



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I618730 B

(45) 公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 21 日

(21) 申請案號：102118343

(22) 申請日：中華民國 102 (2013) 年 05 月 24 日

(51) Int. Cl. : C08G63/83 (2006.01)

C08G63/78 (2006.01)

C08G63/183 (2006.01)

(30) 優先權：2012/05/25 南韓

10-2012-0056282

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

南韓

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

(74) 代理人：吳豐任；李俊陞；戴俊彥

(56) 參考文獻：

TW 200609269

TW 201116577A1

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 19 頁

(54) 名稱

聚酯樹脂的製備方法

PREPARATION METHOD OF POLYESTER RESIN

(57) 摘要

本發明提供一種聚酯樹脂，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。本聚酯樹脂包括鋅系催化劑與磷系穩定劑。本聚酯樹脂具有在特定範圍內之本質黏度與特定的熔融黏度特性。本發明還提供用於製備聚酯樹脂的方法，包括：在包括鋅化合物的酯化反應催化劑存在下，酯化包括含有異山梨醇、環己二甲醇和剩餘為其它二醇化合物之二醇成分與含有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；以及將此酯化反應產物縮聚。

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 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 the time when the degree of esterification reaches at least 80 %; and subjecting the esterification reaction product to polycondensation.

# 發明專利說明書

**【發明名稱】** 聚酯樹脂的製備方法

PREPARATION METHOD OF POLYESTER RESIN

**【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、高透明度、以及優異模塑特性的聚酯樹脂，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）的二羧酸與具有最佳結構的烷基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】** 在聚酯樹脂的合成中，存在於最終的聚酯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。由於二醇成分的反應性，代表為伸烷基二醇，是依一級二醇>二級二醇>三級二醇的順序降低，聚酯主鏈中二醇成分的殘留率以此順序減少。出於這個原因，當意圖使用二級醇或三級醇於聚酯樹脂的合成時，需要有足夠長的反應時間，否則會得到非常低的反應產率。

**【0004】** 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。也就是說，當異山梨醇用於增加樹脂的物理性質（例如，耐熱性）的目的時，會造成低程度的聚合，或殘

留下大為過量的原料而不參與反應。其結果是，最終的聚酯樹脂，會有耐衝擊性或耐用性低劣，與非常差的外觀性質的問題。

**【0005】** 另一方面，已知各種形式的金屬或是金屬氧化物，可用於作為酯化或交酯反應的催化劑。這樣催化劑的一個例子，是溶解在乙二醇溶液中的氧化銻。然而，使用銻化合物會造成不溶性銻錯合物的形成，而在樹脂的製備過程中堵塞噴絲板。其結果是，造成在工作過程中經常停工，或是必需連續洗滌樹脂紡絲的噴絲板。

**【0006】** 目前，環境壓力和法律法規對塑料樹脂的規定持續增加。在與食品直接接觸的塑料樹脂（如食品包裝容器）是否含有對人體無害的化合物方面，尤其重要。

**【0007】** 此外，一些已知的聚酯樹脂，在熱擠出（hot extrusion）時基本上不會失去其黏度（viscosity），造成難以模塑（mold）成具有均勻厚度的最終產品，或製造高容量或大面積的產品。

**【0008】** 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、優異的外觀性質、及良好的模塑成型性（moldability），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】**

**【0009】** 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、高透明度、和優良模塑特性的聚酯樹脂。

**【0010】** 本發明的另一個目標，是提供一種用於製備聚酯樹脂方法，使得聚酯樹脂具有以上所述的特性，藉此，原料可以在短時間內以高效率的方式反應。

**【0011】** 本發明提供了一種聚酯樹脂，包括：含有對苯二甲酸的二羧酸成

分的基元 (moieties); 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, 聚酯樹脂包含 1 到 100ppm 的鋅系催化劑, 以中心金屬原子的含量計, 並以樹脂的總量為基礎, 與 10 至 300ppm 的磷系穩定劑。

**【0012】** 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】**

#### **【0013】**

無

#### **【實施方式】**

**【0014】** 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。

**【0015】** 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, 聚酯樹脂包含 1 到 100ppm 的鋅系催化劑, 以中心金屬原子的含量計, 並以樹脂的總量為基礎, 以及 10 至 300ppm 的磷系穩定劑。

**【0016】** 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、高透明度、和優良的模塑特性。本發明即在此發現的基礎上完成。

**【0017】** 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。未反應而殘存的異山梨醇大大地降低了作為最終產品的聚酯樹脂的機械性質、化學抗性、和外觀性質。

**【0018】** 與此相反，根據本發明實施例的聚酯樹脂，是由下面特定的製備方法所合成的，並包括一個可控制量的異山梨醇。特別地，包括一個相對大量異山梨醇的聚酯樹脂，可以確保其物理性質，使得聚酯樹脂適用在商業產品中，並表現出特別高的透明度。

**【0019】** 聚酯樹脂優良的外觀性質和高透明度，似乎是因為使用含鋅化合物的酯化反應催化劑，與在酯化反應的末尾添加的磷系穩定劑，而縮短了酯化反應時間，與在高溫下縮短了接觸時間。

**【0020】** 目前所知的其他聚酯樹脂的合成，是經由加入或使用的各種添加劑，染料等，以達到提高外觀性質或透明度。與此相反，根據本發明的實例中的聚酯樹脂，可表現出優異的外觀性質和高透明度，即使不使用任何額外的添加劑或染料，聚酯樹脂仍適合商業化。

