

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 63/183

C08G 63/80 C08G 63/20



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02818612.5

[43] 公开日 2004 年 12 月 22 日

[11] 公开号 CN 1556821A

[22] 申请日 2002.7.11 [21] 申请号 02818612.5  
[30] 优先权  
[32] 2001.7.31 [33] FR [31] 01/10279  
[86] 国际申请 PCT/FR2002/002463 2002.7.11  
[87] 国际公布 WO2003/011940 法 2003.2.13  
[85] 进入国家阶段日期 2004.3.23  
[71] 申请人 鸟巢水处理技术有限责任公司  
地址 法国伊塞 - 莱斯 - 穆兰尼克斯  
[72] 发明人 G·丹尼斯 M·维尼 G·佩雷斯  
J·L·莱帕赫

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公  
司  
代理人 陈长会

权利要求书 3 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 低 IV 和低乙醛含量的聚酯, 由该聚  
合物得到的塑坯和容器

[57] 摘要

本发明涉及在生产中空容器中使用的聚酯树脂, 特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂, 中空容器的例子是用于封装液体物质特别是碳酸饮料和天然或矿泉水的瓶子。本发明涉及一种聚酯, 从数目上讲, 该聚酯至少含有 92.5% 的衍生自对苯二甲酸和脂族二醇的重复单元, 其特性粘度是 0.45dl/g - 0.70dl/g, 乙醛含量低于 3ppm, 优选低于 1.5ppm。本发明还涉及乙醛含量低且特性粘度在上述范围内的聚酯颗粒的生产方法。这些聚酯特别适用于生产中空容器如瓶子, 特别是用于盛放对乙醛过敏的日用食品的瓶子。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

- 1、一种聚酯，该聚酯以数量计含有至少 92.5%的衍生自对苯二甲酸和乙二  
5 醇的单元，其特征在于其特性粘度是 0.45dl/g-0.70dl/g，乙醛含量低于  
3ppm。
- 2、根据权利要求 1 的聚酯，其特征在于其特性粘度是 0.45dl/g-0.65dl/g
- 3、根据上述权利要求中任一项的聚酯，其特征在于乙醛含量低于 1.5ppm。
- 4、根据上述权利要求中任一项的聚酯，其特征在于其最多含有基于二酸  
10 总摩尔数的 7.5mol%的至少一种结晶迟延化合物。
- 5、根据上述权利要求中任一项的聚酯，其特征在于其包括基于二酸摩尔  
数为 0.5%-3%的单功能化合物。
- 6、根据权利要求 5 的聚酯，其特征在于单功能化合物选自含苯甲酸的单  
羧酸、萘甲酸、脂肪酸或其酯或包括含环己醇或脂肪醇的醇的组。
- 15 7、根据权利要求 4 或 5 中任一项的聚酯，其特征在于结晶迟延剂是二酸  
化合物和/或二醇化合物。
- 8、根据权利要求 7 的聚酯，其特征在于二酸结晶迟延剂选自间苯二酸、  
萘二甲酸、环己烷二甲酸、环己烷二乙酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬  
二酸和癸二酸。
- 20 9、根据权利要求 7 的聚酯，其特征在于二醇结晶迟延剂选自二甘醇、三  
甘醇、1,4-环己烷二甲醇的异构体、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二  
醇、3-甲基-2,4-戊二醇、2-甲基-1,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二  
醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、1,3-己二醇、1,4-二  
(羟基乙氧基)苯、2,2-二(4-羟基环己基)-丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四  
25 甲基环丁烷、2,2-二(3-羟基乙氧基苯基)丙烷、2,2-二(4-羟基丙氧基苯  
基)丙烷及其混合物。
- 10、任一上述权利要求的聚酯的生产方法，其特征在于该方法包括在特性  
粘度(IV)低于 0.80dl/g 的聚酯的熔融介质中进行聚合，形成所述聚酯的  
颗粒，将所述颗粒结晶，通过加热到 130-200℃的温度将所述颗粒热处理，  
30 使乙醛浓度值降低到低于 3ppm，得到的聚酯的特性粘度 IV 是

