

305854

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

C6
D6

本案已向：

義大利國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☐有 ☐無主張優先權
1993年5月7日 MI 93A 000916

(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

305854

五、發明說明(1)

本發明係有關於聚酯組成物，係包含適合製造例如薄膜和纖維等拉伸物品之聚合性液晶(LCP)，其被賦予高機械性質，且特別是高彈性模數者。已知液晶(LCP)可用於熱塑性聚合物之加強性材質以增進其機械性質。此改善只有當LCP之量在聚合基質之至少10重量%時才會顯現出來。在使用實驗之條件下，若低於測定值5%，則只有邊緣性地增加。文獻中使用之最低濃度並未達到低於1-2重量%之數值。這是因為在實驗條件下之低濃度，對樹脂並無機械性質之改善的緣故。

改善另又與所進行之拉伸程度有關。拉伸比例至少需要在20:1，才可使冷卻之細絲在擠製機出口得到最高的增強。在薄膜的情形時，其中可實施之拉伸比例，一般在2:1至10:1之間，則由於所得不足之分子定向性而無明顯的改善(A.M. Sukhadia et al.-Intern. Polymer Processing VII (1992) 3, 218-228)。

意外地發現，其可能得到定向物品例如纖維、薄膜和雙軸定向容器之被賦予高機械性質，特別是高彈性模數者，係起始自聚酯樹脂與多官能性加固化合物之混合，而多官能性加固化合物可藉在固態下與樹脂末端行聚縮合和/或聚加成反應以增加樹脂之分子量，且包含於聚合物基質中以相當低的含量，係低於5重量%之聚合性液晶。

成形物品必須施以拉伸以得到所欲效能。拉伸比例至少為2:1，且一般範圍為2:1至10:1之間。在薄膜及

五、發明說明(2)

雙軸定向物品的拉伸例子中，其拉伸溫度稍高於聚合物之 T_g 。適合的溫度在80至120℃間。關於纖維，拉伸可在兩相中進行，第一相的拉伸是在低於 T_g 之溫度下進行，第二相之拉伸則在較高溫度下進行。在薄膜的例子中，拉伸比例較佳在4:1至9:1之間，在纖維的例子中則在2:1至6:1之間。

在如是之混合條件下，將LCP晶體摻入聚酯樹脂中，以保護其在聚合物基質中均質之分佈。較佳方法包括在250至320℃之溫度下在熔融聚合物之團塊中混合以液晶。係根據液晶的可加工溫度以選擇溫度；通常是可加工溫度增加，則溫度也增加。

較好使用雙螺旋擠製機；其中又以反式旋轉和交叉式雙螺旋擠製機為特別適合。擠製機中的滯留時間一般在20至200秒之間。自擠製機排出之聚合物混合物可被製成粒狀，且此粒屑被用為拉伸物品或摻合物之製備者，係直接將其餵入成膜或紡絲設備。本發明聚酯樹脂係根據傳統技藝轉化成纖維和拉伸薄膜或其他雙軸定向物品。雙軸定向的物品之實例包括藉由壓延以得雙軸定向之片狀製品，及藉射出吹氣模製而得之雙軸定向容器。

液晶較佳使用量為基於低於2重量%之樹脂用量；較佳是在0.5至1.5重量%間。加固劑的使用量一般在0.1至2重量%。且較佳係低於1重量%者。聚合性液晶LCP為傾向於維持晶體次序之聚合物，其在熔融狀態亦同。代表性之液晶LCP包括下列類型：

五、發明說明 (3)

— 聚 (氧基苯甲醯基 - 共 - 對苯二甲酸乙二醇酯) (PHBA / ET : 4 / 1) 生產自 Eastman Chemical & Unitika 公司。

販賣商標為 Rodrum。

(熔點 230°C)

— 聚 (氧基苯甲醯基 - 共 - 對苯二甲酸聯苯酯) (PHBA / TA : 2 / 1 / 1) 生產自 Amoco Performance 公司之產品。

販賣商標為 Xydar。

(熔點 420°C)

— 聚 (氧基苯甲醯基 - 共 - 氧基苯酚) (PHBA / HNA : 7 / 3) 生產自 Hoechst Celanese 公司。

販賣商標為 Vectra。

(熔點 275°C)

— 聚 (苯基 - 對 - 對苯二甲酸苯二酯) (PPHQ / TA) 生產自杜邦公司。

(熔點 340°C)

這些類型之液晶已揭示於美國專利第 3,804,805 號、第 3,637,595 號、第 4,161,470 號、第 4,093,595 號、第 4,447,577 號、第 4,668,760 號、第 4,360,658 號，彼等之敘述在此併入參考。

較佳之液晶為 Hoechst / Celanese 之 Vectra A 900。

多官能性加固劑較佳之化合物為，包含 2 個或更多個能與聚酯樹脂之 OH 和 COOH 末端基行加成反應之基團。最佳化合物為芳族四羧酸二酸酐。較佳化合物為苯均四酸之二酸酐。其他可使用之二酸酐為四氫呋喃二酸酐、雙

