



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94118912.0

[51]Int.Cl<sup>6</sup>

C08L 67/03

[43]公开日 1995 年 8 月 23 日

[22]申请日 94.11.17

[30]优先权

[32]93.11.17[33]IT[31]002442A / 93

[71]申请人 利奥波德·米歇洛蒂

地址 意大利米兰

共同申请人 马科·米歇洛蒂

[72]发明人 利奥波德·米歇洛蒂

马科·米歇洛蒂

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商  
标事务所

代理人 全 菁

C08L 21/00 C08J 5/18

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 以聚对苯二甲酸乙二醇酯异型板形式制  
造的制品及其制造方法

[57]摘要

本发明涉及一种以异型板形式制造的制品，它包  
括：

50—90%（重量）PET，

5—20%（重量）“橡胶”，

10—45%（重量）惰性填料，

而且具有结晶梯度以使所述异型板在其自重和至  
少 70℃ 的温度下维持其形状，与完全结晶的异型板相  
比具有显著更大的冲击强度。

# 权 利 要 求 书

---

1. 一种以异型板形式制造的制品,它包括

50—90%(重量)PET,

10—45%(重量)惰性填料,

其特征在于所述异型板还包含 5—20%橡胶,具有结晶梯度以使之在其自重和至少 70℃的温度下维持其形状,且与完全结晶的异型板相比具有显著更大的冲击强度。

2. 根据权利要求 1 的以异型板形式制造的一种制品,其特征在于异型板为 3mm 厚的波纹板,当把该波纹板置于间隔 125mm 的两个支座上,用大约 15 焦耳的能量撞击具有较高结晶度的一边的波纹的较低部分时,该波纹板能耐撞击部分为球形(直径: 38mm)的 2kg 重物的冲击(ISO 6603/2)。

3. 根据权利要求 1 或 2 的以异型板形式制造的一种制品,其特征在于“橡胶”选自 *Paraloid<sup>TM</sup> EXL3300* 及 *Lotader<sup>TM</sup>* 和 *Lotryl<sup>TM</sup>* 的共混物。

4. 根据权利要求 1—3 中任一项的以异型板形式制造的一种制品,其特征在于惰性填料为选自石英、碳酸钙、滑石、二氧化钛、玻璃纤维及其共混物的矿物填料。

5. 根据权利要求 1—4 中任一项的以异型板形式制造的一种

制品,其特征在于它还含有选自有色颜料、阻燃剂和紫外线吸收剂的添加剂。

6. 根据权利要求 1,3,4 或 5 中任一项的以异型板形式制造的一种制品,其特征在于其厚度至少为 1mm。

7. 根据权利要求 6 的以异型板形式制造的一种制品,其特征在于其厚度为 2—7mm。

8. 根据权利要求 6 的以异型板形式制造的一种制品,其特征在于其厚度为 2—4mm。

9. 一种制备建筑用异型板的方法,该方法包括:

(a) 洗净并压碎使用过的 PET 容器,

(b) 干燥上述再循环 PET 片到水分含量为 50—20ppm,

(c) 制备一种组合物,该组合物包括:

50—90%(重量)上述再循环 PET 片,

10—45%(重量)惰性填料,

(d) 按常规技术生产异型板,和

(e) 对上述异型板进行差热处理,

其特征在于:

(f) 上述组合物还包含 5—20%(重量)橡胶,

(g) 上述差热处理包括加热上述异型板的上表面以产生梯度结晶,使上述异型板在其自重和至少 70°C 的温度下维持其形状,并使之与完全结晶的异型板相比具有显著更大的冲击强度。

10. 根据权利要求 9 的一种方法,其特征在于步骤(g)用热空气完成。

11. 根据权利要求 9 的一种方法,其特征在于步骤(g)用红外灯完成。

12. 根据权利要求 9—11 中任一项的一种方法,其特征在于步骤(g)通过把异型板的上表面加热到 120—140℃而完成。

13. 根据权利要求 9—12 中任一项的一种方法,其特征在于橡胶选自 *Paraloid<sup>TM</sup>EXL 3300* 及 *Lotader<sup>TM</sup>* 和 *Lotryl<sup>TM</sup>* 的共混物。

