

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97116585 C08G 63/183 (2006.01)
 ※ 申請日期： 97.5.6 C08J 3/12 (2006.01)
 ※IPC 分類： B01J 21/06 (2006.01)
B01J 21/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

一種使用無機的鈦-鎂觸媒合成的 PET 聚酯粒及其應用

二、申請人：(共一人)

姓名或名稱：(中文/英文)

南亞塑膠工業股份有限公司

NAN YA PLASTICS CORPORATION

代表人：(中文/英文) 吳 欽 仁 /C. J. WU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台北市敦化北路 201 號

201, TUNG HWAN, RD TAIPEI TAIWAN R.O.C

國 籍：(中文/英文) 中華民國/R.O.C.

三、發明人：(共一人)

姓 名：(中文/英文) ID : H100939193

簡 日 春/ZO-CHUN, JEN.

國 籍：(中文/英文) 中華民國/R.O.C.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無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：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種 PET 聚酯粒，含有少量藍色染料或再進一步含有四氧化三鐵或硫酸鋇無機粒子，且在合成聚酯的聚合過程中，使用無機的鈦-鎂觸媒聚縮合觸媒，搭配適當含量的磷系安定劑而製得，具有色相不會偏黃以及加工後再生乙醛及環狀寡聚合物含量少的特性，尤其應用於製作瓶胚，且可以縮短瓶胚熟成時間，以提高製瓶的生產效率及減少庫存空間。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

沒有圖式

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式

：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種 PET 聚酯粒，尤指一種含有少量藍色染料及無機粒子且使用無機的鈦-鎂觸媒合成的 PET 聚酯粒。

【先前技術】

聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)聚酯粒的習知合成過程，通常是使用銻(Sb)觸媒為聚縮合觸媒，且使用純對苯二甲酸(PTA)與乙二醇(EG)為原料，經過第一段直接酯化反應(direct esterification)及第二段聚縮合反應(polycondensation)，再於進行第二段聚縮合反應中加入銻(Sb)觸媒，或依需要，在完成第二段聚縮合反應後再附加固態聚合反應，以提高分子量後而製得。

近來，PET 塑膠瓶幾乎取代了玻璃瓶及鋁罐等飲料容器。但，PET 塑膠瓶充填飲料後會有微量的銻元素析出(migration)進入飲料中，而且，銻元素屬於重金屬對人類的健康會造成嚴重威脅。

為解決此問題，PET 聚酯粒的合成過程，近年來已有專利文獻揭露採用有機的鈦觸媒取代銻觸媒為聚縮合觸媒，但使用有機的鈦觸媒所製得的 PET 聚酯粒，常有色相偏黃以及加工時容易發生裂解(thermal Degradation)產生較高含量的乙醛(acetaldehyde)及環狀寡聚合物(cyclic Oligomer)的缺點。而且，即在 PET 聚酯粒的聚合過程中藉添加染料也難以改善色相偏黃的缺點。

例如，美國第 5,922,828 號專利揭露一種有機的四丁基鈦酸酯

(tetrabutyltitanate, 簡稱 TBT)為鈦觸媒, 搭配雙(2,4-二叔丁基苯基)季戊四醇二亞磷酸酯(bis(2,4-di-tert-butylphenyl) pentaerythritol diphosphite, 商品名稱為抗氧劑 AT-626)為安定劑, 使得所合成的聚合體的乙醛含量會較低。但, 此專利未改善以鈦觸媒所製得的 PET 聚酯粒有色澤偏黃的缺點。

美國第 6,013,756 號專利揭露在 PET 聚酯粒的聚合過程中使用有機的四丁基鈦化合物為鈦觸媒, 並且利用添加醋酸鈷達到改善 PET 聚酯粒色相偏黃的缺點。

美國第 6,500,915 號專利的實施例揭露使用有機的四丁基鈦酸酯 (TBT)為鈦觸媒, 搭配使用磷化合物及醋酸鎂合成 PET 聚酯粒。但, 此專利未改善以鈦觸媒所製得的 PET 聚酯粒有色澤偏黃的缺點。

美國第 6,593,447 號專利揭露使用有機的鈦化合物與磷系化合物共同依一定比例與乙二醇調製成觸媒溶液, 並加入酸酐類化合物(anhydride)在 200°C 以下的溫度反應製成一種聚縮合用觸媒。但, 此專利未改善以鈦觸媒所製得的 PET 聚酯粒有色澤偏黃的缺點。

