



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103703031 B

(45)授权公告日 2017. 10. 24

(21)申请号 201280036542.3

(22)申请日 2012.07.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103703031 A

(43)申请公布日 2014.04.02

(30)优先权数据
61/512,724 2011.07.28 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.01.23

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/048573 2012.07.27

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/016647 EN 2013.01.31

(73)专利权人 格雷斯公司

地址 美国马里兰州

(72)发明人 L-M.陶 C-J.周 J.卡托
P.S.马丁 W.G.希尔德

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 孟慧岚 吕彩霞

(51)Int.Cl.

C08F 4/646(2006.01)

C08F 4/649(2006.01)

C08F 4/651(2006.01)

C08F 210/06(2006.01)

C08J 5/18(2006.01)

审查员 杨芳

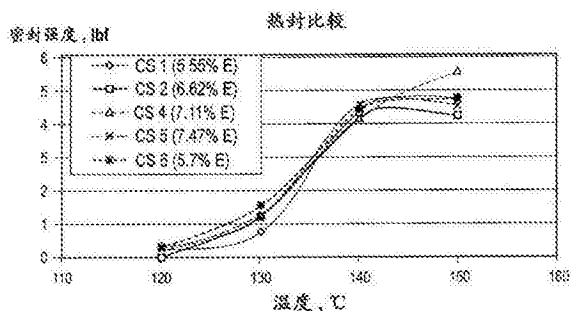
权利要求书3页 说明书14页 附图6页

(54)发明名称

用于热封的丙烯/乙烯共聚物膜

(57)摘要

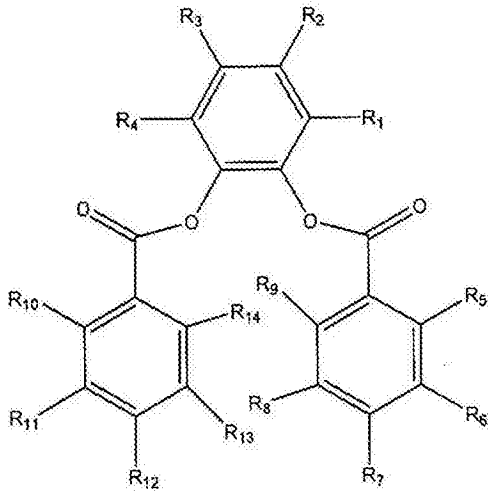
本申请提供了含有丙烯/乙烯无规共聚物和取代的亚苯基芳族二酯的组合物、膜、制品。采用改进的催化剂体系的聚合反应增加了引入丙烯/乙烯无规共聚物主链中的乙烯的含量,这导致了改进的热学性质、改进的光学性质和改进的热封性质。



1. 膜,其包含:

催化聚合的丙烯/乙烯无规共聚物,催化剂含有取代的亚苯基芳族二酯;其中取代的亚苯基芳族二酯为具有下列结构(II)的1,2-亚苯基芳族二酯:

(II)



其中R₁-R₁₄是相同的或不同的,R₁-R₁₄中的每一个选自氢、具有1-20个碳原子的取代的烃基、具有1-20个碳原子的未取代的烃基、具有1-20个碳原子的烷氧基、杂原子和它们的组合,其中R₁-R₁₄中的至少一个不是氢;

其中所述取代的亚苯基芳族二酯为催化剂组合物的内给电子体;

所述丙烯/乙烯无规共聚物具有大于0.65的乙烯引入指数和依照下式的二甲苯可溶物含量

$$\frac{\text{wt\%二甲苯可溶物} - \text{wt\%总乙烯}}{\text{wt\%总乙烯}} < 0.8$$

2. 权利要求1的膜,其中所述丙烯/乙烯无规共聚物的乙烯比例大于2.0。

3. 权利要求1的膜,其中所述取代的亚苯基芳族二酯为二苯甲酸3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基酯。

4. 权利要求1的膜,其B-值大于或等于0.90。

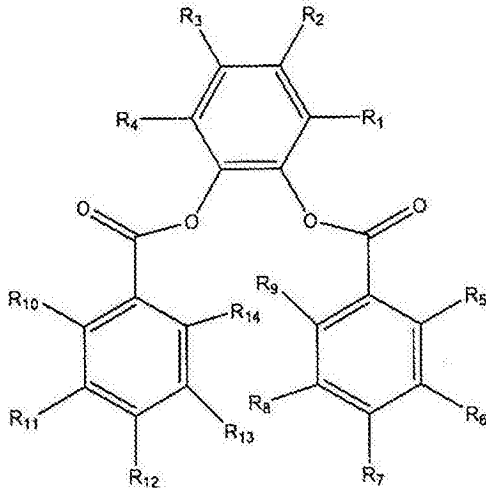
5. 制品,其包含:

包含与第二密封部分接触的第一密封部分的热封,

所述第一密封部分和所述第二密封部分中的每一个均为层的组成部分,

其中所述层包含催化聚合的丙烯/乙烯无规共聚物,催化剂含有取代的亚苯基芳族二酯,且所述丙烯/乙烯无规共聚物具有大于0.65的乙烯引入指数,其中取代的亚苯基芳族二酯为具有下列结构(II)的1,2-亚苯基芳族二酯:

(II)



其中R₁-R₁₄是相同的或不同的，R₁-R₁₄中的每一个选自氢、具有1-20个碳原子的取代的烃基、具有1-20个碳原子的未取代的烃基、具有1-20个碳原子的烷氧基、杂原子和它们的组合，其中R₁-R₁₄中的至少一个不是氢；

其中所述取代的亚苯基芳族二酯为催化剂组合物的内给电子体。

6. 权利要求5的制品，其中所述丙烯/乙烯无规共聚物具有大于0.65的乙烯引入指数和依照下式的二甲苯可溶物含量

$$\frac{\text{wt\%二甲苯可溶物} - \text{wt\%总乙烯}}{\text{wt\%总乙烯}} < 0.8$$

7. 权利要求5的制品，其中所述丙烯/乙烯无规共聚物的乙烯比例大于2.0。

8. 权利要求5的制品，其中所述第一密封部分和所述第二密封部分中的每一个均为单个膜的组成部分。

9. 权利要求5的制品，其中所述第一密封部分为第一膜的组成部分，所述第二密封部分为第二膜的组成部分。

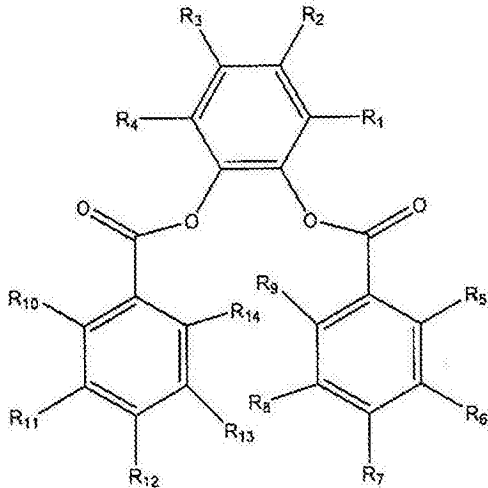
10. 权利要求5的制品，其中所述层为双轴取向的膜。

11. 权利要求5的制品，其中所述层为多层膜的密封层。

12. 容器，其包含：

膜，其包含催化聚合的丙烯/乙烯无规共聚物，催化剂含有取代的亚苯基芳族二酯；其中所述取代的亚苯基芳族二酯为具有下列结构(II)的1,2-亚苯基芳族二酯：

(II)



其中R₁-R₁₄是相同的或不同的，R₁-R₁₄中的每一个选自氢、具有1-20个碳原子的取代的烃基、具有1-20个碳原子的未取代的烃基、具有1-20个碳原子的烷氧基、杂原子和它们的组合，其中R₁-R₁₄中的至少一个不是氢；

其中所述取代的亚苯基芳族二酯为催化剂组合物的内给电子体；

所述丙烯/乙烯无规共聚物具有：

(A) 大于0.65的乙烯引入指数和依照下式的二甲苯可溶物含量和总乙烯含量：

$$\frac{\text{wt\%二甲苯可溶物} - \text{wt\%总乙烯}}{\text{wt\%总乙烯}} < 0.8 ;$$

(B) 按照ASTM D 1238测试法在230℃用2.16kg重量测量时1-100g/10min的熔体流动速率；和

(C) 大于或等于0.90的B-值；且

将第一膜部分与第二膜部分封合并且限定了容器内部的热封。

13. 权利要求12的容器，其中所述第一膜部分和所述第二膜部分中的每一个均为单个膜的组成部分。

14. 权利要求12的容器，其中所述第一膜部分是第一膜的组成部分，所述第二膜部分是第二膜的组成部分。

15. 权利要求12的容器，其包含位于容器内部的食物。

16. 权利要求1的膜，其中R₁-R₄中的一个、或两个、或三个、或四个R基团选自具有1-20个碳原子的取代的烃基、具有1-20个碳原子的未取代的烃基、具有1-20个碳原子的烷氧基、杂原子和它们的组合。

