



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102325813 B

(45) 授权公告日 2015.03.18

(21) 申请号 200980157323.9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009.11.02

C08F 220/06(2006.01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

61/141504 2008.12.30 US

US 5580927 A, 1996.12.03, 说明书第 7-8 栏实施例及对应的表一、说明书第 7 栏第 24-25 行、说明书第 4 栏第 2-3 段、说明书第 6 栏第 3 段、说明书第 3 栏第 6 段。

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011.08.22

(86) PCT国际申请的申请数据

US 2008058465 A1, 2008.03.06, 说明书第 5 页实施例、权利要求 23、43。

PCT/US2009/062940 2009.11.02

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 1413230 A, 2003.04.23, 全文。

W02010/077429 EN 2010.07.08

US 2007122633 A1, 2007.05.31, 全文。

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

US 2007289693 A1, 2007.12.20, 全文。

(美) R. J. 赫恩南德兹等著, 杨鸣波等译. 离聚物. 《塑料包装——性能、加工、应用、条例》. 化学工业出版社, 2004,

(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

陈炜棠编著. 离聚物. 《现代塑料胶材料》. 万里书店有限公司, 1985,

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

审查员 李玲娟

代理人 孟慧岚 李炳爱

权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

高透明度共混离聚物组合物和包含所述组合物的制品

(57) 摘要

本发明涉及一种离聚物共混组合物, 所述组合物包含第一离聚物和第二离聚物的共混物, 所述第二离聚物不同于所述第一离聚物。所述第一离聚物衍生自第一前体酸共聚物, 所述第一前体酸共聚物具有约 10 至约 4000 克 /10 分钟的熔体流动速率并包含 α -烯烃的共聚单元和约 20 至约 30 重量%的 α , β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元。此外, 可以将所述第一前体酸中和至约 40% 至约 90% 的水平, 以形成钠离聚物, 所述钠离聚物具有约 0.7 至约 25 克 /10 分钟的 MFR 和小于约 3.0 焦 / 克或测不到的凝固焓, 所述凝固焓通过差示扫描量热法 (DSC) 测定。本发明还涉及多种可包含所述离聚物共混组合物或由所述离聚物共混组合物制备的制品, 所述制备例如通过注塑制备。

CN 102325813 B

1. 包含离聚物共混物的组合物,所述离聚物共混物包含按所述离聚物共混物的总重量计 5 至 95 重量%的第一离聚物和 95 至 5 重量%的第二离聚物,所述离聚物共混物具有按所述离聚物共混物中的已中和与未中和的羧酸基团的总数计 10% 至 90% 的中和水平,其中:

(A) 所述第一离聚物为第一前体酸共聚物的中和产物;并且 i) 所述第一前体酸共聚物包含具有 2 至 10 个碳原子的第一 α -烯烃的共聚单元,并且进一步包含按所述第一前体酸共聚物的总重量计 20 至 30 重量%的具有 3 至 8 个碳原子的第一 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元;ii) 所述第一前体酸共聚物具有 70 至 1000 克/10 分钟的熔体流动速率;以及 iii) 当中和至 40% 至 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,所述第一前体酸共聚物产生钠离聚物;并且当根据 ASTM D3418 采用差示扫描量热法(DSC)测定时,所述钠离聚物具有 0.7 至 25 克/10 分钟的熔体流动速率和测不到或小于 3.0 焦/克的凝固焓;

(B) 所述第二离聚物为第二前体酸共聚物的中和产物,其中 i) 所述第二前体酸共聚物包含具有 2 至 10 个碳原子的第二 α -烯烃的共聚单元;以及按所述第二前体酸共聚物的总重量计 18 至 30 重量%的具有 3 至 8 个碳原子的第二 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元;所述第二 α -烯烃与所述第一 α -烯烃可相同或不同;所述第二 α -烯烃的量与所述第一 α -烯烃的量可相同或不同;所述第二 α, β -烯键式不饱和羧酸与所述第一 α, β -烯键式不饱和羧酸可相同或不同;并且所述第二 α, β -烯键式不饱和羧酸的量与所述第一 α, β -烯键式不饱和羧酸的量可相同或不同;ii) 所述第二前体酸共聚物具有 60 克/10 分钟或更小的熔体流动速率;以及 iii) 所述第二离聚物在所述离聚物共混物的所述中和水平下具有 10 克/10 分钟或更小的熔体流动速率;并且所述第二离聚物在所述离聚物共混物的所述中和水平下的熔体流动速率与所述第一离聚物在相同中和水平下的熔体流动速率不同;以及

