

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 27/08



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99811503.7

B65D 35/00

B65D 35/10

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1203990C

[22] 申请日 1999.8.30 [21] 申请号 99811503.7

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

[30] 优先权

代理人 李 勇

[32] 1998.9.1 [33] US [31] 09/144,713

[86] 国际申请 PCT/US1999/019854 1999.8.30

[87] 国际公布 WO2000/012309 英 2000.3.9

[85] 进入国家阶段日期 2001.3.29

[71] 专利权人 皮奇尼塑料包装公司

地址 美国伊利诺斯

[72] 发明人 J·P·艾克斯坦 J·Q·郑

M·E·诺德尼斯 K·D·林德

G·H·瓦尔布伦 G·K·琼尼斯

G·J·希克

R·J·戴姆鲍夫斯基

D·J·杰克逊

审查员 周勇毅

权利要求书 2 页 说明书 30 页 附图 3 页

[54] 发明名称 由单中心催化剂制成的聚合物的改
进结构

[57] 摘要

将在单中心催化剂，如金属茂的存在下由聚合反应而形成的乙烯与 α -烯烃的共聚物用于形成可折叠分配容器和/或其元件。本发明公开了该共聚物与丙烯聚合物的共混物，它可用于形成体壁层或可折叠分配容器，具有与由乙烯聚合物形成的体壁层的良好粘结强度。本发明还公开了提高可折叠分配容器元件之间，例如由乙烯聚合物形成的体壁层与由丙烯聚合物形成的另一体壁层之间、或由乙烯聚合物形成的体壁层与由丙烯聚合物形成的可折叠分配容器头之间的粘附性的方法。

1. 一种管形式的可折叠分配容器，它包括具有分配孔和肩的头和直接连接到头上的体壁，其特征在于，所述体壁具有含第一乙烯聚合物的层、以及含与使用单中心催化剂由聚合反应形成的第二乙烯聚合物共混的 51 至 95% 重量的丙烯聚合物的相邻层。
2. 一种管形式的可折叠分配容器，它包括：
具有分配孔和肩的头，和
直接连接到头上的体壁，其特征在于：
所述体壁与所述头通过含有第一乙烯聚合物的层连接；
所述头包含 51 至 95% 重量的丙烯聚合物与使用单中心催化剂由聚合反应形成的第二乙烯聚合物的共混物。
3. 根据权利要求 1 或 2 的容器，其中所述丙烯聚合物是聚丙烯。
4. 根据权利要求 1—3 中任一项的容器，其中所述第二乙烯聚合物是乙烯与 C₃—C₂₀α-烯烃的共聚体。
5. 根据权利要求 1—4 中任一项的容器，其中所述第一乙烯聚合物是低密度聚乙烯。
6. 根据权利要求 1—5 中任一项的容器，其中所述单中心催化剂是金属茂。
7. 一种提高可折叠分配容器的管形体壁的第一层与相邻的第二层之间粘附性的方法，所述第一层包含第一乙烯聚合物，所述相邻第二层包含丙烯聚合物，该方法的特征在于，
将一种使用单中心催化剂由聚合反应形成的第二乙烯聚合物与用于形成第一层的第一乙烯聚合物、和/或与 51 至 95% 重量的用于形成相邻第二层的丙烯聚合物进行共混。
8. 一种提高由丙烯聚合物构成的可折叠分配管头与由第一乙烯聚合物构成的可折叠分配管体壁层之间粘附性的方法，该方法的特征在于，
将一种使用单中心催化剂由聚合反应形成的第二乙烯聚合物与 51

至 95% 重量的用于形成所述头的丙烯聚合物和/或与用于形成所述管体壁层的第一乙烯聚合物进行共混。

9. 根据权利要求 7 或 8 的方法，其中所述丙烯聚合物是聚丙烯。
10. 根据权利要求 7—9 中任一项的方法，其中所述第二乙烯聚合物是乙烯与 $C_3-C_{20}\alpha$ -烯烃的共聚体。
11. 根据权利要求 7—10 中任一项的方法，其中所述第一乙烯聚合物是低密度聚乙烯。
12. 根据权利要求 7—11 中任一项的方法，其中所述单中心催化剂是金属茂。

由单中心催化剂制成的聚合物的改进结构

本发明的背景

聚合物材料在包装结构中有许多用途。它们可用作膜、片材、盖、小包、管和袋。这些聚合物材料可用作单层或结构中的一层或多层。遗憾的是，有无数的可用聚合物材料。此外，树脂供应商往往断言某个产品比该产品实际适合的更多的许多用途。此外，考虑到特殊场合和所遇到的加工问题而不顾供应商的断言，本领域熟练技术人员在没有试验的情况下不能确定一种特定的树脂能否适合某个用途。但由于各种原因，这些聚合物材料在使用时往往存在缺陷。例如，乙烯/乙酸乙烯酯在用于包装食品时是一种优异的隔氧材料。但这种聚合物材料会受大气或包装产品中存在的湿度的影响。因此往往发现，某些聚合物材料在某些场合中比其它材料更好。

在膜场合中需要合适树脂的一个领域是热可收缩膜领域。热可收缩的聚合物膜常用于包装肉类，尤其是最初的切割肉和其它的大片肉。尽管这种描述主要详述了用于包装肉和肉副产品的膜的用途，但应该理解，这些膜也适用于包装各种其它产品，包括食品、和非食物产品，例如牙膏、化妆品和药物。

本发明的某些具体膜预期由肉类包装商以具有一个开口端的热可收缩袋的形式使用，这些袋在装入肉之后被密封。在装入产品之后，通常由包装抽出空气，然后将该袋的开口端密封。密封袋的合适方法包括热封、金属夹、粘合剂、等。一旦密封完成，将热施加到袋上以引起袋在肉周围收缩。

在随后的肉类加工中，可以打开该袋并取出肉，将肉进一步切成用户切割肉，例如用于零售切割肉或用于惯例用途。

合适的收缩袋必需满足许多标准。许多袋用户寻求一种能够经受填充、抽空、密封和热收缩的物理处理的袋。例如，在收缩工艺过程中，

肉中骨头的锐利边缘会将大的应力施加到膜上。该袋必需还具有足够的强度以经受在沿着分配系统移动可能重 100 磅或更高的大块切割肉时的材料装卸。由于包括肉的许多食品在氧和/或水的存在下变质，要求该袋具有隔绝层以防有害气体的输入和/或湿度的损失或增加。

许多产品的常规包装往往由具有至少三层的多层膜制成。这些多层膜通常具有隔氧材料如偏二氯乙烯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯、尼龙或金属箔，优选铝的至少一核层、热可收缩肉袋，例如一般使用偏二氯乙烯共聚物。偏二氯乙烯共聚物可以是，例如与氯乙烯或丙烯酸甲酯的共聚物。管形式的可折叠分配容器可以使用或可以不使用一层或多层箔。箔层除了隔氧作用还赋予分配管以“死褶”；即，可折叠分配管在压缩时保持压缩态而不弹回的性能。采用箔层的可折叠分配管公开于美国专利 31721571 和 3347419，在此将其作为参考并入本发明。但可折叠分配管并不需要箔层。它们可采用仅一层或多层的热塑性塑料或聚合物材料。这些管的例子公开于美国专利 4418841 和 4986053，在此将其作为参考并入本发明。制备可折叠分配管的方法是熟知的且公开于以上和其它的美国专利。一般来说，无箔塑料管具有一个体壁，可以是能够被挤成管状形式或切成所需长度的单层塑料片材或膜。多层塑料片材或膜可通过层压，包括共挤涂布工艺，或通过共挤工艺，例如铸塑共挤经过一个平整模头，或管状共挤经过一个管状模头而制成。已铸塑或层压的单层或多层片材或膜通常在伸长的圆柱状心轴周围成型，然后沿着一个侧缝自身密封形成一个管状体。相应挤出或共挤经过管状模头的单层或多层片材或膜可挤出成近最终尺寸，然后真空调整为最终尺寸。单层或多层片材或膜可共挤或吹塑成大的管状形式，然后可长度方向切割并形成一个将成为平整片材或膜的管。所形成的管状体壁连接到一个通常具有颈(具有分配孔)和肩的头上。管状体的一端连接到该头的肩。该头可通过压塑或铸塑而预成型。通常，将管状体插入模头并将头注塑到管状体的端部，使得该头和管状体融合或粘结在一起。可形成头的模头可以是其形状能够形成具有整体盖(具有整体成型的铰链)的那种。通常，管头由盖来密封，填充到该管

的下开口端，然后在该端密封。尽管可折叠分配管一般如上所述制成，但某些可折叠分配管和某些容器通过挤出吹塑工艺制成，其中将单层或多层型坯或预成型体挤出并随后在模具中吹塑成所需形状的成品容器，例如具有整体体壁、肩、颈和密闭底部的容器。包括可折叠分配管的某些容器通过注塑制成，这样它们具有一个能够具有整体成型铰链和盖的整体体壁、肩、和颈、以及一个开口底。

用于包装食品的容器的膜和体壁的外层可以是任何合适的聚合物材料，例如线性低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、这些聚乙烯的共混物、和离聚体，包括钠和锌的离聚体。这些离聚体包括 Surlyn、乙烯/乙酸乙烯酯、等。在常规的收缩袋中，外层一般是线性低密度聚乙烯或其共混物。肉袋的合适外层介绍于 Newsome 的美国专利 4457960，在此将其作为参考并入本发明。

