

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 63/80 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510062463.1

[45] 授权公告日 2008年1月16日

[11] 授权公告号 CN 100362038C

[22] 申请日 2005.3.28

[21] 申请号 200510062463.1

[30] 优先权

[32] 2004.3.28 [33] DE [31] 102004015515.1

[73] 专利权人 鲁奇吉玛有限责任公司

地址 联邦德国法兰克福

[72] 发明人 B·奥托 H·巴赫曼 R·谢菲尔

[56] 参考文献

CN1178541A 1998.4.8

CN1492895A 2004.4.28

US4820795A 1989.4.11

审查员 李开杨

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 刘元金 庞立志

权利要求书1页 说明书10页 附图4页

[54] 发明名称

高度缩合的聚酯颗粒的制备方法

[57] 摘要

本发明的涉及结晶度 > 38% 的潜热结晶聚酯和共聚酯, 及其制造聚酯成形体的用途, 其中, 这种粒料要么 - 不事先添加且不进一步冷却就传送到固相缩聚反应器中, 并在较高粘度下缩合和脱醛, 要么 - 不事先添加就对该颗粒进行脱醛化、随后加工成中空体, 要么 - 直接导入中空体制造用坯料制造, 其中, 在缩聚反应器之前和/或之后使添加剂例如热稳定剂/能使乙醛减少的添加剂混合进去。

1. 一种由潜热结晶法确定的结晶度为至少 38%的聚酯或共聚酯颗粒，该颗粒具有一个微粒的最外层小球粒结构，它等于或小于微粒中心的小球粒结构，这可用偏振反差光学显微镜辨别。

2. 按照权利要求 1 的聚酯或共聚酯颗粒，其中，该颗粒微粒中心的结晶度至少与其最外层的结晶度一样大。

3. 按照权利要求 1 的聚酯或共聚酯颗粒，其乙醛含量介于 0.5 ~ 100 ppm 之间。

4. 按照权利要求 3 的聚酯或共聚酯颗粒，其乙醛含量介于 0.5 ~ 70 ppm 之间。

5. 按照权利要求 4 的聚酯或共聚酯颗粒，其乙醛含量介于 0.5 ~ 60 ppm 之间。

6. 按照权利要求 1 的聚酯或共聚酯颗粒，其熔化热 < 50 kJ/kg。

7. 按照权利要求 2 的聚酯或共聚酯颗粒，其熔化热 < 50 kJ/kg。

8. 一种直接制造中空体的方法，其特征在于进入成形单元时潜热结晶聚酯或共聚酯有大于 38%的结晶度和 0.5 ~ 1 ppm 的乙醛含量；

其中该聚酯或共聚酯有至少 0.68 dl/g 的 I.V.；并且

其中该聚酯或共聚酯的熔化热是 < 50 kJ/kg。

9. 一种连续或不连续熔融缩聚反应器产生的、有高特性粘度的聚酯或共聚酯的颗粒制造方法，其特征在于该方法包含一个潜热结晶阶段，由此产生结晶度 > 38%、乙醛含量在 0.5 ~ 100 ppm 之间的颗粒。

## 高度缩合的聚酯颗粒的制备方法

## 技术领域

本发明涉及潜热结晶的聚酯和共聚酯，以及其用于制备聚酯成形体的用途。

已知将用来作为纤维、薄膜、箔和包装的起始原料的芳香族聚酯或共聚酯，尤其聚对苯二甲酸乙二醇酯及其有小比例诸如间苯二甲酸或环己烷二甲醇的共聚物，聚对苯二甲酸丁二醇酯及其共聚物，聚对苯二甲酸-1,3-丙二醇酯，聚萘二甲酸乙二醇酯及其共聚物，加工成有某平均粘度的颗粒。在本发明的描述中，所有这些聚酯和共聚酯通称为聚酯。

## 背景技术

聚对苯二甲酸乙二醇酯及其低改性度共聚酯在熔融缩聚之后用特性粘度 (I.V.) 表示的平均缩聚度在 0.30 ~ 0.90 dl/g 范围内。在此，我们关注的是结晶度可高达 9% 的部分结晶颗粒。由于 I.V. 大于 0.65 dl/g 的颗粒的制造、尤其用惯常高压釜的制造是几乎不可能的，因而，>0.80 dl/g 的粘度涉及熔融缩聚的实质上能力限制，而且食品包装中使用的聚酯还要求非常小的乙醛含量。按照当前技术状态，固相缩聚 (“固态缩聚”，SSP) 是与结晶相联系的，这始于一般导致 PET (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 中 I.V. 增加 0.05 ~ 0.4 dl/g 并导致其乙醛含量从约 25 ~ 100 ppm 降低到 1 ppm 以下的值的过程。在实际 SSP 反应器中，前面的预结晶反应器和结晶反应器首先用来避免 SSP 反应器中颗粒粘结在一起。在这些结晶步骤之后，结晶度上升到 4 ~ 52% 的值，I.V. 的变化可忽略不计，且乙醛含量降低到 10ppm 以下。该结晶过程从外向里进行。因此，结晶度是微粒的周边大于中部。

