



(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 I588176 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：101103077

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 31 日

(51)Int. Cl. : C08G63/672 (2006.01)

C08L67/02 (2006.01)

C08K5/52 (2006.01)

C08K5/372 (2006.01)

(30)優先權：2011/01/31 南韓

10-2011-0009405

(71)申請人：S K化學股份有限公司(南韓) SK CHEMICALS CO., LTD. (KR)

南韓

(72)發明人：金東鎮 KIM, DONG-JIN (KR)；尹院載 YOON, WON-JAE (KR)；金鐘亮 KIM, JONG RYANG (KR)；李有真 LEE, YOO JIN (KR)；黃臣泳 HWANG, SINYOUNG (KR)

(74)代理人：蔡坤財；李世章

(56)參考文獻：

CN 1047098A

US 2004/0092703A1

審查人員：黃振東

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：0 共 28 頁

(54)名稱

聚酯樹脂組成物及其製備方法

POLYESTER RESIN COMPOSITION AND PREPARING METHOD THEREOF

(57)摘要

本案揭示一種與異山梨醇(isosorbide)共聚而成並具有優秀顏色安定性(透明度)的聚酯樹脂組成物及該聚酯樹脂組成物之製備方法。該經共聚之聚酯樹脂組成物含有：95 至 99.99 重量%之由二羧酸成分與包含異山梨醇之二醇成分共聚而成的共聚合聚酯樹脂，該共聚合聚酯樹脂具有由源自二羧酸成分之二羧酸部分與源自二醇成分之二醇部分形成的交替結構；及 0.01 至 5 重量%之抗氧化劑，該抗氧化劑選自由受阻酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑及上述氧化劑之混合物所構成之群組中。

A polyester resin composition copolymerized with isosorbide and having superior color stability (transparency), and preparing method thereof are disclosed. The copolymerized polyester resin composition comprises 95 to 99.99 weight% of a copolymerized polyester resin copolymerized with dicarboxylic acid components and diol components comprising isosorbide, having an alternating structure of dicarboxylic acid moieties which are derived from dicarboxylic acid components and diol moieties which are derived from diol components; and 0.01 to 5 weight% of an antioxidant selected from the group consisting of a hindered phenolic antioxidant, a phosphitic antioxidant, a thioetheric antioxidant and mixtures thereof.

特徵化學式：



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫；惟已有申請案號者請填寫)

※ 申請案號：101103077

※ 申請日期：2012 年 1 月 31 日

※IPC 分類：

C08G 67/62 (2006.01)
C08L 67/62 (2006.01)
C08K 5/52 (2006.01)
5/372 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

聚酯樹脂組成物及其製備方法

POLYESTER RESIN COMPOSITION AND PREPARING METHOD
THEREOF

二、中文發明摘要：

本案揭示一種與異山梨醇(isosorbide)共聚而成並具有優秀顏色安定性(透明度)的聚酯樹脂組成物及該聚酯樹脂組成物之製備方法。該經共聚之聚酯樹脂組成物含有：95 至 99.99 重量%之由二羧酸成分與包含異山梨醇之二醇成分共聚而成的共聚合聚酯樹脂，該共聚合聚酯樹脂具有由源自二羧酸成分之二羧酸部分與源自二醇成分之二醇部分形成的交替結構；及 0.01 至 5 重量%之抗氧化劑，該抗氧化劑選自由受阻酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑及上述氧化劑之混合物所構成之群組中。

三、英文發明摘要：

A polyester resin composition copolymerized with isosorbide and having superior color stability (transparency), and preparing method thereof are disclosed. The copolymerized polyester resin composition comprises 95 to 99.99 weight% of a copolymerized polyester resin copolymerized with dicarboxylic acid components and diol components comprising isosorbide, having an alternating

structure of dicarboxylic acid moieties which are derived from dicarboxylic acid components and diol moieties which are derived from diol components; and 0.01 to 5 weight% of an antioxidant selected from the group consisting of a hindered phenolic antioxidant, a phosphitic antioxidant, a thioetheric antioxidant and mixtures thereof.

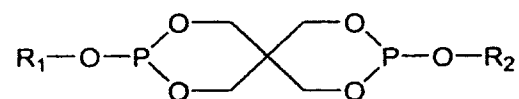
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為： 無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【交互參照之相關申請案】

本申請案主張享有 2011 年 1 月 31 號申請之韓國專利申請案第 10-2011-0009405 號之優先權，該韓國專利申請案所有揭示內容係以引用方式併入本案中。

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種聚酯樹脂組成物及該聚酯樹脂組成物之製備方法，且更明確言之，係關於一種與異山梨醇共聚而成並具有優秀顏色安定性(透明度)的聚酯樹脂組成物，及該聚酯樹脂組成物之製備方法。

【先前技術】

聚酯樹脂早已廣泛用於封裝材料、物件和薄膜領域中，且為不含內分泌干擾素的環境友善塑膠之一。近來，有關用於作為食物用耐熱容器的聚碳酸酯，經證實雙酚-A(bisphenol-A)對人體有害，並提升對環境友善、透明且耐熱之聚酯樹脂的需求。聚酯樹脂係由至少兩種二醇類(glycol)或二羧酸類(dicarboxylic acid)成分所共聚而成，該聚酯樹脂已商業化地廣泛用於增進樹脂之造模性及去除樹脂的結晶性。於僅使用對苯二甲酸(terephthalic acid)與乙二醇(ethylene glycol)聚合成同元聚酯的情況下，可藉由拉伸誘導結晶和熱固法增進材料性質及材料

