

發明專利說明書

(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： 94130022

※ 申請日期： 94.9.2

※IPC 分類：C08G 63/02, 63/183, (08)3/12

一、發明名稱：(中文/英文)

球狀聚酯聚合物顆粒

SPHEROIDAL POLYESTER POLYMER PARTICLES

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 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 史蒂芬 溫侯德

WEINHOLD, STEPHEN

2. 弗瑞德瑞克 雷斯理 寇杭

COLHOUN, FREDERICK LESLIE

3. 麥可 保羅 艾卡特

EKART, MICHAEL PAUL

4. 班傑明 布拉福特 甘柏

GAMBLE, BENJAMIN BRADFORD

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 加拿大 CANADA

3. 美國 U.S.A.

4. 美國 U.S.A.

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；2004年09月02日；60/606,727

2. 美國；2004年10月15日；60/618,951

3. 美國；2004年12月21日；11/018,357

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：

有關申請案介紹

本申請案主張2004年9月2日申請之美國專利臨時申請案第60/606,727號，及2004年10月15日申請之美國專利臨時申請案第60/618,951號之權利，該等申請案之全文以引用的方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於具有獨特形態及形狀之聚酯聚合物顆粒。

【先前技術】

習知聚酯聚合物顆粒及小粒典型為圓柱形、具固態聚合性，且具有高結晶度。因此，習知小粒通常不會在饋入射出成形機或擠製機連接之乾燥器內黏聚。雖然於乾燥溫度(150°C至185°C)下，會發生部份黏著現象，但是該問題通常並不會導致充份地黏聚而完全阻礙小粒自該乾燥器之流出。

我們已發現最好提供具有獨特形態且可避免進行固態聚合反應之必要之聚酯聚合物顆粒。該形態包括一或多種以下特徵：低熔點、低結晶度，及高固有黏度(It.V.)可不使用固態聚合反應製得。我們已發現若以習知形狀製成，這些顆粒在某些情況下會充份地黏在乾燥器內，因此必需進行機械攪拌才能將其移走。我們已瞭解圓柱形固態小粒在乾燥器加粒漏斗內具自由流動性，而在某些情況下，具該獨特形態之圓柱形非固態小粒會黏聚在粒式乾燥器內。

本研究已得到以下結論：該等小粒之自由流動性可歸因

於其形態而非其形狀。我們的研究繼續測定這些小粒之黏著問題之原因。可較佳提供一種能夠在乾燥器內使黏聚現象減至最低且具有一或多種上述特性之聚酯聚合物顆粒。

【發明內容】

我們已驚訝地發現當使用具有獨特形態之聚酯顆粒時，不像習知固態高結晶型小粒，該顆粒之形狀在減少乾燥器內該等顆粒之黏聚作用上扮演重要的角色。本發明顆粒之形狀為球狀。因此，現在提供一批球狀聚酯聚合物小粒，其具有：

A) 平均It.V.為至少0.72分升/克，

及

B) 具有以下特徵之熔點：

(i) 至少兩熔化尖峰，其中當在DSC第一次加熱掃描測定時，該至少兩熔化尖峰中之一個為具有尖峰溫度在140°C至220°C範圍內且其熔化吸熱面積之絕對值為至少1焦耳/克之低尖峰熔點，或

(ii) 具有一或多種熔點，其當在DSC第一次加熱掃描測定時，於小於或等於200°C之溫度下具有以吸熱方向脫離基線之加熱曲線，或

C) 在至少20%範圍內之低結晶度，且其最大結晶度

T_{cmax} 之定義如以下方程式：

$$T_{cmax}=50\%-CA-OH$$

其中CA為以該聚酯聚合物內之100莫耳%之羧酸殘基為基準計，所有非對苯二甲酸殘基之羧酸殘基之總莫耳%，且

OH為以100莫耳%之該等羥基官能性化合物殘基為基準計，非乙二醇殘基之羥基官能性化合物殘基的總莫耳%；或兼具B)及C)；及可視需要選用，但是較佳為

D) 10 ppm或更少之殘餘乙醛。

本發明亦提供一種製備該等球狀體之方法。

本發明亦提供一種乾燥及熔體加工該等球狀體之方法，其係藉由：

- A) 在乾燥區內乾燥聚酯聚合物球狀體以製備經乾燥球狀體；
- B) 將該等經乾燥球狀體導入熔體加工區內；
- C) 在該熔體加工區內熔化該等聚酯聚合物球狀體，及
- D) 自熔態聚合物形成物件；

其中導入乾燥區內之該等聚酯聚合物球狀體並未經固態聚合，且其可視需要具有一或多種上述特性。

本具體實施例內之球狀體之結晶度亦較佳在上述結晶度範圍內。

本發明亦提供瓶預製件及拉吹成形瓶，其係自上述球狀體製得或藉由任一種上述製法之具體實施例而製得。

【實施方式】

可藉由參考以下本發明之詳細說明而更快地瞭解本發明。應瞭解的是本發明並不受限於所述特定方法及條件，因為用於加工塑膠物件之特定方法及/或製程條件本身當量可以變化。

亦必需注意的是，當使用於本專利說明書及附加申請專

利範圍時，該等單數形"一"、"一種"及"該"包括複數指稱。例如，論及處理一熱塑性"預製件"、"物件"、"容器"或"瓶子"時，其係有意包括多個熱塑性預製件、物件、容器或瓶子之處理。論及於規定溫度下或使用加熱元件處理聚合物時，除了另有指定，其係包括在該處理過程從頭至尾於不同時間下所規定之外的其它溫度及額外加熱元件。論及含"一"成份或"一種"聚合物之組合物時，其係有意分別包括除了所舉出者外之其它成份或其它聚合物。

範圍在文中可以以"在...之內"或"在...之間"或自一值至另一值來表示。於各情況中，該範圍包括端點。範圍以大於或小於不包括該端點(群)之值表示。

"包含"或"含有"或"具有"係意指所列舉化合物、元件、物件或方法步驟等必需存在於組合物或物件或方法內，但是並不排除其它化合物、材料、球狀體、方法步驟等之存在，即使該其它此等化合物、材料、球狀體、方法步驟等具有如所列舉之相同功用亦可。

不管上下文，除非另有指定為"實際"聚合物或熔化溫度，溫度之表示意指施用至該聚合物之溫度。

亦應瞭解一或多種方法步驟之提及並未排除額外方法步驟之存在或將方法步驟插入此等已明確地確認之步驟間。

本說明文從頭至尾所述之固有黏度值係以分升/克之單位陳述，其計算方法為於25°C下在60/40 wt/wt酚/四氯乙烷中測定該固有黏度。該固有黏度係自所測得之溶液黏度計算得知。以下方程式描述此等溶液黏度測定法及得到

Ih.V.及自 Ih.V.得到 It.V.之後續計算法：

$$\eta_{inh}=[\ln(t_s/t_o)]/C$$

其中 η_{inh} = 於 25°C 下，於聚合物濃度為 0.50 克/100 毫升之 60% 酚及 40% 之 1,1,2,2-四氯乙烷下的固有黏度

\ln = 自然對數

t_s = 試樣流經毛細管之時間

t_o = 溶劑流經毛細管之空白試驗之時間

C = 以每 100 毫升溶劑之克數表示之聚合物濃度 (0.50%)

該固有黏度為於該特定黏度之聚合物之無限稀釋液的極限值。其可藉由以下方程式定義：

$$\eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} \ln(\eta_r/C)$$

其中 η_{int} = 固有黏度

η_r = 相對黏度 = t_s/t_o

η_{sp} = 比黏度 = $\eta_r - 1$

儀器校準包括複製標準參考材料之試驗，然後應用合適的數學方程式以得到 "可接受的" Ih.V. 值。

校準因數 = 參考材料之可接受的 Ih.V. / 複製測定法之平均值

校正 Ih.V. = 所計算 Ih.V. × 校準係數

可以使用如下述之比爾梅耶 (Billmeyer) 方程式以估計固有黏度 (It.V. 或 η_{int})：

$$\eta_{int} = 0.5 [e^{0.5 \times \text{經校正之 Ih.V.}} - 1] + (0.75 \times \text{經校正之 Ih.V.})$$

在一具體實施例中，係提供一大批具有以下特性之球狀

聚酯聚合物小粒：

A) 平均 It.V. 為至少 0.72 分升/克，

及

B) 具有以下特徵之熔點：

(i) 至少兩熔化尖峰，其中當在 DSC 第一次加熱掃描測定時，該至少兩熔化尖峰中之一個為具有尖峰溫度在 140°C 至 220°C 範圍內且其熔化吸熱面積之絕對值為至少 1 焦耳/克之低尖峰熔點，或

(ii) 具有一或多種熔點，其當在 DSC 第一次加熱掃描測定時，於小於或等於 200°C 之溫度下具有以吸熱方向脫離基線之加熱曲線，或

C) 在至少 20% 範圍內之低結晶度，且其最大結晶度

T_{cmax} 之定義如以下方程式：

$$T_{cmax} = 50\% - CA - OH$$

其中 CA 為以該聚酯聚合物內之 100 莫耳% 之羧酸殘基為基準計，所有非對苯二甲酸殘基之羧酸殘基之總莫耳%，且 OH 為以 100 莫耳% 之該等羥基官能性化合物殘基為基準計，非乙二醇殘基之羥基官能性化合物殘基的總莫耳%；或兼具 B) 及 C)。

與在熔態相方法中之聚酯組合物或在擠製機內以熔體存在之聚酯組合物(由於其以熔體形式存在，所以結晶性消失)不同，該聚酯聚合物組合物由於具有結晶度而呈分離形式。

該等聚酯聚合物顆粒呈球狀體形狀。球狀體係為一種球

狀或接近球狀或形狀上像球之顆粒。其實質上(但不完全是)呈球狀，且可以與平板、圓柱體、錠、圓錐體、桿狀物或具有角度之不規則形成的顆粒區別。球狀體具有多特徵之組成。例如，球狀體不會直立在經過其中心之長軸之任一端上，且其 y/x 比率較佳(但未必)小於2，其中 y 為長軸， x 為短軸。而且，當將10.0克小粒以第一群組之小粒厚度放在接近平滑水平鋼板之一邊緣，且該鋼板很滑，並於該緣逐漸升高以傾斜該鋼板時，球狀體會自該板滾動，因此當該板首先與水平位置呈 13° 角度時，該板上所殘留之小粒不超過0.5克。該等球狀體可以是球狀、橢圓形、卵形，且可以具有尾狀物。

在一具體實施例中，該等球狀體之尖峰模式之圓度分佈小於1.4或小於1.3或小於1.2。球狀物之圓度之定義為 $\frac{\text{周長}^2}{4\pi \times \text{面積}}$ 。"周長"及"面積"之定義與球狀體之橫斷面圖有關。

該等球狀體顆粒之製法為將流經模具進入水箱內之熔態聚合物進行水下切割，並當迫使該熔態流通過模具洞時，藉由刀片切割。藉由使用水下切割法，該等球狀體典型上並非完全地球狀，其通常於切割處具有細微的尾狀物，且可以在水或其它合適液體之流動中自該模板經清除。

該等球狀體之數量分均重量較佳為0.10克/每100個球狀體，更佳為大於1.0克/每100個球狀體，且至高約100克/每100個球狀體。該等球狀體之體積並未特別限制，但是在一具體實施例中，係提供一批體積為至少1立方米或至少3

立方米或至少5立方米之球狀體。

該"批"聚酯聚合物球狀體為至少10個分離的球狀體，其較佳在上述重量及體積範圍內。該批聚酯球狀物之特徵在文中以在該批球狀體中無規採樣10或多個球狀體所得到之平均值。如同任何製法，可得到異常球狀體，其具有此等在文中所述範圍內或外之特徵。然而，本發明該等球狀體具有所有球狀體所指定的特徵，且可藉由採取至少10個球狀體之無規取樣以測定這些特徵，並將所指定之特徵以作平均數表示。可以在一次分析中一起測定所有10個球狀體，或可個別分析各球狀體。