(C) 所述熔体流动速率根据 ASTM 方法 D1238 在 190°C 的聚合物熔融温度和 2.16kg 的重量下测定。

2. 权利要求 1 的组合物,其中所述第一前体酸共聚物具有 150 至 400 克/10 分钟的熔体流动速率,并且所述第二前体酸共聚物具有 30 克/10 分钟或更小的熔体流动速率;或者其中所述第一前体酸共聚物包含 20 至 25 重量%的所述第一 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元;并且其中所述第二前体酸共聚物包含 20 至 25 重量%的所述第二 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元;并且其中所述第二 α, β -烯键式不饱和羧酸与所述第一 α, β -烯键式不饱和羧酸可相同或不同;并且所述第二 α, β -烯键式不饱和羧酸的量与所述第一 α, β -烯键式不饱和羧酸的量可相同或不同;或者其中所述离聚物共混物的中和水平为 15% 至 70%,其中所述离聚物共混物包含羧酸根基团和阳离子,并且其中所述阳离子基本上由钠阳离子组成;或者其中,在所述离聚物共混物的中和水平下,所述第一离聚物具有 0.7 至 10 克/10 分钟的熔体流动速率并且所述第二离聚物具有 5 克/10 分钟或更小的熔体流动速率;或者其中所述离聚物共混物包含 60 至 95 重量%的所述第一离聚物和 5 至 40 重量%的所述第二离聚物。

3. 包含权利要求 1 或权利要求 2 的组合物或由权利要求 1 或权利要求 2 的组合物制备的制品。

4. 权利要求 3 的制品,所述制品是通过选自浸涂、溶液流铸、层压、熔融挤塑、吹胀薄

膜、挤出贴面、和串联式挤出贴合的方法制备的膜或片材；或者所述制品是通过选自压塑、注塑、挤塑、和吹塑的方法制备的模塑制品。

5. 权利要求 4 的制品，所述制品为具有至少 1mm 的最小厚度的注塑制品；或者所述制品为具有多层结构的注塑制品，所述多层结构具有至少一个基本上由权利要求 1 所述的组合物组成的层，所述至少一个层具有至少 1mm 的最小厚度。

6. 权利要求 5 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。

7. 权利要求 5 的制品，所述制品通过选自共注塑、重叠注塑、注坯吹塑、注坯拉伸吹塑和挤坯吹塑的方法制备。

8. 通过注塑制备的制品，所述制品基本上由权利要求 1 的组合物组成并且具有 1 至 100mm 的厚度。

高透明度共混离聚物组合物和包含所述组合物的制品

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 根据美国法典第 35 编第 120 条,本专利申请要求提交于 2008 年 12 月 30 日的美国临时申请 61/141,504 的优先权,所述临时申请全文以引用方式并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及离聚物组合物以及由该离聚物组合物制成的制品,例如注塑制品。

[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] 离聚物是通过部分地或全部地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;以及美国专利申请公布 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] 因此,本文提供了包含离聚物共混物的组合物。所述离聚物共混物包含按离聚物共混物的总重量计约 5 至约 95 重量%的第一离聚物和约 95 至约 5 重量%的第二离聚物。此外,所述离聚物共混物具有按离聚物共混物中的已中和与未中和羧酸基团的总数计 10%至 90%的中和水平。

