

四、聲明事項：

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

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2003年09月16日；10/663,856

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於聚對苯二甲酸乙二酯("PET")聚合物之商業製造。

【先前技術】

PET具有許多用途，原則上其用於膠捲、光纖及食品容器。儘管此等用途要求嚴格的特性基質(尤其用於食品包裝時)，但是某種PET已變成商品共聚物。PET的商業生產為能量密集型生產，且因此在能量消耗方面甚至是相對小的改良亦具有相當大的商業價值。

PET(包括其共聚物)的生產以酯化步驟開始，其中使二羧酸組份(主要是對苯二甲酸)在乙二醇中變成漿料並加熱以產生低度聚合之寡聚物的混合物。緊隨此"酯化"步驟之後，可進一步進行"寡聚"或"預聚物"步驟，其中獲得了較高程度的聚合。在此階段，產物仍具有非常低的分子量。

緊隨先前所描述的步驟之後，接著進行聚縮合。聚縮合藉由金屬化合物(諸如Sb、Ti、Ge、Sn，等等)進行催化。聚縮合發生於真空下之相對高的溫度下，通常在280-300°C範圍內，其中將由縮合作用而產生的水及乙二醇移除。在聚縮合結尾的聚合物具有通常在0.4至0.65範圍內的固有黏度，其所對應的分子量太低以致於不能用於許多應用。

PET聚酯的商業生產已需要在固態中隨後進行後聚合，稱為"固態化"。在此程序階段，在低於熔融溫度之溫度下(意即，在許多情況下為210-220°C)，於惰性氣體(較佳為氮)

中加熱PET顆粒。固態化過程較為複雜，原因在於自熔融物擠出並製粒後的大多數PET聚合物大體上為非晶系。為了防止顆粒物在固體狀態器中發生燒結及聚結，通常在一惰性氣體或空氣流中，使顆粒物於較低溫度(例如，160-190℃)下首先結晶30至90分鐘。請注意，此處的"固態化"係指固態聚縮合本身，而並非指結晶及固態聚縮合之組合程序。此等程序已為熟習此項技術者所熟知，如由美國專利第5,597,891號及第6,159,406號所證明。

在習知的PET方法中，將聚合物直接自聚縮合反應器擠出成為線。先將熱的、擠出的線與冷水接觸，然後將其切成顆粒物、乾燥並儲存於筒倉，最後對其進行結晶。美國專利第5,310,515號中揭示了習知的製粒程序以及其中在製粒之前將線拉伸之製粒程序。習知知識規定至少必須將顆粒物表面冷卻至20℃至30℃以避免在儲存期間發生燒結。在儲存期間，來自顆粒物較熱的內部之熱量分佈貫穿於該等顆粒物。因此，溫熱的顆粒物(意即，其外部顯著高於20-30℃的顆粒物)可在儲存期間隨著溫度的均衡而發生聚結。除了藉由與水接觸來降低溫度外，可另外藉由冷空氣或氮將顆粒物冷卻至所要的溫度。將顆粒物儲存，且隨後將其再加熱至所要的結晶溫度。此等加熱、冷卻、再加熱步驟使已為能量密集的程序必然伴有顯著的能量損失。

【發明內容】

在本發明中，將來自聚縮合反應器的PET顆粒物僅冷卻至低於特殊聚合物或共聚物之玻璃轉移溫度及50℃或50℃以

上的溫度，並保持於此溫度範圍內直至其進入結晶器。儘管原料顆粒物的溫度較高，但是不會發生聚結。

【實施方式】

酯化、寡聚及直至並包含聚縮合之其它程序步驟可習知地或藉由任何其中自聚合熔融物來生產顆粒物的方法來執行。由本發明所提供之改良發生在製粒期間及/或緊隨製粒之階段期間，且貫穿結晶階段。

PET聚合物為習知的聚合物，且為由對苯二甲酸及乙二醇製備得到的聚合物。雖然原則上二甲基對苯二甲酸酯以及對苯二甲酸均可使用，但是較佳使用後者。此外，PET聚合物可含有高達20莫耳百分數、較佳高達10莫耳百分數、且更佳地不超過5莫耳百分數之除對苯二甲酸之外的二羧酸，且其亦含有相同莫耳百分數之除乙二醇之外的二醇類(二醇)。

