[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C08J 5/18
B32B 27/36
C08G 63/199 B65D 65/40

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94194186.8

[45]授权公告日 2001 年 6 月 6 日

[11]授权公告号 CN 1066748C

[22]申请日 1994.10.6 [24]颁证日 2001.2.3
[21]申请号 94194186.8
[30]优先权
[32]1993.10.7 [33]US [31]08/133,550
[86]国际申请 PCT/US94/11348 1994.10.6
[87]国际公布 WO95/09885 英 1995.4.13
[85]进入国家阶段日期 1996.5.17
[73]专利权人 伊斯曼化学公司
地址 美国田纳西州
[72]发明人 小·J·W·默瑟 E·T·贝尔
W·K·希
[56]参考文献
EP517171A2 1992.12.9 C08L67/02
US4,765,999 1988.8.23 A23L1/18
审查员 李茂家

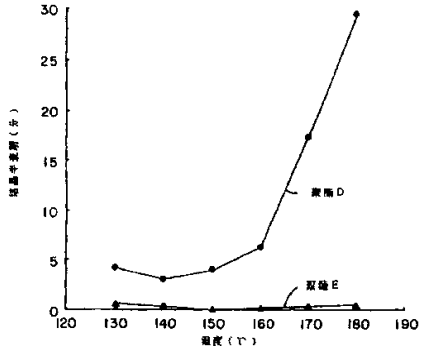
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 唐爱军 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 聚酯膜

[57]摘要

公开了单层膜和含有至少一层热封聚酯层的多层聚酯膜,该聚酯可结晶至一定 程度,使得它与其它可结晶聚酯形成的混合物结晶时没有粘结的现象。热封聚 酯是用约 7—15%(摩尔)的环已烷二甲醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯。在 多层膜中,另一层是容易结晶的聚对苯二甲酸乙二醇酯。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种非晶态、可热封聚酯的未取向膜，所述聚酯主要包含由对苯二甲酸、85-93% (摩尔)的乙二醇和 15-7% (摩尔)的环己烷二甲醇构成的重复单元，其中所述聚酯的结晶半衰期大于 2 分钟，熔融热大于 2 千焦耳/克。

2. 一种未取向的多层膜，它包含:

(a)非晶态的第一聚酯层，该聚酯主要是熔点大于 238℃、熔融热大于 36 千焦耳/克的聚对苯二甲酸乙二醇酯，其中熔融热是用差示扫描量热仪测定的，升温速率 20℃/分;

(b)包含权利要求 1 的膜的第二层，所述第二层的总厚度小于所述膜的总厚度的 50%。

3. 权利要求 2 所述的膜，其中所述热封层敷贴在所述第一聚酯层的两侧面。

4. 权利要求 2 所述的膜，其中所述的热封层占所述膜的总厚度的 5-50%。

5. 权利要求 3 所述的膜，其中所述的热封层占所述膜的总厚度的 5-50%。

6. 权利要求 1 所述的膜，其中所述的聚酯主要包含由对苯二甲酸、87-91%(摩尔)乙二醇和 13-9% (摩尔)环己烷二甲醇构成的重复单元。

7. 权利要求 2 所述的膜，其中所述的聚酯主要包含由对苯二甲酸、87-91%(摩尔)的乙二醇和 13-9% (摩尔)的环己烷二甲醇构成的重复单元。

8. 一种含有权利要求 1 所述的膜的包装.

9. 一种含有权利要求 2 所述的膜的包装.

10. 一种含权利要求 1 所述的膜的模制件。

11. 一种含权利要求 2 所述的膜的模制件。

12. 权利要求 2 所述的膜，其中所述的各层是共挤出制成的。

13. 权利要求 2 所述的膜，其中所述各层中至少有一层是预成的，其它各层作为覆盖层敷贴于预成形层上。

说 明 书

聚 酯 膜

技术领域

本发明涉及单层或多层的聚酯膜。该膜包括至少一层热封聚酯，所述聚酯可以结晶到一定的程度，使得它与其它可结晶聚酯形成的混合物结晶时没有粘结现象，热封聚酯是用约 7-15%(摩尔)环己烷二甲醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯。在多层膜中，另一层是容易结晶的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。

