

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B29C 61/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02814473.2

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1239612C

[22] 申请日 2002.7.9 [21] 申请号 02814473.2

[30] 优先权

[32] 2001. 7. 18 [33] US [31] 09/908,201

[86] 国际申请 PCT/US2002/021522 2002. 7. 9

[87] 国际公布 WO2003/008499 英 2003. 1. 30

[85] 进入国家阶段日期 2004. 1. 18

[71] 专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 M·D·舍尔比 C·M·坦纳

K·D·霍尔顿

审查员 李 丽

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 赵苏林 段晓玲

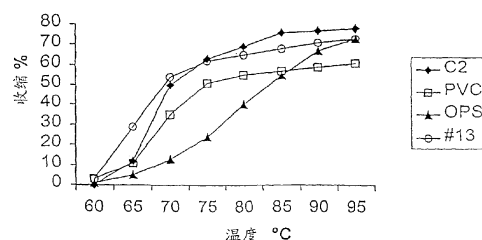
权利要求书 6 页 说明书 18 页 附图 4 页

[54] 发明名称

聚酯共混物及由其制造的热收缩薄膜

[57] 摘要

一种由约 50 ~ 约 99wt% 聚酯和约 1 ~ 约 50wt% 基本直链、无规脂族 - 芳族共聚聚酯或其支化和/或增链的共聚聚酯组成的组合共混物, 可用作热收缩薄膜。



1. 一种聚酯与脂族-芳族共聚聚酯的组合共混物, 包含:

(A) 50~99 wt%的聚酯, 其包含:

(1) 一种酸残基部分, 该部分包含 60~100 mol%对苯二甲酸和 0~40 mol%选自间苯二甲酸、己二酸、壬二酸、萘二甲酸、琥珀酸、环己烷二羧酸及其混合物的第二酸; 以及

(2) 二醇残基部分, 该部分包含:

i. 0~20 mol%的二甘醇;

ii. 10~35 mol%的 1,4-环己烷二甲醇;

10 iii. 0~25 mol%的新戊二醇;

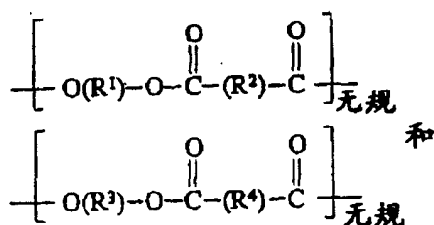
iv. 0~30 mol%的丙二醇;

v. 0~30 mol%的 1,4-丁二醇; 以及

vi. 剩余摩尔百分数的乙二醇;

以及

15 (B) 1~50 wt%的基本直链、无规脂族-芳族共聚聚酯或其支化和/或增链的共聚聚酯, 具有 0.2~2.0 dl/g 特性粘度, 按照在 0.5 g 样品在 100 ml 60/40 重量份苯酚/四氯乙烷中的溶液在 25℃测定, 并具有下列重复单元:



20

其中 R^1 选自一种或多种 $\text{C}_2\text{--C}_8$ 亚烷基或氧亚烷基, 并且 R^1 的摩尔百分数为 80~100;

R^3 选自一种或多种 $\text{C}_2\text{--C}_8$ 亚烷基或氧亚烷基; 取代上 1~4 个取代基的 $\text{C}_2\text{--C}_8$ 亚烷基或氧亚烷基, 该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷氧基; $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ 亚环烷基; 取代上 1~4 个取代基的 $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ 亚环烷基, 该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷氧基; 并且 R^3 的摩尔百分数为 0~20;

25

R^2 选自一种或多种 $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ 亚烷基或氧亚烷基; 取代上 1~4 个取代

基的 $C_2 \sim C_{12}$ 亚烷基或氧亚烷基, 该取代基独立地选自卤素、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基和 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基; $C_5 \sim C_{10}$ 亚环烷基; 取代上 1~4 个取代基的 $C_5 \sim C_{10}$ 亚环烷基, 该取代基独立地选自卤素、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基和 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基; 并且 R^1 的摩尔百分数为 35~95;

- 5 R^1 选自一种或多种 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基; 取代上 1~4 个取代基的 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基, 该取代基独立地选自卤素、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基和 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基; $C_5 \sim C_{10}$ 亚环烷基; 取代上 1~4 个取代基的 $C_5 \sim C_{10}$ 亚环烷基, 该取代基独立地选自卤素、 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基和 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基; 并且 R^1 的摩尔百分数为 5~65;

其中所有重量百分数都以组分(A)和(B)的总重量为基准; 组分(A)的摩尔百分数按酸残基部分为 100 mol% 和二醇残基部分为 100 mol% 计; 对组分(B)而言, R^1 和 R^3 的摩尔百分数之和是 100 并且 R^2 和 R^1 的摩尔百分数之和是 100.

2. 权利要求 1 的组合共混物, 其中组分(A)的酸残基部分含有 0~20 mol% 选自间苯二甲酸、己二酸、壬二酸、萘二甲酸和琥珀酸的酸以及 80~100 mol% 的对苯二甲酸.

3. 权利要求 1 的组合共混物, 其中组分(A)的酸残基部分含有 0~30 mol% 的环己烷二羧酸和 70~100 mol% 的对苯二甲酸.

4. 权利要求 1 的组合共混物, 其中组分(A)的酸残基部分含有 0~10 mol% 选自间苯二甲酸、己二酸、壬二酸、萘二甲酸、琥珀酸和环己烷二羧酸的酸以及 90~100 mol% 的对苯二甲酸.

5. 权利要求 1 的组合共混物, 其中组分(A)的二醇残基部分含有:

- i. 7~12 mol% 的二甘醇;
- ii. 17~28 mol% 的 1,4-环己烷二甲醇;
- iii. 0~2 mol% 的新戊二醇;
- iv. 0~2 mol% 的丙二醇;
- v. 0~2 mol% 的 1,4-丁二醇; 以及
- vi. 剩余摩尔百分数的乙二醇.

6. 权利要求 1 的组合共混物, 其中组分(A)的二醇残基部分含有 10~28 mol% 的 1,4-环己烷二甲醇、7~12 mol% 的二甘醇和剩余摩尔百分数的乙二醇.

7. 权利要求 1 的组合共混物, 其中组分(B), R^1 选自 $C_2 \sim C_4$ 亚烷基并以 90~100 mol% 存在; R^3 以 0~10 mol% 的数量存在; R^2 选自一种或

多种 $C_2 \sim C_8$ 亚烷基或氧亚烷基并以 35 ~ 95 mol% 的数量存在; 并且 R^4 选自一种或多种 $C_6 \sim C_{10}$ 芳基并以 5 ~ 65 mol% 的数量存在。

8. 权利要求 1 的组合共混物, 其中组分(B), R^1 选自 $C_2 \sim C_4$ 亚烷基并以 95 ~ 100 mol% 存在; R^3 以 0 ~ 5 mol% 的数量存在; R^2 选自一种或
5 多种 $C_2 \sim C_6$ 亚烷基或 C_2 氧亚烷基并以 35 ~ 65 mol% 的数量存在; 并且 R^4 是 1, 4-二取代的 C_6 芳基并以 35 ~ 65 mol% 的数量存在。

9. 权利要求 1 的组合共混物, 其中组分(B)的脂族-芳族共聚聚酯含有酸残基部分和二醇残基部分, 其中酸残基部分含有:

- 30 ~ 75 mol% 的脂族酸, 选自己二酸、戊二酸、琥珀酸、壬二酸及其混合物以及 25 ~ 70 mol% 的芳族酸, 选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、
10 萘二甲酸及其混合物;

并且其中二醇残基部分含有:

- 70 ~ 100 mol% 的伯二醇, 选自 1, 4-丁二醇、己二醇及其混合物以及 0 ~ 30 mol% 的改性二醇, 选自乙二醇、二甘醇、丙二醇、新戊二醇、
15 1, 4-环己烷二甲醇及其混合物。

10. 权利要求 9 的组合共混物, 其中组分(B)的脂族-芳族共聚聚酯含有 40 ~ 60 mol% 的脂族酸和 40 ~ 60 mol% 的芳族酸的酸残基部分, 以及 90 ~ 100 mol% 的伯二醇和 0 ~ 10 mol% 的改性二醇的二醇残基部分。

- 20 11. 权利要求 9 的组合共混物, 其中组分(B)的脂族-芳族共聚聚酯含有 55 ~ 60 mol% 的脂族酸和 40 ~ 45 mol% 的芳族酸的酸残基部分, 以及 95 ~ 100 mol% 的伯二醇和 0 ~ 5 mol% 的改性二醇的二醇残基部分。

