

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： 97/12063

B29B 11/14, (2006.01)

※ 申請日期： 97-4-2

※IPC 分類： B37B 21/36, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

G08J 57/00, (2006.01)

G08G 63/08 (2006.01)

直接及連續製造具有低乙醛含量的聚酯模塑體的方法

METHOF FOR DIRECT AND CONTINUOUS MANUFACTURE OF
POLYESTER MOULDED BODIES WITH LOW ACETALDEHYDE
CONTENT

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

烈格布蘭特工程股份公司 / ZiAG Plant Engineering GmbH

代表人：(中文/英文) 1. R·沙利伏 / R. Sahlev、2. E·塔伯特 / E. Tabbert

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國梅茵河畔法蘭克福市艾迪克沙爾利 63-65 號

Adickesallee 63-65, 60322 Frankfurt am Main, Germany

國 籍：(中文/英文) 德國 / Germany

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 布立基塔·鄂圖 / OTTO, BRIGITTE

2. 史帝芬·帝伯 / DEIB, STEFAN

國 籍：(中文/英文) 1.、2.德國 / Germany

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：

德國；2007/04/05；10 2007 016586.4

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種從高度縮合之聚酯熔體以連續式直接製造多層模塑體之方法。

【先前技術】

習知的用作為製造中空體之起始材料之聚酯或共聚酯，特別是具有低比例的例如間苯二甲酸或環己烷二甲醇之聚對苯二甲酸乙二醇酯及其共聚物、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚對苯二甲酸三亞甲酯、聚萘二甲酸乙二醇酯及其共聚酯類，係在聚縮合反應之後，在特定固有黏度（I.V.），例如視其相對應的低改質共聚酯而為在 0.65 至 0.90 dl/g 之範圍的熔體供應至射出成型機實施加工成中空體。

迄今為止，用於製造食品包裝用，特別是瓶用等之 PET 的標準方法如下所述：

- 對苯二甲酸或其酯類是在酯化步驟中，在由一個或以上呈串聯連接所組成的反應器中，以乙二醇加以酯化或酯交換反應。
- 進一步將熔體在提高溫度和減壓下，將此等酯類加以聚縮合成具有平均黏度 IV 為 0.55 至 0.65 dl/g 之 PET，且將產物冷卻和顆粒化。
- 將從最終反應器排出之熔體如前所述加以顆粒化，然後將此 PET 顆粒在固相聚縮合反應（SSP）之反應器中，在惰性氣體大氣及溫度為從 180 至 230°C 之條件

，將平均黏度提高為 0.75 至 0.85 dl/g。

主要是使用 SSP（固相聚縮合反應）之兩個理由是：欲能使得瓶成品獲得充分的機械性穩定性，其黏度必須加以提高至高於傳統的織物應用之聚酯的黏度。此外，在從最終反應器排出之聚酯熔體中之乙醛含量，在固相聚縮合反應完成之後，必須從約 30 至 70 ppm 加以降低至少於 1 ppm，以將會影響及充填入 PET 成品瓶之產品味道之因素儘可能地加以減少至最小的程度。原則上，該顆粒是設計指定和作為最終產物銷售。主要的製造廠商是將該等顆粒以用於製造中空體之成型裝置加工。例如射出成型機和吹氣成型機等之各種類型的成型裝置對於熟習此項技藝者是眾所皆知者。通常所謂的「預塑坯（preform）」是在預成型機中根據射出成型法作業來製造，然後在另一加工者之進一步之步驟中，且原則上也是在其他地點使用吹氣成型法將此等預塑坯製成聚酯瓶。根據本發明所揭示之方法，也可將聚酯顆粒在用於製造薄膜和箔之成型機中製成其他成型品。