发明的背景

用非晶态聚酯与可结晶聚酯一起挤出以改进膜性能的方法是本领域众所周知的。单层可结晶聚酯膜的改进的性能包括高温热封性、溶剂热封性和降低修整时的切割力。可结晶聚酯用作热封层常常导致性能劣化。非晶态聚酯当作为加工时产生的废料(下文中有时称为“回收料”)处理时也产生一些问题。当回收料与结晶聚酯粒料混合并在高于非晶态聚酯的玻璃化温度下干燥时，会软化并粘在一起，形成大的料块。这些料块使回收料极难干燥，并且对干燥器内的气流流动和向挤出机加料时引起严重的问题。

曾有一些克服这种粘结问题的方法，包括将回收料与可结晶聚酯在为这种方法专门装备的装置中熔融，然后将挤出物再成形为以后可以热结晶的粒料。虽然这种技术可以减轻粘结问题，但是费用较高。

本发明提供了一种聚酯组合物，其优点是热封性好，同时又有相当的结晶度，使其可以与可结晶聚酯一起混合和干燥。

含有由对苯二甲酸、乙二醇和环己烷二甲醇构成的重复单元

的聚酯是本领域所熟知的。例如参见美国专利 4,373,002、4,091,150、4,405,400、4,011,358、4,765,999、4,399,179、4,946,743、4,375,494 和 2,901,466。这些专利中公开的膜有些是取向的。其它一些专利中也没有如本发明所述并在本权利范围内的热封层。例如，美国专利 4,765,999 公开了一种双层膜，其中的热封层是重复单元由对苯二甲酸、乙二醇和 1，4-环己烷二甲醇构成的聚酯。这种热封聚酯含有的 1，4-环己烷二甲醇重复单元的数目比本权利范围要求的要多，使得这种热封层很难结晶，因而在结晶期间与其它树脂混合进就会产生粘结问题。

日本专利 62, 222, 845 公开了一种可热封的层合聚酯膜，它包含(1)熔融热至少为 28KJ/克(7 卡/克)的含至多 10%(摩尔)共聚单体的可结晶 PET 和(2)含 10-20%(摩尔)间苯二甲酸的熔融热至多为 20KJ/克(5 卡/克)的 PET 共聚物。这种膜取向后可用于煮沸杀菌的食品袋。层间的一个重要关系是折射率。专利公开了为得到最佳性能所优选的折射率范围。但该专利没有涉及回收料或第二层的结晶性。此外，它也没有提及含 1，4-环己烷二甲醇的 PET 共聚物的使用。

日本专利 60, 253, 545 公开了一种用于收缩包装的层合聚酯膜，它包含(1)用 5-50%(摩尔) 1,4-环己烷二甲醇改性的共聚酯和(2)PET。共聚酯层的总厚度占整个层合膜厚度的 20-70%。这种膜的重要性能是收缩性。同样，这篇专利也没有涉及回收料和共聚酯层的结晶性。

欧洲专利申请 517, 171 公开了一种由对苯二甲酸、75-95%(摩尔)乙二醇(EG)、5-25%(摩尔)环己烷二甲醇(CHDM)和 5-30%(重量)烯类共聚物离聚体(其中烯类不饱和羧酸共聚物的至少一部分羧基被金属阳离子中和)组成的聚酯包装材料。

附图的详细描述

图 1-结晶半衰期与温度的关系图。

图 2-结晶半衰期与 1，4-环己烷二甲醇含量的关系图。

图 3-结晶半衰期与温度的关系图。

本发明的描述

根据本发明的一个实施方案，提供了一种非晶态、可热封和慢结晶的聚酯的未取向膜，该聚酯主要由对苯二甲酸、约 85-93%(摩尔)的乙二醇和约 15-7%(摩尔)的环己烷二甲醇构成的重复单元组成，其中所述聚酯的结晶半衰期大于 2 分钟，熔融热大于 2 千焦耳/克。

根据本发明的另一个实施方案，提供了一种含有下列成分的未取向膜:

a)一种非晶态的、容易结晶的聚酯层，该聚酯主要是熔点大于约 238℃、熔融热大于约 36KJ/克(9 卡/克)(用差示扫描量热仪测定，升温速度约 20℃/分)、I. V. 约为 0.50 至约 1.00 分升/克的聚对苯二甲酸乙二醇酯；和

b)一种非晶态的、慢结晶的聚酯热封层，该聚酯的 I. V. 约为 0.50 至约 0.90 分升/克，主要由对苯二甲酸、约 85-93%(摩尔)的乙二醇和约 15-7%(摩尔)的环己烷二甲醇构成的重复单元组成，慢结晶聚酯层的总厚度小于所述膜的总厚度的 50%。

