

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

B29C 45/16

B29C 45/72

B29B 11/08

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95197165.4

[45] 授权公告日 2001 年 7 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1067936C

[22] 申请日 1995.12.27 [24] 颁证日 2001.3.15

[21] 申请号 95197165.4

[30] 优先权

[32] 1994.12.28 [33] US [31] 08/365,205

[86] 国际申请 PCT/US95/17011 1995.12.27

[87] 国际公布 WO96/20074 英 1996.7.4

[85] 进入国家阶段日期 1997.6.28

[73] 专利权人 大陆 PET 技术公司

地址 美国肯塔基州

[72] 发明人 韦恩·N·科莱特

托马斯·E·纳希尔

苏佩安·M·克里什纳库马

[56] 参考文献

EP58947 1982.9.1

US5028226 1991.7.2

审查员 周勇毅

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

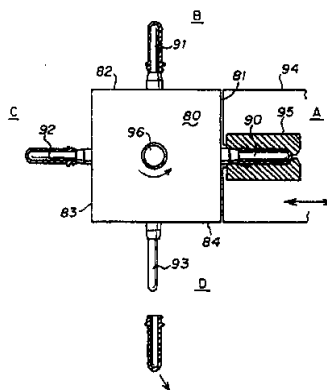
代理人 王维玉

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图页数 6 页

[54] 发明名称 冷却多层塑坯的方法

[57] 摘要

在缩短的周期时间内制造耐脱层的多层塑坯的方法。将第一组塑坯模塑到在其相匹配的模腔中的第一组模芯上,在不引起显著的物理变形的情况下尽可能早地从模腔中移去模芯和塑坯,然后在将第二组模芯放置到模腔中的同时在模芯上冷却该塑坯。在模芯上冷却防止了塑坯各层的脱层并减少了在模中的冷却时间。与现有技术中所用的自动冷却管相比,在旋转转头上提供多组模芯还进一步缩短了周期时间。



ISSN 1008-4274



## 权 利 要 求 书

5 1. 形成多层塑坯的方法, 其中第一组模芯(90)放置在与其相匹配的模腔(95)中, 该充填模腔以在第一组模芯上形成第一组多层塑坯, 通过与冷模腔和冷模芯相接触, 在模腔中以相对较高的冷却速率冷却第一组塑坯, 然后将第一组塑坯从模腔中移去以进一步冷却, 其改进之处包括:

10 通过在塑坯可以在模芯上冷却而没有显著的物理变形的同时立即从模腔中移去第一组模芯和塑坯减少冷却时间; 和

10 以第二较低的冷却速率在模芯上冷却多层塑坯以使塑坯在较高的温度下维持较长时间和能使其增加分子排列, 扩散和/或层间键合, 从而产生改善的耐脱层性能。

15 2. 如权利要求 1 所述的方法, 还包括:

15 在第一组塑坯在模腔外的第一组模芯上冷却的同时, 在模腔中提供第二组模芯(93)以形成第二组多层塑坯。

20 3. 如权利要求 2 所述的方法, 其中第一和第二组模芯是在转头(80)上提供的, 转头旋转以依次将第一和第二组模芯放置在模腔中。

20 4. 如权利要求 3 所述的方法, 还包括在转头上提供额余的模芯组(91, 92), 其中让塑坯在模芯上冷却一个以上模塑周期。

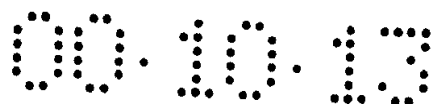
25 5. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在塑坯层间存在分子键合。

25 6. 如权利要求 1 所述的方法, 其中的多层包括具有特性粘度差值大于约 0.1 的相邻的聚酯聚合物层。

30 7. 如权利要求 6 所述的方法, 其中一聚酯层是未用过的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)且其相邻一层为再生 PET。

30 8. 如权利要求 1 所述的方法, 其中的多层包括相邻的熔体不相容的聚合物树脂层。

35 9. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在塑坯各层间存在氢键。



10. 如权利要求 9 所述的方法，其中一层是聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）且其相邻一层为乙烯乙烯醇（EVOH）。

5 11. 如权利要求 8 所述的方法，其中一层是聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）且其相邻一层为 MSD-6 尼龙。

12. 如权利要求 3 所述的方法，其中周期时间为约 2 秒。

10 13. 如权利要求 1 所述的方法，其中模中冷却时间减少到不大于约 2 秒。

14. 如权利要求 1 所述的方法，其中的多层包括没有粘合剂的相邻不同聚合物层。

15 15. 如权利要求 1 所述的方法，其中塑坯具有一个侧壁，包括一个与模芯相邻的模芯侧，一个与模腔相邻的模腔侧，和一个处于模芯和模腔侧之间的中心，其中，在模具外的模芯上冷却时，沿塑坯侧壁存在一温度梯度，模芯侧相对较冷，中心与模芯侧相比较热，而模腔侧处在模芯和模腔之间，且由于模芯限制了模芯侧收缩，沿侧壁径向和轴向收缩力低而且均匀。

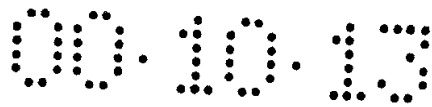
20 16. 如权利要求 1 所述的方法，其中塑坯具有一侧壁且在模具外的模芯上冷却时，沿塑坯侧壁的收缩量基本均匀。

25 17. 如权利要求 1 所述的方法，其中塑坯具有一侧壁且在模具外的模芯上冷却时，沿塑坯侧壁存在低的径向和轴向收缩力。

30 18. 如权利要求 1 所述的方法，其中塑坯具有一侧壁，其一外腔侧与模腔相邻，且在塑坯外腔侧从熔体流状态冷却到半硬玻璃态时立即将其移出模腔。

19. 如权利要求 1 所述的方法，其中模腔和模芯具有冷却流体从其中流过的冷却通道(51)。

35 20. 如权利要求 1 所述的方法，其中塑坯各层停留在临界温度以上



的时间增加，该临界温度使得层面处的分子排列，扩散和/或键合增加。

21. 如权利要求 1 所述的方法，还包括将冷的塑坯转移到传送带上或储存容器中，其中在模具中和在模芯上的总的冷却时间减少。

5

22. 如权利要求 1 所述的方法，其中的成型方法是注射模塑。

23. 如权利要求 1 所述的方法，其中的多层包括热塑性聚合物层。

10

24. 如权利要求 26 所述的方法，其中热塑性聚合物选自下列物质：聚酯，聚烯烃，丙烯酸/酰亚胺，聚酰胺，非晶尼龙和丙烯腈苯乙烯。

15

25. 如权利要求 27 所述的方法，其中聚酯选自下列物质：未用过的和再生的聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET），聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN），环己烷二甲醇/PET(PETG) 及其共聚物。

