

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B29C 49/00 (2006.01)

C08G 63/60 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480003411.0

[43] 公开日 2006年3月8日

[11] 公开号 CN 1744981A

[22] 申请日 2004.1.30

[21] 申请号 200480003411.0

[30] 优先权

[32] 2003. 2. 3 [33] US [31] 10/357,119

[86] 国际申请 PCT/US2004/002692 2004. 1. 30

[87] 国际公布 WO2004/069521 英 2004. 8. 19

[85] 进入国家阶段日期 2005. 8. 3

[71] 申请人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 T·J·佩科里尼 S·R·图尔纳

G·W·康奈尔

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 14 页

[54] 发明名称

挤坯吹塑制品

[57] 摘要

公开了通过挤坯吹塑制造成型制品的方法，其包括以下步骤：(1)通过模头挤出共聚酯，以形成熔融共聚酯的管子；(2)围绕熔融共聚酯的管子定位具有所希望的最终形状的模具；和(3)将气体引入熔融共聚酯的管子，引起该挤出物拉伸和膨胀，以填充所述模具；其中，所述共聚酯是线性的共聚酯，其比浓对数粘度(IV)，在25℃的温度下、在对称四氯乙烷与苯酚重量比为2:3的对称四氯乙烷和苯酚溶剂混合物中、在0.25克/分升浓度下测定，为至少0.7dL/g，并且包含：(1)二酸组分，其基本上由以下组成：90到100摩尔百分数对苯二甲酸残基和0到10摩尔百分数间苯二甲酸残基、萘二羧酸残基、联苯二羧酸残基或者间苯二甲酸残基、萘二羧酸残基或者联苯二羧酸残基的两种或以上的混合物；和(2)二醇组分，其基本上由以下组成：70到9

0 摩尔百分数 1, 4 - 环己烷二甲醇残基和 30 到 10 摩尔百分数新戊二醇残基；其中共聚酯包含 100 摩尔百分数二酸组分和 100 摩尔百分数二醇组分。所述方法特别适合于制造内部体积为 2 到 50 升的瓶子或者坛子。

1. 用于通过挤坯吹塑制造成型制品的方法，其包括以下步骤：

(1) 通过模头挤出共聚酯，以形成熔融共聚酯的管子；

(2) 围绕熔融共聚酯的管子定位具有所希望的最终形状的模具；和

5 (3) 将气体引入熔融共聚酯的管子，引起该挤出物拉伸和膨胀，以填充所述模具；

其中，所述共聚酯是线性的共聚酯，其比浓对数粘度(IV)，在 25 ℃ 的温度下、在对称四氯乙烷与苯酚重量比为 2:3 的对称四氯乙烷和苯酚溶剂混合物中、在 0.25 克/分升浓度下测定，为至少 0.7dL/g，

10 并且包含：

(1) 二酸组分，其基本上由以下组成：90 到 100 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 0 到 10 摩尔百分数间苯二甲酸残基、萘二羧酸残基、联苯二羧酸残基或者间苯二甲酸残基、萘二羧酸残基或者联苯二羧酸残基的两种或以上的混合物；和

15 (2) 二醇组分，其基本上由以下组成：70 到 90 摩尔百分数 1,4-环己烷二甲醇残基和 30 到 10 摩尔百分数新戊二醇残基；

其中共聚酯包含 100 摩尔百分数二酸组分和 100 摩尔百分数二醇组分。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述共聚酯包含基本上由至少 95 摩尔百分数对苯二甲酸残基组成的二酸组分。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述共聚酯包含基本上由 100 摩尔百分数对苯二甲酸残基组成的二酸组分。

4. 权利要求 3 的方法，其中所述共聚酯的比浓对数粘度(IV)为 0.9 到 1.2dL/g。

25 5. 权利要求 4 的方法，其中所述共聚酯通过固相聚合方法制造。

6. 权利要求 1 的方法，其中所述成型制品是容器，其体积为 2 到 50 升；所述步骤(2)的模具具有所希望的最终容器的形状；所述共聚酯的比浓对数粘度(IV)为至少 0.9 到 1.2dL/g；并且所述二酸组分基本上由对苯二甲酸残基组成。

30 7. 权利要求 6 的方法，其中所述熔融共聚酯具有 250 到 300℃ 的温度。

8. 由线性共聚酯生产的挤坯吹塑制品，所述线性共聚酯的比浓对数

粘度(IV), 在 25℃ 的温度下、在对称四氯乙烷与苯酚的重量比为 2:3 的对称四氯乙烷和苯酚的溶剂混合物中、在 0.25g/dl 浓度下测定, 为至少 0.7dL/g, 并且包含:

5 (1) 二酸组分, 其基本上由以下组成: 90 到 100 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 0 到 10 摩尔百分数间苯二甲酸残基、萘二羧酸残基、联苯二羧酸残基或者间苯二甲酸残基、萘二羧酸残基或者联苯二羧酸残基的两种或以上的混合物; 和

(2) 二醇组分, 其基本上由以下组成: 70 到 90 摩尔百分数 1,4-环己烷二甲醇残基和 30 到 10 摩尔百分数新戊二醇残基;

