I304417

公告本

# 發明專利說明書

（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： 94142192

※ 申請日期： 94.11.30　　※IPC 分類：C08G 63/183, 13/78 B29C 49/02

## 一、發明名稱：（中文/英文）

聚酯樹脂、其成形體及彼等之製造方法

POLYESTER RESIN, MOLDED ARTICLE OF THE SAME AND PRODUCTION METHOD THEREOF

## 二、申 請 人：（共 1 人）

**姓名或名稱：**（中文/英文）

日商旭化成化學股份有限公司

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

**代表人：**（中文/英文）

藤原　健嗣

FUJIWARA, TAKETSUGU

**住居所或營業所地址：**（中文/英文）

日本國東京都千代田區有樂町一丁目 1 番 2 號

1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, JA PAN

**國　籍：**（中文/英文）

日本 JA PAN

## 三、發明人：(共 3 人)

姓　名：(中文/英文)

1. 横山　宏
   YOKOYAMA, HIROSHI
2. 岡本　裕重
   OKAMOTO, HIROSHIGE
3. 網中　宗明
   AMINAKA, MUNEAKI

國　籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 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；2004 年 11 月 30 日；特願 2004-345240
2. 日本；2004 年 11 月 30 日；特願 2004-345242
3. 日本；2005 年 04 月 06 日；特願 2005-109937
4. 日本；2005 年 04 月 18 日；特願 2005-119627
5. 日本；2005 年 08 月 16 日；特願 2005-235815
6. 日本；2005 年 08 月 16 日；特願 2005-235816
7. 日本；2005 年 08 月 16 日；特願 2005-235817

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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。

## 九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於涵蓋從低聚合度至高聚合度，聚合物末端之羧基量及乙醛等雜質之含量低，並且加工時醛產生量少，色相良好，分子量分布狹窄之高品質，成形性亦優良之聚酯樹脂(尤其聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂)，微粉量低，操作性良好且成形體品質亦良好之聚酯樹脂粒狀物，以及由上述高品質聚酯樹脂成形而成之預成形體(preform)及中空體。

【先前技術】

以聚對苯二甲酸伸乙酯(以下簡稱「PET樹脂」)為代表之聚酯樹脂具有優良耐熱性、耐候性、機械物性及透明性等特徵。活用此等特徵，聚酯樹脂不僅應用於纖維及磁帶，且廣泛地應用於製造飲料容器所用之預成形體及各種用途之射出成形品，或包裝膜及片材等押出成形品等。尤其，將預成形體經吹製成形製造之中空體，具有重量輕、耐衝擊性及透明性優良等特徵。因此，此種中空體被使用做為碳酸飲料或果汁、茶或礦泉水等各種飲料水之容器，或醬油、調味醬或沙拉油等液體調味料或液狀食品，或化妝品或液體洗劑等之容器而急速地增加，更可預測今後市場將更為擴大。對於此種容器，除共同具有優良強度、耐衝擊性及透明性外，並要求對內容物之味道不造成影響。因此，所使用之聚酯樹脂需要聚合度高、不著色及乙醛等雜質之含量少之高品質者。又，亦強烈地期望在工業上可安定且

生產性良好地以低成本製造。

使用於此種用途之聚酯樹脂之製造方法，為藉由將對苯二甲酸(以下簡稱「PTA」)或如對苯二甲酸二甲酯(以下簡稱「DMT」)之PTA之低級醇二酯，與乙二醇(以下簡稱「EG」)等伸烷二醇，在無觸媒或金屬羧酸鹽等觸媒存在下進行酯交換反應或直接酯化反應，預先製造對苯二甲酸貳-β-羥基乙酯(以下簡稱「BHET」)等中間體或低聚合度物；繼而，將上述中間體或低聚合度物在縮合反應觸媒存在下，於熔融狀態減壓加熱，並將副產出之伸烷二醇抽出系統外，進行熔融聚合至期望之聚合度而製造。

或者，藉由上述熔融聚合製造中聚合度聚合物粒狀物後，再於固體狀態及減壓下，或於惰性氣體氣流中加熱，將副產出之伸烷二醇向系統外抽出，進行高聚合度化之固相聚合，製造聚酯樹脂(參照例如專利文獻1)。

然而，固相聚合中為得到成形體，需將熔融聚合後冷卻固化之中聚合度聚合物粒狀物再度於高溫加熱並乾燥及結晶化後，進行長時間固相聚合，形成高聚合度粒狀物。因此，必須具有「將該粒狀物再度冷卻，運送及貯存後，再度加熱乾燥，並供給熔融成形機，成形為最終成形體或容器製造用預成形體」之複雜步驟。

先前，儘管如此複雜之步驟，但仍施行固相聚合，係由於溫度低，不易引起熱分解反應，且不產生著色及分解生成物之故。再者，由於聚合時可藉由揮發從聚合物除去揮發性雜質，所以可製造高品質之聚合物。然而該技術有「除

必須有特殊且複雜之設備及方法之外，需要長時間，且由於重複加熱-冷卻數次，使用之能源亦大」之問題。又，固相聚合中，有「產生大量難以熔融之粉末狀聚合物，其一則成為異物而阻礙成形，再則造成成形體之表面性質、耐久性及透明性等品質下降」之問題。又，由於藉由固相聚合製造之粒狀物芯部與表面部分在分子量方面產生差異，使分子量分布變寬。因此，加工前後之分子量變動增大，使製品品質難以穩定。又，粒狀物表面部分具有高聚合度及極高結晶度。因此，加工時剪斷產熱增大，分子鏈切斷造成分子量降低，並且加工時乙醛副產量增多、熱劣化導致之著色程度增加。

至今，正嘗試著不進行固相聚合，只藉由熔融聚合以得到高聚合度之聚酯樹脂。由於聚酯樹脂之縮聚反應平衡常數非常小，需將副產出之伸烷二醇排除至系統外，使初始聚合度增加。然而，若進行高聚合度化，由於變為高黏性，將伸烷二醇除去變得更為困難。因此，曾提出在使聚合度增高之最終縮合反應槽中，使用可增大反應液之表面積並可充分將表面更新之橫型攪拌型裝置之技術(參照例如專利文獻2及3)。藉由使用此種技術，雖可得到高聚合度之聚酯樹脂，然而使用包括橫型攪拌槽型裝置，且聚合裝置本體具回轉驅動部分之裝置之技術仍有以下之缺點。

首先，聚合在高真空下實施時，由於回轉驅動部分無法完全密封，無法防止微量空氣之滲入，因而無法避免聚合體之著色。為防止空氣之滲入而使用密封油時，則無法避

免密封油之混入，仍無法避免聚合體品質之降低。又，即使運轉初期密封性高，長時間持續運轉期間，亦會有密封性降低等維護上之沉重問題。

再者，就在飲料容器方面極為重視之乙醛等雜質而言，要降低其含量亦頗為困難。其係因為滲入空氣而容易副產乙醛等，又，若為橫型之攪拌槽型，在工業規模之裝置中，由於液體深度較深，將使乙醛等雜質殘存於聚合體中。

關於乙醛，近年提出藉由熔融脫氣處理等從熔融聚合PET中使其強制性地減少後，以熔融狀態原樣直接形成預成形體之技術。

例如，提出將熔融聚合後之熱塑性聚酯，使固有黏度實質上不增大之方式脫氣處理，使乙醛濃度減少後，成形為預成形體之技術(參照專利文獻4)。然而該技術中，由於使用附有排氣孔之押出機，對高聚合度之聚酯而言，因黏度過高，無法充分地將乙醛降低。又，一則由於剪斷產熱或加熱器加熱造成局部性高溫，再則由於軸密封部分滲入空氣使著色增強，因此分解生成物大量地產生。為防止著色，雖同時提出添加含磷化合物之技術，然而品質無法充分提高。

又，亦有將在極限黏度為0.5~0.75 dl/g之聚酯熔融體中注入惰性氣體後，在聚合反應器中於260~285℃及減壓下進行熔融聚合得到之極限黏度為0.75~0.95 dl/g之低乙醛含量之聚酯熔融體進行射出成形之技術(參照專利文獻5)。然而，依據本發明人之檢討，該技術由於使用橫型雙軸攪拌型反

應器做為聚合反應器，需要長時間高聚合度化，再者，由於從軸密封部分滲入空氣，明顯地造成著色。又，工業規模大小之反應器中，由於液深變深，除使高聚合度化變得困難外，降低乙醛亦變得不可能。在工業規模中，為藉由橫型反應器脫氣而於聚酯熔融體中均勻地注入足夠量之惰性氣體，亦為極困難之事。

又，亦有將反應器中聚合之聚酯不經中間固化而流入混合器中，並於該混合器中注入氮及一氧化碳等乙醛除去劑後，藉由閃蒸槽(flash tank)除去乙醛，然後輸送至成形機以得到成形體之技術(參照專利文獻6)。該技術中，係將混合除去劑之聚酯通過模頭，以多數條狀、線狀或帶狀押出至減壓氛圍之閃蒸槽中，使該押出物落至閃蒸槽床面後，急速發泡而使乙醛除去。該技術中，聚合反應器之形狀並未詳細地記載。然而，該技術中假定使用一般使用之橫型雙軸攪拌型反應器，為得到高聚合度，必須長時間聚合，由於從軸部分滲入空氣，明顯地著色。再者，該技術中除反應器之外，由於必須附帶混合器及閃蒸槽等特殊設備，步驟變得複雜。此外，由於混合器及閃蒸槽內為聚合物長時間滯留之場所，亦將使進行局度熱分解，顯著著色之劣化聚合物混入製品中。

又，亦有將樹脂熔融原樣從聚合機輸送至成形機，再進行成形之技術(參照專利文獻7)。然而，該方法中使用橫型攪拌聚合機，為了得到高聚合度，必須長時間聚合；再者，由於從軸密封部分滲入空氣，明顯地著色。另外，亦必須

有乙醛等之脫除裝置，然而脫除裝置除使熔融滯留時間更長，顏色惡化之外，生產成本亦將上升。

除增加乙醛之脫除裝置以外，另有添加乙醛捕捉劑之技術(參照專利文獻8)。然而大量地使用乙醛捕捉劑，有產生來自捕捉劑本身之臭氣及著色之問題。

如上所述，先前之熔融聚合技術中，即使可使乙醛等揮發性雜質降低，亦無法得到高聚合度且色相良好之聚酯樹脂之成形體。

除使用上述在聚合裝置本體中具有回轉驅動部分之裝置之技術以外，藉由熔融聚合得到高聚合度PET之方法，先前尚提出從聚合反應器之上部將聚合中間體藉由重力落下，同時聚合之方法。

例如，將聚酯於真空中形成絲狀落下，製造期望分子量之聚酯之技術(參照專利文獻9)。該技術中，由於若將落下之絲狀物再度循環，則聚酯之品質降低，故應一次聚合完成。由於此種方法中，聚合時間難以延得很長，要得到高聚合度之聚合體非常困難。又，聚合器中之絲條容易切斷，得到之聚合體之品質變動非常劇烈；又從絲條飛散之低分子量縮合物會污染噴嘴表面，而使絲條從噴嘴向正下方射出變得困難，其結果，絲條互相接觸、偏斜並聚集在一起，形成粗大纖維狀而落下，因而妨害反應。如以上所述，問題叢生。

為解決此種不適切之問題，亦提出為PET初期縮合物之BHET及/或其低聚合體之初期縮合物之連續縮合法，其為

於惰性氣體流通之氛圍中，將該原料從噴嘴沿著垂直地垂懸之線狀物藉由重力落下，同時於340℃之反應容器溫度下聚合之方法(參照專利文獻10)。然而，依照本發明人等之檢討，在惰性氣體流通之氛圍中，無法以足夠速度將副產出之EG從反應物中除去，得不到飲料容器所需求之高聚合度聚合體。再者，於高達340℃之高溫顯著地產生熱分解，只能得到著色為黃色之聚合體。

此外，亦有聚酯與聚醯胺之製法，其為在反應容器內沿著垂直地配置之線狀支持體使聚合物藉由重力落下，同時聚合之方法(參照專利文獻11)。又，亦有聚酯之製法，其為將平均聚合度8~12(相當於極限黏度0.1 dl/g以下)之PET寡聚物以285℃供給，並使其沿著垂直地配置於反應容器內之圓筒狀金屬網藉由重力落下，將該反應器內減壓，同時進行聚合之技術(參照專利文獻12)。再者，亦提出使熔融黏度為0.5 Pa·s(相當於極限黏度0.1 dl/g以下)之PET樹脂之聚合中間體吸收惰性氣體，將聚合中間體於減壓下沿著導板藉由重力落下，同時進行聚合之方法及裝置(參照專利文獻13)。

然而，依照本發明人等之檢討，即使原樣使用上述方法，在可實現工業化規模之設備中，無法得到具有目標聚合度之聚合體。再者，從多孔板吐出之聚合體激烈地發泡，污染設置噴嘴面及支持體之容器壁面。該污染物在長期間運轉中分解、改質及著色，此種劣化物混入聚合體中，使製品之品質變差。

此外，亦提出將對苯二甲酸貳羥基乙酯或其寡聚物供給濡溼壁塔，於減壓下連續聚合時，使反應物之溫度隨著流下而連續地降低，並且從塔之下部進行真空抽氣之聚合方法(參照專利文獻14)。然而，依照本發明人等之檢討，原樣使用上述方法無法得到高聚合度之聚合物，另一方面為使聚合速度提高而降低聚合中間體供給量時，產生聚合中間體之單流(single flow)，無法得到良好品質之聚合物。

如以上所述，先前之重力落下式熔融聚合技術(專利文獻9~14)中，無法提供代替固相聚合技術，可在工業上安定且生產性良好地製造高品質之高聚合度聚酯樹脂之方法。又，此等重力落下式熔融聚合技術，全無述及得到乙醛等低分子量揮發性物質含量少之成形體之技術。

[專利文獻1]日本特開昭58-45228號公報

[專利文獻2]日本特開昭48-102894號公報

[專利文獻3]日本特開平9-77857號公報

[專利文獻4]日本特開2000-117819號公報

[專利文獻5]日本專利第3345250號說明書

[專利文獻6]日本特表2001-516389號公報

[專利文獻7]日本特表2000-506199號公報

[專利文獻8]日本特表2002-514239號公報

[專利文獻9]美國專利第3110547號公報

[專利文獻10]日本特公平4-58806號公報

[專利文獻11]日本特開昭53-17569號公報

[專利文獻12]日本特公昭48-8355號公報

[專利文獻13]國際公開第99/65970號說明書

[專利文獻14]日本特開昭58-96627號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

本發明之目的，為提供涵蓋從低聚合度至高聚合度，聚合物末端之羧基量及乙醛等雜質之含量低，並且加工時醛產生量少，色相良好，分子量分布狹窄之高品質、成形性優良之聚酯樹脂(尤其聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂)；除上述優良特徵之外，結晶度低且加工時品質降低少之聚酯樹脂；環狀三聚體含有率低且加工性優良之聚酯粒狀物；微粉量低，操作性良好之外，成形體之品質亦良好之聚酯樹脂粒狀物；以及上述高品質聚酯樹脂成形所形成之預成形體(preform)及中空體。

[解決該課題之機構]

本發明人等為解決上述課題專心研究之結果，驚奇地發現藉由使用「聚酯樹脂之聚合中間體(預聚物)以熔融狀態從原料供給口連續地供給至聚合器，從多孔板之孔吐出後，沿支持體於減壓下落下同時聚合」之新穎原理之聚合器，於特定條件聚合，可達成先前公知聚合裝置所無法達到之低溫熔融縮聚，並且其生產性亦極優良，因而完成本發明。

亦即，本發明之構成如以下項目。

(1) 一種聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂，其係於減壓下或惰性氣體氛圍下藉由熔融聚合所得到，具有下列(A)~(F)之特性：

(A)極限黏度[η]；0.4~2.5 dl/g之範圍，

(B)聚合物末端之羧基量；30 meq/kg以下，

(C)乙醛含量；10 ppm以下，

(D)依照六氟異丙醇溶液之透過法測定之色相；L值為99以上且b值為0.4以下，

(E) Mw/Mn；1.8~2.3之範圍，及

(F)環狀三聚體含量；5 wt%以下；

(2) 如(1)之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂，其結晶度為55%以下；

(3) 如(1)或(2)之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂，其環狀三聚體含量為0.8 wt%以下；

(4) 一種粒狀物，其係將(1)~(3)之任一項之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂製粒所得到，該粒狀物中粒徑1 mm以下微粉之含量為5 mg/kg以下；

(5) 一種預成形體，其係將聚合器內為熔融狀態之(1)~(3)之任一項之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂經由導管，以(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+60℃)以下之溫度供給射出成形機，繼而射出成形而得到，其具有以下(G)~(I)之特性：

(G)聚合物末端之羧基量；30 meq/kg以下，

(H)乙醛含量；10 ppm以下，

(I)依照六氟異丙醇溶液之透過法測定之色相；L值為98以上且b值為0.7以下；

(6) 一種聚對苯二甲酸伸乙酯中空體，其係將(5)記載之

預成形體吹製成形所得到，其具有以下(J)~(L)之特性：

(J)聚合物末端之羧基量；30 meq/kg以下，

(K)乙醛含量；10 ppm以下，

(L)依照六氟異丙醇溶液之透過法測定之色相；L值為98以上且b值為0.8以下；

(7) 一種預成形體，其係將聚合器內為熔融狀態之(1)~(3)之任一項之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂經由導管，以(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+60℃)以下之溫度押出，供給壓縮成形機，繼而壓縮成形而得到，其具有以下(G)~(I)之特性：

(G)聚合物末端之羧基量；30 meq/kg以下，

(H)乙醛含量；10 ppm以下，

(I)依照六氟異丙醇溶液之透過法測定之色相；L值為98以上且b值為0.7以下；

(8) 一種聚對苯二甲酸伸乙酯中空體，其係將(7)之預成形體吹製成形而得到，其具有以下(J)~(L)之特性：

(J)聚合物末端之羧基量；30 meq/kg以下，

(K)乙醛含量；10 ppm以下，

(L)依照六氟異丙醇溶液之透過法測定之色相；L值為98以上且b值為0.8以下；

(9) 一種聚酯樹脂之製造方法，其為將極限黏度[η]為0.2~2.0 dl/g之聚酯之聚合中間體以熔融狀態從原料供給口供給聚合器，並從多孔板之孔吐出後，在該聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+30℃)以下之溫度，及下

列式(1)之條件下

S1/S2>1 ・・・ (式1)

S1：落下之聚酯樹脂之表面積

S2：支持體與聚酯樹脂接觸之面積，

沿著支持體之向外表面落下，同時於減壓下或減壓惰性氣體氛圍下進行聚合；其中該聚合中間體含有以金屬原子之總量計3~300 ppm之觸媒以做為縮聚觸媒，該觸媒為至少一種以上選自下列之觸媒：以金屬原子換算，未達50 ppm之Sn系觸媒，選自Ti、Ge、Al、Mg且各未達100 ppm之觸媒，以及選自上述以外之週期表第IB族及第II~第VIII族之金屬且各未達300 ppm之觸媒；

(10) 如(9)之聚酯樹脂之製造方法，其中該聚合中間體與至少一種鹼化合物共存；

(11) 如(9)或(10)之聚酯樹脂之製造方法，其中該聚合中間體與至少一種磷化合物共存；

(12) 一種聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含將

(S)結晶度；35%以下及

(T)乙醛含有率；30 ppm以下之固體狀態聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂做為原料，並對該固體狀態之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂施行選自加熱處理、真空處理及洗淨處理中之一種以上之處理，得到

(U)結晶度；55%以下，

(V) Mw/Mn=1.8~2.3，及

(W)乙醛含有率為作為原料之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之含有率之50%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂；

(13) 如(12)之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其中作為原料之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之乙醛含有率為15 ppm以下；

(14) 如(12)或(13)之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其中作為原料之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂為將極限黏度[η]於0.2~2.0 dl/g範圍之聚對苯二甲酸伸乙酯之聚合中間體以熔融狀態從原料供給口供給聚合器，並從多孔板之孔吐出後，在該聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+30℃)以下之溫度，及下列式(1)之條件下

S1/S2>1 ・・・ (式1)

S1：落下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之表面積

S2：支持體與聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂接觸之面積，

沿著支持體之向外表面落下，同時於減壓下或減壓惰性氣體氛圍下進行聚合而得之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂。

(15) 如(12)~(14)之任一項之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含將作為原料之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂於加熱溫度：140~220℃，加熱時間：20分鐘~10小時之範圍進行加熱處理，使乙醛含有率成為3 ppm以下；

(16)一種聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含藉由將極限黏度[η]為0.2~2.0 dl/g範圍，環狀三聚體之含有率為0.8重量%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯之聚合中間體以熔融狀態從原料供給口供給聚合器，並從多孔板之孔吐出後，在該聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+30℃)以下之溫度下，沿著支持體落下，同時於減壓下進行聚合，而製得

(a)極限黏度[η]於0.2~2.5 dl/g之範圍，及

(b)環狀三聚體之含有率為0.8重量%以下

之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂；

(17)一種聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含藉由將極限黏度[η]於0.2~2.0 dl/g範圍之聚對苯二甲酸伸乙酯之聚合中間體以熔融狀態從原料供給口供給聚合器，並從多孔板之孔吐出後，在該聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+30℃)以下之溫度下，沿著支持體落下，同時於減壓下聚合，得到聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂，再對該聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂施行使環狀三聚體寡聚物減少0.2重量%以上之處理，以製造符合下列條件之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂：

(c)極限黏度[η]於0.2~2.5 dl/g之範圍，及

(d)環狀三聚體之含有率為0.8重量%以下；

(18) 如(16)或(17)之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含將在275℃之溫度下保持30分鐘熔融時環狀三聚體之含有率增加量為0.2重量%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之聚合中間體，供給該聚合器進行聚合；

(19) 一種聚酯樹脂之製造方法，其包含將極限黏度[η]於0.2~2.0 dl/g範圍之聚酯樹脂之聚合中間體以熔融狀態從原料供給口供給聚合器，並從多孔板之孔吐出後，在該聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+30℃)以下之溫度下，沿著支持體落下，同時將於減壓下聚合所得到之聚酯樹脂製粒，繼而導入固相聚合器，再於190~230℃之溫

度進行固相聚合；

(20) 一種聚酯樹脂之製造方法，其包含將數目平均分子量為6000~80000範圍且未呈現結晶熔點之聚酯樹脂之聚合中間體以熔融狀態從原料供給口供給聚合器，並從多孔板之孔吐出後，以下列式(1)之條件：

S1/S2>1 ・・・ (式1)

S1：落下之聚酯樹脂之表面積

S2：支持體與聚酯樹脂接觸之面積，

沿著支持體之向外表面落下，同時於減壓下或減壓惰性氣體氛圍下進行聚合，以製造聚酯樹脂；其中該聚合係在100℃或能使從該聚合器取出之聚酯樹脂於剪切速率為1000($sec^{-1}$)之條件下評估時熔融黏度成為100000(poise)以上之溫度中較高之溫度以上、290℃以下之溫度範圍進行；

(21) 如(9)~(11)及(19)~(20)中任一項之聚酯樹脂之製造方法，其包含於將該聚合中間體供給至該聚合器前之任意步驟中，與任意量之分子量調節劑反應；

(22) 如(9)~(11)及(19)~(21)中任一項之聚酯樹脂之製造方法，其包含將該聚合中間體通過熔融狀態下過濾精確度為0.2~200 μm之聚合物過濾器後，再供給至該聚合器，其中該聚合物過濾器之溫度被控制成：該聚合中間體之(結晶熔點-20℃)以上，(結晶熔點+100℃)以下之溫度範圍，或者在100℃或能使從該聚合器取出之聚酯樹脂於剪切速率為1000($sec^{-1}$)之條件下評估時熔融黏度成為100000(poise)以上之溫度中較高之溫度以上、350℃以下之溫度範圍；

(23) 如(12)~(18)中任一項之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含於將該聚合中間體供給至聚合器前之任意步驟中，與任意量之分子量調節劑反應；

(24) 如(12)~(18)中任一項之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含將該聚合中間體通過熔融狀態下過濾精確度為0.2~200 μm之聚合物過濾器後，再供給至該聚合器，其中該聚合物過濾器之溫度被控制成：該聚合中間體之(結晶熔點-20℃)以上，(結晶熔點+100℃)以下之溫度範圍，或者在100℃或能使從該聚合器取出之聚酯樹脂於剪切速率為1000($sec^{-1}$)之條件下評估時熔融黏度成為100000(poise)以上之溫度中較高之溫度以上、350℃以下之溫度範圍。

本發明之中空體為可在工業上安定且生產性良好地以低成本製造之聚合度高、聚合物末端之羧基量及乙醛等雜質含量低及加工時醛產生量少，而且色相良好、分子量分布狹小、高品質且成形性亦優良之高品質聚酯樹脂。因此，可提供具有低成本製造性、優良的強度、耐衝擊性及透明性，同時不影響內容物味道之高品質飲料水容器等。

[發明之效果]

依照本發明，可提供涵蓋從低聚合度至高聚合度，聚合物末端之羧基量及乙醛等雜質之含量低及加工時醛產生量少，而且色相良好、分子量分布狹窄之高品質、成形性亦優良之聚酯樹脂(尤其聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂)。又，可提供除具有上述優良特徵外，結晶度低且加工時品質降低少

之聚酯樹脂；環狀三聚體含有率低且加工性優良之聚酯粒狀物；微粉量低、操作性良好之外，成形體之品質亦良好之聚酯樹脂粒狀物；以及將上述高品質聚酯樹脂成形而形成之預成形體(preform)及中空體。

【實施方式】

[實施發明之最佳形態]

以下具體地對本發明加以說明。

本發明為利用基於新原理之聚合器者。以下，依照(I)本發明之聚合方法之原理、(II)聚酯樹脂之說明、(III)本發明之聚合器之說明、(IV)本發明之聚合方法之說明、(V)成形方法及成形體之說明之順序加以說明。

(I)本發明之聚合方法之原理

本發明之聚合方法，為將可藉由熔融縮合反應聚合之聚酯樹脂之聚合中間體以熔融狀態從原料供給口供給聚合器，並從多孔板之孔吐出後，沿著支持體藉由重力落下，同時於減壓下或減壓惰性氣體氛圍下聚合之方法。

如下文所述，聚合中間體之特性、聚合器之構造及聚合方法需滿足適當條件。依據此方式，沿著支持體落下之聚合中間體成為含有大量泡沫之狀態，隨著聚合之進行，樹脂形成泡粒(塊)構造，並呈現向聚合器下方旋轉降落之動作。

結果，樹脂與氣相之接觸面積，及樹脂之攪拌效果大增。因此，可將縮聚反應之副產物(PET樹脂之情況，為乙二醇)或聚合時藉由熱分解產生之雜質(PET樹脂之情況為乙醛)

有效地除去。又，與先前之熔融聚合技術相比，聚合速度遽增。再者，具有可在先前公知之聚合裝置無論如何也不可能之低聚合溫度下進行，並且以極優良的生產性製造雜質殘存量極少之高品質樹脂之優點。

(II)聚酯樹脂之說明

本發明之聚酯樹脂包含脂肪族聚酯、脂肪族芳香族聚酯、芳香族聚酯及其等之共聚合體。本發明適於製造此等聚酯樹脂中工業利用價值高、高品質之聚對苯二甲酸伸乙酯(PET樹脂)。

(II-1)本發明之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之說明

本發明之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂，以50莫耳%以上由對苯二甲酸伸乙酯重複單元構成者為較佳，亦可含有未達50莫耳%之一種以上其他共聚合成分。

共聚合成分，可列舉5-磺酸基鄰苯二甲酸鈉、3,5-二羧酸苯磺酸四甲基鏻鹽、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、間苯二甲酸、草酸、琥珀酸、己二酸、十二烷二酸、反丁烯二酸、順丁烯二酸、1,4-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸或1,4-環己烷二羧酸等酯形成性單體，或聚乙二醇、聚丙二醇、聚四伸甲基二醇及其等之共聚合體等。又，除酯鍵結以外，以隨機或嵌段狀存在著醯胺鍵結、醚鍵結或碳酸酯鍵結等可與聚酯樹脂共聚合之不同鍵結之聚酯醯胺共聚合體、聚酯醚共聚合體、聚乙二醇、聚丙二醇、聚四伸甲基二醇等聚烷二醇之共聚合體，或聚酯碳酸酯共聚合體等。

又，除聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂以外，亦包括環狀或直鏈狀寡聚合物、對苯二甲酸二甲酯(以下簡稱DMT)、對苯二甲酸(以下簡稱TPA)或乙二醇(以下簡稱EG)等單體，亦包括含有各種添加劑之情況。

本發明之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂，具有以下(A)~(F)之特性，為適合製造飲料瓶等用之高品質聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂：

(A)極限黏度[η]；0.4~2.5 dl/g之範圍，

(B)聚合物末端之羧基量；30 meq/kg以下，

(C)乙醛含量；10 ppm以下，

(D)依照六氟異丙醇溶液之透過法測定之色相；L值為99以上且b值為0.4以下，

(E) Mw/Mn；1.8~2.3之範圍，及

(F)環狀三聚體含量：5 wt%以下。

製造具有此等特性之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之方法並無特別限定，然而以利用基於上述本發明新原理之聚合器之方法為最佳。

(A)關於極限黏度[η]，從本發明之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂所製造之成形體之機械物性方面而言，以0.4 dl/g以上為較佳，又從成形容易度而言，以2.5 dl/g以下為較佳。其中以0.5~2.0 dl/g之範圍為更佳，又從製造膜或片、瓶等中空體或高強度纖維等目的而言，以0.6~1.5 dl/g之範圍為特佳，而以0.7~1.3 dl/g之範圍為最佳。

(B)關於聚合體末端之羧基量，從對樹脂熱安定性之影響

之觀點而言，以30 meq/kg以下為較佳，以25 meq/kg以下為更佳，以20 meq/kg以下為又更佳，以15 meq/kg以下為特佳，而以10 meq/kg以下為最佳。聚合體末端之羧基不僅促進樹脂之分解，且於樹脂製造時及熔融成形時導致二乙二醇及乙醛之副產，而使樹脂之品質降低。用先前之熔融聚合技術製造高聚合度之樹脂時，由於需要高溫且長時間之反應，羧基量變得非常多。另一方面，用固相聚合技術製造高聚合度樹脂時，為促進縮聚反應，必須調整羧基量多之原料。結果，製品中羧基量變得非常多。

(C)關於乙醛之含量，由於即使微量亦導致人們味覺及嗅覺之不快感，期望其含量更為降低。因此，以10 ppm以下為較佳，以8 ppm以下為更佳，以5 ppm以下為又更佳，以3 ppm以下為特佳，而以1 ppm以下為最佳。

再者，本發明之乙醛含量係依照水萃取法進行測定。先前定量乙醛含量之方法，常常使用ASTM法(headspace GC法)。然而，本方法為定量頂部空間(headspace)中經由加熱而揮發之乙醛之方法。因此，無法將樹脂中之乙醛全部萃取，測定值呈現比實際值低之值。另一方面，本發明使用之水萃取法，由於萃取樹脂中全部之乙醛，可得到更接近實際值之測定值。此等測定法之測定值誤差為數ppm之等級，已知水萃取法得到之值約多3 ppm。因此，必須以比先前文獻報告之測定值多3 ppm來做比較。

先前之熔融聚合技術中，與本發明之聚合方法相比，由於需要高溫度且長時間之反應，乙醛之含量非常多，通常

為50 ppm以上。另一方面，固相聚合技術中，由於在200℃以上之溫度進行數十小時之反應，乙醛之含量可降低至約5 ppm。然而，由於用固相聚合技術所製造之粒狀物之表面部分為高聚合度且結晶度極高，成形加工時剪斷發熱大，加工時乙醛之副產量極大。因此，成形體之乙醛含量大幅超過10 ppm。

