

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B29C 45/73

B29C 45/14 B29C 49/00

B29C 49/22



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01818495.2

[43] 公开日 2004年2月4日

[11] 公开号 CN 1473102A

[22] 申请日 2001.9.5 [21] 申请号 01818495.2

[30] 优先权

[32] 2000.9.5 [33] US [31] 60/230,611

[86] 国际申请 PCT/US01/28128 2001.9.5

[87] 国际公布 WO02/20246 英 2002.3.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.6

[71] 申请人 先进塑胶技术有限公司

地址 英国人岛

[72] 发明人 R·A·李 G·A·胡特钦森

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

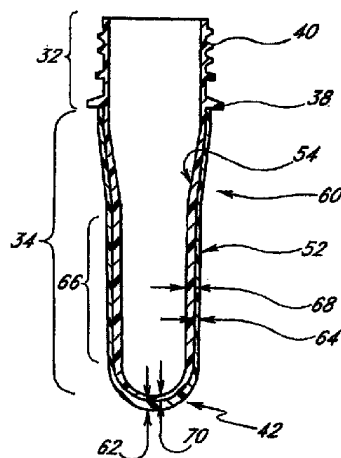
代理人 崔幼平

权利要求书5页 说明书31页 附图15页

[54] 发明名称 利用回收材料制造具有阻挡特性的多层容器和型坯

[57] 摘要

优选的实施例涉及到制造器具的方法和装置，该器具由聚酯制成，优选地是新的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)，具有在其至少一个表面上直接涂敷的一层或几层回收或消费后的PET和一层或几层有良好气体阻挡特性的材料，优选地是氧化硅。优选地，回收的PET层(52)构成整个材料的约25%到约50%。优选地，器具成型坯(30)的形式和由型坯吹塑成容器(82)以及接着加上阻挡层。优选的阻挡层材料比PET有较低的氧气和二氧化碳的透气性。此外，型坯(30)和瓶子(82)的颈部(32)至少部分是在结晶状态和主体(34)主要是非晶或半结晶状态。由于主体是非晶材料型坯的这种结构能使型坯很容易吹塑，同时也能在热充装应用中有尺寸稳定性。



ISSN 1008-4274

1. 一种型坯，其包括：
具有螺纹的颈部螺口；
包括端帽的主体部分，该颈部螺口和主体部分包括第一层，并且该
5 颈部螺口附加地包括第二层，第一层包括新的聚酯，而第二层包括回收的聚酯；
第三层，其包括加到第一和第二层中的一层的气体阻挡层材料；和
其中，该第二层包括该型坯的约 25% 到约 50%。
2. 如权利要求 1 所述的型坯，其特征在于，第一层是从一组材料中
10 选择的，该组包括 PET 均聚物和共聚物、聚萘二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯共聚物、聚萘二甲酸乙二酯/聚对苯二甲酸乙二酯掺混物、和它们的组合物。
3. 如权利要求 1 所述的型坯，其特征在于，第二层是一组材料中选择的，该组包括回收的 PET 均聚物和共聚物、回收的聚萘二甲酸乙二酯、
15 回收的聚萘二甲酸乙二酯共聚物、回收的聚萘二甲酸乙二酯/聚对苯二甲酸乙二酯掺混物、和它们的组合物。
4. 如权利要求 1 所述的型坯，其特征在于，该主体部分主要是非晶状的和半结晶状的，而具有螺纹的颈部主要是结晶状的。
5. 如权利要求 4 所述的型坯，其特征在于，该具有螺纹的颈部螺口
20 的内表面是非晶状的。
6. 如权利要求 1 所述的型坯，其特征在于，该第二层包括回收的 PET、该回收的 PET 是由 PET 和羟基-苯氧基醚聚合物制成的阻挡层容器的回收过程中的产品，该过程包括：
把容器切碎成较小的片；
25 清洗这些片；
用酸溶解羟基-苯氧基醚聚合物；
将羟基-苯氧基醚聚合物溶液与 PET 片分离；以及
冲洗和烘干 PET 片。
7. 一种制作如权利要求 1 所述的型坯的方法，其包括：
30 将聚酯熔融体注塑到由模具和模芯形成的模腔中，其中，该模具包括处于第一温度的具有螺纹的颈部螺口和处于第二温度的主体部分，其中第一温度高于聚酯的结晶温度，而第二温度低于聚酯的结晶温度；

使该聚酯熔融体与该模具和该模芯接触，以便形成型坯，其中该主体部分主要是非晶或半结晶状态，而具有螺纹的颈部螺口主要是结晶状态；

将型坯从模具中顶出；

- 5 将型坯放出到第二模具中，其中第二模具包括处于第一温度的具有螺纹的颈部螺口和处于第三温度的主体部分；

将回收的PET材料熔融体注塑到主体部分上以便形成两层型坯；和将该两层型坯从该模具中取出。

8. 如权利要求7所述的方法，其还包括：

- 10 将该型坯吹塑制成饮料容器；和
将阻挡层沉积到该容器上。

9. 如权利要求8所述的方法，其特征在于，该阻挡层包括沉积在容器内表面上的氧化硅薄膜。

10. 一种制作如权利要求1所述的型坯的模具，其包括：

- 15 第一模具；
第二模具；和
模芯；

其中，该第一模具包括：

- 具有第一模具温度控制系统的螺纹的颈部螺口；和
20 具有第二温度控制系统的主体部分；和
具有第三温度控制系统的模芯；

其中，第一温度控制系统独立于第二和第三温度控制系统，并且该具有螺纹的颈部螺口与该主体部分和该模芯绝热隔离。

11. 如权利要求10所述的模具，其特征在于，该第一、第二和第三
25 温度控制系统包括循环的流体。

12. 如权利要求10所述的模具，其特征在于，第一和第二温度控制系统是从一组包括加热器、加热盘管、加热探头、和循环流体中选择的。

13. 如权利要求10所述的模具，其特征在于，该模芯包括在模具的具有螺纹颈部区域内的第一模芯部分和在模具主体部分区域内的第二
30 模芯部分，其中第一和第二模芯部分具有分离的温度调节系统。

14. 如权利要求13所述的模具，其特征在于，第一和第二模芯温度调节系统是从一组包括加热器、加热盘管、加热探头、和循环流体中选

择的。

15. 一种层压件，其包括：

新的 PET 层；

回收的 PET 层；和

5 气体阻挡层；

新的 PET 层直接粘接到回收的或消费后的 PET 层上，并该回收层包括该层压片的约 25% 到约 50%。

16. 如权利要求 15 所述的层压件，其特征在于，气体阻挡层包括氧化硅薄膜。

10 17. 如权利要求 15 所述的层压件，其特征在于，该层压片是型坯的形式。

18. 如权利要求 15 所述的层压件，其特征在于，该层压片是饮料容器的形式。

15 19. 如权利要求 18 所述的层压件，其特征在于，该氧化硅薄膜是在饮料容器的最内层。

20. 如权利要求 15 所述的层压件，其特征在于，该新的 PET 具有重量百分比至少约 2% 的间苯二酸含量。

21. 如权利要求 20 所述的层压件，其特征在于，新的 PET 的间苯二酸含量为重量百分比约 2% - 10%。

20 22. 如权利要求 21 所述的层压件，其特征在于，新的 PET 的间苯二酸含量为重量百分比约 4% - 5%。

23. 如权利要求 20 所述的层压片，其特征在于回收的 PET 的间苯二酸含量为重量百分比至少约 2%。

24. 一种型坯，其包括：

25 具有间苯二酸含量为重量百分比至少约 2% 的新的 PET 的第一层；包括回收 PET 的第二层；和

其中第一层在端帽处比在壁部分薄，而第二层在端帽处比在壁部分厚。

30 25. 如权利要求 24 所述的型坯，其特征在于，回收的 PET 包括型坯的约 25% 到约 50%。

26. 一种型坯，其包括：

具有螺纹的颈部螺口、颈部圆筒和主体部分，该主体部分还包括端

帽;

颈部螺口、颈部圆筒和主体部分包括新聚酯的第一层, 而该主体部分还包括回收聚酯的第二层、第二层包括该型坯的约 25% 到约 50%;

其中每个第一层和第二层都通过注塑模制形成。

5 27. 如权利要求 26 所述的型坯, 其特征在于, 第一层选自一组材料, 该组材料包括 PET 均聚物和共聚物、PEN、PEN 共聚物、PEN/PET 掺混物、和它们的组合。

28. 如权利要求 26 所述的型坯, 其特征在于, 第二层选自一组材料, 该组材料包括回收的 PET 均聚物和共聚物、回收的 PEN、回收的 PEN 共聚物、回收的 PEN/PET 掺混物, 和它们的组合。

29. 如权利要求 26 所述的型坯, 其特征在于, 该主体部分主要是非晶或半结晶状态, 而具有螺纹的颈部螺口主要是结晶状态。

30. 如权利要求 29 所述的型坯, 其特征在于, 具有螺纹的颈部螺口的内表面是非晶态的。

15 31. 如权利要求 26 所述的型坯, 其特征在于, 第二层包括回收的 PET, 回收的 PET 是由 PET 和羟基-苯氧基醚聚合物制成的阻挡层容器的回收过程中的产品, 该过程包括:

把该容器切碎成较小的片;

清洗这些片;

20 用酸溶解羟基-苯氧基醚聚合物;

将羟基-苯氧基醚聚合物溶液与 PET 片分离; 和

冲洗和烘干 PET 片。

32. 一种制作如权利要求 26 所述型坯的方法, 其包括:

25 将聚酯熔融体注塑到由模具和模芯形成的模腔中, 其中该模具包括处于第一温度的具有螺纹的颈部螺口和处于第二温度的主体部分, 其中第一温度高于聚酯的结晶温度, 第二温度低于聚酯的结晶温度;

使聚酯熔融体与该模具和该模芯接触以便成型坯, 其中该主体部分主要是非晶或半结晶状态, 而具有螺纹的颈部螺口主要是结晶状态;

将型坯从模具中取出;

30 将型坯放到第二模具中, 其中该第二模具包括处于第一温度的具有螺纹的颈部螺口和处于第三温度的主体部分;

将回收的 PET 材料熔融体注塑到主体部分上以便形成两层型坯; 和

将该两层型坯从模具中取出。

33. 如权利要求 32 所述的方法，其还包括：

将型坯吹塑制成饮料容器；和

将阻挡层沉积在该容器上。

5 34. 如权利要求 32 所述的方法，其特征在于，该阻挡层包括沉积在该容器内表面上的氧化硅薄膜。

35. 一种制作如权利要求 26 所述型坯的模具，其包括：

第一模具；

第二模具；和

10 模芯；

其中，该第一模具包括：

具有第一模具温度控制系统的有螺纹的颈部螺口；

具有第二温度控制系统的主体部分；和

具有第三温度控制系统的模芯；

15 其中，第一温度控制系统独立于第二和第三温度控制系统，并且该具有螺纹的颈部螺口与主体部分和模芯绝热隔离。

36. 如权利要求 35 所述的模具，其特征在于，第一、第二和第三温度控制系统包括循环流体。

20 37. 如权利要求 35 所述的模具，其特征在于，第一和第二温度控制系统是从一组包括加热器、加热盘管、加热探头、和循环流体中选择的。

38. 如权利要求 35 所述的模具，其特征在于，该模芯包括在该模具的具有螺纹颈部区域内的第一模芯部分和在模具主体部分区域内的第二模芯部分，其中第一和第二模芯部分具有分离的温度调节系统。

25 39. 如权利要求 38 所述的模具，其特征在于，第一和第二模芯温度调节系统是从一组包括加热器、加热盘管、加热探头、和循环流体中选择的。

利用回收材料制造具有阻挡特性的多层容器和型坯

技术领域

5 各优选的实施例涉及用于制作多层聚酯和由它们制成的器具的装置和方法，该多层聚酯优选地包括新的聚对苯二甲酸乙二酯（PET）、回收的聚对苯二甲酸乙二酯（RPET）或消费后回收的聚对苯二甲酸乙二酯（PCR PET）阻挡层。优选地多层聚酯呈型坯的形式，并具有在内部加到由其吹塑制成的瓶子中的阻挡层。

10 背景技术

在饮料包装中使用塑料容器代替玻璃或金属容器已经越来越普遍。塑料包装的优点是重量轻、与玻璃比较减少破损、和能达到的低成本。今天用于制作饮料容器的最常用的塑料是PET。FDA（美国食品药品监督管理局）已经批准新的PET可用于与食品接触。由PET制成的容器是透
15 明的、薄壁、重量轻、有能力承受由带压内含物，如碳酸饮料，加到容器壁上的力而保持它们的形状不变。PET树脂还相当便宜和容易加工。

但是，在塑料容器的生产中仅使用新的材料会引起环境的问题。公众和政府两者都已经对使用和生产塑料容器的制造者施压，要求将消费后回收的塑料掺入到它们的包装中。此外，回收的树脂比它们新的树脂
20 要便宜。因此，希望在目前完全用新的PET制造的容器生产中利用回收的PET。

至少有两件事阻止在饮料容器工业中广泛地掺入回收的PET。首先，PET是固有的结晶材料，也就是说，如果允许它缓慢冷却，它本身将定向成有组织的、结晶结构。结晶结构阻止在新材料和回收材料之间
25 产生很强的接合面，和阻止吹塑，可以使所得到的瓶子不透明和影响其结构的功能。

其次，因为PET容器可用只是一次注塑PET的注塑法制造，所以制造相对容易和生产循环周期短。因此，PET容器不贵。即使消费后回收的PET材料可以粘接到新的PET上而生产出可销售的容器，但在有竞争
30 性的循环周期和成本的范围内还没有提出制作这样容器的方法和装置。生产循环周期是特别重要的，因为短的循环周期能使制造者更加有效地利用他的主要设备。特别是，短的循环周期能使容器生产的产量大

和成本低。

要使掺入回收材料的容器在商业上可行，必须通过增加回收材料在容器总的材料中的相对量来补偿，由于需要掺入回收材料造成循环周期的任何延长相关联的成本增加。添加的回收材料代替相同量的新材料，
5 因为比较便宜从而至少部分抵消由于生产减慢所造成的成本增加。目前的技术限制回收材料的含量在约 10%，这个量通常不够补偿由于循环周期增加所造成的成本增加。希望掺入至少 25% - 50% 的回收材料以便按循环周期的增加至少达到“盈亏平衡”。还希望使与掺入回收材料相关联的循环周期的增加最小。因此，需要一种循环周期相对短和回收材料含
10 量高的生产方法和装置，以便生产单层、新 PET 容器可行的代替品。

还有，假设在合理的循环周期内可以生产出能接受的 PET/PCR PET 容器，在薄壁饮料容器中使用 PET 还有另一个不利的方面：对气体如二氧化碳和氧气的透气性。PET 瓶的透气性造成软饮料由于二氧化碳外流而变得“无味”，以及由于进入氧气使具有它们独特风味的饮料变坏。
15 所以，对 PET/PCR PET 型坯或容器提供气体阻挡层保护也将是优选的方面。

但是，现有的多层型坯或容器与加上阻挡层所采用的方法不相容。例如，加入阻挡层的型坯在吹塑时会分层。类似地，由于与一般的阻挡层涂敷加工相关联的加热或真空条件，现有的多层容器也会翘曲和/或
20 分层。

此外，如上所述，优选的是非晶或半-结晶状态以便允许有或没有回收材料的 PET 型坯的吹塑。但是，这样的瓶子可能没有足够的尺寸稳定性来承受热-充装的方法，这是由于 PET 材料相对低的 T_g （转变温度）和在使用标准的螺纹封闭件时需要很紧的公差。在这些情况下，半-
25 结晶或结晶 PET 制成的瓶子将是优选的，因为在温-充装和热-充装方法中它将保持它的形状。

所以，需要一种制造含有回收材料的 PET 型坯和容器的装置和方法，容器是经济的，美观吸引人的，和有良好的阻挡层和其它物理特性，并能在热-充装方法尚未完成时保持尺寸的稳定性的。
30

