



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109153473 B

(45) 授权公告日 2021.08.17

(21) 申请号 201780023093.1

G.F. 罗伦德

(22) 申请日 2017.04.11

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109153473 A

代理人 童春媛 周李军

(43) 申请公布日 2019.01.04

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

B65D 1/02 (2006.01)

62/320737 2016.04.11 US

C08G 63/183 (2006.01)

C08L 67/03 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.10.11

(56) 对比文件

(86) PCT国际申请的申请数据

CN 101568578 A, 2009.10.28

PCT/US2017/027018 2017.04.11

CN 101880445 A, 2010.11.10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02017/180629 EN 2017.10.19

CN 1556821 A, 2004.12.22

CN 1507402 A, 2004.06.23

EP 2851391 A1, 2015.03.25

CN 103102646 A, 2013.05.15

(73) 专利权人 美国达克有限责任公司  
地址 美国北卡罗来纳州

审查员 顾志平

(72) 发明人 R. 卡普尔 P.S. 克兹奥斯

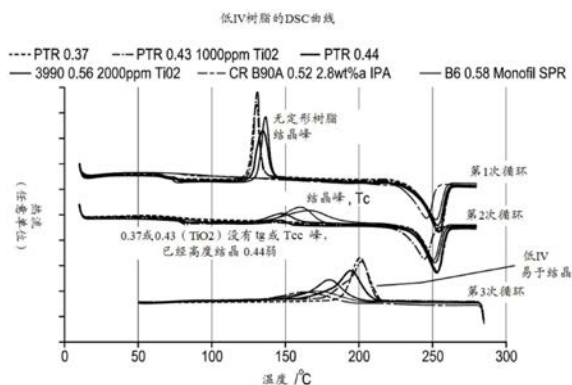
权利要求书2页 说明书14页 附图6页

(54) 发明名称

具有降低的气体渗透性的聚酯容器和薄膜

(57) 摘要

提供了通过增加单个或多层容器的机械或热诱导结晶度或总结晶度水平来减少穿过聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)聚酯薄膜或容器壁的气体分子渗透性的三种独立途径,其中所述三种途径可独立使用或彼此组合使用。



1. 一种具有由聚合物薄膜壁限定的内腔的模制容器,其中所述的聚合物薄膜壁具有A-B-A多层结构,其中所述A层是由高特性粘度聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)制成的外膜,和所述B层是由低特性粘度PET制成的阻隔膜,

其中所述的阻隔膜具有所述A-B-A多层结构的总厚度的3-10%的厚度,

其中所述高特性粘度PET具有在0.65dL/g与1.30dL/g之间的溶液特性粘度,并且所述低特性粘度PET具有0.55dL/g或更少的溶液特性粘度,

其中所述模制容器是选自下组的成员,所述组由注射模制容器、拉伸吹塑模制容器和挤出吹塑模制容器组成。

2. 如权利要求1所述的容器,其中所述低特性粘度PET的重量百分比(WT%)占所述聚合物薄膜壁的2WT%与50WT%之间。

3. 如权利要求1所述的容器,其中所述高特性粘度PET具有在0.70dL/g至0.9dL/g之间的特性粘度。

4. 如权利要求1所述的容器,其中所述聚合物薄膜壁不包含主动O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气体阻隔添加剂。

5. 如权利要求1所述的容器,其中所述容器的气体阻隔特性随环境条件随时间保持基本不变。

6. 一种具有由聚合物薄膜壁限定的内腔的模制容器,其中所述的聚合物薄膜壁具有A-B-A多层结构,其中所述A层是由包含对苯二甲酸的无规PET共聚物的聚合物组合物制成的外膜,和所述B层是包含含有非芳香族柔性二酸或二醇分子片段的对苯二甲酸的无规PET共聚物的阻隔膜,所述非芳香族柔性二酸或二醇分子片段具有与对苯二甲酸(TA)相似的分子量,和

其中基于所述无规PET共聚物中所述非芳香族柔性二酸或二醇的总重量和所述无规PET共聚物的总重量,所述非芳香族柔性二酸或二醇占的重量百分比(WT%)为3.0WT%或更少,

其中所述模制容器是选自下组的成员,所述组由注射模制容器、拉伸吹塑模制容器和挤出吹塑模制容器组成,

其中所述A层是由高特性粘度聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)制成的外膜,和所述B层是由低特性粘度PET制成的阻隔膜,

其中所述的阻隔膜具有所述A-B-A多层结构的总厚度的3-10%的厚度,

其中所述高特性粘度PET具有在0.65dL/g与1.30dL/g之间的溶液特性粘度,并且所述低特性粘度PET具有0.55dL/g或更少的溶液特性粘度。

7. 如权利要求6所述的容器,其中无规PET共聚物具有在0.70dL/g至0.9dL/g之间的特性粘度。

8. 如权利要求6所述的容器,其中所述非芳香族柔性链二酸或二醇可以是己二酸或环己烷二甲醇。

9. 如权利要求6所述的容器,其中所述容器的气体阻隔特性随环境条件随时间保持基本不变。

10. 一种具有由聚合物薄膜壁限定的内腔的模制容器,其中所述的聚合物薄膜壁具有A-B-A多层结构,其中所述A层是由包含PET共聚物的聚合物组合物制成的外膜,和所述B层

是由所述PET聚合物制成的阻隔膜并且包含红外吸收快速再加热添加剂，

其中所述红外吸收快速再加热添加剂占所述聚合物薄膜壁的重量分数为百万分之25或更高 (PPM)，

其中所述模制容器是选自下组的成员，所述组由注射模制容器、拉伸吹塑模制容器、和挤出吹塑模制容器组成，

其中所述A层是由高特性粘度聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 制成的外膜，和所述B层是由低特性粘度PET制成的阻隔膜，

其中所述的阻隔膜具有所述A-B-A多层结构的总厚度的3-10%的厚度，

其中所述高特性粘度PET具有在0.65dL/g与1.30dL/g之间的溶液特性粘度，并且所述低特性粘度PET具有0.55dL/g或更少的溶液特性粘度。

11. 如权利要求10所述的容器，其中所述红外吸收快速再加热添加剂是选自下组的至少一个成员，所述组由炭黑、灯黑、黑氧化铁、氮化钛、还原锑及其组合组成。

12. 如权利要求10所述的容器，其中所述容器的气体阻隔特性随环境条件随时间保持基本不变。

13. 一种具有由聚合物薄膜壁限定的内腔的容器，其中所述的聚合物薄膜壁具有A-B-A多层结构，其中所述A层是由包含高特性粘度聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的聚合物组合物制成的外膜，和所述B层是由低特性粘度PET制成的阻隔膜，其中所述高特性粘度PET具有在0.65dL/g与1.30dL/g之间的特性粘度，并且所述低特性粘度PET具有0.55dL/g或更少的特性粘度，并且

其中所述低特性粘度PET包含红外吸收再加热添加剂，其中所述红外吸收再加热添加剂占所述低特性粘度PET聚合物的重量分数为百万分之25或更高 (PPM)，

其中所述容器是选自下组的成员，所述组由注射模制容器、拉伸吹塑模制容器、挤出吹塑模制容器和热成型容器组成。

14. 如权利要求13所述的容器，其中所述容器的气体阻隔特性随环境条件随时间保持基本不变。

15. 一种具有由聚合物薄膜壁限定的内腔的模制容器，其中所述的聚合物薄膜壁具有A-B-A多层结构，其中所述A层是由第一PET聚合物制成的外膜，和所述B层是由第二PET聚合物制成的阻隔膜并且包含一种或多种主动氧清除添加剂，和红外吸收再加热添加剂，其中所述红外吸收再加热添加剂占聚合物薄膜壁的重量分数为百万分之25或更高 (PPM)，

其中所述模制容器是选自下组的成员，所述组由注射模制容器、拉伸吹塑模制容器、和挤出吹塑模制容器组成，

其中所述A层是由高特性粘度聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 制成的外膜，和所述B层是由低特性粘度PET制成的阻隔膜，

其中所述的阻隔膜具有所述A-B-A多层结构的总厚度的3-10%的厚度，

其中所述高特性粘度PET具有在0.65dL/g与1.30dL/g之间的溶液特性粘度，并且所述低特性粘度PET具有0.55dL/g或更少的溶液特性粘度。

16. 如权利要求15所述的容器，其中不需要催化剂来活化所述氧清除添加剂。

## 具有降低的气体渗透性的聚酯容器和薄膜

### 背景技术

#### 技术领域

[0001] 本发明适用于改进刚性聚酯容器或薄膜壁中的气体阻隔,这在诸如碳酸软饮料(CSD)瓶以及氧敏感产品的应用中是重要的。

[0002] 背景说明

[0003] 气体阻隔可以是其中存在运输扩散型气体分子的物理阻碍的被动类型,或是其中特殊添加剂通过化学反应与所述扩散型气体分子结合、与所述扩散型气体分子反应、清除或捕获所述扩散型气体分子的主动类型。增加机械或热诱导的结晶度以改进阻隔特性属于被动类型,其中紧密堆积的晶体对于扩散型气体分子是相对不可渗透的,并且在由相对开放的无定形聚酯结构填充的晶间区域内气体分子扩散更大。然而,热管理的第三个概念适用于被动阻隔(从结晶角度看)和通过潜在地促进清除剂或其他气体阻隔物质的增强的热化学活化的主动阻隔二者。

[0004] 聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸乙二醇酯的共聚酯在下文中称为PET)是用于多服务(multi-serve)和单服务(single-serve)CSD以及不充气饮料和食品的优选包装材料。通常用PET包装的饮料包括碳酸软饮料、果汁、果汁饮料、水、调味水(不充气和碳酸化的)、水合饮料、茶、新时代饮料、乳和乳饮料等。PET具有许多特性使其有利地可用于包装此类饮料。例如,PET具有机械强度,例如当双轴取向时的跌落冲击强度、爆裂强度和热膨胀,以及耐气体阻隔性,所有这些都是使PET成为所希望的饮料容器包装材料并且提供容器设计自由度的特性。

