

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B32B 27/36 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580025449.2

[43] 公开日 2007 年 7 月 18 日

[11] 公开号 CN 101001750A

[22] 申请日 2005.8.3

[21] 申请号 200580025449.2

[30] 优先权

[32] 2004. 8. 4 [33] US [31] 60/598,711

[86] 国际申请 PCT/US2005/027613 2005.8.3

[87] 国际公布 WO2006/017597 英 2006.2.16

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.29

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 M·J·布朗

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 李炳爱

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

包含含有聚酯的多层结构的容器

[57] 摘要

公开了用作瓶子预型体和吹塑瓶的注塑空心制品，包含共挤出或共注射多层结构，包含至少一层内芯层粘着在至少一层外层上，还包含内含 0.005~7mol% 磺酸共聚单体或其盐的聚酯组合物。这类瓶子特别适用于包装液体如充碳酸气的软饮料、啤酒、果汁、等渗压软饮料、牛奶和其它奶制品等等。

1. 一种多层结构, 包含或生产自至少一层内芯层粘结在至少一层外层上, 还包含或生产自包含聚酯和衍生自 0.001 ~ 7 mol% 磺酸共聚单体的重复单元的共聚物, 其中所述结构是共挤出、共注射或其组合而成; 以及磺酸共聚单体包括磺基苯二羧酸、该酸的盐、该酸的酯、该盐的酯或其中 2 种或多种的组合。

2. 权利要求 1 的结构, 其中外层包含或生产自(1)共聚物, (2)本体聚酯和共聚物的共混物, 或(1)和(2)的组合; 磺酸共聚单体是该酸的金属盐, 以及金属盐包括钙盐、锌盐、锂盐、钠盐, 或其中 2 种或多种的组合, 以及本体聚酯与共聚物之比优选是 0.1:99.9 ~ 99.9:0.1 或 75:25 ~ 99.9:0.1。

3. 权利要求 2 的结构, 其中本体聚合物包括包含至少约 65 重量%或至少约 80 重量%聚对苯二甲酸乙二酯均聚物、聚对苯二甲酸乙二酯共聚物或其组合的组合物。

4. 权利要求 2 的结构, 其中聚对苯二甲酸乙二酯均聚物或聚对苯二甲酸乙二酯共聚物的熔点为约 230℃ ~ 约 258℃或约 245℃ ~ 约 258℃, 以及特性粘数为 0.58 ~ 1.1, 或 0.67 ~ 0.9, 或 0.67 ~ 1.1。

5. 权利要求 1、2、3 或 4 的结构, 其中共聚物包括无规共聚酯、嵌段共聚酯, 或其组合。

6. 权利要求 1、2、3、4 或 5 的结构, 包含或生产自至少一层包含或生产自共聚物的层; 和至少一层包含或生产自聚酰胺、乙烯/乙烯醇共聚物、聚偏氯乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、聚烯烃和聚烯烃共聚物、聚碳酸酯, 或其中 2 种或多种的组成的层。

7. 权利要求 1、2、3、4 或 5 的结构, 包含或生产自至少一层包含或生产自共聚物的层; 和至少一层包含或生产自聚酰胺、乙烯/乙烯醇共聚物或其组成的层, 其中聚酰胺包括聚酰胺 6、聚酰胺 9、聚酰胺 10、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 6,6、聚酰胺 6,10、聚酰胺 6,12、聚酰胺 6/6,6、聚酰胺 6I、聚酰胺 6T、聚酰胺 6I,6T、聚酰胺 6,9、聚酰胺 MXD6、聚酰胺 MXD6 的共聚物、聚酰胺纳米复合材料, 或其中 2 种或多种的组合。

8. 权利要求 1、2、3、4 或 5 的结构, 包含或生产自至少一层包含

或生产自共聚物的层和至少一层包含或生产自聚酰胺的层，聚酰胺包括聚酰胺 6、聚酰胺 6,6、聚酰胺 6I,6T、聚酰胺 MXD6、聚酰胺 6/6,6 和聚酰胺纳米复合材料，其中共聚物包括聚对苯二甲酸 5- 钠磺基间苯二甲酸乙二酯三元共聚物、聚对苯二甲酸 5- 钠磺基间苯二甲酸乙二酯三元共聚物与聚醚酯弹性体嵌段共聚物的共混物、聚对苯二甲酸 5- 钠磺基间苯二甲酸乙二酯三元共聚物与聚对苯二甲酸乙二酯的共混物、聚对苯二甲酸 5- 钠磺基间苯二甲酸乙二酯三元共聚物与乙烯/丙烯酸共聚物和乙烯/丙烯酸甲酯共聚物的共混物、聚对苯二甲酸 5- 钠磺基间苯二甲酸乙二酯三元共聚物与乙烯/丙烯酸共聚物和乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物的共混物。

9. 权利要求 1、2、3、4 或 5 的结构，包含或生产自至少一层包含或生产自共聚物的层；和至少一层包含或生产自乙烯/乙烯醇共聚物的层。

10. 包含或生产自多层结构的制品，其中制品是注塑成型的空心制品、吹塑瓶或两者；结构的特征如权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 所述；以及该制品、该结构或两者都任选地包含至少一种氧清除剂。

