



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103154078 B

(45)授权公告日 2018.06.19

(21)申请号 201180034694.5

(22)申请日 2011.06.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103154078 A

(43)申请公布日 2013.06.12

(30)优先权数据
2020/MUM/2010 2010.07.14 IN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.01.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IN2011/000425 2011.06.24

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/007958 EN 2012.01.19

(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港

(72)发明人 K·S·塔马吉 A·维吉拉
V·C·昂卡尔 A·L·索卡诺
R·范德米尔 S·施洛

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
代理人 刘金辉 林柏楠

(51)Int.Cl.
C08G 63/02(2006.01)
C08G 63/183(2006.01)

(56)对比文件
WO 2010034710 A1, 2010.04.01, 说明书第1
页第2段到第4页第3段, 第8页第1段, 第10页最后
1段到第11页第1段.
CN 101215371 A, 2008.07.09, 权利要求第
1-7项.

审查员 姜海燕

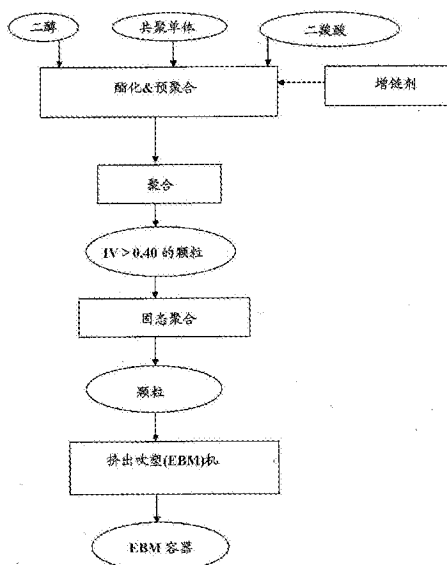
权利要求书1页 说明书25页 附图6页

(54)发明名称

聚酯树脂组合物及其制备方法

(57)摘要

本发明提供共聚酯树脂组合物和制备树脂组合物方法,其中所述树脂组合物适用于制备用于食品、非食品应用的具有良好颜色、透明度的容器和其他应用如型材挤出和制备要求高的熔体强度聚酯的吹塑膜的挤出吹塑。



1. 一种制备可挤出吹塑的共聚酯树脂组合物的方法;所述方法包括以下步骤:
 - (1) 在反应器中加入选自二醇-再循环PET对的形成聚酯的材料以及共聚单体和至少一种选自抗冲改性剂、抗氧化剂、催化剂和调色剂的添加剂而获得反应混合物;
 - (2) 使反应混合物进行选自酯化、酯交换反应和糖解的方法步骤而得到预聚物;
 - (3) 将增链剂以连续方式在可控投配率下在步骤(2)期间加入,并且使反应在240-260°C的温度下进行2.0-2.5小时;
 - (4) 使预聚物在281-288°C的温度和小于0.2mb的压力下缩聚而得到I.V为0.40-0.80的无定形碎片;
 - (5) 使无定形碎片在140°C的温度下结晶;和
 - (6) 在固态聚合物器中在190-225°C的温度下加工结晶碎片直至实现0.80-1.40的所需I.V而得到EBM等级共聚酯树脂组合物。
2. 根据权利要求1的制备共聚酯树脂组合物的方法,其中二醇为单甘醇。
3. 根据权利要求1的制备共聚酯树脂组合物的方法,其中共聚单体为至少一种选自间苯二甲酸、新戊二醇、己二酸、2,6-萘二羧酸酯(NDC)和2,6-萘二羧酸(NDA)的共聚单体。
4. 根据权利要求1的制备共聚酯树脂组合物的方法,其中‘二醇-再循环PET’对用作形成聚酯的材料,其中糖解步骤在190-260°C的温度和至多3.5巴的压力下进行。
5. 根据权利要求1的制备共聚酯树脂组合物的方法,其中增链剂以包含增链剂和选自粉状PET和粉状Co-PET的载体的预混物形式加入。
6. 根据权利要求1的制备共聚酯树脂组合物的方法,其中作为抗氧化剂的稳定剂为磷酸。
7. 根据权利要求1的制备共聚酯树脂组合物的方法,其中共聚酯树脂的等级通过改变反应混合物中加入的增链剂的比例而调节。
8. 根据权利要求1的制备共聚酯树脂组合物的方法,其中聚酯树脂的乙醛(AA)含量为小于1ppm。
9. 根据权利要求1的制备共聚酯树脂组合物的方法,其中方法步骤(6)在选自间歇反应器和连续反应器的反应器中进行。
10. 根据权利要求1的制备共聚酯树脂组合物的方法,其中增链剂的比例相对于反应混合物的质量为0.1-0.3重量%,并且所得EBM-等级共聚酯树脂组合物具有的特性粘度为0.80-1.40,不含凝胶且透明。
11. 一种具有由根据权利要求1的共聚酯树脂组合物形成的整个空心手柄的挤出吹塑成型制品,其中成型制品为至少一种选自型坯、容器和膜的制品,其体积为20ml-25升。

聚酯树脂组合物及其制备方法

发明领域

[0001] 本发明涉及共聚酯树脂组合物和制备树脂组合物的方法,其中所述树脂组合物适用于制备用于食品、非食品应用的具有良好颜色、透明度的容器和其他应用如型材挤出和制备要求高的熔体强度聚酯的吹塑膜的挤出吹塑。

背景技术

[0002] 挤出吹塑(EBM)为用于由塑料制备空心部件/瓶/容器的熟知的制备工艺。在EBM工艺中,将聚合物熔化并挤压成空心管(型坯),随后吹塑成各种尺寸和形状的容器。机器和设计技术以及加工已相当先进和成熟。

[0003] 当前用于EBM应用中的聚合物包括聚乙烯、聚丙烯、SBC和PETG。对于要在典型EBM应用中加工的聚合物,必须具有必要的熔体强度。此外,聚合物也必须具有良好的拉伸性,以制备任意设计的容器。对于在包装应用中的瓶/容器,颜色和透明度(透明性)也是重要的特性。

[0004] PET聚酯具有许多理想性能,是设计和开发各种包装材料所需的,所述包装材料也包括食品级和非食品级制品用瓶和容器。例如,PET聚酯重量较轻、不可断裂、透明、可再循环且也具有高的气体屏蔽性。此外,PET已在全世界广泛地被许多管理机构认可用于包装食品级制品。基于所有这些原因,对适用于EBM应用的PET聚酯存在巨大市场潜力。在包装应用中,颜色和透明度(即透明性)也为最重要的理想特性。

[0005] 然而,与上述其他聚合物不同,PET聚酯不能直接用于EBM应用,因为其低的熔体强度。需要高的熔体强度以得到需要的熔融聚物流如挤出工艺中的空心管,即型坯&随后吹塑该型坯,其中聚合物仍呈熔融状态。除了熔体强度外,良好拉伸性为用于制备任意设计的瓶或容器的聚合物的另一重要性能。当使PET聚酯进行挤出吹塑以制备瓶和容器时,具有严重的缺点。由于其熔体强度差,常规PET聚酯不适用于挤出吹塑。已通过改性PET聚酯而进行许多尝试以克服该缺点,以使其适用于EBM应用。瓶的颜色和透明度也为包装应用中重要的要求特性。以下专利/申请公开了几种制备声称PET适用于EBM应用的聚酯树脂组合物的方法。

[0006] 美国专利号4219527公开了一种吹塑改性聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物的方法。具体而言,美国专利号4219527没有提及使用增链剂改性PET聚合物。此外,也没有提及关于改性PET聚合物的透明度、颜色和乙醛含量。

[0007] 美国专利申请号20080093777公开了在EBM挤出工艺期间使用增链剂的可挤出PET共混物,所述工艺使用缓慢结晶的聚酯共聚物。由于在挤出机中停留时间非常短以确保均匀混合而没有聚合物降解,也不可能确保适当的均匀熔体质量。在每个EBM机上还需要共混装置。

[0008] 另一美国专利号5523135基于苯乙烯共聚物和不饱和酸缩水甘油酯和乙烯共聚单体的机械共混。这又为复杂的共混工艺,其不仅严重影响颜色和透明度,而且产生不均匀的聚合物质量和不均匀的熔体强度。此外,如US5523135教导的工艺需要额外装置。US5,523,

135公开了一种生产PET的方法,其中在共混或配混步骤中使用具有高分子量的预聚合PET。本领域熟练技术人员不会考虑到将增链剂加入含有邻苯二甲酸和乙二醇的反应混合物中,因为反应性羧酸基团的浓度高,本领域熟练技术人员预期到其与增链剂立即反应。因此,US5,523,135的教导仅限于通过在熔体共混或配混阶段使用增链剂而生产PET。没有教导增链剂在PET聚合之前反应为生产适用于EBM工艺的PET的合适方式。

[0009] 美国专利号5523382公开了一种生产聚酯的方法,所述聚酯适合挤出吹塑成具有改进的流变学质量的制品,所述方法使用1,4-环己烷二甲醇改变聚酯性能。

[0010] 美国专利6984694描述了使用增链剂改善新鲜、再循环和再加工缩聚物的性能。工艺主要描述了通过配混而使用增链剂与各种聚合物。

[0011] 上文所公开的现有技术专利通过与聚合物配混而利用增链剂。当制备EBM等级聚酯时,通过配混掺入添加剂的常规方法存在几个缺点。例如,通过配混在聚合物中掺入增链剂通常导致聚合物熔体中凝胶颗粒的形成提高。此外,聚合物的颜色和透明度变差,并且还进一步地,聚合物的冲击强度和热稳定性也严重受影响。需要额外的工艺步骤和额外的装置通过聚合物的反应性挤出而进行增链。在许多情况下,小部分增链剂足以提高熔体强度,然而,直接投配少量反应性添加剂体系在实践中极难做到并且增链剂母料需要在用于反应性挤出之前生产。本发明克服了所有该额外成本和工艺步骤。

[0012] 因此,对具有高熔体强度的不含凝胶的PET聚酯组合物存在需求,所述组合物具有高的透明度、较好的颜色和光泽、改进的压延性能和必要的冲击强度。同时还理想的是该共聚酯也应为可再循环的并且可通过现有EBM机直接使用,而无需任何额外工艺如共混/配混。

[0013] 发明目的

[0014] 本发明目的在于提供一种具有高熔体强度的适用于挤出吹塑的共聚酯树脂。

[0015] 本发明另一目的在于提供一种不含凝胶的可挤出吹塑的聚酯。

[0016] 本发明另一目的在于提供一种具有良好透明度,即低浊度、高光泽度、不含任何黄色着色的良好颜色和改善拉伸性的可挤出吹塑的聚酯。

[0017] 本发明另一目的在于提供一种具有低乙醛含量的可挤出吹塑的聚酯。

[0018] 本发明另一目的在于提供一种由可挤出吹塑的聚酯形成的成型制品。

[0019] 本发明另一目的在于提供一种制备可挤出吹塑的聚酯的方法。

[0020] 本发明另一目的在于提供一种制备可挤出吹塑的聚酯的方法,其使用再循环PET原料。

[0021] 本发明另一目的在于提供一种可挤出吹塑的聚酯,其使用生物基乙二醇。

[0022] 本发明另一目的在于提供一种制备聚酯的方法,所述聚酯可直接用于应用如挤出吹塑而无需与任何添加剂的任何额外共混/配混工艺。

[0023] 本发明另一目的在于提供一种可挤出吹塑的聚酯,其用于食品和非食品应用中。

[0024] 发明概述

[0025] 在本发明的一个方面中,提供一种制备可挤出吹塑的共聚酯树脂组合物的方法;所述方法包括以下步骤:

[0026] a. 在反应器中加入至少一对选自‘二醇-二羧酸’对、‘二醇-二羧酸酯’对和二醇-再循环PET对的形成聚酯的材料以及共聚单体和任选至少一种选自抗冲改性剂、抗氧化剂、

催化剂、乙醛抑制剂和调色剂的添加剂而获得反应混合物；

[0027] b. 使反应混合物进行选自酯化、酯交换反应和糖解的方法步骤而得到预聚物；

[0028] c. 当反应混合物的特性粘度为 <0.20 ，优选 <0.10 时，将增链剂以至少一部分或以连续方式在可控投配率下以约 0.05 –约 2.0 重量%，优选约 0.05 –约 0.8 重量%，更优选 0.05 – 0.40 重量%的比例加入步骤(b)期间的反应混合物中；

[0029] d. 使预聚物在约 270 –约 305°C 的温度和小于 10mb ，优选小于 2mb ，更优选小于 1mb 的压力下缩聚而得到I.V为 0.40 – 0.80 的无定形碎片；