相對於此，依照本發明之製造方法，為熔融聚合技術，同時聚合溫度低，約在結晶熔點附近。並且，藉由聚合器內樹脂之特異發泡及表面更新動作，可製造乙醛等雜質含量低之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂。並且，從本發明之聚合器取出之樹脂溫度低，至冷卻固化而取出之期間，於配管中產生之乙醛量亦少。此外，由於固化得到之粒狀物之結晶度低，成形加工時之乙醛產生量亦少。

(D)關於依照六氟異丙醇溶液之透過法測得之色相，為製造優良外觀之之成形體，以L值為99以上且b值為0.4以下為較佳，以L值為99.2以上且b值為0.3以下為更佳，而以L值為99.4以上且b值為0.2以下為特佳。

再者，本發明之色相之評估，係針對將聚合物以13重量%之濃度溶解於HFIP溶液中而調製之溶液藉由透過法進行測定。其值以Hunter表色系統評估，並以依據JIS Z8730之方法測定之L值及b值表示。

色E具有下式之關係。

$$E=(L^2+a^2+b^2)^{1/2}$$

從上述關係，對未以a、b及L表示之色無法規定。透明樹

脂中由於著色，略帶黃色，為在視覺上減少黃色色調，經常進行少量添加藍色染料等方法。由於b值表示藍色調至黃色調，藍色染料等之添加只有b值之變化，而對表示紅色調至綠色調之a值幾乎無影響。另一方面，L值由於染料類之添加必然導致L值之降低，因此對於透明樹脂可藉由L值與b值之表示而規定。關於透明樹脂之色相，黃色調過盛之樹脂中，經常進行藍色系染料等之添加以減少b值(此時L值確實減少)。因此，只用b值表示並不充分，本發明為首次規定將L值與b值併記者。

本發明之聚合法與先前之熔融聚合技術及固相聚合技術相比，受熱歷程少，並且聚合器本體中無回轉驅動部分。因此，無空氣滲入或剪斷造成之發熱，可製造色相優良之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂。

(E)關於以Mw/Mn表示之分子量分布，在控制本發明之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之熔融加工品品質上甚為重要，其中以1.8~2.3之範圍為較佳，而以1.8~2.2之範圍為更佳，以1.8~2.1之範圍為特佳，而以1.8~2.0之範圍為最佳。如上述方式，固相聚合技術製造之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂以低聚合度之粒狀物做為原料，藉由長時間反應，可使聚合度上升。此時由於與粒狀物表面部分相較，從粒狀物中心部分副產出之EG難以排出，為粒狀物表面部分之聚合度高於粒狀物中心部分之聚合度之不均製品，因此分子量分布廣。又，由於以粒狀物形態進行反應，容易產生微粉，而若進行微粉化，又將因表面積變大，聚合呈極端地進行。

此種不均勻之樹脂在加工前後分子量之變動增大，難以將成形品之品質控制在一定範圍。另一方面，依照本發明之方法，由於可製造均勻品質之製品，成形品之品質管理容易，故為較佳。

(F)關於環狀三聚體之含量，從成形體之機械物性方面而言，以5 wt%以下為較佳，而以2 wt%以下為更佳，以1.2 wt%以下又更較佳，以0.8 wt%以下為特佳，以0.5 wt%以下為最佳。

製造環狀三聚體之含有率為0.8 wt%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之方法如以下說明，亦即為將極限黏度[η]為0.2~2.0 dl/g之範圍，環狀三聚體之含有率為0.8重量%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之聚合中間體，藉由本發明之聚合器，在該聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+30℃)以下之溫度下，沿著支持體落下，同時於減壓下聚合之方法，或者為從本發明之聚合方法製造之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂再施行使環狀三聚體減少0.2重量%以上之方法。實施此等使環狀三聚體減少0.2重量%以上之方法時，較佳調整聚合中間體，使其在275℃之溫度下保持30分鐘熔融時環狀三聚體之含有率增加量為0.2重量%以下。關於其等之具體方法，將依順序加以說明。

除以上(A)~(F)之特徵之外，結晶度為55%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂熔融加工所需之加熱減少，此外可塑化時之剪斷產熱亦減少。因此，熱分解造成之聚合度降低、色相惡化及乙醛副產量均減少，故較佳。其中以結晶度為

50%以下為較佳，而以40%以下為更佳，以30%以下又更佳，以20%以下為特佳，及以10%以下為最佳。以固相聚合技術製造之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之結晶度通常為60%以上，尤其粒狀物表面部分或混入粒狀物之微粉之結晶度較高。因此，成形加工時未均勻熔融，造成片狀成形體之厚度不均或成形體表面粗糙(魚眼)等缺點，而有許多製品品質上之問題。相對於此，使用本發明之方法製造之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂時，由於成形加工時容易地均勻熔融，可得到外觀良好之成形體。

(II-2)聚合中間體之說明

關於最適合製造本發明之聚酯樹脂(尤其聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂)之利用根據本發明新原理設計之聚合器之聚合方法，如以下詳細說明。首先，對於適於供給至本發明聚合器以進行聚合之聚合中間體加以說明。

聚合中間體意指比製品樹脂之聚合度低，聚合初期之聚合物，藉由使用本發明之聚合裝置等再提高聚合度以成為製品之聚酯樹脂。聚合中間體中可包括寡聚物及單體。

製造以聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂為代表之聚酯樹脂之聚合中間體之方法，隨著原料不同大體分為二種。第一種方法，例如為將DMT等具有羧基之低級醇酯之單體，與EG等具有羥基之單體進行酯交換反應，在聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之情況得到對苯二甲酸貳羥基乙酯(以下簡稱為「BHET」)後，使該BHET進行縮聚反應，以製造聚合中間體之方法(以下簡稱為「酯交換法」)。第二種方法，例如為

將對苯二甲酸等具有羧基之單體，與EG等具有羥基之單體進行酯化反應，得到BHET後，再與第一方法同樣地，使該BHET進行縮聚反應，以製造聚合中間體之方法(以下簡稱為「直接酯化法」)。

關於聚合中間體之製造方式，大體分為將原料等全部投入反應裝置，使其等同時反應，得到聚合中間體之批次聚合法(亦稱為分次法)，以及將原料連續地投入反應裝置，連續地得到聚合中間體之連續聚合法。本發明之聚酯樹脂以藉由連續聚合法得到聚合中間體，再將該聚合中間體藉由下述之製造方法連續地聚合為最佳。

以下以為本發明聚酯樹脂代表之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂為例，詳細說明聚合中間體之製造方法。

酯交換法為例如將DMT與EG在酯交換樹脂存在下，於160~240℃之溫度進行酯交換，得到BHET。酯交換法由於為原料之DMT之揮發性比較高，以將反應器分為2座以上，依照反應率改變溫度為較佳。BHET中雖可含有未反應之TPA之低級醇酯、EG及寡聚物，然而以全反應物70%以上為BHET或低分子量之寡聚物為較佳。

DMT與ET在添加時之莫耳比，從使反應時間縮短及得到品質良好之聚合物之觀點言之，以1：1.2~1：4為較佳，而以1：1.4~1：2.5為更佳。

酯交換法中必須使用酯交換觸媒。較佳之實例為例如四丁氧化鈦及四異丙氧化鈦為代表之烷氧化鈦，2-乙基己酸錫等錫化合物，乙酸錳，乙酸鈷、乙酸鈣及乙酸鋅等。其

中由於乙酸錳及乙酸鈣可得到良好品質之聚合物，故為較佳。酯交換之觸媒量以為DMT之0.0005~0.5重量%為較佳，而以0.0005~0.3重量%為更佳，以0.0005~0.1重量%為特佳。

直接酯化法可為例如將TPA與EG在150~240℃之溫度下進行酯化反應，得到BHET。TPA與EG在添加時之莫耳比，以1：1.01至1：3為較佳，而以1：1.03至1：2為更佳。莫耳比在此範圍可縮短反應時間。

直接酯化法中從TPA游離之質子具有做為觸媒之作用，因此未必需要酯化觸媒，然而為提高反應速度，亦有使用觸媒之情況。觸媒可為例如四丁氧化鈦及四異丙氧化鈦為代表之烷氧化鈦，或2-乙基己酸錫等錫化合物。其添加量，就TPA而言，以0.0005~1重量%為較佳，而以0.0005~0.5重量%為更佳，以0.0005~0.2重量%為特佳。

為使酯化反應平順地進行，以在開始反應時添加BHET使其反應為較佳。批次法中將為原料之TPA及EG，與BHET同時添加(BHET之添加量為TPA之5~80重量%)並開始反應。連續聚合法開始時係在進行直接酯化反應之反應器中預先添加為設定量之5~80重量%之BHET並使其熔融後，於其中以「投入一定量之TPA及EG之混合物，同時取出一定量之反應生成物(BHET)」之方式開始反應。然後，繼續進行原料之供應及生成物之取出，最後可轉移為恆定狀態。

藉由直接酯化法製造之BHET雖可含有未反應之TPA、EG及寡聚物，然而以全反應物之70%重量以上為BHET或低分子量之寡聚物為較佳。

將上述方法得到之BHET繼續縮合，可製造本發明所使用之聚合中間體。BHET可藉由減壓下或惰性氣體氛圍下於設定之溫度將副產出之EG除去，同時進行縮合反應。縮合反應溫度以260~300℃為較佳。260℃以上時既可防止反應物固化，又可防止反應時間變長。又，300℃以下可抑制熱分解，得到具有優良色相之樹脂。縮聚反應溫度以260~290℃為更佳，而以260~280℃為特佳。

於減壓下進行縮聚反應時，可根據BHET及縮合反應物之昇華狀態或反應速度適宜地調節減壓度。在惰性氣體氛圍下進行時，為有效率地除去副產之EG，將惰性氣體隨時充分取代甚為重要。

於縮聚BHET時以使用縮聚觸媒為較佳。藉由使用縮聚觸媒可大大地縮短縮聚時間。縮聚觸媒之較佳實例，可列舉例如二氧化鍺等鍺化合物；三氧化二銻或乙酸銻等銻化合物；以乙酸鋁、異丙化鋁或磷酸鋁為代表之鋁化合物；2-乙基己酸錫等錫化合物，以四丁氧化鈦及四異丙氧化鈦為代表之烷氧化鈦；二氧化鈦或二氧化鈦與二氧化矽之複鹽等。

其中，銻化合物之反應速度快，觸媒之成本方面亦有利。鍺化合物觸媒對樹脂之色相方面有利。錫化合物從反應速度之觀點而言有利。鋁化合物及鈦化合物觸媒從觸媒之成本及對環境影響之觀點而言有利。此等觸媒可單獨使用一種，亦可2種以上組合使用。

縮聚觸媒量之添加量以為聚合中間體重量之0.0005~1重

量%為較佳，以0.0005~0.5重量%為更佳，以0.0005~0.2重量%為特佳。在製造BHET之過程中，使用具有縮聚觸媒作用之化合物時，只要包含該化合物之量為上述之量即可。

依照本發明之聚合方法，於上述觸媒使用條件下可製造高品質之聚酯樹脂，然而從製品品質方面而言，較佳觸媒使用量為接近上述觸媒使用量範圍下限之使用量。

具體而言，縮聚觸媒之使用量，以換算成金屬原子並相對於聚合中間體之比率計之，選自下列中之至少一種以上，Sn系觸媒；未達50 ppm，選自Ti、Ge、Al及Mg之觸媒；各未達100 ppm，以及選自上述以外之週期表第IB族及第II~第VIII族之金屬之觸媒；各未達300 ppm；金屬原子總計以在3~300 ppm之範圍內為較佳。

關於上述各種觸媒種類，銻化合物及錫化合物觸媒，有樹脂之色相惡化、觸媒析出及對環境之不良影響等缺點。鍺化合物觸媒有「價格昂貴」之缺點。鋁化合物及鈦化合物觸媒有樹脂之色相明顯比銻化合物或鍺化合物差之缺點。先前針對此等問題曾提出以降低觸媒成本，以及降低對環境之不良影響及樹脂色相惡化為目的而減少觸媒使用量之方法，以及抑制聚合觸媒活性，防止樹脂色相惡化為目的而添加磷化合物之方法等。然而，如欲此等方法得到充分效果，聚合反應速度將顯著地降低，生產性變差，既需要長時間反應，且必須將聚合溫度提高。結果，與原先意圖相反地，副生成物量增加，且色相變差等，得不到充分之效果。

本發明之聚合方法，令人驚訝地，即使此等觸媒之使用量大幅地降低，生產性之降低減少，可充分地達到觸媒成本降低、對環境影響降低及聚合物色相之改善等目的。又，由於即使添加抑制聚合觸媒活性之磷化合物等，生產性之降低減少，可更為改善樹脂之色相。此外，將製造之樹脂成形時，可減少色相之變差及熱分解副生成物之產生。

縮聚觸媒以含有從銻化合物、鍺化合物、鈦化合物及鋁化合物所成組群中選出之至少一種金屬成分為特佳。銻化合物除上述三氧化二銻及乙酸銻外，以五氧化銻、金屬銻、乙二氧化銻(antimony glycoxide)及以異丙氧化銻為代表之烷氧化物類為較佳；鍺化合物除上述二氧化鍺之外，以四氯化鍺、乙酸鍺、金屬鍺、乙二氧化鍺及以異丙氧化鍺為代表之烷氧化物類為較佳；鈦化合物除上述之四丁氧化鈦、四正丙氧化鈦、四異丙氧化鈦、四正丁氧化鈦、四異丁氧化鈦、四第三丁氧化鈦及四環己氧化鈦、鈦酸四苯酯及鈦酸四苄酯為代表之烷氧化鈦，二氧化鈦或二氧化鈦與二氧化矽之複鹽等之外，以鈦鹵化物或鈦烷氧化物水解得到之水解物、將鈦鹵化物或鈦烷氧化物水解得到之水解物在多元醇共存下脫水乾燥調製之複合體，或草酸鈦、乙酸鈦、安息香酸鈦、苯三甲酸鈦、金屬鈦或上述鈦化合物之任一種以上與苯三甲酸酐之反應物為較佳；鋁化合物除上述乙酸鋁、異丙氧化鋁及磷酸鋁之外，以金屬鋁、甲酸鋁、鹼性乙酸鋁、丙酸鋁、草酸鋁、丙烯酸鋁、月桂酸鋁、硬酯酸鋁、安息香酸鋁、三氯乙酸鋁、乳酸鋁、檸檬酸鋁、

水楊酸鋁等羧酸鹽，氯化鋁、氫氧化鋁、氫氧化氯化鋁、碳酸鋁、磷酸鋁或膦酸鋁等無機酸鹽，甲氧化鋁、乙氧化鋁、正丙氧化鋁、異丙氧化鋁、正丁氧化鋁或第三丁氧化鋁等烷氧化鋁，乙醯基丙酮酸鋁、乙醯基乙酸鋁、乙基乙醯基乙酸鋁或乙基乙醯基乙酸鋁二異丙氧化物等有機鋁化物及其等之部分水解物，或氧化鋁等為較佳。其等之中，以羧酸鹽、無機酸鹽及無機酸鹽及螯合化合物為更佳。其中以乙酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、氫氧化氯化鋁及乙醯基丙酮酸鋁為特佳。

再者，以含有此等鋁化合物及酚系化合物中之至少一種之觸媒為較佳。酚系化合物只要為具有酚構造之化合物即可，並無特別限定，可為例如1,3,5-三甲基-2,4,6-叁(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)苯、肆-[ 3-(3',5'-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸甲酯]甲烷、硫基二伸乙基-貳[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、2,6-二-第三丁基-4-甲基酚、2,6-二-第三丁基-4-乙基酚、2,6-二-環己基-4-甲基酚、2,6-二-異丙基-4-乙基酚、2,6-二-第三戊基-4-甲基酚、2,6-二-第三辛基-4-正丙基酚、N,N'-六伸甲基貳(3,5-二-第三丁基-4-羥基-氫化桂皮醯胺)、1,3,5-叁(2,6-二甲基-3-羥基-4-第三丁基苄基)異氰脲酸酯、2-環己基-4-正丁基-6-異丙基酚或1,1,1-參(4-羥基苯基)乙烷等。

其等亦可二種以上同時併用。藉由在聚合時添加此等酚系化合物，可提高鋁化合物之觸媒活性，同時亦可提高所製造之聚酯之熱安定性。上述酚系化合物之添加量，相對

於得到之聚酯之二羧酸或多元羧酸等羧酸成分之全部莫耳數，以$5\times10^{-5}$~1莫耳%為較佳，而以$1\times10^{-4}$~0.5莫耳%為更佳。

除上述以外，可併用鈉、鉀、鎂、鈣、鐵、鈷、銅、鋅、錫、鋯或鉿等金屬化合物，或者亦可單獨地使用縮聚觸媒。併用上述銻化合物、鍺化合物、鈦化合物或鋁化合物時，可個別添加任何選出之金屬化合物，亦可藉由同時水解調製成共沉澱物後再行添加。

又，依照需要藉由使聚合中間體與至少一種鹼化合物共存，具有抑制異物之生成或色相之惡化之效果，為較佳。本發明中使用之鹼化合物為廣義之鹼，意指鹼金屬或鹼土金屬之氫氧化物，及其等以外之鹼金屬碳酸鹽、銨、胺及其衍生物所成之組群之全體。更具體而言，含氮化合物系之鹼化合物如銨、二乙胺、三乙胺、伸乙二胺、吡啶、喹啉、吡咯啉、哌啶、吡咯啶酮或氫氧化四甲基銨等。其等可個別地添加於聚合中間體中，亦可為與縮合觸媒接觸之狀態下添加之方法，尤其以與鈦化合物或鋁化合物併用時為特佳。

鹼金屬系之鹼化合物，可為鋰化合物、鈉化合物、鉀化合物、銣化合物或銫化合物等。其等中以鈉化合物或鉀化合物為較佳。鹼土金屬系之鹼化合物，可為鈣化合物、鎂化合物、鍶化合物或鋇化合物等。其中以鈣化合物或鎂化合物為較佳。鹼金屬及鹼土金屬亦可使用硫酸鹽、碳酸鹽、氯化物、乙酸、甲酸或安息香酸等鹽之形態。其等可個別地添加於聚合中間體中，亦可為與縮聚觸媒接觸之狀態下

添加之方法，尤其與鈦化合物或鋁化合物併用時，由於亦有提高聚合反應活性之效果，故為特佳。

本發明中添加鉀化合物時，鉀化合物之添加量，相對於聚酯樹脂，以50~5000 ppm為較佳。然而，含金屬成分之總和以超過300 ppm為較佳。未達50 ppm時難以得到抑制異物生成之效果。又，若添加量超過5000 ppm，得到之聚酯樹脂之色調有時會變差。添加量以60~3000 ppm為較佳，而以70~1000 ppm為特佳。

又，依照需要藉由使聚合中間體與至少一種磷化合物共存，具有抑制異物生成或色相變差之效果，故為較佳。磷化合物並無特別限制，可選自：磷酸、聚磷酸、三聚磷酸、亞磷酸、磷酸三辛酯、磷酸三苯酯、亞磷酸三苯酯、次磷酸、次磷酸甲酯、次磷酸三甲酯、苯膦酸、乙膦酸、丙膦酸、丁膦酸、聯苯膦酸、萘膦酸、2-羧基苯基膦酸、2,6-二羧基苯基膦酸、2,3,4-三羧基苯基膦酸、苯基亞膦酸、乙亞膦酸、丙亞膦酸、丁亞膦酸、聯苯亞膦酸、二苯基亞膦酸、二乙基亞膦酸、二丙基亞膦酸、二丁基亞膦酸、2-羧基苯基亞膦酸、2,6-二羧基苯基亞膦酸、2,3,4-三羧基苯基亞膦酸、2,3,5-三羧基苯基亞膦酸、2,3,6-三羧基苯基亞膦酸、貳(2,4,6-三羧酸苯基)亞膦酸；甲氧羰基甲膦酸、乙氧羰基甲膦酸、丙氧羰基甲膦酸、丁氧羰基甲膦酸、甲氧羰基苯基甲膦酸等膦酸衍生物之二甲酯類、二乙酯類、二丙酯類或二丁酯類；磷酸鋰、磷酸鈉、磷酸二氫鈉、磷酸氫二鈉、磷酸鉀、磷酸二氫鉀、磷酸氫二鉀、磷酸鍶、磷酸

鋯、磷酸鈷或磷酸鋁等磷酸鹽；亞磷酸鋰、亞磷酸鈉、亞磷酸鉀、亞磷酸鋯、亞磷酸鈷或亞磷酸鋁等亞磷酸鹽等。

磷化合物可直接添加於聚合中間體。又，亦可為與為縮合觸媒之金屬化合物直接接觸，或者使其於水及/或有機溶媒中反應以得到反應生成物之形態添加之方法。

本發明中添加磷化合物時，磷化合物之添加量，相對於得到之聚酯，以2~5000 ppm為較佳。未達2 ppm時難以得到抑制異物生成之效果，又，若添加超過5000 ppm，則有縮聚反應難以進行之情況。添加量以5~2000 ppm為更佳，以10~1000 ppm又更佳，以15~500 ppm為特佳，以20~200 ppm更特佳，以20~100 ppm為最佳。

又，若依照需要添加鈷化合物以與上述含金屬化合物併用，由於除具有做為縮聚觸媒之作用外，可使製造之聚酯樹脂之色相更為改善，故為更佳。對於鈷化合物之種類並無特別限定，可為例如乙酸鈷、硝酸鈷、氯化鈷、乙醯基丙酮酸鈷或環己烷甲酸鈷等。鈷化合物之添加量可配合用途任意地選擇，例如若做為飲料容器用途通常為100 ppm以下，而以50 ppm以下為較佳。

本發明以此種方式，可在降低觸媒之使用量下，製造高聚合度、高品質之聚酯樹脂，此被認為係基於以下之理由。亦即，本發明之聚合器聚合反應之聚合中間體表面更新性極大，容易進行聚合反應；又，由於未具有攪拌機構，高聚合度之樹脂不會承受高剪斷力，因此聚合時不會引起分子鏈之切斷；再者，由於無攪拌機構，因此在氧混入量少

之條件及低溫下聚合，較難引起樹脂或觸媒本身之變質、觸媒之凝聚以及因變質物之影響等所造成之觸媒活性降低。

進行縮聚之裝置，可為先前公知之縱型攪拌聚合器、具有單軸或雙軸攪拌翼之橫型攪拌反應器、具有塔板之自然流下式薄膜聚合器、以傾斜平面自然流下之薄膜聚合器、管型聚合器、濡壁塔、以及如下述本發明之聚合器(其為從多孔板之孔吐出，沿著支持體落下同時反應之形式之裝置)等。當然，亦可併用此等裝置。

縮聚反應裝置在批次聚合法中，從開始BHET之縮聚至製造聚合中間體為止雖可使用單一裝置，當然亦可分為2個以上之反應器。連續聚合法中雖亦可使用單一之裝置，然而為有效地促進反應，亦可分為2個以上之反應器，並改變溫度及減壓度等。

從開始BHET之縮聚至製造聚合中間體為止所需要之時間通常為30分鐘~20小時之範圍。為製造具有適用於下述本發明聚合器之聚合度之聚合中間體，反應時間以30分鐘以上為較佳，而為得到色相等品質優良之製品，反應時間以20小時以下為較佳。其中以35分鐘~10小時之範圍為更佳，以40分鐘~5小時之範圍為特佳，以45分鐘~3小時之範圍為最佳。

關於藉由酯交換法製造之聚合中間體末端之羧基量以50 meq/kg以下為較佳。其中以45 meq/kg以下為更佳，以40 meq/kg以下又更佳，以35 meq/kg以下為特佳，以30 meq/kg

以下更特佳，以25 meq/kg以下為最佳。

關於藉由直接酯化法製造之聚合中間體末端之羧基量以70 meq/kg以下為較佳。尤其聚合中間體之極限黏度[η]為0.4 dl/g以上時，羧基量以50 meq/kg以下為較佳，以45 meq/kg以下為更佳，以40 meq/kg以下又更佳，以35 meq/kg以下為特佳，以30 meq/kg以下更特佳，以25 meq/kg以下為最佳。聚合中間體之極限黏度[η]為未達0.4 dl/g時，羧基量以60 meq/kg以下為較佳，以50 meq/kg以下為更佳。

聚合中間體相關之其他條件相同時，聚合中間體之羧基量越低，越能提高本發明聚合器之生產性。又，由於亦能提高製品之品質，故為較佳。

適合於本發明之聚合中間體之聚合度，可藉由在本發明聚合器中實施聚合之溫度及剪切速率為1000($sec^{-1}$)之條件下評估所得到之熔融黏度加以規定，以在60~100000 (poise)之範圍為較佳。在60(poise)以上時，可抑制從聚合器之多孔板之孔中吐出之聚合中間體激烈發泡及飛散。又，在100000(poise)以下時，由於反應副產物可有效地排出系統外，聚合可快速地進行。其中以100~50000(poise)之範圍為更佳，以200~10000(poise)之範圍為特佳，以300~5000(poise)之範圍為最佳。在本發明中此種較高黏度之聚合中間體為較佳之理由之一為上述樹脂以含有大量氣泡之狀態聚合時，聚合速度將躍升。再一理由為若多孔板之孔中吐出之聚合中間體激烈地發泡及飛散，則飛散物附著於吐出之多孔板噴嘴表面及壁面，將造成污染。附著之聚合中間

體長期間滯留時將熱分解，形成著色之低分子量物及變質物。若此種產物混入製品中，將無法提高到設定之聚合度等，使品質水準降低。為防止激烈發泡造成樹脂之飛散，必須將聚合中間體之聚合度調製至上述範圍。另一方面，為製造乙醛等雜質含量較低之聚酯樹脂，聚合中間體之聚合度以較低為較佳。推測其係由於EG等之縮聚反應之副產物量多，隨著此等副產物有效地除去雜質之故。

適於本發明之聚合中間體之聚合度，若以數目平均分子量計之，為6000~80000之範圍。

又，聚合中間體，在聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之情況，適合本發明之聚合度亦可用極限黏度[η]加以規定。聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之聚合中間體之極限黏度[η]為0.2~2.0 dl/g之範圍，而以0.25~1.5 dl/g為較佳，以0.3~1.2 dl/g為更佳，以0.4~0.8 dl/g又更佳，以0.42~0.7 dl/g為特佳，以0.44~0.6 dl/g為最佳。

關於上述聚合中間體之具體製造方法，可參照例如"Polymer Synthesis, vol. 1, second edition", 1992(美國Academic Press, Inc.公司發行)。

又，本發明之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法中，製造環狀三聚體之含有率為0.8 wt%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之方法之一為以下之方法。亦即，將極限黏度[η]為0.2~2.0 dl/g之範圍，環狀三聚體之含有率為0.8重量%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之聚合中間體在本發明之聚合器中，於該聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上，(結晶

熔點+30℃)以下之溫度，沿著支持體落下，同時於減壓下聚合之方法。

其中，製造環狀三聚體之含有率為0.8重量%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之聚合中間體之方法，並無特別限制，可使用先前公知之方法。例如，將聚合中間體中所含之環狀三聚體藉由萃取及/或揮發除去之方法，藉由固體聚合法製造聚合中間體並調製環狀三聚體之含有率為0.8重量%以下之聚合中間體之方法，將藉由固體聚合法製造之環狀三聚體之含有率為0.8重量%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂粉碎，再將其原樣或者視需要與分子量調節劑反應，任意地調節分子量，再以聚合中間體之一部份或全部，調節為聚合中間體中所含環狀三聚體之含有率為0.8重量%以下而使用之方法，或者使用具有使環狀三聚體開環聚合能力之含錫或鈦等元素之聚合觸媒，製造環狀三聚體之含有率為0.8重量%以下之聚合中間體之方法等。

為使製品之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂中之環狀三聚體含有率更低，聚合中間體中之環狀三聚體含有率越低越好。其中以0.7重量%以下為較佳，以0.6重量%以下為更佳，以0.5重量%以下為又更佳，以0.4重量%以下為特佳，以0.3重量%以下為最佳。

又，藉由將在275℃之溫度下保持熔融30分鐘時環狀三聚體含有率之增加為0.20重量%以下之聚合中間體供給本發明之聚合器進行聚合，聚合時環狀三聚體之生成速度可更為緩慢。因此，除可得到環狀三聚體含有率低之聚對苯二

甲酸伸乙酯樹脂外，將製造之樹脂熔融成形時平衡化反應造成之環狀三聚體之生成速度亦可變得遲緩。結果，可製造環狀三聚體含有率低之成形體。尤其，將本發明製造之樹脂以熔融狀態輸送至成形機，能以高效率進行成形。因此，輸送時環狀三聚體之含有率之增加減少，可抑制損及成形效率之模垢(mold deposit)等問題，故較佳。

又，對於在275℃之溫度下保持熔融30分鐘時使環狀三聚體含有率之增加為0.20重量%以下之方法並無特別限制，可使用先前公知之方法。例如，在聚合中間體中添加水或含有磷等元素之化合物以調整參與環狀三聚體之副反應之聚合觸媒之活性之方法；或者將為環狀三聚體生成反應起點之聚合中間體分子之末端羥基用其他官能基取代之方法等。通常之聚酯之聚合方法中，對聚合中間體使用如上述之方法時，由於本身聚合活性降低，無法生產性良好地製造高聚合度之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂。與此相對地，由於本發明之聚合器與先前之聚合裝置相比，為高效率進行聚合反應，可生產性良好地製造高聚合度之樹脂。

為了使本發明中環狀三聚體含有率充分地降低，聚合中間體在275℃之溫度下保持熔融30分鐘時環狀三聚體含有率之增加以在0.20重量%以下為較佳。其中聚合中間體在275℃之溫度下保持熔融30分鐘時環狀三聚體含有率之增加以在0.15重量%以下為更佳，以在0.10重量%以下又更佳，以在0.05重量%以下為特佳，以在0.03重量%以下為更特佳，以在0.02重量%以下為最佳。

(III)本發明之聚合器之說明

本發明之聚合器為一種裝置，其特徵為將上述聚合中間體以熔融狀態供給聚合器，並從多孔板之孔吐出後，沿著支持體落下，同時於減壓下或減壓惰性氣體氛圍下進行熔融縮聚。

(III-1)多孔板

多孔板意指具有複數個貫通孔之板狀體。藉由使用多孔板抑制聚合體之偏流，同時防止反應器內之局部滯留，可製造高品質之均質樹脂。

關於多孔板之構造，其厚度並無特別限定，通常為0.1~300 mm，而以1~200 mm為較佳，以5~150 mm之範圍為更佳。多孔板必須能承受熔融聚合中間體之供給室之壓力，同時當聚合室之支持體固定於多孔板時，必須具有能支撐支持體及落下之聚合中間體重量之強度。其亦可藉由加強肋(rib)等加以補強。

多孔板之孔通常可從圓形、橢圓形、三角形、長條形、多角形或星形等形狀中選出。孔之截面積通常可為0.01~100 $cm^2$，其中以0.05~10 $cm^2$為較佳，以0.1~5 $cm^2$之範圍為特佳。又，亦可包含具備連接於孔之噴嘴等。

孔與孔之間隔，為孔之中心與中心之距離，通常為1~500 mm，而以10~100 mm為較佳。多孔板之孔可為貫穿多孔板之孔，亦可為在多孔板上裝置管子之情況。又，亦可形成傾斜狀。其中以依據聚合中間體通過多孔板時壓力損失成為0.1~50 $kg/cm^2$時孔之大小及形狀而決定為較佳，

多孔板之孔數並無特別限制，隨著反應溫度及壓力等條件、觸媒量、及聚合時分子量之範圍等而不同。通常以例如100 kg/hr製造聚合體時必須為$10\sim10^5$個，而以$50\sim10^4$個為較佳，以$10^2\sim10^3$個孔為更佳。

多孔板之材質通常以不銹鋼製、碳鋼製、哈氏合金(hastelloy)製、鎳製、鈦製、鉻製及其他合金製等金屬材質為較佳。

通過此種多孔板吐出聚合中間體之方法，可為藉由液體位壓或自身重力落下之方法，或者使用泵等加壓而押出之方法等。為抑制落下之聚合中間體量之變動，以使用齒輪泵等具有計量能力之泵押出為較佳。

