

五、發明說明 ()

此新穎的發明物有關於高分子量之酯類共聚樹脂，其有低的熔點和獨特的結晶行為及製備樹脂的程序。

我們可以知道聚酯樹脂的分子量可以藉固態聚縮合反應來增加。可以改進聚酯樹脂使其具有低熔點的可能性，例如低於 220°C ，存在著許多嚴重的程序上的困難，因為反應器壁上的粘附會由於使用高溫的原因，因而產生困難的問題。

有名的固態聚縮合程序皆因改進後的反應能力太低，而需要較高的溫度。通常，聚酯類的固態聚縮合反應皆在溫度高於 180°C 下產生的；且大多在高於 195°C 下(參考 Pag. 3295, Journal of Applied Polym. Sci. 28 3289-3300, 1989)

製備具有低熔點和足夠高的極限黏度值且要特別適合擠壓吹製應用的一些聚酯樹脂的可能，至今仍為一尚未解決的問題。

在使用者先前未決歐洲應用技術 (Applicant's previous pending European application) N.89119049.8，一固態改良程序被用在利用芳香烴四羧酸的二酐類在改良的溫度高於 170°C ，而通常為 $170^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 的範圍內製成樹脂。

此改良式樹脂由對苯二甲酸乙酯的共聚合物 (COPETs)，在 COPETs 的用途中，舉例來說，乃利用 10% 莫耳百分率的共聚合物，其組成單位為間苯二酸為所用的酸

五、發明說明 ()

的單位。除了改良樹脂的熔點和極限黏度外，關於改良式樹脂無任何其他特殊之處。

我們現在發現，改良樹脂使其熔點為低於 220°C 以下，而不會碰見上述困難的問題及為可行的，尤其是大大提升了與現存樹脂最大也最可貴的不同，便是結晶行為之不同。

改良後的樹脂為對苯二甲酸的共聚物，包含了 $10\sim 25\%$ 重量百分比的由間苯二甲酸所衍生的單元所組成的。

依照此發明的程序，COPET改良了溫度在低於 170°C ，和高於樹脂的玻璃轉移溫度座(T_g)，通常添加一些芳香族，脂鏈族，脂環烴族的四羧酸的二酐類，以使溫度介於 $130\sim 160^{\circ}\text{C}$ 。

意外地，改良樹脂存在著除了高極限黍度IV值(高於 0.85dl/g)和熔點低於 220°C 的其他可貴的性質。

特殊地，此樹脂的結晶行為在鑄造應上是非常重要的。因為此樹脂不論藉由緩慢冷卻其熔融物也不會表現出任何晶狀，COPETs會呈現清晰透明非晶形固體藉由非常慢的冷卻速率，如 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

值得注意的是當樹脂在固態下加熱，例如 150°C 下40分鐘會結晶成固態。

其他有趣的性質乃是樹脂本身的不凝膠性。

特別有趣的是COPET由 15% 重量百分比的間苯二甲酸所組

五、發明說明 ()

所組成熔點為 212°C 。此 COPET 當緩慢冷卻其熔融物 ($1^{\circ}\text{C} / \text{min}$) 會產生清晰高透明的非晶形固體。苯均四酸酐，乃為較合適的改良化合物。

其他適合的二酐為 1,2,3,4-環丁基四羧酸與 -3,4-二羧基 -1,2,3,4-四羧基 -1-萘丁二酸和 3,3',4,4'-二苯甲酮四羧酸的二酐類。較佳的二酐為環脂肪酸所製的 1,2,3,4-環丁烷四羧酸。3,4-二羧基 -1,2,3,4-四羧基 -1-萘丁二酸和二環 (2,2,2) 辛 -7-烯基 -2,3,5,6-四羧酸的二酐類，亦可得相同之結果。

較適合的添加劑濃度對聚酯樹脂為 0.05~1 重量百分比。

固態改良程序包含了數個攪拌在熔融態下的樹脂和添加劑，將熔融態轉化成粒狀，在溫度高於樹脂的 T_g 但低於 180°C 下結晶，此結晶樹脂的溫度範圍大約在 180°C 和樹脂之 T_g 內，而通常為 $130^{\circ}\text{C} \sim 170^{\circ}\text{C}$ 。

