



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201400523 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102118344

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 24 日

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

C08G63/83 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/05 南韓

10-2012-0060452

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

南韓

(72)發明人：金志珉 KIM, JI-HYUN (KR)；李有真 LEE, YOO JIN (KR)

(74)代理人：吳豐任；李俊陞；戴俊彥

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

聚酯樹脂及其製備方法

POLYESTER RESIN AND PREPARATION METHOD OF THE SAME

(57)摘要

本發明提供聚酯樹脂，包括：含對苯二甲酸二羧酸成分的基元；與含異山梨醇、環己二醇和其它二醇化合物的二醇成分的基元。本聚酯樹脂包括鋅系催化劑與磷系穩定劑。本聚酯樹脂有特定範圍內的本質粘度，氧滲透率小於 20 毫升*毫米/(平方公尺*日*大氣壓)，按 ASTM D 3985 測得。本發明還提供用於製備聚酯樹脂的方法，在含鋅化合物的酯化反應催化劑存在下，酯化包括含異山梨醇、環己二醇和其它二醇化合物之二醇成分與含對苯二甲酸之二羧酸成分；在酯化反應程度達到至少 80%的時候，於酯化反應混合物中添加磷系穩定劑；並將此酯化反應產物縮聚。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201400523 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 01 日

(21)申請案號：102118344

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 24 日

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

C08G63/83 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/05 南韓

10-2012-0060452

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

南韓

(72)發明人：金志珉 KIM, JI-HYUN (KR)；李有真 LEE, YOO JIN (KR)

(74)代理人：吳豐任；李俊陞；戴俊彥

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

聚酯樹脂及其製備方法

POLYESTER RESIN AND PREPARATION METHOD OF THE SAME

(57)摘要

本發明提供聚酯樹脂，包括：含對苯二甲酸二羧酸成分的基元；與含異山梨醇、環己二醇和其它二醇化合物的二醇成分的基元。本聚酯樹脂包括鋅系催化劑與磷系穩定劑。本聚酯樹脂有特定範圍內的本質粘度，氧滲透率小於 20 毫升*毫米/(平方公尺*日*大氣壓)，按 ASTM D 3985 測得。本發明還提供用於製備聚酯樹脂的方法，在含鋅化合物的酯化反應催化劑存在下，酯化包括含異山梨醇、環己二醇和其它二醇化合物之二醇成分與含對苯二甲酸之二羧酸成分；在酯化反應程度達到至少 80%的時候，於酯化反應混合物中添加磷系穩定劑；並將此酯化反應產物縮聚。

發明摘要

※ 申請案號： 10211834f

※ 申請日： 102.5.27

※IPC 分類：

C08G 63/83 (2005.01)
63/83 (2005.01)

【發明名稱】 聚酯樹脂及其製備方法

POLYESTER RESIN AND PREPARATION METHOD OF
THE SAME

【中文】

本發明提供聚酯樹脂，包括：含對苯二甲酸二羧酸成分的基元；與含異山梨醇、環己二甲醇和其它二醇化合物的二醇成分的基元。本聚酯樹脂包括鋅系催化劑與磷系穩定劑。本聚酯樹脂有特定範圍內的本質粘度，氧滲透率小於 20 毫升*毫米/(平方公尺*日*大氣壓)，按 ASTM D 3985 測得。本發明還提供用於製備聚酯樹脂的方法，在含鋅化合物的酯化反應催化劑存在下，酯化包括含異山梨醇、環己二甲醇和其它二醇化合物之二醇成分與含對苯二甲酸之二羧酸成分；在酯化反應程度達到至少 80% 的時候，於酯化反應混合物中添加磷系穩定劑；並將此酯化反應產物縮聚。

【英文】

The present invention provides a polyester resin including: moieties of dicarboxylic acid components including terephthalic acid ; and moieties of diol components including isosorbide, a cyclohexanedimethanol, and the balance of other diol compounds. The polyester resin contains a zinc-based catalyst and a phosphorus-based stabilizer. The polyester resin has an intrinsic viscosity in a specified range and oxygen permeability of less than 20 cc*mm/(m²*day*atm), as measured by ASTM D 3985. The present invention also provides a method for preparing the polyester resin. The method includes: esterifying diol components

including isosorbide, a cyclohexanedimethanol, and the balance of other diol compounds, with dicarboxylic acid components including terephthalic acid, in the presence of an esterification reaction catalyst including a zinc compound ; adding a phosphorus-based stabilizer to the esterification reaction mixture at a time when the degree of esterification reaches at least 80 % ; and subjecting the esterification reaction product to polycondensation.