之耐熱性。然而，在應用與增進耐熱性上有些限制。於使用至少兩種二醇類或對苯二甲酸成分共聚合成聚酯的情況下，缺點在於難以藉由拉伸或結晶法增進該聚酯之耐熱性。已知另一種增進該聚酯之耐熱性的方法，是使用異山梨醇(又名 1,4:3,6-二脫水葡萄糖醇)作為其中一種單體，異山梨醇係一種源自澱粉的環境友善性二醇化合物。

美國專利案第 5,959,066 號揭示一種藉由使用對苯二甲酸或對苯二甲酸二甲酯(dimethylterephthalate)與包含異山梨醇之各種二醇類進行熔融聚合以製備具有 0.35 dl/g 或更高固有黏度之聚酯的方法。具有 0.35 dl/g 或更高固有黏度的聚酯樹脂係用於光學產品與塗層，且具有 0.4 dl/g 或更高固有黏度的聚酯樹脂係用於 CD，及具有 0.5 dl/g 或更高固有黏度之聚酯樹脂係用於瓶罐、膜、薄板及射出成形。再者，美國專利案第 6,063,464 號揭示一種使用包含異山梨醇之二醇類成分進行熔融聚合以製備具有 0.15 dl/g 或更高固有黏度之聚酯的方法。及，美國專利案第 6,656,577 號、美國專利案第 6,359,070 號、美國專利案第 6,140,422 號等等文獻揭示一種使用該等包含異山梨醇之二醇類成分製備共聚合聚酯樹脂的方法。

上述專利揭示使用一般催化劑藉由所有酸類與包含異山梨醇之二醇類聚合聚酯的方法，然而，此等方法可能造成於聚酯合成或形成期間變黃，因此需要一種具有顏色安定性(透明度)的組成物，以用於一般塑膠。

【發明內容】

因此，本發明之目的係提供一種具有優秀顏色安定性(透明度)的共聚合聚酯樹脂組成物及該共聚合聚酯樹脂組成物之製備方法。

為達成此等目的，本發明提供一種共聚合聚酯樹脂組成物，該組成物包含：占 95 至 99.99 重量%的共聚合聚酯樹脂，該共聚合聚酯樹脂係由二羧酸成分與包含異山梨醇之二醇成分共聚而成，該共聚合聚酯樹脂具有由源自該等二羧酸成分之二羧酸部分與源自該等二醇成分之二醇部分所形成的交替結構；及占 0.01 至 5 重量%的抗氧化劑，該抗氧化劑選自由受阻酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑及上述氧化劑之混合物所構成之群組中。

本發明亦提供一種用於製備共聚合聚酯樹脂組成物的方法，該方法包含以下步驟：於 0 至 10.0 kg/cm² 之升高壓力及 150 至 300℃ 之溫度下，進行二羧酸成分與含有異山梨醇之二醇成分的酯化反應或轉酯化反應持續 2 至 24 小時之平均滯留時間；藉由使該酯化反應或該轉酯化反應之產物於 400 至 0.1 毫米汞柱(mmHg)的降低壓力及 150 至 300℃ 的溫度下進行聚縮合反應持續 1 至 24 小時之平均滯留時間，以獲得共聚合聚酯樹脂組成物；及於該酯化反應或該聚縮合反應期間添加抗氧化劑，或混合

該抗氧化劑與該製成之共聚合聚酯樹脂，以達 95 至 99.99 重量%之該共聚合聚酯樹脂與 0.01 至 5 重量%之該抗氧化劑混合，該抗氧化劑係選自由受阻酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑及上述抗氧化劑之混合物所構成的群組中。

根據本發明之共聚合聚酯樹脂由於使用異山梨醇作為該共聚合聚酯樹脂之二醇成分，因而具有優秀的耐熱性與衝擊強度，且由於含有抗氧化劑，諸如受阻酚系抗氧化劑、磷系氧化劑、硫醚類氧化劑及該等氧化劑之混合物，因此該共聚合聚酯樹脂具有優秀的顏色安定性(透明度)。

【實施方式】

藉由參閱下述詳細說明，將對本發明有更完整的瞭解，且可較佳地理解本發明帶來之諸多優點。

根據本發明之共聚合聚酯樹脂組成物包含由二羧酸成分與含有異山梨醇之二醇成分共聚而成的共聚合聚酯樹脂及抗氧化劑，該共聚合聚酯樹脂具有由源自該等二羧酸成分之二羧酸部分與源自該等二醇成分之二醇部分所形成的交替結構，該抗氧化劑係選自於由受阻酚系抗氧化劑(hindered phenolic antioxidant)、磷系抗氧化劑(phosphitic antioxidant)、硫醚系抗氧化劑(thioetheric antioxidant)及上述氧化劑之混合物所構成的群組中。

