

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580023737.4

[51] Int. Cl.

B29B 9/12 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010年3月17日

[11] 授权公告号 CN 100594109C

[22] 申请日 2005.5.17

[21] 申请号 200580023737.4

[30] 优先权

[32] 2004.5.18 [33] US [31] 60/572,225

[32] 2004.8.30 [33] US [31] 60/605,658

[32] 2004.9.25 [33] US [31] 60/613,097

[32] 2005.1.24 [33] US [31] 60/646,329

[32] 2005.5.5 [33] US [31] 60/677,829

[86] 国际申请 PCT/EP2005/052254 2005.5.17

[87] 国际公布 WO2005/110694 英 2005.11.24

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.15

[73] 专利权人 M&G 聚合物意大利有限公司

地址 意大利弗罗西诺内

[72] 发明人 G·弗拉里 E·斯森

R·克鲁德森

[56] 参考文献

US666986B1 2003.12.30

审查员 朱岩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘冬范 赤

权利要求书7页 说明书38页 附图2页

[54] 发明名称

间隔树脂粒料

[57] 摘要

本发明公开了同时热处理至少两种热塑性材料的方法和必要物品。所述方法使用必要的间隔或分区粒料结构，其中主要量的每一种热塑性组分位于粒料的各间隔或分区中以致于在热加工期间组分的反应和/或与大气中的化合物例如氧反应少于如果热塑性材料均匀分散到粒料中的所述反应。本发明使得多组分粒料的各组分一起热处理而没有明显分解和/或在空气中或在氧存在下储存而没有明显分解。

1. 一种包含第一种组分和第二种组分的树脂粒料，其中所述第一种组分在热加工期间释放与第二种组分和/或被第二种组分释放的副产物反应的副产物，其中所述第一种组分存在于第一间隔区，其中所述第二种组分存在于第二间隔区，所述热加工发生在大于70℃并小于粒料熔融温度的温度下。

2. 权利要求1的树脂粒料，其中所述粒料包含芯和皮，其中所述皮包含第一种组分，其中所述芯包含第二种组分。

3. 权利要求2的树脂粒料，其中所述第二种组分被所述第一种组分包封。

4. 权利要求1的树脂粒料，所述树脂粒料包含第一间隔区和第二间隔区，其中所述第一间隔区包含热塑性聚酯，所述第二间隔区包含聚酰胺，其中所述第一间隔区代表所述树脂粒料总体积的至少0.1%，其中所述第二间隔区代表所述树脂粒料总体积的至少0.1%。

5. 权利要求4的树脂粒料，其中所述第二间隔区以芯的形式存在，所述第一间隔区以皮的形式存在。

6. 权利要求5的树脂粒料，其中所述第二间隔区被所述第一间隔区包封。

7. 权利要求4的树脂粒料，所述树脂粒料进一步包含含有热塑性聚酯的第三间隔区，其中所述第二间隔区位于所述第一和第三间隔区之间。

8. 权利要求4的树脂粒料，其中所述热塑性聚酯为聚对苯二甲酸新戊二醇酯。

9. 权利要求8的树脂粒料，其中所述粒料进一步包含含有第二种热塑性聚酯的第三间隔区。

10. 权利要求7的树脂粒料，其中所述聚酰胺为氨基己酸与本身的反应产物和/或包括己二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4-环己烷

二甲酸、间苯二酚二甲酸或萘二甲酸或其混合物的二羧酸残基与包括间苯二甲胺、对苯二甲胺、1,6-己二胺、乙二胺或1,4-环己烷二甲胺或其混合物的二胺残基的反应产物。

11. 权利要求10的树脂粒料，其中所述聚酰胺为MXD-6尼龙。

12. 权利要求4的树脂粒料，其中所述热塑性聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物。

13. 权利要求5的树脂粒料，其中所述聚酰胺为MXD-6尼龙，其中所述热塑性聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物。

14. 权利要求6的树脂粒料，其中所述聚酰胺为MXD-6尼龙，其中所述热塑性聚酯为聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物。

15. 权利要求13的树脂粒料，其中所述聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物的特性粘度为至少0.49 dl/g。

16. 权利要求14的树脂粒料，其中所述聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物的特性粘度为至少0.49 dl/g。

17. 权利要求13的树脂粒料，其中所述聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物的特性粘度为至少0.59 dl/g。

18. 权利要求14的树脂粒料，其中所述聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物的特性粘度为至少0.59 dl/g。

19. 权利要求13的树脂粒料，其中所述芯进一步包含热塑性聚酯。

20. 权利要求19的树脂粒料，其中所述芯中的热塑性聚酯作为连续相存在。

21. 权利要求14的树脂粒料，其中所述芯进一步包含热塑性聚酯。

22. 权利要求21的树脂粒料，其中所述芯中的热塑性聚酯作为连续相存在。

23. 权利要求19的树脂粒料，其中所述存在于芯中的热塑性聚酯包括再生热塑性聚酯。

24. 权利要求 21 的树脂粒料, 其中所述存在于芯中的热塑性聚酯包括再生热塑性聚酯。

25. 权利要求 15 的树脂粒料, 其中所述粒料进一步包含选自环己烷二甲醇改性的聚酯和离子型相容剂的相容剂。

26. 权利要求 16 的树脂粒料, 其中所述粒料进一步包含选自环己烷二甲醇改性的聚酯和离子型相容剂的相容剂。

27. 权利要求 17 的树脂粒料, 其中所述粒料进一步包含选自环己烷二甲醇改性的聚酯和离子型相容剂的相容剂。

28. 权利要求 25 的树脂粒料, 其中所述第二间隔区以芯的形式存在, 所述第一间隔区以皮的形式存在。

29. 权利要求 18 的树脂粒料, 其中所述粒料进一步包含选自环己烷二甲醇改性的聚酯和离子型相容剂的相容剂。

30. 权利要求 1 的树脂粒料, 其中所述第一种组分为聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物, 所述第二种组分在室温下与乙醛反应或催化与乙醛的反应。

31. 权利要求 30 的粒料, 其中所述第二种组分选自可与乙醛反应形成未桥接的 5 或 6 元环的含有杂原子的有机化合物、催化乙醛与氧反应的活性氧化催化剂和催化有机供体分子与乙醛之间氢化物转移反应的氢化物转移催化剂。

32. 权利要求 31 的粒料, 其中所述含有杂原子的有机化合物选自 1,8-二氨基萘、3,4-二氨基苯甲酸、邻氨基苯甲酰胺、缩二脲、丙二酰胺、尿囊素、水杨酰胺、水杨酰苯胺、邻-苯二胺、3,4-二氨基苯甲酸、1,8-二氨基萘、邻-巯基苯甲酰胺、N-乙酰基甘氨酸、丙二酰胺、3-巯基-1,2-丙二醇、4-氨基-3-羟基苯甲酸、4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸二钠盐、缩二脲、2,3-二氨基吡啶、1,2-二氨基蒽醌、二苯胺乙烷、尿囊素、2-氨基苯磺酰胺和 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇。

33. 权利要求 31 的粒料, 其中所述活性氧化催化剂选自钴盐、锰盐和包含胺、膦或与可变化价金属络合的醇的化合物。

34. 权利要求 31 的粒料, 其中所述氢化物转移催化剂选自水合氧化锆、水合氧化铈和水合氧化钽。

35. 权利要求 12 的粒料, 其中所述热塑性聚酯没有应变诱导结晶度。

36. 权利要求 12 的粒料, 其中所述热塑性聚酯具有至少 10% 非应变诱导结晶度。

37. 权利要求 13 的粒料, 其中所述热塑性聚酯没有应变诱导结晶度。

38. 权利要求 13 的粒料, 其中所述热塑性聚酯具有至少 10% 非应变诱导结晶度。

39. 权利要求 14 的粒料, 其中所述热塑性聚酯没有应变诱导结晶度。

40. 权利要求 14 的粒料, 其中所述热塑性聚酯具有至少 10% 非应变诱导结晶度。

41. 一种用于热处理前述权利要求中任一项的树脂粒料的方法, 所述方法包括将树脂粒料加热至 40°C 至比粒料变为液体的温度低至少 1°C 的温度。

42. 权利要求 41 的方法, 其中所述热处理包括使粒料暴露于 70°C 至比粒料变为液体的温度低至少 5°C 的温度。

43. 权利要求 42 的方法, 其中所述树脂粒料在所述温度范围内热加工足以增加第一种组分或第二种组分的结晶度至少 5% 的时间。

44. 权利要求 42 的方法, 其中所述第一种组分为第一种热塑性树脂, 所述第二种组分为第二种热塑性树脂, 所述粒料在所述温度范围内热加工足够的时间以使第一种组分结晶度的增加加上第二种组分结晶度的增加为至少 5%。

45. 权利要求 42 的方法, 其中所述树脂粒料在热加工之前具有水分, 所述树脂粒料在所述温度范围内热加工足够的时间以除去热加工之前所存在水分的至少一半。

46. 权利要求 44 的方法, 其中所述至少一种热塑性树脂在热处理前具有至少 0.2 dl/g 的 I.V., 其中所述树脂粒料在所述温度范围内热处理足够的时间以使热处理前具有至少 0.2 dl/g I.V. 的热塑性树脂的 I.V. 增加至少 0.1 dl/g.

47. 权利要求 41 的热方法, 其中所述第一种组分为选自聚对苯二甲酸乙二醇酯和可结晶共聚对苯二甲酸乙二醇酯的聚酯。

48. 权利要求 47 的方法, 其中所述热处理包括使粒料暴露于 70 °C 至比聚酯结晶熔点低 5 °C 的温度。

49. 权利要求 47 的方法, 其中所述树脂粒料在所述温度范围内热加工足以增加第一种组分或第二种组分的结晶度至少 5% 的时间。

50. 权利要求 42 的方法, 其中所述第二种组分为第二种热塑性树脂, 所述粒料在所述温度范围内热加工足够的时间以致于第一种组分结晶度的增加加上第二种组分结晶度的增加为至少 5%。

51. 权利要求 49 的方法, 其中所述树脂粒料在热加工之前具有水分, 所述树脂粒料在所述温度范围内热加工足够的时间以除去热加工之前所存在水分的至少一半。

52. 权利要求 49 的方法, 其中所述第一或第二种组分中至少一种在热处理前具有至少 0.2 dl/g 的 I.V., 其中所述树脂粒料在所述温度范围内热处理足够的时间以使热处理前具有至少 0.2 dl/g I.V. 的组分的 I.V. 增加至少 0.1 dl/g.

53. 权利要求 49 的方法, 其中所述第二种组分为聚酰胺。

54. 权利要求 53 的方法, 其中所述热处理包括使粒料暴露于 70 °C 至比聚酯结晶熔点低 5 °C 的温度。

55. 权利要求 53 的方法, 其中所述树脂粒料在所述温度范围内热加工足以增加第一种组分或第二种组分的结晶度至少 5% 的时间。

56. 权利要求 53 的方法, 其中所述树脂粒料在热加工之前具有水分, 所述树脂粒料在所述温度范围内热加工足够的时间以除去热加工之前所存在水分的至少一半。

57. 权利要求 53 的方法, 其中所述第一或第二种组分中至少一种在热处理前具有至少 0.2 dl/g 的 I.V., 其中所述树脂粒料在所述温度范围内热处理足够的时间以使热处理前具有至少 0.2 dl/g I.V. 的组分的 I.V. 增加至少 0.1 dl/g.

58. 权利要求 53 的方法, 其中所述聚酰胺包括氨基己酸重复单元和/或 A-D 重复单元的残基, 其中 A 为包括己二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、间苯二酚二甲酸或萘二甲酸或其混合物的二羧酸残基, D 为包括间苯二甲胺、对苯二甲胺、1,6-己二胺、乙二胺或 1,4-环己烷二甲胺或其混合物的二胺残基.

59. 权利要求 58 的方法, 其中所述热处理包括使粒料暴露于 70 °C 至比聚酯结晶熔点低 5 °C 的温度.

60. 权利要求 58 的方法, 其中所述树脂粒料在所述温度范围内热加工足以增加第一种组分或第二种组分的结晶度至少 5% 的时间.

61. 权利要求 58 的方法, 其中所述树脂粒料在热加工之前具有水分, 所述树脂粒料在所述温度范围内热加工足够的时间以除去热加工之前所存在水分的至少一半.