[0030] e. 使无定形碎片在约 110 – 170°C 的温度下结晶而得到结晶度为大于 30% 的碎片；和

[0031] f. 在固态聚合器中在约 190 –约 225°C 的温度下加工结晶碎片直至实现约 0.70 –约 2.0 ，优选约 0.90 –约 1.50 ，更优选约 0.90 –约 1.40 的所需I.V而得到EBM等级共聚酯树脂组合物。

[0032] “预聚物”是指在反应中形成的聚酯，只要其特性粘度为 <0.20 。

[0033] 二醇通常为至少一种选自单甘醇、二甘醇、三甘醇、丁二醇、丙二醇和重均分子量至多为 4000g/mol 的聚乙二醇的二醇，聚乙二醇在所述混合物中的比例相对于全部混合物的质量为至多 5% 。尤其优选单甘醇。

[0034] ‘二醇-二羧酸’对通常用作形成聚酯的材料。

[0035] 二羧酸通常为至少一种选自纯化对苯二甲酸、间苯二甲酸、己二酸和癸二酸的二羧酸。

[0036] 二羧酸优选为纯化对苯二甲酸。

[0037] 根据一个实施方案，‘二醇-二羧酸’对用作形成聚酯的材料，其中酯化步骤b)在约 200 – 300°C ，优选 220 – 280°C ，非常优选 240 –约 280°C 的温度和至多约 4.5 巴的压力下进行约 1 – 10 小时，优选 1.5 – 6 小时，非常优选 2.0 – 2.5 小时。

[0038] 二醇-二羧酸对中二醇与二羧酸的摩尔比通常为约 1.04 –约 1.45 。

[0039] 根据本发明另一实施方案，‘二醇-二羧酸酯’对用作形成聚酯的材料，其中二羧酸酯为对苯二甲酸二甲酯。

[0040] ‘二醇-二羧酸酯’对中二醇与二羧酸酯的摩尔比通常为约 2 –约 2.25 。

[0041] 二羧酸酯通常为对苯二甲酸二甲酯并且酯交换反应在约 140 –约 270°C 的温度和约 200 –约 1200 毫巴，优选约 500 –约 1100 毫巴的绝对压力下进行约 30 分钟– 3 小时。

[0042] 共聚单体通常为至少一种选自邻苯二甲酸、新戊二醇、季戊四醇、甘油、己二酸、 $2,6$ -萘二羧酸酯(NDC)、 $2,6$ -萘二羧酸(NDA)、间苯二甲酸二甲酯季戊四醇和甘油的共聚单体。

[0043] ‘二醇-二羧酸酯’对通常用作形成聚酯的材料，其中共聚单体为间苯二甲酸二甲酯。

[0044] 共聚单体相对于反应混合物的质量的比例通常为约 4 –约 20% ，优选约 6 – 15% ，更优选约 8 – 12% 。

[0045] 根据本发明另一实施方案，‘二醇-再循环PET’对用作形成聚酯的材料，其中糖解步骤在约 190 –约 260°C 的温度和至多约 3.5 巴的压力下进行约 30 – 120 分钟，优选 40 – 60 分钟而得到预聚物。

[0046] 催化剂通常选自缩聚催化剂和酯交换催化剂。

[0047] 催化剂通常为至少一种选自锑化合物、锆化合物、钛化合物、锡化合物和铝化合物

的缩聚催化剂。

[0048] 催化剂通常为至少一种选自乙酸锌和乙酸锰的酯交换催化剂。

[0049] 调色剂通常为至少一种选自乙酸钴和可溶性聚合物染料的调色剂。

[0050] 增链剂通常为至少一种含有平均至少两个环氧基/聚合物链且增链剂的数均分子量 M_n 为1000-10000道尔顿的共聚物。

[0051] 增链剂通常为至少一种具有的环氧当量为150-700的共聚物。

[0052] 增链剂通常以包含增链剂和选自粉状PET和粉状Co-PET的载体的预混物形式加入。

[0053] 稳定剂通常为至少一种选自羧乙基磷酸二甲酯的脂族磷酸酯和磷酸。

[0054] 共聚酯树脂的等级通常通过改变反应混合物中加入的增链剂的比例而调节。

[0055] 聚酯树脂的乙醛(AA)含量在步骤e)结束时通常小于10ppm,优选小于5ppm,非常优选小于3ppm,尤其优选小于1ppm。

[0056] 与不使用增链剂的方法相比,本发明优点在于对于实现一定的分子量,在本发明步骤a和/或b中加入增链剂导致更短反应时间。反应时间越短,所得产物经受热应力越少,由此产生越少乙醛。

[0057] 无定形碎片通常在选自转鼓干燥器、旋转结晶器和高rpm搅拌反应器(solidaire)的装置中结晶。

[0058] 方法步骤(f)通常在选自间歇反应器和连续反应器的反应器中进行。

[0059] 再循环PET通常为至少一种选自消费后再循环PET和工业后再循环PET的再循环PET。

[0060] 根据本发明的一个实施方案,提供一种制备共聚酯树脂组合物的方法,其中增链剂的比例相对于反应混合物的质量为约0.05-约2.0重量%,优选约0.05-约0.8重量%,更优选0.05-0.4重量%,并且所得EBM-等级共聚酯树脂组合物具有的特性粘度为约0.80-约1.40,不含凝胶且透明。

[0061] 根据本发明的另一方面,提供一种具有的特性粘度为约0.70-约2.0的可挤出吹塑的共聚酯树脂组合物,所述组合物以相对于树脂的质量为约0.05-约2.0%的比例包括增链剂,其在聚合之前,当反应混合物的特性粘度为 <0.20 ,优选 <0.10 时,以至少一部分或以连续方式在可控投配率下加入。

[0062] 增链剂可以至少两部分,优选以至少三部分,非常优选以至少四部分,尤其是以连续方式且在可控投配率下加入。

[0063] 各部分可具有相同或不同规模,优选具有相同规模。

[0064] 共聚酯在260-275°C的温度下的熔体强度通常为约0.05-0.5N,优选0.08-0.25N,牵引(haul-off)速度为约20-180m/min,优选约60-160m/min。

[0065] 可挤出吹塑的共聚酯树脂组合物的特征通常为 L^* 透射值 $>92.0\%$, a^* 色值为 -1.0 ± 0.5 , b^* 色值为 0.3 ± 0.5 ,如亨特 $L^*a^*b^*$ 色空间所分类。

[0066] 根据本发明的另一方面,提供一种任选具有由本发明共聚酯树脂组合物形成的整个空心手柄的挤出吹塑成型制品。

[0067] 成型制品通常为至少一种选自型坯、容器、膜和管的制品。

[0068] 成型制品的体积对于食品和非食品应用通常为约20ml-约25升。

[0069] 根据本发明的一个实施方案,由共聚酯树脂组合物形成的挤出吹塑成型制品为透明的。

[0070] 附图简述

[0071] 现参照以下附图描述本发明。

[0072] 图1:对于EBM等级PET(样品编号11、12、13、35和37),ISBM等级PET(PET CB602)和EBM等级PP(R520Y)的牵引力(N)对牵引速度(m/min.)示意图。

[0073] 图2:对于EBM等级PET(样品编号11、12和13)和EBM等级PP(T300)的剪切粘度(Pa.s)随着剪切速率(1/s)改变而改变示意图。

[0074] 图3:使用配混的现有技术方法的流程示意图。

[0075] 图4:使用二醇-二羧酸路线的本发明方法的流程示意图。

[0076] 图5:使用二醇-二羧酸酯路线的本发明方法的流程示意图。

[0077] 图6:使用再循环PET原料作为起始材料的本发明方法的流程示意图。

[0078] 发明详述

[0079] 制备EBM等级聚酯的已知方法使用配混方法掺入各种添加剂以及聚酯,其中增链剂仅在固态聚合之后在聚酯的特性粘度大于0.55时引入聚酯中。已知方法通过图3中流程图阐述。然而,已知方法存在几个缺点,即在所得聚酯中形成凝胶颗粒。这反过来又不利地影响最终产物的颜色和透明度。

[0080] 在本发明中,提供一种制备可挤出吹塑的共聚酯树脂的方法,其中增链剂在共聚酯树脂本身形成期间掺入。不同于配混方法,在本发明方法中,当反应混合物的粘度非常低,特别是低于0.2,优选小于0.1时,增链剂在单体形成&低聚物或预聚物形成期间引入反应混合物中。

[0081] 根据本发明第一方面,提供一种制备可挤出吹塑的共聚酯树脂组合物的方法;所述方法包括以下步骤:

[0082] a. 在反应器中加入至少一对选自‘二醇-二羧酸’对、‘二醇-二羧酸酯’对和‘二醇-再循环PET’对的形成聚酯的材料以及共聚单体和至少一种选自抗冲改性剂、抗氧化剂、催化剂、乙醛抑制剂和调色剂的添加剂而获得反应混合物;

[0083] b. 使反应混合物进行选自酯化、酯交换反应和糖解的方法步骤而得到预聚物;

[0084] c. 当反应混合物的特性粘度为<0.20,优选<0.10时,将增链剂以至少一部分或以连续方式在可控投配率下以约0.05-约2.0重量%,优选约0.05-约0.8重量%,更优选约0.05-0.40重量%的比例加入步骤(b)期间的反应混合物中;

[0085] d. 使预聚物在约270-约305°C的温度和小于10mb,优选小于2mb,更优选小于1mb的压力下缩聚而得到I.V为0.40-0.80的无定形碎片;

[0086] e. 使无定形碎片在约110-170°C的温度下结晶而得到结晶度为大于30%的碎片;和

[0087] f. 在固态聚合器中在约190-约225°C的温度下加工结晶碎片直至实现约0.70-约2.0,优选约0.90-约1.50,更优选约0.90-约1.40的所需I.V而得到EBM等级共聚酯树脂组合物。

[0088] 如现有技术已知,PET聚合物通过三种不同路线制备:

[0089] -通过使用‘二醇-二羧酸’对作为形成聚酯的材料;

[0090] -通过使用‘二醇-二羧酸酯’对作为形成聚酯的材料;和

[0091] -通过使用二醇-PET对作为形成聚酯的材料；

[0092] 当使用二醇-二羧酸路线时，反应混合物进行酯化。另一方面，在‘二醇-二羧酸酯’路线的情况下，反应混合物进行酯交换反应。当使用来自再循环PET的PET时，其首先糖解，然后进一步加工。

[0093] 二醇-二羧酸路线

[0094] 用于本发明方法中的不同二羧酸包括纯化对苯二甲酸、间苯二甲酸、己二酸和癸二酸。根据本发明一个实施方案，纯化对苯二甲酸用作二羧酸。酯化步骤在约200-300°C，优选220-280°C，非常优选240-约280°C的温度和至多约4.5巴的压力下进行约1-10小时，优选1.5-6小时，非常优选2.0-2.5小时。二醇-二羧酸对中二醇与二羧酸的摩尔比通常为约1.04-约1.45。通常用于缩聚方法步骤的催化剂包括至少一种选自锑化合物、锆化合物、钛化合物、锡化合物和铝化合物的缩聚催化剂。Sb含量可为至多300ppm，优选低于260ppm。Ge含量可为至多150ppm，优选低于80ppm。Ti或Sn或Al含量可为至多200ppm。总是可使用这些催化剂的组合以得到最佳结果。

[0095] 当使用‘二醇-二羧酸’路线时，共聚单体选自邻苯二甲酸、新戊二醇、季戊四醇、甘油、己二酸、2,6萘二羧酸酯(NDC)、2,6-萘二羧酸(NDA)。

[0096] 缩聚反应通常在约270-约305°C，优选270-约290°C的温度和小于10mb，优选小于2mb，更优选小于1mb的压力下进行。

[0097] 其中使用二醇-二羧酸路线的本发明方法已通过图4中流程图阐述。二醇-二羧酸酯路线[DMT]

[0098] 在‘二醇-对苯二甲酸酯’路线的情况下，对苯二甲酸二甲酯，对苯二甲酸酯为与二醇形成聚酯的材料之一。二醇与对苯二甲酸二甲酯的摩尔比为2-约2.25。酯交换反应在140-约270°C的温度下进行约30分钟-3小时并且反应在约200-约1200毫巴，优选约500-约1100毫巴的绝对压力下进行。乙酸锌和乙酸锰单独地或组合地在酯交换反应中用作催化剂。当使用‘二醇-二羧酸酯’路线时，间苯二甲酸二甲酯用作共聚单体。

