



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95105505.4

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1996 年 1 月 10 日

C08G 63/181

[22]申请日 95.5.26

[30]优先权

[32]94.5.27 [33]IT[31]001087A / 94

[71]申请人 恩尼彻姆公司

地址 意大利米兰

共同申请人 因卡国际公司

[72]发明人 E·奥奇洛 R·鲍

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 侯天军

B29D 24/00

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 由改性PET制备可再用瓶的方法

[57]摘要

制备透明可再用塑料瓶的方法,该方法包括用注坯吹塑循环模塑含对苯二甲酸和乙二醇衍生单元的共聚物,其特征是该共聚物含 0.1—10% (摩尔) 的不同于对苯二甲酸的芳族二元酸衍生单元和 0.1—15% (摩尔) 芳族羧基酸衍生单元 (基于对苯二甲酸衍生单元计算)。

权 利 要 求 书

1. 一种制备可再用透明塑料瓶的方法, 该方法包括用注坯吹塑循环模塑含对苯二甲酸和乙二醇衍生单元的共聚物, 其特征在于所说的共聚物含 0.1—10% (摩尔) 不同于对苯二甲酸的芳族二元酸衍生单元和 0.1—15% (摩尔) 芳族羧基酸衍生单元, 上述百分数基于对苯二甲酸衍生单元计算。

2. 权利要求 1 所述的方法, 其中不同于对苯二甲酸的芳族二元酸衍生单元为 0.1—5% (摩尔)。

3. 权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中芳族羧基酸衍生单元为 0.1—5% (摩尔)。

4. 前述任一项权利要求的方法, 其中不同于对苯二甲酸的芳族二元酸选自间苯二甲酸、2,6-萘二酸、4,4'-联苯二酸、4,4'-氧联二苯甲酸。

5. 前述任一项权利要求的方法, 其中芳族羧基酸选自对羟基苯甲酸、水杨酸、6-羟基-2-萘酸。

6. 前述任一项权利要求的方法, 其中共聚物含 0.1—5% (摩尔) 1,2-二氧亚乙基单元, 基于乙二醇衍生单元计算。

7. 权利要求 6 所述的方法, 其中 1,2-二氧亚乙基单元为 0.1—3% (摩尔)。

8. 按权利要求 1 的方法制得的管状透明可再用塑料瓶型坯, 它的厚度大于 4.5 毫米、重量大于 80 克。

9. 权利要求 8 所述的型坯,其厚度为 5—9 毫米、重量为 80—130 克。

10. 按权利要求 1 的方法制得的透明可再用塑料瓶。

11. 按权利要求 10 所述的塑料瓶用于发泡饮料的应用。

说 明 书

由改性 PET 制备可再用瓶的方法

本发明涉及用基于改性芳族聚酯的共聚物制备透明可再用瓶的方法。

更具体地说,本发明涉及用注坯吹塑循环制备适用于发泡饮料的可再用的透明瓶的方法,它是用不同于对苯二甲酸的芳族二元酸和芳族羧基改性的基于聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物制得的。

此外,本发明还涉及用上述方法制得的(塑料)瓶和适于模塑以生产此类瓶的型坯。

最近几年,发泡饮料使用可再使用的热塑性塑料瓶已经变得很普遍,特别是在那些把生产装液体的塑料容器的投资加负于消费者的国家。

这种塑料瓶要求的特性已于欧洲专利 No. 465040 中说明。

按照该专利,其基本要求是,塑料瓶必须能再使用至少 20 次。

每一使用循环首先要求在约 60°C 的温度下在氢氧化钠碱溶液中洗涤约 20 分钟,接着在正规自动生产线上进行液体灌装,所用液体类似于原用液体,然后进行销售。

发泡饮料工业对于终产品有一定的性能要求。这些要求包括抗压力、对二氧化碳的阻隔性、降低的醛含量(特别是乙醛含量)、几何形状和尺寸要求等。

发泡饮料工业要求容积为 1.5 升、重量约为 100—110 克(非可再用塑料的平均重量为 40—50 克)的塑料瓶。

可再用的 PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯)瓶是用注坯吹塑技术生产的,该生产技术请见 Christopher Irwin 著文,发表于“*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*” Vol. 2, P, 447, Wiley 出版社, New York 1985。

