



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113574363 A

(43) 申请公布日 2021. 10. 29

(21) 申请号 202080024187.2

(22) 申请日 2020.03.20

(30) 优先权数据

19165157.9 2019.03.26 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.09.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/057713 2020.03.20

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2020/193383 DE 2020.10.01

(71) 申请人 科思创知识产权两合公司

地址 德国勒沃库森

(72) 发明人 R·奥泽 J·赖谢瑙尔

H·B·豪尔特曼

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 章敏 李唐

(51) Int.Cl.

G01N 21/25 (2006.01)

G01N 21/31 (2006.01)

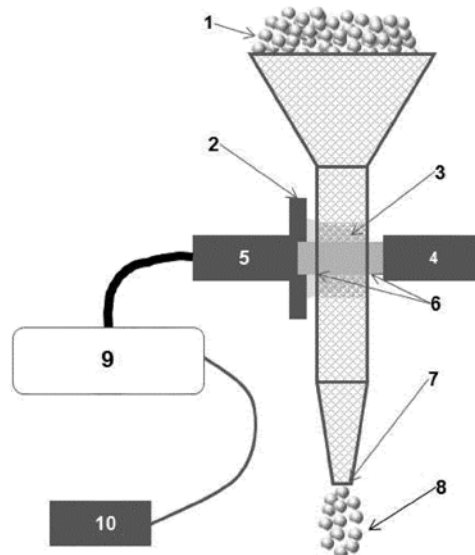
权利要求书2页 说明书11页 附图4页

(54) 发明名称

测定透明散装材料的颜色值的方法

(57) 摘要

描述了测定透明散装材料的平均颜色值的方法,其使得能够在透射中在线测量平均颜色值。还描述了具有标准偏差低的平均颜色值的透明散装材料的样品,以及包含这样的样品的成型体。



1. 测定透明散装材料的样品的平均颜色值的方法,其中所述样品包含许多透明的离散固体颗粒,其中在所述样品的不同体积单元上连续进行测定,其中样品的待测量的体积单元至少在临测量前和在测量后运动,以致各个待测量的体积单元的堆积密度可不同,其中对各个受测量的体积单元获得颜色值,并随后对许多受测量的体积单元平均这种颜色值以获得平均颜色值,其特征在于通过记录在360-780 nm的波长范围内的透射光谱或通过透射中直接测定颜色值XYZ而获得各个待测量的体积单元的颜色值,并且只有由测量数据获得小于等于95的CIELab坐标L*的受测量的体积单元的颜色值被考虑用于计算所述平均颜色值。

2. 如权利要求1中所述的方法,其特征在于至少每20 ms和最多每1 s测量体积单元。

3. 如权利要求1或2中所述的方法,其特征在于测量2000至7000个体积单元,并通过平均这一数量的受测量的体积单元来获得平均颜色值,条件是这些受测量的体积单元具有小于等于95的CIELab坐标L*。

4. 如权利要求1至3任一项中所述的方法,其特征在于所述方法用于透明样品的品质控制。

5. 如权利要求4中所述的方法,其中在透明样品的生产过程中进行品质控制。

6. 如权利要求1至5任一项中所述的方法,其特征在于所述方法包括下列步骤:

(a) 测定如权利要求1至5任一项中所述的平均颜色值,和

(b) 比较获自步骤(a)的平均颜色值与目标颜色值范围。

7. 如权利要求6中所述的方法,其特征在于所述方法另外包括下列步骤:

(c) 如果在步骤(b)的比较中获自步骤(a)的平均颜色值偏离目标颜色值范围,丢弃透明样品的具有偏离的平均颜色值的相应体积单元。

8. 如权利要求6或7中所述的方法,其特征在于所述方法用于透明样品生产中的品质控制并且其另外包括下列步骤:

(d) 如果在步骤(b)的比较中获自步骤(a)的平均颜色值偏离目标颜色值范围,通过调节生产过程的至少一个参数而介入所述透明样品的生产过程。

9. 透明散装材料的样品,其包含许多透明的离散固体颗粒,其特征在于任意体积单元的CIELab坐标a*与目标颜色值a*的标准偏差为-0.3至0.3,其中由透明样品的任意体积单元在360-780 nm的波长范围内的透射光谱或通过透射中直接测定颜色值XYZ来测定CIELab坐标a*,且所述任意体积单元具有小于等于95的CIELab坐标L*。

10. 透明散装材料的样品,其包含许多透明的离散固体颗粒,其特征在于任意体积单元的CIELab坐标b*与目标颜色值b*的标准偏差为-1.1至1.1,其中由透明样品的任意体积单元在360-780 nm的波长范围内的透射光谱或通过透射中直接测定颜色值XYZ来测定CIELab坐标b*,且所述任意体积单元具有小于等于95的CIELab坐标L*。

11. 透明散装材料的样品,其包含许多透明的离散固体颗粒,其特征在于任意体积单元的透射率Y与目标透射率值Y的标准偏差为-0.5至0.5,其中由透明样品的任意体积单元在360-780 nm的波长范围内的透射光谱来测定或通过透射中直接测定颜色值XYZ来测定透射率Y,且所述任意体积单元具有小于等于95的CIELab坐标L*。

12. 如权利要求9至11任一项中所述的样品,其特征在于任意体积单元的黄度指数YI与黄度指数目标值YI的标准偏差为-0.5至0.5,其中由透明样品的任意体积单元在360-780

nm的波长范围内的透射光谱来测定或通过透射中直接测定颜色值XYZ来测定黄度指数YI,且所述任意体积单元具有小于等于95的CIELab坐标L*。

13. 成型体,其包含根据权利要求9至12任一项中所述的样品。

14. 用于测定透明散装材料的样品的平均颜色值的装置,其中所述样品包含许多透明的离散固体颗粒,所述装置包括用于使样品的待测量的体积单元运动的装置,其中样品的待测量的体积单元至少在临测量前和在测量后运动,以致各个待测量的体积单元的堆积密度可不同,和用于记录透明样品中的各个受测量的体积单元在360-780 nm的波长范围内的透射光谱的分光光度计或用于连续测定透明样品中的各个受测量的体积单元在透射中的颜色值XYZ的XYZ检测器,其中对各个受测量的体积单元获得颜色值,并随后对许多受测量的体积单元平均这种颜色值以获得平均颜色值,其特征在于校准所述分光光度计,以致只有具有小于等于95的CIELab坐标L*的受测量的体积单元的数据被考虑用于计算平均颜色值。

15. XYZ检测器用于在透明样品的连续测量中测定透射中的颜色值XYZ的用途。

测定透明散装材料的颜色值的方法

[0001] 本发明的主题是测定透明散装材料的平均颜色值的方法、具有标准偏差低的平均颜色值的透明散装材料的样品,以及包含这样的样品的成型体。

[0002] 通常出于品质原因进行透明散装材料的颜色值的测定。例如,来自废玻璃容器的废玻璃首先在辊式破碎机中压碎至10 - 50 mm的粒度,并检查各个碎片的颜色。在此使用CCD照相机,其记录滴流经过的碎片的图像。在各个图像上分析各个单独玻璃碎片,并根据检测到的颜色将其然后借助压缩空气流从主料流中分离出去。由此根据各个单独碎片的颜色而拆解主料流。这是重要的,因为当玻璃熔融时,甚至小浓度的相异颜色也已可影响熔融玻璃的整体颜色。例如在DE202004019684 U1中描述了通过在透射中测量各个颗粒来分离不同玻璃类型的方法。

