



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101044014 B

(45) 授权公告日 2011. 09. 07

(21) 申请号 200580029336. X

B32B 1/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2005. 08. 29

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/606, 733 2004. 09. 02 US

11/018, 119 2004. 12. 21 US

CN 1196737 A, 1998. 10. 21, 权利要求 1-11.

CN 1105038 A, 1995. 07. 12, 说明书第 10 页第 19-24 行, 第 4 页第 16-23 行, 第 13 页第 1-4 行及第 10 行, 第 14 页 15-23 行, 实施例 1-3, 权利要求 1.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 03. 01

CN 1424338 A, 2003. 06. 18, 权利要求 1-8.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2005/030534 2005. 08. 29

CN 1080274 C, 2002. 03. 06, 权利要求 1-8, 实施例 1-9.

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/028748 EN 2006. 03. 16

CN 1080736 C, 2002. 03. 13, 权利要求 1, 2.

CN 1066856 A, 1992. 12. 09, 全文.

US 5474111 A, 1995. 12. 12, 全文.

(73) 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

审查员 詹红彬

(72) 发明人 M·P·埃卡特 F·L·科尔霍恩

M·T·杰尼根 S·魏因霍尔德

R·S·阿门特洛特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 刘元金 邹雪梅

(51) Int. Cl.

B32B 1/00 (2006. 01)

B32B 1/02 (2006. 01)

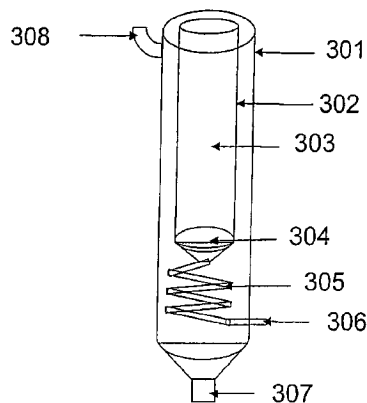
权利要求书 7 页 说明书 21 页 附图 1 页

(54) 发明名称

低熔点聚酯聚合物

(57) 摘要

包含聚酯聚合物的聚酯颗粒料, 所述聚酯聚合物包含 75% 以上新鲜聚酯聚合物, 所述颗粒具有 :A) 至少 0. 72dL/g 的特性粘数, 和 B) 10ppm 或更少的残留乙醛 ; 和 C) 至少 2 个熔融峰, 其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C ~ 220°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值为至少 1J/g 的低峰熔点。



CN 101044014 B

1. 包含聚对苯二甲酸乙二酯的聚合物和用 20 摩尔%或更少改性剂改性的聚对苯二甲酸乙二酯共聚物的成品聚合物颗粒料,所述聚对苯二甲酸乙二酯的聚合物和用 20 摩尔%或更少改性剂改性的聚对苯二甲酸乙二酯共聚物包含 75%以上的新鲜聚酯聚合物,所述颗粒具有以下特征:

A) 至少 0.72dl/g 的特性粘数,和

B) 少于 3ppm 的残留乙醛,和

C) 至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是峰温在 140°C ~ 190°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值至少为 2J/g 的低峰熔点,和

D) 颗粒的结晶度在 20%~由下式定义的最大结晶度 T_{cmax} 之间:

$$T_{\text{cmax}} = 50\% - \text{CA} - \text{OH}$$

其中 CA 是除对苯二甲酸残基以外的所有羧酸残基相对于 100mol%羧酸残基的总 mol%, OH 是除乙二醇残基以外的所有羟官能化合物残基相对于 100mol%羟官能化合物残基的总 mol%;

其中成品聚合物颗粒在进料至干燥区以制成干燥颗粒进而被引入到熔体加工区以形成制品前,已具有所述特征。

2. 权利要求 1 的颗粒,其具有 2ppm 或更少的残留乙醛含量。

3. 权利要求 1 的颗粒,其中所述颗粒经过水下结晶。

4. 权利要求 1 的颗粒,其中低峰熔点为至少 150°C 且不超过 180°C。

5. 权利要求 1 的颗粒,其中结晶度在 25%~45%范围内。

6. 权利要求 1 的颗粒,其中结晶度在 30%~40%范围内。

7. 权利要求 6 的颗粒,其中颗粒经过水下结晶。

8. 权利要求 1 的颗粒,其中颗粒的数均重量为至少 1.0g/100 颗且不超过 100g/100 颗。

9. 权利要求 1 的颗粒,其中颗粒含在输运容器内。

10. 权利要求 1 的颗粒,其中聚合物的特性粘数在 0.75dl/g ~ 约 1.1dl/g 范围内。

11. 权利要求 1 的颗粒,其中至少 95%的聚对苯二甲酸乙二酯聚合物和用改性剂改性的聚对苯二甲酸乙二酯共聚物是新鲜聚合物。

12. 权利要求 1 的颗粒,其中聚酯聚合物包含:

(a) 包含至少 90mol%对苯二甲酸、对苯二甲酸衍生物、2,6-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸衍生物或它们的混合物的残基的羧酸组分,

(b) 包含至少 90mol%乙二醇或丙二醇残基的羟基组分,以聚酯聚合物中 100mol%羧酸组分残基和 100mol%羟基组分残基为基准计算。

13. 权利要求 1 的颗粒,其中聚酯聚合物包含:

(a) 包含至少 95mol%对苯二甲酸和 / 或对苯二甲酸衍生物的残基的羧酸组分,和

(b) 包含至少 95mol%乙二醇残基的羟基组分,

以聚酯聚合物中 100mol%羧酸组分残基和 100mol%羟基组分残基为基准计算。

14. 权利要求 1 的颗粒,其低峰熔点在 160°C ~ 190°C 范围内,结晶度在 32%~45%范围内,以及颗粒的数均重量为至少 1.0g/100 颗且不超过 100g/100 颗。

15. 权利要求 14 的颗粒,其中聚合物的特性粘数在 0.75dl/g ~ 约 1.1dl/g 范围内,至少 95%的聚对苯二甲酸乙二酯聚合物和用改性剂改性的聚对苯二甲酸乙二酯共聚物是新

鲜聚合物,并含 2ppm 或更少的残留乙醛。

16. 权利要求 1 的颗粒,其中颗粒的特性粘数在 0.78dL/g ~ 1.1dL/g 范围内。

17. 权利要求 1 的颗粒,其中颗粒的特性粘数在 0.81dL/g ~ 1.2dL/g 范围内。

18. 权利要求 1 的颗粒,其中颗粒含在输运容器内,而且颗粒不经固态聚合。

19. 权利要求 1 的颗粒,其中颗粒为球状。

20. 熔体加工聚合物颗粒的方法,包含:

A) 在干燥区烘干聚合物颗粒,以产生干燥颗粒;

B) 把干燥颗粒引进熔化区;

C) 在熔体加工区熔化聚酯聚合物颗粒,和

D) 从熔融聚合物成形制品;

其中引进干燥区的聚合物颗粒包含聚酯聚合物,所述聚酯聚合物含有相对于聚合物中 100mol% 羟基残基而言至少 80mol% 的乙二醇残基,所述颗粒中的所述聚酯聚合物包含至少 75% 新鲜聚酯聚合物并具有至少 0.72dL/g 的特性粘数,而且

有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C ~ 190°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值为至少 2J/g 的低峰熔点以及少于 3ppm 的残留乙醛含量,或

有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C ~ 180°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值为至少 2J/g 的低峰熔点以及少于 7ppm 的残留乙醛含量;

其中聚合物是聚对苯二甲酸乙二酯聚合物及其共聚物。

21. 权利要求 20 的方法,其中制品是瓶子预型体。

22. 权利要求 20 的方法,其中颗粒在 150°C ~ 190°C 范围内的温度下烘干。

23. 权利要求 20 的方法,其中引进干燥器的颗粒有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C ~ 190°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值为至少 2J/g 的低峰熔点以及少于 3ppm 的残留乙醛含量

24. 权利要求 20 的方法,其中引进干燥区的颗粒有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C ~ 178°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值为至少 2J/g 的低峰熔点以及少于 7ppm 的残留乙醛含量

25. 权利要求 20 的方法,其中引进干燥器的颗粒有一个 185°C 或更低的低峰熔点以及少于 3ppm 的残留乙醛含量。

26. 权利要求 20 的方法,其中结晶度在 25% ~ 45% 范围内。

27. 权利要求 20 的方法,其中聚酯聚合物包含:

(a) 包含至少 95mol% 对苯二甲酸、对苯二甲酸衍生物、2,6- 萘二羧酸、2,6- 萘二羧酸衍生物或它们的混合物的残基的羧酸组分,和

(b) 包含至少 95mol% 乙二醇或丙二醇残基的羟基组分,以聚酯聚合物中 100mol% 羧酸组分残基和 100mol% 羟基组分残基为基准计算。

28. 权利要求 20 的方法,其中引进干燥区的颗粒的结晶度在 30% ~ 45% 范围内,颗粒的数均重量为至少 1.0g/100 颗,聚合物的特性粘数在 0.75dL/g ~ 约 1.1dL/g 范围内,以及至少 89% 的聚对苯二甲酸乙二酯聚合物和用改性剂改性的聚对苯二甲酸乙二酯共聚物是新鲜聚合物。

29. 权利要求 20 的方法,其中熔体加工区是注塑机的料筒。

30. 权利要求 20 的方法,其中熔体加工区是挤出机的料筒,制品是薄膜或片材。
31. 权利要求 20 的方法,其中颗粒不经固态聚合。
32. 权利要求 20 的方法,其中熔体加工区是挤出机的料筒,制品是瓶子预型体。
33. 权利要求 20 的方法,其中在将颗粒引入干燥区之前,所述颗粒,当呈颗粒形式时,仅仅用气体进行处理以减少乙醛。

34. 熔体加工聚酯聚合物颗粒的方法,包含:

- A) 如果存在干燥区,把颗粒引进干燥区;
- B) 把颗粒喂进熔体加工区,或如果存在干燥区则把干燥颗粒引进熔体挤出区;
- C) 在熔体加工区熔化颗粒,和
- D) 从熔体成形制品;

其中,引进熔化加工区的,或如果存在干燥区则引进干燥区的聚合物颗粒包含聚酯聚合物,该聚酯聚合物含有相对于聚合物中的羟基残基而言至少 80mol% 的乙二醇残基,而且颗粒中包含的聚酯聚合物包含至少 75% 新鲜聚酯聚合物,其特性粘数为至少 0.72dL/g,结晶度在 20%~由下式定义的最大结晶度 T_{cmax} 之间:

$$T_{\text{cmax}} = 50\% - \text{CA} - \text{OH}$$

其中 CA 是除对苯二甲酸残基以外的所有羧酸残基相对于 100mol% 羧酸残基的总 mol%, OH 是除乙二醇残基以外的所有羟官能化合物残基相对于 100mol% 羟官能化合物残基的总 mol%; 以及

其中熔体加工区包含料筒、对料筒加热的加热元件、料筒内的螺杆和螺杆马达,以及

其中,供给马达和加热元件的总能量少于以相同设定值并以熔体在熔体加工区内相同的驻留时间,把具有相同特性粘数、相同组成、结晶度大于 T_{cmax} 的聚酯聚合物,熔体加工成具有基本相同雾度的相同制品所要供给马达和加热元件的总能量;

其中所述聚酯聚合物是聚对苯二甲酸乙二酯聚合物及其共聚物。

35. 权利要求 34 的方法,包含对马达供给较少的能量来转动螺杆。
36. 权利要求 34 的方法,其中制品是预型体。
37. 权利要求 34 的方法,其中聚酯颗粒的低峰熔点在 160 ~ 210°C 范围内,结晶度在 25% ~ 45% 范围内。

38. 权利要求 34 的方法,其中至少 89% 的聚酯聚合物是新鲜聚合物,所述颗粒包含:

(a) 包含至少 95mol% 对苯二甲酸和对苯二甲酸衍生物的残基的羧酸组分,

(b) 包含至少 95mol% 乙二醇残基的羟基组分,

以聚酯聚合物中 100mol% 羧酸组分残基和 100mol% 羟基组分残基为基准计算。

39. 权利要求 34 的方法,其中低峰熔点呈肩状。

40. 权利要求 34 的方法,其中颗粒的特性粘数在 0.78dL/g ~ 1.1dL/g 范围内。

41. 权利要求 34 的方法,其中颗粒的特性粘数在 0.81dL/g ~ 1.2dL/g 范围内。

42. 权利要求 34 的方法,其中颗粒含在运输容器内,而且颗粒不经固态聚合。

43. 权利要求 34 的方法,其中颗粒经过水下结晶。

44. 熔体加工聚酯聚合物颗粒的方法,包含:

A) 如果存在干燥区,在干燥区内烘干颗粒,以产生干燥颗粒;

B) 把颗粒喂入熔体加工区,或如果存在干燥区则把干燥颗粒喂入熔体加工区;

- C) 在熔体加工区熔化颗粒,和
- D) 从熔体成形制品,

其中引进熔体加工区的,或如果存在干燥区则引进干燥区的聚合物颗粒包含聚酯聚合物,该聚酯聚合物含有相对于聚合物中的羟基残基而言至少 80mol%的乙二醇残基,而且颗粒中包含的聚酯聚合物包含至少 75%新鲜聚酯,颗粒的特性粘数为至少 0.72dL/g,残留乙醛含量为 10ppm 或更少,而且:

(i) 有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C ~ 220°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值为至少 1J/g 的低峰熔点,或