可與對苯二甲酸一同使用之其它合適的二羧酸實例為間苯二甲酸、苯二甲酸、萘二羧酸、環己烷二羧酸、脂肪族二羧酸，及其類似物。此清單為說明性清單，而非限制性清單。在某些情況下，存在少量三羧酸或四羧酸可適於生成分支鏈或部分交聯的聚酯。當採用酸的混合物時，間苯二甲酸及萘二羧酸為較佳的二羧酸。

除了乙二醇之外，可採用的二醇實例包含(但不限於)1,2-丙二醇(丙二醇)、1,3-丙二醇(丙二醇)、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、環己二醇、新戊二醇及環己烷二甲醇。除乙二醇之外，較佳的二醇類包含

二乙二醇，且最佳地為環己烷二甲醇("CHDM")，後者通常係使用異構體之混合物。此外，當需要分支鏈或部分交聯之聚酯時，可使用最少量的多元醇，諸如異戊四醇、丙三醇及三羥甲基丙烷。最佳地，僅採用雙官能的羧酸類及雙官能的羥基-官能化合物(二醇類)。本發明之方法亦適用於其它聚酯，其中自熔融物所形成之顆粒物為非晶系顆粒物。

在下文的描述中，有關諸如擠壓機、製粒機、機械乾燥器、結晶器之設備及對其中所執行的程序步驟除非另外指示否則均為習知的。製粒機可購自諸如Reiter Automatic Apparate-Maschinenbau GmbH, Germany及Gala Industries, Eagle Rock, VA等公司。舉例而言，美國專利第4,123,207號；第4,500,271號；第4,728,276號；第5,059,103號；第5,310,515號；第5,403,176號；及第6,551,087號均描述了製粒機；同時在美國專利第4,447,325號；第4,565,015號；第5,638,606號；第6,138,375號及第6,237,244號中揭示了一系列機械乾燥器。所有前述專利均以引用的方式併入本文中。

圖1中展示了習知之PET方法。在圖1中，使PET聚合物1於聚縮合反應器2中在約285°C下的熔融物中聚縮合。將聚合物抽汲經過出口3至擠壓模具4，經過擠壓模具4後仍然還非常熱的熔融聚合物成為複數個線5而存在。模具下面可為槽形板6，擠出的線5聽從於該等凹槽。將冷水7導引於線及板上，從而可快速地冷卻該等股，例如將其冷卻至75°C至150°C之範圍內的表面溫度，接著，該等線進入製粒機8，其將該等線切成長度為若干毫米的顆粒物9。仍然還溫熱的

顆粒物落入管道10內溫度通常為20℃至30℃之移動的冷水流中，其將顆粒物輸送至機械分離器19(意即，絲網)，且藉由經由管線13而供應的空氣或藉由機械方法使其進入乾燥器12。

乾燥器12可為任何類型的乾燥器，諸如彼等由Reiter或Gala供應之乾燥器。槳式乾燥器、盤旋式乾燥器、離心乾燥機及其類似物皆可使用。在圖1中展示了由有小孔材料製成之具有"S-狀"盤旋式通道的盤旋式乾燥器。藉由空氣流將濕潤的顆粒物導引經過乾燥器，而水及水蒸汽則藉由通道之有小孔的壁逸出。水及水蒸汽藉由出口15而退出乾燥器，而冷的且大體上乾的顆粒物則藉由出口16而退出乾燥器12並進入儲存筒倉17。最終，藉由管道18將該等顆粒物自儲存筒倉輸送至一結晶器，在該結晶器中使該等顆粒物至少部分地結晶。請注意，由於在冷水中將顆粒物轉移至乾燥器，所以其已處於相對低的溫度，且使其在乾燥器中進一步降溫，通常可降至顆粒物表面上的溫度在20℃至30℃範圍內。結晶之後，通常將顆粒物輸送至固態化反應器，其中在固態發生進一步聚縮合至較高固有黏度。然而，本發明在其中不執行固態聚合之程序中亦適用。

