

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 67/02

C08K 7/18 C08K 3/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310117925.6

[43] 公开日 2004 年 6 月 9 日

[11] 公开号 CN 1502658A

[22] 申请日 2003. 11. 26
[21] 申请号 200310117925.6
[30] 优先权
[32] 2002. 11. 26 [33] US [31] 10/304227
[71] 申请人 伊斯曼化学公司
地址 美国田纳西州
[72] 发明人 D • R • 奎伦 E • E • 小霍维尔
S • L • 斯塔福特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 4 页 说明书 37 页 附图 10 页

[54] 发明名称 玻璃化炭黑热塑性组合物
[57] 摘要

一种热塑性组合物，例如包括聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物的聚酯组合物，其包含玻璃化炭黑，和由这些组合物制成的预制坯、瓶子、片材、棒、管子、薄膜和其他制品。此外，提供了聚酯组合物，其具有某种单一性能或者组合性能，包括低的静摩擦系数、低的静摩擦系数和低的雾度或者高的 L* 或者低的正 b* 或者其结合，以及在给定的再加热速率下具有低的 L* 和低的正 b* 的那些。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种热塑性聚合物组合物，其包含分布在热塑性聚合物连续相中的玻璃化炭黑粒子，优选所述玻璃化炭黑是球体、小片状体、针状体或者圆柱体的形状，更优选为球状的玻璃化炭黑粒子，所述热塑性
5 聚合物连续相在25℃和1大气压下为固态，其中所述热塑性组合物优选包括聚酯聚合物组合物。

2. 权利要求1的热塑性组合物，其中所述聚酯组合物是饮料瓶的形式。

3. 权利要求1的热塑性组合物，其中所述聚酯组合物包含平均粒
10 度为0.1到400微米、优选0.1到40微米、更优选0.1到12微米的球状的玻璃化炭黑。

4. 权利要求1的热塑性组合物，其中所述聚酯组合物包含一种聚合物，该聚合物在计算基础上包含至少85mol%的聚对苯二甲酸乙二醇酯单元，并且是预制坯的形式。

15 5. 权利要求1的热塑性组合物，其包括b*颜色为低于4.0和L*颜色为至少70的预制坯。

6. 权利要求1的热塑性组合物，其中所述聚酯包括聚对苯二甲酸乙二醇酯和所述玻璃化炭黑包括球状的玻璃化炭黑。

7. 权利要求1的热塑性组合物，其中所述球状玻璃化炭黑在所述
20 聚酯组合物中的量基于聚对苯二甲酸乙二醇酯的重量为60ppm到250ppm。

8. 权利要求1的热塑性组合物，其中玻璃化炭黑在聚酯组合物中的量基于聚酯的重量为5到300ppm。

9. 权利要求1的热塑性组合物，其中所述热塑性组合物包含至少
25 95wt%的聚酯组合物，所述聚酯组合物包括聚对苯二甲酸乙二醇酯，和其中所述热塑性组合物包含球状的玻璃化炭黑。

10. 权利要求1的热塑性组合物，其中所述玻璃化炭黑是球体的形式，当沿着任何两个x、y和z粒子轴的每种组合测定时，其具有2或以下的纵横比。

30 11. 权利要求1的热塑性组合物，其包含球状的玻璃化炭黑，该玻璃化炭黑具有如下粒度分布：表示粒子的至少5%的最小尺寸粒子的低点 and 表示粒子的至少5%的最大尺寸粒子的高点之间的差为40微米或以

下、优选20微米或以下、更优选10微米或以下、尤其优选5微米或以下。

12. 权利要求1的热塑性组合物，其中所述玻璃化炭黑包括球状的玻璃化炭黑粒子，其基本上不含聚集体和断裂或者破裂的球状的粒子。

13. 一种热塑性聚合物组合物，其在热塑性聚合物连续相内包含1ppm到500ppm、优选5ppm到250ppm的改性的玻璃化炭黑粒子，该热塑性聚合物连续相在25℃和1大气压下为固态。

14. 权利要求13的聚合物组合物，其中所述改性的玻璃化炭黑涂有有机聚合物。

15. 用于制造聚酯组合物的方法，其包括混合玻璃化炭黑、优选球状的玻璃化炭黑与聚酯组合物或者包含聚酯前体的组合物。

16. 权利要求15的方法，其中所述聚酯包括聚对苯二甲酸乙二醇酯，和所述球状的玻璃化炭黑具有0.5到40微米的平均粒度。

17. 权利要求15的方法，其包括将所述聚酯组合物制造成饮料瓶。

18. 一种用于制造聚酯组合物的方法，其包括在主体聚对苯二甲酸乙二醇酯的熔融相缩聚之后和在聚酯组合物注塑阶段以前或者其间，将包含玻璃化炭黑、优选基本上由球状的玻璃化炭黑组成的玻璃化炭黑和聚对苯二甲酸乙二醇酯的液体或者固体、优选液体的浓缩物加入主体聚对苯二甲酸乙二醇酯。

19. 权利要求18的方法，其中所述浓缩物被进料到在注塑机中的主体聚对苯二甲酸乙二醇酯的熔体中，或者所述浓缩物被加入到注塑机的主体聚对苯二甲酸乙二醇酯的进料中。

20. 一种用于制造聚酯组合物的方法，其包括将玻璃化炭黑单独地或者作为浓缩物或者在载体中加入到用于制造聚对苯二甲酸乙二醇酯的熔融相中。

21. 权利要求20的方法，其中所述玻璃化炭黑被加入到在聚对苯二甲酸乙二醇酯的熔融相制造中的预聚物区或者后处理区。

22. 一种浓缩物组合物，其包含0.05wt%到大约35wt%、优选2wt%到20wt%的量的玻璃化炭黑、优选球状玻璃化炭黑和至少65wt%直至99.95wt%、优选80wt%直至98wt%的量的聚合物，各自基于所述浓缩物组合物的重量，所述聚合物优选选自聚酯、聚烯烃、聚碳酸酯和其混

合物，更优选包括聚对苯二甲酸乙二醇酯。

23. 一种聚酯组合物，其具有L*值和再加热指数，该L*值为至少75，该再加热指数随着存在于聚酯组合物中的再加热添加剂量的增加而在0.95和1.15之间增大，其中L*测量作为y轴和再加热指数作为x轴绘制的表示所述添加剂增加量的曲线的斜率为|80|或以下、优选低于|50|，该斜率由再加热指数值在0.95和1.15之间的至少三个数据点、使用至少0.03单位的间隔，使用各自具有67密耳厚度的三个层叠的圆盘进行测定。

24. 一种聚酯预制坯，其具有5℃或以上的最终再加热温度 Δ ，70或以上的L*等级和3.80或以下的b*等级。

25. 权利要求24的聚酯预制坯，其中所述预制坯包含聚对苯二甲酸乙二醇酯和玻璃化炭黑、优选球状的玻璃化炭黑。

26. 由权利要求24或25的预制坯制成的聚酯瓶子。

27. 一种聚酯预制坯，其具有10℃或以上、优选15℃或以上的最终再加热温度 Δ 和大于70、优选75或以上的L*。

28. 权利要求27的聚酯预制坯，其中所述预制坯包含聚对苯二甲酸乙二醇酯和玻璃化炭黑、优选球状的玻璃化炭黑。

29. 由权利要求27的预制坯制成的聚酯饮料瓶。

30. 由预制坯制成的聚酯饮料瓶，其中所述预制坯具有5℃或以上的最终再加热温度 Δ 和低于3.8、优选3.7或以下的b*等级，和所述瓶子具有0.6或以下、优选0.4或以下的静摩擦系数。

31. 权利要求30的聚酯瓶子，此外其中所述预制坯具有70或以上、优选75或以上的L*值。

32. 权利要求30的聚酯瓶子，其中所述聚酯包含包括玻璃化炭黑、优选球状玻璃化炭黑的添加剂。

33. 由预制坯制成的聚酯饮料瓶，其中该预制坯具有5℃或以上、优选10℃或以上、更优选15℃或以上的最终再加热温度 Δ ，和至少70、优选75或以上的L*值，并且瓶子具有0.6或以下、优选0.4或以下的静摩擦系数。

34. 由预制坯制成的聚酯饮料瓶，其中所述预制坯具有1.05或以上的再加热指数和78或以上的L*值。

35. 一种聚酯组合物，其具有圆盘雾度%值和再加热指数，该再加

热指数在0.95和1.15之间随着存在于所述聚酯组合物中的再加热添加剂的量的增加而增大，其中由数字为1%到40%的雾度%作为y轴和再加热指数作为x轴表示的曲线的斜率小于75、优选50或以下，该斜率由再加热指数值在1.00和1.15之间的至少三个数据点使用至少0.03单位的间隔，和在各自厚度为67密耳的三个层叠的圆盘上测定，和所述聚酯组合物具有低于0.5、优选0.4或以下的静摩擦系数。

36. 一种聚酯组合物，其包含50ppm到150ppm的量的一种添加剂，对于最初50ppm的添加剂，该添加剂能将所述组合物的再加热速率提高至少2.5℃，和对于最初50ppm的添加剂，该添加剂能将所述组合物的静摩擦系数降低至少20%，各自相对于不含所述添加剂的组合物，其中所述组合物具有9%或以下、优选5.0%或以下的侧壁瓶子雾度值，其中所述聚酯组合物优选包含聚对苯二甲酸乙二醇酯。

37. 一种热塑性组合物，其包含在25℃和1大气压下为固态的热塑性聚合物连续相，和使所述组合物，相对于不含该添加剂的组合物，静摩擦系数得到降低的添加剂、优选球状玻璃化炭黑，其中所述组合物，当在相对于所述热塑性连续相的重量为50ppm到250ppm的添加剂范围内的点测定时，具有0.2的静摩擦系数，其中所述热塑性聚合物优选包括聚对苯二甲酸乙二醇酯。

38. 权利要求37的热塑性组合物，其包括由该组合物制成的瓶子或者预制坯、片材、薄膜、包装、棒、管子或者注塑制品。

39. 权利要求37的热塑性组合物，其中球状的玻璃化炭黑的量为50ppm到250ppm。

玻璃化炭黑热塑性组合物

背景技术

5 薄膜、瓶子和其他容器等形式的聚合物组合物、尤其是包含聚(对苯二甲酸乙二醇酯)或者其共聚物(在下文中总称为“PET”)的组合物的用途是众所周知的。当瓶子或者其他容器(在下文中总称为“容器”)被用于容纳流体例如水、果汁和汽水时,聚合物切片或者粒料形式的形成容器的组合物通常在两步工艺中成型为容器的形状。首先,注射模塑管状的预制坯。其次,将预制坯加热到高于其玻璃化转变温度,并且使用高压空气将其吹到模具中,以便将其成形为瓶子。

10 在第二步中,石英红外灯被用来“再加热”预制坯。典型的灯温度是2000-3000K,具有500到2000nm范围的宽发射光谱。来自石英灯的最大光发射出现在大约1100-1200nm的范围。然而,在500-2000nm区域,PET吸收能量较差。因此,为了最大化从灯吸收能量和提高预制坯的“再加热”速度,有时将红外线吸收化合物加入PET。令人遗憾地,这些材料对PET瓶子的外观质量也具有不利影响,引起其颜色变深和变得不太透明和较为混浊。因为在400-700nm范围内具有吸收的化合物在人眼看来是有色的,因此在该范围内吸收的化合物使聚合物具有颜色。

20 过去,将各种黑体和灰体吸收化合物用作再加热剂,以提高聚酯在石英灯下的加热特性。可以将各种红外线吸收化合物加入PET中,以提高预制坯的再加热速度。这类再加热添加剂包括炭黑、石墨、铋金属、黑色氧化铁、红色氧化铁、惰性铁化合物、尖晶石颜料和红外线吸收染料。

25 可以加入聚合物中的吸收化合物的量受其对聚合物视觉性能的影响的限制,例如亮度,其是测量透明性的尺度,以及颜色。

许多这些再加热添加剂,即使不是全部,都能显著地提高聚对苯二甲酸乙二醇酯预制坯的再加热速度。这些添加剂的缺点是引起树脂的亮度和/或透明性损失。为了使预制坯和得到的吹塑制品保持可接受水平的亮度和颜色,需要降低再加热添加剂的量,其进而降低了再加热速度。因此,需要调节加入到聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂中的再

加热添加剂的类型和量，以在提高再加热速度和保持可接受的亮度和颜色水平之间获得需要的平衡。

因此，对提高预制坯的再加热速度(或者相反地减少在给定温度下的再加热时间)存在进一步的需要。理想的是同时提高再加热速度和降低在热塑性组合物中再加热添加剂浓度提高时L*降低的速度。

独立于在保持可接受水平的L*的同时提高预制坯再加热速度的努力，还进行了降低由预制坯制成的瓶子的静摩擦系数的努力。吹塑成瓶子的聚酯组合物具有光滑表面，其引起瓶子在运输和堆码时彼此粘着。瓶子之间的静摩擦的静态系数是足够高的，因此瓶子会彼此粘住和从输送机中落下。通过加入添加剂例如煅制二氧化硅、无定形二氧化硅和滑石以降低瓶子粘性的努力，成功地使静摩擦系数相对于没有抗粘着添加剂的对照物得到降低，但是某些抗粘着添加剂倾向于明显地降低预制坯的亮度和/或明显地提高雾度。

我们已经发现，提供包含多功能添加剂的聚酯组合物是有利的，其不仅能降低瓶子的静摩擦系数，而且能有效地提高用于生产瓶子的预制坯的再加热速度。制造这类预制坯和具有优良亮度和优良颜色的产品瓶子也是高度有利的。

发明内容

我们已经发现了具有优良的再加热速度以及提高的L*和b*等级的热塑性组合物。我们也已经发现了具有低静摩擦系数和优良的再加热速度的热塑性组合物。我们还已经发现了具有优良的再加热速度和低的侧壁瓶子雾度的热塑性组合物。

现在提供了包含聚酯和玻璃化炭黑的热塑性组合物。

还提供了用于制造聚酯组合物的方法，其包括混合玻璃化炭黑与聚酯组合物或者包含聚酯前体的组合物。

在另一个实施方案中，提供了用于制造聚酯组合物的方法，其包括在本体聚对苯二甲酸乙二醇酯的熔融相聚合之后和在聚酯组合物注塑以前或者其间，将包含玻璃化炭黑和聚对苯二甲酸乙二醇酯的固体或者液体浓缩物加入本体聚对苯二甲酸乙二醇酯。

在本发明另一个实施方案中，提供了用于制造聚酯组合物的方法，其包括将玻璃化炭黑单独地或者作为浓缩物或者在载体中加入用于制造聚对苯二甲酸乙二醇酯的熔融相。

在另一个实施方案中，提供了一种浓缩物组合物，其包含0.05wt%到大约35wt%的玻璃化炭黑和至少65wt%直至99.95wt%的聚合物，各自基于浓缩物组合物的重量。

在本发明另一个实施方案中，提供了具有L*值和再加热指数的聚
5 酯组合物，该再加热指数随着存在于聚酯组合物中的添加剂量的增加而在0.95和1.15之间增大，其中L*测量作为y轴和再加热指数作为x轴绘制的表示所述添加剂增加量的曲线斜率小于|80|，该斜率由0.95和1.15之间的再加热指数值的至少三个数据点、使用至少0.03单位的间隔进行测定。

