

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
C08G 63/183
C08G 63/80



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99122487.6

[43] 授权公告日 2003 年 7 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 1116331C

[22] 申请日 1999.11.10 [21] 申请号 99122487.6

[30] 优先权

[32] 1998.11.13 [33] US [31] 09/191,744

[71] 专利权人 伊利诺伊工具公司

地址 美国伊利诺伊州

[72] 发明人 唐纳德·范·爱尔登

加里·L·瓦德耐斯

曼纽尔·C·恩瑞奎斯

卡尔·G·亚当斯

詹姆斯·P·内尔森

审查员 高胜华

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 程伟

权利要求书 4 页 说明书 14 页 附图 5 页

[54] 发明名称 用于制造塑料捆扎带的聚对苯二甲酸乙二醇酯碎片的在线固态聚合

[57] 摘要

一种与制作高性能捆扎带结合使用的制备 PET 碎片混合物的方法，该方法包括下述步骤：收集用过的和没用过的具有比较低的特性粘度(IV)值和比较低的平均特性粘度值的 PET 材料；通过固态聚合(SSP)处理这些材料以便获得宽范围的比较高的特性粘度(IV)值和比较高的平均特性粘度值。最初收集的材料被粉碎成碎片和碎块，以便在比较短的时间周期内大幅度提高特性粘度值。

ISSN 1008-4274

1. 一种制作聚对苯二甲酸乙二醇酯 材料的方法，该方法包括下述步骤：

收集各种各样的聚对苯二甲酸乙二醇酯 材料，这些材料具有宽广的特性粘度 值分布，主要分布在 0.60 至 0.80 g/dl 范围内，而且可高达 0.90 g/dl ，并且所述收集到的聚对苯二甲酸乙二醇酯 材料的所述特性粘度 值的差异至少是 0.05 g/dl；

将所述收集到的聚对苯二甲酸乙二醇酯 材料共混，并使经过共混的所述聚对苯二甲酸乙二醇酯 材料重新形成特性粘度 不统一的本质上包括大量不均匀的片状和块状碎片的聚对苯二甲酸乙二醇酯 材料混合物；以及

直接让所述 IV 不统一的 PET 材料混合物经历固态聚合以便形成一种特性粘度 平均值至少为 0.85 g/dl 的不均匀的 PET 材料。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述收集到的聚对苯二甲酸乙二醇酯 材料的所述特性粘度值的差异至少是 0.10 g/dl。
3. 根据权利要求 1 的方法，其中所形成的不均匀的聚对苯二甲酸乙二醇酯 材料具有至少为 0.9 g/dl 的平均特性粘度 值。
4. 根据权利要求 1 的方法，其中所形成的不均匀的聚对苯二甲酸乙二醇酯 材料的特性粘度 值在 0.9 g/dl 至 1.5 g/dl 的范围内。

5. 根据权利要求 1 的方法，进一步包括下述步骤：

通过将所述块状碎片精制成片状碎片使片状和块状碎片再次形成所述经共混的特性粘度不纯一的混合物。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中再次形成所述经共混的特性粘度不纯一的混合物的步骤包括：

辊压由片状和块状碎片组成的所述特性粘度不纯一的混合物，以便将所述块状碎片压成片状碎片。

7. 根据权利要求 1 的方法，进一步包括下述步骤：

将在所述的收集、共混和再次形成步骤中形成的聚对苯二甲酸乙二醇酯材料的所述特性粘度不纯一的混合物中发现的任何 PVC 颗粒识别出来，并在所述固态聚合之前将所述识别出来的 PVC 颗粒清除掉。

8. 根据权利要求 7 的方法，其中识别和清除所述 PVC 颗粒的步骤包括下述步骤：

将所述的再次形成的特性粘度不纯一的混合物加热到使所述 PVC 颗粒变成棕色的温度；以及

将所有的所述棕色颗粒从所述的再次形成的特性粘度不纯一的混合物中全部清除掉。

9. 根据权利要求 1 的方法，其中所述固态聚合步骤包括下述步骤：

将氮气循环合并到所述固态聚合之内；以及

将在所述固态聚合步骤的所述氮气循环阶段形成的 HCl 污染物清除出去，其方法是在所述氮气循环期间使氮气并包括所述 HCl 污染物通过碱性物质的防护床。

10. 一种制作适合用于制作高性能的塑料捆扎带的聚对苯二甲酸乙二醇酯材料的方法，该方法包括下述步骤：

收集各种各样的聚对苯二甲酸乙二醇酯材料，这些材料具有宽广的特性粘度值分布，主要分布在 0.60 至 0.80 g/dl 范围内，而且可高达 0.90 g/dl，并且所述收集到的聚对苯二甲酸乙二醇酯材料的所述特性粘度值的差异至少是 0.05g/dl；

将所述收集到的聚对苯二甲酸乙二醇酯材料共混，并使经过共混的所述聚对苯二甲酸乙二醇酯材料重新形成聚对苯二甲酸乙二醇酯材料的特性粘度不纯一的混合物，该混合物包括大量的不均匀的片状和块状的碎片；以及

直接让 PET 材料的所述特性粘度不纯一的混合物经历固态聚合以便形成一种特性粘度值至少为 0.85 g/dl 的不均匀的 PET 材料。

11. 根据权利要求 10 的方法，其中所述收集到的 PET 材料的所述 IV 值的所述差异至少是 0.10 g/dl。
12. 根据权利要求 10 的方法，其中所形成的不均匀的 PET 材料具有至少为 0.9 g/dl 的平均 IV 值。
13. 根据权利要求 10 的方法，其中所形成的不均匀的 PET 材料所具有的特性粘度（IV）值在 0.9 g/dl 至 1.5 g/dl 的范围内。
14. 根据权利要求 10 的方法，进一步包括下述步骤：

通过将所述块状碎片精制成片状碎片使片状和块状碎片再次形成所述经共混的 IV 不纯一的混合物。

15. 根据权利要求 14 的方法，其中再次形成所述经共混的 IV 不纯一的混合物的步骤包括：

辊压所述的片状和块状碎片的 IV 不纯一的混合物，以便将所述块状碎片压成片状碎片。

16. 根据权利要求 10 的方法，进一步包括下述步骤：

将在所述的收集、共混和再次形成步骤中形成的 PET 材料的所述 IV 不纯一的混合物中发现的任何 PVC 颗粒识别出来，并在所述固态聚合之前将所述识别出来的 PVC 颗粒清除掉。