发明内容

优选的各实施例涉及制造 PET 器具的方法和装置，该 PET 器具含有很大重量百分比的回收 PET 和在其表面上涂敷一层或几层薄的证明可与

食品接触并具有良好的气体阻挡特征的材料。器具优选地是型坯和容器的形式，其最上部是结晶态，而同时保持型坯或容器的主体是非晶或半-结晶态。此外，容器可以是在吹塑之后热固化的。

5 优选的方法和装置允许饮料容器的制造使用大量的消费后回收的材料，具有良好的气体-阻挡层特性和在热-充装方法中具有良好的尺寸稳定性，而同时应用现有的仅用新材料的技术能保持有竞争力的成本和循环周期。使用这里公开的装置和方法生产饮料容器能大大减小包装所需的新材料数量，同时还能使用消费后回收的材料。

10 一个优选的实施例是包括新的PET层和直接粘接到新PET层的回收PET层的层压件。此外，层压件包括气体阻挡层。回收层包括约25%到约50%的层压件。

15 在优选实施例的另一方面提供包括颈部螺口和主体部分的型坯或容器、主体部分包括终端盖。颈部螺口和主体部分包括第一层。主体部分另外包括第二层。第一层包括新聚酯和第二层包括回收聚酯。第二层包括约25%到约50%的型坯。气体阻挡层材料的第三层加到第一层和第二层中的一层上。

20 在优选实施例的进一步方面，公开了一种制作型坯的方法，型坯有颈部螺口、颈部圆筒体、和包括终端盖的主体部分，其中将第二层材料设置在主体部分和第二层材料包括回收或消费后的PET。该方法包括将熔融的聚酯注入到模具和模芯构成的空腔中，其中模具包括颈部螺口部分和主体部分。颈部螺口部分在第一温度和主体部分在第二温度，其中第一温度高于聚酯的结晶温度和第二温度是低于聚酯的结晶温度。该方法还包括留下与模具和模芯接触的熔融的聚酯使其形成型坯，其中主体部分主要是非晶或半-结晶态，和颈部螺口主要是结晶态。该方法另外
25 包括将型坯从模具中顶出并放到第二模具中，其中第二模具包括在第一温度的颈部螺口部分和在第三温度的主体部分。该方法还包括将熔融的回收PET材料注塑到主体部分之上以便形成两层的型坯和将两层型坯从模具中取出。

30 为了总结各优选的实施例和比现有技术强的优点，在上文中已经描述了优选实施例的某些目的和优点。当然，应当理解对任何一个特定的实施例来说没有必要获得所有这样的目的或优点。因此，本发明所属技术领域的普通技术人员将会认识到以这种方式可以实现各优选的实施

例，该实施例达到或最优化这里所提出一个优点或一组优点，而没有必要达到也是这里提出或建议的其它目的或优点。

打算使所有这些实施例都在这里公开的发明的范畴内。从下面参考附图对各优选实施例的详细描述中，本发明所属技术领域的普通技术人员将能清楚了解这些和其它的实施例，本发明并不局限于公开的任一个特定的优选实施例。

附图说明

图 1 是用于获得各优选实施例中使用的回收 PET 的回收方法的流程图。

10 图 2 是没有涂敷的、新材料型坯，将它用作本型坯实施例的开始材料。

图 3 是优选的没有涂敷的新材料型坯的横剖面图，该型坯要用按照优选实施例的回收材料涂敷。

图 4 是多层型坯一个优选实施例的横剖面图。

15 图 5 是多层型坯另一个优选实施例的横剖面图。

图 6 是在一种吹塑装置的模腔中优选型坯的横剖面图，可以用该装置制作优选的多层容器。

图 7 是多层容器的一个优选实施例。

20 图 8 是一种注塑模具的横剖面图，可以用该注塑模具制作优选的多层型坯。

图 9 和 10 是制作多层型坯的模塑机的两半。

图 11 和 12 是制作 48 个两层型坯的模塑机的两半。

图 13 是带有部分位于模腔中的型芯的模具的示意透视图。

图 14 是型芯完全从模腔中拉出，旋转之前的模具透视图。

25 图 15 是型坯的三层实施例。

图 16 是一种注塑模具的横剖面图，可以用该注塑模具制作优选的型坯。

图 17 是沿 17-17 线取的图 16 所示的模具的横剖面图。

图 18 是 18 线定义的图 16 中区域的切出近视图。

30 图 19 是型坯模具优选实施例的横剖面图，其中模芯表示在模腔中。

具体实施方式

优选实施例的整体描述

5 优选的各实施例涉及制作塑料器具的方法和装置，该器具包括至少一层新的热塑性材料和一层回收的热塑性材料，终端产品另外包括有良好气体阻挡层特性的阻挡层材料。如目前计划的那样，多层器具的一个实施例是用于装饮料的瓶子。另一种是，多层器具的实施例可以取层压片、罐、管、盘、或盛液体食品的瓶子等形式。此外，多层器具的各实施例可以用于满足医疗或医药的需要，或要求气体阻挡层特性的其它应用。按照优选实施例构建的层压片可以用这里描述的再注塑或注塑上注塑（IOI）技术，层压或共挤塑、或其它适合生产层压片的方法生产。但是，为了简化起见，这里将要描述的这些实施例主要是型坯和由吹塑法生产的型坯制造的饮料瓶子。

10 还有，这里描述的各优选实施例特别关系到聚对苯二甲酸乙二酯（PET），但是许多其它热塑性聚酯也可使用。这样的其它材料的例子包括聚 2,6 和 1,5 萘二甲酸乙二酯（PEN），PETG，聚 1,2 二氧苯甲酸亚丁基酯和对苯二甲酸乙二酯和间苯二甲酸亚乙酯的共聚物。

15 当这里使用时，“回收”指的是已经被再加工的种类很广的材料。“消费后回收”指的是在工业应用之后已经回收再生的材料。回收材料包括消费后回收的材料，还有在加工或使用期间在任何其它一点已经回收的材料。

20 在特别优选的实施例中，使用“高 IPA PET”作为聚酯，然后用回收材料将其涂敷。如这里所用的，术语“高 - IPA PET”指的是在制造时在 PET 中加入 IPA 以便形成共聚物的 PET，共聚物中 IPA 含量大于约 2%（重量），优选地 2 - 10% IPA（重量），更优选地 3 - 8%，最优选地约 4 - 5% IPA（重量）。最优选的范围是根据目前 FDA 的规定，规定不允许含有 IPA 大于 5% 的 PET 材料接触食品或饮料。如果不考虑这样的规定，那么 IPA 含量 5 - 10% 是优选的。如这里所用的，“PET”包括“高 IPA PET”。

25 高 - IPA PET（大于约 2% 重量）是优选的，因为发明者已经令人惊讶地发现，在制造多层型坯和容器的方法中使用高 - IPA PET，能提供比构成的 PET 不含有 IPA 或含有低的 IPA 的那些层压件更好的夹层粘接性。此外，已经发现随着 IPA 含量上升夹层粘接性提高。在新的 PET 中掺入更大量的 IPA 能使高 IPA PET 材料的结晶率，与 PET 均聚物或含有少量 IPA 的 PET 相比将会下降。结晶率的降低允许生产具有较低结晶度

的 PET 层（由高 IPA PET 制成），这是与通过相同的程度用低 - IPA PET 或均聚物 PET 制成多层型坯时所达到的结晶度相比。高 - IPA PET 的较低结晶度在减小 PET 表面处的结晶，即在新 PET 和回收 PET 之间接合面处的结晶是很重要的。较低的结晶度允许各层之间有更好的粘接，并在型坯的吹塑之后还能提供更透明的容器。

“高 IPA PET”也可以指的是这种 PET，其 IPA 含量是通过普通的母料加工引入的。母料加工通常包括将一种浓缩的材料以一定的比例（称为“稀释”比）加入到载体材料中。形成两种材料组成的熔融体，从而获得单一的材料，其浓度通常是按稀释比分散在载体中。在目前的情况下，高 IPA PET 可以用含有很少或不含 IPA 的 PET 配入母料生产出含有上述百分比 IPA 的 PET 材料。此外，也可以将 IPA 加入到 RPET 或 PCR PET 以便获得关于含有 IPA 的新 PET 讨论的各优点。

如果需要，阻挡层材料可以与 RPET 或 PCR PET 掺混以提供阻挡层特性。优选的阻挡层材料包括共聚多酯阻挡层材料和苯氧基 - 类热塑性材料。其它优选的阻挡层材料包括聚酰胺阻挡层材料，如三菱气体化学公司（日本）（Mitsubishi Gas Chemical (Japan)）销售的尼龙 MXD - 6。其它优选的阻挡层材料，这里指的是作为“聚酰胺掺混物”。如这里所用的聚酰胺掺混物应包括那些含有 PET 或其它聚酯的聚酰胺，不管这样的聚酯是通过掺混、化合或反应引入的。可以使用其它有相同特性的阻挡层材料代替这些阻挡层材料。例如，阻挡层材料可以有其它热塑性聚合物的形式，如丙烯酸类树脂，包括聚丙烯腈聚合物、丙烯腈苯乙烯共聚物、聚酰胺、聚萘二甲酸乙二酯（PEN），PEN 共聚物、和 PET/PEN 掺混物。

另一种是，可以通过这里描述的 IOI 方法，或者通过适合生产层压片的其它方法将阻挡层加入到型坯中。阻挡层也可以通过合适的方法如喷洒、浸渍、化学沉积或等离子沉积方法加到最终的容器。

在执行优选的方法来构成多层型坯和瓶子时，将原始型坯涂敷至少一个附加层的回收材料、消费后或回收的 PET（收集的回收 PET）、和/或其它相容的回收的热塑性材料。涂敷层可以包括单一的材料、各种材料的混合物或掺合物（非均质或均质）、两种或多种材料的混杂基体、或包含至少两种不同材料的许多微层（薄片）。

按照一个优选的实施例，获得回收的 PET 的方法表示在图 1 中，流

程图表示从回收的由羟基-苯氧基醚聚合物和PET这些材料制成的阻挡层容器回收这些材料的优选方法。其它的方法和附加的细节这里没有必要重复，因为都公开在申请人的共同待审的2000年12月20日申请的，题目为“包含羟基-苯氧基醚聚合物的器具的回收”，申请号09/742,887的专利申请中，其整个内容插入这里作为参考。

如图1中所示，该方法的第一部分涉及要回收容器的处理。第一步是将器具打碎成小块或“小片”。因为某些含有要回收材料的器具是相当大，或者在某些瓶子的情况，只有一个小口通到它们的内部从而妨碍处理液体进入和除去，使处理过程很复杂，所以最好将器具磨碎、斩断、切细、粉碎、切碎，或其它方法制成小块。这些块的尺寸是不重要的。

该方法的第二部分是清洗。回收的器具常常含有灰尘、食物颗粒、油脂、标签、粘合剂、或附连在它们上面的其它东西或碎屑，这些应该通过清洗除去。通过在吸尘器中蒸汽处理、碱洗、用有清洗溶液的水或没有清洗溶液的水清洗、或者用溶剂或没有水的清洗溶液处理，可以完成清洗工作。优选的清洗溶液是那些不会溶解羟基-苯氧基醚聚合物的溶液，如中性或碱性的或者对阻挡层塑料不是良好溶剂的那些溶液。在用清洗剂处理之后，在继续加工之前可将材料有选择地冲洗和/或干燥。

在处理之后，将小片与含有约1-50%，更优选地约5-20%（重量）醋酸的水溶液化合。溶液的pH值优选地是低于pH 4，更优选地是约pH 3.0-3.5或更小。小片与酸溶液化合需要足够的时间溶解羟基-苯氧基醚聚合物，优选地在搅拌或拌动下约0.5-5小时温度约为25-95℃。

在羟基-苯氧基醚聚合物溶解之后，将羟基-苯氧基醚聚合物溶液与PET小片分离。分离优选地是用过滤，但也可用任何可将固体和液体分离的方法，如沉淀分离法。在分离之后可以用溶液的形式使用羟基-苯氧基醚聚合物的酸性溶液。另一种是，可以对酸性的羟基-苯氧基醚聚合物溶液进行附加的处理，从溶液中部分或全部沉淀出羟基-苯氧基醚聚合物而得到悬浮液或固体。

通过加入一种或几种碱性（强碱性）材料进行沉淀，不管是部分还是完全的。优选地，碱性组分是强碱，如溶液形式的氢氧化钠或氢氧化钾。当溶液的pH值接近pH 4时，沉淀可以开始形成。当pH值上升高

于 pH 4 时，沉淀的量增加，在 pH 5 和 pH 6 时形成更多的沉淀，直到约 pH 7 在这一点沉淀基本上完成。

沉淀之后，从液体组分或形成沉淀的母液中分离出羟基-苯氧基醚聚合物。可以用任何能分离固体和液体的方法将固体从液体中分离出来，优选的方法是过滤或沉淀分离法。最好对羟基-苯氧基醚聚合物沉淀进行清洗以便除去可能从液体部分附着到沉淀物上的任何盐或其它材料。优选的冲洗介质包括水、优选地是蒸馏水和/或去离子水，和羟基-苯氧基醚聚合物不溶的或只有很小溶解度的溶剂，优选的是水。冲洗的水可以加热以便有助于溶解沉淀物上的残渣。然后干燥沉淀物。可以通过空气干燥、有加热或没有加热的真空干燥、烘箱干燥、IR 灯干燥、干燥剂、或其它帮助水份蒸发或去除的方法完成干燥工作。

在干燥之后就可以使用沉淀物或在使用之前可以对其加工。在使用之前沉淀物进一步加工包括，但不是限制，粉碎成粉末和挤压成片或颗粒。这样的加工可以包括加入一种或几种添加剂。合适的添加剂包括，不是限制，模具释放剂、染料、和润滑剂。添加剂可与羟基-苯氧基醚聚合物干燥混合或者加入到羟基-苯氧基醚聚合物的熔融体中。

从酸性的羟基-苯氧基醚聚合物溶液中分离之后，优选地用水冲洗 PET 小片。冲洗水最好是去离子水和/或蒸馏水，和或者中性或者略为酸性以便在冲洗时去除在 PET 小片上的任何羟基-苯氧基醚聚合物沉淀。按照一个优选的实施例，小片首先用 pH 低于约 pH 4 的酸性溶液冲洗，接着用 pH 中性或接近中性的水进行第二次冲洗。

冲洗之后，优选地用任何合适的方法对小片干燥，干燥方法包括空气干燥、有加热或没有加热的真空干燥、烘箱干燥、IR 灯干燥、干燥剂、或任何其它帮助水份蒸发或去除的方法。在干燥之后可以使用 PET 小片或者在使用之前可将它们加工。在使用之前进一步加工包括，但不是限制，粉碎成粉末和挤压成回收 PET 的片或颗粒。这样的加工可以包括加入一种或几种添加剂。合适的添加剂包括，但不是限制，模具释放剂、染料、其它聚合物、和润滑剂。添加剂可以与 PET 小片干燥混合或在形成最终形状或形式之前加入到 PET 的熔融体中。

参考图 2，说明优选的新的单层型坯 30，型坯优选地是由 FDA 批准的材料如新的 PET 制成和可以是范围广泛的各种形状和尺寸中的任何一种。在图 2 表示的型坯将要成形为 16 盎司 (OZ) 碳酸饮料瓶，它需要

氧气和二氧化碳的阻挡层,但对本发明所属技术领域的普通技术人员来说,将能理解,可以使用其它的型坯构形,这取决于最终器具所需的构形、特征和用途。通过注塑法如现有技术已知的或这里公开的方法,可以制成新的单层型坯 30。

