



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104395379 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 04

-
- (21) 申请号 201380025550. 2 *CO8L 67/02*(2006. 01)
- (22) 申请日 2013. 05. 10 *CO8L 69/00*(2006. 01)
- (30) 优先权数据 *CO8L 75/08*(2006. 01)
PCT/US2012/037745 2012. 05. 14 US *B32B 27/36*(2006. 01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 11. 14
- (86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/059701 2013. 05. 10
- (87) PCT国际申请的公布数据
W02013/171124 EN 2013. 11. 21
- (71) 申请人 拜尔材料科学股份公司
地址 德国勒沃库森
- (72) 发明人 H·普德莱纳 K·梅耶 J·温克勒
W·布劳尔 J·尼克尔 C·派勒特
- (74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限
公司 11285
代理人 侯婧 钟守期
- (51) Int. Cl.
CO8J 5/18(2006. 01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称
具有改善模量特性的多层膜

(57) 摘要
本发明涉及一种多层的、优选共挤出的塑料膜,其特别适合生产三维成型制品。

1. 多层塑料膜,其特征在于,

- 其具有芯层 A,所述芯层 A 包含至少一种聚碳酸酯或共聚碳酸酯以及 / 或者聚酯或共聚酯,其玻璃化转变温度 T_g 为 80°C 至 200°C ,

- 且该芯层 A 位于两个外层 B 之间,所述外层 B 包含硬度为 45 肖氏 D 至 85 肖氏 D 的至少一种热塑性聚氨酯以及 / 或者聚酯或共聚酯。

2. 权利要求 1 的多层塑料膜,其特征在于,其具有芯层 A,所述芯层 A 包含至少一种固有粘度为 0.50dL/g 至 1.20dL/g 且玻璃化转变温度 T_g 为 80°C 至 200°C 的聚酯或共聚酯。

3. 权利要求 1 或 2 的多层塑料膜,其特征在于两个外层 B 包含硬度为 45 肖氏 D 至 85 肖氏 D 的至少一种热塑性聚氨酯。

4. 权利要求 1 至 3 至少一项的多层塑料膜,其特征在于,

- 其具有一个芯层 A,所述芯层 A 包含至少一种共聚酯,其中共聚酯具有来自以下的残基

(a) 二羧酸组分,其含有

i) $70\text{mol}\%$ 至 $100\text{mol}\%$ 的对苯二甲酸残基,

ii) $0\text{mol}\%$ 至 $30\text{mol}\%$ 的具有最高达 20 个碳原子的芳香族二羧酸残基,和

iii) $0\text{mol}\%$ 至 $10\text{mol}\%$ 的具有最高达 16 个碳原子的脂肪族二羧酸残基,和

(b) 二醇组分,其含有

i) $5\text{mol}\%$ 至 $50\text{mol}\%$ 的 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基,和

ii) $50\text{mol}\%$ 至 $95\text{mol}\%$ 的 1,4- 环己烷二甲醇残基,

其中二羧酸组分的残基 i)-iii) 的 $\text{mol}\%$ 总量为 $100\text{mol}\%$ 且二醇组分的残基 i) 和 ii) 的 $\text{mol}\%$ 总量为 $100\text{mol}\%$ 。

且其中共聚酯的固有粘度为 0.50dL/g 至 1.20dL/g 且共聚酯的玻璃化转变温度 T_g 为 80°C 至 150°C 。

- 且该芯层 A 位于两个外层 B 之间,所述外层 B 包含至少一种热塑性聚氨酯,所述热塑性聚氨酯的硬度为 45 肖氏 D 至 85 肖氏 D 并可由:

a) 一种或多种线性聚醚二醇,其平均分子量为 500g/mol 至 10000g/mol ,优选 500g/mol 至 6000g/mol ,且在每种情况下平均具有至少 1.8 和至多 3.0,优选 1.8 至 2.2 个 Tserevitinov- 活性氢原子,

b) 一种或多种有机二异氰酸酯,

c) 一种或多种扩链剂,其分子量为 60g/mol 至 500g/mol 的且平均具有 1.8 至 3.0 个 Tserevitinov- 活性氢原子,

在

d) 任选地,一种或多种催化剂的存在下

并加入

e) 任选地,辅助物质和添加剂而获得

其中 b) 中的 NCO 基团与 a) 和 c) 中的对异氰酸酯具有反应性的基团的摩尔比为 $0.85 : 1$ 至 $1.2 : 1$,优选 $0.9 : 1$ 至 $1.1 : 1$ 。

5. 权利要求 1 至 4 至少一项的多层塑料膜,其特征在于,所述热塑性聚氨酯的硬度为 50 肖氏 D 至 85 肖氏 D。

6. 权利要求 4 或 5 的多层塑料膜,其特征在于,用于生产热塑性聚氨酯的聚醚二醇 a) 选自一种或多种基于 1,4- 丁二醇单元和 / 或 1,3- 丙二醇单元的聚醚二醇。

7. 权利要求 4 至 6 的多层塑料膜,其特征在于,用于生产热塑性聚氨酯的有机二异氰酸酯 b) 选自以下的一种或多种异氰酸酯:4,4'- 二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'- 二异氰酸酯或 1,6- 六亚甲基二异氰酸酯。

8. 权利要求 4 至 7 至少一项的多层塑料膜,其特征在于,用于生产热塑性聚氨酯的二醇扩链剂 c) 选自以下的一种或多种扩链剂:1,4- 丁二醇、1,3- 丙二醇、1,2- 丙二醇、1,2- 乙二醇、1,6- 己二醇、1,4- 二(β- 羟乙基) 对苯二酚或 1,4- 二(β- 羟乙基) 双酚 A。

9. 权利要求 4 至 8 至少一项的多层塑料膜,其特征在于,热塑性聚氨酯是采用预聚物法生产的。

10. 权利要求 4 至 9 至少一项的多层塑料膜,其特征在于,所述共聚酯的二醇组分包括 10mol% 至 35mol% 的 2,2,4,4- 四甲基-1,3- 环丁烷二醇残基和 65mol% 至 90mol% 的 1,4- 环己烷二甲醇残基,优选 15mol% 至 35mol% 的 2,2,4,4- 四甲基-1,3- 环丁烷二醇残基和 65mol% 至 85mol% 的 1,4- 环己烷二甲醇残基,特别优选 15mol% 至 30mol% 的 2,2,4,4- 四甲基-1,3- 环丁烷二醇残基和 70mol% 至 85mol% 的 1,4- 环己烷二甲醇残基,所述二醇组分的这两种组分的 mol% 总量为 100mol%。

11. 权利要求 4 至 10 至少一项的多层塑料膜,其特征在于,来自聚酯的二羧酸组分的残基包括 95mol% 至 100mol% 的对苯二甲酸残基。

12. 权利要求 1 至 11 至少一项的多层塑料膜,其特征在于,所述薄膜已经过共挤出。

13. 权利要求 1 至 12 至少一项的多层塑料膜,其特征在于,所述塑料膜的总厚度为 300 μm 至 2000 μm,优选 400 μm 至 1500 μm,特别优选 500 μm 至 1200 μm。

14. 权利要求 1 至 13 至少一项的多层塑料膜,其特征在于,所述芯层 A 的层厚度为 250 μm 至 1600 μm,优选 350 μm 至 1400 μm,特别优选 400 μm 至 1000 μm。

15. 权利要求 1 至 14 至少一项的多层塑料膜,其特征在于,所述外层 B 各自的层厚度为 25 μm 至 500 μm,优选 30 μm 至 300 μm,特别优选 50 μm 至 200 μm。

16. 权利要求 2 至 15 至少一项的多层塑料膜,其特征在于,所述聚酯或共聚酯的固有粘度为 0.50dL/g 至 0.80dL/g。

17. 权利要求 1 至 16 至少一项的多层塑料膜,其特征在于,所述聚酯或共聚酯的玻璃化转变温度 T_g 为 85°C 至 130°C,优选 90°C 至 120°C。

18. 三维成型产品,其通过三维成型权利要求 1 至 17 至少一项的多层塑料膜而得到。

具有改善模量特性的多层膜

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多层的、优选共挤出的塑料膜,所述塑料膜特别适合于制备三维成型产品,例如通过热成型工艺制备。

背景技术

[0002] 对于一些应用,特别是医学应用,主要关注的是三维成型制品(该制品已经通过塑料膜成型获得)在湿润或潮湿的环境中其三维形状是稳定的。此外,由于成型制品在其使用过程中必须发挥足够的张力,因此对由塑料膜有很高的要求,尤其是关于其拉伸模量的要求。

