



I282799

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：94106737

※ 申請日期：94.3.7

※IPC 分類：C08G 63/183, C08J 3/12,
B29C 49/64, B29D 24/00
(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有小的表面至中央之分子量梯度之聚酯聚合物顆粒

POLYESTER POLYMER PARTICLES HAVING A SMALL SURFACE
TO CENTER MOLECULAR WEIGHT GRADIENT

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商伊士曼化學公司

EASTMAN CHEMICAL COMPANY

代表人：(中文/英文)

伯納 J 葛雷夫二世

GRAVES, BERNARD J. JR.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國田納西州金斯普特市北伊士曼路100號

100 NORTH EASTMAN ROAD, KINGSPORT, TENNESSEE 37660,

U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 弗瑞德 雷斯利 寇杭

COLHOUN, FREDERICK LESLIE

2. 麥可 保羅 愛卡特

EKART, MICHAEL PAUL

3. 瑪利 特瑞司 傑尼根

JERNIGAN, MARY THERESE

4. 史帝芬 溫侯德

WEINHOLD, STEPHEN

國 籍：(中文/英文)

1. 加拿大 CANADA

2.-4. 均美國 U.S.A.

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. 美國；2004年03月08日；10/795,783

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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】

本發明係關於適用於製造聚酯容器的聚酯聚合物顆粒物，且更具體言之，係關於具有小的表面至中央之分子量梯度之聚酯聚合物顆粒。

【先前技術】

聚酯聚合物顆粒物，及詳言之聚對苯二甲酸乙二酯均聚物及共聚物(PET)，在(例如)一注入模塑擠壓機中之熔融處理期間會經歷固有黏度(It.V.)的損失。由於損失It.V.，聚合物之物理特性亦會降級。It.V.損失之一原因為在熔融處理之前，藉由聚合物中所吸收之水分所造成的聚合物的水解降解。為防止水解，可在熔融處理之前徹底地乾燥該聚合物。儘管乾燥聚合物會降低It.V.的損失，但是，其亦會經歷It.V.的一些下降，藉此要求使用It.V.高於目標容器之It.V.的的聚合物以在擠壓期間補償It.V.的損失。使用高於目標It.V.的聚合物具有更高成本的額外不利因素，此歸因於更長時間加熱聚合物及攪動更具黏性之材料所需之更多能量消耗及/或歸因於為使It.V.達到需要之等級而延長熔融相聚合期間滯留時間，從而造成生產率的下降。使用高於目標It.V.之聚酯聚合物亦具有需要更多能量以沿螺桿將聚合物饋入擠壓機的不利因素。

在製作容器之熔融處理期間，降低聚酯聚合物所經歷之It.V.的損失將是合乎需要的。

【發明內容】

我們已發現一種具有適於容器之It.V.，但相比於現有之聚酯，在熔融處理期間損失更少之It.V.的聚酯組合物。

現在提供一種包含聚酯聚合物之聚酯聚合物顆粒，其包含：

(a)一羧酸組份，其包含至少90莫耳%之對苯二甲酸、對苯二甲酸的衍生物、萘-2,6-二羧酸、萘-2,6-二羧酸的衍生物、或其混合物的殘基，及

(b)一羥基組份，其包含至少90莫耳%之乙二醇殘基，其基於聚酯聚合物中100莫耳百分比之羧酸組份殘基及100莫耳百分比之羥基組份殘基計，其中該顆粒具有至少0.7 dL/g之It.V.，且顆粒表面處之It.V.比顆粒中央處之It.V.高出不及0.25 dL/g。

本發明亦提供一種具有至少25%結晶度及具有至少0.70 dL/g之It.V.的聚酯顆粒，該顆粒在其表面具有It.V.及在其中央亦具有It.V.，其中顆粒表面處之It.V.比顆粒中央處之It.V.高出不及0.25 dL/g。

另外，本發明提供一種製作聚酯容器之方法，其包含：將具有至少15%之結晶度及具有至少0.70 dL/g之It.V.的聚酯顆粒饋給擠壓區域、在擠壓區域中熔融顆粒以形成熔化之聚酯聚合物組合物、及自擠壓之熔化聚酯聚合物形成一薄片或一模製部件，其中饋給擠壓區域之聚酯顆粒在其表面具有比其中央處之It.V.高出不及0.25 dL/g之It.V.。

在又另一實施例中，本發明提供顆粒重量大於1.0 g/100個顆粒且小於100 g/100個顆粒的聚酯顆粒，該等顆粒包含

至少75%之純聚酯聚合物，其包含：

(a)一羧酸組份，其包含至少90莫耳%之對苯二甲酸、或對苯二甲酸的衍生物、或其混合物的殘基，及

(b)一羥基組份，其包含至少90莫耳%之乙二醇的殘基，其基於聚酯聚合物中100莫耳百分比之羧酸組份殘基及100莫耳百分比之羥基組份殘基計，該等顆粒具有至少25%之結晶度，具有至少0.77 dL/g之It.V.，其在其表面處具有一It.V.及在其中央處亦具有一It.V.，其中該等顆粒之表面處的It.V.比顆粒中央處之It.V.高出不超過0.15 dL/g，且其具有10 ppm或更少之乙醛含量。

【實施方式】

參看以下本發明之詳細描述及於其中所提供之實例，吾人可更容易地理解本發明。亦應注意的是，除非正文中另外清楚地指出，否則如本說明書及附屬申請專利範圍中所用，單數形式"一"及"該"包括複數個指示物。舉例而言，所指之處理或製作一"聚合物"、一"顆粒"、"預成型坯"、"物件"、"容器"或"瓶"意欲包括處理或製作單數個及複數個聚合物、預成型坯、物件、容器或瓶。所指之含有"一"成分或"一"聚合物之組合物意欲包括分別除所指明者外之其它成分或其它聚合物。

藉由"包含"或"含有"意指至少所指明之化合物、要素、顆粒或方法步驟等等必須存在於組合物或物件或方法之中，但，除非清楚地在申請專利範圍中予以排除，否則並不排除其它化合物、觸媒、材料、顆粒、方法步驟等等的

存在，即使其它此等化合物、材料、顆粒、方法步驟等等具有與所指明者相同之功能亦不排除。

吾人亦應理解所提及之一或多個方法步驟並不排除在經組合之所述步驟之前或之後的額外方法步驟或在彼等清楚確定之步驟之間所插入方法步驟的存在。另外，用字母標明方法步驟係確定分立之活動或步驟的便利方式，且除非另外說明，否則可以任何順序排列所敘述之方法步驟。另外，除非特別規定，否則可以任何順序執行所敘述之步驟。

規定之範圍包括該範圍中之所有整數及其分數。

一聚酯聚合物組合物可為任何狀態(例如，固體或熔化狀態)及任何形狀之任何熱塑聚酯聚合物，各物可均如使用該短語之正文所指定，且其包括由熔融相所產生或為固體之物質組合物，或為擠壓區域中熔化之物質組合物、一薄片或瓶預成型坯，或為拉伸吹塑瓶的形式。聚酯聚合物組合物可含有任何類型及數目之添加劑。

為描述顆粒物 It.V. 在本說明書全文中所描述的固有黏度值以 dL/g 單位來闡明，其係自在 25°C 下在 60/40 wt/wt 苯酚/四氯乙烷中量測之特性黏度所計算得之。

可藉由凝膠滲透層析法(GPC)量測聚酯之重量平均分子量(可自其如以下之描述來計算 It.V.)來測定顆粒物之 It.V.。使用 GPC 分析估算聚酯顆粒物之分子量以測定顆粒自表面至中央的分子量梯度：

溶劑：以體積計之 95/5 二氯甲烷/六氟異丙醇

+ 0.5 g/L 溴化四乙銨

溫度：周圍環境之溫度

流速：1 mL/分鐘

樣本溶液：

10 mL 二氯甲烷/六氟異丙醇共沸混合物(以體積計~70/30) + 10 μ l 甲苯流速標示劑中 4 mg 聚酯聚合物。對填充材料而言，增加樣本質量以使聚合物之質量大約為 4 mg，且所得溶液流通過 0.45 μ m 之 Teflon 過濾器。

