

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B29B 9/06 (2006.01)

B29B 9/16 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910128060.0

[43] 公开日 2009 年 9 月 2 日

[11] 公开号 CN 101518927A

[22] 申请日 2004.8.24

[21] 申请号 200910128060.0

分案原申请号 200480026705.5

[30] 优先权

[32] 2003.9.18 [33] US [31] 10/665664

[71] 申请人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 M·T·杰尼根 M·P·厄卡特

L·D·萨米蒂尔 C·L·韦尔斯

L·C·文德斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 韦欣华

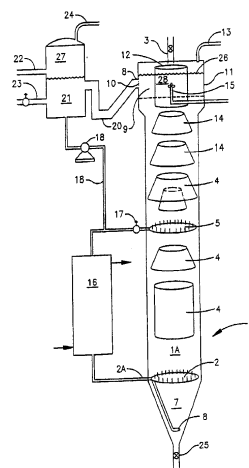
权利要求书 1 页 说明书 35 页 附图 32 页

[54] 发明名称

聚酯粒料在液体中的热结晶

[57] 摘要

由如下操作热结晶聚酯聚合物的方法：将粒料引入液体介质区中温度为至少 140℃ 的液体介质中，并在或大于液体介质的蒸气压下结晶浸没的粒料而不增中粒料的分子量，并且同时至少一部分粒料上的压力等于或大于液体介质的蒸气压，将至少一部分所述粒料与至少一部分液体介质彼此分离。结晶所需地在液体介质区中进行而没有机械诱导的搅拌。非必要地，粒料由流体下造粒机形成。也提供通过导引在液体介质中的固体粒料流通过长径比 L/D 为至少 50:1 的管子而在管子中热结晶固体粒料的方法，其中在管子中在大于聚酯聚合物 T_g 的液体介质温度下结晶固体粒料。



1. 一种在管子中热结晶固体粒料的方法，包括导引在液体介质中的固体粒料流通过长径比 L/D 为至少 15:1 的管子，其中在管子中在大于聚酯聚合物 T_g 的液体介质温度下结晶固体粒料。

2. 权利要求 1 的方法，其中在所述管子中在超过液体介质沸点的液体介质温度下在 1 个大气压下结晶粒料。

3. 权利要求 1 的方法，其中在所述管子中在至少 140℃ 的液体介质温度下结晶粒料。

4. 权利要求 1 的方法，其中在所述管子中的粒料和液体介质处于等于或大于液体介质蒸气压的压力下。

5. 权利要求 1 的方法，进一步包括将结晶度不大于 15% 的聚酯粒料引入所述管子。

6. 权利要求 5 的方法，包括将结晶度不大于 10% 的固体粒料引入所述管子。

7. 权利要求 1 的方法，其中管子的长径比 L/D 为至少 25:1，在所述管子中在至少 140℃ 的液体介质温度下结晶粒料，在所述管子中的粒料和液体介质处于等于或大于液体介质蒸气压的压力下，和粒料。

8. 权利要求 7 的方法，包括将结晶度不大于 15% 的固体粒料引入所述管子。

9. 权利要求 8 的方法，包括在所述管子中结晶所述固体粒料到至少 30% 的结晶度。

10. 权利要求 1 的方法，包括将结晶度为 15% 或更小的固体聚酯粒料引入所述管子并且在所述管子中在 10 分钟或更少时间内结晶所述粒料到至少 30% 的结晶度。

11. 权利要求 10 的方法，包括在 4 分钟或更少时间内进行所述结晶。

12. 权利要求 1 的方法，其中管子没有机械旋转桨、管内混合器、堰或挡板。

13. 权利要求 1 的方法，其中液体介质的流动与粒料流动的方向相同。

聚酯粒料在液体中的热结晶

本申请是以下申请的分案申请：申请日 2004 年 8 月 24 日,申请号 200480026705.5, 发明名称“聚酯粒料在液体中的热结晶”。

1. 发明领域

本发明涉及聚酯粒料的结晶, 并且更具体地涉及聚酯粒料在液体介质中的结晶。

2. 发明背景

通常将聚酯(或共聚酯)粒料以半结晶形式提供到转化器。由于半结晶粒料可以在较高温度下干燥而不附聚, 转化器需要加工半结晶粒料而不是无定形粒料。在就要挤出熔体以制备瓶子预成型品之前干燥粒料是必须的以防止挤出机内部熔体的水解降解和特性粘数(It. V.)的损失。然而, 在或大于 PET 的 T_g 下干燥无定形聚酯粒料而不首先结晶粒料会引起粒料在较高温度(140°C-180°C)下在干燥器中附聚。由于粒料变得足够热以在挤出区中结晶, 将无定形粒料向挤出机进料会起螺杆被缠绕。

从粒料制造方面, 典型的工业方法包括通过熔体相聚合直到约 0.5-0.70 的 It. V. 形成聚酯聚合物, 挤出熔体成料条, 骤冷料条, 切割冷却的聚合物料条成固体无定形粒料, 加热固体粒料到它们的 T_g 以上和然后结晶(由于要结晶的粒料在它们 T_g 以下的温度下开始, 因此也称为从玻璃态结晶), 和然后在固态加热粒料到甚至更高的温度同时在氮气吹扫(或真空)下以继续增加分子量或 It. V. (即固态处理)。固态处理工艺足够热地进行以使得必须首先结晶粒料以防止在固态处理温度下附聚。因此, 结晶是必须的以避免在挤出熔体成瓶子预成型品之前在固态处理期间和在干燥步骤期间粒料的附聚。

典型的熔体相聚酯反应器仅生产无定形粒料。为使这些粒料结晶, 通常将它们在结晶容器中加热到高温同时使用桨或其它机械旋转混合装置恒定搅拌以防止在结晶容器中的粘连或结块。结晶器不过是带有一系列桨或搅拌器叶片以保持搅拌粒料的受热容器(例如 Hosokawa Bepex 水平桨式干燥器)。旋转混合装置的缺点是要求另外的能量进行机械旋转运动, 并且要求防止粒料粘连的旋转机械搅拌也可引起对粒料的破碎

和其它损害，导致产生粉尘或结晶器和产物中存在“细粒”。

或者，结晶器可以由如下操作组成：注射热气体进入称作热流化床的大多数包含已经结晶的粒料的容器，它防止被喂入容器的无定形粒料彼此粘连(例如 Buhler 预结晶器)。通过采用热气体，如蒸汽、空气或氮气作为加热介质，这种工业方法采用“热”结晶技术。在热流化床中的停留时间是至多六小时。这些方法也具有缺点在于要求大量气体，要求大的鼓风机和使工艺成为能量密集的。

这些结晶方法的每一种是相当缓慢和能量密集的。结晶过程可长达六小时，在一些情况下要求能量以转动机械旋转混合装置，并且具有加工热气体或油的高能量要求。在所有的情况下，常规结晶技术要求使用大容器以容纳大量粒料和在合理的停留时间内结晶。此外，向典型的结晶容器中加入适于固态处理成为更高 It. V. 粒料的低 It. V. 粒料，更高 It. V. 粒料是用于制备合适的瓶子所要求的。需要采用能量更有效的方式或采用更低成本的设备或两者结晶聚酯粒料。例如，需要降低粒料在结晶器中的停留时间，或提供避免能量要求和机械旋转混合装置的细粒产生的方法，或降低设备成本或简化设备设计，或它甚至可完全避免固态处理步骤，同时向转化器提供高温结晶的粒料以使转化器能够在常规温度下(典型地在 140°C - 180°C 下)在典型的停留时间(约 0.75-6 小时)下干燥粒料。获得任何一种这些优点是所希望的。

3. 发明概述

现在提供一种热结晶聚酯聚合物的方法，该方法包括：

a2) 向结晶容器中的液体介质区中温度为至少 140°C 的液体介质中引入固体无定形粒料，和在等于或大于液体介质蒸汽压的所述区中的压力下在液体介质温度结晶液体介质中的所述固体无定形粒料而不增加粒料的分子量；和

b) 在至少一部分粒料上的压力等于或大于液体介质的蒸汽压时，将至少一部分该粒料与至少一部分液体介质彼此分离。

在本发明的另一个实施方案中，以上结晶在液体介质区中进行而没有机械诱导的搅拌。

在另一个实施方案中，提供一种热结晶聚酯聚合物的方法，该方法包括：

a1) 形成固体无定形粒料，包括采用造粒机进行流体下造粒，和

a2) 向结晶容器中的液体介质区中温度为至少 140°C 的液体介质中引入固体无定形粒料, 和在或大于液体介质蒸气压的压力下在液体介质温度下结晶液体介质中的该固体无定形粒料而不增加粒料的分子量。

也提供一种从粒料制备预成型品的方法, 该方法包括:

c) 在干燥区中在至少 140°C 的区温度下, 干燥 It. V. 为 0.7-1.15 的非固态的 PET 粒料;

d) 将干燥的粒料引入挤出区以形成熔融的 PET 聚合物; 和

e) 从挤出的熔融 PET 聚合物形成模塑部件如瓶子预成型品。

此外, 现在也提供一种在管子中热结晶固体粒料的方法, 该方法包括导引在液体介质中的固体粒料流通过长径比 L/D 为至少 15:1 的管子, 其中在管子中在高于聚酯聚合物 T_g 的液体介质温度下结晶固体粒料。

在这些方法的每一种中, 实现至少一个或多个如下优点: 结晶快速进行, 机械旋转混合器不是必须的, 由于在热流体下对粒料的高传热速率该方法能量是有效的, 降低设备成本和/或简化设计, 如需要可以避免固态处理, 和/或向转化器提供高 It. V. 结晶的粒料以在常规温度下干燥而没有附聚。

4. 附图简述

图 1 是说明显示在以分钟给出的周期性间隔下在约 100°C 下从水取出的每个样品中结晶度的 DSC 扫描结果的图表。

图 2 是在水中在约 100°C 下结晶的粒料的高熔点随时间变化的图表。

图 3 是在水中在约 100°C 下粒料的 Ih. V. 损失随时间变化的图表。

图 4 是通过在 140°C 下在水中结晶粒料达到的结晶度随时间变化的图表。

图 5 是显示在 140°C 下在水中结晶的粒料的低峰值熔体温度随时间变化的图表。

图 6 是显示在 140°C 下在水中结晶的粒料的 Ih. V. 损失随时间变化的图表。

图 7 是通过在 150°C 下在水中结晶粒料达到的结晶度随时间变化的图表。

图 8 是显示在 150°C 下在水中结晶的粒料的低峰值熔体温度随时间变化的图表。

图 9 是显示在 150℃ 下在水中结晶的粒料的 Ih. V. 损失随时间变化的图表。

图 10 是通过在 150℃ 下在水中结晶粒料达到的结晶度随时间变化的图表。

图 11 是显示由在 150℃ 下在水中结晶的粒料的 wt. % 密度表示的结晶度随时间变化的图表。

图 12 显示在水中在 150℃ 下结晶的粒料由 DSC 技术测定的 % 结晶度对由密度技术测定的 % 结晶度随时间的变化。

图 13 是显示当 % 结晶度增加时用于计算结晶度的密度方法和 DSC 方法之间差异如何降低的图表。

图 14 是显示结晶 2-4 分钟的粒料展示约 161-174.5℃ 由 DSC 测定的初始熔融温度的图表。

图 15 是显示在 150℃ 下在水中结晶对粒料 Ih. V 的影响随时间变化的图表。

图 16 是显示在 150℃ 下在水中结晶对粒料 Ih. V 的影响随时间变化的图表。

图 17 是显示对于在 180℃ 下在水中结晶的粒料对粒料结晶的影响随时间变化的图表。

图 18 是显示在水中在 180℃ 下结晶的粒料的低熔体温度随时间变化的图表。

图 19 是显示对于在水中在 180℃ 下结晶的粒料估算的 Ih. V. 损失在 15 min. 间隔内线性拟合的图表。

图 20 是显示对于在 150℃ 下在 TEG 中结晶的粒料对粒料结晶的影响随时间变化的图表。

图 21 是显示在 TEG 中在 150℃ 下结晶的粒料的低熔体温度随时间变化的图表。

图 22 是显示对于在 TEG 中在 150℃ 下结晶的粒料估算的 Ih. V. 损失在 15 min. 间隔内线性拟合的图表。

图 23 是显示对于在 160℃ 下在 TEG 中结晶的粒料对粒料结晶的影响随时间变化的图表。

图 24 是显示在 TEG 中在 160℃ 下结晶的粒料的低熔体温度随时间变化的图表。

图 25 是显示对于在 TEG 中在 160℃ 下结晶的粒料估算的 Ih. V. 损失在 15 min. 间隔内线性拟合的图表。

图 26 是显示对于在 170℃ 下在 TEG 中结晶的粒料对粒料结晶的影响随时间变化的图表。

图 27 是显示在 TEG 中在 170℃ 下结晶的粒料的低熔体温度随时间变化的图表。

图 28 是显示对于在 TEG 中在 170℃ 下结晶的粒料估算的 Ih. V. 损失在 15 min. 间隔内线性拟合的图表。

图 29 是显示对于在 180℃ 下在 TEG 中结晶的粒料对粒料结晶的影响随时间变化的图表。

图 30 是显示在 TEG 中在 180℃ 下结晶的粒料的低熔体温度随时间变化的图表。

图 31 是显示对于在 TEG 中在 180℃ 下结晶的粒料估算的 Ih. V. 损失在 15 min. 间隔内线性拟合的图表。

图 32 是结晶容器和相关设备及容器的工艺流程图。

5. 发明详述

通过参考以下本发明的详细描述可以更容易地理解本发明，该详细描述包括在此提及的附图和其中提供的实施例。应该理解，由于加工塑料制品的具体方法和/或工艺条件自身当然可变化，所以本发明不限于所描述的具体方法和条件。

也必须注意的是，如用于说明书和所附权利要求的那样，单数形式包括复数对象，除非上下文清楚地另外指示。例如，提及加工热塑性“预成型品”、“制品”、“容器”或“瓶子”拟包括多个热塑性预成型品、制品、容器或瓶子的加工。除所述的一种以外，提及包含一种成分或一种聚合物的组合物拟分别包括其它成分或其它聚合物。

在此范围可以表达为从“约”或“大约”一个特定值和/或到“约”或“大约”另一个特定值。当表达这样的范围时，另一个实施方案包括从一个特定值和/或到其它特定值。

“包括”或“包含”表示至少所述的化合物、元素、粒子或方法步骤等必须在组合物或制品或方法中存在，但不排除其它化合物、材料、粒子、方法步骤等的存在，即使其它的这种化合物、材料、粒子方法步骤等具有与所述的相同的功能。

也应理解的是,一个或多个方法步骤不排除另外方法步骤的存在或在清楚地确定的那些步骤之间插入方法步骤。

在整个说明书中描述的特性粘数值以 dL/g 单位列出,如由在 25℃ 下在 60/40 wt/wt 苯酚/四氯乙烷中测量的比浓对数粘度,根据在以下对比例 1 之前的实施例部分中说明的计算而计算。

本发明的“聚酯聚合物”是分别包含数量为至少 60 mol% 的对苯二甲酸亚烷基酯单元或萘二甲酸亚烷基酯单元的任何热塑性聚酯聚合物,基于聚合物中单元的总摩尔数。热塑性聚合物可区别于液晶聚合物在于热塑性聚合物在液相(熔体相)中时不具有有序结构。聚酯聚合物可非必要地以自身分离。聚酯组合物的形式不受限制,并包括制造工艺中的熔体或在聚合之后采用熔融状态,如可见于注塑机,和采用液体、粒料、预成型品和/或瓶子的形式。

聚酯粒料、聚对苯二甲酸亚烷基酯(PAT)粒料、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)粒料、聚萘二甲酸亚烷基酯(PAN)粒料或聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)粒料是能够以自身分离的离散聚酯聚合物粒子。粒料的形状不受限制,并且典型地为规则或不规则形状的离散粒子而没有对它们尺寸的限制,包括薄片、星形物、球、常规粒料、切碎纤维和通过切割叶片形成的任何其它形状,但可以与片、膜或连续纤维区别。

在一个实施方案中,提供一种热结晶聚酯聚合物的方法,该方法包括:

a2) 向结晶容器中的液体介质区中温度为至少 140℃ 的液体介质中引入固体无定形粒料,和在或大于液体介质蒸气压的压力下在液体介质温度下结晶液体介质中的该固体无定形粒料而不增加粒料的分子量;和

b) 在至少一部分粒料上的压力等于或大于液体介质的蒸气压时,将至少一部分该粒料与至少一部分液体介质彼此分离。

不限制用于制备聚酯聚合物的任何技术。典型地,通过在熔体相中缩聚聚酯制备聚酯聚合物。合适聚酯聚合物的例子包括聚对苯二甲酸亚烷基酯均聚物和用 40 mol%, 优选小于 15 mol%, 最优选小于 10 mol% 的链断裂单体改性的共聚物(为简短起见统称为“PAT”)及聚萘二甲酸亚烷基酯均聚物和用小于 40 mol%, 优选小于 15 mol%, 最优选小于 10 mol% 的链断裂单体改性的共聚物(在此统称为“PAN”),以及 PAT 和 PAN 的共混物。优选的聚酯聚合物是聚对苯二甲酸亚烷基酯,并最优选是聚

对苯二甲酸乙二醇酯。

优选聚酯聚合物包含至少 60 mol% 亚乙基单元和至少 60 mol% 对苯二甲酸酯单元单元，或每种分别至少 85 mol%，或至少 90 mol%，且最优选至少 92 mol%，基于聚酯聚合物。因此，聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物可包括对苯二甲酸乙二醇酯单元和衍生自亚烷基二醇或芳基二醇与脂族或芳基二羧酸的其它单元的共聚酯。

PET 聚合物是通过使基于所有芳族羧酸及其酯的重量数量为至少 60 mol% 的对苯二甲酸或对苯二甲酸 C_1 - C_4 二烷基酯如对苯二甲酸二甲酯与基于所有二元醇摩尔数数量为至少 60 mol% 的乙二醇反应获得的聚合物。也优选二酸组分是对苯二甲酸而二元醇组分是乙二醇。所有二酸组分的摩尔百分比合计 100 mol%，并且所有二元醇组分的摩尔百分比合计 100 mol%。

聚酯粒料组合物可包括聚对苯二甲酸亚烷基酯以及其它热塑性聚合物如聚碳酸酯 (PC) 和聚酰胺的混合物。优选聚酯组合物应当包括主要的聚对苯二甲酸亚烷基酯聚合物或 PEN 聚合物，更优选数量为至少 80 wt. %，最优选至少 95 wt. %，基于所有热塑性聚合物的重量 (排除填料、化合物、无机化合物或粒子、纤维、冲击改进剂或可形成间断相的其它聚合物)。

除衍生自对苯二甲酸的单元以外，本聚酯的酸组分可以用衍生自一种或多种另外二羧酸，如链断裂二羧酸的单元改性。这种另外的二羧酸包括优选具有 8-14 个碳原子的芳族二羧酸、优选具有 4-12 个碳原子的脂族二羧酸或优选具有 8-12 个碳原子的环脂族二羧酸。用于改性酸组分的二羧酸单元的例子是来自如下物质的单元：邻苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、环己烷二甲酸、环己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二甲酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等，最优选是间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸和环己烷二甲酸。应当理解这些酸对应的酸酐、酯和酰氯的使用包括在术语“二羧酸”中。也可以是单官能、三官能和更高级的羧酸以改进聚酯。

除衍生自乙二醇的单元以外，本聚酯的二元醇组分可以用衍生自另外二元醇和链断裂二元醇的单元改进，包括优选具有 6-20 个碳原子的环脂族二元醇和优选具有 3-20 个碳原子的脂族二元醇。这种二元醇的例子包括二甘醇、三甘醇、1,4-环己烷二甲醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷

-1,4-二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇; 3-甲基戊二醇-(2,4)、2-甲基戊二醇-(1,4)、2,2,4-三甲基戊烷-二醇-(1,3)、2,5-乙基己二醇-(1,3)、2,2-二乙基丙烷-二醇-(1,3)、己二醇-(1,3)、1,4-二-(羟基乙氧基)-苯、2,2-双-(4-羟基环己基)-丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基-环丁烷、2,2-双-(3-羟基乙氧基苯基)-丙烷、和 2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷。典型地, 聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物通过使二醇与作为游离酸或它的二甲基酯的二羧酸反应生产酯单体, 然后将它缩聚生产聚酯而制备。

本发明的聚酯组合物可以由足以进行酯化和缩聚的本领域中已知的聚合方法制备。聚酯熔体相制造方法包括二羧酸与二元醇, 非必要地在酯化催化剂存在下, 在酯化区中直接缩合, 随后在预聚物和后处理区中在缩聚催化剂存在下缩聚; 或通常在酯交换催化剂存在下在酯交换区中酯交换, 随后在缩聚催化剂存在下预聚和后处理, 并且每种可非必要地根据已知的方法进行固态处理。

为进一步说明, 将一种或多种二羧酸, 优选芳族二羧酸, 或形成其衍生物的酯, 和一种或多种二元醇的混合物连续加入到在约 200°C-300°C, 典型地 240°C-290°C 的温度和约 1 psig 直到约 70 psig 的压力下操作的酯化反应器中。反应物的停留时间典型地为约 1-5 小时。通常, 使二羧酸与二元醇在高压力和约 240°C-约 270°C 的温度下直接酯化。继续酯化反应直到达到至少 60% 的酯化程度, 但更典型地直到达到至少 85% 的酯化程度以制备所需的单体。酯化单体反应典型地在直接酯化工艺中不经催化并且在酯交换工艺中被催化。可以将缩聚催化剂可非必要地在酯化区中与酯化/酯交换催化剂一起加入。可以使用的典型酯交换催化剂包括单独或非必要地与乙酸或苯甲酸锌、锰或镁结合使用的醇钛盐、二月桂酸二丁锡和/或本领域技术人员公知的其它这种催化剂材料。含磷化合物和钴化合物也可以在酯化区中存在。在酯化区中形成的所得产物包括对苯二甲酸二(2-羟乙基)酯(BHET)单体、低分子量低聚物、DEG 和作为缩合副产物的水以及由催化剂和其它化合物如着色剂或含磷化合物的反应形成的其它痕量杂质。BHET 和低聚物质的相对数量依赖于如下情况而变化: 所述方法是否是直接酯化方法, 在该情况下低聚物质的数量是显著的和甚至作为主要物质存在, 或酯交换方法, 在该情况下 BHET 的相对数量相对于低聚物质占优势。当酯化反应进行时除去水以提

供有利的平衡条件。若有的话，酯化区典型地连续在一系列的一个或多个反应器中产生单体和低聚物混合物。或者，单体和低聚物混合物可以在一个或多个间歇反应器中产生。然而，应该理解，在制备 PEN 的方法中，反应混合物包含的单体物质是萘二甲酸二(2-羟乙基)酯和它的对应低聚物。一旦制备酯单体到所需的酯化程度，则将它从酯化区中的酯化反应器输送到由预聚物区和后处理区构成的缩聚区。缩聚反应在熔体相中在预聚区中引发和继续并在熔体相中在后处理区中后处理，其后将熔体固化成屑片、粒料或任何其它形状形式的前体固体。

每个区可包括一系列的一个或多个在不同条件下操作的独特反应容器，或可以使用在单一反应器中在不同条件下操作的一个或多个子阶段将区结合成一个反应容器。即，预聚物阶段可涉及使用连续操作的一个或多个反应器，一个或多个间歇反应器，或甚至在单一反应器容器中进行的一个或多个反应步骤或子阶段。在一些反应器设计中，就反应时间而言预聚区代表缩聚的前一半，而后处理区代表缩聚的后一半。尽管其它反应器设计可调节在预聚区到后处理区之间的停留时间在约 2:1 比例，但在预聚区和后处理区之间许多设计的共同区别在于后面的区域通常在比预聚区中操作条件更高的温度和/或更低的压力下操作。通常，预聚和后处理区的每一个包括一个或一系列一个以上反应容器，并且预聚和后处理反应器以序列排序作为聚酯聚合物连续制造工艺的一部分。

在工业中也称为低聚合釜的预聚区中，在催化剂存在下通过缩聚聚合低分子量单体和低聚物以形成聚对苯二甲酸乙二醇酯聚酯(或 PEN 聚酯)。如果在酯化阶段中不加入缩聚催化剂，则将催化剂在此阶段加入以催化单体和低分子量低聚物之间的反应以形成预聚物并分出作为副产物的二元醇。如果将缩聚催化剂加入酯化区，则将它典型地与二元醇共混并加入到酯化反应器中。其它化合物如含磷化合物、钴化合物和着色剂也可以在预聚区或酯化区中加入。然而，这些化合物可以在后处理区代替在预聚区和酯化区中加入，或除预聚区和酯化区以外在后处理区中加入这些化合物。在典型的 DMT 基方法中，本领域技术人员认识到其它催化剂材料以及加入催化剂材料和其它成分的点根据典型的直接酯化工艺变化。

