

[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 200910161671.5

[51] Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

B65D 1/00 (2006.01)

B65D 1/02 (2006.01)

B65D 30/02 (2006.01)

B65D 85/72 (2006.01)

[43] 公开日 2010年2月3日

[11] 公开号 CN 101638507A

[51] Int. Cl. (续)

B65D 85/80 (2006.01)

B65D 81/30 (2006.01)

[22] 申请日 2009.7.28

[21] 申请号 200910161671.5

[30] 优先权

[32] 2008.7.28 [33] EP [31] 08013526.2

[71] 申请人 卡塔罗尼安-阿拉贡斯矿业公司

地址 西班牙萨拉戈萨

[72] 发明人 福尔顿·莱扎·罗亚

马·路易莎·贝韦加尔·拉普雷斯塔

阿尔贝托·桑切斯·德·安德烈斯

米格尔·安格尔·卡巴莱罗·洛佩斯

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 顾晋伟 王春伟

权利要求书1页 说明书13页 附图8页

[54] 发明名称

用于食品容器的树脂组合物

[57] 摘要

本发明提供了一种树脂组合物，所述树脂组合物包含聚对苯二甲酸乙二醇酯、钛氧化物和铁氧化物。所述钛氧化物与所述铁氧化物的重量比在150-250范围内。

1. 一种树脂组合物，所述树脂组合物包含聚对苯二甲酸乙二醇酯、钛氧化物和铁氧化物，

其特征在于：

所述钛氧化物与所述铁氧化物的重量比在 150-250 范围内。

2. 根据权利要求 1 的树脂组合物，其中所述钛氧化物的含量占所述组合物的总重量的 2-11 重量%。

3. 根据权利要求 1 或 2 的树脂组合物，其中所述铁氧化物的含量占所述组合物的总重量的 0.01-0.07 重量%。

4. 根据权利要求 1-3 中的任一项的树脂组合物，其中所述铁氧化物为 Fe_3O_4 。

5. 根据权利要求 1-4 中的任一项的树脂组合物，其中所述树脂组合物呈粒状。

6. 根据权利要求 1-5 中的任一项的树脂组合物，所述树脂组合物可通过聚合获得。

用于食品容器的树脂组合物

技术领域

本发明涉及树脂组合物，特别地涉及用于食品容器的树脂组合物。

背景技术

对食品容器的要求不断增加。例如，消费者健康方面的意识在显著增长。因此，在选择食品容器所用的材料时，需着重考虑这样的健康方面，还要考虑不同的国家要求。此外，常常要求气密性以避免例如包装的食品快速氧化或碳酸饮料脱气。

此外，就例如乳制品而言，必须保护食品免于可见和紫外(UV)区各自的有害光辐照。尤其关键的是波长低于 550nm 的可见光，这样的可见光促使维生素如核黄素或氨基酸如蛋氨酸光氧化且不利地影响乳制品的风味。当使用树脂材料包装食品时，为了获得较好的光屏蔽效果，常见措施是向树脂材料中加入光反射和/或吸收剂如无机颜料。就这点而言，一种可用的无机颜料是钛氧化物，如从 WO 03/064267 A2、WO 01/55261 A2、JP 04173134 A、US 4,051,265 A、WO 03/076277 和 EP 1 737 755 B1 中可见。在这些文献中描述了单层聚酯容器的制备，其中钛氧化物用作不透明矿物填料，通过反射作用减小所制得的制品的光透射系数。

除钛氧化物外，通常也加入其他颜料。例如，JP 04114057 A 描述了一种可用于吹塑瓶的聚酯组合物，所述聚酯组合物包含光反射颜料如钛白、光吸收剂如碳黑和调色剂如铁氧化物(Fe_2O_2)。该颜料组合意在实现可接受的光屏蔽性质。

就用于食品容器的树脂组合物的这些光屏蔽性质而言，仍然存在改进的空间，尤其是考虑到在整个可见光区和 UV 区内良好的屏蔽性质。

此外，还要考虑容器的颜色，这是因为用于改变光屏蔽性质的常用成分中的几种倾向于使容器材料变暗，并且有时还在聚合物基体中形成黑点。这样的变暗在美学上是不利的。因此，希望改善所用材料的白度。

此外，还需要改进所用光反射/吸收颜料与树脂基体之间的匹配。这是因为颜料不仅影响树脂基体的透射特性而且影响其机械和化学性质，有时还使树脂基体降解。

对食品容器来说，除了足够的光屏蔽方面之外，最终产品的性质以及制造方面也是重要的。也就是说，应提供刚性与柔性之间的适当平衡、所用原料良好的处理性能、允许快速且成本相对低的大规模生产的适宜加工性等。

因此，本发明的一个目的是提供一种树脂组合物，其可用在食品容器的制备中并且对所有相关波长区来说导致更好的光吸收和反射特性。此外，该树脂组合物的刚性与柔性之间的平衡、处理性能和加工性将同时得到改进。另外，本发明的另一目的是改进树脂组合物的颜色。

发明内容

为实现上述目的，本发明提供了一种树脂组合物，所述树脂组合物包含聚对苯二甲酸乙二醇酯、钛氧化物和铁氧化物，其中钛氧化物与铁氧化物的重量比在 150-250 范围内。

在一个优选的实施方案中，钛氧化物的含量占组合物总重量的 2-11 重量%。铁氧化物的优选含量占组合物总重量的 0.01-0.07 重量%。

还优选所述铁氧化物为 Fe_3O_4 。

根据另一优选的实施方案，所述树脂组合物呈粒状。

有利地，本发明的树脂组合物通过聚合工艺获得。

本发明还提供了食品容器(优选瓶)的预制坯，其包含本发明的组合物。

使用根据本发明的树脂可获得瓶，优选单层瓶，或其他容器。

包含本发明的树脂组合物的容器用于包装光敏物品的用途对于食品、特别是牛奶或乳制品来说尤其有利。

因此，可获得在 0.22mm 到 0.35mm 的壁厚及 550nm 的波长下按积分球模式测得的辐射光透射系数 $\leq 0.5\%$ 的包含上述树脂组合物的瓶。

制备包含聚对苯二甲酸乙二醇酯、钛氧化物和铁氧化物的树脂组合物的方法包括如下步骤:

- i) 酯化对苯二甲酸和乙二醇;
- ii) 加入钛氧化物和铁氧化物;
- iii) 聚合所得反应混合物;
- iv) 对经聚合的反应混合物造粒; 和
- v) 在进一步的固相缩聚(SSP)工艺中提高所得树脂的分子量。

附图说明

图 1 比较了四种不同的树脂组合物的透射比, 所述四种不同的树脂组合物具有恒定的钛氧化物浓度和渐增的铁氧化物浓度。

图 2 示出了不同的颜料浓度及恒定的 $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 重量比(=225)下在 400-700nm 波长范围内的透射率值。

图 3 比较了两组不同样品类型在 550nm 下的透射率, 其中一组仅含不同浓度的钛氧化物, 一组含不同绝对颜料含量的钛氧化物与铁氧化物的组合($\text{TiO}_2/\text{铁氧化物}$ 重量比=225)。

