

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：

德國；2004/09/24；10 2004 046 771.4

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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：

發明所屬之技術領域

本發明係關於混合物、聚酯組成物、薄膜及其製造方法。

先前技術

例如，舉例來說，聚對苯二甲酸乙二酯等芳香族聚酯類為塑膠業中廣為人知的合成材料，在其他的應用當中，該合成材料係用於薄膜之製造。這些合成材料在經濟上的重要性必需儘可能使用最具成本效益的程序供其製備之用。為了提高該等薄膜的製造速度，經常都使用涉及帶有靜電電荷之聚酯熔融物的程序。這必須使該聚酯熔融物具有最低可能的電阻率以達到高的產品品質。而這經常藉著將金屬鹽類加入該熔融物而達到。舉例來說，EP 1 213 123 說明不同金屬鹽類對於押出薄膜的產品品質之影響。

這些聚酯薄膜具有合成材料會遭遇到低安定性的缺點。為了改良此安定性，最常使用磷化合物。若使用傳統磷酸衍生物，將會產生混濁狀態，而其對於該薄膜的光學外觀係不利的。

由 EP 0 403 664 已知除了鹼-及鹼土金屬鹽類以外還包含磷化合物的聚酯類。這些薄膜顯示出高度透明性。再者，這些薄膜具有高熱安定性，而且若藉由上述的程序製造，就可在高速下製造它們。然而，卻有以下的缺點，其中磷化合物經常都對健康有害並且可遷移到該薄膜以外。再

者，磷化合物非常昂貴。

大體而言，所有討論用於此應用方面的磷化合物都必須經由 FDA (食品及藥物管理局) 認證許可。

除此之外，在靜電學期刊，第 40 及 41 卷(1997 年)，第 735 至 740 頁，由 M C Zaretsky、J E Benson 發表之「使用偏壓的導電屏蔽物改良的靜電黏合(pinning)」公開內容有說明到組成物的押出特徵除了金屬鹽類以外還包括 EP 0 403 664 文件中說明的磷化合物。

發明內容

考量該技術的現況，本發明的目的在於藉由聚酯組成物可以特高速製造薄膜，而最後得到的薄膜應該顯現出高度熱安定性，伴隨著高度透明性。

同時該聚酯組成物應該可在特別有利的成本下製造。再者，該聚酯組成物應該可藉由習知類型的裝置轉變成聚酯薄膜。更進一步的要求為該薄膜應該，可能的話，不含任何對健康有負面影響的化合物。

本發明的目的還有應該可製造具突出的機械性質之薄膜，並且這些薄膜應該包含很小比例的低分子量不純物。

又另一個要求為該等薄膜應該帶有小量靜電電荷。

此外，該等薄膜應該顯現出高度持久性。特別是應該最起碼有機會改變該等薄膜的組成成分遷移結果的發展。

再者，最後產生的薄膜應該可再循環而沒有任何困難。

供解決這些目的與其他目的，其並未明確地指出但可

直接地由本文中導入並討論的相關物質衍生或推論得到，用之決定性步驟係藉著製得具有申請專利範圍第 1 項所有特徵的混合物而進行。以申請專利範圍第 1 項相關的專利申請專利範圍供給根據本發明這些混合物的有效變形保護。申請專利範圍第 15 及 16 項針對與該聚酯組成物及該薄膜相關的專利目的提供解決方法。

由於事實上混合物包含至少一種聚酯前驅物、至少一種鹼-及/或鹼土金屬鹽類、至少一種下列式(1)所示的膦酸酯



其中 R 獨立地表示含 1 至 60 個碳原子的基團而且 R' 表示含 1 至 20 個碳原子的連結基團，所以有可能在某個未必想得到的情況下製得可用於具高度耐熱性及透明度的聚酯薄膜之製造的聚酯組成物，並且依此方式可在高速及低成本下製造該薄膜。

同時，可獲得許多其他的優點。當中，這些優點包括下列各項：

本發明的聚酯組成物可運用習知的裝置大規模地並且在低成本下加工成薄膜。

再者，相對於該機械的運行速度，根據本發明的薄膜可大規模地製造而給予特別低比例的廢棄物。

此外，根據本發明製得的薄膜帶有小量靜電電荷，其特徵為有對於許多應用而言該小量靜電電荷係有利的或必須的。

根據本發明的薄膜之特徵為非常低的濁度。再者，根據本發明的聚酯組成物可加工成特別薄的膜同時維持很小量的廢棄物。

此外，根據本發明製得的薄膜顯現出極低含量的不純物並且該薄膜可輕易地再循環。

再者，根據本發明的聚酯組成物及利用該聚酯組成物製成的薄膜不含由於健康理由而遭反駁的材料。

根據本發明的薄膜涉及至少一種芳香族前驅物的使用。在本文中，術語「聚酯前驅物」可廣泛的解釋。除了使至少一種任意的芳香族二羧酸或至少一芳香族二羧酸酯與至少一種適合的烷二醇起反應的組成物以外，該術語也包含具有 500 至 10,000 克/莫耳的低分子量之其他前驅物聚合物或可縮合成更高分子量之具有大於 10,000 克/莫耳分子量的聚酯類，該分子量表示方式指的是重量平均值。

習知的芳香族二羧酸類包括對苯二甲酸、異苯二甲酸及 2,6-萘二羧酸。當中，習用的烷二醇類包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇及/或 1,4-環己二醇。

可由聚酯前驅物製得的芳香族聚酯類在此產業中眾所周知。當中，這些包括聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯及/或聚萘二甲酸乙二酯，而較佳為對苯二甲酸乙二酯及聚對苯二甲酸丙二酯。

