



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112789155 B

(45) 授权公告日 2024.03.15

(21) 申请号 201980066309.1

B65D 23/08 (2006.01)

(22) 申请日 2019.10.08

C08G 63/183 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08G 63/199 (2006.01)

申请公布号 CN 112789155 A

C08G 63/672 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.05.11

C08J 5/18 (2006.01)

(30) 优先权数据

C08L 67/02 (2006.01)

62/742719 2018.10.08 US

CN 104822742 A, 2015.08.05

62/782617 2018.12.20 US

DE 10310333 A1, 2003.09.25

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

EP 0741161 A2, 1996.11.06

2021.04.08

JP 2001055215 A, 2001.02.27

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 2003041029 A, 2003.02.13

PCT/US2019/055089 2019.10.08

JP 2004162046 A, 2004.06.10

(87) PCT国际申请的公布数据

JP 2014210433 A, 2014.11.13

W02020/076747 EN 2020.04.16

US 5427842 A, 1995.06.27

(73) 专利权人 伊士曼化工公司

CN 102597051 A, 2012.07.18

地址 美国田纳西州

EP 1298171 A1, 2003.04.02

(72) 发明人 M·A·彼得斯 J·E·纳皮拉拉

JP 2000169601 A, 2000.06.20

R·P·小利特尔 J·C·威廉斯

CN 104245277 A, 2014.12.24

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

CN 101524878 A, 2009.09.09

72001

JP 2000178423 A, 2000.06.27

专利代理人 马蔚钧 杨戬

JP 2002219751 A, 2002.08.06

审查员 唐锐

(51) Int.Cl.

权利要求书2页 说明书24页 附图1页

B29C 55/00 (2006.01)

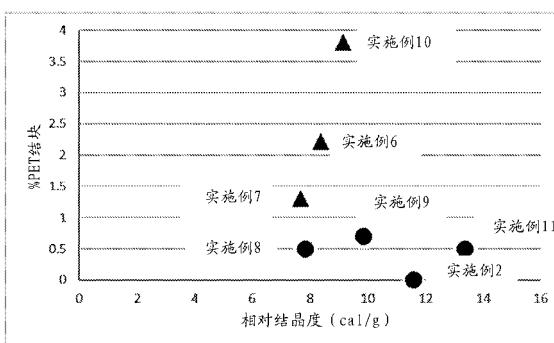
(54) 发明名称

由反应器级树脂制成的可结晶收缩膜和可热成形片材

(57) 摘要

本公开涉及具有某些优点和改进性质包括可回收的包含无定形聚酯组合物的可结晶可收缩膜和可热成形片材，所述无定形聚酯组合物以特定组成范围包含对苯二甲酸、新戊二醇(NPG)、1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、乙二醇(EG)和二乙二醇(DEG)的残基。

CN 112789155



1. 包含聚酯组合物的可结晶膜,所述聚酯组合物包含:  
至少一种聚酯,其包含:
  - (a) 二羧酸组分,其包含:
    - (i) 70至100摩尔%的对苯二甲酸残基;
    - (ii) 0至30摩尔%的具有至多20个碳原子的芳族和/或脂族二羧酸残基;和
  - (b) 二元醇组分,其包含:
    - (i) 1至30摩尔%的新戊二醇残基;
    - (ii) 1至小于30摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基;和
    - (iii) 1.5至6摩尔%的二乙二醇残基;并且其中二醇组分的剩余部分包含:
  - (iv) 乙二醇残基,和
  - (v) 0至20摩尔%的至少一种改性二醇的残基;其中二羧酸组分的总摩尔%为100摩尔%,并且其中二醇组分的总摩尔%为100摩尔%,  
其中所述膜在至少一个方向上拉伸,拉伸膜具有190°C或更高的应变诱导结晶熔点,并且  
其中所述膜在浸没在95°C的水中10秒时具有50至90%的在主收缩方向上的收缩率和10%或更低的在垂直于主收缩方向上的收缩率。
2. 根据权利要求1所述的可结晶膜,其中所述聚酯在60/40(重量/重量)的苯酚/四氯乙烷中以0.5g/dL的浓度在25°C下测定的特性粘度为0.68至0.75dL/g,并且其中所述聚酯具有使用来自Thermal Analyst Instrument的TA DSC 2920以20°C/分钟的扫描速率测定的72°C至77°C的Tg。
3. 根据权利要求1所述的可结晶膜,其中所述1,4-环己烷二甲醇残基以2至5摩尔%的量存在,二乙二醇残基以5摩尔%或更少的量存在,新戊二醇残基为10至15摩尔%的量,并且乙二醇残基以大于75摩尔%的量存在。
4. 根据权利要求1所述的可结晶膜,其中所述膜在至少一个方向上拉伸;或  
其中所述膜在至少一个方向上拉伸和取向;或  
其中对所述膜进行退火。
5. 根据权利要求4所述的可结晶膜,其中所述膜在75°C至110°C的温度下退火。
6. 根据权利要求1所述的可结晶膜,其中所述膜在至少一个方向上拉伸,并且拉伸的膜具有200°C或更高的应变诱导结晶熔点。
7. 根据权利要求1所述的可结晶膜,其中所述膜在浸没在85°C的水中10秒时具有60%或更大的在主收缩方向上的收缩率。
8. 根据权利要求1所述的可结晶膜,其中所述膜具有5MPa或更大的收缩力。
9. 根据权利要求1所述的可结晶膜,进一步包含至少一种空隙化剂。
10. 根据权利要求1所述的可结晶膜,其在一个或多个方向上取向。
11. 包含权利要求1-10任一项所述的可结晶膜的盖膜、挤出吹塑容器、挤出片材、热成形片材、立式袋用软包装膜;或  
具有标签或套筒施加于其上的生产制品、成型制品、容器、包装、电池或工业制品,所述

标签或套筒包含权利要求1-10任一项所述的可结晶膜。

12. 厚度为0.25mm至6.4mm的热成形片材,其包含聚酯组合物,所述聚酯组合物包含:

至少一种聚酯,其包含:

(a) 二羧酸组分,其包含:

(i) 70至100摩尔%的对苯二甲酸残基;

(ii) 0至30摩尔%的具有至多20个碳原子的芳族和/或脂族二羧酸残基;和

(b) 二元醇组分,其包含:

(i) 1至30摩尔%的新戊二醇残基;

(ii) 1至小于30摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基;和

(iii) 1.5至6摩尔%的二乙二醇残基;并且

其中二醇组分的剩余部分包含:

(iv) 乙二醇残基,和

(v) 0至20摩尔%的至少一种改性二醇的残基;

其中二羧酸组分的总摩尔%为100摩尔%,并且其中二醇组分的总摩尔%为100摩尔%,

其中所述热成形片材具有190°C至225°C的结晶熔点。

13. 根据权利要求12所述的热成形片材,其中所述聚酯具有使用来自Thermal Analyst Instrument的TA DSC 2920以20°C/分钟的扫描速率测定的65°C至90°C的Tg。

14. 根据权利要求12所述的热成形片材,其中所述1,4-环己烷二甲醇残基以2至5摩尔%的量存在,二乙二醇残基以5摩尔%或更少的量存在,新戊二醇残基以10至15摩尔%的量存在,并且乙二醇残基以大于75摩尔%的量存在。

15. 由权利要求12-14任一项所述的热成形片材制备的模塑或成型制品。

16. 根据权利要求15所述的制品,其中所述制品选自医疗设备包装、医药包装、保健用品包装、商业餐饮服务产品、托盘、容器、食物盘、储物盒、食品加工器、搅拌机和搅拌碗、器具、保鲜盒托盘、洗衣机零件、冰箱零件、真空吸尘器零件、眼用镜片和框架、或玩具。

17. 根据权利要求15所述的制品,其中所述制品选自水杯、瓶子或水瓶。

18. 聚酯回收物流,包含回收的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄片,其中掺混有至少0.1重量%的回收的权利要求1-10任一项所述的可结晶膜和/或回收的权利要求12-14任一项所述的热成形片材。

19. 根据权利要求18所述的聚酯回收物流,其中所述物流通过“Critical Guidance Protocol for Clear PET Articles with Labels and Closures”,日期为2019年4月11日,文件号PET-CG-02。

## 由反应器级树脂制成的可结晶收缩膜和可热成形片材

### 技术领域

[0001] 本公开涉及具有某些优点和改进性质的包含聚酯组合物的可结晶可收缩膜和一种或多种可热成形片材，所述聚酯组合物以特定组成范围包含对苯二甲酸、新戊二醇(NPG)、1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、乙二醇(EG)和二乙二醇(DEG)的残基。

[0002] 发明背景

[0003] 商业上需要具有以下合意的收缩膜性质中至少一种的收缩膜：(1)低的起始收缩温度，(2)在发生收缩的温度范围内随温度提高而逐渐且以受控方式提高的收缩百分比，(3)足够低以防压碎表面下容器的收缩力，(4)高的最终收缩率(最高温度下的收缩率)，例如在95°C下在主收缩方向上60%或更大的收缩率，(5)在与高收缩率方向垂直的方向上的低收缩率，(6)改进的膜韧性，以防止在制造过程中以及在收缩之前和之后膜的不必要的断裂、破裂、撕裂、分裂、鼓泡或起皱，和(7)可回收性。

[0004] 商业上需要具有良好性质与可回收性的可热成形聚酯片材。

[0005] 发明概述

[0006] 已经发现，在收缩膜树脂组合物中二醇单体的特定组合可以产生具有良好的收缩膜性能的膜，并且也是可结晶的，从而不会影响回收过程中伴随的PET薄片的回收。这些可结晶收缩膜树脂可以与PET瓶一起处理，并最终作为可回收PET薄片中的一种组分，离开该回收过程。还已经发现，在二醇单体的特定组合的选择与品质对制造具有良好的收缩膜性质的膜以及制造可结晶的膜而言是重要的。本公开的优化的聚酯树脂组合物是无定形的，但为可结晶的。由此，它们在膜应用(包括作为收缩膜)中表现出良好的性质，但是它们具有高应变诱导结晶熔点，因此它们在回收过程中提供相容性。无需在回收方法过程中除去本公开的收缩膜标签，并且它们不影响该方法。

[0007] 可热收缩膜必须满足各种适用性标准(fitness for use criteria)以便在本公开中实施。膜必须坚韧，必须以受控方式收缩，并且必须提供足够的收缩力以将其自身固定在瓶子上而不会使内容物破碎。此外，当这些标签施加到聚酯容器或瓶子上时，这些聚酯收缩膜标签不得干扰聚酯容器或瓶子的回收方法。本公开的收缩膜是有利的，因为标签可以与瓶子或容器回收。照此使得包括标签的整个容器或瓶子可以回收并转化为新产物，而不会产生额外的处理要求或产生新的环境问题，这将是有利的。已经由各种原材料制造可热收缩膜以满足一些材料需求。本公开描述了以用于收缩膜树脂组合物的特定单体组合测得的独特和预料不到的效果。

[0008] 聚酯收缩膜组合物在商业上已经用作食品、饮料、个人护理产品、家庭用品等等的收缩膜标签。通常，这些收缩膜与透明的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)瓶或容器组合使用。整个包装(瓶子加标签)随后置于回收过程。在典型的回收中心，由于组成和密度的相似性，PET和收缩膜材料可以在过程结束时最终在一起。需要干燥PET薄片以除去回收过程中保留在PET中的残留水。通常，在高于200°C的温度下干燥PET。在那些温度下，典型的聚酯收缩膜树脂将软化并变粘，通常与PET薄片生成团块。必须在进一步加工之前除去这些团块。这些团块降低了过程中PET薄片的产率，并产生了额外的处理步骤。

