(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105473658 B
(45)授权公告日 2017.09.29

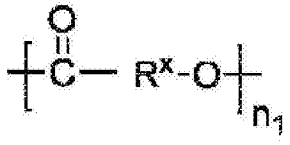
(21)申请号 201480034774.4
(22)申请日 2014.06.10
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105473658 A
(43)申请公布日 2016.04.06
(30)优先权数据
13173037.6 2013.06.20 EP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.12.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/061992 2014.06.10
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2014/202427 EN 2014.12.24
(73)专利权人 沙特基础工业公司
地址 沙特阿拉伯利雅德
专利权人 SABIC环球技术有限责任公司
(72)发明人 R·迪沙托 M·索利曼
J·P·A·马腾斯 R·唐德勒
M·皮佩尔斯
(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 11038
代理人 王长青
(51)Int.Cl.
C08L 67/02(2006.01)
C08L 67/04(2006.01)
C08L 23/00(2006.01)
C08L 23/06(2006.01)
(56)对比文件
EP 2123699 A1,2009.11.25,
US 2012/0136134 A1,2012.05.31,
CN 1342185 A,2002.03.27,
Florian Stempfle et al..Long-chain aliphatic polyesters from plant oils for injection molding, film extrusion and electrospinning.《Green Chemistry》.2014,(第16期),2008-2014.
审查员 姜方志
权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

聚合物组合物

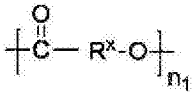
(57)摘要

本发明涉及聚合物组合物，其包含聚烯烃和含有通用结构(I)的第一重复单元的聚酯，其中R^x为具有至少8个原子的链长的有机基团，n_1是所述聚酯中的第一重复单元的数量。这样的聚合物组合物是均匀的并且可以被用作显示出改进的可印刷性和氧气渗透性的纯聚烯烃的替代。



CN 105473658 B

1.聚合物组合物,其包含聚烯烃和以下通用结构的第一重复单元的聚酯

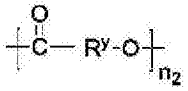


其中

R^x为具有至少8个原子的链长的有机基团,

n_1是所述聚酯中的第一重复单元的数量。

2.根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述聚酯是共聚酯并且还包含以下通用结构的第二重复单元



其中

R^y不同于R^x并且是具有至少1个原子的链长的有机基团,

n_2是所述聚酯中的第二聚酯单元的数量,

选择n_1和n_2使得R^x和R^y的平均链长为至少8个原子。

3.根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中R^x和/或R^y是取代的或未取代的、直链或支链的脂族链。

4.根据权利要求2所述的聚合物组合物,其中所述共聚酯是无规共聚酯、梯度共聚酯、交替共聚酯、嵌段共聚酯或多嵌段共聚酯。

5.根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中所述聚酯或共聚酯可通过一种或多种具有至少10个原子的平均环尺寸的环状酯的开环(共)聚合获得。

6.根据权利要求5所述的聚合物组合物,其中一个或多个所述一种或多种环状酯是内酯。

7.根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中具有链长的有机基团R^x和/或R^y的原子是碳原子。

8.根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述聚烯烃是聚乙烯。

9.根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述聚烯烃是LDPE或LLDPE。

10.根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述聚酯选自聚(11-十一烷酸内酯)、聚(12-十二烷酸内酯)、聚(13-十三烷酸内酯)、聚(14-十四烷酸内酯)、聚十五烷酸内酯、聚十五烯内酯、聚(16-十六烷酸内酯)、聚黄葵内酯、聚(17-十七烷酸内酯)、聚(18-十八烷酸内酯)、聚(19-十九烷酸内酯)。

