



(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 I471353 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：098140558

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 11 月 27 日

(51)Int. Cl. : C08G63/199 (2006.01)

C08G63/183 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/11/28 南韓

10-2008-0119620

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

南韓

(72)發明人：李明烈 LEE, MYOUNG RUOUL (KR)；金鐘亮 KIM, JONG RYANG (KR)；金南貞 KIM, NAM JUNG (KR)

(74)代理人：吳冠賜；蘇建太

(56)參考文獻：

US 6924349B2

US 2005/0026088A1

US 2007/0015852A1

US 2008/0081873A1

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

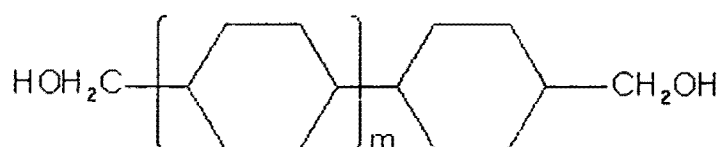
共聚酯樹脂及使用其之物體

COPOLYESTER RESIN AND ARTICLE USING THE SAME

(57)摘要

揭露一種共聚酯樹脂，其包括芳香族二羧酸組成；及二醇組成，其包括 10-80mol% 的 1,4-環己烷二甲醇、0.1-30mol% 下式 1 所示之環己烷二甲醇類化合物、及使二醇組成總量達 100mol% 之餘量乙二醇。亦提供使用該共聚酯樹脂成型之物體。該共聚酯樹脂可改善習知 1,4-環己烷二甲醇共聚酯樹脂之不佳低溫收縮性，故可縮短週期時間，並改善使用熱縮標籤進行成型時之產品成型性。

式 1

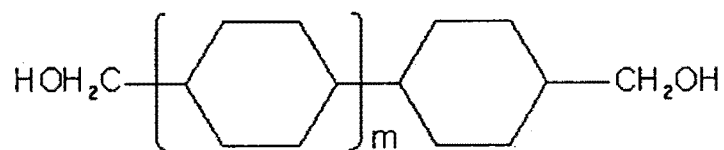


於式 1 中，m 為 1 至 10 的整數。

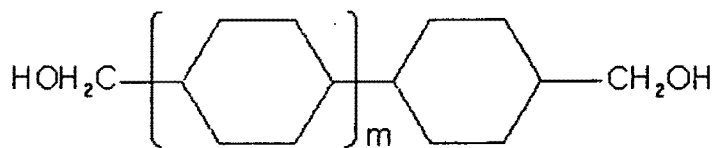
Disclosed is a copolyester resin, including an aromatic dicarboxylic acid component and a diol component composed of 10 ~ 80 mol% of 1,4-cyclohexanedimethanol, 0.1 ~ 30 mol% of a cyclohexanedimethanol-based compound represented by Formula 1 below, and the remainder being ethylene glycol so that a total amount of the diol component is 100 mol%. An article molded using the copolyester resin is also provided. This copolyester resin improves poor low-temperature shrinkability of a conventional

copolyester resin of 1,4-cyclohexanedimethanol, thus shortening cycle time and improving product moldability upon molding using a heat shrinkable label.

Formula 1



In Formula 1, m is an integer of 1 ~ 10.



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：98140558

※ 申請日：98.11.27

※IPC 分類：C08G 63/199 (2006.01)

63/183 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

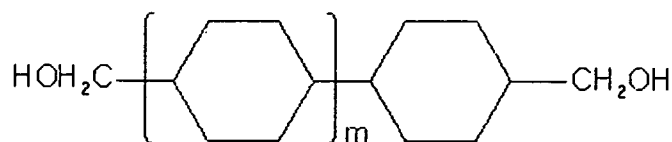
共聚酯樹脂及使用其之物體

Copolyester Resin and Article Using the Same

二、中文發明摘要：

揭露一種共聚酯樹脂，其包括芳香族二羧酸組成；及二醇組成，其包括10-80 mol%的1,4-環己烷二甲醇、0.1-30 mol%下式1所示之環己烷二甲醇類化合物、及使二醇組成總量達100 mol%之餘量乙二醇。亦提供使用該共聚酯樹脂成型之物體。該共聚酯樹脂可改善習知1,4-環己烷二甲醇共聚酯樹脂之不佳低溫收縮性，故可縮短週期時間，並改善使用熱縮標籤進行成型時之產品成型性。

