[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B29C 49/00
B29C 49/22
C08L 67/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96110708.1

[45]授权公告日 2001 年 12 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1076268C

[22]申请日 1996.5.11
[21]申请号 96110708.1
[30]优先权
[32]1995.5.12 [33]JP [31]114437/1995
[32]1995.9.14 [33]JP [31]236879/1995
[73]专利权人 住友化学工业株式会社
地址 日本大阪府
[72]发明人 古田元信 山口登造
[56]参考文献

EP0429654	1991. 6. 5	B29C45/00
EP0595082	1994. 5. 4	COIL69/00
EP0672721	1995. 9.20	C08L67/00
US5216073	1993. 6. 1	C08L67/04

审查员 张美静

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨丽琴

权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 成形空心容器和制造方法

[57]摘要

提供一种成型加工性极好,由液晶聚酯树脂组合物形成的耐热性、屏气性、屏 汽油性极优的成型空心容器和它的制造方法。

成型空心容器是由如下组份构成 的液晶聚酯树脂组合物构成,即(A)液晶聚酯,和(B)含有 50.0 - 99.99(重 量)%的乙烯单元(a),0.1 - 30.0(重量)%的不饱和羧酸缩水甘油酯单元或不饱和 缩水甘油醚单位(b),由 0 - 49.9(重量)%的乙烯系列不饱和酯单元形成的含有环 氧基的乙烯共聚物,成分(A)和成分(B)的比率是,56.0 - 99.0(重量)%的成分 (A),44.0 - 1.0(重量)%成分(B)。

上述两种成型空心容器的制造方法 是利用吹制成型法制造。

ISSN1008-4274

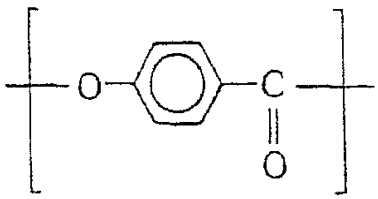
权 利 要 求 书

1.一种成形空心容器，其特征在于：是由以下组份形成的液晶聚酯树脂组合物制成，即(A)液晶聚酯，和(B)，含有 50.0-99.9(重量)%的乙烯单元(a)、0.1-30.0(重量)%的不饱和羧酸缩水甘油酯单元或不饱和缩水甘油醚单元(b)、由 0-49.9(重量)%的乙烯系列不饱和酯单元形成的含有环氧基的乙烯共聚物(c)，成分(A)和成分(B)的比率为：65.0-99.0(重量)%的成分(A)，35.0-1.0(重量)%的成分(B)。

2.根据权利要求 1 记载的成形空心容器，特征在于：成分(A)的液晶聚酯是由芳香族二羧酸和芳香族二醇和芳香族烃基羧酸反应制得。

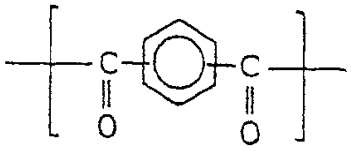
3.根据权利要求 1 记载的成形空心容器，特征在于：成分(A)的液晶聚酯是由各种芳香族羟基羧酸的组合反应制得。

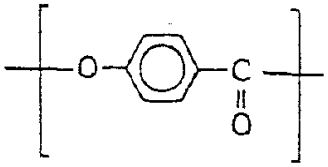
4.根据权利要求 1 记载的成形空心容器、特征在于：液晶聚酯(A)含有以下重复单元

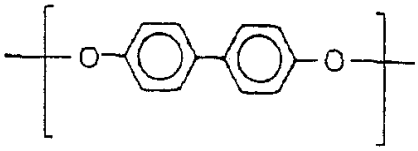


5.根据权利要求 1 记载的成形空心容器，特征在于：成分(A)的液晶聚酯是由下述重复单元构成

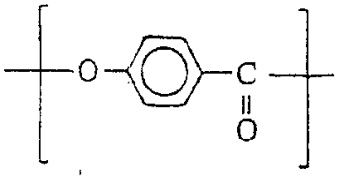
UV·10·25

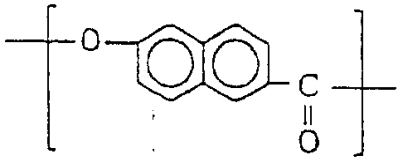




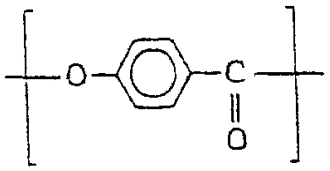


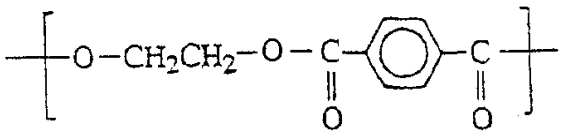
6.根据权利要求1记载的成形空心容器，特征在于：成分(A)的液晶聚酯是如下重复单元构成





7.根据权利要求1记载的成形空心容器，特征在于：液晶聚酯(A)是由如下重复单元构成





8.根据权利要求1记载的成形空心容器，特征在于：成分(B)的含环氧基乙烯共聚物为弯曲刚性率在10-1300kg/cm^{2}之间。

9.一种成形空心容器，特征在于：是由具有权利要求1 的液晶聚酯树脂组合物形成的层和热可塑性树脂形成的层的叠层结构体所构成。

10.根据权利要求9记载的成形空心容器，特征在于：热可塑性树脂是选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺中至少一种的热可塑性树脂。

11.根据权利要求9 记载的成形空心容器，特征在于： 热可塑性树脂是高密度聚乙烯。

12.根据权利要求1或9记载的成形空心容器的制造方法，特征在于：利用吹制成形法制造。

说　明　书

成形空心容器和制造方法

本发明是关于成形加工性良好，耐热性和屏气性极佳的成形空心容器和它的制造方法。

近年来，在食品、饮料、工业药品或化妆品的用途中，使用质轻屏气性的树脂成形空心容器。例如已知的乙烯-乙烯醇聚合物、偏氯乙烯、聚乙烯对酞酸酯等成形空心容器。

然而，将这些树脂进行吹制(プロ-)成形得到的成形空心容器，耐热性和屏气性并不理想。而且，将物品在高温下填充到容器内时，或者用高温液体清洗容器时，这些树脂容器的耐热性都不好。