又，以在多孔板上游側之通道上設置過濾器為較佳。藉由過濾器，可將堵塞多孔板之孔之異物除去。過濾器之種類，宜選擇能除去多孔板孔徑以上之異物，並且不會因聚合中間體之通過而破損者。

關於過濾器，以例如過濾精確度為0.2~200 μm之範圍者為較佳。過濾精確度係表示過濾器能除去之最小直徑粒子之粒度之指標。從過濾器堵塞而需更換之頻率而言，以0.2 μm以上為較佳，而以人類肉眼可識別之大小而言200 μm以下為較佳。過濾器之過濾精確度以0.5~180 μm之範圍為更佳，以1~150 μm之範圍又更佳，以3~120 μm之範圍為特佳，以5~100 μm之範圍更特佳，以10~80 μm之範圍為最佳。

關於過濾器之溫度，以通過過濾器之聚合中間體之(結晶熔點-20℃)以上，(結晶熔點+100℃)以下之溫度範圍為較

佳。聚合中間體未呈現結晶熔點時，過濾器之溫度以在100℃或該聚合中間體於剪切速率為1000($sec^{-1}$)之條件評估時能使熔融黏度成為100000(poise)以上之溫度中較高之溫度以上且350℃以下之溫度範圍為較佳。上述溫度範圍下限以上之溫度，能防止聚合中間體通過過濾器時因剪斷發熱所造成之對製品品質之不良影響，以及防止過濾器之破損，故為較佳。上述溫度範圍上限以下之溫度，能防止聚合中間體加熱所造成之對製品品質之不良影響，故為較佳。過濾器之溫度，以聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+90℃)以下之溫度範圍為更佳。其中以聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+80℃)以下之溫度範圍又更佳，以聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+70℃)以下之溫度範圍為特佳，以聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+60℃)以下之溫度範圍為最佳。

聚合物過濾器之材質從耐熱性及耐久性之觀點而言，可為例如金屬網、金屬粉末燒結體、金屬纖維燒結體及燒結金屬積層金屬網等。其中以包含不銹鋼之長纖維之不織布燒結體為較佳。又，過濾器之形狀可為蠟燭型、圓筒型、附褶紋圓筒型、圓盤型或葉狀圓盤型等。

又，本發明之聚合器取出口側亦可設置過濾器，不過該過濾器之過濾精確度以超過10 μm為較佳。若未達10 μm，則會產生剪斷發熱而造成聚合體劣化。其中以20 μm為更佳。以30 μm以上為特佳。

以上述條件，藉由在黏度低之聚合中間體階段通過過濾

器，即使使用過濾精確度(開孔)比較小之過濾器，亦不產生較大之剪斷發熱，可除去微小異物。將藉由此種方法得到之樹脂成形為瓶或板時，可防止魚眼(fisheye)等之表面粗糙。又，可將過濾用之供給壓力減小，過濾面積亦可減小。因此，構造變得簡單，且規模亦可變小。

依照此種方式，藉由在黏度低之聚合中間體階段通過過濾器，過濾器部分之溫度控制容易。再者，剪斷發熱造成之聚合體劣化(製品之著色、異物產生造成之製品表面粗糙或異物產生造成樹脂壓上升等)少，相對於過濾器堵塞度上升之供給壓力上升亦小。因此，亦具有可長時間安定運轉之效果。

由於本發明之聚合器可在樹脂之熔點附近之低溫下進行聚合，並且生產性極高，在聚合器內部不再產生微小異物。因此，過濾器只要設置在本發明聚合器之原料供給口之上游即可，無必要在聚合器之取出口側設置過濾器。亦無需令聚合器取出口側之高聚合化聚合體通過開孔小之聚合物過濾器。因此，從聚合器取出後，因剪斷發熱所造成之著色或乙醛含有率增加等劣化現象減少，可製造高品質之樹脂及成形體。

與此相對地，在先前之聚合器中，由於聚合溫度為較高溫，且聚合器之滯留時間變得較長，若聚合器之取出口側未設置聚合物過濾器，製品品質必然會變差。

(III-2)支持體

從多孔板之孔中吐出之聚合中間體係沿著支持體落下。

支持體之具體構造可為「線狀」，將線狀材料組合而成之「鏈狀」或「格子狀(金屬網狀)」，將線狀材料以所謂攀爬架(jungle gym)方式連結之「立體格子狀」，平坦或具有曲率之「薄板狀」，或者「多孔板狀」等。此外，為將反應副產物或聚合中熱分解產生之雜質等有效地取出，以將落下之樹脂表面積增大，同時沿著朝向聚合中間體落下之方向具有凹凸之支持體落下，且加以攪拌及積極引起表面更新為較佳。以「朝向聚合中間體落下之方向具有凹凸之線狀」等具有干擾樹脂落下之構造之支持體為較佳。亦可使用此等支持體之組合者。

「線狀」表示與斷面垂直方向之長度：斷面外周圍之平均長度之比值非常大之材料。斷面之面積並無特別限制，通常為$10^{-3}$~$10^{2}$ $cm^2$之範圍，而以$10^{-3}$~$10^{1}$ $cm^2$之範圍為較佳，以$10^{-2}$~1 $cm^2$之範圍為特佳。斷面之形狀並無特別限定，通常可從圓形、橢圓形、三角形、四角形、多角形或星形等形狀中選出。斷面之形狀可包括沿長度方向均一者，以及不同者任何一種。又，線狀亦包括中空者。又，線狀包括例如金屬絲狀之單一構成者，以及藉由搓合等方法將複數個組合者。線狀之表面可為平滑者、具有凹凸者或部分具有突起者等。

「鏈狀」表示將上述線狀材料所形成之輪連結之材料。輪之形狀可為圓形、橢圓形、長方形或正方形等。連結之方式包括一次元、二次元及三次元任何一種。

「格子狀(金屬網狀)」表示將上述線狀材料組合成格子

狀之材料。組合之線可包括直線狀之情況及有曲率之情況，且組合之角度可任意選擇。將格子狀(金屬網狀)之材料以對平面垂直方向投影時，材料與空間之面積比並無特別限定，通常為1：0.5~1：1000之範圍，然而以1：1~1：500之範圍為較佳，以1：5~1：100之範圍為特佳。面積比可沿水平方向相等，亦可沿垂直方向相等，或者亦可愈往下部空間之比率變得愈大。

「立體格子狀」表示將線狀材料以所謂攀爬架之方式形成立體格子狀之三次元組合之材料。組合之線可包括直線狀之情況及有曲率之情況，且組合之角度可任意選擇。

「在聚合體落下方向賦予凹凸之線狀」意指在線上垂直地附上具有圓斷面或多角形斷面之棒狀物，或者在線上附上圓盤狀物或圓筒狀物等。凹凸之落差以5 mm以上為較佳。具體之實例，如附有圓盤之線等，其中該圓盤直徑比線直徑大5 mm以上100 mm以下，線貫通厚度為1~50 mm之圓盤中心，該圓盤之間隔為1~500 mm。

反應器內設置之支持體體積與反應器之空間體積比並無特別限定，然而通常為1：0.5~1：$10^7$之範圍，而以1：10~1：$10^6$之範圍為較佳，以1：50~1：$10^5$之範圍為特佳。支持體體積與反應器之空間體積比可沿水平方向相等，亦可沿垂直方向相等，或者亦可愈往下部反應器之空間之比率變得愈大。

視支持體之形狀可適宜地選擇為單數設置之情況及複數設置之情況。「線狀」或「鏈狀」之情況通常可為1~$10^5$個，

然而以3~$10^4$個為較佳。「格子狀」、「二次元連結之鏈狀」、「薄板狀」或「多孔板狀」之情況通常可為1~$10^4$個，然而以2~$10^3$個為較佳。「三次元連結之鏈狀」或「立體格子狀」之情況為單數，或者亦可分割為複數，然而需考慮裝置之大小及設備空間等而適宜地選擇。

支持體為複數之情況，以適宜地使用間隔器(spacer)，使支持體彼此不接觸為較佳。

支持體之材質並無特別限定，通常可選自不銹鋼、碳鋼、哈氏合金或鈦等。又，線亦包括視需要進行電鍍、內襯(lining)、鈍態處理或酸洗等各種表面處理之情況。

本發明中，通常從多孔板之一個以上孔供給聚合中間體至一個支持體，該孔數可依照支持體之形狀而適宜地選擇。又，亦通過一個孔之聚合中間體亦可沿著複數個支持體落下。

支持體之位置只要為可使聚合中間體沿著支持體落下之位置即可，並無特別限制。支持體安裝於多孔板之方法，可適宜地選擇貫通多孔板而設置，或不貫通多孔板而設置於孔下方。

通過孔之聚合中間體沿著支持體落下之高度以0.5~50 m之範圍為較佳，而以1~20 m之範圍為更佳，以2~10 m之範圍為特佳。

(III-3)加熱裝置

聚合溫度可藉由控制配置在包覆支持體之聚合器壁面之加熱器或套筒之溫度或者在支持體內部通入加熱管或熱

媒，而控制其等溫度。

(III-4)減壓裝置

聚合器之減壓裝置可藉由將設置於聚合器任何位置之減壓排氣口連接真空泵，而控制減壓度。從減壓排氣口可將聚合副產物、由於聚合時熱分解產生之雜質、或視需要導入聚合器內之惰性氣體等排出。

(III-5)惰性氣體供給裝置

為了在減壓惰性氣體氛圍下進行反應而將惰性氣體直接導入聚合器內時，可從設置於聚合器內任何位置之導入口供給。惰性氣體導入口之位置以遠離多孔板而接近樹脂取出口為較佳。又，亦以遠離減壓排出口為較佳。或者，亦可為預先使聚合中間體吸收及/或含有惰性氣體之方法。此時，將惰性氣體供給裝置增設於本發明之聚合器之上游。

惰性氣體之供給裝置，可為例如使用化學裝置設計．操作系列No. 2，改訂氣體吸收49~54頁(日本昭和56年3月15日，化學工業設發行)中記載之填充塔型吸收裝置、塔板型吸收裝置或噴霧塔式吸收裝置等公知之吸收裝置之方法，或者於輸送聚合中間體之配管內壓入惰性氣體之方法等。其中最好為使用在惰性氣體氛圍下，將聚合中間體沿支持體落下，同時吸收惰性氣體之裝置之方法。此種方法係將惰性氣體以高於聚合器內部壓力之惰性氣體導入吸收惰性氣體之裝置之內部。此時之壓力以0.01~1 MPa為較佳，而以0.05~0.5 MPa為更佳，以0.1~0.2 MPa為特佳。

(IV)本發明之聚合方法之說明

本發明人等將上述聚合度範圍之聚合中間體，使用上述聚合器，並藉由下述之聚合溫度及減壓度之範圍聚合，驚奇地發現可壓抑多孔板正下方激烈發泡造成之聚合中間體之飛散，並抑制噴嘴面及聚合器壁面之污染造成之樹脂品質劣化，同時沿支持體落下之樹脂形成含有大量泡沫之狀態，呈現「樹脂之表面積擴大」以及「支持體上之樹脂成為泡粒狀旋轉而落下」之現象。與此同時，確認聚合速度飛躍地增加及樹脂色相之改善。

聚合速度之飛躍地增加，研判為含有大量泡沫造成表面積擴大效果，以及泡沫可塑化作用造成之表面更新效果之複合作用。又，泡沫之可塑化作用亦可使得聚合器內樹脂滯留時間短縮而造成樹脂之色相改善，以及高聚合度化之高黏度樹脂容易從聚合器中取出。

在先前之濡壁塔等重力落下式熔融薄膜聚合裝置之情況，為得到高聚合度之高品質樹脂，意圖將著色程度小、聚合度與本發明之方法相比極低之反應初期聚合中間體，藉由比本發明之方法高溫且較短滯留時間進行聚合。依照先前之常識，若如同本發明之方法將高聚合度且高熔融黏度之聚合中間體持續地熔融聚合，研判除著色顯著地進行之外，從聚合器落下時之滯留時間亦變得極長。因此，要製造高品質之樹脂，無論怎麼想都做不到。

與此相對地，本發明中上述方式係將聚合中間體之熔融黏度範圍設定於違反先前常識之高點，再者如以下說明，聚合溫度係設定於違反先前常識之低溫。藉由此種方式，

發現可控制樹脂之發泡狀態，並驚奇地發現「雖回至低溫但聚合速度卻可飛躍地提高，並且可容易地取出高聚合度之樹脂」。

(IV-1)聚合溫度

縮聚反應溫度以聚酯樹脂之(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+30℃)以下為較佳。(結晶熔點-10℃)以上時，可防止反應物之固化及反應時間變長。(結晶熔點+30℃)以下時，可抑制熱分解，製造優良色相之樹脂。其中之溫度以(結晶熔點-5℃)以上，(結晶熔點+25℃)以下為更佳，以結晶熔點以上，(結晶熔點+20℃)以下為特佳。在本發明中此種較低反應溫度為較佳之理由，為樹脂容易變成含有大量泡沫之狀態，可使聚合速度飛躍地提高。

已知高分子樹脂之降溫結晶化溫度一般相當程度地低於結晶熔點，尤其對於結晶性低之樹脂，其差約為數十度之譜。聚酯樹脂及其聚合中間體亦由於降溫結晶化溫度低，即使於結晶熔點-10℃亦可方便地操作。

其中，結晶熔點意指使用Perkin Elmer公司製之Pyris 1 DSC(輸入補償型示差熱量計)，於下列條件測定時從結晶熔解而來之吸熱波峰之波峰溫度。波峰溫度可使用其隨附之解析軟體而決定。

測定溫度：0~300℃

升溫速度：10℃/分鐘

另一方面，在無法辨認從結晶熔解而來之吸熱波峰之低結晶性或非結晶性聚酯樹脂之情況，以在100℃或該聚合中

間體於剪切速率為1000($sec^{-1}$)之條件評估時能使熔融黏度成為100000(poise)以上之溫度中較高之溫度以上且290℃以下範圍之溫度為較佳。只要聚合溫度在上述範圍內，藉由樹脂良好地發泡，可於短時間落下，同時聚合，另一方面熱分解造成之品質降低亦少。其中以在150℃或該聚合中間體於剪切速率為1000($sec^{-1}$)之條件評估時能使熔融黏度成為100000(poise)以上之溫度中較高之溫度以上且280℃以下之範圍為更佳。而以在190℃或該聚合中間體於剪切速率為1000($sec^{-1}$)之條件評估時能使熔融黏度成為100000(poise)以上之溫度中較高之溫度以上且270℃以下之範圍為特佳。

(IV-2)聚合壓力

本發明之熔融縮聚反應，為形成樹脂中含有大量泡沫之狀態，必須於減壓下進行。減壓度隨著聚合中間體或縮聚反應物之昇華狀態及反應速度適宜地調節。減壓度以50000 Pa以下為較佳，以10000 Pa以下為更佳，以1000 Pa以下為特佳，以500 Pa以下為最佳。下限並無特別限定，然而從聚合器內減壓之設備規模等考量，以0.1 Pa以上為較佳。

又，亦有於減壓下將對縮聚反應無不良影響之惰性氣體少量導入聚合器中，以將聚合副產物及聚合時熱分解產生之雜質等隨著此等氣體除去之較佳方法。

將惰性氣體導入聚合器內，先前已理解由於可降低聚合副產物之分壓，並藉由移動平衡而有利於反應進行之故。然而，本發明中導入之惰性氣體之量極少即可，為幾乎不期待藉由分壓降低效果而提高反應速度效果之微量程度。

此種惰性氣體之角色以先前之理解將無法說明。

根據本發明人之檢討，驚奇地觀察到藉由將惰性氣體導入聚合器中，沿著支持體而以熔融狀態落下之聚合中間體之發泡現象變得激烈，該聚合中間體之表面積飛躍地增加，同時其表面更新狀態變得極佳。原理雖未確定，然而可推測該聚合中間體之內部及表面狀態之變化為聚合速度飛躍地提高之原因。

導入之惰性氣體只要對樹脂無著色、變質或分解等不良影響即可，包括氮氣、氬氣、氦氣、二氧化碳、低級烴氣體或其等之混合氣體。惰性氣體以氮氣、氬氣、氦氣及二氧化碳為較佳，其中從取得容易度而言，以氮氣為特佳。

本發明中導入之惰性氣體之量，極少量即可，對從聚合反應器取出之樹脂1 g而言以0.05~100 mg為較佳。惰性氣體之量對從聚合反應器取出之樹脂1 g而言為0.05 mg以上時，有樹脂發泡變得充分，聚合度提高之效果。另一方面，為100 mg以下時，容易提高減壓度。對從聚合反應器取出之樹脂1 g而言以0.1~50 mg為更佳，而以0.2~10 mg為特佳。

導入惰性氣體之方法，可為直接導入聚合器內之方法，使聚合中間體預先吸收及/或含有惰性氣體，藉由將該吸收及/或含有之氣體於減壓下從聚合中間體中放出，導入聚合器之方法，以及將其等併用之方法。其中吸收意指將惰性氣體溶於樹脂中而不以氣泡存在之情況，含有則意指以氣泡存在之情況。以氣泡存在之情況，氣泡之大小越細越好，平均氣泡直徑以5 mm以下為較佳，而以2 mm以下為更佳。

(IV-3)聚合時間

將樹脂沿支持體落下所需要之時間及滯留於聚合器底部之時間合計為聚合時間。聚合時間以10秒~100小時之範圍為較佳，而以1分鐘~10小時之範圍為更佳，以5分鐘~5小時之範圍又更佳，以20分鐘~3小時之範圍為特佳，以30分鐘~2小時之範圍為最佳。

製造本發明之聚酯樹脂所使用之方法，可為將聚合中間體以熔融狀態從原料供給口連續地供給聚合器，從多孔板沿支持體落下同時聚合，再將落下之樹脂全部連續地從聚合器中取出之方法，或者將落下之樹脂一部份循環並再度沿支持體落下同時聚合之方法等。其中以將落下之樹脂全部取出之方法為較佳。當循環並再度沿支持體落下同時聚合時，為抑制沿支持體落下後之餾液部分及循環管線等中之熱分解，以縮短在此等位置之滯留時間及降低溫度為較佳。在將落下之樹脂全部取出之方法中，為抑制聚合器底部及取出之配管等中之熱分解，以縮短在此等位置之滯留時間為較佳。

(IV-4)聚合速率

本發明聚合器之聚合能力，當為網絲狀支持體時，由於設置於聚合器內之支數可隨比例增加，具有容易放大(scale up)設計之特徵。

為網絲狀支持體時，每1支支持體之聚合體流量以$10^{-2}$~$10^{2}$公升/hr為較佳。依照此範圍，可確保充分之生產能力，同時亦可使聚合速度飛躍地提高。其中以0.1~50公升/hr

之範圍為更佳。

為格子狀(金屬網狀)等將網絲組合之支持體時，構成支持體垂直方向之每1支網絲構造，以$10^{-2}$~$10^{2}$公升/hr為較佳，而以0.1~50公升/hr之範圍為更佳。

為薄板狀等非網絲組合構造之支持體時，將聚合中間體供給支持體之多孔板每1孔，以$10^{-2}$~$10^{2}$公升/hr為較佳，而以0.1~50公升/hr之範圍為更佳。

(IV-5)分子量調節劑

本發明中可依照需要在將聚合中間體供給本發明聚合器以前任意步驟中，使聚合中間體與任意量之分子量調節劑反應。本發明人等發現藉由使供給本發明聚合器之聚合中間體之分子量改變，可迅速地改變聚合中間體沿支持體落下之速度；藉此可控制聚合器內之滯留時間，並易將所製造之聚酯樹脂之聚合度等品質及生產量控制於廣泛之範圍。

分子量調節劑可使用分子量降低劑或分子量增加劑。本發明中藉由使用分子量調節劑，可在先前聚合方法中無法達到之廣泛範圍內，調整聚酯樹脂之聚合度等品質及生產量。

例如使用分子量降低劑之情況，只要添加比較少量之分子量降低劑即可將藉由本發明聚合器製造之聚酯樹脂之聚合度大幅度地降低。其除分子量降低劑本身效果之外，亦由於隨著聚合中間體沿支持體落下之速度提高，具有將反應時間縮短之效果。所謂可將製造之聚酯樹脂之聚合度大

幅度地降低，與可將生產量大幅度地降低具有相同意義。與此相對地，由於先前之聚合方法中只有分子量降低劑本身之效果，聚酯樹脂之聚合度只隨相當於分子量降低劑之添加量而降低。因此，如欲進行分子量之廣範圍調整，必須大量地添加分子量降低劑，從操作面、成本面及製品品質面而言均有問題。

另一方面，使用分子量增加劑之情況，只要添加比較少量之分子量增加劑即可將藉由本發明聚合器製造之聚酯樹脂之聚合度大幅度地增加。其除分子量增加劑本身效果之外，亦由於隨著聚合中間體沿支持體落下之速度減低，具有將反應時間延長之效果。所謂可將製造之聚酯樹脂之聚合度大幅度地增加，與可將生產量大幅度地增加具有相同意義。與此相對地，由於先前之聚合方法中只有分子量增加劑本身之效果，聚酯樹脂之聚合度只隨相當於分子量增加劑之添加量而增加，為進行廣範圍調整，必須大量地添加分子量增加劑。因此，從操作面、成本面及製品品質面而言均有問題。

又，從聚合中間體製造步驟供給之聚合中間體之分子量變動時，可檢測其變動之狀態，根據檢測之結果，在將聚合中間體供給聚合器之前階段，將分子量調節劑添加於聚合中間體中。藉此，可吸收分子量之變動，以分子量變動少之狀態將聚合中間體導入聚合器中。

分子量調節劑可在將聚合中間體供給聚合器以前之任意步驟中與聚合中間體反應。該反應以另外設置反應器進行

反應為較佳。又，亦可將分子量調節劑導入供給聚合中間體之配管內而於配管內進行反應。又，亦可為利用押出機等具有驅動部分之混煉裝置或靜態混合裝置促進分子量調節劑之混合及反應之方法。

分子量降低劑宜使用公知能使聚酯樹脂解聚合(depolymerization)及降低分子量者。亦可利用上述原料單體，或從較接近原料之步驟採取之較低分子量聚合中間體，或者藉由縮聚反應副產之化合物做為分子量降低劑。

例如，可使用從乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-六亞甲基二醇、1,4-環己二醇、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或苄醇等碳數1~30之脂肪族烴基與2個以下羥基直接鍵結形成之化合物；二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇或三丙二醇等伸烷基二醇類；水；對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二羧酸、5-磺酸鈉間苯二甲酸或3,5-二羧酸苯磺酸四甲基鏻鹽等碳數6~30之芳香族烴基與2個以下羧基直接鍵結形成之化合物；甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、草酸、琥珀酸、丁二酸、癸二酸、富馬酸、馬來酸或1,4-環己二羧酸等碳數1~30之脂肪族烴基與2個以下羧基直接結合形成之化合物，乳酸或乙醇酸等碳數1~30之脂肪族烴基與羥基及羧基直接鍵結形成之化合物或者此等羧基藉由低級醇酯化之化合物中選出至少一種或複數種之混合物。

再者，亦可為藉由添加水或磷酸酸甲酯等抑制聚合觸媒作用之化合物以抑制縮聚反應並抑制分子量增加之方法，添加可成為反應末端封鎖劑之單官能基或難反應性化合

物，不只使分子量降低且抑制分子量增加之方法，或者添加較低溫之聚合中間體或將一部份聚合中間體局部地進行溫度調節至低溫，再與其他部分混合使聚合中間體溫度降低，並抑制縮聚反應之方法。

分子量增加劑只要添加之後具有增加聚合中間體之分子量之作用即可，並無特別限制。例如亦可藉由添加從製品步驟附近採取較高分子量之聚合中間體，或為製品之高分子量聚酯樹脂，或藉由固相聚合法等其他聚合技術製造之高分子量聚酯樹脂進行交換反應而增加分子量。更具體而言，可為從添加甘油、季戊四醇、山梨糖醇、1,2,4-苯三羧酸或檸檬酸等可進行縮聚反應之具有3個以上官能基之化合物，以進行部分交聯反應使分子量增加之方法，或者添加將氧化鈦、四丁氧化鈦、四異丙氧化鈦、鈦鹵化物或鈦烷氧化物水解得到之水解物；氧化鍺、異丙氧化鍺或烷氧化鍺水解得到之水解物；氧化銻、乙酸錫、2-乙基己酸錫、乙酸鋁、丙酸鋁、乳酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、丙酸鋁、乳酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、碳酸鋁、磷酸鋁、乙氧化鋁、異丙氧化鋁、乙醯基丙酮酸化鋁或乙酸鈷等含有鈦、鍺、銻、錫、鋁或鈷而可進行聚合觸媒作用之化合物，或藉由添加比通常添加量多量而促進縮聚反應使分子量增加之方法，或者添加加熱至較高溫之聚合中間體或將一部份聚合中間體局部地進行加熱至高溫，再與其他部分混合使聚合中間體溫度升高，並藉由促進縮聚反應使分子量增加之方法等中選出至少一種，或將複數種方法組合。

(IV-6)本發明之聚合方法與固相聚合技術之組合

將藉由上述本發明之聚合方法製造之聚酯樹脂粒狀物化，繼而導入固相聚合器中，再於190~230℃固相聚合之方法，在製造高聚合度且高品質之聚酯樹脂上為較佳之方法。

迄今使用做為固相聚合原料之粒狀物，由於為藉由先前之熔融聚合技術製造者，原料粒狀物之極限黏度[η]頂多0.5 dl/g。此種先前之熔融聚合技術中，提高以上聚合度時，由於聚合溫度為高溫，縮聚反應與熱分解反應並行地進行，因此製品之色相極端地惡化。又，由於熱分解聚合物末端之羧基量亦增加，有既使固相聚合步驟之生產性降低，且使製品品質降低之問題。

除此以外，先前之熔融聚合技術與固相聚合技術組合時，有以下之問題點：先前之熔融聚合技術中，由於上述理由原料粒狀物之極限黏度[η]低，結果製品粒狀物之結晶度變得極高，而有熔融加工時品質顯著降低之問題；Mw/Mn表示之分子量分布過大，只能得到不均勻之製品；固相聚合步驟中產生之微粉量變多，成為製造步驟中之困擾，以及造成成形體表面粗糙(魚眼)等缺點而有製品品質瑕疵之問題；以及由於原料粒狀物之乙醛含量多，固相聚合步驟期間乙醛無法完全除去，製品粒狀物中殘留約5 ppm之乙醛而成為問題等。

與其相對地，本發明之聚合技術與固相聚合技術組合時，對原料粒狀物而言為高聚合度，並且色相良好，由於聚合體末端之羧基量少，固體聚合步驟中生產性飛躍地提

高，能以低成本安定地製造高品質之聚酯樹脂。並且由於可提高原料粒狀物之極限黏度[η]，製品粒狀物之結晶度未超過55%，熔融加工時之品質降低少。又，微粉產生量幾乎為零，製造步驟之困擾及製品品質之瑕疵少。由於微粉少，原料之分子量少，可製造Mw/Mn所表示之分子量分布小之均勻製品。又，由於原料粒狀物之乙醛量少，製品粒狀物之乙醛含量極少。再者，由於環狀三聚體於環鏈平衡反應之結果被攝入聚合體主鏈中，可使其含量減低。由以上說明，上述組合中完全解決先前熔融聚合技術與固相聚合技術組合之方法中之問題點，可製造高品質樹脂，故為較佳之方法。

本發明之聚合技術與固相聚合技術組合時，依照本發明之聚合技術製造之原料粒狀物之極限黏度[η]以0.4~1.5 dl/g之範圍為較佳，而以0.5~1.2 dl/g之範圍為更佳，以0.6~1 dl/g之範圍為特佳，以0.7~0.9 dl/g之範圍為最佳。又，關於原料粒狀物之製粒方法、乾燥方法、預備結晶化方法、結晶化方法及固相聚合方法，可使用下述之方法及先前公知之固相聚合技術相關之方法。

(IV-7)製造環狀三聚體之含有率降低之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之方法

如上所述，本發明之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法之一，為將極限黏度[η]為0.2~2.0 dl/g範圍，環狀三聚體之含有率為0.8重量%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯之聚合中間體，藉由本發明之聚合器，在該聚合中間體之(結晶熔點

-10℃)以上，(結晶熔點+30℃)以下之溫度下，沿著支持體落下，同時於減壓下聚合之方法。又另一個方法為從藉由本發明之聚合方法製造之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂再施行使環狀三聚體寡聚物減少0.2重量%以上之處理之方法。實施此等使環狀三聚體之含有率減低之方法時，以在275℃之溫度下保持30分鐘熔融時環狀三聚體之含有率增加量調節為0.2重量%以下之聚合中間體為較佳。

藉由上述之方法可降低製品之環狀三聚體之含有率，其理由如下。亦即，本發明之聚合方法中，聚合溫度低，在結晶熔點之附近。因此，聚合時環狀三聚體之平衡化反應進行，環狀三聚體之生成速度因而可變得緩慢，再者，可以短聚合時間達成高聚合度化。結果，環狀三聚體之含有率幾乎全無增加。又，若依照本發明之聚合方法，可促進環狀三聚體向成形模具及成形體表面移行，亦使對苯二甲酸貳-β-羥基乙酯(BHET)等寡聚物降低。因此，可製造難以引起模垢(mold deposit)及滲出(bleed out)之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂及其成形體。

又，關於後者之方法，對於使聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂中環狀三聚體減少之處理方法並無特別限制。例如，將樹脂中所含環狀三聚體藉由萃取及/或脫揮操作除去之方法；將藉由本發明之聚合方法製造之樹脂之環狀三聚體之含有率進一步減少至0.8重量%以下之固相聚合方法；或者與含有具環狀三聚體開環能力之錫或鈦等元素之化合物反應，以使環狀三聚體之含有率減少至0.8重量%以下之方法

等。

利用本發明之聚合器製造之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂，為高聚合度，色相等之品質方面亦優良。因此，施加萃取等使環狀三聚體減少之操作後，維持聚合度及品質，可使用於飲料用之容器等之廣泛用途。又，促進環狀三聚體向成形模具及成形體表面移行，對苯二甲酸貳-β-羥基乙酯(BHET)等寡聚物含有率亦低。因此，有難以引起模垢(mold deposit)及滲出(bleed out)之特徵，故為較佳。

由於將樹脂中之環狀三聚體含有率降低，可使模垢及滲出之問題更為減少，因此環狀三聚體含有率越低越好。其中以0.7重量%以下為較佳，以0.6重量%以下為更佳，以0.5重量%以下又更佳，以0.4重量%以下為特佳，以0.3重量%以下為最佳。

為再提高本發明之效果，以從將環狀三聚體含有率0.8重量%以下之聚合中間體藉由本發明之聚合器聚合得到之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂再施行使環狀三聚體減少0.2重量%以上之處理之方法為較佳。又，對於在275℃之溫度下保持30分鐘熔融時環狀三聚體之含有率增加量為0.20重量%以下之聚合中間體藉由本發明之聚合器聚合得到之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂，再施行使環狀三聚體減少0.2重量%以上之處理之方法為較佳。

(IV-8)將依照本發明聚合方法製造之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之乙醛含量進一步降低之方法

本發明中以同時滿足結晶度35%以下及乙醛含有率30

ppm以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂做為原料，對其施行選自加熱處理、真空處理及洗淨處理中之1種以上之處理，處理後之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂可以製造(U)結晶度為55%以下，(V)以Mw/Mn表示之分子量分布為1.8~2.3之範圍，(W)乙醛含有率為作為原料之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之乙醛含有率之50%以下者。

