



(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 202421696 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：112136550

(22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 25 日

(51)Int. Cl.：

C08J5/00

(2006.01)

C08G63/181 (2006.01)

(30)優先權：2022/09/30

日本

2022-157693

(71)申請人：日商東洋紡MC股份有限公司(日本) TOYOBO MC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：佐佐木浩尚 SASAKI, HIRONAO (JP)；戶川惠一朗 TOGAWA, KEIICHIRO (JP)；

平澤富士男 HIRASAWA, FUJIO (JP)；廣中伸行 HIRONAKA, NOBUYUKI (JP)

(74)代理人：周良吉；周宜新

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：0 共 46 頁

(54)名稱

共聚聚酯樹脂

(57)摘要

本發明係解決下述問題：在使二乙二醇及磺基間苯二甲酸鈉共聚合而成的共聚聚酯樹脂中，在連續生產薄膜、成形品、纖維等製品時發生模具污染、異物附著於產品的問題、以及再生時發生樹脂著色或分子量降低的問題。本發明之共聚聚酯樹脂含有對苯二甲酸作為二羧酸成分的主成分，並含有乙二醇作為二醇成分的主成分，在所有聚酯樹脂成分中，在將二羧酸成分的總量設為 100 莫耳%時，對苯二甲酸成分相對於所有二羧酸成分的比例為 79.95 ~ 94.95 莫耳%，碳數為 6 ~ 40 的脂肪族酸相對於所有二羧酸成分的比例為 5 ~ 20 莫耳%，磺基間苯二甲酸鈉相對於所有二羧酸成分的比例為 0.05 ~ 10 莫耳%，在將二醇成分的總量設為 100 莫耳%時，二乙二醇相對於所有二醇成分的比例為 1 ~ 22 莫耳%，由磺基間苯二甲酸鈉與乙二醇所構成之游離的環狀二聚物的含量為 30ppm 以下，以及由對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸鈉、乙二醇與二乙二醇所構成之游離的環狀二聚物的含量為 40ppm 以下。

The present invention relates to a copolymerized polyester resin wherein diethylene glycol and sodium sulfoisophthalate are copolymerized. The aim of the present invention is to solve the problem of die staining and foreign matter adhesion to products such as film, molded article, and fiber in the continuous production thereof; and the problem of resin coloring and reduction in molecular weight during recycling. According to the present invention, there is provided a copolymerized polyester resin containing dicarboxylic acid and glycol as constituting components, wherein the copolymerized polyester resin contains terephthalic acid as a main component of a dicarboxylic acid component, and contains ethylene glycol as a main component of a glycol component, wherein a content of terephthalic acid is from 79.95 to 94.95% by mole, a content of aliphatic acid having a carbon number of 6 to 40 is 5 to 20% by mole, and a content of sodium sulfoisophthalate is 0.05 to 10% by mole when a total amount of the whole dicarboxylic acid component is taken as 100% by mole, wherein a content of diethylene glycol is 1 to 22% by mole when a total amount of the whole glycol component is taken as 100% by mole, wherein a content of a free cyclic dimer consisting of sodium sulfoisophthalate and ethylene glycol is 30 ppm or less, and wherein a content of a free cyclic dimer consisting of terephthalic acid, sodium sulfoisophthalate, ethylene glycol and diethylene glycol is 40 ppm or less.



【發明摘要】

【中文發明名稱】 共聚聚酯樹脂

【英文發明名稱】 COPOLYMERIZED POLYESTER RESIN

【中文】

本發明係解決下述問題：在使二乙二醇及磺基間苯二甲酸鈉共聚而成的共聚聚酯樹脂中，在連續生產薄膜、成形品、纖維等製品時發生模具污染、異物附著於產品的問題、以及再生時發生樹脂著色或分子量降低的問題。本發明之共聚聚酯樹脂含有對苯二甲酸作為二羧酸成分的主成分，並含有乙二醇作為二醇成分的主成分，在所有聚酯樹脂成分中，在將二羧酸成分的總量設為100莫耳%時，對苯二甲酸成分相對於所有二羧酸成分的比例為79.95～94.95莫耳%，磺數為6～40的脂肪族酸相對於所有二羧酸成分的比例為5～20莫耳%，磺基間苯二甲酸鈉相對於所有二羧酸成分的比例為0.05～10莫耳%，在將二醇成分的總量設為100莫耳%時，二乙二醇相對於所有二醇成分的比例為1～22莫耳%，由磺基間苯二甲酸鈉與乙二醇所構成之游離的環狀二聚物的含量為30ppm以下，以及由對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸鈉、乙二醇與二乙二醇所構成之游離的環狀二聚物的含量為40ppm以下。

【英文】

The present invention relates to a copolymerized polyester resin wherein diethylene glycol and sodium sulfoisophthalate are copolymerized. The aim of the present invention is to solve the problem of die staining and foreign matter adhesion to

products such as film, molded article, and fiber in the continuous production thereof; and the problem of resin coloring and reduction in molecular weight during recycling. According to the present invention, there is provided a copolymerized polyester resin containing dicarboxylic acid and glycol as constituting components, wherein the copolymerized polyester resin contains terephthalic acid as a main component of a dicarboxylic acid component, and contains ethylene glycol as a main component of a glycol component, wherein a content of terephthalic acid is from 79.95 to 94.95% by mole, a content of aliphatic acid having a carbon number of 6 to 40 is 5 to 20% by mole, and a content of sodium sulfoisophthalate is 0.05 to 10% by mole when a total amount of the whole dicarboxylic acid component is taken as 100% by mole, wherein a content of diethylene glycol is 1 to 22% by mole when a total amount of the whole glycol component is taken as 100% by mole, wherein a content of a free cyclic dimer consisting of sodium sulfoisophthalate and ethylene glycol is 30 ppm or less, and wherein a content of a free cyclic dimer consisting of terephthalic acid, sodium sulfoisophthalate, ethylene glycol and diethylene glycol is 40 ppm or less.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 共聚聚酯樹脂

【英文發明名稱】 COPOLYMERIZED POLYESTER RESIN

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種共聚聚酯樹脂，其透明性及成形性優良，並且在生產薄膜等製品時幾乎不會發生模具周圍的污染、異物附著，而且再生性優良。

【先前技術】

【0002】

以聚酯為原料、尤其是以對苯二甲酸(以下有時簡稱TPA)與乙二醇(以下有時簡稱EG)為原料所製造之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)，由於化學、物理性質優良而廣泛地被使用於容器、薄膜、薄片、纖維等用途。

【0003】

近年來，在聚對苯二甲酸乙二酯(PET)之中，將二乙二醇(以下有時簡稱DEG)共聚合而成的聚酯樹脂(以下有時簡稱共聚聚酯樹脂)因為透明性、成形性、耐衝擊性、耐熱性等優良而受到矚目，其可用於各種用途，尤其可用作薄膜、薄片、射出成形體、異形成形體等成形體用的原料聚合物。此時因應用途，除了對苯二甲酸以外進一步使脂肪族二羧酸共聚合，藉此降低所得之共聚聚酯樹脂的熔點、玻璃轉移溫度而賦予柔軟性，亦可調整結晶度、結晶速度。

【0004】

又，使磺基間苯二甲酸鈉(以下有時簡稱**GCM**)共聚合而成的聚酯樹脂(以下有時簡稱共聚聚酯樹脂)因為生物分解性優良而受到矚目，其可用於各種用途，尤其是用作薄膜、薄片、射出成形體、異形成形體等成形體用的原料聚合物(參照專利文獻1～6)。

【0005】

然而，在以藉由專利文獻1～6的技術所製造的共聚聚酯樹脂連續生產薄膜、成形品、纖維等製品時，有低熔點的異物會沾黏在模具、鑄模附近等而其轉移並沾黏於製品表面導致商品價值降低的問題。又，亦有再生時發生樹脂著色或分子量降低的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻1]日本特開2010-150542號公報

[專利文獻2]日本專利4755995號公報

[專利文獻3]日本專利4614963號公報

[專利文獻4]日本特表2007-500769號公報

[專利文獻5]日本專利4807952號公報

[專利文獻6]日本專利5345749號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】

本發明係為了解決此以往技術問題而立案，其課題係解決下述問題：在為了提升透明性、成形性而使二乙二醇及磺基間苯二甲酸鈉共聚合而成的共聚聚酯樹脂中，在連續生產薄膜、成形品、纖維等製品時會發生模具的污染、異物附著於製品的問題；以及再生時樹脂著色或分子量降低的問題。

[解決課題之手段]

【0008】

本案發明人為了解決該課題，針對在使二乙二醇及磺基間苯二甲酸鈉共聚合而成的共聚聚酯樹脂中的模具污染、異物附著於製品的原因詳細研究，結果發現在製造共聚聚酯樹脂時，作為副產物而生成的特定環狀二聚物(以下有時稱為副產物寡聚物)係造成模具污染、異物附著於製品的原因，藉由將此等副產物的含量抑制在既定值以下，可提供幾乎不具有模具污染、異物附著於製品之問題的共聚聚酯樹脂。又，針對再生時的樹脂著色、分子量降低的原因詳細研究，結果得知作為共聚聚酯樹脂之材料使用的二乙二醇及磺基間苯二甲酸鈉雖會提升透明性、成形性，但另一方面則會降低所得之共聚聚酯樹脂的熱穩定性、熱氧化穩定性。因此認為樹脂會因為形成薄膜時、製造成形品時的加熱而劣化，導致薄膜、成形品著色或是其分子量降低。然後，本案發明人研究用以提升共聚聚酯樹脂之熱穩定性、熱氧化穩定性的方法，發現將共聚聚酯樹脂的羧基末端基濃度(AV)控制在既定範圍以及使用特定兩種組合作為用於聚合的觸媒這兩點係為重要，進而完成本發明的完成。