26. 如权利要求 26 所述的方法，其中的多层包括选自下组物质的阻隔材料层：氧气阻隔层，湿气阻隔层，和二氧化碳阻隔层。

20

27. 如权利要求 29 所述的方法，其中的阻隔材料层是选自下组物质的氧气阻隔层：乙烯乙烯醇（EVOH），聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN），聚乙烯醇（PVOH），聚偏二氯乙烯（PVDC），尼龙-6，MXD-6，LCP（液晶聚合物），非晶尼龙，聚丙烯腈（PAN）和苯乙烯丙烯腈（SAN）。

25

# 说明书

## 冷却多层塑坯的方法

5

### 发明领域

本发明涉及塑料容器的多层塑坯的大量制造,更具体地涉及多层塑坯的没有层分离且加工周期时间缩短的改进的冷却方法。

10

### 发明背景

15

20

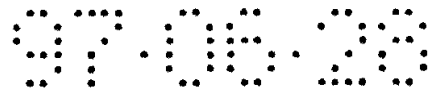
25

目前,塑料容器,如聚对苯二甲酸乙二醇酯饮料瓶的坯料的大量商业生产,使用多位自动激活冷却管以减少总的周期时间。传统的模塑后自动冷却系统接受部分模具中冷却的注塑塑坯,将塑坯冷却到足以释放到传送带上或大储存容器 ( gaylord ) 中而不至对其造成损害的温度,同时为下一组塑坯的注射腾出模腔。例如,如示意图 6A ~ 6C 所示,具有 96 个冷却管 101 的三位自动冷却器 100 连同同一个 32 腔注塑机 102 一起依次接受 3 组 ( I, II, III ) 新模塑塑坯进行模塑后冷却。当从模芯上接受一组塑坯 103 时 ( 见图 6B ), 前两组正在冷却管中冷却。在冷却管中停留两个模塑周期时间后,将第一组塑坯释放到传送带上或 gaylord 中,经过足够的冷却,在该传送过程中不会发生表面损伤或物理扭曲 ( 即,翘曲 ), 然后自动冷却器返回以接受另一组新模塑件; 图 6A 表示一组塑坯注射过程中的“合模”位置; 图 6B 表示一组塑坯从模芯上转移到冷却管中时的“开模”位置; 图 6C 表示连续模塑周期时间中冷却管的依次充填/卸空。

30

35

然而,在优化多层塑坯的高速自动冷却生产过程中有个问题。更具体的说,发现这些塑坯有在冷却管中脱层的倾向。脱层是指在不同材料层的界面处多层结构的分离。脱层的塑坯毫无用处因而只好扔掉,从而导致生产效率的降低和生产成本的增加。为防止脱层,已在延长在模具中的冷却时间方面作出过努力。然而,这会增加周期时间和降低生产率。另一个方法是增加冷却管中的水温,但这同样会降低冷却效率和增加周期时间。还有一个办法是在不同材料层间施加粘合剂以防止脱层,但这些粘合剂使得容器无法回收 ( 即,回收过程中,容器的各层必须分开然后回收各层的材料 )。因此,目前尚无解决这一问题的满意办法。



商业上有可能希望提供制造小尺寸多层塑料容器，如 16 或 20 盎司  
专用果汁容器的塑坯。然而，采用现有的注塑技术难以以能与用玻璃或  
果汁瓶（即 Tetra-pak）竞争的价格生产这种塑坯。从而许多小尺寸饮  
料瓶仍然是用玻璃或多层盒子制造的，尽管存在着玻璃的重量和破裂  
（安全）问题以及果汁盒子的不可回收性。目前商业 PET 塑坯生产的问  
题是与大尺寸容器的可替代材料相比仅仅在成本上具有竞争力。因此，  
PET 塑坯制造商们必须增加产量和资金效率以便以可与玻璃和果汁盒  
替代品竞争的价格上市小尺寸容器。

因此，可能希望提供一种制造无脱层且成本有效和资金高效的多层  
塑坯的方法。

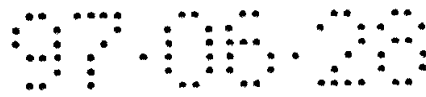
现有技术中试图缩短周期时间的包括 De'ath 的美国专利  
No.5,028,226，其中描述了一使用具有四个模芯的转头（通过模具本体  
来连续转位）的多模腔共注射模塑装置。然而，De'ath 并没有描述如  
何冷却模塑产品的任何细节。

Hafele 的美国专利 No.4,313,905 描述了一个很明显是用于制造单层  
塑坯的多模腔转系统，其目的是最小化塑坯在模芯杆上的冷却时间。在  
转头上转位时（接着从注射模上脱离），塑坯停留在模芯上，该文建议  
为强化冷却，模芯杆应该与热调节模相连以同时加速冷却和潜在地压模  
材料以形成均一的壁厚。因此，其目的是加速注射模外的冷却速率。

Krishnakumar 的欧洲专利申请 No.0058947 也描述了一个用于制造  
单层塑坯的多模腔转头设备。该申请也在注塑后使用了调节模。其周期  
时间大约为 10 ~ 12 秒，其中有 6 秒在注射模具中的保持时间，这与现  
有技术中的自动冷却方法相似。因此，所有这些现有技术参考文献均没  
有意识到优化制造多层塑坯的高速商业冷却过程以避免脱层。

## 发明概述

本发明涉及一种冷却多层塑坯而没有脱层且产量增加的方法。该方  
法使得可以较早地从注射模腔中除去塑坯且塑坯在模芯上冷却（在注射  
模外），而其后模塑收缩力不会引起多层塑坯的脱层。与已知的多位自  
动冷却方法相比周期时间显著缩短。