图 4 比较了两种样品在 400-700nm 波长范围内的透射率, 一种仅含钛氧化物(7 重量%), 一种含钛氧化物(4 重量%)与铁氧化物的组合。

图 5 比较了两种样品在 400-700nm 波长范围内的透射率, 一种是仅含钛氧化物(使用图 3 方程)的理论样品, 一种含钛氧化物与铁氧化物的组合。

图 6 示出了制备本发明的树脂组合物的工艺流程。

图 7 描述了钛氧化物/乙二醇浆料的制备。

图 8 描述了铁氧化物/乙二醇浆料的制备。

具体实施方式

如上面所提到的, 本发明涉及一种树脂组合物, 所述树脂组合物包含

聚对苯二甲酸乙二醇酯、钛氧化物和铁氧化物，所述钛氧化物与铁氧化物的重量比为 150-250。

除了根据本发明组合物的不同特征和特征组合的特定优点(这将在后文详细讨论)之外，还应提及，观察到上面所述的组合物的颜料和可能的添加剂的分散性得到改进且悬浮体中无团聚或结块。

所述树脂组合物基体主要包含聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。这是因为 PET 可容易地通过模塑技术如注塑、预制坯吹塑、注塑-吹塑、压塑、挤出吹塑等形成为所需的形状，从而具有优异的加工性。所得容器也获得刚性与柔性之间的适当平衡。

同时，PET 允许以所希望的量和比率引入钛氧化物颜料和铁氧化物颜料，其中这些颜料在聚合物基体中的分散得到改进，从而获得均匀的透光性质。

因此，本发明使用包含 PET 的树脂组合物。为了改变由所述组合物制得的制品的化学和机械性质，可加入其他聚合物作为共聚合物(co-polymer)。此外，所用的 PET 可经化学改性。

但由于 PET 与所用颜料匹配得非常好，故优选 PET 为树脂组合物的主要成分。也就是说，组合物中 PET 的含量优选为 88 重量%或更多，更优选 90 重量%或更多。根据所加颜料的量，PET 含量的上限可为例如 95 重量%或甚至更多。但 PET 含量的更高和更低上限当然也是可以的，只要实现本发明的颜料比率即可。

在本发明中，钛氧化物(优选锐钛矿或金红石晶形的 TiO_2)用作颜料之一，即用作光反射剂。使用钛氧化物是因为用该颜料可容易地控制由树脂组合物制得的容器的白度。此外，钛氧化物在短波长(低于 380nm)下具有高阻隔性、具有好的反射性质且在食品应用中无害。而且，钛氧化物可高度分散于含 PET 的树脂基体中而不干扰聚合工艺。

此外，钛氧化物与第二颜料铁氧化物协同作用。这是因为在光辐照到钛氧化物颗粒上时，当组合使用方便分散在聚合物基体中的光吸收颗粒时，光的分散(dispersion)可用来获得协同效应。

铁氧化物用作第二颜料,从若干可能的吸收剂(常常使用活性碳或碳黑)中选择其是出于如下原因:其可以得到在三维色空间(Cie-L*a*b*标尺)中比使最终外观变暗的C好的适当的色度坐标(chromatic coordinates)。此外,其在550nm的临界波长下保持高的特定(specific)光吸收能力。C-衍生物用作吸收剂的试验已表现出适宜的吸收能力,但也表现出因团聚而产生的黑点。当C的最终浓度略微改变时,将面临颜色L*(指示白色的色度坐标)和b*(指示黄色的色度坐标)劣化的重大风险。

通过铁氧化物和钛氧化物的组合使用,尤其是基于C的吸收剂的这些缺点得到克服。通常,可使用无水Fe^{III}-氧化物(Fe₂O₃)和混合的Fe^{II}Fe^{III}-氧化物(Fe₃O₄)。

但已发现作为矿物的Fe₃O₄(也称为磁铁矿)表现出低得多的团聚趋势,因此其导致吸收颜料更好地分散在基体中。如上面所提到的,当钛氧化物用作反射颜料时,吸收颜料的高分散度导致协同效应。并且,Fe₃O₄比其他铁氧化物颜料吸收更多可见光谱中的光。此外,Fe₃O₄与例如碳黑相比可更好地分散在树脂基体中并且在聚合过程中也不会形成团聚体,而碳黑表现出显著的团聚趋势。此外,在使用本发明组合物用于食品容器的情况下,Fe₃O₄所赋予的轻微淡黄色调相比于碳黑产生的浅蓝色调优选。下表1比较了含两种不同颜料组合(钛氧化物/碳黑与钛氧化物/铁氧化物)的样品。在壁厚0.25mm的瓶中测量了550nm下的透射率。

表1

	TiO ₂ (重量%)	碳黑 (ppm)	Fe ₃ O ₄ (ppm)	T _{550nm} (%)	颜色 L* / a* / b*
A1	9		400	0.08	88.8 / -0.5 / 1.5
C1	9	120		0.08	88.7 / -1.1 / - 0.2

从表1可见,对于相当的光阻隔和颜色的L*值,Fe₃O₄仅具有轻微的淡黄色调,而碳黑如较低的b*值所显示的导致浅蓝色外观(对应于正b*坐标的淡黄色调是优选的)。

鉴于前面的内容, 根据本发明最优选的吸收颜料为 Fe_3O_4 。

优选使用 Fe_3O_4 的另一原因在于其对 IR-区中光的高吸收, 这点优于其他铁氧化物。吹塑标准机器采用 IR 辐射以在吹塑前加热预制坯。本说明书中提及的预制坯可有利地在以 IR 光辐照它们的炉中被加热和吹塑。当树脂组合物中的铁氧化物颜料为 Fe_3O_4 时, 炉中的加热时间可缩短, 因此提高了制造工艺的生产量并且降低了能量消耗。还发现, 当使用 Fe_3O_4 时例如 IR-加热的预制坯中的热分布更均匀, 这最终还导致更均匀的吹塑工艺和更好的产品特性。

为了使由本发明的组合物制得的包装材料可靠地获得改进的光阻隔性质以及改进的白度, 根据本发明的组合物中使用的至少两种颜料的重量比, 即钛氧化物/铁氧化物的重量比在 150-250 范围内。

在所限定的范围内, 尤其是基于如下原因将获得本发明的有利效果。首先, 钛氧化物是白色的反射颜料。组合物及由其制得的制品(尤其是前面提到的预制坯和瓶)的光阻隔性和白度均分别随钛氧化物含量的增加而提高。对于由本发明的树脂组合物制得的这类容器, 出于美学原因, 高白度是期望的。另一方面, 钛氧化物比较昂贵并且其高含量可能导致再例如注塑和吹塑工艺中较差的加工性。

其次, 铁氧化物是黑色的吸收颜料, 因此该颜料含量的增加将带来更强的光阻隔性, 但也增加组合物或由其制得的容器(预制坯、瓶等)的暗度。出于上面提到的原因, 不太希望变暗。

原则上, 铁氧化物的加入可降低钛氧化物的重量百分数, 但保持相同的光阻隔性能。然而, 铁氧化物的大量加入可能使组合物的白度降到可接受的水平以下。实际上, 组合物和由该组合物制得的制品优选 L^* 值 ≥ 88 、 b^* 值 > 0 。

现在出人意料地发现, 对于包含 PET 的树脂组合物, 组合物的光阻隔性能和白度以及其加工性和其成本的同时优化可通过使钛氧化物/铁氧化物的重量比在 150-250 范围内来获得。

下表 2 示出了四个实际制得的容器在 550nm 波长下的透射率及在三维色空间中的坐标的结果(瓶壁厚=0.25mm):