5 参考图 3,说明优选的新的单层型坯 30 的横剖面图。新的单层型坯 30 有颈部 32 和主体部分 34。颈部 32 从到型坯 30 内部的开口 36 开始,并伸展到以及包括支持圈 38。颈部 32 进一步的特征在于有螺纹 40,它提供将帽固定到由型坯 30 生产出的瓶子上的一种方法。主体部分 34 是细长的和圆筒形的结构从颈部 32 向下伸展和在圆形端盖 42 处到达顶
10 点。型坯厚度 44 将取决于型坯 30 的整个长度和最终所得到容器的壁厚和整个尺寸。

参考图 4,公开一种类型多层型坯 50 的横剖面,该型坯有按照优选实施例的特性。多层型坯 50 有颈部 32 和主体部分 34,与图 1 和 2 中新
15 的单层型坯 30 一样。回收材料层 52 设置在主体部分 34 整个表面周围,终止在支持圈 38 的底部。在图中表示的该实施例中回收层 52 并没有伸展到颈部 32,也不存在于型坯的内表面 54 上,内表面优选地是由 FDA 批准的材料如新的 PET 制成。回收涂敷层 52 可以包括或者是单一材料或者至少两种材料的一些微层。该型坯的整个厚度 56 等于原始型坯的
20 厚度加上回收层的厚度 58,和取决于最终所得到的容器的整个尺寸和所需的涂层厚度。优选的型坯可以含有高至 50% 重量的回收材料。更优选的是型坯可以含有 25 - 50% 回收材料,和最优选地 50% 重量的回收材料。通过实例,型坯底部的壁可以有 3.2 mm 的厚度;颈部螺口的壁,横剖面尺寸约为 3 mm (毫米)。

参考图 5,以横截面表示多层型坯 60 的优选实施例。在多层型坯 60
25 和图 4 中多层型坯 50 之间的主要差别在于在终端盖 42 区域内两层的相对厚度。在多层型坯 50 中,回收层 52 通常在型坯的整个主体部分是比较原始型坯的厚度薄。但是在多层型坯 60 中,回收涂敷层 52 在接近端盖 42 处的厚度 62 是比壁部分 66 的厚度 64 要厚,与此相反,内部新聚酯层在壁部分的厚度 68 要比在端盖 42 区域内的厚度 70 要大。这种型坯
30 设计在再注塑方法中将回收材料涂层加到原始型坯制作多层型坯时特别有用,如下面所述,它具有某些优点包括相对减小模制的循环周期。下面将更详细地讨论这些优点。回收材料层 52 可以是均质的或者它可

它可以包括许多微层。

型坯和容器可以有范围很广各种各样相对厚度的各层。本公开内容的观点是，整个型坯或容器的厚度和给定层的厚度，不管是在给定点还是在整个容器上，都可以选择以便适合涂敷的方法或者容器的特定最终用途。还有，如上面关于图 4 中回收材料层讨论的那样，这里公开的型坯和容器实施例中回收材料层可以包括单一材料或者两种以及多种材料的一些微层。

通过下面将要详细讨论的那些方法和装置制备如在图 4 中描述的多层型坯之后，它要经受拉长的吹塑法。参考图 6，在这个方法中将多层型坯 50 放到模具 80 中，模具有与所需容器形状对应的模腔。然后将多层型坯加热和通过拉伸及将空气强制通入到型坯 50 的内部，充满模具 80 内的模腔使之扩张，生产出多层容器 82。吹塑操作正常是限制在型坯的主体部分 34，而使包括螺纹、安全圈、和支持圈的颈部 32 仍然保持型坯中原来的构形。

参考图 7，公开多层容器 82 的实施例，它可以由图 4 的多层型坯 50 吹塑制成。容器 82 有颈部 32 和主体部分 34 对应于图 4 的多层型坯 50 的颈部和主体部分。颈部 32 的进一步特征在于有螺纹 40，它提供将帽固定到容器上的一种方法。

图 8 说明在使用再注塑方法中所用模具的一种优选类型。模具有两半，模腔一半 92 和型芯一半 94。模腔一半 92 包括放入新单层型坯的模腔。型坯保持在型芯一半 94 之间的位置中，型芯对型坯的顶部加上压力和支持圈 38 放置在模腔一半 92 的边缘 96 上。所以型坯的颈部 32 与型坯的主体部分相对密封。在型坯内部是型芯 98。当型坯坐到模具中时，型坯的主体部分安全被空的空间 100 包围。这样的定位，使型坯在接着的注塑程序中作用如内部的模具型芯，在注塑程序中熔融的再注塑材料通过口 102 注塑到空的空间 100 中从而形成涂层。熔融体、以及新的单层型坯，被在模具两半中的沟道 104 和 106 内循环的流体冷却。优选地在沟道 104 中的循环完全与沟道 106 中的循环分离。

图 9 和 10 是制作优选的多层型坯的装置优选类型一部分的示意图。该装置是设计用于制造一件或多件新的单层型坯和接着用回收材料再注塑涂敷新生产的型坯的一种注塑系统。图 9 和 10 说明装置模具部分的两半，该两半在模塑机中是互相面对。在图 9 中对齐的销钉 110 装

配到模具另一半中它们对应的插孔 112 中。

在图 10 中说明的模具一半有几对模腔，每个模腔类似于在图 8 中说明的模腔。模腔有两种类型：第一注塑型坯模腔 114 和第二注塑型坯模腔 120。两种类型的模腔数量上相等和优选地是这样布置，使一种类型的全部模腔在注塑模块 124 的同一侧，如被对齐销钉插孔 112 之间的线所等分那样。以这种方式，每个型坯模腔 114 与型坯涂敷模腔 120 相差 180 度。

在图 9 说明的模具一半中有几个型芯 98，每个模腔（114 和 120）一个型芯。当将图 9 和 10 的两半放在一起时，型芯 98 插入到每个模腔内，对型坯模腔 114 它是作为型坯内部的模型和对型坯涂敷模腔 120 它是作为新的单层型坯的定中心装置。将型芯 98 安装在转台 130 上，转台围绕它的中心旋转 180°使原来与型坯模腔 114 对齐的型芯 98，在转动之后将与型坯涂敷模腔 120 对齐，和正好相反。如下面详细描述的那样，这种类型的装置允许模塑型坯和接着涂敷的两步法使用同一个设备。

应该注意到图 9 和 10 中的图仅是说明性的。例如，图中说明装置有 3 个模腔 114 和 3 个涂敷模腔 120（3/3 模腔机）。但是，该机器可以有任意数目的模腔，只要模腔和涂敷模腔的数目相等就行，例如 12/12、24/24、36/36 和类似的数字。目前优选的装置使用 48 型坯模腔和 48 型坯涂敷模腔。模腔可用任何合适的方式布置，本发明所属技术领域普通技术人员可以决定那种方式。打算将这些和其它很小的改变都属于这个发明的一部分。

在图 11 和 12 中表示的两个模具的一半是图解说明如在图 9 和 10 讨论中 48/48 模腔机器的模具的实施例。参考图 13，图中表示这类再注塑（注塑上注塑）加工模具的透视图，其中型芯 98 是部分定位在模腔 114 和 120 中。箭头表示可动模具一半 142 的移动，当模具闭合时型芯 98 躺在其上面。

图 14 表示用于再注塑方法中这类模具的透视图，其中型芯 98 已完全从模腔 114 和 120 中拉出。箭头表示转台 130 转动 180°将型芯 98 从一个模腔转到下一个模腔。在静止的一半 144，对型坯模腔 114 的冷却与对型坯涂敷模腔 120 的冷却分离。这两个冷却与在可动一半中对型芯 98 的冷却也是分离的。

参考图 15, 图中表示优选的 3 层型坯 132。这个多层型坯的实施例优选地是将两个涂层 134 和 136 加到如在图 2 中所示的型坯 30 中制成。第三层 136 优选地是阻挡层, 用有良好气体阻挡特性的材料制成。另一种, 可将阻挡层加到最终容器上。

5 接着参考图 16, 图中表示模具型芯 298 和相关模腔 300 的优选实施例。以螺旋管形式构成冷却管 302, 刚好放在模腔 300 的表面 304 之下。在浇口 308 附近限定模腔 300 的浇口区域 308, 用有特别高传热特性的材料制成的插入块 310 放到浇口区域 306 处的空穴中。这样注塑型坯的浇口区域/底座端 314 将冷却特别快。

10 型芯 298 是中空的和有大体均匀厚度的壁 320。鼓泡冷却装置 330 设置在中空的型芯 298 内, 它包括中心定位在型芯 298 内的芯管 332, 该管将冷却剂 C 直接输送到型芯 298 的底端 322。冷却剂 C 这样工作, 它从底端 322 沿着型芯一路向上和从出口管线 334 排出。芯管由伸展在管和型芯壁 320 之间的肋 336 保持在位置上。

15 参考图 17 和 18, 表示在模腔 300 各部件之间的连接点 342 形成的空气输入系统 340。围绕模腔 300 圆周地割出切口 344。但切口 344 是足够的小以至在熔融体注塑时基本上没有熔化的塑料进入该切口。空气管线 350 将切口 344 连接到空压源和一个阀调节空气到切口 344 的供给。在熔融体注塑时该阀关闭。当注塑完成时该阀开启和供给带压空气
20 A 到切口 344 以便消除在注塑成的型坯和模腔壁 304 之间可以形成的真空。

参考图 19, 表示用于生产能温 - 充装或热 - 充装的瓶子的模具优选的实施例。在图 19 中表示的模具装置类似于在图 16 中描述的那种附加上颈部螺口模具 402, 优选地螺纹模具有与冷却管 302 分离的冷却管
25 403。这种结构能有利地允许独立控制主体模具 404 和颈部螺口模具 402 的冷却, 以便获得结晶的颈部螺口和非晶的主体。这种结构各项优点的进一步细节将在下面描述。

PET, 优选的聚酯, 它一般是通过通过对苯二酸和乙二醇的缩合生产, 可从道化学公司 (Midland, 密歇根州) 和 Allied Signal Inc 公司 (Baton
30 Rouge, 路易斯安那州), 以及许多其它公司购买。

优选地, 所用的新的 PET 是那种在制造 PET 时加入间苯二酸 (IPA) 以便形成共聚物。加入的 IPA 量优选地是 2 - 10% (重量), 更优选地

33-8% (重量) 最优选地是 4-5% (重量)。最优选的范围是按照当前 FDA 的规定, 该规定目前不允许 IPA 含量大于 5% 的 PET 材料接触食品或饮料。如上所述可以制造高-IPA PET (PET 有大于约 2% IPA (重量)), 或者从许多不同的制造者购买, 例如, 有 2% IPA 的 PET 可从 5 SKF (意大利) 购买, 有 4.8% IPA 的 PET 可从 INCA (道化学欧洲公司) 购买和 10% IPA 的 PET 可从 Kosa (Houston, 得克萨斯州) 购买。

也可使用有 PET 的多芳基化合物合金, 与传统的 PET 材料一起, 或作为其代替品。优选的多芳基化合物/PET 合金可从 Unitika America Corp. 公司购买, 商标为 U-POLYMER。多芳基化合物/PET 合金与普通的 10 PET 相比表现出由于温或热-充装过程产生的体积收缩率减小。此外, 与普通 PET 材料相比, 多芳基化合物/PET 合金对 U.V. (紫外线) 的阻挡特性增加。多芳基化合物/PET 合金的大多数其它物理特性类似于普通的 PET。

如上所述, 希望可将阻挡层材料加入到 RPET 或者 PCR PET 中以便 15 提供, 或者另外提高型坯的阻挡层特性。优选的聚酰胺阻挡层材料包括从 Mitsubishi Gas Chemical (日本) 公司购买的 MXD-6。其它优选的阻挡层材料是“聚酰胺掺合物”, 它是聚酰胺和聚酯的掺合物优选地在聚酰胺中含有约 1-4% 的聚酯, 在聚酯中含有约 1-40% 的聚酰胺, 或含有约 1-40% 聚酰胺的聚酯以约 1-40% 掺混到聚酰胺中。这些掺合物 20 更优选地含有约 5-30% 的较少组份。掺合物可以加入增容剂, 如四羧酸的二酐, 或其它这样的增容剂, 如在欧洲专利申请 964,031 号中公开的那些, 一个优选的二酐是均苯四酸二酐 (PMDA)。可以用它来构成掺合物或者可将它加入到单一聚合物中以便增加它粘合到其它材料层的能力。在聚酰胺掺合物中使用的聚酯优选的是 PET, 更优选的是高 IPA 25 PET。这些材料优选地是通过将小量存在的组份加入到大量存在的聚合物的缩聚混合物中进行制造的。如这里所用的“聚酰胺掺合物”应该包括上述所有类型的掺合物, 不管这样的掺合物是各种材料反应或者掺合制成。

一种生产含有回收材料、多层 PET 型坯的特别优选的方法是, 这里 30 整体称为再注塑, 和有时称为注塑上注塑 (“IOI”)。该名字指的是一种程序, 它使用注塑法将一层或多层回收材料注塑到现有的型坯上, 型坯本身最好是用注塑制成。这里所用的术语“再注射”和“再注塑”

是描述涂敷的方法，使一层材料，优选地包括回收材料，注塑到现有的型坯上。在特别优选的实施例中，再注塑方法是在打底的型坯还没有完全冷却时进行的。

通过使用生产新的单层型坯本身类似的设备应用注塑法进行再注
5 塑。在图 8 中表示再注塑用的优选的模具，有新的单层型坯在其中。该模具包括两半，模腔一半 92 和型芯一半 94，在图 8 中表示的是在再注塑之前的闭合状态。模腔一半 92 包括放入新的单层型坯的模腔。型坯的支持圈 38 放置在边缘 96 上和被型芯一半 94 保持在位置中，型芯对支持圈 38 施加压力，从而使型坯的主体部分与颈部分密封。模腔一半
10 92 在其中有许多装载流体的管子或沟道 104。优选地在沟道中的流体经过一个路径循环，流体流入模腔一半 92 的入口，通过沟道 104，经过出口流出模腔一半 92，经过冷却器或其它冷却装置，然后返回到入口。循环的流体用于冷却模具，模具依次冷却注塑到模具中用于构成多层型坯的塑料熔融体。

15 模具的型芯一半 94 包括型芯 98。型芯 98，有时称为模芯，从模具的型芯一半 94 突出和占据型坯的中心空腔。除了帮助型坯中心定位在模具中之外，型芯 98 冷却型坯的内部。用经过模具的模芯一半 94 的沟道 106 中的流体循环进行冷却，最重要的是经过型芯 98 本身的整个长度。型芯一半 94 的沟道 106 以类似于模腔一半 92 中沟道 104 的方式工
20 作，它们构成冷却流体流动路径的一部分，而该路径设置在模具一半的内部。当型坯放入模腔中时，型坯的主体部分中心定位在模腔内并完全被空的空间 100 包围。这样定位的型坯其作用如在接着的注塑程序中的内部模具型芯。接着将再注塑材料的熔融体，最好包括回收材料，通过浇口 102 从注料器注入到模腔中并围绕型坯流动，最好围绕型坯的至少
25 主体部分 34。在再注塑之后，再注塑层将取空的空间 100 的近似尺寸和形状。

为了实现再注塑程序，优选地是将要涂敷的原始型坯加热，优选地加热到它的 T_g 温度之上。在 PET 情况下，那个温度优选地是在 100 到 300℃，更优选地是在 180 - 225℃。如果使用的温度是在 PET 结晶温度
30 或高于该温度，那么在冷却型坯中 PET 时就应该特别小心。冷却应该足以使型坯中 PET 的结晶最小，从而 PET 是在优选的半结晶状态。另一种是，所用的原始型坯可以是刚刚注塑完成的和没有完全冷却的，以便在

再注塑加工中优选的升高温度上。

加热回收的涂敷材料以便形成其粘度适合用于注塑装置的熔融体。如果使用回收的 PET，注塑温度优选地是 250 - 320℃。然后将涂敷材料注塑到模具中，其数量足够充填该空的空间 100。