較佳將該批聚酯聚合物球狀體包裝在容器內。可容納該等球狀體之合適容器實例為可容納等待自一地點裝運至另一點的該等球狀體之貯存筒倉。另一容器實例為連接至擠製機或射出成形機之乾燥器加料漏斗。可容納該等球狀體之另一容器實例為裝運貨櫃，諸如，蓋洛德(Gaylord)箱、條板箱、鐵路車廂、可以連接至卡車之拖車、圓桶、船貨或使用以輸運球狀體之任何其它合適包裝。因此，有提供已完成準備好供裝運或以裝運方式提供給顧客之裝有球狀體之容器以便顧客將該等小粒加工成物件。該顆粒製造者已經使該等球狀體接受產生具有其顧客(其可將該等小粒轉化成物件)可接受之特性之顆粒所需的所有加工條件。在該等小粒可填滿乾燥器加料漏斗之具體實施例中，小粒之轉化器可以將該批小粒放入乾燥器加料漏斗內，並自該等小粒移除殘留的水份以避免於熔體加工期間產生過度IV

解降作用。

在所有這些具體實施例中，容器內之該等球狀體至少具有以下特徵：

A) 平均It.V.為至少0.72分升/克，

及

B) 具有以下特徵之熔點：

(i) 至少兩熔化尖峰，其中當在DSC第一次加熱掃描測定時，該至少兩熔化尖峰中之一個為具有尖峰溫度在140°C至220°C範圍內且其熔化吸熱面積之絕對值為至少1焦耳/克之低尖峰熔點，或

(ii) 具有一或多種熔點，其當在DSC第一加熱掃描測定時，於小於或等於200°C之溫度下具有以吸熱方向脫離基線之加熱曲線，或

C) 在至少20%範圍內之低結晶度，且其最大結晶度 T_{cmax} 之定義如以下方程式：

$$T_{cmax}=50\%-CA-OH$$

其中CA為以該聚酯聚合物內之100莫耳%之羧酸殘基為基準計，所有非對苯二甲酸殘基之羧酸殘基之總莫耳%，且OH為以100莫耳%之該等羥基官能性化合物殘基為基準計，非乙二醇殘基之羥基官能性化合物殘基的總莫耳%；或兼具B)及C)；及較佳

D) 10 ppm或更少之乙醛殘留量。

在一較佳具體實施例中，該批球狀體並未經固態聚合反應，且在一更佳具體實施例中，係提供一批球狀體在容器

內，最佳為尚未經固態聚合反應之裝運貨櫃。

於 25°C 及一大氣壓下，該等聚酯聚合物球狀體為固體。該等聚酯球狀體之熔體強度足以使其適用於容器應用，諸如，瓶子及盤子。該等聚酯球狀體之 It.V. 為至少 0.72 分升/克。舉例而言，該等聚酯球狀體之 It.V. 可以是至少 0.75 分升/克或至少 0.78 分升/克或至少 0.81 分升/克，及至高約 1.2 分升/克或 1.1 分升/克。在一相關具體實施例中，上述聚酯聚合物球狀體之 It.V. 為至少 0.75 分升/克。

本發明該聚酯聚合物較佳在聚合物鏈中包含伸烷基對苯二甲酸酯或伸烷基萘二甲酸酯重覆單位。更佳為聚酯聚合物，其以該等聚酯聚合物內之 100 莫耳%之羧酸組份殘基及 100 莫耳%之羥基組份殘基為基準計包含：

- (a) 羧酸組份，其包含至少 80 莫耳%之對苯二甲酸殘基、對苯二甲酸衍生物、萘-2,6-二羧酸、萘-2,6-二羧酸衍生物或彼等之混合物，及
- (b) 羥基組份，其包含至少 80 莫耳%之乙二醇或丙二醇殘基。

典型上，諸如，聚對苯二甲酸乙二酯之聚酯類之製法為使二醇(諸如，乙二醇)與以游離態酸形式二羧酸或其 C₁ 至 C₄ 二烷酯反應以產生酯單體及/或寡聚物，然後使其經縮聚以產生該聚酯。於該製程期間，可以使不止一種含羧酸基團(群)或其衍生物(群)之化合物反應。成為該聚酯產物之一部份的可加入該製程之所有含羧酸基團(群)或其衍生物(群)之化合物包含該"羧酸組份"。該產物內所有含羧酸

基團(群)或其衍生物(群)之化合物之莫耳%總數為100。該聚酯產物內該等含羧酸基團(群)或其衍生物(群)之化合物(群)之"殘基"係指該化合物(群)與含有羥基(群)之化合物縮合及進一步經縮聚以形成具有各種長度之聚酯聚合物鏈後，該聚酯產物內所殘留的該化合物(群)部份。

不止一種含羥基(群)或其衍生物之化合物可成為該聚酯聚合物產物(群)的一部份。成為該聚酯產物(群)之一部份之可加入該製程內的所有含羥基(群)或其衍生物之化合物包含該羥基組份。可成為該產物(群)之一部份的所有含羥基(群)或其衍生物之化合物的莫耳%總數為100。可成為部份該聚酯產物之羥基官能性化合物(群)或其衍生物之殘基係指該化合物(群)與含羧酸基團(群)或其衍生物(群)之化合物縮合及進一步縮聚以形成具有各種長度之聚酯聚合物鏈後，該聚酯產物內所殘留的部份該化合物(群)。

可藉由質子NMR測定該產物(群)內該等羥基殘基及羧酸殘基之莫耳%。

在一較佳具體實施例中，以該聚酯聚合物內之100莫耳%該等羧酸組份殘基及100莫耳%該等羥基組份殘基為基準計，該聚酯聚合物包含：

(a) 羧酸組份，其包含至少90莫耳%或至少92莫耳%或至少96莫耳%之對苯二甲酸殘基、對苯二甲酸衍生物、萘-2,6-二羧酸、萘-2,6-二羧酸衍生物或彼等之混合物，及

(b) 羥基組份，其包含至少90莫耳%或至少92莫耳%或至

少96莫耳%之乙二醇殘基。

於該聚酯聚合物之製備期間，該羧酸組份與羥基組份之反應並不限於上述莫耳%，因為若必要，操作者可使用大過量之該羥基組份，例如，相對於100莫耳%之所使用羧酸組份，約至高200莫耳%該羥基組份。然而，藉由該反應製得之聚酯聚合物含有所述含量之芳香族二羧酸殘基及乙二醇殘基。

對苯二甲酸及萘二羧酸之衍生物包含C₁至C₄二烷基對苯二甲酸酯及C₁至C₄二烷基萘二甲酸酯，諸如，二甲基對苯二甲酸酯及2,6-二甲基萘二甲酸酯。

除了對苯二甲酸之二元酸組份、對苯二甲酸之衍生物、萘-2,6-二羧酸、萘-2,6-二羧衍生物或彼等之混合物外，本發明聚酯之該羧酸組份(群)可包括一或多額外改質劑羧酸化合物。此等額外改質劑羧酸化合物包括單羧酸化合物、二羧酸化合物，及具有更高羧酸基團數之化合物。其實例包括較佳具有8至14個碳原子之芳香族二羧酸、較佳具有4至12個碳原子之脂肪族二羧酸或較佳具有8至12個碳原子之環脂族二羧酸。作為酸組份(群)之更特別的改質劑二羧酸實例為酞酸、異酞酸、萘-2,6-二羧酸、環己烷-1,4-二羧酸、環己烷二醋酸、二苯基-4,4'-二羧酸、琥珀酸、麩酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等，最佳為異酞酸、萘-2,6-二羧酸，及環己烷二羧酸。應瞭解該等對應酸酐、酯，及這些酸之醯基氣之用途包括在該名詞"羧酸"內。三羧基化合物及具有較高羧酸基團數之化合物亦可修飾該聚酯。

除了含乙二酸之羥基組份外，本發明聚酯之羥基組份可包括額外改質劑單醇、二醇或具有更高羥基數之化合物。改質劑羥基化合物之實例包括較佳具有6至20個碳原子之環脂族二醇及/或較佳具有3至20個碳原子之脂肪族二醇。此等二醇之更特別實例包括二乙二醇、三乙二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基戊二醇-(2,4)、2-甲基戊二醇-(1,4)、2,2,4-三甲基戊二醇-(1,3)、2,5-乙基己二醇-(1,3)、2,2-二乙基丙二醇-(1,3)、己二醇-(1,3)、1,4-二-(羥基乙氧基)-苯、2,2-雙-(4-羥基環己基)-丙烷、2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基-環丁烷、2,2-雙-(3-羥基乙氧基苯基)-丙烷，及2,2-雙-(4-羥基丙氧基苯基)-丙烷。

作為始質劑，該聚酯聚合物可較佳含有此等共單體以作為異酞酸、萘二羧酸、環己烷二甲醇，及二乙二醇。

該等聚酯小粒組合物可包括聚伸烷基對苯二甲酸酯及/或聚伸烷基萘二甲酸酯與其它熱塑性聚合物(諸如，聚碳酸酯(PC)及聚醯胺)之摻合物。以所有熱塑性聚合物(其不包括填料、無機化合物或球狀體、纖維、抗衝擊改質劑或其它可形成非連續相之聚合物)之重量為基準計，該聚酯組合物較佳應該包含大量該等聚酯聚合物，其含量更佳為至少80重量%或至少95重量%，且最佳為100重量%。該等聚酯聚合物亦較佳不含任何填料、纖維或抗衝擊改質劑或其它可形成非連續相之聚合物。

可藉由本項技藝已知足以完成酯化反應及縮聚反應之聚

合程序以製得該等聚酯組合物。聚酯熔相製法包括在酯區內，可視需要於酯化觸媒之存在下使二羧酸與該二醇進行直接縮合反應，繼而於縮聚觸媒之存在下在最後處理區內使該預聚物進行縮聚反應；或通常在酯交換區內，於酯基交換觸媒之存在下進行酯交換，繼而進行預聚合反應，並於縮聚觸媒之存在下完成。

一旦在該熔相聚合反應製得該聚酯聚合物時，將其固化成球狀體。自該熔相法固化該聚酯聚合物之方法並未受限。例如，可以使得自該熔相之熔態聚酯聚合物產生穿過模具或僅切割或穿過模具，繼而切割該熔態聚合物。可使用輪泵作為原動力以驅使該熔態聚酯聚合物通過該模具。可不使用輪泵，將該熔態聚酯聚合物饋入單或雙螺桿式擠製機內，並可視需要於 190°C 或更高之溫度下藉由模具於該擠製機之噴嘴擠出。一旦經過該模具時，於液體中在該模具機頭處切割該聚酯聚合物。在切割前，可視需要過濾該聚酯聚合物熔體以移除超過指定大小之微粒。可使用已知可製備球狀體之任何其它習知技術。

本發明該聚酯聚合物可經部份晶化以產生半結晶型球狀體。使用以晶化該聚酯聚合物之方法及裝置並未受限，且其包括在氣體或液體中進行熱結晶作用。可以藉由以下裝置或方法進行該結晶作用：機械攪拌容器、流化床、藉由流體移動而攪拌之床、非攪拌容器或管、在高於該聚酯聚合物之 T_g 之液體介質內晶化(較佳於 140°C 至 190°C 之溫度下)，或本項技藝已知之任何方法。亦可於在其 T_g (玻璃轉

移溫度)以下之聚合物溫度下將該聚合物饋至晶化器或於其 T_g 以上之聚合物溫度下將其饋至晶化器。例如，可以將得自該熔相聚合反應器之熔態聚合物藉由模板饋入並在水中切割，然後立即饋至水中熱結晶反應器內，使該聚合物於水中經晶化。或者，可切割該熔態聚合物，使其冷卻至其 T_g 以下之溫度，然後將其饋至水中熱結晶裝置或任何其它合適結晶裝置內。或者，可以以任何習知方式切割該熔態聚合物，使其冷卻至其 T_g 以下之溫度，可視需要貯存，然後晶化。可視需要根據已知方法使該已晶化聚酯球狀體呈固態。

