

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

B32B 5/18

B32B 27/36 B65B 1/28

B65D 85/72

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99120732.7

[43]公开日 2000 年 5 月 3 日

[11]公开号 CN 1251805A

[22]申请日 1999.9.24 [21]申请号 99120732.7

[30]优先权

[32]1998.9.25 [33]IT [31]MI98A002078

[32]1998.9.29 [33]IT [31]MI98A002081

[32]1998.10.14 [33]IT [31]MI98A002208

[71]申请人 新科研究股份公司

地址 意大利韦尔巴尼亚省

[72]发明人 G·吉佐尔夫 H·阿尔加塔

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚酯树脂的发泡片

[57]摘要

用于制造饮料和食品用容器的聚酯树脂发泡片,其密度小于 700 千克/米³,当材料于 120℃ 加热 5 分钟时结晶度不大于 15%。用于制备发泡片的芳族聚酯树脂可与脂族聚酯树脂混合,以便赋予片以生物降解性和/或堆肥处理性。

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

权 利 要 求 书

- 1.一种适合制造饮料和食品容器的材料,它包括基本为无定形的发泡片,可由密度小于 700 千克/米^3 ,在 120°C 加热 5 分钟时结晶度不大于 15 % 的结晶速率的
- 5 聚酯树脂制得。
- 2.如权利要求 1 所述的材料,其特征在于所述发泡片由含 2-20 % 摩尔的源自间苯二酸和/或萘-二羧酸单元的共聚对苯二甲酸乙二醇酯制得。
- 3.如权利要求 1 或 2 所述的材料,其特征在于所述发泡片的结晶速率为在 120°C 加热 5 分钟时结晶度小于 10 %。
- 10 4.如权利要求 1-3 中任一权利要求所述的材料,其特征在于将所述发泡片粘合到具有气体屏障性能的薄膜上。
- 5.如权利要求 4 所述的多层材料,其特征在于所述粘合的聚酯薄膜的氧渗透率小于 $70 \text{ 毫升/米}^2/24 \text{ 小时/大气压}$ (根据 ASTM 1434 测定)。
- 6.如权利要求 5 所述的材料,其特征在于所述聚酯薄膜是用铝金属化,或涂有
- 15 一层氧化铝或氧化硅,或聚硅酸钾或聚硅酸锂。
- 7.如权利要求 3-6 中任一权利要求所述的材料,其特征在于所述具有气体屏障性的膜通过使用胶粘或热叠合被粘合到发泡片上。
- 8.如权利要求 1-7 中任一权利要求所述的材料,其特征在于所述发泡片的密度为 $10\text{-}500 \text{ 千克/米}^3$ 。
- 20 9.如权利要求 1-8 中任一权利要求所述的材料,其特征在于所述发泡片的密度为 $100\text{-}200 \text{ 千克/米}^3$ 。
- 10.如权利要求 1-9 中任一权利要求所述的材料,其特征在于所述材料厚度为 0.2-3 毫米。
- 11.如权利要求 10 所述的材料,其特征在于所述材料厚度为 0.2-1.5 毫米。
- 25 12.如权利要求 1-10 中任一权利要求所述的材料,其特征在于所述发泡片中包含一种无机填料。
- 13.如权利要求 1-12 中任一权利要求所述的材料,其特征在于所述发泡片是由混合了 10-30 % 重量的脂族聚酯树脂的芳族聚酯树脂制得。
- 14.一种饮料或食品容器,它由权利要求 1-13 中任一权利要求所述的材料制
- 30 成。
- 15.如权利要求 14 所述的容器,其特征在于可以通过热封进行闭合。
- 16.一种用于果汁或消毒牛奶的容器,可使用权利要求 1-13 中任一权利要求所

述的材料制造，发泡片可粘合到具有相应小于 70 毫升/米²/24 小时/大气压渗透速率的隔氧性的薄膜上。

17.如权利要求 16 所述的容器，其特征在于粘合到片上的薄膜具有小于 10 毫升/米²/24 小时/大气压的氧渗透速率。

5 本发明涉及聚酯树脂的发泡片，这种片可热封，适用于制成饮料和食品的容器，在这种片上，借压力将设计图形压贴在片上，通过折叠得到容器的形状，制成饮料和食品容器。

10 目前，仍使用的制造饮料和食品容器(如用于果汁、牛奶或其它)的材料基本上包括功能层的卡纸板，它提供了容器机械性能，特别是刚性；一些情况下，在与饮料或食物接触的一面，有一层粘合在卡纸板上的涂铝的聚乙烯薄膜或类似的聚合物材料的薄片。

15 无论从循环再生可以达到的节省金额还是从生态方面考虑, 制造食品或饮料容器的材料的循环再生都是极为重要的必需条件。

有使用聚合物材料制造的用于饮料和液体的容器，但是这类聚合物材料不能提供与卡纸板相比的刚性，由于这一原因，它们不适合制造有刚性的容器，用这类材料制得的容器限于小的袋类。

使用诸如聚烯烃的聚合物材料制造具有足够刚性的容器意味着容器的壁厚将是不经济的，而且不能加工，因为在容器闭合时会遇到折叠和密封上的困难。

由专利文献(US 5,000,991)可知刚性层叠物可制造用于食品的热成形容器，这类层叠物可由发泡的聚酯材料片和发泡聚酯材料的薄膜、或其它聚合物材料制成。由 EB-A-836937 可知，0.5-1.5 毫米厚的半刚性层叠物包括一层密度为 0.7-1 克/厘米³ 的聚酯发泡树脂，其上粘合了一层具备气体屏障性能的层，是由不同于聚酯发泡层的聚合物材料制成。

