

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 77/00 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B32B 27/34 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480025570.0

[43] 公开日 2006年10月11日

[11] 公开号 CN 1845967A

[22] 申请日 2004.7.8

[21] 申请号 200480025570.0

[30] 优先权

[32] 2003.7.10 [33] US [31] 10/617,109

[86] 国际申请 PCT/US2004/021768 2004.7.8

[87] 国际公布 WO2005/012430 英 2005.2.10

[85] 进入国家阶段日期 2006.3.6

[71] 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 M·K·阿卡佩迪 J·D·普拉特

T·J·克拉夫特 E·P·索西

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛

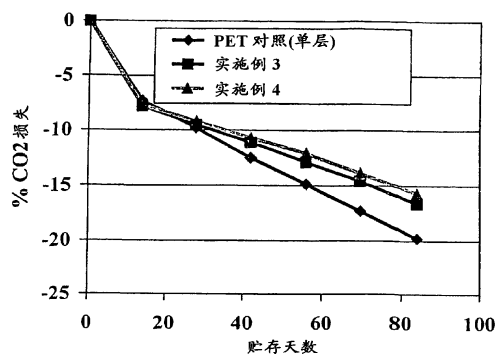
权利要求书 5 页 说明书 24 页 附图 1 页

[54] 发明名称

用于三层 PET 饮料瓶的抗脱层阻透聚酰胺组合物

[57] 摘要

本发明涉及具有低结晶速率和良好的与聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 共注塑拉伸吹塑成型性的气体阻透聚酰胺组合物以实现制造贮存期限长的透明高阻透性多层 PET 瓶。



1. 一种聚酰胺组合物, 所述组合物包含(i)脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物或聚酰胺纳米粘土; (ii)半芳族可结晶的聚酰胺; 和(iii)半芳族无定形的聚酰胺的慢结晶共混物。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中所述(i)包括聚酰胺纳米粘土。

3. 权利要求 2 的组合物, 其中所述纳米粘土包含蒙脱石。

4. 权利要求 1 的组合物, 其中所述脂族可结晶的聚酰胺均聚物或聚酰胺共聚物包含具有以下主链结构的脂族可结晶的聚酰胺:



其中 $n=4$ 至 10。

5. 权利要求 1 的组合物, 其中所述脂族可结晶的聚酰胺均聚物或聚酰胺共聚物包含具有以下聚酰胺主链结构的脂族可结晶的聚酰胺纳米复合材料:

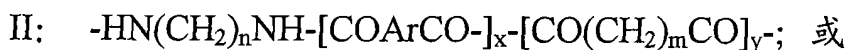
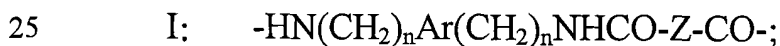


其中 $n=4$ 至 10, 其中所述纳米复合材料包含剥落的片晶型纳米粘土。

6. 权利要求 5 的组合物, 其中所述纳米复合材料包含多于 0% 至约 10% 重量的所述纳米粘土。

20 7. 权利要求 5 的组合物, 其中所述剥落的片晶型纳米粘土长度为至少约 20 nm, 宽度为至少约 20 nm, 厚度为至少约 1 nm。

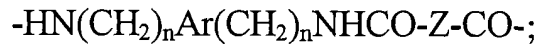
8. 权利要求 1 的组合物, 其中所述半芳族可结晶的聚酰胺包括具有包括以下的任何一种或它们的组合的广义的重复单元结构的半芳族可结晶的聚酰胺:



其中 $n=1$ 至 3, $m=4$ 至 8, $x+y=1$; 其中 Ar=亚芳基; 其中 $Z=\text{C}_4$

至 C₈ 的亚烷基或 C₆ 至 C₁₄ 的亚芳基。

9. 权利要求 1 的组合物, 其中所述半芳族可结晶的聚酰胺包括具有包括以下的重复单元结构的半芳族可结晶的聚酰胺:



5 其中 n=1 至 3; 其中 Ar=亚芳基; 其中 Z=C₄ 至 C₈ 的亚烷基或 C₆ 至 C₁₄ 的亚芳基。

10. 权利要求 9 的组合物, 其中所述半芳族可结晶的聚酰胺选自 PA-MXD6、PA-MXD6/PXD6(70/30)、PA-MXDT 和 PA-MXDT/MXD6。

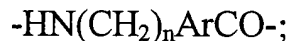
11. 权利要求 1 的组合物, 其中所述半芳族可结晶的聚酰胺包含
10 具有包括以下的重复单元结构的半芳族可结晶的聚酰胺:



其中 n=1 至 3, m=4 至 8, x+y=1; 其中 Ar=亚芳基; 其中 Z=C₄ 至 C₈ 的亚烷基或 C₆ 至 C₁₄ 的亚芳基。

12. 权利要求 11 的组合物, 其中所述半芳族可结晶的聚酰胺选自
15 PA-6T/66、PA6T/6 和 PA-6N/66。

13. 权利要求 1 的组合物, 其中所述半芳族可结晶的聚酰胺包括具有包括以下的重复单元结构的半芳族可结晶的聚酰胺:



其中 n=1 至 3; Ar=亚芳基。

20 14. 权利要求 13 的组合物, 其中所述半芳族可结晶的聚酰胺选自聚间氨基甲基苯甲酸和聚 2-氨基甲基-6-萘甲酸。

15. 权利要求 8 的组合物, 其中所述半芳族可结晶的聚酰胺包括具有包括 I 和 II、I 和 III、II 和 III 或 I、II 和 III 的组合的重复单元结构的半芳族可结晶的聚酰胺。

25 16. 权利要求 1 的组合物, 其中所述半芳族无定形的聚酰胺包括具有以下重复单元结构的半芳族无定形的聚酰胺:



其中 n=4 至 10, Ar=取代或未取代的亚芳基。

17. 权利要求 16 的组合物, 其中所述半芳族无定形的聚酰胺包括选自 PA-6I/6T、PA-6I、PA-6/MXDI、PA-6/MXDT 和 PA-TDAI 的聚酰胺。

18. 权利要求 1 的组合物, 其中所述聚酰胺组合物包含约 5 至 90% 重量的(i), 约 5 至约 90%重量的(ii)和约 5 至约 90%重量的(iii)。

19. 权利要求 2 的组合物, 其中所述聚酰胺组合物包含约 15 至约 75%重量的(i), 约 20 至约 70%重量的(ii)和约 10 至约 70%重量的(iii)。

20. 权利要求 1 的组合物, 其中所述脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物包含尼龙 6 或尼龙 6 纳米复合材料。

21. 权利要求 1 的组合物, 其中所述半芳族可结晶的聚酰胺包括 PA-MXD6。

22. 权利要求 1 的组合物, 其中所述半芳族无定形的聚酰胺包括 PA-6I/6T。

23. 权利要求 1 的组合物, 其中所述脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物包括尼龙 6 或尼龙 6 纳米复合材料; 所述半芳族可结晶的聚酰胺包括 PA-MXD6; 所述半芳族无定形的聚酰胺包括 PA-6I/6T。

24. 一种多层薄膜, 所述薄膜包含:

a) 包含以下的慢结晶聚酰胺共混物的至少一个聚酰胺组合物层:

(i) 脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物或聚酰胺纳米粘土;

(ii) 半芳族可结晶的聚酰胺; 和

(iii) 半芳族无定形的聚酰胺; 和

b) 在所述至少一个聚酰胺组合物层的一侧或两侧上的至少一个热塑性聚合物层。

25. 权利要求 24 的多层薄膜, 其中所述热塑性聚合物包括聚对苯二甲酸乙二酯。

26. 权利要求 24 的多层薄膜, 其中所述热塑性聚合物包括聚烯烃或聚酯。

27. 权利要求 24 的多层薄膜, 其中所述脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物包括尼龙 6 或尼龙 6 纳米复合材料。

28. 权利要求 24 的多层薄膜, 其中所述半芳族可结晶的聚酰胺包括 PA-MXD6。

5 29. 权利要求 24 的多层薄膜, 其中所述半芳族无定形的聚酰胺包括 PA-6I/6T。

30. 权利要求 24 的多层薄膜, 其中所述脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物包括尼龙 6 或尼龙 6 纳米复合材料; 所述半芳族可结晶的聚酰胺包括 PA-MXD6; 所述半芳族无定形的聚酰胺包括 PA-6I/6T。