# 说 明 书

---

## 以聚对苯二甲酸乙二醇酯异型板 形式制造的制品及其制造方法

本发明涉及以聚对苯二甲酸乙二醇酯异型板形式制造的制品及其制造方法。更具体地说,本发明涉及主要用在建筑中的异型板,该板在其厚度方向的不同高度上具有不同的结构和机械性能。

大家知道,现在选择聚对苯二甲酸乙二醇酯(*PET*)作为生产饮料容器的塑性材料,因为它不会释放具有潜在毒性的物质到内容物中。

大家还知道现行规则不允许上述容器被重新使用。

因此大量一次性使用的 *PET* 正在累积。

在本说明书和后续权利要求书中,前述一次性使用的 *PET* 指术语“再循环 *PET*”。

1991 年 11 月 6 日递交的意大利专利申请 No. MI91A002949 指出,迄今所提出的处理上述容器的方法(焚烧或解聚和回收单体)本质上是不经济的,建议通过把 *PET* 挤成建筑用异型板而循环利用。

上述申请特别提出了如下方法:洗净 *PET* 容器,压碎并彻底

干燥到水分含量为 20—50ppm。然后使产生的材料结晶,与惰性矿物填料混合,并挤成扁平板。最后用常规机器和技术使扁平板以波纹板或其它外形如格子形式成型。

然而以该方法得到的异型板具有高度结晶,弹性差且冲击强度低,在受到高度仅为 0.2 米的 2 公斤重的具有球形头的圆柱形冲击块的冲击时,3 毫米厚的板会破裂。

日本专利申请公开 No. 92536/83 描述了一种双轴取向的塑料瓶,该瓶包含通过双轴取向吹塑未用过的聚对苯二甲酸乙二醇酯的型坯而形成的瓶底部分、瓶身部分、瓶肩部分和瓶颈部分,其中所述瓶颈部分具有高度结晶且密度不低于 1.36g/ml 的外表面层,和结晶较少且密度不高于 1.35g/ml 的内表面层。

为了达到上述结晶程度,将瓶颈部分的外表面在 180℃ 加热 30 秒至 1 分钟,同时使瓶颈的内表面维持在较低温度。

然而,当使用该程序由再循环 PET 和惰性矿物填料的共混物制造异型板时,得到的结果不能令人满意(见对照实施例 1)。

业已出人意料地发现,在制造异型板时,只有把能降低 PET 受热时的结晶倾向的添加剂加到再循环 PET 和惰性填料的共混物中,差热处理(*differentiated heat treatment*)才能得到好结果。

这些添加剂一般被本领域的熟练者称知为“橡胶”。“橡胶”的实例包括 Paraloid™ (Rohm & Haas, Philadelphia (USA)), 及 Lotader™ 和 Lotryl™ 的共混物 (Elf Atochem S. A., Paris

(France))。

因此,在本说明书和权利要求书中,术语“橡胶”用来代表上述化合物及其共混物,以及能降低 *PET* 受热时的结晶倾向的任何其它类似化合物。

加入 *PET* 中的“橡胶”的量一般为 3—25 份(重量)/100 份(重量)*PET*,优选 5—10 份(重量)/100 份(重量)*PET*。

本发明的另一出人意外的方面是用再循环 *PET*/橡胶/惰性填料的共混物制造的异型板在其制造时若均匀受热,则在约 50—60℃下变得柔软且可延展(对照实施例 3)。由于这种不希望有的特性,它们倾向于在其自重下变形,且在夏日阳光照射下溃陷。

相反,如果它们成型后在其上表面的第一层产生一定程度的结晶,而其下表面的第一层尽可能保持无定形,则得到的异型板在其自重和 70—75℃的温度下不会变形,而且在弯曲冲击试验中同时具有良好抗张强度和良好弹性。

因此,本发明的第一个目的是提供一种以异型板形式制造的制品,它包括:

50—90%(重量)再循环 *PET*,和

10—45%(重量)惰性填料,

其特征在于所述异型板含 5—20%(重量)橡胶,具有结晶梯度以使之在其自重和至少 70℃的温度下维持其形状,且与完全结晶的异型板相比具有显著更大的冲击强度。

在一个优选实施方案中,当把 3mm 厚的波纹板置于间隔 125mm 的两个支座上,用大约 15 焦耳的能量撞击具有较高结晶度的一边的波纹的较低部分时,该波纹板能耐撞击部分为球形(直径:38mm)的 2kg 重物的冲击(ISO 6603/2)。

本发明异型板所要求的结晶梯度通过适当加热最高结晶度将被提高的边而达到。

在本发明的一个实施方案中,将由挤出冲模出来的再循环 PET/橡胶/惰性填料的熔融共混物(约 250—280℃)转移到装有通过较低温度(约 4—8℃)的内循环水冷却的冷却辊的压延机上,从而使之成型,达到所需厚度和宽度。

压延带的优选宽度为 50—200cm。而厚度优选至少 2mm。优选厚度的典型实例为 2—7mm,更优选 2—4mm。

压延冷却后,将压延带切割成具有所需长度的异型板。上述长度优选 100—1200cm,更优选 200—800cm。

将由此得到的板置于适于使之成型的温度(约 80—90℃)下。成型通过使用本领域的熟练者熟知的常规机器和技术而完成,例如可成为波纹或格子外形。

已经成型且必要时冷却以后,使异型板在一边温度显著高于另一边温度下加热。

这种处理是本发明的最重要方面之一。

在一边,优选上边较为明显的加热可通过不同方法而完成,例

如用红外灯或用热空气流。成型板的上边必须优选加热到 120—140℃ 的温度。加热时间随本领域的熟练者熟知的参数而改变,这些参数是温度、异型板厚度,加热方式等。

例如,当用热空气进行加热处理时,异型板的上边可暴露于温度为 250—350℃ 的空气流中 1—5 分钟,从而使之以数米/秒,优选至少 4 米/秒的速度折皱。

在该方法中,成型阶段完成后,板的形状稳定下来,而其冲击强度不会受损。实际上以该方法处理的 3mm 厚的波纹板的冲击强度至少为 15,优选 20 焦耳,在其自重和至少 70℃,优选 80—85℃ 的温度下该板能维持其形状。

更具体地,在本发明的一个实施方案中,该方法包括如下步骤:

—洗净并压碎使用过的 *PET* 容器,

—干燥上述 *PET* 片至水分含量为 50—20ppm,

—制备一种组合物,该组合物包括:

50—90%(重量)*PET* 片,

5—20%(重量)“橡胶”,

10—45%(重量)惰性填料,

—熔融上述组合物并将其挤成扁平带形式,

—冷却上述扁平带,

—将上述扁平带切割成具有所需长度的扁平板,

—根据预定外形使上述扁平板在 80—90℃ 下成型,和

—加热上述异型板的上表面以得到结晶梯度,使上述异型板在其自重和至少 70℃ 的温度下维持其形状,且使其与完全结晶的异型板相比具有显著更大的冲击强度。

另一方面,本发明的组合物可通过冲模挤出而适当成型,从而得到具有所需形状、厚度和宽度的扁平带。冷却到至少 90℃ 必须尽可能快而有效,以使该带将其形状维持到后续差热处理。其他加工步骤完全与上面已经描述的相同。

因此本发明的另一目的是提供一种制备建筑用异型板的方法,该方法包括:

(a) 洗净并压碎用过的 *PET* 容器,

(b) 干燥上述再循环 *PET* 片到水分含量为 50—20ppm,

(c) 制备一种组合物,该组合物包括:

50—90%(重量)上述再循环 *PET* 片,

10—45%(重量)惰性填料,

(d) 按常规技术生产异型板,和

(e) 对上述异型板进行差热处理,

其特征在于:

(f) 上述组合物还包含 5—20%(重量)橡胶,

(g) 上述差热处理包括加热上述异型板的上表面以产生结晶梯度,使上述异型板在其自重和至少 70℃ 的温度下维持其形状,并使之与完全结晶的异型板相比具有显著更大的冲击强度。

在本发明的异型板的组合物中,惰性填料优选矿物填料。

本领域的熟练者熟知的惰性矿物填料的典型实例是碳酸钙,滑石,二氧化钛,玻璃纤维和其共混物。

此外,本发明的组合物还含有已知类型的添加剂,如有色颜料,阻燃剂,紫外线吸收剂等。

以下实施例用来说明本发明,但决不限制本发明。

### 实施例 1

共混物组成:

70%(重量)再循环 *PET* (薄片形式,通过切割矿泉水瓶而得到),

8%(重量) *Paraloid EXL 3300*, 和

22%(重量)碳酸钙。

将上述共混物干燥到水分含量低于 50ppm,然后用 *ICMA* 公司( *S. Giorgio su Legnano, Varese, Italy*)的 *ICMA170* 双螺杆设备挤出。挤出温度为 250℃。

将熔融物由挤出冲模的出口转移到带有三个用约 4℃的水冷却的冷却辊的压延机上。

由此得到具有如下尺寸的扁平板:720×1000×2.5mm。

将上述板插入包含 4 个长度各为 1.4m 的区域的连续中试系统中。

在第一区域中,用热空气将板加热至约 85—90℃,使其可变

形,加热空气的温度约为 125℃。

在第二区域中,使板起皱成 177×51mm 的尺寸,同时用热空气使其温度维持在约 85—90℃。

在第三区域中通过加热到约 250℃的空气流使波纹板上表面折皱约 4 分钟,同时用室温下的空气流(约 15—25℃)使其下表面折皱。

在第四区域中,用室温下的空气流(约 15—25℃)冷却板。

在 0,1,2 和 2.5mm 的高度上从得到的异型板上取得约 0.1mm 厚的碎片,这种制取过程通过缓慢铣削而完成,以避免温度的微小升高。

用 Mettler T A 4000 仪器对试样进行差热分析,测定其结晶程度。

结果表明上表面的结晶程度比下表面大得多,而中间层的结晶度沿异型板的厚度方向由上表面向下表面递减。

## 实施例 2

共混物组成:

80%(重量)再循环 PET(薄片形式,通过切割矿泉水瓶得到),

8%(重量)Paraloid EXL 3300,和

12%(重量)碳酸钙。

程序如实施例 1 所述,不同的是:

—板厚 3mm;

—在中试系统的第三区域中,传输到波纹板上表面的空气的温度为 300℃,加热时间约 1.5 分钟;

—在中试系统的第三区域中,传输到下表面的空气的温度为 125℃;和

—在中试系统的第四区域中,冷却空气的温度约为 20℃。

以这种方法得到的板的性能示于表 1。

### 实施例 3

共混物组成:

79%(重量)再循环 PET(薄片形式,通过切割矿泉水瓶得到),

3%(重量)Lotader<sup>TM</sup>,

3%(重量)Lotryl<sup>TM</sup>,和

15%(重量)碳酸钙。

程序如实施例 1 所述,不同的是:

—板厚 3mm;

—在中试系统的第三区域中,传输到波纹板上表面的空气的温度为 300℃,加热时间约 1.5 分钟;

—在中试系统的第三区域中,传输到下表面的空气的温度为 125℃;和

—在中试系统的第四区域中,冷却空气的温度约为 23℃。

以这种方法得到的板的性能示于表 1。

对照实施例 1

共混物组成：

80%(重量)再循环 *PET*(薄片形式,通过切割矿泉水瓶得到),

和

20%(重量)碳酸钙。

程序如实施例 1 所述,不同的是:

—板厚 3mm;

—在中试系统的第三区域中,传输到波纹板上表面的空气的温度为 300℃;

