

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

B29C 49/06

//B29K55:00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99106016.4

[43]公开日 1999 年 12 月 8 日

[11]公开号 CN 1237504A

[22]申请日 99.4.9 [21]申请号 99106016.4

[30]优先权

[32]98.4.9 [33]JP [31]97433/98

[71]申请人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72]发明人 田井伸二 下浩幸

林七步才 千神政子

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 46 页 附图页数 8 页

[54]发明名称 共注射拉伸吹塑成型的容器

[57]摘要

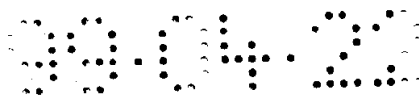
包括热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂的共注射拉伸吹塑成型的容器,其大大地提高了抗冲击分层性。该容器包括热塑性聚酯层(层 a)和乙烯—乙烯醇共聚物层(层 b),层 a 与层 b 的两个表面直接接触,其中乙烯—乙烯醇共聚物满足如下公式(1)和(2)以及它的差示扫描量热法(DSC)给出晶体熔融的单峰:

$$25 \leq ETb \leq 48(1);$$

$$92 \leq SDb \leq 99(2)$$

其中,ETb 和 SDb 的意义如说明书中所述。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1.一种共注射拉伸吹塑成型容器,包括热塑性聚酯层(层a)和乙烯-乙烯醇共聚物层(层b),层a与层b的两个表面直接接触,其中乙烯-乙烯醇共聚物满足如下公式(1)和(2)以及它的差示扫描量热法(DSC)给出一个晶体熔融的单峰:

$$25 \leq ETb \leq 48 \quad (1)$$

$$92 \leq SDb \leq 99 \quad (2)$$

其中:

ETb 指的是乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯含量(mol%),和
SDb 指的是乙烯-乙烯醇共聚物的皂化度(%)。

2.一种共注射拉伸吹塑成型容器,包括热塑性聚酯层(层a)和乙烯-乙烯醇共聚物层(层b),层a与层b的两个表面直接接触,其中通过在它们的界面剥离容器体的层a和层b而暴露出来的层b的表面的X-射线光电子光谱法(XPS)给出满足如下公式(3)的图谱:

$$0.015 \leq PC / (PA + PB + PC) \leq 0.3 \quad (3)$$

其中;

PA 指的是C1s 电子结合能的峰中最高峰(峰A)的面积,

PB 指的是出现在峰A一侧且比峰A的位置高1.1到1.8eV的峰(峰B)的面积,和

PC 指的是出现在峰A一侧且比峰A的位置高3.6到4.3eV的峰(峰C)的面积。

3.一种如权利要求2所述的共注射拉伸吹塑成型容器,其中乙烯-乙烯醇共聚物满足如下的公式(1)和(2)以及它的差示扫描量热法(DSC)给出一个晶体熔融的单峰:

$$25 \leq ETb \leq 48 \quad (1)$$

$$92 \leq SDb \leq 99 \quad (2)$$

其中:

ETb 指的是乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯含量(mol%),和
SDb 指的是乙烯-乙烯醇共聚物的皂化度(%)。



4.一种如权利要求1—3中任一项所述的共注射拉伸吹塑成型容器,其中热塑性聚酯的特性粘度IVa (dl/g) 满足如下公式(4),并且乙烯—乙烯醇共聚物的熔体指数MIb (g/10min,在190℃2,160g的载荷下) 满足如下公式(5):

$$0.60 \leq IVa \leq 0.90 \quad (4)$$

5 $0.1 \leq MIb \leq 10 \quad (5)$

5.一种如权利要求1—4中任一项所述的共注射拉伸吹塑成型容器,其中乙烯—乙烯醇共聚物是两种乙烯—乙烯醇共聚物(b1,b2)的混合物,其重量比(b1/b2)在10/90和90/10之间,并满足如下公式(6) — (11):

$$25 \leq ETb1 \leq 48 \quad (6)$$

10 $99 \leq SDb1 \leq 100 \quad (7)$

$$25 \leq ETb2 \leq 48 \quad (8)$$

$$92 \leq SDb2 \leq 99 \quad (9)$$

$$|ETb2 - ETb1| \leq 8 \quad (10)$$

$$1 \leq (SDb2 - SDb1) \leq 8 \quad (11)$$

15 其中;

ETb1指的是乙烯—乙烯醇共聚物(b1)的乙烯含量(mol%),

SDb1指的是乙烯—乙烯醇共聚物(b1)的皂化度(%),

ETb2指的是乙烯—乙烯醇共聚物(b2)的乙烯含量(mol%),和

SDb2指的是乙烯—乙烯醇共聚物(b2)的皂化度(%)。

20 6.一种如权利要求1—5中任一项所述的共注射拉伸吹塑成型容器,其中乙烯—乙烯醇共聚物与0.0002到0.2mol%的乙烯基硅烷化合物发生共聚合。

7.一种如权利要求1—5中任一项所述的共注射拉伸吹塑成型容器,其中,乙烯—乙烯醇共聚物含有硼化合物的数量就硼元素而言为20—2,000ppm。

25 8.一种如权利要求1—7中任一项所述的共注射拉伸吹塑成型容器,其中构成它的主体的热塑性聚酯层的密度Da (g/cm³) 满足如下公式(12),构成它的主体的乙烯—乙烯醇共聚物层的密度Db (g/cm³) 满足如下公式(13):

$$1.35 \leq Da \leq 1.37 \quad (12)$$

$$1.11 \leq Db \leq 1.20 \quad (13)$$

30 9.一种如权利要求1—8中任一项所述的共注射拉伸吹塑成型容器,其中热塑性聚酯主要由对苯二甲酸乙二醇酯成分组成,其熔点TMa (℃) 满足如下公式

(14) :

$$240 \leq TMa \leq 250 \quad (14)$$

10.一种如权利要求1—9中任一项所述的共注射拉伸吹塑成型容器,其中热塑性聚酯主要由对苯二甲酸乙二醇酯成分组成,并相对于构成它的所有二羧酸成分5 分的总数,含有萘二甲酸成分的数量为0.1-15mol%。

11.一种如权利要求1—10中任一项所述的共注射拉伸吹塑成型容器,其中热塑性聚酯是使用锆化合物的催化剂通过聚合而制备的。

12.一种如权利要求1—11中任一项所述的共注射拉伸吹塑成型容器,其中主体的雾度最多为5%。

说 明 书

共注射拉伸吹塑成型的容器

5 本发明涉及一种其抗冲击分层性大大提高的共注射拉伸吹塑成型的容器，该容器具有对氧气、二氧化碳气体及其它气体优良的气体阻隔性，优良的防潮性、香味保持性、气味阻隔性及良好的外观，还用作饮料、食物、化妆品等的容器。

通过拉伸吹塑成型生产的热塑性聚酯（PES）容器具有种种优良性能，包括透明度高、机械特性好、及良好的气味阻隔性，并且由于释放出极少的残余单体
10 和其它有害的添加剂使得它们作为日常使用是卫生和安全的。因此，它们在不同的领域有许多用途。然而，由于它们的气体阻隔性并不总是令人满意，因此它们之中的饮料、食物和其它东西只能储存相对短的一段时间。

为了克服这些缺点，至此已经有人提出各种的将热塑性聚酯与具有良好气体阻隔性的乙烯-乙烯醇共聚物（EVOH）混合来获得良好层合结构的方法。在拉
15 伸吹塑之前，先成型型坯。为了形成型坯，所使用的是共注射成型、共挤出成型、多阶注射成型等。其中，共注射成型其特征在于，它可以在简单的设备中完成，产生极少的例如边角料及其它等废料，并且通过它生产的成型品具有 PES 层或其它相类似的层完全覆盖 EVOH 层的结构，因此，尽管该成型品在 EVOH 层和 PES 层或其它相类似材料的两层之间没有粘合树脂(Ad)层，由于外界的大气压产生的
20 粘合作用，它们也是看上去外形不错的多层容器。

然而，当装满饮料、食物及其它东西的传统的容器被晃动时，例如掉到地上，组成它们的 PES 层和 EVOH 层容易分层，导致损害容器的外形这个严重问题的产生。在这种情况下，已经研究过带有 Ad 层、其结构为 PES/Ad/EVOH/Ad/PES
（见 JP-A-56-501040）的共注射成型的容器和那些带有 Ad 层、其结构为
25 PES/Ad/EVOH/Ad/PES/Ad/EVOH/Ad/PES （见 JP-A-50-135169,JP-A-61-152411,JP-A-61-152412,JP-A-61-259944）及其它相类似的容器。然而，用于生产它们的设备通常是非常复杂的，另外，控制组成它们每一层的厚度通常也非常困难。因此，从生产成本和生产能力来看，那些容器比其它没有 Ad 层的差。

也已经研究了其它的将 EVOH 和任何其它用于提高无 Ad 层容器的抗分层性
30 的树脂混合的方法。例如，在 JP-A-1-176554 中，公开的是将 EVOH 和聚酰胺一

酯型的热塑性树脂混合的方法；在 JP-A-1-182023 中，公开的是将其与含有金属的聚酯型的热塑性树脂混合的方法；在 JP-A-3-175032 中，公开的是将它与热塑性聚氨酯混合的方法。然而，在生产容器时，将 EVOH 与这些其它的树脂混合降低了所生产的容器的透明度，使得容器的外观极差。另外，这种混合提高了生产成本，并且，根据被混合树脂的类型仍将会产生另外一个问题，即混合物的熔融稳定性差。

在 JP-A-3-175033 中，公开的是向 EVOH 中添加至少一种选自钛盐、钴盐、锰盐、铈盐及锆盐的盐的方法，用于提高无 Ad 层容器的抗分层性。然而，该方法仍旧存在问题，即在此使用的用于提高容器的抗分层性的金属盐的效果不能令人满意，而且添加金属盐于其中的 EVOH 的熔融稳定性降低了。

在 JP-A-1-204736 中，公开的是一种将 EVOH 主要成分与用于提高无 Ad 层容器的抗分层性的较少成分 EVOH 混合的方法，其中，该较少成分 EVOH 与主要成分 EVOH 相比，具有较大的乙烯含量、较低的皂化度、较低的熔点和较大的熔体指数。然而，混合两种不同类型的 EVOH 二者之间的区别在于乙烯含量为 30mol% 或者更多，如公开的实施例降低了所生产的容器的透明度，并且该容器外观极差，。并且，该混合提高了生产成本，其导致问题的发生，即混合物的熔融稳定性差。这已在本申请的对比例 9 中得到说明。

本发明的目的是提供一种具有优良的透明度和气体阻隔性的多层容器，该容器是通过拉伸吹塑成型由共注射成型一种聚酯树脂和一种 EVOH 树脂而制备的型坯来生产的，尽管容器没有粘合树脂层，然而可防止其中间层在震动的情况下的分层。

本发明人曾尝试通过共注射成型一种其结构包括聚酯树脂层和 EVOH 层、前者与后者的两个表面直接接触的多层型坯（预型件）来生产多层容器，然后拉伸吹塑所得的多层型坯而成型为容器，为了防止所生产的容器在受到震动的情况下 EVOH 层和聚酯树脂层之间的中间层的分层，为此我们已经努力地研究了所要选择的树脂、所需的成型和加工条件及其它条件。

结果，令人惊讶的是，我们发现共注射拉伸吹塑成型的容器具有出色的抗冲击分层性，该容器包括热塑性聚酯层（层 a）和乙烯-乙醇共聚物层（层 b），层 a 与层 b 的两个表面直接接触，其中乙烯-乙醇共聚物满足以下公式（1）和（2）且其差示扫描量热法（DSC）给出一个晶体熔融的单峰：

$$25 \leq \text{ETb} \leq 48 \quad (1)$$

$$92 \leq \text{SDb} \leq 99 \quad (2)$$

其中:

ETb 指的是乙烯-乙烯醇共聚物的乙烯含量 (mol%) ,和

5 SDb 指的是乙烯-乙烯醇共聚物的皂化度 (%)。

我们进一步发现共注射拉伸吹塑成型容器也具有优秀的抗冲击分层性,该容器包括热塑性聚酯层(层a)和乙烯-乙烯醇共聚物层(层b),层a与层b的两个表面直接接触,其中通过在它们的交界面剥离容器体的层a和层b而暴露出来的层b的表面的X-射线光电子光谱法(XPS)给出满足如下公式(3)的图谱:

$$10 \quad 0.015 \leq \text{PC} / (\text{PA} + \text{PB} + \text{PC}) \leq 0.3 \quad (3)$$

其中;

PA 指的是c 1s 电子的结合能的峰中最高峰(峰A)的面积,

PB 指的是出现在比峰A的位置高1.1到1.8eV一侧的峰(峰B)的面积,和

PC 指的是出现在比峰A的位置高3.6到4.3eV的峰一侧(峰C)的面积,

15 和

在这些容器中,优选热塑性聚酯的特性粘度IVa (dl/g)满足如下公式(4),且乙烯-乙烯醇共聚物的熔体指数MIb (g/10min,在190℃2,160克的负载下)满足如下公式(5):

$$0.60 \leq \text{IVa} \leq 0.90 \quad (4)$$

$$20 \quad 0.1 \leq \text{MIb} \leq 10 \quad (5)$$

还优选,此处的乙烯-乙烯醇共聚物是两种乙烯-乙烯醇共聚物(b1,b2)的混合物,其重量比(b1/b2)落在10/90和90/10两个值之间,并满足如下公式(6)到(11):

$$25 \leq \text{ETb1} \leq 48 \quad (6)$$

$$25 \quad 99 \leq \text{SDb1} \quad (7)$$

$$25 \leq \text{ETb2} \leq 48 \quad (8)$$

$$92 \leq \text{SDb2} \leq 99 \quad (9)$$

$$| \text{ETb2} - \text{ETb1} | \leq 8 \quad (10)$$

$$1 \leq (\text{SDb2} - \text{SDb1}) \leq 8 \quad (11)$$

30 其中;

ETb1 指的是乙烯-乙烯醇共聚物 (b1) 的乙烯含量 (mol%) ,

SDb1 指的是乙烯-乙烯醇共聚物 (b1) 的皂化度 (%) ,

ETb2 指的是乙烯-乙烯醇共聚物 (b2) 乙烯含量 (mol%) ,和

SDb2 指的是乙烯-乙烯醇共聚物 (b2) 的皂化度 (%) 。

- 5 还优选, 乙烯-乙烯醇共聚物与 0.0002 到 0.2mol% 的乙烯基硅烷化合物发生共聚合, 或者就硼元素而言含有硼化合物的数量为 20-2000ppm。

还优选, 构成容器体的热塑性聚酯层的密度 D_a (g/cm^3) 满足如下公式 (12), 且构成容器体的乙烯-乙烯醇共聚物层的密度 D_b (g/cm^3) 满足如下的公式 (13):

$$1.35 \leq D_a \leq 1.37 \quad (12)$$

10 $1.11 \leq D_b \leq 1.20 \quad (13)$

还优选, 该热塑性聚酯主要由对苯二甲酸乙二醇酯成分组成, 其熔点 T_{Ma} ($^{\circ}\text{C}$) , 满足如下公式 (14) :

$$240 \leq T_{Ma} \leq 250 \quad (14)$$

- 15 还优选, 该热塑性聚酯主要由对苯二甲酸乙二醇酯成分组成, 并含有相对于组成它的所有二羧酸成分的总数其含量为 0.1 到 15mol% 的萘二甲酸成分, 或者用锆化合物作为催化剂聚合来制备它。

还优选, 该容器体的雾度最大为 5%。

图 1 所示的是例 1 中 EVOH 树脂的 DSC 图。

图 2 所示的是例 11 中 EVOH 成分的 DSC 图。

- 20 图 3 所示的是对比例 9 中 EVOH 树脂的 DSC 图。

图 4 所示的是例 1 中在其表面暴露 EVOH 层的 XPS 图。

图 5 所示是例 11 中在其表面暴露 EVOH 层的 XPS 图。

图 6 所示是对比例 1 中在其表面暴露 EVOH 层的 XPS 图。

图 7 所示的是例 1 中聚酯树脂片的光谱传递图。

- 25 图 8 所示的是例 5 中聚酯树脂片的光谱传递图。

以下将详细说明本发明。

本发明的多层容器包括热塑性聚酯层(层 a)和乙烯-乙烯醇共聚物层(层 b)。

本发明中作为热塑性聚酯层(层 a)的聚酯树脂, 可使用主要由芳香二羧酸或其烷基酯和二元醇组成的缩聚物。为了更好地实现本发明的目的, 优选聚酯树脂

- 30 主要由对苯二甲酸乙二醇酯成分组成。本发明用于层 a 的聚酯树脂中, 通常希望

构成聚酯的对苯二甲酸组分和乙二醇组分的总比例 (mol%) 至少为相对于构成聚酯的所有组成组分的总摩尔数的 70 mol%, 更加优选至少 90 mol%。如果构成聚酯的对苯二甲酸组分和乙二醇组分的总比例小于 70%, 共聚物就是无定形的。当热填充时, 包含这样一种无定形共聚物的已拉伸的容器将会大大地收缩, 并且其耐

5 热性差。另外, 它们的强度降低了。并且, 当为了降低其中的低聚物而在固相中聚合时, 树脂通常会变软直至发粘, 而且它们的生产通常很困难。

在对树脂的可加工性、强度、耐热性和其它性能影响不大的范围内, 在本发明中用于层 a 的聚酯树脂可以任选与除对苯二甲酸组分和乙二醇组分之外的其它任何二官能化合物组分共聚。相对于构成聚酯 (A) 的所有构成单元的总摩尔数,

10 添加组分的比例 (mol%) 优选最多为 30 mol%, 更优选最多为 20 mol%, 更优选最多为 10 mol%。在树脂中可能存在的优选二官能化合物组份, 指的是至少一种选自二羧酸组份、二元醇组份和羟基羧酸组份的二官能化合物组份。除对苯二甲酸组份和乙二醇组份以外的任何和每一二官能化合物组份都可用来实现本目的, 包括如脂肪族的二官能化合物组份、脂环族的二官能化合物组份及芳香族的二官能