在 SSP 反应器中，平均粘度上升得能达到相应应用领域所要求的强度，食品包装的乙醛含量降低得与其要求相对应，低聚物的存在比例降低到最小量。同样重要的是，乙烯酯中结合的乙醛-也称为沉积醛-如此多地受到破坏，以致在拉坯吹塑和喷涂拉坯吹塑过程之后，在聚酯颗粒度成包装、尤其聚酯瓶的加工中，只重新生成少量乙醛。

这种颗粒的加工者主要是中空体的制造商。往往，所谓坯料（型坯）是在注塑成形工艺之后用型坯机制作的，另一方面，它在吹塑成形工艺的一个进一步步骤中用来生产聚酯瓶。此外，聚酯颗粒的其它成形，例如，在薄膜或箔制造机中的成形也是可能的。

对于塑料的造粒，已经有人将例如标准造粒方法引入市场中。这种方法的独特之处在于如下事实：在经由孔板的连续工作中挤出相对长的塑料线材，并在随后的空气中自由悬挂和短时间输送拉伸之后经由水浴进料。由于与颗粒相比塑料线材的表面积小，因而水的吸收可以保持在狭窄区间内。将冷却的线材干燥并进料到造粒机中。在这种方法中，造粒是在固态下进行的。与此相联系，一般都进行额外的干燥，即，例如德国专利 43 14 162 中或《塑料手册》中所述那样。通过使用这种造粒方法，就有可能出现更强选择性的线材温度升高、从而增加聚合物的破坏现象和切片与切片之间非常大不均匀的结晶度。在这种技术中，切片的冷却是从外向里进行的。

当前，缩聚后聚合物熔体造粒的一种进一步可能性首先是水下造粒，其中，离开造粒机的喷嘴/孔板之后进入毗邻水容器中之后的熔体立即用切片刀切断。切断的颗粒仍然是塑性的，而且在冷水中骤冷期间由于表面引力而变形，其中冷却同样从外向里进行，并沿双凸透镜外形的近似圆圈进行。冷却的颗粒在水沉降槽中与水流分离，干燥，然后装入大袋子中或传送到料仓中以备进一步加工（德国专利 35 41 500，德国专利 199 14 116，欧洲专利 432 427，德国专利 37 02 841）。这种方法的特征在于作为其内热的结果而干燥的原理。以这种方式制造的切片有<10%的一致结晶度。

在美国专利 4,436,782 中，又描述了一种 PET 造粒和进一步处理以产生粒料的工艺，其中，在 260~280 的温度迫使粘度 0.08~0.15 的低聚物混合物通过喷嘴，从而产生料滴，该料滴经由惰性气体氛围的冷却区落入水浴中或落到一条带上，其中该料滴凝固形成无定形粒料。此外，在这种方法中，也产生无定形结构比例高的粒料。

在所述的所有方法中，都得到一般低于 12% 的低结晶度的颗粒。为了提高诸如作为 SSP 的前体的聚合物的结晶度，众所周知的成本密集型反应步骤是必要的。高运行成本，除其它方面外，是由于如下事实的结果：首先必须将来料颗粒附近的温度加热到结晶温度。

在 WO 01/81450 中, 描述了用于形成中间体热塑性聚酯和共聚酯小滴的方法和器具, 该方法和器具克服了以上所述造粒方法与结晶度有关的缺点、缩短了常用造粒方法, 并强化了已知的工艺步骤和器具, 从而能制造表面结晶的、呈单体、低聚物、单体-二醇混合物或部分缩聚材料的小滴形式的中间体。为此, 将该产物导入一种气态介质中, 其中, 在进入该气态介质中的滴状中间体桥连之后加速了该中间体的结晶并促进了该结晶状态, 这在于它使该滴状中间体在  $>100^{\circ}\text{C}$  而低于其熔点的温度保持一段固定的时间长度, 直至在该滴的表面上发生充分结晶。在此, 也有一个更强的结晶外层存在。因此, 得到了一个不粘的表面, 从而能进一步直接加工成高度聚合的缩聚物。这种类型的制造材料只能在有限的程度上耐受必要的机械负荷。与无定形切片相比的脆性增加了。这种在低分子量范围内结晶度的发展在 SSP 工艺之后的进一步缺点是一种有坚固准直结晶结构的彻底结晶切片, 其在诸如连枝浇铸工艺法型坯制造的熔融过程期间的破坏需要使用不同的较高能量。作为在诸如连枝浇铸法型坯制造的熔融过程期间必要的较高温度的结果, 必须无规则地采用较高的能量。作为至少约  $300^{\circ}\text{C}$  的必要高熔融温度的结果, 型坯中乙醛生成显著增加, 而且首先也作为显著增强的分解反应的结果, 品质恶化了。此外, 还存在着 SSP 进程由于粘度增加引起的链末端的不流动性而受阻或甚至停止。

WO 01/05566 中描述另一种用于在造粒加工期间制造结晶切片的造粒方法。离开喷嘴的熔融塑料线材在一种有固定温度的液体介质中立即部分结晶而成为一种结晶线材, 从而在这种液体介质中温度保持在该塑料线材的玻璃化温度以上。造粒器装置跟在结晶工艺线之后。作为该塑料外部结晶的结果, 无需该塑料线材的事先干燥, 就有足够的强度使得随后在造粒设备中短暂拉伸之后能使粒料分开。这里也存在着一个较强的结晶外层。一个缺点是, 在该塑料造粒之后, 存在着颗粒与液体介质的混合物, 因而必须用已知手段进行颗粒的干燥。