[0012] 第一离聚物为第一前体酸共聚物的中和产物,所述第一前体酸共聚物包含按第一前体酸共聚物的总重量计约 20 至约 30 重量%的具有 3 至 8 个碳原子的第一 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元,和具有 2 至 10 个碳原子的第一 α -烯烃的共聚单元。第一前体酸共聚物还具有约 70 至约 1000 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阳离子时,第一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 (MFR) 和测不到或小于约 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。

[0013] 第二离聚物为第二前体酸共聚物的中和产物,所述第二前体酸共聚物不同于第一

前体酸共聚物。第二前体酸共聚物包含具有 2 至 10 个碳原子的第二 α -烯烃的共聚单元,以及按第二前体酸共聚物的总重量计约 18 至约 30 重量%的具有 3 至 8 个碳原子的第二 α, β -烯键式不饱和羧酸的共聚单元。第二 α -烯烃与第一 α -烯烃可相同或不同,并且第二 α, β -烯键式不饱和羧酸与第一 α, β -烯键式不饱和羧酸可相同或不同。同样,第二 α -烯烃或第二 α, β -烯键式不饱和羧酸的量与第一 α -烯烃或第一 α, β -烯键式不饱和羧酸的量可相同或不同。在离聚物共混物的中和水平下,第二前体酸共聚物具有约 60 克/10 分钟或更小的熔体流动速率,并且第二离聚物具有约 10 克/10 分钟或更小的熔体流动速率。第二离聚物在离聚物共混物中和水平下具有的熔体流动速率不同于第一离聚物在相同的中和水平下的熔体流动速率。

[0014] 进一步提供了包含该组合物或由其制成的制品,例如注塑制品。

[0015] 发明详述

[0016] 除非特殊情况有其他限制,下列定义适用于本说明书中使用的术语。

[0017] 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,以本说明书及其包括的定义为准。

[0018] 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括。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。

[0019] 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;其他元素未被排除在整体的权利要求之外。

[0020] 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。

[0021] 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,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。

[0022] 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,并且给出该组合物、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。

[0023] 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。

[0024] 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，排他性的“或者”在本文中是通过诸如“A 或 B 中的两者之一”和“A 或 B 中的一者”之类的术语来指定。

[0025] 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。

[0026] 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。

[0027] 除非另行指出，所有百分比、份数、比率、和类似数量均按重量定义。

[0028] 除非另外指明在有限的情况下，所有熔体流动速率均根据 ASTM 方法 D1238 在 190℃ 的聚合物熔融温度和 2.16kg 的重量下测定。此外，术语熔体流动速率 (MFR)、熔流指数 (MFI) 和熔融指数 (MI) 是同义的，在本文中可以互换使用。

[0029] 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。

[0030] 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。

[0031] 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一种或多种共聚单体（例如 α, β -烯键式不饱和羧酸酯）的共聚单元的聚合物。

[0032] 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”。

[0033] 如本文所用，术语“共混”与术语“组合”同义。具体地讲，除非另外指明在特定的情况下，术语“共混物”无针对它所指的组合物的形态的含义。

[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部分为羧酸锌和羧酸钠形式。

[0035] 本文提供了包含离聚物共混物或由该离聚物共混物制成的组合物。离聚物共混物包含第一离聚物和第二离聚物。按离聚物共混物的总重量计,离聚物共混物可包含约 5 至约 95 重量%的第一离聚物和约 5 至约 95 重量%的第二离聚物、或约 60 至约 95 重量%的第一离聚物和约 5 至约 40 重量%的第二离聚物、或约 70 至约 90 重量%的第一离聚物和约 10 至约 30 重量%的第二离聚物、或约 70 至约 80 重量%的第一离聚物和约 20 至约 30 重量%的第二离聚物。

[0036] 第一离聚物为第一前体酸共聚物的离子中和衍生物,其中第一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 -烯键式不饱和和羧酸的共聚单元。优选地,按前体酸共聚物的总重量计,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 -烯烃的量与共聚羧酸和其他共聚单体(如果存在的话)的量互补,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%。