[0009] 在本公开中已经发现,具有二醇单体的某些组合的膜或片材树脂组合物可以产生具有良好表现性质的膜或片材,并且这些组合物也是可结晶的,从而其不会影响PET薄片的回收。这些可结晶膜或片材树脂可以与回收PET一起处理,并最终作为可回收PET薄片中的一种组分,离开该回收过程。还已经发现,还已经发现,二醇单体的特定组合的选择与品质对制造具有良好表现性质的膜或片材以及制造可结晶的膜或片材而言是重要的。换言之,本公开的聚酯组合物是无定形的,但是它们就其具有高应变诱导结晶熔点而言是“可结晶的”。因此,它们在膜或片材应用中表现出良好的性质,所述应用包括收缩膜、模塑、热成形、或成型的部件和/或制品,但是它们还具有高应变诱导结晶熔点,所以它们可以与PET一起回收,因为当回收的PET薄片经受高温干燥条件时,本发明的可结晶聚酯不会形成团块,该团块阻止了将薄片粉碎/剥落/切片、干燥和进料到挤出机中以便进一步加工成(回收)聚酯粒料的正常机械操作。类似地,本公开的片材无需在回收过程中除去,并因此不会不利地影响回收过程(参见例如<https://www.thebalancesmb.com/recycling-polyethylene-terephthalate-pet-2877869>)。

[0010] 本公开的一个实施方案是包含无定形聚酯组合物的可结晶膜,所述无定形聚酯组合物包含:至少一种聚酯,其包含:(a)二羧酸组分,其包含:(i)大约70至大约100摩尔%的对苯二甲酸残基;(ii)大约0至大约30摩尔%的具有至多20个碳原子的芳族和/或脂族二羧酸残基;和(b)二元醇组分,其包含:大约75摩尔%或更高的乙二醇残基和大约25摩尔%或更少的其它二醇,其在最终聚酯组合物中包含以下的一种或多种:(i)大约0.1至小于大约24摩尔%的新戊二醇残基;(ii)0至小于大约24摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基;(iii)大约1至小于大约10摩尔%的总二乙二醇残基;其中二羧酸组分的总摩尔%为100摩尔%,并且其中二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%。

[0011] 本公开的一个实施方案是包含无定形聚酯组合物的可结晶膜,所述无定形聚酯组合物包含:至少一种聚酯,其包含:(a)二羧酸组分,其包含:(i)大约70至大约100摩尔%的对苯二甲酸残基;(ii)大约0至大约30摩尔%的具有至多20个碳原子的芳族和/或脂族二羧酸残基;和(b)二元醇组分,其包含:大约80摩尔%或更高的乙二醇残基和大约20摩尔%或更少的其它二醇,其在最终聚酯组合物中包含:(i)大约5至小于大约17摩尔%的新戊二醇残基;(ii)大约2至小于大约10摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基;(iii)大约1至小于大约5摩尔%的总二乙二醇残基;其中二羧酸组分的总摩尔%为100摩尔%,并且其中二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%。

[0012] 本公开的一个实施方案是包含无定形聚酯组合物的可结晶膜,所述聚酯组合物包含:至少一种聚酯,其包含:(a)二羧酸组分,其包含:(i)大约70至大约100摩尔%的对苯二甲酸残基;(ii)大约0至大约30摩尔%的具有至多20个碳原子的芳族和/或脂族二羧酸残基;和(b)二元醇组分,其包含:大约76摩尔%或更高的乙二醇残基和大约24摩尔%或更少的无定形含量,其在最终聚酯组合物中选自:(i)新戊二醇残基;(ii)环己烷二甲醇残基;和(iii)二乙二醇残基;其中二羧酸组分的总摩尔%为100摩尔%,并且其中二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%。

[0013] 本公开的一个实施方案是包含聚酯组合物的可结晶膜,所述聚酯组合物包含:至少一种聚酯,其包含:(a)二羧酸组分,其包含:(i)大约70至大约100摩尔%的对苯二甲酸残基;(ii)大约0至大约30摩尔%的具有至多20个碳原子的芳族和/或脂族二羧酸残基;和(b)

二元醇组分,其包含:(i)大约1至大约30摩尔%的新戊二醇残基;(ii)大约1至大约小于30摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基;(iii)大约1.5至6摩尔%的二乙二醇残基;并且其中二醇组分的剩余部分包含:(iv)乙二醇残基,和(v)0至20摩尔%的至少一种改性二醇的残基;其中二羧酸组分的总摩尔%为100摩尔%,并且其中二醇组分的总摩尔%为100摩尔%。

[0014] 本公开的一个实施方案是任何前述实施方案的可结晶膜,其中该膜在至少一个方向上拉伸,并且拉伸膜具有190°C或更高的应变诱导结晶熔点。本公开的一个实施方案是任何前述实施方案的可结晶膜,其中该膜在至少一个方向上拉伸,并且拉伸膜具有大约190°C至大约215°C的应变诱导结晶熔点。

[0015] 本公开的一个实施方案是包含任何前述实施方案的可结晶膜的挤出或压延膜。

[0016] 本公开的一个实施方案是厚度为大约0.25mm至大约6.4 mm的热成形的片材,其包含聚酯组合物,所述聚酯组合物包含:至少一种聚酯,其包含:(a)二羧酸组分,其包含:(i)大约70至大约100摩尔%的对苯二甲酸残基;(ii)大约0至大约30摩尔%的具有至多20个碳原子的芳族和/或脂族二羧酸残基;和(b)二元醇组分,其包含:大约75摩尔%或更高的乙二醇残基和大约25摩尔%或更少的其它二醇,其在最终聚酯组合物中包含以下的一种或多种:(i)大约0.1至小于大约24摩尔%的新戊二醇残基;(ii)0至小于大约24摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基;(iii)大约1至小于大约10摩尔%的总二乙二醇残基;其中二羧酸组分的总摩尔%为100摩尔%,并且其中二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%。

[0017] 本公开的一个实施方案是厚度为大约0.25mm至大约6.4 mm的热成形的片材,其包含聚酯组合物,所述聚酯组合物包含:至少一种聚酯,其包含:(a)二羧酸组分,其包含:(i)大约70至大约100摩尔%的对苯二甲酸残基;(ii)大约0至大约30摩尔%的具有至多20个碳原子的芳族和/或脂族二羧酸残基;和(b)二元醇组分,其包含:大约80摩尔%或更高的乙二醇残基和大约20摩尔%或更少的其它二醇,其在最终聚酯组合物中包含以下的一种或多种:(i)大约5至小于大约17摩尔%的新戊二醇残基;(ii)大约2至小于大约10摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基;(iii)大约1至小于大约5摩尔%的总二乙二醇残基;其中二羧酸组分的总摩尔%为100摩尔%,并且其中二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%。

[0018] 本公开的一个实施方案是厚度为大约0.25mm至大约6.4 mm的热成形的片材,其包含聚酯组合物,所述聚酯组合物包含:至少一种聚酯,其包含:(a)二羧酸组分,其包含:(i)大约70至大约100摩尔%的对苯二甲酸残基;(ii)大约0至大约30摩尔%的具有至多20个碳原子的芳族和/或脂族二羧酸残基;和(b)二元醇组分,其包含:大约76摩尔%或更高的乙二醇残基和大约24摩尔%或更少的无定形含量,其在最终聚酯组合物中选自:(i)新戊二醇残基;(ii)环己烷二甲醇残基;和(iii)二乙二醇残基;其中二羧酸组分的总摩尔%为100摩尔%,并且其中二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%。

[0019] 本公开的一个实施方案是厚度为大约0.25mm至大约6.4 mm的热成形的片材,其包含聚酯组合物,所述聚酯组合物包含:至少一种聚酯,其包含:(a)二羧酸组分,其包含:(i)大约70至大约100摩尔%的对苯二甲酸残基;(ii)大约0至大约30摩尔%的具有至多20个碳原子的芳族和/或脂族二羧酸残基;和(b)二元醇组分,其包含:(i)大约1至大约30摩尔% 新戊二醇残基;(ii)大约1至大约小于30摩尔% 1,4-环己烷二甲醇残基;和(iii)大约1.5至大约6摩尔%的二乙二醇残基;并且其中二醇组分的剩余部分包含:(iv)乙二醇残基,和(v)0至20摩尔%的至少一种改性二醇的残基;其中二羧酸组分的总摩尔%为100摩尔%,并且其中二醇

组分的总摩尔%为100摩尔%。

[0020] 本公开的一个实施方案是由前述实施方案中任何的片材制备或包含前述实施方案中任何的片材的模塑、热成形、或成型的制品。

[0021] 在本公开的一个实施方案中,热成形片材具有大约190°C至大约225°C的结晶熔点。

[0022] 本公开的一个实施方案是选自以下的制品:医疗器械包装,医药包装,保健用品包装,商业餐饮服务产品包装,托盘、容器、食物盘、水杯、储物盒、瓶子、食品加工器、搅拌机和搅拌碗(mixer bowl)、器具、水瓶、保鲜盒托盘、洗衣机零件、冰箱零件、真空吸尘器零件、眼用镜片和框架或玩具,所述制品由前述实施方案中任何的片材制备或包含前述实施方案中任何的片材。

[0023] 本公开的一个实施方案是由前述实施方案中任何的片材制造模塑或热成形的制品或部件的方法,其包括:A. 加热包含本公开的聚酯组合物的片材;B. 向热软化的片材施加空气压力、真空和/或物理压力;C. 通过真空或压力使该片材符合模具形状;D. 冷却该片材至低于其Tg的温度,和E. 从模具中取出模塑或热成形的部件或制品。

[0024] 本公开的一个实施方案是包含回收的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄片的聚酯回收物流,其中掺混有至少大约0.1重量%的本公开的可结晶回收收缩膜或热成形片材。

[0025] 本公开的可结晶组合物由此带来了PET回收物流的有利组分,在此情况下此类组合物可以在回收物流中伴随PET而无需附加的分离步骤。因此,在本公开的一个实施方案中,提供了聚酯回收物流,其包含回收的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄片,其中掺混有至少大约0.1重量%的本公开的可结晶组合物。在另一实施方案中,其中所述物流通过了“Critical Guidance Protocol for Clear PET Articles with Labels and Closures”,日期为2019年4月11日,文件号PET-CG-02。

[0026] 附图概述

[0027] 图1是% PET结块对相对结晶度的图。三角形点表示大于1%的PET结块。圆圈点表示小于1%的PET结块,并由此通过了“Critical Guidance Protocol for Clear PET Articles with Labels and Closures”,日期为2019年4月11日,文件号PET-CG-02。

[0028] 详细描述

[0029] 通过参考本公开的某些实施方案和工作实施例的以下详述可更容易地理解本公开。根据本公开的一个或多个目的,在发明概述中描述了本公开的某些实施方案,并在下文中对其进行了进一步描述。此外,在本文中描述了本公开的其它实施方案。

[0030] 可热收缩塑料膜用作覆盖物,以便将物体保持在一起,以及用作瓶子、罐和其它种类的容器的外包装材料。例如,此类膜用于覆盖瓶子的瓶盖、瓶颈、瓶肩或凸起或者整个瓶子;从而标记、保护、包裹或提高产品价值;及为了其它原因。此外,此类膜可用作覆盖物,以便将诸如盒子、瓶子、板、杆或笔记本的物体成组包装在一起,并且此类膜也可作为包装材料而紧密地附着。上述用途利用了膜的可收缩性和内部收缩应力。

[0031] 在历史上,聚氯乙烯(PVC)膜主导了收缩膜市场。但是,聚酯膜已经成为重要的替代品,因为聚酯膜不具有与PVC膜相关的环境问题。在理想情况下,聚酯收缩膜应具有非常类似于PVC膜的性质,因此聚酯膜可以充当“即用型(drop-in)”替代膜,并且可以在现有的收缩隧道设备中加工。重复所需的PVC膜性质包括以下:(1)相对低的收缩起始温度,(2)随

温度提高而逐渐且以受控方式提高的总收缩率, (3) 低收缩力以防止压碎表面下的容器, (4) 高的总收缩率(例如50%或更大), (5) 固有的膜韧性, 以防止膜在收缩前后不必要的撕裂和裂开。