在一份提交号为 103 49 016 的尚未公布德国专利申请“Method for the Manufacture of Plastic Granulate” (塑料颗粒制造方法) 中, 进一步描述了在水下造粒之后直接从刚制造的粒料中非常迅速地脱水。然后使该粒料干燥, 并利用内热结晶。为了避免这些切片在脱水之后立即粘在一起, 在有振动或振荡的足够滞留时间之后将其传送到

下游灌装装置或进一步加工设施。利用这种技术，结晶是从粒料的内部向外进行的，结果，在颗粒的直径上达到了均等结晶。

以下将这样一种方法指定为潜热结晶法。除德国专利 103 49 016 中在潜热结晶法之下所述的方法外，所有其它方法都要理解为其中结晶只是由于利用来自聚合物熔融状态的残留内热才发生的。这意味着：在造粒与下游包装区进一步加工站之间没有从外部向粒料提供热量，或者没有从外部提供热量。外部热量流入的避免要求接触介质的粒料全都有与实际粒料表面相同或更低的温度。然而，如果这些介质的温度太低，则将从该粒料吸取太多热量，从而再也不能在足够的程度发生所希望的潜热结晶。该方法的基本原理可以得自德国专利 103 49 016。

从潜热结晶法得到的颗粒可以有非常不同的性能。除运行条件外：在潜热结晶方法本身中这些也取决于聚合物熔体的性能，例如在聚酯的情况下取决于聚合度、特性粘度 (I.V.) 和乙醛含量。所需要的性能最终决定于该潜热结晶颗粒的意向应用目的，因为它们直接影响以下的加工步骤。

#### 发明内容

因此，本发明的基本目的是提供高粘度芳香族聚酯及其共聚物的颗粒，这些可以以低投资和安装成本制造，适用于中空体的无问题进一步加工，同时满足中空体、尤其食品容器、在此尤其饮料瓶对聚酯特别高的质量要求。

按照本发明，这个目的是借助于如下方法解决的：在高特性粘度制造用缩聚熔体反应器中聚酯的连续或不连续制造，并有节制地将熔体进一步输送到造粒机中，在此，借助于潜热结晶法产生结晶度 >38% 的颗粒。

作为下游加工操作，考虑了采用聚酯颗粒的所有方法。除已经描述的固相缩聚方法 (SSP) 外，这些也可以是主要用来消除已经有足够高 I.V. 的聚酯颗粒中的乙醛 (固相乙醛消除, DAH) 的方法，还可以是直接由颗粒制造诸如食品包装制造用型坯的成形方法。在最后提到的方法中，该颗粒必须已经有成形所必需的 I.V. 和所要求的乙醛含量。

这种无任何粘结对一起的情况发生的颗粒可以要么

A. 不事先活化且不进一步冷却就直接供给到固相缩聚反应器中,并在较高粘度下缩合和脱除乙醛,要么

B. 不事先添加就传送去进行颗粒中的乙醛脱除,随后加工中空体,要么

C. 直接用于中空体制造用型坯制品的制造,其中,在缩聚之前和/或之后导入添加剂例如热稳定剂和/或乙醛还原添加剂。

已经令人惊讶地发现,潜热结晶的颗粒特别好地适用于所提到的所有进一步加工方法,只要所谓小球粒(sphaerolites)的微结构单元在周边区有偏振反差的光学显微镜中可见,或换言之,试样最外层的微粒显著小于中部即微粒中心即可。在所提到的条件(见实施例)下拍摄的显微照片中能充分认识到这一点。样品中部的大多数小球粒(sphaerolites)的最大直径为 $20\mu\text{m}$ ,或者说是常常显著较小的。

潜热结晶的颗粒也令人惊讶地有利于所有所提到的进一步加工方法,此时,边缘区域的结晶度等于或甚至小于样品中部的结晶度。

本发明方法适用于制造有特定结晶度的芳香聚酯或共聚酯的颗粒,这些可从一种或多种二羧酸或其甲酯例如对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸、4,4'-联苯二羧酸、和/或对苯二甲酸二甲酯以及一种或多种二醇例如乙二醇、新戊二醇和/或二甘醇得到。这些起始化合物可以用已知方式,按照连续或不连续的酯化或酯交换方法、使用已知催化剂加工,随后在真空下缩聚到高粘度聚酯熔体,随后用改进的造粒方法造粒,同时结晶。

在潜热结晶中,利用了可用于颗粒结晶的内热。为了达到固定的结晶度,至关重要的是,将熔体相中因输送和干燥而造成的颗粒的热损失保持在适当低水平。按照本发明,潜热结晶的产物有至少38%、较好38~60%、特别好42~55%的结晶度。其熔化热(HOF)小于 $60\text{kJ/kg}$ 、较好在 $55\text{kJ/kg}$ 以下。由于结晶在切片内部从核心向外罩进行,结果,在惯常结晶方法中发生的并导致使颗粒粘在一起的所不希望的颗粒附聚的结晶期间通常高度的放热的热量发展在使用以下加工步骤的按照本发明方法中并没有发生。

