

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29C 49/64

B29C 55/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03815346.7

[43] 公开日 2005 年 9 月 7 日

[11] 公开号 CN 1665669A

[22] 申请日 2003.6.16 [21] 申请号 03815346.7

[30] 优先权

[32] 2002.6.28 [33] US [31] 60/392,328

[32] 2002.12.6 [33] US [31] 60/431,545

[86] 国际申请 PCT/US2003/018907 2003.6.16

[87] 国际公布 WO2004/002717 英 2004.1.8

[85] 进入国家阶段日期 2004.12.28

[71] 申请人 BP 北美公司

地址 美国伊利诺斯州

[72] 发明人 伊萨姆·戴拉尼

斯特凡诺斯·L·萨克拉里兹

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任
公司

代理人 樊卫民 杨 青

权利要求书 3 页 说明书 23 页

[54] 发明名称 可结晶树脂的制造方法及由此制造的制品

[57] 摘要

本发明提供了：通过加热，使无定形的可结晶热塑塑料制品如无定形聚对苯二甲酸乙二酯制品预结晶达到热诱导结晶度，然后优选在高于所述结晶温度的温度下取向，提供具有显著改善的热尺寸稳定性以及高拉伸模量性质的制品。该方法特别适用于制造适合热灌装应用的容器。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 热诱导结晶度为约4%到约40%的无取向可结晶热塑塑料的制
造方法，所述方法包括在最低为($T_g + 45^\circ\text{C}$)的温度下对包括所述热塑
塑料的预型件拉伸取向，从而提供总结晶度为约20%到约60%的取向
结晶化热塑塑料制品，其中 T_g 为所述热塑塑料的无定形玻璃化转变温
度。

2. 权利要求1的方法，其中所述可结晶热塑塑料为聚酯。

3. 权利要求1的方法，其中所述可结晶热塑塑料为聚对苯二甲酸
乙二酯树脂。

4. 权利要求1的方法，其中包括热诱导结晶度为约10%到约40%
的无取向聚对苯二甲酸乙二酯树脂的预型件在约 125°C 到约 205°C 的温
度下进行双轴拉伸取向。

5. 权利要求4的方法，其中所述预型件包括选自以下的无取向聚
对苯二甲酸乙二酯树脂：聚对苯二甲酸乙二酯、包含至多25摩尔%的
间苯二甲酸乙二酯单元的聚对苯二甲酸乙二酯共聚物、和包含至多25%
的萘二甲酸乙二酯单元的聚对苯二甲酸乙二酯共聚物。

6. 权利要求1的方法，其中所述预型件为经过成型加工的预型
件，其包括热诱导结晶度为约4%到约20%的无取向聚对苯二甲酸乙二
酯树脂，并且其中所述制品在约 125°C 到约 150°C 的温度下进行拉伸吹
制成型。

7. 权利要求1的方法，其中所述取向结晶化热塑塑料制品为包括
聚对苯二甲酸乙二酯树脂的吹制成型瓶。

8. 总结晶度为约20%到约60%的取向结晶化热塑塑料制品，所述制品通过在最低为($T_g + 45^\circ\text{C}$)的温度下对包括热诱导结晶度为约25%到约40%的无取向可结晶热塑塑料的膜进行拉伸取向而制造，其中 T_g 为所述热塑塑料的无定形玻璃化转变温度。

5

9. 权利要求8的方法，其中所述膜在约 125°C 到约 205°C 的温度下进行双轴拉伸取向。

10

10. 高取向热塑塑料制品的制造方法，所述方法包括在第一温度 T_1 下对基本无定形的可结晶热塑塑料预型件进行热结晶化处理，提供结晶化预型件，和在第二温度 T_2 下对所述结晶化预型件进行拉伸取向，其中 $T_2 \geq T_1$ 。

15

11. 权利要求10的方法，其中所述预型件经过热结晶化处理达到约4%到约40%的结晶度。

12. 权利要求10的方法，其中所述 $T_1 \geq (T_g + 45^\circ\text{C})$ ，其中 T_g 为所述热塑塑料的无定形玻璃化转变温度。

20

13. 权利要求10的方法，其中所述可结晶热塑塑料为聚酯。

14. 权利要求10的方法，其中所述可结晶热塑塑料为聚对苯二甲酸乙二酯树脂。

25

15. 权利要求10的方法，其中所述预型件包括聚对苯二甲酸乙二酯树脂，所述温度 T_1 在约 122°C 到约 150°C 的范围内，和所述结晶化预型件通过吹制成型进行拉伸取向。

30

16. 权利要求10的方法，其中所述预型件为聚对苯二甲酸乙二酯树脂膜，所述温度 T_1 在约 125°C 到约 205°C 的范围内，和所述结晶化预

型件进行双轴拉伸取向。

17. 权利要求10的方法，其中所述高取向热塑塑料制品的总结晶度大于约15%。

5

18. 权利要求10的方法，其包括在约122℃到约180℃的第一温度 T_1 下加热基本无定形的聚对苯二甲酸乙二酯树脂预型件，提供热诱导结晶度为约4%到约40%的结晶化预型件，和在125℃到约205℃的第二温度 T_2 下对所述预型件进行拉伸取向，所述 $T_2 \geq$ 所述 T_1 。

10

19. 权利要求10的方法，其包括在约122℃到约150℃的第一温度 T_1 下加热经过成型加工的、基本无定形的聚对苯二甲酸乙二酯树脂预型件，提供热诱导结晶度为约4%到约40%的结晶化预型件，和在不低于所述温度 T_1 的第二温度 T_2 下对所述预型件进行吹制成型加工，从而提供总结晶度为约20%到约60%的吹制成型容器。