【0009】

亦即，本發明係根據上述見解而完成，其具有以下(1)至(12)的構成。

(1)一種共聚聚酯樹脂，其含有對苯二甲酸作為二羧酸成分的主成分，並含有乙二醇作為二醇成分的主成分，其特徵為：在所有聚酯樹脂成分中，在將二羧酸成分的總量設為100莫耳%時，對苯二甲酸成分相對於所有二羧酸成分的比例為79.95～94.95莫耳%，碳數6～40的脂肪族酸相對於所有二羧酸成分的比例為5～20莫耳%，磺基間苯二甲酸鈉相對於所有二羧酸成分的比例為0.05～10莫耳%，在將二醇成分的總量設為100莫耳%時，二乙二醇相對於所有二醇成分的比例為1～22莫耳%，由磺基間苯二甲酸鈉所構成之游離的環狀二聚物的含量為30ppm以下，以及由對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸鈉、乙二醇與二乙二醇所構成之游離的環狀二聚物的含量為40ppm以下。

(2)如(1)之共聚聚酯樹脂，其色彩b值為-5.0～15.0。

(3)如(1)之共聚聚酯樹脂，其羧基末端基濃度(AV)為3～25eq/t。

(4)如(1)之共聚聚酯樹脂，其中，共聚聚酯樹脂中含有鋁原子及磷原子，共聚聚酯樹脂中的鋁原子之含量為15～40ppm，共聚聚酯樹脂中磷原子相對於鋁原子的莫耳比大於0且在2.6以下。

(5)如(1)之共聚聚酯樹脂，其中，共聚聚酯樹脂中更含有源自磺基間苯二甲酸鈉以外之鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物的鹼金屬原子及/或鹼土金屬原子，共聚聚酯樹脂中的該鹼金屬原子及/或鹼土金屬原子的含量為1～100ppm。

(6)如(1)至(5)中任一項之共聚聚酯樹脂，其中，將共聚聚酯樹脂成形所得之階梯狀成形板在厚度4mm的部分具有10%以下的霧度值。

(7)一種成形品，其特徵為含有如(1)至(5)中任一項之共聚聚酯樹脂。

(8)一種熱收縮性薄膜，其特徵為含有如(1)至(5)中任一項之共聚聚酯樹脂。

(9)一種纖維，其特徵為含有如(1)至(5)中任一項之共聚聚酯樹脂。

(10)一種不織布，其特徵為含有如(1)至(5)中任一項之共聚聚酯樹脂。

(11)一種黏接劑，其特徵為含有如(1)至(5)中任一項之共聚聚酯樹脂。

(12)一種塗料，其特徵為含有如(1)至(5)中任一項之共聚聚酯樹脂。

[發明之效果]

【0010】

本發明的共聚聚酯樹脂，一方面享有使用二乙二醇及磺基間苯二甲酸鈉而得到的透明性、成形性之優點，一方面在連續生產薄膜、成形品、纖維等製品時幾乎不會發生模具污染、異物附著於製品，而且再生時亦不會發生樹脂著色或分子量降低。

【實施方式】

【0011】

以下具體說明本發明的共聚聚酯樹脂。

本發明的共聚聚酯樹脂含有對苯二甲酸作為二羧酸成分的主成分，並含有乙二醇作為二醇成分的主成分，其係為了透明性、成形性而使二乙二醇及磺基間苯二甲酸鈉共聚而成者，藉由將聚合時作為副產物生成的特定環狀二聚物之含量抑制在既定值以下，有效防止模具污染、異物附著於製品的問題，並且進一步將共聚聚酯樹脂的羧基末端基濃度(AV)控制在既定範圍、以及使用特定兩種組合作為用於聚合之觸媒，藉此有效防止再生時發生樹脂著色或分子量降低的問題。

【0012】

本發明的共聚聚酯樹脂含有對苯二甲酸作為二羧酸成分的主成分。具體而言，就對苯二甲酸的含量而言，在將二羧酸成分的總量設為100莫耳%時，對苯二甲酸相對於所有二羧酸成分的比例為79.95～94.95莫耳%，宜為85～94.95莫耳%，更佳為90～94.95莫耳%。

【0013】

本發明的共聚聚酯樹脂，除了作為二羧酸成分的對苯二甲酸以外，更含有碳數6～40的脂肪族酸。碳數6～40的脂肪族酸具有降低所得之共聚聚酯樹脂的熔點、玻璃轉移溫度而賦予柔軟性或是調整結晶度、結晶速度的功能。作為碳數6～40的脂肪族酸，可列舉例如：己二酸(碳數6)、庚二酸(碳數7)、辛二酸(碳數8)、壬二酸(碳數9)、癸二酸(碳數10)、壬烷二羧酸(碳數11)、癸烷二羧酸(碳數12)、十二烷二羧酸(碳數14)、二聚物酸(碳數36)。碳數6～40的脂肪族酸的含量只要因應共聚聚酯樹脂的用途適當調節即可，一般而言，在將二羧酸成分的總量設為100莫耳%時，碳數6～40的脂肪族酸相對於所有二羧酸成分的比例為5～20莫耳%，宜為7～18莫耳%，更佳為8～15莫耳%。碳數6～40的脂肪族酸的含量越多，有所得之共聚聚酯樹脂的熔點、玻璃轉移溫度、結晶度、結晶速度越低的傾向。

【0014】

本發明的共聚聚酯樹脂，除了對苯二甲酸及碳數6～40的脂肪族酸以外，為了提升生物分解性，亦含有磺基間苯二甲酸鈉以作為二羧酸成分。具體而言，就磺基間苯二甲酸鈉的含量而言，在將二羧酸成分的總量設為100莫耳%時，磺基間苯二甲酸鈉相對於所有二羧酸成分的比例為0.05～10莫耳%，宜為0.1～5莫耳%，更佳為0.2～3莫耳%。若磺基間苯二甲酸鈉的含量未達上述下限，則有霧

度值高、DSC測定結果不佳的傾向。另一方面，若磺基間苯二甲酸鈉的含量超過上述上限，則後述游離的環狀二聚物量變多，模具污染、異物附著於製品的情況變多。

【0015】

本發明的共聚聚酯樹脂亦可含有對苯二甲酸、碳數6～40的脂肪族酸及磺基間苯二甲酸鈉以外的其他二羧酸成分。作為此其他二羧酸成分，可列舉：(1)間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2,6-萘二羧酸、二苯基-4,4'-二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸等芳香族二羧酸及其功能性衍生物、(2)六氫對苯二甲酸、六氫間苯二甲酸、環己烷二羧酸等脂環族二羧酸及其功能性衍生物等。

【0016】

本發明的共聚聚酯樹脂含有乙二醇作為二醇成分的主成分。具體而言，就乙二醇的含量而言，在將二醇成分的總量設為100莫耳%時，乙二醇相對於所有二醇成分的比例為宜為50～99莫耳%，更佳為70～99莫耳%，再佳為80～99莫耳%，特佳為90～99莫耳%。

【0017】

本發明的共聚聚酯樹脂，除了乙二醇以外，為了提升透明性及成形性，亦可含有二乙二醇以作為二醇成分。具體而言，就二乙二醇的含量而言，在將二醇成分的總量設為100莫耳%時，二乙二醇相對於所有二醇成分的比例為1～22莫耳%，宜為1～20莫耳%，更佳為1～18莫耳%。藉由使二乙二醇的含量在上述範圍內，可得到透明性高、亦即非晶性之共聚聚酯樹脂。若二乙二醇的含量未達上述下限，則會成為結晶性，因而導致成形品、薄膜的透明性變差，無法達成充分的透明性，有失去商品價值的傾向。另一方面，若二乙二醇的含量超過

上述上限，則後述游離的環狀二聚物量變多，模具污染、異物附著於製品的情況變多。

【0018】

二乙二醇亦會在共聚聚酯樹脂聚合時因乙二醇進行縮合而生成。該因縮合而生成之二乙二醇的量根據聚合條件、製造裝置而有所變化，但相對於所有二醇成分為0.5～2.0莫耳%左右。只要亦考慮此量而考量作為原料添加之二乙二醇的量即可。

【0019】

另外，此處非晶性係指使用差示掃描型熱量計(DSC)將在Yamato DP63乾燥機中於120°C放置了120分鐘的試料以20°C/min從-100°C升溫至300°C、然後以50°C/min降溫至-100°C、再以20°C/min從-100°C升溫至300°C這樣兩次升溫的過程中，任一次皆未顯示出熔解峰值者。本發明的共聚聚酯樹脂，因為係非晶性而具有可理想地使用於特別厚之成形體的透明性。亦即，在此測定條件下仍可說是「非晶性」，表示其可高品質地保持薄膜的透明性，而且即使是厚膜亦可維持充分的透明性。

【0020】

本發明的共聚聚酯樹脂亦可含有乙二醇及二乙二醇以外的其他二醇成分。作為該其他二醇成分，可列舉：(1)四亞甲基二醇、五亞甲基二醇、六亞甲基二醇等脂肪族二醇類、(2)1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇等脂環族二醇類、(3)對苯二甲基二醇、間苯二甲基二醇等芳香族二醇類等。

【0021】

本發明的共聚聚酯樹脂中，以共聚聚酯樹脂的酸成分及/或二醇成分的0.001～5莫耳%含有具有3個以上的羧基、羥基或此等之酯形成性基的多官能化合物(例如偏苯三甲酸、苯均四酸、丙三醇、三羥甲基丙烷等)，在提高異形擠製成形性方面較佳。

【0022】

本發明的共聚聚酯樹脂，其本質的特徵係將聚合時作為副產物生成的特定環狀二聚物的含量抑制在既定值以下，藉此有效防止模具污染、異物附著於製品的問題。具體而言，本發明的共聚聚酯樹脂中，由磺基間苯二甲酸鈉與乙二醇所構成之游離的環狀二聚物的含量為30ppm以下，由對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸鈉、乙二醇與二乙二醇所構成之游離的環狀二聚物的含量為40ppm以下。在本發明中，所謂的由磺基間苯二甲酸鈉與乙二醇所構成之游離的環狀二聚物，係表示依照磺基間苯二甲酸鈉、乙二醇、磺基間苯二甲酸鈉、乙二醇的順序鍵結成環狀的環狀二聚物(以下簡稱S2E2)，所謂的由對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸鈉、乙二醇與二乙二醇所構成之游離的環狀二聚物，係表示依照對苯二甲酸、對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸鈉、乙二醇、乙二醇、乙二醇、二乙二醇的順序鍵結成環狀的環狀二聚物(以下簡稱T2SE2D)。另外，在本發明中，所謂的「共聚聚酯樹脂」，不僅是聚酯這樣的化學物質，亦包含S2E2、T2SE2D這樣的寡聚物成分、後述的觸媒成分。然而，在說明聚酯這樣的化學物質時，有時會為了方便而記載為「共聚聚酯樹脂」。