10 31. 权利要求 24 的多层薄膜, 其中所述成层的纳米粘土包含蒙脱石。

32. 权利要求 24 的多层薄膜, 其中所述热塑性聚合物层和所述至少一个聚酰胺组合物层通过共挤压、层压或共注塑彼此连接。

15 33. 权利要求 24 的多层薄膜, 所述薄膜在所述至少一个聚酰胺组合物层的两面上包含热塑性聚合物层。

34. 权利要求 24 的多层薄膜, 其中所述脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物包括尼龙 6 或尼龙 6 纳米复合材料; 所述半芳族可结晶的聚酰胺包括 PA-MXD6; 所述半芳族无定形的聚酰胺包括 PA-6I/6T; 所述热塑性聚合物层包含聚对苯二甲酸乙二酯。

20 35. 权利要求 24 的多层薄膜, 所述薄膜的氧传递速率为约 2 cc.mil/100 英寸²/天或以下。

36. 权利要求 24 的多层薄膜, 所述薄膜在 80% 相对湿度的空气中的二氧化碳(CO₂)传递速率为少于约 10 cc.mil/100 英寸²/天。

37. 一种物品, 所述物品自权利要求 24 的多层薄膜形成。

25 38. 权利要求 37 的物品, 所述物品为瓶子。

39. 一种制备多层物品的方法, 所述方法包括:

(a) 使包含(i)脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物或聚酰胺纳米复合材料; (ii)半芳族可结晶的聚酰胺; 和(iii)半芳族无定形的聚酰胺的

聚酰胺共混物熔融;

(b) 单独地使热塑性聚合物熔融;

(c) 共挤压、铸塑、吹制、热成型、吹塑成型或共注塑所述聚酰胺共混物和热塑性聚合物组合物为多层物品; 和

5 (d) 使所述物品冷却。

40. 权利要求 39 的方法, 其中所述物品为薄膜、瓶子或容器的形式。

41. 权利要求 39 的方法, 其中所述物品为随后取向的薄膜。

42. 一种制备多层物品的方法, 所述方法包括:

10 (a) 使包含(i)脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物或聚酰胺纳米复合材料; (ii)半芳族可结晶的聚酰胺; 和(iii)半芳族无定形的聚酰胺的聚酰胺共混物熔融;

(b) 单独地使热塑性聚合物熔融;

15 (c) 将所述混合物和热塑性聚合物组合物共注塑模压成型为多层预制件;

(d) 重新加热所述预制件; 和

(e) 吹塑所述预制件为多层物品。

20

用于三层 PET 饮料瓶的抗脱层阻透聚酰胺组合物

5

发明背景

发明领域

本发明涉及聚酰胺组合物。更具体地讲，本发明关于呈现低结晶速率和良好的与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的共注塑拉伸吹塑成型性的气体阻透聚酰胺组合物以实现制造具有长的贮存期限的透明高阻透多层 PET 瓶。

10

相关领域描述

提供用于食品和饮料包装的热塑性包装物品例如薄膜、瓶、容器等是本领域中熟知的。许多这样的物品由多层不同塑料制成以得到要求的抗渗性。例如，美国专利 5055355 和 5547765 教导了具有良好的氧抗渗性的聚酰胺与乙烯乙烯醇共聚物的层压制品。

15

为了增强保鲜度，将食物和饮料产品包装在由两种或多种塑料的层压片材组成的包装结构中是标准实践。这样的包装结构通常包括对氧具有低的渗透性的阻透塑料层。低的氧渗透性在饮料工业中是头等重要的事，因为氧气通过包装器壁的吸收通常引起所贮存产品的变质。

20

在食品和饮料包装领域通常已知提供含聚对苯二甲酸乙二酯树脂的包装薄膜。聚对苯二甲酸乙二酯(或 PET)瓶目前用于广泛种类的包装用途，特别用于各种饮料产品例如碳酸软饮料、水、茶、果汁、运动和能量饮料的包装。在食品和饮料包装应用中 PET 瓶替代玻璃瓶的商业成功主要是由于其独特联合合乎需要的性质例如轻重量、透明性、韧性、气体阻透和可易于循环利用性。然而，所述单层 PET 瓶不具有对于用小的一次使用尺寸(例如 250 mL)的瓶包装氧气敏感性饮料例如啤酒和橙汁或甚至碳酸饮料所需要的足够高的氧气或二

25

氧化碳(CO₂)气体阻透性质。在碳酸软饮料应用的情况中, PET 的 CO₂ 气体阻透性质目前足以使其普遍用于大尺寸瓶, 即≥1 升。另一方面, 小尺寸瓶的高的表面积/体积比率导致每单位体积更多的气体渗透, 引起自空气进入瓶内的氧气增加或增加二氧化碳气自瓶中渗透损失。因此, 小尺寸(例如 350 mL)的单层 PET 苏打瓶在室温和湿度条件下而非冷冻时, 在仅贮存 4-5 周时发生大于 10% CO₂ 损失, 在贮存少于 8 周时发生大于 15%碳酸损失。类似地, 对于氧气敏感性饮料产品(例如橙汁和啤酒)的包装, 一次使用的小尺寸的单层 PET 瓶不能提供足够的氧气阻透以得到合乎需要的在室温下大于 6 个月的贮存期限。因此极大地需要改善的气体阻透性的透明塑料材料以特别用于长贮存期限的饮料瓶应用中。

克服这种不良的抗渗性的一种方法是增加 PET 瓶的壁厚度。然而, 这样更厚的瓶通常限制于用大的多次使用的容器包装氧气敏感性食物和饮料。这是因为随着包装材料与包装体积的比率增加, 包装成本的增加大于所贮存产品的价值。因此, 采用一次使用的 PET 瓶和包装物的饮料和食品的可获得性受到限制。

克服 PET 的这种不足的气体抗渗性的另一种方法是将 PET 膜与氧气阻透材料的膜结合在一起。合适的氧气阻透材料包括乙烯乙二醇(EVOH)、尼龙及其共混物。例如, 一种通常的结构是侧面有厚的纯 PET 层的中心 EVOH 层的三层膜。该中心 EVOH 层是通过减慢氧气通过容器壁的渗透性而呈现抗渗性的高阻透聚合物。然而, EVOH 层与 PET 的层之间的粘合强度是弱的。因此, 常见的是用 PET 和 EVOH 或某些尼龙和尼龙共混物的三层结构形成的瓶易于脱层, 由于在相邻的层之间的不良的层间粘合, 特别是在薄膜经拉伸吹塑成型并在压力下填充碳酸饮料或热填充浆汁后。阻透材料层的这样的脱层通常在一些贮存时间或水分吸收后增加, 最可能是由于阻透树脂的链松弛和后结晶引起的收缩。苏打填充瓶的层脱层被冲击应力(例如使瓶自高处坠落或冲击侧壁)进一步加剧。如果粘合不良, 突然冲击时

的应力集中引起层开始脱层。

多层 PET 瓶的层脱层问题不仅对于瓶的结构完整性和美学外观的保持，而且对于其冲击韧性和抗渗性能的保持肯定是不合需要的。然而，必须指出多层瓶这样的抗脱层性必须仅通过不使用任何化学偶合或反应性粘结层达到。不要求层间持久的化学粘合，因为这将阻止瓶的后重复利用。优选的方法由将瓶切碎成小片并通过使用基于空气或含水溶剂的分离技术利用 PET 和阻透层薄膜之间的堆积密度差异而分离各层和物质组成。另外，尽管存在几种其它的更高阻透树脂，但是它们或者太昂贵或者不适合于加工为透明的单层瓶。