此程序通常運用連續式結晶槽利用連續操作而進行，而樹脂粒可隨加熱氣體，如氮氣、二氧化碳來反相的移動。

較適合結晶及改良程序的儀器乃為 USP 4,064,112 和 4,161,578，其在參考文獻中皆有敘述。

惰性氣體之回流可依照歐洲應用技術 (European application) 8683340.5 來完成，其在文獻參考中有敘述。

攪拌聚酯樹脂和添加劑可由一種可產生擠壓反應的裝

五、發明說明 ()

置，如同步旋轉或反相旋轉的篩濾或不篩濾的雙螺旋擠壓筒可有可無的可供排氣的孔，在200℃至350℃的溫度之間，可以依照聚酯的熔點變化。

一反相旋轉無篩濾的雙螺旋擠壓筒，無論有無排氣孔，皆會比較適用。

運用此種擠壓筒，可以達到使添加劑在熔融物中有好的分佈，並可避免一些局部添加劑濃度因其高反應度而變高的問題產生。

擠壓筒可以直接由熔融態的COPET進料，其為從由熔融態聚縮合而成的。

擠壓筒在其他工廠中亦可以固體的COPET粒狀物為進料。

擠壓筒通常與高真空油壓幫浦連結，以維持真空高於2 torr以去除活躍的混合物的揮發物，以及得到含低量乙醛的樹脂，不過，混合物亦可在無真空使用下進行。

在擠壓筒的滯留時間可介於10~120秒，通常為15~30秒。

為了避免在熔融物中混亂的添加劑濃度，我們建議用結晶的聚對苯二甲酸乙酯(PET)粉末來稀釋的添加劑(5份PET粉末配1份添加劑)。此步驟可以保證均勻的苯四甲酸二乙酯聚合物(PMDA)分佈在熔融物，而導致較好的產物極限黏度及不凝膠性的再現性。

二酐類亦可用二酐類和結晶的PET粒來稀釋(10份PET

五、發明說明 ()

粒配 1 份添加物)。此稀釋物可用葉片攪拌器以 0.1% 的聚乙二醇或聚己內酯為接著劑來進行，其攪拌溫度為 150℃。

此有反應性的熔融物由雙螺旋擠壓筒利用沉水或條狀製粒系統連續不斷的製粒出來。

依照此發明的其他項，新的 COPETs 會由攪拌一些聚合物，如聚對苯二甲酸丁酯，聚碳酸酯，聚己內酯，聚酯彈性體來給予改良修正。或加入全量 20% 重量百分比的苯氧基樹脂在擠壓成形之前。此添加物會產生一種效應來改良此組成物的機械性質和加工特性而不用犧牲結果產物的透明度。

分析步驟

極限黏度可以由0.5克的COPET配100ml的60/40的苯酚和四氯乙烷的混合液在25℃依ASTM D 4603-86的方法決定。

乙醛的含量可由ASTM D 4526-85用氣相層析法來決定，用的為Perkin Elmer 8700氣相層析儀。(Perkin Elmer模式HS 101)

萃取狀況為 150℃，90分鐘。

範例 1：

30 kg/h 的 COPET 熔融物 (15% 重量百分比的間苯二甲酸，熔點為 212℃，IV = 0.75 dl/g) 具有 110 ppm 的乙醛

五、發明說明 ()

量由PET熔融聚縮合的試驗工廠送出到反相旋轉無篩濾30mm具有排氣孔的雙螺旋擠壓筒中。

220g/h的20%重量比的苯均四酸在結晶COPET粉末中(IV=0.75 dl/g, 15%重量比的間苯二甲酸)混合物被送入用動力輸送的擠壓筒。

試驗條件如下：

- 苯均四酸酐在COPET熔融物中 = 0.15% 重量百分比
- 旋轉速率：415 RPM。
- 比例長度／直徑(L/D)：24
- 平均滯留時間：18-25 秒
- 筒內溫度：235℃
- 產物熔融溫度：290℃
- 真空度：1-5 torr

