



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104837631 A

(43) 申请公布日 2015. 08. 12

(21) 申请号 201380059797. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 11. 12

B32B 27/36(2006. 01)

(30) 优先权数据

C08G 63/16(2006. 01)

12193239. 6 2012. 11. 19 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 05. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/073596 2013. 11. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/076069 EN 2014. 05. 22

(71) 申请人 帝斯曼知识产权资产管理有限公司

地址 荷兰海尔伦

(72) 发明人 汉德里克斯·弗拉其苏斯·奥塞蒙斯

安东尼厄斯·玛丽亚·维特

保罗·威廉·简·厄瓦尔·凡·德

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理

有限责任公司 11258

代理人 肖善强

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

透明膜

(57) 摘要

本发明涉及包含至少第一层的膜,所述第一层包含含有二聚脂肪酸或其衍生物的单体单元的共聚物,其中所述第一层的厚度为至少 75 μm 且通过 ASTM D1003-11 程序 A 所测量的雾度为至多 30%。所述膜可被用于装饰包装、深拉包装或装饰膜。

1. 包含至少第一层的膜,所述第一层包含含有二聚脂肪酸或其衍生物的单体单元的共聚物,其中所述第一层的厚度为至少 75 μm 且通过 ASTM D1003-11 程序 A 所测量的雾度为至多 30%。

2. 根据权利要求 1 的膜,其中所述共聚物是包含二聚脂肪酸或其衍生物的单体单元并包含至少一种二羧酸和至少一种二醇的其它单体单元的聚酯。

3. 根据权利要求 2 的膜,其中所述其它单体单元是对苯二甲酸和 1,4-丁二醇的单体单元。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的膜,其中所述共聚物的硬度在 20-90 邵氏 D 之间。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的膜,其中基于所述共聚物的总重量,所述共聚物包含 2 重量%和 40 重量%之间的二聚脂肪酸和 / 或其衍生物的单体单元。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项的膜,其中所述第一层的厚度为至少 100 μm ,优选地至少 150 μm 。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项的膜,其中所述第一层的雾度为至多 25%。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的膜,其中所述第一层的雾度在 160°C 下加热 15 分钟后增加至多 10%,优选地至多 5%。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项的膜用于装饰包装、深拉包装或装饰膜的用途。

10. 用于制造根据在前权利要求中任一项的膜的第一层的方法,所述方法包含下述步骤:

在挤出机中加热所述包含二聚脂肪酸或其衍生物的单体单元的共聚物至高于所述共聚物的熔点的温度,

通过传递所述共聚物经过模具来形成熔融共聚物的层,

快速冷却所述层至比所述共聚物的结晶温度低至少 50°C 的温度。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中冷却所述膜至比所述共聚物的结晶温度低至少 50°C 的温度发生在 ≤ 60 秒内,优选地 ≤ 30 秒内,更优选地 ≤ 10 秒内。

12. 根据权利要求 10 或 11 的方法,其中所述层被冷却至 10-40°C、优选地 10-30°C 的温度。

透明膜

[0001] 本发明涉及包含至少第一层的透明膜,该第一层包含含有二聚脂肪酸或其衍生物的单体单元的共聚物。本发明进一步涉及制造这种膜的方法,以及该膜在包装中和用于装饰的用途。

[0002] 在许多应用中,使用具有充足透明度的膜很重要。当用于包装时,透明膜允许包装的内容物对使用者良好可见。良好透明度还允许将可清楚辨别的装饰应用在膜上。

[0003] 现存膜的缺点为:虽然它们初看之下可显得透明,但透明度在处理膜(例如通过弯曲)之后消失。而且,有时膜将经受热处理,这可影响透明度。

[0004] 根据本申请,现在已发现:通过包含至少第一层的膜能够克服以上缺点,该第一层包含含有二聚脂肪酸或其衍生物的单体单元的共聚物,其中该第一层的厚度为至少 $75\text{ }\mu\text{m}$ 且通过 ASTM D1003-11 程序 A 所测量的雾度(haze)为至多 30%。

[0005] W02011/036051 中关于烹调袋也描述了包含二聚脂肪酸或其衍生物的单体单元的共聚物。利用这个用于获得膜的文件中所述的吹塑法,获得了相对薄的膜,其不足以实现本发明的目的。

