



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105518073 B

(45)授权公告日 2017.11.24

(21)申请号 201480049716.9

(22)申请日 2014.09.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105518073 A

(43)申请公布日 2016.04.20

(66)本国优先权数据

PCT/CN2013/084292 2013.09.26 CN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.09

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/055873 2014.09.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/047796 EN 2015.04.02

(73)专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72)发明人 L·B·韦弗 W·王 G·M·李

L·T·阮

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494

代理人 吴培善 王国祥

(51)Int.Cl.

C08L 23/14(2006.01)

C08L 23/16(2006.01)

(56)对比文件

CN 103172918 A, 2013.06.26,

CN 102139552 A, 2011.08.03,

US 20020198322 A1, 2002.12.26,

CN 1765967 A, 2006.05.03,

审查员 祝鹏

权利要求书1页 说明书16页

(54)发明名称

聚合物共混物组合物

(57)摘要

本发明提供了一种聚合物共混物组合物、由其制成的注射成型制品、膜以及片材。根据本发明所述聚合物共混物组合物包含：(a)选自由乙烯/ α -烯烃共聚物和丙烯/乙烯共聚物组成的群组的第一组分；其中所述乙烯/ α -烯烃共聚物的密度在0.857g/cm³至0.902g/cm³的范围内，熔融指数(I₂)_{0.5g/10min}至30g/10min的范围内，DCS熔点温度(第二热)在40℃至99℃的范围内，熔化热在18Jg⁻¹至108Jg⁻¹的范围内，并且结晶度在6重量%至37重量%的范围内；并且其中丙烯/乙烯共聚物的熔体流动速率在1g/10min至30g/10min的范围内，DCS熔点温度(第二热)在55℃至85℃的范围内，熔化热在10Jg⁻¹至40Jg⁻¹的范围内，并且结晶度在6重量%至21重量%的范围内；以及(b)小于40重量%的第二组分，其包含乙烯乙酸乙烯酯共聚物，所述乙烯乙酸乙烯酯共聚物包含9重量%至40重量%的衍生自乙酸乙烯酯的单元，并且其中所述乙烯乙酸乙烯酯共聚物的熔

融指数(I₂)_{0.2g/10min}至20g/10min的范围内；其中 Δn 小于0.003，并且其中 Δn 是(a)和(b)的折射率之间的差的绝对值；并且其中所述聚合物共混物组合物的介质损耗系数等于或大于0.024，例如在大于0.024至0.15的范围内。

1. 一种聚合物共混物组合物,其包含:

(a) 选自由乙烯/ α -烯烃共聚物和丙烯/乙烯共聚物组成的群组的第一组分;其中所述乙烯/ α -烯烃共聚物的密度在 $0.857\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.902\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内,熔融指数(I_2) 在 $0.2\text{g}/10\text{min}$ 至 $30\text{g}/10\text{min}$ 的范围内,在第二热的DSC熔点温度在 40°C 至 99°C 的范围内,熔化热在 18Jg^{-1} 至 108Jg^{-1} 的范围内,并且结晶度在6重量%至37重量%的范围内;并且其中丙烯/乙烯共聚物的熔体流动速率在 $1\text{g}/10\text{min}$ 至 $30\text{g}/10\text{min}$ 的范围内,在第二热的DSC熔点温度在 55°C 至 85°C 的范围内,熔化热在 10Jg^{-1} 至 40Jg^{-1} 的范围内,并且结晶度在6重量%至21重量%的范围内;

(b) 小于40重量%的第二组分,其包含乙烯乙酸乙烯酯共聚物,所述乙烯乙酸乙烯酯共聚物包含9重量%至40重量%的衍生自乙酸乙烯酯的单元,并且其中所述乙烯乙酸乙烯酯共聚物的熔融指数(I_2) 在 $0.2\text{g}/10\text{min}$ 至 $20\text{g}/10\text{min}$ 的范围内;

其中 Δn 小于0.003,并且其中 Δn 是(a)和(b)的折射率之间的差的绝对值;并且其中所述聚合物共混物组合物的介质损耗系数等于或大于0.024。

2. 一种注射成型制品,其包含根据权利要求1所述的聚合物共混物组合物。

3. 一种膜,其包含根据权利要求1所述的聚合物共混物组合物。

4. 一种片材,其包含根据权利要求1所述的聚合物共混物组合物。

5. 一种带,其包含根据权利要求1所述的聚合物共混物组合物。

6. 一种多层结构,其包含根据权利要求3所述的膜或根据权利要求4所述的片材或根据权利要求5所述的带。

7. 根据权利要求1所述的聚合物共混物组合物,其中所述聚合物共混物组合物的混浊度小于36%。

8. 根据权利要求2所述的注射成型制品,其中所述聚合物共混物组合物的混浊度小于36%。

9. 根据权利要求3所述的膜,其中所述聚合物共混物组合物的混浊度小于36%。

10. 根据权利要求4所述的片材,其中所述聚合物共混物组合物的混浊度小于36%。

11. 根据权利要求5所述的带,其中所述聚合物共混物组合物的混浊度小于36%。

12. 根据权利要求6所述的多层结构,其中所述聚合物共混物组合物的混浊度小于36%。

13. 一种制品,其包含;

衬底,以及

与所述衬底的至少一个表面结合的膜,其中所述膜包含根据权利要求1所述的聚合物共混物组合物,并且其中所述膜涂覆或层合至所述至少一个表面。

聚合物共混物组合物

[0001] 相关申请的参考

[0002] 本申请要求2013年9月26日提交的国际申请号PCT/CN13/084292的优先权。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种聚合物共混物组合物、由其制成的注射成型制品、膜以及片材。

背景技术

[0004] 在注射成型应用以及膜和/或片材应用中使用聚乙烯和/或聚丙烯类材料通常是已知的。然而,当前可商购的聚乙烯和/或聚丙烯类材料无法满足所需要的透明度同时具有可接受射频可焊性。

