所產生之苯-1,2,4-三乙基甲酸酯的含量。並且，其按以聚酯樹脂之總重量計之含量(wt%)證實。

2)固有黏度

【0117】在 150°C 下以 0.12% 之濃度使聚酯共聚物溶解於鄰氯酚(OCP)之後，在恆溫浴中在 35°C 下使用烏氏黏度計(Ubbelohde viscometer)量測固有黏度。具體而言，將黏度計之溫度維持在 35°C 下，且量測溶劑通過黏度計之某些內部段之間所花費的時間(流出時間； t_0)及溶液通過黏度計所花費之時間(t)。隨後，藉由將 t_0 及 t 代入至式 1 中來計算比黏度，且藉由將所計算之比黏度代入至式 2 中來計算固有黏度。

[式 1]

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

[式 2]

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

(3)板色彩 L-b

【0118】使用配備有漫反射附件之 Varian Cary 5 UV/Vis/NIR 分光光度計來量測樣品之色度及亮度。製備厚度為 6 mm 之聚酯樹脂試樣，且藉由 Illuminant D65 在 2° 之觀測者角度下獲得透射資料。在 Grams/32 軟體中使用色彩分析裝置

對此進行處理以計算亨特 $L^*a^*b^*$ 值，且藉由自 L 值減去 b 值得到之結果($L-b$)描述於下表中。

4)混濁度

【0119】 製備厚度為 6 mm 之聚酯樹脂試樣，且用來自 Minolta 之 CM-3600A 量測儀器根據 ASTM D1003-97 量測該試樣之混濁度。

【0120】 結果展示在下表 2 中。

[表 2]

	r-BHET	CHDM	ISB	IV	6T 色彩 L-b	6T 混濁度
單位	wt%	mol%	mol%	dg/l	-	-
實例 1	30	8	2	0.70	93	1.5
實例 2	75	5	2	0.95	90	2
實例 3	89	4	0	0.80	87	3
實例 4	14	5	0	0.85	91	2.5
實例 5	50	30	0	0.70	90	2
實例 6	1	20	15	0.80	88	0.8
實例 7	69	8	3	0.95	87	1.8
實例 8	75	5	2	1.00	88	2
比較實例 1	31	5	1	0.70	85	10
比較實例 2	7	50	1	0.75	82	3.5
比較實例 3	92	0	4	0.85	86	25
比較實例 4	16	8	1	0.70	82	3.8
比較實例 5	16	30	0	0.60	80	4

【0121】 如表 2 中所示，使用根據本揭露內容純化之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯製備之聚酯共聚物(實例 1 至 8)具有 87 或更大之極佳色彩 $L-b$ 值。另一方面，使用在比較製備實例 1 至 3 (比較實例 1、2 及 4)中製備之對苯二甲酸雙-2-羥乙酯所製備的聚酯共聚物及聚合中未使用 CHDM 及 ISB 之聚酯共聚物(比較實例 3 及 5)具有低於上述值之色彩 $L-b$ 值。

【0122】 因此，證實當藉由根據本揭露內容之純化方法純化的對苯二甲酸雙-2-羥乙酯用作聚酯樹脂之單體時，聚酯具有極佳色彩品質。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種用於製備一聚酯共聚物之方法，其包含以下步驟：

1)混合對苯二甲酸雙-2-羥乙酯及水(步驟 1)；

2)將活性碳添加至步驟 1 之混合物中(步驟 2)；

3)自步驟 2 之混合物回收對苯二甲酸雙-2-羥乙酯(步驟 3)；

4)藉由一含有對苯二甲酸雙-2-羥乙酯的水溶液、一種二羧酸或其衍生物、及一含有乙二醇及一共聚單體之二醇的一酯化反應製備一寡聚物(步驟 4)，該對苯二甲酸雙-2-羥乙酯藉由步驟 3 純化；及

5)藉由該寡聚物之一聚縮合反應製備一聚酯共聚物(步驟 5)，

其中該含有對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液之一濃度為 25 至 99 wt%，

其中該二羧酸或其衍生物為對苯二甲酸、二甲基對苯二甲酸、間苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、二苯基二甲酸、4,4'-芪二甲酸、2,5-呋喃二甲酸、或 2,5-噻吩二甲酸，

其中該步驟 4 在 0.1 至 3.0 kg/cm² 之一壓力及 200 至 300°C 之一溫度下進行，
且

其中關於所製備之該聚酯共聚物之一 6 mm 厚樣本量測之一混濁度為 3 或更小。

【請求項2】 如請求項 1 之方法，其中在步驟 1 中之該對苯二甲酸雙-2-羥乙酯及水以 1:100 至 99:100 之一重量比混合。

【請求項3】 如請求項 1 之方法，其中在步驟 1 中之該水之一溫度為 50 至 90°C。

【請求項4】 如請求項 1 之方法，其中在步驟 2 中，以步驟 1 之該混合物的重量計，該活性碳以 0.1 wt%至 5.0 wt%之一量添加。

【請求項5】 如請求項 1 之方法，其中該步驟 3 藉由過濾步驟 2 之該混合

物以回收一濾液來進行。

【請求項6】 如請求項 5 之方法，其中使該濾液冷卻至 10 至 40°C 以回收對苯二甲酸雙-2-羥乙酯晶體。

【請求項7】 如請求項 1 之方法，其中該含有對苯二甲酸雙-2-羥乙酯之水溶液的一溫度為 25 至 100°C。

【請求項8】 如請求項 1 之方法，其中該共聚單體為環己烷二甲醇、異山梨醇、或二乙二醇。

【請求項9】 如請求項 1 之方法，其中該步驟 4 進行 2 小時至 10 小時。

【請求項10】 如請求項 1 之方法，其中所製備之該聚酯共聚物具有 0.50 至 1.0 dl/g 之一固有黏度。

【請求項11】 如請求項 1 之方法，其中關於所製備之該聚酯共聚物之一 6 mm 厚樣本量測的(亨特(Hunter) L 值) - (亨特 b 值)之一值為 87 或更多。