

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 5/18

C08L 77/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97101069.2

[45] 授权公告日 2002 年 5 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1084759C

[22] 申请日 1997. 1. 30

[21] 申请号 97101069.2

[30] 优先权

[32] 1996. 1. 31 [33] FR [31] 9601145

[73] 专利权人 埃尔夫阿托化学有限公司

地址 法国上塞纳省

[72] 发明人 帕特里克·亚历克斯

丹尼斯·梅洛特

审查员 李茂家

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 基于聚酰胺和聚烯烃的薄膜

[57] 摘要

本发明涉及由包含如下组份的组合物组成的薄膜：
- 至少一种聚酰胺(A) - 至少一种包含聚酰胺嵌段和
和聚醚嵌段的聚合物(B) - 至少一种聚烯烃(C) - 至
少一种官能化聚烯烃(D) 其冲击强度(Dart 试验)比含
有相同份数的(A),(C)和(D)而 不含(B)的薄膜的要
高。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1.一种具有厚度和冲击强度的薄膜，其中该薄膜包含具有如下组分的组合物：

- 5 (a)聚酰胺 6 或聚酰胺 6,6 作为聚酰胺(A),
 (b)包含聚酰胺 6 嵌段和聚丁二醇嵌段的共聚物作为聚合物(B),
 (c)选自密度非常低的聚乙烯和聚丙烯的聚烯烃(C),
 (d)选自乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯/马来酸酐共聚物、和主要由丙烯形成的，用马来酸酐接枝然后与单胺化的聚
 10 酰胺-6 或单胺化的己内酰胺预聚物缩合的乙烯-丙烯共聚物的官能化聚烯烃(D); 其中：

$$55 \% \leq A+B \leq 80 \%,$$

$$20 \% \leq C+D \leq 45 \%,$$

$$A+B+C+D=100 \text{ 重量 } \%,$$

$$15 \quad 1.52 \leq A/B \leq 15,$$

$$0.2 \leq D/C \leq 0.4,$$

其中 Dart 试验测定的冲击强度比含有相同比例的(A)、(C)和(D)而不含(B)的薄膜的要高，条件是用相同的方法测定这两种薄膜的冲击强度。

- 2.根据权利要求 1 所述的薄膜，其中聚烯烃(C)是聚丙烯，官能化的聚烯
 20 烃(D)是主要由丙烯形成的，用马来酸酐接枝然后与单胺化的聚酰胺-6 或单胺化的己内酰胺预聚物缩合的乙烯-丙烯共聚物。

3.根据权利要求 2 所述的薄膜，其中根据 Dart 试验 NFT 54 - 109 法 A 测定的冲击强度 $\geq 194\text{g}$ 。

- 4.根据权利要求 1 所述的薄膜，其中根据 Dart 试验 NFT 54 - 109 法 A
 25 测定的冲击强度 $\geq 1250\text{g}$ 。

5.根据前述权利要求 1 所述的薄膜，其中聚烯烃(C)是密度非常低的聚乙烯，官能化的聚烯烃(D)是乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物。

6.一种具有厚度和冲击强度的薄膜，其中该薄膜包含具有如下组分的组合物：

- 30 - 至少一种聚酰胺(A),
 - 至少一种包含聚酰胺 6 嵌段和聚丁二醇嵌段的聚合物(B),

- 至少一种聚烯烃(C),
- 至少一种选自乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物的官能化聚烯烃(D); 其中:

$$55 \% \leq A+B \leq 80 \%,$$

5 $20 \% \leq C+D \leq 45 \%,$

$$A+B+C+D=100 \text{ 重量} \%,$$

$$1.52 \leq A/B \leq 15,$$

$$0.2 \leq D/C \leq 0.4; \text{ 其中:}$$

(A)是聚酰胺 6 或聚酰胺 6,6, 以及

- 10 (C)是密度非常低的聚乙烯, 并使得该薄膜的撕裂强度比含有相同比例的(A)、(C)和(D)而不含(B)的薄膜的要高, 条件是用相同的方法测定这两种薄膜的撕裂强度。

说明书

基于聚酰胺和聚烯烃的薄膜

5 本发明涉及由基于聚酰胺和聚烯烃的组合物组成的薄膜，更具体地涉及包含如下组分的组合物：

- 至少一种聚酰胺 (A)
- 至少一种包含聚酰胺嵌段和和聚醚嵌段的聚合物 (B)
- 至少一种聚烯烃 (C)
- 10 - 至少一种官能化聚烯烃 (D)