[0099] 其中使用二醇-二羧酸路线的本发明方法已通过图5中流程图阐述。

[0100] 如上所述，根据本发明方法，在反应混合物中预聚物形成工艺刚开始期间将增链剂加入反应器中。为了确保在该阶段掺入增链剂，将其在反应混合物的特性粘度达到预设值之前掺入反应器中。该预设值通常低于0.2，优选低于0.1。

[0101] 根据本发明，二醇为至少一种选自单甘醇、二甘醇、三甘醇、丁二醇、丙二醇和重均分子量至多为4000g/mol的聚乙二醇的二醇，聚乙二醇在所述混合物中的比例相对于全部混合物的质量为至多5%。

[0102] 根据另一实施方案，二醇为单甘醇。

[0103] 共聚单体相对于反应混合物的质量的比例通常为约4-约20%，优选约6-15%，更优选约8-12%。

[0104] 就本发明而言，‘增链剂’是指具有至少两个官能团的烃化合物。

[0105] 根据本发明使用的聚合反应性增链剂为环氧官能的(甲基)丙烯酸衍生物、非官能的苯乙烯衍生物和/或非官能的(甲基)丙烯酸衍生物的重复单元的共聚物。术语(甲基)丙烯酸衍生物包括丙烯酸和甲基丙烯酸的游离酸、酯和盐。典型的酯为甲酯、乙酯、丙酯、正丁酯、叔丁酯、戊酯、2-乙基己酯或己酯。典型的盐为相应酸的钠盐、钾盐、铵盐或锌盐。

[0106] 术语环氧官能的(甲基)丙烯酸衍生物包括任意含环氧基的丙烯酸和甲基丙烯酸衍生物。这些通常为相应酸的含环氧基的酯,例如丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0107] 非官能的苯乙烯衍生物例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或十二烷基苯乙烯。

[0108] 共聚物通常为(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸2-乙基己酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物,其具有基于单体混合物的重量为大于5重量%的(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0109] 增链剂通常为至少一种含有平均至少两个,优选至少三个环氧基/聚合物链且数均分子量 M_n 为1000-10000道尔顿的共聚物。

[0110] 增链剂通常为至少一种具有的环氧当量为150-700,优选180-400,非常优选200-320的共聚物。

[0111] 增链剂通常具有的环氧当量为180-约2800,重均环氧官能度至多为约140,数均分子量 M_n 值为小于10000道尔顿,优选小于6000道尔顿,如US6,984,694中所定义。

[0112] 上述共聚物为市售制品且例如可由BASF SE以商标名“Joncryl”(RTM),特别是Joncryl ADR4300、4370、4368、4380和4385获得,或为来自BASF的类似聚合增链剂。这些产品、其制备和一般用途例如描述于US6,984,694中。

[0113] 增链剂通常为至少一种选自Joncryl ADR4300、4370、4368、4380和4385的增链剂。根据本发明另一实施方案,聚合增链剂为Joncryl ADR4368,其重均分子量 M_w 为6800且环氧当量为285g/mol。

[0114] 可用于制备本发明共聚酯树脂组合物的其他增链剂包括双噁唑啉、亚苯基-双噁唑啉、羰基双(1-己内酰胺)、双酸酐、二环氧双酚A-缩水甘油基醚等。

[0115] 为了确保增链剂的均匀分布,优选将增链剂以包含增链剂和选自粉状PET和粉状Co-PET的载体的预混物形式加入。增链剂的比例相对于反应混合物的质量通常为约0.05-0.8%。

[0116] 用于本发明方法中的稳定剂为至少一种选自羧乙基磷酸二甲酯的脂族磷酸酯和磷酸。

[0117] 调色剂通常为至少一种选自乙酸钴和可溶性聚合物染料的调色剂。优选乙酸钴用作着色剂。

[0118] 根据本发明方法使用的另一添加剂-抗冲改性剂为至少一种选自聚乙二醇(PEG-400)、乙烯丙烯酸酯马来酸酐/甲基丙烯酸缩水甘油酯(Lotader)、乙烯丙烯酸甲基/丁基酯(Lotryl)、苯乙烯乙烯丁烯嵌段共聚物(Krayton)的脂族高级链二醇。

[0119] 本发明方法提供实现通过制备不同等级的本发明共聚酯树脂混合物来制备不同尺寸和形状的容器的成本效能平衡。不同等级的可挤出共聚酯树脂组合物通过改变在反应混合物中加入的增链剂的比例而产生。

[0120] 根据本发明方法制备的共聚酯树脂的乙醛(AA)含量在步骤e)结束时通常小于10ppm,优选小于5ppm,非常优选小于3ppm,尤其优选小于1ppm。无定形碎片通常在选自转鼓干燥器、旋转结晶器和高rpm搅拌反应器(solidaire)的装置中结晶。

[0121] 根据本发明,固态聚合在选自间歇反应器和连续反应器的反应器中进行。

[0122] 根据本发明的第二方面,提供一种由再循环PET原料制备可挤出吹塑的Co-PET树

脂的方法,所述方法包括以下步骤:

[0123] -将清洁的PET瓶转化成薄片并且薄片在反应器中在190-260°C的温度和至多3.5巴的压力下用单甘醇(MEG)(150-350kg/吨薄片)糖解而得到糖解产物;

[0124] -将共聚单体和至少一种选自抗冲改性剂、抗氧化剂、催化剂和调色剂的添加剂与糖解产物在连续搅拌下在约240°C的温度下混合约40-60分钟以获得反应混合物;共聚单体通常为邻苯二甲酸(IPA);

[0125] -当反应混合物的特性粘度为 <0.20 ,优选 <0.10 时,将增链剂以至少一部分或以连续方式在可控投配率下以约0.05-约2.0重量%,优选约0.05-约0.8重量%的比例加入反应混合物中;

[0126] -使反应混合物进行聚合而得到无定形共聚酯;和

[0127] -使无定形共聚酯结晶,然后进行固态聚合而得到EBM等级PET。

[0128] 再循环PET通常为至少一种选自消费后再循环PET和工业后再循环PET的再循环PET。

[0129] 用于由本发明再循环PET原料和添加剂制备可挤出吹塑的Co-PET树脂的方法中的所有添加剂与其如在由形成聚酯的材料制备可挤出吹塑的共聚酯树脂组合物的方法过程中使用的相应比例相同,不同之处在于后一方法不使用纯化对苯二甲酸(PTA)/对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙酸锌和乙酸锰(催化剂)。

[0130] 图6提供了使用再循环PET原料作为起始材料的本发明方法的流程示意图。

[0131] 根据本发明的一个实施方案,提供一种制备共聚酯树脂组合物的方法,其中增链剂的比例相对于反应混合物的质量为约0.05-约2.0重量%,优选约0.05-约0.8重量%,更优选0.05-0.4重量%,并且所得EBM-等级共聚酯树脂组合物具有的特性粘度为约0.80-约1.40,不含凝胶且透明。

[0132] 根据本发明的另一方面,提供一种具有的特性粘度为约0.70-约2.0的可挤出吹塑的共聚酯树脂组合物,所述组合物以相对于树脂的质量为约0.05-约2.0%的比例包括增链剂,其在聚合之前,当反应混合物的特性粘度为 <0.20 ,优选 <0.10 时,以至少一部分或以连续方式在可控投配率下加入。

[0133] 共聚酯在260-275°C的温度下的熔体强度通常为约0.05-0.5N,优选0.08-0.25N,牵引速度为约20-180m/min,优选约60-160m/min。

[0134] 可挤出吹塑的共聚酯树脂组合物的特征通常为L*透射值 $>92.0\%$,a*色值为 -1.0 ± 0.5 ,b*色值为 0.3 ± 0.5 ,如亨特L*a*b*色空间所分类。

[0135] 根据本发明的另一方面,提供一种任选具有由本发明共聚酯树脂组合物形成的整个空心手柄的挤出吹塑成型制品。

[0136] 成型制品通常为至少一种选自型坯、容器、膜和管的制品。

[0137] 成型制品的体积通常为约20ml-约25升。

[0138] 根据本发明的一个实施方案,由共聚酯树脂组合物形成的挤出吹塑成型制品为透明的。

[0139] 由本发明EBM等级共聚酯组合物制备的成型制品用于包装各种食品和非食品。

[0140] 下文提供根据使用‘形成聚酯的材料’作为起始材料的本发明方法制备的本发明可挤出吹塑的共聚酯树脂组合物的各种性能特性,其中增链剂的比例为0.1-0.4%。由所述

组合物制备的成型制品的性能特性也在下表最后一栏中提供。

[0141] 表:A

[0142]

性能特性	对树脂组合物而言的范围	对成型制品而言的范围
特性粘度	<ul style="list-style-type: none"> • 0.80-约 1.40 • 0.80-约 2.0 	<ul style="list-style-type: none"> • 0.780-约 1.380 • 0.780-约 1.80
熔体强度	0.05-0.5N, 优选 0.08-0.25N	不适用
透明度 亨特浊度值	浊度值<1NTU (比浊法浊度单位)	透明瓶
颜色 L*透射值 a* b*	>92.0 % -1.0±0.5 0.3±0.5 (亨特实验室值)	具有不含任何着色的良好颜色的瓶
乙醛含量	<1ppm	3-5ppm, 取决于 EBM 方法

[0143] 下文提供用于测定本发明产物的各种特性的程序和仪器。

[0144] A) 测定特性粘度

[0145] 1) 原理

[0146] 将聚合物溶解于苯酚/1.2二氯苯溶剂的混合物中, 随后在乌伯娄德粘度计中测定流动时间。

[0147] 相对粘度由聚合物溶液的流动时间 (t) 与纯溶剂流动时间 (to) 之比获得, 如下式:

$$[0148] \quad \eta_{rel} = \frac{\eta_0}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

[0149] 相对粘度与特性粘度的关系通过Bill Meyer方程表示。

$$[0150] \quad \eta_{intr} = \frac{1}{4} \frac{\eta_{rel} - 1}{C} + \frac{3}{4} \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

[0151] 特性粘度定义为相对溶液粘度的自然对数与溶液中聚合物浓度`C`之比的极限值, `C`相对`0`。

$$[0152] \quad \eta_{intr} = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_{rel}}{C}$$

[0153] 取决于溶剂、测定相对粘度的温度和浓度`C`, `Conc.` `C`以g/100ml表示。

[0154] 在该分析方法中, 相对溶液粘度在Conc.`C`=0.5-0.65g/100ml下测定。

- [0155] 2) 装置/玻璃器皿
- [0156] • 粘度计,毛细管类型(乌伯娄德)
- [0157] • 固定粘度计的粘度计架
- [0158] • 具有S.S.盖的可视浴锅恒温器
- [0159] • 温度计0-50°C-0.1°C刻度
- [0160] • 自动滴定管-50ml
- [0161] • 块加热器/搅拌器
- [0162] • 塞好的锥形烧瓶-50ml
- [0163] • 磁性搅拌棒(25mm长)
- [0164] • 秒表
- [0165] • 聚四氟乙烯胶带
- [0166] 3) 化学品
- [0167] • 苯酚(AR等级)
- [0168] • 1,2-二氯苯(AR等级)
- [0169] • 氯仿(AR.等级)
- [0170] 4) 程序
- [0171] 4.1制备苯酚&1,2二氯苯溶液:
- [0172] 4.1.1在炉子中在60°C下加热苯酚直至其完全均化。
- [0173] 4.1.2.将510ml1,2二氯苯加入含有1.0kg苯酚(重量比3:2)的瓶中。
- [0174] 4.1.3.将溶液过滤至琥珀色原料瓶中。
- [0175] 4.1.4.将自动滴定管置于原料瓶上并确保其不含气泡。
- [0176] 4.1.5在室温下储存玻璃瓶。
- [0177] 4.2.校准粘度计
- [0178] 4.2.1.将恒温器设定为25°C(±0.1°C)温度
- [0179] 4.2.2.向粘度计中填充充分洁净和干燥的制备溶液至填充标记(约17ml)
- [0180] 4.2.3.在1分钟之后,测量苯酚/1,2二氯苯溶液的流动时间
- [0181] 4.2.4.取5次测量值&由其测定平均值。(t₀时间)
- [0182] 对每个新鲜制备的苯酚/1,2二氯苯溶液测定“t₀”时间。
- [0183] 4.2.5.用氯仿清洗粘度计并在炉子中在150°C下干燥30分钟
- [0184] 4.2.6.粘度计的“T₀”时间应为80-120秒。
- [0185] 4.3.样品制备:-对于结晶聚酯碎片,使用压机压制碎片。
- [0186] 4.4.测量
- [0187] 4.4.1.以0.1mg的精确度称量125-145mg聚合物至50ml塞好的锥形烧瓶中
- [0188] 4.4.2.加入磁性搅拌棒,使用自动滴定管精确地加入25ml苯酚/1,2二氯苯溶液并使用聚四氟乙烯胶带密封塞好的锥形烧瓶
- [0189] 4.4.3.在15分钟内在搅拌和120°C下将样品溶解于乙二醇浴中&使其在25°C下冷却
- [0190] 4.4.4.用样品溶液清洗粘度计,然后通过使用喷水真空泵抽吸溶液
- [0191] 4.4.5.使溶液达到25°C

