

90.6.-7 修正
年 月 日
補充

A4
C4

459000

公告日期

公告日期	89.1.19
案號	89100801
類別	C08G ^{63/40} , C08L ^{67/02} , C08J ^{5/18}

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 (90年6月修正)
發新

一、發明 名稱	中文	共聚對酞酸/異酞酸烷二酯之透明物品
	英文	Transparent Articles of Copolyalkylene Terephthalate/Isophthalate
二、發明 創作人	姓名	1.胡森亞加塔 (Hussain Al Ghatta) 2.安瑞可巴利寇 (Enrico Ballico) 3.托尼諾西弗瑞尼 (Tonino Severini)
	國籍	1-3 皆屬義大利
	住、居所	1.義大利富羅西農福吉 I-03014 迪利皮居路 12 號 2.義大利羅馬馬瑞諾 I-00047 迪維諾阿摩路 1 號 3.義大利羅馬科利弗羅 I-00034 迪利索伯路 31 號
三、申請人	姓名 (名稱)	辛寇研究股份有限公司 SINCO RICERCHE SPA
	國籍	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利佛班尼亞 I-28048 佛班尼亞帕南薩伐爾阿雷 110 號
	代表人 姓名	優德瑞歐艾爾寇蘭尼 (Ulderico ERCOLANI)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝
訂
線

459000

(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

1999年1月26日 MI99A000139號

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)

本發明係關於厚的透明物件，該物件是得自於具有適合於製備所說物件特徵的聚對苯二甲酸烷二酯。

由非線形的熱塑性聚合物例如 PVC、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯和聚苯乙烯所得到的厚透明板是已知的。

這樣的板材具有各種缺點諸如，例如，存在於 PVC 中的增塑劑易於遷移到表面或難於回收 PMMA 與 PC 板，以及 PMMA 板的易燃性和易碎性。

由具有冷結晶溫度為 120~160°C 可結晶的改性 PET 得到的較薄的透明板材是已知的。

從 US-A-295613 中知悉，含有 5~15% 的間苯二甲酸單元並具有極限黏度為 0.5~0.7 dl/g 的共聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂（它是使用已知的方法通過對苯二甲酸與間苯二甲酸的混合物的酯化作用／聚縮合作用或通過對苯二甲酸酯與間苯二甲酸酯的混合物與乙二醇的酯基轉移作用和所得乙二醇酯的聚縮合作用而得到的）是可結晶的，雖然其速率還低於聚對苯二甲酸乙二醇均聚物的速率；只有當間苯二甲酸單元的含量是非常高（25~85%）時該樹脂不再是可結晶的。在此情況下 T_g 是非常低的，並使樹脂不適於製備具有充分好的機械性能的產品。

在 US-A-4234708 中，所述的含有 5~15% 由間苯二甲酸衍生單元的共聚對苯二甲酸／間苯二甲酸烷二酯具有非常高的極性黏度與熔體強度，適用於通過吹脹擠出製備薄壁的透明容器。

這些共聚物是在接枝劑例如三羥甲基丙烷與季戊四醇

五、發明說明()²

和鏈終止劑（苯甲酸等）的存在下，通過由對苯二甲酸和間苯二甲酸的混合物與乙二醇的聚縮合作用或通過對苯二甲酸／間苯二甲酸二甲酯混合物的酯基轉移反應和隨後的酯的聚縮合反應來製備的。

通過固態聚縮合作用（SSP）使所得到的樹脂的極限黏度（它為小於0.7dl/g）成為大於1dl/g。

在SSP後，樹脂具有相當高的熔體黏度（在無剪力存在下，在溫度為265°C～300°C時為 $10^4 \sim 10^5$ Pa·s），而在剪力的作用下黏度急劇地下降到 $10^2 \sim 10^3$ Pa·s。