注入體積：10 μ L

柱設定：Polymer Laboratories 5 μ m PLgel, Guard + Mixed C

偵測：255 nm 下之 UV 吸光率

校準物：單分散性之聚苯乙烯標準物，MW = 580 至 4,000,000 g/莫耳，其中 MW 為峰值分子量

通用校準參數：

PS K = 0.1278 a = 0.7089

PET K = 0.4894 a = 0.6738

可藉由線性回歸測定通用校準參數以產生先前藉由光散射表徵之一組五個聚酯聚合物樣本的正確重量平均分子量。

在 0.5 g/dL 下在 60/40 苯酚/四氯乙烷中之特性黏度的計算可如下自重量平均分子量 $\langle M \rangle_w$ 測定：

$$\text{Ih.V.} = 4.034 \times 10^{-4} \langle M \rangle_w^{0.691}$$

然後可使用如下之 Billmeyer 等式自特性黏度計算固有黏度 (It.V. 或 η_{int})：

$$It.V. = 0.5 [e^{0.5 \times Ih.v.} - 1] + (0.75 \times Ih.V.)$$

溶液之黏度與聚酯聚合物之組成及分子量有關。儘管可藉由 GPC 計算結晶產物 IhV 數目以測定分子量之梯度，但須執行溶液黏度之量測以測定顆粒物及預成型坯之 It.V.。以下之等式描述了此等溶液黏度之量測及隨後之計算：

$$\eta_{inh} = [\ln(t_s/t_o)]/C$$

其中 η_{inh} = 0.50 g 聚合物於 100 mL 60% 苯酚及 40% 1,1,2,2-四氯乙烷中之濃度下在 25°C 時的特性黏度
 $\ln$ = 自然對數

t_s = 通過毛細管之樣本流動時間

t_o = 通過毛細管之溶劑空白流動時間

C = 每 100 mL 之溶劑 (0.50%) 中聚合物以公克計之濃度

固有黏度為聚合物之比黏度無限稀釋的極限值。其可藉由以下等式定義：

$$\eta_{inh} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} \ln(\eta_{sp}/C)$$

其中 η_{int} = 固有黏度

η_r = 相對黏度 = t_s/t_o

η_{sp} = 比黏度 = $\eta_r - 1$

儀器校準涉及標準參照物材料之重複測試及然後應用適當之數學等式以產生"所接受之" I.V. 值。

校準因子 = 參照材料之所接受之 IV / 重複測定之平均值

經校正之 IhV = 所計算之 IhV x 校準因子

可使用如下之 Billmeyer 等式估算固有黏度 (ItV 或 η_{int})：

$$\eta_{int} = 0.5 [e^{0.5 \times \text{經校正之 } I_h V} - 1] + (0.75 \times \text{經校正之 } I_h V)$$

現提供一種具有至少 0.75 dL/g 之 It.V.，一表面及一中央之聚酯聚合物顆粒，其中顆粒表面處之 It.V. 比顆粒中央處之 It.V. 高出不及 0.25 dL/g，較佳地比顆粒中央處之 It.V. 高出不及 0.20 dL/g。亦提供一種具有至少 0.75 dL/g 之 It.V.，一表面及一中央之聚酯聚合物顆粒，其中顆粒表面處之 It.V. 比顆粒中央處之 It.V. 多出不及 0.25 dL/g，較佳地比顆粒中央處之 It.V. 多出不及 0.20 dL/g。

聚酯顆粒在 25°C 及 1 大氣壓下為固體。顆粒之形狀並不受限制。適當之形狀包括球體、立方體、顆粒物狀、芯片狀、片劑狀、星狀等等。該等顆粒具有每 100 個顆粒至少 0.10 g 的數目平均重量，更佳地具有每 100 個顆粒大於 1.0 g 的數目平均重量，且具有高至每 100 個顆粒大約 100 g 的數目平均重量。顆粒之體積不作特別限制，但在一實施例中，提供具有至少 1 立方公尺或至少 3 立方公尺之體積的整合顆粒。舉例而言，至少 1 立方公尺的經整合之 10 個或 10 個以上顆粒的一或多次隨機取樣將可產生本發明之小的表面至中央的 It.V. 梯度。因此，在另一實施例中，具有 1 立方公尺或更大體積之整合顆粒的平均 It.V. 梯度如本說明書所闡明係小的。

聚酯顆粒之 It.V. 適用於容器之應用。聚酯顆粒之 It.V. 至少為 0.70 dL/g。舉例而言，聚酯顆粒之 It.V. 至少為 0.75，或 0.77，或 0.80 dL/g，且可高至大約 1.2 dL/g，或 1.1 dL/g。饋給注入模塑機之聚酯顆粒合乎需要地未於固態下

經受其分子量的增加。

相比於固態化之聚酯顆粒中所發現之情況，該等聚酯顆粒於其表面與中央之間具有小的表面至中央分子量梯度。不受理論之限制，吾人認為當聚酯顆粒之中央與表面之間的 $It.V.$ 存在一顯著差異時(此正如固態化之聚酯顆粒之情況)且此一聚合物經熔融，聚合物鏈經歷平衡分子量分佈之化學反應。即使當數量平均分子量未受影響時，該平衡亦會造成 $It.V.$ 及重量平均分子量降低，其亦會造成聚酯之物理特性的降級。因此，藉由熔融處理具有更小的表面至中央分子量梯度的聚酯顆粒， $It.V.$ 損失可降低。

聚酯聚合物顆粒具有一表面及一中央，且顆粒表面處之 $It.V.$ 比顆粒中央處之 $It.V.$ 高出不及 0.25 dL/g，較佳地比顆粒中央處之 $It.V.$ 高出不及 0.20 dL/g，較佳地為 0.15 dL/g 或更小，或 0.10 dL/g 或更小，或甚至為 0.050 dL/g 或更小。在此實施例中，聚酯聚合物於顆粒表面處之 $It.V.$ 比於顆粒中央處之 $It.V.$ 低得多。然而，在另一實施例中，提供一種具有小的表面至中央 $It.V.$ 梯度的聚酯顆粒，其中顆粒物之中央與顆粒物之表面之間的 $It.V.$ 差異的絕對值小於 0.25 dL/g 以使表面之 $It.V.$ 相比於顆粒之中央，既不下降至 0.20 dL/g 以下也不超過 0.20 dL/g，較佳地為 0.15 dL/g 或更小，0.10 dL/g 或更小，或甚至為 0.50 dL/g 或更小。在另一實施例中，在具有 1 立方公尺或更大體積之整合顆粒物中，在整合顆粒物中之顆粒表面之 $It.V.$ 與顆粒中央之 $It.V.$ 之間差異的 $It.V.$ 平均值不大於 0.25 dL/g，或 0.20 dL/g，或 0.15

dL/g，或 0.10 dL/g 或 0.05 dL/g。

顆粒物之表面定義為外周 8 至 12 質量%，而顆粒物之中央為圍繞顆粒之中央點的內核 8 至 16 質量%。儘管不規則形狀顆粒之中央點可能不易精確地測定，但其為彼此間具有最長距離之邊緣或角之間貫穿顆粒所繪之大多數直線之間的最佳近似相交點。為量測表面及中央之 It.V.，可根據實例中所提出之程序，逐漸溶解一批隨機取樣之 10 個顆粒物，先溶解的作為顆粒物表面的 8-12 質量%的所有量測溶離份的加權平均值記錄為表面 It.V.，且後溶解的作為顆粒物中央的 8-16 質量%的所有量測溶離份的加權平均值記錄為中央 It.V.，且梯度為表面 It.V. 減去中央 It.V. 的差值。每一範圍中所執行之量測的數目不受限制，且其可僅為一次量測。可使用以上描述之 GPC 方法分別量測所溶解之各個部分的 It.V.。以此方式，可僅獲取表面及中央溶離份或所需要之取自該顆粒各處之多份溶離份，來量測起始自顆粒表面一直到顆粒中央的梯度。另外地，可以一超薄切片機切片該顆粒，切取一片表面，切取一片中央，且然後藉由以上描述之 GPC 方法分別測量其。

