

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C08K 5/15

C08J 5/18



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 94194280.5

[43]公开日 1997年1月22日

[11] 公开号 CN 1141051A

[22]申请日 94.11.16

[30]优先权

[32]93.11.26[33]US[31]157546

[86]国际申请 PCT/US94/13127 94.11.16

[87]国际公布 WO95/14734 英 95.6.1

[85]进入国家阶段日期 96.5.24

[71]申请人 伊斯特曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72]发明人 韦恩·肯·始

罗那德·理查德·莱特

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 程伟

权利要求书 7 页 说明书 14 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于热收缩包装膜的增塑聚酯

[57]摘要

本发明涉及聚酯/增塑剂混合物，它们可被用作低温加热收缩包装的热收缩膜和薄层物。增塑剂使聚酯的玻璃化温度，开始反应温度和收缩率得到降低。由这些聚酯/增塑剂混合物制备出的膜和薄层物是透明的。

(BJ)第 1456 号

权利要求书

1. 一种热收缩膜，包括混合组分：

(A) 90 至 99 重量百分的聚酯，其玻璃化温度为 40 °C 至 150 °C，比浓对数粘度为 0.5 至 1.2dL/g，它包括

(1) 二羧酸成分，包括的重复单位为至少 80 摩尔百分的 8 至 14 碳原子的芳香二羧酸，和

(2) 二醇成分，包括的重复单位为至少 10 摩尔百分 1,4-环己二甲醇，

按 100 摩尔百分二羧酸和 100 摩尔百分二醇计算；及

(B) 1 至 10 重量百分的增塑剂，选自具 12 至 20 个碳原子的环氧化脂肪酸的 C₄—C₂₀烷基酯，具有足够的稳定性使其可以在 200 °C 至 300 °C 的温度被混入聚酯中，

其中 (A) 和 (B) 的重量之和为 100 %。

2. 一种热收缩膜，包括混合组分：

(A) 90 至 99 重量百分的聚酯，其玻璃化温度为 40 °C 至 150 °C，比浓对数粘度为 0.5 至 1.2dL/g，包括

(1) 二羧酸成分，包括的重复单位为至少 80 摩尔百分的对苯二酸，和

(2) 二醇成分，包括的重复单位为 65 至 90 摩尔百分乙二醇和 35 至 10 摩尔百分的 1,4-环己二甲醇，

按 100 摩尔百分二羧酸和 100 摩尔百分二醇计算；及

(B) 1 至 10 重量百分的增塑剂，选自辛基环氧基大豆脂肪酸盐，环氧树脂酸盐，环氧化大豆油，环氧化亚麻子油，磷酸三苯酯，新戊基乙二醇二苯甲酸酯，甘油，植物油和矿物油，

其中 (A) 和 (B) 的重量之和为 100%。

3. 根据权利要求 2 的热收缩膜，其中聚酯的二羧酸成分实质上由对苯二酸的重复单位构成。

4. 根据权利要求 2 的热收缩膜，其中聚酯的二醇成分实质上由 67 至 75 摩尔百分乙二醇和 33 至 25 摩尔百分的 1,4-环己二甲醇的重复单位构成。

5. 根据权利要求 1 的热收缩膜, 其中的增塑剂即组份(B) 占组分(A) 与(B) 总重的 2 — 6%(重量)。
6. 根据权利要求 2 的热收缩膜, 其中的增塑剂即组份(B) 占组分(A) 与(B) 总重的 2 — 6%(重量)。
7. 根据权利要求 2 的热收缩膜, 其中的增塑剂即组分(B) 是辛基环氧基大豆脂肪酸盐。
8. 根据权利要求 1 的聚酯, 其中的聚酯即组分(A) 的比浓对数粘度为 0.6 ~ 0.9dL/g。
9. 根据权利要求 2 的聚酯, 其中的聚酯即组分(A) 的比浓对数粘度为 0.6 ~ 0.9dL/g。
10. 根据权利要求 1 的聚酯, 其中的聚酯即组分(A) 的玻璃化温度为 50 °C 至 100 °C。
11. 根据权利要求 2 的聚酯, 其中的聚酯即组分(A) 的玻璃化温度为 50 °C 至 100 °C。