**【0021】** 具體而言，聚酯樹脂具有優異的外觀性質，例如，色 b 為 3 或者更低，較佳為 1 或更低，表示高的透明度。色 b 值是由亨特（Hunter L, a, b scale）度量所決定。

**【0022】** 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）。

**【0023】** 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。

**【0024】** 「二羧酸成分」乙詞意圖包括：如對苯二甲酸、其烷基酯（包括  $C_1 - C_4$  低級烷基酯，如單甲基、單乙酯、二甲基、二乙基、或二丁基酯），及/或其酸酐的二羧酸。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。

**【0025】** 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，可以對聚酯樹脂物理性質的改善作出貢獻，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）。

**【0026】** 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。

**【0027】** 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。

**【0028】** 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。

**【0029】** 二羧酸成分可包括：50~100（莫耳%），較佳為為 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。

**【0030】** 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。

**【0031】** 在聚酯樹脂中使用異山梨醇 (1,4:3,6-二脫水葡萄糖醇 (1,4:3,6-dianhydroglucitol)) 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。

**【0032】** 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。

**【0033】** 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。

**【0034】** 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。

**【0035】** 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。

**【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、磷酰基乙酸三乙酯（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。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、一種鉻化合物、一種銻化合物、一種鉛化合物、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 acetonate）、（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/二氧化鋯

共聚物。

**【0040】** 作為銻化合物，可以例舉的有：二氧化銻 ( $\text{GeO}_2$ )、四氯化銻 ( $\text{GeCl}_4$ )、乙二醇 (ethylene glycoxide) 銻、乙酸銻、其共聚物、或其混合物。較佳使用二氧化銻。結晶的或無定形的二氧化銻也可使用。可溶於乙二醇的二氧化銻也可以使用。

**【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、高透明度、以及優良的模塑特性。

**【0043】** 使用包含鋅化合物的酯化反應催化劑，和在酯化反應的末尾添加的磷系穩定劑，使得酯化反應在一個相對較短的時間內完成，特別是在 600 分鐘內，較佳為 200~330 分鐘。

**【0044】** 縮短的酯化反應時間，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，有利於減少能源的消耗。因此，由本製備方法所提供的聚酯樹脂，可表現出優異的外觀性質和高透明度，即使不使用任何額外的添加劑或染料，聚酯樹脂仍適合商業化。

**【0045】** 具體而言，由本製備方法所提供的聚酯樹脂具有優異的外觀性質，例如，色 b (color b) 為 3 或者更低，較佳為 1 或更低，表示高的透明度。色 b 值是由亨特 (Hunter L, a, b scale) 度量所決定。

**【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的詳細資料，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  $10.0 \text{ kg/cm}^2$  (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  $5.0 \text{ kg/cm}^2$  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  $60^\circ\text{C}$  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醇、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，而導致樹脂的透明度變差。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，可以如前所的相同。

**【0054】** 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。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。

**【0055】** 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。

**【0056】** 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。

**【0057】** 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。

**【0058】** 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，將縮聚催化劑加入酯化或交酯反應產物中。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。

**【0059】** 縮聚催化劑可使用，鈦化合物、鎳化合物、銻化合物、鋁化合物、錫化合物、或其混合物。鈦的化合物和鎳化合物的例子如上所述。

**【0060】** 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、高透明度、以及優良的模塑特性。本發明的方法，適合用於製備聚酯樹脂。

**【0061】** 參考下面的實例而更詳細地說明本發明。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。

**【0062】** **【實例 1-4：聚酯樹脂的製備】**

**【0063】** 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<sup>2</sup> 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）。

**【0064】** 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。

**【0065】** 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 的鎳催化劑（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。