因為相比於習知聚酯，具有小的表面至中央分子量梯度之聚酯顆粒在熔融處理期間將經歷更小之 It.V. 損失，所以可預見一或多個優點。本聚酯具有低於習知產物之 It.V. 以在模製部件中獲得相同之 It.V. 及物理特性；因此，可降低聚酯之製作成本。更低 It.V. 之聚酯亦可在熔融處理之早期階段期間降低聚合物的黏度；因此，需要更低之溫度及 /

或降低能量之成本。由於更低之熔融處理溫度，預成型坯中乙醛含量將更低，且在熔融處理之後冷卻聚合物所需要之時間會降低，而整個注入模塑循環時間亦降低。另外地，需要更少之乾燥以產生與習知聚酯相同之 It.V.；因此，乾燥之操作及資金成本可降低。

聚合物之產製係藉由熔融相聚合具有至少 0.70 dL/g 之 It.V. 的適用於容器應用之分子量，繼之以不包含特定之順序的方法步驟：形成顆粒（諸如顆粒物）、結晶及較佳地移除大部分乙醛之殘餘物。因為通常之固態聚合處理會使顆粒中央與顆粒表面之間的 It.V. 具有不當之大差異，所以較佳將未於固態下經受其分子量增加的聚酯顆粒饋給製作薄片或預成型坯之擠壓機。然而，若聚酯已固態聚合，則可藉由熔融固態化之聚酯顆粒及然後將熔化之聚酯重新成型為固體顆粒來獲得小的表面至中央分子量梯度，該固體顆粒具有比其中央處之 It.V. 高出不超過 0.03 dL/g 的表面 It.V.。

從而，在另一實施例中，提供一種具有藉由熔融相聚合且無需固態聚合所獲得之至少 0.70 dL/g 之 It.V. 的聚酯顆粒，其中該顆粒具有一 It.V.，一表面，及一中央，其中顆粒表面處之 It.V. 比顆粒中央處之 It.V. 高出不及 0.25 dL/g，較佳地比顆粒中央處之 It.V. 高出不及 0.2 dL/g，且在又另一實施例中，該顆粒在其表面處所具有之 It.V. 與其中央處之顆粒 It.V. 的相差不超過 0.25 dL/g。

亦提供一種製作一聚酯容器（較佳的為一預成型坯或飲

料瓶)之方法，其包含饋給具有至少 0.70 dL/g 之 It.V. 之結晶聚酯顆粒於擠壓區域、熔融擠壓區域中之顆粒以形成熔化之聚酯聚合物組合物，及自所擠壓之熔化聚酯聚合物形成一薄片或一模製部件，其中該等聚酯顆粒具有一 It.V.、一表面及一中央(且該等聚酯顆粒之至少一部分、較佳地所有顆粒在其表面處具有與其中央處之 It.V. 相差不超過 0.25 dL/g 之 It.V.，較佳地不超過 0.20 dL/g)。饋給擠壓區域之顆粒較佳經乾燥。顆粒需要具有足夠之結晶度以防止其在 140°C 至 180°C 之範圍內的溫度下乾燥期間彼此及/或與設備黏結。另外，在乾燥之後饋給擠壓區域之結晶聚酯顆粒含有低含量(諸如 10 ppm 或更少、或 5 ppm 或更少、或甚至 2 ppm 或更少)之乙醛(如藉由法國國家標準測試(French National Standard Test)所量測)是較佳的。可進一步處理薄片或模製部件以製作熱成形或吹塑容器。

通常，聚酯(諸如聚對苯二甲酸乙二酯)可藉由使二醇(諸如乙二醇)與作為游離酸之二羧酸或其二甲基酯反應以產生酯單體及/或寡聚物，然後縮聚其以產生該聚酯而製得。一種以上含有羧酸基團或其衍生物之化合物可在該過程期間起反應。產物中所有含有羧酸基團或其衍生物之化合物包含"羧酸組份"。產物中所有含有羧酸基團或其衍生物之化合物之莫耳%合計達 100。產物中含有羧酸基團或其衍生物之化合物的"殘基"係指在與含有羥基之化合物發生縮合反應之後殘留於寡聚物及/或聚合物鏈中的該(等)化合物部分。羧酸組份之殘基係指在該組份與含有羥基之化

合物縮合之後殘留於寡聚物及/或聚合物鏈中的該組份部分。

一種以上含有羥基或其衍生物的化合物可為聚酯聚合物產物的一部分。作為該等產物之一部分的所有含有羥基或其衍生物的化合物包含羥基組份。作為該等產物之一部分的所有含有羥基或其衍生物的化合物的莫耳%合計達100。作為該產物之一部分之含有羥基或其衍生物的化合物殘基係指：在該(等)化合物與含有羧酸基團或其衍生物的化合物縮合且進一步與具有不同長度之聚酯聚合物鏈縮聚之後，仍殘留於該產物中的該(等)化合物部分。羥基組份之殘基係指殘留於該產物中之該組份部分。

可藉由質子NMR測定產物中羥基殘基及羧酸殘基之莫耳%。

本發明之聚酯聚合物包含：

(a)一羧酸組份，其包含至少90莫耳%之對苯二甲酸、對苯二甲酸的衍生物、萘-2,6-二羧酸、萘-2,6-二羧酸的衍生物、或其混合物的殘基，及

(b)一羥基組份，其包含至少90莫耳%之乙二醇殘基，其基於聚酯聚合物中100莫耳百分比之羧酸組份殘基及100莫耳百分比之羥基組份殘基計。

在另一實施例中，該聚酯聚合物包含：

(a)一羧酸組份，其包含至少92莫耳%，或至少96莫耳%之對苯二甲酸、對苯二甲酸的衍生物、萘-2,6-二羧酸、萘-2,6-二羧酸的衍生物、或其混合物的殘基，及

(b)一羥基組份，其包含至少92莫耳%，或至少96莫耳%之乙二醇殘基，

其基於聚酯聚合物中100莫耳百分比之羧酸組份殘基及100莫耳百分比之羥基組份殘基計。

製備聚酯聚合物期間，羧酸組份與羥基組份之反應並不限於所闡述之莫耳百分比，因為若需要，吾人可使用極大過量之羥基組份，例如，相對於所使用之100莫耳%的羧酸組份，可使用高至200莫耳%數量級的羥基組份。然而，藉由該反應所製作之聚酯聚合物將含有所闡述之量的芳族二羧酸殘基及乙二醇殘基。

對苯二甲酸及萘二羧酸之衍生物包括： C_1 - C_4 二烷基對苯二甲酸酯及 C_1 - C_4 二烷基萘二酸酯，諸如二甲基對苯二甲酸酯及二甲基萘二酸酯。

除對苯二甲酸、對苯二甲酸之衍生物、萘-2,6-二羧酸、萘-2,6-二羧酸之衍生物、或其混合物之二酸組份之外，本發明之聚酯羧酸組份亦可包括一或多種額外修飾劑羧酸化合物。此等額外修飾劑羧酸化合物包括單羧酸化合物、二羧酸化合物及具有更高羧酸基團數目之化合物。實例包括：較佳地具有8至14個碳原子的芳族二羧酸、較佳地具有4至12個碳原子的脂肪族二羧酸、或較佳地具有8至12個碳原子的環脂族二羧酸。用作為酸組份之修飾劑二羧酸之更特定實例為鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、環己烷二羧酸、環己烷二乙酸、聯苯-4, 4'-二羧酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸及類似物，且間苯

二甲酸、萘-2,6-二羧酸及環己烷二羧酸為最佳的。吾人應理解的是該等酸之相應酸酐、酯及酸氯化物的使用係包括於術語"羧酸"中。使用三羧基化合物及具有更高之羧酸基團數目的化合物改質聚酯亦是可能的。