11.根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述聚酯选自聚十五烷酸内酯。

12.根据权利要求1所述的聚合物组合物,其包含5-95重量%的所述聚烯烃和95-5重量%的所述聚酯,基于所述组合物的总重量计。

13.根据权利要求1所述的聚合物组合物,其包含20-80重量%的所述聚烯烃和80-20重量%的所述聚酯,基于所述组合物的总重量计。

14.根据权利要求1所述的聚合物组合物,其包含30-70重量%的所述聚烯烃和70-30重量%的所述聚酯,基于所述组合物的总重量计。

15.根据权利要求1所述的聚合物组合物,其中所述组合物是均匀的。

16.根据权利要求1所述的聚合物组合物，其中所述组合物是单相的。

17.根据权利要求1所述的聚合物组合物，其中所述聚酯是半结晶性聚酯。

18.根据权利要求1所述的聚合物组合物，其中所述聚酯是半结晶性聚酯，具有通过DSC测定的至少50％的结晶度。

19.制品，其包含根据权利要求1-18中任一项所述的聚合物组合物。

20.根据权利要求19的制品，该制品是膜。

21.多层膜，其包含根据权利要求20所述的膜层。

22.根据权利要求19或20所述的制品的用途或根据权利要求21所述的多层膜的用途，用于包装应用中。

23.根据权利要求22所述的用途，用于食品包装应用中。

聚合物组合物

[0001] 本发明涉及包含聚烯烃和聚酯的聚合物组合物、其制备方法及其用途。

[0002] 聚烯烃是用于许多应用中的公知的，容易获得并且相对低成本的材料。鉴于它们的化学结构，聚烯烃通常被视为非极性材料。聚烯烃如聚丙烯(PP)以模压制品、膜、片材等的形式用于许多应用中，因为这些聚合物具有优异的成型加工性、韧性、耐湿性和耐化学性。此外，它们通常具有相对低的密度。然而，聚烯烃可能不适合于需要高氧阻隔性质、耐热性、高刚度、抗冲击性和抗刮性的应用。此外，聚烯烃通常需要表面处理如电晕或氟处理，然后涂覆或印刷。或者，可以将增加极性的添加剂添加至聚烯烃。然而，这样的添加剂可能导致聚烯烃的机械或其它优选性质的损失，并且此外可能增加最终产品的成本。

[0003] 聚酯类似地是已知的且容易获得的材料，并且鉴于它们的包含酯官能度的化学结构，它们通常被视为更加极性的材料。聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)广泛地作为热塑性工程塑料用于汽车部件、电气和电子部件领域，因为这样的聚酯具有高的耐热性、刚度、强度、抗刮性、耐油性、耐溶剂性等。鉴于聚酯通常比聚烯烃更具有极性，涂覆或印刷聚酯材料可以在没有表面处理或至少采用更不强烈的表面处理而进行。

[0004] 出于该观点，将看起来有用的途径是将聚烯烃与聚酯共混，从而获得可以容易地涂覆或印刷并且表现出良好机械性质、耐化学性和耐热性的热塑性树脂。

[0005] EP 0533304例如公开了包含聚烯烃、聚酯和具有与所述聚烯烃和聚酯相互作用以形成具有两种聚合物的最佳性质、良好的可加工性、模制品的改进的表面外观且特别是增加的冲击强度的塑料合金的官能团的弹性体的热塑性共混物。该专利公开没有提及最终产物的可印刷性并且此外需要使用第三原料即弹性体，其增加了最终聚合物共混物的成本。

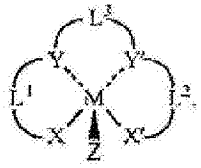
[0006] WO 90/07550公开了均匀聚酯/聚烯烃共混物组合物，其特征在于或包含：(i)98至60重量％的共聚酯，其特性粘度(I.V.)为0.3至1.2且包含来自100mol％的包含至少一个具有4至36个碳原子的芳族、饱和脂族或饱和环脂族二元酸的酸和基于聚酯的重量计0.5至20％的具有75或更小的皂化值的官能聚烯烃的重复单元，其中所述官能聚烯烃是至少一种具有2至10个碳原子的烯烃的均聚物或共聚物与至少一种具有3至5个碳原子的不饱和酸或酸酐或其1至10个碳原子的烷基酯的反应产物，且100mol％的至少一种脂族或环脂族二醇的重复单元具有2至12个碳原子；(ii)2至40重量％的未改性的聚烯烃。该专利申请没有提及这样的组合物的可印刷性。此外，特定的共聚物(称为共聚酯)需要获得均匀共混物。这样的特定共聚物的制备增加了最终聚合物共混物的成本。

[0007] EP 2123699公开了由层构成或包括至少一个层的可热收缩的膜，其中所述层由包含聚乳酸树脂和聚烯烃树脂作为主要组分的混合树脂制成，其中聚乳酸树脂与聚烯烃树脂的质量比按质量计为95/5至50/50，所述聚乳酸树脂为D-乳酸和L-乳酸的共聚物或所述共聚物的混合树脂，其中D-乳酸与L-乳酸的D/L比例为3/97至15/85或85/15至97/3，在10Hz的振动频率和将所述膜在至少一个方向上拉伸0.1％张力的测量，聚烯烃树脂或软质丙烯酸系树脂在20℃的储能弹性模量(E')为100MPa或更小，并且在将所述膜在80℃的热水中浸没10秒钟之后测量，所述膜在主要收缩方向上的热收缩比为20％或更大。该文献公开了当加热由聚乳酸制成的可热收缩的膜，结晶生长；由此不能获得足够的可热收缩性质。作为尤其

用于解决该问题的手段，已知由调节其中L-乳酸与D-乳酸的共聚物比例的聚乳酸树脂制成的膜。

[0008] US 2012/0136134公开了用于制备聚酯的方法，包括：提供具有6至40个碳原子的环尺寸的任选取代的内酯；和使所述内酯经历使用根据通式(I)的化合物作为催化剂的金属介导的开环聚合：

(I)

[0009] 

[0010] 其中

[0011] M选自Al、Ti、V、Cr、Mn和Co；

[0012] X和X'独立地为杂原子，

[0013] Y和Y'独立地选自O、N、S、P、C、Si和B，

[0014] Z选自氢、硼氢根、铝氢根、二价羰基、甲硅烷基、氢氧根、烷氧化物、芳氧化物、羧酸根、碳酸根、氨基甲酸根、酰氨基、硫醇根、磷化物和卤素；

[0015] L^1和L^2独立地为分别将X和Y连接在一起的和将X'和Y'连接在一起的有机配体，和

[0016] L^3为将Y和Y'连接在一起的任选有机配体。

[0017] 可以将采用该方法获得的聚酯和共聚物用于各种应用。一些非限制性的示例性应用包括制造具有高机械强度的纤维，生物医药应用，包括螺钉(如用于骨骼)、支架、缝合线、药物递送装置等。此外，通过所述方法获得的聚酯和共聚物可被用作聚乙烯的一般替代。

