

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權

義大利

1994年5月27日 MI94A001090

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

本發明係關於一種自聚酯類和聚碳酸酯類製造可相容性熱塑性組成物之方法。

特別是指本發明係關於一種製造以聚酯類和聚碳酸酯類為基質之熱塑性聚合組成物之方法，若與各單獨的聚合物成份相比較，其具有改良之化學性、機械性和流變性等之組合。

已經發現熱塑性聚合材料具有廣泛之商業用途，因為其能藉由工業上的加工技術例如模製法、吹氣模製法、擠製成形法等等來製得大量之物品，而此等技術皆以能熟練地控制在熔融態之聚合物為基礎。許多此等材料具有特優的機械性、化學性、耐熱性和流變性等性質，例如剛性、韌性、高變形溫度、耐溶劑性與耐攻擊性劑、熔融態之流動性、高介電常數等等。

經常會發生的是具有一種或多種特優性質之聚材料會伴隨發生其他技術上的重要性質不足夠的情況，結果會不利地損害到材料的應用潛力。事實上，一種具有高度技術性價值的塑膠材料必須具有的特徵是能令人滿意地結合各種性質，使其能被加工且能使用於不同的環境和不同的情況下。

欲能符合此要求，近年來已經投入相當大量的研究工作於製備能顯示各單獨組成份之優點，同時也能補償彼等之缺點之包含兩種或多種聚合物之混合物(相關相成的效果)。然而，眾所皆知的是基於熱力學的理由，通常在具有不同結構之兩種聚合物之間的互溶性是非常有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

限的，因此所獲得的混合物是呈二相。而且也已經觀察到聚合混合物之最終性質基本上是視混合物本身之微形態結構而定。

熱塑性聚酯類，特別是指聚對酞酸乙二酯(縮寫為PET)與聚對酞酸二酯(縮寫為PBT)，和芳香族聚碳酸酯類(PC)，尤其是指以雙酚A為基質之聚碳酸酯類，各具有若干特優之性質且在過去已用於試圖獲得具有高度技術性價值之聚合混合物。

特別是指已經發現聚碳酸酯之抗大氣劑性是能藉由添加少量聚酯類(例如PET或PBT)而獲得改善。在另一方面，已經注意到藉由添加少量芳香族聚碳酸酯到PET中能製得產生改良之耐衝擊性。

前述該等混合物通常是無法顯示出具有優良性質之組合。甚至更複雜的是含有類似數量的兩種聚合物之聚碳酸酯-聚酯混合物的行為。關於此等不利的行為之一理由認為是衍生自聚碳酸酯類與聚酯類之物理-化學不相容性，其無法允許獲得一種聚合物在另一種聚合物中具有高度分散性。此特別是會發生於PET和以雙酚A為基質之聚碳酸酯類的混合物個例中，原則上此是令人具有相當大的技術性興趣。例如，在歐洲專利申請第528,462號中揭述具有優良耐溶劑性與耐潮濕性之以聚碳酸酯-聚酯鞣化的混合物，其係包含一種具有側-鏈環氧基之乙烯共聚物。然而，此等混合物並不具有令人滿意機械性質之組合，因為聚酯與聚碳酸酯之相互相容性不足夠。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明(3)

關於含有用作為第三種成份之彈性體或烯烴系共聚物的聚碳酸酯-聚酯混合物已經有若干其他文獻被發表過，例如美國專利第4,522,979號、第4,764,556號、第4,897,448號和第4,629,760號、或PCT專利申請第91/15545號或歐洲專利申請第180,648號，且引用之該等專利僅是少數，其皆宣稱具有改良的混合物之例如耐衝擊性、耐化學性或耐溶劑性等性質。然而此等文獻並未提議出能克服衍生自在混合物中之兩種主要混成成份之間不相同性缺點的方法。

將以聚碳酸酯類和聚酯類為基質之組成物引介到溫度為高於200°C之熔融態時，有時候會導致在酯與碳酸酯基之間的轉酯化反應是習知的。例如，此等反應可能會在組成物之熔融態加工時發生，和藉由衍生用於製造聚酯和/或聚碳酸酯工業製法之催化劑所衍生出之金屬或酸性類型殘留物而誘導發生，且其通常不從聚合物中移除。此反應會導致循序漸增地產生酯-碳酸酯共聚物，初期是形成嵌段共聚物且隨後形成統計(statistic)共聚物。此製法之最終結果是製得具有獨特的特徵之半-相容性或甚至均質的混合物。關於聚碳酸酯-聚酯混合物在熔融態之轉酯化反應的研究已經發表於多種文獻中，例如J.W.Barlow等人分別發表於"應用聚合物科學期刊"，第22冊第2155頁(1978)和第23冊第85頁(1979)中。此等文獻也建議：嵌段聚酯-聚碳酸酯共聚物之形成，其中嵌段之平均尺寸是視混合物在熔融態之滯留時間

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(4)

而定。

已經觀察到通常欲獲得具有足夠高程度之轉酯化(短嵌段或統計共聚物)的共聚物所需要的時間是相當高。在合成過程之末期，將也具有降低轉酯化活性之抑制劑和安定劑添加到許多商品級聚酯和聚碳酸酯中，即使彼等含有催化性殘留物。除此之外，許多用於製造聚酯之催化系統例如 $Sb_2O_3$ ，雖然存留於聚合物之內部，但是對在工業上藉由呈熔融態之轉酯化以製造酯-碳酸酯共聚物時，卻無法顯示足夠的速率。

P. Godard等人在他的發表於文獻"聚合物科學期刊：聚合物化學"第24冊(1986)第3301-3313頁和第3315-3324頁中，揭述在PET和以雙酚A為基質之聚碳酸酯之呈熔融態混合物中之轉酯化反應。在此文獻中指出在熔融態將商品級PET與聚碳酸酯相混合時，在合理的時間內轉酯化反應不會廣泛地發生，且其需要藉由添加催化劑量之習知的具有高度活性之轉酯化催化劑四丁酸鈦到混合物中以誘導反應。雖然對分析和研究之目的而言是令滿意的，但是使用此催化劑對在工業上通常用於製備呈熔融態之聚合混合物之擠製成形設備會造成難題，因為其高度活性造成劑量和轉酯化程度之控制的難題。事實上，在四丁酸鈦之存在下，PET和聚碳酸酯會迅速地形成一種統計共聚物，使得不易預備用於工業上製造形成具有受控平均長度之聚酯和聚碳酸酯嵌段的共聚物之製法參數，且其經常具有比兩種起始均聚物之物理混合物高

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

的令人感興趣的複雜技術性性質，且在廣泛轉酯化之後獲得統計共聚物。除此之外，同一文獻指出在熔融態之轉酯化期間，不能被忽視的降解次級反應之存在，對最終產物之品質具有相當大的惡化效應。

在 C. Berti 等人發表之文獻 "Die Makromolekulare Chemie, I E., Verlag Editore" 第 193 冊 (1992) 第 1665-1677 頁中，進一步證實當此反應是以通常慣用於此目的之催化劑 (例如四丁酸鈦) 來進行時，則次級反應之存在會導致介於 PET 與芳香族聚碳酸酯之間的轉酯化產物實質地改質。在此情況下，會導致在聚合物鏈中形成環狀碳酸酯和醚基之反應的發生。

藉由聚碳酸酯和芳香族聚酯之轉酯化以製備嵌段共聚物的製法是揭述於 F. Pilati 等人所發表的文獻："第四回歐洲聚合摻合物座談會之預版物，意大利 Capri, 1993 年 5 月 24-26 日"，第 173 頁，其中指出所使用之特定的聚酯係藉由將乙二醇與芳香族二酸，在用於獲得呈塊狀聚酯之正常情況下，且在一種以選自鑷系元素之金屬為基質的催化劑之存在下，進行縮合反應而製備得。然而此文獻並不考慮到在通常藉由普通的聚合反應製法所獲得的聚酯類與聚碳酸酯類之間的轉酯化之難題。

因此，極需要在以聚酯類和芳香族聚碳酸酯類為基質之熱塑性小成物的領域能作更進一步之改善。

目前本申請人已經驚奇地發現：前述之麻煩是能藉由一種製備以芳香族聚酯類和聚碳酸酯類為基質之熱塑性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

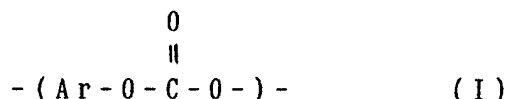
線

## 五、發明說明(6)

組成物的方法而有利地克服，其係包括在特定的催化劑之存在下，在熔融態混合聚合物。

因此，本發明之第一觀點，係關於一種從芳香族聚碳酸酯類和聚酯類，在均質的熔融態中，製備具有改良之機械性、化學性、熱學和電學性質和在熔融態加工時之高度安定性之組合的熱塑性聚合組成物之方法，係將呈熔融態之包括：