17. 根据权利要求 16 的方法，其中识别和清除所述 PVC 颗粒的步骤包括下述步骤：

将所述的再次形成的 IV 不纯一的混合物加热到使所述 PVC 颗粒变成棕色的温度；以及

将所有的所述棕色颗粒从所述的经再次形成的 IV 不纯一的混合物中全部清除掉。

18. 根据权利要求 10 的方法，其中所述固态聚合步骤包括下述步骤：

将氮气循环合并到所述固态聚合之内；以及

将在所述固态聚合步骤的所述氮气循环阶段形成的 HCl 污染物清除出去，其方法是在所述氮气循环期间使氮气并包括所述 HCl 污染物通过碱性物质的防护床。

用于制造塑料捆扎带的聚对苯二甲酸乙二醇酯碎片的 在线固态聚合

这项专利申请是 Donald Van Erden 等人于 1997 年 2 月 3 日申请的美国专利申请第 08/794,538 号的部分继续申请，该专利申请题为“INLINE SOLID STATE POLYMERIZATION OF PET FLAKES FOR MANUFACTURING PLASTIC STRAP（用于制造塑料捆扎带的 PET 碎片的在线固态聚合）”。

本发明一般地涉及聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）材料的固态聚合（SSP）方法，以及用这种方法生产的材料，更具体地说，涉及用过的和没用过的聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）材料的固态聚合（SSP）方法，一种特别适合制造高性能捆扎带的方法，以及用这种方法生产的高性能的捆扎带。

现在已经能够从材料回收站获得用过的聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），它们主要是来自塑料软饮料瓶。但是，这种材料呈现比较低且不纯一的（即宽分布的）特性粘度（IV）值，而且这种特征已经妨碍了这种 PET 材料直接用于生产实际上需要比较高的纯一特性粘度（IV）值的产品，如高性能的塑料捆扎带。在上述的美国专利申请第 08/794,538 号中所揭示的发明的发现之一是 PET 材料的特性粘度（IV）值的这种不纯一性（即比较宽的分布）事实上不对这种高性能捆扎带的生产产生不利影响，而且本发明进一步定义在将这种 PET 材料加工成高性能塑料捆扎带时使用的 PET 原材料的特性粘度（IV）参数（即值）。

按照现有的处理技术，PET 材料（无论是用过的还是没用过的）最初都被粉碎成碎片和碎块，然后将这些碎片和碎块挤塑成颗粒。因为各种各样的软饮料瓶是由不同的公司用呈现不同的 IV 值的不同材料制造的，所以经粉碎的 PET 材料具有比较低 IV 值而且分布范围比较宽。该 IV 值通常在 0.60 - 0.80 g/dl 范围内。按照现有的处理技术，人们进一步认为：为了用这种用过的 PET 材料制作高性能产品（如高性能的塑料捆扎带），在固态处理之后该材料必须呈现（即达到）比较高的 IV 值和比较窄的 IV 值分布范围，所以该处理在开始固态聚合之前需要以碎片造粒作为初始步骤。然后，在 PET 颗粒经历固态聚合（SSP）时，这些颗粒将升高其 IV 值并呈现比较高的 IV 值和比较窄的 IV 值范围，然后用这种得到增强的颗粒生产高性能产品，如高性能捆扎带。

如上所述，按照现有的处理技术，现有技术的 PET 材料固态聚合（SSP）是从几何形状一致的颗粒开始的。但是，为了生产所需的捆扎带，现有技术的颗粒固态聚合（SSP）需要相当长的时间（即约 12 至 19 小时）才能完成，而且人们在美国专利申请第 08/794,538 号所揭示的发明之前并未意识到片状和块状 PET 材料的不均匀混合物不必经过最初的造粒就能够以快得多的方式（即大约只需颗粒材料固态聚合所需时间的 1/4）直接通过固态聚合达到与现有技术造粒所达到平均 IV 值相同的或更高的平均 IV 值。

更具体地说，人们认为：按照现有技术的教导，IV 值分布宽的碎片不能直接固态化并且必须首先造粒才能达到“适合”生产高性能捆扎带的状态。在这种环境中，术语“适合”意味着该材料不仅呈现比较高的平均 IV 值，而且该材料还呈现比较窄的 IV 值范围。颗粒的固态聚合倾向于导致，事实上也确实导

致材料呈现狭窄的 IV 值范围，该范围被本领域技术人员看作是制作高性能产品必不可少的。但是，现有技术最终获得的捆扎带呈现不超过 0.90 g/dl 的平均 IV 值。与上述的现有技术相反，人们发现按照在上述的美国专利申请第 08/794,538 号中揭示的处理技术制作的高性能捆扎带呈现高于 0.90 g/dl 的平均 IV 值。所以，按照在上述的美国专利申请第 08/794,538 号中体现的发明的教导有可能以经济的方式并作为不经过最初的造粒直接从压成片状的材料经历固态聚合的结果利用 IV 值分布比较宽的 PET 材料大批量制造高性能的塑料捆扎带。

现有技术还被以美国专利第 3,767,601 (Knox) 号所揭示的那种类型的固态聚合处理予以说明，其中废 PET 的固态聚合不需要最初的造粒步骤。但是，与上述类型现有技术一样，作为原材料与 Knox 专利所揭示的方法结合使用的废 PET 薄膜是从制造 PET 薄膜的生产线上收集的，其特征是特性粘度 (IV) 比较低而且分布范围非常狭窄，例如 0.50 - 0.55 g/dl。但是，与 Knox 专利的教导相反，按照本发明的教导，原材料具有宽得多的特性粘度值分布或离散度，例如在 0.6 - 0.8 g/dl 范围内，以及象 0.90 g/dl 那样高，或者更具体地说，在不同原材料或不同类型的原材料之间特性粘度 (IV) 值的差异至少是 (或大于) 0.05 g/dl，可能至少是 0.1 g/dl，而且原材料的特性粘度 (IV) 值的差异范围可以是 0.10 - 0.30 g/dl。

因此，本发明的一个目标是寻找一种能够重新使用用过的和其它形式的 PET 的通用方法，所以本发明提供一种经过改进的在线固态聚合 (SSP) 新方法，这种方法将提高这种 PET 材料的 IV 值，以使 PET 碎片能够被利用，随后被加工成高性能的塑料捆扎带。

本发明的另一个目标是提供一种将 PET 碎片加工成高性能捆扎带的经过改进的固态聚合 (SSP) 新方法, 借此使碎片的固态聚合比现有的造粒技术处理快。

本发明的第三个目标是提供一种将 PET 碎片加工成高性能捆扎带的经过改进的固态聚合 (SSP) 新方法, 例如, 该方法可以充分利用用过的 PET 软饮料瓶, 包括比较厚的或块状的瓶颈部分, 因为这些瓶颈部分被辊压成比较薄的片状, 从而有效地改进了这部分的几何形状, 以便经历更有效的固态聚合。

