



## [12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99802248.9

[45] 授权公告日 2004 年 8 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1161402C

[22] 申请日 1999. 1. 19 [21] 申请号 99802248. 9  
[30] 优先权  
[32] 1998. 1. 23 [33] US [31] 60/072,365  
[32] 1999. 1. 15 [33] US [31] 09/232,307  
[86] 国际申请 PCT/US1999/001050 1999. 1. 19  
[87] 国际公布 WO1999/037708 英 1999. 7. 29  
[85] 进入国家阶段日期 2000. 7. 19  
[71] 专利权人 伊斯曼化学公司  
地址 美国田纳西州  
[72] 发明人 B · E · 马克斯维尔  
P · E · 吉布森  
审查员 郭 俭

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 杨九昌

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 含氧化铁黑的热塑性聚合物组合物  
[57] 摘要

在这里公开的是热塑性聚合物组合物, 其含有与大约 5 至 50ppm( 基于所述热塑性聚合物的量计算) 的氧化铁黑粒子掺和的热塑性聚合物的共混物。 将所述氧化铁黑与所述聚合物掺和以在瓶生产过程中加速由所述聚合物形成的型坯的再热过程。 所述组合物具有较大的再热速率改进百分数(RIV)与仅仅在透明度( $\Delta L^*$ )上很小的降低的有利的结合。 所述 RIV/ $\Delta L^*$ 的比例显著优于具有较小 RIV 的炭黑-聚合物共混物。

1. 一种聚酯组合物，其特征在于该聚酯组合物含有一种聚酯聚  
合物，并且与按所述的聚酯量为基准计的 5 至 50ppm 的氧化铁黑粒子  
5 相混合，其中所述组合物具有的再热速率改进百分数与透明度变化的  
比( $RIV/\Delta L^*$ )高于 2.0，其中所述 RIV 和  $\Delta L^*$  是根据除氧化铁不存在之  
外其余的组合均相同的组合物来测定的。
2. 权利要求 1 的组合物，其中氧化铁黑的浓度为 7 至 30ppm。
3. 权利要求 1 的组合物，其中所述粒子还具有 0.1 至 10 $\mu$ m 的粒  
10 径。
4. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚酯含有 70 至 100% (mol) 的  
从对苯二甲酸亚乙酯得到的重复单元。
5. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚酯含有至少 70 % (mol) 对苯  
二甲酸亚乙酯单元。
- 15 6. 权利要求 1 的组合物，其中所述聚酯含有至少 85%(mol) 的对  
苯二甲酸亚乙酯单元。

### 含氧化铁黑的热塑性聚合物组合物

5           本专利申请要求 1998 年 1 月 23 日递交的美国临时专利申请序列号 60/072,365 的权益。

#### 本发明的领域

10           本发明涉及改进再热性的透明、无色热塑性聚合物的生产。本发明在饮料瓶生产领域中有特别的用处。

#### 背景

15           用于工业生产饮料瓶的聚合物料坯(型坯)再热所用的加热灯通常为石英灯, 这种石英灯具有从 500nm 到高于 1500nm 的宽的光发射光谱。石英灯的最大光发射存在于大约 1100-1200nm 的范围内。聚酯特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯(“PET”)在 500 至 1400nm 的区域内基本不吸收。因此为了加速瓶生产中的再热步骤, 可将在 700-1200nm 范围内吸收光的试剂加入到所述聚酯聚合物中。

20           以前人们将各种黑色和灰色体吸收化合物用作再热试剂以改进聚酯在石英灯下的升温特性。然而, 这些化合物将颜色带入聚合物中。因此能被加入到聚合物中的吸收化合物的量因其影响所述聚合物的视觉性质(如透明性)而受到限制。透明性在加德纳色系中以 “L\*”表示, L\*为 100 表示 100%的透明和 L\*为 0 表示 100%的不透明。通常, 深颜色再热试剂由于它们对 L\*的不利影响仅能以非常少的量加入。

25           以前公开的有用的聚合物再热试剂的例子包括炭黑(美国 4,408,004)和还原锑金属(美国 5,419,936 和美国 5,529,744)。另外美国 4,420,581 和美国 4,250,078 公开了在含有绿色染料的聚酯中使用氧化铁红作为红外吸收剂。由于所述绿色染料掩盖了红色色调, 因此所述氧化铁红加入的红色色调在使用上不会有什么问题。然而人们发现无