該結晶作用及退火步驟能有效使該聚酯聚合物得到所欲之結晶度及熔點特性。在一具體實施例中，在DSC第一次熱掃描時，該聚酯聚合物顆粒具有至少兩種熔化尖峰，其中該等至少兩種熔化尖峰中之一種為尖峰溫度在 140°C 至 220°C 範圍內且熔化吸熱面積之絕對值至少為1焦耳/克之低尖峰熔點。熔點係意指在差示掃描式量熱計(DSC)(其係在重約10毫克之試樣上以 $20^\circ\text{C}/\text{分鐘}$ 之速率向上增加溫度)上之吸熱線的最高溫度。只有在該等顆粒具有上述形狀時，才需要進行DSC分析。上述試驗顯示該聚合物之性質及僅需要進行該等試驗以測定一聚合物是否具有上述特性。

在本具體實施例中，若該等聚酯聚合物顆粒具有至少兩種熔化尖峰，該低尖峰熔點被視為如下文進一步解釋之 T_{m1a} ，其被分類為當於DSC第一次加熱掃描時該加熱曲線

下之面積絕對值為至少1焦耳/克之熔化尖峰。若該曲線下之面積少於1焦耳/克，則一曲線是否真的是尖峰的不準度會變得太高。而且，當DSC掃描上之吸熱線(群)呈現至少四種斜度(偏離基線之第一種斜度，其信號與該第一種斜度相反之第二種斜度，其信號與第二種斜度相反之第三種斜度，及其信號與第三種斜度相反之第四種斜度)時，操作者可認為至少兩尖峰存在。在各曲線上該等尖峰之溫度位置可定義該加熱曲線上之熔點。為了計算該等熔化吸熱線之面積，在兩尖峰間之分配點位於該等尖峰間最接近基線之曲線點。

在本具體實施例中，若兩或多種尖峰出現在得自DSC第一次加熱掃描之加熱曲線上，則第一種尖峰為低尖峰熔點 T_{m1a} ，而第二種尖峰為高尖峰熔點 T_{m1b} ，因此， $T_{m1a} < T_{m1b}$ 。該聚合物顆粒之低尖峰熔點在 130°C 至 220°C 之範圍內。該聚酯聚合物之低尖峰熔點之最高溫度為至少 140°C 或至少 150°C 或至少 160°C 或至少 170°C ，且不超過 210°C 或 200°C 或 195°C 。

在某些情況下，特別於低結晶度之情況下，由於於相當低之溫度下進行結晶反應及/或費時很短，於掃描速率為 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之第一次加熱掃描期間，晶體之再排列現象在該DSC儀器內會很快發生，因此未能偵測出該低熔點。然後可藉由增加該DSC儀器之溫度遞增減速率及使用較小試樣以發現該低熔點。若該試樣具有低熔點，可以於較高掃描速度下被發現。可使用至高 $500^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之掃描速率。就

已接受相當高之溫度，費時相當長的時間且於 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之掃描速率下僅呈現單一熔化尖峰之固態試樣而言，甚至於較高掃描速率下，並不預期有低熔化尖峰。

在某些實例下，根據該等聚酯樹脂小粒之特殊熱經歷，一旦進行DSC第一次加熱掃描時所獲得之DSC加熱曲線可以在該主要吸熱熔化尖峰(而非兩個別及已清楚定義之熔化尖峰)之低溫側上呈現吸熱肩。可藉由採取相對於該原有DSC曲線之溫度之第一種導數所獲得之曲線以定義此種低溫吸熱肩。該肩以尖峰形式出現在該導函數曲線內。隨溫度之增加，於較佳低於或等於 200°C 或小於或等於 190°C 或小於或等於 180°C 之溫度下，該導函數曲線以吸熱方向離開該基線(於溫度A下)，然後達到離該基線之最大位移，接著逆轉方向，並接近或返回基線，但是並不越過基線。於又更高之溫度下，該導函數曲線下逆轉方向(於溫度B下)，並再向該吸熱方向彎曲，因此可標示出該原有DSC曲線中之第一熔化尖峰的開始。藉由該肩表示之熔化熱相當於在溫度A與B間之原有DSC曲線下之面積，且必需大於或等於1焦耳/克之絕對值，才可視為真肩。熟悉本項技藝者確認該原有DSC曲線中之較小儀器噪音可以以該導函數曲線中之高振幅短持續尖峰出現。可藉由要求忽略該導函數曲線內所有經測量低於 5°C 之特徵以過濾此種噪音。

於原先認為之溫度範圍(自 140 至 190°C)下，並不需極高之熔點(例如，約 230°C 或更高之溫度)以有效乾燥該聚酯聚

合物顆粒。現在提供一種聚合物顆粒，其兼具可結晶性及提供可降低熔化加工溫度 1°C 或更多或約 3°C 或更多之較低熔點之適應性(雖操作者之選用)，藉以減少乙醛之產生量，且不需要較低饋入該熔體加工區之該乾燥器加料漏斗內之乾燥溫度。甚至雖然可能具有熔點為 230°C 或更高之顆粒必需於約 200°C 或更高之溫度下乾燥，在任何情況中，該實際乾燥溫度限制為約 190°C ，因為於 190°C 以上之溫度下，該顆粒會在空氣中開始褪色。而且，較佳使用可提供降低該加熱元件之最高設定點溫度之適應性。任一種作用過程或兩者之組合皆可降低該熔體加工區內該乙醛之產生量及可降低模製件所需之冷卻時間。

在另一具體實施例中，該等聚合物顆粒可具有一或多種熔點，其當經DSC第一次加熱掃描時於低於或等於 200°C 或低於或等於 190°C 或低於或等於 180°C 之溫度下，具有以吸熱方向脫離基線之加熱曲線。在本具體實施例中，該DSC加熱曲線可僅呈現一種熔點或其可呈現兩種熔點。在任何情況下，該等顆粒之熱經歷可致使其具有至少一種熔點，其當經DSC第一次加熱掃描時於低於或等於 200°C 之溫度下顯示開始脫離該基線之加熱曲線。在本具體實施例中，在 200°C 以下或等於 200°C 之溫度下脫離該基線的熔化尖峰所代表之吸熱曲線面積之絕對值為至少1焦耳/克。

在所有具體實施例中，該吸熱曲線面積之絕對值為至少1.5焦耳/克或至少2焦耳/克。

在較佳具體實施例中，可調整該晶化器條件以產生具有

結晶度在至少20%範圍內之聚合物顆粒，且可藉由以下方程式定義最高結晶度 T_{cmax} ：

$$T_{cmax}=50\%-CA-OH$$

其中CA為以100莫耳%之羧基殘基為基準計，所有非對苯二甲酸殘基之羧酸殘基之總莫耳%，而OH為以100莫耳%之羥基官能性化合物殘基為基準計，所有非乙二醇殘基之羥基官能性化合物之總莫耳%。該聚酯組合物之結晶度小於習知商用小粒（其結晶度通常超過55%，且甚至超過60%）。於結晶度低於20%時，該等顆粒彼此黏結並與乾燥機設備黏結之傾向太高。藉由維持該結晶度在上述限制內，與本發明其它特徵組合可減少該熔體加工區之能源成本，諸如，螺旋式馬達之安培數或加熱元件之功率。

在其中該聚酯聚合物經晶化至不超過該公式之程度的較佳具體實施例中，僅含對苯二甲酸及乙二醇殘基之聚合物（在本行中亦通稱為均聚物）可得到最高為50%之結晶度。經非對苯二甲酸或乙二醇之起始物質改質之聚酯聚合物之結晶度低於50%。例如，經2莫耳%異酞酸殘基及2.7莫耳%二乙二醇殘基改質之聚對苯二甲酸乙二酯之最高結晶度為45.3%(50-2-2.7)。

該等小粒更佳經晶化至結晶度為至少25%或至少30%或至少32%。雖然沒有低於如該公式所計算之最高結晶度之較佳上限，但是在許多情況下，結晶度不超過45%或不超過40%。

可使用差示掃描式量熱儀(DSC)測定小粒熔化溫度及結

晶度。該測定法之試樣重量為 10 ± 1 毫克，且該試樣由以下組份組成：(1)單一小粒的一部份或更佳(2)取自幾克經低溫磨碎之小粒之試樣。進行第一次加熱掃描。以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之速率將該試樣自約 25°C 加熱至約 290°C 。測定該熔化吸熱線(一或多條)之面積減掉任何晶化吸熱線之面積的絕對值。該面積相當於熔化淨熱，且以焦耳/克表示。該100%結晶型PET之熔化熱被認為是119焦耳/克，因此該小粒之重分結晶度係以熔化淨熱除以119來計算。該重分結晶度乘以100可獲得結晶度重量%。除非另有指定，該各情況下，亦使用相同DSC掃描以測定該熔點。

該結晶度百分比係自以下熔點計算：

低尖峰熔點： T_{m1a}

高尖峰熔點： T_{m1b}

應注意在某些情況下，特別於低結晶度之情況下，由於於相當低之溫度下進行結晶反應及/或費時很短，於掃描速率為 $20^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之第一次加熱掃描期間，晶體之再排列現象在該DSC儀器內會很快發生，因此未能偵測出該真正較低之熔點。然後可藉由增加該DSC儀器之溫度遞增減速率及使用較小試樣以發現該低熔點。使用柏金-愛默佩里斯-1(Perkin-Elmer Pyris-1)量熱計以進行高速量熱法。調整該試樣質量以使其與該掃描速率成反比。以 $500^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之速率使用約1毫克試樣，並以 $100^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之速率使用約5毫克試樣。使用一般DSC試樣盤。進行基線減法以使該基線中之曲率減至最低。

可藉由許多結晶條件及其它因素獲得及影響該聚酯聚合物之低尖峰熔點及結晶度。這些條件及因素包括控制於結晶反應期間施用至該聚合物之溫度條件、該結晶區內之滯留時間、該聚合物之性質、用以晶化該聚合物之該介質之效率，及該聚合物所接受之應變。熟悉晶化聚酯聚合物者知道習知晶化器之合適條件，因此可調整熔點及結晶度，並可獲得熔點及結晶度在特定聚合物組合物之上述範圍內之聚合物。例如，可以於範圍自1分鐘至3小時之滯留時間下使用100°C至200°C之溫和熱結晶溫度，該等精確條件係取決於聚合物之性質。雖然這些變數可影響聚合物之熔點及結晶度，但是並非所有晶化至相同結晶度之聚酯聚合物具有相同熔點，且並非所有具有相同熔點之聚酯聚合物必然具有相同結晶度。甚至於相同結晶度下，具有不同組成物之聚酯聚合物可獲得與其它聚酯聚合物不同之熔點。於相同溫度條件在不同的滯留時間下處理在組成上相同之聚酯聚合物之個別試樣，亦可產生具不同結晶度之聚酯聚合物。因此，兩種具相同組成物之聚合物之結晶度可不同。而且，具不同組成物之兩種聚合物，即令其結晶度相同，但是該熔點可不同。

較佳自至少75%之新聚酯聚合物，更佳至少78重量%且可以是89重量%或更高，或95重量%或更高之新材料或完全自新材料製得該聚酯聚合物組成物。新材料可包括廢或再製聚合物，但是其可以與消費後之再生聚合物區別。然而，雖然新材料可包含廢或再製材料，但是在一具體實施

例中，該新聚合物不含廢或再製材料。

除了可製備具有適於容器應用之分子量(亦即， $It.V. \geq 0.72$ 分升/克)之該新聚酯聚合物，及繼而可以於相當溫和之溫度(例如， $100^{\circ}C$ 至 $200^{\circ}C$)下，使其進行熱結晶反應之上述熔相聚合法外，亦可以使用其它方法以製備本發明該等聚合物組合物。例如，可以在擠製機內再熔化結晶度及熔點超出上述範圍之新聚合物，繼而於相當溫度之溫度(100 至 $200^{\circ}C$)下進行熱結晶反應。或者，在經熔相聚合反應以得到中間分子量($It.V.$ 為 0.20 分升/克至 0.70 分升/克)後，可以於溫和之溫度下將該聚酯聚合至在上述範圍內之聚合度，繼而亦於自 170 至 $200^{\circ}C$ 之溫和溫度下進行固態聚合以使該 $It.V.$ 增加至適於容器應用之程度，但是就後者而言，該固態聚合區內之滯留時間會增加，壓力會進一步降低，惰性氣體流率會增加或彼等之任何組合會發生。