62. 权利要求 58 的方法, 其中所述第一或第二种组分中至少一种在热处理前具有至少 0.2 dl/g 的 I.V., 其中所述树脂粒料在所述温度范围内热处理足够的时间以使热处理前具有至少 0.2 dl/g I.V. 的组分的 I.V. 增加至少 0.1 dl/g.

63. 权利要求 53 的方法, 其中所述聚酰胺为 MXD-6 尼龙.

64. 权利要求 63 的方法, 其中所述热处理包括使粒料暴露于 70 °C 至比聚酯结晶熔点低 5 °C 的温度.

65. 权利要求 63 的方法, 其中所述树脂粒料在所述温度范围内热加工足以增加第一种组分或第二种组分的结晶度至少 5% 的时间.

66. 权利要求 65 的方法, 其中所述树脂粒料在热加工之前具有水分, 所述树脂粒料在所述温度范围内热加工足够的时间以除去热加工之前所存在水分的至少一半.

67. 权利要求 63 的方法, 其中所述第一或第二种组分中至少一种在热处理前具有至少 0.2 dl/g 的 I.V., 其中所述树脂粒料在所述温度范围内热处理足够的时间以使热处理前具有至少 0.2 dl/g I.V. 的组分的 I.V. 增加至少 0.1 dl/g。

间隔树脂粒料

本专利申请要求 2004 年 5 月 18 日提交的美国临时专利申请系列号 60/572225、2004 年 8 月 30 日提交的美国临时专利申请系列号 60/605658、2004 年 9 月 25 日提交的美国临时专利申请系列号 60/613097、2005 年 1 月 24 日提交的美国临时专利申请系列号 60/646329 和 2005 年 5 月 5 日提交的美国临时专利申请系列号 60/677829 的优先权的益处。这些临时专利申请的讲授在此通过引用结合到本文中。

发明领域

本发明涉及包含至少两个间隔区域的树脂粒料。

发明背景

许多工业品包含多种组分以经济地改善其性能。由热塑性和热固性材料制成的多组分物品通常用最终熔混挤出机制造，所述最终熔混挤出机将各种组分均匀混合为物品例如片材、薄膜、纤维、瓶或注塑部件，通常称为预成型件。所述物品，尤其是预成型件，通常进一步加工以制作另一种物品例如瓶、盘、罐或袋。

因为包装需求变得更加复杂，需要多组分以增加包装的功能性。对蒸气或特殊化合物例如氧的防渗是这些性能中更重要的一种。氧防渗透材料是昂贵的并且因此将它们最终包装的成本减至最小是合乎需要的。

减小的氧传输速率可采用被动或主动防渗透技术实现。被动防渗透技术减小蒸气或液体进入包装的传输速率。相反，主动防渗透技术将与有关蒸气或液体反应的材料混入包装壁中并因此防止它们通过容器壁。

现行的包装将被动防渗透材料结合到容器壁的单层中。这通过采用一个挤出机融化主要成分并形成物品同时第二个挤出机融化防渗透材料并在形成容器壁的物品单独层中注入防渗透材料达到。例如美国专利 4501781 描述了通过引入聚酰胺层和聚酯层以制备多层容器改善被动防渗透性能。美国专利 4501781 也讲授了聚酰胺可与聚酯在容器壁中均匀共混，与聚酰胺置于单独层中不同。

如同美国专利 5340884 预料的那样，聚酰胺可与聚酯在聚酯制造的后期共混。例如，聚酰胺可与熔化的聚酯在它自缩聚反应器除去时共混以在单个粒料中产生均匀共混物。如同在美国专利 5340884 中指出的那样，如果聚酯/聚酰胺共混物将受到进一步的热加工例如固相聚合，在它自缩聚反应器除去时与融化聚酯的共混不是合乎需要的，因为在升高的温度下于延长的时间期间内可出现不合乎需要的颜色和/或光泽。因此，本发明的目的是使含有聚酯和聚酰胺的粒料结晶和/或固相聚合而对两者材料的性能没有不利的影响。

如在美国专利 5021515 中描述的主动防渗透技术涉及容器壁中的组分与氧反应。这样的反应称作氧清除。美国专利 5021515、5049624 和 5639815 公开了采用能够清除氧的聚合物组合物的包装材料和办法；这样的组合物包括可氧化有机聚合物组分，优选聚酰胺(更优选己二酰间亚苯基二甲胺，通常称作 MXD6)和金属氧化促进剂(例如钴化合物)。

美国专利 5529833 描述了包含被促进剂(例如过渡金属催化剂和氯离子、乙酸根、硬脂酸根、棕榈酸根、2-乙基己酸根、新癸酸根或环烷酸根反离子)催化的烯属不饱和烃氧清除剂的组合物。优选的金属盐选自 2-乙基己酸钴(II)和新癸酸钴(II)。

美国专利 6406766、6558762、6346308、6365247 和 6083585 号讲授使可氧化组分例如聚丁二烯低聚体官能化和使它反应为主聚合物基体例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的主链。这种组合物可作为容器壁的单层加入到容器壁中或者构成整个壁。

元素或被还原金属清除剂是其它的主动防渗透技术。这些金属，通常在促进剂例如氯化钠存在下，不与氧反应直到暴露于引起反应的水分。金属清除剂的优点是含有基于金属的清除剂的粒料将不与氧反应，除非与水分(粒料外部的组分)接触。使用粒料组合物外部试剂引发反应使其成为可触发系统。这与先前讨论的有机系统完全相反，当各组分结合制备容器或粒料时所述有机系统为活性的。指出存在一些氧反应性化合物，其具有与氧的固有反应性并且也具有可促进和/或可触发反应性两者。

用被动防渗透材料制备多组分物品的传统技术把各组分加入到单一最终熔混挤出机的进料口以得到均匀混合物。时常组分是不相容的，意指它们形成至少两相，并且形成少量组分在主组分中的分散体。在其中组分是可溶的并因此彼此相容情况中，少量组分被吸收到主组分中产生单相。有时组分彼此相互作用或相互反应，例如热固性物品的情况。

美国专利 5627218 将相互作用/相互反应表征为当熔混时所包含材料开始相互反应的那些反应。相互作用/相互反应由美国专利 5627218 进一步描述为如下反应，其中“包含反应物的粒料的反应时间与模压或挤塑方法需要的时间相比较通常更长。由此引起的增加的分子大小和键合复杂性增强物理性能并且大多在材料被制成最终形状后发生。模塑后固化可缓慢发生或者热烘固化可在任何时间起作用”。

在最终熔混挤塑步骤的进料口加入各组分的传统技术非常昂贵。每一种组分必须准确加入到每一个挤出机中。这对每一个挤出机产生多重处理和进料系统。因此合乎需要的是在挤出机提供单一进料流，在每一种粒料中单一进料流包含适当计量量的各种组分。

对于计量问题的一个解决方法是用更大更实用的挤出机将组分预混并将预混材料供给多个最终熔混挤出机制作物品。尽管预混实现了一些规模的节约，但是它增加另外的加工步骤。

另一项技术将物品的少量组分预混并浓缩为进料粒料的母料或浓缩物，其中物品的少量组分以比最终物品高得多的水平存在。事实上，成品的少量组分实际上可以高于成品主要组分的水平存在于母料中。然后浓缩物与基本上由主要组分组成的粒料物理共混。物理共混以在成品中产生要求比例组分的比例进行。然后物理共混物可作为单一进料加入到最终熔混挤出机中。或者，浓缩物和主要组分可作为两个进料加入到最终熔混挤出机中。当最终物品中少量组分的量非常小时，这减少进料流数目和计量误差。

母料途径仍然遭受具有多于一个进料加至最终熔混挤出机的问题。而且，当预混的粒料在最终熔混步骤前要求另外的加工时预混失效。通常，后续加工(例如暴露于热)自一种组分产生和释放化合物，其降低另一种组分的性能。这些化合物可分类为热加工的副产物。

热加工的副产物是包含在组分中并在热加工期间释放、在热加工期间产生或两者兼而有之的化合物。热加工副产物的释放意指化合物(副产物)在热加工期间自组分释放或除去。

一旦自第一种组分释放，副产物与第二种组分或第二种组分的副产物接触并反应产生负面性质例如不需要的颜色变化、气味或气体。热加工的副产物不限于反应产物，而是可为在热加工期间释放的未反应的单体、低分子量低聚体、分解稳定剂、催化剂或其它添加剂。

聚酯-聚酰胺共混物是这样系统的代表。聚酯和聚酰胺两者是极端吸水的。在液相中存在水分水解聚合物链、减少分子量和损害聚合物强度。因此，两者必须在模压物品前的最终熔混前干燥。当在标准条件下储存时，例如一般在仓库经历的那些条件(例如 50% R.H., >25°C, 空气), 聚酯和聚酰胺可吸收水分至大大超过商业可接受限度的水平(>1000 ppm)。工业实践是干燥化合物至少于 50 ppm 水分。预混后，聚酯-聚酰胺粒料结晶并随后输送至最终熔混挤出机。聚酯-聚酰胺粒料必须在恰好加入到熔混挤出机之前干燥。这种干燥操作一

般将除去至少 50%的于热干燥步骤之前包含在化合物中的水分。在聚酰胺存在下干燥聚酯产生高度着色的材料。当均匀混合的聚酯和聚酰胺粒料干燥并随后挤塑为最终物品时以及当独立的聚酯粒料在聚酰胺粒料存在下干燥并随后挤塑为最终物品时发生最终物品的褪色。

在氮气下干燥不缓解该问题，因为在氮气干燥期间自组分产生的副产物是在热空气中干燥期间产生的相同副产物。确信聚酯在热加工期间产生副产物例如乙醛，其在干燥过程期间除去。Brandi 和 Schraldi (Polymer Preprints 2004 45(1), 992)指出由干燥引起的黄色通过自聚酯产生的乙醛与聚酰胺的氨基末端基团反应产生。

聚酯-聚酰胺系统的颜色变化在工业应用中加剧，其中干燥器包含再生床，所述再生床自空气中除去水并循环含有乙醛和其它物料的无水空气。尽管自循环空气除去水分，乙醛和其它物料保留并随无水空气再循环，进一步加剧该问题。采用母料对该问题具有很少或没有影响。确信精细分散的聚酰胺颗粒具有大的表面积，与在干燥过程期间产生的副产物反应。也不清楚颜色是否来自多于一个反应，例如与乙醛反应，随后接着与氧反应。

固相聚合有效增加分子量，如通过聚酯和聚酰胺两者的特性粘度测量的那样。在固相聚合过程中，粒料暴露的温度低于粒料变为液体的温度。这个温度暴露发生在驱动力例如惰性气体或真空存在下。聚合反应副产物自粒料除去因此促使聚合物分子量的平衡增加。因为聚酯和聚酰胺两者在制备期间制粒，美国专利 5340884 主张在其中一种或另一种粒料在其起初制备期间切割的位置混合它们。在其中一种或另一种切割为粒料的位置混合聚酯和聚酰胺省去随后的挤塑和切割步骤。然而，在第一个切割步骤混合聚酯和聚酰胺要求随后的聚酯-聚酰胺多组分粒料受到并经受得住称作结晶、固相聚合和干燥步骤的热加工步骤。这些热加工步骤可发生在 40℃至稍微少于粒料变为液体的温度的温度下，例如比粒料变为液体的温度低 1

℃，或者更典型地由于商业原因，低 5℃。

尽管美国专利 5340884 主张在第一个切割步骤混合聚酯和聚酰胺，其指出并且以下实例证实聚酰胺和聚酯在母料、浓缩物和预混物中的均匀分散的组合不能暴露于固相聚合条件而不破坏聚酰胺的分子量和引起显著的颜色变化。美国专利 5340884 通过采用待与聚酯共混的预混聚酰胺浓缩物将这减至最小。尽管预混的浓缩物可减少一些随后热加工的影响，但是它不是非常有效。聚酰胺-聚酯浓缩物遭受与单独的聚酯聚酰胺粒料一起干燥时相同的问题。

在结晶过程中，粒料中的物料由基本上无定形发展为结晶。聚合物粒料通常是无定形的但是在受到热和时间时结晶。结晶度通常表示为百分比结晶度并且通常通过物料的密度与物料的无定形密度之间的差除以 100%结晶密度与无定形密度(0%结晶度)之间的差进行内插。对于聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物，无定形密度为 1.335 gm/cm³，结晶密度为 1.455 gm/cm³ 并因此对于给定的样品表示为：

