

公告本

| | |
|------|---------------|
| 申請日期 | 88 年 2 月 24 日 |
| 案 號 | 88102794 |
| 類 別 | 102963/00 |

A4
C4

555779

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

| | | |
|--------|---------------|---|
| 一、發明名稱 | 中 文 | 新穎之聚酯丸及其製法 |
| | 英 文 | Novel polyester pellets and process for preparing the same |
| 二、發明人 | 姓 名 | (1) 高橋浩二 (2) 中町浩司 (3) 新美宏二 |
| | 國 籍 | (1) 日本 (2) 日本 (3) 日本 |
| | 住、居所 | (1) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六丁目一番二號 三井化学株式会社內 (2) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六丁目一番二號 三井化学株式会社內 (3) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六丁目一番二號 三井化学株式会社內 |
| 三、申請人 | 姓 名 (名稱) | (1) 三井化學股份有限公司 三井化学株式会社 |
| | 國 籍 | (1) 日本 |
| | 住、居所 (事務所) | (1) 日本國東京都千代田區霞が関三丁目二番五號 |
| | 代 表 人 姓 名 | (1) 佐藤彰夫 |

裝
訂
線

| | |
|------|---------------|
| 申請日期 | 88 年 2 月 24 日 |
| 案 號 | 88102794 |
| 類 別 | |

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

| | | |
|-------------------------|---------------|---|
| 一、發明名稱 新型 | 中 文 | |
| | 英 文 | |
| 二、發明人 創作 | 姓 名 | (4) 平岡章二 (5) 酒井勝幸 (6) 坪井均 |
| | 國 籍 | (4) 日本 (5) 日本 (6) 日本 (4) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六丁目一番二號 三井化学株式会社內 |
| | 住、居所 | (5) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六丁目一番二號 三井化学株式会社內 (6) 日本國山口縣玖珂郡和木町和木六丁目一番二號 三井化学株式会社內 |
| 三、申請人 | 姓 名 (名稱) | |
| | 國 籍 | |
| | 住、居所 (事務所) | |
| | 代 表 人 姓 名 | |

裝 訂 線

(由本局填寫)

| |
|--------|
| 承辦人代碼： |
| 大類： |
| IPC分類： |

A6
B6

本案已向：

| 國(地區) | 申請專利，申請日期： | 案號： | ， <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權 |
|-------|--------------|-----------|--|
| 日本 | 1998年 7月 14日 | 10-199353 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |
| 日本 | 1998年 2月 25日 | 10-43461 | <input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權 |

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明範圍

本發明係關於新穎之聚酯丸及此聚酯丸之製法，更確定地說，本發明係關於具有極佳的氣體阻隔性質、透明性與耐熱性之聚酯丸及此聚酯丸之製法。

發明背景

因為具有極佳的氣體阻隔性質、透明性與機械強度，飽和的聚酯類例如聚對苯二酸乙二醇酯廣泛地作為容器例如瓶子使用，尤其是從聚對苯二酸乙二醇酯之雙軸拉伸吹塑法（拉伸吹塑法）所得的瓶子具有極佳的透明性、機械強度、耐熱性及氣體阻隔性質，所以廣泛地作為容器（PET瓶子）使用供裝填飲料例如果汁、清涼飲料及碳酸飲料。

此種瓶子的製造方法通常是經由將飽和的聚酯模塑成具有瓶頸部份及瓶體部份之雛形，將雛形插入給定形狀之塑模，並進行雛形之拉伸吹塑將瓶體部份拉伸，因而製成具有瓶頸部份及拉伸的瓶體部份之瓶子。

聚酯瓶子尤其是供飲料例如果汁之聚酯瓶子，必須具有足夠高的耐熱性供熱殺菌其中的內容物，因此在吹塑法後，通常將瓶子再進行熱處理（熱定形化）以改進耐熱性。

經由上述方法所得的聚酯瓶子中，瓶頸部份沒有拉伸且機械強度及耐熱性不如經拉伸的瓶體部份，因此一般而言，雛形之瓶頸部份在吹塑前先加熱至結晶化，或將經由

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明(2)

吹塑法所得的瓶子瓶頸加熱至結晶化，因而改進瓶頸部份之機械強度及耐熱性。

最近數年，從聚酯樹脂（尤其是聚對苯二酸乙二醇酯）製造的瓶子大小傾向於製成小型化，在此種小體積瓶子的情形下，內容物及每單位體積瓶體部份之接觸面積增加，因此損失氣體或從外部滲透氧氣可能對內容物有明顯的影響，導致降低內容物之上架壽命，據此，聚酯樹脂比以前需要有更佳的氣體阻隔性質。

爲了改進聚酯樹脂之耐熱性及氣體阻隔性質，曾經提議嘗試混合聚對苯二酸乙二醇酯與聚異苯二酸乙二醇酯（見日本專利申請案編號22302/1989），但是聚對苯二酸乙二醇酯與聚異苯二酸乙二醇酯之混合物在高溫下熔化捏合以改進相容性時產生乙醛，因而造成問題例如改變容器填充內容物之味覺並降低透明性，而且，聚異苯二酸乙二醇酯黏著在螺桿上而延長滯留時間，且此造成焦化之另一個問題，再者當聚異苯二酸乙二醇酯爲無定形時，聚對苯二酸乙二醇酯需要經由一般的乾燥機乾燥，然後冷卻並在乾燥狀態下與聚異苯二酸乙二醇酯混合，隨後模塑混合物，因此，不同步驟從乾燥至模塑之設備成本很高，而且這些設備需要很大的空間。

爲了解決上述問題，曾經提議一種含乙二醇及其中包括對苯二酸爲主要成份及異苯二酸之二羧酸成份之聚酯，但是此種聚酯並非都有足夠的耐熱性及氣體阻隔性質且有時候會產生乙醛，據此，需要發展具有進一步改進耐熱性

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂
線

五、發明說明 (3)

及氣體阻隔性質之聚酯。

發明目的

本發明是為了解決上述先前技藝之這些問題，本發明之目的是提供具有極佳氣體阻隔性質、透明性及耐熱性且幾乎不會產生乙醛之結晶化聚酯丸，並提供製備此聚酯丸之方法。

發明概述

根據本發明之新穎的聚酯丸是由聚酯組成之聚酯丸，其中包括從含對苯二酸及異苯二酸之二羧酸衍生的二羧酸組成單位及從含乙二醇及1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯之二醇類衍生的二醇組成單位，且其具有下列性質：

衍生自對苯二酸的組成單位為15至99.5莫耳%且衍生自異苯二酸的組成單位為0.5至85莫耳%，兩者都是以二羧酸異苯二酸組成單位之總量(i)為基準，

衍生自乙二醇的組成單位為25至99.5莫耳%且衍生自1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯的組成單位為0.5至75莫耳%，兩者都是以二醇組成單位之總量(i i)為基準，

特性黏度範圍為0.5至1.5分升/克，且

經由差示掃描卡計測量之熔點(T_m ($^{\circ}C$))滿足下式(I)：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (4)

$$[1/527-0.0017 \cdot \ln(1-(m_I+m_B)/200)]^{-1} - 273 < T_m \leq 265 \quad (I)$$

其中 m_I 為衍生自異苯二酸的組成單位對全部的二羧酸組成單位之比例 (莫耳%)，且 m_B 為衍生自 1, 3 - 雙 (2 - 羥基乙氧基) 苯的組成單位對全部的二醇組成單位之比例 (莫耳%)，

該聚酯丸之密度不低於 1, 350 公斤 / 立方米。

聚酯之熔點 (T_m (°C)) 需要滿足下式 (I')：

$$[1/527-0.0017 \cdot \ln(1-(m_I+m_B)/200)]^{-1} - 270 < T_m \leq 265 \quad (I')$$

聚酯丸中的乙醛含量較宜不超過 20 ppm，特別較宜不超過 10 ppm。

製備根據本發明聚酯丸之方法包括

將 99 至 20 重量%之在固相聚合反應前之特性黏度為 0.3 至 0.8 分升 / 克之聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 與 1 至 80 重量%之在固相聚合反應前之特性黏度為 0.3 至 0.9 分升 / 克之聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 混合，該聚異苯二酸乙二醇酯共聚物包括從含對苯二酸及異苯二酸之二羧酸衍生的二羧酸組成單位及從含乙二醇及 1, 3 - 雙 (2 - 羥基乙氧基) 苯之二醇類衍生的二醇組成單位，

將混合物丸粒化，及

將丸粒結晶化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (5)

較宜將混合物加熱至預結晶化，然後進行固相聚合反應。

混合物之加熱結晶化溫度較宜不大於 190℃。

製備根據本發明聚酯丸之另一種方法包括

將 99 至 20 重量%之在固相聚合反應後之特性黏度為 0.5 至 1.5 分升/克之聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 與 1 至 80 重量%之在固相聚合反應前之特性黏度為 0.3 至 0.9 分升/克之聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 混合，該聚異苯二酸乙二醇酯共聚物包括從含對苯二酸及異苯二酸之二羧酸衍生的二羧酸組成單位及從含乙二醇及 1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯之二醇類衍生的二醇組成單位，

將混合物丸粒化，及

將丸粒結晶化。

在本發明中，混合物在結晶化後可進行固相聚合反應。

在上述製備根據本發明聚酯丸之任一種方法中，聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 較宜具有下列性質：

衍生自異苯二酸的組成單位對全部的二羧酸組成單位之比例為 50 至 98 莫耳%，且衍生自對苯二酸的組成單位為 2 至 50 莫耳%，兩者都是以二羧酸組成單位之總量 (i) 為基準，且

衍生自乙二醇的組成單位為 15 至 99 莫耳%且衍生自 1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯的組成單位為 1 至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (6)

85 莫耳 %，兩者都是以二醇組成單位之總量 (i i) 為基準。

發明之詳細說明

下文詳細敘述根據本發明之聚酯丸及此聚酯丸之製法。

新穎的聚酯丸

本發明之聚酯丸是由聚酯製成，其中包括從含對苯二酸及異苯二酸之二羧酸衍生的二羧酸組成單位及從含乙二醇及 1, 3 - 雙 (2 - 羥基乙氧基) 苯之二醇類衍生的二醇組成單位。

二羧酸組成單位適宜含 1.5 至 99.5 莫耳 % 之衍生自對苯二酸的組成單位，以 50 至 99 莫耳 % 較佳，且衍生自異苯二酸的組成單位為 0.5 至 85 莫耳 %，以 1 至 50 莫耳 % 較佳，兩者都是以二羧酸組成單位之總量為基準。

聚酯可含低於 20 莫耳 % 之衍生自異苯二酸及對苯二酸以外的二羧酸之組成單位，包括在沒有不利於本發明目的之範圍內。

可含低於 20 莫耳 % 之其他二羧酸實例包括：

芳族二羧酸，例如苯二酸 (鄰苯二酸)、2, 6 - 萘二羧酸、2, 7 - 萘二羧酸、2, 5 - 萘二羧酸、二苯基二羧酸及二苯氧基乙基二羧酸；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (7)

脂族二羧酸，例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸及癸二羧酸；及

脂環族二羧酸，例如環己二羧酸。

也可使用這些二羧酸之酯衍生物，且這些二羧酸或其酯衍生物可兩種或多種混合使用。

含衍生自乙二醇的組成單位之二醇組成單位含量適宜為 25 至 99.5 莫耳%，較宜為 35 至 99.5 莫耳%，更宜為 50 至 99.5 莫耳%，且衍生自 1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯的組成單位含量為 0.5 至 75 莫耳%，較宜為 0.5 至 65 莫耳%，更宜為 0.5 至 50 莫耳%，兩者都是以二醇組成單位之總量為基準。

聚酯可含低於 15 莫耳%之衍生自乙二醇及 1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯以外的二醇之組成單位，包括在沒有不利於本發明目的之範圍內。

可含低於 15 莫耳%之其他二醇類實例包括：

脂族二醇類，例如二甘醇、三甘醇、四甘醇、1,3-丙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇及 1,12-十二碳二醇；

脂環族二醇類，例如環己基二甲醇；

含芳基之二醇類，例如 1,2-雙(2-羥基乙氧基)苯及 1,4-(2-羥基乙氧基)苯；及

芳族二醇類，例如雙酚、氫醌及 2,2-雙(4-β-羥基乙氧基苯基)丙烷。

也可使用這些二醇類之酯衍生物，且這些二醇類或其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (8)

酯衍生物可兩種或多種混合使用。

在這些二醇類中，以二甘醇較佳。

聚酯還可含衍生自含 3 或多個羧基之多元羧酸及含 3 或多個羥基之多羥醇類之單位，包括在沒有不利於本發明目的之範圍內，具體地說，衍生自多元羧酸之單位及／或衍生自多羥醇類之單位之含量分別為 0.01 至 5 莫耳%，較宜為 0.05 至 3 莫耳%，更宜為 0.1 至 1.5 莫耳%，以 100 莫耳% 二羧酸單位為基準。

形成本發明聚酯丸之聚酯，其在 25℃ 的鄰氯酚中測量之特性黏度適宜為 0.50 至 1.5 分升／克，較宜為 0.60 至 1.5 分升／克，更宜為 0.7 至 0.9 分升／克。

經由差示掃描卡計測量之聚酯熔點 (T_m (°C)) 滿足下式 (I) :

$$[1/527 - 0.0017 \cdot \ln(1 - (m_1 + m_B)/200)]^{-1} - 273 < T_m \leq 265 \quad (I)$$

其中 m_1 為衍生自異苯二酸的組成單位對全部的二羧酸組成單位之比例 (莫耳%) ，且 m_B 為衍生自 1,3-雙 (2-羥基乙氧基) 苯的組成單位對全部的二醇組成單位之比例 (莫耳%) 。

較宜熔點 (T_m (°C)) 滿足下式 (I') :

$$[1/527 - 0.0017 \cdot \ln(1 - (m_1 + m_B)/200)]^{-1} - 270 < T_m \leq 265 \quad (I')$$

