

發明專利說明書 200403274

(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： 92113471

※ 申請日期： 92-05-19

※IPC 分類：C-8U⁶³9f

壹、發明名稱：(中文/英文)

結晶至少一部分之可結晶縮合均聚合物以形成固體顆粒之方法

PROCESS FOR CRYSTALLIZING AT LEAST A PORTION OF A
CRYSTALLIZABLE CONDENSATION HOMOPOLYMER TO FORM
SOLID PARTICLES

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商杜邦股份有限公司

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

代表人：(中文/英文)

馬瑞安 迪 麥克奈海

MIRIAM D. MECONNAHEY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德來懷州威明頓市馬卡第街 1007 號

1007 MARKET STREET, WILMINGTON, DELAWARE 19898,
U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

參、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1.維法克 卡普

VIVEK KAPUR

2.哥文大沙米 帕拉馬西文 雷珍卓安

GOVINDASAMY PARAMASIVAN RAJENDRAN

3.肯尼特 偉恩 勒福

KENNETH WAYNE LEFFEW

住居所地址：(中文/英文)

1.美國賓州肯尼特廣場市法康路 206 號

206 FALCON DRIVE, KENNETT SQUARE, PENNSYLVANIA
19348, U.S.A.

2.美國賓州布斯文市西德坊路 6 號

6 CIDERMILL COURT, BOOTHWYN, PENNSYLVANIA 19348,
U.S.A.

3.美國賓州肯尼特廣場市西克利路 295 號

295 HICKORY DRIVE, KENNETT SQUARE, PENNSYLVANIA
19348, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

1.印度 INDIA

2.美國 U.S.A.

3.美國 U.S.A.

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

本案申請前已向下列國家（地區）申請專利：

1.美國；2002年05月17日；10/150,234

2.

3.

4.

5.

主張國際優先權(專利法第二十四條)：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.美國；2002年05月17日；10/150,234

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種形成固體顆粒之方法。明確而言，本發明係關於自可結晶縮合均聚合物與非可結晶縮合聚合物之混合物形成之固體顆粒，其中至少一部分之固體顆粒之可結晶縮合均聚合物被結晶。

【先前技術】

聚對酞酸乙二酯(PET)在商業上廣泛使用於液體如碳酸飲料容器之製造。PET提供高強度與模件具有優異韌性，視為自其相當高準位之結晶度大量衍生，及較佳用於製造容器且特別適合PET之吹塑成形法受到定向時達成之自行補強。然而，在某些顯露市場區中，需要PET對二氧化碳與氧之滲透力的改良。一該市場區為小於1升之碳酸飲料瓶，其中相當大表面對容積比對CO₂障壁層具有較大要求。另一該市場區為啤酒瓶，其中即使小量氧污染亦會降低啤酒之氣味。

先行技藝長期以來認同聚異酞酸乙二酯(PEI)，一種非晶聚合物，在障壁性方面提供優於PET之改良。然而，由於其非晶結構，頃發現PEI均聚合物完全不適用於容器製造。

近年來揭示之改良為將不同量之PEI併入PET樹脂內。頃發現所得PEI/PET樹脂具有改良障壁性優於PET容器之障壁性，因此導致許多產品擱置壽命之增加。對於需要較長擱置壽命之定向成形物品，可使用PEI作為多層容器之障壁層或作為單壁容器之PET之摻合物。

美國專利 4,403,090 號頒予 Smith 揭示一種藉分開形成異苯酞酸及非異酞酸聚酯、熔融摻合聚酯然後聚合固態之熔融摻合物製造嵌段共聚酯之方法。雖然提供詳細固態聚合條件，除了上述以外卻未揭示任何製造嵌段共聚物之特定方法。

美國專利 4,643,925 號頒予 Smith 等人揭示一種藉固態聚合 PET 與 PEI 均聚合物之熔融摻合物製備之高分子量聚酯樹脂。具有固有特性黏度 (IV) 為至少 0.3dl/g 之成分聚合物之預聚合物首先被熔融摻合、固化成丸粒或小片、結晶、然後在約丸粒之黏著溫度以下 5°C 至 20°C 下固態聚合。

美國專利 6,150,454 號頒予 Wu 等人揭示一種由異酞酸與對酞酸之無規共聚物、晶核劑及鏈分支劑製成之共聚酯組合物。據述加入鏈分支劑以減少共聚物樹脂之自然拉伸比至約市售 PET 樹脂之拉伸比準位。Wu 等人之共聚物係藉組合酸、二醇、分支劑及晶核劑於熔融物內並聚合以形成此專利案之分支無規共聚物而製成。Wu 等人之揭示物限於最多 10% IPA 共聚用單體。先行技藝已知由無規 TA/IA 共聚物製成之容器之機械整合性隨著增加 IA 部分之量在 10% 以上迅速惡化。

日本專利公告案 H10-279784 號與 H11-322968 號頒予 Kawano 揭示使用自 PEI 與 PET 部分形成之嵌段共聚物之改良障壁性。Kawano 揭示熔融摻合 PET 與含有約 80% PEI 之 PET 與 PEI 之共聚物以形成具有最多 30% PEI 之嵌段共聚物。

美國專利 5,510,454 號、5,540,868 號、5,633,018 號、5,714,262 號及 5,730,913 號，以引例方式併入本文，教示一種藉熱震動結晶法自縮合聚合物製造固體顆粒及固態結晶聚合物顆粒之後續聚合以製造高分子量聚合物之方法。在稱為"熱震動結晶"之方法中，低分子量熔融聚合物液滴在對應低分子量聚合物之最大結晶速率之溫度下配置在移動表面上，導致晶體產生於高度有利於晶體生長在晶核上，其進而在有些情況下導致獨特結晶形態學之環境中。所得低分子量聚合物顆粒顯示不尋常高熔點，藉此容許固態聚合在較使用自傳統方法產生之結晶顆粒更高之溫度下進行。

由於保持熱震動結晶法所需之極高結晶速率之必要性，美國專利 5,510,454 號、5,540,868 號、5,633,018 號、5,714,262 號及 5,730,913 號之揭示物限於具有不超過 10 莫耳%共聚用單體之共聚物。

James 等人，Macromol. Chem. Phys. 2001, 202, no.11, pp. 2267-2274 揭示採用美國專利 5,510,454 號、5,540,868 號、5,633,018 號、5,714,262 號及 5,730,913 號之方法以自二結晶低聚合物、PET 及其具有最多 50/50 摻合物之聚乙炔-2,6-萘酸酯 (PEN) 形成嵌段共聚物。

美國專利 5,010,146 號頒予 Kohsaka 等人揭示由組合低聚合物於熔融物內，接著在熔融相內聚合所形成之結晶低聚合物與非晶低聚合物之無規共聚物、PET 及聚碳酸酯。

此先行技藝未教示使用美國專利 5,510,454 號、5,540,868 號、5,633,018 號、5,714,262 號及 5,730,913 號之方法製造具

有不超過10莫耳%非晶低聚合物之結晶低聚合物與非晶低聚合物之嵌段共聚合物之可行性。明確而言，此先行技藝未教示使用熱震動結晶之有利方法製備具有大於10莫耳%PEI之PET之高分子量嵌段共聚合物。

【發明內容】

本發明提供一種形成固體顆粒之方法。該方法包括步驟為：a) 以熔融形式組合主要成分之可結晶縮合均聚合物與次要成分之非可結晶縮合聚合物，其中可結晶縮合均聚合物與非可結晶縮合聚合物在組合前各具有聚合度為2至低於48；b) 以熔融形式混合經組合可結晶縮合均聚合物與非可結晶縮合聚合物以形成包含10至30莫耳%非可結晶縮合聚合物之混合物；c) 將混合物形成液滴；暴露液滴至熱環境，其導致大量液滴在15秒內到達可結晶縮合均聚合物之結晶的最大速率發生溫度之 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 內之溫度及d) 結晶至少一部分之可結晶縮合均聚合物於混合物內以形成固體顆粒。

在本發明之一具體例中，混合物包含15至25莫耳%非可結晶縮合聚合物。

在本發明之另一具體例中，可結晶縮合均聚合物與非可結晶縮合聚合物中至少一個具有聚合度為15至35。

較佳的是，混合物具有阻斷因數為至少0.8，更佳為至少0.9，最佳為至少0.95。

在一較佳具體例中，可結晶縮合均聚合物為聚對酞酸乙二酯及/或非可結晶縮合均聚合物為聚異酞酸乙二酯。

在一具體例中，混合物之次要成分中至少一個聚合物不

溶於主要成分。

在另一具體例中，混合物之次要成分可進一步包含最多20莫耳%一或多個可結晶縮合均聚合物或非可結晶縮合聚合物。

在另一具體例中，本發明進一步包括固態聚合固體顆粒之步驟。

詳細說明

圖1概略例示一種藉熱震動結晶自縮合聚合物製造PET之高分子量固體顆粒之習知方法。明確而言，先質成分乙二醇(EG)與對酞酸(TPA)裝入酯化器(2)內。自其內製備之酯化產物饋入管線反應器(4)內，EG與觸媒亦饋入其中。然後，管線反應器產物連同氮饋入柱式反應器(6)內，導致0.2 IV預聚合物，其被饋入旋轉成型機(8)供震動結晶以形成預聚合物丸粒。柱式反應器釋放氮氣、EG及水，其被饋入另一位置(圖未示)供自系統移除。然後，預聚合物丸粒連同氮氣饋入固態反應器(32)內以固態聚合預聚合物丸粒成為高IV丸粒。固態反應器釋放氮氣、EG及水，其被饋入另一位置(圖未示)供自系統移除。