[0037] 第一前体酸共聚物可以具有约 70 至约 1000 克/10 分钟、或约 100 至约 500 克/10 分钟、或约 150 至约 400 克/10 分钟、或约 200 至约 350 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°C 的聚合物熔融温度和 2.16kg 的重量下测定。

[0038] 此外,当第一前体酸共聚物的羧酸根基团被中和至约 40%至约 90%的水平并且它的抗衡离子基本上由钠阳离子组成时,其产生钠离聚物。当使用 Mettler 或 TA 制造的 DSC 设备(例如 Universal V3.9A 型),根据 ASTM 方法 D3418 采用差示扫描量热法(DSC)测定时,该钠离聚物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。

[0039] 共混组合物中的第二离聚物为第二前体酸共聚物的离子中和衍生物,该第二前体酸共聚物包含具有 2 至 10 个碳原子的 α -烯烃的共聚单元和约 18 至约 30 重量%、或约 20 至约 25 重量%、或约 21 至约 24 重量%的具有 3 至 8 个碳原子的 α, β -烯键式不饱和和羧酸的共聚单元。第二前体酸共聚物的 α -烯烃或 α, β -烯键式不饱和和羧酸可以独立地与第一前体酸共聚物的 α -烯烃或 α, β -烯键式不饱和和羧酸相同或不同。同样,第二前体酸共聚物的 α -烯烃或 α, β -烯键式不饱和和羧酸的共聚单元的量可以独立地与第一前体酸共聚物的 α -烯烃或 α, β -烯键式不饱和和羧酸的共聚单元的量相同或不同。此外,根据 ASTM 方法 D1238 在 190°C 和 2.16kg 下进行测定,第二前体酸共聚物具有可在约 60 克/10 分钟或更小、或约 45 克/10 分钟或更小、或约 30 克/10 分钟或更小、或约 25 克/10 分钟或更小范围内的熔体流动速率(MFR)。

[0040] 为了获得用于共混组合物中的第二离聚物,可以用一种或多种含阳离子的碱中和第二前体酸共聚物以得到离聚物,其中第二前体酸共聚物的羧酸基团中约 10%至约 35%、或约 15%至约 30%的氢原子被阳离子、优选金属阳离子取代。也就是说,将酸基团中和至按第二前体酸共聚物的羧酸总含量计约 10%至约 35%、或约 15%至约 30%的水平,其中该

水平通过计算得到或通过测定未中和的第二前体酸共聚物得到。这样获得的第二离聚物具有约 10 克 /10 分钟或更小、或约 5 克 /10 分钟或更小、或约 3 克 /10 分钟或更小的 MFR, 该 MFR 根据 ASTM 方法 D1238 在 190°C 和 2.16kg 下测定。然而, 本领域的技术人员会知道, 共混物中的两种离聚物的中和水平将随着时间的推移平衡至共同的中和水平, 其中该共同的中和水平通过离聚物共混物中酸和碱当量的总数确定。第二离聚物在离聚物共混物中和水平下具有的 MFR 不同于第一离聚物在相同的中和水平下的 MFR。

[0041] 第一和第二前体酸共聚物中包含的合适的 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, 以及它们中的两种或更多种的组合。优选地, α - 烯烃为乙烯。

[0042] 用于第一和第二前体酸共聚物的合适的 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、单甲基马来酸、以及它们中的两种或更多种的组合。优选地, α , β - 烯键式不饱和羧酸选自丙烯酸、甲基丙烯酸、以及它们中的两种或更多种的组合。

[0043] 每个第一和第二前体酸共聚物还可独立地包含一种或多种其他共聚单体的共聚单元, 所述其他共聚单体例如具有 2 至 10 个碳原子或 3 至 8 个碳原子的不饱和羧酸、或它们的衍生物。另外, 对于第一和第二前体酸共聚物, 以下情况可以相同或不同: 其他共聚单体的存在与否、其他共聚单体的同一性、以及其他共聚单体的量, 并且独立地选择对于第一和第二前体酸共聚物的这些情况。合适的酸衍生物包括酸酐、酰胺、和酯。一些合适的前体酸共聚物还包含不饱和羧酸的酯。合适的饱和羧酸的酯的实例包括但不限于 2008 年 10 月 31 日提交的美国临时申请 61/110, 302 和提交于 2008 年 11 月 25 日的 61/117, 645 (代理人案卷号 PP0019) 中示出的那些。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。在一种优选的离聚物共混物中, 第一或第二前体酸共聚物未掺入其他共聚单体。

