

公告本

修正
補充

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 95106193

※ 申請日期： 95.2.24 ※IPC 分類： C08G 63/48, 63/80

一、發明名稱：(中文/英文)

製造具改進熔化性質及結晶性質之聚酯類之方法

Method for Manufacturing Polyester with Improved Melting
Properties and Crystallization Properties

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

瑞士商畢勒熱處理股份有限公司 / Bühler Thermal Processes AG

☐ 指定 為應受送達人

代表人：(中文/英文)

一、愛爾哈德·坤伯厚茲 Erhard KRUMPHOLZ

二、派翠西雅·馬茲婁特 Patrizia MAZLOUT

住居所或營業所地址：(中文/英文)

瑞士 9240 烏次維爾市

CH-9240 Uzwil, SWITZERLAND

國 籍：(中文/英文)

瑞士 SWITZERLAND

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中文/英文) ID :

安德列亞斯·克里斯特

ANDREAS CHRISTEL

國 籍：(中文/英文)

瑞士 SWITZERLAND

2. 姓 名：(中文/英文) ID :

S

布蘭特-艾倫·邱伯特

BRENT-ALLAN CULBERT

國 籍：(中文/英文)

紐西蘭 NEW ZEALAND

3. 姓 名：(中文/英文) ID :

國 籍：(中文/英文)

4. 姓 名：(中文/英文) ID :

國 籍：(中文/英文)

5. 姓 名：(中文/英文) ID :

國 籍：(中文/英文)

6. 姓 名：(中文/英文) ID :

國 籍：(中文/英文)

7. 姓 名：(中文/英文) ID :

國 籍：(中文/英文)

8. 姓 名：(中文/英文) ID :

國 籍：(中文/英文)

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，
其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 德國；2005 年 3 月 23 日；DE 10 2005 014 071.8
- 2.

☐ 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。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種用以製造熔化性質及結晶性質被改良之聚酯類之方法，其包含以下步驟：

- a. 製造一聚酯類前體熔融體，其平均分子量(Mn)為 2000 公克/莫耳至 16000 公克/莫耳；
- b. 將其固體化並鑄造成聚酯類前體粒子；
- c. 於固相中將該等聚酯類前體粒子於轉酯化催化劑之存在下進行熱處理，此時，分子量增加(Δ Mn)超過 2000 公克/莫耳。

其中，步驟 c 前該等聚酯類前體粒子所具之羧基末端官能基含量(X_{COOH})介於 0.25 至 0.6 之間。而步驟 c 之熱處理過程中，酯化反應(E)則占聚縮合反應(E+T)介於 0.5 至 1 之間。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a method for manufacturing polyester with improved melting properties and crystallization properties, encompassing the following steps:

- a. Fabrication of a pre-polymer melt with an average molecular weight (Mn) of 2000 to 16000 g/mol;
- b. Solidification and molding into pre-polyester particles;
- c. Thermal treatment of the pre-polyester particles in the solid phase in the presence of a transesterification catalyst, wherein a molecular weight increase (Δ Mn) of more than 2000 g/mol takes place;

wherein the pre-polyester particles have a carboxyl end group content (X_{COOH}) of between 0.25 and 0.6 before step c, and the esterification

reaction (E) takes up between 0.5 and 1 of the polycondensation reactions (E+T) during thermal treatment in step c.

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：

本案無圖式

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用以製造熔化性質及結晶性質被改良之聚酯類之方法，其中，先製造一聚酯類前體熔融體，再將其鑄造成聚酯類前體粒子並使其成為固體。接著於固相狀態下於轉酯化催化劑存在下施以熱處理，其中，施予熱處理之前該聚酯類前體粒子所具之羧基末端官能基之含量介於 25%至 60%之間，且於熱處理期間酯化反應占聚縮合反應之 50%至 100%之間。

本發明亦與聚酯類有關，尤指聚對苯二甲酸乙二酯，其係根據所述之方法製造。

當以該方式控制一製造聚酯類之反應使酯化反應大於轉酯化反應時，其優點為該熔點降低之聚酯類減少熔化之焓，因此改良後之熔化性質可以該方式加以製造。同時間，結晶點亦更高，如此可減少聚酯類於冷卻過程中產生霧狀物。其總結為，兩者皆能降低加工所需之能源。

於本例中，反應主要由適當之起始條件控制，並由適當之製程條件協助，其中，必須達到足夠高之反應動力學以確保製造聚酯類之效率。

【先前技術】

該等相關性於過去先前技術中一直不為人所知悉，因為使固體相聚縮合反應達最適化之努力主要一直侷限於反應速率達到最適化。例如，美國專利案 US 4205157，Duh 描述一種達到最適化反應速率之方法，當根據該方式選擇起始條件及製程條件時，較偏好轉酯化反應而非酯化反應。