較佳在熔相縮聚反應中製備 $It.V.$ 為至少 0.72 分升/克之該聚酯聚合物。在另一較佳具體實施例中，係提供含尚未經固態聚合且具有文中所述 $It.V.$ 熔點及AA特徵之聚酯球狀體之裝運貨櫃。

這些具體實施例較佳，因為典型上係首先將已接受固態聚合反應之小粒晶化以得到足以避免於施用在該固態聚合反應區內之高溫條件下產生黏附現象的高結晶度及熔點。在固態聚合方法前進行之結晶方法通常可以使該等小粒具有高結晶度以緩和其在於高溫下操作之固態反應器內之黏聚現象。得自該固態方法之小粒通常具有約 $220^{\circ}C$ 或更高

之高熔點。該高熔點之缺點為將擠製機內該聚合物熔體之溫度增加幾度，因而增加模製產物所需之冷卻時間，其可增加該機械之循環時間及可能增加更多乙醛之形成。此外，得自固態聚合法之小粒亦傾向於具有高結晶度(超過約50%)，其亦增加熔合之潛熱，因而增加熔化該等球狀體所需之能源。最後，在該固相聚合法中，長時間施用高溫至該聚合物有時候實際上可將該聚合物過度退火，其會致使一些球狀體在該熔體加工區內不能完全熔化，因而導致該模製或擠製產物之變形。因此，不使用固態聚合法聚合該等球狀體，並較佳提供藉由用以製備該等球狀體之熔相方法所製成之具有合適It.V.的球狀體。

本發明該等聚酯球狀體較佳包含10 ppm或更少之乙醛(如藉由 ASTM F2013-00"Determination of Residual Acetaldehyde in Polyethylene Terephthalate Bottle Polymer Using an Automated Static Head-Space Sampling Device and a Capillary GC with a Flame Ionization Detector"所測知)，及更佳約7 ppm或更少或3 ppm或更少之乙醛("AA")殘留量。可藉由以氣體汽提法自該等球狀體汽提該AA而達成上述目標。或者，除了氣體汽提法之外，可添加乙醛清除劑至該聚合物，其連帶優點為亦可減少該乙醛之產生率。若在該AA汽提法基本上已完成後才添加該清除劑，該清除劑可藉由與一旦熔化時所形成之AA反應而降低該模製物件(諸如，瓶預製件)中之AA含量。若在該AA汽提法之前或不使用AA汽提法即直托添加過量清除劑，則可

能有一些尚未消耗之清除劑，因此可降低該模製物件內之AA含量。或者，就AA清除劑而言，可以有二或多添加點。

在氣體汽提法中，係以連續或批式方法(較佳為連續方法)，以和容器中之該等球狀體之流動同方向或反方向(較佳為反方向)使氣體(諸如，空氣或惰性氣體，諸如，氮氣)接觸該聚酯聚合物球狀體。將該氣體導入AA汽提容器內之溫度並不特別受限，但是較佳自環境溫度至40°C，且更佳為約環境溫度。離開該汽提容器之該氣體溫度約為導入該容器內之該等小粒溫度。因此，若於100°C下導入球狀體，該氣體之離開溫度為約100°C +/-20°C。離開容器之該氣體溫度應該不超過在該固態聚合反應中使該等球狀體之分子量增加之溫度。該等球狀體之滯留時間取決於該氣體溫度及球狀體質量/氣體比率，但是通常該滯留時間之範圍為自1小時至24小時。該氣體組合物並未特別受限，且其包括氮、二氧化碳或環境空氣。該氣體並不需要經乾燥，因為該氣體之功用並非乾燥該等小粒而是用以自該等小粒汽提殘留AA。然而，若必要可乾燥該氣體。

雖然乙醛之氣體汽提亦可發生在裝至擠製機以製備物件之乾燥機內，較佳將具有10 ppm或更少之乙醛殘留量之聚合物球狀體饋入該乾燥機內以減少用於該乾燥機內之該氣體流量及/或改良自該擠製機製成之該等物件的品質。此外，在AA汽提法中，並不需要乾燥氣體以自該等球狀體汽提AA，然而在乾燥法中，係使乾燥氣體流循環在所有

球狀體之間，其主要功用可減少該等球狀體上(或內)之水份，其次要優點為亦可移除AA。因此，在AA汽提法中，環境空氣可以是且較佳可作為該汽提介質。

因此，在一具體實施例中，係將具有It.V.為至少0.72分升/克及結晶度在20%至 T_{cmax} 之範圍內或低尖峰熔點在130°C至220°C之範圍內或兩者之球狀體較佳藉由容器之上端饋至該容器內，因為熱球狀體(例如，100°C至180°C)可增加AA汽提之效率並藉由朝向該容器之下端之重力而形成小粒床，同時使氣體(諸如，環境空氣)之逆向流動循環在該床之間，於範圍為自環境條件至180°C或環境條件至40°C之溫度下將該氣體導入該容器內，因而可減少導入該容器內之該等球狀體上之AA的殘留量。在其導入該逆向氣流中的約5至30小時內自該容器排出該等球狀體。雖然可以將該容器加壓，但是除了自該氣體流動所產生之壓力外，較佳不加壓。較佳於約0至5 psig或環境壓力下操作該容器。

可藉由任何習知裝置(諸如，鼓風機、風傘、泵等)將該氣體導入容器內。該氣體可以與流經該容器之顆粒同方向或反方向流動或可流經通過該容器之顆粒。流經該顆粒床之氣體較佳與流經該床之顆粒之方向相反。可以於能有效減少饋至該容器之顆粒內的乙醛含量之該容器上的任何所欲點導入該氣體。該氣體導入點較佳為該容器內該床高度的下半部，且更佳在該床高度之下部 $\frac{1}{4}$ 處。使該氣體流經至少一部份該顆粒床，較佳流經至少50體積%之該床，更

佳流經至少75%之該顆粒床體積。任何氣體皆適用於本發明，諸如，空氣、二氧化碳，及氮氣。一些氣體優於其它氣體之原因在於其容易取得且成本低。例如，使用空氣而非氮氣可得到重大的操作成本改進。咸信在諸如，晶化器化於180°C之上之溫度下使熱氣流通過顆粒床之操作必需使用氮氣，因為，氮對於該等氧化反應不具反應性，否則該等氧化反應會在許多聚酯聚合物與環境氧之間發生，導致小粒褪色。然而藉由保持該低製程溫度，可致使離開容器之該氣體不超過190°C，使顆粒褪色減至最低。在一具體實施例中，該氣體包含小於90體積%之氮或小於85體積%之氮或小於80體積%之氮。在另一具體實施例中，該氣體包含17.5體積%或更多之氧。較佳於環境組合物下之空氣(於設置該容器之工廠部位處之該空氣組合物)或未分離或純化之空氣。較佳將環境空氣饋經氣體入口管。雖然若必要可乾燥該空氣，但是並不需要乾燥該空氣，因為該目標為自顆粒移除乙醛。

用於容納顆粒並可以使氣體原料及顆粒在該容器進出之任何容器皆合適。例如，提供一種具有至少一供氣體用之入口管，及供該等聚酯聚合物顆粒用之入口管、供該氣體用之出口管，及供該顆粒成品用之出口管。較佳將該容器隔熱以保留熱。氣體入口管及顆粒成品出口管較佳位於氣體出口管及顆粒入口管的下方，該氣體出口管及顆粒入口管較佳朝向容器之頂部，而氣體入口管及顆粒成品出口管朝向容器之底部。較佳將該氣體導入該容器內之床中，並

佔有該床高之約 $\frac{1}{2}$ 或 $\frac{1}{4}$ 。較佳將該等顆粒導至容器之頂部，並藉由重力移動至容器之底部，且該氣之流向較佳與該顆粒流動之方向相反。該等顆粒累積在容器內而形成顆粒床，且藉由重力自該容器之長度將該等顆粒緩慢地下降至容器底部之該顆粒成品出口管。該床高並未受限，但是較佳在連續方法中具有實質上恆定之高度，且在該汽提區內至少佔含該等顆粒之容器高之75%。該容器之縱橫比(L/D)較佳為至少2或至少4或至少6。雖然可以以批次或半批次模式進行本方法，其中當該顆粒不會流動，且該氣流可以以任何方向通過該顆粒床時，該方法較佳具連續性，其中當將該等顆粒饋出容器時，顆粒流可以自顆粒入口管連續流至顆粒成品出口管。

導入該容器內並通過至少部份顆粒床之合適氣體流率為足以減少導入容器內之該等顆粒上乙醛之殘留量的流率。例如，就每小時將每一磅顆粒裝填入容器而言，導入該容器內之合適氣體流率為至少0.0001標準立方呎/每分鐘(SCFM)或至少0.001 SCFM或至少0.005 SCFM。高流率亦合適，但並非必要，且該氣體流速應該保持夠低以避免藉由氣體泵、風傘或鼓風機產生之非必要能源消耗。此外，最好不要過度地冷卻該等顆粒或乾燥該等顆粒，因為這些目標之一或兩者之達成典型上需要使用高氣體流速才能成功。就每一(1)磅裝填顆粒/每小時而言，該氣體流率較佳絕對不能高於0.15 SCFM或不高於0.10 SCFM或不高於0.05 SCFM或甚至不高於0.01 SCFM。

或者，或另外，可以於該聚合物之熔相製法接近結束時添加乙醛清除劑至聚酯聚合物或藉由將該等高IV球狀體與清除劑熔態摻合。應該儘可能慢地添加清除劑至該聚合物之熔相製法，較佳接近該最後階段結束時，亦即，接近於真空下該最後階段結束時，或更佳於該最後階段之後。與相當高填充量之乙醛清除劑混合而形成聚合物濃縮物之步驟在本項技藝中係已知。該聚酯濃縮物之聚酯含有至少約0.5重量%該清除組份。可以於該聚合物之熔相製法接近結束時，且該聚合物仍具熔態之情況下，藉由擠製機添加這些濃縮物或藉由泵添加該清除組份之液體分散液。或者，可以於能夠維持這兩種顆粒呈固相之溫度下，將這些聚合物濃縮物顆粒與聚合物球狀體摻合。然後可以將該濃縮物及聚合物球狀體之摻合物饋至擠製機(較佳為用以模製塑膠物件(諸如，瓶預製件)之擠製機)內。製備聚合物顆粒之熔相法可以使用乙醛汽提法及於接近該熔相法之一端或出口所添加之乙醛清除劑的組合。可以於能夠維持這兩種顆粒呈固體形式之溫度下，將離開該汽提區之顆粒與濃縮物顆粒摻合。

有效的乙醛清除劑實例為此等本項技藝中已知之任何清除劑，且特別為分子量小於25,000克/莫耳或小於20,000克/莫耳或小於12,000克/莫耳之胺基末端性聚醯胺，且較佳為己二酸與間-伸二甲苯二胺之反應產物。這些聚醯胺之端基可形成具AA之"亞胺"，且實質上該具有AA之亞胺可結合在該聚醯胺鏈端內。該等胺基末端性聚醯胺乙醛清除劑

揭示在美國專利第 6,444,283 B1、第 6,239,233 號、第 5,340,884 號、第 5,266,413 號，及第 5,258,233 號內，這些專利之全文以引用的方式併入本文中。或者，可以使用鄰胺基苯甲酸醯胺衍生物，例如，此等揭示在美國專利第 6,762,275 號及第 6,274,212 B1 號中之衍生物，該等專利之全文以引用的方式併入本文中。

