

公告本

申請日期	87.1.23
案 號	8710 6211
類 別	C08L6%, C08K3/04, B29D 23/60

(以上各欄由本局填註)

專利申請案第 87106211 號
 ROC Patent Appln. No. 87106211
 中文說明書修正第 1, 2-1, 3, 9 及 14 頁- 附件二
 Amended Pages 1, 2-1, 3, 9 and 14 of the Chinese Specification - Encl. II
 (民國 89 年 1 月 24 日修正並送呈)
 (Amended & Submitted on January 24, 2000)

修正
 89.1.24 補充
 A4
 C4

455614

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用於吸收紅外線輻射之聚酯組成物，用於製造吸收紅外線輻射之塑膠瓶之聚酯瓶子雛形，可吸收紅外線輻射之塑膠瓶及將瓶子雛形吹模成塑膠瓶之方法
	英 文	Polyester Composition Useful for Absorbing IR Radiation, Polyester Bottle Preform for Making Plastic Bottle wherein Said Bottle Preform Absorbs IR Radiation, Plastic Bottle Capable of Absorbing IR Radiation and Method of Blow Molding a Bottle Preform into a Plastic Bottle
二、發明 創作人	姓 名	1. 武歐帝 Audrey C. Wu 2. 麥吉德 Gerald W. McNeely 3. 黃曉燕 Xiaoyan Huang
	國 籍	1. - 2. 美國； 3. 中華民國
三、申請人	住、居所	1. 美國南卡羅萊納州吉維市克多平路 5 號 5 Crystal Springs Rd. Apt. 815, Greenville, SC 29615 U.S.A. 2. 美國南卡羅萊納州史坦市米多布路 707 號 707 Meadowbrook Dr., Spartanburg, SC 29307 U.S.A. 3. 美國北卡羅萊納州夏洛市奇密路 9905 號 9905 Chimney Corner Ct., Charlotte, NC 28210 U.S.A.
	姓 名 (名稱)	HNA 持股公司 HNA HOLDINGS, INC.
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐澤西州華倫市因迪班路 30 號 30 Independence Blvd., Warren, NJ 07059, U.S.A.
三、申請人	代 表 人 姓 名	卡麥克(Michael A. Caputo)

裝

訂

線

455614

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

美 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☒有 ☐無主張優先權
①西元1997年4月23日 08/839,005
②西元1997年6月9日 08/871,744

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

本申請案是延續 1997 年 4 月 23 日所提出申請的 USSN08/839,005 部分。

發明領域

本發明關於包裝用聚合物，特別是由包裝用聚合物組成物所製成的瓶子，和特別是具有改良之紅外線(IR)吸收特徵的聚酯聚合物組成物。更特別的是本發明關於一種包含石墨以作為紅外線吸收物質的聚酯聚合物組成物。本發明欲使用聚酯聚合物組成物製造具有可接受顏色和澄清度和良好物理性質以及改良之紅外線吸收性質為主要特徵的塑膠瓶。

先前技術

熟知使用聚酯組成物作為包裝用物質，特別是包含聚伸乙烯對苯二酸酯組成物一般相當於作為薄膜形式“PET”，塑膠瓶和其他容器。塑膠瓶用於加壓流體如碳酸飲料，例如軟性飲料或礦泉水，和用於非碳酸、非加壓飲料中。為了製成塑膠瓶，擠壓聚合物，然後製成碎片。藉工業界已熟知的射出製模技術，將該碎片製成瓶子雛形。然後再加熱此雛形並將其吹成可形成瓶子最終形狀之塑模。在吹模步驟中，使聚酯組成物至少在瓶子側壁和底部發生雙軸定向作用並造成頸部較低的角度。雙軸定向作用提供

五、發明說明(2)

瓶子強度，使其在使用期間可抵抗內部壓力所造成的變形，以及在工業標準儲存壽命期間可適當地包含流體。

總而言之，一般以改良之 PET 樹脂為基料的普通聚酯片被送至塑膠瓶製造商，其將該聚合物射出製模成瓶子雛形。該雛形必須在約 105°C 下再加熱，並且吹模成瓶子的形狀。在工業界，降低加熱該雛形的所需能量和讓雛形快速地達到約 105°C 之想要的吹模溫度是特別需要的。當然，吹模溫度隨不同聚酯組成物而改變，例如聚伸乙烯萘二甲酸酯需要一個不同的吹模溫度。

一般可利用市面上所獲得的石英紅外線燈達到加熱普通聚酯雛形至約 105°C 的目的，其中石英紅外線燈的放射範圍在近紅外線區(NIR)和紅外線區(IR)，將其更清楚的解釋於後。PET 對紅外線輻射的吸收很低，因為 PET 只吸收如後所描述的一定頻率之紅外線輻射。所以加熱 PET 的速率是隨聚合物樹脂吸收紅外線輻射的能力而變化，而 PET 組成份中任何可改良紅外線輻射吸收度的成份對瓶子製造商而言是具有商業用處的。

給 Tindale 和發給 ICI 的美國專利 5,409,983；5,419,936 和 5,529,744，揭示一種包含紅外線輻射吸收物質的聚酯組成物，其中該吸收物質包含本質上吸收 0.5 微米至 2 微米之波長範圍(NIR 和 IR)輻射的合適金屬，以實質降低聚合物或

五、發明說明(3)

瓶子離形再加熱的時間。合適的金屬包括銻、錫、銅、銀、金、砷、鎘、汞、鉛、鈮、鉑或一種或多種這些金屬的混合物。為了最佳應用，金屬銀、金、砷、鎘、汞、鉛、鈮和鉑不是太貴，就是會危害環境，所以這些金屬並不特別常用。較想要的金屬是銻、錫或銅中之一種或多種，其中以銻為特別有用。

給 Pengilly 和最初發給 Goodyear 的美國專利 4,408,004 和 4,535,118，揭示一種改良之紅外線吸收物質包含其中的聚酯。所提到的紅外線吸收物質只有包括特定種類如槽法碳黑和爐黑之碳黑。碳黑的平均粒徑為從 10 至 500 毫微米和每百萬份重之所用聚酯，其濃度為 0.1 至 10 份重。此組成物實質上也可降低加熱離形至近 105°C 所需時間。

給名為 Shimotsuma 等人和發給 Teijin 股份有限公司的歐洲專利申請案 EPA739,933，揭示一種聚酯樹脂組成物，其包含作為雷射感光劑之平均粒徑為 0.1 至 50 微米的石墨。此專利不承認石墨對吸收紅外線輻射是有用的。此專利也不與瓶子離形、包裝用材料或塑膠瓶有關。事實上，此發明與電子或電子零件的印刷技術有關。

發明概述

最寬廣的意義中，本發明包括一種含石墨的聚酯樹脂，其中石墨粒徑為使其均勻分散於樹脂中時，不容易以肉眼見

五、發明說明(4)

到，並且每百萬份重之聚酯樹脂中，其存在量為從3至60份重(ppm)。

在最寬廣的意義中，本發明包括一種加熱聚酯樹脂或聚酯瓶子雛形的方法，其以：以紅外線曝照聚酯樹脂或聚酯瓶子雛形一段足夠的時間，以加熱聚酯樹脂或聚酯瓶子雛形至高於周溫，其中聚酯樹脂或聚酯瓶子雛形包含3-60ppm石墨粒子，當石墨粒子均勻分散於其中時，不容易以肉眼見到。

