



(21) 申請案號：113105873

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 20 日

(51) Int. Cl. :

C08G63/181 (2006.01)

C08G63/78 (2006.01)

C08J3/12 (2006.01)

C08J5/18 (2006.01)

D01F6/84 (2006.01)

B29B9/06 (2006.01)

B29B9/12 (2006.01)

(30) 優先權：2023/02/20 日本

2023-024348

(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)；佐佐井珠世 SASAI, TAMAYO (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：15 項 圖式數：1 共 39 頁

(54) 名稱

聚酯樹脂及聚酯樹脂之製造方法

(57) 摘要

本發明之目的在於提供一種聚酯樹脂，其係含有具有咪喃骨架之多羧酸與乙二醇之聚酯樹脂，具有充分的分子量及優異的熱穩定性，即使在再熔融後仍能夠保持高結晶化速度。本發明的聚酯樹脂，特徵為以多羧酸成分與多元醇成分作為構成成分，滿足以下(1)~(4)。

(1) 含有具有咪喃骨架之多羧酸作為前述多羧酸成分，含有乙二醇作為前述多元醇成分。

(2) 藉由升溫速度 2°C/分鐘的示差掃描熱量測定(DSC)測定之第二次升溫時的冷結晶化峰的溫度為 145~185°C 的範圍內，熱值為 5J/g 以上。

(3) 還原黏度為 0.50dl/g 以上。

(4) 含有選自銻、鋁、鈦、及鍺中之至少 1 種金屬元素，前述金屬元素的含量的合計為 350 質量 ppm 以下。

指定代表圖：

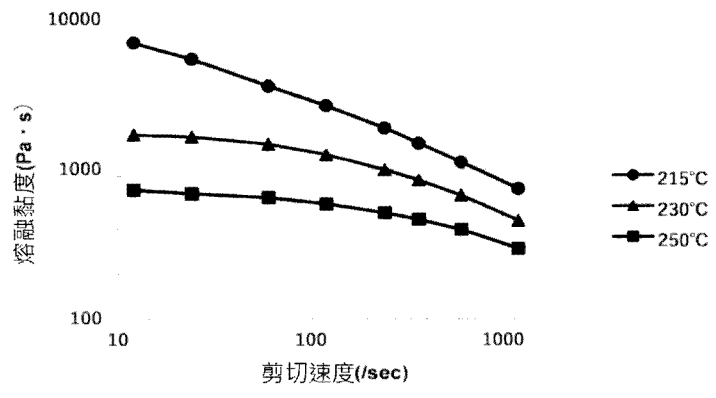


圖 1

【發明摘要】

【中文發明名稱】 聚酯樹脂及聚酯樹脂之製造方法

【中文】

本發明之目的在於提供一種聚酯樹脂，其係含有具有呋喃骨架之多羧酸與乙二醇之聚酯樹脂，具有充分的分子量及優異的熱穩定性，即使在再熔融後仍能夠保持高結晶化速度。本發明的聚酯樹脂，特徵為以多羧酸成分與多元醇成分作為構成成分，滿足以下(1)~(4)。

(1)含有具有呋喃骨架之多羧酸作為前述多羧酸成分，含有乙二醇作為前述多元醇成分。

(2)藉由升溫速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的示差掃描熱量測定(DSC)測定之第二次升溫時的冷結晶化峰的溫度為 $145\sim 185^{\circ}\text{C}$ 的範圍內，熱值為 5J/g 以上。

(3)還原黏度為 0.50dl/g 以上。

(4)含有選自銻、鋁、鈦、及鍺中之至少1種金屬元素，前述金屬元素的含量的合計為 350質量ppm 以下。

【指定代表圖】 圖1

【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】 聚酯樹脂及聚酯樹脂之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明關於具有呋喃骨架之聚酯樹脂及具有呋喃骨架之聚酯樹脂之製造方法。

【先前技術】

【0002】

近年來，作為環境友善型或環境永續型材料，使用了源自生物質的2,5-呋喃二甲酸(FDCA)之聚呋喃二甲酸乙二酯(PEF)受到注目。PEF除了與聚對苯二甲酸乙二酯(PET)同等的機械強度、熱特性之外，還由於阻氣性為PET以上之點等，不僅是為現有的PET替代用途之瓶、薄膜、纖維，還期待廣泛的利用。

【0003】

然而，PEF與PET相比，作為成形品的製造中之課題，可列舉結晶化速度慢的點。與PET相同地，在PEF中亦有應用藉由固相聚合(SSP：Solid-State Polymerization)使分子量增加之方法之情況，但若結晶性不充分，則有在進行SSP之過程中發生樹脂的黏連，使產品品質惡化之情況。為了避免黏連，已知在進行SSP前實施退火處理之方法，但考量生命週期評估(LCA；Life Cycle Assessment)所致之環境負荷、製造成本的觀點較不佳。

【0004】

因此，例如，如專利文獻1所揭示，嘗試藉由調整使用了結晶成核劑之聚酯的還原黏度、末端酸值，改善結晶化速度，但並不充分。

【0005】

又，如非專利文獻1所揭示，有藉由示差掃描熱量測定(DSC)以10°C/分鐘的升溫速度確認了PEF的冷結晶化峰之情況。然而，由於使用大量的觸媒量，在第一次升溫時的熱履歷中可觀察到熱分解所致之分子量的降低，熱穩定性低。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0006】

[專利文獻1]日本特開2013-155388號公報

〔非專利文獻〕

【0007】

[非專利文獻1]RSC Adv., 2016, 6, 101578-101586

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

【0008】

若熱穩定性低，則有因加工時的熱而劣化，樹脂特性降低之情況，有發生分子量的降低、樹脂的著色之情況。又，分子量低時，可使結晶化速度變快，但有作為成形體的強度不足之情況。分子量高時，在熔融成形等加工時再次將聚酯樹脂予以熔融時，難以保持聚酯樹脂的結晶化速度。

【0009】

本發明係為了解決該先前技術的問題所發明者，目的在於提供一種聚酯樹脂、及聚酯樹脂之製造方法，該聚酯樹脂含有具有呋喃骨架之多羧酸與乙二醇，具有充分的分子量及優異的熱穩定性，即使在再熔融後仍能夠保持高結晶化速度。

〔解決課題之方式〕

【0010】

本揭示的一態樣之聚酯樹脂，含有具有呋喃骨架之多羧酸作為多羧酸成分，含有乙二醇作為多元醇成分。前述聚酯樹脂，藉由升溫速度2°C/分鐘的示差掃描熱量測定(DSC)測定之第二次升溫時的冷結晶化峰的溫度為145~185°C的範圍內，熱值為5J/g以上，前述聚酯樹脂的還原黏度為0.50dl/g以上，前述聚酯樹脂中含有選自銻、鋁、鈦、及鍺中之至少1種金屬元素，前述金屬元素的含量的合計為350質量ppm以下。本案發明人們重複探討，結果發現藉由升溫速度2°C/分鐘的示差掃描熱量測定(DSC)測定之第二次升溫時的冷結晶化峰的溫度及熱值滿足前述條件，藉此即使在再熔融後仍能夠保持高結晶化速度。而且，發現藉由使聚酯樹脂中的前述金屬元素量最佳化，第二次升溫時的冷結晶化峰的溫度及熱值滿足前述條件，即使分子量高，即使在再熔融後仍能夠保持高結晶化速度，能夠提供具有優異的熱穩定性之具有呋喃骨架之聚酯樹脂，而完成本發明。

【0011】

本揭示的另一態樣之聚酯樹脂之製造方法，為製造含有具有呋喃骨架之多羧酸作為多羧酸成分，含有乙二醇作為多元醇成分之聚酯樹脂之方法。前述製造方法，具有對於聚縮合反應步驟中得到之反應產物的熔融組成物賦予剪切應力之步驟。本案發明人們發現藉由賦予剪切應力，聚酯樹脂中的分子的配向會被固定，即使在再熔融後仍在其分子的配向未被消除之情況下被固定，即使在再熔融後仍能夠保持高結晶化速度。