包含含有聚酯的多层结构的容器

技术领域

本发明涉及包含磺酸共聚单体的聚酯组合物，包含或生产自该组合物的制品，如用作瓶子预型体的注塑空心制品或吹塑瓶，或共挤出或共注射多层结构并涉及包装产品。

发明背景

用聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和类似材料作为成形各类注塑制品的材料是本领域周知的。例如，在瓶子和容器工业中，注塑 PET 预型体的吹塑已获得广泛接受。PET 材料一般具有高强度、高光泽度、良好的透明性和低透气特性，而且较易回收。

对于某些应用，由 PET 制成的容器不能对气体和/或水份透进或透出容器提供足够的阻隔性。其它要求可包括保护内容物免受可见光和/或紫外光的破坏。最好能保护牛奶和其它奶制品免受可见光和 UV 光和氧的作用。本领域已知的一种牛奶瓶结构是防受 UV 和/或可见光的白/黑/白高密度聚乙烯(HDPE)多层结构。

聚酯与其它聚合物的共混物可用来提供更好的阻隔性，但它们不适合于传统的聚合物回收流。二氧化钛(TiO_2)之类的填料能起消光剂作用并有损 PET 的闪光性。

另一方面，已发展了多层结构来满足对更好阻隔材料的需求。多层包装的其它理想性能包括产生彩色包装时更好的热变形性、密封性和柔软性。

多层结构常由组成不同而彼此不相容的聚合物制成。因此多层结构表现出不同层之间粘结性不良，由此导致不良的包装材料。可考虑用在多层包装中的许多组合物与聚酯如 PET 不相容和/或差别太大以致不经分离就不能引进传统的聚合物回收流。

包含 PET 和提供更好阻隔性的各功能层的多层结构是已知的。见，例如，JP 专利 04051423 和日本专利 2663578。还可见 PCT 公开 WO99/58328。

目前需要在使用期间具有足够层间粘结性和阻隔性且用后易回收

的多层结构。还希望提供包含对可见光和 UV 光和氧有更好防护性的 PET 且能回收的牛奶和其它奶制品瓶子。

发明概述

能用于液体的包含能提供良好层间粘结特性和阻隔性的多层结构的容器包含或能生产自聚酯组合物，其中粘结性足以防止使用期间分层，又能调节到在回收操作期间分层，在其中粘结强度能通过改变组分的相对用量来调节。

共挤出或共注射多层结构包含或生产自至少一层内芯层粘结在至少一层包含聚酯组合物的外层，所述聚酯组合物包含约 0.001 ~ 约 15 或 7 mol%，或约 0.005 ~ 约 7 mol% 磺酸共聚单体，其中磺酸共聚单体包括磺基苯二羧酸、酸的盐、酸的酯、盐的酯，或其中 2 种或多种的组合，以及盐可以是金属反离子如钙、锌、钠或其中的 2 种或多种的组合(的盐)。

在第一实施方案中，磺酸 - 衍生聚酯组合物被制成本体聚酯和聚酯与约 0.001 ~ 约 7 mol%，或约 0.005 ~ 约 7 mol% 磺酸共聚单体或其盐的共混物。本体聚合物与磺酸 - 衍生共聚物的共混比是 0.1:99.9 ~ 99.9:0.1，优选 75:25 ~ 99.9:0.1，以及更优选 85:15 ~ 99:1。

优选磺酸共聚单体是与碱、碱金属或金属反离子，优选钙、锌、锂或钠反离子的盐形式。优选磺酸共聚单体的存在量是共聚物的 0.005 ~ 7 mol%，更优选 0.025 ~ 2.5 mol%，甚至更优选是共聚物的 0.035 ~ 0.5 mol%。把共聚物与本体聚酯共混到最终组成范围为 0.005 ~ 0.25 mol% 磺酸，特别优选的指标为 0.085 mol%(以二酸单体的总摩尔数为基准计算)，生成特别适用于本发明的新型组合物。共混前，含磺酸共聚单体或其盐的共聚聚酯中磺酸共聚单体的浓度可以大于 0.25 mol%，优选大于 0.35 mol%，范围为 0.25 ~ 0.49 mol%。因此从含 7 mol% 的聚酯共聚物开始，按 100:1 或甚至更大，如 0.25 ~ 0.49 mol% 的比例共混在本体聚酯中。在最终组合物如嵌段共聚物或以上公开的共混物中，磺酸共聚单体的存在量为 0.005 ~ 0.5 mol%，或 <0.1%。又例如，含磺酸共聚酯可在共聚酯内包含 >0.5% 磺酸 ~ 15% 磺酸(优选 .5 ~ 7%，更优选 1 ~ 3%)。

本体聚合物的一个实例是熔点(T_m)在约 230℃ ~ 258℃ 范围内和特

性粘数(IV)为 0.58 ~ 1.1 的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。

在第二实施方案中，磺酸 - 衍生聚酯组合物被制成包含 0.005 ~ 7 mol%磺酸共聚单体或其盐的无规共聚酯，优选磺酸共聚单体是与碱、碱金属或金属反离子，优选钙、锌、锂或钠反离子的盐形式。

在第三实施方案中，把磺酸 - 衍生聚酯组合物制成包含 0.005 ~ 7 mol%磺酸共聚单体或其盐的嵌段共聚酯。优选磺酸共聚单体处于与碱、碱金属或金属反离子的盐形式，优选与钙、锌、锂或钠反离子的盐形式。

