

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 63/88

C08G 63/80

C08J 3/12

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96199218.2

[45]授权公告日 2002 年 5 月 29 日

[11]授权公告号 CN 1085686C

[22]申请日 1996. 12. 12

[21]申请号 96199218.2

[30]优先权

[32]1995. 12. 22 [33]US [31]60/009,123

[86]国际申请 PCT/US96/19647 1996. 12. 12

[87]国际公布 WO97/23543 英 1997. 7. 3

[85]进入国家阶段日期 1998. 6. 19

[73]专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72]发明人 J·M·斯托菲尔 E·N·布兰查德

K·W·勒弗

[56]参考文献

US3342782 1967. 9. 19 C08G17/01

US3405098 1968. 10. 8 C08G17/01

审查员 高胜华

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

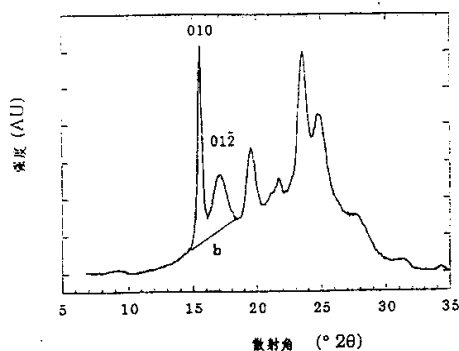
代理人 吴玉和 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)的生产

[57]摘要

本发明公开了一种低分子量、新晶形的聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)。这种晶形可以由熔融的或玻璃状的低分子量聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)材料制备,方法是将热快速地传入或传出材料。该聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)组合物适合用作固态聚合的起始材料,以生产高分子量的聚合物。



ISSN 1008-4274

权利要求书

1. 一种组合物，它含有具有由 010 反射确定的平均表观微晶粒径 18.0 纳米或更大的改性或未改性聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）。
2. 权利要求 1 所述的组合物，其中所述平均表观微晶粒径为 19.0 纳
5 米或更大。
3. 权利要求 1 所述的组合物，其中所述平均表观微晶粒径为 20.0 纳
米或更大。
4. 权利要求 1 所述的组合物，其中所述组合物的特性粘度为 0.05-
2.0 分升/克。
- 10 5. 权利要求 1 所述的组合物，其中所述改性聚（对苯二甲酸三亚甲
基酯）含有至多为 5 % 的非对苯二甲酸三亚甲基酯重复单元的重复单元。
6. 权利要求 1 所述的组合物，其中所述改性聚（对苯二甲酸三亚甲
基酯）含有的重复单元是由选自间苯二甲酸、三甘醇、1,4-环己烷二甲醇、
2,6-萘二羧酸、己二酸、上述酸的酯、二甘醇及其混合物的共聚单体衍生
15 而来。
7. 权利要求 1 所述组合物的颗粒。
8. 权利要求 7 所述的颗粒，其平均直径为 0.05-2 厘米。
9. 权利要求 7 或 8 所述的颗粒，其中所述平均表观微晶粒径为 19.0 纳
米或更大。
- 20 10. 权利要求 7 或 8 所述的颗粒，其中所述平均表观微晶粒径为
20.0 纳米或更大。
11. 权利要求 7 或 8 所述的颗粒，其包含具有特性粘度为 0.5-2 分升
/克的聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）。
12. 权利要求 11 所述的颗粒，其中特性粘度为 0.7-2 分升/克。
- 25 13. 权利要求 7 或 8 的颗粒，其中所述颗粒的形状是球形、半球形、
圆柱形或类薄饼形的。
14. 权利要求 13 所述的颗粒，其中所述颗粒是球形的，直径为
0.05-0.3 厘米。
15. 权利要求 13 所述的颗粒，其中所述颗粒是半球形的，最大截面
30 为 0.1-0.6 厘米。
16. 权利要求 13 所述的颗粒，其中所述颗粒是正圆柱形的，直径为

0.05-0.3 厘米, 长为 0.1-0.6 厘米。

17. 一种使聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)结晶的方法, 包括在充分冷却熔融聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)的速率下冷却, 或在充分加热玻璃状聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)的速率下加热到温度为 60-190 °C, 制备
5 结晶聚(对苯二甲酸三亚甲基酯), 该聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)具有由 010 反射确定的平均表观微晶粒径 18.0 纳米或更大, 其中所述的结晶过程进行 5 分钟或更短的时间。

18. 权利要求 17 所述的方法, 其中所述温度为 80-170 °C。

19. 权利要求 17 所述的方法, 其中所述的由 010 反射确定的平均表
10 观微晶粒径为 19.0 纳米或更大, 和所述制备的聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)的特性粘度为 0.05-0.9 分升/克。

20. 权利要求 17 所述的方法, 其中所述制备的聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)是颗粒的形式。

21. 权利要求 17 所述的方法, 包括所述结晶聚(对苯二甲酸三亚甲
15 基酯)的固态聚合的附加步骤。

22. 一种聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)固态聚合的方法, 包括在惰性气流或真空或惰性气流和真空的条件下将聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)颗粒加热到高于其 Tg 但低于其熔点的温度, 该方法的改进之处包括起始使用的聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)颗粒的平均表观微晶粒径为 18.0 纳
20 米或更大和特性粘度 为 0.05-0.9 分升/克。

23. 权利要求 22 所述的方法, 其中所述平均表观微晶粒径为 19.0 纳米或更大。

24. 权利要求 22 所述的方法, 其中所述平均表观微晶粒径为 20.0 纳米或更大。

25

说明书

聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)的生产

发明领域

5 本发明涉及低分子量的聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)的生产方法,所述聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)可以用于固态聚合得到更高分子量的聚合物。本发明也公开一种新的聚合物晶形。