[0044] 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团反应形成羧酸根基团。优选地, 基于对未中和的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% 的水平。

[0045] 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第一和第二离聚物羧酸根基团的抗衡离子。例如, 可以使用二价和一价阳离子, 例如碱金属、碱土金属、和某些过渡金属阳离子。在一种优选的离聚物共混物中, 使用二价离子, 例如锌阳离子。在另一种优选的离聚物共混物中, 使用一价阳离子, 例如钠阳离子。在另一种优选的离聚物共混物中, 用于获得第一或第二离聚物的含离子的碱为含钠离子的碱。

[0046] 可以用上文引用的美国临时申请 61/110, 302 和 61/117, 645 中详细描述的方法合成第一和第二前体酸共聚物。一般来讲, 为了获得本文所述的第一和第二离聚物, 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。如美国专利 5, 028, 674 中所述, 这可以通过调节反应器温度、调节反应器压力、加入共溶剂、或通过这些技术的任何组合来实现。第一前体酸共聚物的优选实例可以在单相区域内良好的条件下进行合成。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 1365-1373 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。

[0047] 为了获得用于共混组合物的第一和第二离聚物, 可以用任何常规方法(例如美国专利 3, 404, 134 和 6, 518, 365 中所述的那些方法)中和第一和第二前体酸共聚物中的每一种。可以通过合并或共混第一和第二离聚物而获得离聚物共混物。其他获得离聚物共混物的方法对于本领域的普通技术人员将显而易见。例如, 可以在中和至所需水平之前将第一和第二前体酸共聚物共混。在供选择的实例中, 可以将衍生自第一和第二前体酸共聚物的其他离聚物共混, 或可以将一种离聚物与一种前体酸共聚物共混, 并可以将该中间体共混物的中和水平上调或下调至离聚物共混物的所需中和水平。

[0048] 可以将离聚物共混物中和至介于 0.01% 和 100.00% 之间的任何水平, 在该水平范围内不会产生难处理的产物, 即熔融时不可加工的产物。优选地, 将离聚物共混物中和至 10% 至 90%、15% 至 90%、10% 至 70%、15% 至 70%、10% 至 60%、或 15% 至 60% 的水平。预期的是在共混物的中和水平下, 离聚物共混物的熔体流动速率在由第一和第二离聚物的熔体流动速率所限定的范围内。

[0049] 本文所述的离聚物共混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、流动增强添加剂、流动降低添加剂(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(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(如玻璃纤维)、填料等等、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 年)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, 并且不会对组合物或由该组合物制备的制品的性能造成明显的不利影响。在这一点上, 此类添加剂的重量百分比不包括在本文所定义的热塑性组合物的总重量百分比之内。通常, 很多此类添加剂的存在量按离聚物组合物的总重量计可以为 0.01 至 5 重量%。

[0051] 任选地, 可通过任何已知方法将此类常规成分掺入到组合物中。这种掺入可例如通过干混、通过挤出各种组分的混合物、通过母炼技术等进行。此外, 参见 Kirk-Othmer Encyclopedia。三种值得注意的添加剂为热稳定剂、紫外线吸收剂、和受阻胺光稳定剂。这些添加剂在 2008 年 12 月 31 日提交的美国临时申请 61/141, 940(代理人案卷号 PP0055)中有详细的描述。