[0005] 聚酯树脂如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)(PBT)、聚(萘二甲酸乙二醇酯)(PEN)、聚(对苯二甲酸丙二醇酯)(PTT)、和聚(萘二甲酸丙二醇酯)(PTN)通常在食品和饮料容器如饮料瓶的制造中用作树脂。一些树脂如PTT、PEN和PTN主要用于专门的包装应用,因为这些树脂比例如聚(对苯二甲酸乙二醇酯)树脂的制造明显更昂贵。特性诸如柔性、良好的抗冲击性和透明性连同良好的熔融可加工性使得聚酯树脂可广泛用于制造食品和饮料容器。PET树脂是在最广泛再循环的塑料之中。

[0006] 在食品容器或饮料容器应用中使用的任何聚合物树脂如PET树脂的重要特性是树脂能够抵抗气体(如氧气(O<sub>2</sub>)和二氧化碳(CO<sub>2</sub>))穿过容器壁进出。用于碳酸饮料的容器可能尤其容易受到正常存在于碳酸软饮料中的气体如二氧化碳的排出的影响。通常,碳酸软饮料每体积液体碳酸软饮料含有约4体积的溶解二氧化碳气体。其他饮料如啤酒典型地具有约1.5至3.0体积的总溶解二氧化碳。如果用于形成饮料容器的树脂允许二氧化碳逸出,则递送给消费者的产品如果储存太长时间的话可能具有不可接受的品质(例如,“扁平”)。在食品容器应用中,重要的是树脂抵抗氧气的进入。与食物接触的氧气可能导致颜色变化和加速食品产品的腐败的氧化。

[0007] PET和其他上述聚酯不满足小尺寸单服务饮料容器(例如,用于小于24盎司的份量的容器)的所有气体阻隔要求。为了使单服务饮料容器可接受,包装容器必须能够为碳酸软

饮料提供CO<sub>2</sub>的保留并且为氧敏感饮料提供O<sub>2</sub>的排除,或在啤酒的情况下既排除CO<sub>2</sub>的排出又排除O<sub>2</sub>的进入。由PET制成的大型多服务容器通常满足关于CO<sub>2</sub>保留和/或O<sub>2</sub>排除的包装要求,并且因此能够在填充、运输、储存和被消费者购买之后保持到达消费者的饮料产品的品质。希望在单服务饮料容器中的类似性能满足对较小份量的消费者需求,以提供便利和份量控制。如果保质期可以提高2倍,饮料品牌公司一直具有将单服务塑料容器分销在由俱乐部商店分销的多包装(例如12包和24包)中的长期市场需求。由于单服务塑料容器的保质期较短,该细分市场目前由易拉罐服务。

[0008] 已经应用不同的技术来增强PET包装材料的气体阻隔特性。例如,PET容器可以涂覆有内部和/或外部涂层以改进气体阻隔性能。用于改进PET容器中的气体阻隔性能的其他方法包括使用多层的共聚单体替代物和使用聚合物共混物。

[0009] 用于改进气体阻隔性能的常规技术典型地需要使用实质上更复杂的制造设备,需要更大的初始资本支出和更大的运营费用。不仅经济要求不利,此类技术的使用还可能负面影响外观和/或美学特性,例如容器层的分层和/或PET容器的可回收性。

[0010] 聚合物共混物典型地由PET与另一种聚酯材料(如聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚间苯二甲酸乙二醇酯(PEI))或其他类型的聚合物如聚酰胺(如尼龙)共混的混合物制成。PET也可以通过使用直接键合到聚酯聚合物链上的共聚单体进行改性。共聚单体诸如间苯二甲酸酯基、萘二甲酸酯基和间苯二酚基的二醇可以改进气体阻隔性能。然而,为了使PET共聚物实现气体阻隔性能的即使是适度的改进,例如优选1.2至2倍或更大的阻隔性改进因子(例如,耐气体阻隔性改进至少100%),该PET聚合物通常需要加入10-20重量%或摩尔%的其他共聚单体。这可显著增加PET树脂的成本和/或用于制造树脂和由树脂制成的瓶子的工艺的复杂性,并且产生了树脂的其他物理特性所伴随的问题。

[0011] 结晶度是聚合物气体渗透性的重要因素,因为如与聚合物主体内的无定形区域相比,聚合物晶体是相对不可渗透的。因此,渗透气体分子必须优先寻找无定形区域以快速渗透聚合物。较低的结晶度导致较高的气体渗透性。具有最高结晶度的聚合物状态提供最低的气体渗透,因此气体阻隔性更好。增加的分子取向也可以降低气体渗透性。增加聚合物气体阻隔材料的分子顺序、填充和结晶度增加密度,并且因此降低气体渗透性。

[0012] 存在于具有显著高于环境温度的T<sub>g</sub>的玻璃状聚合物如PET中的自由体积可影响树脂薄膜抵抗气体通过的能力。自由体积被认为是树脂的未松弛体积的代表,并且代表聚合物基质中的剩余空间,其在聚合物变成玻璃状并且主链的片段移动性被冻结时发生。在玻璃状聚合物的一些正电子湮没寿命(PAL)测量中,据报道,自由体积的平均直径(与整个文件中的术语一致)是在埃的数量级上(例如,较小的10埃)。

[0013] 玻璃状聚合物中的自由体积可以由两种独立的组分组成,其中一种受退火影响并且另一种受抗增塑影响。当将少量某些增塑剂加入某些玻璃状聚合物中时,可能发生抗增塑。仅在低于该聚合物的玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)的温度区域中观察到抗增塑。抗增塑由在聚合物与增塑剂分子之间的相互作用引起,并降低聚合物和增塑剂的分子运动性。抗增塑剂是与PET树脂相容并且含有一个或多个极性原子(如氧、氮等)且具有带有或不带有非桥环的至少一个芳环的化合物。

[0014] 与无定形或结晶PET相比,由100%纯化的间苯二甲酸制成的聚间苯二甲酸乙二醇酯(PEI)具有高阻隔特性并且具有低得多的CO<sub>2</sub>渗透性。这可以认为是PEI与PET之间动态构

象柔性的差异的结果。在PEI中,乙二醇单元的间位附接防止PEI聚合物中苯环的翻转。无定形PET能够在不改变其整体构象,即不移动或改变PET骨架的构象的情况下自由地翻转其苯环。PET中苯环的自由翻转可以为气体渗透穿过瓶侧壁/薄膜/片材提供有效途径,并且可以使PET比PEI更易透气。在实际操作中,PEI芯片是完全无定形的,并且需要特殊的干燥程序来防止粘滞。PEI将在 $T_g$  (约60°C) 之上软化并附聚。PEI应在<50°C下优选在真空下干燥。为了解决芯片的特殊干燥条件并为芯片提供足够的结晶度,聚合物骨架中可以仅存在窄范围(约10%-20%)的IPA以抵消昂贵的有机稀释剂的大量使用。否则,此选项需要额外单独的材料干燥器。

[0015] 向基础聚合物(例如,聚酯或共聚酯,如PET、PEI等)中添加少量单体或聚合有机分子可以导致聚合物的抗增塑,从而其耐气体渗透性可以提高。例如,已经公开了在聚苯醚中包含磷酸三甲苯基酯以降低二氧化碳的吸附并因此降低树脂对二氧化碳的渗透性[Maeda, Y.和D.R.Paul, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. [聚合物科学杂志, B部分: 聚合物物理] 25, 981-1003 (1987)]。聚碳酸酯与聚己内酯的聚合物抗增塑也已有报道[[Siegmann, A., Polym. Eng. Sci. [聚合物工程与科学], 1994]。。

[0016] 向PET中添加低分子量化合物是已经用于改进用于包装应用的PET聚合物薄膜、瓶和容器中的气体阻隔性能的技术。此类低分子量化合物典型地被称为分子阻隔添加剂。当作为与PET的混合物存在时,低分子量化合物占据该聚合物基质内的自由体积,并且可以与不同的聚合物链通过低分子量化合物和聚合物链上的极性基团相互作用。Robeson和Faucher在J. Polymer Science [聚合物科学杂志] (1969) 中公开了在诸如聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚苯醚、和聚环氧乙烷等聚合物材料中存在某些低分子量化合物可导致聚合物材料的模量增加并同时降低气体渗透性。这些作用被认为是由于抗增塑作用。抗增塑是凭此聚合物基质和/或含聚合物的组合物中的聚合物链与其他分子(例如与基质中存在的另一种化合物或与其他聚合物分子)具有二次相互作用的作用。

[0017] Ruiz-Trevino和Paul公开了某些低分子量化合物可能起到改进聚砜膜和/或薄膜的气体阻隔特性的作用。据推测,导致化合物的极性基团与聚砜的极性基团相互作用的机理例如通过使聚砜链更接近彼此而降低聚砜组合物的自由体积。由此提供的所得组合物降低了气体渗透性。低分子量化合物按重量计以从10%至30%的量存在。

[0018] U.S. 6,489,386公开了包括一种或多种PET聚合物和4-羟基苯甲酸甲酯和/或与其相关的化合物的组合物。发现含酯添加剂的加入影响气体阻隔特性。

[0019] U.S. 2006/0275568公开了芳香族二酸的二烷基酯作为PET组合物的添加剂的用途。当使用某些催化剂如含Ti和Al的催化剂并且这些组合物以其他方式不含催化剂金属如Sb、Co、Ca等时,获得了改进的气体阻隔性能而组合物的特性粘度(IV)没有任何显著变化。

[0020] U.S. 2005/0221036公开了萘二氢氧化物在PET组合物中的用途。包含具有式HO-AR-OH的化合物(其中AR基团是含萘基团)显示出降低聚合物组合物的气体渗透性。

[0021] U.S. 2007/0082156公开了嘌呤衍生物、特别是嘌呤二酮(如咖啡因)作为PET添加剂的用途,以改进所得饮料容器的氧气和二氧化碳阻隔特性。

[0022] 另外的气体阻隔参考文献包括U.S. 6,090,460、U.S. 6,461,697、U.S. 6,602,568、U.S. 6,808,820、U.S. 2005/0009976、和U.S. 2011/0036850。

[0023] 热塑性PET树脂在包装工业中用于刚性、半刚性和柔性薄膜容器。通常使用的刚性

包装是用于碳酸和非碳酸饮料以及食品和非食品液体(如洗发剂和家用洗涤剂)的容器。这些容器可以通过两步法制成。在第一步骤中,通过注射模制生产预成型件,并且在下一步骤中,将该预成型件再加热并双轴拉伸和吹塑,以得到具有所希望的热机械特性的最终容器形状、尺寸和完整性。