具有2個洞的模頭為用做擠壓模頭(直徑：7 mm)條狀的製粒器被用為得到COPET粒，其有圓柱形狀，直徑為3mm長度為5mm，具有極限黏度IV=0.85±0.01 dl/g。

COPET板具有乙醛量5~8ppm。在試驗期間，產物的IV值會歷經2個禮拜而不變。

產物熔點為212℃

COPET粒接著進入固態改良試驗工廠，用依照歐洲應用技術(European application)EP 86830340.5的儀器和

五、發明說明 ()

惰性氣體迴流條件。

結晶溫度為 150°C ，滯留時間為 40 分鐘。

固態改良式反應槽的溫度為 150°C ，滯留時間為 12h。

改良式產物的 IV 值為 $0.94 \pm 0.02 \text{ dl/g}$ 。

產物為不凝膠，其乙醛含量為 0.60 ppm 。

比較來說，COPET 不含有苯均四酸酐（起始 $\text{IV} = 0.75 \text{ dl/g}$ ）用範例相同條件來結晶和改良，COPET 就沒有改良的作用。

標準 PET 和 COPET 的結晶行為如圖 1 所示。

圖 1 顯示由範例所製備的 COPET 結晶動力學與標準瓶裝級聚對苯二甲酸乙酯的比較。結晶動力學在 120°C 恆溫條件下測定，雖然 COPET 會在其固態下結晶（ $150^{\circ}\text{C} / 40 \text{ min}$ ），其熔融物卻不會藉由冷卻而結晶，而是由非常緩慢的冷卻速率形成一清晰透明的非晶形固體。

表 1 顯示數據有關於冷卻範例 1 的 COPET 而結晶和標準 PET 比較。

所有結晶資料皆由 Mettler Thermal Analyzer YCII 的 DSC 測量儀器進行。

圖 2 敘述 COPET 之 DSC 曲線對熔融物的冷卻速率，由 $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 的速率起始，而改變為 5 和 $3^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 為曲線 A、B 和 C。曲線 1 為標準 PET 在 $10^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 冷卻速率下冷卻，其中的結晶熱的增加為 11.8 J/g 。

五、發明說明 ()

表 1

不同冷卻速率下結晶的 PET 樣品的熔解熱

熱量單位為 焦耳 / 克 (joule/gram)

樣 品	急速冷卻	冷 卻 速 率		
		10	5	3
CO PET	2.1 ^a	N	N	N
標準 PET	30.0 ^b	34.1 ^c		

N : 無 結 晶

a) 熔 融 態 結 晶 熱 1.6 J / g

b) 熔 融 態 結 晶 熱 29.1 J / g

c) 熔 融 態 結 晶 熱 12.2 J / g

範 例 2 :

30 kg / h 的 CO PET 熔 融 物 (15% 重 量 百 分 比 的 間 苯 二 甲 酸 , 熔 點 為 212℃ , IV = 0.75 dl / g) 具 有 110 ppm 的 乙 醛 量 由 PET 熔 融 聚 縮 合 的 試 驗 工 廠 送 出 到 反 相 旋 轉 , 無 篩 濾 30 mm 排氣具有孔的雙螺旋擠壓筒中。

220 g / h 的 20% 重 量 比 的 1,2,3,4-環 丁 基 四 羧 酸 二 酐 在 結 晶 CO PET 粉 末 中 (IV = 0.75 dl / g , 15% 重 量 比 的 間 苯 二 甲 酸) 混 合 物 被 送 入 用 重 力 輸 送 的 擠 壓 筒 。

試 驗 條 件 如 下 :

五、發明說明 ()

- 環丁基四羧酸二酐在 COPET 熔融物中 = 0.15% 重量百分比

- 旋轉速率：415 RPM。

- 比例長度 / 直徑 (L / D)：24

- 平均滯留時間：18-25 秒

- 筒內溫度：235℃

- 產物熔融溫度：290℃

- 真空度：1-5 torr

具有 2 個洞的模頭為用做擠壓模頭 (直徑：7 mm) 條狀的製粒器被用為得到 COPET 粒，其有圓柱形狀，直徑為 3mm 長度為 5mm，具有極限黏度 $IV = 0.85 \pm 0.01 \text{ dl/g}$ 。