[0032] 可热收缩膜必须满足各种适用性标准, 以便在该应用中实施。膜必须坚韧, 必须以受控方式收缩, 并且必须提供足够的收缩力以便将其自身固定在瓶子上而不会压碎内容物。此外, 当这些标签施加到聚酯容器上时, 它们不得干扰PET瓶的回收过程。事实上, 如果标签也是可回收的, 则使得整个瓶子可以回收并转化为新产品, 而不会产生额外的处理要求或产生新的环境问题, 这将是有利的。已经由各自原材料制造可热收缩的膜以满足一定范围的材料需求。本公开描述了用特定单体组合测得的独特和预料不到的效果, 所述特定单体组合改善聚酯收缩膜标签的可回收性。

[0033] 聚酯收缩膜组合物在商业上用作食品、饮料、个人护理产品、家庭用品等等的收缩膜标签。通常, 这些收缩膜与透明的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)瓶或容器组合使用。整个包装(瓶子加标签)随后置于回收过程。在典型的回收中心, 由于组成和密度的相似性, PET和收缩膜材料通常在过程结束时最终在一起。需要干燥PET薄片以除去回收过程中保留在PET中的残留水。通常, 在回收过程中, 在高于200°C的温度下干燥PET。在这些温度下, 典型的聚酯收缩膜树脂将软化且变粘, 通常与PET薄片生成团块。必须在进一步加工之前除去这些团块。这些团块降低了方法中PET薄片的产率, 并产生了额外的处理步骤。

[0034] 已经发现, 在本公开中二醇单体的某些组合在收缩膜树脂组合物中可以产生具有良好表现性质的收缩膜, 所述收缩膜也是可结晶的, 从而其不会在回收方法过程中影响PET薄片的回收。这些可结晶收缩膜树脂可以与PET瓶一起处理, 并最终作为可回收PET薄片中的一种组分, 离开回收过程。还已经发现, 二醇单体的特定组合的选择与品质对制造具有良好收缩膜性质的膜以及可结晶的膜而言是重要的。

[0035] 本文中所用的术语“聚酯”意在包括“共聚酯”, 并理解为是指通过一种或多种双官能羧酸和/或多官能羧酸与一种或多种双官能羟基化合物和/或多官能羟基化合物(例如支化剂)的反应制备的合成聚合物。通常, 双官能羧酸可以是二羧酸, 并且双官能羟基化合物可以是二羟醇, 例如二醇和二元醇。本文中所用的术语“二醇”包括但不限于二元醇、二醇和/或多官能羟基化合物, 例如支化剂。或者, 双官能羧酸可为羟基羧酸, 例如对羟基苯甲酸, 并且双官能羟基化合物可具有带有2个羟基取代基的芳族核, 例如氢醌。本文中所用的术语“残基”是指通过缩聚和/或酯化反应由相应单体并入聚合物的任何有机结构。本文中所用的术语“重复单元”是指具有通过酯基键合的二羧酸残基和二元醇残基的有机结构。由此, 例如, 二羧酸残基可衍生自二羧酸单体或其相关的酰基卤、酯、盐、酸酐和/或其混合物。此外, 本文中所用的“二元酸”包括多官能酸, 例如支化剂。因此, 本文中所用的术语“二羧酸”意在包括二羧酸和二羧酸的任何衍生物, 包括其相关的酰基卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酸酐和/或其混合物, 其可用于与二元醇制备聚酯的反应过程。本文中所用的术语“对苯二甲酸”意在包括对苯二甲酸本身及其残基, 以及对苯二甲酸的任何衍生物, 包括其相关的酰基卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酸酐和/或其混合物或其残基, 其可用于与二元醇制备聚酯的反应过程。

[0036] 本公开中使用的聚酯通常可以由基本上以等比例反应并以二羧酸和二元醇的相应残基形式并入聚酯聚合物中的二羧酸和二元醇来制备。本公开的聚酯因此可以含有基本

等摩尔比例的酸残基(100摩尔%)和二元醇(和/或多官能羟基化合物)残基(100摩尔%),使得重复单元的总摩尔数等于100摩尔%。因此,本公开中提供的摩尔百分比可基于酸残基的总摩尔数、二元醇残基的总摩尔数、或重复单元的总摩尔数。例如,以总酸残基计,含有10摩尔%间苯二甲酸的聚酯是指该聚酯在总计100摩尔%的酸残基中含有10摩尔%的间苯二甲酸残基。由此,在每100摩尔酸残基中存在10摩尔的间苯二甲酸残基。在另一实例中,以总二元醇残基计,含有25摩尔% 1,4-环己烷二甲醇的聚酯是指该聚酯在总计100摩尔%的二元醇残基中含有25摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基。由此,在每100摩尔二元醇残基中有25摩尔的1,4-环己烷二甲醇残基。

[0037] 在某些实施方案中,对苯二甲酸或其酯(例如对苯二甲酸二甲酯)或对苯二甲酸残基与其酯的混合物可以构成用于形成本公开中所用聚酯的二羧酸组分的一部分或全部。在某些实施方案中,对苯二甲酸残基可以构成用于形成本公开所用的聚酯的二羧酸组分的一部分或全部。为了本公开的目的,术语“对苯二甲酸”和“对苯二甲酸二甲酯”在本文中可互换使用。在一个实施方案中,对苯二甲酸二甲酯是用于制造可用于本公开的聚酯的二羧酸组分的一部分或全部。在实施方案中,可使用70至100摩尔%;或80至100摩尔%;或90至100摩尔%;或99至100摩尔%;或100摩尔%的对苯二甲酸和/或对苯二甲酸二甲酯和/或其混合物。

[0038] 除了对苯二甲酸之外,可用于本公开的聚酯的二羧酸组分可以包含至多30摩尔%、至多20摩尔%、至多10摩尔%、至多5摩尔%、或至多1摩尔%的一种或多种改性芳族二羧酸。再另一实施方案含有0摩尔%的改性芳族二羧酸。由此,如果存在的话,可以预期的是一种或多种改性芳族二羧酸的量可以是这些前述端点值中任何,包括例如0.01至10摩尔%、0.01至5摩尔%和0.01至1摩尔%。在一个实施方案中,可用于本公开的改性芳族二羧酸包括但不限于具有至多20个碳原子的那些,并且其可以是直链的、对位的或对称的。可用于本公开的改性芳族二羧酸的实例包括但不限于间苯二甲酸、4,4'-联苯二甲酸、1,4-、1,5-、2,6-、2,7-萘二甲酸和反式-4,4'-均二苯乙烯二甲酸,以及其酯。在一个实施方案中,改性芳族二羧酸是间苯二甲酸。

[0039] 可用于本公开的聚酯的羧酸组分可以进一步用至多10摩尔%,如至多5摩尔%或至多1摩尔%的一种或多种含有2-16个碳原子的脂族二羧酸来改性,例如环己烷二甲酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸和/或十二烷基二酸(dodecanedioic dicarboxylic acid)。某些实施方案还可以包含0.01至10摩尔%,如0.1至10摩尔%、1或10摩尔%、5至10摩尔%的一种或多种改性脂族二羧酸。再另一实施方案含有0摩尔%的改性脂族二羧酸。二羧酸组分的总摩尔%为100摩尔%。在一个实施方案中,在聚酯的改性脂族二羧酸组分中提供己二酸和/或戊二酸,并可用于本公开。

[0040] 可使用对苯二甲酸的酯和其它改性二羧酸或其相应的酯和/或盐而不是二羧酸。二羧酸酯的合适的实例包括但不限于二甲酯、二乙酯、二丙酯、二异丙酯、二丁酯和二苯酯。在一个实施方案中,酯选自以下的至少一种:甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯和苯酯。

[0041] 在一个实施方案中,可用于本公开的聚酯组合物和聚酯共混组合物的二元醇组分可以包括1,4-环己烷二甲醇。在另一实施方案中,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分包括1,4-环己烷二甲醇和1,3-环己烷二甲醇。顺式/反式1,4-环己烷二甲醇的摩尔比可以在50/50至0/100、例如40/60至20/80的范围内变化。

[0042] 可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以包括但不限于如下组合物,其中最终聚酯组合物中1,4-环己烷二甲醇的残基与新戊二醇的残基之和为1至30摩尔%、或1至25摩尔%、1至20摩尔%、或1至15摩尔%、或1至10摩尔%、或2至30摩尔%、或2至25摩尔%、或2至20摩尔%、或2至15摩尔%、或2至10摩尔%、或3至30摩尔%、或3至25摩尔%、或3至20摩尔%、或3至15摩尔%、或3至10摩尔%、4至30摩尔%、或4至25摩尔%、4至20摩尔%、或4至15摩尔%、或4至10摩尔%、5至30摩尔%、或5至25摩尔%、5至20摩尔%、或5至15摩尔%、或5至10摩尔%、6至30摩尔%、或6至25摩尔%、6至20摩尔%、或6至15摩尔%、或6至10摩尔%、7至30摩尔%、或7至25摩尔%、7至20摩尔%、或7至15摩尔%、或7至10摩尔%、8至30摩尔%、或8至25摩尔%、8至20摩尔%、或8至15摩尔%、或8至10摩尔%、9至30摩尔%、或9至25摩尔%、9至20摩尔%、或9至15摩尔%、或9至10摩尔%,10至30摩尔%、或10至25摩尔%、10至20摩尔%、或10至15摩尔%、或11至30摩尔%、11至30摩尔%、或11至25摩尔%、11至20摩尔%、或11至15摩尔%、或12至30摩尔%,12至25摩尔%、或12至20摩尔%、12至15摩尔%、或13至30摩尔%、或13至25摩尔%,13至20摩尔%、或13至15摩尔%、14至30摩尔%、或14至25摩尔%、或14至20摩尔%、14至15摩尔%、或15至30摩尔%、15至25摩尔%、或15至20摩尔%、或16至20摩尔%、18至20摩尔%、或10至18摩尔%、16至18摩尔%、或12至16摩尔%、或16至20摩尔%、或14至18摩尔%、或11至30摩尔%、或13至30摩尔%、或14至30摩尔%、或10至29摩尔%、或11至29摩尔%、或12至29摩尔%、或13至29摩尔%、或14至29摩尔%、或15至29摩尔%、或10至28摩尔%、或11至28摩尔%、或12至28摩尔%、或13至28摩尔%、或14至28摩尔%、或15至28摩尔%。在一个实施方案中,最终聚酯组合物中1,4-环己烷二甲醇的残基与新戊二醇的残基之和可以为1至16摩尔%、2至14摩尔%、4至15摩尔%、或2至21摩尔%、或2至小于20摩尔%、或4至20摩尔%、或5至18摩尔%、或10至21摩尔%、或12至21摩尔%,其中二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%。

[0043] 在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有1至30摩尔%的新戊二醇。在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有1至25摩尔%的新戊二醇。在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有1至17摩尔%的新戊二醇。在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有5至20摩尔%的新戊二醇。在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有10至20摩尔%的新戊二醇。在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有10至15摩尔%的新戊二醇。在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有15至25摩尔%的新戊二醇残基。

[0044] 在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有0.01至30摩尔%、或0.1至20摩尔%、或2至20摩尔%、或0.01至15摩尔%、或0.01至14摩尔%、或0.01至13摩尔%、或0.01至12摩尔%、或0.01至11摩尔%、或0.01至10摩尔%、或0.01至9摩尔%、或0.01至8摩尔%、或0.01至7摩尔%、或0.01至6摩尔%、或0.01至5摩尔%、3至15摩尔%、或3至14摩尔%、或3至13摩尔%、或3至12摩尔%、或3至11摩尔%、或3至10摩尔%、或3至9摩尔%、或3至8摩尔%、或3至7摩尔%、或2至10摩尔%、或2至9摩尔%、或2至8摩尔%、或2至7摩尔%、或2至5摩尔%、或1至7摩尔%、或1至5摩尔%、或1至3摩尔%的1,4-环