圖2及圖3中展示了本發明之實施例。在圖2中，緊接著為圖1之程序，除了使水接觸線外，舉例而言，將該等線僅冷卻至約70℃-90℃或冷卻至接近聚合體之玻璃轉移溫度("T_g")的溫度，而不是大體上冷卻該等線。因為不需要中間儲存，所以此溫度甚至可高於T_g，且該溫度將在輸送至結

晶器之空氣中有所降低，較佳地降低至低於 T_g 。舉例而言，該溫度可為 120°C 。此處，將此等顆粒物稱為"溫熱顆粒物"。將溫熱顆粒物較佳地直接輸送(意即，藉由空氣流)至結晶器。因為顆粒物溫度仍很高，所以在轉移期間或在最初一進入結晶器內時任何存在於顆粒物上的水將快速蒸發，該結晶器通常於周圍壓力或減壓下在 160°C 以上之溫度下並通常結合一惰性氣體流進行操作。較佳地，顆粒物在一進入結晶器內時保持溫熱(意即，接近或高於最低溫度 50°C)，較佳約 90°C 。

因此，如由圖2所說明，在本發明之方法的一實施例中，在製粒機8中進行製粒之前，使線5與水7(意即，溫水或限量之較冷的水)及(視需要)空氣接觸。然後藉由空氣將顆粒物輸送經過管道10從而直接進入結晶器20，在結晶器20中，於習知條件(意即， 160°C - 190°C ，於惰性氣體流或空氣流中)下使顆粒物結晶，接著該等顆粒物藉由管道21而退出結晶器且因此當使用固化反應器時可將其導引至該固態化反應器。

圖3表示一較佳實施例，其中使用溫水來運送顆粒物9使其經過脫水絲網19，且其中藉由空氣入口23而進入的空氣可將該等顆粒物直接導引至結晶器20，或經過可任選之乾燥器24且然後進入結晶器20，從而藉由管道21而退出結晶器20並進入可任選之固態化反應器。較佳地使自脫水絲網19所收集到的水再循環且將其用作最初用以冷卻線的水7及/或用作供應給管道10之溫熱的運送水。如被描述為圖3

中之實施例那樣，若需要完全或部分乾燥顆粒物，則在將顆粒物輸送至結晶器之前可將其引入一乾燥器。然而，空氣流如此進入乾燥器，使得當移除實質水分時，顆粒物保持處於一相對高的溫度(意即，約 70°C - 90°C)下。請注意，本發明之方法可使用任何類型的乾燥器及任何類型的結晶器。因為結晶器可在相對高的溫度下操作且其本身能夠揮發相對大量的水，所以乾燥器可具有相對小的尺寸。自脫水絲網處，潮濕的顆粒物可組成40重量%-60重量%之水。此水之大部分可藉由一簡單乾燥器(意即，一具有相對小的尺寸之離心乾燥器)移除，且然後將含有少得多的水分(例如，5%至15%的水)之濕潤顆粒物引入結晶器內。

由於當熔融聚酯線退出聚縮合反應器時具有相對高的溫度，所以在整個過程中有豐富的熱能可加以使用，例如，可用於加熱運送乾燥的、潮濕的或濕潤的顆粒物所需的空氣或作為至結晶器的原料。重要的是記住必需保持顆粒物的溫度盡可能的高但較佳地接近或低於聚合物 T_g ，且無論如何應高於 50°C 。結晶器入口處之顆粒物溫度愈高，則能量節省得愈多，且該程序變得愈經濟。本發明方法所具有的優點為無實質能量損失在冷卻顆粒物並隨後再加熱之。

在本發明中，與顆粒物接觸之水可為少量的冷水，其溫度迅速上升且不足以冷卻該等顆粒物使其大體上低於聚合物之 T_g ，或可為具有同樣效果之大量溫水。較佳地使水供應再循環，且可在熱交換器中移除多餘的熱。可將多餘的熱用於整個過程之其它部分。較佳地，水溫為自 40°C 至 70°C ，