[0003] 在过去,单层膜,例如由各种热塑性材料组成的单层膜,已经被用于湿润或潮湿的环境应用中,然而,其具有的缺点在于,尽管在开始使用前具有高的拉伸模量,但在其使用期间该拉伸模量会大大地下降,以至于常常不能按计划获得预期的使用效果,并且需要对三维成型制品进行再加工。这种再加工的成本是非常昂贵的。

[0004] 为了避免这个缺点,从而对用于制备三维成型制品的塑料膜有一个要求,即,使用该塑料膜可减少在潮湿环境中使用期间拉伸模量的明显下降。

发明内容

[0005] 因此,本发明基于的目的在于提供适合于制备三维成型产品的塑料膜,使用该塑料膜可减少在使用期间拉伸模量的明显下降。

[0006] 出人意料地已发现,一种具有特定性质的多层(优选三层)的塑料膜能消除上面所列的缺点,所述塑料膜包含介于两层之间的芯层,所述芯层包括聚碳酸酯或共聚碳酸酯以及/或者聚酯或共聚酯,所述两层包括热塑性聚氨酯以及/或者聚酯或共聚酯。

具体实施方式

[0007] 因此,本发明的主题为一种多层塑料膜,其特征在于

[0008] - 其具有芯层 A,所述芯层包含至少一种聚碳酸酯或共聚碳酸酯以及/或者聚酯或共聚酯,其玻璃化转变温度 T_g 为 80°C 至 200°C ,优选 80°C 至 170°C ,更优选 80°C 至 150°C 。

[0009] - 且该芯层位于两个外层 B 之间,所述外层包含硬度为 45 肖氏 D 至 85 肖氏 D 的至少一种热塑性聚氨酯以及/或者聚酯或共聚酯。

[0010] 玻璃化转变温度 T_g 是根据标准 DIN EN 61006 采用差示扫描量热法测定的,加热速率为 $20\text{K}/\text{min}$,定义中点温度为 T_g (切线法(tangent method))。

[0011] 根据本发明优选地,芯层 A 包括至少一种聚酯或共聚酯,其中聚酯或共聚酯的固有粘度达到 $0.50\text{dL}/\text{g}$ 至 $1.20\text{dL}/\text{g}$ 且聚酯或共聚酯具有的玻璃化转变温度 T_g 为 80°C 至 150°C 。

[0012] 固有粘度是在 25°C 下以 $0.5\text{g}/100\text{ml}$ 的浓度在 60/40(wt/重量)的苯酚/四氯化碳中测定的。

[0013] 根据本发明优选地,两个外层 B 包括至少一种具有硬度为 45 肖氏 D 至 85 肖氏 D 的热塑性聚氨酯。

[0014] 在本发明一个优选的实施方案中,多层塑料膜

[0015] - 具有芯层 A,所述芯层包含至少一种聚酯或共聚酯,其固有粘度为 0.50dL/g 至 1.20dL/g 且玻璃化转变温度 T_g 为 80°C 至 150°C

[0016] - 且该芯层 A 位于两个外层 B 之间,所述外层 B 包含至少一种热塑性聚氨酯,其硬度为 45 肖氏 D 至 85 肖氏 D。

[0017] 用于芯层 A 的适合的和优选的聚酯或共聚酯为对苯二甲酸或萘二甲酸的缩聚物或共缩聚物,例如并优选聚对苯二甲酸乙二醇酯或共聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET 或 CoPET)、二醇改性的 PET (PETG) 或聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT 或 CoPBT)、聚萘二甲酸乙二醇酯或共聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN 或 CoPEN)。

[0018] 用于芯层 A 的适合的和优选的聚碳酸酯或共聚碳酸酯尤其为具有平均分子量为 500 至 100000,优选 10000 至 80000,特别优选 15000 至 40000 的聚碳酸酯或共聚碳酸酯。

[0019] 此外,含有至少一种所述聚碳酸酯或共聚碳酸酯的共混物适合并优选地用于芯层 A。上述聚碳酸酯或共聚碳酸酯与至少一种对苯二甲酸的缩聚物或共缩聚物——特别是至少一种平均分子量为 10000 至 200000,优选 26000 至 120000 的所述对苯二甲酸的缩聚物或共缩聚物——的共混物,也为适合的和优选的。在本发明特别优选的实施方案中,所述共混物为聚碳酸酯或共聚碳酸酯与聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯的共混物。所述聚碳酸酯或共聚碳酸酯与聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯的共混物优选地可具有 1 至 90 重量%的聚碳酸酯或共聚碳酸酯和 99 至 10 重量%的聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯,优选具有 1 至 90 重量%的聚碳酸酯和 99 至 10 重量%的聚对苯二甲酸丁二醇酯,含量总计为 100 重量%。所述聚碳酸酯或共聚碳酸酯与聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯的共混物特别优选地可具有 20 至 85 重量%的聚碳酸酯或共聚碳酸酯和 80 至 15 重量%的聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯,优选具有 20 至 85 重量%的聚碳酸酯和 80 至 15 重量%的聚对苯二甲酸丁二醇酯,含量总计为 100 重量%。所述聚碳酸酯或共聚碳酸酯与聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯的共混物可特别优选地具有 35 至 80 重量%的聚碳酸酯或共聚碳酸酯和 65 至 20 重量%的聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯,优选具有 35 至 80 重量%的聚碳酸酯和 65 至 20 重量%的聚对苯二甲酸丁二醇酯,含量总计为 100 重量%。

[0020] 在优选的实施方案中,特别适合的聚碳酸酯或共聚碳酸酯为芳香族的聚碳酸酯或共聚碳酸酯。

[0021] 聚碳酸酯或共聚碳酸酯可为已知方式的线性或支化的。

[0022] 这些聚碳酸酯的制备可以已知的方式由二元酚、碳酸衍生物、任选地链终止剂和任选地支化剂 (branching agents) 进行。聚碳酸酯的制备的细节已经在很多专利说明书中记载 (laid down) 了约 40 年。这里仅通过举例的方式参照 Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates" Polymer Reviews, 第 9 卷, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964, D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 第 11 卷, 第二版, 1998, 648-718 页和最后的 Dres. U. Grigo, K. Kirchner

and P. R. Müller" Polycarbonate" in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, 第 3/1 卷, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Munich, Vienna 1992, 第 117-299 页。

[0023] 合适的二元酚可为, 例如, 通式 (III) 的二羟基芳基化合物 HO-Z-OH (III)

[0024] 其中 Z 为具有 6 至 34 个 C 原子的芳香族基团, 其可包含一个或多个任选取代的芳香族核以及脂肪族的或环脂族的基团或烷基芳基或杂原子作为桥接成员。

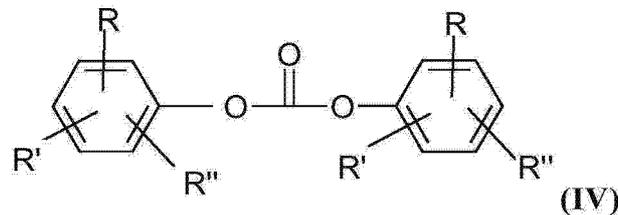
[0025] 特别优选的二羟基芳基化合物为间苯二酚 (resorcinol)、4,4'-二羟基二苯基、双-(4-羟基苯基)-二苯基-甲烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-1-苯基-乙烷、双-(4-羟基苯基)-1-(1-萘基)-乙烷、双-(4-羟基苯基)-1-(2-萘基)-乙烷、2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷、2,2-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-丙烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-环己烷、1,1-双-(3,5-二甲基-4-羟基苯基)-环己烷、1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷、1,1'-双-(4-羟基苯基)-3-二异丙基-苯和 1,1'-双-(4-羟基苯基)-4-二异丙基-苯。

[0026] 非常特别优选的二羟基芳基化合物为 4,4'-二羟基二苯基、2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷和双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷。

[0027] 一种非常特别优选的共聚碳酸酯可使用 1,1-双-(4-羟基苯基)-3,3,5-三甲基-环己烷和 2,2-双-(4-羟基苯基)-丙烷制备。

[0028] 适合的碳酸衍生物可为, 例如, 化学通式为 (IV) 的光气或二芳基碳酸酯

[0029]



[0030] 其中

[0031] R、R' 和 R'' 各自独立地为相同的或不同, 并代表氢、线性或支化的 $\text{C}_1\text{-C}_{34}$ 烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{34}$ 烷基芳基或 $\text{C}_6\text{-C}_{34}$ 芳基, 而且 R 也可表示为 $-\text{COO-R}'''$ 、其中 R''' 代表氢、线性或支化的 $\text{C}_1\text{-C}_{34}$ 烷基、 $\text{C}_7\text{-C}_{34}$ 烷基芳基或 $\text{C}_6\text{-C}_{34}$ 芳基。