儘管這樣高的剪力敏感性，從一方面來說適於吹塑型法，但是它並不適於通過擠塑製備厚的製品，因為在製備厚製品時甚至在剪力的作用下熔體保持足夠高的黏度是不可避免的。

厚度為1～20mm的，得自結晶溫度為120～160°C的可結晶聚對苯二甲酸烷二酯的板材的熱成型物件被公開在W0-A-97/12750中。

在其實施例中，存在具有最大厚度為5mm的熱成型板材。

由聚對苯二甲酸烷二酯樹脂製備具有良好機械性能的厚透明物件被認為是可能的，但是迄今為止還存在未解決的問題。

現出人意外地發現，由含有5～20%、優選為7～15%的間苯二甲酸單元的共聚對苯二甲酸／間苯二甲酸烷二酯樹脂，製備具有厚度大於5mm的厚透明板材與物件是

五、發明說明 (3)

可能的，該共聚對苯二甲酸／間苯二甲酸烷二酯樹脂具有以下性質：

- 極限黏度大於 0.8 dl/g ；
- 280°C 的熔體強度為大於 1 cN ；
- 在 280°C 的熔融態時黏度從剪切速率趨向 0 的大於 $2000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 到剪切速率趨向 1000 秒^{-1} 的不小於 $200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

物件的結晶度一般為小於 5%。

冷結晶 DSC 曲線上含有間苯二甲酸單元大於 7~8% 的樹脂沒有放熱轉變點。物件具有良好的機械性質，特別是在低溫時高的抗衝擊性，和最佳的光學性質。

具有上面所指出的性質的共聚對苯二甲酸烷二酯樹脂，是根據對苯二甲酸和間苯二甲酸的混合物與含有 2~8 個碳原子的伸烷基二醇，例如乙二醇、1,4-丁二醇的酯化反應和有關的乙二醇酯的聚縮合反應，或由二甲基酯的混合物通過酯基轉移作用／聚縮合作用和通過在由此得到的固態樹脂中的加聚反應的已知方法來製備的，操作是在四羧酸的二酐，優選為芳族二酐的存在下進行的，以使原料樹脂的黏度至少增加 0.1 單位 dl/g 和 280°C 的熔體強度值為大於 1 cN 。

在 SSP 後極限黏度優選為 $0.9 \sim 1.2 \text{ dl/g}$ ，經常在 280°C 溫度下的熔體強度優選為大於 2 cN ，通常為 $5 \sim 20 \text{ cN}$ 。

對於剪切速率趨向 0 而言， 280°C 的 $2000 \sim 3500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 的熔態黏度通常是合適的；然而高的黏度能被使用。在 280°C 溫度下相應於剪切速率為 1000 秒^{-1} 的熔態黏度一般為大於 $200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

五、發明說明()⁴

固態的加聚反應是使用已知方法在溫度低於樹脂的熔點和高於其 T_g ，一般為 $130^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 之間進行的。

在進行固態反應之前為了避免在聚縮合反應器中發生黏著現象而對第一種樹脂進行結晶處理。在例如流化床中使用的工作溫度為 $130^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 之間。

含有 $8 \sim 15\%$ 的間苯二甲酸單元的聚苯二甲酸乙二酯是優選的樹脂。

除了如上所指出的製備統計上的共聚對苯二甲酸 / 間苯二甲酸乙二酯共聚物外，各種類型的嵌段共聚物也能夠被使用，彼等具有間苯二甲酸單元含量總是為 $5 \sim 20\%$ ，並且是通過，例如，擠出添加有苯均四酸酐的具有不同含量的間苯二甲酸單元（例如， $2\% \sim 15\%$ 的間苯二甲酸）的共聚對苯二甲酸 / 間苯二甲酸乙二酯混合物和隨後進行固態加聚反應來製得，以獲得希望的流變特性。

由此製得的嵌段共聚物具有結晶溫度通常為 $130^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ 之間，這取決於間苯二甲酸含量。

