



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本 (11) 證書號數：TW I760875 B

(45) 公告日：中華民國 111(2022) 年 04 月 11 日

(21) 申請案號：109134376

(22) 申請日：中華民國 109(2020) 年 10 月 05 日

(51) Int. Cl. : C08G63/78 (2006.01)

C08G63/08 (2006.01)

C08G63/183 (2006.01)

C08G69/44 (2006.01)

(71) 申請人：財團法人工業技術研究院(中華民國) INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE (TW)

新竹縣竹東鎮中興路 4 段 195 號

(72) 發明人：謝豐任 HSIEH, FENG-JEN (TW)；黃冠輝 HUANG, KUAN-YEH (TW)；陳彥銘 CHEN, YEN-MING (TW)；周于傑 CHOU, YU-CHIEH (TW)；戴志堅 TAI, JYH-JIAN (TW)；陳良哲 CHEN, LIANG-CHE (TW)

(74) 代理人：洪澄文

(56) 參考文獻：

CN 109400838A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 17 頁

(54) 名稱

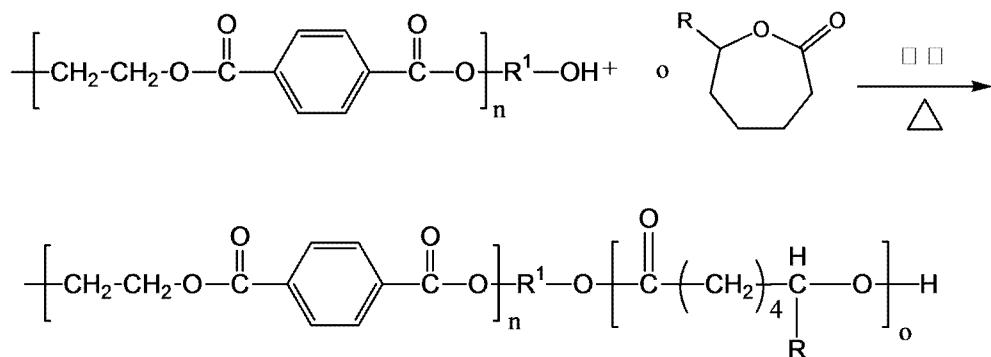
共聚物與其形成方法

(57) 摘要

一種共聚物的形成方法包括：在螺桿的第一區混合反應聚酯、脂肪族多元醇或脂肪族多元醇的寡聚物、與第一觸媒，以形成聚酯多元醇；以及側進料內酯或內醯胺至螺桿的第二區，使內酯或內醯胺與聚酯多元醇共聚反應形成共聚物，其中第一區與第二區為連續相連的區域。

A method of manufacturing copolymer includes: mixing and reacting a polyester, an aliphatic polyol or an aliphatic polyol oligomer, and a first catalyst in a first region of a screw to form a polyester polyol, and side-feeding a lactone or a lactam to a second region of the screw to copolymerize the lactone or a lactam and the polyester polyol to form a copolymer, wherein the first region and the second region are continuous connecting regions.

特徵化學式：





公告本

I760875

【發明摘要】

【中文發明名稱】 共聚物與其形成方法

【英文發明名稱】 Copolymer and method of manufacturing
the same

【中文】

一種共聚物的形成方法包括：在螺桿的第一區混合反應聚酯、脂肪族多元醇或脂肪族多元醇的寡聚物、與第一觸媒，以形成聚酯多元醇；以及側進料內酯或內醯胺至螺桿的第二區，使內酯或內醯胺與聚酯多元醇共聚反應形成共聚物，其中第一區與第二區為連續相連的區域。