上述的和其它的目标是这样实现的, 即依据本发明的教导通过提供一种直接将用过的 PET 碎片材料转变成特性粘度 (IV) 平均值比较高的材料, 借此使最终获得的材料可以在制造所需的产品 (如高性能捆扎带) 中使用。高性能捆扎带呈现增强的焊接强度。鉴于焊接强度往往是捆扎产品中的薄弱环节这一事实, 焊接强度是至关重要的。就常规的或现有技术的高性能捆扎带而言, 焊接强度等于捆扎带抗张强度的 50% 被认为是正常的。但是, 作为依据本发明进行处理的结果, 所生产的捆扎带的抗张强度以及焊接强度的比例百分数与常规的高性能捆扎带相比可以提高大约 30%。通常, 抗张强度增加时, 焊接强度百分比下降, 但是, 本发明的方法不仅保持焊接强度, 而且实际上提高了焊接强度百分比。本发明的方法不仅生产焊接强度至少为 50% 的捆扎带, 而且能够生产焊接强度高达 80% 的捆扎带。这些捆扎产品特征有助于在技术上澄清 “高性能” 捆扎到底意味着什么。

按照本发明的方法, 这种创新方法是从获取包含 PET 的用过的和没用过的材料开始的。这些材料可以从回收捆扎带或材料的场所获得, 而且这些材料具有比较宽的初始 IV 值分布或离散度, 例如在 0.60 g/dl 至 0.80 g/dl 之间, 以及象 0.90 g/dl 那样

高，更具体地说，在不同的原材料或不同类型的原材料之间特性粘度（IV）值的差异至少是（或大于）0.05 g/dl，可能至少是0.1 g/dl，而且可能在0.10 - 0.30 g/dl范围内。这种PET材料通常包含各种各样的杂质，如PVC。

然后，将PVC和PET材料粉碎成不均匀的碎片和碎块的混合物，并且将这些PET和PVC碎片和碎块置于烘箱或预热器中，在大约270 - 350°F下预热大约3.5 - 4小时。作为这个预热处理步骤的结果，PET材料被干燥，从中除去了分子水，而PVC碎片和碎块变成棕色。将PET和棕色的PVC材料从烘箱或预热器中取出并让它们通过一对压平辊，这对压平辊通常对碎片不起作用但将碎块压成碎片状态。借助对颜色敏感的摄像机装置或设备将棕色的PVC碎片或碎片状的碎块除去。随后，准备让除去了PVC碎片的PET碎片进入固态聚合的第一阶段，即将该PET碎片放入料斗并在无氧和有氮气的条件下加热，直到它们达到420°F至430°F之间的温度为止。

在用大约1小时或更多的时间经历固态聚合第一阶段之后，这些碎片准备进入固态聚合的第二阶段，即将经过加热的PET碎片从料斗中取出、放入没有氧气存在而有氮气存在的储舱中。将这些碎片加热到大约425°F并在该储舱中保持大约4小时。

一旦所述碎片完成固态聚合的第一和第二阶段，所获得的PET材料的IV值就已经增加到至少0.90 g/dl以上，甚至高达1.50 g/dl，平均IV值大约为0.95 g/dl。然后，让IV值已被提高的PET碎片通过适当的挤塑机完成挤塑，以便生产高性能的捆扎带。所以，借助本发明的方法生产的捆扎带，即利用直接经历固态聚合的PET碎片生产的捆扎带可以包括呈现良好的抗张强度、焊接强度和连接强度特征的高性能捆扎带，其中所用PET碎片不必再经历造粒中间过程就已达到大约为0.95 g/dl的平均IV值

以及在 0.90 g/dl 至 1.50 g/dl 范围内的 IV 值分布。此外，固态聚合所需要的时间仅仅是现有技术处理 PET 材料颗粒所需时间的几分之一。由于本发明有利于大大缩短处理时间，在 SSP 处理期间可以有更长的驻留时间，所以能够经济地生产 IV 值和特征性能（即抗张强度和焊接强度）更高的材料。

结合附图从下面的详细介绍可以更全面地了解本发明的各种其它目标、特征和优点，在附图中相同的参考符号始终代表相同的即对应的零部件。其中：

图 1A -1C 是说明本发明的 PET 碎片处理方法各个步骤的流程图；

图 2 是本发明的固态聚合阶段的氮气循环部分的流程图，包括用于清除 HCl 的防护床；以及

图 3 说明原材料中 PET 材料的含量和特性粘度（IV）与不同条件下所获得的各种材料之间的关系。

现在参照附图 1A，用过的和没用过的聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）材料是从一个或多个不同的来源（包括材料回收场所）收集到的，并且这些材料经过共混形成不均匀的混合物。除了包含或包括聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）之外，该混合物通常还包含各种各样的其它物质（即杂质），如 PVC、聚丙烯、聚乙烯、纸等，按照本发明，在 PET 材料的固态聚合期间不希望有这些物质存在。因此，以用过的 PET 材料为主要成分、以用过的 PVC 材料和其它杂质为次要成分的不均匀的混合物首先被粉碎成碎片和碎块，以使这些成分或组分适合按照下一个代表本发明特征的处理步骤进行进一步的处理。这些碎片和碎块分别来源于（例如）软饮料的塑料瓶的瓶壁和瓶颈，其中瓶颈部分

(即碎块)比瓶壁部分(即碎片)厚实。然后,让这些材料经历浮选分离处理,这种处理的作用是借助堆积密度将聚乙烯、聚丙烯和任何纸材料与PET材料分开,借此聚乙烯、聚丙烯和纸材料成分浮在浮选装置的顶部而PET材料沉在浮选装置的底部。

按照上述处理步骤进行过初步处理的PET材料具有相当宽的特性粘度(IV)值范围,事实上该范围从比较低的IV值(大约0.60 g/dl)延伸到比较高的IV值(大约0.80 g/dl),平均的初始IV值大约为0.70 g/dl,如图3中曲线A所示。形成这种比较宽的IV值分布范围的原因之一是软饮料的塑料瓶是由不同的饮料瓶制造商用不同的材料制造的。还应当进一步理解PET的初始混合物可能依据该材料的具体来源具有不同于上述数值的IV值。例如,有可能使用回收的材料而不是使用以IV值比较低为特征的软饮料塑料瓶,换言之,使用回收的高性能捆扎带,这些捆扎带既可以通过现有的处理技术制作的,也可以是借助本发明的处理技术制造的并且可以呈现0.90 g/dl或更高的IV值的那种捆扎带。在任何情况下,人们都将体会到初始材料可能是并且通常是十分不同的而且包括特性粘度(IV)值彼此至少相差0.05 g/dl并可能彼此至少相差0.10-0.30 g/dl(换言之彼此的差异介于0.10和0.30 g/dl之间)的材料。人们应当进一步理解按照本发明的各种教导由IV值分布比较宽(例如0.60-0.80 g/dl,而且高达0.90)且平均IV值比较低(例如0.70 g/dl)的不均匀的混合物生产用图3所示曲线B说明的IV值分布比较宽(例如0.70-1.50 g/dl)且平均IV值比较高(例如0.95g/dl)的材料是可能的。