技术背景

10 聚(对苯二甲酸三亚甲基酯),本文缩写为 3GT,可以用于现在聚酯应用的许多材料 and 产品中,例如膜、地毯纤维、织物纤维、工业用杂纤维、容器和包装材料。3GT 由于自身的防污性和优异的回弹性所以用于地毯纤维有许多优点。例如,参见 H.H.Chuah 等在 IFJ (1995 年 10 月)第 50-52 页上关于聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)作为新的高性能地毯纤维的文章。

15 英国专利 578,097 在 1941 年就公开了聚(对苯二甲酸三亚甲基酯)的合成方法。但是该聚合物一直未有商售。也没有关于以非试验室规模生产该聚合物方法的公开文献发表。

20 很多提议的 3GT 应用场合都需要聚合物有较高的分子量。其他的聚酯如聚(对苯二甲酸乙二酯),本文称为 PET 或 2GT,在工业上生产时是通过熔融聚合和/或固态聚合的方法增加低分子量聚合物的分子量,这种低分子量的聚合物有时也称为预聚物或低聚物。通常,熔融聚合需要高温,这很容易引起聚合物分解,以及需要昂贵的设备。与此相反,固态聚合通常进行的温度要略低些。与熔融聚合相比,固态聚合还有的优点是更容易得到非常高的分子量,也即是非常高的熔融粘度。但是在工业应用上固态聚合比较慢。

25 在 PET 的情况下,固态聚合通常需要在进行固态聚合前将以颗粒或丸粒形式的低分子量聚合物进行较长时间的结晶处理,以使颗粒不致在固态反应器中团聚。PET 的结晶处理通常是将低分子量的聚合物在发生所需结晶的高温下进行退火。

30 如果不使低分子量聚合物长时间处于有问题的结晶和退火步骤中就能得到高分子量的 PET 聚合物,将是非常令人满意的。

发明概述

本发明涉及一种组合物，该组合物含有平均表观微晶粒径为至少 18.0 纳米（由 010 反射测定）的聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）。

本发明也涉及一种使聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）结晶的方法，该方法包括在充分降低聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）熔融物温度的速率下冷却，
5 或在充分升高聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）玻璃状物温度的速率下加热到温度约为 60-190 °C。这种方法制备的结晶聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）具有平均表观微晶粒径为约 18.0 纳米或更大的结晶。

更具体地说，本发明公开了一种使聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）九粒结晶的方法，包括：

10 在特定的最大时期内，将聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）玻璃状物加热到体积平均温度为 60 °C 至约 190 °C，并使玻璃状物在此体积平均温度下保持一特定的最小时期；或

在特定的最大时期内，将聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）熔融物冷却，使得熔融物的体积平均温度为 60 °C 至约 190 °C，并使结晶物在此体积平
15 均温度下保持一特定的最小时期。

在一个优选的实施方案中，玻璃状物可以是颗粒或九粒的形式，或熔融物可以是小部分或液滴的形式。

本发明也涉及一种聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）固态聚合的方法，其中的改进包括起始使用平均表观微晶粒径为 18.0 纳米或更大和 I.V.（特性粘度）为 0.05-0.9 分升/克的聚（对苯二甲酸三亚甲基酯）。最后，公
20 开了固态聚合法得到的 3GT 聚合物产物，该产物的平均表观微晶粒径为 18.0 纳米或更大，I.V. 为 0.5 分升/克或更高。

附图简述

图 1 是根据本发明制备的 3GT 聚合物试样的广角 X 射线衍射图。

25 图 2 是图 1 所示的衍射图中的感兴趣区段。

图 3 是图 2 的广角 X 射线衍射图在去褶合成两个重叠的皮尔逊 VII 型峰后的图形。

发明详述

本发明公开一种制备聚（对苯二甲酸三亚甲基酯），也称为 3GT，的
30 新方法。也公开一种新的聚合物组合物，该组合物的特征在于具有一定类型的结晶形态和其他所需要的特性。本文的 3GT 或聚（对苯二甲酸三亚甲

基酯)是意指聚(对苯二甲酸三亚甲基酯),其可以用少量,小于10%摩尔,和更优选小于5%摩尔的由共聚单体(或“共重复单元”)衍生的聚合物重复单元改性,只要聚酯的结晶特性基本上与“均聚物”3GT相同。

5 本发明的3GT的平均表观微晶粒径为约18.0纳米或更大,优选为19.0纳米或更大,更优选为约20.0纳米至约35纳米,微晶粒径是基于010的反射测定的。具体地说,平均表观微晶粒径是用广角X-射线粉末衍射法测定的,该方法或步骤如下。

10 用于X-射线测定的具有均匀厚度的3GT聚合物试样的制备方法,包括将3GT在SPEX冷冻/磨碎器(Metuchen,新泽西州)中于液氮下冷冻30秒,然后将3GT压成厚约1毫米、直径约32毫米的圆片。尽管优选收集试样在 2θ 为 14.5° - 18.5° 范围内的衍射图(如图2所示),但是在某些情况下也可以收集试样在 2θ 为 10° - 35° 范围内的衍射图,如某些试样的衍射图那样(如图1所示)。用透射模式($\text{CuK}\alpha$ 辐射,弧形衍射束单色仪,固定步骤模式($0.05^{\circ}/\text{步}$), $65\text{秒}/\text{步}$, 1° 缝隙,试样旋转)操作的自动的
15 Philips衍射仪收集衍射数据。每个粉末衍射图都施行洛伦兹极化修正。