除包含乙二醇之羥基組份之外，本發明聚酯之羥基組份亦可包括額外修飾劑單醇、二醇或具有更高羥基數目之化合物。修飾劑羥基化合物之實例包括：較佳地具有6至20個碳原子之環脂族二醇及/或較佳地具有3至20個碳原子的脂肪族二醇。此等二醇之更特定實例包括：二甘醇；三甘醇；1,4-環己烷二甲醇；丙烷-1,3-二醇；丁烷-1,4-二醇；戊烷-1,5-二醇；己烷-1,6-二醇；3-甲基戊二醇-(2,4)；2-甲基戊二醇-(1,4)；2,2,4-三甲基戊-二醇-(1,3)；2,5-乙基己二醇-(1,3)；2,2-二乙基丙烷-二醇-(1,3)；己二醇-(1,3)；1,4-二-(羥乙氧基)-苯；2,2-雙-(4-羥基環己基)-丙烷；2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基-環丁烷；2,2-雙(3-羥基乙氧基苯基)-丙烷；及2,2-雙-(4-羥基丙氧基苯基)-丙烷。

聚酯顆粒物之組合物可包括聚伸烷基對苯二甲酸酯及聚伸烷基萘二酸酯之摻合物及其它熱塑性聚合物諸如聚碳酸脂(PC)及聚醯胺。基於所有熱塑性聚合物(不包括填充物、無機化合物或顆粒、纖維、抗衝擊改質劑、或其它可形成不連續相之聚合物)之重量，聚酯組合物較佳應包含大部分聚酯聚合物，更佳地其包含至少80 wt.%或至少95 wt.%之量的聚酯聚合物，且最佳地其包含100 wt.%之量的聚酯聚合物。聚酯聚合物亦較佳不含有任何填充物、纖

維、或抗衝擊改質劑或其它形成不連續相之聚合物。

可藉由此項技術中已知之足以實現酯化及縮聚之聚合程序來製備聚酯組合物。聚酯熔融相製造方法包括：在酯化區域中，可選擇地於酯化觸媒之存在下，直接縮合二羧酸與二醇；隨後於一縮聚觸媒之存在下，於預聚合物及表面加工區域中發生縮聚；或通常在酯交換區域中於酯轉移反應觸媒之存在下進行酯交換，隨後於一縮聚觸媒之存在下進行預聚合反應及表面加工，且各自可根據已知之方法視情況經固態化。

為進一步說明，可連續地將一或多種二羧酸(較佳地芳族二羧酸)或其形成酯的衍生物，及一或多種二醇的混合物饋給操作於約200℃與300℃之間(通常為240℃與290℃之間)溫度下，且大約1 psig高至大約70 psig之壓力下的一酯化反應器。反應物之滯留時間通常在大約1與5個小時之間的範圍內。通常，二羧酸與二醇在高壓下及在大約240℃至大約270℃之溫度下直接酯化。繼續酯化反應直到達成至少60%的酯化程度，但更通常地是直到達成至少85%的酯化程度以製作所需要的單體及/或寡聚物。形成單體及/或寡聚物之反應通常在直接酯化過程中未被催化且在酯交換過程中其被催化。

可視情況添加縮聚觸媒及酯化/酯交換觸媒於酯化區域之中。若一縮聚觸媒添加至酯化區域中，則其通常與二醇混合並饋入酯化反應器中。可單獨使用或組合使用之典型酯交換觸媒包括：鈦醇鹽、錫(II)或(IV)酯、鋅、錳、或鎂

醋酸鹽或苯甲酸鹽及/或其它熟習此項技術者已熟知之該等觸媒材料。含磷之化合物及一些著色劑亦可存在於酯化區域中。

形成於酯化區域中之所得產物包括：雙(2-羥乙基)對苯二甲酸酯(BHET)單體、低分子量之寡聚物、DEG、及作為縮合副產物之水分(或在酯交換的情況中為醇)，及其它藉由觸媒(若有的話)或起始材料反應形成之微量雜質，及其它化合物(諸如著色劑、起始材料中之雜質或含磷化合物)。BHET及寡聚物質之相對量將視該方法是否為直接酯化方法或為酯交換方法而改變，在直接酯化方法情況中，寡聚物質之量為重要的且其甚至存在為主要物質，在酯交換方法情況中，BHET之相對量超過寡聚物質之量。當進行酯化反應(或酯交換)時移除水分(或醇)以驅使平衡趨向產物。若有的話，則酯化區域通常連續地在一系列一或多個反應器中產生單體及寡聚物混合物。另外地，可在一或多個分批反應器中產生單體及寡聚物混合物。然而，吾人應理解的是在製作PEN之方法中，反應混合物將含有雙(2-羥乙基)萘二酸酯之單體物質及其相應之寡聚物。

一旦製作酯單體/寡聚物至所需要之酯化程度，將其自酯化區域中之酯化反應器轉移至包含預聚合物區域及表面加工區域的一縮聚區域中。縮聚反應於預聚合區域中以熔融相開始並繼續且於表面加工區域中以熔融相進行表面加工，此後可固化熔融物為芯片狀、顆粒物狀或任何其它形狀之形式的前驅體固體。

每一區域可包含一系列操作於不同條件下之一或多個不同的反應容器，或該等區域可使用一或多個操作於一單一反應器中之不同條件下的子階段將其組合於一反應容器之中。意即，預聚合物階段涉及到一或多個連續操作之反應器的使用、一或多個分批反應器的使用、或甚至涉及到執行於單一反應器容器中之一或多個反應步驟或子階段的使用。在一些反應器設計中，預聚合區域就反應時間而言代表著縮聚反應之上半部分，而表面加工區域代表著縮聚反應之下半部分。儘管其它反應器設計可調整預聚合區域至表面加工區域之間的滯留時間為大約2：1之比率，但許多設計中預聚合區域與表面加工區域之間的一共同差異在於相比於預聚合區域中之操作條件，表面加工區域通常操作於更高溫度及/或更低壓力之條件下。一般而言，預聚合及表面加工區域中之每一個都包含一個或一系列之多個反應容器，且預聚合及表面加工反應器依次排序為製造聚酯聚合物之連續方法中的一部分。

在預聚合區域中(在工業中其亦已知為低聚合器)，可經由縮聚來聚合低分子量之單體及寡聚物以於一觸媒之存在下形成聚對苯二甲酸乙二酯聚酯(或PEN聚酯)。若在單體酯化階段未添加觸媒，則在此階段添加觸媒以催化單體及低分子量之寡聚物之間的反應以形成預聚合物並分離二醇為一副產物。其它化合物(諸如含磷之化合物、鈷化合物及著色劑)亦可添加於預聚合區域中。然而，代替或除了添加至預聚合區域及酯化區域中之外，該等化合物可添加

於表面加工區域之中。在一典型基於DMT之方法中，熟習此項技術者將認識到其它觸媒材料及添加觸媒材料及其它成分之時間點不同於一典型直接酯化方法。

典型縮聚觸媒包括基於所得聚酯聚合物之量計0.1至500 ppm範圍之量之Sb、Ti、Ge及Sn的化合物。

該預聚合物縮聚階段一般使用一系列一或多個容器且其操作於大約250°C與305°C之間的溫度下大約5分鐘至4個小時之間的一段時間。在此階段期間，單體及寡聚物之It.V.增加高至大約不超過大約0.5 dL/g。使用4至70 torr範圍之間之所施加的真空將二醇副產物自預聚合物熔融物移除以驅使反應完成。在此方面，有時攪動聚合物熔融物以促進二醇自該聚合物熔融物逸出。當聚合物熔融物饋入相繼之容器中時，聚合物熔融物之分子量增加且因而其固有黏度增加。一般而言，降低每一容器之壓力以允許每一後繼容器中或容器中之每一後繼區域中更大程度之聚合。然而，為便利二醇、水分、醇、醛及其它反應副產物之移除，反應器通常在真空下運行或以惰性氣體淨化反應器。惰性氣體為在反應條件下不造成不當之反應或產物特點的任何氣體。適當之氣體包括，但不限於氫氣、氮氣及氬氣。