典型的缩聚催化剂包括数量为 0.1-500 ppm 的 Sb、Ti、Ge、Zn 和 Sn 的化合物，基于获得的聚酯聚合物重量。加入酯化区或预聚区的通常

聚合催化剂是锑基聚合催化剂。合适的锑基催化剂包括本领域认识到的锑(III)和锑(V)化合物,并且特别是可溶于二元醇的锑(III)和锑(V)化合物,且最通常使用锑(III)。其它合适的化合物包括在反应之前与二元醇反应,但不必须溶于二元醇的那些锑化合物,这种化合物的例子包括氧化锑(III)。合适锑催化剂的具体例子包括氧化锑(III)和乙酸锑(III)、羟乙酸锑(III)、乙二醇化锑(III)及其混合物,优选是氧化锑(III)。加入的锑催化剂的优选数量有效提供占所得聚酯重量约 75-约 400 ppm 的锑水平。

此预聚物缩聚阶段通常采用一系列的一个或多个容器并在约 250℃-305℃ 的温度下操作约五分钟到四小时。在此阶段期间,单体和低聚物的 It. V. 增加直到约不大于 0.45。使用 5-70 托的施加真空将二元醇副产物从预聚物熔体中除去以驱动反应到完全。在此方面,有时搅拌聚合物熔体以促进二元醇从聚合物熔体的逸出。当将聚合物熔体加入连续容器时,聚合物熔体的分子量增加并因此特性粘数增加。通常降低每个容器的压力以允许在每个连续容器中或在容器中每个连续区域中更大的聚合度。然而,为促进二醇、水、醇、醛和其它反应产物的脱除,反应器典型地在真空下运行或用惰性气体吹扫。惰性气体是在反应条件下不引起不希望的反应或产物特性的任何气体。合适的气体包括但不限于氩气、氦气和氮气。

一旦获得不大于 0.45 的 It. V., 则将预聚物从预聚物区送到后处理区,其中缩聚的后一半通常但不必须地在一个或多个后处理容器中持续,升高到比在预聚区存在的较高温度,到 270℃-305℃ 的数值直到将熔体的 It. V. 从预聚区中熔体的 It. V. (典型地 0.30 但通常不大于 0.45) 增加到约 0.50-约 1.1 dL/g 的 It. V. 通常在工业中称作“高聚合釜”、“后处理器”或“缩聚器”的最终容器在比用于预聚区低的压力,如约 0.2-4.0 托的压力下操作。尽管后处理区典型地涉及与预聚物区相同的基本化学,但分子尺寸变化,并因此粘度变化的事实意味着反应条件也变化。然而,如同预聚物反应器,每个后处理容器在真空或惰性气体下操作,并典型地搅拌每一个以促进乙二醇的脱除。

一旦在后处理器中获得所需的 It. V., 则通常将熔体 a1) 加工以将熔融的 PET 转化成无定形固体粒料。不限制用于制备粒料的技术。来自熔体相的合适 It. V. 可以为 0.5 dL/g-1.15 dL/g。然而,该方法的一个

优点在于可以避免固态处理步骤。固态处理通常用于在固态增加粒料的分子量(和 It.V)通常至少 0.05 It.V. 单位, 和更典型地 0.1-0.5 It.V. 单位。因此, 为避免固态处理步骤, 可以在无定形粒料上测量的来自熔体相的优选 It.V. 是至少 0.7 dL/g, 或 0.75 dL/g, 和直到约 1.2 dL/g, 或 1.15 dL/g。本发明的此特征在第二和第三实施方案中反映。

不限制在熔体相反应器中转化熔融聚合物成粒料的方法和设备, 并且用于制备粒料的任何常规系统适于本发明实践。例如, 将聚酯聚合物熔体的料条至少表面冷却到聚合物的 T_g 以下以形成冷却的聚酯聚合物, 随后将冷却的聚酯聚合物造粒以形成固体无定形粒料。或者, 可以将熔融的聚合物通过模头挤出和在聚酯聚合物冷却到它的 T_g 以下之前立即切割成粒料。

在典型的造粒方法中, 将熔体相反应器的后处理器区段中的无定形熔融聚合物送到造粒区, 在其中将它非必要地过滤, 随后通过模头挤出熔体成所需的形式并切碎或成形为粒料。将聚酯聚合物非必要地过滤以除去指定尺寸以上的微粒。可以使用任何常规热或冷造粒或切方粒方法和设备, 包括但不限于切方粒、拉条造粒和拉条(强制输送)造粒、制锭机、水环造粒机、热面造粒机、水下造粒机和离心造粒机。为参考, 参见 Modern Plastics Encyclopedia/89, McGraw-Hill, 1988 年 10 月, 352 页。

在一种方法中, 将聚合物通过线材模头或其它合适的模头挤出, 无论是单一长丝或如更传统地进行的那样为多个长丝。采用多个长丝, 有益地将它们以平行非接触方式通过辊和水浴使用标准线材分离设备引导。可以使用齿轮泵将聚合物熔体反应器通过模头进料。也可以使用标准单或双螺杆挤出机挤出聚酯。在挤出成料条或任何其它所需的形状之后, 将聚合物在造粒之前至少表面冷却到聚合物的 T_g 以下。这可以通过采用水喷淋聚合物料条或其它形状物, 或在水槽中浸入挤出物, 或使冷却空气流在挤出物的表面上通过, 或在模头板之中或在模头板之上冷却, 该模头板至少部分在冷却液体以下或与冷却液体接触, 在每种情况下促进至少在聚合物料条或其它形状物表面上的冷却, 如果不是贯穿聚合物挤出物的厚度。

将聚酯聚合物挤出物在它的表面上冷却到至少聚合物的 T_g 以下, 它足以允许料条或其它形状物造粒同时使堵塞或发粘最小化。在造粒之前

条表面的温度可以由造粒机/切粒机确定到聚合物的 T_g 以下或以上。如果料条或其它形状物太热和表面温度显著超过聚合物的 T_g ，造粒机/切粒机齿轮和叶片将被聚合物的粘性本体堵塞，而不生产切碎的粒料。由于表面冷却为料条提供足够的刚度以防止切碎机/切粒机堵塞，所以不必在整个挤出物厚度内将料条或形状物冷却到聚合物的 T_g 以下。冷却速率不受限制，但需要快速冷却熔体以增加线速度。由于它们通常用于现有的聚合物生产线，对于许多高分子量聚酯水喷淋柜是优选的方法。然而，这可能对于所有的聚酯生产线不是优选的。由于 PET 聚酯的 T_g 是约 $80^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ ，因此在此方法中优选在造粒之前将熔融的 PET 聚合物冷却到 80°C 以下，和更优选在造粒之前 75°C 以下的表面温度。一旦冷却到至少在它的表面 T_g 以下，将聚酯聚合物造粒以形成固体无定形粒料。

在另一种供选择的方法中，可以将熔融的聚合物通过模头挤出和在聚酯聚合物在它的 T_g 以下冷却之前立即切割成粒料。可以通过水下造粒避免堵塞造粒机切刀和齿轮。水下造粒机将冷却系统与切粒系统结合成一个系统。在水下切粒的典型方法中，将熔融的聚合物或熔体流从齿轮泵或挤出机通过具有多个直径通常为约 0.05-0.15 英寸的孔口的模头板泵送到切粒机。通常，将热高温传热液体通过模头槽循环以加热模头板和促进聚合物通过模头板的流动。电或其它加热机构也是可能的。当物流离开孔口时，与模头板齐平的可旋转切刀切断单个物流成粒料。提供水外壳，其中将水对着其中切割熔融的聚酯聚合物的模头板面循环。典型地温度为 25°C - 100°C 的循环水进入水外壳并与模头板面接触以冷却粒料。当熔融的聚酯聚合物在成形为粒料的点离开模头时，循环水接触熔融的聚酯聚合物以防止产生粘性本体，该本体可堵塞造粒机切粒机和齿轮。由于粒料是当将熔融的聚合物通过孔口挤出并由切刀剪切时通过旋转切刀形成的，所以粒料或仍然熔融的聚合物球粒和水作为浆料离开。

优选整个切粒机构和熔融的聚酯聚合物在水下位于将聚合物造粒的点。通过水下造粒，熔融的聚合物在离开模头时在造粒点与水连续接触，并随后从切粒机构由循环水流带走。在结晶或脱水之前，如果将聚合物从造粒机作为熔融球料排出，则聚合物的表面将进一步被冷却至少到聚合物的 T_g 以下。浆料然后流动到结晶器或流动到脱水区段，在其中水与粒料分离并且粒料非必要地在单独的容器中或在单独的设备中干

燥。例如，可以将浆料加入到用于分离和干燥的离心干燥器。然后在脱除水之后可将粒料通到储料仓，或可以将它们直接输送到结晶器。

粒料大小和尺寸不受限制。合适地，使压力、流量、模头板中孔的数目和大小及切割叶片的速度同步以生产长径比为约 0.6-约 2.0 和最长尺寸中的长度为约 0.05-0.2 英寸的粒料。

如需要，在拉条造粒方法中的非必要插入步骤包括部分应变结晶料条到在干燥器中最终使用所需的之下的程度，该干燥器对注塑机进料，使得需要在此描述的流体下结晶方法以制备可接受的结晶粒料。可以将料条非必要地在冷却步骤之前在仅略微高于 T_g 的温度下单轴拉伸以促进应变诱导结晶。来自拉伸的链排列赋予一定的结晶度并使结晶在显著更高的速率下进行。

在本发明的步骤 a2) 中，将固体无定形粒料引入液体介质区中的液体介质，在其中诱导热结晶。不管如何或何时将粒料引入液体介质，粒料都是固体，意味着在将粒料引入到 $\geq 140^\circ\text{C}$ 液体介质的时候，聚合物的表面温度且优选整个聚合物的温度小于聚合物的 T_g 。在 140°C 或更高的液体介质温度下，聚合物温度当然接近液体介质温度并给定足够的停留时间，匹配液体介质温度。在结晶期间聚酯聚合物的温度不确定聚合物是否是固体或不是固体。因此，甚至当在结晶期间经历 140°C - 180°C 液体介质温度时聚酯聚合物也被称为固体，条件是在引入到在任何指定的液体介质温度下的液体介质时，在至少聚酯聚合物表面上的温度低于聚合物的 T_g 。在本发明的方法中，将聚酯聚合物作为固体引入液体介质并从固态或从玻璃态结晶，而不是作为溶剂或以熔融态引入液体介质。

可以根据如下测试条件将聚合物经历 DSC 扫描确定聚酯聚合物的 T_g ：将约 10 mg 样品以 $20^\circ\text{C}/\text{min.}$ 的速率在 Mettler DSC821 中从 25°C 加热到 290°C 。将样品在 290°C 下保持 1 分钟，从 DSC 炉中取出并在室温金属样品托盘上骤冷。一旦仪器冷却到 25°C (约 6 min.)，将样品返回炉中并以 $20^\circ\text{C}/\text{min.}$ 的速率经历从 25°C 到 290°C 的第二次加热。 T_g 由第二次加热确定。

不限制将固体粒料加入到结晶容器的形式。可以向结晶容器加入固体粒料在流体如水中的浆料，或加入脱水但轻微潮湿的粒料，或加入脱水和干燥的粒料。同样，将粒料引入结晶容器的时间也不受限制。脱水和干燥的粒料可非必要地在引入到 $\geq 140^\circ\text{C}$ 液体介质之前在惰性气氛下

在仓库中贮存。或者，在使聚合物最终经历在此所述的结晶方法之前，聚酯聚合物粒料可以衍生自非必要地与初始聚合物共混的废聚酯聚合物或回收聚酯聚合物。

粒料不仅仅是固体而且也是无定形的。无定形表示粒料在固态处理或引入干燥器料斗之前具有小于最终所需的结晶度，该料斗向用于制备预成型品或用于任何其它所需应用的挤出机进料。典型地，加入到液体介质区的无定形粒料由实施例中所述的 DSC 方法测量的结晶度为 15%或更小，或 10%或更小，且更通常地为 5%或更小。对于粒料，梯度管密度法也可用于计算%结晶度。密度法也在实施例中提及。在实施例 3 的 150℃情况下，存在由两种方法测试的粒料的有限数据的比较。在峰下面积的积分之前，DSC 方法对应用到峰的基线质量敏感。密度方法也对测试的粒料质量敏感。

要求结晶容器装配用于接收在其中结晶粒料的液体介质的入口。液体介质的进料可源自新鲜来源，从以下所述的液体/固体脱水步骤回收或来自制备 PET 方法中的任何其它来源，或两者的混合物。将液体介质在预热器、换热器中由锅炉或任何其它压力额定的加热装置加热到至少 140℃的温度并通过管子送到结晶容器的入口，同时保持液体介质为液态。或者，可以将液体介质升温到其正常沸点以下的温度，加入到结晶容器，并在液体介质区中加热到至少 140℃的温度。液体介质的流量应当足以浸没无定形粒料和保持液体介质区在所需的温度，并且特定的流量将依赖于液体介质区体积和粒料进料速率。当液体介质遮盖整个粒料时，认为单一的孤立粒料在液体介质中浸没。在本体宏观规模上，如果在从结晶容器排出粒料之前粒料本体在流体中被遮盖，尽管一些粒料在任何一个时间点暂时在液体介质表面上或以上，这可能在湍流环境中发生，认为粒料是浸没的。

水是合适的液体介质。在选择结晶条件下基本不解聚合聚合物的其它介质也是合适的。应该理解，采用包括水的许多介质，粒料的 It.V. 可随增加的停留时间降低，并且 It.V. 损失速率在温度增加时增加。因此，可以调节工艺条件以平衡结晶速率与 It.V 损失。然而，使用水作为基准，需要选择液体介质，在其中在给定的成套工艺条件下粒料 It.V. 损失的速率小于在相同工艺条件下在水中相同类型粒料的损失的两倍。设想在第一套特定的工艺条件下，液体介质可以是合适的，但在第二套

工艺条件下,与在其它工艺条件下的水相比,相同的液体介质可具有多于两倍的 It.V. 损失。然而,除其中 It.V. 损失大于在那些相同条件下水的 It.V. 损失两倍的那些以外,认为这种液体介质在任何工艺条件下都是所需的。

除调节工艺条件以外,可以通过完全切换到不同的液体组合物,或通过将其它液体混入使用的主要液体中而改变液体介质组合物。

也需要使用具有高热容的液体以优化在最低可能停留时间下对粒料的传热。由于可以使用具有较低压力等级的容器,也需要具有低蒸气压的液体以进一步降低设备成本。然而,在液体选择中考虑的显著的和有时最重要的因素是从粒料分离液体的容易性,从粒料内部挥发液体的容易性,及与处理、加热和再循环分离的液体回结晶容器相关的成本。

适用于该方法的液体的例子包括水、聚亚烷基二醇如二甘醇和三甘醇;及醇。除可以对以下将进一步讨论的容器压力和温度进行的连续工艺调节以外,停留时间、结晶度和能量效率也可以通过加热介质的最优选择控制。水的热容 $1 \text{ cal/g/}^\circ\text{C}$ 是有吸引力的并且从粒料分离水和从粒料挥发水的容易性优异。水的蒸气压在室温下为约 24 托,在 100°C 下为 760 托,在 140°C 下为 2706 托,和在 180°C 下为 7505 托。

聚亚烷基二醇,如二甘醇和三甘醇的蒸气压低于水。可以将聚亚烷基二醇液体介质的温度在相同的压力下设定得比水高以降低粒料在液体介质中的停留时间,或在用于加热水的相同温度下降低液体介质区内部的压力。由于它们较低的蒸气压,从粒料挥发二醇比水是更为能量密集的。然而,水和二醇两者是用作液体介质的合适且优选的液体。

如需要,可以使用水与抑制液体介质蒸气压的其它液体的混合物。例如,水可以与其它二醇混合,其它二醇的数量不超过在液体介质区中操作条件下二醇在水中的溶解度。优选使用水溶性的液体使得可以通过水洗从粒料除去过量液体。

结晶容器中的液体介质区是其中在有效诱导结晶的条件下粒料在液体介质中浸没的空腔,并且不包括入口、排放管、泵、探针、计量装置、换热器和其它相关设备。在液体介质区中液体介质的温度达到至少 140°C 。考虑到在区域整个高度或宽度中可存在温度梯度,如果在液体介质中的任何点或阶段,温度达到至少 140°C ,则认为液体介质区中液体介质的温度在 140°C 。然而,优选液体介质的温度在它的最长轴在液

体介质区整体的至少 50%，更优选整体的 75%，且最优选在液体介质进出液体介质区的入口和排料出口两者保持在 140℃。温度可以由任何常规技术测量，该技术包括与液体介质区中液体接触的热探针。液体介质的温度可超过 140℃以更快速度地结晶并可达到至多约 200℃，在该温度以上没有实际结晶速率的进一步显著增加，或水解速率变得不可接受，或两者。在本发明的实践中，最通常采用的温度为 140℃-180℃。

在采用的反应温度下，将液体介质区中的压力保持在或大于液体介质的蒸气压以防止液体介质沸腾并保持粒料在液体介质中浸没为了最优的传热和降低的停留时间。当液体和蒸气处于动态平衡时，液体的蒸气压正常地由试验从由它的蒸气施加的压力确定。然而，由于本领域技术人员公知的来自系统中扰动的压力变化，如经过管路、阀门、堰等的压差，和非均匀加热，在实际实践中液体介质区中的液体和蒸气可在任何单一时间点或流体中的位置不处于平衡。结果，与在动态平衡中在密闭系统中需要防止相同液体沸腾的静压力相比，可能需要在液体上的较少静压力以防止液体介质沸腾。因此，如果液体介质不沸腾，尽管液体介质区中的实际静压力可能略微小于需要超过液体介质动态蒸气压的理论压力，也认为液体介质区中的压力在或大于液体介质的蒸气压。

只要液体介质区的压力保持在液体介质的蒸气压以上，压力可方便地变化以控制液体介质的沸点并由此增加介质可在液相中停留的温度，允许使用更高的温度，导致结晶速率的增加。使用水作为例子，它的沸点在 52 psia 下为 140℃，和在 69 psia 下为 150℃，在 115 psia 下为 170℃，在 145 psia 下为 180℃。因此，可以设定高压以增加水的沸点，允许使用更高的温度和获得粒料在液体介质中要求的停留时间的降低。除了要求在任何给定的温度下液体介质区中的压力在或超过液体介质的蒸气压以外，大多数液体的合适压力为从诸如二醇的低蒸气压液体的低于大气压如 1 psia 直到和超过需要防止液体介质在靠近对应于粒料最大结晶速率的温度的温度下的压力。例如，认为至少 25，或至少 100，或至多 150，和甚至至多约 200 psia 的压力适于大多数应用。

除调节液体介质的组成及温度和压力变量以外，停留时间和结晶度也可以与系统的也可以对系统的能量要求平衡。将粒料在液体介质区中结晶足够的时间以诱导结晶。停留时间定义为在足以诱导结晶的温度下将粒料引入液体介质和当将粒料从促进结晶的条件取出时之间经过的

时间。认识到结晶可以在结晶容器外部的工艺阶段中在粒料中被诱导，

“停留时间 1mz”表示在液体介质区中在至少 140℃的温度下将粒料引入液体介质到粒料和水彼此分离之间经过的时间。必须的最小停留时间 1mz 是在粒料中诱导结晶的时间。当粒料中的最终结晶度大于当加入到结晶容器时无定形粒料的初始结晶度时，在粒料中诱导结晶。最大停留时间 1mz 所需地较短以限制循环时间，降低设备成本，和最小化 It.V. 损失。在本发明的方法中，基本不增加粒料的 It.V. (它可以与重均分子量关联)。增加液体介质区中粒料的 It.V. 要避免且不导致本发明的方法。在本发明的方法中，粒料不经历统计意义上的 It.V. 增量和与在进入液体介质区之前的初始 It.V. 相比，在结晶之后具有相同或低的 It.V.。

从在与液体介质分离之后立即取出的粒料，10 分钟或更小的停留时间 1mz 可以在粒料中获得 20%或更大，或 25%或更大，30%或更大，和甚至直到 40%或更大的最终结晶度。对于大多数应用，25%-45%的结晶度是合适的。依赖于结晶温度和聚合物结晶的速率，停留时间可甚至低至大于 0 分钟到 8 分钟。在 140℃-180℃的温度下，获得 25%或更大和甚至 30%或更大的结晶度的结晶时间为从大于 0 分钟到约 4 分钟或更少。采用合适的液体介质和反应条件，至多 1 小时的停留时间在本发明的实践中也可能是合适的。在优选的实施方案中，在使粒料在液体介质中经历 140℃的温度之前粒料的结晶程度是 10%或更小，更优选约 5%或更小。

平均结晶度是对于特定应用所需的结晶度并且不另外受特别限制。然而，本发明的方法能够快速结晶到至少 25%的结晶度或相对于在热结晶之前开始无定形粒料的结晶度，获得至少 20 百分比点的结晶度增加。希望诱导结晶主要是防止粒料在固态处理或干燥步骤中粘连和一旦注塑粒料时在任何情况下破坏结晶度，所以仅要求足以防止粘连数量的结晶度。在优选的实施方案中，由于粒料的 It.V. 已经高得足以注塑成预成型品和然后吹塑成具有合适物理性能的透明瓶，所以不固态处理粒料。因此，结晶度仅需要必须高至可以防止粒料在干燥器中粘连在一起并在注塑之前通过增加干燥温度降低挥发粒料中液体所需要的时间数量。

在本发明的更优选实施方案中，在液体介质区中不存在旋转机械诱导搅拌下进行结晶。已知水平液体填充的旋转桨搅拌容器提供必须的运

动以防止粒料在结晶期间附聚。然而，在此实施方案中，通过在结晶期间避免旋转机械诱导搅拌同时也避免附聚降低资金和操作成本。这可以由如下方式完成：将粒料加入由液体填充或几乎由液体填充的非水平取向液体介质区并允许粒料通过流体沉降到容器底部，同时由与粒料流动逆流的流体向上流动向粒料提供浮力和必须的停留时间和/或通过控制在粒料和液体介质之间的密度差。以下进一步详细解释此实施方案。

流体是优异的润滑介质，并且通过在液体介质区的一些区域中流体的逆流向上流动的湍流和非必要地在靠近流体排出喷嘴的液体介质区的其它区域中的层流搅拌粒料，降低或完全避免粒料附聚的倾向。尽管在液体介质区中可能发生零星或少量的附聚，粒料附聚的频率或数目不干扰脱水设备(如旋转阀)的操作使得从这种设备排出的粒料是准备引入干燥器料斗的离散粒料，该料斗连接到制备预成型品的熔体挤出机。或者，可以在旋转机械诱导搅拌不存在下通过使粒料流过水平或非水平取向的管子避免粘连。优选，管子没有机械旋转桨，和更优选没有管内混合器、堰或挡板。在管子中，液体的流动理想地与粒料的流动方向相同。

在本发明一些实施方案的步骤 b) 中，一旦粒料在液体介质区中结晶到一定程度，或在粒料进行结晶的同时，将至少一部分结晶的粒料从液体介质分离同时粒料在等于或大于液体介质蒸气压的压力下。粒料从液体介质的分离通常是其中将粒料从液体介质本体除去同时在粒料表面上或粒料之间的空隙中留下一些液体的分离。粒料上的剩余液体可以在干燥步骤中除去。因此，在本发明的方法中，不是所有的液体介质必须从结晶的粒料分离。此外，尽管在各个步骤中描述了本发明，但应理解步骤 a2) 和 b) 可在离散阶段或区域中，同时地、采用间歇模式、连续地或由上述的任何组合而发生。优选将粒料从液体介质区中存在的液体介质连续分离，并且还更优选在将粒料从液体介质连续分离时，在粒料上的压力等于或大于液体介质的蒸气压时，将液体介质同时从液体介质区除去。此更优选的实施方案通过图 32 中的图示及其描述更详细地描述。

液体从粒料的分离可以在粒料处于大于大气压的压力下进行，或在液体介质的蒸气压小于或等于 1 个大气压的情况下进行，然后在或大于液体介质的蒸气压下从液体介质分离粒料。然而至少在液体介质处于等于或大于液体介质蒸气压的压力下时，将液体介质从粒料分离。也应

理解，分离的装置不受限制，并且无论是否将粒料从液体介质分离，将液体介质从粒料分离，或两者都可以完成。因此，每当在本发明的描述中提及分离，考虑的是每个活动的任何一个或组合。

当在粒料处于等于或大于液体介质蒸气压的压力下，或在大气压下或更大压力下时，将粒料从液体介质分离时(为方便起见称为“脱水”步骤，它包括使用任何液体介质)，在就要分离之前在粒料和液体介质的浆料上的头压等于或大于液体介质的蒸气压，或在大气压实施方案的情况下，等于或大于大气压，约 1 个大气压，并且不依赖于在粒料经历分离操作或已经从液体介质区脱除之后马上在粒料上或在液体介质上的压力。认为粒料上的压力与围绕要分离的粒料的液体介质上的压力相同。因此，在等于或大于液体蒸气压的压力下进行粒料的分离可以区别于允许在分离粒料之前整个液体介质压力下降到它的蒸气压以下，这是由于在此情况下，分离的每个粒料处于小于液体介质蒸气压的压力下。考虑到了经过进行分离的机械装置的压降，条件是在进入机械分离设备之前，粒料的本体保持在等于或大于液体介质蒸气压的蒸气压下。

