



(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 I732316 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：108137103

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08J3/205 (2006.01)

C08J3/18 (2006.01)

B29C48/00 (2019.01)

D01F1/10 (2006.01)

(30)優先權：2012/06/28 美國

61/665,537

(71)申請人：美商嘉洛斯控股公司 (美國) COLORMATRIX HOLDINGS, INC (US)
美國(72)發明人：劉雋瑜 LEW, CHUN YEE (US)；歐弗蘭 安德魯 OVEREND, ANDREW STUART
(US)；文洛 菲利浦 WINROW, PHILLIP ERIC (US)；高博恩 約翰
GOULBOURN, JOHN MARK (US)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201040214A

審查人員：吳韶淳

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 36 頁

(54)名稱

將添加劑導入聚合型材料之方法、產物及組合併

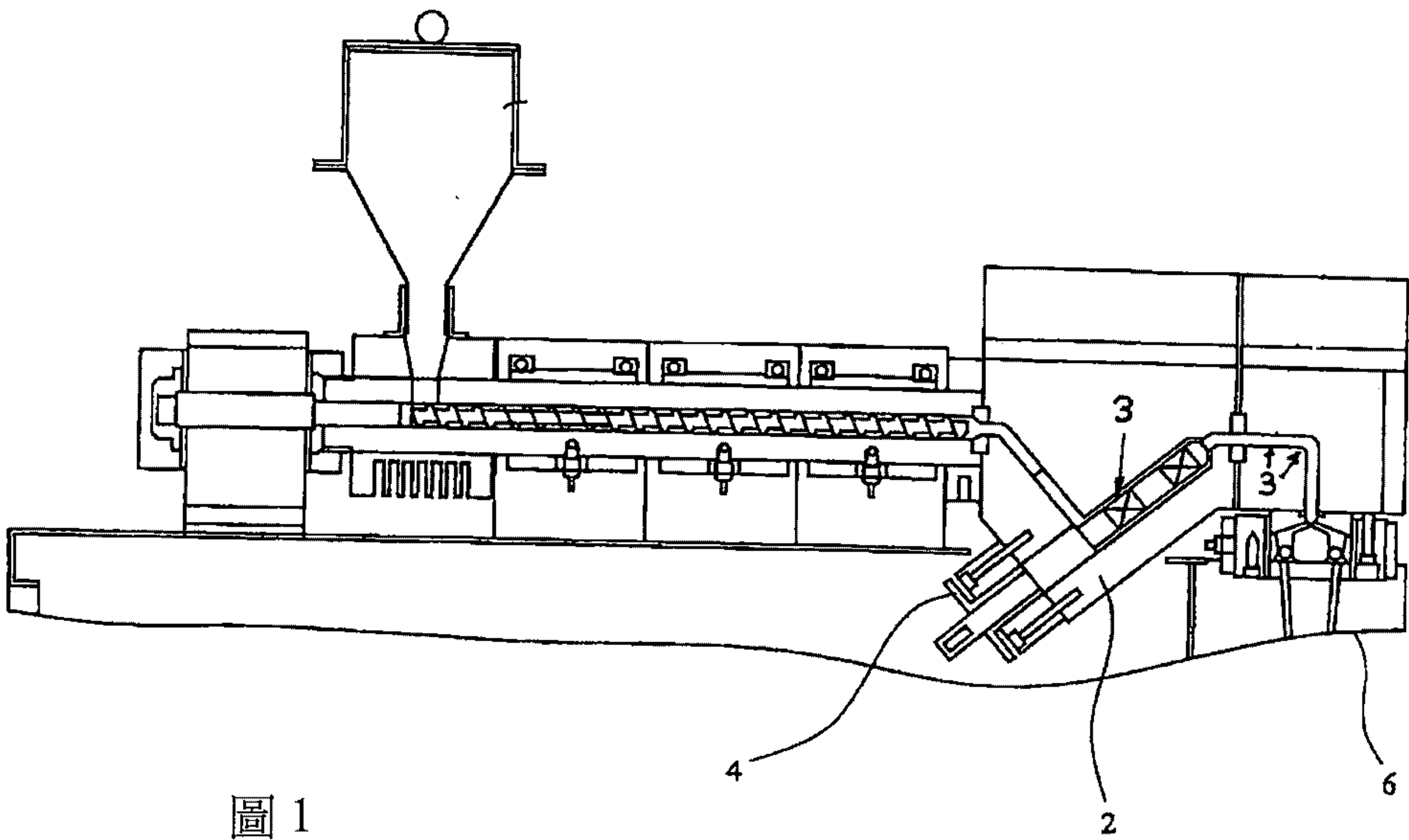
(57)摘要

諸如在聚酯纖維製造中，可以藉由使用包含色素及載劑之液態調合物，將諸如色素之添加劑合併於諸如聚酯類之聚合型材料中。該載劑可包含官能化之新戊四醇、三羥甲基丙烷或偏苯三酸。該液態調合物適合在熔化處理設備中與該聚合型材料接觸。

Additives such as colourants may be incorporated into polymeric materials such as polyesters, such as in polyester fibre production, by use of a liquid formulation comprising colourant and a vehicle. The vehicle may comprise a functionalised pentaerythritol, trimethylolpropane or trimellitate. The liquid formulation is suitably contacted with the polymeric material in a melt processing apparatus.

指定代表圖：

- 符號簡單說明：
- 2:液體注入 PET 熔體的位置
 - 3:塑模頭壓力可被評估之位置
 - 4:注射設備
 - 6:紡絲頭



I732316

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

將添加劑導入聚合型材料之方法、產物及組合作

METHODS OF INTRODUCING ADDITIVES INTO POLYMERIC
MATERIALS, PRODUCTS, AND ASSEMBLIES

【中文】

諸如在聚酯纖維製造中，可以藉由使用包含色素及載劑之液態調合物，將諸如色素之添加劑合併於諸如聚酯類之聚合型材料中。該載劑可包含官能化之新戊四醇、三羥甲基丙烷或偏苯三酸。該液態調合物適合在熔化處理設備中與該聚合型材料接觸。

【英文】

Additives such as colourants may be incorporated into polymeric materials such as polyesters, such as in polyester fibre production, by use of a liquid formulation comprising colourant and a vehicle. The vehicle may comprise a functionalised pentaerythritol, trimethylolpropane or trimellitate. The liquid formulation is suitably contacted with the polymeric material in a melt processing apparatus.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

2：液體注入 PET 熔體的位置

3：塑模頭壓力可被評估之位置

4：注射設備

6：紡絲頭

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

將添加劑導入聚合型材料之方法、產物及組合作

METHODS OF INTRODUCING ADDITIVES INTO POLYMERIC

MATERIALS, PRODUCTS, AND ASSEMBLIES

【技術領域】

本發明係關於聚合型材料及特別卻非專有地關於諸如在聚酯纖維製造中添加劑（諸如色素）併入聚合型材料（例如聚酯類）。

【先前技術】

已知藉由浴染色或紡絲染色將添加劑（例如色素、安定劑、退光劑、抗靜電劑、光學增亮劑、加工助劑等）併入纖維後製造方法中。然而不利地，這需要大體積之液態添加劑調合物以使該添加劑能滲入該纖維；該方法可能是耗時的；且該纖維必須在該滲透程序後被乾燥。

也已知使用含添加劑之母料以將該添加劑導入聚合物。例如，該母料丸粒及該聚合物丸粒可經由其進料喉部導入擠出機且該二成份熔化處理在一起。然而不利地，該擠出機之清潔是耗時的，因為該擠出機之全部長度需要在例如顏色改變之間的清潔；且固態丸粒化之母料的配量加入及處理可能是項挑戰。此外，使用母料所製成之材料

（諸如經紡絲的纖維）的一些性質可被不利地影響。

合併添加劑之較佳方法會是液體併入聚合物熔體中。這可以使用包含載體介質或載劑之調合物達成，其中該添加劑在注入該熔體之前係經分散。然而，不利的是，已發現該調合物之使用可導致載體降解、塑模頭壓力下降、在該塑模頭之發煙及/或在該添加劑合併後該聚合型材料之性質不良。

【發明內容】

本發明之目的是要應付上述問題。

依照本發明之第一態樣，提供一種將添加劑導入聚合型材料的方法，其包含：

- A) 選擇包含添加劑（例如色素）及載劑之液態調合物；
- B) 使該液態調合物與該聚合型材料接觸；
- C) 熔化處理該聚合型材料。

除非另外說明，在本文中所述之隨意的取代基包括鹵原子及烷基、醯基、硝基、氰基、烷氧基、羥基、胺基、烷胺基、亞磺醯基、烷基亞磺醯基、磺基、烷基磺基、磺酸鹽、醯胺基、烷基醯胺基、烷氧基羰基、鹵基羰基及鹵烷基。

除非另外說明，烷基、烯基或炔基可具有至多 20 個碳原子，較佳至多 15 個碳原子，更佳至多 11 個碳原子。

該載劑合適地具有以下性質之一或多種：

性質 1-適合依照 ASTM D92 克里夫蘭敞口杯（COC）方法測得之閃點高於 272℃，較佳高於 280℃，更佳高於

285℃，特別地高於 290℃。該閃點可以是低於 350℃、340℃ 或 330℃；

性質 2-藉由如下文之實例 1 中所述之熱重量分析（TGA）所測定之%重量保留率大於 80 重量%，較佳地大於 85 重量%，更佳地大於 90 重量%；

性質 3-依照 ASTM D1078，在 760 毫米汞柱下之沸點在 650 至 1150℃ 之範圍內，較佳地在 700℃ 至 1000℃ 之範圍內；

性質 4-依照 ASTM D97 所測量之傾點在 -55℃ 至 0℃ 之範圍內；

性質 5-使用布氏黏度計、心軸 2、20rpm 在 20℃ 下所測量之黏度在 50-3500cP 範圍內，更佳地在 200-1800cP 範圍內；

性質 6-藉由以聚苯乙烯標準所校正之凝膠滲透層析法（GPC）測得之數目平均分子量在 600-1800 克/莫耳範圍內，較佳地在 600-1600 克/莫耳範圍內，更佳地在 750-1250 克/莫耳範圍內；

性質 7-由其理想化分子結構所計算之分子質量在 600-1800 克/莫耳範圍內，較佳地在 600-1600 克/莫耳範圍內，更佳地在 750-1250 克/莫耳範圍內。

該載劑可包括該等性質之至少四種，較佳至少五種，更佳至少六種，特別是所有該等性質。

在一較佳具體例中，該載劑具有至少 285℃ 之閃點，大於 85 重量%之%重量保留率，及在 750-1250 克/莫耳範

圍內之數目平均分子量（性質 6）。

當該液態調合物包括多於一種載劑時，該等性質 1 至 6 合適地係與該主要的載劑相關，但較佳地適用於在該調合物中所包含之每一載劑。

該調合物合適地是可抽取的且對於可存在之任何固體顆粒的沉積是安定的。

該載劑在 STP 下合適地是液體。該液態調合物在 STP 下較佳是液體。該載劑較佳所具有之沸點（在 760 毫米汞柱之大氣壓下）高於 300°C、較佳高於 350°C、更佳高於 500°C。該等沸點可以是低於 1150°C 或低於 1000°C。該載劑之熔點可以是低於 0°C 或低於 -10°C。

較佳地，該載劑與該聚合型材料具有良好相容性，以致當該含有 1 重量%載劑之聚合物被冷卻至室溫時，沒有觀察到該載劑之過度移動至該聚合物表面。

該載劑較佳在塑模板上不引起或引起最少量之煙，當以 1 重量%（較佳以 1.5 重量%）之添加濃度被紡成纖維時。

較佳之液態調合物較佳包含載劑，其不明顯影響該合成纖維之韌度，當其已經熔化合併於該聚合型材料之後。例如，可以選擇該載劑以致定義為

$$\frac{\text{使用1.5重量\%載劑及所選之聚合型材料所紡成之纖維的韌度}}{\text{使用所選之聚合型材料卻無載劑所紡成之纖維的韌度}}$$

之韌度比率是至少 0.87，較佳至少 0.89，更佳至少 0.91。

該韌度比率可如下文之實例 3 中所述地被測定。彼可以參照聚合型材料（其為 PET，例如 Equipolymer C93）被測定。

較佳地，該載劑包括 $-\text{OCOR}^{50}$ 部份，其中 R^{50} 包括具有至少 5，較佳至少 8 個碳原子之碳原子鏈。該碳原子鏈可包括少於 24 個碳原子或少於 20 個碳原子。 R^{50} 合適地包括至少 5 個 $-\text{CH}_2-$ 部份，較佳地至少 8 個 $-\text{CH}_2-$ 部份；彼可包括少於 24 個 $-\text{CH}_2-$ 部份。 R^{50} 可包括 0 或 1 個碳-碳雙鍵；彼較佳不包括碳-碳雙鍵。 R^{50} 較佳包括未經取代之 C_5-C_{24} ，更佳地 C_8-C_{24} 烷基。