[0006] 出乎意料地,已发现:通过下文描述的制造方法,可获得相对厚的透明膜。

[0007] 可通过低聚反应由单体不饱和脂肪酸获得形成第一层的共聚物中的二聚脂肪酸。进一步加工(例如通过蒸馏)低聚物混合物,以产生具有高含量二聚脂肪酸的混合物。可通过催化加氢使二聚脂肪酸中的双键饱和。当在本文中使用术语“二聚脂肪酸”时,其涉及这些二聚脂肪酸的两种类型:饱和的和不饱和的。优选地,二聚脂肪酸是饱和的。

[0008] 第一层的共聚物还可以含有二聚脂肪酸衍生物的单体单元。例如,可通过二聚脂肪酸的羧基团或者由其形成的酯基团的氢化,作为二聚脂肪酸衍生物获得二聚脂肪二醇。可通过将羧基团或者由其形成的酯基团转化为酰胺基、腈基、胺基或异氰酸酯(或盐)基来获得其它衍生物。

[0009] 二聚脂肪酸可包含从 32 直至 44 个碳原子。优选地,二聚脂肪酸包含 36 个碳原子。

[0010] 关于二聚脂肪酸的结构和性质的其它细节可在 UNICHEMA(Emmerich, 德国)公司的相应说明书“Pripol C36-Dimer acid”中或者在 COGNIS(Düsseldorf, 德国)公司的手册“Empol Dimer and Poly-basic Acids; Technical Bulletin 114C(1997)”中找到。

[0011] 在第一层的共聚物的生产中,二聚脂肪酸可被用作单体或用作前体低聚物或聚合物。在一个实例中,前体聚合物是聚酯,其由二醇或二羧酸的任意组合与二聚脂肪二醇和/或二聚脂肪酸形成。在另一个实例中,前体聚合物是聚酰胺,其由形成聚酰胺的二胺或二羧酸的任意组合与二聚脂肪二胺和/或二聚脂肪酸形成。前体聚合物还可以是聚酯-酰胺。

[0012] 第一层的共聚物的软化温度(即玻璃转换温度或熔融温度)通常高于 100°C ,更优选地高于 150°C 。优选地,共聚物具有半结晶特征,从而导致共聚物改进的耐化学性。适用于根据本发明的第一层的共聚物包括聚氨酯、聚酰胺或聚酯。

[0013] 优选地,第一层的共聚物是包含至少一种二羧酸和至少一种二醇的其它单体单元的聚酯。二羧酸可以为脂肪族或芳香族的。合适的脂肪族二羧酸包括草酸、琥珀酸、富马酸、辛二酸、癸二酸和环己烷二羧酸。合适的芳香族二羧酸包括对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻

苯二甲酸、萘二甲酸和对-亚苯基二羧酸。优选地,至少一种芳香族二羧酸是对苯二甲酸或萘二甲酸。优选地,其它单体单元的二羧酸单体单元的至少 80 摩尔%、更优选地至少 90 摩尔%、最优选地至少 98 摩尔%是一种或多种芳香族二羧酸。其它单体单元的二羧酸的剩余部分可包含脂肪族二羧酸。

[0014] 合适的脂肪族二醇包括例如乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、三亚甲基二醇、四亚甲基二醇、环己烷二甲醇。合适的芳香族二醇的实例为 2,2-双(4-羟苯基)丙烷。还可以使用糖基二醇,如例如异山梨醇、异甘露醇和艾杜醇。优选地,多于 50 摩尔%、更优选地多于 70 摩尔%、特别地多于 90 摩尔%、尤其多于 95 摩尔%和至多 100 摩尔%的二醇是脂肪族二元醇、优选地乙二醇和/或 1,4-丁二醇。

[0015] 在本发明的一个特别优选实施方式中,其它单体单元是 1,4-丁二醇和对苯二甲酸、乙二醇和对苯二甲酸、乙二醇和萘二甲酸、1,4-丁二醇和萘二甲酸或者它们的混合物。最优选地,其它单体单元是 1,4-丁二醇和对苯二甲酸。