- 25 12. 权利要求 11 的组合共混物, 其中脂族酸是己二酸, 芳族酸是对苯二甲酸, 伯二醇是 1, 4-丁二醇。

13. 一种热收缩薄膜, 含有聚酯与脂族-芳族共聚聚酯的组合共混物, 含有:

(A) 50 ~ 99 wt% 聚酯, 其包含:

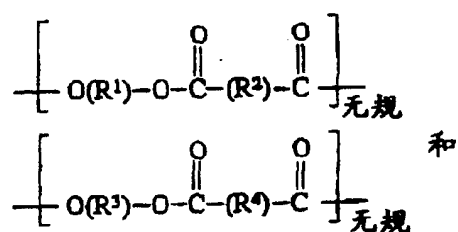
- (1) 一种或多种酸残基部分, 该部分包含 60 ~ 100 mol% 对苯二甲酸和 0 ~ 40 mol% 选自间苯二甲酸、己二酸、壬二酸、萘二甲酸、琥珀酸、环己烷二羧酸及其混合物的第二酸; 以及
30

(2) 一种或多种二醇残基部分, 该部分包含:

- i. 0~20 mol%二甘醇;
 ii. 10~35 mol%1,4-环己烷二甲醇;
 iii. 0~25 mol%新戊二醇;
 iv. 0~30 mol%丙二醇;
 5 v. 0~30 mol%1,4-丁二醇;以及
 vi. 剩余摩尔百分数的乙二醇。

以及

- (B) 1~50 wt%基本直链、无规脂族-芳族共聚聚酯或其支化和/
 或增链的共聚聚酯, 具有 0.2~2.0 dl/g 特性粘度, 按照在
 10 0.5 g 样品在 100 ml 60/40 重量份苯酚/四氯乙烷中的溶液在
 25℃测定, 并具有下列重复单元:



其中

- 15 R^1 选自一种或多种 $\text{C}_2\text{--C}_6$ 亚烷基或氧亚烷基, 并且 R^1 的摩尔百分数为 80~100;

- R^3 选自一种或多种 $\text{C}_2\text{--C}_6$ -亚烷基或氧亚烷基; 取代上 1~4 个取代基的 $\text{C}_2\text{--C}_6$ 亚烷基或氧亚烷基, 该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷氧基; $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ 亚环烷基; 取代上 1~4 个取代基的 $\text{C}_5\text{--C}_{12}$
 20 亚环烷基, 该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷氧基; 并且 R^3 的摩尔百分数为 0~20;

- R^2 选自一种或多种 $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ 亚烷基或氧亚烷基; 取代上 1~4 个取代基的 $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ 亚烷基或氧亚烷基, 该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷氧基; $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ 亚环烷基; 取代上 1~4 个取代基的 $\text{C}_5\text{--C}_{10}$
 25 亚环烷基, 该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷氧基; 并且 R^2 的摩尔百分数为 35~95;

R^4 选自一种或多种 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基; 取代上 1~4 个取代基的 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基, 该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1\text{--C}_4$ 烷氧基; $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ 亚

环烷基;取代上1~4个取代基的C₃~C₁₀亚环烷基,该取代基独立地选自卤素、C₆~C₁₀芳基和C₁~C₄烷氧基;并且R¹的摩尔百分数为5~65;

其中所有重量百分数都以组分(A)和(B)的总重量为基准;组分(A)的摩尔百分数按酸残基部分为100 mol%和二醇残基部分为100 mol%计;对组分(B)而言,R¹和R²的摩尔百分数之和是100并且R²和R¹的摩尔百分数之和是100。

14. 权利要求13的热收缩薄膜,其中组分(A)的酸残基部分含有0~20 mol%的选自间苯二甲酸、己二酸、壬二酸、萘二甲酸和琥珀酸的酸以及80~100 mol%对苯二甲酸。

10 15. 权利要求13的热收缩薄膜,其中组分(A)的酸残基部分含有0~30 mol%的环己烷二羧酸和70~100 mol%的对苯二甲酸。

16. 权利要求13的热收缩薄膜,其中组分(A)的酸残基部分含有0~10 mol%的选自间苯二甲酸、己二酸、壬二酸、萘二甲酸、琥珀酸和环己烷二羧酸的酸以及90~100 mol%的对苯二甲酸。

15 17. 权利要求13的热收缩薄膜,其中组分(A)的二醇残基部分含有:

- i. 7~12 mol%二甘醇;
- ii. 17~28 mol%1,4-环己烷二甲醇;
- iii. 0~2 mol%新戊二醇;
- 20 iv. 0~2 mol%丙二醇;
- v. 0~2 mol%1,4-丁二醇;以及
- vi. 剩余摩尔百分数的乙二醇。

18. 权利要求13的热收缩薄膜,其中组分(A)的二醇残基部分含有10~28 mol%1,4-环己烷二甲醇、7~12 mol%二甘醇和剩余摩尔百分数的乙二醇。

25 19. 权利要求13的热收缩薄膜,其中组分(B),R¹选自C₂~C₆亚烷基并以90~100 mol%存在;R²以0~10 mol%的数量存在;R²选自一种或多种C₂~C₆亚烷基或氧亚烷基并以35~95 mol%的数量存在;并且R¹选自一种或多种C₆~C₁₀芳基并以5~65 mol%的数量存在。

30 20. 权利要求13的热收缩薄膜,其中组分(B),R¹选自C₂~C₆亚烷基并以95~100 mol%存在;R²以0~5 mol%的数量存在;R²选自一种或多种C₂~C₆亚烷基或C₂氧亚烷基并以35~65 mol%的数量存在;并且R¹

是1,4-二取代的C₆芳基并以35~65 mol%的数量存在。

21. 权利要求13的热收缩薄膜, 其中组分(B)的脂族-芳族共聚聚酯含有酸残基部分和二醇残基部分, 其中酸残基部分含有:

30~75 mol%的脂族酸, 选自己二酸、戊二酸、琥珀酸、壬二酸及其混合物以及25~70 mol%的芳族酸, 选自对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸及其混合物;

并且其中二醇残基部分含有:

70~100 mol%的伯二醇, 选自1,4-丁二醇、己二醇及其混合物以及0~30 mol%的改性二醇, 选自乙二醇、二甘醇、丙二醇、新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇及其混合物。

22. 权利要求21的热收缩薄膜, 其中组分(B)的脂族-芳族共聚聚酯含有40~60 mol%的脂族酸和40~60 mol%的芳族酸的酸残基部分, 以及90~100 mol%的伯二醇和0~10 mol%的改性二醇的二醇残基部分。

23. 权利要求21的热收缩薄膜, 其中组分(B)的脂族-芳族共聚聚酯含有55~60 mol%的脂族酸和40~45 mol%的芳族酸的酸残基部分, 以及95~100 mol%的伯二醇和0~5 mol%的改性二醇的二醇残基部分。

24. 权利要求23的热收缩薄膜, 其中脂族酸是己二酸, 芳族酸是对苯二甲酸, 伯二醇是1,4-丁二醇。

聚酯共混物及由其制造的热收缩薄膜

发明背景

5 技术领域

本发明涉及聚合物配混料和由该配混料制造的制品。更具体地说，本发明涉及可用于制造热收缩薄膜的特殊聚酯共混物。

背景技术

10 热收缩薄膜已为人们所熟悉并在各种不同领域得到商业接受。一般而言，在给定温度，特别是高于玻璃化转变温度(Tg)时，热塑性薄膜材料受到拉伸应力时将伸长。若维持该伸长，同时温度充分降低以致低于玻璃化转变温度，则该内应力增高的状态将固定下来。然而，当薄膜再次加热到接近或超过玻璃化转变温度时，该应力将松弛，而薄膜将回缩，即，收缩。如果沿两个彼此垂直的方向拉伸后通过冷却
15 固定该塑料薄膜，则薄膜能沿两个方向收缩，即，生产出双轴拉伸的热收缩薄膜。

热收缩塑料薄膜被用作包裹物以便将物体维系在一起，作为瓶子、罐头和其他种类容器的外包覆和标签。例如，此种薄膜可用于覆盖瓶盖、瓶颈、肩部或瓶肚，或者覆盖整个瓶子；作为标签，防窜改保
20 护、包裹或提高产品价值；以及用于其他目的。另外，此种薄膜还可作为包裹物将诸如箱子、瓶子、板、棒或笔记本包装成组，并且此种薄膜也可作为包裹物被密合贴附。上面提到的用途正是利用薄膜的收缩性和内收缩应力。

