



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109982825 A

(43)申请公布日 2019.07.05

(21)申请号 201780072173.6

(22)申请日 2017.11.28

(30)优先权数据

2017874 2016.11.28 NL

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.05.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/NL2017/050786 2017.11.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/097728 EN 2018.05.31

(71)申请人 福兰尼克斯科技公司

地址 荷兰阿姆斯特丹

(72)发明人 B·J·贝尔尼 F·阿夸桑塔

J·T·P·弗拉瑟利埃

耶斯佩尔·加布里拉·范·贝克尔

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 潘怀仁 王珍仙

(51)Int.Cl.

B29C 51/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54)发明名称

聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)聚酯的热成型制品

(57)摘要

包括聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)聚酯的热成型制品,该聚酯具有使用聚苯乙烯作为标准由凝胶渗透色谱测定的至少50,000的重均分子量(Mw),并且该聚酯是半结晶的,该聚酯在包括下述的方法中制备:提供包括聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)聚酯的片材,该聚酯具有使用聚苯乙烯作为标准由凝胶渗透色谱测定的至少50,000的重均分子量(Mw),并且该聚酯是半结晶的;将片材加热至高于其玻璃化转变温度的温度,以获得柔韧的片材;将柔韧的片材在模具中成形为期望的形状,以获得柔韧的成形制品;使柔韧的成形制品冷却;和从模具中释放由此冷却的成形制品。

1. 包括聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)聚酯的热成型制品,所述聚酯具有使用聚苯乙烯作为标准由凝胶渗透色谱测定的至少50,000的重均分子量(Mw),并且所述聚酯是半结晶的。

2. 根据权利要求1所述的制品,其中所述聚酯基本上由亚乙基和2,5-呋喃二甲酸酯部分组成。

3. 根据权利要求1所述的制品,其中基于所述聚酯的重量,所述聚酯含有至多5wt%的支化剂。

4. 根据权利要求3所述的制品,其中所述支化剂选自由具有3至6个羟基的多元醇组成的组中。

5. 根据权利要求3或4所述的制品,其中基于所述聚酯的重量,所述支化剂在所述聚酯中存在的量为0.01wt%-2.5wt%。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的制品,其中所述聚酯的Mw为至多150,000,优选70,000至125,000。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述的制品,其中该半结晶聚酯具有通过应变诱导获得的结晶度。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的制品,其中该半结晶聚酯具有5%至75%的结晶度。

9. 根据权利要求1-8中任一项所述的制品,除了聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)之外,所述制品进一步包括一种或多种另外的聚合物,所述另外的聚合物选自由聚烯烃、聚苯乙烯、聚亚烷基芳基化物、聚酰胺、聚乙烯醇、聚乳酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯及其混合物组成的组中。

10. 根据权利要求9所述的制品,其中所述聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)聚酯和所述一种或多种另外的聚合物提供在分开的层中。

11. 根据权利要求9或10所述的制品,其中所述另外的聚合物包括聚亚烷基芳基化物,优选聚亚烷基对苯二甲酸酯,更优选聚对苯二甲酸乙二醇酯。

12. 根据权利要求10所述的制品,其中另外的聚合物提供在热封层或压力粘合剂密封层中。

13. 生产热成型制品的方法,其包括:

提供包括聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)聚酯的片材,所述聚酯具有使用聚苯乙烯作为标准由凝胶渗透色谱测定的至少50,000的重均分子量(Mw),并且所述聚酯是半结晶的;

将所述片材加热至高于其玻璃化转变温度的温度,以获得柔韧的片材;

将所述柔韧的片材在模具中成形为期望的形状,以获得柔韧的成形制品;

使所述柔韧的成形制品冷却;和

从所述模具中释放由此冷却的成形制品。

14. 根据权利要求13所述的方法,其中将所述片材加热到130°C至180°C范围内的温度。

15. 根据权利要求13或14所述的方法,其中所述柔韧的片材在热模具中成形。

## 聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯) 聚酯的热成型制品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及包括聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯) 聚酯的热成型制品,并且涉及用于热成型包括聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯) 聚酯的片材的方法。