因此，必要的是多层瓶的抗脱层性必须仅通过刚好维持足够水平的层间范德华型物理粘合力而不通过化学键引起的粘合而达到。这样的层间物理粘合和尺寸稳定性确信受所述阻透尼龙组合物和 PET 在瓶加工期间的结晶行为所控制。本发明通过配制呈现要求的高抗脱层性以及保持延长贮存期限需要的高气体抗渗性的具体类型的聚酰胺层组合物而提供解决多层 PET 瓶的这个实际上显著的问题的方法。本发明特别描述了具有抑制的结晶速率的聚酰胺阻透树脂。所述阻透树脂包含尼龙-MXD6 与其它可混溶尼龙例如尼龙 6 和无定形尼龙如尼龙 6I/6T 的共混物。这样的共混物已经发现保持高的气体抗渗性，同时呈现足以引起高度粘合于多层模塑容器的 PET 的更低的结晶度和结晶趋势。因此，包含 PET 和本发明聚酰胺组合物两者的多层包装薄膜保持了两种材料的优点，同时克服了在此讨论的技术问题。

发明概述

本发明提供了包含(i)脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物或聚酰胺纳米粘土；(ii)半芳族可结晶的聚酰胺；和(iii)半芳族无定形的聚酰胺的慢结晶共混物的聚酰胺组合物。

本发明也提供多层薄膜，所述薄膜包含：

a)至少一个聚酰胺组合物层,所述层包含以下的慢结晶聚酰胺共混物:

(i)脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物或聚酰胺纳米粘土;

(ii)半芳族可结晶的聚酰胺;和

5 (iii)半芳族无定形的聚酰胺;和

b)在所述至少一个聚酰胺组合物层的一侧或两侧上的至少一个热塑性聚合物层。

本发明也提供用于制备多层物品的方法,所述方法包括:

10 (a)使包含(i)脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物或聚酰胺纳米复合材料;(ii)半芳族可结晶的聚酰胺;和(iii)半芳族无定形的聚酰胺的聚酰胺共混物熔融;

(b)单独地使热塑性聚合物熔融;

(c)共挤压、铸塑、吹制、热成型、吹塑或共注塑所述聚酰胺共混物和热塑性聚合物组合物为多层物品;和

15 (d)使所述物品冷却。

本发明也提供用于制备多层物品的方法,所述方法包括:

(a)使包含(i)脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物或聚酰胺纳米复合材料;(ii)半芳族可结晶的聚酰胺;和(iii)半芳族无定形的聚酰胺的聚酰胺共混物熔融;

20 (b)单独地使热塑性聚合物熔融;

(c)将所述混合物和热塑性聚合物组合物共注塑模压成型为多层预制件;

(d)重新加热所述预制件;和

(e)吹塑所述预制件为多层物品。

25

附图简述

图 1 举例说明了含有本发明抗脱层聚酰胺组合物的 3 层 PET/PA/PET 苏打瓶(500 mL)的碳酸保留行为。

优选实施方案的详细描述

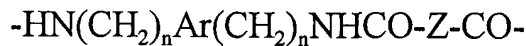
本发明提供改善的抗脱层阻透聚酰胺组合物，它是适合于与热塑性聚合物(优选聚对苯二甲酸乙二酯)共注塑拉伸吹塑的慢结晶聚酰胺共混物。所述聚酰胺组合物包含(i)脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物或聚酰胺纳米粘土；(ii)半芳族可结晶的聚酰胺；和(iii)半芳族无定形的聚酰胺的慢结晶共混物。

用于制备本发明聚酰胺共混物的聚酰胺可得自商业来源或可以通过使用常规缩聚聚合技术制备。合适的半结晶脂族聚酰胺非排他地包括均聚物例如聚 6-氨基己酸(PA-6)，也称作聚己内酰胺、聚己二酰己二胺(PA-6,6)，聚 7-氨基庚酸(PA-7)、聚 10-氨基癸酸(PA-10)、聚 11-氨基十一烷酸(PA-11)、聚 12-氨基十二烷酸(PA-12)、聚癸二酰己二胺(PA 6,10)、聚壬二酰己二胺(PA-6,9)、聚己二酰丁二胺(PA-4,6)、己内酰胺/己二酰己二胺共聚物(PA-6,6/6)、己二酰己二胺/己内酰胺共聚物(PA-6/6,6)等以及它们的共聚物和混合物。在这些当中，优选的脂族聚酰胺包括聚己内酰胺，通常称作 PA-6(尼龙 6)和聚己二酰己二胺，通常称作 PA-6,6(尼龙 6,6)及其混合物。在这些当中，尼龙 6 是最优选的。

优选地，用于本发明的半芳族可结晶的聚酰胺包括具有约 10000 至约 100000 的分子量和约 70°C 至约 120°C 的玻璃化转变温度(T_g)、约 200°C 至 300°C 的熔点(T_m)和高的气体抗渗性例如特征为约 0.05 至约 5 cc.mil/100 英寸²/大气压/天在空气中@80%相对湿度(RH)的低 CO₂ 渗透性，更优选 0.1 至 2，最优选 <1 cc.mil/100 英寸²/天在空气中于大气压下和在 80%相对湿度的均聚物或共聚物。

所述半芳族可结晶的聚酰胺可以包含以下三种类型中的任何一种或它们的组合：

类型 I：由下式表示的衍生自亚芳烷基二胺与线形脂族或芳族二羧酸单体的缩聚作用的聚酰胺：



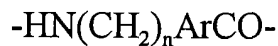
其中 $n=1-3$, Ar 为取代或未取代的亚芳基例如间-或对-亚苯基, $Z=\text{C}_4$ 至 C_8 的亚烷基或 C_6 至 C_{14} 的未取代的亚芳基单元例如亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚蒽基或亚菲基。

- 5 类型 II: 衍生自线形脂族二胺与芳族和脂族二羧酸单体(至少 50% 为芳族)的当量混合物的缩聚作用的聚酰胺, 所述聚酰胺具有以下通式:



- 10 其中 $n=1$ 至 3 ; $m=4$ 至 8 ; $x+y=1$, Ar 为取代或未取代的亚芳基例如间-或对-亚苯基。

类型 III: 衍生自下式表示的 ω -氨基烷基芳酸的缩聚作用的聚酰胺:



- 15 其中 $n=1-3$, Ar 为取代或未取代的亚芳基例如亚苯基、亚萘基、亚联苯基或 4,4'-氧亚联苯基、亚菲基、亚蒽基。

20 优选的是在所有以上描述的单体单元中, 所述脂族和芳族部分都不含有任何侧基或取代基, 因为通常已知没有这样的侧基便于于聚合物中高度的链堆砌和低的自由体积并因此导致良好的气体抗渗性。可结晶的半芳族聚酰胺的实例非排他性地包括 PA-MXD6、PA-MXD6/T、PA-MXD6/66 等。在这些当中, PA-MXD6 市售得自 Mitsubishi Gas Chemical Co., 日本及其北美子公司, 商品名为 Nylon-MXD6(Grades 6001, 6007 和 6121)。

25 如以上指出的, 本发明的半芳族可结晶的聚酰胺可包括具有广义的重复单元结构的半芳族可结晶的聚酰胺, 所述单元结构包括类型 I、II 或 III 中的任何一种或 I 和 II、I 和 III、II 和 III 或 I、II 和 III 的组合。

用于制备可结晶的半芳族聚酰胺的通用方法是本领域熟知的。象这样的是合适的二胺与二羧酸单体的化学计算的/当量混合物的熔融缩聚反应产物。合适的聚酰胺(例如 PA-MXD6)的制备在美国专利

4433136 和 4438257 中得到描述, 所述文献通过引用结合到本文中。

用于制备类型 I 的可结晶的半芳族聚酰胺的合适的二胺包括具有以下通式的亚芳烷基二胺:



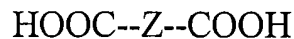
- 5 其中 n 具有 1 至 3 的整数值, Ar 为取代或未取代的亚芳基, 优选具有无环取代基, 例如间-或对-亚苯基、2,6-亚萘基、4,4'-亚联苯基、4,4'-氧亚联苯基等。具体的亚芳烷基二胺(其中 n=1)例如间-或对-苯二甲胺是特别优选的。

10 用于制备类型 II 的可结晶的半芳族聚酰胺的合适的二胺为不带有侧基并且具有以下通式的线形亚烷基二胺:



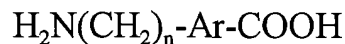
其中 n 具有 4 至 12 的整数值。其中 n=4-7 的亚烷基二胺是特别优选的。在这些当中, 1,6-己二胺(n=6)是最优选的。

15 用于制备类型 I 和 II 两者的可结晶的半芳族聚酰胺的合适的二羧酸具有以下通式:



其中 Z 为没有侧基的二价短链(<10C)脂族二元酸例如己二酸、壬二酸、癸二酸或未取代的芳族二羧酸例如对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸等及其混合物的代表。

20 用于制备类型 III 的可结晶的半芳族聚酰胺的合适的氨基酸型单体包括具有以下通式的 ω-氨基烷基芳酸:

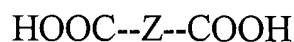


25 其中 n=1 至 3, Ar 为取代或未取代的亚芳基, 优选含有无环取代基, 例如间-或对-亚苯基、1,4-或 2,6-亚萘基、4,4'-亚联苯基或 4,4'-氧亚联苯基等。

优选地, 本发明的无定形不可结晶的半芳族聚酰胺包括具有约 10000 至约 100000 的分子量、约 70°C 至 200°C 的 T_g 和良好的氧气抗渗性例如 <1 cc.mil/100 英寸²/大气压天在空气中的氧气渗透性的均聚物或无规共聚物。包含芳族单体单元和线形脂族单体单元的无侧基

或取代基的半芳族尼龙在本发明中是特别优选的，因为已知它们由于其低的自由体积和高的链堆砌密度呈现本质的良好气体抗渗性。这样的无定形半芳族聚酰胺的实例非排他地包括聚间苯二甲酰己二胺共聚对苯二甲酰己二胺(PA-6,I/6,T)、聚间苯二甲酰己二胺(PA-6I)及其它缩写为 PA-MXDI、PA-6/MXDI、PA-6/6N 等的这样的聚酰胺。PA-6I/6T 以 Grivory G21 的名称市售得自 EMS corporation of Zurich, Switzerland 或以 Selar PA3426 或 Selar PA2072 的名称市售得自 DuPont of Wilmington, Delaware, USA。相反，由具有庞大的侧基或庞大的脂环族环的单体单元组成的半芳族聚酰胺是不良的气体阻透材料并且因此对制备本发明高阻透的氧清除组合物不是优选的。这样聚酰胺的实例是聚对苯二甲酰-2,4,4-三甲基己二胺，由 Hüls USA of Somerset, New Jersey, USA 以名称 Trogamid 销售。

用于制备无定形的半芳族聚酰胺的通用方法是本领域熟知的。象这样的是二酸与二胺的反应产物。用于制备这样的聚酰胺的有用的二酸包括以下通式的二羧酸：



其中 Z 为二价短链(<10C)脂族二酸例如己二酸、壬二酸、癸二酸或更优选未取代的芳族二羧酸例如间苯二甲酸、对苯二甲酸、2,6-萘二甲酸等的代表。

用于制备聚酰胺的合适的二胺包括具有下式的脂族二胺：



其中 n 具有 1-10 的整数值和/或亚芳烷基二胺的通式如下：



其中 m 为 1 至 4 的整数值，更优选 1 至 3，最优选 1，Ar 为取代或未取代的亚芳基，优选未取代的亚苯基、未取代的亚萘基或未取代的亚联苯基。

脂族二胺包括这样的化合物如 1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、戊二胺、1,6-己二胺、辛二胺、癸二胺等。亚芳烷基二胺例如间-或对-苯二甲胺是特别适合的。

合适的无定形的半芳族聚酰胺非排他性地包括聚间苯二甲酰己二胺共聚对苯二甲酰己二胺(PA-6,I/6,T)、聚间苯二甲酰己二胺(PA-6,I)、聚 1,4-丁二胺共聚间苯二甲酸(PA-4,I)等及其它缩写为 PA-MXDI、PA-6/MXDT/I、PA-6,6/6I 等的聚酰胺。其它合适的聚酰胺在美国专利 4826955 和 5541267 中得到描述, 所述文献通过引用结合到本文中。

在本发明最优选的实施方案中, 脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物包括尼龙 6 或尼龙 6 纳米复合材料; 半芳族可结晶的聚酰胺包括 PA-MXD6; 半芳族无定形的聚酰胺包括 PA-6I/6T。

本发明的脂族可结晶的聚酰胺均聚物或共聚物或聚酰胺纳米粘土优选包含约 5%至约 90%重量的所述聚酰胺组合物, 更优选约 15%至约 75%, 最优选约 30%至约 50%重量的所述聚酰胺组合物。所述半芳族可结晶的聚酰胺优选包含约 5%至约 90%重量的所述聚酰胺组合物, 更优选约 20%至约 70%, 最优选约 30%至约 60%重量的所述聚酰胺组合物。所述半芳族无定形的聚酰胺优选包含约 5%至约 90%重量的所述聚酰胺组合物, 更优选约 10%至约 70%, 最优选约 10%至约 25%重量的所述聚酰胺组合物。

本发明的聚酰胺共混物优选呈现类似于 PET 的慢结晶行为, 特征为不开始或缓慢开始结晶, 如由熔融物在 20°C/分钟的程序冷却速率下自 280°C 开始冷却时出现的差示扫描量热仪(DSC)结晶放热(Tcc)峰确定的, 当自熔融物(10-20 C/分钟)缓慢冷却时, PET 呈现约 190°C 的 Tcc, 低于它的晶体熔点约 70°C。然而, PET 在更快的冷却速率例如 80°C/分钟下未显示可探测的 Tcc, 表明在快的冷却条件例如注塑成型下的抑制结晶趋势。因此为了在瓶的共注塑拉伸-吹塑期间匹配 PET 的结晶行为, 所述阻挡层树脂也应缓慢结晶或根本不结晶。因此, 本发明的聚酰胺组合物优选设计为在 DSC 装置中于 20°C/分钟的冷却速率下自熔融物冷却时不呈现 Tcc(无结晶趋势)或呈现低的 Tcc 或约 150°C 或更少的结晶温度。

本发明的聚酰胺组合物在注塑成型后优选呈现低度的结晶度，优选约 0% 至约 30%，更优选约 5% 至约 25%，最优选约 10% 至约 20%，如由差示扫描量热仪或广角 X-射线衍射(WAXD)技术所确定。

在本发明优选的实施方案中，所述聚酰胺组合物进一步包含纳
5 米级分散的粘土，本领域称作纳米粘土。合适的粘土在美国专利
5747560 中得到描述，其在此通过引用结合到本文中。优选的粘土非
排他性地包括天然或合成的层状硅酸盐例如蒙脱石、锂蒙脱石、蛭
石、贝保石(beidilite)、滑石粉、绿脱石或合成氟云母，其已经用合适
的有机铵盐进行阳离子交换。优选的粘土包括蒙脱石、锂蒙脱石或
10 合成氟云母，更优选蒙脱石或锂蒙脱石，最优选蒙脱石。用于处理
所述粘土的优选的有机铵阳离子包括 N,N',N'',N'''双(羟基乙基)、甲
基、十八烷基铵阳离子或 ω -羧基烷基铵阳离子，即铵阳离子衍生的
这样的 ω -氨基链烷酸如 6-氨基己酸、11-氨基十一烷酸、12-氨基十
二烷酸。

15 通过使聚酰胺形成单体原位聚合或通过有机铵盐处理的粘土
存在下熔融复合聚酰胺可以得到纳米级硅酸盐片晶的优选精细分散
体。在本发明优选的实施方案中，所述纳米粘土与本发明的脂族可
结晶的聚酰胺均聚物或共聚物复合形成聚酰胺纳米复合材料。然后
使这种聚酰胺纳米复合材料优选与本发明的半芳族可结晶的聚酰胺
20 和半芳族无定形的聚酰胺共混。