[0005] 因此,存在对具有改进的透明度特性同时具有可接受射频可焊性的聚合物共混物组合物的需要。

发明内容

[0006] 本发明提供一种聚合物共混物组合物、由其制成的注射成型制品、膜以及片材。

[0007] 在一个实施例中,本发明提供了聚合物共混物组合物,其包含:(a)选自由乙烯/ α -烯烃共聚物和丙烯/乙烯共聚物组成的群组的第一组分;其中所述乙烯/ α -烯烃共聚物的密度在 $0.857\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.902\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内,熔融指数(I_2) 在 $0.5\text{g}/10\text{min}$ 至 $30\text{g}/10\text{min}$ 的范围内,DCS熔点温度(第二热) 在 40°C 至 99°C 的范围内,熔化热在 18Jg^{-1} 至 108Jg^{-1} 的范围内,并且结晶度在6重量%至37重量%的范围内;并且其中丙烯/乙烯共聚物的熔体流动速率在 $1\text{g}/10\text{min}$ 至 $30\text{g}/10\text{min}$ 的范围内,DCS熔点温度(第二热) 在 55°C 至 85°C 的范围内,熔化热在 10Jg^{-1} 至 40Jg^{-1} 的范围内,并且结晶度在6重量%至21重量%的范围内;以及(b) 低于40重量%的第二组分,其包含乙烯乙酸乙烯酯共聚物,所述乙烯乙酸乙烯酯共聚物包含9重量%至40重量%的衍生自乙酸乙烯酯的单元,并且其中所述乙烯乙酸乙烯酯共聚物的熔融指数(I_2) 在 $0.2\text{g}/10\text{min}$ 至 $20\text{g}/10\text{min}$ 的范围内;其中 Δn 小于0.003,并且其中 Δn 是(a) 和(b) 的折射率之间的差的绝对值;并且其中所述聚合物共混物组合物的介质损耗系数等于或大于0.024,例如在大于0.024至0.15的范围内。

[0008] 在一个替代性实施例中,本发明另外提供了一种包含本发明聚合物共混物组合物的注射成型制品。

[0009] 在替代实施例中,本发明另外提供一种包含本发明聚合物共混物组合物的膜。

[0010] 在另一个替代性实施例中,本发明另外提供了包含本发明聚合物共混物组合物的片材。

[0011] 在另一个替代实施例中,本发明另外提供了包含本发明膜或片材的多层结构。

[0012] 在另一个替代性实施例中,根据前述实施例本发明另外提供了聚合物共混物组合物,不同之处在于所述聚合物共混物组合物具有小于36%的混浊度。

[0013] 在另一个替代性实施例中,本发明另外提供了包含衬底和与衬底的至少一个表面

相关的膜的制品,其中所述膜包含本发明聚合物共混物组合物,并且其中所述膜涂覆或层合至所述至少一个表面。

具体实施方式

[0014] 本发明提供了一种聚合物共混物组合物、由其制成的注射成型制品、膜以及片材。根据本发明所述聚合物共混物组合物包含:(a)选自由乙烯/ α -烯烃共聚物和丙烯/乙烯共聚物组成的群组的第一组分;其中所述乙烯/ α -烯烃共聚物的密度在 $0.857\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.902\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内,熔融指数(I_2) 在 $0.5\text{g}/10\text{min}$ 至 $30\text{g}/10\text{min}$ 的范围内,DCS熔点温度(第二热)在 40°C 至 99°C 的范围内,熔化热在 18Jg^{-1} 至 108Jg^{-1} 的范围内,并且结晶度在6重量%至37重量%的范围内;并且其中丙烯/乙烯共聚物的熔体流动速率在 $1\text{g}/10\text{min}$ 至 $30\text{g}/10\text{min}$ 的范围内,DCS熔点温度(第二热)在 55°C 至 85°C 的范围内,熔化热在 10Jg^{-1} 至 40Jg^{-1} 的范围内,并且结晶度在6重量%至21重量%的范围内;以及(b) 小于40重量%的第二组分,其包含乙酸乙烯酯共聚物,所述乙酸乙烯酯共聚物包含9重量%至40重量%的衍生自乙酸乙烯酯的单元,并且其中所述乙酸乙烯酯共聚物的熔融指数(I_2) 在 $0.2\text{g}/10\text{min}$ 至 $20\text{g}/10\text{min}$ 的范围内;其中 Δn 小于0.003,并且其中 Δn 是(a)和(b)的折射率之间的差的绝对值;并且其中所述聚合物共混物组合物的介质损耗系数等于或大于0.024,例如在大于0.024至0.15的范围内。

[0015] 第一组分

[0016] 根据本发明的聚合物共混物组合物包含等于或大于40重量%的第一组分,例如等于或大于50重量%,或在替代方案中,等于或大于60重量%。

[0017] 第一组分可以选自由乙烯/ α -烯烃共聚物、丙烯/乙烯共聚物及其组合组成的群组。

[0018] 乙烯/ α -烯烃共聚物

[0019] 在一个实施例中,第一组分为乙烯/ α -烯烃共聚物。乙烯/ α -烯烃共聚物可以是均匀支化的、基本上直链的乙烯/ α -烯烃共聚物,可以商品名称AFFINITY和/或ENGAGE购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)。

[0020] 乙烯/ α -烯烃共聚物包含(a) 小于或等于100重量%,例如至少70重量%、或至少80重量%、或至少90重量%的衍生自乙烯的单元;和(b) 小于30重量%,例如小于25重量%、或小于20重量%、或小于10重量%的衍生自一种或多种 α -烯烃共聚单体的单元。术语“乙烯/ α -烯烃共聚物”是指含有超过50摩尔%聚合乙烯单体(以可聚合单体的总量计)并且任选地可以含有至少一种共聚单体的聚合物。

[0021] α -烯烃共聚单体通常具有不超过20个碳原子。举例来说, α -烯烃共聚单体可以优选具有3至10个碳原子,并且更优选具有3至8个碳原子。示例性 α -烯烃共聚单体包括(但不限于)丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和4-甲基-1-戊烯。一种或多种 α -烯烃共聚单体可以例如选自由丙烯、1-丁烯、1-己烯和1-辛烯组成的群组;或在替代方案中选自由1-己烯和1-辛烯组成的群组。