为了从每个粉末衍射图的 2θ 为 14.5° - 18.5° 的区段除去局部的背景散射,从 2θ 为 14.5° 至 18.5° 的区段划一条直线作为基线,如图2所示。衍射图的这个区段中发现在 2θ 约 15.6° 和 17.1° 处含有两个结晶反射,它们已被定义为(010)和(012)反射,参见S.Poulin-Dandurand等,聚
20 合物(Polymer),20卷,419-426页(1979)。

图1和图2所示的是 2θ 分别为 10° - 35° 和 14.5° - 18.5° ,经过以上详述的修正后的衍射图。图中除了感兴趣的反射的米勒指数外,还有 2θ 为 14.5° - 18.5° 的局部“人造”背景,记为“b”。

然后将 2θ 为 14.5° - 18.5° 的区段去褶合成两个结晶反射,然后求取两
25 个峰的位置、宽度、高度和皮尔逊VII型峰指数拟合参数。可以参看权威著作,A.J.C.Wilson编,Kluwer学术出版社,Dordrecht(1992),为国际结晶学联合会出版,“结晶学国际表”(International Tables for Crystallography)C卷的67页方程2.3.3.16。这种去褶合的例子如图3所示。去褶合峰的下面是画出的残留线,也即观测强度减去计算强度后作为散射角的函数。(010)反射的平均表观微晶粒径(本文有时也简单地
30 称为表观微晶粒径), ACS_{010} ,由反射的位置和半高处全宽用Scherrer方

程算出,该方程例如参见 L. E. Alexander, 聚合物科学中的 X-射线衍射方法 (X-ray Diffraction Methods in Polymer Science), 335 页以及下列 (John Wiley & Sons, New York, 1969) 所述:

$$ACS_{010} = \frac{K\lambda}{\beta_{010}\cos\theta_{010}}$$

其中 ACS_{010} 是晶体的平均维数, K 假定为 1.0, λ 是波长, β 是曲线半高处的全宽, 以弧度表示, θ 即其通常的含义。

关于表观微晶粒径的术语“平均”是指在同一批聚合物中一个或几个 (优选三个或更多) 测定值的数均值。因为 X-射线测定中所用试样比较小, 所以多次测量可以保证重复性。

也优选 3GT 没有明显的预熔吸热。“预熔吸热”是指在主熔融吸热前的较低温度下, 由于熔融吸热而在 DSC 上形成的吸热峰。“明显的”是指熔融在 70 °C 或更低, 优选低于 50 °C 的温度范围内发生。“没有明显的预熔吸热”是指如果测出一个或几个这种吸热峰, 总的熔融热小于 1 焦耳/克, 优选小于 0.5 焦耳/克。预熔吸热据信是小的和/或比较不完整的结晶造成的, 当加热时, 通常在预熔吸热的温度或此温度附近, 3GT 颗粒倾向于更易与其他颗粒相粘结, 在固态聚合时是最不希望出现这种情况的。

本发明的 3GT 作为聚 (对苯二甲酸三亚甲基酯) 固态聚合的原料时, 其平均表观微晶粒径为 18.0 纳米或更大, I. V. (特性粘度) 为 0.05-0.9 分升/克, 优选为约 0.1-0.5 分升/克。本发明经过固态聚合后的 3GT 聚合物产物, 其平均表观微晶粒径为 18.0 纳米或更大, I. V. 为 0.05 分升/克或更大, 优选为 0.05-2.0 分升/克, 更优选为 0.5-2.0 分升/克, 最优选为约 0.7-2.0 分升/克。

如上所述, 制备本发明的 3GT 时, 可以将玻璃状的 3GT 快速加热到一定的温度范围, 或将熔融的 3GT 冷却到同样的温度范围。“玻璃状 3GT”是指在其 T_g 以下的 3GT, 这种 3GT 含有一定量的结晶材料, 在 DSC 测定时放出的熔融热小于约 10 焦耳/克, 优选小于约 5 焦耳/克, 最优选小于 1 焦耳/克。结晶 3GT 的存在量可以用标准的 DSC 方法确定, 即在以 10 °C/分钟加热时测定存在结晶的熔融热。因为 3GT 试样大多数是非晶态的, 所以 DSC 图上除了吸热熔融峰外还将有放热结晶峰出现。原料的结晶性, 以焦耳/克表示, 可以取两峰曲线下面积的差确定。“熔融 3GT”是指液态 (不是玻璃态) 的 3GT。最好, 其中含有小于 10% (重量), 更优选小于 5% (重量),

最优选小于 1 % (重量) 的结晶 3GT。最好熔融 3GT 的起始温度为约 230 °C 或更高, 优选为约 240 °C 或更高, 因为这个温度约为或高于 3GT 通常的熔点。为了得到大的表观微晶粒径, 最好起始 3GT 的结晶度要尽可能小。

已经发现, 要形成理想的 3GT 结晶形态, 可以通过将非晶态 3GT 快速
5 加热或冷却到预选的温度范围的方法, 这种工艺步骤称为热冲击结晶。60 °C 至约 190 °C 的温度范围发现可以得到理想的结果; 80-170 °C 优选为 3GT 的最大结晶速率。

所以, 在这个方法中, 不仅在 3GT 和环境之间必须施加一定的温度梯度, 而且应该以较高的速率除去或添加热 (或另一种适当形式的能量) 到
10 聚合物上。如果进行加热, 可以用如常规烘箱得到的传导热和/或辐射热。例如, 可以用烘箱, 其中热主要是通过辐射和/或传导的方式从环境流向 3GT 材料或颗粒的。

