



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101616796 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 29

(21) 申请号 200780051646. 0

(22) 申请日 2007. 12. 17

(30) 优先权数据

P200603242 2006. 12. 21 ES

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 08. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/087700 2007. 12. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02008/079755 EN 2008. 07. 03

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 杰瑟斯·尼托

卡罗拉·罗森塔尔尼马丁

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

B32B 27/00 (2006. 01)

B32B 27/32 (2006. 01)

B32B 7/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5314749 A, 1994. 05. 24, 说明书第 5 栏第 8-9 行, 实施例 1、4.

US 5314749 A, 1994. 05. 24, 说明书第 5 栏第 8-9 行, 实施例 1、4.

CN 1409665 A, 2003. 04. 09, 说明书第 21-26 页, 实施例 8, 表 1-2.

CN 1409665 A, 2003. 04. 09, 说明书第 21-26 页, 实施例 8, 表 1-2.

审查员 穆江峰

权利要求书3页 说明书35页 附图2页

(54) 发明名称

多层膜、由所述多层膜制备的包装和制造所述多层膜的方法

(57) 摘要

本发明提供了膜, 所述膜包含至少三个层, 并且其中至少一个层是厚度为所述膜的总厚度的 20% 或较少的内层, 并且其中所述内层或用于形成所述内层的聚合物组分具有以下性质中的一个: A) 其纵向拉伸的 2% 割线模量是表层的纵向拉伸的 2% 割线模量的至少两倍, 或 B) 其纵向拉伸的 2% 割线模量是表层的纵向拉伸的 2% 割线模量的至多五分之一, 并且其中所述内层或所述内层的至少一种聚合物组分具有以下性质中的一个: C) 熔体指数 I_2 (190°C / 2. 16kg) 为小于或等于 2g/10min, 或 D) 熔体流动速率 MFR (230°C / 2. 16kg) 为小于或等于 5g/10min。本发明还提供了由本发明的膜制备的制品和制造所述多层膜的方法。

1. 一种膜,所述膜包含至少三个层,并且其中至少一个层是厚度为所述膜的总厚度的 20%或更小的内层,并且其中所述厚度为所述膜的总厚度的 20%或更小的内层或用于形成所述厚度为所述膜的总厚度的 20%或更小的内层的聚合物组分(a)具有以下性质中的一个:

A) 其纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至少两倍,或

B) 其纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至多五分之一;以及

其中所述厚度为所述膜的总厚度的 20%或更小的内层或用于形成所述厚度为所述膜的总厚度的 20%或更小的内层的聚合物组分(a)的纵向拉伸的 2%割线模量在由所述厚度为所述膜的总厚度的 20%或更小的内层的组合物形成的单层膜上,或在由用于形成所述厚度为所述膜的总厚度的 20%或更小的内层的聚合物组分(a)所形成的单层膜上根据 ISO 527-3-95 测量;以及

其中所述表层的纵向拉伸的 2%割线模量在由所述表层的组合物形成的单层膜上根据 ISO 527-3-95 测量;以及

其中所述厚度为所述膜的总厚度的 20%或更小的内层或所述厚度为所述膜的总厚度的 20%或更小的内层的至少一种聚合物组分具有以下性质中的一个:

C) 熔体指数 $I_2(190^\circ\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $2\text{g}/10\text{min}$,或

D) 熔体流动速率 $\text{MFR}(230^\circ\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $5\text{g}/10\text{min}$;

其中所述表层由以下形成:(a)一种或多种基于乙烯的聚合物,其选自 LLDPE、HDPE、LDPE、ULDPE、VLDPE、均匀支化的线型乙烯聚合物、均匀支化的基本线型的乙烯聚合物、非均匀支化的线型乙烯聚合物或它们的组合;或者(b)一种或多种基于丙烯的聚合物,其选自丙烯均聚物、丙烯互聚物、RCPP 或它们的组合;

其中所述至少一个厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层由组合物形成,所述组合物包含丙烯均聚物、丙烯/ α -烯烃互聚物、丙烯/乙烯互聚物、乙烯/ α -烯烃互聚物、含丙烯均聚物的共混物、含丙烯/ α -烯烃互聚物的共混物、含丙烯/乙烯互聚物的共混物或含乙烯/ α -烯烃互聚物的共混物。

2. 如权利要求 1 所述的膜,其中所述至少一个厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层的纵向拉伸的 2%割线模量是所述表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至少两倍。

3. 如权利要求 1 所述的膜,其中所述至少一个厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层的纵向拉伸的 2%割线模量是所述表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至多五分之一。

4. 如权利要求 1 所述的膜,其中所述至少一个厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层的熔体指数 $I_2(190^\circ\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $2\text{g}/10\text{min}$ 。

5. 如权利要求 2 所述的膜,其中所述至少一个厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层的熔体指数 $I_2(190^\circ\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $2\text{g}/10\text{min}$ 。

6. 如权利要求 3 所述的膜,其中所述至少一个厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层的熔体指数 $I_2(190^\circ\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $2\text{g}/10\text{min}$ 。

7. 如权利要求 1 所述的膜,其中所述至少一个厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层的熔体流动速率 $\text{MFR}(230^\circ\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $5\text{g}/10\text{min}$ 。

8. 如权利要求 2 所述的膜,其中所述至少一个厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层

的熔体流动速率 MFR(230°C /2.16kg) 为小于或等于 5g/10min。

9. 如权利要求 3 所述的膜,其中所述至少一个厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层的熔体流动速率 MFR(230°C /2.16kg) 为小于或等于 5g/10min。

10. 如权利要求 1-9 中的任意一项所述的膜,其中所述厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层的厚度小于所述表层的厚度。

11. 如权利要求 1-9 中的任意一项所述的膜,其中所述表层各自与所述内层相应的表面相邻。

12. 如权利要求 1-9 中的任意一项所述的膜,其中所述至少一个厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层的厚度为所述膜的总厚度的 10 至 20%。

13. 如权利要求 1-9 中的任意一项所述的膜,其中所述膜的总厚度为小于或等于 50 微米。

14. 如权利要求 1-9 中的任意一项所述的膜,其中所述膜由三个层组成。

15. 如权利要求 1-9 中的任意一项所述的膜,其中所述至少一个厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层不包含选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯、聚酰胺和它们的组合的极性聚合物。

16. 如权利要求 1 所述的膜,其中所述厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层由组合形成,所述组合包含乙烯/ α -烯烃互聚物或含所述乙烯/ α -烯烃互聚物的共混物。

17. 如权利要求 16 所述的膜,其中所述乙烯/ α -烯烃互聚物是由选自以下的单体形成的互聚物:乙烯和 1-辛烯、乙烯和 1-丁烯、乙烯和 1-己烯、乙烯和 1-戊烯、乙烯和 1-庚烯、乙烯和丙烯、乙烯和 4-甲基-1-戊烯,或它们的混合物。

18. 如权利要求 17 所述的膜,其中所述乙烯/ α -烯烃互聚物的熔体指数 (I_2) 为 0.2g/10min 至 2g/10min。

19. 如权利要求 18 所述的膜,其中所述乙烯/ α -烯烃互聚物的密度为 0.850 至 0.920g/cc。

20. 如权利要求 1 所述的膜,其中所述厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层由组合形成,所述组合包含丙烯均聚物、丙烯/ α -烯烃互聚物、丙烯/乙烯互聚物、含丙烯均聚物的共混物、含丙烯/ α -烯烃互聚物的共混物或含丙烯/乙烯互聚物的共混物。