色和绿色饮料瓶是有商业用处的，所以红色色调的瓶子没有销路。如果不掩盖绿色染料的存在，氧化铁红将给其它无色的、或中性色彩的聚酯瓶带来不符合需要的红色色彩。

5 更深颜色的吸收化合物通常比相对浅的吸收化合物更好地改进升温特性。然而，所述更深颜色吸收化合物由于对于  $L^*$  的更大的不利影响而仅能以非常少的量加入。例如，当炭黑(非常深黑色的化合物)以高于几个 ppm 的浓度加入 PET 中时，由该 PET 生产的吹塑瓶在外观上已是很灰且暗。还原锑金属能以多至大约 50ppm 的浓度存在于 PET 中而没有对  $L^*$  产生过度的不利影响，这是因为还原锑金属是灰色金属，其在颜色上比纯黑色体吸收剂(如炭黑)浅得多。

10 美国专利 4,481,314 公开了作为改进再热速率的目的而使用某些蒽醌类染料。然而，这些染料基本上是在可见光谱内吸收，导致了所述聚合物的着色。另外，它们相对低的摩尔吸光系数( $\epsilon$ )(在 20,000 的范围内)要求在聚合物中使用相对大量的这类染料(20-100ppm)。在浓度为 50ppm 时，所述再热速率改进 7%。然而，在这些水平上，所述聚合物显示出淡绿色，这不适合于生产透明、中性色彩的瓶子。

20 根据上述观点，希望得到一种红外吸收物质，其可以以足以有效提高所述热塑性聚合物大约 10% 的所述再热速率的浓度加入到该聚合物中，而对于聚合物  $L^*$  的有害影响不象以前所知的有效的聚合物再热试剂那样大。

### 本发明的概述

25 本发明是热塑性聚合物组合物，其含有与大约 5 至 50ppm(基于所述热塑性聚合物的量计算)的氧化铁黑粒子掺和的热塑性聚合物的混合物。

### 本发明的详细描述

本申请人发现当将氧化铁黑( $Fe_3O_4$ )在相对高的浓度(多至大约

50ppm)下使用时它是非常有效的聚酯再热试剂。使用 50ppm 的氧化铁黑时所述聚合物再热速率的提高是与加入仅为大约 5ppm 的氧化铁黑时提供的聚合物再热速率的提高相比较的。本申请人发现尽管事实上为了在再热速率上得到同样的提高, 必须在聚合物中掺和更高浓度的氧化铁黑, 然而所述在再热速率上的提高是在使用氧化铁黑而对于聚合物 L\* 较小的有害影响的情况下得到的。

本发明的另外的好处是不象其它的黑色或灰色体吸收化合物, 氧化铁黑由于铁的可检测性而在生成的聚酯组合物中可容易地定量检测。由于炭黑和锑金属不能够被定量地与聚酯中固有的其它形式的碳和锑相区别, 因而这为在处理和生产中控制与聚合物掺和的吸收试剂的量提供了极大的改进。

本发明是热塑性聚合物组合物, 其含有与从大约 5 至 50ppm(基于所述聚合物的量计算)的氧化铁黑( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )掺和的热塑性聚合物共混物。由本发明组合物形成的产品(如饮料瓶)将显示出 L\* 仅仅稍低于(较低的透明度)由所述同样的聚合物而不存在所述氧化铁黑形成的产品的 L\*。本发明聚合物组合物具有改进的(较少的)再热时间, 在石英灯下至多达大约 15%。

当与除了不存在氧化铁外其它均一样的组合物相比较时, 本发明的热塑性聚合物组合物的再热速率改进与透明性变化的比( $\text{RIV}/\Delta\text{L}^*$ )具有意想不到的高比率。所述再热改进(RIV)百分比是所述聚合物掺和有氧化铁黑后聚合物再热速率的改进。 $\Delta\text{L}^*$ 是所述氧化铁黑与聚合物掺和后在所述聚合物的透明度上的改变量。本发明的组合物的 RIV 与  $\Delta\text{L}^*$  的比优选高于大约 2.0, 更优选高于大约 2.5。作为比较, 与炭黑掺和的热塑性聚合物的 RIV 与  $\Delta\text{L}^*$  的比为大约 1.5。因此, 本发明的组合物的 RIV 与  $\Delta\text{L}^*$  的比优于具有相似的 RIV 的炭黑聚合物组合物的 RIV 与  $\Delta\text{L}^*$  的比。

