

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580024710.7

[51] Int. Cl.

C08K 3/32 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 6 月 27 日

[11] 公开号 CN 1989191A

[22] 申请日 2005.6.17

[21] 申请号 200580024710.7

[30] 优先权

[32] 2004.6.22 [33] FR [31] 0406774

[86] 国际申请 PCT/FR2005/001522 2005.6.17

[87] 国际公布 WO2006/008375 法 2006.1.26

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.22

[71] 申请人 罗狄亚化学公司

地址 法国布洛涅-比扬古

[72] 发明人 O·马修 D·杜皮斯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 张力更

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 1 页

[54] 发明名称

基于聚酯的热塑性组合物及其制备方法和由
这些组合物获得的中空体

[57] 摘要

本发明涉及基于聚酯的热塑性组合物，其可用于制造中空体例如瓶、膜和薄片，尤其是用于包装的中空体。本发明更特别地涉及基于聚酯的热塑性组合物和通过使该组合物成形所获得的膜、中空体或瓶，其具有提高的阻气性和机械性能。该聚酯组合物包含矿物填料，该矿物填料由以厚度小于 40nm 的颗粒的形式分散的四价金属的金属磷酸盐组成。本发明的组合物可生产成形制品如膜和半透明预成型件。

1. 包含至少一种热塑性材料的热塑性组合物，该热塑性材料包含至少 80 重量%的由至少 80%数目的对苯二甲酸乙二醇酯或对苯二甲酸萘酯重复单元组成的聚酯，其特征在于该组合物包含固体颗粒化合物，该固体颗粒化合物由以厚度小于 40nm 的颗粒的形式分散的四价金属元素的结晶磷酸盐组成。

2. 权利要求 1 的组合物，其特征在于，金属磷酸盐颗粒具有小于 30nm 的厚度。

3. 权利要求 1 或 2 之一的组合物，其特征在于，颗粒具有 5-5000 的形状因数。

4. 权利要求 1-3 之一的组合物，其特征在于，固体颗粒的重量浓度相对于组合物总重量为 0.5-10%。

5. 权利要求 4 的组合物，其特征在于，固体颗粒的重量浓度相对于组合物总重量为 0.5-5 重量%。

6. 权利要求 1-3 之一的组合物，其特征在于，颗粒化合物选自磷酸锆、磷酸钛、磷酸铈、磷酸锡或这些金属的混合磷酸盐。

7. 权利要求 6 的组合物，其特征在于，颗粒化合物是结晶磷酸锆。

8. 权利要求 1-8 之一的热塑性组合物的制备方法，其特征在于，它包括

使至少一种二醇与至少一种二元酸或二元酸衍生物反应，以获得二醇的酯（酯化步骤），

使所述二醇的酯缩聚以获得聚酯（缩聚步骤），

其特征在于，它包括向酯化介质或缩聚介质中加入具有小于 40nm 的颗粒厚度的四价金属磷酸盐化合物的颗粒的分散体。

9. 权利要求 8 的方法，其特征在于，在酯化步骤开始时向反应介质中加入颗粒化合物的分散体。

10. 权利要求 8 的方法，其特征在于，在缩聚步骤开始时向反应介质中加入颗粒化合物的溶液。

11. 权利要求 8-10 之一的方法，其特征在于，颗粒化合物的分散体的液体介质是水、醇或水/醇混合物。

12. 权利要求 11 的方法，其特征在于，醇是乙二醇。

13. 权利要求 8-12 之一的方法，其特征在于，确定颗粒化合物的分散体的加入量以获得 0.5%-10% 的组合物中颗粒化合物的重量浓度。

14. 权利要求 8-13 之一的方法，其特征在于，确定颗粒化合物的分散体的加入量以获得 5-30% 的最终组合物中颗粒化合物的重量浓度。

15. 权利要求 8-14 之一的方法，其特征在于，通过溶解结晶磷酸锆凝胶获得颗粒化合物的分散体。

16. 权利要求 8-15 之一的方法，其特征在于，化合物的颗粒具有 5-5000 的形状因数。

17. 权利要求 1-7 之一的热塑性组合物用于通过挤出或注射模塑制造透明制品的用途。

18. 权利要求 17 的用途，其特征在于，在通过挤出或注射模塑成形之后的聚酯是无定形的。

19. 权利要求 18 的用途，其特征在于，制品是无定形聚酯的中空体。

20. 权利要求 19 的用途，其特征在于，中空体是用于通过吹塑制造中空体的预成型件。

21. 权利要求 18 的用途，其特征在于，通过挤出成形获得的制品是膜或透明薄片。

22. 权利要求 21 的用途，其特征在于，膜或薄片是可热成形的。

基于聚酯的热塑性组合物及其制备方法和由这些组合物获得的中空体

技术领域

本发明涉及基于聚酯的热塑性组合物，其可用于制造中空体例如瓶、膜和薄片，尤其是用于包装的中空体。

本发明更特别地涉及基于聚酯的热塑性组合物和通过使该组合物成形所获得的膜、中空体或瓶，其具有提高的阻气性和机械性能。

背景技术

几十年来，聚酯（更特别地是聚对苯二甲酸乙二醇酯，其更多地以缩写 PET 而为人所知）已经越来越多地用于中空容器，更加尤其是瓶的制造领域中。

通常根据熔融聚酯的注射模塑/吹塑技术来制造由聚酯（PET）制成的塑料容器（瓶）。实践中，这种制造最常涉及到制造预成型件的第一步骤，该预成型件具有中空圆柱形管的一般形状，它的一端封闭，另一端开口，开口端是将在第二步骤中获得的瓶的颈的形状，该第二步骤是在具有容器（瓶）的最终形状的模具中进行热吹塑。