21. 如权利要求 20 所述的膜,其中所述厚度为膜的总厚度的 20%或更小的内层由丙烯/乙烯互聚物或含所述丙烯/乙烯互聚物的共混物形成。

22. 如权利要求 21 所述的膜,其中所述丙烯/乙烯互聚物的熔体流动速率 (MFR) 为 0.01g/10min 至 5g/10min。

23. 如权利要求 22 所述的膜,其中所述丙烯/乙烯互聚物的密度为 0.840g/cc 至 0.920g/cc。

24. 如权利要求 1-9 中的任意一项所述的膜,其中所述膜是吹塑膜。

25. 一种制品,所述制品包含至少一个由如权利要求 1-24 中的任意一项所述的膜形成的组件。

26. 一种包装,所述包装包含至少一个由如权利要求 1-24 中的任意一项所述的膜形成的组件。

27. 一种形成多层膜的方法,所述方法包括:

a) 选择适用于每一层的聚合物或聚合物共混物；

b) 由所述聚合物或共混物形成多层膜，其中所述多层膜包含至少三个层；以及

其中至少一个层是厚度为所述膜的总厚度的 20% 或更小的内层，并且其中所述厚度为膜的总厚度的 20% 或更小的内层或用于形成所述厚度为膜的总厚度的 20% 或更小的内层的聚合物组分 (a) 具有以下性质中的一个：

A) 其纵向拉伸的 2% 割线模量是表层的纵向拉伸的 2% 割线模量的至少两倍，或

B) 其纵向拉伸的 2% 割线模量是表层的纵向拉伸的 2% 割线模量的至多五分之一；以及

其中所述厚度为膜的总厚度的 20% 或更小的内层或用于形成所述厚度为膜的总厚度的 20% 或更小的内层的聚合物组分 (a) 的纵向拉伸的 2% 割线模量在由所述厚度为膜的总厚度的 20% 或更小的内层的组合物形成的单层膜上，或在由用于形成所述厚度为膜的总厚度的 20% 或更小的内层的聚合物组分 (a) 所形成的单层膜上根据 ISO 527-3-95 测量；以及

其中所述表层的纵向拉伸的 2% 割线模量在由所述表层的组合物形成的单层膜上根据 ISO 527-3-95 测量；以及

其中所述厚度为膜的总厚度的 20% 或更小的内层或所述厚度为膜的总厚度的 20% 或更小的内层的至少一种聚合物组分具有以下性质中的一个：

C) 熔体指数 I_2 (190°C / 2.16kg) 为小于或等于 2g/10min，或

D) 熔体流动速率 MFR (230°C / 2.16kg) 为小于或等于 5g/10min；

其中所述表层由以下形成：(a) 一种或多种基于乙烯的聚合物，其选自 LLDPE、HDPE、LDPE、ULDPE、VLDPE、均匀支化的线型乙烯聚合物、均匀支化的基本线型的乙烯聚合物、非均匀支化的线型乙烯聚合物或它们的组合；或者 (b) 一种或多种基于丙烯的聚合物，其选自丙烯均聚物、丙烯互聚物、RCPP 或它们的组合；

其中所述至少一个厚度为膜的总厚度的 20% 或更小的内层由组合物形成，所述组合物包含丙烯均聚物、丙烯 / α -烯烃互聚物、丙烯 / 乙烯互聚物、乙烯 / α -烯烃互聚物、含丙烯均聚物的共混物、含丙烯 / α -烯烃互聚物的共混物、含丙烯 / 乙烯互聚物的共混物或含乙烯 / α -烯烃互聚物的共混物。

28. 如权利要求 27 所述的方法，其中所述多层膜是使用吹膜法形成的。

多层膜、由所述多层膜制备的包装和制造所述多层膜的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2006 年 12 月 21 日提交的西班牙专利申请 200603242 的优先权,并将其全部内容通过引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及多层膜,所述多层膜含至少三个层,并且其中所述膜的内层厚度占膜的总厚度的 20%或更小,并且其中所述内层具有与外(表)层不同的模量,或者所述内层相对于外(表)层由不同模量的聚合物制备。

背景技术

[0004] 膜用于大量的包装应用,例如工业包装、食品包装和特种包装中。对于这些包装,理想的是,形成所述包装的膜具有诸如耐落镖冲击性、耐撕裂性、膜刚度、良好的密封能力和良好的光学性质的特性的组合。良好的密封能力和热粘性也是使用高速包装机制造的包装所需要的。利用现有技术,不可能在不牺牲冲击性或撕裂性的情况下显著地改善膜刚度(例如,对膜进行减厚(down gauging)以及节省成本和材料所需要的)。另一方面,在包装工业中,需要在不牺牲光学性质和耐落镖冲击性的情况下将耐撕裂性改善至少 30%。理想的膜组成将具有提高的刚度与提高的光泽和提高的耐撕裂性的组合,并且优选地,具有热粘性和密封能力的额外提高。可选择地,理想的膜组成将在提高光泽和耐撕裂性的情况下具有提高的落镖性能。

[0005] 国际公开文本 WO 2005065945 披露了在高应变速率下具有降低的耐灾害性破坏性的可伸膜。实施例示出了具有 10% 芯层且由数种基于乙烯的聚合物和丙烯均聚物形成的流延膜结构。该参考文献披露了极限拉伸性、灾害性破坏性和落镖冲击性的改善的平衡。

[0006] 国际公开文本 WO 2004024433A2 披露了具有一个或多个内层的多层膜,所述内层含有可包括 HDPE、均聚物 PP 或无规共聚物 PP 的硬化聚合物。该参考文献披露了对于三层膜具有 15/70/15 的相对厚度比率,对于五层膜具有 10/20/40/20/10 或 10/30/20/30/10 的相对厚度比率的示例性膜。该参考文献披露了具有高刚度、大于 0 的横向(CD)收缩率和改善的透明度的膜。

[0007] 美国公开文本 2001/0008687A1 披露了含硬材料和软材料的具有多个(至少 5 个)层的多层膜。该参考文献披露了在应变速率为 600%/分钟的情况下应变回复率为 55%或较小,杨氏模量为 10,000 至 150,000psi 且伸长率为 100%或更高的膜。

[0008] 美国专利 5,604,019 披露了多层膜,所述多层膜具有超过五个层(硬和可延展的层),在这五个层中至少两层由聚酯或共聚酯形成,以及至少两个其它层由延性聚合物物质形成,从而得到改善的拉伸性质和耐撕裂性。

[0009] 欧洲专利 EP 0 595 701B1(摘要)披露了热收缩性组合物膜,所述热收缩性组合物膜包括芯层和向芯层的每个表面施用的两个外层或中间层。所述外层和芯层的挠性模量

和维卡软化点具有差别。该参考文献披露了芯层占膜总厚度的 30%至 95%的膜（参见权利要求 13）。

[0010] 参考文献“Properties and Structure of LLDPE/HDPE Three-Layer Coextruded Blown Films with Blended Middle Layers,” [Elkoun 等人, ANTEC2003] 披露了三层共挤出吹塑膜, 所述三层共挤出吹塑膜具有由 LLDPE/HDPE 共混物组成的中间层。每层占总膜厚的 1/3。在中间层中加入更多的 HDPE 导致模量提高, 但是撕裂强度和落镖冲击强度下降。

[0011] 参考文献“Polypropylene-Polyethylene Multilayer Films,” [Zhang 等人, ANTEC 2005] 披露了五层共挤出膜, 所述五层共挤出膜具有以不同的方式分布在五层中的 50% LLDPE 聚乙烯和 50% 聚丙烯的组合物。总的来说, 单层 LLDPE 参照物与共挤出膜相比显示出较好的耐撕裂性。

[0012] 日本专利公开文本 JP2000-094604 披露了多层包装膜, 所述多层包装膜包括由至少一个三层层压体形成的双轴取向膜, 所述三层层压体具有聚乙烯树脂作为两个表面层, 和聚丙烯树脂作为中间层。在将三层层压体共挤出之后, 使膜骤冷, 然后将膜在纵向和横向上拉伸 2 至 5 倍。膜的总厚度为 5 至 50 微米, 由聚丙烯树脂组成的中间层的厚度占总膜厚的 10 至 90%。

[0013] 日本公开文本 JP 06-106679 披露了包括芯层和外层的拉伸膜, 所述外层的总厚度大于芯层的厚度。外层和芯层的拉伸弹性模量和维卡软化温度具有差别。该膜具有热收缩性。