【代表圖】

【本案指定代表圖】： 無

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

【發明名稱】 聚酯樹脂及其製備方法

POLYESTER RESIN AND PREPARATION METHOD OF THE
SAME

【技術領域】

【0001】 本發明大致上關於一種聚酯樹脂及其製備方法。特定言之，本發明關於一種展現卓越的物理性質，例如對熱、化學品和衝擊的高耐性，並具有優異的外觀特性以及高氣密性，與用於製備此聚酯樹脂的方法。

【先前技術】

【0002】 一般來說，聚酯樹脂是經由將芳香族（aromatic）和脂肪族（aliphatic）的二羧酸與二醇化合物反應而製得的。聚酯樹脂具有優良的物理和化學性質、在一般的溶劑中是高度可溶的、具高度伸展性、與範圍廣泛的材料都有良好的黏合性、和良好的塗佈加工性 ...等。由於這些優點，聚酯樹脂得以廣泛應用在各種場合中，例如作為纖維、薄膜、黏合劑等。

【0003】 但是，以往習知的聚酯樹脂對於化學品，例如人類在實際生活中經常接觸的表面活性劑，的承受性差、顏色和外觀性質不適合應用於一些特定的場合中、並且也沒有足夠的衝擊強度。聚酯這樣的問題已經有了許多的解決方法，例如，在合成過程中加入各種原料、單體或添加劑的方法，或與其它樹脂混合的方法。特別是，先前由聚酯所得到的合成纖維或合成樹脂產品會傾向有黃色的外觀。在試圖隱藏或抵消這樣的外觀屬性時，與添加劑有關的方法，例如使用鈷基著色劑，會普遍使用。

【0004】 已知在聚酯樹脂的合成中，最終的聚酯樹脂的聚合度，或存在於樹脂主鏈中的原料比例，會取決於原料在酯化反應或交酯化反應中的反應性，和原料在縮聚過程中的揮發程度，而可變的。特別是，當以二級或三級醇作為二醇成分，而意圖用於合成聚酯樹脂時，需要有足夠長的反應時間，

否則會得到非常低的反應產率。

【0005】 使用如 1,4-環己烷二甲醇的醇類、或異山梨醇作為反應物的聚酯樹脂的合成方法在近幾年為已知。然而，根據此方法，使用二級醇難以實現高反應產率，和難以顯著改善樹脂的聚合度。通過這樣的方法合成的聚酯樹脂，無法充分確保如耐熱性、耐化學性、和高於最佳水平的耐衝擊性的物理性質，或是就顏色、透明度等等方面不具有適當的外觀性質。

【0006】 因此，有必要開發一種用於製備聚酯樹脂方法，使得聚酯樹脂的最終產品具有改進的物理性質、及優異的外觀性質，藉此，聚合反應的效率，和原料在最終產品中的殘留率可以獲得改善。

【發明內容】

【0007】 本發明的一個目標，是提供一種具有優異的物理性質，如對熱、化學品和衝擊的高耐性、並具有優異的外觀性質和高氣密性的聚酯樹脂。

【0008】 本發明的另一個目標，是提供一種用於製備聚酯樹脂方法，使得聚酯樹脂具有改善的物理性質和優異的外觀性質，藉此，聚合反應的效率和原料在最終產品中的殘留率可以改善。

【0009】 本發明提供了一種聚酯樹脂，包括：含有對苯二甲酸成分的二羧酸成分的基元 (moieties)；含有 5~60 (莫耳%) 異山梨醇、10~80 (莫耳%) 環己二甲醇和剩餘為其它二醇化合物的二醇成分的基元，其中，聚酯樹脂的本質 (intrinsic) 黏度為 0.5~1.0 分升/公克 (dl/g)，又氧氣滲透率小於 20 毫升*毫米/(平方公尺*日*大氣壓)，按 ASTM D 3985 測得。

【0010】 本發明還提供一種用於製備聚酯樹脂的方法，包括：在一種酯化反應催化劑存在下，酯化一種二醇成分與一種二羧酸成分，二醇成分包括含有 5~60 (莫耳%) 異山梨醇、10~80 (莫耳%) 環己二甲醇和剩餘為其它二醇化合物，二羧酸成分含有對苯二甲酸，酯化反應催化劑包括一種鋅化合物；在酯化反應程度達到至少 80% 的時候，於此酯化反應混合物中添加一種

磷系穩定劑；以及將此酯化反應產物縮聚。

【圖式簡單說明】

【0011】

無

【實施方式】

【0012】 現在根據本發明具體實施例，更詳細地描述此聚酯樹脂及其製備方法。

【0013】 根據本發明的一個實施例，聚酯樹脂可包括：含有對苯二甲酸的二羧酸成分的基元 (moieties)；含有 5~60 (莫耳%) 異山梨醇、10~80 (莫耳%) 環己二甲醇和剩餘為其它二醇化合物的二醇成分的基元，其中，聚酯樹脂的本質黏度為 0.5~1.0 分升/公克 (dl/g)，又氧氣滲透率小於 20 毫升*毫米/(平方公尺*日*大氣壓)，按 ASTM D 3985 測得。

【0014】 如先前已知，異山梨醇 (isosorbide) 是一種低反應性的二級醇。使用異山梨醇所製備的聚酯樹脂具有增進的物理性質，如良好的耐熱性，但過量的異山梨醇不參與酯化反應而殘存。此外，產品的低聚合度，使其難以得到足夠的衝擊強度和氣密性。

【0015】 本案發明人進行了具有改善物理性質的聚酯的合成研究，其結果是，通過實驗發現，當包括一種鋅化合物的催化劑用於酯化反應時，在酯化反應末尾，例如，在酯化程度達到至少 80% 時，將一種磷系穩定劑添加到反應溶液中，再將所得到的酯化反應產物進行縮聚，其將在下面的製備方法中進行說明，可以提供一種聚酯樹脂，表現出優異的物理性質、如對熱、化學品和衝擊的高耐性，並具有優異的外觀性質和高氣密性。本發明即在此發現的基礎上完成。

