



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101137505 B

(45) 授权公告日 2010.05.19

(21) 申请号 200680006539.1

C08J 5/18 (2006.01)

(22) 申请日 2006.01.11

B29D 7/01 (2006.01)

B29C 47/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

0500906.3 2005.01.17 GB

(56) 对比文件

DE 10002151 A1, 2001.07.26, 全文.

US 6358604 B1, 2002.03.19, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.08.30

审查员 宋加金

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2006/000086 2006.01.11

(87) PCT申请的公布数据

W02006/075151 EN 2006.07.20

(73) 专利权人 杜邦帝人薄膜美国有限公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 史蒂芬·威廉·桑基

多米尼克·霍伊 戴维·蒂梅尔

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限

责任公司 11240

代理人 章社杲 李丙林

(51) Int. Cl.

B32B 27/36 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

透气的、热封复合聚合物膜

(57) 摘要

一种包括第一和第二层聚合材料的透气的、热封复合膜以及用于生产其的方法,其中,(i) 所述第一层的聚合材料包括含有衍生自一种或多种二醇、一种或多种二羧酸、以及一种或多种聚环氧烷二醇的单体单元的共聚酯;以及(ii) 所述第二层是热封聚合物层。

1. 一种包括第一和第二层聚合材料的对气态水是可透过的透气的、热封复合膜，其中：

(i) 所述第一层的所述聚合材料包括含有衍生自一种或多种二醇、一种或多种二羧酸、以及一种或多种聚环氧烷二醇的单体单元的共聚酯；

(ii) 所述第二层是热封聚合物层，以及

(iii) 所述复合膜具有小于 250% 的断裂延伸率。

2. 根据权利要求 1 所述的膜，其中，所述聚环氧烷二醇选自聚乙二醇 (PEG)、聚丙二醇 (PPG) 以及聚四氢呋喃二醇 (PTMO)。

3. 根据权利要求 1 所述的膜，其中，所述聚环氧烷二醇是聚乙二醇。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜，其中，所述聚环氧烷二醇的平均分子量为约 400 至约 10000。

5. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜，其中，所述聚环氧烷二醇的所述平均分子量为约 400 至约 4500。

6. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜，其中，所述聚环氧烷二醇的量不大于所述共聚酯的二醇部分的 45mol%。

7. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜，其中，存在于所述共聚酯中的所述聚环氧烷二醇的量在 10 至 40mol% 的范围内。

8. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜，其中，所述第一层的所述共聚酯包含芳香酸。

9. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜，其中，所述第一层的所述共聚酯包含对苯二酸。

10. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜，其中，所述第一层的所述共聚酯包含脂肪族二醇。

11. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜，其中，所述第一层的所述共聚酯包含乙二醇。

12. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜，其中，所述第一层的所述共聚酯包含第一芳香族二羧酸和第二二羧酸。

13. 根据权利要求 12 所述的膜，其中，所述第一芳香族二羧酸是对苯二酸。

14. 根据权利要求 12 所述的膜，其中，所述第二二羧酸是脂肪族二羧酸。

15. 根据权利要求 14 所述的膜，其中，所述第二二羧酸选自己二酸或壬二酸。

16. 根据权利要求 12 所述的膜，其中，所述第二二羧酸是磺化的芳香族二羧酸。

17. 根据权利要求 16 所述的膜，其中，所述第二二羧酸是间苯二酸磺酸钠。

18. 根据权利要求 13 至 17 中任一项所述的膜，其中，所述第一二羧酸的存在量为总酸组分的 50 至 100mol%，而所述第二二羧酸的存在量为总酸组分的 0 至 50mol%。

19. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜，其中，所述第一层的厚度在约 0.5 至约 300 μm 的范围内。

20. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的膜，其中，所述热封第二层衍生自第一二羧酸和第一低分子量二醇，以及或者第二二羧酸或者第二低分子量二醇。

21. 根据权利要求 20 所述的膜，其中，所述热封第二层是衍生自乙二醇、对苯二酸和间苯二酸的共聚酯。

22. 根据权利要求 20 所述的膜，其中，所述热封第二层是衍生自对苯二酸、乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的共聚酯。

23. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的膜，其中，所述热封第二层的所述聚合材料衍

生自第一芳香族二羧酸、低分子量脂肪族二醇、聚环氧烷二醇、以及赋予热封性的另外的二羧酸。

24. 根据权利要求 23 所述的膜,其中,所述第一芳香族二羧酸是对苯二酸,和 / 或所述低分子量脂肪族二醇是乙二醇,和 / 或所述赋予热封性的另外的二羧酸是间苯二酸。

25. 根据权利要求 23 所述的膜,其中,所述第一二羧酸的存在量为所述总酸组分的 50 至 90mol%。

26. 根据权利要求 23 所述的膜,其中,所述低分子量二醇的存在量为所述总二醇组分的 60 至 90mol%。

27. 根据权利要求 23 所述的膜,其中,所述聚环氧烷二醇是聚环氧乙烷二醇。

28. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的膜,其中,所述复合膜是共挤出的复合膜。

29. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的膜,其中,所述热封第二层包含衍生自芳香族二羧酸和脂肪族二羧酸的共聚酯。

30. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的膜,其中,所述热封第二层包含乙烯乙酸乙烯酯 (EVA)。

31. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜,其中,所述第二层的厚度在约 0.05 至约 20 μm 的范围内。

32. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜,其中,所述复合膜表现出小于 6% 的浊度。

33. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜,其中,所述复合膜表现出为至少 60g/m²/day 的水蒸气传输速率 (WVTR)。

34. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜,其中,所述复合膜为单轴或双轴定向。

35. 根据权利要求 1、2 或 3 所述的膜,其中,所述第一层的所述共聚酯具有至少 0°C,并且不大于 60°C 的玻璃化转变温度 (T_g)。

36. 根据权利要求 5 所述的膜,其中,所述聚环氧烷二醇的量不大于所述共聚酯的二醇部分的 45mol%。

37. 根据权利要求 6 所述的膜,其中,存在于所述共聚酯中的所述聚环氧烷二醇的量在 10 至 40mol% 的范围内。

38. 根据权利要求 7 所述的膜,其中,所述第一层的所述共聚酯包含芳香酸。

39. 根据权利要求 8 所述的膜,其中,所述第一层的所述共聚酯包含对苯二酸。

40. 根据权利要求 9 所述的膜,其中,所述第一层的所述共聚酯包含脂肪族二醇。

41. 根据权利要求 10 所述的膜,其中,所述第一层的所述共聚酯包含乙二醇。

42. 根据权利要求 11 所述的膜,其中,所述第一层的所述共聚酯包含第一芳香族二羧酸和第二二羧酸。

43. 根据权利要求 13 所述的膜,其中,所述第二二羧酸是脂肪族二羧酸。

44. 根据权利要求 13 所述的膜,其中,所述第二二羧酸是磺化的芳香族二羧酸。

45. 根据权利要求 18 所述的膜,其中,所述第一层的厚度在约 0.5 至约 300 μm 的范围内。

46. 根据权利要求 19 所述的膜,其中,所述热封第二层衍生自第一二羧酸和第一低分子量二醇,以及或者第二二羧酸或者第二低分子量二醇。

47. 根据权利要求 21 所述的膜,其中,所述热封第二层是衍生自对苯二酸、乙二醇和 1,

4-环己烷二甲醇的共聚酯。

48. 根据权利要求 24 所述的膜,其中,所述第一二羧酸的存在量为所述总酸组分的 50 至 90mol%。

49. 根据权利要求 24 所述的膜,其中,所述低分子量二醇的存在量为所述总二醇组分的 60 至 90mol%。

50. 根据权利要求 25 所述的膜,其中,所述低分子量二醇的存在量为所述总二醇组分的 60 至 90mol%。

51. 根据权利要求 1 至 50 中任一项所述的膜作为透气膜在切割植物的包装中的应用。

52. 根据权利要求 51 所述的膜的应用,其中,所述包装包括盖膜和容器,并且所述膜用作盖膜。

53. 一种密封容器,所述密封容器包括容纳切割植物的容器和由根据权利要求 1 至 50 中任一项所述的聚合物膜形成的盖子。

透气的、热封复合聚合物膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种透气的聚合物膜,以及用于生产其的方法。

背景技术

[0002] 塑料膜,尤其是聚烯烃膜,已长期用于鲜切的花和蔬菜的包装中。这种包装膜的主要功能是提供一种抵抗昆虫、细菌和气载污染物的保护密封。

[0003] 然而,鲜切的花和蔬菜由于在它们的生物化学方面的根本变化而具有有限的贮藏期限。虽然,在土壤中,光合作用使植物生长并呼出氧气。然而,在收获之后,植物不再能使太阳光和二氧化碳转化为碳水化合物和氧,而是使用它储备的碳水化合物从而排出水和二氧化碳。对于以塑料包装包裹的植物,包装中截留的水的积累导致新鲜食物的霉菌生长和腐烂。P. M. A. Toivonen 对水果和蔬菜所产生的挥发物进行了研究(“Non-ethylene, non-respiratory volatiles inharvested fruits and vegetables;their occurrence, biological activity andcontrol(收获的水果和蔬菜中的无乙烯、不透气的挥发物;它们的出现、生物活性和控制)”, Postharvest Biology and Technology 12(1997)109-125)。塑料包装膜,尤其是聚烯烃膜,充当防水层,并且实际上可以通过将分泌(排泄, excrete)的水截留在包装中而使这种情况更糟。具有高含水量的蔬菜,例如花椰菜、蘑菇,尤其易受影响。希望提供一种包装,该包装不仅提供对昆虫、细菌和气载污染物的隔离,而且也可透水(换句话说,一种可以使水自由穿出包装的膜),因此,通过延迟微生物和霉菌生长的产生而增加容纳物(内含物)的贮藏期限。

[0004] 已经存在许多可商购的透气膜。几个公司销售使用无机填料成孔(void)从而使水更容易通过的聚烯烃膜。然而,这样的膜通常不是透明的,因此,从商业角度来看具有缺点。其它可商购的基于热塑性弹性体(TPE)的膜提供了优异的透气性,但对于包装应用来说却是昂贵的。

[0005] 为了使分泌的气体出去,制造透气的包装的另一种方法是对膜穿孔。每单位面积的穿孔数和穿孔直径可根据待封装的商品和其呼吸率进行调整。该方法的缺点是穿孔使所包装的商品暴露于昆虫、细菌和气载污染物。可选地,包括穿孔层的热封复合膜披露于 WO-01/92000-A、GB-2355956-A、EP-0358461-A、EP-0178218-A、US-2002/0187694-A、JP-A-06/219465-A、JP-06/165636-A 和 JP-54/117582-A 中。共同未决申请 PCT/GB2004/003119 描述了一种包括穿孔的聚合物基质层和涂布在该基质表面上的未穿孔的隔离层的透气的、热封复合膜。

发明内容

[0006] 本发明的一个目的是提供一种透气的、热封包装膜,该透气的、热封包装膜可以使水分和分泌的气体,尤其是水分,从封装产品中出去,并提供对昆虫、细菌和气载污染物的物理阻隔,尤其是其中该膜是透光的,并且尤其是其中该膜的制造可以更有效地和更经济地实现。

[0007] 根据本发明,提供了一种包括第一和第二层聚合材料的透气的、热封复合膜,其中:

[0008] (i) 第一层的聚合材料包括含有衍生自一种或多种二醇、一种或多种二羧酸以及一种或多种聚环氧烷二醇的单体单元的共聚酯(共聚多酯),以及

[0009] (ii) 第二层为热封聚合物层。

[0010] 如在本文中所使用的,术语“透气的”是指本发明的复合膜是气体可透过的,尤其对水蒸气,并且优选还对氧是可透过的。

[0011] 优选地,复合膜具有的水蒸气传输速率(WVTR)为至少 $60\text{g/m}^2/\text{day}$, 优选至少 $80\text{g/m}^2/\text{day}$, 优选至少 $90\text{g/m}^2/\text{day}$, 优选至少 $100\text{g/m}^2/\text{day}$, 优选至少 $115\text{g/m}^2/\text{day}$, 优选至少 $130\text{g/m}^2/\text{day}$, 优选至少 $140\text{g/m}^2/\text{day}$, 以及更优选至少 $150\text{g/m}^2/\text{day}$ 。WVTR 可以根据待包装的商品及其呼吸率通过膜组分的变化而调整。

具体实施方式

[0012] 在一个优选的具体实施方式中,复合膜通过共挤出而形成,其中,根据本领域的传统技术共挤出第一和第二层。在一个可替换的具体实施方式中,热封(第二)层被涂布到如本文中所限定的第一层的基质上。

[0013] 复合膜是一种自支撑的膜或片,其指膜或片在没有支撑基底的情况下能够独立地存在。复合膜优选为单轴或双轴定向,优选为双轴定向。

[0014] 第一层的聚合材料优选为非弹性体,其意味着该聚合材料不具有天然橡胶所表现出的弹性(例如当去除变形力时可恢复原状)。第一层优选具有的断裂延伸率为小于 250%, 优选小于 200%。