上述的单层膜中的聚酯或多层膜 b)中的聚酯优选主要包括由对苯二甲酸、87-91%(摩尔)的乙二醇和 13-9%(摩尔)的环己烷二甲醇构成的重复单元。

上述的单层膜的用途在于它很容易热封到各种基材如纸、纸板、塑料、金属和木材上，同时又缓慢结晶，因而它可以重粉碎或切碎成颗粒，并且与新料结晶至一定的程度，而不存在颗粒的

粘结问题。这种膜可用作包装材料，如装配箱、食品盘和发泡包装。该膜可以原样使用或用于模制件，即用模塑、热成型等方法生产制品如盘子。它也可以直接挤出或共挤出至模腔中。已经发现，热封性和结晶性可以通过加入主要由对苯二甲酸、约 85-93%(摩尔)的乙二醇和约 15-7%(摩尔)的环己烷二甲醇构成的重复单元组成的聚酯进行精细的均衡。环己烷二甲醇含量小于约 7%(摩尔)时，聚酯变得极易结晶，热封性就受到影响。环己烷二甲醇含量大于约 15%(摩尔)时，聚酯变得很难结晶，当与其它聚酯颗粒一起结晶时，就有粘结的倾向。例如，用 3.5%(摩尔)1，4-环己烷二甲醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯极易结晶，因而热封性差。另一方面，用 30%(摩尔)1，4-环己烷二甲醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯极难结晶，当要与其它聚酯一起结晶时，就要遇到粘结的问题。

同样，上述多层膜也可用于包装及模制件。

对本发明来说，术语“容易结晶”优选定义为聚合物从玻璃态开始的结晶半衰期在 2 分钟的范围内，更优选为 1 分钟或更短。

术语“慢结晶”优选定义为聚合物从玻璃态开始的结晶半衰期在 2 分钟或更长的时间内，优选 3 分钟或更长。

跟踪结晶速率的方法主要是跟踪聚酯对平面偏振光的消偏振作用的增加。本发明所用的方法主要是“快速跟踪结晶速率的新方法”，I. 聚(六亚甲基己二酰胺)，J. H. Magill，Polymer，2 卷，221-233 页(1961)所述的方法，不同的是 Magill 用偏光显微镜作为光源和聚光透镜。在测量本发明的结晶半衰期时，所用的是 Adams 和 Stein 在 J. Polymer Sci.，A2，6 卷(1962)中所示的氦-氖激光(用小角光散射法(SALS))。

从“玻璃态或玻璃状态”开始结晶是本领域众所周知的术语。例如，可参见 R. S. Stern 和 A. Misra 在 J. Polymer Science，118

卷，334 页(1980)中的讨论。

结晶半衰期是测定透光度达到最大透光度一半所需的时间。

所用的测定方法一般如下:

(1)将试样熔融以消除存在的结晶;

(2)将聚酯试样的温度降至玻璃化温度以下(从玻璃态开始结晶);

(3)使聚酯试样在预定的温度下结晶;

(4)记录并作出透光度随时间的变化曲线;

(5)找出透光度达到最大透光度一半的时间。

在多层结构中，主要是聚对苯二甲酸乙二醇酯的膜层提供强度、支承及可能降低膜的成本。所述的“主要是聚对苯二甲酸乙二醇酯”意指聚对苯二甲酸乙二醇酯均聚物或含总量至多约10%(摩尔)的由一种或多种其它常规二羧酸、二元醇或它们的结合物构成的重复单元的共聚物。比较常用的酸的例子包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸、环己烷二羧酸等或其烷基酯。比较常用的二元醇的例子包括二甘醇、丁二醇、己二醇、新戊二醇等。

环己烷二甲醇可以是 1，4-或 1，3-异构体，且可以是顺式、反式或其混合物。聚酯可以是达到上述环己烷二甲醇含量的各种聚酯的混合物。

易结晶的聚酯和热封聚酯可以通过本领域熟知的酯化和缩聚的方法制备。这里所用的术语“聚酯”还包括共聚酯。

本发明所定义的“可结晶聚酯”的特征还在于具有大于约 238℃的熔点和大于约 36KJ/克(9 卡/克)(用差示扫描量热仪测定，升温速率约 20℃/分)的熔融热。单层膜可以用常规的挤出法或流延法制备。多层膜可以用常规的共挤出、层合等方法制备。热封层可以敷贴于易结晶层的一面或两面。多层膜的所述各层中可以至少