[0022] 乙烯/ α -烯烃共聚物的密度在 $0.857\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $0.902\text{g}/\text{cm}^3$ 的范围内。举例来说,所述密度可为下限 $0.857\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.862\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.868\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $0.875\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $0.880\text{g}/\text{cm}^3$ 至上限 $0.885\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.889\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.895\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $0.902\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0023] 乙烯/ α -烯烃共聚物的分子量分布 (M_w/M_n) 在1.0至3.5的范围内。举例来说,所述分子量分布 (M_w/M_n) 可为下限1.0、1.1或1.2至上限2.5、3.0或3.5。

[0024] 乙烯/ α -烯烃共聚物的熔融指数 (I_2) 在0.5g/10min至30g/10min范围内。举例来说,所述熔融指数 (I_2) 可为下限0.5g/10min、1g/10min、2g/10min或5g/10min至上限5g/10min、10g/10min、15g/10min或30g/10min。

[0025] 乙烯/ α -烯烃共聚物的DSC熔点温度(第二热)在40℃至99℃的范围内。举例来说,所述DSC熔点温度(第二热)可为下限40℃、47℃、54℃、64℃或70℃至上限78℃、82℃、90℃或99℃。

[0026] 乙烯/ α -烯烃共聚物的熔化热在18Jg⁻¹至108Jg⁻¹的范围内。举例来说,所述熔化热可为下限9Jg⁻¹、21Jg⁻¹、34Jg⁻¹、50Jg⁻¹或61Jg⁻¹至上限72Jg⁻¹、80Jg⁻¹、93Jg⁻¹或108Jg⁻¹。

[0027] 乙烯/ α -烯烃共聚物的结晶度在6重量%至37重量%的范围内。举例来说,所述结晶度可为下限3重量%、7重量%、12重量%、17重量%或21重量%至上限25重量%、28重量%、32重量%或37重量%。

[0028] 乙烯/ α -烯烃共聚物的分子量 (M_w) 在50,000道尔顿至250,000道尔顿的范围内。举例来说,所述分子量 (M_w) 可为下限50,000道尔顿、60,000道尔顿或70,000道尔顿至上限150,000道尔顿、180,000道尔顿、200,000道尔顿或250,000道尔顿。

[0029] 乙烯/ α -烯烃共聚物可以进一步包含其它组分,如一种或多种其它聚合物和/或一种或多种添加剂。此类添加剂包括(但不限于)抗静电剂、增色剂、染料、润滑剂、填充剂(如TiO₂或CaCO₃)、遮光剂、成核剂、加工助剂、颜料、主抗氧化剂、次抗氧化剂、加工助剂、UV稳定剂、抗阻断剂、增滑剂、增粘剂、阻燃剂、抗微生物剂、减臭剂、抗真菌剂以及其组合。以乙烯/ α -烯烃共聚物 and 此类添加剂的组合重量计,乙烯/ α -烯烃共聚物可含有以所述组合重量计约0.1%至约10%的此类添加剂。

[0030] 可以采用任何常规乙烯(共)聚合反应方法制备乙烯/ α -烯烃共聚物。此类常规乙烯(共)聚合反应方法包括(但不限于)使用一种或多种常规反应器(例如流体化床气相反应器、环流反应器、搅拌釜反应器、并联分批反应器、串联分批反应器和/或其任何组合)进行的气相聚合法、浆料相聚合法、溶液相聚合法以及其组合。

[0031] 此类乙烯/ α -烯烃共聚物可以商品名称AFFINITY和/或购自ENGAGE陶氏化学公司。

[0032] 丙烯/乙烯共聚物

[0033] 在一个实施例中,第一组分可以为丙烯/乙烯共聚物。

[0034] 在某些其它实施例中,丙烯/乙烯共聚物例如DSC熔点温度(第二热)在55℃至85℃范围内的半结晶聚合物。举例来说,所述DSC熔点温度(第二热)可为下限55℃、60℃或65℃至上限70℃、75℃、80℃或85℃。

[0035] 在一个特定实施例中,丙烯/乙烯共聚物的特征为具有基本上全同立构的丙烯序列。“基本上全同立构的丙烯序列”意思是序列具有的通过¹³C NMR测量的全同立构三单元组(mm)为大于约0.85;在替代方案中,大于约0.90;在另一替代方案中,大于约0.92;并且在另一替代方案中,大于约0.93。全同立构三单元组为所属领域中众所周知的并且描述于例如美国专利第5,504,172号和国际公开案第W0 00/01745号中,其指的是就通过¹³C NMR光谱测定的共聚物分子链中的三单元组单元来说的全同立构序列。

[0036] 根据ASTM D-1238(在230℃/2.16Kg)所测量,丙烯/乙烯共聚物的熔体流动速率可

以在1g/10min至30g/10min范围内。从1g/10min至30g/10min的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开于本文中；举例来说，所述熔体流动速率可为下限1g/10min、2g/10min、4g/10min、5g/10min、10g/10min或15g/10min至上限30g/10min、25g/10min、20g/10min、18g/10min、15g/10min、10g/10min、8g/10min或5g/10min。

[0037] 丙烯/乙烯共聚物的熔化热在 10Jg^{-1} 至 40Jg^{-1} 的范围内。举例来说，所述熔化热可为下限 10Jg^{-1} 、 12Jg^{-1} 、 15Jg^{-1} 或 20Jg^{-1} 至上限 20Jg^{-1} 、 25Jg^{-1} 、 35Jg^{-1} 或 40Jg^{-1} 。

[0038] 丙烯/乙烯共聚物的结晶度在6重量%至21重量%的范围内。举例来说，所述结晶度可为下限6重量%、8重量%、10重量%或15重量%至上限10重量%、12重量%、17重量%或21重量%。

[0039] 结晶度是通过差示扫描热量测定 (Differential scanning calorimetry; DSC) 法测量。丙烯/乙烯共聚物包含衍生自丙烯单体的单元和衍生自乙烯共聚单体的单元。

