



(21)申請案號：111132602

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 08 月 30 日

(51)Int. Cl.: C08G63/183 (2006.01)

C08G63/191 (2006.01)

(30)優先權：2021/08/31 日本

2021-141172

(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：吉田秀和 YOSHIDA, HIDEKAZU (JP)；畑中洋祐 HATANAKA, YOSUKE (JP)；
 福島広朗 FUKUSHIMA, HIROAKI (JP)；魚谷耕輔 UOTANI, KOSUKE (JP)；佐佐
 木浩尚 SASAKI, HIRONAO (JP)；大橋英人 OHASHI, HIDETO (JP)；西中文章
 NISHINAKA, FUMIAKI (JP)；戸川恵一朗 TOGAWA, KEIICHIRO (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：4 項 圖式數：0 共 45 頁

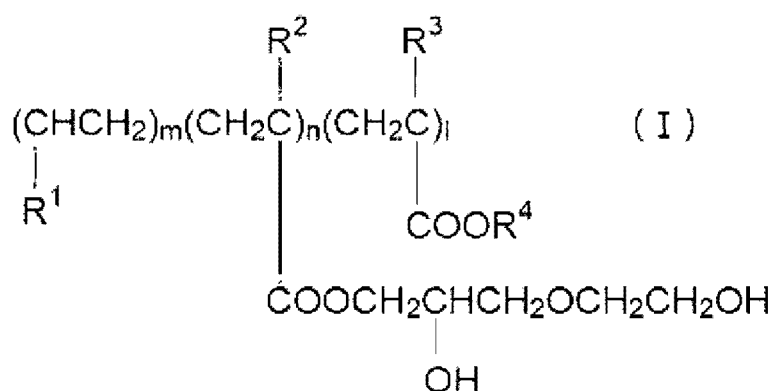
(54)名稱

聚酯樹脂

(57)摘要

本發明的目的在於提供一種抑制膠化、成形性、表面平滑性、透明性、機械特性、耐熱性、耐熱氧化穩定性優異的聚酯樹脂等。

本發明係關於一種聚酯樹脂，其特徵為：以作為二羧酸成分的對苯二甲酸，作為醇成分的乙二醇、雙酚 A-環氧乙烷加成物、及特定結構所示之化合物為構成成分；對苯二甲酸在二羧酸成分中為 85~100mol%；相對於 85~98mol% 的乙二醇，雙酚 A-環氧乙烷加成物為 2~15mol% 的比率；特定結構所示之化合物在 100 質量% 的醇成分中為 0.001~5 質量%。



(式中，m 及 n 係各自表示 1~1000，l 表示 0~1000，R¹ 表示碳數 6~20 的芳香族烴基，R²、R³、R⁴ 係各自表示氫原子或碳數 1~10 的烷基。)

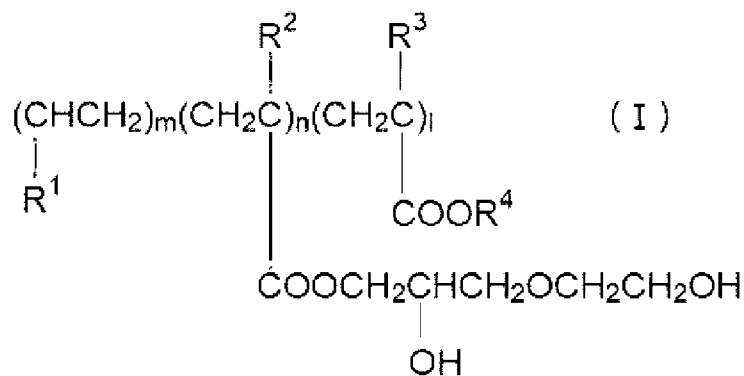
【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚酯樹脂

【中文】

本發明的目的在於提供一種抑制膠化、成形性、表面平滑性、透明性、機械特性、耐熱性、耐熱氧化穩定性優異的聚酯樹脂等。

本發明係關於一種聚酯樹脂，其特徵為：以作為二羧酸成分的對苯二甲酸，作為醇成分的乙二醇、雙酚A-環氧乙烷加成物、及特定結構所示之化合物為構成成分；對苯二甲酸在二羧酸成分中為85~100mol%；相對於85~98mol%的乙二醇，雙酚A-環氧乙烷加成物為2~15mol%的比率；特定結構所示之化合物在100質量%的醇成分中為0.001~5質量%。



(式中，m及n係各自表示1~1000，l表示0~1000，R¹表示碳數6~20的芳香族烴基，R²、R³、R⁴係各自表示氫原子或碳數1~10的烷基。)

【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】 聚酯樹脂

【技術領域】

【0001】

本發明係關於帶來成形性、透明性、機械特性、耐熱性、耐熱氧化穩定性優異的成形品之聚酯樹脂。詳細而言，本發明係關於除了需要高熔融張力之擠出成形、異形擠出成形、直接吹塑成形、充氣成形、射出成形、壓延加工成形之成形性的改良，還實現透明性、機械特性、耐熱氧化穩定性的改良之聚酯樹脂。

【先前技術】

【0002】

近年來，有例如由於環境影響的問題而將氯乙烯系樹脂置換為其他素材的傾向，眾多的替代素材之中，考量物理特性、環境適性、黏接特性、價格等方面，正探討聚酯樹脂作為有力的素材。

【0003】

其中，聚酯樹脂之中，例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)等結晶性聚酯樹脂，係使用於利用射出成形製得之耐熱零件、利用擠出成形製得之薄膜、薄片、利用吹塑成形製得之飲料用瓶、利用熔融紡紗製得之纖維等各種熔融成形製品。

【0004】

然而，為了使得使用了此等結晶性聚酯樹脂之成形品的透明性、柔軟性提升，需要加工時的冷卻條件的控制、拉伸加工處理等各種技術。

又，對於需要高熔融張力之異形擠出成形、直接吹塑成形、充氣成形來說垂伸(drawdown)現象變得顯著，預成形品或成形品會下垂，成形品的厚度不均、毛邊變大，因此有良品率、連續生產穩定性降低的問題。

【0005】

另一方面，為了解決該垂伸現象之問題點，有人揭示藉由將分支結構(分支劑)導入到樹脂骨架內以改善需要高熔融張力之直接吹塑成形的成形性之發明(例如：專利文獻1~3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

專利文獻1：日本專利第5931061號公報

專利文獻2：日本專利第5941843號公報

專利文獻3：日本特開2016-56384號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】

然而，專利文獻1~3的技術中，分支結構(分支劑)彼此的反應性高，即使與羧酸化合物混合而與聚酯樹脂的構成成分反應，仍會產生膠化物，與聚酯樹脂的

構成成分的溶解性會降低，有所得之聚酯樹脂成形品無法帶來良好的平滑性的問題。

除此之外，專利文獻1~3中，雖然垂伸現象改善，但由於過高的熔融張力，亦有成形時從模具吐出樹脂之際由於熔體破裂的發生導致成形品的表面平滑性降低，且成形品的透明性會降低的問題。此外，聚酯樹脂的成形品亦要求耐熱性等。

【0008】

本發明係以該先前技術的課題為背景所完成者，本發明的目的在於提供帶來抑制膠化、成形性、表面平滑性、透明性、機械特性、耐熱性、耐熱氧化穩定性優異的成形品之聚酯樹脂。

【0009】

更詳細而言，本發明提供帶來抑制膠化、表面平滑性、透明性、機械特性、耐熱性、耐熱氧化穩定性優異，且需要高熔融張力之擠出成形、異形擠出成形、直接吹塑成形、充氣成形、射出成形、壓延加工成形中之成形性優異的成形品之聚酯樹脂。

[解決課題之方式]

【0010】

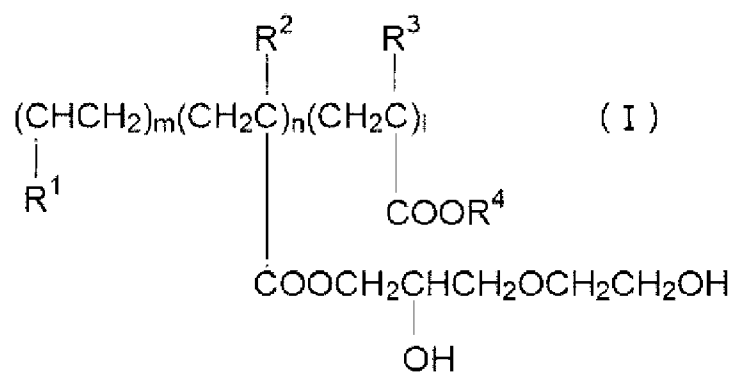
本案發明人們仔細探討的結果，發現藉由以下所示之方式，能夠解決上述課題，而完成本發明。即，本發明具有以下的構成。

【0011】

[1]一種聚酯樹脂，其特徵為：以作為二羧酸成分的對苯二甲酸，作為醇成分的乙二醇、雙酚A-環氧乙烷加成物、及下述式(I)所示之化合物為構成成分；對苯

二甲酸在二羧酸成分中為85~100mol%；相對於85~98mol%的乙二醇，雙酚A-環氧乙烷加成物為2~15mol%的比率；下述式(I)所示之化合物在100質量%的醇成分中為0.001~5質量%。