10 其中共聚酯包含 100 摩尔百分数二酸组分和 100 摩尔百分数二醇组分。

9. 权利要求 8 的挤坯吹塑制品, 其中所述共聚酯包含基本上由至少 95 摩尔百分数对苯二甲酸残基组成的二酸组分。

15 10. 权利要求 8 的挤坯吹塑制品, 其中所述共聚酯包含基本上由 100 摩尔百分数对苯二甲酸残基组成的二酸组分。

11. 权利要求 10 的挤坯吹塑制品, 其中所述共聚酯的比浓对数粘度(IV)为 0.9 到 1.2dL/g。

20 12. 权利要求 8 的挤坯吹塑制品, 其中所述共聚酯包含基本上由 100 摩尔百分数对苯二甲酸残基组成的二酸组分; 所述共聚酯的比浓对数粘度(IV)为 0.9 到 1.2dL/g; 并且所述成型制品是瓶子, 其体积为 2 到 50 升。

挤坯吹塑制品

技术领域

- 5 本发明涉及通过包含1,4-环己烷二甲醇和新戊二醇残基的线性共聚酯的挤坯吹塑生产的成型制品。更具体地,本发明涉及通过包含1,4-环己烷二甲醇和新戊二醇残基的可结晶共聚酯的挤坯吹塑生产的成型制品,例如容器,其中所述共聚酯具有提高的剪切稀化性质。

背景技术

- 10 挤坯吹塑是用于从聚合物材料制造中空制品的普通方法。典型的挤坯吹塑制造方法包括:1)在挤出机中熔融树脂;2)通过模头挤出熔融的树脂,形成具有均匀侧壁厚度的熔融聚合物管(即型坯);3)在所述型坯周围夹持具有希望的成品形状的模具;4)在型坯中吹入空气,引起压出物拉伸和膨胀而填充模具;5)冷却模塑制品;和6)从模具中取出制品。

- 15 为了形成优质的具有均匀侧壁厚度的容器和防止型坯在膨胀(即吹制)期间撕裂,聚合物挤出物必须具有良好的熔融尺寸稳定性,亦称熔体强度。具有良好的熔融尺寸稳定性(即高熔体强度)的材料,当处于软化或者熔融状态时,具有抵抗由于重力产生的拉伸和流动的倾向。
- 20 挤出物型坯的过度拉伸引起器壁变得过薄。这导致壁厚不均匀。在用于使挤出物膨胀到模具壁中的空气压力影响下,薄的器壁还具有较高的撕裂倾向。

- 在挤坯吹塑中,聚合物熔体通常垂直地从模头挤出成型坯,借此可以通过测量在一定时间之后挤出物的垂直长度来测定熔体强度,以
- 25 确定挤出物拉伸或者“垂伸”的程度。当测量垂伸时,挤出量和模头间隙被固定,借此在固定的时间长度中挤出给定体积和重量的材料。在这些条件下,具有低熔体强度的聚合物挤出物将是细而长的。与此相反,具有高熔体强度的聚合物挤出物将是短而粗的。此外,挤出型坯的垂伸直接与型坯的重量有关,因此较大和较重的型坯将具有较高的垂伸倾向。因此,较大和较重的型坯,例如用于制造较大瓶子的型坯,需要较高熔体强度的材料,以保持其形状。熔体强度越高,可以
- 30 生产的瓶子越大。

因为熔体强度与主要地由重力诱导的缓慢流动有关,因此其可以与在低的剪切速率(例如1弧度/秒)下测定的聚合物粘度有关。粘度可以通过典型的粘度计例如平行板粘度计测量。通常,粘度在典型的聚合物加工温度下测定,并且在一系列剪切速率下测定,通常在1弧度/秒和100弧度/秒之间。在挤坯吹塑中,为了吹制瓶子,在加工温度下1弧度/秒下的粘度通常需要高于30,000泊。较大的型坯要求较高的粘度。

然而,熔体强度仅仅规定了挤坯吹塑中重要加工性能中的一种。第二种重要特征是在高剪切速率下易于流动。在模头/挤出机中,聚合物在大约 10s^{-1} 到 1000s^{-1} 范围内的剪切速率下被“熔融加工”。在挤坯吹塑或者型材挤出期间,在机筒或者模头中的典型的剪切速率是100弧度/秒。当聚合物沿着挤出机螺杆流动,或者当其通过模头时,达到这些高剪切速率。为了保持合理的高生产速率,需要这些高剪切速率。令人遗憾地,在高剪切速率下,在称为剪切生热的过程中,高熔体粘度可能导致热量的粘滞扩散。剪切生热提高了聚合物温度,并且温升程度与在该剪切速率下的粘度成正比。因为粘度随着提高温度而降低,因此剪切生热降低了聚合物的低剪切速率粘度,并且因此降低了其熔体强度。

此外,在(例如模头中存在的)高剪切速率下的高粘度可能在挤出部件或者制品表面上产生被称为熔体破裂或者“鲨鱼皮”的状态。熔体破裂是在热塑性聚合物的挤出期间在加工表面/聚合物熔体界面处发生的流动不稳定性现象。熔体破裂的发生在挤出物从孔口出来时在挤出物中产生严重的表面不规则性。在熔体破裂的样品中的这种表面粗糙度,在肉眼看来是霜状的外观或者无光泽的面层,而没有熔体破裂的挤出物看起来是清亮的。当模头中的壁剪切应力超过某一值时发生熔体破裂,该值通常为0.1到0.2MPa。壁剪切应力直接与体积通过量或者线速度(其决定了剪切速率)和聚合物熔体的粘度相关。通过降低线速度或者在高剪切速率下的粘度,壁剪切应力得到降低,从而降低了发生熔体破裂的可能性。虽然在模壁处的精确的剪切速率是设备的挤出量和几何形状和表面的函数,与开始出现熔体破裂有关的典型的剪切速率是100弧度/秒。同样,在该剪切速率下的粘度通常需要低于30,000泊。