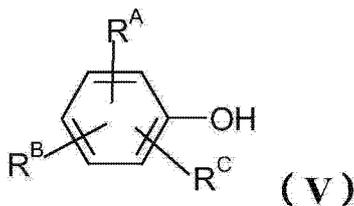
[0032] 特别优选的二芳基化合物为碳酸二苯酯、4-叔丁基苯基苯基碳酸酯、二-(4-叔丁基苯基)碳酸酯、苯基碳酸联苯基-4-基酯、二-(联苯基-4-基)碳酸酯、4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基苯基碳酸酯、二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基]碳酸酯和二-(水杨酸甲酯)碳酸酯。

[0033] 非常特别优选碳酸二苯酯。

[0034] 可使用一个碳酸二芳基酯或不同的碳酸二芳基酯。

[0035] 还可使用未用于制备所用的碳酸二芳基酯的一种或多种单羟基芳基化合物作为例如链终止剂, 以控制或改变端基。它们可为通式 (V) 的那些化合物

[0036]



[0037] 其中

[0038] R^A 表示为线性或支化的 C_1-C_{34} -烷基、 C_7-C_{34} -烷基芳基、 C_6-C_{34} -芳基或 $-COO-R^D$ ，其中 R^D 表示氢、线性或支化的 C_1-C_{34} -烷基、 C_7-C_{34} -烷基芳基或 C_6-C_{34} -芳基，且

[0039] R^B , R^C 各自独立地为相同的或不同，且代表氢、线性或支化的 C_1-C_{34} -烷基、 C_7-C_{34} -烷基芳基或 C_6-C_{34} -芳基。

[0040] 优选 4-叔丁基苯酚、4-异辛基苯酚和 3-十五烷基苯酚。

[0041] 适合的水化剂可为具有三个以上官能团的化合物，优选为那些具有三个以上羟基的化合物。

[0042] 优选的水化剂为 3,3-双-(3-甲基-4-羟基苯基)-2-氧代-2,3-二氢吡啶和 1,1,1-三-(4-羟基苯基)-乙烷。

[0043] 在本发明的优选实施方案中，对于芯层 A 而言，作为对苯二甲酸或萘二甲酸的缩聚物或共缩聚物合适的为聚对苯二甲酸乙二醇酯或共聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸亚烷基酯或共聚萘二甲酸亚烷基酯 (copolyalkylenenaphthalate)。合适的聚对苯二甲酸亚烷基酯或共聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯或共聚萘二甲酸亚烷基酯为，例如芳香族二羧酸或其反应性衍生物（例如二甲酯类或酸酐类化合物）和脂肪族、环脂族或芳脂族二醇的反应产物，以及这些反应产物的混合物。

[0044] 如本文中使用的术语“对苯二甲酸”意指包括对苯二甲酸本身和它的残基 (residue) 以及对苯二甲酸的任何衍生物，包括可用在与二醇反应制备聚酯的过程中的其相应的酰卤、酯、半酯 (half-ester)、盐、半盐、酸酐、混合酸酐 (mixed anhydrides)、或它们的混合物或它们的残基。在一个实施方案中，所述酯选自至少一种以下的物质：甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯和苯酯。在一个实施方案中，对苯二甲酸可用作起始材料。在另一个实施方案中，对苯二甲酸二甲酯可用作起始材料。在另一个实施方案中，对苯二甲酸和对苯二甲酸二甲酯的混合物可用作起始材料和 / 或作为中间产物。

[0045] 本文中使用的术语“萘二甲酸”意指包括萘二甲酸本身和它的残基以及萘二甲酸的任何衍生物，包括可用在与二醇的反应制备聚酯的过程中的其相应的酰卤、酯、半酯、盐、半盐、酸酐、混合酸酐、或它们的混合物或它们的残基。在一个实施方案中，所述酯选自至少一种的以下物质：甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯和苯酯。在一个实施方案中，萘二甲酸可用作起始材料。在另一个实施方案中，萘二甲酸的二甲酯可用作起始材料。在另一个实施方案中，萘二甲酸和萘二甲酸的二甲酯的混合物可用作起始材料和 / 或作为中间产物。

[0046] 除了对苯二甲酸或萘二甲酸之外，本发明中可用的聚酯或共聚酯的二羧酸组分可任选地包括最高达 30mol%，优选最高达 20mol%，更优选最高达 10mol%，最优选最高达 5mol% 的一种或多种改性用芳香族二羧酸。在一个优选的实施方案中，本发明中可用的聚酯或共聚酯的二羧酸化合物包括最高达 1mol% 的一种或多种改性用芳香族二羧酸。在另一个优选的实施方案中，本发明中可用的聚酯或共聚酯的二羧酸组分包括 0mol% 的改性用

芳香族二羧酸。因此,如果存在一种或多种改性用芳香族二羧酸,可考虑的它的用量范围可自任意前述端点值,包括例如,0.01至30mol%,优选0.01至20mol%,更优选0.01至10mol%,最优选0.01至5mol%且在一个优选的实施方案中为0.01至1mol%。在一个实施方案中,本发明中可用的改性用芳香族二羧酸包含但不限于那些具有最高达20个碳原子,优选具有8至14个碳原子的芳香族二羧酸,其可为线性的、对位取向的(para-oriented)、或对称的。本发明中可用的改性用芳香族二羧酸的实例包括,但不限于:邻苯二甲酸、间苯二甲酸、4,4'-联苯基二羧酸、1,4-、1,5-、2,6-、2,7-萘二甲酸(在聚对苯二甲酸亚烷基酯或共聚对苯二甲酸亚烷基酯的情况下)、对苯二甲酸(在聚萘二甲酸亚烷基酯或共聚萘二甲酸亚烷基酯的情况下)和反式-4,4'-二苯乙烯二羧酸、以及它们的酯。

[0047] 在本发明中可用的共聚酯的羧酸组分可任选地被最高达10mol%、如最高达5mol%或优选最高达1mol%的一种或多种包含2至16个碳原子的脂肪族二羧酸改性,所述脂肪族二羧酸例如丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、环己烷二乙酸和十二烷基二羧酸等。在另一个实施方案中包含0mol%的改性用脂肪族二羧酸。因此,如果存在一种或多种改性用脂肪族二羧酸,可考虑的它的用量范围可自任意前述端点值,包括例如,0.01至10mol%并优选0.01至10mol%。

[0048] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯或共聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯或共聚萘二甲酸亚烷基酯包含至少70mol%,优选至少80mol%的乙二醇、1,4-丁二醇-2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和/或1,4-环己烷二甲醇的残基,相对于二醇组分计。

[0049] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯或共聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯或共聚萘二甲酸亚烷基酯除了包含乙二醇、1,4-丁二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和/或1,4-环己烷二甲醇残基之外,还包括最高达30mol%,优选最高达20mol%的其他具有3至12个碳原子的脂肪族二醇或具有6至21个碳原子的环脂族二醇,例如以下基团:1,3-丙二醇、2-乙基-1,3-丙二醇、新戊二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、环己基-1,4-二甲醇、3-甲基-2,4-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇和2-乙基-1,6-己二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2,5-己二醇、1,4-二-(β -羟基乙氧基)-苯、2,2-双-(4-羟基环己基)丙烷、2,4-二羟基-1,1,3,3-四甲基环丁烷、2,2-双-(3- β -羟基乙氧基苯基)丙烷和2,2-双-(4-羟基丙氧基苯基)丙烷(参见DE-OS 24 07 674、24 07 776、27 15 932)。

[0050] 各自基于二醇或二酸残基的总摩尔百分比计,本发明的聚酯或共聚酯可包括0至10mol%,例如0.01至5mol%的一种或多种支化单体残基,这里也称为支化剂,其具有3个以上的羧基取代基、羟基取代基、或两者的组合。在某些实施方案中,支化单体或支化剂可在聚酯或共聚酯聚合之前和/或期间和/或之后加入。因此本发明中可用的聚酯或共聚酯可为线性或支化的。在优选的实施方案中,本发明中可用的聚酯或共聚酯可为线性的且因此不包含所述支化剂。

[0051] 如果存在支化单体,它的实例包括,但不限于:多官能团酸或多官能团醇,如偏苯三甲酸、偏苯三酸酐、均苯四酸二酐(pyromellitic dianhydride)、三羟甲基丙烷、丙三醇、季戊四醇、柠檬酸、酒石酸、3-羟基戊二酸等等。在一个实施方案中,支化单体残基可包括0.1至0.7mol%的一种或多种选自至少一种下列物质的残基:偏苯三酸酐、均苯四酸酐、丙

三醇、山梨醇、1,2,6-己三醇、季戊四醇、三羟甲基乙烷和/或均苯三甲酸。支化单体可加入至共聚酯反应混合物中,或与例如美国专利 No. 5654347 和 5696176 中所描述的浓缩液形式的共聚酯共混。

