



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102203143 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 200980143543. 6

代理人 孟慧岚 李炳爱

(22) 申请日 2009. 11. 02

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08F 22/06 (2006. 01)

61/110302 2008. 10. 31 US

(56) 对比文件

61/117645 2008. 11. 25 US

US 6518365 B1, 2003. 02. 11, 第 1 栏第 10-15 行, 第 3 栏第 64 行至第 4 栏第 52 行, 表 1 中实施例 1.

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

EP 1080141 B1, 2002. 08. 21, 说明书第 0009-0014, 0018 段.

2011. 04. 29

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2009/062927 2009. 11. 02

审查员 张成龙

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/051523 EN 2010. 05. 06

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 K·豪斯曼 R·A·海斯

S·C·佩塞克 W·A·沙菲尔

C·A·史密斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

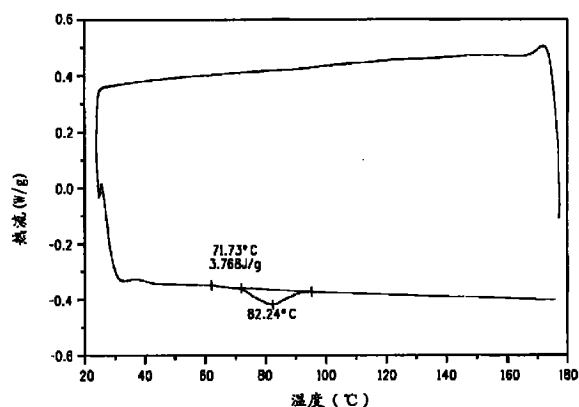
权利要求书2页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

高透明度离聚物组合物和包含其的制品

(57) 摘要

本发明公开了一种包含离聚物的组合物, 所述离聚物是前体酸共聚物的中和产物。所述前体酸共聚物包含具有 2 至 10 个碳原子的 α -烯烃共聚单元和基于所述前体酸共聚物的总重量约 20 至约 30 重量%的具有 3 至 8 个碳原子的 α , β -烯键式不饱和羧酸共聚单元; 约 10 至约 4000 克/10 分钟的熔体流动速率; 当中和至约 40% 至约 90% 的水平并且当包含基本上由钠阳离子组成的抗衡离子时, 所述前体酸共聚物产生钠离聚物, 所述钠离聚物具有约 0.7 至约 25 克/10 分钟的熔体流动速率和检测不到的或小于约 3.0 焦/克的凝固焓。本发明还提供包含所述离聚物组合物的制品。



1. 离聚物组合物,所述离聚物组合物包含离聚物,所述离聚物是前体酸共聚物的中和产物,其中:

(A) 所述前体酸共聚物包含具有 2 至 10 个碳原子的 α -烯烃共聚单元和基于所述前体酸共聚物的总重量 20 至 30 重量 % 的具有 3 至 8 个碳原子的 α , β -烯键式不饱和羧酸共聚单元;

(B) 所述前体酸共聚物具有 10 至 4000 克 /10 分钟的熔体流动速率;并且

(C) 当中和至 40% 至 90% 的水平并且当包含由钠阳离子组成的抗衡离子时,所述前体酸共聚物产生钠离聚物,并且所述钠离聚物具有 0.7 至 25 克 /10 分钟的熔体流动速率和小于 3.0 焦 / 克的凝固焓,所述凝固焓根据 ASTM D3418 采用差示扫描量热法测定。

2. 权利要求 1 的离聚物组合物,其中所述前体酸共聚物具有 100 至 500 克 /10 分钟的熔体流动速率;或其中前体酸共聚物包含 20 至 25 重量 % 的 α , β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元;或其中所述前体酸共聚物中存在的羧酸基团的 40% 至 70% 已经被含钠离子碱中和;或其中所述离聚物具有 1 至 10 克 /10 分钟的熔体流动速率;或其中所述离聚物具有检测不到的凝固焓。

3. 酸共聚物,所述酸共聚物包含:

(A) 具有 2 至 10 个碳原子的 α -烯烃共聚单元和基于所述酸共聚物的总重量 20 至 30 重量 % 的具有 3 至 8 个碳原子的 α , β -烯键式不饱和羧酸共聚单元;其中

(B) 所述酸共聚物具有 10 至 4000 克 /10 分钟的熔体流动速率;并且进一步地其中

(C) 当中和至 40% 至 90% 的水平并且当包含由钠阳离子组成的抗衡离子时,所述酸共聚物产生钠离聚物,并且所述钠离聚物具有 0.7 至 25 克 /10 分钟的熔体流动速率和小于 3.0 焦 / 克的凝固焓,所述凝固焓根据 ASTM D3418 采用差示扫描量热法测定。

4. 权利要求 3 的酸共聚物,其中所述钠离聚物具有检测不到的凝固焓。

5. 制品,所述制品包含权利要求 1 的离聚物组合物或权利要求 3 或 4 的前体酸共聚物,或者所述制品由权利要求 1 的离聚物组合物或权利要求 3 或 4 的前体酸共聚物制备。

6. 权利要求 5 的制品,所述制品是通过选自以下的方法制备的膜或片材:浸涂、溶液流铸、层压、熔融挤塑、吹胀薄膜、挤出贴面和串联式挤出贴合;或者所述制品是通过选自以下的方法制备的模塑制品:压塑、注塑、挤塑、吹塑、共注塑、重叠注塑、注坯吹塑、注坯拉伸吹塑和挤坯吹塑。

7. 权利要求 5 或权利要求 6 的制品,所述制品为具有至少 1mm 的最小厚度的注塑制品,所述注塑制品包含所述离聚物组合物或由所述离聚物组合物制备;或者所述制品为具有多层结构的注塑制品,其中所述多层结构的至少一层包含所述离聚物组合物或由所述离聚物组合物制备,所述至少一层具有至少 1mm 的最小厚度。

8. 权利要求 5 或 6 中任一项的制品,所述制品为片材、容器、盖或塞子、盘、医疗设备或仪器、把手、旋钮、按钮、装饰品、面板、储物箱、或鞋子组件。

9. 权利要求 7 的制品,所述制品为片材、容器、盖或塞子、盘、医疗设备或仪器、把手、旋钮、按钮、装饰品、面板、储物箱、或鞋子组件。

10. 通过注塑而制备的制品,所述制品基本上由权利要求 1 的离聚物组合物组成并且具有 1 至 100mm 的厚度。

11. 权利要求 6 的制品,所述制品通过重叠注塑制备并且其中所述离聚物具有 0.75 至

35 克 /10 分钟的熔体流动速率 ;或者所述制品通过注坯吹塑、注坯拉伸吹塑或挤坯吹塑制备 ;其中所述前体酸共聚物具有 200 至 500 克 /10 分钟的熔融指数 ;并且所述离聚物具有 0.75 至 35 克 /10 分钟的熔体流动速率。