- 5 优选地将多层型坯冷却到至少这样的温度，可以将它从模具中取出或处理而不会受伤，和从可以进一步冷却的模具中取出。如果使用 PET，并且型坯已经加热到接近或高于 PET 的结晶温度，那么冷却就应该相当快和充分，以便保证在型坯完全冷却时 PET 主要是在半结晶状态。由于这个方法的结果，在原始型坯和接着加上的回收材料之间产生很强和有效
- 10 的粘接。

- 也可以用再模塑生产有 3 层或多层的多层型坯。在图 15 中，表示型坯 132 的 3 层实施例。图中表示的型坯有两个涂层，中间层 134 和外层 136。在图 15 中表示的各层的相对厚度可以改变以便适应各层材料的特定组合或者允许制作不同尺寸的瓶子。对本发明所属技术领域普通技
- 15 术人员来说能够理解，将接着采用类似于上述公开的程序，如通过这里描述的制作多层型坯的各种方法中的一种方法，包括再注塑方法，只是原始型坯将是已经被涂敷的。

用于再注塑的优选方法和装置

- 实行再注塑方法的优选装置是依照使用的 Engel 公司（奥地利）的
- 20 330 - 330 - 200 机器。在图 10 - 15 中示意地表示机器的优选模具部分，它包括可动的一半 142 和静止的一半 144。两个一半优选地是由硬金属制成。静止的一半 144 包括至少两个模具段 146、148，其中每个模具段包括 N 个 (N>0) 相同的模腔 114、120、冷却流体的入口和出口、使冷却流体在模具段中循环的沟道、注塑装置、和热的流道，它使熔融的材
- 25 料从注塑装置流到每个模腔的浇口。因为每个模具段制成不同的型坯层，和每个型坯层优选地是由不同的材料制成，所以每个模具段是分别控制以便适应每种材料和每个层所要求的不同的条件。与特定模具段相连的注料器将熔融的材料，在适合该特定材料的温度下，经过那个特定模具段热的流道和浇口注塑到各模腔中。该模具段自身的冷却流体的输
- 30 入和输出能够改变该模型段的温度以便适应注塑到模具段中特定材料的各种特性。因此，每个模具段可以有不同的注塑温度、模具温度、压力、注塑量、冷却流体温度等等，以便适应特定型坯层的材料和操作的

要求。

模具可动的一半 142 包括转台 130 和许多芯或型芯 98。对齐销钉引导可动的一半 142 在优选的水平方向朝向或离开静止一半 144 的滑动。转台 130 可以顺时针或逆时针方向转动，并安装在可动的一半 142 上。

5 许多型芯 98 固定在转台 130 上。这些型芯 98 用作型坯内部的模型，以及在模塑操作中用作型坯的载体和冷却装置。型芯中的冷却系统是与模具段中的冷却系统分离的。

由循环流体控制模具温度或模具的冷却。可动一半 142 和静止一半 144 的每个模具段 146、148 的冷却流体循环是分离的。因此，在静止一半 144 有两个模具段的模具中，两个模具段每个有独立的冷却加上模具的可动一半 142 有独立冷却。类似地，在静止一半有 3 个模具段的模具中，共有 4 个独立的冷却循环装置；每个模具段各有一个，总的有三个，加上可动一半 142 的一个。每个冷却流体循环装置以相同的方式工作。

10 流体流入模具，流经内部的沟道或管子的网络如上面对图 8 讨论的那样，然后从出口流出。从出口出来，流体经过泵，泵保持流体的流动，

15 和流经冷却系统，使流体的温度在流体返回模具之前保持在所需的温度范围内。

在优选的实施例中，型芯和模腔是用高传热的材料构造，如铍，它用硬金属涂敷，如锡或铬。硬的涂层使铍不会与型坯直接接触，以及利于其离模顶出和提供长寿命的硬表面。高的传热材料允许更有效的冷却，从而帮助降低循环周期并有助于提高界面的粘接。可以将高传热材料设置在每个型芯和/或模腔的整个表面上，或者可以设置在部分表面上。优选地至少在型芯的尖端包括高传热材料。另一种，甚至更加优选的高传热材料是耐热铜合金 (ampcoloy)，它由 Undenholm, Inc. 公司

20 在市场上销售。

型芯的数目等于模腔的总数，而且在可动一半 142 上型芯的布置与静止一半 144 上模腔 114、120 的布置镜面对称。为了闭合模型，可动的一半 142 朝静止的一半 144 移动，使型芯 98 与模腔 114、120 匹配。为了打开模具，可动一半 142 移动离开静止的一半 144，使型芯 98 完全

30 脱离静止一半 144 上的模块。在型芯 98 完全从模具段 146、148 中抽出之后，可动一半 142 的转台 130 转动型芯 98 与不同的模具段对齐。所以，在型芯每次从静止一半抽出之后可动一半转动 360° / (静止一半中

模具段的数目)的度数。机器在运作时,在抽出和旋转步骤中在某些或全部型芯上存在型坯。

在给定的模具段 146、148 中各模腔的尺寸将都是相同的;但是在各模具段之间模腔的尺寸将不相同。首先模制新的单层型坯的模腔,型坯注塑模腔 114, 它的尺寸是最小的。进行第一涂敷步骤的模具段 148 中模腔 120 的尺寸大于型坯注塑模腔 114, 以便容纳新的单层型坯同时还能提供空间以便注塑形成再注塑涂层的涂层材料, 优选地是回收材料。在每个接着的模具段中的模腔, 在其中进行附加的再注塑步骤, 其尺寸将逐渐增大以便容纳随着每个涂敷步骤逐渐变大的型坯。

在一组型坯已经注塑和再注塑完成之后, 一系列的顶杆将完成的型坯顶出型芯 98。各型芯的顶杆是独立操作, 或者至少有一个顶杆对其数目和结构上等同于单个模具段的一组型芯, 从而使只有完成的型坯被顶出。没有涂敷的型坯仍保留在型芯上, 从而使它们在循环中可以继续前进到下一个模具段。顶杆可以使型坯完全与型芯分离并落入到料仓中或传送带上。另一种是, 在顶出之后型坯仍停留在型芯上, 接着由机械臂或其它这样的装置抓住型坯或一组型坯把它们送到料仓、传送带、或其它需要的地方。

图 9 和 10 说明上述装置一个实施例的示意图。图 10 是模具的静止一半 144。在这个实施例中, 模块 124 有两个模具段, 一段 146 包括一组 3 个型坯注塑模腔 114 和另一段 148 包括一组 3 个型坯涂敷模腔 120。每个型坯涂敷模腔 120 优选地是象上面讨论的在图 8 中表示的那样。每个型坯注塑模腔 114 优选地类似于在图 8 中表示的那样, 其中将材料注塑到由型芯 98 (虽然没有型坯已经在其上面) 和模具壁之间所限定的空间中, 模具由经过模块内部的沟道循环的流体冷却。如果需要每个循环大于 3 个型坯, 可以重新构造静止的一半以便在每个模具段中容纳更多的模腔在图 12 中见到这样的例子, 其中表示模具静止的一半包括两个模具段, 一段 146 包括 48 个型坯注塑模腔 114 和另一段 148 包括 48 个型坯涂敷模腔 120。如果需要 3 层或多层的型坯, 静止的一半 144 可以重新构造以便容纳附加的模具段, 每个型坯层一个模具段。

图 9 说明模具可动的一半 142。可动的一半包括 6 个相同的型芯 98 安装在转台 130 上。每个型芯 98 对应于模具静止一半 144 的一个模腔。可动的一半还包括对齐销钉 110, 它对应于静止一半 144 上的插孔 112。

当模具的可动一半 142 移动使模具闭合时，对齐销钉 110 与它们对应的插孔 112 配合从而使注塑模腔 114 和涂敷模腔 120 与型芯 98 对齐。在对齐和闭合之后，型芯 98 的一半定中心在型坯注塑模腔 114 中而型芯 98 的另一半定中心在型坯涂敷模腔 120 中。

5 模腔、型芯、和对齐销钉和插孔的结构必须全部都有足够的对称性，从而在模具分离和旋转适当的度数之后，所有的型芯与模腔对齐和所有的对齐销钉与插孔对齐。还有，每个型芯必须在与它转动之前所在不同模具段的模腔中，以便使每个机器制造的型坯获得以相同的样式模塑和再注塑的有序加工。

10 图 13 和 14 一起表示两个模具一半的两个图。在图 13 中，可动的一半 142 如箭头所指朝静止的一半 144 移动。安装在转台 130 上的两个型芯 98 开始进入模腔，一个进入注塑模腔 114 而另一个进入安装在模块 124 中的涂敷模腔 120。在图 14 中型芯从静止一侧的模腔中完全抽出。型坯注塑模腔 114 有冷却循环，该循环与型坯涂敷模腔 120 的冷却
15 循环是分离的，涂敷模腔在另一个模具段 148。两个型芯 98 由单独的系统冷却，该系统将所有的型芯连接在一起。在图 14 中箭头表示转台 130 的转动。转台 130 也可以顺时针转动。没有表示当机器运转时将会在型芯上的要涂敷的新的单层型坯。为了简化，也已经省略了对齐销钉和插孔。

20 将按照优选的制作两层型坯的两个模具段的装置来讨论再模塑装置的操作。通过将可动的一半 142 朝静止的一半 144 移动直到它们接触使模具闭合。第一注塑装置将第一种材料的熔融体注塑到第一模具段 146 中，经过热的流道和它们各自的浇口进入型坯注塑模腔 114 从而形成新的单层型坯，每个新的单层型坯作为多层型坯的内层。第一种材料
25 充填在型坯注塑模腔 114 和型芯 98 之间的空间。同时，第二注塑装置将第二种材料的熔融体注塑到静止一半 144 的第二模具段 148 中，经过热的流道和它们各自的浇口进入型坯涂敷模腔 120，从而使第二种材料充填在涂敷模腔 120 的壁和安装在型芯 98 上新的单层型坯之间的空间（在图 8 中的 100）。

30 在整个过程中，冷却流体经过 3 个分离的区域循环，这 3 个区域分别对应于型坯注塑模腔 114 的模具段 146、型坯涂敷模腔 120 的模具段 148、和模具的可动一半 142。所以，熔融体和型坯通过可动一半中的循

环其中心被冷却，该循环通过型芯的内部，同时通过在每个模腔中的循环其外部被冷却。在包含型坯注塑模腔 114 的第一模具段 146 中的冷却流体操作参数是与包含型坯涂敷模腔的第二模具段 148 中的冷却流体操作参数分别控制的，以便考虑到型坯和涂层的不同的材料特征。这些冷却流体又与模具可动一半 142 中的那些冷却流体是分离的，不管模具是开还是闭合，那些流体始终循环通过型坯的内部提供恒定的冷却。

然后使可动的一半 142 向后滑动分离两个模具的一半和打开模具，直到在其上面有型坯的所有型芯 98 从型坯注塑模腔 114 和型坯涂敷模腔 120 中完全抽出。顶杆将涂敷的完成的型坯顶出离开型芯 98，型芯刚好从型坯涂敷模腔顶出。如上所述，顶出可以使型坯完全与型芯分离并使型坯落入到料仓中或传送带上，或者如果顶出之后型坯仍保留在型芯上，机械臂或其它装置可以抓住型坯或一组型坯把它们传送到料仓、传送带、或其它需要的地方。接着转台转动 180°，使有新的单层型坯在其上面的每个型芯 98 定位在型坯涂敷模腔 120 上，刚从其上面顶出多层型坯的每个型芯定位在型坯注塑模腔 114 上。转台 130 的转动可能快到仅用 0.5 - 0.9 秒。使用对齐销钉 110，使模型两半重新对齐的闭合，和第一注料器将第一种材料注塑到型坯注塑模腔 114 中同时第二注料器将回收材料注塑到型坯涂敷模腔 120 中。

闭合模型、注塑熔融体、打开模型、顶出完成的多层型坯、转动转台、和闭合模型的生产循环是重复的，从而使型坯连续地模塑和再注塑。

当装置最初开始运行时，在开始的循环中在型坯涂敷模腔 120 中还没有型坯。因此，操作者应该，或者防止第二注料器在第一次注塑时将第二种材料注塑到第二模具段中，或者允许注塑第二种材料和顶出仅包含第二种材料的单层型坯然后将所得的型坯抛弃。在这个起动步骤之后，操作者可以或者手动控制操作或程序控制所需的参数使过程自动控制。

使用上面描述的第一优选的再注塑装置可以制造两层型坯。在一个优选的实施例中，两层型坯包括内层的新聚酯和外层的回收聚酯。在特定的优选实施例中，由层包括新的 PET 和外层包括回收的 PET。下文的描述涉及两层型坯的特定优选实施例，该型坯有新的 PET 的内层和回收的 PET 的外层。该描述涉及在图 5 中所见类型的单组多层型坯 60 的生

成，也就是说，跟随一组型坯经过模塑、再注塑和顶出的过程，而不是描述整个装置的操作。描述的方法涉及其壁部分 66 的总厚度约为 3mm（毫米）的型坯，包括新的 PET 约 2mm 和回收的 PET 约 1mm。如在图 5 中所示，在型坯 60 的其它部分中两层的厚度将会变化。

5 对本发明所属技术领域的普通技术人员来说，将很清楚某些下面的详细参数如果应用于型坯的其它实施例将是不同的。例如，模具保持闭合的时间将按照型坯的壁厚度而变化。但是，按照所给的下面这个优选实施例的公开内容和本公开内容的剩余部分，本发明所属技术领域的普通技术人员将能对其它的型坯实施例决定合适的参数。

10 上述的装置是这样设定，供给含有型坯注塑模腔 114 的模具段 146 的注料器用新的 PET 供料，而供给含有型坯涂敷模腔 120 的模具段 148 的注料器用回收的 PET 供料。两个模具的一半用循环流体，最好是水，进行冷却，温度优选地在 0-30℃，更优选地在 10-15℃。

移动模具的可动一半 142 使模具闭合。新的 PET 的熔融体经过模块 15 124 的背面注入到每个型坯注塑模腔 114 中以便构成新的单层型坯 30，它是多层型坯的内层。新的 PET 熔融体的注塑温度优选地是 250-320℃，更优选地 255 到 280℃。模具闭合优选地保持 3 到 10 秒，更优选 4 到 6 秒，同时将新的 PET 熔融体流注入并用在模具中循环的冷却剂冷却。在这段时间，与型坯注塑模腔 114 或型芯 98 的表面接触的型坯表面 20 开始形成硬皮，而型坯的芯仍是熔融状态和没有固化。

接着移动模具的可动一半 142 从而使模具的两个一半分离到或者通过这样一点，在该点使保持在型芯 98 上的新模塑成的型坯完全离开模具的静止一侧。型坯的内部，与型芯 98 接触，继续进行冷却。冷却优选地是以这样的方式进行，使其迅速移除热量从而使新的 PET 的结晶度 25 最小，使新的 PET 将在半结晶状态。如上所述，通过模具循环的冷却水应该足够来完成这个任务。

当型坯的内部进行冷却时，型坯的外部表面温度开始上升，因为它吸收从型坯熔融的内芯来的热量。这种加热提高了新注塑成的型坯外表面的表面温度。虽然在模腔 114 内时外表面已经冷却，但当从模腔移出 30 后其温度上升，这是由于从熔融的内芯大量吸收热量的结果。所以，在外表面上开始生成硬皮后来又软化加速熔融状型坯的整个冷却并有助于避免过度的结晶。

当型芯 98 离开模具的静止侧 144 时，然后转台 130 转动 180° ，使其上面有熔融的型坯的每个型芯 98 定位在型坯涂敷模腔 120 上。是这样定位，使其上面没有熔融型坯的每个其它型芯 98 定位在型坯注塑模腔 114 上。模具重新闭合。优选地从型坯注塑模腔 114 中出来到插入到型坯涂敷模腔 120 中这之间的时间是 1 到 10 秒，和更优选地是 1 到 3 秒。