尽管常规膜已适用于许多场合，但已发现，需要一种例如比常规膜更结实且更易处理的膜。在肉袋中，要求膜和袋具有优异的韧性和密封性且能够经历交联而不会过度变质。即，本发明的一个目的是提供改进的结构，包括单层或多层膜、片材、盖、和容器，例如小包、管和袋。尤其是，需要一种用于收缩袋的结构，其中该收缩袋能够经受生产应力和收缩工艺。

还已发现，需要容器，例如可折叠分配容器或管在聚丙烯聚合物层或组分与乙烯聚合物组分之间具有良好的粘结强度。即，本发明的另一目的是提供具有改进粘结性能的改进聚合物结构。例如，包装工业已知，一直难以将结构，例如可折叠分配管头或层、或只是由聚丙烯聚合物如聚丙烯或丙烯乙烯共聚物制成的层直接粘结到例如由乙烯聚合物，如低密度聚乙烯（“LDPE”）制成的层之类的结构上。尽管已知将乙烯聚合物加入丙烯聚合物结构以提高与乙烯聚合物结构的粘附性，但迄今需要加入大量的乙烯聚合物以充分提高粘附性。这是不理想的。在大量加入时，丙烯聚合物的所需性能已明显消失。例如，具有一个通过活动铰链整体连接到头上的整体倒装顶盖的可折叠分配管头通常由丙烯聚合物，例如聚丙烯或丙烯乙烯共聚物制成，因为聚丙

烯的材质性能允许铰链重复弯曲多次而不会裂开或破裂。通过向用于形成该管头的丙烯聚合物中加入大量聚乙烯以令人满意地得到与聚丙烯体壁层的粘附性，铰链的柔韧性消失和/或发生早期铰链破坏。此外，由于由丙烯聚合物制成的管头迄今不能令人满意地直接粘结到可折叠分配管的聚乙烯体壁层上，因此包装工业在可以采用的头的种类和头材質上、以及在可粘结到丙烯头上的体壁层材料的种类上受到局限。因此，本发明的主要目的是提供例如可折叠分配管头、或由丙烯聚合物构成的层之类的结构与例如由乙烯聚合物构成的管体壁层的粘结作用。

本发明的另一目的是提供一种具有一层可以或令人满意地粘结到乙烯聚合物相邻层上的丙烯聚合物的包装结构或膜。

本发明的另一目的是提供一种以良好粘结强度直接连接或可连接到结构，例如层、或容器或管的体壁或侧壁层（其中所述层由聚乙烯构成）上的由丙烯聚合物构成的容器，例如可折叠分配容器或可折叠分配管头。

本发明的另一目的是提供一种上述可折叠分配容器或管，在该分配容器或管已暴露于应力开裂诱导剂之后，它不会在其第一乙烯聚合物体壁层和其丙烯聚合物头之间产生应力开裂。

本发明的另一目的是提供一种上述的那类可折叠分配容器或管，它的头具有一个通过整体活动铰链直接连接到头上的整体盖，该铰链可经历 10000 次弯曲周期而不会产生应力开裂或破坏。

本发明的再一目的是提供一种无需使用粘合剂来改进上述结构之间粘附性的方法。

本发明的综述

本发明的结构可以是单层或多层膜、片材、盖、小包、容器、管和袋，其中至少一层包含一种在单中心催化剂如金属茂的存在下由聚合反应制成的聚合物，通常共聚物。这种聚合物的例子为乙烯和丙烯聚合物及其共聚物。一种优选的共聚物是乙烯与 α -烯烃的共聚物，其中该 α -烯烃的碳链长度为 C₃-C₂₀。本发明的结构还可包括使用单中心催化剂由聚合反应制成的聚合物和共聚物的共混物、或使用单中心催化剂由聚合反应制成的聚合物和共聚物与另一聚合物材料的共混物。适

合共混的聚合物的例子包括：高和中密度聚乙烯(HDPE, MDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)、超低密度聚乙烯(ULDPE 或 VLDPE)、聚丙烯(PP)和离聚体如 Surlyn。

本发明还可以是至少两层、或至少三层的多层结构，其中所述核层为隔绝层。在本发明的一个实施方案中，可以有在单中心催化剂的存在下由聚合反应制成的乙烯或丙烯聚合物或共聚物的第一外层、隔绝层和聚合物材料的第二外层。所述第二外层可以是在单中心催化剂的存在下由聚合反应制成的乙烯或丙烯聚合物或共聚物、或一层另一种聚合物材料如高密度聚乙烯、中密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、超低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯、离聚体或其共混物。第一外层还可以是乙烯共聚物与例如描述如上的另一种合适聚合物材料的共混物。通过单中心催化剂形成的一种优选聚合物是乙烯与 α -烯烃如丁烯-1或辛烯-1的共聚物。其它层如粘合剂或其它聚合物层可在一层或两层外层之间或在一层或两层外层的上面插入该结构。本发明的结构可单轴或双轴取向，并可通过任何合适的方式、例如辐射或化学交联法进行交联。

本发明包括一种可折叠分配容器形式的结构，可以是包含一层使用金属茂催化剂体系或使用单中心催化剂，例如金属茂由聚合反应制成的聚合物(通常是共聚物)或由其构成的层的管形式。该聚合物可以是乙烯或丙烯聚合物。该层可以是所述乙烯聚合物或共聚物与聚烯烃的共混物。乙烯聚合物可以是乙烯与 C_3-C_{20} α -烯烃的共聚物或共聚体。乙烯聚合物优选地为乙烯与丁烯-1的共聚物，优选线性乙烯/丁烯-1共聚物。该共混物的聚烯烃可以是丙烯聚合物，可以是聚丙烯，丙烯共聚物、例如丙烯和乙烯的共聚物，或丙烯的三元聚合物、例如衍生自己烯和丙烯的弹性体三元聚合物。该共混物的丙烯聚合物可占主要量，优选约70-90%重量，且该共混物的乙烯聚合物可占少量，优选约10-30%重量。在一个优选共混物中，丙烯聚合物，例如丙烯和乙烯的弹性体三元聚合物可占该共混物的约85-90%重量，而乙烯聚合物，例如乙烯与 α -烯烃的共聚物可占该共混物的约10-15%重量。该

共混物的优选丙烯聚合物可包含约 75% 重量聚丙烯与约 25% 重量聚乙烯的共聚物，以共聚物的重量为基。丙烯共聚物的密度为约 0.899-0.903 克/厘米³，熔体流速为约 2 克/10 分钟且 DSC 熔点为约 161°C。乙烯和α-烯烃的共聚物，优选线性乙烯/丁烯-1 共聚物可具有约 3.5-4.5 dg/min 的熔体指数，约 0.900-0.905 克/厘米³的密度、和约 92-98°C 的 DSC 峰值熔点。

本发明的可折叠分配容器或管可具有一个体壁，它是或包括由乙烯聚合物(本文中有时称作第一乙烯聚合物)构成的层、和由丙烯聚合物和乙烯聚合物(有时在本文中称作第二乙烯聚合物)的共混物构成的相邻层。

可折叠分配容器或管可包括一种具有分配孔和肩的头、和直接连接到头上的体壁层，所述层由第一乙烯聚合物构成，且所述头由丙烯聚合物和第二乙烯聚合物的共混物构成。在这些容器中，共混物的第二乙烯聚合物使用金属茂催化剂体系，或使用单中心催化剂体系，例如金属茂由聚合反应而制成。本发明的容器可具有一个由约 85-90% 重量丙烯三元聚合物和约 10-15% 重量乙烯/丁烯-1 共聚物的共混物构成的体壁层。在容器或管头的共混物中，丙烯聚合物可以是约 75% 重量聚丙烯和约 25% 重量聚乙烯的共聚物，以所述共聚物的重量为基，且可以占所述共混物的约 70-80% 重量，而第二乙烯聚合物可以是乙烯与α-烯烃的共聚物且可占所述共混物的约 20-30% 重量。

本发明包括一种改进由第一乙烯聚合物构成的第一层与由丙烯聚合物构成的相邻第二层之间粘附性，或改进由丙烯聚合物构成的可折叠分配容器或管头与由第一乙烯聚合物构成的可折叠分配管体壁层之间粘附性的方法，其中所述方法可包括，将使用金属茂催化剂体系，或使用单中心催化剂(可以是金属茂)由聚合反应制成的第二乙烯聚合物与将形成第二层或管头的丙烯聚合物进行共混。该方法还包括，将使用金属茂催化剂体系，或使用单中心催化剂(可以是金属茂)由聚合反应制成的丙烯聚合物(本文中有时称作第二丙烯聚合物)与将形成第一层的第一乙烯聚合物进行共混。优选的方法包括，将第二乙烯聚合物与将形成第二层或管头的丙烯聚合物进行共混。

在本发明的结构、容器和方法中，管头可具有一个通过活动铰链整体连接到头上的整体盖。

附图的简要描述

图 1 是本发明三层结构的垂直切面图。

图 2 是本发明五层结构的垂直切面图。

图 3-6 是金属茂催化剂的结构的一个例子，用于在本发明结构中使用的聚合物的聚合反应。

图 7 是穿过本发明两层膜的垂直切面图。

图 8 是本发明可折叠分配管的前视图，其中部分裂开且部分垂直切开。

图 9 是图 8 可折叠分配管的头和体壁的环绕部分的放大图。

图 10 是本发明另一可折叠分配管的垂直切面图，其中部分裂开。

本发明的详细描述

本发明结构包括膜、片材、盖、小包、容器、管和袋。这些结构可以是单层或多层结构。该结构由已在单中心催化剂，如金属茂的存在下聚合的聚合物构成。金属茂是一种与一对环状烃基分子配合的通常包含锆或钛的有机金属分子。更具体地说，金属茂催化剂通常是具有两个固定到金属上的环戊二烯环的化合物。这些催化剂与作为助催化剂或活化剂的铝氧烷一起使用。一种合适的铝氧烷是甲基铝氧烷(MAO)。此外，钛和锆、铪也可用作环戊二烯所键接的金属。其它的金属茂可包括具有两个环戊二烯环的族 IVA、VA 和 VIA 过渡金属。此外，在金属茂中单环戊二烯环或硅基酰胺可替代两个环戊二烯。环戊二烯可连接的其它金属包括镧系中的金属。图 3、4、5 和 6 给出了作为合适的单中心催化剂的代表性金属茂。