【0023】

S2E2的含量必須為30ppm以下，宜為25ppm以下，更佳為20ppm以下。若超過上述上限，在生產薄膜、纖維時，擠製成形機之模具的樹脂出口附近的污染

會變得嚴重，附著於其上的異物會附著於成形體表面而造成表面狀態變差，亦會影響透明性，導致商品價值降低。又，在成形品的連續射出成形時，射出成形的鑄模排氣口會堵塞，而無法得到正常的成形品。又，考量生產時的經濟性，該含量的下限值為1ppm。S2E2的含量係以後述實施例的測定方法進行定量所得到的值。

【0024】

T2SE2D的含量必須為40ppm以下，宜為35ppm以下，更佳為30ppm以下。若超過上述上限，在生產薄膜、纖維時，擠製成形機之模具的樹脂出口附近的污染會變得嚴重，附著於其上的異物會附著於成形體表面而造成表面狀態變差，亦會影響透明性，導致商品價值降低。又，在成形品的連續射出成形時，射出成形的鑄模排氣口會堵塞，而無法得到正常的成形品。又，考量生產時的經濟性，該含量的下限值為1ppm。T2SE2D的含量係以後述實施例的測定方法進行定量所得到的值。

【0025】

S2E2及T2SE2D導致模具周圍污染、異物附著的機制尚未明確，據認為係因為S2E2的乙二醇與磺基間苯二甲酸的立體障礙的影響，導致S2E2的熔點、玻璃轉移溫度變低，而且因為T2SE2D中的二乙二醇與磺基間苯二甲酸之立體障礙的影響，導致T2SE2D的熔點、玻璃轉移溫度變得比S2E2更低而顯示出強黏著性，因為S2E2與T2SE2D的加乘效果，導致在成形時以及對於薄膜擠製成形機的附著變多。

【0026】

本發明的共聚聚酯樹脂中，就每1噸的聚合物而言，羧基末端基濃度宜為3～25當量，更佳為5～23當量/噸。藉由使羧基末端基濃度在上述範圍內，能夠有助於抑制共聚聚酯樹脂的著色。在共聚聚酯樹脂的著色稍差亦無妨的情況中，羧基末端基濃度亦可為32當量/t以下。若不考量生產性(反應時間)，則羧基末端基濃度的下限可為0當量/t。

【0027】

本發明的共聚聚酯樹脂的數量平均分子量宜為2000～30000，更佳為2500～28000，再佳為3000～27000。若數量平均分子量未達上述下限，則結晶性提升，霧度變高，而且樹脂凝聚力不足而導致成形品的強伸度不足，可能變脆而無法使用。另一方面，若超過上述上限，則熔融黏度過度上升，導致最適合各種成形加工的溫度亦上升，有滯留時間延長而薄片成膜性降低的情況，而且該S2E2、T2SE2D的量增加，可能因為模具污染及異物附著結果導致成形體的透明性變差。

【0028】

本發明的共聚聚酯樹脂的玻璃轉移溫度宜為40℃以上且未達120℃，更佳為45℃以上且未達115℃，再佳為50℃以上且未達110℃，特佳為50℃以上且未達70℃。此處所謂的玻璃轉移溫度，係指使用差示掃描型熱量計(DSC)以20℃/min進行升溫而測得的值。玻璃轉移溫度未達上述下限的情況，在夏季於戶外使用異形擠製成形品的情況或是在夏季於密閉狀態下進行製品運輸時或倉庫保管時，薄膜、異形擠製成形品可能發生熱變形。又，若玻璃轉移溫度超過上述上限，有薄片的成膜性、透明性降低的傾向，根據用途可能無法使用。

【0029】

本發明的共聚聚酯樹脂的色彩b值宜為-5.0~15.0。色彩b值的下限更佳為-3.0，再佳為-2.5。又，上限更佳為14.0，再佳為13.0。若色彩b值超過上述上限，則共聚聚酯樹脂的黃色調變強，從色調的觀點來看並不佳。另一方面，若色彩b值未達上述下限，則共聚聚酯樹脂的藍色調變得顯眼，根據用途可能無法使用。

【0030】

本發明的共聚聚酯樹脂，在鑄模溫度10°C成形所得之階梯狀成形板的厚度4mm部分的霧度值宜為10%以下，再佳為9%以下，特佳為8%以下。若霧度值超過上述上限值，則成形品、薄膜的透明性變差而可能無法用於嚴格要求透明性的用途。

【0031】

本發明的共聚聚酯樹脂中，亦可因應用途適當添加其他成分。例如可添加耐衝擊性提升劑、填充劑、紫外線吸收劑、表面處理劑、潤滑劑、光穩定劑、顏料、抗靜電劑、抗菌劑、交聯劑、硫系抗氧化劑、阻燃劑、塑化劑、加工助劑、發泡劑等。本發明的共聚聚酯係藉由以往一般用於PET等的擠出吹塑成形、拉深成形、射出成形、異形擠製成形、壓延加工成形等，可適宜地成形為各種成形體。

【0032】

本發明的共聚聚酯樹脂可理想地用於需要透明性、成形性等的各種用途，例如可作為成形品、熱收縮性薄膜、纖維、不織布、黏接劑、塗料等的原料使用。

【0033】

接下來說明本發明的共聚聚酯樹脂之製造方法。本發明的共聚聚酯樹脂亦可藉由以直接酯化反應與縮聚反應所進行的製造法或是以酯交換反應與縮聚反應所進行的製造法中的任一方法來製造。該反應亦可以連續式反應裝置進行，亦可以批次式反應裝置進行，從經濟性及品質穩定性的觀點來看，宜以連續式反應裝置來進行。

【0034】

連續式反應裝置(連續式縮聚法)中，酯化反應、酯交換反應及熔融縮聚反應可分別以單一階段進行，但宜分成多個階段進行。分成多個階段進行酯化反應或酯交換反應的情況，反應槽數宜為2槽～3槽。又，分成多個階段進行熔融縮聚的情況，反應槽數宜為3槽～7槽。

【0035】

以連續式縮聚法製造本發明的共聚聚酯樹脂的情況中，製備相對於所有二羧酸或其酯衍生物1莫耳而言含有1.02～1.5莫耳、宜為含有1.03～1.4莫耳的全部二醇之漿料，並將此漿料連續供應至含有寡聚物的酯化反應步驟。酯化反應溫度通常為240～270℃，宜為250～265℃。又，反應槽內的壓力通常為0.2MPa以下，宜為0.01～0.05MPa。又，縮聚反應的溫度通常為265～285℃，宜為270～280℃，反應槽內的壓力通常為1.5hPa以下，宜為0.5hPa以下。酯化反應的反應時間宜為5小時以下，特佳為2～3.5小時。又，縮聚反應的反應時間宜為3小時以下，特佳為1～2小時。

【0036】

以批次式縮聚法製造本發明之共聚聚酯樹脂的情況，酯化反應溫度通常為220～250℃，宜為230～245℃。又，反應槽內的壓力通常為0.2～0.4MPa，宜為

0.25~0.30MPa。又，縮聚反應可以單一階段進行，亦可分成多個階段進行。以單一階段進行的情況，進行漸次減壓及升溫，最終溫度為260~280℃，宜為265~275℃的範圍，最終壓力通常為3hPa以下，宜為0.5hPa以下。酯化反應的反應時間宜為4小時以下，特佳為2~3小時。又，縮聚反應的反應時間宜為5小時以下，特佳為1~3小時。

【0037】

然後，藉由連續式酯交換反應製造低縮聚物的情況，製備含有對苯二甲酸二甲酯與相對於對苯二甲酸二甲酯1莫耳而言為1.1~1.6莫耳、宜為1.2~1.5莫耳之二醇的溶液，並將此溶液連續供給至酯交換反應步驟。酯交換反應溫度通常為200~270℃，宜為230~265℃。酯交換法的情況，除了縮聚觸媒以外，必須使用酯交換觸媒。與該連續式縮聚相同地使所得之低縮聚物進行反應。

【0038】

又，藉由批次式酯交換反應製造低縮聚物的情況，在批次式反應器中投入對苯二甲酸二甲酯與相對於對苯二甲酸二甲酯1莫耳而言為2.3~2.0莫耳、宜為2.2~2.0莫耳的二醇，在酯交換觸媒存在下進行反應。與進行該酯化反應的情況相同地使所得之低縮聚物縮聚。

【0039】

作為縮聚觸媒，可使用銻化合物、鍺化合物、鈦化合物、鋁化合物的至少一種。作為該銻化合物，可列舉例如：三氧化銻、五氧化銻、乙酸銻、乙醇酸銻等。此等之中，宜為三氧化銻、乙酸銻、乙醇酸銻，特佳為三氧化銻。相對於生成之共聚聚酯樹脂，按銻元素計，宜含有50~400ppm的該等銻化合物，再佳為100~350ppm，特佳為150~300ppm。

【0040】

又，作為該鍺化合物，可列舉例如：結晶性二氧化鍺、非晶性二氧化鍺、四氧化鍺、氫氧化鍺、草酸鍺、氯化鍺、四乙氧化鍺、四正丁氧化鍺、亞磷酸鍺等化合物等。此等之中，更佳為結晶性二氧化鍺、非晶性二氧化鍺，特佳為非晶性二氧化鍺。相對於生成之共聚聚酯樹脂，按鍺元素計，宜含有10～100ppm的該等鍺化合物，再佳為30～70ppm，特佳為30～50ppm。

【0041】

又，作為該鈦化合物，可列舉例如：鈦酸四乙酯、鈦酸四異丙酯、鈦酸四正丙酯、鈦酸四正丁酯等鈦酸四烷酯及此等的部分水解物、乙酸鈦、草酸氧鈦、草酸氧鈦銨、草酸氧鈦鈉、草酸氧鈦鉀、草酸氧鈦鈣、草酸氧鈦鋁等草酸氧鈦化合物、偏苯三甲酸鈦、硫酸鈦、氯化鈦、鹵化鈦的水解物、溴化鈦、氟化鈦、六氟化鈦酸鉀、六氟化鈦酸銨、六氟化鈦酸鈷、六氟化鈦酸錳、乙醯丙酮鈦、與羥基多元羧酸或含氮多元羧酸的鈦錯合物、由鈦及矽或鋯所構成之複合氧化物、鈦醇鹽與磷化合物的反應物等。此等之中，宜為四異丙氧化鈦、四丁氧化鈦、草酸氧鈦鉀，特佳為四丁氧化鈦。相對於生成之共聚聚酯樹脂，按鈦元素計，宜含有1～50ppm的此等鈦化合物，再佳為2～20ppm，特佳為3～10ppm。