乙醛（AA: acetaldehyde）是在 PET 製造時正常且無法避免的副產物。特別是由於味道的因素，遷移入充填物中之 AA 含量不能超過 $20 \mu\text{g/l}$ 。此係為何從開始就必須將瓶成品中之乙醛維持在相對低含量。藉由聚縮合反應及後續的固相聚縮合反應之技術性條件，該比例是可加以控制在至多達到某些程度。視高分子熔體之預處理（「熱歷程（thermal history）」）、固相聚縮合反應中之條件及預成

型機之操作而定，在顆粒之熔融相中會再形成乙醛。在將被用於充填甜飲料之瓶成品中，其 AA 含量不能超過 8 ppm；而在將被用於充填非碳酸水之瓶中，其係不能超過 4 ppm；且在將被用於充填碳酸水之瓶中，其係不能超過 2 ppm。

同時，由於對於聚酯瓶之需求也已大幅度地增加，使得目前用於製造預塑坯之系統已經達到使用分開的聚酯合成系統來專門供應預塑坯製造廠商的規模似乎已具有經濟效益。與此同時，也具有將聚酯熔體成品直接輸送入預成型機的可能性。欲能吸收在預塑坯領域之季節性波動，也可同時用於製成顆粒。

此係為何不試圖採用類似於直接從聚縮合反應熔體來製造纖維的方式，而無法避免地使用高成本且耗時的 SSP（固相聚縮合反應）之步驟及藉由添加劑以降低乙醛含量。

例如，在德國發明專利第 195 03 053 號公報中揭述在配備靜態混合器之區段中，將惰性氣體及 AA-降低用之低揮發性醃胺化合物添加至從聚縮合反應器排出之熔體，且將此熔體在真空除氣（degassing）下，以儘可能最短的時間及對於熔體儘可能最低的剪切條件下飼入用於製造預塑坯之模製成型裝置之方法。

在歐洲發明專利第 0 842 210 號公報中揭述另一種避免 SSP（固相聚縮合反應）之可能性。其中，熔體聚縮合反應是實施至黏度為 0.65 至 0.85 dl/g，且將聚酯冷卻和顆

粒化，再熔化，然後在具有適當的洗淨劑（rinsing agent）、形成大表面積之適當的裝置中進行洗淨，以移除例如 AA 等揮發性物質。

在歐洲發明專利第 0 842 211 號公報中係建議將聚縮合反應熔體輸送至具有高分子壓縮區之除氣擠壓機中，同時，將適當的洗淨劑添加入，然後再加以移除，然後將以此方式處理之熔體直接輸送至模製成型裝置之方法。

在美國發明專利第 6,099,778 號公報中則揭示將聚縮合反應熔體直接輸送入模製成型裝置之方法。該方法之限制條件為：聚縮合反應用之觸媒係不含鈷、添加入降低乙醛用之化合物及熔體，在飼入壓力大於 25 毫米汞柱之模製成型裝置之前，加以除氣降低至幾乎常壓，在此之除氣裝置係例如可由除氣擠壓機或其他適當的傳統慣用設備所組成者。可提及之主要的 AA-降低用之物質是聚醯胺類、聚酯醯胺類及聚間苯二甲酸乙二醇酯。

在世界發明專利第 98/41381 號公報中係揭述一種用於從聚縮合反應熔體製造具有低 AA 含量，且並未使用聚酯之中間固化來製造聚酯模製成型品之設備及連續式方法。在此製程中，聚縮合反應熔體是在擠壓機中在具有惰性氣體之壓力加以混合，且熔體在真空下加以除氣，然後在混合區與 AA-降低用之化合物發生反應，依此順序接著飼入射出模製成型單元。原則上，在先前所引用之美國發明專利申請案中所列舉之化合物係用作為 AA-降低用之化合物。

在歐洲發明專利第 0 968 243 號公報中揭述一種類似於此之製程。其中聚縮合反應熔體係飼入由靜態混合器、齒輪泵或擠壓機所構成的混合裝置。其中係飼入例如氮氣或二氧化碳等之脫除劑 (stripping agent)、及例如聚醯胺類或聚酯醯胺類等之 AA-降低劑。將熔體從該混合裝置經由一個或以上之噴嘴輸送至高速蒸發器。將其於 5 至 50 毫米汞柱之真空下除氣且飼入模製成型裝置，在此可再添加入 AA-降低劑。

