

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29B 9/10

B01J 2/26

//B29K67: 00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96192519.1

[45] 授权公告日 2002 年 6 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1086624C

[22] 申请日 1996.1.11

[21] 申请号 96192519.1

[30] 优先权

[32] 1995.1.20 [33] US [31] 08/376,599

[86] 国际申请 PCT/US96/00335 1996.1.11

[87] 国际公布 WO96/22179 英 1996.7.25

[85] 进入国家阶段日期 1997.9.12

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 J·M·斯托弗 E·N·布伦查德

K·W·拉弗

[56] 参考文献

CN1062478	1992. 7. 8	B01D9/00
DE4032683	1992. 4. 16	B01J2/20
JP1163006	1989. 6. 27	B29B13/08 9/16

审查员 崔 震

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

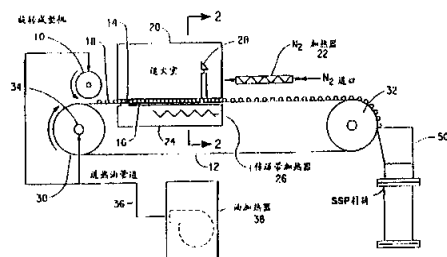
代理人 刘元金 王景朝

权利要求书 4 页 说明书 11 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 结晶聚合物粒料成形的方法和设备

[57] 摘要

本发明涉及将聚酯聚合物制成粒子的方法和设备,特别是,本发明涉及将无定形的聚酯熔体制成结晶的,均匀的粒子的方法和设备,聚酯粒子可以用作例如原料,此原料用于生产更高分子量的聚酯工艺中。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种用于由聚合物熔体生产聚合物粒子的设备；包括

(a) 包含具有多个出口的可旋转容器的造粒机，规定每个开口的最大横截面尺寸范围为约 0.5mm ~ 约 5mm，用于计量到传送器表面上的聚合物熔体；

(b) 用于从造粒机中接受以众多液滴或结晶粒子的形式存在的聚合物熔体的传送器，传送器包括一个表面，此表面相对于造粒机移动，用于输送粒子使其通过结晶区；和

(c) 结晶区，从粒子转移到传送器表面的位置处开始，沿着传送器的至少一部分，延伸到下游的一个位置；

结晶区进一步包括控制传送器表面温度的设备，当表面通过结晶区时，此设备将温度控制在大于 50℃ 的预定温度范围内。

2. 权利要求 1 的设备，其中，结晶区进一步包含一种自动温度控制器，用于控制结晶区内的表面温度，该温度控制器包括用于测量温度的装置、用于将测量温度与所需温度或设定温度相比较的比较器以及根据所述比较的结果调节表面温度的装置，使得粒子在预定的时间内处于温度在预定范围的表面的作用之下。

3. 权利要求 1 的设备，其中，用于控制表面温度的装置将表面温度控制在 50℃ ~ 240℃ 的范围内。

4. 权利要求 1 或 2 的设备，其中造粒机进一步包括一种静止的容器，其具有和可旋转容器的内表面相邻的细长的通道，细长的通道与可旋转容器的纵轴平行，通道周期性地与每个出口对准，这样，当细长的通道与所说的多个出口对准时，部分液滴状聚合物熔体便周期性地从多个出口中挤出。

5. 权利要求 1 或 2 的设备，其中，传送器包括至少一种含上下表面的传送器，上表面构成用于接收来自造粒机的粒子的移动表面。

6. 权利要求 5 的设备，其中，用于控制表面温度的装置包括：用于调节热交换流体温度和/或流量的装置，以及用于供应热交换流体的装置以便该热交换流体与传送器下表面的至少一部分发生传热接触。

7. 权利要求 5 的设备, 其中, 控制表面温度的装置包括送气室, 该送气室沿着至少传送器下表面的一部分延伸, 送气室包括热交换流体的进口和出口, 其中, 该送气室至少部分配置在所述下表面的下面, 使得送气室的敞口至少部分面对下表面, 进而使热交换流体沿整个下表面连续流动。

8. 权利要求 5 的设备, 其中, 用于控制表面温度的装置包括用于控制气体形式的热交换流体的温度和/或流量的设备, 将热量直接或间接地传到传送器的上表面、下表面或两个表面上。

9. 权利要求 5 的设备, 其中, 传送器进一步包含至少两个旋转辊, 用于驱动传送器, 这两个旋转辊位于传送器的末端: 第一个辊至少部分在造粒机的上游, 第二个辊在造粒机的下游。

10. 权利要求 9 的设备, 其中, 第一个辊包含位于第一个辊内的内室, 该内室通过进口和出口与使热交换流体通过内室循环的设备相连, 使得热量从热交换流体传到辊的外圆筒表面上, 从外圆筒表面传到传送器的下表面, 从传送器的下表面传到接受来自造粒机的粒子的传送器上表面, 从而控制结晶区内的传送器上粒子的温度。