[0018] US 3,405,198公开了聚对苯二甲酸乙二酯和聚乙烯的组合物，其通过将聚对苯二甲酸乙二酯以熔体组合物的形式注射成型，其中已均匀地分布有0.5至50重量%、优选约5至40重量%的细分散的聚乙烯。通过在注射成型或配混期间使用特定混合条件和/或使用非常细的聚乙烯粉末获得所述组合物。

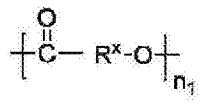
[0019] 最近的发展涉及可以模拟聚乙烯的合成聚酯。在此方面，Stempfle et al., Macromolecular Rapid Communications,2013,34,47-50公开了在酯官能之间包含最多44个亚甲基单元的脂族聚酯。

[0020] 本发明的目的在于提供聚合物组合物，其与聚烯烃相比，具有良好的机械性质和改进的可印刷性。

[0021] 本发明的另一目的在于提供基于聚烯烃的聚合物组合物，其与聚烯烃相比，具有良好的氧气阻隔性质。

[0022] 本发明的又一目的在于提供聚酯和聚烯烃的聚合物组合物，其不需要使用所述聚酯和/或所述聚烯烃的化学改性或官能化和/或增溶剂。

[0023] 在此意义上，发明人令人惊讶地发现，聚烯烃可以通过将所述聚烯烃与具有以下通用结构的第一重复单元的聚酯共混而官能化

[0024] 

[0025] 其中

[0026] R^x是具有至少8个碳原子的链长的有机基团，

[0027] n_1是所述聚酯中第一重复单元的数量。

[0028] 与在酯单元之间具有少于8个碳原子的聚酯相比，这样的聚酯极性更低，使得所述聚酯与所述聚烯烃更相容并且提供聚烯烃和聚酯的均匀的组合物而不具有对机械性质的负面作用。同时，聚合物组合物中包含酯单元使得所述组合物更具极性，导致增加的表面张力和本身改进的涂覆或印刷材料的能力。引入的极性进一步开辟了添加其它极性添加剂的可能性而不需要或者至少减少所需要的增溶剂的量。除了改进的可印刷性以外，对氧气的阻隔性质与聚烯烃相比得到改进。

[0029] 因此，通过应用本聚合物组合物，实现了本发明的一个或多个目的。

[0030] 为了避免疑惑，应理解的是本发明的聚合物组合物是均匀的组合物，意味着所述聚烯烃和所述聚酯形成均匀的混合物。不希望严格地限制于此，发明人相信，对于包含主要量的聚烯烃的组合物而言，本发明的聚酯与所述聚烯烃相容，使得一旦熔融混合原料，聚酯相就可以以非常小晶畴的形式存在，典型地具有小于可见光的波长的尺寸，从而使得可以容易地获得透明材料。对于包含主要量的聚酯的组合物而言，则情况可以是另一种情形，即所述聚烯烃可以以非常小的晶畴的形式存在，典型地具有小于可见光的波长的尺寸，从而使得可以容易地获得透明材料。例如，已观察到具有约1至300μm的最大直径的晶畴。在一些实施方案中，所述聚烯烃和所述聚酯还可以混合得如此好而使得所述组合物是单相的。

[0031] 尽管化学上相容，然而所述聚酯与所述聚烯烃之间的粘度不匹配也可能导致比期望更不均匀的组合物。因此优选的是匹配所述聚烯烃和所述聚酯的熔体流动指数(MFI)。然而更一般地，当所述聚烯烃与所述聚酯之间的MFI的比例在0.33-3.0，如0.5-1.5或者甚至0.7-1.3范围内时，可以获得均匀的组合物。更优选这样的比例为0.9-1.1。测量MFI的标准不那么相关，只要将相同的标准用于聚烯烃和聚酯。例如，对于聚乙烯而言，MFI可以根据ISO 1133，在190℃的温度并在2.16kg的负载下测量。

[0032] 应当理解的是，本聚合物组合物优选不包含和/或不需要根据现有技术的出于使所述聚烯烃和所述聚酯增容的目的的任何增溶剂。除了本组合物的所述聚烯烃和/或所述聚酯以外，不需要出于彼此结合使用的目的的任何化学改性或官能化。

[0033] 还应当理解的是，本文中所定义的聚酯是半结晶性聚酯，优选具有至少50％的结晶度，如通过差示扫描量热法(DSC)测定。这样的材料不同于公开于EP2123699中的组合物中的低结晶性(或无定型)聚乳酸树脂。

[0034] 还应当理解的是，所述聚合物组合物是热塑性聚合物组合物。

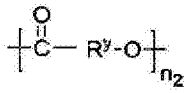
[0035] 取决于所述聚酯的期望的分子量、粘度和/或性质，第一重复单元的量n_1为至少20，优选至少100，更优选至少500、1000，或甚至至少5000。作为实践的上限n_1可以为10000。