- a) 至少一種芳香族聚碳酸酯，基本上是由具有下列通式(I)之重複單元所組成：



其中"Ar"是一種含有6至30個碳原子之二價芳香族游離基，衍生自具有二個酚系羥基之化合物，

- b) 至少一種芳香族聚酯，

在含有由選自包括下列金屬鹽或錯合物之至少一種所組成的催化成份(c)之存在下，接觸一段至少足以使得(a)與(b)成為均質熔融混合物之期間：

- i) 選自在周期表中原子數為介於58與71之間的鏷和其他鏷系元素(或稀土金屬)之金屬鹽類或錯合物，該金屬鹽類或錯合物是能溶解於呈熔融態之(a)和(b)兩者或於(a)與(b)之混合物中；
- ii) 選自周期表之IIA、IIIA、IVA、VA族，或過渡金屬類之金屬鹽類或錯合物，而其金屬鹽類或錯合物是能溶解於呈熔融態之(a)和(b)兩者或於(a)與(b)之混合物中

## 五、發明說明(7)

，和包括至少一種衍生自羧酸之陰離子，或一種雙牙配位基陰離子性配位子；

以每100重量份之由(a)與(b)所組成的混合物為基準，該催化成份之添加量是從0.005至0.5重量份。

利用前述製法所獲得之熱塑性聚合組成物，也包括於本發明申請專利範圍中，是呈熔融態之均質組成物，其具有令人感興趣之物理性-化學性技術的組合。特別是指彼等具有優良之光透明性、特優之熔融態加工性和高度耐熱和耐溶劑性。

使用於本發明說明和申請專利範圍之術語"呈熔融態之均質組成物"，係指在根據本發明製法之組成物中，呈熔融態之聚合物物質並未明顯地分離成為一種富於聚酯之相和另一種富於聚碳酸酯之相。在另一方面，本發明也包括獲自根據前述製法之組成物，其係額外地具有不溶於由聚碳酸酯和聚酯所組成之均質物質中之其他聚合物或非聚合物成份。

本發明申請人也已經發現：前述製法之成份(a)和(b)中之一種或兩種皆能全部或部分分別是分別從廢料所回收之聚碳酸酯類或聚酯類所組成。因此，本發明係更進一步關於一種用於回收與再循環聚碳酸酯類或聚酯類廢料之方法，係根據前述製法所特別地說明的方法，分別將該聚碳酸酯或聚酯廢料與聚酯或聚碳酸酯相接觸。

根據前述所定義之本發明製法之催化成份(c)或催化劑是必須能溶解於呈熔融態之成份(a)或(b)中之至少其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



## 五、發明說明(9)

也能為具有下列化學式(II)之有機鹽類：



其中：

各 "p"Y 是各自代表一種衍生自脂肪族、環脂肪族或芳香族羧酸之有機陰離子；

M 是一種選自周期表之 IIA、IIIA、IVA、VA 族之金屬類，或過渡金屬類或鑷系元素金屬類之金屬；

各 "q"L 是各自為一種中性配位子，而 "p" 是金屬 M 之氧化態，且視特定的金屬 M 而定其值通常能為從 2 至 4，且 "q" 是一種整數，能使得 "p+q" 之總值為介於 "p" 與 8 之間，較佳為介於 "p" 與 6 之間（包含極端值在內）。

Y<sub>p</sub> 也能為一種芳香族二羧酸例如酞酸之陰離子，且能代表例如當 "p" = 3，一種芳香族二羧酸和一種單官能陰離子之組合。

較佳的前述化學式(II)之金屬 M 是選自鋳、錫、鉛或選自鑷系元素：鑷、銻、銻或銻。對本發明之目的而言，特佳的是前述化學式(II)所包括之金屬鹽類或錯合物，其中 M 是鑷、鉛或銻。

本發明之目的所包含之衍生自芳香族羧酸或二羧酸之 T 的陰離子之典型實例是：苯甲酸鹽、氯苯甲酸鹽、羥基苯甲酸鹽、甲苯甲酸鹽、乙基苯甲酸鹽、辛基苯甲酸鹽、4-苯基苯甲酸鹽、萘甲酸鹽、2-呋喃甲酸鹽、酞酸鹽，及其類似鹽類。對本發明之目的而言，較佳的是苯甲酸鹽和萘甲酸鹽離子。

## 五、發明說明(10)

前述化學式(II)之中性配位子L可為無機和有機金屬化學專家所習知的如前所定義之金屬M。除了普通的中性無機配位子之水和氨以外，本發明也包括由具有例如氮、磷、氧或硫(較佳為氮)雜原子之至少一種的非離子性分子所組成之有機配位子，其雜原子具有能用於配位之至少一電子對。此等配位子藉由位於雜原子之鹼性路以士中心而用作為金屬M之配位。基本上，在熟知技藝中所有的能實質地與如前所定義之金屬M之一種形成穩定錯合物的不同種類有機中性配位子，皆能用於本發明之目的。所提到的許多此等配位子是發表於文獻，例如"Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie"，第8<sup>a</sup>版，Springer-Verlag, Berlin(1980-1986)，僅參考含有雜原子之有機中性配位子和與金屬M之任何一種之錯合物之形成，其中之內容構成本發明申請案為完整所需的重要部分，在此併於本文以供參考。

在前述之中性配位子L，雙-或多-牙配位基配位子，特佳的是其特徵為具有兩種或更多氮、磷、氧和硫基之雜原子，位於能與前述該金屬原子M配位之位置，或若為兩種雜原子的情況下，通常是分別在1,4或1,5之位置。此等配位子之典型實例是包括： $\beta$ -二酮類或 $\beta$ -酮酯類例如甲基乙醯基丙酮或乙醯乙酸酯、鄰-二吡啶基、8-羥基喹啉或皇冠状醚類例如稱為苯并-12-皇冠状醚-4-和苯并-16-皇冠状醚-5之化合物，但是本發明之範圍並不局限於此等。

## 五、發明說明 ( 11 )

若該等錯合物含有至少一多牙配位基配位子，則在化學式 (II) 中之符號 "q" 是代表配位子之數目，且其是少於配位原子的數目。

用作為本發明組成物之成份 (c) 之其他化合物是前述金屬 M 與一種或多種雙-或多-牙配位基離子性配位子之錯合物。其中較佳的錯合物是具有如通式 (III) 之錯合物：



其中 M' 和 L' 是分別具有與在前述化學式 (II) 中金屬 M 和中性配位子 L 所詳述相同之意義，B 是一種雙牙配位基陰離子性配位子，而 "i" 是金屬 M' 之氧化態，且根據特定的金屬 M，通常能假設其值為從 2 至 4，而 "j" 是一種整數，能使得 "2i+j" 之總值為介於 "2i" 之總值為介於 "2i" 與 8 之間，較佳為介於 "2i" 與 6 之間 (包括極端值在內)。

本發明之金屬錯合物之雙牙配位基陰離子性配位子 B，是能與金屬 M 配位以形成通常在環中含有 5 至 7 個原子 (包括該金屬 M) 之環狀結構的有機陰離子。

能用於形成具有通式 (III) 之錯合物的雙牙配位基陰離子性配位子 B 之典型實例 (但並不局限於此) 是：柳酸鹽類和醯基柳酸鹽類 (例如乙醯柳酸鹽)，β-二酮酸類 (例如乙醯基丙酮酸鹽、鄰-甲醯基酚鹽、2-吡啶基羧酸鹽、胺基乙酸鹽、3-胺基丙酸鹽、2-胺基酚鹽等等)。

最後，本發明範圍也關於由前述金屬 M 之雙-或多-核

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

化合物所組成之催化成份 (c)，其係屬前述之基，即使並未嚴格地包含於前述之通式 (II) 和 (III) 中。

在前述化合物中，特佳的是下列：參 (乙醯基丙酮酸) 鎳、參 (乙醯基丙酮酸) 鉛、參 (乙醯基丙酮酸)-二吡啶基鎳、參 (2-甲醯基酚酸) 鎳、參 (乙醯基丙酮酸) 鈔、參 (乙醯基丙酮酸)-二吡啶基鈔、參 (2-甲醯基酚酸) 鈔和參 (2-甲醯基酚酸) 鎳。

能用作為在本發明製法中之成份 (c) 的金屬鹽類或錯合物，是能以無機和有機金屬化學之習知技術容易地製得之習的化合物。許多包含於前述化學式 (II) 和 (III) 之一的金屬化合物是在市售商品級產物。若其係非市售商品級產物，則前述化學式之化合物之製備，在各種情況下是能根據無機和有機金屬化學之習知方法來進行，例如在前述之文獻 "Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie" 中所揭述的方法。其他的製造方法是揭述於例如 "Nouveau Traite de Chemie Mineral", Masson & C. Publisher, France (1959)。

通常本發明之催化成份 (c) 之使用量，若以由 (a) 與 (b) 所組成之混合物重量為基準，是介於 0.005 與 0.5 重量 % 之間。然而此在本發明組成物中較佳的使用量是介於 0.01 與 0.1 重量 % 之間，在此等濃度下，彼等能呈現足夠的催化活性，以允許在傳統慣用之工業用擠製機上，在正常進行之組成物之滯留時間內製造所需求之轉酯化程度。