一種分子量為 3000 至 11500 公克/莫耳及羧基末端官能基含量低於 20%以下之聚酯類作為起始產物使用。

添加反應添加物係控制此反應之唯一方法，此技術早為習知。然而此例關係另一目的及一伴隨著缺點之方法。例如，使用添加物時，其反應以聚合加成之機制為基礎，可以預期選擇性將明顯減少，因而產生更多非期望之副產物，例如分叉分子鏈。

使用短鏈添加物時，其反應以聚縮合反應機制為基礎，大體上會阻止生成分子鏈。

例如德國專利案 DE 19519898，Mrose 等人描述一種方法，其中，顆粒內部增加之分子量與顆粒外部增加之分子量僅有些微差別，其藉由自聚縮合反應至加工氣體供應低分子量裂解產物時達成。選擇低含量羧基末端官能基之聚酯類作為起始產物。聚縮合反應之比率可以此方式加以控制，於此出現一約略性之平衡，其至少會對結晶結構之形成造成局部性及負面性之影響(當結晶繼續進行時抑制反應)。其中之一之聚縮合反應之部份抑制會增加，達到要求之分子量所需之時間。

【發明內容】

聚酯類

聚酯類為可結晶且具熱塑性之聚縮合物，諸如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)，該等以同分子聚合物或異分子聚合物存在。

聚酯類為一種聚合物，其由其單體、一種二醇類成分及一種二羧基酸成分，經由聚縮合反應而製得。使用各種不同之二醇類成分，大多數為直線形或環狀，且含有二至十個碳原子。同樣地，可以使用各種不同之二羧基酸成分，其大多數為芳香烴且通常具有一至三個芳香環。該二羧基酸成分也可由與其相對應之二酯類取代，尤指二甲酯。

聚酯類通常於聚縮合反應之過程中取得，其伴隨著低分子量反應產物之斷裂。本案中，聚縮合反應可直接於單體之間發生，或經由一中間階段，接下來由轉酯化反應轉換，其中，由低分子量反應產物之斷裂或透過將環打開之聚合反應，可再發生轉酯化反應。由此方式得到之聚酯類基本上呈線形，可出現少數分叉狀。

聚酯類可為一新物質或再生物質。

聚合物中可加入添加物。適用之添加物包含催化劑、染劑及色素、UV 阻斷劑、處理協助劑、安定劑、抗撞修飾劑、化學性或物理性泡沫生成劑、充填劑如成核劑、改善障礙或機械性質、強化本體之粒子，諸如球粒或纖維及具反應力之物質，例如，氧吸附劑或乙醛吸附劑。

聚對苯二甲酸乙二酯

聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 為一種聚酯類，主要經常作為製造空心之物體，例如瓶子。

聚對苯二甲酸乙二酯由其單體、一種二醇類成分及一種二羧基成分所製得。於此例中，大部分，尤其超過 90 莫耳%之二醇類成分由乙二醇(1, 2-乙烷二醇)所組成。大部分，尤其超過 90 莫耳%，二羧基成分由對苯二甲酸組成，其中，該異分子聚合單體含量大體上通常介於 1 莫耳%至 15 莫耳%之間，尤其介於 2 莫耳%至 10 莫耳%之間。於此，該異分子聚合單體含量等於二醇類異分子聚合單體含量與二羧基異分子聚合單體含量之總和。而該二醇類異分子聚合單體含量由該二醇類異分子聚合單體之莫耳數與二醇類之總莫耳數相比所求得。而該二羧基異分子聚合單體之含量係由該二羧基異分子聚合單體之

莫耳數與二羧基酸之總莫耳數相比所求得。

可能之異分子聚合單體包含其他線形、環狀或芳香烴二醇類及二羧基酸化合物。典型之異分子聚合單體包含二乙二醇(DEG)、間苯二甲酸(IPA)或 1,4-二-氫氧甲基環己烷(CHDM)。

聚酯類前體熔融體

聚酯類前體熔融體可由熔化固體聚合物前體或於液相中將聚酯類單體進行聚合反應或聚縮合反應而製得。聚酯類前體熔融體可能包含同分子聚酯類、異分子聚酯類及各種聚酯類之混合物，其中，也可以使用再利用之原料。

