

發明專利說明書

PD1072913(7)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96133165

※申請日期：96.9.6

※IPC 分類：C08L 67/02

C08J 5/18

B32B 7/36

一、發明名稱：(中文/英文)

聚酯樹脂組成物、其製法及積層聚酯薄膜

POLYESTER RESIN COMPOSITION, PROCESS FOR PRODUCING THE
SAME, AND LAMINATED POLYESTER FILM

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID :

東麗股份有限公司(東レ株式会社)

TORAY INDUSTRIES, INC.

代表人：(中文/英文)(簽章)

榊原定征

SAKAKIBARA, SADAYUKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都中央區日本橋室町2丁目1番1號

1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

- 1.吉村仁/YOSHIMURA, HITOSHI
- 2.青野正二/AONO, SHOJI
- 3.坂本純/SAKAMOTO, JUN
- 4.清水有三/SHIMIZU, YUZO
- 5.小島博二/KOJIMA, HIROJI

國 籍：(中文/英文)

- 1.~5.日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

- | | | |
|------|-----------|----------------|
| 1.日本 | 2006/9/6 | 特願 2006-241732 |
| 2.日本 | 2007/2/16 | 特願 2007-036429 |
| 3.日本 | 2007/6/21 | 特願 2007-163338 |

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明關於一種聚酯樹脂組成物，其係包括至少含有脂環族二羧酸成分及脂環族二醇成分的聚酯樹脂之組成物，滿足以下條件：玻璃轉移點溫度為 65℃ 以上 90℃ 以下，鈉 D 線的折射率為 1.500 以上且 1.570 以下，鈦元素含量為 5 ppm 以上且 500 ppm 以下，磷元素含量為 50 ppm 以上且 500 ppm 以下，及膠化率 50% 以下。依照本發明，可得到折射率且光彈性係數低、熱降解異物經抑制的聚酯樹脂組成物。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to a polyester resin composition comprising at least an alicyclic dicarboxylic acid component and an alicyclic diol component and satisfying that the glass transition temperature is 65°C to 90°C, the refractive index at sodium D-line is 1.500 to 1.570, the content of titanium element is 5 ppm to 500 ppm, the content of phosphorus element is 50 ppm to 500 ppm, and the gelation rate is 50% or less. According to the present invention, a polyester resin composition has a low refractive index and a low photoelastic coefficient wherein the thermally degraded foreign matter is inhibited can be obtained.

七、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

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於光彈性係數低、折射率低、且膠化率低的聚酯樹脂組成物及其製法。再者，關於光學機能性聚酯薄膜。

【先前技術】

近年來，對光學機能性薄膜的要求係正提高著。作為光學機能性薄膜的具體例子，例如可舉出藉由積層多層的折射率不同之層，即使不作金屬鍍敷，也具有高反射率的光反射性薄膜。又，可以舉出具有低的光彈性係數，適合於液晶顯示器用途的光學等方向性薄膜。

例如，專利文獻 1 中提案在聚萘二甲酸乙二酯樹脂組成物(以下稱為 PEN)積層共聚合聚酯樹脂組成物而得之光反射性薄膜，專利文獻 2 中提案積層 PEN 與共聚合聚酯樹脂組成物而得之多層光學薄膜。然而，專利文獻 1、2 中所記載的聚酯樹脂組成物，由於積層 Tg 不同的聚酯彼此，故加工性差。再者，專利文獻 1、2 中所記載的聚酯之光彈性係數大，不能使用於液晶顯示器等。

作為亦可使用於光學用途的耐熱性優異之共聚合聚酯，可舉出具有環狀縮醛骨架的聚酯。例如於專利文獻 3、4 中，揭示在將具有環狀縮醛骨架的二羧酸、二醇等共聚合時，於高壓力下或氮氣氛下使進行酯交換反應的製造方法。然而，於該製造方法中，具環狀縮醛骨架的二醇係無法效率佳地反應，於聚縮合反應中，具環狀縮醛骨架的二醇

成分會飛散，在聚合中發生膠化等的問題。

於專利文獻 5、6 中，記載使鈦化合物存在於酯交換等的寡聚物化步驟中，使脂環族成分與聚酯樹脂共聚合，得到黃色度小、昇華物少的聚合物。然而，雖然藉由使用鈦化合物可某一程度地抑制膠化，但是於製造聚酯樹脂後，在長期的製造薄膜等之後步驟中，由於熱降解而引起脂環族成分的裂解等，在膠化抑制方面係不充分的。

又，當使用這些專利文獻中所示的含螺二醇之聚酯樹脂組成物於與聚對酞酸乙二酯(以下稱為 PET)樹脂層的多層積層薄膜時，由於相對於通常的 PET 而言玻璃轉移點溫度(以下稱為 T_g)係高的等，故在成形為薄膜時，發生積層不均等，加工性差。另一方面，藉由降低螺二醇的含量，以將 T_g 調整至 PET 程度，係無法充分降低折射率，所得到的多層積層薄膜之光反射率變低。

另外，專利文獻 7 中揭示對於具環狀縮醛骨架的聚酯樹脂組成物，摻合、捏合磷系抗氧化劑等，以得到所調合的聚酯樹脂之製造方法。然而，無法對付聚酯樹脂製造中的熱降解，效果不充分。

[專利文獻 1] 特開 2000-141567 號公報

[專利文獻 2] 特表平 9-506837 號公報(第 2～6 項)

[專利文獻 3] 特開 2004-67829 號公報(第 1～9 項)

[專利文獻 4] 特開 2003-183422 號公報

[專利文獻 5] 特開 2005-314643 號公報(第 1～13 項)

[專利文獻 6] 特開 2006-225621 號公報(第 1～19 項)

[專利文獻 7] 特開 2004-67830 號公報(第 1～4 項)

【發明內容】

發明所欲解決的問題

本發明的目的係解決上述以往的問題，提供熱安定性優異、膠化率低、折射率低、且光彈性係數低的聚酯樹脂組成物及其製法。又，本發明的另一目的係提供光反射性優異的積層聚酯薄膜。

解決問題的手段

上述本發明的目的係藉由含有至少含脂環族二羧酸成分及脂環族二醇成分的聚酯樹脂之組成物，滿足下述式(1)～(5)的聚酯樹脂組成物來達成。

$$65^{\circ}\text{C} \leq \text{玻璃轉移點溫度} \leq 90^{\circ}\text{C} \cdots (1)$$

$$1.500 \leq \text{鈉 D 線的折射率} \leq 1.570 \cdots (2)$$

$$5 \leq \text{鈦元素含量} \leq 500\text{ppm} \cdots (3)$$

$$50 \leq \text{磷元素含量} \leq 500\text{ppm} \cdots (4)$$

$$\text{膠化率} \leq 50\% \cdots (5)$$

此處，膠化率係指聚酯樹脂組成物在大氣下經 $285^{\circ}\text{C} \times 2.5\text{hr}$ 的條件作加熱處理後，鄰氯酚不溶成分重量對於全體的比例。

又，本發明包含製造上述聚酯樹脂組成物的方法，其含有於至少使用脂環族二羧酸成分及脂環族二醇成分來製造聚酯樹脂時，以對於所得到的聚酯樹脂組成物而言，鈦元素量成為 5ppm 以上、 500ppm 以下的方式，添加鈦化合物，以對於所得到的聚酯樹脂組成物而言，磷元素量成為

50ppm 以上、500ppm 以下的方式，更添加磷化合物之步驟。

又，本發明包含積層聚酯薄膜，其交互積層有上述聚酯樹脂組成物所構成之層及聚對酞酸乙二酯樹脂組成物所構成之層。

發明的效果

依照本發明，可得到折射率及光彈性係數低、熱安定性優異、膠化率低的聚酯樹脂組成物。又，依照本發明的製造方法，可抑制聚酯樹脂組成物的膠化。

由本發明所得之聚酯樹脂組成物，係具有適合於液晶顯示器用途的低光彈性係數。又，可由本發明來得到光反射性優異的積層聚酯薄膜。

【實施方式】

實施發明的最佳形態

本發明的聚酯樹脂必須至少含有脂環族二羧酸成分及脂環族二醇成分。聚酯樹脂中含有芳香環係具有提高 T_g 的效果，但由於會同時提高折射率，提高光彈性係數，故係不宜的。於光彈性係數大時，薄膜被應力所作用時，由於相位差會大變化，而不適合於液晶顯示器用途的薄膜。

因此，於本發明的聚酯樹脂中，藉由將該芳香環成分取代成脂環族二羧酸成分和脂環族二醇成分，以減低折射率和光彈性係數。作為脂環族二羧酸成分，可舉出環己烷二羧酸成分或萘烷二羧酸成分等。特別地，從取得容易性或聚合反應性的觀點來看，較佳為環己烷二羧酸成分。為

了將環己烷二羧酸成分導入聚酯樹脂中，可以使用環己烷二羧酸或其酯當作原料。

再者，於環己烷二羧酸成分等的脂環族成分中，作為立體異構物，有順式體和反式體的存在，但於本發明中，反式體比率較佳為 40%以下。若反式體比率高，則光彈性係數變大，故係不宜的。又，與順式體比較下，反式體由於熔點高，故若反式體比率變高，則室溫程度的保管或輸送中等容易凝固而沈降，反應性及操作性變差。反式體比率較佳為 35%以下，更佳為 30%以下。

於本發明的聚酯樹脂組成物中，如此環己烷二羧酸成分的含量，在全部二羧酸成分中，較佳為 5~80 莫耳%。含量若低於 5 莫耳%，則難以降低折射率。另一方面，含量若超過 80 莫耳%，則聚酯樹脂組成物的 T_g 與 PET 等比較下會變過低，故會損害作為積層薄膜時的製膜安定性。又，由於聚酯樹脂組成物的組成與 PET 等大不相同，故與 PET 等的層間密接性變差，容易層間剝離，積層薄膜的品質會降低。環己烷二羧酸成分的含量，更佳為 8~50 莫耳%。

於本發明中，與通常的聚酯，例如與 PET 比較時，藉由將對酞酸成分(芳香環成分)置換成環己烷二羧酸等，可減低折射率或光彈性係數。然而，所得到的聚酯樹脂之 T_g 會有降低的問題。此處，藉由將乙二醇成分置換成脂環族二醇成分，可減低折射率和光彈性係數，同時提高 T_g 。結果，與 PET 比較下，雖然折射率和光彈性係數低，可得

到具有同程度的 T_g 之聚酯樹脂。

作為本發明中的脂環族二醇成分，由於提高 T_g 的效果高，較佳為螺二醇成分或異山梨糖醇成分。特別地，從所得到的聚酯之色調的觀點來看，較佳為螺二醇成分。此處的螺二醇係指 3,9-雙(2-羥基-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷。

於本發明的聚酯樹脂組成物中，如此的螺二醇成分含量較佳係全部二醇成分中的 5~80 莫耳%。含量若低於 5 莫耳%，則由於聚酯樹脂組成物的 T_g 與 PET 等比較下變成過低，會損害作為積層薄膜時的製膜安定性。另一方面，含量若超過 80 莫耳%，則聚酯樹脂組成物的 T_g 與 PET 等比較下變成過高，作為積層薄膜的差異會損害製膜安定性，又，由於聚酯樹脂組成物之組成與 PET 等大不相同，故與 PET 等的層間密接性亦變差，容易層間剝離，積層薄膜的品質會降低。螺二醇成分的含量更佳為 8~50 莫耳%。

本發明的聚酯樹脂組成物之 T_g 必須在 $65^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$ 的範圍。 T_g 若低於 65°C ，則由於耐熱性不足，故光學特性容易經時變化。而且，於與 PET 等作積層製膜時，由於積層樹脂間的 T_g 差異變大，故特別在拉伸步驟中發生積層不均等，會損害製膜安定性。於作為與其它樹脂的積層薄膜時，較佳為使該其它樹脂的 $T_g(T_{g1})$ 與本發明的聚酯樹脂組成物的 $T_g(T_{g2})$ 成一致， $|T_{g1}-T_{g2}|$ 較佳為在 10°C 以內，更佳為在 5°C 以內。

T_g 若超過 90°C ，則與 PET 等積層時，由於 T_g 差異變過大，發生與上述同樣的積層不均等，損害製膜安定性，而且亦容易發生層間剝離，積層薄膜的品質亦變差。本發明的聚酯樹脂組成物之 T_g 較佳為在 $70\sim 87^{\circ}\text{C}$ 的範圍，更佳為在 $75\sim 85^{\circ}\text{C}$ 的範圍。

再者，本發明中的 T_g 係藉由差示掃描熱量計 (Perkin-Elmer 公司製的 DSC7 型) 來測定，於氮氣氛中從 20°C 以 $16^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的速度升溫到 285°C 為止後，使用液態氮來急冷，再度於氮氣氛中從 20°C 以 $16^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的速度升溫到 285°C 為止。指此第 2 次升溫過程的 T_g 。

本發明的聚酯樹脂之折射率必須為 $1.500\sim 1.570$ 。折射率若低於 1.500 ，則在聚酯樹脂係困難的。另一方面，折射率若超過 1.570 ，由於與積層聚合物的折射率差異變小，故所得到的積層薄膜之光反射性變小。本發明的聚酯樹脂組成物之折射率較佳為在 $1.510\sim 1.560$ 的範圍。再者，本發明中的折射率係指於 23°C 的條件下使用鈉 D 線所測定的折射率。

本發明的聚酯樹脂組成物，為了降低折射率或光彈性係數，較佳為使用每 1 公斤聚酯樹脂組成物中所含有的芳香環莫耳數成為 4.8 莫耳以下。若超過 4.8 莫耳，則折射率或光彈性係數有增大的傾向，故係不宜的。再者，本發明中的芳香環莫耳數係以苯環莫耳數當作基本單位。本發明中的定義係以 PET 和 PEN 當作例子來說明。

於 PET 的情況，由於基本重複單位的分子量係 192 ，

故每 1 公斤聚合物的基本重複單位數係成爲 5.2。由於在基本重複單位中含有 1 莫耳的對酞酸成分(相當於 1 個苯環 1)，故 PET 的芳香環莫耳數係計算爲 5.2。另一方面，於 PEN 的情況，由於基本重複單位的分子量係 242，故每 1 公斤聚合物的基本重複單位數係 4.1。基本重複單位中含有 1 莫耳的萘二甲酸成分，但萘環係相當於 2 個苯環，故 PEN 的芳香環莫耳數係計算爲 8.2 莫耳。

於本發明中，聚酯樹脂係至少含有脂環族二羧酸成分及脂環族二醇成分，但作為其它二羧酸成分，較佳含有對於全部二羧酸成分而言，20~95 莫耳%的從 2,6-萘二甲酸成分、對酞酸成分及異酞酸成分所選出的至少一種二羧酸成分。作為該其它二羧酸成分，在特性許可的範圍內，亦可共聚合習知者。例如可舉出己二酸、癸二酸等的脂肪族二羧酸或其酯、4,4'-雙伸苯基二羧酸、5-鈉磺基異酞酸、聯苯酸等的芳香族二羧酸或其酯。

又，關於二醇成分，較佳為全部二醇成分中含有 20~95 莫耳%的乙二醇成分。於上述芳香族二羧酸成分低於 20 莫耳%時，T_g 難以成為 65℃ 以上，例如在與 PET 或 PEN 積層時，與此等樹脂的層間接著性會惡化。同樣地，於乙二醇成分低於 20 莫耳%時，與 PET 或 PEN 積層時，與此等樹脂的層間接著性會變惡化。另一方面，於芳香族二羧酸成分超過 95 莫耳%時，則難以減低折射率和光彈性係數。又，於乙二醇成分超過 95 莫耳%時，T_g 難以成為 65℃ 以上。作為其它二醇成分，在特性許可的範圍內，亦可共

聚合習知者。例如可舉出二乙二醇、丁二醇、丙二醇、聚乙二醇、聚四亞甲基二醇等的二醇成分。

本發明的聚酯樹脂組成物之膠化率必須為 50%以下，較佳為 45%以下，更佳為 40%以下，特佳為 30%以下。膠化率係指聚酯樹脂組成物在大氣下經 $285^{\circ}\text{C} \times 2.5\text{hr}$ 的條件加熱處理後，溶解在鄰氯酚時的不溶物對於聚酯組成物全體的重量比例。詳細的測定條件係如後述。

又，氮氣下 $285^{\circ}\text{C} \times 2.5\text{hr}$ 的條件下熱處理後的膠化率較佳為 10%以下，更佳為 8%以下，特佳為 5%以下。