尽管并不完全理解反应机理，据信金属茂、单中心催化剂将共聚反应限制在聚合物上的单中心，这样可控制共聚单体的放置以及侧链长度和支化。由金属茂单中心催化剂形成的共聚物是具有窄分子量分布的高度立体规整产物。金属茂可用于聚合乙烯、丙烯、乙烯属和炔属单体、二烯和一氧化碳。与乙烯和丙烯的共聚单体包括苯乙烯、取代苯乙烯、乙烯基、丙烯腈、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、和 1,4-己

二烯。金属茂单中心催化剂能够产生等规聚合物和间规聚合物，即，其中结晶支链在聚合物主链的两侧规则地交替的聚合物。有两种一般类型的单中心催化剂反应。第一是由 Exxon 和 Dow 开发用于制备 Exxon 的 Exact 树脂和 Dow 的 CGCT 树脂的非立体选择催化剂反应。参见图 3 和 4。第二种类型的反应是由 Hoechst 和 Fina 开发的立体选择催化剂，特别用于聚丙烯和其它烯烃如丁烯-1、和 4-甲基戊烯-1 的立体特异性聚合反应。参见图 5 和 6。

通过单中心催化剂聚合的乙烯/ α -烯烃具有低结晶度且密度为 0.854-0.97 克/厘米³。尽管该密度范围类似于常规的乙烯聚合物，即，LDPE、LLDPE 和 ULDPE，但本发明结构中的聚合物具有窄的分子量分布和均相变化。优选聚合物的分子量分布可由下式表示：

$$\text{MWD} \quad M_w/M_n = < 2.5.$$

优选聚合物的 MWD 为约 1.97，更优选约 2.0-2.2。

此外，这些聚合物的熔体加工性 (I_{10}/I_2) 为约 5.5-12，但常规均相聚合物在 MWD 为 2 时一般低于 6.5。这些聚合物的熔体张力为约 1.5-3.5 克。

这些聚合物的 MWD 可使用具有来自 Polymer Labs 的线性柱 (103₆A-10⁶A⁰) 和示差折射计检测器的 Water 150 GPC 在 140°C 下来测定。1MI、0.920 密度 CGCT 聚合物与 1MI、0.920 密度常规 LLDPE 的 MWD 比较表明， M_w/M_n 通常为约 2 的 CGCT 具有非常窄的 MWD，而 LLDPE 为 3 或更高。一种优选的乙烯共聚物是乙烯与 C₁-C₂₀ α -烯烃的共聚物。优选的共聚物是一种由 Dow 售卖的低模量乙烯/辛烯共聚物。该共聚物通过 Dow 的受限几何催化剂技术制成，其中使用了环戊二烯钛配合物之类的单中心催化剂。为了最佳理解，Dow 的受限几何催化剂基于共价键接到桥接有杂原子的单环戊二烯基上的族 XV 过渡金属。单环戊二烯基、钛中心和杂原子之间的键角低于 115°。如果 α -烯烃以约 10-20% 重量存在于共聚物，那么这些共聚物称作塑性体。如果 α -烯烃百分数大于 20%，这些共聚物称作弹性体。优选的乙烯/辛烯共聚物的辛烯共聚单体含量低于 25%。Dow 乙烯/辛烯共聚物的例子具有以下的物理性能。

<u>密度, 克/厘米³</u>	<u>分子量分布</u>	<u>熔体指数</u>	<u>熔体流动比率</u>	<u>熔体强度</u>
聚合物 1.				
0.920	1.97	1.0	9.5	1.89
0.910	1.90	1.0	7.9	1.68
0.902	2.10	1.0	7.6	1.68

分子量分布定义为重均分子量与数均分子量的比率。数值越低，分子量分布越窄。熔体流动比率定义为用 10 千克负荷测得的熔体指数与用 2 千克负荷时的熔体指数的比率。熔体流动比率定义为熔体张力，以克度量。该值越高，熔体强度越大。其它的合适树脂为 Exxon 售卖的 Exact 树脂。这些树脂中的某些具有以下特性：

性能	Exact 医药级聚乙烯的典型性能 等级值					
	4028	4022	4021	4023	4024	4027
熔体指数 (D1238) *	10	6	22	35	3.8	4
密度, g./cc. (D-1505)	0.880	0.890	0.885	0.882	0.885	0.895
硬度 (O-2240)						
肖氏 A	78	84	84	80	83	89
肖氏 D	29	35	36	27	35	39
断裂拉伸强度, p. s. i. (D-638)	2220	1700	3260	620	2840	2200
断裂拉伸伸长率 %(D-638)	>800	>800	>800	>800	>800	>800
拉伸冲击, ft.-lb./sq. in. (D-1822)	145	130	350	280	300	340
弯曲模量, p. s. i. (D-790)	5040	4930	3980	3100	4180	7230
维卡软化点 °F. (D-1525)	138	168	158	138	158	181

*: ASTM 测试方法

本发明的结构包含在单中心催化剂，优选金属茂的存在下由聚合反应制成的乙烯、丙烯、或苯乙烯聚合物或共聚物(如此形成的聚合物或共聚物有时在本文中称作第二聚合物，例如第二乙烯聚合物、或第二丙烯聚合物，用于将它与不是如此形成的乙烯或丙烯聚合物或共聚物区别，后者有时称作第一乙烯聚合物或第一丙烯聚合物)。乙烯可与任何合适的单体，如 $C_3-C_{20}\alpha$ -烯烃，包括丙烯、丁烯-1、1-戊烯、4-甲基戊烯-1、己烯-1和辛烯-1进行共聚。优选的共聚单体是辛烯-1。另一种优选的共聚单体是丁烯-1。本发明的优选乙烯/ α -烯烃共聚物的密度为0.880-约0.920克/厘米³，更优选0.890-约0.915克/厘米³，最优选约0.900-约0.911克/厘米³。

图1给出了三层共挤结构的横截面。层14是核层，可以是能够尽量减少氧传输过该结构的隔绝层。优选的隔绝材料是聚偏二氯乙烯共聚物，如偏二氯乙烯与氯乙烯或丙烯酸烷基酯如丙烯酸甲酯的共聚物。其它的优选隔绝材料包括乙烯/乙烯基醇、尼龙或金属箔如铝。层14还可以是使用单中心催化剂在聚合反应中形成的乙烯与苯乙烯的共聚物。偏二氯乙烯共聚物还可在单中心催化剂的存在下在聚合反应中聚合制成。此外，层14还可以是在单中心催化剂的存在下通过聚合反应形成的聚苯乙烯。这种聚苯乙烯之一是由 Idemitsu Petro-Chemical Co., Tokyo, Japan 售卖的结晶间规聚苯乙烯。

在图1核层14的两个对面是层12和16。这些层12中的至少一层是在单中心催化剂的存在下由聚合反应形成的聚合物。剩余的层16可以是任何合适的聚合物材料，例如聚酯、共聚酯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚丙烯、丙烯-乙烯共聚物、乙烯/丙烯共聚物、聚丙烯与乙烯/乙酸乙烯酯共聚物的组合、超低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯共聚物、线性中密度聚乙烯共聚物、线性高密度聚乙烯共聚物、离聚体、乙烯/丙烯酸共聚物、乙烯/丙烯酸乙酯共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯共聚物、或乙烯/甲基丙烯酸共聚物，及其混合物。

在另一实施方案中，层12可以是在单中心催化剂的存在下由聚合

反应形成的聚合物与以上在描述层 16 时确认的那类合适的聚合物材料的共混物。

从图 2 可以看出，该结构还可包括，具有在第一层 22 上的第四层 28 和在第三层 26 上的第五聚合物层 20 的实施方案。第四层 28 的组成可选自第一层 12 或第三层 16 的组成所选择的相同种类材料，且第五层 30 也可以与第一层 22 或第三层 26 的组成相同。

在图 2 的另一实施方案中，该五层结构可具有一个在组成上类似于图 1 层 12 的第一层 28，即，该膜可具有在单中心催化剂的存在下由聚合反应形成的聚合物或其与另一合适聚合物材料的共混物的第一层。第二层 22 和第四层 26 之一或两者可以是粘合剂层。

粘合剂层 22 和 25 的组成要选择使其能够将核层或隔绝层 24 粘结到表面层 28 和 30 上。各种熟知的可挤出粘合剂聚合物可与核层或隔绝层 24 粘结良好。即，如果层 30 例如为聚丙烯，基于聚丙烯的粘合剂聚合物就理想地选择用于层 26。这种粘合剂的例子为以商品名 Admer QF-500、QF550、或 QF-551 购自 Mitsui Petrochemical Company 的可挤出聚合物，或 Exxon 5610A2。