用于热封的丙烯/乙烯共聚物膜

[0001] 发明背景

[0002] 本申请提供了含有丙烯/乙烯无规共聚物的组合物、膜和制品。

[0003] 光学性能、韧性、硬度和密封强度是包装的重要的性能要求。当前的丙烯/乙烯无规共聚物以损失其它性质为代价来提供最适宜的性质。通常,如果技术人员在丙烯/乙烯无规共聚物中加入较多的乙烯,则韧性和雾度得到改善,同时硬度和光泽度降低。同样地,过多的乙烯可不利地影响密封参数,如热封引发温度和/或热粘性(hot tack)引发温度。相反地,当丙烯/乙烯无规共聚物树脂中的乙烯含量降低时,硬度得到改善,而同时韧性和光学性质受到了不利的影响。

[0004] 本领域认为需要具有改进的硬度而同时保持或改进了韧性和/或光学性质的丙烯/乙烯无规共聚物。进一步地需要具有不损失韧性和/或光学性质的改进的热封性质的丙烯/乙烯无规共聚物膜。

[0005] 发明概述

[0006] 本申请提供了膜。在一种实施方式中,该膜包含丙烯/乙烯无规共聚物。丙烯/乙烯无规共聚物包含取代的亚苯基芳族二酯。丙烯/乙烯无规共聚物具有大于0.65的乙烯引入指数(ethylene incorporation index)和依照下式的二甲苯可溶物(solubles)含量

$$\frac{\text{wt \%二甲苯可溶物} - \text{wt \%总乙烯}}{\text{wt \%总乙烯}} < 0.8。$$

[0007]

$$\frac{\text{wt \%二甲苯可溶物} - \text{wt \%总乙烯}}{\text{wt \%总乙烯}}$$

[0008] 本申请提供了制品。在一种实施方式中,所述制品包括热封。该热封具有与第二密封部分接触的第一密封部分。第一密封部分和第二密封部分各自为层(如膜或膜的层)的组成部分。所述层包括丙烯/乙烯无规共聚物。丙烯/乙烯无规共聚物包括取代的亚苯基芳族二酯。第一密封部分和第二密封部分可以为相同膜的组成部分。可替换地,各密封部分为单独的膜的组成部分。

[0009] 本申请提供了容器。在一种实施方式中,所述容器包括由含有取代的亚苯基芳族二酯的丙烯/乙烯无规共聚物构成的膜。所述容器包括热封。所述热封将第一膜部分与第二膜部分封合,以限定容器的内部。第一膜部分和第二膜部分可以是相同膜的组成部分。可替换地,第一膜部分和第二膜部分各自可以为单独的膜的组成部分。

[0010] 在一种实施方式中,食物位于容器内部中。

[0011] 本申请的优势在于改进的丙烯/乙烯无规共聚物。

[0012] 本申请的优势在于改进的含有本发明的丙烯/乙烯无规共聚物的膜。

[0013] 本申请的优势在于改进的含有本发明的丙烯/乙烯无规共聚物的热封。

[0014] 本申请的优势在于提供了含有本发明的丙烯/乙烯无规共聚物的热封层或膜,当所述热封层或膜与含有常规的丙烯/乙烯共聚物的热封层相比时,所述热封层或膜具有较低的热封引发温度和/或较低的热粘性引发温度。

[0015] 本申请的优势在于提供了含有本发明的丙烯/乙烯无规共聚物和具有改进的热封性质的热封层。

[0016] 本申请的优势在于提供了使乙烯更有效地引入聚合物主链中(相应地,二甲苯可

溶物较少)的丙烯/乙烯无规共聚物,其导致了膜的改进的光学性质。

[0017] 本申请的优势在于提供了含有本发明的丙烯/乙烯无规共聚物的膜,对于由其制备的模塑制品,其具有改进的光学性质、韧性和硬度。

[0018] 本申请的优势在于提供了含有热封层的制品,以形成改进的用于包装食品的封袋(pouch)或包(bag)。

附图说明

[0019] 图1A为根据本申请的实施方式的制品的图示。

[0020] 图1B为根据本申请的实施方式的制品的图示。

[0021] 图1C为根据本申请的实施方式的制品的图示。

[0022] 图2为显示根据本申请的实施方式的热封强度与温度的关系的图。

[0023] 图3为显示根据本申请的实施方式的丙烯/乙烯无规共聚物的DSC熔融曲线的图。

[0024] 图4为显示根据本申请的实施方式的丙烯/乙烯无规共聚物的DSC冷却曲线的图。

[0025] 图5为显示根据本申请的实施方式的膜的雾度值的图。

[0026] 图6A为根据本申请的实施方式的丙烯/乙烯无规共聚物的透射电子显微镜(TEM)图像。

[0027] 图6B为丙烯/乙烯无规共聚物的对比样品的TEM图像。

[0028] 图7为显示根据本申请的实施方式的密封强度与温度的关系的图。

[0029] 图8为显示根据本申请的实施方式的密封强度与温度的关系的图。

[0030] 具体说明

[0031] 聚合物组合物

[0032] 本申请提供了聚合物组合物。在一种实施方式中,聚合物组合物包括(a) 乙烯引入指数大于0.65的丙烯/乙烯无规共聚物和(b) 取代的亚苯基芳族二酯。

[0033] (a) 丙烯/乙烯无规共聚物

[0034] 本申请所使用的术语“丙烯/乙烯共聚物”为含有聚合形式的(i) 过半重量百分数的丙烯单体和(ii) 乙烯单体的共聚物。“丙烯/乙烯无规共聚物”为具有以无规形式或统计分布存在于聚合物链中的乙烯单体的独立重复单元的聚合物。

[0035] 术语“无规”由“B-值”定义,其为在整个聚合物链中共聚单体分布的量度。“Koenig B-值”计算了在整个聚合物链中,丙烯和乙烯的共聚物或丙烯、乙烯和至少一种不饱和共聚单体的共聚物的乙烯单元的分布。Koenig B-值为0至2,其中1代表共聚单体单元的完全无规分布。Koenig B-值越高,则在共聚物中的共聚单体分布的交替越多。Koenig B-值越低,则在共聚物中的共聚单体分布越成嵌段(blocky)或越成群(clustered)。本发明的丙烯/乙烯无规共聚物的B-值为0.90、0.93、或0.95至0.96、0.98、或1.0。

[0036] 本发明的丙烯/乙烯无规共聚物的乙烯引入指数大于0.65。本申请所使用的术语“乙烯引入指数”或“EII”为相对于存在于共聚物中的总乙烯(“Et”),存在于聚合物主链中的乙烯(即得自乙烯的单元)的量。通过下列公式确定EII:

$$[0037] \quad EII = \frac{\text{丙烯/乙烯无规共聚物的主链乙烯(wt \%)}}{\text{丙烯/乙烯无规共聚物的总乙烯(Et)(wt \%)}}$$

[0038] 术语“主链乙烯”为在丙烯/乙烯无规共聚物的二甲苯不溶(XI)部分中的乙烯的

量。通过丙烯/乙烯无规共聚物的二甲苯不溶部分的¹³C NMR谱来确定主链乙烯的重量百分数。主链乙烯的重量百分数是基于二甲苯不溶部分的总重量。

[0039] 在一种实施方式中,EII为0.60、或0.65、或0.7至0.75、0.80、或0.85。

[0040] 在一种实施方式中,丙烯/乙烯无规共聚物含有3.2wt%至3.6wt%的得自乙烯的单元和具有0.75至0.80的EII。

[0041] 术语“二甲苯可溶部分”(XS)为在二甲苯中可溶的丙烯/乙烯无规共聚物的部分。“二甲苯不溶部分”(XI)是在二甲苯中不溶的丙烯/乙烯无规共聚物的部分。

[0042] 在丙烯/乙烯无规共聚物中的“乙烯的总重量百分数”(或“Et”)为在丙烯/乙烯无规共聚物的二甲苯可溶部分(XS)和二甲苯不溶部分(XI)二者中的乙烯的量。通过丙烯/乙烯无规共聚物的¹³C NMR谱来确定乙烯的总重量百分数。乙烯的总重量百分数是基于丙烯/乙烯无规共聚物的总重量。

[0043] 在一种实施方式中,聚合物组合物的乙烯比例大于2.0。本申请所使用的术语“乙烯比例”将存在于丙烯/乙烯无规共聚物的二甲苯不溶部分(XI)中的乙烯与存在于丙烯/乙烯无规共聚物的二甲苯可溶部分(XS)中的乙烯相比。如下确定乙烯比例。

$$\text{乙烯比例} = \frac{\text{存在于 XI 中乙烯(wt \%)}}{\text{存在于 XS 中乙烯(wt \%)}} \quad [0044]$$

