

(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

2000年06月28日 MI2000A001448

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明乃有關以聚伸芳基醯胺樹脂母料製造聚酯樹脂之應用，在母料中聚醯胺樹脂是安定地均勻分散在芳族聚酯樹脂基料中，而聚伸芳基醯胺樹脂之添加量是少於其在母料中之濃度。

詳而言之，本發明有關利用母料製造聚酯樹脂，該樹脂適合製備具有良好阻氣性之容器。

先前技藝

芳族聚酯，尤其是"聚對酞酸乙二酯"(PET)，在飲料容器之用量逐漸增大。但此等樹脂之氣密性並不夠好，而無法在足夠長的時間保存飲料(特別是碳酸飲料)而不變質。科學家嚐試改善阻氣性，而添加聚伸芳基醯胺樹脂，特別是已知阻氣性特佳的"聚(伸間二甲苯基-己二醯胺"(以下略為 Poly-MXD-6)。

然而聚伸芳基醯胺樹脂和芳族聚酯不相容，故兩種樹脂在熔融狀態下相混合並不能揮發聚伸芳基醯胺樹脂的最佳阻氣性。

按照歐洲專利 EP-A-964061 號所述的方法，先使聚酯樹脂在熔融狀態和少於 2 重量%的四羧酸二酐，尤其是"苯均四酸二酐"(PMDA)預混合，然後亦在熔融狀態加入聚伸芳基醯胺，則能使聚伸芳基醯胺樹脂具有良好的分散性。

如此所得之混合物具有良好的氧氣及二氧化碳之防滲透性。

在由聚酯樹脂製造容器(瓶子)之過程中，在配合各別使

五、發明說明 (2)

用者之需求並要配合製瓶業者的特殊需要時，而在混合物之製備中摻入聚伸芳基醯胺樹脂，往往會浪費能源並且在生產工廠無法有效運用。

在容器製造者端賴於其需求使用聚伸芳基醯胺樹脂母料，且母料依熔融狀態稀釋於聚酯樹脂乃能保持其顯微結構，並在其後的樹脂加工成容器及 / 或做其他應用時，亦可維持其結構，則可解決前述困擾。

如今我們很出乎意表地發現含有 10 至 40 重量%聚伸芳基醯胺樹脂 (尤其是歐洲專利 EP-A-964031 號製法所得之 Poly-MXD-6) 之芳族聚酯樹脂母料可用聚酯樹脂稀釋而使聚醯胺濃度小於 15 重量%，於是在其後之加工沒有聚伸芳基醯胺樹脂分散性之安定性的問題。

事實上我們發現聚伸芳基醯胺樹脂分散在聚酯基料時，在以聚酯樹脂稀釋之過程中聚醯胺之平均尺寸不僅可維持不變 (小於 1 微米)，而且在某些場合下，由於分散之顆粒之平均尺寸減小，又可進一部改善分散效果。

前述之顯微結構亦可保持在製品中。

前述之結果是出乎意料之外的，因為以往用聚酯樹脂稀釋時，聚伸芳基醯胺樹脂較濃之母料 (如歐洲專利 EP-A-964031 號所述，聚醯胺樹脂之濃度大於 50%，較佳為 80-90 重量%) 會分離成不同的相。

用於製備母料之聚酯樹脂以及母料欲摻入其中之聚酯基料乃依已知的方法由芳族二羧酸，較佳為對酞酸和 C_{2-12}

五、發明說明 (3)

二醇，如乙二醇、丁二醇及 1,4-二羥甲基環己烷進行聚縮合而得。

較佳之樹脂為聚對酞酸乙二酯，"對酞酸乙二酯共聚物" (以下略為 COPET)，其中有約高至 20% 莫耳的對酞酸單元被衍生自 "異酞酸 (IPA)" 及 / 或 萘二甲酸之單元所取代。

在製造容器及瓶子時，較佳為採用含至約 5% 的異酞酸單元之對酞酸乙二酯共聚物。

用於製備母料之聚酯樹脂的固有黏度通常在 0.3 至 0.7 分升 / 克之間。

在熔融狀態和四羧酸二酐混合後，加入聚醯胺樹脂，使固有黏度上升至大於 0.7 分升 / 克，例如在 0.8 至 1.2 分升 / 克之間，其方法是依已知的方法，在約 170°C 至 220°C 進行 "固態聚縮合反應" (SSP)。