$(D_s - 1.335) / (1.455 - 1.335)$ ，其中 D_s 为样品以 gm/cm³ 表示的密度。

结晶度水平也可通过差示扫描量热法(DSC 或 D.S.C.)测定，其建立使物料熔化需要的热量与使 100%结晶度样品熔化需要热量的关系。

将氧反应性组分预混入粒料遭到与聚酯-聚酰胺共混物相同的限制。预混氧反应性粒料尤其昂贵，因为预混的粒料与氧具有反应性并且必须在氧不存在下储存和运输。氧反应性粒料因此在氧不存在下在氮气下包装为密封的金属箔袋。

另外，预混的氧反应性粒料不进行后热处理例如干燥。聚酯和氧反应性物料的预混料必须在最终熔混之前干燥。因此，粒料必须能够经受住干燥方法。用热空气干燥显著减少氧反应性物料消耗氧的能力。

美国专利 6406766 讲授了后聚合过程例如干燥、脱挥发分作用、

结晶和固相聚合减小氧清除能力并且讲授了氧清除活性的减小可通过在严格不存在氧下实施这样的操作和限制在这样的操作后共聚物暴露于氧而减至最小。

尽管其限制，现行的工业方法在含有成品主要组分的母料中预混氧敏感性物料与促进剂/催化剂以产生氧反应性物料，用金属箔袋运输氧反应性物料并随后刚好在加入到最终熔混挤塑过程之前在氮气存在下或真空下干燥母料。

一种供选方法使用分离的粒料：一种粒料包含氧敏感性组分，另一种粒料包含主要组分和促进剂。该供选方法产生几个问题。首先，由于粒料的各种比重和静电性质引起的分层，准确计量组分困难。第二，在最终熔混步骤期间预混氧敏感性组分和其它组分并加入促进剂/催化剂可省去储存成本但是重新带来计量困难和分离进料系统。

美国专利 5627218 及其伙伴美国专利 5747548 描述了间隔(分区的)粒料，其中相互作用或相互反应性组分保持在粒料分开的间隔部分或区域直到最终熔混步骤。相互作用/相互反应性组分为化学反应物，其被热活化以在模塑操作中采用粒料时参与化学反应。分类为相互作用或相互反应性的反应类型为具有必须实施完成的反应的那些组分，以致于产物可在模塑期间标准化和限制大分子生长以防止产物变得太刚性无法模塑。相反，美国专利 5627218 的间隔粒料组合物采用缓慢反应以使在反应将易于流动的材料转化为不太易于流动的材料之前易于模填充。相互反应性/相互作用化合物的反应速率几乎普遍慢。熔混时，所包含物料的相互反应开始。包含反应物的粒料反应时间与模塑或挤塑方法要求的时间相比较通常更长。由此引起的增加的分子大小和键合复杂性增强物理性能并且大多在材料制成最终形状后发生。模塑后固化可缓慢发生或者热烘固化可在任何时间起作用。

反应性挤塑加工是代表热固性的。尽管在理论上一些聚酯-聚酰

胺可以称作转氨基化的反应稍微反应，反应非常快速并且当然不发展分子量或增加粘度，并且在熔体挤塑步骤后也不继续。已知聚对苯二甲酸乙二醇酯不与聚己二酰间苯二甲胺 MXD6 反应。

美国专利 5627218 和 5747548 讲授了间隔粒料包含一种或更多种化学反应物，所述化学反应物热活化以在模塑操作中采用粒料时参与化学反应。也可包含增强反应的催化剂。除了至少两种化学反应物以外，专利也考虑非化学反应性添加剂例如增强纤维、着色剂、润滑剂等。

通过保持相互作用/相互反应性组分分开直到熔混，使用单一粒料，避免伴随最终熔混步骤的复杂进料系统。美国专利 5627218 和美国专利 5747548 都未考虑或公开间隔粒料的用途，当反应是与另一种组分的热加工副产物或与粒料外部的化合物例如氧进行时。

美国专利 6669986 公开了使用间隔粒料通过用可结晶聚酯围绕它们以防止成块或粘附以助于干燥不可结晶聚酯。为了达到这点，美国专利 6669986 讲授了组分化学上相似并且所关注的现象应保护不可结晶聚酯的物理形状免于粘附于自身。美国专利 6669986 既未公开也未考虑使用间隔粒料以保护产物免于受到化学反应，尤其是与热加工副产物反应或与外部化合物例如空气中的氧反应。

美国专利 6669986 也公开了当水引起基于金属的氧清除剂反应时保护粒料的组分免于遭受水。如同前面讨论的那样，这是防止触发机理并且未公开防止与化合物的反应或当促进剂在粒料中时。然而，美国专利 6669986 没有讲授保护组分免于与氧或其它组分副产物反应。

美国专利 5747548 和 6669986 两者描述了如何制备这样的间隔或分区粒料。先前技术没有考虑的组合物实例为其中至少一种组分与其它组分的副产物反应，其中这样的副产物为进一步加工例如热加工的产物或者当至少一种组分与环境中的化合物例如空气中的氧反应的那些粒料组合物。

发明概述

本发明涉及同时热加工至少两种化合物的方法和必要物品，当化合物之一与热加工副产物或周围环境中的化合物反应时。所述方法涉及产生不同区域的粒料，其中各组分置于各区域以控制粒料中化合物在随后的加工步骤(包括在含有氧的环境例如空气中储存粒料)期间降解。具体地讲，粒料结构使得物料能够被热处理并且使与热加工期间产生的副产物的化学反应减至最低限度或得到防止，使粒料中的组分与环境化合物例如存在于空气中的氧的反应减至最低限度或得到防止，并且控制一种化合物相对于另一种的分子量增加。

本发明更具体地讲公开了包含氧敏感性组分、氧惰性组分和反应促进剂的树脂粒料，其中氧敏感性组分存在于第一个间隔区，其中氧惰性组分存在于第二个间隔区。

本发明进一步显示了包含氧反应性组分和氧惰性组分的树脂粒料，其中氧反应性组分存在于第一个间隔区，其中氧惰性组分存在于第二个间隔区。

本发明进一步显示了包含第一种组分和第二种组分的树脂粒料，其中第一种组分在热加工期间释放与第二种组分和/或由第二种组分释放的副产物反应的副产物，其中第一种组分存在于第一个间隔区，第二种组分存在于第二个间隔区。

本发明进一步显示了包含第一个间隔区和第二个间隔区的树脂粒料，其中第一个间隔区包含热塑性聚酯，第二个间隔区包含聚酰胺，其中第一个间隔区代表树脂粒料总体积的至少 0.1%，其中第二个间隔区代表树脂粒料总体积的至少 0.1%。

本发明进一步显示了包含第一种组分和第二种组分的树脂粒料，其中第一种组分选自氧敏感性化合物、氧反应性化合物、氧惰性化合物、反应促进剂、在热加工期间释放与第二种组分和/或由第二种组分释放的副产物反应的副产物的化合物，第二种组分不同于

第一种组分并且选自氧敏感性化合物、氧反应性化合物、氧惰性化合物、反应促进剂、在热加工期间释放与第一种组分和/或由第一种组分释放的副产物反应的副产物的化合物，其中第一种组分存在于第一个间隔区，其中第二种组分存在于第二个间隔区。

本发明进一步显示了用于热处理包含第一种组分和第二种组分的树脂粒料的方法，其中第一种组分选自氧敏感性化合物、氧反应性化合物、氧惰性化合物、反应促进剂、在热加工期间释放与第二种组分和/或由第二种组分释放的副产物反应的副产物的化合物，第二种组分不同于第一种组分并且选自氧敏感性化合物、氧反应性化合物、氧惰性化合物、反应促进剂、在热加工期间释放与第一种组分和/或由第一种组分释放的副产物反应的副产物的化合物，其中第一种组分存在于第一个间隔区，其中第二种组分存在于第二个间隔区，所述方法包括加热树脂粒料至 40°C 至比粒料变为液体的温度低至少 1°C 的温度。

附图简述

图 1 描绘了在皮-芯结构中具有两个间隔或分区的树脂粒料。

图 2 描绘了在皮-芯结构中具有两个间隔或分区的树脂粒料，其中芯被外部皮层包封、围绕或封闭。

图 3 描绘了在多层或夹心结构中具有三个间隔或分区的树脂粒料。

图 4 描绘了配置于围绕芯的两个同心层的三间隔区的树脂粒料。

发明详述

本发明的一个益处涉及热加工组合物，其中至少一种化合物在热加工期间产生和释放影响最终组合物性能的副产物。通过将组分放置到分离的间隔区中，与所产生副产物的反应被减至最低限度。

本发明的另一个益处是使得氧反应性系统能够经历随后的后热

处理操作例如干燥、脱挥发分作用、结晶、固相聚合和在氧环境例如空气中储存。

干燥、结晶和固相聚合是得益于本发明的热过程。本发明设想的热加工发生在低于粒料的内容物明显变为液体的温度下以引起区域相互混合。加热粒料直到粒料中的所有热塑性组分为液体称作挤出加工。尽管挤出加工是一种类型的热加工，它不是本发明实践的热加工类型并因此被排除。因此如在此使用的短语“快速加热粒料以使显著量的粒料内容物变为液体以致于区域相互混合”不是本发明预想的热处理。

本发明的一个具体实施方案是由外部间隔包封的内间隔。应该理解在这样的实施方案中温度暴露可熔化或液化所包封芯中的物料而不熔化围绕芯的皮。具有液化的内间隔和固态皮的该粒料不认为是液体粒料。

通过适当放置组分至具有间隔或分区结构的粒料分区或间隔中，伴随本申请中定义的热加工的副产物反应问题和在储存期间与氧反应问题可显著减少，如果未消除的话。在一个实施方案中，间隔粒料将各种组分暴露于热加工副产物减至最低限度。在另一个实施方案中，氧敏感性组分保持与外部物料例如氧不反应直到最终熔混。在第三个实施方案中，氧惰性组分围绕氧反应性组分并且防止氧到达氧反应性组分。

在第四个实施方案中，副产物敏感性组分被与产生副产物的物料化学上相似的化合物围绕，但是围绕物料不产生副产物。该粒料然后与产生副产物的物料的粒料一起放置并热处理。第四个实施方案的变体是当化学上相似的物料放置在副产物反应性物料与产生副产物的物料之间时。

第五个实施方案是具有被另一种组分的保护层围绕的高浓度的一种组分的添加剂间隔粒料。例如，可使用被5%聚酯皮区域围绕的95%聚酰胺芯区域的粒料。该粒料与聚酯粒料能够受到所有的热过程

或者它可加入干燥器进料挤出机。

第六个实施方案将至少一种乙醛清除剂置于粒料中并使清除剂基本上远离在热加工期间产生和除去的乙醛。热加工后，清除剂在最终熔混挤塑期间分散到聚合物中并清除自固相聚合剩下的残余乙醛和在融化挤塑步骤期间产生的乙醛。对均匀分散的粒料需要更多的反应物或催化剂。这是由于在融化聚合步骤后紧接着聚酯的乙醛含量非常高。

美国专利 5258233、5340884 和 5650469(其讲授在此通过引用结合到本文中)讲授了使用聚酰胺与乙醛反应并清除来自聚酯聚合物的乙醛。因此对本领域技术人员变得明显的是尽管本发明详细描述采用了聚酯和聚酰胺，聚酰胺能够用与乙醛反应或催化乙醛反应的任何化合物替换。例如，美国专利 6274212(其讲授在此通过引用结合到本文中)讲授了使用与乙醛反应形成未桥接的 5 或 6 元环的含有杂原子的有机清除剂，邻氨基苯甲酰胺为优选的清除剂。美国专利 6569479 讲授了使用催化剂引发乙醛与氧的反应。用于减少乙醛的化合物的其它实例为催化乙醛与氧反应的活性氧化催化剂和催化有机供体分子、乙醛之间氢化物转移反应的氢化物转移催化剂、1,8-二氨基萘、3,4-二氨基苯甲酸、邻氨基苯甲酰胺、缩二脲、丙二酰胺、尿囊素、水杨酰胺、水杨酰苯胺、邻-苯二胺、3,4-二氨基苯甲酸、1,8-二氨基萘、邻-巯基苯甲酰胺、N-乙酰基甘氨酸、丙二酰胺、3-巯基-1,2-丙二醇、4-氨基-3-羟基苯甲酸、4,5-二羟基-2,7-萘二磺酸二钠盐、缩二脲、2,3-二氨基吡啶、1,2-二氨基蒽醌、二苯胺乙烷、尿囊素、2-氨基苯磺酰胺和 2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇或选自钴盐、锰盐和包含胺、磷或与可变化价金属络合的醇的化合物的活性氧化催化剂。氢化物转移催化剂可选自水合氧化锆、水合氧化铈和水合氧化钽。