【0016】 特別是，根據本發明實施例的聚酯樹脂，是由下面的製備方法所合成的，並包括一個可控制量、相對低反應性的異山梨醇。特別地，聚酯

樹脂包括一個相對大量的異山梨醇。如此一來，可以確保其物理性質，使得聚酯樹脂適用在商業產品中。

【0017】 特別地，如下所述，在聚酯的合成過程中，使用包括一種鋅化合物的酯化反應催化劑，和在酯化反應末尾時加入磷系穩定劑，使得來自反應物的中間體制備和最終的反應產物，在短的反应時間內具有高的聚合度。因此，聚酯樹脂可具有高聚合度，優異的外觀性質，和高氣密性。

【0018】 因此，此聚酯樹脂可具有高耐熱性，高粘度，和卓越的衝擊強度。此外，由於其分子結構特徵，聚酯樹脂可以具有低的氧滲透性。如前所述，本聚酯樹脂可具有按 ASTM D 3985 測得，小於 20 毫升*毫米/(平方公尺*日*大氣壓) ($\text{cc}\cdot\text{mm}/(\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm})$) 的氧滲透率。

【0019】 迄今所知的其他聚酯樹脂的合成，是經由添加劑，或經由使用各種的添加劑、染料等等，以達成外觀性質或透明度的改善。與此相反的是，根據本發明的實例中的聚酯樹脂，即使不使用任何額外的添加劑或染料，仍可表現出優異的外觀性和高透明，使得此聚酯樹脂適合商業化。

【0020】 在合成聚酯樹脂的過程中，相對較少量的原料不參與反應而餘下，原料是以高效率和高聚合度反應的。因此，聚酯樹脂可具有的本質黏度為 0.5~1.0 分升/公克 (dl/g)。

【0021】 聚酯樹脂包括：含有對苯二甲酸的二羧酸成分的基元，與含有異山梨醇、環己二甲醇和剩餘為其它二醇化合物的二醇成分的基元。

【0022】 本文中所用，術語「基元 (moiety)」是指：當特定的化合物參與一個化學反應而形成產物時，包括在產物中而衍生自特定的化合物中的某個片段 (segment) 或單元 (unit)。例如，二羧酸成分的基元和二醇成分的基元是指，在聚酯中分別通過酯化反應或縮聚反應所形成，衍生自二羧酸成分的片段，和衍生自二醇成分的片段。

【0023】 「二羧酸成分」乙詞意圖包括：如對苯二甲酸的二羧酸、其烷基酯（包括 $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 低級烷基酯，如單甲基、單乙酯、二甲基、二乙基、或二丁

基酯)，及/或其酸酐。二羧酸可以與二醇成分反應形成二羧酸成分的基元，如對苯二甲醯（terephthaloyl）基元。

【0024】 在聚酯的合成中，使用對苯二甲酸作為二羧酸成分中的一種，可以造成聚酯樹脂物理性質的改善，如耐熱性、耐化學性、耐氣候性（例如，預防因紫外光引起的分子量降低或變黃）。

【0025】 二羧酸成分還可以進一步包括：芳香族二羧酸成分、脂肪族二羧酸成分、或作為其他二羧酸成分的其混合物。“其他的二羧酸成分”乙詞是指：對苯二甲酸以外的二羧酸成分。

【0026】 芳香族二羧酸成分可以是： $C_8 - C_{20}$ ，較佳為 $C_8 - C_{14}$ 芳香族二羧酸，或其混合物。芳香族二羧酸成分的具體例子包括，但不限於，間苯二甲酸、萘二羧酸，如 2,6-萘二羧酸、二苯基二羧酸、4,4'-二苯乙烯二羧酸、2,5-呋喃二羧酸，與 2,5-噻吩二羧酸。

【0027】 脂肪族二羧酸的成分可以是： $C_4 - C_{20}$ ，較佳為 $C_4 - C_{12}$ 的脂肪族二羧酸成分，或其混合物。脂肪族二羧酸的具體實例包括，但不限於，環己烷二羧酸，如 1,4-環己烷二羧酸和 1,3-環己烷二羧酸、與直鏈狀、支鏈狀或環狀的脂肪族二羧酸成分，如鄰苯二甲酸、癸二酸、琥珀酸、異癸基琥珀酸、馬來酸、丁烯二酸、己二酸、戊二酸、與壬二酸。

【0028】 二羧酸成分可包括：50～100（莫耳%），較佳為 70～100（莫耳%）的對苯二酸，以及 0～50（莫耳%），較佳為 0～30（莫耳%）的至少一種二羧酸，選自由芳香族二羧酸和脂肪族二羧酸所組成的群組。如果二羧酸成分中的對苯二酸的含量是在上述定義的範圍之外，聚酯樹脂的物理性質（如耐熱性，耐化學性，耐氣候性等）可能會劣化。

