

(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： ， 有 無主張優先權

日本 2001年10月11日 2001-313993 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)

技術領域

本發明有關聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料及其製造方法。

背景技術

聚對苯二甲酸丙二醇酯纖維（以下將聚對苯二甲酸丙二醇酯簡記為 P T T）係具有驚人的優異的柔軟的手感，懸垂性，延展性，低溫染色性，耐風化性等者，而兼備有習用之聚對苯二甲酸丙二醇酯纖維（以下將聚對苯二甲酸丙二醇酯簡記為 P E T）或尼龍 6 纖維等，既有之合成纖維所沒有之優異的特徵。

本發明申請人，經克服有關 P T T 之聚合，紡紗，P T T 纖維之加工，商品等之開發的眾多困難，最近開始銷售世界首創的 P T T 纖維（商標：「索羅（solo）纖維」）。

P T T，係可由對苯二甲酸或對苯二甲酸之低級醇酯，與 1，3 - 丙二醇（亦稱丙二醇。以下，將 1，3 - 丙二醇簡記為 P D O。）進行聚縮合而製得。

構成 P T T 之聚縮合反應的基本反應，主要係由以下 2 種反應所構成。正反應，係末端羥基之脫 P D O 所引起的鏈傳播反應（參照下述之（a））。逆向反應，係酯部份因未排出之 P D O 而被分解的反應（亦即，式（a）之逆向反應）和酯部份之熱分解反應（參照下述式（b））。在此，下述式（a）中， k_1 為往右方向之反應時之反

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

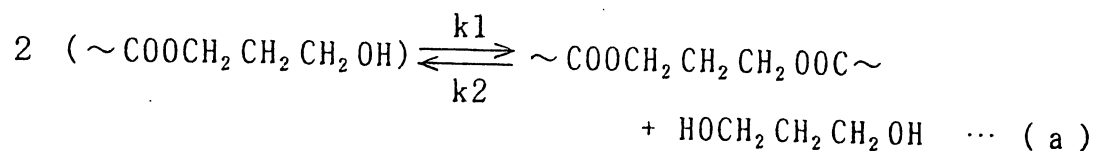
裝

訂

線

五、發明說明 (2)

應速度常數， k_2 為往左方向之反應時的反應速度常數。
又，下述式 (b) 中， k_d 為往右方向之反應時的反應速度常數。



P T T，係由於較具有類似之骨架之 P E T 或聚對苯二甲酸丁二醇酯（以下，簡記為 P B T）為容易發生熱分解反應（亦即， k_d 值較大）之故，難於僅靠熔融聚合以提高分子量。於是，為製造高分子量之 P T T 時，一般採用，首先依熔融聚合製造低分子量之預聚合物（prepolymer），一旦冷卻所得預聚合物以使固化，接著，在預聚合物之融點以下之溫度進行聚縮合以使高分子量化之方法；亦即，併用熔融聚合與固相聚合以製造之方法。

然而，在 P T T 之熔融聚合或固相聚合上，具有起因於 P T T 所特有之聚合物性狀的種種問題。

第一個問題，係 P T T 在熔融階段容易熱分解者。在 P T T，由於上述式 (b) 中之 k_d 值較大之故，容易產生熔融狀態下之粘度低落。熔融狀態下因熱分解所產生的分子末端羧基或分子末端烯丙基，將更促進熱分解，而成為降低 P T T 之白度或耐氧化安定性的原因。因而，在 P T T 之製造階段，儘量抑制熱分解係為獲得高品質之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

P T T 的必要條件。但在周知之技術而言，尚不能完全解決此問題。

第二問題，係 P T T 粒料容易破裂或成爲粉狀者。例如在固相聚合，乾燥，較送等之階段時粒料將會互相摩擦，而此時較容易破裂或發生成爲粉末之現象。特別是在固相聚合階段，如 P T T 粒料破裂或粉末化，則將在紡紗，薄膜化，成型等之熔融成型階段發生斷紗，毛茸，魚眼 (fish eye) 等之缺點等，引起種種問題。

亦即，由於粉末狀之 P T T 之表面積較大，如混在粒料中而被固相聚合，則由於上述式 (a) 中之 P D O 之排出將過分有效進行之故，較粒料狀之 P T T 爲高分子量，以致熔融粒度將異常地高。因此，如將因固相聚合所得的 P T T 用爲熔融成型過程，則由於成爲高分子量的粉末狀物將在熔融成型階段不會完全熔融之故，聚合物之熔融狀態成爲不均勻，而成爲紡紗時之斷紗或毛茸之原因。又，粉末狀物將附著在固相聚合裝置內部之牆壁而長期滯留，而引起熱劣化或著色，而如碰巧被排出時，則將引起熔融成型物之色調或耐氧化安定性之低落之原因。爲避開如此問題，亦可考慮在熔融成型前，除去破裂物或粉末狀物之方法，惟除需要去除過程之外，如所產生的量多時將成爲大量的原料損失並招致製造成本之高漲。

如上述的 2 個問題在具有類似之化學構造之 P E T 或 P B T 則不會成問題。此乃因此等聚合物之相當於 k d 值的熱分解速度常數較 P T T 爲小很多，且即使粒料互相摩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(4)

擦時粉末之發生程度少很多之故。亦即，上述問題乃僅係 P T T 特有之問題，因此其問題之解決方法係難於從有關 P E T 或 P B T 之周知文獻之記載而可推測。又，有關 P T T 之聚合的周知文獻中，並無記載或提示有關解決此等問題之手段。

例如，在日本專利特開 2 0 0 0 - 1 5 9 8 7 5 號公報中提案有將使用特定狀態之 T i (鈦) 與 M g (鎂) 之混合物進行熔融縮聚合的末端乙烯基量較低聚合物，在減壓下或在惰性氣體氣氛中進行固相聚合以製得高品位之 P T T 之方法。然而，由於此方法係使用 M g 為觸媒之故，成為帶有暗淡色的色相，L * 值即低到 6 0 至 7 0 ，而成為色相不佳的粒料。惟對產生粉末狀物之問題，則既無其認識，亦無問題解決有關之提示。

W O 9 7 / 2 3 5 4 3 號說明書中記載有：將低聚合度之熔融 P T T 不使其粒料化即置於熱板上，在 6 0 至 1 9 0 ° C 下使其結晶化以製得表觀微結晶尺寸為 1 8 n m 以上之固體狀 P T T ，然後進行固相聚合之方法。然而，由此方法所得的 P T T 表面之凹凸甚多，如互相摩擦，則會容易產生粉末狀物。惟該說明書中並無狀色調，耐氧化安定性之改善的技術之記載。

U S 2 0 0 1 / 0 0 5 6 1 7 2 - A 1 號說明書中記載有使粒料進行固相聚合之方法。然而，該記載僅係將一般性 P E T 等之固相聚合技術適用在 P T T 上之技術揭示，而對 P T T 特有之有關白度，耐氧化安定性，粉末狀物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

之產生之問題等，則既無其認識，何況其解決方法亦全無記載。

W O 9 8 / 2 3 6 6 2 號說明書之實施例 8 中記載有使經以受阻苯酚系安定劑封止末端基的粒料化後進化固相聚合的方法。又，W O 9 9 / 1 1 7 0 9 號說明書之實施例 8 中記載有使含有磷系安定劑的 P T T 粒料化後進行固相聚合的方法。然而，對耐氧化安定性，產生粉末狀物之問題等，則既無其認識，何況其解決方法亦全無記載。

發明之揭示

本發明之課題在於提供破裂或粉末狀物之產生較少，白度，耐氧化安定性優異的 P T T 粒料，又提供固相聚合中之破裂或粉末狀物之產生較少，著色較少，而可得高品質之 P T T 粒料的 P T T 預聚合物之粒料，以及提供其等之製造方法。

本發明人等為解決上述課題起見，詳細研究 P T T 之熔融聚合，固相聚合反應的結果，發現將熱分解程度較小，粒徑較小的 P T T 預聚合物之粒料較佳為在高效率排出本身為聚合副產物的水或 P D O 等的條件下進行固相聚合，即可解決上述課題的事實，而達成本發明。

亦即，本發明係如下述所示。

1 . 一種 P T T 粒料，其特徵為能符合下述 (1) 到 (7) 者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (6)