10 在本发明另外的实施方案中，提供了聚酯预制坯，其具有5℃或以上的最终再加热温度 Δ ，70或以上的L*等级，和3.8或以下的b*等级。

在本发明另一个实施方案中，提供了聚酯预制坯，其具有10℃或以上的最终再加热温度 Δ 和70或以上的L*等级。

15 我们已经令人惊奇地发现了一种添加剂，其不仅提高聚酯组合物的再加热速度，而且能够降低组合物的静摩擦的静态系数(“COF”)。本发明组合物的另一个出乎意料的效果是，瓶子的静摩擦的静态系数可以通过在聚酯组合物中以典型的粘性瓶子添加剂用量(70-150ppm)引入添加剂得到降低，该添加剂还起再加热添加剂的作用，此外能保
20 持可接受的亮度、侧壁瓶子雾度和颜色。目前还不可能将常规的再加热添加剂例如炭黑或者黑色氧化铁的量提高到70到125ppm的典型的粘性瓶子添加剂用量，因为在这样的用量下预制坯和得到的制品将具有过低的L*和过高的雾度水平。

因此，本发明的另一个实施方案提供由预制坯制成的聚酯饮料
25 瓶，其中该预制坯具有5℃或以上的最终再加热温度 Δ ，小于3.8的b*等级，并且由该预制坯制成的瓶子具有0.6或以下的静摩擦系数。

另外，本发明提供由预制坯制成的饮料瓶，其中该预制坯具有5℃或以上的最终再加热温度 Δ ，和至少70的L*值，并且瓶子具有0.6或以下的静摩擦系数。

30 在本发明另一个实施方案中，提供了由预制坯制成的聚酯饮料瓶，其中该预制坯具有1.05或以上的再加热指数和78或以上的L*值。

在本发明另一个实施方案中，提供了具有雾度%值和再加热指数

的聚酯组合物，该再加热指数随着存在于聚酯组合物中的添加剂量的增加而在0.95和1.15之间增大，其中以数字为1%到40%的雾度%为y轴和再加热指数为x轴表示的曲线的斜率小于75，该雾度%在3个层叠的圆盘上测定，每个圆盘具有67密耳的厚度，3个圆盘的总厚度为201密耳，该斜率由1.00和1.15之间的再加热指数值的至少三个数据点、使用至少0.03单位的间隔测定，并且所述聚酯组合物具有小于0.8的静摩擦系数。

本发明还包括这样的实施方案，其中提供了一种聚酯组合物，其包含50ppm到150ppm的添加剂，相对于没有该添加剂的组合物而言，对于最初50ppm的添加剂，该添加剂能够使组合物的再加热速度提高至少2.5℃，并且对于最初50ppm的添加剂，该添加剂能够降低组合物的静摩擦系数至少20%，其中该组合物具有小于9%的雾度值，并且优选瓶子侧壁雾度值为5%或以下。

还提供了一种热塑性组合物，其包含热塑性组合物，该热塑性组合物在25℃和1大气压下包含热塑性聚合物连续相固体和相对于没有添加剂的组合物使所述组合物的静摩擦系数降低的添加剂，其中所述组合物具有0.2的静摩擦系数，该静摩擦系数在相对于热塑性连续相的重量为50ppm到250ppm的添加剂范围内的点测量。

在每个这些实施方案中，还提供了另外的实施方案，包括各自的制造方法，和预制坯和由该预制坯吹塑的制品，特别是瓶子，及其包含玻璃化炭黑的组合物。

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。还应理解，本文使用的术语是为了描述具体的实施方案，而不是用来进行限制。

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。

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”指至少提名的化合物、要素、粒子等等必须存在于组合物或者制品中，但是不排除存在其他化合物、材料、粒子等等，即使其他这样的化合物、物质、粒子等等与所提名的那些具有相同的功能。

“再加热添加剂”指任何成分或者反应性成分的混合物，其产生适合于加入聚酯或者聚酯前体中的化合物或者元素，该添加剂在最初100ppm的添加剂范围内，能够使所述组合物与相同的、只是没有该特定添加剂存在的组合物相比，在相同的试验条件下，提高最终温度至少3℃，无论应用实际上是否需要再加热该组合物。

在一个实施方案中，提供了包含玻璃化炭黑粒子的热塑性聚合物组合物，该玻璃化炭黑粒子分布在热塑性聚合物连续相内，该热塑性聚合物连续相在25℃和1大气压下是固体。热塑性聚合物与液晶聚合物的区别在于，当在液(熔融)相中时，热塑性聚合物不含有序结构。热塑性组合物可以任选地照这样分离。

在该实施方案中，包含在热塑性组合物中的再加热添加剂的至少一种是玻璃化炭黑粒子，和更优选球形玻璃化炭黑。玻璃化炭黑的意义是碳类领域中技术人员众所周知的。其通常被称为玻璃碳。碳类领域中的技术人员知道，石墨、炭黑、活性炭和玻璃化炭黑是不同的碳形式，其差别可能在于结构、性能、制造方法和用途的一个或多个方面。

不限制玻璃化炭黑的意义，提供以下描述以举例说明通常生产的玻璃化炭黑形式的一个或多个特征。可用一个或多个特征描述玻璃化炭黑，这些包括外观、性能、结构、制造方法和普通的用途。玻璃化炭黑的最普通的形式可以描述为黑色的、致密的、脆性的材料，当破裂时，其具有高光泽和玻璃的或者玻璃状的外观。尽管玻璃化炭黑一般具有低密度，但由于其具有非常细的孔隙结构，因此其渗透性特别低。玻璃化炭黑通常具有小于0.05%的孔隙度，尽管通过在合成工艺中使用成孔剂，某些品级可以制备成具有高达50%的孔隙度。玻璃化炭黑的结构可以描述为随机排列的带状分子，不具有长程有序。虽然对制造玻璃化炭黑的合成方法没有限制，但是用于其生产的普通的已

知方法包括：形成聚合物碳前体，例如聚糠基醇、酚-甲醛缩合聚合物、聚酰亚胺和聚丙烯腈，或甚至热塑性聚合物，其通常被交联到不同程度形成三维结构，然后被粉碎，然后将碳前体在还原性气氛中或者在无活性气氛中、例如真空或者惰性气体(包括氮)中受控地热解，
5 其中以受控的速率在最多72小时、通常48小时或更短的时间，将温度升到600℃直至大约2800℃和通常1000℃到2000℃的最高温度，并且一旦达到最终温度，热解可以只进行2到5小时。普通的热解速率是10℃/分钟，但是该速率在较低温度下可以较慢，例如2℃/hr，达到最高600到700℃。同样，通过改变时间和温度，可以根据需要调节玻璃
10 化炭黑的电阻率。用于制造玻璃碳的任何其他方法也是适合的。

用于生产球体形式的玻璃化炭黑的方法包括：形成聚合物前体的气溶胶，然后在热反应器中热分解该气溶胶。可选择地，热固性树脂聚合物可以通过任何造粒方法进行粉碎，例如高速离心粉碎机、喷雾干燥或者悬浮，然后在热解炉中烧结。通过首先将热固性树脂加工成
15 粉末，热解时间也可以得到减少。虽然对用于形成球体的方法没有限制，并且包括用于加入聚酯的任何已知方法，通过聚合物前体的热解形成的任何碳是适合用于本发明的玻璃化炭黑物质。由于具有高纯度和突出的耐化学品性，玻璃化炭黑已经被用作化学品和冶金方法的容器和作为催化剂的球形载体。

20 与具有少量或者基本上不具有长程晶序的玻璃化炭黑相反，石墨由一系列层叠的平行平面组成。因此，石墨具有强的各向异性性能。虽然玻璃化炭黑和石墨具有高光泽，但石墨与玻璃化炭黑相比是较柔软物质。天然石墨是自然存在的矿物形式，而人造石墨是通过加热焦炭或者沥青到高于2500℃生产的。天然和人造石墨的主要用途是作为
25 润滑剂、耐熔质材料和电极。

炭黑是碳的无定形形式，其通过烃在不充足的空气中燃烧形成。炭黑没有玻璃化炭黑的光泽和玻璃外观。炭黑的结构由平行层叠的石墨小片状体组成，这些小片状体彼此随机取向。炭黑没有石墨中的三维晶序。其主要用于增强橡胶和作为黑色颜料。

30 活性炭是具有比玻璃化炭黑更加高度发展的内空隙结构和更大的内表面积的物质。活性炭由富含碳的有机材料形成，例如煤、褐煤、木材、坚硬果壳、沥青和焦炭。其以两级制备法生产。在第一阶段中，

有机前体被碳化，产生具有潜在孔隙结构的物质。在第二阶段中，碳在过热蒸汽或者二氧化碳中被燃烧，以除去堵塞孔隙入口的残碳。活性炭被用作各种纯化方法中的吸附剂，包括废水处理、增甜剂脱色和各种各样的化学处理应用。

- 5 对用于本发明的玻璃化炭黑粒子的形态没有限制，包括球体、小片状体、针状体、圆柱体和不规则的形状，正象将碳压碎成粉末时看到的那样。平均玻璃化炭黑粒子的形态优选是球状的。球状颗粒不仅包括通常被理解为球体的那种，而且包括椭圆形的粒子、星形形状和任何其他不规则的形状的粒子，当沿着x、y和z粒子轴的任何两个的结合测定时，其基本的三维结构具有2或以下的纵横比。优选，平均
- 10 球体具有平滑曲线的边缘。不限于理论，据信玻璃化炭黑粒子的球形有助于改进L*亮度和b*颜色，并且通过在瓶成品中提供更加均匀的表面粗糙化而进一步有助于降低静摩擦系数。

- 用于本发明的玻璃化炭黑的粒径也没有特别的限制。然而，在选择粒径中，应该考虑粒径对预制坯的亮度和雾度值的影响。玻璃化炭黑的优选的平均粒度是至少0.1微米、优选至少0.4微米、更优选至少1微米和适合地最高400微米或以下、优选100微米或以下、更优选40微米或以下、最优选20微米或以下和甚至12微米或以下。通常，球状的玻璃化炭黑球体尺寸作为一种具有一定粒子尺寸范围的组成提供，
- 20 平均粒度处于该范围内。平均粒度由该范围内具有特定尺寸的最大数目的颗粒表示。根据需要，粒径可以使用激光衍射型粒度分布仪测定。

- 对用于聚酯中的玻璃化炭黑粒子的粒度分布没有限制。具有窄的或者宽的粒度分布的玻璃化炭黑粒子均可以使用。举例来说，玻璃化炭黑组合物任选地具有这样的粒度分布，在具有至少5%粒子的最小尺寸点和具有至少5%粒子的最大尺寸点之间的差别为40微米或以下、或者20微米或以下、或者10微米或以下、或者5微米或以下。粒径分布曲线可以是单峰或者多峰型的。
- 25

- 希望的是使用不含有聚集体的玻璃化炭黑粒子，以避免在聚酯中形成可见的斑点。还优选使用不含有灰分的玻璃化炭黑，以最小化对雾度和L*的影响。此外，使用的特定制造工艺或者运输条件可能引起某些球状颗粒破裂和断裂。当使用球状颗粒时，希望使用这样的组合物，其中破裂、断裂或者裂开的粒子为25%或以下、更优选5%或以下，
- 30

以便提高在给定再加热速率下的 L^* 和提高再加热速率。

根据需要, 具有以下形态特性的玻璃化炭黑可以用于实施本发明。例如, 在热塑性组合物中有用的玻璃化炭黑形式具有 $1.40-1.70\text{g/cm}^3$ 的堆积密度、 $5 \times 10^5-10 \times 10^5 \Omega/\text{cm}$ 的电阻率、 $0.01-0.2\text{cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ 的导热率和0%的开口空隙率。然而, 根据需要, 5 这些范围以外的其他形式的玻璃化炭黑也是有用的。

对玻璃化炭黑的孔隙度也没有特别的限制。然而, 在粒子表面上具有最大尺寸不超过1微米的小表面孔隙的玻璃化炭黑粒子是适合的。同样, 孔隙度为0.0到0.03%的玻璃化炭黑组合物也是适合的。然而, 表面气孔超过1微米的玻璃化炭黑粒子, 并且其是超过0.03%的高孔隙度的, 也同样适合作为再加热添加剂用于热塑性组合物中。10

玻璃化炭黑的特别的优点在于, 聚酯组合物, 特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯, 甚至在大的玻璃化炭黑填充量下, 也具有高亮度和低于+4的 b^* 等级, 因此提供了调节玻璃化炭黑用量的较大余地, 从而能够15 获得COF和再加热速率方面的额外的改进。用于聚酯组合物中用于提高预制坯的再加热速率的其他黑色着色的再加热添加剂(石墨、炭黑、黑色氧化铁), 不能降低吹塑瓶的COF, 或者如果以通常用于降低COF的量加入(例如60ppm到150ppm), 则雾度水平和 L^* 等级将是无法接受的, 因为看起来是明显深色的或者黑色的。因此, 可以使用的玻璃化炭黑的量不局限于炭黑或者石墨情况下的10到30ppm的低水平。20

用于聚酯中的玻璃化炭黑的量取决于具体的应用、希望的再加热时间的减少、希望的COF水平的降低和 a^* 和 b^* 从零降低的容限水平以及 L^* 亮度值从100的变化。在一个实施方案中, 玻璃化炭黑的量是至少1ppm、更优选至少5ppm、最优选至少50ppm。在许多应用中, 球状25 玻璃化炭黑的量是至少50ppm、在某些情况下至少60ppm和甚至至少70ppm。球状玻璃化炭黑的最大量仅仅受希望的再加热速率、COF的降低或者 L^* 、 b^* 和雾度的保持中的任何一个或多个限制, 其可以根据应用或者用户要求而变化。该量通常不超过500ppm、更通常低于300ppm和在大多数情况下该量不超过250ppm。在其中着色、雾度和亮度对应用来说不是重要的特征的应用中, 使用的玻璃化炭黑的量可以为最高30 5,000ppm和甚至最高10,000ppm。在配制具有玻璃化炭黑的浓缩物时, 如以下讨论的, 该量可以超过10,000ppm。

用于引入热塑性聚合物的连续相的玻璃化炭黑粒子也可以是改性的玻璃化炭黑粒子。因此，提供了一种热塑性聚合物组合物，其在热塑性聚合物连续相内包含1到500ppm的改性的玻璃化炭黑粒子，该热塑性聚合物连续相在25℃和1大气压下为固体。玻璃化炭黑可以通过在玻璃化炭黑粒子上附加有机聚合物链或者有机聚合物涂层或者以化学方法或者以物理方法处理粒子表面而进行改性。

对将玻璃化炭黑粒子引入聚酯组合物中的方法没有限制。玻璃化炭黑粒子可以在聚合期间或之后加入聚合物反应物系统，加入聚合物熔体或者加入模塑粉末或者粒料或者在注射-模塑成形机中加入用于生产瓶子预制坯的熔融的本体聚酯中。玻璃化炭黑可以加入到聚酯聚合物中、优选聚对苯二甲酸乙二醇酯中，和通过任何方法进料到注塑机中，包括在注塑机中将玻璃化炭黑进料到熔融聚合物中，或者将玻璃化炭黑与聚对苯二甲酸乙二醇酯进料混合到注塑机中，既可以通过熔融共混，也可以通过干混合粒料来进行。可选择地，玻璃化炭黑可以加入到酯化反应器中，例如与乙二醇进料一起和经由乙二醇，任选地与磷酸混合，可以加入到预聚物反应器、缩聚反应器中，或者加入到反应器中用于固态stating的固体粒料中，或者在这些阶段中间的任何一点加入。在这些情况的每一种中，玻璃化炭黑可以与聚对苯二甲酸乙二醇酯或者其纯的前体结合，作为包含聚对苯二甲酸乙二醇酯的浓缩物，或者用载体稀释。载体可以是对聚对苯二甲酸乙二醇酯有反应性的或者无反应性的。玻璃化炭黑，无论纯的或者以浓缩物方式或者在载体中，以及本体聚酯，优选在融合之前进行干燥。这些可以在干燥空气或者其他惰性气体例如氮气中干燥，和根据需要在低于大气压力下进行。

