

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B32B 27/08
B32B 31/30 C08L 77/00
C08L 67/00 C08L 67/02
C08L 29/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01810282.4

[43] 公开日 2003 年 7 月 23 日

[11] 公开号 CN 1431954A

[22] 申请日 2001.5.11 [21] 申请号 01810282.4
[30] 优先权
[32] 2000. 5.30 [33] US [31] 60/207,820
[86] 国际申请 PCT/US01/15431 2001.5.11
[87] 国际公布 WO01/92007 英 2001.12.6
[85] 进入国家阶段日期 2002.11.28
[71] 申请人 陶氏环球技术公司
地址 美国密歇根州
[72] 发明人 M·A·巴杰 R·拉马纳坦
J·A·朔马克 M·F·芬利森
C-w·A·张 K·塞哈诺比斯

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 程 伟

权利要求书 3 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 用于多层挤出并保持阻隔性能的改进的阻隔组合物

[57] 摘要

本发明公开了具有至少一个阻隔层和一个支持层的改进的多层共挤出吹塑制品(例如油箱),以及制备这种制品的改良方法。阻隔层包括一定量的改性聚烯烃,其密度与支持层大致相同,其中所述的改性聚烯烃通过把一种不饱和羧酸或其衍生物接枝到聚烯烃上制得,其中所述改性聚烯烃以一定量加入,以便气体阻隔层充分地粘合在相邻层上,而且制品仍然保持充分的气体阻隔性能。本发明还涉及基底树脂,如 PET(用于阻隔层的优选材料)的流变改性,以便它们与高密度聚乙烯(用于支持层的优选材料)的流变性能更匹配。

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

1. 一种多层塑料成形制品，包括至少两层，其一为气体阻隔层，另一层是聚烯烃支持层，其中阻隔层包括一定量具有大约与支持层相同密度的改性聚烯烃，其中改性聚烯烃通过把一种不饱和羧酸或其衍生物接枝到聚烯烃上制得，加入一定量改性聚烯烃，这样气体阻隔层充分5 充分地粘合在相邻层上，并使得成形制品的气体阻隔性能与阻隔层不包含一定量改性聚烯烃的制品的气体阻隔性能相比不会减少。
2. 根据权利要求1中所述的成形制品，其中所述的阻隔层是结晶聚酯、结晶聚酰胺、结晶多芳基化合物或结晶乙烯-乙烯醇共聚物树脂。
3. 根据权利要求2中所述的成形制品，其中所述的阻隔层包括聚10 对苯二甲酸乙二醇酯的均聚物或共聚物。
4. 根据权利要求1中所述的成形制品，其中所述的改性聚烯烃是改性高密度聚乙烯。
5. 根据权利要求1中所述的成形制品，其中所述的改性聚烯烃包括从0.5wt%到5.0 wt%的羧酸或其衍生物。
- 15 6. 根据权利要求1中所述的成形制品，其中所述的改性聚烯烃包括从0.8wt%到1.2 wt%的羧酸或其衍生物。
7. 根据权利要求1中所述的成形制品，其中所述的羧酸衍生物是马来酸酐。
8. 根据权利要求1中所述的成形制品，其中所述的改性聚烯烃在20 阻隔层中的含量占阻隔层的2 wt%到10 wt%。
9. 根据权利要求1中所述的成形制品，其中所述的阻隔层直接粘合在聚烯烃支持层上。
10. 根据权利要求1中所述的成形制品，其中所述的成形制品是容器、导管或膜。

