

[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 200410085231.3

[51] Int. Cl.

C08G 63/90 (2006.01)

C08G 63/183 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 6 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100500731C

[22] 申请日 2004.10.10

[21] 申请号 200410085231.3

[30] 优先权

[32] 2003.10.10 [33] US [31] 10/683522

[73] 专利权人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 M·P·埃卡特 M·T·杰尔尼甘  
C·L·维尔斯 L·C·温德斯

[56] 参考文献

JP2003-200420A 2003.7.15

CN86101424A 1986.9.17

US6297315B 2001.10.2

US5290913A 1994.3.1

US5532335A 1996.7.2

CN1174209A 1998.2.25

CN1178541A 1998.4.8

CN1105038A 1995.7.12

审查员 叶晓林

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 段晓玲

权利要求书 7 页 说明书 38 页 附图 8 页

[54] 发明名称

熔融聚酯聚合物在流体中的热结晶

[57] 摘要

一种用于结晶聚酯聚合物的方法，其包括将熔融聚酯聚合物、例如聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物引入液体介质温度高于聚酯聚合物的 T<sub>g</sub> 的液体介质，所述液体介质温度例如在 100℃ 到 190℃ 范围内，和在等于或者高于液体介质的蒸气压的压力下，使熔融聚酯聚合物在液体介质中停留足以使聚合物结晶的时间。还描述了工艺流程、水下切割方法、在管道中结晶和分离器。

1. 一种用于使聚酯聚合物结晶的方法,其包括将在熔融相缩聚方法中生产的熔融聚酯聚合物在熔融聚酯聚合物下降到低于其 $T_g$ 的温度之前引入液体介质温度高于 $100^\circ\text{C}$ 的液体介质。

2. 权利要求1的方法,其中液体介质温度高于 $130^\circ\text{C}$ 。

3. 权利要求2的方法,其中液体介质温度为 $140^\circ\text{C}$ 到 $180^\circ\text{C}$ 。

4. 权利要求1的方法,其中聚酯聚合物包含基于加入的所有二醇的摩尔数为至少60摩尔%的亚乙基单元和基于加入的所有二羧酸的摩尔数为至少60摩尔%的对苯二甲酸酯单元或者萘二甲酸酯单元,并且当在 $25^\circ\text{C}$ 在 $0.50\text{g}/100\text{ml}$ 聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时熔融聚合物的 $I_t.V.$ 为至少 $0.55\text{dL/g}$ 。

5. 权利要求1的方法,其中聚酯聚合物包括聚对苯二甲酸亚烷基酯均聚物或者用40%或以下的不同于对苯二甲酸亚烷基酯的重复单元改性的共聚物。

6. 权利要求1的方法,其中熔融聚酯聚合物在熔融相缩聚方法中生产并且在熔融聚酯聚合物下降到低于其 $T_g$ 的温度之前从熔融相引入液体介质,并且当在 $25^\circ\text{C}$ 在 $0.50\text{g}/100\text{ml}$ 聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时熔融聚合物的 $I_t.V.$ 为至少 $0.55\text{dL/g}$ 。

7. 权利要求1的方法,其中熔融聚酯聚合物通过将固体聚酯粒料加热到高于 $190^\circ\text{C}$ 获得,然后使得到的熔融聚酯聚合物在熔融聚酯聚合物的温度降低到低于该聚合物的 $T_g$ 之前与液体介质接触。

8. 权利要求1的方法,其中熔融聚酯聚合物在 $190^\circ\text{C}$ 或以上的温度下在挤出机中通过模头挤出,所述温度在挤出机喷嘴处测定。

9. 权利要求1的方法,其中熔融聚酯聚合物被引导通过模头,然后当其从模头排出时切割熔融聚酯聚合物。

10. 权利要求1的方法,其中熔融聚酯聚合物在液体介质中在液下被切割,并且当在 $25^\circ\text{C}$ 在 $0.50\text{g}/100\text{ml}$ 聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时熔融聚合物的 $I_t.V.$ 为至少 $0.55$ 。

11. 权利要求10的方法,其中熔融聚酯聚合物在液下被切割成小球。

12. 权利要求1的方法,其中当熔融聚酯聚合物最初与液体介质接触时,液体介质温度高于聚酯聚合物的 $T_g$ ,并且当在 $25^\circ\text{C}$ 在 $0.50\text{g}/100\text{ml}$ 聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时熔融

聚合物的It. V. 为至少0.70dL/g.

13. 权利要求1的方法, 其中熔融聚酯聚合物最初与温度低于聚酯聚合物的Tg的液体介质接触, 并且在熔融聚酯聚合物的温度降低到低于聚酯聚合物的Tg之前, 液体介质温度高于聚酯聚合物的Tg.

14. 权利要求1的方法, 其中当聚酯聚合物的温度为至少190℃时, 熔融聚酯聚合物在液下被切割.

15. 权利要求1的方法, 其包括将当在25℃在0.50g/100ml聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时It. V. 为至少0.55dL/g的熔融聚酯聚合物引导通过模板, 和用位于液体介质区中的切割机将从模头排出的熔融聚酯聚合物切割, 使得切割刀片和模板的表面与液体介质接触.

16. 权利要求1的方法, 其还包括液体介质区, 该液体介质区包括配置在包括进口和出口的壳体中的模板和切割机, 和通过进口进入壳体的液体介质流, 其中当在25℃在0.50g/100ml聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时It. V. 为至少0.55dL/g的熔融聚酯聚合物被引导通过模板, 用切割机上的切割刀片切割形成小球, 和作为小球借助于液体介质流的动力被导向壳体的出口.

17. 权利要求16的方法, 其中在壳体的进口液体介质的温度低于在壳体的出口以外液体介质的温度.

18. 权利要求16的方法, 其中在壳体的进口和出口液体介质的温度高于聚酯聚合物的Tg.

19. 权利要求16的方法, 其中熔融聚酯聚合物在液下被切割.

20. 权利要求1的方法, 其包括将熔融聚酯聚合物引导通过模板, 和当其从模头排出时用切割机在液下切割熔融聚酯聚合物, 其中切割机和模板的内表面被包含在壳体中, 该壳体用液体介质温度高于聚酯聚合物的Tg的热液体介质流进料, 并且所述液体介质是水.

21. 权利要求20的方法, 其中液体介质的温度为140℃到180℃.

22. 权利要求1的方法, 其包括使熔融聚酯聚合物在液体介质温度高于聚酯聚合物的Tg的液体介质中停留, 达到足以给予熔融聚酯聚合物以至少15%的结晶度的时间.

23. 权利要求22的方法, 其中结晶度高于25%.

24. 权利要求1的方法, 其中液体介质包括水.

25. 权利要求1的方法, 其中液体介质包括聚亚烷基二醇。

26. 权利要求1的方法, 其中接触熔融聚酯的液体介质的温度高于液体介质在1个大气压下的沸点。

27. 权利要求1的方法, 其包括在液体介质中在等于或者高于液体介质的蒸气压的液体介质上的压力下使熔融聚酯聚合物结晶。

28. 权利要求1的方法, 其包括高于25psia的液体介质上的压力。

29. 权利要求28的方法, 其包括52psia到145psia的压力。

30. 权利要求1的方法, 其中液体介质具有将从熔融聚酯聚合物获得的小球浸没的流量。

31. 权利要求1的方法, 其中为了获得20%或以上的结晶度, 熔融聚酯聚合物或者由熔融聚酯聚合物制成的小球在所述液体介质中的停留时间为10分钟或以下。

32. 权利要求31的方法, 其中在4分钟或以下的停留时间下结晶度是30%或以上。

33. 权利要求31的方法, 其中结晶度是40%或以上。

34. 权利要求31的方法, 其中液体介质温度为140℃到180℃, 并且获得25%或以上的结晶度的停留时间为大于0秒到8分钟或以下。

35. 权利要求1的方法, 其中结晶在没有旋转机械引起的搅拌的情况下进行。

36. 权利要求1的方法, 其包括将温度比液体介质温度低的液体进料引入包含结晶的聚酯聚合物或者得到的粒料的液体介质。

37. 权利要求1的方法, 其包括在液体介质中使熔融聚酯聚合物结晶, 然后在液体介质温度高于聚酯聚合物的T<sub>g</sub>时将液体介质与结晶的熔融聚酯聚合物分离。

38. 权利要求37的方法, 其包括将冷却液体流引导到与液体介质分离之后的结晶的熔融聚酯聚合物或者得到的粒料上, 所述冷却液体流具有低于结晶的熔融聚酯聚合物或者得到的粒料的温度的温度。

39. 权利要求1的方法, 其包括在等于或者大于液体介质的蒸气压的压力下结晶熔融聚酯聚合物, 然后将得到的结晶的熔融聚酯聚合物或者粒料减压, 然后将所述聚合物或者粒料与液体介质分离。

40. 权利要求1的方法, 其包括在分离之前的液体介质上的压力大于1个大气压时将液体介质与得到的结晶的熔融聚酯聚合物或者粒料分

离。

41. 权利要求1的方法，其中当在25℃在0.50g/100ml聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时聚酯聚合物的It. V. 是0.70dL/g或者更大，液体介质包括水，熔融聚酯聚合物是在水下被切割的，和在等于或者大于水的蒸汽压的压力下将结晶的聚酯聚合物与水分离。

42. 权利要求1的方法，其中利用旋转阀或者双刀闸阀在液体介质的蒸汽压或以上的压力下将结晶的熔融聚酯聚合物或者粒料与液体介质分离。

43. 权利要求1的方法，其中当在25℃在0.50g/100ml聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时熔融聚酯聚合物的It. V. 为至少0.70dL/g。

44. 权利要求43的方法，其中当在25℃在0.50g/100ml聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时熔融聚酯聚合物的It. V. 为至少0.75dL/g。

45. 一种用于将当在25℃在0.50g/100ml聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时具有至少0.55dL/g的It. V. 的结晶聚酯聚合物与液体介质分离的方法，其包括将在熔融相缩聚方法中生产的熔融聚酯聚合物在熔融聚酯聚合物下降到低于其Tg的温度之前引入温度高于聚合物的Tg的热液体介质中，然后在热液体介质中形成结晶聚酯聚合物，在等于或者高于液体介质的蒸汽压下将结晶聚合物与热液体介质分离，和在分离之前将冷液体流引导到结晶聚合物上，其中冷液体的温度低于热液体介质的温度。

46. 权利要求45的方法，其中热液体介质的温度为至少130℃，和聚酯聚合物包括聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物或者共聚物。

47. 权利要求45的方法，其中结晶的聚酯聚合物具有在朝着分离器的方向中的流动，和冷液体介质与结晶的聚酯聚合物的流动方向逆流地运动。

48. 权利要求45的方法，其中将热液体介质与结晶聚酯聚合物的小球分离，此后在小球的空隙内遗留残余的热液体介质，和将冷液体引导到包含残余热液体介质的小球上，以在分离之前从小球的空隙中置换至少一部分残余热液体介质。

49. 权利要求45的方法，其中将热液体介质与结晶的聚酯聚合物的小球分离，此后在朝着分离器的方向中运动的小球的空隙内遗留残余的热液体介质，和被引导到包含残余热液体介质的小球上的冷液体具有这样的流速，相对于在没有冷液体流的情况下分离的热液体介质的量，该流速能有效地分离较大量的热液体介质。

5150. 权利要求45的方法，其中当在25℃在0.50g/100ml聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时熔融聚酯聚合物的It.V.为至少0.70dL/g.

51. 权利要求50的方法，其中当在25℃在0.50g/100ml聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时熔融聚酯聚合物的It.V.为至少0.75dL/g.

52. 一种用于使熔融聚酯聚合物结晶的方法，其包括：

a) 使来自熔融相缩聚方法的熔融聚酯聚合物通过模头，和

b) 在熔融聚酯聚合物的温度降低到低于其T<sub>g</sub>之前，首先在液体介质温度高于100℃时使熔融聚酯与液体介质接触并且使熔融聚酯聚合物结晶。

53. 权利要求52的方法，其中在接触时熔融聚酯聚合物的温度超过液体介质的温度。

54. 权利要求53的方法，其中所述熔融聚酯聚合物是聚对苯二甲酸乙二醇酯或者聚萘二甲酸乙二醇酯均聚物或者共聚物并且当在25℃在0.50g/100ml聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时具有至少0.55的It.V..

55. 权利要求54的方法，其中液体介质温度的温度为至少130℃。

56. 一种用于使聚酯聚合物结晶的方法，其包括：

a) 使来自熔融相缩聚方法的熔融聚酯聚合物通过模头，和

b) 在熔融聚酯聚合物的温度降低到低于其T<sub>g</sub>之前，使熔融聚酯与液体介质温度高于聚酯聚合物的T<sub>g</sub>的液体介质接触，达到足以提供具有至少10%的结晶度的结晶的聚酯聚合物的时间，然后

c) 在等于或者高于液体介质的蒸气压下将结晶聚酯聚合物与液体介质分离。

57. 权利要求56的方法，其中所述熔融聚酯聚合物是聚对苯二甲酸乙二醇酯或者聚萘二甲酸乙二醇酯均聚物或者共聚物并且当在25℃在

0.50g/100ml聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时具有至少0.55dL/g的It. V.。

58. 权利要求57的方法，其中液体介质温度的温度为至少130℃。

59. 权利要求56的方法，其中将分离的结晶聚酯聚合物进料到干燥机以从聚合物中除去残留水分。

60. 权利要求56的方法，其包括在分离之前将冷液体的物流引导到熔融聚酯聚合物上，其中冷液体的温度低于液体介质的温度。

61. 权利要求56的方法，其包括将分离的结晶聚酯聚合物干燥，和在分离之后和在干燥之前将冷液体的物流引导到结晶聚酯聚合物上，其中冷液体的温度低于分离的结晶聚酯聚合物的温度。

62. 权利要求52的方法，其中当在25℃在0.50g/100ml聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时熔融聚酯聚合物的It. V. 为至少0.70dL/g。

63. 权利要求62的方法，其中当在25℃在0.50g/100ml聚合物浓度下在60/40重量/重量的苯酚/四氯乙烷溶剂中测量时熔融聚酯聚合物的It. V. 为至少0.75dL/g。

64. 一种用于使聚酯聚合物结晶的方法，其包括

a) 使来自熔融相缩聚方法的熔融聚酯聚合物通过模头，和

b) 在熔融聚酯聚合物的温度降到低于其T<sub>g</sub>之前，

i) 用切割机将聚合物切割成小球；

ii) 在液体介质温度高于聚酯聚合物的T<sub>g</sub>下使小球与液体介质流接触，形成浆液流；

iii) 将浆液流从切割机引导到结晶器，并且在等于或者高于液体介质蒸汽压的压力下使小球在结晶区中停留，达到足以为小球提供至少10%的结晶度的时间，由此形成结晶的小球；和

c) 在分离设备中在等于或者高于液体介质蒸汽压的压力下将结晶的小球或者得到的粒料与液体介质分离，形成结晶聚酯聚合物的物流和分离的液体介质的物流，其中：

i) 至少一部分在步骤bii)中的液体介质流的来源是分离的液体介质的物流；和

ii) 将结晶聚酯聚合物的物流导向干燥机，以除去至少一部分的在结晶聚合物上的或者在结晶聚合物中的残余液体。

65. 权利要求64的方法，其中模头具有面向液体介质的内表面，熔融聚合物在该聚合物从模口排出时用切削刀片切割，和切削刀片和至少一部分模板的内表面与液体介质接触。

66. 权利要求64的方法，其中液体介质包括水。

67. 权利要求64的方法，其中液体介质流具有1英尺/秒到8英尺/秒的液体速度。

68. 权利要求64的方法，其中结晶器包括具有至少15:1的纵横比的管道。

69. 权利要求64的方法，其中结晶器中液体介质温度为100℃到190℃。

70. 权利要求64的方法，其中在结晶器中在浆液上的压力为高于14.9psia到300psia。

71. 权利要求64的方法，其中结晶器包括120到9600英尺长、4到8英寸直径的管子。

72. 权利要求71的方法，其中浆液用30秒到15分钟流过所述管子。

73. 权利要求64的方法，其中分离器中的液体介质水平为至少在分离器内小球累积的水平。

74. 权利要求64的方法，其中将一部分液体介质从分离器中排气或者排出，冷却到低于分离器中的液体介质温度，然后进料到步骤bii)中的液体介质流中。

75. 权利要求64的方法，其中将至少一部分来自干燥机的残余液体再循环到步骤bii)中的液体介质流中。

76. 权利要求64的方法，其包括在分离器中使冷液体的物流与小球接触，所述冷液体具有低于分离器中的液体介质温度的温度。

77. 权利要求76的方法，其包括将至少一部分在干燥机中除去的残余液体再循环到冷液体源。

78. 权利要求64的方法，其包括在分离之后和在进入干燥机之前使冷液体物流与结晶聚合物物流接触，冷液体具有低于结晶聚合物温度的温度。

79. 权利要求78的方法，其包括将至少一部分在干燥机中除去的残余液体再循环到冷液体源。



## 熔融聚酯聚合物在流体中的热结晶

### 技术领域

本发明涉及聚酯聚合物的结晶,更具体地涉及熔融聚酯聚合物在液体介质中的结晶。

### 背景技术

在固态增粘工艺的初期,通常利用热空气或者在机械混合的、热油加热的容器中使PET粒料结晶。在固态增粘中提高分子量需要彻底的结晶和/或退火,使得当粒料进入通常处于195到220℃下的固态增粘反应器时它们不会粘着。聚酯(或者共聚酯)粒料通常以半结晶形式供给转化器。转化器适合于加工半结晶粒料,而非无定形粒料,因为半结晶粒料可以在较高的温度下干燥而不附聚。刚好在将熔体挤出来生产瓶子预制坯之前将粒料干燥是防止熔体在挤出机内水解降解和损失特性粘度所必需的。然而,在PET的 $T_g$ 或以上的温度下干燥无定形聚酯粒料,而不首先使粒料结晶,将引起粒料在干燥机中在较高的温度(140℃到180℃)下附聚。将无定形粒料进料到挤出机将导致螺杆被包裹,因为在挤出区中粒料达到足以结晶的高温度。