[化1]



(式中，m及n係各自表示1~1000的整數，l表示0~1000的整數，R¹表示碳數6~20的芳香族烴基，R²、R³、R⁴係各自表示氫原子或碳數1~10的烷基。)

[2]如[1]記載之聚酯樹脂，其中式(I)所示之化合物的重量平均分子量為200以上50萬以下。

[3]如[1]或[2]中任一項記載之聚酯樹脂，其中熔融張力在溫度270℃、拉取速度100m/min、剪切速度243s⁻¹下為15mN以上。

[4]如[1]至[3]中任一項記載之聚酯樹脂，其中熔融黏度在溫度270℃、剪切速度30s⁻¹下為26000dPa·s以上，在溫度270℃、剪切速度2000s⁻¹下為6500dPa·s以下。

[發明之效果]

【0012】

根據本發明，可得到抑制膠化、成形性、表面平滑性、透明性、機械特性、耐熱性、耐熱氧化穩定性優異的聚酯樹脂的成形品。

尤其，與以往相比，在需要高熔融張力之擠出成形、異形擠出成形、直接吹塑成形、充氣成形、射出成形、壓延加工成形方面成形性較優異。

【實施方式】

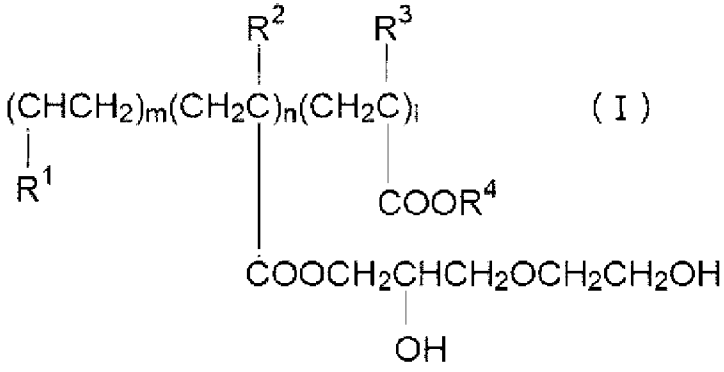
【0013】

1. 聚酯樹脂

本發明的聚酯樹脂，係以作為二羧酸成分的對苯二甲酸，作為醇成分的乙二醇、雙酚A-環氧乙烷加成物、及下述式(I)所示之化合物為構成成分；對苯二甲酸在二羧酸成分中為85~100mol%；相對於85~98mol%的乙二醇，雙酚A-環氧乙烷加成物為2~15mol%的比率；下述式(I)所示之化合物在100質量%的醇成分中為0.001~5質量%。

【0014】

[化2]



(式中，m及n係各自表示1~1000的整數，l表示0~1000的整數，R¹表示碳數6~20的芳香族烴基，R²、R³、R⁴係各自表示氫原子或碳數1~10的烷基。)

【0015】

本發明的聚酯樹脂，其特徵為含有規定的二羧酸成分與醇成分的聚合物，且作為醇成分的式(I)所示之化合物的含有率為規定量。

本發明中，式(I)所示之化合物係對於聚酯樹脂之分支劑，通常與使用之二醇成分一起使用。

又，式(I)所示之化合物係在每1分子的分子內具有2個以上可與二羧酸成分具有之羧基反應的官能基(羟基)，能夠將分支結構部分地導入聚酯樹脂整體。

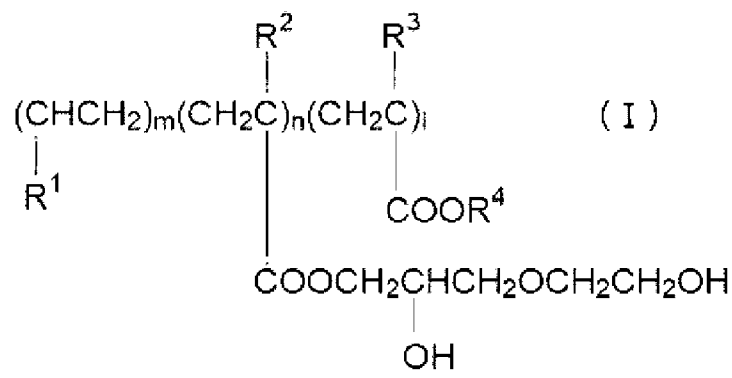
【0016】

如此一來，本發明的聚酯樹脂由於使用式(I)所示之化合物，因此能夠抑制膠化，在熔融擠出時，由於熔融張力在越高溫越會降低，且由於熔融黏度在高剪切下會降低，因此成形時不會發生熔體破裂，成形性、表面平滑性、透明性、機械特性、耐熱性、耐熱氧化穩定性亦變得優異。

【0017】

式(I)所示之化合物係如以下。

[化3]



【0018】

(式中，m及n係各自表示1~1000的整數，l表示0~1000的整數，R¹表示碳數6~20的芳香族烷基，R²、R³、R⁴係各自表示氫原子或碳數1~10的烷基。)

【0019】

R^1 表示碳數6~20的芳香族烴基。

【0020】

就 R^1 所示之碳數6~20的芳香族烴基而言，可列舉：苯基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、2-乙基苯基、3-乙基苯基、4-乙基苯基、2,3-二甲基苯基、2,4-二甲基苯基、2,5-二甲基苯基、2,6-二甲基苯基、3,4-二甲基苯基、3,5-二甲基苯基、4-乙炔基苯基、鄰異丙基苯基、間異丙基苯基、對異丙基苯基、鄰三級丁基苯基、間三級丁基苯基、對三級丁基苯基、3,5-二(三級丁基)苯基、3,5-二(三級丁基)-4-甲基苯基、4-丁基苯基、4-戊基苯基、2,6-雙(1-甲基乙基)苯基、2,4,6-參(1-甲基乙基)苯基、4-環己基苯基、2,4,6-三甲基苯基、4-辛基苯基、4-(1,1,3,3-四甲基丁基)苯基、1-萘基、2-萘基、5,6,7,8-四氫-1-萘基、5,6,7,8-四氫-2-萘基、蒾基等。

【0021】

芳香族烴基的碳數，較佳為6~18，更佳為6~15，進一步較佳為6~12。

【0022】

其中，芳香族烴基特佳為苯基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基，最佳為苯基。

【0023】

R^2 、 R^3 、 R^4 表示氫原子或碳數1~10的烷基。

【0024】

就 R^2 、 R^3 、 R^4 所示之碳數1~10的烷基而言，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基等直鏈狀烷基；

異丙基、異丁基、二級丁基、三級丁基、2-乙基丁基、3,3-二甲基丁基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基丁基、1-乙基丙基、3-甲基丁基、新戊基、1,1-二甲基丙基、2-甲基戊基、3-乙基戊基、1,3-二甲基丁基、2-丙基戊基、1-乙基-1,2-二甲基丙基、1-甲基戊基、4-甲基戊基、4-甲基己基、5-甲基己基、2-乙基己基、1-甲基己基、1-乙基戊基、1-丙基丁基、3-乙基庚基、2,2-二甲基庚基、1-甲基庚基、1-乙基己基、1-丙基戊基、1-甲基辛基、1-乙基庚基、1-丙基己基、1-丁基戊基、1-甲基壬基、1-乙基辛基、1-丙基庚基及1-丁基己基等支鏈狀烷基；

環丙基、1-甲基環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、1-甲基環己基、2-甲基環己基、3-甲基環己基、4-甲基環己基、1,2-二甲基環己基、1,3-二甲基環己基、1,4-二甲基環己基、2,3-二甲基環己基、2,4-二甲基環己基、2,5-二甲基環己基、2,6-二甲基環己基、3,4-二甲基環己基、3,5-二甲基環己基、2,2-二甲基環己基、3,3-二甲基環己基、4,4-二甲基環己基、環辛基、2,4,6-三甲基環己基、2,2,6,6-四甲基環己基、3,3,5,5-四甲基環己基等環烷基等。

【0025】

烷基的碳數，較佳為1~8，更佳為1~6，進一步較佳為1~4。

【0026】

其中，烷基特佳為甲基、乙基、丙基、丁基，最佳為甲基。

【0027】

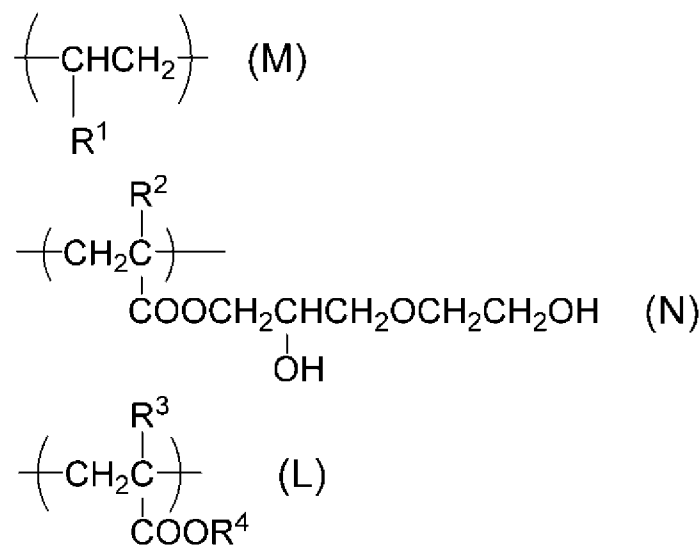
R^2 及 R^3 較佳為碳數1~10的烷基， R^4 較佳為氫原子。

【0028】

前述l、m、n，係1分子中所含之下述共聚物成分(L)、(M)、(N)的比，且係將1分子中所含之各成分的平均個數予以四捨五入至小數點第一位而以整數表示之值

(比)。1分子中所含之各成分的比、及平均個數，係由¹H-NMR分析及¹³C-NMR分析求得者。

[化4]