(1) P T T 中之重複單元之 8 0 w t % 以上係由對苯二甲酸丙二醇酯單元而成。

(2) P T T 中共聚合有雙 (3 - 羥丙基) 醚，而其共聚合比例為 0 . 0 1 至 2 w t % 。

(3) P T T 之末端羧基量為 2 5 毫當量 / k g 以下。

(4) P T T 之固有粘度為 0 . 8 至 2 d l / g 。

(5) 粒料之 L^* 為 7 5 以上。

(6) 粒料之 b^* 為 - 2 至 5 。

(7) 每 1 個粒料之重量為 1 至 5 0 m g / 個。

2 . 如上述 1 所記載之 P T T 粒料，其中對苯二甲酸丙二醇酯環狀二聚物之含量為 1 . 5 w t % 以下。

3 . 如上述 1 或 2 所記載之 P T T 粒料，其中每 1 個粒料之比表面積為 1 0 至 5 0 c m ² / g 。

4 . 如上述 1 所記載之 P T T 粒料，其中結晶化度為 4 0 至 6 0 % 。

5 . 如上述 1 所記載之 P T T 粒料，其中維氏硬度 (vicker's hardness) 為 1 0 至 3 0 k g / m m ² 。

6 . 一種 P T T 粒料之製造方法，其特徵為：將符合下述 (1) 至 (7) 的 P T T 之預聚合物粒料進行固相聚合者。

(1) P T T 之預聚合物中之重複單元之 8 0 w t % 以上係由對苯二甲醇丙二醇酯單元而成。

(2) P T T 之預聚合物中共聚合有雙 (3 - 羥丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

綠

五、發明說明(7)

基) 醚，而其共聚合比例為 0.01 至 2 wt %。

(3) P T T 之預聚合物之末端羧基量為 35 毫當量 / kg 以下。

(4) P T T 之預聚合物之固有粘度為 0.1 至 1 dl / g。

(5) 預聚合物粒料之 L^* 為 75 以上。

(6) 預聚合物粒料之 b^* 為 -3 至 6。

(7) 每 1 個預聚合物粒料之重量為 1 至 50 mg / 個。

7. 如上述 6 所記載之 P T T 粒料之製造方法，其中按下述 (1) 及 (2) 之條件，在惰性氣體氣流中進行固相聚合者。

(1) 固相聚合溫度為 190 至 220 °C。

(2) 惰性氣體之空塔速度為 10 cm / 分鐘以上。

8. 如上述 6 記載之 P T T 粒料之製造方法，其中按下述 (1) 及 (2) 之條件，在減壓下進行固相聚合者。

(1) 固相聚合溫度為 190 至 220 °C。

(2) 真空度為 30 kPa 以下。

9. 如上述 6 至 8 之任一項所記載之 P T T 粒料之製造方法，其中在進行固相聚合前預先予以熱處理並將結晶化度作成 20 至 60 % 後，進行固相聚合者。

10. 如上述 6 至 9 之任一項所記載之 P T T 粒料之製造方法，其中固相聚合，係連續因相聚合或批次固相聚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (8)

合者。

1 1 . 一種熔融成型品，係使用上述 1 至 5 之任一項所記載之 P T T 粒料而成者。

茲就本發明加以詳細說明如下。

本發明之粒料，係由 P T T 所構成。粒料 (pellet) ，係為容易進行熔融成型，而使聚合物凝固者，亦稱為屑片 (chip) 。

本發明中，P T T 係其重複單元之 8 0 w t % 以上為由聚對苯二甲酸丙二醇酯單元而成的聚合物。在重複單元之 2 0 w t % 以下，較佳為 1 0 w t % 以下之範圍內，可共聚合有對苯二甲酸，P D O 以外之共聚單體 (comonomer) 。

共聚單體可例舉：草酸，琥珀酸，己二酸，癸二酸，十二烷酸，十二烷二酸，環己烷二羧酸，乙二醇，丁二醇，己二醇，環己二醇，環己烷二甲醇，丙二醇二聚物，平均分子量 4 0 0 至 2 0 0 0 0 之聚烷基二醇等，而可使用此等之 1 種或 2 種以上。又，磺酸鹽雖可作為共聚單體而進行共聚合，惟在熔融聚合時難於進行聚合，且紗強度亦會低落之故不採用為宜。

本發明之 P T T 粒料中，必要時，可共聚縮合或混合有各種添加劑，例如，消光劑，熱安定劑，消泡劑，整色劑，難燃劑，氧化防止劑，紫外線吸收劑，紅外線吸收劑，結晶核劑，螢光增白劑等。消光劑較佳為使用氧化鈦，從破裂或粉末狀物之產生較少，減少成型時之摩擦的觀點

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

給

五、發明說明 (9)

而言，其含量較佳為對粒料之 0.01 至 3 wt %。又，當抑制在聚合過程中之熱分解起見，較佳為使用熱安定劑，特別是將磷酸，磷酸三甲酯，磷酸三乙酯等之磷化合物，以磷計，對粒料含有相當於 2 至 250 ppm，較佳為 10 至 100 ppm 之量。又，為同樣目的，將受阻苯酚系氧化防止劑，對粒料使用 0.01 至 1 wt %。再者，為防止著色，可將乙酸鈷，甲酸鈷，螢光增白劑等之色相調整劑，對粒料添加 0.0001 至 0.05 wt %。

本發明之 PTT 粒料，係其 PTT 之固有粘度在 0.8 至 2 dl / g，而較佳為 0.8 至 1.5 dl / g。如固有粘度在此範圍，則無粒料之破裂或粉末狀物之產生，而可得強度，耐久性優異的成型品，又可製得安定的熔融紡紗。

本發明之 PTT 粒料，係其 L* 值為 75 以上，較佳為 80 以上，更佳為 85 以上，而 b* 值為 -2 至 5，較佳為 -1 至 5，更佳為 -1 至 4。L* 值及 b* 值，係依 CIE (國際照明委員會) - L* a* b* (CIE 1976 年) 表色系所示的色調之指標。L* 值表示明亮度，如此數值愈大表示愈大。b* 值表示帶黃色，數值愈大愈帶強黃色。如 L* 值及 b* 值在上述之範圍時，例如使用染料或顏料著色時，可得顯色及鮮明性優異的製品。

本發明之 PTT 之每 1 個重量，為 1 至 50 mg / 個。如在此範圍，則粒料不易破裂，對擠壓機之螺旋之飼給

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

良好，又，由於在使用通常之熔融紡紗所使用的單軸螺旋的擠壓機內不易摻進氣氛氣體之故，不易發生斷紗或毛茸。為抑制粒料之破裂或粉末狀物之產生並在低溫，在短時間內進行固相聚合，粒料之重量較佳為 1 至 30 mg / 個，更佳為 1 至 25 mg / 個。

每 1 個粒料之比表面積，較佳為 10 至 50 cm^2 / g ，更佳為 20 至 50 cm^2 / g 。如在此範圍，則 P D O 之排出效率高，熔融成型性良好。

本發明之 P T T 粒料，係其 P T T 之末端羧基量為 25 毫當量 / kg 以下，較佳為 0 至 15 毫當量 / kg。如末端羧基量為 25 毫當量 / kg 以下時，則在加熱時無著色現象，而耐氧化安定性良好。

本發明之 P T T 粒料中，雙 (3 - 羥丙基) 醚 (亦即 P D O 之二聚物：以下，簡記 B P E) 係對 P T T 共聚合有 0.01 至 2 wt %，較佳為 0.05 至 1.5 wt %，更佳為 0.15 至 1.5 wt %，最佳為 0.3 至 1.5 wt %。由於 B P E 之共聚合，雖有 P T T 之耐光性或耐氧化安定性會低落的可能，惟如適度予以共聚合，則有提高染料吸盡率或紡紗安定性之效果。因此，如與 B P E 在上述之範圍進行共聚合，則在耐光性及耐氧化安定上無問題，而優於染色性，又，由於結晶化將被適度受阻之故，在固相聚合階段時不致於過度進行結晶化，而可抑制粒料之破裂或粉末化。

本發明之 P T T 粒料中，對苯二甲酸丙二醇酯單元經

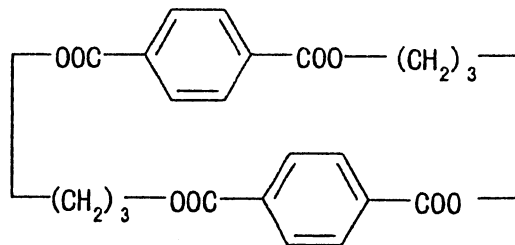
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

2 量化的環狀二聚物之含有率較佳為對 P T T 在 1 . 5 w t % 以下，更佳為 0 . 7 w t % 以下，最佳為零。如環狀二聚物之含有率在 1 . 5 w t % 以下時，則不致於在紡紗或染色時析出之故；不有斷紗或毛茸之產生，而不會有染色斑等之問題。在此，上述環狀二聚物具有如下之化學結構式。



本發明之 P T T 粒料之結晶化度較佳為 4 0 至 6 0 %，更佳為 4 5 至 5 5 %。如在此範圍內，則無粒料之破裂，在進行固相聚合中不會有粒料互相粘在一起的現象。

本發明之 P T T 粒料之維氏硬度較佳為 1 0 至 3 0 k g / m m ²，更佳為 1 5 至 2 8 k g / m m ²。如在此範圍內，則無粒料之破裂，在進行固相聚合中不會有粒料互相粘在一起的現象。