11. 根据权利要求1中所述的成形制品，其中所述聚烯烃支持层是高密度聚乙烯。

12. 根据权利要求3中所述的成形制品，其中所述的改性聚对苯二甲酸乙二醇酯已经被改变流变性使之可以与聚烯烃层达到理想共挤出。
5

13. 根据权利要求12中所述的成形制品，其中所述的聚对苯二甲酸乙二醇酯通过支化被改变流变性。

14. 根据权利要求1中所述的成形制品，其中所述的阻隔层的结晶度至少21%。

10 15. 根据权利要求14中所述的成形制品，其中所述的阻隔层的结晶度至少34%。

16. 根据权利要求1中所述的成形制品，其中所述的成形制品通过吹塑、热成型、双片成型或多元注射模塑得到。

15 17. 一种提高聚酯和聚烯烃材料的粘合性能的方法，包括引入一种在高密度聚乙烯中接枝上一种不饱和羧酸或其衍生物的改性高密度聚乙烯，其中加到聚对苯二甲酸乙二醇酯中的改性高密度聚乙烯的量为聚酯的2 wt%到10 wt%之间。

18. 根据权利要求17中所述的方法，其中所述的聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯，不饱和羧酸或其衍生物是马来酸酐。

20 19. 一种改进的树脂，包含聚对苯二甲酸乙二醇酯和马来酸酐改性聚乙烯，其中包含的聚对苯二甲酸乙二醇酯占组合物的90%到98%，包含的改性聚乙烯占组合物的10%到2%，包含的马来酸酐占改性聚乙烯的0.5 wt%到5.0 wt%。

20 20. 一种改进的共挤出多层制品，包括一种长链支化的聚酯材料和一个包含高密度聚乙烯的支持层，其中聚酯材料中长链支化的量是选定的，只要这样的聚酯材料的流变特性与支持层流变特性更相匹配。

21. 一个用于提高具有两个或更多个聚合层的吹塑制品的加工性能的方法，包括：

通过促进长链支化调节其中一层的流变性，这样调节过的层的流变特性与没有调节过的层的流变特性更相匹配。

5 22. 根据权利要求 21 中所述的方法，其中所述的长链支化通过引入多官能团单体来调节。

23. 根据权利要求 21 中所述的方法，其中所述的长链支化通过与多官能团支化剂一起反应挤出调节。

用于多层挤出并保持阻隔性能的改进的阻隔组合物

发明领域

- 5 本发明涉及提高共挤出吹塑应用中阻隔层与支持层之间的粘合力。更具体而言，本发明涉及在阻隔层或支持层加入一种有粘合性能的改性聚乙烯，其中所述改性聚乙烯通过把一种不饱和羧酸或其衍生物接枝到高密度聚乙烯上制得。此外，本发明也涉及基底树脂，如 PET 的流变改性，这样它们与高密度聚乙烯（在共挤出吹塑工艺中，用于
- 10 支持层的一种优选材料）的流变性能更紧密地匹配。在流变性能上更好的匹配促进了型坯中层型均一，这带来更加一致的最终产品。

发明背景和概述

- 由于重量轻、来源广、生产成本相对较低并且强度高，塑料（合成树脂）长期以来被用于各种容器制造。聚烯烃树脂被证明在这种应用
- 15 中尤其有用。虽然聚烯烃树脂具有很多理想性能，但是作为化学品，如碳氢化合物、醇类、酮类、醚类等的气体或蒸气阻隔层，它们不是特别有效。因此，聚烯烃树脂本身并不适用于由于环境或安全原因必需防止化学制品蒸气泄漏的许多应用场合。这些应用场合包括成形制品如储存或运输用的集装箱，或容器如油箱，导管或膜。

- 20 因此，人们已经采取各种手段来提高聚烯烃容器的阻隔性能。其中的一个例子是 US-A-5,441,781，它提出一种多层容器（油箱），这样一层可以起气体阻挡层的作用而另一层（聚烯烃层）起支持作用。该参考文献指出必须要有第三层（一个“粘合层”）使阻挡层可以粘着在支持层上。该参考文献指出粘合层包括一种树脂，如一种改性聚乙烯，
- 25 这种改性聚乙烯是通过把一种不饱和羧酸或其衍生物接枝到高密度聚乙烯（HDPE）上制得。