其冲击强度 (落镖冲击试验 Dart Test) 比含有相同份数的 (A), (C) 和 (D) 而不含 (B) 的薄膜的要高, 条件是用相同的方法测定其冲击强度。

本发明的组合物也可以以具有聚酰胺基体这样的结构为特征, 也就是说, 它们实质上保持有聚酰胺的性能。

15 现有技术 JP04 - 314,741 描述了由 (1) 聚酰胺 - 6 和 (2) 聚醚酯酰胺的混合物组成的薄膜。聚醚酯酰胺是由聚丁二醇和含羧酸末端的聚酰胺嵌段缩聚而成的嵌段共聚物。PA 嵌段起源于聚己内酰胺 (PA - 6) 或聚十二内酰胺 (PA-12)。聚醚酯酰胺的用量是混合物的 0.5 至 9wt. %。

该薄膜的耐弯曲性能将按 MIL-B-131F 标准的方法 101C 在 0 °C 进行测定。测量承受 1000 次弯曲操作过程中出现的孔的数目。

20 如果聚醚酯酰胺的量太低, 孔眼显著, 如果聚醚酯酰胺的量太高, 膜的透明度和机械性能降低。

在该篇现有技术中, 聚醚酯酰胺中聚酰胺嵌段与聚醚嵌段的重量的比率为 45/55 ~ 30/70。

25 用于食品工业显示其良好的抗弯曲性能的聚酰胺薄膜, 尤其是在低温下用于深冷食品的包装是有用的。然而, 关键的是, 用于包装深冷产品 (或将被深冷的产品) 的薄膜要能承受这些产品的突出部分或其尖锐棱角的穿刺。在深冷产品的运输和加工过程中, 所述产品的突出部分或其尖锐棱角不刺穿薄膜也是有用的。

30 在无菌医疗器械的包装上也要求薄膜有此性能。事实上, 薄膜的刺穿将导致空气的进入, 从而导致污染。申请(Applicant)公司发现最能代表此强度的测试是有关从一定高度落到薄膜上的钢针的冲击强度试验 (Dart 试验)。

Dart 试验可根据方法 A 或方法 B 进行。

与含有相同份数的 (A), (C) 和 (D) 而不含 (B) 的薄膜相比,

本发明的薄膜还显示出改善的撕裂强度，不管此撕裂是沿挤出平行的方向还是沿垂直的方向，条件是用相同的方法测定其撕裂强度。

聚酰胺（A）是指如下物质的缩聚产物：

5 一种或多种氨基酸，如氨基己酸，7-氨基庚酸，11-氨基十一烷酸和12-氨基十二烷酸或一种或几种内酰胺，如己内酰胺，庚内酰胺和 ω -十二碳内酰胺；

一种或几种二胺，如1,6-己二胺，十二亚甲基二胺，间-苯二甲胺，双（对-氨基环己基）甲烷和三甲基己二胺，与二酸，如间苯二酸，对苯二酸，己二酸，壬二酸，辛二酸，癸二酸和十四双酸的盐或混合物；

10 或部分这些能生成共聚酰胺的单体的混合物，如通过己内酰胺与 ω -十二碳内酰胺缩聚生成的PA-6/12。

可以使用聚酰胺的混合物。最好使用PA-6和PA-6,6。

由含活性端基的聚酰胺序列和含活性端基的聚醚序列共缩聚生成含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物，例如，

15 尤其是：

1 含二胺链末端的聚酰胺序列与含二羧酸链末端的聚乙二醇（polyoxyalkylene）序列。

2 含二羧酸链末端的聚酰胺序列与由被称作聚醚二醇的 α,ω -二羟化脂族聚乙二醇序列经氰乙基化和氢化得到的含二胺链末端的聚乙二醇序列。

20 3 含二羧酸链末端的聚酰胺序列与聚醚二醇，在此特定情况下，所得到的产物是聚醚酯酰胺。

25 含二羧基链末端的聚酰胺序列是由，例如，由内酰胺生成的 α,ω -氨基羧酸或二羧酸与二胺在限制链的二羧酸的存在下缩聚而成。聚酰胺嵌段最好是由聚酰胺-12形成的。

聚酰胺序列的数均分子量 M_n 在300至15,000之间，优选在600至5000之间。聚醚序列的数均分子量在100至6000之间，优选在200至3000之间。

含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物也可以包含随机分布的单元。这些聚合物可以通过聚醚和聚酰胺嵌段前体同时反应来制备。