有一层是预成形的，其它各层作为覆盖层敷贴于预成形层上。这些膜具有任何常规的厚度，但总厚度通常在约 0.127-1.27 毫米(约 5 和约 50 密耳)之间。通常，多层膜中热封聚酯的厚度为膜总厚度的约 5-50%。

实施例

提出下面的实施例以便更好地理解本发明。

实施例中，“聚酯 A”是用约 1.5%(摩尔)1，4-环己烷二甲醇改性的聚对苯二甲酸乙二醇酯，这是一种 I. V. 约为 0.76 分升/克的易结晶共聚酯。“聚酯 B”是具有由对苯二甲酸、约 90%(摩尔)的乙二醇和约 10%(摩尔)的 1，4-环己烷二甲醇构成的重复单元的共聚酯，这是一种 I. V. 约为 0.68 分升/克的具有优良热封性的慢结晶共聚酯。“聚酯 C”是 I. V. 约为 0.76 分升/克的可结晶聚酯，重复单元由对苯二甲酸、96.5%(摩尔)的乙二醇和 3.5%(摩尔)的 1，4-环己烷二甲醇构成。“聚酯 D”基本上是不结晶的，I. V. 为 0.75 分升/克，重复单元由对苯二甲酸、70%(摩尔)乙二醇和 30%(摩尔)1，4-环己烷二甲醇构成。“聚酯D”是重复单元由对苯二甲酸、88%(摩尔)的乙二醇和 12%(摩尔)的 1，4-环己烷二甲醇构成的可结晶聚酯。“聚酯 E”是重复单元由对苯二甲酸、98.5%(摩尔)的乙二醇和 1.5%(摩尔)的 1，4-环己烷二甲醇构成的可结晶聚酯。“聚酯F”是重复单元由对苯二甲酸、84.9%(摩尔)的乙二醇和 15.1%(摩尔)的 1，4-环己烷二甲醇构成的可结晶聚酯。“聚酯G”是重复单元由对苯二甲酸、87.6%(摩尔)的乙二醇和 12.4%(摩尔)的 1，4-环己烷二甲醇构成的可结晶聚酯。“聚酯H”是重复单元由对苯二甲酸、89.3%(摩尔)的乙二醇和 10.7%(摩尔)的 1，4-环己烷二甲醇构成的可结晶聚酯。

前 11 个实施例是用一个 3.5" Welex(主)挤出机和带三层 Dow

加料区的 1.5" Davis 标准(辅助)挤出机制备的。

实施例 1

将聚酯 A 挤出制成 0.254mm(10 密耳)厚的膜。在 0.254mm 膜的每一面共挤出 1 密耳(0.0254mm)厚的聚酯 B 膜。

对比试样是在 0.254mm 膜的每一面共挤出 0.0254mm 厚的聚酯 C 膜。

然后评价膜结构的高温热封性。试验包括用 191℃(375 ^{0}F)的加热棒在 414 千帕(60 磅/英寸 ^{2})压力下加热 2 秒钟将膜自身封合。然后将封合膜切割成 25.4 × 101.6mm (1 × 4 英寸)的试样。用 Instron 拉力机沿 180° 角拉伸粘合的试样，以测定剥离强度。结果(以克/毫米表示)令人意外地表明，由共挤出改性聚酯制成的试样的剥离强度比对比样提高约 30%(125.3 克/毫米对 96.1 克/毫米)。

实施例 2

将聚酯 A 挤出制成 0.2mm(8 密耳)厚的膜。如实施例 1 所述那样，在 0.2mm 膜的每一面共挤出 2 密耳(0.05mm)厚的聚酯 B 膜。

对比试样也是将 0.05mm 厚的聚酯 C 膜共挤出在 0.2mm 膜的每一面上。

将膜热封后，如实施例 1 那样进行测试。共挤出的改性的共聚酯的剥离强度令人意外地要比对比样高约 50%(207.6 克/毫米对 137.3 克/毫米)。

实施例 3

将聚酯 A 挤出制成 0.15mm(6 密耳)厚的膜。如实施例 1 所述那样，在 0.15mm 膜的每一面共挤出 3 密耳(0.075mm)厚的聚酯 B 膜。

对比试样也是将 0.075mm 的聚酯 C 共挤出在 0.15mm 膜的每一侧面上。

将膜热封后，如实施例 1 那样进行试验．令人惊奇的是，共挤出的改性共聚酯的剥离强度比对比试样高约 290%(193.4 克/毫米对 49.5 克/毫米)．剥离强度如此大的增加完全是出人意料的．