可使用傳統用於製備聚酯樹脂的習知二羧酸成分，作為本發明中所使用的該等二羧酸成分。例如，可使用的二羧酸成分係例如 8 至 20 個碳數且較佳 8 至 14 個碳數之芳族二羧酸成分、4 至 20 個碳數且較佳 4 至 12 個碳數之脂肪族二羧酸成分及上述二羧酸成分之混合物。該等芳族二羧酸成分之詳細實例包括對苯二甲酸 (terephthalic acid)、間苯二甲酸 (isophthalic acid)、萘二甲酸 (naphthalenedicarboxylic acid，例如 2,6-萘二甲酸)、聯苯二甲酸 (diphenyldicarboxylic acid)，等等。脂肪族二羧酸成份之詳細實例包括線性、分枝狀或環狀脂肪族二羧酸成分，例如環己二甲酸 (cyclohexanedicarboxylic acid，例如 1,4-環己二甲酸、1,3-環己二甲酸，等等)、鄰苯二甲酸 (phthalic acid)、癸二酸 (sebacic acid)、丁二酸 (succinic acid)、異癸基丁二酸 (isodecylsuccinic acid)、順丁烯二酸 (maleic acid)、反丁烯二酸 (fumaric acid)、己二酸 (adipic acid)、戊二酸 (glutaric acid)、壬二酸 (azelaic acid)，等等。可同時使用該等二羧酸成分之一者或多者。例如，可單獨使用對苯二甲酸或 1,4-環己二甲酸，或可使用除對苯二甲酸或 1,4-環己二甲酸以外的多種二羧酸成分，作為共聚合的二羧酸成分 (共聚合單體)，以增進所製成之聚酯樹脂的性質。該等用於增進性質之共聚合性二羧酸成分的量占該全部二羧酸成分的 0 至 50 莫耳%，較佳 0.01 至 40 莫耳%，例如 0.1 至 30 莫耳%。若該共聚合性二羧酸成分的

量超過該範圍，該聚酯樹脂的該等性質可能無法達到充分改善或甚至惡化。

於本案說明書中，二羧酸成分之用語包含二羧酸成分(dicarboxylic acid component，例如，對苯二甲酸)、該等二羧酸成分之烷基酯(1至4個碳數之低階烷基酯，例如單甲基酯、單乙基酯、二甲基酯、二乙基酯或二丁基酯)、該等二羧酸成分之酸酐，等等，當與乙二醇(二醇)成分反應時，該等二羧酸成分能提供二羧酸部分，例如對苯二甲酸部分。又，於本案說明書中，該二羧酸部分或二醇部分代表於該等二羧酸成分與該等二醇成分之聚合反應中移除氫、羥基或烷氧基後所餘留的殘基。

本發明中所使用之該等二醇成分必定含有占該總二醇成分之1至60莫耳%、較佳4至40莫耳%、更佳10至30莫耳%的異山梨醇(1,4:3,6-二脫水葡萄糖醇)。可使用傳統用於製備聚酯樹脂的習知二醇成分作為該等二醇成分的該等其餘成分(共聚合性二醇成分、共聚合性單體)。該等共聚合性二醇成分的量係占該總二醇成分之40至99莫耳%、較佳60至96莫耳%、更佳70至90莫耳%。例如，作為該等二醇成分之其餘成分，可使用的二醇成分係例如8至40個且較佳8至33個碳數的芳族二醇成分、2至20個且較佳2至12個碳數的脂肪族二醇成分，及上述二醇成份之混合物。該等芳族二醇成分之詳細實例包括：經環氧乙烷及/或環氧丙烷加成的雙酚A

衍生物 (聚氧伸乙基 $-(n)-2,2$ -雙(4-羥苯基)丙烷
 (polyoxyethylene- $(n)-2,2$ -bis(4-hydroxyphenyl)propane)
 、聚氧伸丙基 $-(n)-2,2$ -雙(4-羥苯基)丙烷
 (polyoxypropylene- $(n)-2,2$ -bis(4-hydroxyphenyl)propane)
 或聚氧伸丙基 $-(n)$ -聚氧伸乙基 $-(n)-2,2$ -雙(4-羥苯基)丙
 烷 (polyoxyethylene- (n) -
 polyoxyethylene- $(n)-2,2$ -bis(4-hydroxyphenyl)propane) ,
 (其中 n 代表聚氧伸乙基單元或聚氧伸丙基單元的數
 目) , 例如聚氧伸乙基 $-(2.0)-2,2$ -雙(4-羥苯基)丙烷、聚氧
 伸丙基 $-(2.0)-2,2$ -雙(4-羥苯基)丙烷、聚氧伸丙基 $-(2.2)$ -
 聚氧伸乙基 $-(2.0)-2,2$ -雙(4-羥苯基)丙烷、聚氧伸乙基
 $-(2.3)-2,2$ -雙(4-羥苯基)丙烷、聚氧伸丙基 $-(6)-2,2$ -雙(4-
 羥苯基)丙烷、聚氧伸丙基 $-(2.3)-2,2$ -雙(4-羥苯基)丙烷、
 聚氧伸丙基 $-(2.4)-2,2$ -雙(4-羥苯基)丙烷、聚氧伸丙基
 $-(3.3)-2,2$ -雙(4-羥苯基)丙烷、聚氧伸乙基 $-(3.0)-2,2$ -雙
 (4-羥苯基)丙烷、聚氧伸乙基 $-(6)-2,2$ -雙(4-羥苯基)丙
 烷, 及諸如此類者。該等脂肪族二醇成分之詳細實例包
 括: 線性、分枝狀或環狀脂肪族二醇成分, 例如乙二醇
 (ethylene glycol)、一縮二乙二醇(diethylene glycol)、二
 縮三乙二醇(triethylene glycol)、丙二醇(propanediol, 例
 如 1,2-丙二醇、1,3-丙二醇及諸如此類者)、1,4-丁二醇、
 戊二醇、己二醇(1,6-己二醇及諸如此類者)、辛戊二醇
 (2,2-二甲基-1,3-丙二醇)、1,2-環己二醇
 (1,2-cyclohexanediol) 、 1,4-環己二醇