【0012】

即，本發明由以下構成所構成。

項1.一種聚酯樹脂，其特徵為以多羧酸成分與多元醇成分作為構成成分，並滿足以下(1)~(4)。

(1)含有具有呋喃骨架之多羧酸作為前述多羧酸成分，含有乙二醇作為前述多元醇成分。

(2)藉由升溫速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的示差掃描熱量測定(DSC)測定之第二次升溫時的冷結晶化峰的溫度為 $145\sim 185^{\circ}\text{C}$ 的範圍內，熱值為 5J/g 以上。

(3)還原黏度為 0.50dl/g 以上。

(4)含有選自銻、鋁、鈦、及鍺中之至少1種金屬元素，前述金屬元素的含量的合計為 350 質量 ppm 以下。

項2.如項1記載之聚酯樹脂，其中，相對於前述多元醇成分的合計 $100\text{mol}\%$ ，含有 $0.1\sim 5\text{mol}\%$ 的二乙二醇。

項3.如項1或2記載之聚酯樹脂，其含有 $0.001\sim 4$ 質量%的結晶成核劑。

項4.如項1至3中任一項記載之聚酯樹脂，其含有 $80\text{mol}\%$ 以上的由具有呋喃骨架之多羧酸成分與乙二醇成分構成之單元。

項5.如項1至4中任一項記載之聚酯樹脂，其在 280°C 加熱處理1小時前後的還原黏度的變化量為 0.15dl/g 以下。

項6.如項1至5中任一項記載之聚酯樹脂，其熔點為 200°C 以上。

項7.一種聚酯樹脂顆粒，其係由如項1至6中任一項記載之聚酯樹脂構成。

項8.一種瓶，其係由如項1至6中任一項記載之聚酯樹脂、或如項7記載之聚酯樹脂顆粒形成。

項9.一種薄膜，其係由如項1至6中任一項記載之聚酯樹脂、或如項7記載之聚酯樹脂顆粒形成。

項10.一種纖維，其係由如項1至6中任一項記載之聚酯樹脂、或如項7記載之聚酯樹脂顆粒形成。

項11.一種聚酯樹脂之製造方法，其係以多羧酸成分與多元醇成分作為構成成分之聚酯樹脂之製造方法，其中，具有將多羧酸成分與多元醇成分進行聚縮合反應之步驟、及對於在前述進行聚縮合反應之步驟中得到之反應產物的熔融組成物賦予剪切應力之步驟，前述多羧酸成分含有具有咪喃骨架之多羧酸成分，前述多元醇成分含有乙二醇。

項12.如項11記載之聚酯樹脂之製造方法，其中，在前述賦予剪切應力之步驟中，賦予0.15MPa以上的剪切應力。

項13.如項11或12記載之聚酯樹脂之製造方法，其中，在前述賦予剪切應力之步驟中，藉由雙軸擠製機賦予剪切應力。

項14.一種聚酯樹脂顆粒之製造方法，其具有將藉由如項11至13中任一項記載之製造方法得到之聚酯樹脂在熔融狀態下予以吐出、冷卻、切割之步驟。

項15.一種聚酯樹脂顆粒之製造方法，其具有將藉由如項14記載之製造方法得到之聚酯樹脂顆粒進一步進行固相聚合之步驟。

〔發明之效果〕

【0013】

本發明的聚酯樹脂，分子量高，具有良好的熱穩定性，即使在再熔融後仍能夠保持高結晶化速度，因此能夠提升熔融成形加工時之結晶化速度，能夠使生產性提升。又，能夠抑制加工時之熱分解，能夠提供強度高的具有咪喃骨架之聚酯樹脂。

因此，本發明的聚酯樹脂，能夠適合作為薄膜、纖維、飲料用瓶、光學用途等各種成形品用的材料使用。

【圖式簡單說明】

【0014】

[圖1]圖1為針對實施例1，顯示以剪切速度[sec^{-1}]作為橫軸，以熔融黏度[Pa · s]作為縱軸之圖表之圖。

【實施方式】

【0015】

以下，具體地說明用以實施本發明之代表性的態樣，但本發明只要未超過其主旨則並未限定於以下態樣。

【0016】

本發明的聚酯樹脂，為以多羧酸成分與多元醇成分作為構成成分之聚酯樹脂。含有作為多羧酸成分的具有呋喃骨架之多羧酸、與作為多元醇成分的乙二醇。本發明的聚酯樹脂，較佳為含有80mol%以上的由具有呋喃骨架之多羧酸與乙二醇構成之單元，更佳為含有85mol%以上，進一步較佳為含有90mol%以上，特佳為含有95mol%以上，亦可為100mol%。

【0017】

本發明的聚酯樹脂，含有具有呋喃骨架之多羧酸作為多羧酸成分。呋喃骨架可列舉例如：呋喃及呋喃取代物(即，呋喃的氫原子的1~2個被任意的取代基取代而成者；此處取代基不含羧基)。就呋喃取代物中導入之取代基的例子而言，可列舉：碳數1~10的烷基、碳數6~18的芳香族基、鹵素、碳數1~10的烷氧基等。較佳為被碳數1~4的烷基取代而成之呋喃取代物或未經取代的呋喃，更佳為未經取代的呋喃。

【0018】

就具有呋喃骨架之多羧酸成分而言，較佳為具有2個羧基之呋喃二羧酸。呋喃二羧酸中，在呋喃環的2位與3位、2位與4位、2位與5位、或者3位與4位具有可與其他單體反應的羧基，尤其是為在2位與5位具有羧基之呋喃二羧酸之2,5-呋

喃二甲酸，考量耐熱性的點為更佳。就用以製造聚酯樹脂之原料單體而言，可使用呋喃二羧酸及其衍生物。就衍生物而言，可列舉：碳數1~4的烷基酯，其中較佳為甲基酯、乙基酯、正丙基酯、異丙基酯等，更佳為甲基酯。此等可單獨使用1種，亦可混合2種以上使用。

【0019】

構成本發明的聚酯樹脂之具有呋喃骨架之多羧酸成分，可為源自石油的原料亦可為源自生物質的原料，但使用源自生物質的原料在環境問題上較佳。

【0020】

具有呋喃骨架之多羧酸成分相對於100mol%的構成聚酯樹脂之全部多羧酸成分之比例，並無特別限制，但通常較佳為95mol%以上，更佳為96mol%以上，進一步較佳為97mol%以上，亦可為98mol%以上，亦可為99mol%以上。又，多羧酸成分僅由具有呋喃骨架之多羧酸成分構成亦為較佳的態樣。

【0021】

本發明的聚酯樹脂，亦可含有脂肪族多羧酸成分作為多羧酸成分。就脂肪族多羧酸成分而言，較佳為具有2個羧基之脂肪族二羧酸。作為例子，能夠列舉：琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、二聚物酸等脂肪族二羧酸。其中，較佳為碳數2~12的脂肪族二羧酸。

就脂肪族多羧酸成分而言，可為飽和脂肪族二羧酸，亦可為不飽和二羧酸，但較佳為飽和脂肪族二羧酸。

就脂肪族多羧酸成分而言，可為直鏈狀的脂肪族二羧酸，亦可為具有分枝之脂肪族二羧酸，但較佳為直鏈狀的脂肪族二羧酸。就用以製造聚酯樹脂之原料單體而言，可使用脂肪族二羧酸及其衍生物。衍生物與上述相同。

【0022】

就脂肪族多羧酸成分而言，較佳為碳數2~12的直鏈狀的飽和脂肪族二羧酸，更佳為碳數2~10的直鏈狀的飽和脂肪族二羧酸，進一步較佳為碳數3~7的直鏈狀的飽和脂肪族二羧酸。

脂肪族多羧酸分量，相對於100mol%的構成聚酯樹脂之全部多羧酸成分，較佳為5mol%以下，更佳為4mol%以下，進一步較佳為3mol%以下。又，亦可不含脂肪族多羧酸成分，但含有時較佳為0.1mol%以上，更佳為0.7mol%以上，進一步較佳為1.5mol%以上。

本發明的聚酯樹脂在上述範圍內含有脂肪族多羧酸時，能夠抑制共聚成分所致之耐熱性降低，可提升結晶化速度。其理由尚未明確，但認為是因為藉由在上述最適合的範圍內含有柔軟的脂肪族多羧酸成分，聚酯樹脂的分子運動性會上升，分子以能夠形成結晶的方式進行配向。認為若脂肪族多羧酸成分的共聚合量比上述範圍多，則雖然分子運動性會上升，但由具有呋喃骨架之多羧酸成分與多元醇成分構成之嵌段的鏈長會變短，變得難以形成結晶。