[0015] 用于第一层的共聚酯的适合的二羧酸包括芳香酸,例如,对苯二酸、间苯二酸、苯二甲酸和 2,5-、2,6- 或 2,7- 萘二甲酸,以及脂肪族二羧酸,例如,琥珀酸、癸二酸、己二酸和壬二酸。还可以使用脂环族二羧酸。其它适合的二羧酸包括 4,4'-联苯二羧酸和六氢化对苯二甲酸。还可以使用其中磺化基团连接至芳香环的磺化的芳香族二羧酸,并且优选这种磺基化单体的磺化基团为磺酸盐,优选第 I 族或第 II 族金属(优选锂、钠或钾,更优选钠)的磺酸盐。还可以使用铵盐。磺化的芳香族二羧酸可以选自任何适合的芳香族二羧酸,例如,对苯二酸、间苯二酸、苯二甲酸、2,5-、2,6- 或 2,7- 萘二甲酸。然而,优选地,磺基化单体的芳香族二羧酸为间苯二酸。优选的磺基化单体为间苯二甲酸-5-磺酸钠和间苯二甲酸-4-磺酸钠。如本文中所使用的术语“二羧酸”包含具有两个官能化羧基的二羧酸的酸等价物,该二羧酸的酸等价物在与二元醇和二醇反应形成共聚酯方面所起的作用基本上类似于二羧酸,包括酯和形成酯的衍生物,例如,酸卤化物和酸酐。二羧酸优选具有低的分子量(即,小于约 300 的分子量,其指的是酸、而不是指它的等价的酯或形成酯的衍生物的分子量)。

[0016] 第一层的共聚酯优选包含至少一种芳香酸,尤其是对苯二酸或萘二甲酸,并且尤其是对苯二酸。在第一个具体实施方式中,二羧酸组分仅包含一种二羧酸。在第二个具体实施方式中,二羧酸组分包含第一芳香族二羧酸(优选对苯二酸)和第二二羧酸。第二二羧酸可以选自脂肪族二羧酸,例如,琥珀酸、癸二酸、己二酸或壬二酸,并且在一个具体实施方式中,第二二羧酸为壬二酸。可替换地,第二二羧酸可以选自磺化的芳香族二羧酸,例如

间苯二酸磺酸钠。在这些具体实施方式中,第一二羧酸的存在量优选为总的酸组分的 50 至 100mol% (优选为 60 至 99mol%, 优选为 70 至 95mol%, 优选为 80 至 90mol%), 而第二二羧酸的存在量优选为总的酸组分的 0 至 50mol% (优选为 1 至 40mol%, 优选为 5 至 30mol%, 优选为 5 至 15mol%)。在第二二羧酸是磺化的芳香族二羧酸的情况下,其存在量优选为总的酸组分的 0 至 15mol% (优选为 0 至 10mol%, 优选为 1 至 10mol%, 优选为 2 至 6mol%)。优选地,第一层的共聚多酯仅包含一种类型的非磺化的芳香族二羧酸残基,并且在一个具体实施方式中,仅包含一种类型的芳香族二羧基残基。在一个具体实施方式中,至少 90mol%, 优选至少 95mol%, 优选至少 98mol%, 并且优选至少 99mol% 的二羧酸部分由一种类型的非磺化的芳香族二羧酸组成。

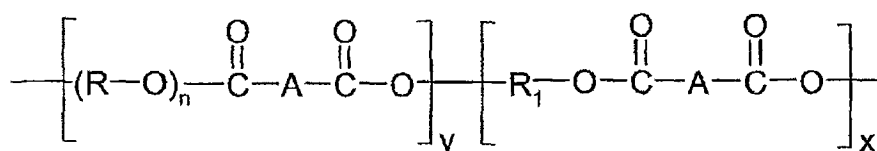
[0017] 用于第一层的共聚多酯的适合的二醇是包括无环、脂环族和芳香族的二羟基化合物的低分子量二醇(即,具有的分子量低于约 250)。优选的化合物是带有 2-15 个碳原子的二醇,例如,乙二醇、丙二醇、异亚丁基二醇、1,4-丁二醇、1,4-戊二醇、2,2-二甲基丙二醇、1,6-己二醇和 1,10-癸二醇、环己二醇、环己烷二甲醇、间苯二酚、氢醌、1,5-二羟基萘等。优选脂肪族二醇,尤其是含有 2-8 个碳原子的无环脂肪族二醇,优选乙二醇和 1,4-丁二醇,更优选乙二醇。也可以使用脂环的(脂环族的)二醇,例如,1,4-环己烷二甲醇(CHDM)。可以使用二醇的等价的形成酯的衍生物代替二醇。如本文中所使用的术语“低分子量二醇”包括这样的等价的形成酯的衍生物,条件是分子量的要求属于二醇而不属于其衍生物。优选地,第一层的共聚酯仅包含一种类型的低分子量二醇残基。在一个具体实施方式中,至少 90mol%, 优选至少 95mol%, 优选至少 98mol%, 并且优选至少 99mol% 的低分子量二醇部分由一种类型的低分子量二醇组成。优选地,存在于共聚酯中的低分子量二醇部分在共聚酯的总二醇部分的 50mol% 或更大的范围内,优选 55mol% 或更大,优选在 60 至 90mol% 的范围内,并且在一个具体实施方式中,在 60 至 80mol% 的范围内。

[0018] 用于第一层的共聚酯的适合的聚环氧烷二醇优选选自 C_2 至 C_{15} , 优选 C_2 至 C_{10} , 优选 C_2 至 C_6 亚烷基链,以及优选选自聚乙二醇(PEG), 聚丙二醇(PPG) 以及聚四氢呋喃二醇(PTMO), 优选聚乙二醇。还可以使用环氧乙烷-封端的聚环氧丙烷嵌段。可以使用聚环氧烷二醇的混合物,但是在一个优选的具体实施方式中,第一层的共聚酯仅包含一种类型的聚环氧烷二醇残基。在本发明中使用的聚环氧烷二醇的平均分子量优选为至少约 400(并且通常为至少约 1000), 并且优选不大于 10,000, 优选不大于 4500, 并且在一个具体实施方式不大于 2500。存在于共聚酯中的聚环氧烷二醇的量优选为不大于共聚酯的二醇部分的 50mol%, 优选不大于 45mol%, 并且优选在 10 至 40mol% 的范围内,并且在一个具体实施方式中,在 20 至 40mol% 的范围内。