五、發明說明(4)

(3, 4-二羧苯基) 硫醚二酸酐、(二苯基四羧基) 硫二酸酐、二苯基酮四羧酸之二酸酐和環戊烷四羧酸之二酸酐。添加1 莫耳伸烷基乙二醇或聚伸烷基乙二醇與2 莫耳苯均四酸二酸酐或其他二酸酐類，也是有用的。

可用於製備本發明組成物之聚酯樹脂，包括芳族二羧酸與包含1-12個碳原子之二醇之聚縮合產物。代表性酸類為對苯二甲酸、苯二羧酸、聯苯基二羧酸、及彼等酯類；代表性二醇為乙二醇、丁二醇和1, 4-二羥甲基環己烷。在此定義之聚酯樹脂，包括含有對苯二甲酸單元和來自其他酸如異苯二甲酸之共聚酯，和包含衍生自對苯二甲酸或其他二羧酸序列及衍生自聚伸烷基乙二醇序列之彈性體共聚酯。聚酯樹脂可包括或適當地摻合聚合物，如聚醯胺、聚己內酯、聚碳酸酯、聚烯烴者。

樹脂可被摻合以常加入樹脂之傳統添加劑，這些添加劑的例子為抗氧化劑、熱安定劑、染料和顏料、阻燃化合物、助塑劑。可使用作為強化用的物料，諸如玻璃纖維或其他類型者。可使用的量為依其通常於聚酯樹脂中所用者。

用作纖維和薄膜之樹脂的固有粘度在0.6至0.8分升／克之間。可使用較高粘度者。所需要之粘度值可藉由將樹脂於固態下，而加固劑不存在情況下而得，或在上述加固劑存在下行聚加成／聚縮合而得。

已然發現，且此乃本發明之另外特色，其為薄膜和拉伸纖維機械性質之重大改善，即使是低於可得自液晶和

五、發明說明(5)

加固劑兩者併用者，當聚酯樹脂只與基於低於2重量%樹脂用量之液晶混合而不使用加固劑時，此等改善仍可得到。量在低於1重量%，例如0.5重量%時，則有明顯的結果得到。

本發明之纖維、薄膜和雙軸定向物品，在需要高機械性質和高氣體障壁性質的領域有寬廣的應用。下例實例是用來說明本發明而非用來限制本發明。

實施例 1

將具有 I.V. 0.61 分升/克之 99.5 重量% 聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PET)，與 0.5 重量% 預先在 140°C 真空乾燥 10 小時之 Vectra A 950 (Hoechst Celanese)，並包含 0.3 重量% 苯均四羧酸二酐 (PMDA) 之混合物，以 10 仟克/小時之速率一起餵入反向旋轉和交叉式擠製機中，而後製粒。

擠製條件如下

- 螺旋 L/D 比例 = 36
- 螺旋旋轉速率 = 45 rpm
- 機桶溫度 = 260°C
- 粒屑餵入速率 = 10 仟克/小時
- 模具型式 = 直徑 3 毫米之圓形。

比較實施例 1

重覆實施例 1 之製備，其差別在於只加入 PET 而不加入 Vectra A950 及 PMDA。

實施例 2

五、發明說明(6)

重覆實施例 1 之製備，其差別在於將 PET 只與 0.5 重量 % 之 Vectra A950 混合。

實施例 3

重覆實施例 1 之製備，其差別在於使用 94.7 重量 % PET、5 重量 % Vectra A950 和 0.3 重量 % PMDA 之摻合物。

實施例 4

重覆實施例 3 之製備，其差別在於使用 98 重量 % PET 與 2 重量 % Vectra A950 之摻合物。

實施例 5

將根據上述實施例混合物所製備得的粒屑樣品，連續地在包括具有適合鑄造膜生產之模具的單螺旋擠製機之成膜設備中擠製。

擠製條件如下

- 螺旋 L/D 比例 = 28
- 螺旋轉速 = 80 rpm
- 機桶溫度 = 265°C
- 機頭溫度 = 275°C

自慢速冷卻輥上，而後在慢速加熱輥及拉伸輥 V1、V2 上收集已擠製之薄膜。

製備條件如下：

- 螺旋速率 = 60 rpm
- V1 輥速率 = 5
- V2 輥速率 = 15、20、25、30、35、40、45
- 拉伸比例 = 3、4、5、6、7、8、9

五、發明說明(7)

- 冷卻棍 = 7°C

- 加熱棍 = 87°C

所得薄膜性質列於表 A、B、C、D、E。

表 A

(PET/0.5% VECTRA/0.3% PMDA-實施例 1)

拉 伸 比 例	模 數 (GPa)	抗 拉 強 度 (MPa)	斷 裂 應 變 (%)
4	6.3	247	31
5	10.0	430	13
6	6.4	551	13
7	7.1	518	10
8	6.8	258	13
9	5.6	414	13
10	5.8	379	13

表 B

(PET/ 5% VECTRA/0.3% PMDA-實施例 3)

