



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102834320 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 19

(21) 申请号 201080061614. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 12. 22

B65B 9/24 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B65B 63/08 (2006. 01)

61/291, 422 2009. 12. 31 US

B65D 75/44 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 07. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/061722 2010. 12. 22

(87) PCT申请的公布数据

W02011/082049 EN 2011. 07. 07

(71) 申请人 波士胶公司

地址 美国威斯康星州

(72) 发明人 D·K·迪克 H·P·布瑞兹

(74) 专利代理机构 北京市铸成律师事务所

11313

代理人 郝文博

权利要求书 2 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

包装粘性聚酯树脂的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种利用膜包围材料来包装塑性材料的方法, 且更特定而言, 涉及一种包装共聚酯的方法, 以及所得到的由此形成的包装。所述方法优选是包装具有低玻璃化转变温度的无定形或半晶形共聚酯的共挤压方法, 其将共聚酯挤压通过模孔, 并且共挤压具有高玻璃化转变温度的共聚酯聚合膜以包围低玻璃化转变共聚酯。经涂敷的低玻璃化转变共聚酯随后可以形成具有有限尺寸和形状的单包装单元。

1. 一种包装,其包含:

具有有限尺寸和形状的共聚酯塑性坯料,所述共聚酯塑性坯料具有 40℃或更低的低玻璃化转变温度;和

包围所述共聚酯塑性坯料的共聚酯聚合膜,所述共聚酯聚合膜具有 60℃或更高的高玻璃化转变温度。

2. 根据权利要求 1 所述的包装,其中所述聚合膜具有 10 微米至 100 微米的厚度。

3. 根据权利要求 1 所述的包装,其中所述聚合膜具有 10 微米至 300 微米的厚度。

4. 根据权利要求 1 所述的包装,其中所述聚合膜具有 40 微米至 2000 微米的厚度。

5. 根据权利要求 1 所述的包装,其中所述低玻璃化转变温度为 35℃或更低。

6. 根据权利要求 1 所述的包装,其中所述低玻璃化转变温度为 20℃或更低。

7. 根据权利要求 1 所述的包装,其中所述高玻璃化转变温度为 65℃或更高。

8. 根据权利要求 1 所述的包装,其中所述高玻璃化转变温度为 68℃或更高。

9. 根据权利要求 1 所述的包装,其中所述塑性坯料占所述包装的 70 至 99.5 重量%,且所述聚合膜占所述包装的 0.5 至 30 重量%。

10. 根据权利要求 1 所述的包装,其中所述塑性坯料占所述包装的 98 至 99.5 重量%,且所述聚合膜占所述包装的 0.5 至 2 重量%。

11. 一种包装塑性坯料的方法,其包括以下步骤:

提供共聚酯塑性坯料,所述共聚酯塑性坯料具有 40℃或更低的低玻璃化转变温度;和

以共聚酯聚合膜包围所述共聚酯塑性坯料,所述共聚酯聚合膜具有 60℃或更高的高玻璃化转变温度。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述共聚酯聚合膜具有 10 微米至 100 微米的厚度。

13. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述共聚酯聚合膜具有 10 微米至 300 微米的厚度。

14. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述共聚酯聚合膜具有 40 微米至 2000 微米的厚度。

15. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述低玻璃化转变温度为 35℃或更低。

16. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述低玻璃化转变温度为 20℃或更低。

17. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述高玻璃化转变温度为 65℃或更高。

18. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述高玻璃化转变温度为 68℃或更高。

19. 根据权利要求 11 所述的方法,其中提供共聚酯塑性坯料的所述步骤包括挤压所述共聚酯塑性坯料。

20. 根据权利要求 19 所述的方法,其中包围所述共聚酯塑性坯料的所述步骤包括共挤压所述共聚酯聚合膜。

21. 根据权利要求 20 所述的方法,其中使以所述共聚酯聚合膜包围的所述挤出共聚酯塑胶在浴中冷却,所述浴的温度高于所述共聚酯聚合膜的高玻璃化转变温度。

22. 根据权利要求 20 所述的方法,其进一步包括以下步骤:使所述挤出共聚酯塑性坯料和共挤出共聚酯聚合膜形成具有有限尺寸和形状的单位。

23. 根据权利要求 22 所述的方法,其进一步包括以下步骤:密封所述单位的相反末端。

24. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述塑性坯料占所述包装的 70 至 99.5 重量 %, 且所述聚合膜占所述包装的 0.5 至 30 重量 %。

25. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中所述塑性材料占所述包装的 98 至 99.5 重量 %, 且所述聚合膜占所述包装的 0.5 至 2 重量 %。

包装粘性聚酯树脂的方法

[0001] 发明背景

[0002] 本发明涉及一种利用膜包围材料来包装具有有限尺寸和形状的粘性塑性材料的方法,且更特定而言,涉及一种利用共挤压方法包装无定形和半晶形聚酯的方法,以及所得到的由此形成的包装。

[0003] 低玻璃化转变温度(T_g)无定形和半晶形聚酯树脂可以用作粘合剂。一般而言,这类树脂是以固体块、粒块或球粒形式,或以在常见溶剂中溶剂化的液体形式供应。

[0004] 在商业上,这些低 T_g 无定形和半晶形聚酯树脂一般是通过在常见溶剂中溶剂化的方式使用。随后将聚合物-溶剂溶液涂敷在各种基板(膜、箔、无纺布、纸等)上和用作层压粘合剂(将经涂敷基板层压至另一基板)、保温涂层、面漆或包扎层。在大部分情况中,低 T_g 树脂是利用各种固化剂(如例如异氰酸酯、三聚氰胺、氮杂环丙烷和硅烷)交联以改善温度和溶剂耐性。但是,由于低玻璃化转变温度无定形和半晶形聚酯树脂在室温下一般呈粘滞性且/或柔软,所以这类树脂存在操作和包装方面的问题。不论以什么形式提供,低 T_g 粘性聚酯树脂不仅会粘连或粘附在手、机械操作装置和自身上,还容易粘拾灰尘和其它污染物。此外,低 T_g 粘性聚酯树脂的单个工件趋于流动或结块在一起形成使这类材料难以操作和/或包装的单固体块。因此,在运输和/或储存期间的防护是递送低 T_g 粘性聚酯树脂的关键方面。