[0045] XI乙烯的重量百分数是基于丙烯/乙烯无规共聚物的XI部分的总重量。XS乙烯的重量百分数是基于丙烯/乙烯无规共聚物的XS部分的总重量。对于XI乙烯和XS乙烯,通过¹³C NMR谱来确定乙烯的量。乙烯比例是乙烯插入聚丙烯主链中的有效性(effectiveness)的指标。

[0046] 在一种实施方式中,丙烯/乙烯无规共聚物的乙烯比例为大于1.50或大于2.0至4.0或3.8或3.5。

[0047] 丙烯/乙烯无规共聚物的二甲苯可溶部分为1wt%、或2wt%、或4.0wt%至15wt%。XS部分是共聚物中乙烯含量的函数。

[0048] 在一种实施方式中,丙烯/乙烯共聚物的XS和Et满足下列公式:

$$\frac{\text{wt \% XS} - \text{wt \% Et}}{\text{wt \% Et}} < 0.8 \quad (\text{或} < 0.6, \text{或} < 0.4, \text{或} < 0.3) \quad [0049]$$

[0050] (b) 取代的亚苯基芳族二酯

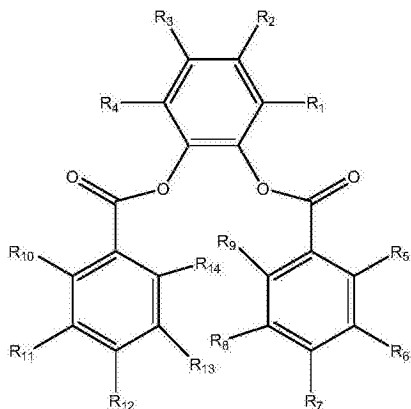
[0051] 本发明的丙烯/乙烯无规共聚物含有取代的亚苯基芳族二酯。申请人已发现当与常规的催化剂体系相比时,通过将更多的乙烯引入主链中,具有取代的亚苯基芳族二酯作为内给电子体的催化剂组合物出乎预料地增加了EII。

[0052] 本申请所使用的术语“取代的亚苯基芳族二酯”(或“SPAD”)可以是取代的1,2-亚苯基芳族二酯、取代的1,3-亚苯基芳族二酯、或取代的1,4-亚苯基芳族二酯。

[0053] 在一种实施方式中,取代的亚苯基芳族二酯为具有下列结构(II)的1,2-亚苯基芳族二酯:

(II)

[0054]



[0055] 其中R₁-R₁₄是相同的或不同的。R₁-R₁₄中的每一个选自氢、具有1-20个碳原子的取代的烃基、具有1-20个碳原子的未取代的烃基、具有1-20个碳原子的烷氧基、杂原子、和它们的组合。R₁-R₁₄中的至少一个不是氢。

[0056] 本申请所使用的术语“烃基”和“烃”指仅含氢和碳原子的取代基，包括支化的或非支化的、饱和的或不饱和的、环化的、多环的、稠合的(fused)、或无环的物种，和它们的组合。烃基的非限定性实例包括烷基、环烷基、链烯基、链二烯基、环烯基、环二烯基、芳基、芳烷基、烷芳基和炔基。

[0057] 本申请所使用的术语“取代的烃基”和“取代的烃”指由一个或多个非烃基取代基取代的烃基。非烃基取代基的非限定性实例为杂原子。本申请所使用的“杂原子”指除了碳或氢之外的原子。杂原子可以是来自周期表的IV族、V族、VI族和VII族的非碳的原子。杂原子的非限定性实例包括：卤素(F、Cl、Br、I)、N、O、P、B、S和Si。取代的烃基还包括卤代烃基和含硅的烃基。本申请所使用的术语“卤代烃基”指由一个或多个卤素原子取代的烃基。本申请所使用的术语“含硅的烃基”为由一个或多个硅原子取代的烃基。硅原子可以在或可以不在碳链中。

[0058] 在一种实施方式，R₁-R₄中的至少一个(或两个、或三个、或四个)R基团选自具有1-20个碳原子的取代的烃基、具有1-20个碳原子的未取代的烃基、具有1-20个碳原子的烷氧基、杂原子、和它们的组合。

[0059] 在一种实施方式中，SPAD是二苯甲酸3-甲基-5-叔丁基-1,2-亚苯基酯。

[0060] 在一种实施方式中，本发明的聚合物组合物的MFR为1至100。

[0061] 申请人已发现，当乙烯引入指数(EII)与存在于共聚物中的乙烯的总量(Et)相比时，乙烯引入指数(EII)为丙烯/乙烯无规共聚物的热学性质提供了更为准确的度量。如实施例部分所示，申请人已发现丙烯/乙烯无规共聚物的EII和热学性质之间的直接关系。当测试总乙烯含量(Et)时，与热性质的这种关系未必适用。换言之，虽然对于两种共聚物Et可以是相同的，但是这两种共聚物的热学性质可能非常不同。

[0062] 以这种方法，申请人已建立了用于表征丙烯/乙烯无规共聚物的热学性质、光学性质和热封性质的改进的方法。当评价由无规的丙烯共聚物制备的膜/层的热封的性质(性质，如热封强度、热封引发温度、热粘性强度、和/或热粘性引发温度)时，EII是尤其有利的。

[0063] 膜

[0064] 本申请提供了膜。在一种实施方式中，提供了膜，并且该膜包括(a)含有取代的亚

苯基芳族二酯的丙烯/乙烯无规共聚物,其乙烯引入指数大于0.65,(b)二甲苯可溶物含量小于5.0wt%。

[0065] 术语“膜”为片材、层压材料、织物(web)等或它们的组合,其具有长度和宽度尺寸,并且具有两个主要表面,所述两个主要表面之间具有一定厚度。膜可以是单层膜(仅有一层)或多层膜(具有两层或更多层)。在一种实施方式中,膜为厚度为0.5密耳或0.8密耳或1密耳至约10密耳的单层膜。

[0066] 术语“多层膜”为具有两或更多层的膜。通过下列非限定性方法的一种或多种将多层膜的各层结合到一起:共挤出、挤出贴合、气相沉积涂布、溶剂涂布、乳液涂布、或悬浮液涂布。在一种实施方式中,多层膜的厚度为1.0密耳至2密耳或3密耳或至多10密耳。

[0067] 所述膜可以是挤出的膜。术语“挤出”为通过驱使熔融的塑料材料通过模头,任选地接着冷却或化学硬化,来形成连续形状的方法。在挤出通过模头之前不久,将较高粘度的聚合物材料进料至旋转式螺杆中,所述旋转式螺杆将驱使它通过模头。挤出机可以是单螺杆挤出机、多螺杆挤出机、圆盘挤出机或柱塞式挤出机。模头可以是膜模头、吹塑膜模头、片材模头、管道(pipe)模头、管式(tubing)模头、或型材挤出模头。挤出制品的非限定性实例包括管道、膜和/或纤维。

[0068] 所述膜可以是共挤出的膜。术语“共挤出”为使两种或更多种材料挤出通过安排有两个或更多个口的单个模头以使得挤出物合并或结合在一起形成层压结构的方法。共挤出可以用作其它方法(例如,在膜吹制、流延膜和挤出涂布方法中)的一方面。

[0069] 所述膜可以是吹制的膜。术语“吹制膜”或“膜吹制”为制备膜的方法,在其中挤出聚合物或共聚物形成充满空气或另一种气体的气泡,以便拉伸聚合物膜。随后,使气泡坍塌,并且以平膜形式进行收集。

[0070] 在一种实施方式中,所述膜为单层的注塑膜,厚度为20密耳,雾度值小于约6.5%。

[0071] 在一种实施方式中,所述膜为单层的注塑膜,厚度为80密耳,雾度值小于约20%。

[0072] 在一种实施方式中,所述膜为单层的注塑膜,厚度为120密耳,雾度值小于约36%。

[0073] 制品

[0074] 本申请提供了制品。在一种实施方式中,提供了制品,所述制品包括包含与第二密封部分接触的第一密封部分的热封。第一密封部分和第二密封部分中的每一个均为层的组成部分。所述层包括本发明的含有取代的亚苯基芳族二酯的丙烯/乙烯无规共聚物。

[0075] 在一种实施方式中,丙烯/乙烯共聚物的乙烯引入指数大于0.65,二甲苯可溶物含量小于5.0wt%。

[0076] 在一种实施方式中,所述层为膜的组成部分,或为膜。

[0077] 术语“热封”为彼此接触的两个层的结合(或两个膜的结合、或两个膜部分的结合)以及热和/或压力的施用,所述热和/或压力的施用使接触表面变得熔融并且相互混合,从而在两层之间形成粘附。通过将各层(或其表面)加热(例如,通过使用加热的棒、热丝、热空气、红外辐射、或超声波密封)到至少它们各自的软化点,来产生热封。