12. 一种制备热收缩膜的方法, 包括:

(I) 在 200 °C 至 315 °C 的温度下混合

(A) 90 至 99 重量百分的聚酯, 其玻璃化温度为 40 °C 至 150 °C, 比浓对数粘度为 0.5 至 1.2dL/g, 它包括

(1) 二羧酸成分, 包括的重复单位为至少 80 摩尔百分的 8 至 14 碳原子的芳香二羧酸, 和

(2) 二醇成分, 包括的重复单位为至少 10 摩尔百分 1,4-环己二甲醇,

按 100 摩尔百分二羧酸和 100 摩尔百分二醇计算; 及

(B) 1 至 10 重量百分的增塑剂, 选自具 12 至 20 个碳原子的环氧化脂肪酸的 C₄ — C₂₀ 烷基酯, 具有足够的稳定性使其可以在 200 °C 至 300 °C 的温度被混入聚酯中,

其中 (A) 和 (B) 的重量之和为 100%。

(II) 将该混合物制备成膜。

13. 一种制备热收缩膜的方法, 包括:

(I) 在 200 °C 至 315 °C 的温度下混合

(A) 90 至 99 重量百分的聚酯, 其玻璃化温度为 40 °C 至 150 °C, 比浓对数为 0.5 至 1.2dL/g, 包括

(1) 二羧酸成分, 包括的重复单位为至少 80 摩尔百分的对苯二酸, 和

(2) 二醇成分, 包括的重复单位为 65 至 90 摩尔百分乙二醇和 35 至 10 摩尔百分的 1,4-环己二甲醇,

按 100 摩尔百分二羧酸和 100 摩尔百分二醇计算; 及

(B) 1 至 10 重量百分的增塑剂, 选自辛基环氧基大豆脂肪酸盐, 环氧树脂酸盐, 环氧化大豆油, 环氧化亚麻子油, 磷酸三苯酯, 新戊基乙二醇二苯甲酸酯, 甘油, 植物油和矿物油,

其中(A)和(B)的重量之和为 100%。

(II) 将该混合物制备成膜。

14. 一种用于制备热收缩膜的聚酯/增塑剂浓缩物, 包括:

(A) 88 至 94 重量百分的聚酯, 其玻璃化温度为 40 °C 至 150 °C, 比浓对数粘度为 0.5 至 1.2dL/g, 它包括

(1) 二羧酸成分, 包括的重复单位为至少 80 摩尔百分的 8 至 14 碳原子的芳香二羧酸, 和

(2) 二醇成分, 包括的重复单位为至少 10 摩尔百分 1,4-环己二甲醇,

按 100 摩尔百分二羧酸和 100 摩尔百分二醇计算; 及

(B) 6 至 12 重量百分的增塑剂, 选自具 12 至 20 个碳原子的环氧化脂肪酸的 C₄—C₂₀ 烷基酯, 具有足够的稳定性使其可以在 200 °C 至 300 °C 的温度被混入聚酯中,

其中 (A) 和 (B) 的重量之和为 100 %。

15. 一种用于制备热收缩膜的聚酯/增塑剂浓缩物, 包括:

(A) 88 至 94 重量百分的聚酯, 其玻璃化温度为 40 °C 至 150 °C, 比浓对数为 0.5 至 1.2dL/g, 包括

(1) 二羧酸成分, 包括的重复单位为至少 80 摩尔百分的对苯二酸, 和

(2) 二醇成分, 包括的重复单位为 65 至 90 摩尔百分乙二醇和 35 至 10 摩尔百分的 1,4-环己二甲醇,

按 100 摩尔百分二羧酸和 100 摩尔百分二醇计算; 及

(B) 6 至 12 重量百分的增塑剂, 选自辛基环氧基大豆脂肪酸盐, 环氧树脂酸盐, 环氧化大豆油, 环氧化亚麻子油, 磷酸三苯酯, 新戊基乙二醇二苯甲酸酯, 甘油, 植物油和矿物油,