一旦製得具有上述性質之聚酯聚合物球狀體，可以在經乾燥以自該球狀體移除水份後，將其饋至適於製造容器或薄片之擠製機內。因此，本發明亦提供一種熔體加工聚酯聚合物球狀體之方法，其包括：

- A) 在乾燥區內乾燥聚酯聚合物球狀體以製備乾燥球狀體；
- B) 將該乾燥球狀體導入熔體加工區內；
- C) 在該熔體加工區內熔化該等聚酯聚合物球狀體，及
- D) 自該熔態聚合物形成物件；

其中導入乾燥區內之該等聚酯聚合物球狀體具有上述特徵。

該乾燥區包括乾燥機。與熔體加工區連接之乾燥機可減少該等球狀體之水份含量。在饋入熔體擠製室內之球狀體內或上之水份於熔化溫度下會藉由水解該等酯鍵合物而導致該熔體損失過度的 It.V.，其對該聚合物之熔流特徵及當吹製成瓶子時之該等預製件之拉伸比有不利影響。因此，在擠製前，於 140°C 或更高之溫度下使用熱乾燥氣流乾燥該等球狀體以驅離該顆粒上及內之大部份水份。較佳於

140°C 或更高之溫度下乾燥該等球狀體以減少該等球狀體在乾燥機內之滯留時間及增加通過料量。通常，於習知溫度(140°C 至 190°C)下，球狀體在乾燥機內之一般滯留時間平均為自 0.75 小時至 12 小時。

可以使用任何習知乾燥機。可以使用加熱空氣流動惰性氣體(諸如，氮氣)接觸該等球狀體以增加其溫度並自其內部移除揮發物，且亦可藉由旋轉式混合葉片或槳攪動。若使用，該加熱氣體之流率為球狀體之能源消耗、滯留時間之間的折衷數，且較佳可避免該等球狀體流化。就自每小時乾燥機排出之每磅球狀體而言，合適之氣體流率範圍為 0.05 至 100 SCFM，較佳 0.2 至 5 SCFM。

本發明該等球狀體於乾燥溫度下在乾燥機內黏聚之傾向低於尚未經固態聚合且具有類化特徵之習知體形顆粒。

一旦該等球狀體業經乾燥，可以將其導入熔體加工區以形成熔態聚酯聚合物，繼而形成物件，諸如，薄片或模製零件。可以使用熔化球狀體並自其形成物件之任何習知技術。合適之熔體加工區包括配備一滾桶、一或多個螺旋在該滾桶內、轉動該螺旋之馬達、使熱通過該滾桶抵達該等球狀體之加熱元件，及可迫使該熔態聚合物通過之模板。該模具可以是模片模，其可視需要與熱成形模型連接。另一熔體加工區為配備相同特性之射出成形機，其例外為使用噴嘴取代模具，藉由該噴嘴可迫使該聚合物進入澆道系統內，因而將該聚合物導入一或多模型腔內。模製零件之實例包括瓶預製件(型坯)。

在製備物件之該熔體加工區內或在製備聚酯聚合物之該熔相法內，可添加其它組份至本發明該組合物內以增強該聚酯聚合物之表現性質。可純粹地添加這些組份至該大體積聚酯內，可以在液體載劑內之分散液添加或可以含至少約0.5重量%該組份在該聚酯中之聚酯濃縮物添加至該大體積聚酯。合適的組份類型包括結晶反應佐劑、抗衝擊改質劑、表面潤滑劑、安定劑、去巢狀劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、金屬去活化劑、著色劑、成核劑、乙醛減量化合物、再熱率增強佐劑、可包括黏性瓶添加劑(諸如，滑石)，及填料等。該樹脂亦可包含少量支化劑，諸如，三官能基或四官能基共單體，諸如，苯三甲酸酐、三羥甲基丙烷、苯均四酸二酐、異戊四醇，及可形成本項技藝中普遍已知之聚合酸或多元醇。所有這些添加劑及許多其它添加劑與彼等之用途在本項技藝中係為吾人所熟知，且並不需要廣泛討論。任何這些化合物皆可用於本發明組合物。

在各這些具體實施例中，該等製造物件並不受限，且包括薄片及瓶預製件。可藉由習知方法將該等瓶預製件拉吹成形為瓶子。因此，在一具體實施例中，亦提供自本發明該等球狀體製成之瓶子或藉由本發明任何方法或任何習知熔體加工技術使用本發明該等球狀體製成之瓶子。

不僅容器可以自根據本發明方法製成之球狀體製得，而且亦可以使用本發明該等聚酯球狀體製備其它項目，諸如，薄片、薄膜、瓶子、盤子、其它包裝物、棒、管、蓋、長絲及纖維，及其它模製物件。自聚對苯二甲酸乙二

酯製得之適於裝水或碳酸氣飲料之飲料瓶，及適於裝趁熱裝入瓶子內之飲料的熱固性飲料瓶為自本發明該等晶化球狀體製成之瓶子類型的實例。

本發明現在可藉由以下非限制性說明實例而進一步瞭解。

實例

在所有隨後之實例中使用下述之材料。

Voridian PET CB12 聚酯可購自 Eastman Chemical Company。CB12小粒之形狀約為圓柱形，且係自切割聚合物鑄帶條所製得。CB12小粒具半結晶狀及固態。

UWC及UW AC小粒係使用 Voridian PET CB12 聚酯聚合物作為原料以水中製粒裝置製得。雖然這些小粒之It.V.並未經測定，但是典型上使用此種方法加工之CB12聚酯之It.V.為0.78至0.82分升/克。藉由前文之定義可知，這些小粒具球狀。

UWC小粒係藉由於約160°C之水溫下在水中切割樹脂所得到之半結晶型小粒。該等小粒在加壓熱水晶化器內之滯留時間為約5分鐘。

UW AC小粒係藉由於約90°C之水溫下在水中切割樹脂所製得，因此該等小粒具非晶形。接著在小型分批槳式晶化器內使其晶化。將室溫小粒裝填入已預熱至210°C設定點之晶化器內。於30分鐘後，平均小粒溫度(使用IR高溫計"槍(gun)"測定)為約157°C，且於35分鐘後約162°C。然後將該等小粒排放入桶內，使其自然冷卻。

以3.0莫耳%異酞酸及約3.6莫耳%二乙二醇修飾16-3001聚合物。在熔相聚合法內使其聚合至最終It.V.為約0.82，然後進行水中標準切聚合物鑄帶條製粒法以產生一般約圓柱形小粒。使該等小粒在連續方法中經晶化，其係藉由使該等小粒通過兩臥式套箱式延長容器(其係藉由具有徑向安裝之槳之縱向軸攪動)。將循環於該最箱間之加熱介質設定於180°C下，其可以使離開該容器之小粒具有約165°C之溫度。該聚合物在容器內之滯留時間為約30分鐘。

以3.0莫耳%異酞酸及約3.6莫耳%二乙二醇修飾12-3001聚合物。在熔相聚合法內使其聚合至最終It.V.為約0.82，然後進行水中標準切聚合物鑄帶條製粒法以產生一般約圓柱形小粒。使該等小粒在批式旋轉雙錐形乾燥器內經晶化，其係藉由將該聚合物加熱至高至180°C，然後冷卻回到周圍溫度。

表1摘述用於本發明之球形及圓柱形小粒之主要資訊。

RPU小粒係使用Voridian PET CB12聚酯聚合物作為原料以Roll Processing Unit製得。RPU小粒具"板狀(slabical)"形，且用於本發明之所有該等小粒之標稱側向大小為3×3毫米，且其厚度為2.25至2.5毫米(0.090至0.100吋)。該等RPU小粒係於約325磅/小時之速率下以約150°C之壓延機輥溫度設定點製得。

表2摘述用於本發明之RPU小粒的主要資訊。使用IR高溫計"槍"測定薄片溫度，且因此其係為該薄片表面之溫度。雖然RPU 150及RPU 179小粒之It.V.並未經測定，但是

(根據使用類似乾燥及擠製條件所製成之其它小粒之許多測定法)預期其係在0.79至0.81之範圍內。於20°C/分鐘之速率下以一或兩份自第一次加熱DSC操作測定結晶性，其係藉由將所有熔化尖峰之熔合熱(焦耳/克)加起來減去任何結晶作用尖峰之熱，並除以119(以焦耳/克表示之100%結晶型PET之熔合熱)。

表1.圓柱形及球形小粒之特徵

小粒 識別	結晶反應			小粒形狀	It.V. (分升/克)	結晶度(藉 由DSC測 定之重量 %)
	單元	溫度 (°C)	時間(分)			
CB12	商用晶化器及 固態反應器	~210	~500	切割聚合物鑄 帶條柱形	0.84	48%
UWC	連續水中製粒 及水中結晶反 應	~160	~5	UW球狀體	N/A	41%
UW AC	藉由使用熱套 箱之表面接觸 非晶形顆粒以 進行分批空氣 晶化	157至 162	~5+30 分鐘遞 增	UW球狀體	N/A	37%
16- 3001	藉由使用熱套 箱之表面接觸 非晶形顆粒以 進行連續空氣 晶化	~165	~30至60	切割聚合物鑄 帶條柱形	0.82	35%
12- 3001	藉由使用熱套 箱之表面接觸 非晶形顆粒以 進行分批空氣 晶化	~180	~120至 180	切割聚合物鑄 帶條柱形	0.82	37%

表 2.RPU小粒之特徵

小粒識別	壓延機輥溫度 (°C)	薄片溫度(°C)		It.V. (分升/克)	結晶度(藉 由DSC測定 之重量%)
		輥入口	輥出口		
RPU 150	142	120	150	N/A	41%
RPU 166	145	134	166	0.76	42%
RPU 179	155	147	179	N/A	38%

實例 1

在乾燥機加料漏斗內加熱該等小粒。該乾燥機係由一堆共5個加料漏斗(其係藉由絕緣歧管由單一Conair乾燥裝置操作)組成。典型上，將欲研究之該等小粒於在第1號漏斗(在該供應歧管上之第一個漏斗)內，將仿製小粒放在第3號漏斗內，並關閉與第2、4，及5號漏斗連接之供氣閥。遵照該程序以避免過量高之空氣流經第1號漏斗。

圖1說明用於該等實驗之乾燥器加料漏斗之以吋表示之形狀及大小。

該漏斗之基座由簡單的滑動閘閥密封。可完全移動該滑座以完全開啟該漏斗出口。在將小粒裝填該漏斗之前，徹底將該乾燥機預機至其操作溫度。將約20磅(該漏斗容量之約80%)仿製小粒(典型上為CB12)裝入第3號漏斗內，並將類似數量之試驗小粒裝入第1號漏斗內。將覆鞘之熱電偶插入該等試驗小粒之床內，其光端在該床表面以下數吋，且定時記錄溫度。

該等小粒在第1號漏斗內之滯留時間固定為3.0小時。自

該閘閥移動該滑座，且若該等小粒並未自漏斗出口自由地流動，可以用手以該滑座之邊緣猛烈地敲擊該漏斗基座之閘閥。填重地重覆該"重擊"，直到小粒開始流動為止，總共至多20次重擊。其後，若該小粒床仍卡住，則將桿插入直通該小粒床之開放閘閥內。該桿之單戳通常足以使小粒快速流動，並完全淨空該漏斗；永不需多擊或"鑿碎"。當小粒流動藉由重擊誘發時，亦不需多擊或"鑿碎"。一旦小粒開始流動，整個小粒床可自該漏斗自由地並快速地流動。在所有清況中，不管在該漏斗內之黏附程度，一旦該等小粒自該漏斗流動時，小粒間並沒有殘餘之黏著性，亦即無小粒塊、無"兩倍數量"或"三倍數量"，僅一桶個別小粒。