[0078] 图1A说明了本申请的实施方式,其中使聚合物组合物的膜形成制品10。制品10包括具有与第二密封部分16接触的第一密封部分14的热封12。第一密封部分14和第二密封部分16中的每一个均为层18的组成部分。在图1A中,第一密封部分14和第二密封部分16为相同层(层18)的组成部分,从而使制品10形成封袋或包。在一种实施方式中,第一密封部分14

和第二密封部分16中每一个均为单个膜的组成部分。

[0079] 图1B说明了本申请的实施方式,其中使聚合物组合物形成制品20。制品20包括具有与第二密封部分26接触的第一密封部分24的热封22。第一密封部分24是层28的组成部分,第二密封部分26是层29的组成部分。第一密封部分24和第二密封部分中的每一个含有本发明的丙烯/乙烯无规共聚物(含有SPAD)。在图1B中,第一密封部分24和第二密封部分26为不同层的组成部分。在进一步的实施方式中,第一密封部分24是第一膜的组成部分,第二密封部分26为第二膜的组成部分。

[0080] 图1C说明了本申请的实施方式,其中使聚合物组合物形成制品30。制品30包括具有第一层38和第二层39的多层膜37。第一层38包括具有与第二密封部分36接触的第一密封部分34的热封32。第一密封部分34和第二密封部分36中的每一个含有本发明的丙烯/乙烯无规共聚物。第二层39与第一层38扩大同空间、或基本上扩大同空间。第一密封部分34和第二密封部分36可以是相同膜或层的组成部分。可替换地,第一密封部分34和第二密封部分36为不同膜的组成部分。

[0081] 在一种实施方式中,热封12、和/或热封22、和/或热封32为永久性热封。

[0082] 在一种实施方式中,热封12、和/或热封22、和/或热封32为可释放密封(releasable seal),如可剥离密封(peel seal)。

[0083] 具有热封的制品的合适应用取决于乙烯含量的数目。所述制品可在食品(如点心和/或片(chips))包装的包中使用。具有热封的制品可以用于盛放可流动的物质,例如液体(如牛奶、水、果汁)、乳液(如冰淇淋配料(ice cream mix))、糊(如花生酱、防腐剂、果酱、凝胶剂(jellies)、面团、碎肉、粉末、坚果、糖)等。

[0084] 在一种实施方式中,所述制品是模塑制品。该模塑制品可以是挤出制品、注塑制品、吹塑制品、滚塑制品、和热成形的制品。“模塑”为如下所述的方法:通过该方法,使聚合物熔融,使其进入模具,所述模具为期望形状的翻转,从而形成具有期望形状和尺寸的部件。模塑可以是无压的或压力辅助的。

[0085] 注塑为如下所述的方法:通过该方法,使聚合物熔融,在高压将其注入模具中,所述模具为期望形状的翻转,从而形成具有期望形状和尺寸的部件。模具可以由金属(如钢和铝)制造。“滚塑”是用于生产中空塑料产品的方法。滚塑与其它加工方法的不同之处在于加热、熔融、成形、和冷却步骤全部发生在将聚合物置于模具中之后,因此在成形期间,不施加外压。

[0086] “吹塑”是制备中空塑料容器的方法。吹塑包括将软化的聚合物放置于模具的中央,采用吹气杆(blow pin)使聚合物靠着模具壁膨胀,和通过冷却固化产品。存在三种常见类型的吹塑:挤出吹塑、注射吹塑和拉伸吹塑。注射吹塑可以用于加工不能挤出的聚合物。拉伸吹塑可用于难于吹制的结晶聚合物和可结晶的聚合物,如聚丙烯。

[0087] 在一种实施方式中,制品为双轴取向的膜。

[0088] 在一种实施方式中,制品为容器。该容器包括膜。该膜由本发明的丙烯/乙烯无规共聚物和取代的亚苯基芳族二酯组成。热封将第一膜部分与第二膜部分封合或接合,以限定容器的内部(也限定了容器的外部)。该热封可以是如上所公开的任何热封构造。容器热封可以是永久性热封或可释放热封(即可剥离密封)。合适的容器的非限定性实例包括软质包装(flexible packaging)和硬质包装(rigid packaging)。

[0089] 在一种实施方式中,所述热封为部分的热封,以形成开放的容器。

[0090] 在一种实施方式中,所述热封为完全的热封,其完全地将容器内部包封起来与外部环境分离。

[0091] 在一种实施方式中,第一膜部分和第二膜部分中的每一个均为单个膜的组成部分。换言之,将单个膜自身反折,在膜边缘周围形成热封,从而形成了软质容器。

[0092] 在一种实施方式中,第一膜部分是第一膜的组成部分。第二膜部分是第二膜的组成部分。使第一膜和第二膜以镜像配对并且对准,以形成共同的膜边缘。在膜边缘周围形成热封,从而形成软质容器并且限定了容器内部。

[0093] 在一种实施方式中,食物位于容器内部中。本申请所使用的“食物”指可食用的物体,如食品或饮料。应理解的是,“可食用”的物体是适合于人类、哺乳动物、鸟类和/或鱼类食用并且无毒的组合物。在一种实施方式中,食物是遵照适用标准(如在美国的食品、药品、化妆品(FD&C)法规和/或在欧盟的Eurocontrol experimental center(E.E.C.)标准)的物质。合适食物的非限定性实例包括甜食料(confectionery materials)、意大利面制品(pasta)、点心、挤压膨化点心(extruded snacks)(如饼干和点心片)、软糖、糕饼(pastries)、宠物(狗、猫、鸟、鱼)食品、谷类、香肠和乳酪。

[0094] 合适的容器的非限定性实例包括用于食物的软质包,如点心包、薯片包、即食食品的杀菌袋、香烟的外包装、水袋、洗发精的软质小袋、小的酱油包、乳酪的外包装、烘焙食品包装袋(bakery bags)、和甜点/糖果包。

[0095] 测试方法

[0096] 如下进行¹³C NMR表征(乙烯含量、Koenig B-值、三单元组分布、三单元组立构规整度、乙烯和丙烯的数均序列长度(即,各自为1e和1p)):

[0097] 样品制备

[0098] 通过将约2.7g的含0.25M Cr(AcAc)₃的四氯乙烷-d₂/邻二氯苯的50/50混合物加入到Norell11001-710mm NMR管中的0.20g样品中,来制备样品。通过使用加热器和热风机将该管及其内容物加热至150°C,来使样品溶解和均一化。目测检查各样品,以确保均一性。

[0099] 数据获取参数

[0100] 使用装配有Bruker Dual DUL高温冷冻探针的Bruker400MHz光谱仪来收集数据。使用1280瞬态每数据文件(transients per data file)、6秒脉冲重复延迟、90度倾角和采用120°C的样品温度的反门控去偶(inverse gated decoupling),来获取数据。以锁定模式(locked mode)在非自旋样品上进行所有测试。在数据获取之前使样品热平衡7分钟。

[0101] 使用差示扫描量热法(DSC)来确定熔融温度(T_m)、结晶温度(T_c)和熔融热(ΔH_f)。在这种方法中,快速加热样品,随后在220°C保持5分钟,以确保所有的微晶已熔融。然后以10°C/min使样品从220°C冷却至0°C,在0°C保持5分钟。随后,以10°C/min将样品从0°C再加热至220°C。

[0102] 用于聚丙烯的凝胶渗透色谱(GPC)分析方法。在装配有折射计检测器(refractometer detector)和四个PLgel Mixed-A(20μm)柱(Polymer Laboratory Inc.)的PL-220系列高温凝胶渗透色谱(GPC)装置上分析聚合物。烘箱温度设置在150°C,自动进样器的热区(hot zones)和温区(warm zones)的温度各自在135°C和130°C。溶剂为氮气吹扫的含~200ppm2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT)的1,2,4-三氯苯(TCB)。流速为1.0mL/

min,注射体积为200 μ l。通过在温和搅拌下使样品在N₂吹扫的、预热的TCB(含200ppm BHT)中于160 $^{\circ}$ C溶解2.5小时,来制备2mg/mL样品浓度。