能用於製備本發明組成物之芳香族聚碳酸酯 (a)，是

## 五、發明說明 ( 13 )

碳酸與一種含有至少二個羥基之酚系類型之化合物 (如下所述稱為芳香族二醇) 之聚合酯類。

彼等是能藉由將一種芳香族二醇與一種碳酸酯之先質 (例如光氣或鹵甲酸鹽), 其也能為一種氯甲醯基-終止之低聚體聚碳酸酯, 或為一種碳酸二烷基酯或為一種碳酸二芳基酯 (例如碳酸二苯酯), 進行反應而製備得。

用於製備本發明之聚碳酸酯類之較佳的芳香族二醇類是具有通式 (IV) 之化合物:



其中 "Ar" 是具有與前述化學式 (I) 相同之定義, 且能為例如鄰-、對-、或間-伸苯基、甲基伸苯基、氯伸苯基、二甲基伸苯基、伸苯基二亞甲基、聯伸苯基、二伸苯基甲烷、2,2-二伸苯基丙烷、二伸苯基醚、二伸苯基硫、萘、蒽、及其類似基。"Ar" 也能為一種雜芳香族二價殘基, 例如吡啶、噻吩、咪喃及其相關的烷基或鹵取代之核。

典型的芳香族二醇類是: 2,2-雙(4-羥苯基)丙烷 (亦即雙酚 A)、2,2-雙(3,5-二甲基-4-羥苯基)丙烷、2,2-雙(4-羥苯基)戊烷、雙(4-羥苯基)甲烷 (亦即雙酚 F)、2,4'-二羥苯基甲烷、氫醌、間苯二酚、1,1-雙(4-羥苯基)乙烷、2,2-二羥基二苯基、2,6-二羥基萘、2,7-二羥基萘、1,1'-二羥基-4,4'-二萘基、4,4'-二羥基二苯基硫、2,4'-二羥基二苯基硫、4,4'-二羥基二苯基醚、4,4'-二羥基-3,3'-二氯二苯基醚等等。

## 五、發明說明 ( 14 )

本發明之聚碳酸酯類也能為含有衍生自兩種或多種上述芳香族二醇類之單元的共聚物。

本發明之聚碳酸酯類，除了衍生自兩種或多種前述芳香族二醇類的單元以外，也能為含有較少量之多官能單元，或衍生自芳香族多醇類或更通常的是衍生自特徵為含有至少三種相同或不同的選自  $-OH$ 、 $-COOH$ 、 $-SO_3H$  和  $-COCl$  之基的化合物之分歧劑。適用之分歧劑的實例是如揭述於下列意大利專利申請之化合物：2358 A/84、21509 A/85、23285 A/85、23286 A/85、21231 A/86、21230 A/86、21233 A/86、20927 A/87、20928 A/87、20929 A/87。

本發明之組成物較佳的是含有以雙酚 A 為基質之聚碳酸酯。

適用於本發明組成物之芳香族聚碳酸酯類，係能藉由任何一種習知的製法來製得，例如根據揭述於美國專利第 4,018,750 號，係關於一種於熔融態之轉酯化的製法。

藉由前述製法之一種方法所製得的聚碳酸酯類，通常其平均分子量 ( $M_w$ ) 是介於 10,000 與 50,000 之間，且較佳為介於 15,000 與 30,000 之間。

在本發明之組成物中用作為成份 (b) 之芳香族聚酯，是衍生自一種二醇或其先質與一種芳香族二羧酸或其先質之聚縮合反應所獲得的任何熱塑性聚酯，且其具有數目平均分子量 ( $M_n$ ) 為介於 10,000 與 40,000 之間，且較佳為介於 15,000 與 30,000 之間。

## 五、發明說明 ( 15 )

能符合前述定義之芳香族聚酯類之長列名單是揭述於出版物 "聚合物科學與工程百科全書"，為 H.F. Mark 等人編輯，John Wiley & Sons, 紐約，第 12 冊、頁數 9-13 (1988)。

適用於本發明製備芳香族聚酯類之芳香族二羧酸，通常是如通式 (V) 之化合物：



其中符號 "A" 是代表一種含口有 6 至 20 個碳原子之二價芳香族殘基，且能為例如鄰 -、對 -、或間 - 伸苯基、甲基伸苯基、氣伸苯基、二甲基伸苯基、伸苯基二亞甲基、聯伸苯基、二伸苯基甲烷、2,2-二伸苯基丙烷、二伸苯基醚、二伸苯基砜、萘、蒽及其類似基。

"A" 也能為一種二價雜芳香族殘基，例如吡啶、噻吩、咪喃及其相關的烷基或鹵取代之核。

適用於本發明目的之較佳之二羧酸類為酞酸類和萘二甲酸類。特佳的是對酞酸。

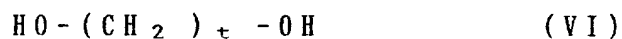
使用於本發明之術語 "芳香族二羧酸類" 也考慮到包括兩種或多種於前述化學式所包含之二羧酸類之不同混合物，而且也包括一種或多種此等二羧酸類且最多為 20 莫耳%，較佳的是最多為 10 莫耳% 之脂肪族二羧酸 (例如丁二酸或己二酸) 之混合物。而且術語 "芳香族二羧酸類" 也包括前述化合物與最多為 20 莫耳%，且特佳的是最多為 10 莫耳% 之羥芳香族衍生物 (例如間 - 和對 - 羥苯甲酸、羥萘甲酸和 2-羥乙苯甲酸) 之混合物。

## 五、發明說明 ( 16 )

用於製備適用於本發明組成物之芳香族聚酯類，也能為由前述二羧酸類之一個或兩個羧基皆以揮發性醇加以酯化後的先質，或由該等酸類之鹵基鹵化物，較佳為氯化物來製得。此等後者是特別適用於在溶液相或在懸浮相中藉由聚縮合反應以製備芳香族聚酯類。然而，藉由將羧酸類以揮發性醇類或其能很容易地以蒸發法移除的醇類加以酯化後所獲得之二酯類是特別適用於製備本發明之聚酯類。適用於本發明之典型的芳香族二羧酸類之衍生物，是含有 1 至 5 個碳原子之脂肪族醇之酯類（例如具有前述化學式之酸類的二甲基酯類、二乙基酯類和二丁基酯類）。

適用於製備本發明之聚酯 (b) 的二醇類，是包括通常在製造聚酯之熟知的技藝中所使用的每分子具有二個羥基之所有慣用的脂肪族或芳基脂肪族化合物。此等化合物通常也稱為乙二醇類，而且其能用於製備線形聚酯類。

適用於製備聚酯類 (b) 之二醇類，是例如具有下列通式 (VI) 之脂肪族二醇類：



其中 "t" 是介於 1 和 10 之間的整數。

典型的二醇類是例如：乙二醇、一縮貳 (乙二醇)、二縮三 (乙二醇)、四亞甲基乙二醇、六亞甲基乙二醇、1, 10-癸二醇、新戊基乙二醇、1,4-環己二醇、和 1,4-二羥甲基環己烷、特佳的是乙二醇。

使用於本發明之術語 "二醇類"，若需要製造分枝之熱

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

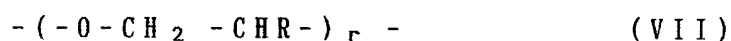
線

## 五、發明說明 ( 17 )

塑性聚酯類時，也能包括二醇類與少量（通常是二醇之10重量%）。的較高官能性之三醇類或多醇類的混合物。

然而，根據本製法所獲得之線形和分枝的熱塑性聚酯類皆包括在本發明之目的內。

最後，藉由將二醇類（例如一縮貳（乙二醇）或丙二醇），或烯烴系氧化物（例如環氧乙烷或環氧丙烷）加以低聚合反應或聚合反應所獲得之二醇類或多醇類是能用作為二醇成份，較佳的是混合一種或多種前述之二醇類。通常此等二醇類或多醇類之特徵為具有如下列結構（VII）的重複單元序列：



其中R是氫或甲基，而r是介於2與500之間的整數，且較佳為介於2與300之間。

適用於本發明之組成物的聚酯類(b)是能藉由任何習知的方法來製得。在習知技藝中之製備聚酯類的慣用方法和催化劑，是詳細揭述於“綜合聚合物科學”(“Comprehensive Polymer Science”), G.C. Eastmond等人編輯，Pergamon Press, Oxford(1989)出版，第5冊，第275-315頁中，而其中之內容是必須被考慮為本專利申請案之為完整所需的重要部分，在此併於本文以供參考。通常芳香族聚酯類是藉由在兩階段進行的方法來製得，在其之第一階段中，係將二酸或其酯化之衍生物與過量的二醇反應，同時於反應中將所形成之水或醇移除。在第二階段中，為在高於200°C之溫度，通常是在

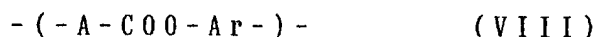
## 五、發明說明 (18)