5 更具体地，在模腔中的第一组模芯上形成第一组塑坯。这些塑坯在  
模具中以相当高的速度冷却（基于热量向外转移到冷模腔壁而向内转移  
到冷模芯壁）。模具中的冷却时间减少到足以使得塑坯能从模腔中取出  
但又保留在模芯上以进行冷却，而塑坯不会遭受任何显著的物理变形。  
10 与现有技术中典型的六秒（或更多）的模具冷却时间相比，该模具冷却  
时间可以减少到，例如，大约两秒。这使得注射模可以在第一组塑坯在  
第一组模芯上被冷却的同时接受新的一组模芯的进入和第二组塑坯的  
模塑。另外，与现有的自动系统相比，通过提供旋转转头上的多组模芯，  
15 多组模芯可以更有效地依次在模腔中定位。

一旦模芯上的第一组塑坯从模腔中取出，可以让它们在模芯上冷却  
一个或多个模塑周期时间。由于这些塑坯是在较高温度下取出的，它们  
在较高的温度下维持了更长的时间；该较高的时间/温度条件导致聚合物  
15 流动性和额余的分子排列，扩散，和/或各层界面间更高水平的氢键。这  
会形成改善的层间粘合（注射过程中没有脱层）和下落冲击时改善的抗  
脱层性能（在转变成吹制容器之后），但仍然允许层与层间的分离以满

足回收的目的。

根据下面的具体阐述和附图,更具体的叙述本发明的这些和其它优点。

5

图 1A 是一个处于注射模腔和模芯之间的多层塑坯的横断面视图。

图 1B 所示为沿塑坯壁的温度曲线;图 1C 所示为沿塑坯壁的收缩量。

10

图 2A 是一个处于现有技术的自动冷却管中的多层塑坯的横断面视图;

图 2B 所示为沿塑坯壁的温度曲线;图 2C 所示为沿塑坯壁的收缩量。

15

图 3A 是一个根据本发明正在模芯上冷却的多层塑坯的横断面视图;

图 3B 所示为沿塑坯壁的温度曲线;图 3C 所示为沿塑坯壁的收缩量;

20

图 4 是一个用于本发明的方法的具有多组模芯的旋转转头的示意图。

25

图 5 所示为根据本发明的方法进行模芯冷却,在模具中冷却,和现有技术的自动冷却的塑坯的温度/时间曲线的比较图。

图 6A~6C 表示现有技术的自动冷却方法,图 6A 为“闭模”步骤,图 6B 为“开模”步骤,图 6C 为三组塑坯的冷却顺序。

30

### 本发明详述

图 1 ~ 3 表示沿处于注射模中(图 1);处于现有技术的冷却管中(图 2);和处于根据本发明的冷却模芯上(图 3)的多层塑坯壁的温度梯度和收缩力。图 1C 和图 3C 中,沿塑坯侧壁的厚度方向的收缩比图

35

2C 中的均匀。收缩均匀时，剪切力低，从而导致低的脱层力。与此相反的是，在图 2C 中，不均匀收缩（由于没有限制的模芯侧收缩）产生高的层间剪切力，导致高的脱层力。因此，比较图 2 ~ 3 可以说明本发明是如何避免产生现有技术中的脱层问题的高剪切力的。

5

10

图 1A 所示为一处于一放大的模腔 20 和柱状模芯 30 之间的注射模中的多层塑坯 10。塑坯主要有三个部分组成：一上颈端部分 11（具有外螺纹 12 和颈腰 13），一拉长的圆柱体部分 14，和一封闭的半球状底部 15。模腔 20 相似地由一上颈环部分 21, 中间主体形成部分 22，和底端垫板（基底形成部分）23。模具（因而塑坯）通过在模具中的冷却通道 6 中流动的冷却水 5 冷却。模芯相似地通过模芯内部 32 中流动的冷却水冷却。形成不同层的熔融塑料流从入口 24 流入，向上流经模芯的外表面 31 和模腔的内表面 25 之间形成塑坯。

15

图 1B 所示为如 41 所示（见图 1A），在从模腔中移去前一刻塑坯沿侧壁部分（即从模芯一侧至模腔一侧）的温度曲线 40。虽然侧壁的外侧（模腔一侧）和内侧（模芯一侧）处于基本相同的较冷的温度，由于从塑坯的内和外外表面到水冷却的模腔和模芯的热交换，沿侧壁存在一温度梯度，且塑坯内外表面实际上处于较高（较热）的温度。

20

25

30

图 1C 所示为沿同一侧壁部分 41 的收缩曲线 42（缘于温度梯度）。在该实例中，提供了一个具有未用过的饮料瓶级 PET 的内侧外层 43 和外侧外层 47，高阻氧材料的内侧和外侧中间层 44 和 46（如，乙烯乙烯醇-EVOH），和未用过的 PET 中间核心层 45 的 5 层塑坯。另外，再生或用过的 PET（PC-PET）也可以用作中间层（与未用过的 PET 相比成本低），也可以使用高温聚合物，如 PET 与聚萘二甲酸乙二醇酯（PEN）的共聚物，以用于高温应用（如热罐装，再罐装）。EVOH 中间层 44，46 可以非常薄（相对于其它层来说），而且以有效的成本提供所希望的氧气阻隔性能。核心层 45 可以是整个壁厚的 50%，内层和外侧 43，47 各占 25%。材料、层数和层厚各种变化都是可能的，本发明并不限于其任何特定的组合。例如，MXD-6 尼龙可以用来代替 EVOH 用作阻氧层聚合物。

35

如图 1C 所示，在注射模中冷却时，由于模芯限制了塑坯的收缩，径向和轴向收缩低而且均匀。各层紧紧地贴在一起且各层间剪切力低。从而，不存在脱层的问题。然而，如下所述，模具中的冷却大大地缩短