高透明度离聚物组合物和包含其的制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请基于 35 U. S. C. § 120 要求提交于 2008 年 10 月 31 日的美国临时专利申请 61/110,302 和提交于 2008 年 11 月 25 日的美国临时专利申请 61/117,645 的优先权,所述专利申请全文均以引用方式并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及特定离聚物组合物及由此制成的制品,如注塑制品。

[0004] 发明背景

[0005] 本说明书中引用了若干份专利和出版物以更全面地描述本发明所属现有技术。以上这些专利和出版物各自的全部公开内容均以引用方式并入本文。

[0006] 离聚物是通过部分或全部中和作为前体或母体聚合物的酸共聚物的羧酸基团而制备的共聚物,其中酸共聚物包含 α -烯烃和 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚残基。由离聚物通过注塑方法制成的多种制品已经用于我们的日常生活中。

[0007] 例如,具有离聚物覆盖层的高尔夫球通过注塑生产。参见例如美国专利 4,714,253、5,439,227、5,452,898、5,553,852、5,752,889、5,782,703、5,782,707、5,803,833、5,807,192、6,179,732、6,699,027、7,005,098、7,128,864、7,201,672;和美国专利申请公布 2006/0043632、2006/0273485 和 2007/0282069。

[0008] 离聚物也用来生产注塑中空制品,例如容器。参见例如美国专利 4,857,258、4,937,035、4,944,906、5,094,921、5,788,890、6,207,761 和 6,866,158;美国专利公布 20020180083、20020175136 和 20050129888;欧洲专利 EP1816147 和 EP0855155;以及 PCT 专利公布 W02004062881、W02008010597 和 W02003045186。

[0009] 由注塑生产的容器常常具有厚壁结构。在离聚物用于形成此类注塑容器时,其光学性质由于壁厚而可能受损。尤其是化妆品行业,需要研制由离聚物组合物制成的并且具有改进光学性质的容器。

[0010] 发明概述

[0011] 相应地,本文提供包含离聚物的组合物,该离聚物为前体酸共聚物的中和产物,其中 (A) 前体酸共聚物包含具有 2 至 10 个碳原子的 α -烯烃共聚单元和基于前体酸共聚物的总重量约 20 至约 30 重量%的具有 3 至 8 个碳原子的 α, β -烯键式不饱和羧酸共聚单元;(B) 前体酸共聚物具有约 70 至约 1000 克/10 分钟的熔体流动速率;并且 (C) 当中和至约 40%至约 90%的含量,并且包含基本上由钠阳离子组成的抗衡离子时,前体酸共聚物产生钠离聚物,并且所述钠离聚物具有约 0.7 至约 25 克/10 分钟的熔体流动速率和检测不到的或小于约 3.0 焦/克的凝固焓,该凝固焓根据 ASTM D3418 采用差示扫描量热法 (DSC) 测定。

[0012] 还提供包含该离聚物组合物的制品,例如注塑制品。

[0013] 附图简述

[0014] 图 1 是现有技术离聚物的差示扫描量热法 (DSC) 测量结果的曲线。

[0015] 图 2 是本文所述离聚物的 DSC 曲线。

[0016] 发明详述

[0017] 除非特殊情况有其他限制,否则下列定义适用于本说明书中使用的术语。

[0018] 本文所使用的科技术语具有本发明所属技术领域中的普通技术人员通常理解的含义。如发生矛盾,以本说明书,包括本文的定义,为准。

[0019] 如本文所用,术语“有限量”是指大于零的量。

[0020] 如本文所用,术语“含有”、“包括”、“包含”、“特征在于”、“具有”或其任何其他变型旨在涵盖非排他性的包含。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。

[0021] 连接短语“由...组成”不包括未在权利要求中指定的任何要素、步骤或成分,从而将权利要求限定为只包括列出的那些材料,而不含除杂质外通常与其相关的物项。当短语“由...组成”出现在权利要求正文的条款中,而不是紧接在前序之后时,该短语限定只在该条款中列出的要素;其他元素总的来说没有被排除在权利要求之外。

[0022] 连接短语“基本上由...组成”将权利要求的范围限制为具体的材料或步骤以及不会显著影响受权利要求保护的本发明的基本和新型特征的那些要素。“基本上由...组成”权利要求占据介于由“由...组成”格式书写的封闭式权利要求和由“包含”格式书写的完全开放式权利要求之间的中间地带。如本文所定义,术语“基本上由...组成”并不将任选的、其含量适合此类添加剂的添加剂以及微量杂质排除在组合物之外。

[0023] 当使用开放式术语例如“包含/包括”在本文中描述组合物、工艺、结构、或者组合物、工艺或结构的一部分时,除非另有规定,否则该描述也包括“基本上由”或者“由”该组合物、工艺、结构的要素、或者该组合物、工艺或结构的一部分的要素“组成”的实施方案。

[0024] 冠词“一个”和“一种”可以与本文所述的组合物、工艺或结构的各种要素和组分结合使用。这只是为了方便起见,并且能够表明该组合物、工艺或结构的一般意义。此类描述包括“一个或至少一个”要素或组分。此外,如本文所用,单数冠词也包括多个要素或组分的描述,除非在具体的上下文中明显排除了复数。

[0025] 术语“约”是指数量、尺寸、配方、参数、以及其他量和特性是不精确的并且不必是精确的,但可以是期望的近似值和/或较大值或较小值,由此反映公差、转换因子、四舍五入、测量误差等、以及本领域的技术人员已知的其他因子。一般来讲,数量、尺寸、配方、参数或者其他量或特性为“约”或者“近似的”,无论是否进行此类明确表述。

[0026] 如本文所用,术语“或者”是包括性的;也就是说,短语“A 或 B”是指“A、B、或者 A 和 B”。更具体地讲,条件“A 或 B”满足于以下任何一者:A 为真实(或存在)的,并且 B 为虚假(或不存在)的;A 为虚假(或不存在)的,并且 B 为真实(或存在)的;或者 A 与 B 都为真实(或存在)的。例如,排他的“或者”在本文中是通过诸如“A 或 B 中的两者之一”和“A 或 B 中的一个”之类的术语来指定。

[0027] 此外,本文所示出的范围包括它们的端点,除非有另外明确表述。此外,当数量、浓度、或者其他值或参数以范围、一个或多个优选范围或优选上限值和优选下限值的列表形式给出时,这应当理解为具体地公开由任何范围上限值或优选值和任何范围下限值或优选值的任何一对所构成的所有范围,而不管该对是否被单独地公开。当定义一个范围时,本发明的范围不限于列出的具体值。

[0028] 当材料、方法、或机械用术语“本领域的技术人员已知的”、“常规的”或同义的单词或短语在本文中描述时,该术语表示在提交本专利申请时常规的材料、方法、或机械涵盖于该描述中。同样涵盖于该描述中的是,目前不常规的但是当适用于相似目的时将成为本领域公认的材料、方法、和机械。