[0024] 作为注射模制工艺之前的预调理步骤,必须将类似物质或物理混合物的一种或多种聚酯树脂干燥并从干燥料斗进料。然后将它们通过挤出螺杆输送和熔化,并在压力下注入模具中。该模具可以具有一个或多个预成型件腔,以便在单个循环中制造一个或若干个预成型件。所模制的预成型件可具有单层或多层结构类型。在单层应用中,该基质组合是是整个预成型件主体中的一种聚酯树脂。

[0025] 在多层应用中,两种或更多种不同的树脂可以彼此独立地进料以产生多层预成型件结构。例如,三层瓶可以具有ABA结构,其中树脂的中间层B夹在任一侧上的两个树脂结构层A之间。B层通常是壁的薄部分,通常为总预成型件壁厚的约5%-15%。多层瓶允许通常具有较高成本和/或具有与PET结构层的降低的相容性的专用树脂被隔离在容器内的特定位置中。最终的结构是ABA,共注射注射模制顺序为A AB A:首先注入A,当注射A时,引入B,然后停止B并继续A直到最终预成型件被包装出来。

[0026] 可以调节时序和模具温度以将专用B层安置在预成型件的中心或优先地安置在预成型件壁的内部或外部。还可以管理该顺序以安置专用B层,使得它仅落入最终将再加热并拉伸吹塑模制的预成型件的无定形区域内。这样做的优点是 minimized 或排除专用材料处于螺纹面层区域和基部上推(pushup)区域的较厚的无定形区域中,这些区域在吹塑过程中不被拉伸。这也允许专用B聚合物的完全包封。第二个选项是通过顺序注射模制顺序A-B-A创建5层结构ABABA。在这种情况下,首先注入A,并且然后停止,接着注入B并且然后停止,并且然后注入A,最后填充该预成型件。由于注射模制腔的“喷泉流动”填充,这产生了两个薄的B层。

[0027] 在吹塑模制步骤中,在拉伸和吹塑步骤之前,将预成型件装载在传送带上并在红外(IR)加热灯前通过以便典型地高于该聚合物玻璃化转变温度( $T_g$ ) 10°C-20°C加热该预成型件。预成型件比最终容器壁更厚和更短,以解决聚合物的自流平和所产生的最终容器形状的轴向和环向拉伸比(吹胀比BUR)。为了均匀地再加热预成型件,典型地将低浓度的IR吸收物质(称为再加热或快速加热添加剂)加入该聚合物中以改进聚酯预成型件对IR辐射的吸收,并随后将热量传导到周围的预成型件壁部分。

[0028] 预成型件再加热过程效率低。IR选择性波长灯辐射能量以穿透PET预成型件,但由于PET的低导热性,在再加热过程期间还需要空气循环以冷却预成型件表面。不冷却预成型件表面可能导致过热并且表面结晶的开始使得容器不透明或模糊。

[0029] 在应用方面,拉伸吹塑模制的PET容器提供了满足物理和其他应用要求(如尺寸稳定性、透明度、成本和可回收性)的便利性。然而,未改性的PET容器具有相对高的气体渗透性并且可以允许气体分子在两个方向上横跨容器壁扩散。在典型的CSD包装中,容器被加压至超过4体积的CO<sub>2</sub>,在若干周的跨度内,它将被吸收并通过容器侧壁扩散,将碳酸化水平降低到低于品牌公司的已知影响产品味道的最小值。在一些食品类型产品例如番茄酱瓶的情况下,来自环境空气的氧气将进入容器内并且可改变产品的味道和颜色。在任一种情况下,气体分子通过PET塑料容器壁吸收和扩散可限制产品的保质期。

[0030] 对于具有较高表面积与体积比的较小包装,CSD产品保质期受到不利影响,并且因此比较大容量的容器遭受相对较高的碳酸化损失。

[0031] 通过改进塑料容器的气体阻隔特性,可以提高这些容器的保质期。容器内的阻隔层可以是‘被动的’或‘主动的’或两者的组合。

[0032] 对于被动阻隔,可以通过将PET与更不渗透的共聚物结合或通过经由增加较小抵抗通路的弯曲度来增加扩散路径长度以延迟气体扩散。MXD6尼龙和EVOH仅是通常用于完成前者的阻隔型聚合物的两个实施例,而剥离型粘土可以用于后者。被动气体阻隔阻碍了CO<sub>2</sub>和/或O<sub>2</sub>的扩散。然而,它不阻止气体分子的通量进出容器壁。

[0033] 主动气体阻隔(例如氧清除分子)涉及典型地在催化剂存在下的反应和随后用聚合物或其他化合物固定气体分子。随着时间的推移,持续的氧气进入可能耗尽反应性物质。因此,如果基础聚合物容器的潜在渗透性也被增强以延迟气体扩散,则主动阻隔系统可以获得更长的保质期。

[0034] 改进气体阻隔性的直接方法是使容器壁变厚,因为更大的厚度可以增加扩散路径长度。然而,这种解决方案通常不是优选的,因为它增加了容器成本,因为制造这种容器消耗更多的材料和能量。此外,较厚的容器由于其增加的重量、生产能量和运输燃料消耗而具有不利的环境足迹。虽然不是优选的选项,但该方法对改进气体阻隔性能所发生的额外成本施加了上限约束。

[0035] 主动和被动气体阻隔系统二者的特有性质使它们比基础PET树脂显著更昂贵。在这些特殊聚合物(如MXD6和EVOH)的高成本与增加PET容器厚度的选项之间,一种商业解决方案是将这些特殊阻隔聚合物放入多层结构容器中,使得使用昂贵阻隔聚合物的专用但薄的一个或多个层。在三层容器中,中间层可以是平均容器厚度的1.5%-15%,并且因此占整个容器重量的相似的少数百分比,当然允许材料密度差异。

[0036] 基于尼龙的特殊气体阻隔树脂即使以相对少量使用时也存在缺陷。它们可能在吹塑模制期间或之后由于层之间的不充分粘合而分层,导致不希望的黄色和/或雾度,并且在现有的消费后PET再循环流中充当污染物。

[0037] 基于尼龙的PET容器的可回收性问题非常重要。可能有助于消费者延长保质期数周的相对少量的这些添加剂可能使整个主要是PET的容器对于再循环而言没有吸引力。

[0038] 另一种刚性容器的子集是用于热填充应用的热定形容器。这些是用于食品和饮料(例如果汁和运动饮料)的容器,其要求待填充的内含物是热的,大于PET的T<sub>g</sub>。热灌装要求通过吹塑模制机和工艺来满足,该工艺使容器在预期产品填充温度或高于预期产品填充温度(如85°C-95°C)下以其最终形状退火,使得当暴露于超过PET玻璃化转变温度(T<sub>g</sub>)的温度时,它将不会收缩超过1%。热定形吹塑模制机具有专门的加热模具,其中热油在模制表面壁后面再循环,从而在高达145°C的特定退火温度下经过时间使容器退火。此外,这些机器包括特殊的空气冲洗系统,其需要在从热模具中弹出之前冷却这些热瓶,以使它们在T<sub>g</sub>之下冷却以防止壁变形。与普通或冷模拉伸吹塑模制工艺相比,典型的冲洗空气工艺可以消耗高达3倍的高压空气需求。这是热定形瓶的最高能量消耗之一。

## 附图说明

[0039] 图1显示出树脂组的DSC;



- [0040] 图2显示出熔融冷却时计算的结晶程度；  
[0041] 图3显示出中间层的结晶；  
[0042] 图4显示出低IV树脂的DSC曲线；  
[0043] 图5显示出低IV树脂的DSC曲线；  
[0044] 图6显示出低IV对模制圆盘雾度的影响；并且  
[0045] 图7显示出低IV对模制圆盘结晶度的影响。

## 发明内容

[0046] 本发明涉及经由可以独立使用或彼此组合使用的三种独立途径通过增加单个或多层容器的机械或热诱导结晶度或总结晶度水平减少穿过聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)聚酯薄膜或容器壁的气体分子渗透性。这些途径是将以下各项引入一层或多层薄膜级或瓶级PET树脂：(1) PET或具有低IV(即非常短的聚合物链长)的其他聚酯，其比薄膜级或瓶级PET更容易结晶以提供核并且促进额外的结晶，(2) 刚性对苯二甲酸(TA)被更柔性的二酸分子(如己二酸)低水平有意取代的聚酯，以使折叠PET分子具有更大的运动自由度以愈合缺陷并增加分子排列从而促进额外的结晶，和/或(3) 以足够高的浓度精细分布的红外吸热物质以产生高度局部化的温度，并且从而促进额外的机械或热诱导的结晶度。

## 具体实施方式

[0047] 本发明利用三种独立的途径来促进和管理PET容器或薄膜壁中的机械或热诱导结晶，这导致比没有所提出的实施方案所预期的更高的气体阻隔特性和/或容器退火。

[0048] 在途径1中，较短的聚合物长度和/或较低分子量(如由较低溶液特性粘度(IV)定义的)的聚酯分子与具有较高IV(例如，较长的聚合物链长和/或较大的分子量)的基础容器树脂一起共混，表示为最终混合物中的重量百分比。该较低的IV树脂比该基础树脂更可能具有短得多的PET分子长度(例如，聚合物链长)和/或朝向较低值移动的分子量分布。如与该基础聚酯的长得多的链长分子相比，较短的长度(例如，聚合物链长)和/或较低分子量的分子(例如，聚合物链)具有较少的分子间和分子内缠结的较高可能性。这些短分子的较高迁移率允许它们作为单个分子或分子簇，比该PET基础树脂更容易折叠成有序的晶体结构。并且因此，较短长度和/或较低分子量的分子和簇可以产生核，由此促使该PET基础树脂更快地并且更大程度地结晶。组合的效果是促进更大的结晶度和形成许多小核，这由于分布在该基础PET聚合物基质内的大量小晶体借助于更“不透水”的微晶形成和/或最小抵抗气体扩散路径的较大弯曲度而导致更好的气体阻隔特性。

[0049] 选择优选的低IV值和重量百分比共混物水平将取决于应用要求(典型地为容器的机械性能与其气体阻隔性能)的平衡。高特性粘度PET通常具有在约0.65与约1.30dL/g之间的溶液IV。作为非限制性实施例，典型的PET瓶树脂IV是0.72-0.84dL/g。该基础树脂可以与大致10重量百分比(WT%)的具有对于注射模具单层或多层预成型件低得多的IV(如0.40dL/g)的树脂组合。低得多的IV树脂的IV是小于约0.55dL/g、优选小于约0.50dL/g、更优选小于约0.45dL/g、并且最优选约0.40dL/g。