介於 230°C 與 290°C 之間和在抽真空之條件進行，過量的二醇是隨著聚酯的形成而被移除。在第一與第二兩階段中所使用的催化劑，通常是酸性類型，且視彼等之本性而定，能在單一階段或在兩階段皆能執行彼等之催化功能。在工業上製造聚酯類所使用的催化劑為：例如硫酸、乙酸鉛、乙酸鈣、乙酸鋅或乙酸錳、烷氧化鈦、氧化鋯與氧化銻，此等後者特別是用於第二聚合反應階段。

最後，適用於本發明之製法之其他芳香族聚酯類，是當能有效地藉由將一種芳香族二酸和一種二醇，在由含有前述催化成份 (c) 之一種結構之鹽或金屬錯合物所組成之化合物的存在下，其在此情況下具有聚縮合反應催化劑之功能，進行聚縮合反應而獲得。

在許多能用於本發明之聚酯類中，無論其是使用何種方法以製備或其來源，特佳的是聚對酞酸乙二酯或 PET。

本製法能製造起始自芳香族聚酯類和聚碳酸酯類之聚合組成物，其主要是由一種酯-碳酸酯共聚物，較佳為嵌段共聚物所組成，係包含除了原來的聚酯或聚碳酸酯之單體單元特性之外，也包含大量的具有化學式 (VIII) 之單體單元：



其中符號 A 和 Ar 是分別具有與在前述化學式 (I) 和 (V) 所揭述之一般意義相同。

根據本發明之製法，在芳香族聚碳酸酯 (a) 與芳香族聚酯 (b) 之間的接觸，較佳的是藉由將呈熔融態之兩種

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 20 )

成份，利用任何用混合呈熔融態之熱塑性聚合物的方法進行混合，假設此是在合適的溫度條件下發生。

根據本發明之第一具體實例，三種成份 (a)、(b) 和 (c) 是能在彼等之固態預混合，然後引介到任何習知的用於混合呈熔融態之聚合物的設備，例如擠製機、布雷本德混合機等等之中。

在第二具體實例中，催化成份 (c) 是能在其乾燥狀態下與成份 (a) 或 (b) 之一，較佳為 (b) 相混合，且將所獲得之混合物在熔融態與殘餘的成份 (b) 或 (a) 和任何其他可能的添加劑與成份相混合。

在更進一步的具體實例中，可將成份 (a)、(b) 和 (c) 各自進料到擠製設備之不同位置，以使得混合物在從固態到熔融態之經過期間之流變特性和反應性最適化。

通常混合是在熔融態進行，且根據組成物各回選擇與決定其混合時間和溫度。溫度通常是介於 200 與 300 °C 之間。能使用任何混合設備。混合方法可為持續式或分批式。特別是指能使用單-和雙-螺旋擠製機、班伯利與布雷本德-型內混合機及其類似機。然而，較佳的是在擠製機中混合。

混合之時間較佳的是快速，且能變化從 0.5 分鐘至 10 分鐘，更佳為從 0.5 分鐘至 5 分鐘。雖然此等時間是足夠快速，以使得本發明能有利地應用到通常在工業上 PET 之製造和轉酯化之數量和生產周期，然而使用先前所定義之特定的催化成份 (c) 能進行有效且可複製性地控制

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 21 )

轉酯化反應之進展，使得能在末期獲得於所製得之共聚物中之聚碳酸酯和／或聚酯嵌段分別具有所需要的長度與分布。在另一方面，若利用習知技藝之通用的轉酯化催化劑，則此控制和複製性是特別難以有效地獲得。

對本發明之目的而言，聚碳酸酯和聚酯之相對數量並無特殊的限制，且操作員能根據將被製備的共聚物中所欲得之組成物而做選擇。

在本發明製法中，在聚碳酸酯與聚酯之間的重量比率，通常是在 10 / 90 至 90 / 10 之範圍內，且根據所欲得組成物之特性及其最終用途而各做選擇。此比率較佳的是選擇自 15 / 85 與 40 / 60 之間。

在本發明製法之一較佳具體實例中，所製備之一種組成物係包含：衍生自在兩種成份 (a) 與 (b) 之間的轉酯化所獲得之嵌段共聚物聚碳酸酯-聚酯，其平均尺寸是介於 3 與 50 之間，較佳為介於 10 與 40 之間的衍生自聚碳酸酯或聚酯之單體單元。

混合之時間並無特殊的限制，即使雖然其有助於決定嵌段之平均尺寸，連同其他製法之因素 (例如溫度和源自混合時的剪應力)。本申請人已特別觀察到，尤其是指在与以雙酚 A 為基質的聚碳酸酯之 PET 共聚物之個例中，共聚物嵌段之平均尺寸是隨混合時間的增加，或隨熔融產物在擠製機中之滯留時間而能受控地減少。

對本發明之目的而言，一種較佳的製法是用於製備組成物係包括：一種以雙酚 A 為基質之線形或分枝聚碳酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 21 )

酯 (a)，和一種基本上是由 PET 或 PBT 所組成之芳香族聚酯 (b)，其中 (a) / (b) 之重量比率是介於 80 / 20 與 20 / 80 之間，較佳為介於 15 / 85 與 40 / 60 之間。特佳的組成物是包含以雙酚 A 為基質之聚碳酸酯和 PET。在後者之中，特別令人感興趣的是由聚碳酸酯與 PET 之嵌段共聚物所組成之組成物，其中在嵌段之間之重量比率是介於 15 / 85 與 40 / 60 之間，且 PET 嵌段之平均分子量是介於 2,000 與 15,000 之間。

根據本發明之一特別的觀點，前述用於製備聚酯-聚碳酸酯組成物之製法是能用於回收聚酯或聚碳酸酯廢料。

眾所皆知的事實是現代聚合物工業最重要的難題之一是關於能進行一種有效率且經濟有利地回收和再循環廣泛使用之塑膠材料 (例如聚酯和更近年來的聚碳酸酯) 之可能性。特別是在 PET 和以雙酚 A 為基質之聚碳酸酯的個例中，衍生自工業加工和主要是由液體容器、薄膜或平板所組成之廢棄材料之殘餘物已大量積聚。此等廢料是無法單純地利用正常技術進行再加工，因為彼等所產生的材料是不純、降解且幾乎不具有技術上的興趣。因此，很明顯的是必須發現一種回收方法，能製造一種具有工業上仍然能使用之特性的最終材料。

本申請人已經發現聚碳酸酯類和聚酯類廢料是能用於製備含有酯-碳酸酯共聚物之組成物，且具有比各別原來的殘餘聚合物改良之性質。

因此，本發明之更進一步的觀點，係關於一種用於回

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(22)

收和再循環芳香族聚碳酸酯和／或聚酯廢料，與製造一種酯-碳酸酯共聚物方法，其係包括將呈熔融態之：

(a')至少一種芳香族聚碳酸酯，其基本上是由在前述通式(I)所包含之重複單元所組成，

(b')至少一種芳香族聚酯，

在含有由選自包括下列之金屬鹽或錯合物之至少一種所組成之催化成份(c)之存在下，接觸一段至少足以使得(a')與(b')成為均質熔融混合物之期間：

i) 選自在周期表中原子數為介於58與71之間的鏷和其他鏷系元素(或稀土金屬)之金屬鹽類或錯合物，該金屬鹽類或錯合物是能溶解於呈熔融態之(a')和(b')兩者或能溶解於(a')與(b')之混合物中：

ii) 選自周期表之IIA、IIIA、IVA、VA族金屬類，或過渡金屬類之金屬鹽類或錯合物，而其金屬鹽類或錯合物是能溶解於呈熔融態之(a')和(b')兩者或能溶解於(a)與(b')之混合物中，和包括至少一種衍生自羧酸之陰離子，或一種雙牙配位基陰離子性配位子；

若以每100重量份之由(a')與(b')所組成的混合物為基準，該催化成份之添加量是從0.005至0.5重量份，其中成份(a')或(b')之至少一種之全部或部分分別是分別由該芳香族聚碳酸酯或聚酯之廢料所組成。

本發明較佳的是關於一種回收和再循環聚對酞酸乙二酯廢料之方法，係包括將呈熔融態之後者和一種芳香族聚碳酸酯，較佳為衍生自雙酚A，在前述之條件和設備

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 23 )

下進行混合。

此回收和再循環方法是能製造一種含有共聚物(嵌段或統計)之聚合材料，若與起始的再循環材料相比較，其是具有有利的特性。

例如，聚對酞酸乙二酯瓶殘餘廢料，是能利用本發明之製法，將其在熔融態與衍生自雙酚A之聚碳酸酯相混合以回收和再循環。若以兩種聚合物之混合物的全部重量為基準，聚碳酸酯之數量較佳的是介於30與50重量%之間。以此方法可獲得一種含有聚酯-聚碳酸酯共聚物之聚合材料，其玻璃轉移溫度( $T_g$ )為高於90°C，其適用於後續的模製和加工，以獲得具有基本上能與以商品級PET為基質之類似最終產品相比較之特性的聚物品和最終產品。