0.45-0.65dl/g。

11、根据权利要求10的方法，其特征在于通过用露点高于-60℃的气体吹扫颗粒物料进行热处理。

12、根据权利要求11的方法，其特征在于气体的露点是-10℃至20℃(包括两个端点)。

13、根据权利要求10-12中任一项的方法，其特征在于气体选自空气、氮气和二氧化碳。

14、根据权利要求10-13中任一项的方法，其特征在于通过将聚酯加热到120-170℃的温度下使其结晶。

15、根据权利要求10-13中任一项的方法，其特征在于通过用80-100℃的水对颗粒进行处理使聚酯结晶。

16、根据权利要求10-15中任一项的方法，其特征在于在熔融相中通过缩聚得到的聚酯的特性粘度IV是0.45-0.75dl/g。

17、根据权利要求11-16中任一项的方法，其特征在于用被吹扫气体横穿的聚酯颗粒的固定床进行热处理。

18、根据权利要求11-16中任一项的方法，其特征在于用聚酯颗粒的流动床进行热处理，吹扫气体使颗粒流动。

19、用权利要求1-9中任一项的聚酯生产塑坯的方法，其特征在于其包括：  
一将熔融聚酯注入至少一个要得到塑坯的模具中，

一将塑坯快速冷却，以防止球形结晶。

20、根据权利要求19的方法，其特征在于在注模前将聚酯干燥，将水分含量值降低到低于50ppm。

21、根据权利要求19或20中任一项的方法，其特征在于在熔融聚酯加入模具之前，将其注入至少一个加热喷嘴和至少一个加热浇口棒中，所述喷嘴和浇口棒被加热到260-285℃的温度。

22、根据权利要求19-21中任一项的方法，其特征在于熔融树脂注入模具的压力是 $2.5 \times 10^7 \text{Pa}$ (250bar)- $5 \times 10^7 \text{Pa}$ (500bar)，温度是260-270℃。

23、根据权利要求19-22中任一项的方法，其特征在于将模具冷却到0-10℃。

24、用权利要求19-23中任一项的方法得到的塑坯，其特征在于聚酯的特

性粘度是 0.45-0.70dl/g。

25、根据权利要求24的塑坯，其特征在于乙醛含量低于 6ppm。

26、用权利要求24或25中任一项的塑坯通过吹制得到的中空容器如瓶子。

27、中空容器或瓶子，其特征在于形成容器壁的聚酯的特性粘度是  
5 0.45-0.65dl/g，该聚酯的乙醛含量低于 6ppm。

低 IV 和低乙醛含量的聚酯，由该聚合物得到的塑坯和容器

5

## 技术领域

本发明涉及在生产中空容器中使用的聚酯树脂，特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂，中空容器的例子有用于封装液体物质特别是碳酸饮料和天然水或矿泉水的瓶子。

10

## 背景技术

几十年来，聚酯树脂，特别是简称为 PET 的聚对苯二甲酸乙二醇酯在中空容器特别是瓶子的生产中得到了日益广泛的应用。

15

在对应用在该领域内的 PET 的约束条件中，所得到的容器的透明度是最重要的要素之一。主要含重复乙二醇对苯二甲酸酯单元，但是还含有衍生自所存在的非对苯二甲酸和乙二醇的单体的其它重复单元的共聚物已经提出很多年，特别是在欧洲专利 41035 中被提出。这些单体公知为结晶

20 延迟剂，以各种浓度存在于聚酯中，例如，是所有二酸单体的 3.5-7.5%。聚酯必须满足的其它约束条件是容器壁中的乙醛含量。实际上，乙醛是聚酯的分解产物，其形成于聚酯的高温生产过程中和瓶子生产过程中，特别是塑坯注模阶段。多篇专利中都描述了在成型过程中用于得到乙醛含量低的聚酯或限制其形成的各种方法。

25

特别是欧洲专利 41035 中所述的工业上应用的技术涉及到聚酯在熔融介质中的缩聚，限制其聚合度，以避免例如将聚酯加热到 200℃ 以上时形成大量分解产物，这些分解产物通常生成乙醛。如此得到的聚酯一般在氮气气氛中在大约 200-220℃ 的较低温度下在固相中再次聚合，这一过程公知为在固相中的后缩合。在这一操作中，将聚酯缩聚到足够高的缩聚度或特性粘度，以得到所需的机械性能，特别是消除了

