

發明專利說明書

※申請案號：

※申請日期：

※IPC分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

非晶系共聚酯及其應用 / AMORPHOUS COPOLYESTER AND USE THEREOF

二、申請人：共 人

指定為應受送達人

三、發明人：

◎專利代理人：

四、聲明事項

主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

主張專利法第二十六條微生物：

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存

五、中文發明摘要：

一種非晶系共聚酯，是由雙酸單體與雙醇單體合成的。上述非晶系共聚酯包括式(1)所示的結構：其中，雙酸單體包括對苯二甲酸(TPA)，雙醇單體包括乙二醇(EG)。而且，雙醇單體還包括1,3/1,4-環己烷二甲醇(1,3/1,4-CHDM)，所以在1,3/1,4-環己烷二甲醇的加入量為雙醇當量的20~100 mole%時，即可得到非晶系的聚酯。

六、英文發明摘要：

A amorphous copolyester is provided and synthesized by utilizing a diacid monomer and diol monomers. The amorphous copolyester includes a structure of the formula (1): The diacid monomer includes terephthalic acid and the diol monomers include ethylene glycol. Moreover, the diol monomers further include 1,3/1,4-CHDM (1,3/1,4-cyclohexane-dimethanol), and thus the amorphous copolyester is obtained when the adding amount of 1,3/1,4-CHDM between 20 and 100 mole% (equivalent percent of the diol monomers).

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：

(二) 本代表圖之元件代表符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

[發明所屬之技術領域]

本發明是有關於一種非晶系共聚酯(amorphous copolyester)及其應用，且特別是有關於一種具有相當寬廣的非晶系區域的非晶系共聚酯及其應用。

[先前技術]

聚乙烯對苯二甲酸酯(polyethylene terephthalate, PET)是由雙酸(diacid)和雙醇(diols)酯化聚合後的熱塑性聚酯工程塑膠。這種材料因為具有在機械特性和電氣特性相當寬廣、氣體的阻隔力強、透光性佳、硬度、加工容易、價廉等優點，因此廣泛應用於許多產業上。但因其分子結構具規則性，容易堆積形成結晶結構，進而影響其透光性、耐衝擊性及染色性等。所以在許多高值產業方面處處可見非晶系共聚酯的應用研究。目前大多數非晶系共聚酯主要以美國伊士曼公司(Eastman Kodak company)合成的1,4環己烷二甲醇(1,4-cyclohexanedimethanol, 縮寫為1,4-CHDM)單體聚合的共聚酯高分子(又稱為PETG)為主，或是以導入異苯二甲酸(isophthalic acid, IPA)聚合非晶系共聚酯；而前者其非晶系區相當的狹窄，只存在於1,4-CHDM單體添加量為20~40%。後者則由於導入IPA的緣故造成易脆進而影響其機械及加工性質。

[發明內容]

本發明提供一種非晶系共聚酯，以獲得合成簡易且非晶系區域寬廣的材料。

本發明另提供一種非晶系共聚酯，具有寬廣的非晶系區域，以利各種成型加工應用。

本發明又提供一種採用非晶系共聚酯的材料應用於容器、片狀物及薄膜上。

本發明提出一種非晶系共聚酯，是由雙酸單體與雙醇單體合成的。上述非晶系共聚酯包括式(1)所示的結構：其中，雙酸單體包括對苯二甲酸(terephthalic acid, 縮寫為TPA)，而雙醇單體包括乙二醇(ethylene glycol, 縮寫為EG)與1,3/1,4-環己烷二甲醇(1,3

/1,4-cyclohexanedimethanol，縮寫為1,3/1,4-CHDM)，其中1,3/1,4-環己烷二甲醇的加入量為雙醇當量的20~100 mole%。

在本發明之一實施例中，上述雙酸單體與雙醇單體的合成反應中還包括加入聚縮合觸媒。而且，聚縮合觸媒為25~500 ppm，其是選自包括銻系、鈦系、鍺系、錫系、鎳系、鋁系及其組合其中之一種或一種以上的金屬觸媒。