【0023】

構成本發明的聚酯樹脂之脂肪族多羧酸成分，可為源自石油的原料亦可為源自生物質的原料，但使用源自生物質的原料在環境問題上較佳。

【0024】

本發明的聚酯樹脂，在不損及本發明的效果之範圍內，亦可含有具有呋喃骨架之多羧酸成分與脂肪族多羧酸成分以外的其他羧酸成分作為多羧酸成分，可為2價羧酸成分亦可為3價以上的多羧酸成分。就其他羧酸成分而言，可列舉：芳香族多羧酸及其酯、或脂環族多羧酸及其酯，亦可為該等中包含之1種或2種以上的混合物。

【0025】

就芳香族多羧酸的例子而言，可列舉：對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、萘二甲酸、聯苯二甲酸、2,2-聯苯二甲酸(diphenic acid)、5-羥基間苯二甲酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸、甲基環己烯三甲酸、氧基二鄰苯二甲酸二酐(OPDA)、3,3',4,4'-二苯基酮四甲酸二酐(BTDA)、3,3',4,4'-二苯基四甲酸二酐(BPDA)、3,3',4,4'-二苯基砒四甲酸二酐(DSDA)、4,4'-(六氟亞異丙基)二鄰苯二甲酸二酐(6FDA)、2,2'-雙[(二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐(BSAA)等。另外，能夠列舉：磺酸基對苯二甲酸、5-磺酸基間苯二甲酸、4-磺酸基鄰苯二甲酸、4-磺酸基萘-2,7-二甲酸、5-(4-磺酸基苯氧基)間苯二甲酸、磺酸基對苯二甲酸、及該等的金屬鹽、銨鹽等具有磺酸基或磺酸鹽基之芳香族二羧酸等。

【0026】

就脂環族多羧酸的例子而言，能夠列舉：1,4-環己烷二甲酸、1,3-環己烷二甲酸、1,2-環己烷二甲酸與其酸酐等脂環族二羧酸類。此等其他羧酸成分可單獨使用1種，亦可混合2種以上使用。又，亦可進行酯改性。

【0027】

上述其他羧酸分量，相對於100莫耳%的構成本發明的聚酯樹脂之全部多羧酸成分，較佳為合計3莫耳%以下，更佳為2莫耳%以下，進一步較佳為1莫耳%以下。不含上述其他羧酸成分，即多羧酸成分僅由具有呋喃骨架之多羧酸成分與脂肪族多羧酸成分構成亦為較佳的態樣。又，多羧酸成分僅由具有呋喃骨架之多羧酸成分構成亦為較佳的態樣。

【0028】

就構成本發明的聚酯樹脂之多元醇成分而言，含有乙二醇。構成本發明的聚酯樹脂之全部多元醇成分中的乙二醇的比例，並無特別限制，但通常較佳為80mol%以上，更佳為85mol%以上，進一步較佳為90mol%以上，特佳為95mol%

以上。又，多元醇成分僅由乙二醇構成亦為較佳的態樣。再者，亦較佳為99.5mol%以下，亦更佳為99mol%以下，進一步較佳為98mol%以下。

【0029】

構成本發明的聚酯樹脂之乙二醇，可為源自石油的原料亦可為源自生物質的原料，但使用源自生物質的原料在環境問題上較佳。

【0030】

又，本發明的聚酯樹脂，亦可含有二乙二醇作為多元醇成分。二乙二醇相對於100mol%的構成本發明的聚酯樹脂之全部多元醇成分之比例，較佳為5mol%以下，更佳為3mol%以下，進一步較佳為2mol%以下。又，二乙二醇相對於100mol%的全部多元醇成分之比例，較佳為0.1mol%以上，更佳為0.5mol%以上，進一步較佳為1mol%以上。

【0031】

本發明的聚酯樹脂中，含有二乙二醇作為多元醇成分時，為因乙二醇縮合而副產生者亦無妨，為作為原料而進料者亦無妨。為了抑制二乙二醇的副產量，能夠添加例如鹼性化合物作為二乙二醇抑制劑。就鹼性化合物而言，可列舉：三乙胺、三正丁胺等三級胺、氫氧化四乙銨等四級銨鹽等。

【0032】

又，本發明的聚酯樹脂，亦可含有乙二醇、二乙二醇以外的多元醇成分，可為二元醇成分亦可為三元以上的多元醇成分。就乙二醇、二乙二醇以外的多元醇成分而言，較佳為選自脂肪族多元醇、脂環族多元醇、含醚鍵的多元醇及含芳香族的多元醇者，可為該等的1種或2種以上的混合物。就脂肪族多元醇的例子而言，能夠列舉：1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,7-庚二醇、1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、2-乙基-2-丁基丙二醇、羥基三甲基乙酸新戊二醇酯、二羥甲

基庚烷、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、甘油、新戊四醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基戊烷、三羥甲基丙烷等。

【0033】

就脂環族多元醇的例子而言，能夠列舉：1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、三環癸二醇、三環癸烷二羥甲基、螺二醇、氫化雙酚A或氫化雙酚A的環氧乙烷加成物及環氧丙烷加成物等。

就含醚鍵的多元醇的例子而言，亦可因應需要使用二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亞甲基二醇、新戊二醇環氧乙烷加成物或新戊二醇環氧丙烷加成物。

就含芳香族的多元醇的例子而言，能夠例示：對二甲苯二醇、間二甲苯二醇、鄰二甲苯二醇、1,4-伸苯基二醇、1,4-伸苯基二醇的環氧乙烷加成物、雙酚A、雙酚A的環氧乙烷加成物及環氧丙烷加成物等對雙酚類的2個酚性羥基分別加成1~數莫耳的環氧乙烷或環氧丙烷而得到之二醇類等。此等可單獨使用1種，亦可混合2種以上使用。

【0034】

本發明的聚酯樹脂，含有選自銻、鋁、鈦、及鍺中之至少1種金屬元素，前述金屬元素含量的合計為350質量ppm以下。較佳為300質量ppm以下，更佳為250質量ppm以下。此情況下，本發明的聚酯樹脂具有優異的熱穩定性。若聚酯樹脂中含有大量前述金屬元素，則在高溫下會促進聚酯樹脂的熱分解反應，可能成為引起還原黏度的降低、樹脂的著色、熱劣化之原因。

【0035】

本發明的聚酯樹脂，亦可含有結晶成核劑。就結晶成核劑而言，例如作為無機材料可列舉：滑石、氮化硼、二氧化矽、層狀矽酸鹽，作為有機材料可列舉：酯寡聚物、聚乙烯蠟、聚丙烯蠟。較佳可列舉：滑石、酯寡聚物。此等可

單獨使用1種，亦可混合2種以上使用。藉由升溫速度2°C/分鐘的示差掃描熱量測定(DSC)測定之第二次升溫時的冷結晶化峰為145~185°C的範圍內，熱值為5J/g以上之本發明的聚酯樹脂中，含有結晶成核劑，藉此變得可進一步提升結晶化速度與保持高結晶化速度。又，聚酯樹脂中含有結晶成核劑，具有在熔融狀態下賦予高剪切應力之履歷者亦為較佳的態樣之一。

【0036】

含有結晶成核劑時較佳的含量，相對於聚酯樹脂為0.001質量%以上，更佳為0.01質量%以上，進一步較佳為0.1質量%以上。又，結晶成核劑的含量的上限為4質量%，更佳為3質量%，進一步較佳為2質量%，最佳為1質量%。若結晶成核劑的含量比上述下限少，則無法充分地得到促進結晶化的效果，若比上述上限多則有聚酯樹脂的機械物性降低，柔軟度受損之虞。

【0037】

結晶成核劑為無機材料時，就成核劑效果而言，其粒徑越小越佳。較佳的結晶成核劑的平均粒徑為5 μm 以下，更佳為3 μm 以下，進一步較佳為1 μm 以下，最佳為0.5 μm 以下。此外，結晶成核劑的平均粒徑的下限較佳為0.1 μm 。

【0038】

就本發明的聚酯樹脂之製造方法而言，較佳為具有將含有具有呋喃骨架之多羧酸之多羧酸成分與含有乙二醇之多元醇成分進行聚縮合反應之步驟、及對於前述聚縮合反應步驟中得到之反應產物的熔融組成物賦予剪切應力之步驟。