[0014] 专利文献 RD401012 (摘要) 披露了由包胶在表层 A 中的芯层 B 制造的三层膜。在各个层之间的重量比率为 7 至 25 重量%, 优选为 10 至 20 重量%的 A ; 50 至 86 重量%, 优选为 60 至 80 重量%的 B ; 7 至 25 重量%, 优选为 10 至 20 重量%的 A。层 A 主要由低密度聚乙烯 (均聚物或共聚物) 形成。层 B 主要由 (i) 和 (ii) 形成, 其中 (i) 为 15 至 40 重量%, 优选为 20 至 30 重量%的密度范围为 0.850 至 0.900g/cc 的塑性体或弹性体, (ii) 为 60 至 85 重量%, 优选为 70 至 80 重量%的熔体指数为 4-20 克 /10 分钟 (在 230°C 和 2.16kg) 的均聚聚丙烯或丙烯-乙烯共聚物。该参考文献披露了具有高耐撕裂延展性和高抗冲性的膜。

[0015] 然而, 这些参考文献均没有教导含薄的芯层 (所述芯层具有与较厚的表层不同的模量, 或者相对于较厚的表层由不同模量的材料制备) 且主要用于吹塑膜的多层膜。此外, 这些参考文献均没有教导具有改善的热粘性、光泽度和雾度, 且联同提高的模量和 / 或撕裂性 (用硬芯), 或联同提高的落镖性和 / 或撕裂性 (较软的芯) 的膜。因此, 需要在不牺牲光学性质的情况下具有提高的耐撕裂性的多层膜。而且, 需要具有以下性质的改善的组合的多层膜: 模量、撕裂性、光泽度、落镖性和热粘性。这些需要中的一些和其它需要已经由以下发明所解决。

发明内容

[0016] 本发明提供了膜, 所述膜包含至少三个层, 并且其中至少一个层是厚度为膜的总厚度的 20% 或更小的内层, 并且其中所述内层或用于形成所述内层的聚合物组分 (a) 具有以下特征中的一个:

[0017] A) 其纵向拉伸 (MD tensile) 的 2% 割线模量是表层的纵向拉伸的 2% 割线模量的

至少两倍,或

[0018] B) 其纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至多五分之一;以及

[0019] 其中所述内层的纵向拉伸的 2%割线模量,或用于形成所述内层的聚合物组分(a)的纵向拉伸的 2%割线模量在由所述内层的组合物形成的单层膜上,或在用于形成所述内层的聚合物组分(a)形成的单层膜上,根据 ISO527-3-95 进行测量;以及

[0020] 其中所述表层的纵向拉伸的 2%割线模量在由所述表层的组合物形成的单层膜上,根据 ISO 527-3-95 进行测量;以及

[0021] 其中所述内层,或所述内层的至少一种聚合物组分具有以下性质中的一个:

[0022] C) 熔体指数 $I_2(190^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg})$ 小于或等于 $2\text{g}/10\text{min}$,或

[0023] D) 熔体流动速率 MFR($230^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg}$) 小于或等于 $5\text{g}/10\text{min}$ 。

[0024] 本发明还提供形成多层膜的方法,所述方法包括:

[0025] a) 选择适用于每一层的聚合物或聚合物共混物;

[0026] b) 由所述聚合物或共混物形成多层膜,其中所述多层膜包含至少三个层;以及

[0027] 其中至少一个层是厚度为所述膜的总厚度的 20%或更小的内层,并且其中所述内层或用于形成所述内层的聚合物组分(a)具有以下性质中的一个:

[0028] A) 其纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至少两倍,或

[0029] B) 其纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至多五分之一;以及

[0030] 其中所述内层或用于形成所述内层的聚合物组分(a)的纵向拉伸的 2%割线模量在由所述内层的组合物形成的单层膜上或在用于形成所述内层的聚合物组分(a)所形成的单层膜上,根据 ISO 527-3-95 进行测量;以及

[0031] 其中所述表层的纵向拉伸的 2%割线模量在由所述表层的组合物形成的单层膜上,根据 ISO 527-3-95 测量;以及

[0032] 其中所述内层或所述内层的至少一种聚合物组分具有以下性质中的一个:

[0033] C) 熔体指数 $I_2(190^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg})$ 小于或等于 $2\text{g}/10\text{min}$,或

[0034] D) 熔体流动速率 MFR($230^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg}$) 小于或等于 $5\text{g}/10\text{min}$ 。

[0035] 本申请包括以下实施方式:

[0036] 实施方式 1. 一种膜,所述膜包含至少三个层,并且其中至少一个层是厚度为所述膜的总厚度的 20%或更小的内层,并且其中所述内层或用于形成所述内层的聚合物组分(a)具有以下性质中的一个:

[0037] A) 其纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至少两倍,或

[0038] B) 其纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至多五分之一;以及

[0039] 其中所述内层或用于形成所述内层的聚合物组分(a)的纵向拉伸的 2%割线模量在由所述内层的组合物形成的单层膜上,或在由用于形成所述内层的聚合物组分(a)所形成的单层膜上根据 ISO 527-3-95 测量;以及

[0040] 其中所述表层的纵向拉伸的 2%割线模量在由所述表层的组合物形成的单层膜上根据 ISO 527-3-95 测量;以及

[0041] 其中所述内层或所述内层的至少一种聚合物组分具有以下性质中的一个：

[0042] C) 熔体指数 $I_2(190^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $2\text{g}/10\text{min}$ ，或

[0043] D) 熔体流动速率 $\text{MFR}(230^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $5\text{g}/10\text{min}$ ；

[0044] 其中所述表层由以下形成：(a) 一种或多种基于乙烯的聚合物，其选自 LLDPE、HDPE、LDPE、ULDPE、VLDPE、均匀支化的线型乙烯聚合物、均匀支化的基本线型的乙烯聚合物、非均匀支化的线型乙烯聚合物或它们的组合；或者 (b) 一种或多种基于丙烯的聚合物，其选自丙烯均聚物、丙烯互聚物、RCPP 或它们的组合；

[0045] 其中所述至少一个内层由组合物形成，所述组合物包含丙烯均聚物、丙烯 / α -烯烃互聚物、丙烯 / 乙烯互聚物、乙烯 / α -烯烃互聚物、含丙烯均聚物的共混物、含丙烯 / α -烯烃互聚物的共混物、含丙烯 / 乙烯互聚物的共混物或含乙烯 / α -烯烃互聚物的共混物。

[0046] 实施方式 2. 如实施方式 1 所述的膜，其中所述至少一个内层的纵向拉伸的 2% 割线模量是所述表层的纵向拉伸的 2% 割线模量的至少两倍。

[0047] 实施方式 3. 如实施方式 1 所述的膜，其中所述至少一个内层的纵向拉伸的 2% 割线模量是所述表层的纵向拉伸的 2% 割线模量的至多五分之一。

[0048] 实施方式 4. 如实施方式 1 所述的膜，其中所述至少一个内层的熔体指数 $I_2(190^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $2\text{g}/10\text{min}$ 。

[0049] 实施方式 5. 如实施方式 2 所述的膜，其中所述至少一个内层的熔体指数 $I_2(190^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $2\text{g}/10\text{min}$ 。

[0050] 实施方式 6. 如实施方式 3 所述的膜，其中所述至少一个内层的熔体指数 $I_2(190^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $2\text{g}/10\text{min}$ 。

[0051] 实施方式 7. 如实施方式 1 所述的膜，其中所述至少一个内层的熔体流动速率 $\text{MFR}(230^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $5\text{g}/10\text{min}$ 。

[0052] 实施方式 8. 如实施方式 2 所述的膜，其中所述至少一个内层的熔体流动速率 $\text{MFR}(230^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $5\text{g}/10\text{min}$ 。

[0053] 实施方式 9. 如实施方式 3 所述的膜，其中所述至少一个内层的熔体流动速率 $\text{MFR}(230^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg})$ 为小于或等于 $5\text{g}/10\text{min}$ 。