[0036] 本聚合物组合物的聚烯烃可以为α-烯烃的聚合物如聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯。所述聚烯烃还可以为两种或多种烯烃的共聚物。然而优选地，所述聚烯烃为聚乙烯或聚丙烯，更优选低密度聚乙烯(LDPE)或线性低密度聚乙烯(LLDPE)。

[0037] 本文中所使用的线性低密度聚乙烯(LLDPE)是指包含乙烯和C_3-C_{10}的α烯烃共聚单体的低密度聚乙烯共聚物(乙烯-α烯烃共聚物)。合适的α烯烃共聚单体包括1-丁烯、1-己烯、4-甲基戊烯和1-辛烯。优选的共聚单体是1-己烯。优选地，所述α烯烃共聚单体以乙烯-α烯烃共聚物的约5至约20重量％的量、更优选乙烯-α烯烃共聚物的约7至约15重量％的量存

在。所述(线性)低密度聚乙烯((L)LDPE)具有915kg/m^{3}至940kg/m^3、优选915kg/m^{3}至935kg/m^{3}的密度。高密度聚乙烯(HDPE)具有940至965kg/m^{3}的密度。本文中所使用的聚丙烯是指丙烯均聚物或丙烯与α烯烃的共聚物,包括无规共聚物和非均相共聚物二者。

[0038] 在一个实施方案中,聚合物组合物中的聚酯为共聚酯并且还包含以下通用结构的第二重复单元

[0039] 

[0040] 其中

[0041] R^y不同于R^x并且为具有至少一个原子的链长的有机基团,

[0042] n_2是所述聚酯中的第二聚酯单元的数量,

[0043] 选择n_1和n_2,使得R^x和R^y的平均链长为至少8个原子。

[0044] 取决于所述聚酯的期望的分子量和性质,第二重复单元的量n_2为至少20,优选至少100,更优选至少500、1000或者甚至至少5000。作为实践的上限,n_2可以为10000。

[0045] 本文中所使用术语"共聚酯"意指第一和第二(或另外的)重复单元的共聚物。所述共聚酯可以为无规共聚酯、梯度共聚酯、交替共聚酯、嵌段共聚酯或多嵌段共聚酯。

[0046] 无规共聚酯是指其中第一和第二重复单元无规地分布的共聚酯。梯度共聚酯是指其中第一和第二重复单元沿着聚合物链的分布使得第一或第二重复单元的量相对于另一个逐渐增加或减少的共聚酯,视情况可以为朝向聚合物链的末端。交替共聚酯意指其中第一和第二重复单元在聚合物链中交替的共聚酯。嵌段共聚酯意指具有一个或多个第一重复单元的聚合物嵌段和一个或多个第二重复单元的聚合物嵌段的共聚酯。这样的嵌段共聚酯可以具有对于嵌段共聚物而言通常已知的任何结构并且优选为选自下组的类型:

[0047] -A-B二嵌段共聚物,

[0048] -A-B-A或B-A-B三嵌段共聚物,

[0049] -(A-B)$_n$嵌段共聚物,其中n为2-20的整数,

[0050] -(B-A)$_n$嵌段共聚物,其中n为2-20的整数,

[0051] -A(B-A)$_n$嵌段共聚物,其中n为2-20的整数,

[0052] -B(A-B)$_n$嵌段共聚物,其中n为2-20的整数,

[0053] 其中A表示第一嵌段和B表示第二嵌段。

[0054] 在其中嵌段共聚物包含两个或更多个A嵌段的实施方案中,这些A嵌段在长度方面可以相同或不同,即可以具有相同或不同的分子量。类似地,在其中嵌段共聚物包含两个或更多个B嵌段的实施方案中,这些B嵌段在长度方面可以相同或不同,即可以具有相同或不同的分子量。对于嵌段共聚物而言,优选的是第一和第二重复单元二者都具有至少8个原子的链长。

[0055] 本发明的聚合物组合物中的(共)聚酯可以为线性(共)聚酯、星型(共)聚酯如Y-型支化(共)聚酯、H-型支化(共)聚酯和梳状类型或刷状类型的(共)聚酯。

[0056] Y-型支化(共)聚酯是具有在中心点处彼此连接的三个支链的(共)聚酯。这样的类型的(共)聚酯是更上位的术语星型(共)聚酯的物类。

[0057] H-型支化(共)聚酯是具有从中心连接基团(或桥)处彼此连接的四个支链的(共)聚酯。这样的类型的(共)聚酯是更上位的术语星型(共)聚酯的物类。所述桥可以为短的烃

链，例如具有两个至六个碳原子的链长，从所述桥延伸四个支链。

[0058] 梳状或刷状类型的(共)聚酯是具有(线性)分子链作为骨架(所述梳或刷的基)的(共)聚酯，从所述骨架延伸多个支链(所述梳或刷的齿)。

[0059] 星型嵌段共聚物是具有中心点的(共)聚酯，从所述中心点延伸多个支链。

[0060] 所述聚合物组合物中的聚酯并不限于聚酯均聚物或两种不同的酯的聚酯共聚物。原则上可以将类似于第一和第二重复单元的结构的第三或另外的重复单元引入所述共聚酯，只要满足酯单元之间的平均链长为至少8个原子的条件。