以所述方法得到的潜热结晶聚酯颗粒按照上游缩聚安装技术进一步加工。

### 附图说明

图 1 显示不同聚酯技术中潜热结晶利用的可能性。

图 2 显示按照业内成熟技术的 2 阶段结晶法之后 PET 切片的样品内部和周边区域的显微照片。

图 3 显示在这样的结晶之后在标准 SSP 反应器中处理的 PET 切片的对应位置显微照片。

图 4 显示从按照本发明的潜热结晶方法得到的 PET 切片的适当位置的显微照片。

### 具体实施方式

#### 变种 A:

遵循按照本发明的方法，将温度 $>100^{\circ}\text{C}$ 、较好 $115^{\circ}\text{C}$ 、特别好至少 $130^{\circ}\text{C}$ 、I.V. 大于 $0.53\text{ dl/g}$ 、结晶度大于 $38\%$ 、乙醛含量在 $20\sim 70\text{ ppm}$ 之间、较好 $20\sim 55\text{ ppm}$ 之间的潜热结晶颗粒，经由升降装置且必要时经由中间储仓连续地直接传送到 SSP 反应器中使聚合物链的长度增加以及使 AA（乙醛）含量降低。这样制备的 PET 颗粒满足结晶度 $<60\%$ 、较好 $<55\%$ 、HOF 值 $<60\text{ kJ/kg}$ 、乙醛含量在 $1\text{ ppm}$ 以下的市场要求。该 I.V. 标准适用于每个使用领域。

由于进入 SSP 反应器的颗粒的温度显著低于标准结晶装置中 $160\sim 210^{\circ}\text{C}$ 的通常温度，因而要么 $6\sim 18$ 小时的惯常保持时间增加了约 $10\%$ ，要么该 SSP 温度与标准装置的正常温度相比提高了 $2\sim 3\text{K}$ ，要么兼备这两种可能性。由于可以免除有其对应运行成本的通常中间贮存阶段和结晶阶段，而且仍有对应的部分热量来自造粒，而这实际上仍源于结晶前的熔体，并包含直至释放给 SSP 反应器为止，从而赋予这种方法以显著的经济优势。从这种按照本发明的方法，人们还得到了切片与切片之间以及切片内部的格外一致颗粒品质，这导致型坯和瓶的更简单和更安全加工。因为例如与业内成熟技术相比，所有切片的熔融行为都基本上更为均匀。

#### 变种 B:

遵循按照本发明的方法，在随后的脱醛步骤（DAH）中，来自高粘



度 (“DHI”) 缩聚装置、温度 $>100^{\circ}\text{C}$ 、较好至少 $115^{\circ}\text{C}$ 、特别好至少 $135^{\circ}\text{C}$ 、I.V. 大于 $0.65\text{ dl/g}$ 、结晶度大于 $38\%$ 且乙醛含量在 $20\sim 100\text{ ppm}$ 之间、较好在 $30\sim 60\text{ ppm}$ 之间的潜热结晶颗粒的乙醛含量降低了，且必要时提高了 I.V.。在这个步骤，如同诸如德国专利申请 102004010680.0 中所述，在 $190\sim 220^{\circ}\text{C}$ 的温度，经过至少 5 小时的保持时间，有轻微机械搅拌，用氮气作为目标露点 $\leq -10^{\circ}\text{C}$ 的载气，使 AA 含量降低到 $1\text{ ppm}$ 且必要时将颗粒的 I.V. 调整得对应于稍后的运行范围。因此，该 I.V. 可以保持不变，也可升高约 $0.1\text{ dl/g}$ 。这样制备的颗粒有 $<1\text{ ppm}$ 的 AA 含量和 $<55\%$ 的结晶度。HOF 值 $<55\text{ kJ/kg}$ 。与来自标准工艺的颗粒相比，其晶体结构是松弛得很多的，因而是更简单的且在型坯制造中利用更少的能量。最佳设定的乙醛压力积累值比标准值低可多达约 $15\%$ 。这种技术就设备而言以及在节能方法有进一步的优势。

#### 变种 C:

遵循按照本发明的方法，通过在缩聚熔体反应器之前和/或之后和/或在临造粒前添加商业上可得的乙醛还原添加剂或热稳定剂，产生了一种（必要时经由颗粒冷却设施）可用于诸如中空体制造的聚酯品质的熔体。这样制造的颗粒有大于 $38\%$ 的结晶度和 $0.5\sim 8\text{ ppm}$ 、较好 $0.5\sim 3\text{ ppm}$ 、特别好 $0.5\sim 1\text{ ppm}$ 的乙醛含量。适合于稍后运行的颗粒的 I.V. 是至少 $0.68\text{ dl/g}$ 。