在本發明之另一較佳的具體實例中，前述方法之成份(a')和(b')是各分別由至少50重量%之芳香族聚碳酸酯廢料和至少50重量%之芳香族聚酯廢料所組成。

根據本回收和再循環方法所獲得之酯-碳酸酯共聚物，較佳的嵌段共聚物是其中聚酯嵌段之平均分子量是介於2,000與15,000之間。

能藉由本發明方法所獲得之熱塑性組成物，應該不認為其局限於單一成份(a)、(b)和(c)，但是能額外地包含能夠提供用於特定用途之特殊的性質之其他成份或添加劑。在其中，特別重要的是具有韌化功能之聚合物添加劑。此等為具有玻璃轉移溫度低於0°C之聚合物，且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(24)

可為線形嵌段聚烯烴類或彈性體類，或接枝或交聯化共聚物或在核-殼領域中之專家所熟諳之共聚物。

在本發明製程中，此等成份或添加劑，特別是指聚合物添加劑，是能併用到熱塑性聚合組成物中，可藉由預混合一種或多種前述之成份(a)、(b)或(c)，和藉由直接添加到該等成份之混合中(例如在擠製機之熔融或混合區域)，直到在主聚合物基質中形成分散相，且最後也藉由後續地添加到酯-碳酸酯共聚物之製備中，且較佳的是進一步在熔融態進行混合。

此等聚合物韌化劑之實例是：聚丁二烯、丁二烯-苯乙烯共聚物、丁二烯-丙烯腈、乙烯-丙烯橡膠、聚異丁烯、聚丙烯、聚乙烯、非共軛乙烯-丙烯-二烯之三聚體(EPDM)、聚丙烯酸丁酯和其他彈性體丙烯酸係共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物等等。其他適用於本發明聚酯之韌化劑實例，是由一種由前述聚合物或共聚物之一種所構成的線形基質所組成，而在其上是以衍生自極性或可極性化之不飽和化合物(例如飽和脂肪族醇之丙烯酸或甲基丙烯酸酯類、乙酸乙烯酯、丙烯腈、苯乙烯和取代之苯乙烯)的聚合反應所獲得之嵌段接枝共聚物。

此等聚合物添加劑能添加到本發明之聚酯-聚碳酸酯組成物中之數量，若以成份(a)、(b)和(c)之重量為基準，是高至30重量%，且較佳為介於10與25重量%之間。

雖然組成物之全部成份是能在開始時即直接添加到混合設備單元中，但是於某些情況下，比較方便的是將全

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 25 )

部或部分之成份 (a)、(b)或(c)與可能進一步添加之額外的聚合物添加劑加以預混合。

除了前述特定的成份以外，本發明之熱塑性組成物可進一步包含其他添加劑，例如晶核生成劑、安定劑、難燃劑、流化劑、抗氧化劑、顏料、礦質填料和纖維質加強劑。本發明之組成物或嵌段聚合物能包含一種或多種通常在工業上與聚酯類一起使用的添加劑，而且若此等是與其他成份一起存在於混合物中，則也能包含用於聚碳酸酯或韌化橡膠之添加劑。此等添加劑對將聚酯類和／或聚碳酸酯類及其組成物轉化成最終產物之操作員而言是習知的，且能獲得具有用於特定用途所需要的特殊性質之最終產品。

能使用於本發明組成物中之適用於PET的晶核生成劑是例如羧酸之鈉鹽類。

適用於本發明組成物之安定劑的實例是包括：液態磷酸鹽和位阻酚類，且若以全部組成物之重量為基準，則其能添加到本發明組成物中的數量是能變化從0.05與2.0重量%之間。以位阻酚類為基質之抗氧化劑添加劑的典型實例是：例如，Ciba-Geigy之商品級產品，商標名為IRGANOX<sup>®</sup>和ULTRANOX<sup>®</sup>。

用於增加熱塑性組成物之剛性的礦質填料，通常是由惰性鹽類，例如雲母、高嶺土、硫酸鈣、氧化鈦、滑石粉、玻璃珠、硫酸鋁、單晶纖維及其類似物所組成。

適用於本發明組成物之纖維加強劑的實例是包括：玻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(26)

璃纖維、岩絨、礦纖維、具有高模數之有機和無機纖維、金屬纖維等等。特佳的纖維加強劑是玻璃纖維，其能為未經處理，或甚至較佳為經矽烷類或鈦酸鹽類處理之玻璃纖維，且此等為熟諳此等纖維之專家和生產者所習知的。

強化添加劑之使用量，若以全部組成物之重量為基準，通常是不高於50重量%，且較佳為不多於30重量%。

適用於本發明組成物之全部的前述添加劑和其他成份，是能以相同的比例來使用，且具有與聚酯-聚碳酸酯嵌段共聚物之混合物同樣令人滿意的結果，此等是包括在本發明之更進一步的觀點中。

藉由本發明方法所獲得之組成物，不論其所達到之轉酯化程度為何、以其本來形式或與添加劑相混合，皆能容易地藉由射出成形法或擠製成形法來加工，且適用於各種轉化技術例如射出模製成形法、熱成形法等等。彼等具有特性之組合，且使得彼等能適用於製造具有高耐衝擊性與高模數及具有優良耐熱性之模製成形產品。

特別有利的事實是本發明方法能使得製造聚合組成物，以普通慣用的轉化方法，能維持彼等之組成物和分布特性相當長的時間，以使得彼等能在熔融態經歷多次，而其性質卻不會變化太大。相反地，如在習知技藝中所揭述之類似組成物和共聚物之製備，例如在利用四丁氧鈦作為催化成份(c)所製得的組成物之個例中，會發生競爭性的副反應，造成降解且難以控制轉酯化速率，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 27 )

結果使得所欲得共聚物之特性的複製性不佳。

此等性質使得藉由本發明製法所獲得之組成物能有利地使用於汽車運輸工業、用於製造能烘箱塗覆之最終產品、能與引擎接觸之零件、家用電氣器具、電子產品與杯-狀技術性物品通常是呈箱、容器、嵌板、板、片、桿條及其他更複雜幾何形狀之物品。

下列舉例說明之實施例提供更易了解本發明之具體實例，但是無論如何並不限制本發明之領域。

### 實施例

#### 聚酯-聚碳酸酯共聚物之特性分析

根據下列實施例所獲得之聚酯-聚碳酸酯共聚物之特性分析，是藉由利用如下所列舉之一種或多種方法來進行：

#### - 在二氯甲烷中之溶解度：

將被特性分析之稱重約1克之試樣在索司勒萃取器中，在回流溫度下以二氯甲烷萃取為期48小時。在末期，將所形成之任何殘餘物在真空下乾燥並稱重，以決定不溶性聚合物之百分率。

#### - 固有黏度：

對所有的聚合物試樣測試，包括聚對酞酸乙二酯、聚碳酸酯、和本發明之共聚物，固有黏度之測試是在0.3-1克/100毫升之範圍內，於溫度為25°C之60/40(重量/重量)四氯乙烷/酚混合物中所測定。

#### - 差示量熱法(DSC)熱分析：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 (28)

係在 DSC-7 Perkin-Elmer 儀器，測定其熔融點和結晶點；

### - DMTA 動態-機械性質分析：

係在 Polymer Laboratories 之 DMTA 儀器中，測定其玻璃轉移溫度 (T<sub>g</sub>)；

### - VICAT：

係根據 ASTM D-1525 之步驟；

### - 熱扭變溫度 (HDT)：

係根據 ASTM D-648 之步驟；

### - 共聚物之平均嵌段尺寸之測定：

將嵌段共聚物進行選擇性地降解，藉由添加 1 毫升六氫吡啶到約 1 克 (精確稱重) 之將被降解的產物 (微細地研成粉，且懸浮於 25 毫升之二氯甲烷中)，然後再讓其在攪拌和室溫下進行反應 1 小時。藉此方法以獲得聚碳酸酯鏈段之選擇性的破壞，此是能容易地藉由紅外線光譜術在等分之溶液中監測出，測定在  $1774 \text{ cm}^{-1}$  的碳酸酯譜帶之強度，直到其完全消失為止。當聚碳酸酯鏈段完全破壞後，將反應混合物傾倒入 75 毫升之甲醇中，以完全回收可能會溶解於二氯甲烷 / 六氫吡啶之混合物中的較短 PET 鏈段。將混合物通過隔膜過濾，並於抽真空之烘箱中乾燥。將所獲得的殘餘物稱重以計算 PET 嵌段之相對百分率。然後再根據前述之方法，測定殘餘物之固有黏度，以決定本來存在於共聚物中之 PET 嵌段之平均分子量。

## 五、發明說明(29)

在所有的前述實施例中，將進行擠製或其他類型之呈熔融態混合的聚合物，是首先在抽真空和溫度為 $120^{\circ}\text{C}$ 之烘箱中乾燥，為期16小時。