R^{50} 可由如所述之該碳原子鏈組成或在該碳原子鏈之外可包括其他部份。例如， R^{50} 可以是具有式 $-\text{R}^{51}\text{R}^{52}$ ，其中 R^{52} 表示所述之碳原子鏈且 R^{51} 表示將 $-\text{OCOR}^{50}$ 之羰基部份的碳原子連接至 R^{52} 部份的連接部份。 R^{51} 可以表示例如以下指出之式 A 的伸烷基氧基部份。

在 R^{50} 中之碳原子總數可以是至少 5，較佳至少 8，更佳至少 10。該總數可以是少於 30，例如少於 25。

在 R^{50} 中之氫原子總數可以是至少 11，較佳至少 17，更佳至少 21。該總數可以是少於 62 或少於 52。

在 R^{50} 中之氧原子總數可以在 0 至 10 之範圍內。

R^{50} 較佳不包括碳、氫及氧以外的原子。在一些具體例中， R^{50} 僅包括碳及氫原子。

該載劑可包括至少 3 個酯部份（亦即 $-\text{OCO}-$ 部份）。彼可包括 3 至 6 個酯部份。該酯部份之每一者可包括如所

述之 $-\text{OCOR}^{50}$ 部份。

在該載劑之 $-\text{OCOR}^{50}$ 部份之全部 R^{50} 基團中的碳原子總數可以是至少 15，較佳至少 24，更佳至少 30。在 $-\text{OCOR}^{50}$ 部份之全部 R^{50} 基團中的 $-\text{CH}_2-$ 部份的總數可以是至少 15，較佳至少 24，更佳至少 30。

式 $-\text{OCOR}^{50}$ 之酯部份可被包含至少 3 個碳原子之鏈隔開。該鏈可以是飽和及/或脂族的；或是芳族的部份，例如苯基部份。

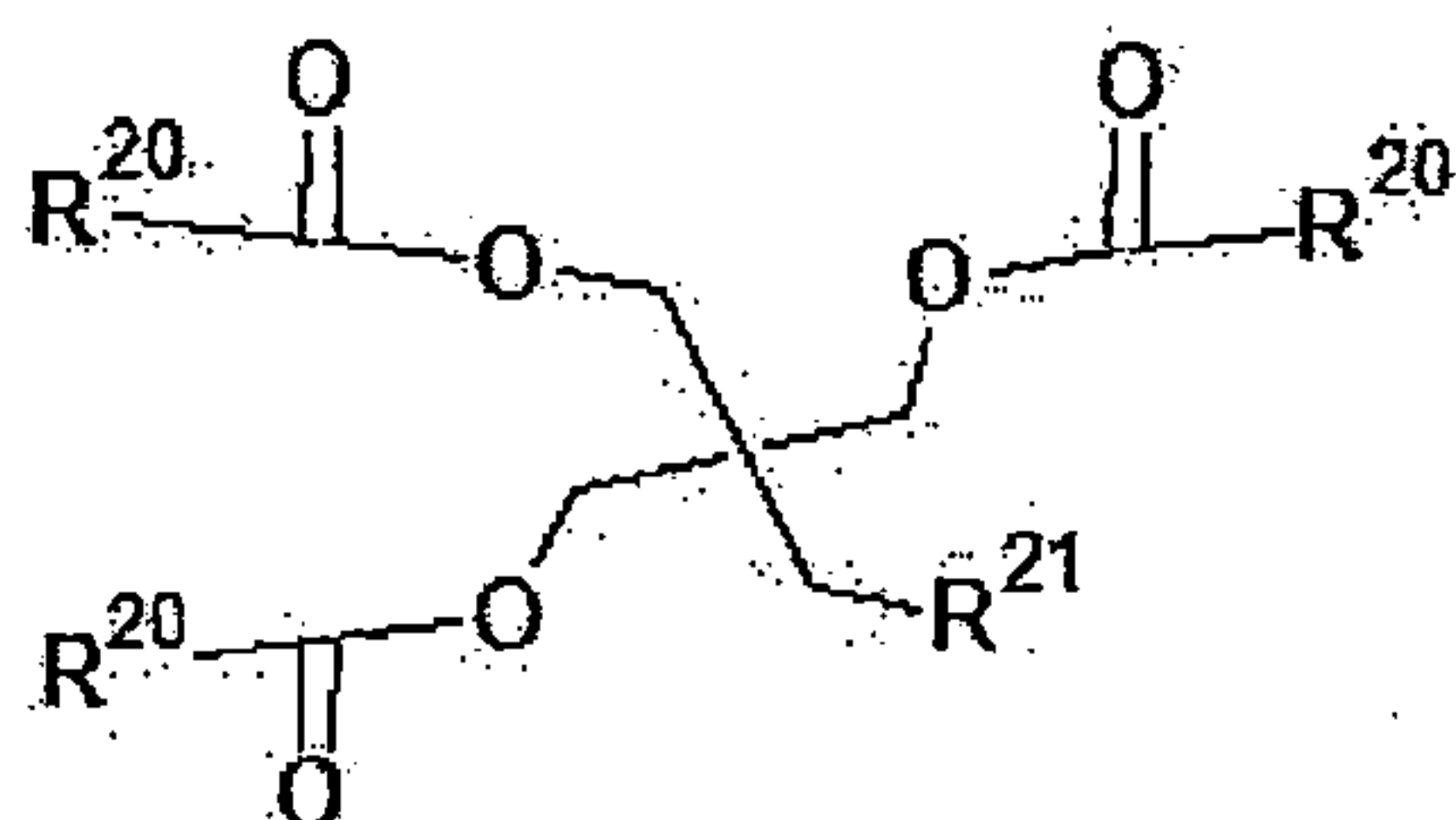
該載劑較佳不包括碳、氫及氧原子以外之原子。彼較佳包括羧基 ($-\text{COO}-$) 之氧原子；且比可包括醚 ($-\text{O}-$) 之氧原子。彼較佳不包括其他形式之氧原子（例如無 $-\text{OH}$ 部份）。

該載劑可以選自如以下 (A) 至 (G) 群：

A 群

新戊四醇三酯或四酯類，其中該酯係衍生或可衍生自新戊四醇與具有 C_{12} 至 C_{22} （較佳 C_{14} 至 C_{20} ）碳鏈長度之羧酸的反應。較佳之羧酸是 C_{18} 油酸，而 C_{18} 異硬脂酸是特佳的。

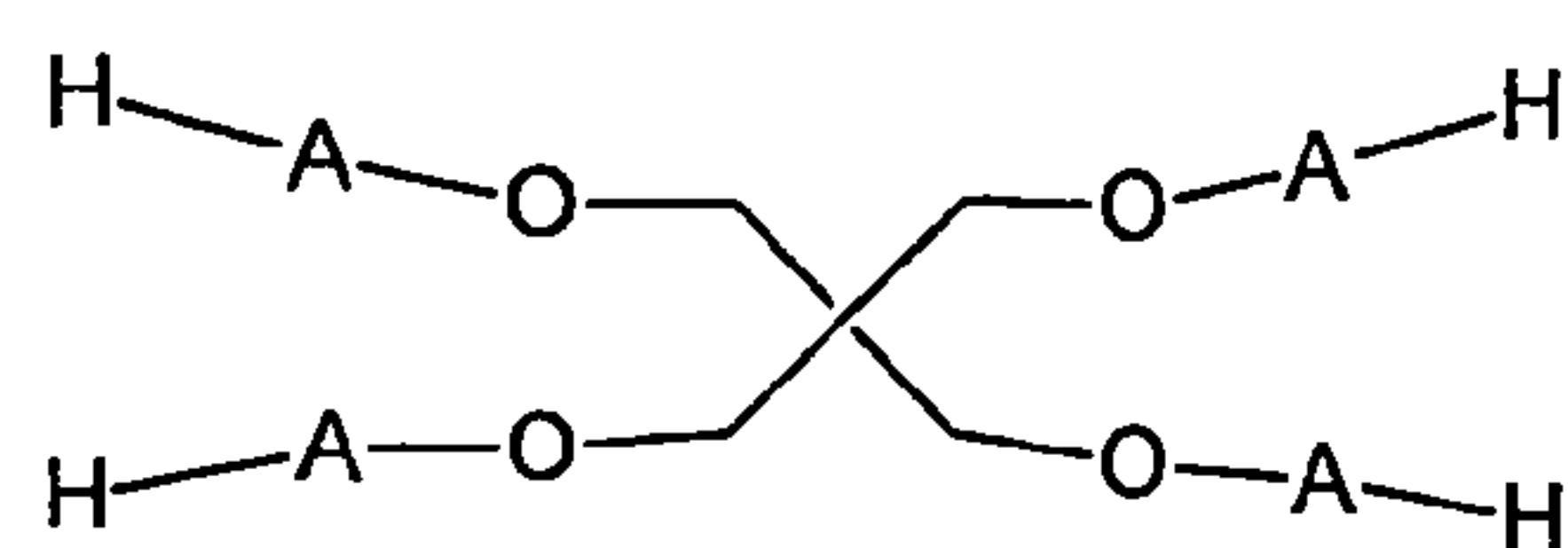
該載劑可以是具有以下通式



其中每一 R^{20} 獨立表示 C_{11} 至 C_{21} 之隨意經取代且較佳未經取代之直鏈或支鏈型之飽和或不飽和的烷基；且 R^{21} 包含 $R^{20}COO$ -部份或羥基。較佳地， R^{21} 包含 $R^{20}CO$ -部份。較佳地，每一 R^{20} 表示相同基團。 R^{20} 可僅包含碳及氫原子。彼可包括一個 $-CH=CH-$ 部份，例如不多於一個此等部份。 R^{20} 合適地具有 C_{13} 至 C_{19} 之碳鏈長度，較佳 C_{17} 碳鏈長度。 R^{20} 較佳由脂族不飽和烴部份組成，該部份隨意地包括一個 $-CH=CH-$ 部份。 $R^{20}COO$ -可包含油酸殘基或較佳地異硬脂酸殘基。

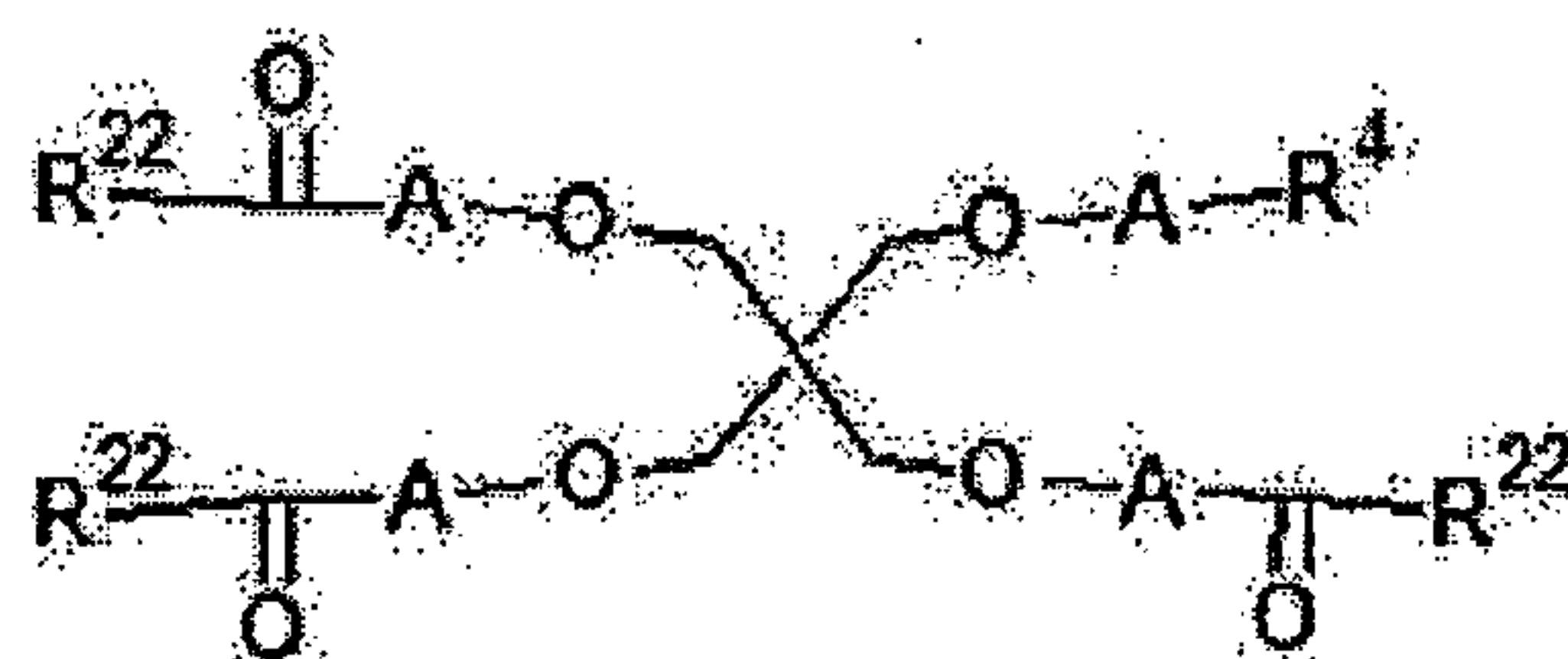
B 群

烷氧基化之新戊四醇三酯或四酯類，其中該酯係衍生或可衍生自烷氧基化之新戊四醇與具有 C_{12} 至 C_{22} （較佳 C_{14} 至 C_{20} ）碳鏈長度之羧酸的反應。該烷氧基化之新戊四醇可具有以下結構：