具体地讲指出该作用适用于与乙醛反应的化合物和催化乙醛还原的那些化合物。因此短语乙醛清除剂指直接与乙醛反应的化合物

或催化乙醛与另一种化合物反应的化合物。这些化合物中的一些在美国专利申请 2005/0014929 标题为 Method to Decrease the Aldehyde Content of Polyesters(减少聚酯中醛含量的方法)中得到描述,其讲授在此通过引用结合到本文中。所列举的一种化合物是氧化锆。市售可得到的乙醛清除剂的实例为邻氨基苯甲酸(anthranilic acid)酰胺 (Colormatrix Corporation, Cleveland, OH USA)和双(2,4-二枯基苯基)季戊四醇二亚磷酸酯(Clariant Corporation, Cesa-nox NTA0050113)。

第七个实施方案是用不产生副产物的物料围绕对副产物反应性的物料。该结构可为用聚新戊基对苯二甲酸酯围绕的聚酰胺。该粒料与聚对苯二甲酸乙二醇酯的粒料共混并且混合物随后同时热处理。或者,也可使用具有 3 个间隔区的结构,芯 41 包含聚酰胺,所述芯用包含聚新戊基对苯二甲酸酯的中间层 42 包围,所述中间层 42 用包含聚对苯二甲酸乙二醇酯的外层 43 围绕。

以下表明间隔粒料结构如何克服同时热加工两种或更多种组分的问题,当至少一种组分与另一种组分的副产物反应时。热加工是使粒料暴露于大于 70°C 的温度,伴随或不伴随空气或惰性气体例如在真空下,但是在低于粒料熔化的温度下。应该指出该温度可大于聚合物之一的熔点,当那种聚合物用具有更高熔点的聚合物皮包封时。如以下讨论的那样,干燥、结晶、脱挥发分作用和固相聚合(也称作固态聚合)是这样的热加工实例。

美国专利 5627218 和 5747548(其讲授在此通过引用结合到本文中)讲授了许多用于制备间隔粒料的技术。在一个实施方案中,在粒料中存在至少两个区或带,优选芯和皮。除非另外指明,如通过美国专利 6669986 讲授的那样,其讲授在此通过引用结合到本文中,具有密封端的皮-芯为优选的粒料结构。

皮-芯结构采用两个挤出机得到。如果要求在另一个区域有第三种物料,需要另外的挤出机。第一个挤出机供给形成芯物料的液体进料,所述芯物料在股的中心线性挤出。同时,皮物料用第二个挤

出机挤出成同心覆盖芯的皮层。美国专利 6669986 公开了制备皮-芯粒料的多孔模头装置。图-1 描绘了具有基本上被皮 2 覆盖的芯 1 的皮-芯间隔粒料。在优选的实施方案中，聚酯挤出成外皮 2，聚酰胺 (MXD6) 挤出成芯 1。对本领域技术人员显而易见的是股可由多于两个环形同心层组成，例如图-4。这能够通过采用另一个挤出机和不同的模头实现。

第一个步骤是挤出多层股。一种组分在粒料的中心挤出，另一种组分围绕中心组分挤出。挤出的多层股根据需要在它冷却之前或之后通过造粒机切割，形成多层粒料。

然后股通过常规方法冷却。例如，股可浸入到含有冷水的水槽中。水冷却的多层股优选地通常通过旋转式干燥器除去表面水分后传送到造粒机。

造粒机通过驱动旋转刀等将多层股切割为规定的长度。通过照原来样子切割多层股，得到包含芯物料和皮物料的双柱状形式多层粒料。

通常，制备具有约 2-8 mm 外径的多层粒料。本发明也不限于由股制成的粒料。例如，如在美国专利 5627218 中显示的那样，热塑性聚合物可铸造成层状片材，其然后也被切割为立方体形式。最小结构是两层，但是对本发明铸塑结构的优选结构描绘在图-3 中。在夹心或分层结构中存在至少三层，其中中间层 33 夹在第一外层 31 与第二外层 32 之间。

间隔区可分类为第一间隔区、第二间隔区，并且序惯地用每一个增加区号标记。例如，皮-芯结构具有最小限度的两个间隔区。皮-芯结构可依同心环的数目而定具有更多个区域。

间隔区的大小使它区别于伴随均匀分散的区域。均匀分散产生分区，但是它们用代表粒料总体积非常小百分数的每一个区域细分。间隔区为总体积大得多的百分数。

这采用在图 1 中显示的皮-芯结构易于得到证明。间隔区(芯)相

对于总粒料的体积百分数为芯直径与粒料圆柱体部分直径的比例。也可采用半径比。该比例可通过察看挤塑模头并采用铸塑股的孔直径比例估算。实际比例可通过 SEM(扫描电子显微镜)、显微镜检查或分离组分并计算回收组分的密度调整重量相关的所要求体积测量。

作为间隔区,分区体积必须为粒料总体积的至少 0.001%。实际上,更优选 0.01%体积,最优选至少 0.1%体积。

对于多组分粒料优越性的一种解释是通过适当放置,反应性组分不暴露于释放的副产物。在大多数热过程中,副产物自粒料中心向外扩散通过聚合物至外壁,在此副产物自粒料表面除去。因此确信有利的但是对本发明不是必要的是将释放反应性副产物的组分置于粒料外壁和与副产物反应的组分之间。聚酯皮和聚酰胺芯是这种结构的一个实例。将反应性组分置于壁与释放副产物的组分之间的反向结构使副产物通过反应性组分可能使反应性组分降解和褪色。

表面积差是间隔不均匀结构优于均匀分散体改善的性能的另一种可能解释。均匀分散体将反应性物料粉碎为细颗粒得到极大量的可用于与副产物反应的表面积。保持反应性物料不均匀将可用于反应的表面积减至最小并且可使得反应性组分围绕释放副产物的组分。

一个优选的实施方案是皮-芯设计,其中芯包含具有 4000-50000 数均分子量的己二酰间苯二甲胺聚酰胺(MXD6),皮包含聚酯,具体地讲具有 0.4-1.2 dl/g 特性粘度(I.V.)的聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物。一旦制备粒料,然后两种物料可在结晶、固相聚合或在空气中干燥的标准条件下进一步加工而当与对照品相比较时没有给予成品显著的颜色变化,所述对照品的 MXD6 均匀分散在聚酯中并受到相同热处理。

具体地讲期待粒料包含至少一种具有 0.2-1.2 dl/g I.V.的组分。例如人们可使用至少 0.45 dl/g 的成膜聚酯、0.49-0.59 dl/g,更优选

0.52-0.56 dl/g 的中间进料 I.V.。粒料也可使用 0.59-0.69 dl/g, 更优选 0.61-0.64 dl/g 进料 I.V.的聚酯瓶树脂,用于瓶子的典型 I.V.为 0.72-0.84 dl/g, 更优选 0.74-0.82 dl/g。对于包装盘典型 I.V.为 0.85-1.02 dl/g, 更优选 0.89-0.95 dl/g。指出尽管所测量的聚合物 I.V.是单一值,该值表示各种分子链长度的复合。在热加工期间的典型 I.V.增加为至少 0.1 dl/g, 但是可高达 0.2 或者甚至高达 0.4 dl/g。

物料是结晶还是无定形对本发明不重要。例如,一个实施方案是 0.49 IV PET 皮包封含有结晶前数均分子量 25000 的 MXD6 尼龙 (MXD6-Grade 6007 来自 Mitsubishi Gas Chemical) 芯的粒料。结晶后该相同粒料是一个实施方案,相同粒料已经固相聚合, PET I.V.现为 0.84, MXD6 尼龙的数均分子量也增加。已经固相聚合的粒料的干燥也是热过程所预计的实施方案之一。

本领域技术人员将认识到分子量通常在热处理期间增加并且粒料中组分的位置将影响 I.V.增加的速率。一旦对每一种组分确定最终分子量,本领域技术人员将选择每一种相应组分的低起始分子量以致于在热加工后每一种组分的最终分子量是最终物品需要的每一种组分的要求分子量。该起始 I.V.可通过传统的迭代最佳化技术易于确定。

本领域技术人员也将认识到可制备在不同区域具有明显不同的特性粘度和熔体粘度的粒料。例如,熟知多官能共聚单体例如均苯四甲酸二酐(PMDA)和季戊四醇增加聚酯的固相聚合速率并且也降低用于固态聚合的温度。这使得能够减少长时间暴露于高温。皮中具有 PET/PMDA 的分区粒料使得能够加工那些不能耐受传统固相聚合条件的材料。在该实施方案中,粒料的外皮由 PET 和适当量的 PMDA 构成,不能耐受传统时间与温度的物料位于芯。许多乙醛清除剂和防渗透聚合物例如聚乙基乙烯醇(EVOH)在该种类中。粒料在较低温度下或以短得多的时间暴露于固相聚合条件,在一些情况中较低温度下暴露比传统条件更少的时间。

如在图-2 中描绘的另一个优选的实施方案是闭合粒料末端这样内芯 21 被皮 21 完全围绕和封闭。该结构围绕反应性物料并密封末端这样它们在储存期间不与存在于周围环境的热加工副产物或可存在于大气中的氧反应。

美国专利 6669986 讲授了具有包括用皮材料涂覆的芯材料端面的总体外围的球形、椭圆形或圆盘形多层粒料可通过磨圆切割端面制备。制备具有包围内层内容物的外层皮的粒料的一种方法是在紧接于模头后水下切割粒料股。优选的粒料结构是用聚酯共聚物围绕 MXD6 芯。

需要认识到完全分开间隔区是不必要的。即使物料可存在于分离区域，在聚酯区可存在一些聚酰胺(MXD6)，在聚酰胺(MXD6)区可存在一些聚酯。

事实上，聚酰胺区或聚酯区可具有均匀分散于区的相容剂以助于在最终熔混步骤期间聚酰胺与聚酯相容。

这样相容剂的实例在美国专利申请 2004/0013833 A1 中得到，其描述了包含至少一个含有相容的聚合物共混物的第一层的低雾度容器，所述相容的聚合物共混物包括聚酰胺、PET 或含有 PET 的共聚物，和至少一种选自间苯二甲酸(IPA)-改性的 PET 和 PET 离子交联聚合物的相容剂。该申请也描述了其它相容剂。该申请描述了 IPA-改性的 PET 优选包含 1-6%摩尔 IPA(间苯二甲酸)。优选的 PET 离子交联聚合物为磺化 PET。其它的相容剂包括对-甲苯磺酸改性的 PET、均苯四甲酸二酐改性的 PET 和马来酸酐改性的 PET、丙烯酸类改性的聚烯烃类离子交联聚合物和低分子量双酚-A 环氧树脂-E44、使用双官能偶合剂偶合的偏苯三甲酸酐。

优选的相容剂为离子型相容剂，优选含有金属磺酸盐基团的共聚酯。磺酸盐的金属离子可为 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Zn^{++} 、 Mn^{++} 和 Ca^{++} 。磺酸盐基团连接于芳环例如苯、萘、联苯、二苯醚(oxydiphenyl)、二苯砜(sulfonyldiphenyl)或亚甲基二苯环。

优选地，芳族酸核为磺基间苯二甲酸、磺基对苯二甲酸、磺基邻苯二甲酸、4-磺基苯-2,7-二甲酸和它们的酯。离子型相容剂的优选范围为相应酸或二醇部分重量的 0.1-2.0%摩尔。

相容剂可作为第三组分存在于间隔粒料中并且可存在于任何间隔中。或者，离子型相容剂可聚合至聚酯树脂的分子链中。

本申请的发明者也已经发现用作为 PETG 得自 Eastman Chemical Company (USA)的环己烷二甲醇(CHDM)改性的 PET 也是相容剂(参见实施例 3)。也应该理解相容剂，尤其是基于聚酯的相容剂，不必放置在聚酰胺间隔中。

为了说明起见，具体地讲预计较小的区域含有主区的物料。例如，实施例系列 4 表明了聚酯皮和聚酰胺芯粒料的惊人结果，可保持最终产品的颜色并且在芯包含比例至少高达 1:1 的聚酰胺和聚酯两者时透明性得到改善。