在最寬廣的意義中，本發明也包括一種瓶子雛形，其以IR加熱器加熱至想要的吹模溫度，並且吹模成塑膠瓶形狀，該瓶子雛形是由含石墨粒子的聚酯所製成的，其中石墨粒徑非常地小，當其均勻分散於其瓶子雛形中時，不容易以肉眼見到。以聚酯樹脂為基準，石墨粒子的存在量為從3至60份重(ppm)。

在最寬廣的意義中，本發明也包括一種由含石墨粒子的聚酯所製成的塑膠瓶，該石墨粒子非常小，當其均勻分散於塑膠瓶子中時，不容易以肉眼見到，並且以聚酯量為基準，其使用量為從3至60ppm。

圖片簡述

五、發明說明(5)

圖 1 是一張 PET 吸收光譜圖，其以 IR 波長對 PET 的吸收係數(1/厘米)作圖。

圖 2 是一張吹模視窗總功率百分比的柱狀圖，其以 IR 燈的總功率對控制組和 5ppm、7.5ppm、10ppm、15ppm 和 20ppm 石墨/聚合物組成物作圖。

圖 3 是一張吹模視窗總功率的柱狀圖，其以雛形溫度(以 $^{\circ}\text{C}$ 表示)對控制組和 5ppm、7.5ppm、10ppm、15ppm 和 20ppm 石墨/聚合物組成物作圖。

圖 4 是一張加熱雛形至 105°C 之最大功率百分比對雛形中以 ppm 所表示之石墨含量所作的圖形。

較佳具體實例描述

紅外線輻射包括從 0.8 微米至 500 微米之波長，其一般被分成近紅外線(NIR0.8 至 2.5 微米)，中紅外線 IR(2.5 至 50 微米)和遠 IR(50 微米-500 微米)。因為紅外線輻射滲透至聚合物內部使分子震動產生加熱作用，而不藉熱傳導加熱聚合物。

聚酯和特別是聚伸乙烯萘二甲酸酯(PET) 一般藉紅外線輻射加熱比藉傳導加熱快和較均勻，但 PET 只吸收少部份

五、發明說明(6)

的 IR 波長。如圖 1 所表示的，其以吸收係數(1/厘米，其為 IR 輻射滲透的深度)對 IR 波長(以為米表示)作圖，清楚地表示出 PET 主要吸收約 5.9 和約 8.7 至 9.1 的 IR 波長。這些波長相當於聚酯中被紅外線輻射激發的特殊鍵。從圖 1，可容易地看出若可將聚伸乙烯萘二甲酸酯改良，使其可吸收更多的 IR 波長，則在離形和塑膠瓶操作中，只需較少時間便可將其加熱至近 105°C。

當然，以成型的塑膠瓶仍需要呈現良好的澄清度。在本發明石墨例子中，若 IR 吸收物質的粒徑太大，然後粒子會散射可見光波長並且造成瓶子出現混濁和不澄清，特別是由一個美學的觀點來看。若想要製造一個塑膠半透明的瓶子，其可作為一些特定種類的軟性飲料之棕色或綠色的瓶子，或酒精性飲料如啤酒的瓶子，然後石墨粒徑和含量並不很重要。但是，工業界不要讓肉眼看得見的任何粒子出現，即使在半透明有色的瓶子中。可遮蔽石墨粒子的非半透明有色瓶子可使用寬廣尺寸範圍之石墨，只要石墨不會出現在瓶子表面。此種瓶子可達到使用較少能量加熱瓶子離形以吹模的主要目的。

碳之結晶性同素異形的石墨最常以小片狀形式存在。對於澄清的瓶子，石墨的最大粒徑應大於約 0.5 μ m(微米)，並且不容易以肉眼看出(為其上限)。較佳的石墨粒徑範圍為 0.6-8 微米。

五、發明說明(7)

石墨的用量範圍可從 3ppm 高達 60ppm，以樹脂重為基準。但是，最好是澄清瓶子時，具有近 40ppm 或更多石墨(以樹脂重為基準)時會產生煙灰色至深灰色的瓶子。此顏色為有色瓶子所能接受時，本發明欲包括含此，本發明常用範圍為 5 至 20ppm 的石墨和較佳係 8 至 12ppm。若想要，可製造包含相當高濃度的石墨量之聚合物組成物或其原料的母體混合物，接著與聚合物混合以達到聚合物中想要的石墨量。

合適的聚酯是由包含至少 65 莫耳%，最好是至少 70 莫耳%，較佳係至少 75 莫耳%，其中以至少 95 莫耳%為最佳之對苯二酸或 C1-C4 二烷基對苯二酸酯的二酸或二酯成份，和包含至少 65 莫耳%，最好是至少 70 莫耳%，較佳係至少 75 莫耳%，其中以至少 95 莫耳%為最佳之乙二醇的二醇成份反應所製得。最好是二酸成份為對苯二酸和二醇成份為乙二醇。所有二酸成份莫耳百分比共為 100 莫耳%，所有二醇成份莫耳百分比共為 100 莫耳%。

其中聚酯成份是經一種或多種異於乙二醇之二醇成份改良，適合想要的聚酯二醇成份為選自 1,4-環己烷二甲醇，1,2-丙烷二醇，1,3-丙烷二醇，1,4-丁烷二醇，2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇，1,6-己烷二醇，1,2-環己烷二醇，1,4-環己烷二醇，1,2-環己烷二甲醇，1,3-環己烷二甲醇，Z,8-雙(羥基甲基)-

五、發明說明(8)

三環-[5.2.1.0.] -癸烷，其中 Z 代表 3、4 或 5；和二醇的鏈上包含一個或多個氧原子，如二乙二醇，三乙二醇，二丙二醇，三丙二醇或這些的混合物和類似物。一般而言，這些二醇包含 2 至 18，最好是 2 至 8 個碳原子。環脂肪族二醇可用於其順式或反式組態中或兩種形式的混合物。常用的改良二醇成份為 1,4-環己烷二甲醇或二乙二醇或這些的混合物。

聚酯成份經一種或多種異於對苯二酸的酸成份改良，適合線性聚酯的酸成份(脂肪族、脂環族或芳香族二羧酸)是選自例如，異苯二酸，1,3-環己烷二羧酸，丁二酸，戊二酸，己二酸，癸二酸，1,12-正十二烷基二酸，2,6-萘二羧酸，二苯甲酸或這些和類似物的混合物。在聚合物的製備上，經常喜歡使用其之官能酸衍生物如二羧酸的二甲基、二乙基或二丙基酯。這些酸的酸酐或酸鹵化物也可實際使用。與對苯二酸相比，這些酸改良劑一般會防止結晶作用。

本發明也特別嘗試至少 85 莫耳%衍生自對苯二酸或二甲基對苯二酸酯之對苯二酸酯與任何上述共單體反應所製得經改良的聚酯。所有二酸的莫耳%為 100 莫耳%，所有二醇之莫耳%為 100 莫耳%。

除了由對苯二酸(或二甲基對苯二酸酯)和乙二醇所製造的聚酯，或如上所陳述之經改良的聚酯，本發明也包括使

五、發明說明(9)

用 100% 之芳族二酸如 2-6 萘二羧酸或二苯甲酸或其二酸酯，和藉至少 85 莫耳%之源自這些芳族二酸/二酯的二羧酸酯芳族二酸與上面任何共單體反應所製成的經改良聚酯。