共聚對苯二甲酸 / 間苯二甲酸烷二酯樹脂能與相容的無定形聚合物例如， ϵ -聚己內醯胺以混合物的形式一起使用，其用量以不損害物件的透明性特徵為準。

透明性是通過 UV/VIS 分光光度測定法測定的。在波長範圍為 $1100 \sim 450\text{nm}$ 時，其透光率為大於 50% 。

四羧酸二酐以 $0.05 \sim 2\%$ 重量，優選為 $0.1 \sim 0.6\%$ 重量的量，在熔融態聚縮合反應器的出口與樹脂混合或被添加在樹脂的擠出相中。

在混合器中的混合與滯留時間相當的短（最高達幾分

五、發明說明(⁵)

鐘)。

苯杓四酸二酐是被優選的。

其他二酐的例子是1,2,3,4-環丁烷四羧酸, 3,3'-, 4',4'-二苯甲酮四羧酸, 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)丙烷, 雙(3,4-二羧基苯基)醚的二酐。

本發明的透明物件是使用已知的模塑、擠塑、注塑、熱成型技藝或其他方法製備的。

這些物件既能被用於室內也能被用於室外(當使用UV穩定劑穩定化後)。

這些應用的例子是溫室用的玻璃板、路標、汽車和機械的透明零件、攔板,等等。

具有厚度大於5mm和可能高達20mm或更高的透明板材,優選是使溫度保持在例如第一個棍為30°C和其他棍為更高溫度,以使板材對棍本身形成足夠的黏附力的收集棍機,通過鑄塑-擠塑法來製造的。

為了能夠進行操作,樹脂的熔體強度值大於1cN是必須的。

測試方法

極限黏度是根據ASTM D 4603-86在25°C的苯酚與四氫乙烷的重量比為60:40的溶液中測定的。

流變測定是根據ASTM D 3835標準,使用Goettfert流變儀在溫度為280°C測定的。

熔體強度是通過測定拉伸從Goettfert 2002流變儀中擠出的材料所必須加的力來評估的。為了進行測定,

五、發明說明(6)

Pheotens裝置被安裝在 Goettfert 2002流變儀的毛細管的出口。

擠塑條件如下：

活塞速度：0.2mm/sec,

模頭直徑：2mm,

毛細管長度：30mm,

試驗溫度：280℃。

通過設定 $2.4\text{cm}/\text{sec}^2$ 的加速度進行測定。每種測試被重複並以二次結果的平均值記錄之。

實施例 1

製備含有 13.5%間苯二甲酸 (IPA)單元的共聚對苯二甲酸 / 間苯二甲酸乙二酯共聚物 (CO-PET)，在 0.2%重量的苯四酸酐的存在下被昇級，具有 $I.V.=0.83\text{dl/g}$ 。

將含有 13.5%IPA的 CO-PET (它是通過對苯二甲酸和間苯二甲酸的混合物與乙二醇的酯化反應以及隨後的二醇酯的聚縮合作用而得到的，它具有極限黏度為 0.62dl/g) 混入到 L/D 為 21.5 的反轉嚙合的雙螺桿擠出機中。擠出機各段中的溫度分布為 $244/260/270/280/289^\circ\text{C}$ ，螺桿的旋轉速度為 447rpm。得到的聚合物具有 $I.V.=0.71\text{dl/g}$ 。粒料在 173°C 被結晶 0.5 小時，隨後在 168°C 氮氣流中被昇級和停留時間為 24 小時。經昇級產物的極限黏度為 0.83dl/g 。

DSC 曲線 (加熱速度為 $10^\circ\text{C}/\text{min}$) 顯示在 202°C 具有熔融焓為 37.2J/g 的熔融峰。

五、發明說明 (7)