15 化合物组份。

作为脂肪族的二官能化合物组份的例子, 指的是从脂肪族的二羧酸和它们的酯一形成 (ester-forming) 衍生物, 例如丙二酸、丁二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸等; 从脂肪族的羟基羧酸和它们的酯一形成衍生物, 例如 10-羟基十八烷二酸、乳酸、羟基丙烯酸、2-羟基-2-甲基丙酸、羟基丁酸等; 从脂肪族的二元醇例

20 如亚丙基二醇、1, 4-丁二醇、1, 6-己二醇、新戊二醇、甲基戊二醇、二甘醇等衍生而来的二价结构组份。新戊二醇组份优选作为脂肪族的二官能化合物组份, 因为包含它们的共聚酯容易制备并且该组份没有降低本发明中包含它们的多层容器的耐热性。

作为脂环族的二官能化合物组份的例子, 指的是从脂环族的二羧酸和它们的酯一形成衍生物, 例如环己烷二羧酸、降冰片烯二羧酸、三环癸烷二羧酸等; 脂环族的羟基羧酸和它们的酯一形成衍生物, 例如羟基甲基环己烷羧酸、羟基甲基降冰片烯羧酸、羟基甲基三环癸烷羧酸等; 脂环族的二元醇, 例如环己烷二甲醇、降冰片烯二甲醇、三环癸烷二甲醇等衍生而来的二价结构组份。环己烷二甲醇组份或者环己烷二羧酸组份是优选的脂环族的双官能化合物组份, 因为含有

25 它们的共聚酯容易制备, 并且增强本发明中含有它们的多层容器的降落一冲击

30

强度，大大提高了它们的透明度。

此处涉及的环己烷二甲醇组份指的是至少一种选自 1, 2-环己烷二甲醇组份、1, 3-环己烷二甲醇组份和 1,4-环己烷二甲醇组份中的二价组份。此处涉及的环己烷二羧酸组份指的是至少一种选自 1,2-环己烷二羧酸组份、1,3-环己烷二羧酸组份、和 1,4-环己烷二羧酸组份中的二价组份。

上述的脂环族二官能化合物组份中，更优选 1,4-环己烷二甲醇组份和 1,4-环己烷二羧酸组份，因为它们容易得到，且包含它们的共聚酯和甚至由这样一种共聚酯制得的成型品具有更高的降落-冲击强度。

芳香族的二官能化合物组份可以是芳香族二羧酸组份、芳香族的羟基羧酸组份和芳香族的二元醇组份中的任何一种。它们的例子包括除对苯二甲酸之外的芳香族的二羧酸和它们的酯-形成衍生物，例如间苯二甲酸、苯二甲酸、联苯基二羧酸、二苯基醚-二羧酸、二苯基砜-二羧酸、二苯基-酮二羧酸、硫代间苯二甲酸钠，2,6-萘二甲酸，1,4-萘二甲酸，2,7-萘二甲酸等；芳香族的羟基羧酸和它们的酯-形成衍生物，例如羟基苯甲酸、羟基甲苯甲酸、羟基萘甲酸、3-(羟基苯基)丙酸、羟基苯乙酸、3-羟基-3-苯丙酸等；芳香族的二元醇例如双酚类化合物、对苯二酚等衍生而来的二价组份。

间苯二甲酸组份、苯二甲酸组份、萘二甲酸组份和 4, 4'-联苯基二甲酸组份中的至少一种优选为用于二官能化合物组份的芳香族的二羧酸组份，因为包含它们的共聚酯容易制备，且用于它们的单体成本低。

特别是，间苯二甲酸在以下方面是有利的，即含有它的共聚酯的可成型性好，以及为了由共聚酯得到好的成型品，其成型条件的范围宽而由它们得到的失败的成型品的百分率低。而且，该酸在延迟含有它的共聚酯的结晶速率，从而防止共聚酯的成型品的发白等方面也是有利的。

萘二甲酸在以下方面也是有利的，即它提高了含有它的共聚酯的玻璃化温度，甚至提高了含有该共聚酯的容器的耐热性。另外，萘二甲酸-共聚合的聚酯吸收 UV 射线。并且优选用于生产希望耐 UV 射线的容器。

为了防止 UV 射线对共注射拉伸吹塑成型的容器中的内容物的侵害，相对于构成聚酯的所有二羧酸成分的总数，用于生产容器的热塑性聚酯中萘二甲酸成分的含量最好为 0.1 到 15mol%，更优选为 1.0 到 10mol%。作为萘二甲酸优选 2,6-萘二甲酸成分，因为包含它的共聚酯容易制备，且用于它的单体成本低。

芳香族的二官能化合物组份的例子，指的是从2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷、2-{4-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]苯基}-2-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷、2,2-双{4-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]苯基}丙烷、双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]砒、{4-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]苯基}-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]砒、1,1-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]环己烷、1-{4-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]苯基}-1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]环己烷、1,1-双{4-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]苯基}环己烷、2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)-2,3,5,6-四溴苯基]丙烷、1,4-双(2-羟基乙氧基)苯、1-(2-羟基乙氧基)-4-[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]苯、1,4-双[2-(2-羟基乙氧基)乙氧基]苯等衍生而来的二元醇组份。在这些二元醇组份中，优选2,2-双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]丙烷组份，双[4-(2-羟基乙氧基)苯基]砒组份和1,4-双(2-羟基乙氧基)苯组份，因为含有那些二元醇组份中的任何一种的聚酯树脂都容易制备，并且具有良好的熔融稳定性，还因为由此树脂制得的成型品的色泽好、且具有良好的抗冲击性。

本发明中用于层a的聚酯树脂可以含有上述的一种或者多种二官能化合物组份。

本发明中用于层a聚酯树脂可以含有少量的来自二甘醇的二甘醇组份，它是乙二醇成分的二聚物，并作为在生产聚酯树脂过程中的较少的副产物而形成的。然而，如果用于本发明中的聚酯树脂含有较大数量的这种二甘醇组份，其玻璃化转变温度将会变低，而引起一些问题，即树脂的耐热性降低了且树脂不适合被染色。如果这样的话，由聚酯树脂制得的成型品例如瓶子等的耐热性、机械强度和色泽将会下降。因此，聚酯树脂中二甘醇组份的比例最好是尽可能的小。为此，相对于所有构成聚酯树脂组份的总摩尔数，用于本发明的聚酯树脂中二甘醇组份的比例最好小于3mol%，更优选为最多2mol%。

本发明中用于层a的聚酯树脂可以任选与除对苯二甲酸组份和乙二醇组份之外的任何其它的多官能化合物组份发生共聚合。优选，多官能化合物组份从至少一种具有至少三个选自羧基基团、羟基基团和它们的酯一形成基团的多官能化合物衍生而来。优选用于本发明中聚酯树脂的多官能化合物组份，相对于构成聚酯组份的总摩尔数，所需的比例最多为0.5mol%。

如果多官能化合物组份是从至少有三个、相同或者不同的选自羧基、羟基和它们的酯一形成基团的多官能化合物衍生而来的，那么对它们就不特别地限定。

从多官能化合物组份衍生的多官能化合物可以是如下多官能化合物中的任何一种：只含有羧基的至少三个基团的多官能化合物，那些只含有至少三个羟基的基团的多官能化合物，或者是那些总起来含有至少三个羧基和羟基的基团的多官能化合物。

- 5 作为多官能化合物组份的优选例子，指的是那些从芳香族多羧酸，例如 1,3,5-苯三酸，1,2,4-苯三酸，1,2,3-苯三酸，1,2,4,5-苯四酸，1,4,5,8-萘四酸等；脂肪族的多羧酸，例如 1,3,5-环己烷三羧酸等；芳香族的多醇，例如 1,3,5-三羟基苯等；脂肪族或者脂环族的多醇，例如三羟甲基丙烷，季戊四醇、甘油、1,3,5-环己烷三醇等；芳香族的羟基羧酸，例如 4-羟基间苯二甲酸、3-羟基间苯二甲酸、2,3-二羟基
- 10 苯甲酸、2,4-二羟基苯甲酸、2,5-二羟基苯甲酸、2,6-二羟基苯甲酸、原儿茶酸、3,4,5-三羟基苯甲酸、2,4-二羟基苯乙酸等；脂肪族的羟基羧酸，例如 j 酒石酸、苹果酸等及它们的酯一形成衍生物衍生而来的。本发明中作为层 a 所用的聚酯树脂可以只包含一种或者至少两种多官能化合物组份，如上所述。

- 如上所述，从制备聚酯的难易程度和它们的生产成本来看，本发明中用于层
- 15 a 聚酯树脂优选包含至少一种由 1,2,4-苯三酸、1,2,4,5-苯四酸、1,3,5-苯三酸、三羟甲基丙烷和季戊四醇衍生而来的多官能化合物组份。

而且，本发明中用于层 a 聚酯树脂任选地包含这样的多官能化合物组份，还可以包含作为其它的可任选的组份，由至少一种单官能化合物例如单羧酸、单醇及它们形成酯的衍生物等衍生而来的单官能化合物组份。

- 20 在含有这种单官能化合物组份的聚酯树脂中，相对于树脂的所有构成组份的总摩尔数，单官能化合物组份的比例最好最多为 5mol%（此处树脂含有两种或者多种不同的单官能化合物组份，比例指的则是所有组份的全部）。这是因为在許多情况下，满足需要的树脂的凝胶被抑制了。更优选，单官能化合物组份的比例最多为 1mol%。如果单官能化合物组份的比例大于 5mol%，那么在制备聚酯树脂
- 25 中的通过熔体聚合或者固相法聚合的聚合速率将会降低，因此聚酯树脂的生产能力也不合时宜地被降低了。

- 本发明的用于层 a 的聚酯树脂中，单官能化合物组份起封端化合物组份的作用，用来封闭聚酯树脂中分子链的端基或者支链的端基，因此防止了聚酯树脂的过多的交联和凝胶。单官能化合物组份没有特别地限定，但优选从至少一种单
- 30 羧酸、单醇和它们的酯一形成衍生物衍生而来的那些。

单官能化合物组份的优选例子是从如下的单官能化合物衍生而来的组份：例如，芳香族的单羧酸如苯甲酸、O-甲氧基苯甲酸、m-甲氧基苯甲酸、p-甲氧基苯甲酸、o-甲基苯甲酸、m-甲基苯甲酸、p-甲基苯甲酸、2,3-二甲基苯甲酸、2,4-二甲基苯甲酸、2,5-二甲基苯甲酸、2,6-二甲基苯甲酸、3,4-二甲基苯甲酸、3,5-二甲基苯甲酸、2,4,6-三甲基苯甲酸、2,4,6-三甲氧基苯甲酸、3,4,5-三甲氧基苯甲酸、1-萘甲酸、2-萘甲酸、2-联苯羧酸、1-萘乙酸、2-萘乙酸等；脂肪族的单羧酸例如n-辛酸、n-壬酸，十四酸、十五酸、硬脂酸、油酸、亚油酸、亚麻酸等；那些单羧酸的酯一形成衍生物；芳香醇例如苯甲醇、2,5-二甲基苯甲醇、2-苯乙醇、酚、1-萘酚、2-萘酚等；脂肪族或脂环族的单醇例如十五烷醇、十八烷醇、聚乙二醇单烷基醚、聚丙二醇单烷基醚、聚亚丁基二醇单烷基醚、油醇、环十二烷醇等。本发明中所用的聚酯树脂可以只含有如上所述的一种或至少两种单官能化合物组份。

上述的单官能化合物组份中，从制备聚酯的难易和用于它们的生产成本考虑，从一种或多种选自苯甲酸、2,4,6-三甲氧基苯甲酸、2-萘甲酸、硬脂酸、和十八烷醇单官能化合物衍生而来的那些单官能化合物组份，优选用于此处所用的聚酯。

考虑到它的成型性，优选本发明中所用的热塑性聚酯主要由对苯二甲酸乙二醇酯组分组成并且其熔点 T_{Ma} (°C) 满足如下的公式 (14) ；

$$240 \leq T_{Ma} \leq 250 \quad (14)$$

如果它的熔点 T_{Ma} 高于 250°C，那么聚酯树脂的结晶速率就会太高，并且当树脂在加热条件下通过注射成型或吹塑成型被成型时，它的结晶速率将会太快，因此经常导致成型树脂的拉伸取向下降，其模塑性变差。在此情况下，含有这种树脂的瓶子通常发白。由于这些原因，得到好的成型品的成型条件的范围将会变窄，并且坏的成型品的比例将会提高。更优选，熔点 T_{Ma} 不高于 248°C。

相反，如果熔点 T_{Ma} 低于 240°C，含有聚酯树脂的多层容器的耐热性将会变低。如果这样的话，除了由于聚酯树脂的结晶度大大降低了，其拉伸取向降低了且机械强度也下降了。而且，由于其熔点这样低的树脂的固相聚合温度必须必然地降低，所以树脂的反应速度下降，因此引起这样一个问题，即树脂的生产能力低下。更优选，熔点 T_{Ma} 不低于 242°C，最优选不低于 244°C。

为了制得具有这种优选熔点的聚酯树脂，主要由对苯二甲酸乙二醇酯成分组

成的聚酯树脂可以与适量的共聚单体成分发生共聚合。具体地，相对于聚酯的所有构成组份的总摩尔数，这样共聚合得到的聚酯树脂优选含有的共聚单体成分的数量为 1 到 6mol%。更优选，聚酯树脂中共聚单体成分的含量在 1.5 和 5mol% 之间，更优选在 2 和 4mol% 之间。

5 考虑到与作为制备树脂过程中可能产生的副产物的二甘醇发生共聚合的程度，一些其它的共聚单体可以添加到树脂中去，从而使树脂与它们在上述的范围内发生共聚合。这种其它的共聚单体没有特别地限定，上述的任何单体都可以使用。尤其是，优选新戊二醇、环己烷二甲醇、环己烷二羧酸、间苯二酸和萘二甲酸。

10 本发明中用于层 a 的聚酯树脂的玻璃转化温度 TGa 最好是不低于 60℃。为了防止此处所得的成型品的收缩，树脂的玻璃转化温度 TGa 更好是不低于 70℃。如果聚酯树脂的玻璃转化温度低于 60℃，含有它的成型品，特别是那些通过拉伸吹塑成型的成型品，当它们从模具中取出后将会收缩，并且其外观差。从模具中取出的成型品的收缩是由它的残余应力的松弛引起的。

15 本发明中用于层 a 的聚酯树脂可以用不同的方法来制备，如下面所提到的。

本发明中用于层 a 聚酯树脂的一个优选例是主要由对苯二甲酸乙二醇酯组分组成的聚酯，这可以由主要由以下成分组成的原料来制备：含有对苯二甲酸的二羧酸成分或其酯一形成衍生物，含有乙二醇的二元醇成分，和二官能化合物成分、多官能成分和单官能成分的任选成分，如前面提到的那些。

20 在这种情况下，（所有的二元醇成分）/（所有的二羧酸成分）的摩尔比最好是限定在 1.1/1 和 2.5/1 之间。

为了制备用于本发明的层 a 的聚酯树脂，上述的原料成分被酯化或者酯交换，然后在熔融态发生缩聚。如果需要的话，这样在熔体缩聚之后制备的聚酯还可以再在固相中聚合。

25 用于制备用作本发明的层 a 聚酯树脂的酯化或者酯交换，优选是在最多大约 5kg/cm²（作为绝对压力）的压力或常压下、温度在 180 到 300℃ 之间的条件下进行的，而产生的水或醇被蒸发掉。

酯化可以在没有催化剂的情况下进行。然而，酯交换优选在至少一种如下的酯交换催化剂存在的情况下进行：钙、锰、镁、锌、钛、钠和锂的化合物或诸如

30 此类。特别是，考虑到将要制备的树脂的透明度，优选锰、镁或钛化合物作为催

化剂。

这样被酯化或酯交换之后，向所得的预聚物任意地添加包括缩聚催化剂、染色抑制剂和其它的添加剂，然后在最多 5mmHg 的低压、温度在 200 到 300℃ 之间的条件下在熔融态缩聚，从而得到所需粘度的聚酯。熔融态缩聚的反应器可以是任何立式间歇的缩聚装置、含有平行的双螺杆旋转反应器的连续缩聚装置等。

根据加工聚酯的难易程度，通过熔融缩聚得到的聚酯的特性粘度最好是 0.40 到 0.90dl/g，更优选 0.45 到 0.80dl/g。如果通过熔融缩聚得到的聚酯的特性粘度低于 0.40dl/g，当从反应器中取出聚酯时，其熔融粘度就会太低。结果，难以以线材或片材的形式挤出聚酯，也难以将聚酯造成均匀的颗粒。而且，提高聚酯的分子量需要很长的时间，这意味着所需聚酯的生产能力降低了。相反，如果聚酯的特性粘度大于 0.90dl/g，其熔融粘度就太高。结果，就难以从反应器中取出聚酯，而且聚酯会热坏并不易着色。

此处所用于熔融缩聚的缩聚催化剂，可以是在常规聚酯生产中通常使用的任何一种和每一种。例如，包括锑化合物例如三氧化锑等；锆化合物例如二氧化锆、四乙氧基锆（germanium tetraethoxide），四-n-丁氧锆等；钛化合物例如四甲氧基钛、四乙氧基钛、四-n-丙氧基钛、四异丙氧基钛、四丁氧基钛等；锡化合物例如二月桂酸二-n-丁基锡、氧化二-n-丁基锡、双乙酸二丁基锡等。这些催化剂化合物可以单独或者组合使用。在那些聚合催化剂中，优选锆化合物，因为将要制备的聚酯应该具有好的色泽。然而，鉴于成本，更优选锑化合物。在锆化合物中，特别优选二氧化锆；在锑化合物中，特别优选三氧化锑。如果使用缩聚催化剂，其数量相对于二羧酸成分的重量特别优选 0.002 到 0.8% 的重量比。