也已经发现纯的聚酰胺芯在高的股制备速率下产生空隙。当 PET 放置于具有 MXD6 的芯中时得到伴随较低量空隙的高制备速率。因此，对于至少聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物皮和 MXD6 芯结构，芯应该包含聚对苯二甲酸乙二醇酯和/或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物以改善相容性和消除较高制备速率下的空隙。芯中聚酯的优选量为保持聚酯为连续相和聚酰胺为分散相要求的最小量。该优选量将根据聚酯和聚酰胺的 I.V.变化。存在每一种理由确信这些现象同样可适用于其它结构，包括以下讨论的聚酯/有机清除剂结构。

减少空隙的另一种方法是在挤塑后和造粒前传统调节股的水温和冷却时间。PET 皮和 MXD6 芯结构的空隙形成可通过增加冷却时间和升高冷却水温度以减慢冷却以致于皮和芯的差示冷却减至最小而得以减少。

用于本发明合适的热塑性聚合物包括任何热塑性均聚物或共聚物。这些的实例包括脂族、部分芳族和芳族聚酰胺、聚对苯二甲酸

乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯及其共聚物、聚对苯二甲酸丙二醇酯及其共聚物和聚萘二甲酸乙二醇酯及其共聚物、支化聚酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸、聚乙烯甲醚、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、聚(1-己烯)、聚(4-甲基-1-戊烯)、聚(1-丁烯)、聚(3-甲基-1-丁烯)、聚(3-苯基-1-丙烯)和聚(乙烯基环己烷)。氧惰性热塑性聚合物的一些实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物、聚对苯二甲酸丁二醇酯及其共聚物、聚对苯二甲酸丙二醇酯及其共聚物和聚萘二甲酸乙二醇酯及其共聚物、支化聚酯、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚丙烯酰胺、聚丙烯腈、聚醋酸乙烯酯、聚丙烯酸、聚乙烯甲醚、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-丙烯酸甲酯共聚物。

优选地，用于本发明的热塑性聚合物包括聚酯聚合物或共聚物例如聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯的可结晶共聚物。聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物可表示为共聚对苯二甲酸乙二醇酯。聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物是聚酯，其中基于酸单元总数至少 85%重复酸单元来源于对苯二甲酸或对苯二甲酸的二酯，基于二醇单元总数至少 85%重复二醇单元来源于乙二醇，其余的酸和/或二醇单元来源于至少一种其他不同的重复单元。第三种重复单元可例如间苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、环己烷二甲醇或 1,4-丁二醇。

为了说明起见，未改性的术语 PET 指聚对苯二甲酸乙二醇酯或共聚对苯二甲酸乙二醇酯。改性剂可结晶的指聚合物结晶至一定程度的能力，如通过差示扫描量热法(D.S.C.)测定。典型的结晶度水平为 5-高达 65%，取决于所采用的热处理类型和晶核生成技术。一般地当聚合物结晶度少于 5%时认为其为无定形。

存在两种类型晶体结构；一种是应变诱导的结晶度，其通过暴

露物料以促使在低于熔点的升高温度下使分子有序。该类型结晶度也称作取向并且发生在纤维被拉伸或瓶子被拉伸吹塑时。由于晶体的有序和取向,具有应变诱导的结晶度的材料通常是透明的。非应变诱导的结晶度发生在不存在应力下无定形材料加热时。材料将变为白色。该结晶度本质上是无规则的并且非常易碎。本发明的实施方案可对无定形粒料(具有少于5%结晶度)、应变诱导结晶粒料、非应变诱导结晶粒料和具有应变诱导和非应变诱导结晶度两者的粒料实施。具有两种类型结晶度的粒料来自挤塑方法期间使股取向,然后使切割粒料或股暴露于足以将粒料中一些剩余的无定形物料转化为非应变诱导结晶形态的热。

应该理解适用于本发明的热塑性聚合物可制备为薄膜、片材或注塑物品。

用于本发明的聚合物可通过本领域熟知的常规聚合方法制备。聚酯聚合物和共聚物可通过熔融相聚合制备,包括二醇与二羧酸或其相应二酯反应。也可使用由于采用多种二醇和二酸生成的各种共聚物。仅含有一种化学组成的重复单元的聚合物为均聚物。在相同的大分子中具有两种或更多种化学上不同的重复单元的聚合物称为共聚物。为了清楚起见,具有乙二醇、二乙二醇和环己烷二甲醇的对苯二甲酸酯、间苯二甲酸酯和萘二甲酸酯的聚合物含有六种不同的单体并认为是共聚物。重复单元的多样性取决于存在于起始聚合反应中不同类型的单体数目。在聚酯的情况下,共聚物包括使一种或更多种二醇与一种或更多种二酸反应并且有时也称作三元共聚物。另外,单体的不规则分布是不必要的。共聚物或三元共聚物也指具有嵌段或无规分布的不同单体的聚合物。

合适的二羧酸包括含有约6-约40个碳原子的那些二羧酸。具体的二羧酸包括但不限于对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、环己烷二甲酸、环己烷二乙酸、联苯-4,4'-二甲酸、1,3-亚苯基二氧二乙酸、1,2-亚苯基二氧二乙酸、1,4-亚苯基二氧二乙酸、琥珀酸、戊二

酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等。具体的酯包括但不限于邻苯二甲酸酯和萘二甲酸二酯。

也包括的是产生聚酯离子交联聚合物的单体例如金属磺酸盐。包括在这些中的是锂、硫和磷的磺化间苯二甲酸盐。

这些酸或酯可与具有约 2-约 10 个碳原子的脂族二醇、具有约 7-约 14 个碳原子的脂环族二醇、具有约 6-约 15 个碳原子的芳族二醇或具有 4-10 个碳原子的二醇醚反应。合适的二醇包括但不限于 1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、1,6-己二醇、1,4-环己烷二甲醇、二乙二醇、间苯二酚和氢醌。

多官能共聚单体也可一般地以约 0.1-约 3 %摩尔的量使用。合适的共聚单体包括但不限于偏苯三甲酸酐、三羟甲基丙烷(trimethylolpropane)、均苯四甲酸二酐(PMDA)和季戊四醇。也可使用聚酯形成多元酸或多元醇。

一种优选的聚酯是自对苯二甲酸或其酯与乙二醇的约 1:1 化学计量反应形成的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET 均聚物)。另一种优选的聚酯是自萘二甲酸或其酯与乙二醇的约 1:1-1:1.6 化学计量反应形成的聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN 均聚物)。仍然另一种优选的聚酯是聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)。PET 共聚物、PEN 共聚物和 PBT 共聚物也是优选的。有意义的具体共聚物和三元共聚物为 PET 与间苯二甲酸或其二酯、2,6-萘二甲酸或其二酯和/或环己烷二甲醇的组合。

羧酸或酯与二醇的酯化或缩聚反应一般地在催化剂存在下发生。合适的催化剂包括但不限于氧化锑、三乙酸锑、亚乙基羧乙酸锑(antimony ethylene glycolate)、有机-镁、氧化锡、醇钛、二月桂酸二丁基锡和氧化镉。这些催化剂可与锌、锰或镁乙酸盐或苯甲酸盐联合使用。含有锑的催化剂为优选。由于该粒料在食品包装中的客观需要,其它合适的聚酯列举于 USA 21 CFR 177.1000-177.2910(1997 年 4 月修订版)。

另一种优选的聚酯是聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)。它可通过例

如 1,3-丙二醇与至少一种芳族二酸或其烷基酯反应制备。优选的二酸和烷基酯包括对苯二甲酸(TPA)或对苯二甲酸二甲酯(DMT)。因此, PTT 优选地包含至少约 80 %摩尔的 TPA 或 DMT。可在这样的聚酯中共聚合的其它二醇包括例如乙二醇、二乙二醇、1,4-环己烷二甲醇和 1,4-丁二醇。可同时使用制备共聚物的芳族和脂族酸包括例如间苯二甲酸和癸二酸。

用于制备 PTT 的优选催化剂包括钛和锆化合物。合适的催化钛化合物包括但不限于钛烷基化物和它们的衍生物、钛络合盐、钛与羟基羧酸的络合物、二氧化钛-二氧化硅共沉淀物和水合含碱二氧化钛。具体实例包括四-(2-乙基己基)-钛酸酯、四硬脂基钛酸酯、二异丙氧基-双(乙酰基丙酮酸基(acetonato))-钛、二-正丁氧基-双(三乙醇氨基(aminato))-钛、三丁基单乙酰基钛酸酯、三异丙基单乙酰基钛酸酯、四苯甲酸钛酸酯、碱金属钛草酸盐和丙二酸盐、六氟钛酸钾和钛与酒石酸、枸橼酸或乳酸的络合物。优选的催化钛化合物为钛四丁基化物和钛四异丙基化物。也可使用相应的锆化合物。

本发明的优选聚合物也可包含小量的含磷化合物例如磷酸盐和催化剂例如钴化合物, 其趋于给予蓝色。可包含的其它试剂为红外吸收剂例如炭黑、石墨和各种铁化合物。

以上描述的熔融相聚合可随后进行结晶步骤, 然后进行固相聚合(SSP)步骤以增加分子量, 如通过特性粘度测量的那样来满足制备瓶子的要求。结晶和聚合可在间歇式系统中以转鼓式干燥器反应进行。或者, 结晶和聚合可以连续的固相过程实现, 聚合物在每一个容器中预定热处理后从一个容器流至另一个容器。

用于 PET 的结晶条件优选地包括约 100°C-约 150°C 的温度。用于结晶 PET 的典型热加工操作使粒料中的 PET 结晶度增加至少 5%。在本发明的实施方案中, 任何一种组分例如 PET 或聚酰胺的结晶度可增加 5%, 或者两种组分联合的结晶度可增加 5%。应该指出百分比结晶度增加既不是组分的加权平均数也不是相对于结晶度先前量

的百分数或数值。百分比结晶度增加或者结晶度增加是结晶度的绝对增加。当 PET 与聚酰胺的结晶度联合时, 结晶度增加是 PET 的结晶度绝对增加加上聚酰胺的结晶度绝对增加。例如, 短语“结晶度增加至少 5%”意指至少 5%的组分已经从无定形变为结晶。它不意指具有 20%结晶度的粒料经历 5%结晶度增加具有 21%结晶度。它意指粒料具有 25%结晶度。在许多情况中结晶度增加将为至少 10%增加, 在一些情况中甚至高达 15-20%。

固相聚合条件优选地包括约 200°C-约 235°C 的温度, 更优选约 215°C-约 235°C。固相聚合可实施足以升高分子量至要求水平的水平, 其取决于应用和起始特性粘度。对于一般的瓶应用, 优选的分子量相当于约 0.68-约 0.88 分升/克的特性粘度, 如通过在方法部分中描述的方法测定的那样。达到该分子量要求的时间可为约 8-约 45 小时。常见的 I.V.增加为至少 0.1 dl/g, 更常见 0.2-0.4 dl/g 增加。

在本发明一个实施方案中, 本发明的热塑性聚合物基体可包括再生聚酯或取自再生聚酯的物料例如聚酯单体、催化剂和低聚体。已经发现并在实施例 4B 和 4C 中显示当在树脂粒料中的总 MXD6 含量高达 5%时当置于芯-皮结构的芯中时具有至少 75%均匀分散的 MXD6 的 PET 可成功地固相聚合。该重要发现意指来自包含含有分散的聚酰胺例如 MXD6 的 PET 的用过的容器的再生聚酯可结晶、固相聚合和干燥而没有通常伴随使用含有分散的聚酰胺例如 MXD6 尼龙的再生聚酯的颜色增加。再生方法仅需要将含有 MXD6 尼龙的再生 PET 置于芯中, 将不含有 MXD6 的再生 PET 或未用过的 PET 置于皮中。在一般的再生方法中, 芯中的 PET 包含至多 10%, 更可能远少于 5%重量的 MXD6。