[0061] 所述聚酯中连接酯单元的有机基团R^x和/或R^y和/或任何第三或另外的这样的连接基团并组成链长的原子优选为碳原子。换言之，所述聚酯中在两个酯基团之间的链优选通过碳原子形成。为了避免疑惑，应注意的是，与酯官能团直接相邻的原子是碳原子。如果不是这种情况，则第一和/或第二重复单元的所述聚合物不会是聚酯。所述聚酯中连接酯单元的有机基团R^x和/或R^y和/或任何第三或另外的这样的连接基团优选是直链或支链的、任选经取代的脂族链。因此，所述有机基团优选不包含芳族结构部分。甚至更优选地，R^x和/或R^y和/或任何另外的有机基团是饱和的直链或支链的、任选经取代的脂族链。

[0062] R^x的链长为至少8个原子。优选地，所述链长为至少10个或至少12个原子。所述链长优选为最多100，如最多80或最多50。R^x的链长的优选范围为8至80或10至50或12至30。

[0063] 类似地，链R^x和R^y或任何第三或另外的有机连接基团的平均链长为至少8个原子。优选地，所述平均链长为至少10个或至少12个原子。最大链长如上文对R^x所指出并且平均链长优选为最多80或最多50。平均链长的优选的范围是8至80或10至50或12至30。

[0064] 本文中所使用的术语“链长”是指在重复单元中的两个酯官能团(O=)C-O-之间的原子的最短数量。因此，所述“链长”不包括任何任选的支链或侧基。例如，如果R^x为($C_{10}H_{20}$)，则所述链长为十。类似地，如果R^x为C_4H_8-C(CH_3)$_2$-C_5H_{10}，则所述链长也为十。

[0065] 在一个实施方案中，所述聚酯可通过一种或多种具有至少10个原子的环尺寸的环状酯的开环聚合获得。

[0066] 如果所述聚酯是共聚酯，则所述共聚酯优选可通过两种或更多种具有至少10个原子的平均环尺寸的不同环状酯的开环共聚获得，从而产生至少8个原子的R^x和R^y的平均链长。

[0067] 本文中所使用的术语“环尺寸”是指在环状酯中形成环的原子(包括酯官能团的原子)的数量。例如，己内酯具有七元环，即七个原子的环尺寸。己内酯的环由六个碳原子和一个氧原子构成。

[0068] 优选地，所述环状酯在环中仅具有一个酯官能团并且优选是内酯，其为在环中具有单个酯基团的环状酯。环状酯的实例包括11-十一烷酸内酯、12-十二烷酸内酯、13-十三烷酸内酯、14-十四烷酸内酯、15-十五烷酸内酯(或ω-十五烷酸内酯)、十五烯内酯、16-十六烷酸内酯、黄葵内酯、17-十七烷酸内酯、18-十八烷酸内酯、19-十九烷酸内酯。鉴于它们的商购可得性和/或易于制备和良好的反应性，特别优选的环状酯是十五烷酸内酯18-十八烷酸内酯、12-十五烯-15-内酯(称为十五烯内酯)和7-十六烯-16-内酯(称为黄葵内酯)。优选地，所述环状酯在环中仅具有一个酯官能团。

[0069] 可被用作共聚酯的第二或另外的重复单元的基础的环状酯的实例包括β-丙内酯、β-丁内酯、3-甲基氧杂环丁烷-2-酮、γ-戊内酯、己内酯、ε-己内酯、ε-癸内酯、5,5-二甲基-

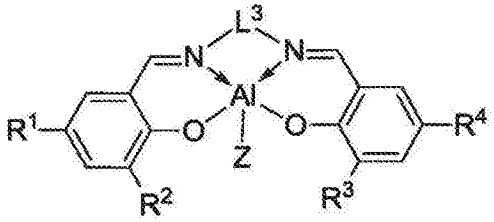
二氢呋喃-2-酮、(S)-γ-羟甲基-γ-丁内酯、γ-辛内酯、γ-壬内酯、δ-戊内酯、δ-己内酯、δ-癸内酯、δ-十一烷酸内酯、δ-十二烷酸内酯、乙交酯、丙交酯(L、D、内消旋)、庚内酯、辛内酯、壬内酯、癸内酯。鉴于它们的商购可得性和反应性,特别优选的环状酯是ε-己内酯、ε-癸内酯、β-丁内酯、乙交酯和丙交酯。

[0070] 开环聚合的机理和引发是本领域技术人员公知的并且例如描述于"Handbook of Ring Opening Polymerization,2009,编辑:Philippe Dubois,Olivier Coulembier,Jean-Marie Raquez,Wiley VCH,ISBN:9783 527 31953 4"中。内酯的开环聚合例如可以采用如公开于WO 2012/065711中的方法或本领域已知的任何其它方法进行。