就粒料的生产而言,典型的工业过程包括通过熔融相聚合形成 $I_t.V.$ 高达大约0.5到0.70的聚酯聚合物,将熔体挤出形成线料,将线料淬火,将冷却的聚合物线料切割成固态无定形粒料,将所述固体的粒料加热到高于其 $T_g$ 并且结晶(亦称从玻璃态结晶,因为粒料在低于其 $T_g$ 的温度下开始结晶),然后将固态粒料在氮气吹洗(或者真空)下加热到甚至更高的温度,以不断提高分子量或者 $I_t.V.$ (即固态增粘)。固态增粘方法在非常高的温度下进行,使得必需首先使粒料结晶,以防止在固态增粘温度下附聚。因此,在固态增粘期间和在将熔体挤出成为瓶子之前的干燥步骤期间,结晶是避免粒料附聚所必需的。

典型的熔融相聚酯反应器仅仅生产无定形粒料。为了使这些粒料结晶,通常将它们在结晶容器中加热到升高的温度,同时使用搅拌桨或者其他机械旋转混合设备不断地搅拌,以避免在结晶容器中粘着或者结块。结晶器只是为了搅拌粒料而具有一系列搅拌桨或者搅拌叶片的加热的容器(例如Hosakawa Bepex水平搅拌桨干燥机)。旋转混合设备

的缺点是需要用于机械旋转运动的附加的能量，并且防止粒料粘着所需要的旋转机械搅拌还可能导致对粒料的切割和其他破坏，导致生成粉尘或者在结晶器和产品中存在“细粒物料”。如果不适当地除去，这些小块切割的塑料通常可能导致挤出问题。

可选择地，结晶器可以包括将高温气注入被称为热流化混合床的容器，其中已经包含主要地结晶的粒料，其防止了被进料到容器的无定形粒料互相粘着（例如Buhler结晶器前（precrystallizer）喷射床单元）。这类工业过程使用“热”结晶技术，其中作为加热介质使用高温气，例如水蒸汽、空气或者氮气。在流化混合床工艺中的停留时间最多为六小时。这些工艺也有缺点，即需要大量的气体、需要大的鼓风机，因此使工艺耗能很大。

这些结晶过程的每一种都是相当慢的和能源密集的。结晶过程可能需要最多六个小时，在某些情况下需要运转机械旋转混合设备的能量，处理高温气或者油需要高能量，并且来自造粒机的粒料通常被冷却到大约25到35℃，之后它们在结晶之前和在结晶期间被再加热。此外，在结晶容器中进料适合的低It.V.粒料，其进而进行固态增粘成为制造适合的瓶子所需要的较高It.V.的粒料。所希望的是以更加能量有效的方式或者在较低成本的设备中使聚酯聚合物结晶。例如，希望减少在结晶器中聚酯聚合物的停留时间，或者提供这样一种方法，其能避免机械旋转混合设备的能量需求或者避免造粒和结晶之间的冷却和再加热的能量需求，或者甚至能够一起避免固态增粘的步骤，同时为转化器提供高温结晶的粒料，使得转化器能够在常规温度（通常在140℃到180℃）下干燥粒料。获得这些优点的任何一个都是所希望的。

#### 发明内容

现在提供了用于结晶聚酯聚合物的方法，其包括在高于聚酯聚合物的 $T_g$ 的液体介质温度下将熔融聚酯聚合物引入液体介质中。

在另一个实施方案中，提供了用于结晶熔融聚酯聚合物的方法，其包括：

a) 使熔融聚酯聚合物通过模头，和

b) 在熔融聚酯聚合物的温度降到其 $T_g$ 之下之前，首先在液体介质温度高于聚酯聚合物的 $T_g$ 时使熔融聚酯与液体介质接触并且使熔融聚酯聚合物结晶。

在另一个实施方案中，提供了用于结晶聚酯聚合物的方法，其包括：

a) 使熔融聚酯聚合物通过模头，和

b) 在熔融聚酯聚合物的温度降到其 $T_g$ 之下之前，在液体介质温度高于聚酯聚合物的 $T_g$ 下使熔融聚酯与液体介质接触，达到足以提供结晶度为至少10%的结晶聚酯聚合物的时间，然后

c) 在等于或者高于液体介质的蒸气压下将结晶聚酯聚合物与液体介质分离。

还发现了用于结晶聚酯聚合物的方法，其包括将聚酯聚合物引入液体介质的进料中，在液体介质中使聚合物结晶，将聚合物和液体介质相互分离，任选地将分离的聚合物干燥，和将至少一部分分离的液体介质引入或者作为所述液体介质的进料。

在本发明方法中，还提供了用于将具有至少0.55的It. V.的结晶聚酯聚合物与液体介质分离的方法，其包括在等于或者高于液体介质的蒸气压的压力下将所述聚合物与所述液体介质分离，将分离的结晶聚酯聚合物干燥，和在分离之后和在干燥之前，将冷液体流引导到分离的结晶聚酯聚合物上，其中冷液体的温度低于分离的结晶聚酯聚合物的温度。

此外，还提供了用于将具有至少0.55的It. V.的结晶聚酯聚合物与液体介质分离的方法，其包括在温度高于聚合物的 $T_g$ 的热液体介质中使熔融聚酯聚合物结晶，形成结晶聚酯聚合物，在等于或者高于液体介质的蒸气压下将结晶聚合物与热液体介质分离，和在分离之前将冷液体流引导到结晶聚合物上，其中冷液体的温度低于热液体介质的温度。

本发明方法还能够结晶高It. V. 聚酯聚合物，其包括在足以在熔融聚酯聚合物中导致结晶的液体介质温度下使具有0.70dL/g或以上的It. V. 的熔融聚酯聚合物与液体介质接触，使熔融结晶聚合物冷却成粒料，和分离所述粒料，而不在固态中提高粒料的分子量。

通过按照本发明方法使熔融聚酯聚合物结晶，现在还提供了这样的优点，即模塑制品或者片材能够由粒料制造，其包括：

d) 将由熔融聚酯聚合物结晶的聚酯粒料干燥；

e) 将干燥粒料引入挤出区，形成熔融PET聚合物；和

f) 由挤出熔融PET聚合物形成片材、线料、纤维或者模塑制品。

在该方法的更加详细的实施方案中,还提供了结晶聚酯聚合物的方法,其包括

a) 使熔融聚酯聚合物通过模头, 和

b) 在熔融聚酯聚合物的温度降到其 $T_g$ 之下之前,

i) 用切割机将聚合物切割成小球;

ii) 在液体介质温度高于聚酯聚合物的 $T_g$ 下使小球与液体介质流接触, 形成浆液流;

iii) 将浆液流从切割机引导到结晶器, 并且在等于或者高于液体介质的蒸气压下使小球在结晶区中停留, 达到足以为小球提供至少10%的结晶度的时间, 由此形成结晶的小球; 和

c) 在分离设备中在等于或者高于液体介质的蒸气压下将结晶的小球或者得到的粒料与液体介质分离, 形成结晶聚酯聚合物的物流和分离的液体介质的物流, 其中:

i) 至少一部分在步骤中bii)中的液体介质流的来源是分离的液体介质的物流; 和

ii) 将结晶聚酯聚合物的物流导向干燥机, 以除去至少一部分的在结晶聚合物上的或者在结晶聚合物中的残留水分。

在所述方法的一部分中, 还发现了用于液下切割熔融聚酯聚合物的方法, 其包括一个模板, 该模板具有朝着切割机配置的内表面, 各自包含在具有进口和出口的壳体内, 和连续地将具有第一温度的热液体介质流引导通过进口和通过出口排出, 和连续地引导具有第二温度的冷液体介质流进入壳体, 其中第一温度高于第二温度。

此外, 还发现了用于在管道中使熔融聚酯聚合物热结晶的方法, 其包括将液体介质中的熔融聚酯聚合物流引导通过纵横比 $L/D$ 为至少15:1的管道, 其中熔融聚酯聚合物在管道中在高于聚酯聚合物的 $T_g$ 的液体介质温度下结晶。

在这些方法的每一个中, 获得了以下优点的至少一种或多种: 结晶进行迅速; 避免了从造粒机到结晶容器粒料的冷却、传输和/或再加热, 机械旋转搅拌机不是必要的, 所述方法是能量有效的, 因为在热流体下到粒料的高热传递速率并且不需要将粒料从造粒机传输到结晶器的能量, 根据需要可以避免固态增粘, 并且设备和操作成本得到降

低。

#### 发明详述

通过参考以下发明详述，包括本文的附图，以及其中提供的实施例，可以更容易地理解本发明。应当理解，本发明不局限于所述特定的方法和条件，因为加工塑料制品的特定方法和/或工艺条件是理所当然可以变化的。

还应注意到，在说明书和所附权利要求中，单数形式“一”、“该”和“所述”包括复数对象，除非上下文中另外清楚地指明。例如，加工热塑性“预制坯”、“制品”、“容器”或者“瓶子”用以包括加工许多的热塑性预制坯、制品、容器或者瓶子。提到组合物包含“一种”成分或者“一种”聚合物用以分别包括除所述的一种之外的其他成分或者其他聚合物。

在此，范围可以表示为从“大约”或者“近似”一个具体值和/或到“大约”或者“近似”另一个具体值。当表示这类范围时，另一个实施方案包括从所述一个具体值和/或到所述另一个具体值。

“包括”或者“包含”是指至少所述的化合物、元素、粒子或者方法步骤等等必须存在于所述组合物或者制品或者方法中，但是不排除其他化合物、材料、粒子、方法步骤等等的存在，即使其它这类化合物、材料、粒子、方法步骤等等与所述的具有相同的作用。

还应理解，提及一个或多个方法步骤并不排除在合并的所述步骤之前或者之后存在其他的方法步骤，或者在明确提到的那些步骤之间插入方法步骤。

在整个说明书中描述的特性粘度的单位是dL/g，由在25℃下在60/40重量/重量苯酚/四氯乙烷中测定的比浓对数粘度计算，该计算按照以下实施例1之前的计算方法进行计算。

本发明的“聚酯聚合物”是任何状态的或者具有任何形状的任何热塑性聚酯聚合物。优选聚酯聚合物包含基于聚合物中全部单元的摩尔数分别至少60mol%的量的亚烷基对苯二甲酸酯单元或者亚烷基萘二甲酸酯单元。聚酯聚合物可以任选地以本身的形式分离。聚酯组合物的形式不被限制，并且包括制造工艺中的熔体或者聚合后的熔融状态，例如注塑机中的熔融状态，以及液体、小球、线料、纤维、粒料、预制坯和/或瓶子的形式。

小球是离散的具有任何形状的熔融粒子。作为非限制性实例，小球通常通过将聚酯聚合物经过切削操作、切碎操作或者任何其他改变片材、线料、或者任何其他模头形状的操作来生产。小球可以与片材、薄膜和纤维区分。

聚酯粒料在25℃和1大气压下测定时是固体，并且在操作条件下，在聚合物温度下降和停留在聚合物的T<sub>g</sub>以下时聚酯聚合物是粒料。对粒料的形状没有限制，并且典型的是规则或者不规则形状的离散粒子，对其尺寸没有限制，但是可以与片材、薄膜、线料或者纤维区分。

在本发明方法中，聚酯聚合物通过在液体介质温度高于聚酯聚合物的T<sub>g</sub>下将熔融聚酯聚合物引入液体介质中来结晶。

在整个说明书中“熔融聚酯聚合物”是指聚酯聚合物具有至少190℃的温度并且至少在聚酯聚合物的表面上保持高于聚酯聚合物的T<sub>g</sub>的任何温度，直到聚酯聚合物被引入液体介质中这样的时间。优选，当被引入液体介质的时候，在整个小球中全部聚酯聚合物处于高于聚合物T<sub>g</sub>的温度。用于测定高于聚合物T<sub>g</sub>的聚酯聚合物温度的任何技术被认为必然至少具有超过聚合物T<sub>g</sub>的表面温度。

在第一个实施方案中，在液体介质温度高于聚酯聚合物的T<sub>g</sub>下将熔融聚酯聚合物引入液体介质。聚酯聚合物的T<sub>g</sub>可以通过DSC扫描按照以下试验条件测定：在Mettler DSC821中以20℃/分钟的速度将大约10毫克聚合物样品从25℃加热到290℃。将样品在290℃下保持1分钟，从DSC炉中除去并且在室温金属试样盘上淬火。一旦仪器已经冷却到25℃（大约6分钟），将样品放回炉中，并且以20℃/分钟的速度第二次从25℃加热到290℃。T<sub>g</sub>由第二次加热测定。对于PET均聚物和PET改性共聚物，取决于类型和聚合物改性程度，T<sub>g</sub>通常为大约70℃到90℃。在该实施方案中，在聚酯聚合物使用期限的任何一点，并且与其热过程或者其是否是新鲜的、来自熔融相、循环的、废料或者已经在某点结晶无关，该聚合物进行这样的处理，其中其被加热到高于190℃，并且在该聚合物降到其T<sub>g</sub>之下之前，使其与处于高于聚合物的T<sub>g</sub>的温度的液体介质接触，优选液体介质温度高于100℃、更优选高于130℃和最优选处于140℃或以上。该实施方案和其他实施方案的详细说明将在以下进一步解释。

制造聚酯聚合物的方法没有限制。包括任何适合于制造聚酯聚合物

的常规方法。为了说明的目的，而不进行限制，以下制造聚酯聚合物的方法是适合的。

适合的聚酯聚合物的例子包括聚对苯二甲酸亚烷基酯均聚物和用40mol%或以下、优选低于15mol%、最优选低于10mol%的改性剂改性的共聚物(为了简便起见总称为“PAT”)，和聚萘二甲酸亚烷基酯均聚物和用低于40mol%、优选低于15mol%、最优选低于10mol%改性剂改性的共聚物(在此总称为“PAN”)，以及PAT和PAN的共混物。优选的聚酯聚合物是聚对苯二甲酸亚烷基酯，和最优选的是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

优选，基于聚酯聚合物中的所有单元的摩尔数，聚酯聚合物包含至少60mol%对苯二甲酸乙二醇酯重复单元，或者至少85mol%、或者至少90mol%和最优选至少92mol%对苯二甲酸乙二醇酯重复单元。因此，聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物可以包括对苯二甲酸乙二醇酯单元和其他衍生自亚烷基二醇或者芳基二醇的与脂肪族或者芳基二羧酸的单元的共聚酯。

PET聚合物是通过基于所有二羧酸和其酯的摩尔数为至少60mol%的对苯二甲酸或者对苯二甲酸二C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基酯例如对苯二甲酸二甲酯与基于所有二元醇摩尔数为至少60mol%的量的乙二醇反应制备的聚合物。还优选该二酸组分是对苯二甲酸和该二醇组分是乙二醇。所有二元酸组分的摩尔百分数总计为100摩尔%，和所有二元醇组分的摩尔百分数总计为100摩尔%。