液晶聚酯不同于像聚乙烯对酞酸酯和聚丁烯对酞酸酯一类的结晶性聚酯，由于分子的刚性，即使溶融状态也不能产生络合，形成具有液晶状态的聚畴(ポリドソイン)，低剪切产生的分子链在流动方向上显示出定向的动态，一般称之为溶融型液晶(热致变液晶)聚合物。

虽然过去都知道液晶聚酯显示出极好的耐热性和屏气性，但是，液晶聚酯的各向异性很大，溶融粘度也低，用吹制成形很难得到液晶聚酯的良好成形空心容器。

关于由液晶聚酯或液晶聚酯树脂组合物形的成形品容器，例如，在特开昭61-192762号公报中记载了，将液晶聚酯和特定结构的聚酯构成的树脂组合物，进行溶融成形得到的空心成形体。

特开平2-263646号公报、特开平3-269054号公报中记载了将聚乙烯对酞酸酯和液晶聚酯的混合物，进行成形得到的屏气性极好的容器。

在特开平1-289826号公报中，记载了由聚乙烯对酞酸酯层和液晶聚酯层构成的层压成形体。再有，特开平4-166320号公报中，记载了由特定结构的液晶聚酯制成容器的制造方法。

然而，无论哪种情况，由于树脂的成形加工性不好，难以制造出外观优美的成形体容器，而且，具有生产效率低，容器屏气性不够好等问题，甚至还不能充分满足市场的要求。

近年来，在汽车产业等领域内，从质轻、成形加工，强度、装帧设计的自由度等方面考虑，市场所要求的是塑料制油箱，并多年来一直在进行研究。

例如，聚酯，虽然成形加工性、强度等极优，但对汽油的屏蔽性，即屏汽油性不能令人满意。

在特公平1-14049号公报中，记载了由聚酰胺、聚酯、乙烯-醋酸乙烯共聚物中选取的屏蔽层、变性聚烯烃层等形成的多层空心成形体的燃料箱。

在特开平4-47938号公报中，记载了由聚酰胺层，高密度聚乙烯层，变性高密度聚乙烯层等而形成的多层空心成形体燃料箱。

然而，将聚酰胺层作为屏蔽层的这些个燃料箱，屏汽油性并不好，而且混合了甲醇等醇的混合燃料的屏蔽性更不好。

在特开平6-191296号公报中，记载了由芳香族聚酰胺和尼龙6的共聚酰胺层作为屏蔽层，和变性高密度聚乙烯层、高密度聚乙烯层等而制成的多层结构空心体的汽车用燃料箱。

再有，在特开平6-218891号公报中，公开了一种多层成形燃料箱，是把聚乙烯和聚酰胺等的混合物作屏蔽层。

在特开平7-52333号公报中， 记载了一种含有将热可塑性树脂配合在乙烯- 乙烯醇共聚物中而形成的树脂组合物层的多层结构燃料箱，在特开平7-40998号公报中，记载了难燃性发泡塑料。

然而，这些燃料箱，屏汽油性，或是汽油和甲醇的混合物，所谓对于气泡的屏蔽性，即屏气泡性并不好，而且，为保持较高的屏蔽性，必须将树脂层做得相当厚。

再者，由于箱体是多层结构，产生层间剥离等种种问题，至今还没有解决。

本发明的目的是提供一种成形加工性极好、由液晶聚酯树脂组合物制成的耐热性，屏气性极佳的成形空心容器，和它的制造方法

即，本发明由如下记载的发明构成。

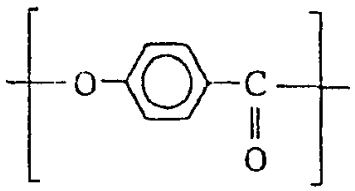
[1] 含有(A)液晶聚酯，和(B)由(a)50.0-99.9(重量)% 的乙烯单元、(b)0.1-30.0(重量)%的不饱和羧酸缩水甘油酯或不饱和缩水甘油醚、(c) 0-49.9(重量)% 的乙烯系列不饱和酯构成的含有环氧基的乙烯共聚物，成分(A)和成分(B)的比为56.0-99.0(重量)% 的成分(A)，44.0-1.0(重量)%的成分(B)、 由此液晶聚酯树脂组合物制成的成形空心容器。

[2] 在[1]中记载的成形空心容器，其特征是成分(A) 的液晶聚酯是将芳香族二羧酸和芳香族二醇和芳香族羟基羧酸进行反应制得。

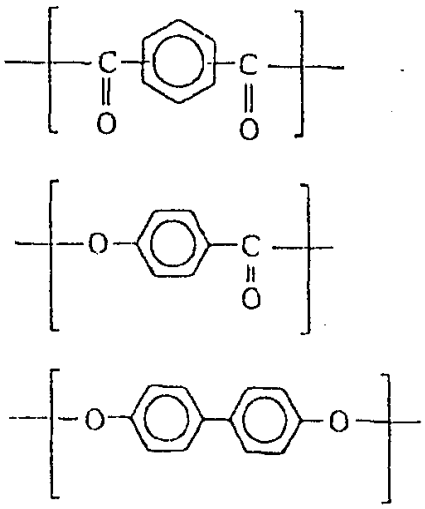
[3] 在[1]中记载的成形空心容器，其特征在是成分(A) 的液晶聚酯是将不同的芳香族羟基羧酸进行组合反应制得。

[4] 在[1] 中记载的成形空心容器，其特征是液晶聚酯(A)含有

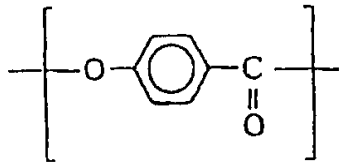
如下的重复单元，

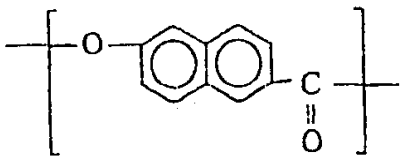


[5] 在[1]中记载的成形空心容器，其特征是成分(A) 的液晶聚酯由如下重复单元构成

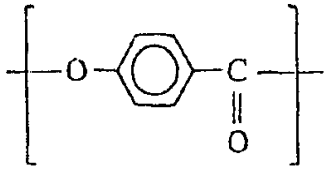


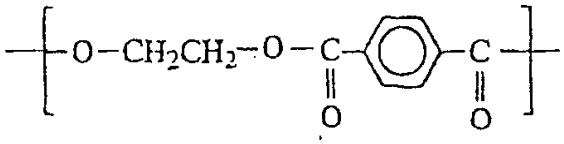
[6] 在[1]中记载的成形空心容器，其特片是成分(A) 的液晶聚酯由如下重复单元构成