進行及分析代表性之該等小粒之第一次加熱DSC掃描。大致上，發生DSC轉變之溫度與小粒黏附性之間並沒有明顯關係。

饋至該乾燥器之所有RPU小粒之DSC結果很類似，其唯一特徵為於195至200°C下，單一熔化尖峰偏離基線，及於250至252°C下，達到尖峰。該等16-3001小粒及UWC AC與UWC小粒之DSC結果顯示於約160°C下該偏離基線之低熔化溫度吸熱線之顯著特徵及於181°C下之中心位置。該低熔化溫度吸熱線之尖峰位於174°C下，其表示小粒結晶溫度為155至160°C。於135至140°C下，該尖峰偏離該基線，但是基線之該假定斜率中之微小變化可增加該溫度20至25°C。

藉由該漏斗內之小粒所得到之最終溫度為190°C。於30分鐘時該溫度為180°C；於45分鐘時該溫度為187°C；於60分鐘時該溫度為188°C；於90分鐘及更長的時間時溫度為190°C。經過約45分鐘後，該小粒溫度很接近平衡，且在經過約90分鐘後真正達到其最終值。

該小粒黏附試驗之結果陳述在表3內。如上文所詳述，在第1號漏斗內將小粒加至指示溫度，費時3小時，移動該閘閥滑座，且慎重地以該滑座猛烈地敲擊位於該漏斗基座之閘閥，直到小粒開始流動為止。若使用該滑座重擊20次後，小粒尚未開始流動，終止該試驗，且將該試驗溶液評分為">20次重擊"。

作為參考物，發現已進行該黏附規定之一般固態CB12於約185°C(該乾燥機設備中所能達到之最高溫度)下可自由流動(零重擊即可開始流動)。

表3.於幾種溫度下開始小粒流動所需之重擊數

小粒之類型	開始小粒流動所需之重擊數		
	@175°C	@181至182°C	@184至186°C
RPU 150	不充份的數據	>20	假定>20 ¹
RPU 166	5	7	>20
RPU 179	5	>20	假定>20 ¹
16-3001	≥5	>20	假定>20 ¹
UWAC	0	≤3	3
UWC	0	1	1

附註1：雖未經測定，但可根據假定黏附性並未隨著溫度增加而降低，而認為 >20

可知於高溫下，該等球狀小粒(UW AC及UWC小粒)之黏性遠低於板狀RPU小粒或圓柱形16-3001小粒。於約 175°C 下，在空氣及水中皆可晶化之球狀小粒具自由流動性，而所有其它類型之小粒需要至少5次重擊才能引發流動(就RPU 150小粒而言，並沒有足夠的數據以確定地表示，但是根據的確存在之該數據，其似乎為接近特定之假定)。於 181 至 182°C 下，黏附性之差異又更顯著，其中這兩種球形小粒僅需要單一重擊即可開始流動(就UWC之測定而言，就UW AC而言，插入於兩點之間)，該RPU 166小粒需要7次重擊，而所有其它類型之小粒需要 >20 次重擊。於 186°C 下，單一次重擊後，該UWC小粒仍可自由流動，且經3次重擊後，該UW AC小粒可自由流動，然而經20次重擊後，該等圓柱形及板狀小粒全部仍維持黏狀。

該等16-3001小粒之結晶溫度及方法類似UW AC小粒，且這兩種小粒具有很類似之組合物及IV。

實例2

在本實驗系統中，分析具有各種形狀及形態之PET小粒的靜止角。該靜止角為測定顆粒狀材料之摩擦性質之方法，且其可以與該等小粒在乾燥機內之黏附性有關。更高之靜止角意指小粒更可能黏附在乾燥機內，然而較低的靜止角表示材料更具自由流動性。

圖2及3顯示測試顆粒狀材料之靜止角之夾具。該試驗夾

具經設計可以於高溫下在大乾燥機內作用。該乾燥機配備可引導空氣流經試驗夾具並有效加熱小粒之擋板。

該閘試驗(圖2)為一種箱子，其包含網狀篩孔基座1、兩面固定側壁3、一面固定背壁5，及一面直立式可移動側或閘7。該閘試驗箱之內部大小為5.75×5.75×8.00吋。試驗開始時，使用插銷將該閘7保持在適當位置以使該箱子裝滿小粒9。啟動乾燥機，將時間歸零。經合適之實耗時間後，打開乾燥機，並以Raytek Raynger MX IR高溫計(型號RAYMX4PCFU)測定該小粒溫度。然後緩慢地垂直降低閘7，直到閘7之頂緣低於基座1，且可移動閘7為止。當降低閘7時，有一些小粒9會自箱子流出。小粒9停止流動後，測定背壁5上之該小粒床高H。可藉由 $\tan \varphi = H/D$ 以計算靜止角 φ ，其中D為床深度，且其等於該箱側壁1之水平大小。

堆集試驗(圖3)為可移動箱內之固定平台。該箱子具有四面焊接側21及一網狀篩孔底部。該堆集試驗箱之內部大小為5.75×5.75×3.00吋。然後將該箱子安裝在千斤頂支架23(其具有可以使空氣流經小粒25之鑽孔)上。該千斤頂支架包括腳引31、頂起螺旋33，及高度調整旋鈕35將半徑R=1.5吋之水平圓盤22連接至固定桿37。使桿37通過箱子底部及千斤頂支架23之洞。試驗開始時，升起箱子，致使圓盤22與箱子之底部接觸。然後將小粒25裝入箱子內。啟動乾燥機，將時間歸零。經合適之實耗時間後，打開乾燥機，並以Raytek Raynger MX IR高溫計(型號

RAYMX4PCFU)測定該小粒溫度。接著藉由轉動旋鈕35以緩慢降低箱子，直到箱壁21之頂部低於圓盤22為止。測定殘留在圓盤22上之小粒堆25之高度H，並可藉由 $\tan \varphi = H/R$ 以計算靜止角。

由於靜止角與溫度有關，所以在該乾燥機內維持加熱之情況下進行這些測定法。若使該等小粒冷卻，該試驗支架內之小粒堆會坍塌，導致必需以人工方法測定低靜止角。

乾燥時間介於3與8小時之間，且乾燥溫度設定點介於 165°C 與 185°C 之間。這些經選用之條件類似於商業上普遍實施之乾燥機操作條件。

得自這兩種試驗方法之結果提供在表4及5中。就特定乾燥機設定點之溫度而言，其實際小粒溫度有很大的變異。該變異大如 20°C ，因此必需根據實際溫度以分析所有結果。在大多數情況下，就特定設定點溫度而言，隨著乾燥機內之該實耗時間降低，傾向於具有更高實際小粒溫度。該開試驗方法中之小粒溫度之一致性地比該堆集試驗方法所得到之小粒溫度高約 10°C 。總之，該數據顯示實際小粒溫度對於靜止角之影響大於乾燥機內之實耗時間。

該開試驗可一致性地產生較高的測定靜止角。雖然溫度偏壓可解釋部份該差異，但是在根據該實驗設計之各試驗方法內所經歷的 20°C 溫度範圍可產生之變異低於使用 10°C 溫度偏壓之試驗方法間所發現之變異。因此，合理的結論為該試驗方法之結構對於該等結構具有重大影響。

雖然溫度及時間對於靜止角有一些影響，但是其對小粒

形狀及形態之影響更重要。圖4表示藉由該閘試驗方法研究之五種材料之靜止角比較。各材料之5個數據點代表所研究之所有時間/溫度組合。在一系列乾燥時間及溫度內，該球狀UWC材料之靜止角比其它圓柱形或板狀材料低很多。自該數據可知，在提供低靜止角方面，該小粒形狀似乎比該材料之形態更重要。

圖5表示該堆集試驗之類似分析。各材料之5個數據點代表所研究之所有時間/溫度組合。在本實例中，該等球狀UWC小粒之靜止角比任何其它圓柱形或板狀材料之靜止角明顯地低。自該數據可知，在提供低靜止角方面，該小粒形狀似乎比該材料之形態更重要。

考慮這兩種靜止角試驗，該等球狀UWC小粒可一致性地得到最低靜止角。假定該閘及堆集試驗之結果有差異，在該以一些小粒形狀及很類似組合物(16-3001、12-3001，及CB12)之退火時間為變數之數據中，很難偵測有意義的變化。於該實驗開始時，假定於結晶反應及/或固態化期間可減少於乾燥溫度下可沉澱在小粒間之相互作用中之非晶形材料的數量，因此退火可導致減低的靜止角。雖然有一些可以使用該閘試驗數據組來表示，該形狀之影響很強。

除了材料間之差異外，得自高溫實驗之靜止角數據之模型化並不能產生重大影響。當該模型化包括室溫靜止角數據時，雖然可以以95%可靠率偵測重大的溫度及材料影響，但是乾燥時間並非重要參數。

可以自該實例得到以下結論：

a) UWC球形小粒之靜止角明顯低於所研究的其它小粒。

小粒形狀被認為是該結果之主因。

b) 除了也許於所研究之最高溫度及最長時間之情況外，

乾燥時間似乎對於該靜止角沒有重大影響。

c) 在乾燥機操作之一般溫度範圍內，該靜止角顯示其對

溫度的依賴性很低及對小粒形狀之依賴性很高。

因此，在一具體實施例中，係於 165°C 之實際小粒溫度下，在閘試驗中經5小時後具有靜止角小於 34.0° 或小於 32.0° 或 31.0° 或更低或 30°C 或更低之球狀小粒。

表 4：開試驗結果

材料	設定溫度 (°C)	實際小粒 溫度(°C)	實耗時間 (小時)	高度， H(吋)	基座， L(吋)	角度 ϕ (°)
12-3001	165	154.8	3	4.375	5.750	37.3
12-3001	165	156.2	8	4.562	5.750	38.4
12-3001	175	165.9	5	4.625	5.750	38.8
12-3001	185	173.0	3	4.312	5.750	36.9
12-3001	185	175.7	8	6.000	5.750	46.2
16-3001	165	154.7	3	4.750	5.750	39.6
16-3001	165	158.0	8	5.812	5.750	45.3
16-3001	175	162.7	5	5.437	5.750	43.4
16-3001	185	176.3	3	5.469	5.750	43.6
16-3001	185	165.3	8	5.437	5.750	43.4
CB12	165	151.6	3	4.375	5.750	37.3
CB12	165	154.3	8	4.375	5.750	37.3
CB12	175	165.2	5	4.219	5.750	36.3
CB12	185	162.6	3	4.469	5.750	37.9
CB12	185	171.4	8	4.500	5.750	38.0
RPU 179	165	155.3	3	4.625	5.750	38.8
RPU 179	165	156.8	8	4.906	5.750	40.5
RPU 179	175	164.9	5	5.000	5.750	41.0
RPU 179	185	168.2	8	over top	5.750	77.2
RPU 179	185	174.2	3	5.312	5.750	42.7
UWC	165	156.0	3	3.187	5.750	29.0
UWC	165	156.6	8	3.250	5.750	29.5
UWC	175	164.6	5	3.250	5.750	29.5
UWC	185	171.7	3	3.312	5.750	29.9
UWC	185	178.6	8	4.687	5.750	39.2
16-3001*	21	21	0	4.333	5.750	37.0
CB12*	21	21	0	3.865	5.750	33.9
RPU 179*	21	21	0	3.750	5.750	33.1
UWC*	21	21	0	2.927	5.750	27.0