己烷二甲醇残基。

[0045] 在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有0.01至15摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基。在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有0至小于15摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基。在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有0.01至10摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基。在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有0至小于10摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基。在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有0.01至5摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基。在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有0至小于5摩尔%的1,4-环己烷二甲醇残基。

[0046] 应当理解,在加工过程中可原位形成一些其它二元醇残基。在一个实施方案中,如本公开中所述的聚酯组合物的二元醇组分可以以任意量含有加工过程中原位形成或有意添加或二者皆有的二乙二醇残基。例如在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物可以含有1至15摩尔%、或2至12摩尔%、或2至11摩尔%、或2至10摩尔%、或2至9摩尔%、或3至12摩尔%、或3至11摩尔%、或3至10摩尔%、或3至9摩尔%、或4至12摩尔%、或4至11摩尔%、或4至10摩尔%、或4至9摩尔%、或5至12摩尔%、或5至11摩尔%、或5至10摩尔%、或5至9摩尔%的二乙二醇残基。

[0047] 在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,存在于可用于本公开的聚酯组合物中的二乙二醇残基的总量(无论是加工过程中原位形成或有意添加或二者兼有的)可以为4摩尔%或更少、或3.5摩尔%或更少、或3.0摩尔%或更少、或2.5摩尔%或更少、或2.0摩尔%或更少、或1.5摩尔%或更少、或1.0摩尔%或更少、或1至4摩尔%、或1至3摩尔%、或1至2摩尔%的二乙二醇残基、或2至8摩尔%、或2至7摩尔%、或2至6摩尔%、或2至5摩尔%、或3至8摩尔%、或3至7摩尔%、或3至6摩尔%、或3至5摩尔%,或在一些实施方案中不存在有意添加的二乙二醇残基。

[0048] 对于所有实施方案,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,二元醇组分的剩余部分可以以任何量包含乙二醇残基。在一个实施方案中,按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,可用于本公开的聚酯组合物的聚酯部分可以含有50摩尔%或更多、或55摩尔%或更多、或60摩尔%或更多、或65摩尔%或更多、或70摩尔%或更多、或75摩尔%或更多、或80摩尔%或更多、或85摩尔%或更多、或90摩尔%或更多、或95摩尔%或更多、或50至85摩尔%、或50至80摩尔%、或55至80摩尔%、或60至80摩尔%、或50至75摩尔%、或55至75摩尔%、或60至75摩尔%、或65至75摩尔%、或70至80摩尔%、或75至85摩尔%的乙二醇残基。

[0049] 在一个实施方案中,可用于本公开的聚酯组合物的二元醇组分可以含有至多20摩尔%、或至多19摩尔%、或至多18摩尔%、或至多17摩尔%、或至多16摩尔%、或至多15摩尔%、或至多14摩尔%、或至多13摩尔%、或至多12摩尔%、或至多11摩尔%、或至多10摩尔%、或至多9摩尔%、或至多8摩尔%、或至多7摩尔%、或至多6摩尔%、或至多5摩尔%、或至多4摩尔%、或至多3摩尔%、或至多2摩尔%、或至多1摩尔%、或更少的一种或多种改性二元醇(改性二元醇定义为并非乙二醇、二乙二醇、新戊二醇或1,4-环己烷二甲醇的二元醇)。在某些实施方案中,可用

于本公开的聚酯组合物可以含有10摩尔%或更低的一种或多种改性二元醇。在某些实施方案中,可用于本公开的聚酯可以含有5摩尔%或更低的一种或多种改性二元醇。在某些实施方案中,可用于本公开的聚酯可以含有3摩尔%或更低的一种或多种改性二元醇。在另一实施方案中,可用于本公开的聚酯可以含有0摩尔%的改性二元醇。但是,预期的是,一些其它二元醇残基也可原位形成,使得原位形成的残基量也是本公开的一个实施方案。

[0050] 在实施方案中,如果使用的话,如本文中所定义的用于聚酯的改性二元醇含有2至16个碳原子。改性二元醇的实例包括但不限于1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、异山梨醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、对二甲苯二醇、聚丁二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇(TMCD)及其混合物。在一个实施方案中,异山梨醇是改性二元醇。在另一实施方案中,改性二元醇包括但不限于1,3-丙二醇和1,4-丁二醇的至少一种。在一个实施方案中,可以排除1,3-丙二醇和/或1,4-丁二醇。如果使用1,4-或1,3-丁二醇,则在一个实施方案汇总可以提供大于4摩尔%或大于5摩尔%。在一个实施方案中,至少一种改性二元醇是1,4-丁二醇,其以5至25摩尔%的量存在。在一些实施方案中,聚酯组合物不含有添加的改性二醇。

[0051] 在一个实施方案中,提供了包含可聚酯组合物的收缩膜,该组合物进一步包含:按二元醇组分的总摩尔%为100摩尔%计,1,4-环己烷二甲醇残基以0.01至大约10摩尔%的量存在,二乙二醇残基以2至9摩尔%的量存在,新戊二醇残基为5至30摩尔%的量,并且乙二醇残基以60摩尔%或更高的量存在。

[0052] 在一个实施方案中,可用于本公开的聚酯组合物可以包含至少一种扩链剂。合适的扩链剂包括但不限于多官能(包括但不限于双官能)异氰酸酯、多官能环氧化物(包括例如环氧化的线型酚醛清漆)和苯氧基树脂。在某些实施方案中,扩链剂可在聚合过程结束时或在聚合过程之后添加。如果在聚合过程之后添加,扩链剂可以通过配混或通过加入在转变过程(如注塑或挤出)中并入。

[0053] 在某些实施方案中,所用扩链剂的量可以根据所用特定单体组成和所需物理性质而变,但通常为聚酯总重量的大约0.1重量%至大约10重量%,如大约0.1至大约5重量%。

[0054] 预期的是,除非另行说明,可用于本公开的聚酯组合物可以具有本文中所述的特性粘度范围的至少一种和本文中所述的聚酯组合物的单体范围的至少一种。还预期的是,除非另行说明,可用于本公开的聚酯组合物可以具有本文中所述的Tg范围的至少一种和本文中所述的聚酯组合物的单体范围的至少一种。还预期的是,除非另行说明,可用于本公开的聚酯组合物可以具有本文中所述的特性粘度范围的至少一种、本文中所述的Tg范围的至少一种和本文中所述的聚酯组合物的单体范围的至少一种。

[0055] 对本公开的实施方案,可用于本公开的聚酯组合物可以表现出在60/40(重量/重量)的苯酚/四氯乙烷中以0.5 g/dL的浓度在25°C下测定的以下特性粘度的至少一种:0.50至1.2 dL/g;0.50至1.0 dL/g;0.50至0.90 dL/g;0.50至0.80 dL/g;0.55至0.80 dL/g;0.60至0.80 dL/g;0.65至0.80 dL/g;0.70至0.80 dL/g;0.50至0.75 dL/g;0.55至0.75 dL/g;或0.60至0.75 dL/g。

[0056] 聚酯的玻璃化转变温度和应变诱导结晶熔点(分别为Tg和Tm)使用来自Thermal Analyst Instruments的TA DSC 2920以20°C/分钟的扫描速率来测定。Tm在拉伸样品的第一次加热时测量,并且Tg在第2次加热步骤过程中测量。此外,样品可以在170°C的强制通风烘箱中结晶2小时,并随后用DSC分析。对于所有样品,在具有20°C/分钟的加热速率的DSC扫

描的第二次加热过程中通常不存在结晶熔点。

[0057] 在某些实施方案中,本公开的取向膜、收缩膜或热成形片材包含聚酯/聚酯组合物,其中该聚酯具有60至80°C;70至80°C;65至80°C;72至77°C;或65至75°C的Tg。在某些实施方案中,该聚酯在60/40(重量/重量)的苯酚/四氯乙烷中以0.5 g/dL的浓度在25°C下测定的特性粘度为0.68至0.75 dL/g,并且该聚酯具有使用来自Thermal Analyst Instrument的TA DSC 2920以20°C/分钟的扫描速率测定的72°C至77°C的Tg。

[0058] 在某些实施方案中,可以在聚合过程中或挤出过程中或配混过程中在添加或不添加至少一种增塑剂的情况下满足这些Tg范围。

[0059] 在本公开的实施方案中,包含可用于本公开的聚酯和/或聚酯组合物的某些取向膜和/或可收缩膜可以具有所有下列性质的独特组合:良好的拉伸性,受控的收缩性质,特定的韧性,特定的特性粘度,特定的玻璃化转变温度(Tg),特定的应变诱导结晶熔点,特定的挠曲模量,特定的密度,特定的拉伸模量,特定的表面张力,良好的熔融粘度,良好的透明度和良好的颜色。

[0060] 在一个实施方案中,可用于本公开的特定聚酯组合物可以是视觉上透明的。术语“视觉上透明”在本文中定义为当目视检查时明显不具有浑浊、模糊和/或污浊。

[0061] 可用于本公开的聚酯组合物的聚酯部分可以通过文献中已知的方法来制造,例如通过在均一溶液中的方法,通过熔体中的酯交换方法,和通过两相界面方法。合适的方法包括但不限于使一种或多种二羧酸与一种或多种二元醇在100°C至315°C的温度下在0.1至760 mmHg的压力下反应足以形成聚酯的时间的步骤。制造聚酯的方法参见美国专利号3,772,405,关于此类方法的公开内容经此引用并入本文。

[0062] 在某些实施方案中,如经此引用并入本文的美国专利号2,720,507中进一步详细描述的那样,聚酯可通过以下来制备:在催化剂的存在下在缩合进行过程中逐渐提高的温度下在惰性气氛中使二羧酸或二羧酸酯与二元醇缩合,并在缩合的后一部分过程中在低压下进行该缩合。

[0063] 在一些实施方案中,在可用于本公开的聚酯的制造方法中,可以向熔体中添加某些可以使聚合物着色的试剂,包括调色剂或染料。在一个实施方案中,向熔体中添加发蓝调色剂以降低所得聚酯聚合物熔体相产物的b\*。此类发蓝试剂包括一种或多种蓝色无机和有机调色剂和/或染料。此外,一种或多种红色调色剂和/或染料也可以用于调节a\*颜色。可以使用一种或多种有机调色剂,例如一种或多种蓝色和红色有机调色剂,如通过引用以其全文并入的美国专利号5,372,864和5,384,377中描述的那些一种或多种调色剂。一种或多种有机调色剂可以作为预混组合物进料。预混组合物可为红色与蓝色化合物的纯共混物,或者组合物可在聚酯的原材料之一(例如乙二醇)中预先溶解或制浆(slurried)。

[0064] 添加的调色剂组分的总量可以取决于基础聚酯中固有黄色的量和调色剂的效力。在一个实施方案中,至多大约15 ppm的组合有机调色剂组分的浓度和大约0.5 ppm的最低浓度可以使用。在一个实施方案中,发蓝添加剂的总量可以为0.5至10 ppm。在一个实施方案中,一种或多种调色剂可以添加到酯化区或缩聚区中。优选地,将一种或多种调色剂添加到酯化区或缩聚区的早期阶段,如添加到预聚合反应器中。

[0065] 在实施方案中,聚酯组合物还可以含有0.01至25重量%的整体组合物常用添加剂,如一种或多种滑爽剂、抗粘连剂、脱模剂、阻燃剂、增塑剂、玻璃微珠(glass bubbles)、成核

剂、稳定剂(包括但不限于UV稳定剂、热稳定剂和/或其反应产物)、填料和抗冲改性剂。市售抗冲改性剂的实例包括但不限于乙烯/丙烯三元共聚物、官能化的聚烯烃(如含有丙烯酸甲酯和/或甲基丙烯酸缩水甘油酯的那些)、基于苯乙烯的嵌段共聚物抗冲改性剂、和各种丙烯酸类核/壳型抗冲改性剂。此类添加剂的残余物也考虑作为聚酯组合物的一部分。

[0066] 在一个实施方案中,根据本公开的膜和收缩膜可含有0.01至10重量%的聚酯增塑剂,如美国专利号10,329,393中所描述的那些,其通过引用并入本文。在一个实施方案中,收缩膜可以含有0.01至10重量%的聚酯增塑剂配混在本发明的共聚酯中。

