



(21)申請案號：113125626 (22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 09 日

(51)Int. Cl. : C08G63/91 (2006.01) C08J3/24 (2006.01)
C08K5/15 (2006.01) C08L67/02 (2006.01)

(30)優先權：2023/07/13 日本 2023-115347

(71)申請人：國立大學法人 名古屋工業大學(日本) NAGOYA INSTITUTE OF TECHNOLOGY
(JP)
日本
日商東洋紡股份有限公司(日本) TOYOBO CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：林幹大 HAYASHI, MIKIHIRO (JP)；內山翔子 UCHIYAMA, SHOKO (JP)；加藤未
桜 KATO, MIO (JP)

(74)代理人：周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：5 共 41 頁

(54)名稱

交聯性聚酯組成物之製造方法

(57)摘要

本發明提供一種交聯性聚酯組成物之製造方法，其可在加工性良好的狀態下簡易地提供未來可具有鍵結交換型動態共價鍵的聚酯。並由該加工性良好的交聯性聚酯組成物提供具有鍵結交換型動態共價鍵的硬化物。並提供由該加工性良好的交聯性聚酯組成物製造該硬化物的方法。並提供包含該加工性良好之交聯性聚酯組成物的成形體。

本發明之交聯性聚酯組成物之製造方法包含：將具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒對於加熱熔融狀態的共聚合聚酯進行混練的步驟。本發明之包含交聯性聚酯組成物之成形體，其包含共聚合聚酯、具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒，其凝膠分率未達 30%，其為棒狀、絲條、粒狀或薄片狀。

【發明摘要】

【中文發明名稱】 交聯性聚酯組成物之製造方法

【中文】

本發明提供一種交聯性聚酯組成物之製造方法，其可在加工性良好的狀態下簡易地提供未來可具有鍵結交換型動態共價鍵的聚酯。並由該加工性良好的交聯性聚酯組成物提供具有鍵結交換型動態共價鍵的硬化物。並提供由該加工性良好的交聯性聚酯組成物製造該硬化物的方法。並提供包含該加工性良好之交聯性聚酯組成物的成形體。

本發明之交聯性聚酯組成物之製造方法包含：將具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒對於加熱熔融狀態的共聚合聚酯進行混練的步驟。本發明之包含交聯性聚酯組成物之成形體，其包含共聚合聚酯、具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒，其凝膠分率未達30%，其為棒狀、絲條、粒狀或薄片狀。

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 交聯性聚酯組成物之製造方法

【技術領域】

【0001】

本發明係關於交聯性聚酯組成物之製造方法、交聯聚酯組成物之製造方法以及包含交聯性聚酯組成物之成形體。

【先前技術】

【0002】

聚酯係使多元羧酸與多元醇脫水縮合而合成的縮聚物，例如可舉出由對苯二甲酸或其酯形成性衍生物與乙二醇所製造的高分子。聚酯在通用性、實用性方面優良，例如適合用作薄膜、片材、纖維、瓶等的材料。聚酯由於其優良的機械特性、耐候性、耐化學藥品性，今後亦被期待應用於各種用途，例如可舉出電絕緣用途、太陽能電池用途、輪胎簾布(tire cord)之類的工業零件用途。

【0003】

這種聚酯亦會藉由交聯劑使聚酯彼此交聯而作為交聯聚酯使用。以往之交聯聚酯，係聚酯彼此藉由共價鍵交聯，因此無法進行再成形加工。相對於此，近年來聚酯彼此經由鍵結交換型動態共價鍵交聯而成的交聯聚酯受到矚目。經由鍵結交換型動態共價鍵交聯而成的交聯聚酯，藉由進一步加熱以發生鍵結交換反應，而可進行再成形加工。

【0004】

作為經由鍵結交換型動態共價鍵交聯而成之交聯聚酯的製造例，例如，非專利文獻1中記載了使用雙軸擠製機將聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、雙酚A的二環

氧丙醚與2,2-雙(羥基甲基)-2,2',2''-氨基三乙醇(BIS-TRIS)於240~270°C加熱、熔融並進行混練以製造顆粒，然後將所得之顆粒在205°C於真空中進行後硬化10小時。又，非專利文獻2記載了使用雙軸擠製機將聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、雙酚A的二環氧丙醚、鋅乙醯丙酮水合物在270°C加熱、熔融並進行混練，然後將所得之熔融物射出至試片狀的200°C之模具並保持於其中。另一方面，本案發明人在非專利文獻3中揭示了將非晶性聚酯樹脂、4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)與1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯的混合物在THF存在下進行混合後，在澆鑄及以真空乾燥去除THF之後，將固態物於200°C加熱24小時以製造凝膠分率為約100%的鍵結交換性樹脂膜的方法。

[先前技術文獻]

[非專利文獻]

【0005】

[非專利文獻1]Jianfan Qiu,et al.,Macromolecules.2021,54(2) , 703-712.

[非專利文獻2]L.Farge,et al.,Macromolecules.2021,54(4) , 1838-1849.

[非專利文獻3]Mikihiro Hayashi,et al.,Journal of Materials Chemistry A,2022,34(10) , 17406-17414.

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】

非專利文獻1記載的聚對苯二甲酸乙二酯及非專利文獻2記載的聚對苯二甲酸丁二酯皆具有結晶性，因此使用雙軸擠製機加熱、熔融、混練時的溫度變高，在從雙軸擠製機進行擠製的時間點已交聯。因此，擠製物的流動性差，加工性不佳。另一方面，非專利文獻3中係將包含非晶性聚酯樹脂的混合物在THF存在

第 2 頁，共 31 頁(發明說明書)

下混合，因此需要大量的溶劑。又，製備混合物後，為了去除THF而使其乾燥，需歷時約24小時，對於採用其作為工業上的製造方法而言，仍有改善的空間。

【0007】

本發明著眼於上述情事，其目的在於提供一種交聯性聚酯組成物之製造方法，其可在加工性良好的狀態下簡易地提供未來可具有鍵結交換型動態共價鍵的聚酯。本發明之另一目的係由該加工性良好的交聯性聚酯組成物提供具有鍵結交換型動態共價鍵的硬化物(交聯聚酯組成物)。本發明之另一目的係提供由該加工性良好的交聯性聚酯組成物製造該硬化物(交聯聚酯組成物)的方法。本發明之另一目的係提供包含該加工性良好之交聯性聚酯組成物的成形體。

[用以解決課題之手段]

【0008】

本發明如下。

[1]一種交聯性聚酯組成物之製造方法，其包含：將具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒對於加熱熔融狀態的共聚合聚酯進行混練的步驟。

[2]如[1]之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，在該混練後，包含成形為預定形狀的步驟。

[3]如[1]或[2]之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，該共聚合聚酯為非晶性聚酯。

[4]如[1]至[3]中任一項之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，該共聚合聚酯包含由對苯二甲酸乙二酯或對苯二甲酸丁二酯構成的第1單元，更包含下述群組之成分中的至少一者作為酸成分及/或醇成分。

酸成分：對苯二甲酸、間苯二甲酸、癸二酸

醇成分：乙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇

[5]如[1]至[4]中任一項之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，該酯交換觸媒為不含有羥基的觸媒。

[6]如[1]至[5]中任一項之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，該混練係在該共聚合聚酯的玻璃轉移溫度(Tg)+120°C以下的溫度進行。

[7]如[1]至[6]中任一項之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，該混練係在無溶劑的狀態下進行。

[8]如[1]至[7]中任一項之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，該混練係使用雙軸混練擠製機進行。

[9]如[8]之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，從該雙軸混練擠製機擠製片狀或膜狀的包含交聯性聚酯組成物之成形體。

[10]一種交聯聚酯組成物之製造方法，其係藉由如[1]至[9]中任一項之方法製造交聯性聚酯組成物，然後將該交聯性聚酯組成物予以加熱而進行交聯。

[11]如[10]之交聯聚酯組成物之製造方法，其中，該交聯性聚酯組成物的交聯係藉由以超過該混練之溫度的溫度加熱進行。

[12]如[10]或[11]之交聯聚酯組成物之製造方法，其中，該交聯性聚酯組成物的交聯係藉由以120°C~250°C的溫度加熱1小時以上進行。

[13]一種包含交聯性聚酯組成物之成形體，其包含共聚合聚酯、具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒，其凝膠分率未達30%，其為棒狀、絲條、粒狀或薄片(flake)狀。

[14]一種包含交聯性聚酯組成物之成形體，其包含共聚合聚酯、具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒，其凝膠分率未達30%，係膜厚為20μm以上之片狀或膜狀。

[15]如[13]或[14]之包含交聯性聚酯組成物之成形體，其中，以120°C~250°C的溫度加熱3小時後的凝膠分率為30%以上。

[發明之效果]

【0009】

根據本發明，由於將共聚合聚酯、具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒進行混練，因此混練物在未來可具有鍵結交換型動態共價鍵。而且此混練物隨著加熱混練而成為未交聯的狀態(亦即具有交聯性的狀態)，因此可使加工性良好。若藉由這樣的方法製造交聯性聚酯組成物，之後進行加熱可導入鍵結交換型動態共價鍵，因此可簡易提供具有鍵結交換型動態共價鍵的交聯聚酯。若藉由鍵結交換型動態共價鍵使交聯性聚酯交聯，即使在交聯後亦可藉由再加熱發生鍵結交換反應，而可進行再成形加工。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖1A係顯示針對實施例1、2中所得之交聯性聚酯組成物1、2及共聚合聚酯A1進行測定所得之GPC層析圖。