鉴于将要制备的聚酯的成型性，锆化合物优于锑化合物。这是因为，通过使用含锑化合物聚合而制得的聚酯的结晶速率高于通过使用含锆化合物聚合而制得的聚酯的结晶速率，因此当聚酯为了注射成型或吹塑成型而被加热时，前一种聚酯的结晶比后一种的快。结果，前一种聚酯成型品的拉伸取向降低了且其成型性变坏了。特别是，成型品中的瓶子将会发白。最后，由聚酯制得好的成型品的成型条件的范围变窄了，而且由它得到的坏的成型品的比例将会提高。

因此，对于聚对苯二甲酸乙二醇酯不含有除副产物二甘醇之外的任何共聚单体成分，由于那种类型的聚对苯二甲酸乙二醇酯的结晶速率高于其它由少量任何其它的共聚单体成分改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯的结晶速率，所以选择一种特

殊的催化剂是重要的。对于那种类型的聚对苯二甲酸乙二醇酯，因此，锆化合物优选作为催化剂。

在缩聚中使用的着色抑制剂，它可以是磷化合物，包括例如亚磷酸、磷酸、亚磷酸三甲酯、亚磷酸三苯酯、亚磷酸三癸酯、磷酸三甲酯、磷酸三癸酯、磷酸三苯酯等。亚磷酸化合物可以单独或者组合使用。使用任何一种上述的亚磷酸化合物的变色抑制剂，其量相对于二羧酸成分的重量优选为 0.001 到 0.5% 的重量比。

为了防止聚酯的热分解和发黄，相对于二羧酸成分的重量，可以向其中添加数量为 0.001 到 0.5% 重量的，优选 0.05-0.3 重量% 的钴化合物例如乙酸钴或相类似物。

在制备聚酯的过程中，形成了副产物二甘醇。然而，如果聚酯含有大量的二甘醇组份，那么它的玻璃转化温度将会降低，因此它的耐热性降低了，并且聚酯变色。结果，由聚酯制得的成型品的耐热性、机械强度、和色泽将会降低。为了避免这些问题，酯化、酯交换和/或熔融缩聚最好是在二甘醇生成物抑制剂的存在下进行，相对于二羧酸成分的重量，其数量为 0.001 到 0.5% 重量，它可以选自氢氧化四烷基铵例如氢氧化四乙铵等；有机胺例如三羟乙基胺、三乙胺等。使用二甘醇生成物抑制剂能够降低聚酯树脂中二甘醇的比例。

熔融缩聚最终得到的聚酯以线料、片材或相类似的形式被挤出，然后冷却，再用线料切割机、片材切机或相类似的造成不同形状的颗粒，例如柱状的、椭圆柱状的、球形的、圆盘状或小方块状的等。为了冷却从反应器中取出的聚酯，可使用任何冷却方法，例如在水槽中的水冷法、转鼓冷却法及空气冷却法等。

这样制得的聚酯最好是通过在温度 120°C 到 180°C 时的热干燥时发生结晶，然后成型或被送到下一个固相聚合中。优选，这样结晶的聚酯树脂的晶体熔融所需的热量最少为 10J/g，更优选至少 20J/g。如果结晶聚酯树脂的晶体熔融的热量小于 10J/g，那么树脂的颗粒在固相聚合中或当它们在被成型前干燥时将会变成粘性的并且凝胶。

如果需要的话，在被用作本发明的聚酯树脂前，以上述方法制备的聚酯可以被送到固相聚合中，从而提高它的聚合度。固相聚合降低了树脂中残留的低聚物和乙醛，防止了所得的树脂弄脏用于成型它的模具。而且，对于含有这样固相聚合的树脂的容器，可以防止其内含物的味道、香味和其它性能的变坏。聚酯的固

相聚合优选在真空或减压或惰性气体例如氮气或相类似的条件下进行。为了防止聚酯颗粒在其固相聚合中胶凝在一起，最好也是在颗粒的固相聚合时，根据辊压法、气体流化床法及相类似的方法，它们一直被移动。固相聚合优选在温度 180 到 270℃ 之间进行，更优选在 190 到 240℃ 之间。考虑到固相聚合的温度，最好是温度在限定的范围内并且至少高于最终聚酯（这是最后得到的、直接用于本发明的聚酯）的熔点 15℃，更优选至少 20℃。考虑到生产能力和其它的因素，固相聚合时间最好是通常在大约 5 到 40 小时左右。

用于本发明乙烯-乙烯醇共聚物层（层 b）的 EVOH 是在碱催化剂或相类似物的存在下，通过皂化乙烯和乙烯基酯的共聚酯而制备的。

10 乙烯基酯的典型例子是乙烯基乙酸酯，然而它不受限制。此处可使用任何其它脂肪酸的乙烯基酯（例如乙烯基丙酸酯、乙烯基新戊酸酯等）。

用于本发明中 EVOH 的乙烯含量 ETb 在 25 到 48mol% 之间。如果乙烯含量 ETb 小于 25mol%，EVOH 膜在高湿度条件下的气体阻隔性将会变差，而且，EVOH 的熔体成型性将会变差。作为它的最下限，ETb 优选至少 30mol%，更优选至少 15 35mol%。相反，如果乙烯含量 ETb 大于 48mol%，EVOH 膜就不能具有好的气体阻隔性。作为它的最上限，ETb 优选最多 45mol%，更优选最多 40mol%。

用于本发明中 EVOH 的乙烯酯部分的皂化度 SDb 至少 92%，优选至少 94%，更优选至少 96%。如果皂化度 SDb 小于 92%，EVOH 膜在高湿度条件下的气体阻隔性将会变差。如果这样的话，除了 EVOH 的热稳定性将会下降，而且由 EVOH 20 制得的成型品经常有胶凝聚结和鱼眼。皂化度 SDb 最多为 99%，但优选最多 98%，更优选最多 97.5%。如果 SDb 高于 99%，EVOH 改进层合制品的抗分层性的效果就会下降。

用于本发明的 EVOH 是以两种或多种不同的 EVOH 的混合物的形式，每一种 EVOH 具有不同的乙烯含量或者不同的皂化度，EVOH 混合物的乙烯含量和皂化 25 度的平均值可以通过两种以上的 EVOH 的重量比计算出来。

为了巩固它的良好抗分层性和气体阻隔性，EVOH 最好是两种不同的 EVOH（b1 和 b2）的混合物，每一种的乙烯含量不同或者皂化度不同。在 EVOH 混合物中，也最好是 b1 与 b2 的重量比在 10/90 和 90/10 之间，并满足如下的公式（6）到（11）：

$$30 \quad 25 \leq ETb1 \leq 48 \quad (6)$$

$$99 \leq \text{SDb1} \quad (7)$$

$$25 \leq \text{ETb2} \leq 48 \quad (8)$$

$$92 \leq \text{SDb2} \leq 99 \quad (9)$$

$$| \text{ETb2} - \text{ETb1} | \leq 8 \quad (10)$$

$$1 \leq (\text{SDb2} - \text{SDb1}) \leq 8 \quad (11)$$

其中;

ETb1 指的是乙烯-乙烯醇共聚物 (b1) 的乙烯含量 (mol%),

SDb1 指的是乙烯-乙烯醇共聚物 (b1) 的皂化度 (%),

ETb2 指的是乙烯-乙烯醇共聚物 (b2) 的乙烯含量 (mol%), 和

SDb2 指的是乙烯-乙烯醇共聚物 (b2) 的皂化度 (%).

在两种 EVOH(b1,b2) 的混合物中, b1 与 b2 的重量比 b1/b2 是在 10/90 和 90/10 之间。如果重量比 b1/b2 小于 10/90, 这两种 EVOH 的混合物则显示出其提高 EVOH 层的气体阻隔性的效果差。相反, 如果比例 b1/b2 大于 90/10, 层 a 和层 b 的层合常常会分层。为了提高 EVOH 层的抗分层性和气体阻隔性, 比例 b1/b2 更优选在 20/80 和 80/20 之间, 甚至更优选在 30/70 和 70/30 之间。

优选 EVOH (b1) 的乙烯含量 ETb1 在 25 和 48mol% 之间。如果乙烯含量 ETb1 小于 25mol%, 那么 EVOH 层在高湿度条件下的气体阻隔性将会降低, 并且 EVOH 的熔体成型性变差。更优选, ETb1 至少 28mol%, 甚至更优选至少 30mol%。然而, 如果乙烯含量 ETb1 高于 48mol%, 那么 EVOH 层就不能有好的气体阻隔性。优选地, ETb1 最多是 45mol%, 更优选最多为 40mol%。

EVOH (b1) 的乙烯基酯部分的皂化度 SDb1 至少 99%, 但更优选至少 99.3%, 更优选为至少 99.5%。如果皂化度 SDb1 小于 99mol%, EVOH 层的气体阻隔性将会下降, 并且特别是在高湿度的条件下其气体阻隔性是差的。

EVOH (b2) 的乙烯含量 ETb2 在 25 到 48mol% 之间。如果乙烯含量 ETb2 小于 25mol%, EVOH 层在高湿度条件下的气体阻隔性将会下降, 并且 EVOH 的熔体成型性变差。优选地, ETb2 至少为 30mol%, 更优选至少 35mol%。然而, 如果乙烯含量 ETb2 高于 48mol%, 那么 EVOH 层就不能有好的气体阻隔性。优选地, ETb2 最多为 45mol%, 更优选最多为 40mol%。

EVOH (b2) 的乙烯基酯部分的皂化度 SDb2 至少为 92%, 但优选为至少 94%, 更优选至少 96%。如果皂化度 SDb2 小于 92mol%, EVOH 层在高湿度的条件

下其气体阻隔性将会下降。如果这样的话，除了 EVOH 的热稳定性差，而且由 EVOH 混合物形成的成型品经常有胶凝聚结和鱼眼。皂化度 SDb2 最多为 99%，但优选为最多 98%，更优选最多为 97.5%。如果 SDb2 高于 99%，EVOH 层的抗分层性将会变差。

5 两种 EVOH (b1,b2) 混合起来使得能够形成膜的 EVOH 混合物具有更好的气体阻隔性，在 b1 和 b2 两者之间的乙烯含量的差值最好是最多 8mol%。如果乙烯含量的差值大于 8mol%，那么 EVOH 层的透明度将会下降。如果这样的话，层 a 和 b 的层合还经常会分层。为了提高 EVOH 层的透明度和防止层 a 和 b 的分层这个目的，b1 和 b2 之间的乙烯含量的差值最好是最多 4mol%，甚至更优选最多

10 2mol%。

在两种 EVOH (b1,b2) 的 EVOH 混合物中，b1 和 b2 之间的皂化度的差值优选在 1 和 8% 之间。如果它们两个之间的皂化度的差值小于 1%，EVOH 层的抗分层性将会变差。然而如果差值大于 8%，那么 EVOH 层在高湿度条件下的气体阻隔性就会变差。如果这样，除了 EVOH 混合物的热稳定性差，而且由 EVOH 混合物制得的成型品经常会有胶凝聚结和鱼眼。为了巩固 EVOH 混合物的良好的抗分
15 层性、气体阻隔性和热稳定性，b1 和 b2 之间的皂化度的差值优选在 1.5% 到 5% 之间，甚至更优选在 2% 到 4% 之间。

这样两种各具有不同的乙烯含量或不同的皂化度的 EVOH (b1,b2) 混合起来赋予 EVOH 混合物以较好的气体阻隔性，最好是由 b1 和 b2 的重量比计算出来的
20 两者的乙烯含量的平均值在 25 和 48mol% 之间。如果平均乙烯含量小于 25mol%，EVOH 层在高湿度条件下的气体阻隔性将会变差，而且，EVOH 混合物的熔体成型性也会变差。更优选，平均乙烯含量至少 30mol%，甚至更优选至少 35mol%。然而，如果平均乙烯含量高于 48mol%，那么 EVOH 层就不能够具有良好的气体阻隔性。更优选，平均乙烯含量至多为 45mol%，甚至更优选至多为

25 40mol%。

EVOH 混合物的平均皂化度优选是至少 94%，该比例可从 b1 和 b2 二者之间的重量比计算出来，更优选至少 96%，甚至更优选至少 97%。如果平均皂化度低于 94%，EVOH 层在高湿度条件下的气体阻隔性将会下降。如果这样，除了 EVOH 混合物的热稳定性也将会变差，而且由 EVOH 混合物制得的成型品经常会有胶凝
30 聚结和鱼眼。也优选，平均皂化度最多为 99%，更优选为最多 98.5%。如果平均

皂化度高于 99%，那么 EVOH 层的抗分层性将会变差。

本发明可使用三种或多种不同的 EVOH 混合起来形成 EVOH 的混合物。在这种 EVOH 混合物中，两种以上 EVOH 中的两种可以以重量比在 10/90 和 90/10 之间混合，并应满足上述的公式 (6) 到 (11)。

5 EVOH 的乙烯含量和其皂化度是通过核磁共振而得到的 (NMR)。

在与本发明的目的不冲突的范围内，本发明中所用的 EVOH 可以与少量任何其它的共聚单体发生共聚合。此处使用的共聚单体的例子包括 α -烯烃例如丙烯、1-丁烯、异丁烯、4-甲基-1-戊烯，1-己烯、1-辛烯等；不饱和的羧酸例如衣康酸、甲基丙烯酸、丙烯酸、马来酐等；它们的盐、部分或者全部的酯、腈、
10 酰胺和酐；乙烯基硅烷化合物例如乙烯基三甲氧基硅烷等；不饱和磺酸和它们的盐；烷基硫醇；乙烯基吡咯烷酮等。

特别是，EVOH 与 0.0002 到 0.2mol% 的乙烯基硅烷化合物共聚是优选的，因为就其熔融粘度而论，它与共注射基体树脂的相容性提高了，因此能够得到均匀的共注射成型品。乙烯基硅烷化合物包括例如乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙
15 氧基硅烷，乙烯基三 (β -甲氧基-乙氧基) 硅烷， γ -甲基-丙烯酰氧基丙基甲氧基硅烷等。其中优选乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷。

为了得到均匀的共注射成型品，与 EVOH 发生共聚的共聚单体乙烯基硅烷化合物的数量优选在 0.001 到 0.15mol% 之间，更优选在 0.005 和 0.1mol% 之间。

含有硼化合物的 EVOH 也具有有良好的熔融粘度，并有利于得到均匀的共注射
20 成型品。硼化合物包括例如硼酸、硼酸酯、硼酸的盐、氢化硼等。具体地，硼酸包括硼酸、原硼酸、偏硼酸、四硼酸等；硼酸酯包括硼酸三乙酯、硼酸三甲酯等；硼酸的盐包括各种硼酸的碱金属盐和碱土金属盐如上所述，以及硼砂等。在这些化合物中，优选硼酸、原硼酸和 NaBH_4 。

就硼元素而论，EVOH 中的硼化合物含量在 20 和 2,000ppm 之间，但优选在
25 50 和 1,000ppm 之间，更优选在 100 和 500ppm 之间。EVOH 含有在限定范围之内的硼化合物，当它在受热熔融时能够防止遭受力矩变化的损害。然而，如果硼化合物的含量小于 20ppm，加入的硼化合物的效果就是差的。相反，如果硼化合物的含量高于 2,000ppm，EVOH 就容易凝胶且不能被很好地成型。

也优选，就碱金属元素而论，用于本发明的 EVOH 可以含有的碱金属盐的量
30 为 5 到 5,000ppm。加入的碱金属盐起到提高 EVOH 中间层的粘合性和其相容性的

作用。

更优选，就碱金属元素而论，加入碱金属盐的量为 20 到 1,000ppm 之间，甚至更优选在 30 和 500ppm 之间。碱金属包括例如锂、钠、钾等，碱金属盐可以是任何一种脂肪族羧酸、芳族的羧酸、磷酸、金属配合物等的一价金属盐。例如，

- 5 该盐包括乙酸钠、乙酸钾、磷酸钠、磷酸锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、乙二胺四乙酸钠等。其中优选乙酸钠、乙酸钾和磷酸钠。

- 还优选，就磷元素而论，用于本发明的 EVOH 可以含有磷化合物的量为 2 到 2,00ppm，更优选从 3 到 150ppm，甚至更优选 5 到 100ppm。如果磷元素的含量小于 2ppm，或者大于 200ppm，EVOH 的熔体成型性和热稳定性将会变差。特别是
- 10 当 EVOH 的熔体成型需要长时间时，导致所得的成型品将会发生一些问题，即在成型品中出现凝胶鱼眼并且成型品不宜着色。

- 加入到 EVOH 中的磷化合物的类型没有特别地限定。例如，可使用各种酸例如磷酸、亚磷酸和其它的，以及甚至它们的盐等。如果使用磷酸盐，可以在 EVOH 中以一代磷酸盐、二代磷酸盐、三代磷酸盐的任何形式存在，用于它们的阳离子的
- 15 类型也没有特别地限定。然而，该盐优选碱金属盐和碱土金属盐。特别优选的是，加入到 EVOH 中的磷化合物是以磷酸二氢钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钠或磷酸氢二钾的形式存在。

- 在与本发明的目的不冲突的范围内，任何热稳定剂、UV 吸收剂、抗氧剂、着色剂、填料和其它树脂（聚酰胺、聚烯烃等），都可以与 EVOH 树脂混合而用于
- 20 本发明。

- 在本发明中，所用的 EVOH 在其差示扫描量热法（DSC）中给出一个晶体熔融的单峰，这一点很重要。EVOH 的晶体熔融的单峰指的是 EVOH 的 DSC 图只给出一个晶体熔融的最大或最小值，但这并不适合任何其它的伴随有一些其它最高或最低值的最大或最小值的情况。然而，在除了看到屈服点（所谓的肩峰）之外，
- 25 没有看到最大或最小值伴随有最高或最低值的的情况下，该晶体熔融的峰也可以看作为单峰。如果它的 DSC 不能够给出一个晶体熔融的单峰，那么 EVOH 层就不能有好的透明度，其抗分层性差。

- 在本发明中，这一点也很重要，即所用的 EVOH 的熔点 TBb 在 140°C 和 190°C 之间。如果熔点 TBb 低于 140°C，那么 EVOH 层就不能具有良好的气体阻隔性。
- 30 优选，TMb 不低于 145°C，更优选不低于 150°C。相反，如果熔点 TMb 高于 190