除了前述聚酯類的均聚物之外，也可使用共聚物，藉以在此可使用前述二羧酸類的混合物。再者，這些共聚物可包含其他的二羧酸類或羧基羧酸類，例如，舉例來說，

1,4-環己二羧酸、己二酸及對-羥基苯甲酸。

總計該混合物中的聚酯前驅物比例，較佳地，為至少 70，更佳地至少 80，而特佳地相對於該混合物的總重量最小量為 90 重量%。

再者，該混合物包含至少一種鹼-及/或鹼土金屬鹽類。這些化合物早已廣為人知。在該等鹼金屬當中較佳為鋰、鈉及鉀，特別是鋰。較佳的鹼土金屬包括鎂及鈣，而且與鹼金屬相比，優先使用鹼土金屬。

根據本發明之一特別形態，使用可溶於水中的鹼-及/或鹼土金屬鹽類。在 25°C 的溫度下，總計溶解度較佳為至少 1 克/公升，而且特佳為最小量 5 克/公升。這些鹽類早已廣為人知，藉以可使用前述金屬的羧酸鹽類及氫氧化物而且，適當的話，鹵化物。

特佳的化合物包括四水合醋酸鎂、水合醋酸鈣、三水合醋酸鈉、氧化鎂、六水合氯化鎂、氯化鈉、醋酸鉀、十水合鈉、單水合磷酸氫鈉、四水合檸檬酸鋰、氫氧化鋰、氯化鈣、二水合(四水合)氫化鈣、氯化鉀及單水合醋酸鋇。

前述的鹼-及/或鹼土金屬鹽類可單獨地或以混合物的形式使用。

該鹼-及鹼土金屬鹽類可，特別是，作為澄清溶液，藉以使這些溶液以「懸液計濁度單位」(NTU)的方式測定時，較佳地顯現出等於 8 或更小的濁度。為了得到澄清的溶液，可以等這些鹽類與其他溶劑而且特別是有機溶劑，例如，舉例來說，乙二醇，混合之後，使這些鹽類溶解，特

別是，在水中。

相對於該聚酯前驅物的重量，較佳地該鹼-及/或鹼土金屬鹽類的製備總計達 1 至 1,000 ppm，特佳為 5 至 500 ppm。

再者，供聚酯化合物製備用之混合物包含至少一種下列式(1)所示的膦酸酯



其中 R 獨立地表示含 1 至 60 個碳原子的基團而且 R' 表示含 1 至 20 個碳原子的連結基團。

術語「含 1 至 60 個碳原子的基團」或「含 1 至 20 個碳原子的基團」係關於含 1 至 60 或 1 至 20 個碳原子的有機化合物之殘片。該基團包含芳香族、雜芳香族、脂肪族及雜脂肪族基團。除了碳-及氫原子以外，該雜芳香族或雜脂肪族基團可包含，特別是，氧-、氮-、硫-及磷原子。所稱的基團可為分支或非分支或環狀。

較佳的基團 R 包括含 1 至 20 個碳原子的環烷基、烷基或芳基，而特佳為烷基。較佳的芳基包括，特別是，苯基殘片、苯甲基殘片及萘基殘片。當中，特佳的烷基包括甲基-、乙基-、丙基-及丁基殘片。該環烷基包括，特別是，環己基。本文中特佳為甲基-、乙基-、丙基-及丁基殘片。

較佳地式(I)中的基團 R' 表示含 1 至 8 個碳原子的環伸烷基-、伸烷基-或伸芳基，而特佳為 1 至 6 個碳原子。這些包括，特別是，環伸己基-及伸苯基，連同亞甲基、伸乙基、伸丙基及伸丁基，而伸烷基比伸芳基更佳。較佳地式

在以下各例中，相對於該溶液的總重量，較佳地，有機溶劑類與根據式(I)之磷酸衍生物的溶液包含至少 50%，而且更佳地最小量 60 重量%的有機溶劑，以及，較佳地，至少 1%，而且較佳地至少 8 重量%之根據式(I)所示的磷酸衍生物。

較佳地，有機溶劑類、水鹼-及/或鹼土金屬鹽類及根據式(I)所示的磷酸衍生物之溶液包含至少 0.5 重量%，而且更佳地至少 3 重量%的水；至少 0.5 重量%，而且更佳地至少 3 重量%的鹼-及/或鹼土金屬鹽類；至少 0.5 重量%，而且更佳地至少 3 重量%之式(I)所示的磷酸衍生物及至少 50 重量%，而且更佳地 60 重量%的有機溶劑。

特佳為使用乙二醇充當有機溶劑或可釋放出乙二醇的化合物。

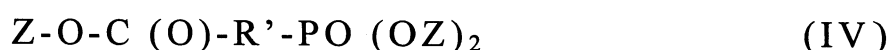
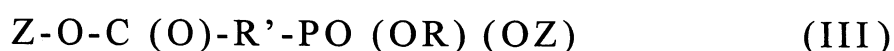
除了前述的組成成分之外，欲用於聚酯前驅物之製備的混合物可包含分支劑。當中，可根據本發明使用的較佳分支劑包括含以下至少三個官能基的衍生物，例如三苯六甲酸、焦苯六甲酸或例如三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、甘油或對應的羥基酸類等三-雙六價醇類等。特佳的分支劑為季戊四醇。

相對於該聚酯前驅物的總重量，該混合物可包含，較佳地，1 至 300 ppm 但更佳地 50 至 250 ppm 的分支劑。

根據本發明的混合物可包含習慣用量，相對於該混合物的總重量，較佳地 0 至 5 重量%，較佳地 0 至 1 重量%，的其他添加物，例如觸媒、安定劑、防靜電劑、耐燃劑、