纳米粘土优选贯穿与其复合的聚酰胺剥落，并且优选为片晶型
纳米粘土。这样的片晶型纳米粘土是本领域熟知的。在此使用的所
述纳米粘土优选具有至少约 1 nm，优选约 1 nm 至约 100 nm 的平均
片晶厚度。所述纳米粘土优选具有至少约 20 nm 的平均长度和平均
25 宽度，更优选各自为约 50 nm 至约 700 nm 的平均长度和宽度。它优
选以多于 0% 至约 10% 重量，更优选约 0.5% 至约 6%，最优选约 0.8%
至约 4% 的量存在于总的聚酰胺组合物中。

本发明的聚酰胺组合物也可任选包含一种或多种本领域技术人

员熟知其用途的常规添加剂。使用这样的添加剂在增强组合物的加工处理以及改善由此形成的产品或物品中可以是合乎需要的。这样的实例包括：氧化和热稳定剂、润滑剂、脱模剂、阻燃剂、氧化抑制剂、氧化清除剂、染料、颜料及其它着色剂、紫外光吸收剂和稳定剂、有机或无机填充剂包括颗粒和纤维状填充剂、增强剂、成核剂、增塑剂以及本领域已知的其它常规添加剂。这样的可以例如高达约 10%重量的总组合物的量使用。代表性的紫外光稳定剂包括多种取代的间苯二酚、水杨酸盐、苯并三唑、二苯甲酮等。合适的润滑剂和脱模剂包括硬脂酸、十八烷醇和硬脂酰胺。例证性的阻燃剂包括有机卤代化合物，包括十溴代二苯基醚等以及无机化合物。合适的着色剂包括染料和颜料，包括硫化镉、硒化镉、二氧化钛、酞菁染料、群青蓝、苯胺黑、炭黑等。代表性的氧化和热稳定剂包括元素周期表的 I 族金属卤化物例如卤化钠、卤化钾、卤化锂；以及卤化亚铜；和进一步为氯化物、溴化物、碘化物。还有，受阻酚、氢醌、芳族胺以及那些以上提及的组的取代成员及其组合。例证性的增塑剂包括内酰胺如己内酰胺和十二碳内酰胺，磺酰胺如邻,对-甲苯磺酰胺和 N-乙基,N-丁基苄基磺酰胺(benylnesulfonamide)和以上任何的组合以及本领域已知的其它增塑剂。

优选地，通过熔体挤出复合以要求的比例预混合的各聚酰胺组分的丸粒共混物制备所述聚酰胺组合物。通过在合适的熔体混合装置例如单螺杆挤出机或双螺杆挤出机中紧密混合熔融状态的聚酰胺组分形成所述组合物。尼龙 6 及其共聚物的一般的熔融温度为约 230℃至约 300℃，更优选约 235℃至约 280℃，最优选约 240℃至约 260℃。所述熔体混合方法优选进行适于得到实质上均匀共混物的时间期间。这种可易于被本领域技术人员确定。然后使所述组合物冷却并切削成丸粒用于进一步加工例如用于制造薄膜或瓶。

本发明的聚酰胺组合物可用于采用常规加工技术生产多种单层或多层薄膜、物品、瓶、容器等。在本发明最优选的实施方案中，

聚酰胺组合物层与至少一层热塑性聚合物粘接在一起形成多层膜。特别是本发明的聚酰胺组合物最适合和最优选用于共注塑拉伸吹塑成型多层瓶，所述瓶包含至少一层连接于至少一层本发明的聚酰胺组合物的聚酯例如 PET。在本发明一个特别优选的多层结构中，本发明的单层聚酰胺组合物每一面连接于 PET 层上。或者，热塑性聚合物可包含适合于形成多层膜的聚烯烃或物质，然而，PET 是优选的，由于其特别合乎需要的性质。

用于制备薄膜、片材、容器和瓶的加工技术全部是本领域熟知的。用于形成多层膜的一项通用技术是共挤压。例如在典型的共挤压方法中，将用于各个层的聚合物材料进料到同样数目的挤出机的进料斗中，每一个挤出机处理用于一个或多个层的物质。将来自各挤出机的熔融和塑炼流输送到单歧管共挤压塑模中。在该塑模中，使这些层并列并结合，然后作为聚合物材料的单个多层膜自塑模中形成。离开塑模后，将薄膜铸塑到第一个控制温度的铸型胶辊上，绕过第一个辊，然后到第二个控制温度的辊上，该辊通常比第一个辊更冷。所述控制温度的辊主要控制薄膜在离开塑模后的冷却速率。可以使用另外的辊。在另一种方法中，所述薄膜形成装置可为本领域称作吹膜装置的装置并且包括用于气泡吹膜的多歧管圆口模头，增塑薄膜组合物通过它加压并模塑为薄膜膜泡，所述薄膜膜泡最后塌陷并形成薄膜。共挤压形成薄膜和片材层压材料的方法通常是已知的。典型的共挤压技术见述于美国专利 5139878 和 4677017。

本发明的薄膜及其各层可在连接前或在形成物品前任选取向。对于本发明的目的，术语拉伸比是在拉伸方向上尺寸增加的指标。优选地，在本发明中聚酰胺组合物薄膜或热塑性聚合物薄膜在至少一个方向上(即它的纵向、它的横向)单轴地或在它的纵向与横向的每一个双轴地拉伸至 1.5:1 至 5:1 的拉伸比。优选地，所述薄膜或多个薄膜同时双轴取向，例如同时在纵向和横向两个方向取向增塑薄膜。

本发明的多层阻透瓶和物品可通过用于制备瓶和容器的任何常

规技术(包括共注塑拉伸吹塑成型和共挤压吹塑成型等)形成。用于制备所述多层瓶的更优选方法是通过共注塑拉伸吹塑成型。一般地所述瓶模塑成型方法由注塑成型法组成,该方法使热塑性聚合物在热的圆筒中软化,将它在熔融时在高压下注射入封闭的预制塑模中,冷却塑模引起聚合物固化并从塑模中排出模塑的预制件。将所述注塑模塑成型的预制件然后加热至合适的取向温度,通常为约 90℃至 120℃,然后拉伸吹塑成型。后一种方法由首先通过机械手段在轴向拉伸热的预制件(例如通过用芯棒插入物推动),随后吹高压空气(高达约 500 磅/平方英寸)以在圆周方向上拉伸组成。以这种方法,制备双轴取向吹制瓶。一般的吹胀比通常为约 5:1 至约 15:1。

通过与以上描述的注塑拉伸吹塑成型方法类似的共注塑拉伸吹塑成型方法可制备这样的 PET/聚酰胺多层瓶。用于共注塑拉伸吹塑成型方法的优选聚酯包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)及其共聚物,其特性粘度(I.V.)为约 0.5 至约 1.2 dl/g,更优选 I.V.为约 0.6 至约 1.0 dl/g,最优选 I.V.为约 0.7 至约 0.9 dl/g。

尽管多层结构的每一层可具有不同的厚度,所述聚酰胺组合物层或多层的厚度优选为约 1 μm 至约 25 μm,更优选约 3 μm 至约 8 μm,最优选约 4 μm 至约 6 μm。所述热塑性聚合物(例如 PET)层或多层的厚度优选为约 1 μm 至约 50 μm,更优选约 10 μm 至约 30 μm,最优选约 12 μm 至约 25 μm。尽管这样的厚度为优选,应该理解可生成其它薄膜厚度以满足特殊需要并仍然处于本发明的范围内。

由差示扫描量热技术确定的本发明聚酰胺组合物的玻璃化转变温度(T_g)为优选小于约 120℃,该温度通常为净 PET 的重新加热拉伸吹塑成型为无变形瓶的上限温度。另外,在用于制备多层瓶的共注塑拉伸吹塑成型方法中,如果所述聚酰胺组合物的 T_g 超过约 110℃,将出现聚酰胺层的大范围的微裂成洞,表明缺乏可拉伸性。聚酰胺层的成洞可导致瓶的气体抗渗性、光学透明度和美学的不合需要的损失。因此,所述聚酰胺组合物优选在约 90℃至约 120℃的温度是