【0042】

作為縮聚觸媒，考量再生性(耐熱性、熱氧化穩定性)，特佳為鋁化合物。鋁化合物較佳係與磷化合物併用。作為構成製造本發明之共聚聚酯樹脂時使用之聚合觸媒的鋁化合物並未限定，可使用公知的鋁化合物。

【0043】

作為鋁化合物，具體可列舉：乙酸鋁、鹼性乙酸鋁、乳酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、氫氧化氯化鋁及乙醯丙酮鋁、草酸鋁等有機鋁化合物及此等的部分水解物等。此等之中，宜為羧酸鹽、無機酸鹽及螯合物，此等之中，更佳為乙酸鋁、鹼性乙酸鋁、乳酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁、氫氧化氯化鋁及乙醯丙酮鋁，再佳為乙酸鋁、鹼性乙酸鋁、氯化鋁、氫氧化鋁及氫氧化氯化鋁，特佳為乙酸鋁、鹼性乙酸鋁。

【0044】

聚合觸媒中所使用的鋁化合物的使用量，按鋁原子計，相對於所得之聚酯樹脂的總質量，宜使其殘留15～40ppm，更佳為17～38ppm，再佳為20～35ppm。鋁原子的殘留量未達上述範圍的情況，有觸媒活性變得不良的疑慮。另一方面，若鋁原子的殘留量超過上述範圍，可能有熱穩定性及熱氧化穩定性降低的問題、因鋁導致異物產生、著色增加的問題。另外，如上所述，鋁化合物即使在聚酯聚合時放置在減壓環境下，作為聚合觸媒的使用量幾乎殘留100%，因此可將使用量視為殘留量。可稍微犧牲共聚聚酯樹脂之特性的情況，共聚聚酯樹脂中的鋁原子之含量亦可為9～42ppm。

【0045】

聚合觸媒中所使用的磷化合物並無特別限定，若使用磷酸系化合物、次磷酸系化合物，觸媒活性的提升效果大而較佳，此等之中，若使用磷酸系化合物，觸媒活性的提升效果特別大而較佳。

【0046】

此等的磷化合物之中，若使用同一分子內具有酚部的磷化合物，則樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性的提升效果大而較佳。只要是具有酚結構的磷化合物

則未特別限定，但若使用選自由同一分子內具有酚部的磷酸系化合物、次磷酸系化合物所構成之群組中的一種或兩種以上的化合物，則觸媒活性的提升效果與樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性的提升效果兩者皆大而較佳。此等之中，若使用一種或兩種以上的同一分子內具有酚部的磷酸系化合物，則觸媒活性的提升效果與樹脂之熱穩定性及熱氧化穩定性的提升效果兩者皆特別大而較佳。

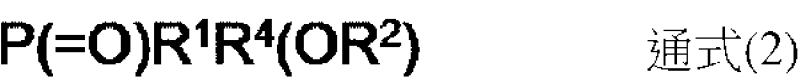
【0047】

又，作為同一分子內具有酚部的磷化合物，可列舉下述通式(1)、(2)表示的化合物等。

【0048】



【0049】



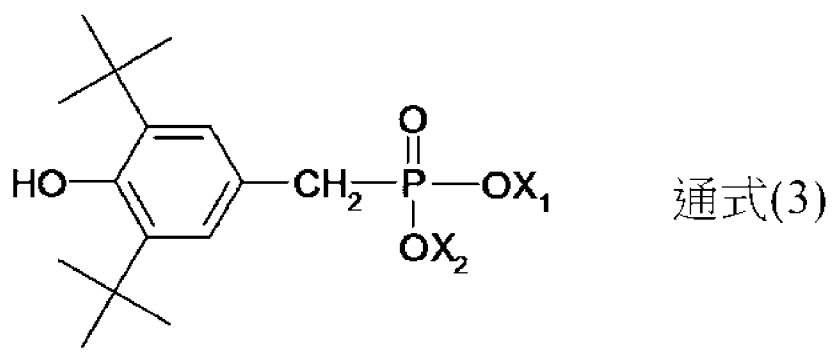
【0050】

(通式(1)至(2)中，R¹表示包有酚部之碳數6～50的烴基、含有烴基或鹵素基或烷氧基或胺基等取代基及酚部的碳數6～50的烴基；R⁴表示氫、碳數1～50的烴基、含有烴基或鹵素基或烷氧基或胺基等取代基的碳數1～50之烴基；R²、R³分別獨立地表式氫、碳數1～50的烴基、含有烴基或烷氧基等取代基之碳數1～50的烴基；惟，烴基亦可含有分支結構、環己基等脂環結構、苯基、萘基等芳香環結構；R²與R⁴的末端彼此亦可鍵結)。

【0051】

作為該同一分子內具有酚部的磷化合物，可列舉例如：對羥基苯基磷、對羥基苯基磷酸二甲酯、對羥基苯基磷酸二乙酯、對羥基苯基磷酸二苯酯、雙(對羥基苯基)次磷酸、雙(對羥基苯基)次磷酸甲酯、雙(對羥基苯基)次磷酸苯酯、對羥基苯基苯基次磷酸、對羥基苯基苯基次磷酸甲酯、對羥基苯基苯基次磷酸苯酯、對羥基苯基次磷酸、對羥基苯基次磷酸甲酯、對羥基苯基次磷酸苯酯等。其他可列舉下述通式(3)表示的磷化合物。

【0052】



【0053】

通式(3)中，X₁、X₂分別表示氫、碳數1～4的烷基或1價以上的金屬。

又，X₁中，金屬為2價以上，亦可不存在X₂。再者，亦可配置相對於磷化合物而言相當於金屬的剩餘價數之陰離子。

金屬宜為Li、Na、K、Ca、Mg、Al。

【0054】

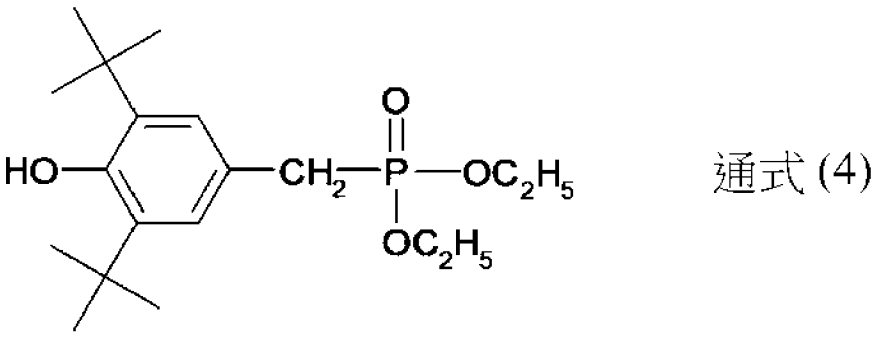
若在聚酯的聚合時添加該等同一分子內具有酚部的磷化合物，則鋁化合物的觸媒活性提升，且經聚合之聚酯樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性亦提升。其理由據認為係因為磷化合物中的受阻酚部分使聚酯樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性提升。此情況中，若磷化合物的殘留量少於31ppm，則上述的熱穩定性及熱

氧化穩定性的提升效果變小，結果可能無法呈現本發明之聚酯樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性的改善效果、著色的改善效果。

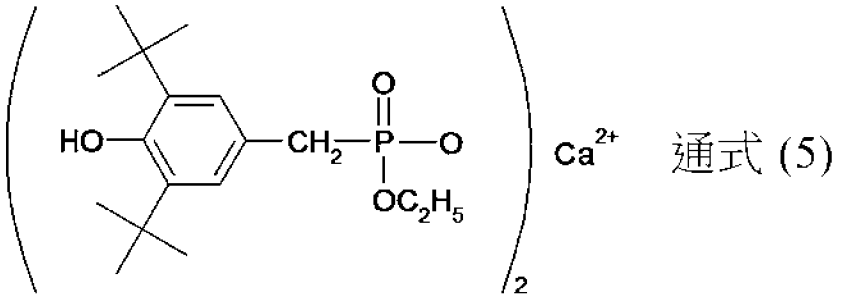
【0055】

上述之中，宜作為縮聚觸媒使用的磷化合物係選自下述化學式(4)、化學式(5)表示之化合物中的至少一種磷化合物。

【0056】



【0057】



【0058】

作為上述的化學式(4)所示之化合物，市售有Irganox1222(BASF公司製)。又，作為化學式(5)所示之化合物，市售有Irganox1425(BASF公司製)，可加以使用。

【0059】

聚合觸媒中所使用的磷化合物的使用量，按磷原子計，相對於所得之共聚酯樹脂的總質量，宜為殘留31～104ppm，更佳為39～102ppm，再佳為48～

92ppm。若未達上述下限，則熱穩定性及熱氧化穩定性的提升效果可能變差。另一方面，若超過上述上限，則可能降低聚合活性。另外，如上所述，磷化合物，在聚酯樹脂的聚合時放置在減壓環境下時，作為觸媒而在最初添加至系統中的使用量一部分會被去除至系統外，但此去除量大致上為固定的比例，因此考量去除比例並以殘留量來進行規定即可說是適當。可稍微犧牲共聚聚酯樹脂之特性的情況，共聚聚酯樹脂中的磷原子的含量亦可為19~125ppm。

關於熱穩定性，可為0.7以下，宜為0.6以下，最佳可為0.5以下。

【0060】

又，如上所述，本發明中，磷化合物相對於鋁化合物的比例亦為重要。具體而言，本發明中，聚酯樹脂中磷原子相對於鋁原子的莫耳比(P/Al比)宜大於0且在2.6以下，更佳為0.2~2.4，再佳為0.4~2.3。鋁化合物即使單獨作為聚合觸媒使用亦無法充分發揮觸媒活性。除了鋁化合物以外亦以特定的比例併用磷化合物以作為聚合觸媒，藉此可充分提高觸媒活性。若聚酯樹脂中磷原子相對於鋁原子的莫耳比在上述範圍外，則有無法充分發揮作為聚合觸媒之功能的疑慮。