染料、染料接受改質劑、光安定劑、有機亞磷酸鹽、光學增亮劑、填料及消光劑，特別是，二氧化矽、氧化鋁及礬土。

根據本發明的混合物皆可使用，特別是，供聚酯組成物的製備之用。這涉及轉化混合物，藉以使至少一種式(I)所示的膦酸酯與該聚酯前驅物起反應。假設在此情況下形成共會鍵使得最後產生的聚酯可包括下列式(II)、(III)及/或(IV)所示的基團



式中 Z 為聚酯殘片，R' 為含 1 至 20 個碳原子的連結基團，而且 R 獨立地為含 1 至 60 個碳原子的基團或氫原子，但不得將此說明視為限制的性質。在此該聚酯殘片為可藉由該聚酯前驅物的縮合得到的基團。

該聚酯組成物的製備可藉著使用任何習知的程序而進行。該聚酯的製備可藉著使二醇與例如，舉例來說，對苯二甲酸二甲酯等二酯或對苯二甲酸起反應而以連續的方或批次的方式進行。本文中較佳為使用酸，例如對苯二甲酸。該直接產物為二羧酸酯，而當其於減壓下蒙受提高的溫度作用時會以一或多個階段聚縮合，釋放出二醇及水。

大體上，使用觸媒供此反應之用，例如，舉例來說，供內部酯化步驟用之鈦、錳、鎂、鈣、鋰、鈷及/或鋅；舉例來說，供酯化用之銻、鈦、鍺及/或錫的化合物以及，舉

例來說，供聚縮合用之銻、鈦、鉛、鋳、鋅及/或錫的化合物或沸石。在本文中，相對於該聚酯前驅物，使用，舉例來說，上達 500 ppm 的普通量之觸媒。

該添加物，特別是，鹼-及/或鹼土金屬鹽類連同該磷酸酯可在該聚縮合反應一開始時就添加。該添加物也可在後續階段時添加至該反應。該添加物可分別地或全部同一時間填入。

根據本發明的較佳具體例，該磷酸酯就在該酯化混合物已經酯化至少 50%，特別是，70%之時添加。特佳為酯化程度在 80 與 99%之間的範圍，而特佳為 92 與 98%之間。此酯化的程度(U)可藉著使用此方程式 $U = (V_z - S_z) * 100 / V_z$ ，由該反應混合物的皂化數(V_z)及酸數(S_z)計算得到。該皂化數係藉著利用內含氫氧化鉀的正丙醇/乙二醇(8:2)皂化及電位滴定而測得，而該酸數係藉著在二甲基甲醯胺中電位滴定而測得。

供該聚酯組成物的製備之用的進一步細節得由下列來源中看到，聚合物科學及工程百科全書，第 12 卷，第二版，第 195 至 210 頁、EP 0 921 145、US 4,113,704 及 DE-OS 198 41 375。

大體上，該組成物中的聚酯在 25°C 下的酚/二氯苯(6:4)中測量(25 毫升的溶液中含 125 毫克的聚酯)，會顯現出介於 0.5 與 0.8 之間的固有黏度，較佳地 0.56 與 0.70 分升/克之間。

相對於該組成物的重量，該聚酯組成物中的鹼-及/或

鹼土金屬鹽類之相對金屬比例在，較佳地，5 與 1,000 ppm 之間，而特佳地在 10 與 500 ppm 之間。

相對於該組成物的重量，在該聚酯組成物中的磷原子比例在，較佳地，5 與 500 ppm 之間，而特佳地在 10 與 250 ppm 之間。

較佳地，根據本發明的聚酯組成物將顯現出以「懸液計濁度單位」(NTU)表示等於或小於 12 的濁度，特別是等於或小於 8。

再者，根據本發明的聚酯組成物將顯現出極低的電阻率。較佳地，若以配置測量裝置的不銹鋼單元證實熔融物的能力之方式測定該電阻率時，此電阻率最多 10^8 歐姆 x 公分，特別是，最多 5×10^7 歐姆 x 公分。

除此之外，根據本發明的聚酯組成物將顯現出高耐熱性。較佳地，若在上達 300°C 的溫度作用下藉由溫度記錄器分析測量時，該熱氧化性安定性總計為至少 30%，而且更佳地至少 50%。

根據本發明的聚酯組成物將顯現出，較佳地，極小含量的污染物，特別是，乙醛。較佳地相對於該組成物的重量，該乙醛的比例總計為最大量 150 ppm，更佳為最大量 100 ppm，又更佳為最大量 50 ppm。

該聚酯組成物可加工成粗粒。再者，舉例來說，直接地由製備方法得到的聚酯熔融物可加工成薄膜。

由該聚酯組成物形成薄膜的製備亦為眾所周知並且在本文中可參照下列來源，聚合物科學及工程百科全書，

第 12 卷，第二版，第 195 至 210 頁及 US 2,823,421。

要由聚酯組成物製備薄膜，較佳為使用該聚酯以靜電的方式充電以增加該聚酯對冷卻輓的黏附力之程序。此程序即為此技藝現行的方式。下列來源當中有說明較佳的變形，EP-0 707 940 及前述的靜電學期刊中，第 40 及 41 卷(1997 年)，第 735 至 740 頁，「使用偏壓的導電屏蔽物改良的靜電黏合(pinning)」公開內容。

該聚酯組成物習慣經由噴嘴以熔融態押出於大體上顯示 60 與 80°C 之間的溫度之滾筒上。這經常都能形成非晶形聚酯薄膜。若所加工為含聚對苯二甲酸乙二酯的熔融物，該聚酯熔融物的溫度大體上在 270 與 310°C 之間。