可拉伸的，因此所述聚酰胺组合物的 T_g 优选为约 40°C 至约 110°C，更优选约 60°C 至约 105°C，最优选约 80°C 至约 95°C。

自本发明组合物制备的物品的值得注意的特性是它们呈现极好的气体抗渗性，特别是二氧化碳(CO₂)抗渗性。通过使用 ASTM D-3985 的方法可以测量所述 CO₂ 传递速率。通常，自本发明组合物制备的铸塑未取向形式的薄膜的 CO₂ 传递速率(CO₂TR)为约少于 10 cc.mil/100 英寸²/天在 80%RH 在空气中，更优选约 0.1 至约 5 cc.mil/100 英寸²/天，最优选约 0.1 至约 3 cc.mil/100 英寸²/天。在瓶的拉伸吹塑成型期间取向时，阻透期望正常增加 $\geq 2x$ 。

本发明的聚酰胺组合物也优选在 180°C 下(自熔融快速冷却后)呈现慢的等温结晶，优选以 $<15\%$ /分钟，更优选 $<10\%$ /分钟，最优选 $<6\%$ /分钟的速率结晶，达到峰值结晶速率($t_{\text{峰}}$)的时间优选大于约 30 分钟，更优选大于约 40 分钟，最优选在那些条件下不结晶。

总之，本发明提供高阻透聚酰胺共混组合物，所述组合物加工为多层共注塑拉伸吹塑成型 PET 瓶时呈现对 PET 显著的高度粘合作用，因此提供具有高水平的气体抗渗性的高度抗脱层的瓶。

以下非限定性实施例用于举例说明本发明：

实施例

以下实施例和比较实施例采用以下方法和表征步骤进行。

方法 1：通过在挤出机中熔融共混制备聚酰胺共混物

对实验室规模的聚酰胺熔融共混，使用配备 K-Tron 容量送料器的 Leistritz 18-mm 共旋双螺杆挤出机(TSE)。挤出机具有五个分开的热混合区和线料挤出模，它们全部都维持在约 250-260°C。通常，在要求的比率下将可结晶的脂族聚酰胺例如 PA-6 或 PA-6 纳米复合材料(组分 A)、无定形半芳族聚酰胺 PA-6I/6T(组分 B)和可结晶的半芳族聚酰胺例如 PA-MXD6(组分 C)的颗粒混合物预先混合，将颗粒共混物输送到挤出机料斗中。然后在 150 rpm 的螺杆速度、40-75%的

转矩、50-75 磅/平方英寸的塑模压力和约 4.5 Kg/小时的物料通过速率下，将共混物熔融挤压。用骤冷水浴冷却生成的聚酰胺共混物的挤出物，将固化的线料如通常那样切割和制粒。

5 对中试规模的熔融共混试验，使用配备 10 个分开的热混合区和 6 孔模的 40 mm Werner-Pfleiderer (WP-40)共旋双螺杆挤出机。所述挤出机配备有两个由捏合段、桨和剪切混合元件组成的下游混合区(组合的混合机下游)。在最后混合区之后和线材挤出模头之前，所述挤出机配备有真空通风区(在第 8 区)。所有的挤出机料筒区通常维持在约 250-260℃，除 1 号区(靠近进料器)保持在 220℃以外。各聚酰胺组
10 组分 A、B 和 C 在要求的比率下以颗粒-颗粒共混，然后输送到挤出机料斗中。所述共混物充分熔融混合并在 350-375 rpm 的螺杆速度、60-75%的转矩和 1400 磅/平方英寸的压头下挤压。共混物在约 45 Kg/小时的通过速率下挤压。在通过线材挤出模头后，挤出物在 3 米长的冷水浴中骤冷，然后造粒。

15 对生产规模的(> 500 kg/小时)共混物熔融混合，按照与以上方法基本相同的方法使用单螺杆式和双螺杆式挤出机两者。

方法 2: 流延薄膜加工

20 向配备有 Killion 铸塑卷取辊系统和 6 英寸宽膜塑模的 ThermoHaake 0.75 英寸单螺杆式挤出机涌注输送来自方法 2 或者其它来源的颗粒。将挤出机机筒和塑模温度设置为约 260℃。挤出物通过所述缝形模头到温度控制的铸型胶辊(设置为环境温度)上。膜厚度通过铸型胶辊速度和/或螺杆速度调整以制备具有 0.001 英寸-0.003 英寸厚度的薄膜。

25

方法 3: 共注塑拉坯吹塑

用于制备含聚酰胺共混物和 PET 层的 3 层瓶的方法由两个考虑周到的步骤组成。在第一个步骤中，3 层共注塑成型方法用于制备具

有内/中/外层结构(PET/聚酰胺共混物/PET)的 3 层瓶预制件。所述预制件随后重新加热并且拉伸吹塑为要求大小的 3 层瓶。所述聚酰胺共混物组合物通常为预制件或瓶总重的 5%重量。

步骤 I(共注塑成型):

- 5 用配备有 Kortec 设计共注塑头/歧管和 4-阴模多层预制件塑模的 Arburg 或 Engel 200 吨共注塑机正常制备 3 层瓶预制件。在更大规模上, 使用配备有 Kortec 歧管的 Husky 48 阴模共注塑模成型机。更大规模的塑模成型试验对确定大量的瓶中方法的一致性和聚酰胺层的抗脱层性是尤其有价值的。在所有情况中, PET(通常 0.8 IV, 例如得
- 10 自 Kosa 的瓶子级树脂)和聚酰胺进料挤出机温度最佳设置为约 270 °C。

	PET 进料筒	聚酰胺进料筒
注射量	126.4 mm	79.8 mm
反压	400 磅/平方英寸	200 磅/平方英寸
恢复时间	2.26 秒	9.78 秒
填充压力	1539 磅/平方英寸	669 磅/平方英寸
填充时间	3.02 秒	1.58 秒
螺杆速度	51 rpm	300-325 rpm
注射速度	36 mm/秒	58 mm/秒
保压压力	765 磅/平方英寸	0 磅/平方英寸
减压	0 mm	22 mm
冷却时间	2.5 秒	
停留时间	2.25 秒	

筒温度分布: 注嘴 268°C、273°C、273°C、273°C、260°C 进料

- 提示:通常得自随后的实施例的所有共混物呈现良好的层分布控制和层均匀性、低至无光雾和非常好的汇合线质量。在切割和剖开
- 15 预制件中的阻透层时显示 PA-共混物层通常呈现比比较实施例更好的粘合。

步骤 II(拉坯吹塑方法):

采用 Sidel 拉伸吹塑成型机自以上制备的预制件制备成品瓶。在一般的大规模加工操作中，机器以 22000 瓶/小时的生产速度运行，伴随预制件预热温度为 110°C。拉坯吹塑方法由首先通过机械手段(例如通过芯棒插入物推动)在轴向上拉伸热的预制件随后吹入高压空气(高达约 500 磅/平方英寸)以在圆周方向拉伸组成。用这个方法制备双轴取向的吹塑瓶。典型的预制件与瓶的吹塑比率为约 5:1 至约 15:1。

表征

10 非等温和等温 DSC 结晶测量:

采用 Perkin Elmer DSC-7 差示扫描量热仪进行非等温和等温结晶速率测量。将聚酰胺共混物颗粒或薄膜片的干燥样品加热至高于它们的熔点，它们自熔融冷却时的结晶行为通过以下方法测量：(a) 采用恒定冷却速率(例如 20°C/分钟)的非等温方法，其测量结晶温度(Tcc)；和(b)在低于熔点例如@180°C的恒定温度下的等温结晶方法，其测量结晶时间($t_{1/2}$ 和 $t_{\text{峰}}$)和结晶速率。在 DSC 上用单一样品通过如下描述的加热和冷却方法的联合可同时执行两种方法。

通常，将样品首先在 DSC 装置中以 20°C/分钟从 20°C 加热至 280°C(步骤 1)。这测量了熔点 T_m 。然后使熔融的样品在相同的 DSC 中于 280°C 下保持 5 分钟(步骤 2)。这实现样品的完全熔融和温度平衡。然后在 20°C/分钟的冷却速率下使它从 280°C 冷却至 20°C(步骤 3)，记录 DSC 图表中的所得的结晶温度(Tcc)峰。样品在 20°C 下保持 5 分钟(步骤 4)，然后以 20°C/分钟重新加热至 280°C(步骤 5)，所得的熔融物在 280°C 下维持 5 分钟(步骤 6)。然后使熔融物在 80°C/分钟下迅速冷却至 180°C(步骤 7)。然后使它在 180°C 下维持 60 分钟，在这期间测量等温结晶速率(步骤 8)。所述仪器记录来自样品结晶的热流量(mW)(外推为净结晶度)作为时间的函数。从这张图表中，记录达到一半结晶的时间($t_{1/2}$)或峰值结晶速率($t_{\text{峰}}$)。从曲线的斜率，计算速率'R'