COPET 粒具有乙醛量 5~8 ppm。在試驗期間，產物的 IV 值會歷經 2 個星期而不變。

產物熔點為 212℃

COPPET 粒接著進入固態改良試驗工廠，用依照歐洲應用技術 EP 86830340.5 的儀器和惰性氣體迴流條件。

結晶溫度為 150℃，滯留時間為 40 分鐘。

固態改良式反應槽的溫度為 150℃，滯留時間為 10h。

改良式產物的 IV 值為 0.965 dl/g。

產物為不凝膠，其乙醛含量為 0.60 ppm。

比較來說，COPET 不含有苯均四酸酐 (起始 $IV = 0.75 \text{ dl/g}$) 用範例相同條件來結晶和改良，COPET 就沒有改良

五、發明說明 ()

的作用。

實例 3：

如在範例 1 的相同的 COPET 用在範例 3，但結晶 COPET 微粒的 IV 值為 0.75 dl/g 。

結晶 COPET 粒乾燥後送入雙螺旋筒中。

產物的 IV 為 $0.845 \pm 0.02 \text{ dl/g}$

如範例 1 相同的條件，只有平均滯留時間為 25 秒。

固態條件在結晶槽中為 $130^\circ \sim 140^\circ\text{C}$ ，並且在聚加成反應槽中為 140°C 。在反應槽的滯留時間為 10 小時。

粒的極限黏度為 $0.92 \pm 0.015 \text{ dl/g}$ 。乙醛含量 0.67 ppm 。

實例 4：

以下的表列出擠壓吹壓成型條件和生產 1500ml 瓶裝的產物所用到的儀器

模具：旋轉分配器 / 2 個模具

頂部：單型胚

螺旋長度： 24 L/D

螺旋大小：65 mm

螺旋種類：標準聚氯乙烯 (pvc)

物件：圓瓶

體積：到 1500 ml

產量： 50.4 kg/h (由瓶子體積決定)

型胚長度：到 40 cm

五、發明說明 ()

產率： 960 瓶 / 小時 (bottles/hour)

週期： 8 秒

溫度

擠筒： 250℃

預型： 280℃

模頭： 290℃

COPET乾燥後水含量少於0.005%，使用具有露點 (Dew point) 介於 -30℃ 和 40℃ 的乾空氣。

以下表給定一些吹壓條件，且結果由範例 1 的 COPET 得到。

樹脂	擠筒頂部 / 模頭 溫度 ℃	瓶 / 小時 N°	瓶重 gr	產量 kg/h	螺旋速率 rpm	ACA ppm	滴落 測試 cm
COPET	230 270 280	960	42	50.4	48	3.6	62

ACA：乙 醛

實例 5：

此範例描述依照範例在吹壓前和聚對苯二甲酸丁酯混合 (General Electric) (PBT) 的吹壓擠壓的 COPET；PBT

203063

五、發明說明 ()

之 $IV = 1.220 \text{ dl/g}$ 在全量佔 3.5% 重量比。

依範例 4 敘述，此混合物被乾燥及吹壓。

下列表給予吹壓條件和得到結果。

樹脂	擠筒 / 頂部 / 模頭 溫度 °C	瓶 / 小時 N°	瓶重 gr	產量 kg/h	螺旋速率 rpm	ACA ppm	滴落 測試 cm
COPET	240 280 300	960	42	50.4	52	3.7	70

實例 6：

此範例描述依照範例 1 在吹壓擠壓前和 5% 重量百分比的聚碳酸酯混合。(Dow.Chem)。

依範例 4 敘述，此混合物被乾燥和吹壓。

下表給予吹壓條件和得到結果。

樹脂	擠筒 / 頂部 / 模頭 溫度 °C	瓶 / 小時 N°	瓶重 gr	產量 kg/h	螺旋速率 rpm	ACA ppm	滴落 測試 cm
COPET	240 290 300	960	42	50.4	52	3.7	70