**【0066】** 【比較例 1-3：聚酯樹脂的製備】

**【0067】** 比較例 1-2

**【0068】** 如實例 1-4 中相同的方式製備聚酯樹脂，不同之處在於：改變反應物的組合物如表 2 中所示者，與在酯化反應的初始階段添加磷系穩定劑。

**【0069】** 比較例 3

**【0070】** 如實例 1-4 中相同的方式製備聚酯樹脂，不同之處在於：改變反應物的組合物如表 2 中所示者，與不使用鋅系催化劑。

**【0071】** 【試驗例 1-2：測量實例 1-4 和比較例 1-3 中所製備的聚酯樹脂的物理性質】

**【0072】** 通過以下方法測定實例 1-4 和比較例 1-3 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。

**【0073】** 【實驗例 1：測量本質黏度 (IV)】

**【0074】** 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。

**【0075】** 【實驗例 2：耐熱性 (T<sub>g</sub>) 的測量】

**【0076】** 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<sub>g</sub>)。

**【0077】** 實例 1-4 和比較例 1-3 的樹脂組合物與實驗結果，列於表 1 和表 2 中。

【0078】 【表 1】 實例 1-4 樹脂的組成和實驗例 1-2 的結果

成分		實例 1	實例 2	實例 3	實例 4
二酸成分	TPA (wt%)	100	100	100	80
	AA (wt%)	-	-	-	20
	CHDA (wt%)	-	-	-	-
二醇成分	ISB (wt%)	11	21	2	26
	CHDM (wt%)	54	56	42	0
	EG (wt%)	35	23	26	74
	BPA-EO (wt%)	0	0	0	30
酯化反應 催化劑	鋅 (百萬分之一)	10	30	50	20
穩定劑 添加時機	初始階段/酯化反應 應末尾	末尾	末尾	末尾	末尾
實驗例結果	單體反應速率(%)	91	92	88	85
	酯化反應時間 (分鐘)	259	247	237	274
	IV (分升/公克)	0.75	0.75	0.65	0.8
	耐熱 (Tg)	90	92	121	104
	色 b 值	0	-2	3	1

【0079】 【表 2】 比較例 1-3 樹脂的組成和實驗例 1-2 的結果

成分		比較例 1	比較例 2	比較例 3
二酸成分	TPA (wt%)	100	100	100
	AA (wt%)	-	-	-
	CHDA (wt%)	-	-	-
二醇成分	ISB (wt%)	8	1	39

	CHDM (wt%)	55	56	22
	EG (wt%)	37	23	39
	BPA-EO (wt%)	0	0	0
酯化反應 催化劑	鋅 (百萬分之一)	10	30	0
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	單體反應速率(%)	72	79	92
	酯化反應時間 (分鐘)	235	241	384
	IV 分升/公克	0.7	0.7	0.7
	耐熱 (Tg)	108	106	108
	色 b 值	3	4	6

**【0080】** 從表 1-2 中的結果可以看出，實例 1-4 中的酯化反應在 280 分鐘內完成，單體的反應率為 85% 或更高，表示高的反應性。實例 1-4 中的各聚酯樹脂的色 b 值證實為 3 或是更低。

**【0081】** 與此相反，在比較例 1-2 中的聚酯樹脂，單體的反應率均低於 80% 的，其使用鋅為酯化反應催化劑，但在酯化反應的初始階段添加磷系穩定劑來合成。

**【0082】** 在比較例 3 中的聚酯樹脂，不使用鋅的酯化反應催化劑與不使用磷系穩定劑，反應時間則大大地延長，其結果是，單體的反應率提高到可以與實例 1-4 的反應時間相比的水平。然而，比較例 3 的聚酯樹脂的外觀性質急遽劣化。比較例 3 中聚酯樹脂的色 b 值證實為 6。

**【0083】** 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。

# 公告本

## 發明摘要

※ 申請案號：

102118343

※ 申請日：

102/05/24

※IPC 分類：

C08G 63/83 (2006.01)

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

【發明名稱】 聚酯樹脂的製備方法

PREPARATION METHOD OF POLYESTER RESIN

【中文】

本發明提供一種聚酯樹脂，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。本聚酯樹脂包括鋅系催化劑與磷系穩定劑。本聚酯樹脂具有在特定範圍內之本質黏度與特定的熔融黏度特性。本發明還提供用於製備聚酯樹脂的方法，包括：在包括鋅化合物的酯化反應催化劑存在下，酯化包括含有異山梨醇、環己二甲醇和剩餘為其它二醇化合物之二醇成分與含有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；以及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 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 the 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】**：第（ 無 ）圖。

**【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

**【符號說明】**

**【0084】**

無

## 申請專利範圍

1. 一種製備色 b 值 (Color b value) 為 1 或更低的聚酯樹脂的方法，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 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，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；

在酯化反應完成後，從系統中除去作為副產物的水；

在縮聚反應開始前，在一酯化反應產物中添加一縮聚催化劑；以及

將此酯化反應產物縮聚，其中，殘留下而未參與該酯化反應的該二醇成分或該二羧酸成分的量小於 20%，以及酯化反應時間為 200~300 分鐘，酯化反應程度至少 80% 表示反應了至少 80% 的二羧酸成分。

2. 如請求項 1 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。

3. 如請求項 1 的方法，其中，該磷系穩定劑使用的量為 10ppm 至 300ppm，以該聚酯樹脂的總重量計。

4. 如請求項 1 的方法，其中，該鋅系催化劑使用的量為 1 到 100ppm，以中心金屬原子的含量計，並以該聚酯樹脂的總量為基礎。

5. 如請求項 1 的方法，其中，在 0 到 10.0 kg/cm<sup>2</sup> 的壓力下和 150 至 300 °C 的溫度下進行該酯化反應。

6. 如請求項 1 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。

7. 如請求項 1 的方法，其中縮聚催化劑為選自由鈦化合物、鍺化合物、銻化合物、鋁化合物與錫化合物所組成群組中的至少一種催化劑化合物。