的量度(%净结晶度/分钟)。显示慢结晶的聚酰胺由通过长时间以达到峰值结晶($t_{\text{峰}}$)或低速率(R)数值指示。

实施例和比较实施例的数据在表 1 中显示。

提示: 在这些条件下结晶极其缓慢或者根本不结晶的样品在 DSC 中显示无结晶曲线, 因此对在表 1 中显示的某些样品不存在 T_{cc} 、 $t_{\text{峰}}$ 或 R 值表明 60 分钟的测量期间没有结晶, 所述样品包括为抗脱层的 3 层 PET 瓶的本发明优选的实施方案, 条件是它们也满足 CO_2 阻透要求。

10 薄膜上氧气和二氧化碳(CO_2)气体传递测量:

用配备有 SL 传感器的 Mocon Oxtran 2/20 装置在薄膜样品上进行氧传递测量。在 80%相对湿度下, 在空气(21%氧)或纯氧(100%氧)中进行试验。收集作为时间的函数的数据并记录为厚度标准化单位: $\text{cc mil}/100 \text{ 英寸}^2/\text{大气压天}$ 。

15 在 50 cm^2 薄膜样品上用配备有 IR 传感器的 Mocon CO_2 传递装置进行二氧化碳(CO_2)气体平衡传递速率测量。使薄膜的一侧连续暴露于 80%RH 润湿的 CO_2 气流, 而另一侧用氮气载气吹扫。用 IR 传感器分析流量。所有试验在大气压和 23°C 下进行。收集作为时间的函数的数据并记录为厚度标准化单位: $\text{cc mil}/100 \text{ 英寸}^2/\text{大气压天}$ 。

20

碳酸软饮料瓶的二氧化碳(CO_2)气体损失试验:

将 3 层 PET/聚酰胺/PET 共注塑拉坯吹塑成型瓶用碳酸水填充至 4.0 体积的 CO_2 并且放置于安装在 Permatron 渗透测量设备上的密封室中。将瓶子维持在 72°F 下。从保持瓶子的室中的样品气体例行取
25 样以测定自容器进入室中的二氧化碳的量。保持瓶子直到它们基于最后三个数据值达到平衡。

或者, 碳酸软饮料 3 层 PET 瓶中的 CO_2 损失也可采用 Zahm Nagel 试验方法进行试验, 该方法由用 Zahm Nagel 刺穿装置刺穿密封的瓶

子并且精确测量瞬时压力和温度组成。从所述压力/温度关系测定饮料中的 CO₂ 气体体积。

光学透明度/光雾度测定:

- 5 用 Haze Guard Plus 固定仪评价自瓶中提取的阻透层薄膜的光雾度百分数。样品表面经垂直照射,采用符合 ASTM D-1003 标准的积分球(0°/漫射几何)光电测量透射光。

3 层 PET 苏打瓶脱层试验:

- 10 (i)老化试验:

将 200 只“PET/PA/PET”3 层结构的瓶子在压力下用碳酸饮料填充(约 4 体积的 CO₂),每 2 周打开 20 只瓶子以肉眼检测打开前后的脱层程度。通常严重的脱层引起瓶子中的层的“气圈”外观。与比较实施例 4 对比,本发明的样品显示很少或无脱层。

- 15 (ii)坠落冲击试验:

- 20 只用“PET/PA/PET”3 层结构制备并且在压力下填充碳酸饮料的瓶子通过坠落冲击试验测试以肉眼检测坠落冲击后瓶子打开前后瓶子的脱层程度。在每一种情况中,将 10 只瓶子以垂直方式坠落,将 10 只瓶子以水平方式坠落。与显示高达 50%的脱层的比较实施例 4 对比,本发明的样品在坠落冲击应力试验后显示很少(<10%)至根本无脱层。

比较实施例 1-4

比较实施例 1-4 用作与后面描述的实施例比较的参比点。

- 25 比较实施例 1 采用含 2%重量的衍生自与 Nanocor's Nanomer I24.T 粘土的原位聚合的纳米粘土的尼龙 6 纳米复合材料(Honeywell XA-2908)。

比较实施例 2 采用含 4%重量的衍生自与 Nanocor's Nanomer I24.T 粘土的原位聚合的纳米粘土的尼龙 6 纳米复合材料(Honeywell XA-

2979)。

比较实施例 3 采用无定形半芳族聚酰胺 PA-6I/6T(Dupont's Selar PA3426 或 PA2072)。

5 比较实施例 4 采用可结晶的半芳族聚酰胺 PA- MXD6(Mitsubishi Gas Chemical Co., Nylon-MXD6 grade6007)。

这些比较实施例的关键性质和它们相应的 3 层 PET 瓶性质列于表 1 中。

实施例 1-4

10 实施例 1-11 举例说明本发明聚酰胺组合物的作用。

实施例 1 为含 30%重量的 PA-6 纳米复合材料(Honeywell XA-2908 w/2%纳米粘土)作为聚酰胺组分 A、45%重量的 PA-MXD6(Mitsubishi Gas Chemical'sNylon-MXD6-6007)作为聚酰胺组分 B、25%重量的无定形尼龙 PA-6I/6T(得自杜邦的 Selar PA2072)作为聚酰胺组分 C 的聚酰胺共混组合物。通过在 18mm Leistritz 双螺杆挤出机(方法 1)上的熔融共混方法制备共混物制剂并且如平常那样造粒为固体切片。将干燥后的颗粒加工为流延薄膜(方法 2)。这种薄膜的 CO₂ 阻透性具有 1.4 cc.mil/100 英寸²/天@80%RH 的低 CO₂TR, 处于合乎需要的范围内。如在表 1 中概述的, 当这种组合物通过共注塑拉伸吹塑成型(方法 3)用作 3 层 PET 瓶的中间层时, 相对于比较实施例 1-4 呈现实质上改善的抗脱层性。

25 实施例 2 包含 40%重量 PA-6 纳米复合材料(含有 2%纳米粘土)、45%重量 PA-MXD6 和 15%重量无定形尼龙 PA-6I/6T 的共混物。通过类似的熔融共混方法(方法 1)也可复合这种组合物并且通过方法 2 将生成的共混物加工为流延薄膜或制成 3 层 PET 瓶(方法 3)。流延薄膜的 CO₂ 阻透性发现具有合乎需要的 1.3 cc.mil/100 英寸²/天@80%RH 的低 CO₂TR 值。相对于比较实施例, 这种制剂显示明显更缓慢的结晶速率, 例如在等温 DSC 试验中, 与比较实施例 4 的 5.3 分钟相比

较,达到峰值结晶速率的时间($T_{\text{峰}}$)为38.8分钟。因此当制为3层PET瓶的中间层时,与比较实施例相比较,抗脱层性得到实质的改善。这些瓶子填充苏打后受到垂直坠落试验,它们以可忽略的脱层经受住该试验。

5 实施例3包括50%重量PA-6纳米复合材料(含有2%纳米粘土)、40%重量PA-MXD6和10%重量无定形尼龙PA-6I/6T的共混物。该样品如在实施例1中那样制备。流延薄膜的 CO_2 阻透性具有1.8 cc.mil/100英寸²/天@80%RH的可接受的 CO_2 TR值。相对于比较实施例,该制剂也显示在3层PET瓶的抗脱层性的实质改善。

10 实施例4包含50%重量PA-6纳米复合材料(含有4%纳米粘土)、45%重量PA-MXD6和10%重量的无定形尼龙PA-6I/6T的共混物。如在实施例1中那样制备该样品。流延薄膜的 CO_2 阻透性具有1.4 cc.mil/100英寸²/天@80%RH的可接受的 CO_2 TR值。相对于比较实施例,该制剂也显示在3层PET瓶的抗脱层性的实质改善。