11. 权利要求 1 或 2 的设备, 进一步包含一种送气室, 沿着传送器的至少一部分延伸, 送气室的敞口至少部分面对传送器, 该送气室进一步包含一个进口和一个出口, 分别用于接受和排出加热气体。

12. 权利要求 1 或 2 的设备, 其中, 用于控制表面温度的设备包含用于加热该表面的多个不同的加热器。

13. 权利要求 1 或 2 的设备, 其中, 可旋转容器是圆柱形的筒, 绕其基本水平的纵轴旋转。

14. 权利要求 5 的设备, 其中用于控制表面温度的设备包含位于粒子进到传送器表面上的位置处的上游或下游的加热器。

15. 权利要求 1 的设备, 其中, 出口在可旋转容器的纵轴方向上成排排列。

16. 权利要求 1 的设备, 其中, 有 100~50,000 个出口。

17. 权利要求 1 的设备, 还包含用于生产熔融态聚合物的设

备，至少包含与管道连接的出口，用于将聚合物熔体送往造粒机。

18. 权利要求 15 的设备，其中，结晶区进一步包含一种温度控制器，用于控制结晶区内表面温度，该温度控制器包含一种用于测量温度的装置、一种比较器，用于将测量温度与所需温度或设定温度相比较以及一种用于根据该比较的结果来调节表面温度的装置，使得粒子在预定时间内处于温度在该预定范围的表面的作用之下。

19. 权利要求 17 或 18 的设备，其中，用于生产熔融态聚合物的设备选自挤出机、熔融聚合器和反应器。

20. 权利要求 17 的设备，进一步包含用于粒子固相聚合反应的装置以及用于将来自传送器的粒子输送至粒子固相聚合器的设备。

21. 一种方法，用于将玻璃化转变温度 T_g 大于约 25°C 的，熔融态的聚酯聚合物制成粒子，这种方法包括：

(a) 将聚合物熔体成形为熔融的液滴，其中，熔融的粒子由液滴形成器形成，液滴形成器包含一个可旋转的容器，其具有多个出口，每个出口的直径为 $0.5 \sim 5\text{mm}$ ，用来计量到表面上的聚合物熔体；

(b) 当熔融液滴或结晶粒子形成时，将它们收集在该表面上，使结晶区内表面温度维持在预定的大于 50°C 的温度范围内，使得在预定时间内，结晶粒子在结晶过程中与结晶区内的表面保持接触，从而所生产的结晶聚酯粒子的平均直径为 $500\mu\text{m} \sim 2\text{cm}$ 。

22. 权利要求 21 的方法，其中表面为至少一个传送器的一部分，该传送器包括上下表面，上表面构成接受来自造粒机的粒子的表面。

23. 权利要求 21 的方法，其中，该表面是金属的，预定的温度范围在 80°C 和比聚酯熔点低 30°C 的温度之间。

24. 权利要求 21 的方法，其中聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯，表面为金属，预定温度范围为 $80^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ 。

25. 权利要求 21 的方法，其中，聚合物的单体单元包含二酸或二酯，其中二醇选自 1,3-丙二醇、乙二醇和 1,4-丁二醇。

26. 权利要求 21 的方法, 其中, 聚合物选自聚(对苯二甲酸乙二醇酯)、聚(萘二甲酸乙二醇酯)、聚(萘二甲酸丁二醇酯)、聚(对苯二甲酸-1,3-丙二醇酯)以及聚(萘二甲酸-1,3-丙二醇酯)。