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (9)

在式 (I) 及 (I ') 中， T_m 較宜不超過 257°C ，更宜不超過 254°C 。

此種聚酯製成之聚酯丸其密度不低於 1.350 公斤 / 立方米，較宜不低於 1.355 公斤 / 立方米，更宜不低於 1.360 公斤 / 立方米，又更宜不低於 1.380 公斤 / 立方米。

聚酯之加熱結晶化熱值通常需要不低於 5 焦耳 / 克，較宜為 7 至 40 焦耳 / 克。

本發明聚酯丸之乙醛含量適宜不超過 20 ppm，尤其是不超過 10 ppm。

本發明聚酯丸之大小及形狀沒有特定的限制，且其係由聚酯丸之用途決定，聚酯丸形狀實例包括管柱狀、橢圓柱體、球形及橢圓球形，雖然聚酯丸大小沒有特定的限制，聚酯丸大小範圍通常在約 2.0 至 5.0 毫米。

本發明聚酯丸可經由下文敘述的方法 (1) 及 (2) 製備。

聚酯丸中可視需要含經常在聚酯中添加的添加劑，例如染料、抗氧化劑、吸氧劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑及火焰阻延劑。

在聚酯丸中，可任意摻混回收的 PET，聚酯丸如果需要時還可含聚酯以外的樹脂，例如聚乙烯、離子鍵共聚物、聚丙烯及聚酯彈性體。

本發明聚酯丸可作為不同模塑產品之材料使用，例如雛形、瓶子、(拉伸的) 膜及薄層，這些模塑產品可疊層

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (10)

至少一層本發明聚酯丸形成的層或至少一層本發明聚酯丸與另一種樹脂的混合物形成的層，此層可任意為內層、外層及中間層，形成其他層的樹脂實例包括聚酯類例如聚對苯二酸乙二醇及聚異苯二酸乙二醇；聚醯胺例如尼龍 6；及乙烯／醋酸乙烯酯共聚物，其中以聚對苯二酸乙二醇特別適宜。

從聚酯丸製成的瓶子有極佳的氣體阻隔性質、透明度及耐熱性，而且瓶子幾乎不會產生乙醛，所以內含物例如果汁不會變質。

其次，揭示本發明聚酯丸之製法。

製備聚酯丸之方法 (1)

製備根據本發明聚酯丸之方法包括

將 99 至 20 重量 % 之在固相聚合反應前之特性黏度為 0.3 至 0.8 分升 / 克之聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 與 1 至 80 重量 % 之在固相聚合反應前之特性黏度為 0.3 至 0.9 分升 / 克之聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 混合，

將混合物丸粒化，

將丸粒結晶化，

且較宜進一步使丸粒進行固相聚合。

聚對苯二酸乙二醇酯 (A)

在本發明中使用的聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 包括從

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (11)

含對苯二酸或其酯衍生物衍生的二羧酸單位及從乙二醇或其酯衍生物衍生的二醇單位。

在聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 中的二羧酸單位含不低於 80 莫耳 % 之對苯二酸單位，較宜為 85 至 100 莫耳 %，以 100 莫耳 % 二羧酸單位為基準。

含量不超過 20 莫耳 % 的其他二羧酸實例包括：

芳族二羧酸，例如苯二酸 (鄰苯二酸)、異苯二酸、2, 6 - 萘二羧酸、2, 7 - 萘二羧酸、2, 5 - 萘二羧酸、二苯基二羧酸及二苯氧基乙基二羧酸；

脂族二羧酸，例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸及癸二羧酸；及

脂環族二羧酸，例如環己二羧酸。

也可使用這些二羧酸之酯衍生物，且這些二羧酸或其酯衍生物可兩種或多種混合使用。

在這些二羧酸中，以異苯二酸較佳。

在聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 中的二醇單位適宜含不低於 80 莫耳 % 之乙二醇，較宜為 85 至 100 莫耳 %，以 100 莫耳 % 之二醇單位為基準。

含量不超過 20 莫耳 % 的其他二醇實例包括：

脂族二醇類，例如二甘醇、三甘醇、四甘醇、1, 3 - 丙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、新戊二醇、1, 6 - 己二醇及 1, 12 - 十二碳二醇；

脂環族二醇類，例如環己基二甲醇；

含芳基之二醇類，例如 1, 2 - 雙 (2 - 羥基乙氧基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (12)

) 苯及 1, 4 - (2 - 羥基乙氧基) 苯 ; 及

芳族二醇類, 例如雙酚、氫醌及 2, 2 - 雙 (4 - β -羥基乙氧基苯基) 丙烷。

也可使用這些二醇類之酯衍生物, 且這些二醇類或其酯衍生物可兩種或多種混合使用。

在這些二醇類中, 以二甘醇及環己基二甲醇較佳。

在本發明中使用的聚對苯二酸乙二醇酯還可含衍生自含 3 或多個羧基之多元羧酸及含 3 或多個羥基之多羥醇類之單位, 包括在沒有不利於本發明目的之範圍內, 多元羧酸之實例為苯均三酸及苯均四酸酐, 且多羥醇類之實例為甘油、1, 1, 1 - 三羥甲基乙烷、1, 1, 1 - 三羥甲基丙烷、1, 1, 1 - 三羥甲基甲烷及季戊四醇。

在本發明中使用的聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 實質上為直鏈, 且此點可經由聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 溶解在鄰氯酚之事實而證明。

聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 在 25 °C 之鄰氯酚中測量的特性黏度 (η) 為 0.3 至 0.8 分升 / 克, 較宜為 0.35 至 0.75 分升 / 克, 且為液相聚合後及固相聚合前所得的產物。

經由差示掃描卡計 (D S C , 加熱速率 : 10 °C / 分鐘) 測量之聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 之熔點通常為 210 至 265 °C, 較宜為 220 至 260 °C, 且玻璃轉化溫度通常為 50 至 120 °C, 較宜為 60 至 100 °C。

如果需要時, 聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 可預先聚合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (13)

，進行預聚合可經由在通常為 100 至 220 °C 且較宜為 130 至 200 °C 之溫度下加熱聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 約 1 至 360 分鐘。

聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 可經由慣用的方法製備，例如將前述的二羧酸及二醇直接酯化，然後在縮聚觸媒例如銻化合物 (例如二氧化銻)、錒化合物 (例如三氧化錒、醋酸錒) 或鈦化合物 (例如四烷醇鈦) 存在下熔化縮聚合，在製備聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 的另一實例中，二羧酸及二醇的酯在酯基轉移觸媒例如烷醇鈦 (例如四丁醇鈦、異丙醇鈦) 或醋酸金屬鹽 (例如醋酸鈷、醋酸鋅、醋酸鎂、醋酸錳、醋酸鈣) 存在下進行酯基轉移，較佳的酯基轉移觸媒為四丁醇鈦及醋酸鋅，然後將酯基轉移反應之產物在縮聚觸媒例如銻化合物 (例如二氧化銻)、錒化合物 (例如三氧化錒、醋酸錒) 或鈦化合物 (例如四烷醇鈦) 存在下熔化縮聚合，縮聚觸媒的適宜使用量為 0.0005 至 0.1 重量組份，較宜為 0.001 至 0.05 重量組份，以 100 重量組份之二羧酸 (或二羧酸酯) 及二醇總數為基準。

聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B)

在本發明中使用的聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 包括從含對苯二酸及異苯二酸衍生的二羧酸組成單位及從乙二醇及 1,3-雙 (2-羥基乙氧基) 苯衍生的二醇組成單位。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (14)

二羧酸組成單位適宜含 5 0 至 9 8 莫耳 % 且較宜為 6 0 至 9 5 莫耳 % 之衍生自異苯二酸的組成單位，且衍生自對苯二酸的組成單位為 2 至 5 0 莫耳 %，較宜為 4 至 4 0 莫耳 %，以全部二羧酸組成單位之總量為基準。

聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 還可含低於 1 5 莫耳 % 衍生自對苯二酸及異苯二酸以外的二羧酸之組成單位，包括在沒有不利於本發明目的之範圍內。

含量不超過 1 5 莫耳 % 的其他二羧酸實例包括：

芳族二羧酸，例如苯二酸 (鄰苯二酸)、2, 6 - 萘二羧酸、2, 7 - 萘二羧酸、2, 5 - 萘二羧酸、二苯基二羧酸及二苯氧基乙基二羧酸；

脂族二羧酸，例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、壬二酸及癸二羧酸；及

脂環族二羧酸，例如環己二羧酸。

也可使用這些二羧酸之酯衍生物，且這些二羧酸或其酯衍生物可兩種或多種混合使用。

二醇組成單位適宜含 1 5 至 9 9 莫耳 % 衍生自乙二醇之組成單位，較宜為 1 5 至 9 0 莫耳 %，更宜為 2 0 至 8 8 莫耳 %，及 1 至 8 5 莫耳 % 衍生自 1, 3 - 雙 (2 - 羥基乙氧基) 苯之組成單位，較宜為 1 0 至 8 5 莫耳 %，更宜為 1 2 至 8 0 莫耳 %，以全部二醇組成單位之總量為基準。

聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 還可含低於 1 5 莫耳 % 衍生自乙二醇及 1, 3 - 雙 (2 - 羥基乙氧基) 苯以

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (15)

外的組成單位，包括在沒有不利於本發明目的之範圍內。

含量不超過 15 莫耳% 的其他二醇實例包括：

脂族二醇類，例如二甘醇、三甘醇、四甘醇、1, 3-丙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、新戊二醇、1, 6-己二醇及 1, 12-十二碳二醇；

脂環族二醇類，例如環己基二甲醇；

含芳基之二醇類，例如 1, 2-雙(2-羥基乙氧基)苯及 1, 4-(2-羥基乙氧基)苯；及

芳族二醇類，例如雙酚、氫醌及 2, 2-雙(4-β-羥基乙氧基苯基)丙烷。

也可使用這些二醇類之酯衍生物，且這些二醇類或其酯衍生物可兩種或多種混合使用。

在這些二醇類中，以二甘醇較佳。

如先前聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 之敘述，聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 還可含衍生自含 3 或多個羧基之多元羧酸及含 3 或多個羥基之多羥醇類之單位，包括在沒有不利於本發明目的之範圍內，具體地說，衍生自多元羧酸之單位及 / 或衍生自多羥醇類之單位含量分別為

0.05 至 0.4 莫耳%，較宜為 0.1 至 0.35 莫耳%，更宜為 0.2 至 0.35 莫耳%，以 100 莫耳% 之二羧酸單位為基準。

聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 在 25 °C 之鄰氯酚中測量的特性黏度 (η) 為 0.3 至 0.9 分升 / 克，較宜為 0.35 至 0.85 分升 / 克，且為液相聚合後及固

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (16)

相聚合前所得的產物。

經由差示掃描卡計 (D S C , 加熱速率 : 1 0 ° C / 分鐘) 測量之聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 之玻璃轉化溫度通常為 4 0 至 1 2 0 ° C , 較宜為 5 0 至 1 0 0 ° C 。

類似於聚對苯二酸乙二醇酯 (A) , 如果需要時 , 聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 可預先聚合。

聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 可經由慣用的方法製備 , 例如將前述的二羧酸及二醇直接酯化 , 然後在縮聚觸媒例如鍺化合物 (例如二氧化鍺) 、 銻化合物 (例如三氧化銻、醋酸銻) 或鈦化合物 (例如四烷醇鈦) 存在下熔化縮聚合 , 在製備聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 的另一實例中 , 二羧酸及二醇的酯在酯基轉移觸媒例如烷醇鈦 (例如四丁醇鈦、異丙醇鈦) 或醋酸金屬鹽 (例如醋酸鈷、醋酸鋅、醋酸鎂、醋酸錳、醋酸鈣) 存在下進行酯基轉移 , 較佳的酯基轉移觸媒為四丁醇鈦及醋酸鋅 , 然後將酯基轉移反應之產物在縮聚觸媒例如鍺化合物 (例如二氧化鍺) 、 銻化合物 (例如三氧化銻、醋酸銻) 或鈦化合物 (例如四烷醇鈦) 存在下熔化縮聚合。

聚酯類之混合

在本發明方法中 , 將 9 9 至 2 0 莫耳 % , 較宜為 9 9 至 4 0 莫耳 % , 更宜為 9 8 至 5 0 莫耳 % 的聚對苯二酸乙二醇酯 (A) , 與 1 至 8 0 莫耳 % , 較宜為 1 至 6 0 莫耳 % , 更宜為 2 至 5 0 莫耳 % 的聚異苯二酸乙二醇酯共聚物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (17)

(B) 彼此混合。

進行混合是將上述混合比例之聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 與聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 在 260 至 310 °C 下捏合 2 至 300 秒，捏合後，將所得的混合物經由擠壓機等加工成片狀 (丸粒)，丸粒之平均直徑範圍較宜為 2.0 至 5.0 毫米。

混合聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 與聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 時，可視需要加入酯基轉移觸媒及潤滑劑。

酯基轉移觸媒之實例包括二氧化銻、三氧化鈦、醋酸銻、醋酸錳、醋酸鎂、醋酸鈷、醋酸鈣、醋酸鋅及四丁醇鈦，酯基轉移觸媒之適宜使用量為 0.0005 至 0.1 重量組份，較宜為 0.001 至 0.05 重量組份，以 100 重量組份之混合物為基準。

(外) 潤滑劑之實例包括硬脂酸鎂及硬脂酸鈣，潤滑劑之外加量為 0.0005 至 0.1 重量組份，較宜為 0.001 至 0.05 重量組份，以 100 重量組份之混合物為基準。