在对 PET 在此领域中使用时所施加的约束中，所得容器的透明度是最重要的约束之一。共聚物已经被提出许多年了，尤其是被欧洲专利 41035 提出，其主要包括对苯二甲酸乙二醇酯的重复单元，以及由于存在对苯二甲酸和乙二醇的不同单体而产生的其它重复单元。这些单体被称作结晶阻滞剂，并且以可变的浓度存在于聚酯中，例如为二元酸单体总含量的 3.5%-7.5%。

此外，用于容器（瓶）制造的聚酯（PET）具有好的热机械性能。这是因为，包装在聚酯（PET）瓶中的某些基于食品的液体必须用巴氏法灭菌，也就是说要在 65-75℃ 下加热 20-30 分钟。这些瓶也被用于用热食品填充的方法中，该方法通常被称作热填充方法。因此聚酯

(PET) 瓶必须承受热应力。PET 的玻璃化转变温度为 75-80℃。

因此，包括在接近或高于聚酯高玻璃化转变温度的温度下的步骤的上述方法导致部分不可逆且永久的变形。术语“蠕变”被用来表示这些不可逆的变形。

当包装的液体是充气饮料时，则会出现更多的限制用作容器（瓶）组成材料的聚酯（PET）热蠕变的技术问题。这是因为，在饮料中包含的气体增加了施加到容器壁上的机械应力，并因此具有增加的蠕变。

在解决这种问题的尝试中，已经提出了对用于制造中空体的方法和/或所用的树脂施加影响。

法国专利申请 2,658,119 着手于第一种可能性。它描述了用于制造在使用过程中耐受相对严格的热条件的容器如 PET 瓶的方法和装置。此方法包括在冷却的模具（8-40℃）中吹塑加热到高于 PET 软化温度的温度的无定型 PET 预成型件主体，以形成比要生产的容器体积更大的中间容器，然后在 160-240℃ 下加热此中间容器主体 1-5 分钟，同时加热颈，然后施以受控的冷却，以获得具有缩小的主体和结晶的颈的中间容器。第二次吹塑该产品 2-6 秒至它的最终尺寸，以获得具有提高的热机械性能的最终容器。

这种已知的方法具有实施起来相对费力和费时的缺点，并且热机械性能在大多数巴氏灭菌过程中是不够的。

此外，在某些应用中，也需要瓶壁是不透气的。此性质在制造包装膜的情况下也是重要的。

这是因为，对于容纳在瓶中或包装在膜中的食品的保存来说，包装壁对于空气中存在的氧的不透性是重要的。更加重要的是，瓶壁对于二氧化碳是不透性的，以防止充气液体如充气饮料中所含的气体发生泄漏。

为了提高聚酯壁的不透性，已经特别提出了生产多层壁，包括对气体不透性的层如聚酰胺层。

也已经提出了在瓶的外表面或内表面上沉积无定型碳或二氧化硅的方法。

但是，这种瓶的制造需要使用复杂和昂贵的制造方法。这些瓶通常以备用于要求高阻气水平的商品的包装和储存。这类应用仅占所用瓶的数目的 1-2 %。

发明内容

本发明的一个目的尤其是提供一种解决方案，使得能生产包装制品例如膜或瓶，该包装制品具有适应于商品尤其是食品（更特别地是充气饮料）的储存并且适应于热填充和巴氏灭菌方法的机械性能和不透性。本发明的另一目的是提供具有高阻气水平的聚酯，使得能够将其归类到被称作“高阻隔性”聚酯的聚酯中。

为此，本发明的第一主题是一种热塑性组合物，该组合物包含至少一种热塑性材料和固体颗粒化合物，该热塑性材料包含至少 80 重量 % 的由至少 80% 数目的对苯二甲酸乙二醇酯或对苯二甲酸萘酯重复单元组成的聚酯，该固体颗粒化合物由以厚度小于 40nm，优选小于 30nm 的颗粒的形式分散的四价金属元素的结晶磷酸盐组成。

颗粒的“厚度”理解为是指有利地具有小片形状的颗粒的厚度的量度。

根据本发明的优选特征，这些颗粒是小片形式的或包括小片的聚结体。这些颗粒的形状因数 (facteur de forme)（即长度与厚度之比）有利地为 5-5000。这种颗粒可为基本薄片或基本薄片的聚集体。

根据本发明的一个特征，组合物中的固体颗粒的重量浓度为 0.5%-10 重量%，优选为 0.5%-5 重量%，基于组合物的总重量计。

根据本发明的另一特征，该颗粒化合物是具有由薄片组成的结晶形式的金属磷酸盐。而且，此化合物可被剥落成薄的基本薄片的聚结体或基本薄片。

作为适合于本发明的无机化合物，可列举的有锆、钛、铈和/或锡的磷酸盐或这些元素的混合磷酸盐。优选的无机化合物是结晶形式的磷酸锆，如 α -ZrP。

因此，该磷酸锆可为申请 FR 02/16310 中所述的磷酸锆。

作为说明，以下给出适合于本发明的第一种磷酸锆的描述。此磷

酸锆更特别地对应于化学式 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。应当指出，一些氢原子可被钠原子替代。最后，此磷酸盐可为水合的。