在一个实施方案中，提供了一种浓缩物组合物，其包含基于浓缩物组合物的重量为至少0.05wt%、优选至少2wt%和最高大约35wt%、优选最高20wt%的量的玻璃化炭黑，和基于浓缩物组合物的重量为至少65wt%和优选至少80wt%和最高99wt%和优选最高98wt%的热塑性聚合物，例如聚酯、聚烯烃或者聚碳酸酯，该热塑性聚合物一般在25℃和1大气压下为固态。该浓缩物可以是液体或者固体形式。将聚合物转化成预制坯的转化器具有以下的适应性：在注塑阶段将玻璃化炭黑连续地或者间歇地加入本体聚酯中，其为液体熔融形式或者作为固态共

混合物，和进一步借助于计量浓缩物的量以常规调节包含在预制坯中的玻璃化炭黑的量，以便适合最终应用和顾客需求。

该浓缩物可以通过在单螺杆挤出机或者双螺杆挤出机中混合玻璃化炭黑与聚合物例如聚碳酸酯、聚酯或者聚烯烃和任选地与其他再加热添加剂配混来生产。优选的聚碳酸酯是双酚A型聚碳酸酯。优选的聚烯烃是聚乙烯和聚丙烯。熔融温度必须至少高达聚合物的熔点。对于聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯，熔融温度通常在260-310℃范围内。优选，熔体配混温度保持尽可能低。挤出物可以任何形式取出，例如线料形式，和按照通常的方式例如切割进行回收。

10 优选，浓缩物在用于最终制品中的类似的聚酯中制备。然而，在某些情况下，在浓缩物中使用另一种聚合物例如聚烯烃可能是有利的。在聚烯烃/玻璃化炭黑浓缩物与聚酯共混时，聚烯烃被引入作为本体聚酯的成核剂添加剂。

在一个实施方案中，浓缩物被加入到本体聚酯中，或者在制造聚对苯二甲酸乙二醇酯的不同阶段的任何之处被加入，其加入方式使得该浓缩物与本体聚酯或者其前体最为相容。例如，可以选择浓缩物的加入点或者ItV，使得聚对苯二甲酸乙二醇酯的ItV和浓缩物的ItV相似，例如在60/40wt/wt苯酚/四氯乙烷溶液中于25℃测量为+/-0.2ItV。浓缩物可以生产成具有0.3到0.65的ItV，以配合制造中缩聚阶段中的典型的聚对苯二甲酸乙二醇酯的Itv。可选择地，浓缩物可以被生产成具有类似于在注塑阶段中使用的固态粒料的ItV(例如0.6到1.1的ItV)。

许多其他成分可以加入该浓缩物中。例如，在此可以包括结晶助剂、冲击改性剂、表面润滑剂、不套叠剂、稳定剂、抗氧剂、紫外线吸收剂、金属减活剂、着色剂例如二氧化钛和炭黑、成核剂例如聚乙烯和聚丙烯、磷酸盐稳定剂、填料等等。所有这些添加剂和其使用在本领域中是众所周知的。

在本发明组合物中热塑性聚合物可以是任何热塑性均聚物或者共聚物，但是其在25℃和1大气压下为固态。该热塑性聚合物形成连续相，其中分散有玻璃化炭黑。分散“在连续相中”是指玻璃化炭黑被至少包含在该热塑性组合物的一部分横截切面内，而不是如通常的涂层那样仅仅处于表面上。玻璃化炭黑可以处于热塑性聚合物的表面

上, 只要聚合物表面以外的区域中也存在粒子。该玻璃化炭黑可以随机分布地在热塑性聚合物内, 完全随机地分散, 分布在分离的区域内, 或者仅仅分布在一部分热塑性聚合物中。优选, 玻璃化炭黑随机地分布在热塑性连续相内, 和更优选该分布是均匀的, 和最优选该分布还完全遍布热塑性聚合物的连续相。

适合的热塑性聚合物的例子包括聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)、聚碳酸酯 (PC) 和各自的共聚酯和各自的共混物, 例如 PET 和 PEN。用于本发明中的热塑性聚合物最有用地包括聚酯组合物, 尤其是部分芳香族聚酯, 特别是至少主要地衍生自芳香族二酸和脂肪族二醇的聚酯。优选的聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯。在此, 聚对苯二甲酸乙二醇酯指基于聚合物中单元的总摩尔量具有至少 60mol% 的对苯二甲酸乙二醇酯单元的聚合物。优选, 该聚合物包含至少 85mol% 的对苯二甲酸乙二醇酯单元。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。

例如, 聚对苯二甲酸乙二醇酯可以通过二酸或者二酯组分和二醇组分反应来制造, 所述二酸或者二酯组分包括至少 60 摩尔%、优选至少 70 摩尔%、更优选至少 85 摩尔%、甚至更优选至少 90 摩尔% 和对于许多应用至少 95 摩尔% 的对苯二甲酸或者对苯二甲酸二 C_1 - C_4 烷基酯, 和所述二醇组分包括至少 60 摩尔%、优选至少 70 摩尔%、更优选至少 85 摩尔%、甚至更优选至少 90 摩尔% 和对于许多应用至少 95 摩尔% 的乙二醇。还优选该二酸组分是对苯二甲酸和该二醇组分是乙二醇。所有二酸组分的摩尔百分数总计为 100 摩尔%, 和所有二醇组分的摩尔百分数总计为 100 摩尔%。

在一个实施方案中, 热塑性组合物包含大部分聚酯组合物, 优选聚酯组合物基于形成组合物的连续相的热塑性组合物 (排除形成不连续相的填料、纤维、冲击改性剂或者其他聚合物) 中的聚合物的重量以至少 80wt%、更优选至少 95wt% 和最优选至少 98wt% 的量存在。该聚酯组合物优选包含至少 60wt% 的聚对苯二甲酸乙二醇酯、更优选至少 90wt% 的聚对苯二甲酸乙二醇酯和最优选 100wt% 的聚对苯二甲酸乙二醇酯。如上所述, 聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物包含至少 60mol% 的对苯二甲酸乙二醇酯单元。在该实施方案中, 优选聚对苯二甲酸乙二醇

酯由至少90mol%对苯二甲酸和至少90mol%乙二醇制造。

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产生预聚物化合物，然后进行缩聚来生产聚酯。如果需要，聚酯的分子量可以通过固相聚合进一步提高。

- 5 在熔融和/或固相缩聚之后，聚酯优选具有至少0.60dL/g、更优选至少0.70dL/g的特性粘度(It. V.)，该特性粘度在60/40重量比的苯酚/四氯乙烷中于25℃测量。

- 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二羧酸的单元改性。这样的其他的二羧酸包括
10 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
15 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。

- 除衍生自乙二醇的单元之外，本发明聚酯的二醇组分可以用来自其他二醇的单元改性，包括优选具有6到20个碳原子的脂环族二醇和优选具有3到20个碳原子的脂肪族二醇。这类二醇的例子包括二甘醇、
20 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、
25 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。

- 聚酯可以通过在本领域中众所周知的足以进行酯化和缩聚的常规的聚合程序制备。聚酯缩聚工艺包括二羧酸与二醇直接缩合、酯交换和固相聚合方法。可以使用的典型的聚酯化催化剂包括钛醇盐、二丁
30 基锡二月桂酸盐和氧化锑或者三醋酸锑，其可以独立地使用或者以混合物方式使用，任选地与锌、锰或者镁的醋酸盐或者苯甲酸盐和/或其他这类本领域技术人员众所周知的催化剂材料一起使用。磷和钴化

合物也可以任选地存在。

例如，一种或多种二羧酸、优选芳香族二羧酸或者其成酯衍生物和一种或多种二醇的混合物，可以在酯化和/或酯交换催化剂存在下在酯化区中加热，其中任选地使用缩聚催化剂，温度在大约150℃到大约300℃、优选大约200℃到大约300℃范围内，和在常规的反应中，通常在大约260℃到大约300℃之间，和大气压到大约0.2mmHg的压力下进行。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酯化。缩聚反应在预聚合区中在熔融相中引发和继续，并在后处理区中在熔融相中结束，之后缩聚反应在固态中在固态stating区中继续。在预聚合区中，分子量增加通过将温度从大约260℃提高到最高大约280℃和将压力降低，同时从混合物中除去过量二醇来进行。缩聚可以在后处理区中在一系列提升到较高温度的后处理容器中继续，直到获得大约0.70的ItV。催化剂材料例如铈的氧化物或者三乙酸盐可以与磷、钴化合物和着色剂一起加入到预聚合区，其可以任选地加入后处理区。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。玻璃化炭黑可以在熔融相中的任何阶段加入，包括酯化、预聚物和/或后处理阶段，包括在造粒之前的任何阶段。在缩聚在熔融相中完成之后，聚酯被切粒和转移到固相聚合容器，任选地经由结晶器，以防止粒料在固态stating区中粘附，以便继续缩聚使分子量提高，生产具有最终希望的ItV的粒料。

其他组分可以加入本发明的组合物，以提高聚酯组合物的性能。例如，可以包括结晶助剂、冲击改性剂、表面润滑剂、不套叠剂、稳定剂、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、其他再加热降低助剂、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。优选本发明组合物基本上由热塑性聚合物和玻璃化炭黑组成，仅仅存在改性量的其他成分。

本发明的聚酯组合物可以用来形成瓶子预制坯，亦称型坯，其为

5 试管形状，通常为注射模塑或者热成型制品。通过将预制坯通过一组石英红外线加热灯，该无定形预制坯通常被加热到高于聚合物组合物的玻璃化转变温度大约20℃，然后将预制坯定位在瓶子模具中，然后经由模具的开口端吹入压缩空气，和在某些情况下将预制坯拉伸吹塑。

可以由本发明的热塑性、优选聚酯组合物制造各种制品。制品包括片材、薄膜、瓶子、盘子、其他包装、棒体、管子、盖子和注射模塑制品。可以由本发明聚酯组合物制造任何类型的瓶子。在一个实施方案中，提供了由适合于装盛水的聚对苯二甲酸乙二醇酯制成的饮料瓶。在另一实施方案中，提供了适合于装盛被热填充到瓶子中的饮料的热定形饮料瓶。

15 预制坯成品的结晶可以对预制坯进行(如Yoshino工艺)、对预制瓶子进行(如美国专利5,382,157中的Sidel SRCF工艺)或者对实际的热定形瓶子进行。例如，热定形瓶子可以通过将预制坯放置到温热的或者热的模具中和拉伸形成容器来生产。这些瓶子通常被设计成能承受热灌装，而不收缩大于大约1%的体积。尽管不是要求的，也希望在瓶子侧壁中获得高度球状结晶，以便在瓶子热灌装时抵抗热变形。

例如，在形成预制坯之后，将预制坯输送到结晶机器中。优选将预制坯装入载体，其屏蔽预制坯体以防止暴露于结晶热，但是使成品暴露。容纳预制坯的载体通过结晶机器，其中预制坯成品暴露于红外线能足够的时间以使成品结晶。该阶段优选将至少一部分预制坯成品暴露到来自一排烘箱中的灯的辐射热(覆盖的波谱可以包括IR范围)，同时保护预制坯体。成品被加热到选择的聚酯快速结晶的温度(对于PET为大约150℃到大约180℃)。这导致高度结晶的成品，即球形结晶水平为大约最低重量百分数。这些高水平的结晶赋予成品以尺寸稳定性，其使得到的容器能够被热灌装，而不在成品区域发生热变形。

25 用于本发明中的玻璃化炭黑再加热添加剂影响预制坯的再加热速率、亮度和颜色和由这些预制坯制成的瓶子的雾度值和静摩擦系数。仅仅通过改变使用的再加热添加剂的量可以调节这些性能特征的一个或多个。

再加热速率按照在以下实施例中描述的试验方法测定。再加热速率的改进不仅仅可以用 T_f 表示，而且可以用再加热指数表示，再加热

指数通过在再加热分析中获得结果和按照以下计算再加热指数得到:

$$RHI = \text{样品 } \Delta T / \text{对照 } \Delta T;$$

其中, ΔT 为 $T_f - T_i$ 。

正如从该公式看到的, 再加热指数是迅速指示样品相对于对照的
5 性能的方便的值。

任何再加热添加剂, 包括玻璃化炭黑, 对树脂颜色的影响可以使用CIE颜色标准 L^* 、 a^* 和 b^* 值来判断。 L^* 值是测量亮度的尺度, a^* 值是测量红色(+)和绿色(-)的尺度, 和 b^* 值是测量黄色(+)和蓝色(-)的尺度。这些值按照ASTM D-2244-93测定。测色理论和实践在Fred W.
10 Billmeyer, Jr的“颜色技术原理(Principles of Color Technology)”, pp. 25-66, John Wiley & Sons, New York(1981)中有详细的讨论。亮度在CIE 1976对立-色标中作为 L^* 测量, 100%表示在全部波长反射100%的完美白体, 或者在全部波长透射100%的无色样品。在无色样品中100的 L^* 是完全透明的, 而在无色样品中0的 L^* 是不透明的。指的是
15 表观透明性, 因为 L^* 被校准成如人眼的响应。通常, 在可见光谱中为深色的再加热试剂仅仅可以以很小的量加入, 因为其对 L^* 具有不利影响。因此, 看起来黑色的玻璃化炭黑粒子可以以大的量(例如大于65ppm)加入聚酯组合物而同时保持预制坯的可接受的 L^* 亮度, 这是出乎意料的。

20 在此讨论的对瓶子预制坯测定的聚酯组合物的 L^* 值通常大于65.0、更优选至少70.0和最优选至少75.0(对具有大约154密耳侧壁截面厚度的预制坯样品进行测定)。规定特定的 L^* 亮度, 不意味着实际使用具有特定侧壁横截面厚度的预制坯, 只是在测定 L^* 时, 为了试验和评价组合物的 L^* , 将实际上使用的聚酯组合物注射模塑生产具有154
25 密耳厚度的预制坯。对于全部规定具体壁厚的试验方法也是如此。

热塑性组合物的颜色, 当对具有154密耳标称侧壁横截面厚度的预制坯进行测定时, 通常表明的 a^* 坐标值优选为大约负2.0到大约正1.0、更优选大约负1.5到大约正0.5。对于 b^* 坐标值, 当对侧壁截面厚度为154密耳的样品测定时, 通常希望瓶子预制坯具有的 b^* 值座标
30 为-3.0到小于+5.0、更优选小于+4.0和最优选小于+3.8的正值。

具有可接受的瓶子侧壁雾度的聚酯, 当对横截面厚度为大约12.5密耳的样品测定时, 通常具有的雾度值小于6.0%、优选小于5.0%、更

优选小于4.0%、最优选3.0%或以下。然而，应当注意到，明亮的预制坯(高的L*值)吹塑出的具有较高雾度值的瓶子，在肉眼看来可能仍然是透明的。因此，如果通过具有高亮度的预制坯进行补偿，雾度范围可以被放大。

- 5 因此，由包含玻璃化炭黑的热塑性组合物、优选聚酯组合物提供的有利的特征在于，组合物和由这些组合物制成的管状预制坯相对于不具有再加热添加剂的对照物具有提高的再加热速率。在一个实施方案中，包含玻璃化炭黑的聚酯组合物的最终再加热温度是112.5℃、
10 优选115℃、更优选120.0℃，和该聚酯组合物优选是100%的聚对苯二甲酸乙二醇酯，该聚对苯二甲酸乙二醇酯具有至少95wt%的对苯二甲酸乙二醇酯单元。