因此，在本发明的步骤 b) 中从粒料分离液体介质的过程中，可以将粒料脱水而没有在液体介质上的压降，或可以将粒料脱水而没有在液体介质和粒料上的压降，或可以在脱水步骤期间或之后使液体介质和/或粒料经历突然和立即的压降到大气压，或可以在脱水步骤期间或之后使液体介质和/或粒料经历突然的压降到等于或大于大气压的压力，或可以在脱水期间和之后使液体介质和/或粒料经历逐渐的逐步或连续压降，并且在每种这些情况下，可以使浆料经历脱水步骤，该脱水步骤从大约与液体介质区压力相等的压力开始或从等于或大于大气压的压力开始或从大气压直到脱水压力或甚至更大的压力开始。然而，在每种情况下，在就要脱水之前粒料浆料上的压力等于或大于液体介质的蒸气压。

此脱水步骤可以在液体介质区中进行，或如需要可以将粒料和液体的浆料从液体介质区排出并输送到在压力下从液体分离粒料的设备，如当水用作液体介质时。如果将液体介质减压，应当优选设定温度、头压、和经过脱水设备的压降以最小化由于闪蒸损失液体介质并由此避免能量损失和/或增加昂贵的冷凝器。也优选从接近液体介质区压力的压力开始脱水以降低结晶完成之后和脱水之前浆料的停留时间。尽管在步骤

b) 中在脱水之前浆料上的压力等于或大于液体介质的蒸气压，但如需要在脱水之前浆料上的压力是液体介质区中压力的至少 70%，更优选至少 80%，和最优选至少 90%以降低循环时间，避免使用冷却设备，和/或避免由于闪蒸损失一部分液体介质。

脱水可以在将粒料从结晶液体介质区排出之前或之后进行。例如，可以将浆料从液体介质区排出，非必要地冷却和/或减压，条件是保持大于 1 个大气压，和然后经历脱水。可以花费一些时间以允许通过经由管子的流简单暴露于环境条件而冷却粒料。或者，可以首先将浆料在液体介质区中脱水，随后将粒料和液体介质的单个物流从液体介质区排出。由于最优选在与液体介质区中压力大约相同的压力下将浆料脱水，所以在此实施方案中更有效地首先结晶，从液体介质区排出浆料，和在第二步骤中在大约相同的压力和温度下将浆料脱水，或既将浆料在液体介质区中脱水又将粒料从液体介质区排出。此方式几乎消除在完成结晶之后粒料在液体介质中的停留时间并且这些选项也是较少资金密集的。

在脱水之前在液体介质和粒料(浆料)上的确切的开始静压力依赖于温度、资金和其它因素。然而，在脱水期间或之后，粒料上的设计压降也依赖于粒料的聚合物性能以保证粒料是足够多孔的和/或刚性的以在快速减压时保持它的结构整体性。技术人员理解，某些聚酯聚合物如聚萘二甲酸乙二醇酯要么快速吸收水要么不允许粒料结构中夹带的水逸出或两者，使得快速减压导致爆米花或其它变形。因此，设计方法以避免得到变形粒料的粒料上压降。

使用的结晶容器形式不受限制，只要对于液体介质区中产生的蒸气压它是压力和温度额定的。设计结晶容器用于间歇或连续方法，优选连续方法。结晶容器可以是管子或罐或塔，并且可以在任何所需的方向取向。

在一个实施方案中，结晶容器可包括围绕造粒机，优选流体下造粒机的外壳，与其连接有适当尺寸和取向的管子。在此实施方案中，由如下方式将熔融的聚酯聚合物转化成固体粒料：引导熔融的聚酯聚合物通过模头，切割聚酯聚合物，并且在导引聚酯聚合物通过模头和在将聚合物引入液体介质之前的时间之间，冷却至少聚酯聚合物的表面到聚合物的 T_g 以下以转化熔融的聚酯聚合物成固体，随后将固体粒料引入液体介质。液体介质和非必要但优选地造粒机包含在外壳中使得在切割聚酯聚

合物的同时或其后不久将粒料引入 $\geq 140^{\circ}\text{C}$ 液体介质。例如，当在流体下切割聚酯聚合物时，获得的粒料立即与液体介质接触。或者，将聚酯聚合物由造粒机切割并且当切割聚合物时，获得的粒料从一定距离落入液体介质。在任一种情况下，至少在聚合物表面上，在将聚酯聚合物引入液体介质之前，和优选在切割聚酯聚合物以避免堵塞切割叶片和齿轮或引起聚合物在切割表面上附聚之前，聚酯聚合物的温度在聚合物的 T_g 以下。在流体下切割方法中，可以将冷却液体流(如小于 90°C)非必要地对模头板面和/或对着切割叶片引入外壳以快速冷却至少离开模头孔口的熔融聚酯料条的表面。采用此方式，降低了熔融聚酯聚合物在模头板和/或切割叶片和齿轮上附聚的倾向。尽管获得的粒料然后可接触或落入不足以诱导结晶的冷液体介质区，但外壳也可包含 $\geq 140^{\circ}\text{C}$ 流体的热区而没有在冷区和热区之间的任何物理屏蔽。

无论是否使用流体下切粒机，也提供粒料在管子中结晶的实施方案。在使用流体下切粒机的情况下，液体介质有利地循环，物流导引粒料离开切粒机开进入管子，制作管子的长度和直径以足够向粒料赋予结晶粒料到所需结晶度所必须的停留时间。或者，可以将管子的尺寸制作得不足以提供所需结晶度，这是由于管子可以仅用作向结晶罐或塔进料的导管，或管子可起仅部分结晶粒料和然后向结晶罐或塔进料以完成结晶到所需程度的作用。

在任何情况下，无论是否使用流体下切粒机，可以通过在管子中结晶固体粒料而避免使用昂贵的压力额定结晶罐。固体粒料可以由如下方式在管子中结晶：导引固体粒料在液体介质中的物流通过长径比 L/D 为至少 15:1 的管子，其中固体粒料在该管子中在大于聚酯聚合物 T_g 的液体介质温度下结晶。管子可区别于常规容器在于管子的长度对直径的长径比大于 15:1，优选大于 25:1，更优选大于 50:1。长径比为至少 15:1 的管子长度包括由接头、肘弯头、U 形弯头、弯头等连接的一系列管子。在管子设计中，液体介质温度合适地是约 90°C 或更高。然而，在优选的实施方案中，粒料在管子中在超过液体介质沸点的液体介质温度下结晶，该沸点在 1 个大气压下测量。沸点当然依赖于液体介质组成变化。无论使用什么液体介质组合物，需要在或大于液体介质的蒸气压下向管子加压。在最优选的实施方案中，粒料在该管子中在至少 140°C 的液体介质温度下结晶。

将用于本发明方法的管子设计成在其中发生结晶的液体介质区。尽管可以设计管子以提供部分或不完全结晶，或完成结晶，但优选使用管子作为向粒料赋予所需结晶度的主要装置。因此在优选的实施方案中，将结晶度不大于 15%，更优选不大于 10%结晶度，和最优选不大于 5%结晶度的固体粒料引入管子。粒料结晶度可以在将粒料引入管子中温度超过聚酯聚合物粒料 T_g 的液体介质的时间点测量。

需要结晶粒料到至少 30%结晶度，更优选到至少 35%，和最优选到至少 40%。粒料在管子中的停留时间足以赋予所需的结晶度。在本发明的方法中，粒料可以在 15 分钟或更小，或 10 分钟或更小，和甚至 7 分钟或更小的停留时间下结晶到 25%或更大。在一个实施方案中，粒料在管子中在 10 分钟或更小的时间内结晶到 30%或更大的结晶度，并且从结晶度为 10%或更小和甚至 5%或更小的固体粒料开始。

通过使用管子作为结晶容器，甚至可以在旋转机械诱导搅拌不存在下通过水平或非水平取向的管子产生粒料的连续流动而避免粘连。如上所述，管子优选没有机械旋转桨，和更优选没有管内混合器、堰或挡板，并且液体介质的流动理想地与粒料的流动方向相同。管子可以由液体介质和粒料的浆料填充。或者，管子可以由蒸气，液体介质和粒料填充。

不使用管子或除使用管子作为结晶容器以外，粒料可以在罐或塔中结晶。参考图 32 作为一个例子以说明结晶容器的一个实施方案，结晶可以在液体介质区 1A 中的垂直取向圆筒形塔 (1) (为方便起见也称为“容器”) 中进行，其中粒料由重力向下运动。将液体介质主要通过入口 (2A) 进料并优选由任何分布装置 (2) 如环、管子、管子树或在容器周围的一系列喷嘴分布。不限制用于提供容器中水向上流动的特定设计和设备。液体介质理想地靠近容器底部进料，并通过容器向上流动，与下落粒料的方向反向。液体介质区通过从聚酯中存在的液体或副产物如乙醛产生的蒸气、加入到容器的惰性气体、泵、压缩机、静压头或这些的任何组合增压。液体介质区中的压力大于液体介质的蒸气压。例如，液体介质区的压力是 14 psia-200 psia 和更典型地，在水用作液体介质的情况下，为 52 psia-145 psia。在与液体介质区 1A 中相同的压力下将液体介质加入液体介质区。

容器主要由液体介质和粒料填充，并且液面 (26) 在或靠近容器的顶部。每个粒料通过液体介质以可以大约从公知的 Stokes 关系计算的速

度落下。沉降速度(粒料相对于液体的向下速度)是粒料物理性能(大小、密度、形状)和液体物理性能(密度、粘度)的函数。通过控制向上液体速度,可以控制粒料相对于容器的向下速度。

将粒料由常规固体或固体-液体处理设备(3),如旋转阀在容器顶部加入。可以将粒料纯净地或作为在相同或不同类型液体介质中的浆料加入,如通过进料入口(2)泵送入容器。将粒料加入几乎是液体填充的容器的顶部的速率决定了一种粒料与另一种的距离。粒料间的距离或粒料对液体的体积分数会影响一种粒料粘连到另一个上的可能性。应当将粒料采用使得它们自由下落通过液体介质与其它粒料的接触最小的方式进料。因此,粒料的合适体积分数小于 50%。所需的结晶时间和沉降速度决定必须的容器高度。

尽管不限制容器中的流动类型,但理想地液体应当通过容器以近似平推流向上运动,即经过容器截面的均匀向上速度。湍流是可接受的,但应当避免大规模垂直循环模式。为了达到平滑向上流动的目标,可以在容器中使用轮叶或挡板(4),但它们应当不干扰下落粒料的向下运动。这种内部结构的例子如所示是垂直、倾斜或嵌套环状环(4)。可以在多个点(5,6)将液体引入结晶容器以在结晶容器的不同区段中获得不同的表面速度。液体分布可以由阀门(17)或由通过进料管和喷嘴的压降控制。

在容器的底部是具有较低向上液体速度的沉降区段(7)以产生粒料的高浓度用于从结晶容器脱除。调节向上液体速度和粒料在容器中保持的水平使得从结晶容器排出的粒料的体积分数高于靠近液体介质表面或在结晶容器顶部的粒料的体积分数。通过允许粒料沉降到结晶容器的底部,将粒料的体积分数优选增加到大于 50%以最小化排出过量液体。将在空隙中带有液体的结晶粒料采用旋转阀(25)或由按顺序开启和关闭的一套双刀-闸阀从容器除去。此实施方案说明以上描述的优选工艺实施方案,其中将步骤 d)中的粒料从液体介质以连续模式除去并且同时粒料处于等于或大于液体介质蒸气压的压力下。由于通过加压循环回路循环液体介质本体,该方法变得更有效,所以优选与粒料一起除去最小数量的过量液体,所述回路图示说明通过排出管 8 通到分布环 2 和/或 5 开始。一旦从结晶容器排出,然后必须将空隙液体介质从粒料由常规固体/液体分离设备除去。所需地,将气体加入空隙空间以从空隙除去

过量液体以及表面水分。此过程如较早对于步骤 d) 所述。任何几种类型的已知固体-液体分离设备可完成此目的，如干燥器、筛分器或粗网过滤器。

在液体介质到达容器的顶部之后，可以将它由泵 (19) 再循环入加压再循环回路，该泵通过管线 (18) 加入液体介质以将再循环液体介质加入容器。液体介质从液体介质区的连续脱除说明以上提及的更优选实施方案在于：通过此措施，可以将液体介质从粒料连续除去，而同时和连续地将粒料通过例如旋转阀或一套双刀-闸阀，在结晶容器沉降区段的底部从液体介质分离。此外，在除去粒料的同时，其压力在或大于液体介质的蒸气压。

液体介质从容器进入加压再循环回路的排出点位于液体介质对容器的进料以上。然而，由于显著减少了在排出点以上液体介质的向上流动，所以排出点所需地位于其中不再需要向上液体流速度的点或在其上。为最小化容器的大小和保持整个液体介质区内的向上流动，与排出口到容器的液体介质进料入口相比，排出口优选更靠近浆料进料入口 3。此液体介质排出口点优选位于靠近容器的顶部通过出口管 (8)，如在容器高度的顶部 25% 之内，或甚至在容器高度的顶部 15% 之内。

为防止粒料被带入排料出口管 (8)，可以采用如下设计的一种或组合。可以调节容器尺寸、内部设计和/或液体流动速度使得出口区 (9) 中的液体介质向上速度足够低使得粒料不被向上带走并通过出口管 (8) 离开容器。将无粒料液体介质排入加压再循环回路的两种优选设计包括位于容器中任何处的多孔物理隔板 (10) 以防止粒料与液体流一起离开，和/或容器的更大直径环形区 (11)，其中与通过在环隙以下直径更小的容器主部分相比，液体介质的表面速度更低。非必要地，可以将粒料从入口 3 加入在容器顶部的相对停滞池 (28)，该池由环形环 (12) 产生和限定，其中液体介质不具有净向上流动或横向流动。

在粒料的结晶和加热过程中，可以释放出一些气体。结晶容器可以通过出口排气管 (13) 由标准方法排气以提供任何产生的气体的脱除，如果需要这样的话。压力调节器或控制器可以安装在此排气管上。为最小化与液体一起离开容器的气体，液体出口管 (8) 可包含液体密封腿 (20)。

为具有通过液体的均匀向下的粒料流，初始分布器是所需和优选的以在容器横截面上铺展粒料。这可以由如下方式达到：使粒料与物理隔

板接触以分离和铺展粒料(14)，或在粒料下落之后通过液体流中的诱导流或喷射流(15)。

液体的温度由在液体入口或出口液体流上的一个或多个外部换热器(16)控制，和/或液体介质可以在带夹套的容器中加热。如果使用多个进料流，则多个换热器可用于产生不同温度的结晶区。

为方便地控制容器中的液面和为泵(19)提供均匀的液体进料，可以非必要地使用小缓冲罐(21)。来自结晶容器(1)的液体通过管子(20)达到缓冲罐(21)。容器出口管(20)制作得足够大使得它具有小压降并且结晶容器液面(26)和缓冲罐液面(27)处于相对于彼此几乎相等的高度。缓冲罐液体溢流管(22)可用于在启动期间或如果将过量液体与粒料一起通过入口(3)进料除去液体。对工艺的液体补充进料由管线(23)进入，它可用于控制缓冲罐(21)中的液面。缓冲罐由管线(24)排气，它可以是氮封的或由使结晶容器排气的管线(13)连接到共同的蒸气集管。由泵(19)和在任何合适位置，如在排气管线(13)和(23)上、在补充进料管线(24)上、在向环分布器(5)和(2)进料液体介质的管线上和任何其它合适位置的压力调节器(阀)和压力传感装置，使容器(1)中的压力保持相同或对于在容器中的液体介质的高度保持压降斜率基本恒定。

在常规方法中，将 0.5-约 0.69 It. V. 粒料在两个流化床中使用空气的逆流流动结晶，随后在第三容器中使用氮气退火和然后在与用于结晶区相比更高的温度和更低的气体流量(氮气)下加入到单独的容器以进一步在固态缩聚粒料并由此增加它们的重均分子量和对应的 It. V. 到约 0.7-1.15，这是昂贵的方法。在本发明的方法中，可以结晶 0.7-1.15 的高 It. V. 粒料同时避免昂贵的固态处理步骤。因此，在本发明的一个实施方案中，步骤 a2) 和 b) 的方法可进一步包括 c) 在干燥区中在 140℃ 的区温度下干燥 It. V. 为 0.7-1.15 的结晶 PET 粒料，和 d) 在固态处理粒料的步骤不存在下将干燥的粒料引入挤出区以形成熔融的 PET 聚合物。固态处理表示在结晶期间或之后和在干燥步骤之前的任何工艺，所述干燥步骤在就要将粒料引入熔体挤出机之前进行，该固态处理在固态增加粒料的分子量。

一旦粒料结晶到所需程度，就将它们输送到用于熔体挤出的机器和注塑熔体成所需的形状，如适于拉伸吹塑成饮料或食品容器的预成型品，或挤出成另一种形式如片。在本发明的另一个实施方案中，提供制

备适于拉伸吹塑的容器如托盘或瓶子预成型品的方法，该方法包括：

c) 在干燥区中在至少 140℃ 的区温度下干燥 It. V. 为 0.7-1.15 的非固态处理的 PET 粒料；

d) 将干燥的粒料引入挤出区以形成熔融的 PET 聚合物；和

e) 由挤出的熔融 PET 聚合物形成片、条、纤维或模塑部件。

在此实施方案中，用于引入挤出机而制备的粒料未固态处理，还具有足够高的 It. V. 使得物理性能适于制造瓶子预成型品和托盘。非固态处理的高 It. V. 粒料足够结晶以防止它们在干燥器中在 140℃ 或更大的高温下显著附聚。

需要向熔体挤出机进料的干燥器以降低粒料的水分含量。在结晶器中使粒料脱水之后，通过干燥粒料驱出在粒料之上和之中的许多剩余水分。然而，粒料在从粒料制造商到转化器的运输期间吸收环境水分，所述转化器挤出粒料入具有所需形状的模具。此外，由于在就要挤出熔体之前在任何情况下存在干燥粒料的需要，所以不是粒料中的所有水分都在结晶器后干燥器中被驱出。设想可以将在脱水之后干燥的结晶粒料立即送到熔体挤出机，由此基本结合两个干燥步骤成为单一干燥步骤。然而，在任一种情况下，在挤出之前将粒料在 140℃ 或更大的温度下干燥以驱出粒料之上和之中的所有水分的大多数。

在就要挤出熔体之前要求有效和有效率地降低粒料中水分含量和乙醛水平的干燥器。送入熔体挤出腔的粒料之中和之上的水分通过水解酯键引起熔体在熔体温度下损失 It. V.，在聚合物的熔体流动特性中和当吹制成瓶子时预成型品的拉伸比中产生变化。尽管干燥粒料是必须的步骤，但需要在高温下干燥粒料以降低粒料在干燥器中的停留时间和增加产量。然而，在 150℃ 或更高的温度下干燥在仅 100℃ 或更低的温度下结晶的粒料将引起粒料彼此附聚，特别是在高干燥器的底部，其中粒料经历床顶部的重量。

在此实施方案中，干燥在 140℃ 或更高温度进行，意味着加热介质（如氮气或空气流）的温度是 140℃ 或更高。如果干燥在 180℃ 以上进行则优选使用氮气以避免氧化热降解。为在高温下干燥同时最小化在装配或不装配搅拌器的常规干燥器中的附聚，粒料应当在干燥温度以下大于或等于 40℃ 的温度下结晶。优选使用的粒料在 140℃ 或更高温结晶。采用此方式，存在宽的灵活性以设定干燥温度在 140℃ 如需要，或 150℃

或 160℃等直到约 200℃或更小，在粒料在 180℃的温度下已结晶的情况下。然而，建议慎重设定实际操作的干燥温度在不大于结晶温度以上约 40℃以最小化附聚的危险和让温度缓冲考虑干燥器中的热点并允许时常可发生的温度波动。

在气态流化床中结晶低 It. V. 无定形粒料的常规方法中，必须固态处理粒料以使它们适于挤出成模塑部件如适于饮料容器的预成型品。在此实施方案中，将 It. V. 为 0.7-1.15 It. V. 未固态处理的粒料在 140℃或更高的高温下干燥。此实施方案方法的优点是允许在高温下使用未经昂贵固态处理步骤的粒料进行干燥。此外，相对于在相同条件下使用具有相同 It. V. 和在小于 120℃的温度下结晶的粒料在干燥器中发生的附聚数量，附聚的发生降低。

通常，在 140℃或更高温下粒料在干燥器中的停留时间平均为 0.5 小时-16 小时。可以使用任何常规干燥器。可以使粒料与加热的空气或惰性气体如氮气流接触以提高粒料的温度和从粒料内部除去挥发份，并且也可以由旋转混合叶片或桨搅拌。如果使用的话，加热气体的流量是在能量消耗、粒料的停留时间之间的平衡，并优选避免粒料的流化。对于每磅每小时从干燥器排出的粒料合适的气体流量为 0.05-100 scfm，优选 0.2-5 scfm 每 lb. 粒料。

一旦干燥了粒料，就将它们引入挤出区以形成熔融的聚酯聚合物，随后挤出熔融的聚合物并通过注射熔体入模具或成为片或涂层形成模塑部件，如瓶子预成型品(型坯)。将干燥的粒料引入挤出区、熔体挤出、注塑和片挤出的方法是常规的并且是这种容器制造领域技术人员已知的。

在熔体挤出机中，或在制备聚酯聚合物的熔体相中，可以将其它组分加入本发明的组合物以提高聚酯聚合物的表现性能。这些组分可以纯净地加入本体聚酯或作为浓缩物加入本体聚酯，所述浓缩物在排出进入本体聚酯的聚酯中包含至少约 0.5 wt. %组分。合适组分的类型包括结晶助剂、冲击改性剂、表面润滑剂、稳定剂、解套叠剂、化合物、抗氧剂、紫外光吸收剂、金属失活剂、着色剂、成核剂、乙醛降低化合物、再加热速率增强助剂、粘性瓶子添加剂如滑石和填料等。树脂也可包含少量支化剂如三官能或四官能共聚单体如 1, 2, 4-苯三酸酐、三羟甲基丙烷、苯四甲酸二酐、季戊四醇和本领域通常已知的其它聚酯形成多元酸或多

元醇。所有这些添加剂和许多其它添加剂及它们的用途是本领域公知的并且不要求广泛的讨论。任何这些化合物可用于本组合物。

尽管已经描述了干燥未固态处理的粒料的实施方案，但也考虑也在140℃或更高的温度下干燥非必要地经固态处理的粒料。不仅容器可以由根据本发明方法的结晶粒料制备，而且其它物品如片、膜、瓶子、托盘、其它包装物、棒、管子、盖、长丝和纤维以及其它注塑制品也可以。适于装水或碳酸饮料的由聚对苯二甲酸乙二醇酯制备的饮料瓶和适于装热填充入瓶子的饮料的热定形饮料瓶是由本发明的结晶粒料制备的瓶子类型的例子。

可以由其优选实施方案的如下实施例进一步举例说明本发明，尽管应理解包括这些实施例仅用于举例说明的目的而不拟限制本发明的范围。

实施例

在每个实施例中，提供差示扫描量热法数据和凝胶渗透色谱数据以描述通过在作为液体介质的水中在各种温度下从玻璃态结晶聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料获得的结果。

测定结晶粒料的初始熔点的DSC分析在每种情况下根据如下过程进行：

使用Mettler DSC821仪器，第一加热扫描在重9-10 mg的样品上并采用20℃/min的加热速率进行。除非另外说明，结晶度在每种情况下也使用相同的DSC扫描测定。在第一加热扫描中，从在任何熔融峰下的面积总和的绝对值中减去在任何结晶峰下的面积总和。将差值除以120 J/g(100%结晶PET的理论熔化热)并乘以100获得结晶度百分比。

DSC扫描的结果报导如下，并由以下两结果计算结晶度百分比：

低峰值熔点： T_{m1a}

高峰值熔点： T_{m1b}

注意在一些情况下，特别是在低结晶度下，晶体的重排可以在DSC仪器中快速地进行使得未检测到真实的较低熔点。较低熔点可然后由如下方式看到：增加DSC仪器的升温速率和使用更小的样品。Perkin-Elmer Pyris-1量热计用于高速量热法。调节试样质量以与扫描速率成反比。约1 mg样品在500℃/min下使用和约5 mg在100℃/min下使用。使用典型的DSC样品盘。进行基线扣除以最小化基线中的弯曲。

在所说明的一些情况下，结晶度百分比也从两到三种粒料的平均梯度管密度计算。梯度管密度测试根据 ASTM D 1505 使用在水中的溴化锂进行。

测定粒料的估算 Ih.V. 的 GPC 分析在每种情况下根据如下过程进行:

溶剂: 按体积 95/5 二氯甲烷/六氟异丙醇 + 0.5 g/l 溴化四乙基铵

温度: 环境

流量: 1 ml/min

样品溶液:

在 10 ml 二氯甲烷/六氟异丙醇共沸物(按体积~70/30) + 10 μ l 甲苯流量标记物中的 4 mg PET。对于填充的材料，增加样品质量使得聚合物的质量是约 4 mg，并使获得的溶液通过 0.45 μ m 特氟隆过滤器。

注射体积: 10 μ l

柱组: Polymer Laboratories 5 μ m PLgel, Guard + Mixed C

检测: 在 255 nm 下的 UV 吸光度

校准物: 单分散聚苯乙烯标准物, MW = 580-4, 000, 000

通用校准参数: (参见以下的备注)