其中 (A) 和 (B) 的重量之和为 100%。

说明书

用于热收缩包装膜的增塑聚酯

本发明所属技术领域

本发明涉及聚酯/增塑剂的混合物，用作低温加热收缩包装方面的热收缩膜和薄层物。增塑剂被注入到熔融态的聚酯中。增塑剂降低了聚酯的玻璃化温度，开始反应温度和收缩率。由这些聚酯/增塑剂混合物生产的膜及薄层物是透明的。

与本发明相关的技术背景

热收缩塑料膜已被用于玻璃，金属，陶瓷和塑料瓶、盒、罐、管及木头的包装、保护、包裹和标识等方面。例如，热收缩膜已被广泛地用于食品和药品的防伪标识，塑料容器如软饮料瓶的主要标识等方面。热收缩膜可分为两类：(1)双向膜，用于包装时，在 X 轴和 Y 轴两个方向都发生收缩；(2)单向膜，主要在拉伸的或定向的方向上发生收缩，而在未拉伸的或未被定向的方向上几乎没有收缩。

最为普遍使用的收缩膜是聚氯乙烯(PVC)膜，然而，也已经从聚苯乙烯(OPS)，定向的聚乙烯和定向的聚丙烯中制备出了热收缩膜。虽然聚氯乙烯具有良好的热收缩性质，但它不适于低温加热的收缩包装。此外，焚烧聚氯乙烯会产生氯化氢，腐蚀焚烧设备，造成环境污染。

美国专利第 4,996,291 号和第 4,963,418 号揭示了热收缩性聚酯膜的实例。在美国专利第 4,996,291 号中所揭示的热收缩聚酯膜是从聚对苯二甲酸乙二醇酯制备的。虽然其中给出了添加剂的清单，但是却没有增塑剂。美国专利第 4,963,418 号揭示的热收缩膜是从聚酯、聚酯共聚物或混合它们二者而制备的，没有对加入增塑剂和任何其它的添加剂而形成混合物提出建议。

已被揭示的这些聚酯膜存在着至少两大缺陷，即开始收缩的温度高于 50 ~ 60 °C，很高的收缩率，大于 4 % 每摄氏度。高的开始收缩温度意味着膜和薄层物需要较高的温度使其在热收缩炉或窑内开始发生收缩。高的开始反应温度会造成容器及内含物的损伤。另一缺陷是较高的收缩率，即温度每升高一度的收缩百分率。高的收缩率会使膜的薄层物通过收缩炉时产生皱纹或气泡。

本发明的发明者意外地确定了由聚酯制备的热收缩膜和薄层物的开始变化温度和收缩率可以通过与准确数量的增塑剂熔融混合而被降低，增塑剂选自具有 12 至 20 个碳原子的环氧化脂肪酸的 C₄ ~ C₂₀ 烷基酯，并且增塑剂的稳定性要足以允许其在约 200 ~ 300 °C 的温度下加入到聚酯中。此外，本发明的聚酯/增塑剂的混合物制备出的是透明的膜，并且没有其它的膜所带有的污染环境的问题。