[0067] 在一方面,本公开涉及一种或多种收缩膜、挤出片材、热成形的制品和一种或多种模塑制品,其包括本公开的聚酯组合物。将聚酯组合物成形为一种或多种膜和/或片材的方法在本领域是公知的。可用于本公开的一种或多种片材的实例包括但不限于一种或多种挤出片材、一种或多种压塑膜(molded film)、一种或多种压延膜和/或片材、一种或多种溶液浇铸膜和/或片材。在一方面,制造可用于生产本公开的收缩膜的膜和/或片材的方法包括但不限于挤出、压塑、压延和溶液浇铸。

[0068] 在一个实施方案中,使用本领域已知的由聚酯制造膜的任何方法将可用于本公开的聚酯组合物制成膜,所述方法例如溶液浇铸、挤出、压塑或压延。(参见例如美国专利号6,846,440;6,551,699;6,551,688和6,068,910,其通过引用并入本文)。

[0069] 在一个实施方案中,成形原样的膜随后在一个或多个方向上取向(例如单轴和/或双轴取向的膜)。膜的这种取向可以通过本领域已知的任何方法使用标准取向条件来进行。例如,本公开的取向膜可以由厚度为大约100至400微米的膜(例如挤出、浇铸或压延膜)制成,其可以以5:1至3:1的比率在Tg至Tg+55°C或70°C至125°C的温度下取向,例如以5:1或3:1的比率在70°C至100°C的温度下取向,并且其可以取向至20-80微米的厚度。在一个实施方案中,初始的预收缩膜的取向可以根据这些取向条件在拉幅机上进行。

[0070] 本公开的收缩膜可以具有大约55°C至大约80°C、或大约55°C至大约75°C、或大约55°C至大约70°C的收缩起始温度。收缩起始温度是收缩开始发生时的温度。

[0071] 在某些实施方案中,可用于本公开的聚酯组合物可以具有1.6 g/cc或更小、或1.5 g/cc或更小、或1.4 g/cc或更小、或1.1 g/cc至1.5 g/cc、或1.2 g/cc至1.4 g/cc、或1.2 g/cc至1.35 g/cc的密度。

[0072] 在一个实施方案中,通过向膜或成型制品中引入许多小的孔隙或孔洞来降低膜的密度。这种方法称为“空隙化”,并也可称为“成穴”或“微孔化”。通过向基质聚合物中并入大约1至大约50重量%的小的有机或无机粒子(包括玻璃微球)或“夹杂物”(在本领域中称为“空隙化”或“成穴”剂)获得空隙,并通过在至少一个方向上拉伸来取向聚合物。在拉伸过程中,在空隙化剂周围形成小的空穴或空隙。当向聚合物膜中引入空隙时,所得空隙化膜不仅具有低于未空隙化膜的密度,还变得不透明并产生纸状表面。该表面还具有提高的适印性的优点;即该表面能够以明显高于未空隙化膜的容量接受大量墨水。空隙化膜的典型实例描述在美国专利号3,426,754;3,944,699;4,138,459;4,582,752;4,632,869;4,770,931;5,176,954;5,435,955;5,843,578;6,004,664;6,287,680;6,500,533;6,720,085;美国专利申请公开号2001/0036545;2003/0068453;2003/0165671;2003/0170427;日本专利申请号61-037827;63-193822;2004-181863;欧洲专利号0 581 970 B1和欧洲专利申请号0 214 859 A2。

[0073] 在某些实施方案中,挤出原样的膜在对其进行拉伸时取向。本公开的取向膜或可收缩膜可以根据所需最终用途由任意厚度的膜制成。在一个实施方案中,合意的条件是:其中取向膜和/或可收缩膜可以用墨水印刷,以用于包括标签、可以粘结到基材如纸张上的相片胶片(photo film)的应用和/或其可用于的其它应用,或收缩以包裹瓶子或容器的外面。合意可为将可用于本公开的聚酯与另一聚合物(如PET)共挤出以制造可用于制造本公开的取向膜和/或收缩膜的膜。进行后者的一个优点在于在一些实施方案中可不需要粘结层。

[0074] 在一个实施方案中,本公开的单轴和双轴取向膜可以由厚度为大约100至400微米的膜制成,例如挤出、浇铸或压延膜,其可以以6.5:1至3:1的比率在膜的Tg至Tg+55°C的温度下拉伸,并且其可以拉伸至20-80微米的厚度。在一个实施方案中,初始的挤出原样膜的取向可以根据这些取向条件在拉幅机上进行。本公开的收缩膜可以由本公开的取向膜制成。

[0075] 在某些实施方案中,本公开的收缩膜在极小起皱至不具有起皱的情况下具有逐渐收缩。在某些实施方案中,本公开的收缩膜具有每5°C温度增量在横向收缩方向上不超过40%的收缩率。

[0076] 在本公开的某些实施方案中,本公开的收缩膜在浸没在65°C的水中10秒时具有10%或更少、或5%或更少、或3%或更少、或2%或更少的在加工方向(即与主收缩方向垂直的方向)上的收缩率,或无收缩。在本公开的某些实施方案中,本公开的收缩膜在浸没在65°C的水中10秒时具有-10%至10%、-5%至5%、或-5%至3%、或-5%至2%、或-4%至4%、或-3%至4%、或-2%至4%、或-2%至2.5%、或-2%至2%、或0至2%的在加工方向上的收缩率,或无收缩。负的加工方向收缩百分比在这里表示加工方向的生长。正的加工方向收缩率表示在加工方向上收缩。

[0077] 在本公开的某些实施方案中,本公开的收缩膜在浸没在95°C的水中10秒时具有50%或更高、或60%或更高、或70%或更高的在主收缩方向上的收缩率。

[0078] 在本公开的某些实施方案中,本公开的收缩膜在浸没在95°C的水中10秒时具有50至90%的在主收缩方向上的收缩率和10%或更少、或-10%至10%的在加工方向上的收缩率。

[0079] 在一个实施方案中,可用于本公开的聚酯使用本领域已知的由聚酯制造膜的任何方法制成膜,所述方法例如溶液浇铸、挤出、压塑或压延。挤出原样(或成形原样)的膜随后在一个或多个方向上取向(例如单轴和/或双轴取向的膜)。膜的这种取向可以通过本领域已知的任何方法使用标准取向条件来进行。例如,本公开的单轴取向膜可以由厚度为大约100至400微米的膜(例如挤出、浇铸或压延膜)制成,其可以以6.5:1至3:1的比率在膜的Tg至Tg+55°C的温度下拉伸,并且其可以取向至20-80微米的厚度。在一个实施方案中,初始的挤出原样膜的取向可以根据这些取向条件在拉幅机上进行。

[0080] 在本公开的某些实施方案中,根据ASTM Method D882,本公开的收缩膜在与主收缩方向垂直的方向上在500毫米/分钟的拉伸速度下可以具有大于200%的断裂应变百分比。

[0081] 在本公开的某些实施方案中,根据ASTM Method D882,本公开的收缩膜在与主收缩方向垂直的方向上在500毫米/分钟的拉伸速度下可以具有大于300%的断裂应变百分比。

[0082] 在本公开的某些实施方案中,本公开的收缩膜可以具有20至400 MPa;或40至260 MPa;或42至260 MPa的根据ASTM Method D882测得的断裂拉伸应力(断裂应力)。

[0083] 在本公开的某些实施方案中,根据拉伸条件和所需最终应用,本公开的收缩膜可以具有通过ISO Method 14616测得的4至18 MPa、或4至15 MPa的收缩力。例如,为塑料瓶制

造的某些标签可以具有4至8 MPa,为玻璃瓶制造的某些标签可以具有10至14 MPa的收缩力,所述收缩力使用LabThink FST-02热收缩测试仪(Thermal Shrinkage Tester)通过ISO Method 14616测得,并且以单位MPa报告。

[0084] 在本公开的一个实施方案中,聚酯组合物可以通过已知用于制造聚酯的方法在通常所称的反应器级组合物中使单体反应来形成。

[0085] 模塑制品还可以由本文中公开的任何聚酯组合物制造,其可由或可不由收缩膜组成、或可含有或不含有收缩膜,并包括在本公开的范围内。

[0086] 在一个实施方案中,当具有大约100至400微米的预取向厚度随后在拉幅机上以6.5:1至3:1的比率在Tg至Tg+55°C的温度下取向至大约20至大约80微米的厚度时,本公开的收缩膜可以具有以下性质的一种或多种:(1)在浸没在95°C的水中10秒时在主收缩方向或横向方向上大于60%(或大于70%)的收缩率,和在加工方向上10%或更小(或-5%至4%)的收缩率;(2)大约55°C至大约70°C的收缩开始温度;(3)根据ASTM Method D882,在500毫米/分钟的拉伸速度下,在横向方向或在加工方向上或二者方向上大于200%、或200至600%、或200至500%、或226至449%、或250至455%的断裂应变百分比;(4)每5°C温度增量不超过40%的收缩率;和/或(5)大于或等于200°C的应变诱导结晶熔点。这些性质的任意组合或所有这些性质可以存在于本公开的收缩膜中。本公开的收缩膜可以具有两种或更多种上述收缩膜性质的组合。本公开的收缩膜可以具有三种或更多种上述收缩膜性质的组合。本公开的收缩膜可以具有四种或更多种上述收缩膜性质的组合。在某些实施方案中,存在性质(1)-(2)。在某些实施方案中,存在性质(1)-(5)。在某些实施方案中,存在性质(1)-(3),等等。

[0087] 本文中的收缩百分比基于厚度为大约20至80微米的初始成形原样膜,其已经以6.5:1至3:1的比率在Tg至Tg+55°C的温度下在拉幅机上取向,例如以5:1的比率在70°C至85°C的温度下。在一个实施方案中,用于制造本公开的收缩膜的取向膜的收缩性质不通过在高于其取向温度的温度下将膜退火来进行调节。

[0088] 不以任何方式限制可用于制造本公开的取向膜或收缩膜的膜的形状。例如,其可为平膜或已经成形为管状的膜。成形为管状的膜可在收缩过程中使用接合溶剂或接合粘合剂将膜的边缘粘结或固定在一起。为了制造可用于本公开的收缩膜,首先将聚酯成形为平膜并随后“单轴拉伸”,意味着聚酯膜在一个方向上取向。膜还可以“双轴拉伸”,意味着聚酯膜在两个不同的方向上取向;例如,膜在加工方向和不同于该加工方向的方向二者上拉伸。通常,但并非总是如此,两个方向是基本垂直的。例如,在一个实施方案中,两个方向是膜的纵向方向或加工方向(“MD”)(在制膜机上制造膜的方向)和该膜的横向方向(“TD”)(垂直于该膜的MD的方向)。双轴取向膜可为依序取向的、同时取向的、或通过同时与依序拉伸的某些组合来取向的。

[0089] 膜可通过任何常规方法来取向,如辊拉伸法、长间隙拉伸法、拉幅机拉伸法和管式拉伸法。在采用这些方法中任何的情况下,可以进行接连双轴拉伸、同时双轴拉伸、单轴拉伸或这些的组合。在上述双轴拉伸的情况下,在加工方向和横向方向上的拉伸可同时进行。此外,可首先在一个方向上进行拉伸,并随后在另一方向上进行拉伸,以获得有效的双轴拉伸。在一个实施方案中,通过将膜预先加热至高于其玻璃化转变温度(Tg)5°C至80°C来进行膜的拉伸。在一个实施方案中,膜可以预先加热至高于其Tg 5°C至30°C。在一个实施方案中,拉伸速率为每秒0.5至20英寸(1.27至50.8厘米)。接着,可以例如在加工方向、横向方向

二者之一或者二者方向上将膜取向为原始测量值的2至6倍。膜可以作为单一膜层取向,或可以与另一聚酯如PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)作为多层膜共挤出并随后取向。