当注塑的型坯最初放入到型坯涂敷模腔 120 中时，型坯的外表面不与模具的表面接触。所以，如上所述外皮还是热的，因为接触冷却仅来自型芯的内部。新的单层型坯（它构成多层型坯的内层）外表面的高温有助于促进在完成的的多层型坯中新的 PET 和回收的 PET 之间的粘接。假设在热时材料的表面更加易起反应，所以由于高温将加强回收 PET 和新的 PET 之间化学的相互作用。回收的 PET 将粘接到有冷表面的型坯上，因此使用冷的原始新的单层型坯可以进行操作，但是当在温度提高时进行再注塑过程粘接情况明显更好，如在注塑新的单层型坯之后马上再注塑所发生的情况那样。

然后接着进行第二次注塑操作，其中将回收材料的熔融体注塑到每个型坯涂敷模腔 120 中，以便涂敷其中的型坯。回收材料熔融体的温度优选地是 250 到 320°C ，更优选地是 255 到 280°C 。在型坯涂敷模腔 120 中用回收材料对这组型坯进行再注塑的同时，如上所述在型坯注塑模腔 114 中模塑另一组新的单层型坯。

在注塑步骤开始之后，模具的两个一半重新分离，优选地是 3 到 10 秒，更优选地是 4 到 6 秒。刚刚在型坯涂敷模腔 120 中用回收材料完成涂敷的型坯，从型芯 98 上被顶出。在型坯注塑模腔 114 中刚注塑的新的单层型坯仍保留在它们的型芯 98 上。然后转台 130 转动 180° 使其上面有新的单层型坯的每个型芯定位在涂敷模腔 120 上而刚顶出多层型坯的每个型芯 98 定位在注塑模腔 114 上。

闭合模型、注塑材料、打开模型、顶出完成的多层型坯、转动转台、和闭合模型的生产周期是重复的，从而型坯是连续模塑和再注塑。本发明所属技术领域的普通技术人员将能理解，装置的干燥循环时间会增加模塑完整的型坯所需的整个生产周期的时间。

使用这里公开的方法的许多优点中的一个是本方法的循环时间与生产单层型坯标准方法的循环时间相同；也就是说，由本方法进行型坯

注塑和涂敷的时间与目前在型坯生产中使用的标准方法制作没有涂敷的相同尺寸的 PET 型坯所需的时间相同。因此，可以制造含有回收材料的多层 PET 型坯来代替新的单层 PET 型坯，而不会使生产量和生产能力有很大的改变。

- 5 如果 PET 熔融体缓慢冷却，那么 PET 将成结晶状态。由于结晶的聚合物不象非晶聚合物可以吹塑，在这里描述的条件下结晶 PET 的型坯将不能良好地完成以及成形成容器。但是，如果 PET 冷却的速率快于结晶生成的速率，如这里描述的那样，结晶将是最小和 PET 将成半结晶状态。非晶或半结晶态对吹塑是理想的。所以，PET 的充分冷却对生成的型坯
- 10 是关键，该型坯在加工时能进行所需的加工。

如这里描述的 PET 层在模具中冷却的速率是正比于 PET 层的厚度，以及它接触的冷却表面的温度。如果模具的温度保持恒定，PET 的厚层将比薄层冷却得更慢。这是因为厚的 PET 层比薄的 PET 层需要更长的时间将热量从 PET 层的内部传送到与模型的冷却表面接触的 PET 的外表面，由于在厚层中热量必须经过更大的距离。换句话说，PET 的厚层与

15 PET 的薄层比较增加了绝热效果，倾向于更长时间在内部保持热量。因此，有厚的 PET 层的型坯需要比有薄的 PET 层的型坯更长时间地接触模型的冷却表面。如果所有的因素都相同，注塑有 PET 厚壁型坯比注塑有 PET 薄壁的型坯时间要长。

- 20 新的单层型坯，包括在上述装置中由第一次注塑制成的那些型坯，对给定的容器尺寸优选地是薄于常规的 PET 型坯。这是因为在制作多层型坯时，在常规 PET 型坯中的一定量的新的 PET 将被相同量的回收 PET 代替。因为优选的构成多层型坯内层的新的单层型坯是薄壁的，它们可以从模具中比它们的厚壁常规型坯更快地取出。例如，新的单层型坯优
- 25 选地在约 4 - 6 秒之后可从模具中取出而没有结晶，相比常规的 PET 型坯有总的壁厚约 3mm 情况下需要约 12 - 24 秒。总之，生产含回收材料的多层型坯所需的时间是等于或略大于（高至约 3%）生产这种相同总厚度的单层 PET 型坯所需的时间。

在该方法中制作的型坯是在图 5 中的类型，那么薄型坯所得到的优点可以进一步扩大。在多层型坯的这个实施例中，新的 PET 型坯在端帽

30 42 区域的中心处 70 的壁厚优选地是减小到总壁厚的约 1/3。从端帽中心向外移动到端帽半径的终端，厚度逐渐增加到优选为总壁厚的约

2/3, 如在壁部 66 中参考数字 68 表示的总壁厚。壁厚可以保持是常数或者如在图 5 中所示, 它可以过渡到在支持圈 38 之前有较小的厚度。型坯各部分的厚度可以改变, 但在所有的情况下, 对任何给定的型坯设计新的 PET 和回收的 PET 壁厚都必须保持在临界的熔体流动厚度之上。

- 5 图 5 中设计的型坯 60 所用的循环时间能比生产图 4 中型坯 50 类型所用的循环时间甚至更快。如上所述, 缩短循环时间的一个最大阻碍是在注塑之后 PET 在模具中冷却所需时间的长短。如果包括 PET 的型坯在它被顶出型芯之前没有足够的冷却, 那么它将基本上是结晶的并在吹塑时可能造成困难。还有, 如果在再注塑过程发生之前新的 PET 层没有足够的冷却, 那么回收的 PET 进入模具的力将冲洗掉在浇口区域附近某些新的 PET。在图 5 中设计的型坯考虑到两个问题, 使在端帽区 42 的中心制成的新 PET 层最薄, 模具的浇口就在端帽区。薄的浇口部分允许浇口区更快地冷却, 从而可以在相对较短的时间内从模具中顶出新的 PET 层, 而同时还能避免浇口区的结晶和在第二次注塑或再注塑阶段新的
- 10
- 15 PET 层被冲洗掉。

改进的模具性能

- 如上所述, 模具的两半有很强的冷却系统, 它包括循环冷却剂经过整个模具以便将热量传走从而提高模具的热吸收特性。接着参考图 16, 该图是型芯 98 和模腔 300 的横剖面, 通过将螺旋形的冷却管 302 布置在模腔 300 周围和刚好在表面 304 之下可以优化模腔的冷却系统。用这样的冷却系统能很快地冷却, 有助于在冷却时新的 PET 层的结晶。还有, 快速冷却减小生产循环的时间, 因为允许注塑的型坯从模腔中快速地顶出从而可以使模腔 300 很快地重复使用。
- 20

- 如上所述, 模腔 300 的浇口区 306 在决定循环时间时是特别重要的。在浇口 308 附近的空的空间, 它将成为模塑的型坯的底端 304, 接受注塑到模腔 300 中的熔融体流的最后一部分。所以, 这部分是最后开始冷却。如果在进行再注塑过程之前新的 PET 层没有足够地冷却, 回收材料熔融体进入模具的力可能冲洗掉浇口区 308 附近某些新的 PET。为了加速冷却模腔的浇口区以便减小循环时间, 可以将特别高的热传导材料如耐热铜合金的插入块 310 设置在模具浇口区 308。这些耐热铜合金以特别快的速率抽走热量。为了增强和保护耐热铜合金的插入块 310, 可将氮化钛或硬铬的薄层沉积在耐热铜合金的表面 312 上以便形成硬的
- 25
- 30

表面。这样的沉积表面优选地将是仅在 0.001 和 0.01 英寸厚之间，和最优选的将是约 0.002 英寸厚。

如上所述，型芯 298 在冷却过程中是特别重要的，因为它直接冷却内部的新 PET 层。为了提高型芯 298 对型坯内表面的冷却效果，尤其是提高型芯 298 在型坯的浇口区/底端 314 处的冷却效果，型芯 298 优选地是基本中空的，有相对均匀的薄壁 320，如图 16 中所示。优选地，这个均匀的厚度是在 0.1 到 0.3 英寸之间和最优选地是约 0.2 英寸。特别重要的是型芯 298 的底端 322 处的壁厚 320 不能厚于型芯壁 314 的其余部分，因为薄壁有助于将热量从注塑型坯的熔融体浇口区 314 迅速传出。

为了进一步提高型芯的冷却能力，在鼓泡装置 330 中可以供给冷却水。芯管 332 设置在型芯 298 的中心和传送冷却剂 C 到它的底端 322。由于底端 322 是这个冷却剂 C 接触型芯 298 的第一点，所以冷却剂在这个位置是最冷的和最有效的。所以，注塑型坯的浇口区 314 冷却的速率快于型坯的其余部分。另外，还可以构造型芯 298 使其底端 322 比型芯 298 其余部分的壁厚更薄。这将使在浇口区的冷却效果增加，因为增加了在型芯 298 底端 322 的热量传递。注塑到型芯底端 322 的冷却剂沿着型芯 298 的长度前进和从出口管道 334 排出。许多肋 336 以螺旋形式围绕芯管 332 布置以便引导冷却剂 C 沿着型芯壁前进。

上面讨论了提高型坯浇口区冷却的另一种方式，它包括形成模腔从而使内部新的 PET 层在浇口区比如图 5 中表示的注塑型坯的其余部分更薄。薄的浇口区因此很快冷却成基本上固体状态和可以很快从第一模腔中顶出，插入到第二模腔中，和使回收的 PET 层注塑在其上面而不会冲洗掉新的 PET。

25 适合温充装或热充装瓶子用的优选方法和装置

通常希望在包装时提高所包装物品的温度，一般为了巴氏灭菌或消毒。在包装工业中这通常称为温充装或热充装。当包装时所包装物品在室温之上和高至摄氏 70 度定义为温充装。当包装时包装物摄氏 70 度之上为热充装。为了实践的目的，热充装温度的上限近似为摄氏 90 度。一般的应用是对包含大部分是水的液体和任何高于摄氏 90 度的充装温度将会接近包装产品的沸点，这将是不可行的。

如前所述，由新的 PET 或由新 PET 和回收 PET 组合制成的型坯通常

希望其特性是非晶的，以便很容易吹塑成瓶子。但是，这样的非晶瓶子不可能承受温充装或热充装过程，由于 PET 材料相对低的 T_g 不能同时维持它的尺寸稳定性。现在公开制作含有回收材料的塑料瓶子的方法和装置，该瓶子具有结晶的 PET 瓶子和非晶或半结晶 PET 瓶子两者的优点。这里没有必要重复的附加细节公开在申请人共同待审的专利申请 09/844,820 号中，它是 2001 年 4 月 27 日提交，题目为“有结晶的颈部螺口的型坯和瓶子”，其整个内容插入这里作为参考。

通过将型坯最上部的至少一部分制成是结晶的而同时保持型坯的主体是非晶或半结晶（有时这里称为“非结晶”），可以制成很容易吹塑同时在热充装过程能保持关键的颈部螺口区必需的尺寸的型坯。为了在同一型坯中产生整体的结晶和整体的非结晶的部分，需要在模具中的各个区域获得不同水平的加热和/或冷却，不同的加热和/或冷却将形成结晶区和与其相比较形成整体的非结晶区。优选地通过有不同温度的各区之间的绝热隔离维持不同水平的加热和/或冷却。使用导热低的材料作为螺纹分割线、芯和/或模腔界面之间接合表面处的插入物或隔离元件可以完成这些部分之间绝热隔离。

用冷却流体通过模具和模芯的循环完成模具各部分的冷却，这些部分成型坯的表面，优选地使该表面的材料整体成为非晶或半结晶状态。在优选的实施例中，使用类似于前面描述的模具装置，除了有独立的流体回路、或加热器，用于使型坯将形成结晶状态的模具部分。

参考图 19 进一步详细描述优选实施例的模具结构，图中表示型芯 298 和相关的模腔 300。由模具的一半模腔限定模腔 300，该模具包括主体模具 404 和颈部螺口模具 402。在浇口 308 附近限定模腔 300 的浇口区。装设空气注入系统 340 以便消除在注塑的型坯和模腔壁 304 之间可能形成的真空，下面将详细描述。

由于是上述的全部非结晶结构，这里的型芯 298 也是中空的，并有大致均匀厚度的壁 320。鼓泡冷却装置 330 设置在中空的型芯 298 内和包括中心定位在型芯 298 内的芯管 332，它将冷却剂 C 直接传送到型芯 298 的底端 322。冷却剂 C 这样工作，它从底端 322 沿着型芯一路向上并经过出口管 334 排出。芯管由伸展在管和型芯壁 320 之间的肋 336 保持在位置上。

与前面一样，主体模具 404 有几根冷却管 302，冷却流体优选地是

水经过冷却管循环。颈部螺口模具 402 有几根流体循环的管子 403。流体循环管 403 和冷却管 302 是独立和分离的。循环通过芯部 400 的冷却剂 C 也与管 403 和冷却管 302 分离。

5 使用有低导热性的插入片 406 使主体模具 404、颈部螺口模具 402 和芯部 400 互相隔热。但是，在接触型坯颈部螺口部分之下的模具表面不应该使用有低导热性的材料。换句话说，由于吹塑将会产生尺寸改变的地方。优选的低导热性材料的例子包括热处理过的工具钢（如 P-20、H-13、不锈钢等）、充填聚酰胺的聚合物插入片、高熔点芳香族聚酰胺、空气间隙和最小接触的截断表面。

10 在通过管 403 的独立流体回路中，流体将比用于形成型坯非结晶部分的模具部分中的流体温暖。优选的流体包括水、硅油、和油。

在另一个实施例中，成型型坯结晶部分的模具部分（对应于颈部螺口模具 402）包含加热装置，该加热装置放置在模具的颈部、颈部螺口、和/或颈部圆筒部分，以便在冷却时维持需要促进材料结晶的较高的温度（较慢的冷却）。这样的加热装置包括，但不局限于，加热盘管、加
15 热探头、和电加热器。

在需要更大的结晶度和较小结晶梯度的其它实施例中，如上述修改的模具是与如下面修改的型芯配对的。在修改的型芯中，在型芯中的流体循环是这样修改，用于成型型坯结晶部分的型芯部分，流体循环是独立的和在相对较高的温度，或者限制或改变在这些部分冷却流体的流量，使之成型型坯结晶部分的型芯部分的表面温度高于主体部分的表面温度。另一种是，可以用上述的其它装置加热型芯的相关部分。使用具有这些特性的型芯允许在型坯颈部、颈部螺口和/或颈部圆筒体区域和/或在
20 其附近有更大的结晶度以及在这些区域的内表面和外表面之间有较小的结晶梯度。

在第一步，通过将熔融的 PET 注塑到由模具体中模具和型芯组成的模腔中注塑成新的 PET 型坯。当模腔充满时，在主体部分中的树脂将与冷却表面接触而在颈部螺口中的树脂将与加热的螺纹模具接触。当颈部螺口中 PET 冷却时，由于与相对热的模具接触 PET 将开始结晶。一旦接
30 触，结晶将开始和以由时间和温度确定的速率继续。当将模具的颈部螺口部分保持在所用的 PET 结晶的最低温度之上时，接触将使结晶开始。温度更高将增加结晶的速率并减小达到最优结晶水平所需的时间，同时