由於凝膠不溶於溶劑，鄰氯酚不溶物的比例係表示加熱處理所生成的凝膠之量。共聚合有螺二醇的聚酯樹脂，由於具有螺環，故特徵為在酸性、含水分下，容易被熱所分解而膠化。膠化率若超過 50%，則意味聚酯樹脂組成物容易顯著膠化，例如，於聚縮合後，吐出線料狀時，形狀不能以刀具切割成竹節紗狀，於製膜時的過濾器過濾步驟中，由於大量的凝膠而導致濾壓異常上升，增加積層薄膜的表面缺點，發生多層積層薄膜的積層厚度變動等之問題。

又，聚酯樹脂組成物在大氣下的熱減量率較佳為 2%以下，更佳為 1.5%以下。再者，氮氣下的熱減量率較佳為 1%以下，更佳為 0.8%以下。此處，熱減量率係指藉由差示熱・熱重量同時測定裝置(以下稱為 TG-DTA)，在大氣下及氮氣下，從 20°C 將溫度上升到 400°C (升溫速度： $4^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$)為止時，對於 300°C 的聚酯樹脂組成物全體之重量而

言，減少的重量之比例。於大氣下的熱減量率超過 2%或氮氣下的熱減量率超過 1%時，由於聚酯樹脂組成物的熱安定性顯著變差，故意味容易發生膠化或黑色異物。

於本發明中，從膠化抑制的觀點來看，聚酯樹脂較佳係使用活性高、酸性度低的鈦化合物來進行聚縮合反應。因此，本發明的聚酯樹脂組成物必須含有 5~500ppm 的鈦元素。鈦元素的量若超過 500ppm，則由於所含有的金屬量增加，促進膠化，故係不宜的。又，鈦元素的量若低於 5ppm，則由於聚合活性不充分，結果延遲聚合時間，高溫下的滯留時間變長，促進膠化，故係不宜的。鈦元素的含量較佳為 5~100ppm，更佳為 5~70ppm，特佳為 10~50ppm。

作為聚縮合用觸媒，較佳為使用具有從烷氧基、苯氧基、醯化物基、胺基及羥基所選出的至少一種取代基之鈦化合物。含鈦和矽的複合氧化物等由於形成聚酯中不溶的粒子，故在本發明中係不宜的。

作為烷氧基的具體例子，可舉出乙氧化物、丙氧化物、異丙氧化物、丁氧化物、2-乙基己氧化物等的脂肪族烷氧化物、乙醯丙酮等的 β -二酮系官能基、乳酸、蘋果酸、酒石酸、水楊酸、檸檬酸等的羥基多價羧酸系官能基、乙醯醋酸甲酯、乙醯醋酸乙酯等的酮酯系官能基等。此處， β 二酮系官能基、羥基羧酸系官能基及酮酯系官能基係分別指 β 二酮化合物、羥基羧酸化合物及酮酯化合物配位於鈦的狀態。又，作為苯氧基，可舉出苯氧基、甲酚基等。

又，作為醯化物基，可舉出乳酸酯、硬脂酸酯、酞酸、偏苯三酸、均苯三酸、連苯三酸、均苯四甲酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、馬來酸、富馬酸、環己烷二羧酸或此等的酸酐等之多價羧酸系官能基、伸乙二胺四乙酸、氮川三丙酸、羧基亞胺基二乙酸、羧甲基亞胺基二丙酸、二伸乙三胺基五乙酸、三伸乙四胺基六乙酸、亞胺基二乙酸、亞胺基二丙酸、羥乙基亞胺基二乙酸、羥乙基亞胺基二丙酸、甲氧基乙基亞胺基二乙酸等的含氮多價羧酸系官能基。又，作為胺基，可舉出苯胺、苯基胺、二苯基胺等。又，可舉出含有 2 種此等取代基所成之二異丙氧基雙乙醯丙酮或三乙醇胺異丙氧化物等。

於此等之中，較佳為以具有從 β 二酮系官能基、羧基羧酸系官能基及酮酯系官能基所組成族群所選出的至少一種官能基之鈦化合物當作觸媒。具有此等官能基的鈦觸媒，係不易引起螺二醇的開環或膠化，亦不易損害所得到的聚酯樹脂組成物之耐熱性。特佳為羧基羧酸系官能基的檸檬酸系官能或乳酸系官能基。

又，本發明的聚酯樹脂組成物必須含有 50~500ppm 的磷元素。藉由含有 50~500ppm 的磷元素，可提高所得到的聚酯樹脂組成物之耐熱安定性。特別地，本發明的聚酯樹脂組成物，由於含有比芳香族化合物之耐熱性還差的脂環族成分，故所含有的磷元素量必須多於一般的 PET 等。磷元素量若低於 50ppm，則所得到的聚酯樹脂組成物之耐熱性係不充分。磷元素量若超過 500ppm，則由於所得到的

聚酯樹脂組成物之熔融比電阻變高，薄膜製膜時的靜電施加性容易降低，聚合時反應性亦容易降低。磷元素量較佳係在 60~450ppm 的範圍，更佳係在 70~400ppm，最佳係在 70~300ppm 的範圍。

磷元素較佳為以磷化合物的形式來含有。作為磷化合物，並沒有特別的限定，例如可舉出磷酸化合物、亞磷酸化合物、麟酸化合物、次麟酸化合物等，於此等之中，從異物形成抑制的觀點來看，較佳為此等的酯化合物。

於磷化合物所含有的磷元素之內，較佳為 50 莫耳 % 以上係 3 價的磷元素。含有 3 價的磷元素之磷化合物，抑制熱降解的效果或改善色調的效果係大的。

作為如此的磷化合物，例如可舉出亞磷酸酯、二芳基亞次麟酸烷酯、二芳基亞次麟酸芳酯、芳基亞麟酸二烷酯、芳基亞麟酸二芳酯。具體地，可舉出三苯基亞磷酸酯、三(4-單壬基苯基)亞磷酸酯、三(單壬基/二壬基·苯基)亞磷酸酯、三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯、單辛基二苯基亞磷酸酯、單癸基二苯基亞磷酸酯、雙[2,4-(雙 1,1-二甲基乙基)-6-甲基苯基]乙基亞磷酸酯、四(2,4-二-第三丁基苯基)4,4'-伸聯苯基二亞磷酸酯、三(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯、雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯、雙(2,4-二-第三丁基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯、3,9-雙(2,4-二異丙苯基苯氧基)-2,4,8,10-四氧雜-3,9-二磷雜螺[5.5]十一烷、苯基-辛戊二醇-亞磷酸酯、2,2-亞胺基雙(4,6-二-第三丁基苯基)辛基亞磷酸酯、雙(2,4-二異

丙苯基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯、四(C₁₂~C₁₅烷基)-4,4'-亞異丙基二苯基二亞磷酸酯等，但不受此等所限定。

3 價的磷化合物之作為化合物的含量，從耐熱安定性的觀點來看，對於聚酯樹脂組成物而言，較佳為 0.01~2.0 重量%。3 價的磷化合物之含量若低於 0.01 重量%，則耐熱性的提高效果小，而若超過 2.0 重量%，則看不到效果的顯著提高，經濟上不利的。

本發明的聚酯樹脂組成物較佳為含有 30~200ppm 的從鹼土類金屬、Zn、Mn 及 Co 所選出的金屬元素、2~1000ppm 的鹼金屬元素、50~500ppm 的磷元素，以及對於四氫呋喃而言以 2 克/升以上溶解。此處，鹼土類金屬係意味 Mg、Ca、Sr 及 Ba。

於含有 30~200ppm 的從鹼土類金屬、Zn、Mn 及 Co 所選出的金屬元素時，聚酯樹脂組成物的熔融比電阻會降低，於將聚酯樹脂組成物製成薄膜時，可提高靜電施加性。又，於製造聚酯樹脂時，由於此等金屬亦當作酯交換觸媒的作用，故可提高聚酯聚合的反應性。

於此等元素的含量低於 30ppm 時，所得到的聚酯樹脂組成物之熔融比電阻高，靜電施加性會變不充分。又，於此等的含量超過 200ppm 時，所得到的聚酯樹脂組成物之著色變顯著，由其所得到的光反射薄膜之顏色容易變差，再者，聚酯樹脂組成物本身的耐熱性亦有變差的傾向。較佳為在 32~190ppm 的範圍，特佳為 35~180ppm。作為鹼土類金屬，Ca 係有容易形成異物的傾向，較佳為 Mg。又

，於 Zn、Mn、Co 中，Mn 從異物或色調或透明性之點來看係較佳的。於此等之中，Mg 和 Mn 從樹脂的透明性之觀點來看係較佳的，特佳為 Mn。

又，於含有 2~1000ppm 的鹼金屬元素時，聚酯樹脂組成物的膠化率會降低。此會由於與鈦化合物組合而變顯著。可推測此係因為螺二醇在鹼氣氛下難以開環。

於鹼金屬元素量低於 2ppm 時，膠化率減低效果小。於鹼金屬元素量超過 1000ppm 時，聚酯樹脂組成物的耐熱性容易惡化，而且異物亦容易發生。鹼金屬元素量較佳為在 5~500ppm 的範圍，特佳為 10~200ppm。作為鹼金屬元素，較佳為由 Li、Na 及 K 所選出的至少一種，從聚酯樹脂的色調之點來看，特佳為 K。

上述金屬元素亦可當作酯交換反應觸媒來添加。特別地，錳化合物係酯交換反應的活性強，而係較佳的。金屬元素較佳為當作可溶於聚酯中的金屬化合物來添加。因此，較佳為由氫氧化物、鹵化物及醋酸鹽所選出者，從聚酯樹脂的透明性之點來看，特佳為醋酸鹽。

本發明的聚酯樹脂組成物，對於四氫呋喃(以下 THF)而言，較佳為以 2 克/升以上作溶解者。此處的溶解係指於將 2 克聚酯樹脂組成物投入 1 升的 THF 中，在室溫放置 24 小時，以網目為 1 μ m 的薄膜過濾器來過濾，測定殘留於過濾器的不溶物量時，不溶物量係所投入的聚酯樹脂組成物之 2% 以內。

於對於 THF 而言溶解性低於 2 克/升之情況，與 PET 或

其它不同種聚合物積層時，層間密接力容易不足。溶解性若為 2 克/升以上，則與 PET 等不同種聚合物的積層密接性變良好。其理由雖然未明確，但是推測與不同種有機物的親和性之良度係表現在溶解性。

本發明的聚酯樹脂組成物之固有黏度較佳為在 0.65 ~ 1.0 的範圍。於固有黏度低於 0.65 時，由於聚酯樹脂組成物變脆而係不宜的，於固有黏度超過 1.0 時，由於其熔融黏度變高，故難以精度良好地積層。固有黏度更佳為在 0.70 ~ 0.85 的範圍。

本發明的聚酯樹脂組成物較佳為非晶性。於上述較佳的組成範圍中，聚酯樹脂係實質上非晶性。本發明中的非晶性係指 DSC 測定的溶解熱量係 4J/g 以下。如此的非晶性之聚酯樹脂組成物在薄膜製造中，其光學特性係不易變化而係較佳的。

另一方面，如此的非晶性聚酯樹脂組成物係由於乾燥而熱熔黏，有容易組成塊的傾向。因此，藉由含有 5 ~ 50 重量%的結晶性聚酯樹脂，亦可抑制乾燥所致的塊形成。此處，結晶性聚酯樹脂係指差示掃描熱量測定的結晶溶解熱量為 4J/g 以上的樹脂。

作為含有結晶性聚酯的方法，較佳為排氣式擠壓機的熔融捏合。即，藉由排氣式擠壓機來熔融捏合結晶性聚酯與本發明的聚酯樹脂組成物以得到丸粒的方法。作為結晶性聚酯，可舉出聚對酞酸乙二酯或聚對酞酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯或此等的共聚物，最佳為聚對酞酸乙二酯。

又，本發明的聚酯樹脂組成物視需要亦可含有無機粒子、有機粒子、染料、顏料、抗靜電劑、抗氧化劑、蠟等。

由本發明的聚酯樹脂組成物所構成的聚酯薄膜，係膠化率低、光彈性係數、折射率小，可適用於液晶顯示器用途等。

本發明的積層聚酯薄膜係藉由積層多層折射率不同的樹脂層，而發揮優異的光反射性者。爲了得到優異的光反射性，較佳爲交互積層本發明的聚酯樹脂組成物所構成的層及 PET 樹脂組成物所構成的層。本發明的聚酯樹脂組成物之折射率係比 PET 樹脂組成物低，由於是非晶性，即使拉伸薄膜，折射率也幾乎沒有變化。因此，在本發明的聚酯樹脂組成物層與 PET 層的界面，係可效率佳地反射光線。

積層聚酯薄膜的光反射率當然是高者較佳，90%以上係光反射性薄膜的較佳範圍。爲了得到優異的光反射性，總積層數較佳爲 250 層以上。

如此的積層薄膜係可使用 2 台以上的擠壓機，將從不同流路所送出的聚合物送入多層積層裝置中而得。作爲多層積層裝置，可舉出多歧管模頭或供料頭或靜態混合器等。特別，從積層厚度的精度來看，較佳爲使用多歧管模管或供料頭。如此作所積層的聚合物係可從噴嘴擠出成片狀，藉由冷卻鼓等來冷卻，得到未拉伸片。爲了得到厚度不均或表面狀態良好的未拉伸片，較佳爲藉由靜電施加法。

所得到的未拉伸片接著可作一軸或二軸拉伸。於二軸拉伸中，可進行同時二軸拉伸或逐次二軸拉伸。

於藉由逐次二軸拉伸來拉伸時，較佳為使所得到的未拉伸薄膜在經加熱到聚酯的(玻璃轉移溫度 $T_g-30^{\circ}\text{C}$)以上、(玻璃轉移溫度 $T_g+50^{\circ}\text{C}$)以下的輥群上接觸而升溫，在長度方向中拉伸 $1.1\sim 4.0$ 倍，一旦將其冷卻後，以拉幅機夾子來咬住該薄膜的端部，在寬度方向，於聚酯的(玻璃轉移溫度 $T_g+5^{\circ}\text{C}$)以上、(玻璃轉移溫度 $T_g+50^{\circ}\text{C}$)以下的溫度氣氛下，作 $1.1\sim 4.0$ 倍拉伸。拉伸結束後的二軸配向薄膜更在 $T_g+50^{\circ}\text{C} \sim T_g+150^{\circ}\text{C}$ 的範圍溫度被熱處理，以提高尺寸安定性。

如此所得到的聚酯薄膜係光彈性係數低，適合作為液晶顯示器用薄膜。又，交互積層有 PET 等的薄膜係光反射性優異，適合於反射材用途。

本發明的聚酯樹脂組成物之製造方法係如下的方法。

作為聚酯樹脂的製造方法，可以使用將二羧酸與二醇作酯化，合成低聚物，接著對其進行聚縮合的方法，使二羧酸酯與二醇進行酯交換反應以合成低聚物，接著對其進行聚縮合的方法。由於螺二醇容易被酸成分所分解，故於使用其的情況，為了避免其分解，較佳為使二羧酸酯與二醇進行酯交換反應以合成低聚物，接著對其進行聚縮合的方法。

於本發明的製造方法中，從膠化之抑制的觀點來看，必須使用活性高的鈦化合物使進行聚縮合反應，必須以對

於所得到的聚酯樹脂而言，鈦元素量以重量基準計成爲 5 ~ 500ppm 的方式，添加鈦化合物。添加量若超過 500ppm，則由於所含有的金屬量增加，而促進膠化，故係不宜的。又，添加量若低於 5ppm，則由於聚合活性不充分，聚合時間會延遲，高溫下的滯留時間變長，而促進膠化，故係不宜的。鈦元素的含量較佳爲 5 ~ 100ppm，更佳爲 5 ~ 70ppm，特佳爲 10 ~ 50ppm。較佳的鈦化合物之種類係如上述。

鈦化合物較佳係在聚合反應器內的減壓之開始前，加到反應系。於用於得到低聚物的反應前或反應中添加鈦化合物時，雖然膠化率會降低，但是發生起因於鈦化合物的微細粒子，所得到的聚酯樹脂中會發生混濁。因此，鈦化合物的添加時期，最佳爲從得到低聚物的酯交換反應或酯化反應實質結束後到將反應容器內減壓之前之間作選擇。

於本發明的製造方法中，必須對於所得到的聚酯樹脂組成物而言，以含有 50 ~ 500ppm(重量基準)的磷元素量之方式，添加磷化合物。磷元素的含量，較佳係在 60 ~ 450ppm 的範圍，更佳係 70 ~ 400ppm 的範圍，最佳係在 70 ~ 300ppm 的範圍。

磷化合物的含量以磷元素量計若低於 50ppm，則在聚合中發生熱降解異物，所得到的聚酯樹脂組成物會著色等，品質會降低。另一方面，磷化合物的含量以磷元素量計若超過 500ppm，則於已經提高的熱安定性或已經提高的色調中，不再表現顯著的效果。