### 參(乙醯丙酮酸)鈔之製備

將約100毫升含有7克乙醯丙酮(0.07莫耳)之水性溶液添加到含有3克三氯化鈔(11.4毫莫耳)溶於100毫升水之溶液中。藉由添加濃氫氧化鉀水溶液而將整個混合物之pH值調整為介於6.5與7之間，並將整個混合物在攪拌下維持8小時。將所形成之沈澱物過濾出，以水清洗並在抽真空和 $60^{\circ}\text{C}$ 下乾燥為期14小時。藉此所獲得之固態是證實其為由參(乙醯丙酮酸)鈔 $[\text{Sm}(\text{AcAc})_3]$ 所組成，且若與在初期之鈔比較，其是呈實用性定量之產率。

### 參(乙醯丙酮酸)鏷之製備

參(乙醯丙酮酸)鏷是確切地重複用於製備參(乙醯丙酮酸)鈔之製法，但是使用2.78克之三氯化鏷，而不是三氯化鈔。其產率對初期之鏷而言是定量的。

### 雙(乙醯丙酮酸)鉛之製備

將約100毫升含有7克乙醯丙酮(0.045莫耳)之水性溶液添加到含有4.3克醋酸鉛-三水合物 $[\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (11.4毫莫耳)溶於100毫升水之溶液中。藉由添加濃氫氧化鉀水溶液而將整個混合物之pH值調整為介於6.5與7之間，並將整個混合物在攪拌下維持8小時。將所形成之沈澱物過濾出，以水清洗並在抽真空和 $60^{\circ}\text{C}$ 下乾燥為期14小時。藉此所獲得之固態是證實其為由雙(乙醯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(30)

丙酮酸)鉛[Pb(AcAc)<sub>2</sub>]所組成，且若與在初期之鉛比較，其是呈實用性定量之產率。

### 實施例1

將0.064重量份之參(乙醯丙酮酸)鈰錯合物藉由乾式混合法添加到100重量份之商品級呈顆粒形態，且具有以前述方法所測定之固有黏度為0.65公升/克之聚對酞酸乙二酯。

然後將下列產品分別進料到一種配備有重量劑量設備之ICMA S.Giorgio MC 33雙螺旋擠製機中：

a) 70重量%之含有先前所製備之Sm(AcAc)<sub>3</sub>之聚對酞酸乙二酯，

b) 30重量%之具有如前述測定之固有黏度為0.61分升/克之聚碳酸酯，係為Enichem之產品，商標名為

Sinvet 250<sup>®</sup>在此之百分率是指以由a)和b)所組成之全部混合物為基準而言。因此，在混合物中之參(乙醯丙酮酸)鈰之含量是0.045重量%。

擠製機之操作條件是固定在265°C和0.98巴(bar)，螺旋速率為每分鐘100轉，流率為4.5公斤/小時。在此等條件下，熔融態混合物在擠製機中之平均滯留時間為約56秒。

將所獲得之混合物，在顆粒化和進一步在120°C之烘箱中乾燥16小時之後，再和0.6 phr之一種1/1重量比之抗氧化劑Ultranox 626<sup>®</sup>與Irganox 1010<sup>®</sup>混合物進行乾式混合，然後再以同一擠製機再擠製，且在前述相同之條件操作，但是例外的是溫度是調節在240°C。

將所獲得之聚酯-聚碳酸酯共聚物擠製和顆粒化後之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 31 )

材料加以射出模製成形，且根據前述所列之方法作特性分析。所獲得之結果展示於表 1 之第 1 欄。

### 實施例 2-3

重複與實施例 1 相同之步驟，在進料時使用不同比率之 PET 和聚碳酸酯，根據如下列表 1 分別於第 2 和 3 欄所示，連同相關的特性分析結果。

### 比較例

用作為比較之目的，製備三種組成物 COMP1、COMP2 和 COMP3，根據分別與使用於先前實施例 1、2 和 3 相同之步驟和相同數量之 PET 和聚碳酸酯，但是並未添加任何轉酯化催化劑。將所獲得之組成物，在顆粒化、乾燥和添加前述數量之抗氧化劑 Ultrinox 626<sup>(®)</sup> 與 Irganox 1010<sup>(®)</sup> 之後，利用相同之擠製機在操作溫度調節在 260°C 之條件下進行再擠製。

特性分析之結果展示於表 1。

為用於同一比較之目的，分別將使用於先前實施例之相同的 PET 和相同的聚碳酸酯之兩種試樣進行兩次擠製和顆粒化，然後再根據表 1 所示，特性分析結果分別列舉於 PET 和 PC 欄。

如表 1 所示之結果，顯示本發明製法之特殊優點。根據實施例 1、2 和 3 所獲得之共聚物，證實是由 PET 和 PC 之嵌段所組成，因為能藉由在選擇性降解之後所獲得之低固有黏度值獲致結論。同時此聚合物是均質的，因為如所示存在單一玻璃轉移溫度，且相當大地高於 PET 之玻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 32 )

璃轉移溫度，然而根據比較例 COMP1、COMP2和 COMP3所獲得之試樣是不均質的，且具有兩個玻璃轉移溫度 (Tg) 值，其中之一是非常接近 PET之玻璃轉移溫度。此顯示沒有使用本發明之催化成份 (c) 則會獲得不均質混合物，對溫度激進地變化之熱行為，類似於 PET之熱行為，且無法用作為例如在溫度為介於 70 與 90°C 之液體物質之包裝，然而根據實施例 1、2 和 3 所獲得之共聚物則能夠。

本發明之共聚物，特別是指具有平均多於 10 個單體單元之 PET 嵌段的共聚物而言，也具有比比較例和聚碳酸酯本身更佳之耐溶劑性，如所示之關於在二氯甲烷中之溶解度之測試結果。為進一步清晰地顯示，後者的結果也展示於圖例 1，其顯示根據前述所製備之各種試樣在二氯甲烷中之溶解度值。

### 實施例 4-6

重複前述實施例 2 相同之步驟且使用相同數量之不同成份，但是例外的是添加入如下面表 2 所示不同數量之轉酯化催化劑，而且為使便利於結果之比較，也展示關於先前實施例 2 和 COMP2 之數據。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ( 33 )

表 1

實例	單位	PET	COMP1	1	COMP2	2	COMP3	3	PC
成份：									
聚碳酸酯之二酯	%	100	70	70	50	50	30	30	0
聚碳酸酯	%	0	30	30	50	50	70	70	100
參(乙醯丙酮)酸鈰(*)	phr	0	0	0.045	0	0.045	0	0.045	0
ULTRANOX 626	phr	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
IRGANOX 1010	phr	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
性質：									
VICAT / 5 公斤	°C	75	81	89	95	101	135	116	146
熱變形溫度 / 1.82百萬帕斯卡	°C	63	66	70	76	81	104	94	123
玻璃轉移溫度 (I)	°C	84.0	85	94	86	109	87	128	144
玻璃轉移溫度 (II) **	°C	-	144	-	143	-	145	-	-
溫度 (結晶) DSC	°C	135	142	165	144	183	145	200	-
溫度 (熔化) DSC	°C	250	250	235	249	232	249	230	-
熔流指數 (1.2公斤, 275°C)	g/10分鐘	27.6	34.9	26.5	36.0	30.3	14.3	16.1	2.1
溶解度 (在二氯甲烷中)	%	0	28	10	48	26	72	48	100
固有黏度 / 組成物	dl/g	0.65	0.63	0.60	0.60	0.55	0.61	0.61	0.6
固有黏度 / PET 嵌段	dl/g	0.65	0.63	0.33	0.60	0.28	0.58	0.26	-

\* 在各具體實例中以 phr 表示之催化劑、ULTRANOX 626 和 IRGANOX 1010 之數量，是以 100 重量份之由 PET 和 PC 所組成之混合物為基準。

\*\* 在不均質組成物中之較高轉移溫度，係關於富於 PC 之相。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 34 )

表 2

實例	單位	COMP2	4	5	2	6
成份：						
聚對酞酸乙二酯	%	50	50	50	50	50
聚碳酸酯	%	50	50	50	50	50
參(乙醯丙酮酸) 鈔(*)	phr	0	0.015	0.030	0.045	0.090
ULTRANOX 626*	phr	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
IRGANOX 1010*	phr	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
性質：						
VICAT/5 公斤	°C	95	98	105	101	101
熱變形溫度/ 1.82百萬帕斯卡	°C	76	78	81	81	81
玻璃轉移溫度(I)	°C	85	90	97	109	109
玻璃轉移溫度 (II) **	°C	143	-	-	-	-
溫度(結晶)DSC	°C	144	143	177	183	194
溫度(熔化)DSC	°C	249	248	238	232	232
熔流指數(1.2公 斤, 275°C)	克/10 分鐘	36	30	31	30	33
溶解度(在二氫 甲烷中)	%	48	45	29	26	23
固有黏度	分升 /克	0.60	0.63	0.62	0.55	0.59

\* 在各具體實例中以 phr 表示之催化劑、ULTRANOX 626 和 IRGANOX 1010 之數量，是以 100 重量份之由 PET 和 PC 所組成之混合物為基準。

\*\* 在不均質組成物中之較高轉移溫度，係關於富於 PC 之相。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 35 )