(ii) 有 1 个或多个熔融峰,在以 DSC 第一次升温扫描测定时,至少其中之一的升温曲线在低于或等于 200°C 的温度下朝吸热方向偏离基线;

以及熔体加工区包含料筒、对料筒加热的加热元件、料筒内的旋转螺杆和螺杆马达;以及设定的螺杆转速高于以相同能量把具有相同特性粘数、相同组成、低峰熔点,或不存在 2 个峰时,单峰熔点大于 220°C 的聚酯聚合物,熔体加工成具有基本相同雾度的制品所要施加的螺杆转速;

其中所述聚酯聚合物是聚对苯二甲酸乙二酯聚合物及其共聚物。

45. 权利要求 44 的方法,其中制品是片材或薄膜或管材。

46. 权利要求 44 的方法,其中颗粒的熔点在 160 ~ 210°C 范围内,结晶度在 25% ~ 45% 范围内。

47. 权利要求 44 的方法,其中聚酯聚合物包含:

(a) 包含至少 90mol%对苯二甲酸、对苯二甲酸衍生物、2,6-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸衍生物或它们的混合物的残基的羧酸组分,和

(b) 包含至少 90mol%乙二醇或丙二醇残基的羟基组分,以聚酯聚合物中 100mol%羧酸组分残基和 100mol%羟基组分残基为基准计算。

48. 权利要求 44 的方法,其中至少 89%的聚酯聚合物是新鲜聚合物,颗粒包含:

(a) 包含至少 95mol%对苯二甲酸和对苯二甲酸衍生物的残基的羧酸组分,和

(b) 包含至少 95mol%乙二醇残基的羟基组分,

以聚酯聚合物中 100mol%羧酸组分残基和 100mol%羟基组分残基为基准计算。

49. 权利要求 44 的方法,其中喂进熔体加工区,或如果存在干燥区则喂进干燥区的颗粒的乙醛含量为 3ppm 或更少。

50. 权利要求 44 的方法,其中低峰熔点呈肩状。

51. 权利要求 44 的方法,其中颗粒的特性粘数在 0.78dL/g ~ 1.1dL/g 范围内。

52. 权利要求 44 的方法,其中颗粒的特性粘数在 0.81dL/g ~ 1.2dL/g 范围内。

53. 权利要求 44 的方法,其中颗粒含在运输容器内,而且颗粒不经固态聚合。

54. 权利要求 44 的方法,其中颗粒经过水下结晶。

55. 熔体加工聚酯聚合物颗粒的方法,包含:

A) 如果存在干燥区,则在干燥区烘干颗粒,以产生干燥颗粒;

B) 把颗粒喂进熔体加工区,或如果存在干燥区则把干燥颗粒喂进熔体加工区;

C) 在熔体加工区熔化颗粒,和

D) 从熔体成形制品,

其中引进熔体加工区的,或如果存在干燥区则引进干燥区的聚合物颗粒包含聚酯聚合物,该聚酯聚合物含有相对于聚合物中的羟基残基而言至少 80mol% 的乙二醇残基,以及颗粒中包含的聚酯聚合物包含至少 75% 新鲜聚酯,颗粒的特性粘数为至少 0.72dL/g 的,残留乙醛含量为 10ppm 或更少,而且:

(i) 有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C ~ 220°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值为至少 1J/g 的低峰熔点,或

(ii) 有 1 个或多个熔融峰,在以 DSC 第一次升温扫描测定时,至少其中之一的升温曲线在低于或等于 200°C 的温度下朝吸热方向偏离基线;

以及熔体加工区包含料筒、对料筒加热的加热元件、料筒内的旋转螺杆和螺杆马达;所用料筒内的熔体驻留时间短于以熔体加工区所有相同的其它设定值,把具有相同特性粘数、相同组成、低峰熔点,或不存在 2 个峰时,单峰熔点大于 220°C 的聚酯聚合物,熔体加工成具有基本相同雾度的相同制品所用的熔体驻留时间;

其中所述聚酯聚合物是聚对苯二甲酸乙二酯聚合物及其共聚物。

56. 权利要求 55 的方法,其中制品是瓶子预型体。

57. 权利要求 55 的方法,其中颗粒的熔点在 160°C ~ 210°C 范围内,结晶度在 25% ~ 45% 范围内。

58. 权利要求 55 的方法,其中至少 89% 的聚酯聚合物是新鲜聚合物,颗粒包含:

(a) 包含至少 95mol% 对苯二甲酸和对苯二甲酸衍生物的残基的羧酸组分,和

(b) 包含至少 95mol% 乙二醇残基的羟基组分,

以聚酯聚合物中 100mol% 羧酸组分残基和 100mol% 羟基组分残基为基准计算。

59. 权利要求 55 的方法,其中喂进熔体加工区的,或如果存在干燥区,则喂进干燥区的颗粒的乙醛含量为 3ppm 或更少。

60. 权利要求 55 的方法,其中低峰熔点呈肩状。

61. 权利要求 55 的方法,其中颗粒的特性粘数在 0.78dL/g ~ 1.1dL/g 范围内。

62. 权利要求 55 的方法,其中颗粒的特性粘数在 0.81dL/g ~ 1.2dL/g 范围内。

63. 权利要求 55 的方法,其中颗粒含在运输容器内且颗粒不经固态聚合。

64. 权利要求 55 的方法,其中颗粒经过水下结晶。

65. 熔体加工聚酯聚合物颗粒的方法,包含:

A) 如果存在干燥区,则在干燥区烘干颗粒,以产生干燥颗粒;

B) 把颗粒喂进熔体加工区,或如果存在干燥区则把干燥颗粒喂进熔体加工区;

C) 在熔体加工区熔化颗粒,和

D) 从熔体成形制品,

其中引进熔体加工区的,或如果存在干燥区则引进干燥区的聚合物颗粒包含聚酯聚合物,该聚酯聚合物含有相对于聚合物中的羟基残基而言至少 80mol% 的乙二醇残基,而且颗粒中包含的聚酯聚合物包含至少 75% 新鲜聚酯,颗粒的特性粘数为至少 0.72dL/g 的,残留乙醛含量为 10ppm 或更少,而且:

(i) 有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C ~ 220°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值为至少 1J/g 的低峰熔点,或

(ii) 有 1 个或多个熔融峰,在以 DSC 第一次升温扫描测定时,至少其中之一的升温曲线

在低于或等于 200℃朝吸热方向偏离基线；

以及熔体加工区包含料筒、口模或口型和对料筒加热的加热元件；并确定对料筒上最高温度区加热的加热元件的温度设定值，所述温度设定值低于在熔体加工区采用除温度设定值以外全都相同的设定值时，把具有低峰熔点，或不存在 2 个峰时，单峰熔点大于 220℃的相同聚酯聚合物颗粒，熔体加工成具有基本相同雾度的相同制品时，对料筒上所述区采用的温度设定值；

其中所述聚酯聚合物是聚对苯二甲酸乙二酯聚合物及其共聚物。

66. 权利要求 65 的方法，其中制品是瓶子预型体。

67. 权利要求 65 的方法，其中在所述温度设定值下预型体中的乙醛含量降低了。

68. 权利要求 65 的方法，其中料筒是注塑机内的料筒。

69. 权利要求 65 的方法，其中料筒是挤出机内的料筒。

70. 权利要求 65 的方法，其中颗粒的熔点在 160℃～210℃范围内，结晶度在 25%～45%范围内。

71. 权利要求 65 的方法，其中至少 89%的聚酯聚合物是新鲜聚合物，颗粒包含：

(a) 包含至少 95mol%对苯二甲酸和对苯二甲酸衍生物的残基的羧酸组分，和

(b) 包含至少 95mol%乙二醇残基的羟基组分，

以聚酯聚合物中 100mol%羧酸组分残基和 100mol%羟基组分残基为基准计算。

72. 权利要求 65 的方法，其中喂进熔体加工区的，或如果存在干燥区，则喂进干燥区的颗粒的乙醛含量为 3ppm 或更少。

73. 权利要求 65 的方法，其中低峰熔点呈肩状。

74. 权利要求 65 的方法，其中颗粒的特性粘数在 0.78dL/g～1.1dL/g 范围内。

75. 权利要求 65 的方法，其中颗粒的特性粘数在 0.81dL/g～1.2dL/g 范围内。

76. 权利要求 65 的方法，其中颗粒被含在运输容器内且颗粒不经固态聚合。

77. 权利要求 65 的方法，其中颗粒经过水下结晶。

78. 从熔体加工包含 75%以上新鲜聚酯聚合物的成品聚合物颗粒所获得的瓶子预型体，所述成品颗粒在干燥前经测定具有以下特征，用以引进熔体加工区：

A) 至少 0.72dL/g 的特性粘数，和

B) 3ppm 的残留乙醛；和

C) 至少 2 个熔融峰，其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140℃～190℃范围内且熔融吸热面积的绝对值为至少 2J/g 的低峰熔点；

其中所述聚酯聚合物是聚对苯二甲酸乙二酯聚合物及其共聚物。

79. 权利要求 78 的预型体，其残留乙醛含量为 2ppm 或更少。

80. 权利要求 78 的预型体，其中颗粒的熔点在 130℃～230℃范围内，包括两端温度在内。

81. 权利要求 78 的预型体，其中低峰熔点为至少 150℃且不超过 180℃。

82. 权利要求 78 的预型体，其中低峰熔点为至少 160℃且不超过 178℃。

83. 权利要求 78 的预型体，其中结晶度在 25%～45%范围内。

84. 权利要求 78 的预型体，其中结晶度在 30%～40%范围内。

85. 权利要求 78 的预型体，其中颗粒的数均重量为至少 1.0g/100 颗且不超过

100g/100 颗。

86. 权利要求 78 的预型体,其中颗粒含在输运容器内。

87. 权利要求 78 的预型体,其中聚合物的特性粘数在 0.78dL/g ~ 约 1.1dL/g 范围内。

88. 权利要求 78 的预型体内,其中至少 95%的聚酯聚合物是新鲜聚合物。

89. 权利要求 78 的预型体,其中聚酯聚合物包含:

(a) 包含至少 90mol%对苯二甲酸、对苯二甲酸衍生物、2,6-萘二羧酸、2,6-萘二羧酸衍生物或它们的混合物的残基的羧酸组分,

(b) 包含至少 90mol%乙二醇或丙二醇残基的羟基组分,

以聚酯聚合物中 100mol%羧酸组分残基和 100mol%羟基组分残基为基准计算。

90. 权利要求 78 的预型体,其中聚酯聚合物包含:

(a) 包含至少 95mol%对苯二甲酸和 / 或对苯二甲酸衍生物的残基的羧酸组分,和

(b) 包含至少 95mol%乙二醇残基的羟基组分,

以聚酯聚合物中 100mol%羧酸组分残基和 100mol%羟基组分残基为基准计算。

91. 权利要求 78 的预型体,其熔点在 160°C ~ 200°C 范围内,结晶度在 25% ~ 45% 范围内,颗粒的数均重量为至少 1.0g/100 颗且不超过 100g/100 颗。

92. 权利要求 91 的预型体,其中聚合物的特性粘数在 0.78dL/g ~ 约 1.1dL/g 范围内,而且至少 95%的聚酯聚合物是新鲜聚合物,并含有 2ppm 或更少的残留乙醛。

93. 从权利要求 78 的预型体获得的拉坯吹塑瓶子。

94. 权利要求 78 的预型体,其中颗粒的特性粘数在 0.78dL/g ~ 1.1dL/g 范围内。

95. 权利要求 78 的预型体,其中颗粒的特性粘数在 0.81dL/g ~ 1.2dL/g 范围内。

96. 权利要求 78 的预型体,其中颗粒是球状。

97. 权利要求 78 的预型体,其中颗粒含在输运容器内且颗粒不经固态聚合。

低熔点聚酯聚合物

[0001] 相关申请交互参考

[0002] 本申请要求 2004 年 9 月 2 日提交的 U. S. 临时申请号 60/606, 733 的权益, 其全文引于此供参考。

[0003] 1. 发明领域

[0004] 本发明涉及聚酯聚合物, 更具体地说, 涉及具有需要较少挤出能量并适用于包装和容器应用的物理性能的聚酯聚合物。

[0005] 2. 发明背景

[0006] 当把聚酯聚合物颗粒模塑成制品时, 先要烘干它们以除去水份, 否则在模塑工艺中会造成断链和过度降低特性粘数 (It. V.)。提高烘干温度能缩短烘干时间。为提高烘干温度, 必须先使聚酯颗粒结晶, 以免颗粒在它们的玻璃化转变温度 (约 80°C) 下粘结。通过先使聚酯颗粒结晶能使烘干温度最高达约 190°C, 高于该温度, 热空气开始使聚合物发黄。

[0007] 颗粒一般在约 140 ~ 180°C 结晶约 40min. ~ 1h, 然后预热到约 180 ~ 215°C, 恒温 1 ~ 4h, 然后在约 200 ~ 220°C 固态聚合约 8 ~ 12h 以提高它们的固态分子量。高温和长时间结晶再加上固态化工艺一般使颗粒的结晶度超过 50% 及熔点超过约 220°C。聚合物如此高的结晶度和高熔点在模塑工艺的挤出区是缺点, 因为随结晶度和 / 或熔点的提高, 需要更多的能量来熔化聚合物颗粒。对结晶颗粒供给的能量将取决于聚合物的性质, 因为每种聚合物都有不同的熔化潜热, 还取决于给定颗粒中的结晶度。对于给定的聚合物组成, 提高结晶度就增加结晶区的质量, 从而增加熔化颗粒所需要的能量。因此, 为节约能量成本, 最好用结晶度较低的熔体挤出颗粒。能量成本节约能以多种不同方式显示出来, 包括减少供给螺杆马达和加热元件的总能耗在内。或者, 通过缩短熔化时间可以用同样的能量更有效地加工颗粒, 从而缩短周期和 / 或减少乙醛的产生。