- [0192] 4.4.6.将样品溶液填充至经干燥的粘度计的两个标记之间
 [0193] 4.4.7.测定聚合物溶液的流动时间。取3次测量值(偏差不超过0.2秒。)
 [0194] 4.4.8.计算3次测量值的平均值。

[0195] 5) 计算

[0196] 5.1.测定相对粘度

$$t_1$$

[0197] $I_{rel} = \frac{t_1}{T_0}$ 其中 t_1 = 聚合物溶液的平均流动时间(秒)

$$T_0$$

[0198] t_2 = 溶剂的平均流动时间(秒)

[0199] 5.2.系数F

[0200] 系数F可由具有相对粘度值的下表获得。

[0201] 5.3.计算特性粘度

$$F$$

[0202] **特性粘度** = $\frac{F}{\text{聚合物重量(mg.)}}$

[0203] 6) 精确度: $\pm 0.003 \text{dl/gm}$, 相对

[0204] B) 测定熔体流动指数:

[0205] 熔体流动指数测试器:-制造:International Equipments

[0206] 型号:KAYJAY AC

[0207] 1.0目的

[0208] -为了测定PET聚酯碎片的熔体流动指数。

[0209] 2.0范围:适用于PET聚酯结晶碎片

[0210] 3.0说明

[0211] 热塑性塑料的熔体流动指数(MFI)为在规定的温度和压力条件下由规

[0212] 定长度和孔径的模挤出的样品熔体的经测量的重量流速。

[0213] 4.1装置/玻璃器皿

[0214] • 熔体流动指数测试器和相关配件

[0215] • 天平

[0216] 4.2化学品

[0217] • 待测MFI的热塑性样品

[0218] • 二甲苯或四氢化萘。

[0219] 4.3程序

[0220] 4.3.1启动MFI测试器并设定要测定MFI的温度。

[0221] 4.3.2在实现所需的测试器温度之后,用匙取5-6gm呈丸粒形式的材料并使用材料加料器缓慢地将其从上部供入圆筒内侧而使其在圆筒内侧适当地冲下以避免空气夹带(air trap)。

[0222] 4.3.3如果材料高度粘稠,则使用漏斗,确保适当地引入材料并避免任何胶粘或对圆筒开口的限制。

- [0223] 4.3.4将活塞插入圆筒内材料顶部。
- [0224] 4.3.5紧临1-3分钟预热时间完成之后,将2.16Kg负载施加至活塞顶部。
- [0225] 4.3.6转子将进行废料切割(reject cut)并且立即启动计时器,从“0”开始,设定时间(根据要求为1分钟)。进行切割1分钟的规定时间。
- [0226] 4.3.7在相应时间下称量挤出的收集的材料并根据以下方程计算。
- [0227] 4.3.8 $MFI=10W/T$ gm/10分钟
- [0228] 其中W=挤出物重量(gm)
- [0229] T=每次切割的挤出时间
- [0230] 4.4精确度:5%,相对
- [0231] C] 通过浊度计(比浊法浊度计)测定浊度值
- [0232] 制造:Merck
- [0233] 型号:Turbiquant:1500T
- [0234] 1) 原理:-
- [0235] 苯酚和1,2-二氯苯中的聚酯溶液(0.5重量%)的浊度使用实验室浊度
- [0236] 计测量。散射光的强度与福尔马胍标准溶液对照。
- [0237] 结果以比浊法浊度单位给出。(NTU)
- [0238] 2) 装置/玻璃器皿:-
- [0239] • 比浊法浊度计(Turbiquant1500T)
- [0240] • 计量装置,25ml,具有原料瓶(2.5升)
- [0241] • 块加热器/搅拌器,50ml圆锥烧瓶
- [0242] • 磁性搅拌棒(25mm长)
- [0243] • 具有盖的比色杯d:25mm,体积-30.0ml
- [0244] • 测量烧瓶,50.ml,100ml,200ml,1000ml
- [0245] • 刻度吸量管-1.0ml,10.0ml。
- [0246] • 分析工作的一般装置
- [0247] 3) 化学品:-
- [0248] • 苯酚(AR),HPLC水。
- [0249] • 1,2-二氯苯(AR),硫酸铈p.a.
- [0250] • 六亚甲基四胺,福尔马胍标准溶液1000NTU,10NTU&0.02NTU。
- [0251] 4) 制备溶液:-
- [0252] 4.1. 制备苯酚和1,2DCB溶液
- [0253] 4.1.1在干燥箱中在振荡和60°C下加热苯酚,直至其完全均化
- [0254] 4.1.2. 将510ml1,2-二氯苯加入含有1.0kg苯酚(重量比3:2)的瓶中
- [0255] 4.1.3. 将溶液过滤至原料瓶(琥珀色)中。
- [0256] 4.2. 制备福尔马胍标准溶液
- [0257] 4.2.1称量5.0gm六亚甲基四胺至100ml玻璃烧杯中,在不浑浊的水中溶解并用不浑浊的水将体积补充至40ml(溶液A)
- [0258] 4.2.2称量0.5gm硫酸铈至100ml玻璃烧杯中,在不浑浊的水中溶解并用不浑浊的

水将体积补充至40ml (溶液B)

[0259] 4.2.3将溶液A和B放入100ml容量瓶中,小心混合(轻轻地来回旋转容量瓶),填充体积到100ml。

[0260] 4.2.4在 $25 \pm 3^{\circ} \text{C}$ 下静置24小时。

[0261] 4.2.5该溶液的浊度为4000NTU。

[0262] 4.3制备稀释液

[0263] 4.3.1将25ml福尔马肼储备溶液(4000NTU)加入100ml玻璃容量瓶中。用不浑浊的水将体积补充至标记处并轻轻地来回旋转容量瓶而混合。则该稀释标准溶液的浊度为1000NTU。

[0264] 工作标准溶液需要用于校准浊度计。所需工作标准可由根据下表的稀释标准溶液1000NTU制备。

	0.02	纯 LiChrosoiv °水
	所需 NTU 标准	1000NTU 溶液的 ml 数
[0265]	10.	1.0
	100	10.0

[0266] 所需工作标准可由根据下表的稀释标准溶液4000NTU制备:

[0267] 所需NTU标准溶液 4000NTU储备溶液的ml数

[0268] 1000 25.0

[0269] 4.3.2将所需量的1000NTU稀释标准溶液,相应地4000NTU储备溶液放入100ml容量瓶中,用不浑浊的水补充至标记处并通过轻轻地来回旋转而混合。

[0270] 如果需要其他浓度作为对照样品,则储备溶液与水之比相应地改变。

[0271] NB:-为了防止形成可能伪造测量值的气泡,重要的是不振荡容量瓶而是轻轻地来回旋转容量瓶。

[0272] 储存:-在暗处在 $25 \pm 3^{\circ} \text{C}$ 下储存。热和光会加速聚合物结构的分解。溶液也应不与空气接触以防止福尔马肼聚合物线料的氧化。

[0273] 5) 样品制备:对于SSP,使用液氮研磨碎片

[0274] 6) 程序:-

[0275] 首先根据手册校准仪器。

[0276] 6.1.以0.1mg精确度称量0.125gm聚合物至塞好的圆锥烧瓶中

[0277] 6.2.加入磁性搅拌棒和25ml苯酚/1.2二氯苯溶液

[0278] 6.3.在加热块中在 120°C 下加热样品并使样品在搅拌下在15分钟内溶解

[0279] 6.4.使溶液冷却(在 25°C 下)

[0280] 6.5.将25ml溶液填充至NTU比色杯中。

[0281] 6.6将样品比色杯放入仪器中并测量浊度。结果在显示器上以比浊法浊度单位(NTU)给出。

[0282] 6.7测量纯溶剂的浊度。空白值应为0.2-0.4NTU

[0283] 6.8含有颗粒的溶剂在使用之前需要被过滤

[0284] 7) 计算:-

- [0285] NTU (样品) --NTU (bv) =NTU (聚酯)
- [0286] 其中NTU: 比浊法浊度单位
- [0287] 样品 苯酚/1,2-二氯苯中的聚酯溶液。
- [0288] 最低恒定测量值给出样品的真实浊度。
- [0289] 8) 精确度: -0.1NTU
- [0290] D) 测定颜色:
- [0291] a) 无定形碎片
- [0292] 1) 原理
- [0293] 三色刺激色差计使用相应地通过红色、绿色和蓝色滤光器进行的三个光电池测定样品的颜色。
- [0294] 2) 装置/玻璃器皿
- [0295] • 玻璃烧杯
- [0296] • 除尘器
- [0297] • 三色刺激色差计—Q-Colour-35
- [0298] • 标准白板S.No.90001570
- [0299] • 测量杯(玻璃)
- [0300] 3) 程序
- [0301] 3.1. 在开始测量之前1小时接通仪器。
- [0302] 3.2. 校准仪器
- [0303] 3.3. 取约100gm PET碎片放入玻璃板中。
- [0304] 3.4. 将其在150°C下放入干燥箱中30分钟
- [0305] 3.5. 将碎片冷却至室温。
- [0306] 3.6. 将结晶碎片放入测量容器中。通过敲打容器底部边缘除去可能的空心区(hallows spaces)。
- [0307] 3.7. 将含有PET样品的测量容器置于仪器的测量装置上。
- [0308] 3.8. 根据仪器手册测量色值
- [0309] 3.9. 操作应严格根据仪器手册进行。
- [0310] 4) 评价: -由监控器显示器记录亨特L、a和b值。
- [0311] 5) 精确度: -±0.1%, 绝对
- [0312] b) SSP碎片
- [0313] 1) 原理
- [0314] 三色刺激色差计使用相应地通过红色、绿色和蓝色滤光器进行的三个光电池测定样品的颜色。
- [0315] 2) 装置/玻璃器皿
- [0316] • 玻璃烧杯
- [0317] • 除尘器
- [0318] • 三色刺激色差计—Q-Colour-35
- [0319] • 标准白板S.No.90001570
- [0320] • 测量杯(玻璃)

- [0321] 3) 程序
- [0322] 3.1. 在开始测量之前1小时接通仪器。
- [0323] 3.2. 校准仪器
- [0324] 3.3. 在用液氮冷却时, 在离心研磨机中通过应用筛分级份 $<0.4\text{mm}$ 而研磨约50gm SSP碎片
- [0325] 3.4. 将碎片粉末填充至测量容器中。通过敲打容器底部边缘除去可能的空心区。
- [0326] 3.5. 将含有PET样品的测量容器置于仪器的测量装置上。
- [0327] 3.6. 根据仪器手册测量色值
- [0328] 3.7. 操作应严格根据仪器手册进行。
- [0329] 4) 评价:-由监控器显示器记录亨特L、a和b值。
- [0330] 5) 精确度:- $\pm 0.1\%$, 绝对
- [0331] E] 测定乙醛 (AA)
- [0332] 1) 原理
- [0333] 乙醛通过在密闭容器中加热PET而由其排出, 随后其根据顶空分析方法以容器的气体体积以气相色谱法测定。
- [0334] 2) 仪器
- [0335] • 具有FID的气相色谱仪 (制造:Schimadzu型号-14B), 柱-1.5m, S.S., 0.D-1/8"
- [0336] • 填充-Porapak Q, 80-100目, 顶空注入系统
- [0337] • 具有针头的微升注射器:5cm长, 10 μl (容量)
- [0338] • 离心研磨器, RETSCH-ZM1, 具有1mm筛
- [0339] • 气密注射器-5ml, 隔片瓶, 30ml (容量), 具有硅隔片和A1. 密封盖。
- [0340] 3) 试剂
- [0341] • 乙醛 (A.R.), 最高纯度的氮气和液氮
- [0342] 4) 制备测试混合物
- [0343] 4.1. 取45ml蒸馏水加入具有隔片盖的50ml容量瓶中。
- [0344] 4.2. 借助注射器在其中称量加入约0.05gm具有分析精确度的纯乙醛。
- [0345] 4.3. 用水填充容量瓶至标记处。充分混合。
- [0346] 1 μl 溶液=1 μgm 乙醛。