其中關於為原料之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之結晶度，為使乙醛含有率更容易地(藉由較低處理溫度、較短處理時間等較容易之條件)降低，以35%以下為較佳。結晶度雖亦可為0%，然而為防止原料樹脂之形狀為粒狀物時各粒狀物互相黏著，以1%以上為較佳。其中以2~30%之範圍為更佳，以2.3~25%之範圍為特佳，以2.5~20%之範圍為最佳。原料樹脂之結晶度超過35%時，如欲將乙醛降低，必須採用高處理溫度及長處理時間，製造成本變高。此外，將乙醛含有率降低至與固相聚合品同等之5 ppm有困難。再者，由於處理後之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂成為高結晶度，將其成形加工時品質容易降低，因此不佳。

又，為原料之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之乙醛含有率，為藉由更輕易之條件降低，以30 ppm以下為較佳。其中以25 ppm以下為更佳，以20 ppm以下又更佳，以15 ppm以下為特佳，以10 ppm以下更特佳，以7 ppm以下為最佳。尤其為原料之樹脂之乙醛含有率為15 ppm以下時，令人驚奇地處理後之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之乙醛含有率可在輕易之條件下降低至2 ppm以下。該值出乎意料之外地比固相聚

合品之乙醛含有率還要低。

相反地為原料之樹脂之乙醛含有率超過30 ppm時，為降低乙醛，需要高處理溫度及長處理時間。此外，即使延長時間，要降低至與固相聚合品同等之5 ppm亦有困難。此種條件下除製造成本變高外，由於處理後之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂成為高結晶度，將其成形加工時品質容易降低，因此不佳。

詳細原因雖然不詳，然而研判其可能原因為：若將含有超過30 ppm大量乙醛狀態之原料樹脂進行加熱處理，樹脂更容易高結晶化，同時樹脂中形成保持乙醛之部位，使乙醛之降低變得困難。

與其相對地，本發明中以聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之乙醛含有率少，為30 ppm以下，且結晶度亦低，為35%以下者做為原料。因此，研判處理時樹脂中難以形成保持乙醛之部位，結果藉由遠比固相聚合條件更溫和之處理條件，可達到比固相聚合品之乙醛含有率更低之乙醛含有率。

調整作為原料之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之結晶度及乙醛含有率之方法並無特別限定。從樹脂之品質及製造成本方面而言，以藉由基於本發明新原理之聚合器，採取熔融聚合法，同時製造乙醛含有率為30 ppm以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之方法為最佳。

使藉由本發明之聚合方法製造之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之乙醛含有率進一步降低之方法，為將上述之原料樹脂以固體狀態原樣，藉由選自加熱處理、真空處理或洗淨處

理中之一種以上之方法進行處理。

由於為固體狀態，處理溫度必須為樹脂之結晶熔點以下。又，為將乙醛效率良好地除去，以在乙醛沸點之21℃以上為較佳。其中以30~220℃之範圍為更佳。從品質及成本方面而言，以140~220℃之範圍又更佳，而以140~200℃之範圍為特佳，以145~190℃之範圍為特佳，以150~180℃之範圍為最佳。

處理溫度為低溫時，由於處理後之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之結晶度變低，可抑制成形加工時乙醛之產生及色相變差等品質之降低，因此較佳。在200℃以下之處理溫度實施時，與固相聚合比較，成本方面亦較有利。處理溫度只要在上述範圍內實施即可，可於一個溫度下實施，亦可一邊階段性升降溫，一邊重複升降溫而實施。原料樹脂為粒狀物狀時，為抑制粒狀物彼此之黏附，以使其緩慢升溫，最後於40~220℃之範圍完成處理後，再冷卻至常溫之方法為最佳。

實施降低乙醛之處理時，為原料之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之形狀並無特別限制，可為一定形狀，亦可為不定形狀，或者為粉末狀、薄片狀或粒狀物狀。其中以將藉由本發明製造之樹脂適宜地使用做為熔融成形材料之粒狀物狀為較佳。粒狀物之形狀雖可為任何一種，然而可採取例如立方形、球形、圓筒形、扁平圓筒形或圍棋粒子等。

粒狀物之大小以適合於降低乙醛處理之條件及將處理後樹脂成形加工之條件之大小為較佳。若過小則容易引起粒

狀物大小之偏差及加熱時粒狀物彼此之黏著。另一方面，若過大則對成形機之供給及乙醛之降低處理變得困難。粒狀物為圓筒狀時，圓之直徑及圓筒之高度以1~10 mm之範圍為較佳，而以1.5~8 mm之範圍為更佳，以2~6 mm之範圍為特佳。

進行加熱處理時，可於上述之溫度範圍，在空氣或氮氣等惰性氣體氛圍下，空氣或氮氣等惰性氣體流通下，或者藉由空氣或氮氣等惰性氣體氛圍加壓或減壓下實施。其中為抑制處理中之聚合度降低等品質降低，以在乾燥空氣或乾燥氮氣等惰性氣體氛圍下，乾燥空氣或乾燥氮氣等惰性氣體流通下，或者在此等氛圍加壓或減壓下處理為較佳。其中以在乾燥惰性氣體流通下處理為最佳。

加熱處理時間亦隨處理溫度而異，為有效地將乙醛降低，以10分鐘以上為較佳，又從製造成本方面而言，以15小時以下為較佳。其中以15分鐘~10小時之範圍為更佳，以20分鐘~6小時之範圍為特佳，以30分鐘~4小時之範圍為最佳。處理中，為原料之樹脂可為靜置狀態。或者，為抑制黏著，亦可為攪拌、浮游或流動狀態。

進行真空處理時，為有效地降低乙醛，以於上述之溫度範圍，在空氣或氮氣等惰性氣體氛圍下(其中以在乾燥空氣或乾燥氮氣等惰性氣體氛圍下為較佳)，於100000 Pa以下之減壓下處理為較佳。雖隨規模而異，然而從設備成本方面而言以於5 Pa以上處理為較佳。其中以10~80000 Pa之範圍為更佳，以20~50000 Pa之範圍又更佳，以30~10000 Pa之範

圍為特佳，以40~5000 Pa之範圍更特佳，而以50~2000 Pa之範圍為最佳。

真空處理時間亦隨其他而異，為有效地將乙醛降低，以10分鐘以上為較佳，又從製造成本方面而言，以15小時以下為較佳。其中以15分鐘~10小時之範圍為更佳，以20分鐘~6小時之範圍為特佳，以30分鐘~4小時之範圍為最佳。處理中，原料PET樹脂可為靜置狀態。或者，為抑制黏著，亦可為攪拌、浮游或流動狀態。

進行洗淨處理時，將為原料之樹脂，與從水、醇類、丙酮或MEK等、醚類、己烷類、氯仿等鹵素類、氮氣或二氧化碳等中選出之洗淨劑進行接觸處理。此等洗淨劑可為液體，可為氣體，亦可為超臨界狀態。

無論以任何方法處理時，依照本方法製造且處理後之PET樹脂必須同時滿足：(i)結晶度為55%以下；(ii)分子量分布Mw/Mn為1.8~2.3之範圍；及(iii)處理後之乙醛含有率降低至原料樹脂之含有率之50%以下。

(U)若處理後之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之結晶度為55%以下，由於可使其加工成形時產生之乙醛及熱分解造成之著色等品質變差大幅地降低，故較佳。其雖可為0%，然而在樹脂為粒狀物之情況，為抑制粒狀物彼此黏著，以1%以上為較佳。其中以2~52%之範圍為更佳，以3~47%之範圍又更佳，以4~45%之範圍為特佳，以5~43%之範圍更特佳，以6~41%之範圍為最佳。

(V)若處理後之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之分子量分布

Mw/Mn為1.8~2.3之範圍，由於將其成形加工前後分子量之偏差少，成形體之品質容易穩定地管理，故較佳，通常，藉由熔融聚合製造之PET樹脂之Mw/Mn為1.8~2.1之範圍。然而，以固態原樣處理時，若處理條件不適當，則例如PET樹脂為粒狀物之情況，粒狀物表面局部地分解，或不均勻地進行固相聚合反應，Mw/Mn有超過2.5之情況。局部地分解時，聚合體之羥乙基末端之量有增加之情形，熔融成形時之乙醛產生量增加。又，不均勻地進行固相聚合時，粒狀物成為難熔性，熔融成形時乙醛量仍將增加，品質變差無法避免。其中Mw/Mn以1.9~2.2之範圍為更佳，而以與原料PET樹脂同值為特佳。

除完全滿足上述條件之外，(W)若處理後之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之乙醛含有率降低至原料樹脂之乙醛含有率之50%以下，由於使用其時可製造乙醛含有率極低之成形體，故較佳。若乙醛之降低不充分，則得到之效果配不上降低處理所需要之製造成本增加，不經濟。藉由乙醛之降低處理，以將原料樹脂之乙醛含有率降低至40%以下為較佳，而以降低至30%以下為更佳，以降低至20%以下為特佳。就乙醛降低處理後之乙醛含有率之絕對值而言，以15 ppm以下為較佳。其中以10 ppm以下為更佳，以與固相聚合品同等之5 ppm以下又更加，而以3 ppm以下為特佳，以2 ppm以下更特佳，以1 ppm以下為尤佳，以0.5 ppm以下最最佳。

再者，為原料之樹脂及乙醛降低處理後之樹脂聚合度並

無特別限制，然而從做為成形材料之用途而言，為使成形品之物性充分表現，極限黏度[η]以0.4 dl/g以上為較佳。從成形加工性之容易度方面而言，以2.5 dl/g以下為較佳。其中以0.45~2.0 dl/g之範圍為更佳，以0.55~1.7 dl/g之範圍為又更佳，以0.65~1.4 dl/g之範圍為特佳，以0.7~1.2 dl/g之範圍為最佳。

為原料之樹脂及乙醛降低處理後之樹脂之聚合度之差，從安定地保持製品品質之目的而言，以0.20 dl/g以下為較佳。其中以0.15 dl/g以下為更佳，以0.10 dl/g以下又更佳，以0.05 dl/g以下為特佳，以0.02 dl/g以下為最佳。

(IV-9)其他

本發明中，包括視需要與各種添加劑，例如消光劑、熱安定劑、難燃劑、抗靜電劑、消泡劑、整色劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、結晶核劑、增白劑或雜質捕捉劑等共聚合或混合之情況。此種安定劑或各種添加劑可在成形前任何階段添加。

尤其，本發明中可視將進行聚合之聚合物，添加適當之安定劑。例如，可添加5價或/及3價磷化合物或受阻酚系化合物。磷化合物之添加量，以聚合物中所含磷元素之重量比例計，以2~500 ppm為較佳，而以10~200 ppm為更佳。具體之化合物，以磷酸三甲酯、磷酸或亞磷酸為較佳。磷系化合物可抑制聚合物之著色，同時有做為結晶核劑之效果，故較佳。

受阻酚系化合物意指具有在酚系羥基之鄰接位置具有立

體障礙之取代基之酚系衍生物，及分子內具有1個以上酯鍵結之化合物。受阻酚系化合物之添加量，在所得聚合物中所佔之重量比例以0.001~1重量%為較佳，而以0.01~0.2重量%為更佳。具體之化合物，如季戊四醇肆[3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,1,3-叁(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷、十八烷基-3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、N,N'-六亞甲基貳(3,5-第三丁基-4-羥基氫化桂皮醯胺)。將此等安定劑併用亦為較佳之方法之一。

又，本發明中亦可添加結晶核劑，其中以例如磷系化合物、有機酸金屬鹽、聚烯烴或其他樹脂之樹脂粉等為較佳。具體而言，結晶核劑之添加量以佔聚合物中之2~1000 ppm為較佳，而以10~500 ppm為更佳。具體而言，可為磷酸2,2'-亞甲基貳(4,6-二-第三丁基苯基)鈉或磷酸貳(4-第三丁基苯基酯)鈉等磷酸鹽，貳(對-甲基亞苄基)山梨醇等山梨醇類，或者貳(4-第三丁基安息香酸)羥基鋁等含有金屬元素之化合物等。尤其，以在加熱口部使其熱結晶化之PET瓶用預成形體中，為達促進結晶化並使熱結晶化溫度降低之目的而使用為較佳。

又，說明本發明中添加揮發性雜質捕捉劑之較佳方法之一。以聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂時為例，雜質為乙醛，其捕捉劑可為多元醯胺或多元酯醯胺之聚合物或寡聚物，具有醯胺基或胺基之2-胺基苄醯胺等低分子量化合物等。具體而言，如尼龍6.6、尼龍6、尼龍4.6等聚醯胺或聚伸乙基亞胺等聚合物，再者如N-苯基苯胺與2,4,4-三甲基戊烯之反

應生成物，或汽巴(Ciba)精密化學品(股)公司製之Irganox 1098或Irganox 565(登陸商標)等。此等捕捉劑以在從聚合器排出至供給成形機之前添加為較佳。

(V)成形方法及成形體之說明

本發明中製造之聚酯樹脂，一旦形成粒狀物後，可再熔融而使用於成形。又，亦可藉由將本發明中製造之聚酯樹脂以熔融狀態原樣，未經固化，直接輸送至成形機成形之方法，以低成本製造一段完成之高品質成形體。

(V-1)粒狀物製造方法之說明

一旦製成粒狀物時，可望損失少，且可藉由押出成形機均勻地押出。製粒方法並無特別限定，可為將熔融線條在水中冷卻並藉由切粒機切粒之線條切粒法，或將熔融線條直接在水中押出，藉由設置於出口之切刀切斷，製成粒狀物之水中切粒法，或者將熔融狀態原樣押出之線條藉由切刀切斷之直接切粒法等。使用水等冷煤時，冷煤溫度可為60℃以下，其中以50℃以下為較佳，以40℃以下為更佳。冷煤若考慮經濟性及操作性，以水為較佳，因此冷煤溫度以0℃以上為較佳。為製成粒狀物狀之切斷以在將樹脂押出後從120秒以內，冷卻至100℃以下後進行為較佳。

藉由本發明製造之粒狀物之結晶度為55%以下，其中以50%以下為較佳，以40%以下為更佳，以30%以下又更佳，以20%以下為特佳，以10%以下為最佳。結晶度為55%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂除為進行熔融加工之加熱少外，可塑化時之剪斷發熱亦少。因此，熱分解造成之聚合

度降低、色相變差及乙醛副產量少，故較佳。又，熔融成形時容易均勻地熔融，可得到外觀良好之成形體。

另一方面，藉由固相聚合技術製造之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂結晶度為60%以上。尤其，粒狀物之表面部分及混入粒狀物之微粉之結晶度高，成形加工時無法均勻地熔融，多造成片狀成形體之厚度不均，或成形體表面粗糙(魚眼)等缺點，形成製品品質上之瑕疵。又，將粒狀物熔融成形時，隨結晶熔解必須更多熱量，隨著過熱亦將因樹脂分解造成乙醛產生，及末端羧基量增加。不僅如此，再吹製成形時，亦容易隨著結晶化而形成霧狀白濁。

又，藉由本發明製造之粒狀物所含之粒徑1 mm以下之微粉粒以5 mg/kg以下為較佳，以3 mg/kg以下為更佳，以2 mg/kg以下為特佳，而以1 mg/kg以下為最佳。

與此相對地，固相聚合技術中係以粒狀物形態進行結晶化及聚合，由於粒狀物同時熔附、固化以及磨擦，產生大量之微粉。此種微粉造成氣動系統阻塞等步驟障礙，為損失率惡化等作業上缺失之原因。此外，聚合物之微粉與製品粒狀物相比，由於有極高之結晶度，成形加工時無法均勻地熔融，常造成片狀成形體之厚度不均，或成形體表面粗糙(魚眼)等缺點，形成製品品質上之瑕疵。

(V-2)將藉由本發明之聚合器製造之聚酯樹脂以熔融狀態原樣，未經固化，輸送至成形機成形之方法說明

藉由本發明之聚合器製造之聚酯樹脂雖可如上述方式，選擇一旦固化，製成粒狀物後，再熔融而使用於成形，然

而亦可以熔融狀態原樣，未經固化，輸送至成形機而使用於成形。其中，熔融狀態表示樹脂經加熱熔解，呈現流動之狀態，以及呈現50萬Pa·s以下之黏度。此時，抑制聚酯樹脂之熱分解造成之聚合度降低及著色，以及乙醛等揮發性雜質之產生甚為重要。

從本發明之聚合器至成形機之輸送配管溫度及成形溫度，為(結晶熔點-10℃)以上時，一則黏性顯著地增高，再則不固化而安定，可進行輸送及成形。另一方面，(結晶熔點+60℃)以下時，可抑制熱分解造成之色差及乙醛等揮發性雜質之產生，而容易地得到高品質成形品。此等溫度以聚合中間體之(結晶熔點+0~50℃)之範圍為較佳，以(結晶熔點+0~40℃)之範圍為更佳，以(結晶熔點+0~30℃)之範圍又更佳，以(結晶熔點+0~20℃)之範圍為特佳，以(結晶熔點+0~10℃)之範圍為最佳。另一方面，未呈現結晶熔點之聚酯樹脂時，以比「100℃或者能使從聚合器取出之聚酯樹脂於減切速度為1000($sec^{-1}$)之條件下評估時熔融黏度成為100000(poise)以上之溫度」高之溫度且在290℃以下之溫度為較佳。其中以比「150℃或者能使從該聚合器取出之聚酯樹脂於減切速度為1000($sec^{-1}$)之條件下評估時熔融黏度成為100000(poise)以上之溫度」高之溫度且在280℃以下之溫度為更佳，以比「190℃或者能使從該聚合器取出之聚酯樹脂於減切速度為1000($sec^{-1}$)之條件下評估時熔融黏度成為100000(poise)以上之溫度」高之溫度且在270℃以下之溫度為特佳。此種溫度範圍可將涵蓋輸送配管、輸送泵及成形

機之加熱器或套筒溫度正確地控制而達成。

又，至成形為止所需要之時間以40分鐘以內為較佳，以20分鐘以內為更佳，以10分鐘以內為特佳。當然，時間越短越好。其中至成形為止所需要之時間，意指將熔融樹脂從聚合器之排出泵輸出後，於成形機內，或從成形機吐出，冷卻至該樹脂結晶熔點以下，或使該樹脂黏度成為50萬Pa·s以上所需之溫度以下所需之時間。連續地移動至配管內等時，可使用藉由配管等之體積與流量計算得到之平均時間。又，該時間改變時，必須在上述時間以內。

本發明中，藉由上述方法可將優良品質之聚酯樹脂聚合。再者，將樹脂溫度保持於結晶熔點附近之低溫度，藉由縮短熔融聚合時間以維持品質，並原樣輸送至成形機以成形，可生產性良好地製造本發明目的之高品質成形體。結果，由於無需固相聚合，可省略固相聚合特有之「經由熔融聚合製得之低聚合度樹脂之冷卻固化、製粒、預乾燥、結晶化、固相聚合、製品之冷卻、製品之搬運、成形前之加熱乾燥及成形」之一連串複雜步驟。不僅如此，亦可降低能源。又，從品質方面而言，固相聚合技術中，雖可於熔點以下之溫度進行，然而需要數十小時之長聚合時間。此外，由於如上述須於聚合系統外重覆升降溫度數次，粒狀物會受到吸溼及氧化劣化等之影響。再者，由於粒狀物高結晶度化，熔融加工時，除必須高溫加熱之外，由於剪斷產熱量亦多，形成過分激烈之條件，有容易使品質顯著劣化之問題。與其相對地，本發明之聚合方法及成形方法

製造之聚酯樹脂及其成形體在熔融成形前後之品質劣化少。此被認為係基於下述理由。亦即，本發明之聚合方法中，通常於聚酯樹脂之結晶熔點附近之溫度在3小時以內完成聚合；由於聚合器本體無回轉驅動部分及樹脂滯留部分，幾乎不會發生空氣滲入、因剪斷造成之聚合體分子鏈切斷及熔融滯留造成之樹脂劣化；再者，將熔融樹脂供給成形機時，亦不發生吸溼、氧化劣化及剪斷產熱。

上述方法製造之成形體之實例，可為飲料容器等中空體成形用之預成形體、中空體、薄膜、片狀物、衣料用或輪胎簾布(tire cord)等工業材料用之纖維、線條或粒狀物等。其等可藉由1台成形機成形，或藉由2台以上複數成形機同時成形成同一種成形體，亦可藉由2種以上之複數種成形機同時成形成複數種成形體。

本發明製造之聚酯樹脂之極限黏度[η]範圍為0.4~2.5 dl/g。在飲料用瓶等之中空體用途中，藉由使用高黏度之樹脂，雙軸延伸時吹製性變得良好，由於可改善瓶壁回轉性，可望進行瓶之薄壁化。又，可抑制預成形體之收縮(draw down)，亦有利於賦予透明性。又，做為延伸膜之用途時，於製膜時使用高黏度之樹脂，除容易得到延伸性良好，厚度均勻之膜之外，亦可適合薄膜之生產。再者，由於延伸時之鬆弛及收縮減少，亦可進行厚片狀成形。

成形體之一例，當中空體成形時，以選擇下列(a)~(h)之成形方法為較佳。其中，中空體意指樹脂成形品內部具有空間之成形體，吹製瓶為其一例。進行預成形體成形之射

出成形機或押出成形機，可與製造中空體之成形機為不同之機器。可於機器內從樹脂經由預成形體成形為中空體之成形機，加熱步驟少故為較佳。再者，吹製成形後至充填內容物之階段，較佳於無菌室中進行無菌充填(aseptic packing)，而無需高溫殺菌步驟。任何成形方法，於吹製成形時，由於進行雙軸延伸，可賦予瓶子耐衝擊性，故較佳。縱方向之延伸以1.0至5.0倍較為適當。成形機之樹脂溫度以230~330℃為較佳，而以240~320℃為更佳。

(a)從聚合器以熔融狀態輸送至射出成形機，並成形為預成形體。使預成形體完全固化並取出後，藉由將該預成形體加熱熔解並在模具中吹製成形，得到中空體(冷型胚法)。吹製成形時將瓶子於縱方向延伸，由於可賦予瓶之耐衝擊性，因此較佳。該預成形體於再熔解時，亦可採用從外部加熱之方式。

另一方面，可使用將該預成形體在只有表面固化之狀態下取出，藉由內部蓄積之熱量再擴散，使預成形體全部再熔解，並經吹製成形得到中空體之方式(熱型胚法)。吹製時以採用將瓶縱向延伸之方式為更佳。

(b)從聚合器以熔融狀態輸送至射出成形機，並成形為預成形體，再以熔融狀態原樣取出，並在模具中吹製成形，得到中空體。吹製成形時以將瓶子於縱方向延伸為較佳。

(c)將一度製粒形成粒狀物後，輸送至射出成形機，然後以與(a)同樣之方法得到成形體。吹製成形時以將瓶子於縱方向延伸為較佳。

(d)一旦製粒形成粒狀物後，輸送至射出成形機，然後以與(b)同樣之方法得到成形體。吹製成形時以將瓶子於縱方向延伸為較佳。

(e)從聚合器以熔融狀態押出並輸送至成形機，將押出之樹脂塊放入模具中並壓縮成形，成形為預成形體。使預成形體完全固化並取出後，藉由將該預成形體加熱熔解並在模具中吹製成形，得到中空體(冷型胚法)。吹製成形時將瓶子於縱方向延伸，由於可賦予瓶子耐衝擊性，因此較佳。該預成形體再熔解時，亦可採用從外部加熱之方式。

另一方面，可使用將該預成形體在只有表面固化之狀態下取出，藉由內部蓄積之熱量再擴散，使預成形體全部再熔解，並經吹製成形得到中空體之方式(熱型胚法)。吹製時以將瓶子於縱向延伸為更佳。

藉由壓縮成形製造預成形體之方法，特別適合依照本發明製造之高聚合度，高黏度之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之成形。

(f)從聚合器以熔融狀態押出，輸送至成形機，將押出之樹脂塊放入模具中壓縮成形，再以熔融狀態原樣取出，並藉由在模具中吹製成形，得到中空體。吹製成形時以將瓶子於縱方向延伸為較佳。

(g)將一度製粒形成粒狀物後押出，輸送至成形機，然後與(e)同樣方法得到成形體。吹製成形時以將瓶子於縱方向延伸為較佳。

(h)一旦製粒形成粒狀物後，押出，輸送至成形機，然後

以與(f)同樣之方法得到成形體。吹製成形時以將瓶子於縱方向延伸為較佳。

可將樹脂供給至1台、或2台以上複數台之與聚合器連接之成形機及/或押出機。在使用複數台樹脂之饋入為間歇式之成形機諸如射出成形機之情況，為使從聚合器取出之樹脂無滯留並保持一定之流量，可使用不僅將複數台成形機之成形週期設為一定量並將流量平均化之方法。

又，將從聚合器連續地取出之樹脂供給至間歇式饋入樹脂之成形機時，以在途中設置能貯存樹脂之蓄積槽(accumulator)為較佳。為使成形機與積蓄槽滯留之樹脂減少，以同樣週期之方式為較佳。又，亦可於成形機之外另行設置押出機，於成形同時進行製粒之方法。

成形機可使用市售之原型粒狀物成形機，或者亦可將其改造而使用。尤其，依照本發明，由於從聚合器供給熔融狀態之樹脂，可將先前以粒狀物做為原料之成形機所必須之熔融塑化螺桿等粒狀物塑化機構予以簡略化或省略化。此時，由於在剪斷產熱少之條件下成形，可製造更高品質之成形體。

(V-3)本發明之中空體製造用預成形體及中空體之說明

適合於本發明之飲料用瓶等之製造之中空體製造用預成形體，係將具有上述(A)~(F)特徵之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂從本發明之聚合器經由導管，於(結晶熔點-10℃)以上，(結晶熔點+60℃)以下之溫度供給射出成形機或壓縮成形機，成形後得到具有以下(G)~(I)特徵之預成形體：

(G)聚合體末端之羧基量；30 meq/kg以下，

(H)乙醛含有量；10 ppm以下，及

(I)藉由六氟異丙醇溶液之透過法測得之色相；L值為98以上且b值為0.7以下。

適合於本發明之飲料用中空體，係將具有上述(G)~(I)特徵之中空體製造用預成形體吹製成形後得到具有以下(J)~(L)特徵之預成形體：

(J)聚合體末端之羧基量；30 meq/kg以下，

(K)乙醛含有量；10 ppm以下，及

(L)藉由六氟異丙醇溶液之透過法測得之色相；L值為98以上且b值為0.8以下。

關於(G)及(J)之聚合體末端之羧基量，從對樹脂熱安定性之影響之觀點而言，以30 meq/kg以下為較佳。其中以25 meq/kg以下為更佳，以20 meq/kg以下又更佳，以15 meq/kg以下為特佳，以10 meq/kg以下為最佳。聚合體末端之羧基不僅促使樹脂分解，並與中空體製造時乙醛之副產及色相變差有關，而使樹脂之品質降低。

關於(H)及(K)之乙醛含有量，由於即使微量亦能造成人們之味覺及嗅覺之不快感，期望將含量更為降低，以10 ppm以下為較佳。其中以8 ppm以下為更佳，以7 ppm以下為特佳，以5 ppm以下為最佳。

若依照本發明之聚合法，可製造乙醛含有量低之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂。此外，可將該樹脂以熔點附近之低溫度熔融狀態原樣輸送至成形機成形。因此，由於無剪斷造

成產熱之影響，可製造乙醛含有量低之預成形體及中空體。與此相比，先前之熔融聚合技術由於需要比本發明聚合方法高之溫度且須長時間反應，乙醛之含有量非常多。另一方面，藉由固相聚合技術製造之粒狀物，由於表面部分有高聚合度及極高結晶度，成形加工時剪斷產熱大，加工時乙醛之副產量亦大。因此，成形體之乙醛含有量大幅超過10 ppm。

關於(I)及(L)之藉由六氟異丙醇溶液之透過法測得之色相，為製造優良外觀之成形體，以預成形體之L值為98以上且b值為0.7以下為較佳。其中以L值為99以上且b值為0.6以下為更佳，以L值為99.2以上且b值為0.5以下為特佳。又，關於中空體以L值為98以上且b值為0.8以下為較佳。其中以L值為99以上且b值為0.7以下為更佳，以L值為99.2以上且b值為0.6以下為特佳。

若依照本發明之聚合法，與熔融聚合技術及固相聚合技術相比，除由於加熱歷程少，並且在聚合器本體中無回轉驅動部分，無空氣滲入及剪斷造成之產熱，可製造色相良好之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之外，藉由將該樹脂以熔融狀態原樣輸送至成形機成形之方法，亦無剪斷造成產熱之影響及與空氣或水接觸之影響，可製造色相優良之預成形體及中空體。

(本發明之聚合器及聚合方法之代表性實施形態)

以下將本發明中使用之較佳聚合器及聚合方法之一例，根據附圖加以說明。

圖1為適於製造本發明之聚酯樹脂之聚合器之具體例。聚合中間體經由輸送泵1從原料供給口2供給聚合器10，通過多孔板3導入聚合器內部，並沿支持體5落下。將聚合器內部控制於設定之減壓度，從聚合中間體副產出之EG等，及視需要從惰性氣體供給口6導入之氮氣等惰性氣體等從減壓排出口7排出。高聚合度化之聚酯樹脂藉由排出泵8從排出口9排出。製造粒狀物時，從排出口9取出後，使其與水等冷媒快速地接觸並冷卻後，切斷成粒狀物狀。聚合器10之本體等藉由加熱器或套筒加熱，並且加以保溫。

圖2為使用惰性氣體吸收裝置N10時，適於製造本發明之聚酯樹脂之聚合器之具體例。聚酯樹脂之聚合中間體經由輸送泵N1從原料供給口N2供給至惰性氣體吸收裝置N10，通過多孔板N3導入惰性氣體吸收裝置內部，並沿支持體N5落下。將惰性氣體吸收裝置內部藉由減壓排氣口N7控制於設定之減壓度，聚合中間體落下，同時吸收從惰性氣體供給口N6導入之氮氣等惰性氣體。經由排出・輸出泵N8，從原料供給口2供給至聚合器10，通過多孔板3導入聚合器內部，並沿支持體5落下。將聚合器內部控制於設定之減壓度，從聚合中間體副產出之EG等及視需要從惰性氣體供給口6導入之氮氣等惰性氣體等從減壓排出口7排出。高聚合度化之聚酯樹脂藉由排出泵8從排出口9排出。製造粒狀物時，從排出口9取出後，使其與水等冷媒快速地接觸並冷卻後，切斷成粒狀物狀。聚合器10之本體等藉由加熱器或套筒加熱，並且加以保溫。

圖3及圖4為表示達成本發明之方法之裝置一例之模式圖。圖3為藉由直接酯化反應，得到為聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂中間體之BHET後，將BHET縮合反應製造聚合中間體，繼而供給本發明之聚合器10以聚合之裝置之一例。圖4為藉由酯交換反應，得到BHET後，將攪拌槽型聚合器與橫型攪拌聚合器組合，製造聚合中間體，繼而供給本發明之聚合器10以聚合之裝置之一例。

任何方法，沿支持體落下之樹脂落下至聚合器下部後，藉由排出泵從排出口取出。此時，聚合器下方積存之聚酯樹脂量儘可能減少，並且，儘可能保持一定為較佳。以此種方式，可抑制熱分解造成之著色及聚合度降低，並且容易抑制樹脂之品質偏差。抑制積存之量之方法，可一邊從窺視窗4監視積存之量，一邊使用靜電容量式等之液位計監視積存之量，並藉由調整輸送泵1及排出泵8之送液量而進行。

本發明中使用之聚合器，亦可在聚合器底部具備攪拌器等，然而並無特別需要。因此，聚合器本體可無回轉驅動部，即使於高真空度下亦能以良好密封之條件聚合。由於排出泵之回轉驅動部被排出之樹脂覆蓋，密封性遠比聚合器本體具有回轉驅動部時良好。