本发明的目的

本发明的目的之一是提供对环境为安全的，并且没有此前其它热收缩膜所带缺点的热收缩膜。

本发明的另一目的是提供具有比聚氯乙烯热收缩膜更低的开始反应温度和收缩率的热收缩膜。

本发明的又一目的是提供一种制备开始反应温度可依具体需要被调节的热收缩膜的方法。

本发明的再一目的是提供耐热、耐冲击、抗张裂，具有可印刷性并在模塑时表现出优秀熔融流动性的热收缩膜。

本发明的技术方案

实现本发明的这些以及其它的目的之热收缩膜包括下列混合物：

(A) 90 ~ 99 重量百分的玻璃化温度为 40 °C ~ 150 °C 且比浓对数粘度为 0.5 ~ 1.2dL/g 的聚酯，包括：

(1) 一种二羧酸成份，含有的重复单位为至少 80 摩尔百分的具有 8 至 14 个碳原子的芳香二羧酸，以及

(2) 一种二醇成份，含有的重复单位为至少 10 摩尔百分的 1,4-环己二甲醇，

按 100 摩尔百分二羧酸和 100 摩尔百分二醇计算；

(B) 1 ~ 10 重量百分的增塑剂，选自具有 10 至 20 个碳原子的环氧化脂肪酸的 C₄ ~ C₂₀ 烷基酯，该增塑剂具有足够的稳定性使其能在 200 °C 至 300 °C 的温度混合到聚酯中，

其中 (A) 与 (B) 的总重量为 100 %。

本发明的聚酯，即(A)成分包括共聚物。聚酯可以是半晶体或非晶形，优选非晶形。聚酯含有二羧酸和二醇的重复单位，按100摩尔百分二羧酸和100摩尔百分二醇计算。二羧酸成份含有至少80摩尔百分的具有8至14个碳原子的芳香二羧酸。聚酯还可另外被按100摩尔百分二羧酸计算为多至20摩尔百分的除芳香二羧酸以外的一种或多种不同的二羧酸来修饰，例如，具有4至12个碳原子的饱和脂肪族二羧酸和具有8至12个碳原子的环脂族二羧酸。二羧酸的具体实例有：对苯二酸，苯二甲酸，间苯二酸，苯-2,6-二羧酸，环己二羧酸，环己二乙酸，二苯基-4,4'-二羧酸，琥珀酸，戊二酸，己二酸，壬二酸，癸二酸等。聚酯可由上述的一种或一种以上的二羧酸制备。

应该理解的是，二羧酸这一术语还包括这些酸的酸酐，酯和酰氯化物。

二醇成份中含有至少10摩尔百分的1,4-环己二甲醇重复单位。此外，二醇还可另外被按100摩尔百分之醇计算为多至90摩尔的除1,4-环己二甲醇以外的一种或多种不同的二醇来修饰。这些另外的二醇包括具有6至15个碳原子的环脂族二醇和具有3至8个碳原子的脂族二醇。这些将与1,4-环己二甲醇相共存的二醇的实例有：乙二醇，二甘醇，三甘醇，丙烷1,3-二醇，丁烷1,4-二醇，2,2-二甲基丙烷-1,3-二醇(新戊二醇)，戊烷-1,5-二醇，己烷-1,6-二醇，3-甲基戊烷二醇(2,4)，2-甲基戊烷二醇-(1,4)，2,2,4-三甲基戊烷-二醇-(1,3)，2-乙基己烷二醇-(1,3)，2,2-二乙基丙烷-二醇-(1,3)，己烷二醇-(1,3)，1,4-二-(羟乙氧基)-苯，2,2-双-(4-羟环己基)-丙烷，2,4-二羟-1,1,3,3-四甲基-环丁烷，2,2-双

- (3-羟乙氧基苯基)-丙烷, 2,2-双-(4-羟丙氧基苯基)-丙烷等等。聚醇可由上述二醇中的一种或多种制备。

聚酯中还可以含有少量的三功能性或四功能性的共聚用单体, 例如, 1,2,4-苯三酸酐, 三甲基丙烷, 1,2,4,5-苯四酸酐, 季戊四醇, 以及其它的本行业所熟知的用于形成聚酯的酰胺和多元醇。