收缩薄膜可分为以下两大类：(1) 外包裹用双轴取向薄膜，其中薄膜沿 x-和 y-轴两个方向收缩，以及(2) 单轴取向套管，广泛用于食品
25 和药品的防窜改以及饮料瓶的原出厂标签。此种薄膜主要沿拉伸或取向的方向收缩，而沿未拉伸或非取向方向理想的收缩小于 5~10%，较好沿未拉伸或非取向方向不收缩。一般地，此种薄膜制成管状，在围绕瓶子或围绕一根以上管子包裹，例如，利用加热而收缩，之后将一个或多个物体抱紧或包裹。
30

上面提到的薄膜用材料包括聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯、取向聚乙烯、取向聚丙烯、盐酸化橡胶和聚酯。然而，上面提到的材料本身并

非不存在问题。例如, 聚氯乙烯当燃烧处置时产生氯气, 在聚乙烯薄膜上印刷字符和图形有困难。

目前, PVC 应用得最广泛, 因为它具有优异收缩性能、良好透明度并且成本低廉。聚酯收缩薄膜具有非常接近 PVC 薄膜的性能, 按理想
5 应能作为“投放”到现有收缩隧道设备上的替代物。要求模仿的 PVC 薄膜性质包括: (1) 较低收缩起始温度, (2) 总收缩随温度升高而逐渐和可控地增加, (3) 低收缩力, 可防止把下面的容器挤碎, (4) 高总收缩 (例如, 50% 或更高) 以及 (5) 固有薄膜韧性, 以便可防止收缩前或后不必要的薄膜撕破和劈裂。

10 可见, 目前希望制备一种聚酯热收缩薄膜, 它具有类似于 PVC 的收缩性能但没有上述环境问题。

美国专利 5,859,116, 1999-01-12 授予 Shih, 公开一种热收缩薄膜, 它包含: 具有 1~98.5 wt% PETG 共聚聚酯, 该共聚聚酯含有至少
15 95 mol% 对苯二甲酸、65~80 mol% 乙二醇和 35~20 mol% CHDM; 98.5~1 wt% PET 共聚聚酯, 该共聚聚酯含有至少 75 mol% 对苯二甲酸、50~90 mol% 乙二醇和 50~10 mol% 二甘醇; 以及任选地 5~15 wt% 可结晶聚酯, 如 PET。

美国专利 4,963,418, 1990-10-16 授予 Isaka 等人, 公开一种聚酯热收缩薄膜, 它具有不小于 30% 的 80℃ 下和不小于 50% 的 100℃ 下沿
20 第一轴线的收缩比, 以及不大于 15% 的在 55℃~105℃ 温度下沿垂直于第一轴线的轴线的收缩比。这些聚酯薄膜组分都具有高于 95°F (35℃) 的玻璃化转变温度。

美国专利 3,187,075, 1965-06-01 授予 Seifried 等人, 公开一种制造塑料薄膜的方法, 该薄膜当在低于 100℃ 的温度加热时将沿两个
25 方向收缩至少 30%。

美国专利 4,814,426, 1989-03-21 授予 Utsumi 等人, 公开一种热收缩聚酯薄膜, 它具有 100~30 重量份结晶聚酯 (A), 其中二羧酸残基部分的 70~100 mol% 是对苯二甲酸, 而二醇残基部分的 50~100
30 mol% 是 1,4-环己烷二甲醇, 具有不小于 3 cal/g 的结晶熔融热和介于 200℃~310℃ 的熔点, 以及 0~70 重量份聚酯 (B), 后者含有对苯二甲酸和/或 2,6-萘二甲酸作为二羧酸残基部分, 和乙二醇和/或 1,4-丁二醇作为二醇残基部分。该聚酯薄膜具有 40~90% 在 100℃ 热处理 5 min

后沿纵向或横向的收缩比, 在 100℃热处理 5 min 后沿另一方向的收缩或膨胀比不大于 15%, 并且在 35 μm 厚下的雾度不大于 10%。

美国专利 5,985,387, 1999-11-16 授予 Mori 等人, 公开一种热收缩聚酯薄膜, 其中沿主收缩方向的热收缩比: 在约 70℃水中处理约 5 s 后为约 20%或更高, 在约 75℃水中处理约 5 s 后为约 35~约 55%, 在约 80℃水中处理约 5 s 后为约 50~约 60%; 而薄膜通过在约 75℃水中处理约 10 s 而收缩后, 薄膜沿垂直于主收缩方向的断裂伸长约 20%或更低的几率为约 10%或更低。

美国专利 5,580,911, 1996-12-03 授予 Buchanan 等人, 公开纤维素酯与脂族-芳族共聚聚酯的二元共混物、纤维素酯与脂族聚酯的二元共混物以及纤维素酯和/或脂族聚酯和/或脂族-芳族共聚聚酯的三元共混物和/或聚合物配混料。

综上所述, 目前需要一种聚酯热收缩薄膜, 它具有比较低的收缩起始温度, 具有固有薄膜韧性以防止收缩前和后不必要的薄膜撕破和劈裂。

发明概述

简而言之, 本发明涉及聚酯与脂族-芳族共聚聚酯的组合共混物以及由该共混物制造的热收缩薄膜。该共混物包括

(A) 约 50~约 99 wt%聚酯, 其包含:

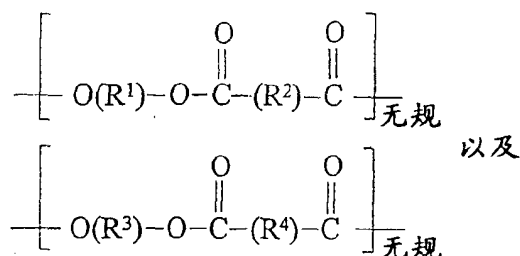
(1) 一种酸残基部分, 该部分包含约 60~100 mol%对苯二甲酸和 0~约 40 mol%选自间苯二甲酸、己二酸、壬二酸、萘二甲酸、琥珀酸、环己烷二羧酸及其混合物的第二酸; 以及

(2) 二醇残基部分, 该部分包含约:

- i. 0~50 mol%二甘醇;
 - ii. 0~100 mol%1,4-环己烷二甲醇;
 - iii. 0~50 mol%新戊二醇;
 - iv. 0~50 mol%丙二醇;
 - v. 0~100 mol%1,4-丁二醇; 以及
 - vi. 其余摩尔百分数的乙二醇;
- 以及

(B) 约 1~约 50 wt%基本直链、无规脂族-芳族共聚聚酯或其支化和/或增链的共聚聚酯, 具有约 0.2~约 2.0 dl/g 特性粘度, 按照 0.5

g 样品在 100 ml 60/40 重量份苯酚/四氯乙烷中的溶液在 25℃ 测定, 并具有下列重复单元:



5 其中 R^1 选自一种或多种 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 亚烷基或氧亚烷基, 并且 R^1 的摩尔百分数为约 80 ~ 100;

R^3 选自一种或多种 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ -亚烷基或氧亚烷基; 取代上 1 ~ 4 个取代基的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 亚烷基或氧亚烷基, 该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷氧基; $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ 亚环烷基 (例如, 1, 4-环己烷二甲醇); 取代
10 上 1 ~ 4 个取代基的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ 亚环烷基, 该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷氧基; 并且 R^3 的摩尔百分数为 0 ~ 约 20;

R^2 选自一种或多种 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 亚烷基或氧亚烷基; 取代上 1 ~ 4 个取代基的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 亚烷基或氧亚烷基, 该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷氧基; $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 亚环烷基; 取代上 1 ~ 4 个取代基的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$
15 亚环烷基, 该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷氧基; 并且 R^2 的摩尔百分数为约 35 ~ 约 95;

R^4 选自一种或多种 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基; 取代上 1 ~ 4 个取代基的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基, 该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷氧基; $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 亚环烷基; 取代上 1 ~ 4 个取代基的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 亚环烷基, 该取代基独立地选
20 自卤素、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷氧基; 并且 R^4 的摩尔百分数为约 5 ~ 约 65;

其中所有重量百分数都以组分 (A) 和 (B) 的总重量为基准; 组分 (A) 的摩尔百分数按酸残基部分为 100 mol% 和二醇残基部分为 100 mol% 计; 对组分 (B) 而言, R^1 和 R^3 的摩尔百分数之和是 100 并且 R^2 和 R^4 的摩
25 尔百分数之和是 100。