PS K = 0.1278 a = 0.7089

PET K = 0.4894 a = 0.6738

以上的通用校准参数由线性回归确定以得到一套五个 PET 样品的校正重均分子量，该 PET 样品预先由光散射表征。

在 60/40 苯酚/四氯乙烷中 0.5 g/dl 下由重均分子量计算的比浓对数粘度确定如下:

$$\text{IhV} = 4.034 \times 10^{-4} \langle M \rangle_w^{0.691}$$

溶液粘度涉及聚酯的组成和分子量。尽管结晶产物的 IhV 数由 GPC 估算，但除非另外说明，溶液粘度测量对原材料，即无定形粒料进行。如下的公式描述如对 PET 进行的溶液粘度测量和随后的计算。

$$\eta_{\text{inh}} = [\ln(t_0/t)]/C$$

其中 η_{inh} = 在 25°C 下在 0.50 g/100 mL 的 60 wt. % 苯酚和 40 wt. % 1, 1, 2, 2-四氯乙烷的聚合物浓度下的比浓对数粘度

$\ln$ = 自然对数

t_s = 样品通过毛细管的流动时间

t_o = 溶剂-空白样通过毛细管的流动时间

C = 以克每 100 mL 溶剂计的聚合物浓度 (0.50%) -

特性粘数是在无限稀释下聚合物的增比粘度的极值。它由如下公式定义:

$$\eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} (\ln \eta_r)/C$$

其中 η_{int} = 特性粘数

η_r = 相对粘度 = t_s/t_o

η_{sp} = 增比粘度 = $\eta_r - 1$

仪器校准涉及标准参考材料的重复测试和然后应用适当的数学公式以产生“接受的” I. V. 值。

校准因子 = 参考材料的接受的目标 IhV / 重复测定的平均值

每个样品的未修正比浓对数粘度 (η_{inh}) 由相对粘度计 (型号 Y501) 使用如下公式计算:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln (P2/KP1)}{C}$$

其中: $P2$ = 毛细管 $P2$ 中的压力

$P1$ = 毛细管 $P1$ 中的压力

C = 以 g/100 mL 溶剂计的聚合物浓度

K = 从基线读数获得的粘度常数

$\ln$ = 自然对数

校正的 IhV = 未校正的 Ih. V. $\times$ 校准因子

特性粘数 (ItV 或 η_{int}) 可以使用 Billmeyer 公式估算如下:

$$\eta_{int} = 0.5 [e^{0.5 \times \text{校正的 IhV}} - 1] + 0.75 \times \text{校正的 IhV}$$

对比例 1

在此实施例和在对比例 2 中, It. V. 为 0.779 dL/g (测量为 0.74 IhV) 的无定形 PET 粒料用作经历结晶的粒料。五十个粒料重约 0.9 克。将 200 克无定形粒料随后放入包含预热到 100°C 的 500 g 水的容器中。将粒料的样品从沸水中在不同的列出间隔下取出并立即在接近冰冻的水中骤冷以避免进一步结晶, 用于在此试验中确定结晶度的目的。将骤冷的粒

料样品和水倾注在筛网上,采用布轻拍以除去表面残余水,并随后留在筛网上空气干燥几个小时。然后将粒料在容器中在约 28 in. Hg 的真空下保持 24 小时以从粒料除去更多的水。在此干燥步骤中热量的不存在是为防止粒料在水处理之后进一步结晶。

对每个样品进行如在此实施例开始时描述的 DSC 和 Ih. V. 分析。

图 1 是说明 DSC 扫描结果的图表,用以显示在以分钟计的给定时间间隔下从沸水取出的每个样品中的结晶度。从中可见,需要约 15 分钟以引发 0.779 dL/g It. V. 粒料在沸水中的结晶,和约 50 分钟以获得 25% 的结晶度。

半结晶材料可在 DSC 试验中显示两个或多个熔融吸热峰。DSC 扫描速率的增加增加高温峰相对于低温峰的面积。熔融-再结晶理论将较低熔融峰归属等温结晶的晶体(如在采用液体在给定温度下的处理期间形成的那些),而将较高熔融峰归属由 DSC 扫描诱导的晶体的熔融和再结晶。最低熔点是一个重要的数据点,因为此熔点指示在干燥温度下存在粒料附聚危险的点。在此情况下,由图 2 可见,结晶超过 75 分钟的粒料在第一加热扫描上具有 120°C 的低熔点(T_{m1a}),如由“+”标记的数据点表示。由“x”指示的数据点表示粒料样品的高峰值熔点(T_{m1b})。对于结晶小于 75 min. 的那些样品,认为聚合物粒料在 20°C/min. DSC 扫描期间部分熔融和再结晶使得不能看到它的低熔点。然而,当缩短 DSC 时间刻度时,可以看到更低的熔融峰。

由图 3 可见,在每个样品中,没有观察到显著的 Ih. V. 损失。

对比例 2

在此实施例中,将用于对比例 1 的相同粒料在压力反应器中在 125°C 下结晶。向体积为约 3.3 L 的反应器中加入 1300 g 水和 200 g 粒料。将反应器由氮气增压到 30 psig,并从环境温度开始在 20 分钟时间内将反应器的内容物加热到 125°C。将粒料在水下在 125°C 下保持 1 小时。随后,将反应器冷却到 80°C 以下和减压到大气压。通过打开排料阀将粒料和水从反应器除去。为除去残余粒料,将反应器采用环境水清洗几次。通过使用 20 目筛网过滤分离粒料,用毛巾拍干,并在完全真空(~28 in. Hg)下不加热保持约 2 天以从粒料除去更多水。

测量结晶度为约 35%。使第一批结晶的粒料经历由 DSC 的第一加热扫描和 IhV 测试以计算粒料的 It. V.。粒料的 Ih. V. 测定为 0.69 dL/g,

粒料的 $I_t.V.$ 计算为 0.7235 dL/g, 粒料的低熔点测定为约 155°C。

将第二个 30 克批次的结晶粒料布置入直径为约 2.75 英寸的盘。将直径为 2.5 英寸的 5 lb. 重物放置在粒料的顶部上。采用氮气吹扫将粒料放入在 150°C 下预热的烘箱中 5 h 以模拟与熔体挤出机相关的干燥器的干燥条件。观察到最小的粘连。然而, 粒料在这些条件下继续结晶和退火结晶度从 35% 到约 37.5%, 由此增加粒料的较低熔点从 155 到约 166.5°C, 如由第一 DSC 加热扫描测量的那样。

实施例 3

通过在此实施例中在 140°C 下、在实施例 4 中在 150°C 下和在实施例 5 中在 180°C 下加热粒料进行三个另外试验, 每个根据如下过程进行。对于剩余的实施例, 使用的五十个粒料的重量为约 0.8 g。

在实施例 3、4 和 5 的每一个中, 粒料的结晶根据如下过程进行。与两滴 Millipore 水一起, 将 $I_h.V.$ 为 0.80 dL/g 和计算的 $I_t.V.$ 为 0.846 dL/g 的无定形单一粒料放入 PerkinElmer 0 形环密封的不锈钢 DSC 盘 (部件 #0319-0218)。将循环硅油浴预热到试验温度。将 DSC 盘放入热油浴和在浴中保持以下图 4 中所述的时间。具有 O 形环的 DSC 盘包含在加热阶段期间积累的内部压力。在指定的时间之后, 将盘从浴中取出, 采用毛巾快速除去过量油, 并将盘放入接近冰冻的水中以骤冷或停止结晶。将盘切开, 将粒料用毛巾干燥, 并随后放入干燥器 24 小时, 盖子打开一条缝以供快速干燥氮气吹扫。在相同的温度下对每种粒料重复下一个确定结晶时间的此过程。在图 4 中列出的每个结晶时间间隔在 140°C 下测试粒料。对在 150°C 下和在 180°C 下在水中的测试粒料重复相同的方法, 区别在于在 180°C 下在水中, 将粒料在约 84°C 和 29 in. Hg 下干燥 2.5 天。

通过 GPC 分析每种粒料在每个结晶时间下和在每个温度下的结晶度、热行为和它们的计算的 $I_h.V.$ 。图 4-6 列出了结果。

根据图 4, 在水中在 140°C 下结晶的粒料在小于两分钟内达到超过 30% 的结晶度。图 5 显示结晶 2-4 分钟的粒料展示约 155-约 158°C 的由 DSC 测定的低峰值熔融温度。此外, 结晶条件并不诱导分子量累积, 如可以从图 6 看出。按照估算的 $I_h.V.$ 数据在 15 min. 间隔内在 140°C 下的线性拟合, $I_h.V.$ 损失预计为 0.00164 dL/g 每分钟。

实施例 4

根据图 7, 在水中在 150℃下结晶的粒料在小于两分钟内也达到超过 25%的结晶度, 并且也在约两分钟内达到约 29%。图 8 显示结晶 2-4 分钟的粒料展示约 157-178℃的由 DSC 测定的初始熔融温度。此外, 结晶条件并不诱导分子量累积, 如可以从图 9 看出。按照来自 GPC 数据的估算 Ih. V. 在 15 min. 间隔内在 150℃下的线性拟合, Ih. V. 损失预计为 0.00300 dL/g 每分钟。

重复在水中在 150℃下的结晶并由 DSC 测试结晶度和此外由粒料的密度计算结晶度。根据图 10, 在水中在 150℃下结晶的粒料也在小于两分钟内达到超过 25%的结晶度, 并且也在约两分钟内达到约 28.5%。对处理 0、1、2 和 4 min 的 2-3 种粒料测试梯度管密度。图 11 显示了从粒料密度计算的 wt.%结晶度。

图 12 显示由 DSC 技术测定的%结晶度对由密度技术测定的%结晶度。根据此数据组, 两种测试非常高度关联(系数=0.9998)。在由密度法测定的结晶度百分比和由 DSC 法测定的结晶度百分比之间的线性拟合遵循如下公式:

通过 GT 密度的 wt.%结晶度 = $-4.0134 + 1.1104158$ 通过 DSC 的%结晶度

图 13 显示当%结晶度增加时两种方法之间的差值如何降低。图 14 显示结晶 2-4 分钟的粒料展示约 161-174.5℃的由 DSC 测定的初始熔融温度。此外, 结晶条件并不诱导分子量累积, 如可以从图 15 和 16 看出。相反, 图 15 和 16 中的数据点显示出现一定量度的 IV 损失。也进行了估算 Ih. V. 数据在 15 min. 间隔内在 150℃下的线性拟合并并在图 15 的图上作图。Ih. V. 损失预计为 0.00211 dL/g 每分钟。在图 16 中就 It. V. 损失对相同的预测作图。按照估算的 It. V. 数据在 15 min. 间隔内在 150℃下的线性拟合, It. V. 损失预计为 0.002375 dL/g 每分钟。

实施例 5

在 180℃下, 几乎立即结晶, 如图 17 所示。在 1 分钟或更少的时间内, 获得达到 30%或更大数值结晶度的主要结晶。在 125℃、140℃和 150℃下结晶的粒料展示比它们对应结晶温度高约 20-25℃的初始熔点。然而, 如可以从图 18 看出的那样, 对于结晶超过 2 分钟的粒料, 更低熔融温度是 212-216℃, 表示比 180℃的结晶温度增加 30-35℃。如图 19 所示, 估算的 Ih. V. 数据在 15 min. 间隔内在 180℃下的线性拟合预计

Ih. V. 损失为 0.01486 dL/g 每分钟。因此，在更高的结晶温度下，希望结晶仅短的时间以避免显著的 Ih. V. 和 It. V. 损失。

实施例 6

Ih. V. 为 0.80 dL/g 和计算的 It. V. 为 0.846 dL/g 的无定形 PET 粒料用于此实施例。流体下结晶采用作为液体的三甘醇 (TEG) 进行。使用的设备包括 1 L 金属烧杯和它的加热套、通过卡盘连接的 3-叶片搅拌器、自耦变压器和监测温度的便携式温度读出器。粒料根据如下过程结晶：

将六个粒料放入 15 个由丝钩制成以容纳 PET 粒料的丝篮的每一个中。包含 500 mL TEG 和在烧杯底部的搅拌器的坚固夹紧的烧杯在顶部沿边缘用 Al 箔部分覆盖。通过缓慢增加自耦变压器的输出加热和搅拌 TEG 直到温度在目标值的 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 之内。与此同时，制备冷水浴到 $5-10^{\circ}\text{C}$ 的温度以骤冷取出时的样品。当 TEG 达到 150°C 时，将第一个样品篮的丝线沿烧杯的边缘钩住，并且样品篮完全在搅拌器以上，并启动计时表。以下四个样品篮也钩在烧杯的边缘上并浸入 TEG 浴。将篮中的样品加热不同的列出间隔并在指定的时间取出。将每个样品在毛巾上简单轻拍以除去过量 TEG，并快速放入冷水浴以骤冷或停止结晶。将样品保持在冷水浴中约 5 min。在冷却之后，用温水（不热）洗涤粒料以除去残余 TEG，并轻拍干。将粒料进一步在干燥器中干燥 24 小时，盖子打开一条缝以供快速干燥氮气吹扫。

根据图 20，在 TEG 中在 150°C 下结晶的粒料也在小于两分钟内达到超过 25% 的结晶度，并且也在约两分钟内达到约 30%。图 21 显示结晶 2-4 分钟的粒料展示约 161°C 的由 DSC 测定的初始熔融温度。此外，结晶条件并不诱导分子量累积，如可以从图 22 看出。按照估算的 Ih. V. 数据在 15 min. 间隔内在 150°C 下的线性拟合，Ih. V. 损失预计为 0.00086 dL/g 每分钟。开始粒料的估算 Ih. V. 是 0.786 dL/g。与在水中的 150°C 实施例（实施例 4）相比，在 15 min. 内在 150°C TEG 中的 Ih. V. 损失比在 150°C 水中更少。显示在 150°C 下糖酵解比水解发生的程度更少。

实施例 7

按照与实施例 6 中相同的过程，区别在于目标温度设定到 160°C 。

根据图 23，在 TEG 中在 160°C 下结晶的粒料也在小于两分钟内达到超过 25% 的结晶度，并也在约四分钟内达到约 30%。图 24 显示结晶 2-4 分钟的粒料展示约 171°C - 173.5°C 的由 DSC 测定的初始熔融温度。此外，

结晶条件并不诱导分子量累积,如可以从图 25 看出。按照估算的 Ih. V. 数据在 15 min. 间隔内在 160℃ 下的线性拟合, Ih. V. 损失预计为 0.00195 dL/g 每分钟。开始粒料的估算 Ih. V. 是 0.786 dL/g。

实施例 8

按照与实施例 6 中相同的过程,区别在于目标温度设定到 170℃。

根据图 26,在 TEG 中在 170℃ 下结晶的粒料也在小于两分钟内达到超过 25% 的结晶度,并且也在约两分钟内达到约 28%。图 27 显示结晶 2-4 分钟的粒料展示约 179.5℃-181℃ 的由 DSC 测定的初始熔融温度。此外,结晶条件并不诱导分子量累积,如可以从图 28 看出。按照估算的 Ih. V. 数据在 15 min. 间隔内在 170℃ 下的线性拟合, Ih. V. 损失预计为 0.00289 dL/g 每分钟。使用 GPC 开始粒料的估算 Ih. V. 是 0.786 dL/g。在 170℃ TEG 中的 Ih. V. 损失率相似于在水中冷二十度者(150℃)。

实施例 9

按照与实施例 6 中相同的过程,区别在于目标温度设定到 180℃。

根据图 29,在 TEG 中在 180℃ 下结晶的粒料也在小于两分钟内达到超过 25% 的结晶度,并且也在约两分钟内达到约 32%。图 30 显示结晶 4 分钟的粒料展示约 191℃ 的由 DSC 测定的初始熔融温度。此外,结晶条件并不诱导分子量累积,如可以从图 31 看出。按照估算的 Ih. V. 数据在 15 min. 间隔内在 180℃ 下的线性拟合, Ih. V. 损失预计为 0.00555 dL/g 每分钟。观察到结晶 15 分钟的粒料的 Ih. V. 损失是 0.081 dL/g,相比于 0.083 dL/g 的在 15 min 内的计算的 IV 损失。与在水中的 180℃ 实施例(实施例 5)相比,在 15 min. 内在 180℃ TEG 中的 Ih. V. 损失比在 180℃ 水中更少。显示在 180℃ 下糖酵解比水解发生的程度更少。