美國第 6,667,383 號專利揭露使用有機的四丁基鈦酸酯 (TBT)為鈦觸媒, 搭配使用磷酸酯及鎂化合物合成 PET 聚酯粒。但, 此專利未改善以鈦觸媒所製得的 PET 聚酯粒有色澤偏黃的缺點。

美國第 6,489,433 號及第 6,541,59 號專利揭露使用有機的正四丁基鈦酸酯或有機的異四丙基鈦酸酯做為聚縮合觸媒, 並添加一種磷酸酯以合成色澤良好的聚酯粒。

美國第 7,094,863 號及第 7,129,317 號專利揭露使用有機的異環氧丙烷

型鈦酸酯(titanium diisopropoxide bis(acetyl-acetonate)或有機的四丁基鈦酸酯(TBT)為聚縮合觸媒，且以這種鈦觸媒製得一種 PET 聚酯粒。而且，使用這種 PET 聚酯粒製成的 PET 瓶胚具有色澤偏白及透明度佳的特性，而且金屬元素含量低。當瓶胚製成熱充填瓶的時候，所製成的熱充填瓶仍能維持良好的透明度，而且在 195~205°F 的充填溫度下具有良好的尺寸安定性。

美國第 6,451,959 號專利揭露一種固態鈦化合物 T，以鈦的鹵化物(titanium halide)進行水解(hydrolysis)得到水解物質(hydrolyzate)，再進行脫水乾燥(Dehydro-drying)而取得。此專利揭露前述的固態鈦化合物 T 可結合其他化合物 E，例如 Be、Mg、Ca、Sr、Ba 等的氫氧化合物(hydroxide)；其中 E/Ti 的莫耳比例介於 1/50~50/1，且 OH/Ti 之莫耳比介於 0.09~4。

美國第 7,300,998 號專利揭露將氫氧化鎂(Mg(OH)₂)與氯化鈦(TiCl₄)加入水中製成水溶液，以氨水逐滴調整 PH 值至 9 左右，然後再以醋酸水溶液逐滴調整 PH 值至 5 左右，經過過濾及水洗後溶於乙二醇，再經離心分離出固體，此固體以 40°C 真空乾燥 20 小時後，予以磨成 10~20μm 粉末。此粉末再與含氫氧化鈉的乙二醇溶液調製成一種聚縮合觸媒，可以應用於合成瓶用聚酯粒，該專利揭露其製成之聚酯的固態聚合速率佳，及再生之乙醛低。但，此專利未改善所製得的 PET 聚酯粒有色澤偏黃的缺點。

第 WO 2008/001473 公開案揭露一種應用於生產聚酯的聚縮合鈦觸媒的製法，其作法係將 MgCl₂ 水溶液與 NaOH 水溶液在 170°C 反應約半小時，經過過濾、水洗製成氫氧化鎂(Mg(OH)₂)漿體水溶液。另氯化鈦(TiCl₄)水溶

液與 NaOH 水溶液混合，然後將此溶液逐滴加入前述 $Mg(OH)_2$ 漿體溶液中，經過 1 小時熟成使氧化鈦(TiO_2)覆蓋在氫氧化鎂($Mg(OH)_2$)粒子表面，將此漿體進行過濾，水洗及乾燥後，予以粉碎；再將此粉末與乙二醇調配成溶液注入聚縮合反應。該專利揭露所使用的聚縮合觸媒的反應速率及所製成的聚酯色相與使用三氧化二銻相當。

另外，以鈦觸媒或銻觸媒為聚縮合觸媒合成的 PET 聚酯粒為材質製成瓶胚後，使用鈦觸媒的瓶胚比使用銻觸媒的瓶胚需要更久的熟成時間(extended aging time of perform)才能進行吹瓶，否則使用鈦觸媒的瓶胚的尺寸安定性較差，容易產生收縮變形。而且，若未延長使用鈦觸媒的瓶胚的熟成時間，當瓶胚以熱結晶製程製成耐熱充填瓶(hot filled bottle made from heat-setted process)後，所製成的充填瓶的結晶度將偏低，並且造成使用鈦觸媒的充填瓶的耐熱充填溫度會低於使用銻觸媒的充填瓶。