在本發明之一實施例中，上述非晶系共聚酯的本質黏度大於0.5dL/g。本發明另提出一種非晶系共聚酯，是由雙酸單體與雙醇單體合成的，該非晶系共聚酯包括式(2)所示的結構：其中，雙酸單體包括對苯二甲酸(TPA)以及5-三級丁間苯二甲酸(5-tert-butylisophthalic acid, 5tBIA)；雙醇單體包括乙二醇(EG)與1,3/1,4-環己烷二甲醇(1,3/1,4-CHDM)，其中以雙酸當量計的5tBIA的加入量和以雙醇當量計的1,3/1,4-環己烷二甲醇的加入量合計為20~100 mole%。

在本發明之另一實施例中，上述雙酸單體與雙醇單體的合成反應中還包括加入聚縮合觸媒。而且，聚縮合觸媒為25~500 ppm，其是選自包括銻系、鈦系、鍺系、錫系、鎳系、鋁系及其組合其中之一種或一種以上的金屬觸媒。

在本發明之另一實施例中，上述非晶系共聚酯的本質黏度大於0.5dL/g。本發明又提出一種容器，包括以上述兩種非晶系共聚酯其中之一作為材料。而且，上述容器可以是食品容器、化妝品容器或者藥品容器。

本發明再提出一種片狀物，包括以上述兩種非晶系共聚酯當作材料。而且，上述片狀物可為板材或片狀材。

本發明另提出一種薄膜，包括以上述兩種非晶系共聚酯當作材料。而且，上述薄膜可為包裝材料或收縮膜。

本發明因採用1,3/1,4環己烷二甲醇(1,3/1,4-CHDM)作為合成非晶系共聚酯的單體之一，因此能獲得具有相當寬廣的非晶系區域之共聚酯。此外，本發明除上述1,3/1,4環己烷二甲醇之外，還可再加入5-三級丁間苯二甲酸(5tBIA)單體來製備非晶系共聚酯，也因而得到有效防止玻璃轉移溫度下降的效果。而且本發明之非晶系共聚酯能廣泛應用於各種產業上，尤其適合製作容器、薄膜與片狀物。

為讓本發明之上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

[實施方式]

第一實施例：

第一實施例的非晶系共聚酯是由一種雙酸單體與兩種雙醇單體合成的，其結構式如下式(1)所示：其中，雙酸單體包括對苯二甲酸(terephthalic acid，縮寫為TPA)，而雙醇單體包括乙二醇(ethylene glycol，縮寫為EG)與1,3/1,4-環己烷二甲醇(1,3/1,4-cyclohexanedimethanol，縮寫為1,3/1,4-CHDM)，其中1,3/1,4-環己烷二甲醇的加入量為雙醇當量的

20~100 mole%。此外，上述雙酸單體與雙醇單體一般需經兩階段酯化、聚縮合而合成，且在反應過程中需加入聚縮合觸媒，其含量約25~500 ppm不等。而在此採用之聚縮合觸媒例如是選自包括銻系、鈦系、鍺系、錫系、鎵系、鋁系及其組合其中之一種或一種以上的金屬觸媒；較佳為醋酸銻與鈦銻合金觸媒。至於式(1)中的A和C則是根據雙酸單體及雙醇單體的添加量而定。

此外，上述1, 3/1, 4-環己烷二甲醇可購自陶氏化學國際有限公司(Dow Chemical Company)提供的UNOXOL™ 34 Diol，其成分組成如下：

關於第一實施例中以式(1)表示的非晶系共聚酯，其合成途徑如下：

下表一則是以不同單體組成比例所合成之非晶系共聚酯所得到的本質黏度(intrinsic viscosity)及其熱性質，其中T代表對苯二甲酸(TPA)、E代表乙二醇(EG)、C代表1, 3/1, 4-環己烷二甲醇(1, 3/1, 4-CHDM)。而且以「PETG_{1, 3/1, 4}」代表用對苯二甲酸、乙二醇與1, 3/1, 4-環己烷二甲醇合成的非晶系共聚酯。