这就需要 3GT 的周围或环境能够快速地热。最好, 3GT 团块的截面积不要太大, 以免 3GT 团块的表面温度变化太快而中心的温度不能迅速地
15 变化或变化太慢。

当由熔融 3GT 结晶时, 为了快速地将热传入熔融 3GT, 优选使 3GT 与一种传热材料良好接触, 该传热材料具有比较高的总热容量 (由团块和材料的实际热容量导出) 和热传导性。金属是特别适用于这个目的的, 特别是具有高热传导系数的金属。但是, 镀层金属、塑料和其他材料也可用于结
20 晶时将热传入熔融 3GT。

熔融 3GT 的表面可以暴露于组合的传热材料中, 例如, 一部分表面暴露在金属表面上, 另一部分表面可以暴露在例如气体中。虽然气体可以用来将热量从 3GT 传入或传出, 但是气体的热容量是比较低的, 其本身要完成如此大量的冷却作用是很困难的。也可以应用适当温度的液体, 但是
25 这种方法不是优选的, 因为涉及到污染的问题以及需要从 3GT 中分离液体的问题。所以, 优选至少部分的 3GT 的冷却作用是通过与导热固体的接触。

相反, 当起始是玻璃状 3GT 而不是熔融 3GT 时, 玻璃状 3GT 应该被快速加热而不是冷却。达到这个目的的一种方法是将玻璃状 3GT 置于很高温度, 约 300-800 °C 或更高的环境中约 120 秒以下。一般的说, 温度越高或
30 要处理的 3GT 的截面积越小, 需要的时间越少。用加热或冷却的方法形成所需要的 3GT 的晶形时, 优选整个结晶过程, 即加热或冷却和结晶形成,

要在少于 5 分钟, 更优选少于 3 分钟, 更优选少于 2 分钟, 最优选约 3-60 秒内完成。当熔融 3GT 结晶时, 可以将颗粒在结晶温度下保持较长的时间。但是, 当玻璃状 3GT 结晶时, 延长在结晶温度下的停留时间要取决于所需的结果。

- 5 颗粒上任何一点到其表面的最大直线距离用于确定 3GT 本体被加热或冷却的快慢。通常, 被加热或冷却的 3GT 颗粒的最大直线距离优选为约 1 厘米或更小, 更优选约 0.6 厘米或更小。

结晶 3GT 的形状可以是不同的, 例如是膜、条状物或各种形状的颗粒。在一个优选的实施方案中, 3GT 是颗粒的形式 (或, 更精确地说, 是小离
10 散单元、片块或在熔融 3GT 的情况下是液滴)。在固态聚合时, 颗粒状的结晶 3GT 是特别有用的。本发明的颗粒其平均直径为 0.05-2 厘米。优选的颗粒的形式和大小是直径 0.05-0.3 厘米的球形颗粒、最大截面 0.1-0.6 厘米的半球形颗粒或直径 0.05-0.3 厘米和长 0.1-0.6 厘米的正圆形圆柱体。如果形成的是如薄膜或条状物, 然后如果需要, 它们随后可以磨碎、
15 切割或其他的方法分离成适合于固态聚合的颗粒。因为以工业规模生产成粒料在经济上是有利的, 所以最好应当以大于 10 公斤, 更优选大于 50 公斤的工业的量生产粒料, 并收集在一起。粒料可以在制成后不久于同一工厂中使用、储存起来以备以后使用或包装起来以备运输, 所有都是以工业量进行处理。

- 20 在达到稳定的形状以前, 熔融或结晶 3GT 可以受它流入的装置的形状或固化前被限制于其中的装置的形状的影响, 而与这种装置所用的物理力或其他的力无关。

用作本发明方法起始原料的玻璃状 3GT 的制法包括将适当分子量的熔融 3GT 非常快地冷却到 3GT 的玻璃化温度以下。这种方法可以大批量地或
25 在 3GT 颗粒成形时进行。3GT 本身可以由本领域技术人员熟知的合适方法制备。例如, 参见英国专利 578,097。此外, 制备 PET (2GT) 的方法在很大程度上可以应用到 3GT 上。例如, 参见有关 PET 聚酯的著作, B. Elvers 等编 “乌尔曼工业化学大全” (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry), A21 卷 232-237 页) VCH Verlagsgesellschaft mbH,
30 Weinheim, 1992)。这种玻璃状聚合物可以被储存或发运 (最好在比较干的状态), 以备以后通过固态聚合、熔融聚合或其他方法聚合成高分子量

的聚合物。

本发明的方法优选开始使用熔融 3GT，然后再冷却。如果刚好在熔融 3GT 冷却形成所需的结晶形态之前或基本上同时将 3GT 成形成“颗粒”，则是方便的，因而也是优选的。这种颗粒最终的大小和形状如上所述。

5 熔融 3GT 可以用各种方法成形为颗粒，包括制锭法，参见未审查共同转让的申请 U. S. S. N. 08/376, 599 和美国专利 5, 540, 868，这些申请的全部内容在此引入作为参考文献，或美国专利 5, 340, 509；造粒法，如很多专利如美国专利 4, 165, 420 所述；融割法、滴流法（见下面实施例 1-5）或挤出法（见比较例 7-9 的挤出步骤）。

10 制锭法，一种广义的名称，在本发明一个优选的实施例中用于颗粒的制备。制锭法通常应用一个旋转的圆筒形外容器，环绕其周边分布许多小孔。在该外容器内是一个同轴的圆筒形内容器，其上带有计量的板或通道。外容器上的许多小孔排列成当外容器旋转时它们将周期性述准内容器上的计量板或通道。