本发明还提供包含(a)至少一层包含如上定义的磺酸 - 衍生聚酯组合物的外层；和(b)至少一层内芯层的注塑空心制品。

适用于组分(b)的内芯层的材料的实例是选自下列一组的聚合物材料：聚酰胺、乙烯/乙烯醇共聚物、聚偏氯乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物、乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯共聚物、聚烯烃和聚烯烃共聚物和聚碳酸酯。

本发明这方面的具体实施方案是包含(a)至少一层包含如上定义的磺酸 - 衍生聚酯组合物的层；和(b)至少一层聚酰胺的注塑空心制品。

注塑空心制品可用作吹塑瓶子的预型体或型坯。

本发明还提供包含下列各层的吹塑瓶子：

(a)至少一层包含如上定义的磺酸 - 衍生聚酯组合物的外层；和(b)至少一层内芯层。

本发明该方面的具体实施方案是包含(a)至少一层包含如上定义的磺酸 - 衍生聚酯组合物；和(b)至少一层聚酰胺层的吹塑瓶子。

发明详述

“单体”是较简单的化合物，通常含碳并具有低分子量，能通过同类分子或与其它类似分子或化合物结合而反应成聚合物。“共聚单体”是在共聚反应中与至少一种不同单体共聚的单体，其产物是共聚物。“聚合物”是聚合反应的产物，且包括均聚物、共聚物、三元共聚物、四元共聚物等。结构中的多层可基本由单一聚合物组成，也可以与其它聚合物一起，即共混。

“均聚物”是由一种单体聚合而成的聚合物，即基本由一种重复单元组成的聚合物。“共聚物”是由至少 2 种不同单体聚合反应而生

成的聚合物，包括无规共聚物、嵌段共聚物、接枝共聚物，或其中 2 种或多种的组合。

如本文所用，聚合物类别术语如“聚酰胺”、“聚酯”、“聚氨酯”等，不仅包括内含衍生自聚合成命名聚合物的已知单体的重复单元的聚合物，而且还包括能与聚合成命名聚合物的已知单体共聚的共聚单体、衍生物等。例如，术语“聚酰胺”包括内含衍生自聚合成聚酰胺的单体如己内酰胺的重复单元的聚合物以及衍生自己内酰胺与单独聚合时不会生成聚酰胺的共聚单体的共聚的共聚物。而且，聚合物类别术语还包括这类聚合物与不同类型的其它聚合物的共混物。

聚酯可以通过使之成核来提高结晶度和光学透明性。在 PET 中可加入成核剂来提高其耐温性。具有低玻璃化转变温度(T_g)的聚酯可作成核剂用。适用的成核剂也包括有机酸的盐如硬脂酸钠。

在用来制造多层瓶子的组合物内可包括非-聚酯聚合物，以便在取向时产生“珠光”效果。例如，非-聚酯聚合物可以是离聚树脂，它是乙烯之类的烯烃与丙烯酸、甲基丙烯酸或马来酸之类的不饱和羧酸和，任选地，软化单体的共聚物，在该共聚物中，一些酸基已被金属离子如钠或锌中和。离聚物由杜邦公司销售，如“Surlyn[®]”。

在一个实施方案中，用熔点(T_m)在约 230℃ ~ 258℃ 范围内和特性粘数(IV)为 0.58 ~ 1.1 的 PET 均聚物或共聚物与聚酯和 0.005 ~ 7 mol% 磺酸共聚单体的共聚物的共混物。此类 PET 有时也叫做“瓶树脂”或“CPET 树脂”，包括来自 Voridian 的“9921”或来自 DAK Americas 的“Laser+”，如包含 T_m 在约 245℃ ~ 258℃ 范围内和特性粘数(IV)为 0.67 ~ 1.1 的 PET 均聚物或共聚物的本体聚酯。可以用 T_m 在约 245℃ ~ 258℃ 范围内和特性粘数(IV)为 0.72 ~ 0.9 的 PET 均聚物或共聚物。

本文所用的聚酯与磺酸共聚单体的共聚物包括内含(或衍生自)对苯二甲酸或对苯二甲酸二酯，如对苯二甲酸二甲酯，和乙二醇的任何聚合物，用量要使共聚物包含至少约 50 mol% 对苯二甲酸乙二酯，而聚合物的其余部分衍生自包含磺基(即磺酸)部分的共聚单体，如磺基对苯二甲酸或 5-磺基间苯二甲酸、形成它们等代体的盐和/或酯(SPET)。含磺酸聚酯的实例包括聚对苯二甲酸 5-钠磺基间苯二甲酸乙二酯三元共聚物、聚对苯二甲酸 5-钠磺基间苯二甲酸乙二酯与聚醚酯

弹性体嵌段共聚物的共混物、聚对苯二甲酸 5-磺基间苯二甲酸乙二酯三元共聚物与聚对苯二甲酸乙二酯的共混物、聚对苯二甲酸 5-磺基间苯二甲酸乙二酯三元共聚物与乙烯/丙烯酸共聚物和乙烯/丙烯酸甲酯共聚物的共混物、聚对苯二甲酸 5-磺基间苯二甲酸乙二酯三元共聚物与乙烯/丙烯酸共聚物和乙烯/丙烯酸正丁酯共聚物的共混物。

