

五、發明說明 (1)

本發明是關於高分子量聚酯樹脂之製備的改良方法。

更特別的是本發明的方法可使固有黏度低於 0.57 dl/g 的聚酯進行固態升級反應(SSR)而得到高分子量之聚酯。

由聚烯對苯二甲酸酯所形成的成型物品顯示出幾個有價值的特色，例如高機械性質，耐溶劑與透明度。

有幾個技術已被用於該形成型物品的製備。其中的一些，尤其是吹氣模造技術需要融熔態的聚酯樹脂之黏度夠高(10,000泊或更高)以避免預成型階段的過程中瓦解或斷裂。

要在融熔態具有如此高黏度值的聚酯樹脂很難用一般融熔聚縮合方法來製備。

聚乙烯對苯二甲酸酯(PET)瓶級以二個步驟之方法製備，其中在第一個步驟，將對苯二甲酸和乙二醇在融熔態中行聚縮合(MPC)直到得到固有黏度不少於 $0.57-0.6 \text{ dl/g}$ 的聚合物為止，然後再將該聚合物(結晶處理前)於固態時行聚縮合(SSPC)直到得到所要的固有黏度值($0.75-0.9 \text{ dl/g}$)為止。

SSPC升級(upgrading)通常顯示出非常低的動力學。

近年來，已有由高升級(upgrading)動力學(歐洲申請案第0 422 282號)所描述之聚加成反應(SSPA)來描述固態升級反應。然而歐洲申請案並沒有揭露出升級處理能夠有效地應用於相當低的固有黏度之樹脂，低於某些使用於範例中的樹脂之 0.57 dl/g 的值。

五、發明說明(2)

由相當低(低於目前所用)的固有黏度值之樹脂得到高分子量之聚酯樹脂的可行性具有顯著優點，此優點主要以工廠容量的明顯增加為代表。確實已知的是在融熔態中之聚縮合動力學視移去揮發性副產物(乙二醇)之速度而定。移去之速度視融熔黏度而定；後者愈高，則愈難移去。

應用具有相當低的固有黏度值之聚酯樹脂的可行性可以在明顯地減少固有黏度的融熔態下操作，並且因此明顯地縮短聚縮合反應的時間。然而，MPC步驟會限制降低聚合物之固有黏度。由於降低I.V.，增加了低聚合物含量；在升級(upgrading)步驟的過程中，環狀化合物被釋出，其減低顆粒的流動性導致生產線阻塞。這些現象對正常工廠運作有負面的影響。在非常嚴重的情況下，也可能使工廠停工。這是由於凝聚物質硬塊的形成阻止了正常的工廠運作。因為這個原因，在MPC的步驟中，所製備的聚酯樹脂具有不少於0.57-0.6 dl/g的I.V.(固有黏度)。

目前已意外地發現克服以上所述之缺點以及由低於0.57 dl/g 固有黏度之樹脂製備固有黏度高於0.7 dl/g的聚酯樹脂是可行的。本發明的方法包括了下列步驟：

- a)固有黏度不高於0.57 dl/g的聚酯樹脂之製備，是將
 烷雙醇與芳香族的雙羧酸行融熔的聚縮合作用，以對

五、發明說明 (3)

苯二甲酸酯或雙烷基對苯二甲酸酯較佳；

- b) 將含有至少兩個能夠與聚酯樹脂的終端 OH 與 COOH 基行加成反應之基群之分子量升級的添加物與固有黏度少於 0.57 dl/g 之聚酯樹脂行融熔混合；
- c) 將混合之融熔混合物轉變為固體粒子，然後將粒子結晶處理；
- d) 在高於 150℃ 溫度加熱固體粒子以獲得所欲增加的聚合物固有黏度。

使用於本發明方法的聚酯樹脂係將 2-10 個碳原子的烷雙醇（如乙二醇和 1,4-丁二醇）與芳香族雙羧酸或其反應性衍生物（對苯二甲酸和烯對苯二甲酸酯為佳）行聚縮合作用所形成的產物。