15 通常，将熔融聚酯转移到制锭器的内容器中，当外容器上很多孔的每一个与内容器的计量板述准时，熔融聚酯在压力下以均匀的量分配到一个平面如输送带上，形成液滴或未固化的丸粒。制锭器是市售的产品，例如，Sandvik Process Systems (Totowa, NJ) 生产的 ROTOFORMER® 制锭器。关于用制锭法制备聚酯颗粒的更详细的情况可参看未审查、共同转让和未审查的美国专利申请系列号 08/376, 599。

20 3GT 液滴可以很容易冷却，方法包括使它们与金属表面，优选在控制的温度环境下，如保持在适当温度的输送带或移动盘上，以达到所需要的结晶形态。最好 3GT 仍然大部分在熔融状态时就开始与这种金属接触，因为通常液体要比同样材料的固体的传热更好。可将稳定的惰性气流在颗粒上通过，以增加冷却的总速率。

25 3GT 团块（或丸粒）带有的温度，参看上述，是体积平均温度，定义为团块（或丸粒）的平均温度或在每一个位置上的团块（或丸粒）的平均温度。为了确定丸粒的体积平均温度，例如测定体积平均，可以按下列方法进行。迅速从固体表面或气体，无论其哪个是用于热冲击丸粒，收集丸粒试样。立即将该丸粒置于绝热容器中，优选是真空的容器。插入热电偶。30 让该容器达到平衡温度，将此温度记为体积平均温度。

另一方面，被处理丸粒的体积平均温度可以按如下的方法计算。收集丸粒试样。立即将丸粒置于已知温度的预称重量的蒸馏水中，该蒸馏水放在预称重的绝热容器中。将整个物体重新称重。观测平衡温度。按下列方程计算丸粒的体积平均温度：

5

$$(m_w) \times (c_{pw}) \times (T_e - T_w) = (m_p) \times (c_{pp}) \times (T_p - T_e)$$

10

其中 m_w 是水的质量， c_{pw} 是水的热容量， m_p 是丸粒的质量， c_{pp} 是丸粒的热容量， T_e 是平衡温度和 T_w 是水的起始温度，以及 $\times$ 代表相乘。解这个方程后可以得到丸粒的体积平均温度 T_p 。

本领域的技术人员都知道，在各种条件下的丸粒体积平均温度可以用标准的传热方程进行有合理精确度的计算。所述技术人员都熟悉这种计算，包括改进精度系数的数值计算技术和/或计算机计算技术。

15

例如，如果知道环境的传热系数和工艺条件，则可以根据下列方程算出颗粒体积平均温度随时间的变化：

$$Q = m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = hA(T_e - T_p)$$

20

$$\frac{dT_p}{dt} = \frac{hA}{m_p c_p} (T_e - T_p)$$

$$\frac{dT_p}{dt} = kT_e - kT_p$$

$$\text{其中 } k = \frac{hA}{m_p c_p}$$

25

$$\int_{T_{p0}}^{T_p} \frac{dT_p}{T_e - T_p} = \int_0^t k dt$$

$$-\ln \left(\frac{T_e - T_p}{T_e - T_{p0}} \right) = kt$$

$$T_e - T_p = (T_e - T_{p0})(e^{-kt})$$

30

$$T_p = T_{p0}(e^{-kt}) + T_e(1 - e^{-kt})$$

这个方程表明，如果对一个给定的体系已知其传热常数， k ，以及颗粒的起始温度 and 环境的温度，则可以算出颗粒的体积平均温度作为时间的函数，其中 m_p 是九粒的质量， c_p 是九粒的热容量， t 是时间， h 是九粒所接触的表面或气体的传热系数， T_c 是九粒所接触的表面或气体的温度，和
5 A 是所接触的热源的面积，无论该热源是固体表面或气体。例如，一个半球形颗粒滴到钢带上，在与钢带接触时形成一个平面 A ，其面积可以很容易按 $(\pi)(\text{半径})^2$ 算出。另一方面，也可用物理方法测出九粒试样的平均值 A ，用于上述方程。通过这些方程可以解出九粒的体积平均温度 T_p 。

如上所述，可以对 3GT 九粒施加热冲击，所以九粒的无论哪个方向上
10 都经受着温度梯度，这是加热或冷却的结果。但是，九粒的结晶优选通过由熔体冷却的方法进行。这可以避免将冷却的颗粒再加热，因而能效更高。

在一个制备高分子量 3GT 的完整的工艺中，具有上述形态的低分子量 3GT 可以进一步聚合成高分子量的 3GT。3GT 可以熔融后进行熔融聚合，但是本文所述的结晶 3GT 特别适合用于固态聚合。固态聚合通常是技术人员众所周知的。例如参见 F. Pilati 在 G. Allen 等编“综合聚合物科学”
15 (Comprehensive polymer Science) 第 5 卷，第 201-216 页 (Pergamon 出版社，牛津 1989) 所述。通常，固态聚合包括将聚合物颗粒加热到低于熔点的温度，用干燥的气体，通常是氮气，通常同时地连续操作，流经颗粒的周围。在高温下进行酯交换和缩聚反应，气体可以用来带走挥发性
20 产物 (与其他方法相似，如应用真空也可达到这个目的)，由此得到高分子量的聚合物。某些实施方案是同时应用惰性气流和真空。