 如果能消除这一粘合层来简化制作以及降低成本，却仍然是一种以聚烯烃为基底的具有充分气体阻挡性能的容器，这将是令人满意的。

 现在人们惊奇地发现，当少量某种粘合材料（如那些在 ‘781 专利

中提及的)被引入到一种对燃料组分具有渗透阻隔性能的树脂(例如聚对苯二甲酸乙二醇酯, PET), 以及特别是那种对氧化燃料组分如甲醇和乙醇具有渗透阻隔性能的树脂中, 那么该树脂的粘合性能提高, 却保持了气体阻隔性能。

- 5 因此, 本发明的一个方面是关于一种改进的树脂, 它包括聚对苯二甲酸乙二醇酯和马来酸酐改性高密度聚乙烯(HDPE-g-MAH), 其中聚对苯二甲酸乙二醇酯占该组合物的 90%到 98%, 改性聚乙烯占该组合物的 10%到 2%, 马来酸酐占改性聚乙烯的 0.5wt%到 5.0 wt%。

- 还发现, 当某种其它粘合材料(例如 LLDPE-g-MAH)以与上述
10 HDPE-g-MAH 相同浓度被加到 PET 中, 混合物的阻隔性能降低。因此, 虽然仅通过混合一种与两相都化学相容的材料就能够在 PET 和 HDPE 之间获得粘合性, 但是本发明的独到之处在于在不损害阻隔层阻隔能力的条件下获得了这种粘合力。

- 由于允许取消粘合层或连接层, 这种新型树脂可以有效用于多层
15 结构。包含本发明的树脂的阻隔层可以更好地与其它层粘合, 包括聚烯烃支持层, 消除了粘合层或连接层的必要性。因此不是 '781 专利所述的 3 或 5 层结构, 本发明中的树脂允许的是 2 或 3 层结构。此外, 即使仍然使用连接层, 如果 PET 首先通过引入高密度聚乙烯接枝马来酸酐改性, PET 和连接层之间的粘合力将会提高。

- 20 因此, 本发明的另一方面是一种包含两层的多层塑料容器, 其一是气体阻隔层, 另外一层是聚烯烃支持层, 其中阻隔层包括一定量改性高密度聚乙烯, 其中改性高密度聚乙烯是通过把一种不饱和羧酸或其衍生物接枝到高密度聚乙烯上制得, 加入一定量改性高密度聚乙烯使得气体阻隔层充分地粘着在相邻层上。

- 25 普遍提高 PET 的粘合性能也是有价值的, 这样 PET 将也可以在容器以外的其它用途中使用。因此, 本发明的另一方面包括一种提高阻隔层(它们可以是结晶聚酯, 结晶聚酰胺, 结晶多芳基化合物和结晶乙烯-乙醇共聚物树脂)与聚烯烃材料间粘合性能的方法, 包括引入一种通过把一种不饱和羧酸或其衍生物接枝到高密度聚乙烯上制得的
30 改性高密度聚乙烯, 其中改性聚乙烯以占 2 wt%到 10 wt%的含量被加到聚对苯二甲酸乙二醇酯中, 优选 3 wt%到 8 wt%。在用作油箱时, 聚

乙烯材料优选是高密度聚乙烯，并且改性聚乙烯是改性高密度聚乙烯。

目前，共挤出吹塑是制造多层成形制品的优选方法。该方法需要一个在组成材料间充分的流变匹配以在环形型坯染色中促进各层充分均匀。传统的 PET，与其它传统聚酯，如聚（对苯二甲酸丁二醇酯），
5 聚（萘二甲酸乙二酯），聚 2-羟基丙酸，含有对苯二甲酸酯部分的聚酯共聚物，以及液晶多芳基化合物一样，在熔融状态中显示出明显的牛顿行为，然而 HDPE 树脂显示出明确的非牛顿特性。因此，PET 与 HDPE 的结合迄今已经带来了具有边缘直至均匀性很差的共挤出片材以及吹塑制品。因此，本发明的另一方面通过提高聚酯中的长链支化度来解决
10 这个问题，而不会形成大量的交联或凝胶。