锆可被另一种四价元素如钛、铈和锡部分替代，其比例可高达 0.2mol%（替代物/锆摩尔比）。这种替代可能性也适用于后面将描述的前体。

磷酸锆由具有约 100nm-5 μm ，更加尤其是 200nm-2 μm 的长度并具有约 0.7nm-1nm 的厚度的基本薄片组成。这些颗粒的形状因数（长度/厚度比）为至少约 100，更加尤其 142，优选至少 500，并且优选至多 5000，更加尤其是至多 2000。分散的 ZrP 颗粒要么是在剥落的 ZrP 情况下的基本薄片，要么是其中形状因数有利地为 5-200 的薄片的聚集体。

当分散于液体介质如水和醇中时，磷酸锆可具有剥落或插层结构。

术语“剥落结构”理解为是指一种状态，其中颗粒以聚集体的形式被分散，在聚集体中薄片间的距离为几十埃，如为 10-100 埃，或以无规则方式分布的薄片的形式被分散。

术语“插层结构”理解为是指以薄片的聚集体的形式分散的颗粒，在薄片之间插入了无机离子如碱金属离子。

磷酸锆具有高比表面积，这反映了其结构的剥落特点。因此，此表面积可为至少 200m²/g，更加尤其是至少 300m²/g，甚至更加尤其是至少 400m²/g。这些表面积值通过小角度 X 射线散射技术测定。

本发明中使用的磷酸锆可由此后所述的各种方法制备。

本发明的热塑性组合物包括聚酯树脂作为热塑性材料，该聚酯树脂选自聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物，其包含至少一种结晶阻滞剂化合物或一些结晶阻滞剂重复单元。

在本发明优选的实施方案中，该聚酯树脂由乙二醇和对苯二甲酸或其酯获得。这些树脂经常由缩写 PET 表示。

术语“聚酯树脂”或“PET”被理解为不仅表示仅由对苯二甲酸单体或其酯如对苯二甲酸二甲酯与乙二醇获得的均聚物，而且还表示包

括至少 92.5%数目的对苯二甲酸乙二醇酯重复单元的共聚物。

根据本发明的一个实施方案，聚酯包括至少一种结晶阻滞剂，其使得可以尤其是在压缩模塑或注射模塑的制品例如预成型件的冷却过程中减慢或阻滞聚酯的结晶，以由此将其结晶成非常细的晶体，同时避免球状结晶，并且能够制造透明的制品，该制品的壁没有雾状物或“浑浊物”，同时获得其可接受的机械性能。

这些结晶阻滞剂是双官能化合物，例如二元酸和/或二醇，在聚酯的聚合之前或聚合过程中被加入到单体混合物中。

作为结晶阻滞剂，可列举：作为二元酸的例子有间苯二甲酸、萘二甲酸、环己烷二羧酸、环己烷二乙酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸和癸二酸，并且作为二醇的例子，可列举的有包括 3-20 个碳原子的脂族二醇、包括 6-20 个碳原子的环脂族二醇、包括 6-14 个碳原子的芳香族二醇以及它们的混合物，例如二甘醇、三甘醇、1,4-环己烷二甲醇的异构体、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基戊烷-2,4-二醇、2-甲基戊烷-1,4-二醇、2,2,4-三甲基戊烷-1,3-二醇、2-乙基己烷-1,3-二醇、2,2-二乙基丙烷-1,3-二醇、1,3-己二醇、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、2,2-双(4-羟基丙氧基苯基)丙烷及其混合物。

二甘醇经常固有地出现在聚酯中，因为它在合成的过程中通过两个乙二醇分子的缩合而形成。

取决于在最终聚酯中包含二甘醇 (DEG) 残基的重复单元的期望浓度，要么将二甘醇加入到单体混合物中，要么控制用于聚酯合成的条件，以限制二甘醇的形成。

有利地，聚酯中二甘醇相对于二元酸单体摩尔数的摩尔浓度为小于 3.5%，优选小于 2mol%。

至于其它结晶阻滞剂，相对于单体混合物（因此的所得聚酯）中所有二元酸的摩尔数的摩尔浓度有利地小于 7.5%，条件是如果存在 DEG，那么 DEG 的含量应当从这个值中扣除。换句话说，如欧洲专利

41035 中所指出的, 结晶阻滞剂的总摩尔浓度有利地小于 7.5%。

用于本发明的聚酯树脂具有可位于非常宽范围的粘度指数 VI, 有利地为 0.5dl/g-1.2dl/g, 优选地为 0.6dl/g-1dl/g。

该粘度指数通常由在制备结束时获得的聚合物粒料的分析来测定。

当本发明的热塑性组合物用于中空体或瓶的生产时, 此粘度指数 VI 可由构成瓶壁的聚合物来测量。

为了进行此测量, 切掉瓶的一部分, 然后将它切成小片以便能够溶解。

通常, 聚酯的粘度指数在制造中空体的过程中几乎不受影响。但是对瓶壁测量的粘度指数可能小于或大于对在注射模塑步骤中的进料粒料测量的粘度指数。对粒料测量的值的差异通常小于对瓶测量的粘度指数的 10%。

这些考虑也适用于对形成注射模塑步骤之后获得的预成形件的壁的聚酯所测量的粘度指数。

本发明的热塑性组合物可包含其它组分, 例如颜料、染料、增白剂、光和热稳定剂、抗氧化剂、乙醛捕获剂、增塑剂和润滑剂。此清单仅以指示性的方式给出, 并不是限制性的。

本发明的另一主题是制备如上所述的热塑性组合物的方法。

根据优选的实施方案, 该方法包括制备聚酯的常规步骤, 在制备方法开始时以水、醇或水/醇分散体或溶胶的形式将该颗粒化合物添加到反应介质中, 该分散体或溶胶包括剥落形式的磷酸锆, 也就是说磷酸锆颗粒在所述分散体中具有小于 50 μm 的厚度和 5-5000 的形状因数。在以下说明中将简化地使用术语“磷酸锆”并且指的是本发明的优选实施方案。但是, 所描述的方法也适用于本发明的其它矿物填料。