溶液	测试编号	$\mu\text{g AA}$	PPM AA
0.05gm AA/50ml	10 μl	10 μg	10
	5 μl	5 μg	5
	2 μl	2 μg	2
	1 μl	1 μg	1

- [0348] 5) 制备标准校准曲线

- [0349] 5.1.在以下G.C.条件下通过进样环管注入5ml各上文制备的混合物
- [0350] G.C.条件:
- [0351] 柱:1.5M,不锈钢,0D1/8"
- [0352] 填充:Poropack Q.80-100目
- [0353] 气体:载气N₂=50ml/min
- [0354] 燃烧气H₂=45ml/min
- [0355] 空气=300ml/min
- [0356] 温度:柱=150°C
- [0357] 检测器=220°C
- [0358] 进样环管=150°C
- [0359] 注入体积:5ml
- [0360] 放大器阻尼:11C(高)
- [0361] 5.2.试样的浓度(μgAA)对IU(积分器单位[面积])作图并计算斜率(面积/浓度)
- [0362] 6)通过G.C.进行乙醛程序测定
- [0363] 6.1.在用液氮冷却时,在离心研磨器中研磨10gm待测试的PET碎片。
- [0364] 使用<0.4mm筛分级份进行分析
- [0365] 6.2.将2gm样品称量加入用液氮预冲洗的小瓶中
- [0366] 6.3.密封小瓶。将小瓶悬置于温度设定为150°C的加热块中。
- [0367] 6.4.用仪器指导手册的适当程序步骤启动顶空分析器。
- [0368] 6.5.在90分钟之后,顶空分析器自动启动用于喷出,然后在上述G.C.条件下注入气相样品。
- [0369] 6.6.在操作完成之后,乙醛峰自动积分并且其面积(积分器单位)借助打印机记录在色谱图上。
- [0370] 7)计算
- [0371] 对于未知样品,读取色谱图上的IU,对μg AA绘图并计算浓度。

样品面积 X 斜率

$$[0372] \quad \text{乙醛含量} = \frac{\text{样品面积} \times \text{斜率}}{\text{W (g)}} \text{ (ppm)}$$

[0373] W=样品重量(gm)

[0374] 8)精确度:±0.1ppm,相对

[0375] F]用Rosand毛细管流变仪表征熔体强度和拉伸性

[0376] 1) RH7, Rosand毛细管流变仪, Malvern Instruments Limited

[0377] 2) 模几何结构:长度:20mm, Ø:2.00mm, 角度:180 (L/R=20)

[0378] 3) 预热时间:3分钟(压制,直至0.5Mpa,然后预热2分钟,压制直至0.5Mpa,然后预热1分钟)

[0379] 4) 剪切速率:37.6s⁻¹

[0380] 5) 活塞速度:10mm/min

[0381] 6) 牵引最大下降速度:1000m/min

[0382] 7) 牵引启动速度:10m/min

[0383] 8) 牵引等变持续时间:10min

[0384] G) 测定结晶度

[0385] 1) 原理

[0386] 聚合物碎片的密度使用漂浮方法通过在具有惰性和良好润湿的液体的密度梯度柱中比较而测量。

[0387] 结晶度可使用来自文献的对于完全结晶的聚对苯二甲酸乙二醇酯和对于完全无定形聚对苯二甲酸乙二醇酯的密度值而由所得密度计算。

[0388] 2) 装置

[0389] 用于密度测定的工作区包括:梯度测量柱。

[0390] 透明材料的加热浴

[0391] 浸没式恒温器

[0392] 填充装置包括:

[0393] 储存烧瓶、磁性搅拌器、填充管、计泡计。

[0394] 标刻度的密度玻璃浮标,密度范围为 $1.33-1.45\text{g}/\text{cm}^3$,各自相差约 $0.025\text{g}/\text{cm}^3$

[0395] 温度计 ($0-50^\circ\text{C}$)

[0396] 比重计,测量范围 $1.300-1.360\text{g}/\text{cm}^3$

[0397] 3) 化学品

[0398] 正庚烷 (AR.)

[0399] 四氯化碳 (AR)

[0400] 4) 填充和校准测量柱

[0401] 4.1. 混合约900ml四氯化碳与约350ml正庚烷并使用比重计将混合物调节至密度为约 $1.330\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0402] 4.2. 将混合物转移至烧瓶 K_1 中。

[0403] 4.3. 确保烧瓶 K_1 置于水平稍高于烧瓶 K_2 的地方。

[0404] 4.4. 将如此多的四氯化碳加入 K_2 中,应使得 K_1 和 K_2 中连接V上方的流体静压基本相同。

[0405] 4.5. 缓慢打开连接开关V并检查两种液体是否呈流体静力平衡。如果 K_1 中某些流体流入 K_2 中,则轻轻地将更多四氯化碳加入 K_2 中,直至建立平衡。在相反的情况下,降低烧瓶 K_2 ,直至两个烧瓶中流体静压相同。

[0406] (必须注意的是,在连接开关V完全打开的情况下;在两个烧瓶之间没有更多的液体交换。)

[0407] 4.6. 将填充管插入梯度柱中使得其较低端位于柱底上方约5mm处。

[0408] 4.7. 启动安装在烧瓶 K_1 下方的磁性搅拌器并确保液体充分混合;搅动的锥面 (agitating cone) 为约15-20mm深。

[0409] 4.8. 打开出口开关H以允许烧瓶 K_1 中液体缓慢且均匀地以约2-3min/cm填充高度的速率流入梯度柱中。

[0410] (在填充操作过程中,四氯化碳连续从 K_2 流入 K_1 中导致 K_1 中液体的密度提高,具有较高密度的液体总是在梯度管中形成新的下层。)

- [0411] 4.9.当柱充分填充至超过刻度顶部标记时,关掉出口开关V和H,小心移走填充管。
- [0412] 4.10.加入标刻度的密度浮标。
- [0413] 4.11.冷却至 $23 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。
- [0414] 4.12.使浮标沉降约30分钟并读取其位置(上下边缘之间的平均值)。
- [0415] 4.13.将玻璃浮标密度对其位置在坐标纸上作图。(所得值应为线性的)。
- [0416] 5) 程序
- [0417] 5.1将待测2-4个样品碎片引入梯度柱中并使其下降。
- [0418] 5.2.在相应浸没时间完成时,无视差地读取各试样的浸没水平并测定平均值。
- [0419] 5.3.由校准曲线读取各试样相对于其浸没水平的密度。
- [0420] (REFER10-F-66)
- [0421] 6) 计算:

$$1.455 \quad X \quad (\text{密度} \quad -1.938)$$

$$[0422] \quad \text{结晶度} = \frac{\text{密度} \quad X \quad (1.455 - \text{密度} \quad X \quad -1.938)}{\text{密度} \quad X \quad 0.123} \quad X \quad 100$$

- [0423] 7) 精确度:2%,相对
- [0424] H]测定聚合增链剂的分子量
- [0425] 聚合增链剂的分子量分布通过有时称为尺寸排阻色谱法的凝胶渗透色谱法(GPC)测量。一般程序和工艺描述于ASTM D5296-05中,然而,该ASTM方法仅对聚苯乙烯聚合物有效。在本申请中,聚合增链剂用溶剂为THF并且gpc柱为两个polymer labs Plgel10 μm 混合床300*7,5mm尺寸排阻柱加上PLgel10 μm 保护柱,或来自另一供应商的等价柱。检测使用温度控制折光率检测器进行。
- [0426] 分子量计算需要使用具有已知分子量的均匀聚苯乙烯标准。校准用聚苯乙烯聚合物为Polymer Labs提供的聚苯乙烯的标准溶液。
- [0427] 在校准仪器之后,GPC软件将计算样品的数均分子量和重均分子量。H2测定环氧基的数量/聚合物链。
- [0428] 环氧基的数量/聚合物链和增链剂的环氧当量可根据US6,984,694计算。
- [0429] 本发明现借助以下非限制性实施例阐述。

实施例

- [0430] 实施例1
- [0431] 对于制备树脂(表1),将单甘醇(MEG)和纯化对苯二甲酸(PTA)以摩尔比为MEG:PTA::1.10:1.25加入反应器中。与MEG和PTA一起还加入间苯二甲酸(IPA)(5-12重量%)、抗冲改性剂(PEG-400,300-1000ppm或以合适比例的任意其他抗冲改性剂)、催化剂(Sb_2O_3 或 $\text{Sb}(\text{AC})_3$,100-200ppm)和调色剂(乙酸钴氢,50-60ppm)。酯化在 $240-260^\circ\text{C}$ 的温度和至多4.5巴的压力下进行2.0-2.5小时。在用于逐步引入的可控投配率下连续加入0.2重量%增链剂(BASF的Joncryl ADR4368S)。为了促进良好分布,增链剂在PET粉末或CoPET粉末中与含量至多为15重量%的邻苯二甲酸混合并通过计量螺杆投配至反应器中。在酯化结束时,加入稳定剂(H_3PO_4 或四亚乙基五胺,150ppm)。随后,在 286°C 的温度和小于0.2mb的压力下进行缩

聚。

[0432] 制备无定形碎片(I.V.为0.630) (熔体粘度通过乌伯娄德粘度计使用苯酚/1,2-二氯苯检测) 并且随后在间歇SSP中加工。首次结晶在130°C的温度下进行,然后SSP在190-215°C的温度下进行(表2),直至实现最终I.V为0.80-1.40。

[0433] 表1:中试聚合

[0434]

批料编号 →	P2/075	P2/078	P2/155	P2/159	P2/184	P2/225
PTA(kg)	38.7	39.14	31.4	31.4	23.3	23.2
MEG(kg)	17.5	17.2	15.0	17.5	11	11.2
IPA(kg)	4.3	3.6	3.0	3.0	2.55	2.7
Co(ppm)	50	50	50	60	60	60
Sb(ppm)	200	200	150	100	150	150
Ge(ppm)	80	80	80	80	80	80
P(ppm)	40	40	40	40	150	150
聚合反应性增链剂 (%) (Joncryl 4368)	0.15	0.1	0.2	0.3	0.15	0.3
PEG-400(ppm)	400	500	500	300	300	500
酯化时间	3 小时 40 分钟	3 小时 25 分钟	3 小时 45 分钟	3 小时 35 分钟	3 小时 41 分钟	3 小时 48 分钟
聚合循环时间	2 小时 56 分钟	1 小时 26 分钟	1 小时 25 分钟	1 小时 26 分钟	1 小时 30 分钟	1 小时 33 分钟
I.V(dl/gm)	0.602	0.610	0.654	0.647	0.650	0.665
-COOH(Mval/kg)	24.0	22.0	21.0	33.0	22.0	32.0
L*	78.0	77.0	79.0	77.0	76.0	78.0
a*	-0.8	-0.1	-0.3	-0.1	-1.1	-1.0
b*	-1.2	-0.3	-0.8	-2.2	-0.9	-0.1
DEG(重量%)	2.7	2.7	3.5	3.3	4.0	3.2
IPA(重量%)	8.8	6.8	6.7	6.5	7.7	8.1
切割	3.15	3.3	3.1	3.1	3.0	3.3
温度(°C)	281	284	287	287	285	288

[0435] 中试熔融聚合:5kg批量大小

[0436] 中试熔融聚合:50kg批量大小

[0437] 发现根据本发明制备的聚合物的颜色和透明度与可获得的ISBM用最好的瓶级聚合物一样好。

[0438] 表2:中试固态聚合

[0439]

聚合批 料编号	SSP批 料编号	I.V(dl/gm)	产物温 度(°C)	L*	a*	b*	MFI gm/10分钟 (2.16kg wt)(°C)		
							250	260	270
P2/075	TD 810	1.05	212	94.0	-0.5	0.7	0.7	1.4	3.2
P2/078	TD 814	1.17	212	93.6	-0.5	0.2	0.8	1.5	3.0
P2/155	TD 827	1.22	197.5	92.7	-0.1	1.4	0.3	1.2	1.9
P2/159	TD 828	1.21	210	91.0	-0.1	1.9	0.3	0.9	1.4
P2/184	TD 834	1.10	207	91.5	-0.4	1.7	1.4	2.5	3.2
P2/225	TD 844	1.9	215	92.0	-0.5	1.6	0.3	0.9	1.5

[0440] 中试批料SSP:25kg批量大小

[0441] 中试批料SSP:350kg批量大小

[0442] 发现根据本发明制备的共聚酯树脂组合物的颜色和透明度与可获得的ISBM用最好的瓶级碎片一样好。此外,发现最终聚合物不含凝胶。

[0443] 实施例2:测试实施例:[0444] 表征不同样品[0445] (a) 本发明和现有技术样品的熔体强度对拉伸性的对照:

[0446] 通过在熔融缩聚期间改变聚合反应性增链剂(Joncryl增链剂)的加入速率以及改变在SSP(固态聚合)中的持续时间制备不同样品。

[0447] 对这些不同样品的表征基于它们的熔体强度对它们的拉伸性(牵引速度/断裂速度)(图1)而进行。根据本发明制备的不同样品的数据(表3)与EBM等级PP和ISBM等级PET(市购)(表4)的数据对照。

[0448] 当对照时,数据明确地表明本发明EBM等级PET(样品编号11、12、13、35和37)相比于ISBM等级PET(PET CB602)和EBM等级PP(R520Y)具有高得多的熔体强度。

[0449] (b) 本发明和现有技术样品的剪切粘度对剪切速率的对照:

[0450] 对这些不同样品的表征基于它们在不同剪切速率下的剪切粘度而进行。显示出本发明不同样品的剪切粘度对剪切速率的图用EBM等级PP(T300)制备(图2)。

[0451] 结果明确地表明具有改进的质量参数的PET瓶可通过EBM技术使用本发明共聚酯制备。

[0452] 表3:本发明EBM等级PET(样品编号11、12、13、35和37)牵引力(N)对牵引速度(m/min.)