30

在熔融介质中缩聚时乙醛的形成及大量分解产物。用这种方法可以得到乙醛浓度低于 2ppm，甚至低于 1ppm 的聚酯树脂。

但是，在固相中的缩聚阶段需要特殊设备，并且消耗能量。另外，特性粘度高的聚酯树脂的使用将导致其在熔融介质中的流动性低，这对于注模循环(开始注模至从模具中喷出零件的阶段)是致命的。但是，似乎难以提供一种不经过固相中的缩聚阶段而能够满足关于乙醛的标准的聚酯树脂，因此在注模过程中难以用乙醛含量低且乙醛形成率最低可能的低聚合度的聚酯生产具有规定乙醛含量的塑坯和瓶子。

本发明的一个主要目的是克服这些缺陷，提供一种用于生产瓶子的乙醛含量低低缩聚度的聚酯树脂，这种瓶子特别适用于封装液体日用食品如碳酸饮料、天然水或碳酸或非碳酸矿泉水。

为此目的，本发明提供一种聚酯，从数目上讲，该聚酯至少含有 92.5% 的衍生自对苯二甲酸和脂族二醇的重复单元，特征在于其特性粘度是 0.45dl/g-0.70dl/g，乙醛含量低于 3ppm，优选低于 1.5ppm。

为了防止聚酯在低于约 200℃ 的温度下粘合或粘结，优选将该聚酯结晶。因此，可以处理该聚酯，以得到有利地高于 15% 的结晶率。

有利的是，聚酯的特性粘度是 0.45dl/g-0.65dl/g。

术语特性粘度(IV)表示零浓度时聚合物溶液的粘度。根据 1986 年 6 月 15 日确定的 ISO 标准 1628/5 在 25℃ 下测定由邻二氯苯和苯酚(50wt/50wt)组成的 100ml 溶剂中含有 0.5g 聚合物的聚合物溶液的粘度指数(VI)，用 dl/g 表示，然后用下面的公式(I)计算特性粘度值。对于本发明的聚酯来说，用下面的公式 I 计算用 dl/g 表示特性粘度(IV)：

$$IV = -10^{-1}VI^2 + 0.94VI + 0.0122 \quad (I)$$

有利的是，聚酯是用对苯二甲酸、其酯或其混合物与脂族二醇如乙二醇、1,3-丙二醇或 1,4-丁二醇得到的。

优选的单体是对苯二甲酸和乙二醇，它们将生成上述公知简称为 PET 的聚对苯二甲酸乙二醇酯。

在本申请中，术语 PET 还包括仅用对苯二甲酸或其酯如对苯二甲酸二甲酯与乙二醇得到的均聚物和从数目上讲至少含 92.5% 的重复对苯二甲酸乙二醇酯单元的共聚物。

根据本发明的优选特征，聚酯至少含有一种结晶迟延剂，用于减缓或延迟聚酯的结晶，特别是在模制品或注射品如塑坯的冷却过程中，其目的

是使其结晶成非常小的晶体，同时又要避免球形(spherulitic)结晶，从而能够形成其壁不模糊且具有可接受的机械性能的透明产品。

这些结晶迟延剂是在聚酯聚合前或聚合过程中添加到单体混合物中的双功能化合物如二酸和/或二醇。

5 适用作结晶迟延剂的二酸的例子包括间苯二酸、萘二甲酸、环己烷二甲酸、环己烷二乙酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸和癸二酸，合适的二醇的例子包括含 3-20 个碳原子的脂族二醇、含 6-20 个碳原子的环脂族二醇、含 6-14 个碳原子的芳族二醇及其混合物，如二甘醇、三甘醇、1,4-环己烷二甲醇的异构体、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-  
10 甲基-2,4-戊二醇、2-甲基-1,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇、2-乙基-1,3-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、1,3-己二醇、1,4-二(羟基乙氧基)苯、2,2-二(4-羟基环己基)-丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-二(3-羟基乙氧基戊基)丙烷、2,2-二(4-羟基丙氧基苯基)丙烷及其混合物。