[0029] 除非另行指出,否则所有百分比、份数、比率、和类似数量均按重量定义。

[0030] 如本文所用,术语“共聚物”是指这样的聚合物,其包含由两个或更多个共聚单体通过共聚作用所得的共聚单元。就此而论,本文可能会根据共聚物的组分共聚单体或其组分共聚单体的量,例如“包含乙烯和 15 重量%丙烯酸的共聚物”或类似的来说法来描述共聚物。此类描述可以视为非正式的,因为它并不把共聚单体当作共聚单元;因为它不包括共聚物的常规命名,例如国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的命名;因为它不使用方法限定物品术语;或者因为其他原因。然而,如本文所用,结合其组分共聚单体或其组分共聚单体的数量对共聚物进行的描述是指该共聚物含有指定共聚单体的共聚单元(在指定时具有指定数量)。由此得出如下推论,共聚物不是包含给定量的给定共聚单体的反应混合物的产物,除非在限定情况下进行此类明确表述。

[0031] 术语“二聚物”是指基本上由两种单体组成的聚合物,而术语“三元共聚物”是指基本上由三种单体组成的聚合物。

[0032] 如本文所用,术语“酸共聚物”是指包含 α -烯烃、 α , β -烯键式不饱和羧酸、和任选地其他合适的共聚单体(例如 α , β -烯键式不饱和羧酸酯)的共聚单元的聚合物。

[0033] 如本文所用,单独或结合形式的术语“(甲基)丙烯酸类”,例如“(甲基)丙烯酸酯”,是指丙烯酸类或甲基丙烯酸类,例如“丙烯酸或甲基丙烯酸”、或“丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯”。

[0034] 最后,如本文所用,术语“离聚物”是指包含离子基团的聚合物,其中离子基团为羧酸盐,例如羧酸铵、碱金属羧酸盐、碱土金属羧酸盐、过渡金属羧酸盐和/或此类羧酸盐的组合。如本文所定义,此类聚合物通常通过部分或完全中和(例如通过与碱反应)前体或母体聚合物的羧酸基团来制备,其中前体或母体聚合物为酸共聚物。本文所用碱金属离聚物的实例为锌/钠混合离聚物(或锌/钠中和的混合离聚物),例如乙烯和甲基丙烯酸的共聚物,其中共聚化的甲基丙烯酸单元的羧酸基团的全部或一部分为羧酸锌和羧酸钠形式。

[0035] 本文提供离聚物组合物,该组合物包含的离聚物是前体酸共聚物的离子、中和衍生物。前体酸共聚物包含具有 2 至 10 个碳原子的 α -烯烃的共聚单元和具有 3 至 8 个碳原子的 α , β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元。优选地,基于前体酸共聚物的总重量,前体酸共聚物包含约 20 至约 30 重量%、或约 20 至约 25 重量%的共聚羧酸。共聚 α -烯烃的数量与共聚化的羧酸和其他共聚单体(如果存在的话)的数量互补,以使得前体酸共聚物中的共聚单体的重量百分比的总和为 100 重量%。

[0036] 合适的 α -烯烃共聚单体包括但不限于乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、3-甲基-1-丁烯、4-甲基-1-戊烯等、以及这些 α -烯烃中的两种或更多种的类似物和组合。优选地, α -烯烃为乙烯。

[0037] 合适的 α , β -烯键式不饱和羧酸共聚单体包括但不限于丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸酐、富马酸、一甲基马来酸、以及这些酸性共聚单体中的两种或更多种的组合。优选地, α , β -烯键式不饱和羧酸单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、以及两种或更多

种（甲基）丙烯酸的组合。

[0038] 前体酸共聚物还可包含一个或多个其他共聚单体的共聚单元，该一个或多个其他共聚单体例如具有 2 至 10 个碳原子、或优选地具有 3 至 8 个碳原子的不饱和羧酸、或其衍生物。合适的酸衍生物包括酸酐、酰胺、和酯。酯是优选的。不饱和羧酸的优选酯的具体实例包括但不限于丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丙酯、丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸异丙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸十一酯、甲基丙烯酸十一酯、丙烯酸十八酯、甲基丙烯酸十八酯、丙烯酸十二酯、甲基丙烯酸十二酯、丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸-2-羟乙基酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、聚（乙二醇）丙烯酸酯、聚（乙二醇）甲基丙烯酸酯、聚（乙二醇）甲醚丙烯酸酯、聚（乙二醇）甲醚甲基丙烯酸酯、聚（乙二醇）山嵛醚丙烯酸酯、聚（乙二醇）山嵛醚甲基丙烯酸酯、聚（乙二醇）4-壬基苯基醚丙烯酸酯、聚（乙二醇）4-壬基苯基醚甲基丙烯酸酯、聚（乙二醇）苯基醚丙烯酸酯、聚（乙二醇）苯基醚甲基丙烯酸酯、马来酸二甲酯、马来酸二乙酯、马来酸二丁酯、富马酸二甲酯、富马酸二乙酯、富马酸二丁酯、乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、以及它们中的两种或更多种的组合。优选的共聚单体的实例包括但不限于（甲基）丙烯酸甲酯、（甲基）丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、乙酸乙烯酯、以及它们中的两种或更多种的组合。然而，优选地，前体酸共聚物不掺入任何显著量的其他共聚单体。

[0039] 前体酸共聚物的组合也是适合的，前提条件是该共聚物的性质在本文所述的范围内。例如，可以使用具有不同量的共聚羧酸共聚单体或不同熔融指数的两种或更多种二聚物。此外，包含二聚物 and 三元共聚物的前体酸共聚物组合可以是适合的。

[0040] 前体酸共聚物可具有约 10 至约 4000 克/10 分钟、约 10 至约 2500 克/10 分钟、约 10 至约 1400 克/10 分钟、约 35 至约 1200 克/10 分钟、约 70 至约 1000 克/10 分钟、约 100 至约 500 克/10 分钟、或约 200 至约 500 克/10 分钟的熔体流动速率（MFR），该熔体流动速率根据 ASTM 方法 D1238 在 190℃ 和 2.16 千克的重量下测定。

[0041] 前体酸共聚物可通过连续方法合成，该方法将每种反应性共聚单体和溶剂（如果存在的话）与引发剂一起连续进给到搅拌反应器中。根据预计的反应器温度范围以及引发剂的分解温度来选择引发剂，其选择标准是本领域熟知的。一般来讲，通过乙烯和酸性共聚单体的共聚作用制备前体酸共聚物的合成过程中，反应温度可以保持在约 120℃ 至约 300℃、或约 140℃ 至约 260℃。反应器中的压力可以保持在约 130 至约 310MPa、或约 165 至 250MPa。

[0042] 反应器可以是例如美国专利 2,897,183 中所描述的高压釜。具体地讲，美国专利 2,897,183 描述了一种装用于强力搅拌的装置的高压釜。该专利还描述了一种用于在“大体上恒定的环境”下聚合乙烯的连续方法。在聚合反应过程中，通过将某些参数，例如压力、温度、引发剂浓度和聚合物产物与未反应乙烯的比率保持大体上恒定，来维持这种环境。此类条件可以在多种连续搅拌槽反应器中的任何一种内实现，其中包括例如连续搅拌等温反应器和连续搅拌绝热反应器。