[0052] 优选的聚对苯二甲酸亚烷基酯或共聚对苯二甲酸亚烷基酯或聚萘二甲酸亚烷基酯或共聚萘二甲酸亚烷基酯包含相对于二羧酸组分计至少 70mol%, 优选 80mol% 的对苯二甲酸或萘二甲酸残基, 和相对于二醇组分计至少 70mol%, 优选至少 80mol% 的乙二醇、1,4-丁二醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和/或 1,4-环己烷二甲醇的残基。

[0053] 在一个特别优选的实施方案中, 芯层 A 包括至少一种共聚酯, 其仅由对苯二甲酸和它的反应性衍生物(如它的二烷基酯)与乙二醇和/或丁二醇制备。

[0054] 在另一个特别优选的实施方案中, 芯层 A 包括至少一种聚碳酸酯或共聚碳酸酯与聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯的共混物, 该共混物具有 1 至 90 重量% 的聚碳酸酯或共聚碳酸酯和 99 至 10 重量% 的聚对苯二甲酸丁二醇酯或共聚对苯二甲酸丁二醇酯, 优选具有 35 至 80 重量% 的聚碳酸酯和 65 至 20 重量% 的聚对苯二甲酸丁二醇酯, 含量总计为 100 重量%。

[0055] 在本发明另一个特别优选的实施方案中, 芯层 A 包括至少一种共聚酯, 其具有选自以下的残基

[0056] (a) 二羧酸组分, 其包括

[0057] i) 70mol% 至 100mol% 的对苯二甲酸残基,

[0058] ii) 0mol% 至 30mol% 的具有最高达 20 个碳原子的芳香族二羧酸残基,

[0059] iii) 0mol% 至 10mol% 的具有最高达 16 个碳原子的脂肪族二羧酸残基, 和

[0060] (b) 二醇组分, 其包括

[0061] i) 5mol% 至 50mol% 的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基, 和

[0062] ii) 50mol% 至 95mol% 的 1,4-环己烷二甲醇残基,

[0063] 其中二羧酸组分的残基 i)-iii) 的 mol% 总量为 100 mol% 且二醇组分的残基 i) 和 ii) 的 mol% 总量为 100mol%。

[0064] 两个外层 B 优选地包括至少一种热塑性聚氨酯, 所述热塑性聚氨酯具有硬度为 45 肖氏 D 至 85 肖氏 D。

[0065] 特别优选地, 所述至少一种热塑性聚氨酯可由:

[0066] a) 一种或多种线性的聚醚二醇, 其平均分子量为 500g/mol 至 10000g/mol, 优选 500g/mol 至 6000g/mol, 且在每种情况下平均具有至少 1.8 和至多 3.0, 优选 1.8 至 2.2 个 Tserevitinov- 活性氢原子,

[0067] b) 一种或多种有机二异氰酸酯,

[0068] c) 一种或多种扩链剂, 其分子量为 60g/mol 至 500g/mol 的且平均具有 1.8 至 3.0 个 Tserevitinov- 活性氢原子,

[0069] 在

[0070] d) 任选地, 一种或多种催化剂的存在下并加入

[0071] e) 任选地, 辅助物质和添加剂而获得

[0072] 其中 b) 中的 NCO 基团与 a) 和 c) 中的对异氰酸酯具有反应性的基团的摩尔比达到 0.85 : 1 至 1.2 : 1, 优选 0.9 : 1 至 1.1 : 1。

- [0073] 在本发明的一个特别优选的实施方案中,多层塑料膜的特征在于
- [0074] - 其具有芯层 A,所述芯层包含至少一种共聚酯,其中共聚酯具有选自以下的残基
- [0075] (a) 二羧酸组分,其包括
- [0076] i) 70mol%至 100mol%的对苯二甲酸残基,
- [0077] ii) 0mol%至 30mol%的具有最高达 20 个碳原子的芳香族二羧酸残基,和
- [0078] iii) 0mol%至 10mol%的具有最高达 16 个碳原子的脂肪族二羧酸残基,和
- [0079] (b) 二醇组分,其包括
- [0080] i) 5mol%至 50mol%的 2,2,4,4- 四甲基 -1,3- 环丁烷二醇残基,和
- [0081] ii) 50mol%至 95mol%的 1,4- 环己烷二甲醇残基,
- [0082] 其中二羧酸组分的残基 i)-iii) 的 mol%总量为 100mol%且二醇组分的残基 i) 和 ii) 的 mol%总量为 100mol%,
- [0083] 且其中共聚酯的固有粘度达到 0.50dL/g 至 1.20dL/g,并且共聚酯具有的玻璃化转变温度 T_g 为 80°C 至 150°C。
- [0084] - 且所述芯层位于两个外层 B 之间,所述外层包含至少一种热塑性聚氨酯,所述热塑性聚氨酯具有的硬度为 45 肖氏 D 至 85 肖氏 D 并可由
- [0085] (a) 一种或多种线性的聚醚二醇,其平均分子量为 500g/mol 至 10000g/mol,优选 500g/mol 至 6000g/mol,且在每种情况下平均具有至少 1.8 和至少 3.0,优选 1.8 至 2.2 个 Tserevitinov- 活性氢原子,
- [0086] (b) 一种或多种有机二异氰酸酯,
- [0087] (c) 一种或多种扩链剂,其分子量为 60g/mol 至 500g/mol 且平均具有 1.8 至 3.0 个 Tserevitinov- 活性氢原子,
- [0088] 在
- [0089] (d) 任选地,一种或多种催化剂的存在下并加入
- [0090] (e) 任选地,辅助物质和添加剂而获得
- [0091] 其中 b) 中的 NCO 基团与 a) 和 c) 中的对异氰酸酯具有反应性的基团的摩尔比达到 0.85 : 1 至 1.2 : 1,优选 0.9 : 1 至 1.1 : 1。
- [0092] 出人意料地,根据本发明的薄膜在湿润或潮湿的条件下在拉伸模量上表现出明显较小的下降。此外,由本发明所述薄膜制得的三维成型制品在这种条件下其三维形状是稳定的。
- [0093] 热塑性聚氨酯 (TPU) 主要由下列物质构成:线性的多元醇(大分子二醇 (macrodiol)),如聚酯二醇、聚醚二醇或聚碳酸酯二醇;有机的二异氰酸酯;和短链的、主要双官能的醇类(扩链剂)。它们可连续式或间歇式地生产。最众所周知的生产工艺为带式工艺 (GB-A 1057018) 和挤出工艺 (DE-A 1 964834)。
- [0094] 优选用于本发明的热塑性聚氨酯为由上述形成的反应产物
- [0095] a) 聚醚二醇
- [0096] b) 有机的二异氰酸酯
- [0097] c) 扩链剂
- [0098] 作为二异氰酸酯 b),可使用芳香族、脂肪族、芳脂族、杂环和环脂族的二异氰酸酯或这些二异氰酸酯的混合物(参见 Houben-Weyl "Methoden der organischen Chemie",

卷 E20” Makromolekulare Stoffe”, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1987, 第 1587-1593 页或“Justus Liebig’s Annalen der Chemie”, 562, 第 75 至 136 页)。

[0099] 详细地, 以示例性方式提到下面的物质: 脂肪族二异氰酸酯, 如六亚甲基二异氰酸酯; 环脂族二异氰酸酯, 如异佛尔酮二异氰酸酯、1,4-环己烷二异氰酸酯、1-甲基-2,4-环己烷二异氰酸酯和 1-甲基-2,6-环己烷二异氰酸酯以及相应的异构体混合物、4,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二环己基甲烷二异氰酸酯和 2,2'-二环己基甲烷二异氰酸酯以及相应的异构体混合物; 芳香族二异氰酸酯, 如 2,4-二苯乙烯二异氰酸酯、由 2,4-二苯乙烯二异氰酸酯和 2,6-二苯乙烯二异氰酸酯组成的混合物、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯、由 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯组成的混合物、尿烷改性的液体 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、4,4'-二异氰酸酯基二苯基乙烷-(1,2) 和 1,5-萘二异氰酸酯。优选地使用 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯、具有含量大于 96 重量%的 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯的二苯基甲烷-二异氰酸酯的异构体混合物, 特别是, 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯和 1,5-萘二异氰酸酯。所述二异氰酸酯单独地或以与另一种二异氰酸酯混合的形式应用。它们也可与最高达 15 重量% (相对于二异氰酸酯的总量计算) 的聚异氰酸酯 (如三苯基甲烷-4,4',4''-三异氰酸酯或聚苯基-聚亚甲基聚异氰酸酯) 一起使用。