用于制造中空体的 PET 颗粒往往不直接由加工者制造。因此，在包装和运输期间它们会从空气中吸收水分，因而必须在临用于制造型坯的熔融之前进行干燥。加工者可以在临制作型坯之前使用 $60\sim 180^{\circ}\text{C}$ 、空气流、 $4\sim 6$ 小时时间的通常干燥参数、以不粘结在一起的趋势、干燥这种有成比例低结晶度的颗粒。由于潜热结晶颗粒非常松弛地晶体结构，型坯机中这种熔融作业需要显著较低的能量输入，从而 PET 分解、因而 AA 再生成变得较低，可以保持 $<8\text{ ppm}$ 的乙醛含量而无任何问题。

现在，将借助于少数几个实施例来进一步描述本发明，而这些实施例不以任何方式限制本发明。所给出的性能值测定如下：

特性粘度(I.V.)是用 $500\text{mg}$ 聚酯在 $100\text{ml}$ 苯酚与 $1,2\text{-二氯苯}(3:2$

重量份)的混合物中的溶液在 25℃测定的。

乙醛(AA)含量是通过加热密闭聚酯瓶将乙醛赶出,用配备 Perkin Elmer H540 顶空注射系统的气相色谱仪测定气体空间中的乙醛,用氮气作为载气、1.5m 不锈钢柱、填充 80~100 目的 Poropak Q; 样品量 2g; 加热温度 150℃; 加热时间 90 分钟。

为了测定结晶度  $\alpha$  (=KTG), 在一个密度测定装置中用四氯乙烷/庚烷混合物在 23℃3 次得到 30 个切片的密度  $\rho$ , 并从下式计算

$$\alpha = \frac{\rho_c (\rho - \rho_a)}{\rho (\rho_c - \rho_a)}$$

式中

100%结晶 PET 的密度  $\rho_c=1.455$ , 且

无定形 PET 的密度  $\rho_a=1.332$ 。

熔化热 HOF 的测定用 Mettler 公司的 DSC 装置进行的, 这对应于美国材料试验学会 ASTM E793, 以 50K/min 的加热速率从 100℃加热到 200℃, 在此温度保持 5min, 随后以 10K/min 的加热速率加热到 300℃, 确定所使用的能量, 以 kJ/kg 表示。

为了得到显微照片, 将切片固定、冷却、用切片机利索地切成 10  $\mu\text{m}$  薄片。照片是用有偏振反差的光学显微镜得到的。样品周边和中心的细节是 10 $\times$ 、20 $\times$  和 40 $\times$  目标拍摄的。

### 实施例

所有实施例都是用平均重量 15.5mg 的大致双凸透镜状颗粒进行的。来自最后聚合物缩合物熔体反应器的聚酯有下列共聚单体组成: 2wt%间苯二甲酸(IPA), 1.4wt%二甘醇含量。催化剂含量在比较例 1 中为 200 ppm Sb, 在实施例 2~4 中 230 ppm Sb。

### 比较实施例 1

在实施例 1 中, 使来自软饮料灌装用轻度改性 PET 的熔融缩聚制造方法、I.V. 为 0.61 dl/g 的无定形切片结晶和固相缩聚。在一台 BKG

公司制造的惯常类型 AH2000 水下造粒机中，用其制作有以下性能的切片：I.V. 0.61 dl/g, AA 含量=40ppm, KTG=8%。在第一结晶步骤，在保持时间 (VWZ) 为 60min、温度为 215℃ 的流态床结晶器中，得到下列切片：I.V. 0.62 dl/g, AA 含量=12.3ppm, KTG=46.1%。在第二结晶步骤，在 VWZ 为 180min、温度为 215℃ 的轴式结晶器中，得到下列切片：I.V. 0.63 dl/g, AA 含量=8.8ppm, KTG=53.1%。这些切片的照片显示于图 2 中。这些切片是与实施例 2 的起始材料可比的，因而也列于表中。它们在一台标准 SSP 反应器（载气为有 -75℃ 露点的氮气）中萃取的。该 SSP 反应器中的温度设定于 207℃、保持时间 12 小时。这些切片的显微照片显示于图 3 中。实施例 1 的结果列于表中。

在实施例 2~4 中，利用和进一步加工了按照潜热结晶法制造的切片。

#### 实施例 2 (变种 A)

放弃这两个结晶步骤。将来自在 140℃ 潜热结晶的热颗粒（见图 4，这些切片的显微照片）经由一台适用升降装置无中间储存地直接传送到标准 SSP 反应器（有 -75℃ 露点的载气）中。该 SSP 反应器中的温度设定于 210℃，保持时间 12 小时。

#### 实施例 3 (变种 B)

将来自潜热结晶的 140℃ 热颗粒经由一台适用升降装置，无中间储存或中间冷却地传送到固相脱醛乙段 (DAH)（载气：有 -30℃ 露点的氮气）。该固相脱醛乙段的温度设定于 213℃、保持时间是 6.7 小时。

#### 实施例 4 (变种 C)

按照本发明，在潜热结晶前 120 秒钟，将 1500 ppm 来自 Color Matrix 商号的市售乙醛脱除添加剂以悬浮液形式混入熔体流中。将来自潜热结晶的 140℃ 热颗粒冷却到约 50℃，再进行进一步加工成型坯的步骤。在型坯制造前，该颗粒用一台标准干燥机在通常干燥条件下（170℃，5 小时）干燥。未检测到任何粘结。型坯是用一台 Husky 公司的 2 腔 LX 160P 型坯机制造的。型坯中的 AA 含量达到 7ppm。