其中 A 是 $-[O-CH_2-CH_2-]_x-[O-CH_2-CH(CH_3)]_y-[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_z-$ ，其中 x 、 y 及 z 可獨立地在 0 至 10 之間，以致 $x+y+z$ 大於 0 且少於或等於 10 且其中在該結構中所有的烷氧基化之單元的總數是在 4 至 40 之間。 A 部份將被理解為經由 $-CH_2-$ 部份鍵結至該 $-O-$ 原子。

該載劑可以是具有以下通式

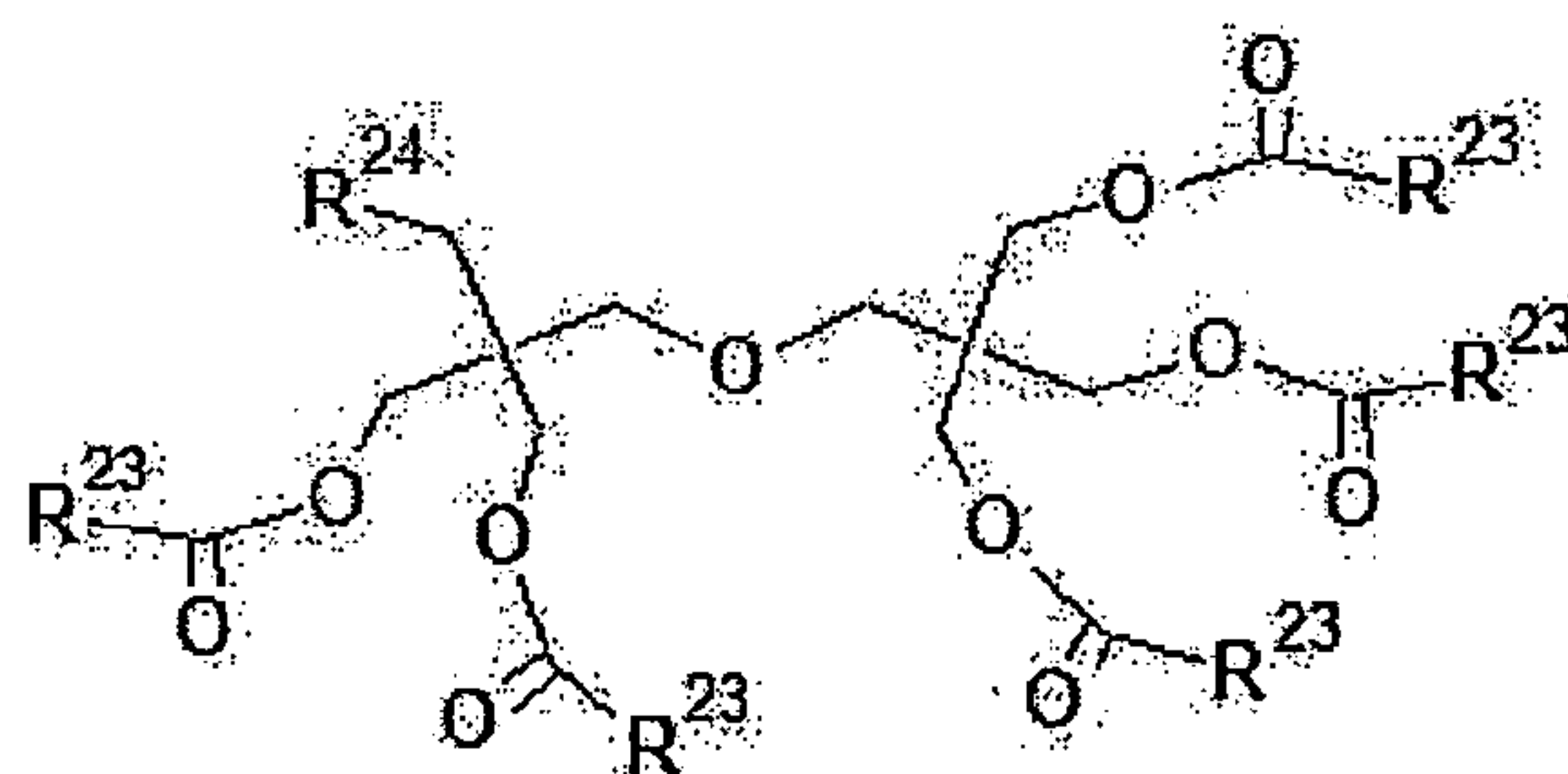


其中 A 係如上述且每一 R^{22} 表示 C_{11} 至 C_{21} 之隨意經取代且較佳未經取代之直鏈或支鏈型之飽和或不飽和烷基；且 R^4 包含 $R^{22}CO$ -部份或氫原子。較佳地，每一 R^{22} 表示相同基團。 R^{22} 可僅包含碳及氫原子。彼可包括一個 $-CH=CH-$ 部份，例如不多於一個此等部份。 R^{22} 合適地具有 C_{13} 至 C_{19} 碳原子之碳鏈長度。 R^{20} 較佳由脂族不飽和烴部份組成，該部份隨意地包括一個 $-CH=CH-$ 部份。

C 群

二新戊四醇五酯或六酯類，其中該酯係衍生自二新戊四醇與具有 C_5 至 C_{18} （較佳 C_8 至 C_{18} ，更佳 C_8 至 C_{10} ）碳鏈長度之羧酸的反應。

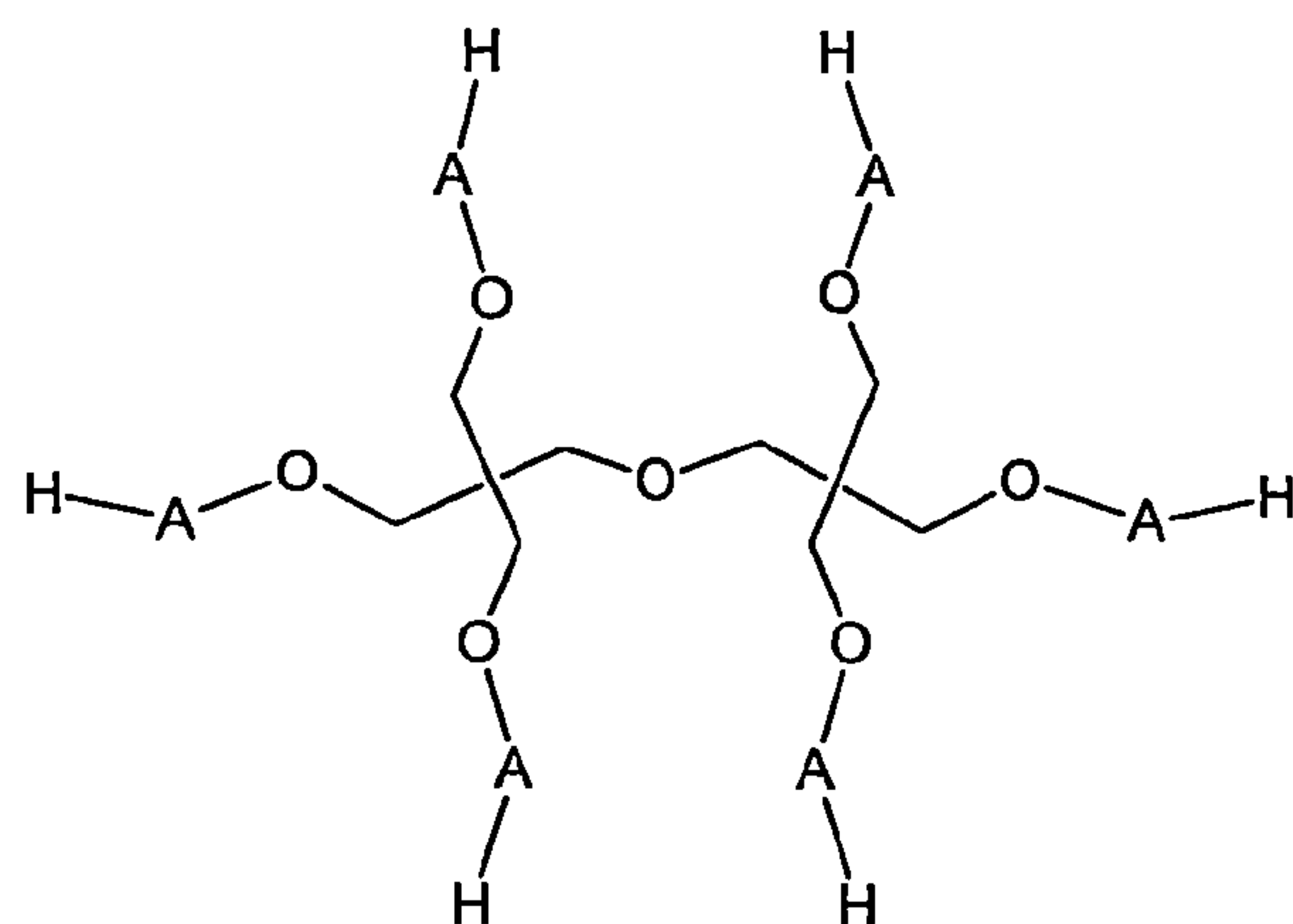
該載劑可以是具有以下通式



其中每一 R^{23} 獨立表示 C_4 至 C_{17} 之隨意經取代且較佳未經取代之直鏈或支鏈型之飽和或不飽和烷基；且 R^{24} 包含 $R^{23}COO$ -部份或羥基。較佳地，每一 R^{23} 表示相同基團。 R^{23} 可僅包含碳及氫原子。彼可包括一個 $-CH=CH-$ 部份，例如不多於一個此等部份。 R^{23} 合適地具有 C_7 至 C_{17} 之碳鏈長度，較佳 C_7 至 C_9 之碳鏈長度。 R^{23} 較佳由脂族不飽和烴部份組成，該部份隨意地包括一個 $-CH=CH-$ 部份。

D 群

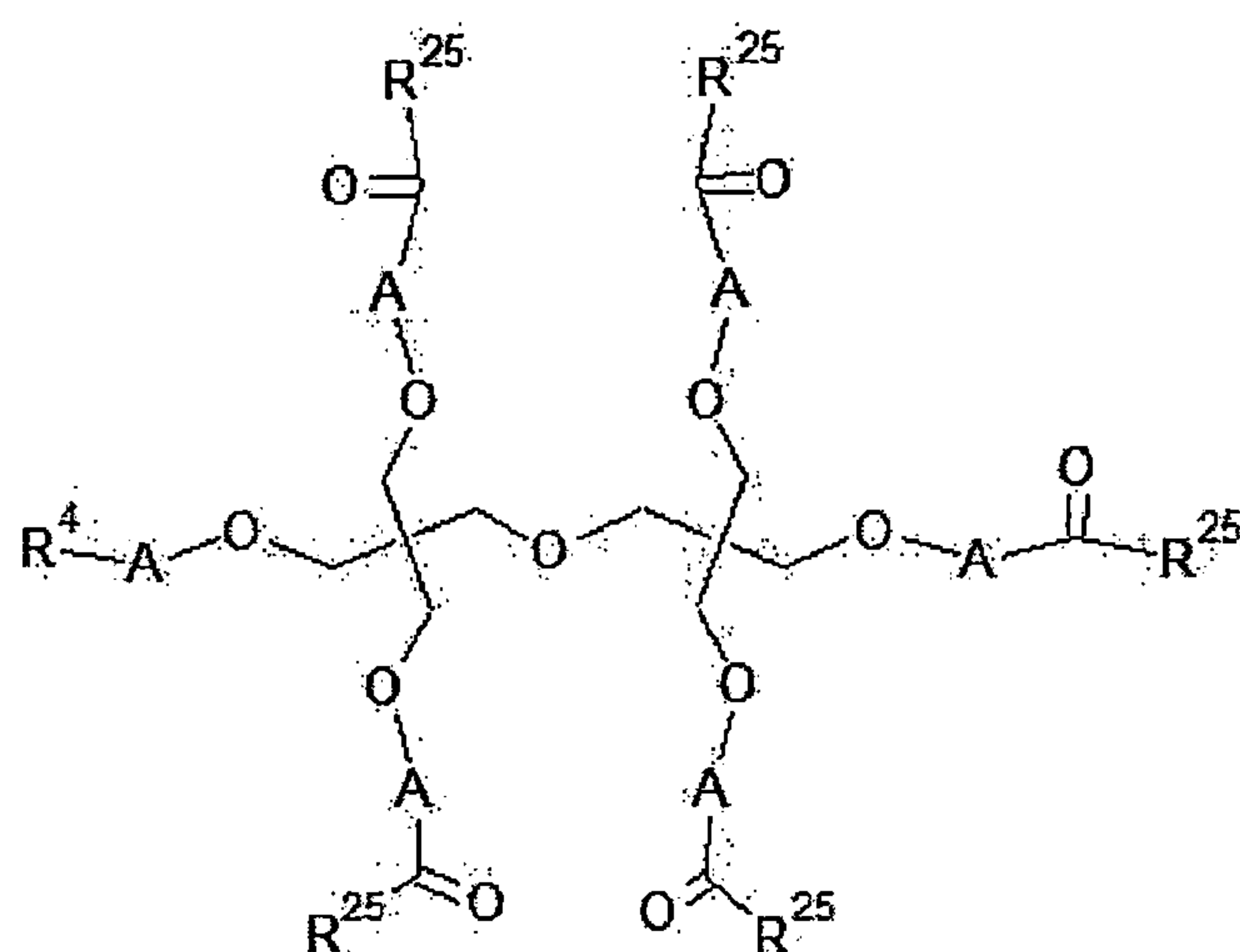
烷氧基化之二新戊四醇五酯或六酯類，其中該酯係衍生或可衍生自烷氧基化之二新戊四醇與具有 C_5 至 C_{16} (C_8 至 C_{14}) 碳鏈長度之羧酸的反應。該烷氧基化之新戊四醇可具有以下結構：



