



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1902277 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 26

(21) 申请号 200480030067. 4

(22) 申请日 2004. 10. 04

(30) 优先权数据

10/688, 843 2003. 10. 17 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006. 04. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2004/032545 2004. 10. 04

(87) PCT申请的公布数据

W02005/040268 EN 2005. 05. 06

(73) 专利权人 巴克斯特国际公司

地址 美国伊利诺伊州

专利权人 巴克斯特医疗保健股份有限公司

(72) 发明人 尚学文 吴力弓 杨大华 林忠建

克雷格·桑福德

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 杨青 樊卫民

(51) Int. Cl.

C08L 23/00 (2006. 01)

C08L 23/10 (2006. 01)

C08L 23/04 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 03055943 A2, 2003. 07. 10, 第 5 页第 20 行 - 第 6 页第 5 行, 第 6 页第 13 行 - 第 8 页第 23 行, 第 13 页第 9-10 行, 第 14 页第 15- 第 15 页第 22 行, 实施例.

CN 1447750 A, 2003. 10. 08, 说明书第 1 页第 6-11 行, 第 7 页第 28 行 - 第 8 页第 5 行.

W0 99/03924 A1, 1999. 01. 28, 说明书第 1 页第 1-10 行, 实施例.

US 2002/0176953 A1, 2002. 11. 28, 第 [0013]-[0020] 段, 第 [0078] 段.

W0 93/18106 A1, 1993. 09. 16, 说明书第 1 页第 5-12 行, 第 4 页第 27 行 - 第 5 页第 25 行, 实施例.

US 2002/0172833 A1, 2002. 11. 21, 第 [0005]-[0007] 段, 第 [0063] 段.

US 6511755 B1, 2003. 01. 28, 第 3 栏第 39 行 - 第 4 栏第 35 行, 第 7 栏第 10-29 行, 第 11 栏第 20-29 行, 实施例.

审查员 金华

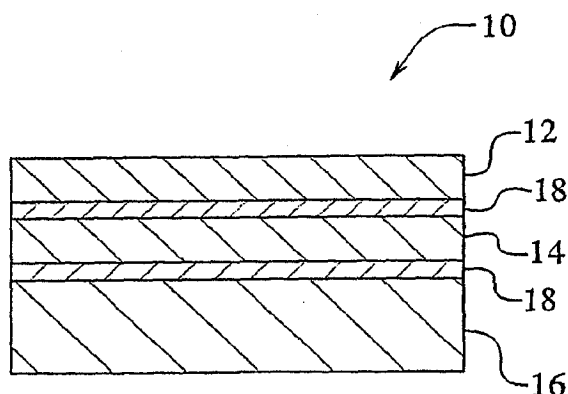
权利要求书 3 页 说明书 10 页 附图 3 页

(54) 发明名称

高冲击强度薄膜和不含 PVC 的容器、袋和外袋

(57) 摘要

本发明提供了单层薄膜, 其包括第一组分和第二组分的共混聚合物, 第一组分选自含乙烯的聚合物, 其含量为薄膜的约 60 重量%到约 1 重量%, 第一组分具有由 DSC 测定的第一熔点温度, 第二组分选自含丙烯的聚合物和含甲基戊烯的聚合物, 其含量为薄膜的约 99 重量%到约 40 重量%, 第二组分具有由 DSC 测定的第二熔点温度; 并且这种薄膜能够经受住约 100°C 到约 130°C 的蒸汽灭菌。



1. 单层薄膜,其包括:

第一组分和第二组分的共混聚合物,第一组分选自(1) 乙烯和 α -烯烃的均共聚物,其密度小于 0.915g/cc、(2) 乙烯和丙烯酸 C1-C17 烷基酯的均共聚物、(3) 乙烯和 C1-C17 烷基取代的丙烯酸烷基酯的均共聚物和(4) 离子聚合物,其含量为薄膜的 60 重量%到 1 重量%,第一组分具有由 DSC 测定的第一熔点温度,第二组分选自含丙烯的聚合物和含甲基戊烯的聚合物,其含量为薄膜的 99 重量%到 40 重量%,第二组分具有由 DSC 测定的第二熔点温度。

2. 权利要求 1 的薄膜,其中第二熔点温度高于第一熔点温度。

3. 权利要求 1 的薄膜,其中含乙烯的聚合物使用选自齐格勒-纳塔催化剂和单活性位催化剂的催化剂得到。

4. 权利要求 1 的薄膜,其中含乙烯的聚合物选自:乙烯均聚物和乙烯共聚物。

5. 权利要求 1 的薄膜,其中含丙烯的聚合物选自丙烯均聚物和丙烯共聚物。

6. 权利要求 5 的薄膜,其中含丙烯的聚合物使用选自齐格勒-纳塔催化剂和单活性位催化剂的催化剂得到。

7. 权利要求 1 的薄膜,其中含丙烯的聚合物包括熔体流动指数在 10 克/10 分钟到 800 克/10 分钟范围内的高熔体强度聚丙烯。

8. 权利要求 7 的薄膜,其中含丙烯的高熔体强度聚合物选自由电子束方法和反应堆生产方法制得的含丙烯的聚合物。

9. 权利要求 1 的薄膜,其进一步包括除氧剂。

10. 权利要求 9 的薄膜,其中除氧剂为可氧化的聚二烯。

11. 权利要求 9 的薄膜,其中除氧剂为可氧化的聚醚。

12. 权利要求 1 的薄膜,其中薄膜通过选自挤出、压延、吹塑薄膜挤出和吹塑的方法制备。

13. 权利要求 1 的薄膜,其能够形成可剥离的密封以形成多室容器。

14. 权利要求 13 的薄膜,其进一步能够形成永久性密封以形成多室容器。

15. 多层薄膜,其包括:

阻隔层;

密封层,其包括以下的共混物:(i) 乙烯和 α -烯烃的共聚物,其密度小于 0.915g/cc,其含量为共混物的 60 重量%到 1 重量%,和(ii) 含丙烯的聚合物,其含量为共混物的 99 重量%到 40 重量%;并且