[0005] 为了解决这个令人烦恼的难题,所属领域技术人员已转移至包装技术,例如,在诸如 55 加仑鼓、聚乙烯袋或硅酮涂敷瓦楞或刨花箱,或作为另一种选择,硅酮涂敷聚合物型托盘(一般由高密度聚乙烯制成)的容器中运输粘性树脂和/或粘合剂组合物。虽然在某些工业环境 and 应用中,这些解决方案可以解决上述问题,但是这会造成多种额外难题和其它缺点,进而损害这些解决方案的可用性。例如,运输粘合剂组合物的更传统方法会造成与成本和包装材料废弃相关的问题。就这方面而言,用于运输某些类型的粘合剂组合物的硅酮涂敷聚合物型托盘的价格相对昂贵,且硅酮涂层的存在可能污染树脂和造成这类容器极难甚至不可能回收。因此,在许多情况中,这些托盘或其它类似容器仅被收集并丢弃在垃圾填埋点,从而产生令人烦恼的污染源。此外,这些硅酮涂敷容器会产生其它问题,是因为在特定环境条件下,需对粘合剂施加大量体力以将其从这些容器取出,造成粘合剂操作上的困难和不便。

[0006] 针对上述缺点,某些生产商已尝试生产可轻易回收,或备选地,可运回和再用于以后的粘合剂运输的合成托盘。虽然可回收容器因其相对简易性而受到关注,但是由于缺少显著商用价值而仍未在工业中得到广泛接受。更特定而言,虽然已发明出新型的更轻易回收的托盘,但其副产物、再加工和其它制造费用在某些方面变得巨大,且已妨碍这个方案用作上述缺点的解决途径。此外,可重复使用容器基本上是由较高标准材料制成以赋予容器耐久性,以使这些容器可以多次使用。结果是,这类容器的单位成本一般大大高于一次性容器。此外,收集和将使用过的容器或托盘送回生产商以作后续使用所增加的成本进一步使这个推荐解决方案变得极昂贵且因此商业上不可接受。

[0007] 已尝试许多其它不同的方法来包装类似于低 T_g 聚酯树脂的粘性塑性材料。一种

方法是使用可以在施用前才与熔融粘合剂组合物熔化在一起并掺合至其中的包装材料。

[0008] 在这一种方法中,将熔融粘合剂直接上料至形成管形的膜中,随后通过挤压、密封和切割管形成单个包装的粘合剂单元。这类方法有时称作“形成、填充和密封”方法。例如,美国专利 5,373,682 描述一种将熔融粘合剂泵压至圆柱形塑胶膜管中,同时以冷却水喷洒膜的外表面的方法。冷却所得的称作“胶卷盒”的单个包装直到粘合剂固体化。制造这类胶卷盒的另一实例阐述于美国专利 5,392,592 中。

[0009] 在美国专利 6,430,898 中,将低复粘度膜材料用于包围热熔化粘合剂。所述膜材料是由乙烯/ α -烯烃互聚物组成,所述互聚物是乙烯与至少一种 C_3 至 C_{20} α -烯烃的茂金属或单位点催化的互聚物。

[0010] Rouyer 等人在美国专利 5,257,491 和美国再公告专利 36,177 中通过设计用于封闭压敏粘合剂且可以与粘合剂一起熔化的包装来解决冷变形、压敏热熔化粘合剂组合物的运输问题。在这种情况下,所述包装是当受到施用机器加热时会熔化的聚合物型膜。

[0011] 在 PCT 申请 WO 02/061009 和 WO 04/037671 中,提出当将低熔点(低于 100°C)聚合物用作包装膜时,可以实现低温粘合剂施用。推荐将乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物、乙烯丙烯酸甲酯(EMA)共聚物、聚乙烯共聚物、聚丙烯共聚物或其组合用作包装膜。

[0012] 另一方法是首先使粘合剂形成有限尺寸和形状,随后以塑胶膜包覆所述粘合剂。例如,美国专利 6,230,890 描述首先将粘合剂坯料冷却,然后包装于聚合性收缩包覆膜中的方法。

[0013] 在某些方法中,首先将粘合剂坯料泵压至模具中,随后包装。例如,Rizzieri 在美国专利 5,806,285 中教导将粘合剂浇铸于模具中形成块体的方法。该模具具有在其中形成的复数个孔,并通过将塑性材料薄膜真空热形成在模具内表面上的方式进行衬里。在以粘合剂填充模具之后,塑性材料薄膜通过热密封模具内部的衬里膜的方式覆盖开放顶表面。随后空气冷却已由膜包络的含有粘合剂的模具,然后将包装的粘合剂从模具移出。

[0014] 使用模具的另一方法教导于 Hatfield 等人的美国专利 5,401,455 中。Hatfield 等人的专利描述利用模具包装热熔化粘合剂组合物的方法,所述模具是呈盘的形式,由具有与冷冻剂气体或液体散热片接触的外表面的膜材料衬里。Hatfield 等人教导,当将熔融热熔化粘合剂倾倒至衬里盘中之后,粘合剂与膜发生一定程度的融合。根据 Hatfield 等人所述,这种现象也会改善随后膜与粘合剂的混合。

[0015] 使用模具的另一方法公开在 Taylor 等人的美国专利 5,715,654 中。在这个方法中,Taylor 等人教导通过真空形成于模具中的热塑性膜衬里刚性模具。

[0016] 另一方法描述于美国专利 4,039,485 中,其涉及共挤压包围热熔化粘合剂的护套或涂层,其中共挤压护套材料可以是聚乙烯。

[0017] 用于包装热熔化粘合剂的各种其它方法阐述于美国专利 6,155,029、6,138,441、5,669,207 和 5,942,082 中。

[0018] 在上述所有参考文献中,用于包装粘合剂或其它塑性材料的材料是高分子量聚合物、改性高分子量聚合物或高分子量聚合物的组合。常见实例是高分子量乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物或高分子量乙烯-丙烯酸酯共聚物或高分子量低密度聚乙烯或乙烯的高分子量茂金属或单位点或齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)共聚物。虽然这些材料在一定程度上对预期目的有效,但也存在显而易见的损害其可用性的缺点。这些组合物一旦熔化,在特