该实施方案的其它组分为在热加工期间产生与其它组分反应或与在热加工期间自其它组分产生的副产物反应的副产物的化合物。应该指出两种组分可与另外组分的副产物反应。

如果聚酯是用于第一种组分的优选物料, 那么聚酰胺是第二种

组分的优选物料。适合于本发明的聚酰胺可描述为包含重复单元氨基己酸或 A-D, 其中 A 为包括己二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、间苯二酚(rescorcinol)二甲酸或萘二甲酸或其混合物的二羧酸残基, D 为包括间苯二甲胺、对苯二甲胺、1,6-己二胺、乙二胺或 1,4-环己烷二甲胺或其混合物的二胺残基。这些聚酰胺数均分子量可为 2000-60000, 如通过端基滴定测量的那样。这些聚酰胺也可描述为氨基己酸与本身的反应产物和/或包括己二酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,4-环己烷二甲酸、间苯二酚(rescorcinol)二甲酸或萘二甲酸或其混合物的二羧酸残基与包括间苯二甲胺、对苯二甲胺、1,6-己二胺、乙二胺或 1,4-环己烷二甲胺或其混合物的二胺残基的反应产物。

本领域技术人员将认识到许多组合为已知市售可得到的聚酰胺。癸二酸残基与 1,6-己二胺的反应产物为尼龙 610, 己二酸残基与 1,6-己二胺的反应产物为尼龙 66。尼龙 612 为得益于本发明的另一种尼龙。尼龙 6 为特殊类型的聚酰胺, 其通过打开己内酰胺, 然后聚合具有式 $H_2N-(CH_2)_5-COOH$ 的生成的氨基己酸制备。优选的聚酰胺为己二酸残基与间苯二甲胺的反应产物, 称作聚己二酰间苯二甲胺。该产物市售称作 MXD6 或尼龙 MXD6 并且可购自 Mitsubishi Gas Chemical Company, Japan。

另外, 聚酰胺可用产生聚酰胺离子交联共聚物的单体例如金属磺酸盐改性。包括在这些中的是锂、硫和磷的磺化间苯二甲酸盐。这些可例如作为二羧酸、预反应的二酯或二胺引入。美国专利 3328484(其讲授在此通过引用结合到本文中)描述了这样的改性共聚酰胺。

本发明超过预混的优越性在实施例 2A、1B 和 2B 中显示。在实施例 2A 中, 制备聚酯皮和聚酰胺(MXD6)芯的粒料并保持在 $140^\circ C$ 和 <1.33 毫巴下 5 小时以使物料结晶。结晶后, 粒料暴露于 <1.33 毫巴 ($<1mm$ Hg) 真空和 $230^\circ C$ 下约 13 小时以增加分子量。然后粒料在

空气中于 160℃ 下干燥 6 小时并注塑为预成型件。

PET/MXD6 的均匀分散混合的对照物(实施例 2B)保持在 <1.33 毫巴(<1mm Hg)和 140℃ 下 5 小时以使物料结晶,然后在空气中于 160℃ 下干燥 6 小时并注塑为预成型件。

通过在 160℃ 的干燥空气存在下干燥 PET 和 MXD6 的分开粒料 6 小时并注塑为预成型件制备物理共混对照物(实施例 1B)。

自均匀分散的对照物制备的预成型件颜色为 $b^*=23.1$, 物理共混对照物的颜色为 $b^*=-5.8$ 。通过比较,本发明实施方案为 $b^*=-4.7$ 。

这些试验不仅证实间隔粒料结构的用途,而且它们也公开了同时热处理两种物料的方法。该热处理包括但不限于结晶、干燥、固相聚合或这些的任何联合。尽管这些试验在旋转真空掺混机上进行,它们在空气或惰性气体例如氮气存在下易于在工业规模振动流化床结晶器上进行并在惰性气体例如氮气存在下连续固相聚合器上进行。

本发明的第二个益处是包含至少一种氧惰性聚合物例如聚酯、至少一种氧敏感性组分和至少一种反应促进剂的粒料,所述反应促进剂与氧敏感性组分接触时引发或催化氧敏感性组分与氧的反应并因此使氧敏感性组分变为氧反应性组分。

对于本说明书的目的,与氧反应的组分称作氧反应性组分或氧清除剂。组分与氧的反应通常被也存在于包装壁中的另外组分促进。当存在促进剂时变为对氧反应性的组分称作氧敏感性组分。促进剂通常引发和经常催化氧敏感性组分与氧的反应。在氧敏感性组分暴露于促进剂并变为对氧反应性后,氧敏感性组分变为氧反应性组分。氧敏感性/反应性组分可为有机物、无机物或以还原价态存在的金属。

相反,短语氧惰性组分指与使氧敏感性组分变为氧反应性组分的水平的促进剂接触时不变为与氧反应性的组分。这可通过使氧敏感性组分与促进剂化合并测量氧消耗易于测定。然后所提出的氧惰性组分仅与促进剂化合并测量氧反应性。已经观察到大多数有机化

合物对氧呈现一些非常小的固有量的反应性。因此作为本说明书上下文的氧惰性组分，含有促进剂的组分比不含有促进剂的组分在氧消耗中显示少于 10% 增加，优选不增加。稍微更高的增加可能由于微量的催化剂、杂质或者甚至是促进剂自身可与氧小程度反应引起。

在该实施方案中，聚合物、氧敏感性组分和促进剂不均匀放置在粒料的分区或间隔中以致于存在的与氧敏感性组分直接接触的促进剂的量不足以实质引发或催化与氧的反应，但是当在最终熔融挤塑步骤期间混合时组分被均匀化，存在多于足够量的促进剂引发或催化与氧的反应。

关键因素是促进剂和氧敏感性组分明显不均匀放置在粒料中，与均匀分散或溶解于彼此中相反。在一个实施方案中，氧敏感性组分放置在芯或皮间隔中，当粒料在最终熔混步骤加工时，促进剂以足以引发和/或催化氧敏感性组分与氧反应的量分配到氧惰性组分中。由于该结构，氧敏感性组分基本上保持与氧未反应直到它在最终熔混期间与促进剂结合。本发明粒料现在可储存于含有氧的环境例如空气中并在氧存在下受到热处理，因为氧敏感性化合物呈现很少或没有与氧的反应性直到最终熔混。

氧反应性化合物可为许多化合物中的一种。该具体实施方案的氧反应性化合物为需要反应促进剂以引发或催化与氧反应的氧敏感性组分。Active Food Packaging(活性食品包装), M.L. Rooney 编辑, 1995, 第 74-110 页, 其讲授在此通过引用结合到本文中, 描述了各种类型的可氧化有机氧敏感性化合物。氧敏感性化合物通常为烯属不饱和有机化合物并且具有至少一个在氧存在下裂解的烯丙型氢和作为引发剂或催化剂的促进剂。在上下文中, 催化剂可为引发剂但是引发剂不总是催化剂。通常, 在引发剂或催化剂不存在下与氧的反应非常慢或者不存在。引发剂为启动化合物与氧的快速反应的任何物质。催化剂可启动反应和增加反应速率但是不参与反应。

也应该指出聚酰胺如同聚烯烃, 在过渡金属催化剂存在下变为

与氧反应性并且因此也为氧敏感性组分。因此，聚酰胺也是用于本发明第二个目的的优选氧敏感性组分之一。具体地讲，在先前实施方案中描述的聚酰胺为合适的氧敏感性组分。在那些聚酰胺中，己二酰间苯二甲胺部分为优选。聚丁二烯、聚丁二烯低聚体和茛烯为被过渡金属催化剂促进(引发和/或催化)的氧敏感性物料的其他实例。

可氧化有机化合物的其他实例列于美国专利 6406766 中，其讲授在此通过引用结合到本文中。具体实例包括聚丁二烯、未氢化聚丁二烯低聚体、聚环氧丙烷低聚体和甲基侧基芳族化合物。多种形式的聚丁二烯是可行的，包括具有高-顺式、高-乙烯基和间同立构显微结构的那些聚丁二烯。

除了与主要组分物理共混外，氧敏感性部分可在一个或多个区域化学官能化并与同主要组分相容的物料反应。这样的官能化可在部分放置至少一个羧基、羟基或胺基。优选地在部分的每一个末端存在两个官能团。与聚酯相容的材料类型为选自如在 USA 21 CFR 177.1590 中详述的聚酯的主要缩聚物区段与具有小量选自官能化聚丁二烯、未氢化聚丁二烯低聚体、聚环氧丙烷低聚体和甲基侧基芳族化合物的氧敏感性部分区段的聚酰胺的反应产物。USA 21 CFR 177.1590 描述了作为通过酯交换反应产生的聚酯弹性体的缩聚物，当使一种或更多种以下苯二甲酸酯(对苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二甲酯和间苯二甲酸二甲酯)与 α -氢 ω -羟基聚四氢呋喃和/或 1,4-丁二醇反应以致于成品弹性体具有 20000-30000 的数均分子量时。这些缩聚物也可描述为包含一种或更多种选自对苯二甲酸酯、邻苯二甲酸酯和间苯二甲酸酯的苯二甲酸酯的缩聚物，其中所述缩聚物进一步包含一种或更多种选自 α -氢 ω -羟基聚四氢呋喃和 1,4-丁二醇的二醇，缩聚物具有 20000-30000 的数均分子量。 α -氢 ω -羟基聚四氢呋喃为 1,4-丁二醇的聚合物形式。单-乙二醇(乙二醇)及其聚合物(也称作聚乙二醇)也是合适的。

通常，当氧清除物料与主要组分本身反应时得到最好的相容性。

美国专利 6406766 描述了这如何能够实现。因为美国专利 6406766 讲授了官能化聚丁二烯反应至聚酯区段，其发明者把官能化聚丁二烯看作是聚酯区段的单体。为了本公开的目的，术语官能化聚丁二烯相当于在美国专利 6406766 中出现的术语聚丁二烯单体。优选地官能化氧清除剂与同主要组分相同类型的物料反应。换句话说，当官能化氧清除剂与聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物反应时得到与聚对苯二甲酸乙二醇酯的最好相容性。

促进剂为引发剂或催化剂并且为起动或加速氧敏感性组分与氧反应的任何化合物。促进剂通常为过渡金属，最优选钴盐例如新癸酸钴并且不被氧敏感性物料与氧的反应消耗。另外，氧敏感性组分足够地与氧不反应除非促进剂以足够的量存在。促进剂也可要求粒料外部的作用例如辐射能(光、UV 光、微波)或者与另一种物质例如水接触以引发与氧的反应或者释放引发剂。

促进剂的量通常基于需要的氧消耗量、氧敏感性组分的类型和促进剂的类型用实验方法确定。在通常意义上，促进剂的量在相对于氧敏感性组分的 30-1000 ppm 金属离子变化。更优选地，值为 50-500 ppm，最要求范围为氧敏感性组分重量的 100-300 ppm 金属离子。

氧敏感性组分对氧惰性组分的量取决于氧敏感性组分一旦变为氧反应性的，氧敏感性组分与氧反应的有效性。有效的氧消耗出现在氧敏感性组分和/或氧反应性组分以 1-12 %重量存在时。更优选地，氧敏感性/氧反应性组分应以树脂粒料的 2-8 %重量水平存在。大多数工业应用将在 4-6 %重量水平发现具有用途。

优选的实施方案是将未促进的氧敏感性组分，优选聚酰胺例如 MXD6，未氢化聚丁二烯低聚体或反应至聚酯主链的未氢化聚丁二烯低聚体放置到粒料的芯中并把钴促进剂和聚酯放置到皮或外部结构层中。在该结构中，钴促进剂保留在聚酯(氧惰性的)相中直到最终熔混步骤，此时氧敏感性组分分散在整个聚酯中并与钴盐紧密接触从而引发和催化氧与氧敏感性组分的反应。此时，氧敏感性组分变为

氧反应性组分。

本领域技术人员将认识到促进剂的量可通过测定可加入到氧敏感性组分中然而不显著促进与氧反应的促进剂的最高含量和测定在完全分散状态下需要促进反应的促进剂总量并在聚酯皮中放置至少剩余量的促进剂而减至最低限度。

第三个实施方案是将已经被引发/催化的或者将氧反应性组分放置到芯中，并把高度防渗透组分放置在氧反应性组分与粒料的外侧之间例如皮中。优选的实施方案为皮围绕氧反应性物料并减少到达氧反应性组分的氧量从而保持储存期间氧反应性能力。而且，含有钴盐的 MXD6、含有钴盐的聚丁二烯和反应至结合钴盐的聚酯的未氢化聚丁二烯为用于芯的优选物料。这些组分被聚对苯二甲酸乙二醇酯或其可结晶共聚物的皮围绕。聚酯随后结晶实质上消除了氧向芯中氧反应性组分的渗透。