所得的混合物之加熱結晶溫度 (T_cc) 需要不超過 190 °C，較宜不超過 180 °C，更宜為 120 至 170 °C。

加熱結晶溫度 (T_cc) 是使用 Perkin Elmer Co. 製造的 DSC - 7 型差示掃描卡計在下列方式下測量。

從在約 15 毫米汞柱壓力及約 140 °C 下乾燥至少約

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明（18）

5 小時之聚酯混合物之碎片中心收集約 10 毫克之樣品，將樣品加入在氮氣壓下含 D S C 液體之鋁鍋內並將鍋子密封，在 320 °C / 分鐘之加熱速率下先將樣品快速加熱，在 290 °C 下保持 10 分鐘並熔化，然後在 320 °C / 分鐘之冷卻速率下快速冷卻至室溫，在室溫下保持 10 分鐘，最後在 10 °C / 分鐘之加熱速率下加熱，偵測放熱波峰，並尋找在最大波峰之溫度。

混合物在 25 °C 之鄰氯酚中測量的特性黏度需要為 0.3 至 0.9 分升 / 克，較宜為 0.35 至 0.85 分升 / 克。

混合物之結晶作用

隨後將上述所得的混合物丸粒結晶化。

進行丸粒之結晶作用是經由將丸粒保持在溫度不低於玻璃轉化溫度（ T_g ）且低於熔點之乾燥狀態下，較宜比 T_g 高 20 °C 且比熔點低 40 °C，歷時 1 至 300 分鐘，較宜為 5 至 200 分鐘，更具體地說，丸粒可在 80 至 210 °C 之溫度下加熱，較宜在 100 至 180 °C。

結晶作用可在空氣或惰性氣壓下進行。

如此結晶化的聚酯混合物需要有 20 至 50 % 之結晶度。

在結晶作用中，不會進行聚酯之固相聚合反應，所以結晶後的聚酯混合物之特性黏度幾乎等於結晶前的聚酯混合物之特性黏度，且結晶前後的聚酯混合物之特性黏度差

五、發明說明 (19)

異通常不超過 0 . 0 6 分升 / 克。

經由聚酯混合物之結晶作用，可以降低聚酯中的乙醛含量。

在本發明中，結晶後的混合物如果需要時可進行固相聚合反應，在固相聚合反應前進行的結晶作用有時稱為“預結晶作用”。

固相聚合反應通常是在 1 8 0 至 2 3 0 °C 且較宜在 1 9 0 至 2 2 0 °C 之溫度下進行，在固相聚合反應中，混合物之丸粒需要在乾燥狀態，因此混合物之丸粒可在 8 0 至 1 8 0 °C 之溫度下先乾燥。

固相聚合反應後所得的聚酯丸粒在 2 5 °C 之鄰氯酚中測量的特性黏度 (η) 為 0 . 5 至 1 . 5 分升 / 克，較宜為 0 . 6 至 1 . 5 分升 / 克，更宜為 0 . 6 至 1 . 2 分升 / 克，此特性黏度需要是固相聚合反應前的混合物之特性黏度之約 1 . 1 至 2 . 5 倍，較宜為 1 . 2 至 2 . 0 倍。

聚酯丸然後可進行熱水處理，進行熱水處理可將聚酯丸粒浸漬在 7 0 至 1 2 0 °C 之熱水中 1 至 3 6 0 分鐘，經由熱水處理，可以將聚酯縮聚反應使用的觸媒減活化。

經由本發明方法所得的聚酯丸中可視需要含經常在聚酯中添加的添加劑，例如染料、抗氧化劑、吸氧劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑及火焰阻延劑。

經由本發明方法製備的聚酯丸可作為不同模塑產品之材料使用，例如雛形、瓶子、(拉伸的)膜及薄層，從聚酯丸製成的瓶子有極佳的氣體阻隔性質、透明度及耐熱性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (20)

，而且瓶子幾乎不會產生乙醛，所以內含物例如果汁不會變質。

製備聚酯丸之方法 (2)

製備根據本發明聚酯丸之另一種方法包括

將 20 至 99 重量 % 之在固相聚合反應後之特性黏度為 0.5 至 1.5 分升 / 克之聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 與 1 至 80 重量 % 之在固相聚合反應前之特性黏度為 0.3 至 0.9 分升 / 克之聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 混合，

將混合物丸粒化，

將丸粒結晶化，

且較宜進一步使丸粒進行固相聚合。

聚對苯二酸乙二醇酯 (C)

在本發明中使用的聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 包括從含對苯二酸或其酯衍生物衍生的二羧酸單位及從乙二醇或其酯衍生物衍生的二醇單位。

在聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 中的二羧酸單位含不低於 80 莫耳 % 之對苯二酸單位，較宜為 85 至 100 莫耳 %，以 100 莫耳 % 二羧酸單位為基準。

含量不超過 20 莫耳 % 的其他二羧酸實例包括先前在聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 中敘述之彼等二羧酸，特別較佳的是異苯二酸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (21)

在聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 中的二醇單位適宜含不低於 80 莫耳 % 之乙二醇，較宜為 85 至 100 莫耳 %，以 100 莫耳 % 之二醇單位為基準。

含量不超過 20 莫耳 % 的其他二醇實例包括先前在聚對苯二酸乙二醇酯 (A) 中敘述之彼等二醇，特別較佳的是二甘醇及環己基二甲醇。

聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 還可含衍生自含 3 或多個羧基之多元羧酸及含 3 或多個羥基之多羥醇類之單位，包括在沒有不利於本發明目的之範圍內，多元羧酸之實例為苯均三酸及苯均四酸酐，且多羥醇類之實例為甘油、1, 1, 1 - 三羥甲基乙烷、1, 1, 1 - 三羥甲基丙烷、1, 1, 1 - 三羥甲基甲烷及季戊四醇。

聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 實質上為直鏈，且此點可經由聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 溶解在鄰氯酚之事實而證明。

聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 在 25 °C 之鄰氯酚中測量的特性黏度 (η) 為 0.5 至 1.5 分升 / 克，較宜為 0.6 至 1.1 分升 / 克，且為固相聚合後所得的產物。

經由差示掃描卡計 (DSC，加熱速率：10 °C / 分鐘) 測量之聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 之熔點通常為 230 至 270 °C，較宜為 240 至 260 °C，且玻璃轉化溫度通常為 58 至 75 °C，較宜為 60 至 70 °C。

聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 可經由慣用的方法製備，例如將前述的二羧酸及二醇直接酯化，然後在縮聚觸媒例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

五、發明說明（22）

如銻化合物（例如二氧化銻）、銻化合物（例如三氧化銻、醋酸銻）或鈦化合物（例如四烷醇鈦）存在下熔化縮聚合並進行固相聚合反應，在製備聚對苯二酸乙二醇酯（C）的另一實例中，二羧酸及二醇的酯在酯基轉移觸媒例如烷醇鈦（例如四丁醇鈦、異丙醇鈦）或醋酸金屬鹽（例如醋酸鈷、醋酸鋅、醋酸鎂、醋酸錳、醋酸鈣）存在下進行酯基轉移，較佳的酯基轉移觸媒為四丁醇鈦及醋酸鋅，然後將酯基轉移反應之產物在縮聚觸媒例如銻化合物（例如二氧化銻）、銻化合物（例如三氧化銻、醋酸銻）或鈦化合物（例如四烷醇鈦）存在下熔化縮聚合並進行固相聚合反應，進行固相聚合反應通常是在180至230℃且較宜在190至220℃下加熱熔化的縮聚合反應產物，在固相聚合反應中，熔化的縮聚合反應產物需要在乾燥的狀態，因此熔化的縮聚合反應產物可在80至180℃的溫度下先乾燥。

聚異苯二酸乙二醇酯共聚物（B）

聚異苯二酸乙二醇酯共聚物（B）包括從含對苯二酸及異苯二酸衍生的二羧酸組成單位及從乙二醇及1,3-雙（2-羥基乙氧基）苯衍生的二醇組成單位，此聚異苯二酸乙二醇酯共聚物（B）與先前本發明方法（1）所敘述的聚異苯二酸乙二醇酯共聚物（B）相同。

聚酯類之混合

五、發明說明 (23)

在本發明方法中，將 99 至 20 莫耳%，較宜為 99 至 40 莫耳%，更宜為 98 至 50 莫耳%的聚對苯二酸乙二醇酯 (C)，與 1 至 80 莫耳%，較宜為 1 至 60 莫耳%，更宜為 2 至 50 莫耳%的聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 彼此混合。

進行混合是將上述混合比例之聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 與聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 在 260 至 310 °C 下捏合 30 至 300 秒，捏合後，將所得的混合物經由擠壓機等製成丸粒，丸粒之平均直徑範圍較宜為 2.0 至 5.0 毫米。

混合聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 與聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 時，如本發明方法 (1) 之敘述，可視需要加入酯基轉移觸媒及潤滑劑。

所得的混合物在 25 °C 之鄰氯酚中測量的特性黏度需要為 0.3 至 0.9 分升 / 克，較宜為 0.35 至 0.85 分升 / 克。

混合物之加熱結晶溫度 (T_{cc}) 需要不超過 170 °C，較宜不超過 160 °C，更宜為 100 至 155 °C。

混合物之結晶作用

隨後將上述所得的混合物丸粒結晶化。

進行丸粒之結晶作用是經由將丸粒保持在溫度不低於玻璃轉化溫度 (T_g) 且低於熔點之乾燥狀態下，較宜比 T_g 高 20 °C 且比熔點低 40 °C，歷時 1 至 300 分鐘，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明（24）

較宜為 5 至 200 分鐘，更具體地說，丸粒可在 80 至 210 °C 之溫度下加熱，較宜在 100 至 180 °C。

結晶作用可在空氣或惰性氣壓下進行。

如此結晶化的聚酯混合物需要有 20 至 50 % 之結晶度。

在結晶作用中，不會進行聚酯之固相聚合反應，所以結晶後的聚酯混合物之特性黏度幾乎等於結晶前的聚酯混合物之特性黏度，且結晶前後的聚酯混合物之特性黏度差異通常不超過 0.06 分升／克。

在本發明中，結晶後的混合物可進行固相聚合反應，固相聚合反應通常是在 180 至 230 °C 且較宜在 190 至 220 °C 之溫度下進行，如本發明方法（1）之敘述，在固相聚合反應中，混合物之丸粒需要在乾燥狀態，因此混合物之丸粒可在 80 至 180 °C 之溫度下先乾燥。

聚酯丸然後可進行熱水處理，如本發明方法（1）之敘述，進行熱水處理可將聚酯丸粒浸漬在 70 至 120 °C 之熱水中 1 至 360 分鐘。

經由本發明方法所得的聚酯丸中可視需要含經常在聚酯中添加的添加劑，例如染料、抗氧化劑、吸氧劑、紫外線吸收劑、抗靜電劑及火焰阻延劑。

經由本發明方法製備的聚酯丸可作為不同模塑產品之材料使用，例如雛形、瓶子、（拉伸的）膜及薄層，從聚酯丸製成的瓶子有極佳的氣體阻隔性質、透明度及耐熱性，而且瓶子幾乎不會產生乙醛，所以內含物例如果汁不會

五、發明說明 (25)

變質。

本發明之效應

經由使用本發明之聚酯丸，可以非常簡化注射模塑機或擠壓機之原料乾供料線，所以設備的成本可大幅降低，而且即使連續長時間進行模塑，也可明顯地防止焦化聚酯丸之模塑產品，而且從聚酯丸製成的模塑產品有極佳的氣體阻隔性質、透明度及耐熱性以及低含量的乙醛，特別是聚酯丸之瓶子不但具有這些極佳的性質，還可顯現高強度，及使用刀子切割也很難發生層離。

實例

參照下列實例進一步說明本發明，但是必須了解不能以任何方式用這些實例限制本發明。

在下列實例中，經由下列方法評定性質。

特性黏度

將樣品溶解在鄰氯酚溶劑中，製備濃度為 1 克 / 分升之樣品溶液，在 25 °C 下經由 Ubbelohde 毛細管黏度計測量溶液之溶液黏度，然後將鄰氯酚緩慢添加至溶液中，測量低濃度下的溶液黏度，從所得的數據，外插在濃度為 0 % 下的黏度。

二氧化碳氣體透氣常數 (氣體阻隔性質)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (26)

經由 G . L . Science Co . 製造之透氣測量裝置 G P M - 2 5 0 , 在溫度為 2 3 ° C 且相對溼度為 6 0 % 之情形下測量二氧化碳氣體透氣常數。

在測量中使用的膜是經由下列方法製備：

拉伸膜：經由壓模機（模溫：290 ° C）製備厚度為 0 . 3 毫米之膜，在冷卻模溫為 0 ° C 之情形下將膜快速冷卻而得到不定形的膜，然後在 1 5 ° C 高於玻璃轉化溫度（T_g）下將此不定形的膜同時進行雙軸拉伸（3 × 3 次）而得到拉伸的膜。

乙醛含量

從模塑產品收集約 2 克之樣品，經由冷凍粉碎機（SPEX Co . 製造）將樣品冷凍粉碎而得到粉末化的樣品，然後將 1 克粉末化的樣品加入小瓶內，在其中加入 2 毫升的蒸餾水，隨後將其充分攪拌，將小瓶封蓋後，在 1 2 0 ° C 下加熱 1 小時，然後在冰水中冷卻小瓶，經由氣相層析儀（Shimazu Seisakusho K . K . 製造之 G C - 6 A）測量 5 微升上清液的乙醛含量。

加熱結晶化熱值

在此測量中，使用 Perkin Elmer Co . 製造之差示掃描卡計（D S C）。

秤重 1 0 毫克的樣品並加入樣品鍋內，在氮氣壓下，在加熱速率為 3 2 0 ° C / 分鐘下將樣品從室溫加熱至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表
訂
線

五、發明說明 (27)

290 °C，然後保持10分鐘，隨後快速冷卻至30 °C，保持10分鐘且最後在加熱速率為10 °C / 分鐘下加熱，從玻璃轉化溫度及熔點間發現的結晶溫度波峰面積測量熱值。