定制造条件下会因聚合性材料的高粘度而具有与其中所封闭的粘合剂发生非均质混合的趋势。因此,这些高分子量材料可能自粘合剂移相和因此形成交联或胶凝颗粒或结节块,这些块可以堵塞常规生产机器中的过滤器和喷嘴。此外,经验显示,即使将小重量百分比的这些上述高分子量组合物添加至常见热熔化或压敏粘合剂组合物中,也会对粘合剂与各种各样目标基板形成有效粘结的能力产生负面作用。上述参考文献无一教示如何调配膜或涂层组合物来防止这类缺陷。

[0019] 在了解以上缺点的情况下,已建议通过调配可以在刚好施用前更轻易与熔融粘合剂组合物一起熔化和 / 或更轻易掺合至其中的膜或涂层组合物来包装粘合剂。下文阐述这种方法的某些实例。

[0020] 在 EP 0957029 中,描述一种共挤压系统,其中挤压热塑性材料管并以共挤压熔融膜包围,规律间隔地轧断该熔融膜以产生单个包装。虽然仅将共挤压外部膜描述为“非粘着性”,但膜组合物可以含有 1 至 5 重量 % 的粘着性产品。

[0021] 这个方法的另一阐述出示在美国专利 5,865,927 中,其中包装方法涉及:a) 挤压热熔化粘合剂通过模,b) 以熔融膜形成聚合性材料喷涂挤压粘合剂的表面,所述材料是经选择以使当一起再熔化时不损害粘合剂组合物的性质,c) 在足以再熔化膜形成聚合物以形成聚合物连续涂层但仍未足以熔化粘合剂的温度下和时间内加热经涂敷的粘合剂的表面,和 d) 使经涂敷的粘合剂坯料冷却至适宜操作的温度。描述于'927 专利中的膜组合物使用 EVA 共聚物或 SEBS 嵌段共聚物、芳烃树脂、石蜡和抗氧化剂 / 稳定剂。

[0022] 另一实例描述于美国专利 5,112,552 和 5,292,468 中,其中将热熔化粘合剂组合物倾倒至呈衬里盘形式的模具中。将衬里喷涂于模具的内表面上。所使用的膜组合物的实例包括 EVA 共聚物、聚乙烯共聚物、石蜡、蜡状形式的抗氧化剂、乙烯马来酸酐、乙烯丙烯酸和天然橡胶。

[0023] EP 0557573 公开一种冷变形热熔化粘合剂组合物的包装组合物。该包装组合物含有苯乙烯 - 异戊二烯 - 苯乙烯嵌段共聚物、芳烃树脂、矿物油、蜡和抗氧化剂 / 稳定剂的掺合物。

[0024] 美国专利 4,748,796 和 4,755,245 公开通过利用筛粉机静电涂敷模具或空腔并随后将熔融热熔化粘合剂倾倒至模具中来形成粘合剂的保护性涂层。据描述,粉末材料是由蜡制成,或由聚合物制成,或由热熔化调配物制成,但未进一步描述具体调配物。

[0025] 其它方法解决球粒涂敷,类似在美国专利 6,120,899 中,其中可以将热熔化组合物用于涂敷球粒。据描述,热熔化组合物含有聚合物、增粘树脂和少量蜡。在美国专利 6,238,732 中,将含有少于 10 重量 % 蜡的制粒辅助物用于涂敷粘着性球粒。此外,数种用于形成软或粘性塑胶产物球粒的水下制粒方法(类似于在美国专利 5,041,251 中)使用抗结块剂,抗结块剂是通过将球粒挤压至含有抗结块剂的液体乳化液中的方式施用,或在球粒干燥成固体颗粒之后施用至挤压球粒的表面。抗结块剂通常是矿物质粉末或微粒化蜡粉末或微粒化聚合物粉末。

[0026] 在某些包装方法中,不论待包装的粘性或软塑性材料工件呈什么形式,所述材料均可以利用蜡,或利用低分子量乙烯型聚合物涂敷。在美国专利 5,942,304 和 5,733,645 中,使用聚乙烯蜡以改良软粘性材料的可切割性。但是,用于在这些条件下形成涂层的材料一般无法形成实质包围粘合剂或软塑性材料工件整个表面的连续膜。

[0027] 在上述参考文献中,虽然可以利用低分子量膜组合物或利用可能包含蜡的膜材料来获得好处,但也存在损害其可用性的显著缺点。首先,蜡或蜡基材料一般过于脆弱而无法形成连续膜和/或用作包装膜,是因为其在拉伸、折叠或轧断时基本上会造成破碎和/或断裂,进而导致粘合剂或柔软或粘性产品从包装内泄漏。这种破碎和/或断裂行为也可以在储存或运输期间由粘合剂或塑性材料的固有冷变形并随后变形导致。

[0028] 此外,在上述参考文献中,描述为保护膜含有蜡或低分子量化合物的调配物无一可以抵受苛刻运输和储存条件,如,在卡车、火车或轮船上,在工业领域中,在容器中的堆置压力下所经历的条件,在这些情况中,晴天天气可以使峰值温度在数小时内达到约 40℃ 至 50℃,甚至达到约 60℃。在这些条件中,由于在包装材料中存在低分子量化合物,所以热塑性膜一般具有变软、最终熔化、潜在变粘或逐渐塑胶化的趋势。这是一个常见问题,在粘合剂工业中尤其需要避免以适当地操作和使用包装塑性材料。

[0029] 因此,在很久前便意识到需要一种用于密封低 T_g 粘性聚酯树脂的改良型包装膜。膜材料应有利于减少因采用常规包装技术所产生的伴随浪费,且进一步减少或实质上消除当与常规粘合剂施用机器组合使用时产生的任何堵塞问题或其它有害作用。此外,包装膜应不对粘合剂组合物在所需基板上形成有效粘结的能力产生实质影响,且在升高的储存和运输温度下应不与类似膜结块。包装膜也应在制造和贩售上廉价,且进一步特征在于使用便利。