[0453]

样品 11		样品 12		样品 13		样品 35		样品 37	
牵引速度	牵引力	牵引力	牵引速度	牵引速度	牵引力	牵引速度	牵引力	牵引速度	牵引力
10.00393	0.126571	10.0065	0.222871	10.00524	0.082964	10.00262	0.100746	10.00524	0.096497
18.62399	0.133566	18.39487	0.278115	18.62399	0.095974	17.9039	0.122386	18.59126	0.108003
27.2759	0.143699	28.62333	0.249415	27.76687	0.096366	28.23056	0.115783	29.13066	0.112122
37.11705	0	38.55722	0.265759	37.76622	0.094078	38.99908	0.116829	38.47539	0.119248
		47.66955	0.252683	48.07105	0.096955	49.0639	0.127028	48.42564	0.115129
		58.04857	0.000588	57.69836	0.09532	57.66671	0.111599	58.40862	0.113495
				68.06429	0.090613	68.17884	0.113364	68.8662	0.119771
				78.43186	0.093228	76.88531	0.125524	78.29275	0.125067
				87.93205	0.088194	87.64075	0.12121	88.11208	0.111991
				98.29962	0.088129	98.09505	0.102381	98.10596	0.119641
				107.7835	0.1014	107.5489	0.118856	107.9962	0.122059
				117.3491	0.094601	117.1227	0.118398	118.6829	0.11781
				128.044	0.099831	128.2731	0.111076	127.9213	0.127617
				137.5687	0.092182	138.4634	0.107023	137.7979	0.120425
				147.4863	0.094013	147.0171	0.11003	147.8463	0.115849
				157.9057	0.102381	157.7884	0.112907	157.2619	0.118202
				166.7845	-6.5E-05	167.1904	0.112514	167.7861	0.113953
						176.8461	0.000262	177.1297	0.121994
								187.0581	0.117745
								197.2866	0

[0454] 表4:现有技术(C0·PP R520Y(SK)和新鲜PET(CB602))牵引力(N)对牵引速度(m/min.)

[0455]

C0·PP R520Y (SK)		新鲜 PET(CB602)	
牵引速度	牵引力	牵引速度	牵引力
10.00131	0.033342	9.917519	0.006538
18.56398	0.041384	19.36371	0.008368
29.19613	0.039161	29.54526	0.008761

[0456]

38.30628	0.040992	39.01545	0.008957
49.02025	0.032885	48.57293	0.009087
58.98959	0.038638	58.73593	0.00948
68.97258	0.040534	69.0544	0.009741
78.06363	0.033865	79.15031	0.00948
88.07935	0.041384	87.78477	0.01033
98.04596	0.03988	98.14415	0
107.1878	0.032493		
118.2901	0.033277		
127.9262	0.037984		
138.7471	0.043541		
148.7628	0.036938		
157.6984	0.04328		
167.3279	0.000458		

[0457] 实施例3:

[0458] 使用如实施例1中所用的相同程序。各试验在50kg批量大小中试装置中在0.10%、0.20%&0.30%加入聚合反应性增链剂, Joncryl ADR4368和ADR4300下进行。增链剂在酯化期间、在酯化和预聚合期间进行。无定形树脂I.V为0.640-0.650。树脂在间歇SSP中加工以得到1.10-1.20的最终要求的I.V。熔体粘度通过乌伯娄德粘度计(使用苯酚/1,2-二氯苯的混合物)检测并且检测熔体流动粘度(MFI)以证实高的熔体强度。所有批料的颜色在无定形和SSP阶段以及在样品溶解于I.V溶剂期间都很好。未检测到凝胶颗粒的存在。树脂样品也在Rheotens上检测以使聚合物再建立熔体特性并且发现其适用于挤出吹塑应用。

[0459]

加入聚合反应性增链剂		I.V	E	L*	a*	b*	MFI @ 270°C
0.1%加入	无定形	0.650	25	80	-1.0	-4.0	40
	SSP	1.20	15	94	-0.8	0.2	2.8
0.2%加入	无定形	0.640	28	81.5	-1.2	-3.5	35
	SSP	1.15	14	93.8	-0.9	-0.3	2.7
0.3%加入	无定形	0.654	26	80.5	-0.8	-3.0	32
	SSP	1.130	13	93.5	-0.9	-0.5	2.4

[0460] 实施例4:DMT路线

[0461] 将单甘醇(MEG)和对苯二甲酸二甲酯(DMT)以对于51.2kg批量大小各自为33kg和46.6kg的量加入反应器中。所用对苯二甲酸二甲酯呈片状。在启动搅拌和加热之后,加入4.6kg邻苯二甲酸二甲酯。首先控制加热速率以在反应器中达到140°C温度。在达到140°C温度之后,将乙酸锰催化剂溶液(23gm,在500ml乙二醇中)加入反应器中。在加入催化剂之后,启动酯交换反应,同时通过填料塔借助冷凝器蒸馏甲醇。塔顶温度维持在75°C以避免MEG损失。产物温度控制器调定点在150分钟内从140°C逐渐且缓慢地升至230°C。在该酯交换反应

期间,以3等份加入**Joncryl[®]**增链剂ADR4368。所加入的增链剂的总量为0.04kg。酯交换反应在大气压力下进行。然而,反应器压力由于甲醇产生而维持为50-80mb。

[0462] 颜色和MFI表明产物具有良好质量且在实验室中没有观察到凝胶形成。

[0463] 在220°C批料温度和150分钟全部酯交换时间下,关闭回流并且继续加热产物以蒸馏过量乙二醇。在230°C下,加入磷酸作为稳定剂且加入Mn作为中和剂。首先加入约20ppm Co (85gm乙酸钴(水合),在200ml MEG中)。在10分钟之后,向反应器中加入所需剂量的磷酸(21gm,用100mlMEG稀释)。过量EG蒸馏在260°C的批料温度下完成,在酯交换完成之后25分钟,向反应器中加入240ppm Sb和20ppm Ge催化剂,并且在10分钟之后,将批料转移至聚合反应器中,在那里缩聚在290°C的温度和0.5mb压力下进行。

[0464] 在I.V.0.650下终止批料。无定形碎片在转鼓间歇干燥器中在140°C下结晶2小时,并且I.V.随后在225°C的温度下提高至1.150。

[0465]

产物质量	I.V	DEG 重量 %	IPA 重量 %	E	L*	a*	b*	MFI @ 250°C	MFI @ 260°C	MFI @ 270°C
无定形碎片	0.650	0.6	9.0	32	75	-1.4	-3.2	-	-	-
SSP 碎片	1.20	0.6	8.9	15	91	-1.2	0.2	0.8	1.6	1.8

[0466] 实施例5:消费后PET瓶薄片路线:

[0467] 将10kg单甘醇(MEG)加入酯化反应器中。启动搅拌器&加热。在达到180°C温度之后,在30分钟内逐渐加入38kg经洗涤的薄片(不含任何杂质)。在完全加入PET薄片之后,用氮气将反应器加压至4.5绝对巴的压力。反应器温度升至240°C并且糖解持续40分钟。然后向反应器中加入2.4kg间苯二甲酸(IPA)和1.6gm GeO₂催化剂。使间苯二甲酸(IPA)反应40分钟&水作为副产物蒸出。在该40分钟期间,将0.08kg增链剂以3等份加入反应器中。

[0468] 在间苯二甲酸反应完成之后,将批料转移至缩聚反应器中。缩聚反应器逐渐抽空至0.5mb的压力并且反应器温度升至290°C。缩聚反应基于反应器搅拌器功率消耗而监控并且终止反应以达到0.620的I.V。将聚合物挤压成无定形碎片。

[0469] 随后,无定形PET碎片在间歇SSP中在140°C的温度下结晶并且提高至1.20的最终I.V。

[0470]

产物质量	I.V	ECOOH	L*	a*	b*	MFI@270°C
无定形碎片	0.620	35	78	-1.3	-4.0	55
SSP碎片	1.20	18	92	-0.7	-0.5	2.8

[0471] 对比例1:

[0472] 在不存在添加剂下制备常规PET聚合物:空白PET聚酯

[0473] 该实验在中试装置中在不使用任何添加剂下进行。首先使用PTA&MEG作为原料制备无定形PET树脂。三乙酸铈催化剂以200ppm铈加入并且二氧化锆催化剂以40ppm锆加入。乙酸钴以40ppm钴加入作为调色剂。MEG与PTA的摩尔比维持为1.125。酯化反应在250°C的温度和3.0巴的压力下进行约2.5小时,之后酯化反应完成通过工艺水作为副产物完全产生来

证实。以40ppm磷加入磷酸稳定剂并将批料转移至聚合反应器中,在那里缩聚在290°C的温度和0.2mb的压力下进行。缩聚速率通过提高搅拌器功率消耗而监控并且批料在预设的搅拌器功率消耗值下终止以达到0.650的所需特性粘度(I.V)。随后将批料挤压以制备I.V0.650的无定形颗粒。

[0474] 由此生产的无定形树脂在间歇SSP单元(转鼓干燥器)中在130°C的温度下结晶,然后温度逐渐升至220°C以促进在小于0.5mb压力下的固态聚合。在规则的时间间隔下取出样品并监控SSP的速率以达到1.20的所需I.V,在该I.V下,将批料冷却,通过引入氮气而破坏真空并且取出最终SSP产物。

[0475]

参数→	I.V	E	L*	a*	b*
无定形碎片	0.650	30	80	-1.1	-4.0
SSP碎片	1.10	15	94	-1.0	0.80

[0476] 上述SSP样品的熔体强度在Rheotons上检测并发现很差。该树脂由于差的熔体强度而不能用于EBM机上。颜色(b*)也发黄,这也使树脂不适用于瓶应用。对于更高的熔体强度,即更高的I.V,如果我们进一步继续SSP,则颜色将进一步变差。

[0477] 对比例2:(根据US5,523,135的方法)

[0478] 通过配混添加剂(增链剂、共聚单体)而制备共聚酯

[0479] 将增链剂与包含8.5%IPA的无定形CoPET碎片配混。最终聚合物中增链剂(Joncryl ADR4368)含量为0.3-0.5%。在配混之后,注意到色值变差并且I.V没有显著提高,MFI也没有显著降低。

[0480] 这些配混的碎片在间歇SSP单元中进一步加工并且发现所得树脂的IV为0.90。也注意到存在凝胶颗粒。此外,色值进一步变差。由此发现通过进行配混工艺不可能得到均匀的产物质量。通过在聚合工艺之后配混添加剂与共聚酯也不可能实现EBM应用所需的熔体强度。

[0481] 2A) 具有0.3%增链剂

[0482]

具有 0.3%增链剂	I.V	E	L*	a*	b*	MFI @ 250°C	MFI @ 270°C	DEG	IPA
无定形树脂, 配混 之前	0.579	32	78	-0.2	-3.0	48	-	1.45	8.5
无定形树脂, 配混 之后	0.651	32	75	-0.2	-1.0	41.6	-	1.45	8.5
SSP 产物	0.95	-	89	-0.8	0.9	-	15	1.45	8.5