15

20. 经过热结晶化处理和取向的聚对苯二甲酸乙二酯均聚物或共聚物树脂制品，其具有大于约 400 Kpsi 的拉伸模量和小于约 5%的收缩率，所述收缩率是通过使用 DMA，对以 3℃/min 的速率加热的膜试样在 100℃保持 10 分钟之后测定的。

20

可结晶树脂的制造方法及由此制造的制品

5 相关申请

根据 35 U.S.C. § 119(e), 本申请要求 2002 年 6 月 28 日提交的美国临时申请 No. 60/392,328(“328 申请”)和 2002 年 12 月 6 日提交的美国临时申请 No. 60/431,545(“545 申请”)的优先权。在本申请的说明书中引用了所述'328 申请和'545 申请作为参考。

10

本发明总地涉及可结晶树脂的制造方法, 更具体地, 本发明涉及改进方法, 用于制造包括聚对苯二甲酸乙二酯(PET)树脂的可结晶聚酯。

15

根据本发明的方法从 PET 树脂制造的制品为高度结晶的, 其具有高的模量和强度性质。与根据现有技术制造的制品相比较, 本发明的制品特别是吹制成型制品表现出意想不到的低收缩性。因此, 也可以说本发明涉及尺寸稳定性得以改进的聚酯制品。

20

发明背景

可结晶热塑塑料诸如例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的机械性质主要受结晶度水平的影响。无定形 PET 通常具有低的强度性质和差的阻气性。随着材料经过取向和/或结晶, 其强度和模量性质增加。在高结晶度水平, 树脂的软化温度增加, 从而改善高温的尺寸稳定性。

25

现有技术中公开的用于诱导和控制热塑塑料结晶度水平的方法包括: 应变诱导结晶(SIC), 其通过在拉伸操作中使树脂取向而产生; 和热诱导结晶(TIC), 其通过在树脂的玻璃化转变温度(Tg)以上的温度下加热树脂产生。

30

两种方法产生不同的形态学结果。在易于产生以下形态学结果的那些材料中拉伸建立轴向分子排列并引发应变诱导结晶。无论单轴地进行，或优选双轴进行（即沿两个正交轴进行），对基本上的无定形树脂的拉伸和取向提供成核位置，由其在薄片排列中增长典型的球状结晶区域。因为产生了许多这种成核位置，得到的晶粒小且为细分散，取向树脂通常保持透明，有最小的混浊度。

无定形树脂的热诱导结晶提供大的随机分散的球晶，其使树脂易于脆化。此外，较大的球晶产生混浊，使制品发白并变得不透明。

优选地，使用两个结晶方法以互相补充。高取向树脂具有基本上改善的强度性质，并且通过取向使材料的阻气性得到显著改善。然而，取向树脂制品通常在尺寸上为热不稳定的；当加热超过树脂的 T_g 时，这种制品收缩并变形。例如，当在显著高于树脂 T_g 的温度加热时，除非以某种方式另外稳定，取向聚酯容器在外观上变得有波纹并表现出约12%到50%的体积收缩率。这种制品的尺寸不稳定性可通过热处理进行热诱导结晶而克服。虽然无定形树脂的热诱导结晶度引起树脂发白和变得不透明，对拉伸取向PET树脂进行叠加的热诱导结晶度可改善尺寸稳定性，而不引起透明度降低。

适用于这种目的的热定形方法是公知的，并已经广泛用于包装领域。例如，在美国专利4,233,022中公开的方法中，通过将具有低于约5%结晶度的无定形预型件拉伸吹制到受热达到树脂结晶温度的模具中制造容器。在拉伸吹制方法中经过双轴取向的容器壁与受热模具接触并进行热结晶，从而增加了容器的尺寸稳定性，同时保持了由取向产生的机械性质。

据专利权所有人所知，拉伸吹制要在窄的温度范围内进行。对于玻璃化转变温度为约 76°C 的典型的无定形PET聚合物，通常将型坯加热到约 75°C 到约 110°C 的温度范围内。根据所引用的现有技术的进一

步教导，取向方法受到更容易在较高温度下发生的球晶生长的不利影响，因此需要避免使用显著高于这一窄的范围的温度。

5 通过模具施加热的效率低，并因此需要延长接触时间以完成热定形步骤。虽然所述方法提供的材料具有优异的尺寸稳定性，但由于周期延长，其成本较高。此外，因为树脂的拉伸或牵伸是不均匀的，在例如容器的根部和肩部有低取向区域。当热定形时，高取向区域保持透明，低取向区域容易随着热结晶的进行而发白并变得不透明。经常需要小心地控制热定形步骤以避免这种发白并制造令人满意的容器，
10 所述热定形步骤可能包括另外的操作以使其中树脂无定形较高的特定区域冷却。

为延长周期和使制品适当地热定形，在降低处理量条件下操作商业上广泛使用的用于制造 PET 树脂制品的二阶段、高产量、再加热吹
15 制成型机，会引起制造率的大幅度降低。此外，将要热定形的瓶子和其它制品通常具有较厚重的壁以经受热定形操作，这在制造时需要多出 50%的树脂。这些因素和其它因素可引起制造成本在商业上不可接受地增加。

20 Jabarin 在 Poly. Sci. and Eng. 31 1071(1991)中公开了 PET 膜在 120℃下热结晶化以诱导最高为 20%的结晶度、然后结晶膜在比结晶温度至少低 20℃的温度下(即 80℃到 100℃)单轴取向。根据 Jabarin 所述，通过具有高的热诱导结晶度的膜的取向制造收缩特征差的膜。