本发明的所述组合物优选通过将氧化铁黑粒子在聚合过程中或其后掺和到所述聚合物反应体系中、掺和到聚合物熔体中或掺和到形

成所述瓶子型坯的模塑粉料或粒料中得到。为了得到充分的混合，应该将所述氧化铁黑在所述聚合物的固有粘度(I.V.)为大约 0.6 至 0.8dL/g(在 25℃下、于苯酚/四氯乙烷为 60/40wt/wt 中测定)时加入。

5 本发明聚合物组合物中的氧化铁黑的适合浓度在大约 5 至 50ppm 之间，优选在大约 7 至 30ppm 之间，更优选大约 10 至 20ppm 的浓度。所述氧化铁黑的浓度是基于所述组合物中的聚合物的量计算的。

在本发明中使用的氧化铁黑的平均粒径优选在大约 0.1 至 10 $\mu$ m(微米)之间，更优选在大约 0.5 至 5 $\mu$ m 之间。更大的粒子的存在将导致由所述聚合物组合物形成的瓶子变的模糊。

10 在本发明组合物中的热塑性聚合物可以是任何结晶的热塑性均聚物或共聚物。然而，在本发明中使用的热塑性聚合物最有用的是聚酯，尤其是部分芳族聚酯，特别是至少主要是由芳族二酸和脂族二醇衍生的聚酯。优选的聚酯是含有至少 70% (mol)、优选 70%至 100% (mol)、更优选至少 85% (mol)的对苯二甲酸亚乙酯单元的聚酯。

15 除由对苯二甲酸衍生的单元外，本发明聚酯中的酸成分可用从一种或多种其它的二羧酸衍生的单元改性。这些其它的二羧酸包括：芳族二羧酸(优选含有 8 至 14 个碳原子)、脂族二羧酸(优选含有 4 至 12 个碳原子)或脂环族二羧酸(优选含有 8 至 12 个碳原子)。能用于改性所述酸成分的二羧酸单元的例子如从苯二甲酸、间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、环己二甲酸、环己二乙酸、二苯基-4,4'-二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸和癸二酸等衍生得到的单元，最优选间苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸和环己二甲酸。应该理解使用这些酸相应的酸酐、酯和酰基氯是包含在术语“二羧酸”中的。

20

除由乙二醇衍生的单元外，本发明聚酯的二醇成分可用由其它二醇得到的单元改性，所述其它的二醇包括：脂环族二醇(优选含有 6 至 20 个碳原子)和脂族二醇(优选含有 3 至 20 个碳原子)。这些二醇的例子包括：二甘醇、三甘醇、1,4-环己二甲醇、丙-1,3-二醇、丁-1,4-二醇、戊-1,5-二醇、己-1,6-二醇、3-甲基戊二醇-(2,4)、2-甲基戊二醇-

25

(1,4)、2,2,4-三甲基戊-二醇-(1,3)、2-乙基己二醇-(1,3)、2,2-二乙基丙-二醇-(1,3)、己二醇-(1,3)、1,4-二(羟基乙氧基)-苯、2,2-二-(4-羟基环己基)-丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基-环丁烷、2,2-二-(3-羟基乙氧基苯基)-丙烷和2,2-二-(4-羟基丙氧基苯基)-丙烷。

5           本发明的聚合物可通过本领域熟知的常规的聚合方法制备。聚酯的缩聚方法包括二羧酸和二醇的直接缩合、酯交换和固相聚合方法。通常可被使用的聚酯化催化剂包括钛的醇盐、二月桂酸二丁基锡和氧化锑或三乙酸锑，可分开或结合使用，任选含有锌、锰或镁的乙酸盐或苯甲酸盐和/或其它为本领域的技术人员所熟知的此类催化剂物  
10       质。磷和钴的化合物也作为任选存在。

          可将其它成分加入本发明的组合物中以增强所述聚酯组合物的工作特性。例如结晶助剂、冲击改性剂、表面润滑剂、不套叠剂(denesting agents)、稳定剂、抗氧化剂、紫外光吸收剂、金属减活剂、着色剂、成核剂、乙醛还原化合物、其它再热还原助剂、填料等均可包括在内。  
15       所述树脂还可含有少量的支化剂如三官能或四官能共聚单体例如1,2,4-苯三酸酐、三羟甲基丙烷、1,2,4,5-苯四酸二酐、季戊四醇和其它本领域通常所知的聚酯形成的多酸或多羟基化合物。所有的这些和许多其它添加剂及它们的使用是本领域所熟知的，不需要展开讨论。任何这些化合物可在本发明组合物中使用只要它们不阻碍本发明完成  
20       它的目的即可。因此，优选本发明组合物主要由热塑性聚合物和氧化铁黑的共混物组成，并仅存在改性量的其它成分。