维持型坯颈部螺口模塑后尺寸的稳定性。在颈部螺口部中树脂冷却成结晶态的同时，在型坯主体部分或下部主体部分中的树脂将接触模具的冷却部分从而冷却成非晶或半结晶状态。

对单层型坯，该过程将在这个时刻基本停止，当它已经适当冷却和硬化能从模具中取出时将型坯从模具中顶出和作进一步加工和处理。对如在图4中所示的多层型坯，随着注塑第二层，优选地如上述的消费后回收的材料层，该过程将继续。制作多层型坯的注塑上注塑方法允许有两个注塑循环，即模塑基底和再注塑第二层的曝置时间。因此，虽然开始的新PET型坯比单层型坯更早地从模具中顶出，但在正常的模塑循环内仍有足够的结晶时间，这是因为在整个两个注塑循环中颈部螺口始终与热的表面接触以便促进结晶从而使整体操作没有第二步。注塑的速度、压力和螺纹的相对壁厚也将影响颈部螺口和/或所需的周围区域达到结晶的最优水平和深度所需要的时间。

应用修改的模具和冷却的模芯的方法将生产出非晶/结晶特性的独特组合。因为模芯被冷而螺纹模具被加热，PET的热传递特性的作用如热交换的阻挡层。加热的螺纹模具使螺纹部表面处的新PET结晶，和由于接近模芯的新PET温度降低使新PET材料过渡到接近模芯处的非晶形式。材料这种从内(芯)部到外(螺纹)部的变化这里也称为结晶梯度。

模芯的温度和树脂结晶的速率在确定树脂结晶深度时起一定的作用。此外，颈部螺口的非晶内表面稳定模塑后尺寸，比其它的结晶方法允许有更小的模制公差。另一方面，在高温充装容器时结晶的外表面支持非晶结构。由于这种独特的结晶/非晶结构还提高了物理特性(如脆性、冲击等)。

结晶的最优温度取决于下列因素可能改变，这些因素包括树脂等级、树脂结晶温度、特性粘度、壁厚、曝置时间、模具温度。优选的树脂包括PET均聚物和共聚物(包括但不限于高-IPA PET、PET和聚酰胺共聚物)和PEN。这样的树脂优选地有低的特性粘度和适中的熔化温度，优选地IV(特性粘度)约0.74到0.80，和熔化温度约220-300℃。对型坯需要结晶部分的优选模具温度范围是约140-200℃，在约180℃时产生最大的结晶速率，取决于上述的各因素，优选的曝置时间范围总的约20到60秒，该时间包括在注塑上注塑的实施例中两个注塑步骤，和优选的注塑压力范围是约5000到22,000 psi。较厚的螺纹壁

厚与较薄的壁厚比较将需要更多的时间来达到特定的结晶度。增加曝置时间（在模具中时间）将增加结晶的深度和总的结晶面积的百分比，和在需要结晶的区域内模具温度的改变将影响结晶速率和尺寸稳定性。

模具的进一步改进

5 在减小循环时间的不断努力中，要求将注塑的型坯尽快地从模腔中顶出。但是，可以理解当注塑的型坯从模腔中顶出时不需要新注塑的材料全部固化。这可能造成在将型坯从模腔 300 中顶出时出现问题。当企图将型坯从模腔 300 中顶出时摩擦或者甚至在热的展延性的塑料和模腔表面 304 之间的真空都可能产生阻力引起注塑的型坯的损坏。

10 一般，模具表面是抛光的和极其平滑以便获得注塑部件平滑的表面。但是，抛光表面倾向于沿着这些表面产生表面张力。这种表面张力会产生模具和注塑的型坯之间的摩擦，当型坯从模具中顶出时这种摩擦对注塑的型坯可能造成损害。为了减小表面张力，模具表面优选地用极细的喷砂装置处理，优选地是牵引油石，使模具的表面略为粗糙。优选地油石的分格率在约 400 和 700 之间。更优选地使用 600 格的牵引油石。还有，优选地仅在长度方向对模具喷砂，会进一步有利于从模具中顶出注塑的型坯。另一种是，或者附加地，可以对模具表面进行蒸汽珩磨，以便达到所需的表面光洁度。

20 在注塑时，由注塑的熔体流将模腔 300 中的空气排出。因此，在注塑的型坯和模腔壁 304 之间可能生产真空。当从模腔 300 中顶出注塑的型坯时，真空可能阻碍顶出，造成没有全部固化的型坯的损坏。为了消除真空，可以采用空气注入系统 340。另外参考图 17 和 18，装设空气注入系统 340 的实施例。在模腔 300 的分离部件的连接点 342 处，优选地圆周地围绕并开口到模腔 300 中形成切口 344。切口 344 优选地是由 25 0.002 英寸和 0.005 英寸之间的阶跃 346 构成，和更优选地深度为约 0.003 英寸。因为它的尺寸很小，在注塑时切口 344 将不会被塑料充填，但将能使空气 A 引入到模腔 300 中来克服在将注塑的型坯从模腔 300 中顶出时的真空。空气管线 350 将切口 344 连接到压缩空气源和控制空气 A 供给的阀（没有表示）。在注塑时将该阀关闭使熔融体充满模腔 300 30 而没有空气阻力。当注塑完成时该阀打开将供给的空气在约 75 到 150 psi 压力下，最优选地是约 100 psi 下传送给切口 344。供给的空气消除了注塑的型坯和模腔之间可能形成的任何真空，帮助型坯顶出。虽

然在图中仅表示在模腔 300 中的单个空气供应切口 344，但可以装设任意数目这样的切口，其形状可以各种各样取决于模具的尺寸和形状。此外，可以使用与刚才描述类似的许多完整的空气注入系统以便提供附加的保护使型坯免受真空条件下造成的损害。还有，由于上述的理由，特别在螺纹模具 402 中可以使用空气注入系统 340。

尽管上述模具性能的某些改进是专门针对这里描述的方法和装置

的，但是本发明所属技术领域的普通技术人员将能理解这些改进也可以应用到许多不同类型的塑料注塑应用和相关的装置。例如，在模具中使用耐热铜合金可以迅速地将热量传走和对各种类型的模具和熔融的材料能极大地减小循环时间。还有，模具表面的粗糙和提供空气压力供给系统都能使各种类型的模具和熔融材料容易顶出部件。

用吹塑生成优选的容器

优选地通过吹塑多层型坯来生产多层的容器，多导型坯的生成已在上面讨论过。采用与将单层新的（一层）PET 型坯吹塑成容器的非常相似（如果不是相同的话）的技术和条件可以吹塑多层的型坯。用于将单层 PET 型坯吹塑成瓶子的这样的技术和条件对本发明所属技术领域的普通技术人员来说是众所周知的并可以按照需要使用或采用。

一般来说，在这样的方法中，将型坯加热到优选地是在 80° 到 120°C ，更优选是 100° 到 105°C ，并给予一段很短的时间使其均衡。在均衡之后，将其拉伸到近似于最终容器的长度。拉伸之后，迫使压缩空气进入到型坯中，空气使型坯的壁膨胀、贴合到放置它的模具中，这样生产出容器。

也可以要求对刚吹塑好的瓶子进行附加的热固化。对本发明所属技术领域的普通技术人员来说这样的方法是众所周知的和有生产出热稳定瓶子的优点。在吹塑过程之后，将生成的瓶子保持在“热”模具（近似摄氏 $80-90^{\circ}$ ）中，以便诱发瓶子的热松弛，在其中获得小分子晶体的生长。这样的瓶子能有近似摄氏 $60-90^{\circ}$ 的充装温度并可使用非结晶型坯或有结晶和非晶/非结晶部分的型坯，如上面讨论的那样。

阻挡层改进的容器生成

如早先讨论的那样，当按照优选实施例构成造的容器打算用于包装碳酸饮料时有良好的气体阻挡层特性可能是优选的。通过阻止二氧化碳逸出阻挡层保持瓶装的饮料碳酸饱和以及通过阻止氧气进入有助于保

持饮料的风味。

5 在一个代替的方案中，通过再注塑，或注塑上注塑（IOI）可以装设气体阻挡层，该技术如申请人的共同待审的专利申请 09/296,695 号，题目为“用于制作阻挡层涂敷的聚酯的装置和方法”，1999 年 4 月 21 日提交的申请中公开的技术，将其整个内容插入这里作为参考。另外，用现有技术中已知的任何方法，如喷涂或蒸汽沉积可将气体阻挡层加到型坯或最终的容器上。由于施加阻挡层的方法所采用的加热或真空的条件，使 IOI 方法生产的多层容器能有利地抵抗翘曲或分层。

10 通过等离子体的改进的化学蒸汽沉积法（PECVD）是提供阻挡层的一种优选方法，这是将气体阻挡薄膜沉积在基底上的技术。该方法通常包括将所需的阻挡层材料以气体状态引入到基底附近和加入能量直到阻挡层气相材料分解成等离子状态。可以加上真空的条件以便在足够低的温度下发生该过程以便防止对基底的热损害。由于突然损失能量，分解的颗粒打到基底时固化并生成阻挡层。此外也可以采用其它合适的沉积方法将阻挡层涂层到容器上。

阻挡层涂层优选地是沉积在由上述方法制成的容器的内侧。但是也可以设置外部的阻挡层涂层。另外，对容器提供氧化硅阻挡层薄膜是优选的，尽管可以使用其它类型的薄膜，如采用乙炔或许多环氧热固性材料生产的那些薄膜。

20 可从许多公司购买进行阻挡层涂敷过程的制造设备。例如，下述的公司制造工业上的阻挡层涂敷设备（接着是每个公司为它们各自的阻挡层涂敷设备和/或方法，如果有的话，指定的商标）：Sidel (ACTIS)、Krones/Leybold (BESTPET)、Tetra Pak (GLASKIN)、Nissei、和 PPG (BAIROCADE)。

25 如上所述，由常规方法生产的多层型坯和容器在阻挡层涂敷过程的加热或真空条件下常常会产生分层或翘曲。这已经阻止了在需要阻挡层特性的应用中掺入回收材料。但是，由优选的 IOI 方法生产的型坯或容器已经改进了界面层的粘接力，从而使型坯或容器能够承受涂敷方法而没有与常规多层器具相关的翘曲或分层。所以，在单个器具中掺入回收材料和提供良好的气体阻挡层特性变成工业上可行的。