【0039】

就本發明的聚酯樹脂之製造方法而言，除了使用具有呋喃骨架之多羧酸作為多羧酸成分、及使用乙二醇作為多元醇成分之點、包含進行聚縮合反應之步驟之點以外，能夠以具備周知的步驟之方法來進行。

【0040】

本發明的聚酯樹脂之製造方法中，含有具有呋喃骨架之多羧酸之多羧酸成分與含有乙二醇之多元醇成分的進料時的莫耳比，只要能夠製造本發明的聚酯樹脂則並未特別限定。但是，考量容易得到分子量高的聚酯樹脂之點，相對於1.0mol的二羧酸成分，二醇較佳為設為0.9mol以上，更佳為設為1.0mol以上，進一步較佳為設為1.2mol以上。又，另一方面，較佳為設為4.0mol以下，更佳為設為3.0mol以下，進一步較佳為設為2.5mol以下。

【0041】

本發明的聚酯樹脂之製造方法，具有進行聚縮合反應之步驟。將本發明的聚酯樹脂進行聚縮合時，較佳為使用聚合觸媒。添加觸媒之時機、量等適當調整即可。即，聚合觸媒可在原料進料時添加，亦可在製造步驟的中途添加。又，亦可在原料進料時與製造步驟的中途分別添加。

就觸媒的進料方法而言，可進料聚合觸媒單體，亦可在溶解或分散於水、醇、乙二醇等二醇之狀態下進料。

【0042】

就聚合觸媒而言，能夠列舉例如：鈦化合物(鈦酸四正丁酯、鈦酸四異丙酯、乙醯丙酮氧鈦等)、銻化合物(三丁氧基銻、三氧化二銻等)、鍺化合物(四正丁氧基鍺、氧化鍺等)、鋅化合物(乙酸鋅等)、鋁化合物(乙酸鋁、乙醯乙酸鋁等)等。使用鋁化合物作為聚合觸媒時，較佳為併用磷化合物作為助觸媒。上述聚合觸媒可使用1種或2種以上。考量聚縮合的反應性的面，較佳為銻化合物、鋁化合物、鈦化合物、鍺化合物，若亦考慮到對於樹脂的著色的影響，則更佳為鋁化合物、鍺化合物。

【0043】

聚酯樹脂的製造步驟中能夠添加磷化合物。就磷化合物而言，並未特別限定，但若使用磷酸系化合物、次磷酸系化合物則因觸媒活性的提升效果大而較佳，此等之中，若使用磷酸系化合物則因觸媒活性的提升效果特別大而更佳。

【0044】

聚合觸媒的使用量，考量聚縮合反應速度快，製造效率高的點，以多為較佳。又，另一方面，若聚酯樹脂中含有大量金屬元素，則在高溫下會促進聚酯的熱分解反應，可能成為引起樹脂的著色、熱劣化之原因。

聚合觸媒，即使在聚酯樹脂的聚縮合時置於減壓環境下，作為觸媒在最初添加至系統之使用量的幾乎100%會殘留於藉由聚縮合而製造之共聚合聚酯樹脂中。即，聚合觸媒的量在聚縮合前後幾乎沒有變化，因此聚合觸媒相對於生成之聚酯樹脂之添加量，具體而言為1質量ppm以上，更佳為3質量ppm以上，進一步較佳為5質量ppm以上。又，另一方面，較佳為350質量ppm以下，更佳為300質量ppm以下，進一步較佳為250質量ppm以下。

【0045】

本發明的聚酯樹脂之製造方法中，考量聚酯樹脂的熱穩定性的觀點，較佳為使用含有鋁化合物與磷化合物之聚合觸媒來製造。

【0046】

本發明的聚酯樹脂含有磷化合物時，較佳為含有20~250質量ppm的磷元素，更佳為30~200質量ppm，進一步較佳為40~150質量ppm，特佳為50~120質量ppm。若磷元素未達20質量ppm，則有聚合活性降低、或異物量增大之虞。另一方面，若超過250質量ppm，則有觸媒成本增加，而且聚合活性降低之虞。

【0047】

與鋁化合物一起作為觸媒發揮功能之磷化合物，一般在共聚合聚酯樹脂的聚縮合時置於減壓環境下時，作為觸媒在最初添加至系統之使用量的一部分

(10~40%左右)會被去除至系統外，該去除比例依磷元素相對於鋁元素之添加莫耳比、添加之含鋁化合物的二醇溶液、含磷化合物的二醇溶液的鹼度、酸度、含鋁化合物的溶液、含磷化合物的溶液的添加方法(使其一種液體化添加、或分別添加)等而改變。因此，較佳為將磷元素相對於生成之聚酯樹脂之添加量設為20~250質量ppm，更佳為30~200質量ppm，進一步較佳為40~150質量ppm。

【0048】

本發明的聚酯樹脂中，磷元素相對於鋁元素之莫耳基準的含有比率，較佳為1.1~2.8，更佳為1.3~2.6，進一步較佳為1.5~2.5。如上述，聚酯樹脂中的鋁元素及磷元素分別源自作為聚酯樹脂的聚合觸媒使用之鋁化合物及磷化合物。藉由以特定的比率併用此等鋁化合物與磷化合物，能夠在聚縮合系統中功能性地形成具有觸媒活性之錯合物，發揮充分的聚合活性。若磷元素相對於鋁元素之含有比率未達1.1，則有熱穩定性及熱氧化穩定性降低之虞、異物量增大之虞。另一方面，若磷元素相對於鋁元素之含有比率超過2.8，則磷化合物的添加量過度變多，因此觸媒成本會增大。

【0049】

如上述，磷化合物一般在聚酯樹脂的聚縮合時置於減壓環境下時，作為觸媒在最初添加至系統之使用量的一部分(10~40%左右)會被去除至系統外，因此磷元素相對於鋁元素之添加莫耳比，較佳為1.3~2.5，更佳為1.5~2.3，進一步較佳為1.7~2.2。

【0050】

本發明的聚酯樹脂之製造方法中，就酯化反應而言，可列舉例如：使具有咪喃骨架之多羧酸與乙二醇、及因應需要的其他共聚合成分直接反應，將水餾去並進行酯化反應後，在常壓或者減壓下進行聚縮合反應之直接酯化法。就酯交換反應而言，可列舉例如：使2,5-咪喃二甲酸二甲酯與乙二醇、及因應需要的

其他共聚合成分反應並將甲基醇餾去以進行酯交換反應後，在常壓或者減壓下進行聚縮合反應之製造方法。

【0051】

酯化反應及酯交換反應中之溫度、時間、壓力等條件，能夠採用以往周知的聚酯樹脂製造法的範圍。反應溫度通常為100°C以上，較佳為120°C以上。又，通常為300°C以下，較佳為290°C以下，進一步較佳為280°C以下。藉由為此等範圍，能夠使反應有效率地進行。反應環境通常設為氮氣、氬氣等不活潑氣體環境下。反應壓力通常以計示壓力計為0.05MPa至0.3MPa。反應時間通常為1小時以上，又，另一方面，通常為10小時以下，較佳為8小時以下。

【0052】

聚縮合反應中之溫度、時間、壓力等條件，能夠採用以往周知的聚酯製造法的範圍。聚縮合反應溫度較佳為230°C以上，更佳為235°C以上，進一步較佳為240°C以上。又，另一方面，較佳為300°C以下，更佳為290°C，進一步較佳為280°C以下。絕對壓力較佳為150Pa以下，更佳為100Pa以下，進一步較佳為50Pa以下。反應時間較佳為10小時以下，更佳為7小時以下，進一步較佳為5小時以下。藉由設為該範圍，可充分確保聚縮合反應速度，且熱分解、著色、副反應等被抑制，可得到分子量高的聚酯樹脂。

【0053】

此等任一方式中，酯化反應或者酯交換反應皆可以1階段進行，亦可分成多階段進行。聚縮合反應中，可以1階段進行，亦可分成多階段進行。

【0054】

製造本發明的聚酯樹脂之裝置，可為批次式亦可為連續式。

【0055】

就本發明的聚酯樹脂之製造方法而言，能夠具有對於藉由聚縮合反應得到之反應產物的熔融組成物，賦予剪切應力之步驟。

【0056】

就賦予剪切應力之步驟而言，可列舉例如：將藉由含有具有呋喃骨架之多羧酸之多羧酸成分與含有乙二醇之多元醇成分的聚縮合反應得到之反應產物，供給至賦予剪切應力之裝置，對於熔融組成物賦予剪切應力之方法。