- 独立地，由包含玻璃化炭黑的热塑性组合物、优选聚酯组合物提供的有利的特征在于，甚至在100ppm到200ppm的高填充量下，该组合物和由这些组合物制成的管状预制坯可以具有小于4.0、优选小于3.8
15 和更优选小于3.7和在每种情况下优选大于-3.0的b*颜色。

- 独立地，由包含玻璃化炭黑的热塑性组合物、优选聚酯组合物提供的有利的特征在于，甚至在较高的玻璃化炭黑填充量(例如100到200ppm)下，组合物和由这些组合物制成的管状预制坯的L*亮度对玻璃化炭黑填充量不是高度敏感的。在一个实施方案中，提供了包含玻
20 璃化炭黑的热塑性、优选聚酯组合物和由这些组合物制成的预制坯和瓶子，其具有至少70.0、优选至少75.0、更优选至少80.0的L*。

- 独立地，由包含玻璃化炭黑的热塑性组合物、优选聚酯组合物提供的有利的特征在于，由这些组合物制成的瓶子的静摩擦系数是低的。在一个实施方案中，提供了包含玻璃化炭黑、优选球状玻璃化炭
25 黑的热塑性组合物、优选聚酯组合物，其为瓶子的形状，其具有0.60或以下、优选0.40或以下、更优选0.20或以下的静摩擦系数。在更优选的实施方案中，球状玻璃化炭黑粒子具有0.1到20微米范围内的平均粒度。

- 独立地，由包含玻璃化炭黑的热塑性组合物、优选聚酯组合物提供的有利的特征在于，与包含相同水平的其他类型的黑色着色再加热
30 添加剂的组合物相比，瓶子侧壁%雾度的提高较小。在一个实施方案中，提供了包含玻璃化炭黑的热塑性组合物、优选聚酯组合物，其在

12.5密耳(+/-0.4)的厚度下测量的侧壁瓶子雾度值为6.0%或以下、优选5.0%或以下、更优选4.0%或以下。

5 现在还提供热塑性组合物，其包含聚酯组合物例如聚对苯二甲酸乙二醇酯，和由该组合物制成的预制坯、片材、盘子、瓶子或者其他制品，它们具有特定物理性能的组合。

因此，在一个实施方案中，提供了预制坯形式的聚酯组合物，其具有的最终再加热温度 Δ （其通过预制坯侧壁表面温度测定，该侧壁表面温度在以下条件下测得：SideL_{2/3}SB0，总功率为84%，区功率设定：Z1=90、Z2=50、Z3=50、Z4=80、Z5=80、Z6=65、Z7=55、Z8=50；
10 灯设定：组1：灯1-8开；组2：灯1,6,7开；组3：灯1-7接通；通风=70%，预吹（preblow）凸轮装置28，高吹（highblow）凸轮装置93，预吹压力10巴，高吹压力40巴，速率是2400瓶子每小时，和在2升预制坯上154密耳的厚度，并且在刚好进入模具之前测定最终侧壁预制坯温度）为5.0℃或以上，L*等级为70.0或以上，和具有的b*等级为小于
15 3.80。最终再加热温度 Δ 是指当按照上述试验方法测定时，聚酯样品组合物的最终再加热温度和没有任何吸收能量以提高聚酯组合物再加热速率的添加剂或者添加剂组合的同样组合物的最终再加热温度之间的差。还提供了具有这类性能的聚酯组合物和由这些预制坯制成的瓶子或者由热成型制品制成的瓶子，以及片材、薄膜包装、棒、管、注射模塑制品以及任何其他由这些聚酯组合物制成的制品。该聚酯组合物
20 优选包含玻璃化炭黑作为再加热添加剂，更优选球状的玻璃化炭黑。

还提供了预制坯形式的聚酯组合物，其具有大于10.0℃、更优选15.0℃或以上的最终再加热温度，和70.0或以上的L*等级。不仅很高的再加热速率和高亮度的独特组合提供了优点，而且具有在宽加工范围内改变再加热添加剂的量的灵活性，以在聚酯组合物亮度方面获得进一步改进。L*优选为75或以上。还提供了具有这类性能的聚酯组合物和由这些预制坯制成的瓶子或者由热成型制品制成的瓶子，以及片材、薄膜包装、棒、管、注射模塑制品以及任何其他由这些聚酯组合物制成的制品。该聚酯组合物
25 优选包含玻璃化炭黑作为再加热添加剂，更优选球状的玻璃化炭黑。

30 还提供了聚酯组合物、优选由预制坯或者热成型片材制成的饮料

瓶, 其中该预制坯或者片材具有的最终再加热温度 Δ 为5.0℃或以上, b*等级为3.8或以下、更优选3.7或以下, 和其中该瓶子具有的静摩擦系数为0.6或以下、更优选0.5或以下和最优选0.4或以下。任选地, 在这实施方案中L*等级是65或以上、更优选70或以上、最优选75或以上。
5 还提供了具有这类性能的聚酯组合物和由这些预制坯制成的瓶子或者由热成型制品制成的瓶子, 以及片材、薄膜包装、棒、管、注射模塑制品以及任何其他由这些聚酯组合物制成的制品。该聚酯组合物优选包含玻璃化炭黑作为再加热添加剂, 更优选球状的玻璃化炭黑。

还提供了聚酯组合物、优选由预制坯或者热成型片材制成的聚酯
10 饮料瓶, 其中该预制坯具有的最终再加热温度为5.0℃或以上、优选10℃或以上、更优选15℃或以上, 和L*值为至少70、更优选至少75, 和该瓶子具有的静摩擦系数为0.6或以下、更优选0.5或以下和最优选0.4或以下。还提供了具有这类性能的聚酯组合物和由这些预制坯制成的
15 瓶子或者由热成型制品制成的瓶子, 以及片材、薄膜包装、棒、管、注射模塑制品以及任何其他由这些聚酯组合物制成的制品。该聚酯组合物优选包含玻璃化炭黑作为再加热添加剂, 更优选球状的玻璃化炭黑。

此外, 提供了由预制坯制成的包含聚酯组合物的聚酯饮料瓶, 其中由该聚酯组合物制成的模塑的圆盘(67密耳厚度和3cm直径)具有的
20 再加热指数为1.05或以上和L*值为78或以上(通过层叠3个圆盘测定)。

在本发明另一个实施方案中, 提供了包含再加热添加剂的聚酯组合物, 该再加热添加剂的量为50ppm到150ppm, 对于最初50ppm的添加剂, 该添加剂使组合物的再加热速率提高至少2.5℃, 和对于最初50ppm
25 的添加剂, 该添加剂使组合物的静摩擦系数降低至少20%, 各相对于不含所述添加剂的组合物, 其中所述组合物具有的侧壁瓶子雾度值, 在12.5密耳厚度测量时, 为9%或以下、优选8%或以下、更优选5%或以下。再加热添加剂优选包含玻璃化炭黑, 更优选球状的玻璃化炭黑。

还提供了适合于制造饮料瓶的聚酯组合物, 其包含至少50ppm、
30 优选至少60ppm的量的再加热添加剂, 所述组合物具有的瓶子侧壁雾度值, 通过侧壁瓶试验在厚度为12.5密耳测定时, 为小于8%、优选5.5%或以下, 和其中对所述添加剂进行选择使得所述聚酯组合物的雾度

值，在再加热添加剂浓度为50ppm到200ppm范围内，保持在小于8%、优选5.5%或以下。在该实施方案中，再加热添加剂优选是球状的玻璃化炭黑，和聚酯包括聚对苯二甲酸乙二醇酯。

还提供了具有L*值和再加热指数的聚酯组合物，该再加热指数随着存在于聚酯组合物中的任何再加热添加剂量的增加而在0.95和1.15之间增大，其中L*测量作为y轴和再加热指数作为x轴绘制的表示所述添加剂增加量的曲线的斜率为|80|或以下，该斜率由0.95和1.15之间的再加热指数值的至少三个数据点、使用至少0.03单位的间隔进行测定。在该实施方案更优选的方面，聚酯组合物具有至少75的L*。曲线的斜率优选小于|50|。该实施方案也包括预制坯和瓶子形式的这些聚酯组合物。优选的再加热添加剂是玻璃化炭黑、更优选球状的玻璃化炭黑、最优选平均粒度在0.1微米到40微米、更优选0.5到20微米范围内的球状的玻璃化炭黑。

在本发明另一个实施方案中，提供了具有雾度%值和再加热指数的聚酯组合物，该再加热指数随着存在于聚酯组合物中的添加剂量的增加而在0.95和1.15之间增大，其中以数字为1%到40%的雾度%为y轴和再加热指数为x轴表示的曲线的斜率小于75、更优选小于50，该斜率由1.00和1.15之间的再加热指数值的至少三个数据点、使用至少0.03单位的间隔测定，并且所述聚酯组合物具有0.5或以下、优选0.4或以下的静摩擦系数。在该实施方案中，雾度测量在总厚度为201密耳的三个模塑的聚合物圆盘上测定。

为了克服瓶子易于粘在一起的问题，瓶子制造商通过在瓶子上喷水来提供一定程度的润滑性。虽然过去的技术方案提供了成功降低瓶子之间静摩擦系数的手段，但是该降低不够充分，不能在省去喷水的情况下完全解决问题。据信，0.20或以下的静摩擦系数将提供近似相当于通过喷水提供的益处。现在提供了一种热塑性组合物和优选聚对苯二甲酸乙二醇酯瓶子，其包含添加剂，该添加剂使组合物的静摩擦系数相对于不含该添加剂的组合物得到降低，当在相对于热塑性连续相的重量为50ppm到250ppm的添加剂范围内的点测定时，该热塑性组合物具有的静摩擦系数为0.2。优选，该热塑性组合物包含相对于热塑性连续相的重量为50ppm到250ppm的添加剂。还提供了具有这类性能的聚酯组合物和由这些预制坯制成的瓶子或者由热成型制品制成的

瓶子, 以及片材、薄膜包装、棒、管、注射模塑制品以及任何其他由这些聚酯组合物制成的制品。该聚酯组合物优选包含玻璃化炭黑作为再加热添加剂, 更优选球状的玻璃化炭黑。

- 在以上每一实施方案中, 聚酯组合物优选包含再加热添加剂、更
5 优选玻璃化炭黑、最优选球状的玻璃化炭黑。

附图说明

图1是显示2200℃下理想黑体辐射器的发射光谱的图形。

图2是第一基础聚对苯二甲酸乙二醇酯中包含的各种再加热试剂在提高的浓度下的再加热指数对L*的图形。

- 10 图3是各种再加热试剂的再加热指数对雾度的图形。

图4是第一基础聚对苯二甲酸乙二醇酯中各种再加热试剂的再加热指数对L*的图形。

图5是包含各种再加热添加剂的组合物的添加剂用量对再加热温度的图形。

- 15 图6是包含各种再加热添加剂的组合物的添加剂用量对静摩擦系数的图形。

图7是包含各种再加热添加剂的组合物的添加剂用量对雾度的图形。

图8是包含SGC2添加剂的组合物的添加剂用量对雾度的图形。

- 20 图9是包含SCG3添加剂的组合物的添加剂用量对雾度的图形。

图10是滑石作为添加剂的添加剂用量对雾度和静摩擦系数的图形。

具体实施方式

- 25 本发明通过以下非限制性实施例举例说明。然而, 该实施例不应该被理解为是对本发明的限制。

实施例

再加热速率测量按照以下试验方法进行。

- 30 将聚合物样品注射模塑成3厘米直径的圆盘, 厚度为67密耳, 或者注射模塑成3" 乘3" 的厚度为150密耳的板。将圆盘或者板放置24小时以平衡到环境温度。对照圆盘/板和一组三个样品圆盘/板(具有各自水平的再加热添加剂)按照以下进行处理。将圆盘/板放置在载体上, 使得只沿着边缘接触模塑物品。然后, 执行元件自动地将圆盘

/板移动到高温计下面和测定起始温度(T_i)。然后,将圆盘/板移到灯下固定的距离,该灯装备有在60V下操作的灯泡(GEDYH投射灯泡,250-W,120-V),然后暴露于辐射光30秒(板),或者20秒(圆盘)。灯的色温度为大约2200℃。理想黑体辐射器在2200℃下的发射光谱示于图1。加热后,板/圆盘被自动地返回到高温计,其中在灯被关闭两秒之后记录面向灯的侧面(正面)的中心区域的表面温度(T_f)。在连续的试验之间使用90秒冷却循环,在冷却循环期间,在装载下一个样品之前用风扇冷却灯罩。样品的再加热指数通过以下公式计算:

$$\text{再加热指数} = (T_f - T_i)_{\text{样品}} / (T_f - T_i)_{\text{对照}}$$

其中,用于实施例的对照材料是基材PET2,其可购自Eastman Chemical Company,并且以与样品圆盘/板完全相同的方法进行试验。

L^* 、 a^* 和 b^* 的测量按照以下方法进行。颜色在模塑圆盘(3cm直径,67密耳厚度)、模塑板(3"乘3",厚度150密耳)或者模塑预制坯上测定。使用的预制坯形式是标准2-升瓶子注射模塑预制坯,其为大约6"长度的圆柱体,直径为1.25",单-壁厚为154密耳,和重量为54克。该预制坯在开口端包括颈圈(collar)和螺旋颈口。

在圆盘情况下,HunterLab UltraScan分光色度计被用来在三个层叠在一起的圆盘(大约200-密耳厚度)上测定 L^* 、 a^* 和 b^* 。该仪器使用具有10°观测角度的D65发光物光源和积分球几何学进行操作。测色以总透射(TTRAN)模式进行,其中测定直接透射通过样品的光和漫散射的光两者。在光源前面将三个切片用专用支架层叠在一起,使最大的表面积区域垂直于光源放置。

在板情况下,使用HunterLab UltraScan XE漫射/8°分光光度计标准化的总透射(TTRAN)模式测定 L^* 、 a^* 和 b^* 彩色座标。光源为D65发光物和观测角度是10°。将两个3" x3" x1/8"板放置在一起,并且使用常规试样夹放到光源处。板的放置使得由3" x3"侧面形成的平面垂直于光源。

在预制坯情况下,使用HunterLab UltraScan XE漫射/8°分光光度计标准化的规则的透射(RTRAN)模式测定 L^* 、 a^* 和 b^* 彩色座标。规则透射比模式测定直接通过样品的光。光源为D65发光物和观测角度是10°。预制坯被置于专用支架上,底部直接在用于测量的透镜前面。

雾度在模塑圆盘和瓶子侧壁样品两者上测定。在模塑圆盘情况

下, HunterLab UltraScan分光色度计被用来测定雾度。将三个圆盘直接在光源前面层叠在一起, 最大的表面垂直于光源放置。仪器以TTRAN模式操作, 使用D65发光物和10°观察器。透射雾度测量为漫射光与样品的总透射光的比值。雾度计算如下:

5 雾度 = $(Y_{\text{漫透射}} / Y_{\text{总的透射}}) * 100$ 。

瓶子侧壁雾度的测量按照以下方法进行。雾度测量按照ASTM D-1003-00在4" x4" 瓶子侧壁截面上进行, 使用ASTM D1003, 方法A用具有光源C的Hazegard Plus Model 4725测定。瓶子侧壁的横截面厚度为12.5密耳。用于制造瓶子的相同的树脂制剂经受破坏性雾度试验, 并且经过静摩擦系数试验的瓶子也用于制造经受L*、a*和b*颜色试验测试的预制坯。