聚酯粒料组合物可以包括聚对苯二甲酸亚烷基酯以及其他热塑性聚合物例如聚碳酸酯(PC)和聚酰胺的混合物。优选聚酯组合物应该包含大部分的聚对苯二甲酸亚烷基酯聚合物或者PEN聚合物，更优选基于全部热塑性聚合物的重量为至少80wt.%、最优选至少95wt.%(排除填料、化合物、无机化合物或者粒子、纤维、冲击改性剂或者其他可以形成不连续相的聚合物)。

除衍生自对苯二甲酸的单元之外，本发明聚酯的酸组分可以用衍生自一种或多种其他的改性剂二羧酸的单元改性。这样的其他的二羧酸包括优选具有8到14个碳原子的芳香族二羧酸，优选具有4到12个碳原子的脂肪族二羧酸或者优选具有8到12个碳原子的环脂族二羧酸。可用于改性酸组分的二羧酸单元的例子是来自以下的单元：邻苯二甲酸、

间苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸、环己烷二羧酸、环己烷二乙酸、联苯-4,4'-二羧酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等等，其中间苯二甲酸、萘-2,6-二羧酸和环己烷二羧酸是最优选的。应当理解，术语“二羧酸”包括使用这些酸的相应的酸酐、酯和酰基氯。还可以用单官能、三官能和更高级羧酸类改性聚酯。

除衍生自乙二醇的单元之外，本发明聚酯的二元醇组分可以用来自其他的二元醇的单元改性，并且改性剂二元醇包括优选具有6到20个碳原子的脂环族二元醇和具有3到20个碳原子的脂肪族二元醇。这类二元醇的例子包括二甘醇；三甘醇；1,4-环己烷二甲醇；丙烷-1,3-二醇；丁烷-1,4-二醇；戊烷-1,5-二醇；己烷-1,6-二醇；3-甲基戊二醇-(2,4)；2-甲基戊二醇-(1,4)；2,2,4-三甲基戊烷-二醇-(1,3)；2,5-乙基己二醇-(1,3)；2,2-二乙基丙烷-二醇-(1,3)；己二醇-(1,3)；1,4-二-(羟基乙氧基)-苯；2,2-双-(4-羟基环己基)-丙烷；2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基-环丁烷；2,2-双-(3-羟基乙氧基苯基)-丙烷；和2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷。通常，聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物通过二醇与游离酸形式的二羧酸或者其二甲酯反应生产酯单体，其然后进行缩聚来生产聚酯。

本发明的聚酯组合物可以通过本领域已知的足以进行酯化和缩聚的聚合过程制备。聚酯熔融相制造方法包括任选地在酯化催化剂存在下，在酯化区中使二羧酸与二醇缩合，然后在预聚物和后缩聚区中在缩聚催化剂存在下缩聚；或者通常在酯交换催化剂存在下在酯交换区中酯交换，然后预聚合和在缩聚催化剂存在下进行后缩聚，并且各自可以任选地按照已知的方法进行固态增粘。

为了进一步说明，一种或多种二羧酸、优选芳族二羧酸或者其形成酯的衍生物和一种或多种二醇的混合物被连续地进料到酯化反应器，该反应器在大约200℃到300℃、通常240℃到290℃的温度下和大约1psig直到大约70psig的压力下操作。反应物的停留时间通常在大约一个小时到五个小时之间。通常，在提高的压力和大约240℃到大约270℃的温度下将二羧酸用二醇直接酯化。酯化反应持续到达到至少60%的酯化度，但是更通常达到至少85%的酯化度，以生产希望的单体。酯化单体反应在直接酯化方法中通常是未催化的并且在酯交换方法中是催化的。缩聚催化剂可以任选地与酯化/酯交换催化剂一起加入酯化区。



可以使用的典型的酯交换催化剂包括钛醇盐、二月桂酸二丁基锡，其可以单独使用或者混合使用，任选地与锌、锰或者镁的醋酸盐或者苯甲酸盐和/或其他本领域技术人员众所周知的这类催化剂材料一起使用。含磷化合物和钴化合物也可以存在于酯化区中。在酯化区中形成的产品包括双(2-羟乙基)对苯二甲酸酯(BHET)单体、低分子量低聚物、DEG和缩合副产品水，以及其他由催化剂和其他化合物例如着色剂或者含磷化合物的反应形成的微量杂质。BHET和低聚物质的相对量将根据该方法是否是直接酯化方法(在这种情况下，低聚物质的量是显著的，并且甚至作为主要物质存在)还是酯交换方法(在这种情况下，BHET的相对量高于低聚物质的相对量)而变化。在酯化反应进行时除去水，以提供有利的平衡条件。连续地在一系列的一个或多个反应器中的酯化区通常产生单体和低聚物的混合物(如果有的话)。或者，可以在一个或多个间歇反应器中生产单体和低聚物混合物。然而，应当理解，在制造PEN的方法中，反应混合物将包含单体的物质，双(2-羟乙基)对苯二甲酸酯，和其相应的低聚物。一旦酯单体达到希望的酯化度，其被从酯化区中的酯化反应器输送到由预聚物区和后缩聚区组成的缩聚区。缩聚反应在熔融相中在预聚合区中引发和继续并且在熔融相中在后缩聚区中后缩聚，之后熔体被固化成切片、粒料形式或者任何其他形状的前体固体。

每个区可以包含一系列的一个或多个不同的在不同条件下操作的反应容器，或者所述区可以合并成一个反应容器，其使用在单一反应器中的在不同条件下操作的一个或多个亚级(sub-stages)。即，预聚物级可以包括使用一个或多个连续地操作的反应器、一个或多个间歇反应器或甚至一个或多个在单一反应器容器中进行的反应步骤或者亚级。在某些反应器设计中，预聚合区表示就反应时间而言的缩聚的上半程，而后缩聚区表示缩聚的下半程。而其他反应器设计可以将预聚合区与后缩聚区之间的停留时间调整到大约2:1，在许多设计中预聚合区和后缩聚区之间的普通的差别在于，后一个区常常在与预聚合区中的操作条件相比较高的温度和/或较低的压力下操作。通常，预聚合和后缩聚区的每一个包括一个或者一系列的多于一个的反应容器，并且预聚合和后缩聚反应器作为制造聚酯聚合物的连续过程的部分被顺序地排列成系列。

在预聚合区（工业中还称为低聚合器）中，低分子量单体和低聚物在催化剂存在下通过缩聚被聚合形成聚对苯二甲酸乙二醇酯聚酯（或者PEN聚酯）。如果在单体酯化阶段中没有加入催化剂，则催化剂在该阶段加入，以催化单体和低分子量低聚物之间的反应，形成预聚物并且作为副产品分离出二醇。如果缩聚催化剂被加入到酯化区，其通常与二醇共混并且进料到酯化反应器。其他化合物，例如含磷化合物、钴化合物和着色剂也可以在预聚合区或者酯化区中加入。然而，代替在预聚合区和酯化区中加入，或者作为补充，这些化合物可以在后缩聚区中加入。在典型的DMT基工艺中，本领域技术人员知道，其他催化剂材料和加入催化剂材料以及其他成分的点与典型的直接酯化工艺有所不同。

典型的缩聚催化剂包括Sb、Ti、Ge、Zn和Sn的化合物，其量基于得到的聚酯聚合物的重量为0.1到500ppm。加入到酯化或者预聚合区中的普通的聚合催化剂是基于锑的聚合催化剂。适合的基于锑的催化剂包括本领域已知的锑(III)和锑(V)化合物，特别是可溶于二醇的锑(III)和锑(V)化合物，锑(III)是最通常使用的。其他适合的化合物包括与二醇反应、但是在反应之前不必须可溶于二醇的那些锑化合物，这类化合物的例子包括锑(III)氧化物。适合的锑催化剂的特定例子包括锑(III)氧化物和锑(III)醋酸盐、锑(III)甘醇酸盐、锑(III)亚乙基glycoxide及其混合物，锑(III)氧化物是优选的。加入的锑催化剂的优选量是能有效提供基于得到的聚酯的重量在大约75和大约400ppm锑之间的水平的量。

该预聚物缩聚阶段通常使用一系列的一个或多个容器，并且在大约250℃和305℃之间的温度下操作大约五分钟到四小时的时间。在该阶段中，单体和低聚物的 $\text{I.t. V.}$ 被提高到最高大约不大于0.45。利用5到70托的真空将二醇副产品从预聚物熔体中除去，以驱动反应完成。在这点上，有时将聚合物熔体搅拌，以促进二醇从聚合物熔体中脱逸。在聚合物熔体被进料到相继的容器时，聚合物熔体的分子量以及特性粘度提高。每个容器的压力通常被降低，以便在每个相继的容器中或者在容器中的每个相继的区中达到更大的聚合度。然而，为了促进二醇、水、醇、醛以及其他反应产物的去除，反应器通常在真空或者用惰性气体吹扫的条件下运行。惰性气体是任何气体，其在反应条件下

不导致不需要的反应或者产品特性。适合的气体包括，但是不局限于，氮气、氦气和氩气。

一旦达到不大于0.45dL/g的It.V.，预聚物从预聚物区被进料到后缩聚区，其中在一个或多个后缩聚容器中继续下半程的缩聚，所述后缩聚容器通常（但是不必需）达到与预聚合区中的相比较高的温度，达到270℃到305℃范围的值，直到熔体的It.V.从预聚合区中的熔体的It.V.（通常0.30，但是通常不超过0.45dL/g）达到至少0.55dL/g的It.V.。工业上实际的It.V.通常为大约0.55到大约1.15dL/g。在工业中通常称为“高聚合器”、“后缩聚器”、或者“缩聚器”的最后的容器在低于预聚合区中的压力下操作，例如在大约0.2和4.0托之间。虽然后缩聚区通常包括与预聚物区相同的基础化学，分子尺寸以及粘度不同的事实意味着反应条件也是不同的。然而，与预聚物反应器类似，每个后缩聚容器是在真空或者惰性气体下操作的，并且每个通常被搅拌以促进乙二醇的去除。

来自熔融相的适合的It.V.可以为0.55dL/g到1.15dL/g。然而，所述方法的一个优点是可以避免固态增粘步骤。固态增粘通常被用于在固态提高粒料的分子量（和It.V.），通常提高至少0.05It.V.单位，和更通常提高0.1到0.5It.V.单位。因此，为了避免固态增粘步骤，来自熔融相的优选的It.V.，其可以对无定形粒料进行测定，为至少0.7dL/g或者0.75dL/g和最高大约1.2dL/g或者1.15dL/g。

熔融聚合物可以从熔融相固化和/或达到任何结晶度，然后随后加热到高于190℃，并且与液体介质接触。可选择地，熔融聚合物可以作为熔融聚酯聚合物直接系送到液体介质中或者间接地从熔融相最终反应器系送到液体介质中。根据需要，熔融聚合物可以从薄片或者粒料形式的回收的聚酯聚合物获得，或者从废料得到。对聚合物的历史没有限制，并且在将聚合物转化成熔融聚合物用于引入液体介质之前聚合物可以经过任何历史和任何状态。用于熔融聚酯聚合物的方法没有限制。可以使用任何常规熔融设备。例如，聚酯聚合物可以通过将固体聚酯聚合物引入挤出机来熔融，或者可以直接从熔融相泵送。

将熔融聚酯引入液体介质的方法没有限制。例如，在一个实施方案中，熔融聚酯聚合物被引导通过模头，或者仅仅切割，或者引导通过模头然后切割熔融聚合物两者。在另一个例子中，聚酯聚合物可以用

单或者双螺杆挤出机熔融挤出通过模头，任选地在挤出机注嘴处为190℃或以上的温度下进行，并且切割成小球或者挤出成为线料或者任何其他模头形状。在另一个可选择的实施方案中，熔融聚酯聚合物用齿轮泵直接泵送或者间接地从熔融相后缩聚器容器泵送，强制通过模头并且切割成为小球或者成形为线料、片材或者其他模头形状。

在本发明中，当聚合物被引入液体介质的时候是熔融的。在任何用于将熔融聚酯从熔融相反应器或者挤出机物理地转移到液体介质区以引起结晶的方法中，从将熔融聚合物熔体转化为小球、片材、线料等等的形状开始，到将其引入超过聚合物T<sub>g</sub>的温度的液体介质中，熔融聚酯聚合物的温度不降低到低于聚合物的T<sub>g</sub>。例如，来自熔融相的聚酯聚合物，在其在模板处被切割成小球的点到其被引入温度高于聚合物T<sub>g</sub>的液体介质中的点之间，不应该降低到低于聚合物的T<sub>g</sub>。此外，将熔融聚酯聚合物引入温度超过聚合物T<sub>g</sub>的液体介质（为了方便起见，在此称为“热”液体介质），在熔融聚酯聚合物最初接触液体介质时，不局限于所述的液体介质温度。例如，熔融聚酯聚合物可以在液体介质温度低于聚合物的T<sub>g</sub>的液体介质中停留，然后将其引入液体介质温度超过聚合物T<sub>g</sub>的相同的液体介质中，只要熔融聚酯聚合物温度不降低到低于其T<sub>g</sub>。因此，聚酯聚合物的引入不局限于最初与液体介质接触，并且聚酯聚合物可以经历任何历史，包括与冷液体介质接触，条件是在聚酯聚合物最后接触热液体介质时，在其在190℃或以上被熔融的时间和其接触热液体介质的时间之间，聚合物的温度没有降到聚合物的T<sub>g</sub>之下。该实施方案的例子更详细地描述于以下。

同样，为了方便起见，被引导通过模头和/或切割或者另外加工成一种形状的熔融聚酯聚合物将被称为小球。然而，应当理解，关于“小球”所描述的方法还可能被应用于熔融结晶线料、连续或者不连续的纤维、片材和棒。

在将熔融聚酯聚合物引入热液体介质之前，其优选被切割成希望的形状。优选当聚酯聚合物的温度为至少190℃和更优选为大约200℃到350℃时切割熔融聚酯聚合物。在被切割之前，任选地将聚酯聚合物熔体过滤以除去超过规定尺寸的粒子。可以使用任何常规的热造粒或者切割方法和设备，包括但是不局限于，切割、线料造粒和线料（强制输送）造粒、pastillators、水环造粒机、加热面造粒机、水下造粒机和

离心造粒机。水下造粒机的例子描述于以下专利：美国专利 5,059,103、6,592,350；6,332,765；5,611,983；6,551,087；5,059,103、4,728,276；4,728,275；4,500,271；4,300,877；4,251,198；4,123,207；3,753,637和3,749,539，在此将各专利的全文引为参考。

液体介质被装在液体介质区中，并且液体介质区至少处在结晶设备之内。结晶过程可以间歇模式或者连续地进行，优选连续地进行。液体介质区是其中在能有效地引起结晶的条件下使小球与液体介质接触的任何空腔。包括液体介质区的一部分的结晶设备还可以任选地包括进料口、排出管、泵、探头、计量装置、换热器、模板、切割机和阀门。聚合物熔体切割机可以这样一种方式定位在液体介质区之内，使得切割刀片和模板与液体介质接触。在一个实施方案中，液体介质区包括和始于模板、切割机和容器或者管子中的空间，其中每个与液体介质接触，并且任选地，与从模板排出的熔融聚酯聚合物接触的切割刀片浸在液体介质中。因此，液体介质流可以进料到包括切割机和模板的壳体中，以提供将小球从该壳体驱动进入管子或者容器的流动和动力，所述管子或者容器被设计成能提供足以使小球结晶的停留时间。结晶可以在熔融聚合物在壳体中被切割时开始，直到小球从液体介质中分离出来的点。然而，在一般情况下，熔融聚酯聚合物具有在结晶开始之前的诱导期，其取决于液体介质温度和聚合物的组成。通常，在液体介质温度为130℃达200℃下，PET聚合物的诱导期为大约15秒到5分钟。

在液下切割机设计中，当从模板排出的聚合物被切割的时候熔融聚酯聚合物与液体介质接触，由此立刻将小球浸没在液体介质中。优选，全部切割装置和熔融聚酯聚合物处于熔融聚合物被切割的点的液下。通过液下切割，熔融聚合物在从模头排出时和在被切割成小球的点与液体介质连续接触，然后所述小球在液体介质流中被冲走，通过管路或者到达容器，所述管路或者容器提供使小球结晶到希望的程度所必需的停留时间。以这种方式，结晶过程从聚合物熔体被进料通过模板的时间开始持续。此外，借助于将来自熔融相的以熔体形式获得的熔融聚酯聚合物结晶，所述过程是更加能量有效的，因为不再必需提供用于将熔体冷却成粒料的冷却装置，或者将粒料储存在贮料斗中以便准备进料到结晶容器，或者将粒料输送到这类容器，并且更重要地，