为了综合所有这些希望的性能，从加工性能角度讲，理想的挤坯吹塑聚合物在低的剪切速率下应具有高粘度，同时在高剪切速率下具有低粘度。这些属性在其他熔融过程中也是有用的。对于注塑，在高剪切速率下的低粘度将允许聚合物易于流入模具。然而，一旦流动已经

5 停止并且剪切被消除，聚合物将迅速地变得高度地粘稠，因此部件能够被迅速地

10 从模具中除去。对于型材挤出，在低剪切速率下的高粘度使熔体强度最大化，同时在高剪切速率下的低粘度使螺杆马达负载、泵压力、剪切生热和熔体破裂最小化。

幸好大部分聚合物本身在低和高剪切速率之间具有至少某种程度的粘度降低，这被称为“剪切稀化”，其有助于加工。如果没有剪切稀化，加工高熔体粘度聚合物的挤出机将要求极高的马达负载和/或很高的熔体温度，这两者都可能导致聚合物降解和过度的能量消耗。上面提到的理想聚合物将具有高度的剪切稀化。基于前述讨论，对于本发明中讨论的工艺而言十分重要的剪切稀化的一种定义将是在1弧度/秒下测定的粘度与在100弧度/秒下测定的粘度的比。这些粘度将都在相同的温度(实际加工条件的典型温度)下测定。这种定义将被用于描述用于本发明目的的剪切稀化。

15

令人遗憾地，某些聚合物例如聚碳酸酯和聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚(对苯二甲酸乙二醇酯-共聚-对苯二甲酸1,4-环己烷二甲醇酯)(PETG)，与PVC、聚苯乙烯、丙烯酸系树脂和聚烯烃等

20 聚合物相比，具有很低程度的剪切稀化。因为这些其他聚合物具有一种或多种其自身的缺点(例如成本、气味、透明度、韧性、耐化学性)，因此如果聚酯的加工困难能够被克服，则在类似的应用中聚酯将是理想的替代材料。

25 通过降低熔融温度可以提高聚合物的熔体强度，但是因为高剪切速率粘度也升高，因此最终温度将降低到出现熔体破裂的点。降低温度也提高了剪切稀化的程度，因此这样确实能够加工具有某种最大尺寸的制品，但是所提高的剪切稀化程度通常不足以生产大的制品。

还可以通过固相聚合提高聚酯的分子量和分子量分布以提高熔体强度和剪切稀化程度。然而，同样地，通过该方法获得的剪切稀化的改进通常不足以生产大的制品。此外，任何能够进行固态增粘的聚酯都是可结晶的，因此其不能在低于其熔点的温度下进行加工。某些固

30

态增粘聚合物还可能具有被称为“不熔融”的现象，其中固态增粘粒料的一部分具有很高的熔点，或者很高的粘度，因此它们不能分散在熔体池中。得到的粒料尺寸的颗粒易于在型坯和生产的瓶子中被观察到。这种不熔融是无法接受的可见缺陷。为了消除不熔融，材料必须在较高的温度下加工，这通常导致无法接受的熔体强度的降低。

线性聚酯被定义为这样一种聚酯，其从具有正确的化学计量平衡的 A-A 和 B-B 单体或者 A-B 单体或者这些的混合物制备。A-A 单体能够表示二元酸，例如对苯二甲酸、间苯二甲酸，和 B-B 单体能够表示二元醇，例如乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇。A-B 单体能够表示对羟基苯甲酸等等。当这些聚合体系的化学计量是正确的时，能够容易地制备线性高分子量聚酯。能够使用二羧酸的二酯代替二羧酸，并且能够通过酯交换方法制备高分子聚酯。

可以将支化剂加入反应器，因此得到的聚合物链不再是线性的。支化剂通常由连接的官能团的数目定义，并且能够采取 A3 或者 B3 分子的形式，其中 A3 是三羧酸或者三羧酸酯，并且 B3 是三醇。同样，能够使用 A2B 和 AB2 单体来进行支化，其中 A2B 表示具有 2 个酸官能团和 1 个醇基团的单体，并且 AB2 表示具有 1 个酸官能团和 2 个醇基团的分子。为此目的还可以使用较高官能度支化基团，包括四官能基团，例如季戊四醇和 phromellitic 二酸酐。与聚酯支化相关的科学在聚酯领域中是众所周知的。链支化是用于提高聚合物、尤其是聚酯的熔体强度的最普通的方法。然而，使用支化剂能够在熔体中导致无法接受的凝胶形成，特别是如果支化的材料已经被固态增粘。凝胶只不过是聚酯中发生太多局部支化的点，其能有效地产生紧密地互联的分子链网络，其不易于熔融。这种凝胶作为无法接受的可见缺陷存在于最终模塑/挤出部件中。为了最小化凝胶，支化剂以低水平的量加入，在反应器中被均匀地分散。因此，生产支化聚酯是困难的，并且熔体强度的提高局限于能够被加入而不导致凝胶形成的支化剂的最大量。