静摩擦系数的测量按照以下试验方法测定。该试验方法提供能够测定塑料瓶或者具有圆筒状或者复杂形状的表面的摩擦特性的速度和扭矩-传感器。静摩擦系数按照以下进行: 将2升瓶子垂直和彼此接触地跨越瓶子中心安装, 并且相对静止的瓶子滚动一个瓶子。在吹塑和脱模1小时内试验安装的瓶子的每一个。被试验的第一个可旋转的瓶子被旋入螺旋盖, 后者连接于电机轴。第二个瓶子被旋入螺旋盖, 后者进行铰接和连接到柱子上。第二个铰接的瓶子允许接触第一个瓶子的上部侧壁, 其与第一个可旋转的瓶子成垂直的90°角。将连接有500克重物的绳索围绕第二个铰接瓶子末梢悬挂, 该末梢与瓶子连接到柱子的支承点相对。输入计算机指令, 使连接到电机轴的第一个可旋转的瓶子滚动自转, 从静态到10rpm的固定速度。当马达功率提高以达到和保持恒定速度(10rpm)时, 计算机记录扭矩-传感马达的输出电压, 该扭矩-传感马达例如是型号1602-100, Lebow Products Inc.。

25 当瓶子在与同样的瓶子接触下以恒定速度旋转时, 输出电压与瓶子受到的扭矩成正比。以这种方式, 与扭矩-传感马达相联的测速发电机自动调节扭矩, 以在瓶子接触和从静态起动时保持恒定速度。静态摩擦系数通过计算机程序使用公式 $\mu = (\text{扭矩} / R) / F_2$ 计算, 其中扭矩为扭矩-传感器的输出, R是瓶子半径, 和 $F_2 = F_1 (L_1 / L_2)$ 。在此, F_2 是瓶子在其接触点承受的荷载, F_1 是施加到铰接的瓶子的荷载或者重量(500g), L_1 是铰接的瓶子支承点到施加重量的点的距离(12.25英寸)和 L_2 是瓶子支承点和瓶子之间接触点的距离(6.25英寸)。

基材PET1是聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物，可以Heatwave® Polymer CF746购自Eastman Chemical Company，具有 0.87 ± 0.02 的特性粘度。

5 基材PET2是聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物，可以9921W购自Eastman Chemical Company。该产品具有大约 0.80 ± 0.02 的特性粘度。

基材PET3是聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物，可以CB12购自Eastman Chemical Company，具有提高的再加热性能和 0.84 ± 0.02 的特性粘度。

10 基材PET4是聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物9921，可购自Eastman Chemical Company，具有 0.80 ± 0.02 的特性粘度。

SGC是任何粒径的球状玻璃化炭黑的一般名称。

SGC1是粒度范围为0.4到12微米的球状玻璃化炭黑，可购自AlfaAesar。

15 SGC2是粒度范围为2到12微米的球状玻璃化炭黑，可购自Aldrich Chemical Company。

SGC3是粒度范围为10到40微米的球状玻璃化炭黑，可购自Aldrich Chemical Company。

20 BIO是黑色氧化铁，具有大约1微米的平均粒度，可购自Ferro Corporation。

CB是炭黑Special Black 4，从DeGussa Corporation获得。

GR是人造石墨粉(1-2微米粒径)，可得自Aldrich Chemical Company。

25 RA是通过亚磷酸还原剂与包含三氧化二锑的聚对苯二甲酸乙二醇酯的就地加成形成的还原的锑。

实施例1

30 在该实施例中，对比了SGC2再加热添加剂与BIO对照物。通过以下方法以示于表1中的量将再加热添加剂与基材PET4混合。在任何混合之前，将基材PET4粒料粉碎成粉末并且在150℃在Conair®减湿干燥机中干燥8小时。每种后续样品通过干混合基材PET4粉末与适当水平的再加热添加剂，然后在聚乙烯袋中进行人工搅拌来制备。然后将混合物加入到装有一组高剪切混合螺杆的双螺杆挤出机的进料斗。该挤

出机的放空被塞住和将氮气连续地进料到进料斗和挤出机注入口以排除空气。挤出机在200rpm的螺杆速度和大约282℃的温度下操作。在这些条件下，挤出机机筒中聚合物滞留时间为大约3分钟。挤出物在冰水浴中骤冷和切割成小的圆柱状粒料。将得到的无定形造粒材料干燥和在175℃结晶45分钟。将最后的结晶产品进一步在170℃干燥8小时，然后注射模塑成3" x3" x1/8"板，用于颜色、雾度和再加热试验。

板的再加热速率和亮度(L*)使用上述的程序测定。每一组板的再加热指数和L*报告在表1中。

10

表1

板样品	添加剂的量 (ppm)	板的再加热指数	L*颜色 (在双板上)
基材PET4	0	0.97	83.0
w/SCG2	80	1.06	77.0
w/BIO	21	1.07	69.3

正如从表1的数据看到的，相对于没有任何添加剂的基材PET4，SCG2添加剂有效地提高了再加热速率，如包含SGC2的样品的较高的再加热指数所示。此外，该结果说明，包含SGC2的聚合物与包含BIO的具有同样再加热指数的聚合物相比具有较高的亮度(即较高的L*)。虽然SGC2在聚合物中的量几乎是包含BIO的聚合物的四倍之高，包含SGC2的聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物与包含BIO的聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物相比具有较高的亮度。该结果是尤其令人惊奇的，因为在没有其他因素情况下，人们会认为，包含高浓度的再加热添加剂或者元素材料的聚合物不会如包含较少再加热添加剂或者元素的聚合物那样明亮。

20

实施例2

该实施例的目的是对比SGC2和SGC3再加热添加剂与BIO和CB再加热添加剂。以以下方式制备这些添加剂在基材PET2中的共混物。将添加剂在玻璃瓶中与基材PET2干混和，该基材PET2已经低温粉碎到足够小的能够通过3-毫米直径圆孔的筛子的粒径。填充在该浓缩物混合物中的再加热添加剂为0.2重量百分数。将该混合物在真空烘箱中在低于30英寸水柱的压力下在110℃干燥过夜。将该干燥混合物在DACA®

25

MicroCompounder/MicroInjector中熔融共混，其中使用290℃的螺杆温度和120rpm的螺杆速度。将混合物在仪器中循环两分钟然后挤出。将得到的挤出物在Wiley磨中低温粉碎以生产足够小的能通过3-毫米直径筛网的粉末。然后将最后的熔融浓缩物与其他的基材PET2在一系列玻璃广口瓶中干混和，得到再加热添加剂在成品聚合物中的希望的浓度。通常这些最后浓度范围为在基材PET2中再加热添加剂为5到200ppm。将最后的混合物在110℃干燥过夜，然后最后制备圆盘。

从每一上述最后的混合物制备一系列的3个3-厘米直径、67密耳厚度的透明圆盘。圆盘制备通过将每一混合物在290℃的温度和120rpm螺杆速度下挤出到仪器的微注射器机筒中进行。在模塑任何圆盘以前将机筒用材料净化。最后的圆盘使用80和120psi之间的对注射柱塞的注射器压力制备。通过循环冷水，将圆盘模具维持在10-25℃的温度范围。再加热、颜色和雾度按照上述用于圆盘的方法评价。该试验的结果示于表2和图2。

表2：圆盘制剂的结果

圆盘样品	添加剂量 (ppm)	再加热指数 (在圆盘上)	L* (在3个层叠 的圆盘上)	雾度 (在3个层叠 的圆盘上)
基材 PET2 (空白)	0	1.00	84.27	8.9
w/ SGC2	10	1.042	82.23	7.1
w/ SGC2	20	1.048	81.43	7.6
w/ SGC2	60	1.068	79.92	9.0
w/ SGC3	10	1.042	82.29	7.2
w/ SGC3	20	1.026	82.72	6.7
w/ SGC3	60	1.063	81.45	7.5
w/ BIO	15	1.037	78.94	12.3
w/ BIO	30	1.060	74.74	21.1
w/ BIO	60	1.129	65.90	31.1
w/ CB	5	1.068	75.95	6.6
w/ CB	10	1.119	67.35	7.0
w/ CB	20	1.191	54.9	7.6

该结果表明，包含SGC的圆盘的再加热速率优于不包含加入的再加热试剂的空白基材PET2树脂的圆盘。该结果还表明，在给定的再加热指数下，包含SGC2和SGC3的圆盘的L*优于包含BIO或者CB的圆盘的L*。这些也用图示于图2中。

- 5 图2说明了再加热指数和圆盘L*之间的关系。当再加热指数提高时，圆盘亮度下降(即负斜率)。因此，由于这一关系，再加热指数的提高(对树脂希望的性能)也导致树脂的不希望的性能，即亮度降低。然而，正如从图2看到的，不是所有聚合物制剂均具有相同的再加热指数/L*曲线的斜率。表示SGC作为再加热添加剂的曲线斜率不象由包含BIO或者CB的相同基础聚合物表示的曲线斜率那样陡。包含BIO或者CB的基础聚合物的L*以比包含SGC的相同的基础聚合物显著较高的速率下降。因此，本发明的制剂在与已知的再加热添加剂、例如CB和BIO相比具有相同水平的再加热性能情况下，具有优良的亮度。
- 10

- 由SGC2表示的曲线的斜率计算为大约-70，和由SGC3表示的曲线的斜率计算为大约-30，而CB和BIO的斜率计算为超过大约-100。示于图2中的结果表明，现在可以获得具有L*值和再加热指数的聚酯组合物，该再加热指数在0.95和1.15之间随着存在于该聚酯组合物中的任何再加热添加剂的量的增加而增大，其中L*测量为y轴和再加热指数为x轴绘制的表示再加热添加剂的增加量的曲线的斜率为|80|或以下、优选|75|或以下、更优选|50|或以下，该斜率由在0.95和1.15之间的再加热指数值的至少3个数据点使用至少0.03单位的间隔测定。
- 15
- 20

- 图3图解说明了包含SGC2和SGC3的基材PET2聚合物的雾度与包含BIO的基材PET2聚合物相比的改进。当BIO被用作再加热添加剂时，当再加热指数增大时，圆盘的雾度也显著地增大。然而，包含SGC作为再加热添加剂的圆盘的雾度没有大的提高。因此，用使用SGC作为添加剂的聚对苯二甲酸乙二醇酯聚合物制造的瓶子，与使用BIO的那些相比，在相似的或等效的再加热指数值下，具有较高的亮度和较低的雾度。
- 25

- 表3也表明，现在可以制造再加热指数为1.05或以上、优选1.060或以上和L*值为78或以上的聚酯预制坯，如包含SGC2和SGC3的几个实施例所显示的。
- 30

实施例3

生产了实验室规模聚合物制剂，以评价SGC添加剂对典型的PET制造的温度和压力条件的延长暴露的影响。对于基材PET5的制备，一般的合成程序描述如下。该实施例还表明了将再加热添加剂在后处理阶段中的缩聚以前在制造的预聚物阶段在熔融相中加入聚对苯二甲酸乙二醇酯工艺中。通过该路线制备的聚合物被用来制备圆盘用于评价颜色、再加热和雾度值。如此评价的再加热添加剂为：SGC1(0-150ppm)、SGC2(0-200ppm)、CB(0-10ppm)、GR(0-150ppm)和RA。RA通过亚磷酸还原剂的加入而就地形成。

加入5-L三颈圆底烧瓶的反应物的典型加料示于以下表中。

反应物	量(克)
对苯二甲酸二甲酯	1941.9
乙二醇	1230.23
1,4-环己烷二甲醇	25.96
醋酸镁(四水合物)	0.475
三氧化铋	0.522
异丙氧基钛	0.2757

10 将反应混合物加热和搅拌和通过填料柱除去甲醇。在除去的甲醇的质量为大约加料的DMT 100%转化所对应的水平时，提高反应混合物的温度。一旦认为反应完成，除去热源和将混合物冷却到EG沸点以下，然后将混合物倾倒入不锈钢盘中，使其冷却和固化。

15 在几个500ml圆底烧瓶的每一个中加料132克的反应产物。然后将每一烧瓶装上冷凝脱除头，其可以插入不锈钢搅拌装置的轴。该脱除头还包括引入氮气的软管接头。启动氮气吹洗，并将烧瓶浸入金属熔池，其作为反应的热源。在插入反应烧瓶之前，金属浴被预热到225℃的温度。聚合按照如下所示反应方式进行。在阶段3以示于表3中的量加入适当的再加热试剂。再加热试剂通常作为在乙二醇中的浆液加入。
20 适当量的磷，以在乙二醇中的磷酸形式，也在阶段3加入。通常，再加热试剂与磷独立地加入，但是这不是要求的。反应按照示于该表中的设定值继续。使用该程序和催化剂体系，通常获得了特性粘度为0.71的产品。

阶段	时间 (分)	温度设定点 (°C)	压力 (mm Hg)	搅拌速度(轴rpm)
1	0.1	275	ATM	0
2	10	275	ATM	100
3	2	275	165	100
4	5	275	165	100
5	30	275	165	100
6	10	292	3.8	100
7	35	292	3.8	100
8	3	298	0.8	100
9	22	298	0.8	100
10	1	298	150	0

一旦反应完成，将反应烧瓶从金属熔池中除去，并将聚合物冷却。

- 5 在冷却时，聚合物结晶。在Wiley磨中将最后的结晶聚合物产品粉碎，得到足够小的能通过该磨的3-毫米直径孔筛网的粉末。如上述的实施例2，将该聚合物用来在DACA挤出机上制备圆盘。然后在该圆盘上测定各种性能包括L*颜色、雾度和再加热指数。

表3

圆盘样品	添加剂量 (ppm)	再加热指数 (在圆盘上)	L* (在3个层叠 的圆盘上)	雾度 (在3个层叠 的圆盘上)
基材 PET5	0	0.987	84.11	4.8
w/ SGC1	75	1.121	75.65	17.5
w/ SGC1	150	1.268	66.29	29.3
w/ SGC1	300	1.483	49.39	48.2
w/ SGC2	25	1.023	80.75	5.8
w/ SGC2	50	1.036	83.29	5.3
w/ SGC2	100	1.059	80.40	7.8
w/ SGC2	175	1.114	76.60	9.9
w/ SGC2	200	1.128	74.83	12.7
w/ BIO	11	1.041	79.94	9.7
w/ BIO	28	1.066	78.12	14.3
w/ BIO	32	1.086	75.40	18.0
w/ CB	2.5	1.000	81.38	3.8
w/ CB	5	1.048	73.53	4.5
w/ CB	10	1.089	67.39	6.7
w/ GR	8	1.002	83.72	6.4
w/ GR	32	1.075	76.01	9.9
w/ GR	50	1.091	75.49	11.5
w/ GR	100	1.234	62.21	22.1
w/ GR	150	1.356	50.27	30.9
w/ RA	na	1.013	75.79	6.2
w/ RA	na	1.061	70.60	7.9

表3中的数据说明，SGC1和SGC2两者在基材PET5中是有效的再加热试剂，如与基础树脂相比较高的再加热指数所说明的。该结果也表明，在相同的或者相似的再加热指数下，用SGC1和SGC2制备的圆盘的L*优于用BIO、CB、RA和GR再加热试剂制备的圆盘的L*。在任何给定的再加热指数下，包含SGC的圆盘的L*显著高于BIO、CB、RA和GR。

表3的结果也表明，包含SGC的圆盘与包含BIO的圆盘相比在相似

的再加热指数下雾度较低。表3结果表明,当在201密耳的厚度测定时,包含玻璃化炭黑的聚对苯二甲酸乙二醇酯瓶子可以具有8.0%或以下、优选6.0%或以下的圆盘雾度值。

图4图解说明,用玻璃化炭黑SGC1和在基材PET5中制成的样品的L*不象用其他普通的再加热试剂例如炭黑、BIO和GR制成的样品的L*那样急剧地降低。在任何给定的再加热指数下,用SGC1和SGC2制成的样品相对于用炭黑、BIO和GR制成的那些具有较高的L*。