包含聚酯发泡层并能根据压在该材料上的设计图形折叠成容器形状的材料,

专利文献中还未见报道。

单层或多层聚合物发泡材料，按设计图样式折痕，通过折叠得到容器形状的能力以及材料可依据这样图形的折叠性构成了采用折痕和折叠技术制造饮料和食品容器的必不可少的要求。

5 如果压制在材料上的图形在一定时间保持稳定，并且压贴这样的图形时不会发生断裂，即不会损害材料的可折叠性，这类材料适合于折痕。

而且这类材料必须是可热封，能够闭合容器。

目前已意外地发现一种聚酯树脂泡沫的聚合物材料，它适合于制造饮料和食品的容器，满足上述对折痕的要求，并能为组成的卡纸板提供足够的刚性。

10 本发明的发泡材料包括一种聚酯树脂获得的基本上无定形(含有小于 5 % 的结晶度)发泡片或由其构成的发泡片，其结晶速率使 120 °C 加热 5 分钟的结晶度不大于 15 %，较好的不大于 10 %。

用于制备发泡片的较好的聚酯树脂是共聚对苯二甲酸乙二醇酯，其中约 2-20 % (摩尔)的对苯二甲酸酯单元被源自间苯二酸和/或萘-二羧酸的单元取代。

15 较好的聚对苯二甲酸乙二醇酯包含 4-10 % 间苯二酸衍生的单元。

要达到改善发泡片的气体屏障性能的目的，发泡片上可涂布聚酯树脂薄膜或其它具有气体屏障性的材料。

20 在片覆盖了聚酯薄膜的情况下，通过使薄膜经表面处理提供气体屏障性或通过施用具有气体屏障性的材料如铝和氧化铝以及氧化硅(Al_2O_3 和 SiO_x)，赋予薄膜气体屏障性。

代表性的表面处理是在表面上喷涂一层聚硅酸锂或聚硅酸钾。这种处理可使氧渗透速率非常缓慢，为 0.3 毫升/米²/24 小时/大气压或更小。

根据现有技术施用一层铝和氧化铝和/或氧化硅。

25 可选择表面处理和沉积屏障材料，并按照能赋予聚酯薄膜一般小于 70 毫升/米²/24 小时/大气压(ASTM 1434)氧渗透性机械薄膜材料和屏障材料的沉积法。在用铝金属化或涂布氧化铝和/或氧化硅的情况下，氧渗透度可降至小于 0.3 毫升/米²/24 小时/大气压。优选小于 10 毫升/米²/24 小时/大气压。用铝金属化的聚酯薄膜可以商品名 Nu Roll of Nurol S.p.A.购得(Nu Roll 是 Nurol S.p.A.的注册商标)。

30 将具有屏障性能的薄膜粘合在片上时，薄膜未经处理的一面是将与饮料或食品接触的容器内面。

随各种要求，如印刷油墨或其它材料而变，可以使用符合上述要求的薄膜作

外层，该外层粘合在作为内层的发泡片上。

具有屏障性能的薄膜或其它薄膜在发泡片上的粘合，可通过胶粘或热叠合或通过共挤出的现有方法来进行。

本发明的发泡片厚度为 0.2-3 毫米，最好为 0.2-1.5 毫米。片的密度小于 700 千克/米³，较好的是 10-500 千克/米³，最好是 100-200 千克/米³。

还可以用一层不同于聚酯树脂的可热封的聚合物层覆盖发泡聚酯片。

可根据已有的挤出发泡法制备发泡片。

在 USP 5,362,763 中揭示了一种较好的方法，该专利的说明在此引用作为参考。

在 USP 5,362,763 中还揭示了其它的方法，这些专利的说明在此引用作为参考。

发泡片刚性是片厚度的函数：它随厚度增加(不成比例)。使用无机填料(可达约 20 % (重量))可以提高片的刚性。填料的例子有硅石、氧化铝、二氧化钛、碳酸钙等。

可根据已有的方法，即通过折叠由压制在片上的图形折痕，形成容器的形状，来制造容器。

容器依其最终用途有不同的形状和体积。可以使用立方形、长方形或锥形。用于饮料和果汁容器的体积一般在 0.2-2 升之间。

制备发泡片的聚酯可通过芳族二羧酸(较好是对苯二甲酸)与 2-12 个碳原子的二醇(如乙二醇、1,4-丁二醇和 1,4-二羟甲基-环己醇)的缩聚获得，较好的聚酯选自聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物，其中有达 20 % (摩尔)的源自对苯二甲酸酯的单元被源自间苯二酸和/或萘-二羧酸的单元取代。

要使发泡片具有生物降解性和/或堆肥处理性，制备发泡片的聚酯树脂可与 10-35 % (重量)的可生物降解的脂族聚酯树脂混合，使该混合物在四羧酸二酐(以芳族的为宜)存在下，于固态进行加聚反应。

1,2,4,5-苯四酸酐是较好的二酐，其用量为树脂总重量的 0.05-2 %。

固态的加聚反应在约 150-220 °C 下进行一定的时间，二酐浓度要大到足以获得特性粘度大于 0.7 dl/g(于 25 °C，60/40 重量比值的酚和四氯乙烷中测得的粘度)且熔体强度要大到足可使树脂发泡的数值。

特性粘度一般为 0.8-1.2 dl/g。

合适的熔体粘度大于 8 厘牛顿 (centinewton)，较好的大于 20 厘牛顿。

根据 US 5,442,381 披露的方法，使用 Geottfert 毛细管流变仪测定熔体强度，