如果层 28 或 30 的组成为基于乙烯的聚合物或共聚物，那么基于乙烯的粘合剂聚合物就优先用于层 22，包括乙烯均聚物和共聚物。这种优选的粘合剂组合物是包含 25-30% 重量乙酸乙烯酯的乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。其它的通过改性以增强粘附性能的乙烯基均聚物和共聚物例如以商品名 Bynel 和 Plexar 所熟知。这些可挤出粘合剂的典型基础聚合物是聚乙烯和乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。包括聚丙烯基聚合物的这些粘合剂聚合物通常用羧基，如酸酐进行改性。还可接受的粘合剂是乙烯/丙烯酸甲酯共聚物(EMA)。

其它层也可存在于本发明的结构中。例如，本发明可在本发明膜中考虑 4、6、7、8 或更高数目的层，而且还可存在不同的层结构组合。例如，可以有一层以上的隔绝层，即，两层偏二氯乙烯共聚物、两层箔或两层 EVOH 或尼龙。另外，可以有一层 EVOH 和一层偏二氯乙烯共聚物或聚酰胺或聚苯乙烯以及核材料的其它组合。本发明的其它层还

包括一种以上的在单中心催化剂的存在下由聚合反应形成的聚合物。该聚合物可以单独在层中或为共混物的形式。适合与使用单中心催化剂由聚合反应形成的乙烯聚合物共混的聚合物包括，使用单中心催化剂在聚合反应中形成的其它乙烯聚合物、LDPE、LLDPE、ULDPE、EVA、离聚体、乙烯共聚物、乙烯/丙烯酸甲酯(EMA)、乙烯/丙烯酸(EAA)、乙烯/甲基丙烯酸(EMAA)、丙烯聚合物，如聚丙烯(PP)、丙烯丙烯酸正丁酯(ENBA)、和乙烯/丙烯共聚物(PPE)。适合与使用单中心催化剂在聚合反应中形成的丙烯聚合物共混的聚合物包括乙烯/丙烯共聚物。

使用 EVA 的优选共混物是具有较低 VA 含量的那些，因为它们能够得到具有较好热强度的 EVA 层。具有较高 VA 含量的 EVA 往往得到与例如偏二氯乙烯共聚物层粘附性增强的 EVA 层。具有基本上任何量 VA 的 EVA 与偏二氯乙烯共聚物的粘附性好于乙烯均聚物。但良好的层间粘附性在本发明中被认为是理想的，即，通常采取步骤以增强粘附性而不会产生任何不可接受的不利影响。即，6% -12%乙酸乙烯酯的较高 VA 含量是优选的，也优选低于 1 的熔体指数。尽管共混量在本文中以重量百分数给出，但 VA 含量是摩尔百分数。特别优选的 EVA 具有 7-9% 的 VA 含量和 0.2-0.8 的熔体指数。组成层 16 和 18 的 EVA 组分的 EVA 共混物是可接受的。

本发明的结构还可通过任何常规的工艺而形成。这些工艺包括挤出、共挤、挤出涂布、挤出层压、粘附层压、等、以及工艺组合。一旦确定了所需的结构和组成，本领域普通技术人员可选择出制备既不取向也不交联的给定膜的特定工艺或多种工艺。

如果本发明结构是一种膜，该膜还可单轴或双轴取向。取向还可通过用于形成多层膜的任何常规工艺来进行。优选工艺包括以下步骤：将待取向的层进行共挤，然后在一种常规工艺，例如吹胀管状取向或拉伸取向中取向成连续片材的形式，两者都是分子取向工艺。公开于美国专利 3456044 (Pahlke) 的双膜泡技术适用于生产本发明的膜。该膜还可通过管膜水冷却工艺而形成。在该方法中，膜可随着由环状模头形成管而向下挤出，然后传送进入水冷却罐，一般在外表面上有水

帘以提供起始冷却。从冷却浴中取出平坦的带，再加热（通常在第二水浴中）至其取向温度，在两组旋转以确定两者间线性速率差的辊之间，在机器方向上拉伸，同时在横向、或横截机器方向上随着膨胀气泡受缚于辊隙之间而取向。按照常规情况，该膜通常在取向区由空气进行冷却。

本发明膜也可取向和/或交联。第一步是形成多层膜。多层膜的形成通常最容易通过共挤所需的层而实现。其它的形成方法是可接受的，只要在制造工艺结束时所得取向膜是一种整体结构。

第二步是将多层膜取向。实现取向的一个方法是将该膜加热至适合分子取向的温度，然后将其分子取向。该膜可随后视需要通过将其保持在高温下而热硬化，同时保持其尺寸。取向步骤优选根据第一步，即，本发明的成膜步骤来进行。

第三步是将所形成的且取向的多层膜进行电子束辐射。

电子束辐射的量根据待处理的特定膜的构造和最终用途要求而调节。尽管基本上任何量的辐射都可诱导一定交联，但通常优选至少 1.0 兆立德的最低量，这样可理想地增强膜的热强度并扩大可形成令人满意的热封的温度范围。尽管可允许处理最高约 50 兆立德，但通常无需使用 10 兆立德以上，最优选的剂量为 2-5 兆立德。

将膜进行电子束辐射的第三步仅在已形成多层膜之后，且在其中将膜分子取向的那些实施方案中，在分子取向之后进行。应该注意，在辐射步骤中，膜中的所有层都同时暴露于辐射源，因此该膜的所有层都同时进行辐射。

在该方法的一个实施方案中，取向的第二步可以省略且未取向多层膜可通过辐射处理而交联得到一种交联的、未取向的、多层膜。

实施例

多层膜可按照本发明制成。双轴取向的三层膜可通过类似于美国专利 3456044 的“双膜泡”工艺而制成，即，将以下组合物共挤经过一个双轴模头，双轴拉伸该共挤原始管。该膜还可根据需要进行辐射。

实施例 1

层 1 乙烯与 α -烯烃如己烯-1 或辛烯-1 的共聚物，在单中心催化剂或金属茂的存在下由聚合反应形成(以下记为 CEO)

层 2 偏二氯乙烯/丙烯酸甲酯(VDC-MA)共聚物

层 3 聚烯烃。

该膜可双轴取向且根据需要辐射。

	<u>实施例 2</u>	<u>实施例 3</u>	<u>实施例 4</u>
层 1	CEO	CEO	CEO-EVA 共混物
层 2	VDC-MA	VDC-MA	VDC-MA
层 3	ULDPE-EVA 共混物	CEO	CEO-EVA 共混物

	<u>实施例 5</u>	<u>实施例 6</u>	<u>实施例 7</u>
层 1	CEO	CEO	CEO-EVA 共混物
层 2	尼龙	尼龙	尼龙
层 3	CEO	ULDPE-EVA	CEO-EVA 共混物

	<u>实施例 8</u>	<u>实施例 9</u>
层 1	聚烯烃	聚烯烃
层 2	使用单中心催化剂由聚合 反应形成的苯乙烯共聚物	使用单中心催化剂由聚合 反应形成的丙烯共聚物
层 3	聚烯烃	聚烯烃

	<u>实施例 10</u>	<u>实施例 11</u>	<u>实施例 12</u>
层 1	CEO	CEO	CEO-EVA 共混物
层 2	CEO	EVOH	EVOH
层 3	CEO	ULDPE-EVA 共混物	CEO-EVA 共混物

	<u>实施例 13</u>	<u>实施例 14</u>	<u>实施例 15</u>
层 1	CEO	CEO	CEO-EVA 共混物

层 2	粘结层	粘结层	粘结层
层 3	PVDC 共聚物 或 EVOH	PVDC 共聚物 或 EVOH	PVDC 共聚物 或 EVOH
层 4	粘结层	粘结层	粘结层
层 5	ULDPE-EVA 共混物	CEO	CEO-EVA 共混物

实施例 16

- 层 1 EVA-ULDPE
 层 2 ULDPE 或 CEO
 层 3 PVDC 共聚物或 EVOH
 层 4 EVA
 层 5 CEO, 或者 CEO 与 EVA 的共混物

也按照本发明来制备以下实施例:

实施例 17

肉膜-成型织物, 由 TWQ 工艺(管膜水冷却工艺)而形成

- 层 1 尼龙
 层 2 粘结层
 层 3 EVOH
 层 4 粘结层
 层 5 CEH 或 CEO

CEH 是乙烯与己烯-1 的一种共聚物, 在单中心催化剂或金属茂的存
在下由聚合反应而形成。其它的 α -烯烃也可与乙烯聚合。

实施例 18-20

内衬膜-这些膜可在吹膜生产线或使用管膜水冷却工艺而形成。

- 层 1 HDPE
 层 2 CEH 或 CEO 与 EVA 和聚丁烯的共混物

 层 1 HDPE
 层 2 CEH 或 CEO 和聚丁烯

层 1 HDPE

层 2 CEH 或 CEO

实施例 21 和 22

肉-非成型的顶织物膜

层 1 PVDC 涂覆的 PET

层 2 粘合剂(层压)

层 3 CEO 或 CEH

该膜可通过将由乙烯和 α -烯烃的共聚物形成的膜与 PVDC 涂覆 PET 进行粘附层压而形成。

层 1 PVDC 涂覆的 PET

层 2 LDPE-挤出层压

层 3 LDPE/CEH 或 CEO 共挤

该膜可通过挤出层压 PVDC 涂覆 PET 或 LDPE 的膜而形成。

实施例 23

层 1- 在单中心催化剂或金属茂的存在下聚合的乙烯和 α -烯烃的两种或多种共聚物, 如 CEO 与 CEH 或 CEB 的共混物。

CEB 是乙烯与丁烯-1 的一种共聚物, 在单中心催化剂或金属茂的存在下由聚合反应而形成。

实施例 24

层 1 在单中心催化剂或金属茂的存在下聚合的乙烯和 α -烯烃的共聚物与聚乙烯或其它聚烯烃如 EVA、EMA、EAA、EMAA、离聚体、ENBA、PP 或 PPE 的共混物。