发明概要

[0030] 本发明提供一种包装低玻璃化转变温度(低 T_g)、粘性(无定形或半晶形)、溶剂可溶性共聚酯树脂组合物,该方法使用高玻璃化转变温度(高 T_g)非粘性溶剂可溶性共聚酯聚合膜包围所述低 T_g 共聚酯树脂材料,和从而形成的所得包装。包装低 T_g 粘性共聚酯树脂材料的任何方法均可以用于在所述低 T_g 共聚酯树脂材料周围形成或施用所述膜。所述包装膜尤其适用于共挤压方法,但也轻易适用于使用膜来包围或包装塑性材料的任何方法。

[0031] 根据本发明,提供一种包装低 T_g 粘性共聚酯树脂材料的方法,其包括步骤:提供具有有限尺寸和形状的低 T_g 粘性共聚酯树脂材料,和以高 T_g 非粘性共聚酯聚合膜包围所述低 T_g 共聚酯树脂材料。低 T_g 粘性共聚酯树脂材料和高 T_g 非粘性共聚酯聚合膜的组成是经选择以使两者在使用前可以轻易在合适溶剂中溶剂化。根据本发明方法的优选实施方案,提供一种包装无定形或半晶形低 T_g 共聚酯树脂材料的塑性坯料的方法,其包括步骤:挤压粘性低 T_g 共聚酯树脂材料的塑性坯料通过模孔,和共挤压高 T_g 非粘性共聚酯聚合膜以包围所述低 T_g 塑性坯料。高 T_g 聚合膜包含具有当通过 ASTM 方法 D 3418 测量时为 60℃ 或更高的高 T_g 的溶剂可溶组合物。具有当通过 ASTM 方法 D3418 测量时为 40℃ 或更低的 T_g 的任何类型低 T_g 粘性可溶性共聚酯树脂塑性坯料均可以由所述高 T_g 聚合膜包装或包围。

[0032] 本发明也提供一种溶剂可溶性塑胶产品包装。所述包装包含具有有限尺寸和形状(如枕形、丸形或圆柱形)的粘性可溶性低 T_g 共聚酯树脂塑性坯料,和包围低 T_g 塑性坯料的非粘性高 T_g 共聚酯树脂聚合膜。优选地,聚合膜具有 10 微米至 2,000 微米的厚度。聚合膜占包装的 0.5% 至 30 重量%,优选地,0.5% 至 2 重量%,而树脂塑性坯料占包装的 70% 至 99.5 重量%,优选地,98% 至 99.5 重量%。

[0033] 本发明方法的优点是可以用于包装几乎任何类型的粘性低 Tg 无定形或半晶形共聚酯树脂组合物。另一优点是高 Tg 聚合膜组合物可以在制造过程期间与低 Tg 塑性材料一起溶剂化和组合,从而消除任何浪费包装问题。另一优点是本发明的高 Tg 包装膜当在制造施用过程期间在溶剂化器 / 搅乳器中与低 Tg 塑性坯料组合物一起溶剂化和组合时,可以与所述低 Tg 塑性坯料或材料组合物实质相容,和因此不对低 Tg 塑性坯料或材料的物理或性能特性产生任何实质有害作用,且不实质负面影响施用设备的操作。本发明膜组合物的另一重要优点是其基本上阻止受包围的粘合剂和 / 或塑性坯料或可能接触的任何外源中的低分子量化合物从中穿过,且因此获得当在一般为 40℃、50℃、60℃或 70℃的环境条件下暴露数小时至约 7 天或更长时间仍基本不结块的包装。

[0034] 现在,诸如 Vitel 3300B、3300S、3350B、3200B、3650B 和 3550B 的共聚酯树脂产品是以六或八磅袋装(每箱 5 袋)的方式贩售。这些袋子是由聚乙烯制成且用户需在溶剂化 Vitel 树脂之前剥去外袋。聚乙烯膜与聚酯树脂无法在相同类型的溶剂中溶剂化,且因此无法采用用于树脂的相同溶剂化方法。对于购买大量树脂的消费者而言,这需要大量劳力和浪费。

[0035] 如上所述,目前的低 Tg 粘性共聚酯树脂是包装在聚乙烯袋中。这些袋子需由消费者剥去。本发明将消除对聚乙烯(PE)袋的需求。这种技术也消除数个加工步骤。树脂优选地是直接从反应器共挤压,不再需要将树脂滴铸至盘中、冷冻、研磨和袋装树脂。所有这些步骤的消除将大量节省劳动力和材料。而且,消除这些加工步骤将改善厂房安全性和改善产品质量(通过消除可能将污染物引入产品的数个步骤)。

[0036] 而且,由于这是对用户更友好的包装系统,所以可以在全球开拓这些树脂的市场。现在的 6 或 8 磅装树脂袋对于许多用户而言太困难而不能溶剂化(例如,它可以剪断搅乳器的针)。新型包装将小得多(20 至 500g),消费者更容易操作。

具体实施方式

[0037] 本发明的高 Tg 非粘性共聚酯聚合膜组合物可以用于包装几乎任何类型的低 Tg 无定形或半晶形粘性共聚酯塑性材料(在这个论述章节中通常也称作“塑性坯料”),这些组合物和 / 或化合物,尤其是共聚酯树脂,在 60 °F 的环境温度下是柔软、易曲折和 / 或呈粘性。优选地,本文中公开的高 Tg 共聚酯聚合膜组合物是用于包装低 Tg 共聚酯组合物,且尤其计划用于包装低 Tg 共聚酯树脂。“玻璃化转变温度”(在本文中缩写为“Tg”)定义为无定形材料正如所属领域技术人员所熟知般在冷却下来时变为玻璃状且易脆和在加热时变得柔软或可延展的二级相变。