[0100] 在有机二异氰酸酯 b) 的情况下, 优选一种或多种异氰酸酯选自以下物质: 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯和 1,6-六亚甲基二异氰酸酯。

[0101] Tserevitinov-活性的聚醚二醇 a) 为那些平均具有至少 1.8 至至多 3.0, 优选 1.8 至 2.2 个 Tserevitinov-活性氢原子的聚醚二醇。

[0102] Tserevitinov-活性氢原子是指键合至 N、O 或 S 的、根据 Tserevitinov 发现的方法通过用甲基镁卤化物转化而产生甲烷的所有氢原子。测定在 Tserevitinov 反应后进行, 由此将甲基镁碘化物用待研究的化合物转化并与酸性氢反应生成镁盐和对应的烃。通过气体体积分析法测定甲烷的产生。

[0103] 合适的所述聚醚二醇可通过将一种或多种在亚烷基残基中具有 2 至 4 个碳原子的环氧烷用包含两个以键合形式的活性氢原子的起始分子转化而制备。作为环氧烷烃, 可提及例如: 环氧乙烷、1,2-环氧丙烷、表氯醇、1,2-环氧丁烷和 2,3-环氧丁烷。环氧烷可单独地、连续交替地或以混合物的形式使用。作为起始分子, 可考虑例如: 水; 氨基醇, 如 N-烷基二乙醇胺 (如 N-甲基二乙醇胺); 和二醇如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 1,6-己二醇。任选地, 可也使用起始分子的混合物。适合的聚醚二醇还有四氢呋喃的和 / 或 1,3-丙二醇的含羟基的聚合产物。也可使用相对于双官能聚醚比例为 0 重量%至 30 重量%的三官能聚醚, 但至多以使生成的产物仍然为可热塑性加工的用量使用。

[0104] 聚醚二醇优选具有的数均分子量 M_n 为 500g/mol 至 8000g/mol, 特别优选 500g/mol 至 6000g/mol。它们可单独地或以彼此混合的形式应用。

[0105] 数均分子量 M_n 可采用端基测定法测定, 如根据 ASTM D 4274 对羟基数的测定。

[0106] Tserevitinov-活性扩链剂 c) 为所谓的扩链试剂并平均具有 1.8 至 3.0 个

Tserevitinov- 活性氢原子且其数均分子量为 60g/mol 至 500g/mol。这种试剂被理解为除了具有氨基、巯基或羰基的化合物之外,还为具有两至三个,优选两个羟基的化合物。特别优选作为扩链剂的为具有两至三个,优选两个羟基的化合物。

[0107] 作为扩链剂使用的有,例如并优选地,分子量为 60g/mol 至 500g/mol 的二醇或二胺,优选具有 2 至 14 个碳原子的脂肪族二醇,如乙二醇、1,2- 丙二醇、1,3- 丙二醇、1,4- 丁二醇、2,3- 丁二醇、1,5- 戊二醇、1,6 己二醇、二乙二醇和二丙二醇。然而,同样适合的为对苯二甲酸与具有 2 至 4 个碳原子的二醇的二酯,例如对苯二甲酸-双-乙二醇或对苯二甲酸-双-1,4-丁二醇;对苯二酚的羟基亚烷基醚,如 1,4-二(β-羟乙基)对苯二酚;乙氧基化双酚(ethoxylatedbisphenol),如 1,4-二(β-羟乙基)双酚 A;(环)脂族二胺,如异佛尔酮二胺、乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、N-甲基亚丙基-1,3-二胺、N,N'-二甲基亚乙基二胺(N,N'-dimethylethylenediamine);和芳香族二胺,如 2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺或 3,5-二乙基-2,4-甲苯二胺、3,5-二乙基-2,6-甲苯二胺、或一级(primary)的单-、二-、三-或四烷基取代的 4,4'-二氨基二苯基甲烷(4,4'-diaminodiphenylmethanes)。特别优选地,使用 1,2-乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-二(β-羟乙基)对苯二酚或 1,4-二(β-羟乙基)双酚 A 作为扩链剂。也可使用上述扩链剂的混合物。此外,也可加入相对少量的三醇。

[0108] 数均分子量 M_n 可采用端基测定法确定,如根据 ASTM D 4274 对羟基数的测定。

[0109] 在二醇扩链剂 c) 的情况下,其优选为一种或多种选自以下的物质:1,4-丁二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,2-乙二醇、1,6-己二醇、1,4-二(β-羟乙基)对苯二酚或 1,4-二(β-羟乙基)双酚 A。

[0110] 在 a) 和 c) 中的对异氰酸酯具有反应性的基团特别为含有 Tserevitinov- 活性氢原子的基团。

[0111] 化合物 a) 和 c) 的相对用量优选选择为使 b) 中异氰酸酯基团的总量与 a) 和 c) 化合物中的 Tserevitinov- 活性氢原子的总量的比值为 0.85 : 1 至 1.2 : 1, 特别优选 0.9 : 1 至 1.1 : 1。

[0112] 根据本发明使用的热塑性聚氨酯可任选地包含催化剂 d)。合适的催化剂为根据现有技术中已知和常规的叔胺,例如三乙胺、二甲基环己胺、N-甲基吗啉、N,N'-二甲基哌嗪、2-(二甲基氨基乙氧基)乙醇、二氮杂双环[2,2,2]辛烷和类似物,以及特别地,有机金属化合物如钛酸酯,铁化合物或锡化合物,如二乙酸锡、二辛酸锡、二月桂酸锡,或脂肪族羧酸的二烷基锡盐,如二乙酸二丁基锡(dibutyltindiacetate)或二月桂酸二丁基锡(dibutyltindilaurate)或类似物。优选的催化剂为有机金属化合物,特别是钛酸酯、铁化合物和锡化合物。一般来说,相对于 TPU 的总重量计,在热塑性聚氨酯用量中的催化剂的总量合计约 0 重量%至 5 重量%,优选 0 重量%至 2 重量%。

[0113] 根据本发明使用的热塑性聚氨酯(TPU)可任选地包含,作为辅助物质和添加剂 e),相对于 TPU 的总重量计为 0 重量%至最高达至多 20 重量%,优选 0 重量%至 10 重量%的常规的辅助物质和添加剂。通常的辅助物质和添加剂为颜料、染料、阻燃剂、抗老化和风化影响的稳定剂、塑化剂、助滑添加剂、脱模剂、链终止剂、起到真菌抑制和细菌抑制作用的物质以及填充剂和它们的混合物。

[0114] 作为所述添加剂,尤其是相对于异氰酸酯单官能的化合物,可优选以相对于热塑

性聚氨酯的总重量计最高达 2% 的比例用作所谓的链终止剂或脱模助剂。适合的为,例如,单胺类如丁胺和二丁胺、辛胺、硬脂胺 (stearylamine)、N- 甲基硬脂胺、吡咯烷、哌啶或环己胺;单醇类如丁醇、2- 乙基己醇、辛醇、十二烷基醇、十八烷基醇、各种戊醇、环己醇和乙二醇单甲醚。

[0115] 其他添加剂的实例有助滑添加剂(如脂肪酸酯、其金属皂、脂肪酸酰胺、脂肪酸酯酰胺和硅酮化合物)、防结块剂、抑制剂、(抗水解、光、热和变色的)稳定剂、阻燃剂、染料、颜料、无机和/或有有机填料如聚碳酸酯,以及塑化剂和增强剂。增强剂特别为纤维增强物质如无机纤维等,其可根据现有技术生产并且也可已上胶料。关于所述辅助物质和添加剂的其他细节可从专业文献中收集,例如 J. H. Saunders 和 K. C. Frisch 的题为“High Polymers”的专著,第十六卷, Polyurethanes: Chemistry and Technology, 第 1 和 2 部分, Interscience Publishers 1962 和 1964; R. Gächter u. H. Müller (Hanser Verlag Munich 1990) 的 Taschenbuch der Kunststoff-Additive; 或 DE-A 29 01 774。

[0116] 根据本发明使用的热塑性聚氨酯优选具有 50 肖氏 D 至 80 肖氏 D 硬度。肖氏硬度是根据 DIN EN ISO 868 测定的。

[0117] 根据本发明使用的热塑性聚氨酯可在所谓的挤出机工艺中(如多杆挤出机中)或所谓的带式工艺中连续地生产。TPU 组分 a)、b) 和 c) 的计量可同时进行,即采用一步法,或连续地进行,即采用预聚物法。特别优选预聚物法。关于这一点,预聚物可既通过分批地又可通过连续地加料到挤出机的一个部件中或另外的上游预聚物单元中生产,所述上游预聚物单元例如静态混合物反应器,如 Sulzer 混合器。

[0118] 根据本发明使用的优选的聚酯或共聚酯,特别是共聚酯,优选地具有玻璃化转变温度 T_g 为 85°C 至 130°C,特别优选 90°C 至 120°C。