℃，多层容器中形成的EVOH层的分层将会大大增加。优选，TMb不高于185℃，更优选不高于180℃。

其熔点落在限定范围内的EVOH可以通过控制它的乙烯含量和它的皂化度落在特殊的范围内这两个方面来制备。

- 5 优选，用于本发明的EVOH的熔体指数(MIb, 190℃, 2,160g的载荷下, 根据JIS K7210测量)在0.1到10g/10min之间。如果MIb低于0.1g/10min, 熔体成型中EVOH的流动性就差, 因此导致用于EVOH的注射压力提高, 从而与快速的连续操作发生冲突。如果这样, 还使所得的成型品有胶凝聚结和鱼眼。而且, 成型品多层容器将会有树脂流动部位的焊接线, 因此它们的外观大大下降。MIb更
- 10 优选至少0.5g/10min。相反, 如果MIb大于10g/10min, 所得多层容器中层b的坠落冲击强度将会降低, 该坠落容器的气体阻隔性将会变差。而且, 在大量成型品都一次成型的连续生产的成型机械中, 注射到每一模具中的EVOH的量不稳定, 而且均匀的成型变得困难。更坏的是, 在多层注射型坯中轴向EVOH的厚度分布不可能均匀, 而且在这种方式中垂直于轴向EVOH的厚度分布也不均匀, EVOH
- 15 层在型坯唇部的厚度较高, 而在其主体部位的则较低。结果, 由该型坯制得的多层容器的气体阻隔性不够好, 而且, 由于其唇部不合时宜地发白, 因此其外观也不够好。更优选MIb最多8g/10min, 甚至更优选最多6g/10min。

制备本发明的多层容器的方法如下所述。

多层容器的前身(型坯)通常是在配有两个注射料筒的成型机械中成型的。

- 20 在那种类型的成型机械中, 单模一旦被夹持住, 随后熔融的PES树脂和熔化(molten)的EVOH树脂就从两个分开的注射料筒(其注射周期不同步地)共注射进入其中, 这两个料流通过交替的和/或同轴的喷嘴。这种方式的共注射便得到了想要的多层型坯。具体地, 例如(1)用于内层和外层的PES先被注射, 然后用于中间层的EVOH被注射而得到一个三层容器型坯PES/EVOH/PES; 或(2)
- 25 用于内层和外层的PES先被注射, 然后注射EVOH, 而与此同时或在EVOH被注射之后, 作为芯层的PES又被注射, 从而得到一个五层容器型坯PES/EVOH/PES/EVOH/PES。无论如何, 为了制备本发明的型坯, 可以使用任何生产常规带底型坯的常规方法, 其中间层完全被里面和外面的PES层给覆盖。因此, 本发明的型坯制备不需要特殊的设备。

- 30 考虑到注射成型带底型坯的条件, PES最好是在温度在250℃到330℃之间被

注射,更优选在 270℃到 320℃之间,甚至更优选在 280℃到 310℃之间。如果 PES 的注射温度低于 250℃,那么 PES 颗粒就不能很好地熔化,其所得的成型品将会有未熔化 PES 颗粒的鱼眼,因此它们的外观变差。而且,存在于成型品中的未熔化的 PES 颗粒将会降低成型品的机械强度。在一些特殊的情况下,用于 PES 注射的螺杆的扭矩大大提高,因此成型机械将会有操作困难。相反,如果 PES 的注射温度高于 330℃,PES 将会降解从而具有低分子量,因此所得成型品的机械强度将会降低。而且,在这样高温下的 PES 降解释放出了一些乙醛等的气体,因此装到成型容器中的内容物的性能将会变坏。而且,从 PES 降解中得到的低聚物将会大大地弄脏模具,使得在被低聚物弄脏的模具中成型成型品将会有坏的外观。

至于 EVOH,最好是在温度 170℃到 250℃之间被注射,更优选在 180℃到 240℃之间,甚至更优选在 190℃和 230℃之间。如果 EVOH 的注射温度低于 170℃,那么 EVOH 颗粒就不能被很好地熔化,并且所得的成型品有未熔化 EVOH 颗粒的鱼眼,因此它们的外观变坏。在一些特殊情况下,注射 EVOH 的螺杆扭矩将会大大提高,由此成型机械将会有操作困难。相反,如果 EVOH 的注射温度高于 250℃,EVOH 将会大大降解或凝胶,因此所得成型品的外观将会变差且成型品将不宜着色。而且,由于 EVOH 降解而产生的气体和 EVOH 的凝胶,EVOH 的注射流动将是无序的,因此形成的 EVOH 层将会有破损的部位,并且该层的阻隔性将会下降。在一些特殊情况下,EVOH 的凝胶将会使得不可能继续进行注射成型操作。

PES 和 EVOH 注射入模具所流经的热流道部分的温度最好是在 220℃和 300℃之间,更优选在 240℃和 280℃之间,甚至更优选在 250℃和 270℃之间。如果热流道部分的温度低于 220℃,PES 将会在该部分结晶和凝固。如果这样,成型操作将变得困难。相反,如果热流道部分的温度高于 300℃,EVOH 将会大大降解或者凝胶,因此所得成型品的外观将会变差,而且成型品不宜着色。而且,由于 EVOH 降解而产生的气体和 EVOH 的凝胶,EVOH 的注射流动将是无序的,因此形成的 EVOH 层将会有破损的部位,并且该层的阻隔性将会下降。在一些特殊情况下,EVOH 的凝胶将会使得不可能继续进行注射成型操作。

为了巩固通过拉伸吹塑带底型坯得到的多层容器的良好的抗分层性,使 PES 和 EVOH 在制备型坯的注射成型阶段的结晶速率尽可能的小是很重要的。在那种情况下,型坯可以被均匀地拉伸成具有良好的抗分层性、高透明度和良好形状保

持性的好容器。为了抑制型坯中 PES 和 EVOH 的结晶，其模具温度最好是限定在 0℃和 70℃之间，优选在 5℃和 50℃之间，甚至更优选在 10℃和 30℃之间。如果模具温度低于 0℃，在模具周围产生的凝结水将会使型坯的外观变坏，这样就不会得到好的成型品。相反，如果模具温度高于 70℃，将会促进型坯中 PES 和 EVOH 的结晶。结果，型坯不能被均匀的拉伸，由它们通过拉伸吹塑成型的成型品的抗分层性将是低的。而且，得到所需形状的成型品是困难的。而且，PES 的结晶降低了成型品的透明度。

关于型坯的厚度，其总厚度优选在 2 到 5mm 之间，EVOH 层的总厚度优选在 10 到 500μm 之间。

10 这样制得的多层型坯直接或在用加热装置例如封闭加热器 (block heater)、红外线 (IR) 加热装置或相类似的再加热之后，被输送到下一个拉伸吹塑步骤，在此它在机器的方向被拉伸 1—5 倍，然后用压缩空气吹成 1—4 倍的多层拉伸吹塑聚酯容器，其中 EVOH 树脂层被单轴取向或双轴取向。

在这个步骤中，如果多层型坯被加热的温度太高，聚酯就容易结晶，因此拉伸吹塑的容器发白，而且其外观变差。如果这样，而且拉伸吹塑的容器的分层就不合时宜地提高了。相反，如果多层型坯被加热的温度太低，那么聚酯将会像珍珠状似的龟裂，由此所得拉伸吹塑容器的透明度将会降低。由于这些原因，多层型坯被加热的温度优选在 85℃和 140℃之间，更优选在 90℃和 130℃之间，甚至更优选在 95℃和 120℃之间。

20 本发明中多层容器主体部分的总厚度在 100μm 和 3mm 之间，还可以根据容器的用途变化。在容器的该部分，EVOH 层的总厚度优选在 2 和 200μm 之间，更优选在 5 和 100μm 之间。

本发明的多层容器中，考虑到成型品的机械强度、外观甚至生产能力，用于层 a 的聚酯树脂的特性粘度 IVa 最好是在 0.60 到 0.90dl/g 之间。如果特性粘度 IVa 25 小于 0.60dl/g，成型品的机械强度将会下降，并且当聚酯树脂在型坯成型步骤或随后的吹塑成型步骤中被加热时，其结晶将会大大提高。结果，成型品的拉伸取向将会降低或型坯不能够被很好的拉伸，最后，成型品瓶子的透明度差。更优选，IVa 至少为 0.65dl/g 甚至更优选至少为 0.70dl/g。相反，如果特性粘度 IVa 高于 0.90dl/g 那么聚酯树脂的熔体粘度将会太高，而且树脂不能够通过注射而成型型坯。而且，当型坯被拉伸吹塑时，其树脂将会被不均匀地拉伸，从而使所得成型 30

品的外观明显变坏。无论如何，其特性粘度 IVa 落在限定范围外的聚酯树脂将会导致各种成型品破损。更优选，Iva 最多 0.85dl/g。

上述是形成本发明多层容器中层 a 的聚酯的特性粘度 IVa。因此，考虑到通过熔融成型形成层 a 的聚酯的特性粘度将会略微低一些这个因素，用于层 a 的原始
5 聚酯切片的特性粘度最好是比限定范围稍微大一些。

本发明多层容器中用于层 a 的聚酯树脂的末端羧基浓度 Ca 最好至多为 40 微克当量/克，从而使聚酯树脂本身能够具有良好的熔体稳定性和良好的抗变色性，并且能够很好地防止含有该树脂的挤出成型品的表面变得粗糙。更好是，Ca 至多为 30 微克当量/克。如果其端羧基浓度 Ca 高于 40 微克当量/克，那么聚酯树脂的
10 热稳定性差，当熔融时，将会大大降解，从而大大降低了分子量。如果这样，而且含有该树脂的成型品将会大大变色。

上述是形成本发明多层容器中层 a 的聚酯树脂的末端羧基浓度 Ca。因此，考虑到通过熔融成型形成层 a 的聚酯的末端羧基浓度将会略微提高些这个因素，用于层 a 的原始聚酯切片的端羧基浓度最好是比限定范围稍微少一些。

15 用于本发明多层容器中层 a 的聚酯树脂的低聚物（对苯二甲酸乙二醇酯环状三聚物 ethylene terephthalate cyclic trimer）的含量 CTa 最好最多为 2% 重量。当具有这么低含量的低聚物的聚酯树脂成型时，极少的低聚物将会粘附到模具上而弄脏它们，因此，含有这种树脂的成型品的外观降低得极少。而且，在那种情况下，可以省略清洁所用模具和成型机械其它部分的步骤，因此成型品的生产能力高。
20 为了很好地保护模具不被低聚物弄脏，低聚物的含量 CTa 更优选最多 1.5% 重量，甚至更优选最多 1.0% 重量。

上述是形成本发明多层容器中层 a 的聚酯的低聚物含量 CTa。因此，考虑到通过熔体成型而形成层 a 的聚酯的低聚物含量将会稍微提高一些这个事实，用于层 a 的原始聚酯切片的低聚物含量最好是比限定范围稍微小一些。

25 构成本发明多层容器的主体的热塑性聚酯层，其密度 Da (g/cm³) 最好是满足如下公式 (12)：

$$1.35 \leq Da \leq 1.37 \quad (12)$$

如果热塑性聚酯层的密度 Da 小于 1.35g/cm³，那么该层的拉伸将不充分，其机械强度低。如果这样，而且当含有该层的容器在充入热东西或消毒被加热时，该
30 层将会大大收缩。更优选，Da 至少为 1.353g/cm³，甚至更优选至少 1.355g/cm³。

相反, 如果 D_a 高于 1.37g/cm^3 , 含有该层的多层容器的分层将会提高。更优选, D_a 最多为 1.367g/cm^3 , 甚至更优选最多为 1.365g/cm^3 。

用于本发明多层容器中层 b 的 EVOH, 其密度 D_b 最好是在 1.11dl/g 和 1.20dl/g 之间。如果密度 D_b 小于 1.11dl/g , 那么 EVOH 层 b 就不能有好的气体阻隔性。更
5 优选, D_b 至少为 1.12dl/g , 甚至更优选至少 1.13dl/g 。相反, 如果密度 D_b 大于 1.20dl/g , 那么含有该 EVOH 层的多层容器的分层将会大大提高。更优选, D_b 最多为 1.19dl/g , 甚至更优选最多 1.18dl/g 。

本发明多层容器中主体的内部雾度最好是最多为 5% , 该雾度是根据下述方法
10 测量。如果内部雾度大于 5% , 那么多层容器的外观不够好。更优选, 内部雾度最多为 4% , 甚至更优选最多 3% 。

更令人惊讶的是, 我们发明者已经发现, 在构成本发明多层容器的聚酯层 (层 a) 和 EVOH 层 (层 b) 之间交界面的 EVOH 层表面的分子结构对那些层之间交界面的分层具有显著的作用。特别是, 在层 a 和层 b 之间交界面处的层 b 表面存在大量酯基团, 明显地抑制了那些层之间的分层。

实际上, 在本发明的含有热塑性聚酯层 (层 a) 和乙烯-乙烯醇共聚物层 (层 b)、且层 a 直接与层 b 的两表面直接接触的多层容器中, 以下这一点很重要, 即
15 在它们的交界面剥去容器体的层 a 和层 b 而暴露出来的层 b 表面的 X-射线光电子光谱法 (XPS) 给出一个图形且满足如下公式 (3):

$$0.015 \leq PC / (PA + PB + PC) \leq 0.3 \quad (3)$$

其中 PA 指的是 $\text{C}1s$ 电子结合能的峰中最高峰 (峰 A) 的面积, PB 指的是在
20 比峰 A 位置高 1.1 到 1.8eV 的那侧峰 B (峰 B) 的面积, PC 指的是比峰 A 位置高 3.6 到 4.3eV 的那侧峰 C (峰 C) 的面积。

在 a 和层 b 之间层交界面处层 b 表面的 XPS 图中, 比 $\text{C}1s$ 电子结合能的所有
25 峰中最高峰 (峰 A) 位置高 1.1 到 1.8eV 那侧的峰 B, 指定给 (assigned) 氧原子与之直接键合的主链中的碳原子, 也即羟基或乙酸基通过它的氧原子与之键合的主链中的碳原子; 比峰 A 位置高 3.6 到 4.3eV 的那侧的峰 C 指定给聚合物中酯基的碳原子; 峰 A 指定给构成聚合物的其它碳原子。

因此, 相对于所有碳原子数, 在其层被剥去的层 a 和 b 之间交界面处层 b 的
30 表面, 对应于每峰的峰面积 (PA, PB 和 PC) 指的是指定每峰的碳原子的相对数量, 公式 (3) 是限定由酯基衍生而来的碳原子的比例。与每峰相对应的峰面积 (PA,

PB 和 PC) 是根据下述例子中所述的方法计算出来的。

如果公式 (3) 的值小于 0.015, 那么层 a 和 b 间的分层大。相反, 如果公式 (3) 的值大于 0.3, 含有该层 a 和 b 的多层容器的气体阻隔性就差。为使容器具有良好的气体阻隔性, 该值优选最多 0.25, 更优选最多 0.2。

- 5 例如, 实施例 1 中使用的 EVOH 树脂的乙烯含量为 44mol%, 皂化度为 97%。因此, 为了使其中的 EVOH 树脂层能够完全地均质化, 相对于构成树脂的所有碳原子, 由酯基衍生而来的碳原子的计算比例为 0.008。实际上, 然而已经知道, 在实施例 1 得到的共注射拉伸吹塑成型的容器中, 通过在它们的交界面剥去 EVOH 层和聚酯层而暴露出来的 EVOH 层表面残留的酯基比例为 0.023。这意味着在实
10 施例 1 中 EVOH 层表面的酯基的浓度被浓缩了大约 4 倍。

目前为止, 酯基在 EVOH 层表面局部地浓缩的原因还没有被完全地弄明白, 但认为, 当 EVOH 熔体被注射和与聚酯直接接触地成型时, 与聚酯具有高亲和力的 EVOH 的酯基在所得 EVOH 层的表面浓缩。结果认为, 与聚酯具有高亲和力的官能团能够在 EVOH 层的表面浓缩, 因此抑制了 EVOH 层和聚酯层之间的分层。

- 15 含有聚酯树脂和 EVOH 树脂、并以上述方法制备的多层容器, 特别是那些通过共注射拉伸吹塑成型的容器, 防止了受到震动时被分层, 尽管它们没有粘合树脂层, 而且, 它们具有良好的透明度和气体阻隔性。

此容器适于在良好的条件中长时间地保存各种物质, 并特别适合于各种饮料例如碳酸饮料、啤酒、酒及其它, 也用于各种食物、化妆品等。

- 20 本发明将根据以下的例子详细说明, 但并不想限定本发明的范围。在下面的例子中, 根据下述方法来分析和评价。

(1) 聚酯的构成组分含量

使要分析的聚酯样品用 JOEL's JNM-GX-500 型经受 $^1\text{H-NMR}$ (核磁共振), 溶剂是三氟乙酸氘化物, 聚酯的构成组分含量从所得的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱图得到。

- 25 (2) 聚酯的特性粘度 (IVa):

从要分析的多层容器主体部分的聚酯层取一个样品, 其粘度是在 30°C、1/1 重量比的苯酚和四氯乙烷的溶剂混合物中测量的, 使用的是 Ubbelohde 的粘度计 (HRK-3 型, 来自 Hayashi Seisakusho)。

(3) 聚酯的玻璃化温度 (TGa) 和熔点 (TMa):

- 30 从要分析的多层容器主体部分的聚酯层取一个样品, 其玻璃化温度 (TGa)

和熔点 (TMa) 是根据 JISK7121 通过差示扫描量热法 (DSC) 测量的, 使用的是 RDC220/SSC5200H 型 (来自 Seiko Electronics Industry) 的差示扫描量热计 (DSC)。确切地, 在该装置中, 样品置于 280°C 下 5 分钟, 然后在 100°C/min 的冷却速率下冷却到 30°C, 使该温度保持 5 分钟, 然后在加热速率 10°C/min 下加热。通过这个热循环, 就得到了样品的 TGa 和 TMa。温度的校准所使用的是铟和铅。此处的玻璃化温度指的是根据 JIS K7121 的中间 (midway) 玻璃化温度 (Tmg), 此处的熔点指的是根据相同的在熔融 (Tpm) 时的峰点。