[0038] 聚合膜组合物可以用于几乎任何通过膜包围塑性材料,尤其是柔软、易曲折和 / 或粘性材料(如低 Tg 无定形或半晶形共聚酯树脂组合物)的包装方法。因此,本发明的聚合膜组合物可以用于通过挤压、共挤压、托盘、模具以及形成、填充和密封技术、喷涂,或通过诸如先前技术所描述的那些其它特定技术来包装的低 Tg 粘性共聚酯树脂塑性材料。事实上,本文中所描述的聚合膜组合物甚至可以用于手工包覆方法。因此,本文中所描述的聚合膜可以在例如共挤压方法中与塑性材料同时形成,或可以分开形成,以卷轴形式储存并随后例如通过托盘、模具或形成、填充和密封技术用于包装塑性材料。在后一情况中,膜材料可以形成膜(例如,通过挤压)、卷绕、储存、运输和然后展开用于包装塑性材料。

[0039] 如本文中所使用,术语“塑性材料”或“塑性坯料”意在描述在施加或不施加热度的情况下可流动且可以模制、浇铸、挤压或按压成各种形状的任何低 T_g 粘性共聚酯树脂、化合物或组合物。这种树脂可以是无定形或半晶形。因此,术语“塑性材料”或“塑性坯料”涵盖但不限于柔软且易曲折低 T_g 粘性共聚酯树脂组合物,例如,其中一者是低 T_g 粘性共聚酯树脂的聚合物掺合物,或低 T_g 粘性共聚酯树脂与诸如增塑剂、增粘剂、蜡、稳定剂、着色剂、交联剂和荧光剂(仅举数例)的取代物的掺合物,或低 T_g 粘性共聚酯树脂化合物自身,和各种或所有以上材料的掺合物。因此,应注意,术语“塑性坯料”和“塑性材料”的含义预期比称为“塑料”的术语广,是因为术语“塑料”一般用于表示其中一者是天然或合成聚合物的材料的混合物(即,组合物),其能够在一个加工阶段形成纤维、片材或固体,或浇铸于模具中,且随后在另一阶段变得更硬。

[0040] 如本文中所使用,术语“低 T_g 粘性共聚酯树脂组合物”是指通过组合两种或更多种成分形成的任何聚结物、混合物、坯料或实体,其将低 T_g 无定形或半晶形共聚酯树脂化合物用作其中一或多种组分,且具有当加热时变软和可模制且当冷却时再次变硬和呈相对更刚性的性质,但刚度和硬度可以大范围变化。“低 T_g 粘性共聚酯树脂化合物”任何单个或单一低 T_g 无定形或半晶形共聚酯树脂原材料,当固化时其变成或维持永久坚硬且不可模制,但刚度和硬度可以大范围变化。低 T_g 粘性共聚酯树脂化合物的常见实例包括预期转变为或添加至最终使用产品或作为合成或化学方法的原材料的任何无定形共聚酯树脂。常见低 T_g 无定形共聚酯树脂化合物包括但不限于购自 Bostik, Inc 的 Vitel 3200B、Vitel 3300B、Vitel 3300S、Vitel 3350B、Vitel 3550B 或 Vitel 3650B。常见低 T_g 半晶形共聚酯树脂化合物包括但不限于同样购自 Bostik, Inc 的 Vitel KP7908、Vitel KP7962、Vitel KP9715 和 Vitel 1801。

[0041] 如本文中所使用,术语“热塑性组合物”是指通过组合两种或更多种成分形成的任何聚结物、混合物、坯料或实体,其将热塑性化合物用作其中一或多种组分,且具有当加热时变软和可模制且当冷却时再次变硬和呈相对更刚性的性质,但刚度和硬度可大范围变化。“热塑性化合物”是当受热时变为或维持柔软和可模制且当冷却时再次变硬和呈相对更刚性,但刚度和硬度可以大范围变化的任何单个或单一材料。热塑性化合物的常见实例包括预期转变为或添加至最终使用产品,或作为合成或化学方法的原材料的任何增塑剂、聚合物、预聚物、三聚物、互聚物、单体或寡聚物。常见热塑性化合物包括但不限于丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、乙酰化合物、丙烯酸系化合物、纤维素乙酸酯、纤维素乙酸丁酸酯、尼龙、聚酯、聚碳酸酯、聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯和聚四氟乙烯。术语“热固性组合物”是指通过组合两种或更多种成分形成的任何聚结物、混合物、坯料或实体,其将热固性化合物用作其中一或多种组分,且具有当加热或固化时变为永久坚硬和刚性的性质。“热固性化合物”是当加热或固化时变为永久坚硬且不可模制的任何材料。常见热固性化合物包括但不限于醇酸树脂、烯丙树脂、环氧树脂、三聚氰胺、尿素塑料、酚醛树脂、聚酯、硅酮和聚氨酯。

[0042] 当使用时,术语“晶体”是指当通过差示扫描量热法(DSC)或等效技术测定时具有一级转变或晶体熔点(T_m)的聚合物。术语“半晶形”是指当通过差示扫描量热法(DSC)或等效技术,参照高晶体聚丙烯标准测定时具有 30% 或更小结晶度的聚合物。术语“无定形”是指当通过差示扫描量热法(DSC)或等效技术测定时不具有晶体熔点的聚合物。术语“粘

性”是指表面在触碰时发生一定程度粘连的聚合物,和因此涵盖例如上述无定形和半晶形聚合物。术语“非粘性”是指表面不具有粘连或粘着品质或条件的聚合物。

[0043] 如本文中所使用,术语“溶剂型粘合剂组合物”是指通过使粘合剂树脂完全溶剂化至能够溶解树脂而不明显改变液体的物理状态的有机液体中所形成的任何聚结物、混合物、坯料或实体。用于聚酯树脂粘合剂的常见溶剂包括甲基乙基酮(MEK)、乙酸乙酯(EA)、乙酸丁酯、丙酮、甲苯、四氢呋喃(THF)、环己酮和 / 或二氧戊环。使这些粘合剂完全溶剂化之后,通过涂敷在待粘附的各种基板上使用这些粘合剂。常见施用技术包括凹板涂敷、逆辊涂敷、狭模涂敷,仅举数例。值得注意的是,粘合剂溶液需 100% 溶剂化。任何未溶解颗粒或凝胶可以导致严重涂敷缺陷,这些缺陷可以影响最终粘着和表观性能。将溶剂型粘合剂组合物施用于基板之后,通过例如烘箱、横移热辊等实施某些形式干燥,以除去溶剂和主要仅使粘合剂树脂留在基板上。随后使粘合剂涂敷基板结合至另一基板以形成粘着结合。这种结合可以通过加热、压力或两者的组合形成。