当然,精确的曲线和材料的结果或特征将取决于最初输入的材料特征以及具体的处理参数,因此,图3中的曲线C和D

说明 IV 值分布比较宽广且具有不同的平均 IV 值的两种最终材料，即采用不同的驻留时间生产的不同的材料。所以，应当理解，事实上按照代表本发明的处理技术和参数仅仅通过减少材料在处理过程中的驻留时间就可以制造经固态聚合（SSP）处理的最终材料，该材料具有平均 IV 值（例如大约 0.80–0.85 g/dl）并且适合制造呈现当前按常规可接受的质量和性能特征的高性能捆扎带。因此，就具体应用而言事实上不需要超高性能的捆扎带（按照代表本发明特征的各种处理技术还能制造平均 IV 值达到 1.15 g/dl 的捆扎带）时，可以更迅速、更经济地制造呈现按常规可接受的平均 IV 值的高性能、高抗拉强度和焊接强度的捆扎带。

继续参照图 1A，在聚乙烯、聚丙烯和纸材料或杂质已从加载物料或各批物料中分离出来之后，将 PET 和 PVC 碎片物料置于适当的预热罐或烘箱中，以便经历预热阶段。在预热罐或烘箱中，PET 和 PVC 物料被加热到大约 270°F–352°F 的温度水平并持续大约 3.5 至 4.0 小时的时间周期。预热阶段的目的是基本上是干燥碎片物料从中除去分子水以及使 PVC 变成棕色。将经过预热的物料（包括棕色的 PVC 物料）从预热罐或烘箱中取出并且朝一对压平辊输送。

这对压平辊允许瓶壁碎片不受干扰地通过辊隙，但是瓶颈碎块被压平。通过将比较厚的瓶颈碎块压平来改变这部分碎块的几何形状，以使压平的瓶颈碎块与瓶壁碎片相似。当这些经过辊压即压平的瓶颈碎块随后被加热到大约 420°F–430°F 的固态化温度（solid stating temperature）时，人们发现这些碎块倾向于恢复它们自己本来的形状或构型，但是，由于按照本发明的教导处理这些物料，当这些物料在其固态化期间被加热到 420°F–430°F 时，当它们倾向于恢复它们自己本来的形状或构型

时，它们这样做并且在这些物料块内形成许多裂纹和裂缝。这些裂纹和裂缝减少了块内任何一点至其表面区的距离，所以这些经过重新成形形成裂纹或裂缝的原本呈块状的瓶颈碎块的固体状态本质上类似于原本呈片状的瓶壁碎片。

在压平之后，沿着传送带输送碎片和压平的碎块并用对颜色高度敏感的摄像机研究它们。这些摄像机能够分辨棕色的 PVC 碎片。然后，识别这些棕色 PVC 的碎片的位置并启动鼓风机或其它适当的设备将这些棕色的 PVC 碎片从传送带排放到卸料舱。在处理过程的这个点，物料已经除去无用的 PVC 碎片而得到纯化，基本上只由 PET 碎片组成。给这些棕色的 PVC 碎片称重，然后确定与经过预热的 PET 碎片重量的关系，并且与通过预热器的 PET 和 PVC 碎片样品的原始总重量进行比较，借此确定所有的 PVC 碎片是否已经全部从准备按照本发明的固态化技术进一步处理的那批 PET 碎片物料中清除。

重要的是从待进行固态化处理的物料中除去 PVC 碎片，以防止产生有损坏固态聚合处理设备或装置倾向的盐酸 (HCl)。此外，如果在经历固态聚合的物料中有 PVC 存在，棕色条纹将出现在挤塑薄膜或挤塑材料上，随后将出现在所生产的捆扎带中。此外，有 PVC 物料存在还将导致堵塞挤塑机的熔体过滤零件，而且 PVC 还有降低经历固态聚合的碎片的特性粘度 (IV) 值的倾向。

现在，PET 碎片已准备好进入固态聚合处理的第一阶段。众所周知，不同产品或材料的不同厚度特征或尺寸将影响使物料固态化到预定的 IV 值所需要的时间，而且正象在上述的相关原始专利申请中所提及的那样，比较厚的瓶颈碎块部分的固态化比较薄的瓶壁碎片部分慢。固态聚合的第一阶段包括提高 PET 物料的温度，而且鉴于碎块部分或块状物料事先已通过压平或

辊压处理有效地转变成碎片部分或碎片物料，所以能够用比较短的时间处理这些瓶壁物料或碎片物料，从而提高处理效率，包括处理流动的碎片物料或瓶壁物料。更具体地说，PET 物料堆积在料斗内，该料斗提供一个有氮气扰动的无氧环境。将物料的温度升高到大约 420°F-430°F。碎片连续地向料斗中堆积并且连续地从料斗的顶部向料斗的底部移动，在这段时间里该物料的 IV 值略有增加。按照本发明的一个实施方案或实施例，固态聚合的第一阶段大约需要 1 小时。

现在，经过加热的 PET 物料已准备好进入固态聚合的第二阶段。因此，将这些碎片从预热料斗中取出并连续地堆积到一个储舱中。经过预热的 PET 碎片在该储舱中保持大约 4 小时的处理时间周期，在此期间碎片从该储舱的顶部向底部行进并且该储舱内的温度水平依据氮气循环在 380°F 至 425°F 范围内(下面将予以更全面的解释)。由于这样的处理，PET 碎片的特性粘度 (IV) 值 (最初在大约 0.60 g/dl 至 0.80 g/dl 范围内，但可能高达 0.90 g/dl) 将大幅度地增加到大约 0.95 g/dl 的平均 IV 值并且具有 IV 值的宽分布 (例如，如图 3 中的曲线 B 所示，分布在大约 0.70 g/dl 至 1.5 g/dl 的范围内)，然后，可以将高特性粘度的碎片从该储舱中取出，直接送到挤塑机，由该挤塑机制造 IV 值至少为 0.90 g/dl 的高性能捆扎带。

在固态聚合过程中，形成各种各样的挥发性有机化合物。例如，乙二醇是由聚酯产生的副产物、乙醛是乙二醇分解的副产物、而盐酸 (HCl) 是由于聚氯乙烯 (PVC) 受热产生的。在固态聚合的第二阶段采用氮气循环是为了清理该系统，即处理这些污染物。用图 2 可以更全面说明，氮气循环包括在该储舱底部提供纯净的氮气并从该储舱的顶部抽吸污染物。氮气向上流动通过该储舱和碎片，并且在这样做时氮气降低该系统内的