液相聚合反應通常發生於溫度升高時，因而得到之聚合物前體為一聚合物前體熔融體。

熔化現象可發生於任何要求之熔化裝置中，例如，擠壓機，其中，該聚酯類加熱至超過其結晶熔點溫度。熔化現象可伴隨分子量之減少(去聚合反應)。

聚酯類前體熔融體通常於一連續性製程中經由液相聚縮合反應所製得，其中，緊接在前聚縮合反應階段(pre-polycondensation stage)之後為酯化反應階段。傳統聚酯類製程中聚縮合反應發生於一高黏稠度之反應器中(亦稱為加工機)。(例如，請參閱 Modern Polyesters, Wiley Series in Polymer Science, Edited by John Scheirs, J. Wiley & Sons Ltd., 2003; ch. 4.2)。聚酯類之生產亦可以批次製程方式進行(例如，請參閱 Modern Polyesters, Wiley Series in Polymer Science, Edited by John Scheirs, J. Wiley & Sons Ltd., 2003; ch. 4.1)。

聚酯類前體分子量，尤指聚對苯二甲酸乙二酯分子量，較偏好介於 10000 公克/莫耳及 16000 公克/莫耳之間，尤其測量低

於 14000 公克/莫耳。

另外一種作法為省略前述於高黏稠度反應器中之聚縮合反應階段。此法產生一低黏稠度之聚酯類前體，其分子量明顯低於固相處理後之聚酯類分子量。

聚合物前體分子量，尤指聚對苯二甲酸乙二酯之分子量，較偏好介於 2000 公克/莫耳及 10000 公克/莫耳之間，尤其測量高於 4000 公克/莫耳，最偏好高於 7000 公克/莫耳。

此處之分子量係表示平均分子量(數字平均值：Mn)。

聚酯類之黏稠度可以固有黏稠度(IV)或平均分子量(數字平均值：Mn)被表示。公式

$$IV = k \cdot Mn^a$$

使用於酚：二氯甲烷 = 1：1 中所測得之 IV 值換算成平均分子量，其中 $k = 2.1 \times 10^{-4}$ 及 $a = 0.82$ 。

該方程式一般可以應用於發表之數據上，除非有另一種溶劑混合物清楚指出，其伴隨著附隨轉換因數。

此處之 IV 值係指溶液之黏稠度，係根據下列提供之條件決定：

酚/二氯苯之混合物(50：50% 重量/重量)作為測量溶液黏稠度之溶劑。聚酯類之樣本以濃度 0.5% (0.5 公克/dl)、130°C 溶解 10 分鐘。相對黏稠度(R.V.) 於 25°C 以 Ubbelohde 黏度計測量之下(根據 DIN 53728，1985 年 1 月第三部份)。

相對黏稠度為溶液黏稠度與純溶劑黏稠度之商值，其可與相對應之毛細管流速相互比較。Huggins 方程應使用於自測得之相對黏稠度計算出固有黏稠度：

$$I.V. = \frac{\sqrt{1 + 4K_H(R.V. - 1)} - 1}{2 * c * K_H}$$

以下測量方法(聚合物濃度 $C = 0.5$ 公克/dl 及 Huggins 常數 $K_H = 0.35$)導出該方程式：

$$I.V. = \frac{\sqrt{1 + 1.4(R.V. - 1)} - 1}{0.35} \quad (\text{dl/g})$$

末端官能基濃度(EGN)可以該方程式，由平均分子量計算而得

$$EGN = 2E6/M_n,$$

其中， M_n 以公克/莫耳表示，而 EGN 表莫耳/t 之結果。

羧基末端官能基濃度(C_{COOH})及末端官能基濃度可用來計算個別末端官能基之含量，其中，為達簡化目的，僅考慮氫氧基及羧基末端官能基，因此

$$EGN = C_{COOH} + C_{OH}.$$

$$\text{羧基末端官能基 } X_{COOH} = C_{COOH}/EGN;$$

$$\text{氫氧基末端官能基 } X_{OH} = C_{OH}/EGN = (1 - X_{COOH})$$

於此例中， C_{COOH} 表示羧基末端官能基之濃度，其單位為莫耳/t，而 C_{OH} 表示氫氧基末端官能基之濃度，其單位為莫耳/t。

根據本發明，二醇類成分與二羧基酸成分之用量及聚酯類前體製程中之條件選擇以此方式產生聚酯類前體，其羧基末端官能基之含量介於 0.25 至 0.6 之間，尤其介於 0.3 至 0.55 之間，羧基末端官能基之含量較偏好超過 0.35，尤其是超過 0.4。

製成顆粒

使用任意設備可將聚酯類前體熔融體製成固體，並鑄造成聚酯類前體粒子。然而，必須視聚酯類前體熔融體之物質性質及組成基需要保持或調整至本發明之範圍內。

正常情形下製程使用於製造顆粒：

製成顆粒過程中，聚酯類前體熔融體轉變為特定形狀並形成固體。最後，將該聚酯類前體熔融體藉由一具一開口(孔)或多個開口之鑄模擠壓及切割、滴出或噴出。

冷卻固體化之聚酯類前體熔融體。此步驟可藉由一液體冷媒(例如水，乙二醇)或氣體冷媒(例如空氣，氮氣，水蒸氣)之幫助進行，或與一冷卻表面接觸進行，其中，綜合使用冷媒亦是可行的。