发明详述

本发明的改进的阻挡层树脂包括一基底树脂，它可以是结晶聚酯，结晶聚酰胺，结晶多芳基化合物或结晶乙烯-乙烯醇共聚物树脂与少量的
15 的改性高密度聚乙烯（HDPE）。HDPE 优选用一种不饱和羧酸或其衍生物改性，例如马来酸酐、丙烯酸等。改进的阻挡层树脂包括 90%到 98%的基底树脂，10%到 2%的改性聚乙烯。改性聚乙烯包括 0.5 wt%到 5.0wt%（优选 0.5 wt%到 1.4 wt%）的不饱和羧酸或其衍生物。

与未改性 PET 相比，本发明中的树脂显示了改进的粘合力，并保持了它的阻隔性能。因此，本发明中的树脂可以被有效用于至少两层
20 的多层塑料容器中，其一是气体阻隔层，另一层是聚烯烃支持层。这样的容器在 US-A-5,441,781 中有描述。适用的聚烯烃材料在 US-A-5,380,810, U.S.专利申请 08/857,817, 或 U.S.专利申请 08/857,816 中有描述。用于支持层的优选材料是 HDPE。如果熔体强度需要提高（例如在制造诸如汽车油箱那样的笨重制品时），那么诸如那些在
25 WO99/10393; WO99/10415; WO99/10421; WO99/10422; WO99/10423; WO99/10424; WO99/10425; WO99/10426 或 WO99/10427 中描述的方法可以用来改性这些聚烯烃材料，使它们获得更高的熔体强度。

本发明的容器可以仅由两层构成，但是附加层的使用会有益处。
30 例如，人们可能希望两个支持层包围阻隔层，这样支持层与容器内容物以及容器所暴露的外部环境都接触到。

此外，虽然本发明的树脂改进的粘合力在多数情况下允许消除连接层，但在某些应用场合中，各层间可能会需要较高的粘合力，在这种情况下，使用连接层仍然是优选的。应该认识到，就象本发明的树脂提高阻隔层与支持层的粘合力一样，它也会提高阻隔层与连接层的粘合力。优选用于本发明的连接层包括那些在 ‘781 专利中描述的。

本发明的一个实施例，即多层容器，可以用本技术领域已知的任何一种方法制备。这包括吹塑成型以及共挤出片材热成型形成容器，热成型中可以对两部分或更多部分焊接，也可以不焊接。吹塑成型法一般是优选的。例如，每一层的树脂可以在两个或更多个挤出机中被分别增塑，置于相同模中，在调节每一个浓度以制备具有单层膜外表的型坯时在模中层压。然后型坯可以通过空气内压在模型中膨胀，这样型坯与模接触并冷却。

在共挤出吹塑中，各层具有相似流变性能是有利的。结果人们已经发现通过在用作基底阻隔材料的聚酯材料中提高长链支化程度，典型聚酯将会有与 HDPE 相似的流变性。无论阻隔材料是否包括改性聚烯烃来提高粘合力，这都是有利的。可以用这种方式改变的基底聚酯包括 PET，聚（对苯二甲酸丁二醇酯），聚（萘二甲酸乙二酯），聚 2-羟基丙酸，含有对苯二甲酸酯部分的聚酯共聚物，以及液晶多芳基化合物。

长链支化度可以通过在初始聚合中加入多官能团单体来提高，或者通过补充反应器改性，如与多官能团支化剂一起反应挤出。这些过程在本技术领域普遍已知（见如：US-A-5,536,793；US-A-5,556,926；US-A-5,422,381；US-A-5,362,763；以及 US-A-5,422,381）。本技术领域中已知的可能支化剂包括 1,2,4-苯三酸酐，1,3,5-苯三酸酐，邻苯二甲酸酐，苯均四酸二酐（PMDA）以及任何含有 3 个或更多个羟基基团的单体。使用 PMDA 反应挤出是促进长链支化的一个优选方法。支化剂加入量应当避免明显的交联和/或凝胶形成。支化剂优选少于 1wt%。

可选择的是，可作优良成核剂的添加剂可以用来促进支化聚酯的结晶，帮助补偿下述的不利因素，因为与线型材料相比，存在支链材料的结晶一般在热力学较为不利的事实。在本技术领域，合适的成核剂是广泛熟知的（见如：US-A-4,572,852；US-A-5,431,972；