[0043] 对包含乙烯共聚物产物的反应混合物进行强烈搅拌，并从高压釜中连续移除。在

反应混合物离开反应容器之后,通过常规程序(例如,通过在低压或高温下蒸发未聚合的材料和溶剂)将所得乙烯共聚物产物从挥发性的未反应单体和溶剂(如果存在的话)中分离。

[0044] 一般来讲,为了获得本文所述离聚物,在聚合反应过程中,反应器内容物应保持在一定的条件下,使得整个反应器内基本上存在单相。这可通过调节反应器温度,通过调节反应器压力,通过加入共溶剂,或通过这些技术的任何组合完成,如美国专利 5,028,674 中所述的。可采用常规方式确定整个反应器内是否基本上保持单相。例如,Hasch 等人在“High-Pressure Phase Behavior of Mixtures of Poly(Ethylene-co-Methyl Acrylate) with Low-Molecular Weight Hydrocarbons”, Journal of Polymer Science:Part B: Polymer Physics 第 30 卷第 1365 至 1373 页(1992 年)中描述了可用于确定单相与多相条件的边界的浊点测量法。

[0045] 为了获得可用于本文所述离聚物组合物的离聚物,用碱中和前体酸共聚物,使得前体酸共聚物中的羧酸基反应形成羧酸根基团。优选地,基于对未中和前体酸共聚物进行计算或测量的前体酸共聚物的总羧酸含量,前体酸共聚物基团被中和至约 20 至约 90%、或约 30%至约 90%、或约 35%至约 90%、或约 40%至约 90%、或约 40%至约 70%、或约 43%至约 60%的含量。

[0046] 任何稳定阳离子和两种或更多种稳定阳离子的任何组合被认为是适于作为离聚物羧酸基的抗衡离子。二价和一价阳离子,例如碱金属、碱土金属、和某些过渡金属阳离子是优选的。锌是优选的二价阳离子。一价阳离子是更优选的。更优选地,碱是含钠离子碱,以提供前体酸的羧酸基团中约 40%至约 90%、或约 40%至约 70%、或约 43%至约 60%的氢原子被钠阳离子取代的钠离聚物。

[0047] 为了获得本文所用的离聚物,可通过任何常规程序中和前体酸共聚物,例如美国专利 3,404,134 和 6,518,365 中所描述的那些程序。

[0048] 当前体酸共聚物被含钠离子碱中和至约 40%至约 90%、或约 40%至约 70%、或约 43%至约 60%的含量时,根据 ASTM 方法 D1238 在 190℃和 2.16kg 下所测定,已中和的钠离聚物可具有约 0.7 至约 25 克/10 分钟或更小、或约 0.7 至约 19 克/10 分钟或更小、或约 1 至约 10 克/10 分钟、或约 1.5 至约 5 克/10 分钟、或约 2 至约 4 克/10 分钟的 MFR。此外,当使用 Mettler 制造的 DSC 设备根据 ASTM 方法 D3418 采用差示扫描量热法(DSC)或通过 TA(例如 Universal V3.9A 型)测定,已中和的钠离聚物可具有测不到或小于约 3 焦/克、或小于约 2 焦/克的凝固焓。本文上下文使用的术语“测不到”是指在 DSC 曲线中无可观测拐点的凝固焓。作为另外一种选择,峰高度可以非常小,并且半高处的峰宽度可以相对较大,使得当从 DSC 曲线上减去基线时,可能无法观测或无法识别具有较小积分面积的宽峰。一般来讲,在进行 ASTM D3418 的方法之后,低于 0.2 焦/克的凝固焓测不到。

[0049] 本文所述的离聚物组合物还可包含本领域已知的任何合适的添加剂。此类添加剂包括但不限于增塑剂、加工助剂、助流添加剂、阻流添加剂(例如有机过氧化物)、润滑剂、颜料、染料、光学增白剂、阻燃剂、抗冲改性剂、成核剂、抗粘连剂(例如二氧化硅)、热稳定剂、受阻胺光稳定剂(HALS)、紫外线吸收剂、紫外稳定剂、分散剂、表面活性剂、螯合剂、偶联剂、粘合剂、底漆、增强剂(例如玻璃纤维)、填料等、以及两种或更多种常规添加剂的混合物或组合。这些添加剂在例如“Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”,第

5 版, John Wiley & Sons (New Jersey, 2004) 中有所描述。

[0050] 这些常规成分可存在于组合物中的量一般为 0.01 至 15 重量%, 优选地为 0.01 至 10 重量%, 只要它们不会有损组合物的基本和新型特性, 而且不会对由所述组分制成的组合物或制品的性能造成明显的不利影响。就此而言, 此类添加剂的重量百分比不包括在本文所定义的离聚物组合物的总重量百分比中。通常, 按离聚物组合物的总重量计, 此类添加剂可以 0.01 至 5 重量% 的含量存在。可以通过任何已知的方法将此类常规成分任选地掺入组合物中, 例如干混、挤出各组分的混合物、母炼技术等等。此外, 参见 Kirk-Othmer Encyclopedia。

[0051] 三种值得注意的添加剂是热稳定剂、紫外线吸收剂和 HALS。可使用热稳定剂, 其在本领域中已广泛描述。在本文所述的离聚物组合物中可用到任何已知的热稳定剂。热稳定剂的优选种类包括但不限于酚类抗氧化剂、烷基化一元酚、烷硫基甲基苯酚、对苯二酚、烷基化对苯二酚、生育酚、羟基化硫代二苯醚、亚烷基双酚、O-、N- 和 S- 苄基化合物、羟基苄基化丙二酸酯、芳香羟基苄基化合物、三嗪化合物、氨基酸类抗氧化剂、芳基胺、二芳基胺、聚芳基胺、酰氨基酚、草酰胺、金属减活化剂、亚磷酸盐、亚膦酸盐、苄基膦酸盐、抗坏血酸 (维生素 C)、清除过氧化物的化合物、羟胺、硝酮、硫代增效剂、苯并呋喃酮、吡啶酮等、以及它们的两种或更多种的组合。该离聚物组合物可以包含任何有效量的热稳定剂。热稳定剂的使用是任选的, 并且在某些情况下不是优选的。当使用一种或多种热稳定剂时, 基于该离聚物组合物的总重量, 它可以至少约 0.05 重量%, 最多约 10 重量%, 更优选最多约 5 重量%, 还更优选最多约 1 重量% 的含量存在于该离聚物组合物中。

[0052] 可使用紫外线吸收剂, 其也在本领域中广泛描述。在本文所述的离聚物组合物中可用到任何已知的紫外线吸收剂。紫外线吸收剂的优选种类包括但不限于苯并三唑、羟基二苯甲酮、羟基苯基三嗪、取代的和未取代的苯甲酸的酯等、以及它们的两种或更多种的组合。离聚物组合物可包含任何有效量的一种或多种紫外线吸收剂。紫外线吸收剂的使用是任选的并且在某些情况下不是优选的。当使用紫外线吸收剂时, 按该离聚物组合物的总重量计, 它可以至少约 0.05 重量%, 最多约 10 重量%, 更优选地最多约 5 重量%, 还更优选地最多约 1 重量% 的含量存在于该离聚物组合物中。