换句话说, 包含在溶液中的磷酸锆颗粒的尺寸相等于或者非常接近于最终热塑性组合物中存在的颗粒的尺寸。

制备本发明的热塑性组合物的方法包括在催化剂存在或不存在的条件下酯化或酯交换的第一步骤。然后在减压和存在催化剂的情况下

缩聚所得到的水解产物或酯化产物，催化剂例如是锑、钛或锆化合物。在此步骤中，醇或水被除去以容许缩聚反应进行。

根据本发明，当缩聚度或粘度指数达到期望的值时停止这种缩聚反应。

将获得的聚酯经过模具以获得棒材，然后通过切割将该棒材转变成粒料。

这些粒料可进行热处理，以增加聚合物的粘度（被称作 SSP 或固态后缩合处理）或降低乙醛含量（在低于 SSP 处理的温度的温度下干燥和汽化）。

根据本发明的另一实施方案，为了限制在以上所述热处理过程中的缩聚度的发展，以降低乙醛含量，聚酯可包括单官能单体，优选为单酸。单官能单体的摩尔含量为 0.5mol%-3mol%，相对于二元酸单体的总含量计。因此，适合于本发明的单酸为例如苯甲酸、萘二甲酸、具有与聚酯合成方法相容的沸点的脂族酸，也就是说该沸点有利地至少高于下述物质的沸点：乙二醇或它们的酯或醇如环己醇或也有利地具有高于乙二醇沸点的沸点的脂族醇。

可将各种添加剂，例如增白剂、着色剂或其它光和热稳定添加剂或抗氧化剂在聚合步骤中加入到本发明的聚酯中，或在注射模塑前加入到熔融的聚酯中。

根据已知的添加矿物填料的方法将填料加入到组合物中。因此，可在酯化步骤或聚合步骤之前将填料引入到反应介质中。也可将它引入到熔融聚合物中，尤其是引入到单螺杆或多螺杆挤出机中。在多螺杆挤出机的情况下，可有利地使用填料母料或浓缩物，或者使用单个固态颗粒形式的填料。

不过，根据本发明的第一优选实施方案，将包含该颗粒化合物（尤其是磷酸锆）的分散体加入到酯化反应或酯交换反应步骤中存在的单体中并与之混合。

根据本发明的第二优选实施方案，将包含该颗粒化合物（尤其是磷酸锆）的分散体加入到第二步骤或缩聚步骤的反应介质中，有利地

在这个步骤开始时加入。

确定加入的分散体的量以在聚合反应结束时获得包含给定重量浓度的颗粒化合物的组合物。

当所制备的组合物被直接用于制造中空体时，该重量浓度有利地为最终组合物重量的 0.5%-5%，优选为 0.5-3% 重量。

不背离本发明的范围，也可以制备包括更高浓度颗粒化合物的组合物，例如 5-30 重量%。这种组合物通常被认为是浓缩物或母料。它们被用于与不包含颗粒化合物的聚合物混合，以由此获得具有如上定义的颗粒化合物浓度的热塑性组合物，该浓度也即为 0.5%-10%；优选为 0.5%-5 重量%。

根据未公开的法国申请 0 216 310 和如上所述的方法，在第一实施方案中，可获得颗粒化合物或磷酸锆的分散体。

这种方法使得能够获得液体优选水中的剥落的磷酸锆。此产品是可被直接加入到用于制备聚酯的反应介质中的凝胶形式。

但是，通过加入第二液体如水或醇（乙二醇）来提高此凝胶的流动性可能是有利的。优选加入乙二醇以限制引入到酯化反应或聚合反应介质中的水的量。

当用于形成凝胶的液体与在聚合反应介质中或聚酯中使用的产品不相容时，此液体将有利地被移除并用另一种相容液体例如水或醇代替。

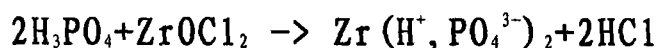
水和乙二醇是优选来形成磷酸盐分散体或凝胶的两种液体。也可根据以下的方法制备磷酸锆的分散体或凝胶。

第一种方法包括第一步骤，其中将磷酸和锆化合物一起放在酸性介质中。

对于初始锆化合物，可列举的有四卤化锆或卤氧化锆，尤其是氯化锆。

将磷酸和锆化合物放在一起导致沉淀反应。

沉淀反应的简化平衡例如如下所示：



该沉淀反应优选在含水介质中进行。磷酸的使用导致了沉淀介质的酸性。该沉淀反应可有利地在酸性 pH 下进行, 优选控制的酸性 pH, 例如 0.5-2。为此目的, 除使用磷酸以外还可使用另一种酸。例如可列举的有盐酸。

在该方法的这个第一步骤结束时, 通过任何合适的方法将沉淀物从反应介质中分离。可有利地接着进行洗涤步骤。

该方法的第二步骤在于使该沉淀物悬浮于磷酸溶液中。这种溶液有利地具有至多 8.8M 的酸浓度。

在第三步骤中, 将所得的分散体进行热处理。该热处理在至少 100℃ 的温度下进行, 优选至少 110℃。

可通过将液体悬浮液引入到封闭的腔室(高压釜型的封闭反应器)中进行热处理。在以上给出的温度条件下和在含水介质中, 作为说明可以指出, 封闭反应器中的压力可为大于 1 巴 (10^5Pa) 至 165 巴 ($1.65 \times 10^7\text{Pa}$) 的值, 优选 5 巴 ($5 \times 10^5\text{Pa}$) 至 165 巴 ($1.65 \times 10^7\text{Pa}$)。