[0008] 使用具有高结晶度和 / 或高熔点的聚酯聚合物颗粒, 常需要较高温度来加工聚合物, 从而增加乙醛的生成速率, 因此增加熔体中或从熔体成形的制品中存在的乙醛总量。因此, 为有助于减少熔体中和从熔融聚合物成形的制品中的残留乙醛总量, 喂进挤出机或注塑机的聚酯聚合物颗粒也应含有较少量的残留乙醛。

[0009] 在固态聚合聚酯颗粒之前, 还要在高温结晶器内制备颗粒, 目的是减轻在需要在高温下操作以提高颗粒分子量的固态化区内的聚集。结晶工艺加上长时间热固态化工艺期间的退火或晶体完善化, 使颗粒具有约 220°C 和更高的高熔点。由于熔点高, 也可以提高颗粒在干燥器内所受的温度。但是, 高熔点存在缺点: 挤出机内聚合物熔体的温度需略增数度, 从而会延长模塑产品的冷却时间、延长周期并增加形成更多乙醛的可能性。而且, 在固态化工艺中, 聚合物所受到的高温能退火聚合物, 其效果是有时有些颗粒在挤出区不能完全熔化, 从而导致模塑产品中的变形。

[0010] 3. 发明概述

[0011] 本发明的聚酯聚合物颗粒具有适合于烘干的足够结晶度, 具有在传统温度下足以连续烘干的熔点, 但又不如与聚酯工业中占优势的固态化聚合工艺相关的结晶度和熔点那样高。获得这些和其它优点的方法是, 提供包含用 20% 或更少的改性剂改性的聚对苯二甲

酸乙二酯聚合物和共聚物的聚合物颗粒料,所述颗粒包含 75%以上新鲜聚酯聚合物,且颗粒具有下列特性:

[0012] A) 至少 0.72d1/g 的特性粘数,和

[0013] B) 10ppm 或更少的残留乙醛,和

[0014] C) 至少 2 个熔融峰(在 DSC 第一次升温扫描中),其中所述至少 2 个熔融峰之一是峰温在 130°C~220°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值至少为 1J/g 的低峰熔点,或有 1 个或多个熔点,当在 DSC 第一次升温扫描中测量时,升温曲线在低于或等于 200°C,或低于或等于 190°C,或低于或等于 180°C 朝吸热方向偏离基线。

[0015] 优选颗粒的结晶度在至少 20%~由下式定义的最大结晶度 T_{cmax} 之间:

[0016] $T_{cmax} = 50\% - CA - OH$

[0017] 其中 CA 是聚酯聚合物中除对苯二甲酸残基以外的所有羧酸残基相对于 100mol% 羧酸残基的总 mol%,OH 是除乙二醇残基以外的所有羟官能化合物残基相对于 100mol% 羟官能化合物残基的总 mol%。

[0018] 本发明还要提供挤出聚酯聚合物颗粒的方法,包含:

[0019] A) 在干燥区烘干聚合物颗粒,以产生干燥颗粒;

[0020] B) 把干燥颗粒引进熔化区;

[0021] C) 在熔体加工区熔化聚酯聚合物颗粒,和

[0022] D) 从熔融聚合物成形制品,

[0023] 其中引进干燥区的聚合物颗粒包含至少 75%新鲜聚酯,且颗粒的特性粘数为至少 0.72dL/g 的,残留乙醛含量为 10ppm 或更少,并有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是峰温在 140°C~220°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值至少为 1J/g 的低峰熔点。

[0024] 在该实施方案中的颗粒还优选结晶度在上述范围内。

[0025] 在另一个实施方案中,提供熔体加工聚酯聚合物颗粒的方法,包含:

[0026] A) 如果存在干燥区,则在干燥区烘干颗粒,以产生干燥颗粒;

[0027] B) 把颗粒喂进熔体加工区,或如果存在干燥区则把干燥颗粒喂进熔体加工区;

[0028] C) 在熔体加工区熔化颗粒,和

[0029] D) 从熔体成形制品,

[0030] 其中引进熔体加工区的,或如果存在干燥区则引进干燥区的聚合物颗粒包含用相对于 100mol% 羧酸残基和 100mol% 羟官能化合物残基而言 20mol% 或更少的改性剂改性的聚对苯二甲酸乙二酯聚合物和共聚物,以及颗粒包含至少 75%新鲜聚酯,特性粘数为至少 0.72dL/g 的,残留乙醛含量为 10ppm 或更少,而且具有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C~220°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值为至少 1J/g 的低峰熔点;以及熔体加工区包含料筒、口模或口型、对料筒加热的加热元件;并确定对料筒上最靠近口模或口型的最后一区加热的加热元件的温度设定值,所述料筒上最后一区的所述温度设定值低于在熔体加工区除温度设定值外都用相同设定值时,把低峰熔点(或不存在 2 个峰时,单峰熔点)高于 220°C 的相同聚酯聚合物颗粒,熔体加工成具有基本相同雾度的相同制品所用的温度设定值。

[0031] 在另一个实施方案中,提供熔体加工聚酯聚合物颗粒的方法,包含

[0032] A) 如果存在干燥区,则在干燥区烘干颗粒,以产生干燥颗粒;

[0033] B) 把颗粒喂进熔体加工区,或如果存在干燥区则把干燥颗粒喂进熔体加工区;

[0034] C) 在熔体加工区融化颗粒,和

[0035] D) 从熔体成形制品,

[0036] 其中引进熔体加工区的,或如果存在干燥区则引进干燥区的聚合物颗粒包含用相对于 100mol% 羧酸残基和 100mol% 羟官能化合物残基而言 20mol% 或更少的改性剂改性过的聚对苯二甲酸乙二酯聚合物和共聚物,而且颗粒包含至少 75% 新鲜聚酯,颗粒的特性粘数为至少 0.72dL/g,残留乙醛含量为 10ppm 或更少,并有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C ~ 220°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值为至少 1J/g 的低峰熔点;以及熔体加工区包含料筒、对料筒加热的加热元件、料筒内的旋转螺杆和螺杆马达;以及所用料筒内的熔体驻留时间短于在熔体加工区所有其它的设定值都相同时,把具有相同特性粘数、相同组成、但低峰熔点(在不存在 2 个峰的情况下,单峰熔点)高于 220°C 的聚酯聚合物,熔体加工成具有基本相同雾度的相同制品所用的熔体驻留时间。

[0037] 本发明还提供熔体加工聚酯聚合物颗粒的方法,包含:

[0038] A) 如果存在干燥区,则在干燥区烘干颗粒,以产生干燥颗粒;

[0039] B) 把颗粒喂进熔体加工区,或如果存在干燥区则把干燥颗粒喂进熔体加工区;

[0040] C) 在熔体加工区融化颗粒,和

[0041] D) 从熔体成形制品,

[0042] 其中引进熔体加工区的,或如果存在干燥区则引进干燥区的聚合物颗粒包含用相对于 100mol% 羧酸残基和 100mol% 羟官能化合物残基而言 20mol% 或更少的改性剂改性的聚对苯二甲酸乙二酯聚合物和共聚物,以及颗粒包含至少 75% 的新鲜聚酯,颗粒的特性粘数为至少 0.72dL/g,结晶度在 20% ~ 由下式定义的最大结晶度 T_{max} 之间:

[0043] $T_{\text{max}} = 50\% - \text{CA} - \text{OH}$

[0044] 其中 CA 是除对苯二甲酸残基以外的所有羧酸残基相对于 100mol% 羧酸残基的总 mol%, OH 是除乙二醇残基以外的所有羟官能化合物残基相对于 100mol% 羟官能化合物残基的总 mol%;以及其中熔体加工区包含料筒、对料筒加热的加热元件、料筒内的螺杆和螺杆马达,以及其中对马达和加热元件所供给的总能量少于以相同设定值和料筒加工区内相同的熔体驻留时间,把具有相同特性粘数、相同组成、结晶度大于 T_{max} 的聚酯聚合物加工成具有基本相同雾度的相同制品所要供给的总能量。

[0045] 在还有一个实施方案中,提供熔体加工聚酯聚合物颗粒的方法,包含:

[0046] A) 如果存在干燥区,则在干燥区烘干颗粒,以产生干燥颗粒;

[0047] B) 把颗粒喂进熔体加工区,或如果存在干燥区则把干燥颗粒喂进熔体加工区;

[0048] C) 在熔体加工区融化颗粒,和

[0049] D) 从熔体成形制品,

[0050] 其中引进熔体加工区的,或如果存在干燥区则引进干燥区的聚合物颗粒包含用相对于 100mol% 羧酸残基和 100mol% 羟官能化合物残基而言 20mol% 或更少的改性剂改性过的聚对苯二甲酸乙二酯聚合物和共聚物;而且颗粒包含至少 75% 的新鲜聚酯,颗粒的特性粘数为至少 0.72dL/g,残留乙醛含量为 10ppm 或更少,并有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C ~ 220°C 范围内且熔融吸热面积至少为 1J/g 的低峰熔点;以及熔体加工区包含料筒、对料筒加热的加热元件、料筒内的旋转螺杆和螺杆马达;以及螺杆

转速的设定值高于以相同能量把具有相同特性粘数、相同组成、低峰熔点（或在不存在 2 个峰时，单峰熔点）高于 220℃ 的聚酯聚合物，熔体加工成具有基本相同雾度的相同制品所用的螺杆转速。

[0051] 在本发明的另一个实施方案中，提供包含用相对于 100mol % 羧酸残基和 100mol % 羟官能化合物残基而言 20mol % 或更少的改性剂改性过的聚对苯二甲酸乙二酯聚合物和共聚物的聚合物颗粒料，所述颗粒料包含 75% 以上新鲜聚酯聚合物，以及颗粒具有：

[0052] A) 至少 0.72dl/g 的特性粘数，和

[0053] B) 10ppm 或更少的残留乙醛，和

[0054] C) 在 DSC 第一次升温扫描曲线上的低温肩，使得升温曲线在低于或等于 200℃，或低于或等于 190℃，或低于或等于 180℃ 朝吸热方向偏离基线。

[0055] 还提供从上述颗粒以任何上述加工实施方案制成的预型体和拉坯吹塑瓶子。

[0056] 4. 附图简述

[0057] 图 1 示意用来进行实验的改型色谱柱的实验室模型。

[0058] 5. 发明详述

[0059] 参考本发明的以下详述，可更易理解本发明。应理解本发明不限于所述的具体方法和条件，因为加工塑料制品的具体方法和 / 或工艺条件本身当然可以改变。

[0060] 还必须指出，如本说明书和所附权利要求所用，单数形式“一”“一种”和“该”包括复数名词在内。例如，所谓加工一个热塑性“预型体”、“制品”、“容器”或“瓶子”，意在包括加工很多个热塑性预型体、制品、容器和瓶子。所谓在所述温度下或用加热元件加工聚合物，除非另有说明，包括除了在整个加工历史中不同时刻所述的那一项以外，还包括其它温度和其它加热元件在内，如果需要的话。所谓含“一种”组分或“一种”聚合物的组合物，除已提到的那一种以外，意在分别包括其它组分或其它聚合物。

[0061] 在本文中，范围可以表示为“在... 内”或“在... 之间”或从 1 个值到另一个值。在所有情况下，端点也包括在该范围内。表示为大于或小于某一值的范围不包括端点在内。

[0062] 所谓“包含”或“含有”或“具有”是指在组合物或制品或方法中必须存在至少所提到的化合物、元素、颗粒或方法步骤等，但不排除还存在其它化合物、材料、颗粒、方法步骤等，即使其它这类化合物、材料、颗粒、方法步骤等与所提到的那些具有相同的功能。

[0063] 不管上下文，给出的温度是指聚合物所受到的温度，除非表示为“实际”聚合物或熔体温度。

[0064] 还应理解，提到的一个或多个方法步骤时，不排除还存在其它方法步骤或在明确表达的那些步骤之间的插入方法步骤。

[0065] 通篇说明书中所述的特性粘数值用 dl/g 为单位表示，从 25℃ 下在 60/40 重量 / 重量苯酚 / 四氯乙烷中测定的比浓对数粘度算得。比浓对数粘度从测得的溶液粘度算得。下列方程描述这类溶液粘度测量和随后比浓对数粘度的计算以及从比浓对数粘度至特性粘数的计算：

$$[0066] \quad \eta_{inh} = [\ln(t_s/t_0)]/C$$

[0067] 其中 η_{inh} = 在 25℃ 下，聚合物在 60% 苯酚和 40% 1,1,2,2- 四氯乙烷中浓度为 0.5g/100ml 下的比浓对数粘度

[0068] \ln = 自然对数

[0069] t_s = 样品流过毛细管的时间

[0070] t_0 = 空白溶剂流过毛细管的时间

[0071] C = 以每 100mL 溶剂中聚合物的克数表示的浓度 (0.50%)