在聚烯對苯二甲酸酯的例子中，除了衍生自對苯二甲酸的單位外，衍生自其他的雙羧酸的單位亦可存在（如萘雙羧酸，鄰苯二甲酸和間苯二甲酸）其量高至所有酸單位的 20 莫耳％。

聚乙烯對苯二甲酸酯（PET）和含量高達 20 莫耳％衍自間苯二甲酸單位的共聚聚乙烯對苯二甲酸酯（COPET）是較佳的樹脂。

適合於製備聚酯樹脂的方法已熟知於文獻中（如美國專利第 3,047,539 號和第 2,465,319 號和聚合物科學與工程百科全書，第二版，第 12 冊，第 132-135 頁；第 217-225 頁（1988），其中的敘述亦提供參考）。

五、發明說明 (4)

通常所採用的步驟包括將過量的烷雙醇與雙羧酸或其反應性衍生物行融熔聚縮合作用。

在聚烯對苯二甲酸酯的例子中，一般有二種方法如下：

一種是包括將雙醇與雙烷對苯二甲酸酯行酯交換反應以形成相對的雙醇-雙酯和低分子量的低聚合物，接著進行後續的融熔聚縮合作用；另一種方法則包括將對苯二甲酸和所選的雙醇直接行酯化反應。由於近來發展出能夠製備足夠純的對苯二甲酸的方法，因此後者的方法乃為目前最常使用。對苯二甲酸與乙二醇間的直接酯化反應以乙酸錳和三級胺來催化較佳。

聚縮合作用的後續階段係在約溫度 270°C 和 290°C 之間，真空下，以化合物如 Sb 三氧化物和 Ge 二氧化物的催化來進行。在步驟 a) 所製備的聚酯具有低於 0.57 dl/g 的固有黏度且在 0.40 和 0.55 dl/g 之間為佳。混合 b) 可用任何的混合裝置來進行。

使用逆旋轉和非相咬合之雙螺旋擠壓機較佳，因為同樣的不會產生過多的剪力使聚合物變質。

在以上所指之雙擠壓機中的滯留時間通常少於 180 秒；15-25 秒的時間便能夠獲得均勻的混合。

靜態的混合物也可用於這種情況下，滯留時間不超過 180 秒以獲得控制混合物。通常靜止混合物係被製成管狀物，其含有固定的阻礙物並以有利於流動的再細分且隨後以不同於起始物的次序再結合的方式排列。

五、發明說明 (5)

混合可於真空進行；此有利於聚合物升級的動力，當欲使最終所欲值的部份固有黏度增加時。如已解釋所言，混合階段可以在條件下進行，並獲得除了添加物的均勻混合以外並使聚合物固有黏度增加。

然而這些增加不超過最終黏度值的70-80%；增加的完成可在固態升級步驟d)中獲得，而且較好控制聚合物的不同反應是可行的。

固態升級的溫度比融熔相之一者的溫度要明顯地低，其可減少或消除裂解的反應以及其他在融熔中可發生的非所欲反應。

通常混合溫度在250°和310℃之間；可在真空或非真空下操作。

如上所示使用於步驟b)的添加物為一種至少具有兩個能夠與聚酯樹脂之終端基OH/COOH行加成反應的基群之化合物。

令人驚訝的是，這種添加物可在融熔混合操作後獲得（仍是反應性聚合物），即在固態的後續處理中，能夠升級和/或分枝反應。

如果考慮使用於融熔之混合階段條件下含有低聚合物之（低分子量聚酯和高混合溫度）添加物的高反應性，這種結果是不可預期的。

例如，含有15重量%自間苯二甲酸且固有黏度為0.474 dl/g之單位的共聚乙烯對苯二甲酸酯含有130 eg/ton

五、發明說明 (6)

的 OH 基。

此聚合物在三氯甲烷中的可萃取度是高的，此係由於其中含有顯著的低聚合物分餾物。

來自步驟 a) 的 "反應性" 聚合物在後續的固態處理中，主要地可使升級反應在低於約 185℃ 的溫度下操作，升級和可能的分枝反應在較高的溫度下操作。

控制固態的處理條件，可能製備出特製的 "taylor made" 聚合物適於所欲最終應用。適用於聚加成的添加物的例子有對苯二甲酸的雙酐，以芳香酸和異-與聚異氰酸酯為佳。