共聚物可处于中和形式(即处于碱、碱金属或金属盐的形式)。当取盐形式时,这类共聚物也叫做聚酯离聚体、磺酸酯聚酯或磺酸金属盐聚酯。术语“含磺酸聚酯共聚物”在本文中用来指这类共聚物,包括盐形式在内。适用的聚酯离聚体也可见诸于 US 专利 6,437,054。优选的共聚单体是 5-磺基间苯二甲酸;形成其等代体的酯的实例是 5-磺基-1,3-二甲酯 1,3-苯二羧酸的钠盐(也称做 5-磺基间苯二甲酸二甲酯)。优选衍生自乙二醇与对苯二甲酸和 5-磺基间苯二甲酸(或其等代体,包括酯和/或盐在内)共聚合的聚酯共聚物。

聚酯与磺酸的共聚物包括无规共聚物或嵌段共聚物。无规共聚物是共聚物中的所有单体都同时混在一起并缩聚成的共聚物。这导致磺酸部分在整个共聚物内无规分布。嵌段共聚物的制备方法是,混合对苯二甲酸共聚单体与乙二醇单体并在加入磺酸共聚单体之前使它们部分缩聚。所得嵌段共聚物含有基本是均匀的聚对苯二甲酸乙二酯“段”或“区域”和磺酸部分无规分布在对苯二甲酸与乙二醇部分中的区域。

例如,无规或嵌段共聚物可包含约 0.005~约 7 mol%(或更多)磺酸共聚单体以便与本体聚酯共混成组合物。无规或嵌段共聚物还可包括氧清除剂。

“内层”是指多层结构中两个主表面都直接粘结在结构的另一层上的任意层。“外层”是指多层结构中少于 2 个主表面直接粘结在结构中另一层上的任意层。所有多层结构都有 2 层或仅有 2 层外层,每一外层都有一个主表面仅与多层结构中的另一层相互粘结。“内表层”是指,例如,用于流体转移的多层结构中,相对于多层结构中的其它层最靠近流体的外层。“内表层”也叫做同时通过成型口模共挤出而同心排布的多层中的最内层。内表层用来指形成型材或管材内表面的那层。“外表层”是指用于流体转移的多层结构中相对于多层结构中的其它层离流体最远的外层。“外表层”也用来指同时通过成型口模共挤出而同心排布的多层中的最外层。外表层用来指形成型材或管材

外表面的那层。

“直接粘结”，在用于多层时，是主体层与客体层的粘结，无中间连接层、粘结剂层或其它层。相反，如本文所用，“在……之间”这个词，在用于指其它2个具体层之间的一层时，包括主体层直接粘结在它被夹在其间的2个其它层之间，也包括主体层与它被夹在其间的一层或两层不直接粘结，即在主体层与它被夹在其间的一层或多层之间还有一层或多层。

术语“芯”和“芯层”，在用于多层结构时，分别指除了作为粘结剂或相容剂使2层彼此粘结外还具有主要功能的任何内层。一层或多层芯层可使多层结构具有所需的强度(即模量)和/或光学性能和/或提高的耐滥用性和/或特定的不可渗透性。

“连结层”或“胶粘剂层”是指主要目的是要使2层彼此粘结的内层。连结层可包含其上带极性基团的任何聚合物或对包含非粘结聚合物的相邻层提供足够层间粘结性的任何其它聚合物。

连结层组合物可包括以上所公开的磺酸-衍生聚酯组合物。它们也可以包括磺酸-衍生共聚物与PET(例如，具有高IV的PET和/或支化PET和/或共聚酯)的共混物。组合物也可以如上所述增韧的和/或成核的(例如，包括18重量%EnBAGMA和/或有机酸的钠盐以提供1000 ppm Na^+)。虽然本文一般把组合物描述为含有钠反离子，但也可以用其它反离子，如锂、钙和锌。低熔点SIPA-PET共聚物尤其可适用于某些多层结构。

聚酯或共聚酯，不论它是否包含衍生自磺酸的重复单元，都能包含衍生自酸和二醇以及任选地支化剂的重复单元，所述酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸、壬二酸、癸二酸、戊二酸，或其中2种或多种的组合；所述二醇包括乙二醇、丙二醇、丁二醇、环己二醇、异山梨醇、聚乙二醇，或其中2种或多种的组合；所述支化剂包括偏苯三酸、季戊四醇或其组合。

“本体层”是指为提高多层结构的耐滥用性、韧性、模量等而存在的任何结构层。本体层可包含相对于结构中其它聚合物较便宜的聚合物，以实现与耐滥用性、模量等无关的目的。

“阻隔性”和“阻隔层”，在用于多层结构时，是指结构和层对一种或多种气体起阻隔作用的能力。在包装技术中，氧(即气态 O_2)阻

隔层包括,例如,水解或皂化乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(“HEVA”,也叫做乙烯/乙烯醇共聚物(EVOH))、聚醇醚、聚偏氯乙烯、聚酰胺、聚丙烯腈、聚酯、全芳族聚酯、间苯二酚二乙酸-基共聚酯、聚醇胺、含间苯二甲酸酯的聚酯、聚萘二羧酸乙二酯(PEN)和 PEN 共聚物及其混合物等,如本领域技术人员所知。这些材料可以用纯形式或被进一步改性以提高它们物理性能,如加进纳米颗粒(以提高阻隔性),如可获自 Nanocor, Southern Clay Products, Rheox 和其它公司的那些。

“皮层”是指异型多层结构的外层,皮层要经受滥用。

“流体-或产品-接触层”是指管道之类的多层结构中直接与管道内所容纳或被输运流体产品接触的层。在多层结构中,产品-接触层总是外层。产物-接触层是包装中直接接触产品的内表层(即最内层)。