*表示三次測定之平均

表 5：堆集試驗結果

材料	設定溫度 (°C)	實際小粒溫 度(°C)	實耗時間 (小時)	高度， H(吋)	圓盤半徑， R(吋)	角度 ϕ (°)
12-3001	165	142.9	3	1.187	1.500	38.4
12-3001	165	146.7	8	0.875	1.500	30.3
12-3001	175	153.7	5	0.969	1.500	32.9
12-3001	185	161.5	3	0.906	1.500	31.1
12-3001	185	164.2	8	0.937	1.500	32.0
16-3001	165	141.0	3	0.937	1.500	32.0
16-3001	165	151.2	8	1.125	1.500	36.9
16-3001	175	156.6	5	1.062	1.500	35.3
16-3001	185	160.2	3	1.062	1.500	35.3
16-3001	185	155.6	8	1.031	1.500	34.5
CB12	165	135.0	3	1.125	1.500	36.9
CB12	165	149.3	8	1.062	1.500	35.3
CB12	175	156.1	5	1.062	1.500	35.3
CB12	185	158.2	3	1.062	1.500	35.3
CB12	185	167.0	8	1.094	1.500	36.1
RPU 179	165	144.8	3	1.187	1.500	38.4
RPU 179	165	151.6	8	1.125	1.500	36.9
RPU 179	175	150.3	5	1.250	1.500	39.8
RPU 179	185	159.0	8	1.187	1.500	38.4
RPU 179	185	158.4	3	1.094	1.500	36.1
UWC	165	145.1	3	0.687	1.500	24.6
UWC	165	145.6	8	0.625	1.500	22.6
UWC	175	158.8	5	0.625	1.500	22.6
UWC	185	160.3	3	0.719	1.500	25.6
UWC	185	171.6	8	0.750	1.500	26.6
16-3001*	21	21	0	0.948	1.500	32.3
CB12*	21	21	0	0.885	1.500	30.6
RPU 179 ★	21	21	0	0.865	1.500	30.0
UWC*	21	21	0	0.666	1.500	24.0

*表示三次測定之平均

【圖式簡單說明】

圖 1 說明用於該等實驗中之以吋表示之該乾燥機加料漏斗的形狀及大小。

圖 2 說明用於測試顆粒狀材料之靜止角之閘試驗裝置。

圖 3 說明用於測試顆粒狀材料之靜止角之堆集試驗裝置。

圖 4 表示藉由該閘試驗方法研究之五種材料之靜止角的比較。

圖 5 表示藉由該堆集試驗方法研究之該等材料之靜止角的比較。

【主要元件符號說明】

1	網狀篩孔基座
3	兩面固定側壁
5	一面固定背壁
7	一面直立式可移動側或閘
9	小粒
21	箱壁
22	水平圓盤
23	千斤頂支架
25	小粒
31	腳引
33	頂起螺旋
35	高度調整旋鈕
37	固定桿

五、中文發明摘要：

本發明係提供球狀聚酯聚合物顆粒，以及自該等球狀顆粒製成之預製件及拉吹成形瓶，其條件為具有：

- A) 至少 0.72 dL/g 之固有黏度 (It.V.)，及
- B) 至少兩熔化尖峰 (在 DSC 第一次加熱掃描時)，其中該至少兩熔化尖峰中之一個為具有在 140°C 至 220°C 範圍內之尖峰溫度，且具有絕對值至少 1 焦耳/克 (J/g) 之熔化吸熱面積之低尖峰熔點，或
- C) 至少 20% 範圍內之低結晶度，且其最大結晶度 T_{cmax} 之定義如以下方程式：

$$T_{cmax} = 50\% - CA - OH$$

其中 CA 為以該聚酯聚合物內之 100 莫耳% 之羧酸殘基為基準計，所有非對苯二甲酸殘基之羧酸殘基之總莫耳%，且 OH 為以 100 莫耳% 之羥基官能性化合物殘基為基準計，非乙二醇殘基之羥基官能性化合物殘基的總莫耳%；或兼具 B) 及 C)；及可視需要選用，但是較佳為