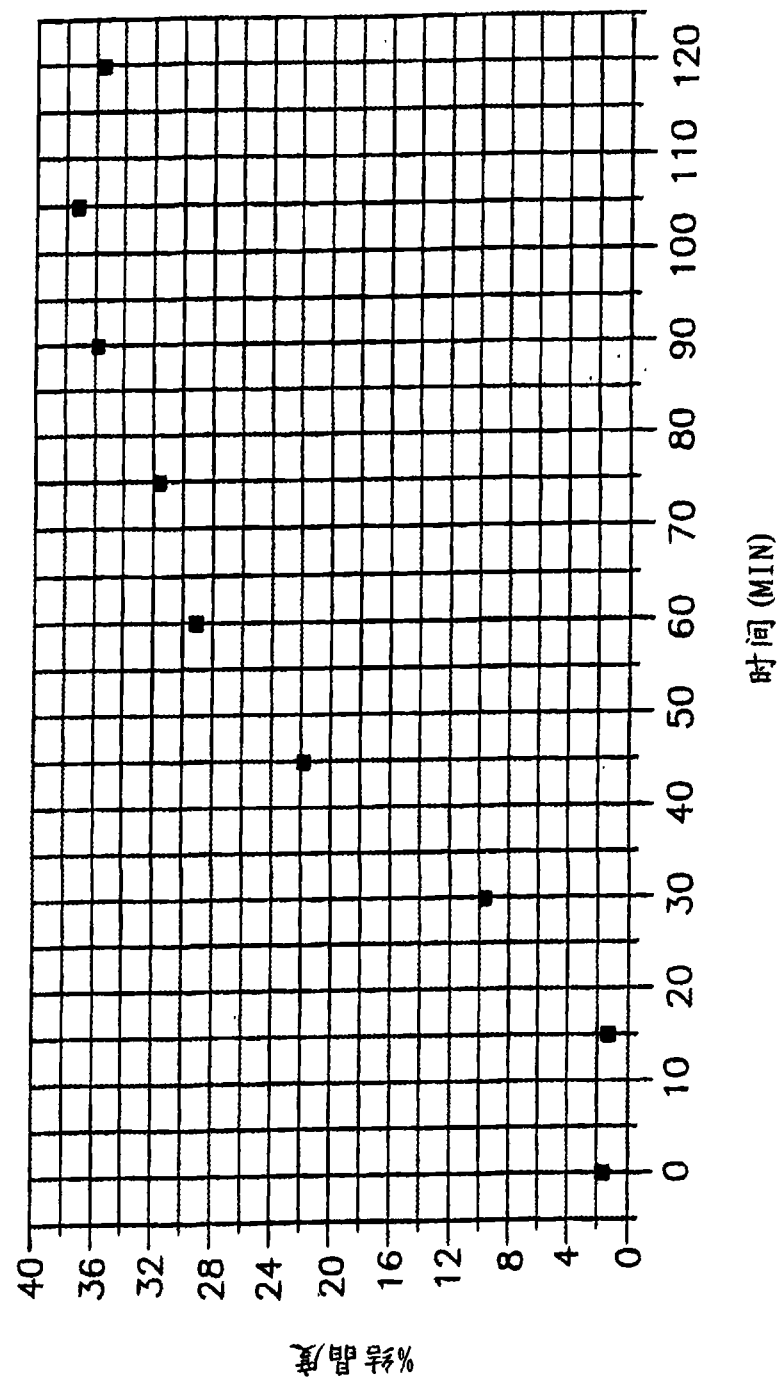


图 1

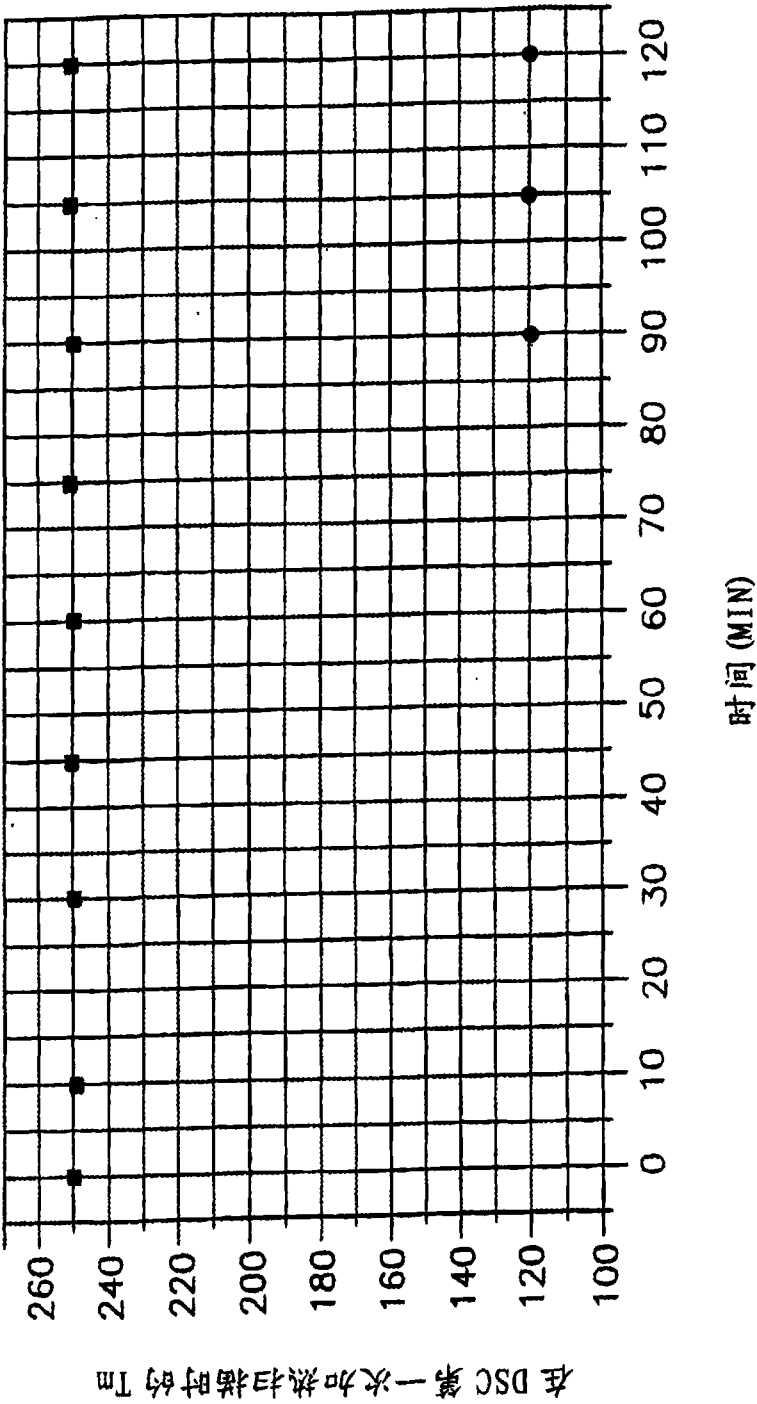


图 2

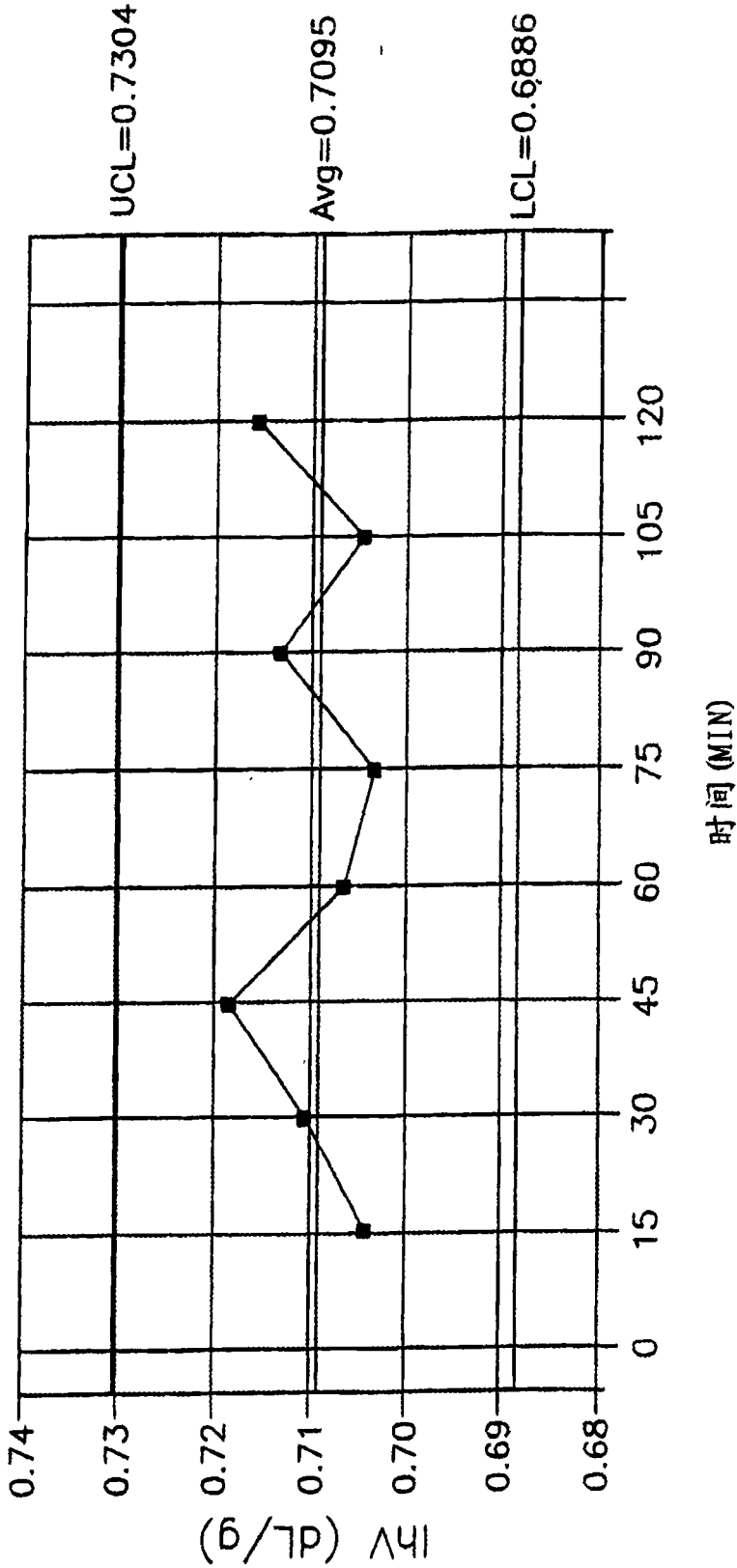


图 3

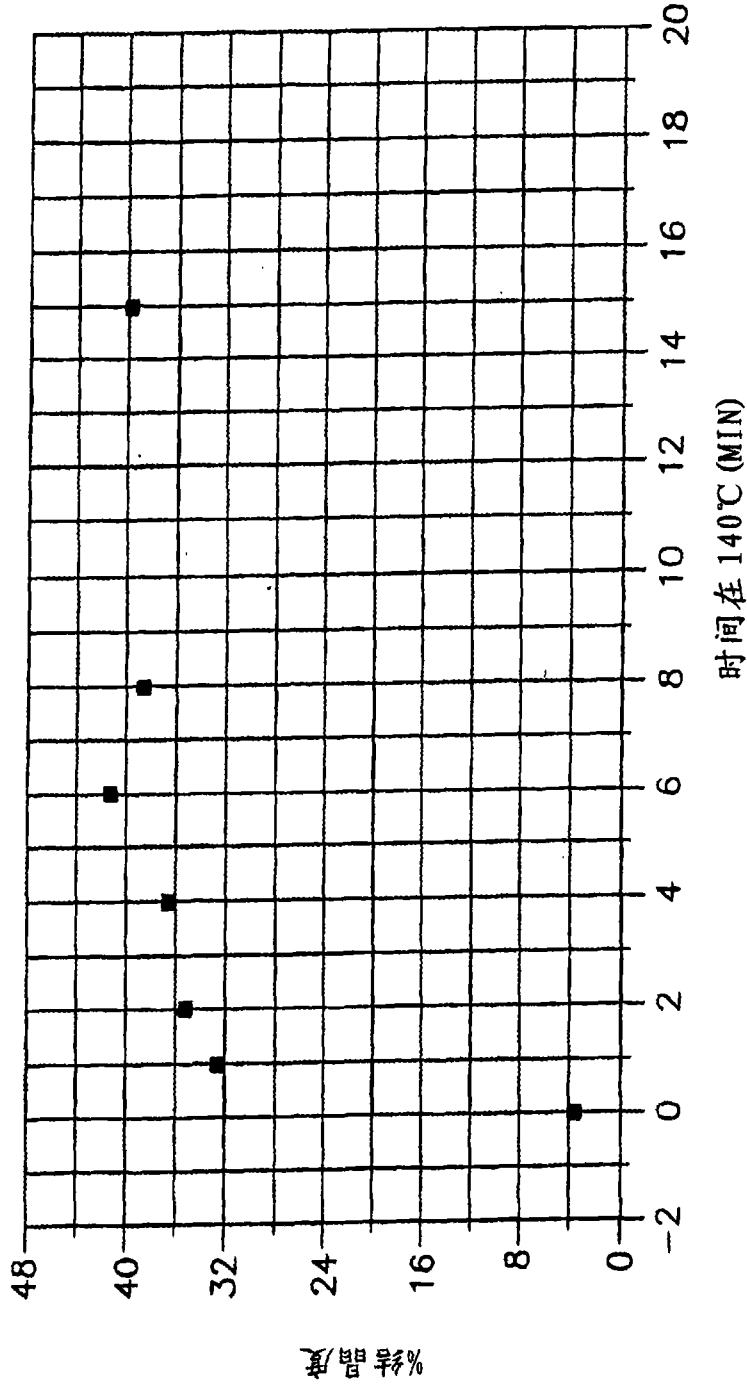


图 4

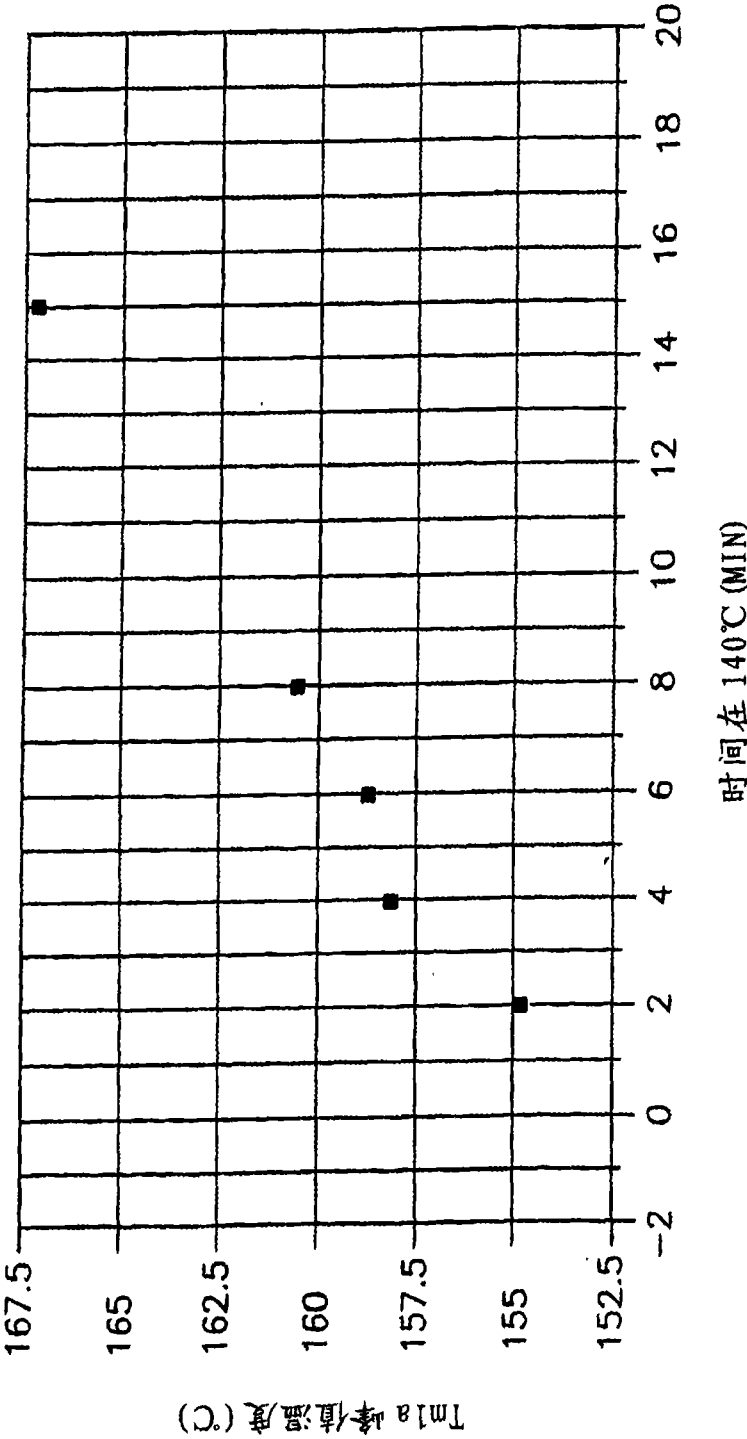


图 5

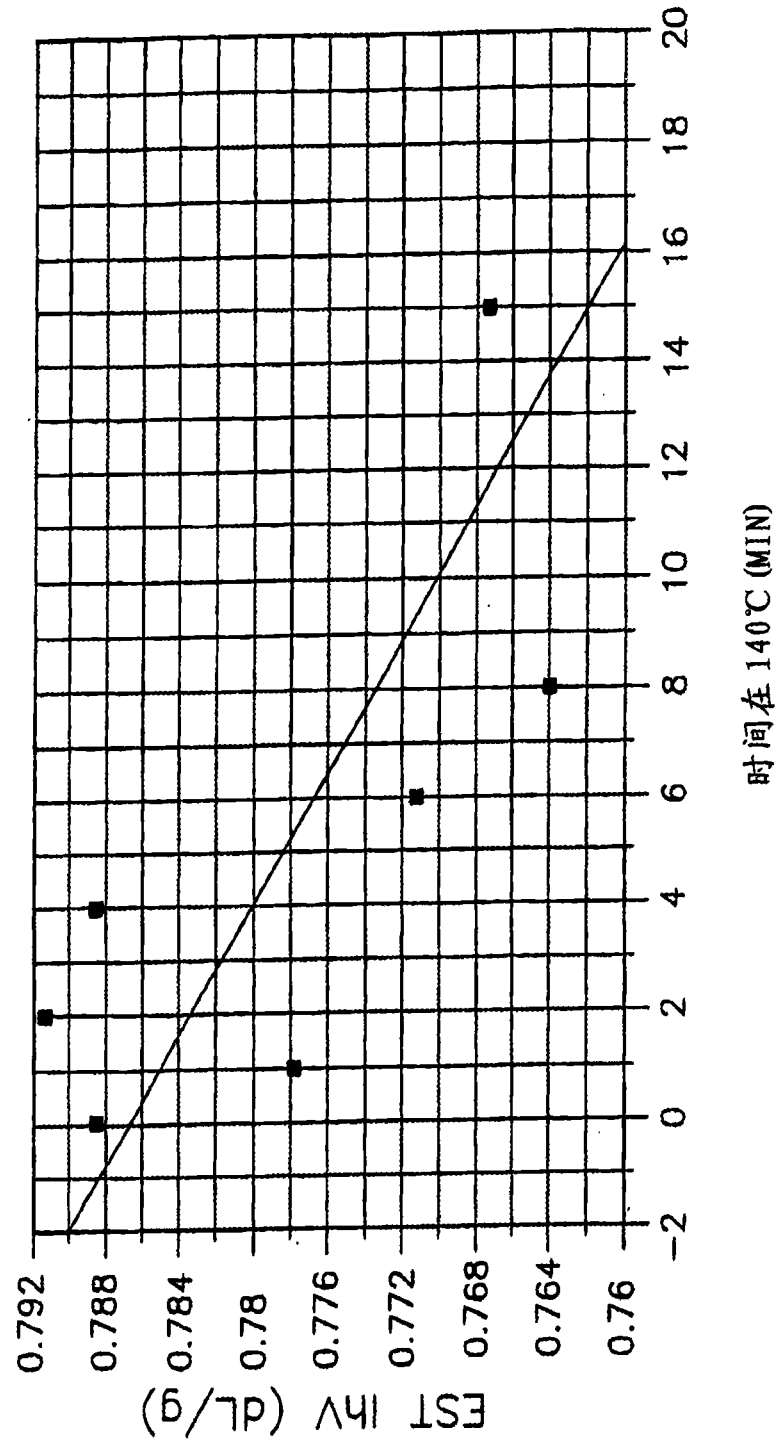


图 6

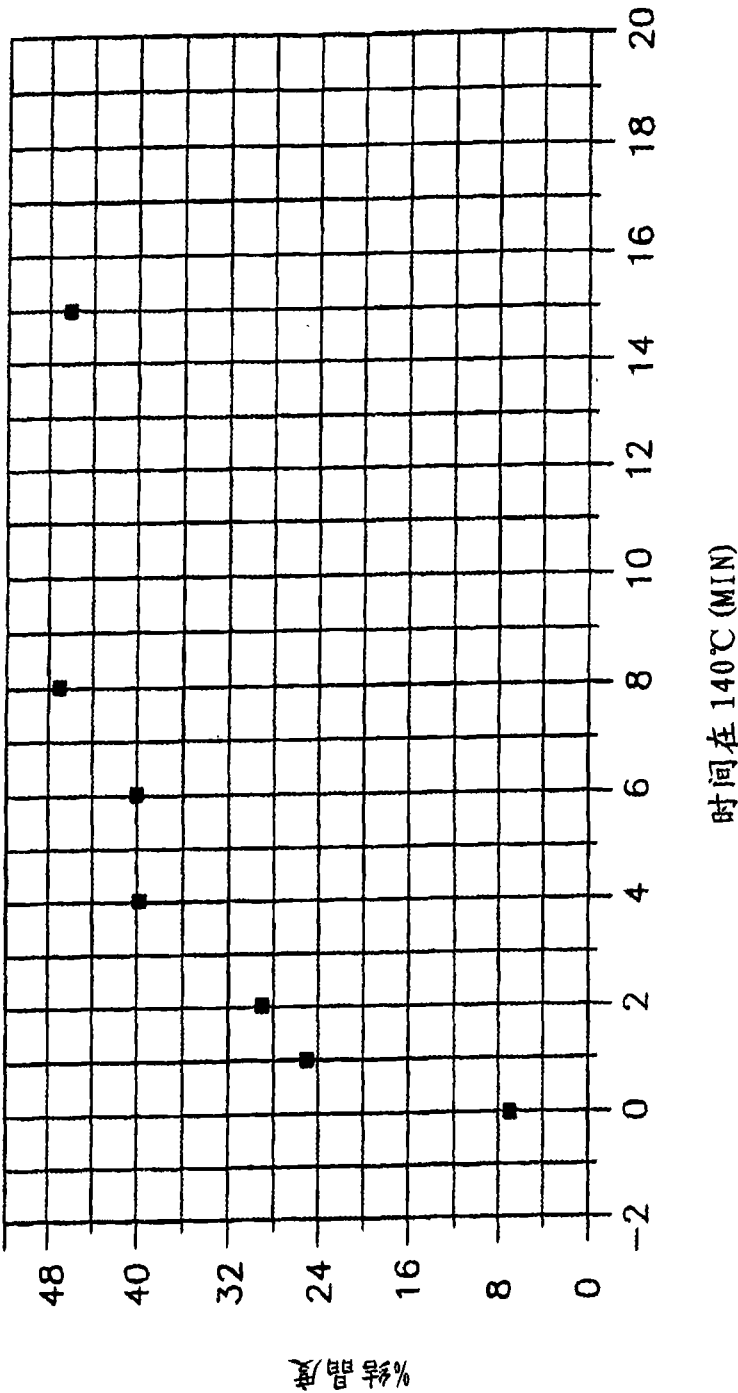


图 7

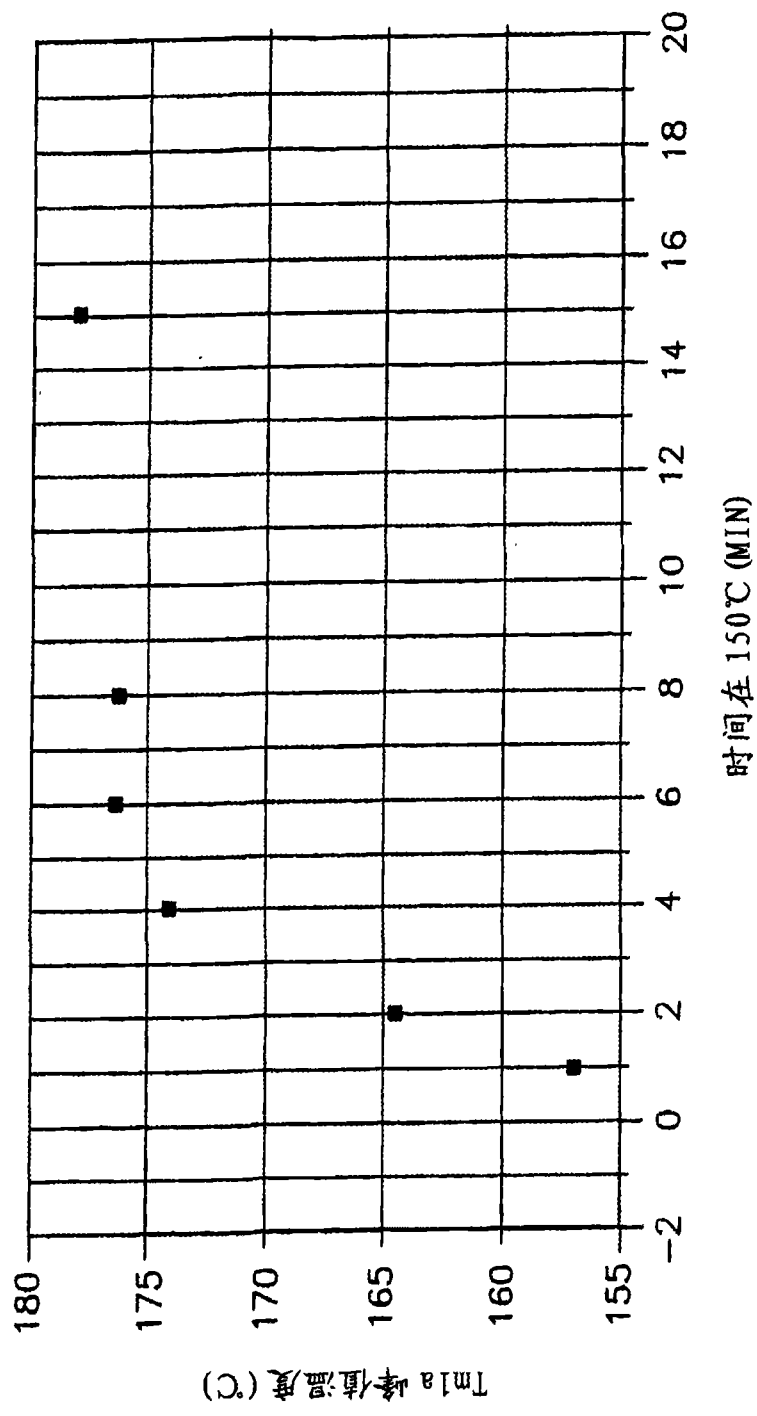


图 8