【0029】

m及n可各自相同或不同，表示1~1000的整數，較佳為表示2~800的整數，更佳為表示5~600的整數，進一步較佳為表示10~400的整數。

l為0~1000的整數，較佳為1~700的整數，更佳為2~400的整數，進一步較佳為5~100的整數。

【0030】

式(I)所示之化合物可為共聚物成分(L)、(M)、(N)無規地共聚合之無規共聚物，亦可為共聚物成分(L)、(M)、(N)之中至少一個成分成為嵌段之嵌段共聚物，較佳為無規共聚物。

本發明的聚酯樹脂，只要滿足上述m、n、l，則可為1種或2種以上的聚酯樹脂。

【0031】

式(I)所示之化合物，可參照例如專利文獻1~3、美國專利申請第09/354350號及美國專利申請第09/614402號等記載，在2加侖的自由基連續式聚合反應器系統內製備。

【0032】

式(I)所示之化合物的含有率，在100質量%的為聚酯樹脂的構成成分之醇成分中為0.001~5質量%，較佳為0.005~5質量%，進一步較佳為0.01~4.5質量%，進一步更佳為4質量%以下，特佳為3.5質量%以下。

若式(I)所示之化合物的含有率未達0.001質量%，則有成形時發生垂伸，成形不穩定、或即使能夠成形也會成為發生厚度不均之成形品的傾向。另一方面，若式(I)所示之化合物的含有率超過5質量%，則會發生膠化，成形時發生熔體破裂，表面平滑性變得不良，成為失透之成形品。又，有成為含有凝膠之品質低的成形品的傾向。

【0033】

式(I)所示之化合物，可具有規定的重量平均分子量，式(I)所示之化合物的重量平均分子量較佳為200以上50萬以下，更佳為500以上，進一步較佳為700以上，進一步更佳為1000以上，更佳為30萬以下，進一步較佳為10萬以下，進一步更佳為5萬以下。

若式(I)所示之化合物的重量平均分子量未達200則有未反應的化合物滲出至成形品的表面，污染成形品的表面之虞。另一方面，若式(I)所示之化合物的重量平均分子量超過50萬，則有折彎由聚酯樹脂構成之成形品時，該化合物與聚酯間的互容性變差而發生空隙、白化之虞。

該重量平均分子量，例如能夠藉由標準聚苯乙烯換算的GPC求得。

具體而言，該重量平均分子量，能夠藉由秤量4mg的式(I)所示之化合物的試樣，溶解於4ml的氯仿與異氟異丙醇的混合溶劑(60/40體積%)後，以0.2 μ m的膜濾器過濾，將所得之試樣溶液供至GPC，換算為標準聚苯乙烯來求得。

【0034】

本發明所使用之二羧酸成分與醇成分係如以下。

【0035】

就二羧酸成分而言，可列舉：草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、癸烷二甲酸、十二烷二甲酸、十四烷二甲酸、十六烷二甲酸、1,3-環丁烷二甲酸、1,3-環戊烷二甲酸、1,2-環己烷二甲酸、1,3-環己烷二甲酸、1,4-環己烷二甲酸、2,5-降莢烷二甲酸、二聚物酸等所例示之飽和脂肪族二羧酸或此等的酯形成性衍生物(例如：此等的碳原子數1以上20以下的烷基酯)；富馬酸、馬來酸、伊康酸等所例示之不飽和脂肪族二羧酸或此等的酯形成性衍生物(例如：此等的碳原子數1以上20以下的烷基酯)；鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、5-(鹼金屬)磺基間苯二甲酸、2,2'-聯苯二甲酸(diphenic acid)、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'-聯苯磺二甲酸、4,4'-聯苯醚二甲酸、1,2-雙(苯氧基)乙烷-p,p'-二甲酸、撲酸(pamoic acid)、蒽二甲酸等所例示之芳香族二羧酸或此等的酯形成性衍生物(例如：此等的碳原子數1以上20以下的烷基酯，較佳為對苯二甲酸二甲酯)。

【0036】

此等二羧酸成分之中，較佳為間苯二甲酸、對苯二甲酸及萘二甲酸，考量所得之聚酯樹脂的物性等的點，特佳為對苯二甲酸。

【0037】

除了上述二羧酸之外，還可以少量使用三元至四元的羧酸。

就該羧酸而言，可列舉：乙酸、三甲酸、丙烷三甲酸、丁烷四甲酸、均苯四甲酸(pyromellitic acid)、偏苯三甲酸(trimellitic acid)、均苯三甲酸(trimesic acid)、3,4,3',4'-聯苯四甲酸、此等的酯形成性衍生物(例如：此等的碳原子數1以上20以下的烷基酯)等。

【0038】

作為醇成分，除了式(I)所示之化合物以外，較佳為二醇成分。100質量%的醇成分中，二醇成分較佳為99.999~95質量%，更佳為99.995~95質量%，進一步較佳為99.99~95.5質量%，進一步更佳為96質量%以上，特佳為96.5質量%以上。

二醇成分包含乙二醇與雙酚A-環氧乙烷加成物(以下記載為雙酚A-EO加成物)。

就除了乙二醇、雙酚A-EO加成物以外可使用的二醇而言，可列舉：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、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,2-環己烷二醇、1,3-環己烷二醇、1,4-環己烷二醇、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-癸二醇、1,12-十二烷二醇、異山梨醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、萘二醇等所例示之脂肪族二醇；氫醌、4,4'-二羥基雙酚、1,4-雙(β-羥基乙氧基)苯、1,4-雙(β-羥基乙氧基苯基)砒、雙(對羥基苯基)醚、雙(對羥基苯基)砒、雙(對羥基苯基)甲烷、1,2-雙(對羥基苯基)乙烷、雙酚F、雙酚S、雙酚C、2,5-萘二醇、此等二醇中加成了環氧乙烷而得之二醇、對於雙酚A、F、S、C氫化而得之物等所例示之芳香族二醇。

【0039】

除了上述二醇成分之外，還可以使用三元至四元的醇、羥基羧酸、環狀酯等作為二醇成分。

【0040】

就該醇而言，可列舉：三羥甲基甲烷、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、新戊四醇、甘油、己三醇等。

【0041】

就該羥基羧酸而言，可列舉：乳酸、檸檬酸、蘋果酸、酒石酸、羥基乙酸、3-羥基丁酸、對羥基苯甲酸、對(2-羥基乙氧基)苯甲酸、4-羥基環己烷甲酸、或此等的酯形成性衍生物(例如：此等的碳原子數1以上20以下的烷基酯)等。

【0042】

就環狀酯而言，可列舉： ϵ -己內酯、 β -丙內酯、 β -甲基- β -丙內酯、 δ -戊內酯、乙交酯(glycolide)、乳酸交酯(lactide)等。

【0043】

本發明的聚酯樹脂，在100莫耳%的二羧酸成分中含有85~100莫耳%的對苯二甲酸，且在100莫耳%的二醇成分中含有乙二醇與雙酚A-EO加成物的合計為87~100莫耳%較佳。

對苯二甲酸，在100莫耳%的二羧酸成分中，更佳為含有90~100莫耳%，進一步較佳為含有95~100莫耳%，乙二醇與雙酚A-EO加成物的合計，在100莫耳%的二醇成分中，更佳為含有90~100莫耳%，進一步較佳為含有95~100莫耳%。

針對乙二醇與雙酚A-EO加成物的比率，相對於85~98莫耳%的乙二醇，雙酚A-EO加成物為2~15莫耳%。可認為在100莫耳%的二醇成分中，含有85~98莫耳%的乙二醇、2~15莫耳%的雙酚A-EO加成物。較佳為相對於87~97莫耳%的乙二醇，雙酚A-EO加

成物為3~13莫耳%，更佳為相對於89~96莫耳%的乙二醇，雙酚A-EO加成物為4~11莫耳%。若雙酚A-EO加成物未達2莫耳%，則有透明性降低的傾向。又，若雙酚A-EO加成物超過15莫耳%則有耐熱氧化穩定性、耐熱性、成形性降低的傾向。

本發明的聚酯樹脂較佳為共聚合聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂。

【0044】

本發明的聚酯樹脂為結晶性聚酯樹脂，且具有分支結構，能夠藉由分子量增加的「熔融強度增強效果」改善成形性等加工性，同時能夠調節熔融黏度及熔融張力，且能夠抑制成形品的耐折彎白化性及未反應物滲出至成形品的表層。