就在離開第一個滾筒時，亦即在張力施於該薄膜之前，該薄膜的結晶度大體上都小於 5%，較佳地等於或小於 1%，特別是，等於或小於 0.5%。

藉著在滾筒上牽引該聚酯熔融物而測得該薄膜的厚度可介於廣大的數值範圍以內，實際值取決於該薄膜所欲的用途並且藉由施於縱向及橫向的拉伸力而測定。大體上，該薄膜的厚度介於 3 與 500 微米之間並且較佳地，在 6 與 300 微米之間。

該聚酯熔融物填在上面的滾筒之旋轉速度通常介於 80 與 140 公尺/分鐘之間並且較佳地在 90 與 120 公尺/分鐘之間。

最後可依縱向(亦即機械的方向)拉伸最後產生的薄膜。大體上，在 70 與 100°C 之間的溫度下依縱向拉伸該薄

膜並且，較佳地，在 85 與 90°C 之間。

該拉伸因子介於，較佳地，2 與 6 之間，而特佳為 3 與 5 之間，此係取決於該拉伸操作為單相或多相活動。

較佳地，拉伸藉著將該聚酯熔融物填到滾筒上而製得的薄膜同時在 200 與 600 公尺/分鐘之間的速度下行進，特佳為 270 與 400 公尺/分鐘之間。

在此步驟之後該薄膜顯示出介於 10 與 25%之間的結晶度，而特佳為 15 與 20%之間。

依此方式得到的薄膜可用於製造供包裝目的用之印刷用紙。

再者，依縱向拉伸之後，該薄膜可於另一個步驟中進行橫向拉伸，亦即橫越製造的方向。

較佳地，該薄膜藉以橫向拉伸的因子介於 2 與 5 之間而且，更佳地，在 3 與 4 之間。大體上，該薄膜係於 90 與 120°C 的溫度下橫向地拉伸，但較佳地在 100 與 120°C 之間。

依橫向拉伸之後，該薄膜顯示，較佳地，20 與 45%之間的結晶度而且，更佳地，在 30 與 40%之間。

在其他應用方面，依此方式製得的薄膜可作為包裝材料，特別是，供收縮包裝的目的之用。

此外，該薄膜也可進行熱安定化步驟，所以加熱到 150°C 或 190°C 的溫度該薄膜也只會非常細微地收縮。為達此將該橫向拉伸的薄膜加熱到 180 與 220°C 之間的溫度數秒。這將造成結晶度提高到約 50%。

由本發明相關的程序製得的薄膜可用於所有傳統薄

膜使用的應用領域。因此它們可用於，舉例來說，在食品工業及機械領域中，供包裝用途之用，藉由資料儲存，例如縮影膠片、磁帶等，供攝影之用，及例如熱寫紙等列印應用。

大體上，由現在的程序製得的薄膜厚度在 1 與 350 微米之間，而實際厚度取決於所欲的應用。因此，供包裝膜用之厚度在 6 與 250 微米之間，供攝影膠片用為 50 至 175 微米，供縮圖膠片用為 100 至 200 微米，供馬達及發電機用之絕緣膜用為 250 至 350 微米，而電容器製造中使用的薄膜厚度介於 1 至 5 微米的範圍內。

根據本發明的薄膜，薄的時候，較佳地顯現出低的失誤率。較佳的薄膜包含至多 1,100，更佳地，至多 900 個缺陷，特佳地，至多 600 個缺陷大於每平方公尺 50 微米。這些結果也可利用較佳地具有至多 250 微米厚度的薄膜達成，而特佳為 30 微米。

以下本發明藉由實施例及比較例的方式加以說明而不會使本發明受限於這些實施例及比較例。

實施方式

添加物之製備

1.1 由 Riedel de Haen 公司生產之乙二醇(EG)中含 $\text{Mg}(\text{Ac})_2$ 之 10 重量%溶液的製備($\text{醋酸鎂}(\text{Mg}(\text{Ac})_2 \times 4\text{H}_2\text{O})$)

此溶液無法製成澄清的形態。無論該溶液被製成熱的或冷的，總是會顯現乳白色混濁。若先使醋酸鎂溶於水中

(1 : 2)然後利用 EG 稀釋製造 10%的醋酸鎂含量(在室溫下)，該溶液將維持澄清並且無色。若在迴流下沸騰，該溶液將顯現乳白色混濁。

以室溫下製備之水/乙二醇中含醋酸鎂的澄清溶液與經選擇的磷化合物之乙醇系溶液一起用於進一步的混合試驗。

1.2 下列 EG 中含各別濃度 10 重量%的磷化合物之澄清溶液的製備：

磷酸；

由 Rhodia Consumer Specialities 公司生產的羧乙基膦酸(CEPA)

由 Rhodia Consumer Specialities 公司生產的三乙基膦酸根醋酸酯(TEPA)

由 ON-CHEM 公司生產的三乙基膦酸根丙酸酯(TEPP)；

由 Masso 公司生產的 -三乙二醇磷酸酯(TEGPA)

1.3 將水/二醇的 $Mg(Ac)_2$ 溶液加入經選擇的磷化合物之乙醇溶液

以下表 I 中顯示在室溫(20°C)及迴流條件(RF)下進行的那些之混合試驗結果；

表 I 混合試驗

	Mg(Ac) ₂ 溶液, 20°C	Mg(Ac) ₂ 溶液, RF
磷酸	混濁 → 沈澱物	沈澱物
CEPA	隔夜變得混濁	混濁的
TEPA	澄清的	澄清的
TEPP	澄清的	澄清的
TEGPA	澄清的	混濁的

由表 I 可見到無論磷酸或羧乙基膦酸(CEPA)都不適於製造供該聚酯方法中的配藥溶液用之安定混合物。另外，該磷酸酯 TEGPA，一種習用於 PET 方法中的磷安定劑，將導致混濁及與醋酸鎂的沈澱作用。只有該膦酸酯類 TEPA 及 TEPP 與醋酸鎂即使在迴流條件下都能形成澄清的二醇溶液。