冷卻可同時或甚至於鑄造成粒子之前或之後進行。

正常情形下鑄模之開口為圓形，但也有呈現另外之形狀，例如細長之開口。必須確定每個鑄模孔產物之流速維持在狹窄之限制內，其中，個別產物流量之標準差最偏好維持在 0.1% 及 10% 之間。為達到此目的，可以將鑄模孔之直徑及長度依其位置加以改變。同時，個別鑄模孔之流入條件(壓力、速率、溫度、黏稠度等)必須儘可能地維持其一致性。

切割步驟可直接於出口處進行，或甚至於處理通道已經通過之後進行。

倘若聚酯類前體熔融體之分子量超過 7000 公克/莫耳，則須使用顆粒製造法，諸如線條顆粒製造法、水環顆粒製造法、水中顆粒製造法或是頭部顆粒製造法(亦稱為熱臉顆粒製造法)。

若為一黏稠度更低之聚酯類前體熔融體時，則較偏好諸如滴出法或是噴出法之顆粒製造法。

儘管於顆粒製造設備之說明書中有使用「水」之用語，但是仍可使用其他流體、流體混合物、液體、液體混合物或含有溶解、乳化後或懸浮物質之液體。

當分子量超過 15000 公克/莫耳之聚酯類大量製成顆粒時，則低黏稠度之聚酯類熔融體較少被製成顆粒，雖然該方法已為人知悉。

瑞士專利案 PCT/CH2005/000035 中非常詳細地描述使用切割裝置製造低黏稠度之聚酯類粒子，其內容亦包含在本發明中。

世界專利案 WO 04/055093 中非常詳細地描述使用滴出裝置製造低黏稠度之聚酯類粒子，其內容亦包含在本發明中。

顆粒平均大小應該介於 0.1 毫米至 10 毫米之間，更偏好介於 0.5 毫米至 3 毫米之間，尤其介於 0.85 毫米及 2.5 毫米之間。平均顆粒直徑之統計平均值視為平均顆粒大小，其由顆粒之高、長、寬之平均值計算而得。而顆粒大小之分佈應該維持在狹窄界線內。100 粒測量之顆粒，其顆粒重量之標準差最偏好介於 2% 至 20% 之間。

顆粒最好有一明確之顆粒形狀，例如柱狀、球狀、滴狀、類球狀等，或例如於歐洲專利案 EP 0541 674，Yau 所設計之形狀。不規則穀物形狀於磨粉或破碎過程中產生，較不為所偏好，但是也可以使用。

顆粒最偏好為塊狀，亦即非孔狀，如在垂熔或泡沫生成過程中所得之種類。

冷卻步驟可於低於聚酯類玻璃轉變點之溫度下進行，其可使儲存及/或運送顆粒時維持一段較長之時間。

然而，聚酯類前體顆粒之平均溫度也可以維持在一更高水準，以改良製程之能源效率。最後，可以升高冷媒溫度，及/或

因此可以縮短冷媒滯留時間。

固相聚縮合反應

聚酯類前體粒子之分子量經由固相聚縮合反應增加至介於 16000 公克/莫耳至 34000 公克/莫耳之間，尤其增加至介於 20000 公克/莫耳至 28000 公克/莫耳之間。根據本發明，於製程中超過 2000 公克/莫耳時分子量增加，尤當超過 4000 公克/莫耳。

固相聚縮合反應於此包含數個結晶步驟(如果於粒子製成之後仍有需要)，預熱、後縮合反應、冷卻及所需製程氣體之供應及準備。於本例中，可運用連續性製造法及批次製造法，其進行係以設備如流動床、噴出床或固定床反應器，以及設有攪拌器之反應器，或自動推進反應器如旋轉式管狀乾燥爐或滾動乾燥器。固相聚縮合反應於正常壓力、升高壓力或真空之下進行。

由技術得知，使用可能最高之後縮合反應溫度來達到儘可能短之後縮合反應時間。然而，可結晶性亦於製程中增加至非常高之水準，其又導致高製程溫度。此情況可由限制後縮合反應之溫度來抑制。為達到夠高之製程溫度將固相聚縮合反應之重要部份於 230°C 以下進行是有利的，較偏好 220°C 以下之溫度，例如以聚對苯二甲酸乙二酯為例。