表:

| 实施例                  | 1              | 2             | 3          | 4         |
|----------------------|----------------|---------------|------------|-----------|
| 起始原料                 |                |               |            |           |
| I.V. [dl/g]          | 0.63           | 0.60          | 0.74       | 0.80      |
| AA [ppm]             | 8.8            | 4.1           | 4.3        | 1.0       |
| KTG [%]              | 53.1           | 42.0          | 42.0       | 42.0      |
| HOF [kJ/kg]          | -              | 41.6          | 43.8       | 42.7      |
| 进一步加工条件              | 变种<br>(SSP反应器) | A<br>(SSP反应器) | B<br>(DAH) | C<br>(直接) |
| VWZ [h]              | 12             | 12            | 6.7        | 0         |
| T [°C]               | 207.5          | 210           | 21.3       | 0         |
| $\Delta$ I.V. [dl/g] | 0.19           | 0.20          | 0.06       | 0         |
| I.V. [dl/g]          | 0.80           | 0.80          | 0.80       | -         |
| AA [ppm]             | 0.5            | 0.8           | 0.9        | -         |
| KTG [%]              | 55.2           | 51.5          | 50.0       | -         |
| HOF [kJ/kg]          | 58.6           | 52.0          | 52.0       | -         |

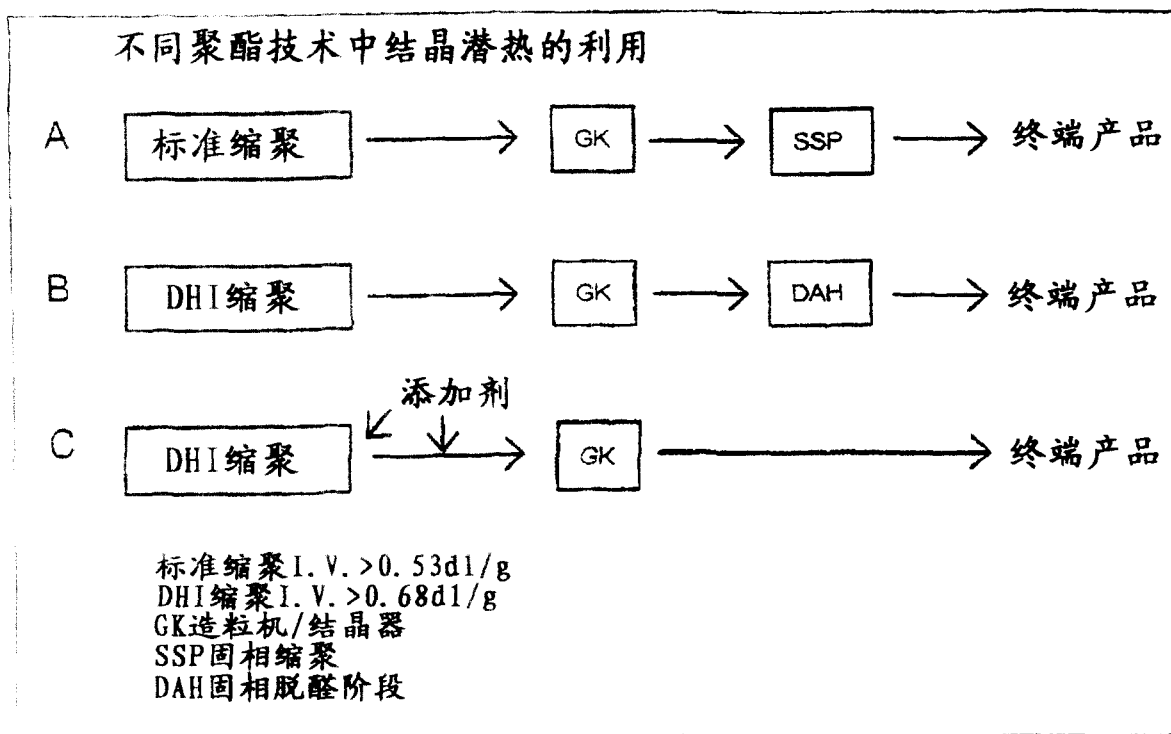
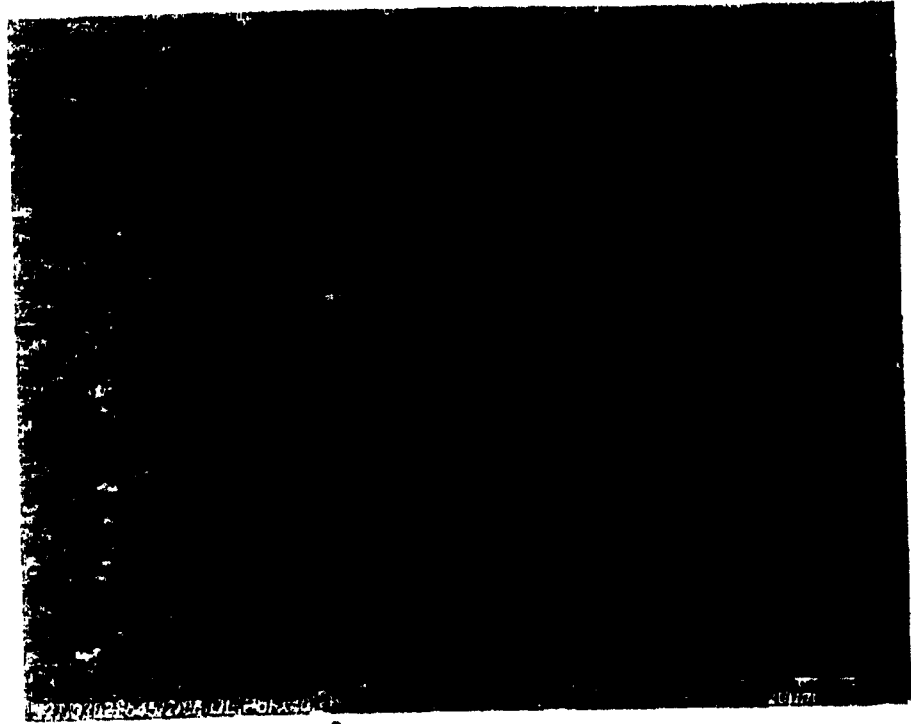