薄膜可以热封为具有密封的容器。

16. 权利要求 15 的薄膜,其中阻隔层包含选自聚酰胺和乙烯-乙烯醇共聚物的阻隔材料。

17. 权利要求 15 的薄膜,其中含丙烯的聚合物选自丙烯均聚物和丙烯共聚物。

18. 权利要求 17 的薄膜,其中含丙烯的聚合物使用选自齐格勒-纳塔催化剂和单活性位催化剂的催化剂得到。

19. 权利要求 17 的薄膜,其中含丙烯的聚合物包括熔体流动指数在 10 克/10 分钟到 800 克/10 分钟范围内的高熔体强度聚丙烯。

20. 权利要求 15 的薄膜,其中含丙烯的聚合物为第一含丙烯的聚合物和第二含丙烯的

聚合物的共混物。

21. 权利要求 15 的薄膜,其中第一含丙烯的聚合物具有第一熔体流动速率,而第二含丙烯的聚合物具有第二熔体流动速率,其中第一熔体流动速率高于第二熔体流动速率。

22. 权利要求 21 的薄膜,其中第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大 3 倍。

23. 权利要求 21 的薄膜,其中第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大 5 倍。

24. 权利要求 20 的薄膜,其中第一含丙烯的聚合物具有第一熔点温度,而第二含丙烯的聚合物具有第二熔点温度,其中第一熔点温度比第二熔点温度高至少 5℃。

25. 权利要求 20 的薄膜,其中第一含丙烯的聚合物具有第一熔点温度,而第二含丙烯的聚合物具有第二熔点温度,其中第一熔点温度比第二熔点温度高至少 10℃。

26. 权利要求 15 的薄膜,其中密封层共混物进一步包括除氧剂。

27. 权利要求 16 的薄膜,其中阻隔层共混物进一步包括除氧剂。

28. 权利要求 26 的薄膜,其中除氧剂为可氧化的聚二烯。

29. 权利要求 26 的薄膜,其中除氧剂为可氧化的聚醚。

30. 权利要求 15 的薄膜,其中阻隔层进一步包括金属脂肪酸盐。

31. 权利要求 15 的薄膜,其中 α -烯烃具有 3 到 17 个碳。

32. 权利要求 15 的薄膜,其中 α -烯烃具有 4 到 8 个碳。

33. 权利要求 15 的薄膜,其中乙烯和 α -烯烃的共聚物使用单活性位催化剂得到。

34. 权利要求 15 的薄膜,其中薄膜进一步包括将阻隔层粘结于内层的粘结层。

35. 权利要求 15 的薄膜,其能够通过辐射和环氧乙烷的其它灭菌方式进行最终灭菌。

36. 权利要求 15 的薄膜,其能够形成可剥离的密封以形成多室容器。

37. 权利要求 15 的薄膜,其能够形成永久性密封以形成多室容器。

38. 容器,其包括:

限定室的壁,所述壁具有

阻隔层;

第一组分和第二组分的共混聚合物的密封层,第一组分选自(1) 乙烯和 α -烯烃的均共聚物,其密度小于 0.915g/cc、(2) 乙烯和丙烯酸 C1-C17 烷基酯的均共聚物、(3) 乙烯和 C1-C17 烷基取代的丙烯酸烷基酯的均共聚物和(4) 离子聚合物,其含量为薄膜的 60 重量%到 1 重量%,第一组分具有由 DSC 测定的第一熔点温度,第二组分选自含丙烯的聚合物和含甲基戊烯的聚合物,其含量为薄膜的 99 重量%到 40 重量%,第二组分具有由 DSC 测定的第二熔点温度。

39. 权利要求 38 的容器,其中含丙烯的聚合物选自丙烯均聚物和丙烯共聚物。

40. 权利要求 39 的容器,其中含丙烯的聚合物使用选自齐格勒-纳塔催化剂和单活性位催化剂的催化剂得到。

41. 权利要求 38 的容器,其中含丙烯的聚合物包括熔体流动指数在 10 克/10 分钟到 800 克/10 分钟范围内的高熔体强度聚丙烯。

42. 权利要求 38 的容器,其中含丙烯的聚合物为第一含丙烯的聚合物和第二含丙烯的聚合物的共混物。

43. 权利要求 42 的容器,其中第一含丙烯的聚合物具有第一熔体流动速率,而第二含丙烯的聚合物具有第二熔体流动速率,其中第一熔体流动速率高于第二熔体流动速率。

44. 权利要求 43 的容器,其中第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大 3 倍。
45. 权利要求 43 的容器,其中第一熔体流动速率比第二熔体流动速率大 5 倍。
46. 权利要求 42 的容器,其中第一含丙烯的聚合物具有第一熔点温度,而第二含丙烯的聚合物具有第二熔点温度,其中第一熔点温度比第二熔点温度高至少 5℃。
47. 权利要求 42 的容器,其中第一含丙烯的聚合物具有第一熔点温度,而第二含丙烯的聚合物具有第二熔点温度,其中第一熔点温度比第二熔点温度高至少 10℃。
48. 权利要求 38 的容器,其中密封层共混物进一步包括除氧剂。
49. 权利要求 48 的容器,其中除氧剂为可氧化的聚二烯。
50. 权利要求 48 的容器,其中除氧剂为可氧化的聚醚。
51. 权利要求 38 的容器,其中阻隔层进一步包括金属脂肪酸盐。
52. 权利要求 38 的容器,其中含乙烯的聚合物为乙烯和 α -烯烃的共聚物。
53. 权利要求 52 的容器,其中 α -烯烃具有 3 到 17 个碳。
54. 权利要求 52 的容器,其中 α -烯烃具有 4 到 8 个碳。
55. 权利要求 38 的容器,其中容器进一步包括将阻隔层粘结于内层的粘结层。
56. 权利要求 38 的容器,其中阻隔层选自乙烯-乙烯醇共聚物和聚酰胺。
57. 权利要求 38 的容器,其中容器具有可剥离的密封以形成多室。
58. 权利要求 38 的容器,其中容器在 -20℃和在 100℃的微波炉加热条件下贮藏流体。
59. 权利要求 38 的容器,其中容器在 -20℃和在 121℃的高压灭菌条件下贮藏流体。
60. 权利要求 38 的容器,其中容器通过在吹塑薄膜工艺过程中使用 0.22 μ m 空气过滤器和过滤的水淬火由无菌管薄膜制造方法制成,用于适合无菌填充的空袋和适合热流体填充的高端流体袋。

高冲击强度薄膜和不含 PVC 的容器、袋和外袋

[0001] 相关申请的交叉参考：

[0002] 未申请

[0003] 联邦资助的研究或开发：

[0004] 未申请

[0005] 发明背景

[0006] 本发明总地涉及用于制造多层薄膜的共混聚合物，更具体地，涉及用于制造具有高冲击强度和选择性的高透水性和透气性阻隔的多层薄膜的共混聚合物。本发明的多层薄膜适合于制造用于医疗和其它应用中的一次容器 (primary container) 和一次容器的外袋 (overpouch)。

[0007] 在医疗领域中，一次容器用于收集、贮藏、运输、和最终递送治疗用流体、营养液、呼吸治疗剂、透渗析溶液、血液、血液制品、血浆衍生物、血浆增容剂、血液代用品、抗凝剂、血液防腐剂、和其它治疗剂。时常地，这些一次容器被置于二次容器如外袋中，以减少水蒸汽和 / 或气体渗透速率，以维持一次容器内包含的药物的一体性和容量。一次容器可连接于输液管装置或多个输液管装置，并与其它容器一起形成治疗液递送装置。

[0008] 外袋必需具有独特的性质组合，例如，期望外袋为光学上透明的，以视觉上检查一次容器的内容物中包含的药物的污染物。至少，该透明性必须允许容器上的标记拷贝为可识别的。