降低後縮合反應之溫度導致較長之後縮合反應時間以達到要求之分子量，甚或於所要求分子量以下之近似分子量。因此，將固相聚縮合反應之重要部份於超過 190°C 下進行是有利的，較偏好超過 200°C 之溫度，例如以聚對苯二甲酸乙二酯為例。

根據先前技術得知，固相聚縮合反應之反應速率至少部份由擴散控制，因此隨顆粒大小增加而下降。

此為每個大小為期望分子量之顆粒產生一最佳之後縮合反

應溫度範圍，此溫度可於低於 40 小時之後縮合反應期間達成，最好介於 4 至 30 小時之間。該最佳之後縮合反應溫度範圍應當介於固相聚縮合反應之最高溫與最低溫之間。

此外，結晶速率於低於後縮合反應溫度之溫度下達到最大值。此外，當結晶性增加時，後縮合反應速率即下降。因此，迅速加熱至少部份結晶之聚酯類顆粒以儘可能迅速達到增加分子量是有利的。世界專利案 WO 02/068498 描述一種相應之製造方法，該方法之試驗亦納入本申請案中。

於固相聚縮合反應開始時，將聚酯類前體粒子短暫加熱至超過後縮合反應溫度範圍之最適溫度可能是有利的。例如，聚對苯二甲酸乙二酯可以加熱並維持在 220°C 至聚對苯二甲酸乙二酯之結晶熔點間之溫度之間，較偏好介於 230°C 至 245°C 之間。溫度升高之滯留時間於此應該不超過 2 小時，尤其是超過 30 分鐘。

於聚酯類製造過程中，通常加入催化劑以增加聚縮合反應之反應速率。尤其於固相聚縮合反應過程中添加轉酯化催化劑仍是有用的，其加速轉酯化作用反應。

轉酯化催化劑包含一或多種以金屬，例如銻、鍺、鋁或鈦為基礎之物質。金屬元素在聚酯類中之含量正常範圍從 5 ppm 至 400 ppm，其中，銻含量介於 20 ppm 至 300 ppm 之間，鍺含量介於 10 ppm 至 150 ppm 之間，鋁含量介於 10 ppm 至 200 ppm 之間，或鈦含量介於 5 ppm 至 20 ppm 之間較受偏好。

在本發明之一特殊實施例中，一酯化反應催化劑，例如一以錳、鈷、鋅或鈣為基礎之金屬化合物加至聚酯類以加速酯化反應之速度。然而，於許多例子中，該等物質明顯地被排除在外，因為該等催化劑亦促進非期望得到之二次反應。

本發明以該知識為基礎，即熔化性質及結晶性質被改善之聚酯類得以製造，其根據該方式選擇該聚合物前體最初性質及固相聚縮合反應之製程條件，使得分子量之增加主要於酯化過程中發生。

改善後之熔化性質變得明顯之處即熔點較低及熔化之焓較低，其於第一回中由 DSC 所測得。

改善後之結晶性質變得明顯之處即結晶點較高，其於第二回合中由 DSC 所測得。

聚酯類應用於固相聚縮合反應之後，作為鑑別產物用。

由位差掃描比色法(DSC)之測量法可以測出兩種不同性質：

1. 因處理產物而造成之熱性質係於 DSC 測量之第一回合中所測定。DSC 熔點及熔化焓於此提供於熔化過程中加工處理聚酯類所需條件及能源水準之訊息。
2. 因產物結構(化學組成、分子量、分子量分佈)而造成之熱性質係於 DSC 測量之第二回合中所測定。DSC 結晶點於此提供關於於冷卻過程中導致結晶條件之訊息。

於第一回合以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之速率加熱至 310°C 以測定 DSC 溶點及 DSC 結晶點。滯留 1 分鐘之後，以最大速率發生冷卻。第二回合中，再次以 $10^{\circ}\text{C}/\text{分鐘}$ 之速率加熱至 310°C 。

—DSC 結晶點對應於放熱結晶吸收峰達到最大值時之溫度。

基本上聚酯類應該具有單一之結晶吸收峰。

於聚對苯二甲酸乙二酯同分子聚合物第二回合中之 DSC 結晶吸收峰例如應該超過 145°C ，尤其超過 155°C 。就含有異分子聚合單體百分比增加之聚對苯二甲酸乙二酯而言，結晶點之增加符合先前技術已知之相關性。

DSC 熔點對應於吸熱熔化吸收峰達到最大值時之溫度。

基本上聚酯類應該具有單一之熔化吸收峰，其中該吸收峰於較高溫度下被視為具有雙吸收峰或側邊吸收峰之聚酯類(亦被視為肩部或遮蔽之肩部)其達到超過主峰水準之 5%。肩部或遮蔽之肩部可於第一個熔點來源中另一不同階段或另一最大值而變得明顯。