[0052] 进一步提供了包含本文所述离聚物共混组合物的制品。共混组合物中所用的第一离聚物在上文引用的美国临时专利申请 61/110, 302 和 61/117, 645 中有所描述, 其可用于形成具有改进的光学性质的制品, 例如膜或片材或模塑制品。人们惊奇地发现, 改进的光学性质不受获得制品时的冷却速率的影响。第一前体酸共聚物具有较高的 MFR(约 70 至约 1000 克/10 分钟), 但第一离聚物的韧性对于某些最终用途而言还是不够。通过将第一离聚物与衍生自具有较低 MFR(约 60 克/10 分钟或更低)的第二前体酸共聚物的第二离聚物

共混,离聚物共混组合物与第一离聚物相比具有改进的韧性水平。

[0053] 此外,聚合物共混物的雾度水平通常高于共混物中任何聚合物组分的雾度水平。因此,期望本文所述的离聚物共混组合物具有高于第一和第二离聚物的雾度水平。然而,还令人惊讶的是,本文所述的离聚物共混物具有低于第二离聚物的雾度水平。此外,离聚物共混物可以显示具有低于第一或第二离聚物的雾度水平。

[0054] 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,例如膜或片材或模塑制品。

[0055] 该制品可以是膜或片材,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、熔融挤出涂布、吹胀薄膜、或通过串联式挤出贴合方法形成。

[0056] 作为另外一种选择,包含本文所述离聚物共混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。

[0057] 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 年) 或 Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, 第二版, A. L. Brody 和 K. S. Marsh 编辑, Wiley-Interscience (Hoboken, 1997 年)。

[0058] 在另一个供选择的替代方案中,包含本文所述离聚物共混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。

[0059] 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含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 3 至约 100mm、或约 3 至约 50mm、或约 5 至约 35mm 的厚度。

[0060] 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。

[0061] 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。

[0062] 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。

[0063] 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的离聚物组合物时，根据 ASTM D1238 在 190℃ 和 2.16kg 下测定，离聚物的熔融指数优选为从 0.75 至最多约 35 克 /10 分钟。

[0064] 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。前体酸共聚物还优选地具有根据 ASTM D1238 在 190℃ 和 2.16kg 下所测定的 200 至 500 克 /10 分钟的熔融指数。此外，离聚物优选地具有根据 ASTM D1238 在 190℃ 和 2.16kg 下所测定的约 0.1 至约 2.0 克 /10 分钟或约 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 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。

[0065] 离聚物共混组合物可以在约 120℃ 至约 250℃、或约 130℃ 至约 210℃ 的熔融温度下进行模塑。一般来讲，可使用具有约 69 至约 110MPa 压力的低至中等填充率。模具温度可以在约 5℃ 至约 50℃、优选 5℃ 至 20℃、并且更优选 5℃ 至 15℃ 的范围内。基于离聚物共混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。

[0066] 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

[0067] 实施例 E1 至 E3 和比较实施例 CE1 和 CE2：

[0068] 在以下实施例中，将两种离聚物树脂（离聚物 A 和离聚物 B）以及它们的共混物成形为聚合物片材，继而用这些聚合物片材形成层压板。

[0069] 具体地讲，离聚物 A 为乙烯和甲基丙烯酸共聚物，其包含 21.7 重量%的甲基丙烯酸的共聚单元，该甲基丙烯酸被含钠离子碱中和了 26%，并且离聚物 A 具有 1.8 克 /10 分钟的 MFR（根据 ASTM D1238 在 190℃ 和 2.16kg 下测定）。离聚物 A 的前体乙烯甲基丙烯酸共聚物在中和之前的 MFR 为 23 克 /10 分钟（190℃ 和 2.16kg）。离聚物 B 为乙烯和甲基丙烯酸的共聚物，其包含 21.7 重量%的甲基丙烯酸的共聚单元，该甲基丙烯酸被含钠离子碱中和了 53%，并且离聚物 B 具有 2.5 克 /10 分钟的 MFR（190℃ 和 2.16kg）。离聚物 B 的前体乙烯甲基丙烯酸共聚物在中和之前的 MFR 为 350 克 /10 分钟（190℃ 和 2.16kg）。