普通製造聚伸乙烯對苯二酸酯的方法是為工業者所熟知，其包括對苯二酸與乙二醇在近 200 至 250°C 的溫度下反應，形成單體和水。因為是可逆反應，水被連續地除去，驅使反應朝向生成單體。接著，單體經由聚縮合反應形成聚合物。在對苯二酸與乙二醇反應期間，不需要有觸媒存在。一般而言，在聚縮合反應期間，觸媒最好是銻。利用二酯，其他二酸或其他二醇可便利地使用各種工業者所熟知觸媒。本發明接受以任何普通方法製造本發明聚酯的方法。

在製造瓶子雛形和由雛形製成塑膠瓶時，經常想要製造最乾淨最澄清的聚合物。所以，使用愈少的添加劑，所製得的聚合物愈澄清。另一方面，有時想要製造有色塑膠瓶或具有其他想要的特徵之瓶子，所以使用各種普通已知的添加劑也包括在本發明範圍中。所以，一般在聚縮合反應終了或近反應終了期間，可加各種色素、染料、填料、接枝劑、防結晶劑和其他種類的試劑至聚合物中。確實想要的添加劑和反應中放入處並非本發明的一部份，和此技術為工業者所熟知。可使用任何普通方法和這些工業技術者可在各種添加劑放入系統中做挑選以達到想要的結果。

五、發明說明(10)

任何時間皆可將石墨放入聚酯製造程序中。例如，若二酸和乙二醇反應，可在酯化反應期間或在聚縮合反應期間放入石墨。因為石墨主要以類似小片狀結構存在，其自然地將其本身朝向射出製模成瓶子雛形的方向，和製造塑膠瓶期間，朝向吹模的方向。此代表小片狀本身排入雛形壁或塑膠瓶壁使其主要表面相當於瓶子雛形或塑膠瓶的主要表面。此種排列的優點展現在瓶子雛形受紅外線輻射照射時。曝露其最大表面積於紅外線輻射因而吸收輻射的方式排列之石墨可對輻射吸收較佳。

再加熱雛形所需能量視適當的拉伸吹模瓶子之溫度而定。若溫度太低，瓶子會有珍珠光澤外表，若溫度太高，瓶子會有混濁的外表。此溫度差稱為吹模視窗。在商業操作上，IR 加熱燈的能量是設在加熱雛形至吹模視窗中間的溫度。圖 4 顯示在 Sidel SBO 2/3 製造機中，加熱含石墨的雛形至溫度 105°C 所需的能量，和氫氧化銨水溶液在密封反應槽中於 $200\pm 5^{\circ}\text{C}$ 下近 2 小時，然後水解產物的液體部份以氣體色層分析法進行分析。氣體色層分析裝置是由 Hewlett Packard 所獲得之 FID 偵測器(HP5890, HP7673A)。氫氧化銨為 Fisher 科技公司所製造的 28 至 30 重量%之氫氧化銨和其為試藥級。

非結晶聚合物的 CEG(羰基末端基團)值是可由溶解非結

五、發明說明(11)

晶聚合物樣品於試藥級苯甲醇，和以 0.03N 氫氧化鈉/苯甲醇溶液滴定成酚紅指示劑的紫色終點測得。所得結果記錄為每仟克的樣品的氫氧化鈉毫當量數。

分析以百萬分之幾表示之非結晶聚合物中乙醛是由所獲得的非結晶聚合物之相對樣品所測得，低溫實驗磨碎聚合物(利用液態氮)使非結晶聚合物通過數十篩孔的篩子，但可用 25 篩孔的篩子收集。然後在密閉系統中，將經秤重的部份加熱至 106°C 90 分鐘以放出乙醛。然後以氣體色層分析法分析密閉系統中空間頭的乙醛含量(headspace)和由其測得以百萬分之幾表示的乙醛量。所用的氣體色層分析法裝置是與 DEG 分析所用的裝置相同。

非結晶聚合物中觸媒和多價螯合劑的含量測定是使用 DC 電漿放射光譜儀所測得。所用的光譜儀是由麻州 Andover 市的 Spectrometric 公司所製造的，其機型為 Spectraspan III 高電壓 DC 電漿放射光譜儀。將非結晶聚合物的樣品放在盒子中，再將盒子放入光譜儀中，測定所存在之各觸媒和多價螯合劑的基線和斜率。實例中所用的觸媒是銻(Sb)、錳(Mn)和鈷(Co)以及多價螯合劑為磷(P)。

也測定玻璃轉化溫度(T_g)、熔化溫度(T_m)、最大結晶速率的溫度(T_c)。利用示差掃描熱量法(DSC)測量在玻璃、結晶速率和熔點變化時的溫度。溫度增加/降低的速率是每分鐘

五、發明說明(12)

10°C。所用的 DSC 是由 Perkins Elmer 所獲得的 910 型。以速率為每分鐘 50 毫升之氮氣沖洗 DSC。非結晶聚合物中異苯二酸的存在百分比可利用具有設在 285 毫微米之可見光偵測器的 Hewlett Packard 液體色層分析儀(HPLC)測得。非結晶聚合物樣品於 230°C 之不銹鋼彈之稀硫酸(10 毫升的酸於 1 公升的去離子水中)中 3 小時而水解。冷卻後，由鋼彈中所獲得的水溶液與三倍體積的甲醇(HPLC 級)和內部標準溶液混合。將混合溶液放入 HPLC 中以進行分析。

實例

實例中的樣品是在 500 磅的指示線偵測器中製成的。聚合物是由 199 仟克 DMT 與 135 仟克乙二醇，和與百萬分之 82 的錳(用醋酸錳)，和與百萬分之 65 的鈷(用醋酸鈷)和 1.4 重量%之二乙二醇(以聚合物的重量為基準)所製備而成的。七個批次是以所有成份各和每百萬份重之聚合物中有 0, 5, 7.5, 10, 15, 20 和 50 份重之石墨所製得。最高酯交換批次溫度為 250°C。在酯交換反應期間除去甲醇。聚縮合反應開始時，每百萬份重之聚合物中以多磷酸的形式加入 69.7 份重磷以作為多價螯合劑以抑制酯交換催化活性。而且，使用 2.5 重量%(以聚合物的重量為基準)之異苯二酸，所以形成共聚酯聚伸乙基對苯二酸酯異苯二酸酯。此實例結果說明於表 1 中。

五、發明說明 (13)

表 1

	非結晶聚合物													
種類	RV	黃度	亮度	DEG	CEG	A/A	Sb	Mn	Co	P	Tg	Tc	Tm	IPA
				%		ppm	ppm	ppm	Ppm	ppm				
控制組	1.887	-7.1	31	1.51	22	73	216	75	64	67	78.4	168	245.3	2.29
石 墨														
石 墨-5	1.871	-5.3	26.3	1.55	20	104	196	79	60	60	79.1	158.4	246	2.3
石 墨-7.5	1.893	-6.9	25	1.59	23	112	197	78	62	69	79.3	156.9	246.1	2.32
石 墨-10	1.887	-5.8	24.8	1.68	22	73	214	76	68	70	78.8	166	245.4	2.34
石 墨-15	1.892	-6	24.1	1.54	23	83	202	76	63	72	78.8	162.6	245.7	2.31
石 墨-20	1.900	-6.7	21.1	1.56	21	68	224	74	65	69	78.8	164.6	245.1	2.41
石 墨-50	1.892	-4.6	16.3	1.7	23	64	198	76	56	66	78.2	163.5	245.1	2.36

表 1 顯示各種石墨樣品(除了 50ppm 的樣品)明顯地具有與控制組相同的特點和性質。50ppm 的樣品實際上具有最好的(最低的)乙醛含量，但是亮度性質無法符合製造澄清瓶子的需求。綠色或褐色之有色塑膠瓶可由 50ppm 石墨聚合物製得。