27. 权利要求 26 的方法, 其中, 聚合物用重量百分数最高约 10% 的共聚单体改性过。

28. 权利要求 27 的方法, 其中, 共聚单体选自二甘醇、间苯二甲酸、三甘醇、1,4-环己烷二甲醇、2,6-萘二甲酸、乙二酸及其混合物。

29. 权利要求 21 的方法, 其中, 所形成粒子的平均尺寸为约 1~10 μ m。

30. 权利要求 21 的方法, 其中, 预定的时间为至少 3 秒。

31. 权利要求 30 的方法, 其中, 预定时间在 3 秒和 10 分钟之间。

32. 权利要求 21 的方法, 还包括将步骤 (b) 中所生成的粒子加入固相聚合反应器中。

33. 权利要求 32 的方法, 其中, 粒子中聚酯的特性粘度小于约 0.36, 而固相聚合反应器的聚酯产品的特性粘度大于 0.5。

34. 权利要求 33 的方法, 其中聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯。

说明书

结晶聚合物粒料成型的方法和设备

发明领域

- 5 本发明涉及聚合物造粒的方法和设备。更具体而言，本发明涉及将无定形聚酯熔体成型为结晶的，均匀的粒子的方法和设备。

背景

由粘稠物料造粒是众所周知的，传统的方法和设备经常包括液体部分和液滴的形成，随后收集和固化。例如，Froeschke的美国专利 No. 4, 10 279, 579 公开了将可流动物质挤出到传送器上的设备。此设备具有内、外同轴的两个圆筒形容器。位于外部容器内的内部容器具有分配可流动物质的通道。外部容器具有许多孔并且绕内部容器旋转。当外部容器旋转时，外部容器上的孔周期地与内部容器上的通道对准。每次对准，可流动物质便从内部容器流出，通过对准的孔，被均分并且沉积在传送器 15 上，例如沉积在传送带上，形成经常称之为锭的产品。

Chang 等的美国专利 5, 340, 509 公开了超高熔体流动性结晶聚合物造粒的制锭法。超高熔体流动性结晶聚合物就是一种聚烯烃均聚物，聚烯烃共聚物或者是其混合物的结晶聚合物。起初，将熔融聚合物送到形成液滴的设备中，形成液滴的设备通常是有孔的一个外部容器，它绕一个内部容器旋转，使均匀量的聚合物熔体形成液滴，将液滴收集在传送器上，在传送器上冷却一段时间，这段时间足以使其固化。

形成坚固的，均匀的聚酯材料粒子一直是困难的或成问题的。例如，称为低聚物或预聚物的低分子量聚酯，其粘度可能较低，以致其原始造粒可能有困难。低聚物的流动性可能太大而不能成形为形状和大小均匀的粒子。这是因为低聚物链长相对短，链缠结相对少，分子间的结合或作用力有限。

已知的聚酯造粒法形成的粒子缺乏结构上的整体性，粒子的这个缺点使它们难以加工，在运输过程中或其它机械加工过程中易磨损，磨损产生一定量不希望有的细粉。

30 聚酯颗粒作为原料可以用于高分子量聚合物的生产，包括固相（“固态”）聚合法。对于这种方法，希望粒子具有某些特征，例如，理想的情况是粒子具有相对均匀的大小和形状以便每个颗粒内部聚合程度一

致。对于固相聚合来说，希望粒子足够坚固，使其能经受固相反应的高温而不发生结团。

传统上，可以通过费时并且昂贵的热处理或退火步骤得到坚固的聚酯粒料。退火可以增加粒子的结晶度和强度，然而，对于生产高分子量产品的总过程来说，此退火过程典型地增加时间和花费。如能减少或消除此退火过程则将是理想的。

鉴于上述情况，需要改进聚酯造粒的方法和设备，需要更经济和更有效率的优质聚酯粒料，例如，此优质聚酯粒料可用于严格的环境下并且在作为进一步聚合反应的原料使用之前只需有限的预处理。此外，需要改进将低分子量聚酯低聚物成形为结晶粒子的方法。另外，如果与传统方法相比，得到的粒子具有改进的结晶形态或相关性质则更有利。

发明概述

本发明提供了由聚合物熔体进行造粒的设备，包括：

(a) 一个造粒机，包括一个具有多个出口的旋转容器，规定相应开口直径为 0.5 ~ 5mm，用于将聚合物熔体计量挤出到传送器表面上。

(b) 一个传送器，包括一个表面，它配合造粒机出口并不断运动，接收来自造粒机的聚合物熔体，聚合物熔体是多个液滴或结晶粒子形式的，该传送器用于输送粒子，使其通过结晶区；和

(c) 一个结晶区，它从粒子被接收到传送器表面的位置开始，沿着至少传送器的一部分延伸到下游的一个位置；

结晶区进一步包括控制传送器表面温度的设备，当表面通过结晶区时，此设备将温度控制在大于 50°C - 240°C 的预定温度范围内。

在工业生产中，结晶区可进一步包括一个温度控制器，用于控制结晶区内的表面温度，使粒子在预定时间内处于温度在预定范围的表面上。

上述的设备具有各种用途，包括玻璃化转变温度 (T_g) 大于约 25°C 的聚酯粒料的生产，一种这样的方法包括：

(a) 将聚酯聚合物熔体计量通过可旋转容器上的多个出口，每个出口构成直径为 0.5 ~ 5mm 的开口，因此形成许多熔融液滴。

(b) 熔融液滴形成后，立即将其收集在一个固体移动表面上，在加热区域内，固体移动表面维持在预定的温度范围内，由此，在加热区域内，粒子保持与固体移动表面接触预定的时间，例如 3 秒 - 10 分钟，从而所生产的结晶聚酯粒子的平均直径为 500 μ m ~ 2cm，优选 1 - 10mm。