[0009] 外袋的材料还必须在宽的温度范围内起作用。例如，某些预混合的药物溶液在 -10℃ 下在容器中贮藏和运输，以使药物降解最小化。另外，同样的包装必须能够经受高压灭菌或消毒过程，其通常使用约 121℃ 的温度和高压的蒸汽完成。另外，外袋材料必须在接触这种温度的处理后表现出高的冲击强度。

[0010] 另外，期望外袋提供对可能降解一次容器的内容物的氧气、水汽和二氧化碳的屏障。

[0011] 外袋还必须允许通过提供其中不需要切割工具的“易开”特点如开口条、切口、裂缝等容易地进入容器内部的一次容器。

[0012] 还期望外袋不含或含少量的低分子量添加剂如增塑剂、稳定剂等，其可以释放到一次容器内包含的药物或生物学流体中，从而可能对使用这种装置的患者产生危险。

[0013] 虽然期望外袋材料中具有这些特征，但是如果一次容器本身中可以实现前述的特征，则不再需要外袋。因此，期望生产由具有上述特征的材料制成的一次容器。

[0014] 提供了本发明用于解决这些和其它问题。

发明内容

[0015] 本发明提供由共混聚合物制造的单层薄膜，共混聚合物包括第一组分和第二组分，第一组分选自含乙烯的聚合物，其含量为薄膜的约 60 重量%到约 1 重量%，第一组分具有由 DSC 测定的第一熔点温度，第二组分选自含丙烯的聚合物和含甲基戊烯的聚合物，其含量为薄膜的约 99 重量%到约 40 重量%，第二组分具有由 DSC 测定的第二熔点温度；并且

这种薄膜能够经受约 100℃到约 130℃温度的蒸汽灭菌。蒸汽灭菌后的薄膜具有充分的冲击强度,经受从 8 英尺高落下而不破裂。这种薄膜不需要其任何组分被交联或其不需要暴露于交联辐射下。

[0016] 本发明另外提供具有由上述共混聚合物形成的密封层和阻隔材料的第二层的多层薄膜。

[0017] 本发明另外提供制造用于各种目的如包含医用溶液或用于食品的容器、多室容器和外袋。

[0018] 参考以下附图和说明书讨论本发明的这些和其它方面和性质。

附图说明

[0019] 图 1 为本发明的多层薄膜的剖视图;

[0020] 图 2 为本发明的多层薄膜的剖视图;

[0021] 图 3 为由本发明的薄膜制成的用于可流动物质的容器;

[0022] 图 4 为本发明的单层薄膜;和

[0023] 图 5 为具有用于分离各个室的可剥离的密封的多室容器。

[0024] 发明的详细说明

[0025] 本发明容许有许多不同形式的实施方案。以下公开了本发明的优选实施方案,但是应该理解,本发明的公开只是本发明的原理的例证,而不是将本发明的广泛的方面限制于说明的实施方案。

[0026] 本发明提供单层薄膜和多层薄膜。在本发明的优选形式中,从包含含乙烯的聚合物和含丙烯的聚合物的至少两种组分的共混聚合物制造单层薄膜。本发明的多层薄膜包括作为层的单层薄膜并具有由如下聚合物或者共混聚合物制成的附加层如氧气阻隔层。

[0027] I. 氧气阻隔共混聚合物和由其制成的多层薄膜

[0028] 本文中所述多层薄膜的氧气阻隔层和水阻隔层中使用的共混聚合物为乙烯-乙烯醇共聚物和含聚酰胺的聚合物。

[0029] 图 1 表示具有外层 12、阻隔层 14、和内层 16 的五层薄膜结构 10。图 1 的薄膜结构还可在阻隔层 14 和外层 12 之间、和阻隔层 14 和内层 16 之间包含粘结层 (tie layer) 18。图 1 的薄膜的阻隔层 14 包含乙烯-乙烯醇共聚物、或含聚酰胺的聚合物。如以下详细讨论的,内层 16 包含乙烯和 α -烯烃的共聚物和含丙烯的聚合物的共混物。外层 12 包含选自聚烯烃、聚酰胺和聚酯的材料。

[0030] 图 2 表示具有由粘结层 18 连接的阻隔层 14 和内层 16 的三层薄膜结构 20。这种薄膜的阻隔层 14 由含聚酰胺的聚合物制成,内层 16 与图 1 的薄膜的内层相同。

[0031] A. 乙烯-乙烯醇共聚物

[0032] 在本发明的一个实施方案中,乙烯-乙烯醇 (EVOH) 共聚物被用作氧气阻隔核心层。适合的 EVOH 共聚物可在美国专利 6,083,587 中找到,其被并入本文作为参考,其中公开了具有约 25%到约 45%乙烯并且熔点为约 150-195℃的 EVOH 共聚物、在一个实施方案中,EVOH 的乙烯含量为 32 摩尔%。

[0033] 在美国专利 6,479,160 中描述的适用于本发明的其它 EVOH 共聚物为包含约 44%的乙烯的乙烯-乙烯醇共聚物,其数均分子量为约 29,500 并且熔点为 164℃;另一种适合

等级的 EVOH 共聚物具有约 32 摩尔%的乙烯,其熔点 183℃。另外的适合的共聚物具有约 29%的乙烯,其数均分子量为约 22,000,熔点为 188℃。本发明的 EVOH 层可另外包含功能性的可氧化的聚二烯或聚醚作为除氧剂。适合的可氧化的聚二烯如下所述。

[0034] 乙烯-乙烯醇组合物可包含可甄馏 (retortable) 等级的乙烯-乙烯醇共聚物。如本文中使用的,术语“甄馏 (retort)”为其中将包装在 121℃的蒸汽中调理 30 分钟的过程。可甄馏级的乙烯-乙烯醇共聚物定义为在 121℃下在蒸汽中调理 30 分钟之后保持澄清而没有雾度或微裂纹的材料。

[0035] EVOH 的氧气阻隔性能在接触水时被不利地影响。因此,重要的是要保持本发明的薄膜的 EVOH 阻隔层 14 干燥。为此,使用外层 12 帮助除去通过内层 16 前进到阻隔层 14 的水,或者维持阻隔层 14 的氧气阻隔性能。

[0036] 用于连接 EVOH 阻隔层 14 的外层 12 可为帮助阻隔层 14 避免接触水的聚酰胺、聚酯、聚烯烃或其它材料。适合的聚酰胺和聚烯烃共混聚合物在以下讨论。适合用于外层 12 的聚酯包括二或多羧酸与二或多羟基醇或氧化烯烃的缩聚产物。在一个实施方案中,聚酯为乙二醇和饱和羧酸如邻或间苯二甲酸和己二酸的缩合产物。更优选地,聚酯包括由乙二醇与对苯二甲酸缩合生产的聚对苯二甲酸乙二醇酯;由 1,4-丁二醇和对苯二甲酸缩合生产的聚对苯二甲酸丁二醇酯;和具有酸组分如邻苯二甲酸、间苯二甲酸、癸二酸、己二酸、壬二酸、戊二酸、丁二酸、草酸等和二醇组分如 1,4-环己烷二甲醇、二乙二醇、丙二醇等的第三组分的聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚物和聚对苯二甲酸丁二醇酯共聚物;及其共混的混合物。