[7] 在[1]中记载的成形空心容器，其特征是液晶聚酯(A) 由如下重复单元构成





[8] 在[1]中记载的成形空心容器，其中成分(B) 的含环氧基的乙烯共聚物，弯曲刚性率在10-1300kg/cm^{2}之间。

[9] 一种成形空心容器，其特征是具有[1]中记的液晶聚酯树脂组合物形成的层和由热可塑性树脂形成的层，构成的多层结构体。

[10] 在[9]中记载的成形空心容器，其特征是热可塑性树脂是从聚烯烃、聚酯、聚酰胺中选出的至少一种热可塑性树脂。

[11] 在[9]中记载的成形空心容器，其特征是热可塑性树脂是高密度的聚乙烯。

[12] 在[1]或[9]中记载的成形空心容器的制造方法，其特征是利用吹制成形法制造。

在本发明中，液晶聚酯树脂组合物的成分(A)的液晶聚酯，是叫做热致变液晶聚合物的聚酯。

具体讲可举出：

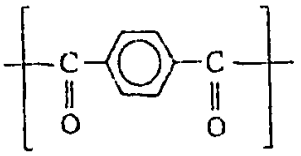
(1) 是由芳香族二羧酸和芳香族二醇和芳香族羟基羧酸的组合而成，

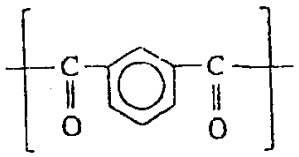
(2) 是由不同的芳香族羟基羧酸组合而成，

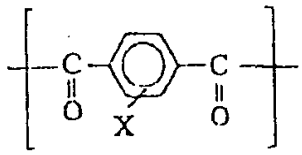
(3) 是由芳香族二羧酸和核置换芳香族二醇组合而成，

(4) 将芳香族羟基羧酸和聚乙烯对酞酸酯等聚酯进行反应而获得的，在400℃以下形成各向异性的溶融体。另外，可以使用这些酯成形性的衍生物代替这些芳香族二羧酸、芳香族二醇和芳香族羟基羧酸。作为该液晶聚酯的重复结构单元可以是如下所示的，但并不只限于这些。

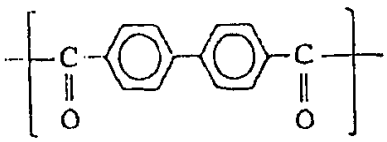
来自芳香族二羧酸的结构重复单元，

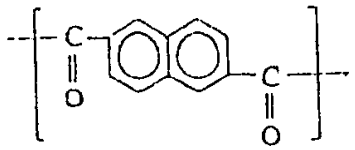


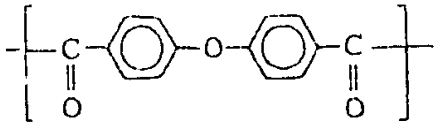


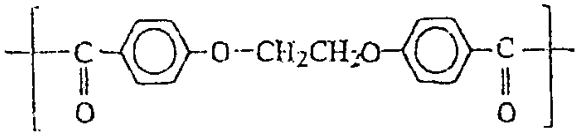


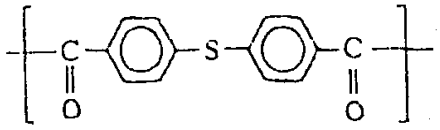
(X: 卤素，烷基，芳基)



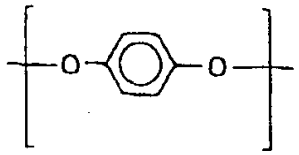


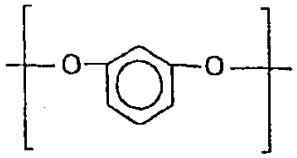


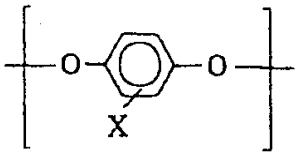




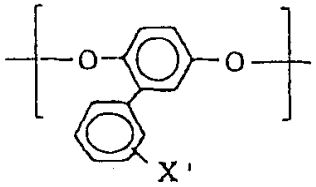
来自芳香族二醇的结构重复单元



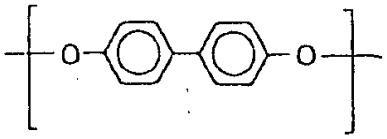


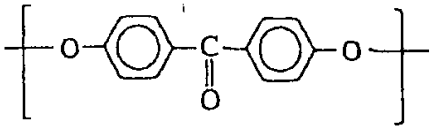


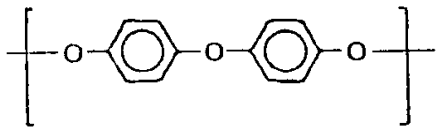
(X: 卤素，烷基，芳基)

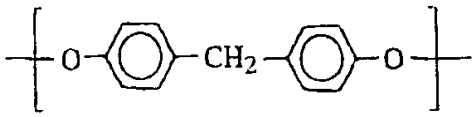


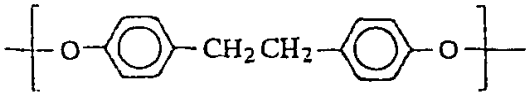
(X: 卤素，烷基)