(4) 聚酯的末端羧基浓度 (Ca):

从要分析的多层容器主体部分的聚酯层取出的聚酯样品的 0.2g, 溶解于加热到 215°C 的 10ml 苯甲醇中, 向其中添加 10ml 的氯仿。所得的样品溶液在苯甲醇中用氢氧化钠溶液滴定。

(5) 聚酯的低聚物 (环状三聚物) 含量 (CTa):

从要分析的多层容器主体部分的聚酯层取出的 100mg 聚酯样品, 溶解于 2ml 的氯仿/1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇 (1/1, 体积比) 中, 用 8ml 另外的氯仿稀释。向里面添加乙腈而得到 100ml 的体积, 使聚合物成分被再沉淀。然后过滤而得到一种滤液。该滤液用 75vol% 的乙腈水溶液的洗脱液经受高性能液体色谱仪 (色谱柱: chemco's ODS-II) 中, 基于 UV 和可见光的吸光度和折射率进行定量分析而得到样品中对苯二甲酸乙二醇酯环状三聚物的含量 (wt.%)。

(6) EVOH 的乙烯含量和皂化度:

EVOH 的乙烯含量和皂化度是从在二甲基亚砷氧化物溶剂中的 EVOH 的 ¹H-NMR (核磁共振) 光谱图得到的, 使用的是 JOEL's JNM-GX-500 型。

(7) EVOH 的熔点 (TMb):

从要分析的多层容器主体部分的 EVOH 层取出样品, 其熔点 (TMb) 是根据 JIS K7121 通过差示扫描量热法 (DSC) 而测量的, 所使用的差示扫描量热 (calorimetry) 计 (DSC) 是 RDC220/SSC5200H 型 (来自 Seiko Electronics Industry)。确切地, 在该装置中, 样品在 240°C 放置 5 分钟, 然后以 100°C/min 的冷却速率冷却到 30°C, 保持该温度 5 分钟, 然后以 10°C/min 的加热速率被加热。通过该加热循环, 便得到了样品的 TMb。温度的校准所使用的是铟和铅。此处的熔点指的是根据 JIS K7121 熔融态 (TPm) 时的峰点。

(8) EVOH 的熔体指数 (MIb):

这是用熔体指数测定仪 L244 (来自 Takara Industry) 测量的。具体地, EVOH 料片被填充到内径为 9.55mm、长度为 162mm 的料筒中, 在 190℃ 熔化。对于所得的 EVOH 熔体, 均匀施加其重量为 2,160g、直径为 9.48mm 的柱塞载荷, 使 EVOH 通过直径为 2.1mm 的中心孔从料筒中挤出, 测定 EVOH 熔体挤出时的流动速率 (g/10min)。这即为样品 EVOH 的熔体指数 MIb。

(9) EVOH 的磷酸基含量

就其磷酸离子 (PO_4^{3-}) 含量而言, EVOH 的磷酸基含量是根据下述方法测量的。具体地, 将 10 克 EVOH 干样品置于 50ml 的 0.01N HCl 中, 在 95℃ 下搅拌 6 小时。所得的溶液通过离子色谱法进行定量分析, 从而测得样品中磷酸离子的含量。所使用的色谱柱 (column) 是 CIS-A23 (来自 Yokogawa Electric), 其洗脱液是含有 2.5mM 碳酸钠和 1.0mM 碳酸氢钠的水溶液。样品的定量是基于磷酸水溶液的校准曲线。

(10) EVOH 的 Na, K, Mg 的离子含量

将待分析的 EVOH 干切片 10g 置于 50ml 的 0.01N HCl 中, 在 95℃ 搅拌 6 小时。所得溶液通过离子色谱法进行定量分析, 从而测得样品中 Na 离子含量、K 离子含量、Mg 离子含量。使用的色谱柱是 ICS-C25 (来自 Yokogawa Electric), 其洗脱液是含有 5.0mM 酒石酸和 1.0mM 2,6-吡啶二羧酸的水溶液。样品的定量是基于氯化钠、氯化钾和氯化镁水溶液的校准曲线。两者就金属而言, 从所得的 Na 离子、K 离子和 Mg 离子含量衍生来的是都以金属来表示的样品的碱金属盐含量和碱土金属盐含量。

(11) EVOH 的密度 (Db):

从要分析的多层容器主体部分的 EVOH 层取一尺寸为 0.5cm x 0.5cm 的样品, EVOH 样品的密度 Db 是用正己烷/四氯化碳在 25℃ 时用密度梯度管测量的。

(12) 聚酯的密度 (Da):

从要分析的多层容器主体部分的聚酯层取一尺寸为 0.5cm x 0.5cm 的样品, 聚酯样品的密度 Da 是用正己烷/四氯化碳在 25℃ 时用密度梯度管测量的。

(13) 多层容器的分层频率:

100 个充满水的成型瓶子用塞子在常压下密封。瓶体保持水平的每个瓶从 50cm 的高处自然落到三角试验台上, 该试验台长度为 20cm, 与下落瓶子相对的刀头的角度为 90°。降落试验只做一次, 试验台的 90° 刀头处正对降落瓶体的中心。

从该试验中分层瓶子的数目，根据以下公式就可以得到分层频率；

$$\text{分层的频率 (\%)} = [(\text{分层的瓶子数目}) / 100] \times 100$$

(14) 多层容器的雾度值：

将要分析的瓶子样品的瓶体在其中的圆周周围分成四个相等的部分，这四
5 部分每一部分的内部雾度是根据 ASTM D 1003-61 用 poic 积分一球体光透射 (poic
integrating-sphere light transmittance) / 完全的光反射仪 (complete light reflectance
meter) (HR-100 型，来自 Murakami Color Technology Laboratories) 而测量的。
该数据被平均，所得的平均值即为瓶子的雾度值。

(15) 通过多层容器的氧气透过速率：

10 使要分析的瓶子样品处于 20℃ 和 65%RH 条件下，通过每个瓶的氧气透过速
率 ml/瓶·天。大气压是用氧气透过速率测量装置 OX-TRAN-10/50A (来自 Modern
Control) 来测量的。

(16) 容器体 EVOH 层 (在其表面) 的 XPS：

对于要分析容器体 EVOH 层表面的 X-射线光电子光谱图，所使用的是
15 Shimadzu Corporation 的 AXIS-HSI。为此，容器体的聚酯层 (层 a) 和 EVOH 层
(层 b) 被撕开，EVOH 层的暴露的交界面被送到 XPS 中。

具体地，暴露的样品被固定在装置中，其元素构成通过宽的扫描测量 (从 0
到 1,100eV) 而被定性地确定了。下一步，该样品经受窄的每一元素的峰积分值的
扫描测量，总共 30 分钟。因此，压力为 1×10^{-7} Pa，Mg 的 K α 作为激发源。电场
20 条件是 15KV 和 8mA。

在 XPS 图形中，C1s 电子结合能的峰中最高峰 (峰 A) 在大约 285eV 处。基
于峰 A 的峰顶，得到的是峰 A 的峰面积、比峰 A 位置高 1.1 到 1.8eV 的那侧第二
峰 (峰 B) 的峰面积、比峰 A 位置高 3.6 到 4.3eV 的那侧第三峰 (峰 C) 的峰面
积，这些分别叫做 PA、PB 和 PC。在计算每一个面积时，所使用的是在波形区分
25 中用于本底校正的线型方法，曲线的调准是基于 100% 的高斯曲线调准。从如此
测得的峰面积值 PA、PB 和 PC 得到了 PC / (PA+PB+PC) 的值。

(17) 聚酯树脂的透射光谱：

要分析的聚酯树脂样品通过在 280℃ 的热压下成型为其厚度为 300 μ m 的片
材。使用 UV-可见分光仪，UV-2100 (来自 Shimadzu Corporation)，便得到了
30 片材的光谱透射图。

实施例 1

此处所用的聚酯树脂是根据下述方法制备的。

(1) 将 100.000 重量份的对苯二甲酸和 44.830 重量份的乙二醇制成生料浆 (slurry)，向里面添加 0.010 重量份的二氧化锆，0.010 重量份的亚磷酸和 0.010 重量份的氢氧化四乙铵。所得的生料浆在 250℃、压力 (绝对压力 2.5Kg/cm³) 下加热，使得酯化度达到 95%，从而得到低聚物。所得的低聚物被送到 270℃、1mmHg 的低压熔体缩聚中而得到其特性粘度为 0.50dl/g 的聚酯预聚物。所得的聚酯预聚物通过喷嘴挤出而成为线料，用水冷却，切成柱状颗粒 (直径：大约 2.5mm, 长度：大约 2.5mm)。所得的颗粒在 160℃ 下预干燥 5 小时并结晶。这样便得到了结晶的聚酯预聚物。

(2) 在 (1) 中制备的聚酯预聚物的构成组分含量是通过 NMR 测量的。聚酯预聚物中对苯二甲酸组分的含量，乙二醇组分的含量及二甘醇 (副产物) 组分的含量分别为 50.0mol%, 48.9mol% 和 1.1mol%。聚酯预聚物末端羧基含量和熔点是根据上述方法测得的，分别为 38 微克当量/克和 253℃。

下一步，聚酯预聚物在 160℃ 下预干燥 5 小时并结晶。

(3) 结晶的聚酯预聚物被送到辊压型、真空固相聚合装置中固相聚合 10 小时，在 220℃、0.1mmHg 的低压下，而成为其分子量提高了的聚酯树脂。

(4) 通过 NMR 测定在 (3) 制备的聚酯树脂构成组分的含量。聚酯中对苯二甲酸组分的含量、乙二醇组分的含量和二甘醇组分的含量分别为 50.0mol%, 48.9mol% 和 1.1mol%。

聚酯树脂中特性粘度、熔点、玻璃化温度 T_g、末端羧基含量和环状三聚物含量分别为 0.83dl/g, 252℃, 80℃, 22 微克当量/克和 0.32% 重量。

图 7 所示是此处所得的聚酯树脂片的光谱透射图。

此处所使用的 EVOH 树脂是乙烯含量 (ETb) 为 44mol%、皂化度 (Sdb) 为 97.0%、熔体指数 (Mlb, 在 190℃, 160 克的载荷下) 为 5.3g/10min, 熔点为 154℃。测得该 EVOH 中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 80ppm, 75ppm, 31ppm 和 20ppm。

图 1 所示是 EVOH 树脂的 DSC 图，其中可以看到晶体熔融的单峰。

由这些树脂，通过共注射成型可以得到两种树脂的三层型坯 PES/EVOH/PES，使用的是共注射拉伸吹塑成型机 (ASB-50HT 型，来自 Nissei ASB-用于每个

750ml 的 2 个成型品)。具体地, PES 注射区的温度为 290℃; EVOH 注射区的温度为 220℃; PES 和 EVOH 两种树脂汇合在一起的热流道滑块的温度为 260℃; 注射模芯的温度为 15℃; 注射模腔的温度为 15℃。

接下来, 将所得的型坯在 105℃ 表面加热, 然后被拉伸吹塑成型而成为两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在瓶体部分, PES 内层的平均厚度为 200μm, EVOH 中间层的平均厚度为 20μm, 及 PES 外层的平均厚度为 70μm。

在瓶体部分, 取出内层和外层的 PES, 可以测得该取出的 PES 的密度 Da、特性粘度 IVa, 熔点 TMa、末端羧基含量 Ca 和环状三聚物含量 CTa。数据如表 1 所示。

10 在瓶体部分, 取出 EVOH, 可以测得其熔点 TMb 和密度 Db。数据如表 2 所示。

图 4 所示为 EVOH 层暴露表面的 XPS 图, 其中峰面积比 PA: PB: PC= 65.69:32.01:2.30, PC/(PA+PB+PC) 的值为 0.0230。

可以测得瓶子的分层频率、瓶体部分的雾度以及通过瓶子的氧气透过速率, 15 其数据如表 4 所示。

此处所用的 EVOH 的热稳定性经以下方法得到确认: 此处准备的 EVOH 和 PES 两种树脂通过共注射成型被成型为两种树脂的三层型坯 PES/EVOH/PES, 所用的是与上面相同的共注射拉伸吹塑成型机。具体地, PES 注射区的温度为 290℃; EVOH 注射区的温度为 220℃; PES 和 EVOH 两种树脂汇合在一起的热流道 20 滑块的温度为 260℃; 注射模芯的温度为 15℃; 注射模腔的温度为 15℃。在那种情况下, PES 和 EVOH 两种树脂被置于注射区和热流道滑块 30 分钟, 然后注射进入模具。这样成型的型坯稍微有点发黄, 但没有凝胶。其外观好。

实施例 2

用实施例 1 的相同方法制备热塑性聚酯, 除了用 0.035 重量份的三氧化铋作聚合 25 合催化剂, 来代替二氧化锆。聚酯树脂中对苯二甲酸组分的含量、乙二醇组分的含量和二甘醇组分的含量分别为 50.0mol%, 48.7mol% 和 1.3mol%。聚酯树脂的特性粘度、熔点、玻璃化温度 TGa、末端羧基含量和环状三聚物含量分别为 0.82dl/g, 253℃, 80℃, 24 微克当量/克和 0.35% 重量。

此处制备的热塑性聚酯树脂和与实施例 1 相同的 EVOH 树脂以与实施例 1 相 30 同的方法成型, 从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶

的瓶体部分, 内层 PES 的平均厚度为 201 μm , 中间层 EVOH 的平均厚度为 18 μm , 外层 PES 的平均厚度为 69 μm 。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

实施例 3

- 5 用实施例 1 的相同方法制备热塑性聚酯, 只是用 96.000 重量份的对苯二酸和 4.000 重量份的间苯二酸作为起始单体来代替 100.000 重量份的对苯二酸, 及用 0.035 重量份的三氧化铈代替二氧化锆。聚酯树脂中对苯二酸组分的含量、间苯二酸组分的含量、乙二醇组分的含量以及二甘醇组分的含量分别为 48.0mol%, 2.0mol%, 48.8mol% 和 1.2mol%。聚酯树脂的特性粘度、熔点、玻璃化温
10 度 T_g、末端羧基含量以及环状三聚物的含量分别为 0.85dl/g, 248℃, 79℃, 23 微克当量/克, 和 0.30%重量。

- 此处制得的热塑性聚酯树脂和与实施例 1 相同的 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型, 从而得到一个两种树脂、三层的共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分, 内层 PES 的平均厚度为 205 μm , 中间层 EVOH 的平均厚度为
15 19 μm , 外层 PES 的平均厚度为 70 μm 。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

实施例 4

- 用实施例 1 的相同方法制备热塑性聚酯, 只是用 3.700 重量份的 1,4-环己烷二甲醇作为另外的单体, 及用 0.035 重量份的三氧化铈代替二氧化锆。聚酯树脂中
20 对苯二酸组分的含量、1,4-环己烷二甲醇组分的含量、乙二醇组分的含量以及二甘醇组分的含量分别为 48.1mol%, 1.9mol%, 48.7mol% 和 1.3mol%。聚酯树脂的特性粘度、熔点、玻璃化温度 T_g、末端羧基含量以及环状三聚物的含量分别为 0.85dl/g、244℃、81℃、26 微克当量/克和 0.29%重量。

- 此处制得的热塑性聚酯树脂和与实施例 1 相同的 EVOH 树脂以与实施例 1 相
25 同的方法进行成型, 从而得到一个两种树脂、三层的共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分, 内层 PES 的平均厚度为 201 μm , 中间层 EVOH 的平均厚度为 19 μm , 外层 PES 的平均厚度为 69 μm 。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

实施例 5

- 30 用实施例 1 的相同方法制备热塑性聚酯, 除了用 97.000 重量份的对苯二酸和

4.200 重量份的 2,6-萘二甲酸作为一起始单体来代替 100.000 重量份的对苯二酸，及用 0.035 重量份的三氧化铋代替二氧化锆。聚酯树脂中对苯二酸组分的含量、2,6-萘二甲酸组分的含量、乙二醇组分的含量以及二甘醇组分的含量分别为 48.4mol% , 1.6mol% , 48.8mol%和 1.2mol%。聚酯树脂的特性粘度、熔点、玻璃
5 化温度 T_G、末端羧基含量以及环状三聚物的含量分别为 0.82dl/g, 247℃, 83℃, 21 微克当量/克和 0.29%重量。

图 8 所示为此处制得的聚酯树脂片的光谱透射图。将它与实施例 1 中没有与萘二甲酸发生共聚合的聚酯树脂的光谱透射图相比，发现了 UV 区（从 200 到 400nm）在前者的透光率降低了。这意味着本实施例的聚酯树脂片的 UV 屏蔽性
10 好。

此处制得的热塑性聚酯树脂和与实施例 1 相同的 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型，从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的平均厚度为 206μm，中间层 EVOH 的平均厚度为 22μm，外层 PES 的平均厚度为 67μm。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方
15 式进行分析和计算。数据如表 1-4。

实施例 6

在本实施例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯，但所用的 EVOH 树脂，其乙烯含量（ETb）为 38mol%、皂化度（Sdb）为 96.5%、熔体指数（MIb，在 190℃2,160 克的载荷下）为 1.6g/10min，熔点为 162℃。测得该 EVOH 中的磷酸基含
20 量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 100ppm、50ppm、50ppm 和 30ppm。

热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型，从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的平均厚度为 202μm，中间层 EVOH 的平均厚度为 19μm，外层 PES 的平均厚度为
25 68μm。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析和计算。数据如表 1-4。

此处所用的 EVOH 的热稳定性经以下方法得到确认：EVOH 和 PES 这两种树脂通过共注射成型而被成型为一个两种树脂的三层型坯 PES/EVOH/PES，所用的是与实施例 1 相同的共注射拉伸吹塑成型机。具体地，PES 注射区的温度为 290
30 ℃；EVOH 注射区的温度为 220℃；PES 和 EVOH 两种树脂汇合在一起的热流道

滑块的温度为 260℃；注射模芯的温度为 15℃；注射模腔的温度为 15℃。在那种情况下，PES 和 EVOH 这两种树脂被置于注射区和热流道滑块中 30 分钟，然后注射进模具。这样成型的型坯稍微有点发黄，但无凝胶。其外观好。