(1,4-cyclohexanediol) 、 1,2- 環 己 二 甲 醇 (1,2-cyclohexanedimethanol) 、 1,3- 環 己 二 甲 醇 (1,3-cyclohexanedimethanol) 、 1,4- 環 己 二 甲 醇 (1,4-cyclohexanedimethanol) 、 四 甲 基 環 丁 二 醇 (tetramethylcyclobutanediol) 及諸如此類者。同時可使用除異山梨醇以外的一或多種共聚合性二醇成分，作為該等二醇成分。例如，選自乙二醇、1,4-環己二甲醇、聚氧伸乙基-(2.0)-2,2-雙(4-羥苯基)丙烷所構成之群組中的至少一者添加於該異山梨醇中。特別是使用 1,4-環己二甲醇作為共聚合二醇成分的情況下，當 1,4-環己二甲醇的量提高時，該經共聚合之聚酯樹脂的衝擊強度迅速提高。相對於總二醇成分而言，若異山梨醇的量少於 1 莫耳%或該等共聚合性二醇成分的量高於 99 莫耳%，該共聚合聚酯樹脂的耐熱性可能不足；及相對於總二醇成分而言，若異山梨醇的量高於 60 莫耳%或該等共聚合性二醇成分的量少於 40 莫耳%，該共聚合聚酯樹脂或產品的顏色可能變黃。

本發明中所使用之共聚合聚酯樹脂係由該等二羧酸成分與該等二醇成分所共聚合而成，且以鄰氯酚(OCP)溶解該共聚合聚酯樹脂，使該共聚合聚酯樹脂達 1.2 g/dl 之濃度後，於 35°C 溫度下展現 0.15 dl/g 或更高、較佳 0.5 dl/g 或更高、更佳 0.7 dl/g 或更高的固有黏度。由本發明聚酯樹脂製備成 3.2 毫米厚之測試樣品的缺口耐衝擊強度(ASTM D256 法、測量溫度：23°C)經測量係較佳 50 J/m

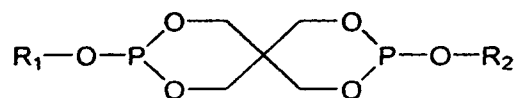
或更高。且經 300°C 退火處理 5 分鐘並冷卻至室溫後，以 10°C /分鐘之升溫速度於再加熱期間(第二次掃描)測量本發明之聚酯樹脂的玻璃轉化溫度(Tg)係較佳 90°C 或更高。

本發明中所使用的抗氧化劑係用於提高本發明之共聚合聚酯樹脂組成物的顏色安定性(透明度)，且於該共聚合聚酯樹脂之聚合期間或聚合之後藉由混合使該共聚合聚酯樹脂組成物中含有該抗氧化劑。該抗氧化劑可使用受阻酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑、上述氧化劑之混合物及諸如此類者。

該受阻酚系抗氧化劑之代表性實例包括 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羥苄基)苯(1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene)、1,6-雙[3-(3,5-二-叔丁基-4-羥苄基)丙醯胺基]己烷(1,6-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido]hexane)、1,6-雙[3-(3,5-二-叔丁基-4-羥苄基)丙醯胺基]丙烷(1,6-bis[3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionamido]propane)、四[伸甲基(3,5-二-叔丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)甲]甲烷(tetrakis[methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamate)]methane)及諸如此類者。

可使用式 1 所示之化合物作為該磷系抗氧化劑。

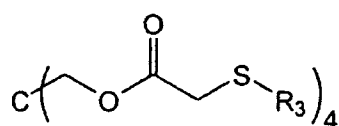
【式 1】



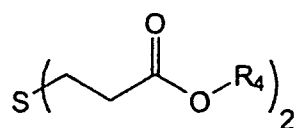
於該式 1 中， R_1 及 R_2 獨立地為經取代或未經取代之 1 至 30 個(較佳 1 至 20 個)碳原子的烷基，或經取代或未經取代之 6 至 30 個(較佳 6 至 20 個)碳原子的芳基。該磷系抗氧化劑之代表性實例包括雙(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-磷酸酯(bis(2,6-di-tert-butyl-4-methylphenyl)pentaerythritol-di-phosphite)、雙(2,4-二-叔丁基苯基)季戊四醇-二-磷酸酯(bis(2,4-di-tert-butylphenyl)pentraerythritol-di-phosphite)及諸如此類者。

可使用式 2 或式 3 所示之化合物作為該硫醚系抗氧化劑。

【式 2】



【式 3】



於該式 2 或式 3 中， R_3 及 R_4 獨立為經取代或未經取代之 1 至 30 個(較佳 1 至 20 個)碳原子的烷基，或經取代或未經取代之 6 至 30 個(較佳 6 至 20 個)碳原子的芳基。該硫醚系抗氧化劑之代表性實例包括四[甲基-3-(十二烷基硫代)丙酸酯]甲烷

(tetrakis[methane-3-(laurylthio)propionate]methane)、硫二丙酸二(十八烷酯)(distearyl thiodipropionate)、硫二丙酸二月桂酯(dilauryl thiodipropionate)，等等。

本發明之共聚合聚酯樹脂組成物包含 95 至 99.99 重量%(較佳 96 至 99 重量%)的該共聚合聚酯樹脂及 0.01 至 5 重量%(較佳 1 至 4 重量%)的該抗氧化劑。相對於該總共聚合聚酯樹脂組成物而言，若該共聚合聚酯樹脂的量少於 95 重量%或該抗氧化劑的量高於 5 重量%，可能發生混濁情形且透明度可能變差。相對於該總共聚合聚酯樹脂組成物而言，若該共聚合聚酯樹脂的量高於 99.99 重量%或該抗氧化劑的量高於 0.01 重量%，該共聚合聚酯樹脂組成物可能發生變黃情形且顏色安定性(透明度)變差。