[0019] 因此,在一个具体实施方式中,第一层的共聚酯包含衍生自聚环氧烷二醇(优选 PEG)、低分子量的脂肪族二醇(优选乙二醇)、芳香族二羧酸(优选对苯二酸)以及选自脂肪族二羧酸和磺化的芳香族二羧酸的第二附加的二羧酸的单体单元。

[0020] 在本发明中使用的共聚酯可以描述为包含通过酯键连接的交替的无规长度序列的嵌段(嵌段的)共聚物,具有通式 I:

[0021]



(I)

[0022] 其中：

[0023] R 是来自聚环氧烷二醇（优选聚环氧乙烷二醇）的亚烷基链；

[0024] R_1 衍生自低分子量二醇（优选乙二醇）；

[0025] A 是衍生自芳香族二羧酸（优选对苯二酸 (TA)、间苯二酸 (IPA) 或 2,6- 萘二甲酸，并且更优选 TA）的芳香环（优选苯基或萘基，并且更优选苯基）；

[0026] 比率 $x : y$ 在约 3 : 1 至约 80 : 1 的范围内（并且在一个具体实施方式中，从大于 40 : 1 至约 80 : 1）；

[0027] y 优选在 1-3 的范围内；以及

[0028] n 是上文中所述的给出分子量所必需的聚合度，并且通常在 14-28 的范围内。

[0029] 在一个具体实施方式中， x 在 3-80 的范围内，并且在一个具体实施方式中，从大于 40 至约 200，并且在进一步的具体实施方式中，从大于 40 至约 80。

[0030] 在存在大于一个的低分子量二醇和 / 或二羧酸的情况下，不同的交替的嵌段的量增加。

[0031] 适合的用于本发明的第一层的共聚酯优选具有的玻璃化转变温度 (T_g) 为至少 0°C ，优选为至少 15°C ，优选为至少 30°C ，并且优选为不大于 60°C ，优选为不大于 55°C 。因此，在一个优选的具体实施方式中，共聚酯的 T_g 在约 30°C 至约 60°C 的范围内。

[0032] 通过本领域熟知的传统方法可以容易地完成共聚酯的制备。通常，利用传统的酯交换反应，包括在存在催化剂的情况下在高温（通常在约 150 至 260°C 的范围内）下，加热二羧酸的酯（例如，对苯二酸的二甲酯）与聚环氧烷二醇和摩尔过量的低分子量二醇，接着蒸馏出由交换反应形成的醇（例如，甲醇）。可替换地，可以使用直接酯化路线，该直接酯化路线包括在存在催化剂的情况下在高温（通常在约 150 至 260°C 的范围内）下，加热至少一种芳香酸（例如，对苯二酸）与聚环氧烷二醇和摩尔过量的低分子量二醇，接着蒸馏出由酯化反应形成的水。在合成中下一步骤是常规的缩聚步骤以使聚合物的分子量增加到期望的水平。优选地，在合成中可以利用消泡剂（例如，硅油如 Dow Corning's DC 1510），以便降低高压釜被预聚合物堵塞的危险。

[0033] 第一层的聚合材料优选包含大于 50%，优选至少 65%，优选至少 80%，优选至少 95% 以及优选至少 99% 的上述共聚酯，规定的共聚酯的重量为相对于第一层中聚合材料的总量按重量计的百分数。优选地，第一层的聚合材料基本上由上述共聚酯组成。

[0034] 第一层的厚度通常为约 0.5 至 $300\ \mu\text{m}$ ，优选为 12 至约 $200\ \mu\text{m}$ ，并且尤其约 12 至约 $100\ \mu\text{m}$ 。

[0035] 第二层的聚合材料是热封的。第二层的聚合材料应该软化到足够程度，使得其粘度变得足够低以使对其充分润湿从而粘附到被结合的表面上。优选地，复合膜对自身的热封强度（即，通过接触其热封第二层）表现为至少 $300\text{g}/25\text{mm}$ ，优选为约 $400\text{g}/25\text{mm}$ 至约 $1000\text{g}/25\text{mm}$ ，并且更优选为约 500 至约 $850\text{g}/25\text{mm}$ 。第一层的聚合材料没有提供有效的热封

性能,并且对其自身的热封强度没有表现为至少 300g/25mm。

[0036] 在一个具体实施方式中,在下文中称作具体实施方式 A,第二层可以包括任何适合的常规的热封聚合材料,并且具有使其不能显著削弱第一层的透气特性的厚度。优选地,如本文中定义的包括第一层和第二层的复合膜的 WVTR 应该比隔离的第一层的 WVTR 低不大于 50%,优选不大于 35%,优选不大于 20%,并且优选不大于 10%。关于具体实施方式 A 的热封层的厚度,在层厚度和复合膜的 WVTR 之间存在反相关,并且,通常,当第二层的厚度加倍时,复合膜的 WVTR 减半。对于具体实施方式 A 的适合的聚合材料包括热封聚酯。聚酯通常为共聚酯,并且衍生自第一二羧酸和第一低分子量二醇,以及可选地第二二羧酸和 / 或第二低分子量二醇。优选地,共聚酯包括第二二羧酸残基或第二低分子量二醇残基。

[0037] 在一个可替换的具体实施方式中,在下文中称作具体实施方式 B,第二层的聚合材料包括类似于第一层的共聚酯,但其中第二层的共聚酯通过结合附加的共聚单体(不存在于第一层的共聚酯中)而不同,该附加的共聚单体可以赋予第二层热封性(如本文中定义的)。这两种共聚酯中聚环氧烷二醇的摩尔分数可以相同或者不同,但优选基本上相同。附加的共聚单体依靠二羧酸部分和 / 或低分子量二醇部分而并入共聚酯中,并且在一个优选的具体实施方式中,依靠二羧酸部分或低分子量二醇部分。在一个具体实施方式中,附加的共聚单体依靠二羧酸部分并入共聚酯中。适合的共聚单体包括间苯二酸和低分子量的脂肪族二醇(尤其是脂环族二醇,例如 CHDM)。

[0038] 在一个具体实施方式中,在下文中称作具体实施方式 A1,第二层包含衍生自脂肪族二元醇(优选乙二醇)、第一芳香族二羧酸(优选对苯二酸)以及第二二羧酸(优选间苯二酸)的共聚酯。因此,优选的共聚酯衍生自乙二醇、对苯二酸和间苯二酸。第一二羧酸(优选对苯二酸)与第二二羧酸(优选间苯二酸)的优选的摩尔比在 50 : 50 至 90 : 10 的范围内,优选在 65 : 35 至 85 : 15 的范围内,并且优选为约 82 : 18。