五、發明說明(14)

PET 控制組以及含 5、7.5、10、15 和 20ppm 石墨的 PET 之吹模視窗和雛形再加熱形質是在 Plastic 技術公司 (Holland, 俄亥俄州) 中分析。在 Sidel SBO 2/3 製造機中利用單一 2 公升定屬碳化軟性飲料瓶製模吹成瓶子。首先, 將吹模條件調整以適合控制樹脂。以 2% 的增加率降低和提高石英烤箱燈的總能量百分比, 然後在控制樹脂上完成 “熱掃描”。十個於各總能量百分比所吹成的瓶子, 中間瓶子之一可觀察到珍珠光澤和混濁量。利用紅外線高溫計記錄 SBO 機烤箱出口的雛形溫度, 此高溫計可讀取雛形的表面溫度(紅外線高溫計的變化量為 1°C)。樹脂的吹模視窗是定義為製造輕微珍珠光澤至輕微混濁瓶子的雛形的溫度範圍。利用控制聚合物的適當吹模條件, 然後在其他樹脂中完成熱掃描。

將控制組和 5ppm、7.5ppm、10ppm、15ppm 和 20ppm 石墨聚合物樣品射出模製成瓶子雛形或吹成塑膠瓶。

圖 2 顯示紅外線燈需要加熱樣品所用總能量百分比, 名為步含石墨之控制組和 5ppm, 7.5ppm, 10ppm, 15ppm 和 20ppm 石墨樣品。該圖清楚地顯示當使用石墨時, IR 燈(在 Sidel SBO 2/3 機中)使用較少的能量加熱聚合物至一溫度, 使其被吹模成可接受的塑膠瓶(近 105°C)。

五、發明說明(15)

圖3顯示瓶子雛形的吹模視窗(說明於圖2中)對雛形溫度(以 $^{\circ}\text{C}$ 表示)。吹模視窗是雛形可被吹模成塑膠瓶的溫度範圍。若溫度太冷(一般低於近 100°C)，吹模將引起聚合物冷拉伸，使瓶子帶白色，相當於珍珠光澤。不想要溫度太冷時所造成明顯地拉伸，而影響物理性質，吹模時瓶子適當地形成模子形狀的能力和瓶子整個外表。另一方面，若溫度太高，瓶子會擴展混濁度和不再透明。對於不透明有色的瓶子，例如輕微混濁可用色素遮蔽。

所以明顯地根據本發明可提供一種完全符合上面所說明的目的、目標和優點的產品和方法。當配合其特殊具體實例描述本發明時，證明在先前描述的指示下，工業技術者將清楚明白許多改變、改良和變化。所以，嘗試包含所有落在所附申請專利範圍之精神和寬廣範圍的此改變、改良和變化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

455614

修正
年 月 日
89.1.24 補充

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：用於吸收紅外線輻射之聚酯組成物，用於製造吸收紅外線輻射之塑膠瓶的聚酯瓶子雛形，可吸收紅外線輻射之塑膠瓶及將瓶子雛形吹模成塑膠瓶之方法）

本發明關於一種聚酯聚合物組成物，以聚酯為基準，其包含約 3-60ppm 範圍之石墨。石墨粒徑為大於約 0.5 微米。但是，如其上限，任何肉眼無法看到的粒徑都是可接受。這種有石墨摻入其中的聚酯聚合物在吸收紅外線輻射方面優於不含石墨的聚合物，所以在塑膠瓶的製造上，需較少能量加熱雛形以將其吹模成瓶子。

英文發明摘要（發明之名稱：Polyester Composition Useful for Absorbing IR Radiation, Polyester Bottle Preform for Making Plastic Bottle wherein Said Bottle Preform Absorbs IR Radiation, Plastic Bottle Capable of Absorbing IR Radiation and Method of Blow Molding a Bottle Preform into a Plastic Bottle）

The present invention relates to a polyester polymer composition containing graphite in the range of about 3-60 parts per million based on the polyester. The size of the graphite particles is greater than about 0.5 μ m. As an upper limit, however, any particle size which is not visible to the naked eye is acceptable. Such polyester polymers having graphite incorporated therein absorb infrared radiation better than polymers containing no graphite and thus in the production of plastic bottles less energy is required to heat The preform so that it can be blow molded into a bottles.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

錄

455614

公告本

A8
B8
C8
D8修正
補充 本89.1.24日

六、申請專利範圍

專利申請案第 87106211 號
 ROC Patent Appln. No.87106211
 修正之申請專利範圍範圍中文本- 附件一
Amended Claims in Chinese - Encl.I
 (民國 89 年 1 月 24 日送呈)
 (Submitted on January 24, 2000)

1. 一種用於吸收紅外線(IR)輻射之聚酯組成物，包含：一種每百萬份重之該聚酯中，含 3-60 份重石墨粒子的聚酯，其中該石墨粒子均勻分散在聚酯中時不容易以肉眼見到。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之聚酯組成物，其中該聚酯為聚伸乙基對苯二甲酸酯間苯二甲酸酯共聚酯。
3. 根據申請專利範圍範圍第 1 項之聚酯組成物，其中該石墨粒子之最大尺寸大於 0.5 微米。
4. 根據申請專利範圍範圍第 1 項之聚酯組成物，其中該聚酯包含至少 85 莫耳%之對苯二甲酸酯。
5. 根據申請專利範圍範圍第 1 項之聚酯組成物，其中該聚酯包含至少 85 莫耳%之萘二甲酸酯。
6. 一種用於製造塑膠瓶之聚酯瓶子雛形，其中該瓶子雛形吸收 IR 輻射，該雛形是由一種聚酯所製成的，其中每百萬份重之該聚酯中包含 3-60 份重的石墨粒子，其中該石墨粒子均勻分散在該雛形中時不容易以肉眼見到。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之聚酯瓶子雛形，其中該聚酯為聚伸乙基對苯二甲酸酯間苯二甲酸酯共聚酯。
8. 根據申請專利範圍範圍第 6 項之聚酯瓶子雛形，其中該石墨粒子之最大尺寸大於 0.5 微米。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

9. 根據申請專利範圍範圍第 6 項之聚酯瓶子雛形，其中該聚酯包含至少 85 莫耳%之對苯二甲酸酯。
10. 根據申請專利範圍範圍第 6 項之聚酯瓶子雛形，其中該聚酯包含至少 85 莫耳%之萘二甲酸酯。
11. 一種可吸收紅外線輻射之塑膠瓶，該瓶子是由一種聚酯和每百萬份重之該聚酯中包含 3-60 份重的石墨粒子所製成的，其中該石墨粒子不容易以肉眼見到。
12. 根據申請專利範圍範圍第 11 項之塑膠瓶，其中該聚酯為聚伸乙基對苯二甲酸酯間苯二甲酸共聚酯。
13. 根據申請專利範圍第 11 項之塑膠瓶，其中該聚酯包含至少 85 莫耳%之對苯二甲酸酯。
14. 根據申請專利範圍第 11 項之塑膠瓶，其中該石墨粒子之最大尺寸大於 0.5 微米。
15. 根據申請專利範圍第 11 項之塑膠瓶，其中該聚酯包含至少 85 莫耳%之萘二甲酸酯。
16. 一種將瓶子雛形吹模成塑膠瓶之方法，該方法包括：利用紅外線輻射加熱該瓶子雛形至足夠溫度，將其吹模成一個不具有珍珠光澤和無熱引發結晶作用之可接受的塑膠瓶；並且將該雛形吹模成塑膠瓶，其中該雛形包含一種聚合物和每百萬份重之該聚合物中包含 3-60 份重的石墨粒子，該聚合物包含至少 80 重量%之聚酯聚合物和其中該石墨粒子不容易以肉眼見到。
17. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中該聚酯為聚伸乙基對苯二甲酸酯間苯二甲酸酯共聚酯。