[0054] 实施方式 10. 如实施方式 1-9 中的任意一项所述的膜，其中所述内层的厚度小于所述表层的厚度。

[0055] 实施方式 11. 如实施方式 1-9 中的任意一项所述的膜，其中所述表层各自与所述内层相应的表面相邻。

[0056] 实施方式 12. 如实施方式 1-9 中的任意一项所述的膜，其中所述至少一个内层的厚度为所述膜的总厚度的 10 至 20%。

[0057] 实施方式 13. 如实施方式 1-9 中的任意一项所述的膜，其中所述膜的总厚度为小于或等于 50 微米。

[0058] 实施方式 14. 如实施方式 1-9 中的任意一项所述的膜，其中所述膜由三个层组成。

[0059] 实施方式 15. 如实施方式 1-9 中的任意一项所述的膜，其中所述至少一个内层不包含选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯、聚酰胺和它们的组合的极性聚合物。

[0060] 实施方式 16. 如实施方式 1 所述的膜, 其中所述内层由组合物形成, 所述组合物包含乙烯 / α -烯烃互聚物或含所述乙烯 / α -烯烃互聚物的共混物。

[0061] 实施方式 17. 如实施方式 16 所述的膜, 其中所述乙烯 / α -烯烃互聚物是由选自以下的单体形成的互聚物: 乙烯和 1-辛烯、乙烯和 1-丁烯、乙烯和 1-己烯、乙烯和 1-戊烯、乙烯和 1-庚烯、乙烯和丙烯、乙烯和 4-甲基-1-戊烯, 或它们的混合物。

[0062] 实施方式 18. 如实施方式 17 所述的膜, 其中所述乙烯 / α -烯烃互聚物的熔体指数 (I_2) 为 0.2g/10min 至 2g/10min。

[0063] 实施方式 19. 如实施方式 18 所述的膜, 其中所述乙烯 / α -烯烃互聚物的密度为 0.850 至 0.920g/cc。

[0064] 实施方式 20. 如实施方式 1 所述的膜, 其中所述内层由组合物形成, 所述组合物包含丙烯均聚物、丙烯 / α -烯烃互聚物、丙烯 / 乙烯互聚物、含丙烯均聚物的共混物、含丙烯 / α -烯烃互聚物的共混物或含丙烯 / 乙烯互聚物的共混物。

[0065] 实施方式 21. 如实施方式 20 所述的膜, 其中所述内层由丙烯 / 乙烯互聚物或含所述丙烯 / 乙烯互聚物的共混物形成。

[0066] 实施方式 22. 如实施方式 21 所述的膜, 其中所述丙烯 / 乙烯互聚物的熔体流动速率 (MFR) 为 0.01g/10min 至 5g/10min。

[0067] 实施方式 23. 如实施方式 22 所述的膜, 其中所述丙烯 / 乙烯互聚物的密度为 0.840g/cc 至 0.920g/cc。

[0068] 实施方式 24. 如实施方式 1-9 中的任意一项所述的膜, 其中所述膜是吹塑膜。

[0069] 实施方式 25. 一种制品, 所述制品包含至少一个由如实施方式 1-24 中的任意一项所述的膜形成的组件。

[0070] 实施方式 26. 一种包装, 所述包装包含至少一个由如实施方式 1-24 中的任意一项所述的膜形成的组件。

[0071] 实施方式 27. 一种形成多层膜的方法, 所述方法包括:

[0072] a) 选择适用于每一层的聚合物或聚合物共混物;

[0073] b) 由所述聚合物或共混物形成多层膜, 其中所述多层膜包含至少三个层; 以及

[0074] 其中至少一个层是厚度为所述膜的总厚度的 20% 或更小的内层, 并且其中所述内层或用于形成所述内层的聚合物组分 (a) 具有以下性质中的一个:

[0075] A) 其纵向拉伸的 2% 割线模量是表层的纵向拉伸的 2% 割线模量的至少两倍, 或

[0076] B) 其纵向拉伸的 2% 割线模量是表层的纵向拉伸的 2% 割线模量的至多五分之一; 以及

[0077] 其中所述内层或用于形成所述内层的聚合物组分 (a) 的纵向拉伸的 2% 割线模量在由所述内层的组合物形成的单层膜上, 或在由用于形成所述内层的聚合物组分 (a) 所形成的单层膜上根据 ISO 527-3-95 测量; 以及

[0078] 其中所述表层的纵向拉伸的 2% 割线模量在由所述表层的组合物形成的单层膜上根据 ISO 527-3-95 测量; 以及

[0079] 其中所述内层或所述内层的至少一种聚合物组分具有以下性质中的一个:

[0080] C) 熔体指数 I_2 (190°C / 2.16kg) 为小于或等于 2g/10min, 或

[0081] D) 熔体流动速率 MFR (230°C / 2.16kg) 为小于或等于 5g/10min;

[0082] 其中所述表层由以下形成：(a) 一种或多种基于乙烯的聚合物，其选自 LLDPE、HDPE、LDPE、ULDPE、VLDPE、均匀支化的线型乙烯聚合物、均匀支化的基本线型的乙烯聚合物、非均匀支化的线型乙烯聚合物或它们的组合；或者 (b) 一种或多种基于丙烯的聚合物，其选自丙烯均聚物、丙烯互聚物、RCPP 或它们的组合；

[0083] 其中所述至少一个内层由组合物形成，所述组合物包含丙烯均聚物、丙烯 / α -烯烃互聚物、丙烯 / 乙烯互聚物、乙烯 / α -烯烃互聚物、含丙烯均聚物的共混物、含丙烯 / α -烯烃互聚物的共混物、含丙烯 / 乙烯互聚物的共混物或含乙烯 / α -烯烃互聚物的共混物。

[0084] 实施方式 28. 如实施方式 27 所述的方法，其中所述多层膜是使用吹膜法形成的。

附图说明

[0085] 图 1 是在一系列多层膜中的落镖冲击对芯层厚度百分率的关系图。

[0086] 图 2 是在一系列多层膜中的埃尔门多夫撕裂对芯层厚度百分率的关系图。

[0087] 图 3 是在一系列多层膜中的一些光学性质（光泽度和雾度）对芯层厚度百分率的关系图。

[0088] 图 4 是在一系列多层膜中的模量（横向 2% 割线模量和横向杨氏模量）对芯层厚度百分率的关系图。

具体实施方式

[0089] I. 综述

[0090] 本发明涉及多层膜，所述多层膜含有一个薄的内层，所述内层由具有不同模量（即，与表层模量相比较低的模量，或与表层模量相比较高的模量）的材料制备，或者由含较高模量材料或较低模量材料的共混物所制备。所述芯小于或等于膜的总厚度的 20%，优选为小于或等于 15% 并且更优选为小于或等于 10%。

[0091] 如本领域所公知，膜层的厚度可以通过用于形成多层膜的挤出机的层组合物的质量比和多层膜的最终厚度而测定。对于每一膜层，测定每一组合物的固态密度，并从常用的计重喂料器获知联用的挤出机的质量流率 (kg/hr)。从这两个参数，可以测定每一层组合物的体积流率。每一层的体积比率可以通过用各个层的体积流率除以所有层组合物的总体积流率而测得。对于恒定的总膜厚和宽度，每一层的厚度比率与体积比率相同。

[0092] 如本领域所公知，膜层的厚度也可使用显微技术如光学显微术或电子纤维术测定。举例来说，使用切片刀垂直于膜的平面如下对膜的薄片进行切割。在切片机储存器 (microtome holder) 中的液氮中使膜冷却。然后，切片刀切割几片大约 10 至 15 微米厚的切片。然后用光学显微镜对这些切片进行观察，并且从其中投映图像。如本领域所公知，可以使用软件程序测量在投映图像上示出的每一层的厚度。可以在图像上不同的点处进行测量，然后可以测定平均值。可以通过各个膜层不同的反差清楚地分辨出膜层。