其中 A 是 $-[-O-CH_2-CH_2-]_x-[-O-CH_2-CH(CH_3)]_y-[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_z-$ ，其中 x 、 y 及 z 可獨立地在 0 至 6

之間，以致 $x+y+z$ 大於 0 且少於或等於 6 且其中在該結構中所有的烷氧基化之單元的總數是在 3 至 36 之間。部份 A 將被理解為經由 $-\text{CH}_2-$ 部份鍵結至該 $-\text{O}-$ 原子。

該載劑可具有以下通式

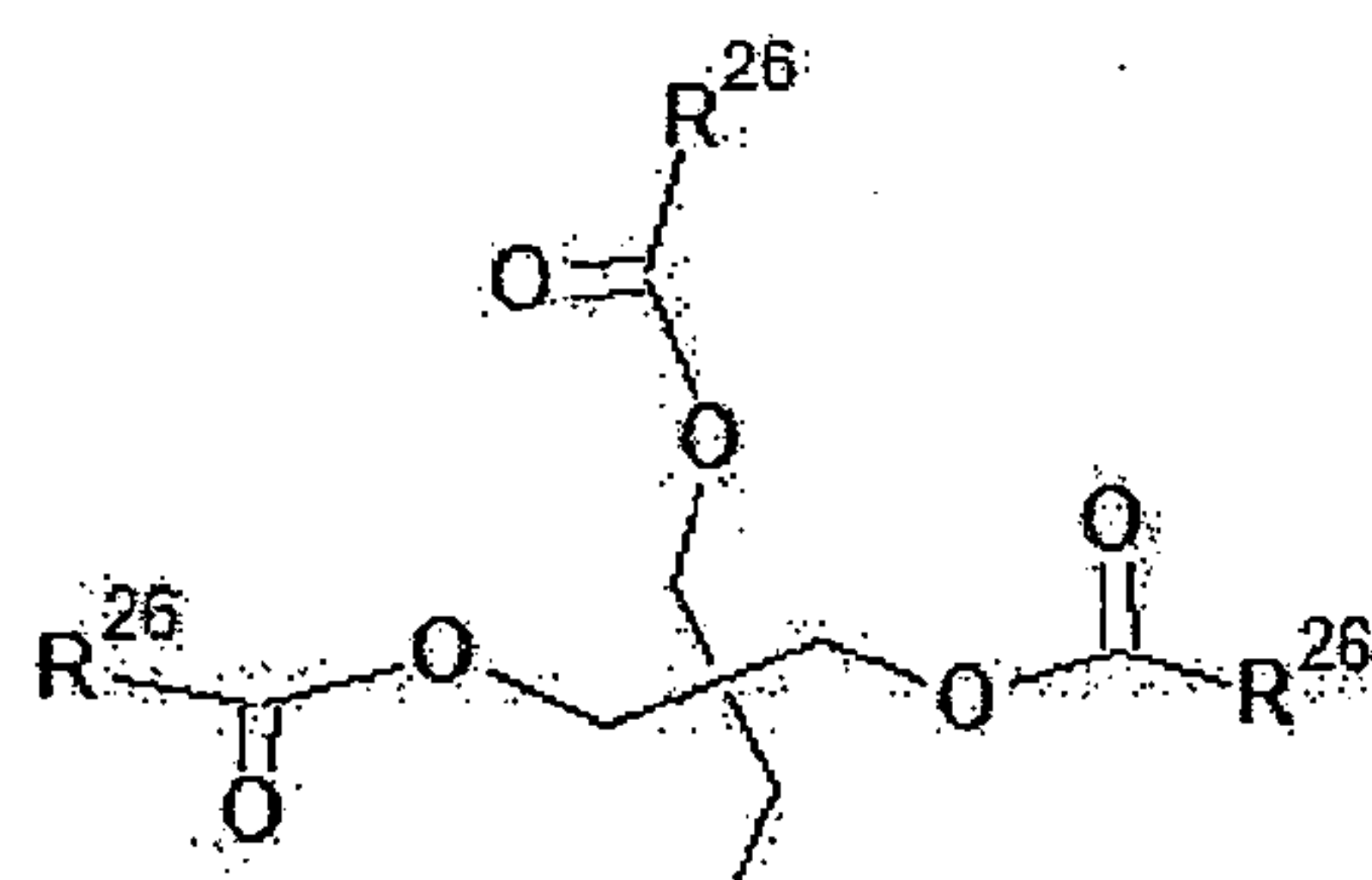


其中 A 係如上述且每一 R^{25} 表示 C_{14} 至 C_{15} 之隨意經取代且較佳未經取代之直鏈或支鏈型飽和或不飽和烷基；且 R^4 包含 $\text{R}^{25}\text{CO}-$ 部份或氫原子。較佳地，每一 R^{25} 表示相同基團。 R^{25} 可僅包含碳及氫原子。彼可包括一個 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 部份，例如不多於一個此等部份。 R^{25} 合適地具有 C_7 至 C_{13} 碳原子之碳鏈長度。

E 群

三羥甲基丙烷三酯類，其中該酯係衍生或可衍生自三羥甲基丙烷與具有 C_8 至 C_{22} （較佳 C_{10} 至 C_{20} ，更佳 C_{12} 至 C_{18} ）碳鏈長度之羧酸的反應。

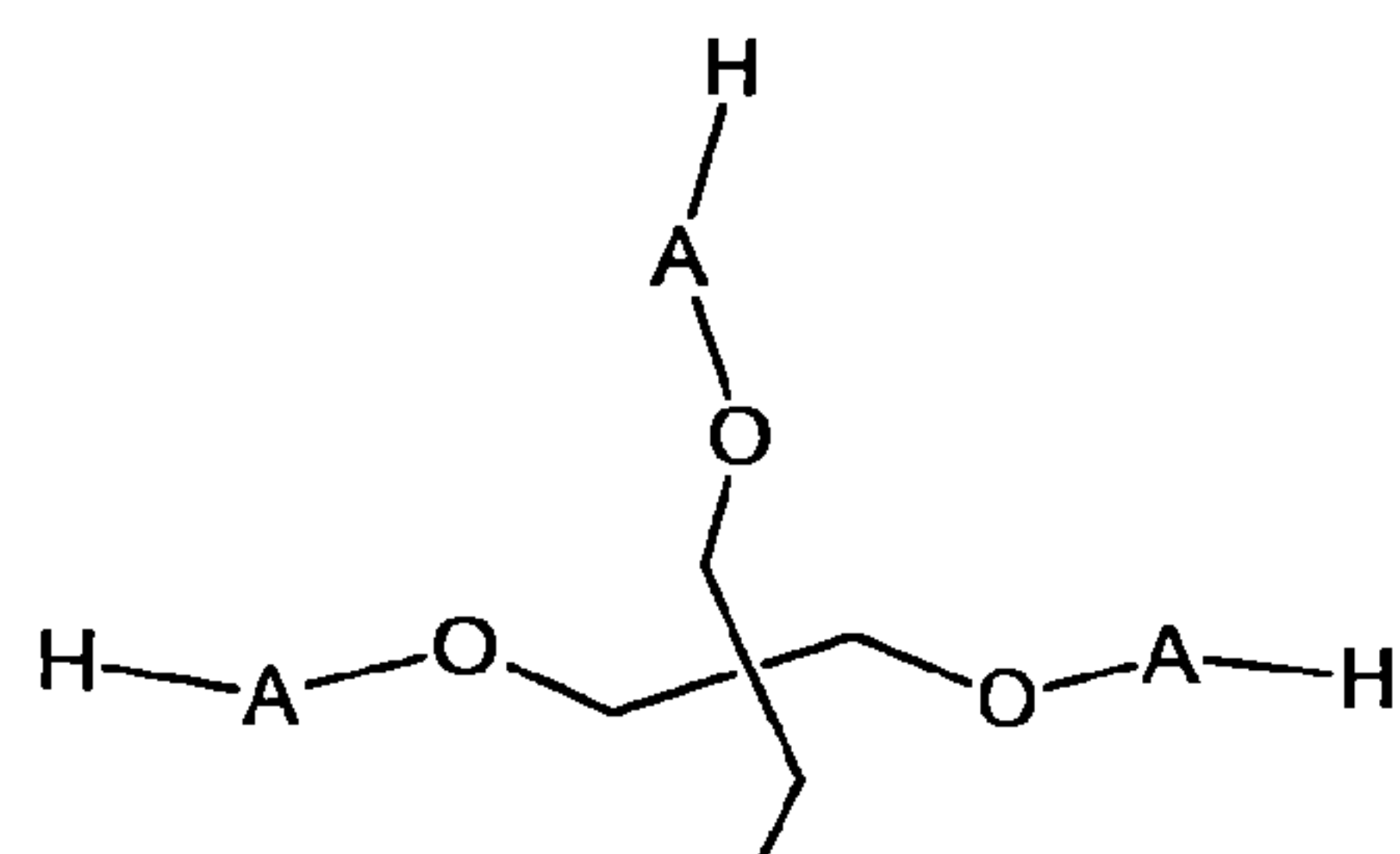
該載劑可具有以下通式



較佳地，每一 R^{26} 表示相同基團。 R^{26} 可僅包含碳及氫原子。彼可包括一個 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 部份，例如不多於一個此等部份。 R^{26} 合適地具有 C_7 至 C_{21} 之碳鏈長度，較佳 C_9 至 C_{19} 之碳鏈長度，且更佳地 C_{11} 至 C_{17} 之碳鏈長度。