磷化合物的添加時期，較佳為在酯化反應或酯交換反應結束後，從開始聚合反應器內的減壓到聚酯達成目標的聚合度為止之間。

如此地，若在開始聚合反應器內的減壓之後添加磷化合物，則不會導致聚合觸媒的大幅鈍化，可進行聚合，可製造熱安定性優異的色調佳之聚酯樹脂組成物。

於開始聚合反應器內的減壓之前添加磷化合物的方法係習知的，但由於導致聚合觸媒的鈍化，故不能添加大量的磷化合物，結果難以得到熱安定性或色調優異的聚酯樹脂組成物。又，於聚合結束後的聚酯樹脂中添加磷化合物時，無法抑制聚合中的熱降解異物之發生。特別地，以批式聚合來聚合聚酯時，由於係以前批的聚合物一部分殘留在反應器內的狀態下進行下一批的聚合，故聚合中的熱降解異物抑制會大大地影響下一批以後的聚物品位。

本發明的聚酯樹脂組成物，由於含有比芳香族成分還怕熱的脂環族二羧酸成分、及脂環族二醇成分，故較佳為上述磷化合物的添加方法。依照本態樣，可製造具有比以往的方法更良好熱安定性或色調的含脂環族成分之聚酯樹脂組成物。

當然亦可在上述添加時期以外添加磷化合物。例如，可於在開始聚合反應器內的減壓之前，添加不會導致聚合觸媒的鈍化之程度量的磷化合物。但是，即使於該情況下，較佳為在從聚合反應器內的減壓開始到聚合結束之前，添加以磷元素量計為 50ppm 以上的磷化合物。

添加磷化合物的時期，更佳係聚合反應器的攪拌扭矩增加值為聚合結束目標扭矩增加值的 50~95%之時期。再者，攪拌扭矩增加值係以聚合開始時的攪拌扭矩當作基準，為攪拌扭矩的增加值。因此，於聚合開始時的攪拌扭矩為 1、聚合結束目標扭矩為 2 時，聚合結束目標扭矩增加值係 1。於磷化合物添加時的攪拌扭矩為 1.8 時，由於磷化合物添加時的扭矩增加值為 0.8，故在聚合結束目標扭矩增加值的 80%之時期添加磷化合物。若於攪拌扭矩增加值為低於 50%的時間點添加磷化合物，則其後的聚合反應會延遲。另一方面，若於攪拌扭矩增加值超過 95%的時間點作添加，則磷化合物會不與聚合反應系作充分混合而迎向聚合結束。較佳為在聚合結束目標扭矩增加值的 70~90%之時期添加磷化合物。

於本發明中，磷化合物可一次添加，也可分為數次來添加。又，可單獨地添加磷化合物，也可以聚合原料的二醇來稀釋而添加。若大量添加原料二醇，由於聚合中的聚酯樹脂之分子量會降低，故較佳為單獨添加磷化合物。

於添加磷化合物時，亦可將磷化合物填充在適當的容器內，將每該容器加到聚合反應器內。於該情況下，作為容器，較佳係使用 PET 瓶等之接近所聚合的聚酯之組成的容器。

又，於將磷化合物加到聚合反應器時，較佳為在聚合器內保持減壓的狀態下照原樣地作添加。因此，較佳為將填充有磷化合物的容器收納在可減壓的添加用箱內，使該

箱內的壓力與反應容器內大致同壓，打開分隔該箱與反應容器的閥，將磷化合物加到反應容器內的方法。

於本發明中，在如上述之磷化合物所含有的磷元素之內，較佳為 50 莫耳 % 以上係 3 價磷元素。含有 3 價磷之磷化合物，在聚酯樹脂聚合中抑制熱降解的效果或改善色調的效果亦大的。作為如此的磷化合物，可舉出上述的磷化合物。

作為如此的 3 價磷化合物之添加方法，如上述地在酯化或酯交換反應後、聚縮合反應前作添加，但於該時間點，若太大量添加，則使聚合觸媒鈍化。因此，除了在聚縮合反應前，亦可在聚縮合反應結束後，以捏合機將 3 價磷化合物混入聚酯樹脂組成物。於聚酯樹脂組成物中混合、捏合 3 價磷化合物的方法，較佳係藉由各種眾所周知的方法，例如以漢歇爾混合機、V-摻合機、螺帶式摻合機、轉鼓摻合機等作混合後，藉由具有螺桿的擠壓機來熔融捏合。

於本發明中，從聚合中的聚酯樹脂之熱降解及著色抑制之觀點來看，聚合溫度較佳係盡可能地在 260~290℃ 的低溫作實施。聚合溫度通常係 230~240℃ 徐徐提高溫度，於到達某一目標的溫度後，在固定的溫度進行聚縮合，其最終為固定溫度。若比 290℃ 還高，則雖然促進聚合，但熱降解物容易發生，又，若比 260℃ 還低，則聚合活性下降，聚合時間延遲，熱降解物容易發生，故係不宜的。聚合溫度更佳為 270~288℃，特佳為 275~285℃。

於進行酯交換反應時，作為酯交換反應觸媒，較佳為對於所得到的聚酯樹脂而言，以金屬元素量成為 30 ~ 200ppm 的方式，添加從鹼土類金屬、Zn、Co 及 Mn 所組成族群所選出的至少一種金屬化合物。此處，鹼土類金屬係意味 Mg、Ca、Sr 及 Ba。添加量若超過 200ppm，則由於所添加的金屬量增加，故所得到的聚酯樹在耐熱性有變差的傾向，有促進膠化或黑色異物化的傾向。另一方面，添加量若低於 30ppm，則酯交換反應無法充分完結，反應時間會延遲。添加量較佳為 32 ~ 190ppm 以下，更佳為 35 ~ 180ppm 以下。

再者，於鹼土類金屬之中，Ca 由於容易形成異物，故較佳為 Mg。於 Zn、Co 及 Mn 之中，從異物或色調之點來看，較佳為 Mn。從樹脂的透明性之觀點來看，特佳為 Mn。

上述金屬化合物較佳為可溶於聚酯者，氫氧化物或氯化物、醋酸鹽係較佳的，醋酸鹽係特佳的。

脂環族成分，尤其螺二醇，會由於水或酸而增加官能基，故在反應中會使分子量分佈變寬，或促進膠化，故為了使反應系內成為在鹼性範圍，於聚縮合反應以前的步驟中，較佳為對於所得到的聚酯樹脂組成物而言，以鹼金屬元素量成為 2 ~ 1000ppm 的方式，添加鹼金屬化合物。藉此，可抑制脂環族二醇成分的螺二醇之分解，可抑制反應步驟中的膠化。再者，為了使該共聚合成分充分反應，可抑制對反應系外的飛散。

鹼金屬化合物的添加時期，係可在酯交換反應前、酯交換反應結束後、聚縮合反應前的任一步驟中添加。特別地，由於亦有在酯交換反應前添加螺二醇，及在鹼金屬化合物之中亦有酯交換反應觸媒作用的化合物，故鹼金屬化合物的添加時期較佳為在酯交換反應前。

鹼金屬元素的添加量若超過 1000ppm，則聚縮合反應性會降低，聚酯有濁化的傾向。再者，由於酯鍵的分解導致分子量的降低或膠化導致機械物性的降低，故係不宜的。另一方面，鹼金屬元素的添加量若低於 2ppm，則有在聚縮合反應中促進膠化的傾向，而且在反應後的吐出管中發生粗細，或於所得到的聚酯成形加工時，由於膠化的發生或促進，而導致成形不良或物性降低，故係不宜的。因此，鹼金屬元素的量較佳為 5~500ppm，更佳為 10~200ppm。於本發明的製造方法中，較佳的鹼金屬元素係如上述。

接著，詳細說明本發明的聚酯樹脂之製造方法的一例。

由於螺二醇容易被酸或水所分解，故使二羧酸烷基酯與二醇進行酯交換反應以合成低聚物，接著對其進行聚縮合的方法。

作為原料，將對酞酸二甲酯、環己烷二羧酸二甲酯、乙二醇及螺二醇，以成為指定之聚酯組成的方式，投入反應裝置。此時，藉由對於全部二羧酸成分而言，添加 1.6~2.5 莫耳倍的二醇成分，使反應性成為良好。

對於由上述原料所構成的聚酯，將醋酸錳・四水鹽等

的金屬化合物當作酯交換反應觸媒來投入，而且添加氫氧化鉀等的鹼金屬元素化合物及升溫。在 150°C 左右使原料成為均一的熔融液體。接著，費 4 小時邊將反應罐內徐徐升溫到 235°C 為止，邊餾出甲醇以實施酯交換反應。

如此作，於酯交換反應結束後，添加三甲基磷酸或三乙基磷醯基醋酸酯或 3 價磷化合物作為酯交換反應觸媒的鈍化劑。接著，餾出剩餘的乙二醇後，添加檸檬酸螯合鈦化合物或四正丁基鈦酸酯等的鈦化合物當作聚縮合反應觸媒。然後，將反應物投入 235°C 的聚縮合反應裝置內，費 1.5 小時將罐內溫度徐徐升溫到 285°C 為止，於升溫的同時，費 2 小時將罐內壓力從常壓減壓到 133Pa 以下為止。隨著聚縮合反應的進行，反應物的黏度上升。指定的固有黏度係以攪拌扭矩達到目標而結束聚縮合反應，由聚縮合裝置的吐出嘴孔將聚酯吐到水槽中。所吐出的聚酯在水槽中被急冷，用刀具使成為碎片。

藉由如此的聚酯之製造方法，可得到本發明的聚酯樹脂組成物，上述係一例，單體、觸媒及聚縮合條件並非被其所限定。

【實施例】

以下舉出實施例來更具體地說明本發明。再者，物性的測定方法及效果的評價方法係依照以下方法來進行。

(1) 聚酯的熱特性(玻璃轉移點、結晶熔解熱量)

秤量約 10 毫克所測定的樣品，使用鋁製盤、盤蓋將其封入，藉由差示掃描熱量計(Perkin-Elmer 公司製的 DSC7

型)來測定。於測定時，在氮氣氛中從 20℃ 以 16℃ /分鐘的速度升溫到 285℃ 為止後，使用液態氮來急冷，再度在氮氣氛中從 20℃ 以 16℃ /分鐘的速度升溫到 285℃ 為止。在此第 2 次升溫過程中測定玻璃轉移點。

又，結晶熔解熱量係由第 2 次升溫過程中所出現的結晶熔解峰之面積來算出。

再者，於連續 2 批聚合時，將聚合結束後的 2 批部分之聚合物摻合，由其中秤量約 10 毫克所測定的樣品。

(2) 聚酯的折射率

藉由將聚酯樹脂組成物熔融擠出，得到厚度 100μm 的未拉伸片。接著，使用鈉 D 線當作光源，在 23℃ 的溫度條件下藉由株式會社 ATAGO 製的「阿貝式折射率計 NAR-4T」來測定折射率。再者，於連續 2 批聚合時，將聚合結束後的 2 批部分之聚合物摻合，由其中得到所測定的樣品。

(3) 固有黏度

所測定的聚合物係以鄰氯酚(以下稱為 OCP)當溶劑，以 0.1g/10ml 的濃度溶解，在 25℃ 使用奧斯特華爾德黏度計來測定溶液黏度。由下式來計算固有黏度。再者，於連續 2 批聚合時，將聚合結束後的 2 批部分之聚合物摻合，由其中得到所測定的樣品。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot C$$

其中，

$$\eta_{sp} = (\text{溶液黏度} / \text{溶劑黏度}) - 1$$

C 係每 100 毫升溶劑的聚合物重量 (g/100ml)

K 係赫金常數 (0.343)

(4) 膠化率

將聚酯樹脂組成物冷凍粉碎，以成為直徑 $300\mu\text{m}$ 以下的粉體狀，進行真空乾燥。將 1 克該試料，在烘箱中，於大氣下或氮氣下，在 285°C 熱處理 2.5 小時。使其在 50 毫升的 OCP 中，在 160°C 的溫度，作 40 分鐘的溶解。接著，用布赫那型玻璃過濾器 (最大細孔的大小 $20\sim 30\mu\text{m}$) 來過濾，進行洗淨、真空乾燥。由過濾前後的過濾器之重量的增量，算出殘留於過濾器的 OCP 不溶物之重量。求得所算出的 OCP 不溶物相對於試料的聚酯樹脂組成物重量 (1 克) 之重量分率，當作膠化率 (%)。再者，於連續 2 批聚合時，將聚合結束後的 2 批部分之聚合物摻合，由其中得到所測定的樣品。

(5) 環己烷二羧酸、萘烷二羧酸的順式、反式體比率

將試料以甲醇稀釋 5~6 倍，藉由液體層析術，在下述條件測定 $0.4\mu\text{l}$ 該稀釋溶液，由峰面積求得順式體、反式體比率。

裝置：島津製 LC-10ADvp

管柱：毛細管柱 Agilent Technologies 公司製 DB-17 (長度 30 m，內徑 0.32mm ，膜厚 $0.25\mu\text{m}$)

升溫條件：初期溫度 110°C ，初期時間 25 分鐘，升溫速度 $6^\circ\text{C}/\text{min}$ ，最終溫度 200°C

(6) 光彈性係數 ($\times 10^{-12}\text{Pa}^{-1}$)

切出短邊 1 cm 且長邊 7 cm 的樣品。以該樣品的厚度當

作 $d(\mu\text{m})$ 。使用(股)島津製作所公司製 TRANSDUCER U3C1-5K，對該樣品在上下各 1cm 處以夾具來夾持，在長邊方向施予 $1\text{kg}/\text{mm}^2 (9.81 \times 10^6 \text{Pa})$ 的張力(F)。於該狀態下，使用 NIKON(股)公司製偏光顯微鏡 5892，測定相位差 $R(\text{nm})$ 。使用鈉 D 線(589nm)當作光源。將這些數值代入光彈性係數 $= R/(d \times F)$ 而計算光彈性係數。將光彈性係數低於 $100 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 時當作合格。

(7)反射率

於日立製作所製的分光光度計(U-3410 Spectrophotometer)，安裝 $\phi 60$ 積分球 130-0632((股)日立製作所)及 10° 傾斜間隔板，測定反射率的峰值。再者，設定帶域參數為 2/servo，增益為 3，以 $120\text{nm}/\text{min}$ 的檢測速度來測定 $187\text{nm} \sim 2600\text{nm}$ 的範圍。又，為了將反射率基準化，使用附屬的 BaSO_4 板當作標準反射板。而且，於本評價法中，由於成為相對反射率，故反射率亦有 100% 以上的情況。

(8)剝離性

依照 JIS K5600(2002 年)來進行試驗。再者，將薄膜看作硬的質地，以 2mm 的間隔刻上 25 個格子狀圖案。又，將切成約 75mm 長度的膠帶黏著在格子的部分，用接近 60° 的角度以 0.5 ~ 1.0 秒的時間來撕下膠帶。此處，膠帶係使用 SEKIS 製 Cellotape(註冊商標)No.252(寬度 18mm)。
 。評價結果係以格子 1 個部分完全剝離的格子數目來表示。
 。又，於試驗薄膜的厚度比 $100\mu\text{m}$ 還薄時，於剝離試驗中

使用厚度 $100\mu\text{m}$ 的二軸拉伸 PET 薄膜(東麗製“Lumirror”(註冊商標)T60)上以黏著劑強固貼合有試驗薄膜的樣品。此時，以不貫穿試驗樣品的方式，在試驗樣品的面刻上格子，實施試驗。以剝離個數為 4 個以下當作合格。

(9)熱降解異物

將同一水準的聚酯作連續的 2 次批式聚縮合，將第 2 批的腸狀聚合物吐到水槽中，開始切割以使碎片化，在 10 分鐘後取出 1 公斤聚酯碎片，目視計數該碎片中所含有的大小 1 毫米以上的黑色異物數。再者，黑色異物的大小係指圍繞該異物的最小長方形之短邊的長度。

黑色異物為 0～3 個/kg(聚合物)以下時……A

黑色異物為 4～9 個/kg(聚合物)時……B

黑色異物為 10 個/kg(聚合物)以上時……C

再者，若觀察到大小為 5 微米以上的黑色異物，則與異物個數無關而當作 C。

(10)聚酯樹脂組成物中的金屬元素及磷元素的含量

使用堀場製作所公司製螢光 X 線裝置(型號 MESA-500W)，測定聚酯的螢光 X 射線強度。再者，值係使用含量已知的樣品所預先作成的校正曲線，換算成金屬元素及磷元素的含量。