本發明之共聚合聚酯樹脂具有優秀的顏色安定性(透明度)、耐熱性和衝擊強度，且適合用於製造聚酯樹脂物件，該聚酯樹脂物件係選自膜、薄板、飲料瓶、奶瓶、纖維、光學產品及諸如此類者所構成之群組中。

以下將描述用於製備本發明之聚酯樹脂的方法。首先，(a)使該等二羧酸成分與該等含有異山梨醇之二醇成分於 0 至 10.0kg/cm^2 之升高壓力及 150 至 300°C 的溫度下進行酯化反應或轉酯化反應持續 1 至 24 小時之平均滯留時間。且，(b)使該酯化反應或該轉酯化反應之產物於 400 至 0.01 毫米汞柱的降低壓力及 150 至 300°C 的溫度下進行聚縮合反應持續 1 至 24 小時之平均滯留時間，以

產生該共聚合聚酯樹脂。隨後，(c)藉由添加抗氧化劑，如藉由於該酯化反應或該聚縮合反應期間添加抗氧化劑，或藉由混合該抗氧化劑與該製成之共聚合聚酯樹脂，達到使 95 至 99.99 重量%之該共聚合聚酯樹脂與 0.01 至 5 重量%之該抗氧化劑混合，而能製備出本發明之共聚合聚酯樹脂組成物，其中該抗氧化劑係選自受阻酚系抗氧化劑、磷系抗氧化劑、硫醚系抗氧化劑及上述抗氧化劑之混合物所構成之群組中。其中，較佳係於惰性氣體環境下進行該酯化反應及該轉酯化反應，且該共聚合聚酯樹脂與該氧化劑之混合步驟可為簡單混合或透過擠出動作而混合。

現將更詳細說明用於製備本發明之共聚合聚酯樹脂組成物的聚合條件。為製備該含有異山梨醇的共聚合聚酯樹脂，首先使該等包含異山梨醇之總二醇(甘醇)成分與該等包含對苯二甲酸及諸如此類者之總二羧酸成分的莫耳比值控制在 1.05 至 3.0，較佳為 1.1 至 2.0，更佳為 1.2 至 1.8，且於 150 至 300°C (較佳為 200 至 270°C，更佳為 240 至 260°C) 的溫度下且於 0 至 10.0 kg/cm² (較佳為 0 至 5.0 kg/cm²，更佳為 0.1 至 3.0 kg/cm²) 之壓力下進行酯化反應。其中，若該等二醇成分/二羧酸成分的莫耳比值小於 1.05，在該聚合反應期間可能有未反應的剩餘二羧酸成分，未反應的剩餘二羧酸成分會造成該樹脂透明度變差。若該等二醇成分/二羧酸成分的莫耳比值大於 3.0，該聚合反應速率可能減低，且該樹脂的產率可能無法令

人滿意。此外，若溫度和壓力超出該範圍，該共聚合聚酯樹脂的性質可能變差。該酯化反應的反應時間(平均滯留時間)通常為 1 至 24 小時，較佳為 2 至 8 小時，且該時間能根據反應溫度、反應壓力及該等甘醇成分相對於該等二羧酸成份之莫耳比值而改變。

該用於製備共聚合聚酯樹脂的製程可分成酯化反應((a)步驟)及聚縮合反應((b)步驟)。該酯化反應無需觸媒，但可使用觸媒以縮短反應時間。可以批次製程或連續製程執行該酯化反應((a)步驟)。每種反應物可個別注入反應器內，但較佳係將該等二醇成分與該等二羧酸成分的混合物漿料注入該反應器內。其中，可使用水或乙二醇溶解在室溫下呈固態的該等甘醇成分(例如異山梨醇)，且接著與該等二羧酸成分(例如對苯二甲酸)混合而形成漿料。或者，可將水加入含有二羧酸成分和共聚合性甘醇成分(例如異山梨醇及乙二醇)的漿料中以提高異山梨醇之溶解度，或可於 60°C 或更高的升高溫度下製備該漿料，使得異山梨醇熔化於該漿料中。

該酯化反應((a)步驟)完成後，進行該聚縮合反應((b)步驟)。於該聚縮合反應((b)步驟)起始之前，可於該酯化反應或轉酯化反應的產物中添加聚縮合觸媒、安定劑、脫色劑及其他添加物。該聚縮合觸媒的實例包括習知的鈦系觸媒、鋯系觸媒、鎳系觸媒、鋁系觸媒、錫系觸媒及上述觸媒之混合物。該較佳鈦系觸媒的實例包括鈦酸四乙酯(tetraethyl titanate)、乙醯鈦酸三丙酯