【發明內容】

本發明的主要目的在於揭示一種 PET 聚酯粒，含有少量藍色染料或再進一步含有無機粒子，且在聚酯的合成過程中，使用無機的鈦-鎂觸媒為聚縮合觸媒，搭配適當含量的磷系安定劑而製得，具有色相不會偏黃以及加工後再生乙醛及環狀寡聚合物含量少的特性。本發明的 PET 聚酯粒，適用於製成瓶胚，且可縮短瓶胚的熟成時間，以提高製瓶生產效率及減少瓶胚庫存空間。

本發明的另一主要目在於揭示一種 PET 聚酯粒的製法，是以純對苯二甲酸與乙二醇為原料，經過第一段直接酯化反應及第二段聚縮合反應後，

再經過進行固態聚合反應提升固有黏度至 0.70dl/g 以上而製得，而且，在第一段直接酯化反應結束前加入藍色染料，所注入的藍色染料含量，是基於 PET 聚酯粒少於 3ppm；以及，在進行第二段聚縮合反應之前的任何時段，將無機的鈦-鎂觸媒及磷系化合物注入進行第一段直接酯化反應的反應槽內，且所注入的無機的鈦-鎂觸媒的含量，為基於聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂介於 10~100ppm，其中，鈦元素含量為基於聚對苯二甲酸乙二醇酯介於 5~10ppm，鈦元素對鎂元素的莫耳比介於 0.005~1；所注入的磷元素化合物的磷元素含量，為基於聚對苯二甲酸乙二醇酯為 5~50ppm。或者，在進行第二段聚縮合反應中再加入四氧化三鐵或硫酸鋇無機粒子，且所注入的無機粒子的含量，為基於 PET 聚酯粒介於 20~250ppm，使得所製得的 PET 聚酯粒，含有少量藍色染料及有無機粒子。

【實施方式】

本發明的 PET 聚酯粒，是以純對苯二甲酸(PTA)與乙二醇(EG)為原料，經過第一段直接酯化反應及第二段聚縮合反應，或依需要，再附加固態聚合反應以提高分子量和提升固有黏度至 0.70dl/g 以上而製得。而且，在第一段直接酯化反應結束前加入藍色染料，以及，使用無機的鈦-鎂觸媒為聚縮合觸媒及使用磷系化合物為熱安定劑，並且在進行第二段聚縮合反應之前的任何時段，將無機的鈦-鎂觸媒、磷系化合物注入反應槽內。

本發明的 PET 聚酯粒的另一實施例，除了加入藍色染料和使用無機的鈦-鎂觸媒為聚縮合觸媒及使用磷系化合物為熱安定劑外，並在第二段聚縮合反應加入無機粒子，使得所製得的 PET 聚酯粒含有無機粒子。

本發明的 PET 聚酯粒的具體製法，詳細說明如下：

將純對苯二甲酸(PTA)與乙二醇(EG)先調製成漿體，其中 EG/PTA 的比例介於 1.0~2.0；再將 PTA 漿體利用幫浦連續輸送至酯化反應槽進行第一段直接酯化反應。酯化反應的料溫介於 240~270°C，較好介於 250~260°C，酯化壓力介於常壓~2.0Kg/cm²，較好介於 0.01~1.0 Kg/cm²，酯化反應時間介於 3~8 小時，較好介於 4~6 小時，酯化反應槽出口單體的轉化率(conversion rate，簡稱 C 值)至少 92%，最好高於 95%。直接酯化反應過程中形成的乙二醇及水等，經由汽化管進入蒸餾塔進行分離。自蒸餾塔底部收集的乙二醇再回流至酯化反應槽。

接著進行第二段聚縮合反應，將上述酯化反應製成的單體，以輸送幫浦連續送至預聚合槽進行預聚合反應；預聚合槽可以是一個或兩個槽體；預聚合的料溫介於 260~280°C，較好介於 250~260°C；預聚合反應的壓力介於 10~200 mmHg。預聚合反應產生的乙二醇等氣態副產物以真空幫浦抽至冷卻器中冷凝成液態；預聚合反應的時間介於 0.5~2.0 小時。