自預聚合物區域將預聚合物饋給表面加工區域，其中在一或多個一般但不是必須地溫度升至高於預聚合區域中所存在之溫度(至270°C至305°C範圍中的一溫度值)的表面加工容器中繼續縮聚反應之下半部分直到熔融物之It.V.自預聚合區域中之熔融物It.V.(典型為0.30但通常不大於0.5)增

加至至少 0.55 的 It.V.。聚酯組合物之 It.V. 在大約 0.55 至大約 1.15 dL/g 的範圍中。較佳地，聚酯顆粒之 It.V. 在未經固態聚合下介於 0.70 dL/g 至 1.15 dL/g 的範圍中。最終之容器(工業中一般已知為"高聚合器"、"表面加工器"、或"縮聚器")操作於低於預聚合區域中所使用之壓力之下，例如在大約 0.2 與 4.0 torr 之間之範圍中。儘管表面加工區域通常涉及到與預聚合物區域相同之基本化學方法，但分子尺寸改變且從而黏度改變的事實意味著反應條件及容器亦可改變。然而，如預聚合物反應器，每一表面加工容器都在真空或惰性氣體下操作，且通常攪動每一表面加工容器以便利乙二醇之移除，雖然攪動的形式適於更高之黏度。

添加添加劑至熔融相中或添加至聚酯聚合物中以增強聚酯聚合物之效能特性。舉例而言，結晶助劑、抗衝擊改質劑、表面潤滑劑、脫槽劑、穩定劑、抗氧化劑、紫外光吸收劑、金屬去活化劑、著色劑、成核劑、乙醛(acetaldehyde)降低化合物、再加熱率增強劑，諸如元素銻或經還原之銻或就地形成此等物質之還原劑，碳化矽、碳黑、石墨、活性碳、黑色氧化鐵、紅色氧化鐵及類似物、黏性瓶添加劑諸如滑石及填充物及類似物可包括於其中。樹脂亦可含有少量之分枝劑諸如三官能或四官能羧酸或其衍生物及/或醇諸如偏苯三酸酐、三羥甲基丙烷、苯四甲酸二酐、異戊四醇、及其它此項技術中一般所知之形成聚酯的多元酸或多元醇。所有此等添加劑及許多其它添加劑及其用法在此項技術中都為熟知的且不需要廣泛的討

論。該等化合物中之任意一種化合物都可用於本組合物中。

可允許來自熔融相聚合之熔融聚合物自熔融物固化而不進一步結晶。另外地，熔化之聚合物可首先固化且然後再自玻璃結晶。

代替自熔融相聚合方法直接製作聚酯顆粒，該等顆粒可藉由熔融消費後回收之聚酯聚合物而製作。然而，因為回收之整體聚酯聚合物之分子量可視其來源或其服務要求而極大地不同，所以聚酯顆粒組合物包含至少 75 wt% 的純聚酯聚合物是較佳的。可製作純之聚酯聚合物而其不含有消費後之回收聚合物，但其可視情況含有碎屑或再研磨之聚合物。

自熔融相方法固化聚酯聚合物之方法不受限制。舉例而言，可引導來自熔融相之熔化的聚酯聚合物通過一沖模，或僅僅切割其，或既引導聚酯聚合物通過一沖模，又繼而切割該熔化之聚合物。可使用齒輪泵作為原動力驅使熔化之聚酯聚合物通過該沖模。代替使用一齒輪泵，可視情況在 190°C 或更高之溫度下在擠壓機噴嘴處，將熔化之聚酯聚合物饋入單或雙螺桿擠壓機中並擠壓其通過一沖模。一旦通過該沖模，可將該聚酯聚合物拉成線束，以一冷卻流體與其接觸，並將其切割為顆粒物，或可在模頭處，視情況在水中將該聚合物製粒。可視情況過濾該聚酯聚合物熔融物以在切割之前移除大於指定尺寸之微粒。可使用任何習知之熱製粒或切割方法及設備，包括但不限於：切割、

線束製粒化及線束(強制傳送)製粒化、造粒機(pastillator)、水環製粒機、加熱面製粒機、水中製粒機及離心分離製粒機。

用於結晶聚酯聚合物之方法及設備不受限制，且其包括在一氣體或液體中之熱結晶。該結晶可發生於一機械攪動容器中；一流化床中；一藉由流體移動所攪動之床中；一未攪動之容器或管道中；亦可在高於聚酯聚合物之 T_g 溫度，較佳地在 140°C 至 180°C 溫度下的液體媒質中結晶；或亦可以任何此項技術中已知之其它方式結晶。同樣，該聚合物亦可應變結晶。

結晶顆粒物至至少15%之結晶度、更佳地至至少25%，或至少30%，或至少35%，或至少40%的結晶度是需要的。

可使用差示掃描熱量測定(DSC)測定顆粒物之結晶度。此量測之樣本量為 10 ± 1 mg且該樣本或包含(1)單一顆粒物之一部分或更佳地包含(2)取自幾公克低溫研磨顆粒物之樣本。執行第一輪加熱掃描。以 20°C /分鐘之速率加熱樣本自大約 25°C 至 290°C ，並測定出熔融吸熱區域(一或多個)減去任何結晶放熱區域的絕對值。該區域對應於熔融之淨熱量且其以焦耳表達。使100%結晶之PET之熔融熱量為119焦耳/公克，以使顆粒物之重量分率結晶度計算為熔融的淨熱量除以119。除非另外闡明，亦可使用相同之DSC掃描測定每種情況中之初始熔點。

結晶度百分比可自低峰值熔點 T_{m1a} 及高峰值熔點 T_{m1b} 這

兩者而計算。

值得注意的是在一些情況中，特別是在低結晶度之情況中，晶體的重新排列在DSC儀器中會如此之快地發生以致真實、更低之熔點無法偵測。更低之熔點可藉由增加DSC儀器之溫度突升率及使用更小之樣本而觀察到。一Perkin-Elmer Pyris-1熱量計可用於高速度之熱量測定。調整樣本質量與掃描速率成反比。大約1 mg之樣本用於500°C/分鐘之速率且大約5 mg之樣本用於100°C/分鐘之速率。可使用典型之DSC樣本盤。執行基線減法以最小化基線中之曲率。

另外地，結晶度百分比亦可自兩至三個顆粒物之平均梯度試管密度而計算。根據ASTM D 1505，使用水中之溴化鋰執行梯度試管密度測試。

一旦顆粒物結晶至所要程度，則將其轉移至一機器中以熔融處理成需要的形狀，諸如供熱成形為托盤或預成型坯之薄片，該托盤或預成型坯適於拉伸吹塑成飲料或食物容器。飲料容器之實例包括具有3公升或更少體積之容器，其適合於熱裝罐、碳酸軟飲料或水。

從而，本發明亦提供製作容器(諸如適於拉伸吹塑之托盤或瓶預成型坯)之方法，其包含：在區域溫度至少為140°C的乾燥區域中，乾燥具有0.7至1.15 dL/g範圍之It.V.且具有小的表面至中央分子量梯度的PET顆粒物；將乾燥之顆粒物導入擠壓區域中以形成熔化之PET聚合物組合物；及自擠壓之熔化之PET聚合物形成一薄片或一模製部件。

在此實施例中，所製備以導入擠壓機中之顆粒物較佳未經固態化，或若經固態化則將其重新熔融並固化以產生所要之小的表面至中央分子量梯度。該等聚酯顆粒具有足夠高之It.V.以使其物理特性適於瓶預成型坯及托盤的製作。非固態化之高It.V.顆粒物已足夠地結晶以防止其在140°C或更高，及高至大約190°C，或180°C的溫度下在乾燥機中明顯地聚結。需要乾燥機饋給熔融擠壓機以降低顆粒物之濕氣含量。饋入熔融擠壓腔室中之顆粒物上或其中的濕氣將會造成熔融物在熔融溫度下損失It.V.，此損失係藉由水解酯鍵導致聚合物之熔融流動特點及吹塑成瓶之預成型坯之拉伸比改變。因此，在擠壓之前，在140°C或更高之溫度乾燥顆粒物以去除顆粒物上及顆粒物中之大部分的濕氣，意即加熱介質(諸如氮氣流或空氣流)之溫度為140°C或更高。需要在140°C或更高之高溫下乾燥顆粒物以降低顆粒物在乾燥機中之滯留時間並增加其生產量。