[0072] 特性粘数是聚合物的比浓粘度在无限稀释下的极限值。它由以下方程定义：

$$[\eta]_{\text{int}} = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{c \rightarrow 0} \ln(\eta_r/C)$$

[0074] 其中 η_{int} = 特性粘数

[0075] η_r = 相对粘度 = t_s/t_0

[0076] η_{sp} = 比浓粘度 = $\eta_r - 1$

[0077] 仪器校正包括重复试验标准参考材料,然后应用适当的数学方程以得到“合格的”比浓对数粘度值。

[0078] 标定因子 = 参考材料的合格比浓对数粘度 / 重复测量的平均值

[0079] 校正比浓对数粘度 = 比浓对数粘度计算值 × 标定因子

[0080] 特性粘数 ($[\eta]$ 或 η_{int}) 可以用 Billmeyer 方程估计如下：

[0081]

$$[\eta]_{\text{int}} = 0.5 \left[e^{0.5 \times \text{校正比浓对数粘度}} - 1 \right] + (0.75 \times \text{校正比浓对数粘度})$$

[0082] 在一个实施方案中,提供包含 75% 以上新鲜聚酯聚合物的聚酯聚合物颗粒料,所述颗粒具有：

[0083] A) 至少 0.72dl/g 的特性粘数,和

[0084] B) 10ppm 或更少的残留乙醛,和

[0085] C) 至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是峰温在 140°C ~ 220°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值至少为 1J/g 的低峰熔点,或有 1 个或多个熔点,当在 DSC 第一次升温扫描中测量时,其升温曲线在低于或等于 200°C,或低于或等于 190°C,或低于或等于 180°C 朝吸热方向偏离基线。

[0086] 所述颗粒优选具有在至少 20% ~ 由下式定义的最大结晶度 T_{cmax} 之间的低结晶度：

[0087] $T_{\text{cmax}} = 50\% - \text{CA} - \text{OH}$

[0088] 其中 CA 是聚酯聚合物中除对苯二甲酸残基以外的所有羧酸残基相对于 100mol% 羧酸残基的总 mol%, OH 是聚酯聚合物中除乙二醇残基以外的所有羟官能化合物残基相对于 100mol% 羟官能化合物残基的总 mol%。

[0089] 该聚酯聚合物组合物处于分立状态,因为它已具有结晶度,这与熔体相加工中或作为挤出机内熔体的聚酯组合物相反,因为,作为熔体,结晶度已消失。

[0090] 聚酯聚合物颗粒的形状不受限制,可包括尺寸不限的规则或不规则分立颗粒,包括箔状、星状、球状、传统颗粒状、针状、锭状和任何其它形状,但颗粒有别于片材、薄膜、预型体、线材或纤维。

[0091] 颗粒的数均重量最好为至少 0.10g/100 颗,更优选大于 1.0g/100 颗,以及最大约 100g/100 颗。颗粒的体积不受特别限制,但在一个实施方案中,提供占至少 1m³,或至少 3m³,或至少 5m³ 的颗粒料包。

[0092] 聚酯聚合物颗粒“料”至少有 10 颗分立的颗粒,优选在以上所示的重量和体积范

围内。聚酯颗粒料具有本文以颗粒料包中随机取样 10 颗或更多颗的平均值所表示的特性。正如在任何制造工艺中那样,有可能获得具有本文所述范围以内或以外特性的非正常颗粒。但本发明的整包颗粒料具有所述特性,而且这些特性可测定如下:随机取样至少 10 颗并以 10 颗的平均值确定为所述特性。所有 10 颗可以在一次分析中一起测量,也可以对各颗粒分别进行分析。

[0093] 聚酯聚合物颗粒料最好包装在容器内。容纳颗粒的适用容器的实例是容纳颗粒同时等待从一个地点运送到另一个地点的储库。容器的另一个实例是附属于挤出机或注塑机的干燥器料斗。容纳颗粒的容器的另一个实例是运输容器,如 Gaylord 箱,篓筐、轨道车、能连接到卡车上的拖车、桶、船载货舱或任何其它用来运输颗粒的包装。因此,要提供含颗粒的、已准备好输运或正在输运给把颗粒转化为制品的客户的容器。颗粒制造厂已使颗粒经过为生产具有把颗粒转化为制品的客户所认可的特性所需要的所有加工条件。在颗粒能放在干燥器料斗内的实施方案中,颗粒的转化者把颗粒料放进干燥器料斗,并除去颗粒中的残留水份,以防熔体加工中特性粘数的过度下降。

[0094] 在所有这些实施方案中,容器内的颗粒至少具有下列特性:

[0095] A) 至少 0.72dl/g 的特性粘数,和

[0096] B) 10ppm 或更少的残留乙醛,和

[0097] C) 至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C ~ 220°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值至少为 1J/g 的低峰熔点,或有 1 个或多个熔点,当在第一次 DSC 扫描中测量时,其轨迹在低于或等于 200°C,或低于或等于 190°C,或低于或等于 180°C 的温度下朝吸热方向偏离基线。

[0098] 在优选实施方案中,颗粒料不经固态聚合,以及在更优选的实施方案中,提供在容器内,最优选运输容器内,已经过固态聚合的颗粒料。

[0099] 聚酯聚合物颗粒在 25°C 和 1 大气压下是固体。聚酯颗粒的熔体强度足以使它们适合于容器应用,如瓶子或盘子。聚酯颗粒的特性粘数为至少 0.72dL/g。例如,聚酯颗粒的特性粘数可以为至少 0.75dL/g,或至少 0.78dL/g,或至少 0.81dL/g,以及最高约 1.2dL/g 或 1.1dL/g。在相关实施方案中,上述聚酯聚合物颗粒的特性粘数为至少 0.75dL/g。

[0100] 本发明的“聚酯聚合物”是任何热塑性聚酯聚合物。本发明的聚酯热塑性聚合物有别于液晶聚合物和热固性聚合物:热塑性聚合物在液(熔体)相中无明显的有序结构,它们能再熔化和再成形为模塑制品,而液晶聚合物和热固性聚合物不适用于所拟定的应用,如包装或在模具内拉伸成容器。

[0101] 本发明的聚酯聚合物在聚合物链上含有对苯二甲酸乙二酯重复单元。更优选包含下列组分的聚酯聚合物和共聚物:

[0102] (a) 包含至少 80mol% 对苯二甲酸或对苯二甲酸衍生物的残基的羧酸组分,

[0103] (b) 包含至少 80mol% 乙二醇残基的羟基组分,

[0104] 以聚酯聚合物中 100mol% 羧酸组分残基和 100mol% 羟基组分残基为基准计算。

[0105] 聚酯,如聚对苯二甲酸乙二酯,一般制造如下:使二醇如乙二醇与游离二羧酸或其 C₁ ~ C₄ 烷基酯发生反应,以生成酯单体和/或齐聚物,然后使之缩聚成聚酯。在加工期间可以使不止一种含羧酸基或其衍生物的化合物反应。进入该工艺要变成部分所述聚酯产物的所有含羧酸基的化合物或其衍生物都包含“羧酸组分”。产物中所有含羧酸基的化合物或其

衍生物的 mol% 加起来是 100。含羧酸基的化合物或其衍生物在所述聚酯产物中的“残基”，是指在所述化合物与含羟基化合物缩合并进一步缩聚成不同长度的聚酯聚合物链后，所述化合物留在所述聚酯产物中的那部分。

[0106] 不止一种含羟基化合物或其衍生物能变成部分聚酯聚合物产物。进入该工艺要变成部分所述聚酯产物的所有含羟基的化合物或其衍生物都包含羟基组分。所有变成部分所述产物的含羟基化合物或其衍生物的 mol% 加起来是 100。变成部分所述聚酯产物的羟基官能化合物或其衍生物的残基是指在所述化合物与含羧酸基化合物或其衍生物缩合并进一步缩聚成不同长度的聚酯聚合物链后，所述化合物留在所述聚酯产物中的那部分。

[0107] 产物中羟基残基和羧酸残基的 mol% 可以用 NMR 测定。

[0108] 在优选实施方案中，聚酯聚合物包含：

[0109] (a) 包含至少 90mol%，或至少 92mol%，或至少 96mol% 对苯二甲酸、对苯二甲酸衍生物、2,6- 萘二羧酸、2,6- 萘二羧酸衍生物或它们的混合物的残基的羧酸组分，和

[0110] (b) 包含至少 90mol%，或至少 92mol%，或至少 96mol% 乙二醇残基的羟基组分，

[0111] 以聚酯聚合物中 100mol% 羧酸组分残基和 100mol% 羟基组分残基为基准计算。

[0112] 在聚酯聚合物制备期间羧酸组分与羟基组分的反应不限于所述的 mol%，因为如果需要，可以用远远过量的羟基组分，例如，相对于所用的 100mol% 羧酸组分最多达 200mol%。但是，由该反应制成的聚酯聚合物将含有所述量的芳族二羧酸残基和乙二醇残基。

[0113] 对苯二甲酸和萘二羧酸的衍生物包括对苯二甲酸的 $C_1 \sim C_4$ 二烷基酯和萘二羧酸的 $C_1 \sim C_4$ 二烷基酯，如对苯二甲酸二甲酯和 2,6- 萘二羧酸二甲基酯。

[0114] 除对苯二甲酸、对苯二甲酸衍生物、2,6- 萘二羧酸和 2,6- 萘二羧酸衍生物或它们的混合物之外，本聚酯的羧酸组分还可包括一种或多种外加的改性剂羧酸化合物。这类外加改性剂羧酸化合物包括一羧酸化合物、二羧酸化合物和带更多个羧酸基的化合物。实例包括优选含 8 ~ 14 个碳原子的芳族二羧酸、优选含 4 ~ 12 个碳原子的脂族二羧酸或优选含 8 ~ 12 个碳原子的环脂族二羧酸。适用于作酸组分的改性剂二羧酸的实例是邻苯二甲酸、间苯二甲酸、2,6- 萘二羧酸、环己烷 -1,4- 二羧酸、环己烷二乙酸、二苯基 -4,4'- 二羧酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等等，最优选间苯二甲酸、2,6- 萘二羧酸和环己烷二羧酸。应理解，用这些酸的相应酸酐、酯和酸氯化物也包括在术语“羧酸”中。也可以用三羧酸化合物和带更多个羧酸基的化合物来改性聚酯。

[0115] 除包含乙二醇的羟基组分外，本聚酯的羟基组分可包括外加的改性剂一元醇、二元醇或带更多个羟基的化合物。改性剂羟基化合物的实例包括优选含 6 ~ 20 个碳原子的环脂族二醇和 / 或优选含 3 ~ 20 个碳原子的脂族二醇。这类二醇更具体的实例包括二甘醇；三甘醇；1,4- 环己烷二甲醇；1,3- 丙二醇；1,4- 丁二醇；1,5- 戊二醇；1,6- 己二醇；3- 甲基戊二醇 - (2,4)；2- 甲基戊二醇 - (1,4)；2,2,4- 三甲基戊二醇 - (1,3)；2,5- 乙基己二醇 - (1,3)；2,2- 二乙基丙二醇 - (1,3)；1,3- 己二醇；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。

[0116] 聚酯聚合物可优选含间苯二甲酸、萘二羧酸、环己烷二甲醇和二甘醇之类的共聚单体为改性剂。

[0117] 聚酯颗粒组合物可包括聚对苯二甲酸烷撑酯和 / 或聚萘二羧酸烷撑酯与其它热塑性聚合物如聚碳酸酯 (PC) 和聚酰胺的共混物。优选聚酯组合物应包含大部分聚酯聚合物,更优选至少 80 重量%,或至少 95 重量%,以及最优选 100 重量%聚酯聚合物,以所有热塑性聚合物(不包括填料、无机化合物或颗粒、纤维、冲击改性剂或可能形成不连续相的其它聚合物)的重量为基准计算。还优选聚酯聚合物不含任何填料、纤维或冲击改性剂或形成不连续相的其它聚合物。

[0118] 聚酯组合物能通过本领域已知的足以发生酯化和缩聚的聚合方法制成。聚酯熔体相制造法包括二羧酸与二醇,任选地在有酯化催化剂存在下,在酯化区的直接缩合,然后在预聚物和后缩聚区,在有缩聚催化剂存在下进行缩聚;或在酯交换区,通常在有酯交换催化剂存在下,进行酯交换,然后在有缩聚催化剂存在下预合并后缩聚。

[0119] 一旦聚酯聚合物已在熔体相聚合中制成,就要使之固化。固化来自熔体相工艺的聚酯聚合物的方法不受限制。例如,可以引导来自熔体相的熔融聚酯聚合物通过口模,或者只不过切割熔融聚合物,或既引导通过口模又接着切割熔融聚合物。可以用齿轮泵作为驱动熔融聚酯聚合物通过口模的动力。若不用齿轮泵,也可以把熔融聚酯聚合物喂进单螺杆或双螺杆挤出机,并,任选地,在 190°C 或更高的挤出机喷嘴温度下从口模中挤出。一旦通过了口模,聚酯聚合物就可以被拉成线材,与冷液接触并被切割成颗粒,或者聚合物也可以在口模头处,任选地在水下,进行造料。任选地,过滤聚酯聚合物,以在被切割之前先除去超过设计尺寸的颗粒。任何传统的热造料或切粒方法和设备都能用,包括,但不限于,切粒机、线材切粒机和线材(强迫输送)切粒机、制锭机、水环式切粒机、热模面切粒机、水下切粒机和离心切粒机。