【英文】

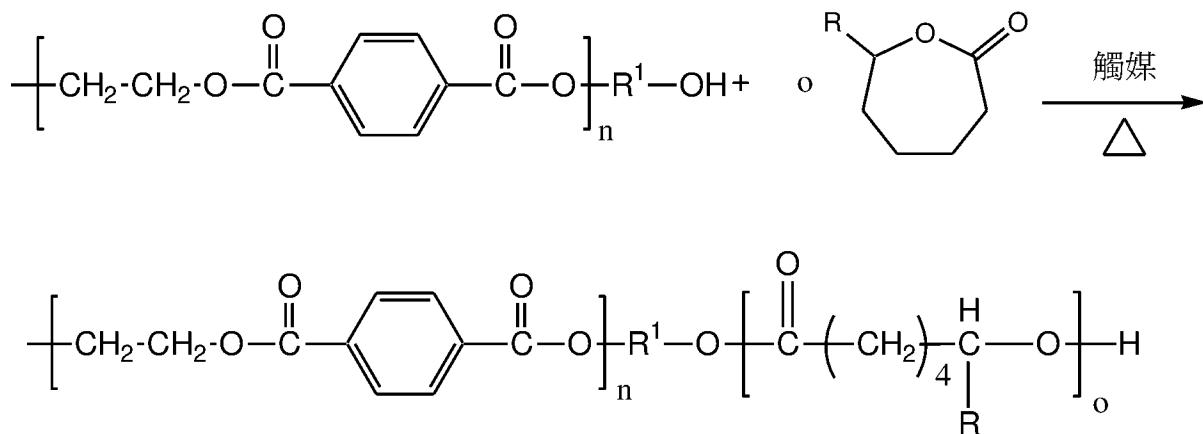
A method of manufacturing copolymer includes: mixing and reacting a polyester, an aliphatic polyol or an aliphatic polyol oligomer, and a first catalyst in a first region of a screw to form a polyester polyol, and side-feeding a lactone or a lactam to a second region of the screw to copolymerize the lactone or a lactam and the polyester polyol to form a copolymer, wherein the first region and the second region are continuous connecting regions.

【指定代表圖】 無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】



【發明說明書】

【中文發明名稱】 共聚物與其形成方法

【英文發明名稱】 Copolymer and method of manufacturing

the same

【技術領域】

【0001】 本揭露關於共聚物與其形成方法。

【先前技術】

【0002】 聚酯如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)的熔點為255 °C。依熔點高低劃分，一般將熔點低於230 °C的聚酯稱為低熔點聚酯。在紡織領域，低熔點聚酯是熱熔黏合工藝生產非織造布所需的重要原料，可用於鞋面消失線及熱熔膠黏合。目前市售的低熔點聚酯大多採用逐步聚合的方式，以對苯二甲酸與乙二醇為基礎原料，添加間苯二甲酸、脂肪族二元酸、新戊二醇等多種酸、醇成分，在反應槽中以批次方式進行聚合反應。此作法缺點在於聚合反應時間長、成本高、且需添加大量軟鏈段分子，會導致聚縮合反應效率低、分子量低、及機械性質不佳。綜上所述，目前亟需新的方式克服上述低熔點聚酯的缺點，以符合經濟、快速、與低成本的需求。

【發明內容】

【0003】 本揭露一實施例提供之共聚物的形成方法，包括：在螺桿的第一區混合反應聚酯、脂肪族多元醇或脂肪族多元醇的寡聚物、與第一觸媒，以形成聚酯多元醇；以及側進料內酯或內醯胺至

螺桿的第二區，使內酯或內醯胺與聚酯多元醇共聚反應形成共聚物，其中第一區與第二區為連續相連的區域。

【0004】 本揭露一實施利提供之共聚物，係由：內酯或內醯胺與聚酯多元醇共聚反應而成，其中聚酯多元醇係由聚酯與脂肪族多元醇或脂肪族多元醇的寡聚物在第一觸媒存在下反應而成。