式 1

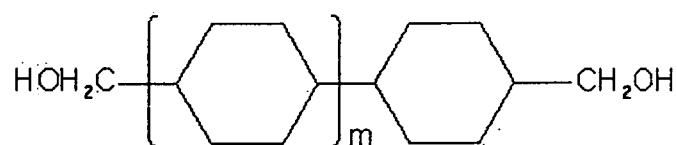


於式 1 中，m 為 1 至 10 的整數。

三、英文發明摘要：

Disclosed is a copolyester resin, including an aromatic dicarboxylic acid component and a diol component composed of 10 ~ 80 mol% of 1,4-cyclohexanedimethanol, 0.1 ~ 30 mol% of a cyclohexanedimethanol-based compound represented by Formula 1 below, and the remainder being ethylene glycol so that a total amount of the diol component is 100 mol%. An article molded using the copolyester resin is also provided. This copolyester resin improves poor low-temperature shrinkability of a conventional copolyester resin of 1,4-cyclohexanedimethanol, thus shortening cycle time and improving product moldability upon molding using a heat shrinkable label.

Formula 1



In Formula 1, m is an integer of 1 ~ 10.

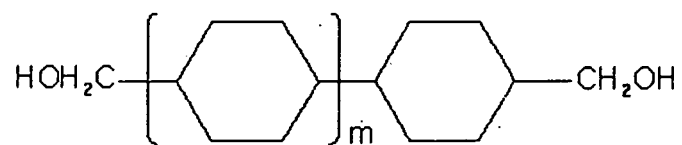
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



其中，m 定義如說明書所述。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本申請案係主張2008年11月28日提申之韓國專利申請案10-2008-119620的權益，其發明名稱為「共聚酯樹脂及使用其之物體」，在此合併作為整體參酌。

本發明係關於一種1,4-環己烷二甲醇之共聚酯樹脂及其所製成之膜，尤指一種適用於標籤目的之熱縮性聚酯類樹脂組成物及使用其之膜。

【先前技術】

熱縮塑料物具有遇熱收縮之性質，其已廣泛用於薄膜，如熱縮包裝、熱縮標籤等。尤其，聚氯乙烯(PVC)類、聚苯乙烯類或聚酯類塑料膜可用於標記或蓋封各種容器，或用於直接包裝。

然而，一旦焚燒聚氯乙烯類膜，就會產生導致戴奧辛及氯化氫氣體的物质，故就環境觀點而言，其使用受到限制。再者，當PET容器或類似物使用該產品作為熱縮標籤時，則會有回收容器時必須將標籤與容器分開的麻煩。

此外，雖然聚苯乙烯類膜進行熱縮時具有優異的加工穩定性及好的外觀，但其耐化性差，導致於印刷時需使用具有特定組成之墨水。再者，該膜有儲存穩定性不佳而導致室溫下自動皺縮的問題，因而出現尺寸變形的不佳狀況。

因此，需要一種無上述問題之聚酯樹脂所製成之薄膜，以取代上述兩種膜而作為熱縮標籤。再者，隨著PET

容器使用的增加，易於回收且回收時無需額外將標籤分開之聚酯膜使用的機會亦隨之增加。

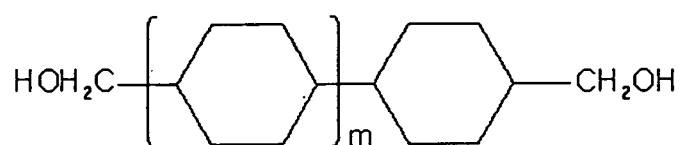
然而，習知熱縮聚酯膜之收縮特性仍有待改善。尤其，由於該聚酯膜於收縮時會發生嚴重改變，其收縮過程可能會使該膜皺縮或不均勻地收縮，導致成型過程中常發生形狀偏離預定設計的不佳狀況。又，相較於PVC類或聚苯乙烯膜，聚酯膜低溫收縮性較差。因此，聚酯膜應在高溫下進行收縮。此時，可能發生PET容器變形或變白的不佳狀況。

【發明內容】

據此，鑑於相關領域所遭遇的問題，本發明欲提供一種共聚酯樹脂及包含其之熱縮膜，其可改善不佳的低溫收縮性，縮短週期時間，並改善使用熱縮標籤進行成型時的產品成型性(moldability)。

本發明之一態樣係提供一種共聚酯樹脂，其包括芳香族二羧酸組成；及二醇組成，其包括10-80 mol%的1,4-環己烷二甲醇、0.1-30 mol%下式1所示之環己烷二甲醇類化合物、及使二醇組成總量達100 mol%之餘量乙二醇。