【0029】 聚酯的合成中使用的二醇成分，可包括：5～60（莫耳%）異山梨醇、10～80（莫耳%）的環己烷二甲醇，而剩餘則為其它二醇化合物。

【0030】 在聚酯樹脂中使用異山梨醇（1,4:3,6-二脫水葡萄糖醇）的二醇成分，會對聚酯樹脂的物理性質（例如，耐熱性和耐化學性）的改善作出貢獻。

當二醇成分中的環己烷二甲醇（例如，1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、或 1,4-環己烷二甲醇）的含量增加時，聚酯樹脂的耐衝擊性強度可能會顯著地增加。

【0031】 二醇的成分可進一步包括異山梨醇和環己烷二甲醇以外的二醇成分。「其它二醇成分」乙詞是指：不是異山梨醇酯、不是環己烷二甲醇等的二醇成分，可以是，例如，脂肪族二醇、芳香族二醇或其混合物。

【0032】 芳香族的二醇可以包括 $C_8 - C_{40}$ ，較佳為 $C_8 - C_{33}$ 的芳香族二醇化合物。芳香族的二醇化合物的具體例子包括，但不限於，環氧乙烷系，如聚氧伸乙基-(2.0)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、聚氧伸丙基-(2.0)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、聚氧伸丙基-(2.2)-聚氧伸乙基-(2.0)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、聚氧伸乙基-(2.3)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、聚氧伸丙基-(6)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、聚氧伸丙基-(2.3)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、聚氧伸丙基-(2.4)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、聚氧伸丙基-(3.3)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、聚氧伸乙基-(3.0)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、與聚氧伸乙基-(6)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、及/或環氧丙烷加成雙酚 A 衍生物（聚氧伸乙基-(n)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、聚氧伸丙基-(n)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷、或聚氧伸丙基-(n)-聚氧伸乙基-(n)-2,2-雙(4-羥基苯基)丙烷）。此處，n 表示聚氧伸乙基或聚氧伸丙基單元的數目。

【0033】 脂肪族的二醇可包括 $C_2 - C_{20}$ ，較佳為 $C_2 - C_{12}$ 的脂肪族二醇化合物。脂肪族的二醇化合物的具體實例包括，但不限於，直鏈狀、支鏈狀或環狀的脂肪族二醇成分，例如乙二醇、二乙二醇醚、三乙二醇醚、丙二醇（例如，1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇）、1,4-丁二醇、戊二醇、己二醇（例如，1,6-己二醇）、新戊二醇（2,2-二甲基-1,3-丙二醇）、1,2-環己二醇、1,4-環己二醇、1,2-環己二甲醇、1,3-環己二甲醇、1,4-環己二甲醇、和四甲基環丁二醇。

【0034】 如前所述，聚酯樹脂的二醇成分可包括 5~60（莫耳%），較佳為 8~45（莫耳%）異山梨醇。二醇成分中的異山梨醇的含量如果小於 5 莫耳%

時，聚酯樹脂的耐熱性或耐化學性可能會不足，可能會無法表現出聚酯樹脂的熔融黏度特性。同時，如果異山梨醇的含量超過 60 莫耳%，聚酯樹脂或其產品的外觀屬性可能會劣化或可能會變黃。

【0035】 聚酯樹脂可包括 1 至 100 ppm（百萬分之一）的鋅系催化劑，以中心金屬原子的含量計，而以樹脂的總量為基礎，與 10 至 300ppm 的磷系穩定劑。

【0036】 磷系穩定劑，可以在聚酯樹脂的合成過程中使用。聚酯樹脂可以含有 10ppm 至 300ppm、較佳為 20ppm 到 200ppm，的磷系穩定劑。此等磷系穩定劑的具體實例包括磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯、膦鹽基乙酸三乙酯（triethyl phosphonoacetate）等等。這些磷系穩定劑可以單獨使用，或使用其兩種或多種的混合物。

【0037】 聚酯樹脂可包括 1 至 100 ppm 的鋅系催化劑，以中心金屬原子的含量計，而以樹脂的總量為基礎。這樣的鋅系催化劑的具體實例包括醋酸鋅、二水醋酸鋅、氯化鋅、硫酸鋅、硫化鋅、碳酸鋅、檸檬酸鋅、葡萄糖酸鋅等等。這些鋅系催化劑，可以單獨使用或使用其混合物。

【0038】 在聚酯樹脂在合成的過程中，縮聚催化劑包括一種鈦化合物、一種銻化合物、一種銻化合物、一種鋁化合物、一種錫化合物、或其混合物，可以使用在縮聚反應中。聚酯樹脂中可包括 1 至 100ppm 的縮聚催化劑，以中心金屬原子的含量計，而以樹脂的總量為基礎。

【0039】 作為鈦化合物，可以例舉的有：四乙基鈦酸酯、乙醯基三丙基鈦酸酯、四丙基鈦酸酯、四丁基鈦酸酯、聚丁基鈦酸酯，2-乙基己基鈦酸酯、辛二醇鈦酸酯、乳酸鈦酸酯、三乙醇胺鈦酸酯、乙醯丙酮酸鈦酸酯（acetyl acetate）、（ethyl acetoacetate）乙醯乙酸乙酯鈦酸酯、異硬脂醯基鈦酸酯（isostearyl）、二氧化鈦、二氧化鈦/二氧化矽共聚物、或二氧化鈦/二氧化銻共聚物。