【圖式簡單說明】

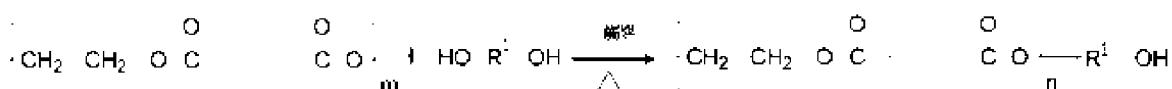
【0005】

無。

【實施方式】

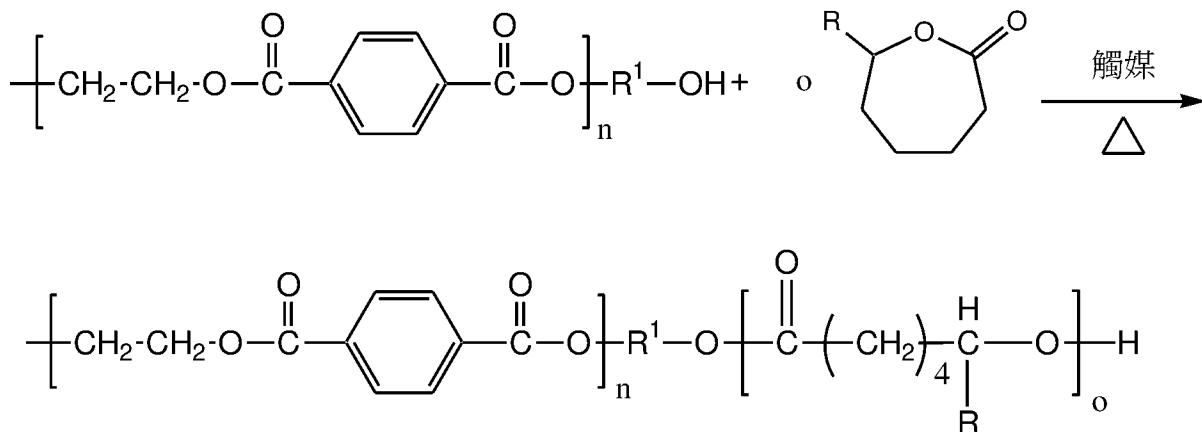
【0006】 本揭露一實施例提供之共聚物的形成方法，包括提供螺桿。螺桿可為螺桿押出機或雙螺桿押出機的螺桿，其兩端分別為主進料口與出料口，內部可粗分為連續相連的第一區與第二區。第一區可位於進料口與第二區之間。舉例來說，可在螺桿的第一區混合反應聚酯、脂肪族多元醇或脂肪族多元醇的寡聚物、與第一觸媒，以形成聚酯多元醇。

【0007】 舉例來說，若聚酯為聚對苯二甲酸乙二酯(PET)，脂肪族多元醇為脂肪族二醇，在觸媒的存在下，PET與脂肪族二醇的反應如下：

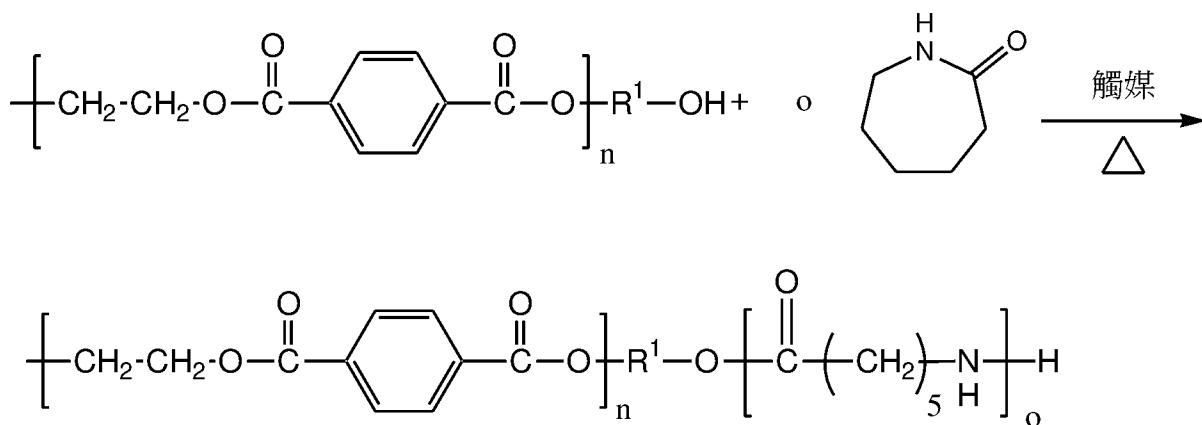


【0008】 上述反應屬於降解反應，因此 $m > n$ 。

【0009】 接著，可側進料內酯或內醯胺至螺桿的第二區，使內酯或內醯胺與聚酯二醇共聚反應形成共聚物。舉例來說，內酯可為C₂₋₇的內酯，而內醯胺可為C₂₋₇的內醯胺。舉例來說，若內酯為R（例如H或烷基）取代的己內酯，在觸媒的存在下，上述反應如下：



舉例來說，若內醯胺為己內醯胺，在觸媒的存在下，上述反應如下：



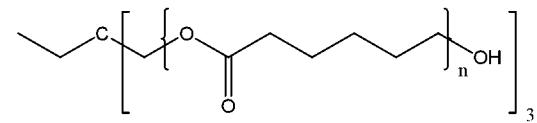
【0010】 經上述反應所形成的共聚物，其熔點將大幅下降（與一般聚酯相較）。以PET為例，其熔點為約250°C，而經上述方法所形成的共聚物之熔點可大幅下降至低於220°C，例如低於200°C，低於約180°C或更低，甚至降低至約150°C，將有利於共聚物後續與其他樹脂共加工，擴大應用範圍。在一些實施例中，共聚物的熔點為