25 因此，在树脂成型领域中，不寻求冗长的模具周期而由 PET 树脂或其它可结晶树脂制造尺寸稳定的制品的方法将是重要的进步。

发明概述

30 本发明涉及可结晶聚酯树脂的制造方法，其包括热结晶化聚酯制品在高温下的取向步骤。

更具体地，在本发明的方法中，不透明的热结晶化聚酯制品或预
型件在高温下取向，以提供基本上透明的取向结晶聚酯制品，其具有
改善的尺寸稳定性。在另外的实施方案中，加热包括无定形可结晶聚
5 酯树脂的制品或预型件以热诱导结晶度，然后在至少等于结晶温度的
温度下取向，更优选在基本上更高的温度下取向，以提供基本上透明
的取向结晶聚酯制品。

本发明制造的包括取向结晶化聚酯树脂的制品基本上是透明的，
10 其在高温时具有优异的尺寸稳定性。此外，即使在本领域教导的取向
步骤之后不经过另外的热处理，本发明的取向制品的热尺寸稳定性也
具有令人惊讶的改善。

本发明的方法特别适合于制造在热装罐应用等中的容器。

15 发明详述

总地说来，本发明的方法包括结晶化聚酯制品在高温下取向，提
供透明的取向结晶聚酯制品，其总结晶度大于约 15%，并且其高温
下具有优异的尺寸稳定性。

20 在一个实施方案中，本发明的方法包括的步骤为：在第一高温下
加热主要包括无定形的可结晶聚酯的制品，从而热诱导结晶，然后在
等于或高于所述第一高温的第二高温下使得到的不透明的结晶聚酯制
品取向。得到的取向结晶化聚酯制品将为透明的，并且其总结晶度大
25 于约15%，优选大于约20%，更优选为约20%到约60%。

如本文中使用的，聚酯材料的结晶度百分比(Xc)是指使用以下方
程式，由根据ASTM 1505得到的树脂密度计算得到的结晶度：

$$30 \quad Xc = (d_s - d_a) / (d_c - d_a) \cdot 100$$

其中： d_s = 试样的密度，单位为 g/cm^3 ； d_a = 结晶度百分比为零的无定形膜的密度(对于聚对苯二甲酸乙二酯，为 1.333 g/cm^3)； d_c = 由晶胞参数计算得到的晶体的密度(对于聚对苯二甲酸乙二酯，为 1.455 g/cm^3)。

优选适合于本发明实践的可结晶聚酯树脂为聚对苯二甲酸乙二酯均聚物和包括其中由相容的单体单元代替较小比例的聚对苯二甲酸乙二酯单元的聚对苯二甲酸乙二酯的共聚物树脂。例如，乙二醇部分可由脂肪族或脂环族二醇如环己烷二甲醇(CHDM)、丙二醇、聚丁二醇、1,6-己二醇、十二甲撑二醇、二甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、和新戊二醇代替，或由双酚和其它芳香族二醇如氢醌和2,2-双(4'- β -羟乙基苯基)丙烷代替。可以代替二羧酸部分的单体单元的例子包括芳香族二羧酸如间苯二甲酸(IPA)、邻苯二甲酸、萘二羧酸、联苯二羧酸、二苯氧基乙烷二羧酸、联苯甲酸等，以及脂肪族或脂环族二羧酸如己二酸、癸二酸、壬二酸、癸烷二羧酸、环己烷二羧酸等。还发现包括多种多官能化合物与聚对苯二甲酸乙二酯共聚的共聚物也是适合的，所述多官能化合物如三羟甲基丙烷、季戊四醇、1,2,4-苯三酸和1,3,5-苯三酸。在本领域中已经公开了PET树脂在制造包装材料和容器中的应用，所述PET树脂包括至多为约10重量%的间苯二甲酸乙二酯单元或萘二甲酸乙二酯单元。可以理解，特定的共聚单体单元及其使用量的选择将部分地取决于对树脂性质的影响，包括对结晶度的影响。对于大多数应用，共聚单体的量至多为约25摩尔%，优选至多为约15摩尔%，更优选至多为约10摩尔%。虽然也可使用包括更大量如50摩尔%的共聚单体的共聚物，但高的共聚单体水平通常容易干扰结晶，因此不优选。

本文中使用的术语PET和聚对苯二甲酸乙二酯可互换地表示聚对苯二甲酸乙二酯均聚物；本文中可互换地使用的术语PET树脂和聚对苯二甲酸乙二酯树脂包括PET均聚物和PET共聚物。

可结晶聚酯树脂及其制备方法在本领域中是公知的。可从市售来源得到多种以若干种形式存在的这种树脂，包括片、膜等，和多种级别的粉末化或粒化树脂，如挤出级、成型级、涂层级等，包括特别设计用在容器生产中的等级。PET树脂可另外包括相容的添加剂，诸如例如通常在容器和包装材料领域中使用的那些添加剂，包括热稳定剂、光稳定剂、染料、颜料、增塑剂、填料、抗氧化剂、润滑剂、挤出助剂、残余单体清除剂等。

适合在本发明的实践中使用的PET树脂的特性粘数(I.V.)为约0.55到约1.04，优选约0.65到0.85。在各种容器应用的包装工业中广泛使用特性粘数为约0.8的PET树脂。如本文中使用的，特性粘数根据ASTM D-2857的过程分别在30℃下在包括邻氯苯酚的溶剂中浓度为5.0 mg/ml条件下测定。

基本上为无定形的聚酯制品或预型件可以是任何形式，如膜、片、成型制品、瓶子型坯等。可通过任何常规的熔融加工方法制造制品，诸如例如注射成型、挤出、压缩成型等。在商业实践中，注射成型制品和预型件、挤出膜和片等在成型操作之后通常迅速冷却，以保持高的生产率。因此，这种制品通常是无定形的。如本领域中通常理解的，基本上的无定形是指树脂或树脂制品具有最高为约5%的结晶度，并且通常小于约2%。