[0039] 在另一具体实施方式中,在下文中称作具体实施方式 A2,第二层包含衍生自第一二醇(优选脂肪族二醇,优选乙二醇或丁二醇,更优选乙二醇)和第二二醇(优选脂环族二醇,例如,1,4-环己烷二甲醇)与一种或多种(优选一种)二羧酸(优选芳香族二羧酸)的共聚酯。实例包括对苯二酸与脂肪族二醇和脂环族二醇,尤其是乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的共聚酯。第二二醇(优选脂环族)与第一二醇(优选脂肪族)的优选的摩尔比在 10 : 90 至 60 : 40 的范围内,优选在 20 : 80 至 40 : 60 的范围内,并且更优选从 30 : 70 至 35 : 65。在一个优选的具体实施方式中,该共聚酯是对苯二酸与约 33mol% 的 1,4-环己烷二甲醇和约 67mol% 的乙二醇的共聚酯。这样的聚合物的实例是 PETG™6763(Eastman),其包含对苯二酸、约 33% 的 1,4-环己烷二甲醇和约 67% 的乙二醇的共聚酯,并且其始终是非晶形的。在本发明的一个可替换的具体实施方式中,第二层的聚合物可以包括丁二醇来代替乙二醇。

[0040] 在另一具体实施方式中,在下文中称作具体实施方式 A3,第二层包含芳香族二羧酸和脂肪族二羧酸。优选的芳香族二羧酸为对苯二酸。优选的脂肪族二羧酸选自癸二酸、己二酸和壬二酸。基于共聚酯的二羧酸组分,存在于共聚酯中的脂肪族二羧酸的浓度优选在 20 至 55 的范围内,更优选为 30 至 50,并且尤其是 35 至 45mol%。这样的共聚酯的尤其优选的实例为:(i) 壬二酸和对苯二酸与脂肪族二醇,优选乙二醇的共聚酯;(ii) 己二酸和对苯二酸与脂肪族二醇,优选乙二醇的共聚酯;以及(iii) 癸二酸和对苯二酸与脂肪族二

醇,优选丁二醇的共聚酯。优选的聚合物包括癸二酸 / 对苯二酸 / 丁二醇的共聚酯 (优选具有的组分的相对摩尔比为 45-55/55-45/100,更优选为 50/50/100,具有的玻璃化转变点 (T_g) 为 -40°C ,而熔点 (T_m) 为 117°C),以及壬二酸 / 对苯二酸 / 乙二醇的共聚酯 (优选具有的组分的相对摩尔比为 40-50/60-50/100,更优选为 45/55/100,具有的 T_g 为 -15°C ,而 T_m 为 150°C)。

[0041] 在另一可替换的具体实施方式中,在下文中称作具体实施方式 A4,附加的热封层包含乙烯-乙酸乙烯酯 (EVA)。适合的 EVA 聚合物可以获自 Dupont 的 ElvaxTM 树脂。通常,这些树脂的乙酸乙烯酯含量在 9% 至 40% 的范围内,并且通常为 15% 至 30%。

[0042] 在一个具体实施方式中,在下文中称作具体实施方式 B1,第二层包含衍生自第一芳香族二羧酸 (优选对苯二酸)、低分子量脂肪族二醇 (优选乙二醇)、以及聚环氧烷二醇、赋予热封性的另外的二羧酸 (优选芳香族二羧酸,例如,间苯二酸) 的共聚酯。在该具体实施方式中,聚环氧烷二醇以在上文中所描述的关于第一层的共聚酯的量存在。第一二羧酸优选以总的酸组分的 50 至 90mol% 的量存在。热封的二羧酸 (优选间苯二酸) 优选以总的二羧酸组分的约 10 至约 50mol% (优选为约 15 至 35mol%,优选为约 18mol%) 的量存在。用于具体实施方式 B1 的热封共聚酯的优选的共聚酯衍生自聚硅氧烷二醇、乙二醇、对苯二酸和间苯二酸。可选地,具体实施方式 B1 的第二层共聚酯还可以包含另外的二羧酸单体单元,并且这选自在上文中所定义的关于第一层的共聚酯的“第二二羧酸”。如果存在于具体实施方式 B1 的热封共聚酯中,则该“第二二羧酸”优选选自在上文中所描述的磺化的芳香族二羧酸 (优选间苯二酸磺酸钠)。因此,共聚酯于是将优选衍生自聚硅氧烷二醇、乙二醇、对苯二酸、间苯二酸、以及如本文中所定义的磺化的芳香族二羧酸 (优选间苯二酸磺酸钠),其中磺化的酸的存在量为总的酸组分的约 1 至约 10mol% (更典型地为约 1 至 6mol%),而间苯二酸的存在量为总的酸组分的约 10 至约 50mol%。然而,通常,所述“第二二羧酸”不存在于具体实施方式 B1 的热封共聚酯中。

[0043] 在另一具体实施方式中,在下文中称作具体实施方式 B2,第二层包含衍生自第一二羧酸 (优选芳香族)、第一低分子量二醇 (优选脂肪族二醇,优选乙二醇或丁二醇,更优选为乙二醇)、以及聚环氧烷二醇、以及赋予热封性的第二低分子量二醇 (优选脂环族二醇,例如,1,4-环己烷二甲醇) 的共聚酯。可选地,共聚酯中还可以存在在上文中所定义的“第二二羧酸”,而优选仅存在一种二羧酸残基。具体实施方式 B2 的实例包括芳香族二羧酸 (优选对苯二酸) 与聚环氧烷二醇、脂肪族二醇和脂环族二醇,尤其是乙二醇和 1,4-环己烷二甲醇的共聚酯。第一低分子量二醇的存在量优选为总二醇部分的 40 至 90mol%,优选在 50 至 80mol% 的范围内。第二低分子量二醇的存在量优选为总二醇部分的 10 至 40mol%。聚环氧烷二醇的存在量优选为总二醇部分的 10 至 40mol%。

[0044] 第二层的厚度优选为不大于 $12\mu\text{m}$,优选为不大于 $10\mu\text{m}$,优选为不大于 $6\mu\text{m}$,并且优选为不大于 $2\mu\text{m}$ 。厚度的下限典型地为 $0.05\mu\text{m}$,更典型地为 $0.5\mu\text{m}$ 。优选地,第二层的厚度不大于第一层的厚度的 15% (优选不大于 10%,并且优选不大于 5%),尤其当第二层通过共挤出形成时。