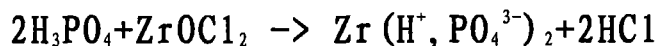
下面描述以具有适合于本发明的厚度尺寸的结晶颗粒的形式来制备适用于本发明的磷酸锆分散体的第二种方法。

这种方法包括第一步骤, 其中将磷酸和锆化合物一起放在酸性介质中。

对于初始锆化合物, 可列举的有四卤化锆或卤氧化锆, 尤其是氯化锆。

将磷酸和锆化合物放在一起导致沉淀反应。

该沉淀反应的简化平衡例如如下所示:



该沉淀反应优选在含水介质中进行。磷酸的使用导致了沉淀介质的酸性。该沉淀反应可有利地在酸性 pH 下进行, 优选控制的酸性 pH, 例如 0.5-2。为此目的, 除使用磷酸以外还可使用另一种酸。例如可列举的有盐酸。应当指出, 氢氟酸的使用在此处不是必要的。

在该方法的这个第一步骤结束时, 通过任何合适的方法将沉淀物从反应介质中分离。可有利地接着进行洗涤操作, 尤其是用磷酸水溶

液洗涤。

该方法的第二步骤在于使沉淀物悬浮在磷酸溶液中。这种溶液应当具有至多 6M 的酸浓度，尤其是至多 5.5M。这个浓度优选大于 2.5M，更加尤其可以是 3M-4M。在这后一浓度范围内，在实施该方法的过程中颗粒较少聚结，并且固/液分离更容易进行。

在第三步骤中，将所得的分散体进行热处理。该处理在至少等于进行处理的介质的沸点的温度下进行。该温度必须足够高以可获得具有上述结晶结构的本发明产品。通常，但这不是绝对必要的条件，热处理进行的温度随着酸浓度的降低而升高。优选地，对于低磷酸浓度，例如对于小于或等于 4M 的浓度，这个温度大于该沸点。

更加具体地，该热处理温度为至少 120℃。它可例如为 120℃-170℃，该上限值不是关键的，不过主要受经济或装置约束的限制。

当热处理进行的温度等于或接近于介质的沸点时，热处理操作可在回流下进行。对于更高的温度，可通过将液体悬浮液引入到封闭的腔室（高压釜型的封闭反应器）中进行该处理。在以上给出的温度条件下和在含水介质中，作为说明可指出，该封闭反应器中的压力可为大于 1 巴（ 10^5Pa ）至 20 巴（ $2 \times 10^6\text{Pa}$ ）的值，优选 2 巴（ $2 \times 10^5\text{Pa}$ ）至 6 巴（ $6 \times 10^5\text{Pa}$ ）。

通常在空气中进行热处理。

热处理的持续时间可在宽范围内变化，例如 1-8 小时，优选 4-5 小时。

在热处理结束时，获得本发明的磷酸锆，其以在水中的悬浮液或分散体的形式存在。

这种分散体可被原样使用，或者可对其进行处理以改变液体介质的浓度和/或性质。这种处理可包括固体的分离，例如离心分离，然后任选地在洗涤步骤之后在相同或不同类型的新鲜液体中再分散。

这些用于制备磷酸锆分散体的方法仅仅是作为说明而给出的。

这是因为，用于获得磷酸锆颗粒的凝胶或悬浮液形式的分散体的所有方法都是合适的，该颗粒具有本申请中所述的尺寸特点（形状因

数和厚度)。

而且,用于获得单个磷酸锆颗粒的所有方法都是合适的,该颗粒具有本申请中所述的尺寸特点(形状因数和厚度)。这些颗粒可被直接加入到反应介质中,而不需要首先将它们分散到液体例如水或醇中。

这样制备的组合物的配制剂可由各种常规分析技术来测定,例如灰含量测定、X射线衍射分析和透射电子显微镜分析。

这些组合物可以有許多不同的应用,例如制造成形制品如膜和薄片,例如用于包装,或者通过注射吹塑制造中空体。

在制造薄片或膜的情况下,一种重要的应用是通过挤出或模塑获得的可热成形膜或薄片的制造,而没有聚合物链的定向。这样获得的膜和薄片具有提高的机械性能和阻气性,并且是透明的。

构成本发明一个主题的这些组合物的特别且重要的用途之一是通过注射吹塑技术制造中空体例如预成型件和瓶。

在这种用途中,本发明的热塑性组合物是以其尺寸或大或小可变的粒料的形式生产的。

有利地干燥这些粒料以获得小于50ppm,优选小于20ppm的水分含量。如果聚酯的水分含量足够低的话,此干燥步骤不是必须的。

然后将该粒料引入到用于制造中空容器如瓶的注射吹塑方法中。这些方法在许多出版物中描述并在工业上大规模使用,其包括用于制造预成型件的注射模塑的第一步骤。在第二步骤中,将预成型件吹塑成期望的瓶的形状,具有任选的双向拉伸步骤,如果使用冷的预成型件的话则在任选地再加热预成型件之后来进行。

预成型件是通过下述操作获得的:例如,在单螺杆或双螺杆注射模塑机中熔融树脂,也使得聚酯塑化并在压力下供应到分配机中,该分配机装有在例如260°C-285°C的温度下加热的喷嘴和密封器。