【0040】 作為銻化合物，可以例舉的有：二氧化銻（ GeO_2 ）、四氯化銻

(GeCl_4)、乙二醇 (ethylene glycoxide) 鍺、乙酸鍺、其共聚物、或其混合物。較佳使用二氧化鍺。結晶的或無定形的二氧化鍺也可使用。溶於乙二醇的二氧化鍺也可以使用。

【0041】 根據本發明再一個的實施例，還提供一種用於製備聚酯樹脂的方法，包括：在一種酯化反應催化劑存在下，酯化一種二醇成分與一種二羧酸成分，二醇成分包括含有 5~60 (莫耳%) 異山梨醇、10~80 (莫耳%) 環己二甲醇和剩餘為其它二醇化合物，二羧酸成分含有對苯二甲酸，酯化反應催化劑包括一種鋅化合物；在酯化反應程度達到至少 80% 的時候，於此酯化反應混合物中添加一種磷系穩定劑；以及將此酯化反應產物縮聚。

【0042】 根據此用於製備聚酯樹脂的方法，包括一種鋅化合物的催化劑用於酯化反應中，磷系穩定劑在酯化反應末尾時加入反應溶液中，例如，當在酯化反應程度達到至少 80% 的時候，然後再將得到的酯化反應產物予以縮聚。由此製備的聚酯樹脂具有優良的物理性質，如對熱、化學品和衝擊的高耐性，並具有優異的外觀特性、以及高氣密性。

【0043】 由此製備方法所得的聚酯樹脂，其中有用於酯化反應中包括一種鋅化合物的催化劑，磷系穩定劑在酯化反應末尾時加入反應溶液中，例如，當在酯化反應程度達到至少 80% 的時候，然後再將得到的酯化反應產物予以縮聚。由此製備的聚酯樹脂具有優良的物理性質，如對熱、化學品和衝擊的高耐性，並具有優異的外觀特性、以及高氣密性。

【0044】 經由製備方法所製備的聚酯樹脂，可具有高耐熱性、高黏度，和卓越的衝擊強度。此外，由於其分子結構特徵，聚酯樹脂可具有低的氧滲透性和相對高的本質粘度。如前所述，聚酯樹脂的氧氣滲透率小於 10 毫升*毫米/(平方公尺*日*大氣壓)，按 ASTM D 3985 測得。此外，由此製備方法所提供的聚酯樹脂可具有的本質粘度為 0.5~1.0 分升/公克 (dl/g)。

【0045】 在預定的時間點使用的鋅系催化劑和添加的磷系穩定劑，使得酯化反應在一個相對較短的時間內高效率地完成，特別是在 400 分鐘內，較佳

為 200~330 分鐘，更佳為 230~310 分鐘。縮短了的酯化反應時間，縮短了在高溫下的接觸時間，對於聚酯樹脂顏色的改進做出貢獻。縮短了的反應時間，有利於減少就能源方面而言的消耗。

【0046】 在合成聚酯樹脂的過程中，不參與反應而餘下的二醇成分或二羧酸成分的量可能會低於 20%。會出現這種高反應效率，似乎是因為在預定的時間點使用的鋅系催化劑與添加的磷系穩定劑。因此，在製備聚酯樹脂的方法中，因為大部分作為原料的二醇成分或二羧酸成分參與了反應，不參與反應而餘下的原料的量相對較少。這樣合成的聚酯樹脂具有如前所述的優良物理性質，可以很容易地應用在商業產品中。

【0047】 包括對苯二甲酸的二羧酸成分、與環己二甲醇，異山梨醇，和其它二醇化合物的詳細資料如前所述。

【0048】 在酯化反應中，可由二羧酸成分與二醇成分的反應形成寡聚物。在製備聚酯樹脂的方法中，在預定的時間點使用的鋅系催化劑和添加的磷系穩定劑，使得高效率地形成物理性質和分子量最佳化的寡聚物。

【0049】 二羧酸成分和二醇成分之間的酯化反應可以在 0 到 10.0 kg/cm^2 （公斤/平方公分）的壓力，與 $150\sim 300^\circ\text{C}$ 溫度的條件進行。可以依據最終聚酯、二羧酸成分和二醇之間的莫耳比、或者加工條件的具體特徵適當地改變酯化反應的條件。酯化反應的具體的例示性條件包括：0 到 5.0 kg/cm^2 的壓力、較佳為 $0.1\sim 3.0 \text{ kg/cm}^2$ ， $200\sim 270^\circ\text{C}$ 的溫度，較佳為 $240\sim 260^\circ\text{C}$ 。

【0050】 酯化反應可以以批次或連續的方式進行。可以分別添加原料，但較佳是添加二醇成分和二羧酸成分的漿料。可以將包括在室溫下為固體形式的異山梨醇的二醇成分溶解在水或乙二醇中製備漿料，此溶液再與包括對苯二甲酸的二羧酸成分混合。要不然，用 60°C 或更高的溫度熔融異山梨醇來製備漿料，再將熔融的異山梨醇與包括對苯二甲酸二羧酸成分和其他二醇成分的混合。水可以進一步加入到有二羧酸成分與異山梨酯、乙二醇和其餘者的共聚二醇成分的漿料中。水的加入有助於提高漿料的流動性。