了周期时间。

图 2A 所示为一正在现有技术的自动冷却管 50 中冷却的多层塑坯（与图 1A 中的塑坯 10 相同）。没有模芯。冷却管 50 具有冷却通道 51，冷却水在其中流动，冷却首先从塑坯的外外壁发生，该外壁与内管壁 52 相接触（至少开始是这样）。通过塑坯的中空内部也可能发生部分空气冷却，但是塑坯首先从外部（模腔表面）开始冷却。所得的侧壁部分 61 的温度曲线 60（图 2B）表明有一热的中心，冷的外壁（模腔侧）和中等温度的内壁（模芯侧）。该温度梯度及未受束缚的内层收缩产生更高的和不均匀的收缩 62，结果较热的模芯侧各层企图从较冷的模腔侧各层收缩分离开来（图 2C，与图 1C 相比），结果，侧壁结构变弱以及在临界模塑周期时间下（即对平均 4mm 的壁厚而言的大约 20 秒）的层间分离或脱层。由于不受约束的内径收缩（没有模芯），径向和轴向收缩高。高的收缩导致侧壁结构的变弱和层 43 ~ 47 间（各层与图 1 相同）的高剪切力。而且，塑坯从管壁收缩分离开来，热交换效率降低，导致周期时间的必然增加。

为解决这些问题，图 3A 所示为一多层塑坯（与图 1A 中的塑坯 10 相同）正在根据本发明的模芯 30 上被冷却。模芯 30 与注塑塑坯的模芯相同（图 1A），但模芯 30 和塑坯 10 一起从模腔中移出以在模具外冷却以减少周期时间（这一点下面将详细叙述）。模芯冷却提供了侧壁部分 71 的温度曲线 70。

如图 3B 所示，塑坯中心是热的，内部（模芯侧）是冷的，而外侧（模腔侧）处于中间温度。然而，该温度梯度并不产生脱层，因为，如图 3C 中的收缩曲线 72 所示，由于模芯限制了内径收缩，径向和轴向收缩低而且均匀。各层紧紧地贴在一起且各层间剪切力低。

下面叙述周期时间的缩短。

图 4 是旋转转头 80 的示意图，具有多个工作面 81 ~ 84（在此实施例中为 4），每个工作面带有呈二维排列的模芯（作为代表，示出了一个模芯的各个侧面）。旋转转头携带有多组模芯 90 ~ 93，这样一旦注塑的热塑性塑坯材料从熔融流体被冷却到足以允许其和与其相匹配的模芯一起转移出注射模腔的半硬玻璃态，就将第一组塑坯从模具中取出，旋转转头立即往注射模腔中送入一组新的无塑坯模芯。同样，虽然

每个工作面只显示了一个模芯和塑坯，应该理解成每个工作面上都有一组模芯（即 16 至 48 或更多）。

5 在第一状态 A，一具有一组模腔 95 的注射模 94 被移到一与其相匹配的模芯组 90 的上方，并引入多道热塑性熔体流以形成第一组多层塑坯。表 I 的第一栏提供了不同步骤的代表性时间，以便计算完整的周期时间，以及后来与现有技术中自动冷却方法的延长的周期时间相比较。如表 I 所示，在时间 0 时模具打开并准备关闭，合模和施加模板压力（吨数）需 2 秒，不同层的不同熔体流的注射需 7 秒。然后，塑坯在模腔中进行一仅仅足以使得塑坯（被携带在模芯上）能从模具中移出而不遭受任何明显的变形的最短时间的冷却，此处为 2 秒。通过从模腔中移走模芯打开模具，转头绕中心轴 96 旋转 90°，将下一组模芯（从状态 D）放到模塑位置。开模和旋转转头需要大约 3 秒。整个周期时间为 14 秒。

15

表 I

	转头/模芯冷却 (本发明)	多位自动冷却 (现有技术)
1. 开模	0	0
2. 合模和模板压力	2	2
3. 多层注射	7	7
4. 模中冷却	2	6
5. 开模(旋转转头或现有技术的自动转移)	3	5
总周期时间(秒)	14	20

20 让第一组塑坯在模芯上冷却一个或多个周期时间。在此实施例中，在从模芯上在状态 D 移走之前，塑坯在模芯上多冷却两个周期时间（在状态 B 和状态 C）。另外，视其厚度和材料，这些塑坯也可以在仅仅一个周期时间后即从模芯上脱离。

25 表 I 的第二栏提供了自动冷却注射周期时间的代表性时间，并说明了本发明在何处节省了时间。前面三个步骤相同，但在第四步-在模具中冷却，自动冷却需要较长的时间（此处要长 4 秒）。这是因为自动冷却需要在开模的同时立即从模芯上移去塑坯，从而塑坯必须在模具中冷

却更长的时间以使其在从模芯上脱除时能防止变形。另外，自动冷却在第五步花时较长，此处要长 2 秒。与本发明的只需要开模和转动转头以将第二组模芯放置在适当位置相比，自动冷却方法需要开模，将机器臂插到模芯附近的位置（模芯和模腔之间），从模芯上脱去塑坯并插入冷却管中，收回脱模机构，和移走机器臂（以使得同一模芯能重新闭合在模腔中）。从而，旋转转头与模芯冷却相结合提供了周期时间的显著缩短，此处为 6 秒或  $6/20 = 30\%$ 。

图 5 包括 3 条时间/温度曲线，一条是根据本发明的转头冷却（TC）曲线，一条是根据现有技术方法的自动冷却（RC）曲线，另一条是为提供进一步比较的基础的连续模中冷却（IMC）曲线。如表 I 所示，根据本发明的模具冷却时间（TC）减少，从而在时间 A 模具打开。因为这两个原因是重要的：1 ]，缩短周期时间；和 2 ] 塑坯将在较高温度下保持更长时间。在时间 A 之前，塑坯在模具中以相对较高的冷却速率冷却；时间 A 后，冷却速率降低。模具中冷却速率较高是因为塑坯既与冷模腔相接触而被冷却，又与冷模芯相接触而被冷却。相反，在模芯冷却过程中塑坯的内表面与冷模芯相接触，但是其外表面暴露在空气中，这样热传导效率要低一些。

在现有技术的自动冷却（RC）中，模具在稍后的时间 B 打开。这种情况下，塑坯在较低的温度下离开模具，然后以较低的冷却速率冷却（因为在模具中与内表面和外表面均与冷表面相接触相比，塑坯仅有一个外表面与冷管腔相接触）。