本發明為圖1所示之概略圖之改良。明確而言，本發明提供一種以熔融形式組合並混合在組合前各具有聚合度為2至低於48，較佳為10至40，更佳為15至35之可結晶縮合均聚合物與非可結晶縮合聚合物，將混合物形成液滴，及暴露液滴至熱環境，使得至少一部分可結晶縮合均聚合物被結晶而形成固體顆粒之方法。混合物之主要成份為可結晶

縮合均聚合物。混合物亦包含10莫耳%至30莫耳%，較佳為15莫耳%至25莫耳%非可結晶縮合聚合物作為次要成分。較佳的是，根據本發明方法形成之固體顆粒為結晶嵌段共聚物。

本發明方法之一具體例之流程圖示於圖2。在此具體例中，可結晶縮合均聚合物(例示為0.25 IV低分子量、低黏度PET)與非可結晶縮合聚合物(例示為0.25 IV高分子量障壁成分PEI)饋入混合操作器(34)內。混合操作器熔融合此混合物，然後混合物轉移至震動結晶器顆粒形成器(36)。此震動結晶器顆粒形成器形成顆粒液滴(38)，其被暴露，使得至少一部分可結晶縮合均聚合物被結晶。然後，此等液滴受到固態聚合作用以達到高分子量共聚物(例示為0.8 IV)(40)。

混合可結晶縮合均聚合物與非可結晶縮合聚合物，組合並形成可結晶縮合均聚合物與非可結晶縮合聚合物之熔融液滴，及暴露液滴至熱環境以結晶至少一部分可結晶縮合均聚合物之處理步驟之一具體例示於圖3。在此具體例中，可結晶縮合均聚合物(例示為PET)與非可結晶縮合聚合物(例示為PEI)饋入雙螺面擠壓器10內。此雙螺面擠壓器10熔融合混合物並形成液滴12，然後其暴露至加熱轉盤20上之熱環境，使至少一部分可結晶縮合均聚合物被結晶。加熱轉盤20包含盒式加熱器22、固定板24、旋轉式驅動器26、熱電偶28及轉盤28。

頃發現藉以熔融形式組合並混合可結晶縮合均聚合物與

非可結晶縮合聚合物，所得混合物可形成為液滴並暴露至熱環境以震動結晶至少一部分液滴之可結晶縮合均聚合物。此法容許使用熱震動結晶之有利方法製備可結晶縮合均聚合物(如PET)與具有大於10莫耳%非可結晶縮合聚合物(如PEI)之高分子量嵌段共聚物。

可結晶縮合均聚合物與非可結晶縮合聚合物在組合步驟前各具有聚合度為10至低於48。聚合度(DP)意指單體單元之數目，其結合一起以形成聚合物。有許多先行技藝方法供特性化聚合度。例如，適於實施本發明之PET與PEI具有特性為特性黏度(IV)為約0.05 dl/g至低於約0.4 dl/g，較佳為約0.1 dl/g至低於約0.3 dl/g。特性黏度係根據Goodyear法R-103B測定。適於實施本發明之聚醯胺具有特性為相對黏度(RV)為低於約10，較佳為5與10之間，其中RV係根據ASTM法D 789所述之方法測定。無論如何，本發明可應用於適合作為高分子量聚合物之先質之低分子量縮合聚合物。更多基礎方法供測定聚合物之分子量，DP可自其使用已知關係曲線包括由尺寸排除層析術、光散射法及凝膠滲透層析術之分子量測定計算。此等方法皆為此技藝已知。

為了本發明之目的起見，術語"可結晶"意指低分子量縮合均聚合物(在上述分子量範圍內)，在時間範圍為30秒，溫度範圍為其最大結晶速率之溫度 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 左右下，達到結晶度為至少15%，較佳為至少20%，最佳為至少30%。此等結晶度準位對PET分別對應於密度大於約1.36 g/cc，較佳大於約1.37 g/cc，最佳大於約1.39 g/cc。結晶度之量可藉差示掃

描卡計(DSC)，如 ASTM D3417-99所述，藉比較試驗樣品與純結晶PET(其為140 J/g)之熔合熱測定。指定聚合物之樣品內之熔合熱愈高，結晶度則愈大。最大結晶速率之溫度可藉在10°C/分鐘下自熔融物冷卻、並觀察結晶等溫線到達其尖峰時之溫度而測定。

為了本發明之目的起見，術語"非可結晶"意指低分子量縮合聚合物，在時間範圍為30秒，溫度範圍為可結晶低分子量縮合聚合物之最大結晶速率之溫度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 左右下，顯示結晶度為不超過5%。較佳的是，非可結晶縮合聚合物顯示不超過1%結晶度。適用於本發明之非可結晶縮合聚合物不需要為均聚合物。然而，較佳為均聚合物。

適當縮合聚合物包括聚醯胺、聚酯、聚碳酸酯及聚芳酸酯。如此技藝已知，此等聚合物可使用脂肪族或芳香族單體及單體之混合物製成。聚合物通常為直鏈線性聚合物。亦可使用分支鏈聚合物。

聚醯胺之例示例為聚(六亞甲基己二醯胺)、聚(偏伸二甲苯己二醯胺)、聚(偏伸苯基對酞酸醯胺)、聚(對伸苯基對酞酸醯胺)、聚(六亞甲基共-對/異酞酸醯胺)等。由環開放聚合製備之聚醯胺包括尼龍-6、尼龍-11、尼龍-12等亦適合。適當聚酯包括聚(對酞酸乙二酯)、聚(對酞酸丙二酯)、聚(對酞酸丁二酯)、聚(異酞酸乙二酯)、聚(萘酸乙二酯)、聚(萘酸丙二酯)、聚(1,4-環六烷二亞甲基對酞酸酯)、聚(對羥基苯甲酸酯)等。適當聚碳酸酯包括，例如，聚[甲烷雙(4-苯基)碳酸酯]、聚[二苯基甲烷雙(4-苯基)碳酸酯]、聚[1,1-

環己烷雙(4-苯基)碳酸酯]等。亦適當者為藉芳香族二羧酸兩芳香族二醇之縮合製備之聚芳酸酯，其一些適當例為市售商品名稱EKONOL[®]、VECTRA[®]及ZENITE[®]。實施本發明較佳為PET及PEI。

在混合熔融形式之聚合物期間，有些反應可發生在可結晶與非可結晶縮合聚合物之間。該聚合物間之交換反應會降低有效結晶速率以及可在指定方法中達成之嵌段共聚物之結晶度。因此，聚合物成分間互換反應程度之調節為對此方法新穎性功效之重要元素。此等反應之程度可由許多手段包括混合裝置內之溫度或停留時間之調整而控制。交換反應之程度可由阻斷因數特性化。阻斷因數(B)愈高，摻合物成分間之交換反應之程度則愈低。頃發現為了產生不會在固態聚合反應器內黏著或燒結之耐用熱震動結晶顆粒，B必須大於0.8。較佳使B大於0.9，更佳使B大於0.95。

某些聚合物摻合物/共聚物系統之阻斷因數(B)可自NMR分析測定。以下詳細說明敘述用以測定阻斷因數供聚對酞酸乙二酯(PET)及聚異酞酸乙二酯(PEI)摻合物/共聚物系統之方法，須知可使用類似方法以特性化阻斷因數供其他聚合物系統。

用以分析共聚物之阻斷因數之質子NMR紀錄於W.S. Ha等人，於Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Volume 35(1997), pages 309-315。當PET與PEI均聚合物被熔融摻合或以熔融或固態相反應時，所得交換(轉移酯化)反應會導致一種共聚物，含有以下8種三位組：

III, IIT, TII, TIT, TTT, TTI, ITT及ITI

其中I與T分別為異酞酸-乙二醇單元及對酞酸-乙二醇單元。須知在轉移酯化未曾發生之熔融摻合物中，僅觀察到III與TTT單元。當轉移酯化反應進行時，首先IIT與TTI單元會形成，其其會進一步由交換反應轉換成TIT與ITI單元。亦須知雖然一對三位組(TII與IIT及TTI與ITT)為按序不同，但是分析技術如質子NMR在一對之間區別。因此，質子NMR僅可測定所有TII與IIT單元之總合及TTI與ITT單元之總合。

使用簡單代數，共聚物內之二位組單元數目可書寫如下：

$$X_{IT} = X_{TIT} + X_{ITI}$$

$$X_{II} = X_{IIT} + X_{TII}$$

$$X_{TT} = X_{TTI} + X_{ITT}$$

$$X_{IT} = X_{TIT} + X_{ITI}$$

其中 X_{xyz} 表示xyz三位組單元之克分子分數而 X_{xy} 表示xy二位組單元之克分子分數。又須知雖然TI與IT單元為按序不同單元，但是其無法由質子NMR分析區別。