冷結晶 DSC 曲線沒有顯示任何的結晶峰。

聚合物在 280℃ 的黏度為剪切速率趨向 0 時為大於 2500 Pa·s, 在剪切速率為 1000 秒⁻¹ 時為 200 Pa·s。

共聚物在 280℃ 的熔體強度為 11.5 cN。

由此獲得的 CO-PET 在 Breyer 擠出機中被擠出而產生厚度為 7.7 mm 的板材。

擠出的板材被收集在溫度被保持在第一個輥為 30℃、第二個輥為 56℃ 和第三個輥為 60℃ 的 3 輥裝置上。

得到的板材是透明的。

用 UV/VIS 分光光度計測定的透光率, 對 1100-700nm 約為波長 80%; 對 700-600nm 波長的透光率為 70%; 對 600-450nm 波長的透光率為 70%。

DSC 曲線 (第一次操作) 顯示小於 2% 的結晶度。

抗衝擊強度測定 (根據 ISO 190611) 提供下列在 -25℃、25℃ 和 50℃ 時的值。

	-25℃	25℃	50℃
- 峰值能量 (J)	4.73	8.30	9.30
- 峰值力 (kN)	8.15	8.97	8.50
- 峰變形 (mm)	1.22	1.81	2.03
- 總變形 (mm)	4.93	8.99	9.82
- 總能量 (J)	1.24	1.90	2.10
- 回彈性 (Kj/m)	0.62	1.12	0.98

實施例 2

重複實施例 1 的試驗, 但是唯一的差別為製備厚度為

五、發明說明 (8)

10mm的板材。

該板材是透明的並顯示類似於實施例7的板材(不結晶和甚至在低溫下的高抗衝擊性)的特徵。

特別是抗衝擊性測定提供以下的數據：

	-25℃	25℃	50℃
- 峰值能量 (J)	19.40	16.72	16.58
- 峰值力 (kN)	14.67	15.10	13.36
- 峰變形 (mm)	1.49	1.20	2.30
- 總能量 (J)	10.84	17.31	17.23
- 回彈性 (Kj/m)	1.08	1.73	1.72

實施例 3

重複實施例1的試驗，但是唯一的差別在於被添加到CO-PET的PMDA量為0.5%重量。

在擠出後極限黏度為0.62dl/g；在175℃進行17小時的昇級後的極限黏度為0.85dl/g。

(第一次操作的) DSC 曲線顯示，在137℃具有焓為34.0J/g的結晶峰和在247℃具有焓為39.8J/g的熔融峰。

所得的7mm厚度的板材顯示類似於實施例1的板材的特徵。

實施例 4

在L/D=21.5，擠出機各段的溫度分布為246/268/272/286/289/295/300℃和螺桿轉速為447rpm的Berstorff Ze 40反轉嚙合雙螺桿擠出機中，將含有2.2%IPA、I.V.=0.81dl/g的CO-PET與含有0.2%重量的PMDA和含有13.5%

五、發明說明(9)

IPA、I.V.=0.61dl/g的CO-PET的50%重量混合物進行擠出，混合物中IPA的含量為7.8%重量。

被擠出的聚合物的I.V.為0.70dl/g。

將粒料在185℃結晶0.5小時，然後在175℃的氮氣流中昇級16小時。昇級聚合物的I.V.為85dl/g。

(第一次操作的)DSC曲線顯示在155.9℃具有焓為30.8J/g的結晶峰和在233.8℃具有焓為31.7J/g的熔融峰。

冷結晶DSC曲線顯示在177.2℃具有焓為37.2J/g的峰。

在實施例1的條件下進行層合試驗，得到厚度為7.7mm具有類似於實施例1的板材特性的透明度與抗衝擊特性的板材。

該板材的結晶度為小於2%。

實施例5

重複實施例4的試驗，但是唯一的差別在於生產具有厚度為10mm的板材。

該板材是透明的並具有高的抗衝擊特性。

實施例6

重複實施例4的試驗，但是唯一的差別在於使用具有I.V.為0.59dl/g的含有2.2%IPA的CO-PET。

得到的是類似於實施例4的結果。

比較例1

重複實施例1的試驗，但是唯一的差別在於使用具有I.V.為0.82dl/g的含有13.5%IPA的CO-PET，該CO-PET是

五、發明說明 (10)