六、申請專利範圍

18. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中該石墨粒子之最大尺寸大於 0.5 微米。
19. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中該聚酯包含至少 85 莫耳%之對苯二甲酸酯。
20. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中該聚酯包含至少 85 莫耳%之萘二甲酸酯。
21. 一種加熱聚酯瓶子雛形之方法，其包含以紅外線輻射曝照聚酯瓶子雛形一段足夠的時間以加熱該雛形至大於周溫，該聚酯雛形包含每百萬份重之聚酯中 3-60 份重的石墨粒子，其中該石墨粒子不容易以肉眼見到。
22. 根據申請專利範圍第 1 項之聚酯組成物，其中聚酯為二酸或二酯成分與二醇成分反應之產物，該二酸或二酯成分包含至少 65 莫耳%之對苯二甲酸、或 C_1-C_4 二烷基對苯二甲酸酯或至少 85 莫耳%之二苯甲酸或 2,6-萘二羧酸或其酯及該二醇成分包含至少 65 莫耳%之乙二醇。
23. 根據申請專利範圍第 22 項之聚酯組成物，其中石墨粒子之尺寸在 0.6-8 微米之範圍內。
24. 根據申請專利範圍第 23 項之聚酯組成物，其中石墨量在介於 5 與 20 份/百萬份重聚酯之範圍內。
25. 根據申請專利範圍第 1 項之聚酯組成物，其中石墨粒子之尺寸在 0.6-8 微米之範圍內。
26. 根據申請專利範圍第 25 項之聚酯組成物，其中石墨量在介於 5 與 20 份/百萬份重聚酯間之範圍內。
27. 根據申請專利範圍第 1 項之聚酯組成物，其中石墨量在

六、申請專利範圍

介於 5 與 20 份/百萬份重聚酯間之範圍內。

28. 根據申請專利範圍第 1 項之聚酯組成物，其在製造聚酯期間藉由送入石墨而經製成。
29. 根據申請專利範圍第 6 項之聚酯瓶子雛形，其中聚酯為二酸或二酯成分與二醇成分反應之產物，該二酸或二酯成分包含至少 75 莫耳%之對苯二甲酸或 C_1-C_4 二烷基對苯二甲酸酯或至少 85 莫耳%之二苯甲酸或 2,6-萘二羧酸或其酯及二醇成分包含至少 75 莫耳%之乙二醇。
30. 根據申請專利範圍第 29 項之聚酯瓶子雛形，其中石墨粒子之尺寸在 0.6-8 微米之範圍內。
31. 根據申請專利範圍第 30 項之聚酯瓶子雛形，其中石墨量在介於 5 與 20 份/百萬份重聚酯間之範圍內。
32. 根據申請專利範圍第 6 項之聚酯瓶子雛形，其中石墨粒子之尺寸在 0.6-8 微米之範圍內。
33. 根據申請專利範圍第 32 項之聚酯瓶子雛形，其中該聚酯為聚伸乙基對苯二甲酸酯間苯二甲酸酯共聚酯。
34. 根據申請專利範圍第 32 項之聚酯瓶子雛形，其中石墨量在介於 5 與 20 份/百萬份重聚酯間之範圍內。
35. 根據申請專利範圍第 8 項之聚酯瓶子雛形，其中石墨量為至少 3 但少於 40 份/百萬份重聚酯。
36. 根據申請專利範圍第 11 項之塑膠瓶，其中聚酯為二酸或二酯成分與二醇成分反應之產物，該二酸或二酯成分包含至少 75 莫耳%之對苯二甲酸或 C_1-C_4 二烷基對苯二甲酸酯或至少 85 莫耳%之聯雙苯甲酸或 2,6-萘二羧酸或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

其酯及二醇成分包含至少 75 莫耳%之乙二醇。

37. 根據申請專利範圍第 36 項之塑膠瓶，其中石墨粒子之尺寸在 0.6-8 微米之範圍內。
38. 根據申請專利範圍第 37 項之塑膠瓶，其中石墨量在介於 5 與 20 份/百萬份重聚酯間之範圍內。
39. 根據申請專利範圍第 11 項之塑膠瓶，其中石墨粒子之尺寸在 0.6-8 微米之範圍內。
40. 根據申請專利範圍第 39 項之塑膠瓶，其中石墨量在介於 5 與 20 份/百萬份重聚酯間之範圍內。
41. 根據申請專利範圍第 11 項之塑膠瓶，其中石墨量為至少 3 但少於 40 份/百萬份重聚酯。
42. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中聚酯為二酸或二酯成分與二醇成分反應之產物，該二酸或二酯成分包含至少 65 莫耳%之對苯二甲酸或 C_1-C_4 二烷基對苯二甲酸酯或至少 85 莫耳%之聯雙苯甲酸或 2,6-萘二羧酸或其酯及二醇成分包含至少 65 莫耳%之乙二醇。
43. 根據申請專利範圍第 42 項之方法，其中石墨粒子之尺寸在 0.6-8 微米之範圍內。
44. 根據申請專利範圍第 43 項之方法，其中瓶子雛形包含介於 5 與 20 份/百萬份之範圍內的石墨量。
45. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中石墨粒子之尺寸在 0.6-8 微米之範圍內。
46. 根據申請專利範圍第 45 項之方法，其中瓶子雛形包含介於 5 與 20 份/百萬份之範圍內的石墨量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

47. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其中瓶子雛形包含至少 3 但少於 40 份/百萬份之石墨量。
48. 根據申請專利範圍第 18 項之方法，其中瓶子雛形包含至少 3 但少於 40 份/百萬份之石墨量。
49. 根據申請專利範圍第 16 項之方法，其包含藉由紅外線輻射使用少於不存在石墨粒子所需之能量加熱瓶子雛形至足夠之溫度。
50. 根據申請專利範圍第 21 項之方法，其又包含將經加熱之聚酯瓶子雛形吹模成瓶子。
51. 根據申請專利範圍第 50 項之方法，其中聚酯為二酸或二酯成分與二醇成分反應之產物，該二酸或二酯成分包含至少 65 莫耳%之對苯二甲酸或 C_1 - C_4 二烷基對苯二甲酸酯或至少 85 莫耳%之聯雙苯甲酸或 2,6-萘二羧酸或其酯及二醇成分包含至少 65 莫耳%之乙二醇。
52. 根據申請專利範圍第 51 項之方法，其中石墨粒子之尺寸在 0.6-8 微米之範圍內。
53. 根據申請專利範圍第 52 項之方法，其中石墨量在介於 5 與 20 份/百萬份聚酯之範圍內。
54. 根據申請專利範圍第 50 項之方法，其中石墨粒子之尺寸在 0.6-8 微米之範圍內。
55. 根據申請專利範圍第 54 項之方法，其中石墨量在介於 5 與 20 份/百萬份聚酯之範圍內。
56. 根據申請專利範圍第 50 項之方法，其中石墨量為至少 3 但少於 40 份/百萬份重聚酯。