[0093] 具体地，内层或用于形成所述内层的聚合物组分具有以下性质中的一个：

[0094] A) 其纵向拉伸的 2% 割线模量是表层的纵向拉伸的 2% 割线模量的至少两倍，优选为至少三倍，并且更优选为至少四倍，或

[0095] B) 其纵向拉伸的 2% 割线模量是表层的纵向拉伸的 2% 割线模量的至多五分之

一,优选为至多六分之一,并且更优选为至多七分之一。

[0096] 当使用薄的较低模量的内层时,得到了耐撕裂性、耐落镖冲击性和光学性质(光泽度和雾度)中的一种或多种的显著改善。当使用薄的较高模量的内层时,得到了耐撕裂性、模量、热粘力(hot tack force)和温度窗口(temperature window),以及光学性质(光泽度和雾度)中的一种或多种的显著改善。本发明的膜意料不到地改善了膜的与表面相关的性质如光泽度,所述膜具有在每一表层中的完全相同的材料和在薄的芯层中的不同的一种或多种材料。还观察到了在热粘性和密封能力方面的意料不到的改善。

[0097] 本发明的膜结构也适用于具有超过三个层的多层膜,其中至少两个薄的不连续的内层具有与表层不同的刚度。本发明的膜非常适于用于包装应用的吹塑膜。

[0098] 具体地,本发明提供了膜,所述膜包含至少三个层,并且其中至少一个层是厚度为所述膜的总厚度的 20%或更小的内层,并且其中所述内层或用于形成所述内层的聚合物组分(a)具有以下性质中的一个:

[0099] A) 其纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至少两倍,或

[0100] B) 其纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至多五分之一;以及

[0101] 其中所述内层的纵向拉伸的 2%割线模量或用于形成所述内层的聚合物组分(a)的纵向拉伸的 2%割线模量在由所述内层的组合物形成的单层膜上或在由用于形成所述内层的聚合物组分(a)所形成的单层膜上,根据 ISO527-3-95 测量;以及

[0102] 其中所述表层的纵向拉伸的 2%割线模量在由所述表层的组合物形成的单层膜上根据 ISO 527-3-95 测量;以及

[0103] 其中所述内层或所述内层的至少一种聚合物组分具有以下性质中的一个:

[0104] C) 熔体指数 $I_2(190^\circ\text{C} / 2.16\text{kg})$ 小于或等于 $2\text{g}/10\text{min}$,或

[0105] D) 熔体流动速率 MFR($230^\circ\text{C} / 2.16\text{kg}$) 小于或等于 $5\text{g}/10\text{min}$ 。

[0106] 术语“内层”当用于与熔体指数或熔体流动速率相关的情境中时表示用于形成内层的组合物,以及由组合物形成的膜。

[0107] 在一种实施方式中,所述至少一种具有性质 C) 或 D) 的聚合物组分是聚合物组分(a)。

[0108] 在一种实施方式中,每一表层由相同的组合物形成。

[0109] 在一种实施方式中,所述至少一个内层的纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至少两倍。

[0110] 在另一种实施方式中,所述至少一个内层的纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至多五分之一。

[0111] 在另一种实施方式中,所述聚合物组分(a)的纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至少两倍。

[0112] 在另一种实施方式中,所述聚合物组分(a)的纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至多五分之一。

[0113] 在一种实施方式中,所述至少一个内层的熔体指数 $I_2(190^\circ\text{C} / 2.16\text{kg})$ 小于或等于 $2\text{g}/10\text{min}$ 。

[0114] 在另一种实施方式中,所述至少一个内层的熔体指数 $I_2(230^\circ\text{C} / 2.16\text{kg})$ 小于或等

于 5g/10min。

[0115] 在另一种实施方式中,所述内层的至少一种聚合物组分的熔体指数 I_2 (190°C /2.16kg) 小于或等于 2g/10min。在进一步的实施方式中,所述至少一种聚合物组分是聚合物组分 (a)。

[0116] 在另一种实施方式中,所述内层的至少一种聚合物组分的熔体指数 I_2 (230°C /2.16kg) 小于或等于 5g/10min。在进一步的实施方式中,所述至少一种聚合物组分是聚合物组分 (a)。

[0117] 在一种实施方式中,所述内层的厚度小于表层的厚度,并且优选为小于每一表层的厚度。

[0118] 在一种实施方式中,所述表层各自与内层相应的表面相邻。

[0119] 在一种实施方式中,所述至少一个内层的厚度为膜的总厚度的 10 至 20%。

[0120] 在一种实施方式中,所述膜的总厚度小于或等于 50 微米。

[0121] 在另一种实施方式中,所述膜由三个层组成。

[0122] 在另一种实施方式中,所述膜由五个层组成。

[0123] 在一种实施方式中,所述膜不含在两个膜层之间的粘合层。

[0124] 在另一种实施方式中,所述至少一个内层不包含选自以下的极性聚合物: 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酯、聚酰胺和它们的组合。

[0125] 在另一种实施方式中,所述至少一个内层由组合物形成,所述组合物包含: 丙烯均聚物、丙烯/ α -烯烃互聚物、丙烯/乙烯互聚物、乙烯/ α -烯烃互聚物、含丙烯均聚物的共混物、含丙烯/ α -烯烃互聚物的共混物、含丙烯/乙烯互聚物的共混物或含乙烯/ α -烯烃互聚物的共混物。

[0126] 在另一种实施方式中,所述内层由含乙烯/ α -烯烃互聚物的组合物或含乙烯/ α -烯烃互聚物的共混物所形成。在进一步的实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物是由选自以下的单体形成的互聚物: 乙烯和 1-辛烯、乙烯和 1-丁烯、乙烯和 1-己烯、乙烯和 1-戊烯、乙烯和 1-庚烯、乙烯和丙烯、乙烯和 4-甲基-1-戊烯,或它们的混合物,并且优选为乙烯和 1-丁烯、乙烯和 1-己烯或乙烯和 1-辛烯。在进一步的实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物的熔体指数 (I_2) 为 0.2g/10min 至 2g/10min。在另一种实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物的密度为 0.850 至 0.920g/cc。

[0127] 在另一种实施方式中,所述内层由组合物形成,所述组合物包含丙烯均聚物、丙烯/ α -烯烃互聚物、丙烯/乙烯互聚物、含丙烯均聚物的共混物、含丙烯/ α -烯烃互聚物的共混物或含丙烯/乙烯互聚物的共混物。在进一步的实施方式中,所述内层由丙烯/乙烯互聚物或含丙烯/乙烯互聚物的共混物形成。在进一步的实施方式中,所述丙烯/乙烯互聚物的熔体指数 (I_2) 为 0.01g/10min 至 5g/10min。在另一种实施方式中,所述丙烯/乙烯互聚物的密度为 0.840g/cc 至 0.920g/cc。

[0128] 在一种实施方式中,本发明的膜是吹塑膜。

[0129] 本发明的膜可以包括两种或更多种本申请所述的实施方式的组合。

[0130] 本发明还提供了制品,所述制品包含至少一个由本申请所述的本发明的膜形成的组件。本发明的制品可以包含两种或更多种本申请所述的实施方式的组合。

[0131] 本发明还提供了包装,所述包装包含至少一个由本申请所述的本发明的膜形成的

组件。本发明的包装可以包含两种或更多种本申请所述的实施方式的组合。

[0132] 本发明还提供了形成多层膜的方法,所述方法包括:

[0133] a) 选择适用于每一层的聚合物或聚合物共混物;

[0134] b) 由所述聚合物或共混物形成多层膜,其中所述多层膜包含至少三个层;以及

[0135] 其中至少一个层是厚度为所述膜的总厚度的 20% 或更小的内层,并且其中所述内层或用于形成所述内层的聚合物组分 (a) 具有以下性质中的一个:

[0136] A) 其纵向拉伸的 2% 割线模量是表层的纵向拉伸的 2% 割线模量的至少两倍,或

[0137] B) 其纵向拉伸的 2% 割线模量是表层的纵向拉伸的 2% 割线模量的至多五分之一;以及

[0138] 其中所述内层的纵向拉伸的 2% 割线模量或用于形成所述内层的聚合物组分 (a) 的纵向拉伸的 2% 割线模量在由所述内层的组合物形成的单层膜上,或在用于形成所述内层的聚合物组分 (a) 所形成的单层膜上,根据 ISO527-3-95 测量;以及

[0139] 其中所述表层的纵向拉伸的 2% 割线模量在由所述表层的组合物形成的单层膜上根据 ISO 527-3-95 测量;以及

[0140] 其中所述内层或所述内层的至少一种聚合物组分具有以下性质中的一个:

[0141] C) 熔体指数 $I_2(190^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg})$ 小于或等于 $2\text{g}/10\text{min}$, 或

[0142] D) 熔体流动速率 MFR($230^{\circ}\text{C} / 2.16\text{kg}$) 小于或等于 $5\text{g}/10\text{min}$ 。

[0143] 在一种实施方式中,所述至少一种具有性质 C) 或 D) 的聚合物组分是聚合物组分 (a)。

[0144] 在进一步的实施方式中,所述膜使用吹膜法 (blown film process) 形成。

[0145] 本发明的方法可以包括本申请所述的两种或更多种实施方式的组合。

[0146] II. 用于内层和外层的材料

[0147] 所述内层和表层可以由多种热塑性聚合物制备。代表性的聚合物包括天然或合成树脂,例如(但不限于),苯乙烯嵌段共聚物;橡胶,聚烯烃如聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯;乙烯/乙酸乙烯酯 (EVA) 共聚物;乙烯/丙烯酸共聚物 (EAA);乙烯/丙烯酸酯共聚物 (EMA、EEA、EBA);聚丁烯;聚丁二烯;尼龙 (nylons);聚碳酸酯;聚酯;聚氧化乙烯;聚氧化丙烯;乙烯-丙烯互聚物,例如乙烯-丙烯橡胶和乙烯-丙烯-二烯单体橡胶;氯化聚乙烯;热塑性硫化橡胶 (thermoplastic vulcanates);乙烯/丙烯酸酯聚合物 (EEA);乙烯/苯乙烯互聚物 (ESI);聚氨酯;以及功能上改性的聚烯烃,例如硅烷-接枝-改性的烯烃聚合物或马来酸酐-接枝-改性的烯烃聚合物;和这些聚合物中的两种或更多种的组合。优选地,所述膜包含至少一种基于乙烯的聚合物和/或至少一种基于丙烯的聚合物。

[0148] A. 用于内层和表层中的基于乙烯的聚合物

[0149] 用于内层或表层中的基于乙烯的聚合物包括乙烯均聚物或乙烯互聚物作为唯一的聚合物组分,或作为主要的 (> 50 重量%,基于聚合物的总重量) 聚合物组分。该聚合物包括线型低密度聚乙烯 (LLDPE)、高密度聚乙烯 (HDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE)、超低密度聚乙烯 (ULDPE)、极低密度聚乙烯 (VLDPE)、均匀支化的线型乙烯聚合物、均匀支化的基本线型的乙烯聚合物和非均匀支化的线型乙烯聚合物。这些聚合物中的一种或多种(如果存在)在膜组合物中的量将取决于希望的性质、其它组分和所述一种或多种聚乙烯的类型而不同。

[0150] 可用于与乙烯聚合的适合的共聚单体包括但不限于烯键式不饱和单体、共轭或非共轭的二烯或共轭或非共轭的多烯。该共聚单体的实例包括 C_3-C_{20} α -烯炔, 例如丙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯。优选的共聚单体包括丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯和 1-辛烯, 并且更优选为丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯, 其中的 1-辛烯是特别优选的。其它适合的单体包括苯乙烯、卤素-或-烷基-取代的苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基苯并环丁烷、丁二烯、异戊二烯、戊二烯、己二烯、辛二烯和环烯炔, 例如环戊烯、环己烯和环辛烯。通常, 使乙烯与一种 C_3-C_{20} α -烯炔进行共聚。优选的共聚单体包括 C_3-C_8 α -烯炔, 并且优选为丙烯、1-丁烯、1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯, 并且更优选为丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

[0151] 术语“均匀的”和“均匀支化的”是关于乙烯/ α -烯炔互聚物使用的, 其中所述 α -烯炔共聚单体在给定的聚合物分子中无规分布, 并且基本上所有的聚合物分子具有相同的乙烯-对-共聚单体的比率。

[0152] 可用于本发明实践中的均匀支化的乙烯互聚物包括均匀支化的线型乙烯互聚物和均匀支化的基本线型的乙烯互聚物。在一种实施方式中, 所述膜的内层由组合物形成, 所述组合物包含均匀支化的线型乙烯互聚物或均匀支化的基本线型的乙烯互聚物。

[0153] 在均匀支化的线型乙烯互聚物中包括缺乏长链支化(或可测量的量的长链支化), 但是具有短链支化的乙烯聚合物, 所述短链支化衍生自聚合到互聚物中的共聚单体并且在相同的聚合物链中和在不同的聚合物链之间皆均匀分布。即, 均匀支化的线型乙烯互聚物缺乏长链支化(或可测量的量的长链支化), 正如线型低密度聚乙烯聚合物或线型高密度聚乙烯聚合物的情况一样, 并且使用例如 Elston 在美国专利 3,645,992 中所述的均匀支化分布聚合方法进行制备。均匀支化的线型乙烯/ α -烯炔互聚物的商业上的实例包括 Mitsui Chemical Company 提供的 TAFMER™ 聚合物, 和 Exxon Chemical Company 提供的 EXACT™ 聚合物。

[0154] 所述均匀支化的基本线型的乙烯互聚物描述于美国专利 5,272,236 ;5,278,272 ;5,703,187 ;6,054,544 ;6,335,410 和 6,723,810, 将每一专利的全部内容均并入本文。这些参考文献中的一些也披露了制备这些聚合物的方法。

[0155] 此外, 所述基本线型的乙烯互聚物是具有长链支化的均匀支化乙烯聚合物。长链支化具有与聚合物主链相同的共聚单体分布, 并且可以具有与聚合物主链大约相同的长度。与一种共聚单体结合至聚合物主链中所形成的短链支化的碳长度(carbon length)相比, 长链支化的碳长度较长。长链支化可以通过使用 ^{13}C 核磁共振(NMR)波谱法测定, 并且可以使用 Randall 的方法(Rev. Macromol. Chem. Phys., C29(2&3), 1989, 第 285-297 页)确定数量, 将其公开内容通过引用的方式并入本文。

[0156] 通常, “基本线型”是指本体聚合物平均每 1000 个总的碳数(包括主链和支链的碳数)取代有 0.01 个长链支化至每 1000 个总的碳数取代有 3 个长链支化。优选的聚合物每 1000 个总的碳数取代有 0.01 个长链支化至每 1000 个总的碳数取代有 1 个长链支化, 更优选为每 1000 个总的碳数取代有 0.05 个长链支化至每 1000 个总的碳数取代有 1 个长链支化, 并且尤其为每 1000 个总的碳数取代有 0.3 个长链支化至每 1000 个总的碳数取代有 1 个长链支化。

[0157] 基本线型的互聚物的商业上的实例包括 ENGAGE™ 聚合物(可得自 The Dow

Chemical Company) 和 AFFINITY™ 聚合物 (可得自 The Dow Chemical Company)。

[0158] 所述基本线型的乙烯互聚物形成独特的一类均匀支化的乙烯聚合物。它们基本不同于 Elston 在美国专利 3,645,992 中所述的公知的一类常规均匀支化的线型乙烯互聚物,而且,它们与常规的非均匀“Ziegler-Natta 催化剂聚合的”线型乙烯聚合物(例如,如使用 Anderson 等人在美国专利 4,076,698 中所披露的技术制备的超低密度聚乙烯(ULDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)或高密度聚乙烯(HDPE))不在同一类中;它们与高压,游离自由基引发的,高度支化的聚乙烯如低密度聚乙烯(LDPE)、乙烯-丙烯酸(EAA)共聚物和乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)共聚物也不在同一类中。