若落在上述對苯二甲酸與乙二醇的含有率的範圍外，則有成為非晶性的聚酯樹脂、變得無法進行固相聚合所致之高黏度化，且無法得到具有高機械物性的成形品之虞。

【0045】

本發明的聚酯樹脂，可具有規定的固有黏度IV。

該固有黏度IV較佳為0.40~2.10dl/g，更佳為0.50~1.90dl/g，進一步較佳為0.60~1.70dl/g。

該固有黏度可將聚酯樹脂溶解於對氯酚/四氯乙烷(3/1：重量比)混合溶劑中，使用奧氏黏度計在30°C進行測定。

【0046】

本發明所使用之聚酯樹脂的酸值(AV)較佳為100eq/10⁶g(ton)以下，更佳為60eq/10⁶g以下，進一步較佳為50eq/10⁶g以下。另一方面，下限越低越佳，越接近0eq/10⁶g者越佳。若酸值超過100eq/10⁶g，則有產生凝膠，表面性、霧度降低的傾向。

該酸值能夠藉由將聚酯樹脂的試樣溶解於醇及/或醚溶液，使用酚酞試劑作為指示劑，以醇性氫氧化鈉溶液或醇性氫氧化鉀溶液進行滴定來求得。具體的酸值的測定方法係如實施例所示。

【0047】

本發明的聚酯樹脂，可具有規定的熔點，聚酯樹脂的熔點較佳為190~300°C，更佳為195~280°C，進一步較佳為210~260°C，進一步更佳為220°C以上。

該熔點能夠使用示差掃描熱析儀(DSC)，以升溫速度20°C/分鐘測定至310°C，求得熔解熱的最大波峰溫度作為結晶熔點。

【0048】

本發明的聚酯樹脂，較佳為透過至少含有鋁化合物及磷化合物之聚合觸媒來製造，較佳為具有源自該聚合觸媒的鋁量為3~1000ppm、磷量為5~10000ppm。

作為其他聚合觸媒，亦可使用選自鈦化合物及鍺化合物中之1種以上。

【0049】

鋁化合物較佳為選自乙酸鋁、鹼式乙酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、及氫氧化氯化鋁中之至少1種，更佳為選自乙酸鋁及鹼式乙酸鋁中之至少1種，進一步較佳為乙酸鋁。

相對於聚酯樹脂的總質量，鋁量以鋁原子計較佳為3~1000ppm，更佳為5~800ppm，進一步較佳為8~500ppm。若鋁量少則有聚合活性降低之虞，若鋁量多則有產生許多源自鋁的異物之虞。

【0050】

磷化合物較佳為選自磷酸系化合物及次磷酸系化合物中之至少1種，更佳為磷酸系化合物。

【0051】

磷化合物較佳為在同一分子內具有酚結構，更佳為選自在同一分子內具有酚結構之磷酸系化合物及次磷酸系化合物中之至少1種，進一步較佳為在同一分子內具有酚結構之磷酸系化合物。

【0052】

就在同一分子內具有酚結構之磷化合物而言，可列舉：對羟基苯基磷酸、對羟基苯基磷酸二甲酯、對羟基苯基磷酸二乙酯、對羟基苯基磷酸二苯酯、雙(對羟基苯基)次磷酸、雙(對羟基苯基)次磷酸甲酯、雙(對羟基苯基)次磷酸苯酯、對羟基苯基苯基次磷酸、對羟基苯基苯基次磷酸甲酯、對羟基苯基苯基次磷酸苯酯、對羟基苯基次磷酸、對羟基苯基次磷酸甲酯、對羟基苯基次磷酸苯酯、3,5-二-三級丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯等。

【0053】

其中，磷化合物特佳為3,5-二-三級丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯。該磷化合物能夠使用例如Irgamod(註冊商標)295(BASF製)等。

【0054】

相對於聚酯樹脂的總質量，磷量以磷原子計較佳為5~10000ppm，更佳為8~8000ppm，進一步較佳為10~6000ppm。若磷量少，則有聚合活性降低，產生許多源自鋁的異物之虞，若磷量多，則有觸媒成本增加之虞。

【0055】

鈦化合物可列舉：四丁基鈦；四苄基鈦；鈦酸四正丙酯；鈦酸四異丙酯；鈦酸四正丁酯；鈦酸四異丁酯；鈦酸四-三級丁酯；鈦酸四環己酯；鈦酸四苯酯；鈦酸四苄酯；草酸鈦酸鋰；草酸鈦酸鉀；草酸鈦酸銨；氧化鈦；鈦與矽、鋅、鹼

金屬、鹼土金屬等的複合氧化物；鈦的原酸酯(orthoester)或縮合原酸酯；由鈦的原酸酯或縮合原酸酯與羥基羧酸構成之反應產物；由鈦的原酸酯或縮合原酸酯、羥基羧酸與磷化合物構成之反應產物；由鈦的原酸酯或縮合原酸酯與至少具有2個羥基之多元醇、2-羥基甲酸及鹼構成之反應產物等，其中，較佳為鈦與矽的複合氧化物；鈦與鎂的複合氧化物；由鈦的原酸酯或縮合原酸酯、羥基羧酸與磷化合物構成之反應產物。

相對於聚酯樹脂的總質量，鈦量以鈦原子計較佳為1~300ppm，更佳為2~200ppm，進一步較佳為3~100ppm。

鋇化合物可列舉：二氧化鋇、乙酸鋇等。

相對於聚酯樹脂的總質量，鋇量以鋇原子計較佳為1~500ppm，更佳為2~400ppm，進一步較佳為3~300ppm。

上述原子的量，例如可藉由螢光X射線分析來算出。

【0056】

本發明的聚酯樹脂，較佳為熔融時具有規定的熔融張力及熔融黏度。

【0057】

本發明的聚酯樹脂，具有溫度在250°C以上變得越高，熔融張力越降低的性質。

本發明中，考量發揮與高密度聚乙烯等同等以上的性能的觀點，熔融張力較佳為在溫度270°C、拉取速度100m/min、剪切速度243s⁻¹下為15mN以上，更佳為17mN以上，進一步較佳為19mN以上，熔融張力的上限，例如為170mN以下或120mN以下。

該熔融張力例如能夠藉由在規定條件下(毛細管長10mm；毛細管徑1mm；溫度270°C；剪切速度243s⁻¹；拉取最大速度200m/min、拉取開始速度10m/min，或拉取速度100m/min(固定)；拉取時間90秒)使用毛細管流變儀來求得。

【0058】

本發明的聚酯樹脂，具有在熔融時的剪切速度 2000s^{-1} 下，溫度在 250°C 以上變得越高，熔融黏度越降低的性質。

本發明中，考量抑制熔融擠出時熔體破裂的發生等的觀點，熔融黏度較佳為在溫度 270°C 、剪切速度 30s^{-1} 下為 $26000\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上，在溫度 270°C 、剪切速度 2000s^{-1} 下為 $6500\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以下。本發明的聚酯樹脂係在熔融時的高溫下顯示觸變減黏性者，能夠抑制熔體破裂的發生，帶來良好的成形性。

【0059】

熔融黏度較佳為在溫度 270°C 、剪切速度 30s^{-1} 下為 $26000\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上，更佳為 $28000\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上，進一步較佳為 $30000\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上，熔融黏度的上限，例如為 $50000\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以下或 $45000\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以下。

【0060】

熔融黏度例如能夠依據JIS K7199來測定。

熔融黏度較佳為在溫度 270°C 、剪切速度 2000s^{-1} 下為 $6500\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以下，更佳為 $6300\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以下，進一步較佳為 $6200\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以下，熔融黏度的下限，例如為 $5500\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上。

【0061】

熔融黏度例如能夠在規定條件下(毛細管長 10mm ；毛細管徑 1mm ；溫度 270°C ；剪切速度 30s^{-1} 或 2000s^{-1})使用毛細管流變儀來求得。

【0062】

本發明的聚酯樹脂，考量耐熱性的觀點，可具有規定的耐熱氧化分解參數(TOD)、規定的耐熱分解參數(TD)。聚酯樹脂的耐熱氧化分解參數(TOD)，較佳為 0.390 以下。TOD能夠藉由下述實施例的項目中記載的方法來算出。TOD更佳為 0.385 以下，進

一步較佳為0.380以下，特佳為0.375以下，最佳為0.370以下。該TOD的下限，例如為0.010以上或0.020以上。若該TOD超過0.390，則有垂伸時的成形性降低的傾向。

又，聚酯樹脂的耐熱分解參數(TD)，較佳為0.55以下。TD能夠藉由下述實施例的項目中記載的方法來算出。TD更佳為0.54以下，進一步較佳為0.53以下，特佳為0.52以下，最佳為0.50以下。該TD的下限，例如為0.18以上或0.20以上。若該TD超過0.50，則有垂伸時的成形性降低的傾向。