【0057】

就賦予剪切應力之裝置而言，能夠使用雙軸擠製機、齒輪泵等樹脂混練裝置、模具等通過裝置、熱壓、輥壓等壓縮裝置等，但較佳為使用雙軸擠製機。

【0058】

前述賦予剪切應力之步驟中，較佳為賦予0.15MPa以上的剪切應力。更佳為0.25MPa以上，進一步較佳為0.35MPa以上，特佳為0.45MPa以上。認為若剪切應力為其以上，則能夠對於樹脂賦予充分的剪切應力，分子變得容易以能夠形成結晶的方式進行配向，即使在再熔融後仍能夠保持高結晶化速度。

【0059】

此處，所謂剪切應力 τ ，若設為剪切速度 γ 、熔融黏度 μ ，則以下述式(1)表示。

$$\tau = \mu\gamma \quad (\text{式1})$$

【0060】

例如，在雙軸擠製機的情況下，若設為螺桿外徑 D 、螺桿轉速 N 、尖端間隙 h ，則剪切速度 γ 以下述式(2)表示。

$$\gamma = \pi DN/h \quad (\text{式2})$$

【0061】

適合的實施態樣中，賦予剪切應力時組成物的熔融黏度，較佳為300~3000Pa·s，更佳為600~2000Pa·s，擠製溫度較佳為180°C以上，更佳為190°C

以上。剪切速度較佳為 1500sec^{-1} 以下，更佳為 1000sec^{-1} 以下，較佳為以上述剪切速度進行混練，擠製聚酯樹脂。

【0062】

本發明的聚酯樹脂之製造方法中，藉由具有對於聚縮合反應步驟中得到之反應產物的熔融組成物賦予剪切應力之步驟，分子變得容易配向。又，認為經配向之分子被固定，即使在再熔融後仍能夠保持高結晶化速度。因此，能夠提升熔融成形加工時成型體的生產性。

【0063】

本發明的聚酯樹脂之製造方法中，將聚縮合反應步驟中得到之反應產物供給至賦予剪切應力之裝置之方法，例如，可將聚合裝置與賦予剪切應力之裝置直接連接。此情況下，能夠將聚縮合反應步驟中得到之反應產物直接在熔融狀態下輸送，將反應產物供給至賦予剪切應力之裝置，能夠連續地進行製造。又，亦可從聚合裝置暫時以碎片狀態排出後，供給至賦予剪切應力之裝置。考量生產效率的觀點，較佳為將聚合裝置與賦予剪切應力之裝置直接連接。

【0064】

包含前述賦予剪切應力之步驟之製造步驟中得到之聚酯樹脂，結晶化速度快，能夠保持分子配向之狀態，因此即使在熔融後仍能夠容易地促進結晶化。因此，藉由射出成型步驟、熔融製膜步驟等熔融成型加工，能夠充分提高結晶化度，因此能夠得到優異的熔融成形時的操作穩定性、機械強度高的成型體。

【0065】

本發明中之聚酯樹脂顆粒之製造方法，能夠採用以往周知的顆粒製造法。例如，將上述賦予剪切應力之步驟中得到之聚酯樹脂從裝置吐出成股狀，一邊利用水等進行冷卻一邊藉由切割器進行切割即可。

【0066】

亦可將賦予剪切應力之步驟中得到之聚酯樹脂，進一步因應需要，為了使分子量增加而利用固相聚合法進行追加聚合。此情況下，能夠使聚縮合反應步驟後的聚酯樹脂的分子量進一步增加。

【0067】

前述固相聚合的方法並未特別限定，可列舉例如：將上述賦予剪切應力之步驟中得到之聚酯樹脂、或上述聚酯樹脂顆粒之製造方法中得到之聚酯樹脂顆粒，在不活潑氣體環境下或減壓下進行加熱之方法。反應可在將聚酯樹脂的顆粒、粉末靜置之狀態下進行，亦可在攪拌狀態下進行。進行攪拌時，可在反應容器中設置攪拌葉片來進行，亦可藉由移動反應容器來進行攪拌。

【0068】

固相聚合的反應溫度，較佳為在熔點以下的溫度進行。反應溫度較佳為180°C以上，進一步較佳為190°C以上。又，另一方面，較佳為260°C以下，進一步較佳為250°C以下。加熱時間較佳為設為1小時以上，進一步較佳為3小時以上。又，另一方面，考量難以發生著色，較佳為設為50小時以下，更佳為設為40小時以下，進一步較佳為設為30小時以下。

【0069】

藉由前述固相聚合步驟，可使本發明的聚酯樹脂的分子量增加，能夠取得強度高的成形品。

【0070】

針對利用示差掃描熱量計(DSC)之冷結晶化峰測定與熔解熱量測定進行說明。

一般而言，DSC使以試樣及基準物質構成之試樣部的溫度不斷改變，測定該試樣與基準物質的溫度差。此時，藉由分析試樣的熔解、玻璃轉移、結晶化、硬化等轉變、以及熱履歷，可進行比熱、純度等各種測定。

DSC測定中，在第一次升溫中，若從室溫(例如20°C)慢慢地使溫度上升，則會達到玻璃轉移溫度而引起基線的偏移。再者，若提高溫度則可得到為源自聚合物的結晶化之放熱峰之冷結晶化峰。一般而言，聚合物的結晶化行為以冷結晶化峰溫度、熱值(冷結晶化熱量)進行評價，因此此等成為聚合物結晶化速度的指標。尤其在第一次升溫時可得到包含對於聚合物的前處理、熱履歷等製程的影響之結晶化速度。再者，若使溫度上升則開始聚合物的熔解，發生吸熱。將熔解峰溫度設為熔點，將溫度上升至熔點以上使其完全熔融時得到之吸熱量表示聚合物的熔解熱量。冷結晶化熱量為升溫時新生成之結晶量，熔解熱量與冷結晶化熱量的差異相當於第一次升溫開始前聚合物保有之結晶量。例如，顯示冷結晶化熱量為10J/g、熔解熱量為30J/g之情況下，得知將具有差異20J/g的結晶之聚合物供給至DSC測定。之後，這次將溫度降低至室溫，進行冷卻。此降溫過程中，若降溫速度慢則熔融之聚合物開始結晶化、放熱，能夠確認再結晶化。此時可得到高分子聚合物原本的排列的結晶。另一方面，若降溫速度快則能夠在不經過再結晶化之情況下作成非晶質的聚合物。

第二次升溫中，使從藉由第一次升溫而熔融之狀態進行急速冷卻而得到之非晶質的聚合物，再次慢慢地從室溫升溫至熔點以上。該升溫過程中，再次得到冷結晶化峰。此處得到之冷結晶化的熱值，一般而言成為消除了聚合物的前處理、熱履歷等製程的影響之聚合物原本的結晶化速度。也就是說，所謂聚合物原本的結晶化速度快，為第二次升溫中之冷結晶化峰溫度低，其冷結晶化熱量高。再者，若使溫度上升，則聚合物會再次熔解。

【0071】

本發明的聚酯樹脂的冷結晶化峰，指藉由第一次升溫而熔融後，進行急速冷卻而非晶質化，藉由接著進行之升溫速度2°C/分鐘的示差掃描熱量測定(DSC)測定之第二次升溫時之冷結晶化峰。第二次升溫時的冷結晶化峰溫度為

第 20 頁，共 34 頁(發明說明書)

145~185°C的範圍內。較佳為150~183°C，更佳為155°C~180°C。本發明的聚酯樹脂中之第二次升溫時的冷結晶化的熱值為5J/g以上。較佳為8J/g以上，更佳為10J/g以上，進一步較佳為15J/g以上。此情況下，本發明的聚酯樹脂，即使經過再熔融步驟仍顯示高結晶化速度，藉由使聚酯樹脂的熔融成形加工時之結晶化速度提升，能夠提升成形體的生產性。