包含对苯二甲酸 (T) 残基与不同比例的 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) 和乙二醇 (EG) 残基的无定形共聚酯在塑料市场中是众所周知的。在此，缩写 PETG 被用于组合物，其中二酸组分包含或者包括对苯二甲酸残基，和二醇组分包含最高 50 摩尔百分数 CHDM 残基，其余二醇组分是乙二醇残基。在此 PCTG 用于指共聚酯，其中二酸组分包含对苯二甲

酸残基，并且二醇组分包含大于 50 摩尔百分数 CHDM 残基，其余是乙二醇残基。

新戊二醇 (NPG, 2, 2-二甲基-丙烷-1, 3-二醇) 是另一种用于制备聚酯的普通二醇。与 CHDM 相似, NPG 已经被用于与 EG 和对苯二甲酸组合以形成有用的无定形共聚酯。然而, NPG 和 CHDM 的组合作为共聚酯的唯一的二醇组分只引起了很少的关注。

几篇早期的参考文献公开了包含 CHDM 和 NPG 残基两者与作为二酸组分的对苯二甲酸残基的聚酯。美国专利 2, 901, 466 的实施例 46 描述了从 CHDM 和 NPG 残基制备的共聚酯, 其被固态增粘到 IV 为 1.06。据称 CHDM 是“75%反式”。该共聚酯被报导为具有 289-297℃ 的结晶熔点。没有公开这种聚酯的精确组成, 但是这种聚合物的熔点与纯的聚(对苯二甲酸 1, 4-环己烷二甲醇酯) (PCT, $T_m=293^\circ\text{C}$) 的熔点非常不同。

美国专利 3, 592, 875 公开了包含 NPG 和 CHDM 残基两者的聚酯组合物, 其具有加入的用于支化的多元醇。美国专利 3, 592, 876 公开了聚酯组合物, 其包含 EG、CHDM 和 NPG 残基, NPG 残基的水平被限制在最高 10 摩尔百分数。美国专利 4, 471, 108 公开了低分子量聚酯, 其中一些包含 CHDM 和 NPG 残基, 但是其还包含多官能的支化剂。美国专利 4, 520, 188 描述了新颖的低分子量共聚酯, 其具有脂肪族和芳香族二酸残基与 NPG 和 CHDM 残基两者的混合物。

美国专利 4, 182, 841 描述了包含 80 到 70 摩尔百分数乙二醇和 20 到 30 摩尔百分数新戊二醇的组合物, 其还包含多官能改性材料, 即支化剂。对苯二甲酸是用于该组合物中的唯一的酸。没有提到 CHDM。美国专利 5, 523, 382 和 5, 442, 036 描述了适合于挤坯吹塑的支化共聚酯。该共聚物除 0.5 到 10 摩尔百分数 CHDM 残基和 3 到 10 摩尔百分数二甘醇 (DEG) 残基之外包含乙二醇 (EG) 残基。该二酸组分包含对苯二甲酸残基与最高 40 摩尔百分数的间苯二甲酸 (IPA) 或者 2, 6-萘二羧酸 (NDA) 残基。支化剂优选由偏苯三酸或者酸酐组成。没有提到 NPG。

美国专利 4, 983, 711 描述了支化的共聚酯, 其由 EG 和 CHDM 残基组成, 并且包含 0.05 到 1 摩尔百分数的三官能支化剂, 优选偏苯三酸或者酸酐。优选的支化剂水平为 0.1 到 0.25 摩尔百分数。该专利公开了 25 到 75 摩尔百分数的 CHDM 残基水平, 并且涉及挤坯吹塑应用。没

有提到防止熔体破裂。没有讨论 NPG。美国专利 5,376,735 描述了用于挤坯吹塑应用的用最多 3 摩尔百分数 IPA 改性的支化聚对苯二甲酸乙二醇酯。提到了大量支化剂, 包括 TMA。

5 美国专利 5,235,027 描述了用于挤坯吹塑的支化的共聚-聚对苯二甲酸乙二醇酯。该 PET 包含 0.5 到 5 重量百分数 IPA 残基、0.7 到 2.0 重量百分数 DEG 残基、300-2500ppm 三或者四羟基烷烃残基、80-150ppm 锑、占锑的量为至少 25%重量的磷、红色和蓝色调色剂(不超过 5ppm)和各种支化剂, 其中季戊四醇是优选的。没有讨论 NPG。

10 美国专利 4,234,708、4,219,527 和 4,161,579 描述了用于挤坯吹塑的支化的和封端的改性 PET 聚酯。描述了将各种链支化剂(0.025 到 1.5 摩尔百分数)和 0.25 到 10 当量的非离子链终止剂用于控制反应条件和防止凝胶化。没有讨论 NPG。美国专利 4,398,022 描述了由对苯二甲酸和 1,12-十二烷二酸残基以及包含 CHDM 残基的二醇组分组成的高熔体强度共聚酯。没有使用支化剂。日本专利出版物 JP3225982B2
15 公开了无定形共聚酯, 据称可用于配制用于钢板的涂料组合物。公开的共聚酯包括包含脂肪族和芳香族酸残基的混合物的二酸组分和包含 NPG 和 CHDM 残基的二醇组分。