圖1B係顯示針對比較例1、2中所得之比較交聯性聚酯組成物1、2及共聚合聚酯A1進行測定所得之GPC層析圖。

圖1C係顯示針對比較例3中所得之比較交聯性聚酯組成物3及共聚合聚酯A1進行測定所得之GPC層析圖。

圖2A係顯示針對實施例1中所得之交聯性聚酯組成物1測得的等溫/分時黏彈性光譜。

圖2B係顯示針對實施例2中所得之交聯性聚酯組成物2測得的等溫/分時黏彈性光譜。

圖2C係顯示針對比較例1中所得之比較交聯性聚酯組成物1測得的等溫/分時黏彈性光譜。

圖2D係顯示針對比較例3中所得之比較交聯性聚酯組成物3測得的等溫/分時黏彈性光譜。

圖3係顯示加熱時間與針對將交聯性聚酯組成物1、2加熱所得之試料所算出之凝膠分率的關係的圖表。

圖4係針對將交聯性聚酯組成物1加熱所得之試料測得的應力緩和光譜。

圖5A係顯示使用從將交聯性聚酯組成物1在180°C加熱3小時所得之試料裁切出來的試片進行再成形試驗時，拍攝該試片加熱前之態樣所得的照片。

圖5B係顯示使用從將交聯性聚酯組成物1在180°C加熱3小時所得之試料裁切出來的試片進行再成形試驗時，拍攝該試片加熱後之態樣所得的照片。

【實施方式】

【0011】

本發明的實施形態之交聯性聚酯組成物之製造方法，其特徵為包含：將具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒對於加熱熔融狀態的共聚合聚酯進行混練的步驟。本說明書中，交聯性聚酯組成物係指包含交聯前之聚酯的組成物，其係包含具有交聯性而藉由加熱透過環氧開環反應及鍵結交換反應發生交聯之聚酯的組成物。又，將交聯性聚酯組成物加熱而使聚酯彼此交聯而成者稱為交聯聚酯組成物。

【0012】

(共聚合聚酯)

作為本發明之實施形態中所使用之共聚合聚酯，可為脂肪族聚酯，亦可為芳香族聚酯，亦可併用脂肪族聚酯與芳香族聚酯。

【0013】

共聚合聚酯例如可藉由下述方法等製備：在使酸成分、醇成分及包含親核性反應基(例如硫醇基等)的二羧酸進行縮聚之後，使二羧酸的親核性反應基與不飽和羧酸反應的方法、以及在使酸成分、醇成分及不飽和多元羧酸或其酸酐進行縮聚之後，使不飽和多元羧酸的不飽和基與具有親核性反應基的羧酸反應的方法。

【0014】

作為酸成分，宜使用二羧酸作為主體(例如相對於100莫耳份的酸成分，宜使二羧酸為60莫耳份以上，更佳為80莫耳份以上)。作為二羧酸，例如亦可使用鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、2,6-萘二羧酸等芳香族二羧酸；琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二羧酸、二聚物酸等脂肪族二羧酸；1,4-環己烷二羧酸、四氫鄰苯二甲酸、六氫間苯二甲酸、1,2-環己烯二羧酸等脂環族二羧酸；富馬酸、馬來酸、萘烯-馬來酸加成物等不飽和基含有二羧酸等。二羧酸亦可從此等之中使用一種，亦可使用兩種以上。作為酸成分，宜使用由芳香族二羧酸及脂肪族二羧酸構成之群組中的至少一種。作為酸成分，例如亦可使用苯偏三酸、苯均四酸、3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸等三羧酸、四羧酸。三羧酸、四羧酸較佳係作為酸酐而提供至縮聚反應。

【0015】

作為醇成分，例如亦可使用乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,3-戊二醇、1,4-戊二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,6-己二醇、4-甲基-1,7-庚二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、4-甲基-1,8-辛二醇、4-丙基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇等脂肪族二醇；二乙二醇、三乙二醇等聚醚二醇類；聚乙二醇、聚四亞甲基二醇等聚伸烷基二醇類；1,4-環己二醇、1,2-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,4-環己烷二甲醇、三環癸烷二醇類、氫化

雙酚類等脂環族多元醇；對苯二甲酸的乙二醇改質物(例如對苯二甲酸雙(2-羥基乙基)酯(BHET))、對苯二甲酸的丙二醇改質物、間苯二甲酸的乙二醇改質物、間苯二甲酸的丙二醇改質物、鄰苯二甲酸的乙二醇改質物、鄰苯二甲酸的丙二醇改質物等芳香族二羧酸的二醇改質物；雙酚A的環氧乙烷加成物、雙酚A的環氧丙烷加成物等酚類的環氧烷加成物等。醇成分可從此等之中使用一種，亦可使用兩種以上。作為醇成分，宜使用脂肪族二醇。

【0016】

共聚合聚酯例如包含由對苯二甲酸乙二酯或對苯二甲酸丁二酯構成的第1單元，宜更包含下述群組的成分之中的至少一者作為酸成分及/或醇成分。

酸成分：對苯二甲酸、間苯二甲酸、癸二酸

醇成分：乙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇

【0017】

作為包含親核性反應基的二羧酸，例如亦可使用含有硫醇基作為親核性反應基的二羧酸，宜使用硫代蘋果酸等具有硫醇基的碳數約4~10的脂肪族二羧酸。

【0018】

作為與二羧酸的親核性反應基反應的不飽和羧酸，例如亦可使用丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、異巴豆酸等碳數約3~10的脂肪族 α,β -不飽和單羧酸等。

【0019】

作為不飽和多元羧酸，例如亦可使用馬來酸、富馬酸等碳數約4~10的脂肪族 α,β -不飽和二羧酸等。

【0020】

作為具有與不飽和多元羧酸之不飽和基反應的親核性反應基的羧酸，例如亦可使用硫代乙醇酸、巰基丙酸等具有硫醇基的碳數約2~10的脂肪族單羧酸。

【0021】

共聚合聚酯的數量平均分子量(Mn)例如宜為6000~50000。藉由使共聚合聚酯的數量平均分子量(Mn)為6000以上，可提升耐熱性。數量平均分子量(Mn)更佳為6500以上，再佳為7000以上。然而，若共聚合聚酯的數量平均分子量(Mn)變得太大，則黏度變高而不易流動，難以進行混練。因此，數量平均分子量(Mn)宜為50000以下，更佳為40000以下，再佳為28000以下，特佳為25000以下。亦即，共聚合聚酯的數量平均分子量(Mn)例如更佳為6500~40000，再佳為7000~28000，特佳為7000~25000。

【0022】

共聚合聚酯的酸價例如宜為0.1~5mgKOH/g，更佳為0.3~3mgKOH/g，再佳為0.5~2.0mgKOH/g。酸價越大則交聯點越多，耐熱性提升。

【0023】

共聚合聚酯的玻璃轉移點(Tg)例如宜為-15~130°C。藉由使共聚合聚酯的玻璃轉移點(Tg)在130°C以下，交聯性聚酯組成物的流動性變得良好。因此，容易降低將共聚合聚酯與具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒進行混練時的加熱溫度，即使聚酯容易交聯亦可抑制其交聯，容易提高混練物的流動性。共聚合聚酯的玻璃轉移點(Tg)更佳為100°C以下，再佳為80°C以下。共聚合聚酯的玻璃轉移點(Tg)的下限並無特別限定，從硬化後之機械特性的觀點來看，例如宜為-15°C以上，更佳為1°C以上，再佳為3°C以上。亦即，共聚合聚酯的玻璃轉移點(Tg)更佳為1~100°C，再佳為3~80°C。

【0024】

共聚合聚酯宜為非晶性聚酯。非晶性係指不具有明確熔點的聚酯。藉由使用非晶性聚酯，容易降低將共聚合聚酯與具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒進行混練時的加熱溫度。

【0025】

(多官能環氧化合物)

本發明的實施形態中使用的具有多個環氧基的多官能環氧化合物係指分子內含有兩個以上之環氧基的環氧化物。多官能環氧化合物所包含的官能基(環氧基)之數量亦可為三個以上，亦可為五個以上，更佳為四個以上。環氧基之數量的上限並無特別限定，例如亦可為六個以下，亦可為五個以下。亦即，多官能環氧化合物所包含的官能基(環氧基)數量宜為兩個~六個，更佳為三個~五個，再佳為四個~五個。

【0026】

作為多官能環氧化合物，例如可使用雙酚A二環氧丙醚(以下有時稱為DGEBA)、4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)等。雙酚A二環氧丙醚係分子內含有兩個環氧基的2官能環氧化物。4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)係分子內含有四個環氧基的4官能環氧化物。多官能環氧化合物可從此等之中使用一種，亦可使用兩種以上。

【0027】

相對於100質量份的共聚合聚酯，多官能環氧化合物的摻合量例如宜為5質量份以上，更佳為8質量份以上，再佳為10質量份以上，宜為20質量份以下，更佳為18質量份以下，再佳為15質量份以下。使用多種多官能環氧化合物的情況中係指總量。亦即，相對於100質量份的共聚合聚酯，多官能環氧化合物的摻合量宜為5質量份~20質量份，更佳為8質量份~18質量份，再佳為10質量份~15質量份。

【0028】

(酯交換觸媒)

作為本發明之實施形態中使用的酯交換觸媒，亦可為鹼性觸媒，亦可為酸觸媒，亦可為無機鹽觸媒(路易士酸觸媒)。作為鹼性觸媒，例如亦可使用1,8-二

氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-7-undecene，以下有時稱為DBU)、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene，以下有時稱為TBD)、1-甲基咪唑(1-Methylimidazole)等。作為酸觸媒，例如亦可使用對甲苯磺酸(p-Toluenesulfonic Acid)等。作為無機鹽觸媒，例如亦可使用乙酸鋅、2-乙基己酸亞錫(Tin(II)2-Ethylhexanoate)等。酯交換觸媒可從此等之中使用一種，亦可使用兩種以上。

【0029】

相對於100質量份的共聚合聚酯，酯交換觸媒的摻合量宜為20質量份以下，更佳為10質量份以下，再佳為8質量份以下。相對於100質量份的共聚合聚酯，酯交換觸媒的摻合量的下限宜為例如1質量份以上，更佳為2質量份以上，再佳為3質量份以上。使用多種酯交換觸媒的情況中係指總量。亦即，相對於100質量份的共聚合聚酯，酯交換觸媒的摻合量宜為1質量份~20質量份，更佳為2質量份~10質量份，再佳為3質量份~8質量份。