### 背景技术

[0002] 聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯) 聚酯(PEF)是长期以来已知的聚酯。在US2551731中已描述了该聚酯。然而,直到21世纪,这种聚酯的发展才重新引起人们的兴趣。发现该聚酯具有优异的性能。在W02013/062408中公开了PEF在制备瓶子、膜和纤维中的适用性。根据该申请,数均分子量至少为25,000的聚酯(通过基于聚苯乙烯标准的GPC测定)非常适合制备包装材料,因为该材料对氧气、二氧化碳和水具有优异的阻隔性能。这些阻隔性能使得聚酯极好地适用于制造碳酸软饮料容器。该申请描述了通过注入吹塑预制件来制备瓶子。据称,在吹塑过程中,由PEF制成的预制件的拉伸比高于传统PET(聚(对苯二甲酸乙二醇酯)瓶的拉伸比。最佳轴向拉伸比可在2.0至4.0的范围内,并且最佳径向比可在5.0至7.0的范围内。在一个示例中,显示这种瓶子的氧气阻隔性能比PET瓶的氧气阻隔性能好五倍,而对于CO<sub>2</sub>,阻隔性能好两倍。

[0003] 在W02016/032330中,发现当来自PEF树脂的厚度为至多2.5mm的片材以至少4的拉伸比进行拉伸时,所得膜与根据W02013/062408所示的瓶子的阻隔性能相比,不仅具有优异的机械性能,而且还具有改善的阻隔性能。在该W0 2016/032330申请中描述的膜可具有根据ASTM D-3985在23°C的温度和0%的氧的相对湿度下测定的至多0.7cc-mm/m<sup>2</sup>\*天\*atm的氧气渗透率。它们在32°C的温度和0%的CO<sub>2</sub>的相对湿度下还可具有至多3.0cc-mm/m<sup>2</sup>\*天\*atm的CO<sub>2</sub>渗透率。根据W02016/032330的膜通过在90°C至130°C范围内的温度下在至少一个方向上以至少4/1的拉伸比拉伸冷却的PEF片材来制备,得到取向膜。

[0004] 上述W0申请仅涉及吹塑和拉伸作为由PEF制成的制品的制备方法。

[0005] 在US9228051中,描述了一种聚酯,其包括2,5-呋喃二羧基团和环己二醇残基,该聚酯进一步包括所谓的改性二醇(例如乙二醇)的残基。据称,根据US9228051的聚酯在稳定玻璃化转变温度(Tg)方面优于本领域已知的聚酯。根据US9228051的聚酯可用于制造薄、注塑产品、挤出涂料、纤维、泡沫、热成型产品、挤出型材和片材、挤出吹塑制品、注入吹塑制品、滚塑制品和拉伸吹塑制品。参考这种聚酯用于制造热成型制品比如食品包装和热成型泡沫片材的用途。在对比实验中制备了PEF。与其他聚酯的比较表明,具有不同比例的二醇组分的呋喃二甲酸,环己烷二甲醇和乙二醇的聚酯的Tg似乎具有相似的Tg。US9228051没有描述任何聚酯的热成型实验。

[0006] W02015/170050描述了包括呋喃二甲酸基团、四氢呋喃二甲醇残基和另一种脂族二醇部分的聚酯。其他脂族二醇可为乙二醇。在对比实验中,制备的PEF的重均分子量(Mw)为18,450。W02015/1700750指出在聚酯中使用四氢呋喃二甲醇作为二醇组分允许制备出更高分子量的聚酯。根据W0 2015/170050的实施例的聚酯的Tg均低于PEF的Tg。W02015/170050提到,制品可以通过挤出成型、热成型或注塑由其中描述的根据该发明的聚酯制成。

没有显示热成型工艺或热成型制品。

[0007] W02016/130748公开了多层容器,其中将由多层聚酯组成的预制件进行注入拉伸吹塑以获得容器。多层可以是三层预制件,其中外层和内层由PET组成,然后中间层包括呋喃二甲酸酯聚酯或共聚酯,例如PEF。结果是据称具有改善的阻隔性能的容器。