发明内容

20 鉴于如上所述的现有技术水平, 需要一种成型制品和生产该成型制品的挤坯吹塑方法, 其使用一种线性聚酯, 该线性聚酯通过同时具有较高的熔体强度而不形成凝胶和提高的剪切稀化而具有提高的用于挤坯吹塑的加工性能。因此, 本发明主要涉及提供这种制品、方法和聚酯。本发明的一个实施方案是通过挤坯吹塑制造成型制品的方法, 其包括以下步骤:

- 25
- (1) 通过模头挤出共聚酯, 以形成熔融共聚酯的管子;
 - (2) 围绕熔融共聚酯的管子定位具有所希望的最终形状的模具; 和
 - (3) 将气体引入熔融共聚酯的管子, 引起该挤出物拉伸和膨胀, 以填充所述模具;

30 其中, 所述共聚酯是线性的共聚酯, 其比浓对数粘度(IV), 在 25℃ 的温度下、在对称四氯乙烷与苯酚重量比为 2:3 的对称四氯乙烷和苯酚溶剂混合物中、在 0.25 克/分升浓度下测定, 为至少 0.7dL/g, 并且包含:

(i) 二酸组分, 其基本上由以下组成: 90 到 100 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 0 到 10 摩尔百分数间苯二甲酸残基、萘二羧酸残基、联苯二羧酸残基或者间苯二甲酸残基、萘二羧酸残基或者联苯二羧酸残基的两种或以上的混合物; 和

5 (ii) 二醇组分, 其基本上由以下组成: 70 到 90 摩尔百分数 1,4-环己烷二甲醇残基和 30 到 10 摩尔百分数新戊二醇残基;

其中共聚酯包含 100 摩尔百分数二酸组分和 100 摩尔百分数二醇组分。所述线性聚酯链基本上由以上定义的二酸和二醇组分组成, 表示所述聚酯没有或者基本上没有衍生自具有三个或以上官能团的单体或者反应物的残基, 这些残基通常存在于支链聚酯中。已经发现, 对于线性聚酯而言, 这些共聚酯具有非常高的熔体强度和剪切稀化程度。这些共聚酯的显著的剪切稀化使它们特别适合于挤坯吹塑应用。

我们已经发现, 上述定义的线性共聚酯是可结晶的。在此, 术语“可结晶的”指在通过差示扫描量热法 (DSC) 以 20℃/分钟的速度扫描时显示实质的结晶熔点的共聚酯。这些可结晶的组合物与无定形组合物不同, 它们能够被固态增粘。固态增粘是用于提高聚酯的 IV, 使其超过通过标准熔融相聚合所能容易地获得的 IV 的方法。已经发现, 这些固态增粘的、包含 NPG 的共聚酯, 与不包含 NPG 的类似的线性固态增粘聚酯相比, 剪切稀化的程度非常高。这些固态增粘的包含 NPG 的聚酯具有特别适合于大制品的挤坯吹塑的流变特性。

本发明的另一个实施方案是由线性共聚酯生产的挤坯吹塑制品, 所述线性共聚酯的比浓对数粘度 (IV), 在 25℃ 的温度下、在对称四氯乙烷与苯酚的重量比为 2:3 的对称四氯乙烷和苯酚的溶剂混合物中、在 0.25g/dl 浓度下测定, 为至少 0.7dL/g, 并且包含:

25 (i) 二酸组分, 其基本上由以下组成: 90 到 100 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 0 到 10 摩尔百分数间苯二甲酸残基、萘二羧酸残基、联苯二羧酸残基或者间苯二甲酸残基、萘二羧酸残基或者联苯二羧酸残基的两种或以上的混合物; 和

30 (ii) 二醇组分, 其基本上由以下组成: 70 到 90 摩尔百分数 1,4-环己烷二甲醇残基和 30 到 10 摩尔百分数新戊二醇残基;

其中共聚酯包含 100 摩尔百分数二酸组分和 100 摩尔百分数二醇组分。

具体实施方式

在本发明挤坯吹塑方法的第一个步骤中，通过模头将共聚酯挤出以形成熔融聚酯的管子。该步骤可以使用常规挤出机进行，其中共聚酯被加热到 250 到 300℃ 的温度，以形成共聚酯的熔体。然后通过模头将熔体挤出，通常向下挤出，形成熔融共聚酯的管子。管子的宽度通常在 50 到 200 毫米范围内。

在挤坯吹塑方法的第二个步骤中，将具有所希望的最终形状的模具围绕熔融共聚酯的管子夹持或者定位，所述熔融共聚酯的管子从模头悬垂或者垂下。在该方法的第三个步骤中，气体例如空气或者氮气被注入熔融共聚酯的管子，引起该挤出物拉伸和膨胀而填充所述模具。模具和在其中包含的成型制品被冷却到例如 20 到 50℃ 的温度，然后将制品从模具中除去。本发明的挤坯吹塑方法特别可用于制造大的容器，例如用于包装液体例如水的大的瓶子或者坛子。因为本发明中使用的共聚酯具有希望的综合性能，因此通过本发明新方法能够生产大的容器，例如具有 2 到 50 升容积的容器。