又，與鹼金屬元素的含量分析有關地，使用島津製作所公司製原子吸光光度計(型號 AA-6300)，測定聚合物的吸光度。再者，值係使用含量已知的樣品所預先作成的校正曲線，換算成金屬含量。

(11) 聚酯的色調

使用色差計(SUGA 試驗機公司製的 SM 色彩電腦型式 SM-T45)，測聚酯碎片的亨特值(L、b 值)。再者，於連續 2 批聚合時，將聚合結束後的 2 批部分之聚合物摻合，由其中得到所測定的樣品。

(12) 聚合物的霧度值

使 2 克聚酯碎片溶解於 20 毫升鄰氯酚中，使用光路長 20mm 的石英盒及霧度計(SUGA 試驗機公司製的 HGM-2DP 型)，藉由積分球式光電光度法來測定溶液的霧度值。再者，於連續 2 批聚合時，將聚合結束後的 2 批部分之聚合物摻合，由其中得到所測定的樣品。

(13) 聚酯的熱減量率

秤量約 10 毫克所測定的樣品，置入鋁製盤，在 60℃ 進行 24 小時真空乾燥後，再測定樣品重量，使用鋁製盤，藉由差示熱・熱重量同時測定計(精工儀器公司製的 TG/DTA6200 型)來測定。於測定中，在大氣下或氮氣下，從 20℃ 以 10℃ /分鐘的速度升溫到 400℃ 為止時，求得 300℃ 的減量重量相對於樣品全體重量的比例，當作熱減量率(%)。

(14) 聚酯在四氫呋喃中的溶解性

將 2 克聚酯碎片投入 1 升的四氫呋喃中，在室溫放置 24 小時。然後，以網目為 1 μ m 的薄膜過濾器(日本 POUL 公司製 U010z)來過濾，秤量殘留在過濾器的不溶物量。於不溶物量為碎片投入量的 2%以內，即 0.04 克以下時，判

斷已溶解。

< 觸媒的合成方法 >

參考例 1(鈦觸媒 A. 檸檬酸螯合鈦化合物的合成方法)

於具備攪拌機、冷凝器及溫度計的 3 公升燒瓶中，置入溫水(371 克)及檸檬酸·一水合物(532 克，2.52 莫耳)，使溶解及攪拌。於該攪拌中的溶液，從滴液漏斗徐徐添加四異丙氧化鈦(284 克，1.0 莫耳)。將該混合物加熱 1 小時，使回流，得到霧狀溶液。從所得到的溶液，在減壓下蒸餾、餾去異丙醇/水混合物。將殘留的溶液冷卻到比 70℃ 低的溫度為止，邊攪拌邊藉由滴液漏斗來徐徐添加 NaOH 的 32 重量%水溶液(380 克)。將所得到的生成物過濾，接著與乙二醇(504 克，8.1 莫耳)混合，然後在真空下加熱以去除異丙醇/水，得到稍微霧狀的淡黃色生成物(Ti 含量 3.85 重量%)。

參考例 2(鈦觸媒 B. 乳酸螯合鈦化合物的合成方法)

於具備攪拌機、冷凝器及溫度計的 2 公升燒瓶中，置入四異丙氧化鈦(284 克，1.0 莫耳)，邊攪拌邊從滴液漏斗添加乙二醇(218 克，3.51 莫耳)。調節添加速度，以使得反應熱將燒瓶內容物加溫到約 50℃。將所得到的反應混合物攪拌 15 分鐘，然後添加乳酸銨的 85 重量%水溶液(252 克)，得到透明的淡黃色生成物(Ti 含量 6.54 重量%)。

參考例 3(鈦觸媒 C. 鈦烷氧化物化合物的合成方法)

於具備攪拌機、冷凝器及溫度計的 2 公升燒瓶中，置入四異丙氧化鈦(284 克，1.0 莫耳)，邊攪拌邊從滴液漏斗

添加乙二醇(496 克, 8.0 莫耳)。調節添加速度, 以使得反應熱將燒瓶內容物加溫到約 50℃。於所得到的反應混合物中, 藉由滴液漏斗徐徐添加 NaOH 的 32 重量%水溶液(125 克), 得到透明的黃色液體(Ti 含量 5.2 重量%)。

實施例 1

(聚酯的合成)

分別計量 67.6 重量份的對酞酸二甲酯、17.4 重量份的順式/反式體比率為 75/25 的 1,4-環己烷二羧酸二甲酯、54 重量份的乙二醇、20 重量份的螺二醇、0.04 重量份的醋酸錳四水鹽、及對於所得到的聚酯而言鈦原子之量為 10ppm 的鈦觸媒 A, 投入酯交換反應裝置內。在 150℃使內容物溶解及攪拌。

邊攪拌邊將反應內容物的溫度徐徐升溫到 235℃為止, 同時餾出甲醇。於餾出指定量的甲醇後, 添加含有 0.02 重量份的三甲基磷酸之乙二醇溶液及 0.05 重量份的旭電化工業(股)製雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯)。於添加三甲基磷酸後, 攪拌 10 分鐘, 結束酯交換反應。然後將酯交換反應物移到聚合裝置。

接著, 邊攪拌聚合裝置內容物邊減壓及升溫, 邊餾出乙二醇邊進行聚合。再者, 減壓係費 90 分鐘從常壓減壓到 133Pa 以下, 升溫係費 90 分鐘從 235℃升溫到 270℃為止。於聚合中, 沒有特別發生隨著螺二醇的飛散之真空度不良等。

若聚合裝置的攪拌扭矩達到指定值, 則藉由氮氣使聚

合裝置內回到常壓，打開聚合裝置下部的閥，將腸狀的聚合物吐到水槽。用刀具來切割經水槽冷卻的聚酯腸料，使成碎片。

如此作而得到聚酯 A。所得到的聚酯 A 之固有黏度係 0.78，大氣下的膠化率係 20%，容易溶解於 THF 中。

除了使用 100 重量份的對酞酸二甲酯當作二羧酸成分，使用 64 重量份的乙二醇當作二醇成分以外，與上述同樣地聚合 PET 樹脂。所得到的 PET 樹脂之固有黏度係 0.65， T_g 係 80°C ，沒有觀察到結晶熔解熱峰。

(單層 2 軸拉伸薄膜的製膜)

對聚酯碎片 A 進行真空乾燥，但一部分見到塊狀物，故將其瓦解，然後供應給擠壓機。供應給擠壓機的聚酯，在 280°C 被熔融，藉由金屬不織布過濾器過濾後，由 T 模頭當作熔融片被擠出。熔融片係藉由靜電施加法(電極係使用直徑 0.15 毫米的鎢線)，在表面溫度經控制在 25°C 的鏡面滾筒上被冷卻固化，成為未拉伸片。使用該未拉伸片，測定光彈性係數。光彈性係數為 $85 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 。

(積層聚酯薄膜的製膜)

對上述聚酯 A 及 PET 樹脂分別進行真空乾燥後，分別供應給 2 台擠壓機。聚酯 A 及 PET 樹脂係分別在擠壓機中於 280°C 被熔融，通過齒輪泵及過濾器後，在 101 層的供料頭合流。此時，積層薄膜的兩表層係成為 PET 樹脂層，積層厚度以聚酯 A 層 / PET 樹脂層成為 1/2 的方式作交互積層。即，以聚酯 A 層為 50 層，以 PET 層為 51 層的方式作

交互積層。

將如此所得之由 101 層所構成的積層體，供應給模頭，擠出成片狀，藉由靜電施加法(直流電壓 8kV)，在表面溫度保持 25℃ 的流延鼓上急冷固化。

將所得到的流延薄膜導引至輥式縱拉伸機，藉由經加熱到 90℃ 的輥群來加熱，在周速不同的輥間於長度方向作 3 倍拉伸。將縱方向拉伸結束後的薄膜導引至拉幅式橫拉伸機。薄膜在拉幅機內被 100℃ 的熱風所預熱，在橫方向作 3.3 倍拉伸。使拉伸後的薄膜照原樣地在拉幅機內被 200℃ 的熱風所熱處理。如此作，可得到厚度 50 μ m 的薄膜。表 1 中顯示所得到的薄膜之特性。本發明的聚酯樹脂組成物，由於光彈性係數低於 100，折射率亦低，故作為積層薄膜時，具有優異的光反射性。

實施例 2～3

除了如表 1 所示地變更對酞酸二甲酯、1,4-環己烷二羧酸二甲酯、乙二醇及螺二醇的量比以及鈦觸媒的種類以外，與實施例 1 同樣地聚合聚酯。由所得到的聚酯樹脂組成物，沒有觀察到結晶熔解熱峰。再者，使用實施例 1 所聚合的 PET 樹脂，於同樣的條件下得到積層薄膜。表 1 中顯示結果。就實施例 2 及 3 而言，由於 T_g 分別與 PET 差異 10℃ 以上，故在將積層薄膜作 2 軸拉伸時，發生若干的不均，但由於在本發明的範圍內，故顯示應該滿意的特性。

實施例 4～7

除了如表 1 所示地變更對酞酸二甲酯、1,4-環己烷二羧

酸二甲酯、乙二醇及螺二醇的量以外，與實施例 1 同樣地聚合聚酯。由所得到的聚酯樹脂組成物，沒有觀察到結晶溶解熱峰。再者，使用實施例 1 所聚合的 PET 樹脂，於同樣的條件下得到積層薄膜。

結果示於表 1 中。實施例 4 亦顯示應該滿意的特性，但由於芳香環莫耳數大，故光彈性率若干增加。又，實施例 5 由於折射率十分低，故顯示優異的光反射性，但由於脂環族二羧酸成分及脂環族二醇成分的量增加了，故與 PET 的相溶性降低，層間剝離性變不足。實施例 6 的固有黏度為 0.65，在製膜時的積層性見到若干不均，與折射率比較下，反射率不大。實施例 7 由於固有黏度高到 0.95，故在製膜時的積層性見到若干不均，與折射率比較下，反射率不大。

實施例 8

除了使用實施例 1 所用的聚酯 A 及 PET 樹脂，使積層總數成為 251 層以外，同樣地製作積層聚酯薄膜。所得到的積層聚酯薄膜之厚度係 50 μm 。結果示於表 1 中。積層數由於從實施例 1 的 101 層增加到 251 層，故光反射層增加，顯示優異的光反射性。

實施例 9

除了使用 1,4-環己烷二羧酸二甲酯的順式/反式比率為 50/50 的 1,4-環己烷二羧酸二甲酯的以外，與實施例 1 同樣地得到聚酯薄膜。結果示於表 1 中。與實施例 1 比較下，由於 1,4-環己烷二羧酸二甲酯的反式比率高，故光彈性

係數成爲比實施例 1 還高之值。再者，沒有觀察到該聚合物的結晶熔解峰。

實施例 10～13

除了如表 1 所示地變更聚合觸媒的鈦觸媒 A 之添加量，將其添加時期變更爲在磷化合物添加後以外，與實施例 1 同樣地得到聚酯樹脂、單層薄膜及積層薄膜。大氣下的凝膠量係隨著鈦元素量而增加。又，於鈦元素量爲 5ppm 的實施例 10 中，聚合時間變長。結果示於表 1 中。

實施例 14

除了僅變更旭電化工業(股)製雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯)的添加量而使聚酯中所含有的磷元素量成爲 50ppm 以外，與實施例 10 同樣地聚合。由於磷元素量少，大氣下的膠化率係比較高的值。因此，積層薄膜的積層精度低，光反射性若干降低。結果示於表 1 中。

實施例 15

除了僅變更旭電化工業(股)製雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯)的添加量而使聚酯中所含有的磷元素量成爲 500ppm，鈦元素量成爲 65ppm 以外，與實施例 10 同樣地聚合。由於磷元素量多，故鈦觸媒的活性降低，看到若干的聚合中之真空度惡化。表 1 中顯示其它特性。

實施例 16

除了作爲酯交換觸媒，使用鈦觸媒 A，以鈦元素計相

96133165

99. 7. 27

修正頁
年 月 日

當於 45ppm，停止添加當作聚合觸媒的鈦觸媒以外，與實施例 13 同樣地聚合，得到薄膜。

於使用鈦觸媒當作酯交換觸媒時，大氣下的膠化率與實施例 13 比較下雖然在減輕的方向，但所得到的聚酯樹脂組成物之濁度係比實施例 13 高，所得到的積層薄膜之反射率亦比實施例 13 稍低。

比較例 1

除了代替環己烷二羧酸成分，共聚合 15 莫耳%的異酞酸，不共聚合螺二醇，使用 0.02wt%的一般三氧化錫當作聚縮合觸媒，在 285℃進行聚合以外，與實施例 1 同樣地聚合聚酯，得到積層薄膜。結果示於表 1 中，由於不含有脂環族二羧酸成分及脂環族二醇成分的任一者，故折射率及光彈性係數大，積層薄膜的反射率亦小。再者，所聚合的聚酯樹脂在 THF 中係沒有溶解性。

比較例 2

除了不共聚合環己烷二羧酸成分，共聚合 30 莫耳%的環己烷二甲醇成分代替螺二醇成分，使用 0.02wt%的一般三氧化錫當作聚縮合觸媒，在 285℃進行聚合以外，與實施例 1 同樣地聚合聚酯，得到積層薄膜。結果示於表 1 中，雖然折射率降低，但光彈性係數稍大，積層薄膜的反射率亦稍差。再者，所聚合的聚酯樹脂在 THF 中係沒有溶解性。

比較例 3

除了不共聚合環己烷二羧酸成分，共聚合 45 莫耳%的

螺二醇成分，使用 0.02wt% 的一般三氧化錫當作聚縮合觸媒，在 285℃ 進行聚合以外，與實施例 1 同樣地聚合聚酯，得到積層薄膜。結果示於表 1 中， T_g 及膠化率非常高，積層薄膜的剝離性亦差。又，聚縮合中低分子量物的飛沫多，稍微阻塞真空回路，發生真空度不良。再者，所聚合的聚酯樹脂在 THF 中係沒有溶解性。

比較例 4

除了共聚合 25 莫耳 % 的環己烷二羧酸成分，不共聚合螺二醇，使用 0.02wt% 的一般三氧化錫當作聚縮合觸媒，在 285℃ 進行聚合以外，與實施例 1 同樣地聚合聚酯，得到積層薄膜。結果示於表 1 中，雖然折射率在目標範圍內，但 T_g 下降，積層薄膜的剝離性差，反射率亦小。又，聚縮合中低分子量物的飛沫多，稍微阻塞真空回路，發生真空度不良。再者，所聚合的聚酯樹脂在 THF 中係沒有溶解性。

比較例 5

除了添加鈦觸媒，以鈦原子計為 510ppm 以外，藉由與實施例 10 同樣的方法來聚合聚酯樹脂。然而，由於鈦原子量過多，螺二醇膠化，碎片化困難。又，由於該聚合物膠化，故無法熔融製膜，無法測定以折射率為首的薄膜特性。又，該聚合物係不溶於 OCP 也不溶於 THF，固有黏度亦無法測定。

比較例 6

除了添加鈦觸媒，以鈦原子計為 3ppm 以外，藉由與實

施例 10 同樣的方法來聚合聚酯樹脂。然而，由於鈦原子量過少，聚合係無法達到指定的扭矩值，顯示已到盡頭。再者，聚縮合中低分子量物的飛沫多，阻塞真空回路，發生真空度不良。此處，在已到盡頭的時間點，聚合物由聚合槽吐出。所得到的聚合物之固有黏度低，雖然嘗試片化，但非常脆弱，無法進行評價。

比較例 7、8

除了如表 1 所示地變更聚合中所添加的旭電化工業(股)製雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯)之量以外，與實施例 10 同樣地進行聚合物的聚合。於比較例 7 中，由於所含有的磷原子量過多，聚合物的聚合係幾乎不進行，無法得到薄膜化所需要的碎片。於比較例 8 中，由於磷元素含量少，故大氣下的膠化率變大。又，熔融製膜的安定性亦差，無法得到積層薄膜。