[0119] 根据本发明使用的聚酯或共聚酯,特别是共聚酯,优选地具有固有粘度为 0.50dL/g 至 0.80dL/g。

[0120] 本发明使用的优选的共聚酯通常可通过对苯二甲酸和任选地一种或多种另外的双官能羧酸和/或多官能羧酸——下文称为二羧酸组分——与至少所述双官能羟基化合物 2,2,4,4- 四甲基-1,3- 环丁烷二醇和 1,4- 环己烷二甲醇和任选地另外的双官能羟基化合物和/或多官能羟基化合物——下文称为二醇组分——反应而制备。通常二羧酸组分可为一种或多种二元羧酸且二醇化合物可为两种或更多种二元醇/甘醇。二元羧酸和二元醇/甘醇优选地以基本相等的比例反应并以它们相应的残基并入到共聚酯聚合物中。因此,根据本发明使用的共聚酯可包含基本等摩尔比的酸残基和二醇残基。

[0121] 如本文中使用的,术语“残基”意指任何由其相应的单体通过缩聚反应和/或酯化反应而并入到聚合物中的有机结构。

[0122] 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、或它们的混合物。因此,如本文中使用的,术语“二羧酸”意指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、或它们的混合物,其可用于与二醇反应制备(共)聚酯的过程中。

[0123] 在特别优选的实施方案中,二羧酸组分包括 70 至 100mol% 的对苯二甲酸残基,优选 80 至 100mol% 的对苯二甲酸残基,更优选 90 至 100mol% 的对苯二甲酸残基,最优选 95 至 100mol% 的对苯二甲酸残基。在一个特别优选的实施方案中,二羧酸组分包括 98 至

100mol%的对苯二甲酸残基。在另一个特别优选的实施方案中,二羧酸组分包括 100mol%的对苯二甲酸残基。

[0124] 二羧酸的 mol%总数为 100mol%。

[0125] 可使用改性二羧酸的酯和 / 或盐代替二羧酸。二羧酸酯的适合的实例包括,但不限于下列物质: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,酯选自至少一种以下的物质:甲酯、乙酯、丙酯、异丙酯、和苯酯。

[0126] 来自共聚酯的二醇组分的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基和 1,4-环己烷二甲醇残基的比例优选地为 10mol%至 35mol%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基和 65mol%至 90mol%的 1,4-环己烷二甲醇残基,特别优选 15mol%至 35mol%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基和 65mol%至 85mol%的 1,4-环己烷二甲醇残基,非常特别优选 15mol%至 30mol%的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇残基和 70mol%至 85mol%的 1,4-环己烷二甲醇残基,其中所述二醇化合物的这两种组分的 mol%总数为 100mol%。

[0127] 在特别优选的实施方案中,共聚酯的二醇组分可包含 25mol%或更少的一种或多种不为 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇或 1,4-环己烷二甲醇的改性二醇。在一个实施方案中,用于本发明的共聚酯可包含 15mol%或更少的一种或多种改性二醇。在另一个实施方案中,用于本发明的共聚酯可包含 10mol%或更少的一种或多种改性二醇。在另一个实施方案中,用于本发明的共聚酯可包含 5mol%或更少的一种或多种改性二醇。在另一个实施方案中,用于本发明的共聚酯可包含 3mol%或更少的一种或多种改性二醇。在另一个实施方案中,用于本发明的共聚酯可包含 0mol%的改性二醇。某些实施方案中也可包含 0.01mol%以上,如 0.1mol%以上,1mol%以上,5mol%以上,或 10mol%以上的一种或多种改性二醇。因此,如果存在一种或多种改性二醇,可考虑的它的用量可在任意前述端点值范围内,包括例如 0.01 至 15mol%并优选 0.1 至 10mol%。

[0128] 用于本发明中可用的共聚酯中的改性二醇是指除了 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和 1,4-环己烷二甲醇之外的二醇,可包含 2 至 16 个碳原子。适合的改性二醇的实例包括,但不限于下列物质:乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、新戊二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、对二甲苯二醇 (p-xylene glycol) 或它们的混合物。如果存在,优选的改性二醇为乙二醇、1,3-丙二醇、和 / 或 1,4-丁二醇。

[0129] 二醇 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇或 1,4-环己烷二甲醇各自可为顺式的、反式的、或它们的混合物。

[0130] 对于所需的共聚酯,顺式 / 反式 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的摩尔比可根据各个纯形式或它们的混合物而不同。在某些实施方案中,对于顺式和 / 或反式 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的摩尔百分比为大于 50mol%的顺式和小于 50mol%的反式;或大于 55mol%的顺式和小于 45mol%的反式;或 30 至 70mol%的顺式和 70 至 30mol%的反式;或 40 至 60mol%的顺式和 60 至 40mol%的反式;其中顺式 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和反式 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇的摩尔百分比的总和等于 100mol%。

[0131] 对于所需的共聚酯,1,4-环己烷二甲醇的摩尔比可根据各个纯形式或它们的混合物而变化。通过使用顺式和反式的混合物,顺式 / 反式 1,4-环己烷二甲醇的摩尔比可在 50/50 至 0/100 的范围内变化,如 40/60 至 20/80。

[0132] 本发明中可用的聚酯或共聚酯可由文献中已知的方法制备,例如通过均相溶液

法、在熔体中的酯交换法、和两相界面法等。适合的方法包括,但不限于下面的步骤:在温度为 100°C 至 315°C,压力为 0.13 毫巴至 1011 毫巴 (0.1 至 760mm Hg) 下,使一种或多种二元羧酸与一种或多种二醇反应足够长的时间以形成聚酯。参见 U. S. 专利第 3772405 号或 Kunststoffs-Handbuch, 第 VIII 卷, 第 695 页及以后, Karl-Hanser-Verlag, Munich 1973 用于制备 (共) 聚酯的方法。

[0133] 本发明中可用的适合的聚碳酸酯或共聚碳酸酯为市售可得的, 例如以商品名 **Makrolon®** 购自 Bayer MaterialScience AG。本发明中可用的适合的聚酯或共聚酯也为市售可得的, 例如以商品名 Skygreen 购自 SK Chemical 或以商品名 Tritan™ 购自 Eastman Chemical Company。本发明中可用的适合的热塑性聚氨酯也为市售可得的, 如购于 Bayer MaterialScience AG。

[0134] 根据本发明的塑料膜优选地具有总厚度为 300 μm 至 2000 μm , 特别优选 400 μm 至 1500 μm , 非常特别优选 500 μm 至 1200 μm 。

[0135] 在根据本发明的塑料膜的情况下, 在一个优选的实施方案中, 涉及由介于两个外层 B 之间的芯层 A 组成的三层膜。

[0136] 本发明的这个优选的实施方案在芯层 A (特别优选共聚酯芯层 A) 和外层 B (特别优选 TPU 外层 B) 之间显示出优异的粘合性。这些层之间具有良好的粘合性是特别有利的和必要的, 因为在潮湿的或湿润环境中塑料膜在其使用过程中分层是不希望的。此外, 在制备三维成型制品——如通过对本发明的膜进行热成型和修剪切割边缘——之后, 所述制品须被研磨。在这些研磨的过程中各个层的分层也是不希望的。

[0137] 在芯层 A 和外层 B 之间的粘合力优选地达到大于 0.3N/mm, 更优选大于 0.5N/mm。粘合力可根据 ASTM D 90398 测定。

[0138] 根据本发明的塑料膜的芯层 A 优选地具有层厚度为 250 μm 至 1600 μm , 特别优选 350 μm 至 1400 μm , 非常特别优选 400 μm 至 1000 μm 。根据本发明的塑料膜的外层 B 优选在每种情况下具有层厚度为 25 μm 至 500 μm , 特别优选 30 μm 至 300 μm , 非常特别优选 50 μm 至 200 μm 。

[0139] 对于某些应用, 如医学应用, 还希望的尤其是用于制备成型制品的薄膜在使用过程中尽可能地不引人注目。因此, 进一步有利的是塑料膜尽可能的透明。本发明的薄膜同样满足这个要求。

[0140] 根据本发明的塑料膜在波长为 380nm 至 780nm 范围内优选地具有可见光透射率大于 70%, 特别优选大于 80%。透射率可根据 ASTM D 1003 测定 - 例如, 采用 Hunter Associates Laboratory Inc 生产的 Ultra Scan XE 测定。

[0141] 根据本发明的塑料膜可通过共挤出法或双层压法生产。优选借由共挤出法生产。

[0142] 通过共挤出法生产多层塑料膜为本领域技术人员已知。关于这一点, 对于各塑料制品的各个塑料层, 例如优选以颗粒材料的形式, 在配混挤出机中熔融并通过喷嘴挤压成薄膜。