製造本發明之聚酯樹脂之方法，雖可只用1座聚合器進行，然而用2座以上進行亦可。又，亦可將1座聚合器以縱型或橫型隔開，形成多段式聚合器。

本發明中從聚合中間體開始至形成高聚合度聚酯樹脂為

止之提高分子量之步驟，可為全部從多孔板之孔沿支持體落下，同時聚合之方法。又，亦可與其他聚合方法，例如攪拌槽型聚合器或橫行攪拌聚合器等組合而進行。

又，攪拌槽型聚合器可使用例如化學裝置便覽(日本化學工業協會編：1989年)11章等記載之攪拌槽之任何一種。槽之形狀並無特別限制，通常可使用縱型或橫型之圓筒型。又，攪拌翼之形狀亦無特別限制，可使用槳型、錨型、渦輪型、螺桿型、旋帶型或雙翼型等。

從單體等原料至製造聚合中間體為止之步驟，可採取批次式進行，亦可連續式地進行。以批次式進行時，將原料及反應物全量供給反應器，使其在設定之時間反應後，可將全量反應物完全輸送至次一反應器。另一方面，以連續式進行時，可藉由對各反應器連續地供給原料及反應物，並將反應物連續地排出而進行。為大量地製造均勻品質之聚酯樹脂時，以連續地進行為較佳。

本發明中使用之聚合器材質並無特別限制，通常可從不銹鋼、鎳或玻璃襯表(glass lining)等中選出。

繼而，製造聚酯樹脂及其成形體時，較佳之組合形態雖如圖5及圖6所示，然而本發明中並不以其等為限。

圖5為表示本發明中使用之聚合器及成形機之一例之模式圖。聚合中間體經由輸送泵1從原料供給口2供給聚合器10，通過多孔板3導入聚合器內部，並沿支持體5落下。將聚合器內部控制於設定之減壓度，從聚合中間體副產出之EG等及視需要從惰性氣體供給口6導入之氮氣等惰性氣體

等從減壓排出口7排出。高聚合度化之聚酯樹脂藉由排出泵8連續地排出後，藉由輸送配管及分配機I1供給I2成形機A、I3成形機B及I4成形機C，進行成形。成形機亦可連接3台以上。輸送泵1、聚合器10、排出泵8、輸送配管及分配機I1等，藉由加熱器或夾套加熱，並且予以保溫。

圖6為表示本發明中使用之惰性氣體吸收裝置、聚合器及成形機之一例之模式圖。

任何一種方法中，均為將高聚合度化之聚酯樹脂落下至聚合器下部後，藉由排出泵8連續地排出。然後，藉由輸送配管及分配機I1供給I2成形機A、I3成形機B及I4成形機C，進行成形。

此時，聚合器下部積存之聚酯樹脂量儘可能減少，並且，儘可能保持一定為較佳。以此種方式，可抑制熱分解造成之著色及聚合度降低，並且容易抑制樹脂之品質偏差。抑制積存之量之方法，可一邊從窺視窗4監視積存之量，一邊使用靜電容量式等之液位計監視積存之量，並藉由調整輸送泵1及排出泵8之送液量而進行。

將聚合之樹脂輸送至成形機之方法並無特別限定，可為齒輪泵或押出機等。又，對成形機之輸送雖包括連續進行之情況及間歇進行之情況，然而任何情況均必須在上述時間以內進行輸送及成形。間歇地輸送時，亦可從聚合器間歇地進行排出。然而，如圖5所示之方式，以從聚合器連續地進行樹脂排出，並於聚合器與成形機之間設置輸送配機及分配機11，於所準備之2台以上(圖中為3台，亦可多於3

台)成形機依順序切換，進行間歇式輸送為較佳。此外，亦可為設置公知之裝置，例如由貯槽及活塞構成之裝置，或者稱為蓄積槽(accumulator)之臨時貯存樹脂之機器之方法。

本發明中成形機亦指將熔融狀態之樹脂製成特定形狀之裝置，例如押出成形機、射出成形機或吹製成形機等。以成形機成形者，可為瓶形及瓶之預成形體、薄膜、片狀、塊狀、棒狀、纖維或各種形狀之射出成形體等。本發明在此等之中特別適用於製造飲料用瓶之預成形體。因為所製造之飲料用瓶具有優良強度及透明性，同時可使涉及對內容物味道或臭氣不良影響之低分子量揮發性雜質(當為聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂時以乙醛為代表)降低，並且，可望藉由高生產性製造之故。

圖7為製造本發明之聚酯樹脂時，將聚合中間體供給聚合器以前之步驟中與任意量之分子量調節劑反應之聚合方法所用之聚合器之具體例。圖7中聚合中間體從聚合中間體製造步驟通過配管，藉由輸送泵1供給聚合器10。在該供給配管中與分子量調節劑混合，並於配管中藉由聚合中間體與分子量調節劑反應，使聚合中間體之分子量改變。繼而，將該聚合中間體經由輸送泵1從原料供給口2供給聚合器10，通過多孔板3，導入聚合器內部，並沿支持體5內部落下。聚合器內部控制於設定之減壓度，從聚合中間體副產出之EG等及視需要從惰性氣體供給口6導入之氮氣等惰性氣體等從減壓排出口7排出。高聚合度化之聚酯樹脂藉由排

出泵8從排出口9排出。製造粒狀物時，從排出口9取出後，使其與水等冷媒快速地接觸並冷卻後，切斷成粒狀物狀。製造成形體時，與圖5之排出泵8以下同樣之方式連續地排出後，藉由輸送配管及分配機I1供給I2成形機A、I3成形機B及I4成形機C，進行成形。成形機亦可連接3台以上。

圖8為製造本發明之聚酯樹脂時，適合於將聚合中間體通過聚合物過濾器，供給聚合器以進行聚合方法之聚合器之具體例。圖8中，聚合中間體從聚合中間體製造步驟中通過配管，藉由輸送泵1供給聚合器10。聚合中間體通過設置於原料供給口2正前方，過濾精確度為0.2~200 μm之範圍，並控制於聚合中間體之(結晶熔點-20℃)以上，(結晶熔點+100℃)以下之溫度範圍之聚合物過濾器11後，經由原料供給口2供給聚合器10，通過多孔板3導入聚合體內部，並沿支持體5落下。聚合體內部控制於設定之減壓度，從聚合中間體副產出之EG等，及視需要從惰性氣體供給口6導入之氮氣等惰性氣體等從減壓排出口7排出。高聚合度化之聚酯樹脂藉由排出泵8從排出口9排出。圖8顯示於排出口9之後方設置聚合物過濾器12之例子，然而不設置聚合物過濾器12亦可。製造粒狀物時，從排出口9取出後，使其與水等冷媒快速地接觸並冷卻後，切斷成粒狀物狀。製造成形體時，與圖5之排出泵8以下同樣之方式連續地排出後，視需要通過聚合體過濾器12，並藉由輸送配管及分配機I1供給I2成形機A、I3成形機B及I4成形機C，進行成形。成形機亦可連接3台以上。

[實施例]

本發明依據實施例加以說明。

又，實施例中之主要測定值用以下之方法測定。

(1)極限黏度[η]

極限黏度[η]，係將用Ostwald黏度計於35℃測得之鄰-氯酚中之比黏度$\eta_{sp}$與濃度C(g/100 ml)之比$\eta_{sp}/C$外插至濃度0，並依照下式求出。

[數1]

$$[\eta] = \lim_{C \to 0} (\eta_{sp}/C)$$

(2)結晶熔點

結晶熔點係使用Perkin Elmer公司製Pyris 1 DSC(輸入補償型示差熱量計)於下述條件測定，以來自結晶熔解之吸熱峰之峰值做為結晶熔點。峰值係使用附屬之解析軟體來決定。

測定溫度：0~280℃

升溫速度：10℃/分鐘

(3)聚合物終端之羧基量

將試料1 g溶於25 ml苄醇，之後加入氯仿25 ml。對於該溶液，用1/50 N氫氧化鉀苄醇溶液進行滴定，從滴定值$V_A$(ml)及無PET值時之空白值$V_0$，依照下式求出。

聚合物端之羧基量(meq/kg) = $(V_A - V_0) \times 20$

(4)色相(L值、b值)

將試料1.5 g溶於1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇10 g，用島津製

作所製UV-2500PC(紫外光-可見光分光光度計)以透過法分析，使用附屬之解析軟體依照JIS Z8730之方法評估。

(5)乙醛含有率(水萃取法)

將細切之試料，用SPEX公司製6700凍結粉碎機在液體氮冷卻下凍結粉碎3至10分鐘，以製成粉末，並調整成850~1000 μm之粒度。將該粉末1 g與水2 ml一起加至玻璃安瓿管中，以氮氣置換及封管，於130℃加熱90分鐘及抽出乙醛等雜質。將安瓿管冷卻後開封，用島津製作所股份有限公司製GC-14B(氣相層析)於下述條件分析。

管柱：VOCOL (60 m × 0.25 mmϕ × 膜厚1.5 μm)

溫度條件：於35℃保持10分鐘後，以5℃/分鐘之速度升溫至100℃，之後以20℃/分鐘之速度升溫至100至200℃。

注入口溫度：220℃

注入法：分離(split)法(分離比＝1：30)，注入1.5 μl

測定法：FID法

(6)分子量分布

將試料溶於1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇三氟乙酸鈉鹽5 mmol/公升並使其濃度成為1.0 mg/ml，使用東曹公司製HLC-8020GPC(透膠層析)於下述條件下分析，使用附屬之解析軟體評估。

管柱：Shodex公司製HFIP-606M + HFIP-603

管柱溫度：40℃

注入量：30 μl

測定法：RI檢測器、PMMA換算

(7)環狀3聚體含量

將試料1 g完全溶於1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇10 g與氯仿5 g之混合液後，在該溶液中再加入氯仿15 g並稀釋。於將稀釋溶液用磁攪拌子攪拌下，在其中滴入四氫呋喃100 g，以使試料再沉澱。將其過濾，再將除去沉澱物之溶液用蒸發裝置餾去溶媒，及回收為其殘渣之寡聚物。將得到之寡聚物溶於全量20 g之二甲基甲醯胺中。用島津製作所製之SCL-10A(高速液體層析)於下述條件分析。

管柱：Unisil Q C18 (4.6 mm徑，250 mm長)

管柱溫度：40℃

注入量：20 μl

分離溶媒：溶媒A(含1重量%乙酸之蒸餾水)、

溶媒B(含0.02重量%乙酸之乙腈)。

將溶媒A與溶媒B之混合液以1.0 ml/分鐘之流量流通。溶媒之混合條件為：於分析初期之18分鐘期間，溶媒B之比例為從17%直線增加至100%，接下來之22分鐘期間，溶媒B之比例為從70%直線增加至100%，然後至分析終了之20分鐘期間，溶媒B濃度為100%。

測定法：使用UV檢測器(254 nm)，以環狀3聚體之標準品做成檢量線，從寡聚物中所含之環狀3聚體之量計算出聚合物試料中所含之環狀3聚體之量。

(8)結晶度

依照JIS K7112D，使用四氯化碳及正庚烷製成之密度梯度管並用密度梯度管法求出密度，然後用下式從該密度計

算出結晶度。對試料之10處進行測定，並使用其之平均值。

$Xc = (((\rho c \times \rho a)/\rho) - \rho c) \times (1/(\rho a \times -\rho c)) \times 100\ (\%)$

$\rho a$：非結晶密度($g/cm^3$) = 1.335

$\rho c$：結晶密度($g/cm^3$) = 1.455

$\rho$：試料之密度($g/cm^3$)

(9)微粉量

將市售黏著膠帶以黏著面朝上之方式全面鋪設在2 × 10 cm板之單面上並精秤。然後將樹脂粒狀物300 g及上述板裝入28 × 40 cm之聚合物袋中，振盪混合1分鐘。將接著於板之黏著面之樹脂粒狀物用鑷子全部剝下，從板之重量增加測定殘留於黏著面之1 mm以下之微粉重量。

又，實施例中之成形在以下之條件進行。

(I)預成形體、瓶成形

成形機：青木固研究所股份有限公司製SBIII-100H-15，雙軸延伸瓶成形

圓筒溫度：280℃

熱流道噴嘴溫度：290℃

射出壓力：140 $kg/cm^2$

模具溫度：水冷

預成形體重量：24 g

瓶容量：500 ml

(II)預成形體之成形

成形機：住友重機械工業股份有限公司製SE280S

圓筒溫度：285℃

射出速度：100 mm/s

模具溫度：15℃

(III)啞鈴成形品之成形

MODERN MACHINERY Co. LTD製MJEC-10射出成形機

圓筒溫度：275℃

射出速度：55 kg/cm$^2$

模具溫度：70℃

[實施例1]

使用圖3之裝置，以高純度對苯二甲酸及EG做為原料，藉由連續聚合法每小時聚合2.4 kg之PET樹脂。在酯化反應器(P1)、第一攪拌槽型聚合器(P5)及第二攪拌槽型聚合器(P9)方面使用具有槳狀攪拌翼(P2、P6、P10)之縱型攪拌聚合反應器，在最終反應器(10)中，一面從多孔板(3)之孔流出並沿著支持體(5)落下，一面於減壓下進行聚合。聚合，係將苯二甲酸與EG之1：1.2莫耳比之漿狀混合物連續投入酯化反應器中，於表1及表3之條件下實施。又，其中所用之支持體1之構造示於表9中。

此時，在第一攪拌槽型聚合器(P5)中得到之聚合中間體中，連續添加0.04重量%三氧化二銻及做為磷元素之20 ppm磷酸三甲酯。又添加三氧化二銻及磷酸三甲酯之濃度分別為2重量%之EG溶液。

將聚合中間體之性狀示於表1及表3中。供給至最終聚合器之聚合中間體，極限黏度[η]為0.30 dl/g，結晶熔點為255℃。

將該PET樹脂之聚合中間體藉由輸送泵(1)從原料供給口(2)供給至聚合器(10)，於260℃之熔融狀態從多孔板(3)之孔以每孔10 g/分鐘之量流出。之後，在與流出溫度相同之氛圍溫度下，沿著支持體(5)以65 Pa之減壓度聚合，經由排出泵(8)排出後，進行粒化。多孔板(3)係使用厚度為50 mm，4個直徑1 mm之孔以25 mm之間隔呈直線排列者。

支持體(5)(表9之支持體1)係使用：在每孔鄰近安裝一條直徑2 mm，長度8 m且呈垂直下垂之線，並在與該線垂直之方向以15 mm之間隔安裝直徑2 mm、長度100 mm之線而呈格子狀者。支持體(5)之材質係使用不銹鋼。

在聚合器(10)中將預聚物適度地發泡，不會發生因激烈發泡所導致之聚合器污染，另一方面觀察到沿著支持體落下之樹脂含有多量泡沫，且呈泡塊狀滾落。

一面從聚合器(10)底部之監視窗(4)(樹脂大致不會從該窗溜出)監視，一面運轉排出泵(8)。此時聚合器內之滯留時間為40分鐘。又，滯留時間係使用聚合器(10)內部所具之樹脂量除以供給量所得之值。

已聚合之PET樹脂藉由排出泵(8)從聚合器連續取出，從排出口(9)以線條狀抽出。該線條在水溫為20℃之流水浴中冷卻固化，然後藉由切粒機連續地進行粒狀物化。

將得到之樹脂及粒狀物之特性示於表1及表2中。分析得到之圓筒狀且透明之粒狀物時，極限黏度[η]為0.49 dl/g，聚合物末端之羧基量為27 meq/kg，乙醛之含有率為5.0 ppm，結晶度為2.7%，Mw/Mn為2.1。色相方面亦優異。又，

粒狀物之粒子大小，圓之直徑平均為3.0 mm，圓筒之高度平均為2.0 mm。在粒狀物中不會混入1 mm以下之微粉。

[實施例2]

與實施例1同樣地，在表1及表4之條件下藉由連續聚合法每小時平均聚合5.5 kg之PET樹脂。

多孔板(3)，係使用厚度為50 mm，7個直徑1 mm之孔以10 mm之間隔呈直線狀排列，並以70 mm之間隔平衡地並排二列者。

支持體(5)(表9之支持體2)係使用：在每孔鄰近安裝一條直徑2 mm，長8 m且呈垂直下垂之線，並在與該7條線組成之組群呈垂直之方向以100 mm之間隔安裝直徑2 mm、長100 mm之線而呈金屬網狀者2片(表9)。

將聚合中間體之性狀示於表1及表4中。又，將已聚合之粒狀物10 kg置入桶內，用130℃之熱風乾燥機進行10小時之加熱處理。然後將加熱處理後之粒狀物用射出成形機進行雙軸延伸吹製成形。雙軸延伸吹製成形機係使用青木固研究所(股)公司製(SBIII-100H-15)。將得到之樹脂及粒狀物等之特性示於表1、表2中。

未經處理之粒狀物，極限黏度[η]為0.80 dl/g，聚合物末端之羧基量為16 meq/kg，乙醛之含有率為5.4 ppm，結晶度為2.7%，Mw/Mn為2.1。色相方面亦優異。又，粒狀物之粒子大小，圓之直徑平均為3.0 mm，圓筒之高度平均為2.0 mm。在粒狀物中不會混入1 mm以下之微粉。

處理後之粒狀物進一步結晶化成為乳白色。該粒狀物之

極限黏度[η]為0.80 dl/g，聚合物末端之羧基量為16 meq/kg，乙醛之含有率為2.8 ppm，此與藉由通常之固相聚合技術所製造之PET樹脂相比為同等以下之值。結晶度為25%，相對較低，Mw/Mn之值為2.1，分子量分布變小。再色相方面優異。在粒狀物中不會混入1 mm以下之微粉。

將處理後之粒狀物射出成形所製造之預成形體及中空體，極限黏度[η]為0.78 dl/g，成形時之黏度降低變小。乙醛含有率，在預成形體中低至9.0 ppm，在中空體中低至7.2 ppm；在色相方面亦優異。

[實施例3]

使用圖3之裝置進行聚合中間體之製造，輸送泵(1)以下之步驟依照圖5之裝置進行聚合及成形。

聚合以與實施例1同樣之方式，藉由連續聚合法，依照表1及表5之條件平均每1小時聚合40 kg之PET樹脂。

多孔板(3)，係使用厚度為50 mm之板，其上15個直徑1 mm之孔以10 mm之間隔呈直線狀排列，並以70 mm之間隔平衡地並排3列。

支持體(5)(表9之支持體3)係使用：在每孔鄰近安裝一條直徑2 mm，長8 m且呈垂直下垂之線，並在與該15條線組成之組群呈垂直之方向以100 mm之間隔安裝直徑2 mm、長150 mm之線而呈金屬網狀者3片(表9)。

將聚合中間體之性狀示於表1及表5中。供給最終聚合器之聚合中間體極限黏度[η]為0.50 dl/g，結晶熔點為255℃。

聚合係使用圖5所示之最終聚合器(10)及成形機，以表1

之條件進行聚合，得到極限黏度為0.80 dl/g之PET樹脂，通過輸送配管(I1)原樣導入射出成形機A，進行雙軸延伸吹製成形。雙軸延伸吹製成形機係使用青木固研究所(股)公司製(SBIII-100H-15)1台，成形條件為樹脂溫度280℃，射出時間7秒，冷卻3秒，週期18秒，從預成形體成形至中空體成形為止持續地進行。亦可不設置圖5所示之其他成形機B及C，而代替性地設置排出噴嘴將過剩之樹脂排出。

首先，從排出噴嘴將樹脂以線條狀拉出，與實施例1及2同樣之方式連續地進行粒狀物化後，進行加熱處理，繼而將加熱處理之粒狀物進行射出成形，製造預成形體及中空體。

繼而，於預成形體用壓縮成形模具上，從排出噴嘴押出30 g之熔融樹脂，藉由壓縮壓機製造預成形體。又，壓縮成形時間10秒後，將預成形體母模與吹製成形用母模交換，並藉由從設置於預成形體公模之吹氣噴嘴吹送加壓氣體，製造中空體。

得到之樹脂及粒狀物等特性如表1、表2所示。得到之處理前及處理後之粒狀物及成形體具有高聚合度及良好色相，並且乙醛含有量少，為高聚合度，高品質PET樹脂粒狀物及成形體。

[比較例1]

除不使用圖3裝置之最終聚合器(10)以外，以與實施例1同樣之方式，於表1及表6之條件下，藉由連續聚合平均每1小時聚合2.4 kg之PET。

得到極限黏度[η]為0.57 dl/g之PET樹脂。得到之樹脂及粒狀物之特性如表1、表2及表6所示，然而乙醛含有率高，色相亦不良。

[比較例2]

以與實施例2同樣之方式將聚合之極限黏度0.49 dl/g之聚合中間體從吐出噴嘴押出至水中，藉由裁切機切成粒狀物。將得到之粒狀物減壓乾燥(13.3 Pa以下，80℃，12小時)後，繼續進行結晶化處理(13.3 Pa以下，於130℃處理3小時後，再於160℃處理3小時)。將放冷後之粒狀物放入翻轉型固相聚合反應器，將系統內保持13.3 Pa以下，215℃，同時進行固相聚合。

製造之粒狀物結晶度高達58.8%，Mw/Mn大至2.4，並含有大量微粉。再者，雖與實施例2同樣條件實施粒狀物之加熱處理，然而乙醛之含有率並未降低。

使用該粒狀物，在與實施例2相同條件下，進行射出成形及雙軸延伸吹製成形。又，將該粒狀物以押出機形成熔融樹脂後，於與實施例3相同之條件下將熔融樹脂押出，進行壓縮成形。

聚合中間體及得到之樹脂及粒狀物等之特性如表1及表2所示。以固相聚合製造之粒狀物，成形加工時聚合度之降低比實施例大，乙醛產生量亦多。

[比較例3~5]

使用極限黏度0.45 dl/g，聚合體末端之羧基量0.30 meq/kg之聚合中間體，以表1所示之條件進行聚合。聚合中

間體及得到之樹脂之特性如表1所示。比較例3之情況，由於吐出溫度及聚合溫度過高，激烈發泡造成噴嘴面及壁面出現污染，得到之聚合體亦著色為黃色，並且色相有斑駁不均情形。

比較例4之情況，由於吐出溫度及聚合溫度設定過低，聚合中間體變硬，無法從多孔板之孔吐出。

比較例5之情況，由於聚合器內成為常壓，落下之聚合體並未含有大量氣泡，聚合物之增加並未提高，反而因熱分解而降低。

[比較例6]

使用圖1所示之裝置，從極限黏度[η]為0.45 dl/g，聚合體末端羧基量為30 meq/kg，結晶熔點為255℃之聚合中間體，得到高聚合度PET。此時滯留時間為60分鐘。聚合時可觀察到從多孔板(3)吐出之預聚合體之激烈發泡以及其所造成之噴嘴表面及壁面等之污染均極少，另一方面，落下之樹脂含有大量之泡沫，並有形成泡塊狀而沿支持體滾落之現象。得到之聚合體具有高聚合度及良好色相，然而乙醛含有量為高達40 ppm之值。聚合中間體及得到之樹脂之特性如表1所示。

[實施例4~6]

使用極限黏度0.45 dl/g，聚合體末端羧基量為0.30 meq/kg之聚合中間體，以表1之條件，從4個孔以格子狀排列之多孔板，將預聚合物以每孔平均10 g/分鐘吐出，再使用下述形狀之支持體進行聚合。支持體在實施例4中係使用

直徑3 mm之線以縱方向30 mm，橫方向50 mm之間隔組合而成之立體格子狀支持體(支持體4)，在實施例5中係使用線徑3 mm，長度50 mm，曲率20 mmϕ之橢圓物連結而成之鏈狀支持體(支持體5)，在實施例6中係使用具有直徑5 mm圓斷面之線狀支持體(支持體6)。聚合中間體及得到之樹脂之特性如表1所示。任一種情況，從多孔板吐出之預聚合物之激烈發泡以及其所造成之噴嘴表面等之污染均極少，落下之樹脂含有大量之泡沫。得到之聚合體具有高聚合度及良好色相，並且乙醛含量少，為均質之高品質PET。其中，如立體格子狀及鏈狀，為具有阻礙聚合物落下之構造之支持體，在同樣條件下，可得到較高聚合度之聚合物。

[實施例7]

使用圖4之裝置，使用DMT及EG做為原料，藉由連續聚合法平均每1小時聚合2.4 kg之PET樹脂。於第一及第二酯交換化反應器(E1，E2)中使用具有渦輪狀攪拌翼之縱型攪拌聚合反應器。第一攪拌槽型聚合器(E9)中使用具有槳狀攪拌翼(E10)之縱型攪拌聚合反應器。又，使用具有單軸盤狀攪拌翼之橫型攪拌聚合器(E13)，最終聚合器(10)係使用與實施例1相同者。

聚合係將1：2莫耳比之DMT與為DMT之0.05重量%之乙酸錳之EG溶液連續地投入酯化反應器，依照表1及表7之條件聚合，得到聚合體。此時，連續添加磷酸三甲酯(添加量，以磷元素相對於從第二酯交換反應器(E5)與第一攪拌槽型聚合器(E9)間之配管得到之聚合物之重量比計，為100 ppm)

及0.04重量%之三氧化二銻。再者，三氧化二銻及磷酸三甲酯分別以濃度為2重量%之EG溶液添加。

聚合中間體及得到之樹脂之特性如表1所示。供給最終聚合器(10)之聚合中間體為本發明範圍內者，從多孔板吐出之預聚合物之激烈發泡以及其所造成之噴嘴表面等之污染均極少。落下之樹脂含有大量之泡沫，得到之聚合體具有高聚合度及良好色相，並且乙醛含量少，為均質之高品質PET。

[實施例8]

除從聚合器(10)之惰性氣體供給口(6)導入表1所示之量之氮氣外，與實施例7同樣方式，以表1及表7之條件聚合，得到聚合物。聚合中間體及得到之樹脂之特性如表1所示。

供給最終聚合器之聚合中間體為本發明範圍內者，從多孔板(3)吐出之預聚合物之激烈發泡以及其所造成之噴嘴表面等之污染均極少。落下之樹脂含有大量之泡沫，得到之聚合體具有高聚合度及良好色相，並且乙醛含量少，為均質之高品質PET。

[比較例7]

除將聚合之聚合體量以每1小時平均1.2 kg之速度落下，及不使用聚合器(10)以外，以與實施例7同樣之方式，使用圖4所示之裝置，依照表1及表8之條件聚合，得到聚合物。聚合中間體及得到之樹脂之特性如表1所示。得到之聚合物之聚合度無法太高，帶有黃色度，為乙醛含量多者。

[實施例9]

除使用圖2所示之惰性氣體吸收裝置(N10)，將惰性氣體

導入聚合器(10)內之聚合裝置，以及表1所示之條件以外，與實施例2同樣方式進行聚合。在惰性氣體吸收裝置(N10)之多孔板(N3)上9個直徑1 mm之孔呈格子狀排列，支持體(N5)(表9之支持體6)係使用直徑5 mm、長8m且呈現圓形斷面之不銹鋼製線狀支持體。支持體(N5)以一對一之方式安裝於多孔板(N3)之孔。吸收裝置內部以成為0.11 MPa之方式供給氮氣，使沿支持體(N5)落下之聚合中間體吸收及含有氮氣。

以惰性氣體吸收裝置(N10)之底部幾乎無聚合物殘留之方式，從監視窗監視，並將輸送泵(N1)運轉。此時從吸收裝置輸送之聚合體中存在著微小之氣泡。又，對吸收裝置停止氮氣之供給，調整壓力變化時，出現相當於聚合體每1 g平均0.5 mg氣體之壓力變化。該量可考量為聚合中間體吸收及含有之氮氣量，全量為導入聚合器中者，求取導入聚合器內之氮氣量。

聚合中間體及得到之樹脂之特性如表1所示。此時，從下方監視窗(4)觀察時，落下之聚合物為含有大量泡沫之發泡狀態。供給最終聚合器(10)之聚合中間體為本發明範圍內者，從多孔板(3)吐出之預聚合物之激烈發泡以及其所造成之噴嘴表面等之污染均極少。得到之聚合體具有高聚合度及良好色相，並且乙醛含量少，為均質之高品質PET。

[實施例10]

使用圖1所示之裝置，將極限黏度[η]為0.52 dl/g，聚合體末端羧基量為30 meq/kg，結晶熔點為256℃之聚合中間體

藉由輸送泵(1)從原料供給口(2)連續供給至聚合器(10)，於255℃之熔融狀態從多孔板(3)之孔以每孔10 g/分鐘之量流出。之後，在與流出溫度相同之氛圍溫度下，沿著支持體以60 Pa之減壓度聚合。

多孔板係使用厚度為50 mm，7個直徑1 mm之孔以10 mm之間隔呈直線狀7個排列者。支持體係使用：在每孔鄰近安裝一條直徑2 mm，長度8 m且呈垂直下垂之線，並在與該線垂直之方向以100 mm之間隔安裝直徑2 mm、長度100 mm之線而呈格子狀者。支持體之材質係使用不銹鋼。

聚合時聚合器之滯留時間為55分鐘。滯留時間係使用聚合器內部之聚合物量除以供給量所得之值。在聚合時，從多孔板吐出之PET樹脂聚合中間體之激烈發泡以及其所造成之噴嘴表面及壁面等之污染均極少。另一方面觀察到落下之樹脂含有多量泡沫，且呈泡塊狀滾落。

已聚合之PET樹脂藉由排出泵(8)從聚合器連續取出，從排出口(9)以線條狀抽出。該線條在水溫為20℃之流水浴中冷卻固化，然後藉由切粒機連續地進行粒狀物化。

分析得到之圓筒狀且透明之粒狀物時，極限黏度[η]為0.81 dl/g，聚合物末端之羧基量為28 meq/kg，乙醛之含有率為4.8 ppm，結晶度為2.7%，Mw/Mn為1.9。

將已聚合之粒狀物10 kg置入桶內，用140℃之熱風乾燥機進行8小時之加熱處理時，粒狀物結晶化成為乳白色。該粒狀物之極限黏度[η]為0.81 dl/g，聚合物末端之羧基量為28 meq/kg，乙醛之含有率為1.2 ppm之極低值。又，其為結

晶度39.5%，Mw/Mn之值為1.9之均質樹脂。

再者，使用加熱處理後之粒狀物，藉由雙軸延伸吹製成形機(青木固研究所(股)公司製，SBIII-100H-15)，成形溫度280℃，從預成形體成形繼續進行中空體成形。

分析所製造之預成形體時，可得到乙醛之含有率低至7.1 ppm，並且色相亦良好者。成形前後之聚合度降低亦低。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。

[比較例8]

針對以固相聚合製造之市售扁平圓筒狀高結晶化PET樹脂粒狀物進行分析時，極限黏度[η]為0.80 dl/g，聚合物末端之羧基量為30 meq/kg，乙醛之含有率為3.6 ppm，結晶度為59.6%，Mw/Mn為2.4。又，有關粒狀物大小，圓之長徑及短徑平均分別為3 mm及1.5 mm，圓筒高度平均為3.0 mm。

將該粒狀物10 kg與實施例10同樣方式置入桶內，用140℃之熱風乾燥機進行8小時之加熱處理。分析處理後之乳白色粒狀物時，極限黏度[η]為0.80 dl/g，聚合物末端之羧基量為30 meq/kg，乙醛之含有率為3.6 ppm，全部變低。又，結晶度為59.6%，Mw/Mn為2.4。

再者，使用加熱處理後之粒狀物，與實施例10同樣方式，以成形溫度280℃，從預成形體成形繼續進行中空體成形。

分析所製造之預成形體時，乙醛之含有率高達17.6 ppm。又，成形前後之聚合度降低亦比較大。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。

[比較例9]

針對以熔融聚合製造之市售扁平圓筒狀透明PET樹脂粒狀物進行分析時，極限黏度[η]為0.58 dl/g，聚合物末端之羧基量為40 meq/kg，乙醛之含有率為41.3 ppm，結晶度為2.7%，Mw/Mn為2.0。又，有關粒狀物大小，圓之長徑及短徑平均分別為3 mm及1.6 mm，圓筒高度平均為3.1 mm。