实施例 4

如实施例 1 所述那样制备共挤出的膜．对比试样也如实施例 1 所述的方法制备．

然后评价膜结构的高温热封性．试验包括用 191℃的加热棒在 414 千帕压力下加热 2 秒钟，将膜热封到用聚酯 D 制成的 0.254mm 厚的基膜上．然后将封合膜切割成 25.4×101.6mm(1×4 英寸)的试样．用 Instron 拉力机以 180° 角拉伸粘合的试样测定剥离强度．结果(以克/毫米表示)令人意外地显示，由本发明所述的共挤出改性聚酯制成的试样的剥离强度比对比试样提高约 32%(141.4 克/毫米对 107.3 克/毫米)．

实施例 5

如实施例 2 所述那样制备共挤出膜．对比试样也如实施例 2 所述那样制备．将膜热封后，如实施例 4 所述那样试验．结果令人意外地显示，本发明所述的共挤出改性聚酯试样的剥离强度比对比样增加约 36%(136.5 克/毫米 对 100.4 克/毫米)．

实施例 6

如实施例 3 所述那样制备共挤出膜．对比试样也如实施例 3 所述那样制备．将膜热封后，如实施例 4 所述那样测试．结果令人惊奇地显示，本发明所述的共挤出改性聚酯试样的剥离强度比对比试样增加约 327%(168.8 克/毫米对 39.5 克/毫米)．剥离强度如此大的增加完全是出人意料的．

实施例 7

将聚酯 A(一种可结晶聚酯)挤出制成 0.254mm 厚的膜．在

0.254mm 膜的每一面共挤出 1 密耳(0.0254mm)厚的聚酯 B 膜。对比试样也按实施例 1 所述那样制备。

将膜热封后，如实施例 1 所述那样进行测试。结果令人意外地显示，本发明所述的共挤出改性聚酯试样的剥离强度比对比试样增加约 55%(148.8 克/毫米对 96.1 克/毫米)。

实施例 8

将聚酯 A(一种可结晶聚酯)挤出制成 0.15mm 厚的膜。在 0.15mm 膜的每一面共挤出 3 密耳(0.075mm)厚的聚酯 B 膜。对比试样也如实施例 3 所述那样制备。

将膜热封后，如实施例 1 所述那样进行测试。结果令人意外地显示，本发明所述的共挤出改性聚酯试样的剥离强度比对比试样增加约 353%(223.9 克/毫米对 49.5 克/毫米)。

实施例 9

将聚酯 A 挤出制成 0.254mm 厚的膜。在 0.254mm 膜的每一面共挤出 1 密耳(0.0254mm)厚的含约 100%(摩尔)对苯二甲酸、约 85%(摩尔)的乙二醇和约 15%(摩尔)的 1, 4-环己烷二甲醇的改性共聚酯膜。对比试样也如实施例 1 所述那样制备。

将膜热封后，如实施例 4 所述那样进行测试。结果令人意外地显示，本发明所述的共挤出改性聚酯试样的剥离强度比对比试样增加约 99%(213.5 克/毫米对 107.3 克/毫米)。

实施例 10

将聚酯 A 挤出制成 0.15mm 厚的膜。在 0.15mm 膜的每一面共挤出 3 密耳(0.075mm)厚实施例 9 所述的改性共聚酯。对比试样也如实施例 3 所述那样制备。

将膜热封后，如实施例 4 所述那样进行测试。结果令人意外地显示，本发明所述的共挤出改性聚酯试样的剥离强度比对比试

样增加约 252% (139.0 克/毫米对 39.5 克/毫米).

实施例 11

如实施例 1 那样制备膜试样，对比试样由与非晶态共聚酯(聚酯 D)共挤出的聚酯 A，为了进行干燥评价，两种试样都进行回收料加工。回收料的堆积密度为 240-352Kg/m^3 (15-22 磅/英尺 ^{3})，而已经结晶的原始可结晶聚酯粒料的堆积密度为 881 Kg/m^3 (55 磅/英尺 ^{3})。每种膜试样的回收料与原始结晶聚酯粒料按回收料比粒料为 50/50(重量)的比例转鼓掺混。用锥形空气结晶器/干燥器(干燥空气温度为 300 ^{0}F)的料斗评价与原始结晶聚酯粒料混合的非晶态回收料的干燥和再结晶情况。评价结果令人意外地显示，熔融热大于 2KJ/克(0.5 卡/克)(用 DSC 测定，升温速度 20℃/分)的改性共聚酯在设定在结晶聚酯干燥温度下的动态干燥器中不会粘合。过度改性的对比样回收料没有熔融热，而且粘合在一起，阻塞物料流经料斗，这是一种极不愿意出现的情况。