【0072】

本發明的聚酯樹脂的藉由升溫速度10°C/分鐘的示差掃描熱量測定(DSC)測定之較佳的第一次升溫時的溶解熱量，並未特別限定，但為6J/g以上，更佳為8J/g以上。第一次升溫時的溶解熱量的上限並未特別限定，例如為40J/g以下，較佳為30J/g以下。藉由升溫速度2°C/分鐘的示差掃描熱量測定(DSC)測定之較佳的第二次升溫時的溶解熱量為10J/g以上，更佳為15J/g以上，進一步較佳為20J/g以上。第二次升溫時的溶解熱量的上限並未特別限定，例如為60J/g以下，較佳為45J/g以下。

【0073】

本發明的聚酯樹脂，考量提高由前述聚酯樹脂得到之成形體的機械強度之觀點，熔點較佳為200°C以上，更佳為205°C以上。又，在具有固相聚合步驟之情況下，能夠將處理溫度設定得高，因此能夠使生產性提升。熔點的上限並未特別限定，例如為240°C以下，較佳為230°C以下。

【0074】

本發明的聚酯樹脂的還原黏度的下限為0.50dl/g以上。較佳為0.55dl/g以上，進一步較佳為0.60dl/g以上。又，還原黏度的上限較佳為1.20dl/g以下，更佳為1.10dl/g以下，進一步較佳為1.00dl/g以下，特佳為0.90dl/g以下，最佳為0.80dl/g以下。藉由還原黏度為上述以上，且具有充分的結晶化速度，本發明的聚酯樹脂，強度高且熱穩定性優異，能夠使生產性提升。

【0075】

本發明的聚酯樹脂，熱分解試驗前後的還原黏度的變化量以小為較佳。即，在280°C加熱處理1小時後的還原黏度的變化量較佳為0.15dl/g以下，更佳為0.14dl/g以下，進一步較佳為0.13dl/g以下。還原黏度的變化量高於上述範圍時，有引起樹脂的著色、熱劣化之可能性。還原黏度的變化量的下限並未特別限定，例如為0.03dl/g以上，較佳為0.05dl/g以上。

【0076】

本發明的聚酯樹脂中之聚縮合反應步驟後的酸值，較佳為100eq/ton以下，更佳為50eq/ton以下，進一步較佳為25eq/ton以下。此情況下，可防止後續步驟中之聚酯樹脂的酸值過度變高之情況。結果能夠防止聚酯樹脂的熱穩定性惡化之情況，防止加工時的聚酯樹脂的著色、分子量降低，取得強度高的成形體。聚縮合反應步驟後的酸值的下限並未特別限定，例如為3eq/ton以上，較佳為7eq/ton以上。

【0077】

本發明的共聚合聚酯樹脂中，能夠適當含有各種抗氧化劑。在聚酯樹脂中摻合之方法，並未特別限定，可列舉例如：製造聚酯樹脂之原料進料時的添加、聚酯樹脂的製造步驟中的添加、與製造後的聚酯樹脂的乾摻等。就抗氧化劑而言，能夠例示：酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、胺系抗氧化劑、硫系抗氧化劑、硝基化合物系抗氧化劑、無機化合物系抗氧化劑等周知者。較佳為耐熱性較高的酚系抗氧化劑，較佳為相對於100質量份的得到之聚酯樹脂，含有0.05質量份以上0.5質量份以下。

【0078】

本發明的聚酯樹脂中，在不損及其特性之範圍內，除了抗氧化劑之外，亦可添加熱穩定劑、抗水解劑、阻燃劑、抗靜電劑、脫模劑、紫外線吸收劑等各

種添加劑。此等添加劑可在製造聚酯樹脂之原料進料時添加，亦可在聚酯樹脂的製造步驟中添加，亦可與製造後的聚酯樹脂進行乾摻。

【0079】

本發明的聚酯樹脂，較佳為作成能夠容易處理之形狀，形成聚酯樹脂顆粒。能夠使用其來形成成形體。本發明的聚酯樹脂顆粒具有高結晶化速度，因此能夠防止樹脂的黏連，能夠得到優異的熔融成形時的操作穩定性、對於成形機的供給穩定性。

【0080】

本發明的聚酯樹脂，可藉由周知的成形方法，成形為瓶、薄膜、纖維等。

【0081】

本申請案依據2023年2月20日申請之日本專利申請第2023-024348號，主張優先權的優惠。2023年2月20日申請之日本專利申請第2023-024348號的說明書的全部內容，被引用至本申請案作為參考。

〔實施例〕

【0082】

以下，藉由實施例說明本發明，但本發明當然並未限定於此等實施例。

又，各物性藉由下述方法進行測定。

【0083】

熔融黏度(μ)測定；

利用以下方法測定賦予剪切應力之步驟中之熔融黏度。

利用東洋精機製Capillograph 1B，使用 ϕ 1mm、毛細管長10mm、爐體直徑9.55mm的毛細管模具，在保持在規定溫度之圓筒內，填充經乾燥之樹脂樣品(聚縮合後的聚酯樹脂)，進行熔融約1分鐘後，測定規定的剪切速度之熔融黏度(Pa·s)。

【0084】

剪切速度 γ ；

在賦予剪切應力之步驟中，使用以下的雙軸擠製機，由下述式3算出剪切速度 γ 。

- Technovel公司製KZW15TW-45/60MG-NH(-2200)
- 螺桿外徑；15.21mm
- 間隙；0.22mm

剪切速度 $\gamma(\text{sec}^{-1})$ ： $\gamma=\pi D(N/60)/h$ (式3)

(D：螺桿外徑(mm)，N：螺桿轉速(rpm)，h：間隙(mm))

【0085】

剪切應力(MPa)；

將剪切應力設為 τ ，使用前述熔融黏度 μ 與前述剪切速度 γ ，由下述式4算出。

剪切應力 $\tau(\text{MPa})=\mu\gamma$ (式4)

【0086】

還原黏度測定；

使用酚/1,1,2,2-四氯乙烷(6/4(質量比))混合溶劑溶解0.10g的聚酯樹脂，在溫度30°C使用烏氏黏度計進行測定，以dl/g表示。

【0087】

熱分解試驗前後的還原黏度變化量測定；

將5g的聚酯樹脂放入玻璃容器中，進行140°C真空乾燥16小時，製作水分率150ppm以下的乾燥聚酯樹脂。之後，在玻璃容器內填充氮氣，在280°C的鹽浴中進行加熱處理1小時，利用與上述相同的方法測定處理後的還原黏度，由以下的式子算出熱分解試驗前後的還原黏度變化量。

(熱分解試驗前後的還原黏度變化量)=(加熱處理前的還原黏度)-(加熱處理後的還原黏度) (式5)

【0088】

聚酯樹脂組成；

將20mg的聚酯樹脂溶解於0.6ml的三氟乙酸/氘代氯仿(15/85(容量比))混合溶劑，進行離心分離。之後，採取上清液，進行H-NMR測定，由NMR光譜確定聚酯樹脂的組成。

利用以下的裝置、條件進行H-NMR測定。

- 裝置：傅立葉轉換核磁共振裝置(布魯克製，AVANCE NEO600)
- ^1H 共振頻率：600.13MHz
- 鎖定溶劑：氘代氯仿
- 翻轉角度：30°
- 資料採集時間：4秒
- 延遲時間：1秒
- 測定溫度：30°C
- 累積次數：128次

【0089】

聚酯樹脂中之金屬元素含量；

在鉑製坩堝中秤量聚酯樹脂，利用電爐的碳化後，利用回熱爐以550°C、8小時的條件進行灰化。將灰化後的樣品溶解於1.2M鹽酸，作成試樣溶液。以下述條件測定經製備之試樣溶液，藉由高頻感應耦合電漿發光分析法求出聚酯樹脂中之銻元素、鋁元素、鈦元素、鍺元素的濃度。

- 裝置：斯派克公司製 CIROS-120
- 電漿輸出：1400W

- 電漿氣體：13.0L/min
- 輔助氣體：2.0L/min
- 霧化器：錯流霧化器
- 腔室：旋風腔室
- 測定波長：167.078nm

聚酯樹脂中之磷元素含量；

將聚酯樹脂利用硫酸、硝酸、過氯酸進行濕式分解後，利用氨水進行中和。在經製備之溶液中添加鉬酸銨及硫酸胛後，使用紫外-可見光分光光度計(島津製作所製，UV-1700)，測定波長830nm的吸光度。由事先製作之校準曲線，求出聚酯樹脂中的磷元素的濃度。