令人惊奇的是, 本发明聚酯与脂族-芳族共聚聚酯的组合共混物在低于约 70℃ 的温度下显示比已知的用于热收缩薄膜的聚酯或聚酯共混

物更大的收缩百分数。另外，由于包括上述重量百分数组分(B)，即，脂族-芳族共聚聚酯，出乎意料地提高了薄膜的延展性，以致较高百分数二甘醇(DEG)可以结合到热收缩薄膜中并仍旧保持可接受的抗张和收缩性能。

5 附图简述

图1是本文标为C1的聚酯相对于其中掺混了10、20和30 wt%脂族-芳族共聚聚酯的同一聚酯的温度与约10 s后收缩百分数的比较图。

图2是本文标为C2的聚酯相对于其中含有10~20 wt%脂族-芳族聚酯的组合共混物的温度与约30 s后收缩百分数的比较图。

图3是本文标为C2的聚酯相对于具有1.5~4.5 wt%脂族-芳族聚酯的组合共混物的温度与约30 s后收缩百分数的比较图。

图4是市售PVC、取向聚苯乙烯和本发明组合共混物的温度与约30 s后收缩百分数的比较图。

15 发明详述

本发明涉及一种可用于热收缩薄膜领域的组分(A)，即聚酯，与组分(B)，即脂族-芳族共聚聚酯组成的组合共混物(以下称“组合共混物”)。聚酯通常在本领域中理解为具有一种酸的酸残基部分和一种二醇的二醇残基部分，而共聚聚酯应理解为具有包含几种酸的组合的酸残基部分和/或包含几种二醇的组合的二醇残基部分。然而，为便于说明这里所公开的本发明，当指组分(A)时，术语“聚酯”将包括反应器品级的或制备成其共混物的聚酯和共聚聚酯。本文所使用的“反应器品级”是指直接由酸和二醇单体酯化/酯交换，随后缩聚而制成的产品。组分(B)就其定义而言是一种共聚聚酯。

25 用于本发明热收缩薄膜的本发明组合共混物包括，作为组分(A)，约50~约99 wt%含有酸残基部分和二醇残基部分的聚酯。该酸残基部分包含约60~100 mol%对苯二甲酸和0~约40 mol%第二酸，该第二酸选自间苯二甲酸、己二酸、壬二酸、萘二甲酸(NDA)、琥珀酸、环己烷二羧酸(CHDA)；及其混合物。二醇残基部分包含0~约50 mol%二甘醇、0~100 mol%1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、0~约50 mol%新戊二醇(NPG)、0~约50 mol%丙二醇、0~100 mol%1,4-丁二醇和0~100 mol%乙二醇。

组分(A)的酸和二醇残基部分的优选摩尔百分数载于下表I中并作为优选、较优选和最优选的范围给出,按照酸残基部分为100 mol%和二醇残基部分为100 mol%计。

表I

酸		二醇	
间苯二甲酸	0-20/0-10/0-3		
己二酸	0-20/0-10/0-2	二甘醇	0-20/7-12/7-12
壬二酸	0-20/0-10/0-2	CHDM	10-35/17-28/10-28
NDA	0-20/0-10/0-2	NPG	0-25/0-2/0
琥珀酸	0-20/0-10/0-2	1,4-丁二醇	0-30/0-2/0
CHDA	0-30/0-10/0-2	1,3-丙二醇	0-30/0-2/0
对苯二甲酸	70-100或80-100/90-100/98-100	乙二醇	其余

5

组分(A)聚酯的酸残基部分较好地基本上由对苯二甲酸残基组成。酸残基部分还可用最高约5 mol%其他含3~20个碳原子并可由芳族、脂族或脂环族二羧酸-或这些二羧酸的组合的单元组成的酸改性。例如,其他酸包括丙二酸、戊二酸、庚二酸、辛二酸、癸二酸、十二烷二酸、1,4-、1,5-和2,6-十氢化萘二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、反、3,3'-和反-4,4'-二苄基-二甲酸。

10

本发明组分(A)的聚酯的二醇残基部分可由最高约35 mol%,优选20 mol%,更优选小于约10 mol%其他含约2~约10个碳原子的二醇如1,5-戊二醇或1,6-己二醇替代。

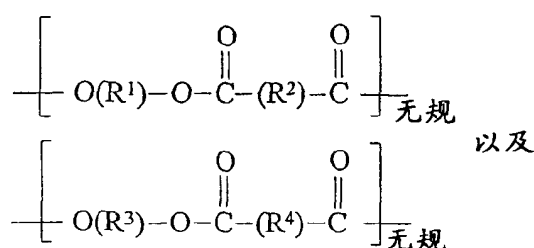
15

该组合共混物还包括,作为组分(B),约1~约50 wt%基本直链、无规脂族-芳族共聚聚酯或其支化和/或增链的共聚聚酯(以下称AAPE)。AAPE的特性粘度介于约0.2~约2.0 dl/g,按照0.5 g样品在100 ml 60/40重量份苯酚/四氯乙烷中的溶液在25℃的温度测定。

20

本发明使用的AAPE包括美国专利5,661,193;5,599,858;5,580,911;和5,446,079中描述的那些,在此将每一专利的全部公开内容收作参考。更具体地说,AAPE是基本直链、无规共聚物或其支化

和/或增链的共聚物，优选具有下列重复单元：



其中 R^1 选自一种或多种 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 亚烷基或氧亚烷基，并且 R^1 的摩尔百分数为约 80 ~ 100；

R^3 选自一种或多种 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 亚烷基或氧亚烷基；取代上 1 ~ 4 个取代基的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 亚烷基或氧亚烷基，该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷氧基； $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ 亚环烷基（例如，1,4-环己烷二甲醇）；取代上 1 ~ 4 个取代基的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{12}$ 亚环烷基，该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷氧基；并且 R^3 的摩尔百分数为 0 ~ 约 20；

R^2 选自一种或多种 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 亚烷基或氧亚烷基；取代上 1 ~ 4 个取代基的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ 亚烷基或氧亚烷基，该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷氧基； $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 亚环烷基；取代上 1 ~ 4 个取代基的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 亚环烷基，该取代基选自卤素、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷氧基；并且 R^2 的摩尔百分数为约 35 ~ 约 95；

R^4 选自一种或多种 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基；取代上 1 ~ 4 个取代基的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基，该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷氧基； $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 亚环烷基；取代上 1 ~ 4 个取代基的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{10}$ 亚环烷基，该取代基独立地选自卤素、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{10}$ 芳基和 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 烷氧基；并且 R^4 的摩尔百分数为约 5 ~ 约 65。

所有百分数都以组分 (A) 和 (B) 的总重量为基准。组分 (A) 的摩尔百分数按酸残基部分为 100 mol% 和二醇残基部分为 100 mol% 计。对组分 (B) 而言， R^1 和 R^3 的摩尔百分数之和是 100 并且 R^2 和 R^4 的摩尔百分数之和是 100。

优选的 AAPE 是这样的：其中 R^1 选自 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 亚烷基并且以约 90 ~ 100 mol% 的数量存在； R^3 以 0 ~ 约 10 mol% 的数量存在； R^2 选自一种或多种 $\text{C}_2 \sim \text{C}_8$ 亚烷基或氧亚烷基并且以约 35 ~ 约 95 mol% 的数量存在；以及

R⁴选自一种或多种 C₆~C₁₀芳基并且以约 5~约 65 mol%的数量存在，并且其中 R¹和 R³的摩尔百分数之和等于 100 并且 R²和 R⁴的摩尔百分数之和等于 100。

更优选的 AAPE 是这样的：其中 R¹选自 C₂~C₄亚烷基并且以约 95~100 mol%的数量存在；R³以 0~约 5 mol%的数量存在；R²选自一种或多种 C₂~C₆亚烷基或 C₂氧亚烷基并且以约 35~约 65 mol%的数量存在；以及 R⁴是 1,4-取代-C₆芳基并且以约 35~约 65 mol%的数量存在。

组分(B)的酸残基部分和二醇残基部分的优选摩尔百分数载于下表II，首先给出一个宽范围，随后是优选的，再后是最优选的范围，按照酸组分作为 100 mol%和二醇组分作为 100 mol%计。最优选的是，脂族羧酸是己二酸，芳族羧酸是对苯二甲酸并且伯(primary)二醇是 1,4-丁二醇。对照上面的通式，伯二醇残基由 R¹代表，改性二醇残基由 R³代表，脂族羧酸残基由 R²代表，芳族羧酸残基由 R⁴代表。