為在裝備具有或不具有攪拌器之習知乾燥機中於高溫下乾燥同時最小化聚結，顆粒物應在140°C或更高之溫度下結晶。一般而言，顆粒物在習知溫度(140°C至190°C)在乾燥機中之典型滯留時間平均為0.75小時至8小時。可使用任何習知之乾燥機。顆粒物可與加熱空氣流或惰性氣體流(諸如氮氣流)接觸以提高顆粒物之溫度並自顆粒物之內部移除揮發物，且亦可以一旋轉之混合槳葉或攪拌桿攪動顆粒物。若使用加熱氣體，則其流速應為能量消耗、顆粒物滯留時間與較佳地避免顆粒物的流化之間的一平衡值。對

於每小時自乾燥機所釋放之每磅顆粒物而言，適當之氣體流速在0.05至100 scfm之範圍中，較佳地對於每lb/hr之顆粒物而言，氣體流速在0.2至5 scfm的範圍中。

一旦顆粒物已乾燥，則可將其導入至擠壓區域中以形成熔化之聚酯聚合物，隨後處理熔化之聚合物以形成一模製部件，諸如透過注入熔融物於鑄模中或透過擠壓成薄片或塗層形成之瓶預成型坯(型坯)。將乾燥顆粒物導入擠壓區域中供熔融處理、注入模塑及薄片擠壓之方法為習知的且對熟習此等容器之製作之技術者而言為已知的。在260°C至305°C之範圍中的擠壓機筒身溫度係適於處理本發明之聚酯顆粒。

在擠壓機中，或在製作聚酯聚合物之熔融相中，可將其它組份添加至本發明之組合物中以增強聚酯聚合物之效能特性。該等組份可無雜質地添加至整體聚酯中，其可作為液體載體中之分散液而添加或其可作為佔併入該整體聚酯之聚酯中至少約0.5 wt.%組份的聚酯濃縮物添加至該整體聚酯中。

適當之組份的類型包括：結晶助劑、抗衝擊改質劑、表面潤滑劑、穩定劑、脫槽劑、抗氧化劑、紫外光吸收劑、金屬去活化劑、著色劑、成核劑、乙醛降低化合物、再加熱率增強劑、黏性瓶添加劑諸如滑石，及填充物及類似物可包括於其中。樹脂亦可含有少量之分枝劑諸如三官能或四官能共聚單體諸如偏苯三酸酐、三羥甲基丙烷、苯四甲酸二酐、異戊四醇、及其它此項技術中一般所知之形成聚

酯的多元酸或多元醇。所有此等添加劑及許多其它添加劑及其用法在此項技術中都為熟知的且不需要廣泛之討論。該等化合物中之任意一種化合物都可用於本組合物中。

不僅容器可由根據本發明之方法製作的顆粒物製作，而且其它物件(諸如薄片、膜、瓶、托盤、其它包裝、桿、試管、頂蓋、纖維及纖維)，及其它注入模塑物件亦可由使用本發明之聚酯顆粒製造。由聚對苯二甲酸乙二酯製作之適於容納裝水或碳酸飲料之飲料瓶，及適於容納熱裝填於瓶中之飲料的熱定形飲料瓶係自本發明之結晶顆粒物製作之瓶的類型的實例。

現藉由參看以下非限制性說明性實例，吾人可進一步理解本發明。

實例

測定顆粒物各處之分子量梯度之方法如下。將具有 0.20 ± 0.06 公克組合質量的10個顆粒物置放於小不銹鋼金屬絲網籃中。將該籃置放於含有3至4 mL攪動的GPC溶劑(70%六氟異丙醇，30%二氯甲烷)的一小燒瓶中以使顆粒物浸入溶劑中。在一段適於顆粒物之溶解率之時間後(對於實例2及4之顆粒物大約為2分鐘及對於對照實例1及3之顆粒物大約為10分鐘)，將籃自該燒瓶移除。這將造成顆粒物之外層溶解於GPC溶劑之中。每一次循環都使用新溶劑依次重複該程序直到顆粒物完全溶解。以額外GPC溶劑稀釋來自每一次溶解循環之溶液("溶離份")以增加體積至10.0 mL。每一"溶離份"之分子量分佈可藉由注入10 μ L於GPC中量

測。可使用以上所給定之關係自 $\langle M \rangle_w$ 計算 It.V.。存在於每一"溶離份"中之聚合物的質量可計算為彼"溶離份"的層析譜峰值區域除以彼樣本之所有"溶離份"之總層析譜峰值區域。

除了為測定分子量梯度所報導之 It.V. 值，亦可藉由溶液黏度之方法測定所報導之 It.V. 值。

對照實例 1

自 Eastman Chemical Company 商業購得之習知固態顆粒物 PET CB11E 於商業級之乾燥劑空氣乾燥機中乾燥。第一乾燥機料斗(5.5 小時之顆粒物滯留時間)中之溫度為 175°C 且第二乾燥機料斗(2 小時之滯留時間)中之溫度為 185°C 。顆粒物具有如藉由 DSC 所量測之大約 47 重量%的結晶度。乾燥之顆粒物的 It.V. 為 0.803 dL/g。可根據上述之程序量測中央與表面之間的 It.V. 之差異(顆粒物 It.V. 梯度)且結果在表格 1 中給出。

具有如實例1之顆粒物類似化學組成的聚酯顆粒物在如實例1中所描述之相同條件下乾燥後，具有0.831 dL/g(溶液黏度)的It.V.。顆粒物具有如由DSC所量測之大約36.5重量%的結晶度且未經固態化。根據上述之程序量測中央與表面之間的It.V.梯度。表格2闡述了量測之結果。

表格2：實例2之顆粒物之梯度

溶離份	溶解之累計 重量分率	$\langle M \rangle_w$	自 $\langle M \rangle_w$ 計算 之It.V.
1 (表面)	0.102	57351	0.827
2	0.300	57576	0.829
3	0.444	58347	0.838
4	0.595	57871	0.832
5	0.691	58300	0.837
6	0.791	57608	0.830
7	0.850	59243	0.847
8	0.901	59208	0.847
9	0.936	58596	0.840
10	0.970	59493	0.849
11 (中央)	1.000	59128	0.846

結果展示了表面溶離份(溶離份1，顆粒物外周10.2重量%)之It.V.為0.827且中央溶離份(溶離份8-11，顆粒物中央15.0重量%)之It.V.為大約0.847。此對應於顆粒物之表面與中央之間的It.V.差異0.020。

使用如實例1中所描述之相同條件熔融處理乾燥之顆粒物為預成型坯。預成型坯之It.V.為0.812 dL/g。熔融處理

造成 It.V. 降低 0.019 dL/g，其為實例 1 之習知顆粒物所經歷之 It.V. 降低的 50% 以下。

對照實例 3

將自 Eastman Chemical Company 商業購得之固態化至 0.850 之 It.V. (乾燥前) 的習知固態聚合顆粒物 (如 Voridian CB12) 在 150°C 之溫度下於一小乾燥機 (大約 40 磅的容量) 中乾燥 6 個小時。顆粒物具有如藉由 DSC 所量測之大約 48 重量 % 的結晶度。可根據上述之程序量測中央與表面之間的 It.V. 差異 (顆粒物 It.V. 梯度) 且結果在表格 3 中給出。

表格 3：對照實例 3 之顆粒物之梯度

溶離份	溶解之累計 重量分率	$\langle M \rangle_w$	自 $\langle M \rangle_w$ 計算 之 It.V.
1 (表面)	0.083	80992	1.067
2	0.143	73439	0.992
3	0.212	67237	0.930
4	0.340	61829	0.874
5	0.467	57023	0.823
6	0.608	54777	0.800
7	0.737	51950	0.769
8	0.862	50299	0.751
9	0.904	50609	0.754
10	0.952	49795	0.746
11	0.977	49063	0.738
12 (中央)	1.000	48459	0.731