附图简述

图 1 是生产聚合物粒子的优选方法和设备的简图。

图 2 是图 1 设备的结晶区的剖面图。

发明详述

5 本发明提供了生产低分子量聚合物颗粒的设备和方法。聚合物粒子通常在称之为制锭机的造粒机中生产出来并且收集在一个热表面上。该热表面控制粒子（由熔体）相对冷却的速率和被相对冷却到的温度。因此形成的粒子具有相对均匀的大小和形状，所谓相对均匀是指至少重量百分数为 90 % 的粒子在平均直径的 ± 30 的范围内，优选至少粒子重量的 95
10 % 在平均直径的 ± 10 % 的范围内。

与各种其它传统的方法和设备相比，本方法能生产出强度较高，耐磨损性较好的粒子。此粒子在有或没有另外的退火处理的条件下，都适合于运输或以后的固相聚合处理。

15 本发明的一种实施方案，包括生产粒子的设备，由示意图 1 或 2 表示。

对于本发明的目的来说，粒子指的是给定材料的任意离散的单元或部分，具有任意的形状或构造，规则或不规则的。因而，术语“粒子”可以包括给定材料的颗粒，液滴，碎片，部分或料锭。术语“聚合物”是指基本上由称之为单体的重复结构单元组成的化合物或化合物的混
20 合物，也包括预聚物或低聚物，即低分子量的聚合物或者预期用作高分子量聚合物原料的聚合物。

术语“熔融聚合物”是指温度处在或高于其熔融温度的聚合物，同样，术语“熔融液滴”或“液滴”是指聚合物的一部分，其至少部分聚合物的温度处在或高于其熔点。因而，在液滴中可能存在温度梯度，可
25 能在成形后立即开始结晶。

聚合物的熔点优选定为第一次加热的主要熔融吸热峰的最大值，由差示扫描量热法测定（DSC）。粒子的尺寸是指给定粒子的最大横截面的尺寸。

30 作为完整过程的一部分，液滴成形器可以通过管道或其它物质输送设备，与生产熔融态聚合物的设备连接起来。生产聚合物熔化物的设备包括许多种。例如，此设备可以是一台挤出机，用作原料的聚合物可以是薄片状的，粒状或小片状的。挤出机可以将原料加热到熔融温度或熔

融温度以上，将熔融聚合物以各种形状挤出，以便随后输送到液滴形成器中。

5 生产聚合物的设备也包括聚合反应器，这种反应器在本领域中是众所周知的，通常在熔融状态下进行聚合反应，因而，熔融聚合器也适合作为生产本发明的熔融聚合物的设备，生产熔融聚合物的优选反应器的例子公开在未审查的共同转让的申请 S. N. _____ (案号 CR - 9524) 中，这里，收入其全文作为参考。当然也可以购买市售的聚合物或者贮存预先制备的聚合物，作为本设备和方法的原料，加入生产聚合物熔体的设备中。

10 本设备的一个优选实施方案由示意图 1 表示，造粒机 10 接受来自反应器或熔融聚合器（未表示出来）的熔融聚合物，如果使用传统的熔融聚合器，聚合器通常具有接受反应物的进口以及与将熔融聚合物输送到造粒机 10 的导管相连接的出口。从出口出料的聚合物典型地处于熔融温度下或者大于熔融温度。可以通过任意压力的排代装置将聚合输送到造粒机中，例如，排代装置可以是变速排代泵或熔体齿轮泵。

15 从广义上说，造粒机 10 通常是指制锭装置或制锭机，在本领域中已知有用于不同用途的各种类型的制锭机。在一种实施方案中，制粒机典型地包含内、外同轴的二圆筒形容器，因此，内部容器或内圆筒将接收来自反应器的聚合物熔体，在外容器的圆周上有多个沿周向间隔排列的孔，将多个孔按下述方法布置，当外容器旋转时，这些孔与内容器的计量孔或通道对准。外容器的孔径的典型范围为约 0.5mm ~ 约 5mm，当外容器的多个孔中每一个孔都与内部容器上的计量孔或计量通道对准时，含聚合物熔体的内部圆筒处于压力下并且以均匀量分配熔体。有市售的如上所述的制锭机，例如，由 Sandvik 加工系统公司 (Totawa, NJ) 25 制造的 ROTOFORMER[®]。在商业化的应用中，为了获得规模的经济效率，即获得最大产量，在制锭机的外部圆筒上可以具有许多孔，典型地至少具有 100 孔，例如在 100 和 50,000 之间，具体由生产规模而定。在生产规模上，制锭机适于每小时生产 1 千克 ~ 10 千公斤的粒子，优选每小时生产 1 ~ 10 千公斤。对于这样的操作来说，制锭机适于以一定速率 30 旋转，此速率足够用来为传送器表面提供粒子以满足生产速率的需要。