实施例 23 和 24 的膜可以是单层膜或多层膜, 其中其它层在层 1 上。

图 7 给出了具有两层的一个优选结构的横截面, 统称为 32。该结构可以是或包括容器, 例如以图 8 所示管 36 形式给出的可折叠分配容器的体壁 34。结构 32 包括包含第一乙烯聚合物的结构或层 38、包含与第二乙烯聚合物共混的丙烯聚合物的相邻结构或层 40, 所述第二乙烯聚合物使用单中心催化剂体系, 或使用单中心催化剂, 优选金属茂由聚合反应而形成。层 40 的丙烯聚合物可包含丙烯的均聚物和共聚物,

例如聚丙烯、丙烯与乙烯的共聚物(包括乙烯与丙烯的共聚物)、和丙烯三元聚合物，例如由包含丙烯和乙烯的不饱和单体制成或衍生的弹性体三元聚合物。丙烯聚合物还可包括这些聚合物的共混物。图 7 的层 4 是实施例 24 的层 1 的一个例子。

层 40 的共混物的第二乙烯聚合物优选包含乙烯的共聚物或共聚体。优选的是，乙烯聚合物是乙烯与 α -烯烃，尤其是 $C_3-C_{20}\alpha$ -烯烃的共聚物或共聚体。乙烯和 α -烯烃的乙烯共聚物是乙烯/丁烯-1 共聚物，尤其是线性乙烯/丁烯-1 共聚物。

层 38 的第一乙烯聚合物可包括低、线性低、甚低、或超低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、离聚体、或这些乙烯聚合物的任何合适的共混物或混合物。

结构 32 还可包括，以上在涉及丙烯聚合物与第二乙烯聚合物的共混物时所述丙烯聚合物种类的第一丙烯聚合物的第一层；以及包含以上在涉及第一乙烯聚合物时所述、且与使用金属茂催化剂体系或使用单中心催化剂，优选金属茂由聚合反应形成的第二丙烯聚合物共混的乙烯聚合物的第二层。所述第二丙烯聚合物可包含丙烯和 α -烯烃，优选 $C_3-C_{20}\alpha$ -烯烃的共聚体或共聚物。

尽管由第一聚乙烯形成的结构或元件、如层和由聚丙烯形成的结构或元件、如层，或可折叠分配容器头通常相互粘附不好，这可以解释，但由包含乙烯聚合物的层 38、以及包含丙烯聚合物和第二乙烯聚合物的共混物的层 40 构成的结构 32 具有良好的层间粘附性。

图 8 给出了一种可折叠分配管 36，包括在其上端直接连接到统称为 44 的头的肩 42 上的管状体壁 34，该头具有一个颈 46(具有一个分配孔 48)。体壁 34 的下端(未示)例如可以已知方式，通过热和压力聚集在一起并自身密封而密封。头 44 优选由丙烯聚合物与第二乙烯聚合物的共混物构成，所述第二乙烯聚合物可以是例如与以上在描述图 7 层 40 时相同的那些。尽管可折叠分配管 36 的体壁 34 可以是由例如描述于层 38 的第一乙烯聚合物构成的单层，但是，如图 9 所示，体壁 34 是一种如图 7 所示的两层结构，其中由第一乙烯聚合物构成的层 38 是

直接融合或连接到并因此邻近头 42 的内层。由丙烯聚合物和第二乙烯聚合物的共混物构成的层 40 是外层。可以解释，在内层 38 与头 44 的肩 42 之间可得到良好的粘附性。

图 10 给出了本发明可折叠分配管的另一实施方案，统称为 50，具有一个头 52，后者又具有一个通过整体成型的柔性活动铰链 56 而结合或连接到头 50 上的整体盖 54。头 52 可以由与图 8 头 44 相同的聚合物材料构成，且体壁 34 可以由与图 8 和 9 所述的相同层和层材料构成。

本发明包括由优选邻近地粘结到第二结构、组件或元件上的第一结构、组件或元件组成的改进结构，尤其是包装结构，其中这些结构、组件或元件之一由乙烯聚合物（有时在本文中称作第一乙烯聚合物）构成，且其它的结构、组件或元件则由丙烯聚合物构成，且其中任一结构的聚合物与使用金属茂催化剂、或使用单中心催化剂，优选金属茂由聚合反应形成的聚合物进行共混且为所述聚合物的共混物。如此形成的聚合物可以是与结构之一的丙烯聚合物共混的乙烯聚合物（有时在本文中称作第二乙烯聚合物），和/或它可以是与其它结构的第一乙烯聚合物共混的丙烯聚合物（有时本文中称作第二丙烯聚合物）。本发明尤其涉及这种改进的结构，特别是包装结构，其中如此形成的聚合物是第二乙烯聚合物，并与丙烯聚合物结构的丙烯聚合物进行共混。即，本发明包括改进的包装结构，其中第一或第二结构、组件或元件之一由第一乙烯聚合物构成，且其它则由丙烯聚合物与第二乙烯聚合物的共混物构成。这种改进的包装结构具有良好的粘结强度，且在容器或管暴露于应力开裂诱导剂之后，在第一乙烯聚合物体壁结构与丙烯聚合物容器或管头结构之间没有应力开裂。此外，比起由丙烯聚合物构成而无第二乙烯聚合物的管头，由丙烯聚合物赋予其结构的所需性能不会消失，例如在将柔韧性赋予将盖整体连接到由丙烯聚合物和第二乙烯聚合物的共混物构成的管头上的整体活动铰链时。

具有改进粘结强度的本发明结构包括由第一乙烯聚合物构成的任何第一结构、以及由丙烯聚合物和第二乙烯聚合物的共混物构成的任

何第二结构。该结构可以是仅两层。优选的是，该结构是一种包装结构，可以是容器，例如可折叠分配容器或管、或其体壁或头、或这些或其它元件的组合。即，该结构可由两层膜、侧壁或体壁构成，其中一层由第一乙烯聚合物构成且其它层由丙烯聚合物和第二乙烯聚合物的共混物构成。该结构还可包括由第一乙烯聚合物构成的这种两层体壁或侧壁或单层体壁或侧壁，其中单、双或多层体壁的第一乙烯聚合物层连接到由丙烯聚合物和第二乙烯聚合物的共混物构成的包装，如可折叠分配容器或管头上的元件上。

第一乙烯聚合物可以是乙烯均聚物、共聚物、三元聚合物或其它共聚体，或它可以是任何这些聚合物的共混物。第一乙烯聚合物可以是例如以上在图 7-9 层 38 时描述的那些。这些第一乙烯聚合物是熟知的且常用于包装工业。可折叠分配容器或管具有内和外表面层，它们之一或两者可连接到管头上。通常，内层粘结到管头上且由 LDPE、LLDPE、或其共混物构成。适合塑料管挤出、层压或挤出面涂层、用作可折叠分配容器和管的内表面层的第一乙烯聚合物是本领域熟知的。适合此用途的材料包括熔体指数为约 0.10-15.0 克/10 分钟，且密度为约 0.910-0.940 克/厘米³ 的 LDPE。优选的 LDPE 目前可以商品名 Petrothene® NA-980-000 得自 Equistar，它是 Millenium Petrochemicals, Inc. 的继承者，其熔体指数为约 0.25 克/10 分钟且密度为约 0.920 克/厘米³。适用于该用途的 LLDPE 可具有与前述 LDPE 类似的熔体指数和密度特征。合适的第一乙烯聚合物可以是约 75% 重量上述 LDPE 与约 25% 重量的该 LLDPE 的共混物。

可在本发明共混物或结构中与第二乙烯聚合物一起使用的丙烯聚合物，即，不是使用金属茂催化剂体系或使用单中心催化剂由聚合反应形成的那些丙烯聚合物包括，以上在涉及图 7-9 的层 40 时提及的那些丙烯聚合物。合适的丙烯聚合物是本领域已知的。一般来说，合适的聚丙烯可具有约 0.10-15.0 克/10 分钟的熔体指数，和约 0.870-0.915 克/厘米³ 的密度。优选的是，丙烯聚合物，尤其是丙烯三元聚合物或丙烯/乙烯共聚物的熔体流速为约 0.7-6 克/10 分钟，密