【表 1】

表 1

	聚酯樹脂組成物的組成								
	二羧酸成分			二醇成分		芳香環 莫耳數 (mol/kg)	聚縮合 觸媒種	Ti 原子 (ppm)	P 原子 (ppm)
	種類 /mol%	種類/mol%	反式體	種類 /mol%	種類 /mol%				
實施例 1	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	10	80
實施例 2	TPA/75	CHDA/25	25%	EG/95	SPG/ 5	3.64	鈦觸媒 B	10	80
實施例 3	TPA/90	CHDA/10	25%	EG/75	SPG/25	3.55	鈦觸媒 C	10	80
實施例 4	TPA/95	CHDA/5	25%	EG/97	SPG/ 3	4.76	鈦觸媒 A	10	80
實施例 5	TPA/40	CHDA/60	25%	EG/40	SPG/60	1.17	鈦觸媒 A	10	80
實施例 6	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	10	80
實施例 7	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	10	80
實施例 8	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	10	80
實施例 9	TPA/80	CHDA/20	50%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	10	80
實施例 10	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	5	80
實施例 11	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	90	80
實施例 12	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	65	80
實施例 13	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	45	80
實施例 14	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	10	50
實施例 15	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	65	500
實施例 16	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	45	80
比較例 1	TPA/85	IPA/15	—	EG/100	—	5.20	Sb ₂ O ₃	—	80
比較例 2	TPA/100	—	—	EG/70	CHDM/30	4.61	Sb ₂ O ₃	—	80
比較例 3	TPA/100	—	—	EG/55	SPG/45	3.32	Sb ₂ O ₃	—	80
比較例 4	TPA/75	CHDA/25	25%	EG/100	—	3.87	Sb ₂ O ₃	—	80
比較例 5	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	510	80
比較例 6	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	3	80
比較例 7	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	10	520
比較例 8	TPA/80	CHDA/20	25%	EG/85	SPG/15	3.48	鈦觸媒 A	10	40

TPA：對酞酸成分

IPA：異酞酸成分

CHDA：環己烷二羧酸成分

EG：乙二醇成分

SPG：螺二醇成分

CHDM：環己烷二甲醇成分

【表 1-2】

表 1 續

	聚縮合 溫度 (°C)	聚酯樹脂組成物的特性						聚縮合	薄膜特性		
		Tg (°C)	結晶 熔解 熱量 (J/g)	折射率	固有 黏度	大氣下 膠化率 (%)	THF 溶解性	真空度 不良 有・無	光彈 性係 數 ($\times 10^{-12}$ Pa ⁻¹)	剝離性 (個)	反射率 (%)
實施例 1	270	78	nd	1.550	0.78	20	溶解	無	85	0	100
實施例 2	270	67	nd	1.555	0.73	10	溶解	無	88	1	97
實施例 3	270	90	nd	1.552	0.76	25	溶解	無	77	2	100
實施例 4	270	77	nd	1.568	0.68	5	溶解	無	98	0	89
實施例 5	270	86	nd	1.520	0.80	40	溶解	無	45	4	106
實施例 6	270	78	nd	1.550	0.65	18	溶解	無	85	0	93
實施例 7	270	78	nd	1.550	0.95	21	溶解	無	85	0	95
實施例 8	270	78	nd	1.550	0.78	18	溶解	無	85	0	110
實施例 9	270	82	nd	1.550	0.78	15	溶解	無	95	0	100
實施例 10	270	78	nd	1.550	0.75	2	溶解	無	85	0	100
實施例 11	270	78	nd	1.550	0.76	45	溶解	無	85	0	100
實施例 12	270	78	nd	1.550	0.75	40	溶解	無	85	0	100
實施例 13	270	78	nd	1.550	0.75	30	溶解	無	85	0	100
實施例 14	270	78	nd	1.550	0.76	46	溶解	無	85	0	93
實施例 15	270	78	nd	1.550	0.75	30	溶解	有	85	0	100
實施例 16	270	78	nd	1.550	0.76	25	溶解	無	85	0	95
比較例 1	285	74	nd	1.580	0.65	5	不溶解	無	120	0	83
比較例 2	285	80	nd	1.568	0.75	6	不溶解	無	105	2	87
比較例 3	285	103	nd	1.552	0.75	60	不溶解	有	83	5	95
比較例 4	285	62	nd	1.560	0.73	8	不溶解	有	93	5	85
比較例 5	270	78	nd	—	—	—	不溶解	無	—	—	—
比較例 6	270	78	nd	—	0.55	0	溶解	有	—	—	—
比較例 7	270	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 8	270	78	nd	1.550	0.76	60	溶解	無	85	—	—

Tg：玻璃轉移點溫度

nd：無法觀察

THF：四氫呋喃

實施例 17

(聚酯的合成)

分別計量 67.6 重量份的對酞酸二甲酯、17.4 重量份的順式/反式體比率為 70/30 的 1,4-環己烷二羧酸二甲酯、49 重量份的乙二醇、20 重量份的螺二醇、及 0.06 重量份的醋酸錳四水鹽，投入酯交換反應裝置內。接著，在 150℃ 使內容物溶解及攪拌。

邊攪拌邊將反應內容物的溫度徐徐升溫到 235℃ 為止，餾出甲醇。於餾出指定量的甲醇後，添加 0.019 重量份的三乙基膦醯基醋酸酯。添加三乙基膦醯基醋酸酯的 10 分鐘後，以鈦元素之量對於所得到的聚酯而言成為 30ppm 的方式，添加鈦觸媒 A。於添加鈦觸媒 A 後，再攪拌 10 分鐘，結束酯交換反應。然後，將酯交換反應物移到聚合裝置。

接著，邊攪拌聚合裝置內容物邊減壓及升溫，邊餾出乙二醇邊進行聚合。再者，減壓係費 90 分鐘從常壓減壓到 133Pa 以下，升溫係費 90 分鐘從 235℃ 升溫到 285℃ 為止。

於聚合裝置的攪拌扭矩增加值達到指定值的 80% 之時間點，維持著聚合裝置內的減壓狀態，添加 0.15 重量份的填充在 PET 瓶內的雙(2,6-二-第三丁基-4 甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯(旭電化工業製，商品名 PEP36)。再者，填充於 PET 瓶內的磷化合物，係將每個 PET 瓶安裝在以閥與聚合裝置分隔的箱內，於添加前使該箱內部的壓力與聚合

裝置內成爲相等地作減壓，藉由打開添加閥，以加到聚合裝置內。於添加磷化合物後，亦繼續進行聚合，於達到指定的攪拌扭矩增加值時，結束聚合。

聚合結束後，以氮氣使聚合裝置內回到常壓，打開聚合裝置下部的閥，使腸狀聚合物吐到水槽。以刀具來切割經水槽所冷卻的聚酯腸料，成爲碎片。

於第 1 批的聚合結束後，使聚合裝置的溫度回到初期狀態，原樣地再度投入原料，實施第 2 批的聚合。將所得到的 2 批部分之聚合物作均等地混合。如此作而得到聚酯 B。表 2、3 中顯示聚合物的特性。

(單層 2 軸拉伸薄膜的製膜)

對聚酯碎片 B 進行真空乾燥，但一部分見到的塊狀物、故將其瓦解，然後供應給擠壓機。供應給擠壓機的聚酯，在 280°C 被熔融，藉由金屬不織布過濾器過濾後，由 T 模頭當作熔融片被擠出。熔融片係藉由靜電施加法(電極係使用直徑 0.15 毫米的鎢線)，在表面溫度經控制在 25°C 的鏡面滾筒上被冷卻固化，成爲未拉伸片。使用該未拉伸片，測定光彈性係數。光彈性係數爲 $85 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 。

(積層聚酯薄膜的製膜)

對上述聚酯 B 及固有黏度爲 0.65 的 PET 樹脂，分別進行真空乾燥後，分別供應給 2 台擠壓機。聚酯 B 及 PET 樹脂係分別在擠壓機中於 280°C 被熔融，通過齒輪泵及過濾器後，在 101 層的供料頭合流。此時，積層薄膜的兩表層係成爲 PET 樹脂層，積層厚度以聚酯 B 層 / PET 樹脂層成

爲 1/2 方式作交互積層。即，以聚酯 B 層爲 50 層，以 PET 層爲 51 層的方式作交互積層。

將如此所得之由 101 層所構成的積層體，供應給模頭，擠出成片狀，藉由靜電施加法(直流電壓 8kV)，在表面溫度保持 25℃ 的流延鼓上急冷固化。

將所得到的流延薄膜導引至輥式縱拉伸機，藉由經加熱到 87℃ 的輥群來加熱，在周速不同的輥間於長度方向作 3.2 倍拉伸。將縱方向拉伸結束後的薄膜導引至拉幅式橫拉伸機。薄膜在拉幅機內被 100℃ 的熱風所預熱，在橫方向作 3.5 倍拉伸。使拉伸後的薄膜照原樣地在拉幅機內被 200℃ 的熱風所熱處理。如此作，可得到厚度 50 μ m 的薄膜。本發明的聚酯樹脂組成物，由於光彈性係數低於 $100 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ ，折射率亦低，故作為積層薄膜時，具有優異的光反射性。表 3 中顯示薄膜的特性。

實施例 18、19

除了如表 2 所示地變更所使用的鈦觸媒之種類以外，與實施例 17 同樣地聚合聚酯樹脂，得到薄膜。表 2、3 中顯示特性。

實施例 20

除了將減壓後所添加的磷化合物變更爲三乙基膦醯基醋酸酯以外，與實施例 17 同樣地聚合聚酯樹脂，得到薄膜。表 2、3 中顯示特性。

由於三乙基膦醯基醋酸酯係 5 價磷元素者，特別在第 2 批的聚合物中，熱降解異物係比第 1 批容易若干發生，色

調也是明顯地發黃。

實施例 21

除了併用 PEP36 和三乙基膦鹽基醋酸酯當作減壓後所添加的磷化合物以外，與實施例 17 同樣地聚合聚酯樹脂，得到薄膜。表 2、3 中顯示特性。5 價磷和 3 價磷各為 50%、熱降解異物或色調係比實施例 20 更經改善。

實施例 22

除了將減壓後所添加的磷化合物變更爲四(C12~C15 烷基)-4,4'-亞異丙基二苯基二亞磷酸酯(旭電化工業社製，商品名 AS1500)以外，與實施例 17 同樣地聚合聚酯樹脂，得到薄膜。表 2、3 中顯示特性。

實施例 23~28

除了如表 2 所示地變更減壓後磷化合物的添加時間點或磷化合物添加量及鈦觸媒量以外，與實施例 17 同樣地聚合聚酯樹脂，得到薄膜。表 2、3 中顯示特性。

實施例 29~33

除了將作為原料的對酞酸二甲酯、1,4 環己烷二羧酸二甲酯及其反式體含有比率、乙二醇、螺二醇、萘烷二羧酸二甲酯及異山梨糖醇的添加量各自變更爲如表 3 之組成以外，與實施例 17 同樣地聚合聚酯樹脂，得到薄膜。表 2、3 中顯示特性。

比較例 9

除了減壓後不添加磷化合物以外，與實施例 17 同樣地聚合聚酯樹脂，得到薄膜。特別地，第 2 批的聚合物中發

生超過 5 毫米的熱降解異物。製膜中聚合物過濾器被異物所堵塞，過濾壓力大幅上升，製膜在短時間內結束。表 2、3 中顯示特性。

比較例 10

不使用鈦觸媒當作聚合觸媒，而代替地添加三氧化錒，使錒金屬的量對於所得到的聚酯而言成為 100ppm，進行聚合。於將聚合物從聚合裝置吐出時，由於凝膠的混雜，見到腸料的粗細。又，於製膜時，層不均係大的，反射率不大。

比較例 11

如表 2 所示地變更減壓後所添加的磷化合物之量，進行聚合，但由於磷化合物的添加量過多，故觸媒鈍化，由於無法在 4 小時以內完成聚合，而在第 1 批中止。

比較例 12

除了如表 2 所示地變更磷化合物的添加量及鈦觸媒的添加量以外，與實施例 17 同樣地聚合聚酯樹脂。然而，由於鈦觸媒的量過少，無法在 4 小時以內完成聚合，故在第 1 批中止。

比較例 13

除了如表 2 所示地變更磷化合物的添加量及鈦觸媒的添加量以外，與實施例 17 同樣地聚合聚酯樹脂。然而，由於鈦觸媒的量過多，熱降解異物量和大氣下的凝膠量多，霧度亦高，色調也差。又，茲認為由於膠化，亦見到固有黏度值的上升。

由於在薄膜製膜中，亦容易發生凝膠，故積層精度差，所得到的積層薄膜之光學特性亦差。

【表 2】

表 2

	減壓開始前所添加的添加物				減壓後所添加的添加物		
	聚合觸媒		磷化合物(1)		磷化合物(2)		
	種類	金屬量 (ppm)	種類	重量%	種類	添加時期	重量%
實施例 17	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.15
實施例 18	鈦 B	Ti : 30	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.15
實施例 19	鈦 C	Ti : 30	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.15
實施例 20	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	TEPA	80%	0.14
實施例 21	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	TEPA PEP36	80%	0.072(TEPA) 0.075(PEP36)
實施例 22	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	AS1500	80%	0.27
實施例 23	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	PEP36	50%	0.15
實施例 24	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	PEP36	95%	0.15
實施例 25	鈦 A	Ti : 5	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.15
實施例 26	鈦 A	Ti : 100	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.15
實施例 27	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.05
實施例 28	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.28
實施例 29	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.15
實施例 30	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.15
實施例 31	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.15
實施例 32	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.15
實施例 33	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.15
比較例 9	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	—	—	—
比較例 10	Sb ₂ O ₃	Sb : 100	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.15
比較例 11	鈦 A	Ti : 30	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.50
比較例 12	鈦 A	Ti : 3	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.05
比較例 13	鈦 A	Ti : 510	TEPA	0.019	PEP36	80%	0.28

TEPA：三乙基膦醯基醋酸酯

PEP36：雙(2,6-二-第三丁基-4 甲基苯基)季戊四醇-2-亞磷酸酯

AS1500：四(C12~C15 烷基)-4,4'-亞異丙基二苯基二亞磷酸酯

【表 2-2】

表 2 續

	聚合時間 (分)	聚酯樹脂組成物的特性						
		磷元素量 (ppm)	熱降解異物 (個數)	大氣下 膠化率(%)	THF 溶解性	霧度 (%)	色調	
							L 值	b 值
實施例 17	180	170	A(0)	3	溶解	2	61	8
實施例 18	175	170	A(0)	3	溶解	3	61	7
實施例 19	185	170	A(0)	3	溶解	5	61	8
實施例 20	240	170	B(9)	5	溶解	3	59	12
實施例 21	220	170	B(6)	5	溶解	3	60	10
實施例 22	175	170	A(2)	3	溶解	2	61	7
實施例 23	210	170	A(0)	3	溶解	2	61	13
實施例 24	155	170	A(3)	3	溶解	2	60	11
實施例 25	245	170	A(2)	2	溶解	1	60	12
實施例 26	125	170	B(5)	10	溶解	8	59	14
實施例 27	145	70	B(7)	6	溶解	3	59	12
實施例 28	210	300	A(0)	3	溶解	2	58	11
實施例 29	170	170	A(0)	3	溶解	2	61	8
實施例 30	210	170	A(3)	12	溶解	2	59	11
實施例 31	190	170	A(0)	3	溶解	2	61	8
實施例 32	195	170	A(0)	0	溶解	2	58	14
實施例 33	185	170	A(0)	0	溶解	2	61	7
比較例 9	135	20	C	10	溶解	3	58	16
比較例 10	150	170	A	55	溶解	10	55	14
比較例 11	無法聚合	510	—	—	溶解	—	—	—
比較例 12	無法聚合	70	—	—	溶解	—	—	—
比較例 13	120	300	C	80	溶解	30	50	18

聚合時間：指從聚合裝置內的減壓開始到聚合結束為止的時間

【表 3】

表 3

	聚酯樹脂組成物的組成					
	二羧酸成分			二醇成分		芳香環莫耳數 (mol/kg)
	種類/(mol%)	種類/(mol%)	反式體(%)	種類/(mol%)	種類/(mol%)	
實施例 17	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 18	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 19	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 20	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 21	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 22	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 23	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 24	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 25	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 26	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 27	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 28	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 29	TPA/95	CHDA/5	30	EG/97	SPG/3	4.76
實施例 30	TPA/40	CHDA/60	30	EG/40	SPG/60	1.17
實施例 31	TPA/80	CHDA/20	50	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 32	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	ISB/15	3.88
實施例 33	TPA/90	DDC/10	70	EG/95	SPG/5	4.28
比較例 9	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 10	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 11	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 12	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 13	TPA/80	CHDA/20	30	EG/85	SPG/15	3.48