表2

	TiO ₂ (重量%)	Fe ₃ O ₄ (ppm)	T _{550nm} (%)	颜色 L* / a* / b*
C2	9	0	2.6	94.5 / -1.3 / 3.7
C3	9	200	1.13	92.0 / -1.0 / 2.8
A1	9	400	0.08	88.8 / -0.5 / 1.5
C4	9	700	0.06	86.5 / -0.4 / 0.4

表2示出了铁氧化物含量不同的瓶的光阻隔性质和颜色。很明显，阻隔性质随铁氧化物含量的增加而提高，而在低铁氧化物含量下，透射性能不能令人满意。颜色也受影响，即，L*值(白度)随铁氧化物含量的增加而降低。铁氧化物含量从400ppm增加到700ppm不再引起光阻隔性质的显著提高，但致使L*值不利地降到可接受的水平(88)之下。实际上，具有根据本发明的颜料重量比的样品(样品A1)表现出光阻隔性质与颜色的最好平衡。

550nm波长下的结果可推广到从约400nm到700nm的整个波长谱，这从图1中所示的测定结果明显可见。

上面提到的重量比优选在155-245范围内，更优选在160-240范围内，还更优选在165-235范围内，其中所获得的效果相应增加。在进一步优选的170-230的重量比下获得甚至更好的结果。最优选的重量比在222-228范围内。

下表3比较了分别具有不同的钛氧化物和铁氧化物颜料浓度但保持225的相同钛氧化物/铁氧化物重量比的另外两个瓶(壁厚=0.25mm)的光阻隔性和颜色性质：

表3

	TiO ₂ (重量%)	Fe ₃ O ₄ (ppm)	T _{550nm} (%)	颜色 L* / a* / b*
A1	9	400	0.08	88.8 / -0.5 / 1.5
C5	4	178	2.33	88.8 / -0.5 / 1.8

两种颜料的浓度降低使光阻隔性稍有降低，但颜色没有变化。这表明使两种颜料的比率恒定地保持在本发明所定义的范围内允许以最少的钛氧化物量制造具有最高可能的阻隔性的可接受的瓶。该实例明显支持通过本发明的颜料比实现的性质的有利平衡。

上面的结果由图2和3中所示的数据证实。图2中示出了以225/1的恒定重量比向钛氧化物中加入铁氧化物在400-700nm波长范围内的效果。此外，图3示出了两组样品在550nm下的透射率与TiO₂浓度的关系，其中一组样品(瓶)仅含二氧化钛作为颜料(菱形)，另一组样品含TiO₂和Fe₃O₄(圆圈)。实验获得的点通过根据图3中所示的方程(其应被理解为组分的比率；更适当地，图应为方程的曲线表示)计算的指数“趋势线”调节。在该方程中，“y”代表550nm下的透射率，x代表TiO₂的浓度，R²为表示该线如何较好地调节到实验点的相关系数。在550nm的选定波长下，铁氧化物和钛氧化物的组合使用(重量比也为225/1)导致已经在很低的钛氧化物浓度下透射率的急剧降低。

如上面所解释的，本发明的树脂组合物的不同性质的优化可以基本不管钛氧化物和铁氧化物的绝对含量来实现。但出于经济原因以及为了提供改进的加工性，低含量通常是优选的。由于通过在本发明比率内的钛氧化物与铁氧化物的组合获得的更好的光阻隔性质和平衡的颜色的协同效应，可使用很小量的这两种颜料而仍获得优异的光屏蔽性质，使得可进一步降低成本。这从例如图4中所示的曲线图可见。仅加入180ppm的铁氧化物而使两种颜料的重量比为约222时，可节省约43%的钛氧化物，同时就400-700nm的波长区内的透射率而言仍获得相同的结果。

除了显著改善的光屏蔽性质之外，当钛氧化物和铁氧化物以上述比率存在时，还发现所用颜料与树脂基体之间的匹配得到改善。

虽然这两种基本颜料的绝对含量不是关键性的,但已经在这些颜料浓度相对低时获得优异的结果。为了获得足够的光反射,钛氧化物的含量优选 ≥ 2 重量%。但非常大量的该颜料的引入可能使树脂组合物的机械性质变差并可以导致与树脂基体的相容性差。因此,作为上限,钛氧化物的含量优选 ≤ 11 重量%。

类似地,由于与钛氧化物颜料的相互作用,在 ≥ 0.01 重量%的非常低的铁氧化物含量下已经获得合适的吸收性质。铁氧化物的量高可能导致白度下降,因此铁氧化物含量优选不高于0.07重量%,即优选 ≤ 0.07 重量%。

作为两个具体的实施方案,将提及9重量%的钛氧化物与0.040-0.045重量%的铁氧化物(具体而言,9重量%的钛氧化物与0.040重量%的铁氧化物)的组合以及3.9重量%的钛氧化物与0.0185重量%的铁氧化物的组合,PET作为各组合物的其余部分。在这两种情况下,均优选 TiO_2 与 Fe_3O_4 组合使用。对于9重量%钛氧化物和0.040重量%(400ppm)铁氧化物的情况,图5表明以225的重量比组合使用钛氧化物和非常少量的铁氧化物产生与含三倍以上钛氧化物量的样品获得的相同的透射特性(由于手边没有含28重量% TiO_2 的实际样品,故根据图3方程为计算后一样品的理论曲线)。

此外,由于引入 Fe_3O_4 的有利效果,故根据本发明的组合物基本不含活性碳、碳黑或其他形式的游离碳。

如上面所提到的,为了保护包装食品免于光致变质,常需要良好的光屏蔽性质。因此,优选由本发明的树脂组合物通过例如吹塑技术制得的容器的壁在0.29mm壁厚和550nm波长下对辐照光的透射系数 $\leq 0.5\%$ (如在积分球模式下测得)。更优选地,所述透射系数 $\leq 0.4\%$,还更优选 $\leq 0.3\%$,甚至更优选 $\leq 0.2\%$ 。

由根据本发明的树脂组合物制得的容器的优选实例为瓶、罐、桶、袋和盒及其预制坯。优选瓶,尤其是单层瓶,和其预制坯。

所述容器可有利地用于包装光敏物品,尤其是食品,包括饮料。因此,包含本发明的树脂组合物的容器用于包装光敏物品、尤其是食品和饮料如乳制品的用途是有利的。

进行了一些实验，证实了该良好性能。表 4 中示出了两种不同的容器 (1.5 升) 获得的结果: A) 单层瓶, 45 克, 0.29mm 壁厚, 含 9% 的 TiO_2 , B) 单层瓶, 45 克, 0.29mm 壁厚, 基于本发明含 9% 的 TiO_2 和 400ppm Fe_3O_4 。在这些实验中, 向那些组合物的瓶中装填脱脂 UHT 乳, 然后在强制(forced)环境条件、25°C 气候室(climatic chamber)和 800 Lux 冷白荧光灯(OSRAM L18W10)下贮存。在不同的贮存时间进行感官和化学分析。感官试验由乳品专家评定团进行, 其以 0 (质量差)到 10 (质量最好)评价乳品的质量。此外, 进行一些维生素 B2 (核黄素)的分析:

表4

	组成	T 550nm	感官试验 (5周)	核黄素 (最初)	核黄素 (2周)	核黄素 (5周)
瓶 A	9 % TiO_2	2,4 %	5	1500 ppm	1131 ppm	662 ppm
瓶 B	9 % TiO_2 +400 ppm Fe	0,18 %	8	1500 ppm	1446 ppm	1286 ppm