[0040] 丙烯/乙烯共聚物包含1重量%至40重量%的衍生自乙烯共聚单体的单元。从1重量%至40重量%的所有个别值和子范围都包括在本文中并且公开于本文中；举例来说，衍生自乙烯共聚单体的单元的重量百分比可为下限1重量%、3重量%、4重量%、5重量%、7重量%或9重量%至上限40重量%、35重量%、30重量%、27重量%、20重量%、15重量%、12重量%或9重量%。举例来说，丙烯/乙烯共聚物包含1重量%至35重量%的衍生自乙烯共聚单体的单元；或在替代方案中，丙烯/乙烯共聚物包含1重量%至30重量%的衍生自乙烯共聚单体的单元；或在替代方案中，丙烯/乙烯共聚物包含3重量%至27重量%的衍生自乙烯共聚单体的单元；或在替代方案中，丙烯/乙烯共聚物包含3重量%至20重量%的衍生自乙烯共聚单体的单元；或在替代方案中，丙烯/乙烯共聚物包含3重量%至15重量%的衍生自乙烯共聚单体的单元。

[0041] 丙烯/ α -烯烃共聚物的分子量分布 (MWD; 定义为重均分子量除以数均分子量 (M_w/M_n)) 为3.5或小于3.5；在替代方案中为3.0或小于3.0；或在另一替代方案中为1.8至3.0。

[0042] 在一个实施例中，丙烯/乙烯共聚物的分子量分布 (MWD) 大于或等于1.6，进一步大于或等于1.8，进一步大于或等于2.0。

[0043] 在一个实施例中，丙烯/乙烯共聚物的分子量分布 (MWD) 小于或等于3.5，进一步小于或等于3.2，进一步小于或等于3.0，进一步小于或等于2.8。

[0044] 此类丙烯/乙烯共聚物在美国专利第6,960,635号和第6,525,157号和第8,420,760号中进一步详细描述，这些专利中的每个以引用的方式并入本文中。此类丙烯/乙烯共聚物可以商品名VERSIFYTM购自陶氏化学公司 (The Dow Chemical Company) 或以商品名VISTAMAXXTM购自埃克森美孚化学公司 (ExxonMobil Chemical Company)。

[0045] 第二组分

[0046] 根据本发明的聚合物共混物组合物包含小于50重量%的第二组分，例如小于40重量%，或在替代方案中，小于30重量%。第二组分包含乙酸乙烯酯共聚物，所述乙酸乙烯酯共聚物包含9重量%至50重量%的衍生自乙酸乙烯酯的单元；例如9重量%至40重量%的衍生自乙酸乙烯酯的单元；或在替代方案中，12重量%至35重量%的衍生自乙酸乙烯酯的单元；或在替代方案中17重量%至29重量%的衍生自乙酸乙烯酯的单元。

[0047] 生产

[0048] 可以经由任何常规熔融共混工艺 (如经由挤出机 (例如单螺杆或双螺杆挤出机) 进

行挤出)来制备聚合物共混物组合物。第一组分、第二组分和任选地一种或多种添加剂和/或填料可以经由一种或多种挤出机按任何次序熔融共混以形成均匀聚合物共混物组合物。

[0049] 在应用中,聚合物共混物组合物可以经由任何常规方法成形为一种或多种注射成型制品、一种或多种膜、一种或多种片材、一种或多种带和/或包含此类一种或多种膜、一种或多种片材和/或多种带的一种或多种多层结构。此类法包括(但不限于)注射模制方法、吹塑薄膜挤出方法和/或铸造薄膜挤出方法和/或片材压延方法。

[0050] 在注射模制方法中,将聚合物共混物组合物经由料斗进料到挤出机中。挤出机输送、加热、熔化并且加压聚合物共混物组合物以形成熔融物料流。在压力下迫使熔融物料流离开挤出机,经由喷嘴进入到保持封闭的相对冷的模具中,由此填充所述模具。熔体冷却并且硬化,直到完全固化。随后打开模具,并且移出成型制品。

[0051] 在吹塑薄膜挤出方法中,将熔融的聚合物共混物组合物挤出通常垂直通过环状缝隙模以形成薄壁管。空气经由在模中央中的孔引入,以类似于充气球使所述管充气。安装在模的顶部上的高速空气环吹到所述热膜上以使其冷却。然后膜的管继续向上不断地冷却直至其穿过轧辊,其中管是扁平的以形成膜的平折管。然后该平折或折叠管经由多个辊带回下挤出塔。在一个实施例中,聚合物共混物组合物经由吹塑薄膜工艺成形为单层薄膜。在另一个实施例中,聚合物共混物组合物可以成形为多层吹塑薄膜结构。在另一个实施例中,聚合物共混物组合物可以成形为与一个或多个衬底结合的单层或多层吹塑薄膜结构。根据本发明制备的吹塑薄膜可用作层合膜,其中吹塑薄膜粘合地层合至衬底。根据本发明的吹塑薄膜的厚度可以在0.5密耳至10密耳的范围内。

[0052] 在铸造薄膜挤出方法中,薄膜穿过狭缝挤出到冷却的高度抛光的转向辊上,其中所述薄膜从一侧骤冷。所述辊的速度控制拉伸比和最终膜厚度。随后将膜传送到第二辊上以在另一侧上进行冷却。最后使其穿过辊系统并且卷绕到卷筒上。根据本发明的铸造薄膜的厚度在0.5密耳至20密耳的范围内。

[0053] 根据本发明的片材可以经由压延工艺制备,并且可具有在10密耳至30密耳范围内的厚度。

[0054] 本发明的注射成型制品可用作阀门、容器、饰板、盖、玩具等。此类注射成型制品可以经由射频焊接(RF焊接)焊接至其它聚合材料,如聚烯烃。

[0055] 此类薄膜、片材、带以及成型制品具有改进的透明度和RF可焊性同时维持其它特性。

[0056] 定义

[0057] 除非相反说明,否则所有测试方法都是截至本发明申请日的现用方法。

[0058] 如本文中所用,术语“组合物”包括包含所述组合物的材料,以及由所述组合物的材料形成的反应产物和分解产物。

[0059] 如本文中所使用,术语“聚合物”是指通过聚合相同或不同类型单体制备的聚合化合物。因此,通用术语聚合物涵盖术语均聚物(用于指仅由一种类型单体制备的聚合物,理解为痕量杂质可以并入聚合物结构中)和如下文中所定义的术语互聚物。聚合物也可以含有痕量催化剂残余物和/或与其聚合和/或分离相关的其它残余物。