TPA：對酞酸成分

CHDA：環己烷二羧酸成分

EG：乙二醇成分

SPG：螺二醇成分

ISB：異山梨糖醇成分

DDC：萘烷二羧酸成分

【表 3-2】

表 3 續

	聚酯樹脂組成物的特性				薄膜特性		
	Tg (°C)	結晶溶解熱 量 (J/g)	折射率	固有黏度	光彈性係數 ($\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$)	剝離性 (個)	反射率 (%)
實施例 17	77	nd	1.550	0.73	85	0	100
實施例 18	77	nd	1.550	0.74	85	0	100
實施例 19	77	nd	1.550	0.73	85	0	100
實施例 20	77	nd	1.550	0.72	85	0	96
實施例 21	77	nd	1.550	0.73	85	0	98
實施例 22	77	nd	1.550	0.74	85	0	100
實施例 23	77	nd	1.550	0.72	85	0	96
實施例 24	77	nd	1.550	0.73	85	0	98
實施例 25	77	nd	1.550	0.73	85	0	98
實施例 26	77	nd	1.550	0.72	85	0	95
實施例 27	77	nd	1.550	0.74	85	0	98
實施例 28	77	nd	1.550	0.73	85	0	100
實施例 29	77	nd	1.568	0.72	97	0	88
實施例 30	86	nd	1.520	0.73	44	5	103
實施例 31	82	nd	1.550	0.74	94	1	100
實施例 32	84	nd	1.558	0.73	90	0	98
實施例 33	77	nd	1.563	0.72	82	1	92
比較例 9	77	nd	1.550	0.73	85	0	96
比較例 10	77	nd	1.550	0.72	85	0	80
比較例 11	—	—	—	—	—	—	—
比較例 12	—	—	—	—	—	—	—
比較例 13	77	nd	1.550	0.90	85	0	85

Tg：玻璃轉移點溫度

nd：無法觀察

實施例 34

(聚酯的合成)

將 67.6 重量份的對酞酸二甲酯(以下稱為 DMT)、17.4 重量份的順式/反式體比率為 75/25 的環己烷二羧酸二甲酯(以下稱為 CHDC)、50 重量份的乙二醇(以下稱為 EG)、及 19.9 重量份的螺二醇(以下稱為 SPG)投入酯交換反應裝置，添加當作酯交換反應觸媒的含 0.06 重量份的醋酸錳·四水鹽之 EG 溶液，添加含 0.01 重量份的氫氧化鉀之 EG 溶液，在 150℃ 使內容物溶解及攪拌。

費 4 小時邊攪拌邊將反應內容物的溫度徐徐升溫到 235℃ 為止，餾出甲醇。於餾出指定量的甲醇後，結束酯交換反應。然後，添加含 0.01 重量份的三甲基磷酸(以下稱為 TMPA)之 EG 溶液及含 0.12 重量份的旭電化工業(股)製雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯)(以下稱為 PEP36)之 EG 漿體。於添加 TMPA 等後，邊 30 分鐘攪拌剩餘的 EG 邊使餾出後，以鈦元素之量對於所得到的聚酯而言成為 30ppm 的方式，添加鈦觸媒 A 後，邊 10 分鐘攪拌剩餘的 EG 邊使餾出，完成反應。

然後，將酯交換反應物移到聚縮合反應裝置。接著，與第 1 批同樣地，進行第 2 批的酯交換反應。

接著，邊攪拌聚縮合反應裝置內容物邊減壓及升溫，邊餾出 EG 邊進行聚縮合反應。再者，減壓係費 120 分鐘從常壓減壓到 133Pa 以下，升溫係費 90 分鐘從 235℃ 升溫到 285℃ 為止。於聚縮合反應的期間，減壓回路沒有不良

發生，在 210 分鐘的聚縮合反應時間，攪拌扭矩達到指定值。用氮氣使聚縮合反應裝置內回到常壓，打開聚縮合反應裝置下部的閥，將腸狀的聚合物吐到水槽。用刀具來切割經水槽冷卻的聚酯腸料，使碎片化。於第 1 批的聚縮合反應結束後，使聚縮合反應裝置的溫度回到初期狀態。於碎片化結束後，使聚縮合反應裝置內的殘留聚合物垂流約 30 分鐘後，關閉聚縮合反應裝置下部的閥，爲了聚合物的抗氧化，使微量的氮氣流經吐出孔周邊。接著，實施第 2 批的聚縮合反應。又，於將聚縮合反應裝置的減壓回路解體時，看不到飛沫對回路的附著物。

表 4、5 中顯示如此所得到的聚酯 C 之組成及特性以及薄膜特性。再者，所得到的聚酯之特性係第 1 批的特性。
(單層 2 軸拉伸薄膜的製膜)

對第 1 批的聚酯 C 碎片作真空乾燥，但一部分見到塊狀物，故將其瓦解，然後供應給擠壓機。供應給擠壓機的聚酯，在 280℃ 被熔融，藉由金屬不織布過濾器過濾後，由 T 模頭當作熔融片被擠出。熔融片係藉由靜電施加法(電極係使用直徑 0.15 毫米的鎢線)，在表面溫度經控制在 25℃ 的鏡面滾筒上被冷卻固化，成爲未拉伸片。使用該未拉伸片，測定折射率及光彈性係數。折射率係 1.552，光彈性係數係 $85 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 。

(積層聚酯薄膜的製膜)

對上述聚酯 C 及 PET 樹脂分別進行真空乾燥後，分別供應給 2 台擠壓機。

聚酯 C 及 PET 樹脂係分別在擠壓機中於 280℃ 被熔融，通過齒輪泵及過濾器後，在 101 層的供料頭合流。此時，積層薄膜的兩表層係成為 PET 樹脂層，積層厚度以聚酯 C 層 / PET 樹脂層成為 1/2 的方式作交互積層。即，以聚酯 C 層為 50 層，以 PET 層為 51 層的方式作交互積層。

將如此所得之由 101 層所構成的積層體，供應給模頭，擠出成片狀，藉由靜電施加法（直流電壓 8kV），在表面溫度保持 25℃ 的流延鼓上急冷固化。

將所得到的流延薄膜導引至輥式縱拉伸機，藉由經加熱到 90℃ 的輥群來加熱，在周速不同的輥間於長度方向作 3 倍拉伸。將縱方向拉伸結束後的薄膜導引至拉幅式橫拉伸機。薄膜在拉幅機內被 100℃ 的熱風所預熱，在橫方向作 3.3 倍拉伸。使拉伸後的薄膜照原樣地在拉幅機內被 200℃ 的熱風所熱處理。如此作，可得到厚度 50μm 的薄膜。表 5 中顯示所得到的薄膜之特性。

以上，用本發明的聚酯 C 的單層薄膜之光彈性係數為低於 100^{-12}Pa^{-1} ，於作為積層薄膜時，剝離性沒有問題，光反射率為 100% 之優良。

實施例 35～46

於實施例 35～37 中，除了如表 4 所示地變更實施例 34 的酯交換反應觸媒之金屬化合物種及聚縮合反應觸媒之鈦觸媒以外，與實施例 34 同樣地，進行酯交換反應及聚縮合反應，得到聚酯 C 及薄膜。表 4、5 中顯示特性。再者，實施例 35 的金屬化合物之醋酸鎂係使用含 0.04 重量份

的 EG 溶液，實施例 36 之醋酸鋅係使用含 0.06 重量份的 EG 溶液，實施例 37 的醋酸鈷係使用含 0.04 重量份的 EG 溶液，而且聚縮合反應觸媒的四正丁基鈦酸酯係使用含 0.022 重量份的 EG 溶液。

於實施例 38、39、43 及 46 中，除了如表 4 所示地變更實施例 34 的鹼金屬量、聚縮合反應觸媒種類及磷化合物種類・量以外，與實施例 34 同樣地，進行酯交換反應及聚縮合反應，得到聚酯 C 及薄膜。表 4、5 中顯示特性。

又，於實施例 43 中，代替實施例 34 的 TMPA，使用三乙基膦鹽基醋酸酯。於實施例 46 中，代替實施例 34 的 PEP36，使用含有 0.2220 重量份的旭電化工業(股)製四(C12~C15 烷基)-4,4'-亞異丙基二苯基二亞磷酸酯的 EG 漿體。

於實施例 40~42 中，除了如表 4 所示地變更實施例 34 的鹼金屬種類以外，與實施例 34 同樣地，進行酯交換反應及聚縮合反應，得到聚酯 C 及薄膜。表 4、5 中顯示特性。再者，代替實施例 34 的氫氧化鉀，實施例 40 的氫氧化鈉係含 0.002 重量份的 EG 溶液，實施例 41 的醋酸鋰係含 0.01 重量份的 EG 溶液，在與氫氧化鉀的同一步驟作添加。又，實施例 42 的磷酸二氫鉀係使用含 0.01 重量份的 EG 漿體，在與 TMPA 等的同一步驟作添加。

於實施例 44、45 中，除了如表 4 地變更實施例 34 的聚縮合溫度以外，與實施例 34 同樣地得到聚酯 C 及薄膜。

。表 4、5 中顯示特性。

實施例 47～50

如表 4、5 所示地，變更實施例 34 的 DMT、CHDC、EG 及 SPG 的量比，同時稍微變更觸媒量等以外，與實施例 34 同樣地得到聚酯 C 及薄膜。於實施例 47 及 48 中，由於 T_g 係分別與 PET 有 10℃ 左右的不同，故於將積層薄膜作 2 軸拉伸時，發生若干的不均，但是在本發明的範圍內。於實施例 49 中，由於芳香環莫耳數大，故光彈性率若干增加。於實施例 50 中，由於芳香環莫耳數小，故折射率降低，顯示優良的光反射性，但由於共聚合成分量增加了，故與 PET 的相溶性若干降低，層間剝離性變弱。表 4、5 中顯示特性。

實施例 51、52

於實施例 51 及 52 中，如表 5 所示地變更實施例 34 的固有黏度。實施例 51 的固有黏度為 0.65，在製膜時的積層性見到若干的不均，與折射率比較下，反射率不大。於實施例 52 中，由於固有黏度高到 0.90，故在製膜時的積層性見到若干的不均，與折射率比較下，反射率不大。表 4、5 中顯示特性。

實施例 53

除了使用 CHDC 的順式/反式比率為 60/40 的 CHDC 以外，與實施例 34 同樣地，得到聚酯薄膜。與實施例 34 比較下，由於 CHDC 的反式比率高，光彈性係數成為比實施例 34 高的值。表 4、5 中顯示特性。

實施例 54

除了將積層總數 101 層變更為積層總數 251 層以外，與實施例 34 同樣地，得到積層聚酯薄膜。所得到的積層聚酯薄膜之厚度係 $50\mu\text{m}$ ，由於積層增加而光反射層增加，顯示優異的光反射性。表 4、5 中顯示特性。

比較例 14

除了不含 SPG，而且代替 CHDC 成分，使用 15 莫耳%的異酞酸二甲酯(以下稱為 DMI)以外，與實施例 34 同樣地，得到聚酯及薄膜。由於不含有脂環族二羧酸成分及脂環族二醇成分的任一者，聚酯的折射率及光彈性係數大，積層薄膜的反射率亦小。表 4、5 中顯示特性。

比較例 15

除了不含 CHDC，而且代替 SPG 成分，使用 30 莫耳%的 1,4-環己烷二甲醇(CHDM)以外，與實施例 34 同樣地，得到聚酯及薄膜。聚酯的折射率雖然降低，但光彈性係數稍大，積層薄膜的反射率亦稍差。表 4、5 中顯示特性。

比較例 16

除了不含 CHDC，而且將 SPG 成分的量變更為 45 莫耳%以外，與實施例 34 同樣地，得到聚酯及薄膜。聚酯的 T_g 、膠化率及熱減量率係非常高，積層薄膜的剝離性亦差。表 4、5 中顯示特性。

比較例 17

除了不含 SPG，將 CHDC 成分的量變更為 25 莫耳%以外，與實施例 34 同樣地，得到聚酯及薄膜。聚酯的折射

率雖然在目標範圍內，但 T_g 下降，積層薄膜的剝離性差，反射率亦小。表 4、5 中顯示特性。

比較例 18、19

於比較例 18 中，如表 4 所示地，以比本發明範圍還少的量添加實施例 34 的聚縮合反應觸媒之鈦觸媒 A，由於發生真空度不良，不能進行目標的聚縮合反應，故中止反應。

於比較例 19 中，除了添加聚縮合反應觸媒的三氧化 Sb 以外，與實施例 34 同樣地進行酯交換反應及聚縮合反應。但是，吐出後半係成為由吐出孔吐出粗細腸料的狀況，另外在後續批次的聚合物觀察到大的黑色異物，而且膠化率及熱減量率高。又，在所得到的積層薄膜看到積層厚度不均，剝離性和反射率差。表 4、5 中顯示特性。

比較例 20、21

於比較例 20 中，除了不用實施例 34 的 TMPA，而且以 PEP 添加量作為磷元素添加量(其在本發明範圍外的較少之量)以外，與實施例 34 同樣地進行酯交換反應及聚縮合反應。但是，於後續批次的聚合物觀察到大的黑色異物，而且膠化率及熱減量率高。於所得到的積層薄膜見到積層厚度不均，剝離性和反射率差。表 4、5 中顯示特性。

於比較例 21 中，除了增加實施例 46 的 AS1500 之添加量，合計磷元素添加量比本發明範圍還多地添加以外，與實施例 46 同樣地進行酯交換反應及聚縮合反應，結果由於不能進行目標的聚縮合反應，而中止反應。表 4、5 中顯示特性。

【表 4】

表 4

	聚酯樹脂組成物的組成					
	二羧酸成分			二醇成分		芳香環莫耳數 (mol/kg)
	種類/(mol%)	種類/(mol%)	反式體 (%)	種類/(mol%)	種類/(mol%)	
實施例 34	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 35	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 36	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 37	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 38	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 39	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 40	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 41	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 42	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 43	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 44	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 45	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 46	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 47	TPA/75	CHDA/25	25	EG/95	SPG/ 5	3.64
實施例 48	TPA/90	CHDA/10	25	EG/75	SPG/25	3.55
實施例 49	TPA/95	CHDA/5	25	EG/97	SPG/ 3	4.76
實施例 50	TPA/40	CHDA/60	25	EG/40	SPG/60	1.17
實施例 51	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 52	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 53	TPA/80	CHDA/20	40	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 54	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 14	TPA/85	IPA/15	—	EG/100	—	5.20
比較例 15	TPA/100	—	—	EG/70	CHDM/30	4.61
比較例 16	TPA/100	—	—	EG/55	SPG/45	3.32
比較例 17	TPA/75	CHDA/25	25	EG/100	—	3.87
比較例 18	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 19	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 20	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 21	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48

TPA：對酞酸成分

CHDA：環己烷二羧酸成分

EG：乙二醇成分

SPG：螺二醇成分

IPA：異酞酸成分

CHDM：1,4-環己烷二甲醇成分

【表 4-2】

表 4 續

	酯交換反應(EI)			添加物			聚縮合反應觸媒		
	EI 觸媒			鹼金屬			觸媒種	觸媒 添加量 (ppm)	金屬 元素量 (ppm)
	金屬化合 物	化合物 添加量 (ppm)	金屬 元素量 (ppm)	化合物種	化合物 添加量 (ppm)	金屬 元素量 (ppm)			
實施例 34	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
實施例 35	醋酸 Mg	400	45	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 B	460	30
實施例 36	醋酸 Zn	600	177	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 C	580	30
實施例 37	醋酸 Co	400	94	氫氧化 K	100	59	TBT	220	30
實施例 38	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	10	6	鈦觸媒 A	260	10
實施例 39	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	50	30	鈦觸媒 A	780	30
實施例 40	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 Na	20	6	鈦觸媒 A	780	30
實施例 41	醋酸 Mn	600	131	醋酸 Li	100	7	鈦觸媒 A	780	30
實施例 42	醋酸 Mn	600	131	磷酸二氫 K	100	29	鈦觸媒 A	780	30
實施例 43	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
實施例 44	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
實施例 45	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
實施例 46	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
實施例 47	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	50	30	鈦觸媒 A	520	20
實施例 48	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
實施例 49	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	30	18	鈦觸媒 A	260	10
實施例 50	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
實施例 51	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
實施例 52	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
實施例 53	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
實施例 54	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
比較例 14	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
比較例 15	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
比較例 16	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
比較例 17	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
比較例 18	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	80	3
比較例 19	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	三氧化 Sb	650	543
比較例 20	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30
比較例 21	醋酸 Mn	600	131	氫氧化 K	100	59	鈦觸媒 A	780	30