於聚對苯二甲酸乙二酯同分子聚合物第一回合中之 DSC 熔化吸收峰例如應該低於 260°C，尤其低於 255°C。就含有異分子聚合單體百分比增加之聚對苯二甲酸乙二酯而言，熔點之減少符合先前技術已知之相關性。標準之聚對苯二甲酸乙二酯其與異分子聚合單體含量相關之熔點例如於歐洲專利案 EP 0532988，Thiele，中有所敘述。

熔化焓對應於介於基線與熔化吸收峰間之區域，其受該吸收峰左邊及右邊之邊界限制，其中，一雙峰或側峰也納入考慮。於第一回合中聚對苯二甲酸乙二酯同分子聚合物之熔化焓例如應該少於 75 焦耳/公克，尤其少於 70 焦耳/公克。就含有增加異分子聚合單體百分比之聚對苯二甲酸乙二酯而言，熔化焓之減少符合先前技術所知之相關性。

於固相聚縮合反應之前及之後測量聚酯類末端官能基之發展使得得以測定每公噸物質其酯化反應(E)及轉酯化反應(T)之數目。

$$E = C_{\text{COOH}} \text{ 起始端} - C_{\text{COOH}} \text{ 終端}$$

$$T = (C_{\text{OH}} \text{ 起始端} - C_{\text{OH}} \text{ 終端} - E) / 2$$

由求得之百分比可以清楚知道該反應是否主要係經由酯化反應， $(E/(E+T)) > 0.5$ 進行，或主要經由轉酯化反應， $(E/(E+T)) < 0.05$

進行。其中，超過 50%，尤其超過 65%，尤其偏好超過 80%之該反應，其過程應該以酯化反應進行。

固相聚縮合反應中之熱處理基本上於惰性大氣下進行，尤其於加入惰性氣體氣流下進行。可用之惰性氣體包含氮氣、二氧化碳或惰性氣體，及加工氣體混合物。

加工氣體最偏好至少是部份循環的。為降低任何對於聚縮合反應之負面影響，該加工氣體應該加以淨化以除去不想要之產物，尤指聚縮合反應之裂解產物，諸如水、乙二醇或短鏈之醛類(例如乙醛)。該淨化於先前技術所熟知之氣體淨化系統中進行，例如催化燃燒系統、氣體精製設備、吸附系統或冷卻凝氣瓣。

根據本發明，聚縮合反應係不受添加聚縮合反應之低分子量斷裂產物控制。

因此，惰性氣體中水分之濃度必須維持在足夠低之水準，才不會明顯地妨礙酯化反應之進行。當添加惰性氣體時，聚酯類中水分之濃度最好低於理論上可由展現其終端分子量之聚酯類末端官能基所形成之濃度之 50%，尤其低於 30%。

同樣情形，聚縮合反應低分子量之烷二醇類斷裂產物之濃度必須維持在足夠低之水準，才不會明顯地妨礙轉酯化反應之進行。當添加惰性氣體時，聚酯類中烷二醇類之濃度較偏好低於理論上可由展現其終端分子量之聚酯類末端官能基所形成之濃度之 30%，尤其低於 10%。

理論水濃度係於固相聚縮合反應結束時之羧基末端官能基濃度(C_{COOH} 終端)所得到，理論上，該理論水濃度可由展現其終端分子量之聚酯類末端官能基形成。

$C_{H_2Oth} = C_{COOH \text{ 終端}}$ ，當 $C_{COOH \text{ 終端}} \leq C_{OH \text{ 終端}}$ 時。

倘若出現過量之羧基末端官能基時，理論水濃度係得自於固相聚縮合反應結束時之氫氧基末端官能基濃度($C_{OH \text{ 終端}}$)，理論上，該理論水濃度可由展現其終端分子量之聚酯類末端官能基形成

$C_{H_2Oth} = C_{OH \text{ 終端}}$ ，當 $C_{COOH \text{ 終端}} > C_{OH \text{ 終端}}$ 時。

與聚酯類相關由外部由惰性氣體所提供之水分濃度係得自於每單位時間所提供之水量 $m^{\circ}_{H_2O}$ 以及每單位時間 m°_{PET} 聚酯類之數量，其中，必須除以水之分子量以得到莫耳/t 為單位。

$$C_{H_2O} = m^{\circ}_{H_2O} / m^{\circ}_{PET} / M_{WH_2O}$$

理論上可由展現其終端分子量產生之理論烷二醇類濃度係得自於固相聚縮合反應結束時之氫氧基濃度($C_{OH \text{ 終端}}$)。

$$C_{ADth} = C_{OH \text{ 終端}} / 2$$

與聚酯類相關由外部由惰性氣體所提供之烷二醇類濃度係得自於每單位時間所提供之烷二醇類量 m°_{AD} 及每單位時間被加工之聚酯類數量 m°_{PET} ，其中，必須除以烷二醇類之分子量以得到以莫耳/t 為單位。