15 实施例5包含32%重量PA-6(Honeywell'sH-73, FAV=73)、58%重量PA-MXD6和10%重量的无定形尼龙PA-6I/6T的共混物。如在实施例1和2中那样制备该组合物。相对于比较实施例,该制剂显示明显更缓慢的结晶速率,例如在等温DSC试验中,与比较实施例4的5.3分钟相比较,达到峰值结晶速率的时间($T_{\text{峰}}$)为48.4分钟。因此指出,当它用作3层PET瓶中的中间层时,与比较实施例相比,抗脱层性显著改善。这些瓶子(苏打填充)经受住坠落试验而基本上没有脱层。用5%该组合物作为中间层制备的3层PET瓶的 CO_2 阻透性相当好,具有0.56 cc/包装/天@80%RH的 CO_2 TR值,与高阻透性尼龙(CO_2 TR值为0.49)但具有不良的抗脱层性的比较实施例4类似,而
20 实施例5显示非常高的抗脱层性。

25 实施例6、7和8举例说明使用PA-6共聚物得到具有非常缓慢至没有结晶趋势的共混组合物,而仍然保持着合乎需要的阻透性和玻璃化转变温度。它们类似于实施例1-5制备和表征。

衍生于比较实施例 1 和 2 的多层 PET 瓶的高脱层性和光雾度水平(表 1)似乎表明这些聚酰胺的高结晶速率和结晶度与这些材料与 PET 之间缺乏粘合性和透明度之间的内在关系, 当这些材料甚至以低至 3-5w%的填充量加工为多层瓶时。

5 含比较实施例 3 的层(含完全无定形半芳族尼龙 PA-6I/6T)的瓶的高光雾水平在尼龙层加工为多层 PET 瓶时由于微裂和成洞导致实质的光雾。成洞和微裂纹主要发生在拉伸吹塑成型方法期间。无定形尼龙具有如在表 1 中列出的约 125℃的玻璃化转变温度(T_g)。由于 T_g 高于 PET 的注塑拉伸吹塑温度的上限(100℃), 无定形尼龙不能够以
10 无缺陷形成而拉伸。因此, 无定形尼龙发生微裂纹导致高的瓶光雾度水平。通过光学显微镜可易于观察到在纯无定形尼龙层中出现的微裂纹。

比较实施例 4 在净薄膜以及在多层 PET 瓶中呈现高 CO₂ 阻透性, 但是特别在压力下填充碳酸饮料后和贮存中它呈现高的脱层趋势。
15 对填充瓶的坠落冲击应力尤其加剧脱层。与实施例 1-11 比较, 这再次可与所观察到的高结晶性(37%)和结晶速率(等温 DSC 数据)(表 1)相关联。

本发明的实施例 1-8 采用聚酰胺共混物方法以改善聚酰胺组合物的抗脱层性同时保持多层 PET 瓶的高的 CO₂ 气体阻透性和易于可
20 拉伸吹塑成型性。瓶子的拉伸吹塑加工性要求聚酰胺共混物的 $T_g < 100^\circ\text{C}$, 这用我们的发明组合物可以达到。这些新的共混物也导致显著更低的结晶速率(如等温和非等温 DSC 试验表征的那样)并且因此在多层瓶得到显著改善的抗脱层性, 甚至在填充苏打和坠落冲击瓶子之后(表 1)。本发明的共混物制剂独特地结合了 3 层 PET 苏打瓶的
25 要求的低 CO₂ 渗透性、易于与 PET 共注塑拉伸吹塑成型性和极好的抗脱层性及贮存期限(图 1)。

表 1. 聚酰胺共混合物和相应的 3 层共注塑拉伸吹塑成型 PET 瓶的实施例和性质

实施例	聚酰胺共混合物 (PA-b) 组合 (%重量)	聚酰胺共混合物性质				PET/PA-b 多层瓶性质						
		T _g ; T _m (°C)	%结晶 (XRD)	等温 DSC 结晶 @195-200 °C			熔融结晶 温度 T _{cc} (°C) (冷却 20 °C/分钟)	CO ₂ TR (cc.mil/100 英寸 ² /天) @80%RH (薄膜)	CO ₂ TR (cc.pkg/d) @ 80%RH (瓶)	光雾 度	PA 层脱层趋势	
				t _峰 (分钟)	ΔHc (J/g)	速率 (%/分钟)					如 成 型	填充苏打的 垂直坠落试 验与老化
比较实施 例 1	PA-6NC2 (100)	50	35	8	51.7	16.8	4.2	-	低至 中等	高	-	
比较实施 例 2	PA-6NC4 (100)	50	40	2	50.5	14	2.4	-	高	高	-	
比较实施 例 3	PA-6I/6T(100)	125	0	无	0	0	4.5	-	高微 裂纹	-	-	
比较实施 例 4	PA-MXD6 (100)	85	37	5.3	49	19	1.4	0.49	无	低 至 中 等	高度脱层 (>50%)	
实施例 1	PA6-NC2(30), PA6I/6T(25), PA-MXD6(45)	-				-	1.4	0.69	无	无	可忽略	
实施例 2 XA3077	PA6-NC2(40), PA6I/6T(15), PA-MXD6(45)	85; 214, 231	29	38.8	11.4	6.4	1.3-2.2	0.69	无	无	可忽略	

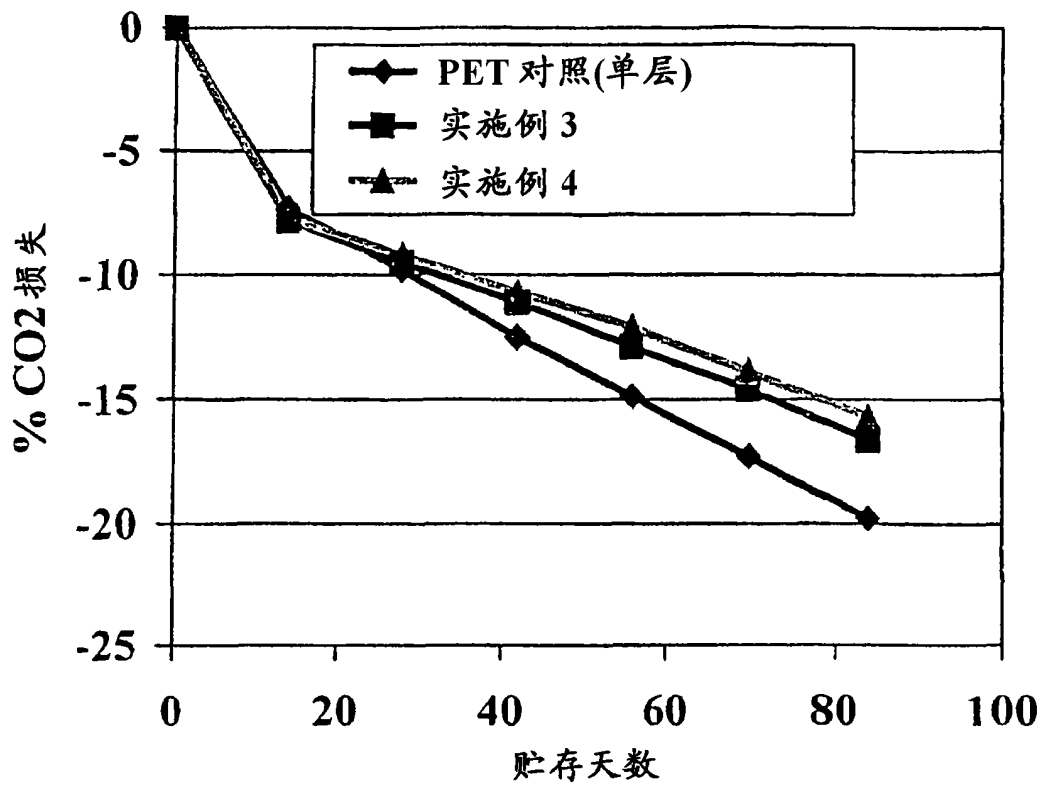


图 1