由制锭机 10 制得的液滴或结晶粒 18 被直接转移到传送带的移动表面 12 上，此传送带基本上是水平的。所谓基本上水平是指其变化不超过

与水平方向成 10° 角的范围。所谓移动表面是指任何能够承载和输送粒子的表面。移动表面 12 通常相对于制锭机移动，其方向在与制锭机外容器的旋转方向相切的方向上。移动表面 12 具有下表面 16 和上表面 14，后者包括基本水平的承载粒子的移动表面，移动表面 12 输送粒子使其通过一个结晶区，此结晶区也可以称为加热区。在粒子通过结晶区时，移动表面通常保持恒定的速度，不过为了改变粒子在结晶区的时间，可以改变选定的速度。

本设备的关键特征或组成部分是结晶区。结晶区从接收来自制粒机 10 的粒子到移动表面的位置或临近此位置开始，占据至少传送器移动表面的一部分。

此设备结晶区的一个重要特征是，它包括旨在当通过结晶区时将移动表面温度控制在某一高温的设备。可以使用内装加热盘管的炉子，在本发明的优选设备中，保持结晶区内上表面 14 的温度大于 50°C ，具体由传送器的表面材料决定。如果表面材料是金属，则实际上传统的加热器应该能够将温度升高到至少 50°C ，优选至少 100°C ，更优选 $100^\circ\text{C} \sim 225^\circ\text{C}$ ，具体由表面的传热系数决定。然而在本发明广义的方法中，如果传送器表面的传热系数比金属，例如钢低，则温度可变化到低于 50°C 。

尽管沿结晶表面允许有温度梯度，结晶过程应当能够维持相对稳定的温度，优选的是，如下面进一步所描述的，应小心控制结晶区的表面温度。

优选的是，对结晶区内加热移动表面 12 的下表面的一部分进行加热。在粒子被接收到传热器表面之前的位置设置一个加热器也是可以的，在这种情况下，结晶区只需绝热和/或者稍微加热。结晶区可以进一步包含一些装置，这些装置可用于调节热交换流体的温度和/或者流量以及将热交换流体供给下表面 16，如图 1 的结晶区 20 内所示。图 1 所示的实施方案中，空气加热器 26 将热空气供给下送气室 24，它包围了移动表面 12 的下表面 16 的一部分。下送气室 24 通常包含热交换流体的进口或出口，这样热交换流体可以经下送气室 24 连续循环。下送气室 24 沿包含结晶区的移动表面 12 的一部分延伸，这样，粒子 18 在形成并且收集在移动表面 12 上后，可立即受到适当的加热。

为了加速从移动传送表面到刚成形的聚合物粒子的传热，优选的是，用于传送器移动表面 12 的材料具有相对高的传热系数。为了达到这

个目的，金属特别有用，尤其是具有高传热系数的金属，例如钢。因而，金属是用于传送器移动表面的优选材料，尽管可以使用其它材料，例如塑料或塑料涂层。

5 借助位于结晶区内的温度传感器 28 可以自动或手动控制结晶区内移动表面 12 的上表面 14 的温度。然而，优选地，温度控制器能自动地将结晶区内移动传送器表面 12 的上表面 14 的温度控制在预定的温度范围内。在与控制承载粒子的传送器移动表面速度相结合的情况下，控制温度能使粒子 18 在可预定的最短时间内处于预定的温度范围内。这一过程发生在粒料 18 通过结晶区的期间。通常，温度控制器包含用于测定结
10 晶区内上表面 14 温度的传感器 28、用于比较由传感器测定的温度和
在预定温度范围内的设定温度的比较器（未表示出）以及用于调节供给移动表面 12 的下表面 16 的热交换流体温度的温度调节器。本领域传统的温度调节器是众所周知的，如同有经验的技术人员所了解的，且可以从广泛的货源中购得。

15 控制传送带金属表面的温度时，有时需要从换热器流体或下表面 16 中撤去热量，即相对冷却，尽管相对于环境来说结晶区是被加热的。典型地，当热交换流体以连续流动的方式送到下表面 16，并且超过了设定温度时，控制器将典型地用信号表示不要再输入更多的热量。但是，这并不违反本发明的精神，因为总的结果是加热下表面 16 并从而加热上表
20 面 14。

在图 1 中，用于移动表面 12 的下表面 16 的加热器位于结晶区内。加热器的主要作用是加热移动表面 12，使得上表面 14 处于预定温度范围内。移动表面 12 的加热使其维持在预定温度范围内的某个温度值上，可通过本领域技术人员已知的各种手段完成。用于加热的各种实施方案
25 和设备包含在本发明的范围内。