【0061】

本發明中，除了上述鋁化合物及磷化合物以外，在無損本發明效果的範圍內，為了更提升觸媒活性，亦可併用鈦化合物、錫化合物、銻化合物等含金屬之縮聚觸媒。此情況中，就銻化合物而言，相對於所得之聚酯樹脂的質量，按銻原子計宜為10ppm以下，就鈦化合物而言，相對於所得之聚酯樹脂的質量，按鈦原子計宜為3ppm以下，就錫化合物而言，相對於所得之聚酯樹脂的質量，按錫原子計宜為3ppm以下。然而，從本發明之目的來看，宜盡可能不使用此等的鈦化合物、錫化合物、銻化合物等含金屬之縮聚觸媒。又，一般用作聚合觸媒

的銻化合物，如上所述，因為樹脂的熱穩定性及熱氧化穩定性的提升效果不佳，因此本發明中宜限制其使用。

【0062】

又，本發明的共聚聚酯樹脂之製造中，為了提升聚合活性、降低所製造之共聚聚酯樹脂中的乙醛(以下有時簡稱AA)含量以提升氣味性，亦可併用鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物。AA係會在共聚聚酯樹脂的合成時作為副產物而生成的成分。作為鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物，可列舉：鋰、鈉、鉀、銣、銻、銩、鈣、鋇、鋇、鋇、鋇、鎂的化合物，宜為鋰、鈉、鉀、鈣、鎂的化合物，再佳為鋰、鈉、鉀的化合物，最佳為鋰、鉀的化合物。作為具體的鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物，可列舉：此等元素的乙酸鹽(例如乙酸鋰)等羧酸鹽、烷氧化物等。此等可作為粉體、水溶液、乙二醇溶液等而添加至反應系統。就鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物的使用量而言，宜為共聚聚酯樹脂中的鹼金屬元素及/或鹼土金屬元素(例如鋰元素)之含量為0.1~100ppm者，再佳為0.1~60ppm，最佳為0.1~50ppm。另外，此含量係將源自作為二羧酸成分而含有於本發明之共聚聚酯樹脂中的磺基間苯二甲酸鈉之鈉元素的含量排除所得到的值。若共聚聚酯樹脂中的鹼金屬元素及/或鹼土金屬元素的含量超過100ppm，則有熱穩定降低的傾向。另一方面，聚酯樹脂中的AA含量宜為150ppm以下，更佳為120ppm，再佳為110ppm以下，最佳為80ppm以下。若AA的含量超過150ppm，則有氣味性降低的傾向。

【0063】

直接酯化法的情況中，該縮聚觸媒可在酯化反應開始前或是加壓酯化反應結束後到初期縮聚反應開始前的任意時間點添加。惟使用銻化合物或鈦化合物

作為縮聚觸媒的情況中，宜在酯化反應前添加。又，其他縮聚觸媒、熱穩定劑、添加物宜在酯化反應後添加。

【0064】

又，酯交換法的情況中，該縮聚觸媒可在酯交換反應開始之前到初期縮聚反應開始之前的任意時間點添加。然而，鈦化合物不僅有作為縮聚觸媒的功能，亦有作為酯交換觸媒的功能，因此宜在酯交換反應開始之前添加。又，其他縮聚觸媒、熱穩定劑、添加物宜在酯交換反應結束之後添加。作為酯交換觸媒，以乙酸錳、乙酸鎂、四丁氧化鈦等鈦化合物等為適宜。酯交換觸媒必須在酯交換反應開始前添加。

【0065】

又，使用上述鋁化合物以外之觸媒時，可使用磷化合物作為穩定劑。作為磷化合物，可列舉例如：磷酸、亞磷酸、磷及此等的衍生物等。作為較佳具體例，可列舉：磷酸、磷酸三甲酯、磷酸三丁酯、磷酸三苯酯、磷酸單甲酯、磷酸二甲酯、磷酸單丁酯、磷酸二丁酯、亞磷酸、亞磷酸三甲酯、亞磷酸三丁酯、甲基膦酸、甲基膦酸二甲酯、乙基膦酸二甲酯、苯基膦酸二甲酯、苯基膦酸二乙酯、苯基膦酸二苯酯。此等之中，磷酸三甲酯、磷酸特別理想。相對於生成之共聚聚酯，宜含有1～100ppm的該等磷化合物，再佳為3～70ppm，特佳為5～50ppm。

【0066】

為了改善共聚聚酯樹脂的色調，可摻合鈷化合物。藉由添加此鈷化合物，尤其可降低色彩b值。相對於共聚聚酯樹脂，按鈷原子計宜含有0.5～30ppm的鈷化合物，再佳為1～20ppm，特佳為1～15ppm的範圍。若鈷原子的含量超過上述

範圍，會因為鈷金屬的還原造成共聚聚酯樹脂變黑、藍色調變強、色彩L值未達50、或是色彩b值未達-5，進而導致商品價值降低。作為鈷化合物，可列舉：乙酸鈷、氯化鈷、苯甲酸鈷、鉻酸鈷等。此等之中，宜為乙酸鈷。

【0067】

由上述連續式縮聚法或批次式縮聚法所得之共聚聚酯樹脂，通常係從設於反應槽底部的抽出口抽出成股線狀，在水冷後裁切成碎屑狀或薄片狀。

【0068】

本發明的本質特徵、即游離的S2E2、T2SE2D之含量少的共聚聚酯樹脂，可藉由同時進行酯交換與酯化的方法、在酯化反應或酯交換反應的途中或是反應後追加添加特定的二醇成分並進行縮聚反應的方法來製造。其中較佳的方法係以後者的在酯化反應或酯交換反應的途中或是反應後追加添加特定的二醇成分並進行縮聚反應的方法來製造，特定的二醇成分宜為二乙二醇、乙二醇，更佳為二乙二醇。

例如，首先使已考慮追加添加量的原料單體進行酯化反應或酯交換反應，在該反應後添加二乙二醇，攪拌5分鐘以上之後再進行縮聚。追加添加的二乙二醇成分宜為所有二乙二醇成分的7.5～30莫耳%。

除此之外，首先使已考慮追加添加量的原料單體進行酯化反應或酯交換反應，在其反應途中添加二乙二醇，進一步在反應後追加添加二乙二醇，攪拌5分鐘以上之後進行縮聚。追加添加的二乙二醇成分宜為所有二乙二醇成分的5～20莫耳%。

再者，首先使已考慮追加添加量的原料單體進行酯化反應或酯交換反應，在其反應途中添加二乙二醇，進一步在反應後追加添加二乙二醇，攪拌5分鐘以

上之後進行縮聚。追加添加的二醇(二乙二醇+乙二醇)成分較佳為所有二醇(二乙二醇+乙二醇)成分的7.5~30莫耳%。

然後使抽出成股線狀並水冷後裁切成碎屑狀或薄片狀者在二乙二醇、三乙二醇的蒸氣中接觸一定時間，藉此亦可減少S2E2、T2SE2D。詳細的機制雖尚不明確，但據認為係藉由二乙二醇、三乙二醇的蒸氣使環狀的S2E2、T2SE2D進行開環。

【0069】

本發明的聚酯樹脂組成物中，亦可因應需求在無損作為本發明之特性的範圍內含有各種添加劑。作為添加劑，可列舉：例如顏料等的著色劑、增色劑(toner)、耐熱穩定劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、光穩定劑、塑化劑、改質劑、抗靜電劑、阻燃劑、染料等，為了改善聚酯樹脂組成物的著色性，宜為氧化鈦、增色劑。氧化鈦的添加量為0至20000ppm，宜為0.1ppm至15000ppm，可為0.2ppm至13000ppm。增色劑的添加量為0.1ppm至100ppm，宜為0.5至90ppm，可為1~80ppm。作為增色劑，可使用酞青素系、二苯乙烯雙苯并呋啉衍生物。具體為Clariant公司製SOLVAPERM BLUE RLS、PVfast BLUE A4R、HOSTALUX KS、Eastman Kodak公司製的OB-1等，其中特佳為在250°C以上開始熔融而在約300°C熔融結束之型態的Clariant公司製Solvent Blue系列的製品。此增色劑因為具有與聚酯自身之熔點(230~265°C)相同的熔點，故與聚酯的混合溶解性極佳，在熔融機械內的熔融均勻性優良，而成為紡紗操作性良好者。

[實施例]

【0070】

以下使用實施例及比較例具體說明本發明，但本發明不因此等實施例的態樣而有任何限定，在不脫離本發明之主旨的範圍內可適當變更。另外，實施例中的特性值之評價係依照以下的方法。

【0071】**(1)共聚聚酯樹脂的組成比**

將約5mg的共聚聚酯樹脂試料溶解於0.7ml的氘代氯仿與三氟乙酸之混合溶液(體積比9/1)，使用¹H-NMR(瓦里安製，UNITY50)求出組成比。

【0072】**(2)S2E2含量**

將50mg的共聚聚酯樹脂溶解於1mL的六氟異丙醇/氯仿混合液(容量比=1/9)，再加入4mL的氯仿以進行稀釋。在其中加入10mL的甲醇以使聚合物沉澱後，進行離心分離。將離心分離後的上清液進行濃縮乾燥固化，以0.4mL的二甲基甲醯胺進行再溶解。使用此溶液，藉由高速液體層析儀測定S2E2含量。

裝置：Waters ACQUITY UPLC

管柱：Waters BEH-C18 2.1×150mm(沃特斯製)

【0073】**(3)T2SE2D含量**

以與上述S2E2含量測定相同的方法，藉由高速液體層析儀測定T2SE2D含量。

【0074】**(4)極限黏度(IV)**

精秤在60°C乾燥24小時後的試料0.1g，將其溶解於25mL的酚/四氯乙烷(3/2(質量比))的混合溶劑，使用奧式黏度計測定30°C極限黏度(IV)。

【0075】

(5)數量平均分子量

使用氯仿/六氟異丙醇混合溶劑(容量比=9/1)作為溶劑，並藉由使用作為檢定標準之聚苯乙烯的沃特斯(Waters)凝膠穿透層析技術來測定數量平均分子量。將氯仿/六氟異丙醇混合溶劑(容量比=9/1)作為溶析液，得到聚苯乙烯換算的測定值。