[0050] 树脂组合可以在进入注射模制挤出机的进料喉管时或之前作为干共混物进行，使得预成型件在有或没有改性的情况下进行良好的混合，同时在挤出过程中保持短的熔体停

留时间,从而实质上分子长度(例如,聚合物链长)不发生再平衡。在造粒之前,也可以在熔融相中的树脂制造期间进行树脂结合。另外,基础PET树脂和低IV树脂可以结合为三层、五层或其他多层结构预成型件的离散层。

[0051] 在途径2中,通过引入低水平的共聚单体(分子长度和/或分子量与对苯二甲酸(TA)相似但具有更大的分子柔性)来增加PET基础树脂的柔性,从而提高聚合物的气体阻隔性能。由沿着改性聚酯的脂肪族片段的旋转可能性增加导致的增强的分子柔性将促进结晶和愈合晶体缺陷。

[0052] 具有与TA相似的长度和/或分子量的柔性共聚单体(如己二酸)的选择和浓度取决于平衡两种竞争效应。太多的分子片段柔性可导致链折叠和晶体形成所必需的TA+乙二醇(EG)(或其他二醇共聚单体)片段的规则重复周期性的中断,而分子柔性增强太少可导致只是太小的有益效果,而无法递送可测量的气体阻隔性能改进。

[0053] 在本公开的上下文中,具有与TA相似的长度和/或分子量的柔性二酸和/或二醇是形成聚酯聚合物的聚合单元的二酸和/或二醇分子,所述聚酯聚合物的聚合单元具有与聚酯聚合物中TA的聚合单元单元的长度基本相同的长度(例如,从一个末端氧原子到另一个末端氧原子的跨度)。单体单元长度的相似性提供了其中重复单体单元具有相同或相似长度的聚酯。优选地,该柔性二酸和/或二醇具有为TA长度的 $\pm 50\%$ 、 $40\%$ 、 $30\%$ 、 $20\%$ 、 $15\%$ 、 $10\%$ 、 $5\%$ 或 $3\%$ 的长度。长度是处于固体结晶形式的聚酯中聚合的单体单元的长度。以这种方式,含有柔性二酸和/或二醇与TA的混合单元的聚酯具有与由一定数目的TA单体单元组成的聚酯端对端基本相同的长度,该TA单体单元的数目与柔性二酸和TA单体单元的总数基本相同。聚酯

[0054] 柔性二酸包括乙酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、辛二酸和己二酸。也可以使用上述优选的二酸的衍生物,其中烃链具有一个或多个烃支链(如亚甲基、亚乙基、亚丙基和/或亚丁基)。柔性二酸通常包括二酸材料,其中两个酸末端(例如-OK基团)通过烃单元、优选非芳烃单元连接。烃是环状或非环状的,并且优选具有4-10个、更优选6-8个碳原子,尽管5和7个碳烃单元也是可接受的。尤其优选的柔性二酸和/或二醇具有连接末端酸或羟基(对于二醇)的直链烃。在一些实施方案中,该烃单元包括在横跨苯基的对位安排中通过烃连接基单元如亚甲基、亚乙基或亚丙基键合到两个末端酸基上的单个芳香族苯基。

[0055] 柔性二醇包括乙-1,2-二醇、丙-1,2-二醇、丁-1,4-二醇、环己-1,2-二醇、乙二醇、二乙二醇、1,4-环己烷-二甲醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、丙二醇(1,2-丙二醇)、2-甲基-1,3-丙二醇和2,2-二甲基-1,3-丙二醇(新戊二醇)及其混合物。

[0056] 在另一个实施方案中,二酸和/或二醇具有与TA相似或基本相同的分子量。在这方面,该柔性二酸优选具有为TA分子量的 $\pm 50\%$ 、 $40\%$ 、 $30\%$ 、 $20\%$ 、 $15\%$ 、 $10\%$ 、 $5\%$ 或 $3\%$ 的分子量,优选该二酸是具有比TA更低分子量(例如,比TA分子量小 $50\%$ 、 $40\%$ 、 $30\%$ 、 $20\%$ 、 $15\%$ 、 $10\%$ 、 $5\%$ 或 $3\%$ 的分子量)的直链二酸。

[0057] 在尤其优选的实施方案中,该柔性二酸和/或二醇均具有与TA相似的分子长度和分子量。例如,该柔性二酸的分子长度和分子量均为TA的分子长度和分子量的 $\pm 30\%$ 、 $20\%$ 、 $15\%$ 、 $10\%$ 、 $5\%$ 或 $3\%$ ,更优选地该柔性二酸的分子量比TA分子量少 $30\%$ 、 $20\%$ 、 $15\%$ 、 $10\%$ 、 $5\%$ ,而该二酸的分子长度为TA分子长度的 $\pm 20\%$ 、 $15\%$ 、 $10\%$ 、 $5\%$ 或 $3\%$ 。

[0058] 在途径3中,红外快速再加热/快速加热吸收添加剂、或更常见的“再加热”添加剂的水平大大提高超过目前的实践,以影响来自IR石英灯的传热速率和量,并促进热结晶超出目前的实践。

[0059] 在一个实施方案中,三层多层瓶的中间层通常为总预成型件的3WT%-30WT%,可以具有足够高浓度的快速再加热添加剂,使得该层中特殊树脂的局部温度可以升高超出通常练习的范围90°C-110°C和高达热结晶温度( $T_c$ )或甚至熔化温度( $T_m$ )。在容器壁的相对薄但受控制的一个或多个离散层内管理和限制这种异常高温聚合物是增加热层内或附近的机械或热结晶度的独特机会。潜在地,在其中热聚合物层超过 $T_m$ 的情况下,人们甚至可以在热层内改变延伸聚合物流动(自流平)和分子取向(应力诱导的结晶度-SIC),而不威胁吹塑模制过程并且同时保持容器的整体尺寸稳定性和完整性,因为由于如与再加热速率和拉伸吹塑模制时间相比热塑性聚合物的相对低的导热性,含有基础PET树脂的另一个层基本上不受热层影响。可能需要额外的模具冷却时间以确保最大地捕获本发明容器的独特物理特性并控制或停止放热结晶过程。

[0060] 该途径还允许在中间层中捕获热量,典型地夹在本质上是绝缘体的PET瓶级树脂层之间,以从吹塑模制腔内部缓慢地进行。这对于热定形容器是有益的,其中吹塑模腔金属壁可以被加热以使新形成的容器壁退火以便在高于产品填充温度的温度下在无定形PET方案内放松取向,从而最小化来自热填充的容器尺寸收缩。在这个狭窄层中吸收并且保留热量的能力以及相对缓慢的热量损失一起提高了能量效率并继续退火过程,直到主体聚合物温度降至基础聚合物玻璃化转变温度( $T_g$ )之下。

[0061] 热定形拉伸吹塑模制机专门用于加热模腔壁,并且从而使容器退火。与IR吸收快速加热添加剂相关的新型方法将有助于减少使容器退火所需的能量,或者消除加热模具的需要以及对于昂贵的高压冲洗空气的需要。使用来自高IR吸收中间层的合理再加热能量可以提高设备的灵活性,因此其他非热定形(非退火)拉伸吹塑模制机可以生产具有退火壁的热定形容器,这些容器适用于某些热填充应用。

[0062] 这三种途径中的每一种都递送可持续且可再循环的容器,而在最终容器的壁内没有潜在的分层。较低IV PET途径不引入新的聚合物种类。IR吸收快速再加热添加剂途径使用不影响PET再循环能力的惰性添加剂。并且柔性共聚单体途径在聚酯分子内引入如此小WT%的非PET片段,使得实际上是无关紧要的。这些新型途径中的每一种可以比目前专门的阻隔改进替代方案更具成本效益。

[0063] 本发明包括但不限于以下实施方案。

[0064] 实施方案1.一种注射模制的、拉伸吹塑模制的或挤出吹塑模制的容器,其具有包含高特性粘度和低特性粘度(IV)聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的共混物的聚合物组合物,其中所述高特性粘度PET具有在约0.65与约1.30dL/g之间的溶液IV并且所述低特性粘度PET具有0.55dL/g或更少、优选0.050dL/g或更少、更优选0.45dL/g或更少、并且最优选0.40dL/g或更少的溶液IV。

[0065] 实施方案2.如实施方案1所述的容器,其中低粘度PET的重量百分比(WT%)占最终容器的2WT%与50WT%之间,优选在3WT%与35WT%之间,更优选在4WT%与20WT%之间,并且最优选在5WT%与15WT%之间。

[0066] 实施方案3.如实施方案1或2之一所述的容器,其中所述高粘度PET组分具有在约

0.70dL/g至约0.9dL/g之间的IV。

[0067] 实施方案4.如实施方案1至3中任一项所述的容器,其中所述共混的聚合物组合物可以在熔融相或固相树脂制造期间制备,或者在容器制备期间或在容器制造期间再挤出和再造粒、或干共混。

[0068] 实施方案5.如实施方案1至4中任一项所述的容器,其在不需要主动O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气体阻隔添加剂的情况下具有改进的气体阻隔性能。

[0069] 实施方案6.如实施方案1至5中任一项所述的容器,其中所述低粘度组分被限制在包含整个多层容器结构的一个或多个离散或半离散层中。

[0070] 实施方案7.如实施方案6所述的容器,其中所述最终容器的所述层具有降低的分层或分离倾向。

[0071] 实施方案8.如实施方案6或7之一所述的容器,其中所述容器的气体阻隔特性随环境条件如湿度或温度随时间保持基本不变。

[0072] 实施方案9.如实施方案6至8中任一项所述的容器,其与如由塑料回收企业联盟(APR)关键指南所定义的现有PET再循环流完全相容。

[0073] 实施方案10.一种注射模制的、拉伸吹塑模制的或挤出吹塑模制的容器,其具有聚合物组合物,所述聚合物组合物包含对苯二甲酸和非芳香族柔性二酸或二醇分子片段的无规PET共聚物,所述非芳香族柔性二酸或二醇分子片段具有与对苯二甲酸(TA)相似的分子长度,其中所述非芳香族柔性二酸或二醇占最终聚合物的重量百分比(WT%)为3.0WT%或更少,优选2.0WT%或更少,更优选1.0WT%或更少,并且最优选0.5WT%或更少。