多层结构可包含至少一层包含磺酸-衍生聚酯组合物的外层和至少一层内芯层。多层结构可包含至少 3 层。本发明在模塑材料数和层数上不受限制。

多层结构的一个实施方案是能被注塑成瓶子预型体然后吹塑成瓶子的 2-材料 3-层结构。在该实施方案中,2 个外层都包含如前所述的磺酸-衍生聚酯组合物,而内层包含不同材料,如阻隔材料。对于预型体或瓶子之类的制品,一层外层提供制品的外表面,另一层外层提供制品的内表面。

本发明也相当适用于 3-材料 4-或 5-层结构。在本发明的该实施方案中,3 种材料形成 4-层物体,典型应用是作包含 2 层内层的塑料容器;一层常为气体阻隔层或气体清除性而选,另一内层为其它性能如结构层或回收层而选。与芯/阻隔层毗邻的层包含如上所述的磺酸-衍生聚酯组合物。对于预型体或瓶子之类的制品,一层外层提供制品的外表面,另一层外层提供制品的内表面。

凡是在圆柱状瓶子、容器之类的模制品内需要湿敏阻隔层时,内芯层的目的之一是作为阻隔层。优选阻隔层朝容器外壁移动,远离液体内容并因此处于较低湿度的环境中,这样能提高阻隔层的性能,甚至在对内容提供相同阻隔作用时只需要体积较少的阻隔材料。另一个实例是用作氧清除层,其清除能力可以通过处于较高相对湿度和/或更靠近内容而非更靠近外壁而得到提高。而且,较厚的容器外层,比较

薄的外层能使较少氧透过，从而减慢氧自外至清除层的转移。靠近内容的清除层的清除能力也会除去充填过程中留在容器的聚酯树脂和内容中的氧。

内芯层可以是阻隔层并可包含或生产自一种或多种聚酰胺(尼龙)、乙烯/乙烯醇共聚物(EVOH)、聚偏氯乙烯、聚碳酸酯或其中2种或多种的组合且能包括清除材料，如BP-Amoco“Amasorb”和钴之类重金属与MXD6尼龙(即聚己二酰间苯撑二甲胺的均-和/或共-聚酰胺)或EVOH的化合物，其中钴使尼龙或EVOH与氧反应，正如与氧发生化学清除反应而不允许氧渗透过材料。阻隔材料与这类清除材料的组合既能提供阻隔性又能提供清除性。在聚合物中加入金属粉能提供电-磁能阻隔层。

“EVOH”是指乙烯/乙烯醇共聚物，包括皂化或水解的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物，是指含约27~44 mol%乙烯并通过，例如，乙酸乙烯酯共聚物的水解制成的乙烯醇共聚物。水解度优选为约50~100 mol%，或约85~100 mol%。EVOH可获自Kuraray(Evalca)的Eval[®]和Nippon Goshei的Noltex[®]。

聚酰胺可包括聚酰胺6、聚酰胺9、聚酰胺10、聚酰胺11、聚酰胺12、聚酰胺6,6、聚酰胺6,10、聚酰胺6,12、聚酰胺6I、聚酰胺6T、聚酰胺6I6T、聚酰胺6,9以及从对苯二甲酸和/或间苯二甲酸与三甲基六亚甲基二胺制成的、从己二酸、壬二酸、2,2-双-(对-氨基环己基)丙烷制成的、从对苯二甲酸和4,4'-二氨基环己基甲烷或其中的2种或多种的组合制成的聚酰胺。

聚酰胺可以用本领域技术人员已知的方法制造，包括氨基与羧酸基之间含至少2个碳原子的单氨基单羧酸或其内酰胺与基本等摩尔比的氨基与二羧酸之间含至少2个碳原子的二胺，或如上定义的单氨基羧酸或其内酰胺与基本等摩尔比的二胺和二羧酸的聚合在内。这种二羧酸可以其官能化衍生物的形式如盐、酯或酰氯的形式使用。见，例如，US专利4,755,566;4,732,938;4,659,760;和4,315,086。所用的聚酰胺也可以是一种或多种称做“增韧尼龙”的那些，常通过共混一种或多种聚酰胺与一种或多种聚合或共聚弹性体增韧剂而制成。这类材料的实例已在US专利4,174,358; 4,474,927; 4,346,194; 4,251,644; 3,884,882; 和4,147,740中给出。由于这类方法都是周知的，为简明起见，本文略

去了对它们的描述。

聚酰胺包括聚酰胺 6、聚酰胺 9、聚酰胺 10、聚酰胺 11、聚酰胺 12、聚酰胺 6,6、聚酰胺 6,10、聚酰胺 6,12、聚酰胺 6I、聚酰胺 6T、聚酰胺 6I6T、聚酰胺 MXD6(即聚己二酰间苯撑二甲胺的均-和/或共-聚酰胺)、聚酰胺 6,9 及其共聚物、从对苯二甲酸和/或间苯二甲酸与三甲基六亚甲基二胺制成的;从己二酸、壬二酸、2,2-双-(对-氨基环己基)丙烷制成的;从己二酸和间二甲苯二胺制成的;和从对苯二甲酸和 4,4'-二氨基环己基甲烷或其中的 2 种或多种的组合制成的聚酰胺,包括聚酰胺纳米复合材料在内,如可获自 Honeywell 的 AegisTM 或获自 Mitsubishi Gas Chemicals/Nanocor 的 ImpermTM。