也值得指出官能化(未氢化)氧反应性组分可以两种形式存在。首先，它可以作为还没有反应至聚合物主链的官能化物料存在。反应至另一个间隔中组分的主链将出现在最终熔混期间。类似的反应在美国专利 5747548 中得到描述。然而，美国专利 5747548 限于其中组分不同并且在最终熔混期间变为彼此化学上相互反应性的那些结构。美国专利 5747548 不考虑与外部化合物例如氧反应的系统或仅在挤出机中反应的那些系统。

为了清楚起见，本发明适用于除了与副产物和/或氧反应以外也可具有相互作用/相互反应性组分的粒料。氧敏感性或氧反应性组分可或不可为那些相互作用/相互反应性组分中的一种。本实施方案的关键因素是存在与粒料外部化合物例如氧反应的促进剂，保持促进剂与氧敏感性化合物分离或者氧反应性组分与氧隔开以致于实施方案在室温(23℃ +/-5℃)下减少粒料的氧反应速率超过对照物粒料 20%。

本发明分区粒料结构的氧反应性缺乏在实施例系列 5 中显示。

含有 PET、氧敏感性组分(MXD6)和氧反应促进剂(新癸酸钴)的分区结构(5C)的氧反应性与仅含有 PET 和氧反应性组分的对照物(5A)相似。第一天后所反应的氧量实际上与经过 7 天时间显示不增加消耗的间隔结构相同。确信对照物第 7 天的低结果是由于样品没有放置在小瓶中直到制备后一些时间。在该时间期间小量的固有氧反应性已经出现。

通过比较,比较实施例(5B)在 7 天时间内与氧反应或消耗几乎两倍量的氧。保留氧清除能力在实施例 5D 得到证实,其为再制粒以混合所有组分的 5C 分区结构。照这样,组分被分开直到它们在最后可能的时刻易于结合并且氧敏感性物料转化为氧反应性物料。

本发明另一个实施方案是在分区之一放置乙醛清除剂或乙醛反应催化剂。聚酰胺为与乙醛反应的一种类型化合物并先前已讨论。氧化锆颗粒已知同样减少乙醛。因为氧化锆是颗粒,高含量的化合物将在成品引起雾度。在分区浓缩二氧化锆的优点是它保持相对未被使用直到固相聚合后,此时乙醛已经从熔融聚合步骤的一般水平显著减少。通过在固相聚合前将氧化锆加入到芯-皮结构的芯中,将需要更少的氧化锆,因为大量的乙醛在固相聚合期间除去。

试验方法

测定被本发明粒料反应的氧量并且与具有相同量组分的相似大小的对照物粒料比较。在对照物的情况中,组分均匀分散到整个粒料中。或者,促进剂分散到氧敏感性组分中,其然后接着分散到氧惰性物料中。

氧反应性可通过将对照物粒料放置到密闭容器中并把相同数目的类似大小和重量的间隔粒料放置到相同大小的密闭容器中测定。容器保持在相同温度下并且每一个容器的氧消耗在某一个时间点优选 7 天测量。例如,人们可将相同量相同大小的粒料放置到两个气相色谱仪小瓶中并密闭。小瓶 A 含有均匀的分散物。小瓶 B 含有实

施方案。小瓶保持在相同环境(温度, 优选 $23\pm 5^{\circ}\text{C}$)下 7 天。实际温度水平不象保持两个小瓶在 7 天内暴露于相同的温度分布那样必要。7 天后, 每一个小瓶分析其氧含量。氧含量自氧大气含量的减少是被清除或反应的氧量。粒料重量的变化说明将消耗的氧量除以小瓶中的物料量并将值表示为每克聚合物清除(反应)的氧立方厘米。如果粒料为相同大小, 使用相同数目的粒料, 该标准化调节不必要。通过将粒料放置到金属箔袋中并分析金属箔袋中气体的氧减少可进行相同试验。成功结构在 7 天时间内比对照物少消耗至少 20%氧。

特性粘度

中间分子量和低结晶聚对苯二甲酸乙二醇酯和可溶于 60/40 苯酚/四氯乙烷的相关聚合物的特性粘度通过使 0.1 克聚合物或磨碎的粒料溶于 25 ml 60/40 苯酚/四氯乙烷溶液并采用 Ubbelohde 1B 粘度计测定溶液在 $30^{\circ}\text{C}\pm 0.05$ 下相对于溶剂在相同温度下的粘度测定。特性粘度基于相对粘度采用 Billmeyer 公式计算。

高分子量或高结晶聚对苯二甲酸乙二醇酯和不可溶于苯酚/四氯乙烷的相关聚合物的特性粘度通过使 0.1 克聚合物或磨碎的粒料溶于 25 ml 50/50 三氟乙酸/二氯甲烷并采用 Type OC Ubbelohde 粘度计测定溶液在 $30^{\circ}\text{C}\pm 0.05$ 下相对于溶剂在相同温度下的粘度测定。特性粘度采用 Billmeyer 公式计算并采用线性回归转化得到与采用 60/40 苯酚/四氯乙烷溶剂得到的一致结果。线性回归为 $\text{IV}_{60/40 \text{ 苯酚/四氯乙烷}} = 0.8229 \times \text{IV}_{50/50 \text{ 三氟乙酸/二氯甲烷}} + 0.0124$ 。

结晶度测定

结晶度测定可通过任何常见技术进行。然而, 对于用任何方法含有多种化合物的粒料, 所测量的密度或所要求的热量(DSC 技术)通过粒料中化合物量的加权平均数调整。

组分分离和粒料中组分量的测定

粒料中每一种组分的量可通过多种不同的技术测定。例如，人们可知道在制备粒料时加入多少化合物，人们可物理分离组分，或者人们可通过使组分彼此溶解掉，除去溶剂并称重分离组分。在聚酰胺-PET 的情况下，甲酸可用于使聚酰胺自芯溶出来，剩下 PET 皮。PET 的量可直接称重并通过差额确定聚酰胺量。如果聚酰胺芯含有不溶于甲酸的其它化合物，溶液可过滤并通过加入水自甲酸中沉淀聚酰胺。然后样品干燥并通过直接称重确定聚酰胺的量。在任何情况下，小量的添加剂或其它非聚酰胺、非-PET 物料将不影响结晶度的绝对值至任何大的程度。

一旦自粒料分离，可测定组分的独立结晶度或特性粘度。

实验结果

在所有实验工作中，聚酯和聚酰胺预干燥并且粒料大小为 2 克/100 粒。优选的粒料大小为小于 1.5 克/100 粒，更优选小于 1.8 克/100 粒。

实施例系列 1: 空气中结晶和干燥

1A-间隔粒料

间隔粒料自皮中 95%重量 0.84 I.V.聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物(得自 M&G Polymers USA 的 CLEARUF® MAX)和芯中 5%重量 MXD6 尼龙(得自 Mitsubishi Gas Chemical, Japan 的 Grade 6007, 1.181 I.V.)制备。粒料在 140°C 和 <1.33 毫巴下用旋转容器热处理 5 小时以使物料结晶(非应变诱导结晶度)，在 160°C 下于空气中干燥 6 小时并注塑为 52 克预成型件。预成型件的亨特色度为 $L^*=52.1$ ， $a^*=-0.95$ 和 $b^*=-4.91$ 。

比较实施例 1B、1C、1D

1B-聚酯和聚酰胺在相同容器中干燥

通过取实施例 1A 聚酯的 0.52 I.V.无定形进料树脂并在 140°C 和

<1.33 毫巴下用旋转容器热处理 5 小时以使物料结晶制备聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物。结晶后，粒料用相同的旋转容器在 230℃ 下暴露于 <1.33 毫巴约 13 小时形成 I.V. 为 0.84 dl/g。95% 重量的聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物粒料和 5% 重量实施例 1A 的聚酰胺同时放置在相同的大气干燥器中于 160℃ 下干燥 6 小时并注塑为预成型件。预成型件的颜色为 $L^*=53.3$, $a^*=-0.36$ 和 $b^*=-5.82$ 。

1C-在单独容器中干燥

实施例 1A 的聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物粒料和实施例 1A 的聚酰胺粒料在单独的容器中干燥。聚酯在大气中于 154.4℃ 下干燥过夜。聚酰胺在真空烘箱中于 107.2℃ 下干燥过夜。所干燥的粒料在与实施例 1A 相同的条件下用相同的注塑机以 94.5% 重量聚酯和 5.5% 重量 MXD6 的比例最终熔混并模塑为预成型件。三个预成型件的平均颜色为 $L^*=50.12$, $a^*=0.10$ 和 $b^*=-7.47$ 。

1D-结晶并干燥均匀分散物

实施例 1A 的聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物(PET)干燥粒料和实施例 1A 的 MXD6 尼龙干燥粒料以 94.5% 重量和 5.5% 重量的比例均匀熔混(混合)，挤塑并切割为粒料。熔混的 PET 和 MXD6 粒料通过在 <1.33 毫巴和 140℃ 下用旋转容器保持粒料 6 小时结晶，在 160℃ 下于空气中干燥 6 小时，然后注塑至与实施例 1A 相同的预成型件模具。在相同的预成型件上读取两个亨特色度读数。读数为 $L^*=47.75/46.7$, $a^*=-2.19/-2.17$ 和 $b^*=11.35/12.9$ 。

表 I-在结晶，然后在空气中干燥树脂后的预成型件颜色

热过程: 结晶, 然后在空气中干燥	L^*	a^*	b^*
间隔粒料	52.1	-0.95	-4.91
在相同的容器中干燥聚酯和聚酰胺	53.3	-0.36	-5.82
在单独容器中干燥	50.12	0.10	-7.47
结晶并干燥均匀分散物	47.75	-2.19	+11.35

实施例系列 2—结晶、固相聚合和空气干燥

2A-间隔粒料

间隔皮-芯粒料自皮中 95.1%重量实施例 1B 的聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物和芯中 4.9%重量实施例 1A 的聚酰胺制备。多组分粒料在 140°C 下于旋转容器中暴露于 <1.33 毫巴 5 小时以使物料结晶。结晶后，粒料暴露于 <1.33 毫巴和 230°C 约 13 小时以构成分子量。在固相聚合前粒料的特性粘度为 0.58，在固相聚合后为 0.85 dl/g。然后粒料在空气中于 160°C 下干燥 6 小时并挤塑为与实施例 1A 相同的预成型件。预成型件的亨特色度为 $L^*=48.2$ ， $a^*=-1.87$ 和 $b^*=-4.71$ 。

比较实施例

2B-熔融共混、均匀分散、结晶、固相聚合和空气干燥

聚酰胺在 PET 中均匀分散的粒料通过熔混 95%重量实施例 1B 的聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物和 5%重量实施例 1A 的聚酰胺制备。均匀共混的 PET 和聚酰胺粒料在 140°C 和 <1.33 毫巴下用旋转容器热处理 5 小时以使物料结晶。结晶后，粒料在相同的容器中暴露于 <1.33 毫巴和 230°C 约 13 小时以使特性粘度升至 0.84 dl/g。然后粒料在空气中于 160°C 下干燥 6 小时并在与实施例 1A 相同的预成型件模具中注塑。预成型件的亨特色度为 $L^*=42.93$ ， $a^*=-0.61$ 和 $b^*=+23.14$ 。

表 II-结晶，固相聚合，然后在空气中干燥粒料后预成型件颜色

结构: 结晶, 固相聚合, 然后在空气中干燥	L^*	a^*	b^*
间隔粒料	48.2	-1.87	-4.71
均匀分散物	42.93	-0.61	+23.14

系列 3 相容剂

通过将用环己烷二甲醇(CHDM)改性的聚酯(得自 Eastman Chemical Company, USA 的 PETG Grade 6763)放入到含有聚酰胺含有和不含有均苯四甲酸二酐(PMDA)的芯中，固态聚合粒料并在将粒料注塑为 27 克预成型件且吹制为 500 ml 瓶之前在空气中干燥粒料进行

这些试验。结果表明使用所产生的 CHDM 改性聚酯比间苯二甲酸改性 PET 具有更少的雾度并且使用如以下显示的 PMDA 减少雾度甚至更多。

系列 3A 1&2-含有和不含有均苯四甲酸酐(PMDA)的间苯二甲酸改性 PET

1. 在该两组实验中, 使用实施例 1B 的聚酯作为皮制备间隔粒料。芯为粒料的 15%重量并且含有 33.33%重量实施例 1A 的聚酰胺和 66.67%重量用 10%摩尔间苯二甲酸改性的 0.62 IV 聚酯。然后粒料真空下固相聚合为 0.76 IV, 然后空气干燥和注塑为 27 克预成型件并吹制为 500 ml 瓶。如通过侧壁测量的瓶的亨特雾度为 18%。