[0003] 也出于品质原因在生产后检查透明聚合物粒料的颜色。此处的一个方面是借助透射测量的粒料的蓝色显色。CCD照相机不适用于这样的颜色。此外,不同于废玻璃的分离,对聚合物粒料测量平均颜色值,因为单个粒料颗粒的蓝色偏差可能不会在所考虑的整个较大体积单元上造成如此大的偏差。通常使用光谱法进行这种颜色测定:在此取一定粒料体积的样品,通过该粒料体积的熔融和再冷却,优选通过注射成型来制造特定厚度的透明板,并通过记录透射光谱来测量该凝固板。这种方法所伴随的缺点在于,由于相对大的复杂性,在持续生产过程中仅每隔几个小时才进行这种测量。因此,如果在测量过程中发现颜色值的偏差,则可能生成极大量的废料,因为在几个小时后才介入生产过程以改变生产中的相应参数,以重新获得所需平均颜色目标值。

[0004] US2004/239926 A1例如描述了在线测量聚合物粒料的方法,其中挡住许多粒料并使其减速。由此获得的测量体积随后在反射中测量并然后重新运动。即使这在此是在线方法,但粒料料流仍然固定减速,由此导致略微延迟收到测得的颜色信息。

[0005] W02009/040291 A1同样描述了在反射中测量粒料料流。为此使用的光谱仪能够大约每2至10 s进行一次测量。

[0006] 从所列的现有技术出发,因此目的是克服现有技术的至少一个缺点。本发明的目的尤其是对于应测定透明散装材料的平均颜色值的情况也提供在线颜色测量。由此应该有可能更快地对颜色偏差作出反应,因为可在持续生产的过程中更快地检测到这些。

[0007] 通过根据本发明的测定平均颜色值的方法、根据本发明的样品、根据本发明的成型体和根据本发明的用途来实现这些目的。

[0008] 透明散装材料,例如粒料通常包含许多离散固体颗粒,它们可都具有不同形状。例如,粒料大多具有圆柱形和/或扁豆形的形状且具有基本笔直的断边。这种不规则形状就已导致通过透射测定颜色值的方法不同于使用CCD照相机在反射中的图像记录。当对包含许多单独的粒料颗粒(离散固体颗粒)的体积单元的颜色值形成平均值时,根据各个粒料颗粒在空间中的取向,在通过透射测量时对这些各个粒料颗粒的每个而言产生散射光的不同值。散射光来源于反射、内全反射、空泡或切边的存在或不存在、位置和尺寸等。总体上在这样的不均匀散装材料中存在极高水平的散射光。作为测量目标的实际颜色信息由此可被这种散射光掩盖。因此非常令人惊讶的是,通过透射直接测量粒料导致关于所得颜色值的有

用结果。根据本发明在此已经发现,特别是空气空隙,即待测量的体积单元的其中不存在离散固体颗粒的部分对测量值具有影响。

[0009] 因此根据本发明提供测定透明散装材料的样品的平均颜色值的方法,其中所述样品包含许多透明的离散固体颗粒,其中在所述样品的不同体积单元上连续进行测定,其中样品的待测量的体积单元至少在临测量前和在测量后运动,以致各个待测量的体积单元的堆积密度可不同,其中对各个受测量的体积单元获得颜色值,并随后对许多受测量的体积单元平均这种颜色值以获得平均颜色值,其特征在于通过记录在360-780 nm的波长范围内的透射光谱或通过透射中直接测定三色刺激值XYZ而获得各个待测量的体积单元的颜色值,并且只有由测量数据获得小于等于95的CIE Lab坐标L*的受测量的体积单元的颜色值被考虑用于计算平均颜色值。

[0010] 在此还令人惊讶地发现,当考虑由测量数据计算的CIE Lab坐标L*的值时,只有当所述坐标小于或等于95,优选小于或等于90,特别优选小于或等于85,非常特别优选小于或等于80时,使用根据本发明的方法获得的数据才是可靠的。只有通过这种最大L*值清理数据,才获得可靠的平均颜色值。否则,在平均颜色值的平均值中也包括具有过高L*值的值,这导致所得平均值较不具备说服力。通过这种数值清理,根据本发明基本不考虑由空气空隙的测量而形成的所有值。这意味着,它们基本是不含离散固体颗粒的颜色信息的值并因此仅掩盖所需信息。

[0011] 根据本发明,还优选的是,只有由测量数据获得大于等于5,特别优选大于等于10,非常特别优选大于等于20的CIE Lab坐标L*的受测量的体积单元的颜色值被考虑用于计算平均颜色值。在这种情况下,因此可以从平均值的计算中过滤出由离散固体颗粒的阻塞造成的值。这样的阻塞可能例如由两个离散固体颗粒的重叠造成。

[0012] 根据本发明还发现,所得平均颜色值几乎不依赖于温度。样品的颜色通常依赖于样品的温度(热致变色)。如果其例如是在挤出机中制粒的聚合物粒料,则该粒料在紧随挤出机后由于制造所致具有温度梯度(在内部比外部热)。根据挤出机的类型,各个粒料颗粒因此可具有不同的温度,因为例如粒料颗粒的表面上可能存在更多的水,这些水蒸发并同时从粒料颗粒中排出热。如果始终在挤出机下游的同一个点测量该粒料,但使用其它的挤出机,这可导致必须调节目标颜色值,因为粒料随之在该点具有不同的温度。但是,已经令人惊讶地发现,热致变色效应在根据本发明的方法中可忽略不计地小。根据本发明的方法因此非常灵活,因为目标颜色值不依赖于粒料的温度。这特别在临测量前的粒料冷却方式方面导致灵活性提高。此外,当随后在其具有均匀温度并且没有温度梯度时测量透明散装材料时,也获得相同颜色值。不希望受制于理论,但推测通过测定不同颜色值的平均值,也部分地平均掉热致变色效应。

[0013] 通过根据本发明的方法,完全可以实现生产过程中的在线测量,由此可更快速和更有效地测定颜色值。特别地,显著缩短在生产中对工艺参数的必要调节的响应时间,因此带来更稳定的生产方法和更少的废料。因此总体上节省工作时间和能量。根据本发明的方法原则上也可近线(at-line)进行,这同样产生上述优点。

[0014] 根据本发明,测量透明散装材料的样品。在本发明中,术语“透明”优选被理解是指具有小于等于10,优选小于等于5的消色差 ΔE 的材料。 ΔE 是本领域技术人员已知的并例如根据DIN EN ISO 11664-4 (2011)定义。术语“消色差”被定义为 $L^* > 0$ 且 a^* 和 $b^* = 0$ 。透