120 °C 至 220 °C。在一些實施例中，共聚物的熔點為 120 °C 至 200 °C。在一些實施例中，共聚物的熔點為 120 °C 至 180 °C。

【0011】 在一些實施例中，聚酯可包括聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚碳酸酯、聚對萘二甲酸乙二酯、聚對萘二甲酸丁二酯、聚乳酸酯、聚丁酸酯-己二酸酯-對苯二甲酸酯、聚氨酯、或上述之組合。

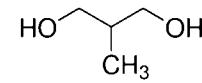
【0012】 在一些實施例中，前述的脂肪族多元醇係 $C-(R^1-OH)_x$ ，其中 $x=2 \sim 42$ ， C 係核心，該核心可為一碳原子或一碳鏈，且 R^1 係 C_{2-20} 的烷撐基、聚酯基、或環烷撐基。可以理解的是，當 $x=2$ 時，上述脂肪族多元醇為脂肪族二元醇，可為寡聚物並與聚酯反應形成聚酯二醇；當 $x=3$ 時，上述脂肪族多元醇為脂肪族三元醇，可為寡聚物並與聚酯反應形成聚酯三元醇；當 $x=4$ 時，上述脂肪族多元醇為脂肪族四元醇，可為寡聚物並與聚酯反應形成聚酯四元醇；以此類推。在一些實施例中，脂肪族多元醇可為脂肪族二元醇、脂肪族三元醇、脂肪族四元醇、上述之寡聚物、或上述之組合。

舉例來說，脂肪族多元醇可為



(CAPA 3050, $500 \geq n \geq 1$)、

的烷撐基、聚酯基、或環烷撐基， $500 \geq n \geq 1$)、



(MPDO)、

或

【0013】 在一些實施例中，前述的脂肪族二元醇係 $H(OCH_2CH_2)_nOH$ 或 $H(OCH_2CH_2CH_2)_nOH$ ，其中 $500 \geq n \geq 2$ 。

【0014】 在一些實施例中，前述第一觸媒可為金屬醇鹽，舉例來說，第一觸媒係 $M(OR^2)_x$ ， $x=3$ 或 4 ， M 係 Al 、 Ti 、 Zn 、 Sb 、 Ge 、 Sn 、或上述之組合，且 R^2 係 C_{1-6} 的直鏈或支鏈烷基。在一些實施例中，共聚物的形成方法更包括側進料第二觸媒至螺桿的該第二區，且第二觸媒可為金屬醇鹽，舉例來說，第二觸媒係 $M(OR^2)_x$ ， $x=3$ 或 4 ， M 係 Al 、 Ti 、 Zn 、 Sb 、 Ge 、 Sn 、或上述之組合，且 R^2 係 C_{1-6} 的直鏈或支鏈烷基。換言之，可將與第一觸媒相同或不同組成的第二觸媒側進料至第二區中，以確保內酯或內醯胺與聚酯多元醇反應時，仍有足夠的觸媒量催化反應。

【0015】 在一些實施例中，前述螺桿的第一區與第二區的溫度約為 $90^\circ C$ 至 $300^\circ C$ 。一般而言，第一區與第二區的溫度略高於聚酯熔點。若第一區的溫度過低，則聚酯尚未完全熔化導致反應性不佳。若第一區與第二區的溫度過高，則會導致聚酯裂解。

【0016】 在一些實施例中，前述螺桿第一區與第二區的反應時間總計約 5 分鐘至 15 分鐘。在一些實施例中，前述之聚酯與「脂肪族多元醇或脂肪族多元醇的寡聚物」的重量比為 $100:1$ 至 $100:50$ 。若脂肪族多元醇或脂肪族多元醇的寡聚物的比例過低，則產物熔點下降不顯著。若脂肪族多元醇或脂肪族多元醇的寡聚物的比例過高，雖產物熔點有顯著下降，但產物物性過低無法被加工利用且製作成本高，經濟效益低。在一些實施例中，前述之聚酯與「內

酯或內醯胺」的重量比為100:1至100:50。若內酯或內醯胺的比例過低，則產物熔點降低幅度不顯著。若內酯或內醯胺的比例過高，則導致產物成本過高。

【0017】 在一些實施例中，前述聚酯的本質黏度可為0.1 dL/g至2.0 dL/g。前述聚酯本質黏度的適當範圍取決於最終應用目的，舉例來說，當前述聚酯要應用於膠體材料，聚酯的本質黏度需大於0.1 dL/g；然而，當前述聚酯要應用於纖維紡織，聚酯的本質黏度需於0.4 dL/g至0.98 dL/g；再然而，當前述聚酯要應用於瓶級材料，則聚酯的本質黏度需大於0.7 dL/g，也就是前述聚酯的本質黏度範圍為0.7 dL/g至2.0 dL/g。若聚酯的本質黏度過低，則聚酯缺乏所需物性無法被加工再利用。