五、發明說明 ()

實例 7：

此範例描述依照範例 1 在吹壓擠壓前和 5% 重量比的苯
氧樹脂混合 (Union Carbide)。

依照範例 4，此混合物被乾燥及吹壓。

下表給予吹壓條件和得到結果。

樹脂	擠筒 / 頂部 / 模頭 溫度 ℃	瓶 / 小時 N°	瓶重 gr	產量 kg/h	螺旋速率 rpm	ACA ppm	滴落 測試 cm
COPET	240 280 300	960	42	50.4	50	5.1	69

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

具低熔點高分子量之共聚酯樹脂)

對苯二甲酸乙酯共聚物包含10到25%重量百分比的樹脂，其單位為間苯二甲酸，擁有極限黏度高於0.85 dl/g(公秉/克)，熔點低於220℃，以致於其結晶性質可由非晶形的熔融物以低的冷卻速率(1℃/min)來固化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱： High molecular weight copolyester resins having low melting points Copolyethylterephthalate containing from 10 to 25 % by weight of the resin of units deriving from isophthalic acid, having intrinsic viscosity higher than 0.85 dl/g, melting point lower than 220 °C and crystallization properties such that to solidify from the melt in amorphous form also by low cooling rate (1 °C/ min.).

訂

線

附註：本案已向 義大利 國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

1991年3月29日 MI91A000885

81年4月 203005

公告本

申請日期	81.3.28
案 號	81102405
類 別	C08G 03/08, C08L 67/03

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發明 新型專利說明書

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

發明 新型專利說明書		
一、發明 名稱	中 文	具低熔點高分子量之共聚酯樹脂
	英 文	High molecular weight copolyester resins having low melting points
二、發明 人	姓 名	吉索費格威多 GHISOLFI Guido
	籍 貫 (國籍)	義 大 利
	住、居所	義大利托爾托納15057維爾佩第諾維1號
三、申請人	姓 名 (名稱)	M & G瑞瑟奇股份有限公司 M. & G. RICERCHE s.p.A.
	籍 貫 (國籍)	義 大 利
	住、居所 (事務所)	義大利帕茲里86077工業區洛卡利塔特里維諾
	代表人 姓 名	

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

2083067/

A7

B7

C7

D7

六、申請專利範圍

第 81102405 號「具低熔點高分子量之共聚酯樹脂」專利
案 (82年 1月修正)

1. 一種對苯二甲酸乙酯共聚物，其中包含 10~20 重量百分比的間苯二甲酸的衍生的單位所組成的樹脂，其固有黏度高於 0.85 dl/g，熔點低於 220℃，且固化成非晶形固體（冷卻速率不低於 1℃/min）。
2. 如申請專利範圍第 1 項的對苯二甲酸乙酯共聚物，其中包含 15 重量百分比間苯二甲酸單位的樹脂。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的對苯二甲酸乙酯共聚物，其為不凝膠性。
4. 一種製造如申請專利範圍第 1 或 2 項的對苯二甲酸乙酯共聚物之方法，其中包含攪拌對苯二甲酸乙酯共聚物的熔融狀態物且其固有黏度低於 0.85 dl/g，由 0.05~1 重量百分比的脂鏈烴，脂環烴，芳香烴族四羧酸的二酐類，以形成熔化物，然後結晶以改良樹脂使其溫度高於 T_g 而低於 170℃。
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項的對苯二甲酸乙酯的共聚物，其中混合 1-20 重量百分比選自聚碳酸酯，聚對苯二甲酸丁酯，環氧樹脂的聚合物。
6. 一種物件，其係由如申請專利範圍第 1, 2, 3 或 5 項的對苯二甲酸乙酯共聚物所製備的。
7. 一種瓶製物，其係由如申請專利範圍第 1, 2, 3 或 5 項的對二苯甲酸乙酯共聚物所吹壓鑄造的。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線