【0030】

酯交換觸媒宜為不含有羥基的觸媒。藉由使用不含有羥基的觸媒，不易發生加醇分解，可提高交聯聚酯組成物的凝膠分率。

【0031】

混練係在將共聚合聚酯加熱熔融的狀態下進行。藉由將加熱熔融狀態的共聚合聚酯、具有多個環氧基的多官能環氧化合物、酯交換觸媒進行混練，共聚合聚酯所包含的羧基與多官能環氧化合物所包含的環氧基反應，得到交聯性聚酯組成物。另外，混練中發生聚酯分解的情況，由於在分解鏈的兩末端產生的羧基及羥基與環氧基反應而高分子量化。所得之交聯性聚酯組成物係包含未來可具有鍵結交換型動態共價鍵之交聯性聚酯的組成物，加工性良好。

【0032】

混練宜在例如共聚合聚酯的玻璃轉移溫度(Tg)+120°C以下的溫度進行。藉由在此溫度範圍進行混練，可防止共聚合聚酯在混練中進行交聯。混練更佳係在共聚合聚酯的玻璃轉移溫度(Tg)+120°C以下的溫度且250°C以下的溫度進行。

【0033】

混練時間並無特別限定，例如宜為2分鐘以上。藉由混練2分鐘以上，可均勻地進行混練。混練時間更佳為3分鐘以上。然而，若延長混練時間，則生產性變差。因此，混練時間的上限例如宜為1小時以下。混練時間更佳為30分鐘以下，再佳為15分鐘以下。亦即，混練時間宜為2分鐘~1小時，更佳為3分鐘~30分鐘，再佳為3分鐘~15分鐘。

【0034】

混練宜在例如非活性氣體環境中進行。非活性氣體例如亦可使用氮氣。

【0035】

混練宜在無溶劑的狀態下進行。藉由在無溶劑的狀態下進行，不需要從混練所得之交聯性聚酯組成物去除溶劑(亦即不需要使交聯性聚酯組成物乾燥)，因此可以短時間製造，而可進行工業上的製造。

【0036】

混練所得之交聯性聚酯組成物的數量平均分子量(Mn)例如宜為6000~50000。藉由使交聯性聚酯組成物的數量平均分子量(Mn)為6000以上，可提升耐熱性。數量平均分子量(Mn)更佳為6500以上，再佳為7000以上。然而，若交聯性聚酯組成物的數量平均分子量(Mn)變得太大，則黏度變高而不易流動，難以進行混練。因此，數量平均分子量(Mn)宜為50000以下，更佳為40000以下，再佳為28000以下，特佳為25000以下。亦即，交聯性聚酯組成物的數量平均分子量(Mn)更佳為6500~40000，再佳為7000~28000，特佳為7000~25000。

【0037】

交聯性聚酯組成物的分子量分布例如宜為1.5~3。分子量分布可根據重量平均分子量(Mw)與數量平均分子量(Mn)以下式算出。

$$\text{分子量分布}=\text{Mw/Mn}$$

【0038】

交聯性聚酯組成物的分子量分布更佳為1.8以上。然而，若交聯性聚酯組成物的分子量分布變得太大，則鏈長的不均勻程度變大，因此容易發生交聯性聚酯組成物的強度不均。交聯性聚酯組成物的分子量分布更佳為2.8以下。亦即，交聯性聚酯組成物的分子量分布更佳為1.8~2.8。

【0039】

本發明的實施形態之交聯性聚酯組成物之製造方法，亦可更包含在混練後成形為例如膜狀、片狀、粒狀、薄片狀、棒狀、絲狀等預定形狀的步驟。

【0040】

混練宜使用例如擠製成形機，更佳為使用雙軸混練擠製機。使用雙軸混練擠製機的情況，宜從雙軸混練擠製機擠製出粒狀、薄片狀、棒狀、絲狀、片狀或膜狀的包含交聯性聚酯組成物之成形體。片狀或膜狀的包含交聯性聚酯組成物之成形體例如亦可用作黏接片或黏接膜。將片狀或膜狀的包含交聯性聚酯組成物之成形體夾入欲黏接之基材(被黏接構件)之間，藉由加熱發生鍵結交換反應，可將基材彼此黏接。

【0041】

基材(被黏接構件)的材料並無特別限定，例如可為木材、玻璃、樹脂、金屬，亦可為此等的複合材。基材的形態並無特別限定，例如亦可為膜狀、片狀、箔狀、板狀。基材例如亦可使用樹脂製膜、金屬箔、金屬板等。樹脂製膜例如亦可使用聚醯亞胺膜、聚酯膜、PET膜等。金屬箔例如亦可使用銅箔、銀箔、金箔等。金屬板例如亦可使用鋁板、不銹鋼板、鋼板、鐵板等。包含交聯性聚酯組

成物之成形體亦可用作上述同種或不同種基材彼此的黏接劑，例如亦可用作樹脂製膜彼此的黏接劑、金屬箔彼此的黏接劑、樹脂製膜與金屬箔的黏接劑。

【0042】

本發明之另一實施形態的包含交聯性聚酯組成物之成形體具有下述特徵：其包含共聚合聚酯、具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒，其凝膠分率未達30%，其為棒狀、絲條、粒狀或薄片狀。藉由使包含交聯性聚酯組成物之成形體的凝膠分率未達30%，其加工性優良。

【0043】

本發明之另一實施形態的包含交聯性聚酯組成物之成形體具有下述特徵：其包含共聚合聚酯、具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒，其凝膠分率未達30%且膜厚為20 μ m以上，其為片狀或膜狀。藉由使包含交聯性聚酯組成物之成形體的凝膠分率未達30%，其加工性優良。包含交聯性聚酯組成物之成形體的膜厚可為20 μ m~3mm，亦可為0.1mm~2mm，亦可為0.5mm~1.5mm。包含交聯性聚酯組成物的片狀或膜狀成形體亦可用作例如黏接片或黏接膜。將包含交聯性聚酯組成物的片狀或膜狀成形體夾入欲進行黏接的基材(被黏接構件)之間，藉由加熱而透過環氧開環反應、鍵結交換反應而發生交聯，可將基材彼此黏接。基材亦可使用上述者。

【0044】

包含交聯性聚酯組成物之成形體的凝膠分率，宜以120 $^{\circ}$ C~250 $^{\circ}$ C的溫度加熱3小時而成為30%以上，更佳係以120 $^{\circ}$ C~250 $^{\circ}$ C的溫度加熱6小時而成為40%以上，再佳係以120 $^{\circ}$ C~250 $^{\circ}$ C的溫度加熱12小時而成為50%以上。

【0045】

本發明之實施形態的包含交聯性聚酯組成物之成形體，其加工性良好，藉由將此包含交聯性聚酯組成物之成形體在超過製造交聯性聚酯組成物時之混練

溫度的溫度、具體為120°C(尤其是超過120°C)~250°C的溫度加熱3小時，可得到凝膠分率為30%以上的硬化物(交聯聚酯組成物)。藉由將包含交聯性聚酯組成物之成形體加熱，此交聯性聚酯組成物所包含的聚酯彼此由於環氧開環反應、鍵結交換型動態共價鍵結而交聯，進而得到硬化物(交聯聚酯組成物)。交聯性聚酯組成物交聯所得之交聯聚酯組成物(硬化物)可藉由進一步加熱而引發鍵結交換反應，而能夠進行再成形加工。

【0046】

其次說明本發明的其他實施形態之交聯聚酯組成物之製造方法。本發明的實施形態之交聯聚酯組成物可藉由將上述交聯性聚酯組成物的硬化物、交聯性聚酯組成物加熱而進行交聯來製造。亦即，交聯聚酯組成物之製造方法其主旨係包含下述步驟：將具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒對於加熱熔融狀態的共聚合聚酯進行混練的步驟；及將經由該步驟所得之交聯性聚酯組成物加熱以進行交聯的步驟。

【0047】

在製造交聯聚酯組成物時，宜以超過製造交聯性聚酯組成物時之混練溫度的溫度將交聯性聚酯組成物加熱，具體宜以120°C~250°C的溫度加熱。加熱溫度更佳為130°C以上，再佳為140°C以上，更佳為240°C以下，再佳為230°C以下。亦即，加熱溫度更佳為130°C~240°C，再佳為140°C~230°C。進行加熱的時間，只要是交聯充分進行的時間即可，並非統一決定，例如約10分鐘至約10小時，比其更短或更長皆無妨。加熱時間可為1小時以上，亦可為1小時~10小時。

【0048】

交聯聚酯組成物具有再成形性，即使在變形為預定形狀之後，在已變形的狀態下藉由加熱引發鍵結交換反應，進行再成形並冷卻後，亦保持預定的形狀。加熱溫度例如可為120°C~250°C，亦可為130°C~240°C，亦可為140°C~230°C。

【0049】

交聯聚酯組成物由於成形加工性及擠製成形性良好，例如亦可用作成形材料。交聯聚酯組成物亦可用作例如3D列印機用的材料或網狀結構體的材料。網狀結構體係由交聯聚酯組成物構成之線狀體在該線狀體的交點進行熔接而形成網狀的結構體。線狀體的形狀並無特別限定，線狀體的內部可為實心或中空任一者，線狀體的剖面形狀可為圓形或不規則形任一者。

【0050】

交聯聚酯組成物例如亦可用作黏接片或黏接膜。用作黏接片或黏接膜的情況，將交聯聚酯組成物夾入欲進行黏接的基材(被黏接構件)之間，藉由加熱引發環氧開環反應、鍵結交換反應，而可將基材彼此黏接。基材亦可使用上述者。