熔點

在此測量中，使用Perkin Elmer Co.製造之差示掃描卡計 (D S C) 。

稱重10毫克的樣品並加入樣品鍋內，在氮氣壓下，將樣品保持在30 °C下10分鐘，然後在加熱速率為10 °C / 分鐘下加熱至290 °C，並尋找波峰溫度作為熔點。

密度

在23 °C之定溫浴內，混合氯化鋅 (I I I)、氫氨酸及水，製備給定密度之水溶液，水溶液放置至少48小時後，將樣品加入水溶液中以測量樣品之密度。

實例 1

聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 1)

製備由332克高純度對苯二酸及143克乙二醇組成之稠漿，在稠漿內加入0.042克二氧化鎘及0.080克磷酸，將所得的稠漿在1.7公斤 / 平方米之壓力下 (絕對壓力) 加熱至255 °C，進行酯化反應直到酯化程度達95%，如此製備低分子量之聚合物，然後

五、發明說明 (28)

將低分子量的聚合物在 280℃ 之溫度及 1 Torr 之減壓下熔化聚合，製備特性黏度為 0.615 分升/克之聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 1)，從噴嘴擠壓預聚合物而得到線料，將線料切成直徑為 2.5 毫米且高度為 3.5 毫米之管柱狀丸粒，預聚合物之加熱結晶化溫度為 158℃。

聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 1)

製備由 299 克異苯二酸、33 克對苯二酸、122 克乙二醇及 21 克 1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯組成之稠漿，在稠漿內加入 0.042 克二氧化鎂及 0.080 克磷酸，將所得的稠漿在 1.7 公斤/平方米之壓力下(絕對壓力)加熱至 255℃，進行酯化反應直到酯化程度達 95%，如此製備低分子量之聚合物，然後將低分子量的聚合物在 280℃ 之溫度及 1 Torr 之減壓下熔化聚合，製備異苯二酸：對苯二酸之克分子比例 = 90 : 10 且乙二醇：1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯之克分子比例 = 85 : 15 且特性黏度為 0.815 分升/克之聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 1)，從噴嘴擠壓預聚合物而得到線料，將線料切成直徑為 2.5 毫米且高度為 3.5 毫米之管柱狀丸粒。

混合

將 90 重量組份聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 1) 的預

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (29)

聚合物及 10 重量組份聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 1) 的預聚合物之無水混合物在模塑溫度為 275 °C 下經由單軸擠壓機 (直徑 : 20 毫米 , Thermo Co. 製造) 熔化捏合 , 從噴嘴擠壓捏合物而得到線料 , 將線料切成直徑為 2.5 毫米且高度為 3.5 毫米之管柱狀丸粒 (C - 1) , 預聚合物混合物之加熱結晶化溫度為 146 °C 。

固相聚合反應

將上述所得的丸粒 (C - 1) 在 170 °C 及氮氣流下進行預結晶化 2 小時 , 然後在 210 °C 之氮氣壓下進行固相聚合反應 16 小時。

所得的聚酯之特性黏度為 0.835 分升 / 克 , 從聚酯製造的拉伸膜其二氧化碳氣體透氣常數為 10.5 毫升 . 毫米 / 平方米 . 天 . 大氣壓且乙醛含量為 11 ppm 。

實例 2

混合

將 60 重量組份在實例 1 製備之聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 1) 的預聚合物及 40 重量組份在實例 1 製備之聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 1) 的預聚合物之無水混合物在模塑溫度為 275 °C 下經由單軸擠壓機 (直徑 : 20 毫米 , Thermo Co. 製造) 熔化捏合 , 從噴嘴擠壓捏合物而得到線料 , 將線料切成直徑為 2.5 毫米且高度為 3.5 毫米之管柱狀丸粒 (C - 2) , 預聚合物混合物之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (30)

加熱結晶化溫度為 1 5 8 °C 。

固相聚合反應

將上述所得的丸粒 (C - 2) 在 1 7 0 °C 及氮氣流下進行預結晶化 2 小時，然後在 2 1 0 °C 之氮氣壓下進行固相聚合反應 1 6 小時。

所得的聚酯之特性黏度為 0 . 8 4 2 分升 / 克，從聚酯製造的拉伸膜其二氧化碳氣體透氣常數為 6 . 1 毫升 · 毫米 / 平方米 · 天 · 大氣壓且乙醛含量為 1 3 p p m 。

實例 3

聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 2)

製備由 3 8 8 克對苯二酸二甲酯及 1 3 6 克乙二醇組成之稠漿，在稠漿內加入 0 . 0 4 9 克醋酸鎂四水合物，將所得的混合物在大氣壓力下加熱至 1 8 0 °C，進行酯化反應直到酯化程度達 9 5 %，如此製備低分子量之聚合物，在低分子量之聚合物中加入 0 . 0 4 2 克二氧化鋯及 0 . 0 8 0 克磷酸，然後將低分子量的聚合物在 2 8 0 °C 之溫度及 1 T o r r 之減壓下進行熔化聚合，製備特性黏度為 0 . 5 9 8 分升 / 克之聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 2)，從噴嘴擠壓預聚合物而得到線料，將線料切成直徑為 2 . 5 毫米且高度為 3 . 5 毫米之管柱狀丸粒，預聚合物之加熱結晶化溫度為 1 5 3 °C 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (31)

聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 2)

製備由 3 5 0 克異苯二酸二甲酯、 3 9 克對苯二酸二甲酯、 1 1 6 克乙二醇及 2 1 克 1, 3 - 雙 (2 - 羥基乙氧基) 苯組成之稠漿，在稠漿內加入 0 . 0 4 9 克醋酸鎂四水合物，將混合物在大氣壓力下加熱至 1 8 0 °C，進行酯化反應直到酯化程度達 9 5 %，如此製備低分子量之聚合物，在低分子量之聚合物中加入 0 . 0 4 2 克二氧化鎂及 0 . 0 8 0 克磷酸，然後將低分子量的聚合物在 2 8 0 °C 之溫度及 1 T o r r 之減壓下進行熔化聚合，製備異苯二酸組成單位：對苯二酸組成單位之克分子比例 = 9 0 : 1 0 且乙二醇：1, 3 - 雙 (2 - 羥基乙氧基) 苯之克分子比例 = 8 5 : 1 5 且特性黏度為 0 . 8 2 6 分升 / 克之聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 2)，從噴嘴擠壓預聚合物而得到線料，將線料切成直徑為 2 . 5 毫米且高度為 3 . 5 毫米之管柱狀丸粒。

混合

將 9 0 重量組份聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 2) 的預聚合物及 1 0 重量組份聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 2) 的預聚合物之無水混合物在模塑溫度為 2 7 5 °C 下經由單軸擠壓機 (直徑：2 0 毫米，Thermo Co. 製造) 熔化捏合，從噴嘴擠壓捏合物而得到線料，將線料切成直徑為 2 . 5 毫米且高度為 3 . 5 毫米之管柱狀丸粒 (C - 3)，預聚合物混合物之加熱結晶化溫度為 1 5 3 °C。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (33)

且乙二醇：1，3-雙(2-羥基乙氧基)苯之克分子比例 = 85 : 15 且特性黏度為 0.830 分升/克之聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 3)，從噴嘴擠壓預聚合物而得到線料，將線料切成直徑為 2.5 毫米且高度為 3.5 毫米之管柱狀丸粒。

混合

將 90 重量組份聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 1) 的預聚合物及 10 重量組份聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 3) 的預聚合物之無水混合物在模塑溫度為 275 °C 下經由單軸擠壓機 (直徑：20 毫米，Thermo Co. 製造) 熔化捏合，從噴嘴擠壓捏合物而得到線料，將線料切成直徑為 2.5 毫米且高度為 3.5 毫米之管柱狀丸粒 (C - 4)，預聚合物混合物之加熱結晶化溫度為 146 °C。

固相聚合反應

將上述所得的丸粒 (C - 4) 在 170 °C 及氮氣流下

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (34)

進行預結晶化 2 小時，然後在 210 °C 之氮氣壓下進行固相聚合反應 16 小時。

所得的聚酯之特性黏度為 0.836 分升 / 克，從聚酯製造的拉伸膜其二氧化碳氣體透氣常數為 10.3 毫升 · 毫米 / 平方米 · 天 · 大氣壓且乙醛含量為 11 ppm。

實例比較 1

將實例 1 所得的聚對苯二酸乙二醇酯之預聚合物在模塑溫度為 275 °C 下經由單軸擠壓機 (直徑 : 20 毫米, Thermo Co. 製造) 熔化捏合，從噴嘴擠壓捏合物而得到線料，將線料切成直徑為 2.5 毫米且高度為 3.5 毫米之管柱狀丸粒 (C - 5)，預聚合物混合物之加熱結晶化溫度為 142 °C。

將上述所得的丸粒 (C - 5) 在 170 °C 及氮氣流下進行預結晶化 2 小時，然後在 210 °C 之氮氣壓下進行固相聚合反應 16 小時。

所得的聚酯之特性黏度為 0.830 分升 / 克，從聚酯製造的拉伸膜其二氧化碳氣體透氣常數為 16.8 毫升 · 毫米 / 平方米 · 天 · 大氣壓且乙醛含量為 14 ppm。

實例比較 2

聚異苯二酸乙二醇酯 (B - 4)

製備由 332 克異苯二酸及 142 克乙二醇組成之稠漿，在稠漿內加入 0.042 克二氧化鋯及 0.080 克

五、發明說明 (35)

磷酸，將所得的稠漿在 1 . 7 公斤 / 平方米之壓力下 (絕對壓力) 加熱至 2 5 5 °C，進行酯化反應直到酯化程度達 9 5 %，如此製備低分子量之聚合物，然後將低分子量的聚合物在 2 8 0 °C 之溫度及 1 T o r r 之減壓下熔化聚合，製備特性黏度為 0 . 6 2 5 分升 / 克之聚異苯二酸乙二醇酯 (B - 4)，從噴嘴擠壓預聚合物而得到線料，將線料切成直徑為 2 . 5 毫米且高度為 3 . 5 毫米之管柱狀丸粒。

混合

將 9 0 重量組份實例 1 所得的聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 1) 的預聚合物及 1 0 重量組份聚異苯二酸乙二醇酯 (B - 4) 的預聚合物之無水混合物在模塑溫度為 2 7 5 °C 下經由單軸擠壓機 (直徑 : 2 0 毫米，Thermo Co. 製造) 熔化捏合，從噴嘴擠壓捏合物而得到線料，將線料切成直徑為 2 . 5 毫米且高度為 3 . 5 毫米之管柱狀丸粒 (C - 6)，預聚合物混合物之加熱結晶化溫度為 1 5 6 °C。

固相聚合反應

將上述所得的丸粒 (C - 6) 在 1 7 0 °C 及氮氣流下進行預結晶化 2 小時，然後在 2 1 0 °C 之氮氣壓下進行固相聚合反應 1 6 小時。

所得的聚酯之特性黏度為 0 . 8 4 1 分升 / 克，從聚酯製造的拉伸膜其二氧化碳氣體透氣常數為 1 2 . 5 毫升。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (36)

毫米 / 平方米 · 天 · 大氣壓且乙醛含量為 1 6 p p m 。

實例比較 3

聚對苯二酸乙二醇酯之固相聚合反應產物

製備由 3 3 2 克高純度對苯二酸及 1 4 3 克乙二醇組成之稠漿，在稠漿內加入 0 . 0 4 2 克二氧化鎘及 0 . 0 8 0 克磷酸，將所得的稠漿在 1 . 7 公斤 / 平方米之壓力下（絕對壓力）加熱至 2 5 5 °C，進行酯化反應直到酯化程度達 9 5 %，如此製備低分子量之聚合物，然後將低分子量的聚合物在 2 8 0 °C 之溫度及 1 T o r r 之減壓下熔化聚合，製備特性黏度為 0 . 6 1 5 分升 / 克之聚對苯二酸乙二醇酯（A - 1），從噴嘴擠壓預聚合物而得到線料，將線料切成直徑為 2 . 5 毫米且高度為 3 . 5 毫米之管柱狀丸粒，預聚合物之加熱結晶化溫度為 1 5 8 °C，然後將丸粒在 1 7 0 °C 及氮氣流下進行預結晶化 2 小時，然後在 2 1 0 °C 之氮氣壓下進行固相聚合反應 1 6 小時。

混合

將 9 0 重量組份聚對苯二酸乙二醇酯（A - 1）的預聚合物及 1 0 重量組份實例 1 所得的聚異苯二酸乙二醇酯共聚物（B - 1）的預聚合物之無水混合物在模塑溫度為 2 7 5 °C 下經由單軸擠壓機（直徑：2 0 毫米，Thermo Co. 製造）熔化捏合，從噴嘴擠壓捏合物而得到線料，將線

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表

訂

線

五、發明說明 (37)

料切成直徑為 2 . 5 毫米且高度為 3 . 5 毫米之管柱狀丸粒 (C - 7) , 預聚合物混合物之加熱結晶化溫度為 1 5 6 ° C .

從管柱狀丸粒 (C - 7) 製備拉伸膜, 此膜之二氧化碳氣體透氣常數為 1 1 . 8 毫升·毫米 / 平方米·天·大氣壓且乙醛含量為 2 2 p p m .