F 群

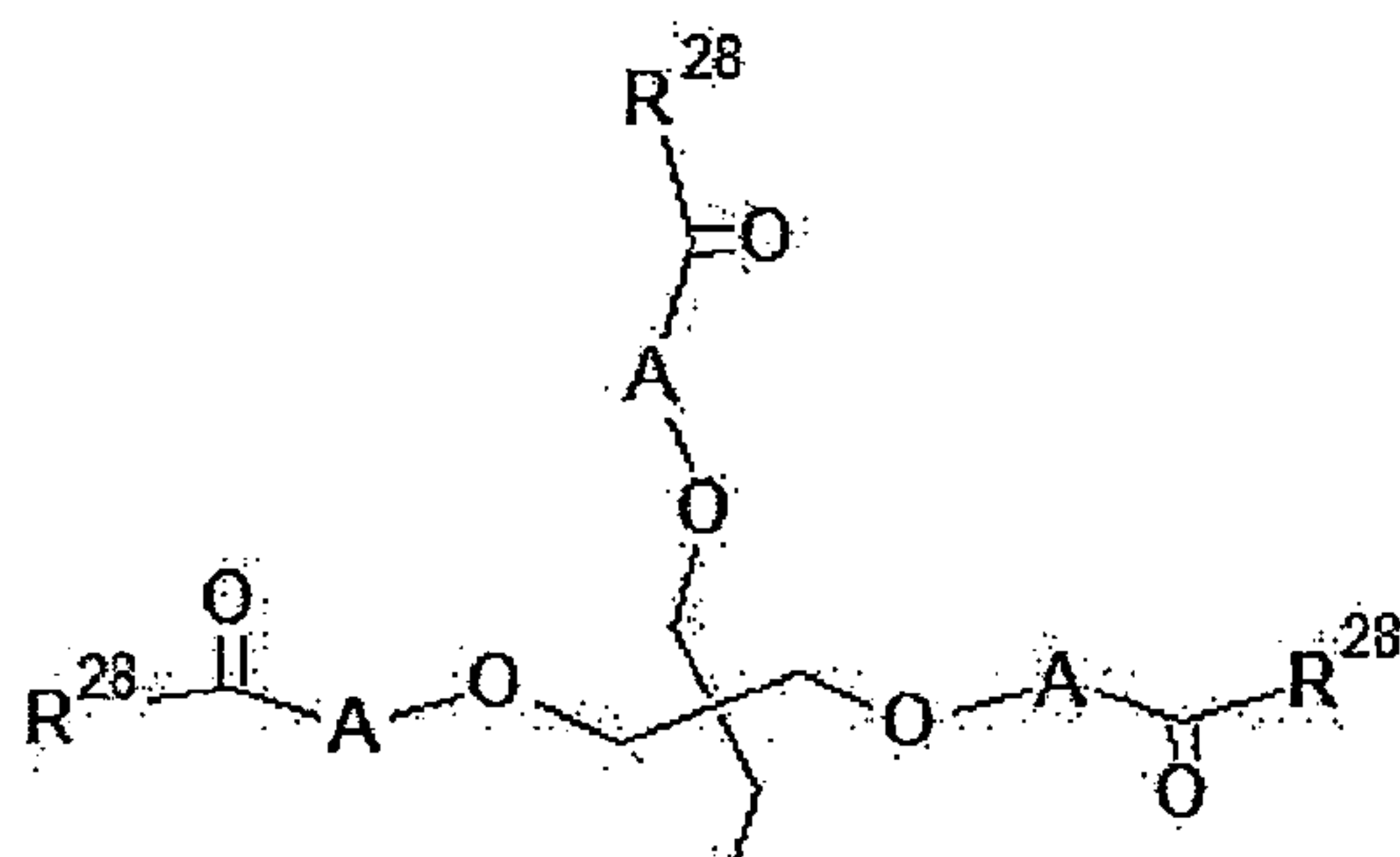
烷氧基化之三羥甲基丙烷三酯類，其中該酯係衍生或可衍生自烷氧基化之三羥甲基丙烷與具有 C_8 至 C_{22} （較佳地 C_8 至 C_{20} ，更佳地 C_{12} 至 C_{18} ）碳鏈長度之羧酸的反應。該烷氧基化之三羥甲基丙烷可具有以下結構：



其中 A 是 $[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_x-[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)]_y-[\text{O}-$

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}]_z\text{-}$ ，其中 x 、 y 及 z 可獨立地在 0 至 15 之間，以致 $x+y+z$ 大於 0 且少於或等於 15 且其中在該結構中所有的烷氧基化之單元的總數是在 3 至 45 之間。部份 A 將被理解為經由 $\text{-CH}_2\text{-}$ 部份鍵結至該 -O- 原子。

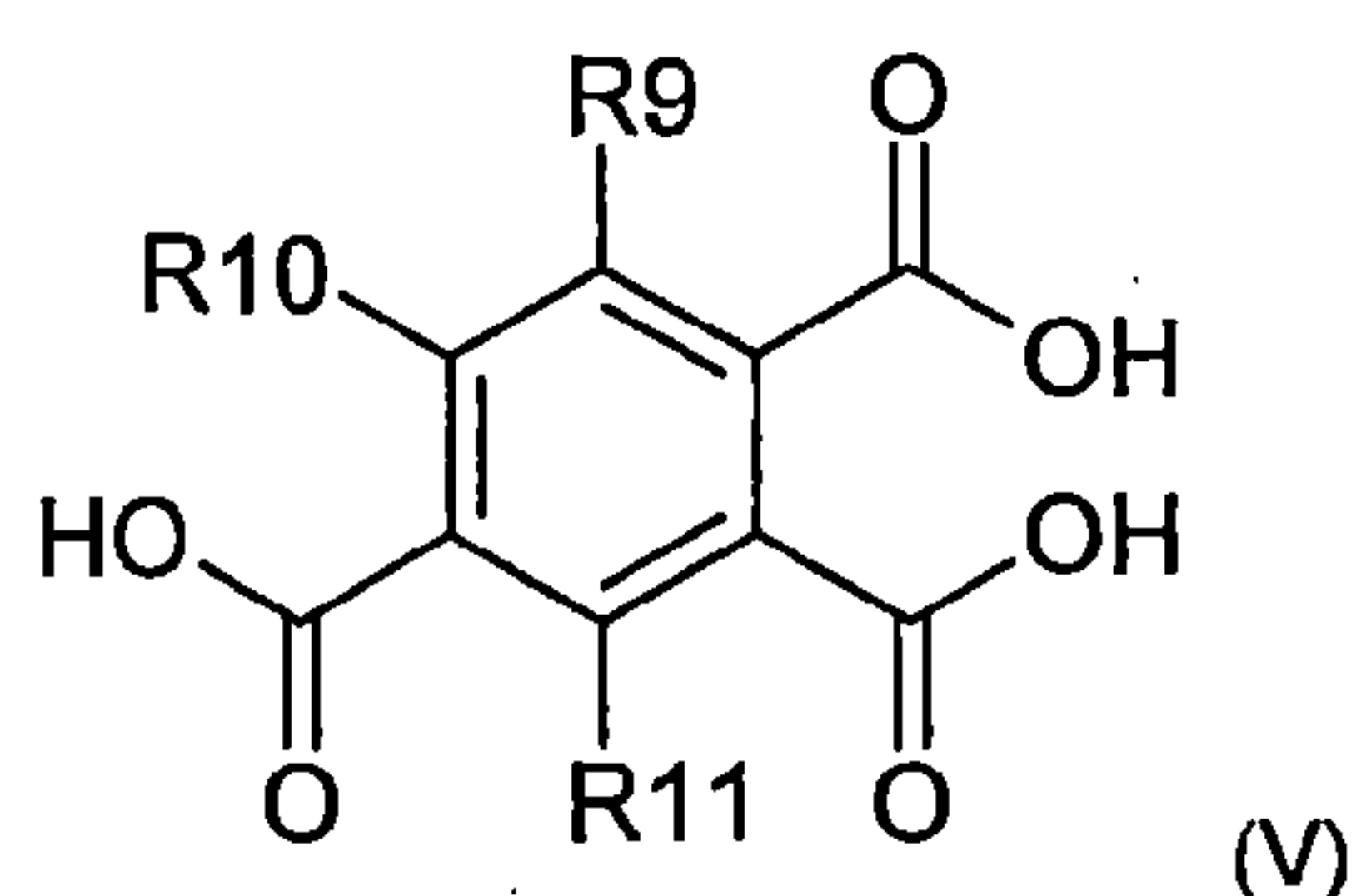
該載劑可以具有以下通式



其中 A 係如上述且每一 R^{28} 表示 C_7 至 C_{21} 之隨意經取代且較佳未經取代之直鏈或支鏈型飽和或不飽和烷基。較佳地，每一 R^{28} 表示相同基團。 R^{28} 可僅包含碳及氫原子。彼可包括一個 -CH=CH- 部份，例如不多於一個此等部份。 R^{28} 合適地具有 C_9 至 C_{19} （較佳 C_{11} 至 C_{17} ）碳原子之碳鏈長度。

G 群

以下通式之三羧酸酯類：

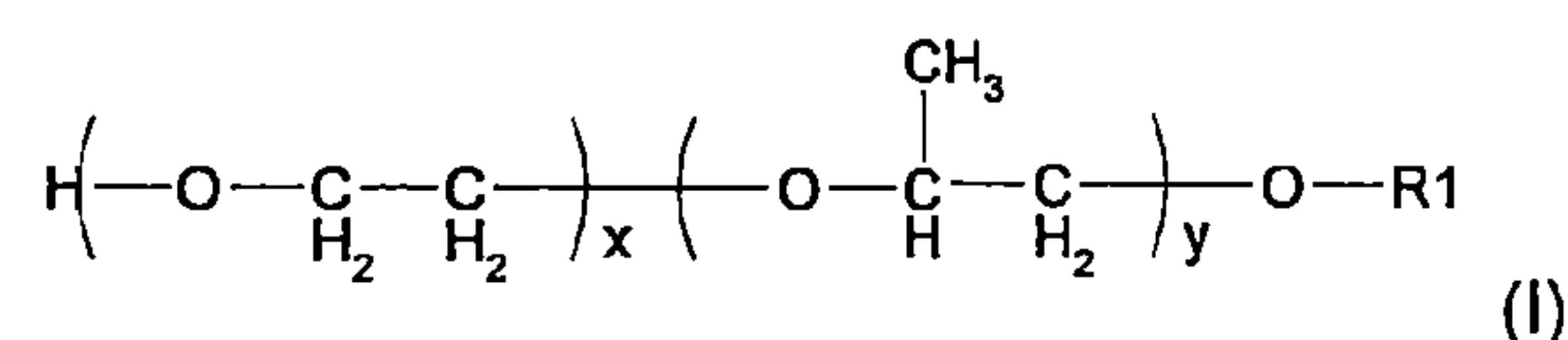


其中 R^9 、 R^{10} 及 R^{11} 獨立表示氫原子、酯基或隨意經取代之烷基，較佳是未經取代之烷基。至少一個，較佳每一 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 表示氫原子。

較佳之含酯載劑係衍生或可衍生自所述之三羧酸與 C_8 至 C_{24} （較佳地 C_{10} 至 C_{18} ，最佳地 C_{13} ）脂肪醇的反應。

較佳之三羧酸可與多烷氧基化脂肪醇反應。該烷氧基化部份含量較佳在每莫耳脂肪醇 1 至 80 莫耳之間，更佳地在每莫耳脂肪醇 1 至 70 莫耳之間且最佳在 1 至 60 莫耳之間。

由該三羧酸基團所衍生或可衍生之較佳脂肪烷氧基化酯包括以下之多烷氧基化脂肪醇鏈：



該鏈適合經由在結構 I 之左手邊的 -O- 部份與羧酸基形成酯鍵結。

R^1 可以是具有在 1 至 20 個（例如在 1 至 10 個）碳原子之間的不飽和或飽和之未經取代或經取代的芳族或脂族脂肪部份。 x 及 y 可以獨立地在 0 至 10 之間。全部 x 及 y 之總合必需大於 0。全部 x 及 y 之總合較佳不超過 70。

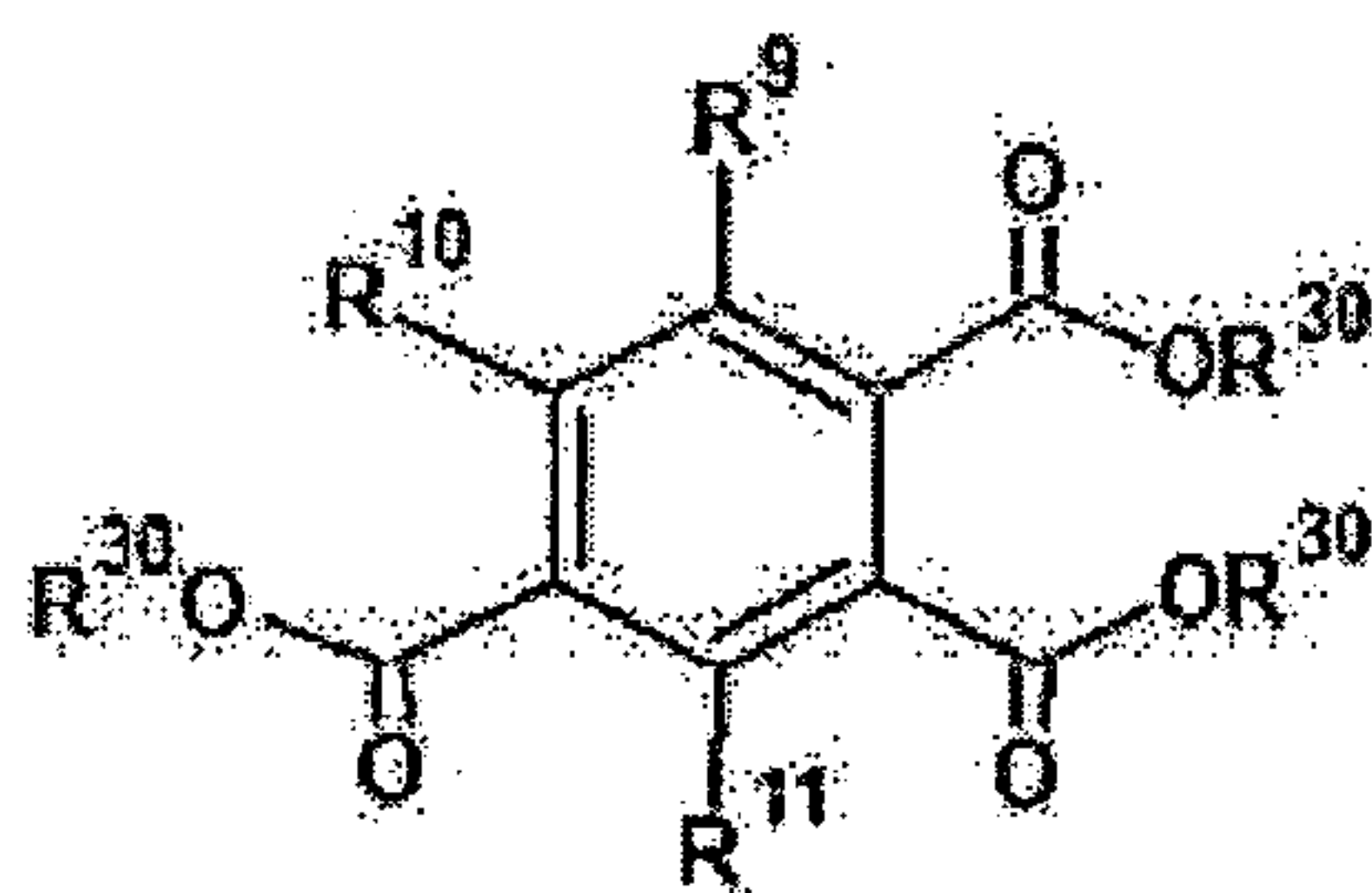
該脂肪醇諸如物質 (I) 可以藉由飽和或不飽和之經

取代或未經取代之脂族或芳族脂肪醇的多烷氧基化製備。如精於此技藝者所習知的，該脂肪部份常以混合物形式存在且因此該載劑可包含化合物混合物。

該三羧酸衍生之化合物適合在（式 V 之酸的）二或三個羧酸基團上利用上述脂族或多烷氧基化脂肪醇來酯化。

該脂肪之烷氧基化之酯可藉由原料醇與醚乙烯或丙烯氧化物在酸性或鹼性觸媒存在下反應而製備。

該羧酸之較佳酯類可以具有下式



其中 R_9 、 R_{10} 及 R_{11} 係如上述且 R^{30} 表示 C_8 至 C_{24} 之隨意經取代且較佳未經取代之直鏈或支鏈型之飽和或不飽和烷基；或表示式 I 之一部份，其不包括 $-\text{OH}$ 端基之氫原子。