为实现本发明的目的, 优选的聚酯, 即组分(A), 具有由对苯二酸重复单位组成的二羧酸成分, 以及由 65 至 90 摩尔百分乙二醇和 35 至 10 摩尔百分 1,4-环己二甲醇重复单位组成的二醇, 更为优选的其中的二醇由 67 至 75 摩尔百分乙二醇和 33 至 25 摩尔百分 1,4-环己二甲醇组成。

用作组分(A)的聚酯的比浓对数粘度为 0.5 ~ 1.2dL/g。优选的是在温度为 25 °C, 对每 100ml 的 60%(重量)苯酚和 40%(重量)四氯乙烷溶剂为 0.50 克的聚合物进行测定, 得到比浓对数粘度为 0.6 至 0.9dL/g。

聚酯可用本行业熟知的常规缩聚方法来制备。这种方法包括二羧酸与二醇直接缩合, 或使用二烷基二羧酸酯通过酯交换来完成。例如, 二烷基对苯二酸酯, 特别是二甲基对苯二酸酯在加热和催化条件下与二醇发生酯交换。聚酯还可由固态聚合法来制备。

本发明中的组分(B)是增塑剂。可用作组分(B)的增塑剂可选自具 12 至 20 个碳原子的环氧化脂肪酸的 C₄ ~ C₂₀ 烷基酯。增塑剂要有足够的稳定性以使其可以在 200 °C 至 300 °C, 优选 250 °C 至 280 °C 的温度下与聚酯混合。术语“足够的稳定性”指的是增塑剂在 200 °C 至 300 °C 的温度范围内不发生分解和挥发。适宜的增塑剂的例子有辛基环氧基大豆脂肪酸盐, 环

氧化的豆油，环氧基树脂酸盐，环氧化亚麻子油，三苯基磷酸盐，新戊二醇二苯甲酸盐，甘油，植物油，蓖麻油和矿物油。优选的增塑剂是辛基环氧基大豆脂肪酸盐，可从 Elf Atochem 公司按商品名 VIKOFLEX 7080 购得。

制备本发明的聚酯/增塑剂混合物的方法包括按前述的方法制备聚酯。聚酯用干燥空气或干燥氮气在常压或减压条件下进行干燥。在熔融处理条件下，如果有杂质，例如水的存在，会使聚酯的分子量降低，因此，优待的无水形式的聚酯加入到本发明的混合物中。

可用任何适宜的熔融混合方法将增塑剂与聚酯相混合，例如批量混合，单杆螺旋挤压或双杆螺旋挤压。优选的是使用液体或固体的泵压系统将增塑剂注入到熔融的聚酯中去。还可以在聚酯的聚合基本完成的聚合化后期将增塑剂加入到聚酯中来制备聚酯/增塑剂混合物。当熔融混合完成后，它们被以条状挤压出来，按常规方式如切割收取。

按上述制备的挤出物可以用作浓缩物与组分(A)聚酯相混合。将浓缩物与聚酯混合的方法包括用添加剂供料器送入浓缩物的丸片并将聚酯和浓缩物的丸片机械搅拌。然后将聚酯/浓缩物混合体熔融混合，干燥，挤压成膜或薄层物。

在聚酯/增塑剂混合物中，聚酯的重量占 90 ~ 99 %。更优选的是聚酯占 94 ~ 98 % (重量)。本发明的聚酯/增塑剂混合物的比浓对数粘度为 0.55dL/g 至 1.5dL/g，优选 0.70 至 0.80dL/g，其测定温度为 23 °C，每 100ml 的苯酚为 60%(重量)而四氯乙烷为 40%(重量)的溶剂对应 0.50g 聚合物。

本发明的混合物中还可以加入很多其它成分以提高其工作性质。例如，解模剂、防粘剂、稳定剂、抗氧化剂、紫外光吸收剂、脱模剂、金属去活剂，色素如二氧化钛和碳黑、颗粒状硅石、高岭土、碳酸钙、防静电剂、填充剂等等都可被加入。所有这些填加剂及其用法都熟知于本行业，无需赘述。因此，只对有限的几种给以描述，应该理解的是，任何上述化合物，只要不妨碍实现本发明的目的就可被采用。