不再必需将粒料再加热以使其达到结晶温度。此外，利用运动的液体将小球输送通过例如管道等设备，与安装和运转流化床结晶容器相比，是更加经济的和不太资金密集的，是更加能量有效的，与常规结晶器中利用机械搅拌容器的情况相比需要较少维护和产生较少的细粒物料。

在使用模头时，模头的形状和构型没有特别的限制。聚合物可以通过线料模头或者其他适合的模头挤出，无论是作为单丝还是更普通地复丝，或者利用齿轮泵从熔融反应器直接进料通过模头。模板可以具有多个通到切割机孔，其直径通常为大约0.05到0.15英寸。通常，将热的高温加热液体在模头通道中循环，以加热模板和促进聚合物流动通过模板。电加热或者其他加热手段也是可能的。用于水下造粒的模板组合体的例子描述于美国专利6474969；5,597,586；4,822,546；4,470,791；这些专利在此引为参考。提供了水壳体，在其中水对着模板的另一侧循环。任选地，循环水进入水壳体并且与模板的表面接触，以将聚酯聚合物熔体冷却到高于其 $T_g$ 的要求的温度。

在利用例如挤出机或者齿轮泵或者任何其他常规泵送设备将熔融聚酯泵送通过模头之后，在聚酯聚合物冷却到其 $T_g$ 以下之前，熔融聚合物被切割、优选被立刻切割成任何希望的形状，并且更优选在熔融聚酯聚合物的温度在200℃到350℃的范围之内时切割，或者在240℃到310℃的温度范围内切割。这一温度可以通过将热探针插入进入模板的聚酯聚合物物流来测定，并且如果这是不可能的，假定模板没有被冷却，则挤出机喷嘴温度也是熔融聚合物温度的有用的指示。如果模板被冷却，聚合物的温度可以根据喷嘴温度、通过模板的传热和模头中的冷却温度来计算。

当物流从模口排出时，与模板平齐的可旋转割刀将单个物流切成小球。可选择地，在泵送通过模头之后，熔融聚酯聚合物在极接近于模头面处被切割。在另一个可选择的实施方案中，熔融聚酯聚合物被泵送通过模头，形成线料或者其他适合的形状而不被切割，将其与温度至少高于聚酯聚合物的 $T_g$ 的液体介质例如水浴接触达到足以使熔融聚酯结晶的时间，任选地将其拉过水浴而使或不使线料发生应变，然后当聚合物是熔融的时或者在其被冷却到低于聚合物 $T_g$ 之后将其切割成粒料。

在优选实施方案中,当熔融聚合物被泵送通过所述孔并且用割刀剪切而形成小球时,小球接触处于足以引起小球结晶的液体介质温度的液体介质。然而,根据需要,当小球接触液体介质时,液体介质可以处于低于使小球结晶所必需的温度(“冷”液体介质),条件是在液体介质的温度被升高到高于聚酯聚合物的 $T_g$ 的点之前,小球的温度不降低到低于聚酯聚合物的 $T_g$ 。在这种情况下,小球(或者熔融聚酯聚合物,如果不被切割的话)在冷液体介质中保持熔融状态,并且被认为是已经在小球接触热液体介质的点被引入了热液体介质(高于聚酯聚合物的 $T_g$ ),而不管在冷却区中经过的时间,只要在其引入热液体介质之前小球的温度不降低到低于其 $T_g$ 。

小球(或者未切割的熔融聚酯聚合物)在引入热液体介质之前可以暂时地停留在冷液体介质区的时候的一个例子是冷却水的物流在液下造粒机的模板处被引导,以降低小球相互粘着或者粘着到固化设备的倾向的时候。例如,在由壳体围绕的液下造粒机中通过连接到壳体的进料管进料热液体介质(高于聚酯聚合物的 $T_g$ )。熔融聚酯聚合物被引导通过模板,并且借助于在造粒机上的与内部模板表面接触或者很接近的旋转割刀,在模板的内表面(面对液体介质)切割成小球。优选,当从模板排出时熔融聚合物接触热液体介质,并且在被切割成小球之后借助于液体介质的流动从造粒机带出,所述液体介质从进口管进来,流向并且通过出口管,以提供使小球结晶所必需的停留时间。然而,根据需要,将温度低于聚酯聚合物的 $T_g$ 、优选低于 $40^{\circ}\text{C}$ 、更优选低于 $30^{\circ}\text{C}$ 的冷液体流导向内部模板表面和/或切削刀片。冷液体介质物流可以任何角度被引导并且通过热液体介质流,只要冷液体介质冲击模板的内表面或者切削刀片。当热液体介质通过液下造粒机和模板时,冷液体介质物流与热液体介质流直接接触并且混合。因此,总体上,壳体中的平均温度可以不降低到低于聚合物的 $T_g$ ,尽管在微尺度上,在熔融聚合物接触切削刀片的模板孔处,液体介质的温度可能降到聚合物的 $T_g$ 之下。冷液体介质的物流可以被引导通过对准的喷嘴,以便降低熔融聚合物附聚的倾向,但是处于这样的流速,使得不降低未切割的熔融聚酯聚合物或者小球的温度到低于聚合物的 $T_g$ 。通过控制冷液体介质的流速,在从熔体结晶的能力方面对熔融小球的影响不被显著地改变,而仍然可以获得降低附聚的优点。

在本发明方法中，熔融聚酯聚合物被引入液体介质温度高于聚酯聚合物的 $T_g$ 的液体介质。通过将冷液体物流导向模板/切削刀片，不仅在引入热液体介质之前、在聚合物温度降到其 $T_g$ 之下之前，熔融聚酯聚合物可以在冷液体介质中停留一段时间，而且可选择地或者作为补充，在进口管中或者其中熔融聚酯聚合物或者小球最初接触液体介质的位置的液体介质的温度应该优选被设定为低于希望的结晶温度。已经考虑到，在许多例子中，聚酯聚合物将被引导通过模头，其温度接近于或者处于熔融挤出机的注嘴温度，或者如果从熔融相导入，则在可能超过 $190^{\circ}\text{C}$ 的温度引导通过模头。在这些聚合物温度下，进入的液体介质的温度可以保持低于希望的结晶温度，以补偿来自熔融聚酯聚合物和小球的显热传递和在结晶期间产生的结晶热，这些的每一个均提高液体介质温度。因此，本发明的方法有利地利用了熔融聚合物的热能来加热进料到熔融聚合物的液体介质。还可以避免在其中液体介质被循环回到模板/造粒机的封闭系统中使用预热器或者换热器，或者如果使用，能量消耗可以得到降低。

在熔融聚酯聚合物温度降到其 $T_g$ 之下之前的点的液体介质温度至少高于聚酯聚合物的 $T_g$ ，并且适合地低于聚酯聚合物的高熔点，超过该高熔点结晶是不可能的。在一个实施方案中，液体介质的温度为 $100^{\circ}\text{C}$ 到 $200^{\circ}\text{C}$ 、更优选大约 $140$ 到 $180^{\circ}\text{C}$ ，以优化获得最终希望的结晶度所需要的停留时间、聚酯聚合物在液体介质中的水解或者醇解、希望的结晶度和能量消耗之间的平衡。

如图1说明的，液体介质温度在整个结晶被诱导到小球与流体分离的时间期间可以保持恒定(曲线1)，或者其可以随着时间以恒定的或者线性的下降而变化(曲线2)，或者逐步下降(曲线3)，或者其可以是相当恒定的，直到结晶热将液体介质温度提高，这之后液体介质温度可以保持恒定或者逐渐地下降(曲线4)，或者温度曲线可以为钟形曲线，峰结晶温度出现在引发结晶到终止结晶之间的某时间点(曲线5)。当结晶度至少在熔融聚酯聚合物上或者在熔融聚酯聚合物的任何部分中诱导时，例如在小球的表面上，或者在得到的粒料的截面切割的任何部分的整体中，熔融聚酯聚合物被认为是结晶的。希望的结晶度将取决于应用和应用要求的苛刻度而变化，但是对于大多数应用，高于15%的结晶度是所希望的，更通常结晶度高于20%，和甚至高于25%，和通常



低于大约60%，虽然本发明方法能够基本上（即使不是完全地）使聚酯聚合物结晶。在聚合物中热诱导结晶球晶的分布没有限制。结晶区可以仅仅出现在表面上，或者无规分布在聚合物中。聚酯聚合物的结晶度可以通过以下测定：在结晶完结时取固体粒料的聚合物样品并且利用梯度管密度方法或者DSC方法进行测定，这些方法在实施例中有引用。DSC方法对基线的质量敏感，该基线在对峰下的区域积分之前应用于所述峰。密度方法对测试粒料的质量敏感。然而，在高于25%的较高结晶度下两种试验方法相互较好地相关。如果试验方法的任何一个对于该值是正的或者更大，则固体结晶粒料被认为具有最小结晶度值。

使用的特定液体介质没有限制。应该避免在所有操作条件下引起不希望的高It. V. 损失的液体介质组成。对It. V. 损失的容许量将根据粒料的最终用户的要求或者粒料将被使用的应用的要求而变化。适合于该方法的液体的例子包括水；聚亚烷基二醇例如二甘醇和三甘醇；和醇。除可以对容器压力和液体介质保持的温度进行连续操作调节之外，正如以下将进一步讨论的，方法的停留时间、结晶度和能量效率也可以通过最佳地选择加热介质来控制。

希望使用具有高热容的液体，以优化在尽可能短的停留时间下对粒料的传热。具有低蒸汽压的液体也是所希望的，以进一步降低设备投资，因为可以使用具有较低的压力等级的容器。然而，在选择液体时要考虑的一个重要的并且有时是主要的因素是液体与粒料分离的容易性，液体从粒料的内部挥发的容易性，和与处理、加热和再循环所分离的液体重新与熔融聚酯聚合物的新鲜原料接触有关的成本。

水的热容，1卡/克/℃，是有吸引力的，并且水与粒料的分离和从粒料中挥发的容易性是优良的。水的蒸汽压在室温下为大约24托，在100℃下为760托，在140℃下为2706托，在180℃下为7505托。

聚亚烷基二醇，例如二甘醇和三甘醇，具有比水低的蒸汽压。在相同的压力下，聚亚烷基二醇的液体介质的温度可以被设定成高于水的温度，以降低粒料在液体介质中的停留时间，或者在相同的用于加热水的温度下降低在液体介质区内的压力。由于其低的蒸汽压，从粒料中将二醇脱挥发分与水相比是更加耗能的。然而，水和二醇两者都是适合的并且是用作液体介质的优选的液体。

根据需要，可以使用水与其他降低液体介质的蒸汽压的液体的混合

物。例如，水可以与其他二醇混合，其量不超过在操作条件下在液体介质区中二醇在水中的溶解度。优选使用水溶性的液体，使得过量的液体可以通过水洗从粒料中除去。

在一个实施方案中，液体介质在1大气压下具有这样的沸点，其低于接触熔融聚酯的液体介质的温度。并且反过来讲，与熔融聚酯聚合物接触的液体介质的温度高于在1个大气压下液体介质的沸点。

液体介质上的压力等于或者高于液体介质的蒸气压，以避免液体介质蒸发。小球应该在足够高的以使液体介质保持在蒸气/液体平衡中或者完全液态的压力下停留在热液体介质中。因为每种液体组合物具有不同的蒸气压，在给定温度下在液体介质上的特定的最小压力也将随液体介质的组成而变化。压力可以通过注入高压惰性的气体例如氮气、或者空气、任何其他适合的气体、或者通过在液体介质区中泵入大量的液体介质来产生。可选择地，液体介质可以被加热和蒸发以形成必要的压力，以使蒸气和液体在封闭系统中保持在平衡中。或者，可以使用这些产生压力的手段的组合。

液体的蒸气压通常用实验方法由在液体和蒸气处于动态平衡中时由其蒸气施加的压力测定。然而，在实际操作中可能的是，在液体介质区中的液体和蒸气在任何单一时间点或者流体中的位置处可能不是平衡的，因为正如本领域技术人员众所周知的，压力变化来源于体系中的扰动，例如通过管路、阀门、溢流堰等等的压力差和不均匀加热。结果，与使在封闭系统中处于动态平衡的相同液体避免沸腾所需要的静压相比，可能的是使液体介质避免沸腾需要较小的液体上的静压。因此，如果液体介质不沸腾，液体介质区中的压力也被视为处于或高于液体介质的蒸气压，尽管液体介质区中的实际静压可能稍微低于超过液体介质的动态蒸气压所需要的理论压力。

可以控制液体介质区中的压力以调节结晶温度，由此还控制了小球在液体介质中的停留时间。例如，使用水，其沸点在52psia下为140℃，在69psia下为150℃，在115psia下为170℃，在145psia下为180℃。因此，可以将压力设定高以提高水的沸点和减少小球在热液体介质中的停留时间。25、100、150和200psia的压力被认为对于大多数应用是适合的。

液体介质可以是静态的，使得熔融成型的聚合物被牵引通过液体介

质(如在线料情况下)或者,使得小球经由液体介质下降,达到希望的停留时间以产生希望的结晶度。可选择地,液体介质可以是流动的,以携带小球到希望的目的地,或者如果不携带小球,至少提供足够的流动或者湍动,以使小球不相互粘着。

优选,液体介质是流动的,并且流速和流动类型被设置成能够浸没小球。特定流速将取决于液体介质区体积和小球进料速度。当液体介质围绕全部小球时,认为小球被浸没在液体介质中。然而,在小球的结晶期间在任一点如果小球的大部分被包围在流体里,则认为小球被浸没,尽管在任何一时间点某些(即使不是所有的)小球暂时地处于或高于液体介质的表面,这在湍流环境中可能存在。优选,在小球被结晶的基本上全部时间中小球是被浸没的。

希望停留时间是短的,以限制循环时间,降低设备费用,和最小化It.V.损失。停留时间是从将小球引入热液体介质(高于聚合物的 $T_g$ )开始到聚酯聚合物的温度降到和停留在聚酯聚合物的 $T_g$ 以下的时间或者聚酯聚合物从液体介质中除去的时间(任何较短的时间),聚酯聚合物所经历的时间间隔。在优选实施方案中,停留时间不长到实质上提高聚酯聚合物的It.V.(其可能与重均分子量相关)。虽然本发明方法使得可以使小球与热液体介质接触足以提高粒料的It.V.的时间,更优选的是将停留时间减少到赋予聚合物以希望的结晶度所必需的时间,并且如以下描述的,如果从熔体开始结晶具有高It.V.的聚合物,则可以一起避免固态增粘步骤。

小球在液体介质中的停留时间没有限制。然而,该方法的优点使得可以将停留时间缩短到15分钟或以下,以给予小球以20%或以上或者25%或以上、30%或以上和甚至最高40%或以上的结晶度,所述结晶度是对刚刚在粒料与液体介质分离之后得到的粒料测定的。对于大多数应用,25%到45%的结晶度是适合的。取决于结晶温度,停留时间甚至可以短至多于0秒到10分钟。在140℃到180℃的温度下,获得25%或以上和甚至30%或以上的结晶度的结晶时间为大于0秒到大约8分钟或以下。

在更优选的实施方案中,结晶是在没有旋转机械搅拌的情况下在液体介质区中进行的。已知水平的充液、旋转搅拌桨搅拌容器能提供防止粒料在结晶期间附聚所必需的运动。然而,在该实施方案中,通过

免除在结晶期间的旋转机械搅拌,同时避免附聚,而降低了资金和操作成本。这可以几种方式来完成。进料到填满或者几乎填满了液体的非水平定向的液体介质区的小球能够通过流体沉淀到容器的底部,同时为小球和任选地得到的粒料提供浮力,和通过向上流动的液体介质和/或通过控制粒料和液体介质之间的密度差提供必要的停留时间。可选择地,小球可以进料到管道,该管道起液体介质区的作用,在流体的流动下使小球通过管道。希望地,通过管道的液体的流速和流动类型能防止或者有助于防止小球附聚或者粘着到管壁上。

在一个实施方案中,借助于在管道中使小球结晶可以免除昂贵的压力级结晶槽。通过使小球在液体介质中的物流流过具有至少15:1的纵横比L/D的管道,可以使小球在管道中结晶,其中小球在所述管道中在高于聚酯聚合物的T<sub>g</sub>的液体介质温度下结晶。管道与常规容器的不同之处可以在于管道具有高于15:1、优选高于25:1、更优选高于50:1的长度与直径的纵横比。具有至少15:1的纵横比的管道的长度包括通过管子接头、弯头、U形转折、曲管等等连接的一系列管道。