實例比較 4

聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 4)

製備由 2 9 9 克對苯二酸、 3 3 克異苯二酸、 1 2 2 克乙二醇及 2 1 克 1 , 3 - 雙 (2 - 羥基乙氧基) 苯組成之稠漿, 在稠漿內加入 0 . 0 4 2 克二氧化鋇及 0 . 0 8 0 克磷酸, 將所得的稠漿在 1 . 7 公斤 / 平方米之壓力下 (絕對壓力) 加熱至 2 5 5 ° C , 進行酯化反應直到酯化程度達 9 5 % , 如此製備低分子量之聚合物, 然後將低分子量的聚合物在 2 8 0 ° C 之溫度及 1 T o r r 之減壓下熔化聚合, 製備對苯二酸 : 異苯二酸之克分子比例 = 9 0 : 1 0 且乙二醇 : 1 , 3 - 雙 (2 - 羥基乙氧基) 苯之克分子比例 = 8 5 : 1 5 且特性黏度為 0 . 6 2 3 分升 / 克之聚對苯二酸乙二醇酯共聚物 (A - 4) , 從噴嘴擠壓預聚合物而得到線料, 將線料切成直徑為 2 . 5 毫米且高度為 3 . 5 毫米之管柱狀丸粒, 預聚合物混合物之加熱結晶化溫度為 1 6 3 ° C .

將上述所得的丸粒在 1 7 0 ° C 及氮氣流下進行預結晶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (38)

化 2 小時，然後在 2 1 0 °C 之氮氣壓下進行固相聚合反應 1 6 小時。

所得的聚酯之特性黏度為 0 . 8 4 1 分升 / 克，從聚酯製造的拉伸膜其二氧化碳氣體透氣常數為 1 4 . 2 毫升 . 毫米 / 平方米 . 天 . 大氣壓且乙醛含量為 1 3 p p m 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (39)

表 1

| | 聚對苯二酸 乙二醇酯預 聚合物 (重量組份) | 聚異苯二酸 乙二醇酯預 聚合物 (重量組份) | m _A | m _B | 混合後特性黏 之固相度 聚合反 (分升 / 應 克) | | |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|----------------|----------------|-------------------------------------|-------|---------|
| | | | | | 完成 | | |
| 實例 1 | A-1:90 | B-1:10 | 9 | 1.5 | 完成 | 0.835 | |
| 實例 2 | A-1:60 | B-1:40 | 36 | 6 | 完成 | 0.842 | |
| 實例 3 | A-2:90 | B-2:10 | 9 | 1.5 | 完成 | 0.838 | |
| 實例 4 | A-3:90 | B-3:10 | 9 | 1.5 | 完成 | 0.836 | |
| 實例比較 1 | A-1:100 | | | | *2 | 0.830 | |
| 實例比較 2 | A-1:90 | B-4:10 | 10 | 0 | 完成 | 0.841 | |
| 實例比較 3 | A-1:90之固 相聚合反應 產物 | | B-1:10 | 9 | 1.5 | 未完成 | 0.820*1 |
| 實例比較 4 | A-4:100 | | 10 | 15 | *2 | 0.841 | |

*1: 實例比較 3 之特性黏度為混合物之特性黏度，因為在實例比較 3 中使用固相聚合反應後的聚對苯二酸乙二醇酯。

*2: 在實例比較 1 中，聚對苯二酸乙二醇酯 (A-1) 之預聚合物進行固相聚合反應，且在實例比較 4 中，聚對苯二酸乙二醇酯 (A-4) 之預聚合物進行固相聚合反應。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (40)

表 1(續)

| | CO ₂ 氣 體透氣 常數 (*3) | CH ₃ CHO 含量 (ppm) | 加熱結晶 化熱值 (焦耳/克) | 丸粒密度 (公斤/立方 米) | *4 (°C) | T _m (°C) |
|--------|--|------------------------------------|-----------------------|----------------------|------------|------------------------|
| 實例 1 | 10.5 | 11 | 25 | 1395 | 230 | 279 |
| 實例 2 | 6.1 | 13 | 20 | 1392 | 162 | 239 |
| 實例 3 | 10.2 | 10 | 27 | 1397 | 230 | 249 |
| 實例 4 | 10.3 | 11 | 26 | 1396 | 230 | 250 |
| 實例比較 1 | 16.8 | 14 | 35 | 1400 | 254 | 261 |
| 實例比較 2 | 12.5 | 16 | 28 | 1398 | 231 | 247 |
| 實例比較 3 | 11.8 | 22 | 30 | 1340 | 230 | 253 |
| 實例比較 4 | 14.2 | 13 | 31 | 1362 | 198 | *5 |

*3: 二氧化碳氣體透氣常數是以毫升·毫米/平方米·天·大氣壓表示。

*4: $[1/527 - 0.0017 \cdot \ln(1 - (m_I + m_B)/200)]^{-1} - 273$

*5: 沒有觀察

實例 5聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 5)

使用包括槽形的第一、第二、第三、第四及第五個反應器以及水平雙軸旋轉形的第六個反應器之連續縮聚反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

五、發明說明 (41)

裝置，在下列方式中連續進行聚合反應以製備聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 5) 。

在含 3 , 7 5 0 重量組份的反應溶液並保持在 2 5 5 °C 及 1 . 7 公斤 / 平方米 G 之氮氣壓下的第一個反應器中，在攪拌下連續加入經由混合每小時 1 , 4 3 7 重量組份高純度對苯二酸與每小時 5 1 9 重量組份乙二醇製成之稠漿，進行第一階段之酯化反應，在第一階段之酯化反應中，將 2 0 3 重量組份水及 3 重量組份乙二醇之混合物蒸餾去除，控制第一階段酯化反應之產物，使其平均滯留時間為 2 . 0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 2 6 0 °C 及 0 . 8 公斤 / 平方米 G 之第二個反應器中，在第二個反應器中，連續加入每小時 0 . 4 8 重量組份的二氧化鎢及每小時 3 2 重量組份乙二醇之均勻溶液，同時將每小時 8 4 重量組份水及每小時 5 重量組份乙二醇之混合物連續蒸餾去除，控制第二階段酯化反應之產物，使其平均滯留時間為 2 . 0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 2 6 5 °C 及大氣壓下之第三個反應器中，在第三個反應器中，連續加入經由混合每小時 1 . 2 3 重量組份的磷酸三甲酯及每小時 2 2 重量組份乙二醇所得之均勻溶液，同時將每小時 2 1 重量組份水及每小時 2 7 重量組份乙二醇之混合物連續蒸餾去除，進行第三階段之酯化反應。

控制第三階段酯化反應之產物，使其平均滯留時間為 2 . 0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 2 7 5 °C 及 6 0 毫米汞柱下之第四個反應器中，在第四個反應器中，經由

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (42)

連續蒸餾去除每小時 4 5 重量組份的乙二醇及每小時 6 重量組份水之混合物而進行第一階段的縮聚合反應，控制第一階段縮聚合反應之產物，使其平均滯留時間為 1 . 0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 2 8 2 °C 及 3 毫米汞柱下之第五個反應器中。

在第五個反應器中，經由連續蒸餾去除每小時 2 0 重量組份的乙二醇及每小時 3 重量組份水之混合物而進行第二階段的縮聚合反應，控制第二階段縮聚合反應之產物，使其平均滯留時間為 1 . 0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 2 8 2 至 2 8 5 °C 及 1 . 8 至 2 . 5 毫米汞柱下之水平雙軸旋轉形的第六個反應器中。

在第六個反應器中，經由連續蒸餾去除每小時 1 0 重量組份的乙二醇及每小時 1 重量組份水之混合物而進行第三階段的縮聚合反應，控制第三階段縮聚合反應之產物，使其平均滯留時間為 2 . 5 小時，並經由聚酯抽拉裝置連續從反應器抽拉而得到線料，將線料浸漬在水中使其冷卻並經由線料切割器將其切成丸粒，經由上述液相聚合反應所得的聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 5) ，在 2 5 °C 之鄰氯酚中測量之特性黏度 (η) 為 0 . 6 5 分升 / 克。

聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 5)

使用製備聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 5) 時所使用的相同設備，在下列方法下製備聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 5) 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (43)

在含 3, 750 重量組份的反應溶液並保持在 255 °C 及 1.7 公斤 / 平方米 G 之氮氣壓下的第一個反應器中，在攪拌下連續加入經由混合每小時 1, 208 重量組份異苯二酸、每小時 135 重量組份對苯二酸、每小時 477 重量組份乙二醇、每小時 211 重量組份 1, 3-雙(2-羥基乙氧基)苯與每小時 3.4 重量組份 1, 1, 1-三羥甲基丙烷製成之稠漿，進行第一階段之酯化反應。

控制第一階段酯化反應之產物，使其平均滯留時間為 2.0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 260 °C 及 0.8 公斤 / 平方米 G 氮氣壓下之第二個反應器中，在第二個反應器中，連續加入每小時 1.06 重量組份的醋酸銻、每小時 0.25 重量組份的醋酸鈷及每小時 32 重量組份乙二醇之均勻溶液，控制第二階段酯化反應之產物，使其平均滯留時間為 2.0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 265 °C 及大氣壓下之第三個反應器中，在第三個反應器中，連續加入經由混合每小時 0.11 重量組份的磷酸及每小時 22 重量組份乙二醇所得之均勻溶液，進行第三階段之酯化反應。

控制第三階段酯化反應之產物，使其平均滯留時間為 2.0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 275 °C 及 60 毫米汞柱下之第四個反應器中。

控制第四個反應器中縮聚合反應之產物，使其平均滯留時間為 1.0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 282

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (44)

℃ 及 3 毫米汞柱下之第五個反應器中。

在第五個反應器中，經由連續蒸餾去除每小時 20 重量組份的乙二醇及每小時 3 重量組份水之混合物而進行第二階段的縮聚合反應，控制第二階段縮聚合反應之產物，使其平均滯留時間為 1.0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 282 至 285℃ 及 1.8 至 2.5 毫米汞柱下之水平雙軸旋轉形的第六個反應器中。

在第六個反應器中，經由連續蒸餾去除每小時 10 重量組份的乙二醇及每小時 1 重量組份水之混合物而進行第三階段的縮聚合反應，控制第三階段縮聚合反應之產物，使其平均滯留時間為 2.5 小時，並經由聚酯抽拉裝置連續從反應器抽拉而得到線料，將線料切成丸粒，經由上述液相聚合反應所得的聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 5)，在 25℃ 之鄰氯酚中測量之特性黏度 (η) 為 0.85 分升 / 克，在共聚物 (B - 5) 中，異苯二酸與對苯二酸之克分子比例為 90 : 10 且乙二醇與 1,3-雙 (2 - 羥基乙氧基) 苯之克分子比例為 88 : 12。

混合

將 90 重量組份聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 5) 及 10 重量組份聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 5) 之無水混合物在軸旋轉數為 200 rpm 且溫度為 280℃ 之情形下經由通風雙軸擠壓機 (TEX - 45, Nippon Seikosho 製造，L / D = 33) 熔化捏合，在 200 公斤

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (45)

／小時之擠壓速率下擠壓捏合物而得到線料，將線料切成直徑為 2 . 5 毫米且高度為 3 . 5 毫米之管柱狀丸粒 (C - 6) ，在擠壓機內的駐留時間為 1 2 . 2 秒。

固相聚合反應

將上述所得的丸粒在 1 7 0 ° C 及氮氣流下進行預結晶化 2 小時，然後在 2 1 0 ° C 之氮氣壓下進行固相聚合反應 1 4 小時。

所得的聚酯之特性黏度為 0 . 8 4 8 分升／克，聚酯丸中乙醛含量為 2 p p m ，從聚酯丸製造的拉伸膜其二氧化碳氣體透氣常數為 1 0 . 1 毫升·毫米／平方米·天·大氣壓。

實例 6 及 7

在實例 5 之相同方式下製備聚酯丸，但是聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 5) 及聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 5) 之混合比例如表 2 所示變化，結果陳述在表 2 。

實例 8

在實例 5 之相同方式下製備聚酯丸，但是使用下文敘述之聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 代替聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 5) ，且聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 及聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 5) 之混合比例如表 2 所示，結果陳述在表 2 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (46)

實例 9

在實例 5 之相同方式下製備聚酯丸，但是聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 5) 及聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 5) 之混合比例如表 2 所示變化且在混合後進行結晶化，結果陳述在表 2 。

表 2

| | A-5 (重量 組份) | A-7 (重量 組份) | B-5 (重量 組份) | 固相聚合 反應 | 特性 黏度 (分升 /克) | CH ₃ CHO 含量 (ppm) | |
|------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------------|------------------------|------------------------------------|----|
| | | | | 溫 度 (°C) | 時 間 (小 時) | | |
| 實例 5 | 90 | | 10 | 210 | 14 | 0.848 | 2 |
| 實例 6 | 70 | | 30 | 210 | 11 | 0.822 | 2 |
| 實例 7 | 50 | | 50 | 200 | 8 | 0.833 | 2 |
| 實例 8 | | 70 | 30 | 210 | 6 | 0.92 | 2 |
| 實例 9 | 70 | | 30 | 只有結晶 化，無固 相聚合反 應 | | 0.69 | 10 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (47)

表 2(續)

| | 熔點 (°C) | *1 (°C) | 加熱結晶化 熱值 (焦耳/克) | 丸粒密度 (公斤/立 方米) | CO ₂ 氣體透氣 常數 (*2) |
|------|------------|------------|-----------------------|----------------------|------------------------------------|
| 實例 5 | 252.2 | 230 | 26 | 1395 | 10.1 |
| 實例 6 | 251.1 | 186 | 25 | 1393 | 8.0 |
| 實例 7 | 250.0 | 144 | 17 | 1390 | 6.0 |
| 實例 8 | 249.9 | 183 | 24 | 1391 | 8.0 |
| 實例 9 | 251.8 | 186 | 26 | 1380 | 8.1 |

$$*1: [1/527 - 0.0017 \cdot \ln(1 - (m_I + m_B)/200)]^{-1} - 273$$

*2: 二氧化碳氣體透氣常數是以毫升·毫米/平方米·天·大氣壓表示。

實例 10 - 13

聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 6)

使用實例 5 製備聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 5) 時所使用的相同設備，在下列方法下製備聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 6)。

在含 3,750 重量組份的反應溶液並保持在 255 °C 及 1.7 公斤/平方米 G 之氮氣壓下的第一個反應器中，在攪拌下連續加入經由混合每小時 1,408 重量組份高純度對苯二酸、每小時 29 重量組份異苯二酸與每小時