[0071] 根据本发明的聚合物组合物中的聚酯优选选自聚(11-十一烷酸内酯)、聚(12-十二烷酸内酯)、聚(13-十三烷酸内酯)、聚(14-十四烷酸内酯)、聚十五烷酸内酯、聚十五烯内酯、聚(16-十六烷酸内酯)、聚黄葵内酯、聚(17-十七烷酸内酯)、聚(18-十八烷酸内酯)、聚(19-十九烷酸内酯),且更优选为聚十五烷酸内酯。

[0072] 然而,所述聚酯还可以为一种或多种第一环状酯与一种或多种第二环状酯的共聚物,所述第一环状酯选自11-十一烷酸内酯、12-十二烷酸内酯、13-十三烷酸内酯、14-十四烷酸内酯、15-十五烷酸内酯、十五烯内酯、16-十六烷酸内酯、黄葵内酯、17-十七烷酸内酯、18-十八烷酸内酯、19-十九烷酸内酯,所述第二环状酯选自ε-己内酯、ε-癸内酯、β-丁内酯、乙交酯和丙交酯。这样的共聚酯可以是无规共聚酯、梯度共聚酯、交替共聚酯、嵌段共聚酯或多嵌段共聚酯。

[0073] 更特别地,可以通过提供具有例如4至11个原子的第一环尺寸的第一内酯和具有例如12至40个原子的第二环尺寸的第二内酯并使所述第一和第二内酯经历使用下式III的化合物作为催化剂的开环共聚而制备共聚酯

[0074] 

式 III

[0075] 其中

[0076] -L3= 

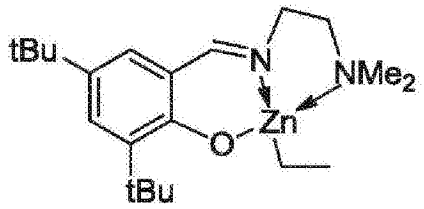
[0077] $-Z=C_2H_5$

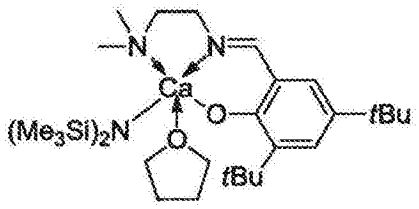
[0078] $-R^1$、R^2、R^3和R^4是氢

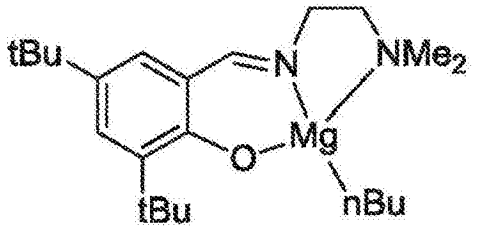
[0079] 并且其中该方法在作为溶剂的对二甲苯中进行并且其中将十六醇用作引发基团。在示例性实施方案中,在100℃的温度在氮气气氛下进行聚合。对于一摩尔的内酯,使用十毫摩尔的催化剂。

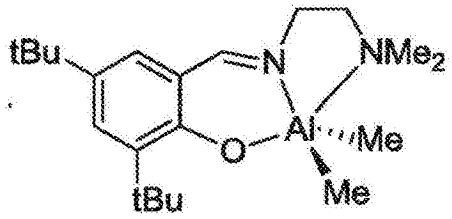
[0080] 还可以通过提供具有例如12-40个原子的环尺寸的第一环状酯并且通过将所述第一环状酯与选自下组的催化剂接触而使所述第一环状酯经历开环聚合来制备聚酯

[0081]



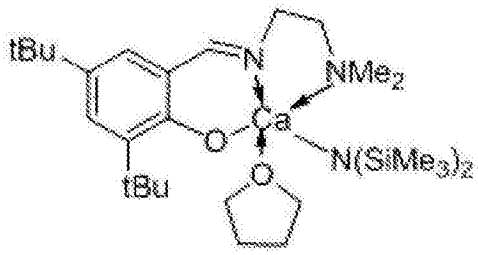






[0082] 和

[0083]



[0084] 其中所述聚合可以在作为溶剂的甲苯中在惰性气氛下于约100℃的温度任选地使用苄醇作为引发剂或链转移剂而进行。

[0085] 可以以类似的方式通过同时添加两种(或更多种)环状酯(一锅法合成)或者通过应用相继进料技术(其中一旦第一环状酯已被转化至期望的程度就仅将第二环状酯添加至反应混合物)制备共聚酯。通过选择基于锌、钙或镁的催化剂,后一技术允许分离真正的嵌段共聚物。如果使用基于铝的催化剂,则已经形成的聚合物的一些酯交换可能导致更多的无规共聚酯。

[0086] 另外的示例性聚酯是公开于Stempfle等人的文章,Macromolecular Rapid Communications,2013,34,47-50中的那些。这样的聚酯包括聚酯26,26、聚酯38,23和聚酯44,23。