在管道设计中,液体介质温度适合地为大约90℃或以上、优选100℃或以上、更优选130℃或以上和最优选140℃或以上。还希望将管道增压到液体介质的蒸气压或以上。

管道可以被设计成能提供部分或者不完全的结晶,或者完成结晶。在管道中赋予小球的结晶度优选为至少20%、更优选至少30%和最优选至少40%。在15分钟或以下、或者10分钟或以下和甚至7分钟或以下的停留时间下,小球可以被结晶到25%或以上。在一个实施方案中,小球在管道中在10分钟或以下的时间内被结晶到30%的结晶度。

管道优选不包含内部装置,例如机械旋转搅拌桨,和更优选不包含在线混合器、溢流堰或者导流板,并且液体介质的流动希望地与粒料的流动处于相同的方向中。管道可以用液体介质和小球的浆液充填。可选择地,管道可以用蒸气、液体介质和小球充填。管道可以水平地定向,向下倾斜地定向以便可以利用重力使小球流动,向上逆着重力定向和处于向上流动的高压流体中以引起高度的湍动,或者这些特征的组合。流过管道的物流将包括熔融和/或结晶聚合物、液体和任选地蒸气流。

甚至在没有旋转机械搅拌的情况下,通过产生通过管道的粒料的连

续流动，可以避免在管道中显著的小球相互粘着或者对管道的粘着。应该调节液体速度以降低粒料在管道中的附聚。虽然在管道中可能存在偶发的或者较少的附聚，但是小球附聚的频率或者数量不会影响脱水设备，并且从这类设备中排出的小球或者粒料是离散的。

对于在管道中提供小球的连续流动，同时降低小球大量地沿着管壁滚动和相互粘着的倾向，1英尺/秒或以上的液体流动速度是适合的。在停留时间为30秒到20分钟下，管道长度和直径在1英寸到14英寸直径范围下可以为30英尺到9600英尺，液体介质速度范围为1英尺/秒到8英尺/秒。其他管道长度和直径同样是适合的，并且最佳的管道设计将依赖于对例如以下因素的平衡：基于长度、直径、结构材料和压力等级的管道成本，泵送液体介质需要的能量，在要求的温度下结晶施加的热能，聚合物IV损失，和希望的停留时间。

一旦小球已经结晶到希望的程度，则将小球或者得到的粒料与液体介质分离。小球可以本身的形式与液体介质分离，因为在100℃到180℃的温度下，结晶的小球具有足够的强度和刚性，并且在排出时处于足够的压力下，避免了在分离期间或者之后过度堵塞分离设备或者相互粘着。可选择地，在分离之前，小球可以被冷却到低于其粘着点的温度，或者低于形成粒料的聚合物的T<sub>g</sub>的温度，以便使液体与聚合物的分离容易。在分离之前使聚合物冷却以形成粒料，降低了聚合物粘着到分离设备或者其他聚合物粒子的危险。

因此，如以上在图1中所述，液体介质可以经过缓慢的或者逐步的温度降低，达到低于聚合物的T<sub>g</sub>的温度。这可以通过以下方式来实现：当达到或者基本上达到了希望的结晶度时将较冷的液体流注入液体介质区中的一个级，或者在聚合物停留在液体中期间在一个或多个级将液体介质区减压，这可以通过将浆液排放到一个任选地用排出口密封的下降（letdown）储罐来达到，和使小球在较低的压力环境中沉淀和冷却，或者任选地两者的结合，例如减小液体介质上的压力，同时将冷水进料引入热液体介质或者下降储罐。例如，可以在大气压力下将液体例如水的冷进料引入下降储罐，以将小球转化为粒料，然后将液体与粒料分离。

然而，因为希望在液体介质中和将热液体介质再循环回到切割机/模板中节省热能，更优选的是在液体介质温度高于聚合物的T<sub>g</sub>并且通

过在脱水操作期间将小球保持浸没于液体介质中而避免或者降低在分离期间小球相互粘着的倾向时,将液体介质与聚合物分离。如有必要,在刚好将小球和/或粒料与液体介质分离之后,可以将液体的冷物流引导到小球/粒料上,以进一步冷却小球/粒料并且防止它们相互粘着。虽然与液体介质分离的小球和/或粒料将继续保留至少表面的水分,甚至在小球/粒料的空隙内的某些水分,但是这种量的液体在某些情况下可能不足以完全和一贯地避免小球/粒料相互附聚,尤其是如果小球在高温下被排出时更是如此。因此,在本发明另一个实施方案中,根据需要,将比与液体介质分离的小球和/或粒料冷的温度下的液体物流导向排出的小球/粒料,以降低其温度并且提供某些润滑性,由此降低其附聚倾向。优选仅仅引入小流量的冷却液体,以避免必需在随后的干燥机中蒸发大量液体。

粒料的脱水(在任何液体介质组合物中将液体介质与小球或者粒料分离的方法)可以在液体介质区中进行,或者可以将浆液从液体介质区排出并且输送到用于根据需要在压力下将粒料与液体分离的装置。如果液体介质被减压,则应该优选对温度、压头和通过脱水设备的压力进行设置,以最小化由于闪蒸引起的液体介质的损失和由此避免能量损失和/或增加昂贵的冷凝器。还优选从接近于液体介质区压力的压力开始脱水,以减少浆液在完成结晶之后和在脱水之前的停留时间。虽然在脱水之前浆液上的压力优选高于1个大气压,但是在更优选的实施方案中,在脱水之前浆液上的压力为液体介质区中的压力的至少70%、更优选至少80%和最优选至少90%,以减少循环时间、避免使用冷却设备和/或避免由于闪蒸引起部分液体介质损失。

在脱水之前液体介质和粒料(浆液)上的精确的起始静压取决于温度、资金考虑和其他因素。然而,在脱水期间或者之后,粒料上的设计压力降还将取决于粒料的聚合物性能,以保证粒料是足够多孔的和/或刚性的,以在迅速降压时保持其结构完整性。技术人员理解,某些聚酯聚合物,例如聚萘二甲酸乙二醇酯,要么迅速吸水,要么不能将夹带在粒料结构中的水快速脱除,或者同时具有这两个特点,使得迅速降压导致爆米花化或者其他缺陷。因此,该方法被设计成能避免导致小球或者粒料变形的在小球或者粒料上的压力降。

在封闭系统中,在处于或高于液体介质的蒸气压的压力下,连续地

将小球或者粒料与液体介质分离的适合的装置包括旋转阀或者一组双刀-闸阀或者任何其他能够基本上维持液体介质区中的压力同时容许小球或者粒料与液体介质分离的装置。

在其分离之后,残余表面水分或者在小球或者粒料的空隙中的液体介质,可以通过在任何常规干燥机中干燥小球或者粒料来除去。如上所述,在将其进料到干燥机之前,冷液体的物流可以被引导到排出的小球或者粒料上,以降低其温度和减少附聚倾向。

聚酯聚合物熔体的It.V.没有特别限制。适合的It.V.范围为0.55到1.15。0.7到1.15范围内的高It.V.粒料可以被结晶,同时避免昂贵的固态增粘步骤。在常规方法中,0.5到大约0.69It.V.的粒料在两个流化床中使用逆向流动空气进行结晶,然后在第三个容器中使用氮气退火,然后进料到与结晶区中相比在较高的温度下和较低的气体流速(氮气)下的独立的容器,以进一步在固态中使粒料缩聚并且由此提高其重均分子量和相应的It.V.,达到大约0.7到1.15,这是一种成本高的方法。在本发明方法中,在0.7到1.15范围内的高It.V.粒料可以被结晶,同时避免了昂贵的固态增粘步骤。因此,在本发明的一个实施方案中,It.V.为0.70或以上的熔融聚酯聚合物接触液体介质一段时间并且处于足以使熔融聚酯聚合物结晶的液体介质温度下,使熔融结晶的聚合物冷却成粒料,和分离粒料,而不在固态中提高粒料的分子量。固态增粘是指任何方法,在结晶期间或者之后和在干燥步骤之前,在刚刚将粒料引入熔融挤出机之前进行,其在固态中提高粒料的分子量。因此,所述方法提供了通过从熔体结晶聚酯聚合物生产的结晶的高It.V.粒料,而不必需在将结晶粒料引入注塑机或者其他挤出机以制造预制坯、片材或者其他制品之前在固态中进一步提高聚酯聚合物的分子量。

参考一个或多个附图和其说明,可以进一步理解本发明,这些附图用来举例说明本发明范围内的许多实施方案中的一个。本发明范围内的其他实施方案可以参考说明书,在不背离本发明精神或者范围的情况下进行设计。

正如在图2中举例说明的,熔融聚酯聚合物物流通过管道1使用齿轮泵2作为动力被进料到液下切割机3。水下切割机的更详细的图示在图3中进行了举例说明,图2和3中相同的标记指相同的设备和方法。

熔融聚合物的来源可以通过挤出机进料到齿轮泵2的粒料或者是从熔融相高聚合器或者后缩聚器(未显示)进料到齿轮泵2。熔融聚合物通过模口4A引导到模板4上并且当聚合物从模口排出时用切削刀片5切割。切削刀片5和模板4的内表面4B与通过进料管6进料到壳体7中的液体介质接触,壳体7包含切削刀片5并且在其中固定模板4。适合的液体介质包括水,其以1英尺/秒到8英尺/秒、优选1英尺/秒到4英尺/秒的流体速度进入壳体。如图3所示,通过壳体7的液体介质流将切割小球吹扫离开切割机且进入用于输送的出口管8,如图2所示,进入结晶器9,其包括一系列管道,这些管道呈卷曲或者堆垛的形式,形成三维的箱或者任何其他形状,包括长的线性的管子。在出口管8处和通过结晶器管道9的水温高于聚酯聚合物小球的 $T_g$ ,并且优选处于高于100℃到190℃、更优选140到180℃范围内的任何温度。在这些温度下,使用水作为液体介质,由结晶器管道8和9、分离器11、管道10、16、6和壳体7组成的增压环路系统内的压力为10psia到300psia。在管路8、9、10和分离器11中的总的管路尺寸可以为120到9600英尺长,在管路8、9和10中直径为2到8英寸。在经过大约30秒到10分钟、优选大约30秒到6或者7分钟流过结晶管道之后,小球通过管道10被进料到小球/水分离器11,其由设置在管子13的环室内的柱状的滤网12组成。

小球/液体介质分离器的更详细说明示于图4。分离器11是管道或者储罐(以柱体来举例说明)。分离器可以是具有上述纵横比的管道,或者储罐。小球和水通过在分离器顶部的进口管10进料到分离器,进入环室14内部的柱状网筛12内,该网筛12配置在分离器11内形成外环室15。分离器11可以部分地或者完全地用水充填。根据需要,分离器11可以用水充填到低于小球累积线以下32A,或者满额的至少50%32B,或者满额的至少80%32C,或者满额的至少90%32D。分离器中水的温度没有特别限制,因为在小球达到分离器时它们可能已经结晶到希望的程度,在这种情况下分离器中的水温可以低于聚合物的 $T_g$ ,或者小球在分离器中的停留时间可以作为部分结晶时间计算,使得结晶在分离器中继续,在这种情况下水温高于聚合物的 $T_g$ 。假定分离器可以简化为管道或者管子,则分离器可以被认为是结晶器9的最后的管道,但是在图2和4中为了易于显示被断开。因此,分离器中的水温可以基本上与壳体7和分离器11之间的平均水温相同。



当小球和水的浆液被进料到内环室14时,小球借助于重力朝着分离器11的底部下降,并且保留在环室之内,同时当小球朝着分离器11的底部下降时和当它们开始积累时,一部分液体介质被从内环室14通过网筛12挤出,进入外环室15。分离器11中的液体介质连续地通过分离器液体介质出口管16排出。出口管的位置可以在分离器11的任何地方,并且方便地朝着分离器11的底部定位,以促进上到下的流动和一致的整体温度曲线。容器中的压力可以通过压力管路17调节,其起到卸压或者增压装置的作用,其进一步帮助调节分离器中的水的温度。压力管路17的位置,虽然此时举例说明为在分离器11的顶上,但是可以在所述方法的增压回路的任何地方,包括出口管16。

当小球在网筛12内下降时,它们可以在内环室14中朝着底部积累,以便从分离器排出。小球累积的水平将取决于小球进入分离器和从分离器排出的速率,并且优选控制排出速率以保持恒定水平。可以使用任何已知的用于在压力下将固体从容器排出的技术和设备。如举例说明的,小球可以从分离器排出进入管道25并且通过旋转阀18,或者任选地通过一组双刀闸阀,每个基本上维持分离器11中的压力,同时将小球排进管道19。

分离器11中的压力可以是任何压力,但是优选高于使用的液体介质的蒸气压,在水的情况下,为了避免水量损失,压力为例如高于14.9psia到300psia。分离器中的压力可以基本上与管道8和9中的压力相同。然而,如果需要冷却水源,如在以下某些任选的实施方案中描述的,或者需要冷却水源来降低管道16中的再循环回到壳体7的水的温度,则如果分离器没有完全充满,可以使用管线压力释放管线17或者其他的管道来放空分离器中液体上面的气体空间中蒸发的水,或者如果分离器完全用水充满,则可以使用一管道来排出小部分的热水,并且排空到用作冷却器水源的收集槽中的大气压力。

回到图2,从分离器11排出的小球通过管道25和19被进料到常规干燥机20,以除去任何在小球上和周围的残留水分,例如表面水分,小球内部的水分,和小球空隙之间的残余水。此时,小球已经进一步冷却,并且根据需要可以被冷却到低于聚合物的 $T_g$ ,使得在从干燥机20排到小球/粒料出口管21时变成结晶粒料。虽然已经提到在分离器中的小球,应当理解在熔融聚合物接触壳体7中的热水之后的任何一点,小

球是结晶的并且可以此后通过冷却到低于聚酯聚合物的 $T_g$ 以下而变成粒料。然而, 根据需要, 聚酯聚合物的温度可以在整个方法中和甚至在从干燥机20排出时和之后保持高于聚合物的 $T_g$ , 如果聚合物的进一步加工需要使用较高的温度则这可能是希望的。因为液体介质优选在闭合环路中增压, 并且假定熔融聚合物中的热能被转移到水, 以及为了优化能量利用, 因此小球理想地保持原样, 至少直到其进入分离器11, 和更优选至少直到从分离器11排入管道19的点, 之后, 已经与大量热水分离后, 它们可以任选地迅速冷却到低于其 $T_g$ 。

在干燥机中, 没有蒸发的残余水通过管道27除去, 并且任选地、但是优选地与水源22一起进料到泵设备23。从分离器11排出的粒料被进料到旋转阀18, 并且在任选的实施方案中, 来自水源22的在管道24中的冷却水物流, 其温度低于分离器11中的热液体介质的温度并且用泵设备23增压, 在小球被进料到旋转阀18之前, 在分离器11的底部被注入到内环室14的底部。例如, 冷却水物流可以在分离器11和旋转阀18之间以足以与在管道25中运动的小球的方向逆流流动的流速注入分离器小球排出管道25, 并且向上进入内环室以冷却在分离器底部积累的小球, 并且进一步降低小球在旋转阀18处分离之前的附聚倾向。可选择地, 冷却水流24可以不足以与小球的运动逆流流动的流速注入管道25, 由此被夹带在流向旋转阀18的小球物流中。在两种情况下, 通过将冷却水流注入管道25, 小球之间的空隙中的热水在经历通过旋转阀18的减压之前被置换, 由此改进能量平衡和避免水的闪蒸。冷却水流的最佳流速是相对于在没有冷却水流的情况下分离的热水的量能有效分离较大量的热水的流速。可以调节冷却水流的流速以防止分离器11中的大部分热水流入管道25和引起能量损失。优选对冷却水的流速进行平衡, 以最大化分离的和流入管道16的热水的量, 同时保持管道16中的热水温度的降低最小。因此, 冷却液体的流速优选足以从分离器中除去至少95vol%的热水且进入管道16, 相对于在没有冷却水流的情况下的热水温度, 分离的热水温度的降低小于 $5^{\circ}\text{C}$ 、更优选小于 $2^{\circ}\text{C}$ 。

如果冷却水流的流速高到足以进入内环室14, 则其应该足够低, 以便不会急剧地降低从分离器11出来的通过液体介质出口管16的水的温度。虽然通过分离器液体介质出口管线16的水的温度降低的量可能是允许的, 但是从管道24注入积累的小球的冷水物流的流速应该足够高