[0016] 第一层的共聚物可进一步包含一种或多种聚醚二醇的单元,例如聚(乙二醇)、聚(丙二醇),更特别地聚-1,3-丙二醇或聚-1,2-丙二醇、聚(四亚甲基二醇)、聚(六亚甲基二醇)、聚(乙二醇-四亚甲基二醇)共聚物、聚(乙二醇-丙二醇)共聚物等的单元。

[0017] 优选地,共聚物由 1,4-丁二醇和对苯二甲酸、二聚脂肪酸和/或一种或多种其衍生物的单体单元组成。

[0018] 在第一层的共聚物中二聚脂肪酸和/或一种或多种衍生物的单体单元与其它单体单元之间的比例通常在宽范围之间变化,但特别地基于共聚物的期望硬度进行选择。硬度通常在 20 和 90 邵氏 D(Shore D) 之间。

[0019] 优选地,共聚物包含 2 重量%和 60 重量%之间、更优选地 5 重量%和 40 重量%之间、甚至更优选地 10 重量%和 30 重量%之间的二聚脂肪酸和/或其衍生物的单体单元。这确保了共聚物的高熔点和高柔韧性和良好的低温性能。

[0020] 制备这种共聚物的实例在例如 Handbook of Thermoplastics, O. Olabishi 等, 第 17 章, Marcel Dekker Inc., New York 1997, ISBN 0-8247-9797-3, 在 Thermoplastic Elastomers, 第 2 版, 第 8 章, Carl Hanser Verlag(1996) ISBN 1-56990-205-4, 在 Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering, 第 12 卷, Wiley&Sons, New York(1988), ISBN 0-471-80944, 第 75-117 页及其中所引用的参考文献中被描述。在 W02011/036051 中也被提及,在涉及共聚物制备的范围内,其通过引用被并入。

[0021] 在生产共聚物期间或之后,可加入添加剂。这些添加剂可起抗氧化剂、UV 吸收剂、成核剂、染料或色素、无机或有机填充剂和防静电剂的作用。可使用的稳定剂例如是受阻酚抗氧化剂,例如 1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-叔丁基-4-羟苯基)苯(1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)benzene)和 3,9-双{2-[3-(3-叔丁基-4-羟基-5-甲苯基)-丙酰基氧基-1,1-二甲基乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5,5]十一烷(3,9-bis{2-[3-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionyloxy]-1,1-dimethylethyl}-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane),或诸如三(2,4-二-叔丁基苯基)亚磷酸酯、三月桂基亚磷酸酯、2-叔丁基- α -(3-叔丁基-4-羟苯基)-对-异丙苯基-双(对-壬基苯基)亚磷酸酯(2-t-butyl- α -(3-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-p-cumenyl-bis(p-nonylphenyl)phosphite)的稳定剂。上述无机填充剂的实例,例如,碳酸

钙、氧化钛、云母、滑石等等。上述紫外线吸收剂的实例包括,例如,对-叔丁基苯基水杨酸酯、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-2'-羧基二苯甲酮、2,4,5-三羟基-苯丁酮 (butylophenone) 等等。上述成核剂的实例为滑石、羧酸盐如苯甲酸钠和硬脂酸钠、钛氧化物等等。防结块剂的实例是合成的和天然的二氧化硅、滑石、沸石和脂肪酰胺。

[0022] 如上所述,本发明的膜的第一层的厚度为至少 $75\text{ }\mu\text{m}$ 。优选地,厚度为至少 $100\text{ }\mu\text{m}$,更优选地至少 $150\text{ }\mu\text{m}$ 。对于第一层的厚度,没有特别的上限,但对于包装中膜的进一步处理,膜厚度通常为至多 $1000\text{ }\mu\text{m}$,优选地至多 $750\text{ }\mu\text{m}$ 。

[0023] 如通过 ASTM D1003-11 程序 A 所测量的膜的第一层的雾度 (haze) 为至多 30%。优选地,雾度尽可能低,即至多 25%,或甚至至多 20%。因此,膜的雾度值越低,膜越透明。

[0024] 本发明的膜的另一个优势为:即使在处理膜(例如通过深拉包装或通过加热膜)之后,仍然保持第一层的透明度。特别地,将第一层暴露于高温持续一定量时间示出了这种透明度的稳定性。因此,根据本发明,在于 160°C 下加热 15 分钟后,第一层的雾度增加至多 10%,优选地至多 5%。