【0018】 本揭露所提供的方法，可使所形成的共聚物的熔點降低的同時，仍維持共聚物的本質黏度在一合適的範圍。在一些實施例中，聚酯(例如PET)之熔點約250°C，經上述方法所形成的共聚物之熔點可大幅下降至低於220°C或低於200°C，且共聚物的本質黏度可維持為0.1 dL/g至2 dL/g，甚至，可維持為0.4 dL/g至1.2 dL/g。本揭露所提供的方法，可克服目前業界製造低熔點聚酯採用逐步聚合的方式，所遭遇到的聚合反應時間過長、成本高的問題。

【0019】 可以理解的是，本揭露提供一共聚物，可由內酯(或內醯胺)與聚酯多元醇共聚反應而成，其中聚酯多元醇係由聚酯與脂肪族多元醇或脂肪族多元醇的寡聚物在第一觸媒存在下反應而成。上述反應可在螺桿中進行如前述，亦可以批次式的方式進行。至於

聚酯、脂肪族多元醇或脂肪族多元醇的寡聚物、第一觸媒、內酯(或內醯胺)、以及反應的溫度與時間則與前述類似，在此不贅述。上述方式所形成的共聚物與聚酯相較，其熔點大幅降低。此外，共聚物具有一定程度的本質黏度，其機械性質不會因熔點大幅降低而劣化。

【0020】 為讓本揭露之上述內容和其他目的、特徵、和優點能更明顯易懂，下文特舉出較佳實施例，作詳細說明如下：

[實施例]

【0021】 實施例1

取 100 公克之 PET ($IV=0.62 \text{ dL/g}$ ，量測方法為 ASTM D4603；熔點為 250.0°C ，購自新光)、0.5 公克之鈦(IV)異丙醇鹽 (Titanium(IV) isopropoxide，購自 Alfa Aesar，CAS 546-68-9) 作為觸媒、與 10 公克之二醇 MPDO (2-甲基-1,3-丙二醇，2-methyl-propan-1,3-diol) 從主進料口直接進料至雙螺桿押出機的第一區，在 260°C 下反應以形成聚酯二醇。螺桿主進料口的溫度為 20°C ，射出溫度為 260°C ，且螺桿轉速 200 rpm 。射出聚酯二醇後拉條過水造粒，並置入 100°C 的烘箱乾燥 4 小時。所製得之聚酯二醇的本質黏度為 0.11 dL/g (量測方法為 ASTM D4603)，且熔點為 207.8°C 。

【0022】 實施例2

取 100g 之 PET ($IV=0.62 \text{ dL/g}$ ，量測方法為 ASTM D4603；熔點為 250.0°C ，購自新光) 從主進料口直接進料至雙螺桿押出機的螺桿。另外取 0.5 公克之鈦(IV)異丙醇鹽作為觸媒，以及 20 公克之

CPL， ϵ -caprolactone，購自Alfa Aesar，CAS 502-44-3），以側進料的方式進料至雙螺桿押出機的螺桿，在260°C下使PET與CPL反應以形成共聚酯。螺桿的主進料口溫度為20°C，側進料口溫度為20°C，射出溫度為260°C，且螺桿轉速200 rpm。射出共聚酯後拉條過水造粒，並置入100°C的烘箱乾燥4小時。所製得之共聚酯的本質黏度為0.50 dL/g（量測方法為ASTM D4603），且熔點為215.0°C。

【0023】 實施例3

取100公克之PET (IV=0.62 dL/g，量測方法為ASTM D4603；熔點為250.0°C，購自新光)、0.5公克之鉢(IV)異丙醇鹽作為觸媒、與10公克之MPDO從主進料口直接進料至雙螺桿押出機的螺桿的第一區，在260°C下，以形成聚酯二醇。另外取20公克之CPL以側進料的方式進料至雙螺桿押出機的螺桿的第二區(與主進料口隔有第一區)，在260°C下使聚酯二醇與CPL反應，以形成共聚酯。螺桿主進料口的溫度為20°C，側進料口溫度為20°C，射出溫度為260°C，且螺桿轉速200 rpm。射出共聚酯後拉條過水造粒，並置入100°C的烘箱乾燥4小時。所製得之共聚酯的本質黏度為0.16 dL/g（量測方法為ASTM D4603），且熔點為154.3°C。由實施例1至3的比較可知，PET直接與CPL共聚形成的共聚酯，以及PET與MPDO反應形成的聚酯二醇，熔點的下降幅度小。不過，PET與MPDO反應形成聚酯二醇後，再與CPL反應形成的共聚酯的熔點大幅下降。