过去，某些聚酯如 PET 的固态聚合存在很多问题或困难。特别是，要聚合的颗粒通常必须进行退火或结晶处理，以防止它们在固态聚合的加热时部分熔融和粘结在一起。另一方面，如果在较低的温度下进行聚合可以
25 避免粘结的问题，但是这将增加聚合时间，因为提高分子量的反应在高温下更快。无论哪种情况，这些困难或问题使固态聚合工艺的运转成本变得更高。

有利地和令人惊奇地，具有本发明公开的结晶形态的 3GT 聚合物在起始结晶后不需要另外的长时间结晶步骤，并且可以更直接地聚合 (优选不要长时间退火)。此外，根据本发明工艺制备的颗粒，在某些情况下至少
30 是更耐摩擦。这一点通常是有利地，如聚合物颗粒在固态聚合设备中时可

以防止颗粒之间或设备本身的磨损。

在任何低分子量 3GT 聚合成高分子量 3GT 的过程中，可以存在通常的添加剂如聚合催化剂。这些添加剂可以在低分子量 3GT 形成时加入。含钛、锑或钨的催化剂是普通用于聚酯的酯交换和缩聚的催化剂。

- 5 在下面的实施例中，应用了一些分析技术。除了上文已详述过的 X-射线衍射以外，这些分析技术见下文所述。这些分析类型或其结果的参考相应于示范性技术。

特性粘度 (I. V.)

- 10 溶剂是由 1 重量份三氟乙酸和 1 重量份二氯甲烷混合制备的。在清洁的 30 毫升管瓶中称量约 0.01 克的 3GT 聚合物。加入适量的溶剂制成 0.4% (重量) 的溶液。将管瓶封口 (防止溶剂挥发) 摇动 2 小时或直至聚合物溶解。该溶液在 Viscotek ®Y501B 强制流动粘度计中，于 19 °C 下重复测定，用纯二氯乙烷作参照流。以空白样修正的三点标定原理，用标准的 Viscotek ®ETA 4.10 软件包计算一点法特性粘度 (I. V.)。

- 15 熔点

- 熔点通过差示扫描量热仪 (DSC) 测定，所有的试样都是用 TA 仪器公司 DSC910 测定。该仪器按照系统文件是用铟校准的。分析的试样是未经处理的原样，未预先磨碎，用量为 $5-10 \pm 0.005$ 毫克。试样被封在铝盘中，然后以 10 °C/分的速率在氮气净化的环境中从室温加热到 300 °C。用
20 TA 仪器公司的软件计算玻璃化转变温度、熔点和熔融热。报道的 DSC 熔融温度峰代表主熔融吸热峰的温度。

 在下面的实施例中，SSP 是指固态聚合。

实施例 1-5

- 这些实施例 1-5 根据本发明的一个实施方案阐述了 3GT 从熔融液滴的
25 结晶。聚合物 3GT 是由对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 和 1,3-丙二醇 (3G) 通过熔融聚合制备的，其特性粘度如下面表 1 所示。将这种低分子量的聚合物放在熔融指数仪中在 270 °C 下加热，直至聚合物在其自重下由指数仪的小孔 (直径 1 毫米) 滴出，落在约 20 厘米低的可编程热板上。热板设定在 135 °C。通过观察透明的非晶态液滴转变不透明固态来监测结晶过程。
30 一旦变成不透明，将热板的面相对于水平面倾斜一个角度，所以颗粒将滑出并冷却到室温。颗粒的形状象一个薄饼，直径约 5 毫米、厚 2.5 毫米。

结晶试样的 DSC 分析表明无预熔融吸热峰存在。特性粘度和由 010 反射确定的平均表观结晶大小列于下面的表 1 中。

表 1

5	ACS ₀₁₀ (纳米)		ACS ₀₁₀ (纳米)
	实施例号	I. V. (分升/克)	皮尔逊VII去褶合 高斯去褶合*
	1	0.6	21.6
	2	0.18	19.7
	3	0.35	19.7
10	4	0.50	20.9 20.5
	5	0.70	20.5 19.5
	6	0.89	23.2 21.5

*用高斯去褶合得到的数值可与用 皮尔逊VII去褶合得到的数值不同 (通常约差 5 % 以内)。

15 实施例 6

本实施例表明, 当低分子量的预聚物固态聚合成高分子量的聚合物时, 热冲击结晶造成的新结晶形态仍然保持。将上述实施例 2 的 I. V. 为 0.18 分升/克的颗粒在 205 °C 固态聚合 24 小时。SSP 间歇装置由底部带有筛网的金属管 (直径 23.5 毫米, 长 19 厘米) 组成。预热到设定温度的氮气加热管外并向上通过筛网加热颗粒。固态聚合后的颗粒 I. V. 为 0.89 分升/克, 用高斯去褶合得到 ACS₀₁₀ 为 21.5 纳米。

比较例 7-9

用常规的制备 2GT (PET) 的方法制备 3GT, 以便表明这种材料不具有实施例 1-6 所示的新的晶形。列于下面表 2 的试样由 DMT 和 1,3-丙二醇熔融聚合成 I. V. 约 0.7-0.9 分升/克的聚合物。聚合物在低压下挤出成直径 3.2 毫米 (1/8 英寸) 的圆条, 进入骤冷水浴并切成长约 3.2 毫米 (1/8 英寸) 的切片。聚合物切片松散后, 在 125 °C 的真空烘箱中结晶 6 小时。结晶的切片在用干燥惰性气体 (氮气) 的流化床中固态聚合。温度以 10 °C 幅度从 190 °C 跃升到 210 °C, 并且保持在 210 °C 直至得到所需的分子量。试样 8 中还含有 0.3 % 的 TiO₂。特性粘度和由 010 反射测定的平均表观微晶粒径示于下面的表 2 中。