本发明的聚酯/增塑剂是生产各类膜，特别是热收缩膜和薄层物的优良的起始原料。热收缩膜用于玻璃、金属、陶瓷和塑料瓶、盒、罐、管及木头的包装、保护、包裹和标识等方面。例如，热收缩膜已被广泛地用于食品和药品的防伪标识，塑料容器如软饮料瓶的主要标识，药品及干电池的防护包装等方面。

本说明书中给出的结果是用以下试验材料和试验方法得到的：

光雾性由 ASTM D1003 确定。光雾值小于 5 % 是可被透明的膜和薄层物接受的。

最大收缩率的定义是最大第一偏移或是收缩曲线上的最大第一斜度，表示膜在加热炉或窑中被加热时的收缩速度。

开始收缩温度是膜发生 2 % 收缩时的温度。

以下是本发明的仅用作说明的实施例，参考这些实施例可以更好地理解本发明。在各实施例中，除非另有说明，所用的百分数和份数均以重量为基准。

实施例 I

组分为 100 摩尔百分对苯二酸， 65-70 摩尔百分乙二醇和 30-35 摩尔百分 1,4-环己二甲醇、比浓对数粘度(I、V)为 0.75 的聚酯丸片在露点 \leq -29 °C 的干燥空气中以 65 °C 的温度干燥 4 小时。该 PETG 聚酯被放在单杆螺旋挤压机的进料漏斗中,以 260 °C 的温度挤压为 5—10ml 的薄层物。

该 PETG 聚酯的 I、V 是 0.73dL/g，玻璃化温度(T_g)由 DSC 在 20 °C/分测定为 77 °C。对该 PETG 聚酯的试验结果总结于表 I。

实施例 II

98%(重量)PETG 聚酯和 2% (重量) 辛基环氧基大豆脂肪酸盐制备的薄层物

用 10 重量百分的液体辛基环氧基大豆脂肪酸盐和 90 重量百分按实施例 I 制备的 PETG 聚酯丸片制备聚酯/增塑剂浓缩物。然后将该浓缩物丸片与实施例 I 的 PETG 聚酯的丸片按 20/80 的比率机械混合，再用单杆螺旋挤压机将其制成薄层物。

辛基环氧基大豆脂肪酸盐在薄层物中的最终浓度为 2 重量百分。该聚合物的 T_g 用 DSC 在 20 °C/分测定为 67 °C。试验结果总结于表 I。

实施例 III

96%(重量)PETG 聚酯共聚物与 4%(重量)辛基环氧基大豆脂肪酸盐制备的薄层物

用 10 重量百分的液体辛基环氧基大豆脂肪酸盐和 90 重量百分按实施例 I 制备的 PETG 聚酯丸片制备聚酯/增塑剂浓缩物。然后将该浓缩物丸片与实施例 I 的 PETG 聚酯的丸片按 40/60 的比率机械混合，再用单杆螺旋挤压机将其制成薄层物。

辛基环氧基大豆脂肪酸盐在薄层物中的最终浓度为 4 重量百分。该聚合物的 Tg 用 DSC 在 20 °C/分测定为 61 °C。试验结果总结于表 I。

实施例 IV

94%(重量)PETG 聚酯和 6%辛基环氧基大豆脂肪酸盐制备的薄层物

用 10 重量百分的液体辛基环氧基大豆脂肪酸盐和 90 重量百分按实施例 I 制备的 PETG 聚酯丸片制备聚酯/增塑剂浓缩物。然后将该浓缩物丸片与实施例 I 的 PETG 聚酯的丸片按 60/40 的比率机械混合，再用单杆螺旋挤压机将其制成薄层物。