[0103] 通过试验20个窄分子量分布的聚苯乙烯标准物,来校正GPC柱组。标准物的分子量(MW)为580g/mol至8,400,000g/mol,并且使标准物包含在6个“鸡尾酒”混合物中。各标准混合物在各个分子量之间具有至少10倍(decade)的间隔。对于大于或等于1,000,000g/mol的分子量,以在20mL溶剂中0.005g制备聚苯乙烯标准物,对于小于1,000,000g/mol的分子量,以在20mL溶剂中0.001g制备聚苯乙烯标准物。在搅拌下,于150 $^{\circ}$ C溶解聚苯乙烯标准物30分钟。首先试验窄标准物混合物,按最高分子量组分递减的顺序,以使降解效应最小化。利用作为洗脱体积函数的4级多项式拟合进行对数分子量校正。通过使用下列方程以及报导的聚丙烯的Mark-Houwink 系数(Th.G.Scholte,N.L.J.Meijerink,H.M.Schoffeleers,和A.M.G.Brands,J.Appl.Polym.Sci.,29,3763-3782(1984))和报导的聚苯乙烯的Mark-Houwink系数(E.P.Otrocka,R.J.Roe,N.Y.Heilman,P.M.Muglia,Macromolecules,4,507(1971)),计算等价聚丙烯分子量:

$$[0104] \quad M_{PP} = \left(\frac{K_{PS} M_{PS}^{a_{PS}+1}}{K_{PP}} \right)^{\frac{1}{a_{PP}+1}}$$

[0105] 其中M_{pp}是PP等价MW,M_{ps}是PS等价MW,PP和PS的Mark-Houwink系数的log K和a值列于下表。

[0106]

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

[0107] 根据ASTM D1003测试雾度和透明度。

[0108] “热封强度”是材料已冷却至23 $^{\circ}$ C之后,分离密封所需的力(以磅力计)的量度。

[0109] 术语“热封引发温度”(“HSIT”)定义为高于环境温度的第一温度,在该温度,通过对给定厚度的膜施加给定的压力,历时给定长度的时间,可形成密封。

[0110] 术语“热粘性引发温度”(“HTIT”)定义为如下所述的温度:在该温度,热粘性强度为4牛顿/英寸,或4N/in。通常将引发温度表示为最低温度,在该温度,使用ASTM F1921,方法B,2密耳的膜形成了强度为0.5N/in的密封。通常,较低的引发温度是合乎期望的,这是因为在给定的密封爪(seal jaw)温度,用于形成密封所需要的能量较少,用于形成初始密封所用的时间也较少。因此,能够增加生产速率。

[0111] “热粘性强度”是在密封已有可能完全冷却(结晶)之前,分离热封所需的力(以牛顿计)的量度。

[0112] 根据ASTM D1238测试方法,对于基于丙烯的聚合物在230 $^{\circ}$ C以2.16kg的重量测试熔体流率(MFR)。

[0113] 通过根据ASTM D5492-06改写的方法测定二甲苯可溶部分。该方法由称重2g的样品和将其溶解于具有24/40接口的400ml烧瓶中的200ml邻二甲苯中组成。将该烧瓶与水冷式冷凝管连接,搅拌内容物,将内容物在N₂下加热至回流,随后在回流下再保持30分钟。然后在25 $^{\circ}$ C的控温水浴中使该溶液冷却最少45分钟,以使得二甲苯不溶组分结晶。一旦溶液

冷却并且不溶组分从溶液中沉淀出来,则采用通过25微米滤纸的过滤,来实现二甲苯可溶部分(XS)从二甲苯不溶部分(XI)中的分离。将100ml的滤液收集至预先称重的铝锅(pan)上,在氮气流下从该100ml的滤液中蒸发邻二甲苯。一旦溶剂蒸发,将铝锅和内容物置于100℃的真空烘箱中30分钟或直至干燥。随后使该锅冷却至室温并且称重。以 $XS(wt\%) = [(m_3 - m_2) * 2 / m_1] * 100$ 计算二甲苯可溶部分,其中 m_1 为所使用样品的初始重量, m_2 为空铝锅的重量, m_3 为铝锅和残留物的重量。

[0114] 定义

[0115] 如无相反的规定、上下文的暗示或该领域中的惯例,所有的份数和百分数是基于重量的,并且所有的测试方法至本申请提交之日为止是现行的。出于美国专利惯例起见,将任何参考的专利、专利申请或公开的内容,尤其是关于定义(在与本申请中明确给出的任何定义并无不一致的范围内)和本领域中的常识的公开,全部通过参考并入本申请(或其同族的US版本通过参考如此并入)。

[0116] 本申请中的数值范围为近似的,因此除非另外说明,则它可包括范围之外的数值。数值范围包括所有的下限值和上限值之间的值,且包括下限值和上限值,以一个单位递增,条件是任何下限值和任何较高值之间存在至少2个单位的分隔。作为示例,如果一个组成成分(compositional),物理的或其它的性质,例如分子量等,为100至1000,则所有的个体值,例如100、101、102等,以及子区间,例如100至144、155至170、197至200等,均被清晰地列举出来。对于包含小于1的值或包含大于1的分数(例如,1.1、1.5等)的范围,认为一个单位是0.0001、0.001、0.01或0.1,具体视情况而定。对于包含小于10的个位数值(例如,1到5)的范围,一般认为一个单位是0.1。这些仅仅是明确预定的例子,且认为列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能的组合已明确地陈述于本申请中。本申请中尤其给出了百分比组分(percent compositions)的数值范围。

[0117] “组合物”及类似术语为两种或更多种组分的混合物或共混物。在由其制造了缆线套(sheath)或其它制造制品的材料的混合物或共混物的情况中,组合物包括该混合物的所有组分,如聚丙烯、聚乙烯共聚物,金属水合物和任何其它添加剂(如固化催化剂、抗氧化剂、阻燃剂等)。

[0118] 术语“包含”、“包括”、“具有”及类似术语不意图把任何另外的组分、步骤或工序的存在排除在外,无论是否对它们进行了明确地公开。为了避免任何存疑,通过使用术语“包含”要求的所有方法除非进行了相反地规定,否则其可包括一个或多个另外的步骤、设备或组成部件和/或材料。反之,术语“实质上由……组成”从任何后述的范围中排除了任何其它组分、步骤或工序,除了对可操作性并非必要的那些组分、步骤或工序。术语“由……组成”不包括没有明确描述或列举的任何组分、步骤或工序。除非另外规定,否则术语“或”指独立的所列举的组成部分及其任意的组合。

[0119] “互聚物”(“Interpolymer”)为通过至少两种不同类型的单体的聚合制备得到的聚合物。该通称包括共聚物(copolymers)(其为由两种不同类型的单体制备得到的聚合物)和由多于两种不同类型的单体制备得到的聚合物(如三元共聚物、四元共聚物等)。

[0120] “Koenig B-值”是在整个聚合物链中共聚单体分布的量度。“Koenig B-值”计算了在整个聚合物链中,丙烯和乙烯的共聚物或丙烯、乙烯和至少一种不饱和共聚单体的共聚物的乙烯单元的分布。Koenig B-值为0至2,其中1代表共聚单体单元的完全无规分布。

Koenig B-值越高,则在共聚物中的共聚单体分布的交替越多。Koenig B-值越低,则在共聚物中的共聚单体分布越成嵌段(blocky)或越成群(clustered)。

[0121] 根据J.L.Koenig (Spectroscopy of Polymers, 2nd Edition, Elsevier, 1999) 的方法确定Koenig B-值。对于丙烯/乙烯共聚物, B定义为:

$$[0122] \quad B = \frac{f(EP+PE)}{2 \cdot F_E \cdot F_P}$$

[0123] 其中f (EP+PE) = EP和PE二单元组分数的总和; FE和FP各自=共聚物中乙烯和丙烯的摩尔分数。二单元组分数可以根据f (EP+PE) = [EPE] + [EPP+PPE] / 2 + [PEP] + [EEP+PEE] / 2由三单元组数据得到。对于其它共聚物,通过各自共聚物二单元组的指认,可以以类似的方式计算Koenig B-值。例如,丙烯/1-辛烯共聚物的B-值的计算使用了下式:

$$[0124] \quad B = \frac{f(OP+PO)}{2 \cdot F_O \cdot F_P}$$

[0125] “聚合物”为通过使单体聚合制备得到的聚合的化合物,无论该单体是相同类型或不同类型的。因此该通称聚合物包含术语均聚物(其为由仅一种类型的单体制备得到的聚合物)和如下所定义的术语互聚物。

[0126] “聚烯烃”、“PO”及类似术语为得自简单烯烃的聚合物。许多聚烯烃是热塑性的,出于本申请的用途,其可包括橡胶相。典型的聚烯烃包括聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚异戊二烯、和它们的多种互聚物。

[0127] 本申请所使用的术语“丙烯/乙烯共聚物”为包含过半重量百分数的聚合的丙烯单体(基于可聚合单体的总量)和少数量的重量百分数的聚合的乙烯单体的共聚物。认为乙烯是 α -烯烃。

实施例

[0128] 1. 对比样品1-6

[0129] 对比样品1-6中的每一个均为由SHACTM205(含镁催化剂,采用邻苯二甲酸二异丁酯作为内给电子体,商购自The Dow Chemical Company)制备的丙烯/乙烯无规共聚物。