实施例 12

用 3.5" Welex 挤出机和三辊叠式抛光辊压卷收装置制备单层膜。膜厚 50 密耳(1.27mm)，由含约 100%(摩尔)对苯二甲酸、约 88%(摩尔)乙二醇和约 12%(摩尔) 1, 4-环己烷二甲醇的改性共聚酯组成，对比试样为聚酯 C。

开发了一种测定割穿塑料膜试样所需的力和能量的内部方法。将 Instron 拉伸/压缩试验机配备一个压缩负荷传感器和一个夹住常用的钢尺刀片的夹具．将刀片压入塑料膜中，同时监测所需要的力。这个试验的结果令人意外地显示，与对比试样相比，切割改性聚酯膜需要的力低约 9 %，能量低约 16%(342Kg 对 375Kg (753 磅对 826 磅)，2.05 焦耳对 2.43 焦耳(1.51 英尺-磅比 1.79 英尺-磅)).

实施例 13

如实施例 1 那样制备聚酯 D-H 的各种试样。

(1)熔融试样以除去存在的结晶。将聚合物试样置于两片显微镜盖玻片(约 1 平方英寸的薄玻璃片)之间，并在控温的加热板上放置一预定的时间，通常为 1 分钟或 2 分钟;

(2)使试样急冷至玻璃态(为防止结晶，要很快地冷至玻璃化*转变温度之下)．用镊子将盖玻片夹合的试样迅速地转移到处于室温下的金属块上;

(3)使试样在预定的温度下结晶。将(2)的部件或“夹心试样”转移到加热的试样盒中;

(4)记录透光度随时间变化的数据;