分压并允许污染物蒸发，借此使乙醛、乙二醇和盐酸（HCl）有效地析出并进入氮气流。在氮气循环中提供的或使用的氮气既可以是连续提供的纯净氮气也可以是来源于该循环并清除了污染物的氮气。如果选择后者，当然能够重复使用氮气，这将提供一种更经济的方法。

可以按照几种不同的技术或方法清除氮气中的污染物。其中之一是通过 BEPEX®正式提出的干燥剂法。另一种方法是通过 BUHLER®研制的氧气催化法清除废弃的产物。从氮气循环中进一步清除盐酸（HCl）的方法是通过使用石灰袋过滤装置，该装置将消除气流中的 HCl。另一种在氮气循环中清除 HCl 的方法是引导气体通过水雾，借此吸收 HCl。进一步的努力可以包括使用碱性物质防护床，下面将更全面地讨论它。

由于几条理由，清除污染物（特别是清除 HCl）是尤为重要的。在固态聚合的第二阶段放出的 HCl 的量比较少，尽管如此，HCl 的存在还可能给本发明的装置和方法带来至少两个方面的问题，即催化活性方面的问题和腐蚀问题，特别是在有或可能有液态水存在的时候。尽管并非确切地了解在实施本发明的方法期间所遇到的 HCl 使铂催化剂去活的程度，但是，这种去活作用是众所周知的。升高温度可能弥补一些催化剂的去活作用，但这将以增大烧结（即永久性去活）的风险为代价。增大催化床的尺寸也是弥补较低的催化剂活性的一种选择，但是，这种选择将增加催化剂成本、降低系统内的压力以及需要更大的鼓风能力。与腐蚀问题有关的是液态水倾向于吸收通过气流中的 HCl，并且将 HCl 浓缩到腐蚀速度变成问题的程度。这种情况似乎是在介于冷却生产液流的冷却器和吸收床之间的位置上出现的。

按照本发明的教导所设想的各种实施方案，正象在图 2 中更具体地展示和前面简要地介绍的那样，由于 HCl 反应引起的催化剂去活和腐蚀问题可以通过利用碱性物质防护床尽快地清除在本发明的方法中出现的 HCl 来解决。这种防护床可以添加到 BUHLER®线中，直接接在催化剂床的前面，或者用另一种办法，将防护床并入袋舱过滤器组件，直接接在固态流化床的后面。按照另一个实施方案，防护床可以置于袋舱过滤器组件的后面，以避免被 PET 颗粒堵塞。按照又一个实施方案，比较小的 BEPEX®设计省略催化剂床，因此，防护床直接安排在固态流化床的后面或袋舱过滤器组件中。按照与安排在袋舱过滤器组件内的防护床结合使用的技术，袋舱过滤器可以用碱性固体（如氧化钙、石灰、苛性苏打或碳酸氢盐）涂敷，以便中和酸。在这种情况下，常规的滤袋将用本发明的滤袋代替。再者，防护床还可以采用喷洒水或碳酸氢盐的喷雾舱形式。

继续参照图 2，还可以将适当的监视器并入生产线（即系统），以检测在该系统或该系统的各个处理部件中存在的 HCl 含量。有时，由于有 PVC 物料存在，固态流化床内的 HCl 含量可能上升。简单的 HCl 监测可以包括让少量流体以已知的流速流入安装在自动滴定单元上的洗涤瓶，并确定为了保持 pH 值不变所消耗的碱或碱性物质的量，借此提供一种简捷的测量 HCl 含量的方法。

由于液态水与 HCl 或 Cl_2 同时存在时钢材甚至不锈钢都可能以惊人的速度受到腐蚀，所以本发明的装置可以另选有前途的结构材料（如 CPPC、PP 或有耐腐蚀涂层的钢材）构成。在有酸存在时用于 BEPEX®干燥处理的 13x 分子筛将降解也是已知的。因此，为了补偿损失的干燥能力可能不得不使用更大的床。分子筛变质还可能产生粉末。如果发生这种情况，这些粉末可

能被带进 PET 生产物料和/或堆积在干燥容器的下端并因此阻碍气体流动。为了防止发生这种情况，可以在生产设备上提供适当的过滤器，将所产生的粉末物质滤掉并借此防止粉末物质对 PET 的污染，并且可以在设备的底部提供易于出入的出入口，以便于清理该设备。按照另一个实施方案，可以灌入氮气，在它通过流化床时产生旁路干燥剂烟尘。在任何情况下，一旦借助上述方法之一清除污染物使氮气得到纯化，经过纯化的氮气就可以通过管道送回，从储舱底部送入，以便经历另一个氮气循环。

本发明的方法可以分批式或连续式实施。与本发明的方法有关的重要因素之一是用氮气清除可能引起不希望的二次反应的挥发性的聚合反应产物，包括乙二醇和其它杂质。例如，如果在预热阶段之后在碎片内还包含 20 ppm PVC，那么该碎片将产生 HCl 并使在固态聚合（SSP）处理的第二阶段中用于纯化氮气的干燥剂降解。因而，由于 HCl 和干燥剂之间的反应，干燥剂不得不每年更换一次以上。

正象前面简要地介绍的那样，在碎片分别在固态聚合处理的第一和第二阶段通过料斗和储舱之后，将碎片产物从固态聚合处理第二阶段的储舱中取出并且以灼热状态直接送入生产高性能捆扎带的挤塑机的喂料料斗。将灼热的碎片产物即物料从固态聚合第二阶段的储舱直接送到生产捆扎带的挤塑机在经济上是优越的，因为这样处理将大量热量储存在聚合物物料内，因此减少了挤塑每磅聚合物所需要的功率。

鉴于原材料特性粘度（IV）值的多样性和宽范围，来源于本发明的方法的产品均匀程度是令人吃惊的。此外，PET 碎片的加热和固态聚合迅速而容易进行，而且没有在采用颗粒的情况下经常出现的那些诸如聚合物结块、聚合物粘着处理设备或

聚合物降解之类的问题。借助本发明的方法实现的出乎意料的结果是能够利用各种各样初始 IV 值比较低的物料生产平均 IV 值比较高的产品。换言之，事实上为了获得高品质高性能的塑料捆扎带无论是在经历固态聚合处理用于制造捆扎带的原材料中还是在最后的捆扎带本身中都不需要初值范围狭窄的 IV 值。