$$C_{AD} = m^{\circ}_{AD} / M_{WAD} / m^{\circ}_{PET}$$

所有濃度皆以莫耳/t 為單位。

於製造聚縮合至分子量達 20000 公克/莫耳至 28000 公克/莫耳之聚對苯二甲酸乙二酯之過程中，較偏好送入聚縮合反應器中之產物組成，水分含量低於 300 ppm (w)，尤其低於 100 ppm (w)，而 EG 含量低於 300 ppm (w)，如果該步驟係於氣體量與產物量之比率低於 1 以下進行時，EG 含量尤當低於 100 ppm (w)。

【實施方式】

範例 1

一聚對苯二甲酸乙二酯同分子聚合物熔融體，其二醇類成分由超過 97% 莫耳之乙二醇所組成且其二羧基成分係由超過 99% 之對苯二甲酸所組成且其具有催化劑銻之含量為 480 ppm，加以鑄造、變成固體並加以冷卻以形成球形之顆粒。

該顆粒平均直徑介於 2 毫米至 3 毫米之間。

測量之分子量為 $M_n = 4715$ 公克/莫耳。產物之羧基末端官能基濃度為 166 莫耳/t，因此羧基末端官能基之含量為 0.39。

顆粒最初於一流動床反應器中以 140°C、20 分鐘予以結晶，接著再以催化方法純化，露點溫度 -40°C 以下之氮氣氣流中以 225°C 處理 28.5 個小時。

處理之產物其分子量為 $M_n = 22675$ 公克/莫耳而羧基末端官能基濃度為 72 莫耳/t。

因此，55.8% 之聚縮合反應以酯化反應進行。

以 10°C/分鐘之加熱速率測得之 DSC 熔點為 259.4°C，而融合熱能量為 68.7 焦耳/公克。

比較性範例 1

重複範例 1，但起始端產物具較低之羧基末端官能基，其含量為 0.29。

僅 44.5%之聚縮合反應以酯化反應進行。

以 10°C/分鐘之加熱速率所測得之 DSC 熔點為 264.1°C，而融合熱能測得為 69.5 焦耳/公克。

所有結果整理於表 1。

表 1

	範例 1	比較性範例
起始端分子量 [公克/莫耳]	4715	4795
EGN	424	417
C _{COOH} 起始端 [莫耳/t]	166	121
% COH 起始端	39.1	29.0
T/t SSP [°C/小時]	225/28.5	225/24.5
終端分子量[公克/莫耳]	22675	23810
C _{COOH} 終端[莫耳/t]	72.2	46.9
酯化百分比 (E/(E + T))	55.8%	44.5%
DSC 熔點[°C]	259.4	264.1
DSC 熔化焓 [焦耳/公克]	68.7	69.5
第二回合 DSC 結晶[°C]	172.5	169.0
第二回合 DSC 熔點[°C]	255.3	254.4

範例 2

一聚對苯二甲酸乙二酯同分子聚合物熔融體，其二醇類成分係由超過 97% 莫耳之乙二醇所組成且其二羧基成分由超過 99% 之對苯二甲酸所組成且其具有催化劑銻之含量為 480 ppm，加以鑄造、變成固體並加以冷卻以形成球形之顆粒。

該顆粒之平均直徑介於 0.8 毫米至 1 毫米之間。

測得之分子量為 $M_n = 4955$ 公克/莫耳。產物之羧基末端官能基濃度為 161 莫耳/t，因此羧基末端官能基之含量為 0.40。

顆粒最初於一固定床反應器中以 140°C、30 分鐘予以結晶，接著露點溫度 -60°C 以下之純氮氣氣流中以 215°C 處理 28 個小時。

處理之產物其分子量為 $M_n = 17832$ 公克/莫耳而其羧基末端官能基濃度為 42 莫耳/t。

因此，85% 之聚縮合反應以酯化反應進行。

以 10°C/分鐘之加熱速率所測得之 DSC 熔點為 253.2°C，而融合熱能測得為 70.2 焦耳/公克。

範例 3

重複範例 2，但起始端產物具較低之羧基末端官能基，其含量為 0.29。所有結果整理於表 2。

比較性範例 2

重複範例 2，但起始端產物具較低之羧基末端官能基，其含量為 0.08。所有結果整理於表 2。

表 2

	範例 2	範例 3	比較範例 2
起始端分子量 [公克/莫耳]	4955	4795	3245
EGN	404	417	616
C _{COOH} 起始端[莫耳/t]	161	121	46.2
% COH 起始端	39.9	29.0	7.5
T/t SSP [°C/小時]	215/28	215/28	215/28
終端分子量 [公克/莫耳]	17832	19023	12548
C _{COOH} 終端[莫耳/t]	42.1	26.4	14.1
酯化百分比(E/(E+T))	85%	60.6%	14%
DSC 熔點[°C]	253.2	254.6	257.1
DSC 熔化焓 [焦耳/公克]	70.2	72.8	76.1
第二回 DSC 結晶[°C]	164.2	159.2	149.9