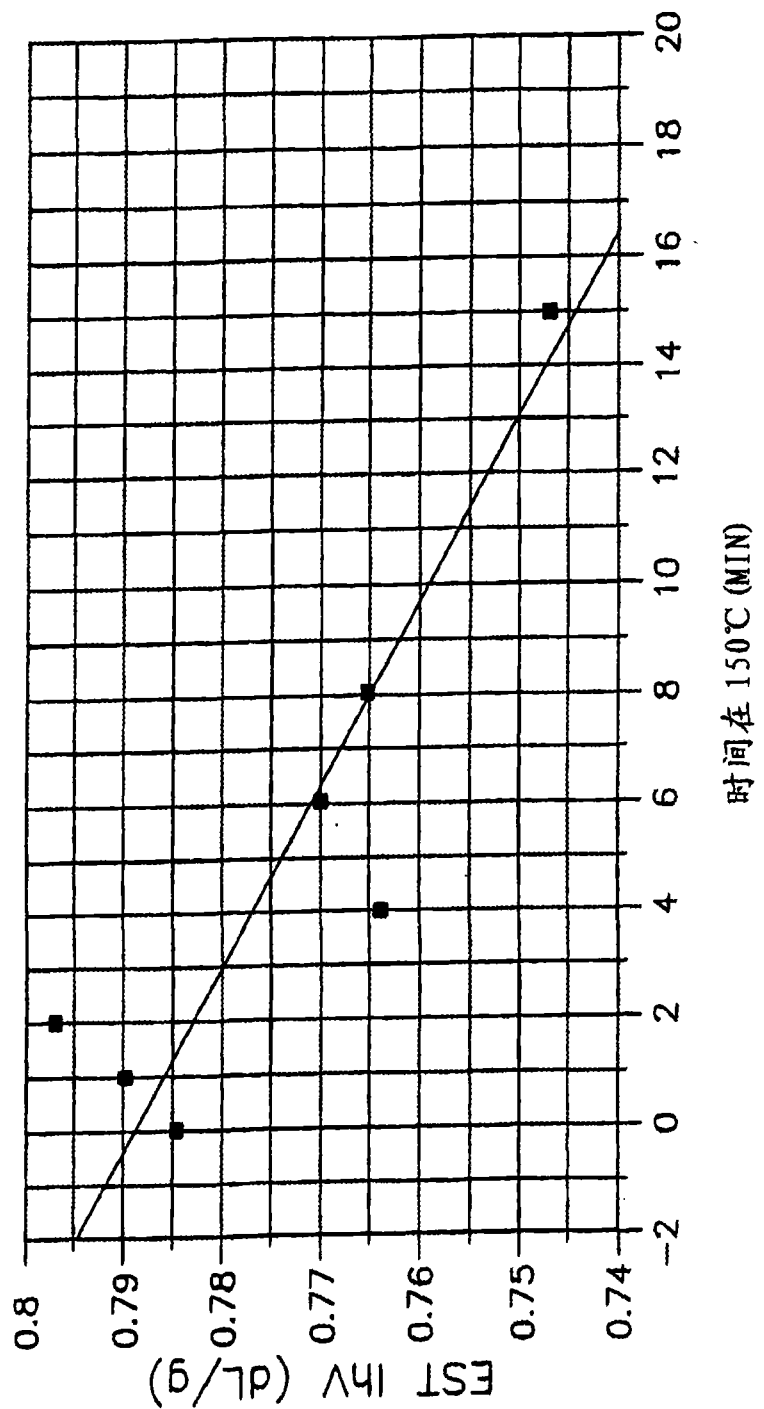


图 9

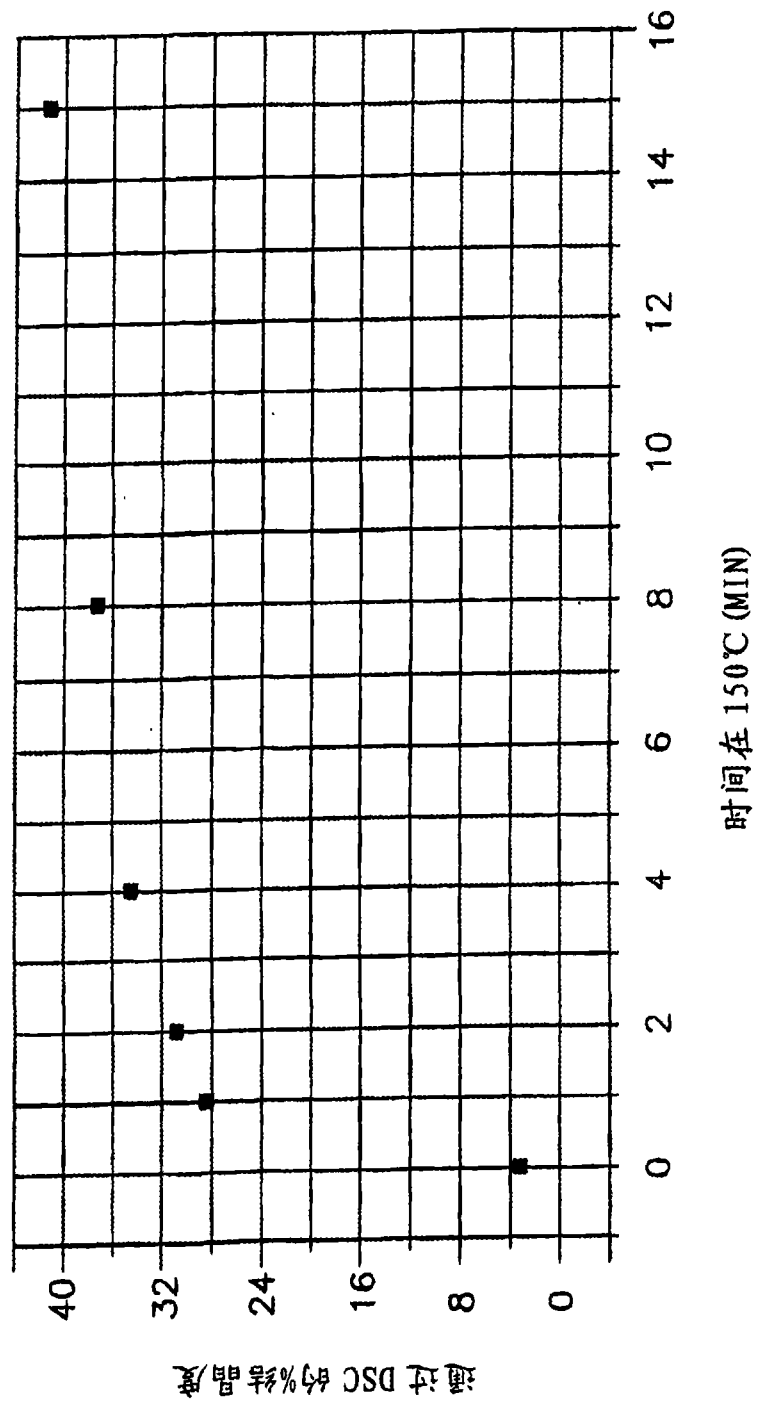


图 10

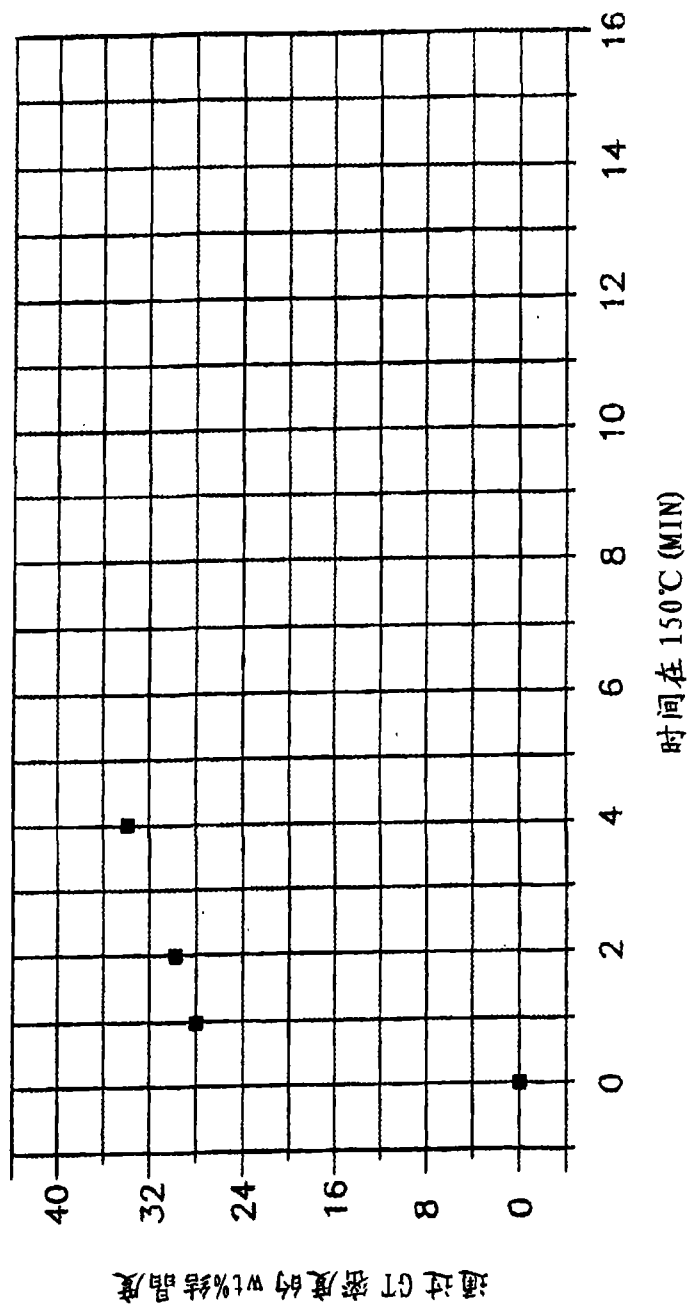


图 11

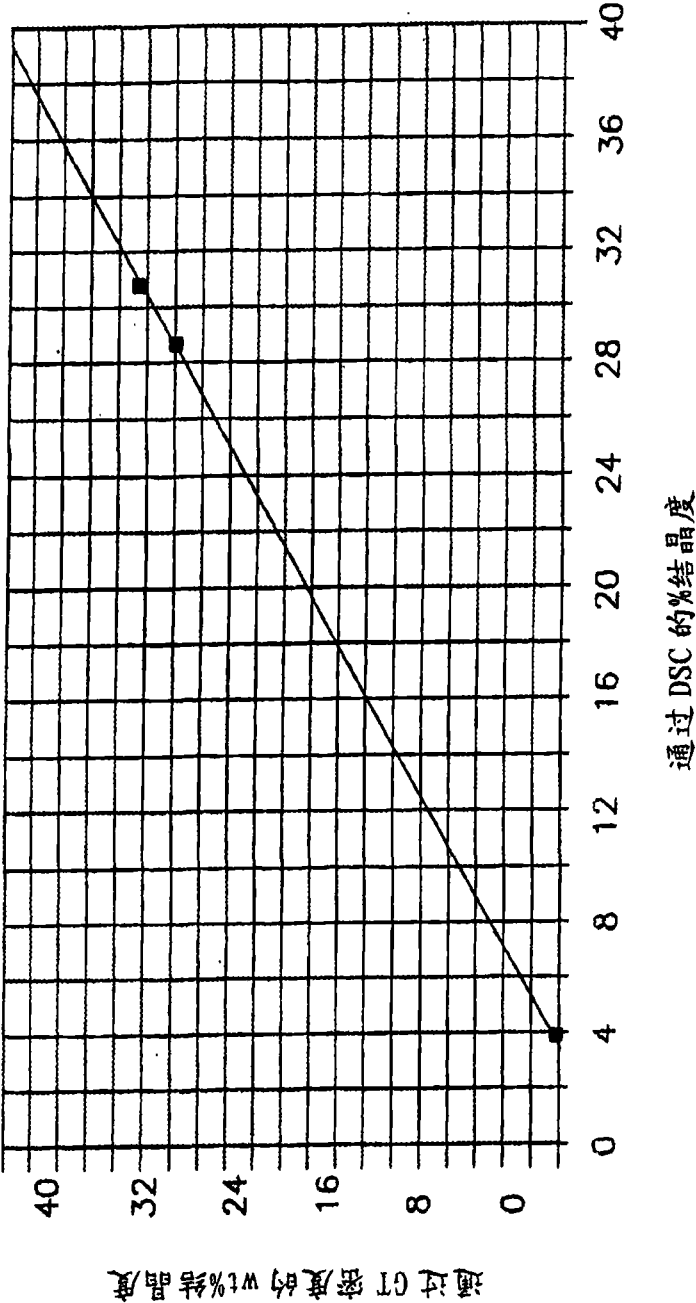


图 12

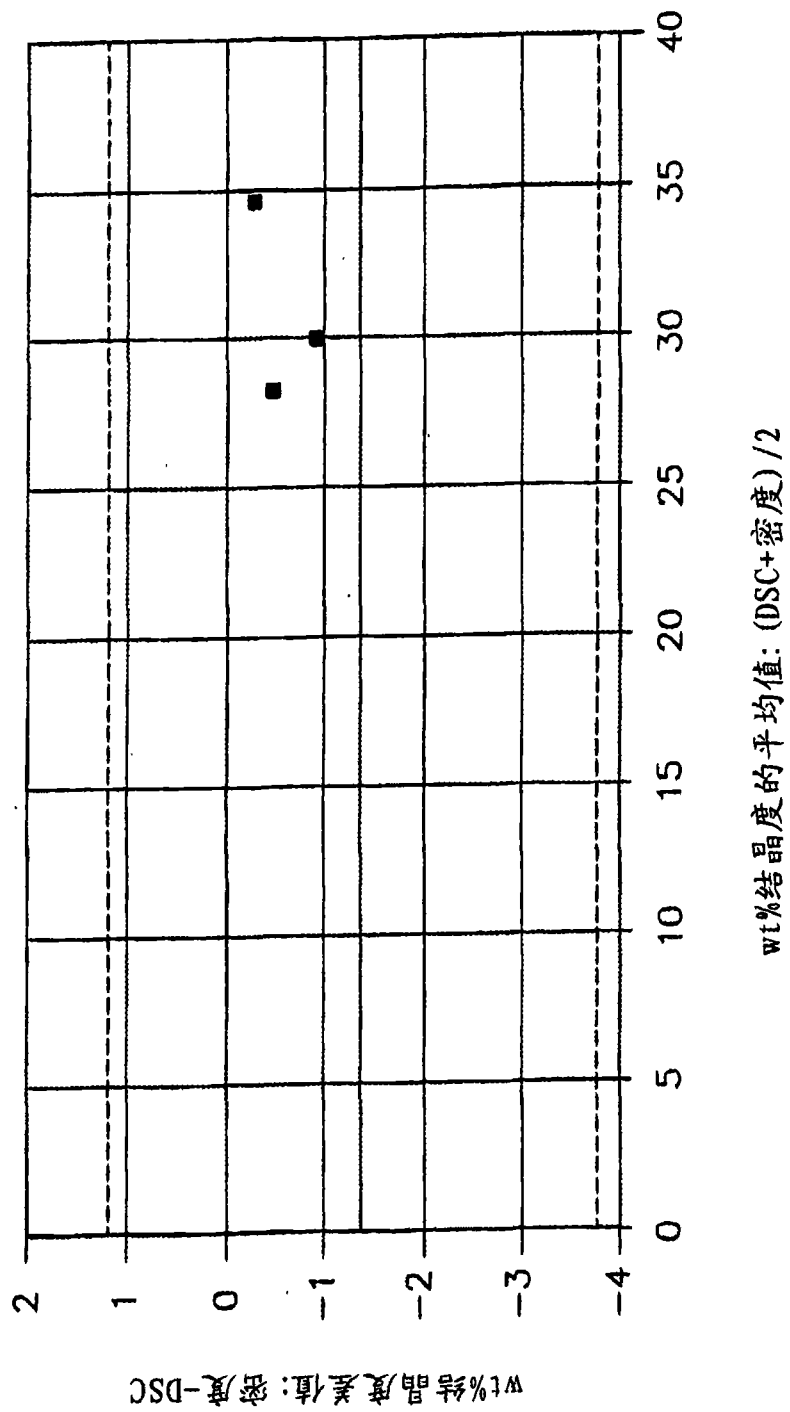


图 13

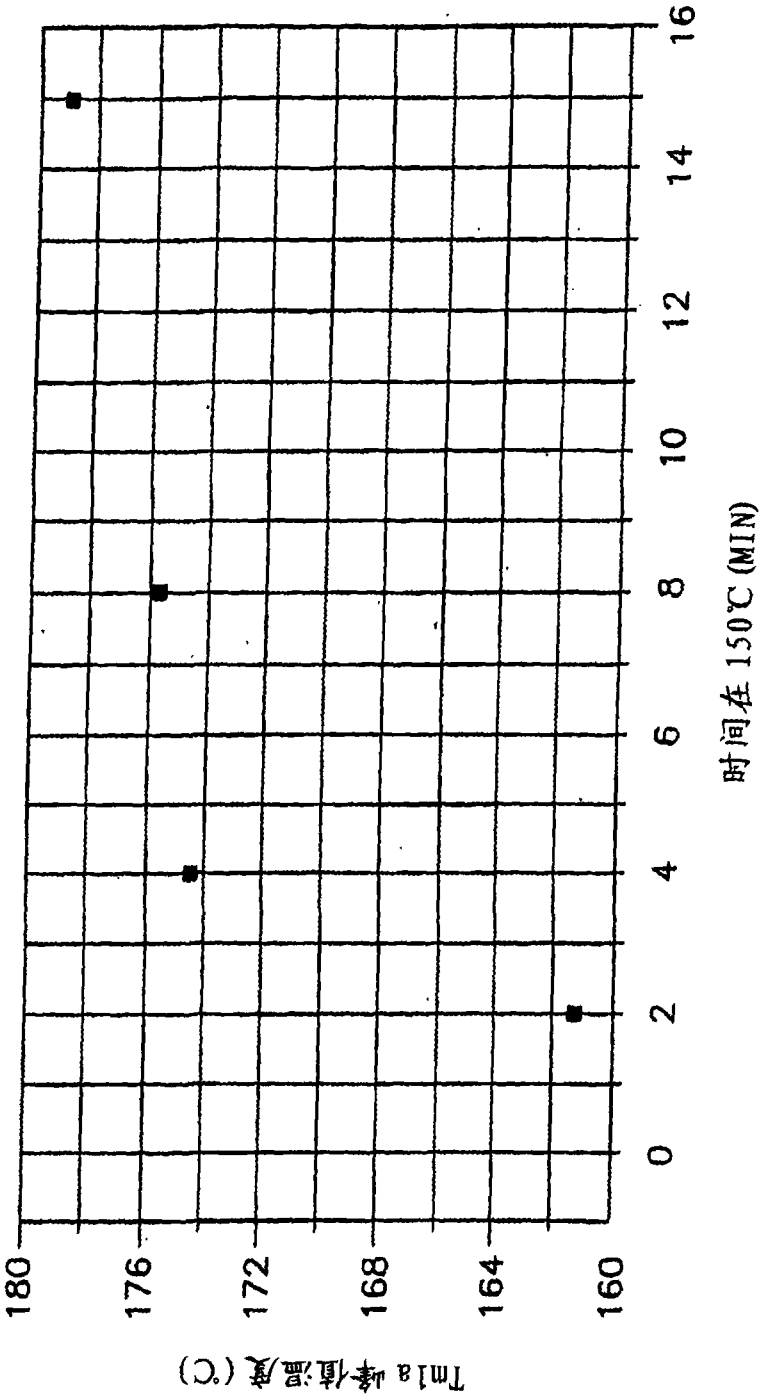


图 14

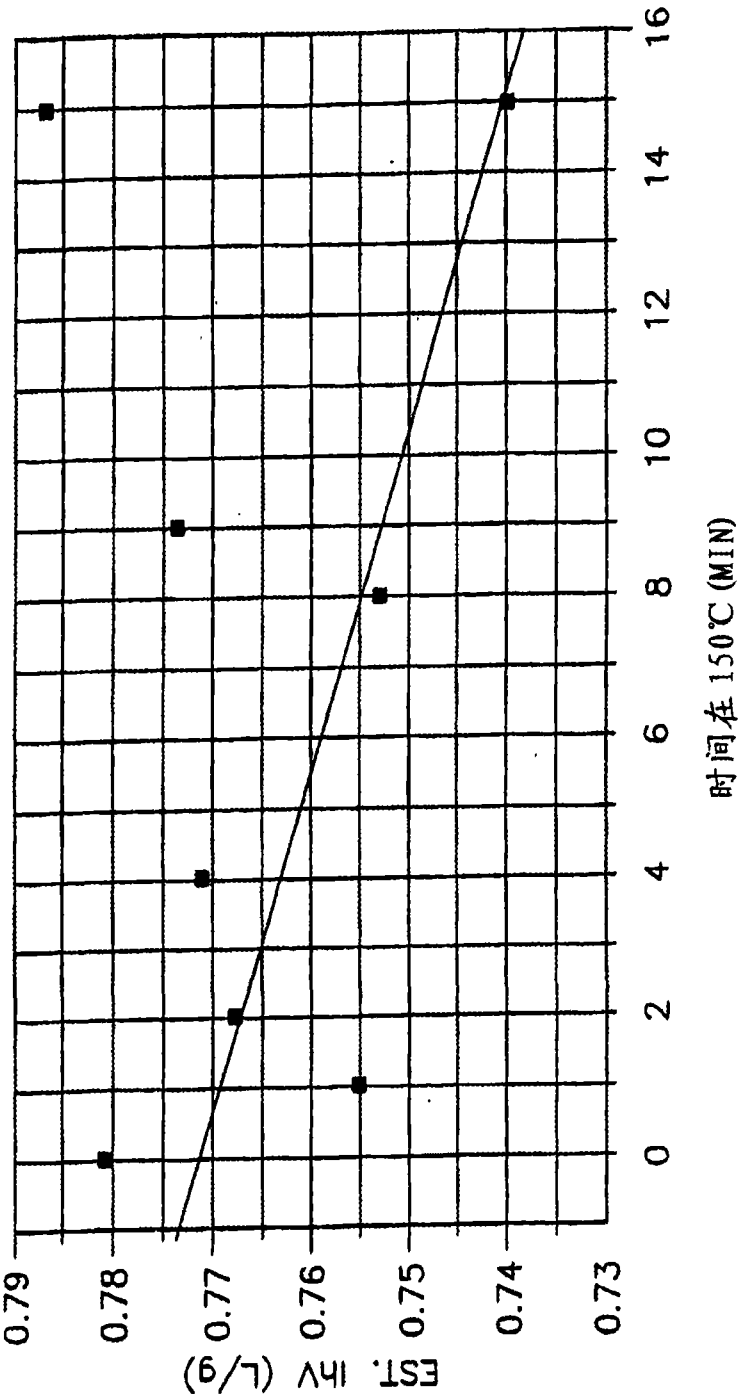


图 15

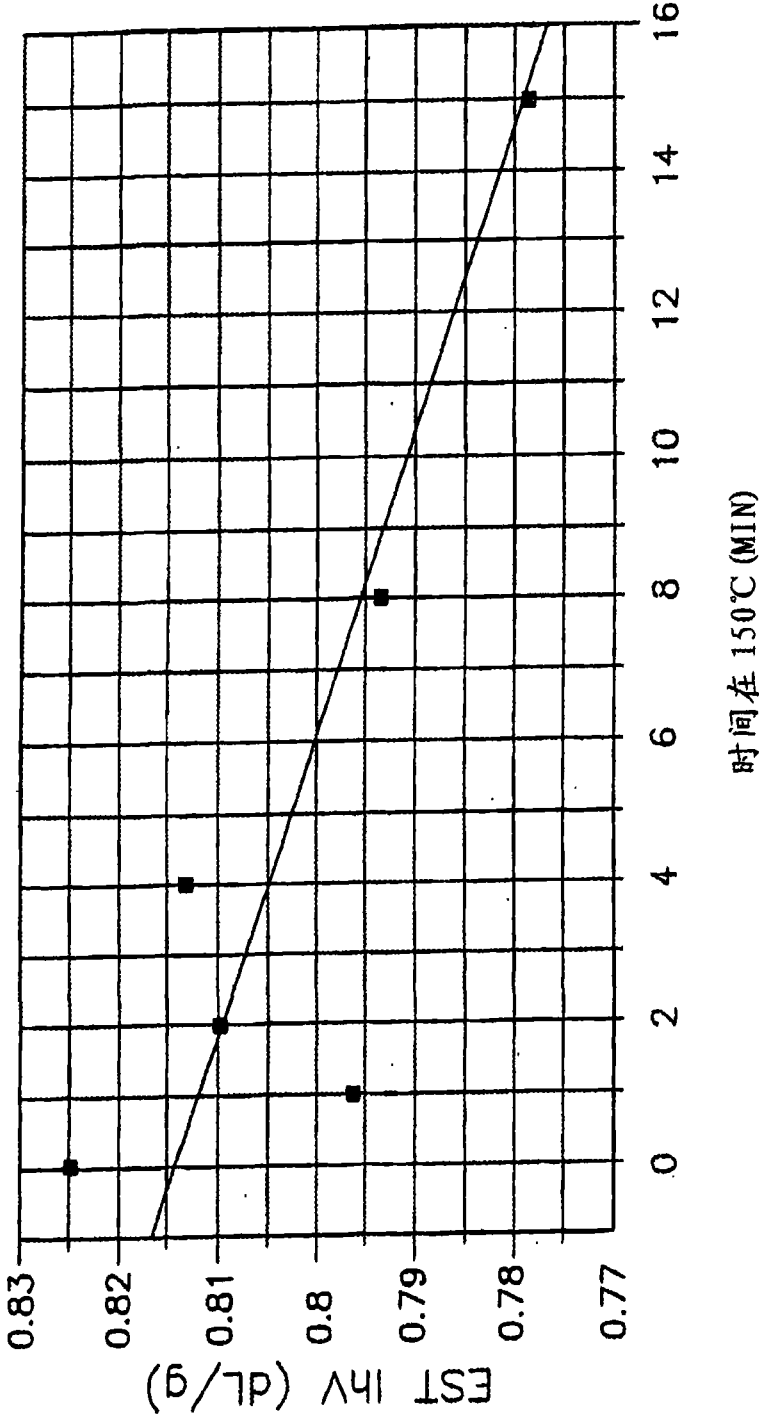


图 16