15 二甘醇通常固有地存在于聚酯中，因为它是在两个乙二醇分子缩合的合成过程中形成的。根据最终聚酯中所需的含二甘醇(DEG)基团的重复单元的浓度，向单体混合物中加入二甘醇，或者控制聚合物的合成条件，以限制二甘醇的形成。

有利的是，相对于二酸单体摩尔数的二甘醇在聚酯中的摩尔浓度低于  
20 3.5mol%，优选低于 2mol%。

至于其它结晶迟延剂，其基于单体混合物及由此得到的聚酯中所有二酸摩尔数的摩尔浓度有利地低于 7.5mol%，条件是，如果存在其它结晶迟延剂，则从该值中减去 DEG 含量。正如欧洲专利 41035 中所述，结晶迟延剂的总摩尔浓度应当低于 7.5%。

25 很明显，聚酯可以含有酸和/或二醇类结晶迟延剂的混合物。

具体来说，如果塑坯注模工艺和中空容器吹制工艺能够控制冷却速度以避免树脂球形结晶，或者说，如果要生产的瓶子不是半透明的，如奶瓶，则结晶迟延剂的总浓度可以非常低，例如是约 1%，甚至是 0，这与聚酯合成过程中形成的 DEG 无关。

30 根据本发明的优选实施方案，本发明的聚酯优选含有低于 4%的间苯二

甲酸和低于 3.5%的二甘醇,这里的含量表示结晶迟延剂基于所有二酸单体摩尔数的 mol%。

本发明还涉及本发明聚酯的生产方法。该方法包括:第一步,是用于在熔融介质中聚合的方法生产聚酯,得到的聚酯的特性粘度优选是 0.45-0.8dl/g,更优选 0.45-0.75dl/g。

在第二步中,用聚合物生产领域中公知的任何合适的方法将聚酯制成粒状。使这些颗粒经过结晶阶段,防止颗粒在低于 200℃,如 130-200℃ 的温度下聚结。换句话说,结晶阶段应当至少形成充分结晶的表皮或外表面,防止颗粒在约 200℃ 的温度下粘结。这一阶段的设施方法可以是:使颗粒在 120-170℃ 的温度下维温,或者用 80-100℃ 的热水如沸水对其处理,或者能够得到上述效果的其它任何合适的方法。

在第三步中,将聚酯颗粒热处理,方法是将其温度维持在 130-200℃,优选 150-180℃,将乙醛浓度值降低到低于 3ppm,得到特性粘度低于 0.70dl/g 的聚酯。

根据本发明的特征,热处理是在气体存在下进行的,优选用气体吹扫颗粒堆,气体的露点高于-60℃,优选是-60℃至 20℃,在一个优选实施方案中,其露点是 10℃-20℃。

气体吹扫是通过颗粒的固定床或通过颗粒的流化床进行的,吹扫气体优选是颗粒流化气。

有利的是,当要处理的聚酯的特性粘度是 0.7-0.8dl/g 时,吹扫气体的露点在-10℃至 20℃之间(包括两个端点)。在该实施方案中,本发明的处理方法可以包括两个连续步骤,第一个步骤是用水分含量高的气体处理,甚至用水蒸汽处理,以快速降低特性粘度,然后用干燥气体吹扫,在限制特性粘度变化的同时除去乙醛。

有利的是,适用于本发明的气体是空气、氮气、二氧化碳或不会破坏聚酯的其它任何气体。

在本发明的另一个优选实施方案中,通过在熔融介质中缩聚得到的聚酯具有低特性粘度,如 0.45-0.65dl/g,并且可以用低露点如-60℃至 0℃ 的气体进行热处理。在这样的处理过程中,特性粘度(IV)略有增加,但仍然有利地保持低于 0.70dl/g,优选低于 0.65dl/g 的值。