十、申請專利範圍：

1. 一種用以製造具改進熔化性質及結晶性質之聚酯類之方法，其包含以下步驟：

- a. 製造一聚酯類前體熔融體，其平均分子量(Mn)為 2000 公克/莫耳至 14000 公克/莫耳，及一酯基轉移催化劑，其係由具有共單體總含量介於 1 至 15 mol-%之二醇類成分及羧基類成分所製造而成；
- b. 將其固體化並將所述之熔融體鑄造成聚酯類前體粒子；
- c. 於固相中將該等聚酯類前體粒子於連續製程中，以低於 230°C 之溫度反應 4 至 30 小時，使其分子量介於 16000 克/莫耳與 34000 克/莫耳之間，在轉酯化催化劑之存在下進行熱處理，使聚縮合反應(E+T)產生聚酯類，此時，分子量增加(Δ Mn)超過 2000 公克/莫耳，且其中，該聚酯類之 DSC 熔融焓係低於 75 J/克；

其特徵為，該等聚酯類前體粒子於步驟 c 前具有之羧基末端官能基含量介於 0.25 至 0.6 之間，而於步驟 c 之熱處理過程中酯化反應(E)則構成介於 0.5 至 1 之間之聚縮合反應(E+T)。

2. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，製造一種聚酯類前體熔融體，其平均分子量(Mn)介於 4000 公克/莫耳與低於 14000 公克/莫耳之間。
3. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，於步驟 c 中分子量增加(Δ Mn)超過 4000 公克/莫耳。
4. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，於步驟 c 中分子量增加至一數值(Mn)介於 20000 公克/莫耳至 28000 公克/莫耳之間。

5. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，於步驟 c 前，該等聚酯類前體粒子所具之羧基末端官能基含量(X_{COOH})介於 0.30 至 0.55 之間。
6. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，於步驟 c 之前該等聚酯類前體粒子所具之羧基末端官能基含量(X_{COOH})超過 0.40。
7. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，於步驟 c 之熱處理過程中，酯化反應(E)占聚縮合反應(E+T)超過 0.8。
8. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，轉酯化反應催化劑係一種或多種選自以銻、鍺、鋁或鈦等金屬所構成之金屬組合為基礎之物質，且聚酯類中之金屬元素含量正常範圍從 5 ppm 至 400 ppm，其中，銻含量係介於 20 ppm 至 300 ppm 之間，鍺含量係介於 10 ppm 至 150 ppm 之間，鋁含量係介於 10 ppm 至 200 ppm 之間，或鈦含量係介於 5 ppm 至 20 ppm 之間。
9. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，該等粒子為顆粒狀，其具有明確之形狀。
10. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，該聚酯類為一種聚對苯二甲酸乙二酯或是其異分子聚合物其中之一。
11. 根據申請專利範圍第 10 項所述之方法，其特徵為，步驟 c 中之熱處理基本上介於 190°C 至 220°C 之間。
12. 根據申請專利範圍第 10 項中任一項所述之方法，其特徵為，熱處理係將溫度加熱至一高溫範圍介於 230°C 至 245°C 之間，其中，於該高溫中最多滯留 30 分鐘。
13. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，步驟 c 中

之熱處理於一惰性大氣中進行。

14. 根據申請專利範圍第 13 項所述之方法，其特徵為，惰性大氣中水分之濃度必須維持在足夠低之水準，使得聚酯類中水分濃度在供應惰性大氣之過程中低於理論上由其終端分子量上之聚酯類末端官能基所形成之濃度 30%。
15. 根據申請專利範圍第 13 項所述之方法，其特徵為，惰性大氣中聚縮合反應之低分子量之烷二醇類斷裂產物之濃度必須維持在足夠低之水準，使得聚酯類中烷二醇類濃度於供應惰性大氣之過程中低於理論上由其終端分子量之聚酯類末端官能基所形成之濃度之 30% 以下。
16. 根據申請專利範圍第 1 項所述之方法，其特徵為，為加速酯化反應之速度加入酯化反應催化劑。