表 2

5	实施例号	I. V. (分升/克)	ACS ₀₁₀ (纳米) 皮尔逊VII去褶皱合
	7	1.06	16.1
	8	1.14	16.9
	9	1.39	15.7

说明书附图

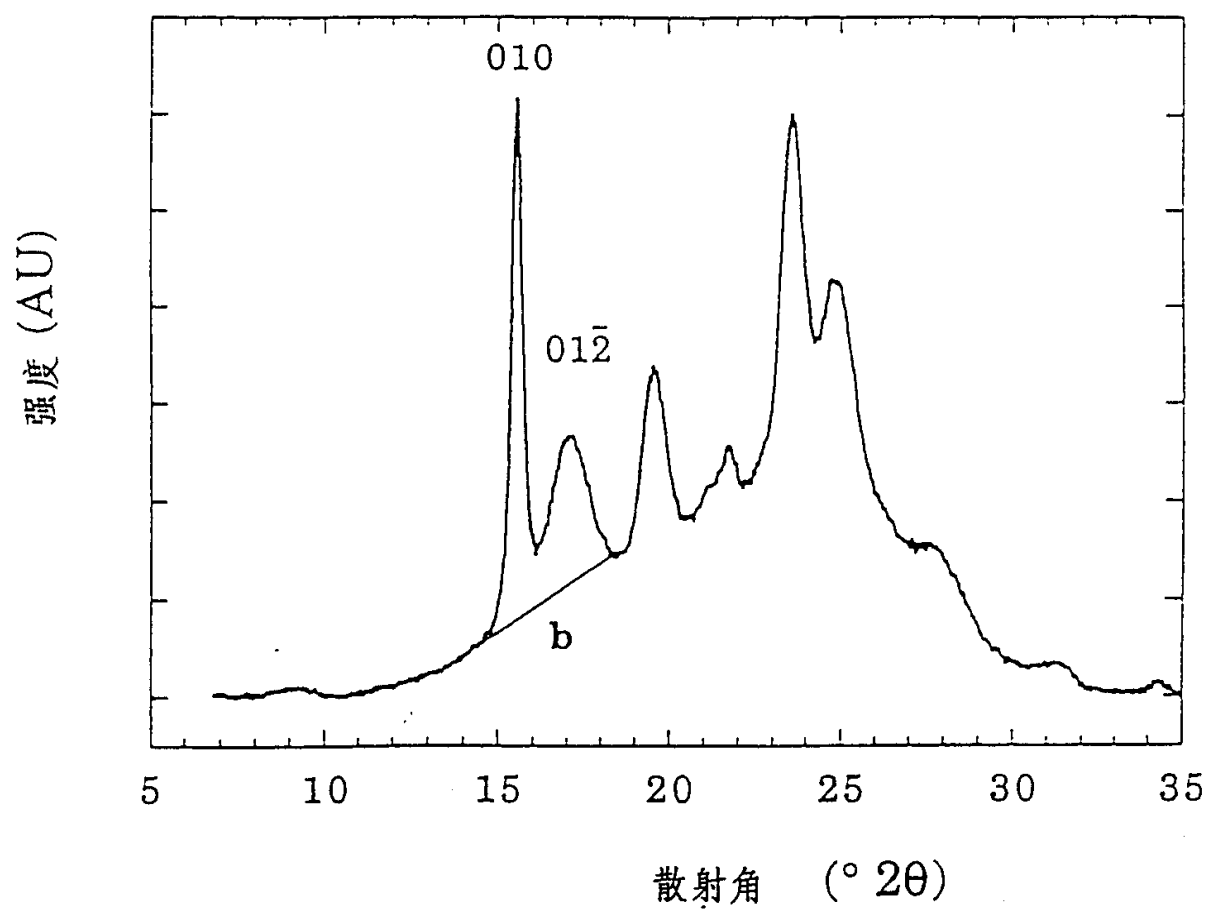