该技术的第一步包括用注射模塑法生产基本上为管状的型坯。

在生产可再用塑料瓶时,型坯的厚度约为 6—7 毫米(常规非再用瓶厚度约为 3 毫米),如果所用生产原料不具有某些特征,则可引起严重的缺点。

较大的型坯厚度使模的冷却效果(一般保持在 6—10℃)变差。

此外,在吹塑步骤中要求更多的时间以校正模腔的充模。现今实际上的可再用瓶的型坯生产周期约为 45 秒钟(普通瓶的型坯生产周期为 17—23 秒)。

PET 自其熔融状态有中等程度的结晶趋向,此过程的速率在温度约为 160—170℃ 时最大,当使用 PET 时,相对于非再用瓶型坯,上二因素使好几倍多的原料具有最大结晶速率。其结果是得到不透明型坯的可能性很高,这是因为形成了其大小足以有效地改变光漫射的晶体。

为了克服这一缺陷,对 PET 进行了改性。

例如,用环己烷二甲醇对高分子量 PET 进行改性已经取得了好的结果。这样得到的 PET 具有极缓慢的结晶动力学,并且一般能得到透明的可再用塑瓶,但是所用的共聚单体不容易得到。

原料的加工特性(特别是在注塑步骤中)可引起其他的一些问

题。

加工性好的原料能够在足够宽的加工条件(温度、挤塑机转数、冷却水温度、循环时间、压力等)范围,使原料适应于不同操作和可靠性水平的各种类型的成型机器,最终制得产品。

在此方法的第二步进行的吹塑步骤中,使用加工性好的原料也是很重要的。

该步骤如上述 C. Irwin 的文章中所指出,它主要包括将型坯预热至约 100—110℃ 的温度(如使用 PET),然后将型坯先进行机械加压,方法是用棒将原料推向模底,其次再吹入空气将原料推向模壁进行气力加压。

或者只用吹塑法使瓶成型而无需使用推压棒。

在吹塑步骤中,原料的加工性促使原料分布并使其得到所要求的厚度。此外,还可适当的改变加工参数(型坯温度、推压棒力度、压力和吹气速率)。

在上述 Kerr 等人的欧洲专利 No. 465040 中,对于吹塑步骤,基于聚对苯二甲酸乙二醇酯,并含 1—6%(摩尔)的芳族二酸、还可含大于 1%水平的二甘醇的共聚物是很重要的。

二元酸的功能是改变取向和结晶动力学,并由此改进加工性能。

然而,所有用欧洲专利 No. 465 040 要求保护的共聚物制备型坯和塑料瓶的试图常常导致生产出乳白色的制品。这清楚地表明了微晶体的形成。

申请人现惊异地发现,用不同于对苯二甲酸的芳族二元酸和芳族羧基酸改性的基于聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物制备可再用的塑料瓶能够避免上述的结晶现象,得到完全透明的型坯和塑料瓶。

另外,业已证明,已改进的基于 PET 的共聚物在注塑步骤和吹塑步骤中都具有较好的加工性能。

因此,本发明的第一方面涉及制备可再用的透明塑料瓶的方法,它包括用注坯吹塑循环模塑含对苯二甲酸和乙二醇衍生单元的共聚物,其特征在于这些共聚物含有 0.1—10%(摩尔)的不同于对苯二甲酸的芳族二元酸衍生单元和 0.1—15%(摩尔)的芳族羧基酸衍生单元,以上百分数基于对苯二甲酸衍生单元计算。

本发明的第二个目的涉及由此方法得到的型坯。

本发明的第三个目的涉及由此方法得到的可再用的塑料瓶。

含一定量的不同于对苯二甲酸的芳族二元酸和芳族羧基酸的基于聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物是文献上已知的(S. Morimoto, "Man — made Fibres — Science and Technology", H. F. Mark, S. M. Atlas, E. Cernia eds, Interscience Publ., New York, 1988, Vol. 3, P. 21)。