因此，可以明了的是，本发明的固态聚合处理有利地导致以在物料流动和生产停机时间方面都符合经济要求的方式生产高性能的捆扎带，然而依据上述教导显然本发明可能还有许多改进方案和变型。例如，为了达到所需的特性粘度（IV）值，可以少许改变在本发明的方法中使用的精确的操作参数和程序参数。特性粘度随着氮气量增大而增加、随着固态聚合阶段内温度水平的增高而增加、随着在固态聚合阶段内的驻留时间的延长而增加。业已确定，将碎片预热到反应温度的水平将减小有效的固态聚合所必需的储舱尺寸。此外，业已进一步确定，比较薄的碎片比颗粒或比较厚的碎块更快地呈现增大的 IV 值，并且获得高 IV 值，而且最重要的是鉴于碎片无论是在固态聚合的第一阶段还是在第二阶段中都不会变成粘稠的或引起结块这一事实，碎片（不同于颗粒或碎块）是最符合要求的。由于氧气将使聚合物降解和着色，所以无论是在预热阶段还是在固态聚合阶段都不添加氧气，而氮气是在固态聚合处理中使用的优选气体，因为它不导致氧气所引起的副作用，还因为它比较经济且容易利用。所以，应当理解，在权利要求书的范围内，本发明可以以不同于本说明书介绍的方式实现。