固態之處理亦依已知方法利用結晶步驟進行。

樹脂和四羧酸二酐之熔融狀態混合可利用單螺桿或雙螺桿擠壓機，在擠壓機中之滯留時間相當短 (通常是比 80 秒短)，而操作溫度為 270°C 至 300°C。

聚酯樹脂先摻混二酐後，才在擠壓機中和聚伸芳基醯胺樹脂，或是在擠壓機的預混區之下游區直接摻混聚酯樹脂和二酐。

母料中含 10 至 40 重量 % 的聚醯胺樹脂。若含量大於 40 重量 %，則擠壓機有困難，故不切實際。

適用之聚伸芳基醯胺乃得自芳族二胺及 C₆₋₂₂ 脂族二羧

五、發明說明 (4)

酸，較佳為己二酸，辛二酸及十二碳二酸。

較佳為 Poly-MXD-6 樹脂。

此樹脂之數量平均分子量通常在 8,000 至 50,000 之間。

聚醯胺之末端 NH_2 基可和環氧化合物或脂族酐反應，而改善其在聚酯樹脂中之分散性。

較佳為芳族四羧酸之二酐；最好是苯均四酸二酐。其他的二酐例如是 3,3',4,4'-二苯基酮四羧酸二酐及 2,2-雙(2,4-二羧基苯)醯酸之二酐。

亦可採用苯偏三酸酐及類似的酐，所得的母料可使聚伸芳基醯胺均勻地分散在聚酯基料中，而聚伸芳基醯胺母料以聚酯樹脂稀釋，並加工成為製品後，其品質實質上不變。

樹脂之“固有黏度”(IV.)乃依美國標準物料試法 ASTM

D 4603-86 在 25°C 對 0.5 克樹脂在 100 毫升 80/40 重量比之苯酚及四氫乙烷之溶液做測定。

茲以非限制本發明範圍之實施例說明。

比較例 1

在裝有 30 毫米寬之平面擠壓模頭的反向旋轉及非互相嚙合之雙螺桿擠壓機中連續加入 5 公斤/小時的共聚對酞酸乙二酯 (COPET，預先在 140°C 真空乾燥，固有黏度 $\text{IV}=0.8$ 分升/克，含 2 重量%異酞酸 IPA 單元)及 500 克/小時 Poly-MXD-6(三菱瓦斯公司之#007)。

五、發明說明 (5)

擠壓條件如下：

- 整個擠壓機之溫度為 275°C
- 在擠壓機中之滯留時間為 1.5 分鐘

所得顆粒在 25°C 以甲酸處理 60 小時，並以 SEM(掃描式電子顯微鏡)觀察其表面，知 Poly-MXD-6 已分散於聚酯基料中，呈現至少 1.5 微米平均大小之區域形式。

比較例 2

在比較例 1 所用的雙螺桿擠壓機中，連續加入 5 公斤 / 小時的 COPET(具 2 重量%IPA 單元，IV=0.6 分升 / 克)及 25 克 / 小時含 20 重量%苯均四酸二酐(PMDA) / 前述之 COPET 混合物。依比較例 1 之條件進行擠壓。

然後使所得顆粒在 190°C 及氮氣下進行固態的聚縮合(SSP)，而得 IV=0.8 分升 / 克。

在比較例 1 之雙螺桿擠壓機中加入所得產物(先在真空及 140°C 乾燥 12 小時)及 500 克 / 小時的 10 重量%Poly-MXD-6(#007)。

擠壓條件同比較例 1

掃描式電子顯微鏡照片顯示聚醯胺之微結構乃呈分散成平均尺寸為 0.4 至 0.2 微米之數個區域的形式。

實例 1

在比較例 1 之條件，混合 2 公斤 COPET(IV0.6 升 / 10 克，具 2 重量%IPA)和 0.1 重量%PMDA(苯均四酸二酐)。

然後依比較例 2 之條件，使顆粒進行 SSP(固態聚縮反應)

五、發明說明 (6)

，而使 IV 升為 0.8 分升 / 克。

在 140°C 及真空乾燥所得產生至少 12 小時後，和 30 重量 % 聚 MXD-6 (三菱瓦斯公司之 #007) 一起飼入比較例 2 所用之逆向旋轉且兩螺桿不嚙合之雙螺桿擠壓機。按比較例 2 之條件進行擠壓。

在熔融狀態混合所得產物及 COPET (IV 0.8 升 / 10 克，含 2 重量 % IPA)，按比較例 2 條件進行擠壓，而得含 5 重量 % Poly-MXD-6 (#007) 之混合物。