表II

酸残基		二醇残基	
己二酸、戊二酸、琥珀酸、壬二酸及其混合物的脂族羧酸	30~75 40~60 55~60	1,4-丁二醇、1,6-己二醇及其混合物的伯二醇	70~100 90~100 95~100
对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸及其混合物的芳族羧酸	25~70 40~60 40~45	乙二醇、CHDM、二甘醇、NPG、丙二醇及其混合物的改性二醇	0~30 0~10 0~5

作为组分(A)和(B)，任何萘二甲酸的异构体或异构体的混合物都可使用，其中以 1,4-、1,5-、2,6-和 2,7-异构体为优选，又以 2,6-异构体为最优选。1,3-或 1,4-环己烷二羧酸可以顺式、反式或顺/反-异构体混合物的形式使用。1,4-环己烷二甲醇可以是顺式、反式或 1,4-环己烷二甲醇的顺/反-混合物。

本文使用的术语“烷基”既指直链也指支化链部分，如-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂和-CH₂CH(X)-CH₂-。术语“氧亚烷基”是指含 1~4 个醚氧基团的亚烷基链。术语“亚环烷基”是指含有环烷基部分的任何烷基基团。

这些 AAPE 的最优选组合物是由下列二醇和酸(或其成聚酯衍生物)按照以下摩尔百分数制备的那些，其中酸组分作为 100 mol%和二醇组

分作为 100 mol%计:

(1) 戊二酸(约 30~约 75%);对苯二甲酸(约 25~约 70%);1,4-丁二醇(约 90~100%);和改性二醇(0~约 10%)。

5 (2) 琥珀酸(约 30~约 95%);对苯二甲酸(约 5~约 70%);1,4-丁二醇(约 90~100%);和改性二醇(0~约 10%)。

(3) 己二酸(约 30~约 75%);对苯二甲酸(约 25~约 70%);1,4-丁二醇(约 90~100%);和改性二醇(0~约 10%)。

改性二醇优选地选自 1,4-环己烷二甲醇、三甘醇、聚乙二醇和新戊二醇。

10 最优选的 AAPE 的具体例子包括聚(戊二酸-共-对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯), 含有 (a) 50%戊二酸/50%对苯二甲酸/100%1,4-丁二醇, (b) 60%戊二酸/40%对苯二甲酸/100%1,4-丁二醇或 (c) 40%戊二酸/60%对苯二甲酸/100%1,4-丁二醇;聚(琥珀酸-共-对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯), 含有 (a) 85%琥珀酸/15%对苯二甲酸/100%1,4-丁二醇或 (b) 70%琥珀酸/30%对苯二甲酸/100%1,4-丁二醇;聚(琥珀酸-共-对苯二甲酸乙
15 二醇酯), 含有 70%琥珀酸/30%对苯二甲酸/100%乙二醇;以及聚(己二酸-共-对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯), 含有 85%己二酸/15%对苯二甲酸/100%1,4-丁二醇。

20 理想的是, AAPE 具有约 10~约 1,000 个重复单元, 优选约 15~约 600 个重复单元。优选的是, AAPE 的特性粘度介于约 0.4~约 2.0 dl/g, 更优选约 0.7~约 1.4, 按照在 0.5 g 样品在 100 ml 60/40 重量份苯酚/四氯乙烷中的溶液在 25℃测定。

理想的是, AAPE 的玻璃化转变温度低于 140°F(60℃), 优选低于 70°F(21℃), 最优选低于 32°F(0℃)。玻璃化转变温度较低有助于改善
25 树脂的低温收缩性能。另外, 玻璃化转变温度低于室温, 使得 AAPE 可用作增韧剂和冲击改性剂。

本发明聚酯还含有支化剂。支化剂的重量百分数介于约 0.01~约 10%, 优选 0.1~1.0 wt%, 以聚酯共混物总重量为基准。支化剂优选具有约 50~约 5000, 更优选约 92~约 3000 的重均分子量, 以及约 3~
30 约 6 的官能度。传统支化剂包括多官能酸、酸酐、醇及其混合物。可心的是, 支化剂可以是具有 3~6 个羟基基团的多元醇、具有 3 或 4 个羧基基团的多羧酸或具有 3~6 个羟基和羧基基团的羟基酸。

可用作支化剂的代表性低分子量多元醇包括甘油、三羟甲基丙烷、1,2,4-丁三醇、季戊四醇、1,2,6-己三醇、山梨醇、1,1,4,4-四(羟甲基)环己烷、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯和季戊四醇。较高分子量多元醇(MW400~3000)的具体支化剂例子是由具有2~3个碳原子的氧化烯,如环氧乙烷和环氧丙烷,与多元醇引发剂通过缩合而衍生的三醇。

可用作支化剂的典型多羧酸包括1,2,3-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸、苯四甲酸、二苯酮四甲酸、1,1,2,2-乙烷四甲酸、1,1,2-乙烷三甲酸、1,3,5-戊烷三甲酸和1,2,3,4-环戊烷四甲酸。虽然这些酸可原封地使用但优选的是,它们以其低级烷基酯或在可生成环状酐的那些情况下以其环状酐的形式使用。

适合作为支化剂的代表性羟基酸包括苹果酸、柠檬酸、酒石酸、3-羟基戊二酸、半乳糖二酸、三羟基戊二酸和4-(β -羟乙基)邻苯二甲酸。此种羟基酸含有3或更多个羟基和羧基基团的组合。

尤其优选的支化剂包括1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、季戊四醇、三羟甲基丙烷和1,2,4-丁三醇。

本发明支化AAPE的一个例子是聚(对苯二甲酸-共-己二酸1,4-丁二醇酯),含有100 mol%1,4-丁二醇、43 mol%对苯二甲酸和57 mol%己二酸,并以0.5 wt%季戊四醇进行了支化。该共聚聚酯是这样制备的,己二酸二甲酯、对苯二甲酸二甲酯、季戊四醇和1,4-丁二醇在最初以 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 形式存在的100 ppm Ti存在下在真空下在190℃加热1 h,200℃2 h,210℃1 h,然后在250℃加热1.5 h。该共聚聚酯生成后通常进行造粒,以便用于挤出发泡。

本发明另一种支化AAPE是聚(对苯二甲酸-共-己二酸1,4-丁二醇酯),含有100 mol%1,4-丁二醇、43 mol%对苯二甲酸和57 mol%己二酸,并以0.3 wt%1,2,4,5-苯四甲酸二酐进行了支化。该共聚聚酯是采用挤出机通过聚(对苯二甲酸-共-己二酸1,4-丁二醇酯)与1,2,4,5-苯四甲酸二酐之间的反应挤出而制成的。

本发明聚酯也可含有增链剂。例举的增链剂是美国专利5,817,721公开的二乙烯基醚,在此收入本文作为参考。优选的二乙烯基醚是1,4-丁二醇二乙烯基醚、1,5-己二醇二乙烯基醚和1,4-环己烷二甲醇二乙烯基醚。增链剂的重量百分数范围是0.01~5%,优选0.3~2.5 wt%,

以聚酯共混物总重量百分数为基准。

本发明聚酯也可含有磺酸盐或其他离子官能团。这些例如包括 5-
钠磺基间苯二甲酸、3-钠磺基间苯二甲酸、3-钠磺基苯甲酸等，其中
磺酸基团已被钠反离子中和。其他标准阳离子如钙、锌、锂等工业上
5 熟知的离子也可使用。

本发明聚酯和共聚聚酯按照本领域熟知的传统缩聚方法制备。例
如，此种聚酯可通过酸与二醇的直接缩合或通过成酯衍生物的酯交换
来制备。此类衍生物包括官能酸衍生物如二羧酸的二甲酯、二乙酯或
二丙酯或酸酐或者酸的酰卤。

10 典型而言，此类反应通常在缩聚催化剂如四氯化钛、二乙酸锰、
氧化锑、二乙酸二丁基锡、氯化锌或其组合存在下在 150℃~300℃的
温度下实施。催化剂的典型用量介于 10~1000 ppm，以反应物的总重
量为基准。就本发明目的而言，代表性脂族聚酯是戊二酸二甲酯与 1,6-
己二醇的缩聚产物。该聚酯，聚(戊二酸 1,6-己二醇酯)是在 100 ppm Ti
15 存在下，由戊二酸二甲酯和 1,6-己二醇在真空下约 210℃加热 4 h，
然后在 260℃加热 1.5 h 制备的。代表性脂族-芳族共聚聚酯是聚(戊
二酸-共-对苯二甲酸 1,4-丁二醇酯)，含有 30 mol%对苯二甲酸。该聚
酯是在最初以 $Ti(O^iPr)_4$ 形式存在的 100 ppm Ti 存在下由戊二酸二甲
酯、对苯二甲酸二甲酯和 1,4-丁二醇在真空下 200℃加热 1 h，然后
20 在 245℃加热 0.9 h 制备的。