【0051】 參與酯化反應中二羧酸成分和二醇成分之間的莫耳比，可以從 1:1.05 到 1:3.0。如果二醇成分的量小於此下限值（即 1:1.05），在聚合後，仍然會有未反應的二羧酸成分，而導致樹脂的氣密性變差。如果二醇成分的量超過了上限值（即 1:3.0），可能會降低聚合速率，或可能惡化樹脂的產率。

【0052】 在製備聚酯樹脂的方法中，可以在第一次和第二次酯化反應末尾時添加磷系穩定劑，例如，在酯化程度達到至少 80% 的時候。酯化反應的程度至少為 80%，也就是說，至少有 80% 的二羧酸成分進行了反應。可以由分析二羧酸成分的末端羧酸基團的含量來測量酯化程度。

【0053】 磷系穩定劑可以使用的量為 10ppm 至 300ppm，較佳為 20ppm 到 200ppm，以樹脂的總量為基礎。磷系穩定劑的具體實例，可以如前所述的相同。

【0054】 在酯化程度達到至少 80% 的時候添加磷系穩定劑，會導致未反應的原料大幅減少，和改善樹脂的聚合度。因此，聚酯樹脂可具有上述特性，例如高耐熱性，高黏度，優異的衝擊強度，與特別的熔融黏度特性。

【0055】 酯化反應可以在包括一種鋅化合物的酯化反應催化劑的存在下進行。催化劑使用的量可以為 1 至 100ppm，以中心金屬原子的含量計，而以樹脂的總量為基礎。這樣的鋅系催化劑的具體實例包括醋酸鋅、二水醋酸鋅、氯化鋅、硫酸鋅、硫化鋅、碳酸鋅、檸檬酸鋅、葡萄糖酸鋅等等。這些鋅系催化劑，可以單獨使用或使用其混合物。鋅系催化劑的含量如果小於下限，則可能很難顯著改善酯化反應的效率，而不參與反應的反應物的量，則可能會大大的增加。另一方面，如果鋅系催化劑的含量超過上限值，聚酯樹脂的外觀屬性會劣化。

【0056】 縮聚反應可以包括，使二羧酸成分和二醇成分的酯化反應產物，在 150~300 °C 的溫度和 600 至 0.01 毫米汞柱的減壓下進行 1~24 小時的反應。

【0057】 縮聚反應可以在 150~300 °C 的溫度下，較佳為 200~290 °C，

更佳為 260~280 °C 下，和 600 至 0.01 毫米汞柱的減壓下，較佳為 200~0.05 毫米汞柱的減壓下，更佳為 100~0.1 毫米汞柱下，進行。在減壓條件下進行的縮聚反應，使得乙二醇，縮聚反應的副產物，得以從系統中除去。如果縮聚反應在前述之減壓範圍外進行（400 至 0.01 毫米汞柱），副產物的去除可能會不充分。

【0058】 如果縮聚反應在溫度低於 150 °C 下進行，乙二醇，縮聚反應的副產物，無法有效地從系統中除去，可能導致最終反應產物的本質黏度降低，這會劣化聚酯樹脂的物理性質。另一方面，如果反應是在高於 300°C 的溫度下進行，有很高的可能性，聚酯樹脂的外觀可能會帶黃色。縮聚反應可以進行所需的時間，要使得最終反應產物的本質黏度達到一個適當的水平，例如，平均滯留時間為 1~24 小時。

【0059】 用於製備聚酯樹脂的方法可以進一步包括添加縮聚催化劑。可以在縮聚反應開始前，將上述縮聚催化劑加入酯化反應或交酯反應產物中。另外，縮聚催化劑可以在酯化反應之前或期間，添加到包括二醇成分和二羧酸成分的漿料中。

【0060】 縮聚催化劑可使用，鈦化合物、鉻化合物、銻化合物、鋁化合物、錫化合物、或其混合物。鈦的化合物和鉻化合物的例子如上所述。

【0061】 本發明的聚酯樹脂具有優異的物理性質，如對熱、化學品和衝擊的高耐性，並具有優異的外觀性質、以及高氣密性。本發明的方法，適合用於製備聚酯樹脂。

【0062】 參考下面的實施例而本發明將更詳細地進行說明。然而，這些實施例用於說明的目的，而不是為了限制本發明的範圍。

【0063】 **【實例 1-6：聚酯樹脂的製備】**

【0064】 反應物和醋酸鋅（酯化反應催化劑）如表 1 中所示的量，混合在 7 升的反應器中。混合物在 2.0 kg/cm^2 的壓力和 255°C 的溫度下，與如表 1 所示反應時間，進行酯化反應（ES）。

【0065】 在酯化程度達到至少 80% 時，在酯化反應產物的溶液中加入 150ppm 的磷酸三乙酯，作為磷酸酯穩定劑。

【0066】 在酯化反應完成後，而當 80-99% 作為副產物的水從系統中排出時，加入以相對反應物的總重量計 200ppm 的銻催化劑（以中心元素含量計）。此後，縮聚反應在 0.5 毫米汞柱的壓力下和 275°C 的溫度下進行。反應持續進行直至黏度達到所希望的水平，而得到聚酯樹脂。