[0074] 实施方案11.如实施方案10所述的容器,其中最终无规PET共聚物具有在约0.70dL/g至约0.9dL/g之间的IV。

[0075] 实施方案12.如实施方案10或11之一所述的容器,其中所述非芳香族柔性链二酸或二醇可以是己二酸或环己烷二甲醇。

[0076] 实施方案13.如实施方案10至12中任一项所述的容器,其中包括非芳香族柔性二酸或二醇分子片段的所述无规PET聚合物被限制在包含多层容器结构的一个或多个离散或半离散层中。

[0077] 实施方案14.如实施方案13所述的容器,其中所述最终容器的所述层具有降低的分层或分离倾向。

[0078] 实施方案15.如实施方案13或14之一所述的容器,其中所述容器的气体阻隔特性随环境条件如湿度或温度随时间保持基本不变。

[0079] 实施方案16.如实施方案13至15中任一项所述的容器,其与如由塑料回收企业联盟(APR)关键指南所定义的现有PET再循环流完全相容。

[0080] 实施方案17.一种注射模制的、拉伸吹塑模制的或挤出吹塑模制的容器,其具有聚合物组合物,所述聚合物组合物包含具有高水平IR吸收快速再加热添加剂的PET聚合物,其中所述再加热添加剂占最终聚合物的重量分数为百万分之25或更高(PPM),优选50或更高PPM,更优选100或更高PPM,并且最优选200或更高PPM。

[0081] 实施方案18.如实施方案17所述的容器,其中所述IR吸收快速再加热添加剂是炭黑、灯黑、黑氧化铁、氮化钛、还原锑、或这些再加热添加剂的组合之一。

[0082] 实施方案19.如实施方案17或18之一所述的容器,其中具有高水平IR吸收添加剂

的所述PET聚合物被限制在包含多层容器结构的一个或多个离散或半离散层中。

[0083] 实施方案20.如实施方案19所述的容器,其中所述最终容器的所述层具有降低的分层或分离倾向。

[0084] 实施方案21.如实施方案19或20之一所述的容器,其中所述容器的气体阻隔特性随环境条件如湿度或温度随时间保持基本不变。

[0085] 实施方案22.如实施方案19至21中任一项所述的容器,其与如由塑料回收企业联盟(APR)关键指南所定义的现有PET再循环流完全相容。

[0086] 实施方案23.一种注射模制的、拉伸吹塑模制的、挤出吹塑模制的、或热成型的容器,其具有聚合物组合物,所述聚合物组合物包含高粘度和低粘度聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的共混物,其中所述高粘度PET具有在约0.65dL/g与约1.30dL/g之间的IV,并且所述低粘度PET具有0.55dL/g或更少、优选0.050dL/g或更少、更优选0.45dL/g或更少、并且最优选0.40dL/g或更少的IV,并且其中所述低粘度PET具有高水平的IR吸收再加热添加剂,其中所述再加热添加剂占低IV PET聚合物的重量分数为百万分之25或更高(PPM),优选50或更高PPM,更优选100或更高PPM,并且最优选200或更高PPM。

[0087] 实施方案24.如实施方案23所述的容器,其中具有高水平的IR吸收添加剂的低IV PET聚合物被限制在包含多层容器结构的一个或多个离散或半离散层中。

[0088] 实施方案25.如实施方案24所述的容器,其中所述最终容器的所述层具有降低的分层或分离倾向。

[0089] 实施方案26.如实施方案24或25之一所述的容器,其中所述容器的气体阻隔特性随环境条件如湿度或温度随时间保持基本不变。

[0090] 实施方案27.如实施方案24至26中任一项所述的容器,其与如由塑料回收企业联盟(APR)关键指南所定义的现有PET再循环流完全相容。

[0091] 实施方案28.一种注射模制的、拉伸吹塑模制的、或挤出吹塑模制的容器,其具有包含以下各项的共混物的聚合物组合物:

[0092] (1) 瓶级PET聚合物,和

[0093] (2) 一种或多种主动氧清除添加剂,包括但不限于OxyClear™、DiamondClear™、valOR™、Amosorb™、HyGuard™,以及

[0094] (3) 高水平的IR吸收再加热添加剂,其中所述再加热添加剂占最终容器聚合物的重量分数为百万分之25或更高(PPM),优选50或更高PPM,更优选100或更高PPM,并且最优选200或更高PPM。

[0095] 实施方案29.如实施方案28所述的容器,其中不需要催化剂来活化所述氧清除添加剂。

[0096] 实施方案30.如实施方案28或29之一所述的容器,其中将所述主动氧清除添加剂(2)和所述IR吸收快速再加热添加剂(3)共混在一起并限制在包括多层容器结构的一个或多个离散或半离散层中。

[0097] 实施方案31.如实施方案30所述的容器,其中不需要催化剂来活化所述氧清除添加剂。

[0098] 实施方案32.如实施方案30或31之一所述的容器,其中所述最终容器的所述层具有降低的分层或分离倾向。

[0099] 实施方案33.如实施方案30至32中任一项所述的容器,其与如由塑料回收企业联盟(APR)关键指南所定义的现有PET再循环流完全相容。

[0100] 实施例

[0101] 低IV结晶

[0102] 一组三种低IV(0.37、0.43和0.44IV)均聚物树脂在10-1b.反应器中制成。该0.43IV树脂具有作为成核剂加入以进一步促进结晶的1000PPM  $TiO_2$ 。

[0103] 在多层注射模制单元中,在两层之间的粘度差异保持在10%。以下数字给出了IV分布的视觉效果。其后的表格提供了更多详情。

[0104] 表I:用于多层瓶的树脂列表

[0105]

树脂	IV	$TiO_2$ PPM	状态	
低 IV	1	0.37	无定形	
	2	0.43	1000	无定形
	3	0.44		无定形
	4	0.52		结晶的
	5	0.56	2000	无定形
	6	0.58		结晶的
基础 IV	1	0.84	结晶的	
	2	0.75	结晶的	

[0106]

[0107] 通过DSC用3个热循环分析树脂的结晶和熔融响应。在第一次加热中,树脂以 $20^{\circ}C\ min^{-1}$ 从 $50^{\circ}C$ 加热至 $300^{\circ}C$ 以熔化树脂。这提供了关于如所接收的树脂的信息。在下一步骤中,熔融树脂在DSC单元内快速淬火,以得到所有树脂的相同热冷却历史。在第二次加热循环中,通过加热至 $300^{\circ}C$ 使树脂再熔化。这允许树脂之间的比较。在任选的第三次加热中,熔融树脂以受控方式以 $20^{\circ}C\ min^{-1}$ 冷却至 $50^{\circ}C$ 以监测结晶程度和温度。树脂组的DSC如图1中给出。

[0108] 三个循环中每一个的DSC迹线证实了所呈现的基本概念:IV越低,结晶越快,并且结晶水平越高。

[0109] 第一次加热,虽然取决于树脂如何淬火或它是否预结晶,但显示出,对于较低IV的情况,无定形树脂的结晶温度移动到较低的温度。预结晶的树脂-0.52IV和0.58IV树脂显示几乎不存在 $T_g$ 过渡和结晶峰值温度 $T_c$ 。认为0.52IV的较低熔点异常值是由于IPA的影响。

[0110] 第二次加热适于比较。它表明,尽管在第二次加热之前所有树脂具有相同的快速淬火,但是具有 $TiO_2$ 树脂的0.37IV和0.43IV显示几乎没有 $T_g$ 和 $T_c$ 的过渡,表现得就像结晶树脂一样。这表明这些树脂在淬火步骤期间快速并且更高程度地结晶。对于较低的IV,结晶峰 $T_c$ 移动到较低。较低的 $T_c$ 表明易于结晶。

[0111] 第三次加热非常清楚地产生了这种快速结晶。当从熔体冷却时,较低的IV早在其仍然很热( $200^{\circ}C$ ,与0.52IV的 $160^{\circ}C$ 相比)的时候开始形成结晶的有序结构。中等IV项遵循相同的趋势。

[0112] 冷却期间产生的结晶度可以由峰值焓来量化。结晶度与IV的曲线在图2中示出。该

图清楚地表明,IV越低,结晶水平越高。0.37-0.44IV的40%-45%水平是显著的,因为这些接近结晶树脂的最大预期值。

[0113] DSC数据证实低IV易于结晶。

[0114] 多层瓶

[0115] 多层瓶提供了研究低IV树脂的独特方法。瓶树脂提供了吹瓶的形式和强度,而中间的薄的10WT%-15WT%低IV层允许目测检查与瓶树脂隔离的结晶(图3)。

[0116] Kortec单元用于制造多层预成型件。该多层单元属于ABA型,其中A为瓶树脂,并且B为中间的低IV。使用19g的预成型件制备小部分的330mL瓶。设计拉伸比为10:1。为了有助于对中间层均匀性的反馈,给定大的粘度差异,将琥珀色染料添加到中间层树脂(ColorMatrix 269-10249-1,0.0625WT%)中。这相当于每3000分子PET单体约1分子染料。

[0117] 模制中间和外-内层的许多组合,并且然后在两组不同的条件下吹塑。总共有预成型件的12种变体(A至K),带有相应的吹塑模制变体。下表总结了这些变体。除了一个之外其他具有设定为10WT%预成型件的中间层。

[0118] 表II:多层预成型件树脂变体

PTI-ID	A层	B层		描述
		IV	wt%	
A	B90A	B90A	10%	对照-透明
[0119] B	B90A	0.58	10%	Monofil-透明
C	B90A	0.52	10%	CR-结晶的
D	B90A	0.44	10%	PTR
E	B90A	0.37	10%	PTR
F	B90A	0.43 TiO <sub>2</sub>	10%	PTR, 1000 PPM
G	B90A	0.56 TiO <sub>2</sub>	10%	3990, 2000 PPM
H	L40A	0.37	10%	PTR
[0120] I	L40A	0.43 TiO <sub>2</sub>	10%	PTR, 1000 PPM
J	L40A	L40A	10%	对照-透明
K	B90A	0.56 TiO <sub>2</sub>	15%	3990, 2000 PPM
L	B90A	B90A	10%	对照-染料