[0120] 本发明的聚酯聚合物经部分结晶以形成半结晶颗粒。用来结晶聚酯聚合物的方法和设备不受限制,并包括在气体或液体中的热结晶。结晶可以发生在机械搅拌容器、流化床、受液体移动搅拌的床、未搅拌容器或管道内;在高于聚酯聚合物的 T_g , 优选在 140 ~ 190°C 的液态介质内结晶;或在本领域已知的其它设备内结晶。也可以使聚合物进行应变结晶。还可以把聚合物喂进在低于其 T_g (从玻璃)的聚合物温度下的结晶器,或喂进在高于其 T_g 的聚合物温度下的结晶器。例如,可以把来自熔融相聚合反应器的熔融聚合物经由口模板喂入并在水下切割,然后立即喂至水下热结晶反应器,聚合物在这里水下结晶。或者,熔融聚合物可以被切割、被允许冷却到其 T_g 以下,然后被喂进水下热结晶设备或任何其它适用的结晶设备。或者,熔融聚合物可以用任何传统方法被切割,被允许冷却到其 T_g 以下,任选地经过储存,然后结晶。任选地,结晶聚酯可以按已知方法固态化。

[0121] 结晶和退火能有效地使聚酯聚合物获得所需要的结晶度和熔点特性。聚酯聚合物颗粒在 DSC 第一次升温扫描中有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是峰温在 140°C ~ 220°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值至少为 1J/g 的低峰熔点。所谓熔点是指约 10mg 重的样品在以 20°C /min 速率升温的差示扫描量热曲线上吸热的峰温。不一定对颗粒进行 DSC 分析,而只要颗粒具有所述形态。所述试验揭示聚合物的性能,且只需要为确定聚合物是否具有所述的特性而试验。

[0122] 在一个实施方案中,聚酯聚合物颗粒具有至少 2 个熔融峰。把低峰熔点看作是 T_{m1a} ,如下面进一步解释,当在 DSC 第一次升温扫描的升温曲线下面积的绝对值为至少 1J/g 时,就把它归为熔融峰。如果曲线下的面积小于 1J/g,则关于曲线是否真是一个峰的不确定

性就变得太高了。此外,当 DSC 扫描中吸热曲线出现至少 4 个斜率,第一斜率偏离基线,第二斜率与第一斜率方向相反,第三斜率与第二斜率方向相反以及第四斜率与第三斜率相反时,可以确定至少存在 2 个峰。各曲线上峰温的位置定义为升温曲线上的熔点。为计算熔融吸热的面积,两峰之间的分界点在峰间曲线最靠近基线的点上。

[0123] 在该实施方案中,如果在 DSC 第一次升温扫描的升温曲线上出现 2 个或多个峰,则第一峰是低峰熔点 T_{m1a} ,第二峰是高峰熔点 T_{m1b} ,因此 $T_{m1a} < T_{m1b}$ 。聚合物颗粒的低峰熔点在 $130^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 范围内。优选聚酯聚合物的低峰熔点有一个至少 140°C ,或至少 150°C ,或至少 160°C ,或至少 170°C ,但不超过 210°C ,或 200°C ,或 195°C 的峰温。

[0124] 在有些情况下,特别因为在较低温度下结晶和 / 或结晶时间较短而造成的低结晶度下,在 DSC 仪器内以 $20^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 扫描速率第一次升温扫描期间,晶体的重排非常迅速以致于检测不到低熔点。这时,通过提高 DSC 仪器的线性升温速率并用较少的样品能观察到低熔点。如果样品有低熔融峰,则将在较高扫描速率下观察到。可以用最高达 $500^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 的扫描速率。对于在较高温度下经过较长时间并在 $20^{\circ}\text{C} / \text{min}$ 扫描速率下只有单个熔融峰的固态化样品,估计即使在较高的扫描速率下也无低熔融峰。

[0125] 在有些情况下,取决于聚酯树脂颗粒的具体热历史,在 DSC 第一次升温扫描中所获得的 DSC 升温曲线上,可能在主吸热熔融合峰的低温侧出现一个吸热肩峰,而不是 2 个分立而明确的熔融峰。这种低温吸热肩峰要通过取原 DSC 曲线对温度的一次微分所得到的曲线来确定。肩在微分曲线上以峰的形式出现。随温度增加,微分曲线在优选低于或等于 200°C ,或低于或等于 190°C ,或低于或等于 180°C 朝吸热方向偏离基线(在温度 A),然后达到离基线的最大位移,然后方向反转并接近或回到基线,但不与基线相交。在更高的温度下,微分曲线方向反转(在温度 B)并再度朝吸热方向弯曲,标志原 DSC 曲线上主熔融峰的开始。由肩所代表的熔融热对应于温度 A 和 B 之间原 DSC 曲线下的面积,且绝对值必须大于或等于 1J/g 才能被看作真正的肩。本领域内的技术人员公认识,在原 DSC 曲线上的微小仪器噪音会在微分曲线上以高振幅短时间脉冲出现。这类噪音可以通过要求忽略微分曲线上宽度小于 5°C 的所有特征而被滤去。

[0126] 曾认为,要在 $140^{\circ}\text{C} \sim 190^{\circ}\text{C}$ 有效地烘干聚酯聚合物颗粒,无需特别高的熔点,如 230°C 甚至更高的熔点。现在要提供既结晶又有低熔点的聚合物颗粒来提供降低熔体加工温度 1°C 或更多,或约 3°C 或更多的灵活性,如果有人如此选择,从而不必降低向熔体加工区喂料的干燥器料斗的烘干温度即能减少产生的乙醛量。即使存在熔点为 230°C 或更高的颗粒要在 200°C 或更高的较高温度下烘干的可能性,但在任何情况下,实际烘干温度的极限却仍然为约 190°C ,因为在 190°C 以上,颗粒在空气中开始变色。另外,最好用提供降低加热元件最高设定温度的灵活性的颗粒。单一方针或两方面的组合都将降低熔体加工区产生的乙醛量,也将减少模塑制品所需的冷却时间。

[0127] 在另一个实施方案中,聚合物颗粒可能有 1 个或多个熔点,当在 DSC 第一次升温扫描测定时,其升温曲线在低于或等于 200°C ,或低于或等于 190°C ,或低于或等于 180°C 的温度下朝吸热方向偏离基线。在该实施方案中,DSC 升温曲线可能只出现一个熔点,也可能出现 2 个熔点。在任何情况下,颗粒的热历史会使它们具有至少一个熔点,当在 DSC 第一次升温扫描测量时,呈现在低于或等于 200°C 的温度下开始偏离基线的升温曲线。在该实施方案中,由低于或等于 200°C 偏离基线的熔融峰所代表的吸热曲线面积至少为绝对值 1J/g 。

[0128] 在所有实施方案中,吸热曲线面积的绝对值可以为至少 1.5J/g 或至少 2J/g。

[0129] 在优选实施方案中,把结晶器条件调节到使聚合物颗粒的结晶度在至少 20%~由下式定义的最大结晶度 T_{cmax} 之间:

$$[0130] \quad T_{\text{cmax}} = 50\% - \text{CA} - \text{OH}$$

[0131] 其中 CA 是除对苯二甲酸残基之外的所有羧酸残基相对于 100mol% 羧酸残基的总 mol%, OH 是除乙二醇残基外的所有羟官能化合物残基相对于 100mol% 羟官能化合物残基的总 mol%。聚酯组合物中的结晶度小于传统工业颗粒中存在的一般超过 55%,甚至超过 60%的结晶度。在结晶度低于 20%时,颗粒彼此粘结和粘结在干燥器设备上的倾向很大。通过保持结晶度在以上所示的范围内,再结合本发明的其它特点,熔体加工区的能量成本,如供给螺杆马达的电流强度或供给加热元件的能量降低了。

[0132] 在使聚酯聚合物结晶到结晶度落在公式所示范围内的优选实施方案中,仅含对苯二甲酸和乙二醇残基的聚合物,工业上也常称之为均聚物,最大结晶度能达到 50%。用对苯二甲酸或乙二醇之外的起始材料改性过的聚酯聚合物的结晶度将低于 50%。例如,含 2mol% 间苯二甲酸残基和 2.7mol% 二甘醇残基的改性聚对苯二甲酸乙二酯聚合物的最大结晶度将是 45.3% (50-2-2.7)。

[0133] 更优选使颗粒结晶到结晶度为至少 25%,或至少 30%,或至少 32%。虽然在如公式所表示的最大结晶度以下并不存在优选的上限值,但在很多情况下,结晶度不超过 45%,或不超过 40%。

[0134] 颗粒的熔点和结晶度用差示扫描量热法 (DSC) 测定。该测量中所用的样品重量是 $10 \pm 1\text{mg}$,而且样品由 (1) 单个颗粒的一部分,或更优选 (2) 取自数克冷冻研磨颗粒的样品构成。作第一次升温扫描。以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从约 25°C 加热,一直升温到约 290°C 。测定熔融吸热峰 (1 个或多个) 面积减去任何结晶放热峰面积的绝对值。该面积对应于净熔化热并以 J/g 为单位表示。取 100% 结晶 PET 的熔化热为 119J/g,则颗粒的重量分数结晶度以净熔化热除以 119 算得。为了得到重量% 结晶度,要把重量分数结晶度乘以 100。除非另有说明,在所有情况下,熔点也用同样的 DSC 扫描确定。

[0135] 百分数结晶度从以下 2 项计算:

$$[0136] \quad \text{低峰熔点: } T_{\text{mla}}$$

$$[0137] \quad \text{高峰熔点: } T_{\text{mlb}}$$

[0138] 注意:在有些情况下,特别因在较低温度和 / 或短时间结晶而造成的低结晶度下,在 DSC 仪器内以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率第一次升温扫描期间,晶体的重排非常快,以致于检测不到真实的较低熔点。这时,通过提高 DSC 仪器的线性升温速率并用较少的样品可能观察到较低熔点。用 Perkin-Elmer Pyris-1 量热仪进行高速量热测定。把试样质量调到反比于扫描速率。在 $500^\circ\text{C}/\text{min}$ 时用 1mg 样品,在 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 时用约 5mg 样品。用典型的 DSC 样品池。为尽量减少基线的弯曲要进行基线扣除。

[0139] 聚酯聚合物的低峰熔点和结晶度靠多项结晶条件和其它因素获得,并受多项结晶条件和其它因素影响。这些条件和因素包括控制结晶期间聚合物所受的温度、在结晶区内的逗留时间、聚合物的性质、用来使聚合物结晶的介质的效率和聚合物所受的应变。对聚酯聚合物结晶熟悉的技术人员知道在传统结晶器内调节熔点和结晶度的适当条件,而且,对于给定的聚合物组合物,能获得熔点和结晶度都落在所述范围内的聚合物。例如,在逗留时

间为 1min ~ 3h 时,可以用 100°C ~ 200°C 的中等热结晶温度,精确的条件取决于聚合物的性质。尽管这些变量影响聚合物的熔点和结晶度,但并非结晶到相同结晶度的所有聚酯聚合物都有相同的熔点,也不是具有相同熔点的所有聚酯聚合物都必定有相同的结晶度。组成不同的聚酯聚合物即使在相同的结晶度下也将达到与其它聚酯聚合物不同的熔点。组成相同的聚酯聚合物在相同温度条件下以不同驻留时间加工的各个样品也将是具有不同结晶度的聚酯聚合物。因此,结晶度可以在相同组成的两种聚合物之间变化。如果结晶度相同,熔点也可以在 2 种组成不同的聚合物之间变化。

[0140] 聚酯聚合物组合物由至少 75% 新鲜料,更优选至少 78 重量%,也可以是 89 重量% 或更多,或 95 重量% 或更多新鲜材料,或全部新鲜材料制成。新鲜料可以包括粉碎料或再研磨聚合物,但有别于使用后的回收聚合物。但是,虽然新鲜料可以含粉碎料或再研磨料,但在一个实施方案中,新鲜料中并无粉碎料或再研磨料。

[0141] 除了把新鲜聚酯聚合物制成适用于容器应用的分子量,即特性粘数 $\geq 0.72\text{dL/g}$,然后在较温和的温度如 100°C ~ 200°C 下结晶的上述熔体相聚合方法以外,也可以用其它方法制造本发明的聚合物组合物。例如,可以在挤出机内重新熔化结晶度和熔点落在上述范围以外的新鲜料,然后在较温和的温度 (100°C ~ 200°C) 下热结晶。或者,在熔体相聚合到中等分子量 (特性粘数为 $0.20\text{dL/g} \sim 0.70\text{dL/g}$) 之后,可以使聚酯在中等温度下结晶到结晶度落在所述范围内,然后再在 170°C ~ 200°C 的中等温度范围内进行固态聚合,以把特性粘数增加到适用于容器应用,但在后一情况下要或者增加在固态聚合区内的驻留时间,或者进一步降低压力,或者增加惰性气流率,或其中的任何组合。

[0142] 优选在熔体相缩聚反应中使聚酯聚合物达到特性粘数为至少 0.72dL/g 。在另一个优选的实施方案中,提供含有未经固态聚合并具有本文所述的特性粘度、熔点和 AA 特性的聚酯颗粒的运输容器。在另一个实施方案中,把颗粒喂进干燥器,然后把颗粒加工成制品,在其中,所述颗粒尚未经固态聚合并具有上述特性。