較佳地，每一 R^{30} 表示相同基團。 R^{30} 可以僅包含碳及氫原子。彼可包括 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 部份，例如不多於一個此等部份。 R^{30} 合適地具有 C_{10} 至 C_{18} （較佳 C_{13} ）碳原子之碳鏈長度。

據發現：例如在基團 A 至 G 中所述之形式的載劑可有利地被使用以在熔化處理之前或較佳地在此期間將添加

劑導入聚合型材料，卻對該聚合型材料性質無任何明顯有害的影響。

該載劑較佳選自 A、C、E 及 G 群。

較佳地，該聚合型材料包含合成熱塑性聚合物。該聚合型材料較佳是能被形成為纖維。該聚合型材料可以是縮合聚合物，例如在水及/或具有合適官能基（其可包括但不限於羥基及羧酸物質）的載體存在下可解聚的縮合聚合物。該聚合型材料可以選自聚酯類、聚醯胺類、聚丙烯、聚己內酯、聚碳酸酯類、丙烯酸系樹脂及芳族聚醯胺類。

聚醯胺類之實例包括脂族 PA6 及 PA6,6、半芳族聚鄰苯二甲醯胺類（例如 PA 6T）及芳族聚醯胺類，其中至少 85% 之該醯胺鍵結（-CO-NH-）直接連接至二個芳族環，例如該對芳醯胺類。

該聚合型材料較佳包含聚酯，其可選自聚（對苯二甲酸乙二酯）（PET）、聚（對苯二甲酸丁二酯）（PBT）、聚（對苯二甲酸丙二酯）（PTT）、聚（萘酸乙二酯）（PEN）、聚（對苯二甲酸 1,4-環-伸己基二甲酯）（PCT）、聚（乙烯-共-對苯二甲酸 1,4-環伸己基二甲酯）（PETG）、共聚（對苯二甲酸 1,4-環伸己基二甲酯/對苯二甲酸乙二酯）（PCTG）、聚（對苯二甲酸 1,4-環伸己基二甲酯-共-異苯二甲酸酯）（PCTA）、聚（對苯二甲酸乙二酯-共-異苯二甲酸酯）（PETA）、聚乳酸（PLA）、聚（乙醇酸）（PGA）及其共聚物之摻合物。該聚合型材料較佳包含 PET 且更佳係實質上由 PET 組

成。

典型的可紡絲之縮合聚合物（諸如聚酯，例如 PET）可具有至多 250 或至多 200 個重複單元（例如至多 25,000 或至多 20,000 之分子量）。重複單元數目可以在 50-200，合適地 75-125 個重複單元範圍之間。典型之可紡絲聚合物可具有約 100 個重複單元。該縮合聚合物可以是直鏈且可以達到在紡絲及拉伸程序所引起之高度之定向及結晶度。

典型之可紡絲之聚酯類具有在 0.62 至 1 分公升/克範圍內之 IV。較佳之聚酯類具有在 0.5 至 1.2 分公升/克範圍內之 IV，當使用標準技術（例如 ASTM D4603-03）測量時。

該添加劑可以選自色素、安定劑、退光劑、抗靜電劑、光學增亮劑、加工助劑、光反射添加劑、防污添加劑、摩擦改良劑、抗氧化劑及阻燃添加劑。該添加劑較佳包含色素。該色素可以是染料或顏料。染料可以是特佳的。

該液態調合物可包括少於 80 重量%，合適地少於 70 重量%，較佳地少於 65 重量%，更佳地少於 60 重量%之該添加劑（例如色素）。典型地，該調合物包括 5-80 重量%之該添加劑（例如色素）。在該調合物中添加劑（選自色素、安定劑、退光劑、抗靜電劑、光學增亮劑、加工助劑、光反射添加劑、防污添加劑、摩擦改良劑、抗氧化劑、殺蟲劑及阻燃添加劑）之總量可以是多於 1 重量%，

適合地多於 2 重量%，較佳多於 5 重量%；典型地，添加劑總量在 5-80 重量%範圍內。在一具體例中，添加劑之總量可以在 20-60 重量%範圍內。為避免疑慮，該重量%是指不包括任何載劑（或類似者）之添加劑的重量%，該任何載劑（或類似者）在經併入該液態調合物之前可與該添加劑調合。

多於一種添加劑可被需要（且被包括在該調合物中）。例如，可需要染料及/或顏料之混合物以提供配合客戶要求之顏色。普遍添加至纖維之其他添加劑可包括光反射添加劑、抗靜電或防污物質、摩擦改良劑、抗氧化劑、阻燃添加劑等。這些可單獨地被添加或與有顏色之物質一同於一包裝物中被添加。

該方法可包括經由該液態調合物將少於 10 重量%，更合適地少於 5 重量%，較佳地少於 4 重量%之該選自上述者的添加劑（較佳是色素）導入該聚合型材料。經由該液態調合物可以導入至少 1 重量%之該添加劑（較佳是色素）。經由該液態調合物導入該聚合型材料之選自上述者之添加劑的總量可以是少於 10 重量%，更佳少於 5 重量%。使用上述方法所導入之添加劑之一般量典型是在 0.05-3 重量%範圍內。

該液態調合物可包括至少 20 重量%之載劑，例如單一型式之載劑。該調合物可包括 80 重量%或更少之載劑，例如單一型式之載劑。

較佳地，該載劑與該聚合型材料具有良好相容性。該

載劑與聚酯之相容性可藉由在形成模塑物時檢查所產生之濁度而評估。

一旦冷卻至室溫，較佳之載劑不易於過度地從聚合物模塑物移出。

較佳之載體給予低或最小之混濁，例如在該聚合型材料中於至多 5 重量%之濃度下，有少於 50%之濁度。

該方法可包含經由該調合物將少於 10 重量%，較佳地少於 6 重量%且更佳地少於 4 重量%之載劑導入該聚合型材料中。所導入之量可以是少於 3 重量%。

該調合物可隨意地包括用以改良儲藏期限及防止任何固體顆粒之沉積的分散劑。該分散劑可包含主幹（其功能是要提供與該載體相之相容性）及頭基團（其將該分散劑固定在該添加劑表面上）。該分散劑可選自具有該分子主幹及錨基團之功能範圍的單一分子或聚合型物質。

該液態調合物可包括少於 30 重量%，較佳地少於 20 重量%，更佳地少於 10 重量%，特別地少於 5 重量%之該分散劑。若該添加劑是染料，則可以不需要分散劑。

在該方法中，當該聚合型材料呈熔化態時，該液態調合物較佳被計量於該聚合型材料中。該聚合型材料可在擠出機中被熔化且該液態調合物可與該聚合型材料在該擠出機中或在其下游接觸。該液態調合物較佳以相對高壓力（5-120 巴）注入該聚合型材料中。合適地提供混合裝置以促進該液態調合物與聚合型材料之混合。藉由使用靜態或動力混合器，可以提供該混合裝置。在將液態調合物添

加至該聚合物之熔體相的應用中，亦即在小量低黏度流體需與大體積之高黏度流體混合的應用中，動力混合器是較佳的。模槽傳送混合器是特佳的，由於向下施加至該混合器長度上之高的分配混合力使所需之高切變程序能以可控制之方式被施加。在液態調合物與聚合型材料之接觸點下游，可以有紡絲裝置以將該聚合型材料紡絲以限定纖維。該一般設定可被使用以由熱塑性聚合物製作其他物件（例如片或膜），出口裝置會是經由該相關之塑模頭。

在該方法中被接觸之該聚合型材料可以由反應器（在內部之聚合反應中產生該聚合型材料）直接供應。因此，合適被使用之聚合型材料不包含丸粒或顆粒或其他分離的聚合型材料，但合適地包含由聚合反應器所得之熔化的聚合型材料，該聚合反應器係偶合至所述之用於該聚合型材料與液態調合物接觸之設備。

依照本發明之第二態樣，提供一種用於添加至聚合型材料的液態調合物，該液態調合物包含依照第一態樣所述之添加劑（例如色素）及載劑。

該調合物可具有該第一態樣之調合物的任何特性。

依照本發明之第三態樣，提供一種包含合併添加劑（例如色素）之聚合型材料的產物，其中該產物包括以下特徵之一或多者：

（a）依照第一態樣所述之形式的游離載劑；

（b）衍生自該載劑之殘基。

游離載劑（或殘基）可以藉由合適技術（例如由該產

物萃取，接著質譜分析或色層分析技術）偵測。

第三態樣之產物較佳是纖維，尤其是聚酯纖維。

依照本發明之第四態樣，提供一種合併第三態樣之產物的物件。第三態樣之產物可被紡織以定義至少部份的該物件。該物件可以是衣服。

依照第五態樣，提供一種製造纖維之方法，該方法包含將添加劑導入依照第一態樣所述之聚合型材料且將包括該添加劑之該聚合型材料紡絲以製造纖維，合適地實質連續長度的纖維，例如大於 5 公尺或 10 公尺。

該方法可包括將該聚合型材料由反應器（其中製造該聚合型材料）直接傳入擠出機。

較佳地，該聚合型材料是聚酯，例如聚對苯二甲酸乙二酯。

依照第六態樣，提供一種組合作件，其包含：

- （a）用於擠出聚合型材料之擠出機；
- （b）容納依照第一態樣所述之液態調合物的容器；
- （c）注射裝置，其在操作上連接至該容器而用於將由該容器所抽出之液態調合物注入該聚合型材料中或注入該擠出機下游；
- （d）用於混合液態調合物與聚合型材料之混合裝置。

該組合作件可另外包含用於在聚合反應中合適地由單體製造該聚合型材料的聚合反應器，該反應器在操作上係連接至該擠出機以用於將聚合型材料由反應器傳至擠出機。

該組合件可另外包含在該擠出機下游之紡絲裝置及注射裝置以用於接收已與該液態調合物接觸之聚合型材料且將該聚合型材料紡絲以製造纖維。

本文中所述之任何發明在作了適當修正後可與本文中所述之任何其他發明或具體例結合。

【圖式簡單說明】

圖 1 描述用於本發明之方法的設備。

【實施方式】

本發明之特定具體例現在將藉由實例，引用圖 1（其為纖維試產線(pilot fibre line)的概略代表）來描述。

以下材料在下文中被提及：

新戊四醇乙氧基化物 exSigma-Aldrich CAS No. 30599-15-6

三羥甲基丙烷乙氧基化物 exSigma-Aldrich Cas No. 30586-59-9

月桂酸 exSigma-Aldrich Cas No. 143-07-7

癸酸 exSigma-Aldrich Cas No. 334-48-5

N,N-（二環己亞胺）甲烷 exSigma-Aldrich Cas No. 538-75-0

4-二甲基胺基吡啶 exSigma-Aldrich Cas No. 1122-58-3

二氯甲烷 exSigma-Aldrich Cas No. 75-09-2

硫酸鎂 exSigma-Aldrich Cas No. 7487-88-9

PTIS－由 Croda 所銷售之名爲 CRODAMOL™ PTIS 之新戊四醇四異硬脂酸酯

PTO－由 Esterchem Ltd.所銷售之名爲 PS2057™ 之新戊四醇四油酸酯

PTC－銷售名爲 Crodamol PTC[LQ]之新戊四醇四辛/癸酸酯(pentaerythritol tetracaprylate/caprate)