[0121] 这些变体包括六种低至中等IV树脂连同B90A基础树脂中的每一种、以及以L40A作为基础树脂的两种变体(以降低较低IV样品的粘度差异的变体)。有三个对照-具有染料的B90A和L40A,以及没有染料作为预防措施(以防小染料分子有助于阻隔特性)的仅一种B90A。

[0122] 通过使用B90A对所有层开始模制过程以获得稳定的工艺条件并用作对照。随后用下一个较低的IV树脂制备中间层,并且然后接着下一个较低的IV。这样做是为了降低粘度

差距并管理机器参数以控制中间层均匀性。运行较低的IV确实变得更加困难。问题是中间层被推到面层内部太深而且在基部裸露,或者中间层更多地位于基部而不是靠近颈部。两者必须平衡,并且选择更好的预成型件。

[0123] A层较热地运行以降低高IV组分的熔体粘度,而低IV组分的B层较冷,以提高熔体粘度。然而,过多的冷却导致结晶,正如较低IV情况下显示的DSC。

[0124] 吹塑模制

[0125] 将12组预成型件吹塑模制成300ml瓶。每次运行都需要调整预成型件加热区,以便在顶部、中部与底部之间提供良好的重量分布。

[0126] 在第一轮中,这些以每小时900瓶运行,在预热区域中估计加热40秒(变体A至L)。另外四个以每小时450瓶运行,预热约90秒。这些以A2、D2、E2和F2运行,如下表所列出的。提供更多预热时间的原因是看额外的加热是否促进结晶。通过在瓶上施加力来进行分层检查,没有看到分层。在所有的瓶中,具有2000PPM  $TiO_2$  0.56IV的瓶在控制重量分布方面最困难。下表中列出了这些变体,并且在附录中提供了完整的机器数据供将来参考。

[0127] 表IV:吹塑模制变体

PTI-ID	A 层	B 层		描述	预成型件加热时间	
		IV	wt%		40 秒	90 秒
A	B90A	B90A	10%	对照-透明	A1	A2
B	B90A	0.58	10%	Monofil- 透明	B1	
C	B90A	0.52	10%	CR-结晶的	C1	
D	B90A	0.44	10%	PTR	D1	D2
E	B90A	0.37	10%	PTR	E1	E2
[0128] F	B90A	0.43 $TiO_2$	10%	PTR, 1000 PPM	F1	F2
G	B90A	0.56 $TiO_2$	10%	3990, 2000 PPM	G1	
H	L40A	0.37	10%	PTR	H1	
I	L40A	0.43 $TiO_2$	10%	PTR, 1000 PPM	I1	
J	L40A	L40A	10%	对照-透明	J1	
K	B90A	0.56 $TiO_2$	15%	3990, 2000 PPM	K1	
L	B90A	B90A	10%	对照-染料	L1	

[0129] 在视觉上,在透明树脂之中,0.37IV瓶具有可察觉的雾度,证实了增强的结晶。

[0130] 低IV PET促进瓶成核

[0131] 将低IV树脂(0.37IV)与以15%、25%和50%重量比例的0.84IVB90A一起、连同仅具有0.84IV B90A的对照物一起在MiniJector中混合模制成圆盘。制成两组圆盘,厚的0.15



英寸以及薄的0.10英寸。研究这些圆盘的结晶和雾度。

[0132] 对于结晶研究,将模制的圆盘样品研磨并在TA DSC单元中运行。这些是在三个加热循环下进行的-在第一个循环中将样品加热至熔化至300℃,迅速淬火至50℃,在第二个循环中再加热至熔化,并且然后在第三个循环中以稳定的速率冷却下来。

[0133] 在第一次加热中的DSC提供了对两个过程的洞察-模制圆盘中的结晶度水平,并且更有趣的是,由于存在低IV而促进成核。下图(图4)显示了15wt.%树脂(蓝色)与仅具有瓶树脂(0%低IV)对照物(红色)之间的变化。17℃提早出现结晶峰,并且注意到双模态峰。对于仅添加15%的低IV树脂,这是很大的变化。当呈现其余数据时,这将在图5中更加明显。熔点转移到稍高的温度,表明更稳定或更大的晶体形成。第二和第三热循环的趋势指向相似的方向。

[0134] 第二个DSC图(图5)显示了连同作为附加对照物的0.72IV树脂一起的所有模制样品,以显示当0.37和0.84IV树脂按比例混合时,峰的偏移不是平均IV的假象。从0.84至0.72IV的偏移在第一个热循环中仅为3℃。25WT%低IV混合物的平均IV为0.72,并且对于此圆盘,峰值偏移为20℃。这清楚地表明峰值偏移是由于低IV使基质成核。在所有这些图中,所有趋势都指向一个方向-更容易结晶和更多结晶度。

[0135] 图7中的结晶数据来自第一次加热循环,并且反映了在圆盘的注射模制期间实现的结晶。随着较低IV组分的比例增加,趋势显示结晶稳定增加。对于15WT%共混物,结晶度从3.1%增加到5.1%表示比对照树脂显著激增约65%。预计这个数字在实际预成型件中高得多,因为在活塞式盘式注射器中几乎没有任何混合,并且真正的挤出机将更有效地分散作为成核剂的低IV。预成型件试验的最可能剂量将是15WT%或更低。

[0136] 雾度数据显示随着低IV树脂的WT%增加,雾度水平稳定增加(图6)。该图显示了两组圆盘的趋势。每种情况下制造四个圆盘,除了对于50WT%是三个。将这些测量中的每一个绘制为单独的点以显示拟合中的分散。较厚的圆盘由于较大的路径长度以及相对较慢的冷却速率的影响而显示出较高的雾度。在50WT%的最极端情况下,较厚的圆盘在63%时产生显著更高的雾度水平。这显示在绘图区域的顶部边缘之外。

[0137] 有趣的是,注意到,小型预成型件19g(330mL)瓶的壁厚为0.14英寸,并且与0.15英寸的较厚的圆盘的壁厚相似。这表明较厚的模制圆盘是预成型件的雾度和结晶二者的更好的预测器。然而,低IV树脂在瓶IV树脂中的分散与进料到盘式注射器中的树脂粒料的物理混合一样好。与挤出机不同,在活塞式盘式注射器中没有混合。实际预成型件中的雾度值可以更高或更低,这取决于核颗粒的大小和数量。