上述預聚合反應後的低聚合物，以幫浦連續輸送至高度真空之主聚合槽(finisher)進一步進行聚縮合反應，提高固有黏度至至少 0.50dl/g；主聚合槽可以是一個或兩個槽體，槽體內設計可以是籠式(cage type)或轉盤式(disc type)，主聚合反應的料溫介於 265~290°C，較好低於 285°C；主聚合反應利用多段式噴射器使真空壓力低於 2 mmHg，並且以主聚合反應最終聚合體的黏度回饋控制真空度。

上述主聚合反應完成後的聚合體，以聚合體幫浦連續輸送至一組噴條

板(die head)，擠出之膠條以冷凍水急冷經切粒機切成非結晶性聚酯粒(amorphous chip)。

本發明所使用的無機的鈦-鎂觸媒，是由以下的化學沉澱法(chemical precipitation)或與此相當的製法合成而得：

將氯化鈦(TiCl_4)溶於去離子水中，置於冰水浴中進行水解(hydrolysis)使形成水解物(hydrolyzate)之水溶液，再與氯化鎂(MgCl_2)水溶液依一定的Ti/Mg 莫耳比例，在室溫下進行攪拌混合；然後將氫氧化鈉(NaOH)水溶液慢慢地加入持續攪拌的 Ti-Mg 混合液內，使逐漸形成含白色沉澱物之漿液，將此漿液以去離子水進行洗滌，過濾並在 100°C 溫度下予以真空乾燥，再進行粉碎成為 $1\mu\text{m}$ 以下的粉末。將所製得的粉末再以乙二醇調製成觸媒溶液，即成為本發明所使用的無機的鈦-鎂觸媒。

本發明所使用的無機的鈦-鎂觸媒，粒徑小於 $1\mu\text{m}$ ，其 Ti/Mg 莫耳比例介於 0.005~1，最好介於 0.1~0.2。在合成本發明的 PET 聚酯粒的過程中，本發明的無機的鈦-鎂觸媒的添加量，是基於 PET 聚酯粒介於 10~100ppm，其中鈦元素的含量是基於 PET 聚酯粒介於 5~10ppm；本發明的鈦-鎂觸媒與乙二醇調配成的觸媒溶液濃度是介於 0.01%~15%。

本發明所使用的磷系化合物，可以選自磷酸、亞磷酸或各類磷酸酯的其中一種。在合成本發明的 PET 聚酯粒的過程中，本發明的磷系化合物的添加量，是基於 PET 聚酯粒介於 5~50ppm，最好介於 10~30ppm。

本發明所使用的無機粒子，選自粒徑小於 $1\mu\text{m}$ 的四氧化三鐵(Fe_3O_4)或硫酸鋇(BaSO_4)無機粒子。在合成本發明的 PET 聚酯粒的過程中，本發明

的無機粒子的添加量，是基於 PET 聚酯粒介於 20~250ppm，最好介於 25~50ppm。

本發明的 PET 聚酯粒為避免色澤偏黃，需要添加染料來降低以 Hunter 色計測得的聚酯粒的色澤 b 值。所添加的染料可選用藍色染料，例如使用 Blue 104。藍色染料的添加量，是基於 PET 聚酯粒少於 3ppm，較好少於 2ppm，最好少於 1ppm。另外，為避免以 Hunter 色計測得的聚酯粒的色澤 a 值太低外觀偏綠，必要時可以添加少量的紅色染料，但添加紅色染料會使聚酯粒的 L 值下降，造成外觀偏暗。

在合成 PET 聚酯粒的過程中，要進行固態聚合反應的設備，本發明是選用瑞士 Buhler 公司、義大利 Sinco 公司或美國 Bepex 公司生產的連續式固態聚合設備。所以，經過第二段聚縮合反應所製成的非結晶性聚酯粒，可經由所述的連續式固態聚合設備而提高聚酯粒的分子量，使得本發明的 PET 聚酯粒的固有黏度至少達到 0.70dl/g，最好介於為 0.72~0.86dl/g。