但是,它在空心瓶生产领域的应用是新的,其在可再用瓶和型坯的生产中的惊人的适应性是从未被公开过的。

本发明的方法可以生产出完全透明的型坯,并且已知,这绝对是在塑料瓶制备中最关键的步骤。

对于包括不同于对苯二甲酸的芳族二元酸和芳族羧基酸的本发明的基于聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物的改性并不影响它们的结晶速率,它仍然相似于欧洲专利 No. 465040 所要求保护的速率。

本发明的共聚物也可包括少于 5%(摩尔)的二甘醇,优选少于 3%(摩尔),基于总二醇计算。

按本发明方法制备透明塑料瓶所用的共聚物的化学结构主要包

括相继的对苯二甲酰和 1,2-二氧亚乙基单元。

0.1—10%(摩尔)的对苯二甲酰结构单元可被芳族二元酸所取代,例如被间苯二甲酸、2,6-萘二酸、4,4'-联苯二酸、4,4'-氧联二苯甲酸等取代。

最高可达 5%(摩尔)、优选 3%(摩尔)的 1,2-二氧亚乙基(衍生自乙二醇)单元可被二甘醇单元所取代。

另外,0.1—15%(摩尔)的对苯二甲酰结构单元可被芳族羧基酸如对羟基苯甲酸、水杨酸、6-羟基-2-萘酸等所取代。

如工业实践上已知,按本发明方法改性的基于 PET 的共聚物可用直接酯化聚合反应从适合的二元酸、二元醇和羧基酸生产,或用酯转移聚合反应从适合的二元酸的二酯、二元醇和羧基酯生产。

本发明说明及权利要求书中所用“发泡饮料的可再用透明瓶”一词指现今市场上存在的和在欧洲专利 No. 465 040 中描述的塑料瓶。

这些瓶子的例子以 1.5 升容积和约 100—110 克重量,或 1 升容积和约 80—90 克重量为特征。

按照本发明,改性 PET 热塑性混合物的模塑方法包括注坯吹塑循环法。

此循环可分成两个步骤。第一步骤包括型坯的形成,它基本上是厚度大于 4.5 毫米(一般为 5—9 毫米)、重量大于 80 克(一般为 80—130 克)的管状型坯;第二步骤包括将所得的型坯保持在 100—120℃ 的温度进行吹塑,可以按“*Encyclopedia of Polymer Science and Technology*”(Vol2, P. 447, Wiley, New York, 1985)所述或按欧洲专利 No. 465 040 方法结合进行机械拉伸。

此二步骤可在同一设备中进行或在分别成型机器中进行。

熔融状态的聚合一般得到的分子量值相应于在溶液中的粘度(见 ASTM D 4603—86 规则)约 0.6dl/g。

因此, 固体状态聚合的分子量有所增高, 如工业实践中的情况, 得到的分子量值相应于在溶液中的粘度为 0.7—1.5dl/g, 最好是 0.75—1.0dl/g(按上述规则)。

本发明的方法不要求改变适应于成型机器的挤压和注塑条件。

另外, 在任何情况下它不要求对常规循环做重要的改变(例如将温度降至标准温度以下)。

同样, 甚至在吹塑步骤也不要求进行改变, 也不需改变使原料得到最佳分布而选择的参数组合, 也不需根据原料与成型机的匹配而改变操作参数。

下面的实例仅为说明而非限制权利要求书中所指定的本发明的范围。

实例 1

将下面的熔态聚合和固态聚合方法重复三次。

将容积 40 升左右的聚合反应器置于氮气氛下, 加入 17.654 公斤(91 摩尔)对苯二甲酸二甲酯、0.582 公斤(3 摩尔)间苯二甲酸二甲酯、0.912 公斤(6.0 摩尔)4-羟基苯甲酸甲酯、0.2 公斤(1.9 摩尔)二甘醇和 13.64 公斤(220.0 摩尔)乙二醇。将反应混合物的温度升至 130℃, 然后加入由 3.06 七水合乙酸镁、0.70 克四水合乙酸锰、1.25 克二水合乙酸锌、2.84 克四水合乙酸钴和 1.64 克苯甲酸钠于 100 毫升乙二醇中组成的催化溶液。其后, 反应物质的温度升至