式 1



於式 1 中，m 為 1 至 10 的整數。

本發明另一態樣係提供一種藉由對上述共聚酯樹脂

進行擠壓或射出成型而製得之物體。

【實施方式】

下文將詳細敘述本發明。

製備本發明 1,4-環己烷二甲醇之共聚酯樹脂時，使用由式 1 所示之環己烷二甲醇類衍生物所組成之二醇，俾使製得之共聚酯樹脂具有足夠高的成型性，得以製成低溫下可進行熱縮的薄膜。又，本發明提供一種使用該共聚酯樹脂之物體。

本發明共聚酯樹脂係藉由酯化而後聚縮合法而製得。

酯化可以批次或連續步驟進行。雖然可分開加入各別材料，但較理想係將呈漿狀之對苯二甲酸加至二元醇(glycol)中。

具體而言，芳香族二羧酸組成會與包括乙二醇及 1,4-環己烷二甲醇的二元醇組成進行反應。該二羧酸組成可包括對苯二甲酸。

二元醇組成相對於二羧酸組成物之添加莫耳比率為 1.2 至 3.0，俾使酯化反應可於 230-260°C、1.0-3.0 kg/cm² 的條件下進行。據此，酯化的反應溫度可設為 240-260°C，尤其是 245-255°C，但本發明並不侷限於此。

酯化反應的時間一般係設定於 100-300 分鐘，其可根據反應溫度、壓力、及二元醇相對於二羧酸之莫耳比作適當的改變，但本發明並不侷限於此。

二元醇化合物(用於改善僅由對苯二甲酸及乙二醇組

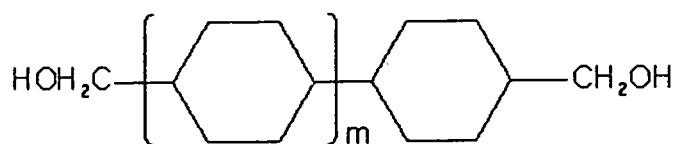
成之均聚物成型性或其他性質)舉例可包括 1,4-環己烷二甲醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,2-環己二醇、1,4-環己二醇、1,2-環己烷二甲醇及 1,3-環己烷二甲醇。尤其有用的是 1,4-環己烷二甲醇，以作為改善均聚物特性之二元醇化合物。

於本發明中，1,4-環己烷二甲醇可為順式(cis)異構物、反式(trans)異構物或兩種異構物的混合物，且其含量可類似於最終聚合物中理想的莫耳百分比(mol%)，尤其是二醇組成總量之 10-80 mol%，以避免成型性因結晶而降低。再者，考慮到 1,4-環己烷二甲醇的含量，加入本發明二醇組成中之乙二醇，俾使相對於二羧酸組成之二醇組成總量達 100 mol%。

雖然酯化反應不需要催化劑，但可選擇性加入催化劑，以縮短反應時間。

於本發明中，由環己烷二甲醇類衍生物所構成之二醇如下式 1 所示。

式 1



於式 1 中，m 為 1 至 10 的整數。

以二醇組成總量為基準，式 1 所示之二醇含量為 0.1-30 mol%。若上述二醇的含量小於 0.1 mol%，則難以

確定加入式 1 的二醇會改善特性。相反地，若上述二醇的含量大於 30 mol%，則耐熱性會過度下降，進而導致其作為熱縮膜之應用性降低。

當以式 1 所示之二醇取代對苯二甲酸構成之共聚酯樹脂中部分二羧酸組成時，會降低熱縮膜的收縮起始溫度，因而可縮短流程的週期時間，以改善生產率。再者，由於進行低溫收縮時收縮速度變得緩慢，故可有效控制製程，以降低瑕疵率。式 1 所示之二醇化合物舉例可包括二環己烷二甲醇、三環己烷二甲醇、四環己烷二甲醇、五環己烷二甲醇及其混合物。

完成酯化步驟後，再進行聚縮合反應。進行聚酯樹脂之聚縮合反應時，可選擇性使用典型的組成，包括聚縮合催化劑、穩定劑及染色劑。

可用於本發明之聚縮合催化劑包括，但不限於，鈦、鋇、銻化合物。

鈦類催化劑係作為由對苯二甲酸及 15% 以上(以對苯二甲酸的重量為基準)1,4-環己烷二甲醇製成共聚酯樹脂之聚縮合催化劑。即使鈦類催化劑使用量低於銻類催化劑，仍可進行反應。又，相較於鋇類催化劑，鈦類催化劑較不昂貴。

用於本發明之鈦類催化劑舉例可包括四乙基鈦酸酯、乙醯三丙基鈦酸酯(acetyltripropyl titanate)、四丙基鈦酸酯、四丁基鈦酸酯、聚丁基鈦酸酯(polybutyl titanate)、2-乙基己基鈦酸酯(2-ethylhexyl titanate)、辛二