(5)分析试验数据。记录的时间是透光度达到最大透光度一半所需的时间。这是结晶速率的量度。

(6)在如图 1-3 所示的不同温度下重复进行试验。

特性粘度(I. V.)是用每 100 毫升由 60%(重量)苯酚和 40%(重量)四氯乙烷组成的溶剂中含聚合物 0.50 克的溶液测定的。

本发明已参照了优选的具体实施方案进行了详细的描述，但是应当理解，可以在本发明的原则和范围内进行各种变动和改进。

说 明 书 附 图

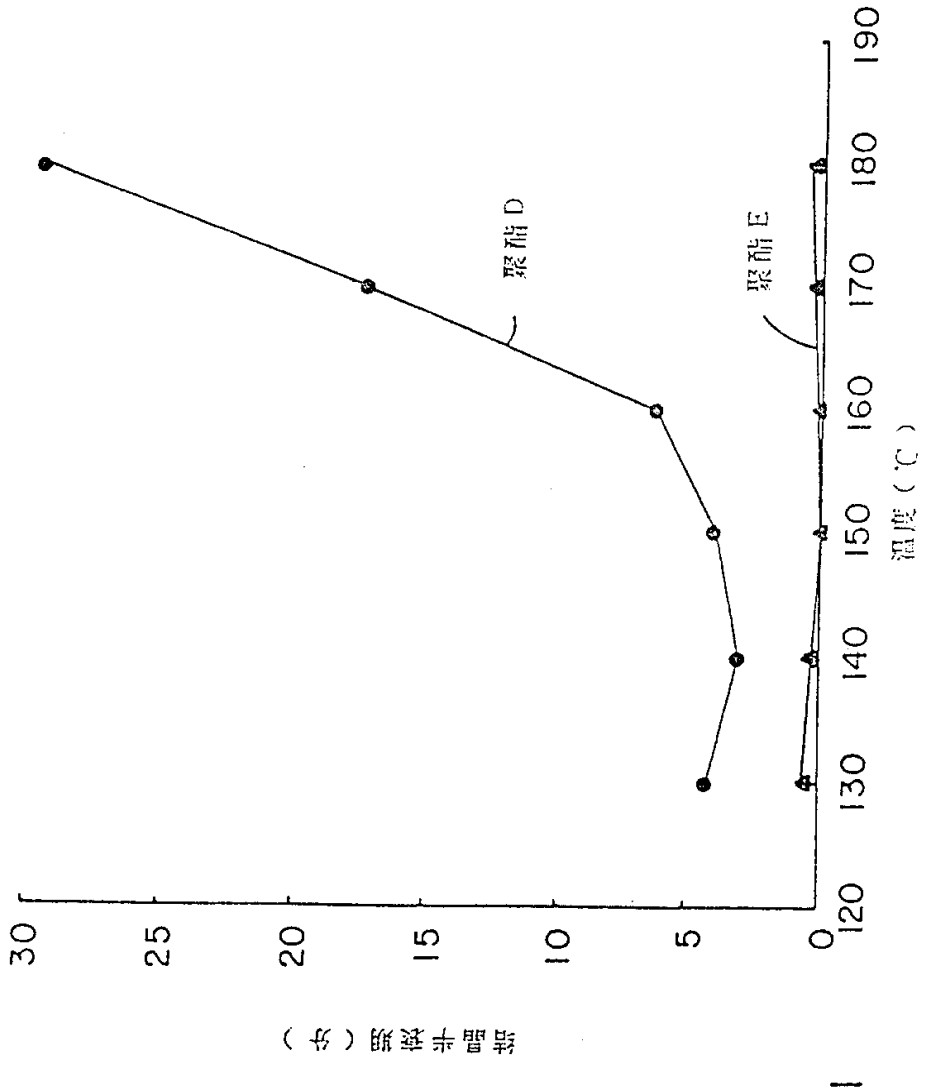

结晶半衰期（分）
30
25
20
15
10
5
0
120
130
140
150