【0067】 【比較例 1-5：聚酯樹脂的製備】

【0068】 如實例 1-6 中相同的方式製備聚酯樹脂，不同之處在於：改變二醇成分與二羧酸成分的組合物如表 2 中所示者，不使用酯化反應的催化劑，和不添加磷系穩定劑（比較例 1、5 和 6）。如實例 1-6 中相同的方式製備聚酯樹脂，不同之處在於：改變二醇成分與二羧酸成分的組合物如表 2 中所示者，不使用酯化反應的催化劑，和在反應的初始階段將磷系穩定劑添加到反應物中（比較例 2 和 4）。以如實例 1-6 中相同的方式進行酯化反應。

【0069】 以如實例 1-6 中相同的方式進行縮聚。

【0070】 【試驗例 1-4：測量實例 1-6 和比較例 1-5 中所製備的聚酯樹脂的物理性質】

【0071】 通過以下方法測定實例 1-6 和比較例 1-5 中所製備的聚酯樹脂的物理性質。其結果例示於表 1 和表 2 中。

【0072】 【實驗例 1：測量氧氣滲透性】

【0073】 根據 ASTM D 3985 測定實施例 1-6 和比較例 1-5 中得到的聚酯樹

脂的氧滲透率。

【0074】 【實驗例 2：測量本質黏度 (IV)】

【0075】 各聚合物在 150°C 下溶解在鄰氯苯酚 (ortho-chlorophenol, OCP) 中。聚合物的濃度調整到 0.12%。在 35°C 的恆溫槽中，使用烏氏黏度計 (Ubbelohde viscometer) 來進行測量。

【0076】 【實驗例 3：耐熱性 (T_g) 的測量】

【0077】 每一個聚酯樹脂都在 300°C 下退火 5 分鐘，冷卻至室溫，再以 10 °C/分鐘的速率加熱 (第二次掃描)。在第二次掃描中測定樹脂的玻璃 - 橡膠轉變溫度 (T_g)。

【0078】 【實驗例 4：測量的單體的反應速率】

【0079】 經由滴定法測量未反應的末端羧酸基團的量，決定實例 1-6 和比較例 1-5 中所使用的單體的反應速率。特定而言，從實例 1-6 和比較例 1-5 各 0.1 克的樣品加入 10 毫升苄醇 (benzyl alcohol) 中，並在約 200°C 下溶解。加入酚紅作為酸鹼指示劑，溶液用 0.1N 的氫氧化鈉溶液滴定，以定量末端-COOH 基團的量。

【0080】 實例 1-6 和比較例 1-5 的樹脂組合物與實驗結果，列於表 1 和表 2 中。

【0081】 【表 1】實例 1-6 樹脂的組成和實驗例 1-4 的結果

成分		實例 1	實例 2	實例 3	實例 4	實例 5	實例 6
二酸成分	TPA (重量百分率)	100	100	100	100	100	100
	AA (重量	-	-	-	-	-	-

	百分率)						
	CHDA (重量百分率)	-	-	-	-	-	-
二醇成分	ISB (重量百分率)	7	23	22	30	60	60
	CHDM (重量百分率)	30	20	55	61	20	35
	EG (重量百分率)	63	57	23	9	20	5
	BPA-EO (重量百分率)	0	0	0	0	0	0
酯化催化劑	鋅 (百萬分之一)	20	15	10	30	50	50
磷系穩定劑添加時機	初始階段/ 酯化反應 末尾	末尾	末尾	末尾	末尾	末尾	末尾
實驗例結果	單體反應率(%)	82	91	85	91	88	87
	酯化時間 (分鐘)	264	259	235	310	291	280
	IV(分升/公克)	0.8	0.6	0.74	0.66	0.51	0.53
	耐熱 (Tg)	88	90	108	106	92	121
	氧滲透率	18	16	11	13	15	15

	毫升*毫米/ 平方公尺* 日*大氣壓						
--	--------------------------	--	--	--	--	--	--

【0082】 從表 1 中的結果可以看出，在實施例 1-6 中至少有 80% 的反應物的原料（單體）用於聚酯樹脂的製備。在 259-310 分鐘內完成反應得到了證實。

【0083】 即使在實施例 1-6 中顯著增加具有相對低反應性的異山梨醇的量，可以保證聚酯樹脂具有高耐熱性和相當高的本質粘度。例如，即使當在二醇成分中的異山梨醇含量為 60（重量%），可以保證聚酯樹脂具有 0.51-0.53 dl/g 的高本質粘度。

【0084】 特別是，經由前述特定製備方法合成實施例 1-6 的聚酯樹脂，顯示出高的反應效率和高聚合度。此外，未反應的原料的量是相當小的。因此，實施例 1-6 的聚酯樹脂顯示出低的氧滲透性（ASTM D 3985）例如，由於其分子結構特徵，氧氣滲透率小於 20 毫升*毫米/(平方公尺*日*大氣壓)。實施例 1-6 的聚酯樹脂具有 0.53-1 分升/公克的本質粘度。

【0085】 【表 2】比較例 1-5 樹脂的組成和實驗例 1-4 的結果

成分		比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5
二酸成分	TPA (重量百分率)	100	100	100	100	100
	AA (重量百分率)	-	-	-	-	-
	CHDA (重量百分率)	-	-	-	-	-
二醇成分	ISB (重量百分率)	3	35	70	-	-