在第一温度 T_1 加热无定形制品，以热诱导聚酯的结晶。当加热无定形的可结晶树脂时，达到的热诱导结晶度(TIC)的量主要是温度和时间的函数。对 T_1 的选择将部分地取决于所使用的特定树脂，通常， T_1 高于树脂的 T_g ，优选高于约 $(T_g+45^\circ\text{C})$ ，并可达到结晶开始熔融的温度，对于PET，结晶开始熔融为约232℃。其中保持预型件的几何形状是重要的考虑因素，将避免接近熔融温度的温度。优选的用于PET树脂结晶的热处理温度为约125℃到约205℃。随着聚酯特性粘数的增加，达

到给定结晶度百分比所需的温度也可能增加。

5 将选择热处理的时间以在处理温度下提供所需的结晶度水平，并且其可能有几秒到几分钟或更多的时间变化。在热处理初期，结晶度的改变是时间-温度依赖性的，然而，延长的加热时间通常不引起结晶度的进一步显著增加。除了树脂的I.V.对结晶速率的影响之外，如部件尺寸和几何形状、厚度特别是壁厚度、加热速率等物理因素会影响制品达到所需的热处理温度需要的时间。因此，热处理时间会有必要大的变化，从短至约10秒到长至10分钟，对于本领域技术人员来说，
10 用于测定在树脂中产生的结晶度的方法和选择适当的加热时间的方法是显而易见的。

对于本发明的目的，热诱导结晶度的水平将大于4%结晶度，更优选大于约6%结晶度。更优选制品的热诱导结晶度为约10到约40%。
15 虽然有可能形成更高的结晶度水平，但树脂的软化温度会显著升高，因此使可加工性变差。此外，如以下更全面的描述，当随后取向时，包含极高的热诱导结晶度水平的材料将容易经历结晶度降低，这取决于取向步骤所使用的条件和方法。因此，通常不优选极高的热诱导结晶度水平。

20

通常，可以以任何方便的方式进行加热步骤，如通过将制品放置在烘箱中，加热步骤可作为独立步骤或作为连续操作的一部分进行。在所选结晶温度下通过加入成核剂增加结晶速率，可能在合理的周期内达到特定树脂所需的高的热结晶程度。

25

在挤出操作中，使挤出的膜或片通过烘箱可用于诱导所需的结晶水平。在注射成型操作过程中通过在脱模之前使用受热预型件模具和将预型件逐渐冷却而方便地制造出具有所需结晶度水平的成型预型件。

30

在常规的吹瓶操作中，作为成型操作不可分割的部分，将经过成型加工的瓶子预型件装入到吹制成型机中并将其加热到吹制成型温度。然后将其吹到冷模具中。从而通过烘箱的温度确定和控制吹制成型时预型件的温度和预型件的结晶度。

5

在本发明的方法中，在吹制之前通常在短的周期内加热瓶子预型件，使其温度为约122℃到150℃，从而将具有低的热诱导结晶水平，通常为约4%到约20%。与常规的吹瓶操作一样，优选吹到冷模具中。虽然有可能在吹瓶操作中达到更高的结晶度水平，但其需要冗长的周期，会提高制造成本。

10

在成型加工之前，在例如烘箱中进行的单独加热操作中使制品或预型件可热结晶时，热诱导更高水平的结晶度更实用。在片和膜应用中，优选约25%到40%的热诱导结晶度水平，并且在某些应用中还发现更高的热诱导结晶度水平。可以理解，对于某些片和膜应用，低到10%的热诱导结晶度水平也可能是有用的。

15

在第二高温 T_2 下进行的拉伸或牵伸操作将使热结晶聚酯预型件取向。

20

除非被填充，无定形的聚酯膜、模型等基本上将是透明的。当受热诱导结晶度时，随着热诱导球晶的生长，制品或预型件的外观将从基本上透明转变为乳白色和不透明。当随后在至少等于结晶温度的温度、优选在基本上更高的温度下取向时，不透明的热结晶聚酯预型件基本上变成透明的取向结晶聚酯制品，并具有改善的尺寸稳定性。还不能很好地理解不透明的聚酯制品通过高温取向转变为透明制品的令人惊讶的转变。根据已知的，无定形树脂制品中的热诱导结晶度产生大的随机分散的球晶，其散射可见光，导致制品不透明。虽然不想束缚于特定的操作理论，但似乎是通过取向使热诱导的球晶被破坏，从而使其尺寸减小，可能产生不散射光的有序的结晶区域。因此，虽然

25

30

本发明制造的取向结晶聚酯制品可包括多达50%的取向球晶形式的热诱导结晶度，但所述制品基本上是透明的。此外，即使在取向步骤之后不经过另外的热处理，本发明的取向制品的热尺寸稳定性也具有令人惊讶的改善。

5

可通过任何常规的包含预型件延伸的成型技术从结晶化预型件制造容器或其它制品。在这方面，可使用已知的将片状预型件拉靠在广口模腔的壁上的真空成型或压力成型和下文描述的已知的拉伸吹制成型技术。特定的再成型系统或系统组合的选择通常将受最终容器构型的影响，所述结构可主要取决于在其中包装的内容物的性质而广泛地变化并。