[0090] 在一个实施方案中,本公开包括生产制品或成型制品,其包含本公开的任何收缩膜实施方案的收缩膜。在另一实施方案中,本公开包括生产制品或成型制品,其包含本公开的任何取向膜实施方案的取向膜。

[0091] 在某些实施方案中,本公开包括但不限于应用于容器、塑料瓶、玻璃瓶、包装、电池、热填充容器和/或工业制品或其它应用的收缩膜。在一个实施方案中,本公开包括但不限于应用于容器、包装、塑料瓶、玻璃瓶、照片基材(photo substrates)(如纸张)、电池、热填充容器和/或工业制品或其它应用的取向膜。

[0092] 在本公开的某些实施方案中,本公开的收缩膜可以成形为标签或套筒。该标签或套筒可以随后施加到生产制品如容器壁、电池上,或施加到片材或膜上。

[0093] 本公开的取向膜或收缩膜可以应用于成型制品,如管或瓶子,并通常用于各种包装应用。例如,由聚合物如聚烯烃、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚酯、聚乳酸(PLA)等等制成的膜和片材经常用于制造塑料的饮料或食品容器的收缩标签。例如,本公开的收缩膜可以用于许多包装应用,其中施加到成型制品上的收缩膜表现出诸如良好的适印性、良好收缩力、良好的纹理、高收缩率、受控的收缩比率、良好的刚度和可回收性的性质。

[0094] 改进的收缩性质以及可回收性应提供新的商业选择,包括但不限于施加到容器、塑料瓶、玻璃瓶、包装、电池、热填充容器和/或工业制品上的收缩膜或其它应用。

[0095] 在本公开的一个方面,公开的聚酯组合物可用作一种或多种热成形和/或可热成形的片材。本公开还涉及并入本公开的一种或多种热成形的片材的生产制品。在一个实施方案中,本公开的聚酯组合物可用作易于成形为成型或模塑的制品或部件的一种或多种片材。在一个实施方案中,本公开的一种或多种膜和/或片材可通过热成形加工成模塑制品或部件。本公开的聚酯组合物可用于多种模塑和挤出应用。

[0096] 此外,在一个实施方案中,可用于本公开的一种或多种热成形的片材的聚酯组合物还可含有0.1至25重量%的整体组合物常用添加剂,如着色剂、抗粘连剂、滑爽剂、脱模剂、阻燃剂、增塑剂、成核剂、稳定剂(包括但不限于UV稳定剂、热稳定剂)、填料和抗冲改性剂。

[0097] 在一个实施方案中,在包含本公开的聚酯组合物的一种或多种热成形片材中可包括增强材料。例如,合适的增强材料可包括碳长丝、硅酸盐、云母、粘土、滑石、二氧化钛、硅灰石、玻璃薄片、玻璃珠和纤维、以及聚合物纤维及其组合。

[0098] 在一个实施方案中,本公开的一种或多种热成形的片材是一种或多种多层片材。在一个实施方案中,多层膜或片材的至少一层是泡沫或发泡的聚合物或聚酯层。

[0099] 本公开的一个方面是使用热成形来制造模塑或成型部件和制品的方法。本领域技术人员已知的任何热成形技术或方法可用于制造本公开的模塑或成型制品和部件。

[0100] 在一个实施方案中,可以以多种方式进行热成形方法,例如如“Technology of Thermoforming”;Throne, James;Hanser Publishers;1996;第16-29页中所教导的,其通过引用并入本文。在一些实施方案中,其为正热成形方法(positive thermoforming process),其中将气体或空气压力施加到软化片材上,随后将片材拉伸并像气泡一样拉出,并将阳模从内部引入气泡中。随后施加真空以进一步拉伸该部件,并使该部件与阳模表面一致。在该热成形方法中,当向软化片材施加气体或空气压力时,双轴拉伸/取向主要在一

个步骤中进行。随后以低于片材 $T_g$ 冷却、并使用真空以及阳模来完成模塑步骤,将取向冻结在片材中,使得物理和外观性质良好平衡。在其它实施方案中,其为负热成形方法,其中将真空或物理柱塞(plugin)施加到热软化的片材,并且并拉伸和拉制片材至接近最终部件尺寸,并且随后,来自内部的正气压或来自外部的进一步外部真空向外拉伸片材并使其与外部阴模一致,在冷却至低于片材的 $T_g$ 的情况下将取向冻结,并将片材成形为制品。

[0101] 在一些实施方案中,有时通过使用柱塞辅助将制得的气泡进一步成形,并且在这之后使片材在隆起的阳模(positive mold)上覆盖并成形,并随后通过施加真空将角(corner)和支架导引件(shelves guides)等等拉入模具中。在一些实施方案中,在从模具中取出后,模塑部件或制品可以按需进行修整、冲孔和切角。

[0102] 在其它实施方案中,热成形是其中将本公开的聚酯组合物的片材加热到足以允许其变形的温度,并随后通过如真空辅助、空气压力辅助和匹配模具辅助的手段令加热的片材与模具轮廓一致的过程。在另一实施方案中,将加热的片材放置在模具中并例如通过施加空气压力、施加真空、柱塞辅助或施加匹配模具而迫使其与模具轮廓一致。在一些实施方案中,热成形产生薄壁制品。在一些实施方案中,热成形产生厚壁制品。

[0103] 在一个实施方案中,热成形方法通过将阳模压入加热的片材来将片材模塑成所需形状。在某些实施方案中,热成形涉及使制品的阳模支撑在装备真空的表面或工作台之间。在某些实施方案中,将来自外部热源(如热空气鼓风机、加热灯或其它辐射热源)的热量导向片材。在这些实施方案中,将片材加热至软化点。在这些实施方案中,随后向工作台和在工作台下方以及模具周围施加真空,并将热软化的片材拉向工作台,由此使软化的片材与模具表面接触。在这些实施方案中,真空将软化的片材拉制成与模具表面的轮廓紧密接触并与之一致。由此,片材随后呈现模具的形状。在这些实施方案中,在片材冷却之后,其硬化并可从模具中移除所得制品或部件。

[0104] 在一个实施方案中,热成形方法包括:由本公开的聚酯组合物形成片材;加热片材直到其软化,并将其定位在模具上;将预热的片材拉到加热的模具表面上;冷却片材;并随后从模腔中移除模塑制品或部件,或任选地,通过保持片材与加热的模具接触足以使片材部分结晶的时间来热固化形成的片材。

[0105] 在一个实施方案中,热成形方法包括:由本公开的聚酯组合物形成片材;将片材加热至处于或高于聚酯的 $T_g$ 的温度;对热软化的片材施加气体、真空和/或物理压力并将该片材拉伸至接近最终部件尺寸;通过真空或压力使所述片材与模具形状一致;将该片材冷却至低于聚酯的 $T_g$ 的温度;并随后从模具中取出热成形的制品或部件。

[0106] 用于热成形方法的片材可以通过本领域技术人员已知的任何常规方法来制造。在一个实施方案中,片材通过挤出来成形。在一个实施方案中,片材通过压延来成形。在一个实施方案中,在热成形方法中,将片材加热到处于或高于聚酯的 $T_g$ 的温度。在一个实施方案中,温度高于聚酯的 $T_g$ 大约10°C至大约60°C。在一个实施方案中,在置于热成形模具之上以前必须加热片材以实现更短的模塑时间。在一个实施方案中,必须将片材加热到高于其 $T_g$ 、并低于所述片材在置于模腔之上的过程中过度下垂情况下的温度。在一个实施方案中,在将模塑的片材从模具中移除之前,允许其冷却至低于聚酯的 $T_g$ 的温度。在一个实施方案中,热成形方法可包括真空辅助、空气辅助、机械柱塞辅助或匹配模具。在一些实施方案中,将模具加热到处于或高于片材的 $T_g$ 的温度。最佳模具温度的选择取决于热成形设备的类型、

模塑的制品的构造和壁厚以及其它因素。

[0107] 在一些实施方案中,通过产生和抽真空来拉伸加热的片材。

[0108] 在一个实施方案中,热固化是在不存在明显取向的情况下热诱导聚酯片材的部分结晶的过程。在一个实施方案中,通过保持片材与加热的模具表面接触足以实现一定水平的结晶度的时间来实现热定形,所述结晶度水平赋予成品部件足够的物理性质。在某些实施方案中,结晶度水平(相对结晶度)应当大于8 cal./g。

[0109] 在一个实施方案中,可以通过已知的移除手段将热固化部件从模腔中移除。例如,在一个实施方案中,使用反吹,并且其涉及通过引入压缩空气破坏在模具与成形的片材之间建立的真空。在一些实施方案中,随后修整模制品或部件,并研磨和回收废料。

[0110] 在一些实施方案中,添加成核剂在热成形过程中提供了更快的结晶,并由此提供更快的模塑。在一个实施方案中,可使用成核剂如细粒度的无机或有机材料。例如,在一个实施方案中,合适的成核剂包括滑石、二氧化钛、碳酸钙和不混溶或交联的聚合物。在一个实施方案中,成核剂以基于制品重量计大约0.01%至大约20%不等的量使用。在一个实施方案中,其它常规添加剂如颜料、染料、增塑剂、防裂剂和稳定剂可按需用于热成形。在一些实施方案中,放裂剂改善了冲击强度,并且成核剂提供更快的结晶。在一些实施方案中,结晶是实现高温稳定性所必需的。

[0111] 在一个实施方案中,通过以下来制造发泡的聚酯片材:用化学和/或物理发泡剂使本公开的聚酯组合物发泡,将发泡的聚酯挤出成片材,并热成形发泡的聚酯片材。在发泡之前,可将用于向发泡的聚酯片材提供增强性能的添加剂添加到聚酯中。添加剂的一些实例包括滑爽剂、抗粘连剂、增塑剂、光学增亮剂和紫外线抑制剂。在一个实施方案中,可以使用常规技术在一侧或两侧上挤出或层压涂布发泡的聚酯片材以提高其性质。在一个实施方案中,可涂层材料为印刷表面,而不是发泡片材本身,其提供了产品标签。

[0112] 在某些实施方案中,本公开的组合物可用作模塑或成型的塑料部件或用作固体塑料物体。在某些实施方案中,本公开的组合物可用作热成形的部件或制品。在某些实施方案中,本公开的组合物适用于需要透明硬质塑料的任何应用。在一些实施方案中,例如本公开的组合物适用于作为以下部件使用,例如一次性刀、叉、匙、盘、杯、吸管以及眼镜框、牙刷柄、玩具、汽车装饰、工具柄、照相机部件、电子装置的部件、剃刀部件、墨水笔筒、一次性注射器、瓶子等等。在一个实施方案中,本公开的组合物可用作塑料、膜、纤维和片材。

[0113] 在一个实施方案中,组合物可用作塑料来制造瓶子、瓶盖、眼镜框架、餐具、一次性餐具、餐具柄、搁架、搁架间隔物、电子设备外壳、电子装备箱、计算机监视器、打印机、键盘、管道、汽车部件、汽车内部部件、汽车装饰、标志、热成形字母、壁板、玩具、导热塑料、眼用镜片、工具、工具柄和器具。在另一实施方案中,本公开的组合物适于用作膜、片材、纤维、模塑制品、成型制品、模塑部件、成型部件、医疗装置、牙科托盘、牙科器具、容器、食品容器、运输容器、包装、瓶子、瓶盖、眼镜框架、餐具、一次性餐具、餐具柄、搁架、搁架间隔物、家具组件、电子设备外壳、电子装备箱、计算机监视器、打印机、键盘、管道、牙刷柄、汽车部件、汽车内部部件、汽车装饰、标志、户外标志、天窗、多层膜、绝缘部件、绝缘制品、绝缘容器、热成形字母、壁板、玩具、玩具部件、托盘、食品托盘、牙科托盘、导热塑料、眼用镜片和框架、工具、工具柄和器具、保健用品、商业餐饮服务产品、盒、用于图形技术应用的膜、用于塑料玻璃层压物的塑料膜、购买点展示物、天窗、排烟口、层压卡、开窗、玻璃格、分隔物、吊顶板、照明设