(acetyltripropyl titanate)、鈦酸四丙酯(tetrapropyl titanate)、鈦酸四丁酯(tetrabutyl titanate)、聚鈦酸丁酯(polybutyl titanate)、鈦酸 2-乙基己酯(2-ethylhexyl titanate)、鈦酸辛二醇酯(octylene glycol titanate)、乳酸鹽合鈦(lactate titanate)、三乙醇胺鈦酸酯(triethanolamine titanate, 或稱鈦酸次氨基三乙酯)、乙醯丙酮合鈦(Titanium acetylacetonate)、乙醯乙酸乙酯合鈦(titanium ethyl acetoacetate)、鈦酸異十八烷基酯(isostearyl titanate)、二氧化鈦、二氧化鈦/二氧化矽之共沉澱物、二氧化碳/二氧化鋁之共沉澱物及諸如此類者。及, 較佳鍍系觸媒之實例包括二氧化鍍及二氧化鍍之共沉澱物。通常, 可使用磷系安定劑, 例如磷酸、磷酸三甲酯(trimethyl phosphate)、磷酸三乙酯(triethyl phosphate)及諸如此類者, 作為用於該聚縮合反應的安定劑。關於該安定劑的的量, 相對於所製成之聚酯樹脂(共聚合聚酯樹脂)的總重量而言, 該磷系安定劑的量係 10 至 100 ppm。若該磷系安定劑的量少於 10 ppm, 該聚酯樹脂可能不夠安定, 且該聚酯樹脂的顏色可能變黃。若該磷系安定劑的量高於 100 ppm, 該聚酯樹脂的聚合度可能不足。用於改善該聚酯樹脂之顏色性質的脫色劑實例包括習知的脫色劑, 例如乙酸鋁、丙酸鋁及諸如此類者。如必要, 可使用有機脫色劑做為該脫色劑。相對於所製成之聚酯樹脂的總重量而言, 該脫色劑的較佳用量係 0 至 100 ppm。通常, 於 150 至 300°C (較佳為 200 至

290°C，更佳為 260 至 280°C)的溫度下且於 400 至 0.01 毫米汞柱(較佳為 100 至 0.05 毫米汞柱，更佳為 10 至 0.1 毫米汞柱)之降低壓力下進行該聚縮合反應。維持該 400 至 0.01 毫米汞柱之降低壓力，以去除該聚縮合反應的副產物-甘醇。因此，若該降低壓力超過該範圍，可能無法有效去除該副產物。此外，若該聚縮合反應溫度超過該範圍，該共聚合聚酯樹脂的性質可能變差。該聚縮合反應持續進行直到獲得該聚酯樹脂之期望的固有黏度，例如該聚縮合反應可持續進行 1 至 24 小時的平均滯留時間。

最後，能藉由於該酯化反應或於該聚縮合反應期間加入抗氧化劑，或混合該抗氧化劑與所製成之共聚合聚酯樹脂，而製備出本發明之共聚合聚酯樹脂組成物。

以下提供數個較佳實例以求更佳地理解本發明。然而，本發明不限於下列實例。

於下列實例及對照例中，TPA、AA、CHDA、ISB、CHDM、EG 和 BPA-EO 分別代表對苯二甲酸、己二酸、1,4-環己烷二甲酸、異山梨醇(1,4:3,6-二脫水葡萄糖醇)、1,4-環己烷二甲醇、乙二醇及聚氧伸乙基-(2.0)-2,2-雙(4-羥苯基)丙烷，且對聚合物進行性能評估的方法如下述。

- (1) 固有黏度(IV): 於 150°C 使該聚合物溶解於鄰氯酚(OCP)中達 0.12%之濃度之後，在 35°C 之恆溫器中使用 Ubbelohde 黏度計測量該聚合物之固有黏

度(IV)。

(2) 耐熱性(玻璃-橡膠轉化溫度, T_g): 使該聚酯樹脂於 300°C 下退火 5 分鐘並冷卻至室溫後, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之升溫速度於第二次掃描期間測量該聚酯樹脂的玻璃轉化溫度(T_g)。

(3) 顏色安定性(顏色 L 及顏色 b): 使用太平洋科技公司(Pacific Scientific Company)之 Colorgard 系統測量該顏色 L 和顏色 b。

(4) 混濁度(%): 使該聚酯樹脂置於 23°C 與 65%相對濕度下老化 24 小時, 使用濁度計(日本, Nippon Denshoku 公司, 品名: NDH2000)依照 JIS(日本工業標準)K7136 法測量該共聚合聚酯樹脂之薄膜樣品三個獨立位置處的混濁度(%), 且計算每次測量結果之平均值以作為最後結果值。

[對照例 1 至 3] 製備共聚合聚酯樹脂

根據表 1 中所述之量, 於 7 公升體積之反應器中加入反應物, 並依據每種主要元素的原子添加 200ppm 之鍍系觸媒、70ppm 之磷系安定劑和 50ppm 之鈷系脫色劑。及, 加熱該反應器達 240 至 300°C , 以進行酯化反應。待副產物「水」流出而達 70 至 99 重量%之後, 開始進行聚縮合反應, 且達某黏度時終止該反應。測量該共聚合聚酯樹脂之固有黏度(IV)、耐熱性(T_g)、顏色 L 和顏色 b, 且該等數據列示於表 1 中。

[實施例 1 至 6 及對照例 4] 製備共聚合聚酯樹脂組成物

根據表 1 之該等組成製備共聚合聚酯樹脂。除了在製備共聚合聚酯樹脂期間或之後，混合至少一種下述抗氧化劑：四[伸甲基(3,5-二-叔丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)]甲烷(AO1)、雙(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-磷酸酯(AO2)及四[甲基-3-(十二烷基硫代)丙酸酯]甲烷(AO3)(依據該共聚合聚酯樹脂組成物總量添加該等抗氧化劑(ppm))以外，係使用對照例 1 中所述之相同方式製備聚酯樹脂組成物。測量該共聚合聚酯樹脂之固有黏度(IV)、耐熱性(Tg)、顏色 L 和顏色 b，且該等數據列示於表 1 中。