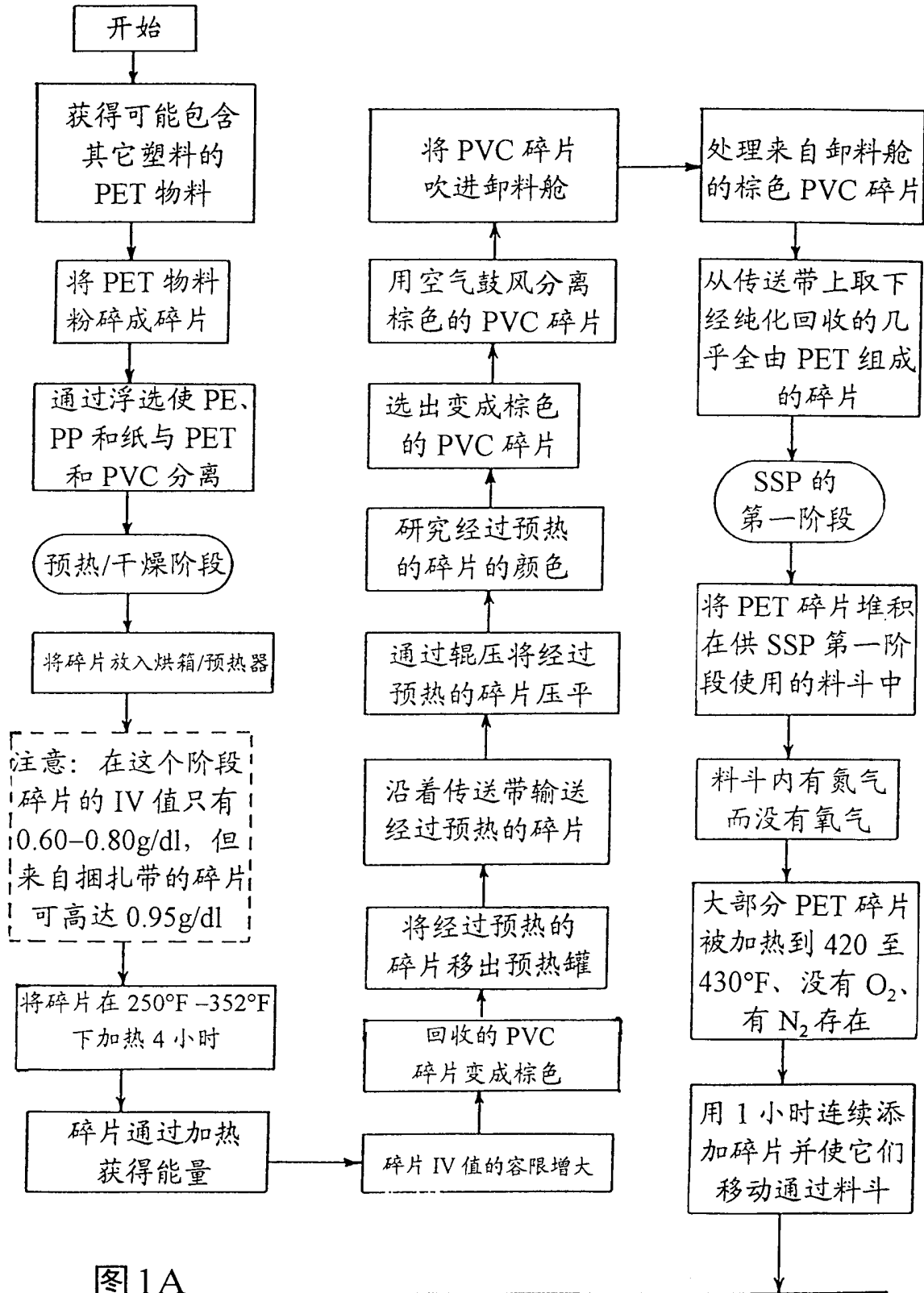


图1A

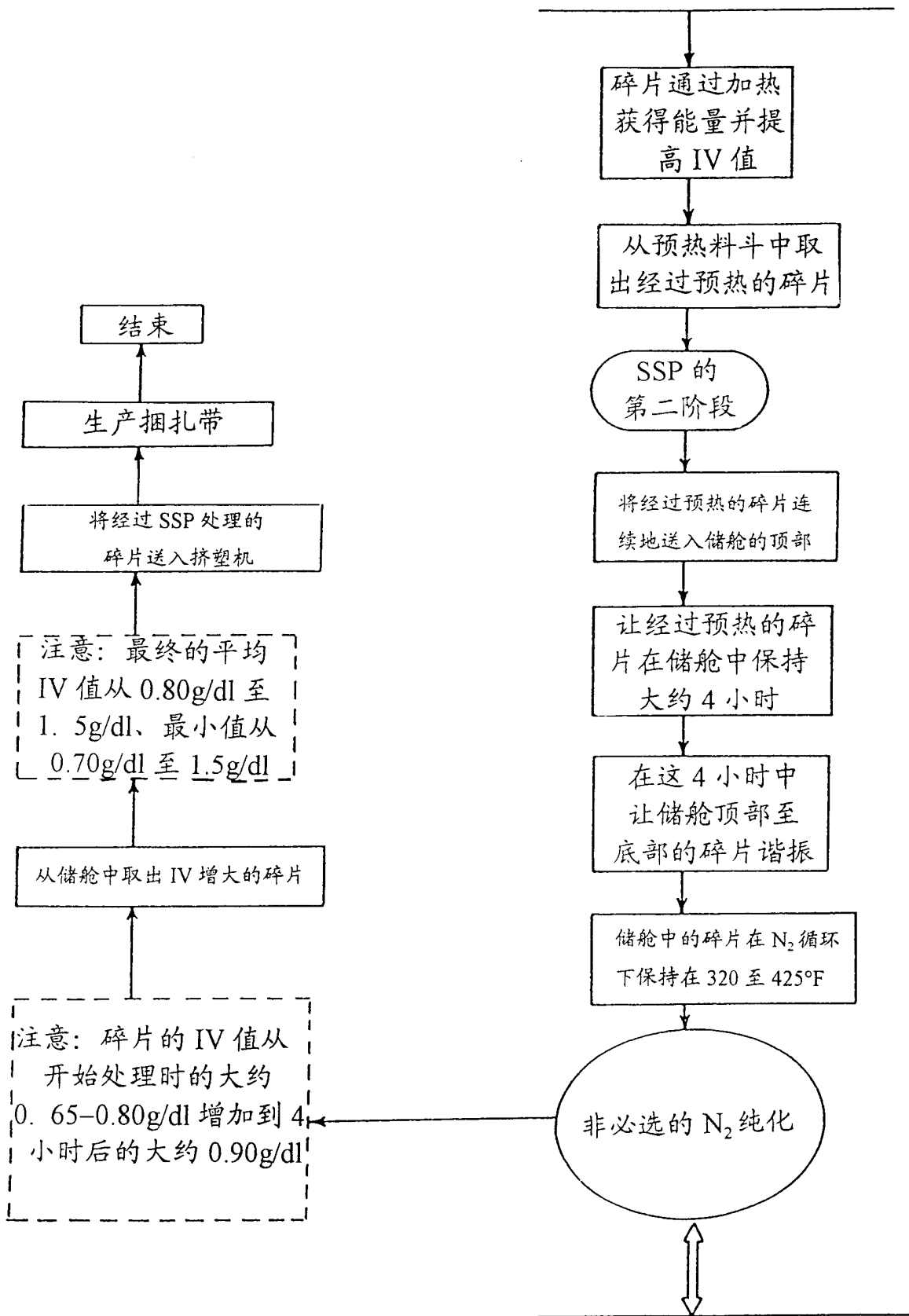
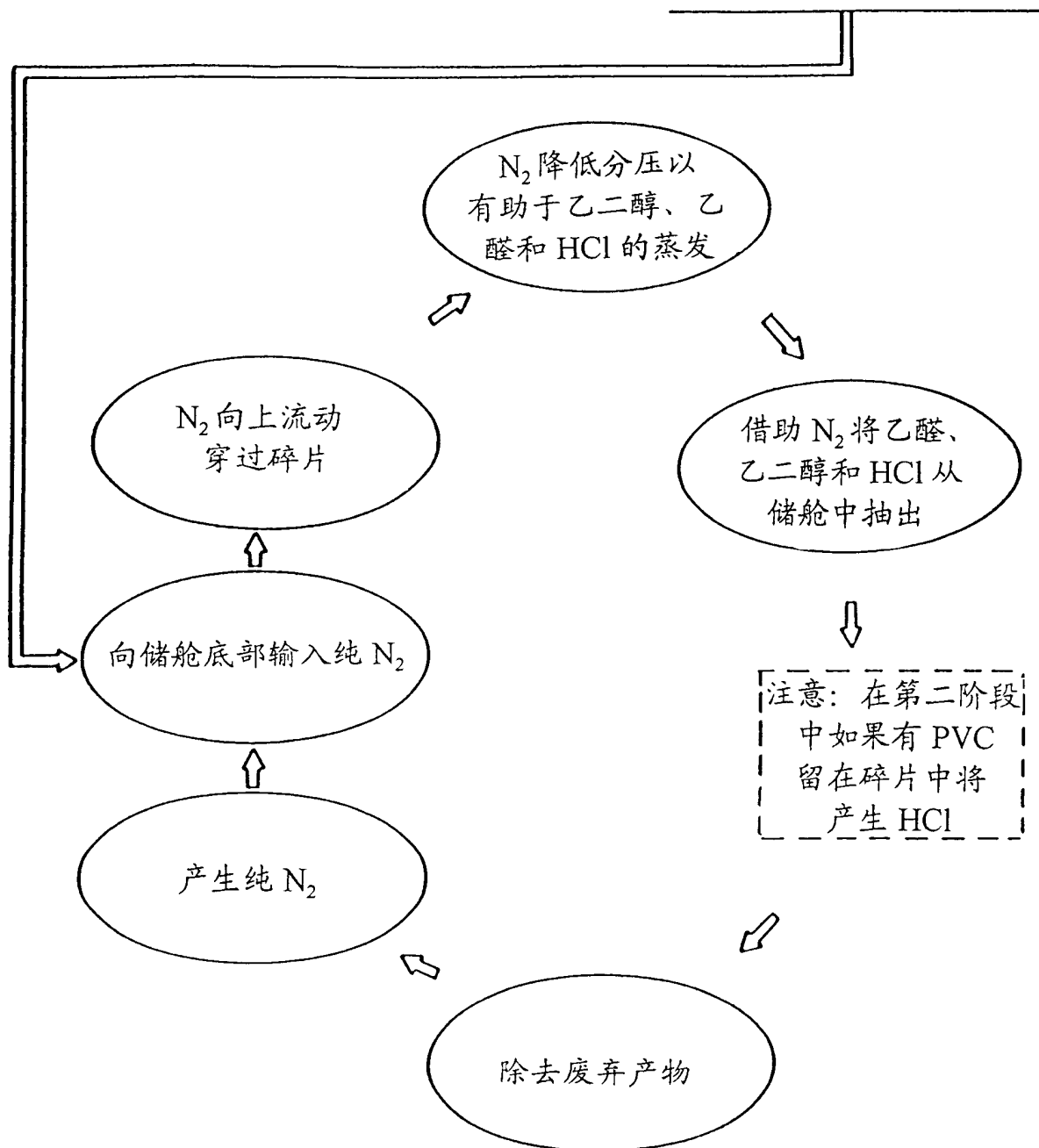
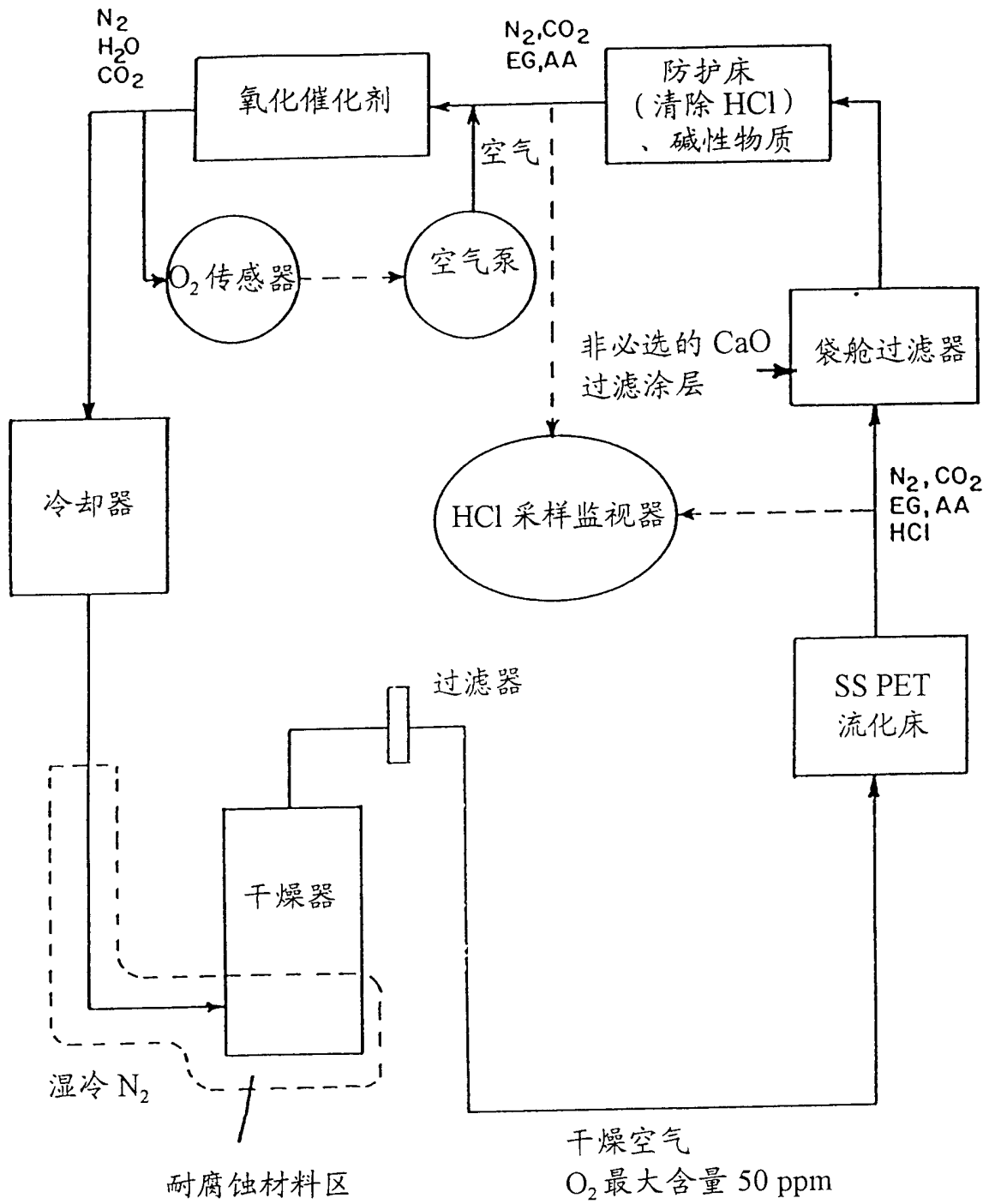