1,2,4,5-苯四甲酸酐是較佳的雙酐。其他可用的雙酐為 4,4'-氧雙對苯二甲酸；3,4,3',4'-二苯基四羧酸的雙酐；3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸的雙酐；1,2,3,4-環丁基四羧酸的雙酐；雙環，[2,2,2] 7-辛烯基-2,3,5,6-四羧酸的雙酐。

聚異氰酸酯例如聚合的雙苯-甲烷-4,4'-二異氰酸酯。

通常添加物的量為少於聚酯樹脂的 2 重量%。較好的量在 0.05 和 1 % 之間，0.1 和 0.5 重量% 之間更好。依照一般常用的方法將添加物加入樹脂中。用慣用的裝置將樹脂在步驟 c) 中顆粒化。

後續的結晶處理係在高於聚合物之玻璃轉移溫度 (T_g) 與低於熔點溫度的溫度下進行。指示的溫度為 130° - 150℃，滯留時間為 20-60 分鐘。

五、發明說明 (7)

在升級的階段中，聚合物粒子的結晶必須避免凝聚現象和顆粒的黏著。

升級階段 d) 在溫度約 150° 到 210° 間進行。由於用於 b) 中的添加物是一種能與聚酯樹脂的終端基行加成反應之化合物的事實，反應動力是有利的且滯留時間減少，對聚縮合升級方法為必須者而言。

操作溫度範圍在 150℃ 和約 185℃ 之間（其中線型升級反應主要是發生在添加物對聚酯樹脂之終端基的加成），可使用乾空氣為流動氣流；溫度高於約 185℃，其中聚縮合反應便會發生，使用惰性氣體極為方便，以氮氣較好。

此外，使用相當低的升級溫度便可使用低熔點的聚酯如含有在所有酸單位佔 5-20 重量 % 間苯二甲酸單位，具有相當低的熔點（少於 200℃），其無法使用於前述的聚縮合升級過程中之共聚乙炔對苯二甲酸酯（COPET）。

本發明方法可以連續進行不受聚酯產生的步驟 a) 和混合聚酯與聚加成添加物的干擾。

用於步驟 b) 的擠壓機或裝置也可用來自其他裝置的顆粒作為進料。

本性和性質不同的聚酯樹脂都可進料於步驟 b) 中，因此獲得具有視進料聚合物而定之性質的組成物。離開步驟 b) 的融熔物在習知的磨碎裝置內連續顆粒化。結晶和升級階段，以連續進料聚酯顆粒於以熱氣（如空氣）或惰

（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)

性氣體(如氮氣, 二氧化碳或其他者)為流柱的結晶和升級的上游進行為佳。氣體的循環特別依照歐洲申請案第 86 830 340.5 號所述的方法來進行。一般常用的添加劑可併於聚酯樹脂中。添加物包括安定劑, 抗氧化劑, 可塑劑, 潤滑劑, 染料, 顏料, 耐燃劑。

聚酯樹脂均適合於任何的應用; 特別是適用於擠壓和射出一吹氣成形的應用。

使用本發明方法, 聚酯樹脂的最終性質可由所欲的應用來控制。

下列所給的例子用來說明並不限制本發明。

例 1

將 30 kg/h 具有終端羧基含量為 7.8 eg/ton 的融熔 PET (固有黏度 = 0.408 dl/g) 自 PET 融熔聚縮合作用到能排氣的逆旋轉非相密合雙擠壓機的試驗性裝置。

擠壓機也連續進料 300 g/h 呈結晶 PET (PET 的固有黏度 = 0.4 dl/g) 粉末之 20 重量% 1,2,4,5-苯四甲酸酐的混合物。試驗條件如下:

- 在融熔 PET 中 1,2,4,5-苯四甲酸酐的濃度 = 0.6 重量%;
- 螺旋速度 = 450 RPM;
- 螺旋比例長度/直徑 = $(L/D) = 24$;
- 桶溫 = 282°C;
- 融熔聚合物之溫度 = 260° - 295°C;
- 平均滯留時間 = 18-25 秒;

五、發明說明 (8)