[0008] 在JP2013-155389中,描述了一种树脂组合物,其包括具有2,5-呋喃二甲酸酯单元作为二羧酸单元,并且1,3-丙二醇和/或乙二醇基团作为二醇单元的聚酯,该聚酯具有0.5dL/g或更大的比浓粘度( $\eta_{sp}/c$ )和小于200 $\mu$ eq/g的末端酸值。聚酯可以经受各种成形方法,包括压塑、注塑、挤出成型和共挤出成型、拉伸成型、发泡成型、热成型、粉末成型、各种无纺布成型(比如干法、粘合法、缠结法、纺粘法等)等。该申请未提供任何这些成形方法的示例。该申请也没有提及可有助于树脂对任何这些成型方法的适用性的聚酯的条件。

### 发明内容

[0009] 现已发现,如果聚酯的分子量足够高并且当聚酯是半结晶的时候,则含PEF的聚酯片材的热成型是非常有利的。热成型制品在暴露与热液体或气体接触时显示出收缩减少。因此,本发明提供一种热成型制品,其包括聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)聚酯,该聚酯通过使用聚苯乙烯作为标准的凝胶渗透色谱测定的重均分子量( $M_w$ )为至少50,000,并且该聚酯是半结晶的。

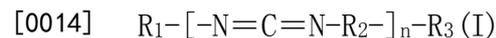
[0010] 已经发现,这种热成型制品显示出降低的收缩性能以及良好的其他机械性能。使用具有如此高 $M_w$ 的聚酯允许片材经受热成型工艺以制造单层中具有低收缩率和高阻气性能的聚酯制品。该工艺避免了将预制件制成中间产品并使这种中间产品经受更昂贵的注入拉伸吹塑工艺或注塑工艺(这需要更昂贵的双面模具)的过程。此外,通过一些应变诱导结晶,热成型能够增强热成型制品的机械性能、热性能和阻隔性能。

[0011] 用于本发明制品的聚酯是聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)聚酯。这种聚酯由包括乙二醇和2,5-呋喃二甲酸的单体制成。应理解,这种聚酯可包括不同于乙二醇的二醇残基和除2,5-呋喃二甲酸之外的二酸残基。其他二醇的残基包括1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,4-双(羟甲基)环己烷、2,2,4,4-四甲基环丁烷-1,3-二醇和异山梨醇的残基。其他二醇包括乙二醇,比如二乙二醇和三乙二醇的低聚物。可用于制备用于本发明的聚酯的其他二酸包括己二酸、琥珀酸、马来酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸和环己烷二羧酸和四氢呋喃二甲酸的异构体。基于2,5-呋喃二甲酸酯部分的摩尔量,其他二醇或二酸残基的量适当地为至多10mol%。更优选地,聚酯基本上由亚乙基和2,5-呋喃二甲酸酯部分组成。在实践中,这意味着在聚酯的制备中没有故意添加其他单体。然而,在聚合工艺期间可能形成的任何二乙二醇和/或三乙二醇都可存在于最终的聚酯中。在US 8420769中描述了聚酯,其由乙二醇和2,5-呋喃二甲酸制备,并且具有在约4.2ppm和4.8ppm的位移处显示出小峰(表明二乙二醇部分)的 $^1\text{H-NMR}$ 光谱。从峰可以推断,基于呋喃二甲酸酯部分的量,二乙二醇部分的量为约0.05mol/mol。在W02015137805中,已经描述了改进的聚酯,其中二乙二醇残基的含量小于0.045摩尔/摩尔2,5-呋喃二甲酸酯部分。因此,基于呋喃二甲酸酯部分的摩尔数,聚酯中二乙二醇和三乙二醇残基的量通常在5%mol至0.1%mol的范围内,适当地在4%mol至0.5%mol的范围内。