感官和分析结果均表明瓶 B 的性能好得多。该瓶所赋予的光阻隔性 (550nm 下的透射率=0.18%) 有效地保护了 UHT 乳的感官和营养特性。

包括如下步骤的工艺将得到可容易地进一步加工成高质量的食品容器预制坯且最终加工成这类容器(尤其是瓶)本身的树脂组合物:

- 酯化对苯二甲酸和乙二醇;
- 加入钛氧化物和铁氧化物;
- 聚合所得反应混合物;
- 对经聚合的反应混合物造粒; 和
- 在进一步的 SSP 工艺中提高所得树脂的分子量。

接下来参照图 6 描述根据本发明的树脂组合物的制备工艺的具体实例。

第一步, 将对苯二甲酸(PTA)和乙二醇(EG)进料到连续式酯化反应器

中。在该步中，反应温度通常设置在 250-260℃ 范围内。反应可在大气压下进行。通过蒸馏塔从反应体系中除去生成的水。

第二步，将第一步中制备的酯混合物进料到间歇式预聚反应器中。向该间歇式反应器中加入钛氧化物/乙二醇浆料、铁氧化物/乙二醇浆料和催化剂。这两种浆料的制备在下面描述。该第二步的反应温度通常略高于第一步，例如 260-270℃，同时可保持大气压。

在此阶段向尚未聚合的混合物(此阶段的所谓聚合度通常为 4)中加入颜料，尤其是钛氧化物是有利的，这是因为与缩聚工艺结束时达到的粘度相比该混合物的粘度仍非常低。这使颜料(主要是较大量的钛氧化物)较容易地分散在混合物中并避免团聚体的形成。由此达到颜料分散的优化。

在一个可替代的实施方案中，钛氧化物/乙二醇浆料和/或铁氧化物/乙二醇浆料任选与催化剂一起已经在第一步中加到连续式酯化反应器中，因为在此阶段混合物的粘度同样低并且也提供改进的颜料分散。但在第一步中存在对苯二甲酸，故介质是酸性的。其酸性促进尤其是钛氧化物颗粒的团聚，故优选在如上所述的第二步中加入浆料。

第三步，将第二步中获得的反应混合物进料到在其中进行聚合的另一间歇式反应器中。在这里，适宜略微进一步升高反应温度至例如 285-290℃ 的值。优选反应在该步中于减压下继续，其中可采用低至 1 托(133Pa)的真空。

第四步，在造粒系统中所制备的聚物质造粒。通过造粒，获得树脂组合物的非晶片，其固有粘度(IV)为约 0.60dl/g。

第五步，通过连续固相缩聚(SSP)工艺进一步提高聚合树脂的分子量。该工艺步骤通常得到固有粘度为约 0.80dl/g 的最终产品。典型的工艺参数为温度 215-220℃ 和大气压。

聚合工艺产生性质优异的树脂组合物，这表明相比其他引入的替代方案如使用混合物或母料技术的附加优势。换句话说，可以均匀地且以高分散度引入大量颜料(例如上面提到的 9% 的钛氧化物对于母料加入而言是不常见的高浓度)，还确保了分子链的完整性。

所述工艺相对于母料技术的其他优势是较低的成本和改进的产品质量。更具体而言,为了制备母料,在双螺杆挤出机中熔化 PET 聚合物并向其中加入颜料。然后,所得熔体被挤出并切割形成母料。当通过注塑成型制备预制坯时,母料在注塑成型机中再熔融。相反,当用聚合工艺树脂制备预制坯时,只需一次熔化,即在注塑成型机中。因此,母料技术所需的其他装置如辅助干燥器和计量设备均不是必需的。

就质量而言,通过聚合工艺所制得的容器(如瓶)中的颜料分布及钛氧化物的分散均优于由母料技术获得的容器中的情况。由于在聚合过程中的控制,故预制坯和最终容器二者中颜料的浓度均非常精确。相反,当注塑成型工艺使用母料时,母料中存在非常高浓度的颜料(通常 50-70%),这样的母料与标准 PET 在注塑螺杆中共混以获得必需的浓度。所得共混物不是十分均匀,并且有时可注意到一次工作循环中制备的预制坯(例如 48、72、96,高达 144 件)的颜料浓度差异。此外,聚合物共混物中母料的不均匀分布使最终产品、尤其是最终的瓶表现出强的脱层趋势。

根据聚合工艺的预制坯中的颜料浓度在连续工艺中是精确的,而母料工艺的计量装置中小的波动即导致预制坯的颜料浓度随时间的显著差异。然后,在后续的吹塑步骤中由于预制坯进料的品质不同,故难以控制该吹塑步骤。此外,如果必须保证最终容器中一定的颜料含量,则必须过量送入母料以确保不产生所含颜料比需要的少的预制坯。

此外,最终容器的机械性质受聚合物固有粘度的影响。根据本发明的聚合工艺,粘度最终设定为约 0.80dl/g 的值。在母料注塑成型中,粘度通常为 0.80dl/g 的标准树脂将与粘度通常低于 0.60dl/g 的母料共混。预制坯和最终容器中的固有粘度因此降低、机械性质变差(图 9)。

由于上述优势,根据本发明的预制坯通过聚合工艺(如上文所述的聚合)获得的树脂注塑成型获得。

此外,如从所述生产工艺的流程可见,该工艺的一个特征是所需的所有阻隔剂(颜料)在聚合工艺的初始阶段已引入。

Ti 和 Fe 的引入通过在工艺的酯化阶段加入这些成分各自在乙二醇中的悬浮体(浆料)来实现。浆料的制备分别在图 7 和 8 中描述。在这两种情

况下，将金属氧化物和乙二醇混合。然后进行第一分散处理，由此获得粒径约 $5\mu\text{m}$ (钛氧化物)或约 $10\mu\text{m}$ (铁氧化物)的金属氧化物浆料。

为了有效使用各颜料并且为了避免堵塞过滤器以及避免团聚(这会不利地影响容器的最终外观、加工性和最终功能性)，优选进行进一步的研磨步骤，在该研磨步骤中，颜料的粒径减至约 $3\mu\text{m}$ ，更优选低于 $3\mu\text{m}$ ，甚至更优选低于 $1\mu\text{m}$ 。