在组合物及其包括连结层等在内的结构层中,可以存在适量的各种添加剂。添加剂包括抗氧剂、辐照稳定剂、热稳定剂和紫外(UV)光稳定剂、着色剂、颜料或染料、填料、消光剂如 TiO₂、防滑剂、增滑剂如滑石粉、增塑剂、防堵剂、抗静电剂、其它加工助剂、弹性体或其中 2 种或多种的组合。

这些材料也能用不透明剂、着色剂、颜料或染料进行着色或染色,以增加美观或光阻隔性等其它功能性。填料如二氧化钛(TiO₂)和炭黑是适用的不透明剂,优选 TiO₂,因为它赋予白色以提供防 UV 和可见光的不透明性,还因为它更易着色而不是使外层变黑。也可以把 TiO₂ 作为白颜料用于外层。同样,炭黑适用于作为黑颜料以为同样目的提供不透明性。液体着色剂可获自供应商,如 Colomatrix 或 Holland Colors。

多层结构可包含至少一层包含聚酯的外层和一层不透明的内芯层;或至少 3 层。本发明在模塑材料数和层数上不受限制,但优选对称结构(即中心层两侧有相同的层序列),如 3-、5-和 7-层对称结构。

本发明多层结构的一个实施方案是能注塑成瓶子预型体然后吹塑成瓶子的 2-材料 3-层结构。在该实施方案中,2 个外层都包含磺酸-衍生聚酯组合物而内层包含不同材料,如阻隔材料。对于预型体和瓶子之类的制品,一层外层提供制品的外表面,另一层外层提供制品的内表面。

这类包含 2 层含有作为聚合物材料的磺酸-衍生聚酯组合物(SPET)和非-聚酯阻隔层的 3-层结构的实例包括:

SPET/聚酰胺 MXD6/SPET;
SPET/聚酰胺 6/SPET;
SPET/聚酰胺 6,6/SPET;
SPET/聚酰胺 6 和 6I,6T 的共混物/SPET;
SPET/聚酰胺 6I,6T /SPET; 和
SPET/聚酰胺 6/6,6/SPET; 和
SPET/(EVOH)/SPET

如果需要, 可以把 SPET 或聚酰胺层染成任何颜色。以上任何一种结构也可以是 5-层对称结构, 在其中, 中心内层是一层与外层相同的组合物, 而在中心内层与各外层之间有一层不同的组合物。添加剂如着色剂、不透明剂和/或填料可以加进任何或全部内层中。为回收起见, 优选颜色在层 2 和层 4 内以及在聚酰胺或 EVOH 之类的材料内。

本发明还能适用于 3-材料 4-或 5-层结构, 如包含 2 种围绕聚酯组合物中心内结构层的内层; 一层可以为气体阻隔或气体清除性而选, 另一内层可以为其它性能如 UV 和可见光防护性和/或为其它性能如结构层或回收层而选。外层可包含聚酯组合物。对于预型体和瓶子之类的制品, 一层外层提供制品的外表面, 另一层外层提供制品的内表面。在另一个实施方案中, 阻隔层也能起着色/隔光层的作用。

5-层结构的实例包括:

SPET/(聚酰胺 6 与聚酰胺 6I,6T 的共混物)/EVOH/(聚酰胺 6 与聚酰胺 6I,6T 的共混物)/SPET

7-层结构的实例包括:

PET/SPET/聚酰胺/EVOH/聚酰胺/SPET/PET

在 7-层的情况下, 不需要 SPET 外层。

圆柱状瓶子、容器之类模制品内的内芯层可以是湿敏阻隔层。这一层可以朝容器外壁方向移动, 远离液体内容并因此处于较低相对湿度环境下, 这样能提高阻隔层的性能, 以减少对容器提供相同阻隔作用所需的阻隔材料的体积。另一个实例是用来作氧清除层, 其清除能力可以通过处于较高相对湿度下和/或更接近于内容而不是更接近于外壁而得到提高。而且, 较厚的外层可以比较薄的外层允许更少的氧渗透, 从而减慢氧从外层至清除层的转移。更靠近内容的氧清除层的清除能力还会除去充填过程中残留在容器内容中的氧。

灌装热液体的热灌装瓶和瓶结构能在灌装热液体时阻止变形或其它有害作用。

典型的热灌装瓶子可具有选自下列一组的结构：

SPET/高温树脂/SPET；和

SPET/高温树脂/SPET/高温树脂/SPET

高温树脂可以在 PET 的取向范围内被拉伸。支化 PET 有助于吹塑瓶子在取向温度窗口的高端保持壁分布。

耐温树脂(高温树脂)包括无定形尼龙，如可获自杜邦公司的 Selar[®] PA 和无定形尼龙与其它聚酰胺如尼龙 6、尼龙 6,6、聚酰胺 6I、聚酰胺 6I,6T 或 MXD6 尼龙的共混物。

耐高温层内可包括氧清除剂。

生产 SPET 容器的典型方法可包括(i)注塑或挤塑封底空心预型体；(ii)重新加热该预型体到模塑温度，一般在本体预型体材料玻璃化转变温度以上约 10℃ ~ 40℃ (18°F ~ 72°F)；(iii)用拉伸棒沿吹塑模轴向拉伸预型体；和(iv)在轴向拉伸的同时，向预型体内引进压缩空气，从而使该预型体向外双轴膨胀到贴合在吹塑模腔壁上，形成所需的构型。