藉質量平衡，I與T單元之全部數目可書寫如下：

$$X_T = X_{TIT} + X_{ITI}$$

$$X_I = X_{IIT} + X_{TII}$$

此作業所用之質子NMR分析僅可測定根據全部異酞酸計算之III,IIT及TIT三位組單元之克分子分數。質子NMR分析亦可測定I與T單元之克分子分數。因此，根據全部異酞酸及對酞酸計算之二位組單元之克分子分數可書寫如下：

$$X_{II} = \frac{x_{III}}{(1 + \frac{x_I}{x_I})} + \frac{x_{III}}{2(1 + \frac{x_I}{x_I})}$$

$$X_{TI} = \frac{x_{III}}{(1 + \frac{x_I}{x_I})} + \frac{x_{III}}{2(1 + \frac{x_I}{x_I})}$$

$$X_{TI} = \frac{x_{III}}{(1 + \frac{x_I}{x_I})} + \frac{x_{III}}{2(1 + \frac{x_I}{x_I})}$$

因此， X_{II} 、 X_{IT} 及 X_{TI} 可自NMR分析測定 x_{III} 、 x_{IIT} 及 x_{TIT} ， x_T 及 x_I 計算。發現I單元次於T單元之條件概率 P_{TI} 及發現T單元次於I單元之條件概率 P_{IT} 可書寫如下：

$$P_{TI} = \frac{X_{TI}}{X_T}$$

$$P_{IT} = \frac{X_{IT}}{X_I}$$

PEI/PET共聚物之阻斷性之測定可取得作為 P_{TI} 及 P_{IT} 總合如下：

$$B = P_{TI} + P_{IT}$$

在本發明中，可固態聚合所得熱震動結晶顆粒以形成高分子量嵌段共聚物。固態聚合係在高溫，約低於結晶相熔點 $10-30^{\circ}\text{C}$ 下實施。在固態聚合期間，聚縮合反應及在聚合物成分間之交換反應導致高分子量嵌段共聚物之形成。

本發明之必要條件為一可結晶低分子量縮合均聚合物在準位為至少70莫耳%下作為主要成分，其至少一個非可結晶低分子量縮合聚合物在準位為超過10莫耳%下作為次要成分。在本發明範圍內可併入最多20莫耳%一或多個附加低分子量縮合聚合物作為附加次要成分且其可結晶或非可結晶。若使用二個可結晶縮合均聚合物時，必須調整熱震動結晶條件以結晶主要成分，但若適宜並可行時，則可調

整以結晶可結均聚合物。亦可選擇固態聚合條件，使得聚合溫度低於二聚合成分之熔點或在次要聚合物成分之熔點以上但主要均聚合物成分之熔點以下。

本發明之顯著特性為，可熱震動結晶由最多30莫耳%非可結晶縮合聚合物組成之低分子量聚合物之熔融摻合物，以形成具有較佳結晶形態之顆粒，然後其可在高溫下以固態相聚合以形成嵌段共聚物。熱震動結晶涉及使聚合物液滴極快速遭受熱環境，其容許混合物之可結晶縮合均聚合物之最大結晶速率。保持聚合物液滴(亦稱為丸粒)於最高結晶速率之區域內一段長時間可確保液滴達到較佳結晶形態以支持所得固態顆粒之固態聚合。結果，可在高溫下固態聚合所得顆粒，即使顆粒由非可結晶縮合聚合物之大碎塊所組成亦然。因此，此法容許合成固態之半結晶嵌段共聚物，即使聚合物成分之一無法結晶或相等組合物之無規共聚物無法被固態聚合亦然。

為了本發明之目的起見，術語"均聚合物"應採取涵蓋共聚物，包含低於5莫耳%共聚用單體於聚合物鏈內，較佳為低於3莫耳%，最佳為低於1莫耳%，只要如此組成之"均聚合物"之結晶作用仍在本發明之參數內即可。

雖然本發明主要關於嵌段共聚物之形成，本發明之範圍亦涵蓋此情況，其中至少一個次要成分，例如，聚醯胺不溶混於主要成份如PET。在該環境中，二個成份不會遭受交換反應而在熔融混合步驟期間簡單形成分散液，及在固態聚合期間分開地遭受分子量增加。在該情況本發明方法

之產物為高分子量聚合物之二相摻合物。

聚合物之熔融摻合以形成熱震動結晶之混合物可藉任何此技藝已知手段實施。此包括單螺面或雙螺面擠壓器、管線內靜電混合器如Koch及Kenics混合器、管線內高剪力動能混合裝置或任何其他用以混合高黏度液體之裝置。熔融物內聚合物之徹底混合需要均勻分散主要聚合物成分內之次要聚合物成分。若主要與次要聚合物成分在混合期間不溶混時，在混合後，次要聚合物成分之分散相最好是盡量小，分散相內之液滴大小較佳為低於 $100\ \mu\text{m}$ ，更佳為低於 $10\ \mu\text{m}$ ，最佳為低於 $1\ \mu\text{m}$ 。若分散相內之液滴大小超過較佳範圍時，摻合物/共聚合物顆粒容易黏附固態聚合反應器。分散相內之液滴大小可在透射電子顯微鏡下藉由觀察樣品測定。因為分散相內之液滴形狀可為不規則性，液滴大小係藉最長尺寸界定。熔融摻合通常在高於可結晶縮合均聚合物之熔點約 15 至 50°C 下完成。非可結晶縮合聚合物與可結晶縮合均聚合物主要成分熔融摻合時，熔融摻合作用應在高於可結晶均聚合物之熔點以及非可結晶縮合聚合物之玻璃轉化溫度以上之溫度下完成。

在本發明方法中，欲包含於混合物內之各低分子量縮合聚合物係根據任何此技藝已知方法分開地製備。一種製造低分子量縮合聚合物成分之手段涉及分離式熔融聚合反應器。該反應器為此技藝已知。傳統熔融聚合器具有接收反應物之入口與連接至導管供傳送聚合物熔融物至聚合物裝置之出口。離開出口之聚合物通常在其熔融溫度或以上。

聚合物可利用任何壓力置換裝置如可變速置換泵或熔融齒輪泵轉移至混合裝置。

一旦形成時，適合本發明方法之低分子量縮合聚合物可藉任何方便手段饋入混合裝置內。根據一方法，進料器供應薄片、丸粒、碎片或粉末形式之聚合物。或者，分離式擠壓器可加熱低分子量縮合聚合物成分以形成熔融物流饋入混合裝置內。

在實施本發明中，低分子量縮合聚合物成分之熔融混合物形成液滴。液滴之形成可藉採用此技藝已知方法及裝置完成。此可包括滴落、燻蒸、噴霧及熔融切割等。任何方法皆適合，只要聚合物可形成熔融狀態之分開部分即可。

液滴形成較佳為"燻蒸"法。適當燻蒸器包括外部可旋轉圓柱狀容器，具有複數個孔口，隔開環繞在其周邊上，外部圓柱狀容器共軸地裝入具有計量桿或通道之內部圓柱狀容器。外部容器上之複數個孔口配置成，使得當外部容器旋轉時，其可環繞對準內部容器上之計量桿或通道。熔融聚合物轉移至燻蒸器之內部容器，並在壓力下以均勻量分配，當外部容器上各複數個孔口對準內部容器上之計量桿時，形成液滴。燻蒸器為市面上可得，例如，ROTOFORMER™ 燻蒸器，由 Sandvik Process Systems (Totowa, 紐約) 製造。

就在熔融液滴在熔融溫度下形成後，造成液滴沉積在保持對主要成份之最大結晶溫度之良好控制溫度範圍為 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 之加熱表面上。熱震動通常透過輻射、傳導及/或對流加

熱達成。加熱最好透過使用傳導或輻射加熱。在本發明範圍內可暴露結晶液滴至一次超過一個熱轉移裝置，以便達成一個或另一特定加熱輪廓，如本發明任何特定具體例所適合者。因此，加熱可藉組合來自加熱帶之傳導性熱轉移與使用清除氣體如氮氣之對流性熱轉移而完成。其他氣體及液體亦可用作熱轉移介質。

當自本質上非晶熔融物形成實質上結晶顆粒時，此方法包括在溫度為 T_1 下形成聚合物混合物之熔融液滴，其中 T_1 至少為混合物主要成份之熔點 T_m ，且其中主要成份具有聚合度(DP)為2至48，較佳為10-40，最佳為15-35及玻璃轉化溫度(T_g)在 25°C 以上。較佳的是， T_1 為 T_m 與 $T_m+30^\circ\text{C}$ 之間，最佳的是， T_m 與 $T_m+10^\circ\text{C}$ 之間。若非可結晶縮合聚合物用作熔融摻合物之次要成分時， T_1 較聚合物 T_g 之玻璃轉化溫度高得多，較佳為 $T_1=T_g+50^\circ\text{C}$ 。