六、申請專利範圍

57. 根據申請專利範圍第 56 項之方法，其中石墨粒子之最大尺寸大於 0.5 微米。
58. 根據申請專利範圍第 50 項之方法，其包含藉由紅外線輻射使用少於不存在石墨粒子所需之能量加熱瓶子雛形至足夠之溫度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

455614

87106211

公告本

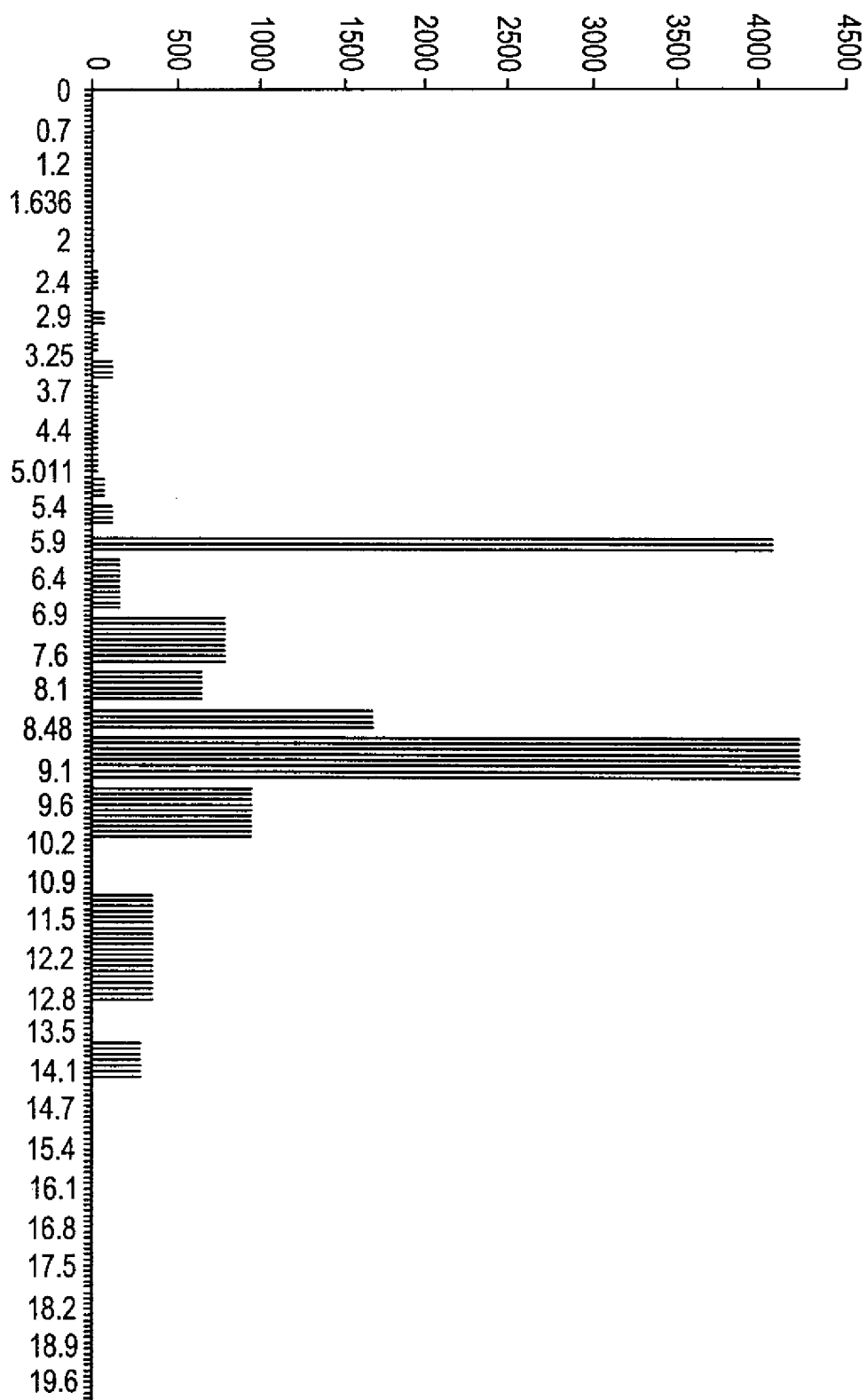
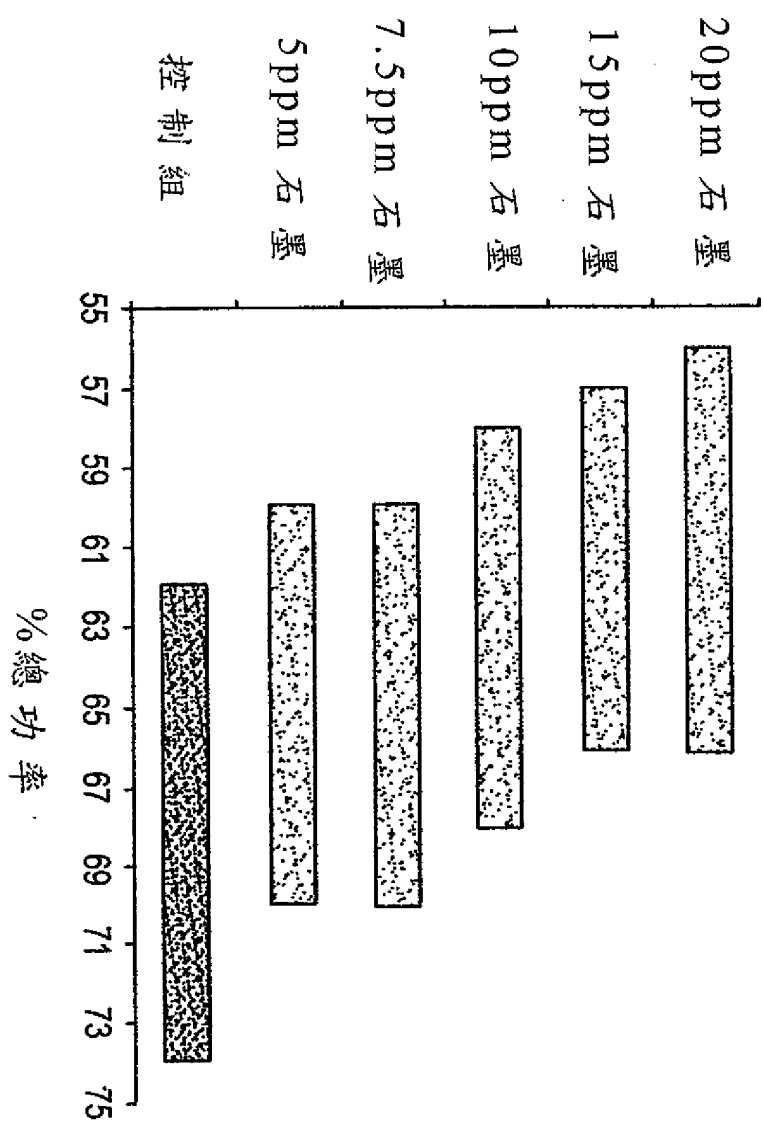