160
170
180
190
温度（℃）
聚酯 D
聚酯 E

图 1

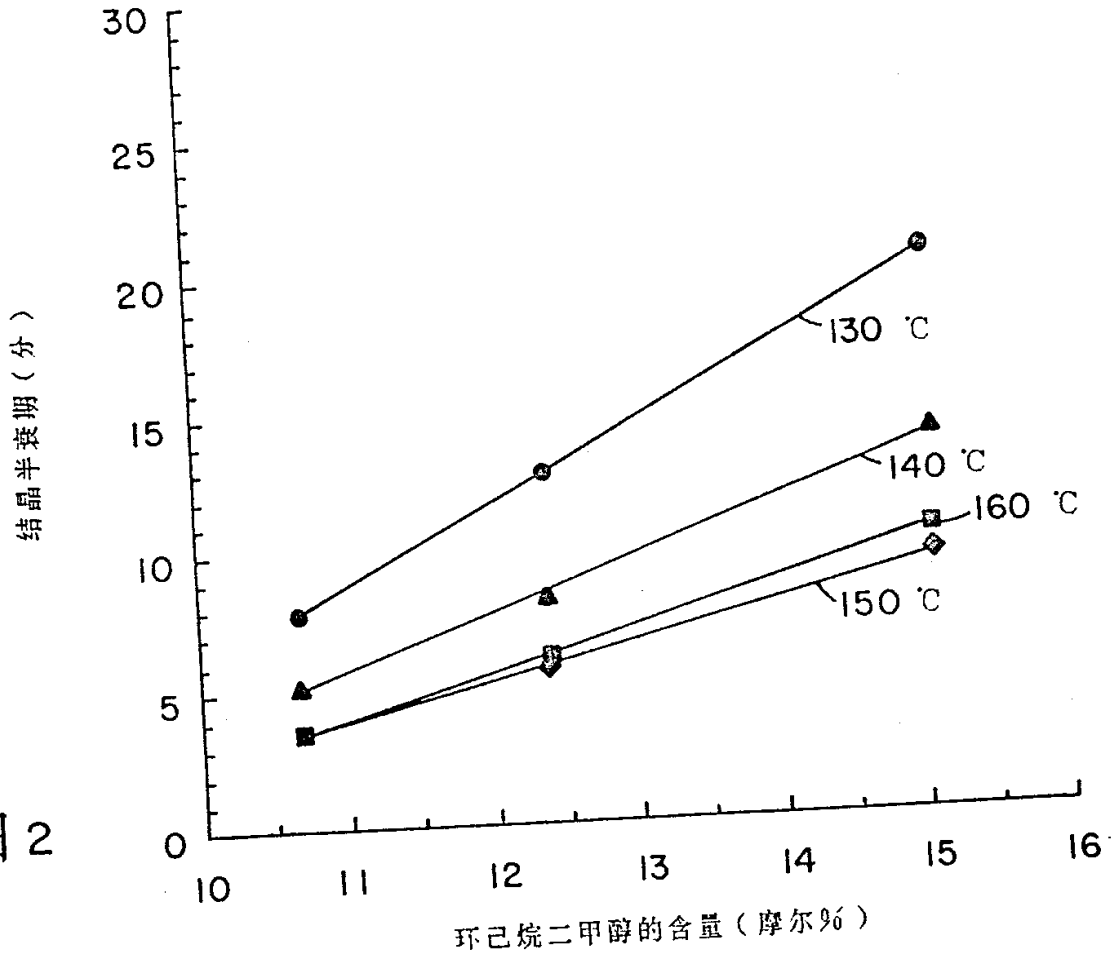

30
25
20
15
10
5
0
10
11
12
13
14
15
16
结晶半衰期（分）
环己烷二甲醇的含量（摩尔%）
130 ℃
140 ℃
160 ℃
150 ℃

图 2

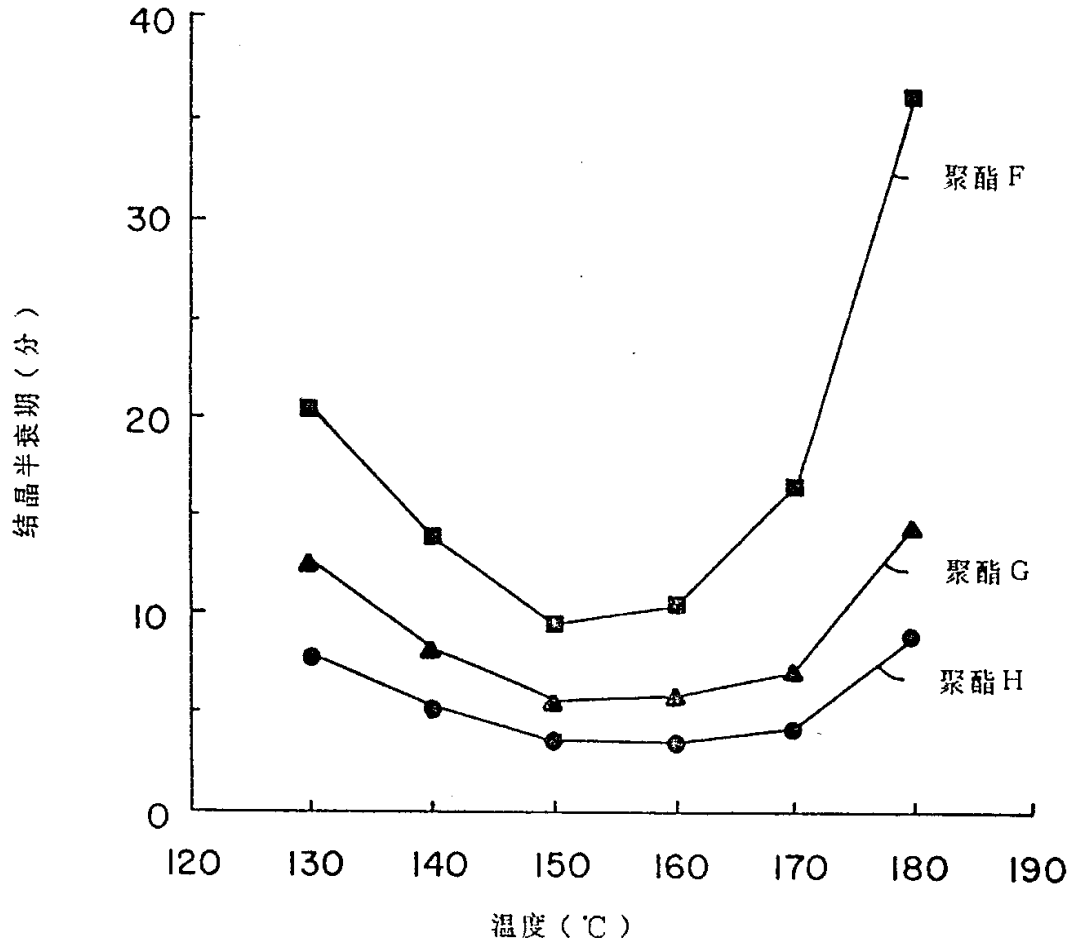

40
30
20
10
0
结晶半衰期（分）
聚酯 F
聚酯 G
聚酯 H
120
130
140
150
160
170
180
190
温度（℃）

图 3