在 2003 年 2 月 25/26 日之演講中，Inventa-Fischer 公司引介一種用於直接從聚縮合反應熔體製造預塑坯之進一步製程。根據該方法，高黏度反應器係內建入供應 PET 預聚合物之管線中，且將黏度提高至 0.85 dl/g。在此後，將 AA-降低劑及視需要而定之其他添加劑飼入熔體中，且將該混合物經由混合器輸送至射出成型機。

在德國發明專利第 100 45 719 號公報中係提議在最終反應器之後，將一部份聚縮合反應熔體分枝，且將 AA-降低劑例如多元羧酸類之醯胺類及多元胺類、及聚酯穩定劑例如磷酸三乙酯在雙螺桿擠壓機中添加至此分流 (partial flow) 之方法。氣體狀反應產物是在同一擠壓機中經由除氣短管加以移除。接著該分流與主流 (main flow) 再結合。此方法之優點是該昂貴的除氣擠壓機僅需要設計成用於聚縮合反應熔體之分流且也比較便宜。然而，基本上該除氣之必要性仍然存在。

關於其他可行的使用時不再需要 SSP (固相聚縮合反

應)之 AA-降低劑，在美國發明專利第 6,274,212 號公報中提議當具有至少兩個氫取代之雜原子鍵結到碳之化合物與在聚酯中之 AA 反應而形成在未經橋接之五或六員環中含有至少兩個雜原子之有機化合物。在此族群中，可提及之可行的化合物是苯甲醯亞胺醯胺 (anthranilamide)。此等添加劑係可例如作為懸浮液噴灑在聚酯顆粒上、可呈母體混合物顆粒之形態添加至聚酯顆粒、或在顆粒已熔化後添加至熔體中。

如上所述之方法的缺點是使用昂貴的載氣用於熔體除氣且也需要額外的除氣單元，致使其設備之後續工作較大且更昂貴，另外，視乙醛清除劑 (acetaldehyde scavenger) 添加劑之添加時間而定，在某些情況下，也無法避免再形成新的 AA。

用於製造飲料瓶用之預塑坯之另一方法是直接從高黏度 PET 熔體製造預塑坯。此直接方法已揭述於德國發明專利第 195 03 053 號公報、德國發明專利第 195 05 680 號公報及世界發明專利第 2005/061581 號公報中。欲能降低目的製程乙醛含量，一種具有 AA-降低用功效之添加劑是在主熔流進入模製成型單元之前添加至其中。

藉由安裝在管線中之靜態混合單元的協助，可將添加劑均勻地分佈在高分子熔體中，然後引發與聚酯之乙烯基酯末端基和/或與既存之乙醛的反應。所揭述之用於降低乙醛之方法導致強烈地降低此物質，但是也會導致褪色而必須藉由添加染料來加以抗衡。聚醯胺系添加劑在與乙烯基

酯末端基反應時所產生的水副產物結果會導致非吾所欲之 IV 降低。此外，此等添加劑非常昂貴且因此會非吾所欲地增加生產成本。

在中國發明專利第 CH 694291 A5 號公報中係揭示一種從 PET 熔體直接形成多層箔之方法。在此情況下，熔體係直接從聚縮合反應移出且供應至製造箔用之箔噴嘴，並未在對於基層（basis layer）之主流及對於覆蓋層之側流中與添加劑混合來加以改質。此所引用的文獻也揭示對於可能會與食品或飲料相接觸之層是需要之添加劑，其中關於可能的乙醛含量係使用如上所述之習用的清除劑化合物。