[0053] 可使用受阻胺光稳定剂, 其也在本领域中广泛描述。一般来讲, 受阻胺光稳定剂是仲的或叔的、乙酰化的、N- 烷氧基化取代的、羟基取代 N- 烷氧基化取代的、或还包括空间位阻的其他取代环胺, 并且一般是得自邻近胺基的碳原子的脂族取代。该离聚物组合物可包含任何有效量的一种或多种受阻胺光稳定剂。受阻胺光稳定剂的使用是任选的, 并且在某些情况下不是优选的。当使用受阻胺光稳定剂时, 基于该离聚物组合物的总重量, 它可以至少约 0.05 重量%, 最多约 10 重量%, 更优选地最多约 5 重量%, 还更优选地最多约 1 重量% 的含量存在于该离聚物组合物中。

[0054] 还提供包含本文所述离聚物组合物的制品。相比由现有技术离聚物制成的组合物, 包含这些离聚物组合物或由这些离聚物组合物制成的制品表现出相同或更好的光学性质 (例如, 根据 ASTM D1003 测定的相等或更低的雾度)。此外, 改进的光学性质不受制品的制造方法所采用的冷却速率影响。

[0055] 更具体地讲, 本文所述的离聚物组合物是热塑性塑料。因此, 包含这些组合物的制品最常通过包括以下步骤的方法形成: 熔融离聚物和离聚物组合物的其他组分的步骤; 以

及由聚合物熔融物成型为所期望的制品的步骤。在制造方法的最后,由于热传递限制或由于经济上的限制,不能使用昂贵的冷却设备,因此可以将较厚的制品以较慢速率冷却至室温。然而,一般来讲,缓慢的冷却速率不利于离聚物的光学性质。不受理论的束缚,据信乙稀酸共聚物及其离聚物在沿聚合物链长度方向的共聚单体分布可具有较高度度的不均一性(非随机性或“嵌段性”)。结果导致这些材料包含能够像聚乙烯本身具有熟知的结晶趋势那样组成晶体的一段段长长的连续共聚的乙稀残基。参见例如 Longworth, R. 在 *Ionic Polymers* (L. Holliday, ed.), Halstead, New York 第 2 章 (1975) 中所述;和 Morris, B. A., Chen, J. C. *SEP ANTEC*, 61 (第 3 卷) 第 3157 页 (2003)。大于一定尺寸的晶体会散射本来将透射穿过制品的光。因此,结晶度的增加会破坏良好的光学性质,例如雾度和透明度。

[0056] 相比之下,本文所述离聚物组合物具有良好的光学性质,即使是在以非常低的速率冷却时。本文所述离聚物特别小或者甚至不可量测的凝固焓证明这些离聚物没有结晶的趋势、结晶趋势极不明显或非常小。同样,不受理论的束缚,据信在沿本文所述离聚物的聚合物链长度方向的共聚单体分布中,该有利趋势是更高度度均一性的结果(即随机性或“非嵌段性”)。

[0057] 现在回到本文所提供制品的描述,该制品可以是任何形状或形式,例如膜、片材或模塑制品。

[0058] 在一个实施方案中,该制品是膜或片材,可通过任何常规方法制备,例如浸涂、溶液流铸、层压、熔融挤塑、吹胀薄膜、挤出贴面、串联式挤出贴合、或本领域技术人员已知的任何其他方法。膜或片材优选地通过熔融挤塑、熔融共挤出、熔融挤出贴面、吹胀薄膜、或通过串联式熔融挤出贴合方法形成。

[0059] 作为另外一种选择,包含本文所述离聚物组合物的制品是模塑制品,可通过任何常规模塑方法制备,例如压塑、注塑、挤塑、吹塑、注坯吹塑、注坯拉伸吹塑、挤坯吹塑等等。制品也可通过这些方法中的两种或更多种的组合形成,例如通过压塑形成芯,再通过注塑对其进行重叠注塑。

[0060] 关于这些制造方法的信息可见于如下参考文献,例如 Kirk Othmer Encyclopedia, Modern Plastics Encyclopedia, McGraw-Hill (New York, 1995) 或 Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, 第二版, A. L. Brody 和 K. S. Marsh 编辑, Wiley-Interscience (Hoboken, 1997)。

[0061] 在另一个供选择的替代方案中,包含本文所述离聚物组合物的制品是最小厚度(即制品最小尺寸处的厚度)为至少约 1mm 的注塑制品。优选地,注塑制品可具有约 1mm 至 100mm、或 2mm 至 100mm、或 3 至约 100mm、或约 3 至约 50mm、或约 5 至约 35mm 的厚度。

[0062] 在另一个供选择的替代方案中,制品是多层结构形式的注塑制品,例如重叠注塑制品,其中多层结构的至少一层包括以上所述离聚物组合物或基本由以上所述离聚物组合物组成,并且该层具有至少约 1mm 的最小厚度。优选地,该多层制品的至少一层具有约 1mm 至 100mm、或 2mm 至 100mm、或约 3 至约 100mm、或约 3 至约 50mm、或约 5 至约 35mm 的厚度。

[0063] 在另一个供选择的替代方案中,制品是片材、容器(如瓶或杯)、顶盖或塞子(如用于容器)、盘、医疗设备或仪器(如自动化或便携式去纤颤器)、把手、旋钮、按钮、装饰品、面板、储物箱、或鞋子组件(如后衬、鞋头衬、或鞋底)形式的注塑制品。

[0064] 在另一个供选择的替代方案中,制品是可用于进一步成型加工的注塑中间制品。

例如,制品可以是适用于吹塑方法形成容器(如化妆品容器)的预成型或型坯形式。注塑中间制品可以是多层结构的形式,例如以上所述的那种,因此它可生产具有多层壁结构的容器。

[0065] 注塑是熟知的模塑方法。当本文所述的制品是注塑制品形式时,它可通过任何合适的注塑方法制备。合适的注塑方法包括例如共注塑和重叠注塑。这些工艺有时也被称为二次或多重注塑工艺。

[0066] 当该注塑制品由重叠注塑工艺制备时,该离聚物组合物可以用作衬底材料、重叠注塑材料、或这两者。在某些制品中,当使用重叠注塑工艺时,本文所述的离聚物组合物可在玻璃、塑性或金属容器上重叠注塑。作为另外一种选择,该离聚物组合物可在任何其他制品(例如家庭用品、医疗设备或仪器、电子器件、汽车部件、建筑结构、体育用品等)上重叠注塑以形成软触覆盖层和/或保护覆盖层。当重叠注塑材料包含本文所述离聚物组合物时,根据 ASTM D1238 在 190°C 和 2.16kg 下所测定,离聚物的熔融指数优选地为从 0.1 克/10 分钟或 0.75 克/10 分钟或 5 克/10 分钟至最多约 35 克/10 分钟。