在熱震動結晶法之一具體例中，將熔融液滴與如下定義溫度範圍為 T_{min} 至 T_{max} 之固體表面接觸至少3秒，藉此液滴遭受溫度朝向該目標溫度之迅速改變並保持在該目標溫度範圍內之溫度一段充分時間。在熱震動結晶法之此具體例中，固體表面最好是金屬，因為金屬固體表面提供良好熱轉移，因此，使顆粒可最迅速到達所欲溫度。表面最好以連續過程移動，例如，可用輸送帶獲得。

在本發明中， $T_{min}=T_g+10^\circ\text{C}$ 而 $T_{max}=T_c+0.5(T_m-T_c)$ ，其中 T_c 界定為 $T_c=T_g+1/2(T_m-T_g)$ 。然而，若固體表面具有熱轉移係數(hs)，其為低於 1.5 焦耳/秒.cm. $^\circ\text{C}$ ， T_{min} 可為 0°C 與 T_g+10

°C 之間，但其條件為，在液滴接觸固體表面後，液滴之體積平均溫度仍在 T_{\min} 以上至少 3 秒，及其條件為，在液滴接觸固體表面後，液滴之體積平均溫度在 15 秒內即到達 T_{\max} 。較佳的是， $T_{\max}=T_c+0.3(T_m-T_c)$ ，最佳的是， T_{\max} 約為 T_c+10 °C。至少對金屬表面如鋼或鋁，較佳的是， $T_{\min}=T_c-0.5(T_c-T_g)$ ，更佳的是， $T_{\min}=T_c-0.3(T_c-T_g)$ ，最佳的是， $T_m=T_c-10$ °C。

較佳的是，由熱震動結晶形成之顆粒暴露至指示溫度範圍之表面至少 3 秒，更佳為至少 10 秒，最佳為至少 20 秒。對於顆粒暴露至指示溫度範圍之表面並無時間限制；實務上應保持盡量短，無論如何低於 3 分鐘。例如，在製造高分子量嵌段共聚合物之整合固態聚合(SSP)工廠中，顆粒在形成後可在 10 分鐘內導入 SSP 反應器中。亦可在室溫下存放顆粒供往後使用。

在製造高分子量嵌段共聚合物之整合法中，低分子量震動結晶顆粒在 SSP 反應器中進一步聚合成高分子量聚合物。固態聚合為熟悉此技藝者已知。參照例如，F. Pilati in G. Allen 等人，*Rd., Comprehensive Polymer Science, Vol.5, p201-216 (Pergamon Press, Oxford 1989)*。固態聚合特別可用於製造高分子量聚合物。通常，由本發明熱震動結晶法製成之顆粒加熱至主要成份熔點以下之溫度，而乾氣體通常為氮氣，通常以連續操作逆流地通過顆粒附近及上方。在固態聚合器之高溫下，交換反應與縮聚反應進行，可使用氣體帶走揮發性產物，藉此驅動分子量更高。其他方法如實施真空亦可用於此目的。

【實施方式】**實例：**

在以下特定具體例中，焦點在本發明之較佳具體例，即，一種製備PET與PEI之嵌段共聚合物之方法。然而，熟悉此技藝者當可明白左右所述方法之操作性的結晶現象未被限制於PET與PEI，反而一般現象，其較類型之特定化學同一性更視形成晶體之指定材料之傾向而定。因此，本發明同樣可應用於任何可結晶主要成分與非可結晶次要成分之組合。因此，熟悉此技藝者當可明白，隨同細微改良，所述對PET與PEI之本發明之實施可取代PET應用於其他可結晶縮合均聚合物，包括聚酯類如聚對酞酸丙二酯、聚對酞酸丁二酯及聚苯酸乙二酯；聚醯胺類如聚六伸甲二胺、聚己內酯及其他快速結晶聚合物。以類似方式，熟悉此技藝者當可明白，隨同細微改良，所述對PET與PEI之本發明之實施可取代PEI應用於其他非可結晶縮合聚合物如聚碳酸酯或聚芳酸酯。

在所述實例中，聚合物樣品之特性黏度係藉Goodyear Method R-103B測定。聚合物溶劑係藉混合一份量三氟醋酸與一份量二氯甲烷製備。其次，0.10克聚合物加入乾淨乾瓶內及使用吸移管加入10 mL經製備溶劑混合物。密封小瓶並搖動2小時或直到聚合物溶解為止。如此製備之溶液被強制通過流通式毛細管流變計，Viscotek Y900。黏度測定之溫度固定在190°C。

聚合物樣品之熱分析在TA儀器差示掃描卡計(DSC)上進

行。秤重約5 mg聚合物樣品，然後密封於DSC樣品盤內。樣品盤裝在DSC加熱室內。樣品在恆定速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 下自室溫加熱至 300°C 。紀錄熔點作為熔融放熱之尖峰。熔合之熱係藉整合全部區域在放熱尖峰下測定。

等溫結晶速率在Perkin Elmer DSC上測定。自熔融物之結晶測定如下:約10 mg聚合物樣品在速率為 $200^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 下自 30°C 加熱至 290°C ，保持在 290°C 下3分鐘，然後在速率為 $200^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 下快速冷卻至結晶所欲之溫度，保持在該溫度歷15-60分鐘，直到無進行結晶之進一步證據為止，如放熱過程結束時所指示。自玻璃態之結晶測定如下:聚合物在熱盤上快速加熱至 290°C ，保持在該溫度5分鐘，然後在液態氮內直接淬熄。然後，淬熄樣品轉移至DSC，樣品在該處 $200^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 下快速加熱至結晶溫度並保持在該溫度，直到無進行結晶之進一步證據為止，如放熱過程結束時所指示。在任何指定之溫度下，取得樣品結晶至最後結晶度之50%之時間為結晶之半衰期。半衰期之反向用作結晶速率之測定。因此，結晶之半衰期愈低，結晶之速率則愈高。

實例1:PET/PEI摻合物在滾動檯上之震動結晶

具有近似值IV為0.20 dl/g之聚對酞酸乙二酯預聚合物在100 lb/hr連續式中間工廠設備上製造。2:1莫耳比之乙二醇對對酞酸饋入淤漿混合槽內。然後，二醇酸淤漿饋入再循環酯化器內。酯化器之操作溫度範圍為 280°C 與 290°C 之間，操作壓力保持在1氣壓下。酯化器之近似停留時間為1小時。自酯化器拉延之低分子量酯或低聚合物具有近似聚合

度為7，酸端濃度為約800 meq/Kg。聚合度係自凝膠滲透層析術及特性黏度測定評估。酯之酸端係自酸底滴定法測定。

然後，所得酯饋入高壓管線反應器內，如美國專利5,811,496號所述。管線反應器之壓力控制在1.1 MPa。羥基醋酸銻於乙二醇內之觸媒溶液注入管線反應器內，使銻於聚合物內之最後濃度為275 ppm。所得低聚合物在逆流階段柱式反應器內進一步熔融聚合，如美國專利5,786,443號所述之方法。反應器之壓力保持在1氣壓下，操作溫度範圍為280°C與290°C之間。聚合物於反應器內之停留時間及惰性氣體之流速用以控制離開柱式反應器之預聚合物之最後分子量。然後，預聚合物熔融物在旋轉成型機之移動鋼帶上粒化並震動結晶。鋼帶之溫度保持在120°C與130°C之間。熱震動結晶之方法及所用之裝備分別敘述於美國專利5,540,868號及5,633,018號。

低分子量PEI均聚合物亦在上述100 lb/hr規格加工設備上製備。純異酞酸(無對酞酸加入淤漿槽內)於乙二醇內之淤漿，其中二醇對酸之比例為2.0，饋入酯化器內。酯化器在大氣壓力及溫度範圍為280°C與290°C之間操作。所得PEI酯饋入高壓管線反應器內。羥基醋酸銻於乙二醇內之溶液注入管線反應器內。PEI酯在柱式反應器內進一步聚合，所得熔融預聚合物係藉旋轉成型機粒化並在移動鋼帶上淬熄。因為PEI為固有非晶且不會結晶，所以在粒化過程中旋轉成型機鋼帶不會加熱。由於熱PEI熔融物之熱轉移至未加熱

之鋼帶，鋼帶之穩定狀態溫度大約為40°C。PEI預聚合物之銻濃度約為275 ppm而其IV為0.3 dl/g。COOH端濃度測定為90 Eq/10⁶ g。

PET分批物具有平均IV為0.23 dl/g，而PEI分批物則具有IV為0.26 dl/g。二聚合物使用湯瑪斯(Thomas)台式頂端研磨機研磨成20篩孔粉末，然後以四種不同比例於分批式混合器內乾摻合，使得四個乾樣品之標稱PEI濃度分別為5重量%、10重量%、15重量%及20重量%。

然後，各低分子量聚合物混合物熔融化合於18 mm雙螺面Prism擠壓器內、熔融切割並將所得熔融液滴在加熱轉盤上震動結晶，如下所述。PEI於四個樣品內之最後濃度分別為4.3莫耳%、9.1莫耳%、13.2莫耳%及18.3莫耳%。擠壓器內之熔融化合係在以下溫度條件下實施：