—真空 = 15-17 托耳 (torr)。

融熔聚合物在成束球形機 (strand pelletizer) 內球粒化。

每片為直徑 5 mm 的圓柱形。片的固有黏度為 0.62 dl/g $\pm$ 0.07；乙醛含量為 3-3.5 ppm；熔點 (DSC) 為 252°C。

然後將片狀物連續進料於利用根據歐洲申請案 EP 86830340.5 所述之方法的氣體再循環之結晶和升級裝置內。結晶溫度為 130-140°C；滯留時間為 0.5 小時。

升級溫度為 170°C 且滯留時間為 12 小時。

升級操作是在乾燥空氣流下進行。

聚合物的固有黏度為 0.78 $\pm$ 0.02 dl/g。裝置的運轉沒有困難和阻塞問題的干擾，在夠長的時間後 (5 天)，試驗停止。

聚合物沒有成膠狀且乙醛含量為 0.3 ppm；它可被拉長吹模成瓶子。

例 2

重覆例 1 的試驗，唯一不同的是擠壓機沒有使用真空。

片狀物的固有黏度為 0.58 $\pm$ 0.018 dl/g 且乙醛含量為 18.5 ppm。升級後的固有黏度為 0.79 $\pm$ 0.18 dl/g。乙醛含量為 0.5 ppm。升級裝置不受干擾地連續運轉 4 天之後試驗停止。

例 3

重覆例 1 的試驗，唯一不同的是進料於雙擠壓機者為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (9)

含有 15 重量 % 來自間苯二甲酸單位的共聚乙烯對苯二甲酸酯，其熔點 (DSC) 為 215°C ，固有黏度為 0.52 dl/g 且終端羧基含量為 7.2 eg/ton 。

表 1 列出不同步驟後的固有黏度與最終產物中乙醛含量 (對融熔 1,2,4,5-苯四甲酸雙酐之濃度而言) 和升級溫度的資料。

每一個試驗的升級操作過程為 12 小時。

升級裝置在不受干擾下連續運轉 5 天。

分析測定

固有黏度的測定是根據 ASTM D 4603-85 對在 25°C ，100 毫升的 60/40 重量比例之酚與四氫乙烷混合物中的 0.5g 聚酯片的溶液進行測量。

乙醛含量係根據 ASTM D 4526-85，使用 Perking Elmer 8700 層析儀測定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明 (11)

表 1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

試驗 編號	混合後融熔態 之固有黏度 (dl/g)	溫度 (℃)	固態固有黏度 升級聚合物 (dl/g)	升級之乙 醛含量 (ppm)
----------	---------------------------	-----------	---------------------------	----------------------

0.1重量%之1,2,4,5-苯四甲酸雙酐

3.1	0.61	160	0.67	0.4
3.2	0.61	176	0.76	0.4
3.3	0.61	185	0.82	0.35

0.2重量%之1,2,4,5-苯四甲酸雙酐

3.4	0.65	160	0.77	0.34
3.5	0.65	176	0.86	0.34
3.6	0.65	185	0.982	0.34

0.3重量%之1,2,4,5-苯四甲酸雙酐

3.7	0.69	160	0.835	0.45
3.8	0.69	176	1.01	0.45
3.9	0.69	189	1.4	0.45

四、中文發明摘要(發明之名稱：

高分子量聚酯樹脂之製法

本發明係關於起始自固有黏度(I.V)低於0.57dl/g之樹脂的高分子量聚酯樹脂之製備，包含下列步驟：

- 1) 混合融熔樹脂和具有至少2個能夠與樹脂之終端OH和COOH基行加成反應的聚加成反應添加物；
- 2) 轉換融熔聚酯成為固體顆粒，然後使顆粒結晶；
- 3) 在150°和210℃之間的溫度加熱顆粒到獲得所欲增加的固有黏度為止。

英文發明摘要(發明之名稱：Process for the production of high molecular weight polyester resins)

Preparation of high molecular weight polyester resins starting from resins with intrinsic viscosity I.V. lower than 0.57 dl/g comprising the following steps:

- 1) mixing the resin in the melt with a polyaddition additive containing at least two groups capable of addition reactions with the terminal OH and COOH groups of the resin;
- 2) converting the melted polyester into solid particles and then subjecting the particles to crystallization;
- 3) heating the particles at temperature between 150° and 210°C up to obtain the desired increase of intrinsic viscosity.