【0024】 實施例4

取 1.0 公斤之 PET (IV=0.62 dL/g)，量測方法為 ASTM D4603；熔點為 250°C，購自新光)、0.5 公克之鈦(IV)異丙醇鹽作為觸媒、與 100 公克之二元醇寡聚物 CAPA® 2054 (購自 Perstorp，Mw=550) 從主進料口直接進料至雙螺桿押出機的螺桿的第一區，在 260°C 下反應以形成聚酯二醇。另外取 200 公克之 CPL 以側進料的方式進料至雙螺桿押出機的螺桿的第二區(與主進料口隔有第一區)，在 260°C 下使聚酯二醇與 CPL 反應，以形成共聚酯。螺桿主進料口的溫度為 20°C，側進料口溫度為 20°C，射出溫度為 260°C，且螺桿轉速 200 rpm。射出共聚酯後拉條過水造粒，並置入 100°C 的烘箱乾燥 4 小時。所製得之共聚酯的本質黏度為 0.58 dL/g (量測方法為 ASTM D4603)，且熔點為 194.8°C。由實施例 3 與實施例 4 可知，由二醇與 PET 先反應形成聚酯二醇，再與 CPL 共聚形成的共聚酯熔點較低。

【0025】 實施例5

取 100 公克之 PET (IV=0.62 dL/g)，量測方法為 ASTM D4603；熔點為 250.0°C，購自新光)、0.5 公克之鈦(IV)異丙醇鹽作為觸媒、與 5g 之三元醇 CAPA® 3050 (購自 Perstorp，MW=500) 從主進料口直接進料至雙螺桿押出機的螺桿的第一區，在 260°C 下反應，以形成聚酯三元醇。另外取 20 公克之 CPL 以側進料的方式進料至雙螺桿押出機的螺桿的第二區(與主進料口隔有第一區)，在 260°C 下使聚酯三元醇與 CPL 反應以形成共聚酯。螺桿主進料口的

溫度為20°C，側進料口溫度為20°C，射出溫度為260°C，且螺桿轉速200 rpm。射出共聚酯後拉條過水造粒，並置入100°C的烘箱乾燥4小時。所製得之共聚酯的本質黏度為0.51 dL/g（量測方法為ASTM D4603），且熔點為178°C。

【0026】 實施例6

取100公克之PET (IV=0.62 dL/g，量測方法為ASTM D4603；熔點為250.0°C，購自新光)、0.5公克之鈦(IV)異丙醇鹽作為觸媒、5公克之聚乙二醇polyethylene glycol 8000 (購自Alfa Aesar，MW=8,000) 與0.05公克之加工油從主進料口直接進料至雙螺桿押出機的螺桿的第一區，在260°C下反應，以形成聚酯二醇。另外取20公克之CPL以側進料的方式進料至雙螺桿押出機的螺桿的第二區(與主進料口隔有第一區)，在260°C下使聚酯二醇與CPL反應以形成共聚酯。螺桿主進料口的溫度為20°C，側進料口溫度為20°C，射出溫度為260°C，且螺桿轉速200 rpm。射出共聚酯後拉條過水造粒，並置入100°C的烘箱乾燥4小時。所製得之共聚酯的本質黏度為0.55 dL/g (量測方法為ASTM D4603)，且熔點為226°C。

【0027】 實施例7

取100公克之PET (IV=0.62 dL/g，量測方法為ASTM D4603；熔點為250.0°C，購自新光)、0.5公克之鈦(IV)異丙醇鹽作為觸媒、5公克之二醇MPDO從主進料口直接進料至雙螺桿押出機的螺桿的第一區，在260°C下反應，以形成聚酯二醇。另外取40公克之CPL以側進料的方式進料至雙螺桿押出機的螺桿的第二區

(與主進料口隔有第一區)，在260°C下使聚酯二醇與CPL反應以形成共聚酯。螺桿主進料口的溫度為20°C，側進料口溫度為20°C，射出溫度為260°C，且螺桿轉速200 rpm。射出共聚酯後拉條過水造粒，並置入100°C的烘箱乾燥4小時。所製得之共聚酯的本質黏度為0.16 dL/g (量測方法為ASTM D4603)，且熔點為137°C。