顺便作一下深一步对比，如果塑坯保留在模具中，它将按温度曲线 IMC 以较高的冷却速率冷却。

需要重点说明的是当塑坯温度降至临界温度  $T_c$  时，时间 C, D 和 E 的相对位置。在此临界温度之上，有足够的聚合物流动性以允许分子排列，扩散和/或在层面间形成氢键，从而产生改善的层间粘合和耐脱层性能。曲线 TC（根据本发明）保持在此临界温度之上的时间最长，也就是直到时间 E。相反，自动冷却在较早的时间 D 即已通过临界温度，而模中冷却在更早的时间 C 即已通过此临界温度。

下面的两个实施例进一步说明本发明相对于现有技术的自动冷却方法的优点。

实施例 1

5 在第一个实施例中，制备了用于制造 2 升碳酸软饮料（CSD）容器的 54g 两种材料/三层（2M3L）塑坯。这些塑坯含有 60 %（总塑坯重量）未使用的 PET（表观 IV 0.80），包含有 40 % 再生使用过的 PET（表观 IV 0.65）。这些塑坯是在一 4 腔同时注射系统中模拟表 I 第一栏所述的 14 秒周期时间制备的。塑坯在模芯上停留了两个周期时间（24 秒），没有外部空气冷却。

10 按传统的 20 秒 3 位自动周期时间制备了具有相同层结构的控制塑坯。

在传统的 2 阶段再加热方法制备了 2 liter™（即角标）CSD 饮料瓶。

15 往 200 个容器中罐装了碳酸水，盖上盖，然后从 4 米高处从一垂直管中下落到 100mm 钢板上。检测饮料瓶底板的脱层情况。结果如下：

	底板脱层的饮料瓶的百分率
未使用的 PET 单层对照	0 %
2M3L 传统自动冷却	15.0%
2M3L 模拟模芯冷却	3.5%

20 基于上述结果，可以得出结论：与传统的自动冷却方法相比，模芯冷却提供改善的 PET 与再生 PET 的层间粘结。与传统的模腔和模芯冷却相比，塑坯从注射模腔中较早地移出导致在较长时间内在各层界面处较高的平均塑坯温度是可能的。我们认为，此较高的时间/温度条件导致在层面处额外的分子排列和扩散，从而产生改善的层间粘结和耐脱层性能。我们认为，任何具有 IV 差值为 0.1 或更大的两聚酯材料塑坯将有利于改善根据本发明的耐脱层性能。

实施例 2

30 在第二个实施例中，采用相似的方法，使用总塑坯重量 98 % 的未使用的 PET（表观 IV 0.80），和总塑坯重量 2 % 的乙烯乙烯醇（EVOH）制备了 50g 两种材料/五层（2M5L）塑坯。未使用的 PET 形成内侧，芯部和外侧几层，而 EVOH 形成内侧和外侧的中间层。与未使用的 PET



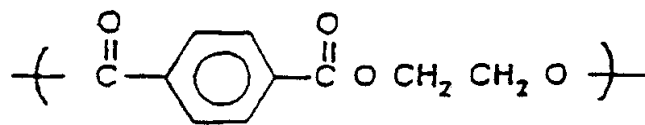
的单层控制例相比在与前一实施例相同的周期时间下制备了传统的和模拟的模芯冷却塑坯。

5 在一两阶段再加热吹塑模上吹塑了 Heinz<sup>TM</sup>ketchup(28 盎司或 0.8 升) 饮料瓶。往 200 个容器中罐装了水，盖上盖，然后在室温下从 1 米高处从一垂直管中下落到钢板上并检测饮料瓶的层间分离(脱层)。结果如下：

	脱层的饮料瓶的百分率
未使用的 PET 单层对照	0 %
2M5L 传统自动冷却	23.5%
2M5L 模拟模芯冷却	8.5%

10 与实施例 1 的 PET 多层结构不同，该 PET/EVOH 层没使用真正的化学粘结以形成层间整体性。PET 和 EVOH 是熔体不相容的。因此没发生真正的分子粘结。然而，氢键提供了足够水平的层间吸引以防止在正常使用条件下的层间分离。(经过几次严重的机械损伤，即机械研磨，层与层分离，允许材料经分类进行再生等。)我们认为，模拟模芯冷却的样品各层所经历的较高的时间/温度条件导致增加的聚物流动性/排列和较高水平的氢键，从而使得耐下落冲击脱层性能增强。

20 可用于本发明的热塑性聚合物材料优选有基于聚烷烯基的聚酯，尤其是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。PET 聚合物采用对苯二甲酸或其成酯衍生物与乙烯聚合而制得。该聚合物包括下式所示的对苯二甲酸乙二醇重复单元：



25 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)

30 本发明仔细考虑了聚对苯二甲酸乙二醇酯的使用，其中少量，例如高达约 10wt.% 的对苯二甲酸乙二醇酯被相容的单体单元取代。因此，此处所用“PET”是指适于制造容器的 PET 均聚物和共聚物，这些在本领域是熟知的。单体中的乙二醇部分可以被脂族或脂环族二元醇，如环己烷二甲醇(CHDM)，1,3-丙二醇，聚 1,4-丁二醇，1,6-己二醇，十

5 二烷二醇，二甘醇，聚乙二醇，聚丙二醇，1,3-丙二醇，1,4-丁二醇，和新戊二醇，双酚，和别的芳族二醇如对苯二酚和 2, 2-双(4'-B-羟基-乙氧苯基)丙烷。可替换成单体单元的二羧酸部分的例子包括芳族二羧酸如间苯二甲酸 (IPA)，苯二甲酸，萘二甲酸，联苯二甲酸，二苯氧基乙烷二甲酸，联苯甲酸，和脂族或脂环族二羧酸如己二酸，癸二酸，壬二酸，癸烷二羧酸和环己烷二羧酸。另外，不同的多官能化合物如三羟甲基丙烷，季戊四醇，1,2,4-苯三酸，1,3,5-苯三酸可以与 PET 聚合物共聚。