將該粒狀物10 kg以與實施例10同樣之方式置入桶內，用140℃之熱風乾燥機進行8小時之加熱處理。分析處理過後之粒狀物，結果極限黏度[η]為0.58 dl/g，聚合物末端之羧基量為40 meq/kg，乙醛之含有率為14.3 ppm，結晶度為44.1%，Mw/Mn為2.0。

再者，使用加熱處理後之粒狀物，以與實施例10同樣之方式，於成形溫度280℃下從預成形體成形繼續進行至中空體成形。

分析所製造之預成形體，結果乙醛之含有率高達24.6 ppm。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。

[實施例11]

除加熱處理之條件變更為160℃，6小時以外，全部於實施例10之條件下進行聚合、加熱處理及成形。分析處理後之粒狀物，結果極限黏度[η]為0.81 dl/g，聚合物末端之羧基量為28 meq/kg，乙醛之含有率為0.5 ppm，結晶度為42.9%，Mw/Mn為1.9。又，分析所製造之預成形體，可得到乙醛之含有率低至6.6 ppm，並且色相亦良好者。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。

[比較例10]

除加熱處理之條件變更為240℃，15小時以外，全部於實施例10之條件下進行聚合、加熱處理及成形。分析處理後之粒狀物時，結果極限黏度[η]為0.88 dl/g，聚合物末端之羧基量為38 meq/kg，乙醛之含有率為1.3 ppm，結晶度為57.4%，Mw/Mn為2.1。又，分析所製造之預成形體，結果乙醛之含有率高達15.3 ppm。研判其為處理後之粒狀物高結晶化之故。又，成形前後之聚合度降低變大，色相與實施例10~11相較亦變差。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。

[實施例12及13]

除變更聚合條件，以及變化加熱處理前PET樹脂之特性以外，全部以實施例10之條件進行聚合、加熱處理及成形。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。處理前之PET樹脂之結晶度越低，又乙醛之含有率越低，則處理後之乙醛含有率可更為降低。

[實施例14]

使用圖1所示之裝置，將極限黏度[η]為0.50 dl/g，聚合物末端之羧基量為32 meq/kg，聚合體骨架所含對苯二甲酸成分與間苯二甲酸成分之比率為98：2，結晶熔點為245℃(聚對苯二甲酸伸乙酯-間苯二甲酸伸乙酯共聚合體)之聚合中間體，以與實施例10同樣條件聚合及粒狀物化。製造極限黏度[η]為0.82 dl/g，聚合物末端之羧基量為28 meq/kg，乙醛之含有率為4.6 ppm，結晶度為2.8%，Mw/Mn為2.0之透明粒狀物。

針對該粒狀物，除加熱處理之條件變更為190℃，4小時以外，全部以實施例10之條件進行加熱處理及成形。分析處理後之粒狀物時，極限黏度[η]為0.82 dl/g，聚合物末端之羧基量為28 meq/kg，乙醛之含有率為0.4 ppm，結晶度為45.0%，Mw/Mn為2.0。又，分析所製造之預成形體時，可得到乙醛之含有率低至6.3 ppm，並且色相亦良好者。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。

[實施例15]

除加熱處理之條件變更為200℃，4小時以外，全部以實施例14之條件進行聚合、加熱處理及成形。分析處理後之粒狀物時，極限黏度[η]為0.83 dl/g，聚合物末端之羧基量為28 meq/kg，乙醛之含有率為0.5 ppm，結晶度為49.3%，Mw/Mn為2.0。又，分析所製造之預成形體時，可得到乙醛之含有率低至7.6 ppm，並且色相亦良好者。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。

[實施例16]

除加熱處理之條件變更為在氮氣氣流下於惰性烘箱(inert oven)中實施以外，全部以實施例10之條件進行聚合、加熱處理及成形。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。藉由在氮氣氣流下實施，可促進乙醛之降低，同時亦改善成形體之色相。

[實施例17]

除加熱處理之條件變更為在減壓度為80 Pa之真空加熱乾燥機中實施以外，全部以實施例10之條件進行聚合、加

熱處理及成形。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。藉由在真空下實施，可促進乙醛之降低，同時亦改善成形體之色相。

[比較例11]

除使用比較例8中使用之固相聚合粒狀物以外，全部以實施例17之條件進行聚合、加熱處理及成形。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。不管是否在真空下實施，完全無法辨認乙醛之降低。

[實施例18]

除實施藉由將聚合得到之透明粒狀物2 kg加入5 L不銹鋼製熱壓釜(autoclave)中，並壓入5.0 MPa之二氧化碳氣體及在室溫下放置1小時，使粒狀物吸收二氧化碳後，在減壓乾燥器內，於室溫及80 Pa下保持1小時，並從粒狀物中除去二氧化碳氣體及乙醛之二氧化碳洗淨處理外，全部以實施例10之條件進行聚合、乙醛除去處理及成形。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。藉由施行二氧化碳氣體洗淨處理，由於粒狀物之乙醛含有率極低，結晶度亦低，可製造優良之成形體。

[比較例12]

除使用比較例8所使用之固相聚合粒狀物以外，全部以實施例18之條件進行聚合、乙醛除去處理及成形。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。

不管是否施行二氧化碳氣體洗淨處理，完全無法辨認乙醛之降低。

[比較例13]

將實施例14中使用之極限黏度[η]為0.50 dl/g，聚合物末端之羧基量為36 meq/kg，乙醛之含有率為66.4 ppm，聚合體骨架所含對苯二甲酸成分與間苯二甲酸成分之比率為98：2，結晶熔點為245℃(聚對苯二甲酸伸乙酯-間苯二甲酸伸乙酯共聚合體)之預聚合物依原樣進行粒狀物化，製造粒狀物大小為圓直徑平均3.0 mm，圓筒高度平均2.0 mm之圓筒狀粒狀物。除加熱處理條件變更為200℃，4小時以外，完全以實施例14之條件將該粒狀物聚合，進行加熱處理及成形。分析處理後之粒狀物，結果極限黏度[η]為0.55 dl/g，聚合物末端之羧基量為35 meq/kg，乙醛之含有率較高為11.2 ppm，結晶度亦高達59.2%。Mw/Mn為2.2。又，分析所製造之預成形體時，可得到乙醛之含有率高達26.6 ppm。將評估結果與原料PET樹脂之特性等一併示於表10。

[製造例1]

將鈦化合物觸媒依照以下方式調整。

將含有四異丙氧化鈦(IV) 100 g之乙醇液1 L與含有蒸餾水120 g之乙醇液1 L混合，將析出之鈦氫氧化物之固體用脫離子水洗淨5次後，於50℃減壓乾燥，將得到之固體狀鈦化合物粉碎成約50 μm之微粒子。

[製造例2]

聚合中間體依照以下方式製造。

將為原料之高純度對苯二甲酸及EG之1：1.2(莫耳比)漿液狀混合物連續投入酯化反應器中，在攪拌及氮氣氛圍

下，於聚合溫度250℃進行酯化反應。酯化反應器中之滯留時間為220分，得到平均分子量1200之低次縮合物。接下來將酯化反應中得到之低次縮合物予以縮聚之反應，係在依照製造例1調整之固體狀鈦化合物觸媒(鈦原子相對於低次縮合物中之對苯二甲酸單位之比例為50 ppm)存在下，將該低次縮合物連續地投入攪拌槽型熔融縮合反應器中，於聚合溫度280℃，減壓度300 Pa，平均滯留時間100分鐘之條件下實施，製得極限黏度[η]為0.46 dl/g，聚合物末端之羧基量為31 meq/kg，結晶熔點為256℃之預聚合物。聚合中間體中鈦含量為35 ppm。

[製造例3]

除在縮合反應階段，同時投入固體狀鈦化合物觸媒及碳酸鎂(鎂原子相對於低次縮合物中之對苯二甲酸單位之比例為50 ppm)進行聚合以外，以與製造例2同樣之條件製造聚合中間體。得到之聚合中間體，極限黏度[η]為0.49 dl/g，聚合物末端之羧基量為30 meq/kg，結晶熔點為256℃之預聚合物，聚合中間體中鈦含量為36 ppm，鎂之含有率為36 ppm。

[製造例4]

除在縮合反應階段，同時投入固體狀鈦化合物觸媒及磷酸三丁酯(相當於低次縮合物中之對苯二甲酸單位之200 ppm)進行聚合以外，於與製造例2同樣之條件下製造聚合中間體。得到之聚合中間體，極限黏度[η]為0.50 dl/g，聚合物末端之羧基量為28 meq/kg，結晶熔點為256℃之預聚合

物，聚合中間體中鈦含量為36 ppm。

[製造例5]

除在縮合反應階段，投入乙醯基丙酮酸鋁(鋁原子相對於低次縮合物中之對苯二甲酸單位之比例為50 ppm)、苯基膦酸二甲酯(相當於低次縮合物中之對苯二甲酸單位之50 ppm)及乙酸鋰二水合物(鋰原子相對於低次縮合物中之對苯二甲酸單位之比例為50 ppm)之乙二醇溶液，代替固體狀鈦化合物觸媒進行聚合以外，於與製造例2同樣之條件下製造聚合間體。得到之聚合中間體，極限黏度[η]為0.49 dl/g，聚合物末端之羧基量為30 meq/kg，結晶熔點為256℃之預聚合物，聚合中間體中鋁含量為37 ppm，鋰之含有率為36 ppm。

[製造例6]

除在縮合反應階段，投入三氧化二銻(銻原子相對於低次縮合物中之對苯二甲酸單位之比例為180 ppm)、磷酸三甲酯(相當於低次縮合物中之對苯二甲酸單位之50 ppm)及乙酸鈷(鈷原子相對於低次縮合物中之對苯二甲酸單位之比例為50 ppm)之乙二醇溶液，代替固體狀鈦化合物觸媒進行聚合以外，於與製造例2同樣之條件下製造聚合中間體。得到之聚合中間體，極限黏度[η]為0.52 dl/g，聚合物末端之羧基量為33 meq/kg，結晶熔點為256℃之預聚合物，聚合中間體中銻含量為152 ppm，鈷之含有率為35 ppm。

[實施例19]

使用圖1所示之裝置，將製造例2中得到之聚合中間體藉

由輸送泵(1)從原料供給口(2)連續地供給至聚合器(10)，於255℃之熔融狀態從多孔板(3)之孔以每孔10 g/分鐘之量流出。之後，在與流出溫度相同之氛圍溫度下，沿著支持體以50 Pa之減壓度聚合。

多孔板係使用厚度為50 mm，7個直徑1 mm之孔以10 mm之間隔呈直線狀排列者。支持體係使用：在每孔鄰近安裝一條直徑2 mm，長度8 m且呈垂直下垂之線，並在與該線垂直之方向以100 mm之間隔安裝直徑2 mm、長度100 mm之線而呈格子狀者。支持體之材質係使用不銹鋼。

聚合時聚合器之滯留時間為65分鐘。滯留時間係使用聚合器內部之聚合物量除以供給量所得之值。在聚合時，從多孔板吐出之PET樹脂聚合中間體之激烈發泡以及其所造成之噴嘴表面及壁面等之污染均極少。另一方面觀察到落下之樹脂含有多量泡沫，且呈泡塊狀滾落。

已聚合之PET樹脂藉由排出泵(8)從聚合器連續取出，從排出口(9)以線條狀抽出。該線條在水溫為20℃之流水浴中冷卻固化，然後藉由切粒機連續地進行粒狀物化。

分析得到之圓筒狀且透明之粒狀物時，極限黏度[η]為0.84 dl/g，聚合物末端之羧基量為26 meq/kg，乙醛之含有率為4.9 ppm，以溶液法求得之色差L值為99.8，b值為0.17。

使用該粒狀物，藉由雙軸延伸吹製成形機(青木固研究所(股)公司製，SBIII-100H-15)，成形溫度280℃，從預成形體成形繼續進行至中空體成形。

分析所製造之預成形體時，可得到乙醛之含有率為9.9

ppm，並且色相亦良好者。

[實施例20]

實施例19中除使用製造例3得到之聚合中間體代替製造例2得到之聚合中間體外，以實施例19同樣之方式製造粒狀物。

分析製造之粒狀物時，極限黏度[η]為0.87 dl/g，聚合物末端之羧基量為30 meq/kg，乙醛之含有率為5.0 ppm，以溶液法求得之色差L值為99.8，b值為0.12。

[實施例21]

實施例19中除使用製造例4得到之聚合中間體代替製造例2得到之聚合中間體外，以實施例19同樣之方式製造粒狀物。

分析製造之粒狀物時，極限黏度[η]為0.85 dl/g，聚合物末端之羧基量為28 meq/kg，乙醛之含有率為5.0 ppm，以溶液法求得之色差L值為99.7，b值為0.11。

[實施例22]

實施例19中除使用製造例5得到之聚合中間體代替製造例2得到之聚合中間體外，以實施例19同樣之方式製造粒狀物。

分析製造之粒狀物時，極限黏度[η]為0.87 dl/g，聚合物末端之羧基量為29 meq/kg，乙醛之含有率為5.1 ppm，以溶液法求得之色差L值為99.8，b值為0.13。

[實施例23]

實施例19中除使用製造例6得到之聚合中間體代替製造

例2得到之聚合中間體外，以與實施例19同樣之方式製造粒狀物。

分析製造之粒狀物，結果極限黏度[η]為0.88 dl/g，聚合物末端之羧基量為33 meq/kg，乙醛之含有率為5.4 ppm，以溶液法求得之色差L值為99.3，b值為-0.02。

[比較例14]

將製造例2中得到之聚合中間體在先前之攪拌槽型熔融聚合裝置中，以聚合溫度255℃，減壓度50 Pa之條件，藉由批次聚合，經反應時間120分鐘，聚合PET樹脂以製造粒狀物，然而極限黏度[η]最高狀態仍未達0.60 dl/g，無法得到具有期望分子量之PET。又，粒狀物之色相為淡黃色。

[比較例15]

比較例14中除聚合溫度為275℃以外，以相同條件將PET樹脂聚合，製造粒狀物，然而極限黏度[η]最高狀態仍未達0.70 dl/g，無法得到具有期望分子量之PET。又，粒狀物之色相為黃色。

[比較例16~19]

比較例15中除以製造例3~6得到之聚合中間體代替製造例2得到之聚合中間體外，以相同條件將PET樹脂聚合，製造粒狀物，然而任何一項極限黏度[η]最高狀態仍未達0.70 dl/g，無法得到具有期望分子量之PET。又，任何一種粒狀物之色相均為黃色。

[實施例24]

圖8所示之裝置中，使用過濾面積0.0188 $m^2$，過濾精確度

30 μm之日本精線(股)公司製之管型過濾器做為聚合體過濾器，於輸送泵(1)之上游設置押出機，從押出機之粒狀物進料斗將為聚合中間體之市售之極限黏度[η]為0.58 dl/g，聚合物末端之羧基量為40 meq/kg，乙醛之含有率為41.3 ppm，Mw/Mn為2.0之PET樹脂，以平均每1小時2.0 kg供給，於聚合器(10)中從多孔板(3)之孔吐出，沿支持體(5)落下，同時於聚合溫度255℃，壓力65 Pa進行聚合。在配管之外部套筒中使熱媒流通，以將聚合體部分樹脂溫度保持於265℃。多孔板(3)係使用厚度50 mm，直徑1 mm之孔4個，以25 mm間隔呈直線狀排列者。支持體係使用：在每孔鄰近安裝一條直徑2 mm，長度8 m且呈垂直下垂之線，並在與該線垂直之方向以15 mm之間隔安裝直徑2 mm、長度100 mm之線而呈金屬網狀者。支持體之材質係使用不銹鋼。

在聚合器(10)中聚合中間體適度地發泡，並未有激烈發泡造成聚合器污染之情形。另一方面觀察到落下之樹脂含有多量泡沫，且呈泡塊狀滾落之現象。

得到之聚合體：極限黏度[η] 0.77 dl/g，聚合物末端之羧基量29 meq/kg，乙醛之含有率6.3 ppm，Mw/Mn為2.0，以溶液法求得之色差L值為99.6，b值為0.36之高品質PET樹脂。

以上述條件連續地15日進行聚合，品質安定，從聚合開始5日後每5日定期地評估有無異物，然而完全無法在聚合物中發現超過30 μm大小之異物。

[實施例25]

除使用回收PET瓶之洗淨片粒5重量%與市售之極限黏度[η]為0.58 dl/g、聚合物末端之羧基量為40 meq/kg、乙醛之含有率為41.3 ppm、Mw/Mn為2.0之PET樹脂粒狀物95重量%之混合物做為PET樹脂之聚合中間體外，於與實施例24相同條件下連續進行15日聚合。

得到之聚合體：極限黏度[η] 0.78 dl/g，聚合物末端之羧基量30 meq/kg，乙醛之含有率6.5 ppm，Mw/Mn為2.0，以溶液法求得之色差L值為99.2，b值為0.38之高品質PET樹脂。聚合期間品質安定，從聚合開始5日後每5日定期地評估有無異物，然而完全無法在聚合物中發現超過30 μm大小之異物。

[比較例20~21]

除不使用聚合物過濾器(II)以外，分別用與實施例24及實施例25相同條件連續地聚合並進行有無異物之評估。得到之PET樹脂平均每300 g含有100~200 μm大小之黑色異物5~18個。研判黑色異物係由於做為聚合中間體之粒狀物或回收片粒所含之氧及在將聚合中間體熔融所用之押出機中滲入空氣，而造成聚合中間體在押出機中分解所生成者。

[實施例26]

使用圖1所示之裝置，將極限黏度[η]為0.43 dl/g，聚合體末端羧基量為30 meq/kg，結晶熔點為255℃之PET樹脂脂聚合中間體藉由輸送泵(1)從原料供給口(2)連續地供給至聚合器(10)，於255℃之熔融狀態從多孔板(3)之孔以每孔10 g/分鐘之量流出。之後，在與流出溫度相同之氛圍溫度下，

沿著支持體以50 Pa之減壓度聚合。

聚合器(10)之多孔板(3)係使用厚度為50 mm，7個直徑1 mm之孔以10 mm之間隔呈直線狀排列者。支持體(5)係使用：在每孔鄰近安裝一條直徑2 mm，長度8 m且呈垂直下垂之線，並在與該線垂直之方向以100 mm之間隔安裝直徑2 mm、長度100 mm之線而呈格子狀者。支持體之材質係使用不銹鋼。

聚合時聚合器之滯留時間為60分鐘。滯留時間係使用聚合器內部之聚合物量除以供給量所得之值。在聚合時，從多孔板吐出之PET樹脂聚合中間體之激烈發泡以及其所造成噴嘴表面及壁面等之污染均極少。另一方面觀察到落下之PET樹脂含有多量泡沫，且呈泡塊狀沿支持體滾落。

已聚合之PET樹脂藉由排出泵(8)從聚合器(10)連續取出，從排出口(9)以線條狀抽出。該線條在水溫為20℃之流水浴中冷卻固化，然後藉由切粒機連續地進行粒狀物化。粒狀物之極限黏度[η]為0.82 dl/g。將該粒狀物用真空乾燥機於130℃進行10小時之加熱處理時，乾燥同時進行結晶化。將得到之結晶化粒狀物藉由翻滾型固相聚合裝置，於50 Pa之減壓度，210℃下進行12小時固相聚合，極限黏度高達[η]為1.32 dl/g，並且具有良好色相，令人驚訝地乙醛之含有率極低，為高品質之PET樹脂。又，固相聚合時粒狀物磨擦碰撞產生之微粉量甚少，具有經濟性。以固相聚合得到之粒狀物之特性等如表11所示。

[比較例22]

將極限黏度[η]為0.44 dl/g，聚合體末端羧基量為32 meq/kg，結晶熔點為255℃之PET粒狀物用真空乾燥機於130℃進行12小時之加熱處理時，乾燥同時進行結晶化。將得到之結晶化粒狀物藉由翻滾型固相聚合裝置，於50 Pa之減壓度，210℃下進行10小時固相聚合時，極限黏度低至[η]為0.58 dl/g，並且微粉之產生量多，由於造成損失，並不經濟。以固相聚合得到之粒狀物之特性等如表11所示。

[比較例23]

除固相聚合時間延長為48小時以外，全部以比較例22之條件進行聚合時，極限黏度[η]低至0.85 dl/g。並且除色相惡化之外，微粉之產生量比比較例22多，並不經濟。以固相聚合得到之粒狀物之特性等如表11所示。

[實施例27]

使用圖1所示之裝置，將極限黏度[η]為0.53 dl/g，聚合體末端羧基量為32 meq/kg，結晶熔點為250℃，環狀三聚體之含有率為0.40重量%之PET樹脂之聚合中間體藉由設置於輸送泵(1)上游之押出機熔融，並藉由輸送泵(1)從原料供給口(2)供給至聚合器(10)，於255℃之熔融狀態從多孔板(3)之孔以每孔10 g/分鐘之量流出。之後，在與流出溫度相同之氛圍溫度下，沿著支持體以50 Pa之減壓度聚合。

使用做為聚合中間體者，係將聚合中間體之粒狀物浸漬於氯仿，將粒狀物中所含環狀三聚體之一部份萃取除去後乾燥者，為達到保持熔融時抑制環狀三聚體含有率增加之目的，於再熔融時添加100 ppm之磷酸三甲酯進行調整。此

時將聚合中間體取樣一部份，在氮氣氛圍下封入取樣管，並於275℃保持熔融30分鐘，在保持熔融操作之前後評估環狀三聚體含有率之增加時，為0.08重量%之低值。

聚合器之多孔板係使用厚度為50 mm，7個直徑1 mm之孔以10 mm之間隔呈直線狀排列者。支持體係使用：在每孔鄰近安裝一條直徑2 mm，長度8 m且呈垂直下垂之線，並在與該線垂直之方向以100 mm之間隔安裝直徑2 mm、長度100 mm之線而呈格子狀者。支持體之材質係使用不銹鋼。

聚合時聚合器之滯留時間為65分鐘。滯留時間係使用聚合器內部之聚合物量除以供給量所得之值。在聚合時，從多孔板吐出之PET樹脂聚合中間體之激烈發泡以及其所造成之噴嘴表面及壁面等之污染均極少。另一方面觀察到落下之PET樹脂含有多量泡沫，且呈泡塊狀沿支持體滾落。

已聚合之PET樹脂藉由排出泵(8)從聚合器連續取出，從排出口(9)以線條狀抽出。該線條在水溫為20℃之流水浴中冷卻固化，然後藉由切粒機連續地進行粒狀物化。

分析得到之圓筒狀且透明之粒狀物時，極限黏度[η]為0.82 dl/g，聚合物末端之羧基量為28 meq/kg，乙醛之含有率為5.2 ppm，環狀三聚體之含有率低至0.48重量%，以溶液法求得之色差L值為99.4，b值為0.36，為良好之粒狀物。

使用該粒狀物，藉由雙軸延伸吹製成形機(青木固研究所(股)公司製，SBIII-100H-15)，成形溫度280℃，從預成形體成形繼續進行中空體成形。

分析所製造之預成形體時，可得到乙醛之含有率為11.3

ppm，環狀三聚體之含有率低至0.50重量%，並且色相亦良好者。

[實施例28]

除於將聚合中間體再熔融時不添加磷酸三甲酯外，以與實施例27同樣之方式聚合，製造粒狀物。此時將聚合中間體取樣一部份，在氮氣氛圍下封入取樣管，並於275℃保持熔融30分鐘，在保持熔融操作之前後評估環狀三聚體含有率之增加時，為0.22重量%。

分析得到之圓筒狀且透明之粒狀物時，極限黏度[η]為0.87 dl/g，聚合物末端之羧基量為28 meq/kg，乙醛之含有率為5.1 ppm，環狀三聚體之含有率低至0.63重量%，以溶液法求得之色差L值為99.4，b值為0.39，為良好之粒狀物。

[實施例29]

除使用極限黏度[η]為0.49 dl/g，聚合體末端羧基量為30 meq/kg，結晶熔點為250℃，環狀三聚體之含有率為1.2重量%之PET樹脂之聚合中間體做為原料外，以與實施例27同樣之方式聚合，製造粒狀物。

聚合中間體為藉由先前之熔融聚合方法製造者，此時將聚合中間體取樣一部份，在氮氣氛圍下封入取樣管，並於275℃保持熔融30分鐘，在保持熔融操作之前後評估環狀三聚體含有率之增加時，為0.38重量%之高值。

分析得到之圓筒狀且透明之粒狀物時，極限黏度[η]為0.86 dl/g，聚合物末端之羧基量為28 meq/kg，乙醛之含有率為5.4 ppm，以溶液法求得之色差L值為99.3，b值為0.37，

環狀三聚體之含有率為0.82重量%。

[實施例30]

將藉由實施例29得到之粒狀物於常溫下氯仿中萃取10小時，可使環狀三聚體之含有率減低至0.16重量%。使用該粒狀物，以與實施例27同樣之方式從預成形體成形繼續進行至中空體成形為止。分析製造之預成形體時，極限黏度[η]為0.80 dl/g，乙醛之含有率為0.7 ppm，聚合物末端之羧基量為28 meq/kg，環狀三聚體之含有率低至0.22重量%，以溶液法求得之色差L值為99.3，b值為0.38，得到良好之粒狀物。

[比較例24]

將與實施例27相同之聚合中間體在先前之攪拌槽型熔融聚合機中，於聚合溫度255℃及55 Pa之減壓度下，以聚合時間2小時進行聚合，然而得到極限黏度[η]不超過0.50 dl/g，著色為淡黃色之粒狀物。同樣地，在先前之攪拌槽型熔融聚合機中，於聚合溫度275℃及55 Pa之減壓度下，以聚合時間2小時進行聚合，得到極限黏度[η]不超過0.55 dl/g，環狀三聚體之含有率增加至0.84重量%，著色為黃色之粒狀物。

[比較例25]

將與實施例29相同之聚合中間體在先前之攪拌槽型熔融聚合機中，於聚合溫度255℃及0.55 Pa之減壓度下，以聚合時間2小時進行聚合，然而得到極限黏度[η]不超過0.52 dl/g，著色為黃色之粒狀物。同樣地，在先前之攪拌槽型熔

融聚合機中，於聚合溫度275℃及55 Pa之減壓度下，以聚合時間2小時進行聚合，得到極限黏度[η]不超過0.60 dl/g，著色為黃色之極限黏度[η]為0.59 dl/g之粒狀物。

將得到之粒狀物以與實施例30同樣方式用氯仿萃取時，可將環狀三聚體之含有率減低至0.23重量%。使用該粒狀物繼續與實施例27同樣地從預成形體進行中空體成形，然而由於聚合物之聚合度低，預成形體成形後，中空體成形時破裂，無法製造良好之中空體。

分析製造之預成形體時，極限黏度[η]為0.52 dl/g，環狀三聚體之含有率為0.37重量%，並著色為黃色。

[製造例7]

使用圖1所示之裝置，將極限黏度[η]為0.50 dl/g，聚合體末端羧基量為28 meq/kg，結晶熔點為252℃之PET樹脂之聚合中間體藉由輸送泵(1)從原料供給口(2)連續地供給至聚合器(10)，於265℃之熔融狀態從多孔板(3)之孔以每孔10 g/分鐘之量流出。之後，在與流出溫度相同之氮圍溫度下，沿著支持體以60 Pa之減壓度聚合。

聚合器之多孔板係使用厚度為50 mm，7個直徑1 mm之孔以10 mm之間隔呈直線狀排列者。支持體係使用：在每孔鄰近安裝一條直徑2 mm，長度8 m且呈垂直下垂之線，並在與該線垂直之方向以100 mm之間隔安裝直徑2 mm、長度100 mm之線而呈格子狀者。支持體之材質係使用不銹鋼。

聚合時聚合器之滯留時間為70分鐘。滯留時間係使用聚合器內部之聚合物量除以供給量所得之值。在聚合時，從

多孔板吐出之PET樹脂聚合中間體之激烈發泡以及其所造成之噴嘴表面及壁面等之污染均極少。另一方面觀察到落下之PET樹脂含有多量泡沫，且呈泡塊狀沿支持體滾落。

已聚合之PET樹脂藉由排出泵(8)從聚合器連續取出，從排出口(9)以線條狀抽出。該線條在水溫為20℃之流水浴中冷卻固化，然後藉由切粒機連續地進行粒狀物化。

分析得到之圓筒狀且透明之粒狀物時，極限黏度[η]為0.80 dl/g，聚合物末端之羧基量為29 meq/kg，乙醛之含有率為4.8 ppm。

[實施例31]

以製造例7之條件製造粒狀物後，除將為分子量降低劑之乙二醇連續地注入聚合中間體之輸送配管中，在配管內將預聚合物之極限黏度[η]調整為0.45 dl/g，並藉由輸送泵(1)連續地從原料供給口(2)供給聚合器(10)以外，與製造例7同樣條件，從製造例7繼續進行聚合，製造粒狀物。

分析得到之圓筒狀且透明之粒狀物時，極限黏度[η]為0.69 dl/g，與聚合中間體之極限黏度[η]變化相比，變得較大。又，聚合物末端之羧基量為29 meq/kg，乙醛之含有率為4.2 ppm。得到之粒狀物之特性如表12所示。

[實施例32]

以製造例7之條件製造粒狀物後，除將為分子量增加劑之甘油連續地注入聚合中間體之輸送配管中，在配管內將預聚合物之極限黏度[η]調整為0.55 dl/g，並藉由輸送泵(1)連續地從原料供給口(2)供給聚合器(10)以外，以與製造例7同

樣之條件，從製造例7繼續進行聚合，製造粒狀物。

分析得到之圓筒狀且透明之粒狀物時，極限黏度[η]為0.92 dl/g，與聚合中間體之極限黏度[η]變化相比，變得較大。又，聚合物末端之羧基量為30 meq/kg，乙醛之含有率為5.2 ppm。得到之粒狀物之特性如表12所示。

[製造例8]

將與製造例7相同之聚合中間體及先前之攪拌槽型聚合機，於270℃之熔融狀態及60 Pa之減壓度下，以聚合時間100分鐘之條件進行聚合，製造粒狀物。

分析得到之粒狀物時，極限黏度[η]為0.58 dl/g，聚合物末端之羧基量為36 meq/kg，乙醛之含有率為54.3 ppm。又，粒狀物著色為淡黃色。

[比較例26]

以製造例8之條件製造粒狀物後，除將為分子量降低劑之乙二醇連續地注入聚合中間體之輸送配管中，在配管內將預聚合物之極限黏度[η]調整為0.45 dl/g，並連續地供給聚合器以外，與製造例8同樣條件，從製造例8繼續進行聚合，製造粒狀物。

分析得到之粒狀物時，極限黏度[η]為0.53 dl/g，並未超過與聚合中間體之極限黏度[η]變化相同程度之變化。又，聚合物末端之羧基量為36 meq/kg，乙醛之含有率為55.3 ppm。粒狀物著色為黃色。得到之粒狀物之特性如表12所示。

[比較例27]

以製造例8之條件製造粒狀物後，除將為分子量增加劑之

甘油連續地注入聚合中間體之輸送配管中，在配管內將預聚合物之極限黏度[η]調整為0.55 dl/g，並連續地供給聚合器以外，與製造例8同樣條件，從製造例8繼續進行聚合，製造粒狀物。

分析得到之粒狀物時，極限黏度[η]為0.61 dl/g，並未超過與聚合中間體之極限黏度[η]變化相同程度之變化。又，聚合物末端之羧基量為37 meq/kg，乙醛之含有率為56.2 ppm。粒狀物著色為黃色。得到之粒狀物之特性如表12所示。