度为约 0.870-0.910 克/厘米³的密度，且 DSC 熔点为约 161℃。

适用作单层结构或用作，例如包装膜的或可折叠分配容器或管的体壁或侧壁的共挤两层或多层结构的丙烯聚合物包括衍生自丙烯和乙烯的挤出级、高冲击强度弹性体丙烯三元聚合物。该三元聚合物可衍生自能够赋予该三元聚合物以弹性体性能如改进冲击强度的单体，包括例如高级烯烃和二烯。这些单体和弹性体丙烯三元聚合物是本领域已知的。优选的丙烯三元聚合物包括丙烯、乙烯和能够赋予该三元聚合物以弹性体性能的单体的三元聚合物。优选的挤出级、高冲击强度弹性体丙烯三元聚合物可以商品名 Montel KS-021P 购自 Himont Incorporated。该三元聚合物的典型性能是约 0.9dg/min 的熔体流速 (ASTM D-1238)、约 0.88 克/厘米³的密度 (D792B)、约 48 的起始硬度 (肖氏 D) (D2240) 且在 75 秒之后约 38、约 1.4Kpsi 的屈服 (50 毫米/分钟) 拉伸强度 (D638)、约 40% 的屈服 (50 毫米/分钟) 伸长率 (D638)、约 55Kpsi 的 (50 毫米/分钟) 挠曲模量 (D638)、在 73°F 和 -40°F 下 “非断裂弯曲”的缺口冲击强度且在 -76°F 下为 1.1、和在 66psi 下约 120°F 的变形温度。适合形成管头，尤其是具有如图 10 所示活动铰链的优选丙烯聚合物为 Pro-fax 8623，一种通用的挤出或注射级高冲击强度聚丙烯树脂。它是约 75% 聚丙烯和约 25% 聚乙烯的共聚物。Pro-fax 8623 购自 Himont Incorporated 且为其商标。Pro-fax 8623 通常具有约 2dg/min 的熔体流速 (D1238)、约 0.9 克/厘米³的密度 (D792A-2)、66 的 Rockwell 硬度, R 等级 (肖氏 D) (D785A)、约 3000psi 的屈服拉伸强度 (D638)、约 12% 的屈服伸长率 (D638)、约 140000psi 的弯曲模量 (D790B)、在 -20°F 下为 44ft-lbs 的落锤冲击强度 (Himont 方法)、在 73°F 下约 12ft-lbs 的悬臂梁冲击强度、和在 66psi 下约 162°F 的变形温度 (D648)。适合在本发明共混物或结构中与第二乙烯聚合物一起使用的丙烯聚合物的例子包括由约 60-90 重量份聚丙烯和约 10-40 重量份乙烯/丁烯-1 聚合物混合物构成的聚丙烯组合物，例如描述于美国专利 4734459。

与丙烯聚合物共混的乙烯聚合物，即，第二乙烯聚合物包括以上在

涉及图 7 和 9 的层 40 时公开的乙烯聚合物。该第二乙烯聚合物使用金属茂催化剂体系或使用单中心催化剂，例如金属茂由聚合反应而形成。该第二乙烯聚合物可以是线性或基本上线性的。它可以是乙烯的共聚物，优选为乙烯与 α -烯烃，如 C₃-C₂₀ α -烯烃，优选丁烯-1 的共聚物。更优选的是，该第二乙烯聚合物是一种线性乙烯/丁烯-1 共聚物。本文的“线性”聚合物要理解为该聚合物没有任何可测的长支化链。专利文献中公开的“基本上线性”聚合物是指，该聚合物主链是未取代或最高约 3 个长支化链/1000 个碳原子所取代。这在本文中应该理解为，这些聚合物有一定的长链支化。第二乙烯聚合物可具有约 0.10-15.0dg/min，优选约 3.5-4.5dg/min 的熔体指数，约 0.880-0.920 克/厘米³，优选约 0.890-0.915 克/厘米³，最优选约 0.900-0.912 克/厘米³的密度，以及约 92-98℃的优选 DSC 熔点。优选的线性乙烯/丁烯-1 共聚物可以商品名 ExactTM3024 和 ExactTM3027 购自 Exxon Chemical。Exact 是 Exxon Chemical 的商标。这些第二乙烯聚合物使用 Exxon Chemical 的 EXXPOL 技术而生产。

EXACT 3024 和 EXACT 3027 聚合物和膜的典型性能*

	<u>Exact</u> <u>3024</u>	<u>Exact</u> <u>3027</u>	<u>单位</u>	<u>ASTM 方法</u>
<u>聚合物性能</u>				
熔体指数	4.5	3.5	Dg/min	D-1238 (E)
密度	0.905	0.900	g/cm ³	D-792
DSC 峰值熔点	98	92	℃	Exxon 方法
<u>膜性能</u>				
1% 正割模量		psi		D-882
MD	13100	10100		
TD	14300	11500		
屈服拉伸强度		psi		D-882
MD	870	770		
TD	690	620		
断裂拉伸强度		psi		D-882
MD	6900	8160		
TD	3960	5210		
断裂伸长率		%		D-882
MD	390	450		
TD	660	700		
Elmendorf 撕裂强度		g/mil		D-1922
MD	180	60		
TD	160	200		
落锤冲击强度, F ₅₀	170	410	g/mil	D-1709
刺穿, 力	8.1	7.3	1bs/mil	
<u>Exxon 方法</u>				
能量	24.1	24.7	in-1bs/mil	
总冲击能			ft-1bs	D-4272
在室温下	0.9	1.2		
在-29°F 下	0.7	0.7		
雾度	0.5	0.4	%	D-1003
光泽	96	98	%	D-2457

*0.8 密耳膜, 在 3.5" 铸塑膜生产线以 500 英尺/分钟的引出速率和
在 500-535°F 的熔体温度下生产。

丙烯聚合物与第二乙烯聚合物的共混物可包含任何合适的少量,
即, 低于 50% 重量的第二乙烯聚合物, 其余为丙烯聚合物。优选的是,

该共混物包含约 5-49% 重量的第二乙烯聚合物和约 51-95% 重量的丙烯聚合物，更优选约 70-90% 重量的丙烯聚合物和约 10-30% 重量的第二乙烯聚合物。

对于由以良好粘结强度粘结到优选包含丙烯三元聚合物 Montel KS-021P 的丙烯聚合物和第二乙烯聚合物共混物的第二层上的第一乙烯聚合物、优选 LDPE Petrothene NA-980-000 的第一层组成的可折叠分配管的两层膜或体壁，该共混物优选包含约 85-90% 重量的丙烯三元聚合物和约 10-15% 重量的第二乙烯聚合物，优选线性乙烯/丁烯共聚物 Exact 3024。生产出包含这些材料的以下的两层体壁结构：

实施例 25

结构 A

	<u>组成</u>
层 1	LDPE-Petrothene NA-980-000
层 2	90% 重量 Montel KS-012P 与 10% 重量 Exact 3024 的共混物

结构 B

	<u>组成</u>
层 1	LDPE-Petrothene NA-980-000
层 2	85% 重量 Montel KS-012P 与 15% 重量 Exact 3024 的共混物

该两层结构为约 0.018 英寸厚，外共混物层为结构总厚度的约 30% 且内 LDPE 层为约 70%。该两层结构通过水冷却管膜共挤工艺而形成，在此过程中，连续的管状挤出物通过在管状真空腔中膨胀而进行真空调整。该腔的内径为约 1.5 英寸。将该连续管状挤出物切成十个(10)管状体，每个 5 英寸长。该管状体的内径为约 1.509 英寸，外径为约 1.545 英寸，且壁厚为约 0.036 英寸。这些管状体适用作可折叠分配管的体壁。

两层结构的粘附强度测试

测试在实施例 25 中作为结构 A 和 B 给出的两层管状体壁结构的粘附或粘结强度。从管状体上切出 1/4 英寸宽的条。将条在一端机械固定，然后在条的另一端尝试从内层手工剥离出外层。尽管由类似制备

的两层共挤管状体(具有 100% 重量丙烯三元聚合物 Montel KS-012P 的外层和 100% 重量 LDPE Petrothene NA-980-000 的内层)切出的类似条制成的对比条出现轻微脱层，本发明两层管状体壁结构 A 和 B 的条具有良好的粘结强度。它们的层不会手工剥开。

其它的测试条由本发明的两层水冷却共挤管状体，即体壁结构制成，它们具有 20% 重量乙烯/丁烯塑性体 Exact 3024 和 80% 重量丙烯三元聚合物 Montel KS-012P 的共混物外层、和相邻的 100% 重量 LDPE Petrothene NA-980-000 内层。这些条测试如上并发现具有良好的粘结强度。但后者管状体对于要求光滑外表面感觉的场合是不完全理想的，因为这些测试条的外共混物层的外表面在经过人唇时具有粒状表面感觉。

测试由如上得到但其外层共混物包含 30% 重量 Exact 3024 和余量 Montel KS-012P 的本发明两层管状体切成的类似条，结果发现具有良好的粘结强度。它们对唇的外表面感觉不如具有 20% 重量 Exact 3024 的那些条。

测试由类似制成的本发明两层管状体得到的类似条，其中所述管状体具有约 10% 重量第二乙烯聚合物 Exact 3024 与约 90% 重量丙烯聚合物 Montel KS-012P 的共混物外层、相邻的 LDPE Petrothene NA-980-000 内层、且外层与内层的厚度比为 1:1，结果发现具有良好的粘结强度和所需的外层光滑感觉。

由以上测试发现，比起具有 100% 重量丙烯/乙烯聚合物外层和第一乙烯聚合物内层的两层共挤膜，具有约 10-30% 重量使用单中心催化剂由聚合反应制成的第二乙烯/ α -烯烃共聚物、和约 70-90% 重量丙烯聚合物的共混物的外层、并具有第一乙烯聚合物的相邻内层的本发明两层结构具有改进的粘附强度。还发现，比起具有约 20-30% 重量乙炳/丁烯共聚物的类似结构的外层，具有约 10% 重量至低于约 20% 重量由单中心金属茂催化剂制成的乙炳/丁烯共聚物和至少 80% 重量至约 90% 重量丙烯聚合物的外层、和第一乙烯聚合物的相邻内层的本发明两层膜具有在某些场合中感觉更理想、更柔软的外层。