实施例4

通过在间歇试验厂规模设备中制造聚合物、注塑瓶子预制坯和最后吹塑制2-升尺寸的瓶子,评价SGC2和SGC3添加剂。以下程序被用来制造浓缩物、注塑预制坯和吹制成品瓶子。

通过对苯二甲酸二甲酯(DMT)、乙二醇(EG)和间苯二甲酸二甲酯(DMI)在十八加仑搅拌罐反应器系统中反应,制备了六十磅的SGC2和SGC3在基材PET6中的1重量百分数浓缩物。将DMT、DMI、EG、55ppm锰(作为醋酸盐)、20ppm钛(作为异丙氧化物)和SCG再加热试剂加料到反应器系统。然后升高反应器内容物的温度以使DMT、DMI和EG反应。从反应器除去副产品甲醇。一旦理论体积的甲醇已经除去,将反应器的温度设定值从200℃提高到220℃。一旦达到220℃设定值,在反应混合物中加料80ppm钴(醋酸盐)、110ppm磷(作为磷酸酯)和220ppm锑(作为氧化物)。然后将反应器的设定值从220℃提高到285℃。在加热时间中,将反应器中的压力从大气压降低到1mmHg。一旦搅拌机马达上的电流损耗表明熔融聚酯已经达到希望的粘度,将反应器内容物通过齿轮泵挤出到冷却水槽中。将得到的聚酯线料斩碎成圆柱状粒料。在于固定床固态stating单元中进行固态聚合之前,将粒料干燥和结晶。固相聚合在215℃和使用通过粒料床的干燥氮气的恒定流进行。在这些条件下,在熔融相反应器中生产的聚合物需要大约12小时达到目标特性粘度0.81。

然后,将通过上述工艺合成的产品聚酯与基材PET2共混以便生产大约30磅混合物,其中SGC浓度示于附加表中。该共混物用于制备2-升瓶子预制坯。预制坯制备使用具有8个腔模具的Husky model XL160进行。从生产的预制坯的中心切割随机地选取五十个预制坯用于吹塑成瓶子。废弃在每一组五十个之前和之后生产的预制坯,以防止随后

共混物的污染。

使用Sidel model SB02/3吹塑单元进行吹瓶。进行初步实验以便评价基材PET2与包含SGC添加剂的那些和与市售可得的再加热树脂、CB12(基材PET3)的相对再加热速率。石英加热器的功率输出设置为84%。每一树脂制剂的一系列三个预制坯在石英加热器前面通过并且测定预制坯表面温度。预制坯表面温度越高，树脂的再加热指数越高。基于该预先的再加热实验的结果，对于每种树脂选择功率输出使得在瓶子制造工艺中可以获得大约110℃的恒定预制坯表面温度。例如，对于具有高的再加热指数的SGC树脂制剂获得110℃的预制坯表面温度需要较低的烘箱功率。对于不含再加热添加剂的基材PET2树脂需要较高的烘箱功率。在一致的预制坯表面温度下吹制瓶子使会由在不同温度下吹制所引起的瓶子性能的差别最小化。

在选择的烘箱功率下将每种制剂的十一个预制坯加热和吹塑成瓶子，用于随后的瓶子静摩擦系数和瓶子侧壁雾度试验。颜色和侧壁雾度在从中央板（即低于典型的2-升PET饮料瓶的锥形颈口截面和瓶座(feet)）剪下的瓶子的截面上测定。然后将每个瓶子的主侧面圆柱段沿着模具线切割成两个部分，以从十一个瓶子的每一个生产两个凸面的壁部分。前面已经描述了用于测定雾度和颜色的程序。

表4

参考	预制坯温度 (℃)				COF					预制坯颜色			瓶子侧壁 雾度% (12.5密耳)
	#1	#2	#3	平均	1	2	3	4	平均	L*	a*	b*	
基材 PET2 空白	109.2	110	110.3	109.8	1.183	1.039	1.144	1.085	1.113	84.82	-1.01	3.69	0.93
基材 PET2 w/ 50 ppm SGC3	112.2	113.1	112.8	112.7	0.365	0.541	0.406	0.636	0.487	83.21	-0.97	3.69	1.83
基材 PET2 w/ 100 ppm SGC3	113.9	113.3	113.2	113.5	0.329	0.156	0.186	0.206	0.219	81.90	-0.99	3.74	1.66
基材 PET2 w/ 200 ppm SGC3	117	117.6	117.3	117.3	0.112	0.118	0.118	0.137	0.121	80.02	-1.01	3.76	2.05
基材 PET2 w/ 50 ppm SGC2	115.4	115.7	116.2	115.8	0.38	0.261	0.209	0.203	0.263	81.19	-1.05	3.56	1.75
基材 PET2 w/ 100 ppm SGC2	121	121.2	120.5	120.9	0.132	0.142	0.126	0.152	0.138	77.30	-1.08	3.32	3.41
基材 PET2 w/ 200 ppm SGC2	129.2	128	129.1	128.8	0.134	0.139	0.129	0.121	0.131	71.01	-1.10	2.93	4.87
基材 PET3 (市售 CB12 再加热树脂)	127.2			127.2						68.54	-0.91	4.05	

表4中的结果表明，可以生产具有玻璃化炭黑的预制坯，其与用商品提高再加热的树脂Eastman CB12生产的预制坯相比，具有较高的

亮度(即较高的 L^*)。(比较基材PET2 w/200ppm SGC2与基材PET3)。此外,该结果说明,由包含玻璃碳的聚合物制成的瓶子对粘附的抗性与由基材PET2和基材PET3的聚合物制成的瓶子相比好得多。因此,由包含SGC的聚合物制成的预制坯与没有再加热添加剂的对照(基材PET2)相比具有提高的再加热速率,与许多通常使用的再加热添加剂例如用于基材PET3中的那些相比具有基本上相当的或者更好的再加热速率,和在基本上相当的再加热速率下,具有优良的亮度(L^*)。另外,SGC同时起粘性瓶子添加剂的作用,而大部分其他再加热添加剂缺乏这一功能或者只具有不明显的该功能。为了起到有效的瓶子抗粘添加剂的作用,使用的添加剂的量是相当大的,例如超过60ppm。在该水平下,通常已知的再加热速率添加剂例如CB、RA和BIO将使预制坯和瓶子颜色变深,产生过高的雾度值和非常低的 L^* 值。虽然已知这些添加剂不能起到抗粘瓶子添加剂的作用,但是提高其量到大于60ppm将降低 L^* 和提高雾度值,以至达到这样的程度,使得很容易用肉眼看出是无法接受的。

该试验结果也表明,在相当的再加热速率下,包含SGC的基材PET2的 b^* 值比基材PET3树脂好(较浅的黄色)。因此,在相当的再加热速率下,SGC在 L^* 、 b^* 和COF(如以下讨论的)方面优于基材PET3。令人惊奇地,用基材PET2和200ppm SGC2制成的预制坯比不含SGC和其他再加热添加剂的空白样品的黄色更浅。SGC的加入既不可观地不利地影响 b^* ,也不实际上提高 b^* 。从该结果还可以看到,加入较大量的小尺寸的SGC使 b^* 减低趋于零,而不使其增大。

该结果还表明,较小粒径添加剂,即SGC2,与较大粒径添加剂(SGC3)相比,当在相同的填充量下比较时,使预制坯具有较高的表面温度。因此,较小尺寸的SGC是最优选的实施方案。

因此,可见,作为优选的实施方案,SGC在聚对苯二甲酸乙二醇酯中,和特别是作为最优选的实施方案的具有较小平均粒度的SGC,给出优异的全部希望的性能的组合:低的COF、低的侧壁雾度、高的再加热、高的 L^* 和低的正 b^* 值(更浅黄色)。

表4结果还表明,包含玻璃化炭黑的聚对苯二甲酸乙二醇酯瓶子,当在12.5密耳厚度测定时,可以具有8.0%或以下、优选6.0%和更优选5.0%或以下的侧壁瓶子雾度值。可以得到聚酯组合物,包括瓶子,其

具有低于4%的雾度值和低于0.30和甚至0.20或以下的COF，具有低于3.80的b*和70或以上的L*，具有4.0℃再加热速率。

表4结果还表明，可以获得预制坯形式的聚酯组合物，其具有5.0℃或以上的最终再加热温度 Δ ，大约70.0或以上的L*等级，和低于3.8的b*等级。参见对应于基材PET2w/200ppm SGC3和50、100和200ppm SGC2的实施例。

表4结果还表明，可以获得预制坯形式的聚酯组合物，其具有大于10.0℃、更优选15.0℃或以上的最终再加热温度 Δ 和70或以上的L*等级。例如，具有100和200ppm SGC2的基材PET2的结果具有分别大于10.0℃和15.0℃的最终再加热温度 Δ ，和各自具有70.0或以上的L*等级。

实施例5

重复实施例4中的全部实验，另外评价了包含滑石的基材PET2制剂，以测定COF性能特征，以及包含SGC的基材PET2相对于文献中已知的用于降低COF的添加剂的其他性能特征。使用的滑石是Polar Minerals “Micro-Tuff AG-609”。分析结果显示在表5中。

表5

参考	总烘箱 功率 (%)	表面 温度 (°C)	预制坯表面温度					瓶子COF测试结果					预制坯颜色			瓶子 侧壁 雾度 %	侧壁瓶子 厚度 平均, 密耳
			#1	#2	#3	平均	平均	1	2	3	4	平均	L*	a*	b*		
对照																	
基体 PET2 w/ 50 ppm SGC3	84	109	108.2	109.8	109.5	109.2	109.2	1.246	1.148	1.232		1.209	84.59	-1.04	3.93	1.19	12.47
基体 PET2 w/ 100 ppm SGC3	84	112	111.8	112	112	111.9	111.9	0.549	0.49	0.768	0.402	0.552	82.81	-1.02	3.95	1.73	12.72
基体 PET2 w/ 200 ppm SGC3	80	111	113	113.7	113.5	113.4	113.4	0.406	0.218	0.34	0.312	0.319	82.09	-1.03	3.93	1.55	12.57
基体 PET2 w/ 50 ppm SGC2	78	112	116.2	117	116.7	116.6	116.6	0.178	0.167	0.163	0.2	0.177	79.8	-1	3.79	2.47	12.49
基体 PET2 w/ 100 ppm SGC2	78	112	115.5	116.3	116.3	116.0	116.0	0.609	0.332	0.378	0.256	0.394	80.73	-1.06	3.62	2.38	12.52
基体 PET2 w/ 200 ppm SGC2	74	112	120.9	121	118.8	120.2	120.2	0.182	0.174	0.186	0.175	0.179	77.28	-1.07	3.4	2.78	12.51
基体 PET2 w/50 ppm 滑石 *	66	111	128.2	127.9	128.1	128.1	128.1	0.192	0.148	0.14	0.144	0.156	69.83	-1.12	2.89	4.96	12.76
基体 PET2 w/100 ppm 滑石 *	84	110	111.2	110.2	110.2	110.5	110.5	0.412	0.423	0.312	0.429	0.394	83.7	-0.99	4.4	2.5	12.61
基体 PET2 w/ 200 ppm 滑石 *	84	110	109.8	109.9	109.8	109.8	109.8	0.269	0.271	0.235	0.337	0.278	83.3	-0.98	4.77	3.64	12.81
基体 PET3 市售 (CB12 再加热 树脂)	84	110	110	110.2	110.3	110.2	110.2	0.216	0.265	0.268	0.257	0.252	82.02	-0.87	5.86	5.92	12.50
市售 Microtuff™ AG-609	84	124	124	124	124	124.0	124.0	1.226	1.312	1.272		1.270	68.54	-0.91	4.05	1.5**	

* 市售 Microtuff™ AG-609

** 典型的, 在这些测试中未经实验测定

表5结果说明, 尽管滑石相对于基材PET2降低了COF, 其不能显著地提高树脂的预制坯表面温度; 即其不起再加热试剂的作用。这在图5中得到说明, 该图说明, 用滑石制成的样品的最终表面预制坯温度没有显著地提高并且与用SGC制成的样品相比曲线基本上保持水平。

- 5 图5还说明, 优选使用较小尺寸的玻璃化炭黑粒子, 因为SGC2(较小粒径)的再加热速率提高优于SGC3(较大粒径)的再加热速率提高。然而, SGC3作为再加热添加剂显然优于滑石。

- 表5表明, 在聚对苯二甲酸乙二醇酯组合物中可以得到0.2或以下的COF。在我们的实验中, 该COF值发现相当于在瓶子上喷水, 喷水是某些制造商用于解决瓶子粘附问题的技术方案。在该试验量下, 包含滑石(用于降低聚酯组合物中的COF的常规试剂)的组合物当中没有一个可以将COF降低到0.2以下, 而许多包含玻璃化炭黑的组合物成功地使组合物的COF降低到低于0.2。

- 图6根据表5中的数据图解说明SGC2、SGC3和滑石添加剂对瓶子静摩擦系数(COF)的影响。图6说明只有SGC添加剂能够获得0.2或以下的系数。此外, 其说明较小尺寸粘性瓶子添加剂, SGC2, 在降低COF中比由SGC3表示的较大尺寸玻璃化炭黑粒子更有效。

- 图7根据表5中的数据说明添加剂浓度和瓶子侧壁雾度之间的关系。决定瓶子视觉吸引力的一个尺度是侧壁瓶子雾度。目前, 瓶子工业希望制造侧壁雾度为大约4%或以下的瓶子以提供高透明性。虽然该尺度是灵活的, 特别是其中预制坯的亮度高的情况下, 但是仍然希望提供雾度值为4.0%或以下的瓶子。生产具有低的雾度的瓶子, 优选粘性瓶子添加剂不使侧壁雾度大于4.0%。试验的所有添加剂均提高了瓶子侧壁雾度, 如图7所示。然而, 使用SGC2和SGC3与滑石相比, 雾度增长速度更小。添加剂用量为大约110ppm的滑石将达到4%雾度限制, 而SGC2在大约150ppm和SGC3在大于200ppm达到4%雾度限制。

- 图8根据表5以及4%的阈值雾度限制和希望的0.20或以下的COF值描绘了SGC2的COF和瓶子雾度。图8说明, 在大约100ppm下获得了希望的0.20的COF, 和瓶子侧壁雾度为大约2.8%, 大大低于可接受的阈值4%。

图9根据表5描绘了SGC3的COF和瓶子雾度。为了获得希望的0.2或以下的COF, 需要大约200ppm的添加剂。然而, 甚至在该水平的添加

剂下，侧壁雾度仍然大大低于阈值限制4%。对比SGC2和SGC3的结果表明，在较小和较大平均粒度粒子之间，对于低的COF和低的雾度，与较大粒径(SGC3，其为10-40微米平均粒度)相比，最优选的添加剂具有较小粒径(SGC2平均粒度2-12微米)。

- 5 图10根据表5数据图解COF和瓶子雾度。该曲线图说明，使用滑石，甚至在最高200ppm的浓度下，无法得到希望的0.2或以下的COF。虽然使用滑石接近了0.20的COF，但是在滑石水平为大约100ppm下达不到，在该水平下，雾度非常接近于4.0%上限，在大约110ppm滑石下，超过了该上限。因此，该实施例中的这些结果说明，SGC添加剂在低的瓶子侧壁雾度下降低瓶子静摩擦系数中，和在提高预制坯再加热速率中，与滑石相比具有优越性能。此外，它们说明，本发明的优选实施方案是较小粒径SGC，因为其相对于较大粒径材料能更有效降低COF和提高再加热速率。
- 10