US-A-5,843,545; 或 US-A-5,747,127)。

因此, 本发明一个特别有利的方案包括一个多分子层化制品, 它包含至少一个阻隔层和一个支持层。支持层优选 HDPE, 阻隔层包括长链支化的聚对苯二甲酸乙二醇酯和相对少量的已经接枝了少量马来酸酐的 HDPE。在这个特别有利的方案中的制品通过共挤出吹塑制备。这样的制品特别适用作油箱, 适合装氧化燃料。

此外, 已经发现阻隔层的阻隔性能很大地依赖于构成阻隔层的聚合物的百分结晶度 (X_c)。当使用 PET 作为阻隔层, 采用差示扫描量热法测定, 优选容器成品中的聚合物的结晶度大于 8%, 更优选 21%, 最优选 34%, 以及优选不超过 50%, 更优选不超过 40%。希望其它阻隔层树脂的阻隔层性能和结晶度数量之间具有相似的关系。这些阻隔层树脂的结晶度可以用那些在本技术领域已知的方法加以改变, 如控制冷却速度和/或退火。

应该认识到结晶度可能受某种燃料成分的影响, 如甲醇。甲醇被认为会破坏 EVOH 的氢键, 并因此降低 EVOH 的阻隔能力。然而, 对于 PET, 我们发现甲醇能引起溶剂引致的结晶, 这提高了结晶度, 并因此进一步提高阻隔性能。EVOH 中的氢键也被认为会被湿度破坏, 而 PET 的阻隔能力不受湿度影响。这尤其影响了多层燃料容器结构的总体构造和设计。EVOH 应当避免与含有水分或甲醇的燃料层直接接触。另一方面, PET 没有显示同样缺陷, 可以直接与燃料接触。

还普遍已知的是, 除了结晶度的数量, 晶体形态学是提高树脂阻隔抗性的另一因素, 但是与结晶程度相关的影响相比, 这个影响较小。

实施例

25 实施例中以下术语应有指定的意思:

“PET1”指传统 PET (陶氏化学公司 (Dow Chemical Company) 的 $\text{Lighter}^{\text{TM}}$ L90A), 其特性粘度为 0.77, 以 0.5% 的浓度 (w/v) 23°C 下在酚/1,2-二氯代苯溶液 (重量比 60/40) 中测定。

30 “PET2”是一种改性 PET, 它是 PET1 在 0.45 wt% 苯均四酸二酐 (PDMA) 存在条件下反应挤出, 然后在 196°C 下固态处理 14 小时得到。使用 GPC-DV 分析所得聚合物, 确定与 PET1 相比, PET2 显示了

数均分子量的提高（从 46 提高到 135kg/mol），具有一个更宽的多分散指数（从 1.9 到 5.3）。PET2 的特性粘度为 2.28，是以 0.5%的浓度（w/v）于 23℃下在酚/1,2-二氯代苯溶液（重量比 60/40）中测定的。

“PET3”是核化 PET（Eastman 化学公司（Eastman Chemical Company）的 Versatray™12822），其特性粘度为 0.89，以 0.5%的浓度（w/v）、23℃下在酚/四氯乙烷（重量比 60/40）溶液中测定。

实施例 1-4

以下实施例是用来证明多层制品改进的粘结性，根据本发明所述，这些制品的阻隔层包括改性聚烯烃。多层瓶在吹塑机 Bekum BM-502 上制备，该机器运行时生产速率为每小时大约 42 磅。瓶重大约 60g（总注射量 85-90 g）。PET 阻隔层是内层，且在所有情况下显示出的熔融温度大约 254℃。每一情况中的支持层是 HDPE（BASF 公司的 Lupolen™ 4261A HDPE）。如果有连接层，那它是 ADMER™SF-700，一种 Mitsui 石化（Mitsui Petrochemicals）提供的以 EVA 为基底的粘合剂。