比較實施例 1

為了製備該聚酯組成物而使用下列設備：含有供酯化用的蒸餾管及冷凝管、冷卻阱以及供預聚縮合及聚縮合階段用之真空下操作的設備之 10 公升實驗室壓力鍋。

以該設備裝載 5.170 克的酯化產物、200 ppm 的銻(相對於該聚酯)及 30 ppm 的磷(呈現由 Rhodia Consumer Specialities 公司製成的三乙基膦酸根醋酸酯形態(TEPA))。該酯化產物為具有 97.40% 的轉化率及 240.9°C 的熔點(DSC)之對苯二甲酸乙二酯前驅物。該銻以二醇溶液中

含三醋酸銻(2 重量%)的形態添加。該 TEPA 以在乙二醇中的 10 重量%溶液的形式添加。

在起初的空間中，藉由氮氣使該設備保持鈍性。然後將該混合物加熱至 250°C。依照表 2 中說明的溫度-壓力計畫進行預聚縮合及聚縮合。達到 0.63 分升/克的固有黏度時停止縮合作用。

表 2

區段 編號	時間 [分鐘]	產物溫度 [°C]	壓力 [毫巴]
1	0	250	1,000
2	40	270	1,000
3	50	270	200
4	75	270	200
5	80	270	50
6	100	270	50
7	105	270	10
8	110	271	1
9	200	280	1
10	終點	280	1

最後產生的聚酯組成物之比例根據以下分析程序決定，而且將得到的數據連同聚縮合時間示於表 3 中。

在 25°C 下測量 500 毫克聚酯在 100 毫升的酚與 1,2-二

氣苯(以重量份計 3:2)之混合物中的溶液之固有黏度(I.V.)。

在該聚酯中的二乙二醇(DEG)之測定，在 200°C 下的彈管(bomb tube)中，在含 1 克聚酯的 30 毫升甲醇中添加 50 毫克/公升的醋酸鋅之前期甲醇分解作用之後，藉由氣體層析法進行。

聚酯在鄰-甲酚與氯仿的混合物(以重量份計 70:30)中之溶液的 COOH 端基濃度使用溴麝香草酚藍，利用 0.05 N 氫氧化鉀乙醇溶液，藉由光度計滴定測得。

藉由 Hunter 技術進行色度值 L 及 b 的測量，其中

$$L = 10 \cdot \sqrt{Y} \quad \text{及}$$

$$b = \frac{7.0}{\sqrt{Y}} (Y - 0.8467 \cdot Z)$$

該聚酯細屑先在 135+/-5°C 的乾燥箱中結晶化一個小時的時段。然後在三區色彩測量裝置中測定色度值，其中利用三個覆著紅-、綠-及藍濾色片的光學單元評估該聚酯樣品的色調(X-、Y-及 Z-值)。使用 Hunter 公式進行此評估。

藉著在密封容器中加熱而自該聚酯驅除乙醛，之後藉由氣體層析技術測定該容器由氣體佔據的空間中之乙醛含量，而其涉及頂部空間分析(利用 FID 及頂部空間注入系統 HS40，Perkin Elmer 公司；載體氣體為氮氣；該管柱為 1.5 公尺的不銹鋼，填充材料：PorapakQ，80 至 100 目；樣品量為 2 克，加熱溫度：160°C，加熱時段：90 分鐘)。

在「懸液計濁度單位」(NTU)中的濁度量測係以 DIN 標準 38404，第 2 部分，中說明之用於水的類似方法，按

照美國專利案編號 4 198 161 在直徑 22.2 毫米的試管中，使用由 Hach 公司製造的 XR 型懸液計，藉由聚酯在酚/1,2-二氯苯(以重量份計 3：2)中的 10 重量%溶液進行。測量散射光的強度並且在扣除溶劑的數值(約 0.3 NTU)之後再與福馬林標準溶液作比較。

玻璃點、結晶點及熔點的測量如下：

使 7 至 9 毫克的聚酯樣品在示差掃描式彈卡計(DSC)的鋁坩堝中及氮氣環境的作用下，在 310°C 下加熱 1 分鐘；在鋁板上冷卻該樣品並將烘箱溫度降至 35°C。冷卻過的樣品在連續階段中在 10 K/分鐘下加熱達 300°C，而且在此程序期間，測量玻璃轉移溫度 T_g 、結晶溫度 T_k 及熔點 T_m 。

濾網試驗進行如下：

使 2 至 3 公斤預先乾燥的聚酯材料通過在 290°C 溫度下之仰賴壓力的速度控制之實驗室押出機並且通過正規網目尺寸 15 微米的濾網，並且經過 60 分鐘的時段測定該濾網處的壓力增量。

濾網數值 F_w 由下式計算得到：

$$F_w = A \times (P_e - P_b) / M \text{ [巴} \times \text{平方公分/公斤]}$$

P_e - 試驗結束時的壓力，以巴為單位

P_b - 試驗開始時的壓力，以巴為單位

M - 所加工的聚合物量，以公斤為單位

A - 濾網表面積，以平方公分為單位

薄膜中可見的缺陷之決定：

使該聚合物在實驗室押出機中熔融。經由平口噴嘴押出厚膜，而其係藉助於淬鍊過的冷卻滾筒加工成薄膜。使此薄膜通過光學檢查系統，其中藉由裝配影像處理電腦(由 OCS, Optical Control Systems GmbH 公司製造的 FS 5)之特殊的數位高速管線感應器來測定該薄膜缺陷。測得的缺陷之評估藉著將不純物評估成指定的光度及類型分類而進行。結果以大於 50 微米/平方公尺的可見缺陷之平均數目表示。