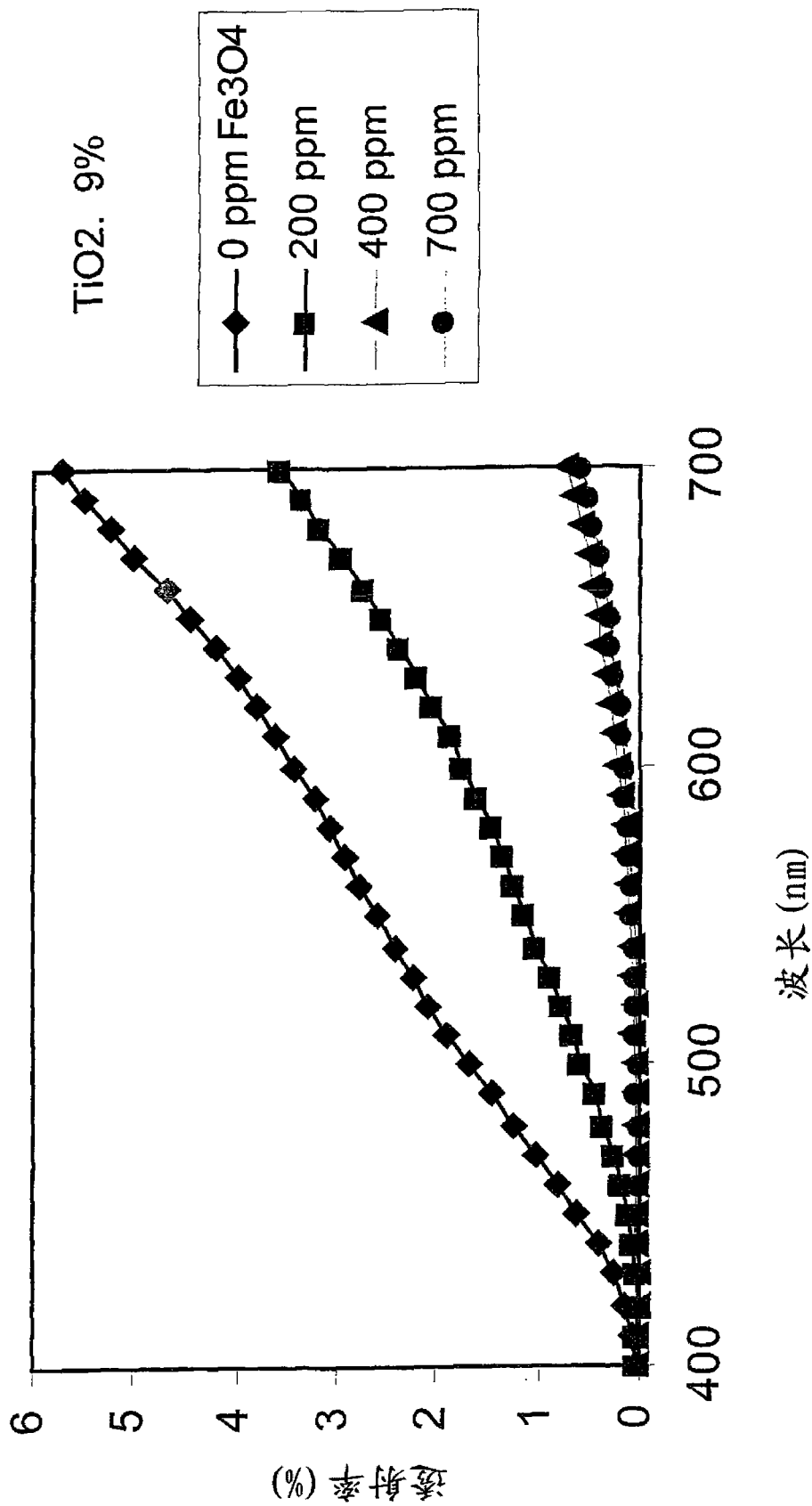


图1

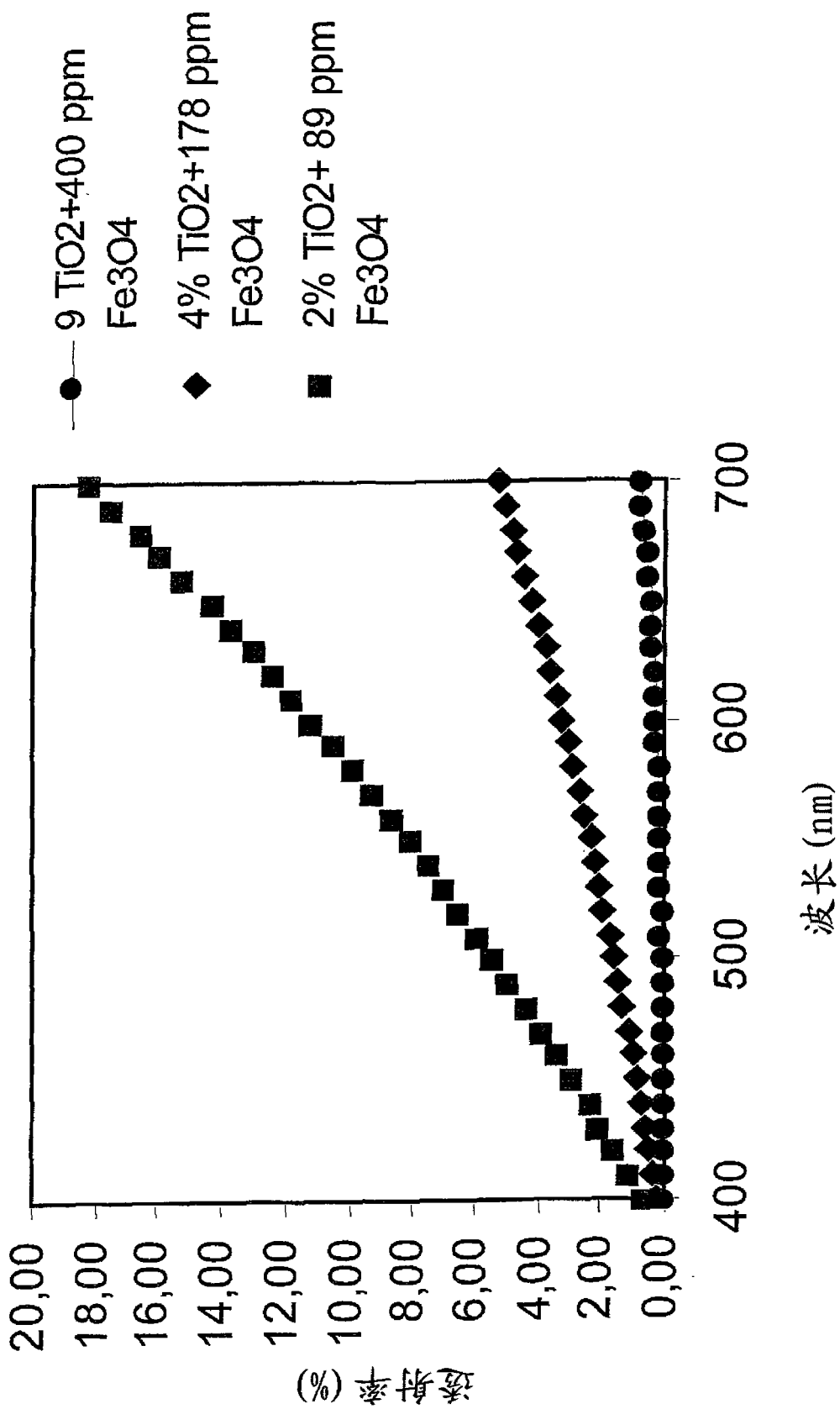


图2