[0130] 在气相流化床聚合反应器(14英寸反应器直径)中进行聚合反应。共催化剂为三乙基铝,外给电子体为二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS)、正丙基三甲氧基硅烷(NPTMS)、或正丙基三乙氧基硅烷(PTES),活性限制剂为十四酸异丙酯(IPM)。

[0131] 在表1中,对比样品(CS) 1-6进一步表征如下。

[0132] 表1:对比样品1-6的性质

[0133]

	Col 1	Col 2	Col 3	Col 4	Col 5	Col 6
对比样品	二甲苯可溶物在整个树脂中的百分数, wt %	乙烯在整个树脂中的重量百分数, wt %	在XS部分中的乙烯含量, wt %	在 XI-PP-主链中的乙烯含量, wt %	乙烯引入指数 (EII)	乙烯比例 (ER)
1	10.80	5.55	1.94	3.61	0.65	1.86
2	13.97	6.62	2.65	3.97	0.60	1.50
3	17.68	7.16	3.54	3.62	0.51	1.02
4	16.51	7.11	3.30	3.81	0.54	1.15
5	16.51	7.47	3.47	4.00	0.54	1.15
6	11.00	5.70	1.98	3.72	0.65	1.88

[0134] 图2比较了CS1-CS6的聚合物的热封行为。表1和图2表明,使用常规催化剂时增加乙烯共聚单体不会改进热封强度。在图2中,具有7.47wt%乙烯的CS5与具有5.5wt%乙烯的CS1相比未表现出热封强度的改进。所有其它因素是相同的,图2表明丙烯/乙烯共聚物中wt%乙烯的增加与热封强度的增加不相关。

[0135] 2. 实施例1和对比样品7

[0136] A. 实施例1—含有SPAD的前催化剂 (procatalyst) 组合物的合成

[0137] 在环境温度,于1.69kg氯苯和4.88kg氯化钛(IV)的混合物中搅拌351g混合的镁/钛卤化物醇盐。在10分钟之后,加入含164.5g二苯甲酸5-叔丁基-3-甲基-1,2-亚苯基酯的750mL氯苯溶液,接着加入0.46kg氯苯。在100℃搅拌混合物60分钟,使其静置,然后在100℃过滤。在70℃于3.16kg氯苯中搅拌固体15分钟,使其静置,然后在70℃过滤。在2.36kg氯苯和4.84kg氯化钛(IV)的混合物中搅拌固体,在10分钟之后,加入109.7g二苯甲酸5-叔丁基-3-甲基-1,2-亚苯基酯在416g氯苯中的溶液,接着加入0.20kg氯苯。在105-110℃搅拌该混合物30分钟,使其静置,然后在105-110℃过滤。在105-110℃于3.10kg氯苯和4.84kg氯化钛(IV)的混合物中搅拌固体30分钟,使其静置,然后在105-110℃过滤。在冷却之后,采用3.47kg己烷在45℃洗涤固体两次,接着采用3.47kg2-甲基丁烷在环境温度进行最后的洗涤。使该固体经受真空以除去残留的挥发性物质,随后与683g矿物合并,以产生淤浆。

[0138] B. 对比样品7

[0139] CS7的前催化剂组合物为SHAC™205(含镁催化剂,采用邻苯二甲酸二异丁酯作为内给电子体,商购自The Dow Chemical Company)。

[0140] C. 聚合反应

[0141] 在气相流化床聚合反应器(14英寸反应器直径)中进行聚合反应。

[0142] 对于实施例1,前催化剂组合物为得自以上2(A)的含SPAD的前催化剂组合物,共催化剂为三乙基铝,外给电子体为二环戊基二甲氧基硅烷(DCPDMS),活性限制剂为十四酸异

丙酯 (IPM)。

[0143] 对于对比样品7,前催化剂组合物为SHACTM205,共催化剂为三乙基铝,外给电子体为正丙基三甲氧基硅烷 (NPTMS),活性限制剂为十四酸异丙酯。

[0144] 下列表2将实施例1的丙烯/乙烯共聚物与CS7的丙烯/乙烯共聚物进行了比较。

[0145] 表2:实施例1和对比样品7之间的性质比较

	实施例 1	对比样品 7
初始 MFR	5.6	3.6
最终 MFR	7.9	8.3
总乙烯, Et, (wt %)	3.4	3.4
在树脂中的二甲苯可溶物 (XS) (wt %)	4.7	8.2
在二甲苯可溶物部分中的乙烯(E _{Xs} *) (wt %)	15.1	17.4
[0146] 在二甲苯不溶物部分中的乙烯(wt %)	2.9	2.3
XS x E _{Xs} (wt %)	0.71	1.43
Et - (XS x E _{Xs}) (wt %)	2.69	1.97
% mm, 在整个树脂中	98.1	95.5
在整个树脂中的 B-值, %	96	89
整个树脂的 Lp	20.7	22.3

	实施例 1	对比样品 7
在 XS 部分中的 B-值%	92	85
XS 部分的 Lp	5.1	4.9
[0147] EII	0.79	0.58
ER	3.79	1.38
注塑性能:		
1% SFM, Ksi	151.6	137.7
RT. Gardner, in-lbf	263.5	246

[0148] *E_{Xs}=XS中的乙烯含量 (wt%, 基于总wt XS)

[0149] 实施例1含有3.4%总乙烯含量 (Et) 和4.7%XS。对比样品7含有3.4%总乙烯含量和8.2%XS。

[0150] 图3显示了实施例1和对比样品7之间的DSC熔融比较。图4显示了实施例1和对比样品7之间的DSC冷却比较。图3-4中的热流量以瓦特(焦耳/秒)每克(W/g)进行测量。

[0151] 实施例1和CS7具有相同的总乙烯含量Et,即3.4wt%总乙烯含量。然而,实施例1与CS7相比具有较低的熔融温度和较低的结晶温度。图3和图4显示了,尽管实施例1和对比样品7二者均具有相同的总乙烯含量,但是由于实施例1中乙烯在聚合物主链中的有效插入,

使得较之对比样品7的熔融温度和结晶温度,实施例1具有较低的熔融温度和较低的结晶温度。此外,较之CS7的熔融峰高度,实施例1的熔融峰高度具有较低的强度,这表明与在CS7中乙烯的分布相比,在实施例1中乙烯的分布更为均匀。

[0152] 图3和图4表明实施例1含有的主链乙烯多于CS7含有的主链乙烯—即使实施例1和CS7具有相同的总乙烯含量。图3和图4与表2中的数据一致。表2显示了实施例1具有的EII (0.79) 大于CS7具有的EII (0.58)。实施例1的乙烯比例 (3.79) 大于CS7的乙烯比例 (1.38)。

[0153] D. 光学性质

[0154] 图5比较了实施例1和CS7的雾度值。根据ASTM D1003测试雾度。根据ASTM D1746测试透明度。实施例1的雾度值低于CS7的雾度值。

[0155] 图6A为实施例1的TEM图像。图6B为对比样品7的TEM图像。图6B显示了对比样品7中的特征畴区 (distinct domains), 其阻碍了光, 并且导致了较高的雾度值。图6A (实施例1) 没有这些特征畴区, 这导致了实施例1的较低的雾度值。

[0156] 表3: 实施例1和对比样品7的光学性质

[0157]

	膜厚 (密耳)	实施例 1	对比样品 7
透明度 (%)	20	99.5	99.4
透明度 (%)	40	99.6	99.6
透明度 (%)	80	99.5	99.4
透明度 (%)	120	98.2	96.1
雾度 (%)	20	6	6.7
雾度 (%)	40	9.1	8.9
雾度 (%)	80	17.3	20.5
雾度 (%)	120	31.3	37.1

[0158] 表4: 实施例1和CS7的光学性质

[0159]

	实施例1	CS7
共挤出的膜	聚丙烯均聚物	聚丙烯均聚物
透明度, %	96.9	95.86
45-光泽度, %	73.14	70.14
雾度, %	2.842	3.526

[0160] 根据ASTM D2457测试45-光泽度。与采用常规催化剂制备的CS7相比, 采用含SPAD的催化剂制备的实施例1具有较低的雾度、较高的透明度和较高的光泽度。

[0161] E. 热封性质

[0162] 图7-8显示了采用本发明的丙烯/乙烯无规共聚物制备的膜(实施例1)具有优于常规的丙烯/乙烯共聚物的热封性质。实施例1在相同的保压时间提供了强于CS7的密封强度(图7-8)。实施例1具有低于CS7的热封引发温度。实施例1具有高于对比样品7的最大密封强度。

[0163] 明确的意图是本申请不限于本申请中所包含的实施方式和说明,然而其包括在所附权利要求范围内的包含实施方式的部分和不同实施方式的要素的组合的那些实施方式的修改形式。