[0012] 用于本发明制品的聚酯的重均分子量为至少50,000。当技术人员想要增加聚酯的

Mw时,例如,由于手头的一批聚酯具有低于65,000的Mw,或者如果技术人员想要将Mw进一步增加到高于65,000的值,则聚酯包括支化剂是有利的。这种支化剂的添加可在单体聚合期间进行。在这种情况下,可以添加每分子具有两个或更多个羟基部分的多元醇。这种多元醇的例子包括甘油、季戊四醇、山梨糖醇、1,2,6-己三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和直至三羟甲基己烷的类似化合物,或芳族化合物比如1,3,5-三羟甲基苯及其组合。可选的多元酸单体包括呋喃三羧酸、呋喃四羧酸和苯衍生的羧酸比如1,2,4,5-苯均四酸、苯三甲酸比如苯连三酸或偏苯三酸或苯六甲酸。这些支化剂不仅增加了分子量,而且它们还影响聚酯的流变性质。支化剂导致交联网络。因此,在热成型工艺期间,支化剂的存在导致更多的应变和分子取向。这通常导致聚酯的结晶度增加。含支化剂的聚酯在额外加热期间也显示出进一步结晶的趋势增加。

[0013] 在W02015/031910和NL 2015266中公开了可选的支化剂。可将这些支化剂在挤出机中添加到聚酯中。在挤出过程中,支化剂分子与聚酯反应并形成网络。NL 2015266描述了支化剂,其选自具有两个或更多个官能团的低聚或聚合化合物。优选地,这些官能团选自碳二亚胺和环氧化物基团。支化剂,也称为延伸剂,包括苯乙烯单元或乙烯单元的低聚或聚合主链、丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯单元和环氧化物官能团。更优选地,增链剂包括式(I)的碳二亚胺



[0015] 其中R<sub>1</sub>和R<sub>3</sub>独立地选自有机基团,优选异氰酸酯或封端的异氰酸酯基团,并且R<sub>2</sub>表示脂族、脂环族或芳族基团,并且n表示2至1000范围内的整数。

[0016] 如W02015/031910中所述,可以适当地添加支化剂以在最终材料中获得更高的熔体强度。在本申请的实施方式中,本领域技术人员可以采用这种效果来避免在加热到高温时(例如在红外炉中)过度下垂。关于热成型,尤其是片材宽度大于0.5m时会发生下垂。在极端情况下,片材的下垂则可能导致片材通过重力与底部烤炉物理接触并导致机器阻塞或着火。

[0017] 已经发现,使用在聚合过程中作为共聚单体加入的支化剂是有利的。尤其是多元醇适合作为共聚单体。优选地,支化剂是具有3至6个羟基的多元醇。更优选地,多元醇选自甘油、季戊四醇、山梨糖醇、1,2,6-己三醇、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷和其一种或多种的混合物。

[0018] 聚酯中支化剂的量可以改变,这取决于技术人员想要增加分子量的程度和在添加支化剂之前聚酯的分子量。通常,将支化剂添加到聚酯中,使得基于聚酯的重量,聚酯包括的支化剂的量多达5wt%,优选0.01wt%至2.5wt%的范围内,更优选0.05wt%至2.0wt%的范围内。

[0019] 聚酯的重均分子量(Mw)为至少50,000,合适地至少65,000。优选地,聚酯的Mw为至少69,000。Mw适当地增强到非常高的值,例如高达500,000。更优选地,Mw适当地高达150,000。最优选地,聚酯的Mw在70,000至125,000的范围内。

[0020] 热成型制品可包括基本上非晶的聚酯。这种制品保持其光学透明度。然而,已经发现,有利的是,热成型制品中的聚酯不仅具有足够高的分子量,而且它也不是完全非晶的,即它是半结晶的。当聚酯处于半结晶状态时,热成型制品表现出收缩性能的进一步改善。这代表了热成型制品相对于注塑制品的另一个优点。在热成型中,容易形成一定量的应变诱