[0044] 虽然本发明的聚合膜组合物可以用于几乎任何包装方法,但其尤其适合共挤压方法。在共挤压方法中,一般在混合器、单杆挤压机或双杆挤压机中熔化掺合待包装的塑性材料,随后泵压、压迫或挤压通过尺寸适当的模孔,同时维持高于或极接近材料软化点的温度。孔口和模可以具有任何常规形态,且当泵压塑性材料通过孔口时一般提供狭缝形或圆柱形形态的塑性材料。模的温度应维持远高于塑性材料的熔点,且一般是在 100℃ 至 250℃ 的范围内。在共挤压时,本发明的聚合膜材料自模同时挤压以包围待包装的塑性材料和从而形成护套或包覆来密封待包装材料。共挤压技术是为相关技术熟知,且用于共挤压方法的适宜设备描述于例如 EP 0957029、美国专利 5,527,491、美国再公告 RE 36,177 和美国专利 5,942,304 中。众所周知,由于挤压的材料处于升高的温度下,所以共挤压方法一般在水下进行以使塑性材料和包围塑性材料的膜在自模挤压后就立即冷却。然后,使受聚合膜覆盖的塑性材料在水浴或诸如冷冻乙二醇、液态或气态氮、压缩二氧化碳或诸如此类的冷冻剂介质中冷却,或在环境条件下冷却,以使经包覆塑性坯料充分冷却至适宜操作。浴温高于聚合膜的 T_g。这改善塑性材料与聚合膜之间的粘着。经涂敷挤出物随后可以利用常规设备(如辊)物理轧断(当仍处于升高的温度下或在冷却至所需温度后)成具有所需尺寸、形状、重量和 / 或比例的单元,随后如果需要就密封。密封可以是气密封或机械密封,视单元的尺寸、形状、重量和 / 或比例而定,但在任何情况中,应足以防止塑性材料在操作、储存或运输期间泄漏。最后,塑性材料的经涂敷单元坯料可以利用诸如喷水枪、激光器或热刀的常规设备以物理方式或任何其它常规方式切割成单个包装单元。或者,为了物理轧断经涂敷挤出物,可以按压其一部分并在按压部分进行超声波焊接;在按压部分,将经涂敷挤出物切割成具有所需尺寸、形状、重量和 / 或比例的单元。这种方法描述于申请 EP1824741 中。

[0045] 如果需要或必要,可以将所获得的经包装塑性坯料进一步包装在容器或袋子中以减少其与环境、水分或其它污染物的接触。所述容器或袋子可以由本发明的聚合膜组合物或其它膜组合物制成,但如果由其它膜组合物制成,则这类容器或袋子随后可能需要通过常规程序移除,然后才能使用其中容纳的单个经涂敷塑胶单元,尤其是如果单个经包装塑胶单元含有即将用于溶剂化器或搅乳器中的聚酯组合物。相对地,如果容器或袋子是由本发明的聚合膜组合物制成,则所述容器或袋子可以在施用前才与溶剂化聚酯组合物一起溶剂化并掺合其中。

[0046] 本文中所描述的聚合膜材料可以用于具有任何所需尺寸、形状、重量和 / 或比例的塑性材料或坯料,如热固性或热塑性聚酯组合物,或溶剂型粘合剂组合物以提供经包装单元。因此,经包装单元可以呈砖块、块体、枕头、胶卷盒、丸粒、圆柱体、带状物或类似的形式。优选地,本发明的聚合膜可以与其所包围的塑性材料相容。一般而言,聚合膜组合物应具有与塑性材料相容的物理特性且不实质负面影响塑性材料与聚合膜材料的溶剂型混合物的固有特性,且进一步而言,所述聚合膜材料当与所包围的塑性坯料一起溶剂化以形成混合物时,基本上与施用设备的操作相容。当塑性坯料是聚酯组合物时,聚合膜应不实质负面影响其包围的聚酯坯料的物理性质。但是,在特定应用中,需在使用前简单展开经包装塑性坯料,在这种情况下,如果适宜,可以丢弃聚合膜包覆。但是,通常而言,应将聚合膜组合物调配成与由其包装的塑性材料相容,以使所述聚合膜和塑性材料可以掺合在一起形成溶剂型混合物,该混合物可以与施用设备的操作相容且不会负面影响材料的固有(尤其是粘着)特性。

[0047] 用作表层材料的聚合膜可以利用任何所需颜料上色,或可以利用任何已知印刷技术印刷或一般可以与相容的任何有用成分复合。

[0048] 塑性坯料

[0049] 本发明的方法和聚合膜组合物适用于包装聚酯塑性材料。所述方法和聚合膜组合物尤其适用于包装操作问题最为严重的低 T_g 无定形或半晶形共聚酯,特别是具有 40℃ 或更低的玻璃化转变温度(T_g)的共聚酯。优选地,共聚酯塑性坯料具有 35℃ 或更低,和最优选地,20℃ 或更低的低玻璃化转变温度。低 T_g 共聚酯已熟知且可以在市面购置。常见低 T_g 共聚酯的实例可以参见美国专利 3,372,148、3,413,280、3,423,281 和 3,386,961。

[0050] 市售低 T_g 共聚酯的实例包括 Vitel 3200B、3300B、3300S、3500B、3550B、3650B、1801、KP7908、KP7962、KP7915;Vylon 300、500、516、530、550、560、630、650、670。“Vitel”共聚酯是购自 Bostik, Inc.。“Vylon”共聚酯是购自 Toyobo Co., Ltd。