[0037] B. 聚酰胺共混聚合物

[0038] 适合用作氧气阻隔材料的聚酰胺共混聚合物可在美国专利 5,814,384、6,410,156、6,423,776、和 6,479,160 中找到,其被全文并入本文作为参考。美国专利 6,423,776 公开了通过将聚酰胺均聚物、共聚物、或其共混物与可氧化的聚二烯或聚醚合并制备的聚酰胺组合物。该组合物还可包括金属羧酸盐催化剂和纳米级粘土。

[0039] 在一个实施方案中,聚酰胺均聚物或共聚物选自分子量为约 10,000 到约 100,000 的脂肪族聚酰胺和脂肪族/芳香族聚酰胺。可使用的脂肪族聚酰胺均聚物包括聚(4-氨基丁酸)(尼龙 4)、聚(6-氨基己酸)(尼龙 6,又名聚(己内酰胺))、聚(7-氨基庚酸)(尼龙 7)、聚(8-氨基辛酸)(尼龙 8)、聚(9-氨基壬酸)(尼龙 9)、聚(10-氨基癸酸)(尼龙 10)、聚(11-氨基十一酸)(尼龙 11)、聚(12-氨基十二酸)(尼龙 12)、聚(六亚甲基己二酰胺)(尼龙 6,6)、聚(六亚甲基癸二酰胺)(尼龙 6,10)、聚(七亚甲基庚二酰胺)(尼龙 7,7)、聚(1,8-亚辛基辛二酰胺)(尼龙 8,8)、聚(六亚甲基壬二酰胺)(尼龙 6,9)、聚(1,9-亚壬基壬二酰胺)(尼龙 9,9)、聚(十亚甲基壬二酰胺)(尼龙 10,9)、聚(四亚甲基己二酰胺)(尼龙 4,6)、己内酰胺/六亚甲基己二酰胺共聚物(尼龙 6,6/6)、六亚甲基己二酰胺/己内酰胺共聚物(尼龙 6/6,6)、三亚甲基己二酰胺/六亚甲基壬二酰胺共聚物(尼龙 3,6/6,6)、六亚甲基己二酰胺-六亚甲基壬二酰胺-己内酰胺共聚物(尼龙 6,6/6,9/6)、聚(1,4-丁二胺-共聚-草酸)(尼龙 4,2)、正十二烷二酸和 1,6-己二胺的聚酰胺(尼龙 6,12)、十二亚甲基二胺和正十二烷二酸的聚酰胺(尼龙 12,12)、及其共混物和共聚物,以及本文中没有具体叙述的其它聚酰胺。

[0040] 在这些聚酰胺中,优选的聚酰胺包括聚己内酰胺,其通常还称为尼龙 6;和聚己二

酰己二胺,其还通常称为尼龙 6,6 ;及其混合物。

[0041] 示例性的脂肪族 / 芳香族聚酰胺包括聚 (2,2,2-三甲基六亚甲基对苯二甲酰胺)、聚己二酰间苯二甲胺 (MXD6)、聚己二酰对苯二甲胺、聚对苯二甲酸己二胺 (尼龙 6,T)、聚间苯二甲酸己二胺 (尼龙 6,I)、聚对苯二甲酸十二烷醇酯、聚酰胺 6T/6I、聚 (1,4-丁二胺-共聚-间苯二酸) (尼龙 4,I)、尼龙 6/MXDT/I、聚酰胺 MXDI、己二酰己二胺 / 六亚甲基间苯二甲酰胺 (尼龙 6,6/6I)、己二酰己二胺 / 六亚甲基对苯二甲酰胺 (尼龙 6,6/6I)、和在本文中没有具体叙述的其它。也可使用两种或多种脂肪族 / 芳香族聚酰胺和 / 或脂肪族聚酰胺的共混物。

[0042] 聚酰胺组分以总组合物的约 80 重量%到约 99.9 重量%的量存在,优选为约 90 重量%到约 99 重量%,更优选为约 95 重量%到约 98 重量%。

[0043] 本发明的聚酰胺组合物还包含功能性的、与聚酰胺相容的、可氧化的聚二烯或聚醚作为除氧剂。这种除氧剂为与聚酰胺相容并可均匀地分散在聚酰胺中的低分子量的、小的粒子。

[0044] 作为适合的除氧剂的功能性的、可氧化的聚二烯的具体非限制性例子包括环氧官能化的聚丁二烯 (1,4 和 / 或 1,2)、马来酸酐接枝或共聚的聚丁二烯 (1,4 和 / 或 1,2)、环氧官能化的聚异戊二烯、和马来酸酐接枝或共聚的聚异戊二烯。

[0045] 作为除氧剂的功能性的可氧化聚醚的具体非限制性例子包括胺、环氧或酸酐官能化的聚环氧丙烷、聚环氧丁烷 (2,3 或 1,2) 和聚苯乙烯氧化物。

[0046] 在一个实施方案中,聚酰胺组合物进一步包括金属脂肪酸盐催化剂如低分子量的金属羧酸盐催化剂。适合的金属脂肪酸盐催化剂具有平衡离子,为乙酸根、硬脂酸根、丙酸根、己酸根、辛酸根、苯甲酸根、水杨酸根、和肉桂酸根、或其组合。优选地,该金属脂肪酸盐催化剂为乙酸、硬脂酸、丙酸、己酸、辛酸、苯甲酸、水杨酸、和肉桂酸的钴、铜或钕盐,或其组合。盐以总组合物的 0 重量%到约 1 重量%的量存在,优选为约 0.001 重量%到约 0.5 重量%,更优选为约 0.005 重量%到约 0.1 重量%。最优选的范围为约 0.01 重量%到约 0.05 重量%。

[0047] C. 内层 - 聚烯烃流体接触层

[0048] 图 1 和图 2 中所示的本发明的多层薄膜的流体接触层 16 或图 4 中所示的单层薄膜由适用于食品应用并在制造为多层薄膜时表现出高冲击强度的聚烯烃聚合物的两组分共混物制成。

[0049] 第一组分选自:(1) 密度小于约 0.915g/cc 的乙烯和 α -烯烃的均共聚物、(2) 乙烯和丙烯酸低级烷基酯的均共聚物、(3) 乙烯和低级烷基取代的丙烯酸烷基酯的均共聚物和 (4) 离子聚合物,通常称为离聚物。第二组分选自:(1) 含丙烯的聚合物、(2) 含丁烯的聚合物、(3) 含聚甲基戊烯的聚合物、(4) 含环状烯烃的聚合物、和 (5) 含桥接多环烃的聚合物。薄膜能够经受最终蒸汽灭菌而无需将薄膜暴露于辐射或其它交联技术。第一组分具有通过示差扫描量热法 (DSC) 测定的第一熔点温度,第二组分具有通过示差扫描量热法 (DSC) 测定的比第一熔点温度高的第二熔点温度。