管状体壁与管头的粘结强度

为了测试具有第一乙烯聚合物内层的管状体壁与由本发明共混物材料制成的可折叠分配管头(据公开,包括图8所示的管头)的粘附或粘结强度,注塑出四组这样的可折叠分配管头,而且在该工艺过程中以本文所述的常规方式融合连接到管状体壁上。测试这些未填充的可折叠分配管的头/体壁粘结整体性和应力开裂。对于第一测试,使用四种不同的共混物材料来形成该头。编号1-3是本发明的共混物材料。

第一组管头编号和测试

<u>编号</u>	<u>头树脂材料</u>
-----------	--------------

1	70 % 聚丙烯(PP) / 30 % LDPE 的共混物*
2	80 % PP/20 % LDPE 的共混物**
3	70 % PP/30 % LDPE 的共混物**
4	对比: 100 % LDPE

该共混物的PP是Pro-fax 8623,一种包含基于共聚物重量的约75%重量PP和约25%重量聚乙烯的丙烯-乙烯共聚物。Pro-fax 8623的性能给出如上。编号1的共混物的LDPE*是Exact3027,和编号2和3的LDPE**共混物的LDPE**是Exact 3024,每种Exact材料都是一种性能给出如上的使用金属茂单中心催化剂由聚合反应制成的线性乙烯/丁烯塑性体。用于形成对比头(变型4)的LDPE以商品名Rexene 1011购自Huntsman, Corp. 对比头的LDPE的熔体流速为约1.0克/10分钟(ASTM D1238-E)且密度为约0.9205克/厘米³(ASTM-D792)。测试粘结强度并进行弯曲测试的头具有一个用于容纳螺纹盖的螺纹颈,如图8所示。

注塑出每个编号材料的五个样品管头。制成样品管。将每个样品管头融合粘结到1 3/8英寸直径的由Petrothene NA-980-000或熔体指数为约2克/10分钟且密度为约0.920克/厘米³、以商品名LDPE 2020T购自E. I. DuPont de Nemours and Company的LDPE制成的挤制单层LDPE管状体壁上。

第一头/体壁粘结整体性测试

测试由每个头编号和对比例的五个样品制成的每个管的第一头/体壁粘结整体性。将管状体融合粘结到头的肩上，即，将管状体的一端放置在注射模具中，然后将丙烯聚合物和第二乙烯聚合物材料的共混物注射到模具中，使得体壁的 LDPE 共混物内层的端部融合到管头的肩上。将该管状体从肩轴向横切 2 英寸。从体壁的轴向横切边缘的开口端切出 2”长 1/4 英寸宽的体壁条，直到但不包括肩，其中将条被粘结到肩上。将 1 英寸条夹紧到 Instron 拉伸测试仪的上夹钳中，并将 1 英寸管体夹紧到下夹钳中。测试仪的负荷单元为 100 千克。将条以相对管的纵轴约 90°放置，以约 8 英寸/分钟的速率分开这些爪，直到该条破裂或从头处分离。下表 I 给出了峰值 Instron 拉伸强度值。

表 I

<u>编号</u>	<u>Instron 拉伸力(千克)</u>					
	<u>平均</u>					
1	4.88	5.88	4.0	4.36	3.85	4.6
2	3.57	3.0	2.53	2.24	3.65	3.0
3	5.08	3.97	5.7	4.37	3.87	4.6
4	5.18	4.93	4.39	627	5.75	5.3

<u>编号</u>	4.88	5.88	4.0	4.36	3.85	4.6
1	4.88	5.88	4.0	4.36	3.85	4.6
2	3.57	3.0	2.53	2.24	3.65	3.0
3	5.08	3.97	5.7	4.37	3.87	4.6
4	5.18	4.93	4.39	627	5.75	5.3

表 I 中的 Instron 测试结果表明，每个编号和对比例的头/体壁整体性良好。所有管都测试超过作为最低可接受值的 1.2 千克。来自所有编号的条仅不能通过最终破裂，但编号 2(80% PP/20% LDPE 共混物)具有较低的拉伸值且由于在破裂之前的层界面分离而不能通过。表 I 的 Instron 拉伸强度值都远超过 1.2 千克，因此如下所示，优于将 LDPE 体壁层粘结到由 100% 丙烯/乙烯共聚物制成的管头时所得的值，后一情况下没有产生粘结。

第二组管头编号和测试

对于第二组，使用第二组五种编号的共混物材料来形成第二组管头。在该测试中，编号 6-8 是本发明的共混物材料。

<u>编号</u>	<u>头树脂材料</u>
5	对比: 100 % PP
6	90 % PP/10 % LDPE 的共混物*
7	80 % PP/20 % LDPE 的共混物*
8	70 % PP/30 % LDPE 的共混物*
9	对比: 100 % HDPE

对于第二组编号, 共混物的 PP 是 Pro-fax 8623 且共混物的 HDPE 是 EXACT 3027。用于形成对比头(编号 5)的丙烯聚合物(PP)是 Pro-fax 8623。用于形成对比头(编号 9)的 HDPE 是 HDPE Alathon M4612, 得自 Equistar Chemcials, 熔体指数为约 1.2 克/厘米³, 且密度为约 0.944-0.948 克/厘米³。用于测试粘结强度的头具有肩、颈、盖、以及将盖整体连接到颈上的活动铰链, 如图 10 所示。

注塑出每个编号材料的六个样品管头。制成样品管头。将每个样品管头融合粘结到 1 3/8 英寸直径的由 Petrothene NA-980-000 制成的挤制单层 LDPE 管状体壁上。

第二头/体壁粘结整体性测试

测试由每个编号 5-8 的五六样品制成的每个管的第一头/体壁粘结整体性。将管状体融合粘结到管头的肩上然后采用与第一测试时相同的测试步骤。下表 II 给出了峰值 Instron 拉伸强度值。

表 II

<u>编号</u>	<u>Instron 拉伸力(千克)</u>								<u>平均</u>
	5	N	N	N	N	N	N	N	
6	N	N	N	N	N	N	N	N	
7	1.007	1.5557	1.471	1.098	1.391	.7168	1.207		
8	3.350	2.821	3.125	2.870	3.799	2.615	3.1		
9	2.902	2.819	2.795	2.977	3.122	2.730	2.89		

"N" 表示, 即使使用各种注射压力和温度, 也没有产生粘结。

表 II 中的 Instron 测试结果表明, 编号 5(对比 100 % PP 头)和编

号 6(90 % PP/10 % LDPE*头共混物)没有获得任何头/体壁粘结，编号 7(80 % PP/20 % LDPE*头共混物)获得平均最低的可接受粘结，而编号 8(70 % PP/30 % LDPE*头共混物)获得令人满意的粘结。编号 8 的平均粘结大于变型 9(100 % HDPE 头)的平均粘结。

头应力开裂测试

将得自各编号和得自对比例的以上制成并首先测试头/体壁粘结强度的那批管的五个可折叠分配管在一系列测试中填充 20% 以商品名 Igepal CO-630 购自 GAF 的 Nonox(壬苯醇醚-9 聚乙二醇)和 80% 乙醇的溶液，且在另一系列测试中填充 20% Igepal 与 80% 水的溶液，以化学加速老化管头和体壁材料，这样在管头的体壁内层和肩的粘界面上产生应力开裂。填充管的底部用夹钳密封，然后放置并固定在约 140°F 的炉中，时间为 3-19 天不同。所得的头应力开裂(HSC)和侧应力开裂(SSC)在下表 III 中给出。

表 III

使用: 20 % Igepal/80 % 醇(HSC/SSC)

<u>编 号</u>	3 天	7 天	14 天	19 天
1	0/0	0/2	0/1	0/0
2	0/0	0/0	0/1	0/0
3	0/0	0/2	0/0	0/0
对比	0/0	0/0	0/2	0/0

使用: 20 % Igepal/80 % 水

<u>编 号</u>	3 天	7 天	14 天	19 天
1	0/0	0/0	0/1	0/0
2	0/0	0/0	0/0	0/0
3	0/0	0/0	0/0	0/0
对比	0/0	0/0	0/0	0/0

表 III 表明，任何编号或对比例都没有产生头应力开裂。尽管出现

一定的侧应力开裂(管状体壁的应力开裂)，但它们位于夹紧的端密封附近，远离头/体壁粘结处。这些应力开裂被认为源于由端夹钳产生的应力。

头铰链弯曲测试

将具有通过整体活动铰链或带整体连接到头上的可折叠分配管头(如图 10 所示)进行弯曲测试。使用与用于第一头/体壁粘结整体性测试和头应力开裂测试的变型和对比材料相同的材料，注塑出管头。制成每个编号和对比例的五个管头，然后将每个管的盖从开口处机械移开至关闭开启位(一个周期)10000 个周期而不中断。尽管这五个对比样品中的两个表现出部分的铰链开裂，但所有编号头的铰链都令人满意。它们没有任何裂开迹象。

以上测试表明，通过使用第二乙烯聚合物，优选使用单中心催化剂由聚合反应制成的乙烯/ α -烯烃共聚物与丙烯聚合物，优选丙烯-乙烯聚合物的共混物，优选约 20-30% 重量，更优选约 25-30% 重量的第二乙烯聚合物与约 70-80% 重量，更优选约 70-75% 重量的丙烯聚合物的共混物，可以提高可折叠管头与由第一乙烯聚合物，例如 LDPE 构成的管状体壁内层的粘结强度。这时，相对由 100% 丙烯聚合物制成的头的活动铰链，在该头的整体活动铰链经历 10000 个开关周期之后，可保持而不会损害柔韧性或弯曲耐性。即，由第一乙烯聚合物构成的管体壁层或另一层、膜或结构现可令人满意地连接到由丙烯聚合物制成或构成的层、头或其它结构上，如果该丙烯聚合物与少量的使用金属茂催化剂体系，或使用单中心催化剂(可以是金属茂)由聚合反应制成的第二乙烯聚合物进行共混。