在沒有PMDA存在下通過昇級而獲得的。(第一次操作的)
DSC 曲線顯示在 203℃ 具有焓為 37.9J/g 的熔融峰。

冷結晶 DSC 曲線沒有顯示任何的結晶峰。

在 280℃ 的熔體強度測定不可能進行(因為熔體強度
太低)。

在 280℃ 的熔融態下, 當剪切速率趨向零時 CO-PET 的
黏度為 500Pa·s 和當剪切速率為 1000 秒⁻¹ 時 CO-PET 的黏
度為 150Pa·s。

進行在實施例 1 條件下的層合試驗是不可能的, 由於
熔體強度太低使擠出的板材不能黏附到纏繞輥上。

比較例 2

重複實施例 4 的試驗, 但是唯一的差別在於含有 2.2%
和 13.5%IPA 的 CO-PET 混合物中使用含量為 0.04% 的 PMDA。

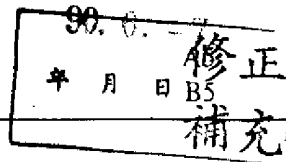
在擠出聚合物具有 I.V.=0.69dl/g, (在 150℃ 0.5 小
時後) 在 175℃ 的氮氣流中被昇級 31 小時後具有 I.V.=
0.85dl/g。

(第一次操作的) DSC 曲線顯示在 143.3℃ 具有焓為
31.8J/g 的結晶峰和在 235.9℃ 具有焓為 34.5J/g 的熔融
峰。

冷結晶 DSC 曲線顯示在 180.6℃ 具有焓為 36.9J/g 的峰。

在 280℃ 的熔體強度測定不可能進行(因為熔體強度
太低)。

進行在實施例 1 條件下的層合試驗是不可能的, 由於
熔體強度太低使擠出的板材不能黏附到纏繞輥上。



四、中文發明摘要(發明之名稱：

共聚對酞酸/異酞酸烷二酯之透明物品

具有厚度為大於5mm的透明物件，特別是板材，其係由含有5-20%間苯二甲酸單元的聚對苯二甲酸/間苯二甲酸烷二酯樹脂得到的，該樹脂之特徵在於極限黏度大於0.8dl/g；280°C的熔體強度為大於1cN，280°C的熔體黏度在當剪切速率趨向零時為大於2000Pa·s和當剪切速率為1000秒⁻¹時為不小於200Pa·s。

英文發明摘要(發明之名稱： Transparent Articles of Copolyalkylene Terephthalate/Isophthalate)

Transparent articles, in particular sheets, having a thickness greater than 5 mm obtained from polyalkylene terephthalate/isophthalate resin containing 5-20% of isophthalic acid units, characterised by an intrinsic viscosity greater than 0.8 dl/g; melt strength at 280°C greater than 1 cN and melt viscosity at 280°C greater than 2000 Pa·s for shear rates tending to zero and not less than 200 Pa·s for shear rates of 1000 sec⁻¹.

六、申請專利範圍

第 89100801 號「共聚對酞酸/異酞酸烷二酯之透明物品」專利案
(90 年 6 月修正)

六申請專利範圍：

1. 一種具有結晶度低於 5%，而厚度大於 5mm 之透明產品，其係由包括 5~20%之間苯二甲酸單元之共聚對苯二甲酸/間苯二甲酸烷二酯樹脂所製成；該樹脂具有下列特性：
 - 極限黏度大於 0.8%dl/g；
 - 熔體強度大於 1cN（在 280℃測定）；
 - 在 280℃無剪切時的熔體黏度為大於 2000Pa·s，而在剪切速率相當於 1000 秒團時的熔體黏度為不小於 200Pa·s。
2. 如申請專利範圍第 1 項之產品，其中熔體強度為 5~20cN，剪切速率趨向零時的熔體黏度為 2000~3500Pa·s。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之產品，其中間苯二甲酸單元的含量為 7~15%。
4. 如申請專利範圍第 1 項之產品，其中共聚對苯二甲酸/間苯二甲酸烷二酯，其係一種用已知方法通過對苯二甲酸與間苯二甲酸混合物的酯化/聚縮合作用，或通過對苯二甲酸和間苯二甲酸的二甲酯混合物與伸烷基二醇的酯基轉移和所得酯的聚縮合，以及通過在四羧酸二酐存在下的固態加成聚合，所得到極限黏度大於 0.8dl/g 和熔體強度至少為 1cN 的共聚物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