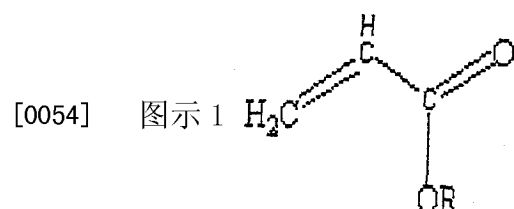
[0050] 当根据 ASTM D882 测量时,薄膜的弹性模数小于约 60,000psi,当根据 ASTM D1003 测量时,其内雾度 (internal haze) 小于约 25%,自粘合等级大于约二 (如以下定义的),轻微的或不粘合于外袋材料,在 120℃下在约 27psi 负荷下的样品蠕变小于或等于 150%,

并且该薄膜可以热封为具有密封的容器,其中当充液的容器在约 100℃到约 121℃的温度下高压灭菌一小时时,密封完整无损。

[0051] 如本文中使用的,术语“均共聚物”包括二元共聚物、三元共聚物,为无规或嵌段形式。

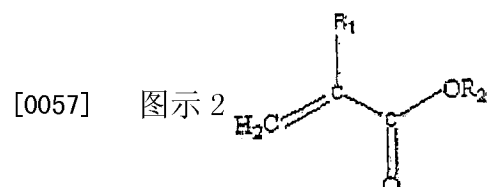
[0052] 优选适合的乙烯与 α -烯烃的均共聚物具有根据 ASTM D-792 测量的小于约 0.915g/cc 的密度并且通常称为极低密度聚乙烯 (VLDPE)、超低密度聚乙烯 (ULDPE) 等等。 α -烯烃应具有 3-17 个碳,更优选具有 4-12 个碳,最优选为 4-8 个碳。在本发明优选的形式中,使用单活性位 (singlesite) 催化剂得到乙烯和 α -烯烃共聚物。适合的单活性位催化剂体系在美国专利 5,783,638 和 5,272,236 中公开,其中还公开了别的。适合的乙烯和 α -烯烃共聚物包括由 Dow Chemical Company 销售的商品名称 AFFINITY 的那些、由 DuPont-Dow 销售的商品名称 ENGAGE 的那些和由 Exxon 销售的商品名称 EXACT 和 PLASTOMER 的那些。然而,适合的乙烯和 α -烯烃共聚物也可使用齐格勒-纳塔 (Ziegler-Natta) 型催化剂得到。

[0053] 术语“丙烯酸低级烷基酯”是指具有以下图示 1 中所述式的共聚用单体:



[0055] R 基团是指具有 1 到 17 个碳的烷烃。因此,术语“丙烯酸低级烷基酯”包括但不限于丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯等。

[0056] 术语“烷基取代的丙烯酸烷基酯”是指具有图示 2 中所述式的共聚用单体:



[0058] R_1 和 R_2 为具有 1-17 个碳的烷烃,并且可具有相同数目的碳或具有不同数目的碳。因此,术语“烷基取代的丙烯酸烷基酯”包括但不限于甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、乙基丙烯酸甲酯、乙基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、乙基丙烯酸丁酯等。

[0059] 适合的环烯烃和桥接多环烃的均聚物和共聚物及其薄膜可以在美国专利 5,218,049、5,854,349、5,863,986、5,795,945、5,792,824;和欧洲专利 EP 0 291,208、EP 0 283,164、EP 0 497,567 中找到,所述专利被全文并入本文作为参考并构成本文的一部分。

[0060] 在本发明优选的形式中,适合的环烯烃单体为在环中具有 5 到约 10 个碳的单环化合物。环烯烃可选自被取代和未被取代的环戊烯、环己烯、环庚烯、和环辛烯。适合的取代基包括低级烷基、丙烯酸酯衍生物等。

[0061] 在本发明优选的形式中,适合的桥接多环烃具有两个或多个环,更优选包含至少 7 个碳。环可以被取代或未被取代。适合的取代基包括低级烷基、芳基、芳烷基、乙烯基、烯丙氧基、(甲基)丙烯酰氧基等。桥接多环烃选自如上所述并入本文的专利和专利申请中公

开的那些。适合的含桥接多环烃的聚合物为由 Ticona 销售的商品名称 TOPAS、由 Nippon Zeon 销售的商品名称 ZEONEX 和 ZEONOR、由 Daikyo GomuSeiko 销售的商品名称 CZ 树脂、和由 Mitsui Petrochemical Company 销售的商品名称 APEL 的商品。

[0062] 在本发明优选的形式中,由上述共混物之一形成的单层薄膜具有以下物理性质:(1) 当根据 ASTM D882 测量时小于约 60,000psi 的弹性模数、(2) 当根据 ASTM D1003 测量时小于约 25% 的内雾度、(3) 大于约 2 的如以下定义的自粘合等级、(4) 基本上不粘合于外袋材料、(5) 在 120 单位下在约 27psi 负荷下小于或等于 150% 的样品蠕变、和 (6) 薄膜可以热封为具有密封的容器,其中当充液的容器在 121℃ 高压灭菌一小时时,密封完整无损。

[0063] 薄膜还具有充分的挠性以形成可流动物质的容器。当根据 ASTM D-882 测量时,薄膜的弹性模数小于约 60,000psi,更优选小于约 40,000psi,更优选小于约 30,000,最优选小于约 20,000psi。当可流动物质的容器为 I.V. 容器时,期望容器在流干时塌陷或基本上塌陷,因此,当根据 ASTM D-882 测量时,其弹性模数应小于约 40,000psi,更优选小于约 30,000psi,更优选小于约 20,000psi。

[0064] 对于本发明的目的,自粘合定义为在高压灭菌过程中薄膜粘合于本身的趋势。这种性质可以用以下试验测定。切割 8" X2" 的薄膜带材,长的方向与加工方向相同。将这些带材轧制成 2" 长的管,直径为约 0.5"。通过用纸夹将薄膜的一端压在一起,将卷绕的薄膜固定就位。然后将管置于 121℃ 的蒸汽高压灭菌器中 30 分钟。使样品冷却至少一小时。然后将薄膜展开。将薄膜展开的阻力和对薄膜的相对破坏如以下表 1 中所示分级:

[0065] 表 1

[0066]

等级	观察的结果
(1)	如不破坏薄膜,则薄膜不能展开。
(2)	薄膜难以剥离并且产生显著的表面破坏。
(3)	剥离有些阻力并且产生较少的表面破坏。
(4)	剥离有轻微的阻力,有很少或没有表面破坏。
(5)	没有剥离阻力并且没有表面破坏。