醇鈦酸酯(octyleneglycol titanate)、乳酸鈦酸酯(lactate titanate)、三乙醇胺鈦酸酯、乙醯丙酮基鈦酸酯(acetylacetonate titanate)、乙基乙醯乙酯鈦酸酯(ethylacetoacetic ester titanate)、異硬脂酸鈦酸酯(isostearyl titanate)、二氧化鈦、二氧化鈦與二氧化矽的共沉澱物、及二氧化鈦及二氧化鋇的共沉澱物。

影響最終聚合物顏色之聚縮合催化劑含量可根據所求顏色及穩定劑與染色劑的種類變化。就鈦元素量而言，基於最終聚合物的重量，聚縮合催化劑使用量可為 1-100 ppm，較佳為 1-50 ppm；而就矽元素量而言，則可為 10 ppm 以下。若鈦元素量少於 1 ppm，則無法達到所求的聚合度。相反地，若鈦元素量大於 100 ppm，則最終聚合物為黃色，而無法獲得所求顏色。

再者，可使用穩定劑及染色劑作為額外的添加劑。

可用於本發明之穩定劑可包括磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷醯基乙酸三乙酯(triethylphosphonoacetate)，就磷元素量而言，基於最終聚合物的重量，其使用量可為 10-100 ppm。若穩定劑含量低於 10 ppm，則難以得到所求的鮮亮色彩。相反地，若其含量大於 100 ppm，則無法達到所求的聚合度。

本發明中可用於改善顏色之染色劑可包括典型染色劑，如醋酸鈷及丙酸鈷，基於最終聚合物的重量，其使用量可為 0-100 ppm。

除了上述舉例之染色劑外，亦可使用任何習知的有機

化合物。

加入該些組成後，可於 260-290°C，400-0.1 mmHg 之減壓條件下，進行聚縮合步驟，但本發明並不侷限於此。

聚縮合反應的進行時間為達所求極限黏度(intrinsic viscosity)之所需時間，而反應溫度則設定於 260-290°C，較佳為 260-280°C，更佳為 265-275°C。

又，聚縮合反應係於 400-0.1 mmHg 之減壓條件下進行，以移除二元醇副產物，進而獲得 1,4-環己烷二甲醇之共聚酯樹脂。

如上所述，本發明共聚酯樹脂具有低收縮起始溫度，故其收縮速度慢，因而可有效控制製程，俾使其具有足夠高的成型性，以降低瑕疵率。因此，該共聚酯樹脂係透過擠壓及拉伸而成型，進而獲得具有高成型性之物體，如熱縮膜。

透過下述說明用之實施例及比較例，可更加瞭解本發明，但不應解釋為侷限本發明。

實施例及比較例中的特性係根據下述方式量測。

◎玻璃轉移溫度(Tg)： Tg 係使用購自 TA 儀器公司之微差掃描熱卡計(differential scanning calorimeter)而測得。

◎熱縮速率： 將樣品裁切為 10 cm X 10 cm 尺寸之方型，並於無負載之條件下，浸入於下表 1 所示溫度之溫水中，遂而發生熱縮，而後，浸入 25°C 的水中達 10 秒後，測量樣品的長度及厚度，再代入下述方程式中。

熱縮速率 (%) = $100 \times (\text{收縮前長度} - \text{收縮後長度}) / (\text{收縮前長度})$

◎ 熔融阻抗力 ($\Omega \text{ cm}$): 將成對電極板插入於 275°C 下熔融的薄片或薄膜中，並施加 120 V 的電壓。測量此時的電流值，而後，將該值代入下述方程式中，以獲得熔融阻抗力 S_i (melt resistivity, $\Omega \text{ cm}$)。

$$S_i = (A/I) \times (V/i_o)$$

其中 A 為電極面積(cm^2)， I 為電極間的距離(cm)， V 為電壓(V)，而 i_o 為電流(A)。

[實施例]

實施例 1

將 6 mol 的對苯二甲酸、138 g 的 1,4-環己烷二甲醇、502 g 的乙二醇及 188 g 的二環己烷二甲醇加至裝有攪拌器及排出式冷凝器(discharge condenser)之 3L 反應瓶中，並混合進行反應，且溫度逐漸提升至 255°C 。