拉 伸 比 例	模 數 (GPa)	抗 拉 強 度 (MPa)	斷 裂 應 變 (%)
3	4.3	148	48
4	5.3	250	41
5	7.8	372	48
6	5.4	448	32
7	5.1	670	13

五、發明說明(8)

表 C

(PET/0.5% VECTRA-實施例 2)

拉 伸 比 例	模 數 (GPa)	抗 拉 強 度 (MPa)	斷 裂 應 變 (%)
4	4.4	204	67
5	3.9	484	15
6	5.9	314	42
7	6.2	294	26

表 D

(PET/2% VECTRA-實施例 4)

拉 伸 比 例	模 數 (GPa)	抗 拉 強 度 (MPa)	斷 裂 應 變 (%)
3	2.2	68	41
4	4.4	143	57
5	3.2	86	47
6	5.3	158	23
7	5.2	165	26

表 E

(PET 比較例 1)

拉 伸 比 例	模 數 (GPa)	抗 拉 強 度 (MPa)	斷 裂 應 變 (%)
4	2.0	192	32
5	2.5	253	20

公告本

305854

申請日期	83.6.3
案 號	83103981
類 別	08463/12 08463/100, 08463/108
Int. CI ⁶	(以上各欄由本局填註)

A4

C 305854

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	適用於製造具有高彈性模數之纖維和膜的聚 酯組成物
	英 文	Polyester compositions suitable for the manu- facture of fibres and films with high elastic modulus
二、發明 人 創作	姓 名	1. 休斯賽恩艾里卡錫夫阿爾加特爾 Hussain Ali Kashif AL GHATTA 2. 湯尼諾薩伯里尼 Tonino SEVERINI 3. 桑德羅寇比羅 Sandro COBROR
	國 籍	1-3皆為義大利
	住、居所	1. 義大利 I-03014 費基 (佛羅辛萬) 狄兒皮爾格 路 12 號 2. 義大利 I-00034 寇里菲羅 (羅馬) 狄兒索比 31 號 3. 義大利 I-80131 拿波里伯納多卡巴利諾 61 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	辛寇工程股份有限公司 Sinco Engineering S.P.A.
	國 籍	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利托透納 I-15057 羅卡里塔瑞布羅卡
	代 表 人 姓 名	吳爾德里寇厄寇拉尼 Dr. ULDERICO ERCOLANI

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：適用於製造具有高彈性模數之纖維和膜的聚酯組成物)

本發明係有關一種與多官能性加固劑混合之聚酯樹脂，該加固劑係選自四羧酸之二酸酐類且其量為自0.05重量%至2重量%，並能藉由在固態下與樹脂末端基行聚加成／聚縮合反應以增加樹脂之分子量，而其尚含有分散於聚合物基質中之基於樹脂高至約5重量%之聚合物液晶，且其中聚酯樹脂係包括芳族二羧酸與含有1至12個碳原子之二醇的縮聚產物。

英文發明摘要(發明之名稱：Polyester compositions suitable for the manufacture of fibres and films with high elastic modulus)

Disclosed is polyester resins mixed with a polyfunctional upgrading agent which is chosen among the dianhydrides of tetracarboxylic acids and is present in a quantity from 0.05 to 2% by weight, capable of increasing the molecular weight of the resin by polyaddition/polycondensation reaction in the solid state with the end groups of the resin and containing, dispersed in the polymer matrix, a polymeric liquid crystal in a quantity up to about 5% by weight on the resin, and wherein the polyester resins are the polycondensation products of an aromatic bicarboxylic acid with a diol containing 1 to 12 carbon atoms.

六、申請專利範圍

第 83103981 號「適用於製造具有高彈性模數之纖維和膜的聚酯組成物」專利案 (86 年 1 月修正)

六 申請專利範圍

1. 一種與多官能性加固劑混合之聚酯樹脂組成物，該加固劑係為苯均四羧酸二酸酐且其量為自 0.05 重量% 至 2 重量%，並能藉由在固態下與樹脂末端基行聚加成／聚縮合反應以增加樹脂之分子量，而其尚含有分散於聚合物基質中之基於樹脂 0.1 重量% 至 2 重量% 選自聚(氧基苯甲醯基-共-對苯二甲酸乙二醇酯)及聚(氧基苯甲醯基-共-氧基苯酚)之共聚酯的聚合物液晶，且其中聚酯係為聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PEP)。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之聚酯樹脂組成物，係適用於藉由在高於該聚酯樹脂之玻璃轉移溫度 T_g 和低於 130 $^{\circ}\text{C}$ 下拉伸樹脂以製造物件，而其中拉伸比例高於 2:1 且介於 2:1 至 12:1 之間。
3. 根據申請專利範圍第 2 項之聚酯樹脂組成物，其中該物件為經拉伸之纖維、薄膜或雙軸定向之容器。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之聚酯樹脂組成物，其中該物件為一經雙軸定向的容器，其藉由射出一吹塑而成者。
5. 根據申請專利範圍第 3 項之聚酯樹脂組成物，其中該物件為一種具有彈性模數高於 6 GPa 之纖維或薄膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線