本發明之 P T T 粒料中，附著或混合在粒料之粉末狀物係愈少愈佳，較佳為對粒料在 1 5 0 p p m 以下，更佳為 5 0 p p m 以下。粉末狀物，係指通過 5 0 篩目之篩子的微粉，而如粉末狀物過多時，則粒料之輸送所用的空氣式較送機（氣送系統）之送風機或排風機容易發生堵塞而成為操作不良之原因，或容易成為紡紗或成型時之粒料之

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

熔融擠出時之螺旋壓之變動。在此 50 篩目，係指 1 吋 (2.54 cm) 間所有的篩目之數為 50 之意，而篩目之開度係約 300 μ m。

本發明之 PTT 粒料，可由將符合下列要件的 PTT 預聚合物之粒料 (以下，簡稱預聚合物粒料) 進行固相聚合而製造。在此，預聚合物，係指進行固相聚合反應前之聚合物之意，而較經固相聚合之聚合物之固有粘度為至少小 0.1 dl / g 小。

本發明中，預聚合物之固有粘度為 0.1 至 1 dl / g，較佳為 0.2 至 1 dl / g，更佳為 0.4 至 1 dl / g。如固有粘度在此範圍內，則無粒料之破裂或粉末狀物之產生，可在末端羧基量在 25 毫當量 / kg 以下，依短時間之固相聚合高效率製造無粒料內外層之粘度差，均勻且著色程度低的 PTT 粒料。

預聚合物粒料之 L* 值為 75 以上，較佳為 80 以上。如 L* 值為 75 以上，則將其粒料進行固相聚合所得的 PTT 粒料之 L* 值亦高，而可得色調優異的 PTT 粒料。又，b* 值為 -3 至 6，較佳為 -1 至 5。如 b* 值在此範圍內，則可製得帶藍色或帶黃色不致太強的色調優異的 PTT 粒料。

本發明中之預聚合物粒料每 1 個之重量為 1 至 50 mg / 個，較佳為 1 至 30 mg / 個，更佳為 1 至 25 mg / 個。如在此範圍內，則在固相聚合階段中 PDO 將適度被從粒料表面排出而可製得色相及耐氧化安定性優異

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (13)

的粒料，且由於無粒料之破裂或粉末狀物之產生，並無因融著而粒料互相部份粘在一起之情形之故，當供給到成型過程時，能進行安定的成型。

預聚合物粒料之末端羧基量，係從進行固相聚合時之熱分解抑制及進行固相聚合後之 P T T 粒料之著色抑制之觀點而言，為 3 5 毫當量 / k g 以下，較佳為 0 至 2 5 毫當量 / k g 。如在 3 5 毫當量 / k g 以下，則由於無預聚合物之著色之故，進行固相聚合後之 P T T 粒料之著色亦殆不存在，而優於耐氧化安定性。

預聚合物中共聚合在 B P E 0 . 0 1 至 2 w t % 。其較佳之含量範圍及理由，係與就本發明之 P T T 粒料所前述者同樣範圍及理由。

其次，就預聚合物之製造方法加以說明。

預聚合物粒料，可由：(1) 使對苯二甲酸或 / 及對苯二甲酸之低級醇酯與 P D O 進行反應，以生成雙 (3 - 羥丙基) 對苯二甲酸酯及 / 或其低聚物 (以下簡記為 B H P T) 的酯化反應過程，(2) 加熱所得反應物，在餾除 1, 3 - 丙二醇之下生成預聚合物的縮聚合反應過程，以及 (3) 由縮聚合反應所得的預聚合物進行粒料化的粒料化過程，所製造。

首先，就 (1) 酯化反應過程加以說明。

對於對苯二甲酸或 / 及對苯二甲酸之低級醇酯之 P D O 飼給比例係按莫耳比，較佳為 0 . 8 至 3 ，更佳為 1 . 4 至 2 . 5 ，最佳為 1 . 5 至 2 . 3 。如飼給比例在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

此範圍，則酯化反應將順利進行，又，可在下一個縮聚合反應過程中製得具有適度的融點的白度較高的聚合物。在此，從所得的 P T T 粒料之色相較佳的觀點，較佳為使用對苯二甲酸之低級醇酯為原料。

為使反應順利進行，較佳為使用觸媒。觸媒可例舉：四丁氧基鈦，四異丙氧基鈦所代表的烷氧基鈦，非晶性氧化鈦沉澱物，非晶性氧化鈦／氧化矽共沉澱物，非晶性氧化鋯沉澱物等之金屬氧化物，乙酸鈣，乙酸錳，乙酸鈷，乙酸銻等之金屬羧酸鹽，二氧化鋇等之鋇化合物等。觸媒之量係對全羧酸成份單體，從反應速度，聚合物之白度之觀點而言，較佳為使用 0 . 0 1 至 0 . 2 w t % 。

反應溫度可在 2 0 0 至 2 5 0 °C 程度，在餾除所副生的甲醇等之醇之下進行反應。反應時間通常為 2 至 1 0 小時，較佳為 2 至 4 小時。

其次，就 (2) 縮聚合反應過程加以說明。

縮聚合反應中，必要時可再將四丁氧基鈦，四異丙氧基鈦所代表的烷氧基鈦，非晶性氧化鈦沉澱物，非晶性氧化鈦／氧化矽共沉澱粉，非晶性鋯沉澱物等之金屬氧化物，二氧化鋇等之鋇化合物，對全羧酸單體添加 0 . 0 1 至 0 . 2 w t % ，並依周知之方法進行縮聚合反應。為製得作為本發明之目的物的預聚合物，例如在縮聚合反應之溫度較佳為 2 4 0 至 2 7 0 °C 下，在評估預聚合物之末端羧基量之下，按能成為 3 5 毫當量 / k g 之方式選擇最適聚合時間。通常為在 4 小時內，較佳為在 1 至 3 小時之範圍

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

內，依下述的真空度及聚合方法進行聚合。縮聚合溫度更佳為 250 至 265 °C 而真空度較佳為 0.0001 至 0.1 kPa。

在此，從常壓到減壓所需時間係為獲得最適 BPE 之生成量上極為重要之因素，而為減少 BPE 之副生，較佳為 50 分鐘以內。又，為抑制熱分解並縮短縮聚合反應時間起見，較佳為有效進行縮聚合反應時之 PDO 之餛除。為此，提高聚合物之比表面積甚為重要。例如使用螺旋型攪拌機，盤式環狀反應器等，按往上提搖反應物而能獲得薄膜之方式進行高效率攪拌之同時，將釜鍋之容積之原料飼給之比例較佳為作成 40 vol (容積) % 以下，更佳為作成 35 vol % 以下。再者，較佳為縮聚合反應階段之熔融物之粘度在隨著時間之經過而上升之中，停止縮聚合反應。由於有時雖延長反應時間，熔融粘度不再上升反而會下降之故，必需在下降前使縮聚合反應完全。因為，如即使延長時間之下，熔融粘度不再上升反而在下降時，熱分解反應將較聚合反應成為優先而增加因熱分解所生成的末端羧基量之故。在此，在聚合反應之任意階段，較佳為在縮聚合反應之前，可添加上述之磷系化合物或受阻苯酚系氧化防止劑，色相調整劑。

其次，就粒料化過程加以說明。

從縮聚合機取出聚合物以進行粒料化之方法，有按股線 (strand) 狀，薄片 (sheet) 狀取出並冷卻後，裁斷，作成重量 1 至 50 mg / 個之粒料。冷卻條件較佳為在 40

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

℃ 以下，更佳為在 10℃ 以下之冷水中冷卻 1 至 5000 秒鐘，從裁斷面之平滑性之觀點而言，較為合適。裁斷可為冷卻當中或冷卻終了後之任一時間點。

粒料之形狀可為直方體，直圓柱狀，骰子狀，球狀等之任一形狀，惟從操作方便性，粒料化容易性來看，直圓柱狀者較佳。粒料之大小來言，在直圓柱狀的情形，從操作方便性，及進行固相聚合時之不易破裂性來看，較佳為剖面直徑在 0.01 至 0.4 cm，長度在 0.1 至 0.6 cm。

其次，就固相聚合過程加以說明。

將如此所得的預聚合物粒料進行固相聚合，即可得本發明之 PTT 粒料。在此，固相聚合，係指加熱固相狀態之預聚合物粒料以使固有粘度較預聚合物粒料之固有粘度為增加至少 0.1 dl/g 以上之意。

在進行固相聚合之前，較佳為藉由熱處理而進行粒料之結晶化。藉由此粒料之結晶化，而可抑制固相聚合時因粒料互相間之融著所引起的抽料速度之變動。熱處理條件較佳為惰性氣體氣氛下，並較佳為粒料之到達溫度為 190 至 225℃，且維持溫度之時間為 5 至 120 分鐘。在如此熱處理條件，則可防止粒料對熱處理裝置內壁上之融著，且可有效防止在固相聚合裝置內之粒料互相之間的融著，並可均勻並充份進行結晶化，且不會發生粒料之破裂或粉末狀物。