[0067] 通过三次或更多次的单独测定等级,并记录为平均值。

[0068] 通过以下定性试验测定对外袋材料的粘合。将一英寸宽的薄膜带材密封为典型的外袋(中或高密度聚乙烯)。然后将外袋置于 252 °F 和 24.5psig 表压的实验室高压灭菌器中一小时。在高压灭菌之后,将袋切开并取出带材。如果薄膜从外袋分开而在薄膜表面没有流下破坏痕迹,则给予没有粘合的等级(N)。如果薄膜分离产生明显的破坏,则给予等级(Y),表示存在粘合于外袋。还可以给予表示轻微粘合的等级(S)。

[0069] 通过将厚度为约 5 密耳到约 15 密耳的薄膜带材在温度受控炉中夹紧并加上负载以产生约 27psi 的应力,在 120℃ 测定蠕变性能。在加载 40 分钟之后,取出带材并记录在预标记的一英寸空隙中的尺寸变化。

[0070] 该薄膜能够使用标准的热封技术密封。当通过密封周边从薄膜制造如图3中所示的流体容器时,形成足够的热封,以限定布置在中心的流体室。将容器充满水并经过标准的高压灭菌过程。在高压灭菌循环完成时,充分的热封完整无损。

[0071] 当根据 ASTM D1003 测量时,本发明的薄膜具有小于约 25% 的雾度,最优选小于约 15%。对于本发明的目的,内雾度定义为当薄膜的两个表面都用异丙醇润湿时的雾度值。

[0072] 第一组分以共混聚合物的 1 重量%到约 60 重量%的量存在,更优选为 5 重量% - 约 60 重量%,更优选为约 10 重量%到约 50 重量%。

[0073] 第一组分可为单独的含乙烯的聚合物或总计构成在第一组分重量百分比范围内的两种或多种含乙烯的聚合物的共混物。这种共混物的熔点温度表现出单一的清楚的复合熔点或表现为共混物的每种含乙烯的聚合物各自的峰或其组合。

[0074] 适合的含乙烯的聚合物包括选自乙烯均聚物和如上所述的乙烯共聚物的那些。适合的乙烯和 α -烯烃共聚物的密度小于约 0.915g/cc,更优选小于约 0.905g/cc,最优选小于约 0.900g/cc。适合的聚合物包括但不限于超低密度聚乙烯 (ULDPE)、乙丙橡胶 (EPR)、和三元乙丙橡胶 (EPDM)。优选地,含乙烯的聚合物为由 Dow Chemical Company 在商品名称 AFFINITY 下销售的那些,最优选 Affinity PL 1880 和 VP 8770;和由 DuPont-Dow 在商品名称 ENGAGE 下销售的那些,最优选 Engage8003。

[0075] 第二组分构成共混物其余的重量百分比部分,并且单独地或总计地以与上述第一组分的重量百分数范围相反的重量百分数存在。因此,如果第一组分以约 99%到约 40%的量存在,则第二组分或另外组分的总量为相反的或为约 5%到约 50%。

[0076] 第二组分可为单独的含丙烯的聚合物或单独的含甲基戊烯的聚合物。第二组分也可两种或多种含丙烯的聚合物、两种或多种含甲基戊烯的聚合物的共混物、或为至少一种含丙烯的聚合物与至少一种含甲基戊烯的聚合物的共混物。

[0077] 适合的含丙烯的聚合物包括选自聚丙烯的均聚物、丙烯与一种或多种选自具有 2-18 个碳的 α -烯烃的共聚用单体的二元共聚物和三元共聚物。适合的聚丙烯二元共聚物和三元共聚物包括无规的和嵌段的丙烯和乙烯共聚物或无规的和嵌段的丙烯/乙烯/丁烯三元共聚物。适合的丙烯和 α -烯烃二元共聚物为由 Basell 在商品名称 PRO FAX 下销售的,优选 PRO FAX SA-861;由 Exxon 销售的 Exxon PP3505GE1。在本发明优选的形式中,第二组分具有通过 DSC 测定的等于或高于约 135°C 的明显的熔点温度、明显的复合熔点温度、或与第二组分的各个亚组分相关的熔点温度、或其组合。另外,在本发明优选的形式中,第一组分的弹性模数小于约 200,000psi,更优选小于约 150,000psi,最优选小于约 100,000psi。

[0078] 还可能期望使用高熔体强度的聚丙烯。高熔体强度的聚丙烯可为熔体流动指数在 10 克/10 分钟到 800 克/10 分钟范围内的聚丙烯的均聚物或共聚物,更优选熔体流动指数为 30 克/10 分钟到 200 克/10 分钟,或其中的任何范围或范围的组合。已知高熔体强度的聚丙烯具有丙烯单元的游离端长链支链。制备表现出高熔体强度特点的聚丙烯的方法在美国专利 4,916,198、5,047,485、和 5,605,936 中描述,所述专利被并入本文作为参考并构成本文的一部分。这种方法之一包括在其中活性氧浓度为约 15 体积%的环境中用高能量的电离能辐射以每分钟 1 到 10^4 兆拉德的剂量辐射直链的丙烯聚合物,持续足以产生显著量的直链丙烯聚合物的断链但是不足以使材料变为凝胶状的时间段。辐射引起断链。随后的链片段的重组导致新链的形成,以及将链片段结合于链上形成支链。这进一步产生所需的

游离端长链支链的、高分子量的、非线性的丙烯聚合物材料。维持辐射直到形成相当量的长链支链。然后处理材料使被辐射的材料中存在的基本上所有自由基灭活。

[0079] 高熔体强度的聚丙烯也可如美国专利 5, 416, 169 中所述得到, 所述专利被全文并入本文作为参考并构成本文的一部分, 将指定的有机过氧化物(过氧化二碳酸二-2-乙基己基酯)与聚丙烯在特定条件下反应, 随后进行熔融捏合。这种聚丙烯为支化系数基本上为 1 的直链的、结晶性聚丙烯, 因此, 没有自由端长链支链, 并且可具有约 2.5dl/g 到 10dl/g 的特性粘度。

[0080] 本发明进一步考虑了使用在使用齐格勒-纳塔的方法中得到的聚丙烯聚合物, 更优选使用单活性位催化剂和茂金属催化剂的方法中得到的聚丙烯聚合物。

[0081] 本发明还考虑了使用含丙烯的聚合物的共混物作为薄膜的第二组分。在本发明优选的形式中, 共混物包括至少第一含丙烯的聚合物和第二含丙烯的聚合物。第一含丙烯的聚合物和第二含丙烯的聚合物可选自上述的丙烯均聚物、二元共聚物 and 三元共聚物。在本发明优选的形式中, 第一含丙烯的聚合物以至少两种方式之一不同于第二含丙烯的聚合物。第一个区别为优选第一含丙烯的聚合物的熔体流动速率比第二含丙烯的聚合物的熔体流动速率大约 3 倍, 更优选大约 5 倍。第二个区别为优选第一含丙烯的聚合物的熔点比第二含丙烯的聚合物的熔点高至少约 5°C, 更优选至少高约 10°C。熔点根据 ASTM D3417 (Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry) 测量。可以通过第一个区别、通过第二个区别或其两者使第一含丙烯的聚合物区别于第二含丙烯的聚合物。