### 實施例 7-8

重複前述實施例 2 相同之步驟且使用相同數量之不同成份，但是例外的是在各個例中使用不同的催化成份 (c)，如下面表 3 所示。特別是指使用根據前述所製備之下列催化劑：

實施例 7      參(乙醯丙酮酸)鏷       $\text{La}(\text{AcAc})_3$

實施例 8      貳(乙醯丙酮酸)鉛       $\text{Pb}(\text{AcAc})_2$

為提供均勻的結果，表 3 也重複關於前述實施例 2 之結果。在表 3 中之各催化劑之重量數量 (phr) 是皆相關於相同莫耳數量之所使用的錯合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 36 )

表 3

實例	單位	2	7	8
成份：				
聚對酞酸乙二醇	%	50	50	50
聚碳酸酯	%	50	50	50
催化劑		$\text{Sm}(\text{AcAc})_3$	$\text{La}(\text{AcAc})_3$	$\text{Pb}(\text{AcAc})_2$
數量	phr	0.045	0.045	0.037
ULTRANOX 626*	phr	0.3	0.3	0.3
IRGANOX 1010*	phr	0.3	0.3	0.3
性質：				
VICAT / 5 公斤	°C	101	108	106
熱變形溫度 / 1.82百萬帕斯卡	°C	81	80	80
玻璃轉移溫度 (T <sub>g</sub> )	°C	109	111	111
熔流指數 (1.2公 斤, 275°C)	克 / 10 分鐘	30	29	18
溶解度 (在二氯 甲烷中)	%	26	24	23
固有黏度	分升 / 克	0.55	0.58	0.59

\* 在各具體實例中以 phr 表示之催化劑、ULTRANOX 626 和 IRGANOX 1010 之數量，是以 100 重量份之由 PET 和 PC 所組成之混合物為基準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 37 )

### 實施例 9 和 COMP 9

重複前述實施例 1 相同之步驟且使用相同之設備，但是例外的是使用前述所測定之具有固有黏度為 0.83 公升 / 克來自飲料瓶之再循環聚對酞酸乙二酯，以代替呈顆粒形態之商品級 PET。將再循環之 PET 在與催化劑進行乾式混合之前，先壓磨成平均尺寸為約 2-3 毫米。所使用之催化劑  $\text{Sm}(\text{AcAc})_3$  和聚碳酸酯及其數量是與實施例 1 中相同。藉此所獲得之共聚物之特性分析是詳述於表 4。

為用於比較之目的，將同一再循環 PET 之第二試樣以相同之方法（雙重擠製）進行處理，但是未使用催化劑之乾式混合階段。藉此所獲得之聚合物組成物具有如表 4，在 COMP 10 欄所示之特性。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 38 )

表 4

實例	單位	9	COMP 9
成份：			
聚對酞酸乙二酯(再循環)	%	50	50
聚碳酸酯	%	50	50
參(乙醯丙酮酸)鈔	phr	0.045	-
ULTRANOX 626*	phr	0.3	0.3
IRGANOX 1010*	phr	0.3	0.3
性質：			
VICAT / 5 公斤	°C	103	91
熱變形溫度 / 1.82百萬帕斯卡	°C	84	75
溫度(結晶)DSC	°C	183	144
溫度(熔化)DSC	°C	236	245
熔流指數(1.2公斤, 275°C)	g/10分鐘	19	20
溶解度(在二氯甲烷中)	%	27	50
固有黏度	dl/g	0.39	0.63

\* 在各具體實例中以 phr 表示之催化劑、ULTRANOX 626 和 IRGANOX 1010 之數量，是以 100 重量份之由 PET 和 PC 所組成之混合物為基準。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( )

### 圖示簡單說明

圖 1 顯示溶解於  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  中之摻合物的重量分率為 PC 重量含量之函數；在無交互作用時（比較例 1，2 和 3），溶解度完全符合於 PC 重量分率（PET 溶解於  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ），反之實施例 1，2 和 3 之減少溶解度證明交互作用（共聚物形成）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝  
訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 自聚酯類及聚碳酸酯類製備可相容  
之熱塑性組成物的方法 )

一種自芳香族聚酯類和聚碳酸酯類於均質的熔融態下製備熱塑性聚合物組成物之方法，係包括將一種芳香族聚碳酸酯和一種芳香族聚酯，且在含有由選自包括下列能在熔融態溶解於聚碳酸酯或聚酯或其兩種之混合物中之至少一種金屬鹽或錯合物之催化成份之存在下，在熔融態相接觸：

- i) 選自在鎳或其他鎳系元素(或稀土金屬)之金屬的可溶性鹽類或錯合物，
- ii) 選自周期表之IIA、IIIA、IVA、VA族，或選自過渡金屬類之金屬鹽類或錯合物，而其金屬鹽類或錯合物是包括至少一種衍生自羧酸之陰離子，或一種雙牙配位基陰離子性配位子；

而該催化成份之添加量，若以每100重量份之由聚酯和聚碳酸酯所組成的混合物為基準，是從0.005至0.5重量份。

藉由該方法所獲得之熱塑性聚合組成物具有良好透光性、特優加工性和熔融態安定性、高耐熱性和耐溶劑性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、英文發明摘要 (發明之名稱: Process for the Preparation of Compatible Thermoplastic Compositions from Polyesters and Polycarbonates)

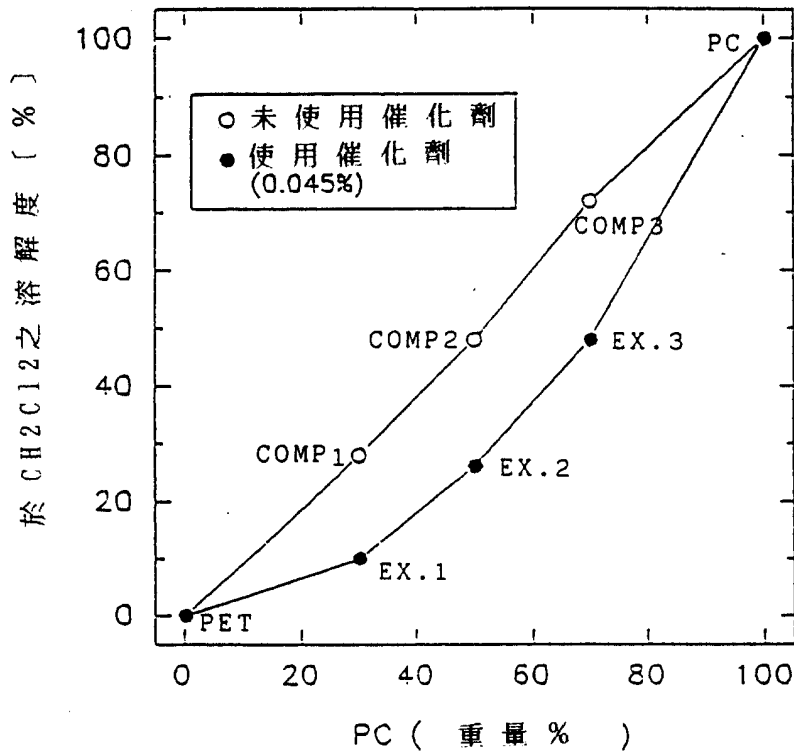
A process for the preparation of a thermoplastic polymeric composition, homogeneous in the molten state, starting from aromatic polycarbonates and polyesters, which comprises contact in the molten state of an aromatic polycarbonate and an aromatic polyester, in the presence of a catalytic component consisting of at least one metallic salt or complex, soluble in the polycarbonate or polyester or in the mixture of the two in the molten state, selected from the group including:

- i) the soluble salts or complexes of a metal selected from lanthanum or other elements of the group of lanthanides (or rare earth metals),
- ii) the salts or complexes of a metal selected from the metal of groups IIA, IIIA, IVA, VA of the periodic table, or from transition metals, which metallic salts or complexes include at least one anion deriving from a carboxylic acid, or a bidentate anionic ligand;

said catalytic component being added in a quantity of from 0.005 to 0.5 parts per 100 parts by weight of the mixture consisting of polyester and polycarbonate.

The thermoplastic polymeric compositions obtained with said process have a good light transparency, excellent processability and stability in the molten state, high thermal resistance and resistance to solvents.