30 虽然按照某些优选的实施例和某些示范性的方法已经描述了本发明，应能理解本发明的范畴并不局限于这些。相反，申请人打算本发明

的范畴仅由所附录的权利要求书限定，对本发明所属技术领域的普通技术人员来说很显然这里公开的方法和材料的各种变化都将归属申请人的发明范畴之内。

5

回收由PET和羟基-苯氧基醚聚合物制成
的阻挡层瓶子

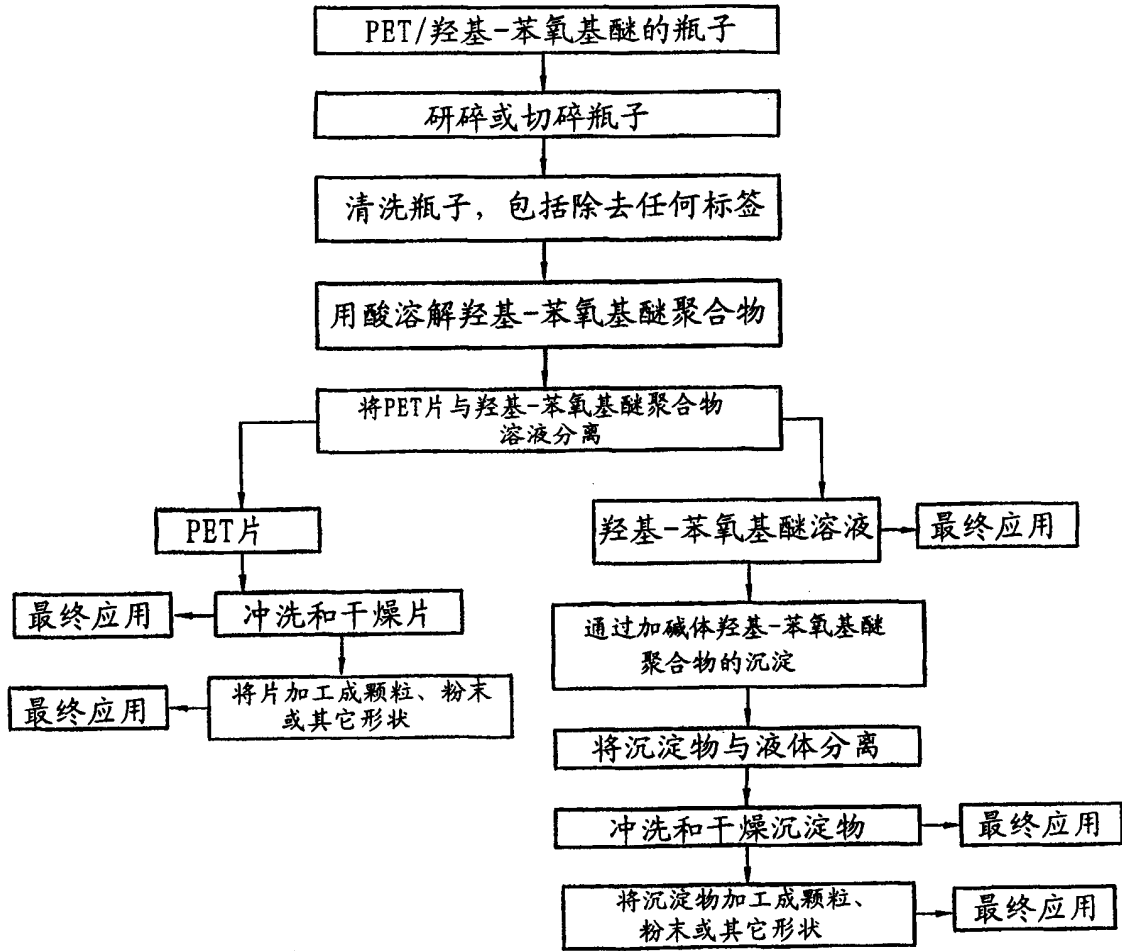


图 1

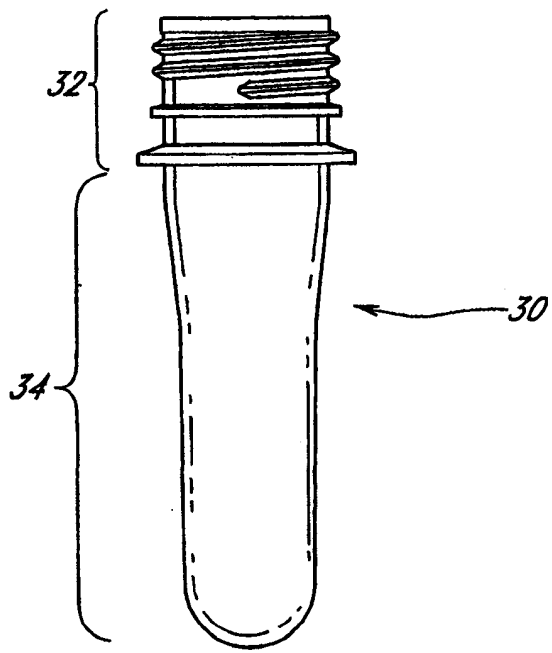


图 2

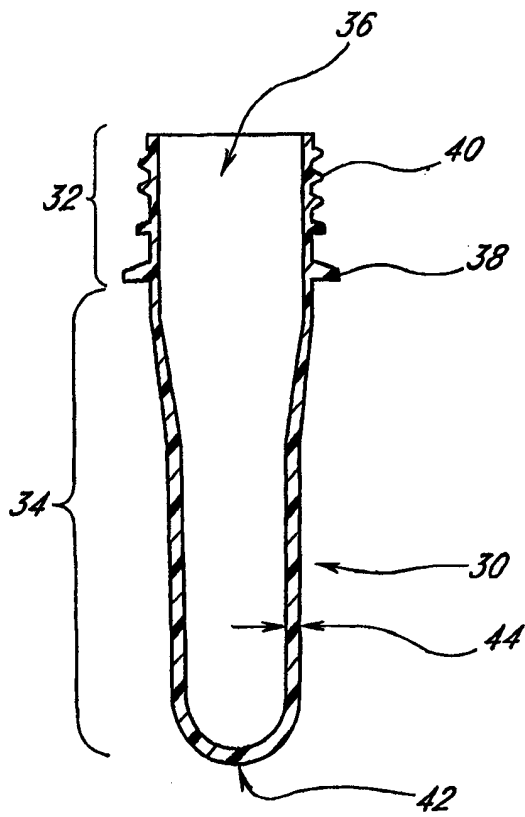


图 3

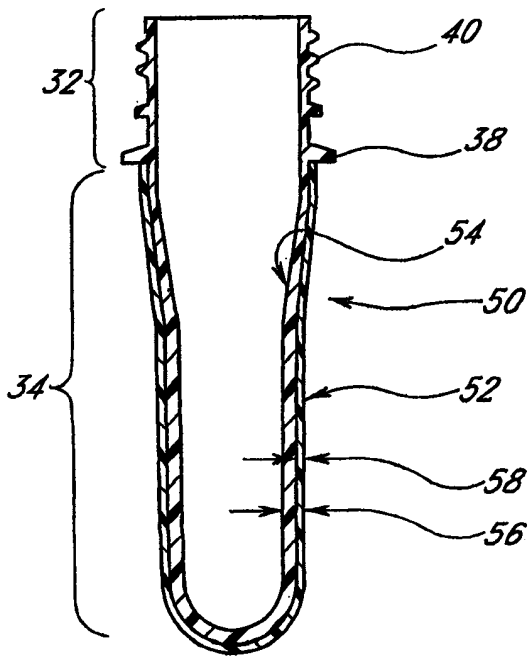


图 4

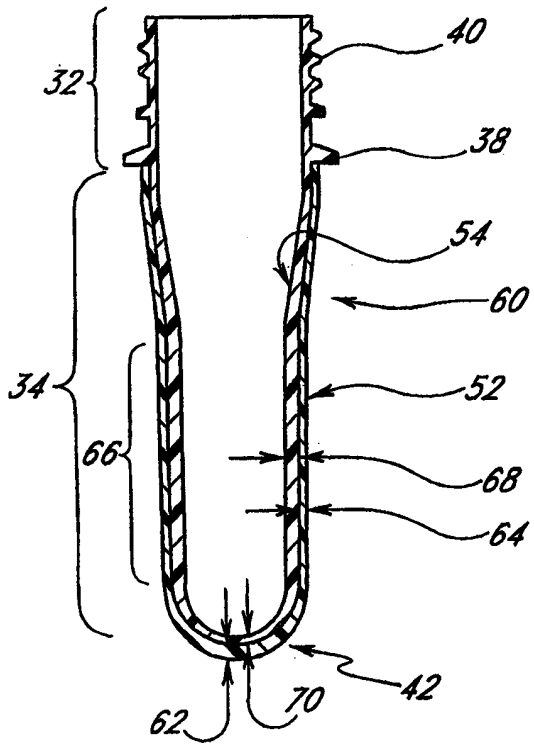


图 5

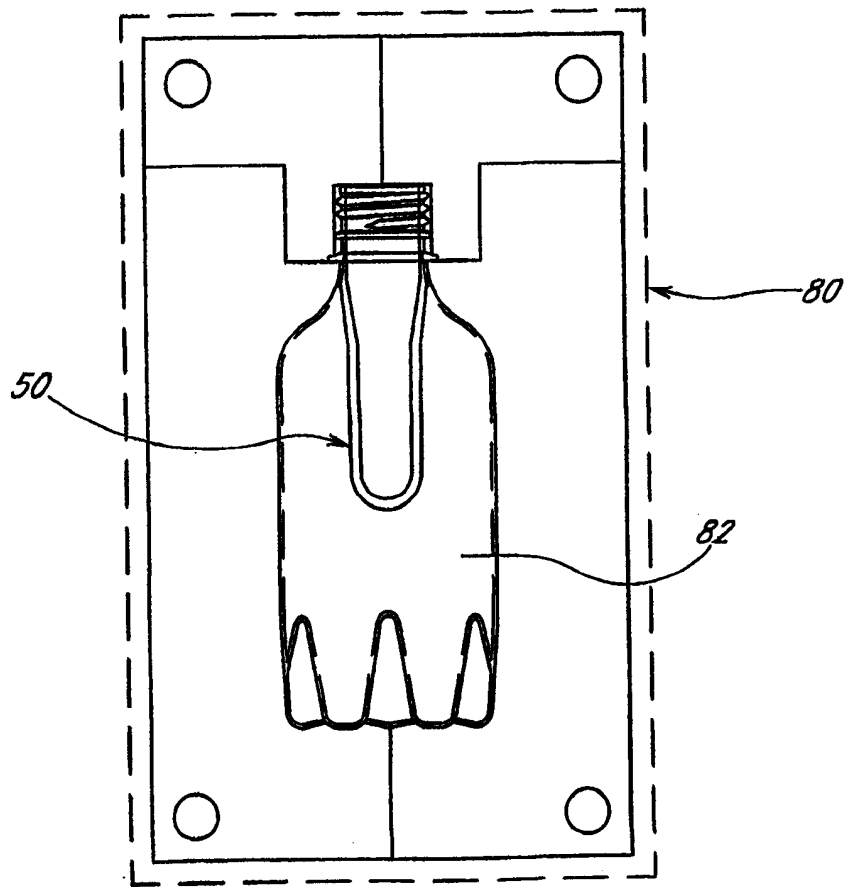


图 6

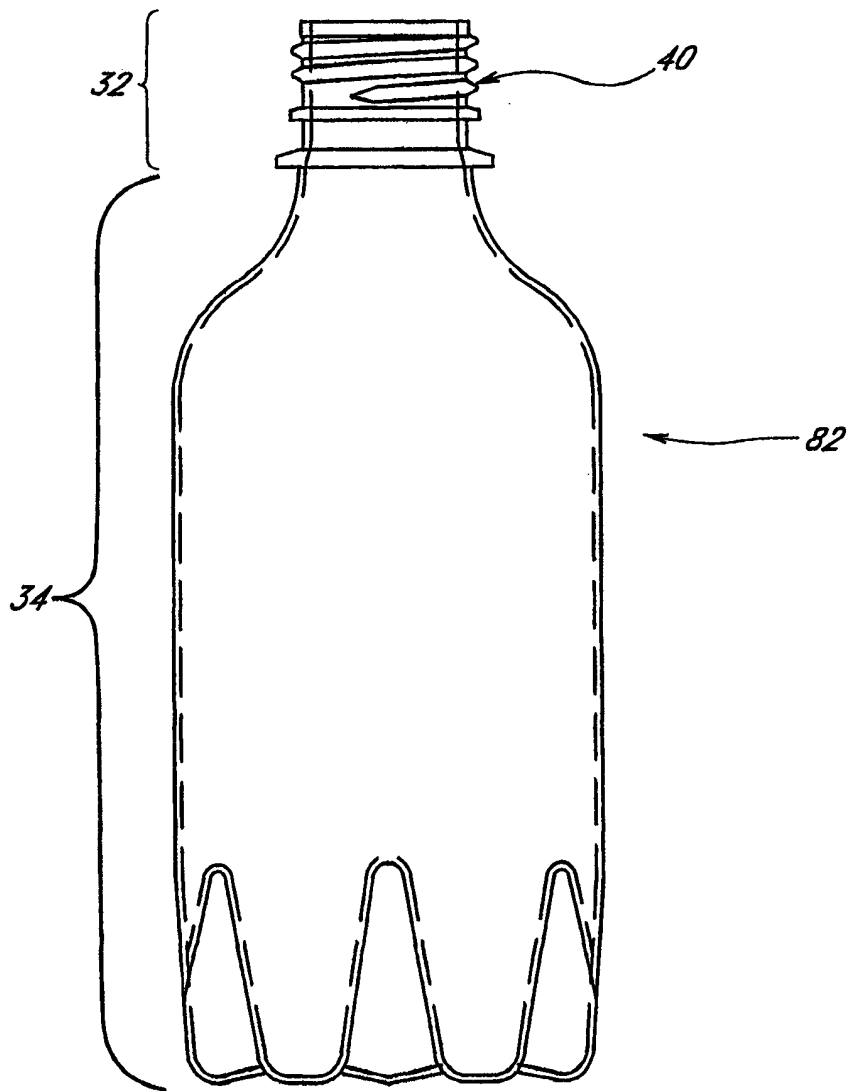


图 7