将树脂注入到至少一个预成型件模具中,该模具配备有合适的冷却装置来控制预成型件的冷却速度并由此防止球状结晶,从而使得能够优选获得在壁上没有雾状物或者不透明壁的预成型件(如果这种结果是期望的话)。

冷却之后，使预成型件脱模并冷却至室温，或不经过冷却直接引入到如下所述的吹塑装置中。

在此预成型件制造方法中，在约 280℃，例如 270-285℃ 的温度下熔融聚酯，然后注入到模具中。为了限制乙醛的形成，尤其是为了降低乙醛形成的速度，将使用尽可能低的注入温度。

而且，有利地使模具冷却至 0℃-10℃ 的温度。这种冷却通过使用任何合适的冷却剂例如乙二醇水来实现。

有利地，注射模塑/冷却循环时间为约 10 秒-20 秒。

形成根据该方法获得的预成型件的壁的聚酯具有 0.45 dl/g-1.2 dl/g 的粘度指数，有利地为 0.60 dl/g-1 dl/g。

预成型件中的乙醛含量有利地小于 10ppm，优选小于 6ppm。然而，根据瓶中将要储存的产品的性质，此浓度可以更高。

由此获得的预成型件通常用于制造瓶的吹塑方法中。这些吹塑方法也被广泛地使用并且在许多出版物中被描述。

它们通常是将预成型件引入到结合有加热装置的吹塑装置中，进行或不进行过度拉伸。

在至少高于聚合物的 T_g （玻璃化转变温度）下加热预成型件，然后使用拉伸棒拉伸，并通过在第一周期的第一压力下注入加压气体来预吹塑。

通过在第二压力下第二次气体注入使得能够在冷却之后获得瓶在其注塑之前的最终形状。

有利地，预成型件的加热温度为 90℃-110℃。通过任何合适的方法进行这种加热，例如直接红外照射到预成型件的外表面上。

有利地，预成型件的预吹塑在 $4 \times 10^5 \text{Pa}$ - $10 \times 10^5 \text{Pa}$ （4 巴-10 巴）的第一压力下进行 0.15-0.6 秒的时间周期。

第二吹塑在 $3 \times 10^6 \text{Pa}$ - $4 \times 10^6 \text{Pa}$ （30 巴-40 巴）的第二压力下进行 0.3-2 秒的第二时间周期。

与利用未填充聚酯所获得的相比，通过使用本发明的热塑性组合物可获得具有更好机械性能的中空瓶或容器。

而且，气体不透性，尤其是二氧化碳和氧气的不透性显著提高。因此，可使用这种瓶一方面储存充气饮料，尤其是高度充气的饮料，另一方面储存对氧气存在敏感的产品。

此外，通过使用例如具有确定范围内的尺寸，尤其是前述范围内的厚度的颗粒尤其可生产透明预成型件和半透明瓶。这是因为可获得预成型件，然后获得瓶，其没有雾状物或模糊部分。

用本发明组合物获得的瓶用于包装和储存任何液体产品，如食品，例如通常被统称为“软饮料”的充气或者未充气饮料，以及充气或未充气的天然水、泉水或矿泉水。它们也可用于储存啤酒、牛奶等。

具体实施方式

鉴于以下给出的实施例，本发明的其它优点和细节将更清楚地显现，实施例仅是为了说明，没有限制作用。

根据以下方法测定本发明的组合物的特性：

- 粘度指数 (VI, 以 ml/g 计)：根据标准 ISO 1628/5 测定：25℃ 下在该组合物于 50/50 重量苯酚/邻二氯苯混合物中的 0.5% 溶液中测定。用于粘度指数计算的聚合物浓度是实际的聚合物浓度，将组合物中存在的颗粒量考虑在内。

- 根据 CIE Lab 体系的着色：用 Minolta CR310 比色计测量 L^* 、 a^* 、 b^* 。

- 结晶聚合物的热机械性能：

- 170℃ 下的模量，玻璃化转变温度 (T_g) (通过测量损耗角正切来测定)。在 RHEOMETRICS RSA2 机器上对长度 56mm、宽度 10mm 和厚度 4mm 的聚合物试件进行测量。首先干燥试件，在 130℃ 下结晶 16h。

- 无定形聚合物的热机械性能：

- 100℃ 下的模量，玻璃化转变温度 (T_g) (通过测量损耗角正切来测定) 和结晶开始温度。在矩形扭转中，在 1.5% 的变形和 1 赫兹的频率下，用来自 RHEOMETRICS 的 RDAII 动态分析

仪对长度 27mm、宽度 4mm 和厚度 2mm 的聚合物试件进行测量。

- 氧透过性：根据标准 ASTM D3985 在以下特定条件下测量氧透过系数。

测量条件：

- 用 100% 氧对 3 个 0.5 dm^2 的试件进行测量；
- 稳定化时间：24h；
- 测量装置：Oxtran 2/20。

- 二氧化碳透过性：根据文献 ISO DIS 15105-2 附录 B（色谱检测方法）测量二氧化碳透过系数。

测量条件：

- 温度：23℃；
- 湿度：0% RH；
- 对 2 个 0.5 dm^2 的试件进行测量；
- 稳定化时间：48h；
- 测量装置：Oxtran 2/20。

色谱条件：

- 炉：40℃；
- 柱：Porapak Q；
- 用火焰离子化检测，检测器前面有甲烷化炉。
- 用在已知二氧化碳浓度下的气体标准物校准色谱。

实施例 1:

磷酸锆填料的制备:

- 制备结晶磷酸锆：

首先，制备包括 2.1 mol/l 锆化合物的氟氧化锆水溶液，以 ZrO_2 的摩尔数表示。

在室温下向 1 升搅拌的反应器中加入以下溶液：

- 盐酸：50 ml；
- 磷酸：50 ml；和
- 水：150 ml。

在搅拌混合物之后，以 5.7ml/min 的流速连续加入 140 ml 的 2.1 mol/l 的氯化锆水溶液。

在已经加入氯化锆溶液之后，保持搅拌 1 小时。

除去母液之后，用 1200 ml 的 20 g/l 的 H_3PO_4 溶液，然后用 4 l 去离子水洗涤沉淀物，直到获得上层溶液中小于 2 mS 的电导率。获得基于磷酸锆的沉淀物饼，在 50℃ 下干燥该饼。

将干燥产物分散在 1 升的 8.8M 磷酸水溶液中，将由此获得的分散体转移到 2 升反应器中，然后在 114℃ 下加热。保持此温度 5 小时。

离心处理所获得的分散体，用水洗涤该饼直到获得具有小于 1 mS 电导率的上层溶液。洗涤之后，将饼分散于水中，其浓度对应于等于 18.1% 的固体含量，分散体的 pH 为 2.5。

获得基于磷酸锆的结晶化合物的分散体，其具有如下特性：

通过透射电子显微镜 (TEM) 的分析显示，颗粒尺寸为 100-200 nm，平均尺寸为 140nm。

在配备有固定狭缝和铜阳极 ($\lambda_m=1.5418\text{\AA}$) 的 Philipps PW1700 衍射计上分析产品。

操作条件为 $5^\circ - 70^\circ$ (2θ)，步长为 0.020° ，时间为每步 1 秒。

测量的薄片间距离为 $7.5\text{\AA}$ ((002) 平面)，沿着 (002) 平面的微晶尺寸为 50nm。

— 制备剥落的 ZrP 的分散体：

在搅拌下将由此获得的 240g 分散体稀释至 4800ml，加入 61ml 5N NaOH，以获得接近 1 的 Na/P 原子比。然后分散体的 pH 为 11。这样获得了磷酸锆和磷酸钠，其是具有剥落结构的磷酸钠的前体。

将分散体在搅拌下放置 1 小时。接着加入盐酸以使 pH 降低至 2。离心处理分散体，用水洗涤凝胶形式的饼或下层相，直到上层溶液具有小于 1 mS/cm 的电导率和 3-4 的 pH。这样回收的凝胶包括剥落的磷酸锆并具有 5.4 重量% 的固体含量。

用低湿测量和透射电子显微镜分析此凝胶表明，它由以无规形式分布的磷酸锆的薄片构成。X 射线分析显示出无定型结构。

填充 PET 的合成:

将以下物质加入到 7.5 升聚合反应器中, 使得能够通过缩聚获得约 3 kg 的聚合物, 并且该反应器装有搅拌器, 控制该搅拌器的电动转矩以跟踪反应介质的粘度, 该反应器装有蒸馏柱, 以除去在酯化过程中形成的水以及过量的乙二醇, 该反应器还装有利于缩聚步骤的直接真空回路:

- 2854.5 g 对苯二甲酸;
- 67.2 g 间苯二甲酸;
- 1309.0 g 乙二醇; 和
- 626 g 分散在水中的上述 ZrP 凝胶。

用氮气清洗之后, 在搅拌下和 6.6 巴的绝对压力下将反应介质加热到 275℃。

酯化时间为 60 分钟。然后在 20 分钟内使压力返回至大气压力。

在聚合步骤开始时, 向反应介质中加入以 Sb 计的 275ppm 的锑化合物。

将压力保持在大气压力下 20 分钟, 然后在 90 分钟内将反应介质从 1 巴到小于 1mm 汞柱逐渐置于真空下。

当压力降至小于 1mm 汞柱时, 使反应物质处于 285℃。

缩聚时间定义为从压力小于 1mm 汞柱的时刻开始到获得目标粘度水平所需要的时间。

一旦达到该粘度水平, 则停止搅拌, 将反应器置于 3 巴的压力下。将获得的聚合物通过模具, 以产生棒材, 该棒材被切碎成粒料。

实施例 2:

重复实施例 1, 但是 ZrP 的质量为 3 倍, 以在聚酯组合物中获得等于 3% ZrP 的重量浓度。

实施例 3:

根据实施例 1 制备组合物，所不同的是如下制备矿物填料的含水溶胶：

ZrP 填料的制备：

制备包括 2.1mol/l ZrO_2 的氯化锆水溶液。

在室温下向 500 ml 搅拌的反应器中加入以下溶液：

- 盐酸：50 ml；
- 磷酸：50 ml；和
- 水：150 ml。

搅拌混合物之后，以 5.7ml/min 的流速连续加入 140 ml 的 2.1 mol/l 的氯化锆水溶液。

在已经加入氯化锆溶液之后，保持搅拌 1 小时。

在通过离心处理除去母液之后，用 1.2 l 的 20 g/l 的 H_3PO_4 溶液，然后用 4 l 水洗涤沉淀物，直到获得上层水的小于 2 mS/cm 的电导率。然后获得基于磷酸锆的饼，在 50℃ 下干燥该饼。回收了 90g 的该产物。

将 60g 回收的固体分散在 230.6g 85% 的磷酸和 524.9g 水（为 3mol/l 的酸浓度）中，将由此获得的分散体转移到 1 升高压釜中，然后加热至 150℃ 的温度。保持此温度 5 小时。