[0143] 上述实施方案是优选的,因为一般要使经受固态聚合工艺的颗粒先结晶,以使其结晶度和熔点高到足以避免在固态聚合区所受的高温条件下发粘。在固态聚合工艺之前的结晶过程一般使颗粒具有高结晶度,以减少在高温下操作的固态反应器内的聚集。从固态化工艺所获得的颗粒一般具有约 220°C 或更高的高熔点。高熔点的缺点是,挤出机内聚合物熔体的温度要增加数度,从而延长模塑产品所需的冷却时间,这会延长机器的周期并增加形成更多乙醛的可能性。此外,从固态聚合工艺所获得的颗粒也倾向于具有超过约 50% 的高结晶度,这会增加熔化潜热,从而增加熔化颗粒所需的能量。最后,在固态聚合工艺中,聚合物长期受高温作用实际上常会过度退火聚合物,其效果是有些颗粒在熔体加工区不完全熔化,并因此造成模塑或挤出产品内的变形。因此,优选不要固态聚合颗粒并提供在熔体相加工中达到合适特性粘数的颗粒来生产颗粒。

[0144] 本发明的聚酯颗粒含 10ppm 或更少的乙醛 (如按 ASTM F2013-00 “用自动静态顶空取样设备和带火焰离子探测器的毛细管 GC 测定聚对苯二甲酸乙二酯瓶子聚合物内的残留乙醛”),更优选,约 7ppm 或更少,或 3ppm 或更少的残留乙醛 (“AA”)。这可以通过从颗粒汽提出 AA 来实现。或者,除汽提以外,还可以在聚合物中加进乙醛清除剂,其附带的优点是也会减小乙醛的产生速率。如果在 AA 汽提基本完成后加入清除剂,则清除剂将通过与熔化时产生的 AA 发生反应而减少模塑制品如瓶子预型体中的 AA。如果在 AA 汽提之前加入过

量清除剂或替代 AA 汽提,则可能有些未消耗掉,并能减少模塑制品中的 AA 量。或者也可以有 2 个或多个 AA 清除剂的加料点。

[0145] 在汽提操作中,使空气之类的气体或氮气之类的惰性气体与聚酯聚合物颗粒顺流或逆流接触,优选以连续或间歇法,优选以连续法,在容器内与颗粒的流动逆流。引进 AA 汽提容器的气体的温度不受特别限制,但优选室温 $\sim 40^{\circ}\text{C}$,更优选在室温附近。出自汽提容器的气体的温度将与引进容器的颗粒的温度差不多。因此,如果在 100°C 引进颗粒,则气体出来的温度将是约 $100^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ 。出自容器的气体的温度不应超过使颗粒在固体下增大分子量的温度。颗粒的驻留时间取决于气体温度和颗粒质量 / 气体之比,但驻留时间一般在 1h \sim 24h 范围内。气体组成不受特别限制,且包括氮气、二氧化碳或环境空气。气体无需经过干燥,因为气体的作用不是烘干颗粒而是从颗粒中汽提出 AA。但如果需要,也可以使气体经过干燥。

[0146] 虽然乙醛的汽提也可以发生在向制造制品的挤出机喂料的干燥器内,但优选向干燥器喂入已经含 10ppm 或更少残留乙醛的聚合物颗粒,目的是减少干燥器内所用的气流和 / 或提高从挤出机制成制品的质量。而且,在 AA 汽提工艺中,不需要干燥气体来从颗粒中汽提出 AA,而在干燥工艺中,则要使干燥空气流循环通过颗粒,主要是为了减少颗粒表面或内部的水份,附带的第二优点是同时除去 AA。因此,在 AA 汽提工艺中,能用而且优选环境空气作为汽提介质。

[0147] 因此,在一个实施方案中,把特性粘数至少 0.72dL/g 和结晶度在 $20\% \sim T_{\text{cmax}}$ 之间,或低峰熔点在 $130^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 范围内,或同时满足后两项的颗粒,作为热颗粒(例如, $100^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$) 喂进容器,优选经由容器上端喂进,以提高 AA 汽提的效率并靠重力流向容器底部形成颗粒床,同时使环境空气之类的气体以逆流循环通过该床,所述气体在室温条件 $\sim 180^{\circ}\text{C}$ 或室温 $\sim 40^{\circ}\text{C}$ 的温度下被引进容器,从而减少引进容器的颗粒上的残留 AA。颗粒在它们被引进气体逆流约 5 \sim 30h 内取出。虽然能对容器加压,但优选除了受气流产生的压力外不加压。容器最好在约 0 \sim 5psig 或环境压力下操作。

[0148] 气体可以用任何传统装置引进容器,如鼓风机、风扇,泵等等。气体通过容器时可以与颗粒的流动顺流,或逆流,或横穿过。通过颗粒床的优选气流是与颗粒流反向流过该床。气体可以在容器上能有效减少喂入容器的颗粒内乙醛量的任何理想位置上引进。优选气体的引进位置在容器内床高的下半部分,更优选在床高的下 1/4 处。气体流过颗粒床的至少一部分,优选通过至少 50 体积%床,更优选通过至少 75%颗粒床体积。任何气体都适用于本发明,如空气、二氧化碳和氮气。有些气体因现成和低成本而比另一些气体更受优选。例如,用空气而不用氮气会导致操作成本明显下降。相信在热气体流通过 180°C 以上的颗粒床的操作中,例如在结晶器内,需要用氮气,因为氮气对氧化反应是惰性的,否则许多聚酯聚合物和环境氧气之间会发生氧化反应,导致颗粒变色。但是,通过保持工艺温度低到使出自容器的气体不超过 190°C ,就可以尽量减少颗粒的变色。在一个实施方案中,气体含有小于 90 体积%氮气,或小于 85 体积%氮气,或小于 80 体积%氮气。在另一个实施方案中,气体含有 17.5 体积%或更多的氧。优选具有环境组成的空气(容器所放地点的空气组成)或未经分离或纯化的空气。环境空气最好通过气体入口喂入。但如果需要,也可以使空气经过干燥,但不一定要干燥空气,因为目的是要从颗粒除去乙醛。

[0149] 任何适用于容纳颗粒并允许气体和颗粒喂进和排出容器的容器都适用。例如,提

供有至少一个气体入口和一个聚酯聚合物颗粒入口、一个气体出口和一个成品颗粒出口的容器。为了保温优选使容器绝热。气体入口和成品颗粒出口最好位于气体出口和颗粒入口之下,优选气体出口和颗粒入口朝容器上部,而气体入口和成品颗粒出口朝容器底部。气体最好在容器内床高的约 1/2 或 1/4 处引进容器内的床。颗粒优选在容器上部引进,并靠重力移向容器底部,而气体优选与颗粒流的方向逆流。颗粒在容器内聚集成颗粒床,而且颗粒靠重力慢慢沿容器长度下沉到容器底部的成品颗粒出口。床高不受限制,但在连续法中优选保持基本恒定的高度且在汽提区内含颗粒容器高度的至少 75% 处。优选容器的长径比 L/D 为至少 2,或至少 4,或至少 6。虽然该工艺能以颗粒不流动而气流能在任何方向上通过颗粒床的间歇法或半间歇法进行,但优选该工艺是连续的,在其中,随颗粒被喂进容器,颗粒流不断从颗粒入口流到成品颗粒出口。

[0150] 引进容器并通过至少一部分颗粒床的适用气流率是足以减少被引进容器的颗粒上残留乙醛量的气流率。例如,对于每小时在容器内装进 1 磅颗粒,引进容器的适用气流率是至少 0.0001 标准英尺³/min (SCFM),或至少 0.001SCFM,或至少 0.005SCFM。高流率也适用,但非必要,而且气流率应保持低到足以避免气泵、风扇或鼓风机不必要的能耗。此外,也不要过冷颗粒或烘干颗粒,因为实现这些目的中的一项或两项一般都需要高气流率。对于每小时装进 1 磅颗粒,优选气流率决不要高于 0.15SCFM,或不高于 0.10SCFM,或不高于 0.05SCFM,或甚至不高于 0.01SCFM。

[0151] 或者,或此外,还可以在将近聚合物熔体相生产的终点把乙醛清除剂加进聚酯聚合物,或将高特性粘数颗粒与清除剂进行熔体共混。在聚合物的熔体相生产中加入清除剂应做得尽可能地晚,优选在将近后缩聚阶段的终点,即将近在真空下的最后阶段终点,或更优选在完成阶段之后进行。与较高含量的乙醛清除剂混合成聚合物浓缩物是本领域已知的。聚酯浓缩物在聚酯中含至少约 0.5 重量%清除剂组分。在将近聚合物熔体相生产的终点,乘聚合物仍处于熔融态时,可以用挤出机加入这些浓缩物,或可以用泵加入所述清除剂的液态分散体。或者,这些聚合物浓缩物颗粒可以与聚合物颗粒在保持两类颗粒都在固相的温度下进行共混。然后可以把浓缩物与聚合物颗粒的共混物喂进挤出机,优选用来模塑塑料制品如瓶子预型体的挤出机。生产聚合物颗粒的熔体相工艺可以兼用乙醛汽提和在将近熔体相工艺最终点或出口时加入乙醛清除剂。出自汽提区的颗粒可以与浓缩物颗粒在保持两类颗粒都在固体形式的温度下进行共混。

[0152] 有效的乙醛清除剂的实例是本领域所知的任何清除剂,尤其是分子量小于 25,000g/mol,或小于 20,000g/mol,或小于 12,000g/mol 的氨基封端聚酰胺,优选己二酸与间二甲苯二胺的反应产物。这些聚酰胺的端基与 AA 形成“亚胺”且实际上把它结合进了聚酰胺链端。公开在 U.S. 专利号 6,444,283B1、6,239,233、5,340,884、5,266,413 和 5,258,233 中的氨基封端聚酰胺乙醛清除剂全都引于此供参考。或者也可以用邻氨基苯甲酰胺衍生物,如 U.S. 专利号 6,762,275 和 6,274,212B1 所公开的那些,这些文献全都引于此供参考。

[0153] 一旦已制得具有所述性能的聚酯聚合物颗粒,就可以把它们烘干以除去颗粒中的水份后,喂入适用于制造容器或片材的挤出机。因此,还提供熔体加工聚酯聚合物颗粒的方法,该方法包含:

[0154] A) 在干燥区烘干聚合物颗粒,以产生干燥颗粒;

[0155] B) 把干燥颗粒引进熔化区；

[0156] C) 在熔体加工区熔化聚酯聚合物颗粒，和

[0157] D) 从熔融聚合物成形制品，

[0158] 其中引进干燥区的聚酯聚合物颗粒包含至少 75% 新鲜聚酯，颗粒的特性粘数为至少 0.72dL/g 的，残留乙醛含量为 10ppm 或更少，而且有至少 2 个熔融峰，其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140 ~ 220°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值为至少 1J/g 的低峰熔点。

[0159] 干燥区包含一个干燥器。向熔体加工区喂料的干燥器减少颗粒的含水量。在喂进熔体挤出室的颗粒内或颗粒上的水份将在熔体温度下通过水解酯键而使熔体损失过多的特性粘数，从而对聚合物的熔体流动特性和吹塑成瓶子时预型体的拉伸比造成负面影响。因此，在挤出前，颗粒要用 140°C 或更高温度的热干燥气流烘干以驱除颗粒上和颗粒内的大部分水份。最好在 140°C 或更高的高温下烘干颗粒，以缩短颗粒在干燥器内的驻留时间并提高产率。颗粒在常用温度 (140°C ~ 190°C) 下的干燥器内，驻留时间一般将平均为 0.75h ~ 1.2h。

[0160] 任何传统干燥器都能用。可以让颗粒接触加热的空气或氮气之类的惰性气体，以升高颗粒温度并除去颗粒内的挥发物，还可以用旋转混合叶片或浆叶进行搅拌。如果用加热气体，则其流率是能耗、颗粒驻留时间和优选避免颗粒流化之间的平衡。对于每小时从干燥器排出 1 磅颗粒，适用的气流率是 0.05 ~ 100SCFM，优选 0.2 ~ 5SCFM 磅颗粒 /h。

[0161] 一旦颗粒已烘干，就把它们引进熔体加工区以形成熔融聚酯聚合物，然后成形为制品，如片材或模塑件。任何用来熔化颗粒和从其成形制品的传统技术都能用。适用的熔体加工区包括配置有料筒、料筒内一根或多根螺杆、转动螺杆的马达、通过料筒向颗粒输热的加热元件和强迫熔融聚合物通过的口模板的挤出机。口模可以是片材口模，任选地与热成型模具相连。另一种熔体加工区是配置有同样部件的注塑机，但用注道代替口模，聚合物被强迫通过注道进入流道系统，流道系统引导聚合物进入一个或多个模腔。模塑制品的实例包括瓶子预型体（型坯）。

[0162] 料筒可含有一个或多个温度区。沿料筒长度受最高温度的温度区一般靠挤出机口模板最近。在沿料筒长度各区中，最高温度可以从刚够熔化颗粒直至聚合物明显降解或燃烧的温度。在本发明的方法中，在挤出机料筒内，料筒所受到的最高温度一般都低达约 250°C，或 255°C，最高约 305°C。适用的背压和剪切速率随具体料筒峰温、所需产率、聚合物组成和颗粒形态而变。背压一般可以在 0 ~ 700psig 或约 100 ~ 200psig 范围内。适用的螺杆转速在 40 ~ 100rpm 范围内，以及在料筒内适用的熔体驻留时间在 30s ~ 3min 范围内。