在图 1 的优选实施方案中，主要是通过加热移动表面 12 的下表面 16 来进行加热的。总的系统中也可以包括另外的、辅助的加热手段。例如，第二种控温的热交换流体，优选惰性气体以避免损坏粒子 18，用它加热结晶区内承载粒子的上表面 14 的一部分。优选的气体为惰性气体。合适
30 的气体包括氮气、稀有气体例如氩和氦、氧气、空气等等。

在此优选实施方案中，通过热移动表面 12 和加热的惰性气体流动两者将粒子 18 的温度控制在提高的温度下。惰性气体的温度优选低于上表

面 14 的温度。例如，对于 PET 来说，惰性气体例如氮气的典型温度范围为 25 °C ~ 100 °C，尽管更高的温度是可行的。

5 为了控制沿每个粒子厚度上存在的温度梯度，可以向粒料层上方提供加热的惰性气体流，因而用以在单个粒子中实现更均匀的结晶。在最短的预定时间内，单个粒子的温度越均匀，该粒子内部的结晶越均匀，尽管结晶区内粒料层中在某程度上将存在温度梯度。结晶区的一个重要目的是使聚合物颗粒的温度尽快达到所需的结晶温度并且将其在预定的温度下维持最短的时间。

10 如上所指出的，当控制惰性气体连续流的温度时，为了达到设定的温度，可以有短的时间气体不加热。然而，总的效果是通过气体来控制刚形成的粒子 18 周围环境的温度。

15 用于加热和提供连续流动的第二热交换流体的第二个设备如图 1 所示，它是用于加热供给上送气室 20 的氮气流 22 的加热器 22，上送气室 20 能包围住结晶区的上表面 14，并且通常包括用于经上送气室 20 连续循环的氮气的进口和出口。

20 图 2 是封闭结晶区的上、下送气室剖面图，如图 2 所示，传送带 12 覆盖了下送气室 24 的上开口，传送带的辊由下面的虚线表示。传送带 12 也用于覆盖上送气室 20 的下开口。位于传送带上的密封 42，典型地由 TEFLON[®] (Dupont, Wilmington, DE) 制得，可用于防止经上送气室 20 循环的热交换流体的过度流失。

25 作为有助于维持上表面 14 的温度在预定温度内的辅助加热的例子，可将第三热交换流体供给位于传送器的上游辊 30 内的内室 34。内室 34 包括一个进口和一个出口，此进口和出口通过管道与加热和循环第三热交换流体的设备相连。加热泵 38 也由图 1 表示出来，加热泵位于热油浴 43 之内，用于通过管道 36，将第三热交换流体，例如热油供给上游辊 30 的内室 34。该辊优选由可导热材料构成，以确保来自热油的热量有效地通过辊 30 由内室 34 传递给传送带的下表面 16。如上所述，对上游辊 30 加热提供了抵消正常热损失的补充加热并且减轻了主要加热器 26 的负荷，然而，也可以在粒子的上游提供主加热，同时结合进行补充加热和/或者在粒子被接收到传送带上后进行绝热。

30 在结晶区后，收集并且运送刚结晶的、低分子量的粒子 18，进行进一步的加工。

本设备可用于制备相对坚固和均匀的聚酯聚合物粒子。下面将描述一种这样的特别有利的方法。

在优选的方法中，具有所需特性粘度 IV 的熔融态聚酯聚合物是在一种根据本发明设备内加工而成的。通常，聚合物合适的特性粘度范围为约 0.05 ~ 约 0.40 dl/g。优选特性粘度的范围为约 0.09 ~ 约 0.36 dl/g。

测定特性粘度的方法如下所述。溶剂由 1 份体积的三氟乙酸和 3 份体积的二氯甲烷混合而成。称取 0.050g 的 PET，放在干净的干燥管形瓶内，用容量吸移管加入 10ml 的溶剂。封闭管形瓶（防止溶剂挥发），摇动 30 分钟或者摇动直到 PET 溶解。将溶液倒入 #50 Cannon - Fenske[®] 粘度计的大管中，粘度计放在 25 °C 的水浴中，并且让其平衡在此温度。每种样品 3 个试样，测量上下标记之间的下落时间，3 试样下落时间相差应该不大于 0.4 秒。用同样的方法在粘度计内测定溶剂单独的粘度。特性粘度由下式计算：

$$IV = Ln \frac{\text{(溶液时间/溶剂时间)}}{0.5}$$

本发明的方法可以与生产熔融态聚合物的方法结合起来，熔融态聚合物可以按上面讨论的各种方法生产，包括以薄片、粒子或碎片的形式为原料的聚合物挤出。另外，总过程可以包括反应物在反应器内的聚合反应，例如，如上所讨论的熔融聚合反应。