本發明的 PET 聚酯粒可以應用於採用一段式製瓶法或二段式製瓶法來製作聚酯充填瓶。採用一段式製瓶法的時候，PET 聚酯粒直接以射出延伸吹瓶機在熔融溫度 270~295°C 的條件下將聚酯粒塑化後，經過短暫冷卻立即將瓶胚直接吹製成聚酯充填瓶。採用二段式製瓶法的時候，PET 聚酯粒以射出吹瓶機在熔融溫度 270~290°C 的條件下製成瓶胚(preform)，經過數日的熟成時間後，再以近紅外線燈管將瓶胚加熱至高於玻璃轉移溫度，並且隨即將之延伸吹脹成聚酯充填瓶。

另外，本發明的 PET 聚酯粒還具備以下的特點：

1. 在 PET 聚酯粒的合成過程中，使用本發明的無機的鈦-鎂觸媒為聚縮合觸媒，當第二段聚縮合反應結束時的聚合體溫度偏高時，本發明的 PET 聚酯粒的色澤 b 值上升程度明顯低於使用有機的鈦觸媒合成的 PET 聚酯粒。

2. 在 PET 聚酯粒的合成過程中，先前技術是使用有機的鈦觸媒搭配作為熱安定劑的磷酸一起使用，但有機的鈦觸媒的活性會被磷酸明顯抑制。然而，在合成本發明的 PET 聚酯粒的過程中，是使用無機的鈦-鎂觸媒搭配作為熱安定劑的磷酸一起使用，經過實驗結果，無機的鈦-鎂觸媒的活性卻不會被磷酸明顯抑制。因此，使用本發明的 PET 聚酯粒所製成的塑膠瓶，具有乙醛含量較低的特性。

3. 在合成本發明的 PET 聚酯粒的過程中，添加相同含量的染料時，使用本發明的無機的鈦-鎂觸媒合成的 PET 聚酯粒的色澤明顯優於使用有機的鈦觸媒的聚酯粒。因此，本發明的 PET 聚酯粒的藍色染料含量可以比其他鈦觸媒添加更少，且以 Hunter 色計測得的聚酯粒的色澤的 L 值較高，以及使用本發明的 PET 聚酯粒所製成的塑膠瓶具有較明亮的外觀。

4. 本發明的 PET 聚酯粒含有四氧化三鐵(Fe_3O_4)或硫酸鋇(BaSO_4)無機粒子，使得使用這種聚酯粒所製成的瓶胚的熟成時間比未添加無機粒子的瓶胚的熟成時間更短。一般使用銻觸媒的瓶胚製造之後，通常需等待 5~7 天才能進行吹瓶，否則所製成的塑膠瓶的尺寸安定性較差，尤其是在製作口部有熱結晶白化的熱充填瓶時，若瓶胚的熟成時間不足，熱充填瓶的口部的結晶度會較低，且會造成充填瓶用於熱充填的時候容易發生變型，以

及導致封蓋的密封性不佳，如此將嚴重縮短飲料的保存期限。然而，使用本發明的 PET 聚酯粒所製成的瓶胚的熟成時間卻可以縮短至 5 天以內，甚至能小於 3 天。

茲列舉以下實施例及比較例來闡明本發明的效果，但本發明的權利範圍不是僅限於實施例的範圍。

瓶胚乙醛含量分析：

將射出製成之瓶胚，以液態氮予以冷凍粉碎成粉末，放入玻璃樣品瓶內(cell)中以橡膠封蓋(septum cap)，置於 150°C 加熱 30 分鐘的環境下，以取樣針刺穿橡膠封蓋，自動抽取氣體注入氣相層析儀進行分析。

環狀三量體(Cyclic Trimer)之分析方法：

精秤 PET 聚酯樣品，以六氟異丙醇溶劑溶解成透明溶液，經真空過濾後將澄清濾液蒸發乾燥得到白色晶狀物即為環狀寡聚合物，再以二氧二乙稀 (dioxane) 溶解呈透明溶液，將此溶液注入 HPLC 高效能液相層析儀 (High-performance Liquid Chromatography) 中進行分析。

瓶胚熟成時間試驗方法：

聚酯粒以射出機製成瓶胚，將瓶胚分別放置 1 天，2 天，3 天，4 天，5 天，6 天及 7 天，分別以近紅外燈管照射瓶口，使得瓶口溫度達到約 160°C，且經歷 3 分鐘使得瓶口呈現白化，將瓶胚的瓶口部白化部份剪下，利用密度梯度管法(Column Gradient Density)分析其結晶度；紀錄當瓶口結晶度超過 35% 時之熟成天數。