【0076】

(6)羧基末端基濃度(AV)

精秤在60°C乾燥24小時後的試料0.2g，將此時的重量設為W(g)。將10ml的苧醇與已秤量之試料加入試管中，將試管浸入已加熱至205°C的油浴，一邊以玻璃棒攪拌，一邊使試料溶解。將溶解時間為3分鐘、5分鐘、7分鐘時的試料分別設為A、B、C。然後另外準備試管，僅在其中放入苧醇，並以相同的程序進行處理，將溶解時間為3分鐘、5分鐘、7分鐘時的試料分別設為a、b、c。使用預先已知係數的0.04mol/l之氫氧化鉀溶液(乙醇溶液)進行滴定。指示劑係使用酚紅，將從黃綠色轉變成淡紅色的時間點設為終點，求出氫氧化鉀溶液的滴定量(ml)。將試料A、B、C的滴定量設為XA、XB、XC(ml)。將試料a、b、c的滴定量設為Xa、Xb、Xc(ml)。使用與各溶解時間對應的滴定量XA、XB、XC，藉由最小平方方法求出在溶解時間0分鐘的滴定量V(ml)。相同地使用Xa、Xb、Xc，求出滴定量V0(ml)。然後依照下式5求出AV。

$$AV(eq/t)=[(V-V_0) \times NF \times 1000]/W \quad (\text{式5})$$

NF：0.04mol/l氫氧化鉀溶液的係數

W：試料重量(g)

【0077】

(7)色調(色彩b值及色彩L值)

使用色彩計(日本電色公司製，Model 1001DP)測定共聚聚酯樹脂之碎屑的色彩，求出色彩b值及色彩L值。

【0078】

(8)熔點

使用TA Instruments公司製的差示熱分析計(DSC)TAS100型熱分析系統進行測定。將 7.5 ± 0.3 mg的聚酯樹脂之試料放入鋁製的鍋，使用熔點測定器加熱至 280°C ，保持1分鐘後，以液態氮急冷。之後，以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 的升溫速度將試料從室溫加熱至 300°C ，測定熔點(T_m)。 T_m 為各峰值的極大部分之溫度。

【0079】

(9)玻璃轉移點(T_g)

使用SEICO電子工業公司製的差示掃描熱量計(型號：DSC220)，以升溫速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 將5mg的試料從 -40°C 升溫至 120°C ，從所得之吸熱曲線求出。將玻璃轉移溫度以下的基線之延長線與遷移部中呈現最大斜率之切線的交點溫度設為玻璃轉移溫度(T_g)。

【0080】

(10)鋁原子含量

使0.1g的試料溶解於6M鹽酸溶液，放置一天之後，以純水進行稀釋，作為1.2M鹽酸測定用溶液。對於所製備之溶液試料進行高頻電漿發光分析，藉此求出。

【0081】

(11)磷原子含量

藉由將1g的試料在碳酸鈉共存下進行乾式灰化分解的方法、或是將其在硫酸/硝酸/過氯酸的混合液或硫酸/過氧化氫水的混合液中進行濕式分解的方法，使磷化合物成為正磷酸。然後，在1莫耳/L的硫酸溶液中，使鉬酸鹽反應以形成磷鉬酸，以硫酸肼將其還原而生成雜多藍。藉由吸光光度計(島津製作所製，UV-150-02)測定在波長830nm的吸光度。從預先製作的校正曲線對於試料中的磷原子的量進行定量。

【0082】

(12)鈦原子含量

精秤1g的試料至鉑製坩堝中，在電爐中使其碳化、灰化。以硫酸氫鉀將殘渣熔融後，以稀鹽酸使其溶解，使用二安替比林基甲烷(Diantipryl Methane)比色法測定鈦酸四丁酯(有時簡稱TBT)的含量。按鈦原子計，以ppm表示單位。

【0083】

(13)銻原子含量

將1g的試料在硫酸/過氧化氫水的混合液中進行濕式分解。然後加入亞硝酸鈉，使銻原子成為 Sb^{5+} ，添加亮綠(Brilliant Green)以生成與銻的藍色錯合物。以甲苯萃取該錯合物後，使用吸光光度計(島津製作所製，UV-150-02)測定在波長625nm的吸光度，從預先製作的校正曲線對於試料中的銻原子量進行比色定量。

【0084】**(14)鈷原子含量**

將1g的試料在鉑坩堝中進行灰化分解，加入6莫耳/L的鹽酸，使其蒸發乾燥固化。以1.2莫耳/L的鹽酸將其溶解，使用ICP發光分析裝置(島津製作所製，ICPS-2000)測定發光強度。從預先製作的校正曲線對於試料中的鈷原子量進行定量。

【0085】**(15)鋰原子含量**

秤量1g的試料至鉑製坩堝，在加熱板上進行預碳化至400°C為止。之後，使用Yamato Scientific公司製電爐FO610型，在550°C進行灰化處理8小時。灰化後，添加6.0N的鹽酸、少量的氫氟酸，在加熱板上進行酸分解，進行加熱處理至酸完全揮發為止。酸分解結束後，藉由高頻感應耦合電漿發光分析裝置(Hitachi High-Tech Science Corporation公司製，SPECTROBLUE)測定使用1.2N的鹽酸20mL進行定容所得之測定液中的鋰元素濃度，算出試料中的鋰元素含量。

【0086】**(16)模具污染及異物附著**

將已乾燥的共聚聚酯樹脂試料投入附薄片用模具的擠製機，使厚度約0.5mm的薄片連續成形2天。依照以下的基準，以肉眼評價模具出口的污漬附著的狀態及薄片表面的異物附著之狀態。

(評價基準)

◎：模具出口幾乎無污漬附著，薄片表面狀態良好

○：模具出口附著些微污漬，但薄片表面狀態良好

△：模具出口附著少許污漬，薄片表面附著少許異物

×：模具出口的污漬附著非常嚴重，薄片表面附著大量異物

【0087】

(17)霧度值

使用射出成形機(名機製作所製，M-150C-DM)，在280°C使共聚聚酯樹脂熔融，在模具溫度10°C使厚度2～11mm的階梯狀成形板成形。以霧度計(日本電色公司製，Model NDH2000)測定成形板的厚度4mm之部分的霧度值(%)。

【0088】

(18)DSC

在Yamato DP63乾燥機中，將試料於120°C放置120分鐘。使用差示掃描型熱量計(DSC)，以20°C/min將此試料從-100°C升溫至300°C，然後以50°C/min降溫至-100°C，再以20°C/min從-100°C升溫至300°C。確認在兩次的升溫過程中是否顯示出融解峰值。在兩次升溫過程中任一次皆未顯示出融解峰值者評為「○」，只要在一次升溫的過程中顯示出融解峰值者則評為「×」。

【0089】

(19)熱穩定性評價：熱氧化分解參數(TD)

測定共聚聚酯樹脂的極限黏度(IV)，作為加熱試驗前的IV([IV]_i)。另一方面，將已乾燥的共聚聚酯樹脂之顆粒3g放入玻璃製試管，在氮氣環境下浸漬於280°C的油浴120分鐘以使其熔融，測定加熱後的IV([IV]_{fi})。從[IV]_i及[IV]_{fi}藉由下式求出TD。

$$TD=0.245\{[IV]_{fi}^{-1.47}-[IV]_i^{-1.47}\}$$

共聚聚酯樹脂的熱氧化分解參數(TD)的值越小，表示熱穩定性越高。

【0090】

(20)聚酯樹脂中的乙醛(AA)含量：

在經氮氣取代的玻璃小瓶中放入試料/蒸餾水=1g/2cc，將小瓶的上部進行密封，於160℃進行萃取處理2小時。冷卻後，以高感度氣相層析儀測定萃取液中的乙醛含量，以ppm表示濃度。作為氣味性評價，係將乙醛含量為80ppm以下評為◎，將多於80ppm且在120ppm以下評為○，將多於120ppm且未達160ppm評為△～○，將160ppm以上評為×。

【0091】

(實施例1)

以使樹脂組成為表1所示之值的方式，製備包含高純度對苯二甲酸(TPA)、癸二酸(相當於碳數10的脂肪族酸)及磺基間苯二甲酸鈉二甲酯(GCM)作為二羧酸成分、並包含乙二醇(EG)及二乙二醇(DEG)作為二醇成分的漿料。惟，漿料中所有二醇成分相對於二羧酸成分的莫耳比(G/A)係調整為2.2。然後將此漿料連續供給至預先殘留有反應物的第1酯化反應槽。然後在攪拌下，在槽內壓力0.15MPa、257℃的條件下，以平均滯留時間成為3小時的方式進行酯化反應。將所得之反應物轉移至第2酯化反應槽，在槽內壓力0.05MPa下進行攪拌，並且在257℃的條件下，以平均滯留時間成為1小時的方式進行酯化反應。然後將所得之反應物轉移至第3酯化反應槽，在攪拌下，於槽內壓力0.05MPa、257℃的條件下進行酯化反應。

【0092】

對於所生成之寡聚物添加其量相當於酯化反應前添加之量的20%的二乙二醇以使其與目標組成一致，攪拌15分鐘以使其反應。

【0093】

在此酯化反應產物中添加既定量的鋁化合物(鹼性乙酸鋁)的乙二醇溶液及磷化合物(Irganox1222：該化學式(4)的化合物)的乙二醇溶液以作為聚合觸媒，將其連續供給至第1縮聚反應槽，在攪拌下，於261°C、6.7kPa花費1小時進行縮聚反應，然後在第2縮聚反應槽中，在攪拌下，於272°C、0.6kPa花費1小時進行縮聚反應，進一步在最終縮聚反應槽中，在攪拌下，於275°C、0.10~0.20kPa花費1小時進行縮聚反應。縮聚反應後，使反應物通過高分子過濾器，將熔融狀態的共聚聚酯樹脂從模具的噴嘴抽出成股線狀，在冷卻浴中進行水冷後，裁切成碎屑狀。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0094】

(實施例2~4)

實施例2~4係改變磺基間苯二甲酸鈉(GCM)之量的例子。具體而言，以樹脂組成為表1所示之值的方式變更對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸、乙二醇及二乙二醇的摻合比例，除此之外，與實施例1相同地得到共聚聚酯樹脂。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0095】