图 1

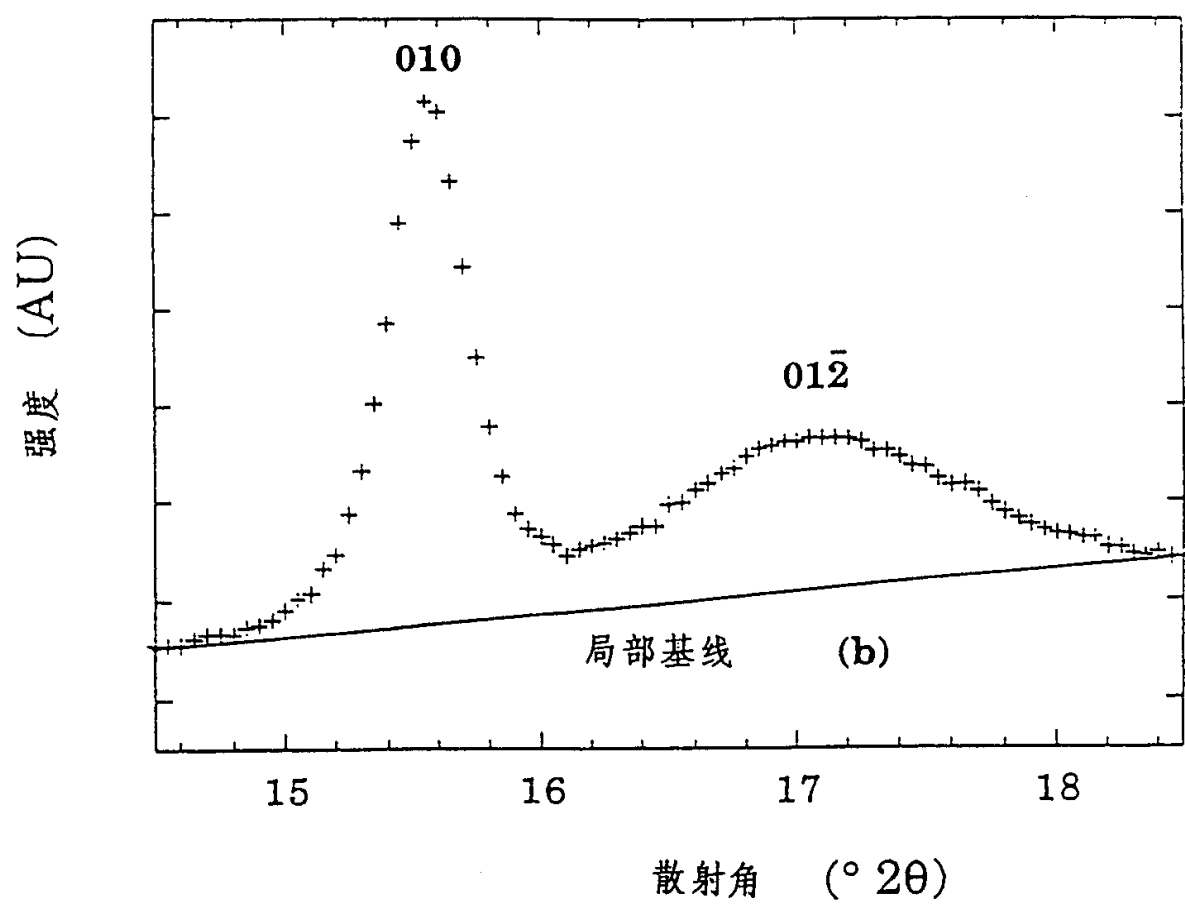


图 2

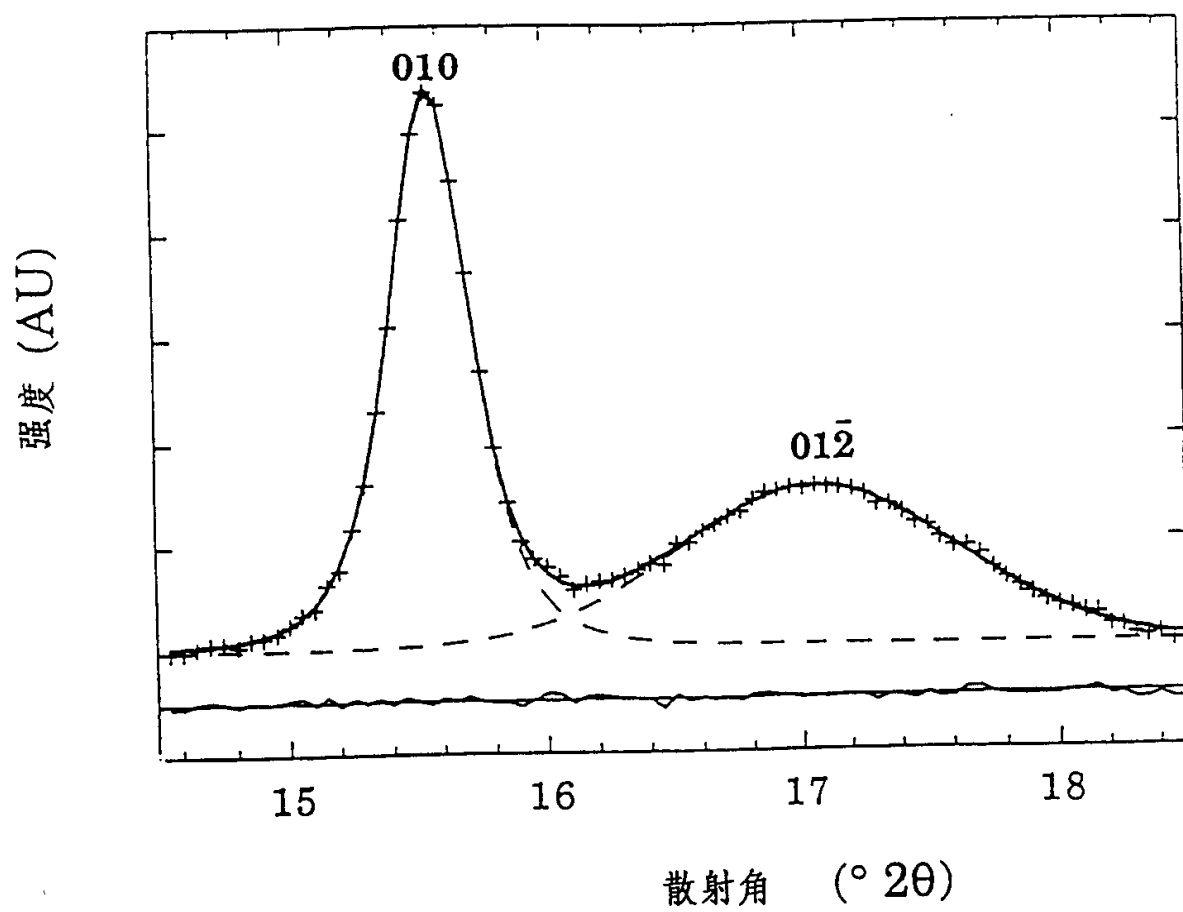


图 3