【0051】

本案係根據2023年7月13日提出申請的日本專利申請案第2023-115347號主張優先權的利益。上述日本專利申請案第2023-115347號之說明書的所有內容援用至本案以用於參考。

[實施例]**【0052】**

以下舉出實施例更具體說明本發明，但本發明不因下述實施例而受到限制，在符合前述及後述主旨的範圍內當然可施加變化並實施，此等皆包含於本發明的技術範圍內。以下「份」表示「質量份」。

【0053】

將具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒對於加熱熔融狀態的共聚合聚酯進行混練，製造交聯性聚酯組成物。

【0054】

共聚合聚酯係使用預先充分乾燥的東洋紡股份有限公司製的共聚合聚酯A1或共聚合聚酯A2。共聚合聚酯A1及共聚合聚酯A2係以下述程序製備。

【0055】

(共聚合聚酯A1)

在裝設有攪拌機、溫度計、餾出用冷卻器的反應罐內置入50莫耳的對苯二甲酸、20莫耳的間苯二甲酸、30莫耳的癸二酸、58莫耳的乙二醇、42莫耳的2,2-二甲基-1,3-丙二醇及0.2莫耳的鈦酸四丁酯，緩慢升溫至250°C，一邊將餾出的水去除至系統外，一邊進行酯化反應。酯化反應結束後，一邊緩慢減壓至10mmHg，一邊進行減壓初期聚合，同時將溫度升溫至250°C，再於1mmHg以下進行後期聚合直到成為預定的扭矩為止，藉此得到共聚合聚酯A1。共聚合聚酯A1的組成顯示於下表1。

【0056】

(共聚合聚酯A2)

在裝設有攪拌機、溫度計、餾出用冷卻器的反應罐內置入50莫耳的對苯二甲酸、50莫耳的間苯二甲酸、50莫耳的乙二醇、50莫耳的2,2-二甲基-1,3-丙二醇、0.2莫耳的鈦酸四丁酯，緩慢升溫至250°C，一邊將餾出的水去除至系統外，一邊進行酯化反應。酯化反應結束後，一邊緩慢減壓至10mmHg，一邊進行初期聚合，同時將溫度升溫至250°C，再於1mmHg以下進行後期聚合直到成為預定的扭矩為止，藉此得到共聚合聚酯A2。共聚合聚酯A2的組成顯示於下表1。

【0057】

共聚合聚酯A1及共聚合聚酯A2在側鏈不具有交聯性官能基，屬於直鏈狀的非晶性聚酯。

【0058】

然後針對共聚合聚酯A1、A2依照下述程序測定酸價(mgKOH/g)及玻璃轉移溫度(°C)並顯示於下表1。

(酸價)

將0.2g的共聚合聚酯溶解於20ml的氯仿，對於此溶液加入作為指示劑的酚酞，以0.1N的氫氧化鉀乙醇溶液進行中和滴定。從滴定量將中和所消耗的氫氧化鉀之mg數(mgKOH)換算成共聚合聚酯每1g的量，算出酸價(mgKOH/g)。

(玻璃轉移溫度)

使用DSC7020(日立先端科技公司製)，在-50°C至200°C的範圍內，於N₂氣體環境下，以溫度變化速度10°C/min測定熱流量，決定玻璃轉移溫度(Tg)。

【0059】

[表1]

			A1	A2
組成 (莫耳%)	酸成分	對苯二甲酸	50	50
		間苯二甲酸	20	50
		癸二酸	30	-
	醇成分	乙二醇	58	50
		2,2-二甲基-1,3-丙二醇	42	50
物性	酸價(mgKOH/g)		1.9	0.8
	玻璃轉移溫度(°C)		7	67

【0060】

又，針對共聚合聚酯A1、A2依照下述程序測定數量平均分子量(Mn)。

(數量平均分子量(Mn))

以濃度成為約0.5質量%的方式將共聚合聚酯溶解於二甲基甲醯胺(DMF)，並使用孔徑0.5μm的聚四氟化乙烯製隔膜過濾器進行過濾，將所得者作為測定用試料。藉由以添加了LiBr(0.05質量%)的DMF作為移動相並以差示折射計作為檢測器的凝膠滲透層析法測定數量平均分子量(Mn)。流速為0.5mL/分鐘，管柱溫度

為40°C。管柱係使用昭和電工製的KF-803、KF-804L、KF-805L。標準物質(分子量標準)係使用單分散聚甲基丙烯酸甲酯。數量平均分子量(Mn)未達1000的低分子化合物(寡聚物等)省略不計。

【0061】

共聚合聚酯A1的數量平均分子量(Mn)為27267，重量平均分子量(Mw)為50559，共聚合聚酯A2的數量平均分子量(Mn)為23604，重量平均分子量(Mw)為44018。

【0062】

作為具有多個環氧基的多官能環氧化合物，係使用4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)或雙酚A二環氧丙醚。4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)為具有4個環氧基的4官能環氧化物。雙酚A二環氧丙醚(DGEBA)為具有2個環氧基的2官能環氧化物。

【0063】

酯交換觸媒係使用1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯(DBU)、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯(TBD)或乙酸鋅。1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯、1,5,7-三氮雜雙環[4.4.0]癸-5-烯及乙酸鋅皆為不含羥基的觸媒。

【0064】

(實施例1)

在將100份的共聚合聚酯A1加熱熔融的狀態下，將10份的4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)及2.5份的DBU進行混練，製造交聯性聚酯組成物。混練係使用賽默飛世爾科技製的雙軸混練機[Haake(商標)MiniLab]，在無溶劑的狀態下進行。混練條件為溫度120°C、旋轉數50rpm，在氮氣環境中進行5分鐘。以下將所得之交聯性聚酯組成物作為交聯性聚酯組成物1。

【0065】

(實施例2)

在實施例1中將4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)變更為20份，除了此點之外，以與實施例1相同的條件製造交聯性聚酯組成物。以下將所得之交聯性聚酯組成物作為交聯性聚酯組成物2。

【0066】

(比較例1)

在實施例1中不使用4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)，除了此點之外，以與實施例1相同的條件製造交聯性聚酯組成物。以下將所得之交聯性聚酯組成物作為比較交聯性聚酯組成物1。

【0067】

(比較例2)

在實施例1中不使用4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)、以及將DBU變更為5份，除了此等的點之外，以與實施例1相同的條件製造交聯性聚酯組成物。以下將所得之交聯性聚酯組成物作為比較交聯性聚酯組成物2。

【0068】

(比較例3)

在實施例1中不使用DBU，除了此點之外，以與實施例1相同的條件製造交聯性聚酯組成物。以下將所得之交聯性聚酯組成物作為比較交聯性聚酯組成物3。

【0069】

(實施例3)

在實施例1中使用100份的共聚合聚酯A2以代替100份的共聚合聚酯A1，除了此點之外，以與實施例1相同的條件製造交聯性聚酯組成物。以下將所得之交聯性聚酯組成物作為交聯性聚酯組成物3。

【0070】

(實施例4)

在實施例1中使用2.5份的乙酸鋅以代替2.5份的DBU，除了此點之外，以與實施例1相同的條件製造交聯性聚酯組成物。以下將所得之交聯性聚酯組成物作為交聯性聚酯組成物4。

【0071】

(比較例4)

在實施例1中使用100份的聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)以代替100份的共聚合聚酯A1，並將混練的溫度變更為270°C，除了此等的點之外，以與實施例1相同的條件製造交聯性聚酯組成物。聚對苯二甲酸丁二酯為結晶性聚酯。以下將所得之交聯性聚酯組成物作為比較交聯性聚酯組成物4。

【0072】

(比較例5)

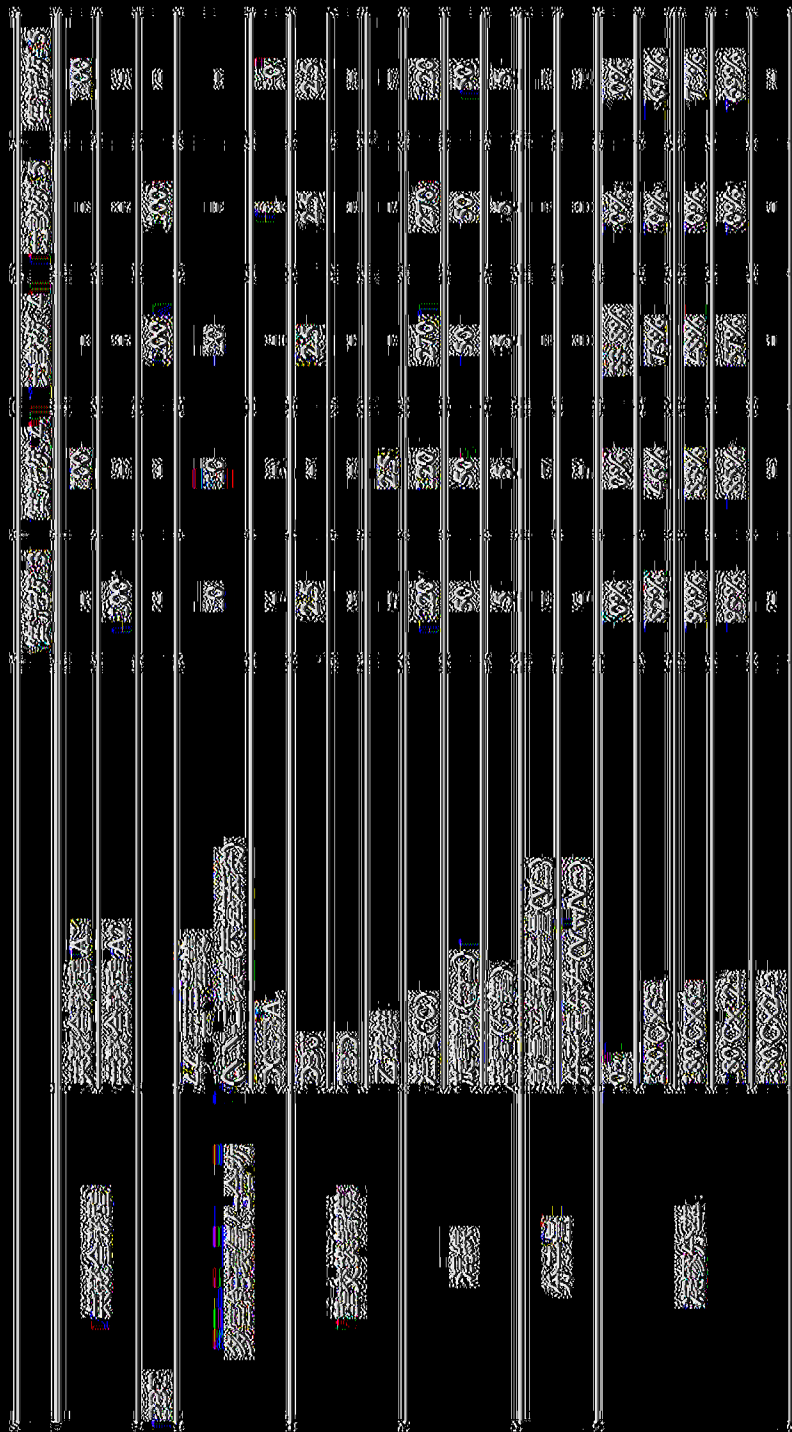
在實施例1中使用100份的聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)代替100份的共聚合聚酯A1，使用1份的DGEBA代替10份的4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)，並將混練的溫度變更為270°C、除了此等的點之外，以與實施例1相同的條件製造交聯性聚酯組成物。以下將所得之交聯性聚酯組成物作為比較交聯性聚酯組成物5。