[0143] 在双层压法生产的过程中, 首先生产用于两个外层 B 的两层薄膜, 优选通过挤出法进行, 随后通过使熔体在这两层塑料膜之间流动来生产芯层 A。

[0144] 由于它们出色的特性 - 如拉伸模量的轻微下降, 其三维形状的稳定性和良好的透明度 - 本发明的塑料膜尤其能很好地适用于生产三维成型制品的目的。为了生产所述的 3D

成型制品,通过热成型使本发明的塑料成型为适合的形状,然后进行切削打磨。

[0145] 因此,本发明的另一个目的是由本发明的多层膜获得的三维成型制品,特别是通过热成型法获得。

[0146] 根据本发明的塑料膜尤其能很好地适用于生产三维成型产品的目的,特别是用于医学应用,如用于整形外科设备(如矫形支架)、牙科器械(如牙科用固定夹板或固位体)、或夹板(如用于稳定扭伤的关节或骨折的夹板)。此外,根据本发明的塑料膜还特别是很好地适用于生产用于非医学应用的三维成型产品的目的,如光伏或(地板下)供热应用,此外,根据本发明的塑料膜可特别是很好地适用于防弹玻璃。

[0147] 下面的实施例用于示例性阐明本发明且不应理解为限制本发明。

[0148] 实施例

[0149] 进料

[0150] ISOPLAST 2530:市售的医用级透明热塑性聚氨酯,其根据 DIN EN ISO 868 的肖氏硬度为 82D(Lubrizol Corp.)。

[0151] DESMOPAN DP 9365D:市售的芳香族透明热塑性聚氨酯,其根据 DIN EN ISO 868 的肖氏硬度为 65D(Bayer MaterialScience AG)。

[0152] 共聚酯 I:由 48.4 重量%的对苯二甲酸、11.9 重量%(相对于二醇组分为 23mol%)的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和 39.7 重量%(相对于二醇组分为 77mol%)的环己烷二甲醇组成的对苯二甲酸共缩聚物,其固有粘度为 0.72dl/g(在 25°C 下,在由苯酚和四氯乙烷组成的 1:1 混合物中测量)(Eastman Chemical),玻璃化转变温度为 110°C(采用 DSC 测定)。

[0153] 共聚酯 II:由 48.3 重量%的对苯二甲酸、11.7 重量%(相对于二醇组分为 23mol%)的 2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烷二醇和 40.0 重量%(相对于二醇组分为 77mol%)的环己烷二甲醇组成的对苯二甲酸共缩聚物,其固有粘度为 0.63dl/g(25°C 下,在由苯酚和四氯乙烷组成的 1:1 混合物中测量),玻璃化转变温度为 105°C(采用 DSC 测定)

[0154] TEXIN 970U:市售的芳香族透明热塑性聚氨酯,其根据 DIN EN ISO 868 的肖氏硬度为 70D(Bayer MaterialScience AG)

[0155] MAKROLON 3108:市售的高粘性无定形的热塑性双酚 A 聚碳酸酯,其根据 ISO 1133 在 300°C 的熔体体积速率(MVR)为 6g/10min,1.2kg 购自 Bayer MaterialScience AG;玻璃化转变温度为 149°C(采用 DSC 测定)

[0156] HYTREL 7246:为一种市售的高模量的热塑性聚酯弹性体级,根据 DIN EN ISO 868 具有 72D 的肖氏硬度,购自 Dupont Company, Wilmington。

[0157] POCAN B 1600:为一种市售的热塑性对苯二甲酸丁二酯,其根据 ISO 1133 在 260°C 的熔体体积速率(MVR)为 14g/10min,2.16kg 购自 Lanxess AG

[0158] 本发明层状结构的生产:

[0159] 挤出薄膜的生产

[0160] 用于生产共挤出薄膜的薄膜生产线包括:

[0161] 挤出机,其具有直径(D)为 60mm 的螺杆且具有 33D 的长度;

[0162] 熔体泵;

- [0163] 十字头 (crosshead) ;
- [0164] 宽度为 450mm 的平片模头 (flat sheet die) ;
- [0165] 具有水平辊布置的三辊压延机, 第三个辊相对于水平位置能旋转约 $\pm 45^\circ$;
- [0166] 滚筒式输送机 ;
- [0167] 厚度测量仪 ;
- [0168] 用于两侧施加保护膜的装置 ;
- [0169] 取出装置 ;
- [0170] 绕线机。

[0171] 将粒状材料从干燥机中输送至挤出机的进料斗。在由挤出机的圆筒 / 螺杆组成的塑化体系中进行材料的熔融和输送。来自平片模头的熔体到达压延机。在压延机 (由三个辊组成) 上进行薄膜的确定成型和冷却。为了织构化薄膜的表面, 在这一点上, 使用两个抛光的铬辊 (光滑 / 有光泽的表面)。接着, 薄膜经取出装置输送, 在两侧施加保护膜, 然后进行薄膜的卷绕。

[0172] 实施例 1 (非本发明)

[0173] 用上述的薄膜挤出线, 在主挤出机的温度为 240°C 至 260°C 的条件下, 生产由共聚酯 I 组成的厚度为 $760\ \mu\text{m}$ 的单层膜。

[0174] 实施例 2 (非本发明)

[0175] 用与实施例 1 相同的薄膜挤出线, 在主挤出机温度为 220°C 至 240°C 的条件下, 生产由 ISOPLAST 2530 组成的厚度为 $750\ \mu\text{m}$ 的单层膜。

[0176] 实施例 3 (本发明)

[0177] 薄膜的共挤出

[0178] 所用的薄膜挤出线由下列部分组成 :

- [0179] 挤出机, 其具有直径 (D) 为 105mm 的螺杆且具有 $41xD$ 的长度。所述螺杆具有排气区 ;
- [0180] 用于施加顶层的共挤出机, 其具有长度为 $25D$ 的螺杆并且具有 35mm 的直径 ;
- [0181] 十字头 ;
- [0182] 宽度为 1500mm 的专用的共挤出薄膜模头 ;
- [0183] 具有水平辊布置的三辊压延机, 第三个辊相对于水平位置能旋转约 $\pm 45^\circ$;
- [0184] 滚筒式输送机 ;
- [0185] 在两个表面施加保护膜的装置 ;
- [0186] 取出装置 ;
- [0187] 绕线机。

[0188] 将基础材料的粒状材料供给至主挤出机的进料斗中。在由圆筒 / 螺杆组成的各个增塑体系中分别进行各个材料的熔融和输送。这两种熔体材料一起引入至共挤出喷嘴中。熔体从喷嘴到达压延机。在滚筒压延机上进行薄膜的确定成型和冷却。为了织构化薄膜的表面, 在这一点上, 使用两个抛光的铬辊 (光滑 / 有光泽的表面)。然后, 薄膜经取出装置输送, 在两侧施加保护膜, 然后进行薄膜的卷绕。

[0189] 用这个薄膜挤出线, 在主挤出机温度为 220°C 至 240°C 且共挤出机温度为 228°C 至 260°C 的条件下, 挤出本发明的具有两个平滑的、有光泽侧面的三层膜, 其厚度为 $800\ \mu\text{m}$, 共

聚酯芯层厚度为 650 μm 且热塑性聚氨酯层在每个侧面上各自的厚度为 75 μm 。

[0190] 实施例 4(本发明)

[0191] 在如实施例 3 中的薄膜挤出线中,使用更易流动的共聚酯 II 代替共聚酯 I 来生产三层膜。

[0192] 由此,在主挤出机温度为 220 $^{\circ}\text{C}$ 至 235 $^{\circ}\text{C}$ 且共挤出机温度为 227 $^{\circ}\text{C}$ 至 260 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,挤出本发明的具有两个平滑的、有光泽侧面的三层膜,其厚度为 800 μm ,共聚酯芯层厚度为 650 μm 且热塑性聚氨酯层在每个侧面上各自的厚度为 75 μm 。

[0193] 实施例 5(本发明)

[0194] 在与实施例 3 相同的薄膜挤出线中,挤出具有一个光泽表面和一个无光泽表面的本发明薄膜。

[0195] 在这一点上,为了结构化薄膜的两个表面,可使用抛光的铬辊和结构化的硅橡胶辊。用于结构化薄膜表面的橡胶辊记载在由 Nauta Roll 公司持有的 DE 32 28 002 中(或同族专利 US 4,368,240 中)。

[0196] 在主挤出机温度为 220 $^{\circ}\text{C}$ 至 235 $^{\circ}\text{C}$ 且共挤出机温度为 227 $^{\circ}\text{C}$ 至 260 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,挤出本发明的具有一个平滑的、有光泽侧面和一个无光泽侧面的三层膜,其厚度为 800 μm ,共聚酯芯层厚度为 650 μm 且热塑性聚氨酯层在每个侧面上各自的厚度为 75 μm 。