并且其温度足够低，以防止小球附聚，如果该问题实际上存在，并且流速不进一步高和其温度不进一步低，以最小化管线16中水的温度降低。

然而，在其他实施方案中，显著地降低管道16中水的温度可能实际上是更希望的。例如，如果调整结晶器管路9的尺寸以使小球在低温、例如110到120℃结晶，并且熔融聚合物到切割机的进料速度是高的，并且熔融聚合物的温度是高的、例如>240℃，则从小球到水的热能传递可能很大，以至于希望将显著地降低温度的水通过管道6进料到壳体7，以适应在进入壳体7的进料和壳体7的出口和管道8中之间大的温差。总而言之，对冷却水的流速和水温进行调节，以至少置换至少一部分在小球之间间隙空间中的热水，并且任选地还降低或者消除小球附聚和提供希望的出口管线16中的水温，该水温将被优化以节约能量。

在另一个实施方案中，在小球与热水分离之后，小球可以进一步用冷却液体物流冷却。进一步冷却粒料可能是希望的，因为在分离之后，在分离器底部仅仅积累而不附聚的小球，在分离之后可能倾向于相互粘着，因为大部分流体被除去。即使小球不附聚，也可能希望用冷却液体物流将小球浆液化，以改进输送小球物流的能力。因此，来自水源22的冷却水物流可以通过管道26注入管道19，以将小球冷却到任何希望的程度。如果需要，该冷却水流可用于冷却小球，但是如上所述，流速应该被最小化，以避免在干燥机20中与从小球/粒料中干燥水分有关的能量成本。该冷却水流可以用于代替或者补充通过管道24注入管道25的冷却水流。

从干燥机20回收的部分或者全部残余水可以被转入管道27和进料到新鲜水源22，以提供用于冷却水流的部分进料。此外，为了保持水量平衡，如果冷却水流被注入分离器11中的积累粒料，一部分水可以在冷却水进料点之上从分离器排出(未显示)，例如朝着容器的顶部，并且循环回到新鲜水进料22，通过在储罐中停留而使其冷却，其作为冷却水进料被利用。

从干燥机蒸发的水通过管道28从干燥机排出并且可以排放到大气中。然而，蒸发水中的热能可以被利用，充当制造聚酯或者固态聚合聚酯的装置的其他部分中的回收能源，或者其可以被冷凝并且在其它

地方重复使用。

管道16中流动的水任选地、但是优选地再循环回到壳体7，并且如果有必要，在通过热交换器30之前或者之后(之后的情况是举例说明的情况)通过泵设备29再次增压，所述热交换器30用于根据需要冷却或者加热水以保持要求的温度平衡。在进入壳体7之前，水优选地在过滤器31中过滤以除去夹带的细粒物料和粒子。

这样，图2举例说明了另一个实施方案的例子，其中聚酯聚合物通过以下步骤结晶：

- a)使熔融聚酯聚合物通过模头，和
- b)在熔融聚酯聚合物的温度降到其 $T_g$ 之下之前，
  - i)用切割机将聚合物切割成小球；

ii)在液体介质温度高于聚酯聚合物的 $T_g$ 下使小球与液体介质流接触，形成浆液流。当然，应当理解，两个步骤bi)和bii)之间的顺序可以是任何次序或者是同时的，并且在大多数情况下，从模板内表面排出的熔融聚合物将在其马上被切割之前暴露于热液体介质。小球和热液体介质的浆液流被

iii)从切割机引导到结晶器，并且小球在结晶区中在等于或者高于液体介质的蒸气压下停留足以给予小球以至少10%的结晶度的时间，由此形成结晶的小球；和

c)在分离设备中在等于或者高于液体介质的蒸气压下将结晶的小球或者得到的粒料与液体介质分离，形成结晶聚酯聚合物的物流和分离的液体介质的物流。虽然步骤biii)和c)在说明书中被区分，应当理解分离设备可以成为结晶区的一部分，如果分离器中的条件有助于使小球结晶。此外：

i)至少一部分在步骤中bii)中的液体介质流的来源是分离的液体介质的物流；和

ii)将结晶聚酯聚合物的物流导向干燥机，以除去至少一部分的在结晶聚合物上的或者在结晶聚合物中的残留水分。

一旦小球被结晶到希望的程度，和任选地但是优选地被干燥以除去来自结晶步骤的留在聚合物上的表面水分，则将得到的结晶粒料输送到用于将所述熔体熔融挤出和注塑成一定形状机器，所述形状例如是适合于拉伸吹塑成为饮料或者食物容器的预制坯，或者挤出成为其

他形式例如片材。在本发明另一个实施方案中，提供了用于制造容器例如盘子或者适合于拉伸吹塑的瓶子预制坯的方法，其包括：

d) 在干燥区中在至少140℃的区温度下将从熔融聚酯聚合物结晶的并且具有0.7到1.15的It.V.的聚酯粒料干燥；

e) 将干燥粒料引入挤出区，形成熔融PET聚合物；和

f) 由挤出熔融PET聚合物形成片材、线料、纤维或者模塑制品。

优选这些粒料没有经过用于提高其分子量的固态增粘步骤。在该优选实施方案中，所制备的用于引入挤出机的粒料不是固态增粘的，仍然具有足够高的It.V.，使得物理性能适合于制造瓶子预制坯和盘子。非固态增粘的高It.V.粒料已经充分地结晶，以防止它们在干燥机中在140℃或以上的高温下附聚。

需要干燥机进料熔体挤出机以降低粒料的水分含量。在将小球和/或粒料在结晶器中脱水之后，粒料表面上的大量残留水分通过干燥粒料得到去除。然而，在从粒料制造厂到将粒料挤出成为具有希望的形状的模塑制品的转化厂的运输期间，粒料会吸收环境水分。此外，在结晶器后的干燥机中，并没有将粒料中的所有水分除去。因此，粒料仅仅在熔体挤出之前进行干燥。考虑了在脱水之后干燥的结晶粒料可以被立即进料到熔体挤出机，由此实质上两个干燥步骤合并为单一干燥步骤。然而，在两种情况下，在挤出之前，粒料在140℃或以上的温度下干燥，以除去粒料上的和粒料中的大部分或者全部水分。

在刚好熔体挤出之前需要能有效地和高效地降低粒料中水分含量和乙醛水平的干燥机。进料到熔体挤出室的粒料中的或者粒料上的水分将在熔融温度下通过水解酯键而导致熔体损失It.V.，使聚合物的熔体流动特性和在吹塑成瓶子时预制坯的拉伸比发生变化。虽然干燥粒料是必要的步骤，希望的是在高温下干燥粒料以减少粒料在干燥机中的停留时间和提高产量。然而，在150℃或以上的温度下干燥已经在仅仅100℃或以下的温度结晶的粒料，将导致粒料相互附聚，尤其是在高的干燥机的底部，此处粒料承受上面的床的重量。

干燥可以在140℃或以上进行，意思指加热介质（例如氮气或者空气流）的温度是140℃或以上。如果干燥在180℃之上进行则使用氮气是优选的，以避免氧化热降解。在高温下干燥虽然使装备有或者没有装备搅拌器的常规干燥机中的附聚最小化，但是粒料应该在低于干燥温

度不多于40℃的温度下结晶。优选使用的粒料已经在140℃或以上结晶。这样,根据需要,有宽的柔性将干燥温度设定在140℃,或者150℃或者160℃,等等,直至大约200℃或以下,如果粒料已经在160℃的温度结晶。然而,慎重起见,设定实际的操作干燥温度高于结晶温度不大于大约40℃,以最小化附聚的危险,和考虑到干燥机中的热点保留温度缓冲余地,并且允许可能随时出现的温度波动。

在常规方法中,其中在气态混合床中结晶低It. V. 无定形粒料,必须将粒料固态增粘以使它们适合于挤出成为模塑件,例如适合于饮料容器的预制坯。在该实施方案中,没有固态增粘的具有0.7到1.15It. V. 的粒料在140℃或以上的高温下干燥。该实施方案的方法的优点是允许使用没有经过昂贵的固态增粘步骤的粒料在高温下干燥。此外,相对于在相同的操作条件下使用具有相同的It. V. 和在低于120℃的温度下结晶的粒料在干燥机中发生的附聚的量,附聚的发生率得到降低。

通常,粒料在干燥机中在140℃或以上的停留时间平均为0.5小时到16小时。可以使用任何常规干燥机。粒料可以与逆向流动的热空气或者惰性的气体例如氮气接触,以提高粒料的温度和从粒料内部除去挥发物,并且还可能借助于旋转搅拌叶片或者搅拌桨搅拌。加热气体(如果使用)的流速是在能量消耗、粒料停留时间和优选地避免粒料的流化之间的平衡。对于从干燥机排出的每磅每小时的粒料,适合的气体流动速度为0.05到100cfm,优选地0.2到5cfm每磅粒料。

一旦粒料已经被干燥,将它们引入挤出区以形成熔融聚酯聚合物,然后挤出熔融聚合物和形成模塑制品,例如通过将熔体注射到模具中形成瓶子预制坯或者成为片材或者涂层。将干燥粒料引入挤出区、熔融挤出、注塑和片材挤出的方法是常规的并且是制造这类容器的技术人员已知的。

在熔体挤出机处,或者在用于制造聚酯聚合物的熔融相中,可以将其他组分加入本发明的组合物,以提高聚酯聚合物的性能。这些组分可以纯的形式加入本体聚酯或者可以作为浓缩物加入本体聚酯,所述浓缩物在聚酯中包含至少大约0.5wt. %的所述组分,其被稀释到本体聚酯中。适合的组分的类型包括结晶助剂、冲击改性剂、表面润滑剂、稳定剂、不套叠剂、化合物、抗氧剂、紫外线吸收剂、金属减活剂、着色剂、成核剂、乙醛降低化合物、再加热速率提高助剂、粘性瓶子

添加剂例如滑石和填料等等。该树脂也可以包含少量的支化剂例如三官能或者四官能共聚单体，例如偏苯三酸酐、三羟甲基丙烷、均苯四酸二酐、季戊四醇和其他通常在本领域中已知的形成聚酯的多元酸或者多元醇。所有这些添加剂和许多其它添加剂和它们的应用在本领域中是众所周知的，因此不需要深入讨论。任何这些化合物均可用于本发明组合物。

虽然已经描述了没有固态增粘的粒料的干燥实施方案，但是还考虑了已经任选地被固态增粘的粒料也在140℃或以上的温度下干燥。不仅可以用根据本发明方法结晶的粒料制造容器，还可以用其制造其它物件，例如片材、薄膜、瓶子、盘子、其他包装材料、棒、管子、盖子、长丝和纤维以及其他注塑制品。由聚对苯二甲酸乙二醇酯制成的适合于盛水或者充气饮料的饮料瓶，以及适合于装盛热填充到瓶子中的饮料的热定形饮料瓶，是由本发明结晶粒料制造的瓶子类型的例子。

本发明可以借助于其实施方案的附加实施例进一步举例说明，虽然应当理解这些实施例仅仅用于说明的目的，并且不用于限制本发明的范围。

#### 附图说明

图1是液体介质温度形式的图解说明。

图2是用于从熔体制造结晶聚酯聚合物的工艺流程图。

图3举例说明水下切割机组和方法。

图4举例说明小球/液体分离设备。

图5图解说明关于在150℃的结晶温度下结晶度随着时间提高的表1中的数据。

图6图解说明在大约170℃的结晶温度下结晶度随着时间的变化。

图7图解说明随着时间从熔体获得的结晶度的表2中的数据。

图8图解说明在150℃的结晶温度下结晶度随着时间的变化。

#### 具体实施方式

##### 实施例

在每个实施例中，提供了差示扫描量热法数据和凝胶渗透色谱法数据，以描述通过在各种温度下从在作为液体介质的三甘醇中的玻璃态物料结晶聚对苯二甲酸乙二醇酯粒料获得的结果。

在每种情况下，测定结晶粒料的初始熔点的DSC分析根据以下过程

进行:

使用Mettler DSC821仪器, 在重9-10毫克的样品上和使用20℃/分钟的加热速率进行最初加热扫描。除非另有说明, 在每种情况下结晶度也使用相同的DSC扫描测定。在最初加热扫描中, 从任何结晶峰下的面积的和减去任何熔融峰下的面积的和的绝对值。差值除以120J/g (100%结晶PET的理论熔化热) 并且乘以100, 以得到结晶度百分数。

DSC扫描的结果报告如下, 并且结晶度百分数由以下任何一个计算:

低熔融峰值温度:  $T_{m1a}$

高熔融峰值温度:  $T_{m1b}$

注意, 在某些情况下, 尤其是在低结晶度下, 在DSC仪器中晶体重排可能出现得很快, 以至检测不到真实的较低熔点。因此, 较低熔点可以通过提高DSC仪器的温度变化速率和使用小样品看到。Perkin-Elmer Pyris-1热量计被用于高速量热法。样品质量与扫描速率成反比地调节: 在500℃/分钟下使用大约1毫克样品, 和在100℃/分钟下使用大约5毫克。使用了典型的DSC样品盘。进行了基线扣除以最小化基线的弯曲。

在注释的某些情况下, 结晶度百分数也由两个到三个粒料的平均梯度管密度计算。梯度管密度测试根据ASTM D1505, 使用溴化锂水溶液进行。

在每种情况下测定粒料的近似Ih. V. 的GPC分析按照以下过程进行:

溶剂: 95/5体积二氯甲烷/六氟异丙醇+0.5g/l溴化四乙铵

温度: 环境温度

流速: 1毫升/分钟

样品溶液:

4毫克PET在10毫升二氯甲烷/六氟异丙醇共沸物 (~70/30体积) 中+10  $\mu$ L 甲苯流速标记物。对于填充材料, 将样品质量增大, 使得聚合物质量为大约4毫克, 并且将得到的溶液通过0.45微米聚四氟乙烯过滤器。

注射体积: 10  $\mu$ L



柱子组: Polymer Laboratories 5  $\mu$ m PLgel, Guard+Mixed C

检测: 在255纳米下紫外线吸光度

校准物: 单分散性聚苯乙烯标准样品, MW=580到4,000,000g/mol, 其中MW是峰值分子量。

普适校正参数: (参见下面的注解)

PS                    K=0.1278                    a=0.7089

PET                   K=0.4894                   a=0.6738

上述普适校正参数通过线性回归得到预先用光散射表征的一组五个PET样品的校正重均分子量来确定。

从重均分子量<M><sub>w</sub>计算在0.5g/100mL浓度下在60/40苯酚/四氯乙烷中的比浓对数粘度按照以下进行:

$$IhV = 4.034 \times 10^{-4} <M>_w^{0.691}$$

溶液粘度与聚酯的组成和分子量有关。虽然结晶产物的IhV数通过GPC评价, 除非另有说明, 但是溶液粘度测定对实施例1和2的起始材料, 即无定形粒料进行。以下方程描述了对PET进行的溶液粘度测定和随后的计算。

$$\eta_{inh} = [\ln(t_s/t_0)]/C$$

其中

$\eta_{inh}$  = 在25℃下在60%苯酚和40%1,1,2,2-四氯乙烷中0.50克/100毫升的聚合物浓度下的比浓对数粘度

ln = 自然对数

$t_s$  = 通过毛细管的样品流出时间

$t_0$  = 通过毛细管的溶剂-空白流出时间

C = 聚合物浓度, 以克/100毫升溶剂表示(0.50%)

特性粘度是在无限稀释下的聚合物比粘度的极限值。其由以下方程定义:

$$\eta_{int} = \lim_{C \rightarrow 0} (\eta_{sp}/C) = \lim_{C \rightarrow 0} \ln(\eta_r/C)$$

其中

$\eta_{int}$  = 特性粘度

$\eta_r$  = 相对粘度 =  $t_s/t_0$

$$\eta_{sp} = \text{比粘度} = \eta_r - 1$$

仪器校准包括重复测试标准参考物质,然后应用适当的数学方程以产生“合格的”I.V.值。

校正因子=参考材料的合格的IV/平行测定的平均值

校正的IhV=计算的IhV x 校正因子

特性粘度(IhV或者 $\eta_{int}$ )可以使用如下Billmeyer方程计算:

$$\eta_{int} = 0.5 [e^{0.5 \times \text{校正的 IhV}} - 1] + (0.75 \times \text{校正的 IhV})$$

#### 实施例1

用于以下实施例的液体是三甘醇(TEG)。对于第一组实施例,将三种类型的无定形PET粒料结晶,并且如果需要进行干燥。结晶在具有电热套的搅拌桨-搅拌的结晶器中进行。粒料在150℃被加热1小时,然后在180℃加热1小时。因为熔体通过挤出粒料获得,因此必须在实验之前使PET结晶,以便1)PET可以在T<sub>g</sub>之上被干燥而不粘着,和2)PET在挤出机中不会结晶和随后包裹螺杆。此外,在该实施例1中和在实施例2中,在熔体挤出之前使用具有热过程的结晶粒料来模拟其中循环的或者废料PET进行本发明处理的方法。对结晶粒料进行测试并且在具有1.25英寸螺杆的APV Sterling中挤出。挤出机区1-4被设置在280℃和区5(注嘴)被设置在260℃。螺杆速度从过渡期间的大约100rpm降低到试样收集期间的30rpm。熔体温度为大约260℃。将具有两个1/8英寸模口的挤出机模头用刮铲刮削干净,熔融聚合物通过一个模口挤出,并且将新的线料接在一个刮铲上,同时用第二个刮铲切割线料,然后放到第一个上,以将线料收集在刮铲上。在从收集计大约5秒内,按照以下过程将熔融线料浸渍在TEG浴中。用作参比的零时间熔融样品被立即浸没在冰水中以骤冷和终止或者防止诱导任何结晶。其他时间的样品用和零时间样品一样的方法取样,然而在从收集计大约20秒内将熔融线料浸没在表1中标明的温度的500克TEG中,所述TEG盛放在配备有加热罩、自耦变压器和箔复盖物的钢制烧杯中。应当注意的是,对于参考样品102以及下列等,TEG目标温度被设定为150℃。然而,实测值为152到154.3℃。应当注意的是,对于参考样品105以及下列等等,TEG目标温度被设定为170℃。然而,实测值为167.5到168.7℃。在经过了标明的1、2、4、8或者15分钟的时间时,熔融聚合物样品被迅速地从热TEG浴中移到冰水浴中,以骤冷样品和防止进一步结晶。重复了某些

具有较短的时间的试验。在冷却几分钟之后，用毛巾将线料干燥，用剪线钳切割，并且在20℃/分钟下进行第一次DSC加热扫描，其中样品量为9到10毫克，以测定低熔融峰值温度、高熔融峰值温度和结晶度百分数。在从每个线料取下DSC样品之后，对样品进行GPC测试以计算Ih. V.