          可将本发明的聚合物组合物用于形成瓶子型坯，也已知为料坯，其为试管形状的注塑物品。通常通过使型坯通过一排石英红外加热灯的前面、将所述型坯放置于瓶的模具中并从模具的开口端吹入压缩空  
25       气而将所述型坯加热到高于所述聚合物组合物的玻璃化转变温度大约10℃。

          本发明通过以下实施例作说明。然而，这些实施例不应解释为是对本发明的限定。

### 实施例

5 制备含有不同水平的氧化铁黑(BIO)和炭黑(CB)的聚苯二甲酸乙二醇酯(PET)聚合物组合物。所述聚合物的相对再热速率采用以下方法测定:

将所述聚合物样品注塑进 3" × 3" × 0.150" 的平面瓷花金属板中。将所述瓷化金属板放置 24hrs 以降至室温。将一组四个作为对比的标准瓷化金属板和每个样品四个瓷化金属板采用以下方法处理。

10 将瓷化金属板放置于木架上, 该木架仅仅与所述瓷化金属板的边缘接触。测量在木架上的所述瓷化金属板的温度。这就是所述初始温度( $T_i$ )。将所述架子移至钨石英加热灯(与那些在再热吹塑机中使用的相同)前固定距离的位置。调节所述灯使其在温度为华氏 4,000 度( $\lambda^*_{\max}$  大约为 1,100nm)下发光。所述灯的打开时间为 35 秒。然后通过红  
15 外高温计读出所述瓷化金属板的温度。所述温度是从所述瓷花金属板的未被照射的那一面读出的。这样做是使得由所述瓷化金属板前面的一面吸收的热可以渗透过所述瓷化金属板。所述瓷化金属板的背面的温度一开始升至一最高温度, 然后在整个瓷化金属板冷却时慢慢回落。所述最高温度记录为最终温度( $T_f$ )。

20 所述温度的升高记录为  $\Delta T(T_f - T_i)$ 。温度的变化也因所述瓷化金属板在厚度上的微小差别而作调整。然后将所述四个瓷化金属板调整后的  $\Delta T$  作平均得到每个样品的  $\Delta T_{\text{avg}}$ 。每个样品的  $\Delta T_{\text{avg}}$  被平行实验的作为参比标准的  $\Delta T$  所除, 以得到所述再热指数值(RIV) = ( $\Delta T_{\text{avg}}$  样品 ÷  $\Delta T_{\text{avg}}$  参比)。

25 再热改进百分数按下式计算:

$$\text{再热改进}\% = ((\text{RIV}_{\text{样品}} - \text{RIV}_{\text{对照}}) \div \text{RIV}_{\text{对照}}) \times 100$$

下表 1 显示在相等的再热改进(RIV)上, 与所述炭黑(CB)样品相比, 所述氧化铁黑(BIO)样品显示出较好的  $L^*$ 。这个性质在以下以  $\text{RIV}/\Delta L$

\*定量。

表 1

| 添加剂    | 浓度(ppm) | RIV    | L *   | $\Delta L^*$ | $RIV/\Delta L^*$ |
|--------|---------|--------|-------|--------------|------------------|
| BIO 对照 | 0       | 0.00%  | 86.30 |              |                  |
| BIO 对照 | 0       | 0.00%  | 85.81 | 0.00         |                  |
| BIO    | 2       | 0.29%  | 85.78 | -0.03        | 9.67             |
| BIO    | 5       | 3.17%  | 84.54 | -1.27        | 2.50             |
| BIO    | 8       | 6.35%  | 83.09 | -2.72        | 2.33             |
| CB 对照  | 0       | 0.00%  | 86.60 |              |                  |
| CB 对照  | 0       | 0.00%  | 86.44 | 0.00         |                  |
| CB     | 0.5     | 2.85%  | 84.07 | -2.37        | 1.20             |
| CB     | 1       | 5.72%  | 82.18 | -4.26        | 1.34             |
| CB     | 2       | 10.07% | 79.56 | -6.88        | 1.46             |
| CB     | 4       | 19.40% | 73.37 | -13.07       | 1.48             |
| Sb 金属  | ?       |        | 83.44 |              |                  |

将表 1 得到的数据以再热添加剂的浓度与预测在更高和更低的浓度下的性能为函数作图，测定所述氧化铁黑在所述组合物中的浓度限定范围，其在本发明中在大约 5 至 50ppm 之间。

5