10 PET 聚合物可以包含别的相容的添加剂和不损害容器的使用性能的配料，如不损害其味道或别的包装在其内的产品的性能。这些配料的例子包括热稳定剂，光稳定剂，颜料，染料，增塑剂，填料，抗氧剂，润滑剂，挤出助剂，残余单体清除剂等等。

15 特性粘度影响聚酯树脂的加工性能。特性粘度为大约 0.8 的 PET 广泛用于 CSD 工业。不同应用的树脂其特性粘度可在 0.55 至 1.04，尤其是在 0.65 至 0.85 的范围内变动。特性粘度的测量是按 ASTM D-2857 的方法进行的，在包含邻氯苯酚（熔点为 0 °C）的溶剂中使用 0.0050±0.0002g/ml 的聚合物，在 30 °C 测量。特性粘度 (I.V) 按下式给出：

$$I.V. = (\ln(V_{Soln.} / V_{Sol.})) / C$$

其中， $V_{Soln.}$  是溶液的粘度，单位不定；

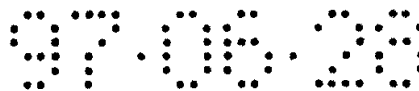
$V_{Sol.}$  是溶剂的粘度，单位同上；和

25 C 是浓度，每 100ml 溶液中聚合物的克数。

同样有用的是商业上可得到的共聚物含量相对较高的被称作 PETG 的 PET，即 Eastman Chemical, Kingsport TN 出售的环己烷二甲醇/PET 共聚物。

30 作为基体聚合物同样有用的或作为高氧气阻隔层的是其物理性能与 PET 相似的包装材料，也就是聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN)，但该材料还提供在阻隔性能方面 3 ~ 5 倍的改善并提高了其热稳定性，而成本略有增加。

35 聚烯烃也可以用作基体聚合物。别的选择包括丙烯酸/酰亚胺，聚



5 酰胺（芳族和脂族的），非晶尼龙，和丙烯腈苯乙烯。优选的芳族聚酰胺是由间二甲苯二胺（ $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{-m-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{NH}_2$ ）和己二酸（ $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ ）聚合形成的聚合物，例如由 Mitsubishi Chemicals, Japan 以 MXD-6 的名义生产和出售的产品。优选的非芳族聚酰胺是尼龙-6,6。也可以使用聚酰胺和别的聚合物的共聚物。

10 除 EVOH 和 PEN 以外的别的阻氧层包括聚乙烯醇（PVOH），聚偏二氯乙烯（PVDC），尼龙-6，MXD-6，LCP（液晶聚合物），非晶尼龙，聚丙烯腈（PAN）和苯乙烯丙烯腈（SAN）。

15 应该理解的是，下面的许多变化：模塑设备（如，垂直注塑，水平注塑，挤塑，模腔的尺寸和模芯的排列，等）；塑坯的结构（如，层数，形状，维数，层厚等）；热塑性聚合物（如，聚酯，聚丙烯，聚氯乙烯等）和别的成层材料（如阻氧层，湿气阻隔层，二氧化碳阻隔层，耐热层，再生聚合物，着色的等）也可以使用而不脱离本发明的精神。

20 因此，虽然此处特别说明和描述了本发明的几个实施例，应该理解的是可以在材料，塑坯的结构，容器的结构和形成塑坯和容器的方法方面作些改变而不脱离由附加的权利要求书所限定的本发明的范围。