30 例如，可以让聚醚二醇，一种内酰胺（或一种 α,ω -氨基酸）和一种限制链的二酸在少量水的存在下反应。所得到的聚合物主要含有长度变化大的聚醚嵌段和聚酰胺嵌段，但也含有随机反应，沿聚合物链统计分布的各种反应物。

这些含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物，不管是由预先制好的聚酰胺和

聚醚序列共缩聚制备的，还是通过一步反应制备的，均显示出，例如，肖氏 D 硬度可在 20 至 75 之间，最好在 30 至 70 之间，特性粘度在 0.8 至 2.5 之间（测量条件：25℃，在间甲苯酚中）。

5 不管聚醚嵌段是源于聚乙二醇还是源于聚丙二醇，或源于聚丁二醇，它们或以原样使用并与含羧端基的聚酰胺嵌段共缩聚，或被氨化以转化成聚醚二胺并与含羧端基的聚酰胺嵌段缩聚，也可以将这些聚醚嵌段与聚酰胺前体和一种链限制剂混合以制备具有统计分布单元的含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物。

10 US 4,331,786, US 4,115,475, US 4,195,015, US 4,839,441, US 4,864,014, US 4,230,838 和 US 4,332,920 中描述了含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物。

聚醚可以是，例如，聚乙二醇（PEG），聚丙二醇（PPG）或聚丁二醇（PTMG）。后者也称作四氢呋喃(PTHF)。

15 不管聚醚嵌段以二醇形式还是以二胺形式引入含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物链中，它们均简单地称作 PEG 嵌段或 PPG 嵌段或 PTMG 嵌段。

如果聚醚嵌段含有不同单元，如衍生自乙二醇的单元，衍生自丙二醇的单元或衍生自丁二醇的单元，均不脱离本发明的范围。

聚酰胺嵌段优选含有与聚酰胺（A）相同的单元。

20 含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物优选含有单一类型的聚酰胺嵌段和单一类型的聚醚嵌段。最好使用含 PA-6 嵌段和 PTMG 嵌段的聚合物。

使用两种含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物的混合物也是可能的。

25 含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物最好是其中聚酰胺占主要重量份的聚合物，也就是说，嵌段形式的聚酰胺和选择性地统计分布在链中的酰胺的量占含聚酰胺嵌段和聚醚嵌段的聚合物的 50wt.% 或更多。聚酰胺的量和聚醚的量的比率（聚酰胺/聚醚）最好在 50/50 至 80/20 之间。

同一聚合物（B）中聚酰胺嵌段和聚醚嵌段各自的数均分子量 Mn 优选为 1000/1000, 1300/650, 2000/100, 2600/650 和 4000/1000。

聚烯烃（C）是含烯烃单元，如乙烯，丙烯或 1-丁烯单元或任何其它 α -烯烃单元的聚合物。作为例子，可以提到的有：

30 - 聚乙烯类，如低密度聚乙烯(LDPE)，高密度聚乙烯(HDPE)，线型低密度聚乙烯(LLDPE)或超低密度聚乙烯(VLDPE)，聚丙烯，乙丙共聚物，EPR（二元乙丙胶）或 PE 金属茂，

- 苯乙烯/乙烯-丁烯/苯乙烯（SEBS）嵌段共聚物，苯乙烯/丁二烯/苯乙烯（SBS）嵌段共聚物，苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯（SIS）嵌段共聚物，

苯乙烯/乙烯-丙烯/苯乙烯嵌段共聚物, 或乙烯/丙烯/二烯 (EPDM) 嵌段共聚物,

- 乙烯与至少一种选自不饱和羧酸的盐或酯或饱和羧酸的乙烯基酯的产品的共聚物。

- 5 聚烯烃 (C) 最好选自 LLDPE, VLDPE, 聚丙烯, 乙烯/乙酸乙烯酯的共聚物或乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯的共聚物。相对密度最好在 0.86 到 0.965 之间, 熔体流动指数 (MFI) 可在 0.3 到 40 之间。

官能化聚烯烃 (D) 是含 α -烯烃单元和环氧或羧酸或羧酸酐单元的聚合物。

- 10 作为例子, 可以提到的有: 用不饱和环氧化物, 如(甲基)丙烯酸缩水甘油酯, 或用羧酸, 如(甲基)丙烯酸, 或用不饱和羧酸酐, 如马来酸酐枝化的上述聚烯烃 (C)。

也可以提到:

- 15 - 乙烯, 一种不饱和环氧化物和选择性地一种不饱和羧酸酯或盐或一种饱和羧酸乙烯酯的共聚物。这些共聚物有, 例如: 乙烯/乙酸乙烯酯/(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚物或乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/(甲基)丙烯酸缩水甘油酯共聚物,