[表 1]

| 聚合中間體 | | | | | 聚合條件 | | | | | | | 樹脂之特性 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 原料 | 極限黏度 | 羧基量 (meq/kg) | 結晶熔點(℃) | 支持體構造* | 聚合速率 | 溫度 | 壓力 (Pa) | 氮氣 | 發泡狀態 | 污染狀態 | 乙醛含量 | 極限黏度 |
| 實施例1 | TPA/EG | 0.30 | 52 | 255 | 支持體1 | 2.4 | 260 | 65 | 0 | ○ | ○ | 5.0 | 0.49 |
| 實施例2 | TPA/EG | 0.49 | 24 | 255 | 支持體2 | 5.5 | 260 | 65 | 0 | ○ | ○ | 5.4 | 0.80 |
| 實施例3 | TPA/EG | 0.50 | 23 | 255 | 支持體3 | 40.0 | 255 | 50 | 0 | ○ | ○ | 5.1 | 0.80 |
| 實施例4 | TPA/EG | 0.45 | 30 | 255 | 支持體4 | 2.4 | 260 | 65 | 0 | ○ | ○ | 7.1 | 0.88 |
| 實施例5 | TPA/EG | 0.45 | 30 | 255 | 支持體5 | 2.4 | 260 | 65 | 0 | ○ | ○ | 6.8 | 0.89 |
| 實施例6 | TPA/EG | 0.45 | 30 | 255 | 支持體6 | 2.4 | 260 | 65 | 0 | ○ | ○ | 7.2 | 0.75 |
| 實施例7 | DMT/EG | 0.60 | 40 | 260 | 支持體1 | 2.4 | 265 | 65 | 0 | ○ | ○ | 6.8 | 0.98 |
| 實施例8 | DMT/EG | 0.60 | 40 | 260 | 支持體1 | 2.4 | 265 | 100 | 5 | ○ | ○ | 6.9 | 1.08 |
| 實施例9 | TPA/EG | 0.45 | 30 | 255 | 支持體6 | 2.4 | 260 | 65 | 0.5 | ○ | ○ | 8.2 | 0.88 |
| 比較例1 | TPA/EG | — | — | — | — | — | 290† | 67 | — | — | — | 40 | 0.57 |
| 比較例2 | TPA/EG | 0.49 | 24 | 255 | — | — | 210†† | — | — | — | — | 3.6 | 0.78 |
| 比較例3 | TPA/EG | 0.45 | 30 | 255 | 支持體1 | 2.4 | 340 | 65 | 0 | × | × | 120 | 0.50 |
| 比較例4 | TPA/EG | 0.45 | 30 | 255 | 支持體1 | 2.4 | 243 | 65 | 0 | — | — | — | — |
| 比較例5 | TPA/EG | 0.45 | 30 | 255 | 支持體1 | 2.4 | 260 | 常壓 | 0 | 無 | ○ | 125 | 0.41 |
| 比較例6 | TPA/EG | 0.45 | 30 | 255 | 支持體1 | 2.4 | 295 | 65 | 0 | ○ | ○ | 40 | 0.85 |
| 比較例7 | DMT/EG | 0.60 | 40 | 260 | — | — | 285 | — | — | — | — | 92 | 0.64 |

*支持體之構造參照表9。

†：熔融聚合溫度

††：固相聚合溫度

[表 2]

| | | 實施例1 | 實施例2 | 實施例3 | 比較例1 | 比較例2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 中黏度 | 高黏度 | 高黏度 | 中黏度 | 高黏度 |
| PET樹脂 | 極限黏度 | 0.49 | 0.80 | 0.80 | 0.57 | 0.78 |
| | 羧基量(meq/kg) | 27 | 16 | 16 | 37 | 30 |
| | 乙醛含量(ppm) | 5.0 | 5.4 | 5.1 | 40.0 | 3.6 |
| | 色差L值 | 100 | 99.6 | 99.6 | 98.9 | 99.8 |
| | 色差b值 | 0.00 | 0.35 | 0.33 | 0.81 | 0.25 |
| | Mw/Mn | 2.1 | 2.1 | 2.0 | 2.2 | 2.4 |
| | 環狀三聚體量(wt%) | 0.9 | 0.8 | 0.8 | 1.0 | 0.6 |
| 粒狀物 | 結晶度 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 2.7 | 58.8 |
| (未處理) | 微粉量 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 15.4 |
| 粒狀物 | 乙醛含量(ppm) | - | 2.8 | 2.3 | - | 3.6 |
| (降低AA | 結晶度 | - | 25.0 | 24.4 | - | 58.8 |
| 處理後) | 微粉量(mg/kg) | - | 0.0 | 0.0 | - | 15.5 |
| 預成形體 | 羧基量 | - | 17 | 16 | - | 30 |
| (從粒狀物 | 乙醛含量(ppm) | - | 9.0 | 7.8 | - | 19.7 |
| 成形) | 色差L值 | - | 98.4 | 98.7 | - | 99.8 |
| | 色差b值 | - | 0.62 | 0.60 | - | 0.52 |
| 中空體 | 羧基量 | - | 17 | 16 | - | 28 |
| (從粒狀物 | 乙醛含量(ppm) | - | 7.2 | 5.5 | - | 13.1 |
| 成形) | 色差L值 | - | 98.4 | 98.6 | - | 98.4 |
| | 色差b值 | - | 0.70 | 0.64 | - | 0.71 |
| 預成形體 | 羧基量 | - | - | 17 | - | - |
| (以熔融狀 | 乙醛含量(ppm) | - | - | 6.7 | - | - |
| 態輸送射 | 色差L值 | - | - | 98.0 | - | - |
| 出成形) | 色差b值 | - | - | 0.63 | - | - |
| 中空體 | 羧基量 | - | - | 19 | - | - |
| (以熔融狀 | 乙醛含量(ppm) | - | - | 4.5 | - | - |
| 態輸送射 | 色差L值 | - | - | 98.0 | - | - |
| 出成形) | 色差b值 | - | - | 0.75 | - | - |
| 預成形體 | 羧基量 | - | - | 18 | - | 31 |
| (以熔融狀 | 乙醛含量(ppm) | - | - | 8.6 | - | 25.3 |
| 態輸送壓 | 色差L值 | - | - | 98.2 | - | 97.8 |
| 縮成形) | 色差b值 | - | - | 0.66 | - | 0.85 |
| 中空體 | 羧基量 | - | - | 19 | - | 31 |
| (以熔融狀 | 乙醛含量(ppm) | - | - | 7.6 | - | 21.2 |
| 態輸送壓 | 色差L值 | - | - | 98.1 | - | 97.5 |
| 縮成形) | 色差b值 | - | - | 0.69 | - | 0.89 |

[表 3]

| | 溫度 (℃) | 滯留時間 (分鐘) | 真空度 (Pa) | 極限黏度 (dl/g) |
|---|---|---|---|---|
| 酯化反應器 | 260 | 180 | 常壓 | - |
| 第一攪拌槽型聚合器 | 280 | 60 | 20000 | 0.15 |
| 第二攪拌槽型聚合器 | 285 | 60 | 450 | 0.30 |

[表 4]

| | 溫度 (℃) | 滯留時間 (分鐘) | 真空度 (Pa) | 極限黏度 (dl/g) |
|---|---|---|---|---|
| 酯化反應器 | 260 | 180 | 常壓 | - |
| 第一攪拌槽型聚合器 | 280 | 80 | 20000 | 0.20 |
| 第二攪拌槽型聚合器 | 285 | 60 | 250 | 0.49 |

[表 5]

| | 溫度 (℃) | 滯留時間 (分鐘) | 真空度 (Pa) | 極限黏度 (dl/g) |
|---|---|---|---|---|
| 酯化反應器 | 260 | 180 | 常壓 | - |
| 第一攪拌槽型聚合器 | 280 | 80 | 20000 | 0.20 |
| 第二攪拌槽型聚合器 | 280 | 80 | 230 | 0.50 |

[表 6]

| | 溫度 (℃) | 滯留時間 (分鐘) | 真空度 (Pa) | 極限黏度 (dl/g) |
|---|---|---|---|---|
| 酯化反應器 | 260 | 180 | 常壓 | - |
| 第一攪拌槽型聚合器 | 280 | 80 | 20000 | 0.20 |
| 第二攪拌槽型聚合器 | 285 | 60 | 80 | 0.57 |

[表 7]

| | 溫度 (℃) | 滯留時間 (分鐘) | 真空度 (Pa) | 極限黏度 (dl/g) |
|---|---|---|---|---|
| 第一酯化反應器 | 190 | 120 | 常壓 | - |
| 第二酯化反應器 | 230 | 120 | 常壓 | - |
| 第一攪拌槽型聚合器 | 280 | 60 | 10000 | 0.15 |
| 橫型攪拌聚合器 | 285 | 60 | 50 | 0.60 |

[表 8]

| | 溫度 (℃) | 滯留時間 (分鐘) | 真空度 (Pa) | 極限黏度 (dl/g) |
|---|---|---|---|---|
| 第一酯化反應器 | 190 | 120 | 常壓 | - |
| 第二酯化反應器 | 230 | 120 | 常壓 | - |
| 第一攪拌槽型聚合器 | 280 | 120 | 10000 | 0.25 |
| 橫型攪拌聚合器 | 285 | 120 | 50 | 0.64 |

[表 9]

| | 支持體形狀 | 縱 | | | | 橫 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 直徑 (mm) | 長度 (m) | 支數 (支) | 配置間隔 (mm) | 直徑 (mm) | 長度 (m) | 配置間隔 (mm) |
| 支持體1 | 格子 | 2 | 8.0 | 4 | 25 | 2 | 100 | 15 |
| 支持體2 | 格子 | 2 | 8.0 | 14 | 10×70 | 2 | 100 | 100 |
| 支持體3 | 格子 | 2 | 8.0 | 45 | 10×70 | 2 | 150 | 100 |
| 支持體4 | 格子 | 3 | 8.0 | 4 | 30×50 | 3 | 30 | 30 |
| 支持體5 | 鏈狀 | 3 | 8.0* | 4 | 50×50 | - | - | - |
| 支持體6 | 線 | 5 | 8.0 | 4 | 50×50 | - | - | - |

(* 一個橢圓物之長度為50 mm)

[表 10]

| | 原料PET樹脂之特性 | | | | | 處理後之PET樹脂之特性 | | | | | 成形體(預成形體)之特性 | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 極限黏度 | 羧基末端濃度 | 乙醛含有率 | 結晶度 | Mw/Mn | 極限黏度 | 羧基末端濃度 | 乙醛含有率 | 結晶度 | Mw/Mn | 極限黏度 | 乙醛含有率 | 色相(L值) | 色相(b值) |
| 單位 | (dl/g) | (meq/kg) | (ppm) | (%) | | (dl/g) | (meq/kg) | (ppm) | (%) | | (dl/g) | (ppm) | | |
| 實施例10 | 0.81 | 28 | 4.8 | 2.7 | 1.9 | 0.81 | 28 | 1.2 | 39.5 | 1.9 | 0.79 | 7.1 | 99.23 | 0.27 |
| 實施例11 | 0.81 | 28 | 4.8 | 2.7 | 1.9 | 0.81 | 28 | 0.5 | 42.9 | 1.9 | 0.79 | 6.6 | 99.22 | 0.26 |
| 實施例12 | 0.80 | 33 | 9.8 | 2.7 | 2.0 | 0.80 | 33 | 2.1 | 39.5 | 2.0 | 0.78 | 8.2 | 99.18 | 0.28 |
| 實施例13 | 0.81 | 33 | 10.0 | 25.0 | 2.0 | 0.81 | 33 | 2.4 | 41.4 | 2.0 | 0.78 | 8.8 | 99.15 | 0.28 |
| 實施例14 | 0.82 | 28 | 4.6 | 2.8 | 2.0 | 0.82 | 28 | 0.4 | 45.0 | 2.0 | 0.79 | 6.3 | 98.24 | 0.38 |
| 實施例15 | 0.82 | 28 | 4.6 | 2.8 | 2.0 | 0.83 | 28 | 0.5 | 49.3 | 2.0 | 0.80 | 7.6 | 98.21 | 0.39 |
| 實施例16 | 0.81 | 28 | 4.8 | 2.7 | 1.9 | 0.81 | 28 | 0.9 | 39.3 | 1.9 | 0.79 | 6.8 | 98.32 | 0.22 |
| 實施例17 | 0.81 | 28 | 4.8 | 2.7 | 1.9 | 0.81 | 28 | 0.6 | 39.2 | 1.9 | 0.79 | 6.1 | 99.34 | 0.20 |
| 實施例18 | 0.81 | 28 | 4.8 | 2.7 | 1.9 | 0.81 | 28 | 0.2 | 3.4 | 1.9 | 0.80 | 4.5 | 99.43 | 0.18 |
| 比較例8 | 0.80 | 30 | 3.6 | 59.6 | 2.4 | 0.80 | 30 | 3.6 | 59.6 | 2.4 | 0.75 | 17.6 | 99.28 | 0.21 |
| 比較例9 | 0.58 | 40 | 41.3 | 2.7 | 2.0 | 0.58 | 40 | 14.3 | 44.1 | 2.0 | 0.55 | 24.6 | 98.43 | 0.18 |
| 比較例10 | 0.81 | 28 | 4.8 | 2.7 | 1.9 | 0.88 | 28 | 1.3 | 57.4 | 2.1 | 0.80 | 15.3 | 98.80 | 0.33 |
| 比較例11 | 0.80 | 30 | 3.6 | 59.6 | 2.4 | 0.80 | 30 | 3.6 | 59.6 | 2.4 | 0.75 | 17.7 | 99.27 | 0.21 |
| 比較例12 | 0.80 | 30 | 3.6 | 59.6 | 2.4 | 0.80 | 30 | 3.6 | 60.1 | 2.4 | 0.74 | 17.8 | 99.25 | 0.22 |
| 比較例13 | 0.80 | 36 | 66.4 | 2.6 | 2.0 | 0.55 | 35 | 11.2 | 59.2 | 2.2 | 0.51 | 26.6 | 99.18 | 0.45 |

[表 11]

| | 供給熔融聚合之聚合中間體 | | | 進行固相聚合前之粒狀物 | | | 固相聚合條件 | | 固相聚合得到之粒狀物 | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 極限黏度 | 羧基 | 結晶熔點 | 極限黏度 | 羧基 | 結晶熔點 | 聚合溫度 | 聚合時間 | 極限黏度 | 羧基 | 乙醛含有率 | 結晶度 | Mw/Mn | 微粉量 | 色相 | |
| | (dl/g) | (meq/kg) | (℃) | (dl/g) | (meq/kg) | (℃) | (℃) | (時間) | (d/g) | (meq/kg) | (ppm) | (%) | | (mg/kg) | (L值) | (b值) |
| 實施例26 | 0.43 | 30 | 255 | 0.82 | 32 | 255 | 210 | 10 | 1.32 | 29 | 0.9 | 53.0 | 2.3 | 3.1 | 99.21 | 0.26 |
| 比較例22 | — | — | — | 0.44 | 32 | 255 | 210 | 10 | 0.63 | 29 | 4.5 | 59.6 | 2.4 | 18.4 | 99.73 | 0.18 |
| 比較例23 | — | — | — | 0.44 | 32 | 255 | 210 | 46 | 0.85 | 30 | 4.3 | 60.2 | 2.5 | 70.7 | 98.97 | 0.34 |

[表 12]

| | 製造之粒狀物之特性 | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 極限黏度 | 羧基 | 乙醛含有率 | 結晶度 | Mw/Mn | 色相 | |
| | (dl/g) | (meq/kg) | (ppm) | (%) | | L值 | b值 |
| 實施例31 | 0.69 | 29 | 4.2 | 2.7 | 2.0 | 99.6 | 0.34 |
| 實施例32 | 0.92 | 30 | 5.2 | 2.7 | 2.0 | 99.5 | 0.36 |
| 比較例26 | 0.53 | 36 | 55.3 | 2.7 | 2.0 | 98.4 | 0.86 |
| 比較例27 | 0.61 | 37 | 56.2 | 2.7 | 2.0 | 98.4 | 0.88 |

[產業上之可利用性]

本發明之聚酯樹脂為涵蓋低聚合度至高聚合度，聚合物末端之羧基量及乙醛等雜質之含量低，並且加工時乙醛產生量亦少，色相良好，分子量分布狹小，高品質且成形性亦優良之聚酯樹脂。更具體而言，本發明之聚酯樹脂除上述優良特徵外，具有「結晶化度低，加工時品質降低少，或環狀三聚體含有率低，加工性優良」之特徵。此外，本發明提供除微粉量低，操作性良好，成形體品質亦良好之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂粒狀物，以及將上述高品質之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂成形所成之預成形體及中空體，以及將其等適當使用做為飲料水等容器之材料。

【圖式簡單說明】

[圖 1]為表示製造本發明之聚酯樹脂用之聚合器之一例之模式圖。

[圖 2]為表示製造本發明之聚酯樹脂用之惰性氣體吸收裝置及聚合器之模式圖。

[圖 3]為表示製造本發明之聚酯樹脂用之裝置之一例之

模式圖。

[圖4]為表示製造本發明之聚酯樹脂用之裝置之一例之模式圖。

[圖5]為表示製造本發明之聚酯樹脂用之聚合器及成形機之一例之模式圖。

[圖6]為表示製造本發明之聚酯樹脂用之惰性氣體吸收裝置、聚合器及成形機之一例之模式圖。

[圖7]為表示製造本發明之聚酯樹脂用之聚合器之一例之模式圖。

[圖8]為表示製造本發明之聚酯樹脂用之聚合器之一例之模式圖。

【主要元件符號說明】

| | |
|---|---|
| 1 | 輸送泵 |
| 2 | 原料供給口 |
| 3 | 多孔板 |
| 4 | 監視窗 |
| 5 | 支持體及落下之聚合物 |
| 6 | 惰性氣體供給口 |
| 7 | 減壓排氣口 |
| 8 | 排出泵 |
| 9 | 排出口 |
| 10 | 聚合器 |
| 11 | 聚合物過濾器 |
| 12 | 聚合物過濾器 |

| | |
|---|---|
| N1 | 輸送泵 |
| N2 | 原料供給口 |
| N3 | 多孔板 |
| N5 | 支持體及落下之聚合物 |
| N6 | 惰性氣體導入口 |
| N7 | 減壓排氣口 |
| N8 | 排出・輸送泵 |
| N10 | 惰性氣體吸收裝置 |
| P1 | 酯化反應器 |
| P2 | 攪拌翼 |
| P3 | 減壓排氣口 |
| P4 | 輸送泵 |
| P5 | 第一攪拌槽型聚合器 |
| P6 | 攪拌翼 |
| P7 | 減壓排氣口 |
| P8 | 輸送泵 |
| P9 | 第二攪拌槽型聚合器 |
| P10 | 攪拌翼 |
| P11 | 減壓排氣口 |
| E1 | 第一酯交換反應器 |
| E2 | 攪拌翼 |
| E3 | 減壓排氣口 |
| E4 | 輸送泵 |
| E5 | 第二酯交換反應器 |

| | |
|---|---|
| E6 | 攪拌翼 |
| E7 | 減壓排氣口 |
| E8 | 輸送泵 |
| E9 | 第一攪拌槽型聚合器 |
| E10 | 攪拌翼 |
| E11 | 減壓排氣口 |
| E12 | 輸送泵 |
| E13 | 橫型攪拌槽型聚合器 |
| E14 | 攪拌翼 |
| E15 | 減壓排氣口 |
| I1 | 輸送配管及分配機 |
| I2 | 成形機A |
| I3 | 成形機B |
| I4 | 成形機C |

## 五、中文發明摘要：

依照本發明，可提供如下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂：由減壓下或惰性氣體氛圍下藉由熔融聚合所得到之具有下列(A)~(F)特性之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂：(A)極限黏度[η]；0.4~2.5 dl/g之範圍，(B)聚合物末端之羧基量；30 meq/kg以下，(C)乙醛含量；10 ppm以下，(D)依照六氟異丙醇溶液之透過法測定之色相；L值為99以上且b值為0.4以下，(E) Mw/Mn；1.8~2.3之範圍，及(F)環狀三聚體含量；5 wt%以下。

## 六、英文發明摘要：

十一、圖式：

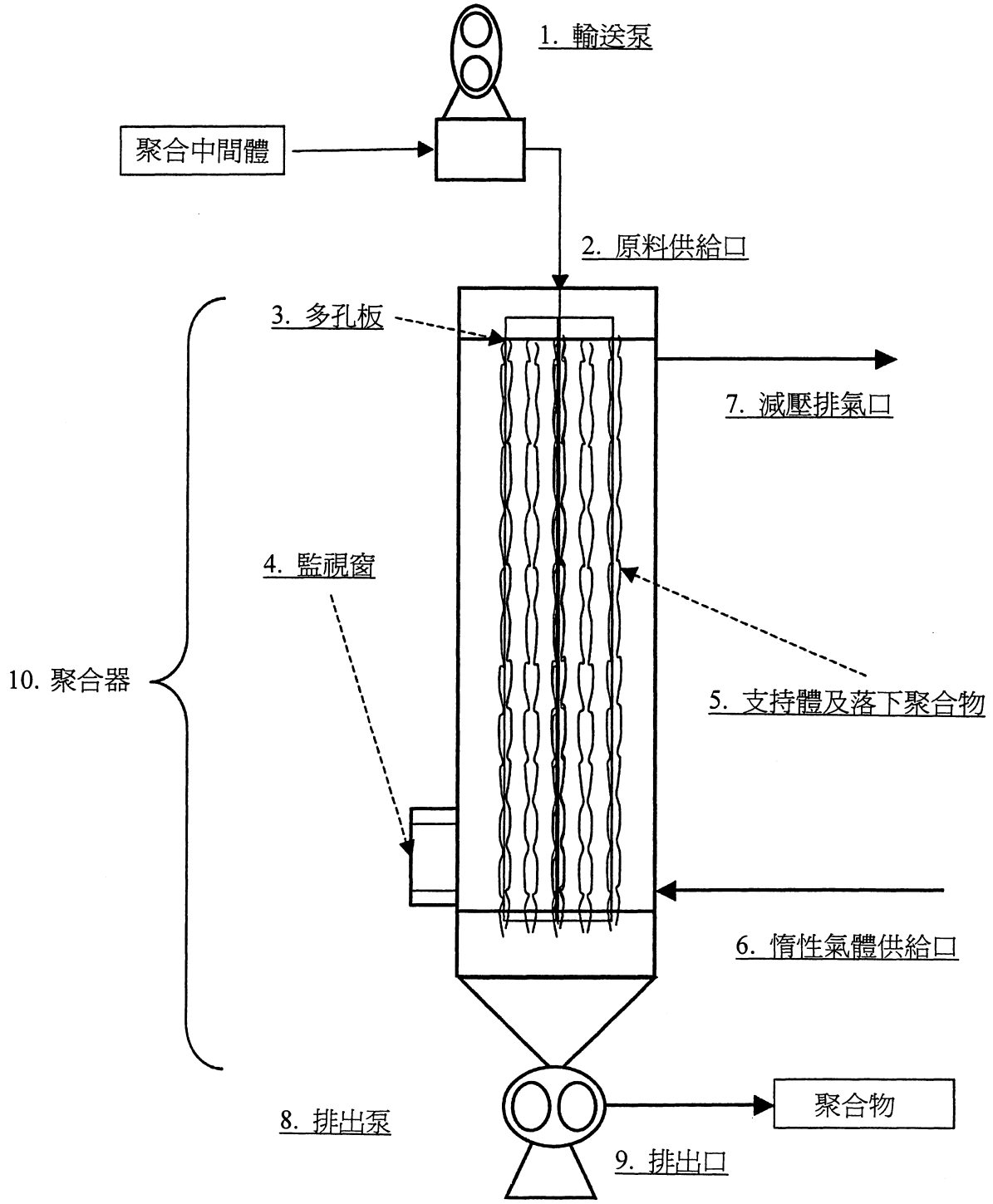
1. 輸送泵
聚合中間體
2. 原料供給口
3. 多孔板
7. 減壓排氣口
4. 監視窗
10. 聚合器
5. 支持體及落下聚合物
6. 惰性氣體供給口
8. 排出泵
聚合物
9. 排出口

圖1

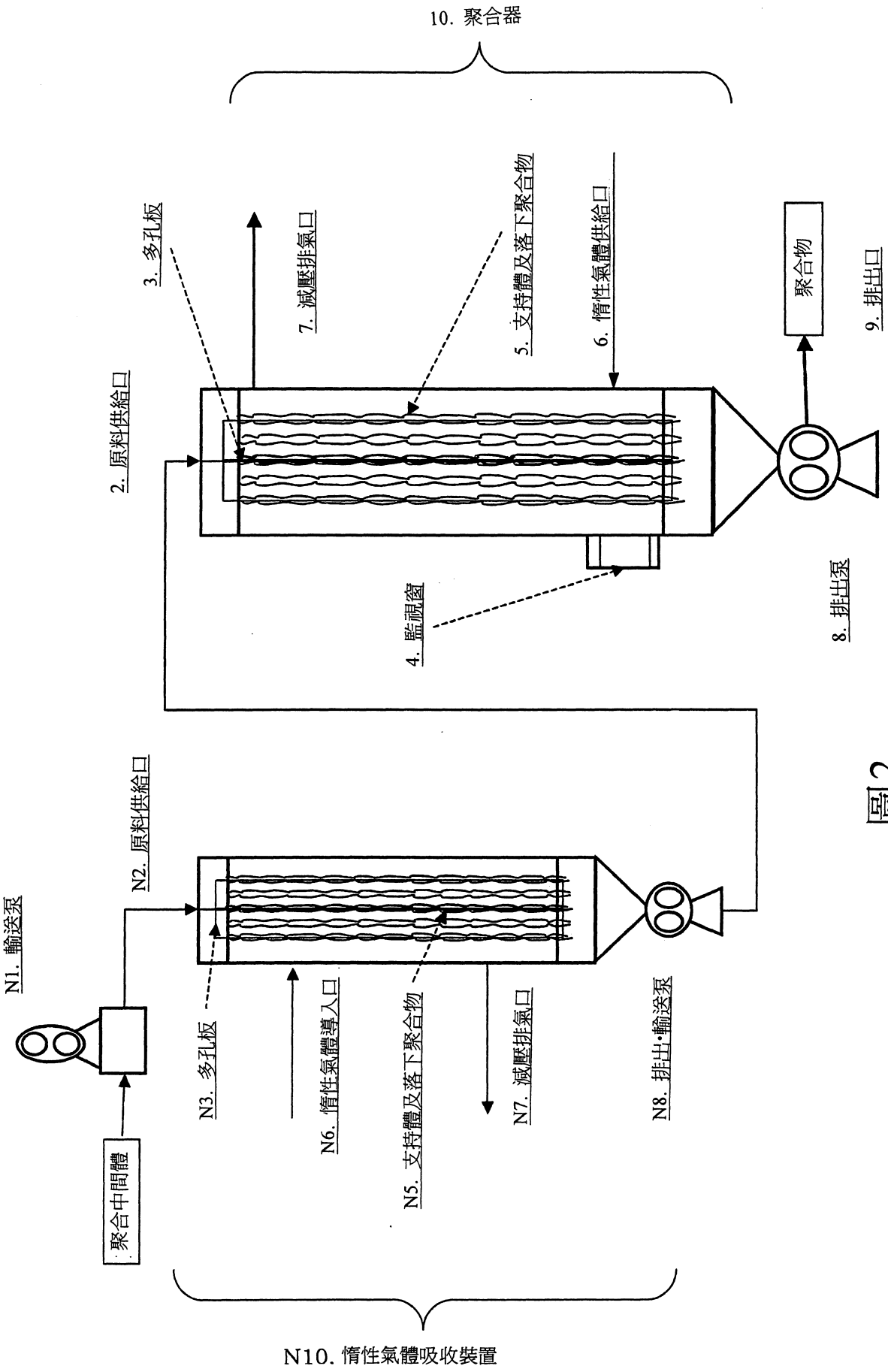
10. 聚合器
3. 多孔板
7. 減壓排氣口
5. 支持體及落下聚合物
6. 惰性氣體供給口
聚合物
9. 排出口
2. 原料供給口
4. 監視窗
8. 排出泵
N2. 原料供給口
N1. 輸送泵
N3. 多孔板
N6. 惰性氣體導入口
N5. 支持體及落下聚合物
N7. 減壓排氣口
N8. 排出·輸送泵
聚合中間體
N10. 惰性氣體吸收裝置

圖2

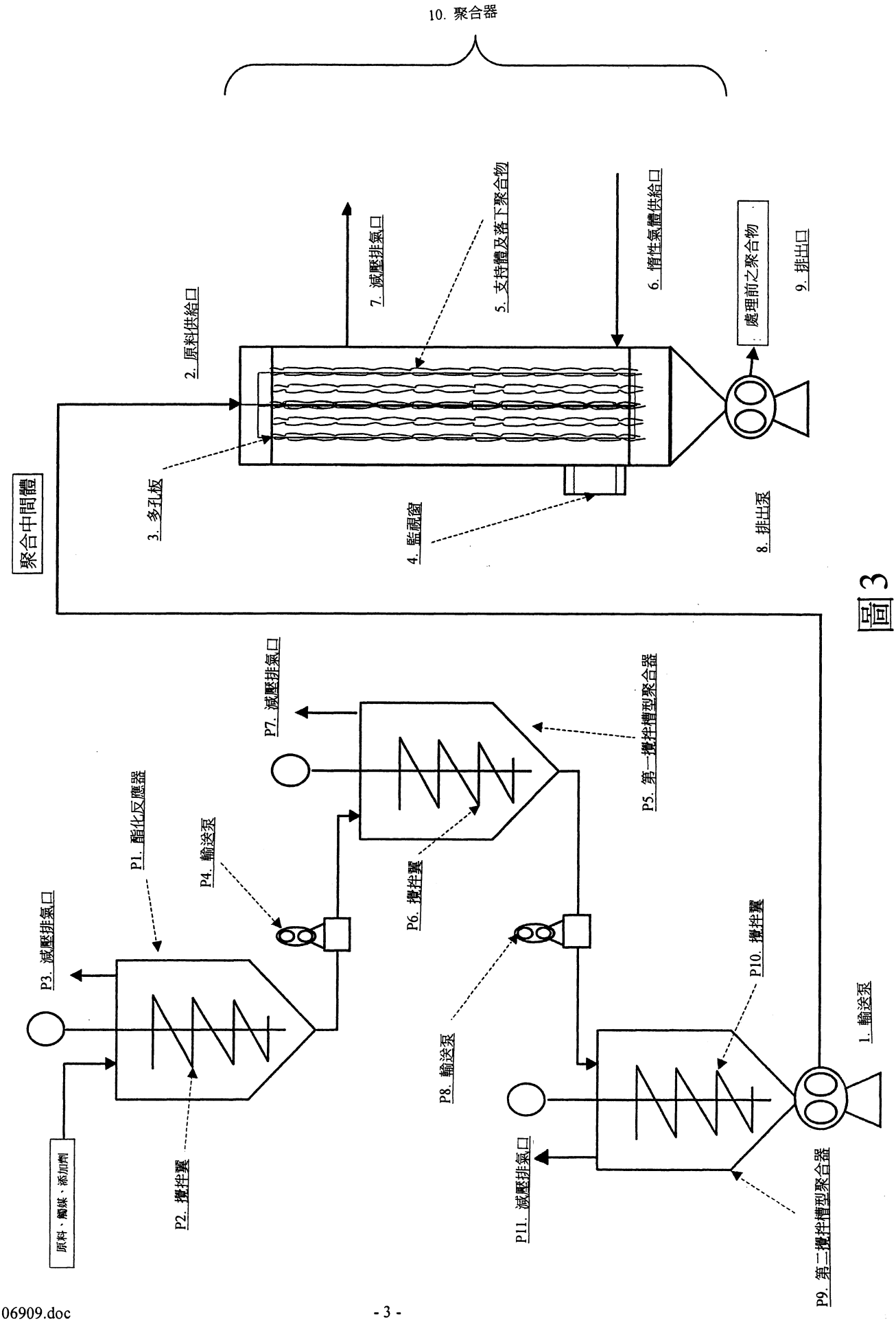
10. 聚合器
2. 原料供給口
7. 減壓排氣口
5. 支持體及落下聚合物
6. 惰性氣體供給口
處理前之聚合物
9. 排出口
聚合中間體
3. 多孔板
4. 監視窗
8. 排出泵
P7. 減壓排氣口
P5. 第一攪拌槽型聚合器
P1. 酯化反應器
P4. 輸送泵
P6. 攪拌翼
P3. 減壓排氣口
P10. 攪拌翼
1. 輸送泵
P8. 輸送泵
原料、觸媒、添加劑
P2. 攪拌翼
P11. 減壓排氣口
P9. 第二攪拌槽型聚合器