[0082] 适合的含甲基戊烯的聚合物包括 4-甲基戊烯-1 的均聚物; 甲基戊烯与一种或多种具有 2-18 个碳的 α -烯烃的共聚用单体的二元共聚物 and 三元共聚物。优选的含甲基戊烯的聚合物由 Mitsui Petrochemical, Ltd. 在商品名称 TPXJ 下销售。

[0083] 在本发明优选的形式中, 第一组分构成所谓的连续相, 第二组分或其它另外的组分根据具体情况构成分散相或多个分散相。

[0084] 还考虑了可以加入到本发明的共混物中的另外的聚合物加工组分。例如, 可能期望加入脂肪酸酰胺或硅藻土。适合的脂肪酰胺包括衍生自具有 10 到 30 个碳的脂肪酸的那些, 最优选衍生自芥子酸的那些。

[0085] 可以使用标准的聚合物加工技术如挤出将第二共混聚合物制造为单层薄膜。

[0086] 如本文中使用的, 术语“均共聚物”包括共聚物、三元共聚物, 为无规或嵌段形式。

[0087] D. 粘结层

[0088] 适合的粘结层, 在美国专利 6, 083, 587 中描述, 其包括与未改性的聚烯烃共混的改性聚烯烃。改性聚烯烃典型地为聚乙烯或聚乙烯共聚物。聚乙烯可为超低密度聚乙烯 (ULDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、线型低密度聚乙烯 (LLDPE)、中密度聚乙烯 (MDPE)、和高密度聚乙烯 (HDPE)。改性聚乙烯的密度可为 0.850-0.95g/cc。

[0089] 聚乙烯可通过用羧酸、羧酸酐接枝而改性。适合的接枝用单体包括例如马来酸、富马酸、衣康酸、柠康酸、烯丙基琥珀酸、环己-4-烯-1,2-二羧酸、4-甲基环己-4-烯-1,2-二羧酸、二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2,3-二羧酸、x-甲基二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2,3-二羧酸、马来酸酐、衣康酸酐、柠康酸酐、烯丙基琥珀酸酐、柠康酸酐、烯丙基琥珀酸酐、环己-4-烯-1,2-二酸酐、4-甲基环己-4-烯-1,2-二酸酐、二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2,3-二酸酐、和 x-甲

基二环 [2.2.1] 庚-5-烯-2,3-二酸酐。

[0090] 其它接枝用单体的例子包括不饱和羧酸的 C_1-C_8 烷基酯或缩水甘油基酯衍生物, 如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、马来酸单乙酯、马来酸二乙酯、马来酸单甲酯、马来酸二乙酯、富马酸单甲酯、富马酸二甲酯、衣康酸单甲酯、和衣康酸二乙酯; 不饱和羧酸的酰胺衍生物, 如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、马来酸单酰胺、马来酸二酰胺、马来酸-N-单乙基酰胺、马来酸-N,N-二乙基酰胺、马来酸-N-单丁基酰胺、马来酸-N,N-二丁基酰胺、富马酸单酰胺、富马酸二酰胺、富马酸-N-单乙基酰胺、富马酸-N,N-二乙基酰胺、富马酸-N-单丁基酰胺、富马酸-N,N-二丁基酰胺; 不饱和羧酸的酰亚胺衍生物, 如马来酰亚胺、N-丁基马来酰亚胺和 N-苯基马来酰亚胺; 和不饱和羧酸的金属盐, 如丙烯酸钠、甲基丙烯酸钠、丙烯酸钾和甲基丙烯酸钾。更优选地, 聚烯烃通过稠环羧酸酐改性, 最优选马来酸酐。

[0091] 改性的聚烯烃可以选自 ULDPE、LLDPE、MDPE、HDPE、和聚乙烯与醋酸乙烯酯和丙烯酸的共聚物。适合的改性聚烯烃共混物由例如 DuPont 在商品名称 BYNEL 下销售, 由 Chemplex Company 在商品名称 PLEXAR 下销售, 和由 Quantum Chemical Co. 在商品名称 PREXAR 下销售的商品。

[0092] II. 聚合物和薄膜加工

[0093] 可以通过本领域技术人员公知的标准技术将上述共混聚合物物加工为层状结构。可采用的一个方法为其中在高温下挤出薄膜的吹塑薄膜挤出和水淬火的方法。可采用的另一个加工方法为其中在高温下挤出薄膜的吹塑薄膜挤出和空气淬火的方法。在这种方法中, 内管从高温挤出时经过灭菌, 并用过滤干净的或无菌的空气使管膨胀。然后将管的部分密封, 以形成用于食品应用的容器。在将容器两侧密封之前排出管中的空气。由于管的两侧都是密封的, 在生产之前容器的内部部分不可能受到污染。这保证了无菌的食品不会被本发明的容器污染, 其另外使得本发明的容器适用于无菌包装应用。

[0094] 也可使用例如挤出、共挤出、挤涂、吹塑薄膜挤出、流延挤出、压延、叠层、吹塑或本领域中公知的其它方法制备薄膜。

[0095] III. 流体容器

[0096] 上述多层薄膜适合于制造用于蒸馏热处理应用的大型食品容器。由本发明的薄膜制成的食品容器在热处理之后维持高的冲击强度, 并且能够进一步经受随后的冷冻和微波加热而不破坏。

[0097] 图 3 表示由图 1,2 的多层薄膜或图 4 的单层薄膜制成的容器 30。容器 30 被沿着容器的周边 32 热封, 以限定布置在中心的用于流体或半固体食品的室 34。这些薄膜也可用于制造具有用于分离各个室的可剥离的密封 52 和在周边具有永久性密封 50 的多室容器 (图 5)。这种剥离密封型容器在美国专利申请公开 2002/0115795 中公开, 所述专利申请被全文并入本文作为参考。

[0098] 本发明的聚烯烃流体接触层 16 能够使用标准的热封技术热封。当通过密封周边以限定布置在中心的流体室而从薄膜制造如图 3 中所示的流体容器时, 形成足够的热封。将容器充满水并经过标准的蒸馏灭菌过程。在蒸馏灭菌循环完成时, 足够的热封完整无损。可将本发明的薄膜制造成容器并通过本领域中公知的形成方法、填充方法和密封方法填

充。

[0099] 上述的聚烯烃流体接触层赋予由本发明的多层薄膜制成的容器以显著的抗冲击性。当制成容纳最多 6.5 升的密封袋时,本发明的多层薄膜能经受 8 英尺的冲击强度而不破坏。

[0100] IV. 物理特性

[0101] A. 冲击强度

[0102] 与惯用尺寸的用于包装流体或半流体材料的塑料容器有关的一个问题是它们在热灭菌之后经不起冲击力。加热使密封变弱并且落下时的液压在水平方向上产生高的压力。因此,各个袋或容器的基本性能是其能够在处理和运输过程中经受冲击。本行业已经开发了多种试验,用于测定袋和容器用于箱装运输的适用性,其中的两个试验是 ASTM 和 NSTA 标准。另外,已经发现对个别的袋的下落试验是定性测定袋的冲击强度的可靠的试验。这些试验涉及在甄馏之前将各个袋多次落下。