这些评估结果如表 I 所示。

表 I

实施例	阻隔层	连接层	效果
1	PET1	有	粘合良好
2	PET2	有	比实施例 1 粘合更好
3	PET1	无	一小时内层离
4	PET2	无	即使 2 周后也不发生层离

实施例 5-8

以下实施例是用来证明改进的加工特性，根据本发明所述，加工特性是通过使用一种长链支化的聚酯材料得到，其中聚酯材料中长链支化的量是选定的，这样聚酯材料的流变性能与支持层的流变性能更加匹配。

然后 HDPE（BASF 公司的 Lupolen™ 4261A HDPE），PET1，PET2 和 PET3 的熔体粘度特征通过使用装有平行板装置并被设定到可在线性粘弹区域中操作的流变仪 RMS800 描述。数据再现在图 1 中，数据表明 PET2 显示与 HDPE 相似的流变性，与 PET1 或 PET3 有实质上的

不同。

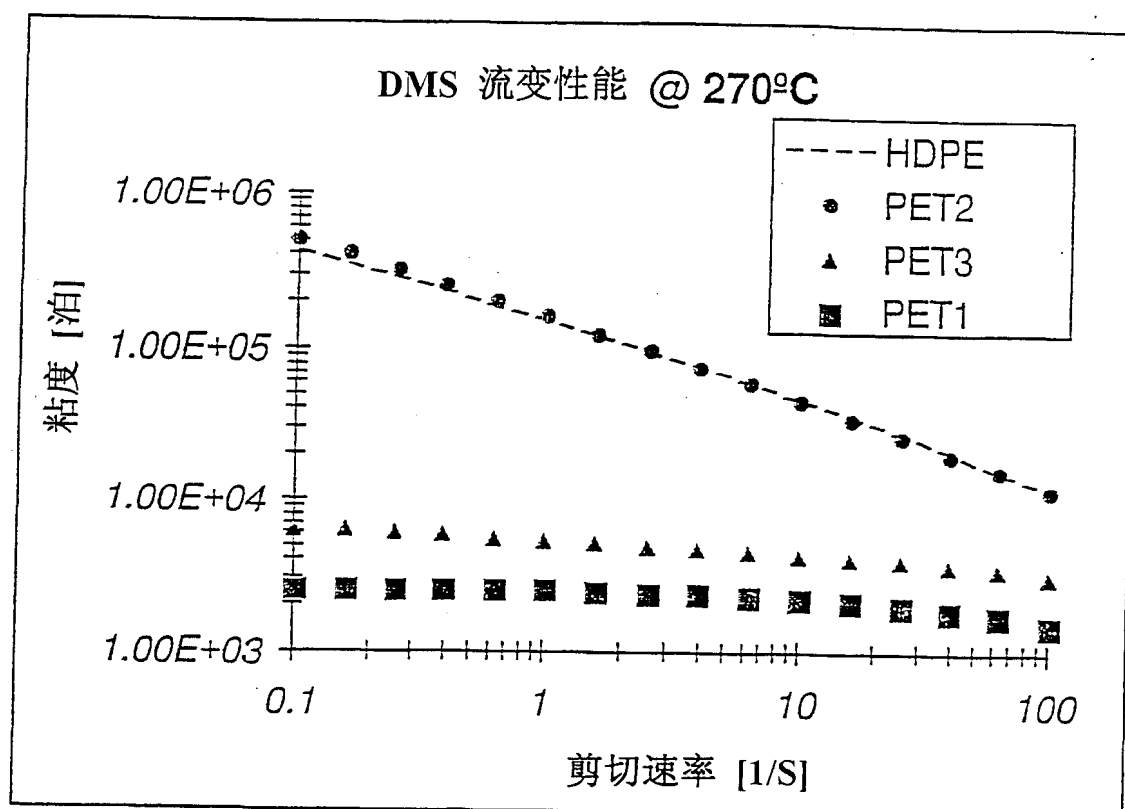


图 1

实施例 9-13-渗透测试

- 20 燃料 CM15 透过阻隔材料的自立式膜的渗透性使用以下步骤在 41 °C (+/-1°C) 下测定。一个测试膜，直径为 4 英寸厚度在 1 和 100mil (密耳) 之间的圆片被放置在测试槽的两室之间。燃料 CM15 (包含体积百分比为 42.5/42.5/15 的甲苯/异辛烷/甲醇的混合物, 95mL) 被加到上层室中，层铺在测试样品膜上面，在下层室中以 10mL/min 通过氦气流。
- 25 随着燃料渗过阻隔层进入下层室，它被氦气流卷出测试槽并通过一个气相色谱仪 (GC) 的注射环。在特定的时间间隔中，注射环中的内容物被注射到一个在 140°C 下操作的 25m, 0.53 mm ID, Chrompack Poraplot-U 毛细管柱的前部尾端，利用 10mL/min 的氦气流作为载气。以保留时间确定，GC 分离和量化已经透过样品膜的燃料成分。注射的
- 30 日期以及时间，渗透特性以及透过成分的峰原始面积计算值储存在计算机文档中以备进一步分析。使用一种多口阀，16 个氦气样本流被 GC 监控；以 8 小时的间隔，测量每一股流体中的燃料成分含量。16 个样本流中的 15 个与样品膜渗透槽相连。第 16 股流体从包含一种由各为

50ppm 的甲苯、异辛烷和甲醇组成的参比混合物的集气筒流出，并不断补足氦气。参比气体数据被用来校准 GC 原始面积计算值数据以确定从渗透槽过来的样本流中燃料成分的 ppm 水平。