明同样优选是指该样品的透射率 $Y > 50\%$, 优选 $> 65\%$, 非常特别优选 $> 85\%$, 其根据DIN EN ISO 11664-4 (2011) 基于D65辐射器和 10° 观察者在具有4 mm层厚度的样品上测得。透射率 Y 在DIN EN ISO 11664-1 (2011) 中定义。在本发明中, 术语“透明”特别优选是指存在小于等于10, 优选小于等于5的消色差 ΔE 和透射率 $Y > 50\%$, 优选 $> 65\%$, 非常特别优选 $> 85\%$, 其根据DIN EN ISO 11664-4 (2011) 基于D65辐射器和 10° 观察者在具有4 mm层厚度的样品上测得。

[0015] 透明散装材料包含许多透明的离散固体颗粒。在本发明中, “离散固体颗粒” 优选被理解是指可在其形状和任选颜色上与样品的所有众多颗粒中的其它颗粒不同的颗粒。这些优选是长度、高度或宽度的至少一个值为至少0.5至5 mm的颗粒。还优选的是, 样品的离散固体颗粒不具有统一形状。在此, 例如离散固体颗粒的高度、宽度和长度的一个参数可与高度、宽度和长度的各自其它两个参数不相等。因此, 例如优选排除球形和立方形。离散固体颗粒非常特别优选具有圆柱形和/或扁豆形的形状。但是, 在此术语“离散固体颗粒” 也应包含轻微偏离这些几何形状。这种圆柱形和/或扁豆形形状的特征优选在于离散固体颗粒具有0.5至5 mm的长度、0.5至5 mm的宽度和0.5至5 mm的厚度。离散固体颗粒非常特别优选借助制粒机制成。由此导致透明样品的离散固体颗粒是粒料。这种粒料还优选通过挤出法获得。

[0016] 同样优选的是, 要根据本发明测量的透明散装材料的样品包含透明聚合物。其也可优选由透明聚合物组成, 其中该聚合物可能仍含有痕量的在生产过程中生成的残留物质。透明聚合物还优选选自聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯和苯乙烯-丙烯腈共聚物, 透明样品非常特别优选是聚碳酸酯。聚碳酸酯在本发明中既是指均聚碳酸酯, 也是指共聚碳酸酯和/或聚酯碳酸酯; 聚碳酸酯可以是以已知方式线性或支化的。根据本发明也可使用聚碳酸酯的混合物。

[0017] 根据本发明, 连续测量透明散装材料的样品的不同体积单元。所述各个体积单元在此优选包含多于一个透明的离散固体颗粒。在此, 样品的各自待测量的体积单元至少在临测量前和在测量后运动。为了测量, 样品的体积单元可短暂减速。但是优选的是, 样品的体积单元在测量时也运动。在此, 体积单元的运动速度比测量速度慢。优选在它们从高度 h_1 到高度 h_2 的同时进行各个体积单元的测量, 其中 $h_1 > h_2$ 。在此, 散装材料的各自待测量的体积单元在每种情况中向下滴流。待测量的体积单元的流过速度优选为0.5至10千克/分钟, 特别优选0.75至5千克/分钟, 非常特别优选1至4千克/分钟。可使用本领域技术人员已知的方法调节该流过速度。这可优选借助孔径和利用重力或借助孔径和传送装置调节到所需值。

[0018] 待测量的体积单元的每个可具有不同的堆积密度。在此, 虽然无法排除两个不同的体积单元具有相同的堆积密度, 但其可能性非常低, 尤其是当离散固体颗粒如上所述优选不具有统一形状时。根据本发明, 术语“堆积密度” 优选被理解是指离散固体颗粒在体积单元中的状态。该状态在此至少包括每单位体积的离散固体颗粒数量的参数。此外, 当离散固体颗粒不具有统一形状时, 这种状态也可包含离散固体颗粒的取向。

[0019] 根据本发明, 对各个受测量的体积单元获得颜色值。但是根据本发明, 在此并非所有颜色值都被考虑用于测定平均颜色值, 而是只考虑由测量数据获得小于等于95的CIELab坐标 L^* 的那些。根据本发明, 术语“颜色值” 优选包含可由颜色值XYZ计算的值。术语“颜色

值”特别优选包含以%计的透射率 Y 、 $L^*a^*b^*$ 值和/或黄度指数(YI) (优选根据ASTM E 313-10 (观察者: 10° /光类型: D65)在具有4 mm的层厚度的样品板上)。然后对许多受测量的体积单元平均这种颜色值以获得平均颜色值。在此通过记录在360-780 nm的波长范围内的透射光谱或通过透射中直接测定颜色值XYZ而获得各个待测量的体积单元的颜色值。当在360-780 nm、或者400至700 nm的波长范围内记录透射光谱时,由其计算根据CIELab的Lab值。这种颜色空间和相应的计算是本领域技术人员已知的。 L 代表亮度, a 代表在红-绿轴上的位移,且 b 代表在蓝-黄轴上的位移。根据DIN EN ISO 11664-4 (2011)计算Lab值。

[0020] 或者,通过在透射中的测量直接获得XYZ颜色值。这些值被称为XYZ颜色值或三色刺激值。这三个值以本领域技术人员已知的方式各自指定颜色空间中的颜色。在此,由XYZ值计算 a^* 和 b^* 值和透射率 Y 或由透射率 Y 计算的 L^* 值。在此也优选根据DIN EN ISO 11664-4 (2011)计算CIELab值。特别优选的是,分光光度计和/或XYZ检测器用于该测量。XYZ检测器提供的优点在于其可特别快地进行测量,因为其只记录三个值。因此,待测量的体积单元至少在临测量前和在测量后的运动速度也可以高。这导致该生产方法例如可快速和因此有效运行。

[0021] 优选至少每0.1 ms至最多每2 s,特别优选每0.5 ms至每1.5 s,更优选每1 ms至最多每1 s,非常特别优选每10 ms至最多每1 s测量体积单元。同样优选的是,测量2000至7000,优选3000至6000,非常特别优选4500至5500个体积单元,并通过平均这一数量的例如2000至7000,优选3000至6000,非常特别优选4500至5500个受测量的体积单元来获得平均颜色值,条件是这些受测量的体积单元具有小于等于95的CIELab坐标 L^* 。这因此是指并非所有的受测量的体积单元都整体包括在用于计算平均颜色值的求平均中。但是,根据本发明,优选至少4500,特别优选至少3000,非常特别优选至少2000,尤其优选至少1000个具有小于等于95的CIELab坐标 L^* 的受测量的体积单元应该为平均颜色值的平均值作出贡献。

[0022] 通过如此大量的测量点,可以确保根据本发明的方法的高精度。在此还优选的是,为了测量2000至7000,优选3000至6000,非常特别优选4500至5500个体积单元,测量100克至10千克,优选250克至8千克,非常特别优选500克至7千克样品。在此已经发现,大测量数量和高测量速度的组合可与准稳态相媲美。其优点在于,通过根据本发明的方法简化运动中的透明样品的状态描述。特别地,根据本发明的方法的所得精度高于在反射中进行测量的现有技术方法。