又，為避免急激的熱處理而均勻進行因熱處理所引起

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

的結晶化起見，亦可在進行結晶化的處理之前，進行 80 至 180 °C，5 至 120 分鐘之預備性熱處理。如此所得粒料之結晶化度較佳為 20 至 60 %，更佳為 40 至 50 %。

固相聚合，較佳為在惰性氣流中，並較佳為適正地控制溫度及惰性氣體之空塔速度之下進行。

為控制粒料之著色且加速固相聚合速度起見，溫度較佳為 190 至 220 °C，更佳為 195 至 215 °C，最佳為 197 至 210 °C。如溫度在此範圍內，則由於固相聚合速度較適當，固相聚合時粒料不致於變色，或結晶化度過份進展，又，無粒料之破裂或粉末狀物之產生，微粉不致於融著在固相聚合槽之壁面而成為高聚合度化物或高結晶化物之故，紡紗時或成型時之熔融安定性良好。

進行固相聚合的氣氛而言，有在惰性氣體氣流中進行之方法，或在真空中進行之方法，而均為高效率進行從粒料表面之水或 P D O 等副生物之排出上有效的方法。

首先，就在惰性氣體氣流中所進行之方法加以說明。

惰性氣體，係指在固相聚合溫度下不會與 P T T 進行實質性反應的氣體之意，可例舉：氮，氬，氖等。其中，從成本面而言，較佳為使用氮氣。如惰性氣體中含有氧氣時，由於會被促進因進行固相聚合時之熱分解所引起之著色之故，氧含量較佳為對惰性氣體在 100 p p m 以下。

惰性氣體必須使其在裝有預聚合物粒料的固相聚合槽中流通，此時之惰性氣體之流通量，亦即空塔速度，從固

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

相聚合速度之觀點來看，係 $10 \text{ cm} / \text{分鐘}$ 以上。在此，空塔速度，係將氣體流量 ($\text{cm}^3 / \text{分鐘}$) 除以氣體所通過的固相聚合槽之剖面積 (cm^2) 所得的值。如空塔速度為 $10 \text{ cm} / \text{分鐘}$ 以上，則由於可將 P D O 等之副生物以足夠的速度排出固相聚合槽外之故，可得足夠的固相聚合速度而可得高聚合度之 P T T 粒料。空塔速度並無特別之限制，惟即使超過 $400 \text{ cm} / \text{分鐘}$ ，聚合副生物之排出效果不再提升之故，作成爲 $400 \text{ cm} / \text{分鐘}$ 以下較爲經濟。又，如惰性氣體之空塔速度爲大時，由於可緩和粒料互相間的摩擦，並可抑制破裂或粉末狀物之產生之故較佳。

惰性氣體之流通方法，有例如，對固相聚合槽之一方以一定速度連續供給粒料，使惰性氣體從對粒料之流動成相反方向流動並依與粒料之供給速度從一方連續抽出之方法，或將粒料裝入固相聚合槽中，較佳爲在攪拌中依既定之空塔速度使惰性氣體流通之方法等，爲能控制因粒料互相間之摩擦所引起之破裂或粉末狀物之產生而言，前者之方法較佳。

如在真空中進行時，則爲有效排出聚合副生物起見，真空度較佳爲 30 kPa 以下者，更佳爲 20 kPa 以下，最佳爲 0.001 至 10 kPa 。

固相聚合槽，祇要是能從內壁對粒料加熱之釜鍋即可，而較佳爲例如，在圓柱狀之筒上方附有粒料入口，在下方附有研鉢狀之粒料出口的料倉 (bunker) 型之釜鍋，且可從外側以熱媒或蒸氣等供給熱者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (19)

粒料之供給速度及抽出速度，較佳為 50 至 1000 kg / 時，更佳為 100 至 400 kg / 時。在固相聚合裝置內的粒料之滯留時間，較佳為 5 至 100 小時，更佳為 8 至 40 小時。由於連續式固相聚合者，係較按每次一定量方式進行固相聚合的批次式者之生產性為高之故，較佳。

在固相聚合後，較佳為進行粒料之冷卻。粒料之冷卻，係為使停止固相聚合反應，並避免因餘熱而按每粒料之固有粘度會變動起見，非常重要。冷卻條件係在惰性氣體氣氛下使用水等以冷卻，祇要是能將粒料溫度作成較佳為 120 °C 以下，更佳為 80 °C 以下的冷卻方法，則並無特別限定。

本發明中，從生產性改善而言，較佳為採用依熱處理使預聚合物粒料結晶化後，連續供給固相聚合裝置中以進行固相聚合，然後連續取出並冷卻之方法。再者，採用連續固相聚合，將粒料之供給速度與抽出速度作成同一速度之方式，在生產之效率性，安定性之方面而言，更佳。

本發明之 P T T 粒料，可採用周知之方法，以加工為纖維，軟片，成型品等之熔融成型品。

發明之最佳實施形態

茲舉實施例以再詳細說明本發明如下，惟本發明並不被實施例等所侷限。

在此，測定法，評估法等係如下所述。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

(1) 固有粘度 [η]

使用奧氏粘度計 (Ostwald viscometer) ，在 35 °C ，將鄰氯酚中之比粘度 (η_{sp}) 與濃度 (C) (g / dl) 之比 (η_{sp} / C) 外插為零濃度，由下式求得

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp} / C)$$

(2) 色調 (L^* , b^*)

將 P T T 之圓柱狀粒料裝滿到玻璃製之槽 (內徑 61 mm , 深度 30 mm) 之深度之 90 至 100 % ，使用斯佳試驗機 (股) 公司製之色彩色差計 (商品名 : S M - 7 - C H) ，依 C I E - $L^* a^* b^*$ (C I E 1976) 表色系，測定 $L^* b^*$ 。

(3) 粒料之質量及粉末狀物之產生量

在 50 篩目之篩子上進行既定量之粒料之水洗，以去除粒料表面所附著的 50 篩目以下之尺寸之粉末狀物。

接著，在熱風乾燥機中乾燥粒料，並在 20 °C ，相對濕度 65 % 下調濕 24 小時。在調濕下，使用電子天秤測定粒料 100 個之質量以求出平均每 1 個之質量，作為粒料之質量。

又，將通過 50 篩目之篩子的粉末狀物，按同樣條件

訂

裝

五、發明說明 (2)

進行乾燥，調濕，以求出對粒料之質量的粉末狀物之質量，作為粉末狀物之產生量。

(4) 末端羧基量

將 P T T 粒料 1 g 溶解於苧醇 25 ml 中，然後，添加氫仿 25 ml 後，求出使用 1 / 50 N 氫氧化鉀苧醇溶液之滴定量 (V A) (ml)。另一方面，求出使用無粒料之空白滴定之滴定量 (V O)。由此等之值，依下式求出每 1 kg 粒料之末端羧基量。

$$\text{末端羧基量 (毫當量 / kg)} = (V A - V O) \times 20$$

(5) B P E 之共聚合比例

精確秤取經微粉化的 P T T 粒料 2 g 後，投入 2 N 氫氧化鉀之甲醇溶液 25 ml 中，在回流下花費 4 小時進行加溶媒分解。使用所得的分解物，依氣相色譜法進行定量。

管柱使用阿吉聯特 (Agilent) 公司製之杜拉邦特 (DURABOND) (登錄商標) D B - W A X (商品名：內徑 0 . 25 mm × 長度 30 m (液相膜厚 0 . 25 μ m))，在氮氣 100 ml / 分鐘之流動中，從 150 °C 至 230 °C 止按 20 °C / 分鐘之升溫速度進行測定。

(6) 環狀二聚物之量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(22)

秤量粒料 0.3 g，投入六氟異丙醇 5 ml 與氯仿 5 ml 之混合物中並在室溫下進行溶解。完全溶解後添加氯仿 5 ml，再添加乙腈約 80 ml。接著，濾別所析出的不溶物，將濾液全部移至 300 ml 之燒瓶中並追加乙腈，而得總量 200 ml 之透明溶液。使用高速液相色譜法分析此溶液以測定環狀二聚物量。

管柱係使用華特斯 (waters) 公司製之 μ -邦德士彼亞 (Bondasphere) (登錄商標) 15 μ C-18-100A (3.9 × 300 mm)，檢測器則使波長 242 nm 之紫外線。作成測定溫度為 45 °C，流動相為乙腈 / 水之 7 / 3 混合液，流量為 1.5 ml / 分鐘。

(7) 惰性氣體之空塔速度

將供給固相聚合裝置之標準狀態 (0 °C, 101 kPa) 之惰性氣體之流量 (cm³ / 分鐘) 除以惰性氣體所通過之固相聚合裝置之剖面積 (cm²) 以求得。