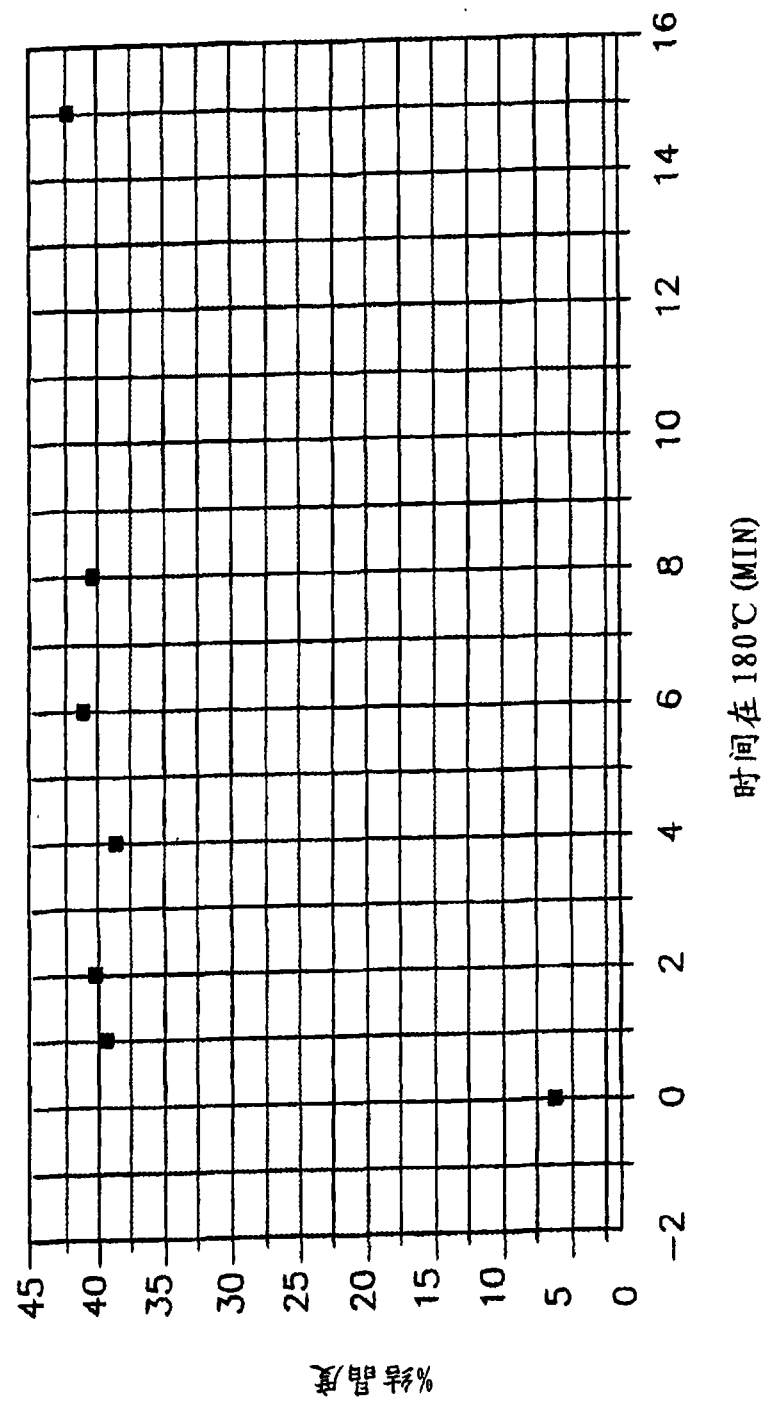


图 17

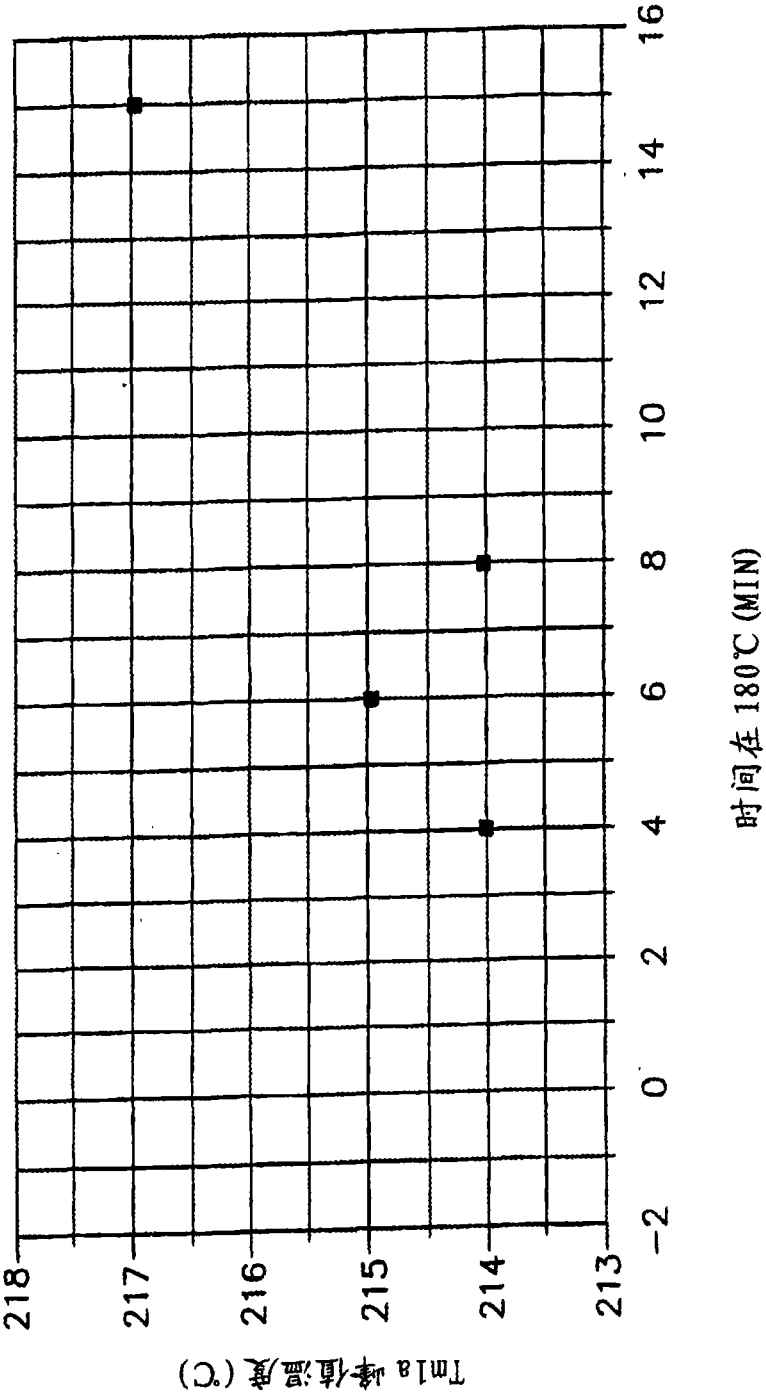


图 18

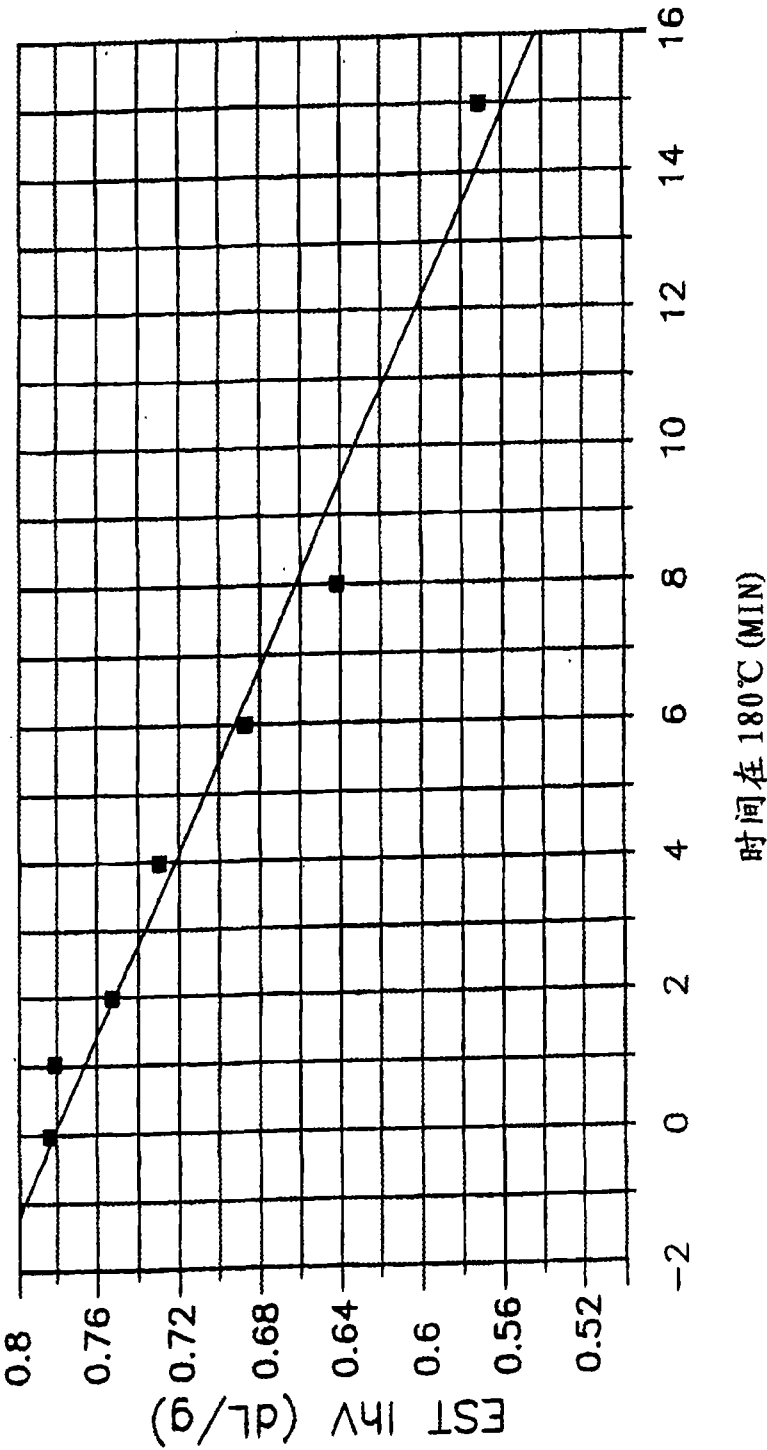


图 19

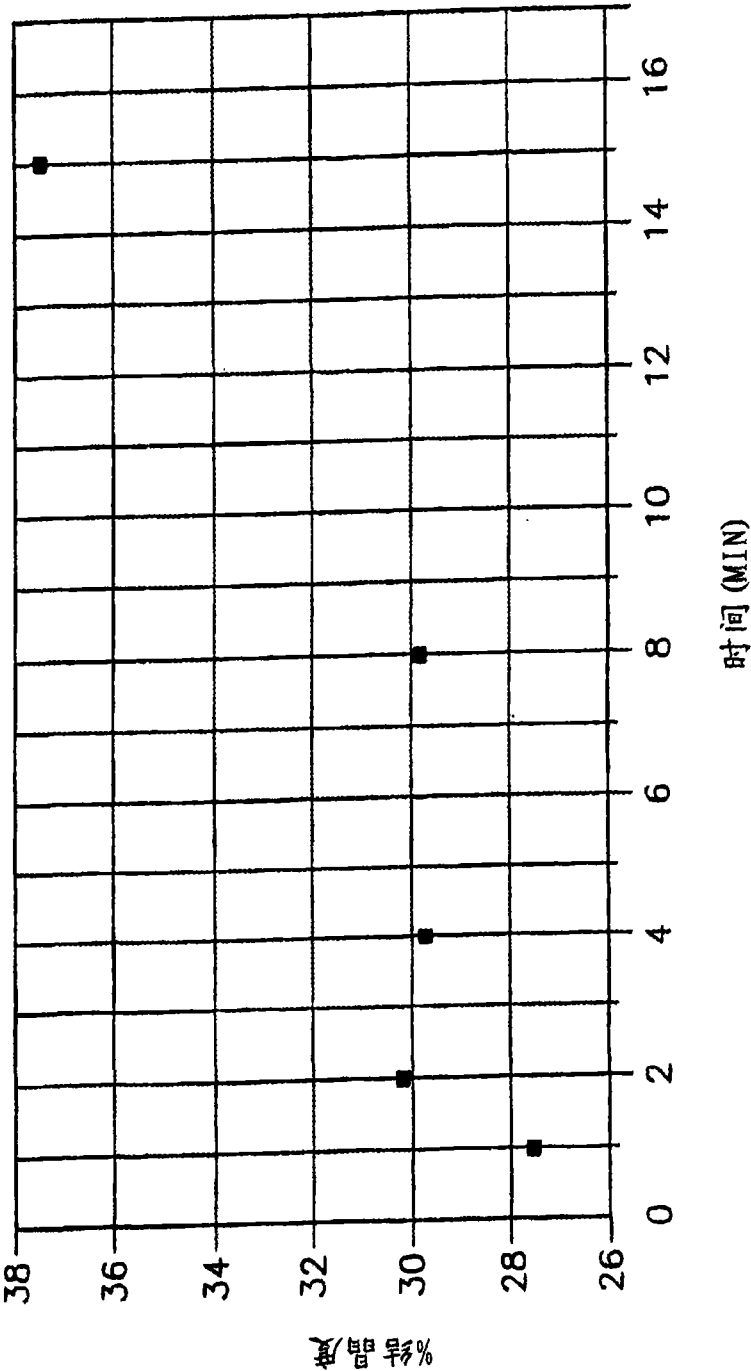


图 20

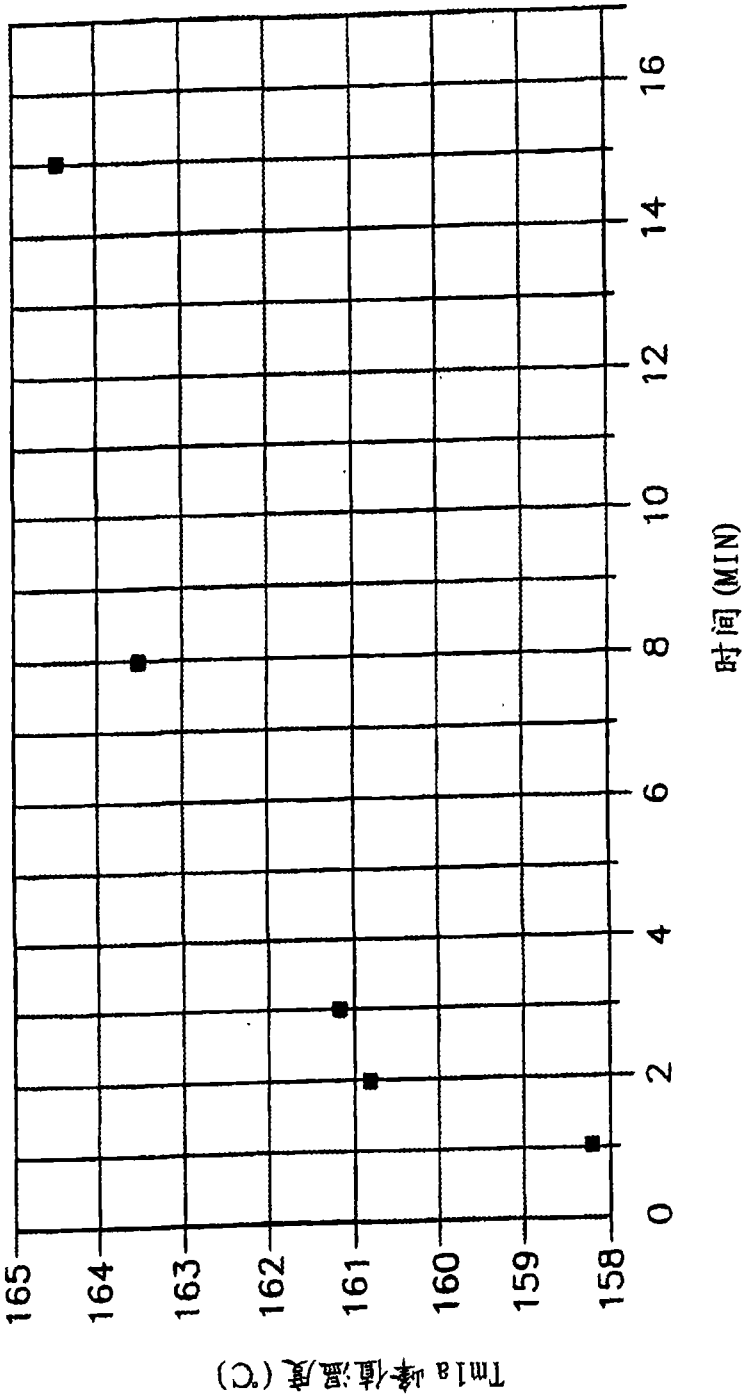


图 21

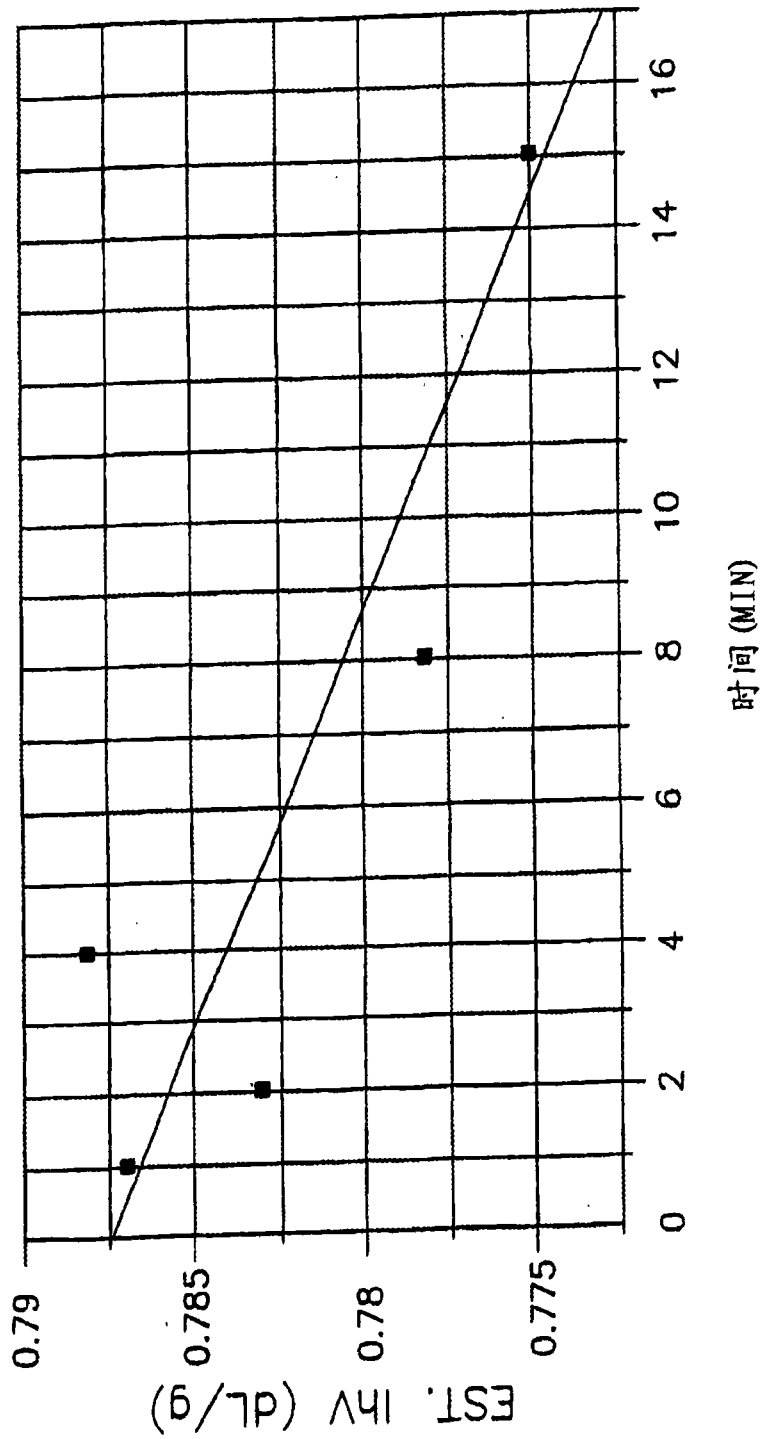


图 22

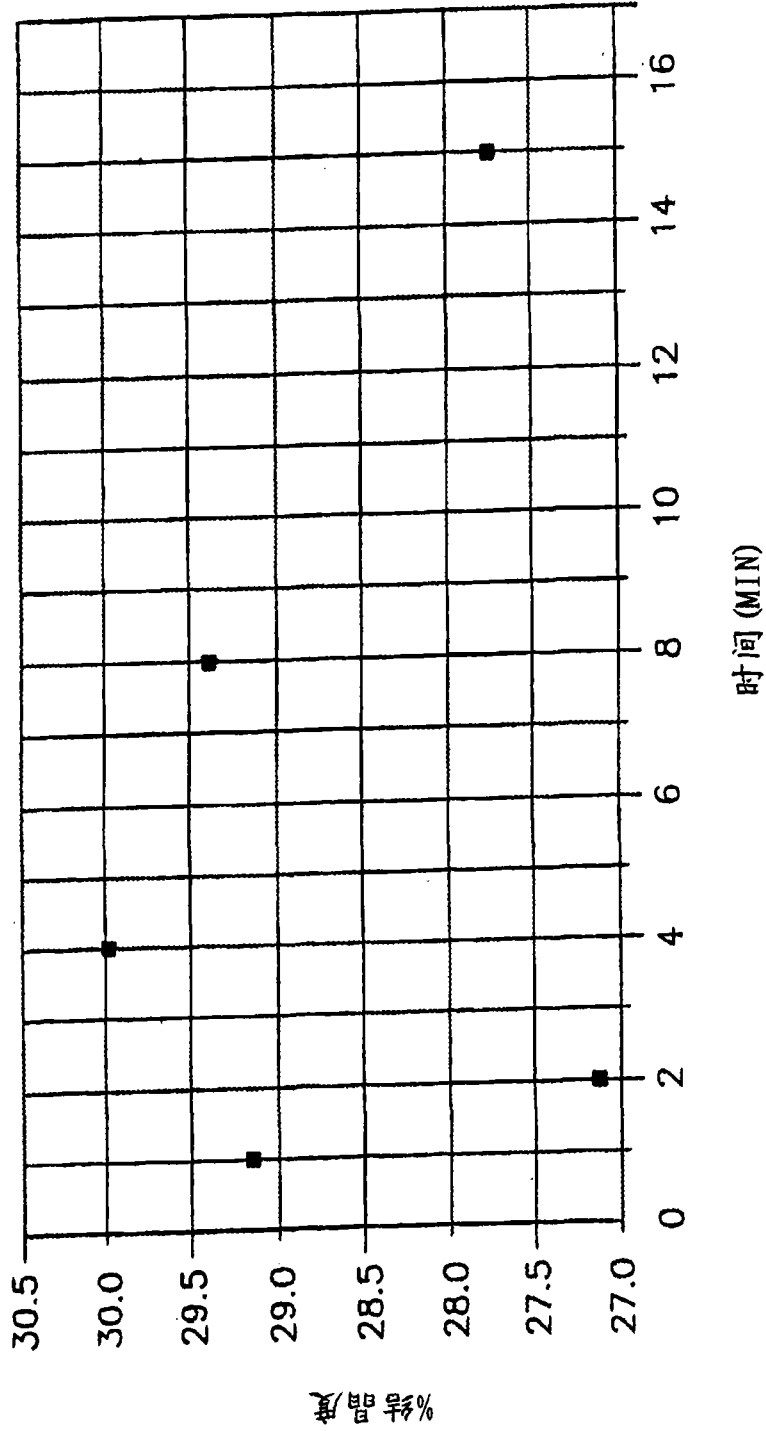


图 23

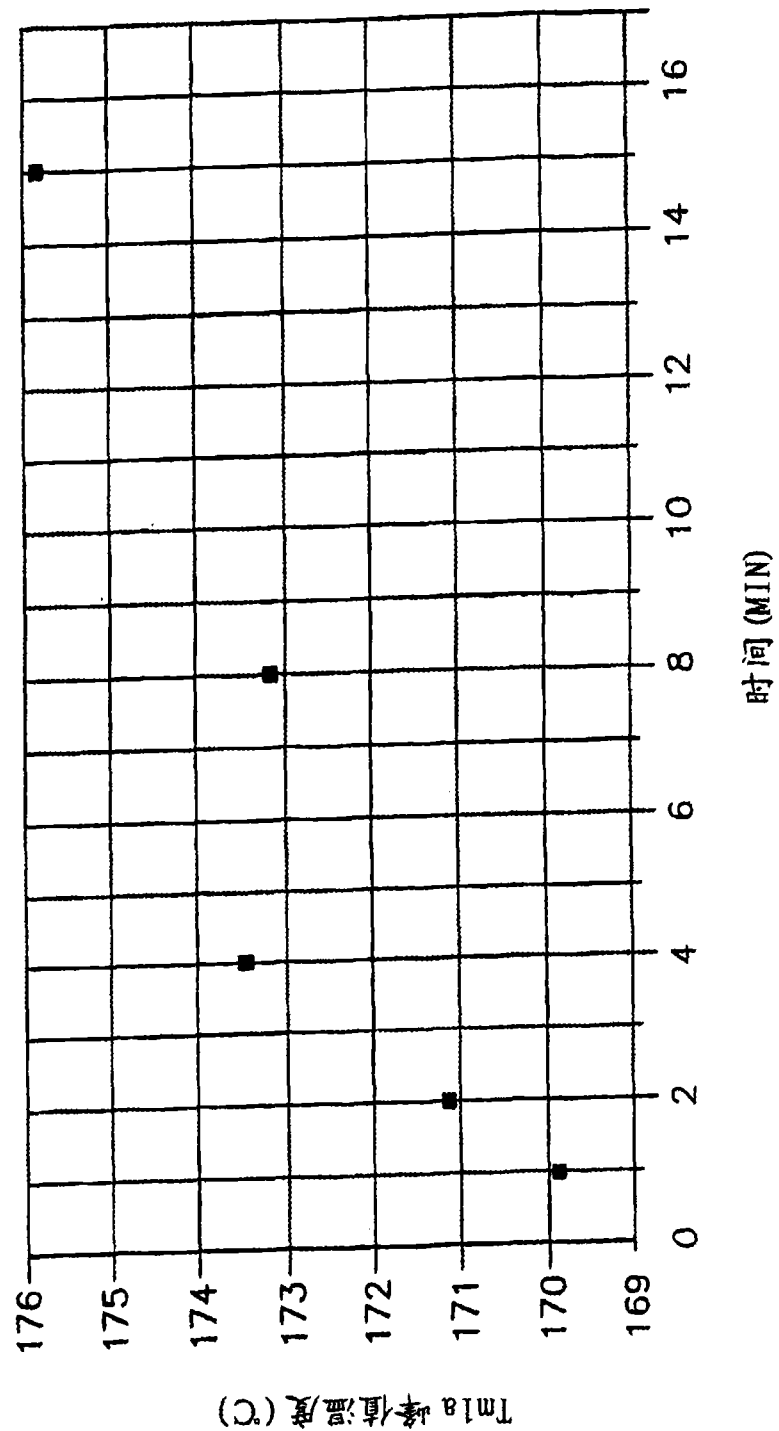


图 24