样品测试膜是在 Pasadena Hydraulics, Inc. 压力机里用一个 6 英寸 × 6 英寸 5mil 厚的模进行压塑得到。EVOH 材料是 EvalTMF101A，其乙烯含量为 32mol%。EVOH 利用以下条件压塑得到：1) 在 210℃，1000 磅外加压力下在模中熔融树脂 4 分钟；2) 在 210℃，40,000 磅外加压力下把树脂压 6 分钟；以及 3) 40,000 磅外加压力下将模具缓慢冷却超过一小时到 50℃。PET 树脂以相似条件成型，除了步骤 1 中模是加热到 280℃。

燃料阻隔性能在由若干材料做成的薄膜样品中测定。这些评估方法产生以下结果，如表 II 所示。

表 II

	渗透性, (g*mil/m ² *day) ,@41℃		
材料	400 小时	900 小时	3500 小时
EVOH	50		
PET3		4 ⁺	
PET1		7 ⁺	15
PET2		3 ⁺	10

⁺该测试时渗透不是处于稳定状态，渗透量还在缓慢上升。

如表 II 所示，在 400 小时内 EVOH 达到稳定渗透状态，并且实验停止。在 900 小时与 3 个 PET 样本相关的渗透还没有达到稳定状态，虽然渗透大体上是在比 EVOH 稳定的渗透状态低大约一个数量级的水平上。PET3 的渗透实验在此时被终止。PET1 和 PET2 的渗透在 3500 小时后达到稳定状态。与预期相反，PET2 材料的渗透性比 PET1 更低。长链支化的 PET2 没有并不被希望象 PET1 一样有效地结晶。虽然人们相信，如 900 小时渗透数据所示的那样，PET2 中的支化是以成核的均相位点发挥作用的，这与 PET3 中的异相成核相似。

实施例 14-17

结晶度水平在 PET 燃料阻隔性能上的影响根据以下步骤评估。制

- 备的 PET2 样本具有不同结晶度 (X_c) 水平。实施例 14-16 的制备是通过把材料熔融，淬火，然后在 130°C 下分别将材料退火 10，20 或 30 秒。实施例 17 的制备是熔融然后缓慢冷却。结晶度水平用 DSC 测定。然后象实施例 9-13 一样检测渗透性，350 小时后的渗透速率如表 III 所报告：

表 III

样本	X_c	350 小时后的渗透速率 ($\text{g}\cdot\text{mil}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)
14	2	数值太高而不可测量
15	8	12
16	21	6
17	34	4