因此，在此藝中通常需要高成本之最終處理步驟（除氣、固相後聚縮合反應等）或對於將被用於食品和飲料包裝之包裝材料必須使用成本密集之清除劑。

【發明內容】

〔本發明之目的〕

本發明之目的係提供一種用於製造適用於製造食品和飲料包裝用之材料的聚酯之模塑體之方法，其係至少可在並未使用高成本之最終處理步驟或成本密集之添加劑下來達成。

〔發明摘述〕

此目的係藉由如申請專利範圍第 1 項所述之方法加以解決。較佳的具體實例係可在申請專利範圍相依項第 2 至 10 項及下列說明中發現。

【實施方式】

〔本發明之最佳實施方式〕

（本發明之詳細說明）

令人驚奇的是發現如上所述之目的係可藉由使用一種用於製造多層模塑體及包裝薄膜之方法來加以解決，其中該基層係從具有高 IV 及添加至直接製程之製程乙醛含量（process aldehyde content）之熔體的連續式流動流來製造，且至少一額外的層係藉由使用具有高 IV 及低乙醛含量之高度縮合之聚酯熔體所獲得。根據本發明之方法係適用於製造多層模塑體或包裝薄膜之高黏度高分子，其係包括可獲自一種或以上之二羧酸類或其衍生物（例如特別是甲基酯類之酯類，例如對苯二甲酸、間苯二甲酸、萘二甲酸和/或 4,4-聯苯二甲酸）與一種或以上之二醇類（例如乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、1,4-環己烷二甲醇、新戊二醇和/或二甘醇）反應之芳香族聚酯類或共聚酯類。

根據本發明之方法，其特徵為從傳統的熔融反應器（A）排出之聚酯熔體（該聚酯熔體典型為具有固有黏度（IV）為約 0.60 至 0.85 dl/g 且乙醛含量為 20 至 60 ppm）係分割成兩股分流（C）和（D）。從熔融反應器之排放係典型地藉由使用排放泵（B）來實施。

適當的熔融反應器（A）是例如揭述於歐洲發明專利第 0320586 A2 號公報之用於製造高固有黏度之聚縮合反應器。特定言之，也適用例如揭述於美國發明專利第 3,617,225

號公報中之所謂的「雙驅動式反應器 (double-drive reactor)」 (製造廠商: Zimmer AG 公司)。

在聚酯熔體典型地藉由使用排放泵 (B) 從熔融反應器排放之後, 聚酯熔體係藉由適當的措施加以分割成兩股分流。用於達成此之適當的裝置對於熟習此項技藝者是眾所皆知者。分流 (C) 將所獲得之聚酯熔體直接輸送入模製成型單元, 並未將乙醛清除劑添加入此分流, 且並未實施除氣或固相縮合反應。此分流視需要也可藉由添加劑添加單元 (I) 提供例如 UV 吸收劑、染料等之其他添加劑, 接著在混合區段 (J), 例如具有靜態混合器之混合區段進行均質化。然後, 將此分流直接飼入模製成型單元 (K), 其中該分流 (C) 之聚酯熔體係提供所謂的「基層 (basis layer)」。

在熔融反應器 (A) 之後所獲得之分流 (D) 係經由顆粒化裝置 (E) 飼入例如相對應的脫醛化塔 (F) 之脫醛化裝置。以此方式, 可獲得聚酯之切粒 (chip) (及如下所述之顆粒 (granulate)), 藉此其大體上是可保持在熔融反應器 (A) 後所獲得之原始固有黏度, 但是醛含量係降低至較佳為少於 5 ppm, 仍更佳為少於 3 ppm, 特佳為少於 1 ppm 之水準。將從脫醛化單元排出之切粒加以再熔化後, 接著飼入模製成型單元 (K), 使其最少一具有非常低乙醛含量之覆蓋層 (covering layer) 係獲自經脫醛化之聚酯材料。若考慮及製程因素, 在覆蓋層中之乙醛含量在此稍微增加是無法避免 (由於熱負載等因素), 因此據本發明所