藉此，將所生成的水排出，以進行酯化反應。生成並排出水後，將所形成的酯化產物轉置於裝有攪拌器、冷凝器及真空系統的反應瓶中。

將 0.5 g 的鈦酸四丁酯、0.4 g 的磷酸三乙酯及 0.5 g 的醋酸鈷加至酯化產物中。當反應瓶內溫度由 240°C 提升至 275°C 時，由大氣壓力減壓 40 分鐘，以達 50 mmHg 之低真空條件，藉此移除乙二醇。接著，逐漸減壓至 0.1 mmHg，以於高真空條件下進行反應，直到獲得所求之極限黏度。將反應產物移出反應瓶，並裁切為片狀。

將製得的 1,4-環己烷二甲醇之共聚酯樹脂製成熱縮膜，而後根據上述方法測量該膜之玻璃轉移溫度、收縮起始溫度、熱縮速率及熔融抵抗力。結果如下表 1 所示。

實施例 2

除了加入 268 g 的二環己烷二甲醇外，其共聚酯樹脂之製備方法如實施例 1 所述。由共聚酯樹脂製得熱縮膜後，測量玻璃轉移溫度、收縮起始溫度、熱縮速率及熔融抵抗力。結果如下表 1 所示。

實施例 3

除了加入 210 g 的三環己烷二甲醇外，其共聚酯樹脂之製備方法如實施例 1 所述。由共聚酯樹脂製得熱縮膜後，測量玻璃轉移溫度、收縮起始溫度、熱縮速率及熔融抵抗力。結果如下表 1 所示。

比較例 1

除了未加入二環己烷二甲醇外，其共聚酯樹脂之製備方法如實施例 1 所述。由共聚酯樹脂製得熱縮膜後，測量玻璃轉移溫度、收縮起始溫度、熱縮速率及熔融抵抗力。結果如下表 1 所示。

比較例 2

由 PVC 樹脂製得熱縮膜後，測量玻璃轉移溫度、收縮起始溫度、熱縮速率及熔融抵抗力。結果如下表 1 所示。

表 1

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2
玻璃轉移溫度 (T _g , °C)	70	59	64	79	65
收縮起始溫度 (°C)	59	45	52	71	50
最大熱縮速率 (於 60°C 下)	4%	6%	5%	0%	5%
最大熱縮速率 (於 85°C 下)	80%	79%	79%	78%	65%
熔融阻抗力 ($\times 10^8 \Omega \text{ cm}$)	0.15	0.14	0.12	0.13	0.16

如上所述，本發明提供一種共聚酯樹脂及使用其之物體。於本發明中，該共聚酯樹脂包括一特定環己烷二甲醇類化合物，俾以降低收縮起始溫度，因而可於低溫下發生熱縮（類似於 PVC），進而避免膜熱縮時 PET 容器變形或變白。再者，可輕易控制收縮速率，進而減少成型瑕疵。

雖然本發明實施例已揭示共聚酯樹脂及使用其之物體作為說明用，但本領域之人士應瞭解，可進行各種不同修飾、添增及置換，其不背離隨後申請專利範圍所揭示之本發明範疇及精神。據此，該些修飾、添增及置換皆應落於本發明之範疇中。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

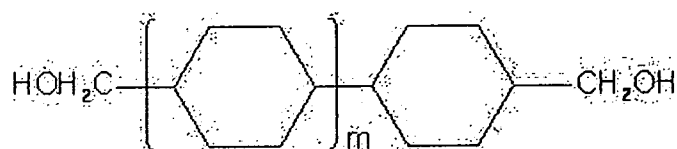
公告本

年 月 日修正本
103. 9. 12

七、申請專利範圍：

1. 一種共聚酯樹脂，用於一種熱縮膜，包括芳香族二羧酸組成；及二醇組成，其包括10-80 mol%的1,4-環己烷二甲醇、0.1-30 mol%下式1所示之環己烷二甲醇類化合物、及使該二醇組成總量達100 mol%之餘量乙二醇：

式 1



於式1中，m 為1或2的整數。

2. 如申請專利範圍第1項所述之共聚酯樹脂，其中，該式1所示之化合物包括選自由：二環己烷二甲醇、三環己烷二甲醇及其混合物所組群組中之一者或以上。

3. 如申請專利範圍第1項所述之共聚酯樹脂，其中，該芳香族二羧酸組成包括對苯二甲酸。

4. 一種物體，其係藉由對如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之共聚酯樹脂進行擠壓或射出成型而製得。

5. 如申請專利範圍第4項所述之物體，其中，該物體為一熱縮膜。

6. 如申請專利範圍第4項所述之物體，其中，該物體之收縮起始溫度為60°C以下，且60°C下之最大熱縮速率為2%或以上。

7. 如申請專利範圍第4項所述之物體，其中，該物體
85°C 下之最大熱縮速率為50%或以上。