用于随后吹塑成最终所需容器形状的注塑预型体可包括基本无定形材料，以使预型体容易被吹塑成所需形状并尽量减少重新加热和避免因其中存在过度结晶材料而在成品中造成不理想的裂纹或雾度。更进一步，制品/预型体可含有可接受量的醛(熔融聚酯的普通降解产物)并无污染或缺陷。

用来随后吹塑成容器构型的注塑预型体可包括一些因素的平衡。见，例如，Rosato 和 Rosato 著，Blow Molding Handbook(吹塑手册)，Hanser 出版社，New, York, N.Y., 1988。还可见 US 专利 5,914,138; 6,596,213; 5,914,138; 和 6,596,213。

瓶子预型体的注塑可进行如下：把各层熔融材料输进模具并使熔融材料冷却下来。模具包括从模具外表面向内延伸到内端的第一腔、制品成型腔和连接第一腔与制品成型腔的浇口。浇口定义为第一腔内端中的入口孔和开进制品成型腔的出口孔。制品成型腔一般可以是在浇口对面带轴向中心突起的圆柱状(但也可以考虑其它形状)。熔融材料通过浇口流进成型腔，充满该腔。模塑可形成带“开”端和“闭”端

的包括空心体积的基本管状制品。在接着吹塑后，开端可形成瓶颈而闭端可形成底。模塑方式要使开端的各法兰和突起形成加强肋和/或封口机构，例如，适用于盖子的螺纹。为提高吹塑性能，可以用主要用于非圆形容器的改变壁厚和口模形状以调节壁分布的型坯程序来改进所得的型坯。

材料的输送从熔体源延伸到浇口的入口孔附近，并包括一个留在至少部分第一腔内的伸长套管。套管定义为通过出料孔终端的伸长轴向流道。因此，“浇口区”由装配模和套管出料孔与浇口出口孔之间的套管限定。浇口区最好是在材料相继注射之间的周期内出现的材料从存在于无流道注塑设备内的熔融相过渡到成品的玻璃相之间的那部分体系/设备。

在熔融材料(即熔体)的“注射”期间，熔体可以从模具套管的出料孔通过套管的出料孔与浇口入口之间的间隙，通过浇口并流进模具的制品成型腔。由于套管中的温度被保持在其最大结晶熔点以上，而模具温度被保持在远低于材料的最低玻璃化转变温度以下，所以大部分每次注射料都在模具的制品成型腔内迅速冷却到其玻璃态。由此产生具有低结晶度的预型体(即由基本无定形的 PET 或其它类似结晶性聚合物制成的制品)，因为材料温度不能在其特征结晶范围内保持任何足够长的时间。

在每次“注射”的终点，注射压力一般在熔体上保持约 1~5 s，以确保熔体被充分压实在模具的制品成型腔内。然后，释放熔体上的注射压力并允许制品在模内冷却约 10~20 s。然后，开模，从中顶出制品，然后重新合模。后几步约花 10 s。在相继材料“注射”之间的时间间隔内，体系/设备浇口区内的熔体材料温度以可控方式过渡于其熔体相温度和其玻璃(硬)相温度之间。

对于多层预型体模塑，可以把熔融材料从环状口模注射进模具，使它们形成同心层层流。以 3-层预型体为例，内表层和外表层包含聚酯组合物，而内层包含不同材料，如阻隔材料。把熔体材料引进模内，要使外表层和内表层材料在内层材料进入之前先进入模腔并形成通过模腔的层流前缘。在一定时间，这 3 层以 3-层同心层流进入模腔。然后使内层材料的流动停止，而使外表层和内表层提供层流的后缘。流动继续到整个模腔被充满以及尾缘本身在浇口区密封或熔结成预型体

的闭合底。3-材料4-层预型体的模塑工艺与此类似,但要为2个内层提供2种不同的材料。

在预型体横截面上各层的布局,可以通过控制内表层和外表层的相对体积流率来调节,以使芯的位置以及内表层和外表层的相对厚度在模塑制品内相对移动(见US 6,596,213)。

3材料形成4-层或5-层物体的模塑品可包括包含2个内层的塑料容器(一层为其气体阻隔性或气体清除性而选,另一内层为其UV防护或为某些其它性能如结构层或回收层而选)。在5-层物体内,外加的内结构层可位于这些内层之间。气体阻隔和/或气体清除性前缘可优选到使2个内层之一在模塑物体周围均匀渗透。均匀渗透可实现如下:在第二内层流动开始之前先使第一内层开始流动,从而使第一流动内层的前缘在速度分布曲线的零梯度上开始。随后开始的第二内层的流动抵消来自零梯度的第一内层材料的后流部分,但第一内层在零梯度上的初始流动已建立起均匀前缘。3材料5-层物体可以用类似考虑制造,但外加内聚酯层应位于前述2个内层之间。

可以选择各内层的相对厚度和位置以提高最终模塑物体的性能。例如,如果内层之一是气体清除层,则该气体清除层的所选择位置可以是最内层,以减少气体通过容器外层进入清除层的渗透率,同时增加来自容器内容的气体的清除率。如果清除层的目的是要吸收渗自容器外部气氛的气体,则这一位置可延长容器内容物的储存寿命。作为另一个实例,最外内层的位置能提高湿敏气体阻隔层,如前述EVOH或MXD6尼龙的性能,方法是使该阻隔层移离拟灌装进容器的软饮料的100%相对湿度到更靠近容器周围气氛的较低相对湿度的壁内位置。