有利的是，热处理在 130-200℃ 的温度下进行几小时至几十小时。根据所需的乙醛含量和特性粘度确定处理时间。

如上所述，处理的聚酯是用在熔融相中缩聚的方法得到的，通常是在如 50 多年的文献中所述的在减压的熔融相中进行缩聚得到的。

5 这种方法包括在催化剂存在或不存在的条件下进行酯化或酯交换的第一阶段。然后在诸如锑、钛或锆化合物的催化剂存在下将得到的氢化或酯化材料减压缩聚。在这一阶段，为了进行缩聚反应，除去醇或水。

根据本发明，当缩聚度或特性粘度达到了所需的低于 0.8dl/g，优选低于 0.75dl/g 的值时，停止缩聚反应。

10 将得到的聚酯灌注到模具中，得到条棒，然后通过切割转化成颗粒。但是，为了形成这些条棒，聚酯优选必须具有充分高的特性粘度，例如高于 0.45dl/g。

根据本发明的另一个实施方案，为了在为降低乙醛含量而进行的热处理过程中限制缩聚度的发展，聚酯可以含有单功能单体，优选一元酸。基于所有二酸单体的单功能单体的摩尔含量是 0.5-3mol%。因此，适用于本  
15 发明的一元酸包括苯甲酸、萘二甲酸、沸点与聚酯的合成工艺相容的脂肪酸，换句话说，其沸点至少要高于乙二醇或其酯或诸如环己醇或脂肪醇的沸点，还优选其沸点高于乙二醇的沸点。

用本发明的方法得到的乙醛含量低的颗粒具有本发明规定的乙醛含  
20 量和特性粘度，这样的颗粒优选用作中空容器如瓶子的生产原料。

在聚合过程中可以向本发明的聚酯中加入各种添加剂如增白剂、染料或其它添加剂如光或热稳定剂或抗氧化剂，这些添加剂也可以在注模之前加入到熔融聚酯中。

优选将这些颗粒干燥，使水分含量低于 50ppm，优选低于 20ppm。如  
25 果聚酯的水分含量足够低，则这种干燥步骤不是必需的。

然后将颗粒导入注模/吹制工艺，生成中空容器如瓶子。这些工艺在多篇公开文献中有所描述，并且在工业上得到了广泛应用，其包括注模形成塑坯的第一步。在第二步中，将冷却的或未冷却的塑坯加热，然后任选地用双拉伸法吹制成所需的瓶子形状。

30 例如，在单或双螺杆注模机中通过将树脂熔化得到塑坯，还可以使聚

酯塑化，然后在如 260-285℃的温度下在压力下将其供入装备有加热喷嘴和浇口棒的分配器。

将树脂注入至少一个塑坯模具中，模具装备有能够控制其冷却速度的冷却设备，从而能够防止球形结晶，生成塑坯的壁优选不模糊，也不会不透明(如果需要这样的结果)。

冷却后，将塑坯排出，在环境温度下冷却，或者不经冷却即直接导入下面所述的吹制装置。

在生产塑坯的过程中，聚酯在约 280℃，如 270-285℃的温度下熔融，然后注入模具。为了限制乙醛的形成，特别是降低乙醛的形成率，使用尽可能低的注模温度。

在塑坯的生产方法中，将熔融树脂注入模具的压力优选是  $2.5 \times 10^7 \text{Pa}$  (250bar) -  $5 \times 10^7 \text{Pa}$  (500bar)，温度优选是 260-270℃。如果压力低于这个范围，则聚酯树脂的特性粘度高，即，高于 0.70dl/g。

另一个优点是模具被冷却到 0-10℃。可以用任何合适的冷却剂如乙二醇的水溶液进行冷却。优选约 10-20 秒进行一次注模和冷却循环。

用该方法得到的形成塑坯壁的聚酯的特性粘度是 0.45-0.70dl/g，优选 0.45-0.65dl/g。

塑坯中的乙醛含量低于 10ppm，优选低于 6ppm。

如此得到的塑坯通常用于生产瓶子的吹制工艺。这些吹制工艺已经广泛应用，并且描述在多篇公开文献中。

这些工艺通常包括将塑坯导入吹制装置，这种吹制装置装备或不装备包括加热设备的过拉装置 (overdrawing)。

塑坯的加热温度至少要高于聚合物的  $T_g$  (玻璃化点)，然后在第一阶段的第一压力下通过注入高压气体进行预吹制。

在第二压力下的第二次气体注入将生成最终形状的瓶子，然后在冷却后将其排出。

塑坯的加热温度优选是 80-100℃。可以用任何合适的设备进行加热，例如，射向塑坯外表面的红外线。

有利的是，塑坯的预吹制在  $4 \times 10^5 \text{Pa}$  -  $10 \times 10^5 \text{Pa}$  (4bar-10bar) 的第一压力下进行，预吹制时间是 0.15-0.6 秒。