[0087] 本发明的聚合物组合物优选包含5-95重量%、更有选20-80重量%或30-70重量%的聚烯烃和95-5重量%、更有选80-20重量%或70-30重量%的聚酯,基于所述组合物的总重量计。本发明人已发现,至少对于一些聚酯-聚烯烃组合而言,可以在整个组成范围内制备均匀的制品。所述组合物可以通过常规的熔融混合方法例如借助挤出来制备。可以将任选的添加剂、聚酯和聚烯烃的粉末本身进料至挤出机并且合并,以形成一个或多个熔体条,将其冷却并使用常规技术切割成粒料。然后可以将这样的粒料用作用于最终使用的转化方法的原料。

[0088] 还可以在使用点如在吹膜设备处将所述聚烯烃和所述聚酯的粉末合并,在此将它们作为粉末混合物进料至挤出机,然后在其中将它们熔融混合。

[0089] 通常,将其中聚烯烃比聚酯的比例大于1的组合物视为包含聚酯的聚烯烃组合物,

而将其中聚烯烃比聚酯的比例小于1的组合物视为包含聚烯烃的聚酯组合物。出于本发明的目的不进行这样的区分并且将所述组合物称为聚合物组合物。在本文中从聚烯烃的观点出发说明本发明的效果。

[0090] 除了所述聚烯烃和所述聚酯以外，所述聚合物组合物可以包含增强剂，如玻璃或合成纤维、天然纤维和滑石、(UV)稳定剂、抗氧化剂、填料、颜料、染料、阻燃剂或本领域技术人员可获得的任何其它添加剂。

[0091] 可以使用本领域已知的任何方法，包括注射成型、压制成型、挤出成型等，将本发明的聚合物组合物成型为模压制品。

[0092] 优选地，将所述聚合物组合物用于制备膜或片材。可以将从本发明的聚合物组合物获得的流延或吹制的膜层压至其它聚烯烃或聚酯膜，从而制备适合于包装应用、特别是食品包装应用的多层膜。然而，本发明的聚合物组合物的膜也可以原样使用。

[0093] 现在将基于以下实施例和附图进一步解释本发明，这不应以任何方式视为对所要求保护的本发明的限制。

[0094] 图1显示了用于评价聚合物组合物的拉伸试样的尺寸。

[0095] 图2显示了对用根据本发明的聚合物组合物制备的膜测量的应力-应变曲线。

[0096] 图3显示了对用根据本发明的聚合物组合物制备的膜测量的应力-应变曲线。

[0097] 根据下表1使用实验室规模的微型挤出机制备聚十五烷酸内酯(PPDL)和LDPE的共混物。所述LDPE是PE 2404TN00，可由Saudi Basic Industries Corporation商购获得并且具有根据ISO 1133(190℃/2.16kg)测量的4.2g/10min的MFR和根据ISO 527-2/50(1.10mm，压制成型样品)测量的250MPa的拉伸膜量。

[0098] 以实验室规模制备所述PPDL并测量出其具有41564g/mol的数均分子量和109830g/mol重均分子量，如使用高温尺寸排阻色谱法在160℃使用Polymer Laboratories PLXT-20 Rapid GPC Polymer Analysis System(折射率检测器和粘度检测器)采用串联的三个PLgel Olexis(300×7.5mm,Polymer Laboratories)柱以1,2,4-三氯苯作为洗脱剂于1mL·min^{-1}的流速测定。相对于聚乙烯标样(Polymer Laboratories)计算分子量。

[0099] 没有测定PPDL的熔体流速，但是基于与PE 2404TN00的对比，使用采用流变仪获得的流变学数据，本发明人估计其会在2-3g/10min的范围内(在ISO 1133(190℃/2.16kg)的条件下)。

[0100] 表1

[0101]

#	LDPE[重量%]	PPDL[重量%]	温度[℃]	RPM
实施例1	100	0	170℃	25
实施例2	90	10	170℃	100
实施例3	70	30	170℃	100
实施例4	50	50	170℃	100
实施例5	30	70	170℃	100
实施例6	10	90	170℃	25
实施例7	0	100	170℃	25

[0102] 在微型挤出机中配混之后，从聚合物组合物制备流延膜。已发现实施例1的流延膜

(纯LDPE)具有最柔软的触感，而当增加PPDL的量时，所述膜变得更硬。然而，在目视观察时，看起来所述膜是均匀的和透明的，由此得出的结论是LDPE和PPDL可以在整个组成范围内良好混合。

[0103] 参见图1，从膜1使具有2mm宽度、12mm的平行试样长度和可变的厚度(取决于膜厚度)的拉伸试样2a、2b和2c穿孔。由膜1取出三个拉伸试样2a、2b、2c，其长度在膜长度的相同方向。拉伸测试在室温使用配备有100N负载单元的Zwick Z100测试机完成。施加0.02N的预负载的力和10mm/min的应变速率。在开始的0.5％应变内测定E模量。此外，测定最大应力和在最大应力下的应变。

[0104] 测量数据示于下表2中。在所述膜中的三个位置处(称为左侧(L)、中部(M)和右侧(R))测量性质。观察到取决于取出样品的位置，测量结果一定程度上不同。本发明人相信这可能由于所述膜中在不同位置处的取向的不同水平而引起。

[0105] 对于包含50％或更少PPDL的样品#2、#3和#4而言，可以看出中部样品(M)达到了最高的应变，大概是由于所述膜中在那个位置处的最少量的取向而引起。