- 20 - 乙烯, 一种不饱和羧酸酐和/或一种可用金属 (Zn) 或碱金属 (Li) 部分中和的不饱和羧酸和选择性地一种不饱和羧酸酯或一种饱和羧酸乙烯酯的共聚物。这些共聚物有, 例如, 乙烯/乙酸乙烯酯/马来酸酐共聚物或乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物或乙烯/(甲基)丙烯酸 Zn 或 Li/马来酸酐共聚物,

- 25 - 聚乙烯, 聚丙烯或用不饱和酸酐接枝或共聚然后与单胺化的聚酰胺 (或聚酰胺齐聚物) 缩聚的乙烯-丙烯共聚物。EP342,066 中描述了这些产品。

官能化聚烯烃 (D) 最好选自乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物, 乙烯/醋酸乙烯酯/马来酸酐共聚物, 或主要由丙烯形成的, 用马来酸酐接枝然后与单胺化的聚酰胺-6 或单胺化的己内酰胺齐聚物缩合的乙烯-丙烯共聚物。

- 30 (D) 优选是包含高达 40wt. % (甲基)丙烯酸烷基酯和将近 10wt. % 马来酸酐的乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物。

(甲基)丙烯酸烷基酯可以从丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸正丁酯, 丙烯酸异丁酯, 丙烯酸 2-乙基己基酯, 丙烯酸环己基酯, 甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸乙酯中选取。

各组份的重量份数最好是：

$50\% \leq A+B \leq 80\%$ 和 $20\% \leq C+D \leq 50\%$ ，总量为 100 %。

根据本发明的另一种形式，A+B 的比率为 $0.06 \leq A/B \leq 15$ ，优选为 $0.5 \leq A/B \leq 15$ ，最优选为 $1.52 \leq A/B \leq 15$ 。

5 (D) 的含量依赖于其所含有的官能团数目及其反应活性。

如果其所含有的官能团很少，则需要大量的 (D)。

就含有 1 至 10wt.% 马来酸酐，甲基丙烯酸缩水甘油酯，或(甲基)丙烯酸
的共聚物而言，D 可以是

$0.1 \leq D/C \leq 0.5$ 。

10 特别优选的组合物是：

$55\% \leq A + B \leq 80\%$ $20\% \leq C+D \leq 45\%$ 总量为 100 %，
 $0.5 \leq A/B \leq 15$ ，最优选为 $1.52 \leq A/B \leq 15$ ， $0.2 \leq D/C \leq 0.4$ 。

(A) 是 PA - 6 或 PA - 6,6

(B) 是含 PA - 6 嵌段和 PTMG 嵌段共聚物

15 (C) 是 VLDPE

(D) 是乙烯/(甲基)丙烯酸烷基酯/马来酸酐共聚物

其它优选的组合物为：

(A)，(B)，(C) 和 (D) 的份数与上述的相同，且

(A) 是 PA-6 或 PA-6,6，

20 (B) 是含 PA-6 嵌段和 PTMG 嵌段的共聚物

(C) 是聚丙烯

(D) 是主要由聚丙烯形成的，用马来酸酐枝化然后与单胺化的聚酰胺
- 6 或单胺化己内酰胺齐聚物缩聚的乙烯 - 丙烯共聚物。

25 本发明的这些组合物可以含有填料，阻燃剂，脱模剂或防粘剂，抗氧化
剂，或防紫外线辐射剂。

这些组合物是采用对热塑性塑料有用的技术在熔融状态下（双螺杆，布
斯单螺杆）混合而成的。

本申请公司还发现，用本发明的组合物制造的薄膜具有良好的冲击强度
和良好的抗弯曲性能。

30 本发明的薄膜可以通过在熔融状态下将 (A) 混入 (D) 中，然后在
扁平模头或圆柱模头中挤出吹塑或挤出制备。其冲击强度随 (B) 的用量而
增加。

在一组实施方案中，根据 Dart 试验 NFT 54 - 109 法 A 测定的冲击强度

≥194g。在另一组优选的实施方案中，根据 Dart 试验 NFT 54 - 109 法 A 测定的冲击强度≥1250g。

薄膜的厚度可以在 10 ~ 300 μm 之间。

5 本申请公司已发现，用于制造本发明的薄膜的组合物可以在给制造薄膜的装置喂料的挤出机中得到。

向挤出机中直接喂入产品 (A)，(B)，(C) 和 (D) 就足够了，没必要预先将其混合或制成母料。

实施例

在下面的实施例中，

10 PA-6 表示：MFI 在 17 至 20 之间 (235 °C/2.16kg) 的聚酰胺-6。

Pebax 1 表示：含有 Mn 为 1300 的 PA-6 嵌段和 Mn 为 650 的 PTMG 嵌段的共聚物，其肖氏 D 硬度为 56，特性粘度为 1.38，测量条件为 25 °C，在间甲苯酚中，初始浓度为 0.8g/100ml。