- 表4和表5的结果表明，现在可以提供聚酯组合物，其具有5.0℃或以上的最终再加热温度，3.8或以下、更优选3.7或以下的b*等级，和0.6或以下、更优选0.5或以下和最优选0.4或以下的静摩擦系数。例如，具有SGC2的基材PET2满足所有这些标准。
- 15

- 表4和5中的结果还表明，现在可以制造聚酯组合物，其具有5.0℃或以上的最终再加热温度 Δ 和至少70、更优选至少75的L*值，和0.6或以下、更优选0.5或以下和最优选0.4或以下的静摩擦系数。这通过包含200ppm SGC3的基材PET2的实施例以及所有在两个表中包含SGC2的实施例得到说明。
- 20

- 表4和5中的结果还表明，现在可以获得聚酯组合物，其具有50ppm到150ppm的量的再加热添加剂，对于最初50ppm的添加剂，该添加剂使组合物的再加热速率提高至少2.5℃，和对于最初50ppm的添加剂，该添加剂使组合物的静摩擦系数降低至少20%，各自相对于不含所述添加剂的组合物，其中该组合物在不大于12.5密耳的厚度下测定时具有9%或以下、优选8%或以下、更优选5%或以下的侧壁瓶子雾度值，和最优选各个值使用具有12.5密耳厚度的瓶子侧壁测定。
- 25

- 表4和5中的结果还表明，现在可以获得聚酯组合物、优选饮料瓶，其包含至少50ppm的量的再加热添加剂，和具有低于8%、优选5.5%或以下的瓶子侧壁雾度值，并且当在50ppm到200ppm整个再加热添加剂
- 30

浓度范围(不管实际上使用的添加剂的量是否达到200ppm)测定时,该选择的添加剂不使该组合物的雾度值提高高于8%、优选高于5.5%。所有试验的包含SGC的聚酯组合物,在整个50ppm到200ppm的范围内,保持5.5%或以下的瓶子侧壁雾度水平。