【0073】

(實施例5)

在實施例1中使用10份的DGEBA代替10份的4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)，除了此點之外，以與實施例1相同的條件製造交聯性聚酯組成物。以下將所得之交聯性聚酯組成物作為交聯性聚酯組成物5。

【0074】



[0076]

其次針對交聯性聚脲縮合物及比較交聯性聚脲縮合物，依照下述程序測定GPC分析圖，求出數量平均分子量(M_n)及分子量分布(M_w/M_n)。

[0077]

[數量平均分子量(M_n)、及分子量分布(M_w/M_n)]

使用尺寸篩除層析(size exclusion chromatography)測定交聯性聚酯組成物的GPC層析圖。將以交聯性聚酯組成物的濃度成為約0.2質量%的方式溶解於二甲基甲醯胺而成者作為測定用試料。使用含有0.05質量%之溴化鋰的二甲基甲醯胺作為移動相，使用島津製作所(SHIMADZU)製的RID-20A作為檢測器，並使用島津製作所(SHIMADZU)製的LC-20AD作為泵系統以測定GPC層析圖，求出數量平均分子量(Mn)及重量平均分子量(Mw)。流速為1.0mL/分鐘，管柱溫度為40°C。管柱係使用Shodex製的K-803、K-804、K-805。標準物質(分子量標準)係使用聚甲基丙烯酸甲酯。根據數量平均分子量(Mn)及重量平均分子量(Mw)算出分子量分布(Mw/Mn)。結果顯示於上述表2。表2中「-」表示並未測定到GPC層析圖。

【0078】

針對交聯性聚酯組成物1、2測定的GPC層析圖顯示於圖1A。圖1A所示的曲線E1顯示交聯性聚酯組成物1的結果，曲線E2顯示交聯性聚酯組成物2的結果。針對比較交聯性聚酯組成物1、2測定的GPC層析圖顯示於圖1B。圖1B所示的曲線CE1顯示比較交聯性聚酯組成物1的結果，曲線CE2顯示比較交聯性聚酯組成物2的結果。針對比較交聯性聚酯組成物3測定的GPC層析圖顯示於圖1C。圖1C所示的曲線CE3顯示比較交聯性聚酯組成物3的結果。圖1A~圖1C中亦一併顯示針對共聚合聚酯A1測得之GPC層析圖。圖1A~圖1C所示的曲線A1顯示共聚合聚酯A1的結果。圖1A~圖1C中橫軸表示溶析時間(分鐘)、縱軸表示示差折射率。

【0079】

根據圖1A所示的實施例1與實施例2之結果，就交聯性聚酯組成物1、2而言，溶析時間比共聚合聚酯A1更長，可知其已低分子量化。又，就交聯性聚酯組成物1、2而言，相較於共聚合聚酯A1，溶出曲線亦出現在短時間側，因此可知藉由混練亦生成了分子量稍微增加的成分。根據此結果得知存在與已分解之聚酯反應的4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)成分。根據圖1B所示的比較例1與比

較例2的結果，就比較交聯性聚酯組成物1、2而言，溶析時間變得比共聚合聚酯A1更長，可知其已低分子量化。根據此結果，明確得知DBU在混練中引發聚酯的主鏈分解。根據圖1C所示的比較例3之結果，就比較交聯性聚酯組成物3而言，相較於共聚合聚酯A1，並未確認到分子特性有大幅度的變化。根據此結果明確得知在混練中並未確認到4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)的分解，且亦未與環氧基發生反應。

【0080】

其次針對交聯性聚酯組成物3、4評價黏接性。以TEFLON(註冊商標)片夾住交聯性聚酯組成物3、4，藉由熱壓機以180°C、2MPa按壓2分鐘而成為片狀。準備2片鋁片作為基材，以2片鋁片夾住交聯性聚酯組成物3、4，藉由熱壓機以180°C、2MPa按壓5分鐘後，在烘箱中於180°C加熱3小時，以此作為試片a。準備2片聚對苯二甲酸乙二酯膜(PET膜)作為基材，以2片PET膜夾住交聯性聚酯組成物3、4，藉由熱壓機以180°C、2MPa按壓5分鐘後，在烘箱中於180°C加熱3小時，以此作為試片b。將已加熱的試片a、b放冷至室溫後，以手觸摸來評價基材是否已黏接。

【0081】

進行評價的結果，使用交聯性聚酯組成物3的情況，在鋁片及PET膜的任一情況中皆進行了黏接。使用交聯性聚酯組成物4的情況，在鋁片及PET膜中的任一情況中亦皆進行了黏接。

【0082】

其次測定將交聯性聚酯組成物或比較交聯性聚酯組成物加熱時的黏彈性變化，以進行交聯反應調查。具體而言，將交聯性聚酯組成物或比較交聯性聚酯組成物加熱，依照下述程序進行等溫/分時黏彈性測定。

【0083】

[等溫/分時黏彈性測定]

於180°C將交聯性聚酯組成物或比較交聯性聚酯組成物加熱3小時，進行等溫/分時黏彈性測定。等溫/分時黏彈性測定中，測定儲存彈性模數(G')相對於加熱時間的變化及損失彈性係數(G'')相對於加熱時間的變化。測定裝置係使用Anton paar製的MCR102。治具係使用直徑8mm的鋁一次性治具。試片的形狀為直徑8mm、厚度約0.5mm。測定係在氮氣環境中進行。

【0084】

針對交聯性聚酯組成物1測定的等溫/分時黏彈性光譜顯示於圖2A。針對交聯性聚酯組成物2測定的等溫/分時黏彈性光譜顯示於圖2B。針對比較交聯性聚酯組成物1測定的等溫/分時黏彈性光譜顯示於圖2C。針對比較交聯性聚酯組成物3測定的等溫/分時黏彈性光譜顯示於圖2D。圖2A~圖2D中，橫軸表示時間(秒)，縱軸表示儲存彈性模數(G')或損失彈性係數(G'')。

【0085】

在固定溫度及頻率的情況下進行的測定之中，根據儲存彈性模數(G')及損失彈性係數(G'')可追蹤在加熱中交聯反應進行的程度。在充分高於交聯性聚酯組成物之玻璃轉移溫度的溫度中，交聯不充分的情況為 $G'' > G'$ ，若藉由加熱而進行交聯則 G' 上升，若經過一段時間則 $G' = G''$ 。可簡易地將 $G' = G''$ 的時間定義為凝膠化時間，而可評價在某溫度條件下交聯進行的時間標度。若再經過一段加熱時間，則 $G'' < G'$ ，可視為在此區域中已充分進行交聯的狀態。

【0086】

從圖2A明確得知，交聯性聚酯組成物1中， G' 隨著時間經過而顯著上升，從加熱開始起算約100秒到達 $G' = G''$ 的凝膠化點。此結果顯示了共聚合聚酯A1的鏈分解與4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)的反應進行而形成網狀結構。據認為在此系統中，因為分解而生成的羥基及羧酸基與4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基

苯胺)反應而發生環氧開環反應，再者，因為環氧開環反應而生成的羥基與共聚合聚酯A1的鏈之間發生鏈結交換反應而使網目成長。

【0087】

從圖2B明確得知，交聯性聚酯組成物2中， G' 隨著時間經過而上升，從加熱開始起算約1000秒到達 $G'=G''$ 的凝膠化點。此結果顯示了共聚合聚酯A1的鏈分解與4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)的反應進行而形成網狀結構。據認為在此系統中，因為分解而生成的羥基與羧酸基與4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)反應而發生環氧開環反應，再者，因為環氧開環反應而生成的羥基與共聚合聚酯A1的鏈之間發生鏈結交換反應而使網目成長。

【0088】

從圖2A及圖2B的結果得知，4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)的摻含量會影響凝膠化進行的時間。據認為藉由使4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)的摻含量為10份，可在短時間內進行凝膠化。又，在180°C加熱3小時的時間點，交聯性聚酯組成物1中的儲存彈性模數(G')的值為0.81MPa，交聯性聚酯組成物2中的儲存彈性模數(G')的值為0.013MPa。

【0089】

由此等的結果明確得知，4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)的摻含量會影響交聯聚酯組成物的交聯密度。據認為藉由使4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)的摻含量為10份，可使交聯密度變高。