該聚酯的導電性利用含電極之專門開發而成的不銹鋼單元及含測值數位顯示幕的附帶量測設備測定。程序涉及在 10 K/分鐘的階段中將該聚合物樣品加熱到 270°C，然後，經過 10 分鐘的穩定態時間之後，在另一個 10 K/分鐘的階段中加熱達 300°C。該導電度以 $\mu\text{S}/\text{分鐘}$ 為單位進行測量並且使用個別單元常數轉化成歐姆-公分。

實施例 1

實施例 1 以比較實施例 1 的等效方式進行，但不添加鎂及 TEPA。而是，22.8 克含 10 重量%醋酸鎂的水二醇溶液，該醋酸鎂事先已經溶在水中(1:2)，然後再與乙二醇混合(與添加物的製備相比，有添加 TEPA)。接著添加 11.9 克三乙基膦酸根丙酸酯的二醇溶液，而其包含 10 重量%由 ON-Chem 公司製造的三乙基膦酸根丙酸酯(TEPP)。

以對應的方式將 50 ppm 的鎂及 30 ppm 的磷(各自相對於該聚酯前驅物而言)加到該聚酯前驅物。

根據上述的程序分析由聚縮合製得的聚酯組成物。

最後得到的數據在表 3 中作說明。

比較實施例 2

比較實施例 2 以實施例 1 中使用的等效方式進行，但是未進行 TEPP 的添加。而是，添加 19 克含 10 重量%由 Masso 公司製造之 1,2,3-三乙二醇磷酸酯(TEGPA)的二醇溶液。以類似的方式將 50 ppm 的鎂及 30 ppm 的磷，各自相對於該前驅物階段，加到該聚酯前驅物。

根據上述的程序分析由聚縮合製得的聚酯組成物。

最後得到的數據在表 3 中作說明。

比較實施例 3

比較實施例 3 以比較實施例 2 中使用的等效方式進行，但是未進行 TEGPA 的添加。而是，添加 4.9 克含 10 重量%磷酸的二醇溶液。以類似的方式將 50 ppm 的鎂及 30 ppm 的磷，各自相對於該前驅物階段，加到該聚酯前驅物。

根據上述的程序分析由聚縮合製得的聚酯組成物。

最後得到的數據在表 3 中作說明。

實施例 2

實施例 2 以實施例 1 中使用的等效方式進行，但是相對於該聚酯添加 200 ppm 的銻。該銻係以三醋酸銻在二醇溶液(2 重量%)中的形態添加。以對應的方式將 50 ppm 的

鎂及 30 ppm 的磷(各自相對於該聚酯前驅物)加到該聚酯前驅物。

根據上述的程序分析由聚縮合製得的聚酯組成物。

最後得到的數據在表 3 中作說明。

實施例 3

實施例 3 以實施例 2 中使用的等效方式進行，但是未進行 TEPP 的添加。而是，添加 11.2 克含 10 重量% TEPA 的三乙基膦酸根醋酸酯之二醇溶液。以類似的方式將 50 ppm 的鎂及 30 ppm 的磷，各自相對於該前驅物階段，加到該聚酯前驅物。

根據上述的程序分析由聚縮合製得的聚酯組成物。

最後得到的數據在表 3 中作說明。

實施例 4

實施例 4 以實施例 3 中使用的等效方式進行，但是添加 100 ppm 的鎂及 60 ppm 的磷，各自相對於該前驅物階段。

根據上述的程序分析由聚縮合製得的聚酯組成物。

最後得到的數據在表 3 中作說明。

實施例 5

實施例 5 以實施例 3 中使用的等效方式進行，但是，額外地，添加 125 ppm 的季戊四醇。

根據上述的程序分析由聚縮合製得的聚酯組成物。

最後得到的數據在表 3 中作說明。

表 3

		比較 實施 例 1	實施例 1	比較 實施 例 2	比較 實施 例 3
添加物	單位				
來自 SbAc ₃ 的 銻	ppm	200	-	-	-
季戊四醇	ppm	-	-	-	-
來自醋酸鎂的 鎂	ppm	-	50	50	50
來自磷酸的磷	ppm	-	-	-	30
來自 TEPA 的 磷	ppm	30	-	-	-
來自 TEPP 的 磷	ppm	-	30	-	-
來自 TEGPA 的 磷	ppm	-	-	30	-
分析					
聚合時段	分鐘	175	206	215	232
黏度	分升/克	0.62	0.627	0.63	0.597
二乙二醇	重量%	1.56	1.71	1.73	2.01
-COOH 端基	毫莫耳/公 斤	14/14	39/41	37/38	43/46

L, 碎屑晶體	-	73.8	81.6	85.7	79.7
a 碎屑晶體	-	-1	-1.8	-2.2	-2.0
b 碎屑晶體	-	-0.5	4.9	5.5	6.3
乙 醛	ppm	81	79	86	107
濁 度	NTU	5.5	3.2	11.2	28.9
玻 璃 點	°C	79.1	78.3	79	78.2
結 晶 點	°C	135.9	135.2	134.1	133.4
熔 點	°C	254	253.3	252.3	253.0
濾 網 試 驗	巴 *	3.4	12.1	8.9	237

平方公分 /

公斤

比較	實施例	比較	實施
實施	1	實施	例 3
例 1		例 2	

添 加 物	單 位
-------	-----

缺陷 > 50 μm	1/平方公尺	479	1042	941	13562
------------	--------	-----	------	-----	-------

導電度	10 ⁷ 歐姆 * 公	90	9.6	13.8	65
-----	------------------------	----	-----	------	----