(8) 粒料之比表面積

依 BET (布魯瑙厄-埃梅特-泰勒, Brunner-Emmett-Teller) 吸著法測定每 1 個粒料之表面積 (S) (cm² / 個)，從粒料之質量 (W) (g / 個) 算出每 1 個粒料的比表面積 (S / W)。表面積 (S) 係依比表面測定裝置使用氮氣進行測定，並由下式算出。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (23)

$$S = \sigma \times V_m \times N$$

在此， σ 表示吸著分子之 1 個氮分子在粒料表面所佔有的面積， N 表示阿伏加德羅常數 (Avogadro number) ， V_m 表示莫耳數。

(9) 結晶化度

使用以甲苯及四氯化碳之混合液所作成的輕液 (比重 = 1 . 2 4 0) 和重液 (比重 = 1 . 5 9 0) 所調製的直讀式密度梯度管中，裝入粒料 1 0 個。經過 2 0 小時後讀取密度梯度管之刻度，從已知密度之浮標 (float) 所求出的檢量線，算出密度 d 。接著，使用此值，依下式求得結晶化度。

$$\text{結晶化度 (\%)} = \left\{ \left[d_c \times (d - d_a) \right] / \left[d \times (d_c - d_a) \right] \right\} \times 100$$

在此， d_c 係完全結晶相之密度而為 1 . 4 3 1 (g / c m ³) ， d_a 係非晶相之密度而為 1 . 3 0 5 (g / c m ³) 。

(1 0) 維氏硬度

係準照 J I S - Z - 2 2 4 4 所進行。

粒料係儘量採用平滑面為試驗面。又，如因球狀等而

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (24)

無平滑面時，則採用以銳利的刀子裁割所形成的平滑面為試驗面。

按試驗壓痕子 (test indenter) 能垂直接觸之方式使用夾具固定粒料，以試驗壓力 0 . 5 k g f 按壓壓痕子的狀態下保持 1 5 秒鐘。

解除壓力，並以光學顯微鏡觀察表面之下，測定凹陷部之 2 方向之對角線長度 (d 1 , d 2) 。接著，依下式求得維氏硬度。

$$\text{維氏硬度 (k g / m m }^2 \text{) } = 0 . 9 2 7 2 / d ^ 2$$

$$\text{在此，} d \text{ (m m) } = (d 1 + d 2) / 2 .$$

(1 1) 耐壓破壞強度

係準照 J I S - K - 7 2 0 8 (耐壓破壞強度) 所進行。

粒料，係為能均等施加壓縮負荷起見，使用圓柱狀之粒料，而作成施加負重之上面及下面能成為平行之方式。使用天士隆耐壓試驗機 (商品名，歐利遠德克公司製：U C T - 1 0 T) ，在平滑而互相平行的壓縮夾具間挾住粒料，按十字頭 (cross head) 移動速度 2 m m / 分鐘施加負荷。並且求出 P T T 粒料破壞的瞬間的負荷 (應力之屈服點) ，並除以施加有負荷的剖面積，將所得值作成耐壓破壞強度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (25)

(1 2) 針織物之 k / s 值

K / S 值，係表示染料之表面染著濃度。測定經染色的針織物之最大吸收波長下之光譜反射率 (R)，並由如下所示的庫貝爾卡蒙古 (Kubelka-Munk) 之式求出。如此值愈大，則表示愈被染色為濃色，亦即，顯色愈佳之意。

$$K / S = (1 - R) ^ 2 / 2 R$$

[實施例 1]

使用對苯二甲酸二甲酯 1 3 0 0 w t 份，1，3 - 丙二醇 1 1 4 4 w t 份，作為酯交換觸媒的四丁氧基鈦 0 . 9 8 w t 份，在 2 2 0 ° C 下進行酯交換反應以製造 B H P T。對所得的 B H P T，作為磷元素添加對所得的 P T T 2 0 p p m 相當量之磷酸三甲酯，繼續添加對所得的 P T T 1 0 0 p p m 之受阻苯酚系防止氧化劑正十八烷基 - 3 - (3 ' , 5 ' - 二第三丁基 - 4 ' - 經苯基) 丙酸酯，然後繼續作為消光劑添加對所得的 P T T 0 . 0 5 w t % 之氧化鈦，在 2 0 分鐘內減壓為減壓度 0 . 0 7 k P a，在 2 6 0 ° C，0 . 0 7 k P a 下進行縮聚合反應 3 . 5 小時。

將所得的縮聚合體從孔徑 1 0 m m 之圓形取出口排出到約 5 ° C 之水中，在水中進行裁切，離心脫水，並在 1 3 0 ° C 乾燥 2 小時，製得圓柱狀之預聚合物粒料。

所得的預聚合物粒料，係固有粘度為 0 . 7 d l / g

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紉

五、發明說明 (26)

， L^* 為 80 ， b^* 為 1.3 ，末端羧基量為 21 毫當量 / kg ，粒料之質量為 25 mg / 個 ，BPE 之共聚合比例為 0.13 wt % ，環狀二聚物量為 2.7 wt % ，比表面積為 $16 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 。

接著，將此預聚合物粒料裝入固相聚合裝置，在按空塔速度 $100 \text{ cm} / \text{分鐘}$ （經換算為標準狀態）之流量流通作為惰性氣體經加熱為 205°C 的氮氣之下，從固相聚合裝置之外壁加以 210°C 之熱，以進行熱處理 15 分鐘，藉以進行結晶化。其結果，製得結晶化度 48 % 之粒料。

將經結晶化處理的粒料，在固相聚合裝置中，在按空塔速度 $100 \text{ cm} / \text{分鐘}$ （經換算為標準狀態）之流量流通經加熱為 205°C 的氮氣之下，從外壁加以 205°C 之熱，以進行固相聚合約 30 小時。接著，將 5°C 之冷水通入固相聚合裝置之外壁，在氮氣氣氛下進行粒料之冷卻 30 分鐘，以降低粒料之溫度為 60°C 。

經固相聚合所得的 PTT 粒料，係固有粘度為 1.3 dl / g ， L^* 為 82 ， b^* 為 3.0 ，末端羧基量為 13 毫當量 / kg ，BPE 之共聚合比例為 0.13 wt % ，環狀二聚物之量為 0.8 wt % 。又，PTT 粒料中之磷化合物及受阻苯酚系防止氧化劑之含量，係與 PTT 之縮聚合時所添加的量同量。結晶化及固相聚合中所產生的能通過 50 篩目之篩子的粉末狀物之量，係對固相聚合後之 PTT 量為約 100 ppm 。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

為進行此 P T T 粒料之紡紗，按 0.1 公升 / 分鐘之流量對 P T T 粒料 1 g 流通經加熱為 140 °C 的空氣 3 小時以進行乾燥後，測定粒料之色調之結果，L * 為 81，b * 為 3.2 而色調則殆無變化，呈現有良好的耐氧化安定性。該粒料係高聚合度，且白度甚高，而無固相聚合中因破裂所引起的損耗。又，粒料之耐壓縮破壞強度為 1200 kg / cm²，而屬於不易破裂者。

使用所得的 P T T 粒料，如下述方式進行紡紗，編織，成型並予以評估。

將 P T T 粒料，在 130 °C 下之氮氣氣流中乾燥，並將回潮率作成 30 ppm。將此粒料裝入擠壓機內，在 265 °C 下通過具有 36 個孔徑 0.23 mm 之圓形擠出口的紡紗嘴擠出。在擠壓機中並無發生螺旋壓之變動而能順利達成紡紗。對從紡紗嘴所擠出的單纖維，按 0.4 m / 秒之速度吹向溫度 20 °C，相對濕度 90 % 之冷風以使冷卻固化。使所固化的單纖維上附著整理劑，按 1600 m / 分鐘之速度捲取，製得未拉伸紗。其次，在將所得的未拉伸紗經過 55 °C 之熱輥，140 °C 之熱板之中，按伸長率能成為略 40 % 之方式予以拉伸，製得 50 dtex / 3 bf 之拉伸紗。所得的紗之白度高，強度為 4.2 cN / dtex，彈性率為低到 25 cN / dtex，係非常柔軟並富於拉伸性的觸感之紗。

使用所得的紗製作一繙針織物，並使用含有克亞羅爾 FC - 250 (登錄商標：花王(股)製) 2 g / 公升的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (28)

溫水在 90°C 下進行精練處理 20 分鐘，離心脫水後使用針板拉幅機 (pin tenter) 進行 180°C ，30 秒鐘之預定形 (presetting)。接著，作為染料而使用大愛尼克斯藍 (Dianix Blue) AC-E (登錄商標：日本染料星 (股) 製) 0.05% o w f (按纖維重量計)，作為分散劑而使用日華散索爾特 7000 (登錄商標：日華化學 (股) 製) $1\text{g}/\text{公升}$ ，染色浴係以乙酸及乙酸鈉作成 $\text{pH} 5.5$ ，按浴比 $1:50$ ，在 120°C 下進行染色 30 分鐘。使用針板拉幅機進行 170°C ，30 秒鐘之終定形 (final setting)，製得經染色為淡藍色的鮮明性高的編針織物。針織物之 K/S 值為 0.7 ， b^* 值為 -1.4 。