图 1B



- 通过 BEPEX 的干燥剂法除去
- 通过 BUHLER 的 O_2 催化法除去
- 通过石灰袋除去
- 通过喷水除去
- 用于除去 HCl 的非必选的防护床

图 1C



HCl = 盐酸
EG = 乙二醇
AA = 乙醛

图 2

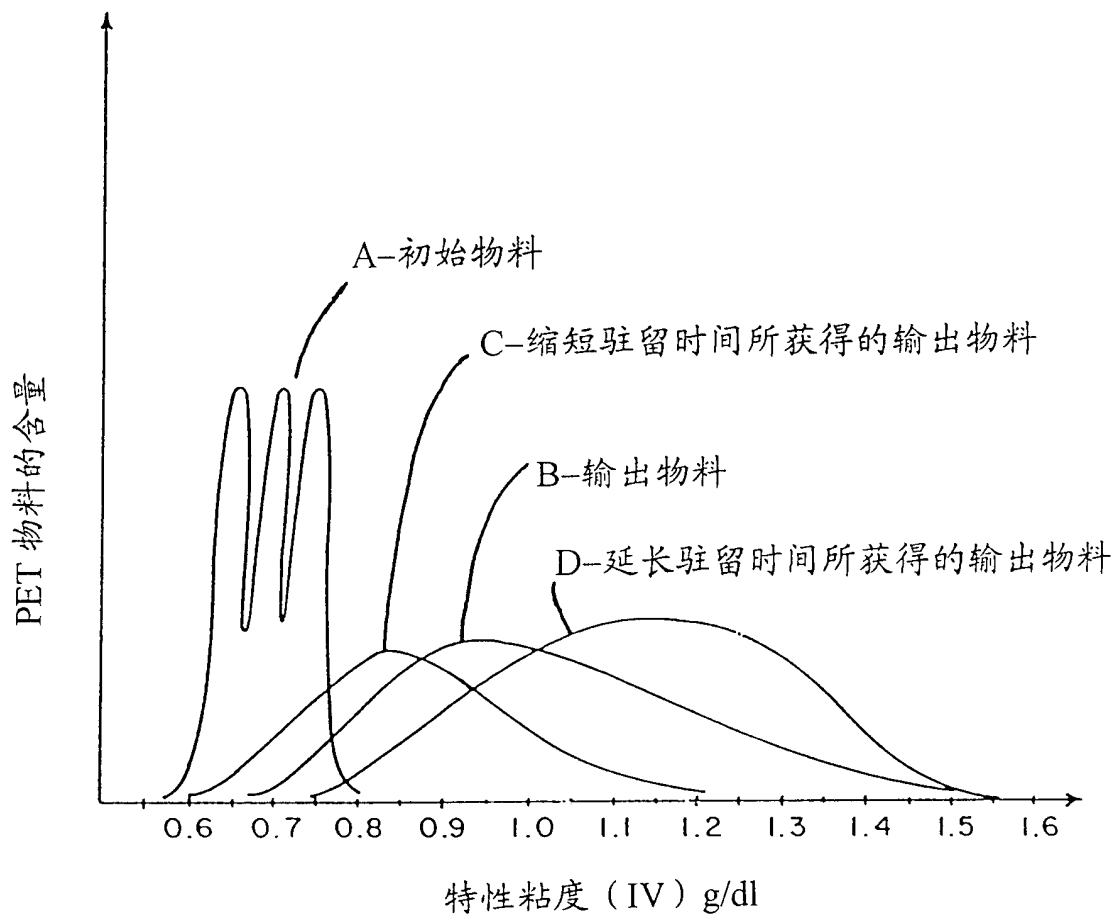


图 3