【0063】

本發明的聚酯樹脂中，亦可含有有機系、無機系、及有機金屬系的調色劑，以及螢光增白劑等添加劑。藉由含有一種或者二種以上此等添加劑，能夠將聚酯樹脂的泛黃等著色抑制至更優異的水準。又，亦可含有其他任意的聚合物、抗靜電劑、消泡劑、染色性改良劑、染料、顏料、消光劑、螢光增白劑、穩定劑、抗氧化劑、其他添加劑。就抗氧化劑而言，可使用芳香族胺系、酚系等抗氧化劑，就穩定劑而言，可使用磷酸、磷酸酯系等磷系；硫系；胺系等穩定劑。

【0064】

又，聚酯樹脂能夠如前述般進行而在結束熔融聚縮合步驟後直接以熔融狀態導入到直接成形步驟作成成形體、或者在進一步結束固相聚合等處理後以薄片狀態導入到直接成形步驟作成成形體。又，亦能夠在熔融聚縮合聚合物的製造步驟的任意反應器、輸送配管中添加規定量的例如結晶化特性改良劑、減醛劑、著色改良劑、穩定劑等添加物，以具有目的之特性的方式熔融聚縮合後直接導入到直接成形步驟作成成形體、或者在進一步結束固相聚合等處理後導入到直接成形步驟作成成形體。

【0065】

由本發明的聚酯樹脂製作之聚酯樹脂成形品，可具有規定的三維粗糙度的中心面平均(SRa)。聚酯樹脂成形品的SRa較佳為未達 $0.15\mu\text{m}$ ，更佳為 $0.14\mu\text{m}$ 以下，進一步較佳為 $0.13\mu\text{m}$ 以下，進一步更佳為 $0.12\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $0.01\mu\text{m}$ 以上或 $0.02\mu\text{m}$ 以上。

該三維粗糙度的中心面平均(SRa)，例如能夠使用表面粗糙度測定器(細微形狀測定器，小坂研究所製Surfcorder ET4000A)求得。

【0066】

2. 聚酯樹脂的製造方法

本發明的聚酯樹脂，能夠以以往周知的方法來製造。例如，製造PET時，可藉由以下方法製造：使對苯二甲酸與乙二醇及因應需要之其他共聚合成分直接反應並將水餾去而酯化後，在減壓下進行聚縮合之直接酯化法、或使對苯二甲酸二甲酯與乙二醇及因應需要之其他共聚合成分反應並將甲醇餾去而進行酯交換後，在減壓下進行聚縮合之酯交換法。再者，因應需要為了使極限黏度增大可進行固相聚合。為了促進固相聚合前的結晶化，可在使熔融聚合聚酯吸濕後使其加熱結晶化、或將水蒸氣直接吹至聚酯薄片使其加熱結晶化。

關於式(I)所示之化合物的添加方法，較佳為在聚合時添加。

式(I)所示之聚合物在添加時可分散添加。

【0067】

前述聚縮合反應，可在批次式反應裝置進行，又，亦可在連續式反應裝置進行。此等任一方式皆為，酯化反應、或者酯交換反應可以1階段進行，又，亦可分成多階段進行。聚縮合反應可以1階段進行，又，亦可分成多階段進行。固相

聚合反應，與聚縮合反應相同，能夠在批次式裝置、連續式裝置進行。聚縮合與固相聚合可連續地進行，亦可分開進行。

以下，以PET作為聚酯樹脂的例子，針對連續式的較佳製造方法的一例進行說明。

【0068】

酯化反應，係使用將1~3個酯化反應器串聯連接之多段式裝置，在乙二醇回流的條件下，一邊在精餾塔中將藉由反應生成之水或醇去除至系統外一邊實施。第1段的酯化反應的溫度較佳為240~270°C，更佳為245~265°C，壓力較佳為0.2~3kg/cm²G，更佳為0.5~2kg/cm²G。最終段的酯化反應的溫度通常為250~290°C，較佳為255~275°C，壓力通常為0~1.5kg/cm²G，較佳為0~1.3kg/cm²G。以3階段以上實施時，中間階段的酯化反應的反應條件，為上述第1段的反應條件與最終段的反應條件之間的條件。此等酯化反應的反應率的上升，較佳為在各個階段平滑地分配。期望最終的酯化反應率達到較佳為90%以上，更佳為93%以上。藉由此等酯化反應可得到分子量500~5000左右的低次縮合物。

【0069】

上述酯化反應使用對苯二甲酸作為原料時，由於對苯二甲酸作為酸的觸媒作用，即使在無觸媒的情況下亦能夠反應，亦可在聚縮合觸媒的共存下實施。

【0070】

又，若少量添加三乙胺、三正丁胺、苄基二甲基胺等三級胺，氫氧化四乙銨、氫氧化四正丁銨、氫氧化三甲基苄基銨等氫氧化四級銨及碳酸鋰、碳酸鈉、碳酸鉀、乙酸鈉等鹼性化合物並進行聚縮合，則能夠將聚對苯二甲酸乙二酯的主鏈中

的對苯二甲酸二氧乙烯酯成分單元的比例保持在較低水準(相對於全部二醇成分為5莫耳%以下)，因而較佳。

【0071】

接著，藉由酯交換反應製造低聚物時，製備相對於1莫耳的對苯二甲酸二甲酯含有較佳為1.1~3.0莫耳、更佳為1.2~2.5莫耳的乙二醇之溶液，將其連續地供給至酯交換反應步驟。

【0072】

酯交換反應，係使用將1~2個酯交換反應器串聯連接之裝置，在乙二醇回流的條件下，一邊在精餾塔中將藉由反應生成之甲醇去除至系統外一邊實施。第1段的酯交換反應的溫度較佳為180~250°C，更佳為200~240°C。最終段的酯交換反應的溫度通常為230~270°C，較佳為240~265°C，作為酯交換觸媒，可使用Zn、Cd、Mg、Mn、Co、Ca、Ba等的脂肪酸鹽、碳酸鹽；Pb、Zn、Sb、Ge氧化物等。藉由此等酯交換反應可得到分子量約200~500左右的低次縮合物。

【0073】

接著，所得之低次縮合物係供給至多階段的液相縮聚合步驟。聚縮合反應條件，第1階段的聚縮合的反應溫度較佳為250~290°C，更佳為260~280°C，壓力較佳為500~20托，更佳為200~30托，最終階段的聚縮合反應的溫度較佳為265~300°C，更佳為275~295°C，壓力較佳為10~0.1托，更佳為5~0.5托。以3階段以上實施時，中間階段的聚縮合反應的反應條件，為上述第1段的反應條件與最終段的反應條件之間的條件。此等各個聚縮合反應步驟中達到之極限黏度的上升的程度以平滑為較佳。

【0074】

將如此地進行所得之經過聚縮合之聚酯樹脂接下來進行固相聚合。藉由以往周知的方法將前述聚酯樹脂予以固相聚合。首先，供至固相聚合之前述聚酯樹脂，在惰性氣體下或減壓下、或者水蒸氣或含有水蒸氣的惰性氣體環境下，例如在100~190°C的溫度加熱1~5小時使其預結晶化。接著在惰性氣體環境下或減壓下在190~230°C的溫度進行1~50小時的固相聚合。

【0075】

本發明所使用之觸媒，不僅是聚縮合反應，在酯化反應及酯交換反應中亦具有觸媒活性。例如，對苯二甲酸二甲酯等二羧酸的烷基酯與乙二醇等醇的酯交換反應之際亦能夠使用觸媒。又，本發明所使用之觸媒，不僅是熔融聚合，在固相聚合、溶液聚合中亦具有觸媒活性，藉由任一方法皆可製造聚酯樹脂。

【0076】

本發明使用之聚合觸媒，能夠在聚合反應的任意階段添加至反應系統。例如，能夠在酯化反應、酯交換反應的開始前；反應途中的任意階段；聚縮合反應即將開始前；或聚縮合反應途中的任意階段添加至反應系統。尤其，鋁或鋁化合物較佳為在聚縮合反應即將開始前添加。

【0077】

本發明所使用之磷化合物以外的聚合觸媒的添加方法，可為粉末狀或直接添加，亦可為乙二醇等溶劑的漿體狀或者溶液狀的添加，未特別限定。又，可以預先將鋁或鋁化合物或者磷化合物與其他成分予以混合之混合物的形式添加，亦可將此等分別添加。又，可在相同添加時期將鋁或鋁化合物或者磷化合物與其他成分添加至聚合系統，亦可在各別的添加時期添加各個成分。又，可一次添加觸媒的總量，亦可分成複數次添加。

【0078】

本發明的聚酯樹脂，較佳為在聚縮合、固相聚合後供至吹塑成形(較佳為直接吹塑成形)。在耐熱性瓶的吹塑成形中，一般可製作被稱為預形體之具有底部的前驅物，在模具內將此預形體吹塑拉伸，並進一步熱定型。預形體的製造，可使用壓縮成形、射出成形等方法。若以射出成形為例，能夠藉由加熱熔融至260~350°C，射出在預形體的模具內而得到預形體。通常預形體係壁厚的試驗管狀的形狀且底部具有澆口部，蓋口部刻有帽用螺桿。

【0079】

耐熱性瓶中可使所得之預形體的蓋口部結晶化。藉由結晶化，即使在填充高溫的內容物時，亦能夠防止蓋口部變形。蓋口部的結晶化較佳為加熱至130~200°C來進行，更佳為加熱至140~190°C來進行。就加熱方法而言，能夠使用紅外線加熱器、熱風、感應加熱、浸漬於油浴等，考量生產性的面等，較佳為使用紅外線加熱器。此外，蓋口部的加熱結晶化可在吹塑成形後。