第二次吹制操作在  $3 \times 10^6 \text{Pa}$ – $4 \times 10^6 \text{Pa}$  (30–40bar) 的第二压力下进行，吹制时间是 0.3–2 秒。

众所周知，为了部分拉伸塑坯，还可以在预吹制和/或吹制操作中在塑坯中导入拉杆。

5        使用本发明的聚酯可以生成乙醛含量低的瓶子或中空容器。因此，本发明涉及一种瓶子，形成其壁的聚酯的特性粘度是 0.45–0.70dl/g，乙醛含量低于 6ppm。

另外，该物质能够生产具有相同内容的瓶子，其机械性能至少与用特性粘度较高的聚酯得到的瓶子的机械性能相等。

10       本发明还涉及用本发明的聚酯通过本申请所述的注模/吹制工艺得到的中空容器如瓶子。但是，中空容器是通过将本发明的聚酯成型得到的，这种成型方法不是本申请中所述的那些方法，这种成型方法也是本发明的一部分。

本发明的瓶子用于封装任何液体产品，特别适用于封装液体日用食品  
15       如通称为苏打的甜碳酸或非碳酸饮料、各种天然水、泉水、碳酸或非碳酸矿泉水。

下面的实施例将详述本发明的其它优点，这些实施例仅仅用于例示。

在下面的实施例中，用下面的分析方法测定乙醛浓度：

一在液氮保护下将颗粒样品(约 4g)在深冷压碎机中粉碎，产生能够通过  
20       过  $800 \mu\text{m}$  网孔筛子的粉末(例如，在 Spex 6700 牌深冷压碎机中粉碎，频率调节器在最小位置时粉碎 2 分钟，频率调节器在最大位置时粉碎 5 分钟)，其粒度优选是  $200\text{--}400 \mu\text{m}$  (粉碎应当在不致于破坏聚合物的条件下进行)。

一基本上精确地称取 500mg 的这种粉末，然后将其放入密封的端部管  
25       (head-space tube) 中。

一将这种端部管置于汽相色谱分析仪中(Perkin Elmer HS 40 端部管，带有 PORAPLOTQ 柱的 VARIAN 3500 色谱，载气由流速为 5ml/min 的氦气组成)，温度从  $60^\circ\text{C}$  升至  $230^\circ\text{C}$  (升温速率是  $+10^\circ\text{C}/\text{min}$ )。

一将这种端部管在  $145^\circ\text{C}$  下保持 90 分钟。

30       用二甲基乙酰胺中的乙醛溶液进行色谱校正。

### 实施例 1

在以铈表示的 250ppm 的氧化铈催化剂的存在下，在包括一个 7.5 l 反应器的缩聚装置中生成含有基于总二酸单体含量的 2.3mol% 的间苯二酸（作为结晶迟延剂），并且以对苯二甲酸和乙二醇作为其它单体的共聚多酯。

当聚酯的特性粘度是 0.48dl/g 且基于二酸单体摩尔数的 DEG 含量是 3.4mol% 时，停止聚合。将聚合物挤压成条棒，然后通过切割形成平均每一个颗粒的重量是 13mg 的颗粒。

用上述方法测定的无定形颗粒中残余的乙醛含量是 140ppm。

在 160℃ 的电炉中使颗粒结晶 30 分钟，然后将颗粒放置在柱体中。干燥的空气流（露点低于 -60℃）以 0.39Nm<sup>3</sup>/h 的流速流经柱体，流经柱体的时间是 8 小时，颗粒温度保持在 180℃。