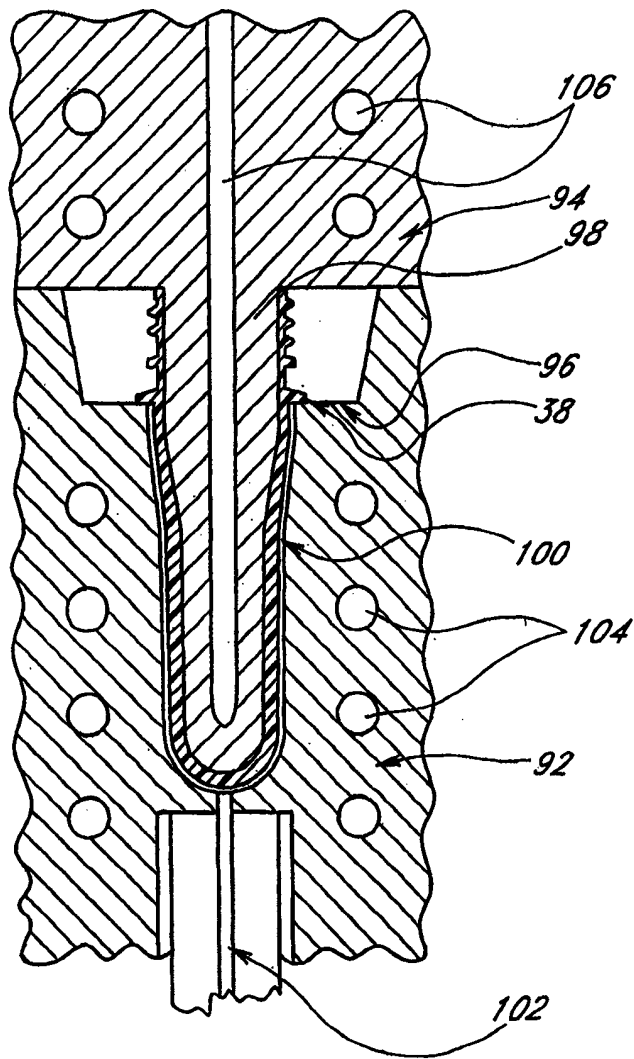


图 8

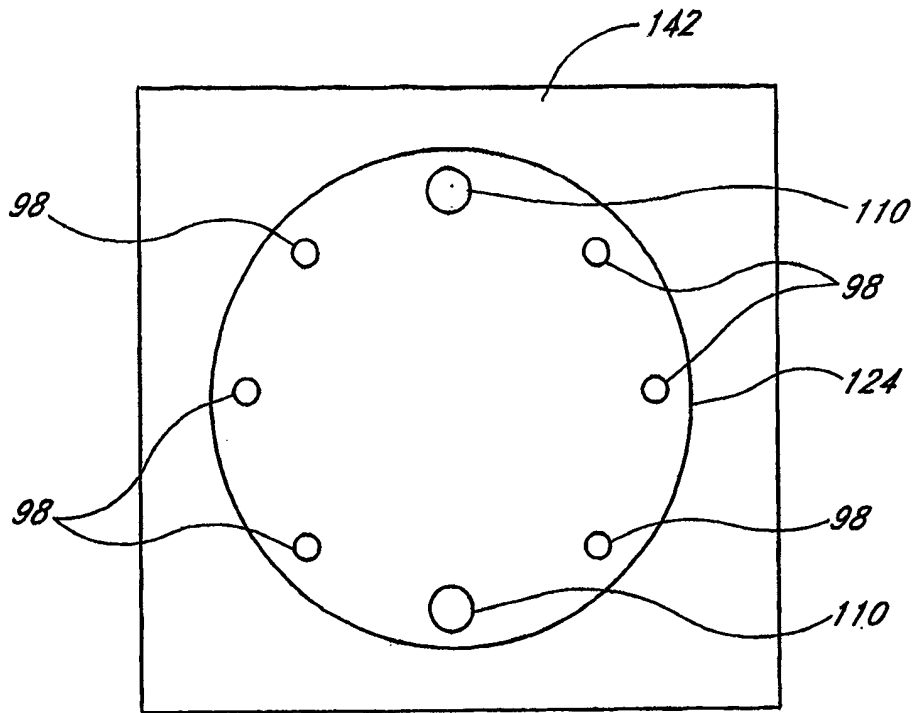


图 9

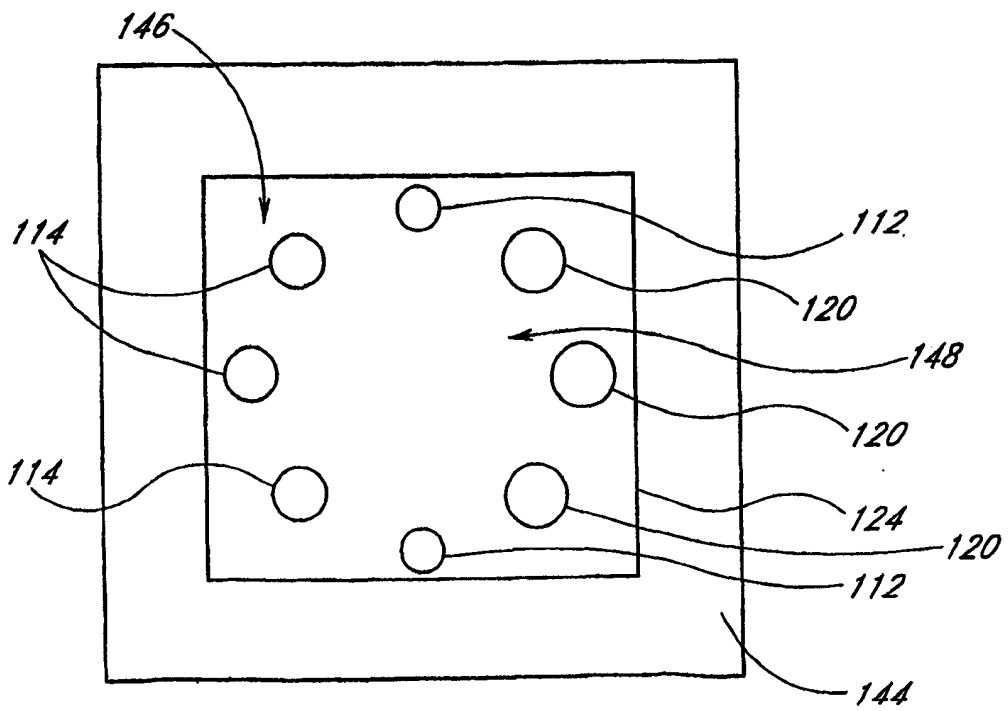


图 10

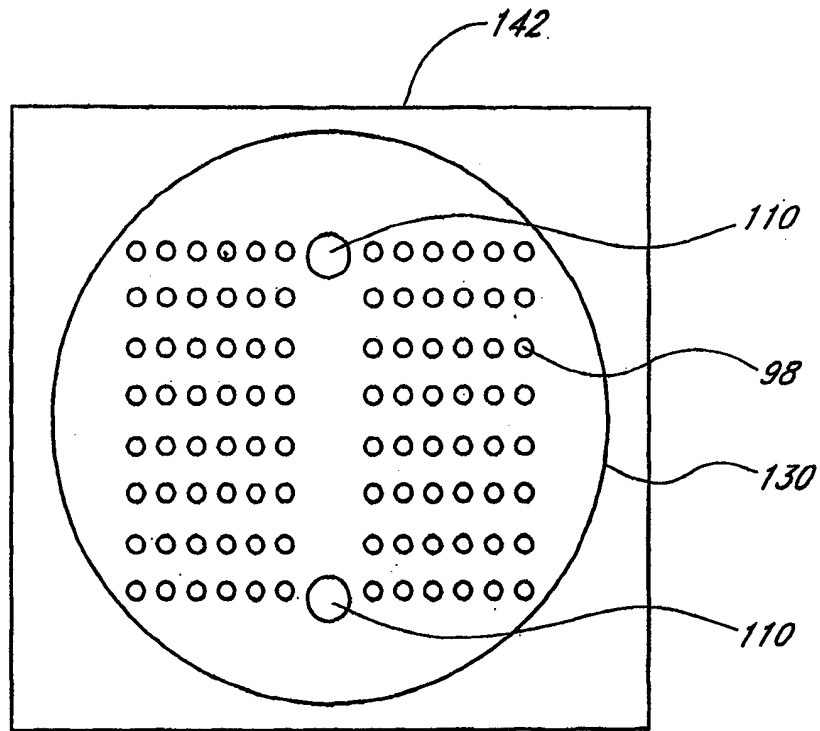


图 11

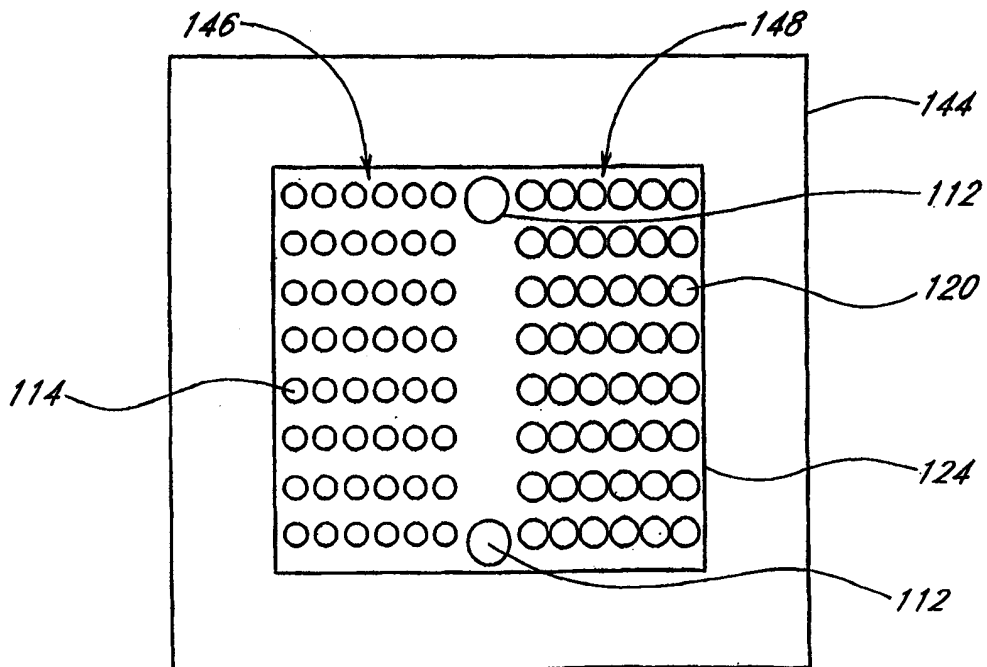


图 12

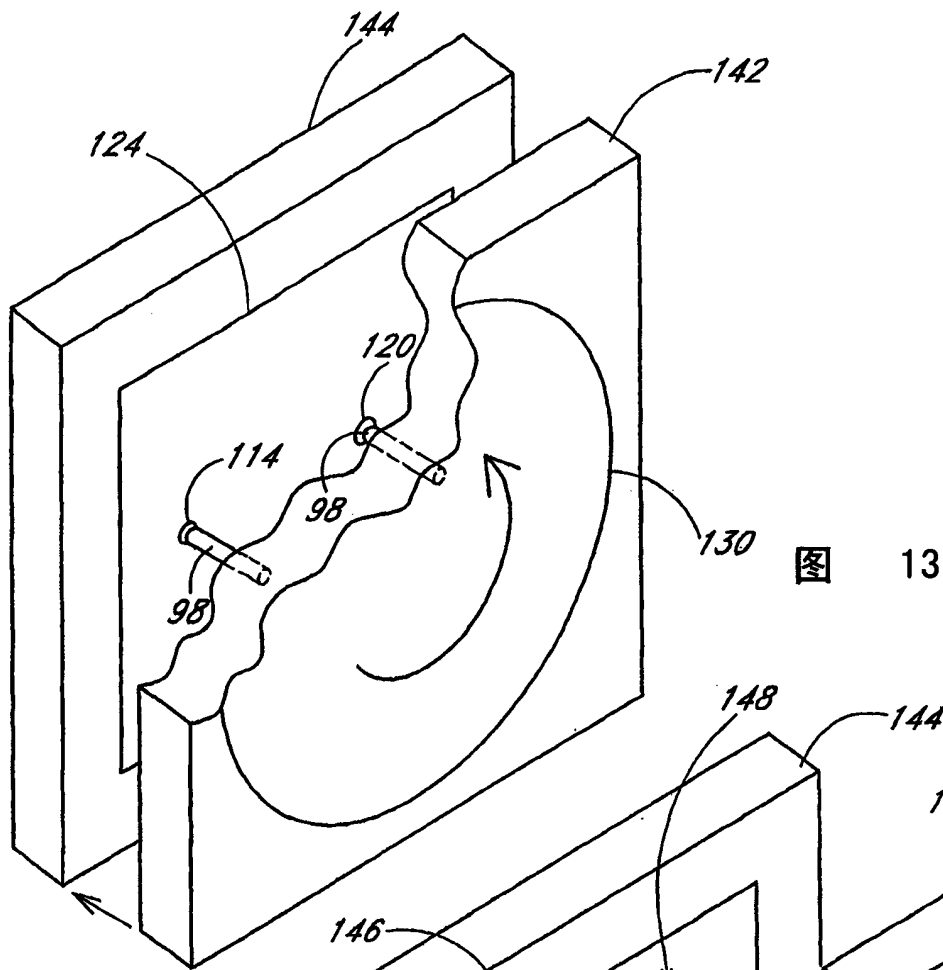


图 13

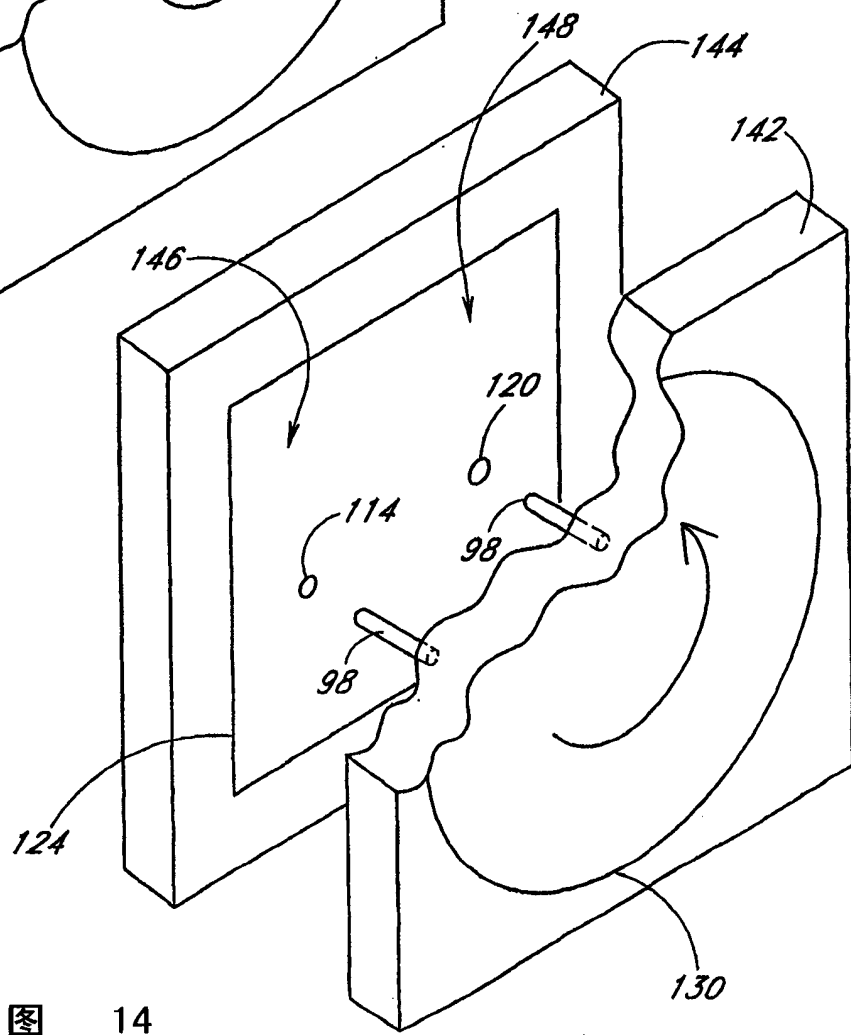


图 14

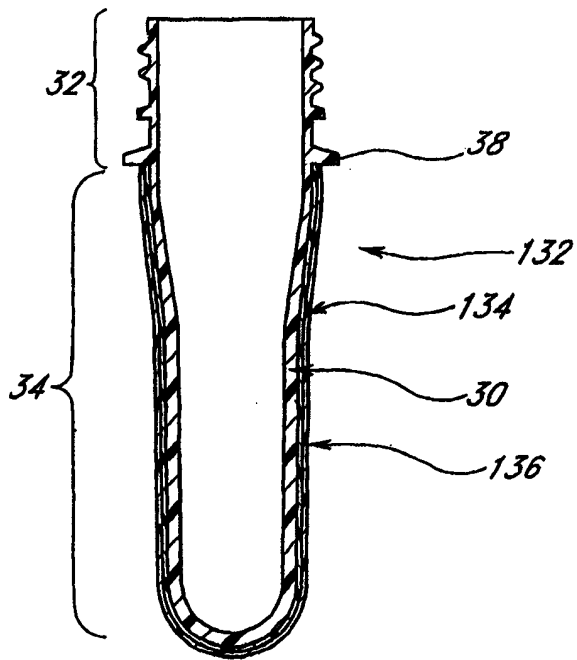


图 15

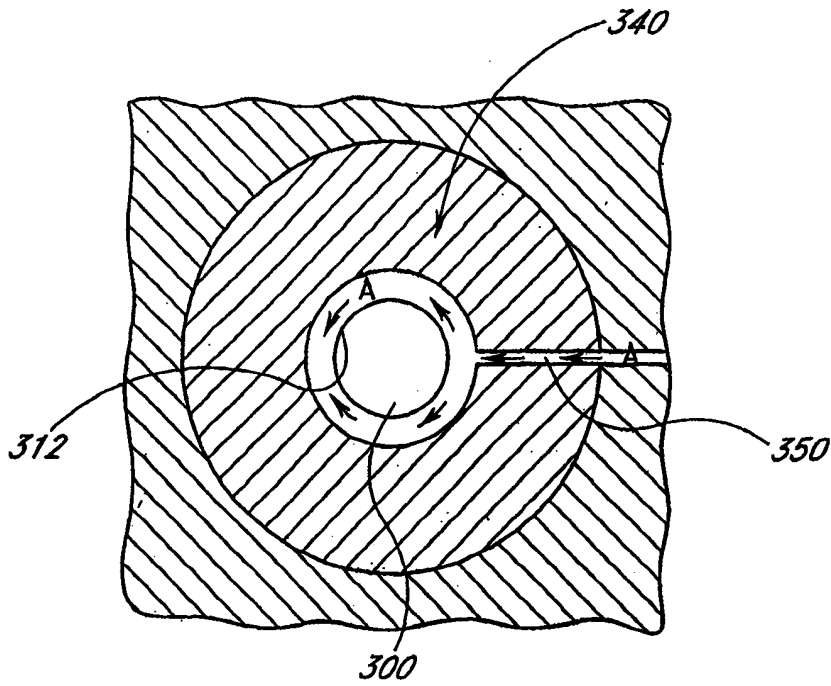


图 17

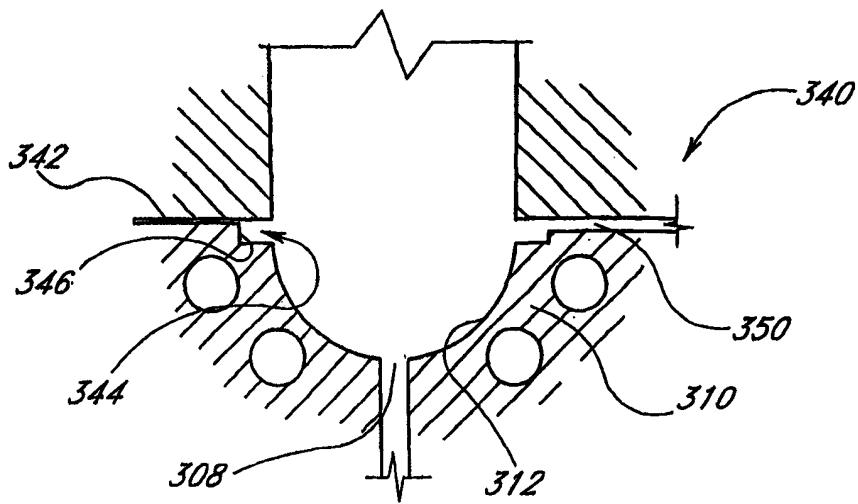


图 18

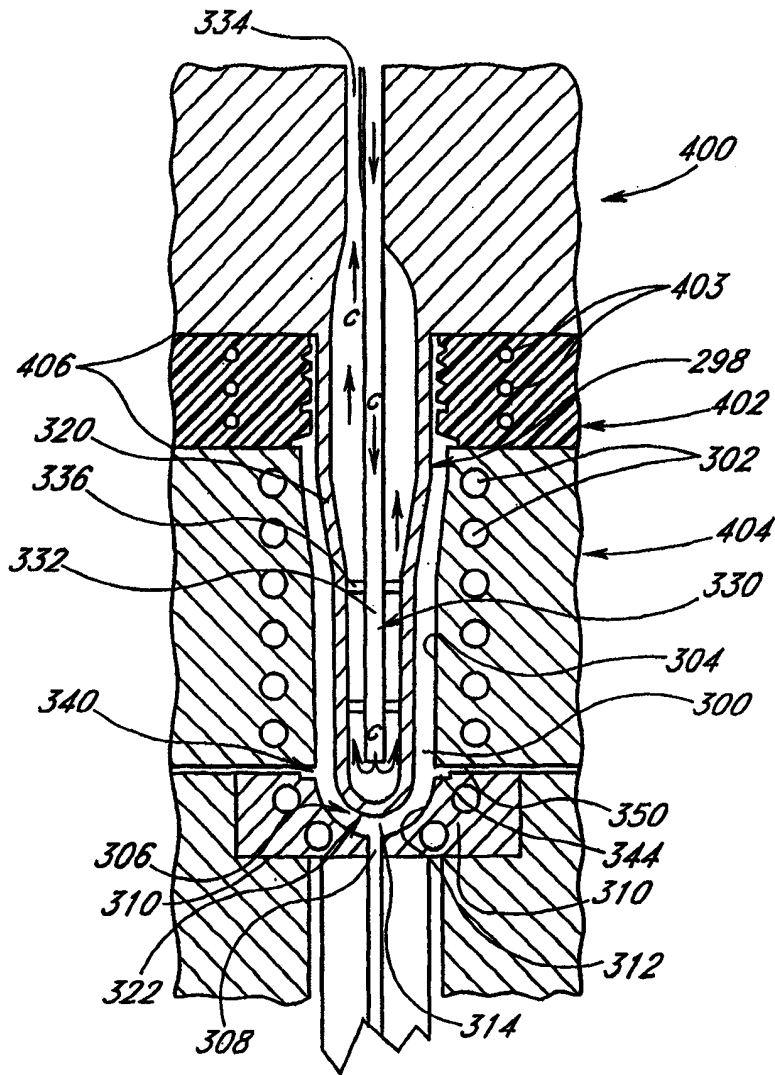


图 19