[0159] 所述均匀支化的线型乙烯互聚物或基本线型的乙烯互聚物的特征在于具有窄的分子量分布(M_w/M_n)。对于线型乙烯聚合物和基本线型的乙烯聚合物,分子量分布 M_w/M_n 例如为小于或等于 5,优选为小于或等于 4 并且更优选为 1.5 至 4,并且甚至更优选为 1.5 至 3,并且最优选为 2.5 至 3.5。从 1 至 5,或从 1.05 至 5 的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。

[0160] 均匀线型乙烯互聚物和基本线型的乙烯互聚物的共聚单体支化分布通过它的 SCBDI(短链支化分布指数(Short Chain Branch Distribution Index))或 CDBI(组成分布支化指数(Composition Distribution Branch Index))进行表征,并且定义为共聚单体含量在总的共聚单体的中值摩尔含量(median total molar comonomer content)的 50% 以内的聚合物分子的重量百分数。聚合物的 CDBI 根据得自本领域已知技术的数据进行计算,所述已知技术例如为温升淋洗分级(Temperature Rising Elution Fractionation)(本申请中缩写为“TREF”),例如,如 Wild 等人 [*Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed.*, 第 20 卷,第 441 页(1982)] 或在美国专利 4,798,081 和 5,008,204 中所述。可用于本发明组合物中的均匀支化的线型互聚物和均匀支化基本线型的互聚物的 SCBDI 或 CDBI 优选为大于 50%,尤其为大于 70%,更优选为大于 90%。

[0161] 非均匀支化的线型乙烯互聚物也可以用于本发明中。非均匀线型乙烯互聚物包括乙烯和一种或多种 C_3 至 C_8 α -烯烃的互聚物。乙烯的均聚物也可以使用与制备非均匀体系所使用的催化剂相同的催化剂如 Ziegler-Natta 催化剂来制备。与均匀线型乙烯聚合物相比, α -烯烃共聚导致的分子量分布和短链支化分布均相对较宽。非均匀线型乙烯聚合物可以使用 Ziegler-Natta 催化剂以溶液法、淤浆法或气相法制备,并且是本领域技术人员公知的。例如,参见美国专利 4,339,507,将其全部内容通过引用的方式并入本文。

[0162] 非均匀乙烯聚合物和均匀乙烯聚合物的混合物(“复合聚乙烯”)也可以用于本发明的膜组合物,例如 Kolthammer 等人在美国专利 5,844,045;5,869,575;和 6,448,341 中披露的那些;将每篇专利的全部内容通过引用的方式并入本文。

[0163] 基于乙烯的聚合物可以具有两种或更多种本申请所述的实施方式的组合。

[0164] B. 用于内层和表层中的基于丙烯的聚合物

[0165] 用于内层或表层中的适合的基于丙烯的聚合物包括丙烯均聚物、丙烯互聚物以及聚丙烯的反应器共聚物(reactor copolymers of polypropylene, RCPP),所述反应器共聚物可以含有 1 至 20 重量%的乙烯或具有 4 至 20 个碳原子的 α -烯烃共聚单体。所述聚丙烯均聚物可以是全同立构聚丙烯、间同立构聚丙烯或无规立构聚丙烯。所述丙烯互聚物可以是无规共聚物或嵌段共聚物,或基于丙烯的三元共聚物。

[0166] 所述基于丙烯的聚合物优选为半结晶聚合物。基于丙烯的结晶聚合物通常具有至少 90 摩尔%的衍生自丙烯的重复单元,优选为至少 97%的衍生自丙烯的重复单元,更优选为至少 99%的衍生自丙烯的重复单元。

[0167] 用于与丙烯聚合的适合的共聚单体包括乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯以及 4-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯、5-甲基-1-己烯、乙烯基环己烷和苯乙烯。优选的共聚单体包括乙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯,并且更优选为乙烯。

[0168] 任选地,所述基于丙烯的聚合物包含衍生自具有至少两个双键的单体的单体单元,所述具有至少两个双键的单体优选为二烯或三烯。适合的二烯和三烯共聚单体包括 7-甲基-1,6-辛二烯;3,7-二甲基-1,6-辛二烯;5,7-二甲基-1,6-辛二烯;3,7,11-三甲基-1,6,10-辛三烯(3,7,11-trimethyl-1,6,10-octatriene);6-甲基-1,5-庚二烯;1,3-丁二烯;1,6-庚二烯;1,7-辛二烯;1,8-壬二烯;1,9-癸二烯;1,10-十一碳二烯;降冰片烯;四环十二碳烯(tetracyclododecene);或它们的混合物;并且优选为丁二烯;己二烯;和辛二烯;并且最优选为 1,4-己二烯;1,9-癸二烯;4-甲基-1,4-己二烯;5-甲基-1,4-己二烯;二环戊二烯;和 5-亚乙基-2-降冰片烯(ENB)。

[0169] 其它不饱和的共聚单体包括 1,3-丁二烯、1,3-戊二烯、降冰片二烯和二环戊二烯; C_{8-40} 乙烯基芳族化合物,包括苯乙烯、邻甲基苯乙烯、间甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基联苯、乙烯基萘;和卤素-取代的 C_{8-40} 乙烯基芳族化合物,例如氯代苯乙烯和氟代苯乙烯。

[0170] 适合的丙烯共聚物包括丙烯/乙烯共聚物、丙烯/1-丁烯共聚物、丙烯/1-己烯共聚物、丙烯/4-甲基-1-戊烯共聚物、丙烯/1-辛烯共聚物、丙烯/乙烯/1-丁烯共聚物、丙烯/乙烯/ENB 共聚物、丙烯/乙烯/1-己烯共聚物、丙烯/乙烯/1-辛烯共聚物、丙烯/苯乙烯共聚物和丙烯/乙烯/苯乙烯共聚物。

[0171] 适合的基于丙烯的聚合物通过本领域已知的方法,例如使用单中心催化剂(金属茂单中心催化剂或几何受限单中心催化剂)或 Ziegler Natta 催化剂形成。使丙烯和任选的共聚单体如乙烯或 α -烯烃单体在本领域已知的条件(例如,如 Galli 等人 [Angew. Macromol. Chem., 第 120 卷,73(1984)] 或 E. P. Moore 等人 [Polypropylene Handbook, Hanser Publishers, New York, 1996, 特别是第 11-98 页] 所披露的条件)下聚合。聚丙烯聚合物包括 Shell 的 KF 6100 均聚物聚丙烯;Solvay 的 KS 4005 聚丙烯共聚物;Solvay 的 KS 300 聚丙烯三元共聚物;和可得自 The Dow Chemical Company 的 INSPIRE™ 聚丙烯树脂。

[0172] 在本发明中使用的基于丙烯的聚合物可以具有任何分子量分布(MWD)。具有宽 MWD 或窄 MWD 的基于丙烯的聚合物通过本领域已知的方法形成。可以通过减粘裂化,或通过使用单中心催化方法制备反应器级产物(reactor grades)(非减粘裂化的),或通过同时使用这两种方法而有利地提供具有窄 MWD 的基于丙烯的聚合物。

[0173] 基于丙烯的聚合物可以是反应器级的、减粘裂化的、支化的或偶联的以提供增加的成核和结晶速率。术语“偶联”在本申请中用于表示对基于丙烯的聚合物进行流变改性,使得它们在挤出期间(例如,在挤出机中刚好在环形口模的前面)呈现出熔融聚合物的抗流动性的改变。然而“减粘裂化”是在断链方向进行的,“偶联”是在交联或网联(networking)方向进行的。作为偶联的实例,将偶联剂(例如,叠氮化合物)添加至相对