[0060] 如本文所用,术语“互聚物”是指由聚合至少两种不同类型的单体制备的聚合物。因此,通用术语互聚物包括共聚物(用以指由两种不同类型的单体制备的聚合物)和由两种

以上不同类型的单体制备的聚合物。

[0061] 如本文中所用,术语“烯烃类聚合物”是指包含呈聚合形式的大量烯烃单体(例如乙烯或丙烯)(以聚合物的重量计)并且任选地可以包含一或多种共聚单体的聚合物。

[0062] 如本文所用,术语“丙烯类聚合物”是指包含呈聚合形式的大量丙烯单体(以聚合物的重量计)并且任选地可以包含一或多种共聚单体的聚合物。

[0063] 如本文所用,术语“乙烯类聚合物”是指包含呈聚合形式的大量乙烯单体(以聚合物的重量计)并且任选地可以包含一或多种共聚单体的聚合物。

[0064] 如本文中所用,术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”是指包含呈聚合形式的大量乙烯单体(以互聚物的重量计)和至少一种 α -烯烃的互聚物。

[0065] 如本文所用,术语“乙烯/ α -烯烃共聚物”是指包含呈聚合形式的大量乙烯单体(以共聚物的重量计)和 α -烯烃作为仅有的两种单体类型的共聚物。

[0066] 如本文所用,术语“丙烯/乙烯共聚物”是指包含呈聚合形式的大量丙烯单体(以共聚物的重量计)和乙烯作为仅有的两种单体类型的共聚物。

[0067] 术语“包含,(comprising,)”、“包括,(including,)”、“具有,(having,)”和其衍生词并不旨在排除任何其他组分、步骤或过程的存在,无论是否具体地将其公开出来。为了避免任何疑问,除非相反说明,否则通过使用术语“包含”所要求的所有组合物都可以包括任何其他添加剂、佐剂或化合物,无论聚合或以其它方式。相比之下,术语“基本上由……组成”把任何随后叙述的任何其它组分、步骤或过程的范围排除在外,除了对可操作性来说不是必不可少的那些之外。术语“由……组成”排除把未具体界定或列举的任何组分、步骤或过程排除在外。

[0068] 实例

[0069] 以下实例说明本发明,但并不旨在限制本发明的范围。本发明的实例显示根据本发明实现了RF可焊性同时维持光学特性。以下实例进一步示出当两相的折射率的差减到最少时,可获得低混浊度并且透明的化合物。

[0070] 配制品组分

[0071] 配制品组分(即第一组分和第二组分)在表1和表2中描述。第一组分(即乙烯/ α -烯烃共聚物和/或丙烯/乙烯共聚物)的特性在表1中报告,并且第二组分(即乙烯乙酸乙烯酯)的特性在表2中报告。

[0072] 表1

[0073]

第一组分	密度 (g/cm ³)	熔点 (°C)	MI (在 190°C 下) (当乙烯为 主聚合物时) 或 MFR* (在 230 °C下) (g/10 min) (当丙烯为 主聚合物时)	主单体	共聚单体	折射率 (*)
VERSIFY 3300	0.866	62	8*	丙烯	乙烯	1.481
VERSIFY 2300	0.866	66	2*	丙烯	乙烯	1.481
VERSIFY 3200	0.876	85	8*	丙烯	乙烯	1.486
VERSIFY 2200	0.876	82	2*	丙烯	乙烯	1.486
VERSIFY 3000	0.890	108	8*	丙烯	乙烯	1.494
VERSIFY 2000	0.888	107	2*	丙烯	乙烯	1.493
DOWLEX™ SC 2107G	0.917	124	2.3	乙烯	1-辛烯	1.515
DOW™ LDPE PG 7008	0.918	106	7.5	乙烯		1.516
ENGAGE 8411	0.88	76	18	乙烯	1-辛烯	1.494
ENGAGE 8452	0.875	66	3	乙烯	1-辛烯	1.491
AFFINITY KC 8852G	0.875	51	3	乙烯	1-辛烯	1.491
AFFINITY PL 1850G	0.902	97	3	乙烯	1-辛烯	1.507
AFFINITY PL 1845G	0.91	104	3.5	乙烯	1-辛烯	1.511
Exceed 1018 LA	0.918	118	1	乙烯		1.516

[0074] 表2

[0075]

第二组分	VA 含量 (wt%)	MI (在 190°C 下)	折射率 (*)
ELVAX™ 460	18	2.5	1.497

[0076]

Hanwha EVA 1157	18	16	1.497
Taisox™ EVA 7360M	21	2	1.494
ELVAX™ 360	25	2	1.490
ELVAX™ 265	28	3	1.487
ELVAX™ 250	28	25	1.487

[0077] 本发明组合1-7和比较组合1-31

[0078] 本发明组合1-7和比较组合1-31根据在表4至表7中报告的配方成分在科倍隆 ZSK-26MC 60L/D双螺杆挤压机上混合。混合双螺杆挤出处理条件在表3中报告。ZSK-26MC挤出机在300RPMS下并且在140°C的温度下操作。总产量为50LB/HR。将线料水浴冷却,并且线料切粒机粒化为颗粒形式。测量本发明组合1-7和比较组合1-31的特性并报告于表4至表7中。

[0079] 表3

[0080]

机筒	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
温度(℃)	25	25	25	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140

[0081] 表4

[0082]