【0080】

加熱預形體，在瓶的長度方向(縱向)將此預形體予以拉伸，同時在圓周方向吹塑成形而得到瓶。長度方向通常以棒狀的拉伸桿予以拉伸，圓周方向係使用空氣、氮氣等加壓氣體。加壓氣體較佳為1~10MPa。較佳為一邊插入拉伸桿一邊吹入加壓氣體，長度方向與圓周方向同時拉伸的方法，亦可在長度方向拉伸後，在圓周方向拉伸。加熱可使用紅外線加熱器、熱風、感應加熱等。加熱溫度通常為80~130°C，較佳為90~120°C。

【0081】

瓶的長度方向的拉伸倍率的下限較佳為1.5倍，更佳為2倍。若未達上述則有拉伸不均的情況。瓶的長度方向的拉伸倍率的上限較佳為6倍，更佳為5倍，進一步較佳為4倍。若超過上述則變得容易發生破裂等。

【0082】

瓶的圓周方向的拉伸倍率的下限較佳為2倍，更佳為2.5倍。若未達上述則有拉伸不均的情況。瓶的圓周方向的拉伸倍率的上限較佳為6倍，更佳為5倍，進一步較佳為4倍。若超過上述則變得容易發生破裂等。

【0083】

吹塑成形後接續在同一模具內進行熱定型時，吹塑成形的模具溫度的下限較佳為80°C，更佳為120°C，進一步較佳為130°C，最佳為140°C。若未達上述則有後續進行之熱定型未進行充分的結晶促進而耐熱性不足、或需要較長的熱定型時間而生產性降低的情況。

【0084】

模具溫度的上限，較佳為350°C，更佳為340°C，進一步較佳為330°C，更佳為320°C，模具溫度的下限，較佳為280°C，更佳為290°C，進一步較佳為300°C。

本發明的聚酯樹脂，具有熔融時越高溫，熔融張力越降低的性質，因此提高模具溫度時，熔融張力在模具與聚酯樹脂接觸時降低而減少熔體破裂的發生，另一方面，從模具吐出後，熔融張力變高而減少垂伸的發生。

【0085】

吹塑成形之瓶接續在模具內熱定型。熱定型時間的下限較佳為0.5秒，更佳為1秒，進一步較佳為1.5秒。若未達上述則有未進行充分的結晶促進而耐熱性變得不充分的情況。熱定型時間的上限較佳為15秒，更佳為10秒，進一步較佳為5

秒。長時間的熱定型時間不僅生產性差，在旋轉式吹塑成形機的情況下需要備齊許多模具，若裝置變大型則有經濟性差的情況。此外，模具內的熱定型後，可進一步以紅外線、熱風、感應加熱等予以加熱來進行追加熱定型。

【0086】

又，在5~50°C的模具內進行吹塑成形，接著在加熱模具內進行熱定型的方法亦可。此情況下，熱定型模具的溫度與上述情況的模具溫度相同。

【0087】

吹塑成形的裝置可為具備一個模具者，但在量產的情況下，較佳為具備複數模具，且此等模具為將加熱之預形體依序移動至固定於模具的位置、進行拉伸的位置、進行熱定型的位置、將瓶排出的位置者。

此外，上述說明了將冷卻之預形體予以再加熱的冷型坯法，但未完全將預形體冷卻而進行吹塑成形的熱型坯法亦可。

【0088】

成形之瓶的內容量，較佳為200mL~6L，更佳為300mL~2L。瓶的身體部的形狀可為圓形、四角形(包含切掉角部的形狀)、六角形等任意形狀。

【0089】

本發明的聚酯樹脂，係供至吹塑成形(較佳為直接吹塑成形)，適合使用於化妝品、洗滌劑、飲料等容器(例如：瓶)。

[實施例]**【0090】**

以下顯示實施例具體地說明本發明，但本發明不限定於實施例。

【0091】

聚酯樹脂的固有黏度IV的測定

將聚酯樹脂溶解於對氯酚/四氯乙烷(3/1：重量比)混合溶劑中，使用奧氏黏度計在30°C進行測定。

【0092】

聚酯樹脂的組成的測定

聚酯樹脂的組成，係在氘代氯仿溶劑中使用布魯克製AVANCE500傅立葉轉換核磁共振裝置，進行¹H-NMR分析，由其積分比來決定。

【0093】

聚酯樹脂的熔點的測定

將5mg的聚酯樹脂裝入鋁製樣品盤並密封，使用日本TA儀器(股)製示差掃描熱析儀(DSC)DSC-Q100，以升溫速度20°C/分鐘測定至300°C，求得熔解熱的最大波峰溫度作為結晶熔點。

【0094】

凝膠的評價

(1)中空成形體的成形

以使用了除濕空氣之乾燥機將聚酯樹脂予以乾燥，利用名機製作所製M-150C-DM型射出成形機在樹脂溫度290°C將預形體予以成形。以自家製的蓋口部結晶化裝置使該預形體的蓋口部加熱結晶化，作成預成形體。接著以CORPOPLAST公司製的LB-01E成形機將該預成形體予以雙軸拉伸吹塑，接著在設定在大約150°C的模具內進行熱定型約5秒，成形容量為1500cc的容器(中空成形體)。拉伸溫度控制在100°C。

(2)中空成形體的外觀(凝膠異物的確認)

以目視觀察100根前述中空成形體，以下述方式進行評價。

○：透明且無外觀問題

△~○：每100根中空成形體能夠以目視確認1根凝膠異物的瓶

△：每100根中空成形體能夠以目視確認2根凝膠異物的瓶

×：每100根中空成形體能夠以目視確認3根以上凝膠異物的瓶

【0095】

熔融張力的測定

聚酯樹脂的成形時利用以下的裝置及條件測定熔融張力。

毛細管流變儀(東洋精機製作所)

溫度：270℃

毛細管長：10mm

毛細管徑：1mm

剪切速度：243s⁻¹

拉取最大速度：200m/min

拉取開始速度：10m/min

或者拉取速度：100m/min(固定)

拉取時間：90sec

【0096】

熔融黏度的測定

聚酯樹脂的成形時利用以下的裝置及條件測定熔融黏度。

毛細管流變儀(東洋精機製作所)

毛細管長：10mm

毛細管徑：1mm

溫度：270°C

剪切速度：30s⁻¹或2000s⁻¹

【0097】

酸值(末端羧基濃度(單位：eq/ton，以酸值的形式表示))的測定

將0.5g的聚酯樹脂溶解於25ml的苧醇，使用0.01莫耳/l氫氧化鈉的苧醇溶液進行滴定。使用之指示劑係將0.10g的酚酞溶解於乙醇50ml及水50ml的混合液而成之溶液。

【0098】

聚酯樹脂中的鋁原子、磷原子、銻原子、鈦原子的量的測定

在厚度為5mm、內徑50mm的不鏽鋼製圓形環中將聚酯樹脂予以加熱至熔點+20°C使其熔融來製作樣品片，藉由螢光X射線分析求得元素量，以ppm表示。此外，在決定量時，係使用預先由各元素量已知的樣品求得之校準曲線。

【0099】

異型擠出成形(成形性(垂伸)、機械特性、表面平滑性、透明性的評價)

將聚酯樹脂設定為缸筒溫度270°C，將模唇安裝於單軸擠出機(L/D=30，全螺紋螺桿，螺桿徑50mm)，接著在冷卻水槽的前端安裝決定異形擠出製品的最終尺寸之定徑模具，經由水槽，藉由裝備了拉取機之異形擠出成形設備予以成形，依照以下基準評價其成形時的垂伸與成形品的機械特性、表面平滑性、透明性。將結果示於表2。

【0100】

成形性(垂伸)的評價

利用以下的基準評價垂伸。

◎：成形時完全未發生聚酯樹脂的下垂，保持形狀

○：成形時發生些微聚酯樹脂的下垂

△：成形時發生聚酯樹脂的下垂而無法穩定地量產

×：成形時因聚酯樹脂的下垂而樹脂無法從模唇通往定徑模具

【0101】

成形品的機械特性(強度)的評價

將聚酯樹脂成形品折彎180°，利用以下基準進行評價。

○：以50倍的放大鏡觀察無裂痕

△：以目視觀察無裂痕，但以50倍的放大鏡觀察有裂痕

×：以目視觀察有裂痕

【0102】

表面平滑性的評價

使用小坂研究所製Surfcorder ET4000A測定聚酯樹脂成形品的外側表面凹凸狀態，按以下基準由三維粗糙度的中心面平均(SRa)進行比較。

◎：SRa未達0.10μm

○：SRa為0.10μm以上且未達0.12μm

△~○：SRa為0.12μm以上且未達0.14μm

△：SRa為0.14μm以上且未達0.15μm

×：SRa為0.15μm以上

【0103】

透明性的評價

利用下述條件將壁厚7mm的成形板予以成形。

使用大和科學製真空乾燥器DP61型，並使用預先減壓乾燥之聚酯樹脂，為了防止在成形中吸濕，成形材料漏斗內進行乾燥惰性氣體(氮氣)沖洗。就M-150C-DM射出成形機之塑化條件而言，為進料螺桿旋轉數=70%、螺桿旋轉數=120rpm、背壓0.5MPa，缸筒溫度係從漏斗正下方開始依序設定為45°C、250°C，之後包含噴嘴設定為290°C。射出條件係射出速度及保壓速度為20%，且以成形品重量成為 $146\pm0.2\text{g}$ 的方式調整射出壓力及保壓，此時保壓係調整為比射出壓力低0.5MPa。射出時間、保壓時間各自的上限設定為10秒、7秒，冷卻時間設定為50秒，包含成形品取出時間之整體的週期時間大概為75秒左右。模具不斷地導入水溫10°C的冷卻水進行溫度調節，但成形穩定時的模具表面溫度為22°C左右。評價用的成形板係從導入成形材料並進行樹脂置換後，由成形開始第11~18次射出的穩定之成形板中任意地選擇。