【0090】

酸值；

將20mg的聚酯樹脂溶解於0.6ml的氘代六氟異丙醇/氘代氯仿(1/9(容量比))混合溶劑，進行離心分離。之後，採取上清液，添加10 μ L的氘代吡啶後，利用與上述聚酯樹脂的組成的確定相同的方法進行H-NMR測定，由NMR光譜求出酸值。

【0091】

冷結晶化峰的溫度($^{\circ}$ C)、冷結晶化峰的熱值(J/g)、熔點($^{\circ}$ C)、熔解熱量(J/g)；利用日立先端科技股份有限公司製的示差掃描熱量分析計「DSC7000型」，將5mg的聚酯樹脂放入鋁盤中，蓋上蓋子並密封。接著，以10 $^{\circ}$ C/分鐘升溫至250 $^{\circ}$ C，在250 $^{\circ}$ C保持3分鐘，藉此使結晶完全溶解，得到第一次升溫時的DSC曲線。之後，以50 $^{\circ}$ C/分鐘從250 $^{\circ}$ C降溫至25 $^{\circ}$ C，再次以2 $^{\circ}$ C/分鐘升溫至250 $^{\circ}$ C，得到第二次升溫時的DSC曲線。冷結晶化峰的溫度由第二次升溫時的DSC曲線的放熱峰溫度求出，冷結晶化峰的熱值由從藉由第二次升溫時的結晶化而產生之放

熱曲線與外推之基線的交點得到之積分值求出。熔點由第一次升溫時、第二次升溫時的DSC曲線各自的吸熱峰溫度求出，溶解熱量由從藉由第一次升溫時、第二次升溫時的溶解時的變化而產生之各自的吸熱曲線與外推之基線的交點得到之積分值求出。

【0092】

以下，針對作為觸媒使用之含鋁的乙二醇溶液及含磷的乙二醇溶液的製備進行說明。

<含鋁的乙二醇溶液s的製備>

將鹼式乙酸鋁的20g/L水溶液、與等量(容量比)的乙二醇一起進料至混合槽中，在室溫(23°C)攪拌數小時後，在減壓(3kPa)下，在50~90°C一邊攪拌數小時一邊從系統將水餾去，製備含有20g/L的鋁化合物之含鋁的乙二醇溶液s。

<含磷的乙二醇溶液t的製備>

將作為磷化合物的Irganox1222(巴斯夫公司製)、與乙二醇一起進料至混合槽中，在氮氣取代下一邊攪拌一邊在175°C進行熱處理150分鐘，製備含有50g/L的磷化合物之含磷的乙二醇溶液t。

【0093】

(實施例1)

在附攪拌機的電線加熱器式2升不銹鋼製高壓釜中，進料作為多羧酸成分的2,5-呋喃二甲酸(100莫耳%)、與作為多元醇成分的多羧酸成分的2倍莫耳量的乙二醇(200莫耳%)。此等原料單體摻含量，為樹脂組成成為表1所示之值者。此外，樹脂組成中含有之二乙二醇，並非意圖添加，而是藉由乙二醇的縮合而得。再者，添加相對於多羧酸成分為0.3莫耳%的三乙胺，在常壓下在240°C一邊將水餾去至系統外一邊進行酯化反應120分鐘，得到酯化率為95%的酯寡聚物。

在得到之酯寡聚物中，以相對於得到之聚酯樹脂的質量，銻元素成為250質量ppm的方式，添加三氧化二銻作為觸媒。

之後，利用1小時將系統的溫度升溫至270°C，其間慢慢減少系統的壓力至0.15kPa，在該條件下進行聚縮合反應，達到目標熔融黏度。之後，將樹脂供給至雙軸擠製機(滾筒溫度215°C，螺桿轉速150rpm)，在樹脂實際溫度為216°C的狀態下一邊對於聚酯樹脂賦予剪切應力一邊進行熔融擠製，將排出之股利用水浴急速冷卻後，利用切割器進行顆粒化，得到聚酯樹脂。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。又，針對得到之聚酯樹脂的熔融黏度的溫度依賴性，示於表1。

【0094】

(實施例2)

與實施例1相同地進行，得到酯化率為95%的酯寡聚物。

在得到之酯寡聚物中，添加以相對於得到之聚酯樹脂的質量，鋁元素及磷元素成為表1記載的量的方式，混合利用上述方法製備之含鋁的乙二醇溶液s及含磷的乙二醇溶液t並使其一種液體化而成之混合液，除此以外，進行與實施例1相同的處理。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0095】

(實施例3)

將觸媒變更為四正丁氧基鈦，以相對於得到之聚酯樹脂的質量，鈦元素成為表1記載的量的方式添加，除此以外，進行與實施例1相同的處理。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0096】

(實施例4)

將觸媒變更為二氧化銻，以相對於得到之聚酯樹脂的質量，銻元素成為表1記載的量的方式添加，除此以外，進行與實施例1相同的處理。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0097】

(實施例5)

將雙軸擠製機的滾筒溫度變更為230°C，除此以外，進行與實施例1相同的處理。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0098】

(實施例6)

將雙軸擠製機的滾筒溫度變更為200°C，除此以外，進行與實施例1相同的處理。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。此外，無法利用Capillograph測定200°C的熔融黏度，因此表1中記載為無法測定。

【0099】

(實施例7)

藉由聚縮合反應達到目標熔融黏度後，以相對於聚酯樹脂成為1質量%的方式添加PBT寡聚物(Polycizer A-55：迪愛生股份有限公司製)作為結晶成核劑，除此以外，進行與實施例1相同的處理。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0100】

(實施例8)

使用滑石(SG-95：日本滑石股份有限公司製)作為結晶成核劑，除此以外，進行與實施例7相同的處理。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0101】

(實施例9)

將雙軸擠製機的滾筒溫度變更為250°C，除此以外，進行與實施例1相同的處理。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0102】

(實施例10)

將實施例1中得到之聚酯樹脂利用真空乾燥機進行80°C、200小時乾燥處理，將10g放入玻璃容器中，保持在1托以下的真空度，利用200°C的油浴進行固相聚合6小時。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0103】

(實施例11)

將實施例1中得到之聚酯樹脂利用真空乾燥機進行80°C、200小時乾燥處理，將10g放入玻璃容器中，保持在1托以下的真空度，利用200°C的油浴進行固相聚合12小時。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0104】

(實施例12)

將多羧酸成分變更為2,5-呋喃二甲酸(98莫耳%)、與2莫耳%的琥珀酸，除此以外，與實施例1相同地進行處理。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0105】

(比較例1)

在附攪拌機的電線加熱器式2升不銹鋼製高壓釜中，進料作為多羧酸成分的2,5-呋喃二甲酸(100莫耳%)、與作為多元醇成分的多羧酸成分的2倍莫耳量的乙二醇(200莫耳%)。此等原料單體摻含量，為樹脂組成成為表1所示之值者。再者，添加相對於多羧酸成分為0.3莫耳%的三乙胺，在常壓下在240°C一邊將水餾去至系統外一邊進行酯化反應120分鐘，得到酯化率為95%的酯寡聚物。

在得到之酯寡聚物中，以相對於得到之聚酯樹脂的質量，銻元素成為250質量ppm的方式，添加三氧化二銻作為觸媒。

之後，利用1小時將系統的溫度升溫至270°C，其間慢慢減少系統的壓力至0.15kPa，在該條件下進行聚縮合反應，達到目標熔融黏度。之後，將由高壓釜排出之股利用水浴急速冷卻，利用切割器進行顆粒化，得到聚酯樹脂。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0106】

(比較例2)

將三氧化二銻的量變更為400質量ppm，除此以外，進行與比較例1相同的處理。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0107】

(比較例3)

將比較例1中得到之聚酯樹脂取出一部分，進行以下的退火處理。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0108】

<退火處理>

將5g的試樣放入玻璃容器中，以80°C真空乾燥進行預乾燥3小時後，在180°C處理3小時，製作結晶聚酯。

【0109】

(比較例4)

藉由聚縮合反應達到目標熔融黏度後，以相對於聚酯樹脂成為1質量%的方式添加PBT寡聚物(Polycizer A-55：迪愛生股份有限公司製)作為結晶成核劑，除此以外，進行與比較例1相同的處理。將得到之聚酯樹脂的結果示於表1。