表1

熔融 聚合物 A* 样品#	温度 (℃)	时间 (min)	说明	Tm1a 峰 温度(℃)	评价 % 结晶度	IhV (dL/g)	Tm1b 峰 温度(℃)
102-1	150	0			8.11	0.542	248.47
102-2	150	1			22.72	0.539	249.77
102-3	150	2		166.82	34.41	0.54	248.15
102-4	150	4		163.44	35.03	0.538	247.11
102-5	150	8		166.52	35.46	0.539	248.88
102-6	150	15		167.48	38.44	0.538	249.03
102-7	150	1	重复		27.37	0.54	248.13
102-8	150	0	粒料	171.45	39.28	0.56	247.49
105-1	170	0			9.00	0.541	249.09
105-2	170	1			28.96	0.533	248.43
105-3	170	2			39.68	0.534	250.17
105-4	170	4		183.89	30.69	0.533	249.39
105-5	170	8		177.9	33.47	0.533	248.37
105-6	170	15		179.16	34.06	0.539	247.93
105-7	170	4	重复	177.52	33.69	0.531	248.96
105-8	170	2	重复	177.85	38.71	0.534	250.14
105-9	170	0	粒料	172.52	36.78	0.554	250.73

\*聚合物A, 作为起始粒料, 是用3.5摩尔%1,4-环己烷二甲醇(CHDM)和1.7摩尔%DEG改性的0.56Ih. V. PET聚合物。

该数据说明, 在150℃下在TEG中结晶的这些样品的每一个, 除熔融的零时间样品和1分钟样品以及其重复样品(102-1、-102-2、-102-7)

之外, 具有在 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$  DSC扫描速率下检测的低熔点。最短时间的样品(1分钟或以下)似乎应在测试的时间刻度上进行调整。对于这些样品, 使用较快的DSC扫描速率, 可以看到在大约结晶温度加大约 $20^{\circ}\text{C}$ 处的低熔融峰。102-8样品由通常结晶的粒料组成, 即与被进料到挤出机的那些相同。

图5图解说明关于在 $150^{\circ}\text{C}$ 的结晶温度下结晶度随着时间提高的表1中的数据。结晶度百分数随时间增大, 直到在大约两分钟之后其在大约中间值-三十几变得水平。102-8样品由通常结晶的粒料组成, 即与被进料到挤出机的那些相同。

表1还显示了在 $150^{\circ}\text{C}$ 的结晶温度下计算的聚合物熔体的Ih. V. 随着时间的变化。在 $150^{\circ}\text{C}$ 下似乎没有大量的酵解, 因为对于所有时间的试验(最长15分钟) Ih. V. 是大约相同的。

表1中的结果还给出了在 $170^{\circ}\text{C}$  TEG中结晶的熔融聚酯聚合物的低峰值熔融温度随着时间的变化。通过将结晶温度从 $150^{\circ}\text{C}$ 升高到大约 $170^{\circ}\text{C}$ , 低峰值熔融温度升高大约 $10^{\circ}\text{C}$ 。

图6和表1中的结果还显示了在大约 $170^{\circ}\text{C}$ 的结晶温度下结晶度随着时间的变化。105-9样品由通常结晶的粒料组成, 即与被进料到挤出机的那些相同。当在 $170^{\circ}\text{C}$ 结晶时, 在短的时间内获得了高结晶度。

表1还说明存在大约 $0.013\text{dL/g}$ 的微小的Ih. V. 损失。然而, 在 $170^{\circ}\text{C}$ 下似乎没有大量酵解, 因为没有明显的Ih. V. 随着时间的延长降低的趋势。

## 实施例2

按照实施例1中使用的相同的流程, 除了将不同的聚酯聚合物用作试验样品。结果报告在表2中。

表2

熔融 聚合物B 参考#	温度(℃)	时间 (min)	Tm1b 峰 温度(℃)	% 结晶度	IV (dL/g)
103-1	150	0	245.12	4.98	0.727
103-2	150	1	246.33	11.58	0.723
103-3	150	2	245.7	24.28	0.725
103-4	150	4	246.37	32.17	0.73
103-5	150	8	247.2	29.20	0.721
103-6	150	15	245.5	29.80	0.724
103-7	150	2	247.25	22.14	0.727

\*聚合物B, 作为起始粒料, 是用2.7摩尔%间苯二甲酸(IPA)和3.7摩尔%DEG改性的0.79Ih. V. PET聚合物。

图7图解说明随着时间从熔体获得的结晶度的表2中的数据。正如可以从图7中看到的, 高Ih. V. 聚合物熔体在150℃TEG中成功地非常迅速地结晶。在2到5分钟之间, 熔融聚酯聚合物已经达到大约30%或以上的结晶度。表2中的数据还说明, 高Ih. V. 聚合物没有酵解, 因为其Ih. V. 值没有下降的趋势。

### 实施例3

通过将结晶PET粒料加入挤出机, 在挤出机中熔融粒料, 以基本上消除其热过程和结晶度, 然后将聚合物熔体挤出和在热TEG中使其结晶, 来进行上述实施例中的所述的取样和试验。过去-结晶挤出物可以借助于某些剩余的其过去的热历史而成核。现在, 实施例3表明了将从熔融相管道排出的熔融聚合物, 其没有在前的热结晶历史, 进行本发明的处理的效果。

为了证明从熔融相管道排出的聚合物熔体也将以合理的速率从熔体结晶, 进行了以下实验。熔融聚合物C具有与用于实施例1中的相同的组成, 即用3.5摩尔%1, 4-环己烷二甲醇(CHDM)和1.7摩尔%DEG改性的0.56Ih. V. PET聚合物, 除了该聚合物不是预先作为Tg以下的粒料被分离的, 也没有从玻璃态结晶(熔融聚合物C)。在从收集计大约15-20秒内, 将从后缩聚器之后的阀门获得的熔融物料和在PET管道上的过滤器和齿轮泵之间获得的熔融物料转移到150℃的TEG浴中。熔融物料在

150℃TEG中结晶，达到以下表3中给出的时间：

表3

熔融 聚合物C 参考#	温度(℃)	时间 (min)	T <sub>m1a</sub> 峰 温度(℃)	% 结晶度	测试 PM95 IV (dL/g)
123-1	150	0		1.94	0.565
123-2	150	1		20.89	0.564
123-3	150	2		20.07	0.566
123-4	150	4	165.1	37.93	0.563
123-5	150	8	168.13	39.85	0.563
123-6	150	15	170.47	37.83	0.557
123-7	150	1		14.54	0.562
123-8	150	2		28.14	0.562
123-9	150	4	174 (肩)	44.43	0.564

结果表明，从新制造的聚合物（没有热结晶历史）的熔体结晶以合理的速率进行，并且在少于5分钟内已经结晶到大约35%或以上。低峰值熔融温度为结晶温度以上大约15到20℃。此外，从聚合物熔体结晶仅仅导致非常小的0.008的I<sub>h</sub>. V. 损失；这不是显著的损失。结晶结果在图8中进行了图解说明。