更佳地為 50°C 至 70°C，且最佳為 50°C 至 60°C。

在最初冷卻熔融 PET 之熱線期間，可整個供應與顆粒物接觸之水。在此情況下，顆粒物外部與內部的溫度較佳稍高於聚合物 T_g 以輔助製粒。可使顆粒物與空氣流接觸，而非進入冷水流，此進一步將顆粒物之表面冷卻至一低於 T_g 之溫度，舉例而言(但不限於)，可冷卻至 70°C 至 90°C 範圍內的溫度。若需要，則可將空氣再循環，此通常可保證空氣流仍保持溫熱。

或者，如在圖 3 中，水流可用於將顆粒物轉移至結晶器，舉例而言，此可如目前習慣在進入儲存筒倉(顆粒物在進入結晶器前之儲存處)之前，藉由一置於結晶器前的水分離器達成。然而，在本發明之情況下，冷水不能用於此實施例中。相反，較佳使用具有約 50°C 或更高溫度的溫水。當移除水之前的運送距離或輸送水流的速度或二者使得短傳輸時間不允許顆粒物溫度降至所要範圍以下時，水溫可低於 50°C。較佳地將此水自顆粒物分離後進行再循環，視情況亦可增加退出結晶器的熱水蒸汽，使得需要極少的熱(若有的話)來保持水的溫度。較佳地，不需要額外的熱。

在本發明中，將顆粒物直接饋入至結晶器，且在圖 3 中所說明的實施例中，視情況可在中間藉由一乾燥器。因此在當前實踐中，較佳大體上連續地將顆粒物運送至結晶器，而不將其大量儲存於筒倉中。然而，不應偏離本發明之精神採用一可臨時中斷連續流之保持階段。當採用此保持階段時，其應具有比儲存倉筒小得多的尺寸，且僅具有延遲

連續流至結晶器的效果。

應瞭解，當在申請專利範圍中提及顆粒物溫度時，此溫度為顆粒物外部之溫度。若外部溫度在隨後製粒之時間的實質部分內高於聚合物之 T_g ，則顆粒物可顯示出聚結，當顆粒物在空氣流中流至結晶器時尤為如此。可藉由任何方便的方法對外部溫度進行量測。一種合適之方法為取出顆粒物之一新鮮樣品且將其插入一具有一個或較佳地具有複數個快速反應溫度探針之隔熱管，且繪出溫度對時間的圖。時間上之向後外推將給出顆粒物外部之溫度，如在"零"時刻時，將沒有熱量自顆粒物內部擴散。然而，因為藉由聚合物之熱傳導相對較慢，所以對少量樣品溫度之簡單量測將提供與外部溫度極其接近的溫度，且可用於此處之目的。在使用溫水運送顆粒物之情況下，可假定在顆粒物/水分離點處顆粒物外部溫度與水溫相同。

雖然已經說明並描述了本發明之實施例，但是吾人並不希望此等實施例說明並描述了本發明之所有可能的形式。相反，在說明書中所使用之字詞為具有描述意義而非具有限制意義的字詞，且應瞭解，可在不偏離本發明之精神及範疇的前提下作出各種改變。

【圖式簡單說明】

圖1說明了藉由固態化自聚縮合生產PET之先前技術方法。

圖2說明了藉由固態化自聚縮合之本發明之PET的一實施例。

圖3說明了本發明之另一實施例。

【主要元件符號說明】

1	PET聚合物
2	聚縮合反應器
3、15、16	出口
4	模具
5	線
7	水
8	製粒機
9	顆粒物
10、18、21	管道
12	乾燥器
13	管線
17	筒倉
19	絲網
20	結晶器
23	入口
24	乾燥器

五、中文發明摘要：

本發明揭示將來自PET聚縮合反應器的熔融聚對苯二甲酸乙二酯(PET)線凝固、製粒並藉由與水接觸將其僅冷卻至50°C至接近聚合物Tg的溫度之範圍內的溫度。將仍然很熱的顆粒物輸送至PET結晶器，並隨後視需要藉由乾燥移除水分。藉由避免以水及冷空氣將非晶系顆粒物冷卻至室溫，可實現顯著節省能量。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種用於在一聚對苯二甲酸乙二酯之生產過程中減少能量使用之方法，其中緊隨聚縮合之後，將聚對苯二甲酸乙二酯製粒及結晶，該方法包括：