附註：本案已向 義大利 國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

1991年10月18日 M± 91A002759

六、申請專利範圍

第 81108226 號「高分子量聚酯樹脂之製法」專利案

(82年 4月修正)

1. 一種起始自固有黏度低於 0.57 dl/g 的聚酯樹脂製備高分子量聚酯樹脂之方法，含有下列步驟：
 - 1) 混合具有低於 0.57 dl/g 固有黏度之融熔態聚酯樹脂和至少含有 2 個能夠對樹脂加成之基群的聚加成作用添加物；與樹脂的終端 OH 或 COOH 基反應；
 - 2) 轉換融熔態混合物成為固體顆粒並繼續在溫度高於聚酯樹脂之玻璃轉換移溫度 (T_g) 但低於其熔點的溫度下結晶顆粒；
 - 3) 在高於 150℃ 但低於樹脂熔點的溫度下加熱顆粒以獲得所欲增加的固有黏度。
2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中起始聚酯樹脂的固有黏度為 0.4 和 0.55 dl/g 之間。
3. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中融熔態的混合在溫度 250° 和 310℃ 之間進行且滯留時間低於 180 秒。
4. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中固態之加熱處理溫度在 150℃ 和 210℃ 之間。
5. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中固有黏度增加到在步驟 3) 加熱固態中所得最終值的 70-80%。
6. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中融熔態的混合

六、申請專利範圍

在逆轉非相密合之雙擠壓機中進行。

7. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中聚加成反應的添加物係選自四羧酸的雙酐類。

8. 根據申請專利範圍第7項的方法，其中雙酐為1,2,4,5-苯四甲酸雙酐。

9. 根據申請專利範圍第7項的方法，其中雙酐所用的量為高至1重量%。

10. 根據申請專利範圍第1項的方法，其中聚酯係選自聚乙烯對苯二甲酸酯和含有高至20重量%之衍生自間苯二甲酸之單位的共聚聚乙烯對苯二甲酸酯。

11. 根據申請專利範圍第1項的方法，來自融熔態聚縮合生產裝置的聚酯樹脂之連續進料係於步驟a)進行。

12. 一種具有等於或高於固有粘度0.57 dl/g的反應性聚酯樹脂，其係在融熔態下混合固有黏度低於0.57 dl/g之聚酯樹脂和含有至少2個能與聚酯樹脂之終端OH/COOH基行加成反應的聚加成反應添加物而得到。

13. 根據申請專利範圍第12項之聚乙烯對苯二甲酸酯和含有衍生自間苯二甲酸之單位高至20莫耳%的共聚聚乙烯對苯二甲酸酯，係混合固有黏度低於0.57 dl/g之融熔態的相對聚合物和1,2,4,5-苯四甲酸雙酐而得到。

209230

A7
B7
C7
D7

六、申請專利範圍

14. 一種成型物品，係由申請專利範圍第1到11項任一
項之方法得到的聚酯樹脂進行射模吹氣成形和擠壓吹
氣成形而得到。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

209230

82年4月28日 修正
補充

申請日期	81.10.16
案 號	81108226
類 別	C08G 63/80

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明 新型專利說明書(82年4月修正)

一、發明 創作名稱	中 文	高分子量聚酯樹脂之製法
	英 文	Process for the production of high molecular weight polyester resins
二、發明 創作人	姓 名	休斯賽亞利卡西夫格哈塔 Hussain Ali Kashif AL GHATTA
	籍 貫 (國籍)	義大利
	住、居所	義大利 03014 菲格吉派亞吉路 12
三、申請人	姓 名 (名稱)	M & G 瑞瑟奇股份有限公司 M & G RICERCHE S.p.A.
	籍 貫 (國籍)	義大利 帕茲里 86077 工業區洛卡利塔特里維諾
	住、居所 (事務所)	
	代表人 姓 名	吉歐潘尼皮瑞 Giovanni PIERI

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線