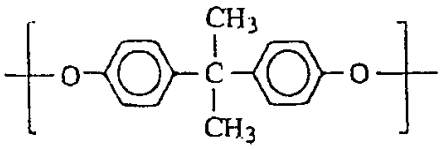


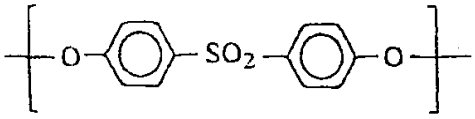


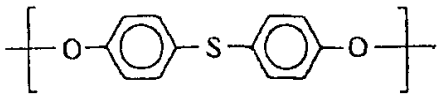


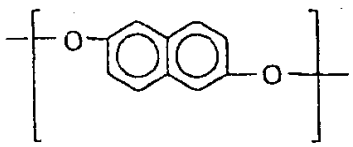


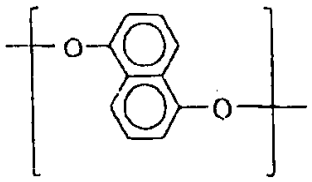




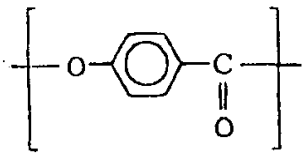


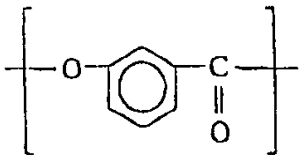


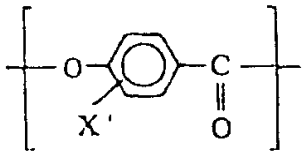




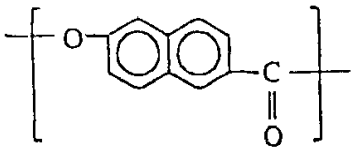
来自芳香族羟基羧酸的结构重复单元

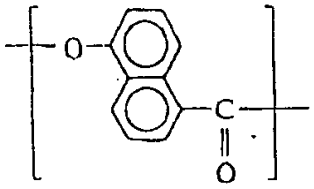




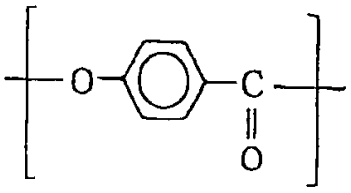


(X:卤素,烷基)

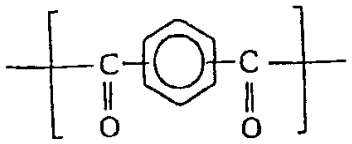


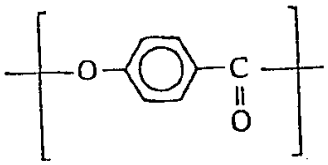


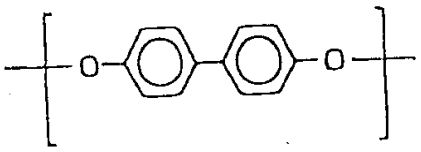
从耐热性、机械特性和加工性的平衡角度看，特别好的液晶聚

酯是含有  的结构重复单元，具体的结构重复单元的组合是下面(I)-(V)。

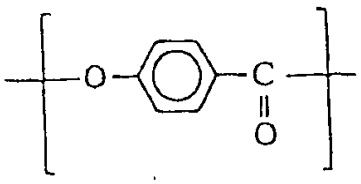
(I)

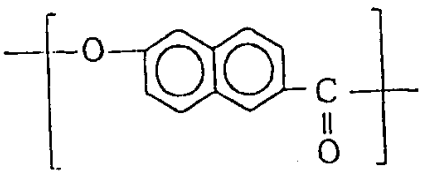




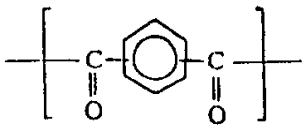


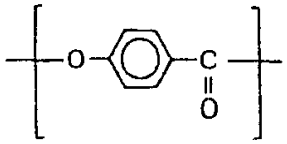
(II)

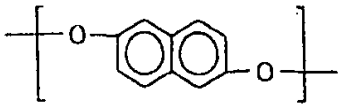




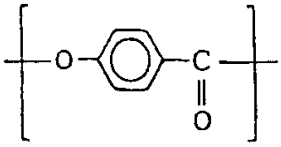
(III)

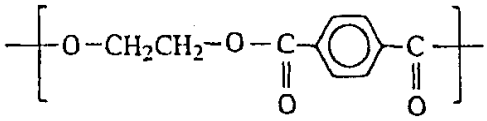




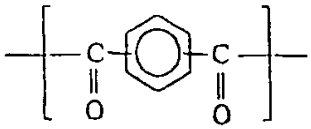


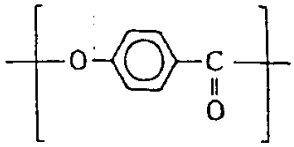
(IV)



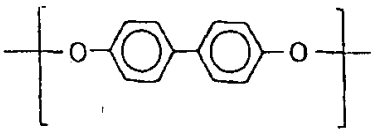


(V)







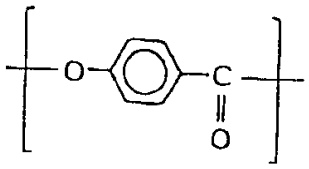


关于该液晶聚酯(I)、(II)、(III)、(IV) 分别在以下公报中所记载的，如，特公昭47-47870号公报、特公昭63-3888号公报、 特公昭63-3891号公报、特公昭56-18016号公报。

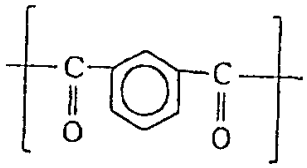
这些中较好的组合是(I)、(II)、(IV)。

这些中更好的组合是(I)和(II)。

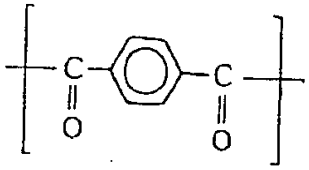
在本发明的液晶聚酯树脂组合物中，对要求较高耐热性的领域，成分(A)的液晶聚酯最好使用下述组成的液晶聚酯；即30-80(mol)%的重复单元(a′)，0-10(mol)%的重复单元(b′)，10-25(mol)% 的重复单元(c′)和10-35(mol)%的重复单元(d′)。



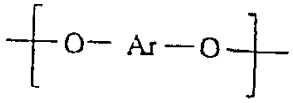
(a′)



(b′)



(c′)



(d′)

(式中，Ar是2价的芳香族基，作为Ar，可举出1,4-次苯基、4,4′-二次苯基等)

本发明中的液晶聚酯的对数粘度(η inh)，在将0.1g 液晶聚酯溶解在10ml2,3,5,6-四间苯酚中后，用厄布洛德粘度计在60℃下进行测定。

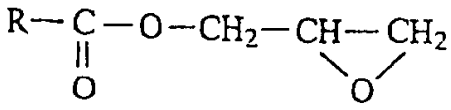
本发明中的液晶聚酯的对数粘度(η inh)较好为1.0-8.0，更好的为2.0-6.0。