2. 第二组实验以与系列 3A 1 类似的方法进行。差别是芯含有 0.35%重量 PMDA。这些粒料固相聚合为 0.81 IV(I.D6-3B1-08), 然后空气干燥并注塑为 27 克预成型件且吹制为 500 ml 瓶。如通过侧壁测量的瓶的亨特雾度为 9.7%。

系列 3B 1&2-用环己烷二甲醇(CHDM)改性的 PET; 含有和不含有 PMDA

1. 在该两组实验中, 使用实施例 1B 的聚酯作为皮制备间隔粒料。芯为粒料的 15%重量并且含有 33.33%重量实施例 1A 的聚酰胺和 66.67%重量用环己烷二甲醇改性的 0.67 IV 聚酯(得自 Eastman Chemical Company, USA 的 PETG Grade 6763)。然后粒料真空下固相聚合为 0.66 IV, 然后空气干燥和注塑为 27 克预成型件并吹制为 500 ml 瓶。如通过侧壁测量的瓶的亨特雾度为 13.3%。

2. 第二组实验以与 3B2 类似的方法进行。差别是芯含有 0.35%重量 PMDA 并相应地调整聚酰胺和其它聚酯。这些粒料固相聚合为 0.79 I.V., 然后空气干燥并注塑为 27 克预成型件且吹制为 500 ml 瓶。如通过侧壁测量的瓶的亨特雾度为 10.7%。

实施例 4. 聚酯皮和聚酰胺与聚酯芯

在 4A 中, 通过将粒料的 95%重量实施例 1B 的聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物放置到皮和粒料的 5%重量 MXD6(得自 Mitsubishi Gas Chemical, Japan 的 Grade 6007)放置到芯可制备对照物间隔粒料。

在 4B 中, 将粒料的 90%重量共聚对苯二甲酸乙二醇酯放置到皮并且芯含有与粒料的 5%重量聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物共混的粒料的 5%重量 MXD6(得自 Mitsubishi Gas Chemical, Japan 的 Grade 6007)。芯中 PET 与芯中 MXD6 的比例为 1:1。

在 4C 中, 将粒料的 85%重量共聚对苯二甲酸乙二醇酯放置到皮并且芯含有与粒料的 10%重量聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物共混的粒料的 5%重量 MXD6(得自 Mitsubishi Gas Chemical, Japan 的 Grade 6007)。芯中 PET 与芯中 MXD6 的比例为 3:1。

4A、4B 和 4C 在 230°C 和 <1 mmHg 下用旋转真空掺混机热加工 12 小时。然后树脂在 300°F 下于空气中干燥约 17 小时并注塑为 27 克预成型件且吹制为 0.5 L 瓶。表 III 中的数据仅显示颜色轻微损害。

表 III-预成型件颜色测量

结构	预成型件 L*	预成型件 a*	预成型件 b*	0.5 L 瓶 b*
4A 95%皮: PET, 5% 芯: MXD6:PET 比例: 1:0	38.5	-0.9	-0.53	6.13
4B 90%皮: PET, 10%芯: MXD6:PET 比例: 1:1	39.1	-1.16	-1.16	13.5
4C 85%皮: PET, 15%芯: 5% MXD6:PET 比例: 1:3	43.9	-0.86	4.84	13.63

实施例 5. 间隔氧反应性组分

该组试验证实使氧促进剂远离氧敏感性组分的功能性。

在 5A(对照物样品), 通过将粒料的 95%重量实施例 1B 的共聚对苯二甲酸乙二醇酯(氧惰性组分)放置到皮和粒料的 5%重量 MXD6(得自 Mitsubishi Gas Chemical, Japan 的 Grade 6007)放置到芯制备间隔粒料。

在 5B, 比较实施例, 通过均匀分散粒料的约 95%重量聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物、粒料的约 5%重量 MXD6 (得自 Mitsubishi Gas Chemical, Japan 的 Grade 6007)和 125 份/百万份新癸酸钴(Shepherd Chemical, 20.5%)制备比较实施例粒料。具体重量为 5396 克聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物(氧惰性组分)、284 克 MXD6 (氧敏感性组分)和 0.71 克磨碎的新癸酸钴铈剂(促进剂)。

在 5C, 操作实施例, 通过将粒料的约 95%重量实施例 1B 的共聚对苯二甲酸乙二醇酯和粒料的 125 份/百万份重量磨碎的新癸酸钴铈剂放置到皮和粒料的约 5%重量 MXD6(得自 Mitsubishi Gas Chemical, Japan 的 Grade 6007)放置到芯制备间隔粒料。

在 5D, 确证实施例, 5C 的间隔粒料被再造粒以使芯与皮混合在一起。

所有的粒料制备为相同大小, 然后通过将约 4 克粒料放置到气相色谱小瓶, 密封小瓶并分析被清除的氧量分析在室温下的氧清除。每个小瓶仅分析一次。7 天清除结果显示在表 IV 中。

在低水平氧清除下试验高度易变。多种聚合物, 尤其是恰好在造粒后, 测量与氧的低反应性, 其不随时间增加。例如, 在 5A, 系统为非反应性的(无钴), 1 天样品显示 0.0104 cc 反应的氧, 而 7 天样品显示 0.0009 cc 反应的氧。本发明氧反应性的缺乏(5C)通过与对照物相似的第 1 天低反应性和从第 1 天至第 7 天不增加氧消耗得到证实。确证实施例显示在第 1 天具有相似的低反应性, 但是在 7 天后氧消耗显著增加, 表明物料一旦结合到均匀分散物中是反应性的。

表 IV-氧清除结构

结构		在 1 天每克粒 料反应的 cc O ₂	在 7 天每克粒 料反应的 cc O ₂
5A 对照物	皮: 95% PET 芯: 5% MXD6	0.0104	0.0009
5B 比较实施例	95% PET、5% MXD6、125 ppm 新 癸酸钴的均匀分散物		0.0210
5C 操作实施例	皮: 95% PET、125 ppm 新癸酸钴 芯: 5% MXD6	0.0113	0.0130
5D 确证实施例 - (5C 再造粒)	95% PET、5% MXD6、125 ppm 新 癸酸钴的再造粒 5C 均匀分散物	0.0114	0.0346

图 1

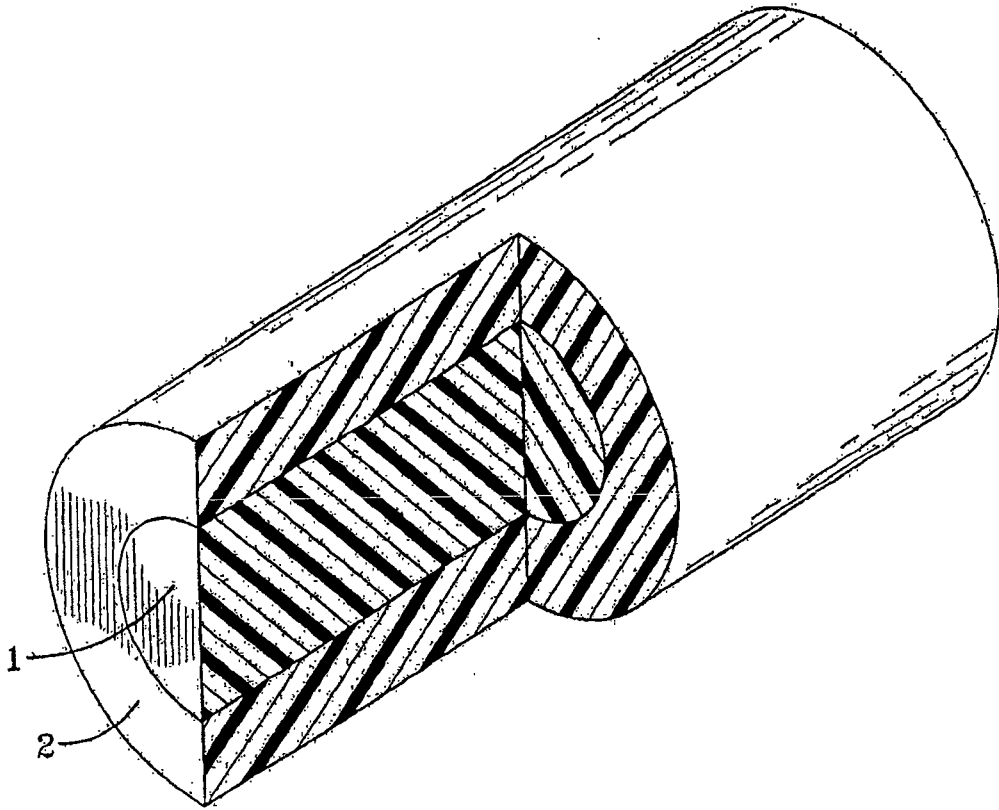


图 2

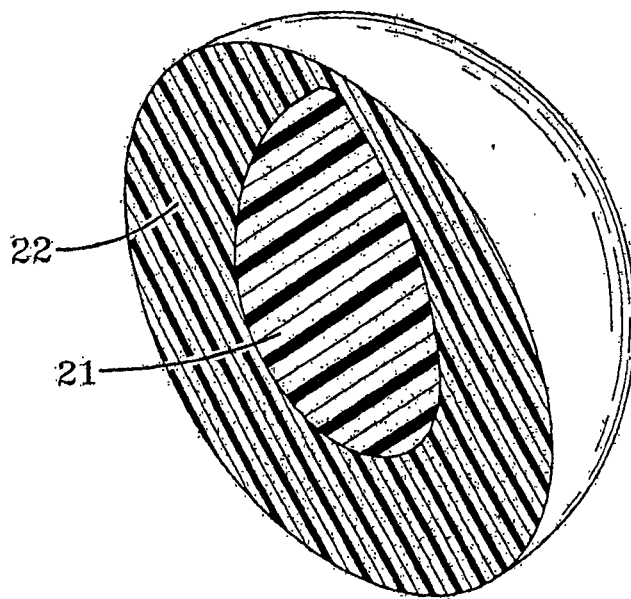


图 3

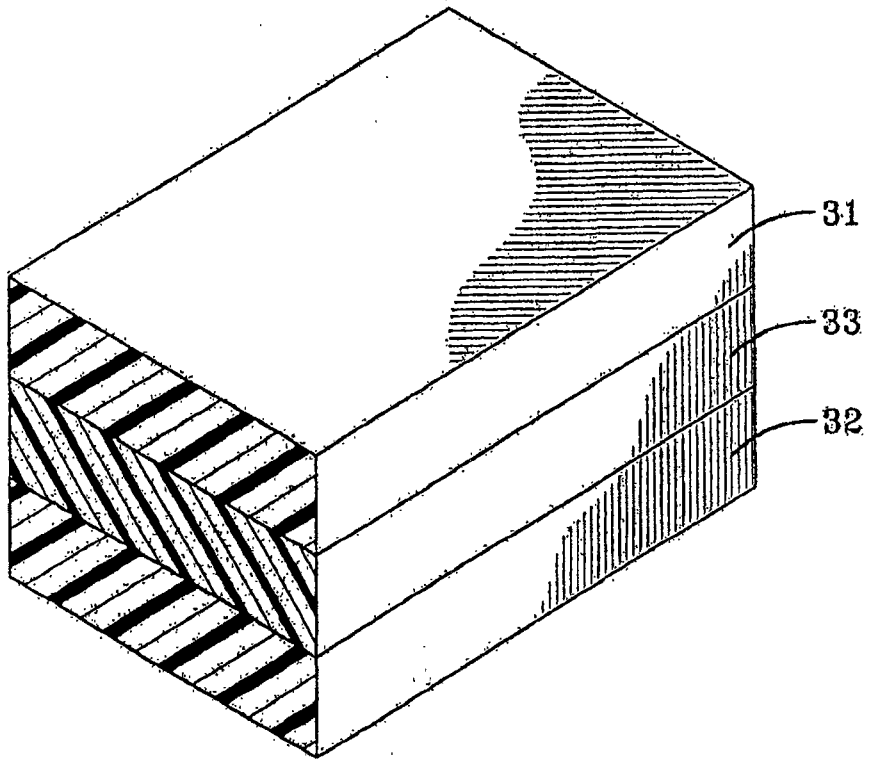


图 4