表一中的本質黏度是利用四氯乙烷(tetrachloroethane)與酚(phenol)重量比40:60混合的溶液，在25°C下以烏氏黏度計(Ubbelohde viscometer)進行測試所得到的值。從表一可知，第一實施例的非晶系共聚酯在不同組成下的本質黏度(intrinsic viscosity)均大於0.5dL/g。

有關溫度方面的量測則是利用微差式熱卡計，以每分鐘20°C速率分析其熱性質，如表一中的熔解溫度(T_m)。從表一可知，當1, 3/1, 4-環己烷二甲醇的mole%(以C表示)為20時的T_m為196°C，之後再增加1, 3/1, 4-環己烷二甲醇的量就無法測出其熔解溫度；也就是說，1, 3/1, 4-環己烷二甲醇的加入量為雙醇當量的20 mole%以上即可合成本發明第一實施例之非結晶狀態的共聚酯。

此外，將表一的1, 3/1, 4-環己烷二甲醇(1, 3/1, 4-CHDM)加入量與熔解溫度(T_m)的關係作成曲線圖，則可更清楚看出本發明之非晶系共聚酯具有寬廣的非晶系區域(如圖1)。

第二實施例：

第二實施例的非晶系共聚酯是由兩種雙酸單體與兩種雙醇單體合成的，其結構式如下式(2)所示：其中，雙酸單體包括對苯二甲酸(TPA)以及5-三級丁間苯二甲酸(5tBIA)、雙醇單體包括乙二醇(EG)與1, 3/1, 4-環己烷二甲醇(1, 3/1, 4-CHDM)，其中以雙酸當量計的5tBIA的加入量和以雙醇當量計的1, 3/1, 4-環己烷二甲醇的加入量合計為20~100 mole%，且當上述雙酸單體與雙醇單體是經兩階段酯化、聚縮合而合成的，則在反應過程中需加入聚縮合觸媒，其含量約25~500 ppm不等。而在此採用之聚縮合觸媒例如是選自包括銻系、鈦系、鍺系、錫系、鎵系、鋁系及其組合其中之一種或一種以上的金屬觸媒；較佳為醋酸銻與鈦銻合金觸媒。而且，式(2)中

的A、B、C和D是根據雙酸單體及雙醇單體的添加量而定。而上述1,3/1,4-環己烷二甲醇同樣是購自陶氏化學國際有限公司(Dow Chemical Company)提供的UNOXOL™ 34 Diol。

關於第二實施例中以式(2)表示的非晶系共聚酯之合成途徑如下：

下表二是以不同單體組成比例所合成之非晶系共聚酯所得到的本質黏度及其熱性質，其中T代表對苯二甲酸(TPA)、tBI代表5-三級丁間苯二甲酸(5tBIA)、E代表乙二醇(EG)、C代表1,3/1,4-環己烷二甲醇(1,3/1,4-CHDM)。而且以「PETG_{1,3/1,4}^B」代表用以上四種單體合成的非晶系共聚酯。而表二中的本質黏度與熔解溫度(T_m)是用和第一實施例相同的方式測得。

從表二可知，其中的本質黏度均大於0.5dL/g。而當1,3/1,4-環己烷二甲醇的mole%(以C表示)為10、5-三級丁間苯二甲酸的mole%(以tBI表示)為10時，就已經無法測出 T_m ；也就是說，當C和tBI的總和大於等於20 mole%即可合成本發明第二實施例之非晶系共聚酯。

至於表二中的玻璃轉換溫度(T_g)，也可利用微差式熱卡計以每分鐘20°C速率分析得到。從表二可知，當C和tBI的總和大於等於20 mole%，非晶系共聚酯之玻璃轉換溫度並不會降低。

由於上述第一與第二實施例的非晶系共聚酯都可以用傳統的成型方法進行加工，因此可廣泛應用於容器、片狀物、薄膜材料等市場。

以容器來說，本發明之非晶系共聚酯能改善傳統聚酯容器的韌性，尤其適合製造大容量厚度厚的透明容器，且因其高透明度、不易破碎、易於表面加工等優點，並在高1,3/1,4-環己烷二甲醇含量下更具有耐化性與耐 γ 射線等優點，因此可應用於食品、藥品或化妝品等容器領域。甚至可在本發明之非晶系共聚酯中添加各種添加劑，如脫模劑、染料等，根據不同應用領域的要求採用不同的改質配方。