[0067] 在包括吹塑形式的制造方法中,例如注坯吹塑、注坯拉伸吹塑和挤坯吹塑,并且在包含离聚物组合物的基底或单层制品中,离聚物组合物优选地包含具有锌阳离子的离聚物。然而,当重叠注塑材料包含离聚物组合物时,离聚物可包含任何合适的阳离子。同样优选地,根据 ASTM D1238 在 190°C 和 2.16kg 下所测定,前体酸共聚物优选具有 200 至 500 克/10 分钟的熔融指数。此外,根据 ASTM D1238 在 190°C 和 2.16kg 下所测定,离聚物优选具有从约 0.1 至约 2.0 克/10 分钟或从约 0.1 至约 35 克/10 分钟的熔融指数。更具体地讲,当基底包含离聚物时,离聚物优选具有约 0.5 至约 4 克/10 分钟的熔融指数。然而,当重叠注塑材料包含离聚物时,离聚物优选具有从 0.1 克/10 分钟或 0.75 克/10 分钟或 4 克/10 分钟或 5 克/10 分钟至最多约 35 克/10 分钟的熔融指数。

[0068] 离聚物组合物可在约 120°C 至约 250°C、或约 130°C 至约 210°C 的熔融温度下模塑。一般来讲,可使用具有约 69 至约 110MPa 压力的低至中等填充率。模具温度可在约 5°C 至约 50°C 的范围内,优选 5°C 至 20°C,并且更优选 5°C 至 15°C。基于离聚物组合物和使用的方法类型,本领域技术人员能够确定制备特定类型制品所要求的适当模塑条件。

[0069] 提供了以下实施例以进一步详细描述本发明。这些实施例示出了目前设想来实施本发明的优选模式,其旨在说明而不是限制本发明。

实施例

[0070] 实施例 E1 至 E3 和比较实施例 CE1 至 CE16

[0071] 按以下方式制备了下列每个实施例中使用的离聚物。首先,在绝热连续搅拌高压釜内通过自由基聚合制备前体酸共聚物(即乙烯和甲基丙烯酸酯的未中和共聚物),制备过程基本上按美国专利 5,028,674 中实施例 1 中描述的程序进行,不同的是:(1) 通过控制乙烯与甲基丙烯酸酯的比率和引发剂的流速,将反应器条件保持在温度约 200°C 至约 260°C 和压力介于 170 和 240MPa 之间;(2) 反应器内不加入丙烷调聚剂(CE13 中除外);(3) 反应器中的甲醇总浓度保持在约 2 至 5mol%,按乙烯、甲基丙烯酸酯、甲醇和引发剂溶液的总进料量计(或者在 CE13 中按丙烷调聚剂、乙烯、甲基丙烯酸酯、甲醇和引发剂溶液的总进料量计);并且(4) 将体系保持在稳态,流过反应器的材料的停留时间为约 5 秒至 2 分钟。此外,根据

要合成的具体酸共聚物,可以使用两种自由基引发剂(过氧乙酸叔丁酯或过辛酸叔丁酯)中的一种。当过氧乙酸叔丁酯为引发剂(例如在实施例 E1、E2、E3、CE1、CE2、CE3、CE13 和 CE15 中)时,将其作为浓度 50% 的无气味矿物油精溶液使用。当过辛酸叔丁酯为引发剂(例如在比较实施例 CE4、CE5、CE6、CE7、CE8、CE9、CE10、CE11、CE12、CE14 和 CE16 中)时,其作为浓度 90% 的无气味矿物油精混合物使用。在单螺杆挤出机内,在熔融温度设置为 200℃ 至 270℃ 的高剪切熔融混合条件下,用氢氧化钠溶液部分中和乙烯和甲基丙烯酸的前体共聚物获得了离聚物,或者采用美国专利 6,518,365 的实施例 1 中描述的一般方法进行。[0072] 然后,根据 ASTM D3418 对由此获得的离聚物进行差示扫描量热(DSC)测试,温度特征图为:(a) 加热至 180℃;(b) 保持 3 分钟;(c) 以 10℃/分钟的速率冷却至 25℃;(d) 保持 3 分钟;和(e) 以 10℃/分钟的速率加热至 180℃。测定离聚物的凝固焓并报告在表 1 中。结果显示,本文所述钠离聚物各自的凝固焓(实施例 E1 至 E3)测不到,而现有技术离聚物(比较实施例 CE1 至 CE16)各自具有大于 3 焦/克的凝固焓。

[0073] 表 1

[0074]

实施例	单 相 ¹	MAA (重量%) ²	MFR (基树脂) ³	中和% (钠) ⁴	MFR (离聚物) ⁵	凝固 焓 (焦/克) ⁶	层压体雾度	
							冷却 速率 A	冷却 速率 B
E1	是	23	270	43	3.2	n.d. ⁶	0.7	1.1
E2	是	23	270	52	0.8	n.d. ⁶	1.2	1.4
E3	是	22	350	53	2.5	n.d. ⁶	0.6	0.6
CE1	是	23	270	33	8.2	3.13	0.9	9.8
CE2	是	23	270	26	16.0	7.32	5.3	21.6
CE3	是	23	270	14	40.0	21.97	5.1	59.1
CE4	否	22	25	38	0.4	4.38	1.2	8.6
CE5	否	22	25	30	0.9	13.36	3.4	11.9
CE6	否	22	25	25	1.5	16.31	3.8	17.2
CE7	否	22	25	20	2.3	20.95	3.2	23.5
CE8	否	22	25	15	3.4	27.15	2.5	33.5
CE9	否	22	30	32	1.2	10.18	1.9	10.8
CE10	否	22	30	32	1.2	16.09	2.6	14.4
CE11	否	22	25	26	1.8	14.22	1.8	18.7
CE12	否	21	30	29	2.0	21.67	1.5	21.2
CE13	否	20	350	49	3.2	4.4	1.1	12.5
CE14	否	20	12	23	0.5	25.47	2.6	26.7
CE15	否	19	225	45	4.5	10.81	3.1	27.5
CE16	否	19	60	37	2.6	18.20	1.5	50.8

[0075] 表 1 的注解：

[0076] 1. 在聚合过程中，整个反应器内基本保持单相；

[0077] 2. 衍生出形成层压体夹层片材的离聚物的前体酸共聚物中包含的甲基丙烯酸共聚单元的重量百分比；

[0078] 3. 根据离聚物的熔体流动速率 (MFR) 计算得到前体酸共聚物的 MFR；

[0079] 4. “中和% (钠)”为已中和的前体酸共聚物中存在的羧酸基团的百分比；

[0080] 5. 离聚物的熔体流动速率 (MFR)，根据 ASTM D1238 在 190℃ 和 2.16kg 下测定；

[0081] 6. “n. d.”表示当根据 ASTM D3418-03 测量时，凝固焓测不到。

[0082] 然后，将离聚物在表 2 所示的温度特征图下送入直径 25mm 的 Killion 挤出机，并挤出流铸为聚合物片材。具体地讲，聚合物生产能力可通过调节螺杆转速来控制，以达到最大生产能力，通过挤出机加入具有标称间隙为 2mm 的 150mm 狭槽冲模，将流铸片材加入到 200mm 直径的抛光镀铬冷却辊上，该冷却辊保持于 10℃ 和 15℃ 之间的温度并以 1 至 2rpm 的转速转动。然后取出标称厚度 0.76mm (30 密耳) 的片材，并切割成 300×300mm 的方块。