【0028】 雖然本揭露已以數個較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本揭露，任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本揭露之精神和範圍內，當可作任意之更動與潤飾，因此本揭露之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【符號說明】

【0029】

無。

（發明申請專利範圍）

【請求項1】一種共聚物的形成方法，包括：

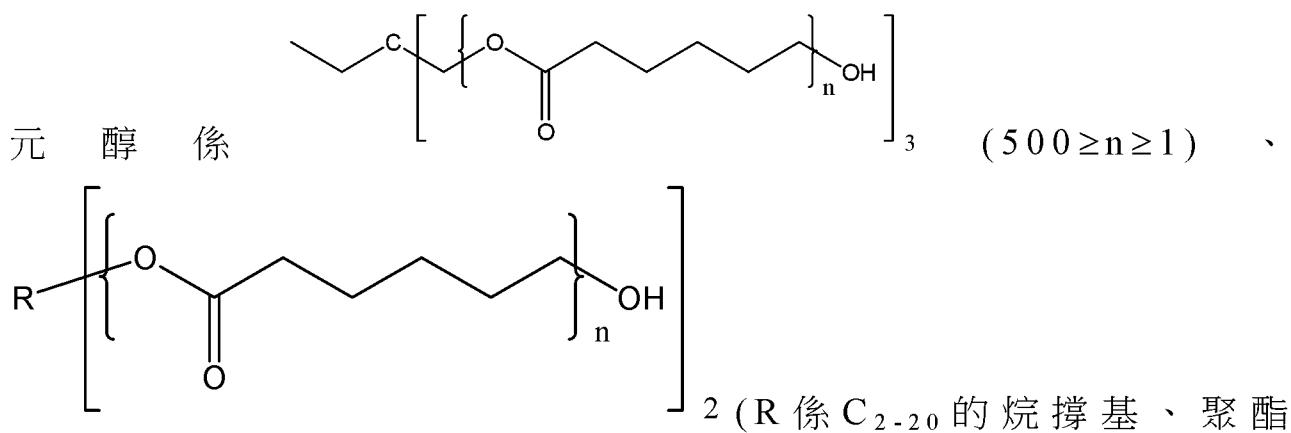
在一螺桿的第一區混合反應一聚酯、一脂肪族多元醇或一脂肪族多元醇的寡聚物、與一第一觸媒，以形成一聚酯多元醇；以及側進料一內酯或一內醯胺至該螺桿的第二區，使該內酯或該內醯胺與該聚酯多元醇共聚反應形成一共聚物，

其中該第一區與該第二區為連續相連的區域。

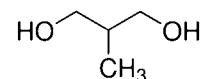
【請求項2】如請求項1之共聚物的形成方法，其中該聚酯包括
聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚碳酸酯、聚對萘二
甲酸乙二酯、聚對萘二甲酸丁二酯、聚乳酸酯、聚丁酸酯-己二酸酯
-對苯二甲酸酯、聚氨酯、或上述之組合。

【請求項3】如請求項1之共聚物的形成方法，其中該脂肪族多元醇係 $C-(R^1-OH)_x$ ， $x=2\sim42$ ，其中C係核心，該核心為一碳原子或一碳鏈，且 R^1 係 $C_{2\sim20}$ 的烷撐基、聚酯基、或環烷撐基。

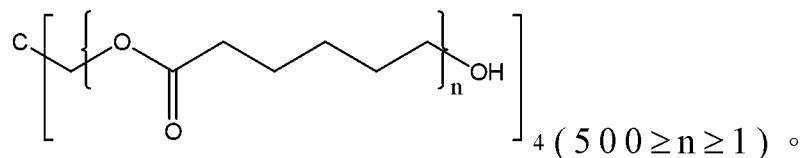
【請求項4】如請求項1之共聚物的形成方法，其中該脂肪族多



基、或環烷撐基，且 $500 \geq n \geq 1$)、



、或



【請求項 5】如請求項 1 之共聚物的形成方法，其中該第一觸媒係金屬醇鹽。

【請求項 6】如請求項 1 之共聚物的形成方法，更包括側進料一第二觸媒至該螺桿的該第二區，且該第二觸媒係金屬醇鹽。

【請求項 7】如請求項 1 之共聚物的形成方法，其中該聚酯與該脂肪族多元醇或該脂肪族多元醇的寡聚物的重量比為 100:1 至 100:50。

【請求項 8】如請求項 1 之共聚物的形成方法，其中該聚酯與該內酯或該內醯胺的重量比為 100:1 至 100:50。

【請求項 9】如請求項 1 之共聚物的形成方法，其中該共聚物的熔點為 120°C 至 220°C。

【請求項 10】如請求項 1 之共聚物的形成方法，其中該聚酯的本質黏度為 0.1 dL/g 至 2 dL/g，且該共聚物的本質黏度為 0.1 dL/g 至 2 dL/g。