醋酸 Mn：醋酸錳・4 水鹽

醋酸 Mg：醋酸鎂・4 水鹽

醋酸 Zn：醋酸鋅・2 水鹽

醋酸 Co：醋酸鈷・4 水鹽

氫氧化 K：氫氧化鉀

氫氧化 Na：氫氧化鈉

醋酸 Li：醋酸鋰・2 水鹽

磷酸二氫 K：磷酸二氫鉀

TBT：四正丁基鈦酸酯

三氧化 Sb：三氧化銻

二氧化 Ge：二氧化鍺

【表 4-3】

表 4 續

	磷化合物添加量							聚縮合反應性		
	磷化合物(1)			3 價的磷化合物(2)			合計 磷 元素量 (ppm)	聚縮合 溫度 (°C)	真空度 不良 有・無	聚合 時間 (分)
	種類	化合物 添加量 (ppm)	磷 元素量 (ppm)	種類	化合物 添加量 (ppm)	磷 元素量 (ppm)				
實施例 34	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	210
實施例 35	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	204
實施例 36	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	193
實施例 37	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	218
實施例 38	TPMA	50	11	PEP36	500	49	60	285	無	183
實施例 39	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	184
實施例 40	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	181
實施例 41	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	182
實施例 42	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	206
實施例 43	TEPA	160	22	PEP36	1200	118	140	285	無	202
實施例 44	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	270	無	235
實施例 45	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	290	無	170
實施例 46	TPMA	100	22	AS1500	2220	118	140	285	無	204
實施例 47	TPMA	100	22	PEP36	700	69	91	285	無	198
實施例 48	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	184
實施例 49	TPMA	50	11	PEP36	500	49	60	285	無	185
實施例 50	TPMA	100	22	PEP36	2000	196	218	285	無	172
實施例 51	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	175
實施例 52	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	233
實施例 53	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	180
實施例 54	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	210
比較例 14	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	225
比較例 15	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	230
比較例 16	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	188
比較例 17	TPMA	100	22	PEP36	1200	118	140	285	無	205
比較例 18	TPMA	50	11	PEP36	500	49	60	285	有	反應中止
比較例 19	TPMA	500	110	PEP36	3000	294	404	285	無	123
比較例 20	TPMA	—	—	PEP36	400	39	39	285	無	152
比較例 21	TPMA	100	22	AS1500	10200	541	563	285	無	反應中止

TPMA：三甲基磷酸

TEPA：三乙基磷醯基醋酸酯

PEP36：雙(2,6-二-第三丁基-4 甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯

AS1500：四(C12~C15 烷基)-4,4'-亞異丙基二苯基二亞磷酸酯

【表 5】

表 5

	聚酯樹脂組成物的組成					
	二羧酸成分			二醇成分		芳香環莫耳數 (mol/kg)
	種類/(mol%)	種類/(mol%)	反式體(%)	種類/(mol%)	種類/(mol%)	
實施例 34	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 35	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 36	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 37	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 38	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 39	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 40	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 41	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 42	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 43	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 44	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 45	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 46	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 47	TPA/75	CHDA/25	25	EG/95	SPG/5	3.64
實施例 48	TPA/90	CHDA/10	25	EG/75	SPG/25	3.55
實施例 49	TPA/95	CHDA/5	25	EG/97	SPG/3	4.76
實施例 50	TPA/40	CHDA/60	25	EG/40	SPG/60	1.17
實施例 51	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 52	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 53	TPA/80	CHDA/20	40	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 54	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 14	TPA/85	IPA/15	—	EG/100	—	5.20
比較例 15	TPA/100	—	—	EG/70	CHDM/30	4.61
比較例 16	TPA/100	—	—	EG/55	SPG/45	3.32
比較例 17	TPA/75	CHDA/25	25	EG/100	—	3.87
比較例 18	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 19	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 20	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 21	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48

T_g：玻璃轉移點溫度

nd：無法觀察

【表 5-2】

表 5 續

	聚酯樹脂組成物的特性											
	固有黏度	金屬元素量(ppm)										
		Mn	Mg	Zn	Co	K	Na	Li	Ti	Sb	Ge	P
實施例 34	0.71	120	—	—	—	57	41	—	28	—	—	119
實施例 35	0.70	—	40	—	—	58	—	—	29	—	—	120
實施例 36	0.71	—	—	160	—	59	14	—	28	—	—	120
實施例 37	0.71	—	—	—	85	57	—	—	30	—	—	122
實施例 38	0.71	115	—	—	—	6	13	—	9	—	—	53
實施例 39	0.71	120	—	—	—	29	40	—	30	—	—	120
實施例 40	0.72	125	—	—	—	—	46	—	29	—	—	122
實施例 41	0.71	120	—	—	—	—	40	7	29	—	—	118
實施例 42	0.72	120	—	—	—	27	41	—	28	—	—	141
實施例 43	0.71	125	—	—	—	57	39	—	29	—	—	125
實施例 44	0.70	120	—	—	—	58	39	—	29	—	—	119
實施例 45	0.71	115	—	—	—	58	40	—	29	—	—	118
實施例 46	0.72	120	—	—	—	57	40	—	30	—	—	121
實施例 47	0.70	120	—	—	—	29	27	—	19	—	—	78
實施例 48	0.70	120	—	—	—	56	40	—	28	—	—	118
實施例 49	0.70	125	—	—	—	18	13	—	9	—	—	55
實施例 50	0.72	120	—	—	—	57	40	—	30	—	—	188
實施例 51	0.65	120	—	—	—	57	39	—	29	—	—	120
實施例 52	0.90	120	—	—	—	58	38	—	29	—	—	118
實施例 53	0.71	120	—	—	—	58	40	—	29	—	—	120
實施例 54	0.72	120	—	—	—	57	41	—	28	—	—	119
比較例 14	0.72	120	—	—	—	57	40	—	28	—	—	122
比較例 15	0.70	125	—	—	—	57	39	—	28	—	—	120
比較例 16	0.70	115	—	—	—	58	39	—	28	—	—	121
比較例 17	0.71	120	—	—	—	57	38	—	30	—	—	119
比較例 18	—	得不到聚合物，無法測定				—	—	—	—	—	—	—
比較例 19	0.71	120	—	—	—	56	—	—	—	520	—	351
比較例 20	0.70	125	—	—	—	58	39	—	29	—	—	35
比較例 21	—	得不到聚合物，無法測定				—	—	—	—	—	—	—

【表 5-3】

表 5 續

	聚 酯 樹 脂 組 成 物 的 特 性								薄 膜 特 性		
	Tg (℃)	結晶溶解 熱量 (J/g)	熱降解 黑色物 (個數)	膠化率(%)		熱減量率(%)		折 射 率	光彈性 係數 ($\times 10^{-12}$ Pa ⁻¹)	剝離 性 (個)	反射率 (%)
				大氣下	氮氣下	大氣下	氮氣下				
實施例 34	78	nd	A(0)	26	2	0.8	0.2	1.552	85	0	100
實施例 35	77	nd	A(0)	29	3	0.9	0.3	1.553	86	0	97
實施例 36	80	nd	A(0)	31	2	0.9	0.2	1.548	84	1	99
實施例 37	79	nd	A(0)	30	3	1.0	0.3	1.550	85	0	100
實施例 38	77	nd	A(1)	34	2	0.8	0.3	1.552	86	0	100
實施例 39	80	nd	B(6)	31	3	0.6	0.2	1.554	85	2	97
實施例 40	79	nd	A(1)	33	2	0.9	0.4	1.552	87	1	100
實施例 41	77	nd	A(0)	33	4	1.3	0.3	1.550	83	0	97
實施例 42	79	nd	B(7)	37	5	1.0	0.6	1.553	85	1	99
實施例 43	78	nd	B(5)	27	2	1.1	0.6	1.557	88	2	97
實施例 44	78	nd	B(4)	28	2	0.8	0.5	1.553	86	0	99
實施例 45	79	nd	B(6)	30	5	1.1	0.6	1.556	85	0	100
實施例 46	80	nd	A(2)	29	3	0.8	0.3	1.551	89	1	97
實施例 47	67	nd	A(0)	30	3	0.7	0.4	1.555	88	2	97
實施例 48	90	nd	A(2)	31	4	0.9	0.4	1.552	77	3	100
實施例 49	77	nd	A(0)	27	3	0.6	0.2	1.568	98	0	89
實施例 50	86	nd	B(6)	39	9	1.4	0.6	1.520	45	4	106
實施例 51	78	nd	A(0)	30	3	0.9	0.2	1.552	85	0	93
實施例 52	78	nd	A(2)	32	6	0.8	0.2	1.552	85	0	95
實施例 53	82	nd	A(0)	29	3	0.7	0.4	1.550	92	0	100
實施例 54	78	nd	A(0)	26	2	0.8	0.2	1.552	85	0	110
比較例 14	78	nd	A(0)	1	0	0.8	0.2	1.580	120	0	83
比較例 15	80	nd	A(3)	33	1	0.7	0.4	1.568	105	2	85
比較例 16	103	nd	C	63	24	2.6	1.1	1.552	83	6	95
比較例 17	62	nd	C	52	11	0.8	0.5	1.560	93	7	85
比較例 18	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 19	79	nd	C	63	21	2.2	1.4	1.550	85	6	86
比較例 20	80	nd	C	58	17	2.5	1.9	1.556	86	5	88
比較例 21	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

實施例 55

(聚酯的合成)

分別計量 67.6 重量份的對酞酸二甲酯、17.4 重量份的順式/反式體比率為 75/25 的 1,4-環己烷二羧酸二甲酯(以下稱為 CHDC)、54 重量份的乙二醇、20 重量份的螺二醇(以下稱為 SPG)、及 0.04 重量份的醋酸錳四水鹽，投入酯交換反應裝置內。在 150℃ 使內容物溶解及攪拌。

邊攪拌邊將反應內容物的溫度徐徐升溫到 235℃ 為止，餾出甲醇。於餾出指定量的甲醇後，添加含 0.02 重量份(作為 P 元素的 28ppm)的三乙基膦醯基醋酸酯(以下稱為 TEPA)之乙二醇溶液及 0.15 重量份的旭電化工業(股)製雙(2,6-二-第三丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯)(作為 P 元素的 147ppm，以下稱為 PEP36)，完成酯交換反應。於添加三乙基膦醯基醋酸酯後，攪拌 10 分鐘，鈦原子的量對於所得到的聚酯而言成為 20ppm 的方式添加鈦觸媒 A。然後，將酯交換反應物移到聚合裝置。

接著，邊攪拌聚合裝置內容物邊減壓及升溫，邊餾出乙二醇邊進行聚合。再者，減壓係費 90 分鐘從常壓減壓到 133Pa 以下，升溫係費 90 分鐘從 235℃ 升溫到 285℃ 為止。於聚合裝置的攪拌扭矩增加值達到指定值的時間點，用氮氣使聚合裝置內回到常壓，打開聚合裝置下部的閥，將腸狀的聚合物吐到水槽。用刀具來切割經水槽冷卻的聚酯腸料，得到碎片。所得到的聚酯之固有黏度為 0.72。

於上述碎片摻合 PEP36(使重量比成為 0.15wt%)後，藉

由 65 mm、L/D 為 31.5 的排氣式二軸擠壓機，在 250℃ 熔融擠出，得到固有黏度 0.65、膠化率 1.0%、色調 b 值 10、霧度 1.0 且耐熱性優異的聚酯樹脂組成物 D。

除了同樣地使用 100 重量份的對酞酸二甲酯、64 重量份的乙二醇以外，與上述同樣地聚合 PET 樹脂。所得到的 PET 樹脂之固有黏度為 0.65， T_g 為 80℃。

(單層 2 軸拉伸薄膜的製膜)

將聚酯樹脂組成物 D 的碎片供應給排氣式二軸擠壓機，熔融後藉由金屬不織布過濾器來過濾後，由 T 模頭當作熔融片被擠出。熔融片係藉由靜電施加法(電極係使用直徑 0.15 毫米的鎢線)，在表面溫度經控制在 25℃ 的鏡面滾筒上被冷卻固化，成為未拉伸片。使用該未拉伸片，測定光彈性係數。光彈性係數為 $85 \times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$ 。

(積層聚酯薄膜的製膜)

將上述聚酯 D 及 PET 樹脂分別供應給 2 台排氣式二軸擠壓機。聚酯 D 及 PET 樹脂係分別在擠壓機中被熔融，通過齒輪泵及過濾器後，在 101 層的供料頭合流。此時，積層薄膜的兩表層係成為 PET 樹脂層，積層厚度以聚酯 D 層/PET 樹脂層成為 1/2 的方式作交互積層。即，以聚酯 D 層為 50 層，以 PET 層為 51 層的方式作交互積層。

將如此所得之由 101 層所構成的積層體，供應給模頭，擠出成片狀，藉由靜電施加法(直流電壓 8kV)，在表面溫度保持 25℃ 的流延鼓上急冷固化。

將所得到的流延薄膜導引至輥式縱拉伸機，藉由經加

熱到 90℃ 的輥群來加熱，在周速不同的輥間於長度方向作 3 倍拉伸。將縱方向拉伸結束後的薄膜導引至拉幅式橫拉伸機。薄膜在拉幅機內被 100℃ 的熱風所預熱，在橫方向作 3.3 倍拉伸。使拉伸後的薄膜照原樣地在拉幅機內被 200℃ 的熱風所熱處理。如此作，可得到厚度 50 μm 的薄膜。

表 6、7 中顯示所得到的聚酯樹脂組成物 D 和薄膜的特性。本發明的聚酯樹脂組成物，由於光彈性係數為 $85 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ ，折射率 1.550 亦低，故作為積層薄膜時，具有優異的光反射性。

實施例 56

除了如表 6 所示地變更鈦觸媒的種類以外，與實施例 55 同樣地聚合聚酯。再者，使用實施例 55 所聚合的 PET 樹脂，藉由同樣的條件得到積層薄膜。表 6、7 中顯示結果。與實施例 55 同樣地顯示應該滿意的特性。

實施例 57

除了將鈦觸媒的種類變更為由螯合物所成的烷氧化物以外，與實施例 55 同樣地聚合聚酯。再者，使用實施例 55 所聚合的 PET 樹脂，藉由同樣條件得到積層薄膜。表 6、7 中顯示結果。與實施例 55 比較下，雖然膠化率、色調 b 值及霧度若干惡化，但顯示作為品質應該滿意的特性。

實施例 58、59

除了如表 6 所示地變更 CHDC 及 SPG 的量比以外，與實施例 55 同樣地聚合聚酯。再者，使用實施例 55 所聚合

的 PET 樹脂，藉由同樣的條件得到積層薄膜。

表 6、7 中顯示結果。實施例 58 雖然也顯示應該滿意的特性，但由於芳香環莫耳數大，光彈性率若干增加。又，實施例 59 由於折射率十分低，而顯示優異的光反射性，但由於共聚合成分量增加，故與 PET 的相溶性降低，層間剝離性弱，由於 SPG 的共聚合量多，膠化率若干變高。

實施例 60、61

除了如表 6 所示地變更 Ti 觸媒量以外，與實施例 55 同樣。表 6、7 中顯示結果，實施例 60 由於 Ti 觸媒量多，故膠化率稍高，b 值上升。另一方面，實施例 61 由於減少 Ti 觸媒，反而得到膠化率、b 值皆低的良好結果。

實施例 62、63

除了捏合用的 PEP36 分別成為 0.05wt%、0.50wt%以外，與實施例 55 同樣地得到聚酯薄膜。表 6、7 中顯示結果。實施例 62 由於捏合後的聚酯之磷量少到 75ppm，結果膠化率若干上揚。

又，於實施例 63 中，由於捏合後的聚酯之磷量為 420ppm，故膠化率變低，霧度若干上升。

實施例 64

除了 CHDC 的順式、反式體之比係使用反式體 40%者以外，與實施例 55 同樣地得到聚酯薄膜。表 6、7 中顯示結果。聚合時由於反式體的析出而稍微堵塞所投入的配管等，成為氣味。所得到的薄膜亦由於反式體多，而光彈性係數若干變高。

實施例 65

除了代替 CHDC，變更爲 25 莫耳 % 的 蔡 烷 酸 二 甲 酯 以 外，與實施例 55 同樣地得到聚酯薄膜。表 6、7 中顯示結果。品質雖然滿意，但是剝離性稍差。

實施例 66

除了代替 SPG，變更爲 10 莫耳 % 的 異 山 梨 糖 醇 以 外，與實施例 55 同樣地得到聚酯薄膜。表 6、7 中顯示結果。品質雖然滿意，但是色調 b 值稍高。

比較例 22

除了代替 CHDC，添加 15 莫耳 % 的 異 酞 酸，不添加螺二醇，使用 0.02wt% 的一般三氧化錫當作聚縮合觸媒以外，與實施例 55 同樣地聚合聚酯，得到積層薄膜。表 6、7 中顯示結果。由於不含有脂環族二羧酸成分及脂環族二醇成分的任一者，故聚酯的折射率及光彈性係數大，積層薄膜的反射率亦小。

比較例 23

除了不添加 CHDC，添加 30 莫耳 % 的 環 己 烷 二 甲 醇 成分以代替 SPG，使用 0.02wt% 的一般三氧化錫當作聚縮合觸媒以外，與實施例 55 同樣地聚合聚酯，得到積層薄膜。表 6、7 中顯示結果。聚酯的折射率雖然降低，但是光彈性係數若干大，積層薄膜的反射率亦若干差。