以片狀物(sheet)來說，因為本發明之非晶系共聚酯具有韌性較佳、透明度高、不易破碎等優點，所以也可應用在製作板材或片狀材。

以薄膜來說，因為本發明之非晶系共聚酯具有高吸塑性、高透明度、高光澤、低霧度、易于印刷、不易脫落及儲存時自然收縮率低等優點，所以可廣泛應用在製作如包裝材料或收縮膜等片狀物。

綜上所述，本發明因為用1,3/1,4-環己烷二甲醇(1,3/1,4-CHDM)作為合成非晶系共聚酯的單體之一，因此能獲得具有相當寬廣的非晶系區域之共聚酯。同時，本發明還可再加入5-三級丁間苯二甲酸(5tBIA)單體來製備非晶系共聚酯，所以還可得到有效防止玻璃轉移溫度下降的效果。而本發明之非晶系共聚酯因為本身在材料方面具有多項優點，因此可用於製作各種容器或是如包裝材料或收縮膜等的片狀物。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作

些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

[圖式簡單說明]

圖1是依照本發明之第一實施例的非晶系共聚酯之1,3/1,4-環己烷二甲醇(1,3/1,4-CHDM)加入量與溶解溫度的關係曲線圖。

十、申請專利範圍：

1. 一種非晶系共聚酯，是由雙酸單體與雙醇單體合成的，該非晶系共聚酯包括式(1)所示的結構：其中，該雙酸單體包括對苯二甲酸(terephthalic acid，縮寫為TPA)；該雙醇單體包括乙二醇(ethylene glycol，縮寫為EG)與1,3/1,4-環己烷二甲醇(1,3/1,4-cyclohexanedimethanol，縮寫為1,3/1,4-CHDM)，其中1,3/1,4-環己烷二甲醇的加入量為雙醇當量的20~100 mole%。

2. 如申請專利範圍第1項所述之非晶系共聚酯，其中在該雙酸單體與該雙醇單體的合成反應中更包括加入一聚縮合觸媒。

3. 如申請專利範圍第2項所述之非晶系共聚酯，其中該聚縮合觸媒為25~500 ppm。

4. 如申請專利範圍第2項所述之非晶系共聚酯，其中該聚縮合觸媒是選自包括銻系、鈦系、鍺系、錫系、鎵系、鋁系及其組合其中之一種或一種以上的金屬觸媒。

5. 如申請專利範圍第1項所述之非晶系共聚酯，其本質黏度大於0.5dL/g。

6. 一種非晶系共聚酯，是由雙酸單體與雙醇單體合成的，該非晶系共聚酯包括式(2)所示的結構：其中，該雙酸單體包括對苯二甲酸(terephthalic acid，TPA)以及5-三級丁間苯二甲酸(5-tert-butylisophthalic acid，縮寫為5tBIA)；該雙醇單體包括乙二醇(ethylene glycol，EG)與1,3/1,4-環己烷二甲醇(1,3/1,4-cyclohexanedimethanol，1,3/1,4-CHDM)，其中以雙酸當量計的5tBIA的加入量和以雙醇當量計的1,3/1,4-環己烷二甲醇的加入量合計為20~100 mole%。

7. 如申請專利範圍第6項所述之非晶系共聚酯，其中在該雙酸單體與該雙醇單體的合成反應中更包括加入一聚縮合觸媒。

8. 如申請專利範圍第7項所述之非晶系共聚酯，其中該聚縮合觸媒為25~500 ppm。

9. 如申請專利範圍第7項所述之非晶系共聚酯，其中該聚縮合觸媒是選自包括銻系、鈦系、鍺系、錫系、鎵系、鋁系及其組合其中之一種或一種以上的金屬觸媒。

10. 如申請專利範圍第6項所述之非晶系共聚酯，其本質黏度大於0.5dL/g。

11. 一種容器，包括以一非晶系共聚酯為材料，其中：該非晶系共聚酯是由雙酸單體與雙醇單體合成的，該非晶系共聚酯包括式(1)所示的結構：其中，該雙酸單體包括對苯二甲酸；該雙醇單體包括乙二醇與1,3/1,4-環己烷二甲醇，其中1,3/1,4-環己烷二甲醇的加入量為雙醇當量的20~100 mole%。