10

通常，结晶聚酯在用于热诱导结晶的温度或高于该温度的温度下取向。优选地，聚酯将在比无定形树脂的 T_g 高至少约45℃的温度下取向，更优选在比无定形树脂的 T_g 高约45℃到约125℃的温度下取向。其中预型件结晶作为吹制成型操作的一部分，取向或吹制成型温度 T_2 将基本上是结晶步骤中采用的温度(T_1)。通常，在本发明方法的吹制成型操作中，发现PET树脂有效发生取向的温度为约122℃到约150℃，优选约125℃到约142℃，更优选约128℃到约139℃。

15

20

当可以不受成型机所带来的任何限制的影响进行热结晶步骤时，可使用更高的温度 T_1 以缩短周期并达到更高的结晶度水平。取向步骤将在温度 T_2 下进行，其至少等于并优选高于结晶时采用的温度，即 $T_2 \geq T_1$ 。虽然可使用的取向温度最高为树脂结晶开始熔融的温度，但通常树脂在这些更高的温度下会显著地流动，并变得难以处理，因此优选 T_2 将比结晶开始熔融的温度低至少10℃。因此，对于PET树脂， T_2 将为约125℃到205℃。

25

通过在高于150℃的 T_1 下加热，PET树脂膜、片和预型件容易地结晶化，达到高的热诱导结晶度水平，即高于约25%到50%。得到的高

30

度结晶化膜、片或预型件可在温度 T_2 下通过例如双轴取向拉伸而方便地制成取向结晶容器或其它制品,所述 T_2 为约160℃到205℃,优选约160℃到约195℃。

5 因此,可以看出本发明涉及可结晶热塑塑料特别是聚酯树脂的制造方法,其包括的步骤为:提供具有大于约4%热诱导结晶度的结晶化聚酯制品,和使制品在约125℃到约205℃的高温下取向。优选地,结晶化聚酯制品或预型件将在温度 T_2 下取向,所述温度 T_2 大于热诱导预型件内结晶度所使用的温度。

10

在另外的实施方案中,本发明的方法可包括以下步骤:提供包括无定形的可结晶聚酯的制品;加热制品到高于无定形树脂的 T_g 的第一温度 T_1 ,提供无取向结晶聚酯制品,所述制品具有约4%到约40%的热诱导结晶度,优选热诱导结晶度大于约10%;然后该结晶化聚酯制品在等于或高于所述第一温度的第二温度 T_2 下拉伸取向,提供基本上透明的聚酯制品,其具有大于约15%的总的取向结晶度。优选地, $T_1 > (T_g + 45^\circ\text{C})$,并且 $T_1 \leq T_2$ 。对于包括PET树脂的制品, T_1 大于约122℃,并优选为约125℃到约205℃,更优选约125℃到约195℃,更优选约125℃到约180℃。

15

20

在本发明的方法中制造的聚酯制品具有优异的尺寸稳定性,特别是在热装罐应用中所使用的高温下。与现有技术方法通过使基本无定形的树脂取向和热定形制造的制品相比较,本发明的制品的拉伸模量也有显著的改善。这些高模量制品可具有另外的特性:在100℃下具有小于约5%的收缩率(DMA测试),和由本发明方法制造的吹制成型容器在90℃下的体积收缩率小于约7%。

25

通过考虑以下实施例可更好地理解本文描述的本发明,提供所述实施例是为了说明,其不用于限制本发明。

30

实施例

以下实施例中使用的PET树脂为I.V.为0.75-0.85的商品级的包装用树脂，其分别得自KoSa和M&G Polymers USA。

- 5 根据ASTM D-882，使用2英寸的计量长度，在十字头速度为20英寸/分钟的条件下来得到膜的拉伸性质。

10 使用动态机械分析器(Dynamic Mechanical Analyzer, DMA)测量热收缩率。将0.25英寸 × 2英寸的冲切试样安装在DMA的膜拉伸夹具中，以3℃/分钟的速率加热到100℃并在该温度保持10分钟。使用以下方程式计算尺寸变化，表示为收缩百分比(% SH)：

$$\% \text{ SH} = 100(L_f)/L_o$$

其中 L_o 为初始长度， L_f 为最终长度。

- 15 使用Mocon Inc.的PERMATRAN-C® 4/40二氧化碳透射率测试仪在35℃下测定CO₂渗透性。

使用密度梯度柱在室温下测定树脂密度。使用以下方程式由根据ASTM 1505得到的树脂密度计算结晶度：

20

$$X_c = (d_s - d_a)/(d_c - d_a) \cdot 100$$

25 其中： d_s = 试样的密度，单位为g/cm³； d_a = 结晶度百分比为零的无定形膜的密度(对于聚对苯二甲酸乙二酯，为1.333 g/cm³)； d_c = 由晶胞参数计算得到的晶体的密度(对于聚对苯二甲酸乙二酯，为1.455 g/cm³)。计算的无定形PETI树脂密度按照各自的摩尔百分数加权；假设PETI树脂的晶体密度与PET的相同。

- 30 可使用示差扫描量热法(DSC)以 10℃/分钟的加热速率测定玻璃化转变温度 T_g 。

挤出成膜：使用Killion 1英寸挤压机，将在120-140℃的周期空气烤箱中干燥过夜的粒化树脂挤出成为13或20密耳的片，并收集到淬火辊上，以提供基本无定形的膜和片。

5

双轴膜拉伸：使用 T. M. Long 实验室伸张器双轴拉伸 2.2" × 2.25"的膜样品。通过在实验室伸张器的烤箱中均匀受热而加热试样 50-100 秒，然后以 4-6 英寸/秒的速度拉伸，提供 200%-300%/秒的应变率。拉伸条件和伸长在单个实施例的描述中提供。

10

制瓶：以下实施例中使用的预型件为根据在制造PET树脂的成型领域中通常采用的过程和方法使用不同的标准注射成型机注射成型而成的，注射成型机如Husky Injection Molding Systems Ltd. PET螺杆注射成型机。选择周期和温度以提供基本无定形的预型件。