獲得之最少兩層之模塑體中，如前述之覆蓋層將具有乙醛含量係大於用於覆蓋層之起始材料的乙醛含量，然而，在此仍然可確保乙醛含量為少於 8 ppm，較佳為少於 5 ppm。

根據本發明，分流 (D) 係僅例如在相對應的脫醛化塔 (F) 中加以脫醛化。然而，並無用作為醛清除劑之添加劑添加至此分流 (D)，如在例如中國發明專利第 CH 694291 A5 號之發明專利申請專利範圍開始部份中所揭露者。相對於此，本發明係提供一種用於製造具有至少兩層之結構的簡單方法。同時，獲得至少一具有低乙醛含量之覆蓋層，並不需要使用可能會具有不良效應之高成本的醛清除劑。因此，此覆蓋層也特別適用於其中覆蓋層將直接與所包裝之食品和/或飲料相接觸而需要低乙醛含量的領域。相對於此，獲自具有較高乙醛含量，亦即，通常是製程乙醛含量之分流 (C) 的基層也並不是不利因素。與習知的觀念相反，其係可看見在覆蓋層中並不需乙醛清除劑以捕捉任何從基層所遷移或擴散出之乙醛。根據本發明，其係可看見具有至少兩層之結構及根據本發明之方法來製造，在覆蓋層中，即使在較長儲存期或長期使用的情況下，並未發生非吾所欲之乙醛含量的增加。此係意謂根據本發明，其係可達成在覆蓋層中並未使用可能會對於產品具有不利效應之昂貴的乙醛清除劑。

根據本發明之方法可開發成任何超產之切粒可藉由適當的冷卻單元 (L) 加以處理，致使此等超產可加以包裝或儲存於系統中或外售之方式。根據本發明之方法也可導入

由經由添加線 (H) 飼入具有如前所述之乙醛含量之聚酯所製成的預乾燥切粒，以平衡任何生產波動。

根據本發明，多層聚酯模塑體係接著以直接且連續式方法來獲得，藉此此等聚酯模塑體是適用於食品和飲料包裝，且與食品或或飲料相接觸之覆蓋層是具有非常低乙醛含量，其係並不需要使用高成本的清除劑、或進行耗時且成本密集之除氣處理、或固相縮合反應。

根據本發明，係可接著獲得包裝薄膜或飲料容器用之預塑坯，藉此其可確保與食品或飲料相接觸之表面係具有充分低乙醛含量。適當的層構成係如第 2 圖所示。例如包裝箔之兩層模塑體係可具有獲自分流 (C) 之外層 (A)、以及獲自分流 (D) 之覆蓋層 (B)。適當的三層構成係包含：獲自分流 (C) 之內層或基層、以及獲自分流 (D) 之兩層覆蓋層。

多層模塑體係可接著根據本發明以連續式來製造，其中該方法係包括聚縮合反應及模製成型。根據本發明，藉由使用並未進行任何脫醛化且未添加入乙醛清除劑之分流 (C)，其係能製造決定模塑體之基本上的機械特性且構成多層模塑體之相當大的比率之基層。僅最少之一覆蓋層係從已進行脫醛化之分流 (D) 所製得。以此方式，其係可確保模塑體意圖例如與食品和/或飲料相接觸之部份係具有充分低乙醛含量。同時，此最少一覆蓋層係由模塑體之全部重量的僅一小部份所構成，因此以此方式可明顯地獲得節省成本之結果，因為全部模塑體之重量的僅一小部份係

實施高成本的脫醛化。然而，根據本發明，其係絕對可在並未使用乙醛清除劑的情況下達成，因此以此方式同樣地具有成本上的優點。同時，此可避免乙醛清除劑之任何殘留含量從覆蓋層遷移入食品中，因此根據本發明所製造之模塑體也可避免此潛在性的缺點。根據本發明，可使用任何可能的聚酯材料。根據本發明，其係也可進一步實現兩層、三層或甚至多層之模塑體。如在申請專利範圍第 1 項中所揭述者基本上是僅設計為至少兩層。根據本發明之方法，額外的層是可在與模製成型之同時或以後施加來製造。實例是用於以後施加標籤等之黏著劑層或其他客戶定製之層等熟習此項技藝者所眾所皆知者。