	Versify 2000	Versify 3000	Versify 2200	Versify 3200	Versify 2300	Versify 3300	Elvax460	Elvax 265	在 27.12 MHz 下 的损耗系数	可焊性	混浊度	Δn
本发明组 合物 1	0%	0%	40%	40%	0%	0%	0%	20%	0.024	是	33.3	0.001
本发明组 合物 2	0%	0%	35%	35%	0%	0%	0%	30%	0.037	是	—	0.001
本发明组 合物 3	0%	0%	30%	30%	0%	0%	0%	40%	0.048	是	30.5	0.001
本发明组 合物 4	0%	0%	20%	20%	0%	0%	0%	60%	0.073	是	29.7	0.001

[0083] 表5

[0084]

	Versify 2000	Versify 3000	Versify 2200	Versify 3200	Versify 2300	Versify 3300	Elvax460	Elvax 265	在 27.12 MHz 下 的损耗系数	可焊性	混浊度	Δn
--	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	--------------	----------	-----------	------------------------	-----	-----	------------

[0085]

比较组 合物 1	0%	0%	35%	35%	0%	0%	30%	0%	0.022	是	89.1	0.011
比较组 合物 2	0%	0%	30%	30%	0%	0%	40%	0%	0.028	是	93.4	0.011
比较组 合物 3	0%	0%	20%	20%	0%	0%	60%	0%	0.042	是	94.3	0.011
比较组 合物 4	0%	0%	45%	45%	0%	0%	10%	0%	0.008	否	48.1	0.011
比较组 合物 5	0%	0%	0%	0%	45%	45%	10%	0%	0.008	否	---	0.016
比较组 合物 6	0%	0%	40%	40%	0%	0%	20%	0%	0.014	否	72.1	0.011
比较组 合物 7	0%	0%	0%	0%	40%	40%	20%	0%	0.015	否	---	0.016
比较组 合物 8	30%	30%	0%	0%	0%	0%	40%	0%	0.030	否	---	0.003
比较组 合物 9	0%	0%	0%	0%	20%	20%	60%	0%	0.049	否	---	0.016
比较组 合物 10	30%	30%	0%	0%	0%	0%	0%	40%	0.045	否	---	0.007

[0086] 表6

[0087]

Δn	0.000	16	是	0.030	30%	Taisox EVA 7360M		30%		本发明组合物 5
混浊度	0.003	19	是	0.026		Hanwha EVA 1157		30%		本发明组合物 6
可焊性		35.5	是	0.035	30%	Elvax460				本发明组合物 7
在 27.12 MHz 下的损耗系数						Exceed 1018				
Elvax 250						DOWLEX 2107G				
Elvax 265						DOW LDPE PG 7008				
Elvax 360						AFF PL 1845G				
						AFF PL 1850G				
						AFF KC 8852G				
						ENGAGE 8452				
						ENGAGE 8411				

[0088] 表7

[0089]

Δn	混浊度	可焊性	在 27.12 MHz 下的损耗系数	Elvax 250	Elvax 265	Elvax 360	Iaisox EVA	7360X EVA	Hamwila EVA	1157	Elvax460	Exceed 1018	DOWLEX	2107G	DOW LDPE	PG 7008	AFF PL 1845G	AFF PL 1850G	AFF KC 8852G	ENGAGE 8452	ENGAGE 8411
0.006	48.9	否	0.007	---	---	---	---	---	---	10%									90%	---	---
---	---	否	0.008	---						10%								45%	45%	---	---
0.010	87.2	否	0.009							10%								90%		---	---
---	---	否	0.015							20%								40%	40%	---	---
0.010	92.7	否	0.017	---						20%								80%		---	---
0.014	98.1	否	0.016	---						20%							80%			---	---

[0090]

比较组合物 19	---	---				80%			20%	---	---	---		---	0.016	否	100.0	0.019
比较组合物 20	---	---				80%			20%	---	---	---		---	0.015	否	100.0	0.018
比较组合物 21	---	---						80%	20%	---	---	---		---	0.015	否	100.0	0.019
比较组合物 22	---	---	70%						30%	---	---	---		---	0.018	是	83.8	0.006
比较组合物 23	---	---		70%					30%	---	---	---		---	0.024	是	97.2	0.010
比较组合物 24	---	---	60%						40%	---	---	---		---	0.028	是	96.3	0.006
比较组合物 25	---	---		60%					40%	---	---	---		---	0.030	是	97.2	0.010

[0091]

比较组合物 26	---	---				60%			40%	---	---	---		---	0.031	否	100.4	0.019
比较组合物 27	---	---					60%		40%	---	---	---		---	0.032	否	97.2	0.010
比较组合物 28	---	---		40%					60%	---	---	---		---	---	否	100.0	0.010
比较组合物 29	---	---		60%					40%	---	---	---		---	0.077	是	96.0	0.010
比较组合物 30	---	---		40%					---	---	---	60%		---	0.077	是	92.5	0.020
比较组合物 31	70%	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	30%	0.039*	是	55	0.007	

[0092] 测试方法

[0093] 测试方法包括以下：

[0094] 密度

[0095] 根据ASTM D4703制备测量密度的样品。在使用ASTM D792方法B压制样品一小时内进行测量。

[0096] 熔融指数

[0097] 根据ASTM D1238,条件190℃/2.16kg测量熔融指数(I₂),并且以每10分钟洗脱的克数报告。

[0098] 根据ASTM D1238,条件230℃/2.16kg测量熔体流动速率,并且以每10分钟洗脱的克数报告。

[0099] 差示扫描热量测定(DSC)

[0100] DSC可以用于测量聚合物在广泛温度范围内的熔化和结晶行为。举例来说,配备有RCS(冷藏冷却系统)和自动取样器的TA仪器(TA Instruments)Q1000 DSC用于进行此分析。在测试期间,使用50ml/min的氮气吹扫气体流量。每个样品在约175℃下熔融压制成薄膜;然后将熔融样品气冷至室温(约25℃)。从冷却的聚合物中抽取3mg至10mg的6mm直径样本,称重,放置于轻铝盘(约50mg)中,并卷曲关闭。接着进行分析以测定其热性质。