圖3

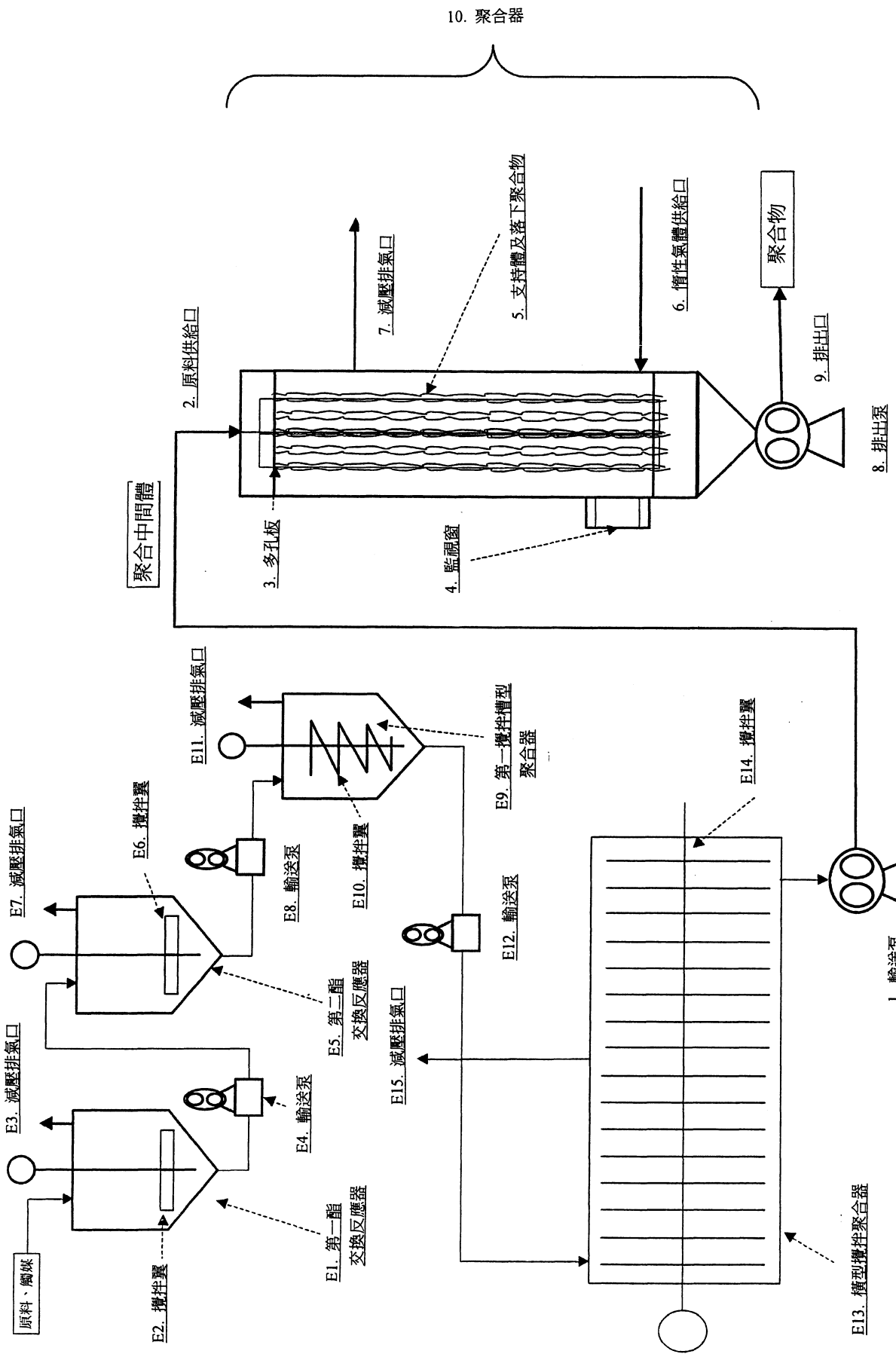
10. 聚合器
2. 原料供給口
7. 減壓排氣口
5. 支持體及落下聚合物
6. 惰性氣體供給口
聚合物
9. 排出口
8. 排出泵
聚合中間體
3. 多孔板
4. 監視窗
E11. 減壓排氣口
E9. 第一攪拌槽型聚合器
E14. 攪拌翼
E7. 減壓排氣口
E6. 攪拌翼
E8. 輸送泵
E10. 攪拌翼
E12. 輸送泵
1. 輸送泵
E5. 第二酯交換反應器
E3. 減壓排氣口
E4. 輸送泵
E15. 減壓排氣口
E1. 第一酯交換反應器
原料、觸媒
E2. 攪拌翼
E13. 橫型攪拌聚合器

圖4

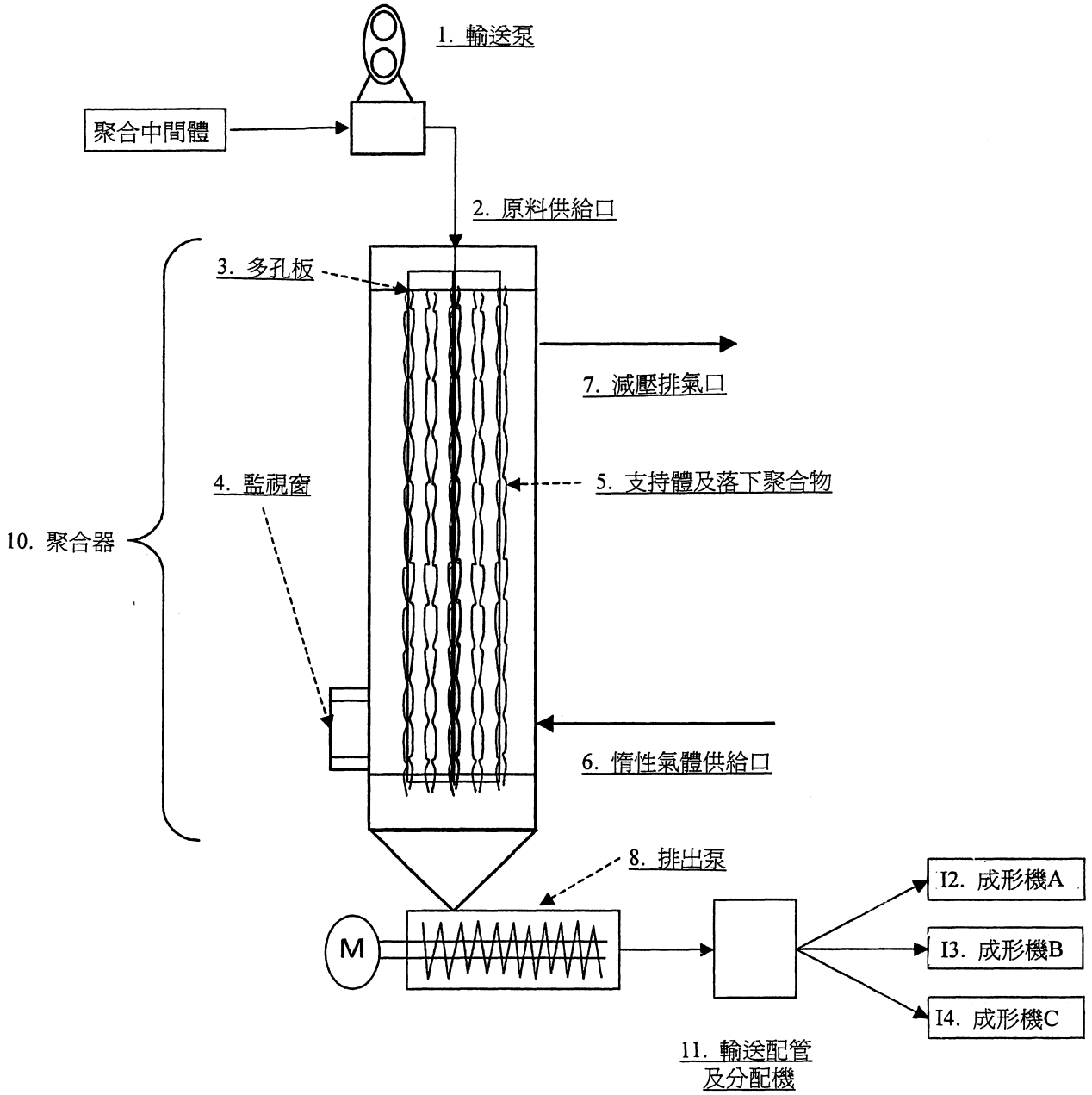
1. 輸送泵
聚合中間體
2. 原料供給口
3. 多孔板
7. 減壓排氣口
4. 監視窗
5. 支持體及落下聚合物
10. 聚合器
6. 惰性氣體供給口
8. 排出泵
M
I2. 成形機A
I3. 成形機B
I4. 成形機C
11. 輸送配管
及分配機

圖5

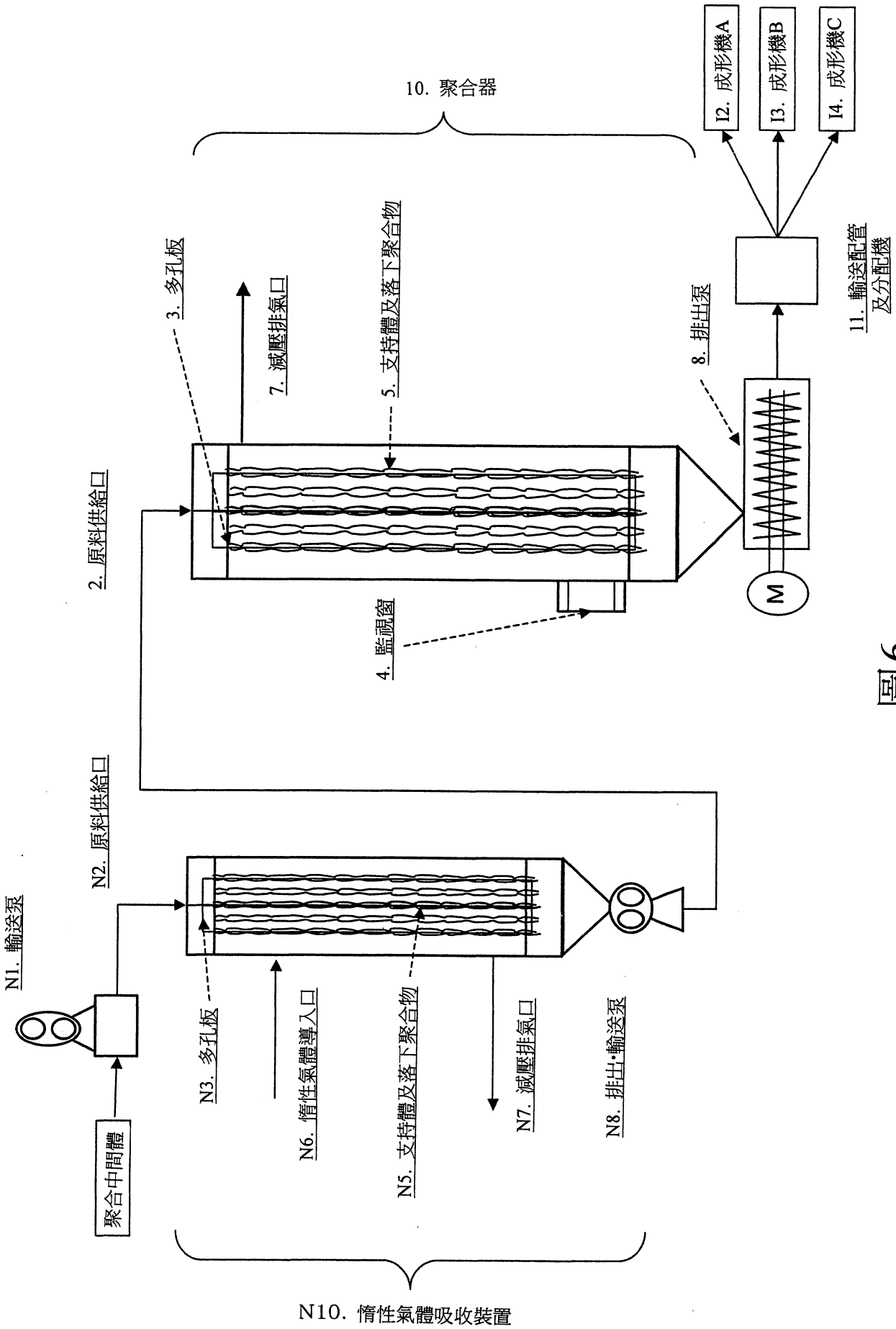
10. 聚合器
I2. 成形機A
I3. 成形機B
I4. 成形機C
11. 輸送配管及分配機
8. 排出泵
M
3. 多孔板
7. 減壓排氣口
5. 支持體及落下聚合物
2. 原料供給口
4. 監視窗
N2. 原料供給口
N1. 輸送泵
聚合中間體
N3. 多孔板
N6. 惰性氣體導入口
N5. 支持體及落下聚合物
N7. 減壓排氣口
N8. 排出·輸送泵
N10. 惰性氣體吸收裝置

圖6

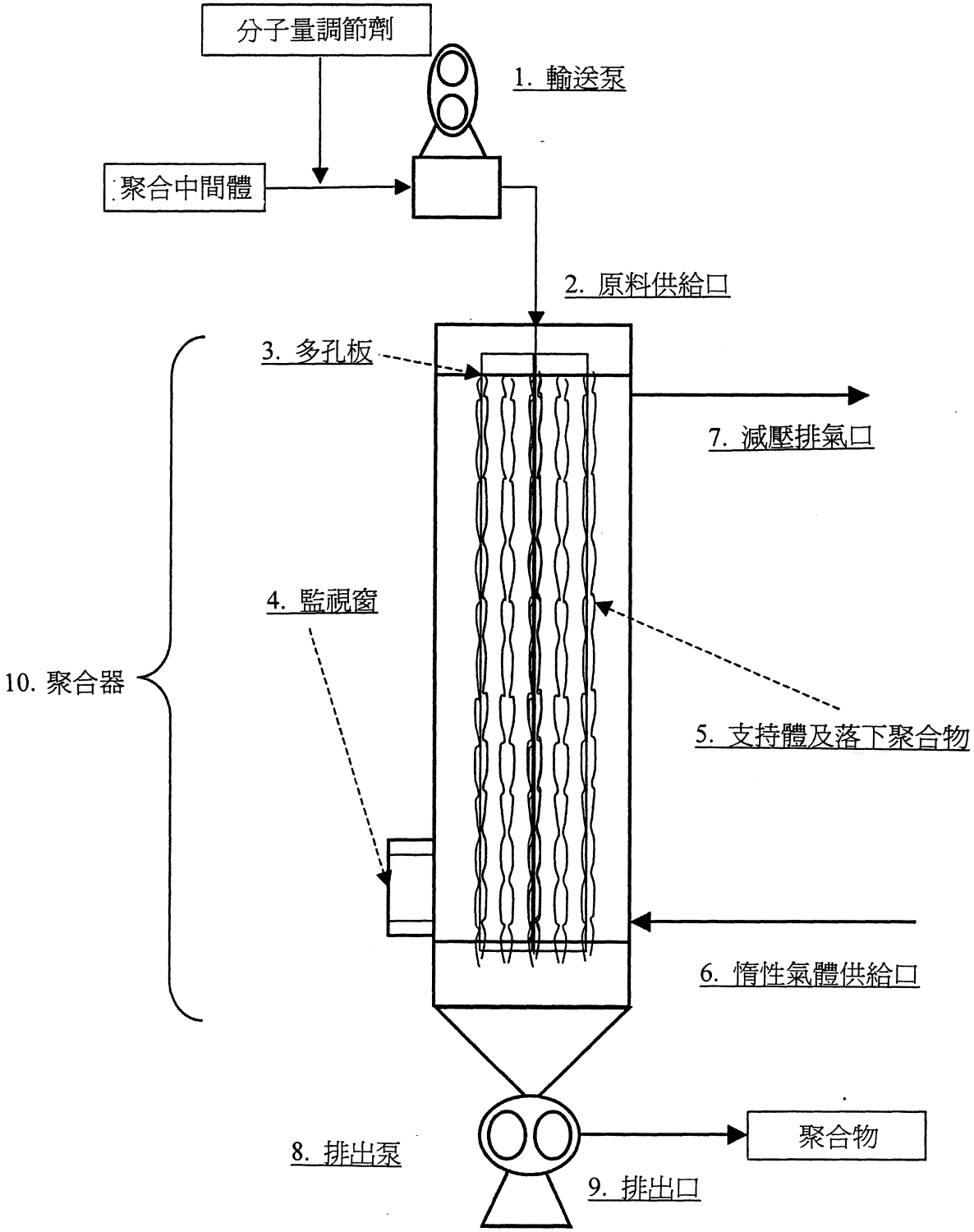
分子量調節劑
1. 輸送泵
聚合中間體
2. 原料供給口
3. 多孔板
7. 減壓排氣口
4. 監視窗
10. 聚合器
5. 支持體及落下聚合物
6. 惰性氣體供給口
8. 排出泵
聚合物
9. 排出口

圖7

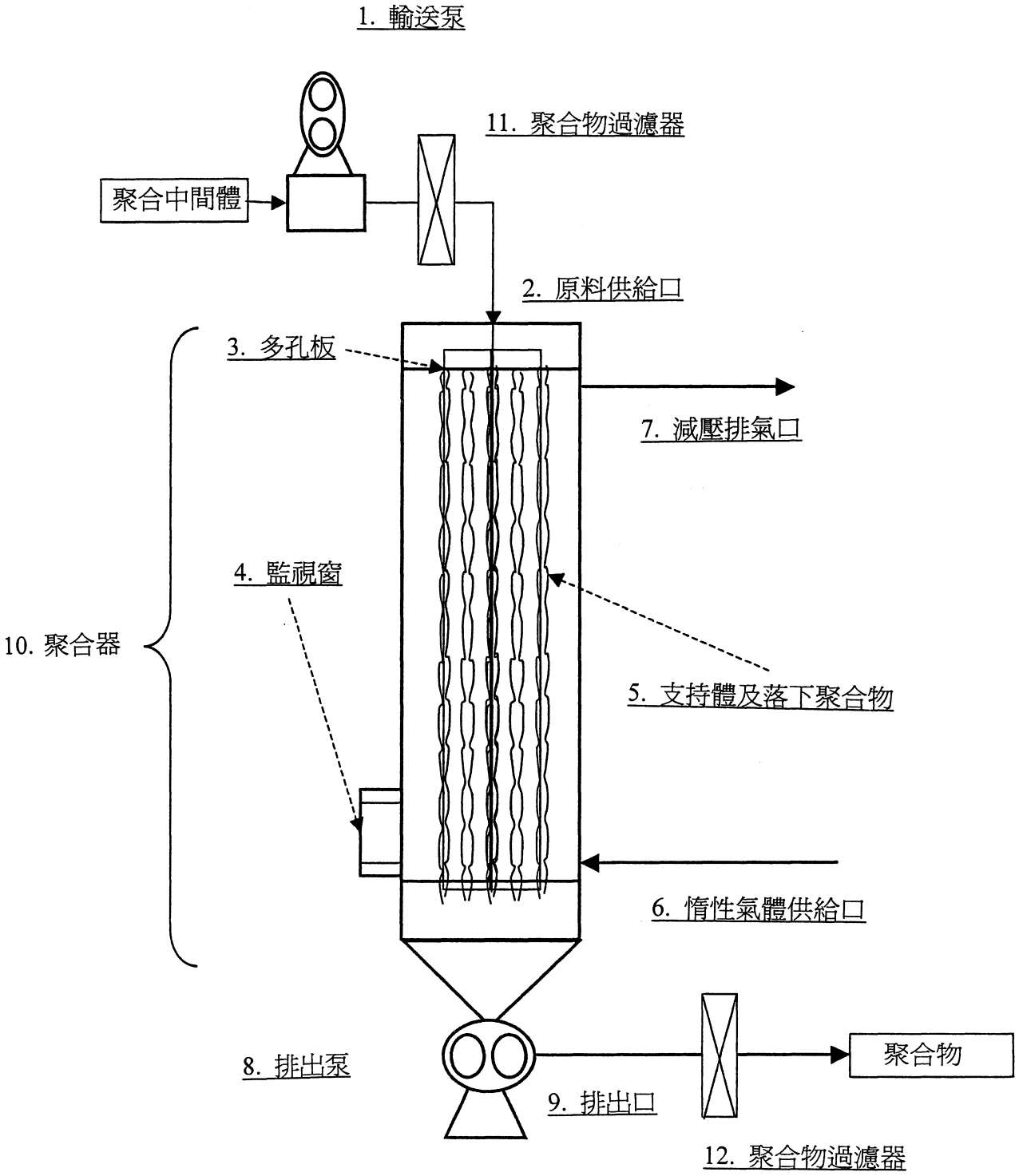
1. 輸送泵
11. 聚合物過濾器
聚合中間體
2. 原料供給口
3. 多孔板
7. 減壓排氣口
4. 監視窗
10. 聚合器
5. 支持體及落下聚合物
6. 惰性氣體供給口
8. 排出泵
9. 排出口
聚合物
12. 聚合物過濾器

圖8

## 七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

| | |
|---|---|
| 1 | 輸送泵 |
| 2 | 原料供給口 |
| 3 | 多孔板 |
| 4 | 監視窗 |
| 5 | 支持體及落下聚合物 |
| 6 | 惰性氣體供給口 |
| 7 | 減壓排氣口 |
| 8 | 排出泵 |
| 9 | 排出口 |
| 10 | 聚合器 |

## 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)

# 十、申請專利範圍：

1. 一種聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂，其係於減壓下或惰性氣體氛圍下藉由熔融聚合所得到，具有下列(A)~(F)之特性：

(A)極限黏度[η]；0.4~2.5 dl/g之範圍，

(B)聚合物末端之羧基量；30 meq/kg以下，

(C)乙醛含量；10 ppm以下，

(D)依照六氟異丙醇溶液之透過法測定之色相；L值為99以上且b值為0.4以下，

(E) Mw/Mn；1.8~2.3之範圍，以及

(F)環狀三聚體含量；5 wt%以下。

2. 如請求項1之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂，其結晶度為55%以下。

3. 如請求項1或2之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂，其環狀三聚體含量為0.8 wt%以下。

4. 一種粒狀物，其係將如請求項1~3中任一項之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂製粒所得到，該粒狀物中粒徑1 mm以下微粉之含量為5 mg/kg以下。

5. 一種預成形體，其係將聚合器內為熔融狀態之如請求項1~3中任一項之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂經由導管，以(結晶熔點-10℃)以上、(結晶熔點+60℃)以下之溫度供給至射出成形機，繼而射出成形而得到，其具有以下(G)~(I)之特性：

(G)聚合物末端之羧基量；30 meq/kg以下，

(H)乙醛含量；10 ppm以下，以及

(I)依照六氟異丙醇溶液之透過法測定之色相；L值為98以上且b值為0.7以下。

6. 一種預成形體，其係將聚合器內為熔融狀態之如請求項1~3中任一項之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂經由導管，以(結晶熔點-10℃)以上、(結晶熔點+60℃)以下之溫度押出，供給至壓縮成形機，繼而壓縮成形而得到，其具有以下(G)~(I)之特性：

(G)聚合物末端之羧基量；30 meq/kg以下，

(H)乙醛含量；10 ppm以下，以及

(I)依照六氟異丙醇溶液之透過法測定之色相；L值為98以上且b值為0.7以下。

7. 一種聚對苯二甲酸伸乙酯中空體，其係將如請求項5或6之預成形體吹製成形而得到，其具有以下(J)~(L)之特性：

(J)聚合物末端之羧基量；30 meq/kg以下，

(K)乙醛含量；10 ppm以下，以及

(L)依照六氟異丙醇溶液之透過法測定之色相；L值為98以上且b值為0.8以下。

8. 一種聚酯樹脂之製造方法，其為將極限黏度[η]為0.2~2.0 dl/g之聚酯之聚合中間體以熔融狀態從原料供給口供給至聚合器，並從多孔板之孔吐出後，在該聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上、(結晶熔點+30℃)以下之溫度，及下列式(1)之條件下

$S1/S2>1$ ・・・ (式1)

S1：落下之聚酯樹脂之表面積

S2：支持體與聚酯樹脂接觸之面積，

沿著支持體之向外表面落下，同時於減壓下或減壓惰性氣體氛圍下進行聚合；其中該聚合中間體含有以金屬原子之總量計3~300 ppm之觸媒以做為縮聚觸媒，該觸媒為至少一種以上選自下列之觸媒：以金屬原子換算，未達50 ppm之Sn系觸媒，各未達100 ppm之選自Ti、Ge、Al、Mg之觸媒，以及各未達300 ppm之選自上述以外之週期表第IB族及第II~第VIII族之金屬之觸媒。

9. 如請求項8之聚酯樹脂之製造方法，其中該聚合中間體與至少一種鹼化合物共存。

10. 如請求項8之聚酯樹脂之製造方法，其中該聚合中間體與至少一種磷化合物共存。

11. 一種聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含將

(S)結晶度；35%以下，及

(T)乙醛含有率；30 ppm以下之固體狀態聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂做為原料，並對該固體狀態之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂施行選自加熱處理、真空處理及洗淨處理中之一種以上之處理，得到

(U)結晶度；55%以下；

(V) Mw/Mn=1.8~2.3，及

(W)乙醛含有率；作為原料之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之含有率之50%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂。

12. 如請求項11之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其中作為原料之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之乙醛含有率為

15 ppm以下。

13. 如請求項11之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其中作為原料之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂為將極限黏度[η]於0.2~2.0 dl/g範圍之聚對苯二甲酸伸乙酯之聚合中間體以熔融狀態從原料供給口供給至聚合器，並從多孔板之孔吐出後，在該聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上、(結晶熔點+30℃)以下之溫度，及下列式(1)之條件下

S1/S2>1 ・・・ (式1)

S1：落下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之表面積

S2：支持體與聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂接觸之面積，

沿著支持體之向外表面落下，同時於減壓下或減壓惰性氣體氛圍下進行聚合而得之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂。

14. 如請求項11~13中任一項之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含將作為原料之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂於加熱溫度：140~220℃，加熱時間：20分鐘~10小時之範圍進行加熱處理，使乙醛含有率成為3 ppm以下。

15. 一種聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含藉由將極限黏度[η]為0.2~2.0 dl/g範圍、環狀三聚體之含有率為0.8重量%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯之聚合中間體以熔融狀態從原料供給口供給至聚合器，並從多孔板之孔吐出後，在該聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上、(結晶熔點+30℃)以下之溫度下，沿著支持體落下，同時於減壓下進行聚合，而製得

(a)極限黏度[η]；0.2~2.5 dl/g之範圍，及

(b)環狀三聚體之含有率；0.8重量%以下

之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂。

16. 一種聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含藉由將極限黏度[η]於0.2~2.0 dl/g範圍之聚對苯二甲酸伸乙酯之聚合中間體以熔融狀態從原料供給口供給至聚合器，並從多孔板之孔吐出後，在該聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上、(結晶熔點+30℃)以下之溫度下，沿著支持體落下，同時於減壓下聚合，得到聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂，再對該聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂施行使環狀三聚體寡聚物減少0.2重量%以上之處理，以製造符合下列條件之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂：

(c)極限黏度[η]；0.20~2.5 dl/g之範圍，及

(d)環狀三聚體之含有率；0.8重量%以下。

17. 如請求項15或16之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含將在275℃之溫度下保持30分鐘熔融時環狀三聚體之含有率增加量為0.2重量%以下之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之聚合中間體，供給至該聚合器進行聚合。

18. 一種聚酯樹脂之製造方法，其包含將極限黏度[η]於0.2~2.0 dl/g範圍之聚酯樹脂之聚合中間體以熔融狀態從原料供給口供給至聚合器，並從多孔板之孔吐出後，在該聚合中間體之(結晶熔點-10℃)以上、(結晶熔點+30℃)以下之溫度下，沿著支持體落下，同時將於減壓下聚合所得到之聚酯樹脂製粒，繼而導入固相聚合器，再於190~230℃之溫度下進行固相聚合。

19. 一種聚酯樹脂之製造方法，其包含將數目平均分子量為6000~80000範圍且未呈現結晶熔點之聚酯樹脂之聚合中間體以熔融狀態從原料供給口供給至聚合器，並從多孔板之孔吐出後，以下列式(1)之條件：

S1/S2>1 ・・・ (式1)

S1：落下之聚酯樹脂之表面積

S2：支持體與聚酯樹脂接觸之面積，

沿著支持體之向外表面落下，同時於減壓下或減壓惰性氣體氛圍下進行聚合，以製造聚酯樹脂；其中該聚合係在100℃或能使從該聚合器取出之聚酯樹脂於剪切速率為1000($sec^{-1}$)之條件下評估時熔融黏度成為100000(poise)以上之溫度中較高之溫度以上、290℃以下之溫度範圍進行。

20. 如請求項8~10及18~19中任一項之聚酯樹脂之製造方法，其包含於將該聚合中間體供給至該聚合器前之任意步驟中，與任意量之分子量調節劑反應。

21. 如請求項8、9、10、18或19之聚酯樹脂之製造方法，其包含將該聚合中間體通過熔融狀態下過濾精確度為0.2~200 μm之聚合物過濾器後，再供給至該聚合器，其中該聚合物過濾器之溫度被控制成：該聚合中間體之(結晶熔點-20℃)以上、(結晶熔點+100℃)以下之溫度範圍，或者在100℃或能使該聚合中間體於剪切速率為1000($sec^{-1}$)之條件下評估時熔融黏度成為100000 (poise)以上之溫度中較高之溫度以上、350℃以下之溫度範圍。

22. 如請求項11、12、13、15或16之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含於將該聚合中間體供給至聚合器前之任意步驟中，與任意量之分子量調節劑反應。

23. 如請求項11、12、13、15或16之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含將該聚合中間體通過熔融狀態下過濾精確度為0.2~200 μm之聚合物過濾器後，再供給至該聚合器，其中該聚合物過濾器之溫度被控制成：該聚合中間體之(結晶熔點-20℃)以上、(結晶熔點+100℃)以下之溫度範圍，或者在100℃或能使該聚合中間體於剪切速率為1000($sec^{-1}$)之條件下評估時熔融黏度成為100000(poise)以上之溫度中較高之溫度以上、350℃以下之溫度範圍。

24. 如請求項20之聚酯樹脂之製造方法，其包含將該聚合中間體通過熔融狀態下過濾精確度為0.2~200 μm之聚合物過濾器後，再供給至該聚合器，其中該聚合物過濾器之溫度被控制成：該聚合中間體之(結晶熔點-20℃)以上、(結晶熔點+100℃)以下之溫度範圍，或者在100℃或能使該聚合中間體於剪切速率為1000($sec^{-1}$)之條件下評估時熔融黏度成為100000(poise)以上之溫度中較高之溫度以上、350℃以下之溫度範圍。

25. 如請求項14之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其包含於將該聚合中間體供給至聚合器前之任意步驟中，與任意量之分子量調節劑反應。

26. 如請求項14之聚對苯二甲酸伸乙酯樹脂之製造方法，其

包含將該聚合中間體通過熔融狀態下過濾精確度為0.2~200 μm之聚合物過濾器後，再供給至該聚合器，其中該聚合物過濾器之溫度被控制成：該聚合中間體之(結晶熔點-20℃)以上、(結晶熔點+100℃)以下之溫度範圍，或者在100℃或使該聚合中間體於剪切速率為1000($sec^{-1}$)之條件下評估時熔融黏度成為100000 (poise)以上之溫度中較高之溫度以上、350℃以下之溫度範圍。