另外，將由前述乾燥作成回潮率為 30ppm 的粒料裝入擠壓機內，在 245°C 下在金屬模具中予以注射模塑成型，製得成型品。所得的成型品之色調，係白度非常高而良好。

〔實施例 2〕

除將固相聚合時間作成約 10 小時以外，其餘則與實施例 1 同樣，而製得 PTT 粒料。所得的 PTT 粒料，係固有黏度為 $0.9\text{dl}/\text{g}$ ， L^* 為 81 ， b^* 為 2.2 ，末端羧基量為 $15\text{毫當量}/\text{kg}$ ，BPE 之共聚合比例為 $0.13\text{wt}\%$ ，環狀二聚物量為 $1.0\text{wt}\%$ 。

在結晶化處理及固相聚合中所產生的能通過 50 篩目

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (29)

之篩子的粉末狀物之量，係對 P T T 粒料之量為約 5 0 p p m，而此 P T T 粒料係破裂或粉末狀物之產生之程度少的粒料。又，與實施例 1 同樣之 1 4 0 °C，3 小時之乾燥熱處理中殆無著色。

〔實施例 3〕

除在預聚合物粒料之製造過程中無添加受阻苯酚系防止氧化劑以外，其餘則與實施例 1 同樣方式，而製得 P T T 粒料。所得的 P T T 粒料，係固有粘度為 1 . 3 d l / g，L * 為 8 3，b * 為 3 . 2，末端羧基量為 1 5 毫當量 / k g，B P E 之共聚合比例為 0 . 1 4 w t %，環狀二聚物量為 0 . 8 w t %。

結晶化處理及固相聚合中所產生的能通過 5 0 篩目之篩子的粉末狀物之量，係對 P T T 粒料之量為約 1 0 0 p p m，而此 P T T 粒料係破裂或粉末狀物之產生之程度少的粒料。又，與實施例 1 同樣之 1 4 0 °C，3 小時之乾燥熱處理所引起之粒料之色調，係 L * 為 8 2，b * 為 3 . 4，而係著色僅微者。

〔實施例 4〕

在實施例 1 之 P T T 粒料之製造過程中，按 2 0 0 k g / 小時之一定速度在連續供給及排出之下進行預聚合物之結晶化，固相聚合，冷卻之一連串之過程。其結果，由於實施例 1 為批次處理，而一連串之過程所需時間為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (30)

3 3 小時，惟本實施例中則由於採用連續性供給及排出之故，所需時間為 3 1 小時，而生產性獲得提升。

所得的 P T T 粒料，係較實施例 1 所得的粒料為並無遜色的良質的 P T T 粒料，優於耐氧化安定性，且破裂或粉末狀物之產生之程度少。

〔實施例 5〕

在實施例 1 之預聚合物粒料之製造過程中，改變裁切條件，製得粒料之質量為 1 0 m g / 個，比表面積為 2 2 c m ² / g 之預聚合物粒料。粒料之固有粘度，色調，末端羧基量，B P E 之共縮聚合比例則與實施例 1 之情形殆無相差。

將此預聚合物粒料，依與實施例 1 同樣條件進行固相聚合之結果，僅以固相聚合時間為約 1 6 小時的短時間，製得固有粘度為 1 . 3 d l / g ， L * 為 8 5 ， b * 為 2 . 1 ，末端羧基量為 1 2 毫當量 / k g ， B P E 之共聚合比例為 0 . 1 3 w t % ，環狀二聚物量為 0 . 7 w t % 之 P T T 粒料。該 P T T 粒料係較實施例 1 者為白度高，而末端羧基量為少者。

結晶化處理及固相聚合中所產生的能通過 5 0 篩目之篩子的粉末狀物之量，係由於固相聚合時間短之故，對 P T T 粒料之量極少，為約 4 0 p p m ，而係破裂或粉末狀物之產生程度少的 P T T 粒料。又，由於末端羧基量雖不多惟較實施例 1 者為減少之故，依與實施例 1 同樣之乾

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (31)

燥熱處理，粒料之色調係 L^* 為 84， b^* 為 2.2 而係著色為輕微者。

其次，使用上述之 P T T 粒料，進行與實施例 1 同樣的紡紗。所得的紗之白度為極高者。使用該紗編織一繙針織物，進行與實施例 1 同樣的染色，定形 (setting)。所得的針織物係經染色為淡藍色，而針織物之 K/S 值為 0.8， b^* 值為 -20，較實施例 1 者其藍色之鮮明性更為提高。

又，依實施例 1 同樣之方法進行注射塑模成型，製得成型品。所得的成型品，係較實施例 1 之成型品者，其白度更高。

〔實施例 6 及 7〕

在實施例 1 之預聚合物粒料之製造過程中，改良裁切條件，如第 1 表所示，製得 43 mg / 個，15 mg / 個之預聚合物粒料。接著，與實施例 1 同樣方式，分別進行約 40 小時，約 20 小時的固相聚合。所得的 P T T 粒料，係白度，耐氧化安定性優異，破裂或粉末狀物之產生之程度較少的粒料。

〔實施例 8〕

在實施例 1 之預聚合物粒料之製造過程中，將從縮聚合機之取出口之孔徑改小，且改變裁切條件，而製得 3 mg / 個之預聚合物粒料。接著，與實施例 1 同樣方式，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (32)

進行固相聚合約 10 小時。所得的 P T T 粒料，係白度，耐氧化安定性優異，破裂或粉末狀物之產生之程度較少的粒料。

〔實施例 9〕

在實施例 1 之預聚合物粒料之製造過程中，以 2.5 小時為縮聚合時間而完成縮聚合以製得預聚合物粒料。接著，與實施例 1 同樣之方式，進行固相聚合 50 小時。所得的 P T T 粒料，係白度，耐氧化安定性優異，破裂或粉末狀物之產生之程度較少的粒料。

〔實施例 10 及 11〕

除將固相聚合時之氮氣流量，按空塔速度分別作成 350 cm / 分鐘，20 cm / 分鐘以外，其餘則與實施例 1 同樣之方式，製得 P T T 粒料。所得的 P T T 粒料，係白度，耐氧化安定性優異，破裂或粉末狀物之產生之程度較少的粒料。

〔比較例 1〕

在實施例 1 之預聚合物粒料之製造過程中，改變裁切速度以製得固有粘度為 0.7 dl / g，L* 為 79，b* 為 1.8，末端羧基為 23 毫當量 / kg，粒料之質量為 60 mg / 個，比表面積為 10 cm² / g，B P E 之共聚合比例為 0.13 wt%，環狀二聚物量為 2.7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

w t % 的預聚合物。

將所得的預聚合物，與實施例 1 同樣之方式進行固相聚合之結果，為達到既定之固有粘度耗費約 60 小時。由於固相聚合時間非常長之故，所得的 P T T 粒料之白度較低，因固相聚合中之破裂所引起的損耗亦非常大。又，P T T 粒料之耐壓縮破壞強度，耐氧化安全性亦低。

接著，使用所得的 P T T 粒料，進行與實施例 1 同樣方式之紡紗，惟所得的紗若干帶有黃色。使用該紗以製作一繙針織物，與實施例 1 同樣之方式予以染色，並進行熱定形。所得的針織物，係經染色為淡藍色而針織物之 K / S 值為 0 . 6 ， b * 值為 - 1 0 ，較實施例 1 者其黃色較強，且係暗淡的，鮮明性不佳的色調。

又，依實施例 1 同樣之方法進行注射塑模成型，製得成型品。所得的成型品，係較實施例 1 之成型品帶有強黃色且帶有暗淡的色。

〔比較例 2 〕

在實施例 1 之預聚合物粒料之製造過程中，將溫度作為 285 °C 以進行縮聚合，製得固有粘度為 0 . 7 d l / g ， L * 為 7 4 ， b * 為 7 . 0 ，末端羧基量為 4 8 毫當量 / k g ，粒料之質量為 2 5 m g / 個，B P E 之共聚合比例為 0 . 7 0 w t % ，環狀二聚物量為 2 . 9 w t % 之預聚合物粒料。該粒料，係帶有強黃且暗淡的色。

接著，與實施例 1 同樣方式以進行固相聚合之結果，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (34)

固相聚合時間耗費約 70 小時。所得的 P T T 粒料，係由於末端羧基量多之故著色甚濃，因乾燥所引起的著色亦甚厲害。又，所得的 P T T 粒料之耐氧化安定性亦低。