<表 1>

	對照例				實例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
TPA(%)	100	80	0	100	100	100	100	100	80	0
AA(%)	0	20	0	0	0	0	0	0	20	0
CHDA(%)	0	0	100	0	0	0	0	0	0	100
ISB(%)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
CHDM(%)	50	0	30	50	50	50	50	50	0	30
EG(%)	30	50	0	30	30	30	30	30	50	0
BPA-EO(%)	0	30	50	0	0	0	0	0	30	50
AO1(ppm)	0	0	0	30000	1000	5000	0	5000	5000	5000
AO2(ppm)	0	0	0		0		5000	5000		
AO3(ppm)	0	0	0	30000	1000	5000	5000	0	5000	5000
IV(dl/g)	0.70	0.80	0.75	0.10	0.70	0.70	0.70	0.70	0.80	0.75
耐熱性 (Tg, °C)	107	75	50	85	107	107	107	107	75	50
顏色 L	64	63	63	70	65	67	67	67	65	65

顏色 b	1	2	2	-1	0	-1	-1	-1	0	0
------	---	---	---	----	---	----	----	----	---	---

於表 1 中，二羧酸成分與二醇成分的比例(%)係所產生之共聚合聚酯樹脂中所含的二羧酸成分與二醇成分之比例，並藉由核磁共振分析法(NMR 分析法)鑑定該成分比例。如表 1 所示，相較於習知共聚合聚酯樹脂(對照例 1 至 3)，根據本發明之該等含有抗氧化劑的聚酯樹脂組成物(實施例 1 至 6)具有相對優秀的顏色安定性(顏色 L 和顏色 b)。然而，若抗氧化劑的量相對於該共聚合聚酯樹脂組成物總量而言超過 5 重量%(對照例 4)，該反應速率將會極慢，而無法獲得具有期望聚合度(大於 1.5 dl/g)的共聚合聚酯樹脂組成物。

[對照例 5 至 7] 製備聚酯樹脂物件

根據表 2，使對照例 1 至 3 中所製備的該等共聚合聚酯樹脂於 1 托耳(torr)之真空中且於 40°C 下減壓並乾燥 6 小時，且隨後在表 2 所列之擠出溫度下從直徑 20 毫米且具有 T 形模(T-die)之雙螺桿式擠出機將該等共聚合聚酯樹脂擠製成薄板。於冷卻至 5°C 的模鑄鼓(drum)上以靜電感應鑄造法製造該等聚酯樹脂物件(薄板)。測量該等薄板之顏色 L、顏色 b 及混濁度(%)，且該等數據列示於表 2。

[實施例 7 至 13] 製備聚酯樹脂物件

根據表 2，使對照例 1 至 3 中所製備的該等共聚合聚酯樹脂與下列至少一種抗氧化劑冰溫混合：四[仲甲基(3,5-二-叔丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)]甲烷(AO1)、雙(2,6-二-叔丁基-4-甲基苯基)季戊四醇-二-磷酸酯(AO2)及四[甲基-3-(十二烷基硫代)丙酸酯]甲烷(AO3)，且於 1 托耳之真空中在 40°C 下減壓並乾燥 6 小時，及隨後在表 2 所列之擠出溫度下從直徑 20 毫米之具有 T 形模(T-die)的雙螺桿式擠出機將該等共聚合聚酯樹脂擠製成薄板。於冷卻至 5°C 的模鑄鼓上以靜電感應鑄造法製造該等聚酯樹脂物件(薄板)。測量該等薄板之顏色 L、顏色 b 及混濁度(%)，且該等數據列示於表 2。

<表 2>

	對照例			實施例						
	5	6	7	7	8	9	10	11	12	13
樹脂	A	B	C	A	A	A	A	A	B	C
AO1(ppm)	0	0	0	500	1000	3000	0	1000	0	1500
AO2(ppm)	0	0	0	0	0	0	1000	2000	1500	1500
AO3(ppm)	0	0	0	500	2000	5000	1000	0	1500	0
擠出溫度 (°C)	270	240	240	270	270	270	270	270	240	240
顏色 L	61	60	60	62	63	64	63	63	62	62
顏色 b	3	5	5	2	2	1	2	2	3	3
混濁度(%)	0	0	0	0	0	4.8	0	0	0	0

(A：於對照例 1 中所製備之共聚合聚酯樹脂，B：於對照例 2 中所製備之共聚合聚酯樹脂，C：於對照例 3 中所製備之共聚合聚酯樹脂)

如表 2 所示，相較於樹脂中沒有混合抗氧化劑的習知

聚酯樹脂物件(薄板，對照例 5 至 7)，根據本發明之該等
聚酯樹脂物件(實施例 7 至 13)具有相對優秀的顏色安定
性(顏色 L 和顏色 b)。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種共聚合聚酯樹脂組成物，該組成物包含：

占 95 至 99.99 重量%的一共聚合聚酯樹脂，該共聚合聚酯樹脂係由二羧酸成分與包含異山梨醇之二醇成分共聚而成，該共聚合聚酯樹脂具有由源自該等二羧酸成分之二羧酸部分與源自該等二醇成分之二醇部分所形成的一交替結構；及

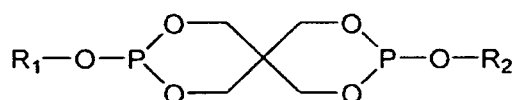
占 0.01 至 5 重量%的一抗氧化劑，該抗氧化劑選自由一受阻酚系抗氧化劑、一磷系抗氧化劑、一硫醚系抗氧化劑及上述氧化劑之混合物所構成之一群組中，