[0163] 通过用具有所述特性粘数、熔点和低含量残留 AA，任选和优选地，还有所述的结晶度，可以减少聚酯聚合物熔体加工成制品期间所产生的乙醛量。因此，通过使用本发明的颗粒，如果调整熔体加工中的操作参数，可实现下列一项或多项优点：

[0164] 1. 减少熔体加工区的能耗。在挤出机或注塑机的情况下，能减少供给螺杆马达或加热器或同时两者的能量（电流强度）。

[0165] 2. 缩短熔体在料筒内的驻留时间，或缩短熔体的总周期，从而也减少熔体内所产生的乙醛量并可能增加机器的产率。

[0166] 3. 可以在不增加能耗的前提下使螺杆以更高的转速旋转，从而也能减少熔体内所产生的乙醛量。

[0167] 4. 能降低由加热元件施给料筒的温度,从而也减少熔体内产生的乙醛量。

[0168] 5. 如果需要,可完全避免固态聚合这一加工步骤。

[0169] 6. 能降低结晶度,从而节约操作结晶设备的能量成本。

[0170] 因此,在一个工艺实施方案中,能通过下列步骤减少挤出机或注塑机的能耗:

[0171] A) 如果存在干燥区,则在干燥区烘干聚合物颗粒,以产生干燥颗粒;

[0172] B) 把颗粒喂进熔体加工区,或如果存在干燥区则把干燥颗粒喂进熔体加工区;

[0173] C) 在熔体加工区熔化颗粒,和

[0174] D) 从熔体成形制品,

[0175] 其中喂进熔体加工区的,或如果存有干燥区则喂进干燥区的聚酯聚合物颗粒包含至少 75%新鲜聚酯,颗粒的特性粘数为至少 0.72dL/g,残留乙醛含量为 10ppm 或更少,并有至少 2 个熔融峰,其中,所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C ~ 220°C 范围内且熔融吸热面积的绝对值至少为 1J/g 的低峰熔点;以及熔体加工区包含料筒、口模或口型和对料筒供热的加热元件;并确定向料筒上最高温度区输热的加热元件的温度设定值,所述区的所述温度设定值低于在熔体加工区除温度设定值以外所有其它设定值都相同的条件下,把熔点高于 220°C 的相同聚酯聚合物颗粒熔体加工成具有基本相同雾度的相同制品时所用的温度设定值。

[0176] 在该操作中,加热元件上的温度设定值可以降低至少约 1°C,或约 1°C ~ 5°C,或更多,因为本发明的聚酯聚合物的低峰熔点在 130°C ~ 220°C 范围内。虽然在低峰熔点或单峰熔点为约 240°C 或更高的聚合物与低峰熔点为 220°C 或更低的聚合物之间,差值为 20°C 或更多,但该熔点差不会转化成把挤出机温度降低 20°C 或更多的能力,因为要成功地加工这两种聚合物的最低加工设定温度不会明显改变。但是,熔点之差将影响熔体加工区内的最低加工设定温度,在此处,每差一度就会明显影响乙醛的产生速率。

[0177] 在这个和以下其它同类实施方案中,本发明在权利要求范围内实施,而不必实际上使聚酯聚合物颗粒具有超过 220°C 的低峰熔点并作为在熔体加工区熔化之的基准。相反,实施本发明无需建立基准。基准仅起有用测量工具的作用,目的是确定对加热元件、马达动力或驻留时间和螺杆速度实施的设定值是否落在本发明的范围内,而且本发明可以在实际上不作这类测量的前提下实施。

[0178] 熔化本发明聚酯颗粒所需供给马达和加热元件的能量,少于以相同设定值把结晶度超过 T_{cmax} ,但具有相同特性粘数、相同组分的聚酯聚合物,以在熔体加工区内相同的驻留时间,熔体加工成具有基本相同雾度的相同制品所需供给的能量。加热元件和螺杆马达所需的电流强度,低于用结晶度更高的颗粒但在相同加热元件设定值和螺杆转速的同等条件下所需的电流强度。

[0179] 通过使用本发明结晶度较低的颗粒,将会发现,供给加热元件和螺杆马达的总能量将会减少。

[0180] 如果要建立基准,则对加热元件和与螺杆连接的马达的设定值应保持相同,施加在加热元件和马达上的电压也保持相同,同时测定对电流强度的影响。在挤出机上所用的其它条件也应保持相同,如在料筒内的驻留时间;模具形状;螺杆转速;料筒、注道和注嘴梢部的温度设定值;充模时间;保压时间;冷却时间;模具形状;以及在模塑制品中基本相同的雾度。雾度可以用具有 20/20 视力的肉眼,以下列实施例所述的方法目测。或者,雾

度也可以用仪器按 ASTM 试验或任何工业上认同的试验测定,只要对基准和用本发明的颗粒制成的制品用相同的试验方法即可。

[0181] 由于融化本发明的聚酯颗粒只需要较少的能量,所以除了减少供给螺杆马达和加热元件的总能耗外还能在其它方面显示其优点。例如,通过用本发明的颗粒,可以对马达供给相同的能量来获得更高的螺杆转速,从而任选地增加产率并缩短熔体在料筒内的驻留时间。

[0182] 因此,还提供另一种熔体加工实施方案,包含:

[0183] A) 如果存在干燥区,则在干燥区烘干颗粒,以产生干燥颗粒;

[0184] B) 把颗粒喂进熔体加工区,或如果存在干燥区则把干燥颗粒喂进熔体加工区;

[0185] C) 在熔体加工区融化颗粒,和

[0186] D) 从熔体成形制品,

[0187] 其中喂进熔体加工区的,或如果存在干燥区则喂进干燥区的聚酯聚合物颗粒包含至少 75%新鲜聚酯,颗粒的特性粘数为至少 0.72dL/g,残留乙醛含量为 10ppm 或更少,而且有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C~220°C 范围内且熔融热面积的绝对值为至少 1J/g 的低峰熔点;以及熔体加工区包含料筒、对料筒加热的加热元件、料筒内的旋转螺杆和螺杆马达;以及螺杆转速的设定值,高于以相同能量把具有相同特性粘数、相同组成、低峰熔点(或不存在 2 个峰时,单峰熔点)高于 220°C 的聚酯聚合物加工成具有基本相同雾度的相同制品所用的螺杆转速。

[0188] 要缩短熔体在挤出机内的驻留时间未必一定要提高螺杆转速。在注塑工艺中,熔融聚合物在模具清空和熔体已达到高于其高峰熔点的平衡温度之前常保持静止(无前进行)的螺杆前面的整个熔体输送体系内,有一段驻留时间,然后熔体被柱塞或螺杆的旋转强迫通过注道进入模具或射料槽。通过使用具有较低熔点的颗粒,只需要较少的能量就能获得在平衡温度下的熔体。这一点可以在较低温度和/或较短驻留时间来实现。通过使用上述颗粒,任选地具有本文所述的熔点特性,则不论螺杆转速是否增加或变化,熔体在料筒中的驻留时间都可以缩短。通过降低温度和缩短聚合物熔体在料筒内的驻留时间,能减少加工期间产生的 AA 量,因此也能减少模塑制品中的残留 AA 含量。

[0189] 因此,要提供另一个熔体加工聚酯聚合物颗粒的另一种实施方案,包含:

[0190] A) 如果存在干燥区,则在干燥区烘干颗粒,以产生干燥颗粒;

[0191] B) 把颗粒喂进熔体加工区,或如果存在干燥区则把干燥颗粒喂进熔体加工区;

[0192] C) 在熔体加工区融化颗粒,和

[0193] D) 从熔体成形制品,

[0194] 其中喂进熔体加工区的,或如果存在干燥区则引进干燥区的聚合物颗粒包含至少 75%新鲜聚酯,颗粒的特性粘数为至少 0.72dL/g 的,残留乙醛含量为 10ppm 或更少,而且有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是在 140°C~220°C 范围内且熔融热面积的绝对值为至少 1J/g 的低峰熔点;以及熔体加工区包含料筒、对料筒加热的加热元件、料筒内的旋转螺杆和螺杆马达;以及熔体在料筒内的驻留时间比在熔体加工区的所有其它设定值相同时,把具有相同特性粘数、相同组成、低峰熔点(或不存在 2 个峰时,单峰熔点)高于 220°C 的聚酯聚合物,加工成具有基本相同雾度的相同制品所用的驻留时间短。

[0195] 在生产制品的熔体加工区,或在制造聚酯聚合物的熔体相工艺中,可以在本发明

的组合物中加入其它组分,以提高聚酯聚合的行为性能。这些组分可以净料加进本体聚酯,也可以作为在液态载体内的分散体加入或可以作为在聚酯中含至少约 0.5 重量%该组分的聚酯浓缩物加进本体聚酯,使它们下沉进入本体聚酯。适用的组分类型包括结晶助剂、冲击改性剂、表面润滑剂、稳定剂、denesting 剂、抗氧剂、紫外光吸收剂、金属钝化剂、着色剂、成核剂、乙醛减少化合物、重热速率提高助剂、粘瓶添加剂如滑石粉和填料等等。树脂还可含少量支化剂,如三官能度或四官能度共聚单体,如偏苯三酸酐、三羟甲基丙烷、均苯四酸二酐、季戊四醇和本领域内周知的其它聚酯-形成多元酸或多元醇。所有这些添加剂和许多其它添加剂以及它们的用途是本领域熟知的,无需展开讨论。任何这些化合物都能用于本发明组合物。

[0196] 在每个这些实施方案中,制品不受限制,且包括片材和瓶子预型体。瓶子预型体能用传统方法拉坯吹塑成瓶子。因此在实施方案中还要提供从本发明的颗粒或用本发明的任何方法,或用本发明的颗粒以任何传统的熔体加工技术制成的瓶子。

[0197] 从按照本发明的方法制成的颗粒不仅能制成容器,而且还可制成其它制品,如片材、薄膜、瓶子、盘子、其它包装、棒材、管材、盖子、单丝和纤维,而且还可以用本发明的聚酯颗粒制成其它模塑制品。从聚对苯二甲酸乙二酯制成的适用于容纳水或充碳酸气软饮料的软饮料瓶子和适用于容纳热灌进瓶子的软饮料的热定型软饮料瓶子,是从本发明的结晶颗粒制成的瓶类的实例。

[0198] 下面,通过参考下列非限定说明性实施例可进一步理解本发明。

[0199] 对比实施例 1

[0200] 在本实施例中,分析用 3.0mol% 间苯二甲酸和 2.7mol% 二甘醇改性的、特性粘数为 0.84dL/g 的新鲜聚对苯二甲酸乙二酯聚合物的熔点和结晶度。

[0201] 该聚合物的工业生产方法如下:使对苯二甲酸与乙二醇酯化,然后预聚合和聚合到比浓对数粘度为约 0.62dL/g。然后以传统方法使该聚合物继续结晶并固态化。按 ASTM F2013-00 测定,颗粒中的残留乙醛量少于 1ppm。

[0202] 在各实施例中,用 DSC 第一次升温扫描分析约 10mg 聚合物样品如下:从 25°C 开始,以 20°C/min 的升温速率线性升温到 290°C。测量熔融吸热峰(1 个或多个)面积减去任何结晶放热峰面积的绝对值。该面积对应于净熔化热并以 J/g 为单位表示。取 100% 结晶的 PET 的熔化热为 119J/g,所以样品的重量分数结晶度按净熔化热除以 119J/g 计算。样品的起始熔点也用同样的 DSC 第一次升温扫描确定。

[0203] 在各实施例中,百分结晶度从低峰熔点 T_{m1a} 和高峰熔点 T_{m1b} 的吸热计算。

[0204] 在各实施例中,特性粘度用前述方法从在 60/40 重量/重量苯酚/四氯乙烷中的溶液粘度测定。

[0205] 本实施例的结果出现一个 T_{m1b} 熔点在 236°C 的吸热峰。测得吸热峰面积为 57J/g,表明结晶度为 47.9%。

[0206] 实施例 2

[0207] 该聚酯聚合物已用 3.0mol% 间苯二甲酸改性并含约 3.6mol% 二甘醇。其特性粘数为约 0.82dL/g。该聚酯聚合物生产如下:使对苯二甲酸与乙二醇酯化,然后熔体预聚合和聚合到比浓对数粘度约 0.82dL/g。然后以连续法使之结晶如下:让它通过 2 个受径向安装有桨叶的纵轴搅拌的卧式带夹套细长容器。循环通过夹套的加热介质设定在 180°C,它使

从容器出来的颗粒温度达到约 165°C。聚合物在容器内的驻留时间约为 30min.。颗粒中的乙醛残留量为 125.6ppm。

[0208] 按照实施例 1 所述的相同方法用 DSC 分析 10mg 样品。观察到 2 个熔融吸热峰,把其中在 180°C 的较低峰定义为实际熔点。测得由低熔融峰 T_{m1b} 所代表的吸热峰面积为 3.78J/g,测定 2 个吸热峰的总面积为 40.5J/g,说明结晶度约为 34.0%。熔化该聚酯所需要的能量比熔化对比实施例 1 中所述的聚酯少约 16.5J/g。