[0023] 但是,这种在高测量速度下的大测量数量也可导致生成非常大量的数据。它们的处理可能需要大量资源。根据本发明已经发现,进一步有利的是,在根据本发明的方法中,在测定平均颜色值之前,通过平均对各个体积单元获得的各个颜色值来进行各个体积单元的各个颜色值的随机化。直到此后才使用这些随机化的颜色值来形成各个体积单元的平均颜色值。在此,术语“随机化”是本领域技术人员已知的。在随机化中,优选地通过随机机制仅选择特定的测得颜色值并随后包括在平均颜色值的求平均中。在此,通常通过使所有样品相同概率出现的方法来选择一群体的子群。总体上,由此可显著地减少实际要处理的数据的数量。但是,保留数据中的原始信息。优选在此使用随机发生手段蒙特卡罗原理进行随机化。可非常特别优选使用软件MiniTab第17版进行随机化。

[0024] 根据本发明优选的是,进行各个体积单元的各个颜色值的随机化,以使得在平均颜色值的计算中也包括至少4500个数据,特别优选至少2000个数据,非常特别优选至少

1000个数据。已经发现有利的是,通过随机化可以使来自试验程序的干扰性影响最小化。

[0025] 根据本发明的方法特别优选用于透明样品的品质控制。在此还优选的是,在透明样品的生产过程中进行该品质控制。在此,本领域技术人员清楚他希望在生产过程中的哪一点适宜地进行品质控制。如果例如生产方法是聚碳酸酯的生产,则优选在时间上在制粒机的下游,非常特别优选在紧随制粒机的下游进行该品质控制。由于根据本发明的方法的高可再现性,显著改进品质控制。

[0026] 根据本发明的方法的特征优选在于所述方法包括下列步骤:

- (a) 测定如上所述的平均颜色值和
- (b) 比较获自步骤(a)的平均颜色值与目标颜色值范围。

[0027] 在这种情况下,根据本发明的方法是一种相对方法。因此优选通过评估例如参考样品的数据库值与受测量的样品的平均颜色值之间的差值来检验颜色目标的达成。在此优选的是,根据本发明的方法仅测量平均颜色值中的偏差。其优点在于,平均颜色值的绝对值通常取决于所用装置。因此可为不同装置规定相同的目标颜色值偏差并由此将该方法统一化。

[0028] 特别优选通过记录在360-780 nm的波长范围内的透射光谱或通过透射中直接测定颜色值XYZ来测量透明参考样品的注射成型颜色板,从而规定目标颜色值,其中透明参考样品具有所需颜色值。

[0029] 还优选的是,根据本发明的方法的特征在于除步骤(a)和(b)外,所述方法还包括下列步骤:

(c) 如果在步骤(b)的比较中获自步骤(a)的平均颜色值偏离目标颜色值范围,丢弃具有偏离的平均颜色值的透明样品的相应体积单元。

[0030] 根据本发明,与现有技术方法相比可以减少由步骤(c)产生的透明样品废料的量。特别地,根据本发明的控制回路更短,因此可更快速鉴定与目标颜色值范围的偏差。由此也可以更快速介入生产过程。这导致批次均匀性的改进和导致样品在目标颜色值范围内的更窄分布。因此还优选的是,根据本发明的方法的特征在于该方法用于透明样品生产中的品质控制,并且除步骤(a)和(b)和任选(c)外,其还包括下列步骤:

(d) 如果在步骤(b)的比较中获自步骤(a)的平均颜色值偏离目标颜色值范围,通过调节生产过程的至少一个参数而介入透明样品的生产过程。

[0031] 在此优选的是在步骤(d)中进行着色剂浓度的调节。

[0032] 如上文已经阐明,已经令人惊讶地发现,热致变色效应在根据本发明的方法中可忽略不计。特别优选的是,根据本发明的方法在20°C至80°C,优选30°C至75°C的温度范围内进行。在此,该透明样品可具有120°C至20°C的温度梯度。还优选的是集成温度传感器。所述传感器优选集成在根据本发明的方法的测量的正好上游。在此以本领域技术人员已知的方式进行测量,例如通过在粒料中测量。

[0033] 在本发明的另一个方面中,第一实施方案提供透明散装材料的样品,其包含许多透明的离散固体颗粒,其特征任在于任意体积单元的CIELab坐标 a^* 与目标值 a^* 的标准偏差为-0.3至0.3,优选-0.2至0.2,非常特别优选-0.1至0.1,其中由透明样品的任意体积单元在360-780 nm的波长范围内的透射光谱或通过透射中直接测定颜色值XYZ来测定CIELab坐标 a^* ,且所述任意体积单元具有小于等于95,优选小于或等于90,特别优选小于或等于

85,非常特别优选小于或等于80的CIELab坐标L*。同样优选的是,在此所述任意体积单元具有大于等于5,特别优选大于等于10,非常特别优选大于等于20的CIELab坐标L*。

[0034] 第二实施方案提供透明散装材料的样品,其包含许多透明的离散固体颗粒,其特征不在于任意体积单元的CIELab坐标b*与目标值b*的标准偏差为-1.1至1.1,优选-0.7至0.7,非常特别优选-0.5至0.5,其中由透明样品的任意体积单元在360-780 nm的波长范围内的透射光谱或通过透射中直接测定颜色值XYZ来测定CIELab坐标b*,且所述任意体积单元具有小于等于95,优选小于或等于90,特别优选小于或等于85,非常特别优选小于或等于80的CIELab坐标L*。同样优选的是,在此所述任意体积单元具有大于等于5,特别优选大于等于10,非常特别优选大于等于20的CIELab坐标L*。

[0035] 本发明的第三实施方案同样提供透明散装材料的样品,其包含许多透明的离散固体颗粒,其特征不在于任意体积单元的透射率Y与目标透射率值Y的标准偏差为-0.5至0.5,优选-0.4至0.4,特别优选-0.3至0.3,其中透射率Y由透明样品的任意体积单元在360-780 nm的波长范围内的透射光谱测定或通过透射中直接测定颜色值XYZ来测定,且所述任意体积单元具有小于等于95,优选小于或等于90,特别优选小于或等于85,非常特别优选小于或等于80的CIELab坐标L*。同样优选的是,在此所述任意体积单元具有大于等于5,特别优选大于等于10,非常特别优选大于等于20的CIELab坐标L*。

[0036] 在此,在根据第一或第三实施方案的第四实施方案中,样品的特征优选在于,任意体积单元的CIELab坐标b*与目标值b*的标准偏差为-1.1至1.1,优选-0.7至0.7,非常特别优选-0.5至0.5,其中由透明样品的任意体积单元在360-780 nm的波长范围内的透射光谱或通过透射中直接测定颜色值XYZ来测定CIELab坐标b*。

[0037] 此外,在根据第一、第二或第四实施方案的第五实施方案中,样品的特征优选在于,任意体积单元的透射率Y与透射率目标值的标准偏差为-0.5至0.5,优选-0.4至0.4,特别优选-0.3至0.3,其中由透明样品的任意体积单元在360-780 nm的波长范围内的透射光谱或通过透射中直接测定颜色值XYZ来测定透射率Y。

[0038] 最后,在根据第四或第五实施方案的第六实施方案中,样品的特征优选在于任意体积单元的CIELab坐标a*与目标值a*的标准偏差为-0.3至0.3,优选-0.2至0.2,非常特别优选-0.1至0.1,其中由透明样品的任意体积单元在360-780 nm的波长范围内的透射光谱或通过透射中直接测定颜色值XYZ来测定CIELab坐标a*。