圖 1

圖 2



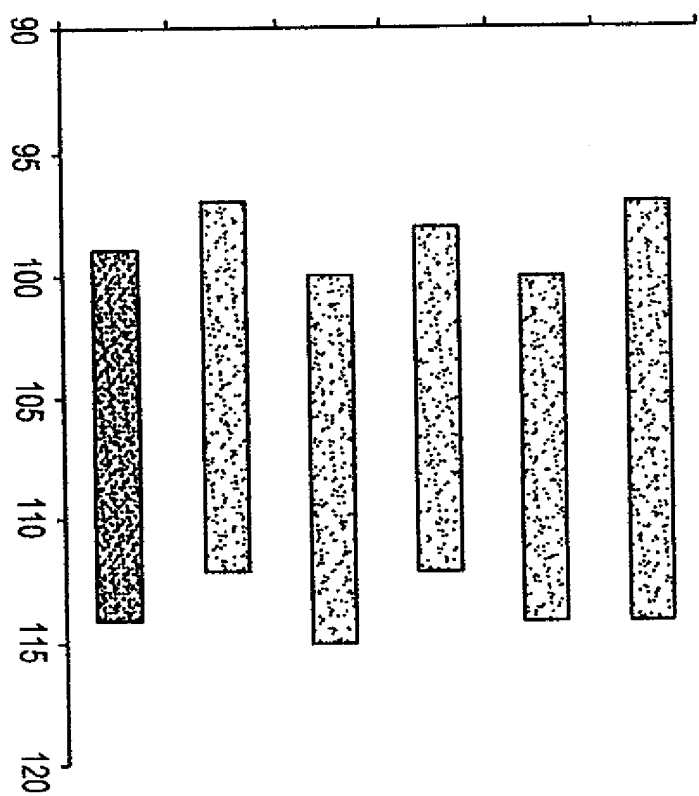


圖 3

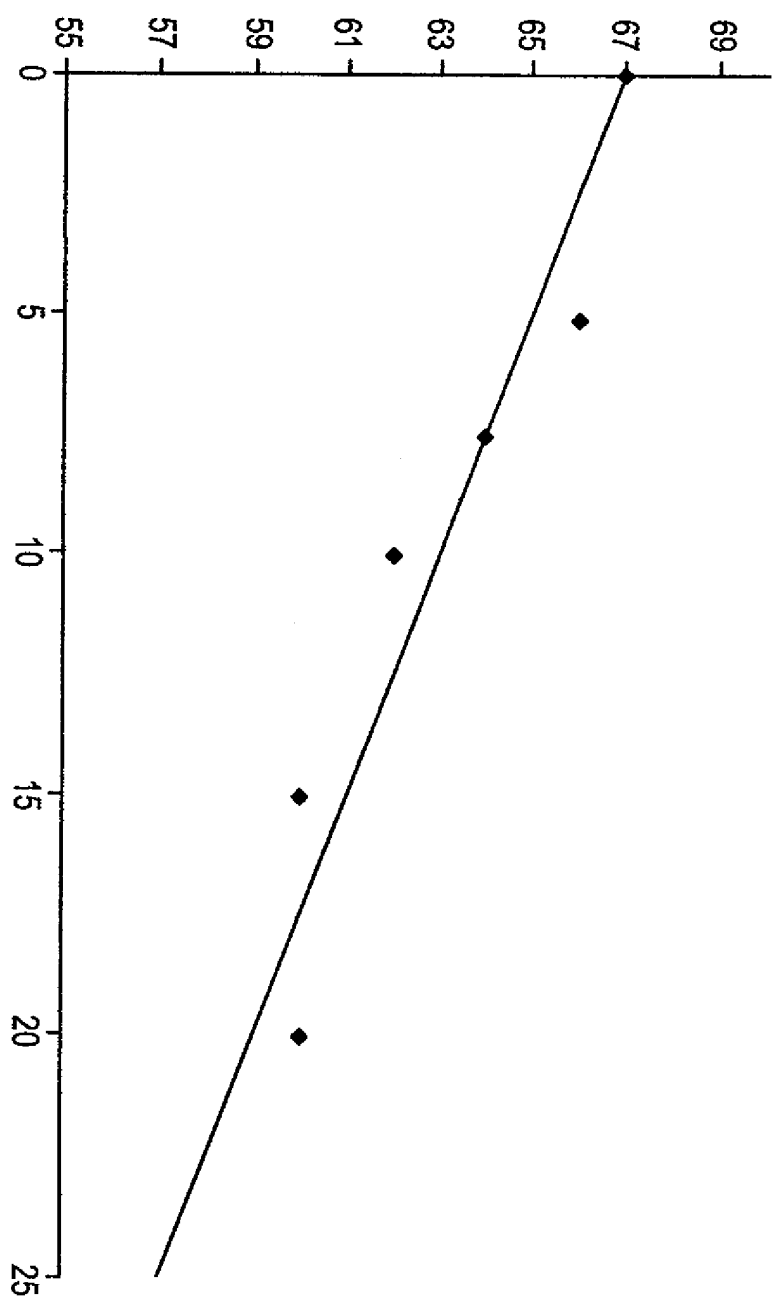


圖 4

公告本

申請日期	87.1.23
案 號	8710 6211
類 別	C08L6%, C08K3/04, B29D 23/60

(以上各欄由本局填註)

專利申請案第 87106211 號
 ROC Patent Appln. No. 87106211
 中文說明書修正第 1, 2-1, 3, 9 及 14 頁- 附件二
 Amended Pages 1, 2-1, 3, 9 and 14 of the Chinese Specification - Encl. II
 (民國 89 年 1 月 24 日修正並送呈)
 (Amended & Submitted on January 24, 2000)

修正
 89.1.24 補充
 A4
 C4

455614

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用於吸收紅外線輻射之聚酯組成物，用於製造吸收紅外線輻射之塑膠瓶之聚酯瓶子雛形，可吸收紅外線輻射之塑膠瓶及將瓶子雛形吹模成塑膠瓶之方法
	英 文	Polyester Composition Useful for Absorbing IR Radiation, Polyester Bottle Preform for Making Plastic Bottle wherein Said Bottle Preform Absorbs IR Radiation, Plastic Bottle Capable of Absorbing IR Radiation and Method of Blow Molding a Bottle Preform into a Plastic Bottle
二、發明 創作人	姓 名	1. 武歐帝 Audrey C. Wu 2. 麥吉德 Gerald W. McNeely 3. 黃曉燕 Xiaoyan Huang
	國 籍	1. - 2. 美國； 3. 中華民國
三、申請人	住、居所	1. 美國南卡羅萊納州吉維市克多平路 5 號 5 Crystal Springs Rd. Apt. 815, Greenville, SC 29615 U.S.A. 2. 美國南卡羅萊納州史坦市米多布路 707 號 707 Meadowbrook Dr., Spartanburg, SC 29307 U.S.A. 3. 美國北卡羅萊納州夏洛市奇密路 9905 號 9905 Chimney Corner Ct., Charlotte, NC 28210 U.S.A.
	姓 名 (名稱)	HNA 持股公司 HNA HOLDINGS, INC.
三、申請人	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐澤西州華倫市因迪班路 30 號 30 Independence Blvd., Warren, NJ 07059, U.S.A.
三、申請人	代 表 人 姓 名	卡麥克(Michael A. Caputo)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明背景

本申請案是延續 1997 年 4 月 23 日所提出申請的 USSN08/839,005 部分。

發明領域

本發明關於包裝用聚合物，特別是由包裝用聚合物組成物所製成的瓶子，和特別是具有改良之紅外線(IR)吸收特徵的聚酯聚合物組成物。更特別的是本發明關於一種包含石墨以作為紅外線吸收物質的聚酯聚合物組成物。本發明欲使用聚酯聚合物組成物製造具有可接受顏色和澄清度和良好物理性質以及改良之紅外線吸收性質為主要特徵的塑膠瓶。