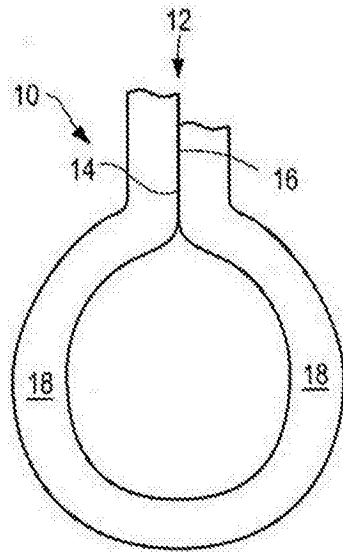


图1A

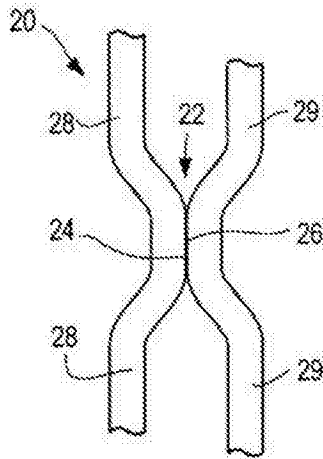


图1B

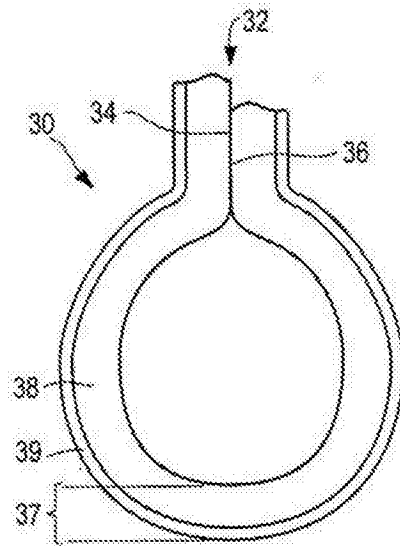


图1C

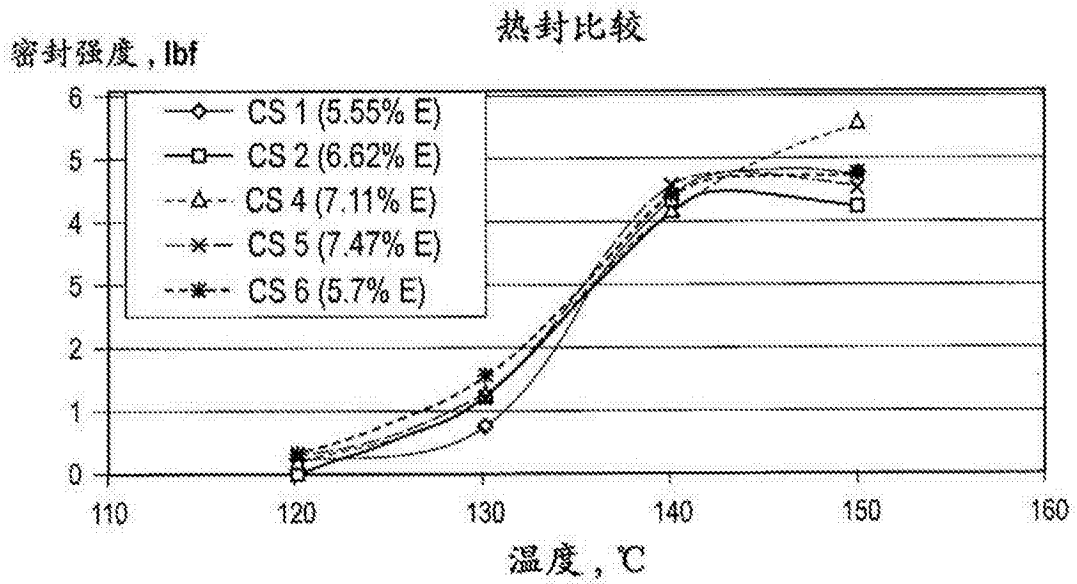


图2

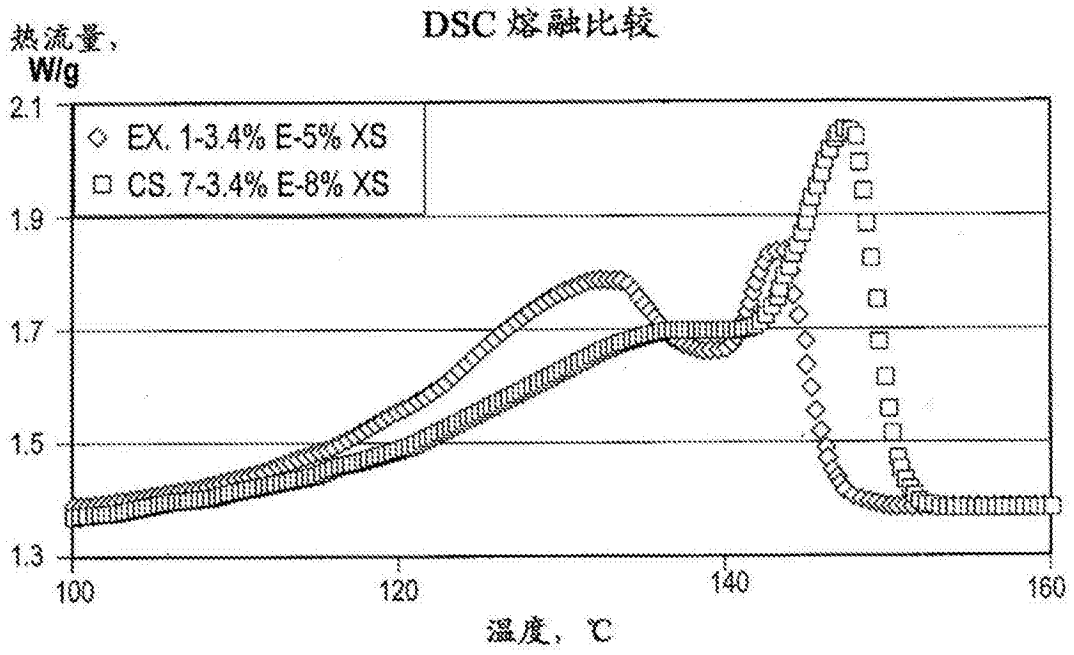


图3

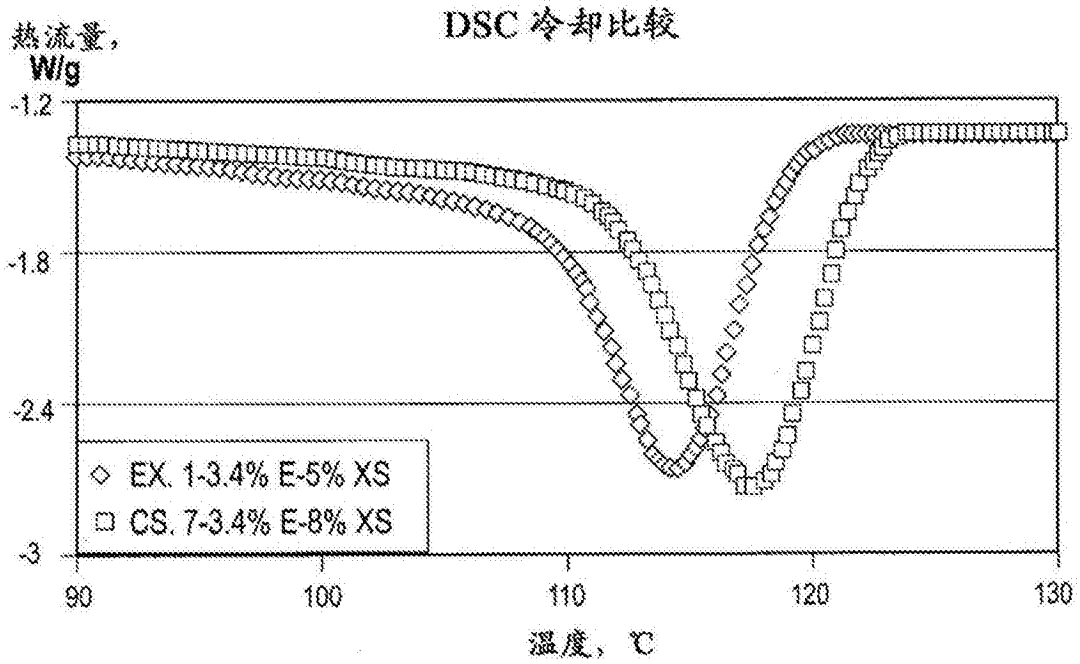