[0039] 在另一个实施方案中,根据上述实施方案任一项的本发明的样品的特征优选在于任意体积单元的黄度指数YI与黄度指数目标值YI的标准偏差为-0.5至0.5,优选-0.4至0.4,特别优选-0.3至0.3,其中黄度指数YI由透明样品的任意体积单元在360-780 nm的波长范围内的透射光谱测定或通过透射中直接测定颜色值XYZ来测定。在此优选根据ASTM E 313-10(观察者: 10°/光类型: D65)在具有4 mm的层厚度的样品板上测定YI。

[0040] 如上所述,根据本发明的方法导致在透明散装材料,优选透明聚合物的生产中,控制回路变得更短。由此改进透明散装材料的样品的均匀性。这意味着,当从透明散装材料的样品中取出任意离散固体颗粒并测量所述颗粒的目标颜色值时,所述颗粒具有目标颜色值范围的概率高于在现有技术的方法中。根据本发明的样品的任意体积单元因此具有比现有技术的体积单元窄的目标颜色值范围的分布。在此优选的是,任意体积单元包含至少1000至5000个离散固体颗粒。

[0041] 优选在500至1500,特别优选750至1250,非常特别优选900至1100的N下测定标准偏差。因此还优选的是,根据下列公式作为“群体标准偏差”计算标准偏差:

$$\sigma = S = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \mu)^2}$$

其中

σ = 标准偏差

μ = 该群体的平均值

X = 测量值

N = 该群体中的值的数量。

[0042] 根据本发明的样品优选通过根据本发明的方法获得。对根据本发明的方法描述的所有优选尤其适用。特别优选的是,根据本发明的透明散装材料的样品包含透明聚合物。其也可优选由透明聚合物组成,其中该聚合物可能仍含有痕量的在生产过程中生成的残留物质。透明聚合物还优选选自聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯和苯乙烯-丙烯腈共聚物,透明样品非常特别优选是聚碳酸酯。

[0043] 还优选的是,根据本发明的样品仅包含用于着色的吸收性的非散射着色剂和/或颜料。根据本发明的样品可进一步包含其它非散射添加剂。这些可以部分也来自根据本发明的样品的生产过程。优选的是,除上述用于着色的吸收性的非散射着色剂和/或颜料外,根据本发明的样品还可任选含有选自紫外线吸收剂、红外线吸收剂、阻燃剂、脱模剂、稳定剂和纳米颗粒的至少一种其它添加剂。在此必须确保根据本发明的样品还是透明的。这优选是指其符合术语“透明”的上述定义。在这方面优选的是,术语“非散射”是指该样品具有根据ASTM D 1003 (2011版本)小于5%的在4 mm板上测得的雾度。

[0044] 本发明的另一个方面提供成型体,其包含如上所述的根据本发明的样品。在此还优选的是,通过熔融根据本发明的样品和将其冷却直至凝固来形成成型体。在此,根据本发明的成型体例如可通过注射成型、挤出和吹塑法制成。成型体的另一生产模式是由预先制成的板或膜进行深拉。

[0045] 根据本发明的成型体可优选也含有常规聚合物添加剂,如抗冲改性剂、阻燃剂、阻燃增效剂、防滴剂(例如来自氟化聚烯烃、硅酮和芳族聚酰胺纤维的物质类型的化合物)、润滑剂和脱模剂(例如季戊四醇四硬脂酸酯)、成核剂、抗静电剂、稳定剂、填料和增强剂(例如玻璃或碳纤维、云母、高岭土、滑石、CaCO₃和玻璃鳞片)以及染料和颜料。

[0046] 本发明的另一个方面涉及用于测定透明散装材料的样品的平均颜色值的装置,其中所述样品包含许多透明的离散固体颗粒,所述装置包括用于使样品的待测量的体积单元运动的装置,其中样品的待测量的体积单元至少在临测量前和在测量后运动,以致各个待测量的体积单元的堆积密度可不同,和用于记录透明样品中的各个受测量的体积单元在360-780 nm的波长范围内的透射光谱的分光光度计或用于连续测定透明样品中的各个受测量的体积单元在透射中的颜色值XYZ的XYZ检测器,其中对各个受测量的体积单元获得颜色值,并随后对许多受测量的体积单元平均这种颜色值以获得平均颜色值,其中校准所述分光光度计,以致只有具有小于等于95,优选小于或等于90,特别优选小于或等于85,非常

特别优选小于或等于80的CIELab坐标L*的受测量的体积单元的数据被考虑用于计算平均颜色值。同样优选的是,只考虑具有大于等于5,特别优选大于等于10,非常特别优选大于等于20的CIELab坐标L*的受测量的体积单元的数据。根据本发明优选的是,使用校准标样来校准所述分光光度计。术语“校准标样”优选被理解是指具有特定透射率的样品。优选地通过根据本发明的装置来进行根据本发明的方法。关于根据本发明的方法描述的所有优选也适用于根据本发明的装置。根据本发明的装置优选包含上述透明样品的料流。在此特别优选的是,透明样品如上所述连续运动。根据本发明的装置还优选包含光源,布置该光源以使其透照所述透明样品料流。其优选与透明样品料流基本成直角布置。该光源适用于以本领域技术人员已知的方式用根据本发明的装置记录透射光谱或颜色值。其特别适用于记录颜色值XYZ。在来自光源的光已穿过透明样品料流后该光到达的点,优选接收器布置。接收器优选将接收的光导向颜色测量仪器。在此进一步优选的是,该颜色测量仪器含有XYZ检测器或分光光度计。来自检测器或分光光度计的数据优选传送到计算单元。在此,当对各个受测量的体积单元获得颜色值时,计算单元计算平均颜色值,并随后对许多受测量的体积单元平均这种颜色值以获得平均颜色值。

[0047] 在另一个方面中,本发明还涉及XYZ检测器用于在透明样品的连续测量中测定透射中的颜色值XYZ的用途。上文更详细阐明的优选也适用于这种根据本发明的用途。

[0048] 附图描述

根据本发明的装置的一个优选实施方案显示在图1中。在此,附图标记具有以下含义:

- 1 待测量的透明样品
- 2 滤波元件
- 3 散射光
- 4 光源
- 5 接收器
- 6 玻璃板
- 7 通过狭缝的可调节性来控制透明样品料流
- 8 透明样品的连续恒定料流
- 9 分光光度计或XYZ检测器
- 10 计算单元。

[0049] 如上文阐明,根据本发明的装置导致能够在线测量颜色值,以使得生产过程可以更灵活、更快速、更有效和更经济地运行。

[0050] 图2显示聚碳酸酯样品的CIELab坐标L* vs 受测量的体积单元的数量。在此没有根据本发明通过最大L*值进行数据清理。

[0051] 图3显示由图2中的数据制成的CIELab坐标a*和b*的箱形图。

[0052] 图4显示与图2中相同的聚碳酸酯样品的CIELab坐标L* vs 受测量的体积单元的数量。在此根据本发明通过最大L*值95进行数据清理。

[0053] 图5显示由图4中的数据制成的CIELab坐标a*和b*的箱形图。

[0054] 图6显示与图2中相同的聚碳酸酯样品的CIELab坐标L* vs 受测量的体积单元的数量。在此根据本发明通过最大L*值90进行数据清理。

[0055] 图7显示由图6中的数据制成的CIELab坐标a*和b*的箱形图。

实施例

[0056] 测量不同聚合物粒料(见附图和下表)。为此在所有情况下使用下列装置(例如参考图1的附图标记):