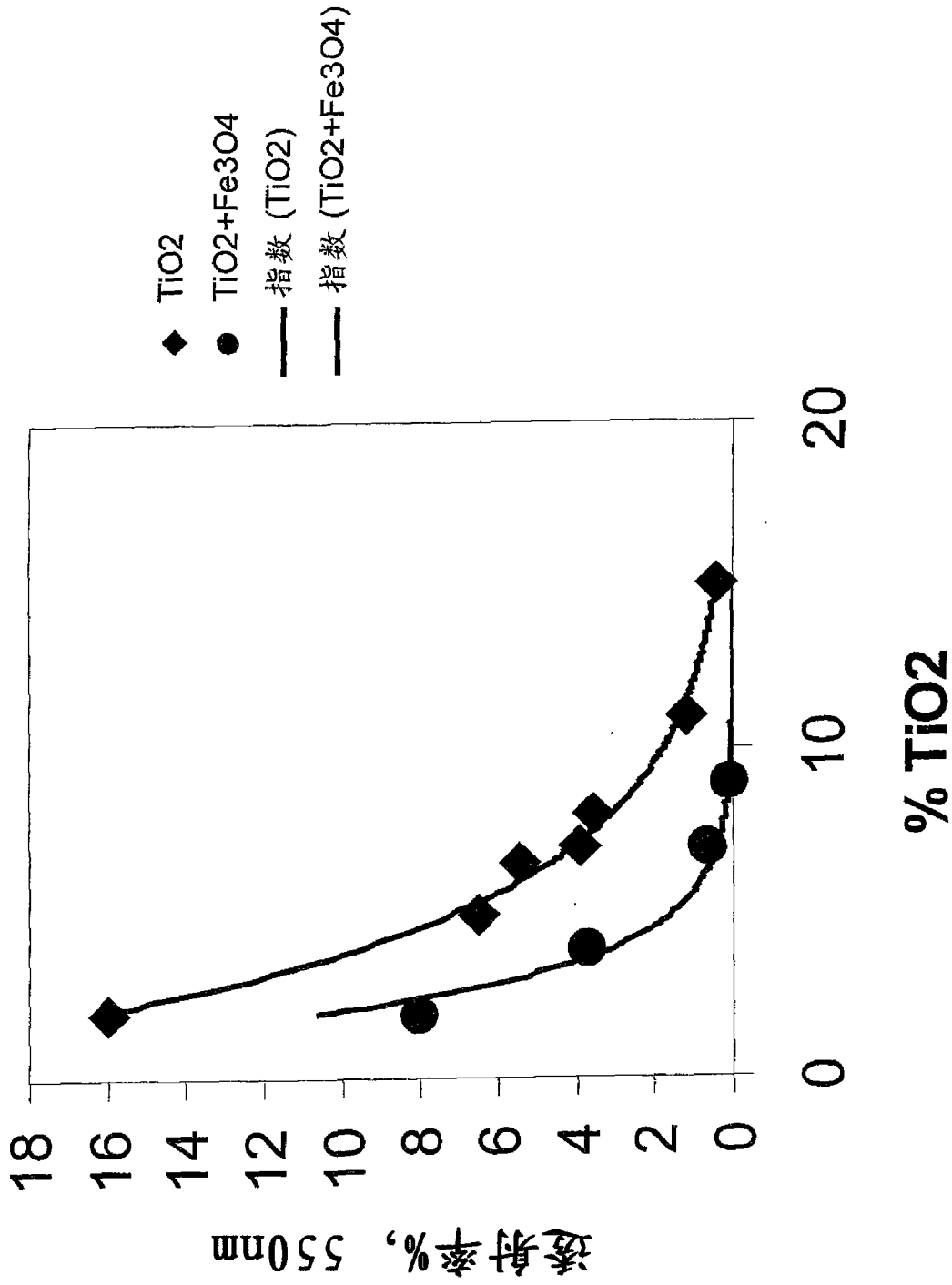


图3

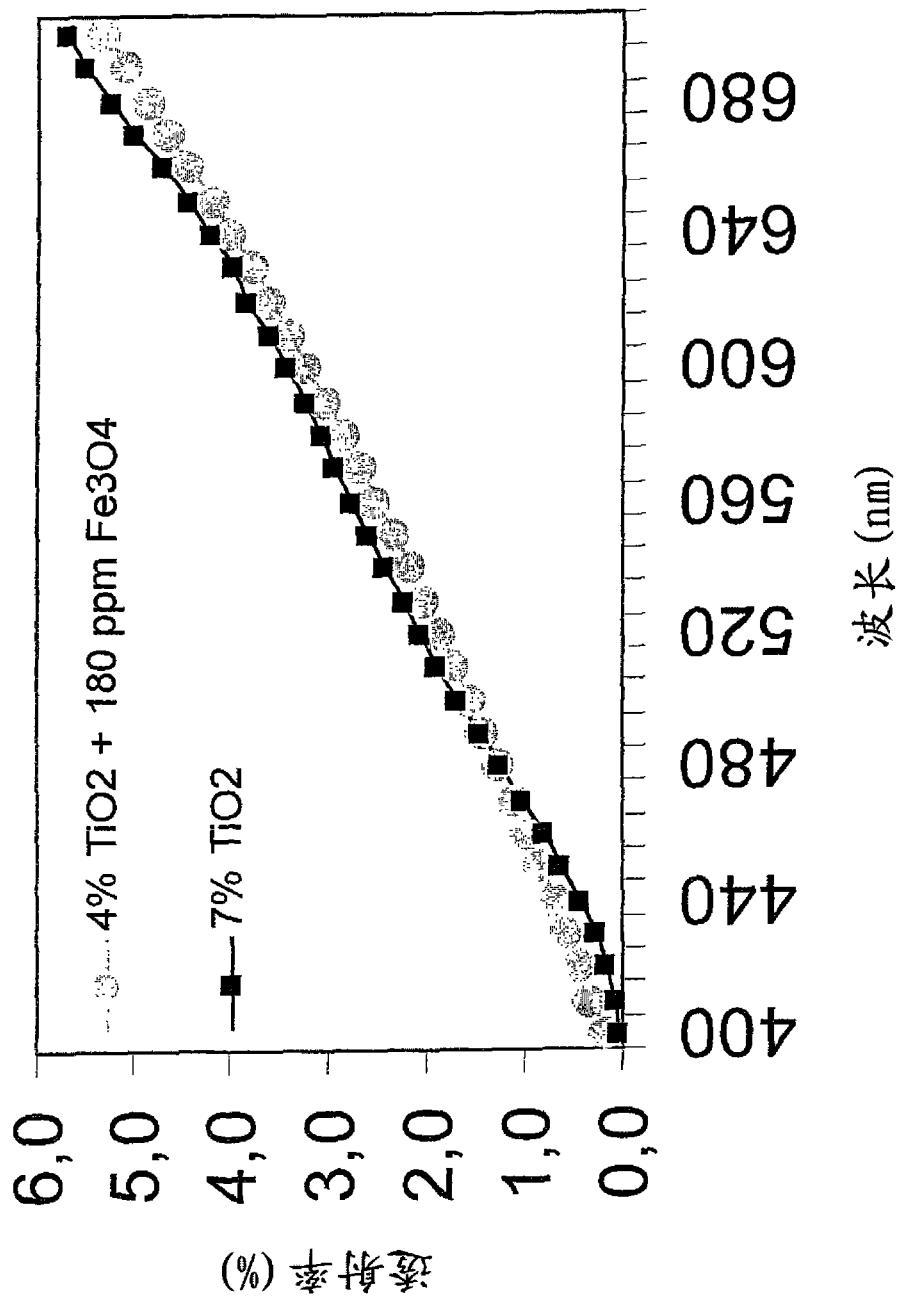


图4