[0045] 复合膜的形成通过本领域熟知的传统技术实现。一般地说,该方法包括以下步骤:挤压熔融聚合材料的一层或多层、骤冷压出物并且使骤冷的压出物定向在至少一个方向上。

[0046] 复合膜可以单轴定向,但优选通过在膜平面的两个相互垂直方向的拉拔进行双轴定向,以获得令人满意的机械性能和物理性能的结合。可以通过本领域用于生产定向膜的任何已知方法例如管膜法或平膜法来实现定向。在优选的平膜法中,形成膜的聚合材料被挤压通过槽模(slot die),并在冷的流延鼓(casting drum)上快速骤冷,以保证聚合物骤冷到非晶形态。然后,在高于聚合材料的玻璃化转变温度的温度下,通过在至少一个方向上拉伸聚冷的压出物来实现定向。序列定向(sequential orientation)可以通过膜拉幅机首先在一个方向,通常纵向,即正向上,然后在横向上拉伸扁平的、骤冷的压出物而实现。压出物的正向拉伸可以在一组旋转辊或在两对压送辊之间方便地实现,然后在拉幅机中实现横向拉伸。可替换地,可以在双轴拉幅机中同时在正向和横向上拉伸流延膜。进行拉伸的程度由聚合材料的特性确定,例如,通常拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯,使得定向膜的尺寸在该或每个拉伸方向上为其原始尺寸的2至5,更优选为2.5至4.5倍。通常,在50至125℃的温度范围内进行拉伸。如果仅需要在一个方向上的定向,则可以使用更大的拉伸比(例如,高达约8倍)。没有必要在轴向和横向上相等地拉伸,虽然在期望得到平衡的性能时这是优选的。

[0047] 拉伸膜可以并优选在温度高于聚合材料的玻璃化转变温度而低于其熔化温度以引起聚合物结晶的情况下,并在尺寸限制下,通过热定形使尺寸稳定。在其中膜的收缩率不具有重要意义的应用中,膜可以在相对低温下进行热定形或者不进行热定形。另一方面,随着膜热定形的温度的增加,膜的抗撕裂性可以改变。因此,实际的热定形温度和时间将随膜的成分而变化,而不应该被选择用来显著地降低膜的抗撕裂性能。在这些限制内,如在GB-A-838708中所描述的,通常期望热定形温度为约135℃至250℃。

[0048] 热封(第二)层的形成及其施加到第一层上可以通过传统的技术实现,并通常取决于热封层的特性。传统的技术包括将热封第二层流延或涂敷到预制的第一层上,或者通过共挤出第一层和第二层。在一个具体实施方式中,通过共挤出法可以实现热封(第二)层和第一层的形成,其适合于上述具体实施方式A1、A2、B1和B2。形成热封(第二)层的其它方法包括将热封聚合物涂布到第一层上,并且这种技术适合于上述具体实施方式A3和A4。利用任何适合的涂布技术,包括凹版辊涂、逆向辊涂、浸涂、珠涂(beadcoating)、挤涂、熔融涂布或静电喷涂,可以实现涂布。涂布可以“脱机”(即,在第一层的生产过程中使用的任何拉伸和后续的热定形之后)进行,或者“在线”(即,在使用任何拉伸操作之前、过程中或者两者之间进行涂布步骤)进行。优选地,在线实施涂布,以及优选在双轴拉伸操作(“内拉伸”涂布)的正向拉伸和横向拉伸之间实施涂布。在热封(第二)层施加到第一层上之前,如果期望,第一层的暴露面可以经受化学或物理的表面改性处理以改善在该面与后来所施加的层之间的结合。例如,暴露面可以经受高压电应力并伴有电晕放电。可替换地,第一层可以用本领域已知的对基质具有溶解或溶胀作用的试剂进行预处理,例如溶解在常用有机溶剂中的卤代苯酚,例如对氯间甲酚、2,4-二氯苯酚、2,4,5-或2,4,6-三氯苯酚或4-氯间苯二酚在丙酮或甲醇中的溶液。

[0049] 本发明的复合膜优选具有的断裂延伸率小于250%,优选小于200%。

[0050] 根据本发明的另一方面,提供了一种用于生产透气的、热封复合膜的方法,所述方法包括:

[0051] (i) 提供包含共聚酯的聚合材料的第一层,该共聚酯包含衍生自一种或多种二醇、

一种或多种二羧酸、以及一种或多种聚环氧烷二醇的单体单元；以及

[0052] (ii) 在第一层的表面上提供热封的第二聚合物层。

[0053] 聚合物膜的一个或多个层可以方便地包含在聚合物膜的生产中传统地使用的任何添加剂。因此，可以加入适当的试剂，例如，交联剂、染料、颜料、成孔剂 (voiding agent)、润滑剂、抗氧化剂、游离基清除剂、UV 吸收剂、热稳定剂、防粘剂、表面活性剂、增滑助剂 (slip aid)、荧光增白剂、光泽改进剂、降解助剂 (prodegradent)、粘度改进剂和分散稳定剂。特别地，该复合膜可以包含粒状填料，其可以是例如，粒状无机填料或不相容的树脂填料或者两种或两种这样的填料的混合物。这样的填料在本领域中是熟知的。粒状无机填料包括传统的无机填料，并且尤其是金属或非金属氧化物，例如，氧化铝、硅石和二氧化钛，煅烧的瓷土和碱金属盐，例如，钙和钡的碳酸盐和硫酸盐。优选的粒状无机填料包括二氧化钛和硅石。无机填料优选是细粉碎的。层的组合物的组分可以按照传统的方式混合在一起。例如，通过与层聚合物从其衍生的单体反应物混合，或者各组分可以通过翻滚或干混或通过挤出机中混合，接着通过冷却，并且通常粉碎成颗粒或碎片而与聚合物混合。还可以使用母炼胶技术。

[0054] 在优选的具体实施方式中，本发明的膜是透光的，按标准 ASTM D 1003 测量，优选散射可见光的 $a\%$ (浊度) $< 10\%$ ，优选 $< 6\%$ ，更优选 $< 5\%$ ，并且尤其是 $< 2\%$ 。优选地，按标准 ASTM D 1003 测量，在 400–800nm 范围内的总透光 (TLT) 为至少 75%，优选为至少 80%，并且更优选为至少 90%。在该具体实施方式中，填料 (如果存在) 通常仅以少量存在，通常按给定层的聚合物的重量计不超过 0.5%，并且优选小于 0.2%。