本发明共聚聚酯共混物可包括本领域传统地使用的各种不同添加
剂。例如，该聚酯共混物可包括约 0.01~约 50 wt%，以组合物总重量
为基准，至少一种附加添加剂，选自润滑剂、非聚合物增塑剂、热稳
定剂、抗氧化剂、助氧化剂、酸清除剂、紫外线稳定剂、光降解促进
25 剂、抗静电剂、颜料、染料和着色剂。典型非聚合物增塑剂包括己二
酸二辛酯、磷酸酯和邻苯二甲酸二乙酯。代表性无机物包括滑石粉、
二氧化钛、碳酸钙、氯化铵和二氧化硅。着色剂可以是单体、低聚物
和聚合物的。优选的聚合物着色剂是脂族聚酯、脂族-芳族共聚聚酯，
或者芳族聚酯，其中产生颜色的单体，即，染料，通过共价键结合到
30 了聚合物中。此类代表性聚合物着色剂描述在 Weaver 等人的美国专利
4,892,922、4,892,923、4,882,412、4,845,188、4,826,903 和
4,749,773 中，在此将其公开内容全部收作参考。

诸组分的物理混合以形成共混物，可按多种方式实现，例如，诸组分在适当溶剂，如丙酮、THF、CH₂Cl₂/MeOH、CHCl₃、二噁烷、DMF、DMSO、AcOMe、AcOEt 以及吡啶中进行混合，随后流延成膜。优选地是，共混物诸组分通过热混炼进行混合。最优选的方法是采用在诸如间歇混合机、螺带式掺混机、班布里密炼机、辊炼机、扭矩流变仪、单螺杆挤出机或双螺杆挤出机之类设备中进行的热混炼。热混炼生产的共混物可通过多种本领域技术人员已知的方法转变为薄膜。

聚酯共混物也可通过诸如挤出和压延之类的熟知方法成形为薄膜。该聚酯，通常以粒料形式，在滚混机中在一起混合，然后投入到挤出机的料斗中以便熔融混炼。替代地，粒料可通过各种不同加料机加入到挤出机料斗中，在此期间加料机按照要求的重量比计量各种粒料。离开挤出机后，此时已变得均一的共聚聚酯共混物成形为薄膜。薄膜的形状不受任何限制。例如，它可以是扁平片材或者是管状。获得的薄膜可进行拉伸，例如，沿某一方向拉伸原来尺寸的 2~6 倍。

拉伸方法可以是本领域已知的任何方法，例如，辊筒拉伸方法、长间距拉伸方法、拉幅机拉伸方法以及管状拉伸方法。采用这些方法当中任何一种，可相继地实现双轴拉伸、同时双轴拉伸、单轴拉伸或这些方法的组合。采用上面提到的双轴拉伸，沿纵向和横向的拉伸可同时完成。拉伸也可先沿一个方向，再沿另一方向实施，从而产生有效双轴拉伸效果。

理想的是，在薄膜拉伸中，将它初步加热到共混物聚合物组合物的平均玻璃化转变温度(T_g)，到 ~T_g+5℃~T_g+80℃，优选 T_g+10℃~T_g+20℃的范围。优选的是，薄膜以约 5~50 cm/s (约 2~20 英寸/秒钟)的速率拉伸。拉伸比的定义是沿 x-轴方向的牵伸比与沿 y 轴方向的牵伸比的比值。牵伸比是薄膜最终长度除以薄膜原长。

下面将通过本发明的具体实例更详细地说明本发明。应理解，这些实施例不过是范例实施方案，不拟限制本发明，而是属于所附权利要求的范围和内容之内的。

在下面的实施例中，抗张强度按照 ASTM D882 确定。沿拉伸和非拉伸方向的 Elmendorf (埃尔曼多夫)撕裂强度按照 ASTM D 1922 确定。收缩百分数按如下所述确定：

切成 3.9 英寸 × 3.9 英寸 (100 mm×100 mm) 方形薄膜试样。将它

们放在热油浴中在给定温度下浸泡 10 s 或 30 s, 然后取出并干燥。
收缩百分数按照下式确定

$$\% \text{收缩} = (L_o - L_f) / L_o$$

其中 L_o 是未收缩长度, L_f 是收缩后长度。在给定拉伸下理论最大
5 收缩率由下式获得

$$\text{理论最大}\% \text{收缩} = 100(\Lambda - 1) / \Lambda$$

其中 Λ 是拉伸比。因此, 对于 4 倍拉伸的薄膜(在本文中, T. M. Long
拉伸的样品), 最大可能收缩率是 75%, 而在 5 倍拉伸薄膜的情况下(更
接近市售拉幅机的典型情况), 理论最大值是 80%。

10 制备了若干不同共聚聚酯树脂并列在下表 III 中。前面标注“C”
的样品是对比例, 不包括脂族-芳族添加剂。表 III 中的共混物是采用
双螺杆挤出机通过粒料/粒料熔融混炼而制成的, 除非另行规定。

组分 A 或者是一种具有 100 mol% 对苯二甲酸与表中规定摩尔百分
数的规定二醇的反应器品级聚酯, 或者是规定聚酯的共混物。组分 B
15 是一种 AAPE, 具有约 57 mol% 己二酸、43 mol% 对苯二甲酸和 100
mol% 1, 4-丁二醇, T_g 为约 -27°F (-33°C)。

样品制备

聚酯 C1 ~ C5 是 Eastman 化学公司(Kinsport, 田纳西)供应的商
品。C1 是 EASTAR 6763; C2 是 EMBRACE 21214; C3 是 EASTOBOND; C4 是
20 C1 与 C3 的 80/20 共混物; C5 是 C2 与 C3 的 80/20 共混物。

样品 6 ~ 8 是 C1 与组分(B)按规定 wt% 的共混物。

样品 9 是本发明聚酯共混物, 具有 90 wt% 组分(A)和 10 wt% 组分
(B), 其中组分(A)是 C2 与 C3 的 90/10 wt% 共混物。

样品 10 是本发明聚酯共混物, 具有 90 wt% 组分(A)和 10 wt% 组分
25 (B), 其中组分(A)是 C2 与 C3 的 80/20 wt% 共混物, 即 C5。

样品 11 是本发明聚酯共混物, 具有 80 wt% 组分(A)和 20 wt% 组分
(B), 其中组分(A)是 C2 与 C3 的 80/20 wt% 共混物, 即 C5。

在样品 12 ~ 14 中, 共混物是采用两步掺混方法制备的。

样品 12 是本发明聚酯共混物, 具有 95 wt% C2 和 5 wt% 母粒, 其
30 中该母粒是 C3 与组分(B)的 70/30 wt% 共混物, 从而在共混物中给出
1.5 wt% 组分(B)的组成。

样品 13 是本发明聚酯共混物, 具有 90 wt% C2 和 10 wt% 上面描述

的母粒，从而在共混物中给出 3 wt%组分(B)的组成。

样品 14 是本发明聚酯共混物，具有 85 wt%C2 和 15 wt%上面描述的母粒，从而在共混物中给出 4.5 wt%组分(B)的组成。

表III

5

样品	组分(A)中的二醇 (mole %)			脂族-芳族 (B)
	EG	CHDM	DEG	
C1	67	31	2	0
C2	71	20	9	0
C3	63	0	37	0
C4	66	25	9	0
C5	69.4	16	14.6	0
6	67	31	2	10
7	67	31	2	20
8	67	31	2	30
9	70.2	18	11.8	10
10	69.4	16	14.6	10
11	69.4	16	14.6	20
12	70.7	19.3	10	1.5
13	70.5	18.5	11	3
14	70.2	17.8	12	4.5

对于每一种样品，挤出 10 密耳薄膜，其中采用 1 英寸 Killion 挤出机 L/D=24:1，名义熔融温度 465~480°F(240~250°C)。薄膜样品在 195°F(90°C)拉伸至 4 倍长(4X1)。