[0101] 通过使样品温度缓慢上升和缓慢下降以对比温度特征曲线产生热流来测定样品的热行为。首先,将样品快速加热到180℃并且保持等温3分钟以便去除其热历程(thermal history)。接下来,以10℃/min冷却速率使样品冷却到-40℃,并且在-40℃下保持等温3分钟。然后以10℃/min加热速率将样品加热至150℃,或(如果需要)加热至更高的温度直至熔融完全(即“第二热”斜坡)。记录冷却曲线和第二加热曲线。通过将基线端点设定为从开始结晶到-20℃来分析冷却曲线。通过将基线端点设定为从-20℃到熔融结束来分析加热曲线。确定的值是峰值熔融温度(T_m)、峰值结晶温度(T_c)、熔化热(H_f)(以焦耳每克计),以及对于样品使用合适的方程式(例如对于乙烯/ α -烯烃互聚物或共聚物使用以下方程式1)计算的结晶度%。

[0102] 结晶度% = $(H_f) / (292 \text{ J/g}) \times 100$ 方程式1

[0103] 从第二加热曲线报告熔化热(H_f)和峰值熔融温度。由冷却曲线确定峰值结晶温度。对于丙烯/乙烯共聚物,结晶度% = $(H_f) / (165 \text{ J/g}) \times 100$ 。

[0104] 常规凝胶渗透色谱法(GPC)

[0105] GPC系统由配备有折射率(RI)浓度检测器的聚合物实验室(Polymer Laboratories)型号PL-210或聚合物实验室型号PL-220仪器组成。色谱柱和传送室在140℃下操作。三个聚合物实验室10 μ m混合-B(Mixed-B)色谱柱与溶剂1,2,4-三氯苯一起使用。以50毫升溶剂中0.1g聚合物的浓度制备样品。用于制备样品的溶剂含有200ppm抗氧化剂丁基化羟基甲苯(BHT)。通过在160℃下轻轻搅拌4小时来制备样品。所用注射体积是200微升,并且流动速率是1.0ml/min。用购自聚合物实验室的二十一种窄分子量分布的聚苯乙烯标准品进行GPC色谱柱组的校准。

[0106] 使用方程式1A将聚苯乙烯标准品峰值分子量(M_{ps})转化成聚乙烯分子量(M_{PE})。所述方程式描述于威廉姆斯(Williams)和沃德(Ward),《高分子科学杂志聚合物快报(J. Polym. Sci., Polym. Letters)》,6,621(1968):

[0107] $M_{PE} = A \times (M_{ps})^B$ 方程式1A

[0108] 其中A的值为0.4316并且B等于1.0。

[0109] 对于丙烯类聚合物的分子量可根据ASTM D6474使用马克-霍温克比率(Mark-Houwink ratios)确定,其中对于聚苯乙烯, $a=0.702$ 且 $\log K=-3.900$,并且对于聚丙烯, $a=0.725$ 且 $\log K=-3.721$ 。对于丙烯类聚合物样品,色谱柱室和传送带室在160℃下操作。还参见,对于聚丙烯:Th.G.Scholte,N.L.J.Meijerink,H.M.Schoffeleers和A.M.G.Brands,《应用聚合物科学杂志(J. Appl. Polym. Sci.)》,29,3763-3782(1984);对于聚苯乙烯:E.P.Otrocka,R.J.Roe,N.Y.Hellman,P.M.Muglia,《大分子(Macromolecules)》,4,507

(1971);以及

$$[0110] \quad M_{PP} = \left(\frac{K_{PS} M_{PS}^{a+1}}{K_{PP}} \right)^{\frac{1}{a+1}} \quad \text{方程式 1B,}$$

[0111] 其中 M_{PP} 为PP当量MW, M_{PS} 为PS当量MW,对于PP和PS的马克-霍温克系数的 $\log K$ 和 a 值在下表A中列出。

[0112] 表A

[0113]

聚合物	a	log K
聚丙烯	0.725	-3.721
聚苯乙烯	0.702	-3.900

[0114] 确定三阶多项式以建立对数的分子量校准作为洗脱体积的函数。

[0115] 使用珀里莫查公司(PolymerChar)“GPC One”软件来进行聚乙烯当量分子量计算。通过将GPC结果输入方程式2至方程式4中来计算数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)和 z 均分子量(M_z):

$$[0116] \quad \overline{M_n} = \frac{\sum^i RI_i}{\sum^i (RI_i / M_{PE,i})} \quad \text{方程式 2}$$

$$[0117] \quad \overline{M_w} = \frac{\sum^i (RI_i * M_{PE,i})}{\sum^i (RI_i)} \quad \text{方程式 3}$$

$$[0118] \quad \overline{M_z} = \frac{\sum^i (RI_i * M_{PE,i}^2)}{\sum^i (RI_i * M_{PE,i})} \quad \text{方程式 4}$$

[0119] 其中 RI_i 和 $M_{PE,i}$ 是对于浓度响应-洗脱体积配对数据集第 i 片段的浓度检测器基线校正响应和常规校准聚乙烯分子量。重均分子量的精确度 $\Delta M_w < 2.6\%$ 。

[0120] MWD表示为重均分子量(M_w)除以数均分子量(M_n)。

[0121] GPC色谱柱组通过运行21种窄分子量分布的聚苯乙烯标准品来进行校准。标准品的分子量(MW)在580至8,400,000的范围内,并且这些标准品含于6种“混合液(cocktail)”混合物中。每种标准品混合物具有在单个分子量之间至少十倍间隔。标准品混合物购自聚合物实验室。对于分子量等于或大于1,000,000的聚苯乙烯标准品以在50mL溶剂中0.025g制备,并且对于分子量小于1,000,000的聚苯乙烯标准品以在50mL溶剂中0.05g制备。聚苯乙烯标准物于80℃下用温和搅拌30分钟溶解。首先运行窄标准品混合物,并且按递减最高分子量组分的次序以使降解减到最少。