[0051] 可以将任选添加剂合并至聚酯组合物中以改性特定物理性质。这些添加剂可以包括着色剂(如二氧化钛)和填充剂(如硅石、滑石、和黏土)、交联剂、成核剂、反应性化合物、阻燃无机或有机物,以及紫外光(UV)吸收剂和 UV 荧光剂。

[0052] 聚合包装膜

[0053] 用作改良型包装膜的本发明聚合膜组合物也包含聚酯材料,但与其包围的低 T_g 共聚酯类塑性坯料不同的是,所述聚酯材料是高 T_g 共聚酯。高 T_g 共聚酯是具有 60℃ 或更高的玻璃化转变温度的共聚酯。高 T_g 共聚酯已熟知且可以自市面购置。常见高 T_g 共聚酯的实例可参见美国专利 3,372,148、3,413,280、3,423,281 和 3,386,961。市售高 T_g 共聚酯的实例包括 Vitel 1200B、2100B、2200B、2230B、2250B;Vylon 200、220、226、240、245、270、280、290、296;Dynapol L912、L952、L205、L206、L208 和 L210。“Vitel”共聚酯是购自 Bostik, Inc.。“Vylon”共聚酯是购自 Toyobo Co., Ltd.。“Dynapol”共聚酯是购自 Evonic Industries (以前称为 Degussa AG)。优选用作包装膜的高 T_g 共聚酯是 Vitel 2200B。

[0054] 可以将任选添加剂合并至聚酯膜组合物中以改性特定物理性质。这些添加剂可以包括着色剂(如二氧化钛)和填充剂(如硅石、滑石和黏土)、交联剂、成核剂、反应性化合物、阻燃无机或有机物,以及紫外光(UV)吸收剂和 UV 荧光剂。

[0055] 本发明的包装膜组合物可以利用相关技术中已知的任一技术制造。膜组合物可以

利用常规水下制粒技术制粒。其它示例性程序是利用单或双杆挤压复合。

[0056] 这些膜组合物以及上文中所描述的塑性坯料可以直接通过不同的常规分析方法或在溶剂化和 / 或半制备性液相色谱之后接着逐份鉴别(如差示扫描量热法(DSC)、傅里叶(Fourier)变换红外(体积或表面)光谱分析(FT IR)、尺寸排阻层析(SEC)和核磁共振(NMR))的方式轻易表征。

[0057] 当通过采用 Brookfield Thermosel 或其它适当粘度计并利用 ASTM 方法 D3236-73 中所描述的技术测定时,本发明的改良型包装膜在约 180℃ 至约 280℃ 下的粘度为约 50,000 至约 1,000,000 mPa · s。在混合并平衡之后,本发明的熔融包装膜可以与如上文所描述的低 T_g 聚酯组合物一起共挤压,或可以通过将熔融组合物浇铸或挤压在释放涂敷表面上而形成膜。用于实施这些制造技术的市售机器可购自 The Nordson Company。如上所述,密封低 T_g 组合物的高 T_g 包装膜可以直接填料至溶剂化器或搅乳器,从而消除浪费和避免使用上述常规包装技术所伴随的许多缺点。

[0058] 新型包装膜组合物可以用于几乎任何包装技术中。例如,新型包装膜可以喷涂或倾倒在一般的低 T_g 共聚酯工件或块体上,或模具中,或转变为包装物品的形式,如袋子、热成型托盘或包覆膜或片。

[0059] 特定而言,新型膜组合物可以通过类似于挤压 - 涂敷、浇铸 - 挤压、吹制 - 挤压的常规膜挤压或膜共挤压技术来加工形成膜。新型膜组合物可以与常规添加剂复合以改善其在这些传统膜形成技术中的可加工性,和改善膜最终机械和物理特性。在这些方法中,膜一般先经由挤压,然后冷却、切缝和自卷绕以形成用于储存并随后用于市售填充和包覆机器中的卷轴。就这方面而言,本发明的改良型包装膜可以用于半自动多尺寸填充和包覆机器上,如在商标名称“Mark 10I-12-A system: Inverted Horizontal Form, Fill and Seal Machine”下由 Waukesha, Wisconsin 的 Premier Packing Systems, Inc. 制造的那些机器。其它相容机器可以由所属领域技术人员轻易选出。

[0060] 包围共聚酯塑性坯料的共聚酯聚合膜的厚度为 10 微米至 2000 微米,优选地,40 微米至 2000 微米,更优选地,10 微米至 300 微米,和最优先地,10 微米至 100 微米。此外,共聚酯聚合膜应具有 60℃ 或更高,优选地,65℃ 或更高,和更优选地,68℃ 或更高的高玻璃化转变温度。

[0061] 在实验室,在 100g 粘合剂样品上进行表层材料在粘着性坯料中的溶解测试。视所研究的各种情况,在室温(20 至 27℃)下,将 2g 至 50g 范围内的准确量膜材料添加至玻璃广口瓶中的溶剂化粘合剂。在溶剂化过夜后,目视观察溶剂化粘合剂外观。手动振荡广口瓶并静置长时间(1 天至 1 个月),目视评价可溶解性。如果使混合物静置一个月后未观察到相分离,则将掺合物视为稳定和相容。

[0062] 在 25℃ 下,根据 ASTM 方法 D-3236 测试溶剂化粘合剂的布鲁克菲尔德(Brookfield)粘度。在空白粘合剂样品上进行测试,时间与上述溶解测试中所产生的受污染粘合剂样品相同。

[0063] 根据 ASTM 方法 E-28,利用手工单元测定 Ring&Ball 软化点。在对照样品上进行测试,时间与上述溶解测试中所产生的掺合粘合剂样品的相同。用于这个迁移测试的粘合剂调配物是根据上述混合程序制成。将树脂溶剂化在一起后,干燥除去溶剂以获得用于测试的纯树脂掺合物。

[0064] 利用 ASTM 方法 D5225 测定固有粘度 (IV)。将 IV 测试用作聚合物分子量的相关测试。在 Viscotek 相对粘度计 Y501C 上使用酚：四氯乙烷的溶剂混合物。