[0209] 实施例 3

[0210] 该聚酯聚合物也已用 3.0mol% 间苯二甲酸改性,并含约 3.6mol% 二甘醇。其特性粘数为约 0.82dL/g。该聚合物用与实施例 2 中所述的相同熔体相聚合法生产,然后在间歇式旋转双-锥干燥器内结晶如下:把聚合物加热到 180°C,恒温数小时,然后冷却到室温。颗粒内的残留乙醛量为 6.4ppm。

[0211] 按照实施例 1 所述的相同方法用 DSC 分析 10mg 样品。观察到 2 个熔融吸热峰,把其中在 194°C 的较低峰定义为实际熔点。测得由较低熔融峰 T_{m1a} 所代表的吸热峰面积为 8.20J/g,测得以上 2 个吸热峰的总面积为 44.4J/g,表明结晶度约为 37.3%。熔化该聚酯所需要的能量比熔化对比实施例 1 中所述的聚酯少约 12.6J/g。

[0212] 对比实施例 4

[0213] 该聚酯聚合物也已用 3.0mol% 间苯二甲酸改性,并含约 3.6mol% 二甘醇。该聚合物在熔体相中聚合到特性粘数约 0.63dL/g,然后分批固态化到特性粘数约 0.98dL/g。在间歇式旋转双-锥干燥器内结晶然后固态聚合如下:加热到 210°C 并恒温到获得所要求的比浓对数粘度,然后冷却。颗粒内的残留乙醛量为 0.5ppm。

[0214] 按照实施例 1 所述的相同方法用 DSC 分析 10mg 样品。如对比实施例 1,观察到在 241°C 的单个熔融吸热峰,并把它作为聚合物的熔点。测得吸热峰面积为 62.5J/g,说明结晶度约为 52.5%。熔化该聚酯所需要的能量比熔化对比实施例 1 中所述的聚酯多约 5.5J/g。

[0215] 对比实施例 5

[0216] 用对比实施例 1 的聚酯聚合物颗粒进行注塑成型,以确定在用预型体的直接目测法确定预型体中出现不合格雾度之前该聚合物颗粒能被模塑的最低加工设定温度。

[0217] 注塑成型在 Husky LX160PET 热流道注塑机上进行,该注塑机上带有机器人后模具冷却和 8 模腔、24.6g、20 盎司瓶子预型体模具。注塑条件是料筒和射料槽在预设温度下温度分布均匀,注嘴梢部热 40% 和注道衬套热 10%。颗粒先在 150°C 烘 7h,然后在 65°C 恒温,直到转移进模塑机的料斗。

[0218] 该机器在 275°C 起动,在整个料筒、射料槽和歧管区内温度分布均匀。当工艺温度已稳定在设定点的 $\pm 1^\circ\text{C}$ 内时,于约 6min 之后收集预型体样品。螺杆速度设定值为 69rpm,背压为 128psig。

[0219] 收集每次注射的预型体样品。对于一次样品注射,收集 8 个预型体,每个模腔 1 个,用来目测雾度。用 2.86s 充模时间,6.5s 保压时间,3.5s 冷却时间,2.19s 传递时间,和 3.31s 回复时间,因此总周期为约 18.4s。

[0220] 目测预型体的方法是在原来的暗室内用 3M 顶灯照明预型体。预型体垂直放置,使开口螺纹瓶颈与灯上空的透明板上表面接触。把正常的浇口结晶度,一般在浇口周围呈同

心并均匀分布的痕迹,判断为合格。把出现在离浇口稍远处一般呈微弱条纹且非对称的雾度判断为不合格雾度。这类雾度是聚合物熔体温度过冷造成的,表明在挤出机内未达到最低加工设定温度。确定最低加工设定温度的方法是,渐次降低料筒温度设定点,直到制成的预型体具有不合格的雾度。最低加工设定温度范围在产生具有合格雾度的预型体的最低设定温度与紧挨预型体雾度不合格的较低设定温度之间。

[0221] 用实施例 1 的颗粒以此方式进行注塑成形。在 275℃ 下制成的预型体具有合格的雾度,在 265℃ 下为合格,在 260℃ 下为不合格,缩小范围,发现在 262℃ 下的另一次注射为合格。因此,对于这种材料,发现最低加工设定点在 260℃ ~ 262℃ 之间。

[0222] 实施例 6

[0223] 用实施例 3 的聚酯聚合物进行注塑成型,以确定在用与实施例 5 相同的方案和雾度标准时,预型体出现不合格结晶雾度之前能模塑该聚合物的最低加工设定点,但螺杆转速为 58rpm,背压为 125psi,传递时间为 2.62s,回复时间为 1.5s,总周期为 18.2s。

[0224] 在 265℃ 下制成的预型体具有合格的雾度,在 260℃ 下为合格,在 255℃ 下为不合格,缩小范围,发现在 257℃ 下的另一次注射为合格。因此,对于这种材料,发现最低加工设定点在 255℃ ~ 257℃ 之间。该材料的较低熔点和较低结晶度允许该材料在较低的最低温度下注塑成型。适当调节模塑条件,用该聚合物可以用更短的周期并具有较低的 AA 含量。

[0225] 对比实施例 7

[0226] 用与实施例 4 中相同的材料进行注塑成型,以确定在用与实施例 5 相同的方案和雾度标准时预型体出现不合格结晶雾度前能模塑该材料的最低加工设定点,但螺杆转速为 59rpm,背压为 129psi,传递时间是 4.4s,回复时间为 0.84s,总周期为 18.1s。为防止缺料,提高了充模速度。

[0227] 在 265℃ 下制成的预型体具有不合格的雾度,在 270℃ 下,勉强合格,出现严重的浇口结晶度,而在 275℃ 下,发现为合格。因此,对于这种材料,发现最低加工设定点在 265℃ ~ 270℃ 之间。但是,熔体温度需升到 275℃ 才能把浇口结晶度减少到合格水平。该材料较高的熔点和较高的结晶度需要在较高的最低温度下才能注塑成型该材料。

[0228] 实施例 8

[0229] 该组实验说明聚酯聚合物颗粒的残留乙醛含量低于 10ppm,特性粘数至少 0.72dL/g 和在 DSC 第一次升温扫描测量时有至少 2 个熔融峰,其中所述至少 2 个熔融峰之一是峰温在 140℃ ~ 220℃ 范围内且熔融吸热峰面积的绝对值为至少 1J/g 的低峰熔点;或有一个熔融峰,其中,在低于或等于 200℃ 的温度下曲线朝吸热方向偏离基线。

[0230] 把代表 3 种不同颗粒形状和尺寸的 3 种不同聚对苯二甲酸乙二酯-基聚合物放在流化床反应器内,并分别在 150℃、160℃ 或 185℃ 的温度和低空气流率下暴露至少 24h。更具体地说,这些实验在由允许引进气流流过聚合物颗粒并调节聚合物颗粒温度的改型色谱柱、圆底烧瓶和冷凝器组成的柱式反应器内进行。

[0231] 柱式反应器如图 1 所示。外玻璃壁 301 含内玻璃壁 302,在其中是容纳聚合物颗粒的室 303。在室 303 的底部是烧结玻璃座 304,来自气体入口 306 的喂入气体经由玻璃管螺圈 305 通过该座。在外玻璃壁上有一个连接圆底烧瓶的接头 307 和一个连接冷凝器的接头 308。

[0232] 柱式反应器、柱内聚合物颗粒和在柱内流过聚合物颗粒的气流的温度依靠在入口

307 处与柱连接的圆底烧瓶内回流适当的溶剂来调节。为尽量减少热损失,柱是绝热的。冷凝器在 308 处连接到柱上,以允许回流溶剂返回反应器。用枯烯(沸点 = 150°C)、环己醇(沸点 = 160°C)或辛酸二乙酯(沸点 = 185°C)作为温度调节溶剂。

[0233] 实验进行如下:在室 303 中加入 1.5 磅(680g)部分结晶 PET 树脂。在此后不同时刻收集约 60g 样品。在使颗粒经过 AA 汽提操作之后,取颗粒进行分析,用前述试验法确定残留乙醛量,用前述试验法测量特性粘数,用前述 DSC 试验法测定百分结晶度和低与高峰熔点以及低熔融吸热峰面积。

[0234] 对于 150°C 和 185°C 条件,进行 3 次不同实验。在第一次实验中,装进用 3mol% 间苯二甲酸和约 3.6mol% 二甘醇改性的以及特性粘数为 0.816 的聚酯聚合物(聚合物 1)。聚合物 1 的组成决定了它的最大结晶度 T_{cmax} 为 43.4%。用连续法使聚合物 1 热结晶到结晶度为 37.4% 如下:让它通过 2 个由径向安装有桨叶的纵轴搅拌的卧式带夹套细长容器,循环通过夹套的加热介质设定在 180°C,这使出自容器的颗粒的温度为约 165°C 和聚合物在容器内的驻留时间为约 30min.。聚合物 1 的平均颗粒尺寸为约 1.84×2.68×2.43mm。在第二次实验中,装进用 2mol% 间苯二甲酸和约 2.7mol% 二甘醇改性的以及特性粘数为 0.802 的聚酯聚合物(聚合物 2)。聚合物 2 的组成决定了它的最大结晶度 T_{cmax} 为 45.3%。用辊加工单元使聚合物 2 热结晶到结晶度为 42%。辊加工单元在约 325 磅/h 的速率下操作,压延辊温度设定在 155°C,聚合物片材在压延辊入口前的温度为约 147°C。聚合物 2 的平均颗粒尺寸为约 2.45×3.09×3.90mm。在第三次实验中,装进用 2mol% 间苯二甲酸和约 2.7mol% 二甘醇改性的以及特性粘数为 0.820 的聚酯聚合物(聚合物 3)。聚合物 3 的组成决定了它的最大结晶度 T_{cmax} 为 45.3%。使聚合物 3 在水下结晶到结晶度为 35.9%,水温为约 160°C,驻留时间为约 5min.。聚合物 3 的平均颗粒直径为约 2.75mm。对于 160°C 条件,只用聚合物 1。

[0235] 用环境设备空气把各实验的空气流设定在 0.0067 SCFM。装进与柱反应器相连的圆底烧瓶的溶剂量为 1000ml。在各情况下,聚合物的装料量为 1.5 磅。聚合物要在柱温已达到 150°C、160°C 和 185°C 的目标温度之后再加进柱式反应器,所述目标温度取决于各组实验中所用的溶剂。把聚合物加进容器的时刻定为实验的起始时刻(时刻 = 0h)。聚合物颗粒的温度用放在烧结玻璃座(图 1 中的 304)上的热电偶测量。

[0236] 表 1

[0237]

聚合物号	加工温度	起始残留 AA (ppm)	加工时间 At (hrs)	最终残留 AA (ppm)	最终特性粘度 (dL/g)	最终 T_{m1a} (°C)	最终 T_{m1b} (°C)	最终 T_{m1a} 吸热面积 (J/g)	最终 wt% 结晶度
1	150°C	45.23	23.75	2.45	0.829	188	243	10.1	39.7
1	160°C	57.02	23.75	3.00	0.810	185	243	6.0	35.4
1	185°C	43.36	7.5	5.13	0.826	206	243	6.6	43.4
2	150°C	7.52	24.5	1.04	0.804	178	252	3.4	43.8
2	185°C	20.67	2.83	2.56	0.812	200	250	1.6	42.0
3	150°C	19.83	21.67	0.84	0.792	178	249	7.0	36.9
3	185°C	18.01	10.0	1.05	0.844	217	247	10.1	40.3

[0238] 结果表明,对于所有的试验温度,即 150°C、160°C 和 185°C,在约 24h 后剩下的残留乙醛量为约 3ppm 或更少,各样品都有双熔融峰,低峰熔点 T_{m1a} 在 220°C 或更低。

[0239] 熔化对比实施例 1 和 4 所需的能量比本实施例中任何受试样品分别多至少约 4.9 ~ 10.4J/g。

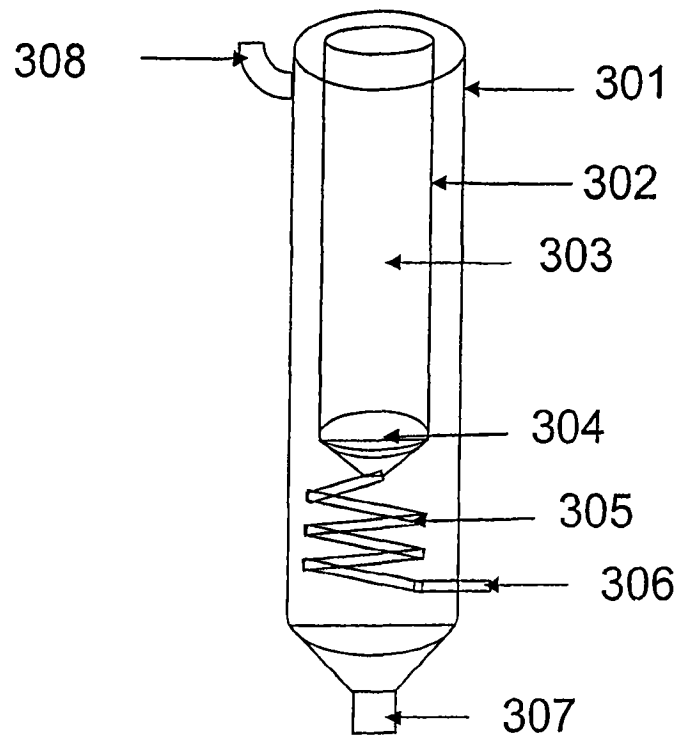


图 1