160—170℃；在此温度下开始蒸馏出甲醇，当甲醇蒸馏完毕以及约 400 克的乙二醇已被除去时，于 220℃ 的温度下再向反应混合物中加入 4.97 克磷酸于 100 毫升乙二醇中的溶液和 8.67 克的三氧化锑 (Sb_2O_3) 于 600 克乙二醇中的溶液。当压力逐渐降至 0.8 托、温度逐渐升至 285℃ 时，蒸出过量的乙二醇、反应物质慢慢地变得愈来愈稠。经在高真空和 285℃ 下反应约 3 小时 30 分钟后，将聚合物挤压造粒。

然后在约 0.1 托的压力和反应器加热夹套中油温 240℃ 下于约 50 升容积的聚合反应器中将聚合物进行固态聚合，计 25 小时。然后用 DSC (差示扫描量热法) (*Perkin—Elmer DSC—7* 仪) 按下述方法测定半结晶时间：

- 将样品加热至 280℃，维持熔融状态 2 分钟，以破坏每一结晶中心；

- 将温度迅速降至 (150°/分钟) 所要求的温度；

- 保持温度恒定，记录与时间相关的热交换行为；

- 半结晶时间被认为是达到的面积等于结晶放热峰典型面积之半所需的时间；

表 1 所示为各批产品半结晶时间和在溶液中的粘度的平均值。

实例 2

将下述熔融状态和固体状态聚合过程重复 2 次。

将容积约为 40 升的聚合反应器置于氮气氛下，在其中加入 16.151 公斤 (83.25 摩尔) 对苯二甲酸二甲酯、0.436 公斤 (2.35 摩尔) 间苯二甲酸二甲酯、0.684 公斤 (4.50 摩尔) 4-羟基苯甲酸甲酯

和 11.880 公斤 (192 摩尔) 乙二醇。将反应混合物的温度升至 130℃, 然后加入由 4.74 克四水合乙酸锰于 100 毫升乙二醇中的催化溶液, 加毕后将反应物质的温度升至 150℃, 在此温度下甲醇开始蒸出。当甲醇蒸出完毕并且约 400 克乙二醇已被除去时, 于 220℃ 的温度下在混合物中加入 4.86 克磷酸三苯酯于 200 毫升乙二醇中的溶液和 3.65 克三氧化锑于 200 毫升乙二醇中的溶液。当压力逐渐降至 0.8 托、温度逐渐升至 285℃ 时, 蒸除过量的乙二醇, 反应物慢慢变得愈来愈粘稠。反应在高真空下于 285℃ 进行约 3 小时又 20 分钟后, 将聚合物挤压制成粒状。

将熔态聚合得到的二批聚合物混合后, 在一容积约为 50 升的聚合反应器中于 0.2 托压力和反应器加热夹套油温 240℃ 的条件下进行固态聚合, 计 25 小时。

其半结晶时间值示于表 1。

对比实例 1

将市售 PET 9921 (*Eastman Kodak* 产品, 常用以生产可再用瓶及相应的型坯) 实施与上述相似的步骤后, 在 160℃ 下测定半结晶时间, 得到的结果示于表 1。