当该液晶聚酯的对数粘度(η inh)不在上述范围之内时，所得到的组合物，或者成形加工性不好，或是机械性质、耐热性不理想，因而是不好的。

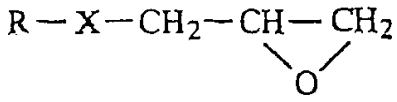
所谓本发明中液晶聚酯树脂组合物的成分(B)，具有含环氧基的乙烯共聚物是由如下成分构成的含环氧基乙烯共聚物，即乙烯单元(a)为50.0-99.9(重量)%，最好60.0-90.0(重量)%，不饱和羧酸缩水甘油酯单元或不饱和缩水甘油酯单元(b)为0.1-30.0(重量)%，最好0.5-25.0(重量)%的和乙烯系列不饱和酯单元(c)为0-49.9(重量)%，最好0.5-40.0(重量)%。

当含有环氧基的乙烯共聚物的构成成分(a)、(b)和(c)超出上述范围时，所得到的液晶聚酯树脂组合物的耐热性和成形加工性，不能令人满意，是不好的。

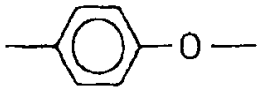
在本发明的含环氧基的乙烯共聚物(B)中，付与(b)不饱和羧酸缩水甘油酯单元和不饱和缩水甘油酯单元的化合物，分别以下式表示。



(R为具有乙烯系列不饱和键的碳原子数2-13的烃基。)



(R是具有乙烯系列不饱和键的碳原子数为2-13个的烃基,X是-CH_2-O-或



具体实例为缩水甘油丙烯酸酯、缩水甘油甲基丙烯酸酯、衣康酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚、2-甲基烯丙基缩水甘油醚、苯乙烯-P-缩水甘油醚等。

另外，在本发明的含环氧基乙烯共聚物(B)中，作为付与(c)乙烯不饱和酯单元的化合物,可举出有醋酸乙烯、丙酸乙烯、 丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯等的羧酸乙烯酯、α，β-不饱和羧酸烷基酯等。特别是醋酸乙烯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯为好。

作为在本发明中使用的含环氧基的乙烯共聚物(B)，例如可以举出由乙烯单元和缩水甘油异丁烯酸酯单元和甲基异丁烯酸酯单元构成的共聚物、由乙烯单元和缩水甘油异丁烯酸酯单元和甲基丙烯酸酯单元构成的共聚物、由乙烯单元和缩水甘油异丁烯酸酯单元和乙基丙类酸酯单元构成的共聚物，和由乙烯单元和缩水甘油异丁烯酸酯单元和醋酸乙烯单元构成的共聚物，等等。

再有，含有该环氧基的乙烯共聚物的熔融指数(以下称为 MFR，JIS K6760、190℃、2.16kg负荷重)最好为0.5-100g/10分，更好为2-50g/10分。熔融指数也可以不在此范围内，但是，当超过 100g/10分时，作成组合物时的机械物性不好，当不足0.5g/10分时，和成分(A)的液晶聚酯相溶性变坏，因而是不好的。

本发明中使用的含环氧基的乙烯共聚物(B)，其弯曲刚性率最好在10-1300kg/cm^2，20-1100kg/cm^{2}更好。

当弯曲刚性率超出此范围时，组合物的成形加工性和机械性质不能令人满意。

含环氧基的乙烯共聚物，其制造方法是在有游离基发生剂存在下，于500-4000大气压，100-300℃下，在适当溶剂和链转移剂存在下，或不存在下，进行共聚。也可以在聚乙烯中混合不饱和环氧化合物和游离基发生剂，在挤压机内进行溶融嫁接共聚。

在本发明中，液晶聚酯树脂组合物成分(A)和成分(B)的比率为，成分(A)56.0-99.0(重量)%，最好65.0-99.0(重量)%，成分(B) 为44.0-1.0(重量)，最好为35.0-1.0(重量)%。当成分(A)不足56.0(重量)%时，组合物的耐热性降低，不令人满意。当成分(A)超过99.0(重量)%时，该组合物的各向异性改良效果不充分，而且价格也高，不能

令人满意。

在本发明中，对制造液晶聚酯树脂组合物的方法，没有特殊限制，可以利用众所周知的方法。例如，以溶液形式将各成分混合，将溶剂蒸发，或在溶剂中进行沉淀的方法。从工业角度考虑时，最好采用以熔融形式将各成分进行混合的方法。在熔融混合中，一般使用单轴或双轴挤压机，各种混合机，等混合装置。 最好是双轴的高速混合机。

在溶融混合时，混合装置的筒体温度最好设定在200-360℃范围内，更好的是230-350℃。

混合时，各成分可以预先在转鼓或扁壳混合器(ヘンシエルミキサ-)一类的装置内混合均匀，必要时，可省去混合，将各成分分别定量地供应到混合装置内。

将混合好的树脂组合物为主，进行吹制成形，得到成形空心容器。不经过预混过程，在吹制成形时，将各成分作为干混料在溶融加工操作中进行混合，也能直接获得成形空心容器。

在本发明的液晶聚酯树脂组合物中，根据要求使用无机填充剂，作为这种无机填充剂可以举出有碳酸钙、滑石粉、粘土、二氧化硅、碳酸镁、硫酸钡、氧化钛、氧化铝、石膏、玻璃片、玻璃纤维、碳纤维、氧化铝纤维、氧化硅氧化铝纤维、硼酸铝须晶、钛酸钾纤维等。

在本发明的液晶聚酯树脂组合物中，根据需要，在溶融混合工序中或在其后的吹制成形工序中，可以添加有机填充剂、防氧化剂、热稳定剂、光稳定剂、阻燃剂、滑剂、防静电剂、无机或有机系列着色剂、防锈剂、桥联剂、发泡剂、荧光剂、表面光泽剂、表面光

泽改良剂、氟树脂等脱型改良剂等各种添加剂。

本发明，由具有液晶聚酯树脂组合物层和热可塑性树脂层的多层结构构成的成形空心体适用于燃料容器。作为热可塑树脂，可以使用选自聚烯烃、聚酯、聚酰胺中的至少一种热可塑性树脂。