以日本電色(股)製霧度計，型號NDH2000測定成形板的霧度，以下述基準評價透明性。

◎：霧度未達5%

○：霧度為5%以上且未達8%

△~○：霧度為8%以上且未達10%

×：霧度為10%以上

【0104】

熱氧化穩定性(耐熱氧化分解參數(TOD))的評價

將聚酯樹脂的樹脂薄片([IV]₁)冷凍粉碎作成20網目以下的粉末。將此粉末在130°C真空乾燥12小時，將300mg的粉末裝入內徑約8mm、長度約140mm的玻璃試驗管中在70°C真空乾燥12小時。然後，將裝入了矽膠之乾燥管連接在試驗管上部，在經乾燥之空氣下，測定浸漬於200°C的硝酸鹽浴並加熱15分鐘後的[IV]₁。TOD係如

下述般求得。其中，[IV]_i及[IV]_f係分別指加熱試驗前與加熱試驗後的IV(dL/g)。冷凍粉碎係使用冷凍研磨機(美國SPEC公司製，6750型)來進行。將約2g的樹脂薄片與專用衝擊器裝入專用槽中後，將槽安裝於裝置，將液態氮填充於裝置並保持約10分鐘，接著以RATE10(衝擊器在1秒鐘來回約20次)進行粉碎5分鐘。

$$TOD=0.245\{[IV]_f^{-1.47}-[IV]_i^{-1.47}\}$$

聚酯樹脂的TOD，值越小者表示熱氧化穩定性越高。

【0105】

熱穩定性(耐熱分解參數(TD))的評價

將3g的經乾燥之聚酯樹脂的薄片裝入玻璃製試驗管，在氮氣環境下浸漬於280℃的油浴中120分鐘使其熔融。測定加熱後的[IV]_f。TD係如下述般求得。其中，[IV]_i及[IV]_f係分別指加熱試驗前與加熱試驗後的IV(dL/g)。

$$TD=0.245\{[IV]_f^{-1.47}-[IV]_i^{-1.47}\}$$

聚酯樹脂的TD，值越小者表示熱穩定性越高。

【0106】

合成例1~6(式(I)所示之化合物(分支劑)的製備)

式(I)所示之化合物，係參照專利文獻1~3、美國專利申請第09/354350號及美國專利申請第09/614402號的記載，在2加侖的自由基連續式聚合反應器系統內製備。合成例1~6所得之式(I)所示之化合物的組成及重量平均分子量示於下述表1。

此外，式(I)所示之化合物的重量平均分子量，係藉由標準聚苯乙烯換算的GPC來算出。具體而言，秤量4mg的式(I)所示之化合物的試樣，溶解於4ml的氯仿與異氟異丙醇的混合溶劑(60/40體積%)後，以0.2μm的膜濾器過濾，利用GPC測定所得之試樣溶液，換算為標準聚苯乙烯來求得重量平均分子量。

【0107】

又，式(I)所示之化合物的 l 、 m 、 n ，係藉由 $1H$ -NMR、及 $13C$ -NMR分析來求得。

即， l 、 m 、 n 係四捨五入至小數點第一位而以整數表示為平均個數。具體而言，在 $1H$ -NMR中將式(I)所示之化合物的試樣溶解於氘代氯仿/三氟乙酸混合溶劑(體積比為85/15)後；在 $13C$ -NMR中將式(I)所示之化合物的試樣溶解於氘代氯仿或氘代氯仿/六氟異丙醇混合溶劑(體積比為1/1)後，以傅立葉轉換核磁共振裝置(布魯克製AVANCE NEO600)，在累積次數50~200次($1H$ -NMR)、10000次($13C$ -NMR)的條件、室溫下進行測定。由 $1H$ -NMR與 $13C$ -NMR光譜算出各成分的比率、位於末端之成分的比例，求得 l 、 m 、 n 。

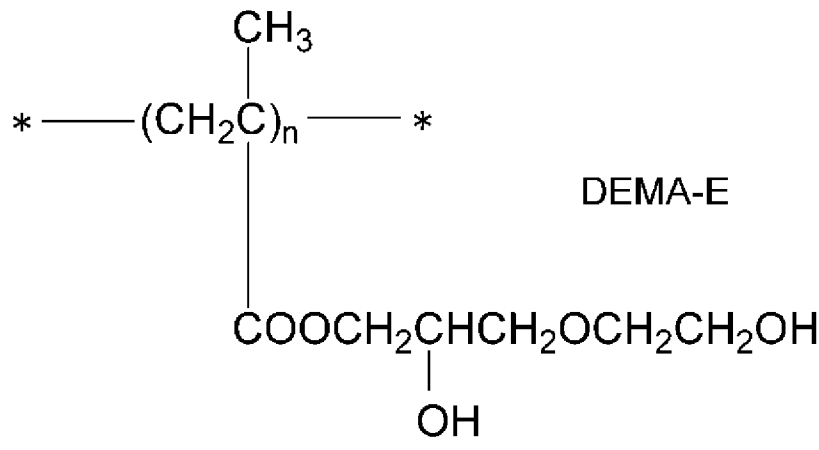
【0108】

又，合成例使用之式(I)所示之化合物，具有以下甲基丙烯酸單體構成單元(以下簡稱為DEMA-E構成單元)($*$ 表示與其他單體構成單元(例如：苯乙烯構成單元、甲基丙烯酸甲酯構成單元)的鍵結)。例如，含有該DEMA-E構成單元之化合物，能夠藉由以水使甲基丙烯酸環氧丙酯進行開環反應並加成二醇來合成之方法、在甲基丙烯酸中使二醇進行加成反應來合成之方法等而得。再者，苯乙烯與甲基丙烯酸環氧丙酯及/或甲基丙基酸甲酯的共聚物，可供至藉由專利文獻1~3、美國專利申請第09/354350號及美國專利申請第09/614402號合成後以水使其開環並加成二醇來合成之方法等。

【0109】

<DEMA-E構成單元>

[化5]



</

所得之式(I)所示之化合物成為0.2質量%的方式，一邊控制流速一邊連續地添加，使反應階段性地進行。

【0113】

相對於聚酯樹脂的質量，添加作為聚縮合觸媒之就鋁原子而言為30ppm的乙酸鋁與就磷原子而言為72ppm的Irgamod295(BASF製)，然後，相對於聚酯樹脂添加1ppm的溶劑藍-45(科萊恩製)，在氮氣環境下，以常壓在260°C攪拌5分鐘。之後，花費60分鐘一邊升溫至280°C一邊慢慢降低反應系統的壓力至13.3Pa(0.1托)，進一步在280°C、13.3Pa下實施聚縮合反應。釋放壓力，接著在冷水中將微加壓下的樹脂吐出成股狀並急速冷卻，之後在冷水中保持20秒鐘後，切割以得到長度約3mm、直徑約2mm的圓柱形狀的顆粒。

【0114】

將熔融聚合所得之聚酯顆粒予以減壓乾燥(13.3Pa以下、80°C、12小時)後，接著進行結晶化處理(13.3Pa以下、130°C、3小時，以及13.3Pa以下、160°C、3小時)。在固相聚合反應器內，一邊將系統內保持在13.3Pa以下、200°C~220°C一邊對放置冷卻後的該聚酯顆粒進行固相聚合，得到IV為1.11dl/g的聚酯顆粒。聚酯樹脂的二醇成分中，相對於95莫耳%的乙二醇，雙酚A-EO加成物為5莫耳%的比率。將各評價的結果記載於表2。

【0115】

實施例2

實施例1中，將合成例1所得之式(I)所示之化合物的添加量變更為0.001質量%，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0116】

實施例3

實施例1中，將合成例1所得之式(I)所示之化合物的添加量變更為4質量%，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0117】**實施例4**

實施例1中，將合成例1所得之式(I)所示之化合物變更為合成例2所得之式(I)所示之化合物，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0118】**實施例5**

實施例1中，將合成例1所得之式(I)所示之化合物變更為合成例3所得之式(I)所示之化合物，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0119】**實施例6**

實施例1中，將合成例1所得之式(I)所示之化合物變更為合成例4所得之式(I)所示之化合物，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0120】**實施例7**