[0483] 2B) 具有0.5%增链剂(Joncryl ADR4368)

[0484]

具有 0.5%增链剂	I.V	E	L*	a*	b*	MFI @ 250°C	MFI @ 270°C	DEG	IPA
无定形树脂, 配混之前	0.582	30	78	-0.2	-2.0	48	-	1.45	8.5
无定形树脂, 配混之后	0.645	32	75	-0.8	-0.8	37	-	1.45	8.5
SSP 产物	0.90	31	75.2	-1.3	1.2	-	11.9	1.45	8.5

[0485] SSP被中断,因为在无定形树脂中观察到凝胶形成。

[0486] 本发明的技术效果:

[0487] 由本发明共聚酯形成的瓶和容器具有高的透明度、良好光泽和色值并且容器的透明度至少与由瓶级PET通过ISBM制备的具有良好颜色的透明容器一样好。

[0488] 本发明结晶共聚酯树脂易于在干燥工艺之后立即加工。聚合物碎片可使用减湿空气在160-175°C的温度下通过常规斗式干燥器干燥。在瓶制造商一方而无需共混或配混。

[0489] 本发明共聚酯树脂组合物由于在熔融聚合和固态聚合中反应速率都较快而提供较快地加工的优点。

[0490] 本发明共聚酯树脂组合物适用于在进行或不进行固有处理下制备呈各种设计、形状和体积的颜色和透明度非常好的空心容器、型坯用EBM应用。

[0491] 除非在说明书中具有具体相反的说明,对各物理参数、尺寸或数量所提及的数值仅为近似值,并且应注意高于/低于对参数、尺寸或数量所指定的数值的值落入本发明范围内。

[0492] 尽管在本文重点强调优选实施方案的具体特征,应理解可增加许多额外特征并且在不背离本发明原则下在优选实施方案中可做出许多改变。在本发明优选实施方案中的这些和其他改变由本文公开内容而对本领域熟练技术人员是显然的,从而应明确地理解上述描述性内容对于本发明仅被解释为描述性的而不是限制性的。