在此作为聚烯烃，可使用由碳原子数2 －2 0 个而形成的烯烃、二烯烃等的单聚合物或共聚合物。作为烯烃、二烯烃的具体实例可举出有乙烯、丙烯、丁烯－1 、戊烯－1 、己烯－1 、庚烯－1 、辛烯－1 、壬烯－1 、癸烯－1 、十六碳烯－1 、二十碳烯－1 、4 －甲基戊烯－1 、5 －甲基－2 －戊烯－等。作为这种聚烯烃 ，可以举出有低密度聚乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯、聚－1 －丁烯、聚－4 －甲基戊烯－1 、乙烯/丁烯－1 共聚物、乙烯/4 －甲基戊烯－1 共聚物、乙烯/己烯－1 共聚物、丙烯/乙烯共聚物、丙烯 /丁烯-1共聚物 。

此处作为聚酯可举出，如2价羧酸和2价醇的缩聚物，此时最好是芳香族二羧酸和烯化乙二醇的缩聚物。作为这样的聚酯实例可举出聚乙烯对酞酸酯、聚丁烯对酞酸酯等。

作为聚酰胺，可举出如2价羧酸和2 价氨的缩聚物和氨基羧酸的缩聚物。作为这种聚酰胺的实例，可举出有聚酰胺6、聚酰胺12、聚酰胺11、聚酰胺6-6、聚酰胺6-12、聚酰胺MXD 6 等。

在这些热可塑性树脂中，最好是聚烯烃，更好的是使用密度0.940-0.980，极限粘度2-7dl/g的高密度聚烯烃。

构成本发明成形空心容器的叠层结构体， 至少是用上述方法得到的液晶聚酯树脂组合物层和热可塑性树脂层的二种以上的叠层体，在该二层结构之外， 在液晶聚酯树脂组合物层两面上层压上热可

塑性树脂层的三层结构，也可以是将液晶聚酯树脂组合物和热可塑性树脂层相互层压成的五层结构。也可以是上述液晶聚酯树脂组合物层或热可塑性树脂层以外的层的叠层体。

下面说明利用本发明液晶聚酯树脂组合物制造成形空心容器的方法。

作为本发明制造成形空心容器的方法，可以举出以下几种方法，如，溶融挤压成管状，即在坯形尚没有冷却之时，进行吹制成形的挤压吹制成形法（直接吹制成形法），利用射出将坯形进行成形、其后进行吹制成形的内缩聚吹制成形法（インジエクションブロ-成形法），或者在吹制成形时进行拉伸的拉伸吹制成形法。可根据目的要求选择适当的吹制成形法。

在吹制成形法中，将来自多个挤压机的各层树脂，呈溶融状态，挤压到具有相同筒状流路的同一个模内，在模内使各层重叠，制作成坯形，同时利用气体压力使坯形膨胀，紧贴在模具上，利用这种多层吹制法可得到由本发明的叠层结构体形成的成形空心容器。

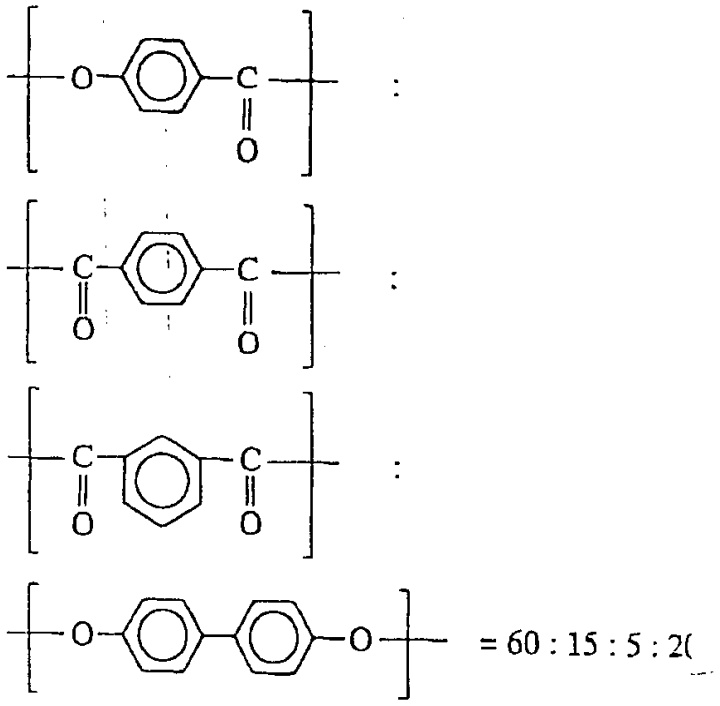
构成本发明叠层结构体的液晶聚酯树脂层和热可塑性树脂层粘结性很好，所以利用热压吹制成形时可获得充分的粘结强度，在各层之间不需要粘结剂层，所以叠层结构体的制造工序，可使过去的多层吹制方法得到简化。

在吹制成形法中，空心成形机的筒体温度和模的温度最好设定在200-360℃之间，最好在230-350℃之间。吹制成形时，吹入坯形内的气体，虽然没有进行特殊限定，但最好使用空气。

实施例

(1)成分(A)的液晶聚酯

(i)将10.8kg(60mol)P-乙酰氧基安息香酸、2.49kg(15mol)对酞酸、0.83kg(5mol)异酞酸和5.45kg(20.2mol)4,4′-二乙酰氧基二苯基装入具有梳形搅拌叶的聚合槽内,在氮气气氛下,边搅拌边升温,在330℃下聚合1小时。用冷却管使此时产生的副产物醋酸气体液化并回收,去除,同时在强力搅拌下进行聚合。反应后,慢慢使系统冷却,在200℃下,将得到的聚合物从系统内取出。用细川ミクロン(株)制的锤式粉碎机,将获得到的这种聚合物进行粉碎,取2.5mm以下的颗粒。再在旋转炉内,在氮气气氛中,280℃下,将这些颗粒处理3小时,得到流动温度为324℃,颗粒状的由下述重复结构单元形成的全芳香族聚酯。以下将该液晶聚酯略记为A-1。这种聚合物,在加压下,340℃以上显示出光学各向异性。将0.1g A-1溶解在10ml2,3,5,6-四间苯酚中,之后,用厄布洛德粘度计,在60℃下测得的对数粘度ηinh为2.5。液晶聚酯A-1的重复结构单元,如下:

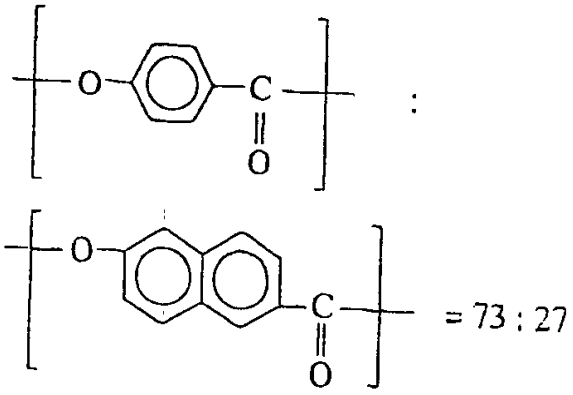


(ii) 将16.6kg(12.1mol)的P-乙酰氧基安息香酸和8.4kg(4.5mol)的6-乙酰氧基-2-萘甲酸及18.6kg(18.2mol)的无水醋酸装入具有梳形搅拌叶的聚合槽内，在氮气气氛下，边搅拌边升温，在320℃下放置1小时，同样在2.0毛减压下320℃聚合1小时。此时，连续将副产物醋酸蒸馏出系统。之后，慢慢冷却，在180℃下将得到的聚合物从系统内取出。

将得到的聚合物按上述(i)同样的办法进行粉碎，并在旋转炉内，氮气气氛，240℃下处理5小时，得到流动温度为270℃，颗粒状的由下述重复单元形成的全芳香族聚酯。该液晶聚酯以下记为A-2。

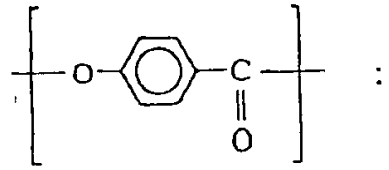
这种聚合物在加压下，280℃以上显示光学的各向异性。而η inh=5.1。

液晶聚酯A-2的重复结构单元的比率如下。

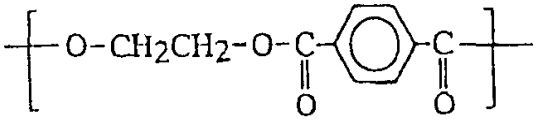


（iii）将0.691kg（3.6mol）聚乙烯对酞酸酯[对数粘度(logarithtic viscosity)=0.60]和P-乙酰氧基安息酸0.972kg(5.4mol)的混合物装入具有搅拌器、蒸馏塔和氮气入口的5升烧瓶内，真空下用氮气净化3次。将该烧瓶保持在275℃，在氮气气氛下搅拌，蒸馏60分钟除去醋酸。接着，在275℃下抽成0.5mmHg真空，继续搅拌4小时，得到作为原料的液晶聚酯。

这种聚合物，在加压下200℃以上显示光学的各向异性。以下将该液晶聚酯记为A-3。液晶聚酯A-3的重复结构单元比率如下。



:



= 54 : 36

(2) 成分(B)的含环氧基乙烯共聚物

是用高压游离基聚合法得到的该共聚物的简称，共聚物组成(重量比)、熔流指数(MFR)、弯曲刚性率如下。

另外，MFR是根据JIS K6 760，190℃，2.16kg荷重的测定值。弯曲刚性率是根据ASTM D747的测定值。

b-1(简称)：ボンドフケ-スト20B(柱友化学工业(株)制)

E/GMA/VA=83/12/5(重量比)

MFR=20、弯曲刚性率=430kg/cm²

b-2(简称)：ボンドフケ-スト 7L(柱友化学工业(株)制)

E/GMA/MA=67/3/30(重量比)

MFR=9 、弯曲刚性率= 60kg/cm²

b-3(简称)：ボンドフケ-スト7A(柱友化学工业(株)制)

E/GMA/VA=89/3/8(重量比)

MFR=7 、弯曲刚性率=600kg/cm²

(此处E为乙烯、GMA为缩水甘油异丁烯酸酯、MA为丙烯酸甲醇、VA为醋酸乙烯)

(3) 物性测定

氧透过率:

使用モダンコントロール社制的OXTRAN-100型,在23℃,0%RH 的条件下,求得1000ml瓶, 一次的氧透过量。

瓶收缩率:

将填充热水前瓶的内容量取为V_1,在该瓶内填充95℃热水后,除去热水,瓶子退回到室温时的内容量取为V_2,由$(V_1-V_2)/V_1\times100\%$求得收缩率。

汽油透过率、气体总透过率:

在吸杯中装入5ml汽油(出光石油(株)制、レギュラー ガソリン商品名ゼワス),按照JIS Z0208标准,在23℃,湿度60%的条件下, 测定汽油透过率。另外 ,在吸杯中装入4ml汽油、1ml甲醇, 用同样方法测定气体总透过率。

降落耐久性;

在得到的成形容器内装满水, 使其从16m高处落下, 观察容器外观,判断标准如下。

○:不认为容器龟裂 X:容器产生龟裂

实施例1、比较例1-2

将表1中各成分作稳定剂,并用享希尔混合器混合后, 使用日本制钢(株)制的螺旋直径为30mm的双轴挤压机TEX-30型, 筒体温度定为348℃,螺旋转数210rpm,进行溶融混合,得到液晶聚酯树脂组合物颗粒。

接着, 使用(株)プラコ-制BM -304型吹制成形机。在螺旋直径50mm,螺旋转数30rpm,模直径25.5mm ,喷咀直径22mm,筒体温度350℃

模温度352℃，吹入空气压力1.8kg/cm²，循环时间15秒，冷却时间12秒的条件下，将该组合物颗粒进行挤压吹制成形，制成容器口直径为30mm，高280mm，容量1000ml的球形底瓶。

对得到的瓶子进行物性测定，结果示于表1 。

比较例3

除了将双轴挤压机筒体、成形机筒体、模的温度定为290℃外，其它和实施例1相同，制成球形底瓶，进行其物性测定，结果示于表1。

实施例2，3、比较例4

用表1中记载的组成，除了将TEX-30型的筒体温度定为285℃，吹制成形机的筒体温度定为290℃，模温度定为290℃之外， 其它和实施例1相同，制成瓶子，进行物性测定。