瓶子能用注射吹塑法或挤出吹塑法制成。为制成本发明的瓶子,可重新加热预型体并通过在成形模内同时轴向拉伸和吹塑而双轴膨胀(如上概述),从而形成所需的构型。颈区不受吹塑操作的影响,而预型体的底和尤其壁受拉伸并减薄。所得外层和内层的厚度可提供足够的强度和阻隔性以使瓶子容纳并保护包装在其内的产品。

这类瓶子能适用于包装液体如充碳酸气的软饮料、啤酒、果汁、等渗压软饮料、牛奶和其它奶制品等。牛奶需受保护免受氧和紫外光和/或可见光。充碳酸气的软饮料需要防止二氧化碳渗出瓶子的阻隔

层。除了防止二氧化碳渗出瓶子外，啤酒瓶还需要隔氧和光(尤其 UV)。在 PET 啤酒瓶的情况下，甚至溶解在聚合物内的氧也代表潜在的滋味问题，该问题可以用少至 15%磺酸共聚单体含量的氧清除剂得到缓解。果汁和等渗压软饮料也需要防氧。可以包装在本发明瓶子内的其它液体包括食用油、糖浆、酱油、蔬菜浓汤如婴儿食品，和药物等。还可以包装机油、燃料如汽油、皂液、洗涤液、农化产品等。粉末、颗粒和其它可流动固体也可以包装在本发明的瓶子内。某些产品在放进本发明的瓶内时可以被加热(即热灌装)。

虽然在本文中把容器一般地描述为瓶子，但其它容器如管形瓶、罐、鼓和燃料桶等也可以如本文所述由本发明的组合物和制品制成。其它制品，如玩具、板、家具和汽车零部件也可以同样方法制成。

下列实施例仅是说明性的，无意限制本发明的范围。

除非另有说明，所有百分数、份数等都是重量。

实施例

包含磺酸共聚单体或其盐的聚酯组合物按标准方法制成。

实施例 1

本实例是对苯二甲酸(或对苯二甲酸二甲酯)、乙二醇和 5-磺基间苯二甲酸二甲酯(基于酸组分的 1.7 mol%)的共聚酯。该共聚物的 IV 是 0.56。

所用的其它材料

PET-1: 熔点(T_m)约 252℃和特性粘数为 0.83、密度为 1.39 g/cm³和表观本体密度为 0.83 g/cm³的 PET，获自 Bamberger Polymers，商品名为 KoSaTM1101。

PA-1: MXD6 聚酰胺，获自 Mitsubishi Gas Chemicals/Nanocor，商品名为 MX 6007。

EVOH-1: 含约 32 mol% 乙烯的乙烯/乙烯醇共聚物，获自 Kuraray (Evalca)，商品名: EvalTMF101。

EMAMA-1: 马来酸酐改性的乙烯/丙烯酸甲酯接枝共聚物，获自 杜邦，如 Bynel[®]22E810。

实施例 2~5

通过干混不同量实施例 1 的组合物与 PET-1 制成共混组合物。其组成列于表 1。

表 1

实施例	实施例1浓度 (重量%)
2	2.5
3	5
4	1.5
5	10

实施例 6~10

用标准条件把表 1 中所述的共混组合物(实施例 2~5)与聚酰胺组合物注塑成以共混组合物为外本体层和聚酰胺组合物为内阻隔层的 3-层瓶子预型体。结构示于表 2, 括号中的数字表示重量%。用同样方法制成对比实施例 C1、C2 和 C3。

表 2

实施例	外本体层组成	内阻隔层组成
6	实施例 2	PA-1
7	实施例 3	PA-1
8	实施例 4	PA-1
9	实施例 5	PA-1
10	实施例 2	PA-1 (75) + EMAMA-1 (25)
C1	PET-1	PET-1
C2	PET-1	PA-1
C3	PET-1	PA-1 (75) + EMAMA-1 (25)

实施例 11

如上所述用标准条件把表 1 中报告的共混组合物(实施例 5)和 EVOH-1 组合物注塑成以共混组合物为外本体层, 以 EVOH-1 组合物为内阻隔层的 3-层瓶子预形体。结构示于表 3。用同样方法制成对

比实施例 C4。

表 3

实施例	外本体层组成	内阻隔层组成
11	实施例 5	EVOH-1
C4	PET-1	EVOH-1

实施例 12 ~ 20

如上所述用标准条件把表 2 和 3 中所列的预型体吹塑成吹塑瓶子，其 3 层的标称侧壁厚度为 5 密耳/0.5 密耳/5 密耳。

粘结强度：为试验层间粘结强度，从靠近吹塑瓶侧壁中心切取条状试样。或者用共挤出法制成具有同样结构和厚度的多层板以提供粘结试验样品。在外层/内层界面上剥开这些层并拉伸，以估计层间粘结性。

或者，沿预型体长度把多层预型体切成宽约 0.25 英寸的“U”形截面。固定该“U”形截面段的两端并施加扭力。以这种方式，实施例 C2、C3 和 C4 很易分层。实施例 6、7 和 9 特别难以分离，即使在使用刀点引发分离时。实施例 8 对比实施例 C2 难分离，但不象分离实施例 6、7 或 9 那样难。