其中該等二醇成分包含 1 至 60 莫耳%的異山梨醇以及 40 至 99 莫耳%的 1,4-環己二甲醇，且該共聚合聚酯樹脂的玻璃轉化溫度(Tg)為 90°C 或更高。

2. 如請求項 1 之共聚合聚酯樹脂組成物，其中該等二羧酸成分係選自於由 8 至 20 個碳數之芳族二羧酸成分、4 至 20 個碳數之脂肪族二羧酸成分及上述二羧酸成份之混合物所構成的一群組中。

3. 如請求項 1 之共聚合聚酯樹脂組成物，其中該磷系抗氧化劑係式 1 所示一化合物，

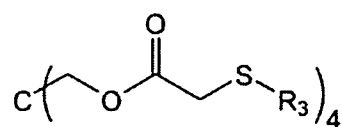
[式 1]



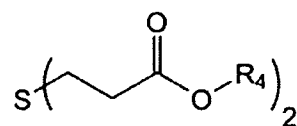
於該式 1 中， R_1 及 R_2 獨立為一經取代或未經取代之 1 至 30 個碳原子的烷基或一經取代或未經取代之 6 至 30 個碳原子的芳基。

4. 如請求項 1 之共聚合聚酯樹脂組成物，其中該硫醚系抗氧化劑係式 2 或式 3 所示之一化合物，

[式 2]



[式 3]



於該式 2 或式 3 中， R_3 及 R_4 獨立為一經取代或未經取代之 1 至 30 個碳原子的烷基或一經取代或未經取代之 6 至 30 個碳原子的芳基。

5. 如請求項 1 之共聚合聚酯樹脂組成物，其中以鄰氯酚 (orthochlorophenol) 溶解該共聚合聚酯樹脂，使該共聚合聚酯樹脂達 1.2 g/dl 之濃度後，該共聚合聚酯樹脂於 35 °C 之溫度下具有 0.15 dl/g 或更高的固有黏度。

6. 一種使用如請求項 1 至 5 項任一項之共聚合聚酯樹脂組成物所製成的聚酯樹脂物件，該聚酯樹脂物件係選自由一膜、一薄板、一飲料瓶、一奶瓶、一纖維及一光學

產品所構成之該群組中。

7. 一種用於製備共聚合聚酯樹脂組成物的方法，該方法包含下述步驟：

於 0 至 10.0kg/cm^2 之升高壓力及 150 至 300°C 之溫度下，進行二羧酸成分與含有異山梨醇之二醇成分的一酯化反應或轉酯化反應持續 2 至 24 小時之平均滯留時間；

藉由使該酯化反應或該轉酯化反應之產物於 400 至 0.1 毫米汞柱的降低壓力及 150 至 300°C 的溫度下進行一聚縮合反應持續 1 至 24 小時之平均滯留時間，以獲得一共聚合聚酯樹脂組成物；及

於該酯化反應或該聚縮合反應期間添加一抗氧化劑，或混合該抗氧化劑與該製成之共聚合聚酯樹脂，以達 95 至 99.99 重量%之該共聚合聚酯樹脂與 0.01 至 5 重量%之該抗氧化劑混合，該抗氧化劑係選自由一受阻酚系抗氧化劑、一磷系抗氧化劑、一硫醚系抗氧化劑及上述抗氧化劑之混合物所構成之一群組中，

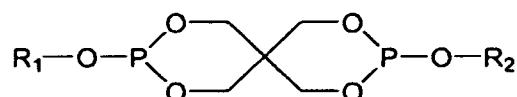
其中該等二醇成分包含 1 至 60 莫耳%的異山梨醇以及 40 至 99 莫耳%的 1,4-環己二甲醇，且該共聚合聚酯樹脂的玻璃轉化溫度(T_g)為 90°C 或更高。

8. 如請求項 7 之用於製備共聚合聚酯樹脂組成物的方法，其中該二羧酸成分係選自由 8 至 20 個碳數之芳族二羧酸成分、4 至 20 個碳數之脂肪族二羧酸成分及上述二

羧酸成份之混合物所構成的一群組中。

9. 如請求項 7 之用於製備共聚合聚酯樹脂組成物的方法，其中該磷系抗氧化劑係式 1 所示之一化合物，

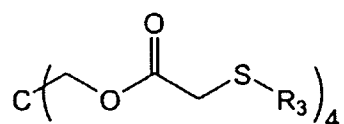
[式 1]



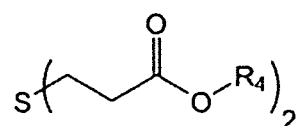
於該式 1 中， R_1 及 R_2 獨立為一經取代或未經取代之 1 至 30 個碳原子的烷基或一經取代或未經取代之 6 至 30 個碳原子的芳基。

10. 如請求項 7 之用於製備共聚合聚酯樹脂組成物的方法，其中該硫醚系抗氧化劑係式 2 或式 3 所示之一化合物，

[式 2]



[式 3]



於該式 2 及式 3 中， R_3 及 R_4 獨立為一經取代或未經取代之 1 至 30 個碳原子的烷基或一經取代或未經取代之 6 至 30 個碳原子的芳基。

11. 如請求項 7 之用於製備共聚合聚酯樹脂組成物的方

法，其中以鄰氯酚溶解該共聚合聚酯樹脂，使該共聚合
聚酯樹脂達 1.2g/dl 之濃度後，該共聚合聚酯樹脂於 35
°C 之溫度下具有 0.15 dl/g 或更高的固有黏度。