- D) 10 ppm 或更少之殘餘乙醛。

六、英文發明摘要：

十一、圖式：

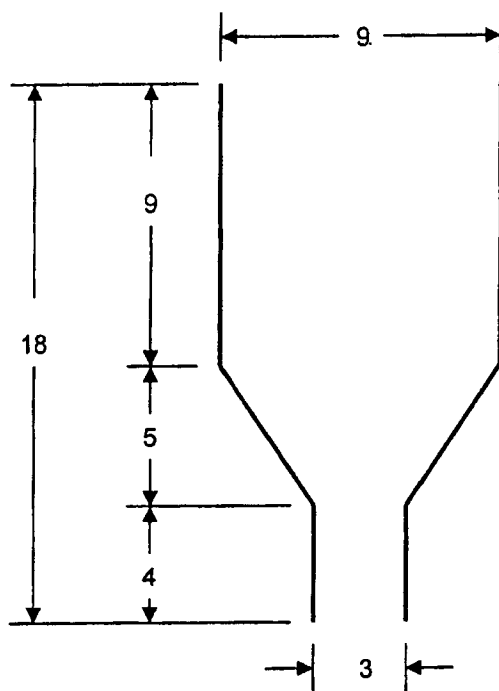


圖 1

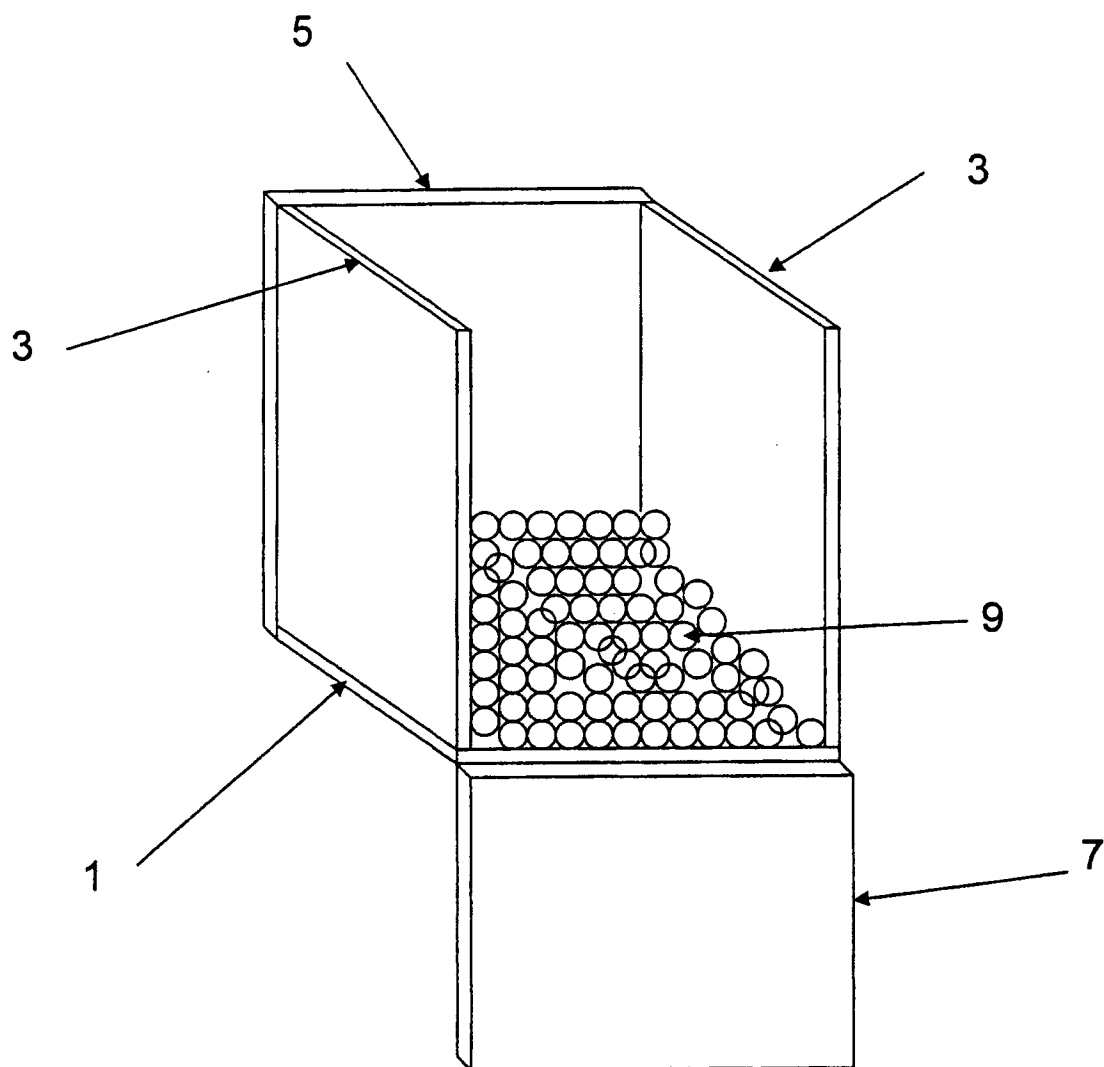


圖 2

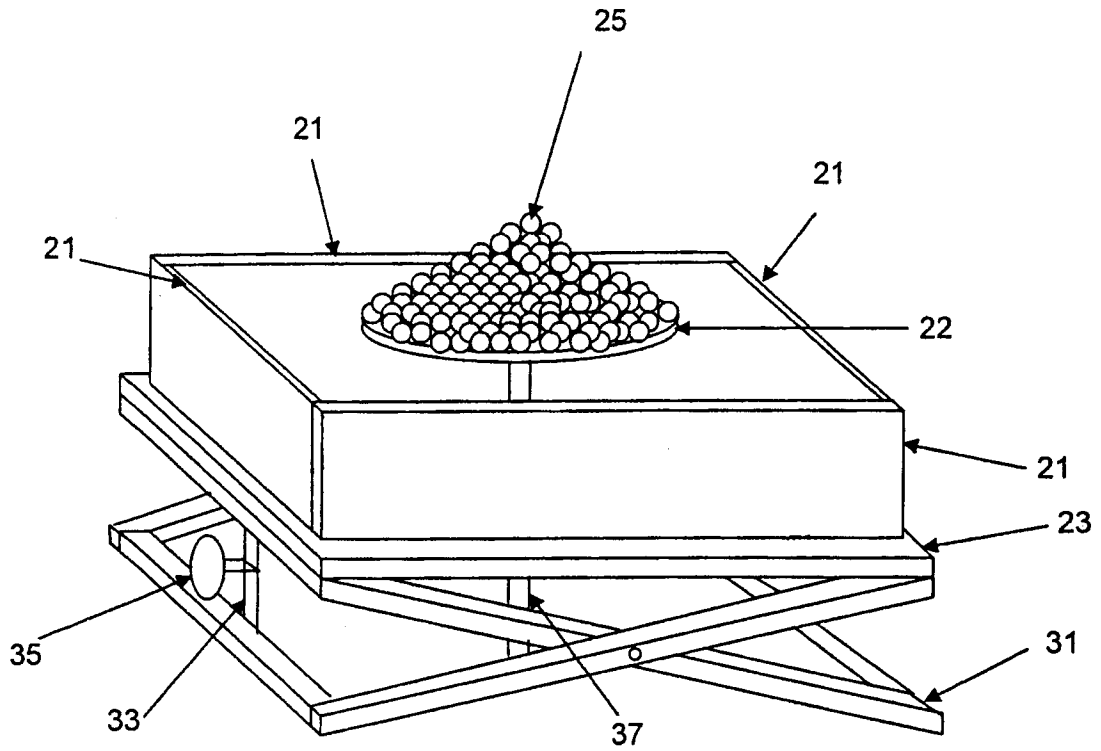


圖 3

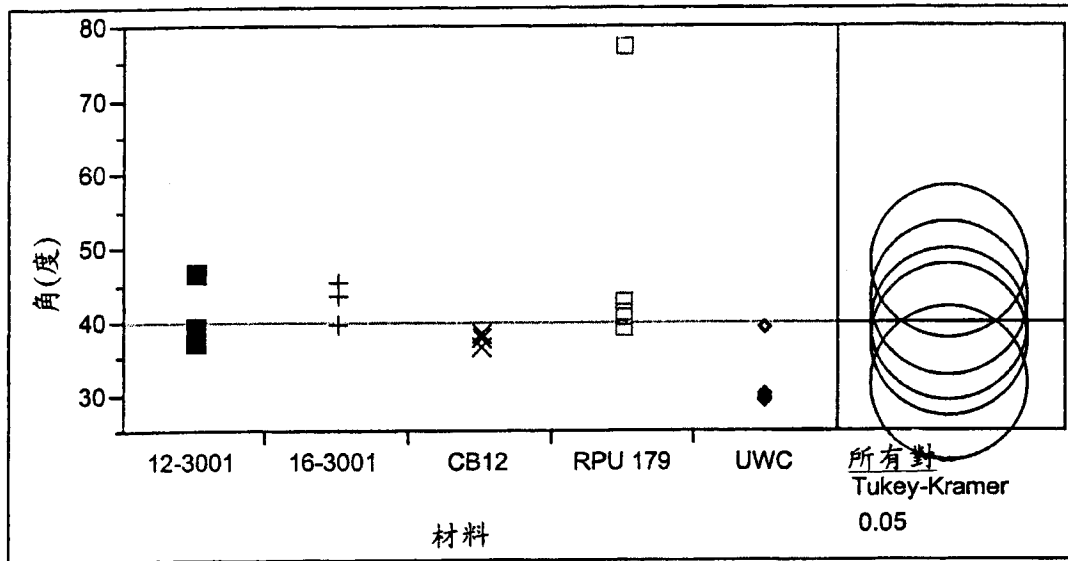


圖 4

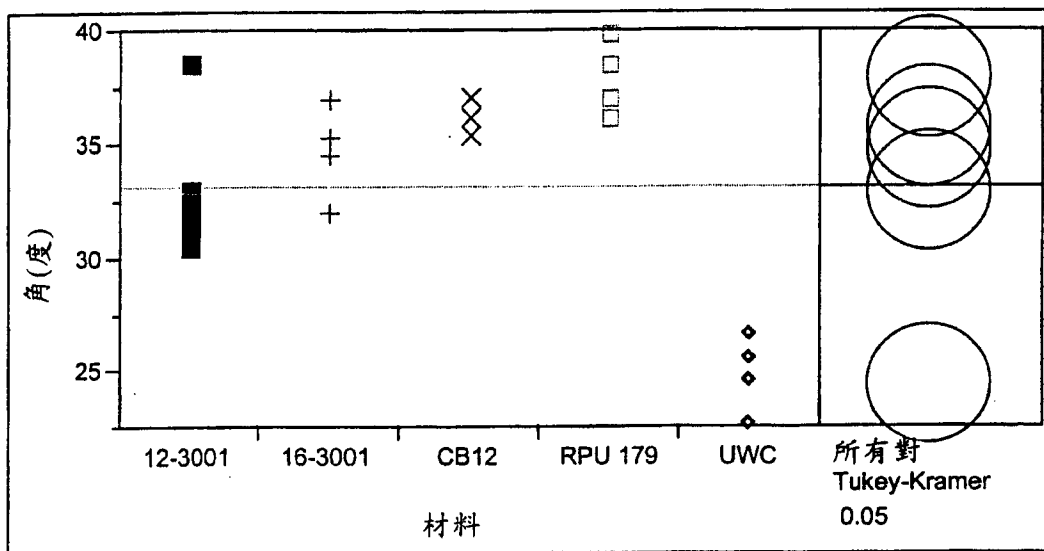


圖 5

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (4) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

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)

十、申請專利範圍：

1. 一種大體積物，其包含具有以下特性之聚酯聚合物球狀體：

A) 至少0.72分升/克之平均固有黏度(It.V.)，

及

B) 具有以下特徵之一之熔點：

(i) 至少兩熔化尖峰，其中當在第一次DSC掃描測定時，該至少兩熔化尖峰中之一個為具有在140°C至220°C範圍內之尖峰溫度且具有絕對值為至少1焦耳/克之熔化吸熱面積之低尖峰熔點，或

(ii) 具有一或多種熔點，其當在DSC第一次加熱掃描測定時，於小於或等於200°C之溫度下具有以吸熱方向脫離基線之加熱曲線，及

C) 在至少20%範圍內之低結晶度，且其最大結晶度 T_{cmax} 之定義如以下方程式：

$$T_{cmax}=50\%-CA-OH$$

其中CA為以該聚酯聚合物內之100莫耳%之羧酸殘基為基準計，所有非對苯二甲酸殘基之羧酸殘基之總莫耳%，且OH為以100莫耳%之該等羥基官能性化合物殘基為基準計，非乙二醇殘基之羥基官能性化合物殘基的總莫耳%；

其中該聚酯聚合物球狀體中未加入乙醛清除劑。

2. 如請求項1之大體積物，其中該大體積物包含至少75%新(virgin)聚酯聚合物。

3. 如請求項2之大體積物，其中該大體積物具有10 ppm或

更低之乙醛殘留量。

4. 如請求項1之大體積物，其中該等球狀體具有小於 34.0° 之靜止角，其係藉由使用 165°C 之實際小粒溫度之閘試驗經5小時後測得。
5. 如請求項4之大體積物，其中該靜止角小於 32° 。
6. 如請求項5之大體積物，其中該靜止角小於 31° 或更小。
7. 如請求項1之大體積物，其中該等球狀體具有圓度分佈，且該分佈模式為小於1.4。
8. 如請求項5之大體積物，其中該圓度分佈之模式為1.2或更小。
9. 如請求項1之大體積物，其中以該聚酯聚合物中之100莫耳%羧酸組份殘基及100莫耳%羥基組份殘基為基準計，該等聚酯聚合物球狀體包含：
 - (a) 羧酸組份，其包含至少80莫耳%之對苯二甲酸殘基或對苯二甲酸衍生物或彼等之混合物，及
 - (b) 羥基組份，其包含至少80莫耳%之乙二醇殘基。
10. 如請求項9之大體積物，其中以該聚酯聚合物中之100莫耳%羧酸組份殘基及100莫耳%羥基組份殘基為基準計，該等聚酯聚合物球狀體包含：
 - (a) 羧酸組份，其包含至少90莫耳%之對苯二甲酸殘基及/或對苯二甲酸衍生物，及
 - (b) 羥基組份，其包含至少90莫耳%之乙二醇殘基。
11. 如請求項1之大體積物，其中該等球狀體具有在 160°C 至 210°C 之範圍內之低尖峰熔點，範圍自25%至45%之結晶

度，該等球狀體之數量平均重量為每100個顆粒至少1.0克，且不超過每100個顆粒100克，而乙醛殘留量為7 ppm或更小。

12. 如請求項11之大體積物，其中該等球狀體具有範圍自0.75分升/克至高約1.1分升/克之It.V.，且包含2 ppm或更少之殘留乙醛。
13. 如請求項1之大體積物，其中該等球狀體具有低尖峰熔點肩。
14. 如請求項1之大體積物，其中該等球狀體具有範圍自0.78分升/克至1.1分升/克之It.V.。
15. 如請求項1之大體積物，其中該等球狀體具有範圍自0.81分升/克至1.2分升/克之It.V.。
16. 如請求項1之大體積物，其中該等球狀體係裝在裝運貨櫃內，且該等球狀體並未經固態聚合。
17. 如請求項1之大體積物，其中該等球狀體係藉由水中切割該聚酯聚合物而獲得。
18. 如請求項1之大體積物，其中該等球狀體之結晶度係藉由於在該聚酯聚合物之 T_g 以上之溫度下，在含水之液體介質內使該等球狀體進行熱結晶反應而獲得。
19. 一種乾燥及熔體加工聚酯聚合物球狀體之方法，其包括：
 - A) 將聚酯聚合物球狀體導入具有對熔體加工區進料的乾燥器之乾燥區並乾燥該等聚酯聚合物球狀體以製備經乾燥球狀體，該等聚酯聚合物球狀體經氣體汽

提至 10ppm 或更少之乙醛殘留量，具有小於 34.0° 之靜止角，其係藉由使用 165°C 之實際小粒溫度之閘試驗經 5 小時後測得，且經熔相縮聚反應以得到至少 0.72 分升/克之 It.V.；

B) 將該等經乾燥球狀體導入該熔體加工區內；

C) 在該熔體加工區內熔化該等聚酯聚合物球狀體，及

D) 自熔態聚合物形成物件。

20. 如請求項 19 之方法，其中該等球狀體具有範圍自 25% 至 45% 之結晶度。

21. 如請求項 19 之方法，其中該等球狀體一或多種熔點，其特徵為：

(i) 至少兩熔化尖峰，其中當在 DSC 第一次加熱掃描測定時，該至少兩熔化尖峰中之一個為具有在 140°C 至 220°C 範圍內之尖峰溫度且具有絕對值為至少 1 焦耳/克之熔化吸熱面積之低尖峰熔點，或

(ii) 具有一或多種熔點，其當在 DSC 第一次加熱掃描測定時，於小於或等於 200°C 之溫度下具有以吸熱方向脫離基線之加熱曲線。

22. 如請求項 19 之方法，其中導入該乾燥區內之該等球狀體具有：

A) 至少 0.72 分升/克之平均 It.V.，

及

B) 具有以下特徵之熔點：

(i) 至少兩熔化尖峰，其中當在 DSC 第一次加熱掃描

測定時，該至少兩熔化尖峰中之一個為具有在 140°C 至 220°C 範圍內之尖峰溫度且具有絕對值為至少 1 焦耳/克之熔化吸熱面積之低尖峰熔點，或 (ii) 具有一或多種熔點，其當在 DSC 第一次加熱掃描測定時，於小於或等於 200°C 之溫度下具有以吸熱方向脫離基線之加熱曲線，

或

C) 在至少 20% 範圍內之低結晶度，且其最大結晶度 T_{cmax} 之定義如以下方程式：

$$T_{cmax} = 50\% - CA - OH$$

其中 CA 為以該聚酯聚合物內之 100 莫耳% 之羧酸殘基為基準計，所有非對苯二甲酸殘基之羧酸殘基之總莫耳%，且 OH 為以 100 莫耳% 之該等羥基官能性化合物殘基為基準計，非乙二醇殘基之羥基官能性化合物殘基的總莫耳%；及

D) 10 ppm 或更少之殘餘乙醛。

23. 如請求項 19 之方法，其中導入該乾燥區內之該等球狀體包含至少 75% 之新 (virgin) 聚酯聚合物。
24. 如請求項 19 之方法，其中該靜止角為小於 32°。
25. 如請求項 19 之方法，其中導入該乾燥區內之該等球狀體具有圓度分佈，且該分佈之模式為小於 1.4。
26. 如請求項 19 之方法，其中該模式為 1.2 或更小。
27. 如請求項 19 之方法，其中以該聚酯聚合物中之 100 莫耳% 羧酸組份殘基及 100 莫耳% 羥基組份殘基為基準計，導入

該乾燥區內之該等球狀體包含：

(a) 羧酸組份，其包含至少80莫耳%之對苯二甲酸殘基或對苯二甲酸衍生物或彼等之混合物，及

(b) 羥基組份，其包含至少80莫耳%之乙二醇殘基。

28. 如請求項19之方法，其中以該聚酯聚合物中之100莫耳%羧酸組份殘基及100莫耳%羥基組份殘基為基準計，導入該乾燥區內之該等球狀體包含：

(a) 羧酸組份，其包含至少90莫耳%之對苯二甲酸殘基或對苯二甲酸衍生物，及

(b) 羥基組份，其包含至少90莫耳%之乙二醇殘基。

29. 如請求項19之方法，其中導入該乾燥區內之該等球狀體具有在160°C至210°C之範圍內之低尖峰熔點，範圍自25%至45%之結晶度，該等球狀體之數量平均重量為每100個顆粒至少1.0克，且每100個顆粒不超過100克，而該乙醛殘留量為7 ppm或更少。

30. 如請求項19之方法，其中導入該乾燥區內之該等球狀體在0.78分升/克至1.1分升/克之範圍內之It.V。

31. 如請求項19之方法，其中導入該乾燥區內之該等球狀體係藉由水中切割該聚酯聚合物而獲得。

32. 如請求項19之方法，其中該等球狀體之結晶度係藉由於在該聚酯聚合物之 T_g 以上之溫度下，在含水之液體介質內使該等球狀體進行熱結晶反應而獲得。

33. 一種自如請求項1之大體積物獲得之預製件。

34. 一種自如請求項1之大體積物獲得之拉吹成形瓶。

35. 如請求項19之方法，其中該物件為薄片。
36. 如請求項22之方法，其中該物件為薄片。
37. 一種自如請求項1之大體積物獲得之薄片。