【請求項 11】一種共聚物，係由：

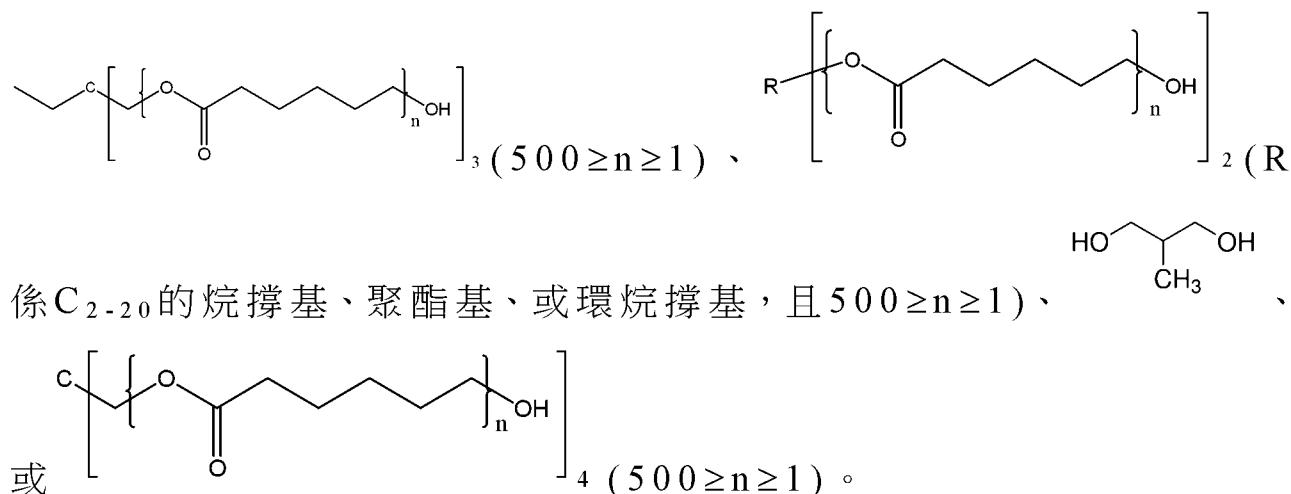
一內酯或一內醯胺與一聚酯多元醇共聚反應而成，

其中該聚酯多元醇係由一聚酯與一脂肪族多元醇或一脂肪族多元醇的寡聚物在一第一觸媒的存在下反應而成，

其中該聚酯包括聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚碳酸酯、聚對萘二甲酸乙二酯、聚對萘二甲酸丁二酯、聚乳酸酯、聚丁酸酯-己二酸酯-對苯二甲酸酯、聚氨酯、或上述之組合。

【請求項12】如請求項11之共聚物，其中該脂肪族多元醇係C-(R¹-OH)_x，其中x=2~42，C係核心，該核心為一碳原子或一碳鏈，且R¹係C_{2~20}的烷撐基、聚酯基、或環烷撐基。

【請求項13】如請求項11之共聚物，其中該脂肪族多元醇係



【請求項14】如請求項11之共聚物，其中該脂肪族多元醇係H(OCH₂CH₂)_nOH或H(OCH₂CH₂CH₂)_nOH，其中500≥n≥2。

【請求項15】如請求項11之共聚物，其中該第一觸媒係金屬醇鹽。

【請求項16】如請求項11之共聚物，其中該聚酯與該脂肪族多元醇或該脂肪族多元醇的寡聚物的重量比為100:1至100:50。

【請求項17】如請求項11之共聚物，其中該聚酯與該內酯或該內醯胺的重量比為100:1至100:50。

【請求項18】如請求項11之共聚物，其中該共聚物的熔點為120 °C至220 °C。

【請求項19】如請求項11之共聚物，其中該聚酯的本質黏度為0.1 dL/g至2 dL/g，且該共聚物的本質黏度為0.1 dL/g至2 dL/g。