在本发明中使用的线性共聚酯可以通过本领域中已知的普通聚合方法制备，例如美国专利 4,093,603 和 5,681,918 公开的方法，其中公开的内容在此引入作为参考。可用于制备本发明新颖共聚酯的缩聚方法的实例包括：熔融相方法，其通过引入惰性的气体流例如氮气来进行，以使平衡移动和达到高分子量，或者更普通的真空熔融相缩聚，其在 240 到 300℃ 或者在工业上实施的更高的温度下进行。共聚酯的二酸残基可以衍生自二羧酸或者其产生酯的等效物，例如酯，例如对苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯，或者酰卤，例如酰氯。虽然不是要求的，普通的添加剂可以以典型的量加入本发明的共聚酯。这类添加剂包括颜料、着色剂、稳定剂、抗氧化剂、挤出助剂、滑爽剂、炭黑、阻燃剂和其混合物。

该聚合反应可以在一种或多种普通的聚合催化剂存在下进行。用于聚酯缩合的典型的催化剂或者催化剂体系在本领域中是众所周知的。适合的催化剂公开于例如美国专利 4,025,492、4,136,089、4,176,224、4,238,593 和 4,208,527。可用于聚酯-制造过程的典型的催化剂还由 R. E. Wilfong 描述于聚合物科学杂志 (Journal of Polymer Science), 54, 385 (1961)。优选的催化剂体系包括 Ti、Ti/P、

Mn/Ti/Co/P、Mn/Ti/P、Zn/Ti/Co/P、Zn/Al。当钴没有被用于缩聚时，可能需要使用可聚合调色剂以控制这些共聚酯的颜色，以便它们适合于其中颜色可能是重要性能的预定用途。除催化剂和调色剂之外，其他添加剂，例如抗氧化剂，染料等等可以被用于共聚酯化作用。

- 5 固态聚合在本领域中是众所周知的方法，例如美国专利 4,064,112 中描述的。在这种方法中，首先将已经通过熔融相聚合制备的无定形前体粒料在其熔融温度以下 10-100℃ 的温度下结晶，然后进一步在低于其熔融温度至少 10℃ 的温度下保持足够长的时间，例如 2-40 小时，该过程在真空或者干燥氮气流存在下进行，以提高 IV。这些高温是需要的，以允许聚合以相对迅速的和经济的速率进行。在这些高温下，无定形粒料将软化并且熔合在一起，形成高度粘稠的料块。与此相反，结晶的粒料在这些温度下将不会粘在一起。因此，固相聚合只能在结晶粒料上进行。通常，当生产模塑级粒料时，使用间歇或者连续过程。在间歇工艺中，粒料被加入大的容器，该容器按照如上所述的二阶段
- 10 工艺被加热。所述容器被连续地旋转，以提供对粒料的均匀加热，并且防止在最初结晶期间粒料粘到容器壁上。在连续过程中，粒料首先靠重力落入结晶器单元，然后靠重力流动通过使 IV 提高的大的被加热的容器。对于工业操作，由于经济的原因，连续过程是优选的。通常，在将粒料固态增粘中，可以使用具有规则或者不规则形状的颗粒。颗粒可以具有各种形状和尺寸，例如球形、立方形、描述于美国专利
- 15 5,145,742 中的不规则形状、圆柱形或者如美国专利 4,064,112 中所描述的。“颗粒”还包括为一般地扁平的形状。

- 20 固态增粘通常通过使共聚酯颗粒经受聚酯熔点以下 140℃ 到熔点以下 2℃ 的温度、优选聚酯的熔点以下 180℃ 到熔点以下 10℃ 的温度来完成。固态增粘的时间可以根据温度在较宽范围 (1 到 100 小时) 中变化，以获得希望的 IV，但是在较高的温度下，通常 10 到 60 小时足以获得希望的 I.V. 或者分子量。在固态增粘的这一时间中，普通的是使惰性的气体流流动通过该粒料，以有助于聚酯粒料的温度控制和带走反应气体例如乙二醇和乙醛。氮气特别适合用作惰性气体，因为其有助于提高工艺的总经济性。因为经济原因，优选将惰性的气体循环。
- 25 可以使用的其他惰性的气体包括氦气、氩气、氢气和其混合物。应当理解，惰性的气体可以包含某些空气或者贫氧空气。
- 30

在固态增粘工艺中通常观察到，IV 提高的速率可能随时间而显著地减慢。因此，可以获得的最大 IV 可能由前体共聚酯材料的最初 IV 限制。为此，在被引入固态增粘工艺之前，共聚酯前体粒料的 IV 通常在 0.4 到 0.9 之间、优选在 0.6 到 0.85 之间、最优选在 0.65 到 0.8 5 之间。

本发明使用的共聚酯的二酸组分优选基本上由至少 95 摩尔百分数、或更优选 100 摩尔百分数的对苯二甲酸残基组成。在优选的实施方案中，其中共聚酯的二酸组分基本上由对苯二甲酸残基组成，固态增粘的共聚酯的 IV 为 0.9 到 1.2dL/g。

10 本发明的第二个实施方案是从如上所述的共聚酯制备的成型制品。典型的成型制品的实例包括容器、水冷却器箱、玩具、机壳、卫生器材和仪表部件。由本发明提供的成型制品优选是瓶子，特别是容积为 2 到 50 升的瓶子，其通过在此描述的挤坯吹塑方法制备。