[0055] 本发明的膜的主要应用是作为透气膜用于包装鲜切的植物，例如，花、蔬菜、水果和色拉 (生菜)。在本文中描述的膜提供物理障碍以阻止外部污染物例如昆虫、细菌和气载污染物 (在运输和贮藏过程中将破坏容纳在包装中的物质) 进入，而且同时使水蒸气逸出。膜可以形成用于这种产品的所有或基本上所有的包装，或者可以仅包括总包装的部分。例如，膜可以在其中或其上设置物品的容器上形成热封的盖子。容器可以是盘子，例如，热成形的盘子或碗，并可以例如由聚酯 (例如聚对苯二甲酸乙二醇酯)、或聚丙烯、聚苯乙烯形成，或者可以带 PVDC 涂层。根据本发明的膜尤其适合用作由例如聚酯、聚苯乙烯或聚丙烯形成的容器上的盖子。容器的密封可以通过本领域普通技术人员熟知的技术来实现。一旦待包装的容纳物被引入容器中，热封的膜盖放置于容器上，使得膜的热封层与容器接触，并且使用传统的技术和设备，利用温度和 / 或压力可以粘上热封的膜盖。在一个可替换的具体实施方式中，膜自身被热封以基本上形成包装的全部。

[0056] 在一个可替换的具体实施方式中，膜自身被热封以基本上形成包装的全部。在该具体实施方式中，通过将膜的第一部分热封到膜的第二部分来提供封口。这种封口可以通过传统的技术实现，并且包括“翅形封口”和“重叠封口”，优选翅形封口。一旦产品放置于膜内，要被结合在一起的膜的这两个部分通过一个膜部分的热封表面与另一膜部分的热封表面接触而结合在一起，并且使用传统的设备，通过利用温度和可选的压力形成热封结合。通常在约 120 至约 200°C、优选在约 140 至约 200°C 的范围内的温度下形成热封结合。

[0057] 基质的第一表面是当膜用作这种包装时在最外面的表面，而第二表面是在最里面并面向被包装的物品的表面。

[0058] 在另一方面，本发明提供了本文中描述的膜作为透气膜在切割植物 (cut plant)，

例如花或食品（包括蔬菜、水果和色拉）的包装中的应用，尤其是其中所述包装包括作为盖膜（lidding film）的膜，并且还包括容器。

[0059] 在另一方面，本发明提供了本文中描述的膜作为用于切割植物，例如花或食品（包括蔬菜、水果和色拉）的包装的应用，尤其是其中所述包装包括作为盖膜的膜，并且还包括容器，用于改善所述包装的透气性和 / 或延长所述切割植物的贮藏期限。

[0060] 在另一方面，本发明提供了一种包装切割植物，例如花或食品（包括蔬菜、水果和色拉）的方法，所述方法包括提供如本文中描述的膜作为所述包装的至少一部分的步骤，并且尤其是其中所述包装包括作为盖膜的所述膜，并且还包括容器。

[0061] 在另一方面，本发明提供了一种改善切割植物的包装的透气性和 / 或延长所述切割植物的贮藏期限的方法，其中例如所述切割植物是花或食品（包括蔬菜、水果和色拉），所述方法包括提供如本文中描述的膜作为所述包装的至少一部分的步骤，并且尤其是其中所述包装包括作为盖膜的所述膜，并且还包括容器。

[0062] 在另一方面，本发明提供了一种密封容器，该密封容器包括容纳切割植物，例如花或食品（包括蔬菜、水果和色拉）的容器和由如本文中所限定的聚合物膜形成的盖子。

[0063] 在另一方面，本发明提供了一种包括切割植物，例如花或食品（包括蔬菜、水果和色拉）的包装的、密封产品，其中在食物产品周围实现和形成密封的该包装是如本文中所限定热封至自身的复合膜。

[0064] 可以使用以下测试方法来表征聚合物膜：

[0065] (i) 膜的透明度可以根据 ASTM D-1003-61，使用 Gardner XL211 浊度仪，通过测量穿过膜的总厚度的总透光 (TLT) 和浊度（散射的透射可见光的 %）进行评价。

[0066] (ii) 热封层自身的热封强度是通过将聚酯膜的两个试样的热封（第二）层定位在一起，并在 275kPa (40psi) 的压力下，在 140°C 下加热一秒钟进行测量。将热封的膜冷却到室温，并且热封的复合物被切成 25mm 宽的条。热封强度是在 4.23mm/sec. 的恒定速度下，通过测量每单位封口宽度的线性张力下剥开膜层所需要的力而确定。

[0067] (iii) 标准的 APET/CPET 盘子的热封强度可以通过以下方法测量。使用 Microseal PA 201 (Packaging Automation Ltd, England) 盘密封机，在 180°C 的温度和 80psi 的压力下，通过涂层将涂布的膜密封到标准的 APET/CPET 盘子（由 Faerchplast 制造）一秒钟。密封的膜和盘子的条 (25mm) 被以 90° 切开至封口处，并且使用 Instron Model 4301，以 0.2m.min⁻¹ 的十字头速度操作，测量拉开封口所需要的载荷。重复该方法，并且计算 5 次结果的平均值。

[0068] (iv) 分层粘结强度 (Delamination Bond Strength) 通过以下方法测量。使用直尺和校准的试样切断机 (25mm±0.5mm)，切成 5 条最小长度为 100mm 的薄片。从每个试样的一端开始在薄片层之间的剥开，并且薄片在长度上剥开大约 40mm 的距离。使用 Instron4464 型材料测试机，利用具有橡胶爪面的气动夹具，依次测试每个试样。十字头速度为 50mm\min⁻¹。将试样插入 Instron 卡爪（爪）中，一层夹在固定卡爪中，另一半夹在活动卡爪中，保证每一层的相等量保持在每个卡爪中从而使薄片被匀称地拉开。该设备记录了每个试样在 10mm 和 50mm 之间的平均剥离强度，并且薄片的粘结强度表示为 5 个样品的平均值，单位是 g\25mm。

[0069] (v) 水蒸气传输速率可以使用 L80 4000J 型号的 Lyssy 水蒸气透过测试仪 (Lyssy

Water Vapour Permeation Tester model number L80 4000J) 来测量。通过在样板 (100×110mm) 周围切割而制备试样。一旦切成尺寸,通过放置于在 2 吨压力下的液压机中大约 5 分钟,试样被密封入标准的 Lyssy 试样夹具插板 (holder card) 中。

[0070] 在测试之前,使用标准的 19 微米和 36 微米的 PET 膜 (Melinex[®] S; Dupont Teijin 膜; 熔点: 248℃; 在 23℃ 下的相对密度为 1.40) 对设备进行校准。为了使调节室和测量室分开,在试样测试之间使用不能透过的箔层压板。在更换试样过程中,试样和箔层被置于各自的顶面上,以确保测试室没有直接暴露于调节室。