分

表 3 (續)

		實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	實施例 5
添加物	單位				
來自 SbAc ₃ 的 銻	ppm	200	200	200	200
季戊四醇	ppm	-	-	-	125
來自醋酸鎂的 鎂	ppm	50	50	100	50
來自磷酸的磷	ppm	-	-	-	-
來自 TEPA 的 磷	ppm	-	30	60	30
來自 TEPP 的 磷	ppm	30	-	-	-
來自 TEGPA 的 磷	ppm	-	-	-	-
分析					
聚合時段	分鐘	151	146	117	129
黏度	分升/克	0.615	0.619	0.599	0.619
二乙二醇	重量%	1.69	1.76	1.73	1.72
-COOH 端基	毫莫耳/公 斤	24/25	25/26	26/27	24/26
L, 碎屑晶體	-	74.1	73.6	74.6	74.2

a 碎屑晶體	-	-1.2	-0.4	-1.3	-1.0
b 碎屑晶體	-	0,5	0,5	-0,1	0,8
乙 醛	ppm	88	85	86	-
濁 度	NTU	9.9	7.3	7.8	5.0
		實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	實施例 5
添 加 物	單 位				
玻 璃 點	°C	78.3	78.2	78.4	78.3
結 晶 點	°C	137.2	137.3	137.1	136.9
熔 點	°C	254.2	253.2	253.0	254.1
濾 網 試 驗	巴 *	11.2	2.1	2.3	4.2
	平方公分 / 公斤				
缺 陷 > 50 μm	1/平方公尺	883	379	435	530
導 電 度	10^7 歐姆 * 公 分	6.0	4.5	4.0	4.5

由獲得的數據顯示根據本發明的聚酯組成物顯現出高導電度及低濁度。再者，在濾網試驗方面也有優點。令人驚訝的是衍生自本發明的優點可隨著分支劑的添加而增加。因此可降低聚合時間及濁度。

以含有雙螺桿押出機 BT-55-33d、BEMATEC 100 微米濾網、EDIPET 噴嘴、含輔助捲繞器的線纜插銷(0.12 毫米)的製膜設備將依此方式製備的聚酯類加工製成薄膜。牽引

速度分 10 個步驟由 40 增加至 110 公尺/分鐘。

以實施例 2 至 5 中引述的材料相對於比較實施例 1 用的材料做試驗。在該例中，根據本發明的聚酯之牽引速度可提高 25 至 30%。

五、中文發明摘要：

本發明係關於包含至少一種聚酯前驅物及至少一種鹼-及/或鹼土金屬鹽之混合物，其中該混合物包含至少一種下列式(I)所示的膦酸酯



其中 R 獨立地表示含 1 至 60 個碳原子的基團而且 R' 表示含 1 至 20 個碳原子的基團。再者，本發明係關於可由該等混合物及製造的聚酯組成物及最後產生的聚酯薄膜。

六、英文發明摘要：

The present invention relates to mixtures comprising at least one polyester precursor and at least one alkali- and / or alkaline-earth metal salt where the mixture contains at least one phosphonic acid ester of the Formula (I)



where independently R represents a group with 1 to 60 carbon atoms and R' represents a group with 1 to 20 carbon atoms. Furthermore, the present invention relates to the polyester compositions which can be produced from the mixtures and to the resulting polyester films.

七、指定代表圖：

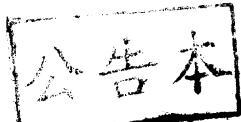
(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



其中 R 獨立地表示含 1 至 60 個碳原子的基團而且 R' 表示含 1 至 20 個碳原子的連結基團。



發明專利說明書

96.12.27

(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：094/25-190

※ 申請日期：94.07.25

※IPC 分類：

C08G 63/16 (2006.01)

C08K 5/53 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

混合物、聚酯組合物、薄膜及它們的製造方法

MIXTURE, POLYESTER COMPOSITION, FILM AND
PROCEDURES FOR THEIR MANUFACTURE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

魯吉濟馬股份有限公司 / LURGI ZIMMER GMBH

代表人：(中文/英文)

1. U·史汪 / U. Schwalm; 2. U·伯格 / U. Berger

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國梅茵河畔法蘭克福市 60295·魯吉阿利 5 號

Lurgiallee 5, 60295 Frankfurt am Main, Germany

國 籍：(中文/英文) 德國 / Germany

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 布立基塔·鄂圖 / OTTO, BRIGITTA

2. 艾哈特·西戴爾 / SEIDEL, ECKHARD

3. 卡爾·海茲·海爾得曼 / HELDMANN, KARL-HEINZ

國 籍：(中文/英文) 1.-3.德國 / Germany

I 中的基團 R' 表示亞甲基或伸乙基。

當中，特佳之具式(I)所示的磷酸酯類包括三甲基磷酸根醋酸酯、三乙基磷酸根醋酸酯(TEPA)、三丙基磷酸根醋酸酯、三丁基磷酸根醋酸酯、三乙基磷酸根丙酸酯(TEPP)、三甲基磷酸根丙酸酯、三丙基磷酸根丙酸酯及三丁基磷酸根丙酸酯。

較佳地，相對於該聚酯前驅物的重量，對應於式(I)所示的磷酸酯以 2 與 1,000 ppm 之間的比例使用，較佳地 10 與 500 ppm 之間。

根據本發明的特定形態，根據式(I)所示的磷酸酯可以溶液的形式加入該聚酯前驅物。相對於該溶液的重量，較佳地這些溶液包含 0.1 與 20 重量%之間之根據式(I)所示的磷酸酯，特佳為 1 與 15 重量%之間，特別是，2 與 8 重量%之間。較佳的溶劑包括，特別是，有機溶劑類，而特佳為乙二醇。