导结晶,并且可以容易地实现静态结晶,这两者在慢结晶材料比如聚(亚烷基-2,5-呋喃二甲酸酯)的容器的注塑中更难以实现。

[0021] 聚酯结晶度可以利用差示扫描量热法(DSC)通过量化与聚合物熔融相关的热量来确定。结晶度通常以每克焦耳数表示为熔融的净焓,焦耳数是根据ISO11357由DSC技术得到的。显然,与聚合物熔融有关的热量不仅取决于结晶度程度,还取决于聚合物本身。因此,结晶度可以令人满意地表示为结晶度百分数。对于纯聚(呋喃二甲酸乙二醇酯),100%结晶聚酯的热量为140J/g的 $\Delta H$ 。对于纯聚(呋喃二甲酸乙二醇酯)的半结晶聚酯,测定 $\Delta H$ ,并记录作为对于100%结晶聚酯, $\Delta H=140\text{J/g}$ 的百分数的分数。对于根据本发明的制品,半结晶聚酯的结晶度适当地为5%-75%,优选10%-50%,更优选20%-40%。通过将聚酯保持在高温下一段时间,可以提高聚酯的结晶度。合适的温度包括90°C至180°C,优选100°C至160°C,更优选105°C至155°C的温度。聚酯适当地在这样的高温下保持0.1至4小时,优选0.25至3小时,更优选0.3至2小时。热成型制品中的结晶度可以通过使用半结晶起始材料来实现。优选地,热成型制品中聚酯的结晶度是通过使用包括在热成型之前为半结晶的聚酯的片材获得的。可选地,热成型制品中聚酯的结晶度可通过热成型工艺和相关的应变诱导结晶度获得。

[0022] 形成根据本发明的制品的一部分的聚酯具有玻璃化转变温度( $T_g$ )。众所周知,玻璃化转变温度是指在非晶材料或半结晶材料中非晶区域中从硬且相对脆性状态转变为粘性或橡胶状态的可逆转变发生的温度。 $T_g$ 通常根据ISO11357-2测定。用于本发明的聚酯适当地具有72°C至90°C,优选75°C至88°C的范围内的 $T_g$ 。

[0023] 聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)的结晶倾向于相当慢。结晶比聚对苯二甲酸乙二醇酯(即另一种聚酯)慢。当在热成型制品中需要半结晶聚酯时,有利的是,在片材冷却、将片材加热至热成型温度或将片材保持在加热模具中(也称为热定形)或其组合期间,结晶度可快速发展以允许高循环时间。因此,有利的是聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)包括成核剂。NL2015264中描述了合适的成核剂。这些合适的试剂包括选自无机化合物、有机盐、有机酸、蜡、聚合物及其组合组成的组中的化合物。无机化合物的例子可选自滑石、二氧化钛、二氧化硅、氮化硼、金属碳酸盐、粘土、金属硅酸盐及其组合组成的组中。合适的有机化合物可以是选自下列的金属盐的组中的有机盐:任取代的脂族 $C_8-C_{30}$ 羧酸、任取代的芳族酸、任取代的芳族二酸、任取代的脂环族二羧酸及其组合。另一种合适的有机化合物可以是选自下列组成的组中的有机酸:芳族羧酸、杂芳族羧酸、饱和杂环羧酸、不饱和杂环羧酸、具有4至12个碳原子的含羟基的单酸和二酸,及其组合。合适的聚合物可选自下列组成的组中:PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯)、PEG(聚乙二醇)、聚(乙烯-共-甲基丙烯酸)及其组合。优选的成核剂包括糖精或其盐。基于聚酯的重量,聚酯和成核剂的组合中的成核剂的量可在0.01wt%至30wt%的范围内,并且优选0.01wt%至3wt%,更优选0.05wt%至3wt%,最优选0.1wt%至2.5wt%。

[0024] 根据本发明的制品可由聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)组成。然而,除聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)外,该制品还可包括一种或多种另外的聚合物。当这些另外的聚合物提供所需的性质时,可具体添加它们。聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)表现出的对空气渗透、二氧化碳渗透和水渗透的阻隔性能是优异的。当制品暴露于高压和/或高温时,特别是当制品用于热填充应用时,可能希望在制品中应用另外的聚合物。这些另外的聚合物可适当地选自聚烯烃、聚苯乙烯、聚亚烷基芳基化物(比如聚亚烷基对苯二甲酸酯和聚萘二甲酸亚烷基