辛基环氧基大豆脂肪酸盐在薄层物中的最终浓度为 6 重量百分。该聚合物的 Tg 用 DSC 在 20 °C/分测定为 54 °C。试验结果总结于表 I。

实施例 V

92%(重量)PETG 聚酯和 8%辛基环氧基大豆脂肪酸盐制备的薄层物

用 10 重量百分的液体辛基环氧基大豆脂肪酸盐和 90 重量百分按实施例 I 制备的 PETG 聚酯丸片制备聚酯/增塑剂浓缩物。然后将该浓缩物丸片

与实施例 I 的 PETG 聚酯的丸片按 80/20 的比率机械混合，再用单杆螺旋挤压机将其制成薄层物。

辛基环氧基大豆脂肪酸盐在薄层物中的最终浓度为 8 重量百分。该聚合物的 Tg 用 DSC 在 20 °C/分测定为 49 °C。试验结果总结于表 I。

实施例 VI

90%(重量)PETG 聚酯和 10%辛基环氧基大豆脂肪酸盐制备的薄层物

用 10 重量百分的液体辛基环氧基大豆脂肪酸盐和 90 重量百分按实施例 I 制备的 PETG 聚酯丸片制备聚酯/增塑剂浓缩物。然后将该浓缩物丸片与实施例 I 的 PETG 聚酯的丸片按 90/10 的比率机械混合，再用单杆螺旋挤压机将其制成薄层物。

辛基环氧基大豆脂肪酸盐在薄层物中的最终浓度为 10 重量百分。该聚合物的 Tg 用 DSC 在 20 °C/分测定为 42 °C。试验结果总结于表 I。

表 I

实施例	聚酯 (wt%)	增塑剂 (wt%)	tg (°C)	光雾度 (%)
I	100	0	77 °C	0.39
II	98	2	67 °C	0.62
III	96	4	61 °C	0.68
IV	94	6	54 °C	0.65
V	92	8	49 °C	—
VI	90	10	42 °C	—

表 I 中的结果清楚表明, 将精确数量约在温度为 300 °C 以下时挥发性低的增塑剂与聚酯相熔融混合, 可以使热收缩聚酯膜的玻璃化温度被明显降低。此外, 表中的光雾值表明本发明聚酯/增塑剂混合物制成的膜是透明的, 因为这些光雾值明显小于 5 %。

实施例VII

PVC 薄层物被在 90 °C 拉伸成膜。在机械方向 (MD) 上的拉伸率为 3 倍, 而在横向 (TD) 上没有拉伸。换句话说, 膜被在单一方向上定向了。被定向了的膜被放入恒温水浴中 30 秒来测量其收缩。分别在 60 °C、 70 °C、 80 °C 和 90 °C 测定的数据列于表 II。开始反应温度为约 60 °C。其最大收缩率是收缩对温度的曲线上和收缩曲线上的最高第一偏移值或斜度。对 PVC 收缩和最大收缩率的测定结果总结于表 II。

实施例VIII

实施例 I 制备的 PETG 聚酯被挤压成薄层物, 然后再于 90 °C 拉伸成膜, 在其机械拉伸方向 (MD) 上的拉伸率是 4 倍。PETG 的开始反应温度是约 65 °C。对 PETG 的收缩, 最大收缩率和机械性质的测定结果总结于表 II 和表 III。

实施例IX

实施例 I 制备的 PETG 聚酯丸片与 2 % 辛基环氧基大豆脂肪酸盐熔融混合并被挤压成薄层物, 然后于 85 °C 拉伸成膜, MD 拉伸率为 4 倍。对其收缩, 最大收缩率和机械性质的测定结果总结于表 II 和表 III。

实施例 X

实施例 I 制备的 PETG 聚酯丸片与 4 % 辛基环氧基大豆脂肪酸盐熔融混合并被挤压成薄层物，然后于 80 °C 拉伸成膜，MD 拉伸率为 4 倍。对其收缩，最大收缩率和机械性质的测定结果总结于表 II 和表 III。