[0103] 由本发明的聚合物薄膜制成的容器可以经受 6 升容器从 8 英尺高度落下的冲击强度,而不破坏。

[0104] B. 高温和低温性能

[0105] 本发明的可流动材料的容器可以经受 -20°C 的条件而不变得易碎,并且可以通过例如使用微波炉加热到 100°C 。容器还可经受其中使本发明的薄膜或容器经过 121°C 一小时的高压灭菌过程。

[0106] C. 薄膜厚度

[0107] 对于 6.5L 体积的容器,结构 10 的各个层的相对厚度如下:核心层的厚度为约 3.5 密耳到约 5.5 密耳,或其中的任何范围或范围的组合。优选外层的厚度为约 0.5 到约 2.5 密耳,或其中任何范围或范围的组合。内层 16 的厚度为约 0.5 到约 2.5 密耳,或其中任何范围或范围的组合。

[0108] D. 薄膜和容器的灭菌

[0109] 本文中的薄膜和容器能够使用多种技术灭菌,包括定期的蒸汽灭菌、暴露于辐射、和暴露于环氧乙烷。最终灭菌典型地包括将薄膜或容器暴露于超过 100°C 、典型地为 121°C ,但是还包括最高 131°C 的温度的蒸汽。典型地,最终灭菌使用 121°C 的蒸汽持续 30 分钟到 1 小时。

[0110] 虽然已经说明和描述的具体的实施方案,但是可对本发明进行许多改变而不脱离本发明的精神实质,保护的范围只由权利要求的范围限定。

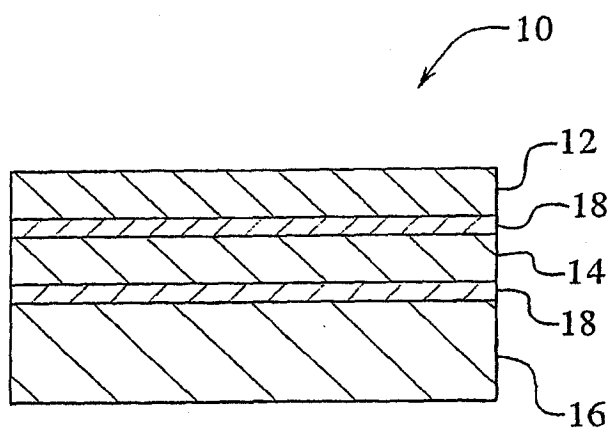


图1

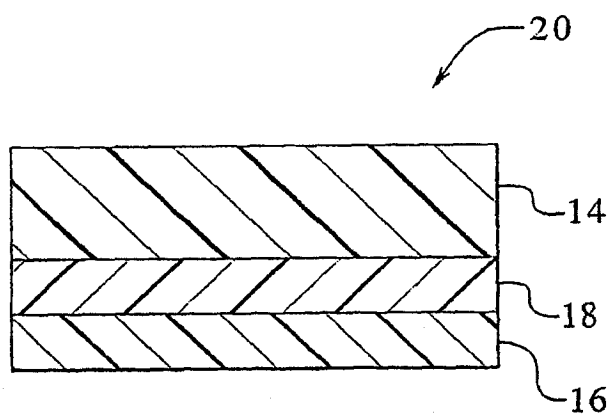


图2

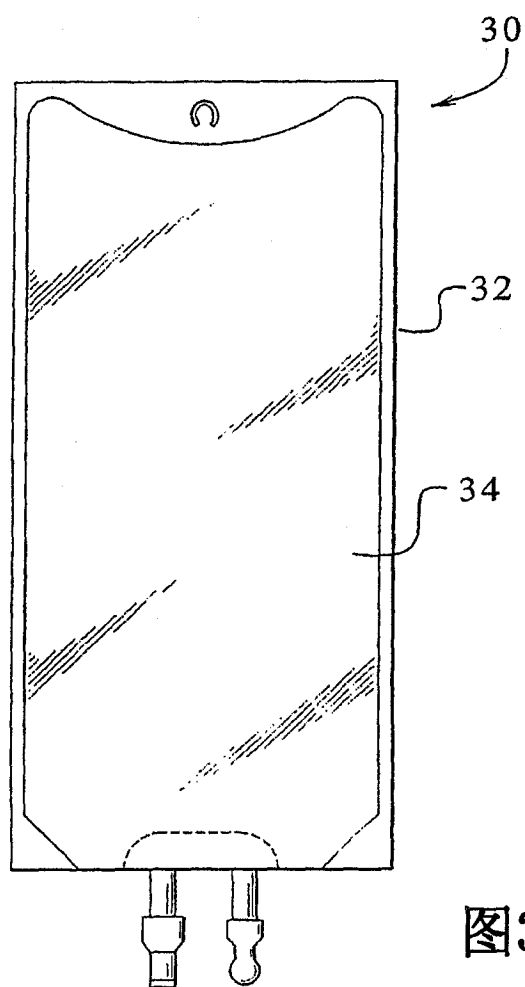


图3

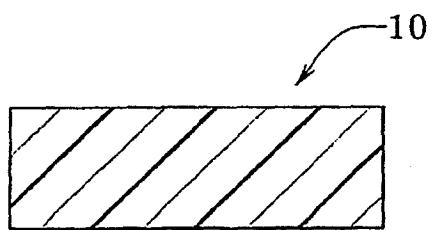


图4

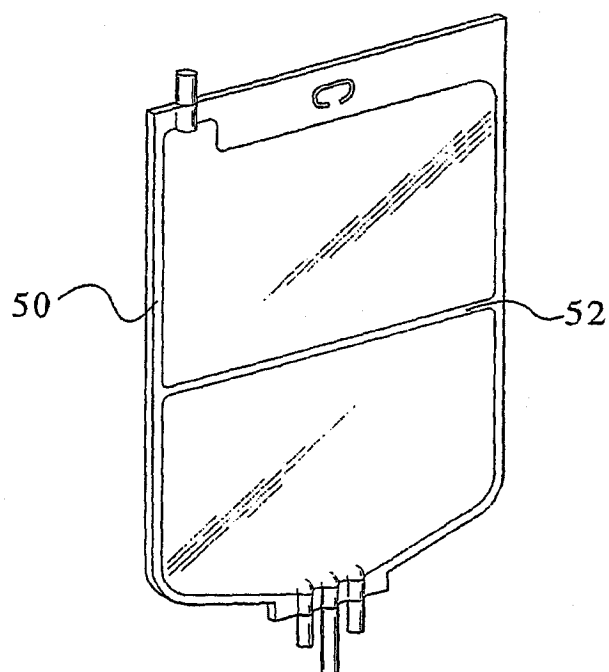


图5