实施例 7

- 5 在本实施例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯，但所用的 EVOH 树脂，其乙烯含量 (ETb) 为 32mol%，皂化度 (Sdb) 为 97.0%，熔体指数 (MIb, 在 190℃2,160 克的载荷下) 为 1.2g/10min，熔点为 172℃。测得 EVOH 中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 90ppm、70ppm、50ppm 和 55ppm。
- 10 热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型，从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的平均厚度为 202μm，中间层 EVOH 的平均厚度为 21μm，外层 PES 的平均厚度为 69μm。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。
- 15 此处所用的 EVOH 的热稳定性经以下方法得到确认：EVOH 和 PES 这两种树脂通过共注射成型而被成型为一个两种树脂的三层型坯 PES/EVOH/PES，所用的是与实施例 1 相同的共注射拉伸吹塑成型机。具体地，PES 注射区的温度为 290℃；EVOH 注射区的温度为 220℃；PES 和 EVOH 两种树脂汇合在一起的热流道滑块的温度为 260℃；注射模芯的温度为 15℃；注射模腔的温度为 15℃。在那种
- 20 情况下，PES 和 EVOH 这两种树脂被置于注射区和热流道滑块中 30 分钟，然后注射进模具。这样成型的型坯稍微有点发黄，并有较少的凝胶。

实施例 8

- 在本实施例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯，但所用的 EVOH 树脂，其乙烯含量 (ETb) 为 44mol%，皂化度 (Sdb) 为 97.0%，乙烯基三甲氧基硅烷
- 25 含量为 0.05mol%，熔体指数 (MIb, 在 190℃2,160 克的载荷下) 为 1.7g/10min，熔点为 153℃。测得 EVOH 中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 80ppm、80ppm、40ppm 和 60ppm。

- 热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型，从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的
- 30 平均厚度为 200μm，中间层 EVOH 的平均厚度为 20μm，外层 PES 的平均厚度为

69 μm 。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

实施例 9

在本实施例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯，但所用的 EVOH 树脂，其乙烯含量 (ETb) 为 38mol%、皂化度 (Sdb) 为 97.0%，乙烯基三甲氧基硅烷的含量为 0.02mol%，熔体指数 (MIb，在 190 $^{\circ}\text{C}$ 2,160 克的载荷下) 为 5.0g/10min，熔点为 163 $^{\circ}\text{C}$ 。测得该 EVOH 中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 100ppm、75ppm、45ppm 和 55ppm。

热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型，从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的平均厚度为 204 μm ，中间层 EVOH 的平均厚度为 18 μm ，外层 PES 的平均厚度为 67 μm 。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

实施例 10

在本实施例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯，但所用的 EVOH 树脂，其乙烯含量 (ETb) 为 38mol%，皂化度 (Sdb) 为 96.5%，硼酸含量为 230ppm (就硼元素而论)，熔体指数 (MIb，在 190 $^{\circ}\text{C}$ 2,160 克的载荷下) 为 1.8g/10min，熔点为 161 $^{\circ}\text{C}$ 。测得该 EVOH 中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 90ppm、70ppm、45ppm 和 50ppm。

热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型，从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的平均厚度为 201 μm ，中间层 EVOH 的平均厚度为 20 μm ，外层 PES 的平均厚度为 70 μm 。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

实施例 11

在本实施例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯，但所用的 EVOH 树脂是 EVOH 的混合物，是由以下方法制备：干混 100 重量份其乙烯含量 (ETb1) 为 44mol%、皂化度 (Sdb1) 为 99.8%、熔体指数 (MIb1，在 190 $^{\circ}\text{C}$ 2,160 克的载荷下) 为 5.5g/10min 及熔点为 166 $^{\circ}\text{C}$ 的 EVOH 和 100 重量份其乙烯含量 (ETb2) 为 44mol%、皂化度 (Sdb2) 为 97.0%、熔体指数 (MIb2，在 190 $^{\circ}\text{C}$ 2,160 克的载荷

下) 为 5.3g/10min 及熔点为 154℃ 的 EVOH, 接下来将所得的 EVOH 混合物通过 20—mmφ 在 200℃ 的双螺杆挤出机进行造粒, 然后将所得的颗粒在 80℃、减压下干燥 16 小时。此处所用的 EVOH 混合物其熔体指数 (MIb, 在 190℃ 2,160 克的

5 Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 100ppm、80ppm、50ppm 和 50ppm。图 2 所示是该 EVOH 混合物的 DCS 图, 其中可以看到晶体熔融的单峰。

热塑性聚酯树脂和 EVOH 混合物以与实施例 1 相同的方法进行成型, 从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分, 内层 PES 的平均厚度为 203μm, 中间层 EVOH 的平均厚度为 18μm, 外层 PES 的平均厚度
10 为 67μm。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

图 5 所示为 EVOH 层暴露表面的 XPS 图, 其中峰面积比 PA: PB: PC = 68.09:30.27:1.63, PC/(PA+PB+PC) 的值为 0.0163。

实施例 12

15 在本实施例中, 使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯树脂, 但所用的 EVOH 树脂是 EVOH 的混合物, 是由以下方法制备: 干混 100 重量份其乙烯含量 (ETb1) 为 38mol%、皂化度 (Sdb1) 为 99.8%、熔体指数 (MIb1, 在 190℃ 2,160 克的载荷下) 为 1.6g/10min 及熔点为 177℃ 的 EVOH 和 100 重量份其乙烯含量 (ETb2) 为 38mol%、皂化度 (Sdb2) 为 96.5%、熔体指数 (MIb2, 在 190℃ 2,160 克的载
20 荷下) 为 1.6g/10min 及熔点为 162℃ 的 EVOH, 接下来将所得的 EVOH 混合物通过 20—mmφ 在 200℃ 的双螺杆挤出机进行造粒, 然后将所得的颗粒在 80℃、减压下干燥 16 小时。此处所用的 EVOH 混合物其熔体指数 (MIb, 在 190℃ 2,160 克的载荷下) 为 1.4g/10min 及熔点为 166℃ (熔融时的单峰)。测得该 EVOH 混合物中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 95ppm、
25 75ppm、50ppm 和 55ppm。

热塑性聚酯树脂和 EVOH 混合物以与实施例 1 相同的方法进行成型, 从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分, 内层 PES 的平均厚度为 201μm, 中间层 EVOH 的平均厚度为 20μm, 外层 PES 的平均厚度
30 为 69μm。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。



热塑性聚酯树脂和 EVOH 混合物以与实施例 1 相同的方法进行成型,从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分,内层 PES 的平均厚度为 203 μm ,中间层 EVOH 的平均厚度为 19 μm ,外层 PES 的平均厚度为 69 μm 。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1-4。

实施例 15

在本实施例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯，但所用的 EVOH 树脂是 EVOH 的混合物，是由以下方法制备：干混 100 重量份其乙烯含量 (ETb1) 为 38mol%、皂化度 (SDb1) 为 99.8%、硼酸含量（就硼元素而言）为 230ppm、熔体指数 (MIb1, 在 190℃2,160 克的载荷下) 为 1.6g/10min 及熔点为 176℃的 EVOH 和 100 重量份其乙烯含量 (ETb2) 为 38mol%、皂化度 (SDb2) 为 96.5%、硼酸含量（就其硼元素而言）为 230ppm、熔体指数 (MIb2, 在 190℃2,160 克的载荷下) 为 1.8g/10min 及熔点为 161℃的 EVOH，接下来将所得的 EVOH 混合物通过 20—mmφ 在 200℃ 的双螺杆挤出机造粒，然后将所得的颗粒在 80℃、减压下干燥 16 小时。此处所用的 EVOH 混合物其熔体指数 (MIb, 在 190℃2,160 克的载荷下) 为 1.6g/10min 及熔点为 165℃（熔融时的单峰）。测得该 EVOH 混合物中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 95ppm、90ppm、55ppm 和 50ppm。

热塑性聚酯树脂和 EVOH 混合物以与实施例 1 相同的方法进行成型,从而得
20 到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分,内层 PES
的平均厚度为 201 μm ,中间层 EVOH 的平均厚度为 20 μm ,外层 PES 的平均厚度
为 69 μm 。此处所得的瓶子以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1
—4。

对比例 1

25 在本对比例中, 使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯, 但所用的 EVOH 树脂, 其乙烯含量 (ETb) 为 44mol%、皂化度 (Sdb) 为 99.8%, , 熔体指数 (MIb, 在 190°C2,160 克的载荷下) 为 5.5g/10min, 及熔点为 166°C。测得 EVOH 中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 75ppm、75ppm、30ppm 和 20ppm。

30 热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型, 从而得到

一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的平均厚度为 201 μ m，中间层 EVOH 的平均厚度为 20 μ m，外层 PES 的平均厚度为 70 μ m。此处所得的瓶子以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

- 5 图 6 所示为 EVOH 层暴露表面的 XPS 图，其峰面积比 PA: PB: PC=65.22:33.54:1.24，PC/(PA+PB+PC) 的值为 0.0124。

对比例 2

在本对比例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯树脂，但所用的 EVOH 树脂，其乙烯含量 (ETb) 为 52mol%，皂化度 (Sdb) 为 94.8%，熔体指数 (MIb，
10 在 190℃2,160 克的载荷下) 为 6.8g/10min，熔点为 141℃。测得 EVOH 中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 80ppm、75ppm、35ppm 和 25ppm。

热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型，从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的
15 平均厚度为 197 μ m，中间层 EVOH 的平均厚度为 16 μ m，外层 PES 的平均厚度为 73 μ m。此处所得的瓶子以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

对比例 3

在本对比例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯，但所用的 EVOH 树脂，
20 其乙烯含量 (ETb) 为 48mol%、皂化度 (Sdb) 为 99.7%，乙烯基三甲氧基硅烷的含量为 0.02mol%，熔体指数 (MIb，在 190℃2,160 克的载荷下) 为 6.4g/10min，熔点为 159℃。测得 EVOH 中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 100ppm、80ppm、45ppm 和 60ppm。

热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型，从而得到
25 一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的平均厚度为 204 μ m，中间层 EVOH 的平均厚度为 17 μ m，外层 PES 的平均厚度为 67 μ m。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

对比例 4

30 在本对比例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯树脂，但所用的 EVOH 树

脂，其乙烯含量 (ETb) 为 48mol%，皂化度 (Sdb) 为 99.4%，熔体指数 (MIb，在 190℃2,160 克的载荷下) 为 14.4g/10min，熔点为 155℃。测得 EVOH 中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 100ppm、50ppm、25ppm 和 20ppm。

- 5 热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型，从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的平均厚度为 205μm，中间层 EVOH 的平均厚度为 6μm，外层 PES 的平均厚度为 75μm。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

10 对比例 5

在本对比例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯树脂，但所用的 EVOH 树脂，其乙烯含量 (ETb) 为 38mol%，皂化度 (Sdb) 为 99.8%，熔体指数 (MIb，在 190℃2,160 克的载荷下) 为 1.6g/10min，熔点为 177℃。测得 EVOH 中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 80ppm、60ppm、45ppm 和 50ppm。

- 15 热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型，从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的平均厚度为 202μm，中间层 EVOH 的平均厚度为 16μm，外层 PES 的平均厚度为 69μm。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

20 对比例 6

- 在本对比例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯树脂，但所用的 EVOH 树脂，其乙烯含量 (ETb) 为 32mol%，皂化度 (Sdb) 为 99.8%，熔体指数 (MIb，在 190℃2,160 克的载荷下) 为 1.2g/10min，熔点为 183℃。测得 EVOH 中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 70ppm、55ppm、50ppm 和 55ppm。

- 25 热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型，从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的平均厚度为 200μm，中间层 EVOH 的平均厚度为 20μm，外层 PES 的平均厚度为 70μm。此处所得的瓶子被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1

—4。

对比例 7

在本对比例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯树脂，但所用的 EVOH 树脂，其乙烯含量 (ETb) 为 20mol%，皂化度 (Sdb) 为 96.5%，熔体指数 (MIb，在 190℃2,160 克的载荷下) 为 1.1g/10min，熔点为 188℃。测得 EVOH 中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 80ppm、70ppm、60ppm 和 55ppm。

热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型，从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的平均厚度为 203μm，中间层 EVOH 的平均厚度为 17μm，外层 PES 的平均厚度为 68μm。此处所得的瓶子有许多凝胶。它们被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

对比例 8

在本对比例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯树脂，但所用的 EVOH 树脂，其乙烯含量 (ETb) 为 44mol%，皂化度 (Sdb) 为 90.0%，熔体指数 (MIb，在 190℃2,160 克的载荷下) 为 5.3g/10min，熔点为 136℃。测得 EVOH 中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 90ppm、50ppm、55ppm 和 40ppm。

热塑性聚酯树脂和 EVOH 树脂以与实施例 1 相同的方法进行成型，从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分，内层 PES 的平均厚度为 204μm，中间层 EVOH 的平均厚度为 17μm，外层 PES 的平均厚度为 67μm。此处所得的瓶子有许多凝胶。它们被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

对比例 9

在本实施例中，使用与实施例 1 相同的热塑性聚酯树脂，但所用的 EVOH 树脂是 EVOH 的混合物，是由以下方法制备：干混 100 重量份其乙烯含量 (ETb1) 为 32mol%、皂化度 (Sdb1) 为 99.8%、熔体指数 (MIb1，在 190℃2,160 克的载荷下) 为 1.6g/10min 及熔点为 183℃的 EVOH 和 100 重量份其乙烯含量 (ETb2) 为 80mol%、皂化度 (Sdb2) 为 90.0%、熔体指数 (MIb2，在 190℃2,160 克的载荷下) 为 38g/10min 及熔点为 109℃的 EVOH，接下来将所得的 EVOH 混合物通

过 20—mm ϕ 在 200℃ 的双螺杆挤出机进行造粒，然后将所得的颗粒在 80℃、减压下干燥 16 小时。此处所用的 EVOH 混合物其熔体指数 (MIb, 在 190℃ 2,160 克的载荷下) 为 2.6g/10min, 并在 183℃ 和 108℃ 给出两个熔化它的峰。测得该 EVOH 混合物中的磷酸基含量、Na 离子含量、K 离子含量和 Mg 离子含量分别为 45ppm、
5 40ppm、35ppm 和 30ppm。图 3 所示是 EVOH 混合物的 DSC 图, 其中可以看到晶体熔融的两个峰。

热塑性聚酯树脂和 EVOH 混合物以与实施例 1 相同的方法进行成型, 从而得到一个两种树脂的三层共注射拉伸吹塑成型瓶。在每个瓶的瓶体部分, 内层 PES 的平均厚度为 204 μ m, 中间层 EVOH 的平均厚度为 19 μ m, 外层 PES 的平均厚度
10 为 69 μ m。此处所得的瓶子有许多凝胶。它们被以与实施例 1 相同的方式进行分析 and 计算。数据如表 1—4。

表1—热塑性聚酯树脂的分析和计算

	DEG 含 量	共聚单体 1*)	聚合催化 剂	特性粘 度 IVa	密度 Da	玻璃化温 度 T _{Ga}	熔点 T _{Ma}	末端羧基 含量 Ca	低聚物含 量 Ca
	mol%	mol%		dl/g	g/cm ³	°C	°C	微克当量/ 克	wt%
实施例1	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
实施例2	1.3	-	Sb	0.79	1.370	80	253	29	0.42
实施例3	1.2	IPA2.0	Sb	0.82	1.364	79	247	27	0.33
实施例4	1.3	CHDM1.9	Sb	0.83	1.362	81	246	29	0.32
实施例5	1.2	NDC1.6	Sb	0.78	1.363	83	246	25	0.32
实施例6	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.36
实施例7	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
实施例8	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
实施例9	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
实施例10	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.35
实施例11	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
实施例12	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
实施例13	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
实施例14	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.37
实施例15	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.38

(续) 表1—热塑性聚酯树脂的分析和计算

	DEG 含 量	共聚单体 1*)	聚合催化 剂	特性粘度 IVa	密度 Da	玻璃化温 度 T _{Ga}	熔点 T _{Ma}	末端羧基含 量 Ca	低聚物 含量 Ca
	mol%	mol%		dl/g	g/cm ³	℃	℃	微克当量/克	wt%
对比例1	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
对比例2	1.1	-	Ge	0.80	1.367	80	253	26	0.37
对比例3	1.1	-	Ge	0.80	1.368	80	253	25	0.36
对比例4	1.1	-	Ge	0.80	1.371	80	253	26	0.36
对比例5	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
对比例6	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37
对比例7	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	25	0.36
对比例8	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	27	0.37
对比例9	1.1	-	Ge	0.80	1.369	80	253	26	0.37

1*) IPA:间苯二酸, CHDM: 环己烷二甲醇, NDC: 萘二甲酸

表2—EVOH 树脂的分析和计算

	乙烯含量 Etb	皂化度 SDb	熔体指数 Mlb	密度 Db	熔点 TMb
	mol%	%	g/10min	g/cm ³	°C
实施例 1	44	97.0	5.3	1.135	154
实施例 2	44	97.0	5.3	1.135	154
实施例 3	44	97.0	5.3	1.134	154
实施例 4	44	97.0	5.3	1.134	154
实施例 5	44	97.0	5.3	1.135	154
实施例 6	38	96.5	1.6	1.162	162
实施例 7	32	97.0	1.2	1.180	172
实施例 8	44	97.0	1.7	1.133	153
实施例 9	38	97.0	5.0	1.163	163
实施例 10	38	96.5	1.8	1.160	161
对比例 1	44	99.8	5.5	1.142	166
对比例 2	52	94.8	6.8	1.103	141
对比例 3	48	99.7	6.4	1.119	159
对比例 4	48	99.4	14.4	1.120	155
对比例 5	38	99.8	1.6	1.171	177
对比例 6	32	99.8	1.2	1.190	183
对比例 7	20	96.5	1.1	1.212	188
对比例 8	44	90.0	5.3	1.108	136