使用孔径(7)和利用重力来调节各个粒料的流过速度。在每种情况下测量每小时180千克粒料。在此测量具有4 mm直径和5 mm长度的平均尺寸的圆柱形粒料。粒料流过尺寸为10 × 10 cm的测量仪,其中受透照的测量仪深度为12 mm。在此,图1中所示的玻璃板(6)具有10 × 10 cm的尺寸和12 mm的彼此间距。玻璃板各为2 mm厚。使用白光LED发光体作为光源(4)。使用准直透镜作为滤波元件(2)以减少散射光(3)。使用来自Premosys公司的XYZ检测器PR0128 - CIELAB Color Sensor (5)和来自Ocean Optics公司的VIS分光光度计(9)作为接收器。通过传感器直接测量XYZ颜色值。总体上,每16 ms测量体积单元。

[0057] 实施例1: 包含脱模剂和紫外线吸收剂的基于双酚A的聚碳酸酯

如上所述测量样品。在此获得大约10500个颜色值。图2显示样品的未过滤L*值 vs 受测量的体积单元的数量。由这些值用软件MiniTab 17形成关于CIELab坐标a*和b*的箱形图(图3)。箱形图的形成是本领域技术人员已知的。其提供关于所有所得数据的50%位于哪个范围中(在标记的箱体内)的统计信息。图3也规定目标值(对于CIELab坐标a*是1.2至2.6,和对于CIELab坐标b*是-5.8至-3.2)。这些目标值对应于使用现有技术的板法获得的受测量的粒料的CIELab坐标。从图3中显而易见,箱形图中箱体的大部分位于目标值外。

[0058] 图4显示与图2相同的数据,但其中已清理数据以隐藏具有大于95的CIELab坐标L*的数据(根据本发明的数据清理)。所得箱形图显示在图5中。在此显而易见,由于数据清理,CIELab坐标a*和b*的箱体比使用未过滤数据的图3中明显更好地位于目标范围中。

[0059] 当再次清理数据以隐藏具有大于90的CIELab坐标L*的数据时,可进一步略微改进这一效应(图6和图7)。

[0060] 由这些数据可得出结论,通过根据本发明清理所得数据至95的最大L*值,获得相比于获自标准方法的颜色值而言可靠的平均颜色值。

[0061] 实施例2: 基于双酚A的聚碳酸酯的数据的随机化

如上所述测量样品。在此获得大约18000个数据。这些数据使用软件MiniTab第17版随机化。从表1中显而易见,减少到9000个数据、减少到4500个数据、减少到2000个数据和减少到1000个数据始终仍产生基本相同的过程能力。这意味着当待处理的数据明显更少时,始终仍可获得关于颜色值的相同信息。

[0062] 表1 数据的随机化

数据的数量	过程能力 (Ppk)
18359	0.61
9000	0.61
4500	0.60
2000	0.61
1000	0.62

[0063] 进一步实施例:

下表中所示的值各自对应于样品批次的平均颜色值。在此,所示值在每种情况下是大约5000个体积单元的平均值。在此,在平均颜色值的计算中不包括具有大于95的CIELab坐标L*的颜色值。

[0064] 在测量仪的正好上游,使用直接在粒料流动中的温度传感器来测量温度。

[0065] 作为比较,在每种情况下由受测量的体积单元注射成型4 mm厚的板(表中的“板”值)。这些在室温下测量。在所有情况下根据DIN EN ISO 11664-4 (2011)计算根据CIELab的 Δa^* 、 Δb^* 和Y值。根据ASTM E 313-10(观察者: 10° /光类型: D65)计算基于颜色值XYZ的黄度指数(YI)。

[0066] 实施例3: 基于双酚A的聚碳酸酯

4 mm 板 (对比)		本发明		
Y (%)	YI	Y (%)	YI	温度(°C)
89.6	2.3	89.4	2.2	27
89.5	2.4	89.8	2	29
89.6	2.1	89.6	2.2	29
89.5	2.1	89.4	1.9	32
89.5	2.1	89.4	2.4	30
89.5	2.1	88.7	1.7	29

[0067] 实施例4: 包含热稳定剂的基于双酚A的聚碳酸酯

4 mm 板 (对比)		本发明		
Y (%)	YI	Y (%)	YI	温度(°C)
89.6	1.7	89.7	1.7	33
89.7	1.7	89.4	1.7	33
89.7	1.6	90.1	1.4	30
89.7	1.7	89.3	1.8	29
88.4	2	88.4	2.1	27
88.8	2.8	88.7	2.6	33
88.9	2.6	89	2.4	33

[0068] 实施例5: 包含0.4重量%的支化剂和热稳定剂的基于双酚A的聚碳酸酯

4 mm 板 (对比)		本发明		
Y (%)	YI	Y (%)	YI	温度(°C)
89.7	2.4	89.7	2.6	34
89.6	2.5	89.9	2.3	34
89.4	2.4	89.5	2.6	32
89.5	2.3	89.5	1.8	28
89.5	2.7	89.0	2.3	28

[0069] 实施例6: 包含脱模剂和热稳定剂的基于双酚A和双酚TMC的聚碳酸酯

4 mm 板 (对比)		本发明		
Y (%)	YI	Y (%)	YI	温度(°C)
90.1	1.3	90	1.4	37
89.8	1.5	90.2	1.5	39
90.2	1.4	89.9	1.4	39
89.7	1.7	89.5	1.3	32
90	1.3	89.6	1.3	34
90	1.5	89.6	1	37
89.9	1.3	89.9	1.2	39
90.1	1.3	89.9	1.4	37
89.8	1.5	89.6	1.2	27
89.9	1.4	89.5	1.3	33
89.9	1.4	89.5	1.4	29
89.9	1.5	90	1.2	34
89.9	1.6	90	1.7	31
90.1	1.4	89.8	1.4	40
89.9	1.7	89.6	1.6	34

[0070] 如结果所示,根据本发明获得的平均颜色值与使用现有技术的着色板方法获得的那些相媲美。这些结果适用于所用的所有不同的聚合物样品。尤其令人惊讶的是,粒料的温度对所得平均颜色值几乎没有影响。