实施例 XI

实施例 I 制备的 PETG 聚酯丸片与 6 % 辛基环氧基大豆脂肪酸盐熔融混合并被挤压成薄层物，然后于 75 °C 拉伸成膜，MD 拉伸率为 4 倍。对其收缩，最大收缩率和机械性质的测定结果总结于表 II 和表 III。

实施例 XII

实施例 I 制备的 PETG 聚酯丸片与 8 % 辛基环氧基大豆脂肪酸盐熔融混合并被挤压成薄层物，然后于 70 °C 拉伸成膜，MD 拉伸率为 4 倍。该热收缩膜的开始反应温度很低，以至于在热天时就发生收缩。

实施例 X III

实施例 I 制备的 PETG 聚酯丸片与 10 % 辛基环氧基大豆脂肪酸盐熔融混合并被挤压成薄层物，然后于 65 °C 拉伸成膜，MD 拉伸率为 4 倍。该热收缩膜的开始反应温度很低，以至于在热天时就发生收缩。

表 II

实施例	VII	VIII	IX	X	XI
拉伸温度, °C	90	90	85	80	75
拉伸率	3	4	4	4	4
在 60 °C 时收缩, %	2	0	2	11	27
在 70 °C 时收缩, %	26	21	29	52	49
在 80 °C 时收缩, %	51	63	66	70	58
在 90 °C 时收缩, %	58	73	75	75	70
最大收缩率, % / °C	3.90	5.22	4.28	3.90	3.75
开始收缩温度, °C	60	65	60	55	45

表 II 中的结果清楚地表明用增塑剂进行修饰可以使开始反应温度和最大收缩率都被降低。此外, 这些数据还表明 PETG 不如 PVC, 因为 PETG 具有较高的开始反应温度和更大的最大收缩率。

聚酯/2%增塑剂混合物在 60 °C 时收缩 2%, 而此时纯的 PETG 的收缩为 0%。而最大收缩率则由纯 PETG 的 5.22% / °C 降低到被用 2%OES 增塑了的 PETG 的 4.28% / °C。因此, 尽管用 2%OES 增塑了的 PETG 的开始温度与 PVC 的完全相同, 但它的最大收缩率仍然高于 PVC。

聚酯/4%增塑剂混合物的开始反应温度为约 55 °C, 在 60 °C 时的收缩为 11%, 最大收缩率为 3.9% / °C, 与 PVC 的相同。简言之, 用 4% OES 增塑的 PETG 具有与 PVC 相似的收缩率。它的开始反应温度低, 所以用于更低温度的热收缩包装。与纯 PETG 6763 相比, 这类被增塑的 PETG 具有更好的收缩特性。

聚酯 /6 %增塑剂混合物的开始反应温度为约 45 °C，适用于对热非常敏感的包装。其最大收缩率也被降低至 3.75% /°C。

表III

实施例		拉伸特性			
		VIII	IX	X	XI
屈服应力 (MPa)	MD	151.3	111.6	82.3	60.3
	TD	53	36.8	36.4	36.9
屈服应变 (%)	MD	5.6	5.4	5.1	5.0
	TD	3.4	3.6	4.3	5.4
杨氏模量 (MPa)	MD	5530	3841	2661	1793
	TD	1805	1280	1207	1241
刚性 (N · mm/cm ³)	MD	108	136	84	69
	TD	250	167	136	102
断裂应力 (MPa)	MD	382.3	271.6	179.1	102.8
	TD	80.4	49.6	39.3	27.9
断裂应变 (%)	MD	46.1	88.1	78.3	107.2
	TD	466.5	466	435.9	351.2

MD —机械方向或拉伸方向

TD —横切方向或未定向的方向

表III中的数据表明本发明的聚酯/增塑剂混合物制成的热收缩膜和薄层物表现出可被接受的机械特性。