15

使用由每小时产出 1400 个瓶子的 Sidel SBO 系列 2 成型机作为常规的拉伸吹制成型设备，根据容器领域中通常采用的方法从注射成型的预型件加热和吹制成型瓶子。成型操作中采用的温度在具体实施例的描述中表述。

20

在热装罐前后在不同的截面部分测定瓶子的尺寸变化，变化%(% CH)定义为：

$$\% \text{ CH} = 100(D_f - D_o)/D_o$$

其中 D_o 为初始直径， D_f 为最终直径。通过在热装罐前后用水充满瓶子并测定水的体积测定体积变化。

25

实施例1：通过在160℃的烤箱中加热30分钟，使13密耳的透明无定形PET挤出膜热结晶化。目前该仍不透明的膜的密度为1.3772，相当于36%的结晶度。从膜上切取2英寸×2英寸的试样，并放在T. M. Long laboratory膜伸张器中，并在204℃均匀受热2.5分钟之后，将试样在204

30

℃下双轴拉伸。拉伸样品的密度为1.387 g/cc(45%结晶度)。膜失去其浑浊度并变得透明。

5 实施例2-5和比较实施例C-2：将其它各片13密耳的无定形PET膜在160℃下热结晶化不同的时间，以提供不透明的结晶膜。

从每个膜切取2英寸×2英寸的试样，并如上所述在204℃下双轴拉伸，为3x3伸长。经过拉伸，试样再次变得透明。

10 实施例C-1：将从无定形PET膜上切取的2英寸×2英寸的试样在102℃下双轴拉伸为3x3伸长，以提供用于对照目的的取向膜。

如上所述，由密度测量数据计算试样的原始结晶度和最终结晶度，将这些数据与拉伸试样的拉伸模量一起总结在以下表1中。

15

表 1.

实施例 编号	时间 分钟	结 晶 度		模量 Kpsi
		初始 %	最终 %	
C-1	0	3.2	27.0	437
C-2	1	3.1	--	--
2	2	28.8	48.9	446
3	3	29.9	48.5	481
4	10	34.4	48.0	454
5	20	37.8	47.7	445

考虑以上实施例可以看出，通过拉伸取向，结晶预型件的结晶度水平显著增加，甚至对于实施例 4 和 5 的高结晶度试样也是如此。本发明制造的膜的模量性质也相当高。令人惊讶地，即使在高的热诱导结晶度水平，经过拉伸的膜也是透明的。

20

为了进一步比较，将实施例C-1的双轴拉伸无定形PET膜放在固定框中，并在135℃下热定形处理10秒(实施例C-1A)。将对照实施例的结晶度和模量性质总结在以下表2中。

5

表 2.

实施例 编号	结 晶 度 %	模量 Kpsi
C-1	27.0	437
C-1A	34.3	310

10

可以看出，实施例C-1的取向膜的热定形处理只提供略微增加的最终结晶度，而且这种热定形膜的结晶度没有达到如实施例2-5中所示的根据本发明方法拉伸热结晶化膜所容易得到的水平。此外，这种取向膜的热定形处理显著地降低模量。

15

如上所述评价实施例C-1的拉伸膜的试样、实施例C-1A的热定形拉伸膜的试样和实施例2的拉伸膜试样的CO₂阻气性。将渗透性数据总结在以下表3中。

还使用Dynamic Mechanical Analyzer(DMA)测定了三个膜试样在100℃下的收缩率。将表示为收缩%的试样的尺寸变化也总结在表3中。

表 3.

实施例 编号	结 晶 度 %	CO ₂ 的渗透 mil cc/100 in ² · day · atom	DMA 收缩率 %
C-1	27.01	43	-13.6
C-1A	34.32	35.1	-3.2
3	50.59	25	0

很明显，与在无定形状态下拉伸(实施例C-1)然后根据现有技术热定形(实施例C-1A)的膜相比较，实施例3的在双轴取向之前热诱导PET膜内结晶基本上改善了阻气性和热尺寸稳定性。

5

实施例6-9：如上所述，从在160℃下加热制备和结晶化膜材料切取另外的2英寸×2英寸的试样。使用Long extensional测试装置将试样在204℃下不对称双轴拉伸为2.5 × 4伸长。

10 实施例C-3：无定形PET膜在102℃下进行不对称双轴拉伸以提供用于比较目的的取向试样。

将实施例和比较实施例的结晶度和模量性质总结在以下表4中。

表 4.				
实施例 编号	实施例的膜 编号	总 结 晶 度 %	模 量	
			轴向	环向
			Kpsi	Kpsi
C-3	-	n.d.	310	535
6	2	48.9	432	504
7	3	50.6	421	584
8	4	48.9	385	531
9	5	49.7	426	516

15

可以看出，在热诱导结晶温度以上的温度下对具有至少 10%、优选大于约 25%的高的热诱导结晶度水平的膜进行拉伸取向，其提供基本上高于 30%的结晶度，以及显著改善的阻气性和改善的高温尺寸稳定性。

20

瓶子成型

也可通过吹制成型加工双轴拉伸PET树脂制品。在以下实施
中，使用以每小时产出1400个瓶子的Sidel SBO系列2成型机作为常规
的拉伸吹制成型设备根据通常用于容器制品领域的方法从注射成型预
5 型件加热并吹制成型瓶子。将预型件吹到冷模具中。典型的模具温度
为65-80°F。进行了有限的实验以将预型件吹到温度为180-280℃的热
模具中。除非另外说明，在以下所示的实施例中，吹到冷模具中。

实施例10和11和C-4和C-5：从得自KoSa的包含10%间苯二甲酸乙
二酯单元的改性聚对苯二甲酸乙二酯(PETI-10)注射成型得到重约23 g
10 的预型件。在本领域中已经公开了无定形PETI-10的Tg为66-70℃。将20
盎司的瓶子预型件进行成型加工，以提供通常至多为约2%的低结晶度
水平。然后使预型件通过常规的吹制成型机的烤箱受热而使结晶度逐
渐发展。调节烤箱的红外灯以在约75秒的保留时间内提供不同的加热
水平。当取出预型件进行结晶度测定时，在冰内进行淬火冷却之前，
15 使用IR高温计测定预型件的温度。

将预型件的温度和结晶度总结在以下表5中。

表 5.