实施例

15 通过以下实施例进一步举例说明本发明提供的共聚酯和其制备方法。比浓对数粘度在 25℃ 的温度下、在对称四氯乙烷与苯酚的重量比为 2:3 的对称四氯乙烷和苯酚的溶剂混合物中、在 0.25 克/分升浓度下测定。第一周期熔融温度 (Tm1) 按照 DSC、在 20℃/分钟的加热速率下加热到 280-300℃ 的温度测定。第二周期玻璃化转变温度 (Tg)、结晶温度 (Tch) 和熔融温度 (Tm2)，按照 DSC，在 20℃/分钟的加热速率下
20 加热到 280-300℃ 的温度，在液氮中骤冷到 0℃，然后重新加热样品来测定。最终共聚酯组成通过质子 NMR 分析在 600MHz JEOL 仪器上测定。熔体粘度通过动态流变分析仪 (RDA II) 测定，该仪器具有 25 毫米直径平行板，其间隙为 1 毫米，并且在指明的温度产生 10% 应变。在扫频测试之前将样品在真空烘箱中在 60℃ 下干燥 24 小时。瓶子使用 80 毫米
25 Bekum H-121 连续挤坯吹塑机制备，该机器装配有包含 Maddock 混合段的屏障型螺杆。在挤出之前将材料在 121℃ (250°F) 下干燥 12 小时。挤出机在 16 转/分 (RPM) 下运行。使用 100 毫米模头，将材料挤出成为具有 3.785 升 (1 美国加仑) 体积的水瓶。瓶子重 145 到 160 克。通过
30 记录型坯从模头出来到其到达头部以下 20 英寸的点时经过的时间，还测量了熔体强度。在这时候将型坯切割并且称重。“熔体强度”作为型坯下降的时间和重量的乘积来记录，单位为克-秒。

实施例 1

在具有啮合螺旋搅拌器的 65 加仑 (245 升) 不锈钢间歇反应器中, 进行共聚酯的熔融相聚合, 该共聚酯包含由 100 摩尔百分数对苯二甲酸残基组成的二酸组分和由 83 摩尔百分数 CHDM 残基和 17 摩尔百分数 NPG 残基组成的二醇组分 (在下文中称为 100T/83CHDM/17NPG)。向该反应器中加入 39.64kg (87.39 磅, 204.5 摩尔) 的对苯二甲酸二甲酯、11.48kg (25.30 磅, 110.4 摩尔) 新戊二醇 (NPG)、28.25kg (62.27 磅, 196.3 摩尔) 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) 和 112.56 克包含钛催化剂的丁醇溶液。将反应器加热到 200℃, 并且在 25RPM 的搅拌下保持 2 小时。将温度提高到 260℃ 并且保持 30 分钟。将温度提高到 270℃, 并且以 13 托每分钟的速度将压力降低到完全真空。在真空达到 <4000 微米 (<4 托) 之后, 在 25RPM 下将这些条件保持 1 小时 15 分钟。将 RPM 降低至 15RPM, 并且将条件保持, 达到功率表峰值。用氮气将压力增加到常压, 并且将共聚物造粒。该共聚物的熔融相比浓对数粘度 (IV) 为 0.758, 色值为 $L^*=68.50$ 、 $a^*=-0.30$ 、 $b^*=6.47$, 并且通过核磁共振 (NMR) 测定的组成为 100T/83CHDM17NPG。然后在 150℃ 下将该聚合物结晶 2 小时, 然后在静止床反应器中、在氮气吹扫下、在 230℃ 下固态聚合 24 小时。固态增粘的材料 IV 是 1.11dL/g。该聚合物的第二周期 DSC 玻璃化转变温度为 92.5℃, 在加热时的结晶 (Tch) 为 191.7℃ (2.59 卡/克) 和熔点为 251.0℃ (3.08 卡/克)。第一周期熔点是 262.3℃ (10.01 卡/克)。当在 270℃ 的温度下测定时, 该共聚酯在 1 弧度每秒下的熔体粘度为 134880 泊, 在 100 弧度每秒下的熔体粘度为 21162 泊。在 1 弧度每秒下的熔体粘度与在 100 弧度每秒下的熔体粘度的比是 6.37。令人惊奇地, 实施例 1 的共聚酯显示出优于任何其他固态增粘共聚酯的剪切稀化性质。实际上, 实施例 1 共聚酯的剪切稀化性质甚至优于对比例 2 中描述的支持共聚酯。实施例 1 的共聚酯的熔体强度大大高于任何其他样品, 即使在在 100 弧度/秒 (开始发生熔体破裂) 下产生大约 23,000 泊粘度的条件下进行研究也是如此。在 260℃ (500°F) 机筒和机头组件温度下制备瓶子。测得的熔体温度为 282℃ (539°F)。在这些条件下, 该材料具有优异的熔体强度, 并且得到的瓶子不包含任何不熔融物或者凝胶。在该温度下测定的“熔体强度”为 4775 克-秒。