[0138] 显然,鉴于上述传授,本发明的许多修改和变化是可能的。因此,应理解,在所附权利要求书的范围内,本发明可以与如在此特别描述的不同地进行实践。

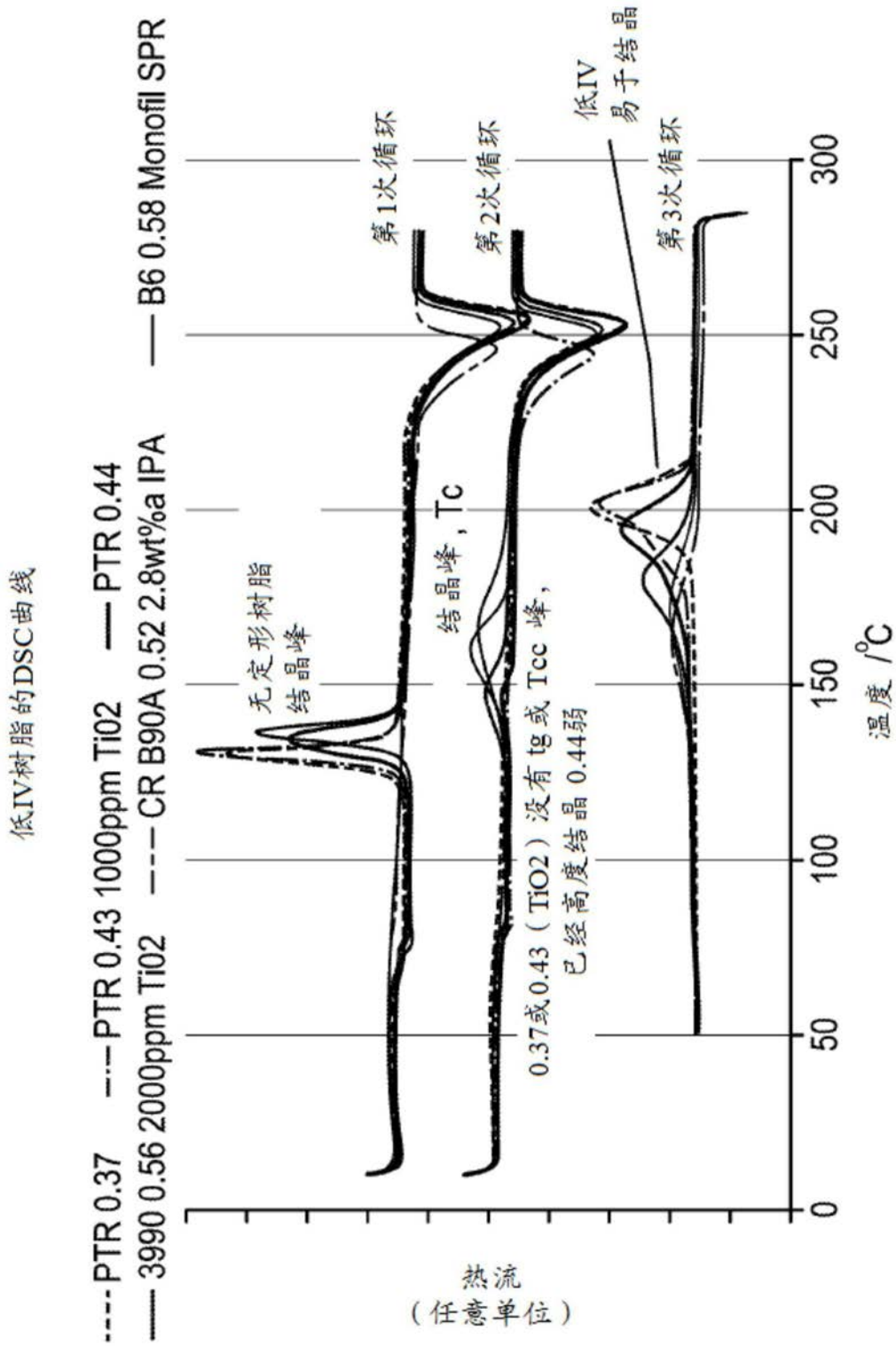


图1

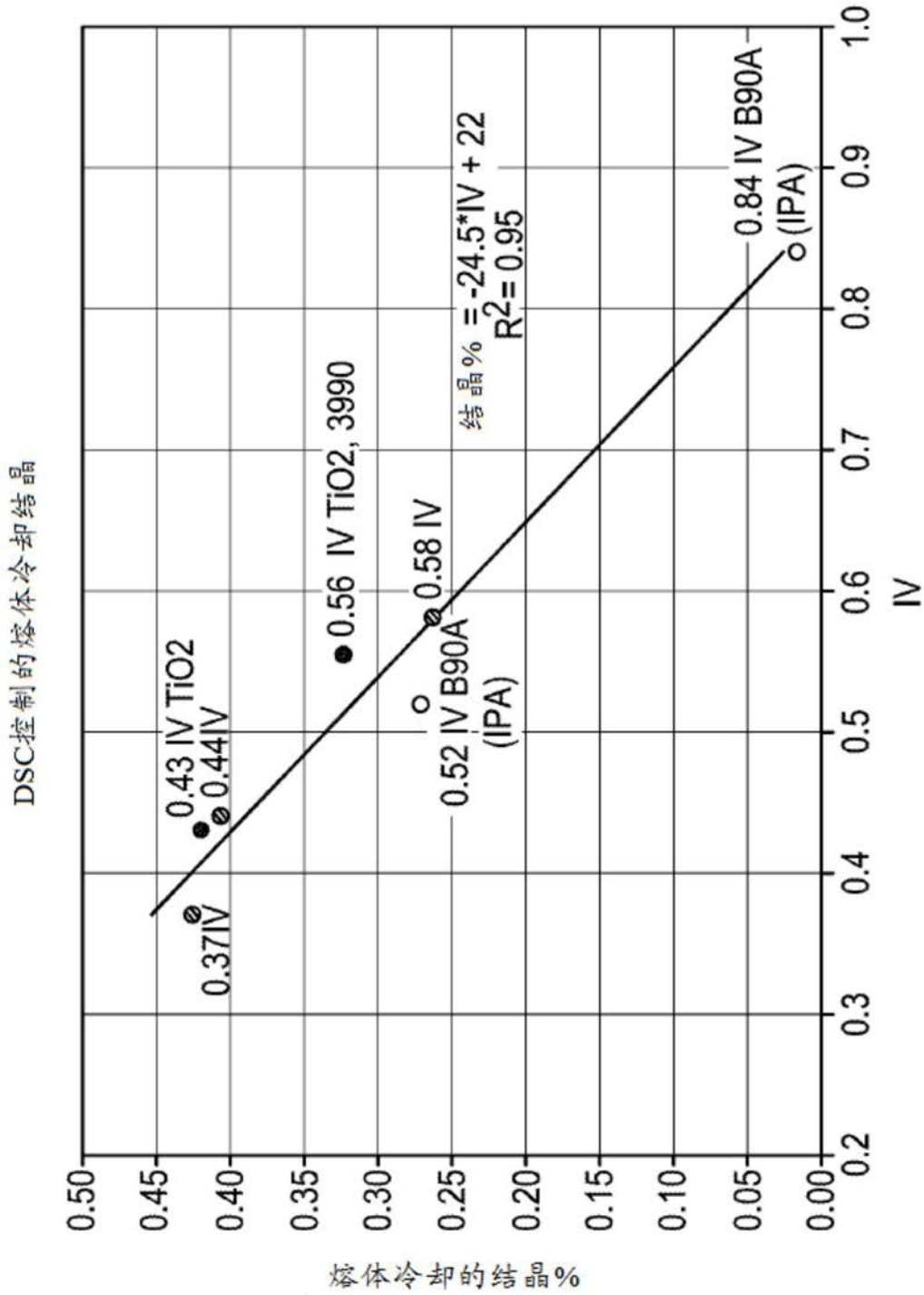


图2

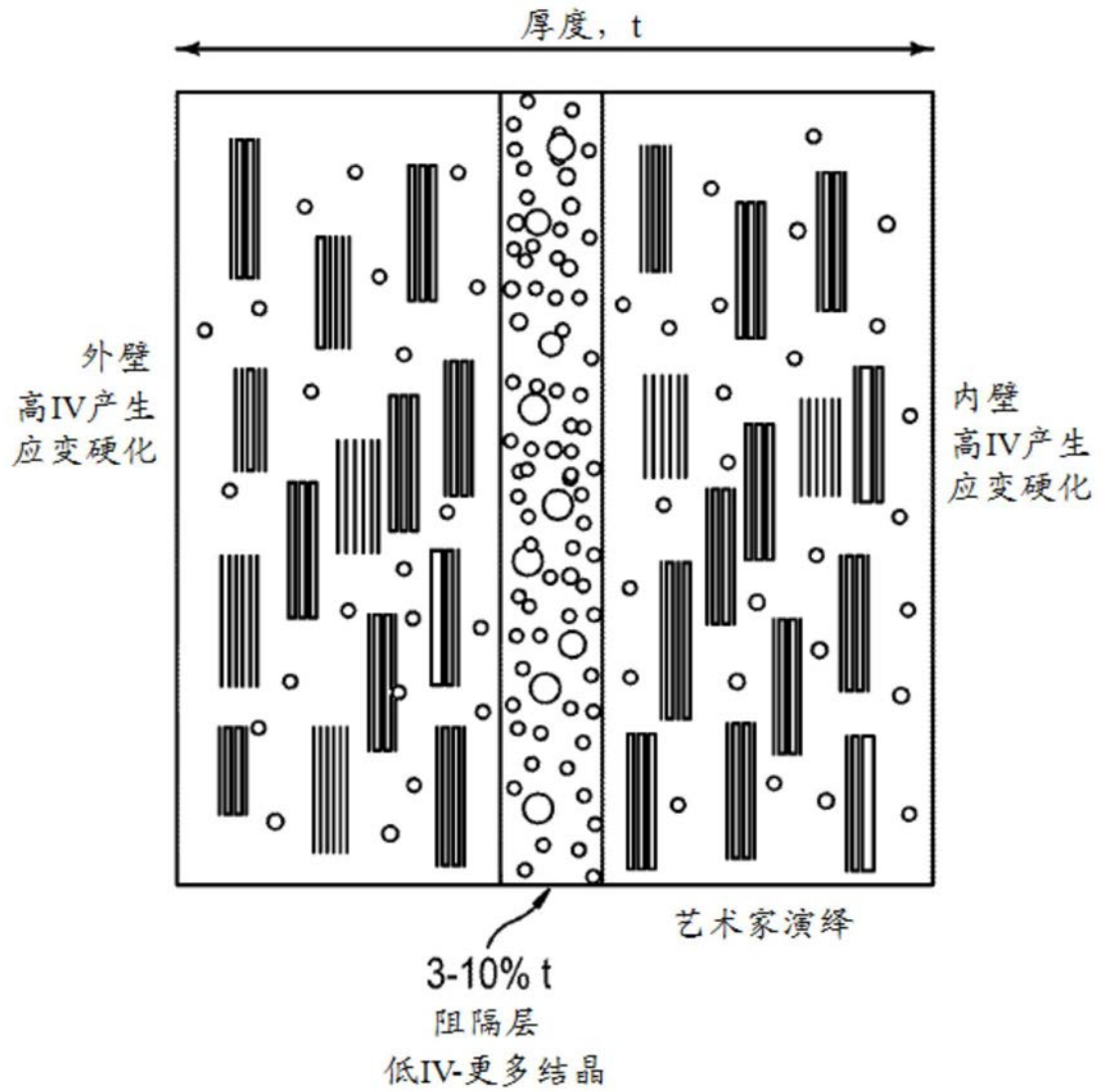