實施例 1

自連續式熔融態聚合生產線上的酯化反應槽，取得酯化率約 88% 的對苯甲酸二乙酯(BHET)單體，秤取該 BHET 單體 10.81 Kg，加入乙二醇(EG) 3.23Kg，並加入磷酸 6g (60ppm)，加熱至 190°C 以上進行酯化反應，攪拌器的轉速為 60rpm，酯化反應壓力約 1Kg/cm²，反應時間 2 小時，酯化反應完成時的料溫約 240°C，酯化反應完成時酯化率高於 95%；酯化反應完成後加入溶於乙二醇的無機的鈦-鎂觸媒，其中鈦/鎂之元素重量比= 0.25，加入的鈦元素含量基於聚酯粒為 5ppm，同時另加入溶於乙二醇的藍色染料基於聚酯粒為 2.0ppm 及加入溶於乙二醇的紅色染料基於聚酯粒為 0.7ppm，此酯化完成的單體進行真空預聚合反應，反應壓力由 760torr 逐漸下降至 10torr，反應溫度為 240~255°C，反應時間為 1 小時；後續在高真空的環境下進行主聚合反應，反應壓力低於 1torr，反應溫度自 255°C 逐步升高，聚合體的黏度亦逐步提高，當攪拌器維持相同之扭力下，轉速下降至 25rpm 左右，聚合體的末溫為 280.7°C；聚合體經卸料急冷切成非晶態原粒，分析其固有黏度 IV 值為 0.613dl/g，反應時間為 82 分鐘；將此聚酯粒放入錐形真空固聚槽進行固態聚合反應，提高其 IV 值至 0.724 dl/g，且使用此聚酯粒進行射出吹瓶。對所製成的原粒，固態聚合粒及瓶胚進行各項檢測，其結果詳如表 1 所示。

實施例 2

如實施例 1 的作法，但添加 1.1ppm 之藍色染料，當聚合體的溫度達

到 275.0°C 時，將聚合體經卸料急冷切成非晶態原粒，分析其固有黏度 IV 值為 0.538dl/g，反應時間 90 分鐘。將聚酯粒進行固態聚合反應提升固有黏度至 0.74dl/g，且使用此聚酯粒進行射出吹瓶。對所製成的原粒，固態聚合粒及瓶胚進行各項檢測，其結果詳如表 1 所示。

實施例 3

如實施例 1 的作法，但添加 0.9ppm 之藍色染料，及 0.6ppm 之紅色染料，當聚合體的溫度達到 281.1°C 時將聚合體經卸料急冷切成非晶態原粒，分析其固有黏度 IV 值為 0.607dl/g，反應時間 81 分鐘。將聚酯粒進行固態聚合反應提升固有黏度至 0.73dl/g，且使用此聚酯粒進行射出吹瓶。對所製成的原粒，固態聚合粒及瓶胚進行各項檢測，其結果詳如表 1 所示。

實施例 4

如實施例 3 的作法，但在加入藍色及紅色染料之後，再添加四氧化三鐵(Fe_3O_4) 25ppm 的無機粒子，當聚合體的溫度達到 280.1°C 時，將聚合體經卸料急冷切成非晶態原粒，分析其固有黏度 IV 值為 0.610dl/g，反應時間 80 分鐘。將聚酯粒進行固態聚合反應提升固有黏度至 0.72dl/g，且使用此聚酯粒進行射出吹瓶。對所製成的原粒，固態聚合粒及瓶胚進行各項檢測，其結果詳如表 1 所示。

實施例 5

如實施例 4 的作法，但添加四氧化三鐵(Fe_3O_4) 50ppm 的無機粒子，當聚合體的溫度達到 280.0°C 時，將聚合體經卸料急冷切成非晶態原粒，分

析其固有黏度 IV 值為 0.608dl/g，反應時間 81 分鐘。將聚酯粒進行固態聚合反應提升固有黏度至 0.71dl/g，且使用此聚酯粒進行射出吹瓶。對所製成的原粒，固態聚合粒及瓶胚進行各項檢測，其結果詳如表 1 所示。