[0071] 在 38℃ 的温度和 90% 的相对湿度下进行测试。当连续结果变化小于 2% 时 (用星号在设备打印输出上表示) 达到平衡。当在打印输出上看到 5 个连续星号时,以 g/m²/day 表示的水蒸气传输速率被记录下来。

[0072] (vi) 根据 ASTM D882 测试方法测量断裂延伸率。使用直尺和校准的试样切断机 (25mm±0.5mm) 沿着轴向切下五个膜长的条带 (长度为 100mm)。每个试样使用 Instron 3111 型材料测试机,并利用具有橡胶爪面的气动夹具加以测试。控制温度和相对湿度 (23℃, 50% rh)。十字头速度 (分离速度) 为 25mm·min⁻¹。应变速率为 50%。这是通过将分离的速度除以夹具之间的初始距离 (试样长度) 而计算出来的。设备记录了每个试样的断裂伸长率。断裂伸长率 (ε_B (%)) 定义为:

[0073]

$$\epsilon_B (\%) = (\text{断裂伸长率} / L_0) \times 100$$

[0074] 其中, L₀ 是夹具之间试样的初始长度。

[0075] 本发明进一步通过以下实施例进行举例说明。应当理解,这些实施例仅用于说明的目的,而不是用来限制如上所述的本发明。在不背离本发明的范围的情况下,可以对本发明的细节进行修改。

[0076] 试验

[0077] 单层膜

[0078] 使用对苯二酸、乙二醇以及如表 1 所示的第三组分制备一系列共聚酯。表 1 中给出的第三组分 (或聚环氧烷二醇或第二二羧酸) 的 mol% 分别作为最终共聚酯中二醇和 / 或二酸部分的 mol%。使用传统的技术,或者通过酯交换路线 (使用对苯二酸的二甲酯) 或者通过直接酯化来制备共聚酯。

[0079] 然后将这些共聚酯通过形成膜的模以不同线速度挤出到水冷旋转的、骤冷的鼓上以产生非晶形流延复合压出物。该流延压出物被加热到约 70 和 105℃ 之间的温度 (使用的实际温度取决于聚合材料,因为对于更软的聚合物 (即具有更低的 T_g 的聚合物) 使用更低的温度),然后以约 3 : 1 的正向拉伸比纵向伸展。聚合物膜进入温度为约 100℃ 的拉幅机炉中,其中片在横向方向上伸展为其原始尺寸的大约 4 倍。在下表 1 中给出的温度下,可选地对双轴拉伸的聚合物膜进行热定形,该表 1 还示出了膜的最终厚度和 WVTR 数据。膜是透明的,例如实施例 1 的膜具有 1.5% 的浊度。为了比较,标准的 PET 单层 (19 μm) 膜具有的 WVTR 为 20g/m²/day。

[0080] 表 1

[0081]

聚合物 试样	附加单体		厚度 (μm)	工艺 条件	WVTR ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)
	名称	Mol%			
1	Terethane® 650	22	16	(a)	169
			23		131
2	Terethane® 1000	22	14	(a)	150
			17	(a)	128
			23	(b)	65
3	PEG 1000	37	12	(a)	440
			15	(a)	293
			22	(a)	121
			22	(c)	164
4	PEG 4000	28	11	(a)	296
			15	(a)	169
			20	(a)	122
			10	(b)	213
			12	(b)	180
5	PEG 4000	38	10	(a)	520
			17	(b)	308
6	PEG 8000	27	10	(a)	187
			12	(b)	117
7	PEG 10000	24	11	(a)	182
			17	(a)	129
			11	(b)	110
8	PPG	32	10	(a)	240
			17	(b)	135
9	壬二酸和 PEG 4000	9 和 27	11	(a)	515
			19	(a)	294
			11	(b)	520
			18	(c)	312

[0082] 表 1 中的工艺条件：

[0083] (a) 无热定形；

[0084] (b) 在 220℃ 下热定形 15 秒；

[0085] (c) 在 180℃ 下热定形 15 秒。

[0086] 用于表 1 中使用的聚合物的聚合级：

[0087] Terethane® 共聚物是获自美国 Dupont 的聚四氢呋喃二醇；

[0088] PEG 材料获自 Aldrich(Gillingham, 英国)；

[0089] PPG 材料获自 Aldrich(Gillingham, 英国)。

[0090] 表 1 中的数据表明聚环氧烷二醇在赋予 PET 聚合物膜透气性方面的效用。

[0091] 复合膜

[0092] 复合膜也可以通过共挤出制造,其中第一层是如上文中描述的透气的共聚酯,而第二层是透气的热封聚合物层。共聚材料通过使对苯二酸、乙二醇以及第三组分和可选的第四组分反应而衍生从而形成如下所规定的共聚物 P1、P2、P3、P4、HS1 和 HS2。mol%值是在最终聚合物中测量的值。

[0093] P1:二醇部分水平为 26%的 PEG 1000

[0094] P2:二醇部分水平为 37%的 PEG 1000

[0095] P3:二醇部分水平为 31%的 PEG 3350

[0096] P4:二醇部分水平为 33.5%的 PEG 3350,以及酸部分水平为 1.4%的间苯二酸磺酸钠

[0097] HS1:酸部分水平为 18%的间苯二酸

[0098] HS2:二醇部分水平为 10%的 PEG 400,以及酸部分水平为 18%的间苯二酸

[0099] 使用来自于不同的挤出机的不同流将共聚酯共挤出到单道共挤出组件上。将聚合物层通过形成膜的模以各种线速度挤出到水冷旋转的、骤冷的鼓上以产生非晶形流延复合压出物。将该流延压出物被加热到约 50 至 80℃范围内的温度,然后以约 3 : 1 的正向拉伸比纵向伸展。聚合物膜进入温度为约 110℃的拉幅机炉中,其中膜在横向方向上伸展为它的原始尺寸的大约 4 倍,然后在 210 和 225℃之间的温度下热定形。膜的最终厚度为 23 μm,其中第二(热封)层为第一层厚度的 10-15%。膜是透明的,例如实施例 6 具有 4.5%的浊度。膜的 WVTR 在表 2 中给出。

[0100] 表 2

[0101]

膜实例	共聚酯		WVTR (g/m ² /day)
	第一层	第二层	
对照	PET	HS1	22
1	P1	HS1	61
2	P1	HS2	75
3	P2	HS1	84
4	P2	HS2	111
5	P3	HS2	94
6	P4	HS2	120