在优选的方法中，聚酯最初在第一温度下，此温度为熔融温度或大于熔融温度。对于所研究的聚酯来说，这个最初温度大于 200 °C。对于 PET 来说，这个最初温度等于或大于约 250 °C，优选聚合物熔体基本上是无定形的，即结晶度小于约 5 %，优选小于 1 %。如果聚合物熔体最初不是无定形的，而是半结晶的，要求将聚合物完全地并且均匀地加热到其熔化温度以确保半结晶区域充分地熔融。

如上所述，在上面提到的第一温度下，在液滴或粒子形成器中将聚酯聚合物成形为粒子。当粒子形成时，将它们收集到基本上水平的表面上，此表面结晶区内的温度维持在第二温度下（基本上水平是指与水平面的夹角不大于 10°）。粒子在结晶区内被加热，尤其当传送带为金属时，正如根据本发明的设备所描述的。结晶区的关键特征是它可以控制刚形成的粒子的温度，使得粒子一旦形成后立即处在其所要求的结晶温度

下。因此，即使涉及到低分子量聚合物，也可以制得坚固且均匀的粒子。这种粒子适于运输以及进一步的聚合反应，例如固相聚合反应。

5 为了制得适于运输以及进一步加工，例如固相聚合反应，的聚酯粒子，粒子在形成后，应尽可能快地与温度处在预定温度范围内的传送器表面相接触。对聚酯来说优选的预定温度范围为约 80 °C ~ 约 230 °C，优选约 110 °C ~ 约 190 °C。

另外的优选法的实施方案也在同时提交的共同转让的申请 S. N. _____ (案号 CR - 9638)，S. N. _____ (案号 CR - 9607) 以及 S. N. _____ (案号 CR - 9524)，这里，三个申请的全文并入本文以作参考。

10 刚形成的聚合物粒子处于温度在预定范围的表面上将产生介于初始时等于或高于熔体温度的聚合物粒子温度与其周围环境之差的直接温度梯度，为了形成所需的结晶形态，应尽可能快地完成此操作。结晶形态与粒子的强度与耐磨损性。尤其是粒子在后来的聚合反应过程中的强度有关。

15 粒子与热表面保持接触预定的一段时间，对于聚酯来说不应少于约 3 秒，优选约 10 ~ 60 秒。通常，要生产出低分子量的，具有所需结晶度的结晶聚酯粒子所需时间不超过约几分钟，尽管在较长的时间内，例如 30 分或更长，将粒子维持在所需温度是无害的。

20 术语“结晶”在这里是指结晶含量大于约 15%，优选大于 20%，最优选大于 30%，例如，对于 PET 来说，分别对应的密度为大于约 1.36g/cc，优选大于约 1.37g/cc，最优选大于 1.39g/ml。因而，术语基本上结晶或结晶，用于这里将包括通常所指的“半结晶”，正如感兴趣的大多数聚酯。结晶度可由 DSC 法（差示扫描量热法）测定。例如，基本上结晶的 PET 的特征是其总熔化热至少约 20 J/g，更优选约 35 J/g，此
25 时以 140J/g 作为纯结晶 PET 的总熔化热。熔化热越高，表示聚合物结晶度越高。可以由聚酯材料或粒子的样品的熔化热（J/g）与纯结晶聚酯的熔化热相比来决定它们的结晶百分数。

30 用于本发明或本方法的聚酯包含二酸或二酯组分，合适的包括含 4 ~ 36 个碳原子的烷基二羧酸、含 6 ~ 38 个碳原子的烷基二羧酸二酯、含 8 ~ 20 个碳原子的芳基二羧酸、含 10 ~ 22 个碳原子的芳基二羧酸二酯、含 9 ~ 22 个碳原子的烷基取代的芳基二羧酸，或者含 11 ~ 22 个碳原子的烷基取代的芳基二羧酸二酯。优选烷基二羧酸含 4 ~ 12 个碳原子。这种

烷基二羧酸有代表性的例子包括戊二酸、己二酸、庚二酸等等。优选烷基二羧酸二酯含 6 ~ 12 个碳原子。这种烷基二羧酸二酯的有代表性的例子是壬二酸（二酯）。优选芳基二羧酸含 8 ~ 16 个碳原子。芳基二羧酸的一些有代表性的例子为对苯二酸、间苯二酸和邻苯二酸。优选芳基二羧酸二酯含 10 ~ 18 个碳原子。芳基二羧酸二酯的一些有代表性的例子包括对苯二甲酸二乙酯、间苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二乙酯、萘二甲酸二甲酯、萘二甲酸二乙酯等等。优选烷基取代的芳基二羧酸含 9 ~ 16 个碳原子，优选烷基取代的芳基二羧酸二酯含 11 ~ 15 个碳原子。