# 第1圖



84年10月18日

公告本 298600

申請日期	83. 9. 10
案 號	83108388
類 別	

A4  
C4

Int. Cl<sup>6</sup>

298600

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 (84年10月修正)  
發 明 新 型

一、發明 名稱	中 文	自聚酯類及聚碳酸酯類製備可相容之熱 塑性組成物的方法
	英 文	Process for the Preparation of Compatible Thermoplastic Compositions from Polyesters and Polycarbonates
二、發明 創作人	姓 名	1. 羅伯托派伯 (ROBERTO PIPPA) 2. 萬狄米爾伊格那托夫 (VLADIMIR IGNATOV) 3. 亞歷山大莫羅 (ALESSANDRO MORO) 4. 維托里歐塔達里 (VITTORIO TARTARI)
	國 籍	1. 義大利 2. 蘇俄 3. 義大利 4. 義大利
三、申請人	住、居所	1. 義大利 30033 諾爾里 (威尼斯) 貝羅西路 14 號 2. 義大利 梅斯特烈 (威尼斯) 亞歷阿迪路 49 號 3. 義大利 卡札高狄皮安尼加 (威尼斯) 摩林拉路 37 號 4. 義大利 特瑞維梭吉歐吉萬路 16 號
	姓 名 (名稱)	伊尼奇公司 Enichem S.p.A.
三、申請人	國 籍	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利米蘭皮爾札狄拉雷巴比利卡 16 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	馬可熱那利 Marco GENNARI

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

298600

申請日期	
案 號	
類 別	

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

### 新 型

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	5. 客羅狄歐卡雷羅 (CLAUDIO CARRARO) 6. 奧瑞里歐薩巴杜利 (AURELIO SAVADORI) 7. 寇雷多伯弟 (CORRADO BERTI) 8. 法蘭西斯哥比拉弟 (FRANCESCO PILATI)
	國 籍	5. 義 大 利 6. 義 大 利 7. 義 大 利 8. 義 大 利
	住、居所	5. 義 大 利 米 雷 諾 (威 尼 斯) 卡 爾 達 納 路 12 / 1 號 6. 義 大 利 貝 爾 林 札 高 羅 姆 巴 度 唐 西 什 納 1 / 10 號 7. 義 大 利 魯 果 (雷 凡 納) 葛 雷 爾 弟 路 8 號 8. 義 大 利 玻 羅 格 納 葛 雷 歐 弟 12 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

298000月18日

公 告

AR  
EP  
CS  
DS

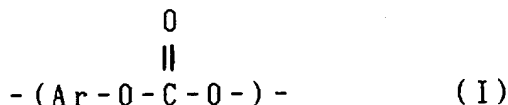
### 六、申請專利範圍

第 83108388 號「自聚酯類及聚碳酸酯類製備可相容之熱塑性組成物的方法」專利案 (84年 10月修正)

#### 六 申請專利範圍

1. 一種自芳香族聚酯類和聚碳酸酯類於均質的熔融態下製備熱塑性聚合物組成物之方法，該組成物同時具有改良之機械性、化學性、熱學與電學性質和於熔融態加工時之高度安定性，係包括在熔融態將：

a) 至少一種芳香族聚碳酸酯，其基本上是由具有如下列化學式 (I) 之重複單元所組成：



其中 "Ar" 是一種衍生自具有二個酚系羥基之化合物之含有 6 至 30 碳原子之二價芳香族游離基，

b) 至少一種聚對酞酸乙二酯 (PET)，

其中 a) 與 b) 之間的重量比率是介於 20/80 與 80/20 之間，在由下列金屬鹽或錯合物之至少一種所組成的催化成份 (c) 之存在下，接觸一至少足以使得 (a) 與 (b) 成為均質熔融混合物之時段；而其中金屬鹽類係具有如下列化學式 (II) 者：



其中：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

## 六、申請專利範圍

各 Y 是各自代表一種衍生自脂肪族、環脂肪族或芳香族羧酸之有機陰離子；

M 是一種選自鎳、鈦或鉛；

各 L 是各自為一種中性配位子，

"p" 是金屬 M 之氧化態，且視 M 而定其值可能為從 2 至 4 之整數，

"q" 是一種整數，使得 "p+q" 之總和為介於 "p" 與 8 之間，(包括極值) 的整數；而金屬錯合物係具有如下列化學式 (III) 者：



其中 M' 是選自鎳、鈦或鉛；

各 L' 是各自為一種中性配位子，

B 是一種雙牙配位基陰離子性配位子，

"i" 是金屬 M' 之氧化態，且視特定的金屬 M' 而定其可能為從 2 至 4 之整數，和 "j" 是一種整數，能使得 "2i+j" 之總和值為介於 "2i" 與 8 之間，較佳為介於 "2i" 與 6 之間 (極值包括在內)；

而該催化成份之添加量是從 0.005 至 0.5 重量份，以每 100 重量份之由 (a) 與 (b) 所組成的混合物為基準。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在化學式 (III) 中之該雙牙配位基陰離子性配位子 B 是選自：乙醯柳

## 六、申請專利範圍

酸鹽、乙醯丙酮酸鹽、鄰-甲醯酚鹽、2-吡啶基羧酸鹽、胺乙酸鹽、3-胺丙酸鹽和2-胺酚鹽。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中化學式(III)之金屬錯合物是選自：參(乙醯丙酮酸)鎳、參(乙醯丙酮酸)鉛、參(乙醯丙酮酸)二吡啶基鎘、參(2-甲醯酚酸)鎘、參(乙醯丙酮酸)、參(乙醯丙酮酸)-二吡啶基鈔、參(2-甲醯酚酸)鈔和參(2-甲醯酚酸)鎳。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，若以由(a)和(b)所組成之混合物之重量為基準，則其中催化成份(c)之添加量為從0.01至0.1重量%。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中芳香族聚碳酸酯(a)是一種衍生自雙酚，較佳為雙酚A，與碳酸先質之縮合反應所獲得之聚碳酸酯。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中在芳香族聚碳酸酯(a)與芳香族聚酯(b)之間之重量比率是介於15/85與40/60之間。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中成份(a)與(b)之接觸是藉由將彼等在溫度為介於200與300℃之熔融態下進行混合，為期0.5至10分鐘。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中成份(a)與(b)在熔融態之混合是在單螺旋或雙螺旋擠製機中進行，為期0.5至5分鐘。

## 六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中催化成份 (c) 是以乾式與成份 (a) 或 (b) 之一，較佳為 (b) 相混合，且將所獲得之混合物於熔融態與殘餘的成份 (b) 或 (a) 相混合。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，係包括在熔融態混合 (a)、(b) 和 (c) 之前、在其期間或在其之後，在熱塑性聚合組成物中進一步添加和併用至少一種聚合物添加劑。
11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，若以全部成份 (a) 和 (b) 之重量為基準，其中聚合物添加劑之添加量是高至 30 重量 %。
12. 如申請專利範圍第 1 至 11 項中任一項之方法，其中所製得之酯-碳酸酯共聚物是一種嵌段共聚物。
13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該共聚物基本上是由衍生自雙酚 A 之聚碳酸酯嵌段和聚對酞酸乙二酯 (PET) 嵌段所組成，而其重量比率是介於 15/85 與 40/60 之間，且聚對酞酸乙二酯嵌段之平均分子量是介於 2,000 與 15,000 之間。
14. 一種用於回收和再循環芳香族聚碳酸酯和 / 或聚酯廢料以獲得酯-碳酸酯共聚物之方法，係包括將呈熔融態之：
- (a') 至少一種基本上是由如前述申請專利範圍第 1 項所定義之包含於通式 (I) 中之重複單元所組成之芳香

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

## 六、申請專利範圍

族聚碳酸酯，

(b')至少一種聚對酞酸乙二酯，

其中 a')與 b')之間的重量比率是介於 20/80 與 80/20 之間，在下列金屬鹽或金屬錯合物之至少一種所組成之催化成份 (c) 之存在下，接觸一至少足以使得 (a') 和 (b') 之熔融態混合物均質化之時段；而其中金屬鹽類係具有如下列化學式 (II) 者：



其中：

各 Y 是各自代表一種衍生自脂肪族、環脂肪族或芳香族羧酸之有機陰離子；

M 是一種選自鏷、鈐或鉛；

各 L 是各自為一種中性配位子，

"p" 是金屬 M 之氧化態，且視 M 而定其值可能為從 2 至 4 之整數，

"q" 是一種整數，使得 "p+q" 之總和為介於 "p" 與 8 之間，(包括極值) 的整數；而金屬錯合物係具有如下

列化學式 (III) 者：



其中 M' 是選自鏷、鈐或鉛；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

各 L' 是各自為一種中性配位子，

B 是一種雙牙配位基陰離子性配位子，

"i" 是金屬 M' 之氧化態，且視特定的金屬 M' 而定其可能為從 2 至 4 之整數，和 "j" 是一種整數，能使得

"2i+j" 之總和值為介於 "2i" 與 8 之間，較佳為介於 "2i" 與 6 之間（極值包括在內）；

而該催化成份 (c) 之添加量，若以每 100 重量份之由 (a') 與 (b') 所組成的混合物為基準，是從 0.005 至 0.5 重量份，其中成份 (a') 或 (b') 之至少之一者是全部或部分是由該芳香族聚碳酸酯或聚酯廢料所組成。

15. 如申請專利範圍第 14 項之用於回收和再循環聚對酞酸乙二酯 (PET) 廢料之方法，其中成份 (b') 全部或部分是由聚對酞酸乙二酯廢料所組成。

16. 如申請專利範圍第 14 項或 15 項之方法，其中成份 (a') 和 (b') 是各自分別由至少 50 重量 % 之芳香族聚碳酸酯廢料和至少 50 重量 % 之芳香族聚酯廢料所組成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線