(實施例5、6)

實施例5、6係改變二乙二醇(DEG)之量的例子。具體而言，以使樹脂組成為表1所示之值的方式變更對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸、乙二醇及二乙二醇的摻合比例，除此之外，與實施例1相同地得到共聚聚酯樹脂。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0096】

(實施例7~9)

實施例7~9係改變數量平均分子量及/或羧基末端基濃度(AV)的例子。具體而言，以使數量平均分子量及/或羧基末端基濃度(AV)為表1所示之值的方式調整反應條件(酯化反應的平均滯留時間)，除此之外，與實施例1相同地得到共聚聚酯樹脂。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0097】

(實施例10~12)

實施例10~12係改變聚合觸媒的鋁化合物及/或磷化合物之量的例子。具體而言，以使殘存鋁原子及/或磷原子的量為表1所示之值的方式調整鋁化合物及/或磷化合物的添加量，除此之外，與實施例1相同地得到共聚聚酯樹脂。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0098】

(實施例13、14)

實施例13、14係為了降低聚合物中的乙醛含量來改善氣味性而進一步在漿料中摻合乙酸鋰的例子。具體而言，以使樹脂組成為表1所示的的方式，製備包含高純度對苯二甲酸(TPA)及磺基間苯二甲酸鈉二甲酯(GCM)、癸二酸作為二羧酸成分、並包含乙二醇(EG)及二乙二醇(DEG)及乙酸鋰作為二醇成分的漿料。然而，漿料中所有二醇成分相對於二羧酸成分之莫耳比(G/A)係調整為2.2。然後將此漿料連續供給至預先殘留有反應物的第1酯化反應槽。然後，在攪拌下，在槽內壓力0.15MPa、257°C的條件下，以平均滯留時間成為3小時的方式進行酯化反應。將所得之反應物轉移至第2酯化反應槽，在槽內壓力0.05MPa、攪拌下、257°C的條件下，以平均滯留時間為1小時的方式進行酯化反應。然後將所得之

反應物轉移至第3酯化反應槽，在攪拌下、槽內壓力0.05MPa、257°C的條件下進行酯化反應。

【0099】

對於所生成之寡聚物添加其量相當於酯化反應前添加之量的20%的二乙二醇以使其與目標組成一致，攪拌15分鐘以使其反應。

【0100】

在此酯化反應產物中添加既定量的鋁化合物(鹼性乙酸鋁)的乙二醇溶液及磷化合物(Irganox1222：該化學式(4)的化合物)的乙二醇溶液以作為聚合觸媒，將其連續供給至第1縮聚反應槽，在攪拌下，於261°C、6.7kPa花費1小時進行縮聚反應，然後在第2縮聚反應槽中，在攪拌下，於272°C、0.6kPa花費1小時進行縮聚反應，進一步在最終縮聚反應槽中，在攪拌下，於275°C、0.10~0.20kPa花費1小時進行縮聚反應。縮聚反應後，使反應物通過高分子過濾器，將熔融狀態的共聚聚酯樹脂從模具的噴嘴抽出成股線狀，在冷卻浴中進行水冷後，裁切成碎屑狀。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0101】

(實施例15)

實施例15係使用銻化合物及鈷化合物代替鋁化合物以作為聚合觸媒的例子。具體而言，以使樹脂組成為表1所示之值的方式，製備包含高純度對苯二甲酸(TPA)及磺基間苯二甲酸鈉二甲酯(GCM)、癸二酸作為二羧酸成分、並包含乙二醇(EG)及二乙二醇(DEG)作為二醇成分的漿料。惟，漿料中所有二醇成分相對於二羧酸成分的莫耳比(G/A)係調整為2.2。然後將此漿料連續供給至預先殘留有反應物的第1酯化反應槽。然後在攪拌下、槽內壓力0.15MPa、257°C的條件下，

以平均滯留時間成為3小時的方式進行酯化反應。將所得之反應物轉移至第2酯化反應槽，在攪拌下、槽內壓力0.05MPa、257°C的條件下，以平均滯留時間成為1小時的方式進行酯化反應。然後將所得之反應物轉移至第3酯化反應槽，在攪拌下、槽內壓力0.05MPa、257°C的條件下進行酯化反應。

【0102】

對於所生成之寡聚物添加其量相當於酯化反應前添加之量的20%的二乙二醇以使其與目標組成一致，攪拌15分鐘以使其反應。

【0103】

對於此酯化反應產物添加劑定量的銻化合物(三氧化銻)之乙二醇溶液、鈷化合物(乙酸鈷)之乙二醇溶液及磷化合物(Irganox1222：該化學式(4)的化合物)之乙二醇溶液以作為聚合觸媒，將其連續供給至第1縮聚反應槽，在攪拌下，於261°C、6.7kPa花費1小時進行縮聚反應，然後在第2縮聚反應槽中，在攪拌下，於272°C、0.6kPa花費1小時進行縮聚反應，進一步在最終縮聚反應槽中，在攪拌下，於275°C、0.10~0.20kPa花費1小時進行縮聚反應。縮聚反應後，使反應物通過高分子過濾器，將熔融狀態的共聚聚酯樹脂從模的噴嘴抽出成股線狀，在冷卻浴中水冷後，裁切成碎屑狀。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0104】

(實施例16、17)

實施例16、17係使用鈦化合物代替鋁化合物以作為聚合觸媒例子。具體而言，以使樹脂組成為表1所示的值得方式，製備包含高純度對苯二甲酸(TPA)及磺基間苯二甲酸鈉二甲酯(GCM)、癸二酸作為二羧酸成分、並包含乙二醇(EG)及二乙二醇(DEG)及乙酸鋰作為二醇成分的漿料。惟，漿料中所有二醇成分相對

於二羧酸成分的莫耳比(G/A)係調整為2.2。然後將此漿料連續供給至預先殘留有反應物的第1酯化反應槽。然後，在攪拌下、槽內壓力0.15MPa、257°C的條件下，以平均滯留時間成為3小時的方式進行酯化反應。將所得之反應物轉移至第2酯化反應槽，在攪拌下、槽內壓力0.05MPa、257°C的條件下，以平均滯留時間成為1小時的方式進行酯化反應。然後，將所得之反應物轉移至第3酯化反應槽，在攪拌下、槽內壓力0.05MPa、257°C的條件下進行酯化反應。

【0105】

對於所生成的寡聚物添加其量相當於酯化反應前添加之量的20%的二乙二醇以使其與目標組成一致，攪拌15分鐘以使其反應。

【0106】

對於此酯化反應產物添加一定量的鈦酸四丁酯(TBT)之1-丁醇溶液及磷化合物(Irganox1222：該化學式(4)的化合物)之乙二醇溶液作為聚合觸媒，將其連續供給至第1縮聚反應槽中，在攪拌下，於261°C、6.7kPa花費1小時進行縮聚反應，然後在第2縮聚反應槽中，在攪拌下，於272°C、0.6kPa花費1小時進行縮聚反應，進一步在最終縮聚反應槽中，在攪拌下，於275°C、0.10~0.20kPa花費1小時進行縮聚反應。在縮聚反應後，使反應物通過高分子過濾器，將熔融狀態的共聚聚酯樹脂從模的噴嘴抽出至股線狀，在冷水浴中進行水冷後，裁切成碎屑狀。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0107】

(實施例18、19)

實施例18、19係為了改善著色性而進一步摻合氧化鈦的例子。具體而言，以成為表1所示之值的方式變更對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸、癸二酸、乙二醇

及二乙二醇的摻合比例、聚合觸媒的種類及量、羧基末端基濃度(AV)或數量平均分子量，然後將乙酸鋰摻合至漿料中，在添加聚合觸媒的同時，以相對於聚酯樹脂成為0.5ppm(實施例20)或12000ppm(實施例21)的方式添加氧化鈦CR930(石原產業製)，除此之外，與實施例1相同地得到共聚聚酯樹脂。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0108】

(實施例20、21)

實施例20、21係為了改善著色性而進一步添加增色劑的例子。具體而言，以成為表1所示之值的方式變更對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸、乙二醇及二乙二醇的摻合比例、聚合觸媒的種類及量、羧基末端基濃度(AV)或數量平均分子量，然後在添加聚合觸媒的同時，以相對於聚酯樹脂成為0.1ppm(實施例22)或50ppm(實施例23)的方式添加Solvent Blue 45(Clarient製)作為增色劑，除此之外，與實施例1相同地得到共聚聚酯樹脂。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0109】

(實施例22、23)

實施例22、23係改變碳數6~40之脂肪族酸的種類的例子。具體而言，變更為二聚物酸(相當於碳數36的脂肪族酸)(實施例22)或己二酸(相當於碳數6的脂肪族酸)(實施例23)，除此之外，與實施例1相同地得到共聚聚酯樹脂。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0110】

(實施例24、25)

實施例24、25係改變癸二酸(碳數10的脂肪族酸)之量的例子。具體而言，以使樹脂組成為表1所示之值的方式變更對苯二甲酸、癸二酸(相當於碳數10的脂肪族酸)、磺基間苯二甲酸、乙二醇及二乙二醇的摻合比例，除此之外，與實施例1相同地得到共聚聚酯樹脂。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0111】

(比較例1)

比較例1係不使用磺基間苯二甲酸鈉(GCM)、碳數6~40的脂肪族酸作為二羧酸成分而僅使用對苯二甲酸的例子。具體而言，以使樹脂組成為表1所示之值的方式變更對苯二甲酸、乙二醇及二乙二醇的摻合比例，除此之外，與實施例1相同地得到共聚聚酯樹脂。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。另外，因為比較例1中未使用GCM，因此未進行S2E2、T2SE2D量的測定。

【0112】

(比較例2)

比較例2係磺基間苯二甲酸鈉(GCM)的量太少的例子。具體而言，以使樹脂組成為表1所示之值的方式變更對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸、乙二醇及二乙二醇的摻合比例，除此之外，與實施例1相同地得到共聚聚酯樹脂。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0113】

(比較例3)

比較例3係磺基間苯二甲酸鈉(GCM)的量過多的例子。具體而言，以使樹脂組成為表1所示之值的方式變更對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸、乙二醇及二乙二醇