結果展示了表面溶離份 (溶離份 1，顆粒物外周 8.3 重量

%)之 It.V. 為 1.067 且中央溶離份(溶離份 9-12, 顆粒物中央 13.8 重量%)之 It.V. 為大約 0.744。此對應於顆粒物之表面與中央之間的 It.V. 差異 0.323。

使用實驗室級之注入模塑機器將乾燥之顆粒物熔融處理為預成型坯。模塑機擠壓機筒身之溫度為 285°C。預成型坯之 It.V. 為 0.801 dL/g。熔融處理造成 It.V. 降低 0.049 dL/g。

實例 4

乾燥來自與實例 2 中所用之相同批次的聚酯顆粒物並使用與實例 3 中描述之相同條件將其熔融處理為預成型坯。該等顆粒物具有 0.830 之 It.V. (乾燥之前) 且顆粒物中央與表面之 It.V. 差異更小 (<0.2 dL/g)。預成型坯之 It.V. 為 0.810 dL/g。熔融處理造成 It.V. 降低 0.020 dL/g, 其為實例 3 之習知顆粒物所經歷之 It.V. 降低的 50% 以下。

五、中文發明摘要：

本發明現提供一種具有一It.V.、一表面及一中央的聚酯聚合物顆粒，其中顆粒表面處之It.V.比顆粒中央處之It.V.高出不及0.25 dL/g。聚酯聚合物顆粒適當結晶以避免當乾燥時顆粒彼此黏結，且其適當含有少於10 ppm之乙醛。一聚酯容器，較佳地為一預成型坯或飲料瓶，可藉由饋給具有至少0.70 dL/g之It.V.的結晶聚酯顆粒至一擠壓區域，在該擠壓區域中熔融該等顆粒以形成一熔化之聚酯聚合物組合物，及自經擠壓之熔化聚酯聚合物形成一薄片或一模製部件而製作，其中該等聚酯顆粒之至少一部分在其表面處具有一與其中央處之It.V.相差不超過0.25 dL/g之It.V.，且該等顆粒未經固態聚合。此等聚酯組合物具有適合用於容器之It.V.，而其相比於現有之聚酯在熔融處理期間將損失更少之It.V.。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(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：

(無)

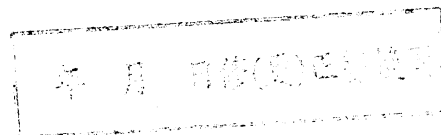
表格 1：對照實例 1 之顆粒物的 It.V. 梯度

溶離份	溶解之累計 重量分率	$\langle M \rangle_w$	自 $\langle M \rangle_w$ 計算 之 It.V.
1 (表面)	0.090	71794	0.976
2	0.168	62511	0.881
3	0.245	58167	0.836
4	0.318	55094	0.803
5	0.394	52909	0.780
6	0.475	50790	0.757
7	0.522	50210	0.750
8	0.575	49440	0.742
9	0.620	48601	0.733
10	0.683	47826	0.725
11	0.719	47403	0.720
12	0.820	46720	0.712
13	0.847	46314	0.708
14 (中央)	1.000	44861	0.692

結果展示了表面溶離份(溶離份 1，顆粒物外周 9.0 重量%)之 It.V. 為 0.976 且中央溶離份(溶離份 14，顆粒物中央 15.3 重量%)之 It.V. 為大約 0.692。此對應於顆粒物之表面與中央之間的 It.V. 差異 0.284。

使用供製作預成型坯之商業級射出成型機器將乾燥之顆粒物熔融處理為預成型坯。模塑機擠壓機筒身區域之溫度在 275 °C 至 295 °C 的範圍中。預成型坯之 It.V. 為 0.759 dL/g。熔融處理造成 It.V. 降低 0.044 dL/g。

實例 2



十、申請專利範圍：

1. 一種聚酯聚合物顆粒，其包含一聚酯聚合物，其包含：
 - (a)一羧酸組份，其包含至少90莫耳%之對苯二甲酸、對苯二甲酸衍生物、萘-2,6-二羧酸、萘-2,6-二羧酸衍生物、或其混合物的殘基，及
 - (b)一羥基組份，其包含至少90莫耳%之乙二醇的殘基，其係以該聚酯聚合物中100莫耳百分比之該等羧酸組份殘基及100莫耳百分比之羥基組份殘基計，其中該顆粒具有藉由熔融相聚合獲得之至少0.70 dL/g之It.V.，且該顆粒之表面處之It.V.比該顆粒之中央處之It.V.高出不及0.25 dL/g，其中該顆粒未曾進行固態聚合，或者，若曾進行固態聚合，該顆粒係已再熔化及固化成顆粒，以產生該固有黏度梯度。
2. 如請求項1之顆粒，其中該顆粒具有至少0.74 dL/g之It.V.。
3. 如請求項2之顆粒，其中該顆粒具有至少0.77 dL/g之It.V.。
4. 如請求項2之顆粒，其中該顆粒之表面處之It.V.比該顆粒之中央處之It.V.高出不及0.2 dL/g。
5. 如請求項1之顆粒，其中該顆粒之表面處之It.V.比該顆粒之中央處之It.V.高出不及0.15 dL/g。
6. 如請求項1之顆粒，其中該顆粒具有至少25%之結晶度。
7. 如請求項1之顆粒，其中該顆粒含有小於10 ppm之乙

醛。

8. 一種聚酯顆粒，其每100個顆粒具有至少1.0公克之數目平均重量，其中每一顆粒係如請求項1之聚酯顆粒。

9. 如請求項1之聚酯顆粒，其中該聚酯顆粒為純聚酯聚合物。

10. 如請求項1之聚酯顆粒，其中該聚酯聚合物至少含有：

(a)一羧酸組份，其包含至少92莫耳%之對苯二甲酸、或對苯二甲酸衍生物、或其混合物的殘基，及

(b)一羥基組份，其包含至少92莫耳%之乙二醇的殘基，

其係以該聚酯聚合物中100莫耳百分比之該等聚羧酸組份殘基及100莫耳百分比之羥基組份殘基計。

11. 如請求項1之顆粒，其中該顆粒之表面處之It.V.與該顆粒之中央處之It.V.相差不超過0.10 dL/g。

12. 如請求項11之顆粒，其中該顆粒之表面處之It.V.與該顆粒之中央處之It.V.相差不超過0.20 dL/g。

13. 如請求項11之顆粒，其中該聚酯聚合物至少含有：

(a)一羧酸組份，其包含至少96莫耳%之對苯二甲酸、或對苯二甲酸衍生物、或其混合物的殘基，及

(b)一羥基組份，其包含至少96莫耳%之乙二醇的殘基，

其係以該聚酯聚合物中100莫耳百分比之該等羧酸組份殘基及100莫耳百分比之羥基組份殘基計。

14. 如請求項13之顆粒，其中該顆粒具有至少25%之結晶

度。

15. 如請求項1之顆粒，其包含具有至少1立方公尺之體積的該等整合顆粒。

16. 如請求項15之顆粒，其中該等整合顆粒之該表面之It.V.與該等顆粒之該中央之It.V.之間的該等差異的該It.V.平均值不大於0.20 dL/g。

17. 如請求項16之顆粒，其中該等差異的該It.V.平均值不大於0.10 dL/g。

18. 一種吹塑容器，其係得自如請求項1至17中任一項之聚酯聚合物顆粒。

19. 一種飲料瓶，其係得自如請求項1之聚酯聚合物顆粒。

20. 一種聚酯顆粒，其具有至少25%之結晶度及藉由熔融相聚合獲得之至少0.70 dL/g之It.V.，該顆粒具有一在其表面處之It.V.及一在其中央處之It.V.，其中該顆粒之表面處之It.V.比該顆粒之中央處之It.V.高出不及0.25 dL/g，其中該顆粒未曾進行固態聚合，或者，若曾進行固態聚合，該顆粒係已再熔化及固化成顆粒，以產生該固有黏度梯度。