根據本發明所使用的設備如熔融反應器、脫醛化塔、混合段、模製成型設備等是熟習此項技藝者眾所皆知者。

《實施例》

現在本發明將藉由使用一些非限制性具體實例更詳細地加以說明。所提供之特性值係根據如下所述所測得：

如下所述之分析方法係用於揭述產品之特性。

固有黏度 (I.V.) 是在含有 500 毫克聚酯於 100 毫升之苯酚與 1,2-二氯苯 (3:2 重量份) 的混合物之溶液中在 25°C 所測得。

色值 L 和 b 之量測是根據亨特 (Hunter) 方法來實施。首先，將聚酯切粒在 $135 \pm 5^\circ\text{C}$ 之乾燥箱中加以結晶化歷時 1 小時。然後，色值係藉由在三範圍色域量測裝置中進行量測所測得，聚酯試樣之色是以各具有紅、綠或藍色濾

光片 (X、Y 和 Z 值) 之三光電池來實施。評估是根據亨特式來實施，其中

$$L = 10 \sqrt{Y}$$

及

$$b = \frac{7.0}{\sqrt{Y(Y - 0.8467Z)}}.$$

乙醛係藉由在封閉聚酯容器中加熱來加以驅出，且在容器之氣相區域之乙醛係藉由氣相層析法所測得，其係使用具有頂部-空間注入系統 H540、PerkinElmer 公司製造；載氣：氮氣；管柱：1.5 m 不銹鋼製；充填：Poropack Q、80 至 100 篩目；試樣數量：2 克；加熱溫度：150°C；加熱時間：90 分鐘。

30 個切粒之密度 ρ 係在具有四氯乙烷/庚烷混合液之密度梯度管中，在 23°C 測定三次且根據下式計算得，以測定其結晶度 KTG：

$$KTG = \frac{P_c(P - P_a)}{P(P_c - P_a)}$$

其中，100%結晶質 PET 之密度： $P_c = 1.455$ ，且非晶質 PET 之密度 $P_a = 1.332$ 。

熔化焓 (melt enthalpy) (熔合熱 (heat of fusion)；HOF) 係藉由將 PET 初期重量以 50-K 階梯加熱至最高為 200°C，保持在此溫度歷時 5 分鐘，然後將其以 10 K/分鐘加熱至最高為 300°C 所測得；所使用的能量係以 kJ/kg 來表

示。

將 0.5-公升 PET 成品瓶充填碳酸礦泉水且在 40°C 之恆溫箱中儲存 10 天。然後，藉由使用高性能液相層析法 (HPLC) 量測已充填之水中所遷移入之乙醛含量，以測定其乙醛遷移，且以 $\mu\text{g/l}$ 來表示。

用於實施例之聚對苯二甲酸乙二醇酯係根據眾所皆知的技藝所製造且具有如下所述之組成物：

觸媒含量銻 (Sb)：220 ppm；磷 (phosphorus) 含量：20 ppm；鈷：20 ppm；藍色染料：0.5 ppm；間苯二甲酸 (IPA)：2.0 重量%；二甘醇 (DEG)：1.4 重量%。

用於製造多層預塑坯之 PET 材料的品質 (表 1)。

表 1

	單位	STD 顆粒	顆粒 D	熔體 C
IV	dl/g	0.806	0.804	0.794
AA	ppm	0.6	0.9	26
色值 b (研磨料)	E	1.1	0.9	0.8
KTG	%	59.7	43.2	-
HOF	kJ/kg	58.3	34.5	-

將獲自線 C 之熔體在 270°C 之恆溫流道中直接飼入模製成型單元，並未進一步添加入添加劑。

將線 D 之熔體以水下製粒機 (underwater granulator) (E) 加工成約圓形切粒，且使用所連接之離心機非常快速地加以分離。將仍熱、已加以部份結晶化之切粒 (KTG 3%