5. 如申請專利範圍第 1 項之產品，其中共聚對苯二甲酸／間苯二甲酸烷二酯是通過在苯均四酸酐存在下，擠出具有各種含量的間苯二甲酸單元的共聚對苯二甲酸／間苯二甲酸烷二酯混合物和隨後的固態加聚而得到的嵌段共聚物。
6. 如申請專利範圍第 1 項之產品，其中共聚對苯二甲酸／間苯二甲酸烷二酯選自共聚對苯二甲酸／間苯二甲酸乙二酯。
7. 如申請專利範圍第 1 項之產品，其形式為具有厚度為 5~20mm 的板。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

90.6.-7 修正
年 月 日
補充

A4
C4

459000

公告日期

公告日期	89.1.19
案號	89100801
類別	C08G ^{63/40} , C08L ^{67/02} , C08J ^{5/18}

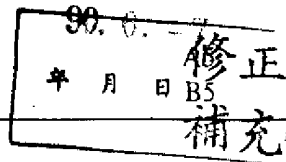
(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 (90年6月修正)
發新

一、發明 名稱	中文	共聚對酞酸/異酞酸烷二酯之透明物品
	英文	Transparent Articles of Copolyalkylene Terephthalate/Isophthalate
二、發明 創作人	姓名	1.胡森亞加塔 (Hussain Al Ghatta) 2.安瑞可巴利寇 (Enrico Ballico) 3.托尼諾西弗瑞尼 (Tonino Severini)
	國籍	1-3 皆屬義大利
	住、居所	1.義大利富羅西農福吉 I-03014 迪利皮居路 12 號 2.義大利羅馬馬瑞諾 I-00047 迪維諾阿摩路 1 號 3.義大利羅馬科利弗羅 I-00034 迪利索伯路 31 號
三、申請人	姓名 (名稱)	辛寇研究股份有限公司 SINCO RICERCHE SPA
	國籍	義大利
	住、居所 (事務所)	義大利佛班尼亞 I-28048 佛班尼亞帕南薩伐爾阿雷 110 號
	代表人 姓名	優德瑞歐艾爾寇蘭尼 (Ulderico ERCOLANI)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝
訂
線



四、中文發明摘要(發明之名稱：

共聚對酞酸/異酞酸烷二酯之透明物品

具有厚度為大於5mm的透明物件，特別是板材，其係由含有5-20%間苯二甲酸單元的聚對苯二甲酸/間苯二甲酸烷二酯樹脂得到的，該樹脂之特徵在於極限黏度大於0.8dl/g；280°C的熔體強度為大於1cN，280°C的熔體黏度在當剪切速率趨向零時為大於2000Pa·s和當剪切速率為1000秒⁻¹時為不小於200Pa·s。

英文發明摘要(發明之名稱： Transparent Articles of Copolyalkylene Terephthalate/Isophthalate)

Transparent articles, in particular sheets, having a thickness greater than 5 mm obtained from polyalkylene terephthalate/isophthalate resin containing 5-20% of isophthalic acid units, characterised by an intrinsic viscosity greater than 0.8 dl/g; melt strength at 280°C greater than 1 cN and melt viscosity at 280°C greater than 2000 Pa·s for shear rates tending to zero and not less than 200 Pa·s for shear rates of 1000 sec⁻¹.