处理 8 小时后，聚酯的特性粘度是 0.56dl/g，乙醛含量是 0.75ppm。这种聚酯称为聚酯 A。

### 实施例 2-5

用与实施例 1 相同的操作方式生成含 2.3mol% 间苯二酸的聚酯。但是，当特性粘度等于 0.64dl/g 时停止缩聚。

无定形颗粒中的乙醛含量是 45ppm，DEG 含量是 3.4mol%。

通过使颗粒在 160℃ 的电炉中保持 30 分钟使其结晶。

在不同的温度下用各种气体对颗粒进行处理，以脱除乙醛，操作模式与实施例 1 等同。

处理条件、乙醛含量及特性粘度汇集在下面的表 I 中：

表 I

| 实施例  | 气体          | 温度   | 时间<br>(h) | AA 含量<br>(ppm) | IV<br>dl/g | 聚合物 |
|------|-------------|------|-----------|----------------|------------|-----|
| 2(1) | 干燥空气        | 183℃ | 10.30     | 0.8            | 0.60       | B   |
| 3    | 空气(露点为-10℃) | 185℃ | 8         | 1.3            | 0.63       | C   |
| 4    | 空气(露点为+18℃) | 185℃ | 8         | 1.5            | 0.60       | D   |
| 5    | 空气(露点为+18℃) | 200℃ | 8         | 1.6            | 0.56       | E   |

(1) 在该方法开始时用水蒸汽代替空气预处理半小时

这些实施例中得到的聚合物 B-E 改善了染色性。泛黄指数的降低证明了这一改善。水分的存在限制了聚酯泛黄指数的破坏。

#### 实施例 6

用实施例 1 中所述的操作模式通过加入基于对苯二甲酸的 2.6mol% 的  
5 苯甲酸生成均聚酯。

当特性粘度是 0.47dl/g 时，停止缩聚。

造粒后，得到的聚合物含有 70ppm 的乙醛和 3.5mol% 的 DEG。

用实施例 1 的操作模式结晶和用 180℃ 的干燥空气(露点是 -60℃)处  
理 8 小时后，颗粒的特性粘度是 0.53dl/g，乙醛含量是 1.6ppm。该聚合  
10 物称为聚合物 F。

#### 实施例 7-9

用上述实施例得到的某些聚酯通过下面所述的方法生成瓶子：

在护套温度为 285℃ 的环形单头螺杆中熔融聚酯颗粒。将熔融聚酯供  
入塑坯注射器，塑坯注射器的商品名是“HUSKY 48 preform machine with  
15 XL 300 cavities”，注模温度是 262-266℃，压力是 450bar。用 8.5℃ 的  
循环水冷却塑坯。注模用的总循环时间是 15.7 秒。

冷却后的塑坯供入吹制装置，该装置用于生产容量为 0.5 l 的瓶子，  
瓶颈形状是标准名称 28 PCO 标定的形状，瓶底是有 5 个花瓣的花瓣形状。  
该装置的商品名是“SIDEL SBO 1 F2 Lab”。将塑坯加热到下面表 2 所示  
20 的温度。在 8.5bar 的吹制压力下预吹制 0.19 秒，在 38bar 的吹制压力下  
吹制 1.78 秒。拉伸管的速度是 1.2m/s。

用下表所示的每一种聚酯得到的瓶子的性能和吹制工艺示于下面的  
表 II 中。

25

30

表 II

|                         |     |          |          |          |
|-------------------------|-----|----------|----------|----------|
| 实施例                     |     | 7        | 8        | 9        |
| 聚酯                      |     | A        | B        | F        |
| 塑坯温度                    |     | 87℃      | 96℃      | 89℃      |
| 爆破压力                    |     | 13.84bar | 15.68bar | 13.84bar |
| 平面拉伸比                   |     | 11.9     | 11.9     | 11.9     |
| 密度 (g/cm <sup>3</sup> ) | 肩状部 | 1.363    | 1.3625   | 1.364    |
|                         | 中部  | 1.3615   | 1.3632   | 1.363    |
|                         | 底部  | 1.3612   | 1.3643   | 1.3622   |
| 乙醛含量                    |     | 2.85ppm  | 3.05ppm  | 3.00ppm  |

形成瓶壁的聚酯粘度约等于所用聚酯的粘度。

5

10

15

20