[0122] 注射模制

[0123] 所有样品板和样品薄片使用配备有单个注射模座的克劳斯玛菲(Krauss Maffei)KM110-390/390CL注射模制机成型。

[0124] 混浊/透明薄片样品(60mm×60mm×2mm板)用阿克西科恩模具插件(Axxicon Mold Inserts)成型。

[0125] • B-插件。60mm×60mm×2mm板

[0126] • A-插件。目标镜面插件。根据ISO 1302抛光的N0/N1(SPI-SPE 1-2)。

[0127] 拉伸样品 (ASTM D 638I型拉伸条) 用阿克西科恩模具插件 (Axxicon Mold Inserts) 成型。

[0128] • B-插件。ASTM D638I型拉伸。165mm (6.5") × 13mm (0.5") × 3.2mm (0.125")。

[0129] • A-插件。目标镜面插件。根据ISO 1302抛光的N0/N1 (SPI-SPE 1-2)。

[0130] 带挤出：

[0131] 颗粒形式的混合的共混物用附接有带/槽模的哈克单挤出机 (直径为3/4"并且L/D为25) 挤出。应用典型挤出条件 (约50转/分, 并且温度分布为140℃至190℃)。挤出物从具有3辊构型的冷却辊系统上取出。冷却辊的温度控制在约15℃下。在卷绕系统上收集成品带膜, 并且带的尺寸为3.5"至4"宽和10密耳或15密耳厚。

[0132] RF焊接：

[0133] 挤出带膜每个用Callanan RF焊机射频焊接。Callanan RF焊机的功率输出为2KW, 并且运行/发电机频率为27.12MHz。对于每个组合物, 切割“10英寸长度”的带以提供“3.5英寸至4英寸×10英寸×10密耳至15密耳”带段。放置两个带段 (一个在另一个的顶部上), 以形成“3.5英寸至4英寸×10英寸×20密耳至30密耳”带测试样品。将尺寸为“1/2英寸×8英寸”的密封条/模安置于测试样品的中线区域中, 其中条的长度平行于测试样品的长度以沿测试样品的长度形成RF焊接尺寸: 1/2英寸×8英寸, 其中在测试样品的每个末端处具有一英寸未焊接区域。在纵向上密封薄膜。在RF焊接处理期间, 将待焊接的薄膜放置在密封条和底部金属板之间。密封条在30磅/平方英寸压力下经由气压缸降低至底部金属板, 并且当应用RF频率时薄膜在所述条和所述板之间被压制。功率电平设置可以从0%调节至100%。在本发明中, 典型设置为80%至90%。在本发明中, 典型焊接时间为2秒至4秒。

[0134] 为了调节RF焊机, 调节克莱顿设置 (Clayton setting) 以优化工作段的共振频率。当工作段的共振频率在发电机的输出频率 (27.12MHz) 下接近共振时, 最大功率可以耦合、自发电机离开。在本发明中, 将克莱顿设置设置为20至22。在每个测试样品被焊接之后, 使样品在环境温度和氛围下冷却到室温过夜。然后手动牵拉测试样品以确定在不破坏所述焊接 (“在密封处断裂”失效) 的情况下两个带段是否可以被分开。如果此类分离出现, 那么测试样品不是RF可焊的。如果无此类分离出现, 那么测试样品为RF可焊的。

[0135] 焊接强度/剥离量测：

[0136] 焊接的薄膜 (参见上面) 在CD方向上被切成1"宽的条。然后使用英斯特朗 (Instron) 在CD方向上牵拉这些条。将在牵拉期间峰值负荷记录为焊接强度。

[0137] 介电谱 (DES)

[0138] 使用由个人计算机控制的安捷伦4991A射频阻抗/材料分析器 (NOVOCONTROL技术公司 (NOVOCONTROL Technologies GmbH&Co.KG)) 在 1×10^6 Hz至 3×10^9 Hz的频率范围上进行介电谱测量。所有测量在干燥氮气下室温下进行。使用软木穿孔器从片材 (挤出带) 中冲压出约11mm直径的环。用测微计测量样品厚度, 并且在直径为10mm的两个镀金电极之间扫描。因为所有样品具有类似密度和厚度, 所以未记录单个质量。而是, 采用可包括于 $\Delta H_{\text{absorbed}}$ 参数的系数中的给定样品的平均质量。由计算机产生电介质损耗系数 (或在27.12MHz下的损耗系数)。

[0139] 混浊度：

[0140] 如在ASTM D1746和ASTM D1003中指定, 2mm厚的样品碎片的透明度和混浊度使用

毕克加德纳Haze-gard (BYK Gardner Haze-gard) 测量。

[0141] 在不脱离本发明精神和基本特质的情况下可以其它形式实施本发明,且因此,应参考所附权利要求书而非前文说明书来说明本发明的范围。

[0142] 折射率

[0143] 对于丙烯类聚合物和乙烯类聚合物两者的折射率模型使用《聚合物手册 (Polymer Handbook) 》,第4版,Brandrup, Immergut和Gulke编,第VI/573页表1测定,如下:

[0144]

$$D(\text{折射率}) = (D_{\text{晶体}} - D_{\text{非晶体}}) * \text{体积\%结晶度} + D_{\text{非晶体}} = (D_{\text{晶体}} - D_{\text{非晶体}}) * (p - p_{\text{非晶体}}) / (p_{\text{晶体}} - p_{\text{非晶体}}) + D_{\text{非晶体}} \quad (\text{方程式 B})。$$

[0145] 方程式B的密度在下表8中列出 (注意,lg/cc-1g/cm³)。

[0146] 表8

[0147]

密度	丙烯类聚合物	乙烯类聚合物
$D_{\text{晶体}}$ (g/cc)	1.5215	1.5626
$D_{\text{非晶体}}$ (g/cc)	1.4710	1.4795
$p_{\text{晶体}}$ (g/cc)	0.936	1.000
$p_{\text{非晶体}}$ (g/cc)	0.850	0.855
p (以 g/cc 的聚合物的量测密度)		

[0148] 对于EVA共聚物的折射率模型使用《聚合物手册,欧洲聚合物期刊 (Polymer Handbook, European Polymer Journal) 》48 (2012年),第974-980页;图2测定,如下:

[0149] $D(\text{EVA的折射率}) = 1.5149 - 0.001 * VA$ (方程式C);

[0150] 其中VA为在EVA共聚物中乙酸乙烯酯含量 (wt%)。