[0065] 利用 BYK TSC II 光谱仪进行树脂的 CEILab 颜色测试。在溶剂化之后,测试树脂的透光性。最常见溶解条件是 25% 固体溶于 MEK (甲基乙基酮) 中。CIELab 测定 L* (浅 - 深)、a* (红 - 绿色) 和 b* (蓝 - 黄色)。

[0066] 在本说明书全文使用以下缩写：

[0067] 低 Tg- 低玻璃化转变温度

[0068] 高 Tg- 高玻璃化转变温度

[0069] V2200B-Vitel 2200B

[0070] V3300B-Vitel 3300B

[0071] V3200B-Vitel 3200B

[0072] V3350B-Vitel 3350B

[0073] V3550B-Vitel 3550B

[0074] V3650B-Vitel 3650B

[0075] 用作待包装塑性坯料和用作包围以下实施例的塑性材料的膜组合物的材料描述如下：

[0076] Vitel 3300B : 低 Tg 树脂 ; Tg=18°C, Mw=63,000 道尔顿, 100% 无定形共聚酯树脂

[0077] Vitel 3350B : 低 Tg 树脂 ; Tg=18°C, Mw=63,000 道尔顿, 100% 无定形共聚酯树脂

[0078] Vitel 3200B : 低 Tg 树脂 ; Tg=17°C, Mw=63,500 道尔顿, 100% 无定形共聚酯树脂

[0079] Vitel 3550B : 低 Tg 树脂 ; Tg=-11°C, Mw=75,000 道尔顿, 100% 无定形共聚酯树脂

[0080] Vitel 3650B : 低 Tg 树脂 ; Tg=-10°C, Mw=73,000 道尔顿, 100% 无定形共聚酯树脂

[0081] Vitel 2200B : 高 Tg 树脂, Tg=69°C, Mw=42,000 道尔顿, 100% 无定形共聚酯树脂

[0082] Vitel 2250B : 高 Tg 树脂, Tg=63°C, Mw=35,000 道尔顿, 100% 无定形共聚酯树脂

[0083] Vitel 2100B : 高 Tg 树脂, Tg=69°C, Mw=45,000 道尔顿, 100% 无定形共聚酯树脂

[0084] Vitel 2300B : 高 Tg 树脂, Tg=69°C, Mw=45,000 道尔顿, 100% 无定形共聚酯树脂

[0085] 适宜用作低 Tg 共聚酯塑性坯料和高 Tg 聚合外膜的不同组合物包括：

成分

重量%范围

[0086]	低 Tg 共聚酯 (核) : V3300B、V3200B、 V3300S、V3350B、V3550B、V3650B	70 至 99.5%
[0087]	高 Tg 共聚酯 (表层) : V2200B、V2250B、 V2300B	0.5 至 30%

[0088] 适宜用作低 Tg 共聚酯塑性坯料和高 Tg 聚合外膜的优选组合物包括：

成分

重量%范围

[0089]	低 Tg 共聚酯 (V3300B、V3200B、V3350B、V3550B 或 V3650B) -核	98 至 99.5%
	高 Tg 共聚酯 (V2200B) -表层	0.5 至 2%

[0090] 通过下文描述的实施例进一步说明本发明。

[0091] 实施例

[0092] 实施例 1 :进行初始小规模试验,证明这种技术对于这些树脂可行。在这些试验期间,制造 20g 以 Vitel 2200B 为表层的 Vitel 3300B 枕形物。表层与核之间存在极佳的粘附。

[0093] 具体试验数据 :

[0094] 表层树脂:使用 Vitel 2200B,在 210°C 和 6 巴压力下使用大批量熔化器

[0095] 核树脂:使用 Vitel 3300B,在 220°C 下使用热熔化鼓熔化器

[0096] 速率:达 100kg/ 小时

[0097] 核对表层比:49 比 1 (2% 表层) 和 19 比 1 (5% 表层)。49 比 1 更成功。

[0098] 挤压模浴温度:初始设置为 10°C。这导致表层与核分层。当浴温度升高至 60 至 70°C 时,层之间的粘附极佳。

[0099] 试验枕形物的分析(主要是 NMR 和 DSC)显示,可忽略表层材料对树脂的整体性质的影响。在包含表层树脂的情况下,树脂的 Tg 仅上升 1.4°C。表层厚度经测量为约 70 微米。

[0100] 实施例 2 :

[0101] 1. 使表层与核之间的粘附最优化:初始试验显示,如果紧接在共挤压模后的水浴温度过低(低于 60°C),则核与表层的不同树脂之间存在极少粘附或无粘附。这导致表层树脂破碎并脱落,从而导致树脂结块。当浴温升高至约 65°C 至 70°C 时,不同树脂之间的粘附提高至可接受水平。

[0102] 2. 使树脂降解最小化:优选地,宜将核树脂自反应器直接上料至挤压机。视共挤压机的准确上料速率,树脂可以在反应器中在高温下静置 1.5 至 3.5 小时。在标准反应温度(250°C)下,如此长度的停留时间可以导致最终产物明显降解。降解定义为 IV (固有粘度)下降超过 0.1。颜色也可能因降解而变深(b* 增加 10+ 单位)。在较低温度下,可能需要使用持留罐来上料共挤压线以使树脂降解和设备能力损失最小化。

[0103] 3. 冷却浴:关键是在包装成箱之前,使挤压“枕形物”在水浴中充分冷却。例如,如果所推荐的表层树脂的 Tg 为 70°C,且如果核树脂最终未冷却至这个温度以下,则所得包装可能最终会轻易结块在一起。假设自反应器直接泵压核树脂,则模中的初始树脂温度可能高达 250°C,且因此,为了制造不结块“无包装”包装,挤出“枕形物”需冷却至可接受温度后,才放置在箱或其它运输容器中。

[0104] 4. 树脂中的水含量:在水浴出口处的吹风机将过量水从枕形物移除。这很关键,是因为当消费者将树脂溶剂化时,水分 % 应低于 0.15% 以避免固化剂(例如,异氰酸酯)含水问题。