这里，用于本发明的聚酯的合适的二元醇组分包括含 2 ~ 12 个碳原子的二元醇、结构式为 $\text{HO} - (\text{AO})_n\text{H}$ 的含 4 ~ 12 个碳原子的二醇醚和聚醚二醇，其中 A 是含 2 ~ 6 个碳原子的亚烷基，其中，n 是从 2 到 400 的整数。通常，这种聚醚二醇的分子量是约 400 ~ 4000。

优选的二元醇适于包含 2 ~ 8 个碳原子，其中优选二醇醚包含 4 ~ 8 个碳原子。可用作聚酯的二醇组分的二元醇的一些有代表的例子包括乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-丁基-1,3-丙二醇、2-乙基-2-异丁基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2,2,4-三甲基-1,6-己二醇、1,3-环己烷二甲醇、1,4-环己烷二甲醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇等等。一些具有代表性的例子是聚醚二醇（Polymeg[®]）以及聚乙二醇（Carbowax[®]）。

也可用有支链的或无支链的聚酯。本方法适用于聚酯均聚物及其聚酯共聚物。此外，本发明的方法尤其适用于不易结晶的聚酯，所谓不易结晶即依据本发明，是为了结晶需要加热的。不易结晶的化合物包括，例如聚（对苯二甲酸乙二醇酯）（PET）、聚（萘二甲酸乙二醇酯）（PEN）、聚（对苯二甲酸-1,3-丙二醇酯）（3G-T），以及聚（萘二甲酸-1,3-丙二醇酯）（3G-N）。通常，这种聚酯的玻璃化转变温度 T_g 大于约 25 °C，其熔融温度的范围通常为约 200 °C ~ 约 320 °C。

特别优选的是用重量百分数最多为 10 % 的共聚单体对聚酯进行改性的聚酯。共聚单体可以包括二甘醇（DEG）、三甘醇、1,4-环己烷二甲醇、间苯二酸（IPA）、2,6-萘二甲酸、己二酸及其混合物。PET 的优选共聚单体包括重量百分数为 0 ~ 5 % 的 IPA 以及重量百分数为 0 ~

3 % 的 DEG。

如上所述，可以将按本发明生产的结晶聚合物粒子加入固相聚合反应器中以提高聚合物的分子量。优选地，聚酯粒子的 IV（特性粘度）小于 0.4，优选小于 0.36，最优选小于 0.3，而固相聚合反应器的聚酯产品的 IV 大于 0.5，优选为 0.6 ~ 1.2。例如，对于 PET 来说，适于在 200 ~ 270 °C 的温度下进行固相聚合反应，优选 220 ~ 250 °C，条件是在优选小于 24 小时的时间内其温度低于聚合物的熔点。

实例 1

此例对示范装置的式样进行了说明。PET 的 IV 为 0.21 dl/g，端羧基为 92.5Eq/10⁶g，由熔融态聚合反应法制得，此反应过程通过具有六个加热区的，双螺杆，28mm 筒径的挤出机，在 74 rpm 的转速下进行，加热区的温度为

<u>T₁</u>	<u>T₂</u>	<u>T₃</u>	<u>T₄</u>	<u>T₅</u>	<u>T₆</u>
130 °C	274 °C	285 °C	262 °C	284 °C	281 °C

挤出机的出料与 Zenith 可变速齿轮泵连接，用泵将熔融聚合物材料在压力下以 50 lbs/hr 的流速打入 60cm（大约两英尺）宽的 ROTOFORMER[®]的造粒机中，由 Sandvik 加工系统公司，Totowa, NJ 制造，沿着 ROTOFORMER[®]成排开孔的直径为 1.5mm。熔融聚合物材料在 ROTOFORMER[®]进口处的进料温度为约 285 °C。形成液滴的熔融聚合物材料落到长 8 英尺的传送带 13 上，传送带 13 由连续移动的钢带组成，也由 Sandvik 加工系统公司制造。传送带由来自鼓风机的强制对流空气加热，它将沿着几乎其整个长度的传送带的下表面加热到约 160 °C。熔融的聚合物液滴在传送带上固化，形成了均匀的，半球形的粒子，将其输送到收集料斗中。以示范的运转为基础，依照本发明传热带未被加热到一个升高的温度。如果在本例中所描述的条件生产，则可估计圆筒的转速，传送带的速度，粒子的平均重量如下：

表 1

实例 No.	转速(ft/min)	传送带速度(ft/min)	粒子平均重量(g)
1	25.9	30	0.0369
2	33.3	30	0.0236
3	27.9	30	0.0221
4	87.6	60	0.0140

说明书附图