〔比較例 3〕

在實施例 1 之預聚合物粒料之製造過程中，將縮聚合進行到縮聚合時間為 7 小時，製得固有粘度為 0.73 dl / g，L* 為 70，b* 為 8.3，末端羧基量為 52 毫當量 / kg，粒料之質量為 25 mg / 個，B P E 之共聚合比例為 0.75 wt%，環狀二聚物量為 2.9 wt% 之預聚合物粒料。該粒料係帶強黃，且具有暗淡色。

接著，與實施例同樣方式進行固相聚合之結果，固相聚合時間耗費約 90 小時。所得的 P T T 粒料，如第 1 表所示，係由於末端羧基量多之故著色甚濃，因乾燥所引起的著色亦甚厲害。又，所得的 P T T 粒料之耐氧化安定性亦低。

〔比較例 4〕

在實施例 1 之 P T T 粒料之製造過程中，除將固相聚合溫度作成 160 °C 以外，其餘則與實施例 1 同樣方式以進行固相聚合。然而，即使進行約 60 小時之固相聚合，所得的 P T T 粒料僅係固有粘度為 0.72 dl / g，L* 為 81，b* 為 4.0，末端羧基量為 18 毫當量 /

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (35)

k g，B P E 之共聚合比例為 0 . 1 3 w t %，環狀二聚物量為 2 . 0 w t % 者，而在固有粘度，環狀二聚物量等方面，不能符合所需。

〔比較例 5〕

在實施例 1 之 P T T 粒料之製造過程中，除將固相聚合溫度作成 2 2 5 °C 以外，其餘則與實施例 1 同樣方式以進行固相聚合，製得如第 1 表所示的 P T T 粒料。所得的 P T T 粒料，係雖然固相聚合時間為短時間，其著色甚濃，因乾燥所引起的著色亦甚厲害。又，粒料之耐壓縮破壞強度亦低，耐氧化安定性亦低。

〔比較例 6〕

在實施例 1 之 P T T 粒料之製造過程中，除將固相聚合時之氮氣流量作成按空塔速度為 1 c m / 分鐘以外，其餘則與實施例 1 同樣方式以進行固相聚合，製得第 1 表所示的 P T T 粒料。由於對固相聚合機以外之 P D O 之輸送不足之故，聚合不易進行，即使經過約 6 0 小時之固有聚合，所得的 P T T 粒料僅係固有粘度為 0 . 7 5 d l / g，L * 為 7 1，b * 為 6 . 5，末端羧基量為 2 6 毫當量 / k g / B P E 之共聚合比例為 0 . 2 5 w t %，環狀二聚物量為 1 . 8 w t %，著色甚濃。又，粒料之耐壓縮破壞強度亦低，耐氧化安定性亦低。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (36)

〔比較例 7〕

在實施例 1 之預聚合物粒料之製造過程中，欲改小來自縮聚合機之取出口之孔徑之同時，改變裁切條件以製得 0.6 mg / 個之粒料，惟未能順利裁切，結果，相反地，成為每 1 個質量變動甚大的粒料。

〔比較例 8〕

使用對苯二甲酸 1100 wt 份，1,3-丙二醇 1700 wt 份，作為交換觸媒之四丁氧基酞 0.98 wt 份，在 250℃ 下進行酯化反應製造 BHP T。對所得的 P T T 作為磷元素而以 20 ppm 相當量增加磷酸三甲酯，接著，按所得的 P T T 以 100 ppm 添加受阻苯酚系防止氧化劑正十八烷基-3-(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸酯，耗費 1 小時中作成減壓度 0.07 kPa，然後，在 260℃，0.07 kPa 下進行縮聚合 3.5 小時，製得縮聚合物。接著，將來自縮聚合機之取出口之孔徑作成 10 mm，將縮聚合物擠出於約 5℃ 之水中，在水中進行裁切，離心分離，並在 130℃ 下進行 2 小時之乾燥，製得圓柱狀之預聚合物粒料。

所得的預聚合物粒料，係固有粘度為 0.7 dl / g，L* 為 81，b* 為 6.3，末端羧基量為 38 毫當量 / kg，粒料之質量為 25 mg / 個，BPE 共聚合比例為 2.12 wt%，環狀二聚物量為 2.7 wt%，而比表面積為 16 cm² / g。

將此預聚合物粒料一與實施例 1 同樣方式以進行固相

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (37)

聚合，製得 P T T 粒料。所得的 P T T 粒料之白度，耐氧化安定性均不佳。

就以上之實施例，比較例，將預聚合物粒料之特性值表示在第 1 表，將固相聚合條件以及 P T T 粒料之特性值表示在第 2 表中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (38)

表 1

| | 預聚合物粒料 | | | | | | | 環狀 D 量 (wt%) |
|--------|----------------------|-------------|--------------|---------------------|--------------------|--|-----|-----------------|
| | [η] (dl/g) | 色調 L*/b* | 質量 (mg/個) | 末端 COOH (毫當量/kg) | BPE 共聚合比例 (wt%) | | | |
| 實施例 1 | 0.7 | 80/1.3 | 25 | 21 | 0.13 | | 2.7 | |
| 實施例 2 | 0.7 | 80/1.3 | 25 | 21 | 0.13 | | 2.7 | |
| 實施例 3 | 0.7 | 81/1.5 | 25 | 24 | 0.14 | | 2.8 | |
| 實施例 4 | 0.7 | 80/1.3 | 25 | 21 | 0.13 | | 2.7 | |
| 實施例 5 | 0.7 | 81/1.4 | 10 | 21 | 0.13 | | 2.7 | |
| 實施例 6 | 0.7 | 80/2.0 | 43 | 22 | 0.13 | | 2.7 | |
| 實施例 7 | 0.7 | 80/1.5 | 15 | 21 | 0.13 | | 2.7 | |
| 實施例 8 | 0.7 | 83/2.2 | 3 | 21 | 0.13 | | 2.7 | |
| 實施例 9 | 0.6 | 85/-1 | 25 | 12 | 0.10 | | 2.3 | |
| 實施例 10 | 0.7 | 80/1.3 | 25 | 21 | 0.13 | | 2.7 | |
| 實施例 11 | 0.7 | 80/1.3 | 25 | 21 | 0.13 | | 2.7 | |
| 比較例 1 | 0.7 | 79/1.8 | 60 | 23 | 0.13 | | 2.7 | |
| 比較例 2 | 0.7 | 74/7.0 | 25 | 48 | 0.70 | | 2.9 | |
| 比較例 3 | 0.73 | 70/8.3 | 25 | 52 | 0.75 | | 2.9 | |
| 比較例 4 | 0.7 | 80/1.3 | 25 | 21 | 0.13 | | 2.7 | |
| 比較例 5 | 0.7 | 80/1.3 | 25 | 21 | 0.13 | | 2.7 | |
| 比較例 6 | 0.7 | 80/1.3 | 25 | 21 | 0.13 | | 2.7 | |
| 比較例 8 | 0.7 | 81/6.3 | 25 | 38 | 2.13 | | 2.7 | |

(註) 末端 COOH : 末端羧基量

環狀 D 量 : 對苯二甲酸丙二醇酯環狀二聚物量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (39)