酯)、聚酰胺、聚乙烯醇、聚乳酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯及其混合物组成的组中。合适的聚烯烃为聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯,还有乙烯和丙烯的共聚物,或乙烯和丁烯的共聚物。这种后一种聚烯烃可由聚异戊二烯或聚丁二烯的氢化得到。合适的聚亚烷基对苯二甲酸酯和聚萘二甲酸亚烷基酯包括聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯、聚(对苯二甲酸丙二醇酯)或聚(萘二甲酸丙二醇酯)、聚(对苯二甲酸1,4-丁二醇酯或萘二甲酸1,4-丁二醇酯),或其共聚物或混合物。合适的聚酰胺包括尼龙-6、尼龙-6,6及其混合物。合适的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯通常为丙烯酸或甲基丙烯酸的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基酯的聚合物。另外的聚合物的重均分子量可在宽范围内变化,比如10,000至1,000,000,适当地12,000至500,000,优选14,000至350,000,更优选15,000至250,000,最优选17,500至175,000。

[0025] 另外的聚合物可以以多种方式与聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)组合。合适的方法是通过混配。制备聚合物共混物的其他方法也是可能的。

[0026] 由于通常选择另外的聚合物以补充聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)的性能,因此另外的聚合物和聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)适当地提供在分开的层中。这些分开的层彼此在顶部连接。由此获得的多层组合物可通过共挤出或层压制备。分开的层也可以通过两个这样的层之间的粘合层结合在一起。以这种方式,可以选择另外的聚合物以获得最合适的性能。因此,热成型制品可包括数层塑料。在这种多层制品中,一层可以提供所需的机械强度,而另一层可以提供所需的阻隔性能。以这种方式,合适的是具有与一层或多层聚烯烃(例如聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯醇和/或聚酰胺)结合的聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)的层。

[0027] 制品通过热成型形成。热成型作为生产方法是已知的。已知的方法适用于生产所需产品。因此,本发明还提供了一种生产热成型制品的方法,其包括:提供包括聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)聚酯的片材,该聚酯具有使用聚苯乙烯作为标准由凝胶渗透色谱测定的至少50,000的重均分子量(Mw),并且该聚酯是半结晶的;将片材加热至高于其玻璃化转变温度的温度,以获得柔韧的片材;将柔韧的片材在模具中成形为期望的形状,以获得柔韧的成形制品;使柔韧的成形制品冷却并从模具中释放由此冷却的成形制品。

[0028] 热成型工艺的第一步是提供含有聚酯的片材。如上所述,片材可由聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)(下文称为PEF)组成。这是优选的。可选地,片材可包括分开层的多层组合物,其中至少一层包括PEF聚酯作为提供结构的材料或作为证明高阻隔性能,尤其是高阻气性能的材料。这种多层可以是双层组合物,例如,PEF-聚烯烃,例如PEF-聚丙烯(PP),或PEF-聚(乙烯乙酸乙烯酯),其中PEF层提供阻气性能,而其他层提供可热封层,或PEF-PET或PEF-聚苯乙烯(PS),其中PET或聚苯乙烯提供结构,而PEF提供阻隔性能。包括更多层的组合物也是可行的;例如PET-PEF-PET、PP-PEF-PP、PS-PEF-PS、聚乳酸(PLA)-PEF-PLA或其排列。多层结构还可以在表面处包括一个或多个附加层,以专门用于增强或改变多层结构的密封特性。例如,可以包括热封层或压力粘合剂密封层。

[0029] 特别是对于PEF与PET或其他聚酯组合的多层结构,可以在允许在特定条件下再加工片材时在它们之间形成共聚酯的方式选择层的比例。在热成型中的常见做法是,在热成型制品被切割之后保留的片材骨架,利用结晶和干燥步骤,在线或通过离线工艺研磨并再加工成新的片材。特别是对于多层片材,已知这会导致雾度和功能丧失。M.E. Stewart等人在Polymer, vol. 34 (19), 第4060-4067页中教导了对于PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)和PET,允