[0083] 表 2

[0084]

挤出机区域	温度 (°C)
给料	环境温度
区域 1	100-170
区域 2	150-210
区域 3	170-230
机颈	170-230
模头	170-230

[0085] 将离聚物片材用作夹层片材，以形成玻璃层压体。具体地讲，用 50℃ 的磷酸三钠 (5g/l) 的去离子水溶液清洗退火的玻璃片材 (100×100×3mm) 5 分钟，然后用去离子水充分冲洗并干燥。将每种离聚物 (约 0.76mm 厚) 的六块片材叠堆在一起并且置于两块玻璃板之间以形成具有总厚度约 180 密耳 (4.57mm) 夹层的预层压组合件。通过最小化它们对环境条件 (约 35% RH) 下的暴露，保持离聚物片材的水分含量低于 0.06 重量%。通过应用聚酯胶带将预层压组合件稳定在若干个位置以保持各层与玻璃片材间的相对位置。环绕组合件周边设置尼龙织带以利于空气从各层内除去。

[0086] 将预层压组合件置于尼龙真空袋内并密封。建立一个与真空泵的连接，通过将袋中的空气压力降低至低于 50 毫巴 (绝对压力)，将袋装组合件内的空气基本除去。然后，将袋装组合件在对流空气烘箱中加热至 120℃ 并保持这些条件 30 分钟。使用冷却风扇将组合件冷却至接近环境温度，然后断开真空源并移出袋子，从而得到玻璃和夹层的充分预压组合件。虽然组合件的周边已密封，但组合件的若干区域并未充分粘合，这些区域中存在气泡即说明了这一点。

[0087] 将预压组合件置于空气高压釜中,并且在 15 分钟内将温度和压力从环境水平增加至 135℃和 13.8 巴。将组合件在这些条件下保持 30 分钟,然后将所得层压体在环境压力下“迅速冷却”(即以 2.5℃/分钟的冷却速率 A)至室温。使用 Haze-gard Plus 雾度计(BYK-Gardner, Columbia, MD)按照 ASTM D1003 对由此获得的层压体进行了雾度测试。该测量后,将上述层压体在烘箱中加热至 120℃,并且在其“慢速冷却”(即以 0.1℃/分钟的冷却速率 B)至室温前在此高温下保持 2 至 3 小时,然后测定雾度。

[0088] 如比较实施例(CE1 至 CE16)所示,包括现有技术离聚物夹层片材的玻璃层压体的雾度水平取决于获得层压体时的冷却速率。一般来讲,更慢的冷却速率会增加层压体的雾度。然而,如表 1 所示,包含由本文所述离聚物制成的夹层片材的玻璃层压体(实施例 E1 至 E3)趋于比那些包含现有技术离聚物夹层片材的玻璃层压体(比较实施例 CE1 至 CE16)具有更低的雾度。此外,实施例 E1 至 E3 的层压体的雾度水平不受获得层压体时的冷却速率影响。

[0089] 实施例 E4 和比较实施例 CE17

[0090] 在实施例 E4 和比较实施例 CE17 中,将用于实施例 E3 和比较实施例 CE2 的离聚物分别注塑至如下尺寸为 125×75×3mm(薄测试棒)或 125×45×20mm(厚测试棒)的矩形测试棒中。将树脂加入 150-6HPM 型注塑机(Taylor's Industrial Services, Mount Gilead, OH)中。离聚物熔融温度在 130℃至 200℃的范围内并且模具温度保持在约 10℃的温度。模具循环时间为大约 90 秒。这些“空气冷却的”测试棒可通过如下方式获得:从模具喷出模塑棒,并使模塑棒在环境条件下冷却至室温(约 22±3℃)。

[0091] 根据 ASTM D1003 测定百分雾度(报告在表 3 中)后,将空气冷却的薄测试棒在热空气箱中(在 125℃的温度下)重新加热 90 分钟,然后以 0.1℃/分钟的速率冷却至室温。这些“慢速冷却的”测试棒的雾度可根据 ASTM D1003 测定,并且测量结果报告在表 3 中。

[0092] 厚测试棒的透明度可通过肉眼检查确定并且分为从 1(最高透明度)至 5(最低透明度)的等级。这些结果也报告在表 3 中。

[0093] 通过表 3 中的结果再次证实,与由预先已知的离聚物制成的模塑制品相比,由本文所述离聚物组合物制成的模塑制品表现出改进的透明度和更少的雾度。此外,由本文所述离聚物组合物制成的模塑制品的雾度水平不会显著受到获得制品时的冷却速率影响。

[0094] 表 3

[0095]

实施例	雾度(%)		透明度
	空气冷却	慢速冷却	
E3	0.6	0.3	1
CE2	1.5	11.7	2

[0096] 实施例 E5 和比较实施例 CE18

[0097] 根据上述方法,利用 DSC 测定了根据本发明的离聚物组合物和现有技术离聚物的凝固焓。图 1 示出了比较实施例 CE18 的结果。具体地讲,图 1 为现有技术离聚物的 DSC 曲线,图中清楚地示出了与离聚物样本的热量流入和流出相对应的峰值。图 2 示出了实施例 E5 的结果;具体地讲,该图为本文所述钠离聚物的 DSC 曲线。与图 1 示出的结果相反,图 2 中的 DSC 曲线示出了本文所述的钠离聚物具有非常小的或测不到的凝固焓。