图3

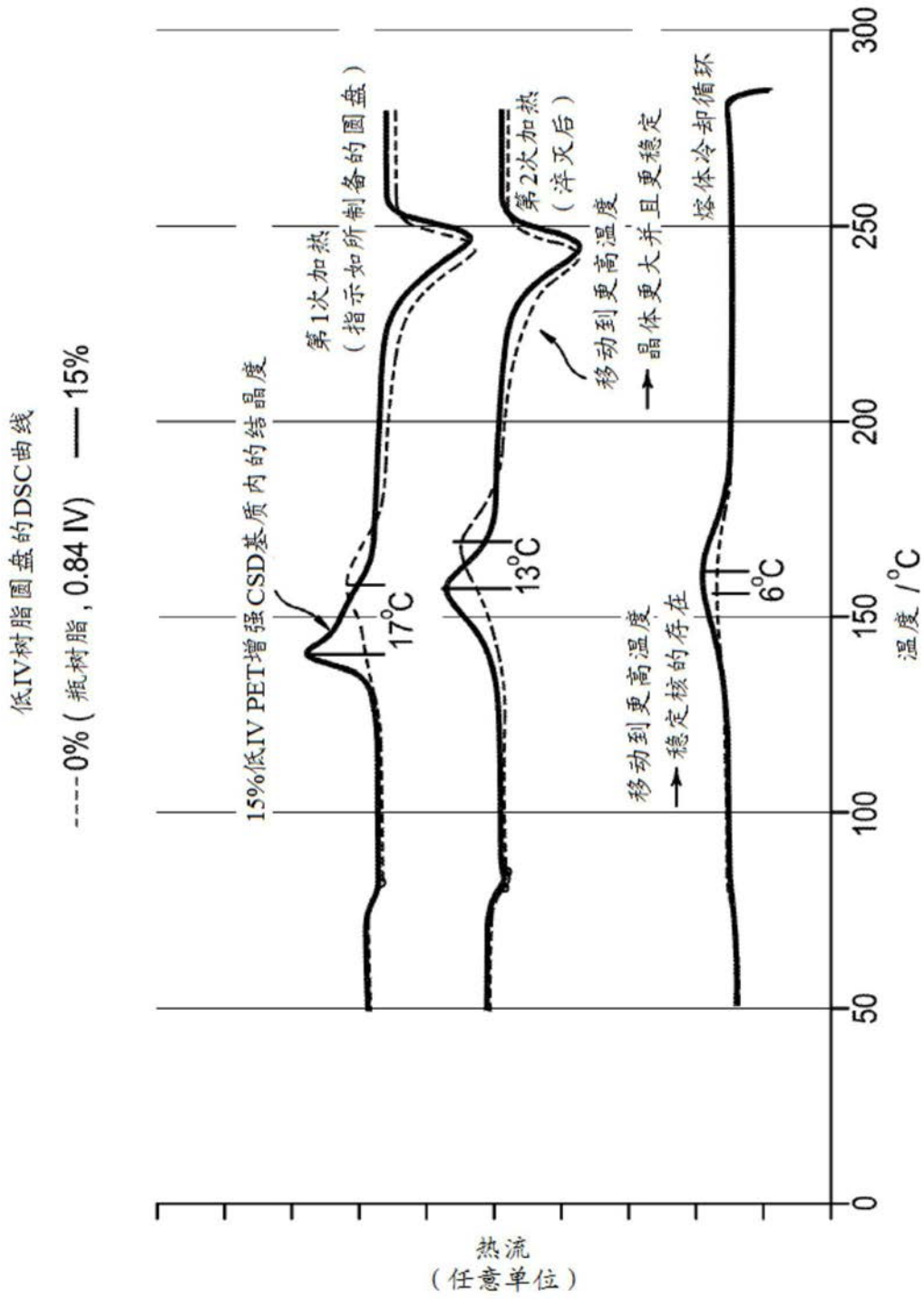


图4

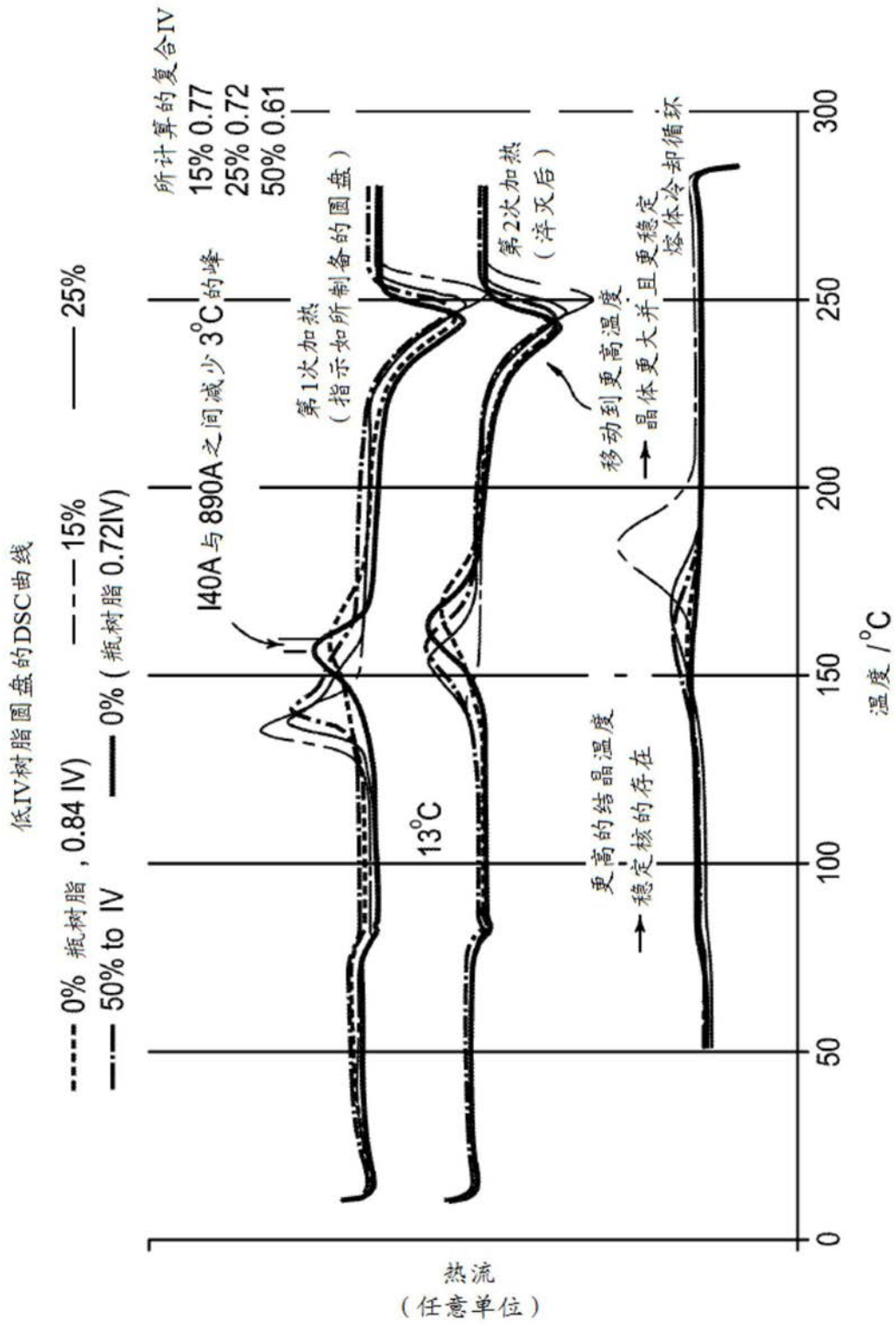


图5

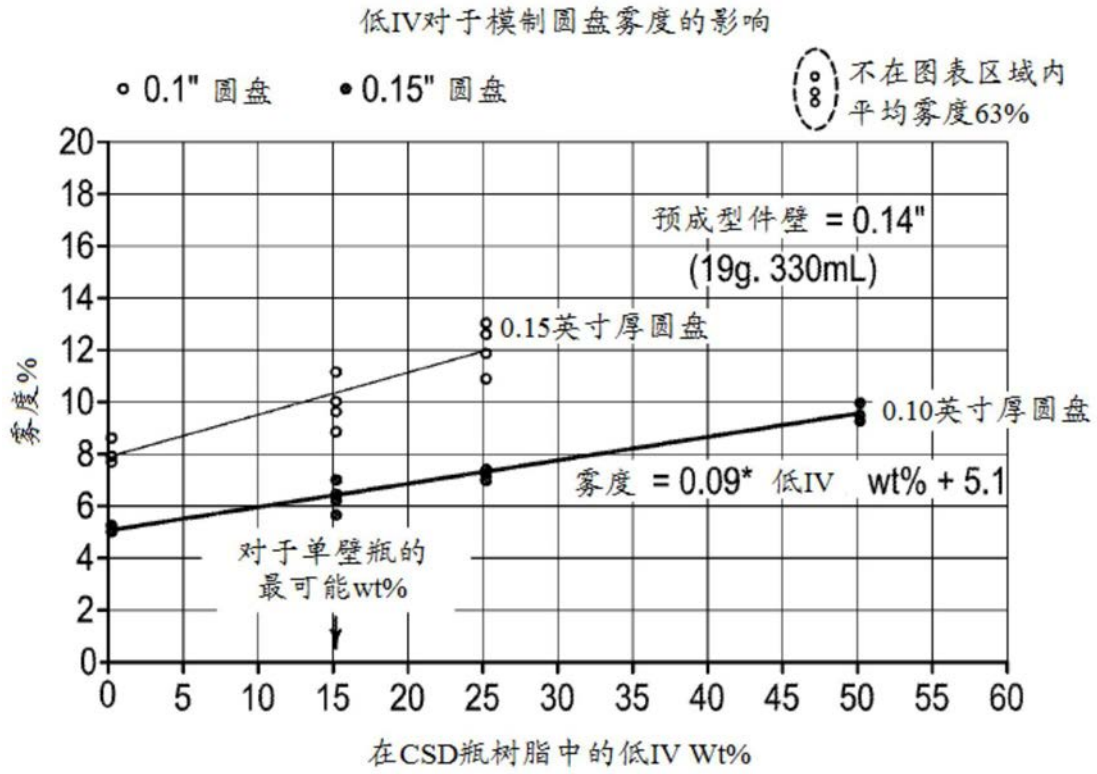


图6

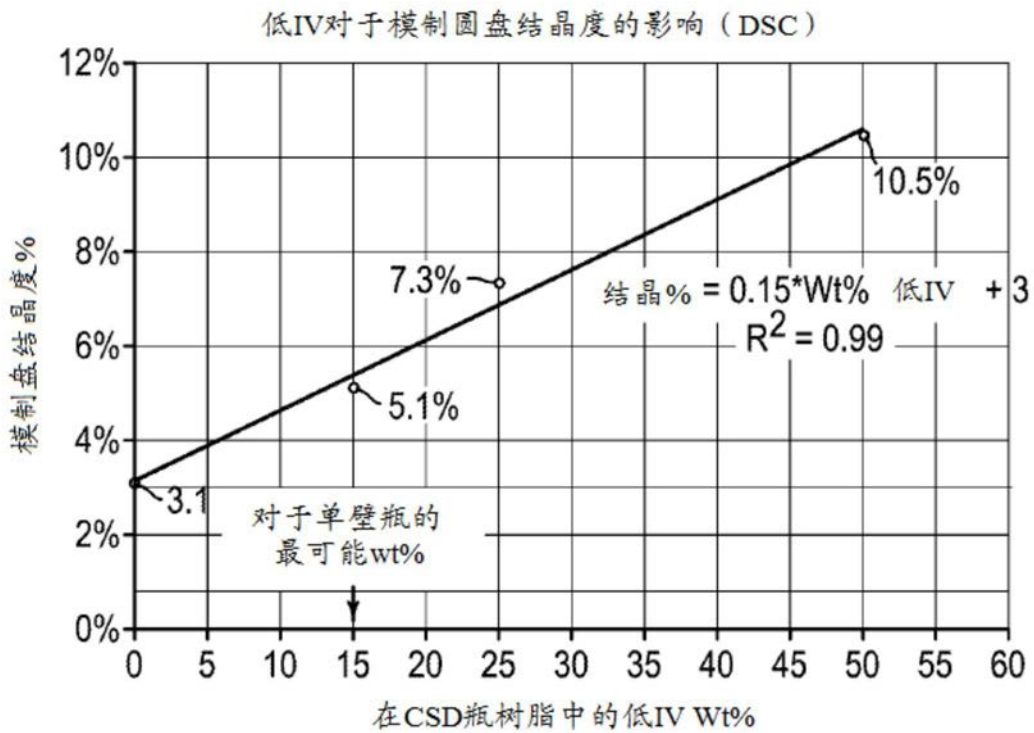


图7