掃描式電子顯微鏡 (SEM) 照片顯示 Poly-MXD-6 (#007) 均勻地分散聚酯基料中，呈 0.1-0.3 微米平均尺寸之數個區域的形式。

比較例 3

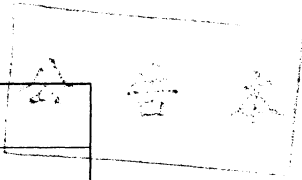
按照實例 1 之條件製備 30 重量 % Poly-MXD-6 (#007) 之母料，但不用 PMDA。

然後，仿實例 1 用母料製備含 5 重量 % Poly-MXD-6 (#007) 在 COPET (IV=0.8 分升 / 克，含 2 重量 % IPA) 之混合物。

SEM 照片顯示 Poly-MXD-6 (#007) 分散在聚酯基料中呈 1.5 至 2 毫米平均大小之區域形式。

FP11866C

P. P. 18



申請日期	90.6.20
案號	P0114P52
類別	C08L67/02, 77/00, C08G63/80

570952

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	用聚伸芳基醯胺的母料製造聚酯樹脂之方法
	英 文	Preparation of polyester resins using a masterbatch of polyaryleneamide
二、發明 創作人	姓 名	1. 胡善雅恰達 (Hussain AL GHATTA) 2. 山卓寇伯羅 (Sandro COBROR)
	國 籍	1-2 皆屬義大利
住、居所	住、居所	1. 義大利阜基 (夫鹿雪諾) I-03014 迪勒皮亞格 12 號 2. 義大利波茲利 (伊塞尼亞) I-86077 拉鈎帕拉佐德普瑞特 3 號
	代 表 人 姓 名	佐丹奴戴瑞歐
三、申請人	姓 名 (名稱)	辛寇研究股份有限公司 (SICNO RICERCHE S.p.A.)
	國 籍	義大利
住、居所 (事務所)	住、居所 (事務所)	義大利佛班尼亞伐爾阿雷 110 號

本局委員說明：本局委員說明書之內容係屬實質內容

修正
補充 90年9月14日

四、中文發明摘要（發明之名稱： 用聚伸芳基醯胺的母料製造聚酯樹脂之方法

含 10 至 40%重量聚亞芳基醯胺之聚酯樹脂母料在聚酯樹脂混合料中之應用，最後在聚酯樹脂混合料中含有少於 15% 重量的聚醯胺樹脂。

英文發明摘要（發明之名稱：

PREPARATION OF POLYESTER RESINS
USING A MASTERBATCH OF
POLYARYLENEAMIDE)

Use of masterbatches of polyarylene amides in polyester resins containing from 10 to 40% by weight of polyamide resin in the preparation of mixtures of aromatic polyester resins added with the polyamide resin at a concentration of less than 15% by weight.

公告本

六、申請專利範圍

第 90114952 號「用聚伸芳基醯胺的母料製造聚酯樹脂之方法」專利案

(92年1月修正)

六申請專利範圍：

1. 一種製備聚酯樹脂之方法，該聚酯樹脂加有量為少於 10 重量%的聚伸芳基醯胺，該方法包括將聚伸芳基醯胺在聚酯樹脂中的母料(其含 15 至 35 重量%聚伸芳基醯胺)加到聚酯樹脂，其中聚伸芳基醯胺係均勻地分散在聚酯基料中且呈平均數值大小比 1 微米小之區域形式；

其中母料之製造係藉由在熔融狀態混合芳族聚酯樹脂和 0.05 至 2 重量%的四羧酸二酐，然後亦在熔融狀態混合聚伸芳基醯胺。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中分散於母料中的聚伸芳基醯胺係聚(伸間二甲苯基)己二醯胺。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中四羧酸二酐係苯均四酸二酐。
4. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之方法，其中使聚酯樹脂及用於製備母料之四羧酸二酐混合物在固態進行聚縮合反應，而使固有黏度上升至 0.7 分升/克以上，然後在熔融狀態摻混聚伸芳基醯胺，並將所得母料加入固有黏度大於 0.7 分升/克之聚酯樹脂中。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中欲摻混母料之

六、申請專利範圍

聚酯樹脂係選自於聚對酞酸乙二酯及共聚酞酸乙二酯，後者具有高至 20% 莫耳衍生自對酞酸之單元被衍生自異酞酸及 / 或 萘二甲酸之單元所置換。