【0090】

根據圖2C，比較交聯性聚酯組成物1，即使隨著時間經過，損失彈性係數(G'')的值亦大致固定，但儲存彈性模數(G')的值隨著時間經過而減少。比較交聯性聚酯組成物1係不包含具有多個環氧基的多官能環氧化合物的例子，其中顯示了由於DBU的作用，在加熱中聚酯緩慢分解。

【0091】

根據圖2D，比較交聯性聚酯組成物3即使隨著時間的經過，其損失彈性係數(G'')的值仍大致固定，儲存彈性模數(G')的值則隨著時間經過而增加。比較交聯性聚酯組成物3係不含酯交換觸媒的例子，可知由於共聚合聚酯A1與4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)的反應，在加熱中聚酯的分子量緩慢增加。

【0092】

從圖2C及圖2D明確得知未檢測到 $G'=G''$ 的凝膠化點，因而認為即使在180°C加熱亦未進行交聯反應。

【0093】

其次將交聯性聚酯組成物或比較交聯性聚酯組成物加熱，測定所得之試料(交聯聚酯組成物)的凝膠分率。

【0094】

[凝膠分率的測定]

將交聯性聚酯組成物1、2於180°C進行加熱，製造試料(交聯聚酯組成物)。加熱時間為3小時、6小時、12小時或24小時。將所得之試料浸漬於溶劑(四氫呋喃)24小時後更換溶劑，重複此程序三次，三次結束後，將試料取出，進行真空乾燥後測定乾燥重量(m_d)。與加熱前的初始重量(m_i)比較，根據下式算出凝膠分率(f_{gel})

$$f_{gel}(\%)=m_d/m_i \times 100$$

【0095】

又，將交聯性聚酯組成物3~5及比較交聯性聚酯組成物4、5在180°C進行加熱，算出所得之試料(交聯聚酯組成物)的凝膠分率。加熱時間為3小時、6小時、或12小時。關於比較交聯性聚酯組成物4、5，係使用六氟異丙醇(HFIP)作為用以

使加熱所得之試料浸漬於其中的溶劑以代替四氫呋喃，除此之外，以與上述相同的條件製作試料，算出凝膠分率。

【0096】

算出的凝膠分率顯示於表2。表2中，將加熱前之交聯性聚酯組成物自身的凝膠分率的測定結果一併顯示於加熱時間0小時的欄位。另外，關於使用DBU作為酯交換觸媒的例子，由於DBU為流出成分，因此將DBU的重量從初始重量(m_i)扣除。

【0097】

針對由交聯性聚酯組成物1、2製造的試料1、2(交聯聚酯組成物1、2)所算出的凝膠分率顯示於圖3。在圖3中，橫軸表示加熱時間(小時)、縱軸表示凝膠分率(%)。在圖3中，●(黑點)表示將交聯性聚酯組成物1加熱所得之試料1的結果，▲(黑色三角形)表示將交聯性聚酯組成物2加熱所得之試料2的結果。

【0098】

從圖3明確得知，藉由將交聯性聚酯組成物1在180°C加熱3小時，可得到顯示85~90%之高凝膠分率的交聯聚酯組成物1。然而，即便使加熱時間超過3小時，所得之交聯聚酯組成物1的凝膠分率亦無大幅度的變化。藉由將交聯性聚酯組成物2於180°C加熱3小時，可得到凝膠分率為約30%的交聯聚酯組成物2。交聯聚酯組成物2的凝膠分率停留在約30%，相較於實施例1，可知交聯的進行緩慢。此結果與上述黏彈性測定的結果一致。就交聯性聚酯組成物2而言，藉由延長加熱時間而交聯聚酯組成物2的凝膠分率增加，但即使加熱24小時，交聯聚酯組成物2的凝膠分率仍停留在約55%。由此結果可知，4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)的摻含量對於交聯性聚酯組成物之交聯的進行而言成為重要的因素，其會影響交聯聚酯組成物的凝膠分率，藉由使4,4'-亞甲基雙(N,N-二環氧丙基苯胺)的摻含量為10份，交聯聚酯組成物的凝膠分率增加。

【0099】

其次針對交聯性聚酯組成物1使加熱溫度為120°C、140°C或160°C以代替180°C，並使加熱時間為3小時，除此之外，以與上述相同的條件製作試料(交聯聚酯組成物)，並測定凝膠分率。測得之凝膠分率顯示於表3。

【0100】

[表3]

加熱溫度	凝膠分率
120°C	59%
140°C	73%
160°C	86%

【0101】

從表2及表3明確得知，實施例1中所得之交聯性聚酯組成物1，藉由在180°C加熱3小時，可得到凝膠分率為85~90%的交聯聚酯組成物，相對於此，若降低加熱溫度，則交聯聚酯組成物的凝膠分率降低。

【0102】

其次將交聯性聚酯組成物1加熱以進行交聯，評價所得之試料(交聯聚酯組成物)的鍵結交換特性。鍵結交換特性係根據應力緩和測定的結果與再成形試驗的結果進行評價。

【0103】

[應力緩和測定]

應力緩和測定係使用Anton paar製的MCR102作為測定裝置。治具係使用直徑8mm的鋁一次性治具。使用將交聯性聚酯組成物1於180°C加熱3小時所得之試料(交聯聚酯組成物)製作試片。試片的形狀係直徑為8mm，厚度為約0.5mm。測定溫度為170°C、180°C、190°C或200°C。測定係在氮氣環境中進行。測得之應力緩和光譜顯示於圖4。圖4中，橫軸表示時間(秒)，縱軸表示經由初始應力(σ_0)

標準化的應力(σ/σ_0)。圖4所示的曲線中，由左邊開始依序顯示190°C、180°C、170°C、160°C測定的結果。

【0104】

從圖4明確得知，觀察到明顯的應力緩和，從此結果可確認在高溫下透過鍵結交換反應進行了鍵結交換。

【0105】

[再成形試驗]

再成形試驗，係從將交聯性聚酯組成物1在180°C加熱3小時所得之試料(交聯聚酯組成物)裁切成短片狀的平面形狀試片(膜厚1mm)如圖5A所示捲繞於玻璃管上，並以膠帶固定其兩端，而固定於刮勺。將固定於刮勺的試片在烘箱內於180°C加熱1小時。加熱1小時後在室溫放冷，若卸除膠帶，則試片如圖5B所示固定為曲線狀。即使以乾燥機將固定為曲線狀的試片加熱，亦不會回到原來的平面形狀。試料再成形據認為係因為在180°C的高溫時鍵結交換活化而彈性消失，放冷後固定成為新的網狀結構。

【0106】

從以上的結果可確認藉由在180°C將試料(交聯聚酯組成物)加熱而形成交聯結構並且導入鍵結交換特性，因而認為可達成從交聯性聚酯組成物進行材料轉換。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種交聯性聚酯組成物之製造方法，其包含：將具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒對於加熱熔融狀態的共聚合聚酯進行混練的步驟。

【請求項2】

如請求項1之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，在該混練後，包含成形為預定形狀的步驟。

【請求項3】

如請求項1之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，該共聚合聚酯為非晶性聚酯。

【請求項4】

如請求項1之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，該共聚合聚酯包含由對苯二甲酸乙二酯或對苯二甲酸丁二酯構成的第1單元，更包含下述群組之成分中的至少一者作為酸成分及/或醇成分；

酸成分：對苯二甲酸、間苯二甲酸、癸二酸

醇成分：乙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇。

【請求項5】

如請求項1之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，該酯交換觸媒為不含有羥基的觸媒。

【請求項6】

如請求項1之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，該混練係在該共聚合聚酯的玻璃轉移溫度(Tg)+120°C以下的溫度進行。

【請求項7】

如請求項1之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，該混練係在無溶劑的狀態下進行。

【請求項8】

如請求項1之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，該混練係使用雙軸混練擠製機進行。

【請求項9】

如請求項8之交聯性聚酯組成物之製造方法，其中，從該雙軸混練擠製機擠製片狀或膜狀的包含交聯性聚酯組成物之成形體。

【請求項10】

一種交聯聚酯組成物之製造方法，其係藉由如請求項1之交聯性聚酯組成物之製造方法製造交聯性聚酯組成物，然後將該交聯性聚酯組成物予以加熱而進行交聯。

【請求項11】

如請求項10之交聯聚酯組成物之製造方法，其中，該交聯性聚酯組成物的交聯係藉由以超過該混練之溫度的溫度加熱進行。

【請求項12】

如請求項10之交聯聚酯組成物之製造方法，其中，該交聯性聚酯組成物的交聯係藉由以120°C~250°C的溫度加熱1小時以上進行。

【請求項13】

一種包含交聯性聚酯組成物之成形體，其包含共聚合聚酯、具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒，其凝膠分率未達30%，其為棒狀、絲條、粒狀或薄片狀。