实施例 编号	温度 ℃	结 晶 度 %
C-4	100	2
C-5	112	3.5
10	120	11.8
11	135	18.5

20 将另外的注射成型PETI-10预型件放在吹制成型机中，加热到134
到138℃之间的温度，然后通过吹制成型进行双轴拉伸。如上所述，
根据密度测定瓶子的结晶度。通常，根据膜和板材料中的发现，取向(吹
制成型)瓶的总结晶度取决于预型件中的结晶度。然而，相当令人惊讶

的是，当从具有低于约25%结晶度的预型件成型时，瓶子的总结晶度增加，而对于结晶度大于约25%的预型件，吹制成型制造的瓶子具有较低的总结晶度。因此，进行吹制成型加工，使具有24%结晶度的预型件形成具有约34%总结晶度的瓶子，使结晶度为39%的预型件形成结晶度为16%的瓶子，使结晶度约9%的预型件得到总结晶度为约29%的瓶子。

实施例12-14和C-6—C-9：将另外的注射成型预型件放在吹制成型机中，加热到134到138℃之间的温度，然后通过吹制成型进行双轴拉伸，形成16盎司和20盎司的瓶子。还在92℃的温度下在相同的条件下吹制成型如实施例C-4中的无定形预型件，形成瓶子，用于比较目的(实施例C-6—C-9)。

测试瓶子的热尺寸稳定性。在轴向和径向测量从瓶壁切取的切条，然后将其放在100℃的对流烘箱中10分钟，冷却并再次测量。将从测试瓶和对照瓶的切条得到的收缩率以及结晶度数据总结在以下表6中。

从16盎司和20盎司的PETI-10瓶子的侧壁切取部分，并测试其CO₂阻气性。如前所述使用上述仪器同前所述进行渗透性测试。将渗透性数据也总结在以下表6中。

实施例 编号	瓶子的预 型件	结 晶 度		收缩率		渗透性 cc mil/100 in ² day atom
		预型件	瓶子	径向	轴向	
		%	%	%	%	
C-6	16 盎司 无定形	2	18.5	-14.5	-11	35.2
12	16 盎司 结晶	n.d.	19.3	-4.3	-5.6	36.2
C-7	20 盎司 无定形	2	18.8	-14.3	-12.4	n.d.
13	20 盎司 结晶	n.d.	23.8	-5.6	-6.7	30.8
14	20 盎司 结晶	30	26.7	-4	-3.1	27.6

因此，很明显，如收缩率减少所反映出的，由本发明的结晶预型件吹制的瓶子表现出显著改善的尺寸稳定性。这通过实施例 12 和 C-6 的瓶子的收缩特征的比较变得特别明显，实施例 12 和实施例 C-6 的瓶子具有基本上相同的总结晶度。

还可以看出，本发明制造的瓶子具有高的取向热诱导结晶度水平，并表现出可接受的CO₂渗透性。典型的商业上制造的吹制PET瓶子的侧壁具有在42.6 cc mil/100 in² day atom的渗透性。虽然实施例C-6的高取向瓶子也具有低的气体渗透性，但其尺寸稳定性差。

通过进行以下操作进一步测试热尺寸稳定性：用185°F(85°C)的热 水装满瓶子、保持1分钟、盖封装满的瓶子并在185°F(85°C)保持1分钟，然后将盖封的瓶子放在冷水浴中并冷却到室温。然后测定瓶子的体积和具体的壁尺寸，并与初始体积和尺寸相比较。将体积变化作为在加 热下瓶子收缩的度量。

在92℃下将包含2%的间苯二甲酸乙二酯单元(PETI-2)的改性PET
无定形预型件吹制成型为另外一组20盎司的瓶子。在本领域中已经公
开了无定形PETI-2的T_g为76-78℃。在成型后，使用常规的方法再次对
5 一组瓶子热定形。对这些瓶子也进行测试，以提供进一步的比较(实施
例C-8和C-9)。

将瓶子的组成、预型件特征、以及体积和尺寸变化总结在以下表
7中。

10

表 7

实施例 编号	树脂 类型	预型件	尺寸变化			
			体积 %	肩部 %	侧壁 %	根部 %
13	PETI-10	结晶	-5.8	-3.9	-2.4	-1.1
14	PETI-10	结晶	-4.0	-2.5	-1.1	-1.5
C-7	PETI-10	无定形	-26.4	-10.5	-11.0	-3.3
C-8	PETI-2	无定形	-8.8	-3.5	-3.5	-3.5
C-9	PETI-2	无定形(热定形)	-6.5	-2.3	-2.3	-2.8

15

看得出，与由无定形预型件(实施例 C-7 和 C-8)吹制而成的瓶子
相比，即使按照商业实践进行热定形(实施例 C-9)时，由本发明的结晶
预型件吹制的瓶子在热装罐条件下在尺寸上显著地更稳定。