离心处理所得分散体。用水洗涤下层相或重相，直到获得小于 1 mS/cm 的上层相电导率。将由最后的离心分离获得的饼或重相分散于水中，以获得等于约 10% 的分散体的固体含量。分散体的 pH 为 2.6。

获得基于磷酸锆的结晶化合物的分散体，其具有如下特性：

用库尔特粒度仪测量的颗粒尺寸为 1.25 微米 (D_{50})。TEM 分析显示出颗粒具有 150-400nm 的尺寸。

在配备有固定狭缝和铜阳极 ($\lambda_{\text{Cu}}=1.5418\text{\AA}$) 的 PW1700 衍射计上分析产品。

操作条件为 5° -70° (2θ)，步长为 0.020°，时间为每步 1 秒。

测量的薄片间距离为 7.5 $\text{\AA}$ ((002) 平面)，沿着 (002) 平面的微晶尺寸为 18nm。

固体含量为 10.4%。

按照实施例 1 中所述的方案进行填充的材料的制备。PET 的最终特性如表 1 所示。

实施例 4: 对比试验 1

结晶磷酸锆的制备:

制备包括 2.1 mol/l 锆化合物的氯氧化锆水溶液, 以 ZrO_2 的摩尔数表示。

在室温下向 1 升搅拌的反应器中加入以下溶液:

- 盐酸: 50 ml;
- 磷酸: 50 ml; 和
- 水: 150 ml。

搅拌混合物之后, 以 5.7ml/min 的流速连续加入 140 ml 的 2.1 mol/l 的氯氧化锆水溶液。

在已经加入氯氧化锆溶液之后, 保持搅拌 1 小时。

除去母液之后, 用 1200 ml 的 20 g/l 的 H_3PO_4 溶液, 然后用 4 l 去离子水洗涤沉淀物, 直到获得上层溶液中小于 2 mS 的电导率。获得基于磷酸锆的沉淀物饼, 在 50°C 下干燥该饼。

将干燥产物分散在 1 升的 8.8M 磷酸水溶液中, 将由此获得的分散体转移到 2 升反应器中, 然后在 114°C 下加热。保持此温度 5 小时。

离心处理所得分散体, 用水洗涤饼直到获得具有小于 1 mS 的电导率的上层溶液。洗涤之后, 将饼分散于水中, 其浓度对应于等于 18.1 % 的固体含量, 分散体的 pH 为 2.5。

获得基于磷酸锆的结晶化合物的分散体, 其具有如下特性:

TEM 分析显示颗粒尺寸为 100-200 nm, 平均尺寸为 140nm。

在配备有固定狭缝和铜阳极 ($\lambda_m=1.5418\text{\AA}$) 的 Philipps PW1700 衍射计上分析产品。

操作条件为 $5^\circ - 70^\circ$ (2θ), 步长为 0.020° , 时间为每步 1 秒。

测量的薄片间距离为 $7.5\text{ \AA}$ ((002) 平面), 沿着 (002) 平面的微晶尺寸为 50nm。

根据实施例 1 制备组合物，所不同的是矿物填料的含水溶胶是以上制备的分散体。

按照实施例 1 中所述的方案制备聚合物组合物。

获得的 PET 材料的最终特性如表 1 所示。

实施例 5: 对比试验 2

使用实施例 1 的制造聚酯的方法，不向反应器中加入填料。

获得的聚合物的特性在下表 1 中对照：

表 1

实施例		1	2	3	4 (对比)	5 (对比)
灰含量 (wt%)		1.0	3.2	0.9	1.0	0
粘度指数 (ml/g)		70	74	77	76.7	73
着色	L'	68.2	68.1	70	69.8	76
	a'	2.3	4	1.9	1.9	-1.6
	b'	11	12	9	9	10
颗粒厚度 (nm)		30	30	25	50	-

由在所得显微图上的厚度测量和 TEM 部分确定颗粒的厚度。

透过率和透明性能的测定。

在转化之前，通过在真空和 130℃ 下储存 16h 使聚合物粒料结晶。

为了证实用实施例 1、3 和 4 的材料获得的预成型件的可加工性和外观，在具有 42mm 螺杆和双腔模具的 LX 160T 机器上注塑聚合物。表示预成型件的透明度的照片如图 1 所示。

在这个图像中，预成型件 1 是用实施例 1 的聚合物获得的，预成型件 2 是用实施例 3 的组合物获得的。

对于实施例 4 的组合物，各种厚度的薄片的注塑表明不可能获得厚度大于或等于 2mm 的透明薄片。

测量氧和二氧化碳的透过率，结果如下表 2 所示：

这些测量是用通过自由吹塑预成型件获得的瓶来进行的，该预成

型件分别根据上述方法用实施例 2 和 5 的组合物制造。

表 2

化合物	实施例 5	实施例 2
CO ₂ 透过率 - 0 % RH (cm ³ /m ² . 24h. 巴. 100 μ m)	88	52
O ₂ 透过率 - 0 % RH (cm ³ /m ² . 24h. 巴. 100 μ m)	23	19

根据前述方法测定结晶聚酯和无定形聚酯的机械性能。结果在下表 3 中对照：

表 3

	无定形 PET				结晶 PET	
	100℃下的模量 (MPa)	100℃下模量的增加	T _g (℃)	结晶开始温度 (℃)	170℃下的模量 (MPa)	T _g (℃)
实施例 5 (对照)	1.36	-	75	103	160	101
实施例 1	1.68	24%	79.5	110	-	-
实施例 2	-	-	-	-	180	106
实施例 3	1.52	12%	79	112	-	-

图1