15 VLDPE 表示：超低密度为 0.900，MFI 为 0.8 (190 °C/2.16kg) 的聚合物。

Lotader 1 表示：其重量组份为 90.9/6/3.1，MFI 为 5 (190 °C/2.16kg) 的乙烯/丙烯酸丁酯/马来酸酐共聚物。

PP 表示：MFI 为 1.5 ~ 2 (235 °C/2.16Kg) 的聚丙烯。

20 BC 表示：含 12wt.% 乙烯的乙烯/丙烯共聚物，该共聚物用马来酸酐 (主链的 1 % MAH) 接枝，然后与聚合度为 22 的单胺化己内酰胺齐聚物 (其用量为主链的 25 %) 缩聚。

实施例 1 ~ 9

生产厚度为 55 μm 的薄膜。其配比如表 1 所示。均为重量份。

这些薄膜在 23 °C，相对湿度 (RH) 为 50 % 的空气中调理 48 小时。

25 测试结果请见表 2，3 和 4。

表 1

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PA-6	100	65	62	58.5	55.5	65	58.5	52	45.5
Pebax 1			5	10	15		10	20	30
PP						27	24	21.5	19
VLDPE		25	23.5	22.5	21				
BC						8	7.5	6.5	5.5
Lotader 1		10	9.5	9	8.5				
Σ	100	100	100	100	100	100	100	100	100

表 2

实施例		1	2		3		4		5
Dart 测试									
(方法 B-h 1.5 m)									
质量	g		1100		1250		1600		1600
Mini. P, 100% 无破裂	g		845		1145		1495		1625
Maxi. P, 100% 破裂	g		1245		1595		1845		1845
撕裂									
(ASTM D 1922-67)									
强度, 沿平行方向	CN	64	60	3	65	14	66	4	77
最小值	CN		56		52		60		60
最大值	CN		64		104		72		104
强度, 沿垂直方向	CN	67	108	5	127	7	144	14	126
最小值	CN		100		116		128		120
最大值	CN		116		140		176		132

表 3

实施例	1	2	3	4	5	
拉伸试验						
(ISO R527 1B)			误差	误差	误差	误差
平行方向						
极限伸长率 %	19	15.5	0.5	27.2	1	26.3
极限强度 MPa	31	28.5	0.5	29.7	0.5	35.6
断裂 %	288	335	24	325	9	330
断裂强度 MPa	71	47	4	59	2	66
垂直方向						
极限伸长率 %	12	25.4	3	17.9	2	13.2
极限强度 MPa	29.1	0.8	29.9	0.2	0.2	33.1
断裂 %	300	305	22	325	40	360
断裂强度 MPa	67	52	4	48	6	62

表 4

在室温和 50 % 相对湿度下调理 48 小时后薄膜的机械性能							
标准	试验	实施例	单位	6	7	8	9
NFT 54-141	撕裂强度						
	等半径 方向平行于挤出方向 方向垂直于挤出方向		N N	0.74 s = 0.2 *0.64 s = 0.0	1.10 s = 0.44 0.84 s = 0.11	1.41 s = 0.50 1.20 s = 0.14	0.89 s = 0.40 1.03 s = 0.07
NFT 54-109	DART 试验方法 A(66cm)		g	65	194	253	396
窄带 l = 15 mm r = 500 mm/min lo = 50 mm	拉伸						
	平行方向 断裂应力 断裂伸长率		N %	68.7 s = 4.4 545 s = 24	68.1 s = 8.3 590 s = 54	78.9 s = 6.1 652 s = 33	65.9 s = 2.9 633 s = 13
窄带 l = 15 mm r = 500 mm/min lo = 50 mm	拉伸						
	垂直方向 断裂应力 断裂伸长率		N %	57.2 s = 1.9 524 s = 19	60.1 s = 3.7 590 s = 30	59.1 s = 2.9 610 s = 24	56.2 s = 1.9 619 s = 17

*10 个样品中的 7 个沿等半径处撕裂。