许足够的酯交换以形成无雾度的共聚酯的条件和比例,并且本领域技术人员可适当地采用PEF。因此,当替换诸如PET-尼龙-PET或PET-EVOH(乙烯乙烯醇)-PET的阻隔多层结构时,使用PEF作为单层可以完全避免该问题。这种片材的制备在本领域中是已知的。通常片材通过挤出制备。片材的厚度可选自宽范围。片材可具有的厚度范围为20 $\mu\text{m}$ 至10mm,优选75 $\mu\text{m}$ 至7.5mm,更优选100 $\mu\text{m}$ 至5mm。当生产多层片材时,每层的厚度都可在上述范围内,使得多层片材的最终厚度变大。片材通常是在辊上生产并储存。本领域人员可能称这种片材为膜或刚性膜。在本说明书中,短语“片材”还包括技术人员可描述为这种“膜”的薄片。

[0030] 可对片材进行热定形以增加其结晶度。此外,片材可保持在100 $^{\circ}\text{C}$ 至205 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度下5至300分钟的时间。适当地对片材进行取向。如本领域中已知的,取向可以在机器方向和/或横向方向上进行。这种取向步骤还增加了片材中的结晶度和/或在进一步加热期间形成晶体的趋势增加。尽管不一定是优选的,但是片材可以进行双轴取向。在该方法中要使用的片材中的聚酯适当地为半结晶的。其 $T_g$ 优选在72 $^{\circ}\text{C}$ 至90 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内,更优选在75 $^{\circ}\text{C}$ 至88 $^{\circ}\text{C}$ 的范围内。

[0031] 包括在片材中的聚酯具有的 $M_w$ 为至少50,000,优选至少65,000,更优选至少69,000。适当地,它具有如上所述范围内的 $M_w$ ,即高达500,000。优选地, $M_w$ 适当地高达150,000。最优选地,聚酯的 $M_w$ 在70,000至125,000的范围内。

[0032] 在使片材成形之前,将片材加热以使材料变得柔韧。当使用多层片材时,将片材加热到至少具有最高 $T_g$ 的聚合物的 $T_g$ 。通常,将片材加热到90 $^{\circ}\text{C}$ 至200 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度。优选地,进行加热到95 $^{\circ}\text{C}$ 至190 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度,更优选地到130 $^{\circ}\text{C}$ 至180 $^{\circ}\text{C}$ 范围内的温度。后一温度范围高于技术人员预期的温度范围。鉴于片材的半结晶性质,这是所希望的。这些范围不限于包括聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)的单层片材;并且当使用多层片材时,这些温度范围趋于可行。发现当热成型温度处于该范围的较高端时,所得成形制品在暴露与热液体接触时的收缩是最小的。

[0033] 随后将柔韧的片材在模具中成形。通常,在热成型工艺中有三种进行成形的方式。一种方法是机械成型。以这种方式,将凸构件压入凹构件中,它们之间具有柔韧片材。第二种方法是通过压力成型。在该方法中,通过下述将柔韧的片材压到模具上:在片材和模具之间产生负压或甚至真空,并随后在柔韧片材上方施加空气压力,从而将片材压到模具上。第三种方式是真空成型,其中在柔韧片材和模具之间产生真空,由此将柔韧片材压到模具上,从而推断片材的期望的形状。这些方法的变化也是可能的。例如,在塞辅助热成型中,片材被加热并附接到模具。利用塞子,拉伸片材。在拉伸结束时,通过真空或通过压力使片材在模具中成形。这些热成型方法是众所周知的。

[0034] 热成型工艺可在热成型制品中提供底切。热成型工艺可以非常经济有效地完成。底切提供增加的强度、定位边缘和/或紧固点。通常,底切作为法兰进行。然而,其他形状也是可行的。有时片材的材料足够具有柔性和/或底切足够小以允许从模具中取出成形制品而不必提供模具的可移除部分。然而,底切通常要求模具的至少部分是可折叠的或可移除的。这增加了模具的成本,但是这通常比使用注塑工具制造制品更具成本效益。