醇的摻合比例，除此之外，與實施例1相同地得到共聚聚酯樹脂。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0114】

(比較例4)

比較例4係二乙二醇(DEG)的量過多的例子。具體而言，以使樹脂組成為表1所示之值的方式變更對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸、乙二醇及二乙二醇的摻合比例，除此之外，與實施例1相同地得到共聚聚酯樹脂。所得之共聚聚酯樹脂的評價結果顯示於表1。

【0115】

[表1]

項目		實施 例1	實施 例2	實施 例3	實施 例4	實施 例5	實施 例6	實施 例7	實施 例8	實施 例9	實施 例10	實施 例11	實施 例12	實施 例13	
樹脂 組成 (mol%)	對苯二 甲酸	89.50	80.50	89.92	85.20	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	
	二聚物 酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	己二酸	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	癸二酸	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	磺基間 苯二甲 酸鈉	0.50	9.50	0.08	4.80	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	
	乙二醇	98.10	97.70	98.00	98.00	94.10	90.20	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.90	98.00	
	二乙二 醇	1.90	2.30	2.00	2.00	5.80	9.80	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.10	2.00	
副產物 寡聚物 的含量 (ppm)	S2E2	4	29	2	15	5	8	9	3	2	2	2	3	3	
	T2SE2D	6	38	5	18	28	35	25	20	15	17	16	17	16	
樹脂物 性	極限黏 度(IV) (dl/g)	0.68	0.66	0.66	0.66	0.69	0.69	1.10	0.30	0.70	0.69	0.69	0.70	0.69	
	數量平 均分子 量	9000	6000	10000	10000	9000	9000	29000	4000	10000	10000	10000	10000	10000	
	羧基末 端基濃 度(AV) (eq/t)	16	12	12	12	12	12	5	12	24	14	12	12	12	
	色彩b值	1.2	1.5	1.2	2.2	3.5	9.8	1.5	1.2	1.5	2.0	1.2	1.1	9.0	
	色彩L 值	92.0	87.0	87.0	84.0	87.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0	
	熔點 (°C)	245	230	249	240	235	230	246	245	245	245	245	245	245	
	Tg(°C)	51	51	51	51	48	45	52	51	51	51	51	51	51	
殘留 金屬量 (ppm)	鋁	30	30	30	30	35	35	35	30	35	30	30	30	30	
	磷	77	77	77	77	90	90	90	77	90	90	65	100	2	
	磷原子 相對於 鋁原子 的莫耳 比	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.6	1.9	2.9	0.1	
	鈦	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	銻	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	鈷	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	鋰	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	
	氧化鈦(ppm)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
增色劑(ppm)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
性能 評價	模具污染及 異物附著		◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	
	透 明 性	霧度 值(%)	5.0	4.0	6.0	6.0	3.0	2.0	0.8	6.0	6.0	5.0	5.0	5.5	6.0
		DSC 測定	○	○	○	○	○	○	○	△ ○	○	○	○	○	○
	再 生 性	熱穩 定性 (TD)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.13	0.25	0.01	0.01	0.45	0.01	0.01	0.42	
	AA含量 (ppm)		60	80	70	80	80	80	105	80	80	80	80	75	55
	氣味性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎

項目			實施 例14	實施 例15	實施 例16	實施 例17	實施 例18	實施例 19	實施 例20	實施 例21	實施 例22	實施 例23	實施 例24	實施 例25	比較 例1	比較 例2	比較 例3	比較 例4	
樹脂 組成 (mol%)	對苯二甲 酸		89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	89.50	79.50	93.50	100.00	89.99	79.00	89.50	
	二聚物酸		-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	
	己二酸		-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	
	癸二酸		10	10	10	10	10	10	10	10	10	-	-	20	6	-	10	10	10
	磺基間苯 二甲酸鈉		0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	-	0.01	11.00	0.50
	乙二醇		98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.00	98.50	99.20	95.00	77.00	
	二乙二醇		2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	1.50	0.80	5.00	23.00
副產物 寡聚物 的含量 (ppm)	S2E2		2	3	2	2	2	2	1	3	4	4	4	4	-	1	50	28	
	T2SE2D		15	19	15	15	15	15	15	15	21	21	21	21	-	4	120	72	
樹脂 物性	極限黏度 (IV) (dl/g)		0.70	0.69	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.70	0.69	0.69	0.69	0.69	0.69	0.63	0.63	0.69	
	數量平均 分子量		10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	10000	9000	10000	9000	9000	
	羧基末端 基濃度 (AV) (eq/t)		14	12	12	12	14	14	12	12	16	16	16	16	-	15	19	10	
	色彩b值		1.2	1.2	7.0	10.0	0.5	0.3	0.2	-3.0	14.0	13.0	1.3	1.2	5.0	2.6	10.0	15.8	
	色彩L值		87.0	62.0	90.0	90.0	87.0	93.0	87.0	85.0	60.0	67.0	90.0	90.0	90.0	90.0	82.0	81.0	
	熔點(°C)		245	245	246	246	245	245	245	245	245	220	250	240	249	260	249	229	229
	Tg(°C)		51	51	52	52	51	51	51	51	51	40	55	45	55	78	51	51	40
殘留金 屬量 (ppm)	鋁		30	-	-	-	30	30	30	30	30	30	30	30	-	30	30	30	
	磷		2	50	2	2	77	77	77	77	77	77	77	77	-	77	77	77	
	磷原子相 對於鋁原 子的莫耳 比		0.1	-	-	-	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	-	2.2	2.2	2.2	
	鈦		-	-	10	50	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	-	
	銻		-	250	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	
	鈷		-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	鋰		50	-	15	15	6	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
氧化鈦(ppm)			-	-	-	-	0.5	12000.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
增色劑(ppm)			-	-	-	-	-	-	0.1	50.0	-	-	-	-	-	-	-	-	
性 能 評 價	模具污染及異 物附著		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	×	×	
	透明 性	霧度值 (%)	7.0	8.0	4.0	5.0	9.5	19.0	4.0	5.0	5.0	5.5	5.0	5.0	30.0	16.0	5.0	17.0	
		DSC測 定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	○	○	
	再生 性	熱穩定 性(TD)	0.61	0.07	0.52	0.60	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.71	0.10	0.16	0.45	
	AA含量(ppm)		65	105	65	115	65	65	90	90	80	80	80	80	160	90	120	160	
	氣味性		◎	○	◎	○	◎	◎	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	

【0116】

由表1得知，滿足本發明所有要件的實施例1~25，無模具污染及異物附著，透明性(霧度值、DSC測定)亦優良，再生性(熱穩定性)亦優良。相對於此，比較例1中不使用磺基間苯二甲酸鈉(GCM)作為二羧酸成分，而是僅使用對苯二甲

酸，比較例2中，磺基間苯二甲酸鈉(GCM)的量太少，因此透明性(霧度值，DSC測定)不佳，再生性(熱穩定性)不佳。比較例3中，磺基間苯二甲酸鈉(GCM)的量過多，副產物寡聚物(S2E2、T2SE2D)的含量高，因此模具污染及異物附著多。比較例4中，二乙二醇(DEG)的量過多，副產物寡聚物(T2SE2D)的含量高，因此模具污染及異物附著多。

[產業上的可利用性]

【0117】

本發明的共聚聚酯樹脂，享有由二乙二醇及磺基間苯二甲酸鈉之使用而來的透明性、成形性之優點，並且在連續生產薄膜、成形品、纖維等製品時幾乎不會發生模具污染、異物附著於製品，而且再生時亦不會發生樹脂著色或分子量降低。因此，本發明對於產業界有很大的貢獻。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種共聚聚酯樹脂，其包含對苯二甲酸作為二羧酸成分的主成分，並包含乙二醇作為二醇成分的主成分，其特徵為：在所有聚酯樹脂成分中，在將二羧酸成分的總量設為100莫耳%時，對苯二甲酸成分相對於所有二羧酸成分的比例為79.95～94.95莫耳%，碳數6～40的脂肪族酸相對於所有二羧酸成分的比例為5～20莫耳%，磺基間苯二甲酸鈉相對於所有二羧酸成分的比例為0.05～10莫耳%，在將二醇成分的總量設為100莫耳%時，二乙二醇相對於所有二醇成分的比例為1～22莫耳%，由磺基間苯二甲酸鈉與乙二醇所構成之游離的環狀二聚物的含量為30ppm以下，以及由對苯二甲酸、磺基間苯二甲酸鈉、乙二醇與二乙二醇所構成之游離的環狀二聚物之含量為40ppm以下。

【請求項2】

如請求項1之共聚聚酯樹脂，其色彩b值為-5.0～15.0。

【請求項3】

如請求項1之共聚聚酯樹脂，其羧基末端基濃度(AV)為3～25eq/t。

【請求項4】

如請求項1之共聚聚酯樹脂，其中，在共聚聚酯樹脂中含有鋁原子及磷原子，共聚聚酯樹脂中的鋁原子之含量為15～40ppm，共聚聚酯樹脂中磷原子相對於鋁原子的莫耳比大於0且在2.6以下。

【請求項5】

如請求項1之共聚聚酯樹脂，其中，共聚聚酯樹脂中更含有源自磺基間苯二甲酸鈉以外的鹼金屬化合物及/或鹼土金屬化合物的鹼金屬原子及/或鹼土金屬原子，共聚聚酯樹脂中的該鹼金屬原子及/或鹼土金屬原子的含量為1～100ppm。

【請求項6】

如請求項1至5中任一項之共聚聚酯樹脂，其中，使共聚聚酯樹脂成形所得之階梯狀成形板在厚度4mm的部分具有10%以下的霧度值。

【請求項7】

一種成形品，其特徵為含有如請求項1至5中任一項之共聚聚酯樹脂。

【請求項8】

一種熱收縮性薄膜，其特徵為含有如請求項1至5中任一項之共聚聚酯樹脂。

【請求項9】

一種纖維，其特徵為含有如請求項1至5中任一項之共聚聚酯樹脂。

【請求項10】

一種不織布，其特徵為含有如請求項1至5中任一項之共聚聚酯樹脂。

【請求項11】

一種黏接劑，其特徵為含有如請求項1至5中任一項之共聚聚酯樹脂。

【請求項12】

一種塗料，其特徵為含有如請求項1至5中任一項之共聚聚酯樹脂。