说明书附图

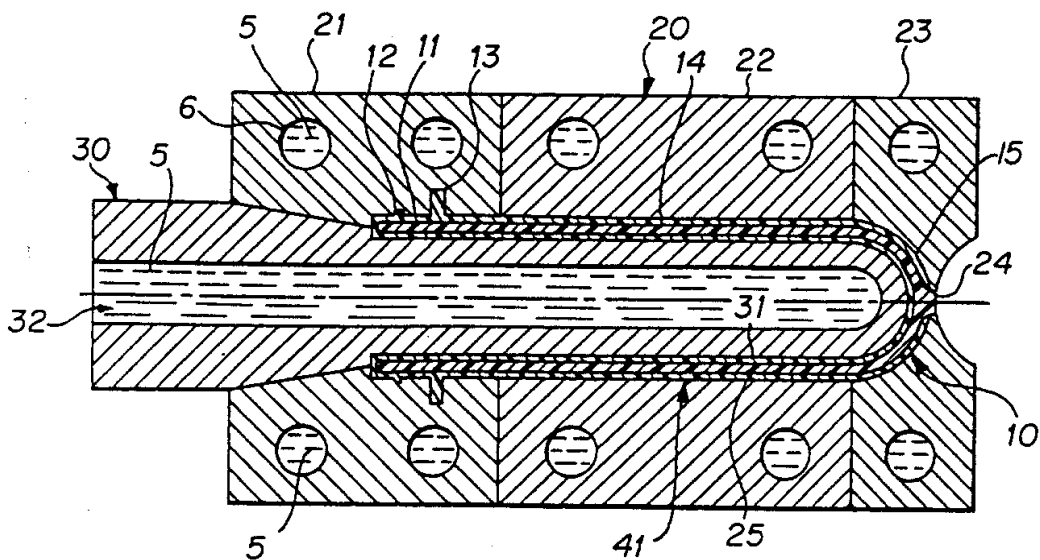


图 1A

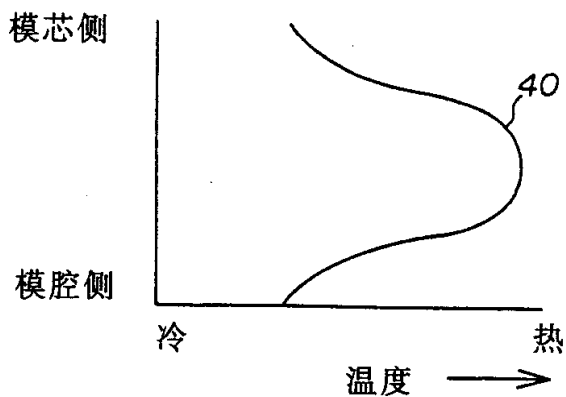


图 1B

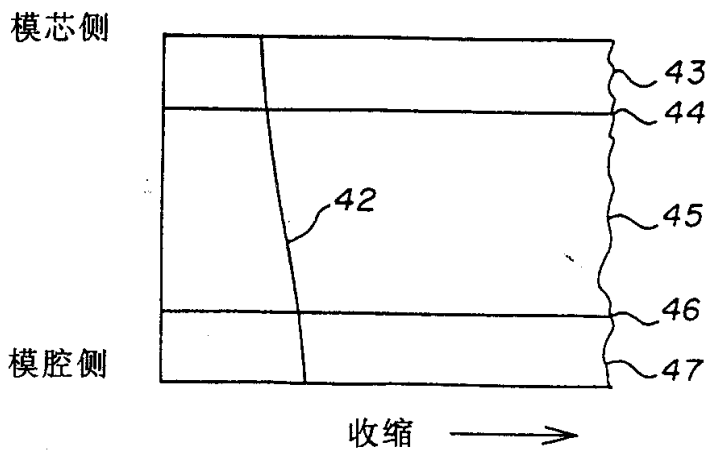


图 1C

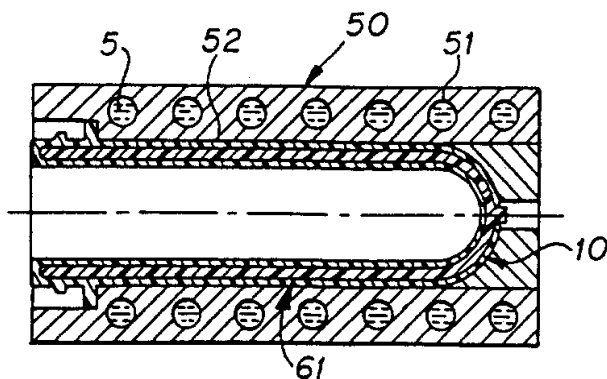


图 2A

(现有技术)

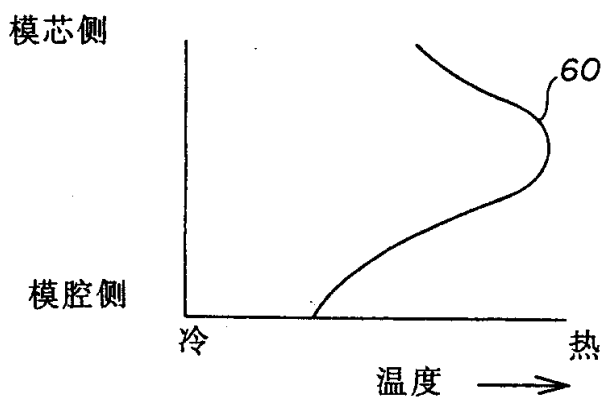


图 2B

(现有技术)

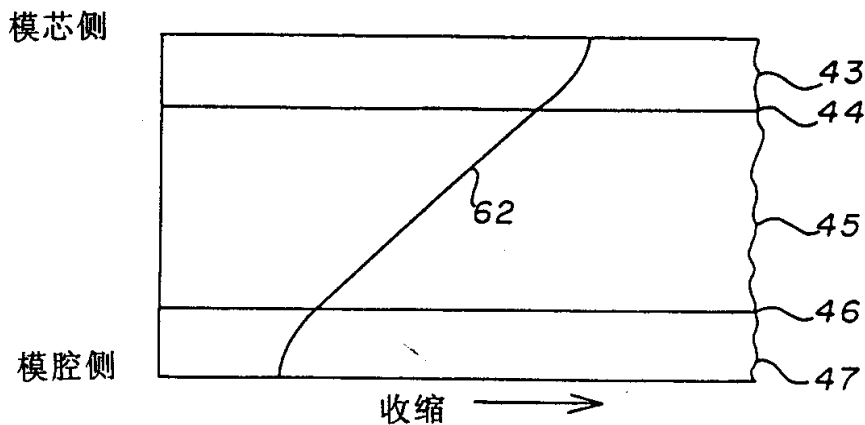


图 2C

(现有技术)