實施例 6

如實施例 4 的作法，但不添加紅色染料，只添加 0.5ppm 之藍色染料及添加四氧化三鐵(Fe_3O_4) 250ppm 的無機粒子，當聚合體的溫度達到 279.8°C 時，將聚合體經卸料急冷切成非晶態原粒，分析其固有黏度 IV 值為 0.605dl/g，反應時間 81 分鐘。將聚酯粒進行固態聚合反應提升固有黏度至 0.72dl/g，且使用此聚酯粒進行射出吹瓶。對所製成的原粒，固態聚合粒及瓶胚進行各項檢測，其結果詳如表 1 所示。

實施例 7

如實施例 2 的作法，但無機的鈦-鎂觸媒的添加量為鈦元素含量基於聚酯粒為 10ppm。將聚酯粒進行固態聚合反應提升固有黏度至 0.76dl/g，且使用此聚酯粒進行射出吹瓶。對所製成的原粒，固態聚合粒及瓶胚進行各項檢測，其結果詳如表 1 所示。

比較例 1

如實施例 1 的作法，但使用有機的四丁基鈦酸酯(tetrabutyltitanate)觸媒取代無機的鈦-鎂觸媒，以及使用磷酸三乙酯(triethyl phosphate)為安定劑。將聚酯粒進行固態聚合反應提升固有黏度至 0.72dl/g，且使用此聚酯粒進行射出吹瓶。對所製成的原粒，固態聚合粒及瓶胚進行各項檢測，其結

果詳如表 1 所示。

比較例 2

如實施例 2 的作法，但使用有機的四丁基鈦酸酯觸媒取代無機的鈦-鎂觸媒，以及使用磷酸三乙酯為安定劑。將聚酯粒進行固態聚合反應提升固有黏度至 0.72dl/g，且使用此聚酯粒進行射出吹瓶。對所製成的原粒，固態聚合粒及瓶胚進行各項檢測，其結果詳如表 1 所示。

比較例 3

如實施例 2 的作法，但使用有機的四丁基鈦酸酯觸媒取代無機的鈦-鎂觸媒，以及使用磷酸為安定劑。將聚酯粒進行固態聚合反應提升固有黏度至 0.67dl/g，且使用此聚酯粒進行射出吹瓶。對所製成的原粒，固態聚合粒及瓶胚進行各項檢測，其結果詳如表 1 所示。

結果

經過比較表 1 所示的實施例 1-7 及比較例 1-3 的結果後，可以得到以下結論：

1. 實施例 1 至 7 的 PET 聚酯粒，含有少量藍色染料，且在聚酯的合成過程中，使用無機的鈦-鎂觸媒為聚縮合觸媒搭配磷酸而製得，具有色相不會偏黃、透明度佳以及加工後再生乙醛(acetaldehyde)及環狀三量體(cyclic trimer)含量少的特性。

2. 實施例 4 至 6 的 PET 聚酯粒進一步含有四氧化三鐵(Fe_3O_4)無機粒子，當使用射出延伸吹瓶機製成瓶胚的時候，確實具有較高的結晶度。因此

，使用實施例 4 至 6 的 PET 聚酯粒製成瓶胚時，具有可以縮短瓶胚的熟成時間、提高製瓶生產效率及減少瓶胚庫存空間的優勢。

3. 實施例 5 的 PET 聚酯粒含有 50ppm 四氧化三鐵(Fe_3O_4)無機粒子，當使用射出延伸吹瓶機製成瓶胚的時候，僅存放 2 天熟成時間後就可以進行瓶胚加熱及拉伸吹瓶。