[0035] 当柔韧片材成形以获得柔韧成形制品时,冷却柔韧成形制品。可以以各种方式实现冷却。当模具冷却时,柔韧成形制品将自动冷却并因此保持其形状。模具也可以通过含有冷却介质的通道冷却,该通道在模具中提供。在US3744262中描述了另一种方法,其中将二

氧化碳喷射到柔韧成形制品所在的受限空间中。如本领域技术人员将理解的,已知许多其他方法。进行冷却以使成形制品的温度低于PEF聚酯的玻璃化转变温度。通常将成形制品冷却至低于50℃的温度。最方便地将成形制品冷却至环境温度。然后可以将由此冷却的成形制品从模具中取出。

[0036] 可选地,模具是热的,例如,处于60℃至130℃,优选70℃至90℃的温度。这意味着热成型期间的聚酯处于高温下,从而提高了其结晶度。在低于其热变形温度的温度下(根据ASTM D648测定)将成形制品从模具中移除。该移除适当地在低于50℃的温度下进行。

[0037] 通常,在获得最终成形制品之前,成形制品需要一些修整。

[0038] 合适的成型制品是所有类型的食品包装。这些制品包括托盘、盖子、容纳箱、容器和类似制品。该制品中的聚(2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯)聚酯使它们非常适合与食品接触。对于水分和几种气体的阻隔性质都是有利的,因此可以进行食品的储存,而不使其质量劣化。该制品在暴露于热时也能抵抗收缩和塌陷。这使得成形制品适合用作要用于微波炉的食品容器和用作咖啡胶囊或面条杯。这种应用的其他例子包括用于奶酪和肉的托盘、盖子和容器,以及用于婴儿食品的容器。由于容器可用于微波炉或加热空气炉中,因此该制品也可适当地用作航空食品包装。

### 具体实施方式

[0039] 将通过以下实施例进一步说明本发明。

[0040] 实施例1

[0041] 将Mw为71,300的聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)的片材热成型为适合作为咖啡杯的杯子。将片材在不同温度下保持不同时间段以提高结晶度,如下述表1中所示。

[0042] 将得到的片材通过塞辅助真空热成型在模具中热成型为高度为40mm的杯子。施加的压力为5巴。热成型温度为180℃,并且模具温度为45℃。

[0043] 对得到的杯子进行收缩测试。在该测试中,将沸水倒入杯子中,将杯子在该条件下保持15秒,然后用冷水使杯子冷却。测量暴露于沸水之前和之后杯子的高度并进行比较以得到收缩百分数。片材的条件和性能、杯子的结晶度和收缩测试的结果示于下表1中。

[0044] 表1

[0045]

	片材1	片材2	片材3	片材4
结晶温度,℃	-	130	130	150
结晶时间,小时	-	0.75	1.0	0.5
结晶度片材,%	1	26	28	26
结晶度杯子,%	1	20	21	n.d.
收缩率,%	29	9	8	12

[0046] n.d.:未测定

[0047] 从这些结果可以明显看出,片材的结晶度对所得热成型制品的收缩性质具有有益的影响。

[0048] 实施例2

[0049] 使用下列进行一系列收缩测试:参考PEF片材21,Mw为71,300;PEF片材22,与作为

支化剂和共聚单体的季戊四醇聚合,并且基于其他单体,季戊四醇的量为0.05wt%;和PEF片材23,用相同支化剂挤出,基于其他单体,支化剂的量为0.1wt%。片材未经过结晶步骤,因此片材的结晶度非常低,如表2所示。

[0050] 在模具温度为45℃时,在170℃的温度和低于5巴的压力下,将这些片材热成型,得到高度为40mm的杯子。

[0051] 对这些杯子进行与实施例1的杯子相同的收缩测试。一些片材性质、杯子的结晶度和收缩结果示于下表2中。

[0052] 表2

[0053]

	片材21	片材22	片材23
结晶度片材,%	0	3	4
Mw	71,300	80,800	85,700
结晶度杯子,%	1	4	6
收缩率,%	28	25	20

[0054] 虽然收缩水平相对较高,但很明显,具有较高Mw的片材产生具有较低收缩率的杯子。如实施例1的实验所示,通过增加结晶度可以进一步降低收缩水平。