比較例 24

除了不共聚合 CHDC，共聚合 45 莫耳 % 的 SPG，使用 0.02wt% 的一般三氧化錫當作聚縮合觸媒以外，與實施例

55 同樣地聚合聚酯，得到積層薄膜。表 6、7 中顯示結果。聚酯的 T_g 及膠化率非常高，積層薄膜的剝離性亦差。又，聚縮合反應中的低分子量物之飛沫多，稍微堵塞真空回路，發生真空度不良。

比較例 25

除了共聚合 25 莫耳%的 CHDC，不共聚合 SPG，使用 0.02wt% 的一般三氧化錫當作聚縮合觸媒以外，與實施例 55 同樣地聚合聚酯，得到積層薄膜。表 6、7 中顯示結果。聚酯的折射率雖然在目標範圍內，但 T_g 下降，積層薄膜的剝離性差，反射率亦小。

比較例 26

除了添加以鈦元素計為的 60ppm 的鈦觸媒以外，藉由與實施例 55 同樣的方法來得到積層薄膜。表 6、7 中顯示結果。由於鈦原子係大量的，故非常地促進膠化， b 值為高者。

比較例 27

除了添加以鈦元素計為的 0.4ppm 的鈦觸媒以外，藉由與實施例 55 同樣方法來聚合，但如表 6、7 所示的結果，由於鈦原子係微量，故延長聚合時間，結局為無法得到目標的聚合度。

比較例 28

除了將捏合中所使用的磷化合物變更為 1.50wt% 以外，藉由與實施 55 同樣的方法得到積層薄膜。表 6、7 中顯示結果。捏合後的聚酯中之磷量係變成非常多之 1100ppm，

膠化率雖然非常低，但是只能得到霧度 5.5%之高者。

比較例 29

除了在聚縮合反應前添加 1.50wt%的 PEP36 以外，藉由與實施例 55 同樣的方法來聚合，但如表 6、7 所示地，Ti 觸媒鈍化了，無法得到目標的聚合度之聚酯。

【表 6】

表 6

	聚酯樹脂組成物的組成					
	二羧酸成分			二醇成分		芳香環莫耳數 (mol/kg)
	種類/(mol%)	種類/(mol%)	反式體 (%)	種類/(mol%)	種類/(mol%)	
實施例 55	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 56	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 57	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 58	TPA/95	CHDA/5	25	EG/97	SPG/ 5	4.76
實施例 59	TPA/40	CHDA/60	25	EG/40	SPG/60	1.17
實施例 60	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 61	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 62	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 63	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 64	TPA/80	CHDA/20	40	EG/85	SPG/15	3.48
實施例 65	TPA/75	DDA/25	—	EG/85	SPG/15	3.42
實施例 66	TPA/80	CHDA/20	—	EG/90	ISB/10	3.48
比較例 22	TPA/85	IPA/15	—	EG/100	—	5.20
比較例 23	TPA/100	—	—	EG/70	CHDM/30	4.61
比較例 24	TPA/100	—	—	EG/55	SPG/45	3.32
比較例 25	TPA/75	CHDA/25	25	EG/100	—	3.87
比較例 26	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 27	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 28	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48
比較例 29	TPA/80	CHDA/20	25	EG/85	SPG/15	3.48

TPA：對酞酸成分

IPA：異酞酸成分

CHDA：環己烷二羧酸成分

DDA：萘烷二羧酸成分

EG：乙二醇成分

SPG：螺二醇成分

CHDM：環己烷二甲醇成分

ISB：異山梨糖醇成分

【表 6-2】

表 6 續

	聚酯樹脂組成物的組成						
	聚縮合 觸媒種	Ti 原子 (ppm)	磷化合物 1		磷化合物 2		固有黏度
			種類	添加量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)	
實施例 55	鈦觸媒 A	20	TEPA	0.02 (P:28ppm)	PEP36	0.15 (P:147ppm)	0.72
實施例 56	鈦觸媒 B	20	TEPA	0.02 (P:28ppm)	PEP36	0.15 (P:147ppm)	0.73
實施例 57	鈦觸媒 C	20	TEPA	0.02 (P:28ppm)	PEP36	0.15 (P:147ppm)	0.72
實施例 58	鈦觸媒 A	20	TEPA	0.02 (P:28ppm)	PEP36	0.15 (P:147ppm)	0.72
實施例 59	鈦觸媒 A	20	TEPA	0.02 (P:28ppm)	PEP36	0.15 (P:147ppm)	0.72
實施例 60	鈦觸媒 A	50	TEPA	0.02 (P:28ppm)	PEP36	0.15 (P:147ppm)	0.72
實施例 61	鈦觸媒 A	5	TEPA	0.02 (P:28ppm)	PEP36	0.15 (P:147ppm)	0.70
實施例 62	鈦觸媒 A	20	TEPA	0.02 (P:28ppm)	PEP36	0.05 (P:49ppm)	0.72
實施例 63	鈦觸媒 A	20	TEPA	0.02 (P:28ppm)	PEP36	0.15 (P:147ppm)	0.72
實施例 64	鈦觸媒 A	20	TEPA	0.02 (P:28ppm)	PEP36	0.15 (P:147ppm)	0.72
實施例 65	鈦觸媒 A	20	TEPA	0.02 (P:28ppm)	PEP36	0.15 (P:147ppm)	0.73
實施例 66	鈦觸媒 A	20	TEPA	0.02 (P:28ppm)	PEP36	0.15 (P:147ppm)	0.69
比較例 22	Sb ₂ O ₃	—	TEPA	0.02 (P:28ppm)	—	—	0.72
比較例 23	Sb ₂ O ₃	—	TEPA	0.02 (P:28ppm)	—	—	0.72
比較例 24	Sb ₂ O ₃	—	TEPA	0.02 (P:28ppm)	—	—	0.72
比較例 25	Sb ₂ O ₃	—	TEPA	0.02 (P:28ppm)	—	—	0.72
比較例 26	鈦觸媒 A	60	TEPA	0.02 (P:28ppm)	—	—	0.72
比較例 27	鈦觸媒 A	0.4	TEPA	0.02 (P:28ppm)	—	—	無法聚合
比較例 28	鈦觸媒 A	20	TEPA	0.02 (P:28ppm)	—	—	0.72
比較例 29	鈦觸媒 A	20	TEPA	0.02 (P:28ppm)	PEP36	1.50 (P:1470ppm)	無法聚合

TEPA：三乙基膦鹽基醋酸酯

PEP36：雙(2,6-二-第三丁基-4 甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯

【表 7】

表 7

	磷化合物捏合後的聚酯樹脂組成物的品質				
	捏合磷化合物		總 磷添加量 (ppm)	磷量 測定值 (ppm)	Tg (°C)
	種類	添加量(w t %)			
實施例 55	PEP36	0.15 (P:147ppm)	322	207	78
實施例 56	PEP36	0.15 (P:147ppm)	322	210	78
實施例 57	PEP36	0.15 (P:147ppm)	322	208	78
實施例 58	PEP36	0.15 (P:147ppm)	322	209	77
實施例 59	PEP36	0.15 (P:147ppm)	322	210	86
實施例 60	PEP36	0.15 (P:147ppm)	322	208	78
實施例 61	PEP36	0.15 (P:147ppm)	322	209	78
實施例 62	PEP36	0.05 (P:49ppm)	126	75	78
實施例 63	PEP36	0.50 (P:490ppm)	637	420	78
實施例 64	PEP36	0.15 (P:147ppm)	322	209	77
實施例 65	PEP36	0.15 (P:147ppm)	322	207	78
實施例 66	PEP36	0.15 (P:147ppm)	322	207	78
比較例 22	—	—	28	20	78
比較例 23	—	—	28	22	80
比較例 24	—	—	28	21	103
比較例 25	—	—	28	22	62
比較例 26	—	—	28	22	78
比較例 27	—	—	28	22	—
比較例 28	PEP36	1.50 (P:1470ppm)	1498	1100	78
比較例 29	—	—	1498	1120	—

Tg：玻璃轉移點溫度

PEP36：雙(2,6-二-第三丁基-4 甲基苯基)季戊四醇-二-亞磷酸酯

【表 7-2】

表 7 續

	磷化合物捏合後的聚酯樹脂組成物的品質						薄膜特性		
	結晶熔解 熱量 (J/g)	折射率	固有 黏度	大氣下 膠化率 (%)	色調 b 值	霧度 (%)	光彈性係 數 ($\times 10^{-12} \text{Pa}^{-1}$)	剝離性 (個)	反射率 (%)
實施例 55	nd	1.550	0.65	1.0	10	1.0	85	0	100
實施例 56	nd	1.550	0.66	1.0	10	0.9	86	1	99
實施例 57	nd	1.550	0.65	2.9	13	1.5	85	1	98
實施例 58	nd	1.568	0.65	0.5	9	0.7	98	0	89
實施例 59	nd	1.520	0.67	5.0	12	3.0	45	4	106
實施例 60	nd	1.550	0.65	3.0	15	2.0	85	0	98
實施例 61	nd	1.550	0.66	0.5	7	0.8	85	0	98
實施例 62	nd	1.550	0.68	4.0	11	0.9	85	0	100
實施例 63	nd	1.550	0.68	0.5	10	1.5	85	0	99
實施例 64	nd	1.551	0.66	1.0	10	0.9	95	0	92
實施例 65	nd	1.551	0.65	1.0	10	1.5	78	2	98
實施例 66	nd	1.562	0.62	1.0	15	1.8	95	0	94
比較例 22	nd	1.580	—	5.0	5	0.5	120	0	83
比較例 23	nd	1.568	—	6.0	4	0.4	105	2	87
比較例 24	nd	1.552	—	61.0	12	2.1	83	5	95
比較例 25	nd	1.560	—	0.8	5	0.8	93	5	90
比較例 26	nd	1.550	—	40	20	2.0	85	1	99
比較例 27	—	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 28	nd	1.550	0.67	0.1	7	5.5	85	1	99
比較例 29	—	—	—	—	—	—	—	—	—

nd：無法觀察

產業上的利用可能性

依照本發明，可得到折射率且光彈性係數低、熱降解異物經抑制的聚酯樹脂組成物。

由本發明所得之聚酯樹脂組成物係光彈性係數低，適合作為液晶顯示器用薄膜。又，由本發明的聚酯樹脂組成物所構成的層與 PET 所構成的層所交互積層的薄膜，係光反射性優異，適合於反射材用途。

公告本

102 年 8 月 09 日修正本

十、申請專利範圍：

1. 一種聚酯樹脂組成物，其係含有聚酯樹脂之組成物，滿足下述式(1)~(5)；該聚酯樹脂係在全部二羧酸成分中，至少含有 5~80 莫耳 % 的環己烷二羧酸成分；相對於全部二羧酸成分，含有 20~95 莫耳 % 之從 2,6-萘二甲酸成分、對酞酸成分及異酞酸成分所選出之至少一種二羧酸成分當作其他二羧酸成分；及在全部二醇成分中，含有 5~80 莫耳 % 的螺二醇成分、20~95 莫耳 % 的乙二醇；

$$65^{\circ}\text{C} \leq \text{玻璃轉移點溫度} \leq 90^{\circ}\text{C} \cdots (1)$$

$$1.500 \leq \text{鈉 D 線的折射率} \leq 1.570 \cdots (2)$$

$$5 \leq \text{鈦元素含量} \leq 500\text{ppm} \cdots (3)$$

$$50 \leq \text{磷元素含量} \leq 500\text{ppm} \cdots (4)$$

$$\text{膠化率} \leq 50\% \cdots (5)$$

其中，膠化率係指聚酯樹脂組成物在大氣下經 $285^{\circ}\text{C} \times 2.5\text{hr}$ 的條件作加熱處理後，鄰氯酚不溶成分重量對於全體的比例。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚酯樹脂組成物，其中含有 30~200ppm 的從鹼土類金屬、Zn、Mn 及 Co 所選出的金屬元素、2~1000ppm 的鹼金屬元素、50~500ppm 的磷元素，而且對於四氫呋喃而言係以 2 克/升以上溶解。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚酯樹脂組成物，其中含有具從烷氧基、苯氧基、鹽化物基、胺基及羥基所組成族群所選出的至少一種取代基之鈦化合物作為鈦。
4. 如申請專利範圍第 3 項之聚酯樹脂組成物，其中鈦化合

物的取代基係從 β 二酮系官能基、羥基羧酸系官能基及酮酯系官能基所組成族群所選出的至少一種官能基。

5. 如申請專利範圍第 1 項之聚酯樹脂組成物，其中含有作為環己烷二羧酸成分的順式體及反式體，於全部環己烷二羧酸成分中，反式體的含有比率係 40% 以下。
6. 如申請專利範圍第 1 項之聚酯樹脂組成物，其中聚酯樹脂中所含有的芳香環莫耳數，換算成每 1 公斤聚酯樹脂，係 4.8 莫耳以下。
7. 一種積層聚酯薄膜，其交互積層有如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之聚酯樹脂組成物所成之層及聚對酞酸乙二酯樹脂組成物所成之層。
8. 如申請專利範圍第 7 項之積層聚酯薄膜，其光反射率係 90% 以上。
9. 一種聚酯樹脂組成物之製法，係製造如申請專利範圍第 1 項之聚酯樹脂組成物的方法，其包含於至少使用：在全部二羧酸成分中為 5~80 莫耳 % 的環己烷二羧酸成分；相對於全部二羧酸成分為 20~95 莫耳 % 之從 2,6-萘二甲酸成分、對酞酸成分及異酞酸成分所選出之至少一種二羧酸成分當作其他二羧酸成分；及在全部二醇成分中為 5~80 莫耳 % 的螺二醇成分、20~95 莫耳 % 的乙二醇來製造聚酯樹脂時，以對於所得到的聚酯樹脂組成物而言，鈦元素量成為 5ppm 以上、500ppm 以下的方式，添加鈦化合物，以對於所得到的聚酯樹脂組成物而言，磷元素量成為 50ppm 以上、500ppm 以下的方式，更添加

磷化合物之步驟。

10. 如申請專利範圍第 9 項之聚酯樹脂組成物之製法，其中在聚合觸媒的添加後，開始聚合反應器內的減壓，然後在聚酯達到目標的聚合度之前的期間，添加磷化合物。
11. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之聚酯樹脂組成物之製法，其中鈦元素含量係 5ppm 以上且 100ppm 以下，而且磷元素含量係 70ppm 以上且 300ppm 以下。
12. 如申請專利範圍第 9 項之聚酯樹脂組成物之製法，其係以對於所得到的聚酯樹脂組成物而言，金屬元素量成為 30ppm 以上、200ppm 以下的方式，添加含從鹼土類金屬、Zn、Co 及 Mn 所組成族群所選出的至少 1 種金屬之金屬化合物，進行酯交換反應，接著以對於所得到的聚酯樹脂組成物而言，鈦元素量成為 5ppm 以上、500ppm 以下的方式，添加鈦化合物當作聚縮合反應觸媒，以對於所得到的聚酯樹脂組成物而言，磷元素量成為 50ppm 以上、500ppm 以下的方式，更添加磷化合物，進行聚縮合反應的方法，其中在聚縮合反應以前的任一步驟中，含有以對於所得到的聚酯樹脂組成物而言，鹼金屬元素成為 2ppm 以上、1000ppm 以下的方式，添加鹼金屬化合物的步驟。
13. 如申請專利範圍第 12 項之聚酯樹脂組成物之製法，其中所得到的聚酯樹脂組成物之氮氣下的膠化率係 10% 以下，而且差示熱・熱重量同時測定的熱減量率在大氣下係 2% 以下，在氮氣下係 1% 以下。

- 14.如申請專利範圍第 9 項之聚酯樹脂組成物之製法，其中在聚縮合反應結束後，更捏合 3 價的磷化合物。
- 15.如申請專利範圍第 9 項之聚酯樹脂組成物之製法，其中於磷化合物所含有的磷元素之內，50 莫耳 %以上係 3 價的磷元素。
- 16.如申請專利範圍第 12 項之聚酯樹脂組成物之製法，其中鹼金屬化合物係從鉀、鈉及鋰所選出的至少 1 種金屬元素之化合物。
- 17.如申請專利範圍第 12 項之聚酯樹脂組成物之製法，其中鹼金屬化合物係從氫氧化物、醋酸鹽及磷酸鹽所選出的至少 1 種化合物。
- 18.如申請專利範圍第 12 項之聚酯樹脂組成物之製法，其中鹼金屬化合物的添加時期係在酯交換反應前。