对比实例 2

将前述 *K. M. Jones* 和 *G. P. Kerr* 专利中公开的共聚酯的下述制备步骤重复三次。

将容积约 40 升的聚合反应器置于氮气氛下, 在其中加入 18.43 公斤 (95 摩尔) 对苯二甲酸二甲酯、1.22 公斤 (5 摩尔) 2,6-萘二酸

二甲酯、0.2 公斤二甘醇和 13.64 公斤(220 摩尔)乙二醇。将反应混合物的温度升至 140℃,加入由 3.06 克七水合乙酸镁、0.70 克四水合乙酸锰、1.25 克二水合乙酸锌、2.84 克四水合乙酸钴和 1.64 克苯甲酸钠于 100 毫升乙二醇中组成的催化溶液。此后,将反应物质的温度升至 180℃,在此温度下开始蒸出甲醇。当甲醇蒸馏完毕(约 6 公斤)并除去了约 200 克乙二醇时,在 230℃ 的温度下在混合物中加入 4.97 克磷酸于 100 毫升乙二醇中的溶液和 8.67 克三氧化锡于 600 克乙二醇中的溶液。当压力逐渐降至 0.9 托、温度升至 280℃ 时,蒸除过量的乙二醇,反应物质慢慢变得愈来愈粘稠。反应在高真空和 280℃ 条件下进行约 2 小时 40 分钟后,在搅拌机在每分钟 100 转时控制搅拌机的油压回路压力为 32 巴时,将聚合物挤出造粒。

然后将聚合物在约 50 升容积的聚合反应器中在约 0.1 托压力和反应器加热夹套中油温 240℃ 条件下进行固态聚合 25 小时。

平均半结晶时间值和粘度值示于表 1。

对比实例 3

用注压机(B&B, Brescia 产品)以单腔模操作进行型坯(生产瓶的中间步骤)的生产。参比原料主要使用 PET 9921 (Eastman Kodak 产品,常用于此类加工)。模塑前将原料用直接装置在喂料槽中的 Piovani 干燥器在 180℃ 下干燥 5 小时,挤压机区的温度调至 250℃,循环周期约为 60 秒,用 7℃ 的水对模进行冷却。

9921(对比实例 1)的半结晶时间比表 1 中其他原料的半结晶时间要长得多,得到了透明度极好的型坯。

对比实例 4

使用对比实验 2 的实验共聚酯(其 160℃半结晶时间比本发明原料的半结晶时间长)重复型坯注塑实验,使用如对比实例 3 所用的设备和干燥时间,但将温度调至 255℃,循环时间 65 秒,水温为 7℃。

与对比实例 3 的型坯比较,得到的型坯证明是很不透明的,说明其结晶速度太快。

实例 3

将实例 1 的共聚物用与上述相同的设备和循环、用较之对比实例 3 更低的预设温度(245℃)和循环时间(60 秒)可以得到完全透明的型坯。此结果令人惊异,因为其半结晶时间比 9921 小得多,甚至比对比实例 2 中的共聚酯小,但对比实例 2 的共聚酯生产出不透明的型坯(对比实例 4)。

对比实例 5

将对比实例 3 生产的型坯进入吹塑循环,使用 *Krupp* 生产的单模设备,但用工具预成型体系(*Tooling Preform Systems*)改进。该设备由有红外灯的型坯加热炉和一吹塑装置组成。在该设备中,热型坯预先用牵引棒施压力,然后进行预吹和吹塑。

将对比实例 3 的型坯加热至 100℃,然后再拉坯吹塑。观察到了好的原料分布效果,并得到了完全透明的塑瓶。

对比实例 6

将对比实例 4 的型坯加热至 100℃，然后进行拉坯吹塑。此例中原料分布也很好。但是得到的瓶比实施例 5 得到的要不透明的多。

实例 4

将实例 3 的型坯加热至 100℃，然后进行拉坯吹塑。原料分布情况极好，所得到的瓶的特性绝对可与 *K. M. Jones* 和 *G. P. Kerr* 专利中所用原料类型制得的瓶相比拟。

表 1

所述共聚酯的 160℃ 半结晶时间值和其在溶液中的粘度值。

实 例	半结晶时间(分钟)	溶液中粘度(dl/g)
1	3.5	0.77
2	1.5	n. d.
对比实例 1	18.0	0.86
对比实例 2	5.5	0.81