PTL-EO－由 Colormatrix 在實驗室中所合成至 90%純度的新戊四醇四月桂酸酯

TTIS－由 Croda 所銷售之名爲 Crodamol TTIS[LQ]之三羥甲基丙烷三異硬脂酸酯

TTC-EO－由 Colormatrix 在實驗室中所合成至 89%純度的三羥甲基丙烷三癸酸酯乙氧化物(trimethylolpropane tricaprate ethoxylate)

TDTM－由 Phoenix Chemical Inc.所銷售之名爲 Pelemol™ TDTM 之 1,2,4-苯三甲酸三-正-十三酯

TOTM－由 Polynt SA 所銷售之名爲 DiPlast TM8 之 1,2,4-苯三甲酸三辛酯

在本文中提及之液態載體在商業上是可獲得的及/或可在與以下實例 A 及 B 之方法相同或類似的方法中製造。

表 1 摘述上述液態載體的特性。

材料	酯之烷基鏈長	酯主鏈數	計算之分子量
PTIS	18	4	1202
PTO	18	4	1194
PTC	8/10	4	685
PTL-EO	12	4	1525
TTIS	18	3	934
TTC-EO	10	3	912
TDTM	13	3	757
TOTM	8	3	547

表 1

一般而言，用於該方法之設備可以如圖 1 中所述的。可以使用注射設備 4（例如模槽傳送混合器）以在位置 2 上將含有載劑及添加劑之液體被注入至 PET 熔體中。塑模頭壓力可在位置 3 上被評估。該混合物經由紡絲頭 6 被紡絲。

在以下，實例 1 描述載劑之熱重量分析（TGA），這是與該載劑是否可在使用時於塑模出口不利地發煙有關。實例 2 及 3 描述可如何評估經紡絲之樣品的特性黏度及纖維韌度。實例 4 至 12 描述調合物及/或對廣範圍之調合物的試驗以說明較佳載劑的優點。實例 13 及 14 描述在纖維形成中所用之調合物。

實例 1－TGA 重量保留率之測定

使用 TA 儀 TGA Q500，該實例之液態載體的 TGA 重量保留率藉由以下方式測定：將 10 毫克之所選載體放置

在 TGA 樣品秤盤且記錄以 20°C /分鐘之速率在由 40°C 加熱至 295°C 時的重量損失，然後將該樣品保持在 295°C 下 30 分鐘。在此加熱循環後記錄該 %重量保留率。

實例 2－特性黏度（IV）之測定

使用 ASTM D4603 在 30°C 下（0.5 重量/體積之濃度，溶劑：60/40 苯酚/四氫乙烷）測定 PET 纖維樣品之特性黏度。

實例 3－纖維韌度之測定

使用 Instron 3365，在 20°C 及 250 毫米/分鐘之延長速率下（ASTM D885）測定該纖維樣品之韌度。

比較用實例 4－無載劑之處理及試驗

中等定向（MO）之聚對苯二甲酸乙二酯（PET）纖維樣品藉由以下方式製造：在 285°C 下，經由 30 毫米擠出機（L/D 比率為 24/1），熔化擠出已在 170°C 下乾燥 4 小時之 PET（Equipolymers C93）樣品，該擠出機配備模槽傳送混合器（CTM）及 72 孔（孔直徑 0.4 毫米）紡絲盒。所擠出之纖維以 2500 公尺/分鐘速率由紡絲盤拉出。表 2 記錄依照實例 3 所測量之該纖維的抗張性及依照實例 2 所測量之該纖維的 IV。

比較用實例 5－在比較用載劑存在下之處理及試驗

使用實例 4 中之纖維擠出方法以製造含 1.5% PTC 的 MO PET 纖維樣品，該 PTC 藉由注入該 CTM（混合器速度 45 rpm）中而完全分散於該熔化的聚合物中。所擠出之纖維以 2500 公尺/分鐘速率由紡絲盤拉出。在擠出期間，在該塑模板處偵測到煙及令人不悅之氣味。表 2 記錄依照實例 3 所測量之該纖維的抗張性及依照實例 2 所測量之該纖維的 IV。

比較用實例 6、7 及 8— 在載劑存在下之處理及試驗

分別使用 1.5% PTO、1.5% PTIS 及 1.5% TDTM，重複實例 5 之方法以製造纖維。表 2 記錄依照實例 3 所測量之該纖維的抗張性及依照實例 2 所測量之該纖維的 IV。

比較用實例 9— 在比較用載劑存在下之處理及試驗

重複實例 5 之方法以製造含 1.5% TOTM 之纖維樣品。在擠出期間，在該塑模板處觀察到明顯程度的煙。表 2 記錄依照實例 3 所測量之該纖維的抗張性及依照實例 2 所測量之該纖維的 IV。

比較用實例 10 至 12— 在載劑存在下之處理及試驗

分別使用 1.5% PTL-EO、1.5% TTIS 及 1.5% TTC-EO，重複實例 5 之方法以製造纖維。表 2 記錄依照實例 3 所測量之該纖維的抗張性及依照實例 2 所測量之該纖維的 IV。

實例	載體系統	閃點 COC (°C)	TGA 重量 保留率 (重量%)	塑模 壓力 (巴)	特性 黏度 (分公 升/克)	纖維 韌度 (cN/dtex)	在塑模出口 之發煙觀察
比較用 實例 4	無	-	-	75	0.657	2.41	無
比較用 實例 5	1.5% PTC	≥ 270	73.58	46	0.601	1.93	煙及氣味
實例 6	1.5% PTO	≥ 285	95.61	59	0.633	2.15	無煙
實例 7	1.5% PTIS	≥ 300	97.60	59	0.632	2.22	無煙
實例 8	1.5% TDTM	≥ 275	87.56	58	0.623	2.14	可忽略之煙
比較用 實例 9	1.5% TOTM	≥ 250	58.15	55	0.616	2.06	明顯的煙
實例 10	1.5% PTL-EO	≥ 285	88.30	57	0.618	2.10	可忽略之煙
實例 11	1.5% TTIS	≥ 300	97.23	60	0.628	2.26	無煙
實例 12	1.5% TTC-EO	≥ 285	87.50	58	0.619	2.16	可忽略之煙

表 2

表 2 也詳述依照 ASTM D92（克里夫蘭敞口杯（COC）方法）測得之每一載劑的閃點，這是與該載劑在使用時之熱安定性有關。另外，該表詳述在圖 1 中之點 3 處所測量之該聚合物熔體的塑模頭壓力降。隨著該塑模頭壓力降低，彼開始影響經紡絲之纖維的性質且增加纖維破裂率。

由表 2 之結果應註明以下：

（a）較佳之載體在該塑模出口處不顯出或顯出可忽

略之煙，但比較用實例 4、5 及 9 不利地顯出明顯的發煙及/或氣味；

(b) 較佳之載體具有 $\geq 275^{\circ}\text{C}$ 之閃點；

(c) 較佳之載體比該比較用實例顯出較高之 TGA 重量保留率；

(d) 較佳載體的使用導致比該比較用實例更高之塑模壓力；

(e) 較佳載體的使用導致較高之聚合物 IV，此接近於當不使用載體時之聚合物 IV；

(f) 較佳載體之使用導致高的纖維韌度。

實例 13－合併白顏料之纖維織絲的製備

使用高應變分散器，將 700 克之二氧化鈦（Hombitan LC-S）、128.9 克之 TDTM、128.8 克之 PTIS、得自 Lubrizol 之 40.3 克的 Solsperse 3000 顏料分散劑、1 克之 Irganox 1010（抗氧化劑）及 1 克之 Doverphos S9228T（抗氧化劑）的分散液混合 2 分鐘，直至所有成份完全被分散。該分散液在 20°C 下具有 10,100 cP 之布氏黏度（心軸 7，20rpm）。35 克之該分散液與 1000 克之乾 PET 丸粒（Equipolymers C93）混合且在 285°C 下在配備 72 孔（孔直徑 0.4 毫米）紡絲盒之 30 毫米擠出機（L/D 比率為 24/1）上擠出成為纖維。該擠出機纖維由該紡絲盤以 2800 公尺/分鐘之速率拉出。

在該纖維之擠出期間，在該塑模板處沒有觀察到發

煙。依照實例 3 所測量之該纖維產物的韌度是 2.18cN/dtex。該纖維之代表性的樣品係藉由光學顯微鏡檢查，其顯示該二氧化鈦顏料極良好地分散在整個纖維纖維絲中。

實例 14—合併黑顏料之纖維纖維絲的製備

使用 Eiger 珠粒磨機（直徑 1 毫米玻璃珠），將 300 克之碳黑（Monarch 430）、4180 克之 PTIS、60 克之 TOTM、160 克之 Tegomer DA100N、60 克的 Solplus（TM）K240（顏料分散劑）、1 克之 Irganox 1010（抗氧化劑）及 1 克之 Doverphos S9228T（抗氧化劑）的分散液混合且研磨 45 分鐘，直至所有成份完全被分散且該分散液之粒子尺寸（藉由光學顯微鏡測定）小於 5 微米。該經研磨之分散液在 20℃ 下具有 15,100 cP 之布氏黏度（心軸 7，20rpm）。使用實例 4 中之擠出方法以製造 MO PET 纖維樣品，其含 2% 之此碳黑分散液，該碳黑分散液藉由注入該 CTM（混合機速度 80rpm）完全分散於該熔化的聚合物中。該擠出機纖維由該紡絲盤以 2800 公尺/分鐘之速率拉出。

在該纖維之擠出期間，在該塑模板處沒有觀察到發煙。依照實例 3 所測量之該纖維產物的韌度是 2.015cN/dtex。該纖維之代表性的樣品係藉由光學顯微鏡檢查，其顯示該碳黑顏料極良好地分散在整個纖維纖維絲中。

因此，由以上顯見：可以使用較佳載劑以有利地製造合併顏料（或其他添加劑）之纖維纖維。

本發明不限於前述具體例之細節。本發明延伸至在本說明書（包括任何所附之申請專利範圍、摘要及圖）中所揭示之特徵的任何新穎者或任何新穎的結合，或延伸至所揭示之任何方法或程序之步驟的任何新穎者或任何新穎的結合。

【符號說明】

2：液體注入 PET 熔體的位置

3：塑模頭壓力可被評估之位置

4：注射設備

6：紡絲頭

申請專利範圍

1. 一種將添加劑導入聚合型材料之方法，其包含：

A) 選擇包含添加劑及載劑之液態調合物；

B) 使該液態調合物與該聚合型材料接觸；

C) 熔化處理該聚合型材料；

其中該載劑係烷氧基化之三羥甲基丙烷三酯類，其中該酯係衍生或可衍生自烷氧基化之三羥甲基丙烷與具有 C₈ 至 C₂₂ 碳鏈長度之羧酸的反應；

其中在液態調合物與聚合型材料之接觸點下游，具有用於將該聚合型材料紡絲以界定纖維之紡絲裝置。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該載劑具有以下性質之一或多種：