[0070] 制备两种离聚物树脂离聚物 A 和离聚物 B 中的每一种时，在绝热连续搅拌的高压釜中通过自由基聚合制备前体酸共聚物，所述制备基本上根据美国专利 5,028,674 的实施例 1 中所述的方法进行，但具有以下不同之处：(1) 通过控制乙烯与甲基丙烯酸的比率以及引发剂的流量，使反应器条件保持在约 200℃ 至约 260℃ 的温度下和介于 170 和 240MPa 之间的压力下；(2) 反应器中未加入丙烷调聚剂；(3) 反应器中甲醇的总浓度保持在按乙烯、甲基丙烯酸、甲醇和引发剂溶液的总加入量计约 2 至 5 摩尔%；以及 (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，可以使用两种不同的自由基引发剂中的一种，即过氧乙酸叔丁酯或过氧辛酸叔丁酯。当过

氧乙酸叔丁酯为引发剂（如在制备离聚物 B 的前体酸共聚物的过程中）时，它可以作为溶于无气味矿物油精的 50% 浓度溶液使用。当过氧辛酸叔丁酯为引发剂（如在制备离聚物 A 的前体酸共聚物的过程中）时，它可以作为溶于无气味矿物油精的 90% 浓度混合物使用。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地中和乙烯和甲基丙烯酸的前体共聚物以获得离聚物，或者使用美国专利 6,518,365 的实施例 1 中描述的一般方法进行。

[0071] 此外，按照表 1 示出的温度特征图将每种离聚物或离聚物的共混物加入到直径 25mm 的 Killion 挤出机中，然后通过挤出将其铸造为聚合物片材。通过将螺杆转速调至最大生产能力来控制聚合物生产能力，将具有 2mm 标称间隙的 150mm 狭槽冲模安装在挤出机上，将铸造片材送到温度保持在介于 10℃ 和 15℃ 之间、转速为 1 至 2rpm 的直径 200mm 的抛光镀铬冷却辊上。然后取出标称厚度为 0.76mm (30 密耳) 的片材，并将其切割成 300×300mm 的正方形。

[0072] 将这些离聚物片材用作夹层片材，以形成玻璃层压体。用 50℃ 的磷酸三钠 (5g/L) 的去离子水溶液洗涤退火的玻璃片材 (100×100×3mm) 5 分钟，然后用去离子水充分漂洗并干燥。将每种离聚物（约 0.76mm 厚）的三块片材叠堆在一起，并且置于两块玻璃片材之间以形成具有总厚度为约 180 密耳 (2.28mm) 的夹层的预层压组合件。通过最小化它们的环境条件（大约 35% RH）下的暴露，将离聚物片材的水分含量保持在低于 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。

[0073] 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，来将袋装组合件内的空气基本除去。然后，将袋装组合件置于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。

[0074] 将预压组合件放入空气高压釜内，并且在 15 分钟内将温度和压力从环境温度和压力升至 135℃ 和 13.8 巴。将组合件保持在这些条件下 30 分钟，然后在环境压力下将所得的层压体快速冷却（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雾度测试。在该测量之后，将相同的层压体置于烘箱内加热至 120℃，并在该温度下保持 2 至 3 小时，接着慢慢（即以 0.1℃ / 分钟的冷却速率 B）冷却至室温，然后再次进行了雾度测试。雾度结果在下表 2 中列出。

[0075] 表 1

[0076]

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

[0077] 表 2

[0078]

样品号	离聚物组分		中和水平 (%)	MFR (克/10 分钟)	雾度 (%)	
	离聚物 A (重量%)	离聚物 B (重量%)			冷却速率 A	冷却速率 B
CE1	100	0	26	1.8	1.05	6.64
E1	80	20	31	2.2*	0.83	5.9
E2	45	55	41	2.3*	0.67	0.88
E3	25	75	46	2.4*	0.62	0.49
CE2	0	100	53	2.5	0.58	0.57