實施例1中，將合成例1所得之式(I)所示之化合物變更為合成例5所得之式(I)所示之化合物，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0121】**實施例8**

實施例1中，將合成例1所得之式(I)所示之化合物變更為合成例6所得之式(I)所示之化合物，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0122】

實施例9

實施例1中，除了將酯化的時間變更為1.5小時以外，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0123】

實施例10

實施例1中，除了將乙二醇的進料量變更為1002g、將酯化的時間變更為1.0小時以外，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0124】

實施例11

實施例1中，作為聚縮合觸媒，除了以使二氧化鋇相對於聚酯樹脂的質量成為鋇原子100ppm、使三乙基磷酸相對於聚酯樹脂的質量成為磷原子30ppm的方式變更以外，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0125】

實施例12

實施例1中，作為聚縮合觸媒，除了以使四丁基鈦相對於聚酯樹脂的質量成為鈦原子10ppm、使三乙基磷酸相對於聚酯樹脂的質量成為磷原子100ppm的方式變更以外，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0126】

實施例13

實施例1中，除了以聚酯樹脂的二醇成分，相對於98莫耳%的乙二醇，雙酚A-EO加成物成為2莫耳%的比率的方式變更進料量以外，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0127】

實施例14

實施例1中，除了以聚酯樹脂的二醇成分，相對於85莫耳%的乙二醇，雙酚A-EO加成物成為15莫耳%的比率的方式變更進料量以外，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0128】

比較例1

實施例1中不添加式(I)所示之化合物，作為聚縮合觸媒，以使二氧化鋯相對於聚酯樹脂的質量成為鋯原子100ppm、使三乙基磷酸相對於聚酯樹脂的質量成為磷原子30ppm的方式變更，除此以外，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0129】

比較例2

將實施例1中之合成例1所得之式(I)所示之化合物的添加量變更為0.0001質量%，作為聚縮合觸媒，以使二氧化鋯相對於聚酯樹脂的質量成為鋯原子100ppm、使三乙基磷酸相對於聚酯樹脂的質量成為磷原子30ppm的方式變更，除此以外，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0130】

比較例3

將實施例1中之合成例1所得之式(I)所示之化合物的添加量變更為6質量%，作為聚縮合觸媒，以使二氧化銻相對於聚酯樹脂的質量成為銻原子100ppm、使三乙基磷酸相對於聚酯樹脂的質量成為磷原子30ppm的方式變更，除此以外，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0131】

比較例4

將實施例1中之聚縮合觸媒以使二氧化銻相對於聚酯樹脂的質量成為銻原子100ppm、使三乙基磷酸相對於聚酯樹脂的質量成為磷原子30ppm的方式變更，且以聚酯樹脂的二醇成分，相對於99莫耳%的乙二醇，雙酚A-EO加成物成為1莫耳%的比率的方式變更進料量，除此以外，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0132】

比較例5

將實施例1中之聚縮合觸媒以使二氧化銻相對於聚酯樹脂的質量成為銻原子100ppm、使三乙基磷酸相對於聚酯樹脂的質量成為磷原子30ppm的方式變更，且以聚酯樹脂的二醇成分，相對於84莫耳%的乙二醇，雙酚A-EO加成物成為16莫耳%的比率的方式變更進料量，除此以外，以與實施例1相同條件進行聚合，得到聚酯顆粒。

【0133】

[表2]

	聚酯樹脂									熔融黏度特性		成形品				
	IV	酸值	雙A-EO	觸媒	分支劑		熔點	TD	TOD	拉取速度	熔融張力	垂伸	強度	平滑性	透明性	凝膠
	dl/g	eq/ton	莫耳%		種類	wt%	℃	%	%	m/min	mN					
實施例1	1.11	15	5	Al/P	合成例1	0.2	240	0.44	0.016	100	39.9	○	○	○	◎	○
實施例2	1.17	20	5	Al/P	合成例1	0.001	240	0.48	0.015	100	16.7	○	○	○	◎	○
實施例3	1.20	20	5	Al/P	合成例1	4	240	0.21	0.010	100	50.3	◎	○	○	◎	△~○
實施例4	1.20	18	5	Al/P	合成例2	0.2	240	0.41	0.016	100	38.8	○	○	○	◎	○
實施例5	1.15	19	5	Al/P	合成例3	0.2	240	0.41	0.016	100	41.0	○	○	○	◎	○
實施例6	1.14	17	5	Al/P	合成例4	0.2	240	0.43	0.016	100	41.1	○	○	○	◎	○
實施例7	1.09	20	5	Al/P	合成例5	0.2	240	0.44	0.016	100	43.2	○	○	○	◎	○
實施例8	1.08	19	5	Al/P	合成例6	0.2	240	0.43	0.016	100	40.2	○	○	◎	◎	○
實施例9	1.18	45	5	Al/P	合成例1	0.2	239	0.47	0.020	100	40.1	○	○	△~○	○	△~○
實施例10	1.05	110	5	Al/P	合成例1	0.2	238	0.49	0.025	100	41.2	○	○	△	△~○	△
實施例11	1.18	30	5	Ge/P	合成例1	0.2	240	0.45	0.330	100	39.9	○	○	○	○	○
實施例12	1.18	31	5	Ti/P	合成例1	0.2	240	0.49	0.360	100	39.9	○	○	○	○	○
實施例13	1.17	15	2	Al/P	合成例1	0.2	255	0.45	0.150	100	41.1	○	○	○	△~○	○
實施例14	1.16	15	15	Al/P	合成例1	0.2	190	0.49	0.150	100	13.2	△	△	○	◎	○
比較例1	1.19	15	5	Ge/P	-	0	257	0.59	0.420	100	9.9	×	○	◎	○	○
比較例2	1.22	17	5	Ge/P	合成例1	0.0001	225	0.57	0.430	100	9.9	×	○	○	○	○
比較例3	1.11	18	5	Ge/P	合成例1	6	225	-	-	-	-	-	-	-	-	×
比較例4	1.12	17	1	Ge/P	合成例1	0.2	260	0.25	0.430	100	38.8	○	○	○	×	○
比較例5	0.71	16	16	Ge/P	合成例1	0.2	185	0.55	0.450	100	12.0	×	×	◎	◎	○

- ・雙A-EO為雙酚A-EO加成物。
- ・比較例3嚴重膠化，未實施各評價。

【0134】

此外，實施例1~14中，熔融黏度在溫度270℃、剪切速度30s⁻¹下為26000dPa・s以上，在溫度270℃、剪切速度2000s⁻¹下為6500dPa・s以下。

[產業上的可利用性]

【0135】

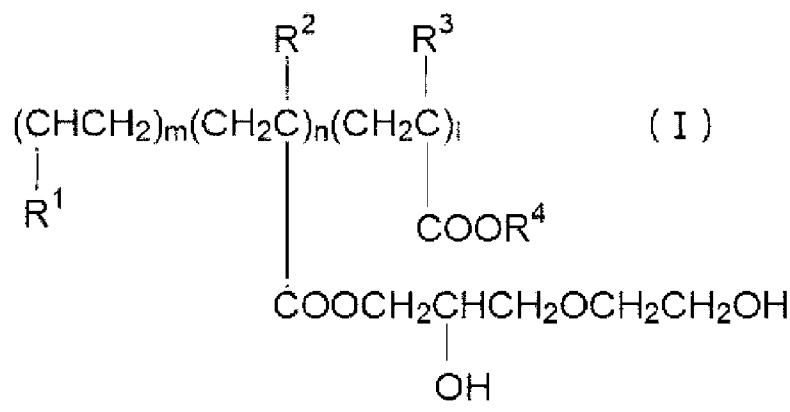
本發明的聚酯樹脂，能夠實現需要高熔融張力之擠出成形、異形擠出成形、直接吹塑成形、充氣成形、射出成形、壓延加工成形之成形性的改良，及維持透明性之機械特性的改良，期待對於產業界有極大的幫助。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種聚酯樹脂，其特徵為：以作為二羧酸成分的對苯二甲酸，作為醇成分的乙二醇、雙酚A-環氧乙烷加成物、及下述式(I)所示之化合物為構成成分；對苯二甲酸在二羧酸成分中為85~100mol%；相對於85~98mol%的乙二醇，雙酚A-環氧乙烷加成物為2~15mol%的比率；下述式(I)所示之化合物在100質量%的醇成分中為0.001~5質量%；

[化1]



(式中，m及n係各自表示1~1000的整數，l表示0~1000的整數，R¹表示碳數6~20的芳香族經基，R²、R³、R⁴係各自表示氫原子或碳數1~10的烷基)。

【請求項2】

如請求項1之聚酯樹脂，其中式(I)所示之化合物的重量平均分子量為200以上50萬以下。

【請求項3】

如請求項1或2之聚酯樹脂，其中熔融張力在溫度270℃、拉取速度100m/min、剪切速度243s⁻¹下為15mN以上。

【請求項4】

如請求項1或2之聚酯樹脂，其中熔融黏度在溫度 270°C 、剪切速度 30s^{-1} 下為 $26000\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以上，在溫度 270°C 、剪切速度 2000s^{-1} 下為 $6500\text{dPa}\cdot\text{s}$ 以下。