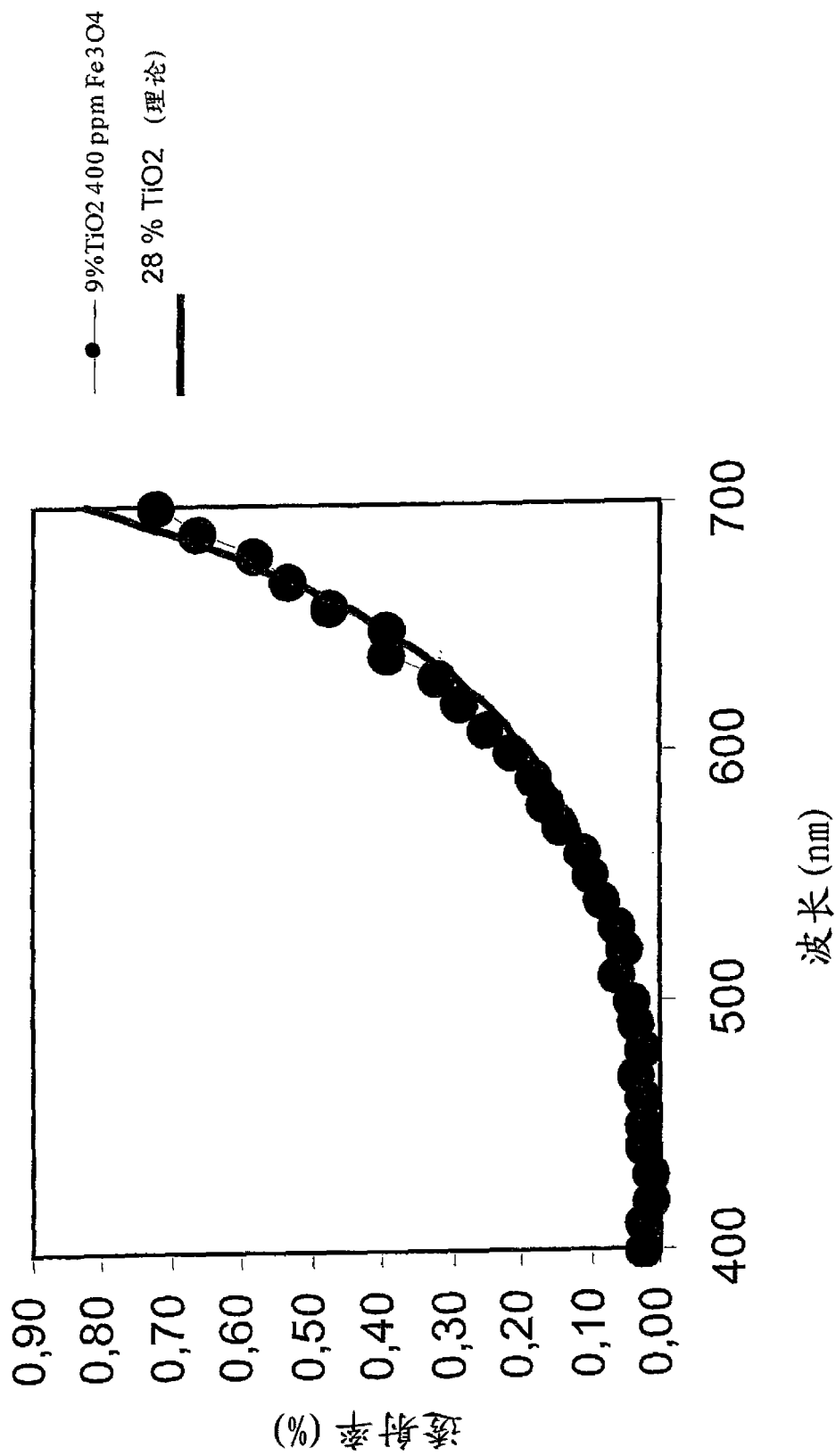


图5

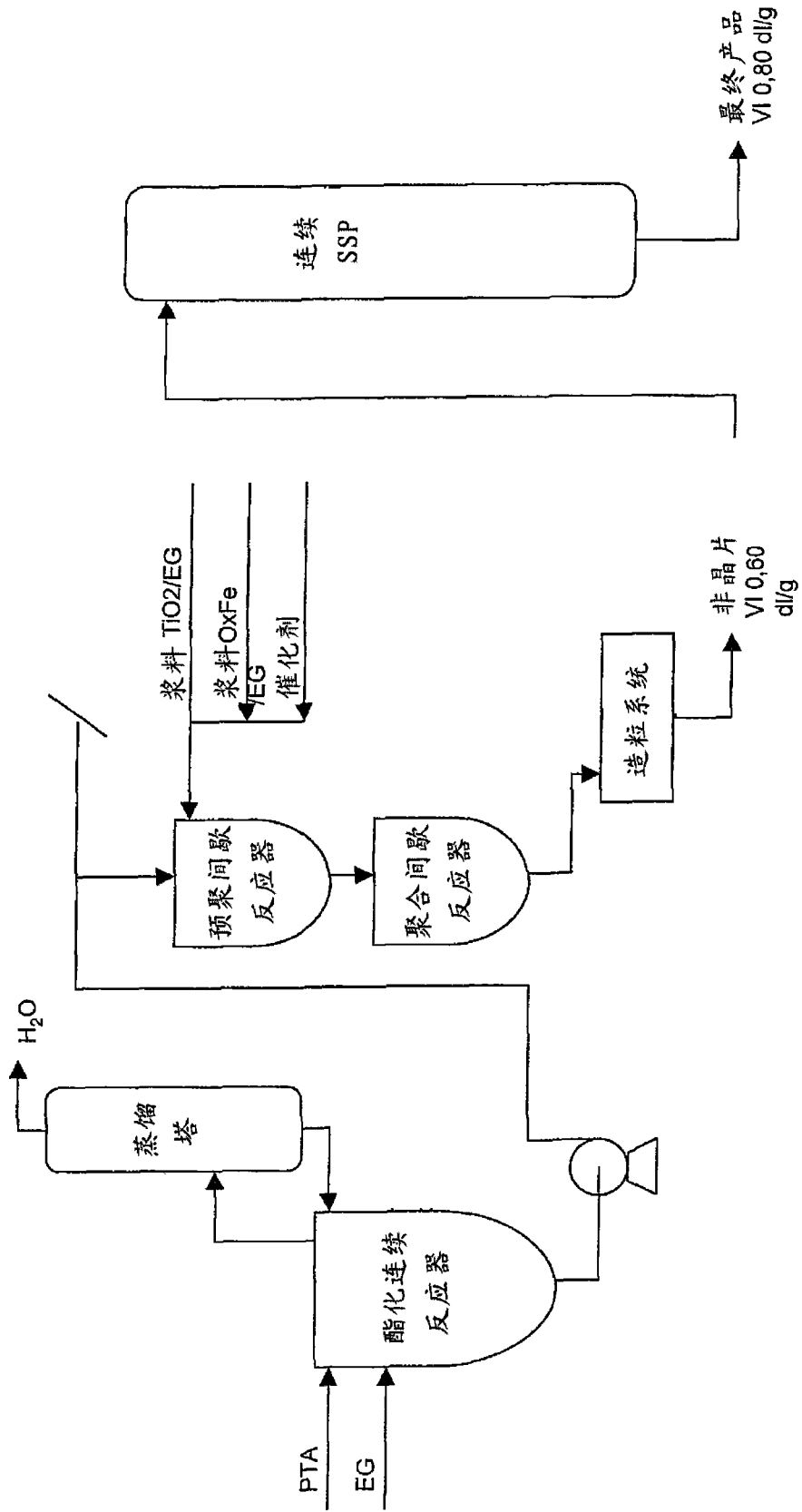


图 6