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明（48）

5 9 1 重量組份乙二醇製成之稠漿，進行第一階段之酯化反應，在第一階段之酯化反應中，將 2 0 3 重量組份水及 3 重量組份乙二醇之混合物蒸餾去除，控制第一階段酯化反應之產物，使其平均滯留時間為 2 . 0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 2 6 0 °C 及 0 . 8 公斤 / 平方米 G 之第二個反應器中，在第二個反應器中，連續加入每小時 0 . 9 4 重量組份的醋酸銻、每小時 0 . 1 0 重量組份的醋酸鈷及每小時 3 2 重量組份乙二醇之均勻溶液，同時將每小時 8 4 重量組份水及每小時 5 重量組份乙二醇之混合物連續蒸餾去除，控制第二階段酯化反應之產物，使其平均滯留時間為 2 . 0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 2 6 5 °C 及大氣壓下之第三個反應器中，在第三個反應器中，連續加入經由混合每小時 0 . 1 0 重量組份的磷酸及每小時 2 2 重量組份乙二醇所得之均勻溶液，同時將每小時 2 1 重量組份水及每小時 2 7 重量組份乙二醇之混合物連續蒸餾去除，進行第三階段之酯化反應。

控制第三階段酯化反應之產物，使其平均滯留時間為 2 . 0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 2 7 5 °C 及 6 0 毫米汞柱下之第四個反應器中，在第四個反應器中，經由連續蒸餾去除每小時 4 5 重量組份的乙二醇及每小時 6 重量組份水之混合物而進行第一階段的縮聚合反應，控制第一階段縮聚合反應之產物，使其平均滯留時間為 1 . 0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 2 8 2 °C 及 3 毫米汞柱下之第五個反應器中。

五、發明說明（49）

在第五個反應器中，經由連續蒸餾去除每小時 20 重量組份的乙二醇及每小時 3 重量組份水之混合物而進行第二階段的縮聚合反應，控制第二階段縮聚合反應之產物，使其平均滯留時間為 1.0 小時，並在攪拌下連續加入保持在 285 至 287 °C 及 1.8 至 2.5 毫米汞柱下之水平雙軸旋轉形的第六個反應器中。

在第六個反應器中，經由連續蒸餾去除每小時 10 重量組份的乙二醇及每小時 1 重量組份水之混合物而進行第三階段的縮聚合反應，控制第三階段縮聚合反應之產物，使其平均滯留時間為 2.5 小時，並經由聚酯抽拉裝置連續從反應器抽拉而得到線料，將線料浸漬在水中使其冷卻並經由線料切割器將其切成丸粒，經由上述液相聚合反應所得的聚對苯二酸乙二醇酯（A-6），在 25 °C 之鄰氯酚中測量之特性黏度（ η ）為 0.65 分升/克，對苯二酸與異苯二酸之克分子比例為 98 : 2。

混合及固相聚合反應

相同於實例 5 之方法進行混合及固相聚合反應，但是用聚對苯二酸乙二醇酯（A-6）代替聚對苯二酸乙二醇酯（A-5）且聚對苯二酸乙二醇酯（A-6）與聚異苯二酸乙二醇酯共聚物（B-5）之混合比例如表 3 所示，測量所得的聚酯之特性黏度及丸粒中的乙醛含量，從聚酯丸製造拉伸膜並測量膜之二氧化碳氣體透氣常數，結果陳述在表 3。

五、發明說明 (50)

表 3

| | A-6 | B-5 | 固相聚合反應 | | 特性 | CH ₃ CHO含量 |
|-------|------------|------------|------------|------------|-----------|-----------------------|
| | (重量 組份) | (重量 組份) | 溫度 (°C) | 時間 (小時) | 黏度 (分升/克) | (ppm) |
| 實例 10 | 90 | 10 | 210 | 16 | 0.865 | 2 |
| 實例 11 | 70 | 30 | 210 | 12 | 0.833 | 2 |
| 實例 12 | 50 | 50 | 200 | 8 | 0.840 | 2 |
| 實例 13 | 40 | 60 | 200 | 5 | 0.828 | 2 |

表 3(續)

| | 熔點 | *1 | 加熱結晶化 | 丸粒密度 (| CO ₂ 氣體透 |
|-------|-------|------|--------------|---------|---------------------|
| | (°C) | (°C) | 熱值 (焦耳/克) | 公斤/立方米) | 氣常數 (*2) |
| 實例 10 | 251.0 | 226 | 25 | 1395 | 10.8 |
| 實例 11 | 252.5 | 183 | 24 | 1393 | 7.0 |
| 實例 12 | 248.2 | 142 | 17 | 1390 | 6.1 |
| 實例 13 | 250.6 | 123 | 12 | 1388 | 5.7 |

$$*1: [1/527 - 0.0017 \cdot \ln(1 - (m_1 + m_B)/200)]^{-1} - 273$$

*2: 二氧化碳氣體透氣常數是以毫升·毫米/平方米·天·大氣壓表示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (51)

實例 1 4 及 1 5

將聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 6) 的丸粒在 1 7 0 ° C 及氮氣流下加熱進行預結晶化 2 小時，然後在 2 1 0 ° C 之氮氣壓下進行固相聚合反應 8 小時。

所得的聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 之特性黏度為 0 . 8 5 0 分升 / 克且乙醛含量為 2 p p m 。

混合及結晶化

相同於實例 5 之方法進行混合，但是用上述製備之聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 代替聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 5) 且聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 與聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 5) 之混合比例如表 4 所示，所得的丸粒在 1 7 0 ° C 及氮氣流下進行結晶化 2 小時。

測量所得的聚酯之特性黏度及丸粒中的乙醛含量，從聚酯丸製造拉伸膜並測量膜之二氧化碳氣體透氣常數，結果陳述在表 4 。

表 4

| | A-7 (重量組份) | B-5 (重量組份) | 特性黏度 (分升/克) | CH ₃ CHO 含量 (ppm) | 熔點 (°C) |
|-------|---------------|---------------|----------------|------------------------------------|------------|
| 實例 14 | 90 | 10 | 0.847 | 2 | 256.0 |
| 實例 15 | 70 | 30 | 0.836 | 8 | 249.1 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (52)

表 4(續)

| | CO ₂ 氣體透 氣常數 (*1) | *2 (°C) | 加熱結晶化熱值 (焦耳/克) | 丸粒密度 (公斤/立方米) |
|-------|------------------------------------|------------|-------------------|------------------|
| 實例 14 | 7.9 | 226 | 26 | 1370 |
| 實例 15 | 6.2 | 183 | 25 | 1361 |

*1: 毫升·毫米/平方米·天·大氣壓

*2: $[1/527 - 0.0017 \cdot \ln(1 - (m_1 + m_2)/200)]^{-1} - 273$

實例 1 6聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 8)

相同於製備聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 6) 之方式製備聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 8) , 但是在第一個反應器中進料每小時 1 , 3 2 2 重量組份高純度對苯二酸、每小時 1 5 0 重量組份萘二羧酸與每小時 5 9 1 重量組份乙二醇, 液相聚合反應後所得的聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 8) , 在 2 5 °C 之鄰氯酚中測量之特性黏度 (η) 為 0 . 6 4 分升/克, 對苯二酸與萘二羧酸之克分子比例為 9 2 : 8 。

混合及固相聚合反應

相同於實例 5 之方法進行混合, 但是用聚對苯二酸乙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

五、發明說明 (53)

二醇酯 (A - 8) 代替聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 5) , 所得的丸粒在 170 °C 及氮氣流下進行結晶化 2 小時 , 然後在 210 °C 下進行固相聚合反應 17 小時。

測量所得的聚酯之特性黏度及丸粒中的乙醛含量 , 從聚酯丸製造拉伸膜並測量膜之二氧化碳氣體透氣常數 , 結果陳述在表 5 。

表 5

| | A-8 (重量組份) | B-5 (重量組份) | 特性黏度 (分升/克) | CH ₃ CHO 含量 (ppm) | 熔點 (°C) |
|-------|---------------|---------------|----------------|------------------------------------|------------|
| 實例 16 | 90 | 10 | 0.866 | 3 | 257.0 |

表 5(續)

| | CO ₂ 氣體 透氣常數 (*1) | *2 (°C) | 加熱結晶化熱值 (焦耳/克) | 丸粒密度 (公斤/立方米) |
|-------|------------------------------------|------------|-------------------|------------------|
| 實例 16 | 7.2 | 230 | 26 | 1393 |

*1: 毫升·毫米/平方米·天·大氣壓

*2: $[1/527 - 0.0017 \cdot \ln(1 - (m_1 + m_2)/200)]^{-1} - 273$

實例 17

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

線

五、發明說明 (54)

混合

將 90 重量組份聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 5) 及 10 重量組份聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 5) 之無水混合物在軸旋轉數為 400 r p m 且溫度為 280 °C 之情形下經由通風雙軸擠壓機 (T E X - 45 , Nippon Seikosho 製造 , L / D = 16) 熔化捏合 , 在 320 公斤 / 小時之擠壓速率下擠壓捏合物而得到線料 , 將線料切成直徑為 2 . 5 毫米且高度為 3 . 5 毫米之管柱狀丸粒 , 在擠壓機內的駐留時間為 4 . 1 秒。

固相聚合反應

將上述所得的丸粒在 170 °C 及氮氣流下進行預結晶化 2 小時 , 然後在 210 °C 之氮氣壓下進行固相聚合反應 14 小時。

所得的聚酯之特性黏度為 0 . 868 分升 / 克 , 聚酯丸中乙醛含量為 2 p p m , 從聚酯丸製造的拉伸膜其二氧化碳氣體透氣常數為 9 . 0 毫升 · 毫米 / 平方米 · 天 · 大氣壓 , 結果陳述在表 6 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (55)

表 6

| | A-5 (重量 組份) | B-5 (重量 組份) | 固相聚合反應 | | 特性黏度 (分升/克) | CH ₃ CHO 含量 (ppm) |
|-------|-------------------|-------------------|------------|------------|----------------|------------------------------------|
| | | | 溫度 (°C) | 時間 (小時) | | |
| 實例 17 | 90 | 10 | 210 | 14 | 0.868 | 2 |

表 6(續)

| | 熔點 (°C) | *1 (°C) | 加熱結晶化 熱值 (焦耳/克) | 丸粒密度 (公斤/立方米) | CO ₂ 氣體 透氣常數 (*2) |
|--|------------|------------|-----------------------|------------------|------------------------------------|
| | | | | | |

$$*1: [1/527 - 0.0017 \cdot \ln(1 - (m_I + m_B)/200)]^{-1} - 273$$

*2: 毫升·毫米/平方米·天·大氣壓

實例比較 5

使用聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 但是不與其他聚酯混合，製造拉伸的膜。

此膜之二氧化碳氣體透氣常數為 16 . 2 毫升·毫米 / 平方米·天·大氣壓，聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 的丸粒中乙醛含量為 2 p p m 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (56)

實例 1 8

碳酸飲料瓶

將實例 5 製備之聚酯樹脂組成物在 160 °C 下用露點為 -30 °C 之空氣乾燥 4 小時，經由 Meiki Seisakusho K.K. 製造之注射模塑機 M-70B 模塑成封底的型坯（雛形）。

使用的注射模塑機配備三刮板混合頭之 Dulmage 軸且壓縮率為 1.5，在模溫為 280 °C 且模塑週期為 33 秒之情形下進行模塑。

經由連接在注射模塑機之紅外線加熱器加熱雛形，使雛形體中間部份之表面溫度為 100 至 110 °C，然後經由 CORPOPLAST CO. 製造之模塑機 LB-01 進行雙軸拉伸吹塑，得到容量為 500 毫升之碳酸飲料瓶，在雙軸拉伸吹塑時，使瓶子與吹模溫度為室溫之塑模接觸 5 秒，然後從塑模取出瓶子，模塑週期為 60 秒且平面拉伸率為 1.1 倍。

從 500 毫升瓶切割頸部供分析乙醛含量，並且切割瓶身部份供測定二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 7。

實例 1 9

碳酸飲料瓶

相同於實例 1 8 之方法製備雛形，但是使用實例 1 0 製備之聚酯，然後在相同於實例 1 8 之方法進行拉伸吹塑

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂 線

五、發明說明（57）

而得到瓶子，相同於實例 1 8 之方法測量瓶子頸部之乙醛含量及瓶身部份之二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 7。

實例 2 0

碳酸飲料瓶

相同於實例 1 8 之方法製備雛形，但是使用實例 1 4 製備之聚酯，然後在相同於實例 1 8 之方法進行拉伸吹塑而得到瓶子，相同於實例 1 8 之方法測量瓶子頸部之乙醛含量及瓶身部份之二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 7。

實例 2 1

碳酸飲料瓶

相同於實例 1 8 之方法製備雛形，但是使用實例 1 0 製備之聚酯，用紅外線加熱器加熱雛形頸部使其結晶化，然後經由CORPOPLAST CO.製造之模塑機LB-01進行雙軸拉伸吹塑，在吹塑時，使瓶子與模溫為130℃之塑模接觸5秒，然後將室溫之空氣吹入瓶子使瓶子冷卻，然後從塑模取出瓶子，相同於實例 1 8 之方法測量瓶子頸部之乙醛含量及瓶身部份之二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 7。

實例 2 2

五、發明說明 (58)

評定膜

將實例 1 0 製備之聚酯在 1 5 0 °C 下真空乾燥 1 6 小時，然後經由塑模溫度為 2 9 0 °C 之壓模機模塑成厚度為 0 . 3 毫米之膜，將膜在 0 °C 之冷卻塑模溫度下快速冷卻而得到不定形的膜。

將不定形的膜在 9 0 °C 下同時進行雙軸拉伸 (3 × 3 次) 而得到拉伸的膜，分析拉伸前的膜之乙醛含量，並測定拉伸後的膜之二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 7 。