【0110】

根據實施例1~12，得知觀察到第二次升溫時的冷結晶化峰的溫度為145~185°C的範圍，可得到熱值為5J/g以上之聚酯樹脂，即使分子量高仍充分地保持再熔融後的結晶化速度，熱分解性亦高。又，實施例2~4為實施例1中變更觸媒之例子，皆可得到良好的結果。實施例5、6、9為實施例1中變更賦予剪切應力時的溫度之例子。觀察到藉由使溫度變高，剪切應力會變低，藉由使溫度變低，剪切應力會變高之傾向，實施例6中剪切應力高而無法測定，但皆可得到良好的結果。尤其，實施例6的第二次升溫時的冷結晶化峰的溫度較低，因此得知若剪切應力高則結晶化速度會提升。實施例7、8為添加結晶成核劑之例子。得知藉由添加結晶成核劑，第二次升溫時的冷結晶化峰的溫度比實施例1更為降低，因此再熔融後的結晶化速度會提升。實施例10、11為進行固相聚合之例子。得知還原黏度進一步提升。實施例12為將琥珀酸予以共聚合而得之聚酯樹脂，得知第二次升溫時的冷結晶化峰的溫度低，結晶化速度會提升。

另一方面，比較例1未經過賦予剪切應力之步驟，未觀察到第二次升溫時的冷結晶化峰，因此得知結晶化速度並不充分。比較例2為使觸媒量比比比較例1更為增加之例子。即使未經過賦予剪切應力之步驟，仍可觀察到第二次升溫時的冷結晶化峰的溫度為145~185°C的範圍，熱值為5J/g以上，觀察到結晶化速度的提升，但熱分解試驗前後的還原黏度變化量大，熱分解性惡化，實用上較不佳。比較例3藉由對於比較例1的樹脂進行退火處理，得到高熔解熱量，觀察到第一次升溫時的冷結晶化峰的溫度為145~185°C的範圍，熱值為3J/g以上，觀察到第一次升溫時的結晶化速度的提升，但未觀察到第二次升溫時的冷結晶化峰，無法確認再熔融時的結晶化的進行。比較例4為在比較例1的樹脂中添加結晶成核劑之情況，但未觀察到第二次升溫時的冷結晶化峰，得知結晶化速度並不充分。

【0111】

[表1]

序號	名稱	單位	數量	備註
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

表十時：表不論抽樣
 P30A：2.5米三層樓、30：2二層、30C：2二層
 約：房、A：餐、B：車、C：庫、D：辦

〔產業上的可利用性〕

【0112】

本發明的具有呋喃骨架之聚酯樹脂，具有充分的分子量，即使在再熔融後仍能夠保持高結晶化速度。因此，能夠提升熔融成形加工時之結晶化速度，能夠使生產性提升。又，能夠抑制加工時之熱分解，能夠提供強度高的具有呋喃骨架之聚酯樹脂。又，能夠適合作為薄膜、纖維、飲料用瓶、光學用途等各種成形品用的材料使用。藉此，能夠利用簡便的方法製造聚酯樹脂，考量LCA的觀點，能夠製造抑制了CO₂排放量之聚酯樹脂。又，能夠製造生質度高的聚酯樹脂，能夠製造環境友善之可永續的聚酯樹脂。又，藉由本發明的聚酯樹脂之製造方法，能夠得到具有高結晶化速度之聚酯樹脂。藉由迅速地進行結晶化，能夠抑制顆粒的黏連等加工問題，提升生產性。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種聚酯樹脂，其特徵為以多羧酸成分與多元醇成分作為構成成分，並滿足以下(1)~(4)；

(1)含有具有呋喃骨架之多羧酸作為該多羧酸成分，含有乙二醇作為該多元醇成分；

(2)藉由升溫速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的示差掃描熱量測定(DSC)測定之第二次升溫時的冷結晶化峰的溫度為 $145\sim 185^{\circ}\text{C}$ 的範圍內，熱值為 5J/g 以上；

(3)還原黏度為 0.50dl/g 以上；

(4)含有選自銻、鋁、鈦、及鍺中之至少1種金屬元素，該金屬元素的含量的合計為 350質量ppm 以下。

【請求項2】

如請求項1之聚酯樹脂，其中，相對於該多元醇成分的合計 $100\text{mol}\%$ ，含有 $0.1\sim 5\text{mol}\%$ 的二乙二醇。

【請求項3】

如請求項1之聚酯樹脂，其含有 $0.001\sim 4\text{質量}\%$ 的結晶成核劑。

【請求項4】

如請求項1之聚酯樹脂，其含有 $80\text{mol}\%$ 以上的由具有呋喃骨架之多羧酸成分與乙二醇成分構成之單元。

【請求項5】

如請求項1之聚酯樹脂，其在 280°C 加熱處理1小時前後的還原黏度的變化量為 0.15dl/g 以下。

【請求項6】

如請求項1之聚酯樹脂，其熔點為 200°C 以上。

【請求項7】

一種聚酯樹脂顆粒，其係由如請求項1至6中任一項之聚酯樹脂構成。

【請求項8】

一種瓶，其係由如請求項1至6中任一項之聚酯樹脂形成。

【請求項9】

一種薄膜，其係由如請求項1至6中任一項之聚酯樹脂形成。

【請求項10】

一種纖維，其係由如請求項1至6中任一項之聚酯樹脂形成。

【請求項11】

一種聚酯樹脂之製造方法，其係以多羧酸成分與多元醇成分作為構成成分之聚酯樹脂之製造方法，其中，具有將多羧酸成分與多元醇成分進行聚縮合反應之步驟、及對於在該進行聚縮合反應之步驟中得到之反應產物的熔融組成物賦予剪切應力之步驟，該多羧酸成分含有具有咪喃骨架之多羧酸成分，該多元醇成分含有乙二醇。

【請求項12】

如請求項11之聚酯樹脂之製造方法，其中，在該賦予剪切應力之步驟中，賦予0.15MPa以上的剪切應力。

【請求項13】

如請求項11之聚酯樹脂之製造方法，其中，在該賦予剪切應力之步驟中，藉由雙軸擠製機賦予剪切應力。

【請求項14】

一種聚酯樹脂顆粒之製造方法，其具有將藉由如請求項11至13中任一項之製造方法得到之聚酯樹脂在熔融狀態下予以吐出、冷卻、切割之步驟。

【請求項15】

一種聚酯樹脂顆粒之製造方法，其具有將藉由如請求項14之製造方法得到之聚酯樹脂顆粒進一步進行固相聚合之步驟。

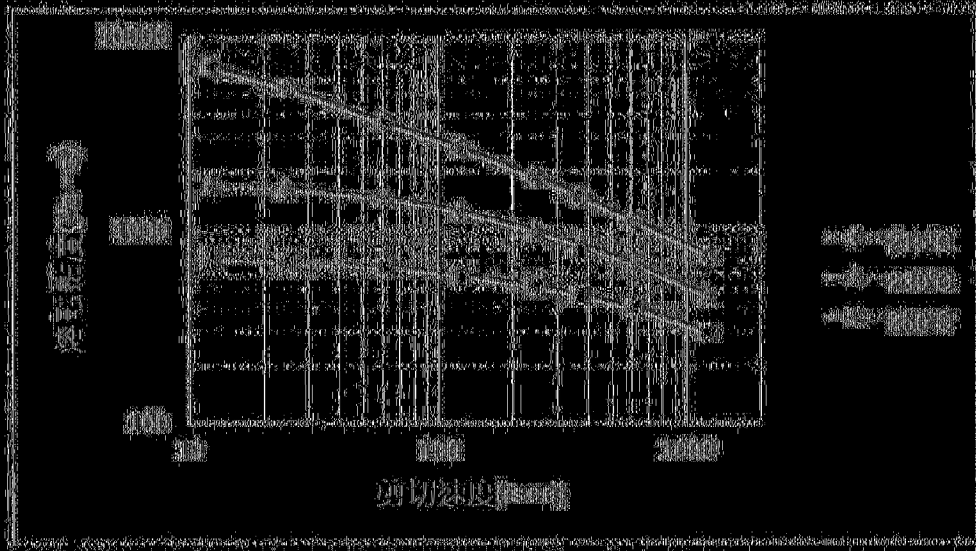


圖 1