[0079] *按照离聚物 A 和离聚物 B 的 MFR 的加权比来计算共混物的 MFR。

[0080] 实施例 E4 至 E7 和比较实施例 CE3

[0081] 在实施例 E4 至 E7 的每个实施例和比较实施例 CE3 中,用表 3 中所列的层压体组件层制备尺寸为 500×500mm 的耐冲击层压体。首先,堆叠每个层压体的组件层,以形成预层压组合件。预层压组合件还包括放置在实施例 E4 至 E7 中的每个实施例的 PET 膜层上或比较实施例 CE3 中的聚碳酸酯片层上的玻璃覆盖片。然后将预层压组合件放入到真空袋中,密封。施加真空以除去真空袋中的空气,并除去组合件各层之间包含的所有空气。然后将组合件置于空气压力为 200psig(14.3 巴)的高压釜中,使其在 135℃下经受高压处理 60 分钟。冷却高压釜内的空气,而不让任何额外的空气进入高压釜。冷却 20 分钟后(或当空气温度低于约 50℃时),排掉多余的压力,然后从高压釜中取出装有层压组合件的真空袋。然后从真空袋释放真空。从真空袋中取出所得的层压体,并将玻璃覆盖片从最终层压体上移除。

[0082] 根据欧洲标准 EN 1063, Level 1 BR4 对层压体进行防弹测试,测试条件如下:

[0083] ●武器类型:手枪;

[0084] ●口径:0.44 雷明顿马格南 (Remington Magnum);

[0085] ●子弹类型:全铜合金包头、平头型、软芯(铅);

[0086] ●子弹质量:15.6±0.1g;

[0087] ●测试范围:5.00±0.5m;

[0088] ●子弹速度:440±10m/s;

[0089] ●射击次数:3 次;

[0090] ●射程:120±10mm。

[0091] 防弹测试的结果示出于表 3 中。

[0092]

表 3

样品	层 1	层 2	层 3	层 4	层 5	层 6	层 7	总厚度 (mm)	面密度 (kg/m ²)	防弹测试 结果
CE3	玻璃 ¹ (8mm)	PVB ² (0.76mm)	玻璃 ¹ (8mm)	聚氨酯 (1.9mm)	聚碳酸酯 (2.5mm)			20	43.3	不合格
E4	玻璃 ¹ (6mm)	离聚物 ³ (1.5mm)	玻璃 ¹ (6mm)	离聚物 ³ (6mm)	玻璃 ¹ (2.5mm)	PVB ² (1.52mm)	PET ⁴ (0.18mm)	23.3	43.5	合格
E5	玻璃 ¹ (6mm)	离聚物 ³ (1.5mm)	玻璃 ¹ (6mm)	离聚物 ³ (4.5mm)	玻璃 ¹ (2.5mm)	PVB ² (1.52mm)	PET ⁴ (0.18mm)	21.6	42	不合格
E6	玻璃 ¹ (6mm)	离聚物 ³ (1mm)	玻璃 ¹ (6mm)	离聚物 ³ (5mm)	玻璃 ¹ (2.5mm)	PVB ² (1.52mm)	PET ⁴ (0.18mm)	20.9	41.1	合格
E7	玻璃 ¹ (6mm)	离聚物 ³ (1mm)	玻璃 ¹ (6mm)	离聚物 ³ (6mm)	玻璃 ¹ (2.5mm)	PVB ² (1.52mm)	PET ⁴ (0.18mm)	21.8	42.1	合格

表 3 的注解:

1. 退火玻璃;
2. Butacite[®]聚(乙烯醇缩丁醛)片材, 可从 E.I. du Pont de Nemours and Company (Wilmington, Delaware) 商购获得;
3. 实施例 E3 中所用的离聚物树脂;
4. Melinex[®]薄膜(厚度 0.18mm), 可从 DuPont Teijin Films 商购获得, 其一面上涂有聚(烯丙基胺)基底漆(如美国专利 7,189,457 中所述), 另一面上涂覆有耐磨硬涂层(如欧洲专利 157030 中所述)。

[0093] 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, 如以下权利要求书中所示。