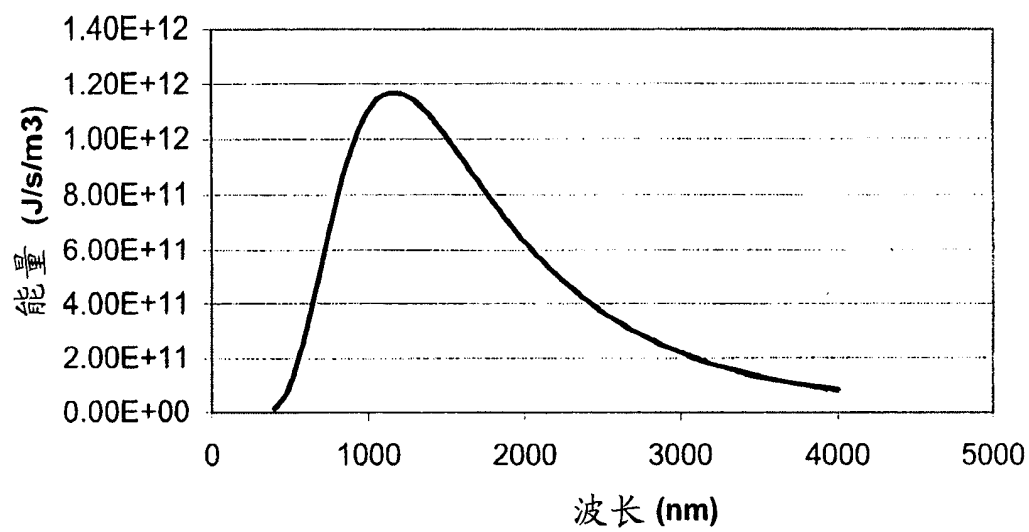


图 1

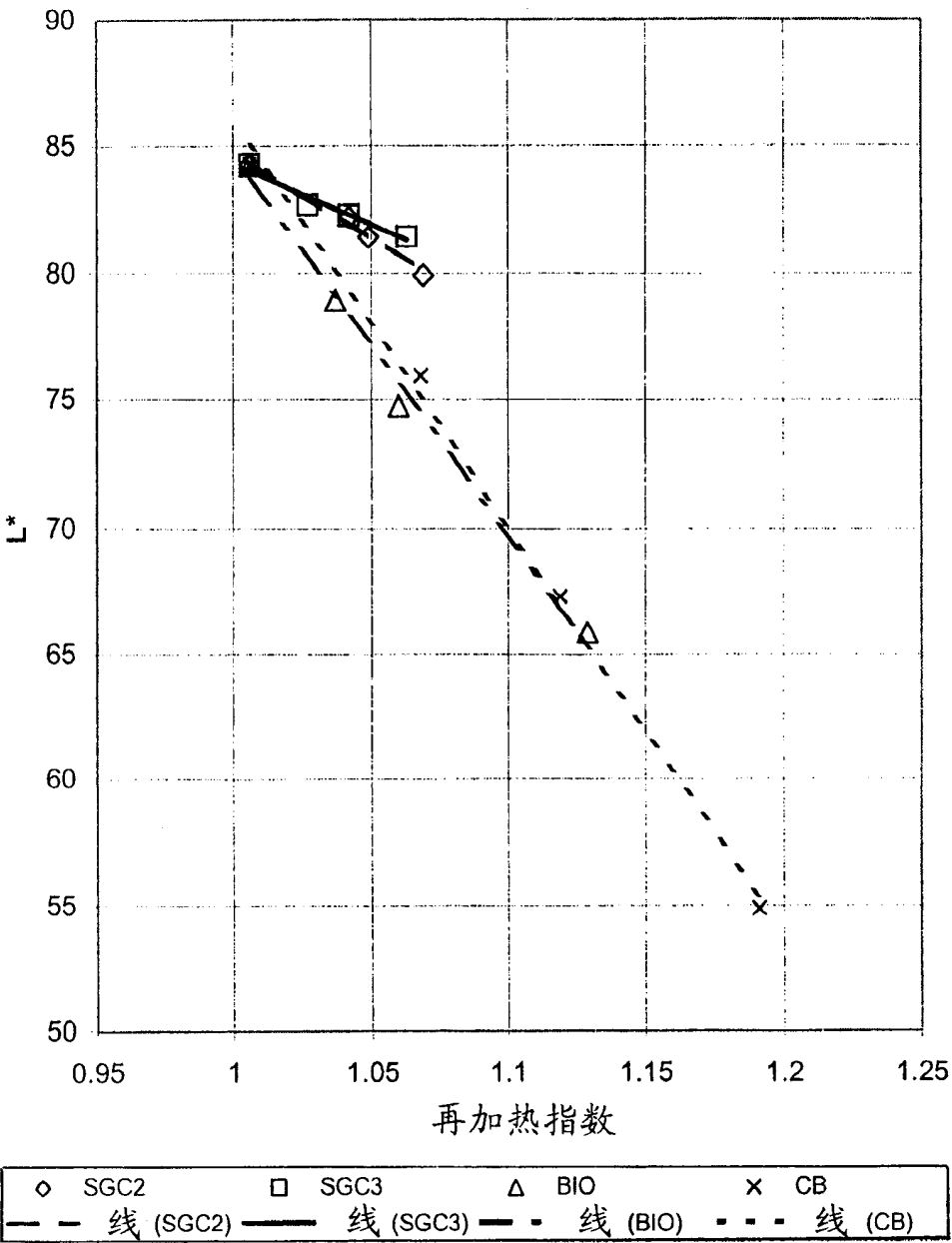


图 2

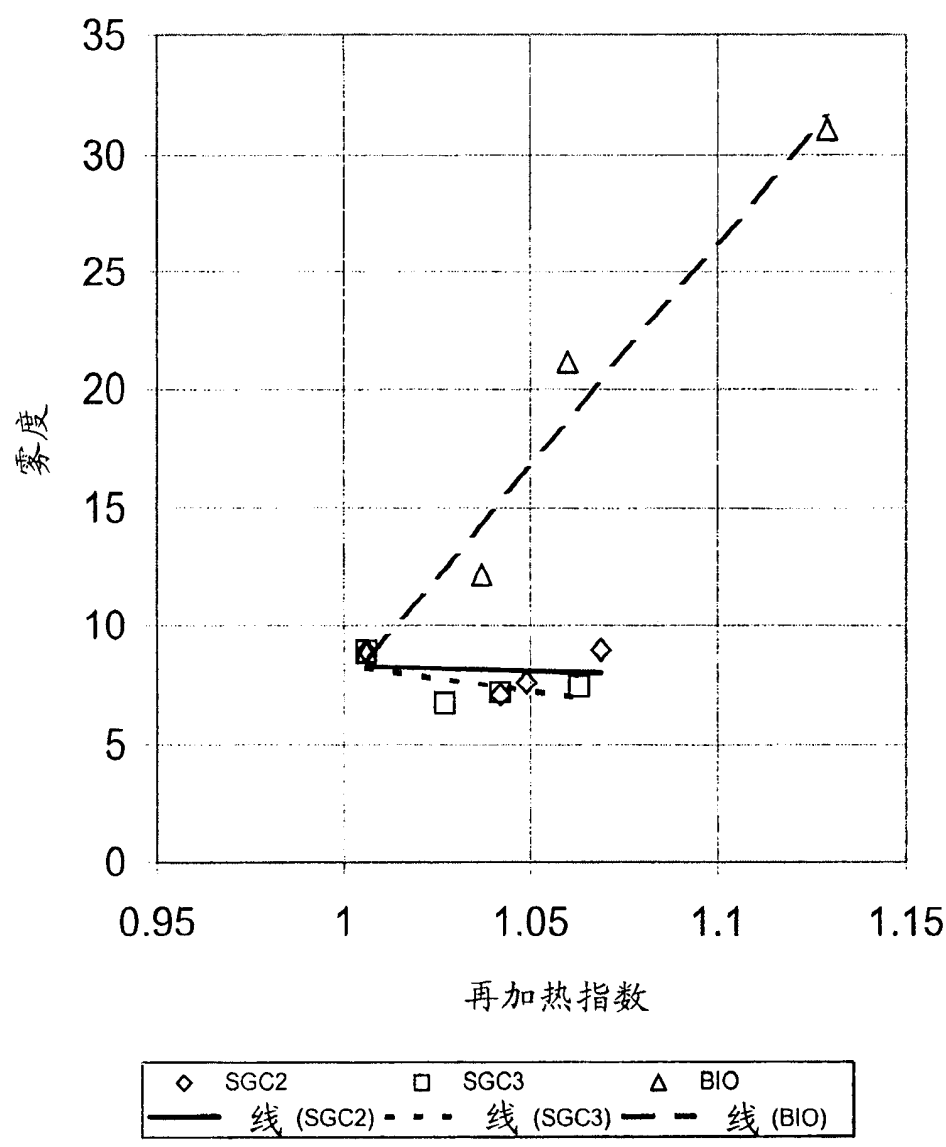


图 3

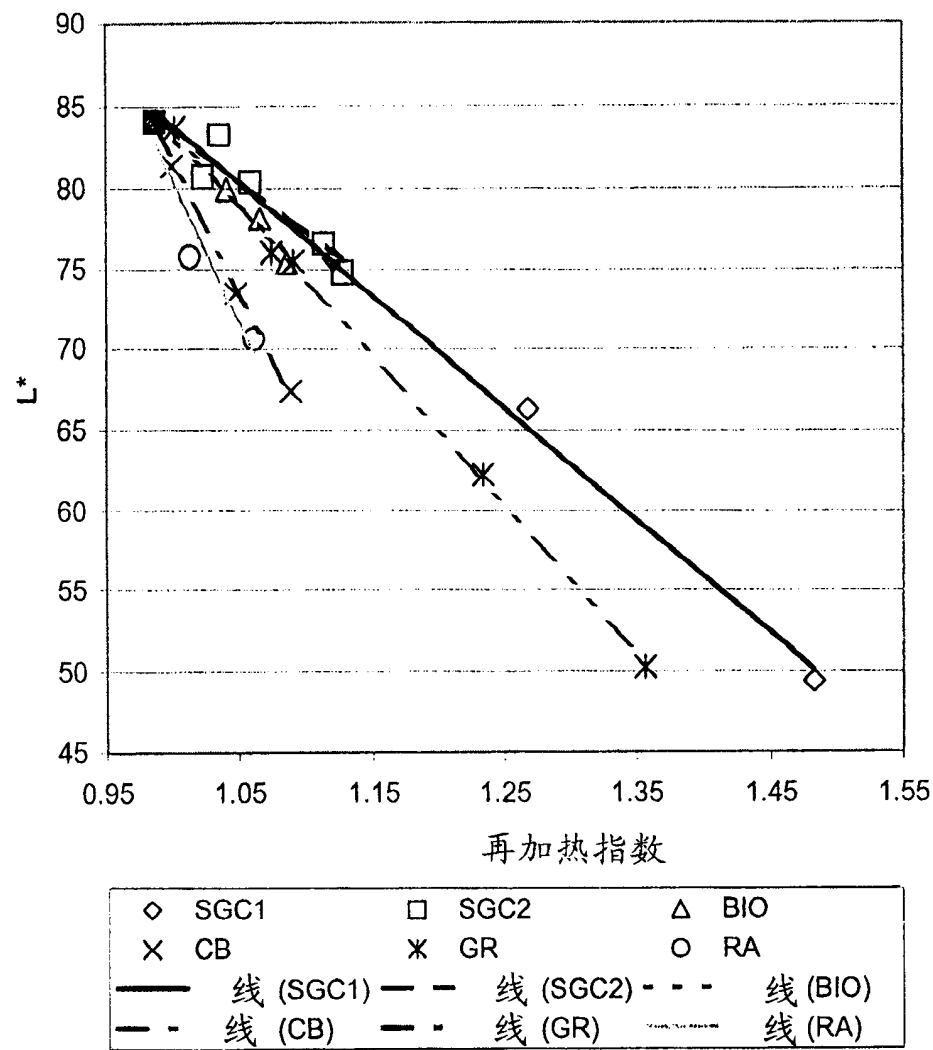


图 4

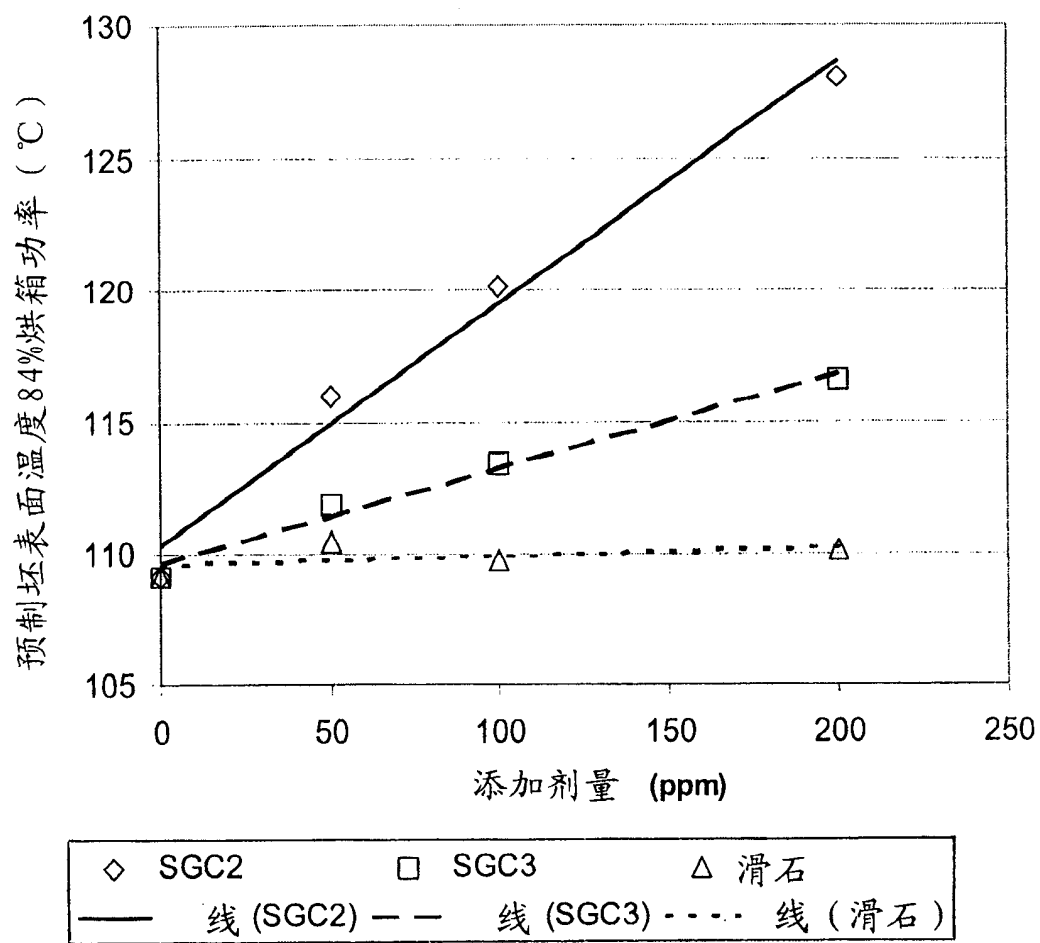


图 5

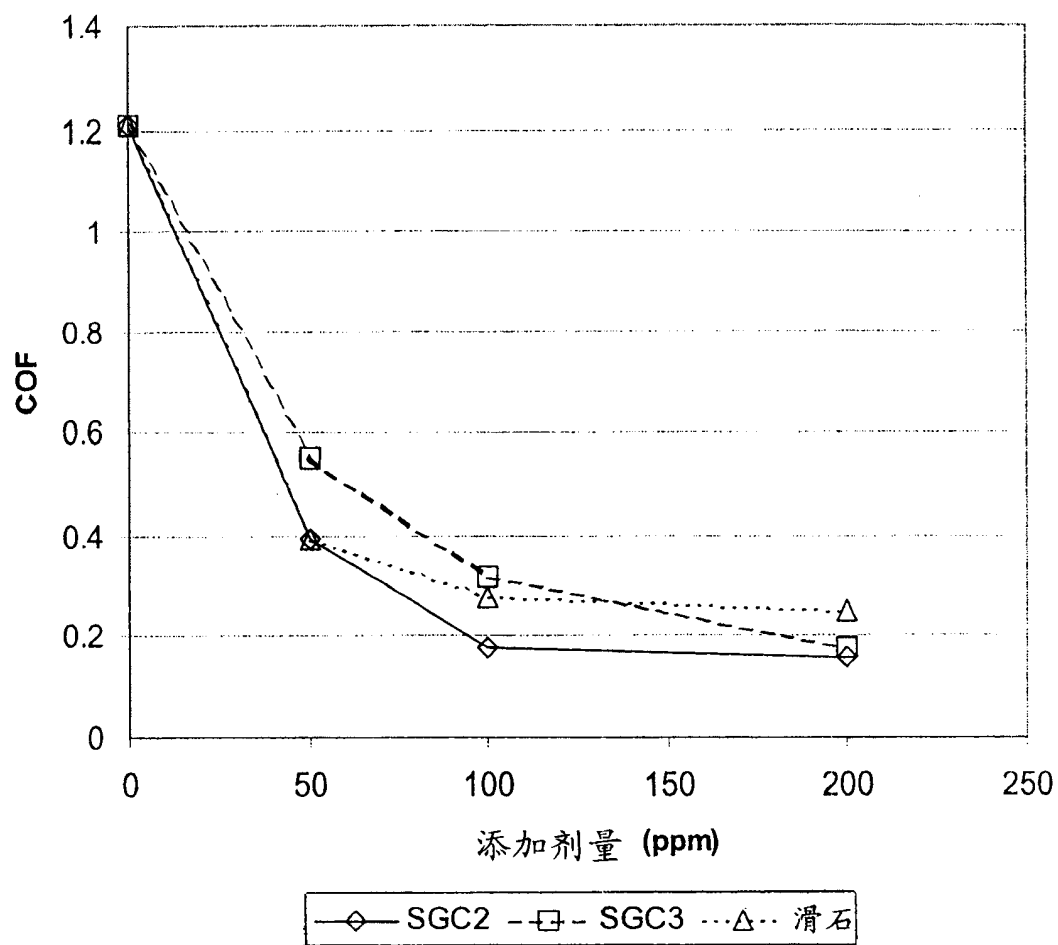


图 6

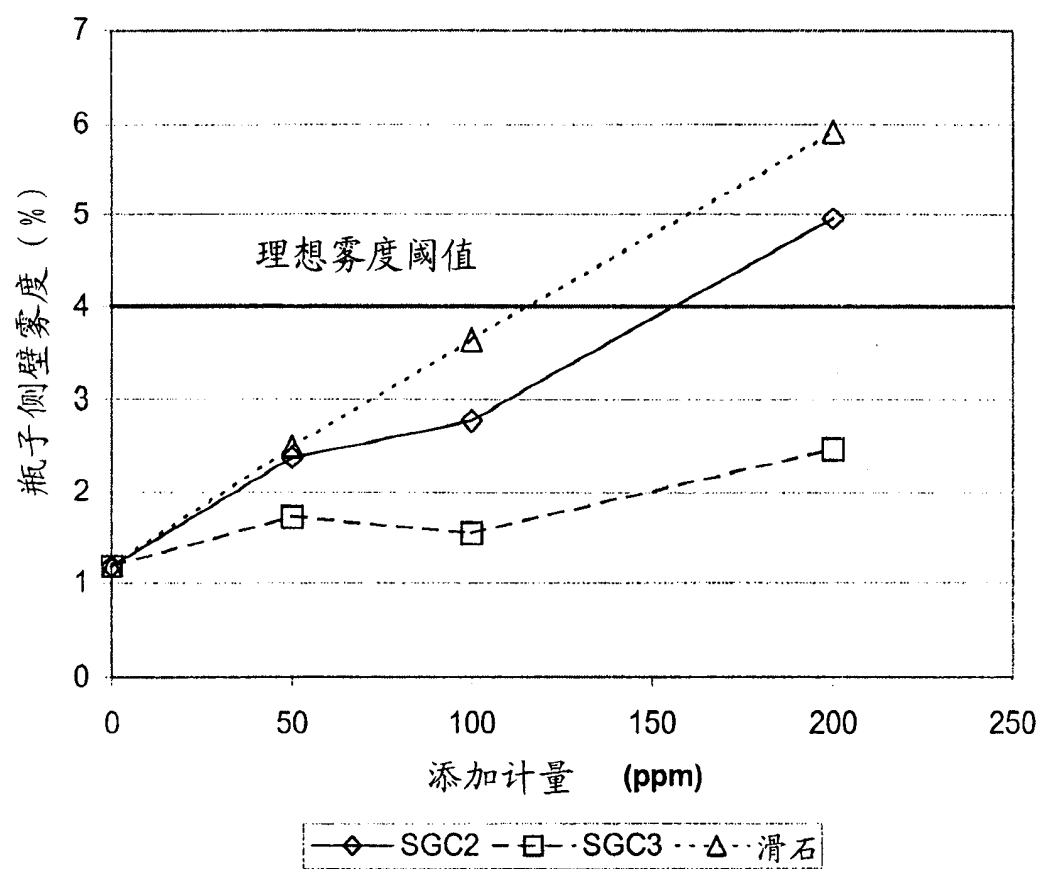


图 7

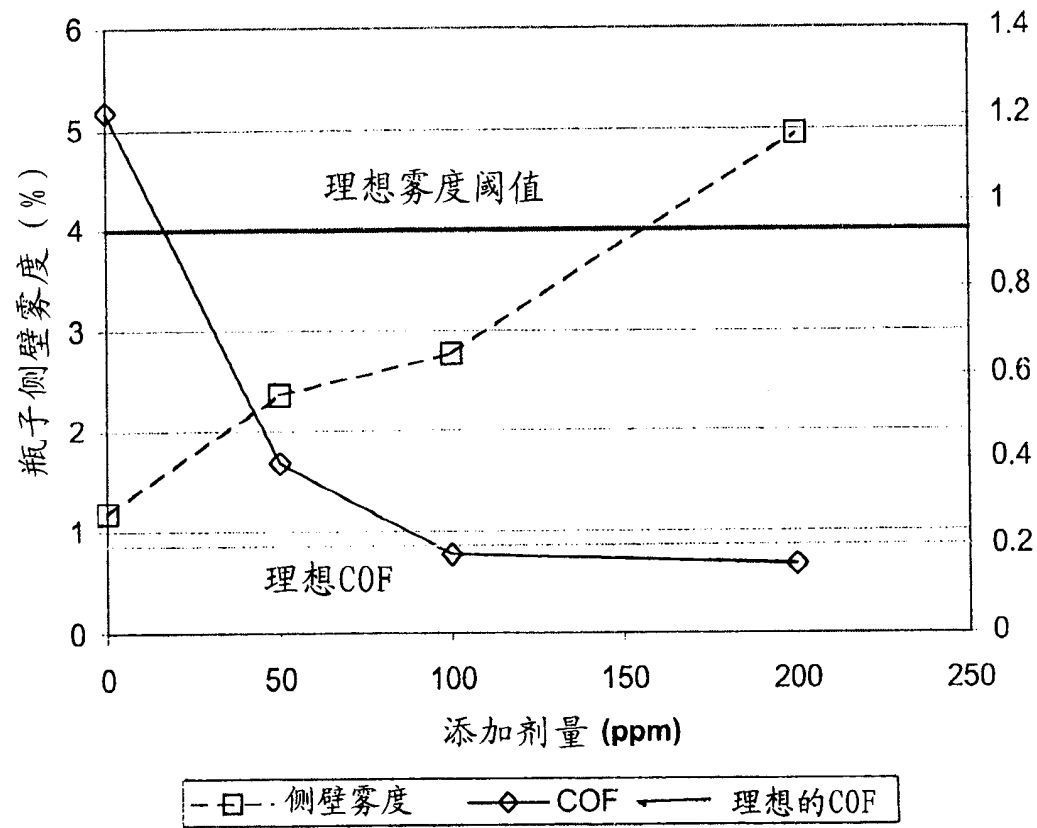


图 8

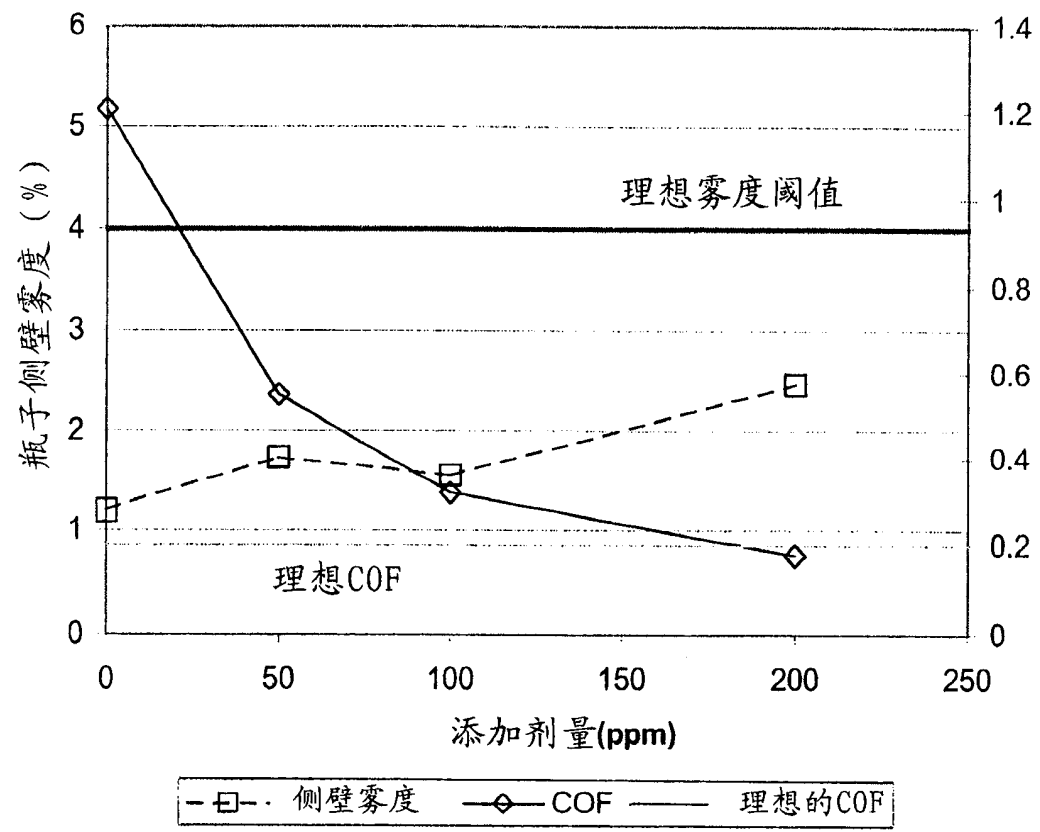


图 9

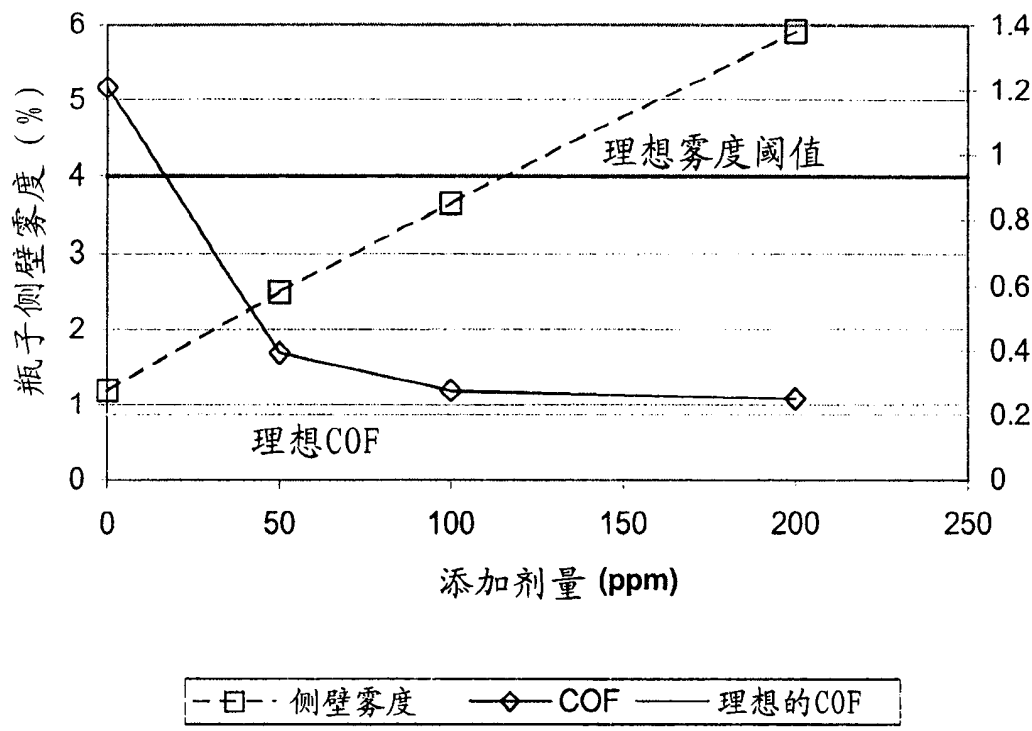


图 10