以下对比例提供了大量不属于本发明的共聚酯的熔体粘度数据。这

些样品使用与实施例 1 中所描述的相同的一般程序进行制备。

对比例 1

通过熔融相聚合制备了共聚酯，其包含由对苯二甲酸残基组成的二酸组分和由 69 摩尔百分数 EG 残基和 31 摩尔百分数 CHDM 残基组成的二醇组分，其 IV 为 0.74dL/g。其不进行固态增粘。该聚合物的熔体粘度，在 210℃ 下测定，在 1 弧度每秒下为 56396 泊，在 100 弧度每秒下为 21728 泊。在 1 弧度每秒下的熔体粘度与在 100 弧度每秒下的熔体粘度的比是 2.60。在该温度下，在 1 弧度/秒下的粘度对于给出材料的临界熔体强度是足够高的。然而，该共聚酯不能在较低的温度下加工，因为在 100 弧度/秒下的粘度已经增加到极限值。关于特定的、但是典型的一套设备的经验表明，如果在 100 弧度/秒下粘度变得大于大约 23,000，则在挤坯吹塑期间材料将发生熔体破裂。该材料在该温度下的熔体强度足以吹制较小的瓶子，但是不足以生产大的瓶子。

对比例 2

通过熔融相聚合制备了共聚酯，其包含由对苯二甲酸残基组成的二酸组分和由 69 摩尔百分数 EG 残基和 31 摩尔百分数 CHDM 残基组成的二醇组分以及 0.18 摩尔百分数偏苯三酸酐残基，其 IV 为 0.74dL/g。其不进行固态增粘。该聚合物的熔体粘度，在 217℃ 下测定，在 1 弧度每秒下为 99377 泊，并且在 100 弧度每秒下为 23232 泊。在 1 弧度每秒下的熔体粘度与在 100 弧度每秒下的熔体粘度的比是 4.28。该较低的温度表示开始发生熔体破裂(相对于在 100 弧度/秒下的粘度)。然而，在该温度下，该材料的熔体强度几乎是对比例 2 中的聚酯的熔体强度的两倍。因此，可以用该材料生产的瓶子的尺寸明显大于可以由对比例 2 的共聚酯生产的瓶子的尺寸。然而，该样品是支化的。

对比例 3

制备了共聚酯，其包含由对苯二甲酸残基组成的二酸组分和由 97 摩尔百分数 EG 残基和 3 摩尔百分数 CHDM 残基组成的二醇组分，并且固态增粘到 IV 为 0.98dL/g。该共聚酯的熔体粘度，在 265℃ 下测定，在 1 弧度每秒下为 72000 泊，在 100 弧度每秒下为 23000 泊。在 1 弧度每秒下的熔体粘度与在 100 弧度每秒下的熔体粘度的比是 3.11。

对比例 4

通过熔融相聚合制备了共聚酯，其包含由对苯二甲酸残基组成的二

酸组分和由 19 摩尔百分数 EG 残基和 81 摩尔百分数 CHDM 残基组成的二醇组分，其 IV 为 0.75dL/g。该聚合物的熔点为 250℃，并且熔体粘度，在 270℃下测定，在 1 弧度每秒下为 9166 泊和在 100 弧度每秒下为 6842 泊。在 1 弧度每秒下的熔体粘度与在 100 弧度每秒下的熔体粘度的比是 1.34。该聚合物没有足够的熔体强度，不能加工成大的瓶子，并且不能在较低的温度下加工，因为其在挤出机中结晶。

对比例 5

通过熔融相聚合制备了共聚酯，其包含由 74 摩尔百分数对苯二甲酸残基和 26 摩尔百分数间苯二甲酸残基组成的二酸组分和由 100 摩尔百分数 CHDM 残基组成的二醇组分，其 IV 为 0.72dL/g。该聚合物的熔点为 245℃，并且熔体粘度，在 270℃下测定，在 1 弧度每秒下为 5042 泊和在 100 弧度每秒下为 4274 泊。在 1 弧度每秒下的熔体粘度与在 100 弧度每秒下的熔体粘度的比是 1.18。该聚合物没有足够的熔体强度，不能加工成大的瓶子，并且不能在较低的温度下加工，因为其在挤出机中结晶。

对比例 6

将对比例 4 中制备的共聚酯固态增粘到 IV 为 1.03dL/g。该聚合物的熔体粘度，在 270℃下测定，在 1 弧度每秒下为 50482 泊，并且在 100 弧度每秒下为 21434 泊。在 1 弧度每秒下的熔体粘度与在 100 弧度每秒下的熔体粘度的比是 2.36。在 260℃ (500°F) 机筒和机头组件温度下制备瓶子。测得的熔体温度为 283℃ (541°F)。在这些条件下，该材料具有临界熔体强度，并且得到的瓶子包含许多不熔融物。在该温度下测定的“熔体强度”为 1830 克-秒。提高温度能消除不熔融物，但是型坯没有足够的熔体强度，因此不能制成瓶子。

对比例 7

将对比例 5 中制备的共聚酯固态增粘到 IV 为 1.07。该聚合物的熔体粘度，在 270℃下测定，在 1 弧度每秒下为 49321 泊，并且在 100 弧度每秒下为 23091 泊。在 1 弧度每秒下的熔体粘度与在 100 弧度每秒下的熔体粘度的比是 2.14。在 260℃ (500°F) 机筒和机头组件温度下制备瓶子。测得的熔体温度为 283℃ (542°F)。在这些条件下，该材料具有临界熔体强度，并且得到的瓶子包含许多不熔融物。在该温度下测定的“熔体强度”为 2000 克-秒。提高温度能消除不熔融物，但是

型坯没有足够的熔体强度，因此不能制成瓶子。该熔体强度不足以制造大的瓶子。

以上特别地参考优选实施方案详细地描述了本发明，但是应当理解，在本发明的精神和范围内可以进行改变和修正。

5