| 表 2 | 固相聚合之條件 | | | | P T T 粒料 | | | | | | | | | | |
|--------|---------|---------------|---------|------------|----------|-----------|------------------|-----------------|--------------|---------------------------|----------|------------|-------------------------------|-------------|----------------------------|
| | 溫度 (°C) | 空塔速度 (cm/min) | 時間 (hr) | [η] (dl/g) | 色調 L*b* | 質量 (mg/個) | 末端 COOH (毫當量/kg) | BPE 共聚合比例 (wt%) | 環狀 D 量 (wt%) | 比表面積 (cm ² /g) | 結晶化度 (%) | 粉狀物量 (ppm) | 耐壓縮破壞強度 (kg/cm ²) | 乾燥後之色調 L*b* | 維氏硬度 (kg/mm ²) |
| 實施例 1 | 205 | 100 | 30 | 1.3 | 82/3.0 | 25 | 13 | 0.13 | 0.8 | 16 | 49 | 100 | 1200 | 81/3.2 | 22 |
| 實施例 2 | 205 | 100 | 10 | 0.9 | 81/2.2 | 25 | 15 | 0.13 | 1.0 | 16 | 47 | 50 | 1300 | 80/3.0 | 21 |
| 實施例 3 | 205 | 100 | 30 | 1.3 | 83/3.2 | 25 | 15 | 0.14 | 0.8 | 16 | 49 | 100 | 1220 | 82/3.4 | 22 |
| 實施例 4 | 205 | 100 | 30 | 1.3 | 82/2.8 | 25 | 13 | 0.13 | 0.8 | 16 | 49 | 80 | 1200 | 81/3.1 | 22 |
| 實施例 5 | 205 | 100 | 16 | 1.3 | 85/2.1 | 10 | 12 | 0.13 | 0.7 | 22 | 49 | 40 | 1250 | 84/2.2 | 21 |
| 實施例 6 | 205 | 1000 | 40 | 1.3 | 78/4.2 | 43 | 23 | 0.13 | 0.8 | 12 | 50 | 500 | 1000 | 77/5.0 | 23 |
| 實施例 7 | 205 | 100 | 20 | 1.3 | 84/2.3 | 15 | 13 | 0.13 | 0.8 | 20 | 48 | 55 | 1400 | 83/2.2 | 22 |
| 實施例 8 | 205 | 100 | 10 | 1.3 | 85/2.4 | 2 | 17 | 0.13 | 0.9 | 28 | 47 | 300 | 1450 | 84/2.2 | 22 |
| 實施例 9 | 205 | 100 | 50 | 1.3 | 86/1.2 | 24 | 9 | 0.10 | 0.7 | 17 | 56 | 300 | 1000 | 85/1.5 | 24 |
| 實施例 10 | 205 | 350 | 28 | 1.3 | 83/2.7 | 25 | 12 | 0.13 | 0.8 | 16 | 48 | 100 | 1250 | 81/3.2 | 22 |
| 實施例 11 | 205 | 20 | 40 | 1.3 | 80/3.2 | 24 | 12 | 0.13 | 0.8 | 17 | 50 | 300 | 1100 | 79/3.0 | 23 |
| 比較例 1 | 205 | 100 | 60 | 1.3 | 73/7.2 | 58 | 26 | 0.14 | 0.9 | 10 | 51 | 2000 | 800 | 72/9.0 | 26 |
| 比較例 2 | 205 | 100 | 70 | 1.3 | 71/9.5 | 24 | 27 | 0.71 | 1.2 | 16 | 49 | 1200 | 1200 | 67/11.0 | 25 |
| 比較例 3 | 205 | 100 | 90 | 1.3 | 73/11.5 | 23 | 32 | 0.77 | 1.3 | 16 | 48 | 1500 | 1100 | 70/13.2 | 31 |
| 比較例 4 | 160 | 100 | 60 | 0.72 | 81/4.0 | 24 | 18 | 0.13 | 2.0 | 16 | 47 | 1000 | 1200 | 80/4.5 | 20 |
| 比較例 5 | 225 | 100 | 23 | 1.3 | 70/10.8 | 25 | 27 | 0.18 | 1.6 | 16 | 53 | 90 | 800 | 68/12.5 | 28 |
| 比較例 6 | 205 | 1 | 60 | 0.75 | 71/6.5 | 24 | 26 | 0.25 | 1.8 | 16 | 52 | 1300 | 800 | 69/8.2 | 20 |
| 比較例 8 | 205 | 100 | 30 | 1.26 | 81/5.2 | 25 | 28 | 2.14 | 1.2 | 16 | 48 | 700 | 1300 | 69/9.6 | 21 |

(註) 末端 COOH : 末端羧基量
環狀 D 量 : 對苯二甲酸丙二醇酯環狀二聚物量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明 (40)

產業上利用之可能性

本發明之 P T T 粒料，係由於聚合度高，色調良好，破裂或粉末狀物之產生之程度較習用者為格外地少，並具有優異的熔融成型性之故，可適合使用在纖維，軟片，成型品等，廣泛之用途上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

四、中文發明摘要 (發明之名稱：聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料及其製造方法)

本發明提供一種聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料，其特徵為：重複單元之 80 wt% 以上係由對苯二甲酸丙二醇酯單元而成，共聚合有雙(3-羥丙基)醚，其共聚合比例為 0.01 至 2 wt%，末端羧基量為 25 毫當量/kg 以下，固有粘度為 0.8 至 2 dl/g 者，且該粒料之 L^* 為 75 以上， b^* 為 -2 至 5，每 1 個粒料之重量為 1 至 50 mg / 個。

英文發明摘要 (發明之名稱：Polytrimethylene Terephthalate Pellet and Method for Production Thereof)

This invention provides a polytrimethylene terephthalate pellet characterized in that the polytrimethylene terephthalate comprises 80 wt% or more of trimethylene terephthalate repeating units, has 0.01 - 2 wt% of bis (3-hydroxypropyl) ether co-polymerized, has 25 milli-equivalent/kg or less of terminal carboxyl groups, has 0.8 - 2 dl/g of an intrinsic viscosity, and the pellet has 75 or more of L^* value and from -2 to 5 of b^* value, and a weight of the pellet is 1 - 50 mg/piece.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

| | |
|------|---------------|
| 申請日期 | 91 年 4 月 29 日 |
| 案 號 | 91108853 |
| 類 別 | C08 G 63/00 |

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

| | | |
|-------------|---------------|--|
| 一、發明 名稱 | 中 文 | 聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料及其製造方法 |
| | 英 文 | |
| 二、發明 創作人 | 姓 名 | (1) 岡嶋真一 (2) 加藤仁一郎 (3) 藤本克宏 |
| | 國 籍 | (1) 日本國宮崎縣延岡市櫻園町二八東旭公寓一三一 |
| | 住、居所 | (2) 日本國宮崎縣延岡市櫻園町三四東旭公寓三三三 (3) 日本國宮崎縣延岡市櫻丘一-二〇-六 |
| 三、申請人 | 姓 名 (名稱) | (1) 旭化成纖維股份有限公司 旭化成せんい株式会社 |
| | 國 籍 | (1) 日本 |
| | 住、居所 (事務所) | (1) 日本國大阪府大阪市北區堂島浜一丁目二番六號 |
| | 代 表 人 姓 名 | (1) 坂本正樹 |

六、申請專利範圍

附件： 第 91108853 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 93 年 1 月 2 日修正

1 . 一種聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料，其特徵為滿足下述 (1) 至 (7) 者，

(1) 聚對苯二甲酸丙二醇酯中之重複單元之 8 0 w t % 以上係由對苯二甲酸丙二醇酯單元所構成，

(2) 聚對苯二甲酸丙二醇酯中共聚合有雙 (3 - 羥丙基) 醚，其共聚合比例為 0 . 0 1 至 2 w t % ，

(3) 聚對苯二甲酸丙二醇酯之末端羧基量為 2 5 毫當量 / k g 以下，

(4) 聚對苯二甲酸之固有粘度為 0 . 8 至 2 d l / g ，

(5) 粒料之 L * 為 7 5 以上，

(6) 粒料之 b * 為 - 2 至 5 ，

(7) 每 1 個粒料為 1 至 5 0 m g / 個。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料，其中對苯二甲酸丙二醇酯環狀二聚物之含量為

1 . 5 w t % 以下。

3 . 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料，其中每 1 個粒料之比表面積為 1 0 至 5 0 c m ² / g 。

4 . 如申請專利範圍第 1 項之聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料，其中結晶化度為 4 0 至 6 0 % 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

5 . 如申請專利範圍第 1 項所記載之聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料，其中維氏硬度為 1 0 至 3 0 k g / m m ² 。

6 . 一種聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料之製造方法，其特徵為：將滿足下述 (1) 至 (7) 的聚對苯二甲酸丙二醇酯之預聚合物粒料進行固相聚合者，

(1) 聚對苯二甲酸丙二醇酯中之重複單元之 8 0 w t % 以上，係由對苯二甲酸丙二醇酯單元所構成，

(2) 聚對苯二甲酸丙二醇酯中共聚合有雙 (3 - 羥丙基) 醚，其共聚合比例為 0 . 0 1 至 2 w t % ，

(3) 聚對苯二甲酸丙二醇酯之末端羧基量為 3 5 毫當量 / k g 以下，

(4) 聚對苯二甲酸丙二醇酯之固有粘度為 0 . 1 至 1 d l / g 。

(5) 預聚合物粒料之 L * 為 7 5 以上，

(6) 預聚合物粒料之 b * 為 - 3 至 6 ，

(7) 每 1 個預聚合物粒料為 1 至 5 0 m g / 個。

7 . 如申請專利範圍第 6 項之聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料之製造方法，其中在下述 (1) 及 (2) 之條件下，在惰性氣體氣流中進行固相聚合者，

(1) 固相聚合溫度為 1 9 0 至 2 2 0 ° C ，

(2) 惰性氣體之空塔速度為 1 0 c m / 分鐘以上。

8 . 如申請專利範圍第 6 項之聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料之製造方法，其中在下述 (1) 及 (2) 之條件下，在減壓下進行固相聚合者，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

(1) 固相聚合溫度為 190 至 220 °C，

(2) 真空度為 30 kPa 以下。

9. 如申請專利範圍第 6 項至第 8 項中之任一項之聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料之製造方法，其中在固相聚合前，預先予以熱處理，使結晶化度為 20 至 60 % 後，進行固相聚合者。

10. 如申請專利範圍第 6 項至第 8 項中之任一項之聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料之製造方法，其中固相聚合係連續固相聚合或批次固相聚合者。

11. 一種熔融成型品，其特徵係使用申請專利範圍第 1 項至第 5 項中之任一項之聚對苯二甲酸丙二醇酯粒料所成者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