12. 如申請專利範圍第11項所述之容器，為食品容器。

13. 如申請專利範圍第11項所述之容器，為化妝品容器。

14. 如申請專利範圍第11項所述之容器，為藥品容器。

15. 一種容器，包括以一非晶系共聚酯為材料，其中：該非晶系共聚酯是由雙酸單體與雙醇單體合成的，該非晶系共聚酯包括式(2)所示的結構：其中，該雙酸單體包括對苯二甲酸以及5-三級丁間苯二甲酸(5tBIA)；該雙醇單體包括乙二醇與1,3/1,4-環己烷二甲醇，其中以雙酸當量計的5tBIA的加入量和以雙醇當量計的1,3/1,4-環己烷二甲醇的加入量合計為20~100 mole%。

16. 如申請專利範圍第15項所述之容器，為食品容器。

17. 如申請專利範圍第15項所述之容器，為化妝品容器。

18. 如申請專利範圍第15項所述之容器，為藥品容器。

19. 一種薄膜，包括以一非晶系共聚酯為材料，其中：該非晶系共聚酯是由雙酸單體與雙醇單體合成的，該非晶系共聚酯包括式(1)所示的結構：其中，該雙酸單體包括對苯二甲酸；該雙醇單體包括乙二醇與1,3/1,4-環己烷二甲醇，其中1,3/1,4-環己烷二甲醇的加入量為雙醇當量的20~100 mole%。

20. 如申請專利範圍第19項所述之薄膜，為包裝材料。

21. 如申請專利範圍第19項所述之薄膜，為收縮膜。

22. 一種薄膜，包括以一非晶系共聚酯為材料，其中：該非晶系共聚酯是由雙酸單體與雙醇單體合成的，該非晶系共聚酯包括式(2)所示的結構：其中，該雙酸單體包括對苯二甲酸以及5-三級丁間苯二甲酸(5tBIA)；該雙醇單體包括乙二醇與1,3/1,4-環己烷二甲醇，其中以雙酸當量計的5tBIA的加入量和以雙醇當量計的1,3/1,4-環己烷二甲醇的加入量合計為20~100 mole%。

23. 如申請專利範圍第22項所述之薄膜，為包裝材料。

24. 如申請專利範圍第22項所述之薄膜，為收縮膜。

25. 一種片狀物，包括以一非晶系共聚酯為材料，其中：該非晶系共聚酯是由雙酸單體與雙醇單體合成的，該非晶系共聚酯包括式(1)所示的結構：其中，該雙酸單體包括對苯二甲酸；該雙醇單體包括乙二醇與1,3/1,4-環己烷二甲醇，其中1,3/1,4-環己烷二甲醇的加入量為雙醇當量的20~100 mole%。

26. 如申請專利範圍第25項所述之片狀物，為板材。

27. 如申請專利範圍第25項所述之片狀物，為片狀材。

28. 一種片狀物，包括以一非晶系共聚酯為材料，其中：該非晶系共聚酯是由雙酸單體與雙醇單體合成的，該非晶系共聚酯包括式(2)所示的結構：其中，該雙酸單體包括對苯二甲酸以及5-三級丁間苯二甲酸(5tBIA)；該雙醇單體包括乙二醇與1,3/1,4-環己烷二甲醇，其中以雙酸當量計的5tBIA的加入量和以雙醇當量計的1,3/1,4-環己烷二甲醇的加入量合計為20~100 mole%。

29. 如申請專利範圍第28項所述之片狀物，為板材。

30. 如申請專利範圍第28項所述之片狀物，為片狀材。

十一、圖式：