图4

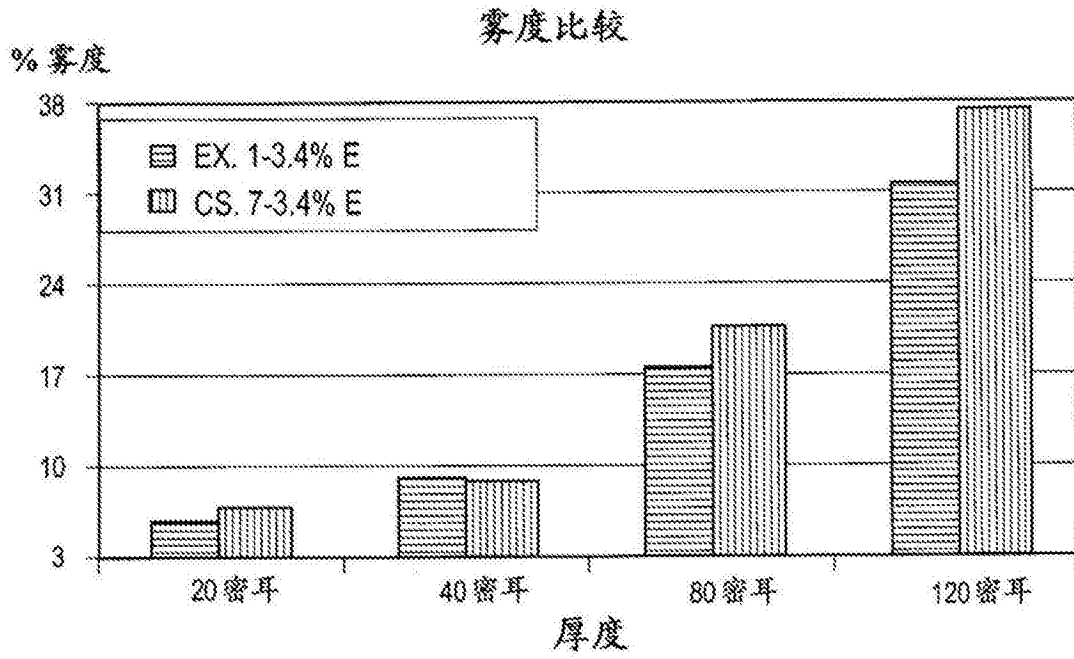
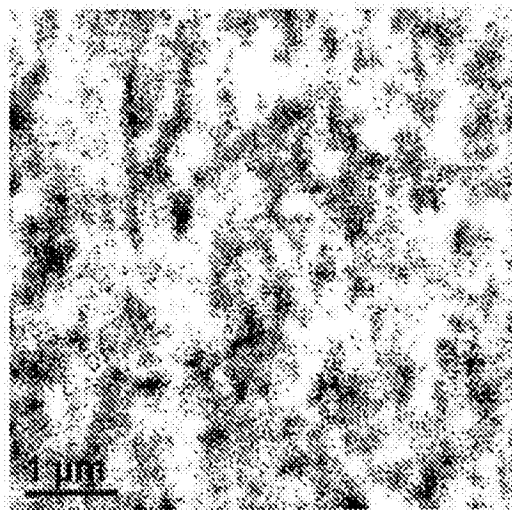


图5



EX. 1

图6A

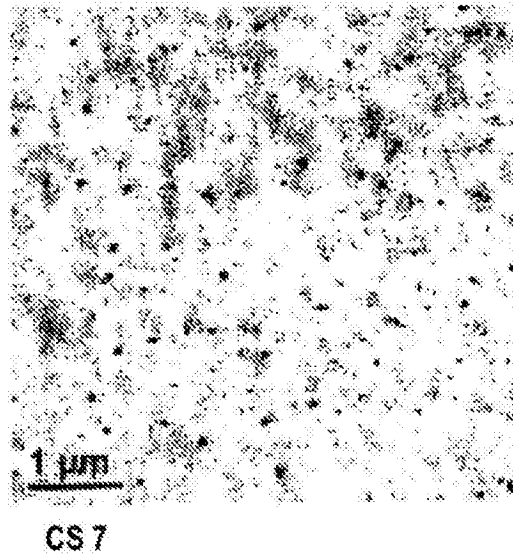


图6B

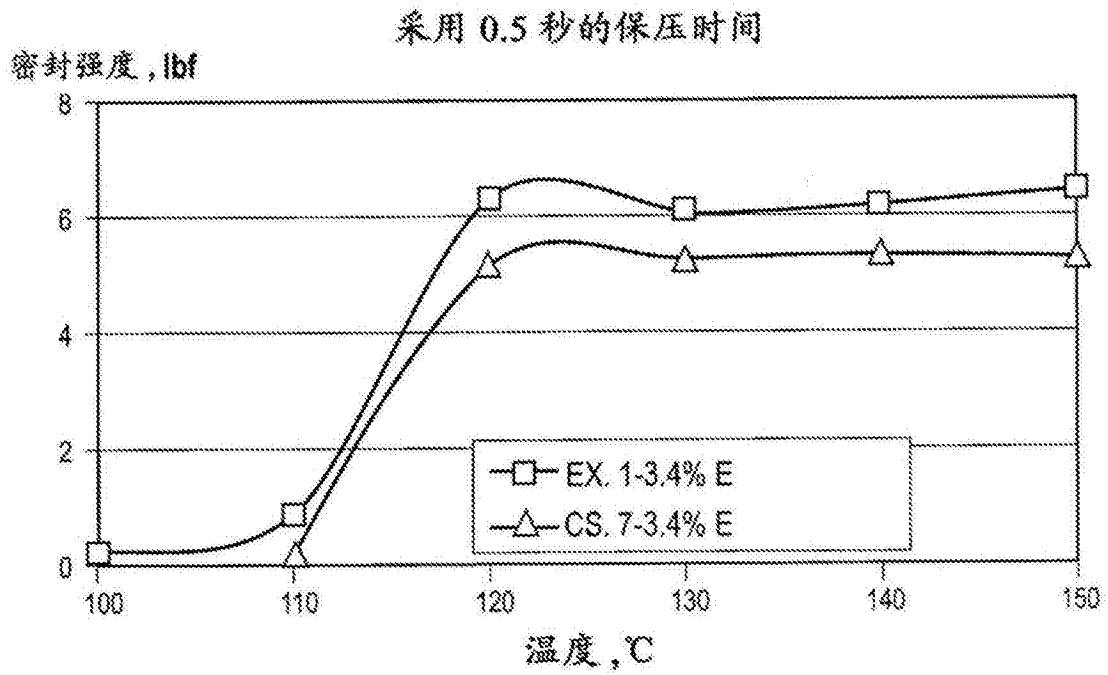


图7

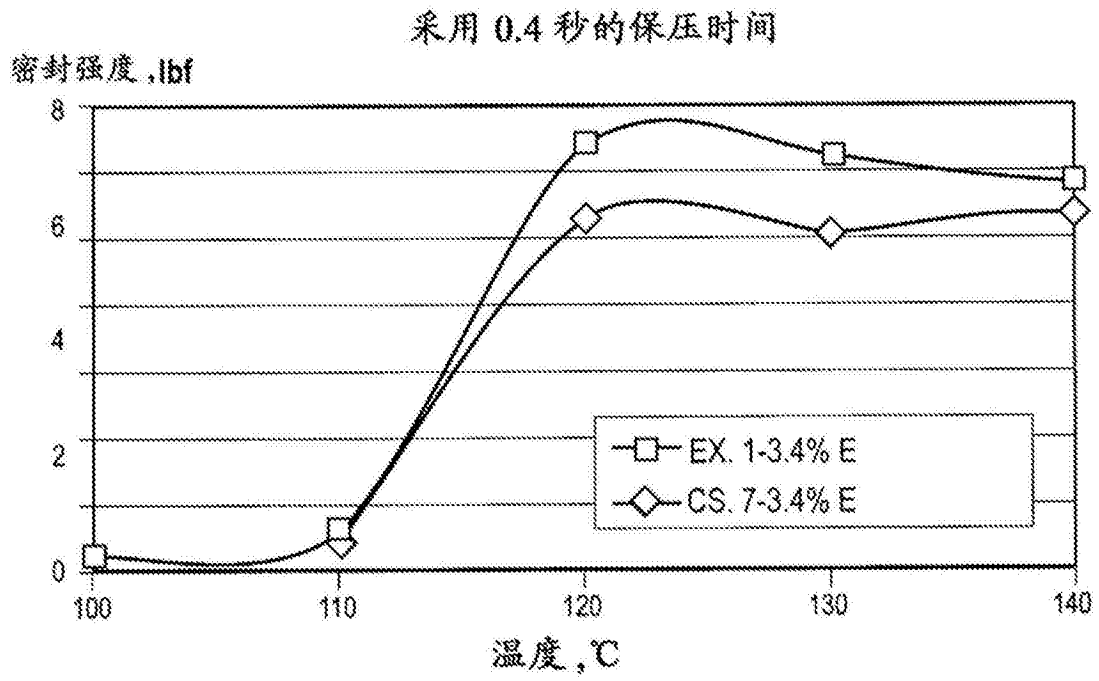


图8