表3—EVOH 树脂混合物的分析和计算

	乙烯含量	皂化度	熔体指数	熔点	熔体指数	密度	熔点
	ETb1	SDb1	MIb1	TMb1	MIb	Db	TMb
	ETb2	SDb2	MIb2	TMb2			
	mol%	%	g/10min	°C	g/10min	g/cm ³	°C
实施例 11	44	99.8	5.5	166	5.2	1.137	161
	44	97.0	5.3	154			(单峰)
实施例 12	38	99.8	1.6	177	1.4	1.165	166
	38	96.5	1.6	162			(单峰)
实施例 13	32	99.8	1.2	183	1.1	1.184	177
	32	97.0	1.2	172			(单峰)
实施例 14	44	99.7	1.8	165	1.6	1.135	157
	44	97.0	1.7	153			(单峰)
实施例 15	38	99.8	1.6	176	1.6	1.164	165
	38	96.5	1.8	161			(单峰)
对比例 9	32	99.8	1.6	183	2.6	1.138	183
	80	90.0	38	109			108

表4—瓶子的计算

	分层频率	雾度值	氧气透过速率
	%	%	l*)
实施例1	6	2.7	0.116
实施例2	8	4.2	0.124
实施例3	4	2.2	0.120
实施例4	2	2.0	0.120
实施例5	3	2.3	0.109
实施例6	4	2.5	0.098
实施例7	3	2.4	0.076
实施例8	5	2.6	0.108
实施例9	4	2.5	0.92
实施例10	6	2.5	0.93
实施例11	5	2.8	0.101
实施例12	4	2.7	0.078
实施例13	3	2.7	0.065
实施例14	6	2.8	0.091
实施例15	5	2.6	0.072
对比例1	85	2.5	0.086
对比例2	5	2.7	0.283
对比例3	14	2.9	0.113
对比例4	28	2.8	0.192
对比例5	83	3.2	0.063
对比例6	82	3.5	0.052
对比例9	76	3.3	0.271
对比例8	5	2.4	0.324
对比例7	45	10.3	0.203

l*) ml/瓶.天大气压

从以上数据可以发现，实施例 1—15 的吹塑成型容器，它们中的每一个都包括热塑性聚酯层（层 a）和乙烯—乙烯醇共聚物层（层 b），其中层 a 直接与层 b 的两个表面接触，并且乙烯—乙烯醇共聚物满足如下公式（1）和（2）以及它的差示扫描量热法（DSC）给出一个晶体熔融的单峰：

$$25 \leq \text{ETb} \leq 48 \quad (1)$$

$$92 \leq \text{SDb} \leq 99 \quad (2)$$

其中：

ETb 指的是乙烯—乙烯醇共聚物的乙烯含量（mol%），和

SDb 指的是乙烯—乙烯醇共聚物的皂化度（%）。

这些容器具有良好的抗分层性（分层频率：最多 10%），良好的透明度（雾度：最多 5%，），良好的气体阻隔性（氧气透过速率：最多 0.15ml/瓶·天·大气压）。

与此相反的是，对比例 1—9 中的瓶子不满足上述要求，不能够达到本发明的效果。特别是，EVOH 的皂化度 SDb 大于 99%（对比例 1，3，4，5 和 6）的对比瓶子的分层频率大于 10%，不考虑构成它们的 EVOH 的乙烯含量。相反，EVOH 的皂化度 SDb 小于 92%（对比例 8）的对比瓶子的气体阻隔性非常差。而且，皂化度 SDb 这么低的 EVOH，其热稳定性差，并且含有它的成型品有许多凝胶。EVOH 的乙烯含量 ETb 太高（对比例 2）的对比瓶子的气体阻隔性也非常差。EVOH 的乙烯含量 ETb 太低（对比例 7）的对比瓶子的分层频率高。而且，由于乙烯含量 ETb 这么低的 EVOH 的熔体稳定性差，因此，含有此 EVOH 瓶子的气体阻隔性差。

在对比例 9 中，两种其乙烯含量和皂化度都大不相同的 EVOH 被混合来制备 EVOH 的混合物，EVOH 混合物的 DSC 图给出两个晶体熔融峰，尽管 EVOH 混合物的平均乙烯含量和平均皂化度满足限定的范围。这种情况不能够达到本发明的目的，即分层频率的降低，而且，含有该 EVOH 混合物的成型品的透明度低。

与此相反，在实施例 11 到 15 中，两种不同的 EVOH 混合来制备 EVOH 混合物，其中两种 EVOH 之间乙烯含量的差值和皂化度的差值都在预定的范围内。在实施例 11—15 中 EVOH 混合物的 DSC 图都只给出一个晶体熔融的单峰，并且那些 EVOH 混合物达到了本发明的效果。

在其 DSC 图给出晶体熔融的多峰的 EVOH 的混合物中，认为两种 EVOH 是在相分离（phase-separated）的状态下。结果，含有该 EVOH 混合物的成型品透明

度差、抗分层性差。

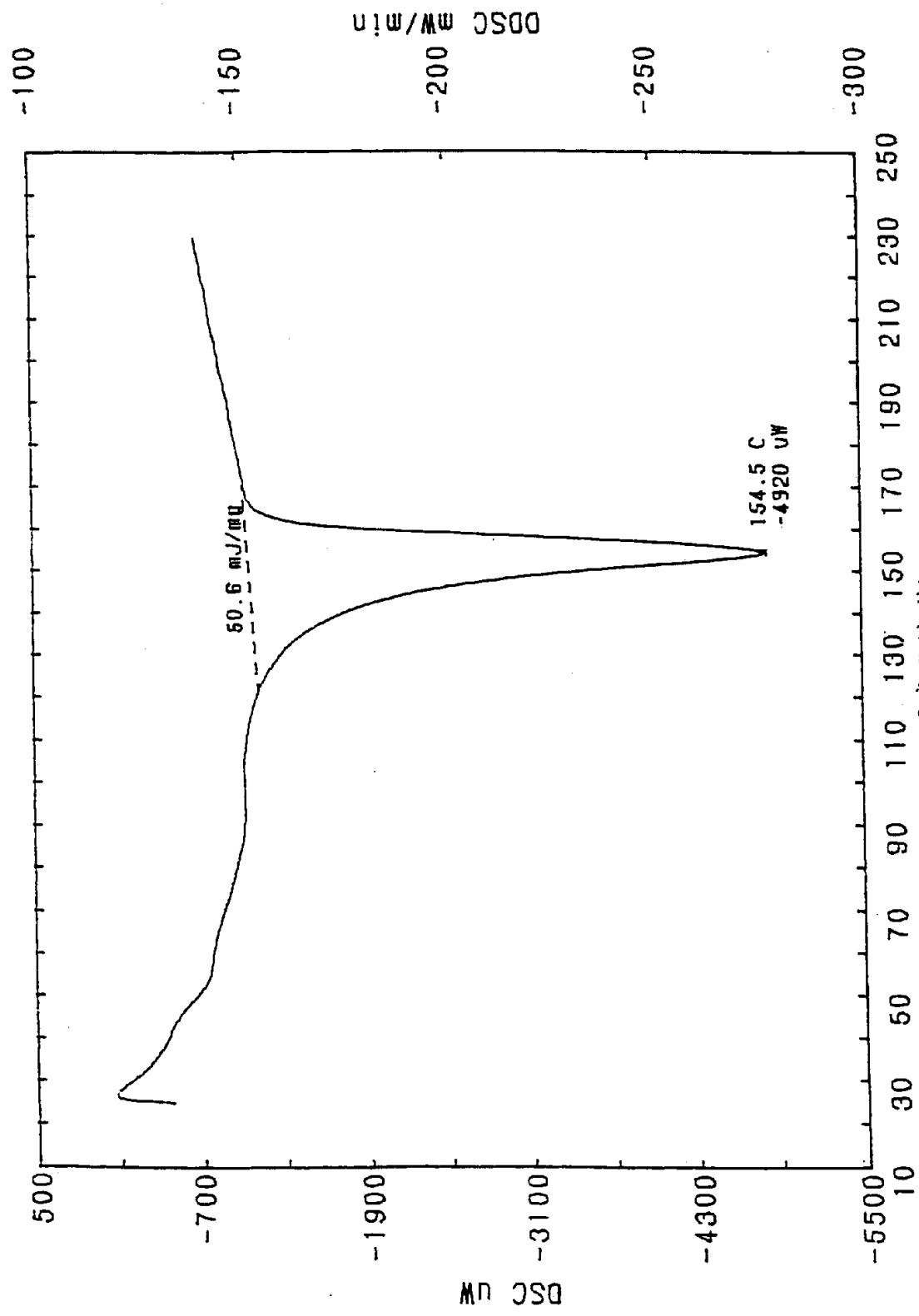
将实施例 11、12 和 13 的数据与实施例 1、6 和 7 的相比较，意想不到地发现两种不同的 EVOH 的混合，二者皂化度的差值为 1 到 8%，明显地提高了成型品的气体阻隔性，而几乎没有提高其分层频率。因此，在本发明中将这样不同的

5 EVOH 混合特别地有效。

如上面的详细说明，本发明中含有热塑性树脂和 EVOH 树脂的共注射拉伸吹塑成型容器大大提高了其抗冲击分层性，并具有良好的对氧气、二氧化碳气体和其它的气体阻隔性、防潮性、香味保持性、气味阻隔性和好的外观。因此适宜作为饮料、食物和化妆品等的容器等。

10 已经参考其特定的实施例详细地说明了本发明，但对于本领域的技术人员来说，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，可得出它的各种变化和改进，这是显而易见的。

说明书附图



实施例1中EVOH树脂的DSC图

图 1

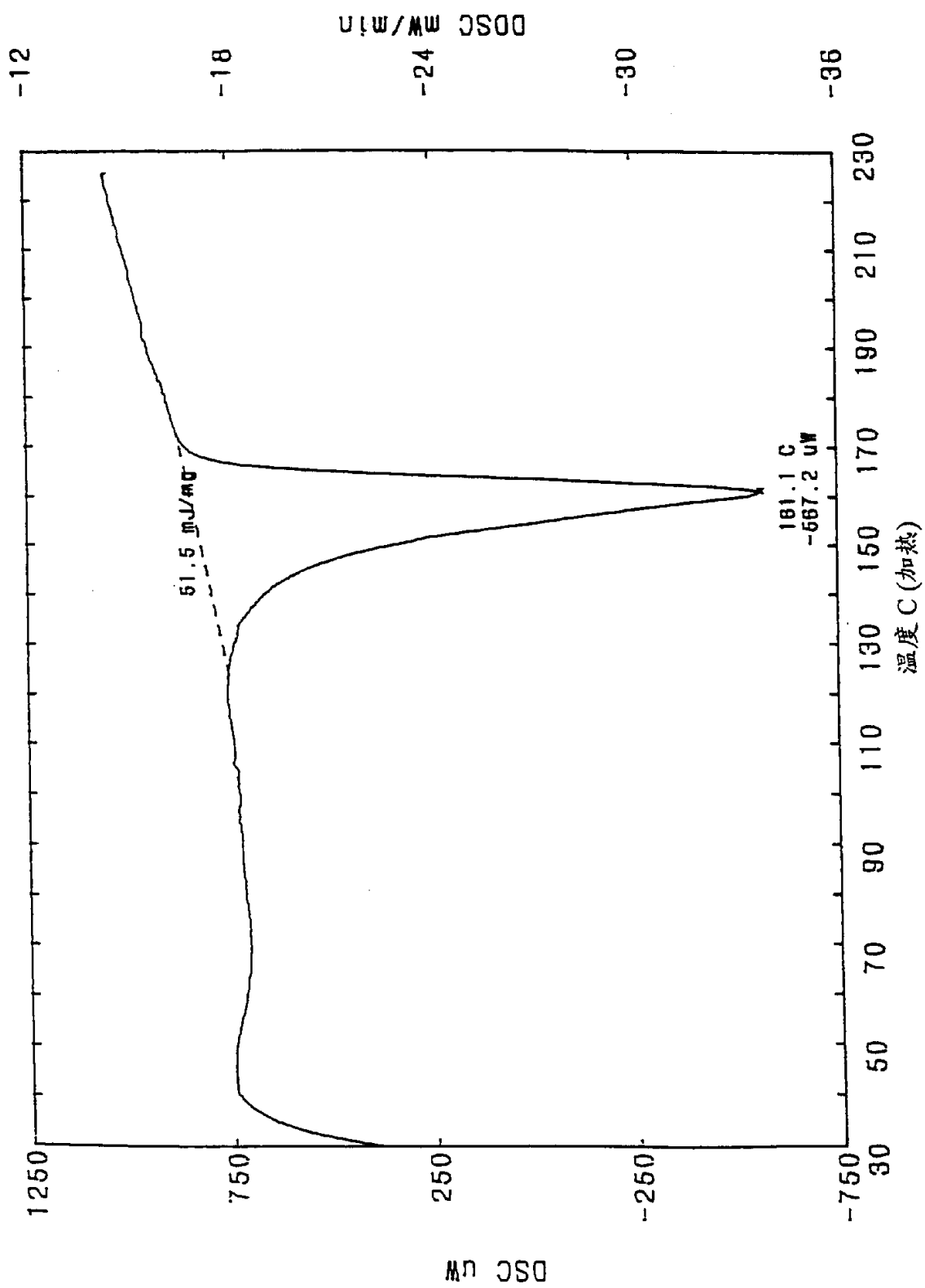
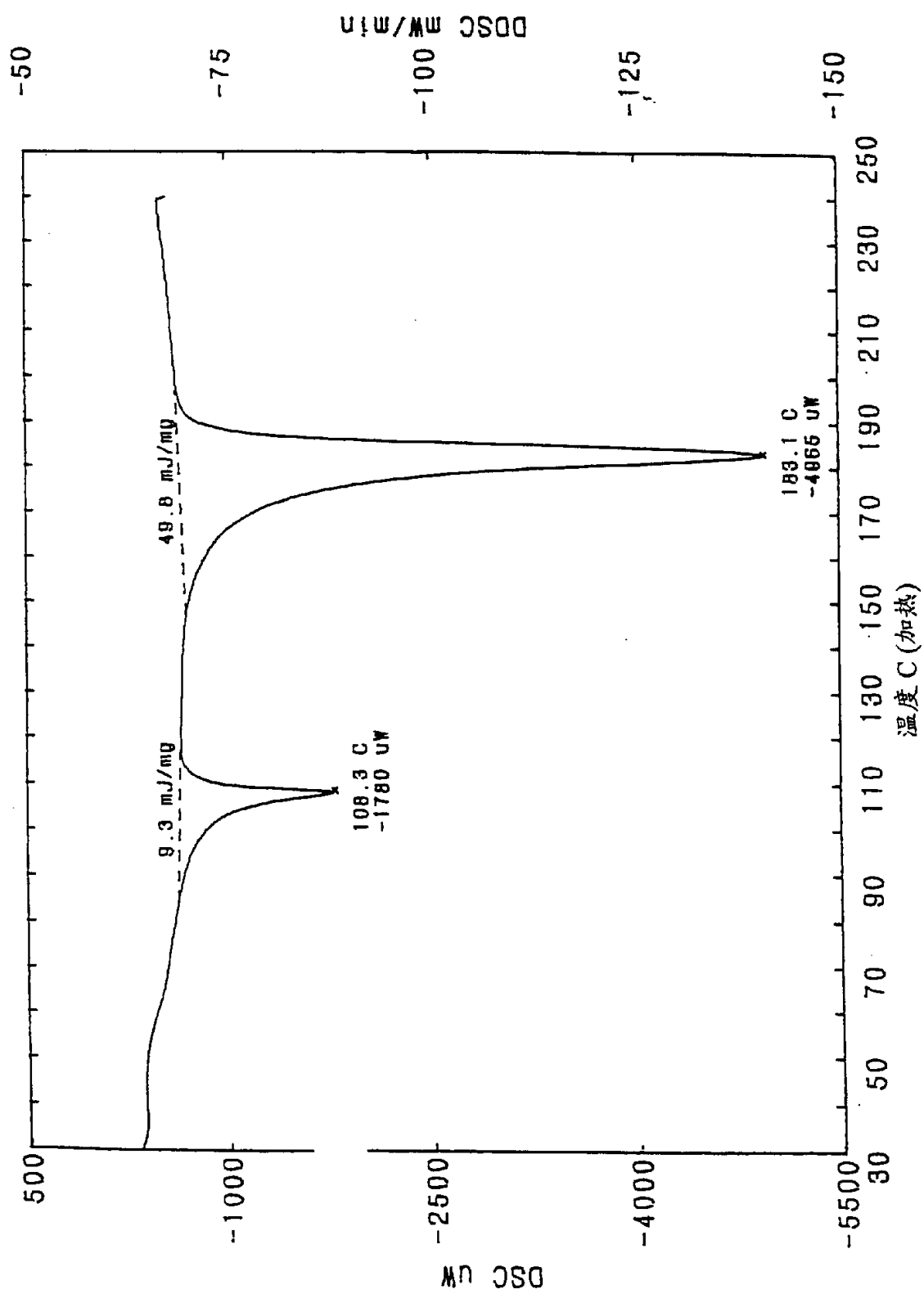
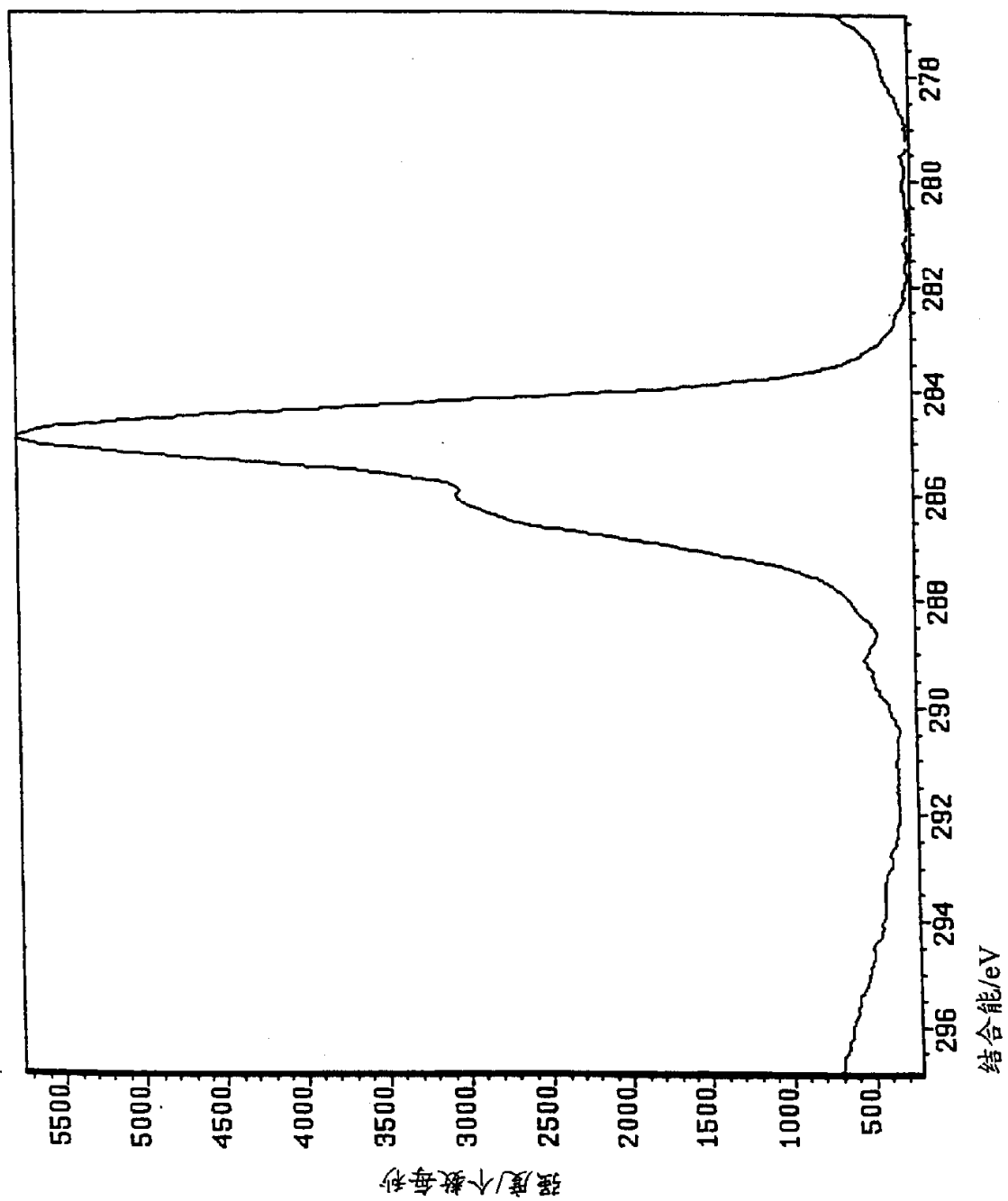