备、机器保护装置、形象艺术、透镜、挤出层压片材或膜、装饰性层压物、办公家具、面罩、医药包装、展示搁架处的标志支持和货架价格支持。

[0114] 本热成形或可热成形片材可用于形成膜、模塑制品、模塑部件、成型制品、成型部件和片材。将热成形或可热成形的组合物制成膜、模塑制品、模塑部件、成型制品、成型部件和片材的方法可以是根据本领域已知的任何方法。模塑制品的实例包括但不限于：医疗器械、医药包装、保健用品、商业餐饮服务产品如托盘、容器、食物盘、水杯、储物盒、瓶子、食品加工器、搅拌机和搅拌碗、器具、水瓶、保鲜盒托盘、洗衣机零件、冰箱零件、真空吸尘器零件、眼用镜片和框架、和玩具。

[0115] 本公开进一步涉及包含含有本文中所述的聚酯组合物的一种或多种片材的生产制品。在实施方案中，本公开的一种或多种片材可以具有预期应用所需的任何厚度。

[0116] 本公开进一步涉及本文中所述的一种或多种片材。将聚酯组合物成形为一种或多种片材的方法包括本领域中已知的任何方法。本公开的一种或多种片材的实例包括但不限于挤出的一种或多种片材、压延的一种或多种片材、压塑的一种或多种片材、溶液浇铸的一种或多种片材。制造本公开的片材的方法包括但不限于挤出、压延、压塑、湿块料加工、干块料加工和溶液浇铸。

[0117] 本公开进一步涉及本文中所述的模塑或成型制品。将聚酯组合物成形为模塑或成型制品的方法包括本领域中已知的任何方法。本公开的模塑或成型制品的实例包括但不限于热成形或可热成形的制品、注塑制品、挤出模塑制品、注射吹塑制品、注射拉伸吹塑制品和挤出吹塑制品。制造模制品的方法包括但不限于热成形、注塑、挤出、注射吹塑、注射拉伸吹塑和挤出吹塑。本公开的方法可以包括本领域中已知的任何热成形方法。本公开的方法可以包括本领域中已知的任何吹塑方法，包括但不限于挤出吹塑、挤出拉伸吹塑、注射吹塑和注射拉伸吹塑。

[0118] 本公开包括本领域中已知的任何注射吹塑制造方法。尽管不限于此，但注射吹塑(IBM)制造方法的典型描述涉及：1)在往复式螺杆挤出机中熔融组合物；2)将熔融的组合物注射到注塑模具中以形成在一端封闭的部分冷却管(即预成型坯)；3)将预成型坯移动到包围预成型坯的具有所需成品形状的吹塑模具中，并关闭包围该预成型坯的吹塑模具；4)将空气吹入预成型坯中，使预成型坯拉伸并膨胀以填充该模具；5)冷却模塑制品；6)从模具中排出制品。

[0119] 本公开包括本领域中已知的任何注射拉伸吹塑制造方法。尽管不限于此，但注射拉伸吹塑(ISBM)制造方法的典型描述涉及：1)在往复式螺杆挤出机中熔融组合物；2)将熔融的组合物注射到注塑模具中以形成在一端封闭的部分冷却管(即预成型坯)；3)将预成型坯移动到包围预成型坯的具有所需成品形状的吹塑模具中并关闭包围预成型坯的吹塑模具；4)使用内部拉伸杆拉伸预成型坯，并将空气吹入预成型坯，以使预成型坯拉伸并膨胀以填充模具；5)冷却模塑制品；6)从模具中排出制品。

[0120] 本公开包括本领域中已知的任何挤出吹塑制造方法。尽管不限于此，但挤出吹塑制造方法的典型描述涉及：1)在挤出机中熔融组合物；2)经模头挤出熔融组合物以形成熔融聚合物的管(即型坯)；3)围绕型坯锁紧具有所需成品形状的模具；4)将空气吹入型坯，以使挤出物拉伸并膨胀以填充模具；5)冷却模塑制品；6)从模具中排出制品；和7)从制品上除去多余的塑料(通常被称为溢料)。

[0121] 以下实施例进一步阐述了可以如何制造和评价本公开的聚酯，并且意在仅为示例性的而非意在限制其范围。除非另行说明，份数是重量份数，温度是摄氏度(摄氏度)或室温，并且压力是大气压或接近大气压。

[0122] 实施例

[0123] 采用本文描述的程序制造共聚酯树脂样品。在所有情况下，在挤出前将树脂样品干燥。

[0124] 通过使用2.5英寸Davis and Standard单螺杆挤出机将树脂样品挤出成10密耳(250微米)的膜来制造实验室膜样品。将这些10密耳的膜切割并在Bruckner Karo 4拉幅机上在高于挤出膜的玻璃化转变温度( $T_g$ )5-15°C的温度下拉伸至大约5:1的拉伸比和拉伸至50微米的最终厚度。

[0125] 通过将树脂样品挤出并在市售拉幅机(位于Marshall and Williams, Parkinson Technologies的分部)上拉伸，来制造拉幅机膜样品，其中膜使用3层A-B-C模头来挤出，其中B层由2.5"单螺杆挤出机挤出，并且A和C层由单独的1.25英寸单螺杆卫星挤出机挤出。膜以大约10密耳(250微米)的厚度铸造，并随后以5:1的拉伸比拉伸，并至50微米的厚度。通常，铸造厚度为250微米，并且最终膜厚度为50微米。线速度为45 fpm。

[0126] 挤出膜组合物的二醇含量经由NMR来测定。所有NMR波谱记录在JEOL Eclipse Plus 600 MHz核磁共振波谱仪上，使用对于聚合物的氯仿-三氟乙酸(70-30体积/体积)或为锁场而加入的氘代氯仿。在本文中用于实施例的共混聚合物的酸组分为100摩尔%的对苯二甲酸。二醇组分的总摩尔百分数等于100摩尔%，并且酸组分的总摩尔百分数等于100摩尔%。

[0127] 聚酯的特性粘度在这里在60/40(重量/重量)苯酚/四氯乙烷中以0.5 g/dL的浓度在25°C下测定，并以dL/g记录。

[0128] 收缩率在本文中通过将50毫米×50毫米正方形膜样品放置在水在65°C至95°C(含端点)间以5°C增量的温度来测量。膜浸没在水中10秒，而不限制任何方向上的收缩，并测量膜样品的收缩率(或生长)。通过以下等式计算百分比收缩率：

$$\text{%收缩率} = [(50\text{毫米} - \text{收缩后长度})/50\text{毫米}] \times 100\%.$$

[0130] 收缩率在垂直于主收缩方向的方向(加工方向, MD)上测量，并也在主收缩方向(横向方向, TD)上测量。

[0131] 在与用于拉伸膜的相同温度下，用LabThink FST-02热收缩测试仪以MPa测量本文中实施例的收缩力。

[0132] 使用ASTM Method D882测量本文中的实施例的拉伸膜性质。使用多个膜拉伸速度(300 mm/min和500 mm/min)来评价膜的韧性。

[0133] 聚酯的玻璃化转变温度和应变诱导结晶熔点(分别为 $T_g$ 和 $T_m$ )使用来自Thermal Analyst Instruments的TA DSC 2920以20°C/分钟的扫描速率来测定。 $T_m$ 在对拉伸样品的第一次加热时测量，并且 $T_g$ 在第2次加热步骤中测量。此外，样品可以在165°C的强制通风烘箱中结晶30分钟并随后用DSC分析。对于所有样品，在具有20°C/分钟的加热速率的DSC扫描的第二次加热过程中通常不存在结晶熔点。

[0134] 回收过程中材料的相容性已经在Association for Plastic Recyclers(APR)出版的程序中限定。在PETG树脂的情况下，PET的结块是本发明已经解决的主要问题。开发了

实验室方法来模拟这种工业标准。实验室结块测试的参数如下：

[0135] · 将582克PET薄片组合18克收缩片的膜(所述膜以其收缩状态,膜通过在85°C的水中浸没10秒而预先收缩) (3%膜与PET薄片)。

[0136] · 将PET薄片 + 膜放置在铝盘中以达到1.5英寸的深度。

[0137] · 将具有薄片的盘放置在208°C的强制通风烘箱中1.5小时。

[0138] · 随后将薄片小心地倾倒通过0.5"筛,并称重残留在盘中或不可以通过筛的薄片的量,并以起始重量的百分比计算结块程度(%)。

[0139] The Association for Plastic Recyclers (APR) 已经建立了用于测量材料是否与现行回收过程相容的测试(Critical Guidance Protocol for Clear PET Articles with Labels and Closures PET-CG-02,修订或创建日期2019年4月11日)。该方法涉及测量PET结块的方法(PET Flake Clumping Evaluation; PET-S-08;修订日期2018年11月16日)。该测试的细节如下：

[0140] · 将标签(最小3%重量,在85°C下预收缩10秒)和瓶子研磨至 $\frac{1}{4}$ "至 $\frac{1}{2}$ "薄片尺寸以产生带标签的瓶子薄片。

[0141] · 将带标签的瓶子薄片与不带标签的对照瓶子薄片以50:50共混。

[0142] · 随后以允许在标签上携带不超过1.2%的PET的设定来淘洗样品。

[0143] · 将薄片用0.3% Triton X-100和1.0%苛性碱在88°C下洗涤15分钟。

[0144] · 随后在除去所有漂浮材料之后用水洗涤薄片,并随后过滤以除去过量的水。

[0145] · 再次像之前那样淘洗薄片。

[0146] · 对每个经洗涤的样品,将2磅洗涤过的薄片(含有标签)放入Teflon衬里的烤盘中,并将薄片添加至1.5英寸的层厚度。

[0147] · 将含有薄片的盘放置在208°C的循环烘箱中1-1/2小时。

[0148] · 将薄片冷却,并随后通过具有0.0625英寸开口的筛子。当材料通过筛子时,应没有材料结块并因此变得过大以致不能通过筛子。

[0149] · 在该测试之后进行挤出/造粒和模塑步骤以确保薄片的质量。

[0150] 调制差示扫描量热法 (MDSC) 是测量随时间和温度而变的样品与惰性参照物之间热流差异的技术。此外,使用与传统DSC中所使用的相同的热流式炉设计 (heat flux cell design)。但是,在MDSC中,对样品和参照物施加不同的加热曲线(温度管理)。具体而言,正弦调制(振荡)叠加在传统的线性加热或冷却斜坡上,以产生平均样品温度随时间连续变化(但并非以线性方式)的曲线。将这种更复杂的加热曲线施加在样品上的净效果与在材料上同时进行两个实验的情况相同:一个实验以传统的线性(平均)加热速率进行,并且一个以正弦(瞬时)加热速率进行。这两个同时实验的实际速率取决于三个操作者可选择的变量:

[0151] · 基础加热速率(3°C/分钟)

[0152] · 调制周期(60秒)

[0153] · 调制的温度幅度(±1°C)。

[0154] 使用反向热流来分析玻璃化转变温度和熔融峰面积。测量加热时的熔融热 (H<sub>f</sub>) 作为积分的反向热流信号。加热时的结晶热 (H<sub>c</sub>) 由总热流信号积分。通过从加热时的结晶热 (H<sub>c</sub>) 中减去熔融热 (H<sub>f</sub>) 来测量样品的相对结晶度 (C)。

[0155] 实施例1-4

[0156] 制备具有不同的二醇组成的共聚酯树脂并使用实验室膜方法将其转变成可收缩膜，并测量相应的可收缩膜性质。还使用实验室结块试验测试了膜样品与PET薄片的结块。下面显示了关键表现性质。用树脂实施例1和2制成的膜产生小于1%的PET薄片结块。用树脂样品1、3和4制成的膜具有优异的可收缩膜性质。仅用树脂实施例1制成的膜具有优异的可收缩膜性质和小于1%的结块。