[0197] 实施例 6(本发明)

[0198] 在如实施例 3 中的薄膜挤出线中,代替共聚酯 I 使用 60 重量%的 MAKROLON 3108 和 40 重量%的 POCAN B 1600 的共混物用于主挤出机且 TEXIN 970U 用于共挤出机来生产三层膜。TEXIN 970U 形成外层,MAKROLON/POCAN 共混物形成芯层。

[0199] 由此,在主挤出机温度为 260 $^{\circ}\text{C}$ 至 270 $^{\circ}\text{C}$ 且共挤出机温度为 210 $^{\circ}\text{C}$ 至 230 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下挤出本发明的具有两个平滑的、有光泽侧面的三层膜,其厚度为 750 μm ,共聚酯芯层厚度为 550 μm 且热塑性聚氨酯层在每个侧面上各自的厚度为 100 μm 。

[0200] 实施例 7(本发明)

[0201] 在如实施例 3 中的薄膜挤出线中,代替共聚酯 I 使用 60 重量%的 MAKROLON 3108 和 40 重量%的 POCAN B 1600 的共混物用于主挤出机且 HYTREL 7246 用于共挤出机来生产三层膜。HYTREL 7246 形成外层,MAKROLON/POCAN 共混物形成芯层。

[0202] 由此,在主挤出机温度为 260 $^{\circ}\text{C}$ 至 270 $^{\circ}\text{C}$ 且共挤出机温度为 227 $^{\circ}\text{C}$ 至 245 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,挤出根据本发明的具有两个平滑的、有光泽侧面的三层膜,其厚度为 750 μm ,共聚酯芯层厚度为 550 μm 且热塑性聚氨酯层在每个侧面上各自的厚度为 100 μm 。

[0203] 实施例 8(本发明)

[0204] 在如实施例 3 中的薄膜挤出线中,代替共聚酯 I 使用 60 重量%的 MAKROLON 3108 和 40 重量%的 POCAN B 1600 的共混物用于主挤出机且 ISOPLAST 2530 用于共挤出机来生产三层膜。ISOPLAST 2530 形成外层,MAKROLON/POCAN 共混物形成芯层。

[0205] 由此,在主挤出机温度为 260 $^{\circ}\text{C}$ 至 270 $^{\circ}\text{C}$ 且共挤出机温度为 210 $^{\circ}\text{C}$ 至 240 $^{\circ}\text{C}$ 的条件下,挤出本发明的具有两个平滑的、有光泽侧面的三层膜,其厚度为 750 μm ,共聚酯芯层厚度为 550 μm 且热塑性聚氨酯层在每个侧面上各自的厚度为 100 μm 。

[0206] 实施例 9:

[0207] 测定实施例 3 至 5 的共聚酯层上的热塑性聚氨酯 (TPU) 层的剥离强度的方法

[0208] 样品的制备:

[0209] 1. 模切样品至 4 英寸长 × 0.76 英寸宽 (10mm 长 × 19.3mm 宽): 模具尺寸可根据可利用性变化 (宽: 0.75 ~ 1 英寸, 长: 最小 4 英寸)。

[0210] 2. 在测试的 TPU 层的一侧上作标记。翻转样品至另一侧。在距离样品的一个边缘 7mm 处用尖刀划一条线。

[0211] 3. 延切割线轻轻地弯折样品, 同时使所测 TPU 层保持完整。

[0212] 4. 通过拉动小的切割部分远离切割线而缓慢地开始剥离 TPU 层。

[0213] 5. 继续剥离直到剥落的 TPU 层长度为 13mm。确保 TPU 层在整个样品的宽度上剥离均匀。

[0214] 6. 切割样品的另一端使得总粘附区域的长度为 62mm。

[0215] 实施例 10:

[0216] 剥离强度的测定

[0217] 方法:

[0218] 剥离强度的测定是在下述 ASTM D 903 98 的模型中进行的。将根据实施例 6 的方法制备的样品在 50% 相对湿度和 23°C 下储存并随后在这些条件下测定。分离率达到 305mm/min。从校正曲线评估, 均值为 5mm 至 25mm。

[0219] 在样品的三个不同位置进行测定。下面示出计算的平均结果。

[0220] 对于底层而言, 测得每单位宽度的平均载荷为: 实施例 3 为 0.76N/mm, 实施例 4 为 0.79N/mm, 实施例 5 为 0.97N/mm。对于顶层而言, 测得每单位宽度的平均载荷为: 实施例 3 为 1.13N/mm, 实施例 4 为 0.60N/mm, 实施例 5 为 1.10N/mm。结果显示根据本发明的薄膜在共聚酯芯层和 TPU 外层之间显示出优异的粘合性。

[0221] 对于实施例 6 至 8 的三层膜, 外层和芯层之间的剥离强度如此高以至于在不损害外层的情况下分离是不可能的, 所以根据本发明的这些薄膜在芯层和外层之间也显示出优异的粘合性。

[0222] 实施例 11

[0223] 拉伸强度的测定方法

[0224] 拉伸强度的测定是在下述 ASTM D 638 的模型中进行的。拉伸测试是在型号 ZwickZ020/148385 的拉伸测试机上进行的。使用类型 4 (type 4) 拉伸测试样品。为了评估, 采用 5 次测量的平均值。样品在 50% 相对湿度和 23°C 下储存 > 48 小时并随后在这些条件下测试。测试速度达到 12.7mm/min, 在杨氏模量 (弹性模量或弹性模数) 的测试过程中, 测试速度达到 1mm/min。

[0225] 在样品的三个不同位置进行测试。下表示出计算的平均结果。

[0226] 结果:

[0227]

实施例	平均屈服应力 (N/mm ²)	平均屈服应变 (%)	平均拉伸强度 (N/mm ²)	平均断裂伸长率 (%)	平均拉伸模量 (N/mm ²)
3	36.0	6.6	54.7	168.7	1233.0
4	36.3	6.3	53.5	171.6	1246.0
5	35.7	6.3	56.6	183.4	1249.0
6	32.4	4.3	40.4	128.8	1069
7	34.9	4.2	58.4	193.4	1202
8	39.6	4.2	56.4	180.2	1157

[0228] 结果显示根据本发明的薄膜表现出优异的拉伸强度和出众的拉伸模量。

[0229] 实施例 12

[0230] 应力松弛 (stress relaxation) 的测定方法

[0231] 应力松弛已经根据 ASTM D790 的修改版测定：

[0232] - 样品尺寸 :51mm(长度)×21.5mm(宽度)×0.8mm(厚度)

[0233] - 应力松弛测试之前,样品在给定温度(25℃或 50℃)下浸泡在水里。

[0234] - 三点弯曲应变为 5%

[0235] - 支撑跨距 (support span):16mm

[0236] 结果:

[0237]

水温 (°C)	材料	初始负荷 (N) (t = 0 小时)	剩余负荷 (N) (t = 24 小时)	%剩余负荷
25 °C	实施例 2(非本发明)	45.8	17.7	39
	实施例 3(本发明)	25.7	18.3	71
	实施例 6(本发明)	45	26.9	60
	实施例 7(本发明)	35.5	21.4	60
	实施例 8(本发明)	51.1	24	47
50 °C	实施例 2(非本发明)	39.6	2.05	5
	实施例 3(本发明)	20.7	4.5	22
	实施例 6(本发明)	32.9	11	33
	实施例 7(本发明)	27.4	11.2	41
	实施例 8(本发明)	39.7	6.5	16

[0238] 关于这一点,初始负荷值表示在存储之前的时间点测试的值,即在时间 $t = 0$ 时,剩余负荷值表示在存储了 24 小时后的时间点测试的值。

[0239] 结果表明在这两种储存温度下,与实施例 2 的 TPU 单层膜相比,根据本发明的三层膜在存储 24 小时后均表现出较高的剩余负荷。特别是对于实施例 3 和 7 而言,更出乎意料的是——尽管在这两种存储温度下本发明的三层膜在存储之前的时间点表现出明显较低的初始负荷——在存储 24 小时之后仍能发挥出的力仅下降了相当微小的程度。

[0240] 由本发明的三层膜组成的样品仅仅是在潮湿环境存储的过程中在拉伸模量上表现出较小的下降。此外,本发明的薄膜在芯层和其他层之间呈现出出众的粘合性。

[0241] 尽管为说明性目的在上文中已经详细描述了本发明,但应理解的是这种详述仅仅

是用于说明性目的,并且除了受到权利要求中所限定的,本领域的技术人员可在不背离本发明的精神和范围下对其中进行改变。