實例 2 3

評定膜

相同於實例 2 2 之方法製備拉伸的膜，但是使用實例 1 2 製備之聚酯，測定拉伸前的膜之乙醛含量及拉伸後的膜之二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 7 。

實例 2 4

評定未拉伸的薄層

將實例 1 0 製備之聚酯在 1 5 0 °C 下真空乾燥 1 6 小時，然後經由筒體溫度為 2 7 5 °C 之擠壓機模塑成厚度為 0 . 3 毫米之薄層，測定薄層之乙醛含量及二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 7 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (59)

表 7

| | | 組成物 | | | 原料性質 | |
|-------|-------|---------------------|---------------------|------------|----------------|------------------------------------|
| 使用材料 | | 聚對苯二酸乙二醇酯預聚合物(重量組份) | 聚異苯二酸乙二醇酯預聚合物(重量組份) | 混合後之處理 | 特性黏度 (分升/克) | CH ₃ CHO 含量 (ppm) |
| 實例 18 | 實例 5 | A-5: 90 | B-5: 10 | 固相聚 合反應 | 0.848 | 2 |
| 實例 19 | 實例 10 | A-6: 90 | B-5: 10 | 固相聚 合反應 | 0.865 | 2 |
| 實例 20 | 實例 14 | A-7: 90 | B-5: 10 | 結晶化 | 0.847 | 2 |
| 實例 21 | 實例 10 | A-6: 90 | B-5: 10 | 固相聚 合反應 | 0.865 | 2 |
| 實例 22 | 實例 10 | A-6: 90 | B-5: 10 | 固相聚 合反應 | 0.865 | 2 |
| 實例 23 | 實例 12 | A-6: 50 | B-5: 50 | 固相聚 合反應 | 0.840 | 2 |
| 實例 24 | 實例 10 | A-6: 90 | B-5: 10 | 固相聚 合反應 | 0.865 | 2 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂線

五、發明說明 (60)

表 7(續)

| 模製產品之性質 | | | | | | |
|---------|-------------------------------------|--|------------------------------------|------------|---------------------------|----|
| 形式 | 聚異苯二 酸乙二醇 酯預聚合 物(重量 組份) | CO ₂ 氣體透 氣常數* (毫升·毫米 /平方米·天· 大氣壓) | CH ₃ CHO 含量 (ppm) | 熔點 (°C) | 加熱結 晶化熱 值(焦耳 /克) | |
| 實例 18 | 碳酸飲 料瓶 | 10 | 8.8 | 7 | 240 | 24 |
| 實例 19 | 碳酸飲 料瓶 | 10 | 8.9 | 7 | 241 | 25 |
| 實例 20 | 碳酸飲 料瓶 | 10 | 8.8 | 8 | 240 | 24 |
| 實例 21 | 耐熱瓶 | 10 | 8.5 | 7 | 240 | 24 |
| 實例 22 | 雙軸拉 伸膜 | 10 | 8.7 | 7 | 240 | 23 |
| 實例 23 | 雙軸拉 伸膜 | 50 | 6.5 | 10 | 217 | 21 |
| 實例 24 | 薄層(未拉伸) | 10 | 11.3 | 8 | 240 | 24 |

*: 模製產品之二氧化碳氣體透氣常數是使用從模製產品切

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (61)

下的部份測量。

實例 2 5

碳酸飲料瓶

將 3 3 重量組份實例 1 1 製備之聚酯樹脂組成物在 1 6 0 °C 下用露點為 - 3 0 °C 之空氣乾燥 4 小時，並與 6 7 重量組份之聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 在無水下混合，然後經由 Meiki Seisakusho K.K. 製造之注射模塑機 M - 7 0 B 模塑成封底的型坯 (雛形) 。

使用的注射模塑機配備三刮板混合頭之 Dulmage 軸且壓縮率為 1 . 5 ，在模溫為 2 8 0 °C 且模塑週期為 3 3 秒之情形下進行模塑。

經由連接在注射模塑機之紅外線加熱器加熱雛形，使雛形體中間部份之表面溫度為 1 0 0 至 1 1 0 °C ，然後經由 CORPOPLAST CO. 製造之模塑機 L B - 0 1 進行雙軸拉伸吹塑，得到容量為 5 0 0 毫升之碳酸飲料瓶，在雙軸拉伸吹塑時，使瓶子與吹模溫度為室溫之塑模接觸 5 秒，然後從塑模取出瓶子，模塑週期為 6 0 秒且平面拉伸率為 1 1 倍。

從 5 0 0 毫升瓶切割頸部供分析乙醛含量，並且切割瓶身部份供測定二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 8 。

實例 2 6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (62)

碳酸飲料瓶

相同於實例 2 5 之方法製備雛形，但是使用 3 3 重量組份實例 1 5 製備之聚酯及 6 7 重量組份聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 之無水混合物，然後在相同於實例 2 5 之方法進行拉伸吹塑而得到瓶子，相同於實例 2 5 之方法測量瓶子頸部之乙醛含量及瓶身部份之二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 8 。

實例 2 7

碳酸飲料瓶

相同於實例 2 5 之方法製備雛形，但是使用 2 0 重量組份實例 1 2 製備之聚酯及 8 0 重量組份聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 之無水混合物，然後在相同於實例 2 5 之方法進行拉伸吹塑而得到瓶子，相同於實例 2 5 之方法測量瓶子頸部之乙醛含量及瓶身部份之二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 8 。

實例 2 8

耐熱瓶

相同於實例 2 5 之方法製備雛形，但是使用 3 3 重量組份實例 1 1 製備之聚酯及 6 7 重量組份聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 之無水混合物，經由紅外線加熱器加熱雛形頸部使其結晶化，然後經由 CORPOPLAST CO. 製造之模塑機 L B - 0 1 進行雙軸拉伸吹塑，在吹塑時，使瓶子與塑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (63)

模溫度為 130 °C 之塑模接觸 5 秒，然後將室溫下的空氣吹入瓶內使瓶子冷卻，然後從塑模取出瓶子，相同於實例 25 之方法測定瓶子頸部之乙醛含量及瓶身部份之二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 8。

實例 29

評定膜

將 33 重量組份在實例 11 製備之聚酯在 150 °C 下真空乾燥 16 小時，然後與 67 重量組份之聚對苯二酸乙二醇酯 (A-7) 混合，然後經由塑模溫度為 290 °C 之壓模機模塑成厚度為 0.3 毫米之膜，將膜在 0 °C 之冷卻塑模溫度下快速冷卻而得到不定形的膜。

將不定形的膜在 90 °C 下同時進行雙軸拉伸 (3×3 次) 而得到拉伸的膜，分析拉伸前的膜之乙醛含量，並測定拉伸後的膜之二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 8。

實例 30

評定膜

相同於實例 29 之方法製備拉伸的膜，但是使用 40 重量組份在實例 12 製備之聚酯及 60 重量組份之聚對苯二酸乙二醇酯 (A-7)，測定拉伸前的膜之乙醛含量及拉伸後的膜之二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 8。

實例 31

五、發明說明 (64)

評定未拉伸的薄層

將 3 3 重量組份在實例 1 1 製備之聚酯在 1 5 0 °C 下真空乾燥 1 6 小時，然後與 6 7 重量組份之聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 混合，然後經由筒體溫度為 2 7 5 °C 之擠壓機 (筒體直徑：5 0 毫米，Hitachi Shipbuilding & Engineering Co., Ltd. 製造) 模塑成厚度為 0 . 3 毫米之薄層，測定薄層之乙醛含量及二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 8 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (65)

表 8

| | 組成物 | | | 原料性質 | | 混合比例 | | |
|-------|-------|---------------------------------|---------------------------------|------------|----------------|------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| | 使用材料 | 聚對苯二酸 乙二醇酯預 聚合物(重 量組份) | 聚異苯二酸 乙二醇酯預 聚合物(重 量組份) | 混合後 之處理 | 特性黏度 (分升/克) | CH ₃ CHO 含量 (ppm) | 製備的物 質(重 量組份) | 聚對苯二 酸乙二醇 酯(A-7) (重 量組份) |
| 實例 25 | 實例 11 | A-6: 70 | B-5: 30 | 固相聚 合反應 | 0.833 | 2 | 33 | 67 |
| 實例 26 | 實例 15 | A-7: 70 | B-5: 30 | 結晶化 | 0.836 | 8 | 33 | 67 |
| 實例 27 | 實例 12 | A-6: 50 | B-5: 50 | 固相聚 合反應 | 0.84 | 2 | 20 | 80 |
| 實例 28 | 實例 11 | A-6: 70 | B-5: 30 | 固相聚 合反應 | 0.833 | 2 | 33 | 67 |
| 實例 29 | 實例 11 | A-6: 70 | B-5: 30 | 固相聚 合反應 | 0.833 | 2 | 33 | 67 |
| 實例 30 | 實例 12 | A-6: 50 | B-5: 50 | 固相聚 合反應 | 0.84 | 2 | 40 | 60 |
| 實例 31 | 實例 11 | A-6: 70 | B-5: 30 | 固相聚 合反應 | 0.833 | 2 | 33 | 67 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (66)

表 8 (續)

| 模製產品之性質 | | | | | | |
|---------|----------------------------|---|--------------------------------|------------|-----------------------|--|
| 形式 | 聚異苯二酸乙 二醇預聚合 物(重量組份) | CO ₂ 氣體透氣常數* (毫升·毫米/平方·米· 天·大氣壓) | CH ₃ CHO含量 (ppm) | 熔點 (°C) | 加熱結晶 化熱值 (焦耳/克) | |
| 實例 25 | 10 | 8.6 | 7 | 240 | 24 | |
| 實例 26 | 10 | 8.6 | 7 | 240 | 24 | |
| 實例 27 | 10 | 8.5 | 7 | 239 | 24 | |
| 實例 28 | 10 | 8.5 | 6 | 240 | 23 | |
| 實例 29 | 10 | 8.7 | 8 | 240 | 23 | |
| 實例 30 | 20 | 6.5 | 7 | 235 | 20 | |
| 實例 31 | 10 | 11.3 | 7 | 240 | 24 | |

*: 模製產品之二氧化碳氣體透氣常數是使用從模製產品切下的部份測量。

五、發明說明 (67)

實例 3 2

評定疊層化瓶

使用在實例 1 1 製備並在 1 5 0 °C 下真空乾燥 1 6 小時之聚酯作為中間層原料並使用聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 作為內層與外層之原料，經由注射吹模機 A S B - 5 0 H T (供中間層之筒溫：2 1 0 °C，供內層與外層之筒溫：2 7 0 °C，Nissei ASB Machine K.K.製造) 製備雛形 (內層與外層總厚度 / 中間層厚度 = 6 7 / 3 3)，然後將雛形進行拉伸吹模，製造容量為 5 0 0 毫升之疊層化瓶，從此疊層化瓶切割頸部分析乙醛含量，並切割瓶身部份供測定二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 9。

實例 3 3

相同於實例 3 2 之方式製備疊層化瓶，但是使用得自實例 1 5 之聚酯作為中間層之原料，測定瓶子之乙醛含量及二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 9。

實例 3 4

相同於實例 3 2 之方式製備疊層化瓶，但是使用得自實例 1 2 之聚酯作為中間層之原料，而且聚酯中間層之後度與聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 之內層與外層總厚度之比例如表 9 所示變化，測定瓶子之乙醛含量及二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 9。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (68)

實例 3 5

相同於實例 3 2 之方式製備雛形，相同於實例 2 1 之方式使雛形頸部結晶化，且相同於實例 2 1 之方式將雛形進行吹模，結果陳述在表 9。

實例 3 6

使用在實例 1 1 製備並在 150 °C 下真空乾燥 16 小時之聚酯作為中間層原料並使用在 150 °C 下真空乾燥 16 小時之聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 作為內層與外層之原料，經由 Hitachi Shipbuilding & Engineering Co., Ltd. 製造之擠壓機製造厚度為 0.3 毫米之疊層化片，然後在 90 °C 下將疊層化片進行雙軸拉伸 (3 x 3 次) 而得到拉伸的膜，測定拉伸前疊層化膜之乙醛含量及拉伸後疊層化膜之二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 9。

實例 3 7

相同於實例 3 6 之方式製備疊層化膜，但是使用在實例 1 2 製備之聚酯作為中間層原料，而且聚酯中間層之後度與聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 之內層與外層總厚度之比例為 40 : 60，測定拉伸前疊層化膜之乙醛含量及拉伸後疊層化膜之二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 9。

實例 3 8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (69)

相同於實例 3 2 之方式製備疊層化瓶，但是使用萘二羧酸代替聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 作為內層與外層之原料，其中萘二羧酸：對苯二酸 = 8 : 9 2 且乙二醇：二甘醇之克分子比例 = 9 7 : 3，特性黏度為 0 . 8 5 分升 / 克且乙醛含量為 2 p p m，相同於實例 3 2 之方式，從此疊層化瓶切割頸部分析乙醛含量，並切割瓶身部份供測定二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 9。

實例 3 9

使用在實例 1 1 製備並在 1 5 0 ° C 下真空乾燥 1 6 小時之聚酯作為中間層原料並使用在 1 5 0 ° C 下真空乾燥 1 6 小時之聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 作為內層與外層之原料，經由 Hitachi Shipbuilding & Engineering Co., Ltd. 製造之擠壓機製造厚度為 0 . 3 毫米之疊層化片，測定疊層化片之乙醛含量及二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 9。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (70)