性質 1-適合依照 ASTM D92 克里夫蘭敞口杯 (COC) 方法測得之閃點高於 272°C；

性質 2-藉由如實例 1 中所述之熱重量分析 (TGA) 所測定之%重量保留率大於 80 重量%；

性質 3-依照 ASTM D1078，在 760 毫米汞柱下之沸點在 650 至 1150°C 之範圍內；

性質 4-依照 ASTM D97 所測量之傾點在 -55°C 至 0°C 之範圍內；

性質 5-使用布氏黏度計、心軸 2、20rpm 在 20°C 下所測量之黏度在 50-3500cP 範圍內；

性質 6-藉由以聚苯乙烯標準所校正之凝膠滲透層析法 (GPC) 測得之數目平均分子量在 600-1800 克/莫耳範圍

內；

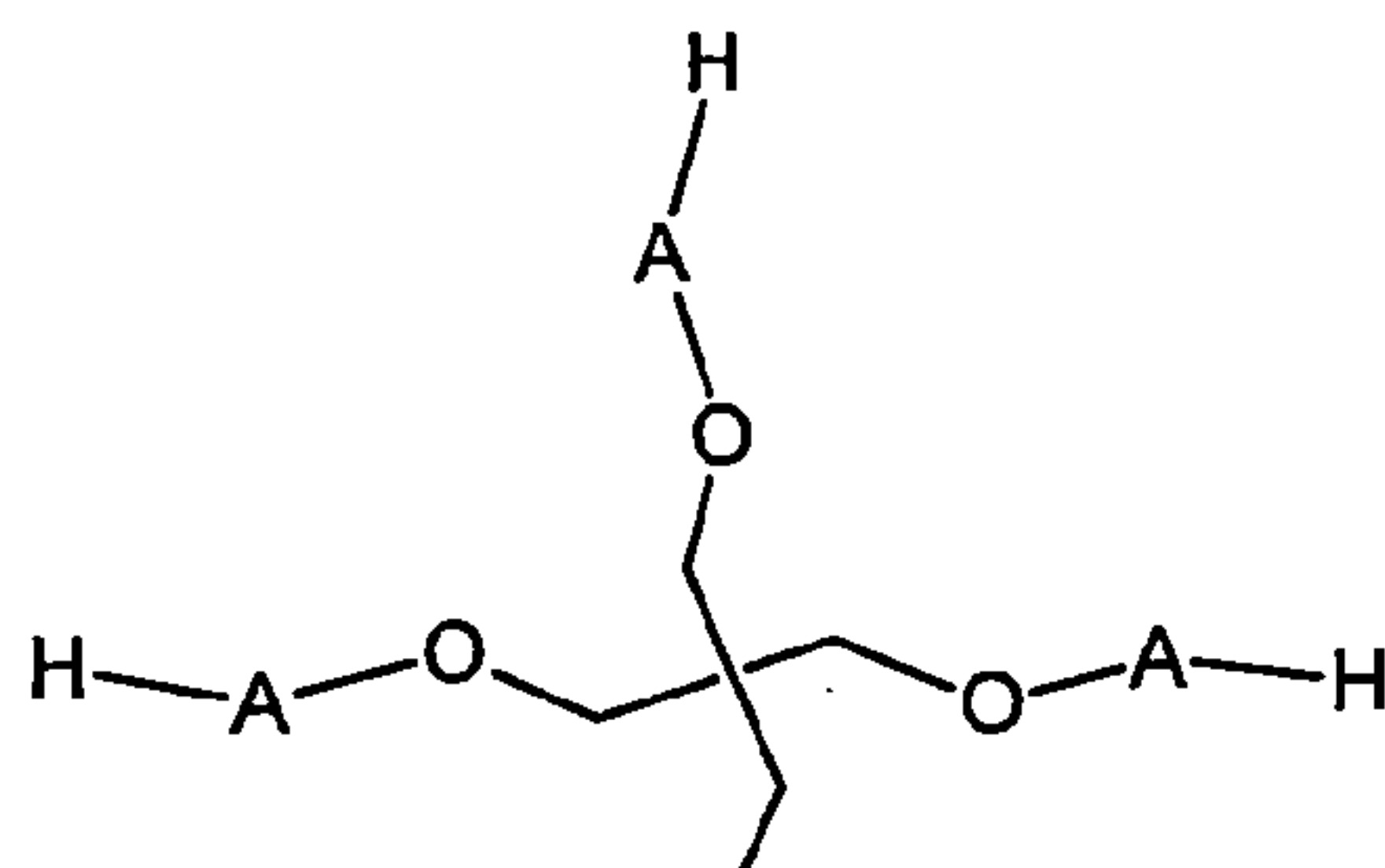
性質 7-由其理想化分子結構所計算之分子質量在 600-1800 克/莫耳範圍內。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中選擇該載劑以使定義為：

$$\frac{\text{使用1.5重量\%載劑及所選之聚合型材料所紡成之纖維的韌度}}{\text{使用所選之聚合型材料卻無載劑所紡成之纖維的韌度}}$$

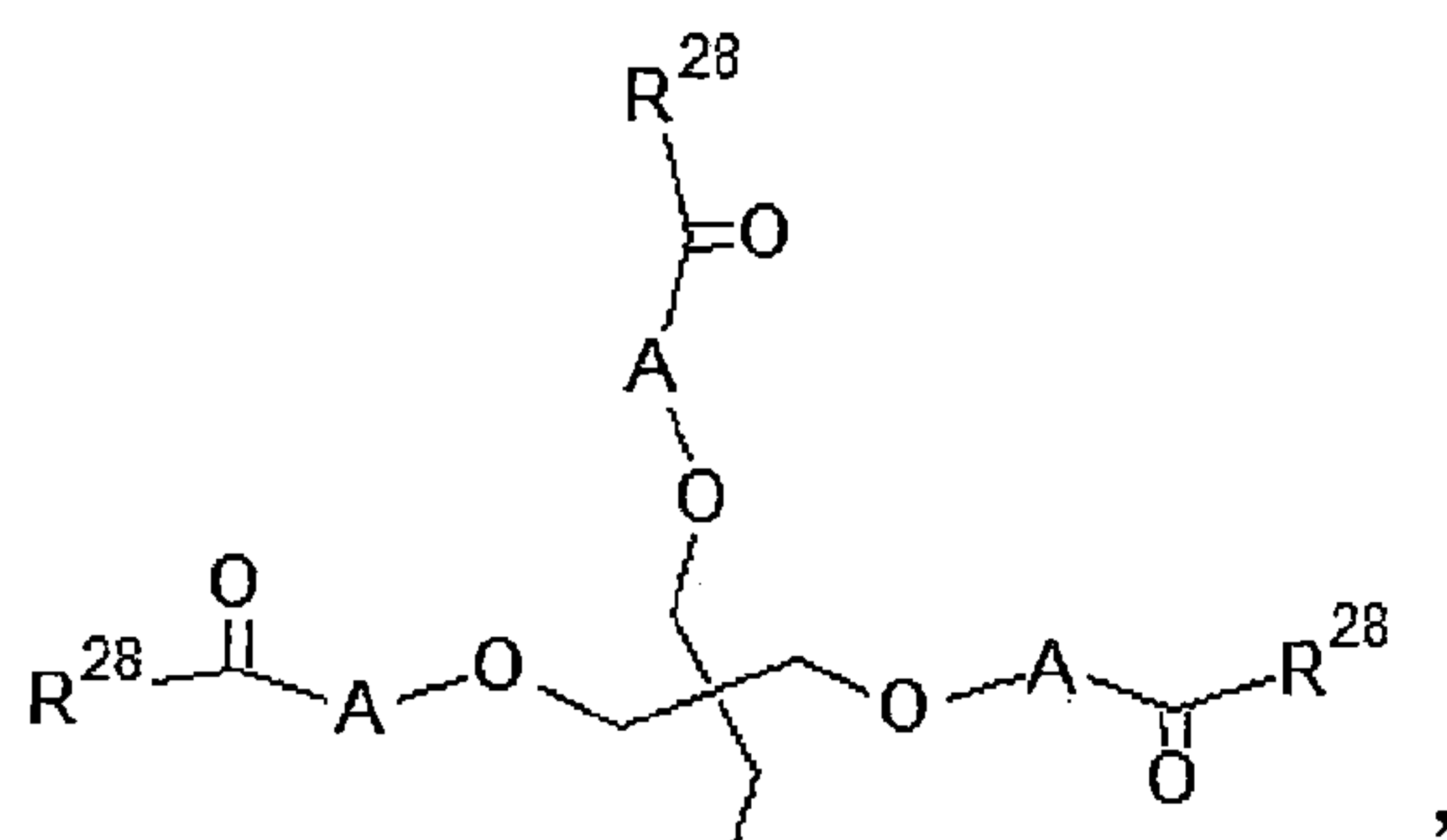
之韌度比率是至少 0.87。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該烷氧基化之三羥甲基丙烷具有下列結構：



其中 A 是 $[-O-CH_2-CH_2-]_x-[-O-CH_2-CH(CH_3)]_y-[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-]_z-$ ，其中 x、y 及 z 可獨立地在 0 至 15 之間，以致 $x+y+z$ 大於 0 且少於或等於 15 且其中在該結構中所有的烷氧基化之單元的總數是在 3 至 45 之間。

5. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中該載劑之通式係



其中每一 R^{28} 表示 C_7 至 C_{21} 之隨意經取代之直鏈或支鏈型烷基。

6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該載劑係三羥甲基丙烷三癸酸酯乙氧化物 (trimethylolpropane tricaprato ethoxylate)。

7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該聚合型材料包含聚酯。

8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，該方法包括經由該液態調合物將以該聚合型材料之重量為基準計至少 0.05 重量%且少於 10 重量%之添加劑導入該聚合型材料。

9. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該方法包括經由該液態調合物將以該聚合型材料之重量為基準計 0.05 重量%至 3 重量%之添加劑導入該聚合型材料；且，其中該液態調合物包括至少 20 重量%之載劑及 80 重量%或更少之載劑。

10. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中，在該方法中，當該聚合型材料處於熔化狀態時，將該液態調合物配量加入該聚合型材料。

11. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中混合裝置係經提供以促進該液態調合物與聚合型材料之混合。

12. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該液態調合物係在 5 至 120 巴下經注入該聚合型材料中。

13. 一種包含合併色素之聚合型材料之產物，其中該產物包括如申請專利範圍第 1 至 12 項中任一項所述之載劑，該載劑係游離，且其中該載劑係烷氧基化之三羥甲基丙烷三酯類，且其中該產物係纖維。

14. 一種組套件，其包含：

(a) 用於將聚合型材料擠出之擠出機；

(b) 容納如申請專利範圍第 1 項中所述之包含添加劑及載劑之液態調合物的容器，其中該添加劑係色素；

(c) 注射裝置，其在操作上連接至該容器而用於將由該容器所抽出之液態調合物注入該聚合型材料中或注入該擠出機下游；

(d) 用於混合液態調合物與聚合型材料之混合裝置；

(e) 紡絲裝置，其在擠出機及注射裝置下游以接受已與該液態調合物接觸之聚合型材料並紡絲該聚合型材料以製造纖維。

圖式

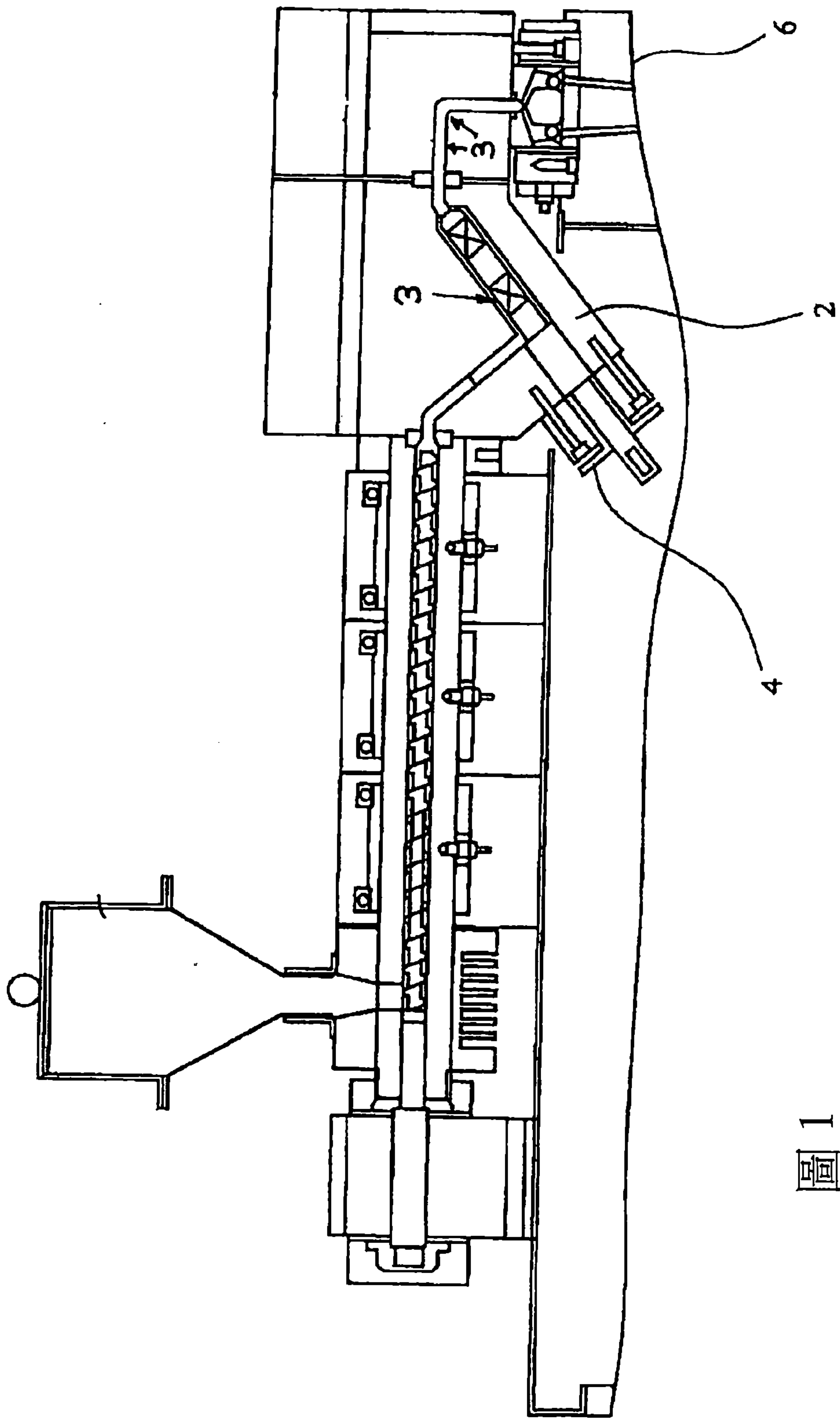


圖 1