21. 如請求項20之顆粒，其中該聚酯聚合物含有：

(a)一羧酸組份，其包含至少90莫耳%之對苯二甲酸、或對苯二甲酸衍生物、或其混合物的殘基，及

(b)一羥基組份，其包含至少90莫耳%之乙二醇的殘基，

其係以該聚酯聚合物中100莫耳百分比之該等羧酸殘

基及100莫耳百分比之羥基殘基計。

22. 如請求項21之聚酯顆粒，其中該結晶度為至少35%，且該顆粒之It.V.為至少0.74 dL/g。
23. 如請求項21之聚酯顆粒，其中該顆粒在其表面處與其中央處之It.V.之間的差異為0.15 dL/g或更小。
24. 如請求項23之聚酯顆粒，其中該差異為0.05 dL/g或更小。
25. 一種吹塑容器，其係得自如請求項1之聚酯顆粒，該等聚酯顆粒具有至少35%之結晶度，及至少0.77 dL/g之It.V.，所獲得之該吹塑容器未經由固態聚合而增加該等顆粒之分子量。
26. 一種自一聚酯聚合物製作一容器之方法，其包含：將具有至少15%之結晶度及至少0.70 dL/g之It.V.的聚酯顆粒饋至擠壓區域，在該擠壓區域中熔融該等顆粒以形成熔化之聚酯聚合物組合物，且自經擠壓之熔化的聚酯聚合物形成一薄片或一模製部件，其中饋至該擠壓區域之該等聚酯顆粒在其表面處具有比其中央處之It.V.高出不及0.25 dL/g之It.V.，且該顆粒未曾進行固態聚合，或者，若曾進行固態聚合，該顆粒係已再熔化及固化成顆粒，以產生該固有黏度梯度。
27. 如請求項26之方法，其中該等顆粒之該表面處之It.V.比該等顆粒之該中央處之It.V.高出不及0.20 dL/g。
28. 如請求項27之方法，其中該等顆粒在其表面處與其中央處之It.V.之間的差異為0.10 dL/g或更小。

29. 如請求項28之方法，其中該差異為0.05 dL/g或更小。
30. 如請求項26之方法，其中該模製部件為一容器預成型坯。
31. 如請求項30之方法，其包含拉伸吹塑該預成型坯為一飲料容器。
32. 如請求項31之方法，其中該容器具有3公升或更少之體積。
33. 如請求項27之方法，其包含在該擠壓區域中熔融該等顆粒之前，在至少140°C之溫度下在乾燥區域中乾燥該等顆粒。
34. 如請求項26之方法，其進一步包含在將該等顆粒饋至該擠壓區域之前，乾燥該等顆粒，其中該等顆粒在乾燥前未經固態聚合。
35. 如請求項34之方法，其中在該擠壓區域中熔融之前，該等顆粒具有10 ppm或更少之乙醛含量。
36. 如請求項26之方法，其中該等聚酯聚合物顆粒包含：
 - (a)一羧酸組份，其包含至少90莫耳%之對苯二甲酸、或對苯二甲酸衍生物、或其混合物的殘基，及
 - (b)一羥基組份，其包含至少90莫耳%之乙二醇的殘基，其係以該聚酯聚合物中100莫耳百分比之該等羧酸組份殘基及100莫耳百分比之羥基組份殘基計，且該聚酯聚合物之至少75%為純聚合物。
37. 如請求項36之方法，其中該等聚酯聚合物顆粒包含：

(a)一羧酸組份，其包含至少92莫耳%之對苯二甲酸、或對苯二甲酸衍生物、或其混合物的殘基，及

(b)一羥基組份，其包含至少92莫耳%之乙二醇的殘基，

其係以該聚酯聚合物中100莫耳百分比之該等羧酸組份殘基及100莫耳百分比之羥基組份殘基計。

38. 如請求項37之方法，其中該結晶度為至少25%。

39. 如請求項26之方法，其中該結晶度為至少40%。

40. 如請求項26之方法，其包含具有至少1立方公尺之體積的該等整合顆粒。

41. 如請求項40之方法，其中該等整合顆粒之該表面之It.V.與該等顆粒之該中央之It.V.之間的該等差異的該It.V.平均值不大於0.20 dL/g。

42. 如請求項41之方法，其中該等差異的該It.V.平均值不大於0.10 dL/g。

43. 一種拉伸吹塑容器，其係得自如請求項26之方法。

44. 一種預成型坯，其係得自如請求項26之方法。

45. 一種聚酯顆粒，其具有大於1.0公克/100個顆粒且小於100公克/100個顆粒的顆粒重量，該等顆粒包含至少75%之純聚酯聚合物，其包含：

(a)一羧酸組份，其包含至少90莫耳%之對苯二甲酸、或對苯二甲酸衍生物、或其混合物的殘基，及

(b)一羥基組份，其包含至少90莫耳%之乙二醇的殘基，

其係以該聚酯聚合物中100莫耳百分比之該等羧酸組份殘基及100莫耳百分比之羥基組份殘基計，該等顆粒具有至少35%之結晶度，藉由熔融相聚合獲得之至少0.77 dL/g之It.V.，一在其表面處之It.V.及一在其中央處之It.V.，其中該等顆粒之該表面處之It.V.比該等顆粒之該中央處之It.V.高出不超過0.15 dL/g，且其具有10 ppm或更少之乙醛含量。

46. 如請求項45之顆粒，其中該等整合顆粒具有至少1.0立方公尺之體積。

47. 如請求項46之顆粒，其中該等整合顆粒之該表面之It.V.與該等顆粒之該中央之It.V.之間的該等差異的該It.V.平均值不大於0.15 dL/g。

48. 如請求項47之顆粒，其中該等差異的該It.V.平均值不大於0.10 dL/g。

49. 如請求項48之顆粒，其中該It.V.平均值不大於0.05 dL/g。

50. 一種吹塑容器，其係得自如請求項45之顆粒。

51. 一種飲料瓶，其係得自如請求項45之顆粒。

52. 一種預成型坯，其係得自如請求項45之顆粒。

53. 如請求項26至40中任一項之方法，其中該擠壓區域係一射出成型機器。

54. 如請求項1、10、13、21、26、36及45中任一項之顆粒，其中該羥基組份包含至少96莫耳%之乙二醇的殘

基。

55. 一種由如請求項 1 至 25 及 45 至 49 中任一項之顆粒獲得之拉伸吹塑容器，其具有至少 35% 之結晶度及至少 0.77 dL/g 之固有黏度，所獲得之該拉伸吹塑容器未經由固態聚合而增加該等顆粒物之分子量。

56. 如請求項 1 至 25 及 45 至 49 中任一項之顆粒，其中該顆粒中之乙醛含量係小於 10 ppm。

57. 如請求項 27 之方法，其中該顆粒中之乙醛含量係小於 10 ppm。

58. 如請求項 36 之方法，其中該羥基組份包含至少 96 莫耳 % 之乙二醇的殘基。

59. 如請求項 1 或 45 之顆粒，其中該顆粒藉由熔融相聚合所獲得之固有黏度係大於 0.80 dL/g。

60. 如請求項 26 之方法，其中該顆粒於熔融相聚合所獲得之固有黏度係至少 0.77 dL/g。

61. 如請求項 1、10、13 及 45 中任一項之顆粒，其中該羧酸組份僅為二羧酸組份，及該羥基組份僅為二醇，且該聚酯聚合物僅藉由使該二羧酸組份與該二醇反應而獲得。

62. 如請求項 26 或 36 之方法，其中該羧酸組份僅為二羧酸組份，及該羥基組份僅為二醇，且該聚酯聚合物僅藉由使該二羧酸組份與該二醇反應而獲得。

63. 如請求項45至49中任一項之顆粒，其中該顆粒之結晶度係至少40%。