a)將熔融聚對苯二甲酸乙二酯凝固以形成非晶系聚對苯二甲酸乙二酯顆粒物且將該等顆粒物冷卻至一自約50℃至約該聚對苯二甲酸乙二酯之Tg的溫度，從而形成溫熱的聚對苯二甲酸乙二酯顆粒物；及

b)將該等溫熱的聚對苯二甲酸乙二酯顆粒物輸送至一結晶器，其中在該結晶器入口處，該等溫熱的聚對苯二甲酸乙二酯顆粒物之溫度係在約50℃至低於該聚對苯二甲酸乙二酯之Tg的範圍內。

2. 如請求項1之方法，其中該輸送步驟包括將來自製粒步驟之該等溫熱顆粒物引入一具有介於約50℃與90℃之溫度的水流中。
3. 如請求項2之方法，其中在將該等溫熱顆粒物引入該結晶器中之該步驟前，將水自該等溫熱聚對苯二甲酸乙二酯顆粒物中移除。
4. 如請求項3之方法，其中在該輸送步驟之前或在該輸送步驟期間將水移除。
5. 如請求項3之方法，其中藉由一有小孔的絲網將水移除。
6. 如請求項3之方法，其中在一機械乾燥器中將水移除。
7. 如請求項5之方法，其中在一機械乾燥器中將水移除。
8. 如請求項2之方法，其中在至該結晶器的入口處該等溫熱

顆粒物具有一在70°C至90°C之範圍內的溫度。

9. 如請求項2之方法，其中該水流包括自水移除步驟再循環的水。
10. 如請求項6之方法，其中沒有熱能添加至該乾燥器中。
11. 如請求項1之方法，其中該輸送步驟包括將來自該製粒步驟之該等溫熱顆粒物引入一氣流中。
12. 如請求項11之方法，其中該氣流在與該等顆粒物接觸之前具有一在40°C至90°C之範圍內的溫度。
13. 如請求項11之方法，其中該氣流在與該等顆粒物接觸之前具有一在50°C至70°C之範圍內的溫度。
14. 如請求項11之方法，其中在將該等溫熱顆粒物引入至該結晶器中之該步驟前，將來自該凝固步驟及/或該製粒步驟的水自該等溫熱聚對苯二甲酸乙二酯顆粒物移除。
15. 如請求項14之方法，其中在一機械乾燥器中將該水移除。
16. 如請求項11之方法，其中在至該結晶器的入口處該等溫熱顆粒物具有一在70°C至90°C之範圍內的溫度。
17. 如請求項1之方法，其中在該製粒步驟之前，藉由一股空氣將水自該等已凝固線移除。
18. 如請求項1之方法，其中將該等溫熱聚對苯二甲酸乙二酯顆粒物不經過中間儲存便直接輸送至該結晶器。