[0157] 表1:实施例1-4

[0158]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
PTA含量(摩尔%)	100	100	100	100
EG含量(摩尔%)	80	93.5	71	64
CHDM (摩尔%)	3	3.5	0	23
DEG含量(摩尔%)	5	2	2	12
NPG含量(摩尔%)	11	0	27	0
总无定形单体含量	19	5.5	29	35
膜厚度(微米)	50	50	50	50
最终收缩率(%, 在95°C下)	73	24	79	80
MD收缩率, 在70°C下(%)	6	1	-1	-3
收缩力(MPa)	10	7.1	11	8.5
Tg (°C)	74	78	77	69
应变诱导结晶熔点(°C)	203	241	167	161
断裂伸长率(%, 以300mm/min)	562	517	383	459
断裂伸长率(%, 以500mm/min)	567	579	437	35
PET结块(%)	0.8	0	10	25

[0159] 实施例5-7:制备树脂实施例5-7并在商业拉幅机上转变成可收缩膜,并使用APR测试程序测试与PET回收的相容性。

[0160] 表2:实施例5-7

[0161]

	实施例5	实施例6	实施例7
PTA含量(摩尔%)	100	100	100
EG含量(摩尔%)	80	79	76
CHDM (摩尔%)	3	3	17
DEG含量(摩尔%)	5	5	6
NPG含量(摩尔%)	11	13	0
总无定形单体含量	19	21	23
膜厚度(微米)	50	50	50
最终收缩率(%, 在95°C下)	73	70	63
MD收缩率, 在70°C下(%)	6	4	2
收缩力(MPa)	10	10	8
Tg (°C)	74	74	74
应变诱导结晶熔点 (°C)	203	196	194
断裂伸长率(%, 以300mm/min)	562	470	451

断裂伸长率(%, 以500mm/min)	567	429	580
PET结块(%)	0.8	2.2	1.3%
熔融热(Hf, cal/g)	10.1	8.8	8.0
结晶热(Hc, cal/g)	0.4	0.4	0.3
相对结晶度(Hf-Hc, cal/g)	9.7	8.4	7.7

[0162] 实施例8-11: 将基于实施例8至11的树脂转变成可收缩膜, 并且测试可收缩膜性质并使用实验室结块试验测试与PET薄片的结块。

[0163] 表3: 实施例8-11

[0164]

	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11
PTA含量(摩尔%)	100	100	100	100
EG含量(摩尔%)	80	79	79	88
CHDM (摩尔%)	5	15	0	5
DEG含量(摩尔%)	5	5	5	7
NPG含量(摩尔%)	10	0	16	0
总无定形单体含量	20	20	21	12
膜厚度(微米)	50	50	50	50
最终收缩率(%, 在95°C下)	59	57	65	36
MD收缩率, 在70°C下(%)	2	2	1	4
收缩力(MPa)	9	9	9	6
Tg (°C)	75	76	74	74
应变诱导结晶熔点 (°C)	200	201	196	227
断裂伸长率(%, 以300mm/min)	588	643	552	566
断裂伸长率(%, 以500mm/min)	675	636	493	598
PET结块(%)	0.5	0.7	3.8	0.5
熔融热(Hf, cal/g)	8.2	10	9.5	13.9
结晶热(Hc, cal/g)	0.3	0.2	0.4	0.5
相对结晶度(Hf-Hc, cal/g)	7.8	9.9	9.2	13.4

[0165] 实施例12-16: 使用商业拉幅机制备多层膜, 并使用实验室结块试验测试与PET薄片的结块。这些膜用实施例4作为芯层并用实施例1作为盖层(cap layer)来制备。

[0166] 表4: 多层膜, 实施例12-16

[0167]

	实施例12	实施例13	实施例14	实施例15	实施例16
PTA含量(摩尔%)	100	100	100	100	100
EG含量(摩尔%)	64	67	67	68	69
CHDM (摩尔%)	23	20	18	17	15
DEG含量(摩尔%)	12	11	10	9	9
NPG含量(摩尔%)	0	3	4	5	7
总无定形单体含量	35	31	28	31	31
保护层(%)	0	9	13	16	20
芯层(%)	100	91	87	84	80

膜厚度(微米)	50	50	50	50	50
最终收缩率(%, 在95°C下)	80	77	77	77	77
MD收缩率, 在70°C下(%)	-4	-3	-3	-4	-4
收缩力(MPa)	6.0	7.7	7.0	7.8	7.2
T <sub>g</sub> (°C)	68	70	69	70	70
应变诱导结晶熔点 (°C) #1	159	167	157	158	158
应变诱导结晶熔点 (°C) #2	N/A	217	217	217	217
断裂伸长率(%, 以300mm/min)	503	436	440	438	417
断裂伸长率(%, 以500mm/min)	129	359	374	454	448
PET结块(%)	25	18	19	31	26

[0168] 热成形片材实施例:

[0169] 使用2.5" Davis and Standard挤出机将实施例A、B和C挤出为具有30密耳(750微米)厚度的片材材料。然后使用设计成允许通过模型真空辅助的铝阴模将片材样品热成形为基本托盘设计(尺寸169毫米×136毫米×44毫米)。将模型安装在Hydrotrim实验室热成形机上。烘箱温度和模具温度分别保持恒定在260°C和42°C。将片材样品放置在烘箱中不同的停留时间,从烘箱中取出,并立即成形为托盘,并允许从模具中取出前冷却。使用作为热成形机一部分的红外温度传感器测量片材温度,并用手持红外温度计确认。

[0170] 改变停留时间以建立热成形窗口,在该窗口内可以以起始15秒并随后每次增加2秒来制造高品质部件。改变停留时间,以便在成形之前将样品加热到不同的温度。在停留时间达到29秒后停止测试,因为实施例C非常模糊,并且不能认为是可行的托盘。测量每个样品的雾度作为部件品质和结晶的指示。

[0171] 由实施例C制成的托盘在23秒的停留时间处开始显示出轻微的模糊。这表明实施例C的热成形窗口比实施例A和B的小,因为它们在该停留时间范围内没有显示雾度提高。热成形部件的品质用“+”显示,以示可接受的品质,或用“-”显示,以示差的品质。这些品质等级基于热成形后的雾度和部件清晰度的组合。

[0172] 使用实验室结块程序评估挤出片材和热成形部件样品与PET回收的相容性。此外,使用预结晶步骤,如在PET结块的APR筛选试验中所述。显示了来自该结块测试的结果。

[0173] 实施例B表现出合意的和不同的特性:较宽的热成形窗口,令其更易于加工;其也能够在回收过程中结晶,使其与PET回收过程相容。

[0174] 表5:可热成形片材组成

实施例#	A	B	C
PTA含量(摩尔%)	100	100	100
EG含量(摩尔%)	69	79	93
NPG (摩尔%)	0	13	0
CHDM (摩尔%)	30	3	4
DEG含量(摩尔%)	1	5	3
总无定形单体含量(摩尔%)	31	21	7

[0176] 表6:热成形片材的品质

样品	浸泡时间, 秒	片材温度, °C	部件品质	%雾度
----	---------	----------	------	-----

实施例A	15	114	-	0.7
实施例A	17	123	-	0.64
实施例A	19	129	+	0.68
实施例A	21	138	+	0.67
实施例A	23	145	+	0.62
实施例A	25	152	+	0.72
实施例A	27	156	+	0.77
实施例A	29	162	+	0.51
实施例B	15	114	-	0.54
实施例B	17	123	-	0.69
实施例B	19	129	+	0.59
实施例B	21	138	+	0.64
实施例B	23	143	+	0.57
实施例B	25	148	+	0.56
实施例B	27	156	+	0.52
实施例B	29	162	+	0.75
实施例C	15	114	-	1.19
实施例C	17	124	-	1.38
实施例C	19	131	+	1.43
实施例C	21	138	+	1.52
实施例C	23	143	-	2.18
实施例C	25	153	-	4.17
实施例C	27	157	-	12.07
实施例C	29	163	-	30.07

[0178] 表7:热成形片材的实验室PET结块(%)

[0179]

	挤出原样的片材	热成形部件	预结晶
实施例A	8.8%	11.0%	N/A
实施例B	4.2%	6.7%	0.1%
实施例C	0.6%	0.5%	0.2%

[0180] 注塑样品:

[0181] 将样品A、B、C和实施例1与实施例3注塑,并使用注塑领域技术人员公知的常规方法测试它们的机械性质。根据以下测试方法测试部件:ASTM D638、ASTM D3763、ASTM D256、ASTM D4812和ASTM D64。用这些反应器级树脂制造的注塑部件的机械性质显示在表8中。

[0182] 表8:注塑部件的机械性质

[0183]

	实施例A	实施例B	实施例C	实施例3	实施例(Embrace) 4
Tg (°C)	73	75	79	76	68
屈服强度, MPa	50	57	57	57	54
屈服应变, %	4	4	4	4	4
断裂强度, MPa	24	21	23	20	16

断裂应变, %	100	84	90	51	18
模量, MPa	2061	2377	2364	2397	2202
缺口23°C	73	31	46	30	50
缺口-40°C	37	32	31	31	35
无缺口23°C	2514	2760	2656	2707	2572
无缺口-40°C	2933	1374	1953	925	2423
仪表化冲击23°C, 最大负载下的能量	37	32	34	32	32
仪表化冲击-40°C, 最大负载下的能量	48	2	3	2	43
HDT, 在1.82 MPa下	61	58	30	60	55
HDT, 在0.455 MPa下	68	63	66	65	58

[0184] 已经具体参照本公开的优选实施方案详细描述了本公开,但是要理解的是,在本公开的精神和范围内可以进行变化和修改。

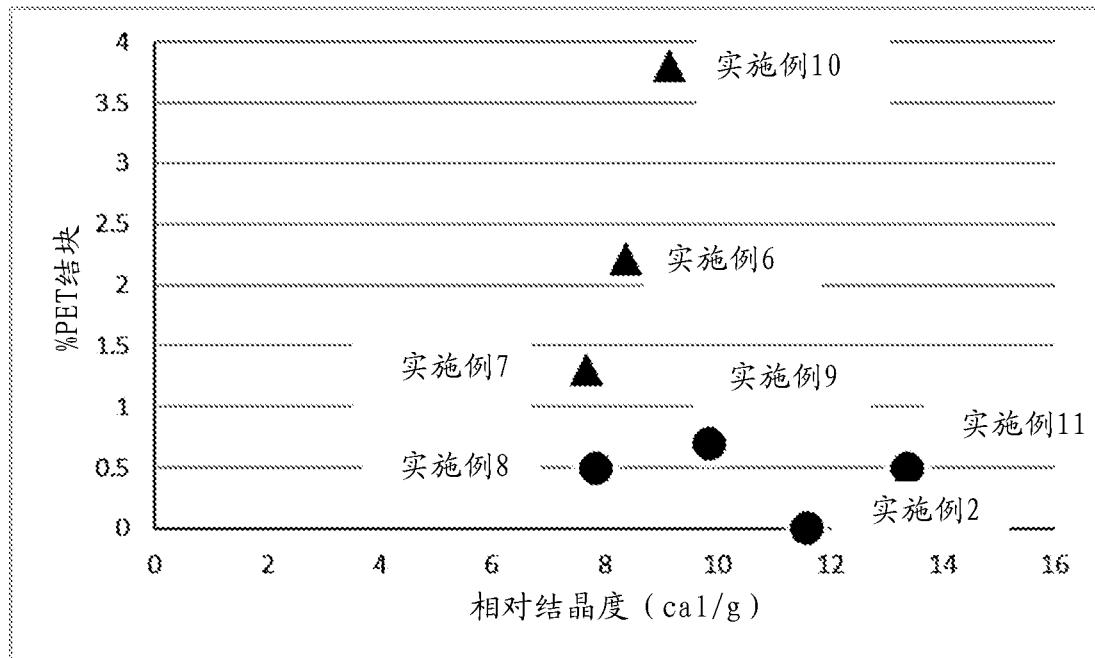


图 1