區域1	區域2	區域3	擠壓模具
174°C	240°C	255°C	275°C

螺旋速度設定為50 rpm。各樣品在速率為100 g/hr下饋入擠壓器內。透過1.0 mm模具擠壓之聚合物熔融物形成各個液滴，其透過室溫空氣約5 cm落在加熱轉盤上。轉盤以自擠壓器之連續顆粒形成提供表面溫度與停留時間在加熱表面上之精確調節。轉盤裝置係由步進馬達驅動之旋轉式作動器，與固定加熱盤接觸之旋轉不鏽鋼轉盤所組成。轉盤之溫度透過固定盤之溫度操縱而控制。對固定盤對轉盤之表面溫度之經控制測定溫度產生校正曲線。在轉盤上約300°旋轉後，結晶顆粒擊打金屬刮刀，其將顆粒擊出轉盤而進

入室溫收集筒內。

轉盤之溫度最初保持在120°C，然後改變以確保樣品之結晶。顆粒在轉盤上之停留時間最初固定在60秒，然後改變以確保所有樣品之結晶。含有5, 10及15重量%PEI之樣品容易在轉盤溫度為120°C及停留時間為60秒下結晶。20重量%PEI/PET之樣品需要140°C及停留時間為90秒。

熔融聚合物滴在落在加熱帶上時為透明。當滴液開始結晶時，其從透明轉變成半透明，最後成為不透明。結晶提供最後聚合物顆粒強度與硬度，當其充分結晶時，容易離開加熱表面。當充分結晶未在鋼帶上完成時，顆粒在表面上為半透明並閃亮、柔軟並膠黏而無法自加熱表面輕易除去。

表1.1提供實例1樣品之PEI莫耳%、尖峰熔點、熔合之熱及阻斷因數。

表 1.1

樣品	莫耳% PEI	尖峰熔點 °C	熔合 之熱 J/g	阻斷因數
E98093-105E	4.3%			0.72
E98093-105H	9.1%	251	40.5	0.64
E98093-105K	13.2%	249	40.5	0.61
E98093-105N†	18.3%	237	38.9	0.49

†在140°C下以停留時間為90秒結晶之樣品。

由表1.1中之小阻斷因數可知，樣品在稜鏡擠壓器內受到相當大轉移酯化。此可解釋18.3莫耳%PEI樣品之緩慢結晶

速率。在商業規模上，共聚物之轉移酯化準位降至最低，使得阻斷因數大於0.9。

比較例 1: 無規 PET/I 共聚物在轉盤上之震動結晶

低分子量無規聚合物樣品在 500 ml 玻璃分批式反應器內製備。500 ml 圓底燒瓶裝入已知量自乙二醇與對酞酸間之反應製備之聚對酞酸乙二酯均聚合物。由凝膠滲透層析術與特性黏度測定所測定之均聚合物之聚合度約為 6。實測量之異酞酸加入相同燒瓶中。燒瓶在 270°C 下於熔融金屬浴內浸泡。反應容器用乾氮氣連續清除。在固態聚合物混合物熔融成液體後，實測量之羥基醋酸錫與乙二醇之觸媒溶液加入燒瓶中。預定加入之觸媒量以確保錫於聚合物內之濃度為約 250 重量 ppm。異酞酸在 PET 酯內具有極低溶解度，因此，最初造成奶白色溶液。當酯化反應進行時，幾乎不溶性的 IPA 準位耗盡，造成半透明熔融物，其最後轉變成無色及透明。攪拌燒瓶中之熔融混合物，直到所有異酞酸反應而熔融液體透明為止。此時，金屬浴之溫度增至 290°C 而反應器受到真空為至少 0.5 mm Hg。強力攪拌反應容器中之熔融液體。反應器中之強力移動產生一大蒸氣液體界面區域，其可強化質量轉移速率與反應速率。真空導入反應器內容許乙二醇與水自反應器引出，因而導致縮聚與轉移酯化進行。使聚合在 20 與 45 分鐘間之不同時間進行，其後，再將氮氣導入反應器中而反應器之熔融內含物傾倒入金屬盤內。

製造含有 4.8 莫耳 % IPA、9.7 莫耳 % IPA、15.7 莫耳 % IPA 及

19.4莫耳%IPA之無規共聚酯供研究聚合物之結晶速率。共聚酯之IPA組合物係自共聚物之質子NMR光譜之分析評估。

自 NMR 4.8莫耳% 9.7莫耳% 15.7莫耳% 19.4莫耳%
之 IPA

IV(dl/g) 0.238 0.252 0.216 0.203

各聚合物樣品首先研磨成(20篩孔)粉末，然後使用如實例1所述之相同程序在加熱之轉盤上擠壓與粒化。在擠壓過程中，擠壓器之不同區域之溫度如下：

區域1	區域2	區域3	擠壓模具
175°C	240°C	255°C	275°C

僅含有5%異酞酸之無規共聚物容易結晶。含有10%異酞酸之共聚物樣品僅在停留時間增至120秒而轉盤溫度增至150°C時結晶。含有15.7%及19.4%異酞酸之無規共聚物在溫度範圍為120°C至180°C及停留時間為120秒內無法在轉盤上結晶。由於二樣品之不良結晶，離散聚合物熔融物滴落在轉盤上無法形成固態丸粒因而不易自熱表面除去。此比較例顯示PET/I之無規共聚物(其中異酞酸之濃度大於10%)無法震動結晶。表2.1提供比較例1樣品之莫耳%、尖峰熔點、熔合之熱及阻斷因數。

表 2.1

樣品	莫耳% I	尖峰熔點 °C	熔合 之熱 J/g	阻斷因數
E98093-79	4.8%	247	41.9	0
E98093-84	9.7%	235	34.4	0
E98093-85	15.7%	-	-	0
E98093-86	19.4%	-	-	0

實例 2: 使用 57 mm 雙螺面擠壓器與 ROTOFORMER[®] 製造之線性與分支 PET/PEI 共聚合物

線性 PET/PEI 共聚合物製備如下。具有 IV 為 0.20 dl/g 及 COOH 端為 215 Eq/10⁶ g 並含有約 275 ppm 銻作為聚合觸媒之 PET 係藉實例 1 所述之熔融相聚合法製備。具有 IV 為 0.30 dl/g 及 COOH 端為 90 Eq/10⁶ g 之低分子量 PEI 係藉亦敘述於實例 1 之方法製備。PEI 預聚合物含有大約 275 ppm 銻觸媒。PET 預聚合物丸粒使用 K-Tron 失重進料器饋入，而 PEI 預聚合物丸粒使用 K-Tron 容積進料器饋入，在 18 重量% PEI 於摻合物內之進料組合物下，直接進入擠壓器之進料區域內。熔融摻合物係在 300 rpm 螺旋速度下，透過具有 5 個加熱區域之 Wemer 與 Pfleiderer 57 mm 共同轉雙螺面擠壓器處理：

區域 1	區域 2	區域 3	擠壓模具	轉接器
100°C	160°C	260°C	290°C	290°C

使用在 -10°C 下操作之冷凍器冷卻進料區域及第一加熱區域。熔融聚合物材料在壓力與流速為 50 lbs/hr 下泵抽入 14.5 cm 寬 ROTOFORMER[®] 液滴形成器 (Sandvik Process

Systems, Totowa, 紐約製造)內。以行列沿ROTOFORMER[®]對準之孔口具有直徑為2.0 mm。熔融聚合物材料之進料溫度在ROTOFORMER[®]之入口為約285°C。熔融聚合物材料以液滴形式饋入長度12呎之鋼傳輸器內，其亦由Sandvik Process Systems製造。移動帶之速度使聚合物丸粒在帶上之停留時間約為45秒。鋼帶係使用二來源，靠近丸粒形成器之加熱輥及丸粒形成器下游與直接在輥後之電對流爐加熱至120°C。熔融聚合物液滴在帶上固化成均勻半球狀顆粒，其被傳輸至收集倉庫。

實例3

分支PET/PEI共聚物製備如下。具有IV為0.240 dl/g及COOH端為171 Eq/10⁶ g並含有大約300 ppm銻觸媒之分支PET係藉敘述於實例1之相同熔融相聚合方法製備。為了將鏈分支導入聚合物內，0.1莫耳%苯均四酸注入管線反應器內。具有IV為0.3 dl/g及羧基端為90 Eq/10⁶ g之PEI係藉相同方法製備及使用含有大約相同量銻觸媒。使用用於線性PET/PEI摻合物相同條件製造PET/16重量%PEI組合物之熔融摻合物。

對於線性與分支PET/PEI共聚物，所得丸粒不會黏至帶-二聚合物顆粒輕易離開帶。顆粒亦無法互相黏附。線性與分支震動結晶樣品之熱分析不會顯示放熱結晶尖峰，指出結晶在震動結晶期間基本上完成。表3.1提供PET之類型、莫耳%PEI、尖峰熔點、熔合之熱及實例2樣品之阻斷因數。

表 3.1

樣品	PET	莫耳% PEI	尖峰熔點 °C	熔合 之熱 J/g	阻斷因數
實例2	線性	18%	253	44.0	0.94
實例3	0.1% 分支	16%	254	43.5	1.00