实施例 15-19 和比较实施例 C-10—C-14：如上所述从两种 PET
树脂(PET 和 PETN-5)注射成型为罐(20 盎司)预型件，所述 PETN-5 为
包含 5%的萘二甲酸乙二酯单元的改性 PET。在本领域公知的无定形
PETN-5 的 T_g 为 80-81℃。

20

将预型件装入到Sidel SB-02吹制成型机中，通过在成型机烤箱中

的不同温度下加热75秒而部分结晶，然后在结晶温度吹制成型。根据标准的商业实践使用加热到136-140℃的模具对热定形的实施例(较实施例C-11和C-14)进行成型加工。对照实施例C-10—C-14的预型件的结晶度为约 $2 \pm 1\%$ ，在吹制时实施例15-18的预型件结晶，为约4到约12%。将预型件结晶和使用的成型温度总结在以下表8中。

如上所述，使用DMA仪器在100℃下对从罐侧壁冲切的0.25英寸×2英寸的试样进行膜收缩测试。将试样的轴向收缩率总结在以下表8中。在侧壁切取另外的试样用于测定膜的机械性质。将试样的室温拉伸模量也总结在以下表8中。

表 8

实施例 编号	预型件	轴向	拉伸模量	
	温度	收缩率	轴向	径向
	℃	%	Kpsi	Kpsi
PET 预型件				
C-10	105	7.0	n.d.	n.d.
C-11	111	n.d.	380	364
热定形				
C-12	116	4.4	n.d.	n.d.
15	126	2.4	408	368
16	136	1.8	418	396
PETN-5 预型件				
C-13	112	5.9	n.d.	n.d.
C-14	111	n.d.	406	378
热定形				
17	123	2.5	422	394
18	130	2.4	412	381
19	140	1.0	406	411

很明显，对具有大于约4%的热诱导结晶度的预型件进行吹制成型加工(实施例15-19)提供的罐将具有显著降低的收缩率和高拉伸模量性质。

5 通过以下操作进行热装罐测试的热尺寸稳定性：用185°F(85°C)的热水装满罐、保持1分钟、盖封装满的罐并在185°F(85°C)下保持1分钟、然后将盖封的罐放在冷水浴中并冷却到室温。然后测定罐壁的尺寸，并与初始尺寸比较。将表示为百分比的肩部和侧壁区域的尺寸变化总结在以下表9中。

10

表 9				
实施例 编号	预型件 温度	瓶子的结晶度 %	尺寸变化	
	℃		肩部	侧壁
			%	%
PET 预型件				
C-10	105	24.5	-5.8	-3.6
C-11	111	30.7	-1.4	-0.3
热定形				
C-12	116	26.5	-3.3	-2.3
15	126	29.0	-0.9	-1.1
16	136	30.2	-0.7	-1.3
PETN-5 预型件				
C-13	112	23.5	-3.9	-1.6
C-14	111	29.5	-1.5	-0.3
热定形				
17	123	26.5	-2.3	-1.2
18	131	28.3	-0.7	-0.6
19	140	27.2	-0.3	-0.2

可以看出，与通过本领域通常使用的在较低温度下吹制成型的基

本无定形的预型件比较，在高温下吹制成型热结晶化预型件上产的罐在尺寸稳定性方面具有显著的改善(实施例15-19与实施例C-10、C-12和C-14的比较)。虽然热定形的罐(实施例C-11和C-13)比由本发明方法制造的罐具有略高的结晶度水平，但该热定形罐的尺寸稳定性相应地较不好。虽然收缩率数值更加分散，但发现在90℃下观察到的尺寸变化也遵循类似的趋势。

很明显，通过在高温吹制成型，具有仅仅为4%到12%的低的热诱导结晶度水平的取向聚酯树脂提供具有大于约15%、优选大于20%结晶度的双轴取向结晶制品，其具有显著改善的热尺寸稳定性。相比之下，可以看出，对无定形聚酯树脂预型件进行吹制成型加工提供热尺寸稳定性差的制品（除非使其经过另外的热定形处理），即使所述制品的总结晶度可能与通过本发明方法制造的瓶子的总结晶度几乎相等。

15

实施例20和21：如上所述，从PET和PETN-5进行注射成型加工出重38 g的果汁瓶子(20盎司)预型件。将预型件装入到Sidel SB-02吹制成型机中，通过成型机烤箱加热75秒使其部分结晶，然后在结晶温度下使用冷模具进行吹制成型。将PET预型件加热到127℃，将PETN-5预型件加热到133℃。

20

如上所述，使瓶子经过85℃的热装罐测试。PET果汁瓶子的体积收缩率为-1.0%，高度减少-1.0%。PETN-5果汁瓶子的体积收缩率为-1.7%，高度减少-0.5%。因此，这些具有厚重壁的瓶子表现的收缩率落在工业上采用的标准(变化小于2%)以内。

25

在其中通过连续操作的加热到特定温度进行结晶、然后基本上在结晶温度下吹制成型的吹瓶操作中，特定树脂预型件的结晶度水平的发展部分地取决于多个参数：预型件的几何形状、加热速率、和停留时间。另外，认识到在吹制成型步骤过程中发生的取向的量随制品几

30

何形状的不同而不同。成型领域技术人员可以理解，瓶子结晶度的重现性受到控制这些参数的能力、和用于测定适合于所使用加工设备的最佳成型条件的方法的影响。

- 5 根据聚酯树脂描述和说明了本发明的方法和加工步骤，然而本领域技术人员知道，所述方法可适用于制造多种可结晶热塑塑料。对于本领域技术人员来说，这些及更多的补充例和变形例是显而易见的，认为这种变形例和补充例，以及体现它们的具体化的组成、配制组成和制品在本发明的范围内，其由以下所述的权利要求书定义。

10