[0025] 本发明的膜可进一步包含第二层。第二次可以是本领域中常用的任何聚合物,例如聚酰胺,例如聚酰胺 (PA) 6、PA 6,6、PA4,10 或 PA12,或者热塑性聚氨酯 (TPU)。第二层可通过合适的粘合剂粘附于第一层。或者,在本发明的优选实施方式中,第二层是 TPU 且与第一层共挤出。

[0026] 当本发明的膜具有装饰或者经印刷时,这种装饰或印刷被应用于第一层,所述第一层包含含有二聚脂肪酸或其衍生物的单体单元的共聚物。之后,第二层被应用到经装饰或经印刷的第一层上。

[0027] 本发明的膜能够用于若干目的,但特别地用于装饰包装、深拉包装或装饰膜。

[0028] 可通过常规方法制造本发明的包含至少第一层的膜,所述第一层包含含有二聚脂肪酸或其衍生物的单体单元的共聚物。特别地,第一层应被制造以使获得所需的雾度。

[0029] 因此根据第二方面,本发明提供用于制造根据在前权利要求中任一项的膜的第一层的方法,所述方法包含下述步骤:

[0030] 在挤出机中加热包含二聚脂肪酸或其衍生物的单体单元的共聚物至高于该共聚物的熔点的温度,

[0031] 通过传递该共聚物经过模具来形成熔融共聚物的层,

[0032] 快速冷却该层至比该共聚物的结晶温度低至少 50°C 的温度。

[0033] 快速冷却指的是:层尽可能快地达到比共聚物的结晶温度低至少 50°C 的温度。特别地,冷却可发生在 ≤ 60 秒内,优选地 ≤ 30 秒内,或者甚至 ≤ 15 秒内。使用如本领域技术人员已知的合适设备,可实现快至 1 秒的冷却时间。合适设备的实例是冷却辊,通过吹冷却气体至层上来进行冷却以及用水冷却。

[0034] 如上所述,第一层被冷却至比共聚物的结晶温度低至少 50°C 的温度。可以通过常规方法(例如 DSC)来确定结晶温度。通常,对于本发明的共聚物,结晶温度为 $100\text{--}200^{\circ}\text{C}$ 。层可被冷却至 $10\text{--}40^{\circ}\text{C}$,优选地 $10\text{--}30^{\circ}\text{C}$ 的温度。

[0035] 试验方法

[0036] 根据 ASTM D1003-11 程序 A “Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics”来测定雾度。Hazegard 系统 XL-211 被用于测

量。

实施例

[0037] 使用的材料：

[0038] Arnitel Eco L-X07011, DSM 商品级聚合物, 根据本发明

[0039] Arnitel EM630, DSM 商品级聚合物, 包含基于聚四氢呋喃的软段的共聚醚酯

[0040] PET, 商品级

[0041] 在 Collin 铸膜线中将各实例的每种材料 (参见表 1) 加工成膜。设备由挤出机、送料块和模具组成。挤出机具有长度为 30D 的 30mm 屏障型螺杆。模具具有 300mm 宽、0.5mm 高的狭缝开口。

[0042] 挤出机头部的温度被设置为 280℃。在模具的出口, 使用水并通过将膜收集在 20℃ 的辊上来冷却膜至 20℃。

[0043] 表 1

[0044]

实例	材料	厚度 (μm)	透射比(%)	雾度 (%)
1	Arnitel Eco L-X07011	205	91.3	7.6
2	Arnitel Eco L-X07011	302	86.7	15.2
对比例 A	Arnitel EM630	295	73	48

[0045] 表 1 中列出的实例出乎意料地示出: 本发明的膜示出比现有技术的共聚醚酯膜好得多的透明度。

[0046] 表 2

[0047]

实例	材料	厚度 (μm)	透射比(%)	雾度 (%)
3	Arnitel Eco L-X07011	222	90.4	3.3
4	实施例 3, 暴露于 160 °C 下 15 分钟之后	222	88.9	5.4
对比例 B1	PET	518	90.4	1.8
对比例 B2	对比例 B1, 暴露于 160 °C 下 15 分钟之后	518	52.2	>100

[0048] 表 2 中列出的实例示出 : 当商品级 PET 在暴露于热之后变白时, 本发明的共聚物保持其透明度。