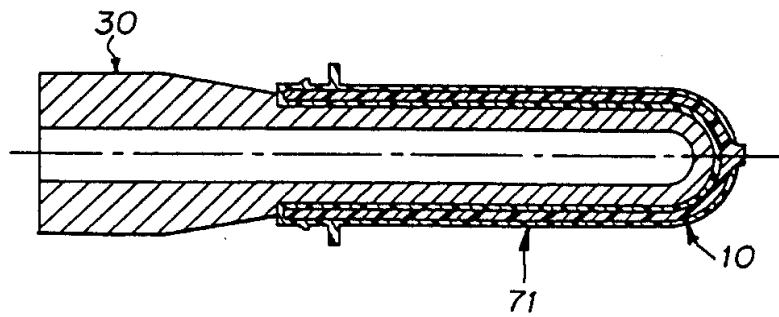


图 3A

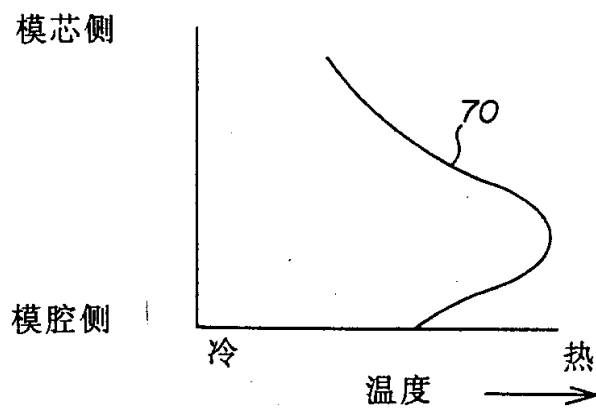


图 3B

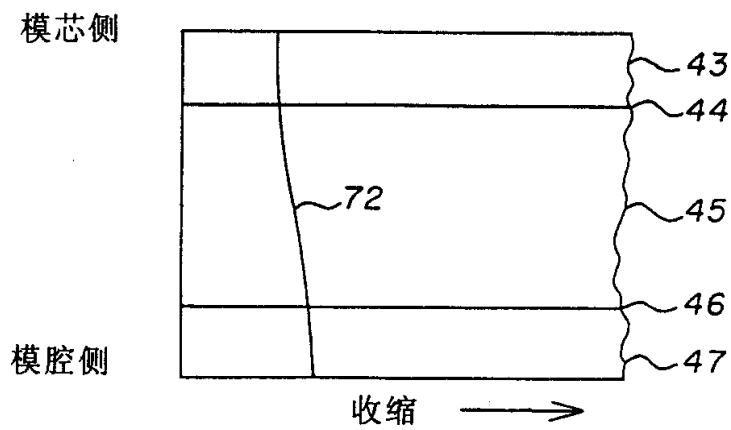


图 3C

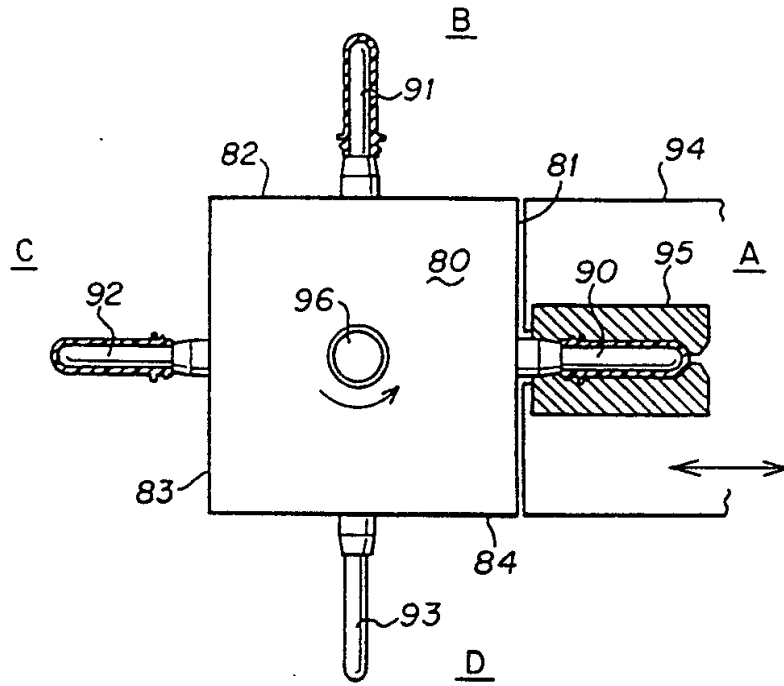


图 4

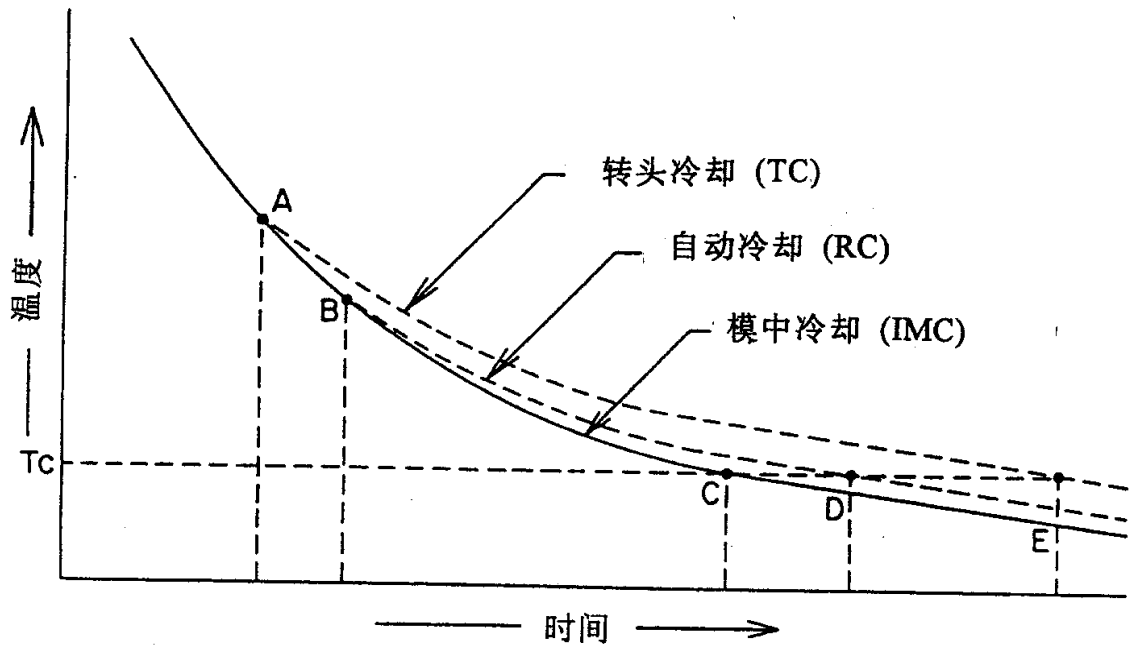


图 5

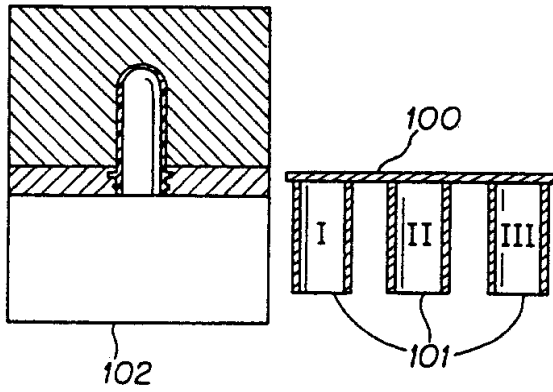


图 6A  
(现有技术)

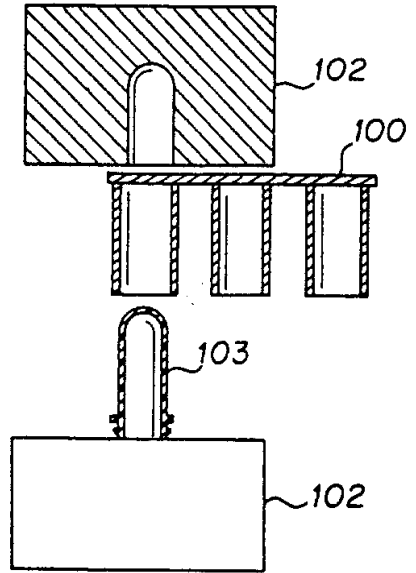


图 6B  
(现有技术)

周期 #	装载 ○			未装载 ○		
	冷却管数			冷却管数		
	I	II	III	I	II	III
1	①	E	E			
2	1	②	E ← 1		E	E
3	1	2	③ ← 1		2	E 3
4	④	2	3 ← E		2	3
5	4	⑤	3 ← 4		E	3
6	4	5	⑥ ← 4		5	E
7	⑦	5	6 ← E		5	6
8	7	⑧	6 ← 7		E	6
9	7	8	⑨ ← 7		8	E
↓			E ←		8	9

图 6C  
(现有技术)