表 1

範例 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	比較例 1	比較例 2	比較例 3
聚縮合 觸媒	無機 Ti-Mg	無機 Ti-Mg	無機 Ti-Mg	無機 Ti-Mg	無機 Ti-Mg	無機 Ti-Mg	無機 Ti-Mg	有機 TBT ⁽¹⁾	有機 TBT ⁽¹⁾	有機 TBT ⁽¹⁾
鈦元素 含量	5 ppm	5 ppm	5 ppm	5 ppm	5 ppm	5 ppm	10 ppm	6 ppm	6 ppm	6 ppm
熱安定劑 含量	磷酸 60 ppm	磷酸 60 ppm	磷酸 60 ppm	磷酸 60 ppm	磷酸 60 ppm	磷酸 60 ppm	磷酸 60 ppm	TEP ⁽²⁾	TEP ⁽²⁾	磷酸 60 ppm
藍色染料 含量(ppm)	2.0	1.1	0.9	0.9	0.9	0.5	1.1	2.0	1.1	1.1
紅色染料 含量(ppm)	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0	0.7	0.7	0.7	0.7
無機粒子 (ppm)	0	0	0	Fe ₃ O ₄ 25ppm	Fe ₃ O ₄ 50ppm	Fe ₃ O ₄ 250ppm	0	0	0	0
熔融聚合 末溫(°C)	280.7	275.0	281.1	280.1	280.0	279.8	275.1	280.6	274.1	280.5
原粒 IV (dl/g)	0.613	0.538	0.607	0.610	0.608	0.605	0.587	0.584	0.524	0.555
反應時間 (min)	82	90	81	80	81	81	67	81	77	101
原粒色澤 L 值 ⁽³⁾	61.7	62.9	65.6	61.1	64.0	56.5	62.1	63.0	63.5	62.5
原粒色澤 b 值 ⁽³⁾	1.0	1.7	2.1	1.5	1.7	2.5	3.3	5.8	2.9	7.1
固態聚合 IV	0.724	0.74	0.73	0.72	0.71	0.72	0.76	0.72	0.72	0.67
瓶胚 Cyclic trimer (%)	0.36	0.37	0.41	0.40	0.41	0.40	0.39	0.46	0.43	0.44
瓶胚產生 AA ⁽⁴⁾ (ppm)	10.2	9.7	9.7	10.8	11.0	11.1	12.5	14.2	14.7	14.9
瓶胚熟成 時間 (瓶口結晶 度≥35%)	7天	7天	7天	3天	2天	3天	7天	7天	7天	7天

- (1) TBT：四丁基鈦酸酯 (tetrabutyltitanate)
- (2) TEP：磷酸三乙酯(Triethyl phosphate)
- (3) 使用 Hunter 色計測得；L 值愈高，色澤愈白，透明度愈佳；b 值愈高，色澤愈偏黃，b 值愈低，色澤愈偏藍，
- (4) 瓶胚產生的乙醛(AA，acetic aldehyde or called acetaldehyde)含量

十、申請專利範圍：

1. 一種 PET 聚酯粒，其特徵在於，含有基於 PET 聚酯粒介於 0.5~2.0ppm 的藍色染料及介於 20~250ppm 的四氧化三鐵或硫酸鋇無機粒子，且以純對苯二甲酸與乙二醇為原料，經過第一段直接酯化反應及第二段聚縮合反應後，再經過進行固態聚合反應提升固有黏度至 0.70dl/g 以上而製得，在進行第二段聚縮合反應之前的任何時段，以如下化學沉澱法：將氯化鈦溶於去離子水中，置於冰水浴中進行水解使形成水解物的水溶液，再與氯化鎂水溶液，依一定的 Ti/Mg 莫耳比例，在室溫下進行攪拌混合，然後將氫氧化鈉水溶液慢慢地加入持續攪拌的 Ti-Mg 混合液內，使逐漸形成含白色沉澱物的漿液，將此漿液以去離子水進行洗滌，過濾並在 100°C 下予以真空乾燥，再進行粉碎，製得粒徑小於 1 μ m 的無機的鈦-鎂粉末以乙二醇調製成觸媒溶液，及使用磷系化合物為熱穩定劑，一起注入進行第一段直接酯化反應的反應槽內，且所注入的無機的鈦-鎂觸媒的含量，為基於聚對苯二甲酸乙二醇酯樹酯介於 10~100ppm，其中，鈦元素含量為基於聚對苯二甲酸乙二醇酯介於 5~10ppm，鈦元素對鎂元素的莫耳比介於 0.005~1；所注入的磷元素化合物的磷元素含量，為基於聚對苯二甲酸乙二醇酯為 5~50ppm。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的 PET 聚酯粒，其中，所述的四氧化三鐵或硫酸鋇無機粒子的粒徑小於 1 μ m。
3. 一種瓶胚，由申請專利範圍第 1 項的 PET 聚酯粒製成。
4. 一種聚酯充填瓶，由申請專利範圍第 3 項的瓶胚經放置 2 天熟成後拉伸

吹製而成。