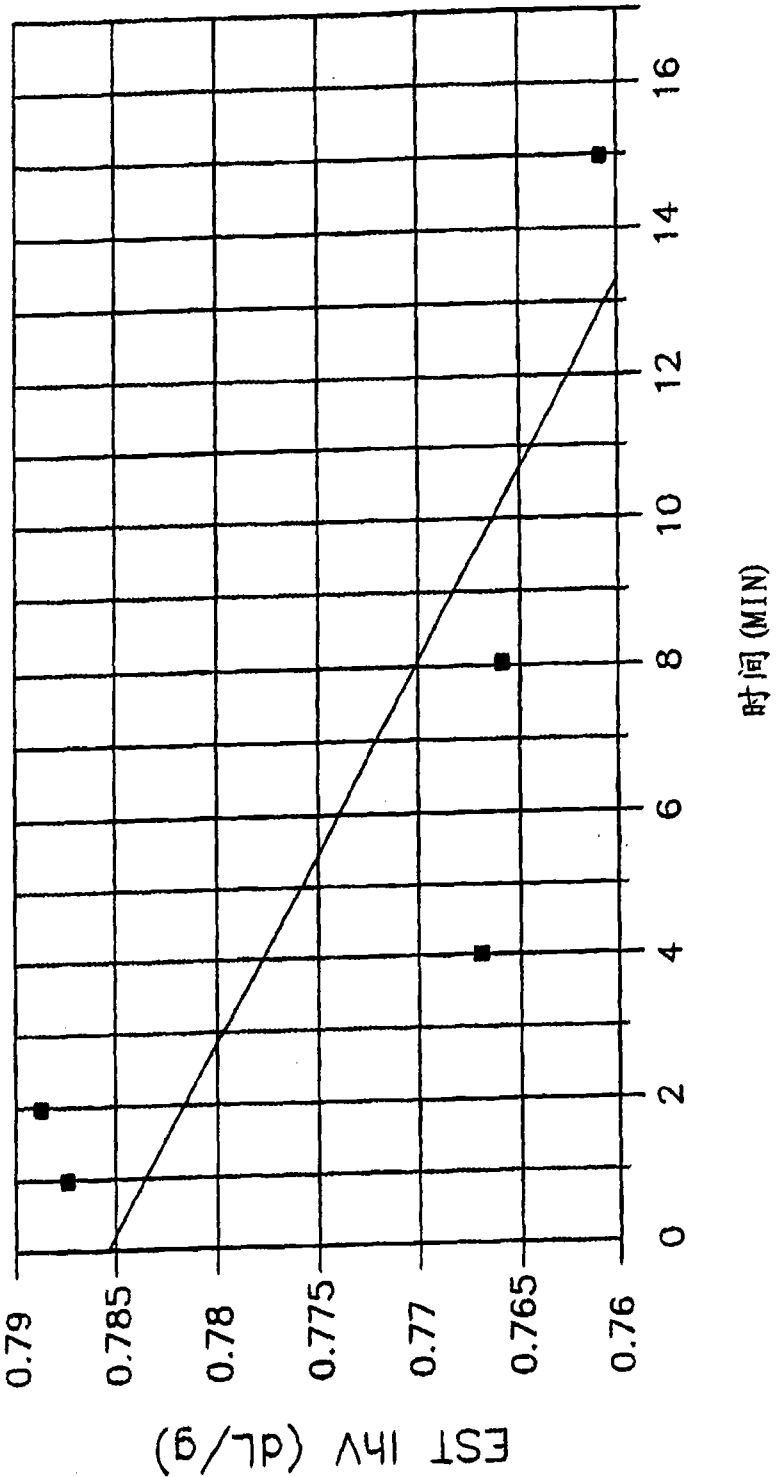


图 25

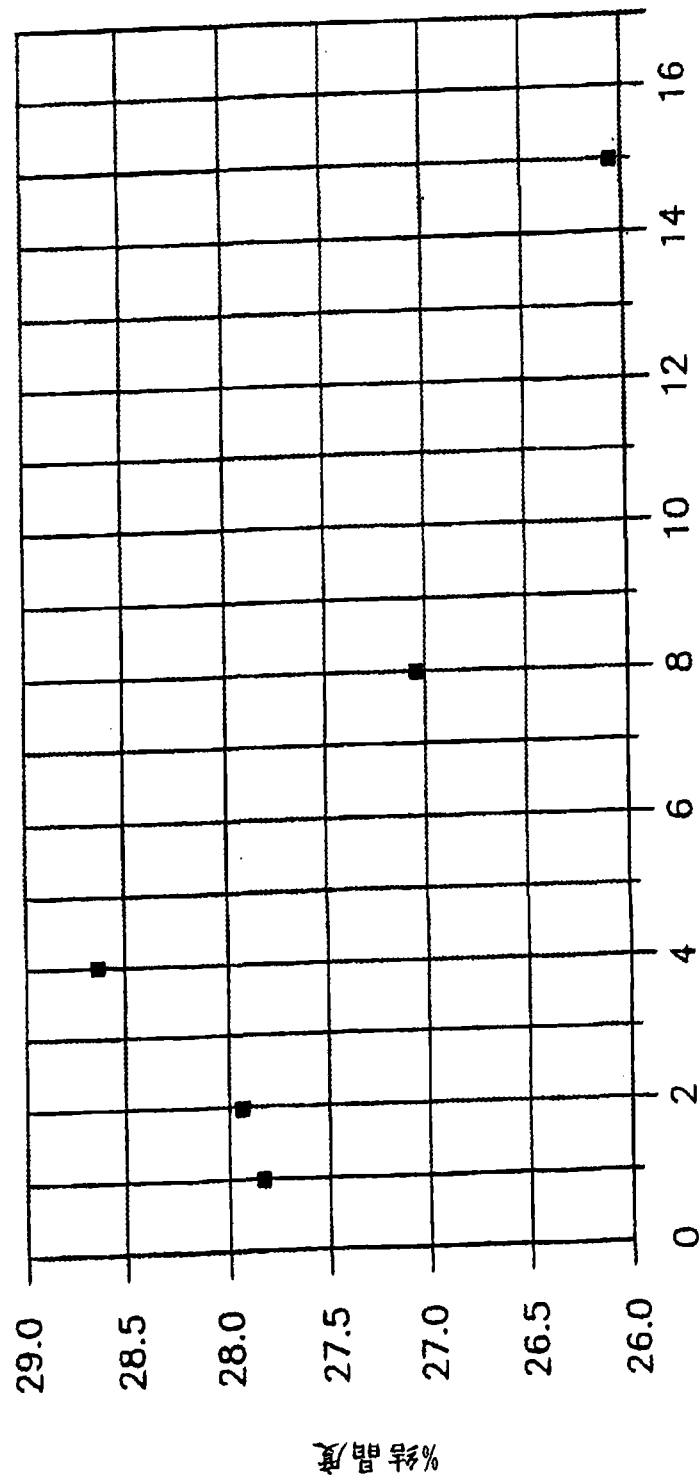


图 26

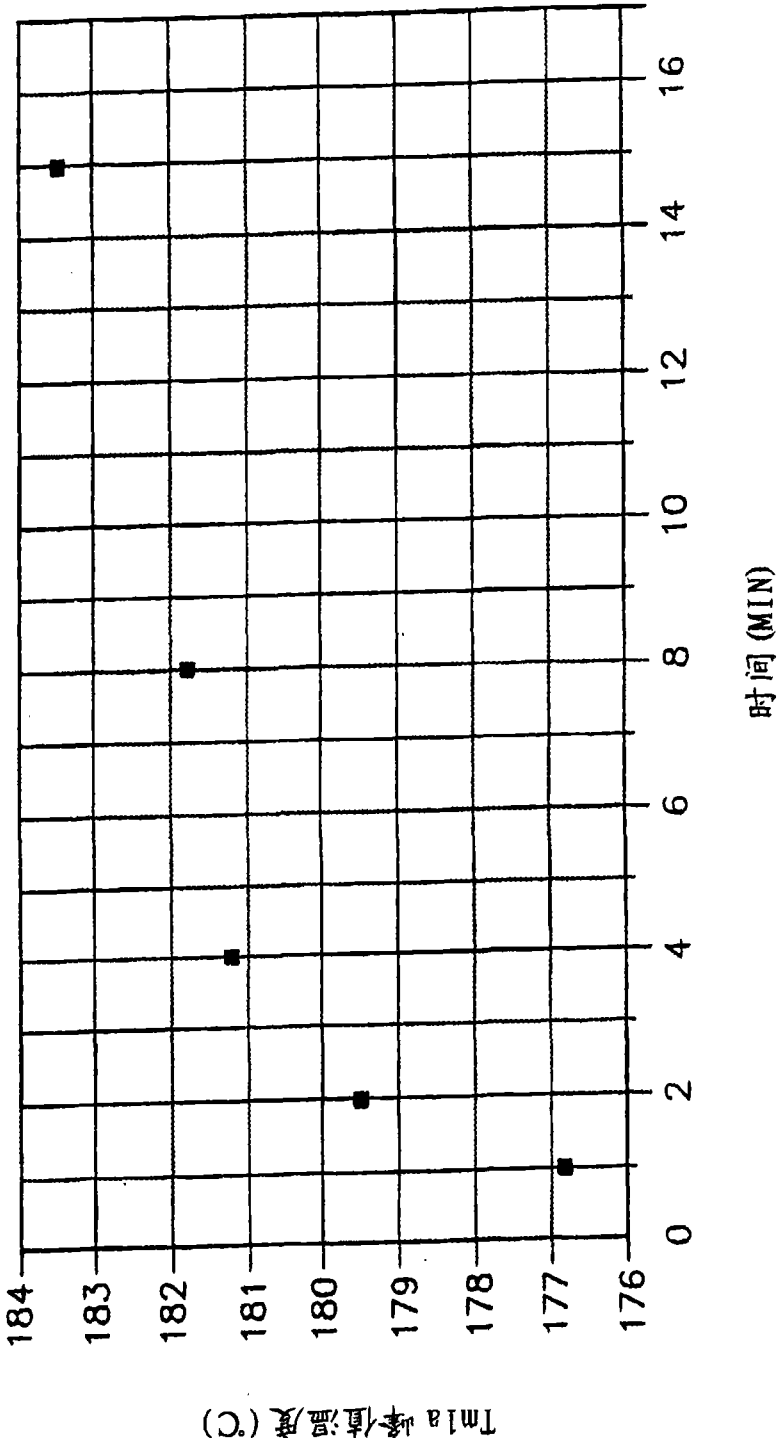


图 27

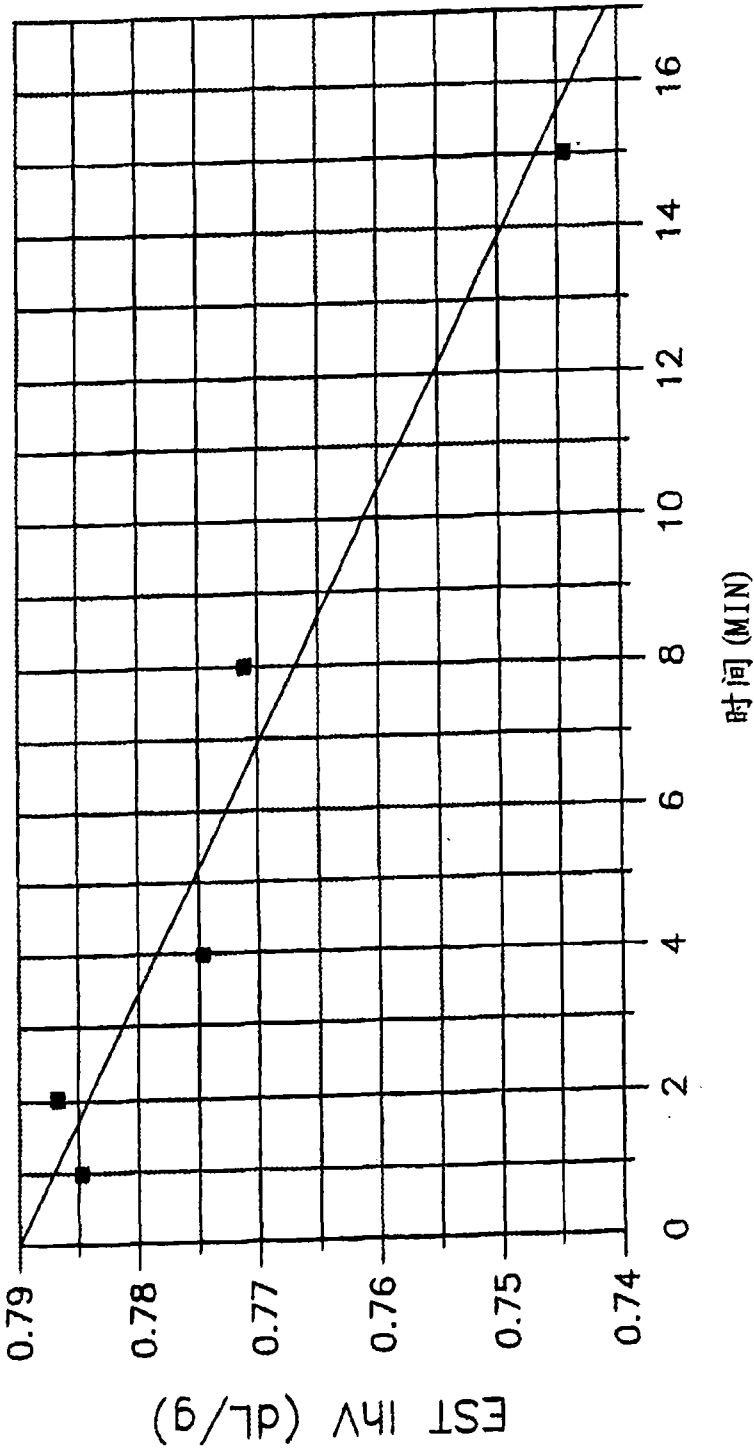


图 28

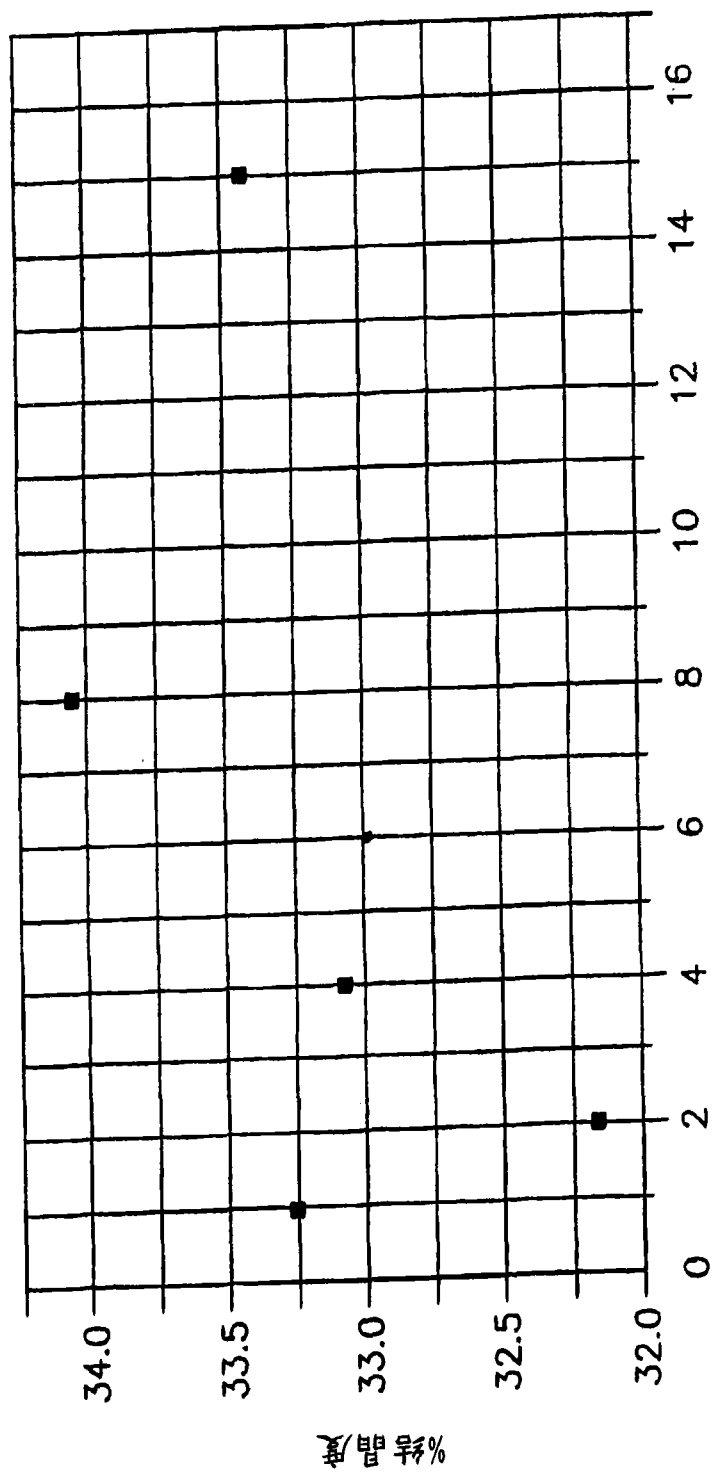


图 29

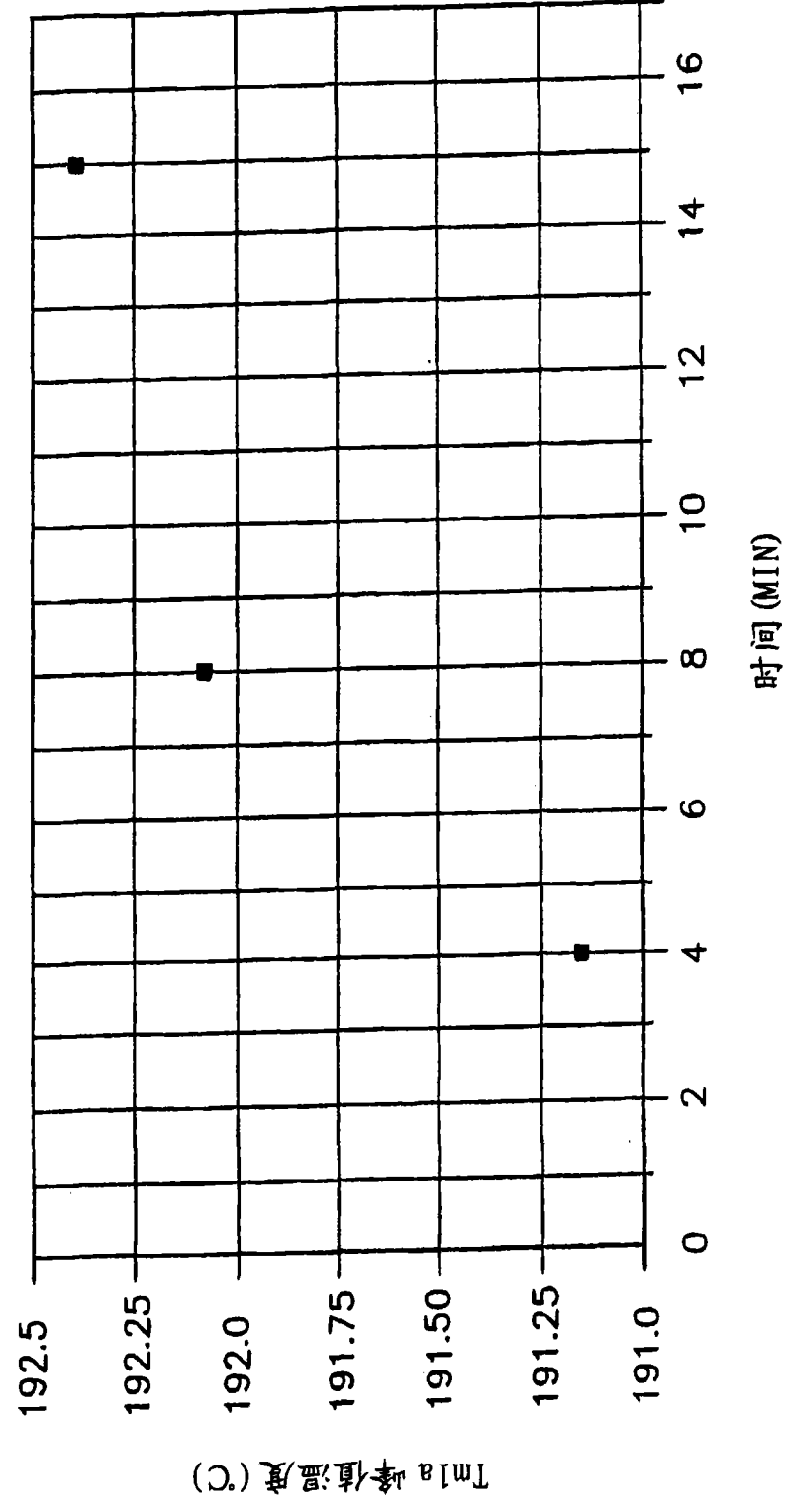
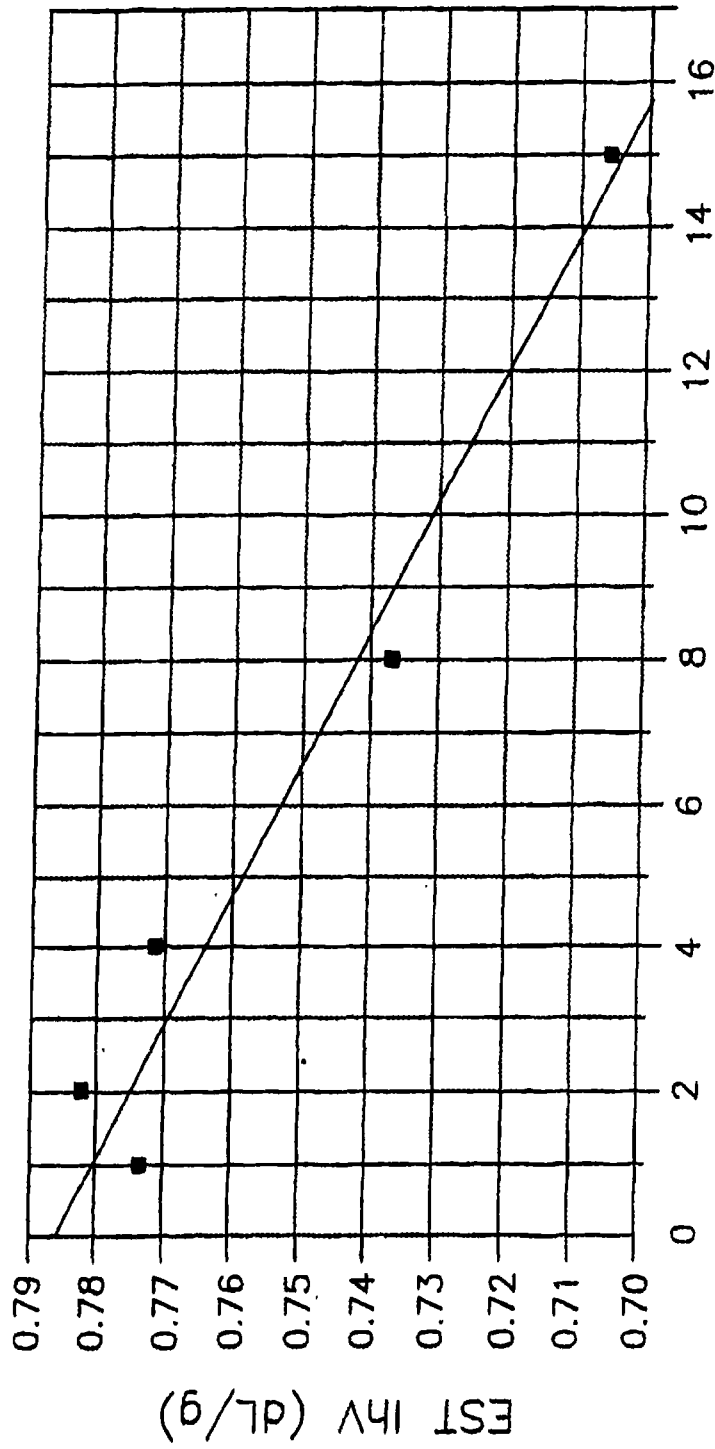


图 30



时间 (MIN)

图 31

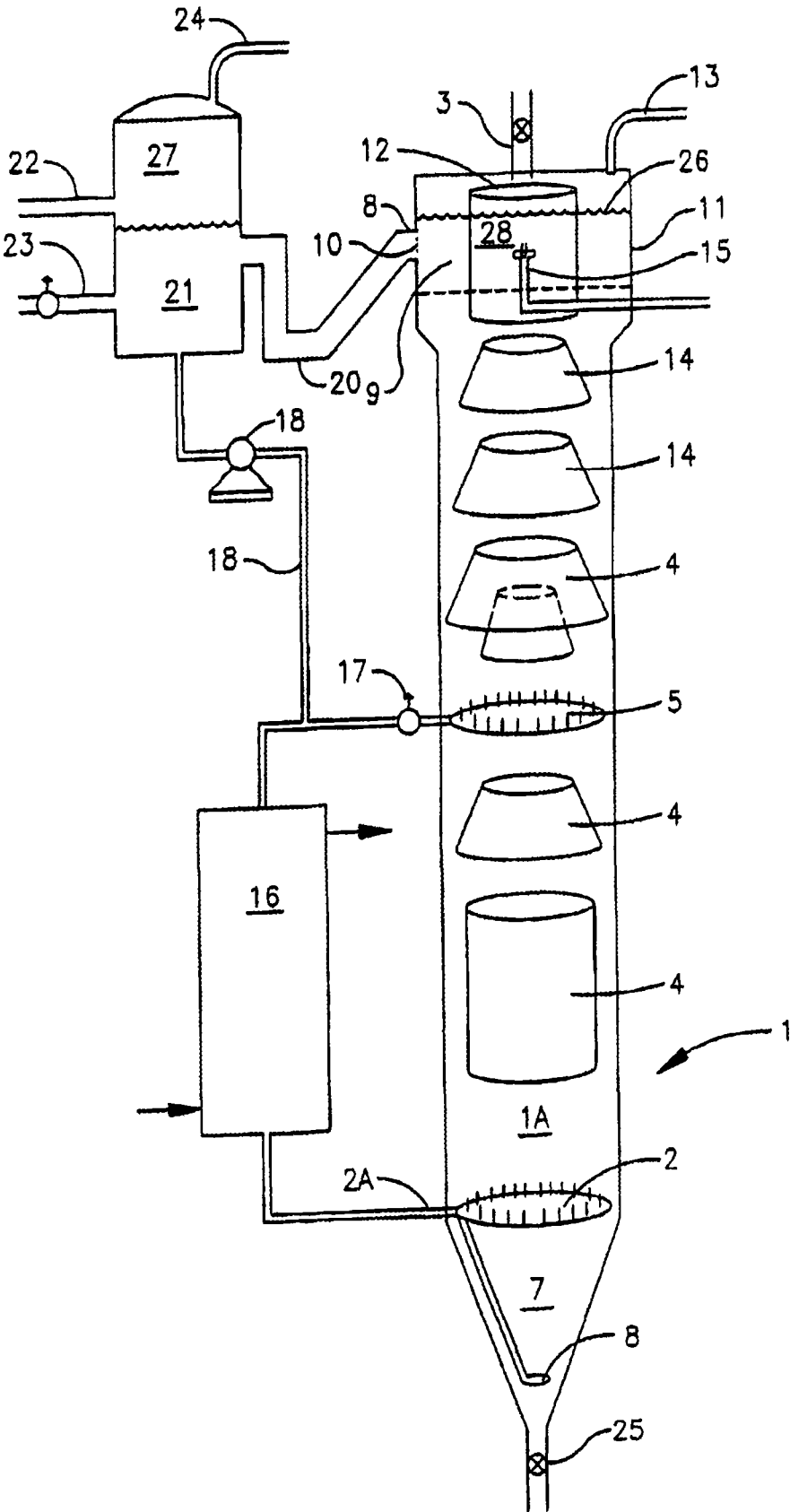


图 32