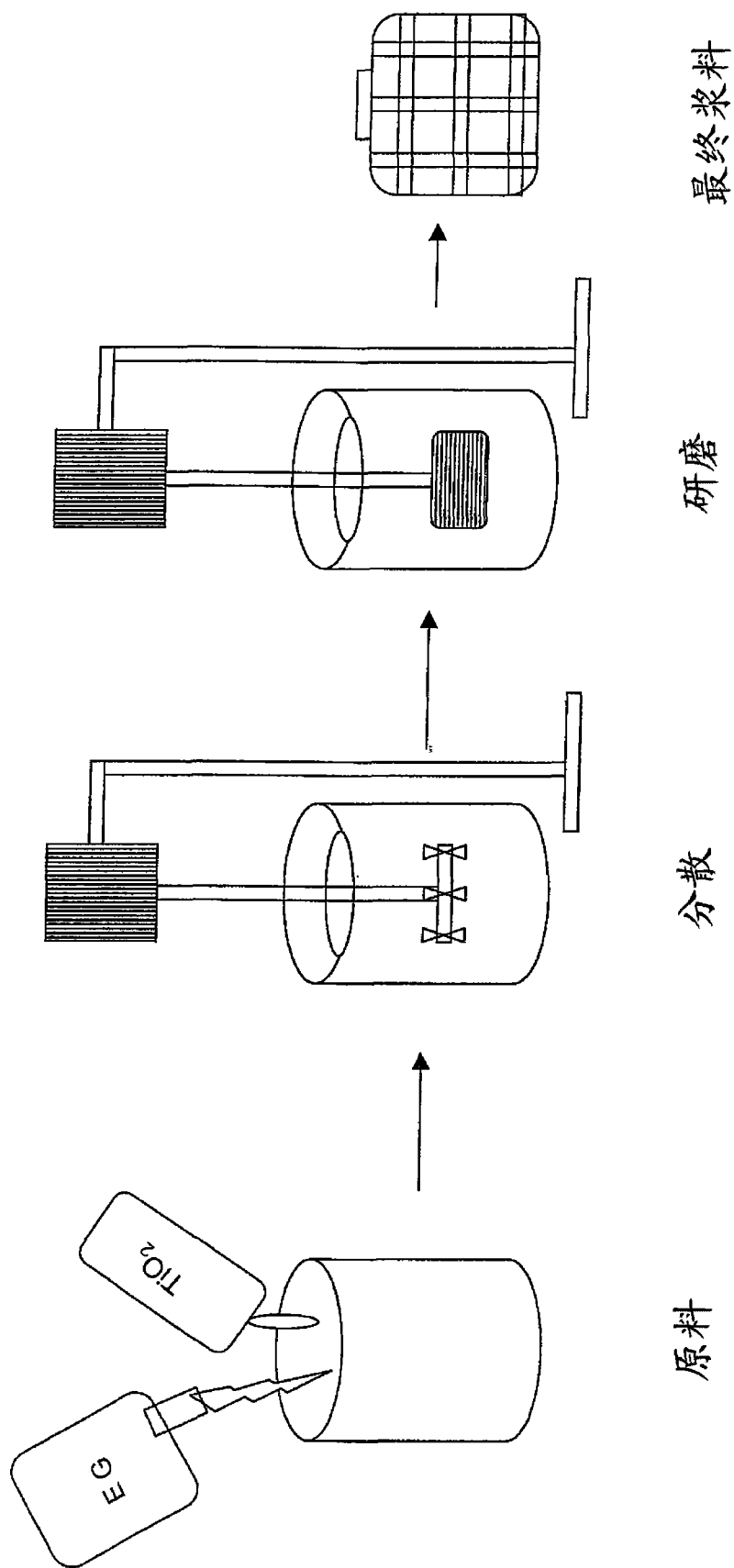


图7

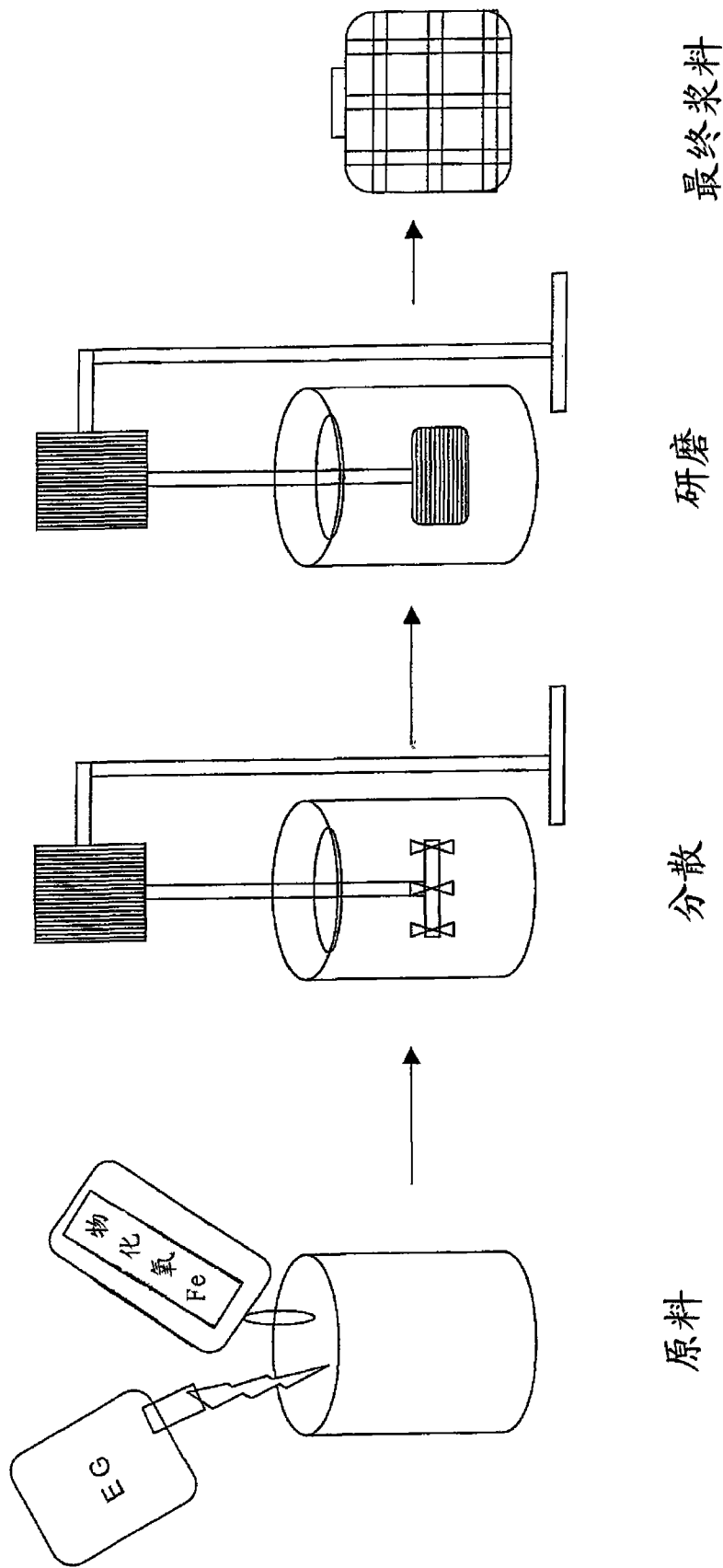


图8