先前技術

熟知使用聚酯組成物作為包裝用物質，特別是包含聚伸乙烯對苯二酸酯組成物一般相當於作為薄膜形式“PET”，塑膠瓶和其他容器。塑膠瓶用於加壓流體如碳酸飲料，例如軟性飲料或礦泉水，和用於非碳酸、非加壓飲料中。為了製成塑膠瓶，擠壓聚合物，然後製成碎片。藉工業界已熟知的射出製模技術，將該碎片製成瓶子雛形。然後再加熱此雛形並將其吹成可形成瓶子最終形狀之塑模。在吹模步驟中，使聚酯組成物至少在瓶子側壁和底部發生雙軸定向作用並造成頸部較低的角度。雙軸定向作用提供

五、發明說明(7)

石墨的用量範圍可從 3ppm 高達 60ppm，以樹脂重為基準。但是，最好是澄清瓶子時，具有近 40ppm 或更多石墨(以樹脂重為基準)時會產生煙灰色至深灰色的瓶子。此顏色為有色瓶子所能接受時，本發明欲包括含此，本發明常用範圍為 5 至 20ppm 的石墨和較佳係 8 至 12ppm。若想要，可製造包含相當高濃度的石墨量之聚合物組成物或其原料的母體混合物，接著與聚合物混合以達到聚合物中想要的石墨量。

合適的聚酯是由包含至少 65 莫耳%，最好是至少 70 莫耳%，較佳係至少 75 莫耳%，其中以至少 95 莫耳%為最佳之對苯二酸或 C1-C4 二烷基對苯二酸酯的二酸或二酯成份，和包含至少 65 莫耳%，最好是至少 70 莫耳%，較佳係至少 75 莫耳%，其中以至少 95 莫耳%為最佳之乙二醇的二醇成份反應所製得。最好是二酸成份為對苯二酸和二醇成份為乙二醇。所有二酸成份莫耳百分比共為 100 莫耳%，所有二醇成份莫耳百分比共為 100 莫耳%。

其中聚酯成份是經一種或多種異於乙二醇之二醇成份改良，適合想要的聚酯二醇成份為選自 1,4-環己烷二甲醇，1,2-丙烷二醇，1,3-丙烷二醇，1,4-丁烷二醇，2,2-二甲基-1,3-丙烷二醇，1,6-己烷二醇，1,2-環己烷二醇，1,4-環己烷二醇，1,2-環己烷二甲醇，1,3-環己烷二甲醇，Z,8-雙(羥基甲基)-

五、發明說明(12)

10°C。所用的 DSC 是由 Perkins Elmer 所獲得的 910 型。以速率為每分鐘 50 毫升之氮氣沖洗 DSC。非結晶聚合物中異苯二酸的存在百分比可利用具有設在 285 毫微米之可見光偵測器的 Hewlett Packard 液體色層分析儀(HPLC)測得。非結晶聚合物樣品於 230°C 之不銹鋼彈之稀硫酸(10 毫升的酸於 1 公升的去離子水中)中 3 小時而水解。冷卻後，由鋼彈中所獲得的水溶液與三倍體積的甲醇(HPLC 級)和內部標準溶液混合。將混合溶液放入 HPLC 中以進行分析。

實例

實例中的樣品是在 500 磅的指示線偵測器中製成的。聚合物是由 199 仟克 DMT 與 135 仟克乙二醇，和與百萬分之 82 的錳(用醋酸錳)，和與百萬分之 65 的鈷(用醋酸鈷)和 1.4 重量%之二乙二醇(以聚合物的重量為基準)所製備而成的。七個批次是以所有成份各和每百萬份重之聚合物中有 0, 5, 7.5, 10, 15, 20 和 50 份重之石墨所製得。最高酯交換批次溫度為 250°C。在酯交換反應期間除去甲醇。聚縮合反應開始時，每百萬份重之聚合物中以多磷酸的形式加入 69.7 份重磷以作為多價螯合劑以抑制酯交換催化活性。而且，使用 2.5 重量%(以聚合物的重量為基準)之異苯二酸，所以形成共聚酯聚伸乙基對苯二酸酯異苯二酸酯。此實例結果說明於表 1 中。

455614

修正
年 月 日
89.1.24 補充

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱:用於吸收紅外線輻射之聚酯組成物,用於製造吸收紅外線輻射之塑膠瓶的聚酯瓶子雛形,可吸收紅外線輻射之塑膠瓶及將瓶子雛形吹模成塑膠瓶之方法)

本發明關於一種聚酯聚合物組成物,以聚酯為基準,其包含約 3-60ppm 範圍之石墨。石墨粒徑為大於約 0.5 微米。但是,如其上限,任何肉眼無法看到的粒徑都是可接受。這種有石墨摻入其中的聚酯聚合物在吸收紅外線輻射方面優於不含石墨的聚合物,所以在塑膠瓶的製造上,需較少能量加熱雛形以將其吹模成瓶子。

英文發明摘要(發明之名稱: Polyester Composition Useful for Absorbing IR Radiation, Polyester Bottle Preform for Making Plastic Bottle wherein Said Bottle Preform Absorbs IR Radiation, Plastic Bottle Capable of Absorbing IR Radiation and Method of Blow Molding a Bottle Preform into a Plastic Bottle)

The present invention relates to a polyester polymer composition containing graphite in the range of about 3-60 parts per million based on the polyester. The size of the graphite particles is greater than about 0.5 μ m. As an upper limit, however, any particle size which is not visible to the naked eye is acceptable. Such polyester polymers having graphite incorporated therein absorb infrared radiation better than polymers containing no graphite and thus in the production of plastic bottles less energy is required to heat The preform so that it can be blow molded into a bottles.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

錄

455614

公告本

A8
B8
C8
D8修正
補充 本 89.1.24日

六、申請專利範圍

專利申請案第 87106211 號
 ROC Patent Appln. No.87106211
 修正之申請專利範圍範圍中文本- 附件一
 Amended Claims in Chinese - Encl.I
 (民國 89 年 1 月 24 日送呈)
 (Submitted on January 24, 2000)

1. 一種用於吸收紅外線(IR)輻射之聚酯組成物，包含：一種每百萬份重之該聚酯中，含 3-60 份重石墨粒子的聚酯，其中該石墨粒子均勻分散在聚酯中時不容易以肉眼見到。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之聚酯組成物，其中該聚酯為聚伸乙基對苯二甲酸酯間苯二甲酸酯共聚酯。
3. 根據申請專利範圍範圍第 1 項之聚酯組成物，其中該石墨粒子之最大尺寸大於 0.5 微米。
4. 根據申請專利範圍範圍第 1 項之聚酯組成物，其中該聚酯包含至少 85 莫耳%之對苯二甲酸酯。
5. 根據申請專利範圍範圍第 1 項之聚酯組成物，其中該聚酯包含至少 85 莫耳%之萘二甲酸酯。
6. 一種用於製造塑膠瓶之聚酯瓶子雛形，其中該瓶子雛形吸收 IR 輻射，該雛形是由一種聚酯所製成的，其中每百萬份重之該聚酯中包含 3-60 份重的石墨粒子，其中該石墨粒子均勻分散在該雛形中時不容易以肉眼見到。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之聚酯瓶子雛形，其中該聚酯為聚伸乙基對苯二甲酸酯間苯二甲酸酯共聚酯。
8. 根據申請專利範圍範圍第 6 項之聚酯瓶子雛形，其中該石墨粒子之最大尺寸大於 0.5 微米。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