比較例 2 及 實例 4: 低分子量 PET 均聚合物、PET/I 無規共聚物及 PET/PEI 共聚物之結晶速率

在 Perkin Elmer DSC 上測定低分子量 PET 均聚合物、比較例 1 之 PET/I 無規共聚物及實例 1-3 之 PET/PEI 共聚物之結晶半衰期(作為溫度之函數)。亦可測定低分子量 PET 與 PEI 預聚合物之乾摻合物之結晶半衰期。

PET 與 PEI 間之轉移酯化端視用於製造共聚物之熔融停留時間而定。因為實例 1-3 之 PET/PEI 共聚物在其製備期間反應至極有限程度，所以當受到 DSC 實驗時，其仍可遭受若干量之轉移酯化。因此，DSC 內所測定之結晶速率不會對應於"如此製造"共聚物，而對應於轉移酯化至較"如此製造"共聚物更高程度之共聚物之結晶速率。須知比較例 1 之無規共聚物受到完全轉移酯化，因而其結晶速率不應被 DSC 實驗影響。

爲了辨別此功效，以使用三種不同方法製造之共聚物進行等溫結晶研究。第一方法包括實例 1 之 PET/20%PEI 共聚物，其中共聚物在熔融條件下停留約 5 分鐘。第二方法包括 PET 與 PEI 預聚合物之粉末，其係於適當重量比內混合供 DSC 分析。將聚合物低溫研磨以減少顆粒大小至低於

50微米供相於熔融物內之良好混合。然而，此混合並非如使用擠壓器獲得之混合徹底。使用比較例1製造之"如此製造"共聚物顯示PEI相範圍為0.15至0.30微米大小。第三方法包括使用線性與分支PET之實例2與3之PET/20%PEI共聚物，其中共聚物在熔融條件下停留低於1分鐘。聚合物之所得結晶與熔點提供於表4.1。

表 4.1

聚酯組合物	Tc 加熱 (°C)	Tc 冷卻 (°C)	Tm (°C)	熔合之熱* (J/g)
PET均聚合物	124.0	210.6	248.6	54.66
PET/4.7% IPA無規共聚酯	134.5	191.6	244.7	49.65
PET/9.7% IPA無規共聚酯	139.4	171.5	233.7	49.61
PET/15.7% IPA無規共聚酯	145.0	150.9	219.8	39.14
PET/19.4% IPA無規共聚酯	155.4	134.7	207.5	21.49
PET/5% PEI粉末摻合物	125.3	201.4	244.5	58.98
PET/10% PEI粉末摻合物	126.7	194.4	242.3	55.15
PET/15% PEI粉末摻合物	125.4	185.8	244.6	53.63
PET/20% PEI粉末摻合物	130.1	180.5	236.6	43.87
PET/19.4% PEI使用稜鏡 擠壓器及滾動盤製成之	132.2	164.9	228.7	44.20
PET/18% PEI使用旋轉成 型器製成之	129.1	190.0	237.4	49.44
PET/16% PEI使用旋轉成 型器製成之分支	128.2	196.0	242.6	50.82

*熔合之熱對應於自熔融物淬熄之共聚合物之再熱循環之熔融物尖峰。

共聚合物之結晶速率之測定(等溫結晶半衰期對溫度之標繪)提供於圖4(PET/I無規共聚合物)、圖5(PET/PEI粉末摻合物)及圖6(PET/20%PEI共聚合物)。通常，無規與PET/PEI共聚合物具有較PET均聚合物更緩慢之結晶作用。在共聚合物中，無規共聚合物具有較含有相同量之異酞酸之對應PET/PEI共聚合物更緩慢的結晶速率。圖4所例示之PET/20%PEI共聚合物清楚顯示共聚合物之轉移酯化與結晶尺寸間之關係。如圖6所示，實例2與3共聚合物顯示較高結晶速率，其實質上並非不同於PET均聚合物之結晶作用。

雖然以上參照特定具體例例示與說明，但不希望本發明限制於所示之細節說明。反而，在申請專利範圍及其相等物之範圍內之細節說明及在不脫離本發明之精神外可對其作各種改變。

【圖式簡單說明】

圖1為一種藉熱震動結晶自縮合聚合物製造高分子量固體顆粒之習知方法之概略圖。

圖2為本發明方法之流程圖。

圖3例示藉熱震動結晶自可結晶縮合均聚合物與非可結晶縮合聚合物形成固體顆粒之本發明具體例，其中可結晶縮合均聚合物(PET)及非可結晶縮合聚合物(PEI)饋入擠壓器內而經擠壓混合物之液滴落入加熱旋轉載物盤中。

圖4顯示具有不同濃度為I之I/T無規共聚合物之結晶半衰期。

圖 5 顯示 20%PEI/PET 粉末 摻合物 與 PET 之 結晶 半衰期。

圖 6 顯示 PEI/PET 嵌段 共聚合物、19%無規 共聚合物 與 PET 之 結晶 半衰期。

【圖式代表符號說明】

- 2 酯化器
- 4 管線反應器
- 6 柱式反應器
- 8 旋轉成型機
- 10 雙螺面擠壓器
- 12 液滴
- 20 加熱轉盤
- 22 盒式加熱器
- 24 固定板
- 26 旋轉式驅動器
- 28 熱電偶
- 28 轉盤
- 32 固態反應器
- 34 混合操作器
- 36 震動結晶器顆粒形成器
- 38 顆粒液滴
- 40 高分子量共聚合物

伍、中文發明摘要：

一種形成固體顆粒之方法，包括步驟為：以熔融形式組合主要成分之可結晶縮合均聚合物與次要成分之非可結晶縮合聚合物，其中可結晶縮合均聚合物與非可結晶縮合聚合物在組合前各具有聚合度為10至低於48；以熔融形式混合經組合可結晶縮合均聚合物與非可結晶縮合聚合物以形成包含10至30莫耳%非可結晶縮合聚合物之混合物；將混合物形成液滴；暴露液滴至熱環境，其導致大量液滴在15秒內到達可結晶縮合均聚合物之結晶的最大速率發生溫度之 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 內之溫度；及結晶混合物內至少一部分之可結晶縮合均聚合物以形成固體顆粒。

陸、英文發明摘要：

A process for forming solid particles comprising the steps of: combining in molten form a major component of a crystallizable condensation homopolymer and a minor component of a non-crystallizable condensation polymer, wherein the crystallizable condensation homopolymer and the non-crystallizable condensation polymer each have a degree of polymerization of 10 to less than 48 prior to the combining; mixing the combined crystallizable condensation homopolymer and non-crystallizable condensation polymer in molten form to form a mixture that comprises 10 to 30 mol% of the non-crystallizable condensation polymer; forming the mixture into droplets; exposing the droplets to a thermal environment which results in the bulk of the droplet reaching within 15 seconds a temperature within $\pm 10^{\circ}\text{C}$ of the temperature at which the maximum rate of crystallization of the crystallizable condensation homopolymer occurs; and crystallizing at least a portion of the crystallizable condensation homopolymer in the mixture to form solid particles.

拾、申請專利範圍：

1. 一種形成固體顆粒之方法，包括：
 - a) 以熔融形式組合主要成分之可結晶縮合均聚合物與次要成分之非可結晶縮合聚合物，其中該可結晶縮合均聚合物與該非可結晶縮合聚合物在該組合前各具有聚合度為2至低於48；
 - b) 以熔融形式混合該經組合可結晶縮合均聚合物與非可結晶縮合聚合物以形成一混合物，該混合物包含10至30莫耳%該非可結晶縮合聚合物；
 - c) 將該混合物形成液滴；
暴露該液滴至熱環境，其導致大量液滴在15秒內到達該可結晶縮合均聚合物之結晶的最大速率發生溫度之 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 內之溫度；及
 - d) 結晶至少一部分該混合物內之該可結晶縮合均聚合物以形成固體顆粒。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該混合物包含15至25莫耳%該非可結晶縮合聚合物。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該可結晶縮合均聚合物與該非可結晶縮合聚合物中至少一個具有聚合度為10至40。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該可結晶縮合均聚合物與該非可結晶縮合聚合物中至少一個具有聚合度為15至35。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該混合物具有阻斷因

數為至少 0.8。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該阻斷因數為至少 0.9。
7. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該阻斷因數為至少 0.95。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該可結晶縮合均聚合物為聚對酞酸乙二酯
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該非可結晶縮合均聚合物為聚異酞酸乙二酯。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該混合物之該次要成分進一步包含最多 20 莫耳%一或多個可結晶縮合均聚合物或非可結晶縮合聚合物。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該混合物之該次要成分之至少一個聚合物不溶於該主要成份。
12. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該混合物之該次要成分之至少一個聚合物不溶於該主要成份。
13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，進一步包括固態聚合該固體顆粒。