[0098] 虽然上文已经描述并且具体示例了本发明的某些优选实施方案,但是不旨在将本

发明限于这些实施方案。可在不脱离本发明范围和精神的情况下进行多种修改,如以下权利要求书所示。

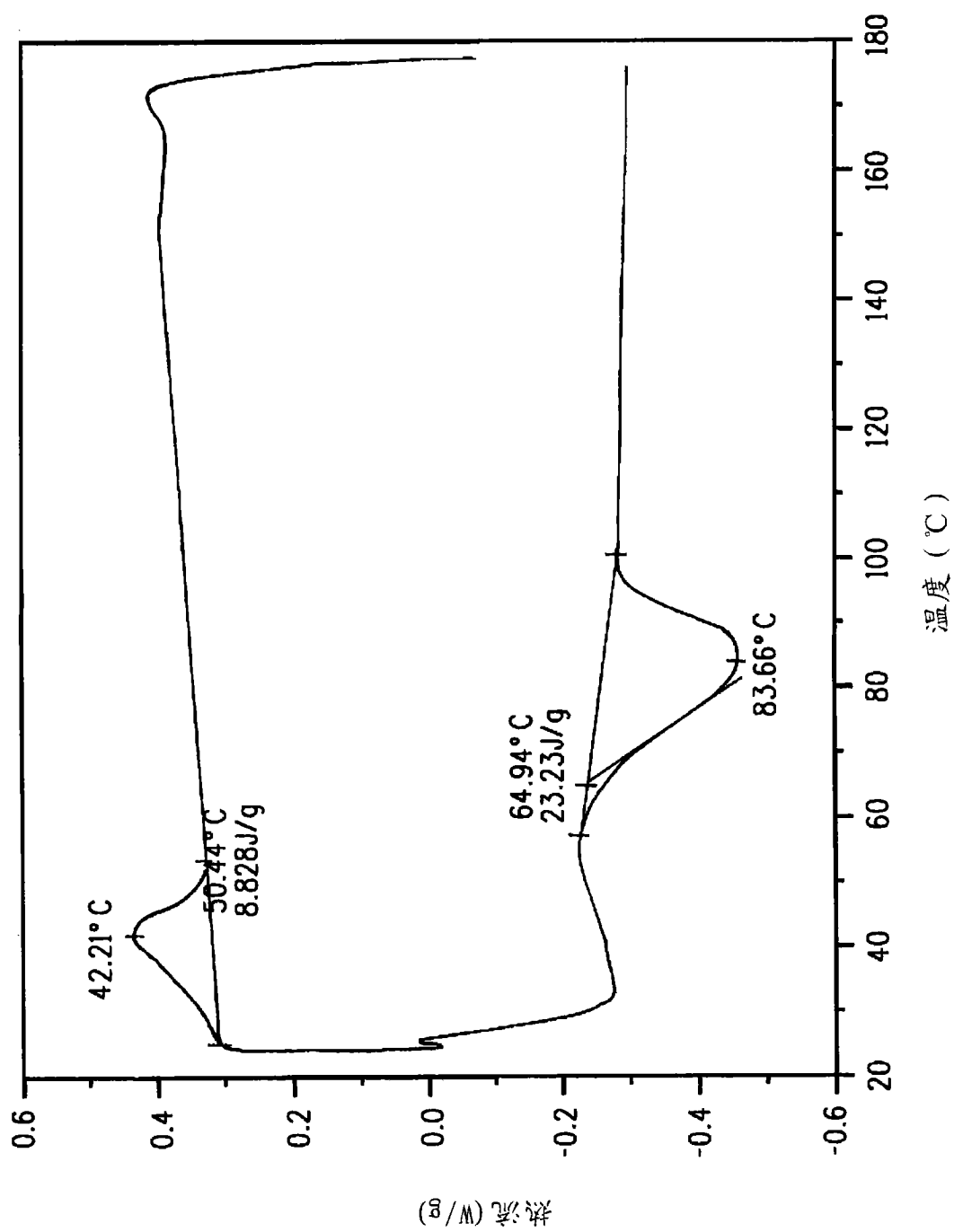


图 1

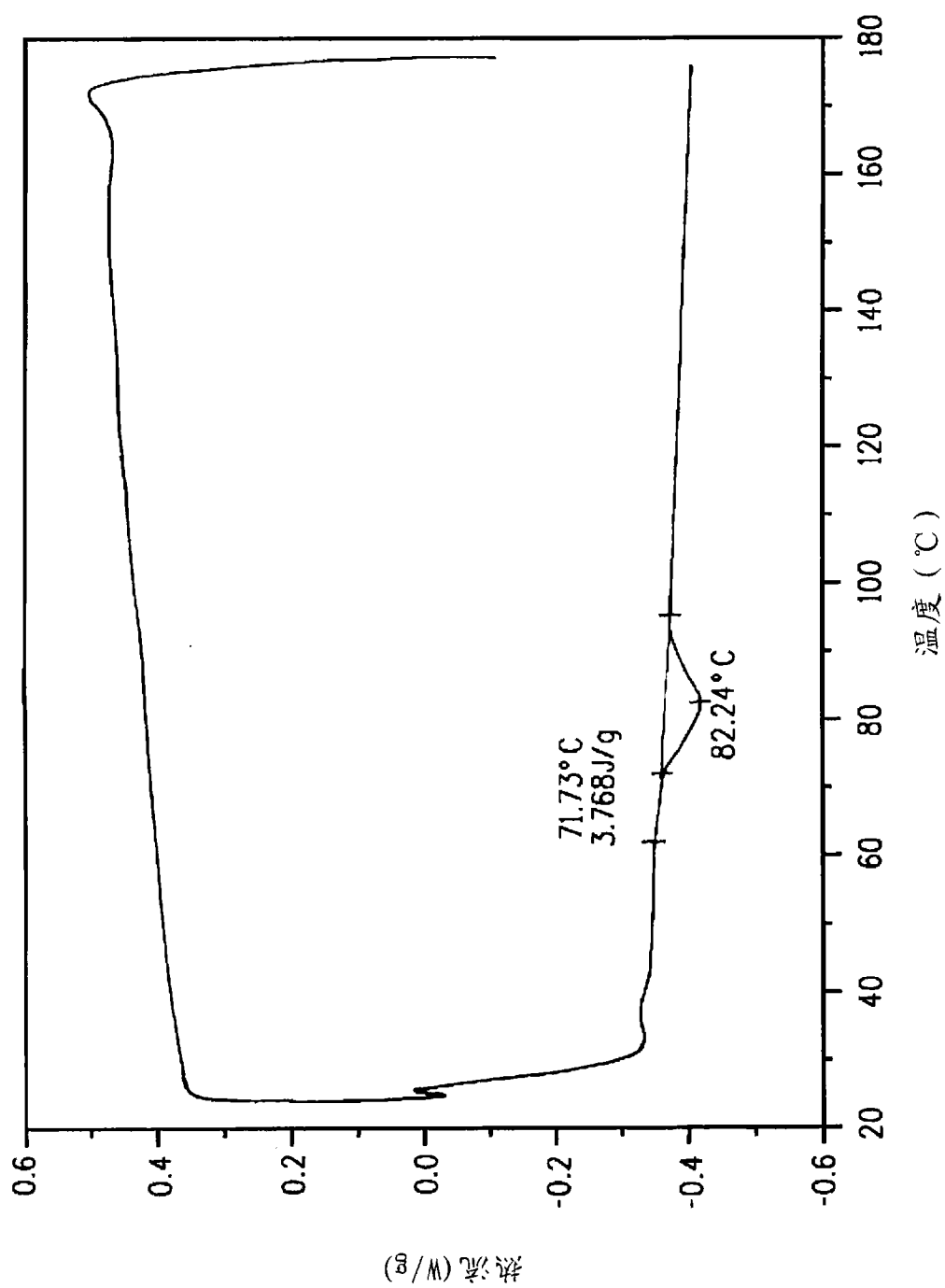


图 2