图 2
实施例11中EVOH混合物的DSC图



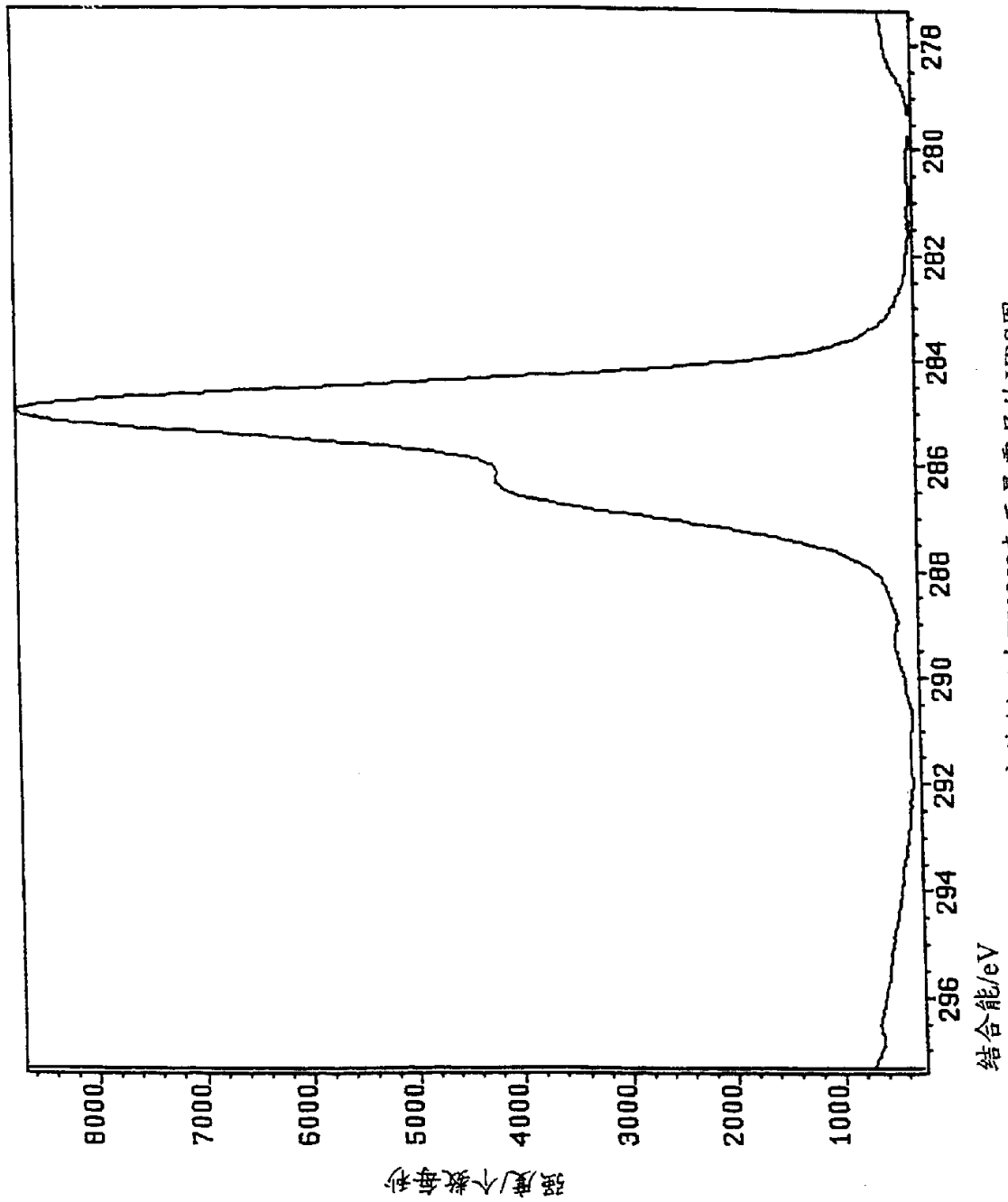
对比例9中EVOH混合物的DSC图

图 3



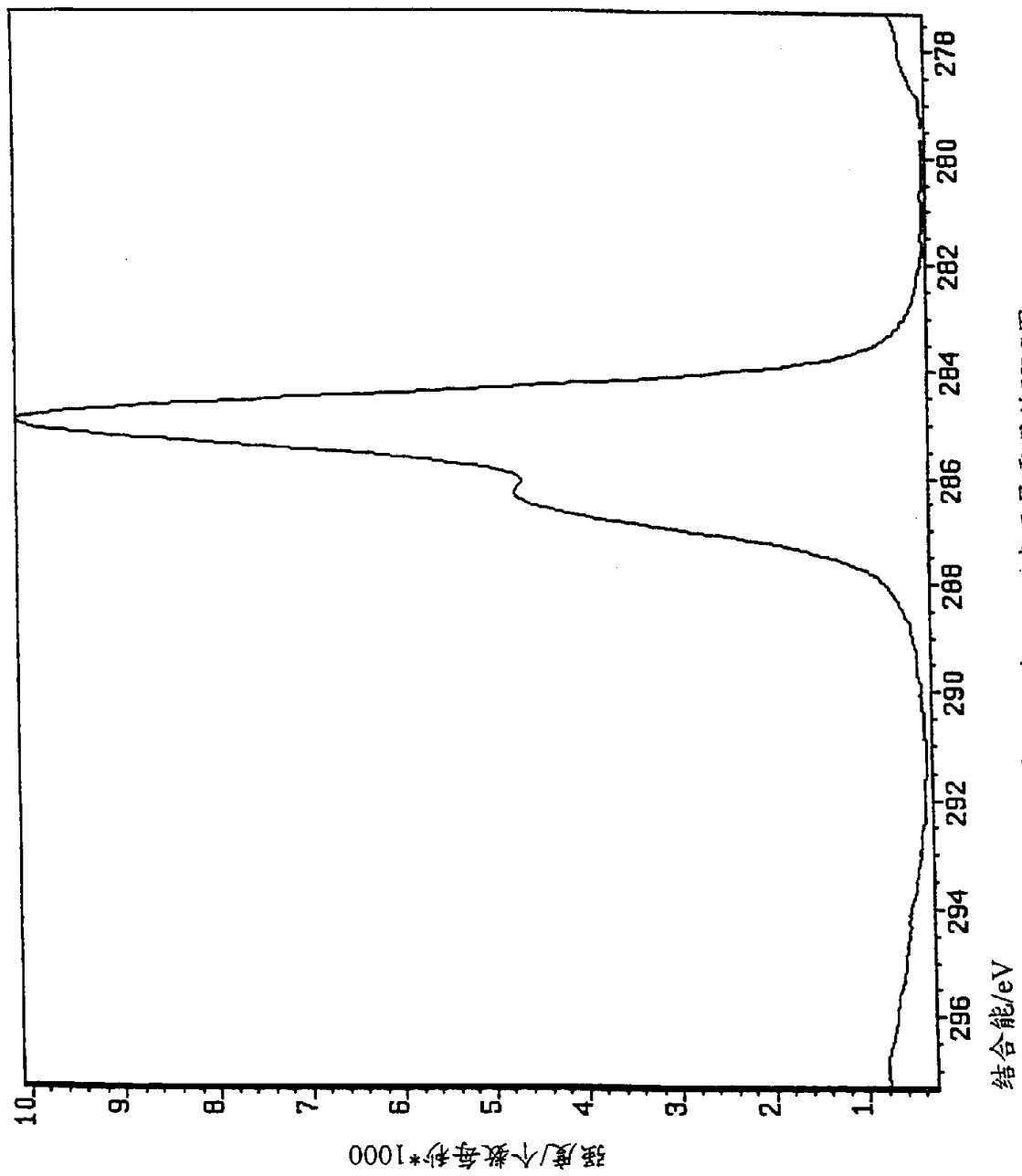
实施例1中EVOH表面暴露层的XPS图

图 4



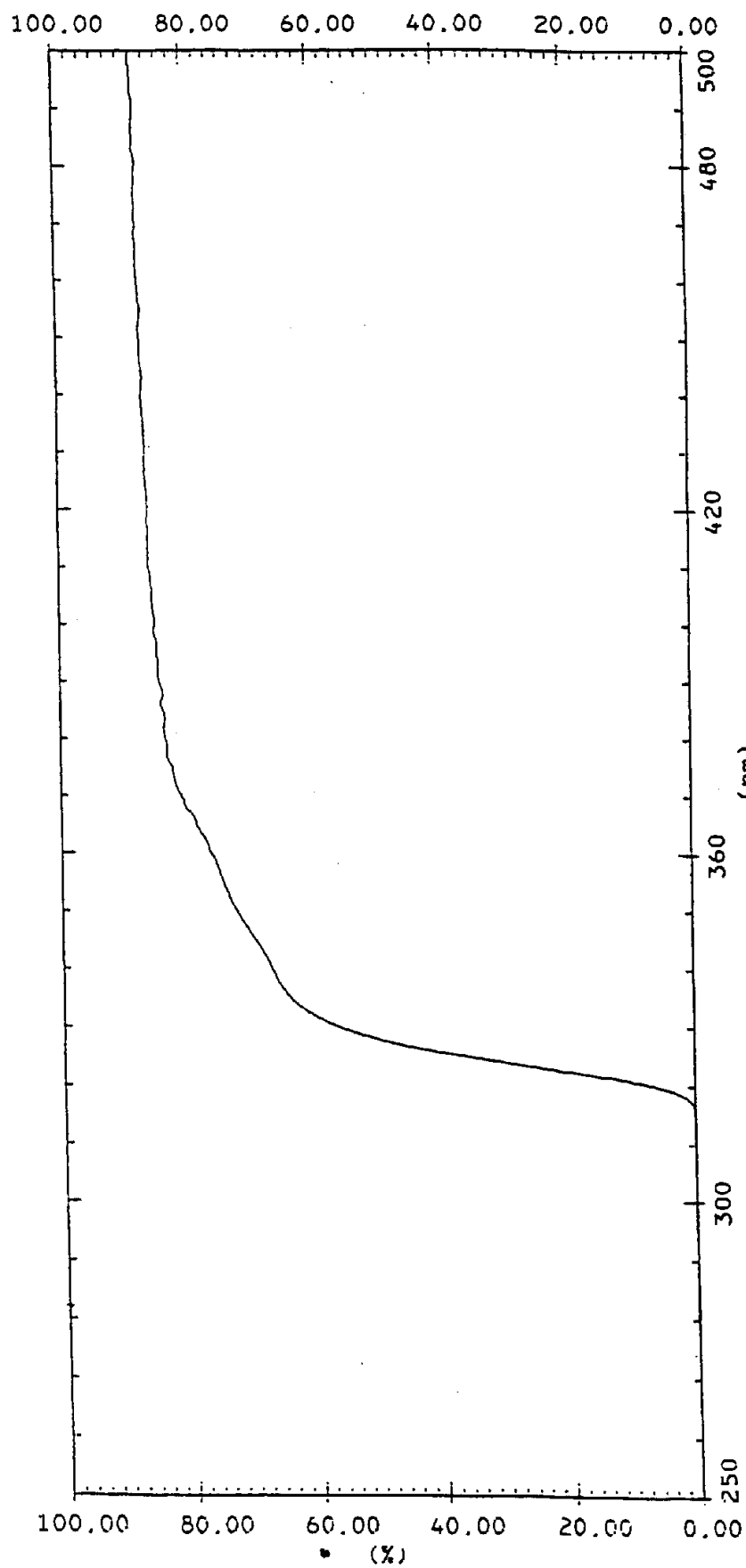
实施例11中EVOH表面暴露层的XPS图

图 5



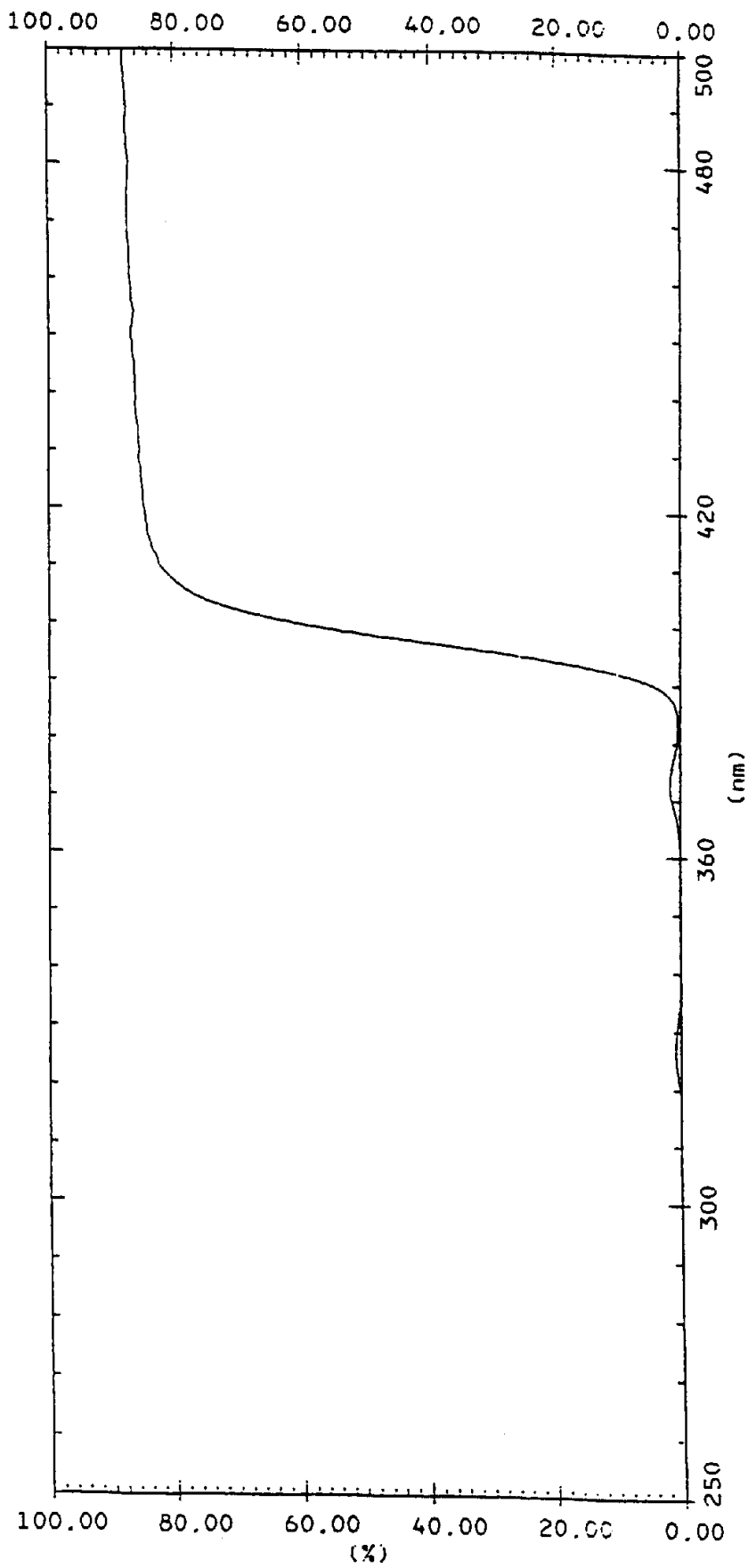
对比例1中EVOH表面暴露层的XPS图

图 6



实施例1中聚酯树脂片的光谱透射图

图 7



实施例5中聚酯树脂片的光谱透射图

图 8