—在中试系统的第三区域中,传输到下表面的空气的温度为 90℃;和

—在中试系统的第四区域中,冷却空气的温度约为 20℃。

以这种方法得到的板的性能示于表 1。

对照实施例 2

按实施例 2 所述加工实施例 2 的组合物,不同的是传输到波纹板上表面和下表面的空气温度均为 300℃。

以这种方法得到的板的性能示于表 1。

对照实施例 3

按实施例 2 所述加工实施例 2 的组合物,不同的是传输到波纹板上表面和下表面的空气的温度均为 150℃。

以这种方法得到的板的性能示于表 1。

表 1

| 扁平板 |    |       |       |       |    |    |       |       |       | 波纹板 |    |    |    |    |
|-----|----|-------|-------|-------|----|----|-------|-------|-------|-----|----|----|----|----|
| 实施例 | U1 | S1    | M1    | I1    | U2 | W  | S2    | M2    | I2    | DS  | DS | DS | DS | 硬度 |
| 号   |    |       |       |       |    |    |       |       |       |     |    |    |    |    |
| 2   | 15 | 1.450 | 1.427 | 1.413 | 15 | 51 | 1.470 | 1.453 | 1.444 | 30  | 30 | 30 | 30 | 19 |
| 3   | 15 | 1.465 | 1.452 | 1.448 | 15 | 51 | 1.476 | 1.458 | 1.452 | 35  | 35 | 35 | 35 | 16 |
| 对照  |    |       |       |       |    |    |       |       |       |     |    |    |    |    |
| 实施例 |    |       |       |       |    |    |       |       |       |     |    |    |    |    |
| 1   | 10 |       |       |       | 5  | 30 |       |       |       | 42  | 42 | 42 | 42 |    |
| 2   | 15 | 1.450 | 1.427 | 1.413 | 5  | 51 |       |       |       | 33  | 33 | 33 | 33 | 31 |
| 3   | 15 | 1.450 | 1.427 | 1.413 | 15 | 10 |       |       |       | 22  | 22 | 22 | 22 | 16 |

上表中的符号具有如下含义：

*U1* 和 *U2* 分别代表通过根据 *ASTM D 648* 的落球试验测得的扁平板和波纹板的冲击强度(以焦耳表示)。

*S1* 和 *S2* 分别代表由 23℃ 下的流体静力学标准测得的扁平板和波纹板的上层密度。

*M1* 和 *M2* 分别代表由 23℃ 下的流体静力学标准测得的扁平板和波纹板的中间层密度。

*I1* 和 *I2* 分别代表由 23℃ 下的流体静力学标准测得的扁平板和波纹板的下层密度。

*W* 代表在 70℃ 加热 24 小时得到的波纹板的波纹高度(毫米)。

*DS* 和 *DI* 分别代表波纹板的上层和下层的硬度(以  $\text{kg/mm}^2$  表示)，通过测定直径 4mm 的钢球在 40kg 载荷下产生的印迹的面积而测得(*Brinell* 试验)。

正如从上表 1 可以看出,本发明的板(实施例 2 和实施例 3)在起皱前后均具有冲击强度(*U1* 和 *U2*)。此外,即使在 70℃ 加热 24 小时它也能维持其形状(*W*)。进一步的试验表明即使在 85℃ 加热 24 小时它也不会变形。

对照实施例 1 的板表明尽管通过差 热处理,但不加橡胶会使板过脆(*U1* 和 *U2*)。此外,对照实施例 1 的板不能维持其形状。

在对照实施例 2 和 3 中,板的组成包含橡胶,但波纹板未经差热处理。

在扁平状态下,对照实施例 2 和对照实施例 3 的板均具有良好的冲击强度( $U_1$ )。

在对照实施例 2 中,用  $300^{\circ}\text{C}$  的空气加热波纹板的上下两边约 1.5 分钟使冲击强度( $U_2$ )显著降低。

然而,用  $150^{\circ}\text{C}$  的空气加热上下两边约 1.5 分钟(对照实施例 3)对波纹板的冲击强度( $U_2$ )没有不利影响,但该板在  $70^{\circ}\text{C}$  加热 24 小时后不能维持其形状,发生溃陷( $W$ )。