本发明包括提高两种包装结构之间，例如由第一乙烯聚合物构成的第一结构或层与包含丙烯聚合物的相邻第二结构或层之间粘附性，或提高由丙烯聚合物构成的可折叠分配容器或管头与由第一乙烯聚合物构成的可折叠分配管体壁层之间粘附性的方法，其中所述方法包括，将一种使用金属茂催化剂体系、或使用单中心催化剂(可以是金属茂)由聚合反应形成的聚合物与用于形成第一结构或层的第一乙烯聚合物

和/或与用于形成第二结构或层或管头的丙烯聚合物进行共混。按照本发明的方法，共混的聚合物可包括丙烯聚合物，并将该丙烯聚合物与第一乙烯聚合物共混。优选的是，共混的聚合物包括第二乙烯聚合物，且将优选少量的第二乙烯聚合物与用于形成第二层、或管头的丙烯聚合物进行共混。如此形成的共混聚合物的量是给定所涉及的材料和结构时的任何合适量。共混的量在以上公开。如此形成的聚合物可通过常规的方式和方法进行共混和挤出。例如，第二乙烯聚合物如 Exact 3024 的粒料可与丙烯聚合物的粒料进行物理混合或共混，然后加料到常规的挤出机，其中将粒料的混合物熔体共混，然后共挤经过一个在本领域熟知的标准管制造条件下操作的管状模头。

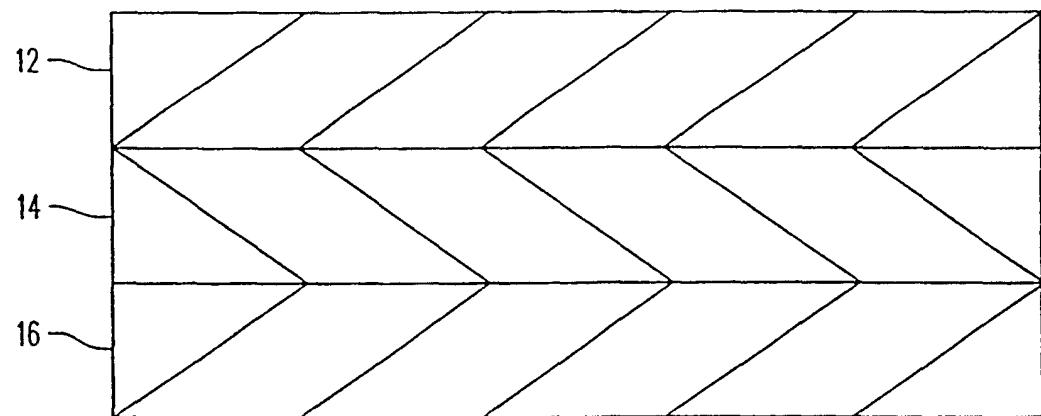


图 1

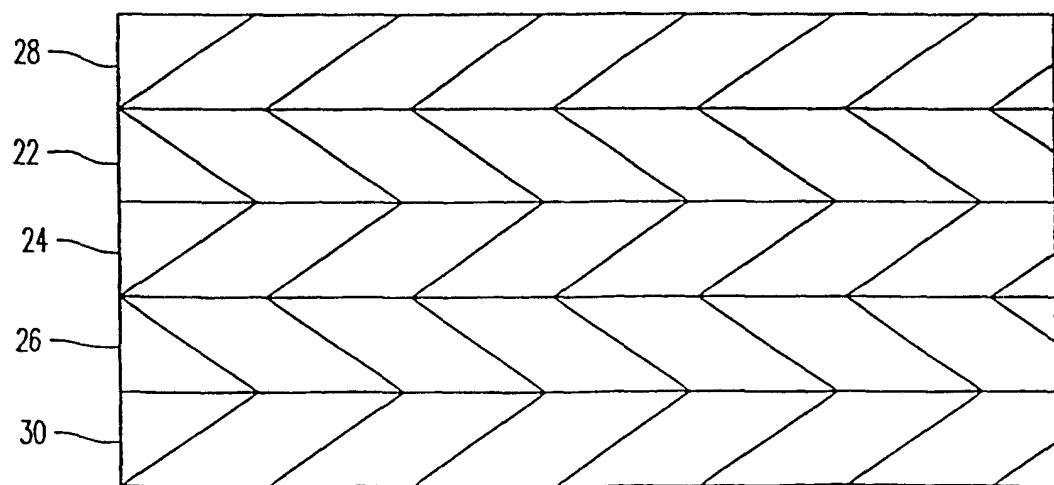


图 2

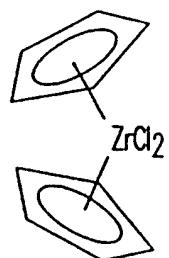


图 3

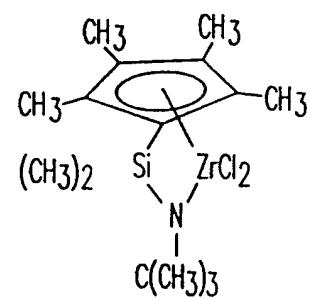


图 4

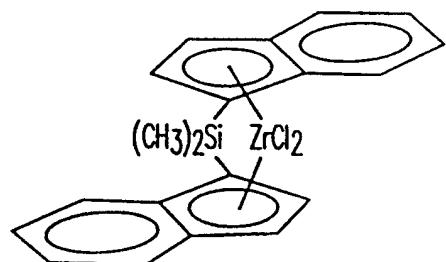


图 5

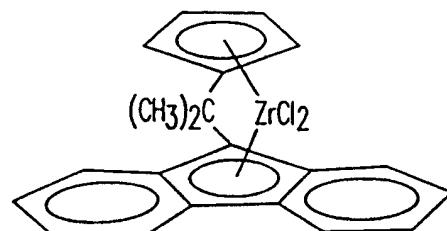


图 6

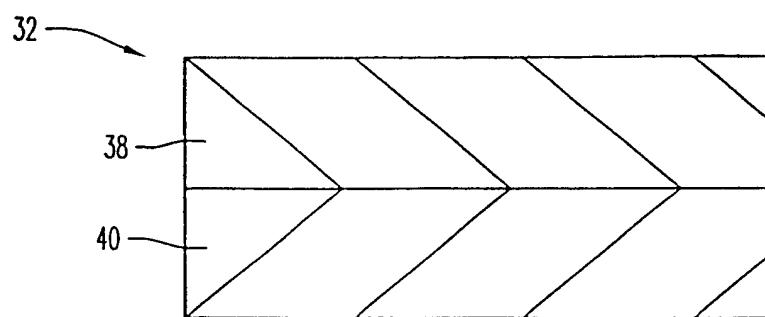


图 7

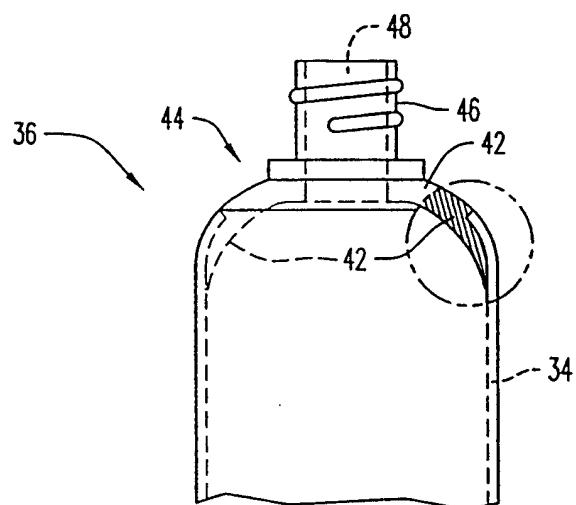


图 8

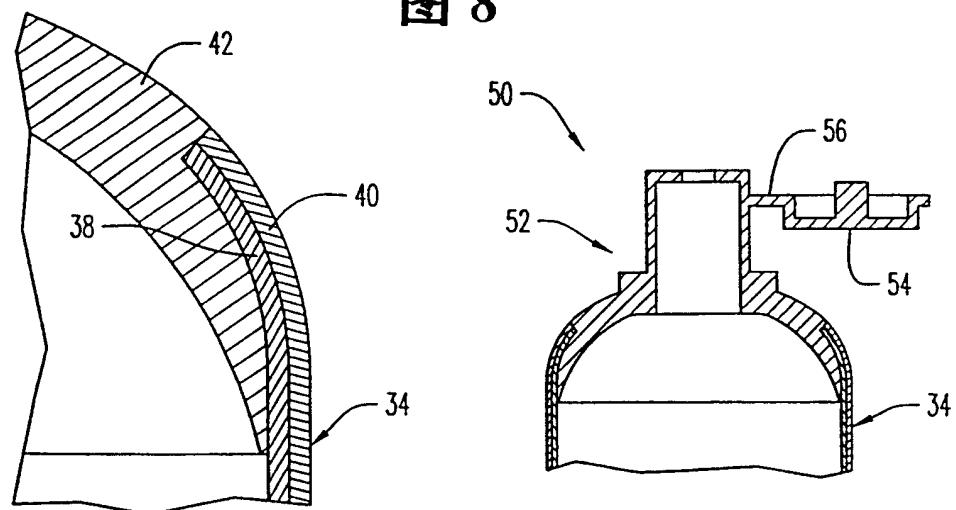


图 9

图 10