十一、圖式：

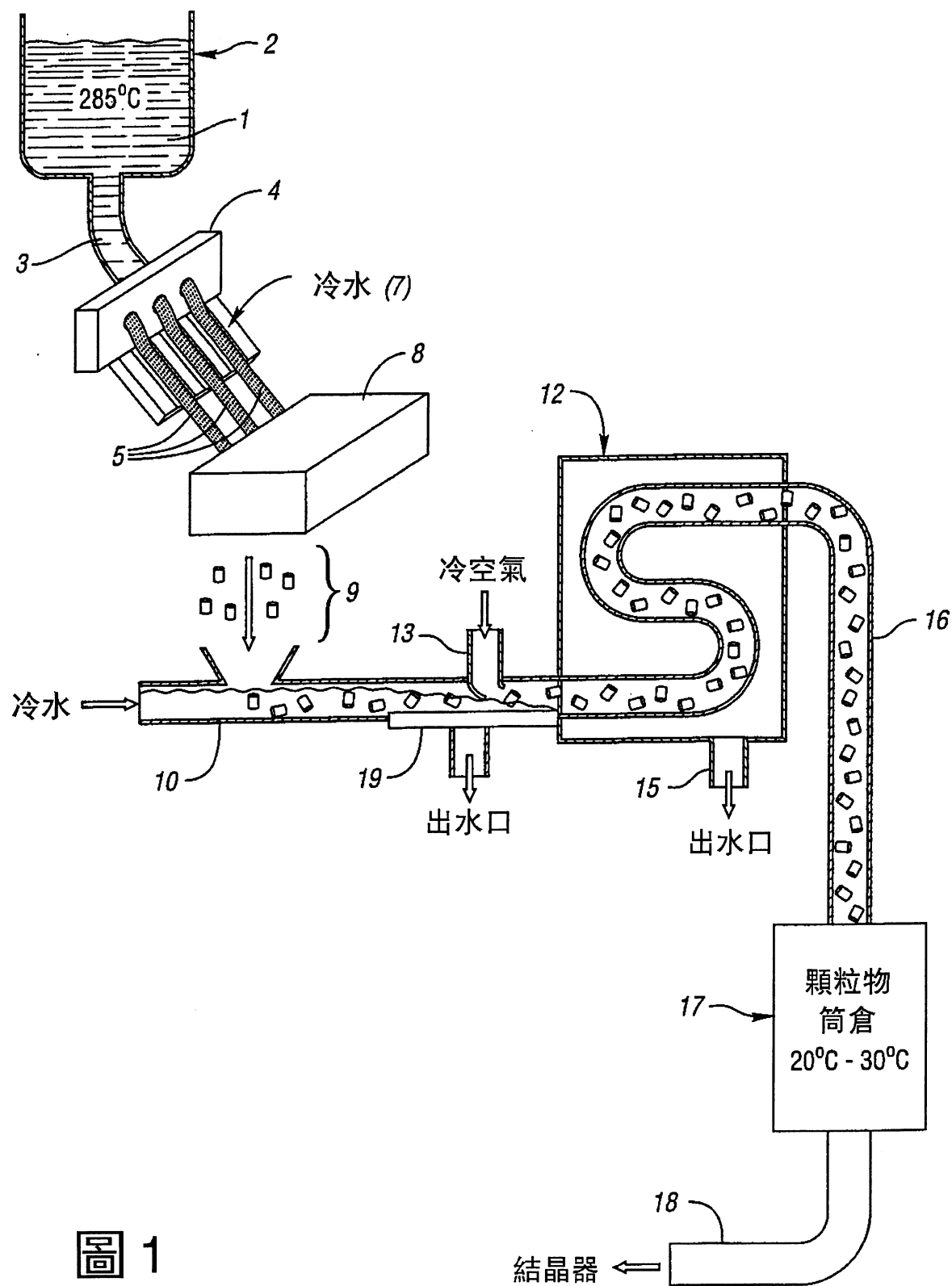


圖 1

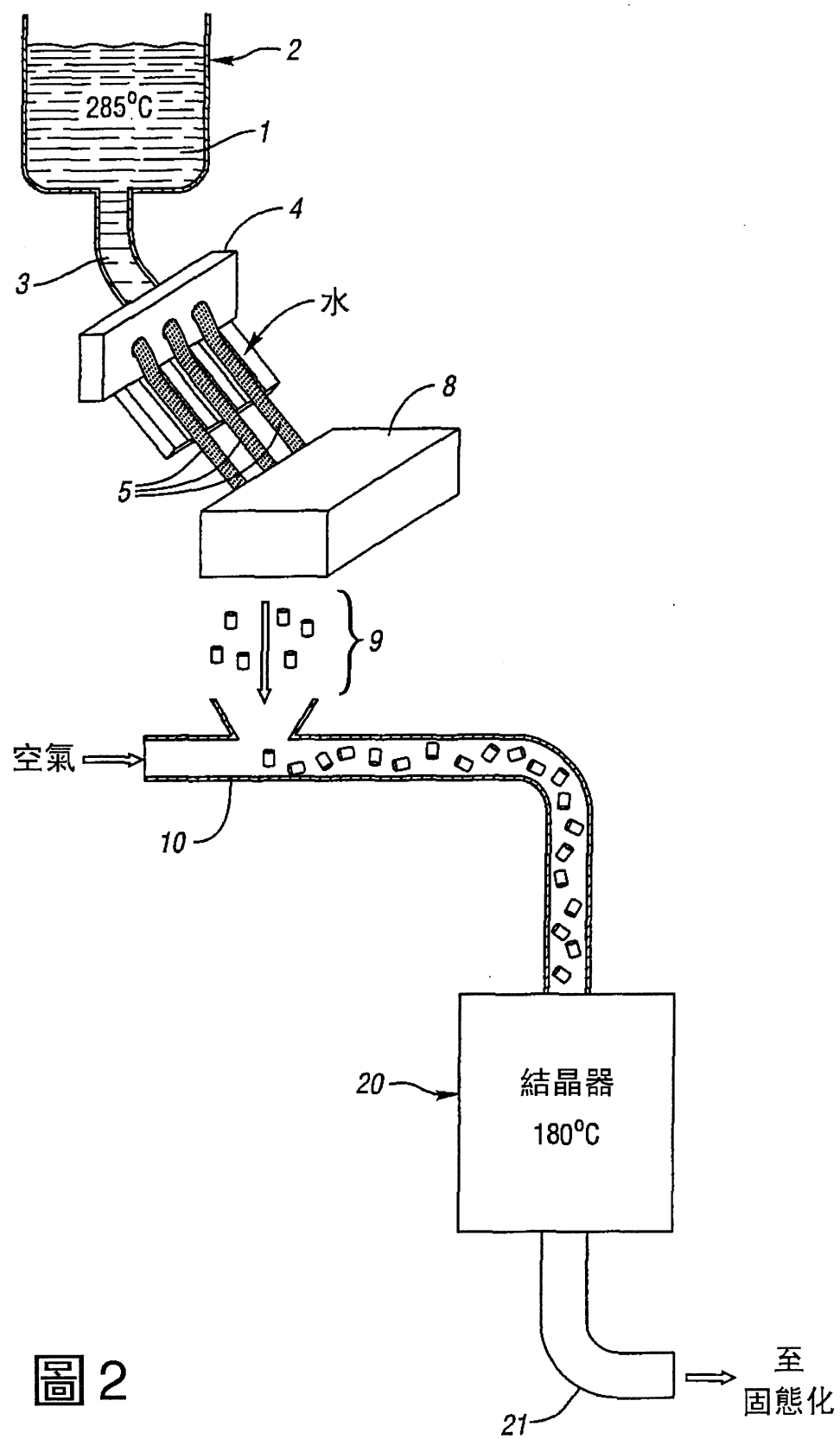
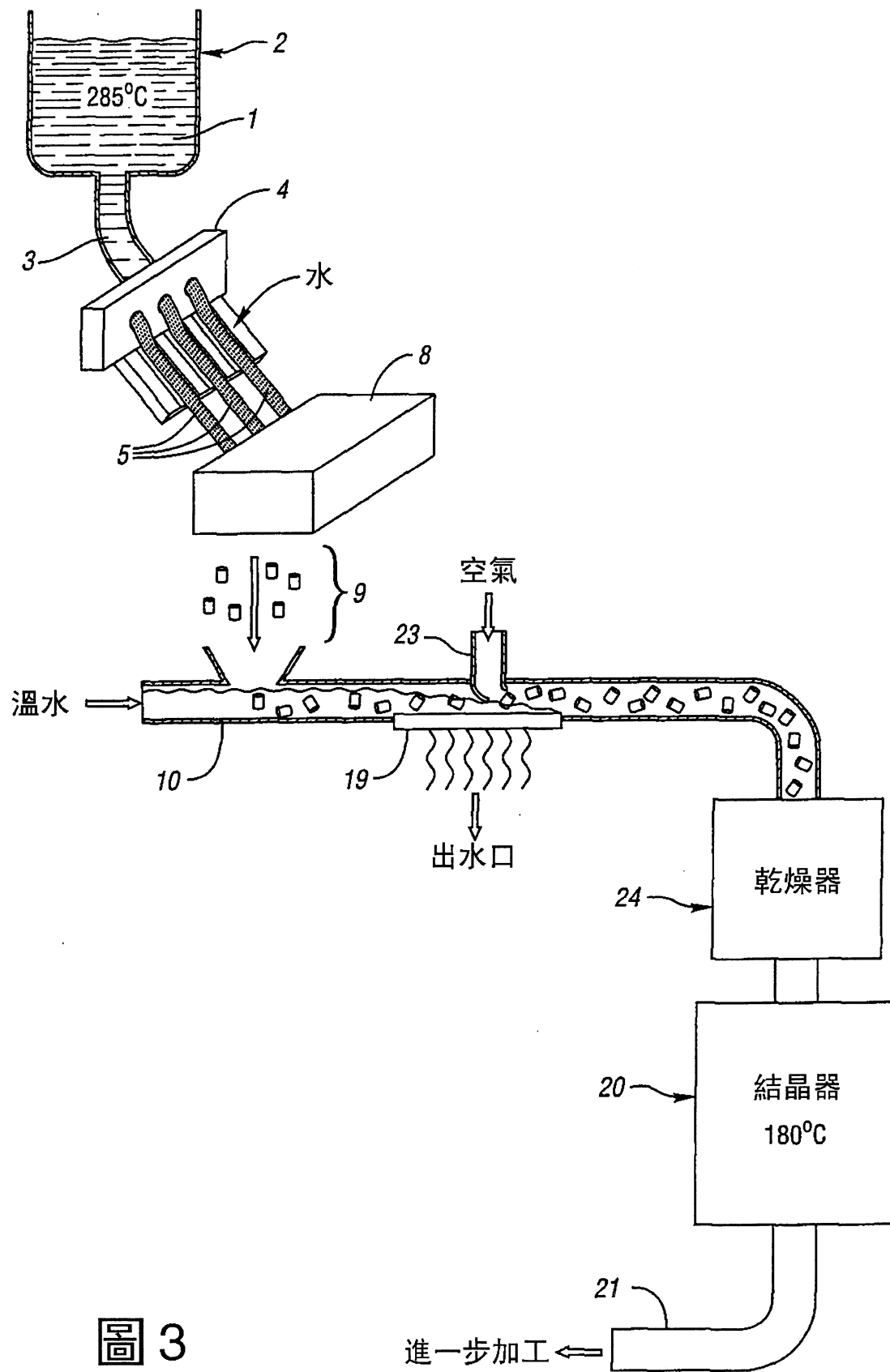


圖 2



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	PET 聚 合 物
2	聚 縮 合 反 應 器
3	出 口
4	模 具
5	線
8	製 粒 機
9	顆 粒 物
10	管 道
20	結 晶 器
21	管 道

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

95年7月12日修(次)正替換頁

公告本

I286509

發明專利說明書

中文說明書替換頁(95年7月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 93/25223

※ 申請日期： 93. 8. 20

※IPC 分類： B29B 9/06

一、發明名稱：(中文/英文)

用於在一聚對苯二甲酸乙二酯之生產過程中減少能量使用之方法
PROCESS FOR DECREASING ENERGY USAGE IN A
POLYETHYLENE TEREPHTHALATE PRODUCTION PROCESS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商伊士曼化學公司
EASTMAN CHEMICAL COMPANY

代表人：(中文/英文)

伯納 J 葛雷夫二世
GRAVES, BERNARD J. JR.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國田納西州金斯普特市北伊士曼路100號
100 NORTH EASTMAN ROAD, KINGSPORT, TENNESSEE 37660,
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共1人)

姓 名：(中文/英文)

理查 吉兒 邦諾
BONNER, RICHARD GILL

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.