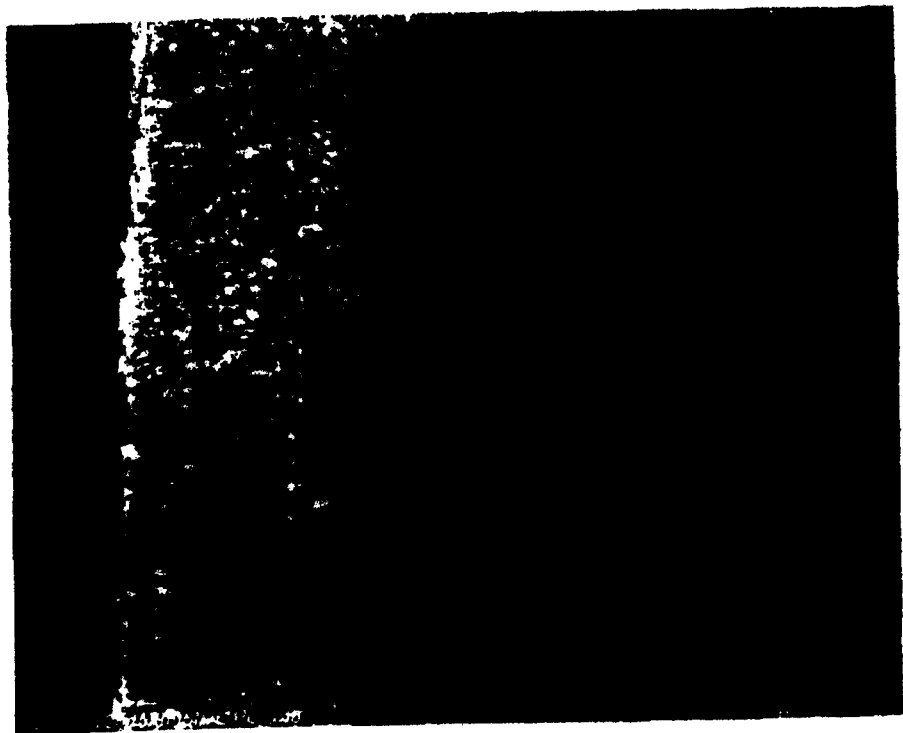
图 1

样品内部:



2

样品周边:

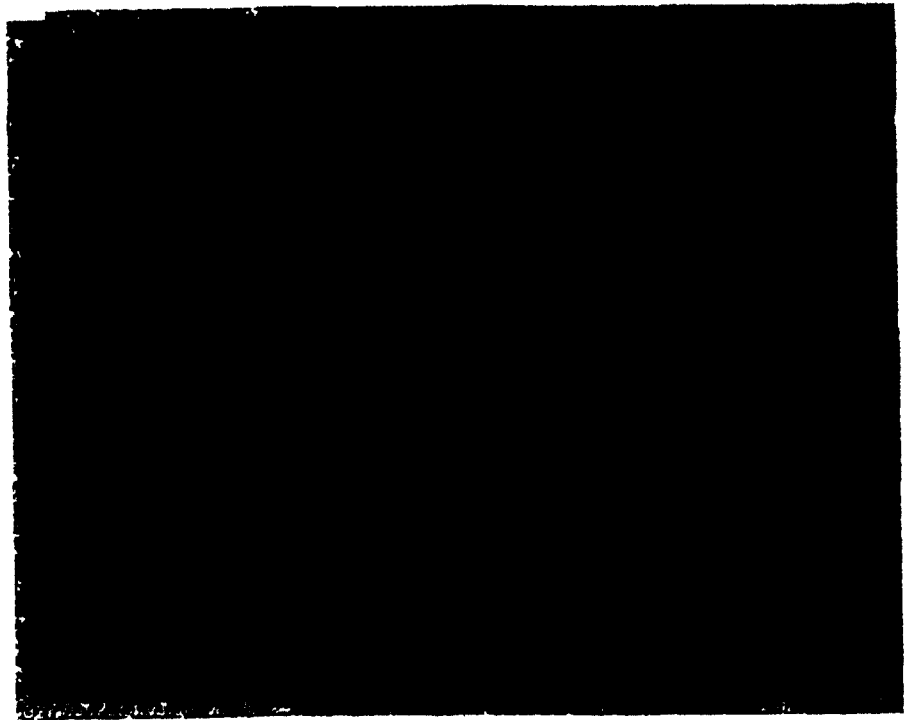


3

4

图 2

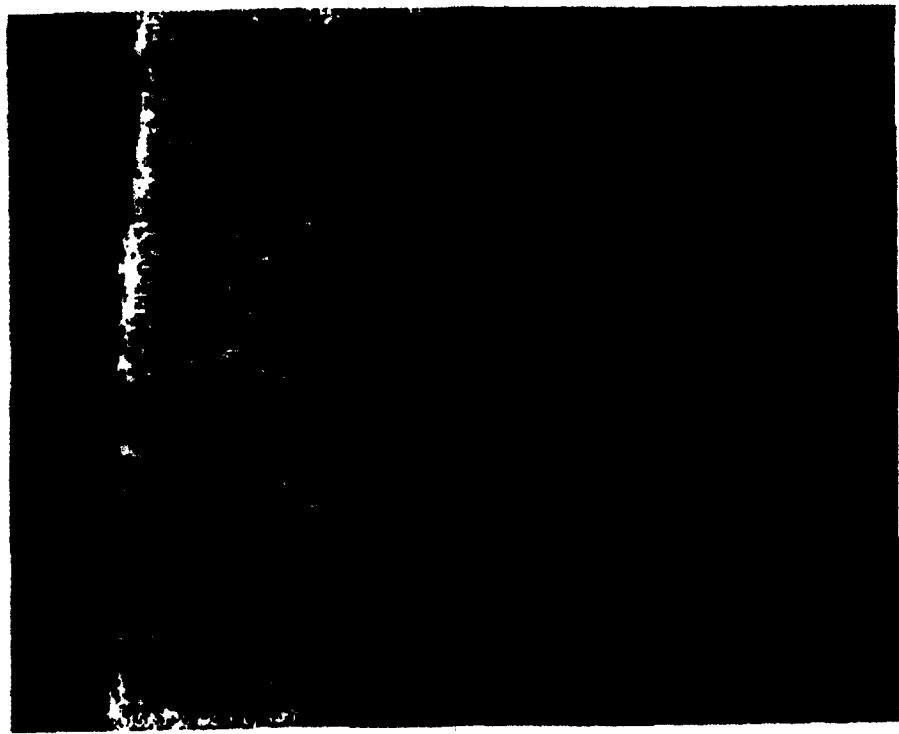
样品内部:



5

6

样品周边:

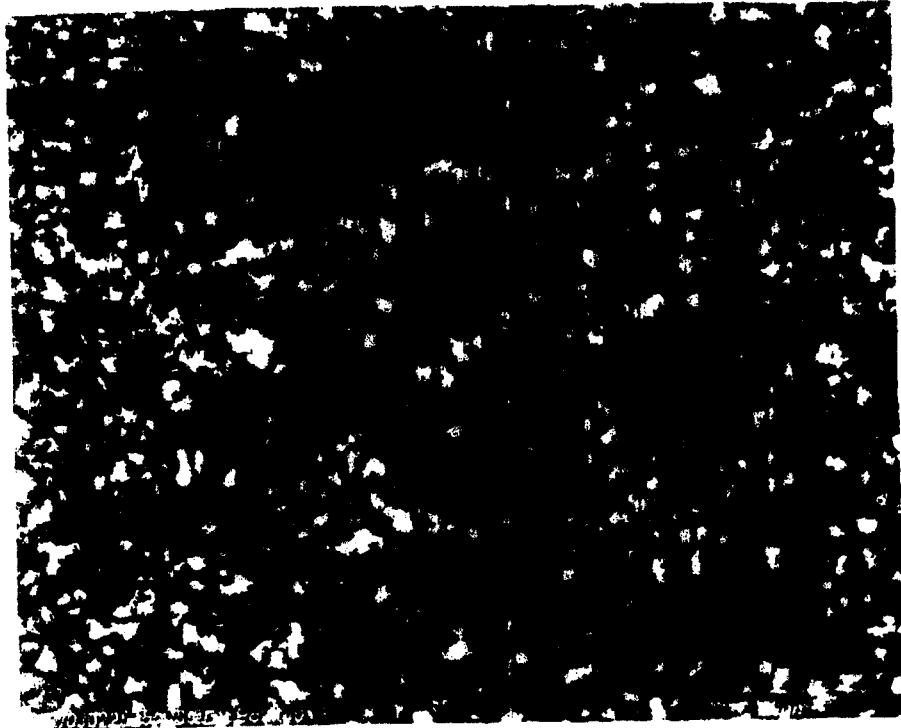


7

8

图 3

样品内部:



9

样品周边:



10

图 4