[0106] 当比较实施例4a和4b的应力-应变曲线时，也可以观察到膜厚度的影响。图2显示了实施例4a的应力-应变曲线，而图3显示了实施例4b的这样的曲线。从实施例4a取出的样品显示出与具有低PPDL含量的样品或多或少类似的变形行为，而从实施例4b取出的较厚的样品显示出伴随应变软化的屈服行为，其可以是所述膜中少得多的取向的指示。

[0107] 表2

[0108]

#	厚度 (μm)	LDPE [重量%]	PPDL [重量%]	位置	E模量 (MPa)	最大应力 (MPa)	最大应力下的应变(%)
1	35	100	0	L	140	23.96	124
	35	100	0	M	142	24.81	142
	25	100	0	R	211	34.60	102
2	27	90	10	L	227	29.94	118
	31	90	10	M	221	29.60	193
	28	90	10	R	150	30.01	162
3	28	70	30	L	167	33.84	189
	32	70	30	M	144	26.63	294
	28	70	30	R	193	29.66	171
4a	23	50	50	L	227	35.39	268
	31	50	50	M	191	25.94	335
	28	50	50	R	251	27.33	213
4b	190	50	50	L	213	18.43	618
	220	50	50	M	249	18.63	663
	110	50	50	R	255	23.77	941
5	38	30	70	L	220	31.21	399
	45	30	70	M	256	28.98	449
	44	30	70	R	232	33.41	482
6	38	10	90	L	186	32.76	513
	37	10	90	M	341	34.96	659
	37	10	90	R	299	36.74	558
7	40	0	100	L	624	37.03	377
	41	0	100	M	533	37.73	464
	47	0	100	R	597	54.00	633

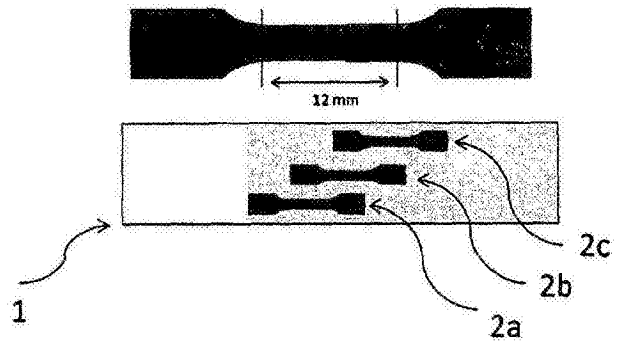

12mm
1
2a
2b
2c

图1

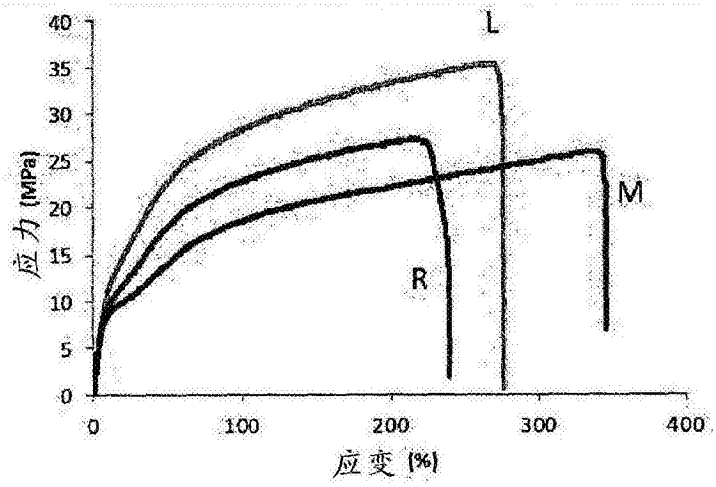

L
M
R
应力 (MPa)
应变 (%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
0
100
200
300
400

图2

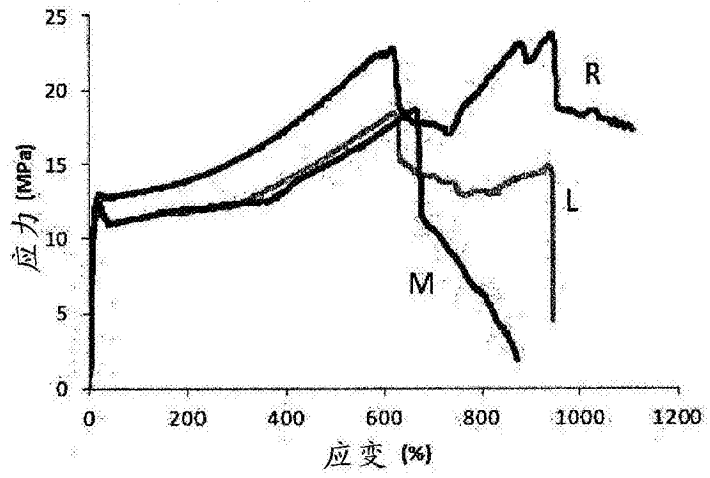

R
L
M
应力 (MPa)
应变 (%)
0
5
10
15
20
25
0
200
400
600
800
1000
1200

图3