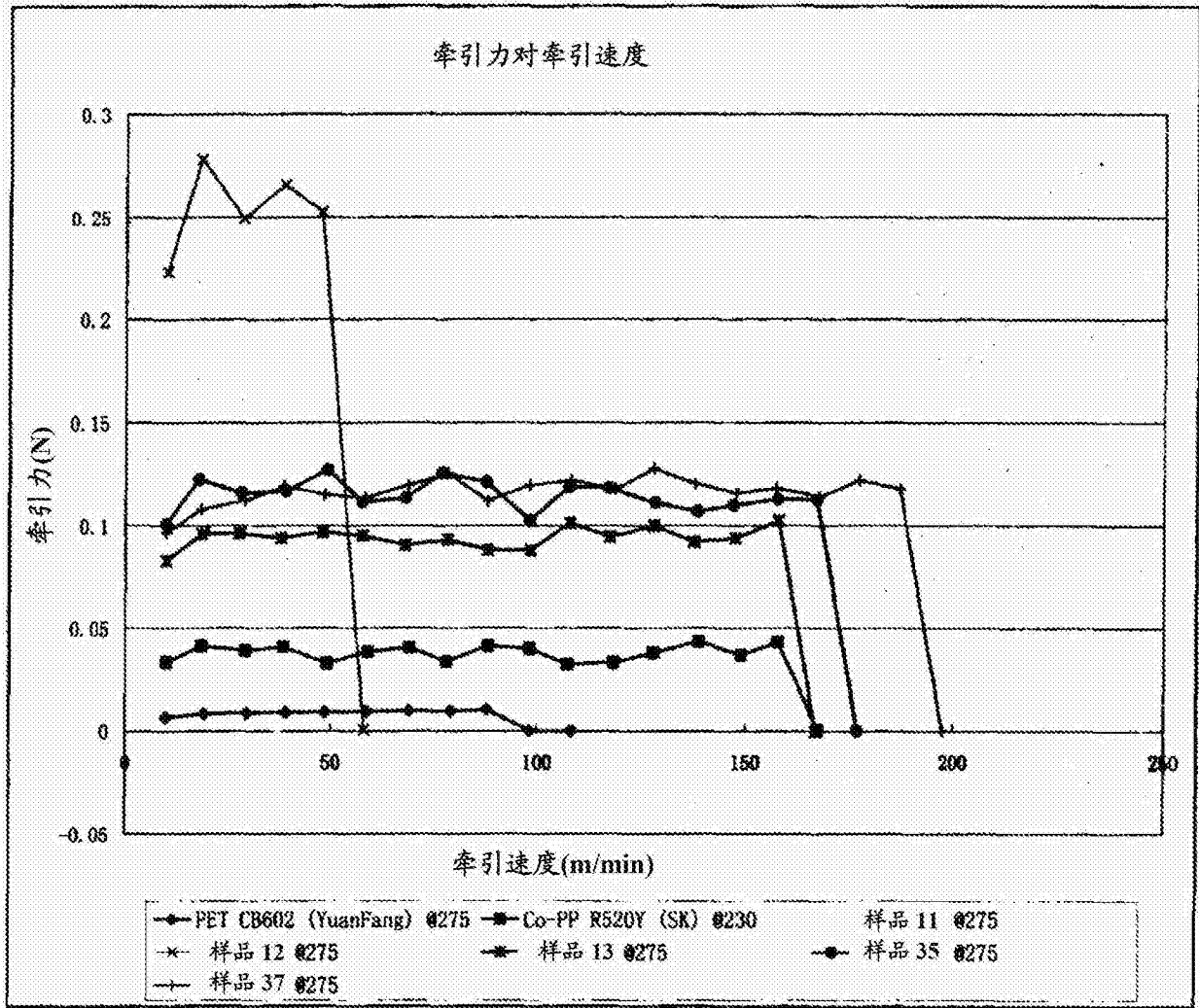


图1

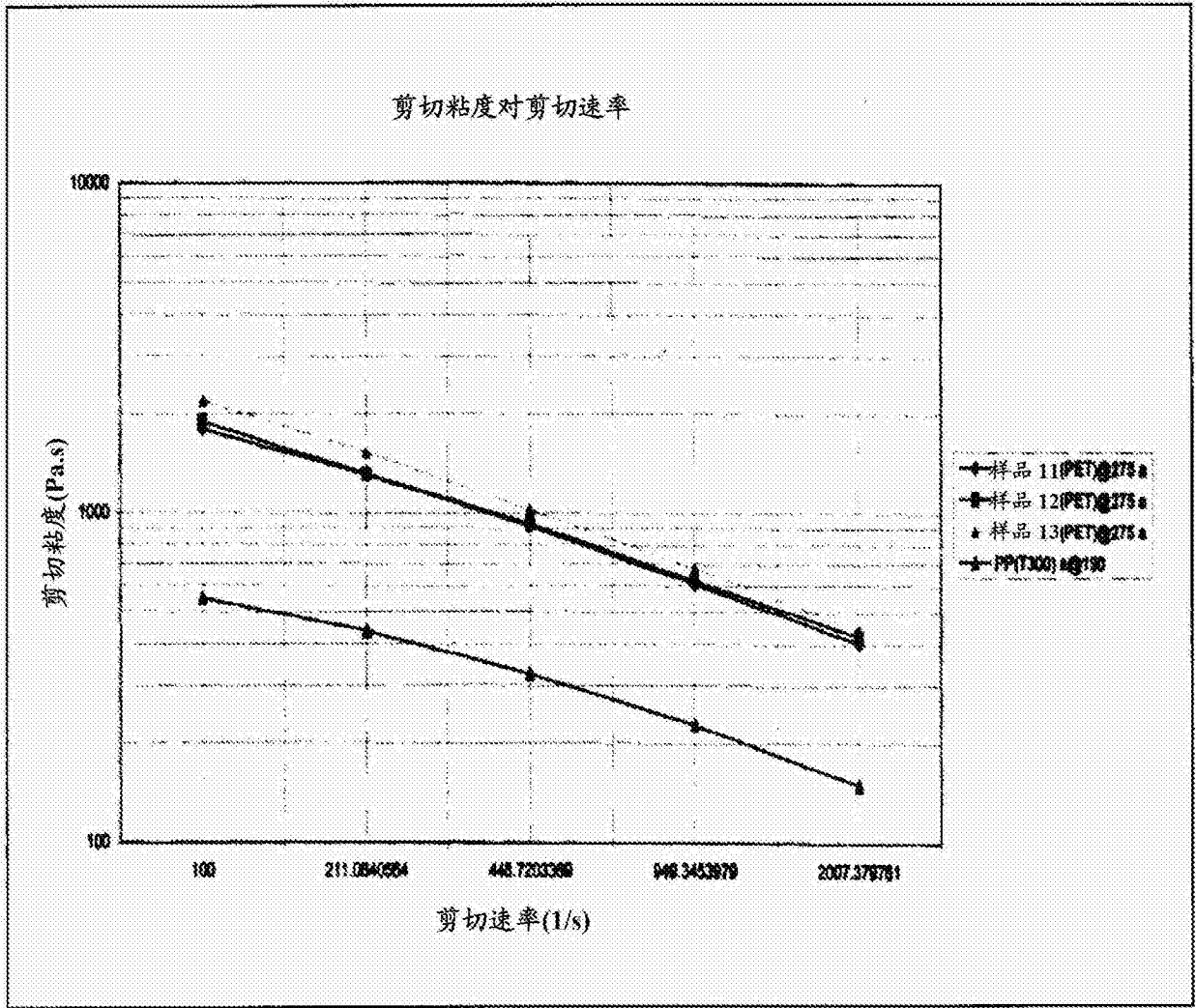


图2

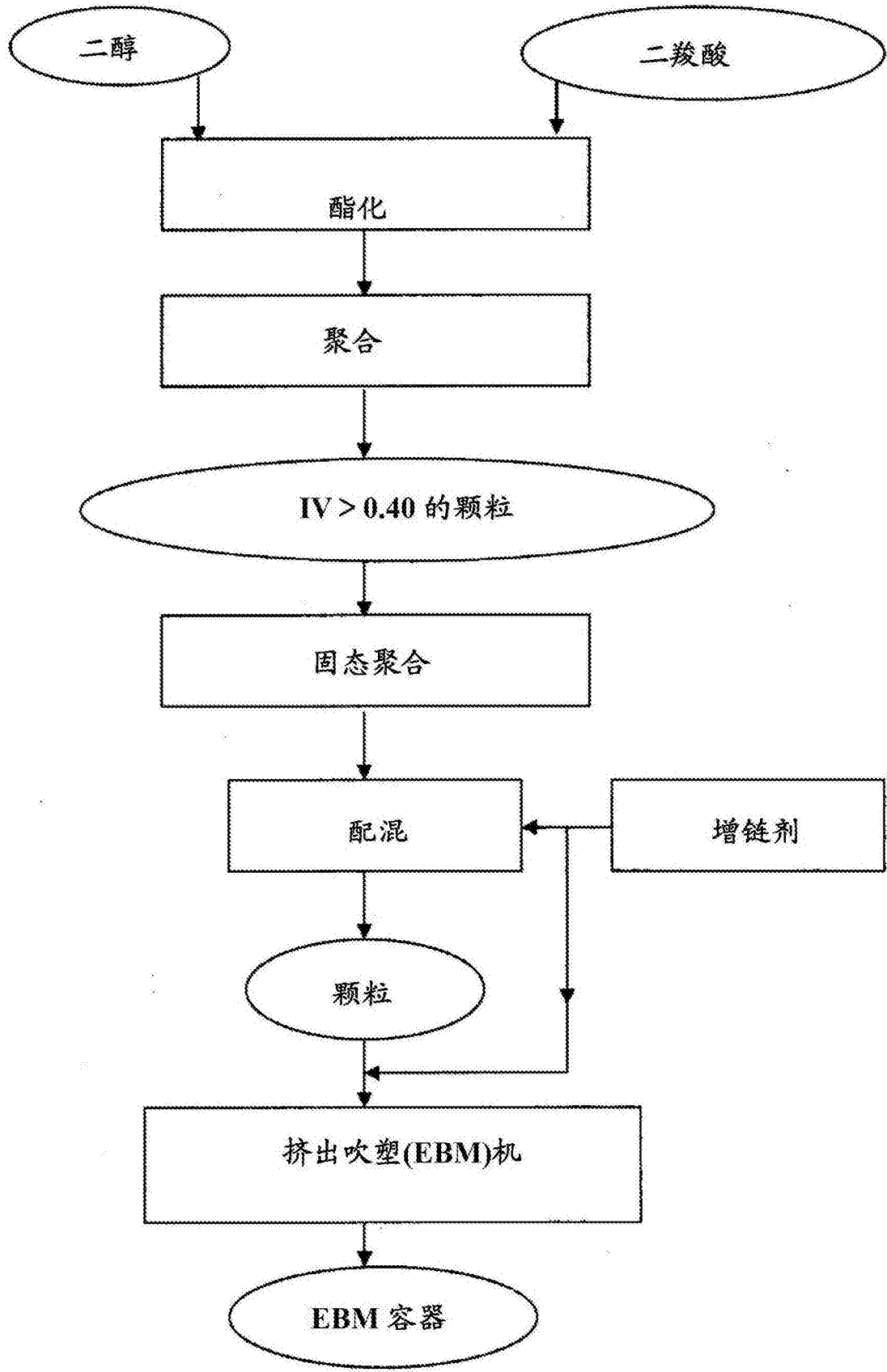


图3

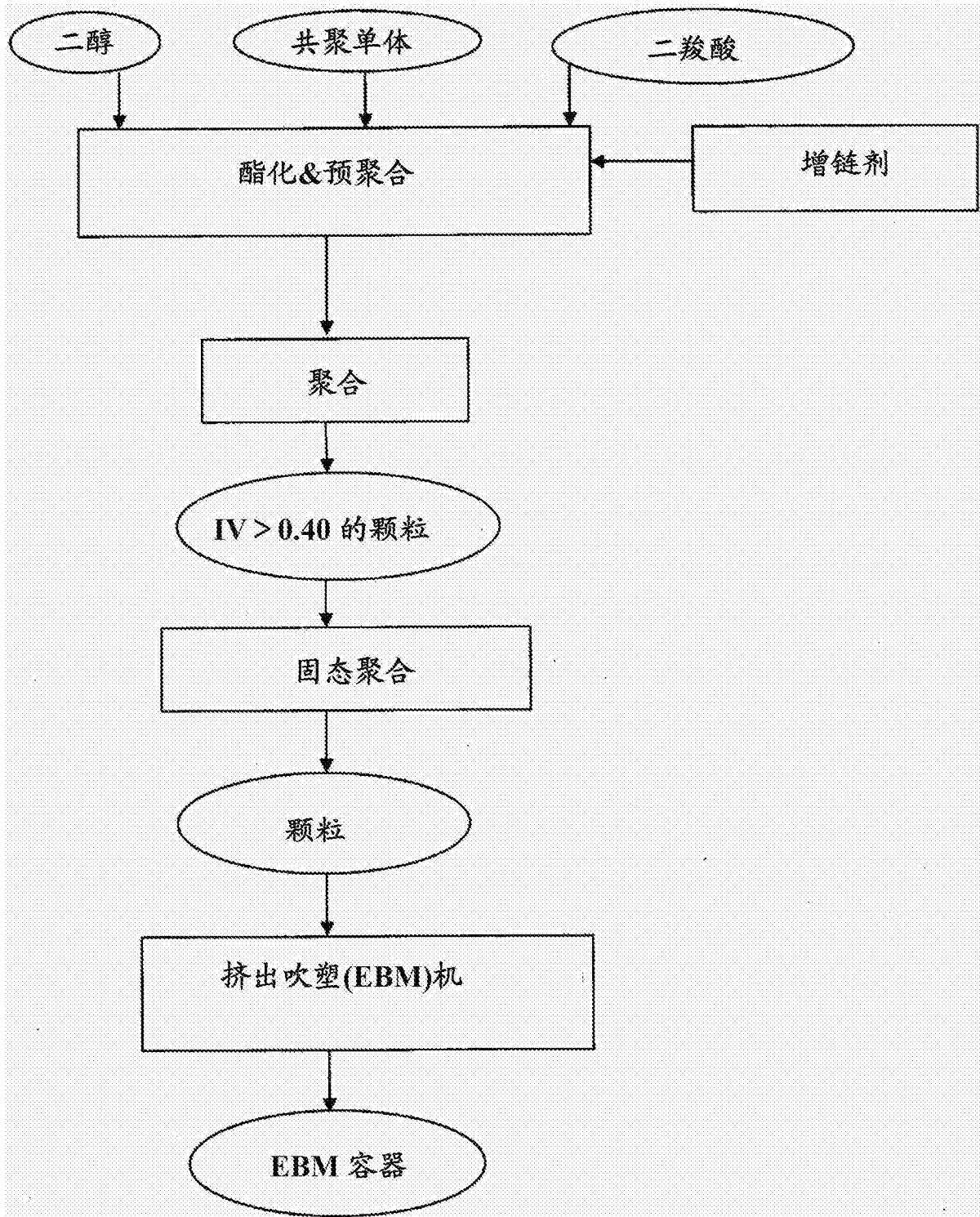


图4

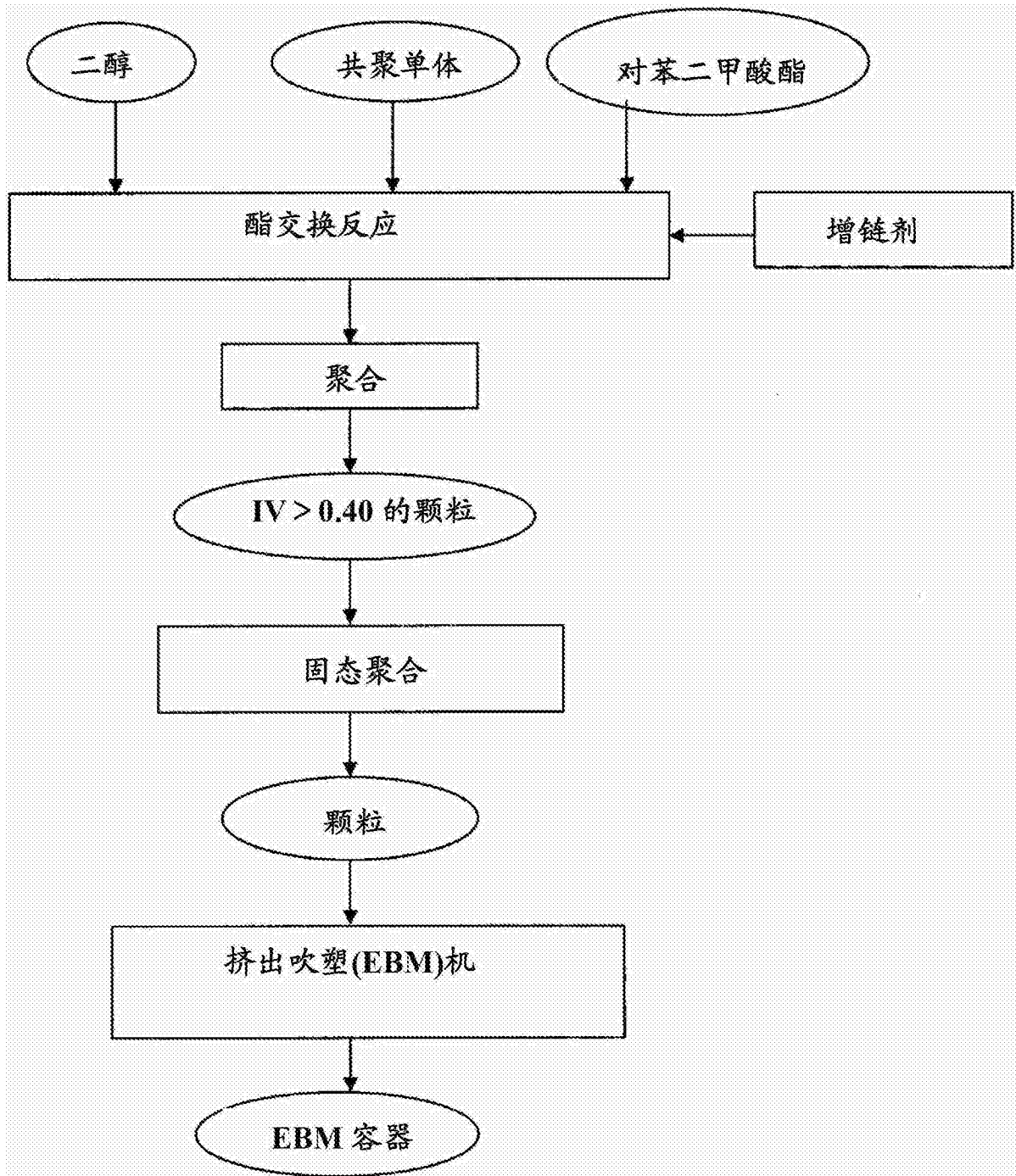


图5

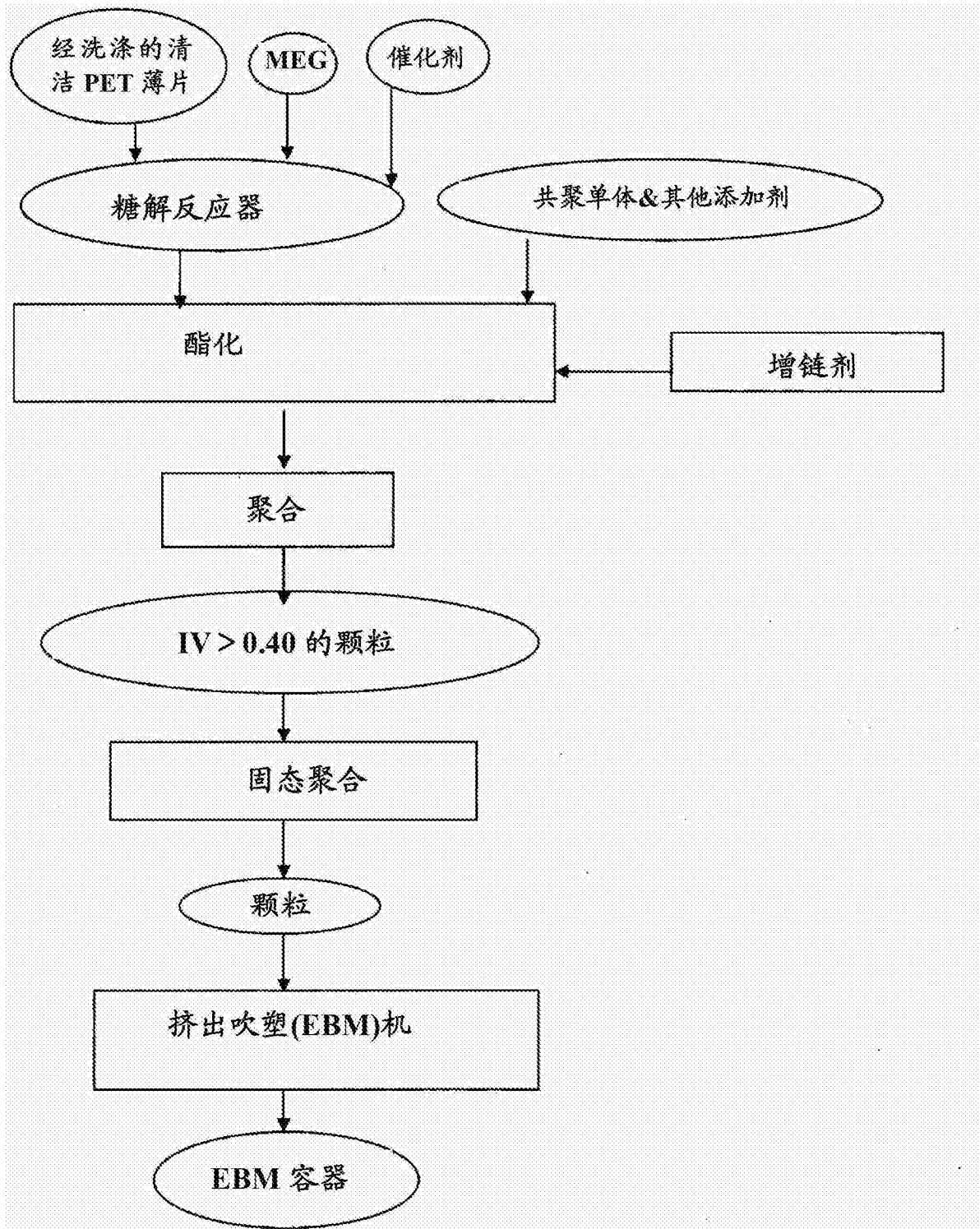


图6