拾壹、圖式：

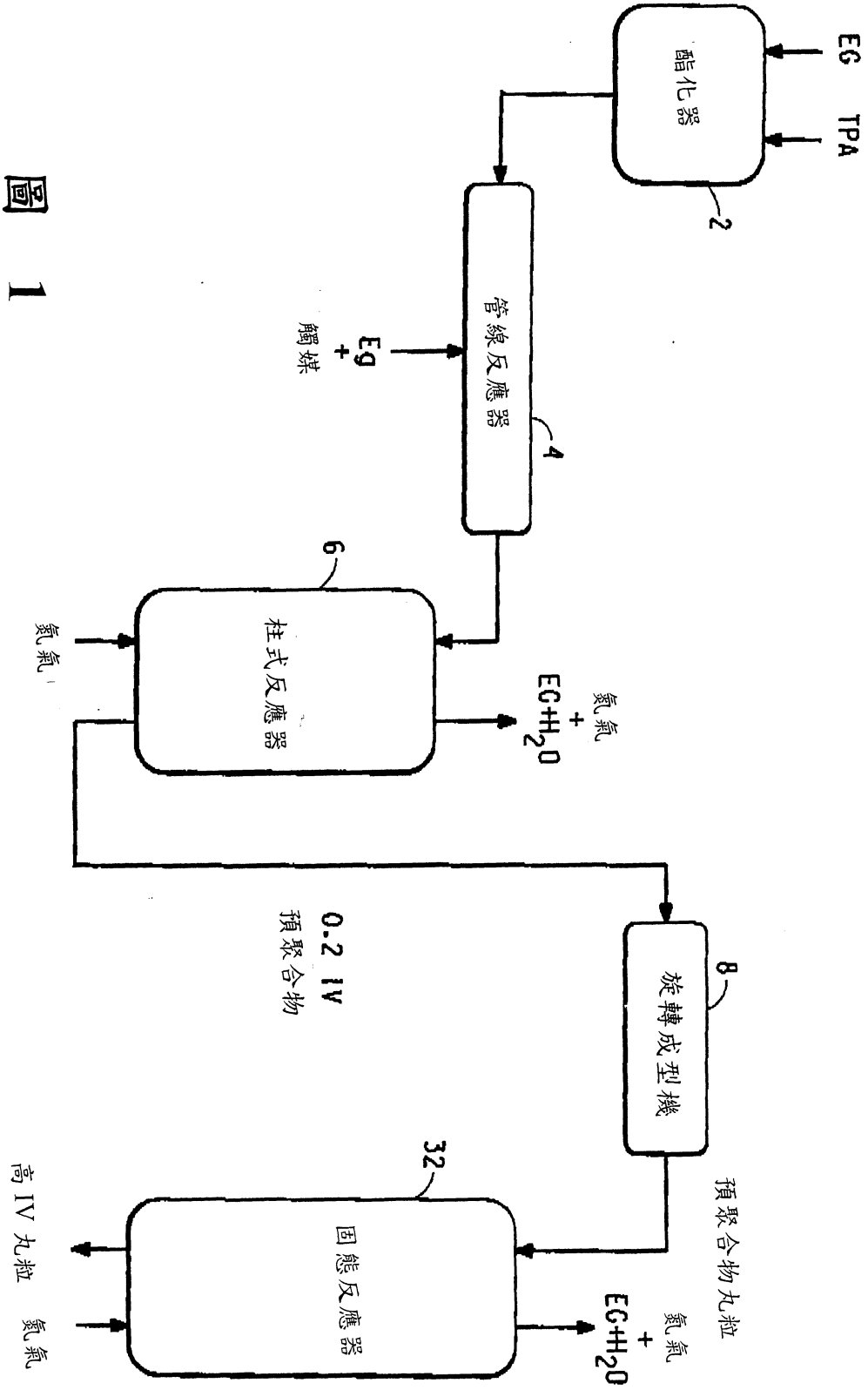


圖 1

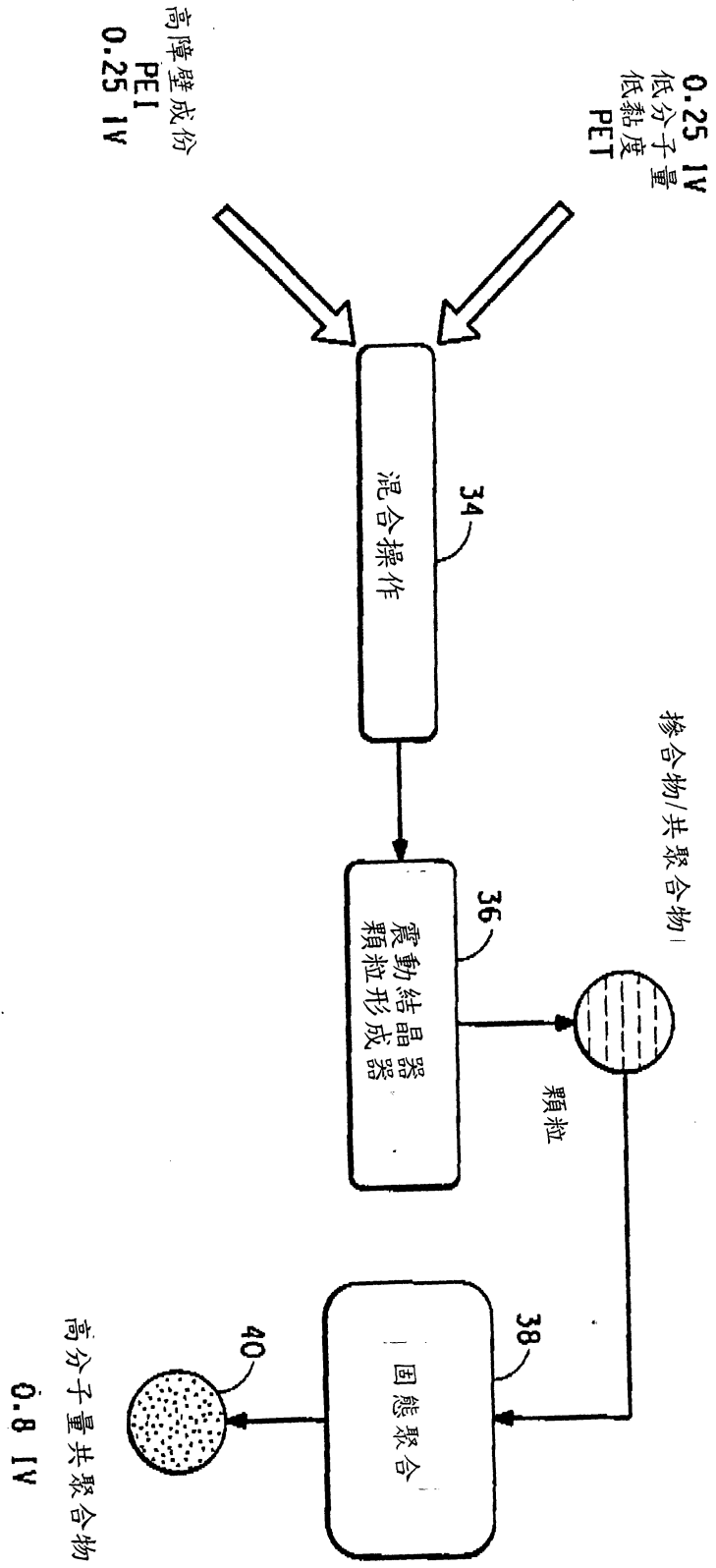


圖 2

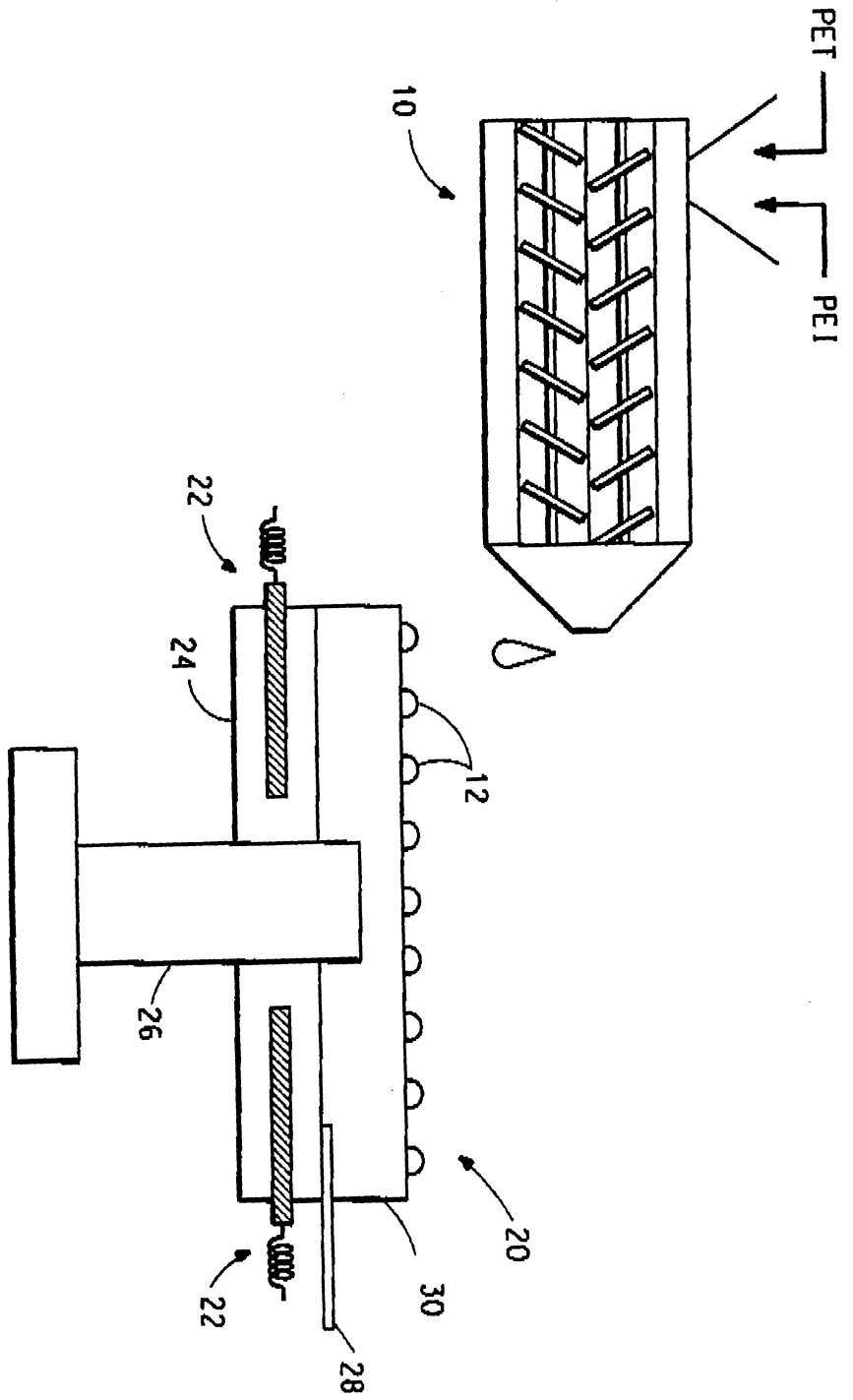


圖 3

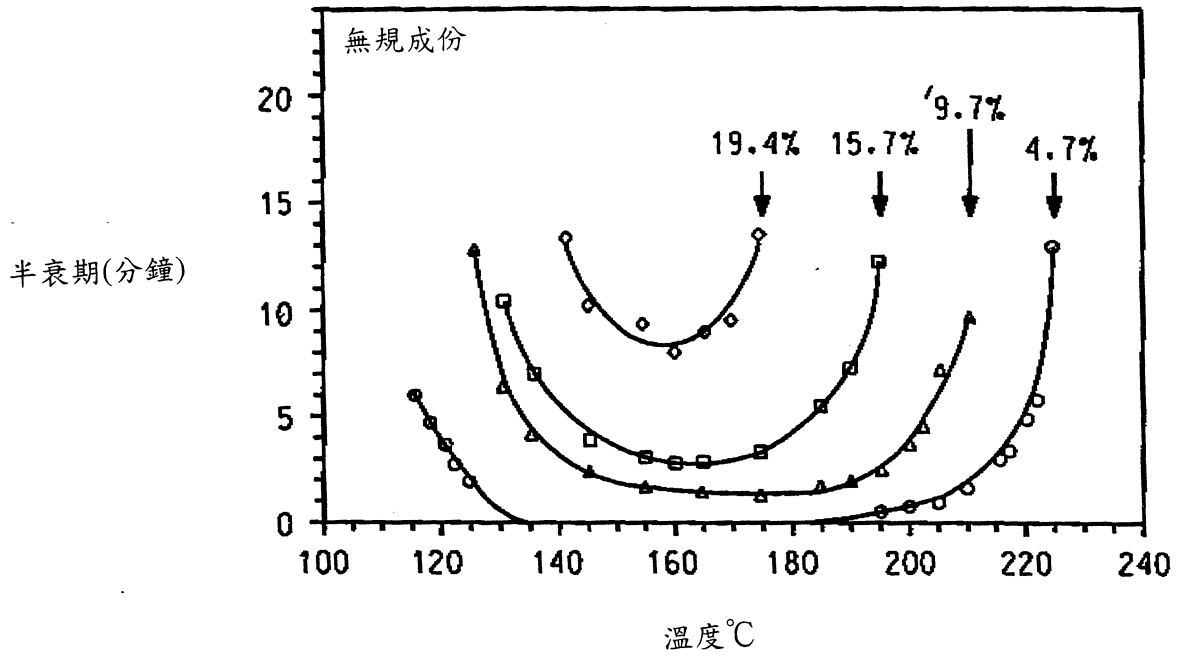


圖 4

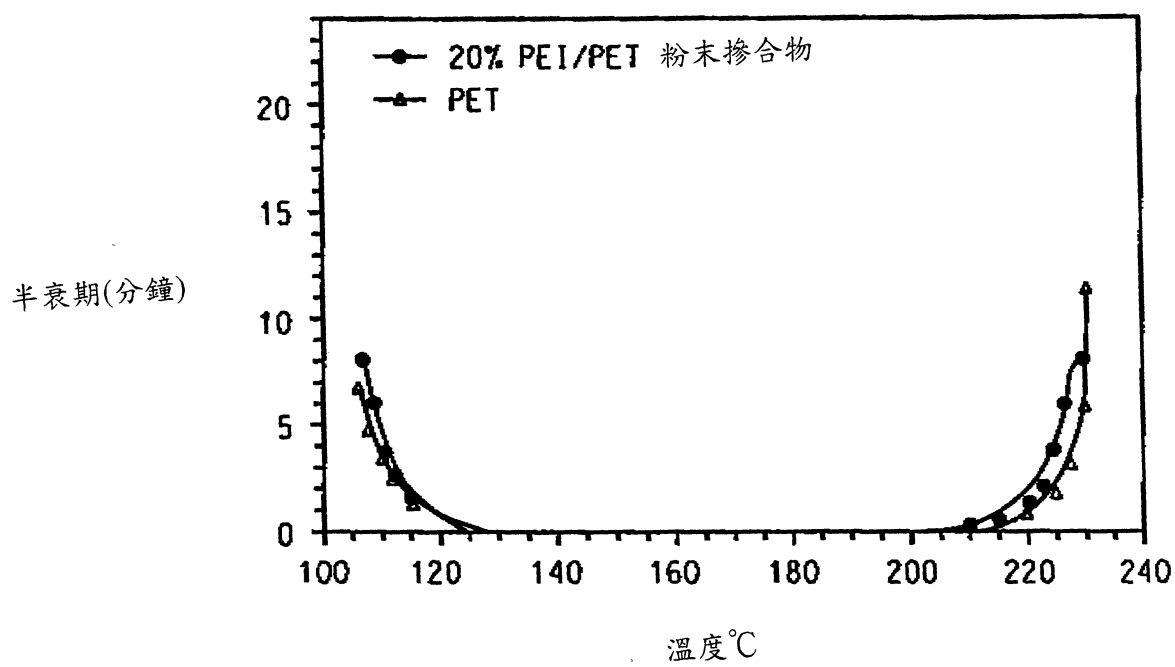


圖 5

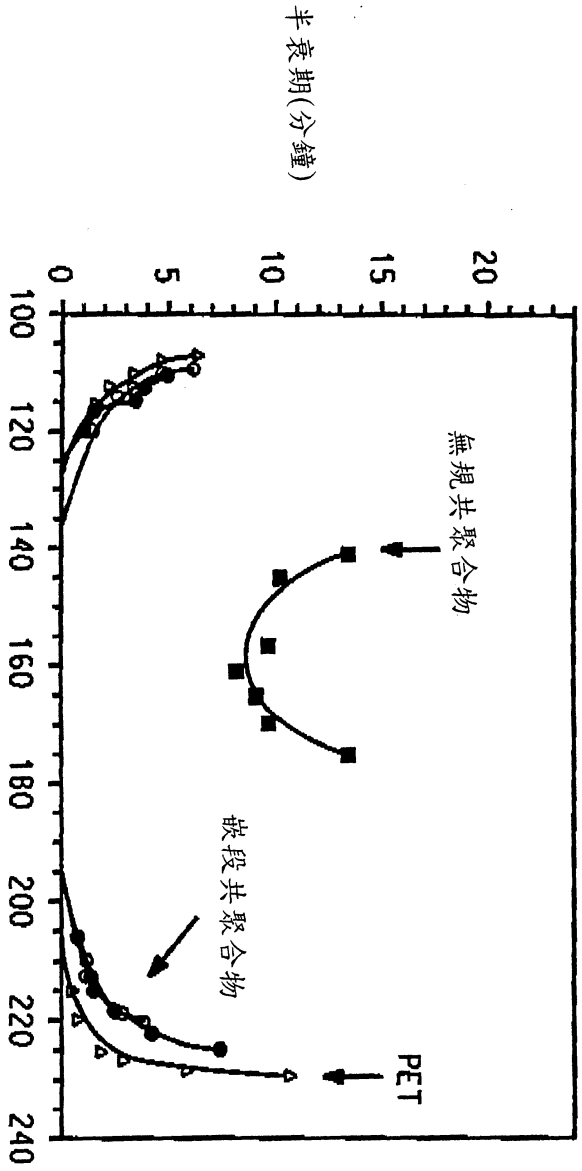


圖 6

- 16% PEI/8分支 PET
- 18% PEI/線性 PET
- △ PET
- ◆ 19.4% I/T 無規

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (2) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

34 混合操作器

36 震動結晶器顆粒形成器

38 顆粒液滴

40 高分子量共聚合物

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：