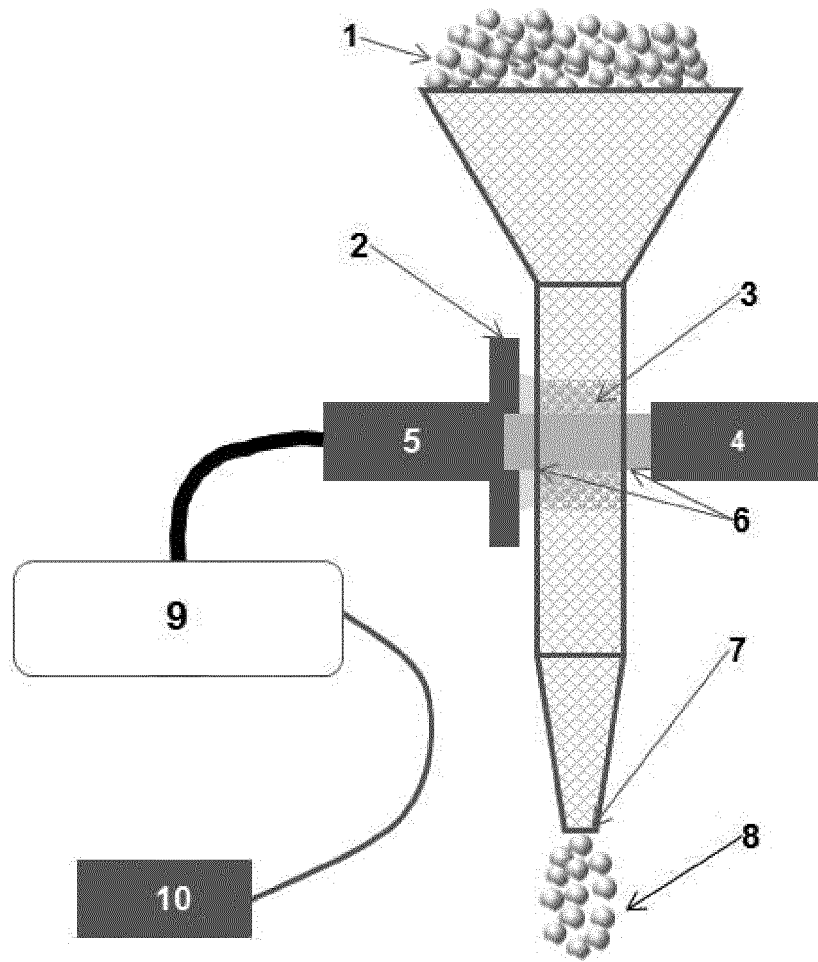


图 1

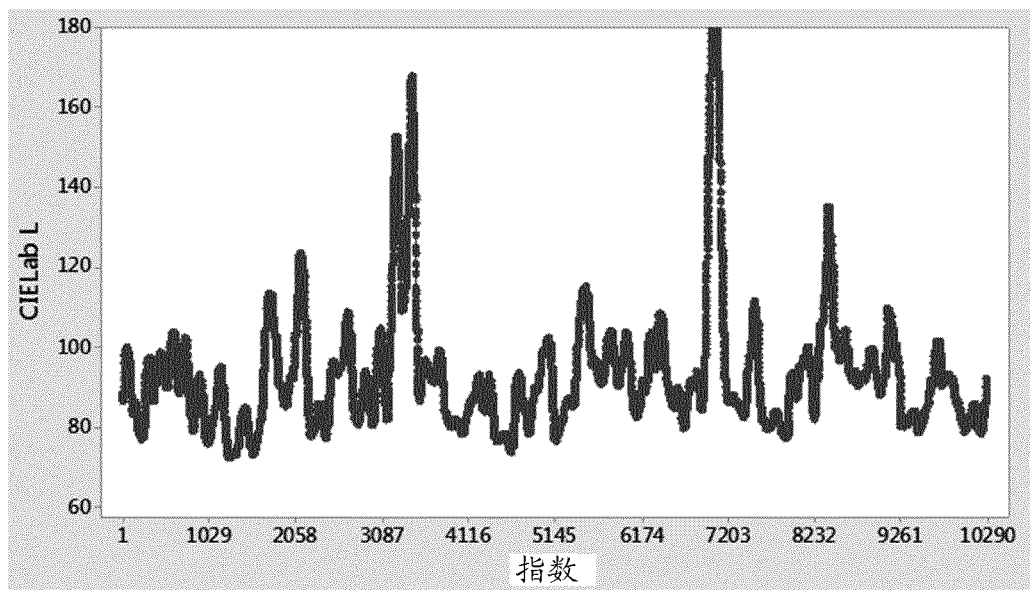


图 2

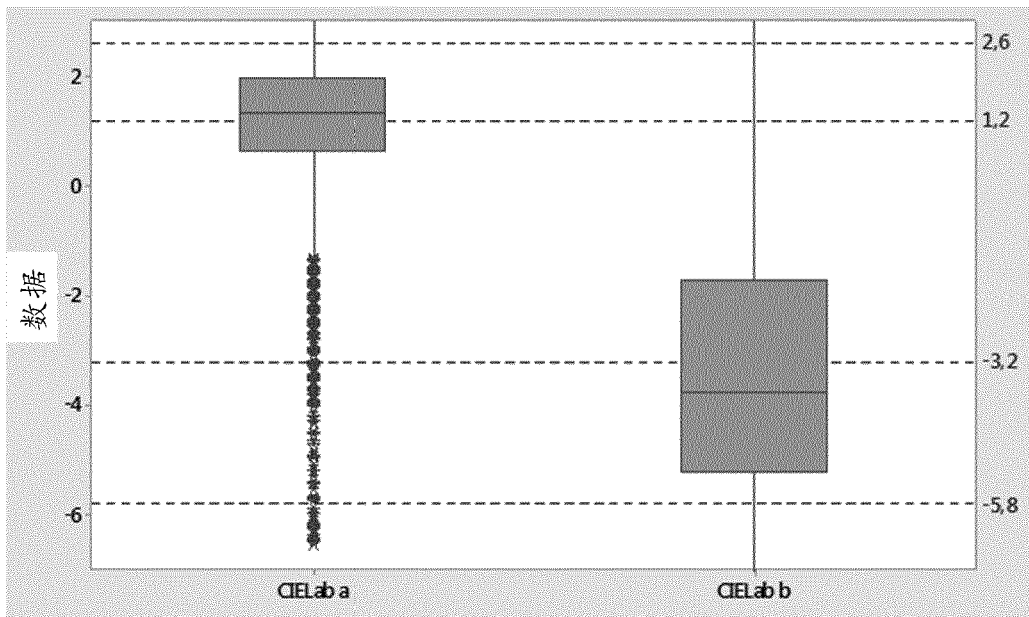


图 3

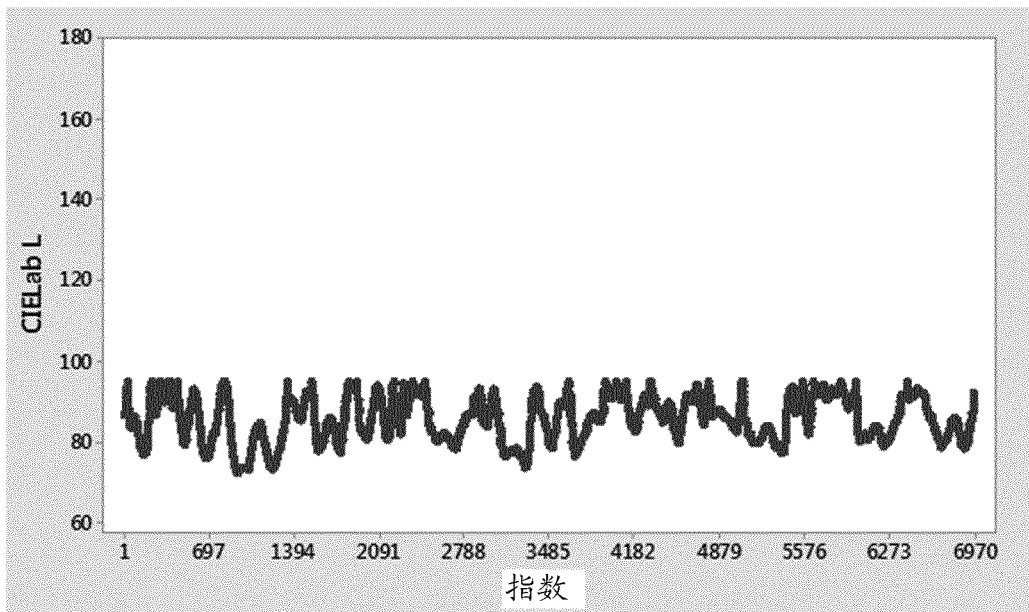