10

实施例 1

作为初始检验工作的一部分以确定脂族-芳族组分的有效性，选择的未取向、流延薄膜样品在 140°F(60°C)空气中老化 1、10 或 100 h。老化后，进行抗张试验并将断裂伸长记录下来作为延展性和耐物理老化的尺度。各种不同样品的断裂伸长(%E0B)载于下表IV中。数值大于约 300%的，一般就认为是延性薄膜，而数值小于约 10%的则表明为脆性。

15

表IV

样品	1 Hr		10 Hr		100 Hr	
	%EOB	标准偏差	%EOB	标准偏差	%EOB	标准偏差
C1	476.5	10.7	5.6	0.21615	5.7	0.26077
C2	103.8	87.3	5.2	0.3544	5.3	0.28705
C4	5.8	0.2	5.4	0.32323	6.0	0.22379
#6	416.9	19.3	88.2	73.59806	5.7	0.32075
#7	434.1	8.2	424.5	18.64702	6.1	0.14311
#8	478.8	14.5	391.0	72.04157	353.6	55.56516

从表IV可以看出，所有对比例都表现出随老化而变脆，正如断裂伸长(%EOB)随老化时间而显著下降所表明的。样品 C2 和 C4，由于具有较高 DEG，仅经过 1 h 后就变脆了。然而，含有脂族-芳族共聚聚酯的样品(比较 C1 与#6、#7 和#8)则耐老化诱导变脆能力强得多。因此，脂族-芳族共聚聚酯的加入显著改善韧性和延展性。

实施例 2

脂族-芳族组分的加入据发现还能改善取向薄膜的总体韧性和抗撕裂。由 C2 和#13 制备的薄膜样品(二者的组成类似，只是#13 中含有脂族-芳族添加剂)在市售供应拉幅机上、140°F(90°C)拉伸 5 倍长(5X1)。随后，这些样品沿拉伸和非拉伸方向进行试验，以确定薄膜韧性(这些薄膜没有像前面的实施例中那样做过烘箱老化试验)。沿拉伸方向的断裂伸长对于 C2 和#13 分别是 33%和 48%。沿较弱的非拉伸方向的断裂伸长是 430%和 483%。沿拉伸方向的平均抗撕裂(ASTM D1938)对于 C2 和#13 分别是 1.15 N/mm 和 26.07 N/mm，而沿非拉伸方向该数值是 19.6 N/mm 和 22.6 N/mm。埃尔曼多夫撕裂强度(ASTM D1922)对于 C2 和#13 分别是 3324 g/mm 和 4663 g/mm，沿非拉伸方向；以及 159 g/mm 和 448 g/mm，沿拉伸方向。从这些结果可以看出，与脂族-芳族改性样品相比，C2 对照例中，平行于取向方向的撕裂将蔓延得快得多。这暗示薄膜在操作和印刷等加工期间卷材断裂的几率大得多。组分 B 的加入有助于显著降低撕裂的可能性，因此薄膜可以进一步降级选用(以降低成本)而不必担心操作问题。

实施例 3

上面描述的样品，除了样品 C3 由于一般而言过分脆而无法流延成膜之外，采用 T.M.Long 实验室薄膜拉伸机在 195°F(90°C)拉伸 4 倍长(4X1)，除非另行规定。拉伸后，样品进行分析以确定 10 s 后，图 1，以及 30 s 后，图 2——规定温度下的收缩率与温度的关系。

参见图 1，给出样品 C1 用和不用组分 B 改性的 10 s 收缩率。可以看出，脂族-芳族聚酯的加入有助于使收缩曲线向较低温度方向移动，这是非常可心的，因为它保证有足够的收缩率。相当出乎意料的是，收缩开始温度(所谓“收缩起始温度”)据发现由于加入组分 B 而降低 5~8°C。

参见图 2，就样品#9~#11 的 30 s 收缩曲线与 C2 和 C5 的做了比较。

C2 和 C5 具有高到使它们足以在收缩品级共聚聚酯“正常”范围内(起始温度介于 60~70°C)收缩的 DEG 含量水平。C2 是市售收缩共聚聚酯(反应器品级，无规共聚聚酯)，而 C5，虽然组成上相近，是通过两种共聚聚酯掺混获得的。比较 C5 与#9(二者都对基础 C2 树脂做了约 20%总改性)，(可见)脂族-芳族组分对降低收缩起始温度的贡献要比加入 DEG 更显著。

还惊奇地发现，沿非拉伸方向(取向薄膜的较弱方向)的断裂伸长，实施例 9 为约 200%，而 C5 则小于 10%。不加组分 B，薄膜会非常脆，因此在薄膜的卷绕和/或操作期间容易撕裂。样品#10 和#11 沿非拉伸方向的断裂伸长值分别为约 100%和 500%。显然，组分 B 具有抵消由于 DEG 含量增加导致脆性增加的附加优点。

参见图 3，其中样品 12、13 和 14 的收缩曲线与 C2 的进行了比较。样品 12~14 是在双螺杆挤出机上由母粒经粒料-粒料掺混获得的(分别为 5、10 和 15%母粒(加入量))。可以看出，含有脂族-芳族组分的母粒的加入导致收缩起始温度向较低温度移动。另外，对最终收缩率(即，能够发生的最大收缩，通常用在较高温度下的收缩代表)则影响很小，即便有的话，而这也是可心的。

实施例 4

收缩薄膜中另一个重要因素是，它应具有低收缩力，以便不压碎容器。收缩力或“最大收缩应力”的结果载于下表 V。这些数值基于薄

膜拉伸(90℃, 4倍长)结束时的真实应力,从配备力传感器的 T. M. Long 实验室薄膜拉伸机上测得。最终拉伸应力在理论上与收缩应力相同,倘若假定样品拉伸后被快速冷却,以便将分子取向冻结并保持(任何松弛都将导致收缩力的下降)。结果载于下表V。

5

表V

样品	收缩力 (psi)
C1	1430
C2	874
C3	n/a
C4	1115
C5	582
6	1001
7	844
8	890
9	573
10	527
11	402
12	787
13	736
14	722

C1 对照例的收缩力是 1430 psi, 相当高。比较样品 C1 与样品#6、#7 和 #8, 我们发现, 脂族-芳族共聚聚酯降低收缩力高达 40%。C2 与#9、#10 和#11 的类似比较显示收缩力方面同样明显的降低。另外, 在 C2 中
10 加入 5、10 和 15%母粒(样品#12~#14)导致收缩力比 C2 下降多达 17%。

实施例 5

除了上面的实施例 3 和 4 采用 T. M. Long 薄膜拉伸机拉伸(4倍长(4×1)拉伸比)的样品之外, 样品 C2 和#13 还采用标准拉幅机拉伸到 5 倍长(5×1)的拉伸比。此种较高拉伸比提供高得多的理论最终收缩
15 率。30 秒钟收缩曲线载于图 4, 连同市售 PVC 和取向聚苯乙烯(oPS)的收缩曲线一起。样品 C2 的最终收缩率比#13 的略高(78%对 73%), 然而, #13 的起始收缩温度则低约 5℃, 从而给出较平坦、较可控的收缩曲线。#13 的起始温度也更接近 PVC 和 oPS 的, 后二者以其低温收缩性能优异而著称。相比之下, 这两种聚酯的最终收缩高于 PVC 或 oPS

的任何一种，使它们更好地适合具有更明显曲率的容器使用。由于保持高最终收缩和降低起始温度，故获得一种用途更广泛的收缩聚合物。

- 5 在详细描述了本发明之后，本领域技术人员可以看出，在不偏离本文所公开和描述的本发明范围和精神的前提下，可对本发明各个方面做出修改。因此，本发明范围不拟局限于这里举例和描述的具体实施方案，而本发明的范围应由权利要求及其等价物确定。另外，这里提供的所有专利、专利申请、出版物和参考文献，只要是与本发明实施相关的内容一律全文收入本文作为参考。