【請求項14】

一種包含交聯性聚酯組成物之成形體，其包含共聚合聚酯、具有多個環氧基的多官能環氧化合物及酯交換觸媒，其凝膠分率未達30%，係膜厚為20 μ m以上之片狀或膜狀。

【請求項15】

如請求項13或14之包含交聯性聚酯組成物之成形體，其中，以120°C~250°C的溫度加熱3小時後的凝膠分率為30%以上。

【發明圖式】

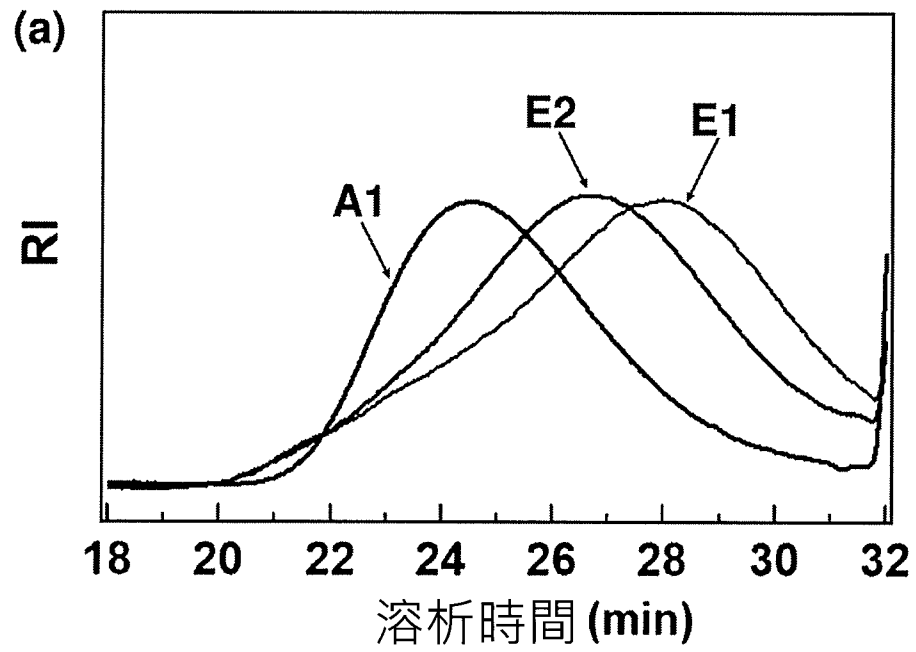


圖 1A

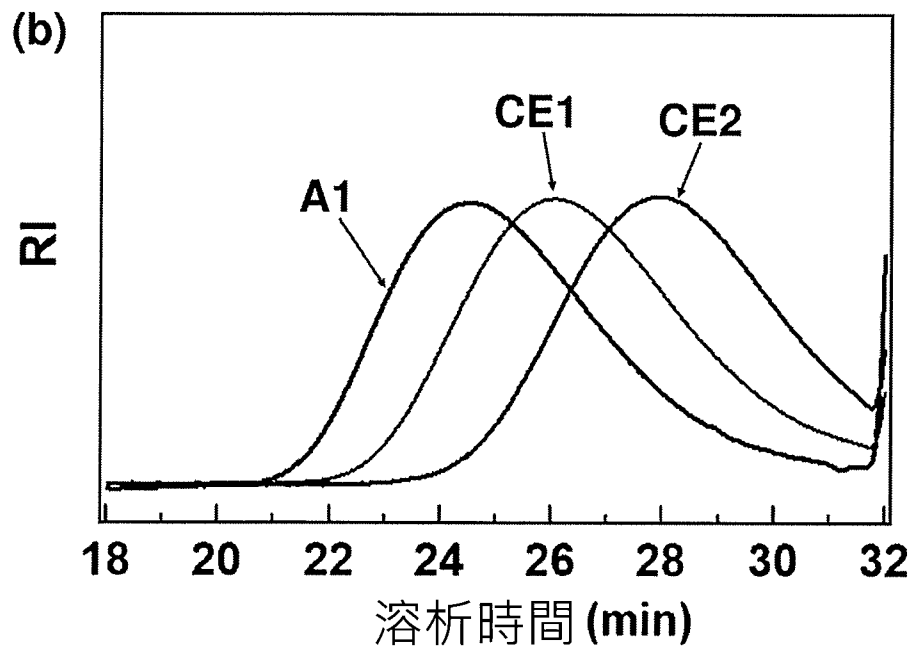


圖 1B

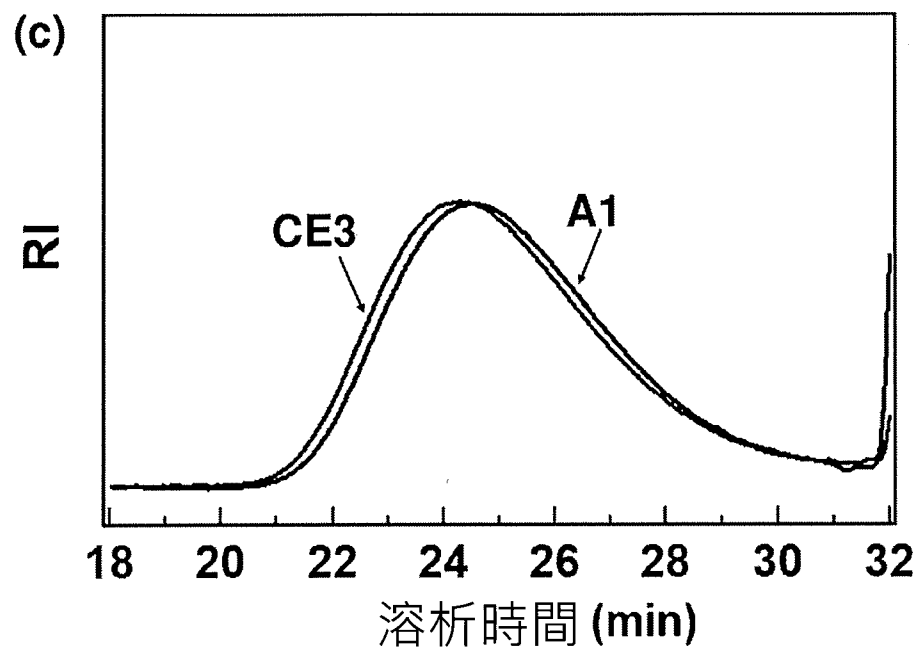


圖 1C

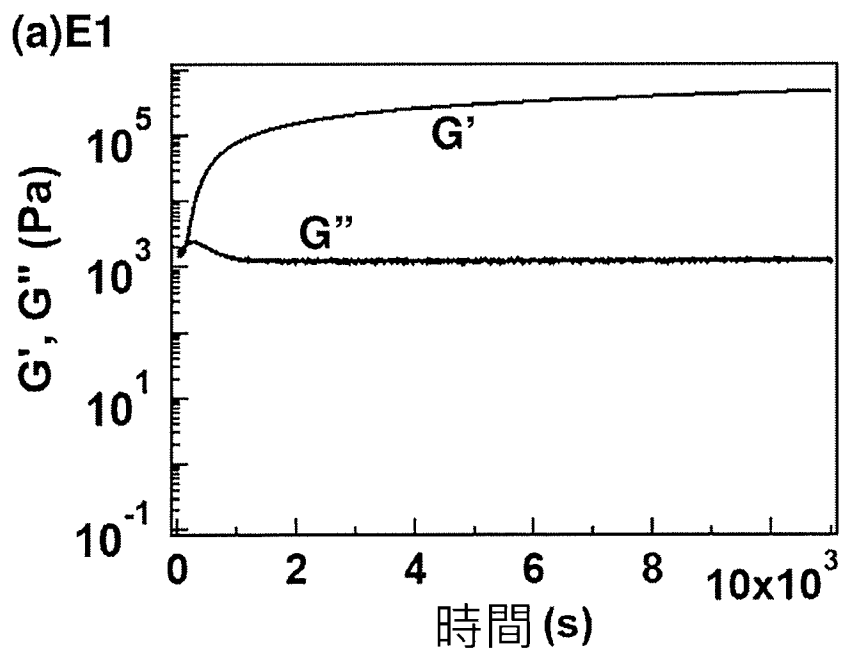