)經由旋轉式輪葉進料機直接裝入脫醛化塔(F)。在DAH塔中之溫度為 272°C 、露點為 -22°C ，且空氣/切粒比率是設定為0.3:1。熱風係呈逆向流方式流動。在9.5小時之脫醛化之後，將經處理之顆粒直接飼入成型機之擠壓機部份，在溫度為 270°C 下再加以熔化，然後引導入流道b。然後，將兩產品流在模製成型單元中加工成多層預塑坯。經修改之多層實驗室級預成型機係用於此等試驗。單層預塑坯也是在此預成型機中製造。

28-克三層預塑坯係在2-腔模具中製造。

然後，將以此方式所製造之預塑坯在Sidel公司製造之實驗工廠瓶用吹氣成型機(SBO1)中加以吹氣成型成具有花瓣狀底部之0.5-公升瓶形態。在此之吹氣成型製程並未加以修改。將預塑坯使用IR光加熱至 106°C ，然後在壓力為35 bar下實施加工。

[比較例 1]

將獲自歐洲市場之具有IV為0.80 dl/g之標準瓶用顆粒，在預成型機中進行加工之前，預先在 160°C 之Somos公司製造之乾空氣乾燥機中加以乾燥歷時5小時，以達到水份含量為少於30 ppm(卡爾-費雪方法(Karl-Fischer method))。

[比較例 2]

將根據DHI方法所製造之瓶用顆粒D直接輸送入預成型機之擠壓機部份，然後在仍熱(約 170°C)並未乾燥下加工成單層預塑坯。

〔比較例 3〕

將獲自 DHI 方法之熔體 C 並未冷卻（熔體溫度為約 270℃）而直接輸送入預成型機，然後射出成單層預塑坯。在此預成型機之擠壓機部份僅用於熔體之輸送和混合。

〔實施例 1〕

將仍熱之 DHI 切粒 D（參閱比較例 2）在預成型機中加以熔化且稍微加料熔體 C（35%）且與熔化之切粒 D 之熔體在預成型機中進行加工成多層預塑坯。內層（基層 D）之厚度為 0.6 毫米（10%）。

〔實施例 2〕

以與實施例 1 相同的方式加工，僅內層（基層）之厚度增加為 2.5 毫米（25%）。

最重要的品質參數如下表 2 所示。

表 2

	層	色值 L/b (研磨料)	AA ppm (研磨料)	遷移至水中之乙醛 ($\mu\text{g/l}$)
比較例 1	單層	92/1.5	6.9	67
比較例 2	單層	92/0.2	6.8	64
比較例 3	單層	91/0.1	37	380
實施例 1	三層/D(0.6)-C-D	91/0.1	22	93
實施例 2	三層/D(2.5)-C-D	91/0.1	19	64

對於 CSD（碳酸軟性飲料）瓶之物理性質要求條件的結果相對應於市售商品級標準值。特別是並未觀測到乙醛遷

移顯著增加的傾向。

【圖式簡單說明】

第 1 圖示意性展示根據本發明之方法之一可能的製程流程圖。

第 2 圖示意性展示藉由使用本發明之方法所獲得之多層材料的構成。

【主要元件符號說明】

第 1 圖：

- | | |
|-----|---------------------|
| (A) | DHI 熔融反應器 |
| (B) | 排放泵 |
| (C) | 分流 |
| (D) | 分流 |
| (E) | 顆粒化裝置 |
| (F) | DAH 脫醛化塔 |
| (H) | 添加線 |
| (I) | 添加劑添加單元 |
| (J) | 混合區段 |
| (K) | 模製成型單元（預成型機或薄膜成型機） |
| (L) | 冷卻單元、冷卻器 |
| A: | 熔體直接輸送至模製成型單元（預成型機） |

B: 熔體用於製造切粒

C: 預乾燥之切粒

第 2 圖:

試樣 1: 兩層 A: 外層

B 或 C: 覆蓋層 (與食品相接觸之層)

試樣 2: 三層 B 或 C: 覆蓋層 (與食品相接觸之層)

A: 內層

B 或 C: 覆蓋層 (與食品相接觸之層)

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種直接從高度縮合之聚酯熔體以連續式製造多層模塑體之方法。

六、英文發明摘要：

The invention relates to a continuous method for direct manufacture of multi-layer molded bodies from a highly-condensed polyester melt.