图8说明，获得高于30%的结晶度需要大约4分钟。

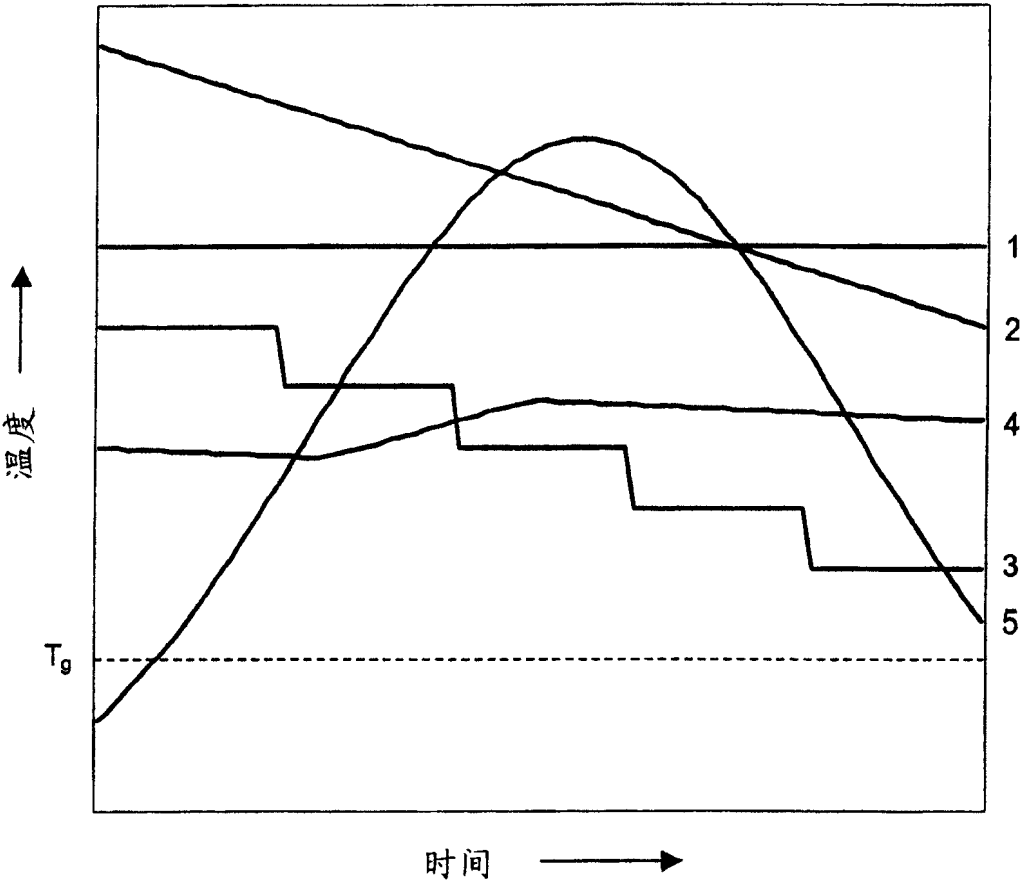


图 1

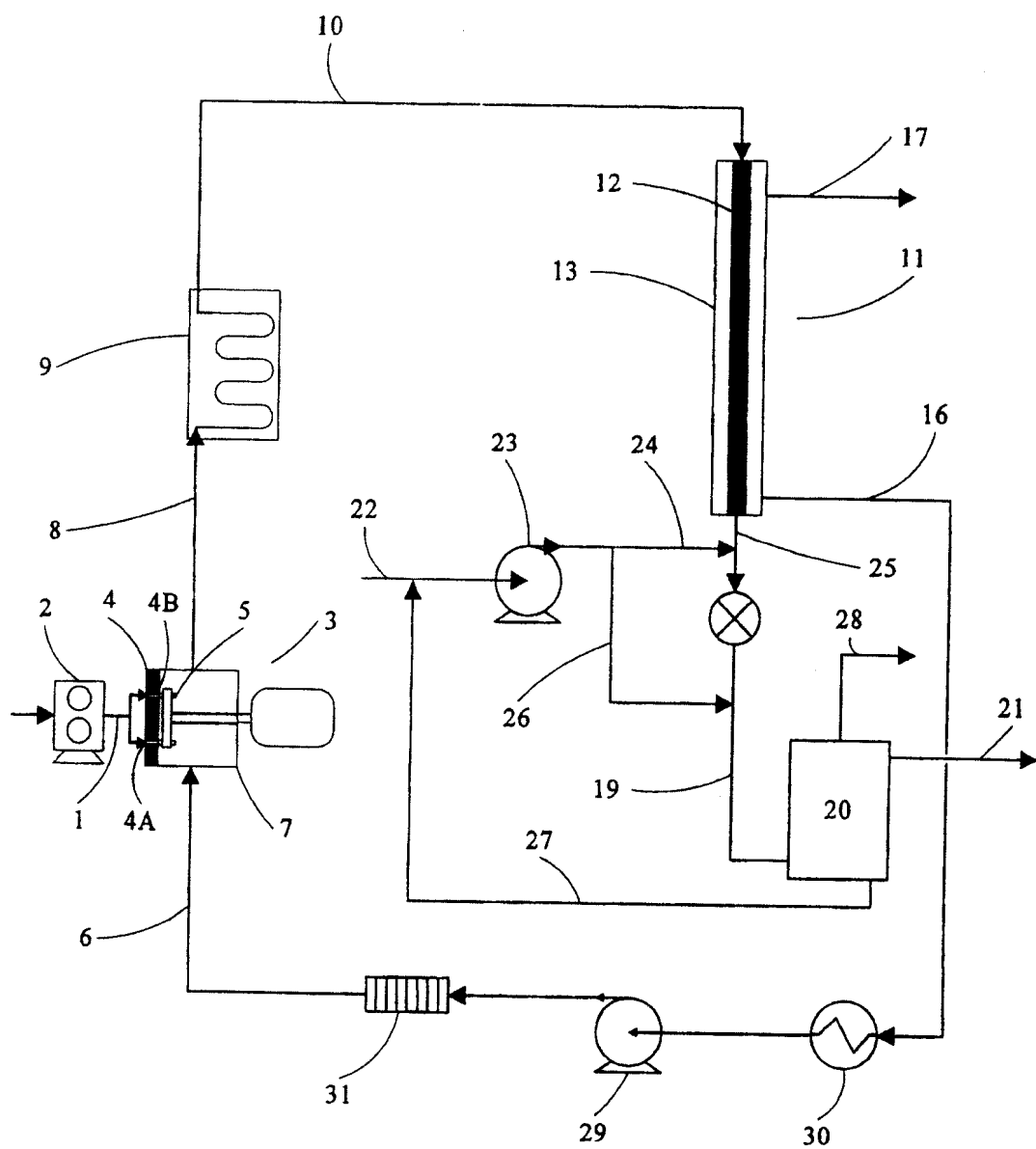


图 2



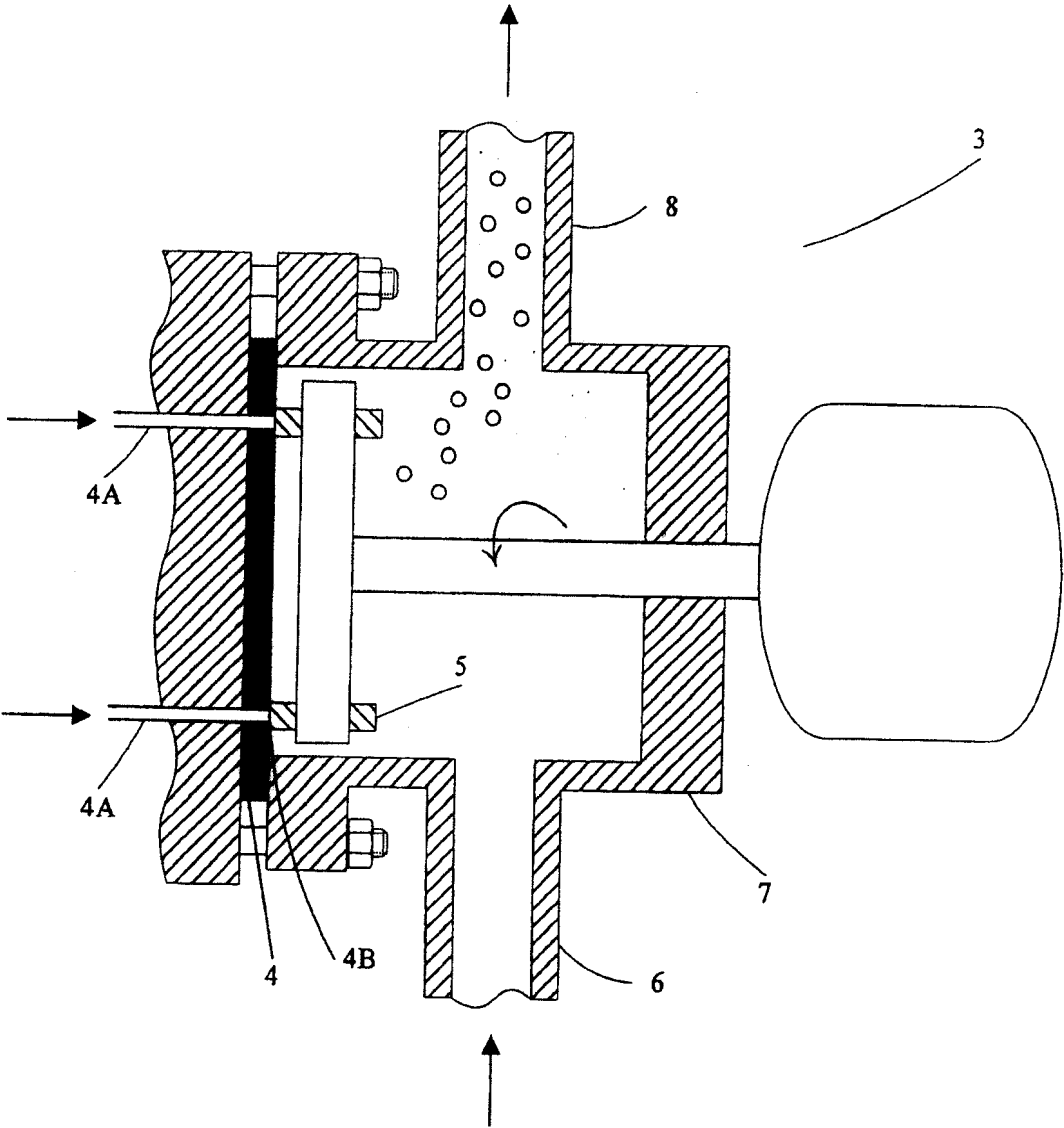


图 3

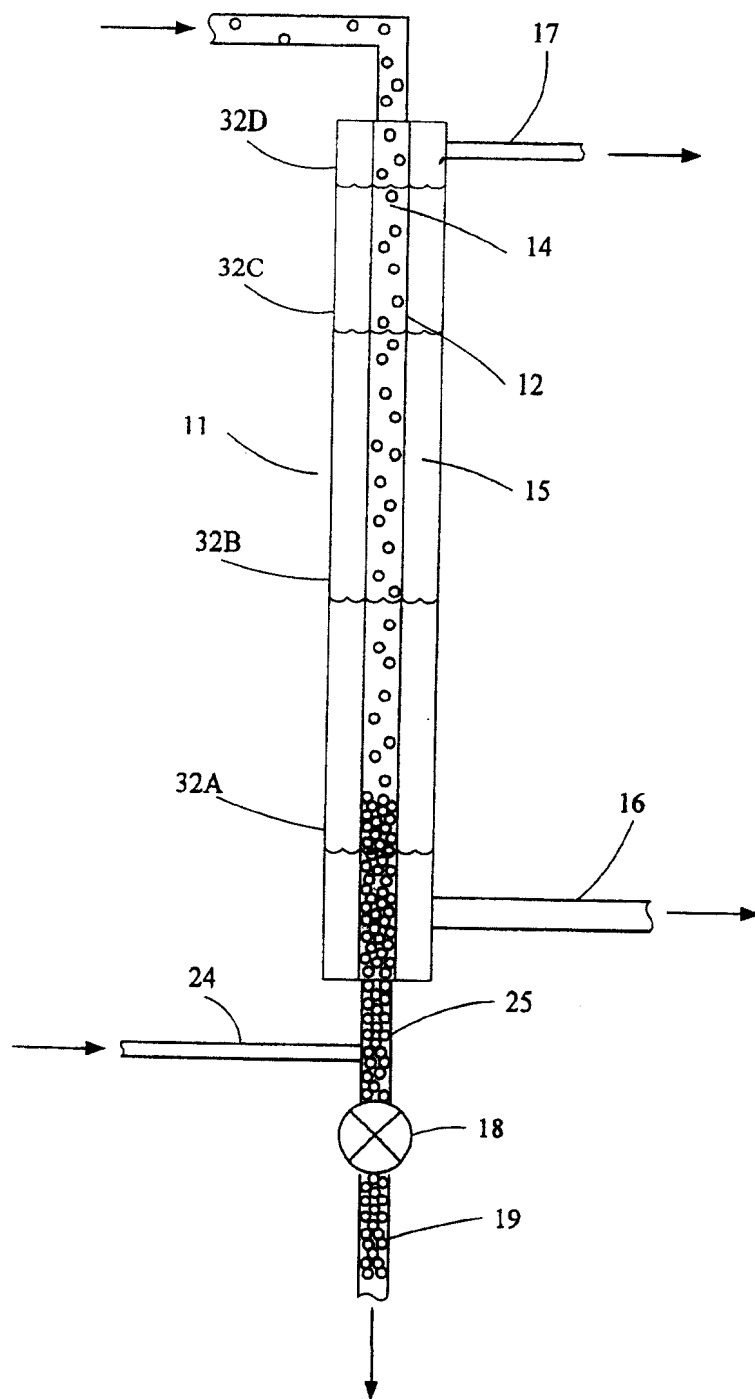


图 4

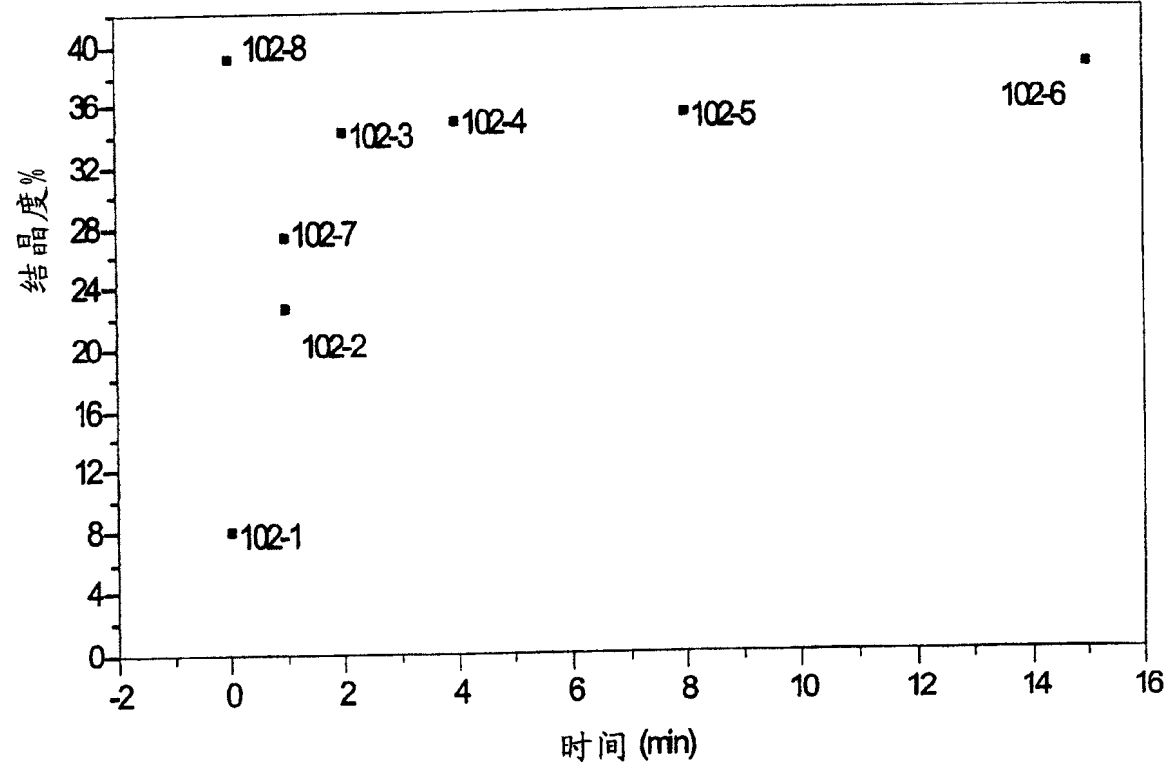


图 5

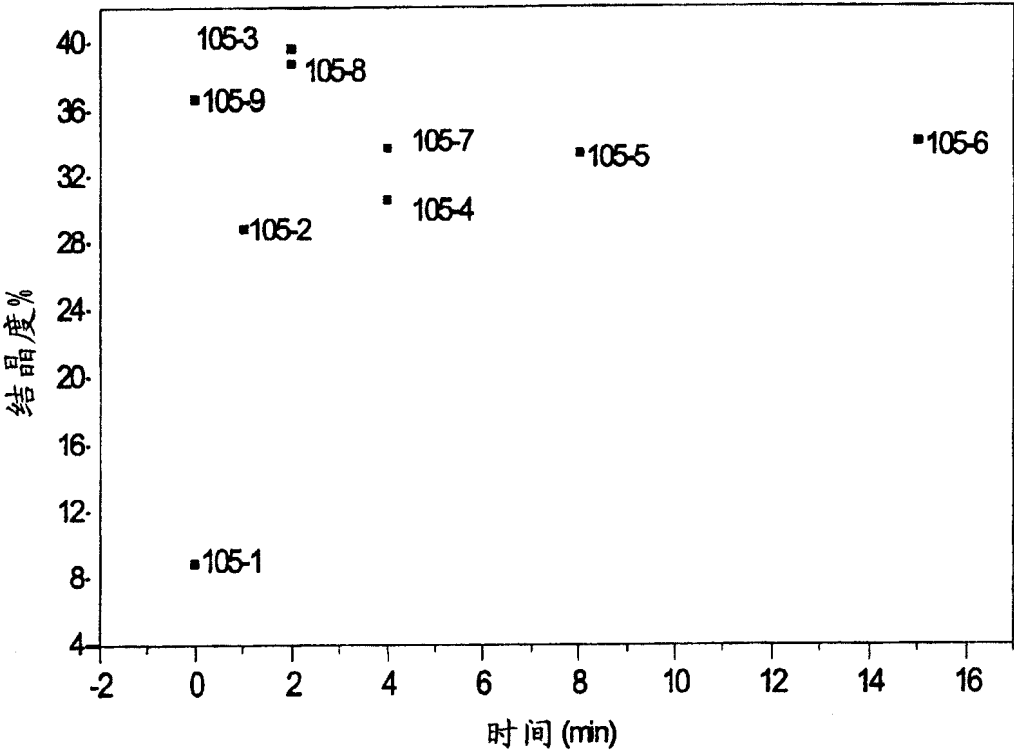


图 6

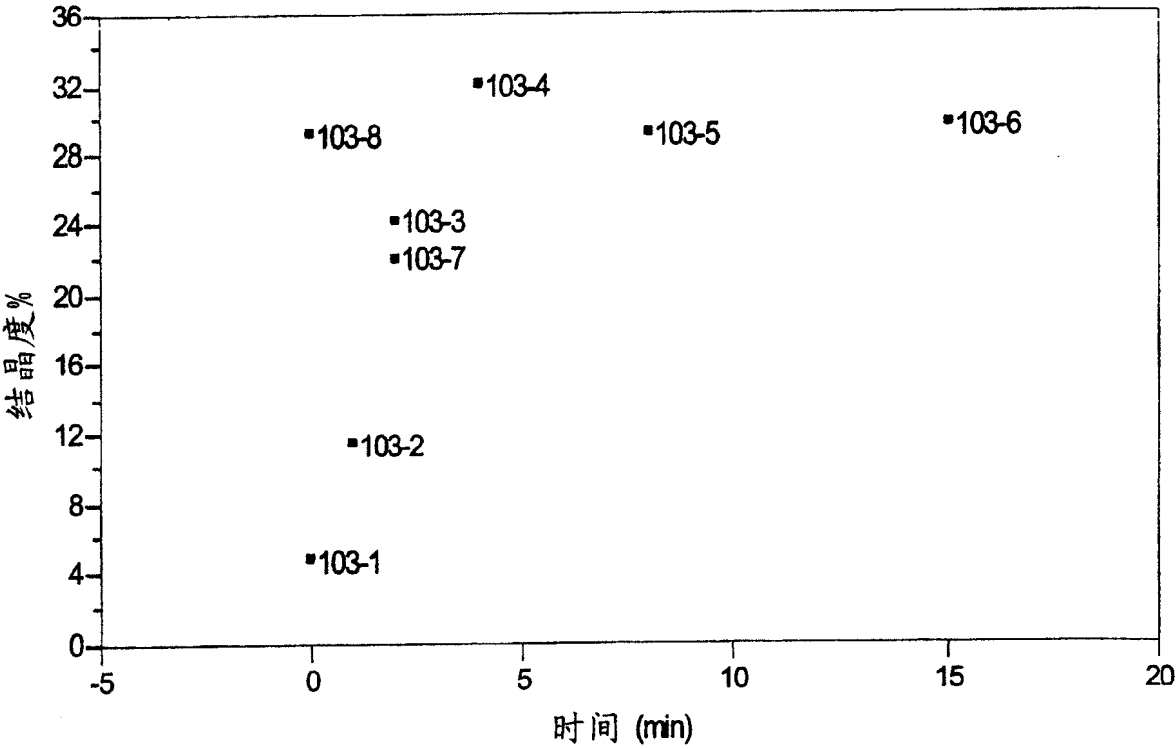


图 7

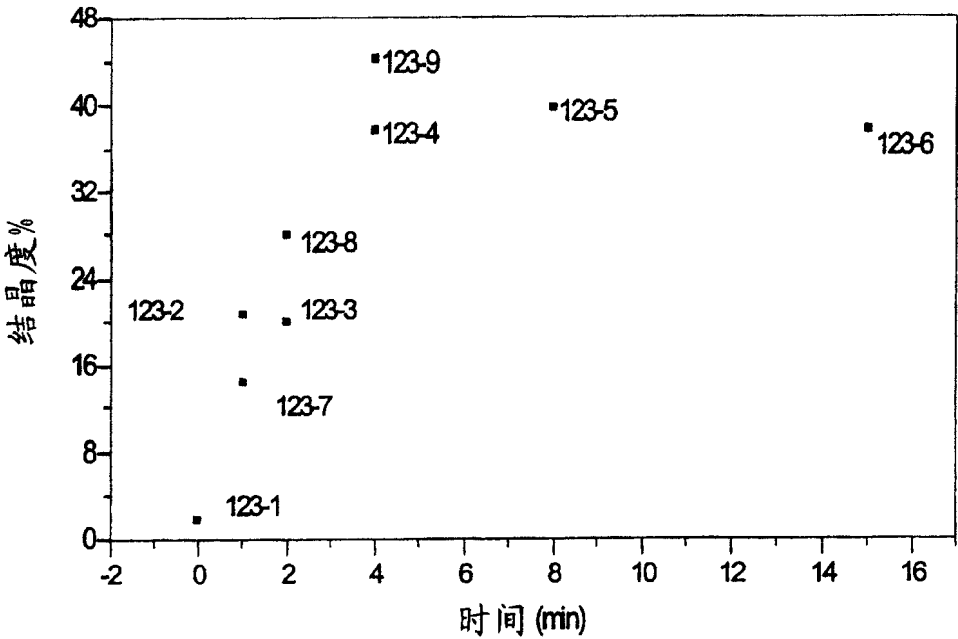


图 8