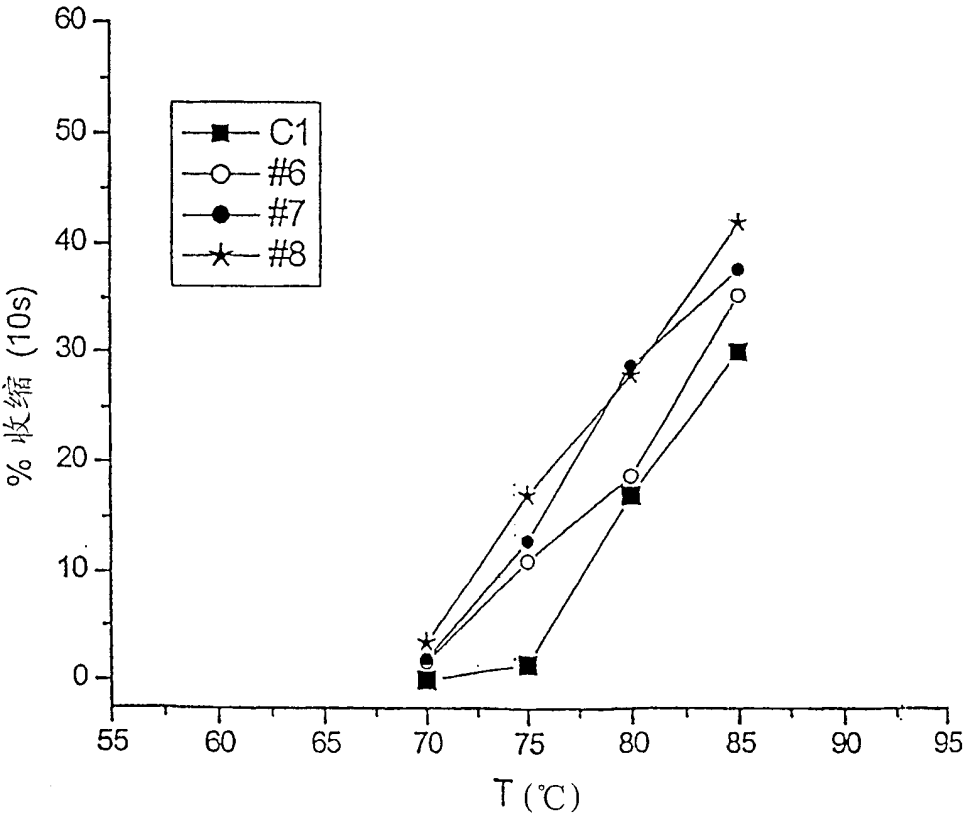


图 1

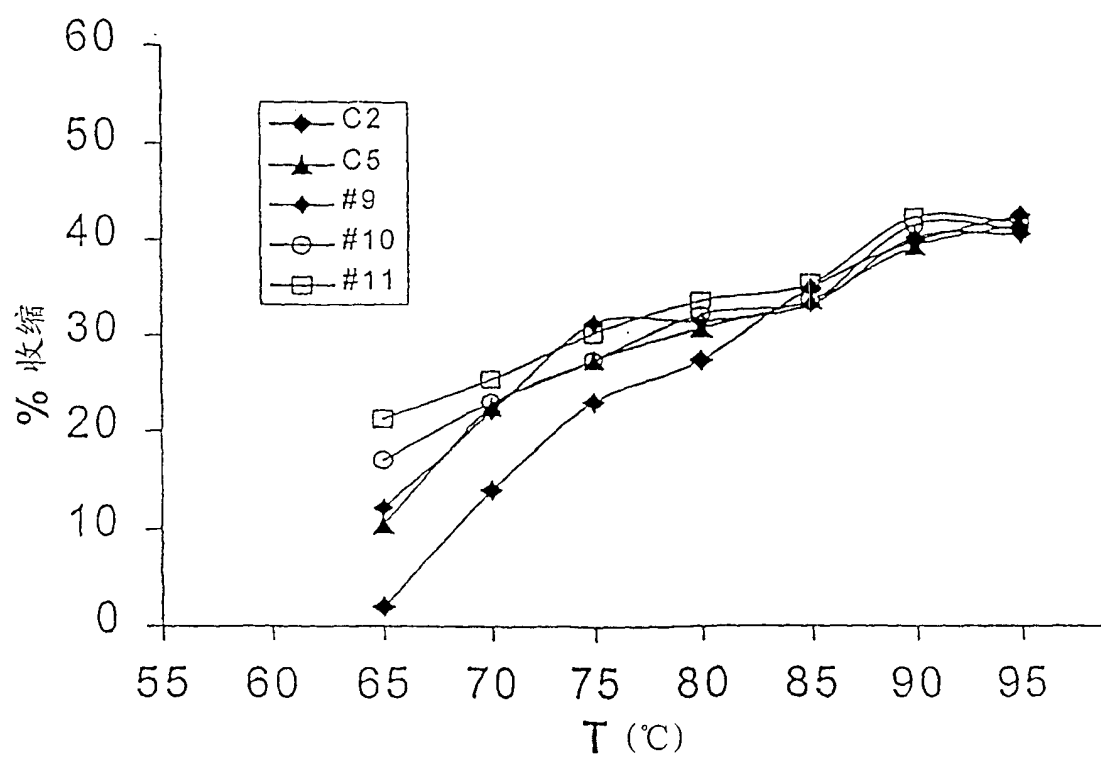


图 2

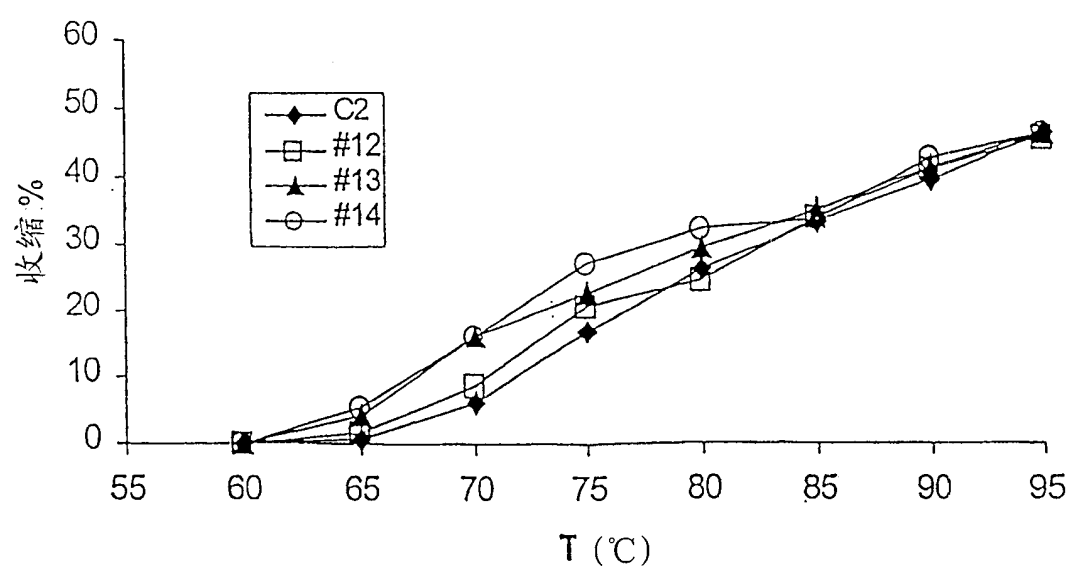


图 3

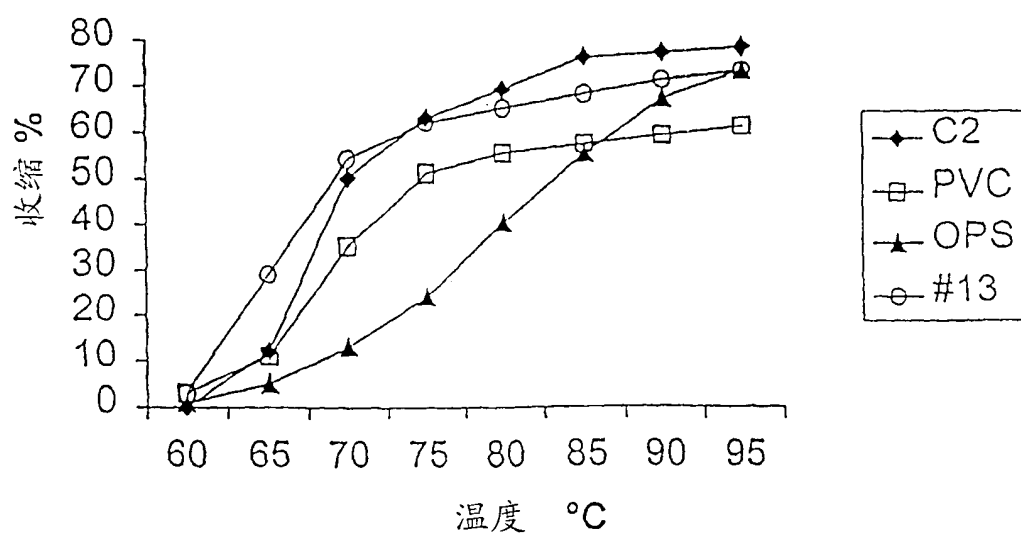


图 4