特佳為將鹼-及/或鹼土金屬鹽類與磷酸酯之間的莫耳比設定於 1:0.1 與 1:2.0 之間，而且更佳地，1:0.5 與 1:1.5 之間。

令人驚訝的是若使鹼-及/或鹼土金屬鹽類溶於水中後再添加至少一種有機溶劑，然後再將整個都加入至少一種包含至少一種下列式(I)所示的磷酸酯及至少一種有機溶劑之混合物，就可獲得熱安定性、澄清溶液



其中 R 獨立地表示含 1 至 60 個碳原子的基團而且 R' 表示

含 1 至 20 個碳原子的連結基團。

因為含至少一種聚酯前驅物的混合物較佳地由此類溶液製備，所以此類溶液表示同樣屬於本發明的目之有用的由間產物。特別是，暴露於熱底下時，這些溶液將顯現出高度的安定性。

因為在迴流的情況下加熱時包括水及乙二醇的鹼土金屬鹽類溶液會變得混濁，所以這些溶液的安定性特別地令人驚訝。因此，舉例來說，利用乙二醇稀釋而製造含 10 重量%醋酸鎂的溶液之後的醋鎂水溶液若在迴流的情況下沸騰將變得混濁。

較佳地，等該鹼-及/或鹼土金屬鹽類首先溶於水中之後有機溶劑被添加。在此情況下較佳為將鹼-及/或鹼土金屬鹽類與水之間的重量的比設定在 2:1 與 1:10 之間，特佳地在 1:1 與 1:4 之間的比例。最後相對於該溶液的總重量，以該溶液包含至少 50%，較佳地最小量 60% 的比例，將此溶液加入至少一有機溶劑。相對於該溶液的總重量，鹼-及/或鹼土金屬鹽類在此溶液中的比例總計，較佳地，為至少 1 重量%而且，特別是最小量 8 重量%。

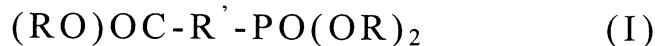
若在室溫下為澄清並且包含水及至少一有機溶劑之鹼土金屬鹽類的溶液在室溫下與有機溶劑及根據式(I)之磷酸衍生物的混合物混合可得到，令人驚訝地，含磷酸酯類之澄清並且安定的溶液，而該溶液即使在迴流條件下仍能保持安定。若進行成膜，最後產生的薄膜將具有製造期間及最終產物所需的性質。

十、申請專利範圍：17年5月7日修(更)正替換頁

1. 一種聚酯組成物的製造方法，包含下列各階段：

- A) 二羧酸與烷二醇之酯化或二羧酸酯與烷二醇之內部酯化；
- B) 使最後產生的二羧酸二烷酯預聚縮合成預聚縮合物；
- C) 使該預聚縮合物熔融聚縮合成聚酯；

其中一種混合物被進行聚縮合，該混合物包含至少一種聚酯前驅物及至少一種鹼金屬鹽及/或鹼土金屬鹽，及至少一種下列式(I)所示的膦酸酯

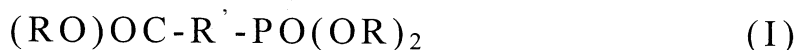


其中 R 獨立地表示含 1 至 60 個碳原子的基團而且 R' 表示含 1 至 20 個碳原子的基團，

其中該膦酸酯及該鹼金屬鹽及/或鹼土金屬鹽係以溶液的形態被添加，該溶液的獲得係將該鹼金屬鹽及/或鹼土金屬鹽溶於水中，之後將至少一種有機溶劑加入其中，接著再將包含該式(I)的膦酸酯及至少一種有機溶劑的第二混合物加入其中。

- 2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該式(I)中的基團 R 獨立地表示含 1 至 20 個碳原子的烷基或芳基。
- 3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該式(I)中的基團 R' 獨立地表示含 1 至 8 個碳原子的伸烷基或伸芳基。
- 4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該至少一種膦酸酯係選自三乙基膦酸根醋酸酯、三甲基膦酸根醋酸酯、三乙基膦酸根丙酸酯及三甲基膦酸根丙酸酯。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該聚酯前驅物係適於聚對苯二甲酸乙二酯及/或聚對苯二甲酸丙二酯之製造。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該混合物包含至少一分支劑。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬鹽為鎂-、鋰-、鈉-、鉀及/或鈣或鋇鹽。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該組成物包含至少 90 重量%之至少一種聚酯前驅物。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中相對於該聚酯前驅物的重量，該至少一種鹼-或鹼土金屬鹽的比例介於 10 與 500 ppm 之間。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中相對於該聚酯前驅物的重量，該至少一種具式(I)所示的磷酸酯之比例介於 10 與 500 ppm 之間。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該至少一種鹼-或鹼土金屬鹽對磷酸酯的比例介於 1 : 0.1 至 1 : 2.0。
12. 一種製備一溶液的方法，該溶液包含至少一種鹼金屬鹽及/或鹼土金屬鹽、至少一種有機溶劑及至少一種下列式(I)所示的磷酸酯



其中 R 獨立地表示含 1 至 60 個碳原子的基團而且 R' 表示含 1 至 20 個碳原子的連結基團，該方法包含將該鹼金屬鹽及/或鹼土金屬鹽溶於水中，之後將至少一種有機溶

17年6月8日修(更)正. 替換頁

(2008 年 6 月修正)

劑加入其中，接著再將包含該式(I)的膦酸酯及至少一種有機溶劑的一第二混合物加入其中，所獲得的溶液以「懸液計濁度單位」(NTU)測量顯現出等於或小於 8 的濁度。

13.如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該有機溶劑為乙二醇。