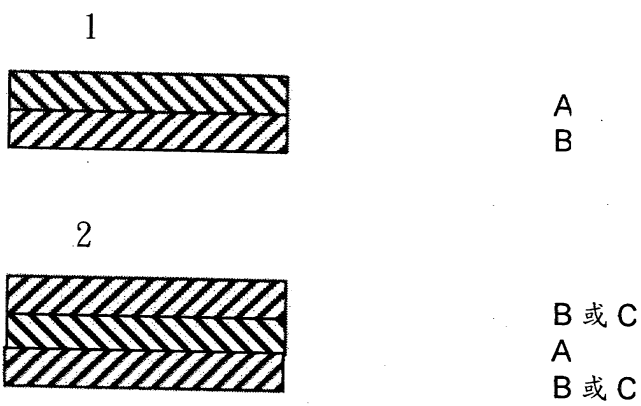
十、申請專利範圍：

1. 一種用於從高度縮合之聚酯熔體製造含有至少兩層模塑體之方法，其特徵為從熔融反應器排出之聚酯熔體係分割成兩股分流（C）和（D），其中該分流（C）之聚酯熔體係飼入模製成型裝置（K），並未添加入乙醛清除劑，且並未實施脫醛化固相縮合反應，且其中該分流（D）在導入模製成型單元（K）之前係加以脫醛化致使其乙醛含量為少於 5 ppm，且其中該模製成型裝置（K）從分流（C）形成一基層，且該模製成型裝置（K）從分流（D）形成至少一覆蓋層。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該多層模塑體具有至少三層。
3. 如申請專利範圍前述各項中任一項所述之方法，其中該模塑體是包裝用薄膜。
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項中任一項所述之方法，其中該模塑體是製瓶用之預塑坯。
5. 如申請專利範圍前述各項中任一項所述之方法，其中該添加劑是在分流（C）飼入模製成型單元（K）之前添加入分流（C）之聚酯熔體中。
6. 如申請專利範圍前述各項中任一項所述之方法，其中該熔體線是設計用於作業壓力為至多達 200 bar 及作業溫度為至多達 320℃。
7. 如申請專利範圍前述各項中任一項所述之方法，其中該額外的部份係分流（D）之經脫醛化之高分子熔體之較

佳為至少 25%、但是最高為 95%係經由冷卻器 (L) 飼入包裝單元。

8. 如申請專利範圍前述各項中任一項所述之方法，其中最少為 50%、但是最高為 95%之從熔融反應器 (A) 排出之聚酯材料係飼入分流 (D)。
9. 如申請專利範圍前述各項中任一項所述之方法，其中該層係由具有乙醛含量為少於 8 ppm 之分流 (D) 所構成。
10. 如申請專利範圍前述各項中任一項所述之方法，其中該多層模塑體由分流 (C) 所構成之層係佔有模塑體之 70 重量%以上。





第 2 圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

- (A) DHI 熔融反應器
- (B) 排放泵
- (C) 分流
- (D) 分流
- (E) 顆粒化裝置
- (F) DAH 脫醛化塔
- (H) 添加線
- (I) 添加劑添加單元
- (J) 混合區段
- (K) 模製成型單元 (預成型機或薄膜成型機)
- (L) 冷卻單元、冷卻器
- A: 熔體直接輸送至模製成型單元 (預成型機)
- B: 熔體用於製造切粒
- C: 預乾燥之切粒

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】