图 4

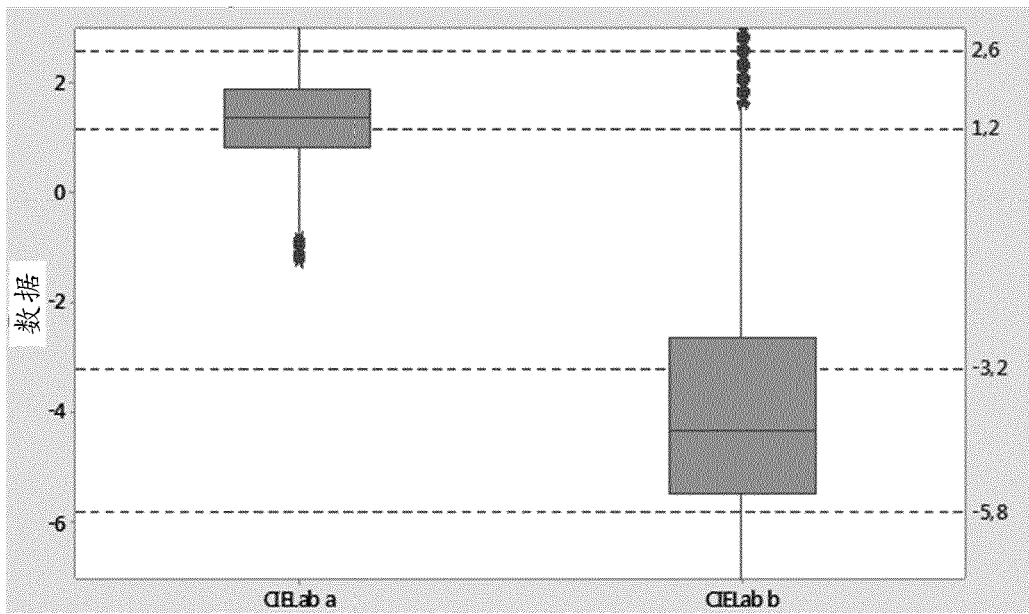


图 5

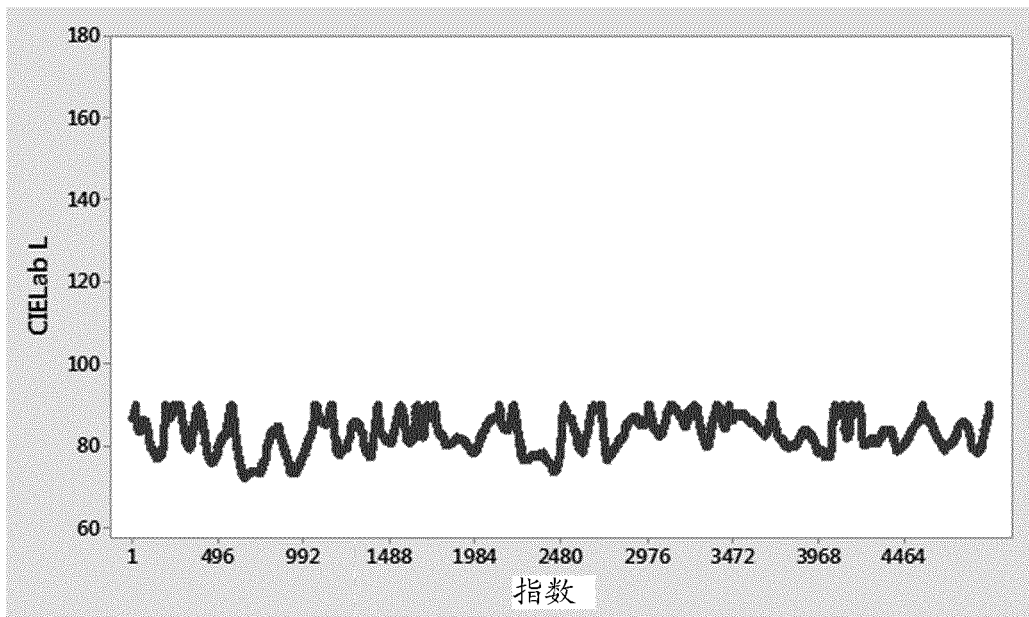


图 6

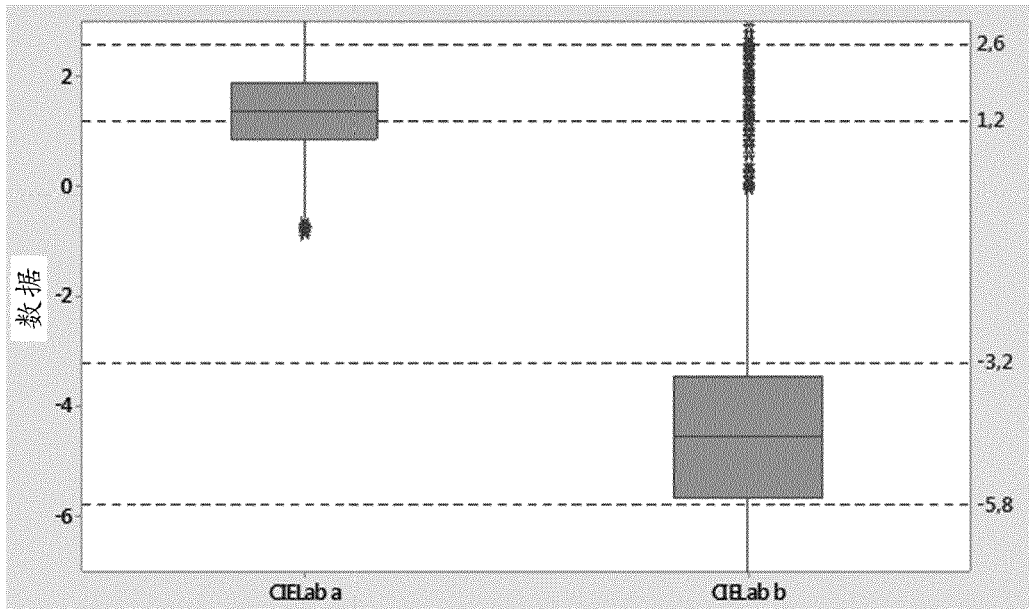


图 7