表 9 (疊層模塑)

| | 組成物 | | | 原料性質 | | |
|-------|-------|---------------------|---------------------|--------|------------|----------------------------|
| | 使用材料 | 聚對苯二酸乙二醇酯預聚合物(重量組份) | 聚異苯二酸乙二醇酯預聚合物(重量組份) | 混合後之處理 | 特性黏度(分升/克) | CH ₃ CHO含量(ppm) |
| 實例 32 | 實例 11 | A-6: 70 | B-5: 30 | 固相聚合反應 | 0.833 | 2 |
| 實例 33 | 實例 15 | A-7: 70 | B-5: 30 | 結晶化 | 0.836 | 8 |
| 實例 34 | 實例 12 | A-6: 50 | B-5: 50 | 固相聚合反應 | 0.84 | 2 |
| 實例 35 | 實例 11 | A-6: 70 | B-5: 30 | 固相聚合反應 | 0.833 | 2 |
| 實例 36 | 實例 11 | A-6: 70 | B-5: 30 | 固相聚合反應 | 0.833 | 2 |
| 實例 37 | 實例 12 | A-6: 50 | B-5: 50 | 固相聚合反應 | 0.84 | 2 |
| 實例 38 | 實例 11 | A-6: 70 | B-5: 30 | 固相聚合反應 | 0.833 | 2 |
| 實例 39 | 實例 11 | A-6: 70 | B-5: 30 | 固相聚合反應 | 0.833 | 2 |

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

五、發明說明 (71)

表 9 (續)

| | 聚對苯二酸乙二醇酯(A-7)層之後度 (%) | | 形式 | 聚異苯二酸乙二醇酯預聚合物 (重量%) | CO ₂ 氣體透氣常數* (毫升·毫米/平方厘米·天·大氣壓) | CH ₃ CHO 含量 (ppm) |
|-------|------------------------|------------------------|---------|---------------------|--|------------------------------|
| | 原料層之後度 (%) | 聚對苯二酸乙二醇酯(A-7)層之後度 (%) | | | | |
| 實例 32 | 33 | 67 | 碳酸飲料瓶 | 10 | 8 | 7 |
| 實例 33 | 33 | 67 | 碳酸飲料瓶 | 10 | 8 | 7 |
| 實例 34 | 20 | 80 | 碳酸飲料瓶 | 10 | 7.8 | 7 |
| 實例 35 | 33 | 67 | 耐熱瓶 | 10 | 8 | 6 |
| 實例 36 | 33 | 67 | 雙軸拉伸膜 | 10 | 7.9 | 8 |
| 實例 37 | 40 | 67 | 雙軸拉伸膜 | 20 | 5.7 | 8 |
| 實例 38 | 33 | 67** | 碳酸飲料瓶 | 10 | 7.4 | 7 |
| 實例 39 | 33 | 67 | 薄層(未拉伸) | 10 | 10.5 | 8 |

*: 模製產品之二氧化碳氣體透氣常數是使用從模製產品切下的部份測量。

** : 使用共聚酯 (IV=0.85 分升/克, 乙醛含量 = 2 ppm, 萘二羧酸/對苯二酸 = 8/92 莫耳, 乙二醇/二甘醇之克分子比例 = 97/3 莫耳) 代替 A-7。

五、發明說明 (72)

實例比較 6

將 90 重量組份聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 、
10 重量組份聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 5) 及
150 ppm 之硬脂酸鎂在無水下混合，然後在相同於實
例 18 之方法將混合物模塑成瓶子，測量瓶子之乙醛含量
及二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 10 。

實例比較 7

將 80 重量組份聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 、
20 重量組份聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 5) 及
150 ppm 之硬脂酸鎂在無水下混合，然後在相同於實
例 18 之方法將混合物模塑成瓶子，測量瓶子之乙醛含量
及二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳述在表 10 。

實例比較 8

使用聚對苯二酸乙二醇酯 (A - 7) 作為內層與外層
之料，並使用聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 5) 作為
中間層之原料，在相同於實例 32 之方法製造疊層化瓶子
，測量瓶子之乙醛含量及二氧化碳氣體阻隔性質，結果陳
述在表 10 。

實例比較 9

使用萘二羧酸共聚物作為內層與外層之原料，其中萘
二羧酸：對苯二酸 = 8：92 且乙二醇：二甘醇之克分子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

五、發明說明 (73)

比例 = 97 : 3 , 特性黏度為 0 . 85 分升 / 克且乙醛含量為 2 p p m , 並使用聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 5) 作為中間層之原料 , 相同於實例 32 之方式製造疊層化瓶子 , 測量瓶子之乙醛含量及二氧化碳氣體阻隔性質 , 結果陳述在表 10 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 · 線

五、發明說明 (74)

表 10

| 實例比較 | 聚對苯二酸 乙二醇酯 (A- 7) 層之後度 (重量阻份) | 聚異苯二酸 乙二醇酯預 聚合物 (B-5) (重量阻份) | 模塑產品 之形式 | 模塑方 法 | CO ₂ 氣體透氣常數 (毫升·毫米/平方 米·天·大氣壓) | CH ₃ CHO 含量 (ppm) |
|--------|--|---------------------------------------|-------------|----------|---|------------------------------------|
| 實例比較 6 | 67 | 10 | 碳酸飲料瓶 | 混合* | 8.9 | 11 |
| 實例比較 7 | 67 | 10 | 碳酸飲料瓶 | 混合* | 6.3 | 13 |
| 實例比較 8 | 80 | 10 | 碳酸飲料瓶 | 多層 | 8 | 10 |
| 實例比較 9 | 67 | 10 | 碳酸飲料瓶 | 多層 | 7.3 | 10 |

*: 外加 150 ppm 之硬脂酸鎂，以樹脂總量 (100 重量阻份) 為基準。

**：使用共聚酯 (IV=0.85 分升/克，乙醛含量 = 2 ppm，萘二羧酸/對苯二酸 = 8/92 莫耳，乙二醇/二甘醇之克分子比例 = 97/3 莫耳) 代替 A-7。

四、中文發明摘要(發明之名稱：新穎之聚酯丸及其製法)

揭示由聚酯製成之聚酯丸，其中包括從含對苯二酸及異苯二酸之二羧酸衍生的二羧酸組成單位及從含乙二醇及1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯之二醇類衍生的二醇組成單位，且其具有下列性質：衍生自對苯二酸的組成單位為15至99.5莫耳%且衍生自異苯二酸的組成單位為0.5至85莫耳%，兩者都是以二羧酸異苯二酸組成單位之總量(i)為基準，衍生自乙二醇的組成單位為25至99.5莫耳%且衍生自1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯的組成單位為0.5至75莫耳%，兩者都是以二醇組成單位之總量(ii)為基準；特性黏度範圍為0.5至1.5分升/克；且經由差示掃描卡計測量之熔點(T_m (°C))滿足式 $\{1/527 - 0.0017 \cdot \ln(1 - (m_I + m_B)/200)\}^{-1} - 273 < T_m \leq 265$ ；該聚酯丸之密度不低於1,350公斤/立方米，並且揭示聚酯丸之製法，此聚酯丸具有極佳的氣體阻隔性質、透明性與耐熱性且幾乎不會產生乙醛。

英文發明摘要(發明之名稱：NOVEL POLYESTER PELLETS AND PROCESS FOR PREPARING THE SAME)

Disclosed are polyester pellets made of a polyester which comprises dicarboxylic acid constituent units derived from dicarboxylic acids containing terephthalic acid and isophthalic acid and diol constituent units derived from diols containing ethylene glycol and 1,3-bis(2-hydroxyethoxy)benzene, and which has the properties: constituent units derived from terephthalic acid are 15, to 99.5 % by mol and constituent units derived from isophthalic acid are 0.5 to 85 % by mol, both based on the total amount of dicarboxylic acid isophthalic acid constituent units (i); constituent units derived from ethylene glycol are 25 to 99.5 % by mol and constituent units derived from 1,3-bis(2-hydroxyethoxy)benzene are 0.5 to 75 % by mol, both based on the total amount of the diol constituent units (ii); the intrinsic viscosity is in the range of 0.5 to 1.5 dl/g; and the melting point (T_m (°C)), as measured by a differential scanning calorimeter, satisfies the formula $\{1/527 - 0.0017 \cdot \ln(1 - (m_I + m_B)/200)\}^{-1} - 273 < T_m \leq 265$; said polyester pellets having a density of not less than 1.350 kg/m³. Also disclosed is a process for preparing the polyester pellets. The polyester pellets are excellent in gas barrier properties, transparency and heat resistance and hardly generate acetaldehyde.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (32)

固相聚合反應

將上述所得的丸粒 (C - 3) 在 170 °C 及氮氣流下進行預結晶化 2 小時，然後在 210 °C 之氮氣壓下進行固相聚合反應 16 小時。

所得的聚酯之特性黏度為 0.838 分升 / 克，從聚酯製造的拉伸膜其二氧化碳氣體透氣常數為 10.2 毫升 . 毫米 / 平方米 . 天 . 大氣壓且乙醛含量為 10 ppm。

實例 4聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B - 3)

製備由 299 克異苯二酸、33 克對苯二酸、122 克乙二醇及 21 克 1,3-雙 (2-羥基乙氧基) 苯組成之稠漿，在稠漿內加入 0.095 克醋酸錫及 0.080 克磷酸，將所得的稠漿在 1.7 公斤 / 平方米之壓力下 (絕對壓力) 加熱至 255 °C，進行酯化反應直到酯化程度達 95 %，如此製備低分子量之聚合物，然後將低分子量的聚合物在 280 °C 之溫度及 1 Torr 之減壓下融化聚合，製備異苯二酸：對苯二酸之克分子比例 = 90 : 10

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

附件三 A：第 8 8 1 0 2 7 9 4 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 9 1 年 5 月修正

1. 一種由聚酯製成之聚酯丸，其中包括從含對苯二酸及異苯二酸之二羧酸衍生的二羧酸組成單位及從含乙二醇及 1, 3 - 雙 (2 - 羥基乙氧基) 苯之二醇類衍生的二醇組成單位，且其具有下列性質：衍生自對苯二酸的組成單位為 1 5 至 9 9 . 5 莫耳 % 且衍生自異苯二酸的組成單位為 0 . 5 至 8 5 莫耳 %，兩者都是以二羧酸異苯二酸組成單位之總量 (i) 為基準，衍生自乙二醇的組成單位為 2 5 至 9 9 . 5 莫耳 % 且衍生自 1, 3 - 雙 (2 - 羥基乙氧基) 苯的組成單位為 0 . 5 至 7 5 莫耳 %，兩者都是以二醇組成單位之總量 (i i) 為基準；特性黏度範圍為 0 . 5 至 1 . 5 分升 / 克；且經由差示掃描卡計測量之熔點 (T m (° C)) 滿足下式 (I)：

$$\left[\frac{1}{527 - 0.0017 \cdot \ln(1 - (m_A + m_B)/200)} \right]^{-1} - 273 < T_m \leq 265 \quad (I)$$

其中 m_A 為衍生自異苯二酸的組成單位對全部的二羧酸組成單位之比例 (莫耳 %)，且 m_B 為衍生自 1, 3 - 雙 (2 - 羥基乙氧基) 苯的組成單位對全部的二醇組成單位之比例 (莫耳 %)，該聚酯丸之密度不低於 1, 3 5 0 公斤 / 立方米。

煩請委員明示，本案修正後是否變更原實質內容

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚酯丸，其中熔點（ T_m （ $^{\circ}\text{C}$ ））滿足下式（I'）：

$$[1/527 - 0.0017 \cdot \ln(1 - (m_1 + m_2)/200)]^{-1} - 270 < T_m \leq 265 \quad (\text{I}')$$

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之聚酯丸，其乙醛含量不超過 20 ppm。

4. 如申請專利範圍第 3 項之聚酯丸，其乙醛含量不超過 10 ppm。

5. 一種製備聚酯丸之方法，包括

將 99 至 20 重量%之在固相聚合反應前之特性黏度為 0.3 至 0.8 分升/克之聚對苯二酸乙二醇酯（A）與 1 至 80 重量%之在固相聚合反應前之特性黏度為 0.3 至 0.9 分升/克之聚異苯二酸乙二醇酯共聚物（B）混合，該聚異苯二酸乙二醇酯共聚物包括從含對苯二酸及異苯二酸之二羧酸衍生的二羧酸組成單位及從含乙二醇及 1,3-雙（2-羥基乙氧基）苯之二醇類衍生的二醇組成單位，

將混合物丸粒化，及

將丸粒結晶化。

6. 如申請專利範圍第 5 項製備聚酯丸之方法，其中將混合物加熱使其預結晶化，然後進行固相聚合反應。

7. 如申請專利範圍第 5 項製備聚酯丸之方法，其中將加熱結晶化溫度不超過 190 $^{\circ}\text{C}$ 之混合物進行固相聚合反應。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

訂

六、申請專利範圍

8. 一種製備聚酯丸之方法，包括

將 20 至 99 重量% 之在固相聚合反應後之特性黏度為 0.5 至 1.5 分升/克之聚對苯二酸乙二醇酯 (C) 與 1 至 80 重量% 之在固相聚合反應前之特性黏度為 0.3 至 0.9 分升/克之聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 混合，該聚異苯二酸乙二醇酯共聚物包括從含對苯二酸及異苯二酸之二羧酸衍生的二羧酸組成單位及從含乙二醇及 1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯之二醇類衍生的二醇組成單位，

將混合物丸粒化，及

將丸粒結晶化。

9. 如申請專利範圍第 8 項製備聚酯丸之方法，其中混合物是在結晶化後進行固相聚合反應。

10. 如申請專利範圍第 5 至 9 項中任一項製備聚酯丸之方法，其中聚異苯二酸乙二醇酯共聚物 (B) 具有下列性質：

衍生自異苯二酸的組成單位為 50 至 98 莫耳% 且衍生自對苯二酸的組成單位為 2 至 50 莫耳%，兩者都是以二羧酸異苯二酸組成單位之總量 (i) 為基準，衍生自乙二醇的組成單位為 15 至 99 莫耳% 且衍生自 1,3-雙(2-羥基乙氧基)苯的組成單位為 1 至 85 莫耳%，兩者都是以二醇組成單位之總量 (ii) 為基準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線