所得结果示于表1。

表 1

	组 成 (重量%)				
	成分(A)	成分(B)	其它成分	氧透过率 (cc/bottle /day.atm)	瓶收缩率 (%)
实施例 1	A-1 82	b-1 18	0	0.02	-0*3
比较例 1	A-1 100	0	0	不能成形	不能成形
比较例 2	A-1 82	0	18*1	不能成形	不能成形
比较例 3	0	0	100*2	3.9	16
实施例 2	A-2 96	b-2 4	0	0.01	-0*3
实施例 3	A-2 67	b-2 33	0	0.07	0.8
比较例 4	A-2 100	0	0	不能成形	不能成形

*1 住友化学工业(株)制低密度聚乙烯商品名スミカセン G806(弯曲刚性率:1300kg/cm²)

*2 聚乙烯对酞酸酯(对数粘度:0.5)

*3 表示检出线以下

(3)液晶聚酯树脂组合物

将表2组成中各成分用享希尔混合器混合后，使用日本制钢(株)制双轴挤压机TEX -30型，筒体温度为215-345℃，进行溶融混合，得到树脂组合物颗粒。

表 2

	组 成				筒体温度 (℃)
	成分A	重量%	成分B	重量%	
SG-1	A-1	77	b-3	23	345
SG-2	A-2	87	b-2	13	290
SG-3	A-3	91	b-2	9	215
SG-4	A-4	91	*1	9	215

*1 住友化学工业(株)制低密度聚乙烯スミカセン G806(弯曲刚性率:1300kg/cm²)

实施例4

使用多层直接吹制装置，在螺旋直径50mm 的成形体外层用的单轴挤压机I中，旋转数120rpm、筒体温度280℃下，将东洋纺(株)制的聚酰胺(商品名尼龙T-224、MI=20g/10min,比重=1.08)进行溶融。在螺旋直径50mm的成形体内层用的单轴挤压机II内，旋转数35rpm，筒体温度343℃下，将液晶聚酯树脂组合物SG-1进行溶融。

接着将各挤压机的溶融体分别送入模头内，模温度为348℃，在其内合流后，以多管(マルチマニホ-ルド)方式将各层重合后，从冲垫(ダイス)挤压到模具中，吹入空气，用直接吹制法得到容积为2500ml的角型瓶子。这种瓶容器的结构和物性如表3所示。

接着，除不使用单轴挤压机I外，利用和上述同样方法，制得液晶聚酯树脂组合物的角型瓶子，从该瓶子进行切割试验片，测定汽油透过率、气体总透过率。结果示于表3。

比较例5

除了用液晶聚酯A-1代替液晶聚酯树脂组合物SG-1外，其它和实施例4一样进行成形试验，层间剥离现象显著，不能获得良好的瓶容器。

实施例5

使用多层直接吹制装置，在螺旋直径50mm 的成形体外层用的单轴挤压机I内，旋转数120rpm，筒体温度220℃下，将昭和电工(株)制的高密度聚乙烯(商品名、 MFR= 0. 05g/10 ショワレシクス 4551HMFR=0.05g/10分、密度=0.945g/cm^3)进行溶融。 在螺旋直径

50mm的成形体内层用的单轴挤压机II内，旋转数35rpm，筒体温度287℃下，将液晶聚酯树脂组合物SG-2进行溶融。

接着，将各挤压机的溶融体分别送入模头(ダイヘシド)，模温度为290℃，在其内部合流后，以多管方式将各层重合后，从冲垫(ダイス)挤压到模具中，吹入空气，利用直接吹制法，得到容积2500ml 的角型瓶子。

接着，除了不使用单轴挤压机I外，利用和上述相同的方法制得液晶聚酯树脂组合物的角型瓶子，从该瓶子上切割试验片，测定汽油透过率，气体总透过率。结果示于表3。

实施例6

使用多层直接吹制装置，在螺旋直径50mm 的成形体外层用的单轴挤压机I内，旋转数为120rpm、筒体温度190℃下，将昭和电工(株)制的高密度聚乙烯(商品名ショワレシクス 4551H、MFR=0.05g/10min、密度=0.945g/cm^3)进行溶融。在旋转直径50mm的成形体内层用的单轴挤压机II，旋转数35rpm、筒体温度206℃下，将液晶聚酯树脂组合物SG-3进行溶融。

接着，将各挤压机的溶融体分别送入模头(ダイヘシド)，模温度为210℃，在其内部合流后，以多管方式将各层重合后，从冲垫(ダイス)挤压到模具中，吹入空气，利用直接吹制法制得容积为2500ml的角型瓶子。

接着，除不使用单轴挤压机I外，利用和上述相同的方法，制得液晶聚酯树脂组合物的角型瓶子，从该瓶子上切割试验片，测定汽油透过率、气体总透地率。结果示于表3。

比较例2

除了用SG-4代替SG-3外，其它和实施例6相同，制得成形容器，层间剥离现象显著，不能得到良好的瓶容器。

表 3

	构成				物性		
	液晶聚酯组合物层		热可塑性树脂层		汽油透过率	气孔透过率	降落耐久性
	试料No.	厚度(μm)	树脂	厚度(μm)	(g/m².day.atm)	(g/m².day.atm)	
实施例4	SG-1	46	尼龙 *1	1500	0.006	0.008	○
实施例5	SG-2	28	HDPE *2	1050	0.010	0.011	○
比较例5	A-1	-	HDPE *2	-	不能成形	-	-
实施例6	SG-3	55	HDPE *2	1600	0.025	0.031	○
比较例6	SG-4	-	HDPE *2	-	不能成形	-	-

*1东洋纺(株)制尼龙商品名T-224

*2昭和电工(株)制高密度聚乙烯，商品名ショワレシクス 455-1H

本发明的成形空心容器，不仅成形加工性良好，而且，耐热性、屏气性也极好，可广泛用于食品、饮料、工业药品或化妆品的用途。而且，由本发明的叠层结构体制成的成形中空容器，质量轻、有强度、屏汽油性，屏总气体性极好，可作燃料容器使用。