圖 2A

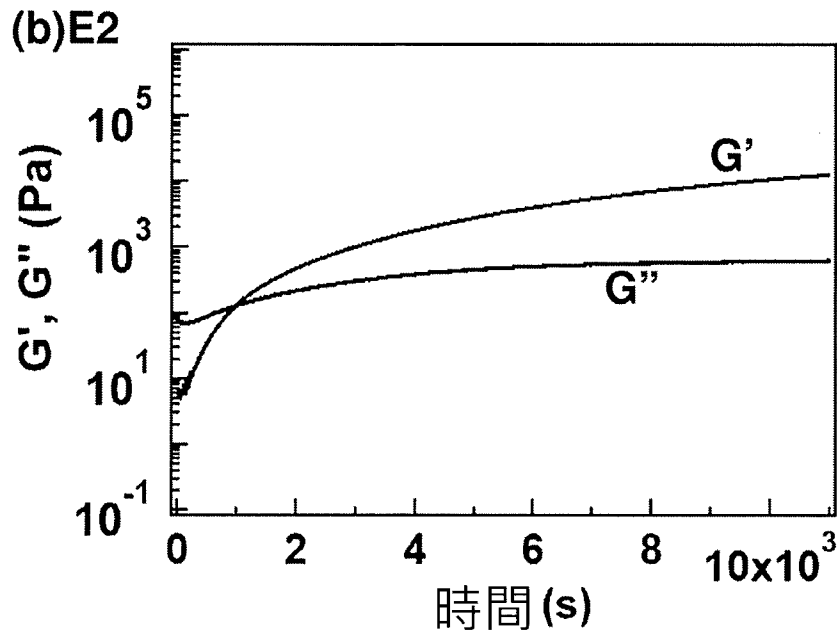


圖 2B

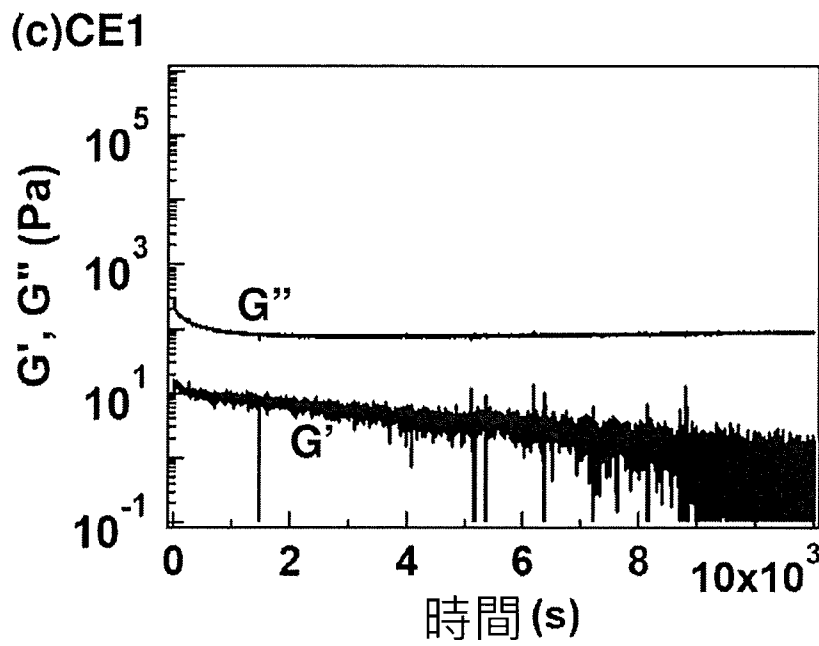


圖 2C

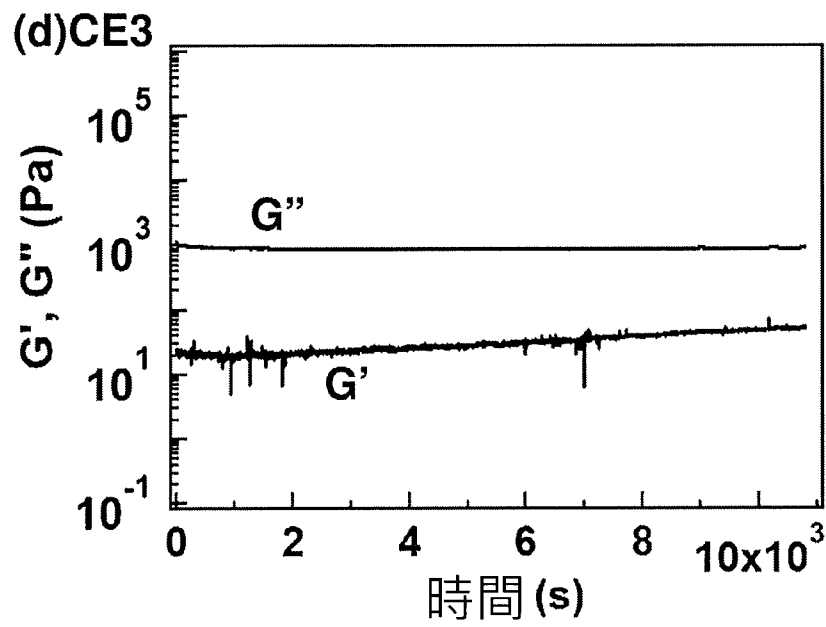


圖 2D

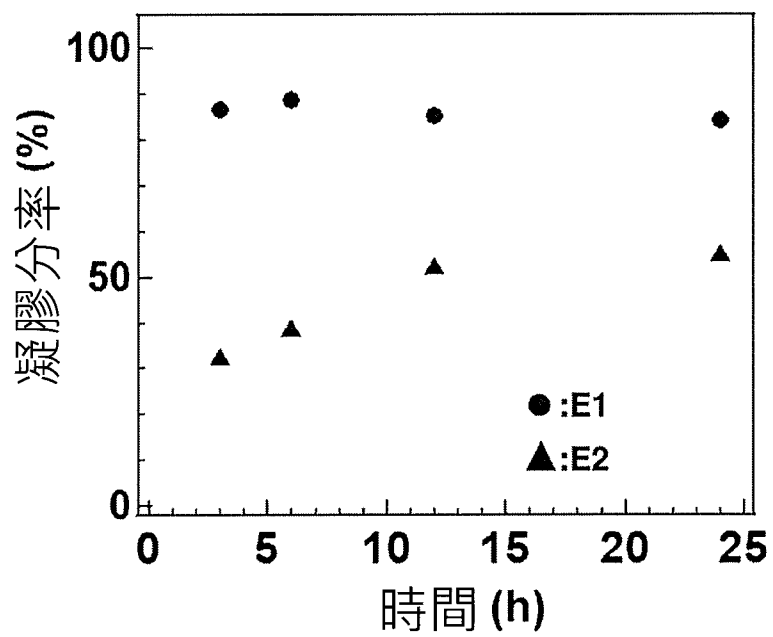


圖 3

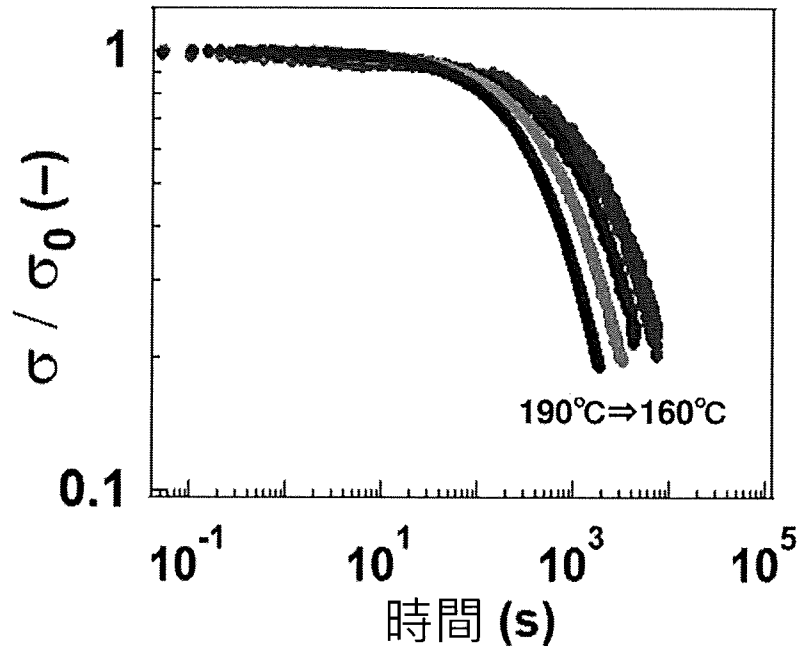


圖 4

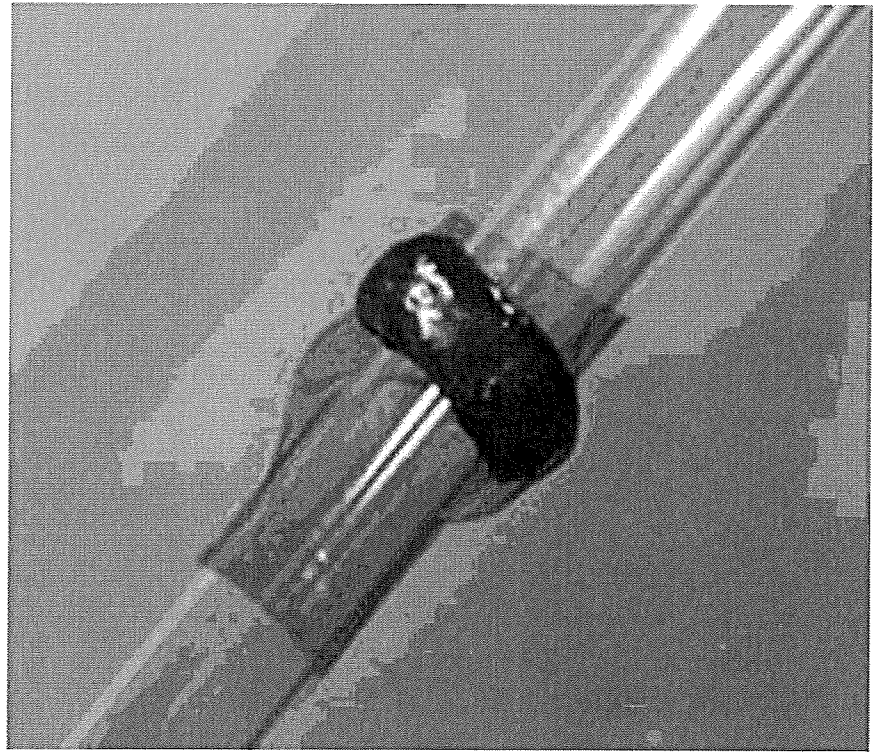


圖 5A

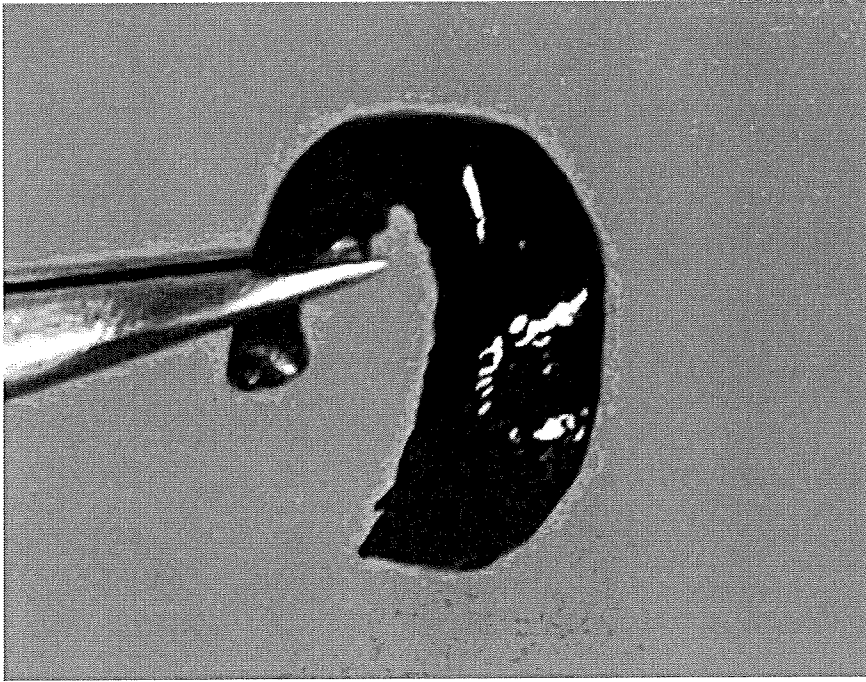


圖 5B