	CHDM (重量百分率)	-	-	-	30	50
	EG (重量百分率)	97	65	30	70	50
	BPA-EO (重量百分率)	0	0	0	0	0
酯化催化劑	鋅 (百萬分之一)	0	0	0	0	0
磷系穩定劑 添加時機	初始階段/酯化反應末尾	-	初始階段	初始階段	-	-
實驗例結果	單體反應率(%)	88	92	68	95	76
	酯化時間 (分鐘)	266	384	420	275	264
	IV(分升/公克)	0.72	0.44	0.34	0.75	0.72
	耐熱 (Tg)	80	129	118	75	80
	氧滲透率 毫升*毫米/平方公尺*日*大氣壓	33	42	38	31	28

【0086】 從表 2 中的結果可以看出，當比較例 1-5 顯著增加具有相對低反應性的異山梨醇的量，聚酯樹脂的本質粘度大大的降低了。特別是，確認了當異山梨醇的二醇成分的量，分別是比較例 2-3 中的 35（重量%）和 70（重量%），聚酯的本質粘度降低到小於 0.45 分升/公克。

【0087】 另外，在比較例 2-3 中反應的初始階段加入磷系穩定劑時，反應時間減少的效應是可以忽略不計的，又儘管增加了反應時間，單體的反應率沒有顯著的增加。

【0088】 特別地，比較例 1-5 製備的聚酯樹脂的氧氣滲透率，按 ASTM D 3985 測得，至少為 28 毫升*毫米/平方公尺*日*大氣壓。這些結果似乎表明，比較例 1-5 中聚酯樹脂的分子結構，比起實施例 1-6 的樹脂較不密實。

【0089】 以上所述僅為本發明之較佳實施例，凡依本發明申請專利範圍所做之均等變化與修飾，皆應屬本發明之涵蓋範圍。

【符號說明】

【0090】

無

申請專利範圍

1. 一種聚酯樹脂，包括：

含有對苯二甲酸的二羧酸成分的基元 (moieties)；以及

含有 5~60 (摩爾%) 異山梨醇、10~80 (摩爾%) 環己二醇和剩餘為其它二醇化合物的二醇成分的基元；

其中，該聚酯樹脂的本質 (intrinsic) 粘度為 0.5~1.0 分升/公克，氧氣滲透率小於 20 毫升*毫米/平方公尺*日*大氣壓，按 ASTM D 3985 測得。

2. 如請求項 1 的聚酯樹脂，其中，該聚酯樹脂包含 1 到 100ppm 的一種鋅系催化劑，以中心金屬原子的含量計，該樹脂的總量為基礎，與 10ppm 至 300ppm 的一種磷系穩定劑。

3. 如請求項 1 的聚酯樹脂，其中，該其他二醇化合物包括選自由脂肪族二醇化合物和芳香族二醇化合物所組成的群組中的至少一種化合物。

4. 如請求項 1 的聚酯樹脂，其中，該磷系穩定劑包括選自由磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯和磷醯基乙酸三乙酯所組成的群組中的至少一種化合物。

5. 如請求項 1 的聚酯樹脂，其中，該鋅系催化劑包括醋酸鋅、二水醋酸鋅、氯化鋅、硫酸鋅、硫化鋅、碳酸鋅、檸檬酸鋅和葡萄糖酸鋅所組成的群組中的至少一種化合物。

6. 如請求項 1 的聚酯樹脂，更包括 1 到 100ppm 選自由鈦化合物，銻化合物，銻化合物，鋁化合物和錫化合物所組成的群組中的至少一種縮聚反應催化劑，以該樹脂的總重量計。

7. 一種製備如請求項 1 的聚酯樹脂的方法，包括：

在一種酯化反應催化劑存在下，酯化一種二醇成分與一種二羧酸成分，該二醇成分包括含有 5～60（摩爾％）異山梨醇、10～80（摩爾％）環己二甲醇和剩餘為其它二醇化合物，該二羧酸成分含有對苯二甲酸，該酯化反應催化劑包括一種鋅化合物；

在酯化反應程度達到至少 80％的時候，於此酯化反應混合物中添加一種磷系穩定劑；以及

將此酯化反應產物縮聚。

8. 如請求項 7 的方法，其中，殘留下而未參與該酯化反應的該二醇成分或二羧酸成分小於 20％。

9. 如請求項 7 的方法，其中，該磷系穩定劑使用的量為 10ppm 至 300ppm，以該樹脂的總重量計。

10. 如請求項 7 的方法，其中，在該酯化反應中的該二羧酸成分和該二醇成分之間的莫耳比是 1:1.05 至 1:3.0。

11. 如請求項 7 的方法，其中，在 0 到 10.0 kg/cm² 的壓力和 150 至 300 °C 的溫度下進行該酯化反應。

12. 如請求項 7 的方法，其中，該酯化反應進行了 200 到 330 分鐘。

13. 如請求項 7 的方法，其中，在 150～300°C 溫度下、和 600 至 0.01 毫米汞柱的減壓下，進行 1～24 小時的該縮聚反應。

14. 如請求項 7 的方法，更包括加入選自鈦化合物、鋳化合物、銻化合物、鋁化合物、與錫化合物所組成的群組中的至少一種催化劑化合物。