高熔体流动速率的聚丙烯聚合物,使得在挤出后,所得的聚丙烯聚合物组合物获得与最初的熔体流动速率相比充分降低的熔体流动速率。优选地,对于偶联或支化的聚丙烯,后来的 MFR 与最初的 MFR 的比率为小于或等于 0.7 : 1,更优选为小于或等于 0.2 : 1。

[0174] 用于本发明的适合的支化的基于丙烯的聚合物是可商购的,例如以商品名 Profax PF-611 和 PF-814 从 Montell North America 商购。可选择地,适合的支化或偶联的基于丙烯的聚合物可以通过本领域已知的方法如过氧化或电子束处理进行制备,例如,如 DeNicola 等人在美国专利 5,414,027 (在氧气减少 (reduced oxygen) 气氛中使用高能 (电离) 辐射) 中; Himont 的 EP 0 190889 (在较低温度对全同立构聚丙烯进行电子束辐射); 美国专利 5,464,907 (Akzo Nobel NV); Solvay 的 EP 0 754 711 (过氧化处理); 和 1998 年 8 月 13 日提交的美国专利申请 09/133,576 (叠氮化物偶联剂) 所披露的方法。将这些专利 / 申请中的每个通过引用的方式并入本文。

[0175] 含至少 50 摩尔 % 聚合丙烯的适合的丙烯 / α -烯烃聚合物落在本发明范围内。适合的基于聚丙烯的聚合物包括 VERSIFY™ 聚合物 (The Dow Chemical Company) 和 VISTAMAXX™ 聚合物 (ExxonMobil Chemical Co.)、LICOCENE™ 聚合物 (Clariant)、EASTOFLEX™ 聚合物 (Eastman Chemical Co.)、REXTAC™ 聚合物 (Hunstman) 和 VESTOPLAST™ 聚合物 (Degussa)。其它适合的聚合物包括丙烯- α -烯烃嵌段共聚物和互聚物,以及本领域已知的其它基于丙烯的嵌段共聚物和互聚物。

[0176] 优选的共聚单体包括但不限于乙烯、异丁烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-辛烯、非共轭二烯、多烯、丁二烯、异戊二烯、戊二烯、己二烯 (例如,1,4-己二烯)、辛二烯、苯乙烯、卤素-取代的苯乙烯、烷基-取代的苯乙烯、四氟乙烯、乙烯基苯并环丁烯、润滑油中粘度随温度急变的组分 (naphthenics)、环烯烃 (例如,环戊烯、环己烯、环辛烯) 和它们的混合物。通常且优选地,所述共聚单体是 C_2 或 C_4 - C_{20} α -烯烃。优选的共聚单体包括乙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯和 1-辛烯,并且更优选地包括乙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯。

[0177] 在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯 / α -烯烃互聚物或丙烯 / 乙烯互聚物,所述丙烯 / α -烯烃互聚物或丙烯 / 乙烯互聚物的分子量分布均小于或等于 5,并且优选为小于或等于 4,并且更优选为小于或等于 3。更优选地,所述丙烯 / α -烯烃互聚物的分子量分布为 1 至 5 或 1.05 至 5,并且更优选为 1 至 4 或 1.05 至 4,并且更优选为 1 至 3 或 1.05 至 3。在另一种实施方式中,所述分子量分布为小于约 3.5,优选为小于约 3.0,更优选为小于约 2.8,更优选为小于约 2.5,并且最优选为小于约 2.3。从 1 至 5 或从 1.05 至 5 的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。

[0178] 在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物所包含的衍生自丙烯的单元的量为聚合物的至少约 60 重量%,优选为至少约 80 重量%并且更优选为至少约 85 重量%。在丙烯 / 乙烯共聚物中衍生自乙烯的单元的典型的量为共聚物的至少约 0.1 重量%,优选为至少约 1 重量%并且更优选为至少约 5 重量%,并且存在于这些共聚物中的衍生自乙烯的单元的最大量通常不超过共聚物的约 35 重量%,优选为不超过约 30 重量%并且更优选为不超过约 20 重量%。衍生自一种或多种不饱和共聚单体的单元 (如果存在的话) 的量通常为互聚物的至少约 0.01 重量%,优选为至少约 1 重量%,并且更优选为至少约 5 重量%,并且衍生自一种或多种不饱和共聚单体的单元的典型的最大量通常为互聚物的不超过约 35

重量%，优选为不超过约 30 重量%并且更优选为不超过约 20 重量%。衍生自乙烯和任何不饱和共聚单体的单元的总数通常为共聚物的不超过约 40 重量%，优选为不超过约 30 重量%并且更优选为不超过约 20 重量%。

[0179] 在另一种实施方式中，所述基于丙烯的互聚物包含丙烯和一种或多种不饱和共聚单体（不同于乙烯），并且所包含的衍生自丙烯的单元的量通常为共聚物的至少约 60 重量%，优选为至少约 70 重量%并且更优选为至少约 80 重量%。共聚物的一种或多种不饱和共聚单体占共聚物的至少约 0.1 重量%，优选为至少约 1 重量%并且更优选为至少约 3 重量%，并且不饱和共聚单体的最大量通常为共聚物的不超过约 40 重量%，并且优选为不超过约 30 重量%。

[0180] 在一种实施方式中，某些基于丙烯的聚合物，并且尤其是某些丙烯/乙烯互聚物可以使用以金属为中心的杂芳基配体催化剂与一种或多种活化剂（例如，铝氧烷（alumoxane））的组合进行制备。在某些实施方式中，所述金属是钪和锆中的一种或多种。更特别地，在催化剂的某些实施方式中，已经发现对于杂芳基配体催化剂而言，与锆金属相比，使用钪金属是优选的。在某些实施方式中的催化剂是含配体和金属前体的组合物，并且任选地，还可以包含活化剂、活化剂的组合或活化剂包（activator package）。

[0181] 用于制备基于丙烯的聚合物的催化剂还包括含辅助的配体-钪络合物、辅助的配体-锆络合物和任选的活化剂的催化剂，这种催化剂催化聚合反应和共聚反应，特别是与单体（所述单体是烯烃、二烯烃或其它不饱和化合物）的聚合反应和共聚反应。可以使用锆络合物、钪络合物和组合物。所述金属-配体络合物可以呈电中性状态或带电荷的状态。配体与金属的比率也可以不同，确切的比率取决于配体和金属-配体络合物的性质。一种或多种金属-配体络合物可以采取不同的形式，例如，它们可以是单体的、二聚的或甚至具有更高的次序（order）。适合的催化剂结构和缔合的配体描述于美国专利 6,919,407 的第 16 栏的第 6 行至第 41 栏的第 23 行，将其通过引用的方式并入本文。在进一步的实施方式中，所述基于丙烯的聚合物包含至少 50 重量%，优选为大于 50 重量%的丙烯（基于可聚合单体的总量）和至少 5 重量%的乙烯（基于可聚合单体的总量），并且具有在约 14.6 和 15.7ppm 处的对应于区域误差（region error）的 ^{13}C NMR 峰，并且所述峰具有大约相等的强度（例如，参见美国专利 6,919,407 的第 12 栏第 64 行至第 15 栏第 51 行，将其通过引用的方式并入本文）。

[0182] 可以使用任何方便的聚合方法制备基于丙烯的聚合物。在一种实施方式中，将工艺试剂，即，(i) 丙烯、(ii) 乙烯和 / 或一种或多种不饱和共聚单体、(iii) 催化剂和 (iv) 任选地，溶剂和 / 或分子量调节剂（例如，氢气）供料至具有任何适合的设计的单一反应容器，例如，搅拌槽、环管或流化床。使工艺试剂在适当的条件（例如，溶液、淤浆、气相、悬浮体、高压）下在反应容器中接触以形成目标聚合物，然后回收反应器的排出物用于反应后处理。可以一次性回收反应器的所有排出物（如在单程或间歇反应器的情况中），或者反应器的所有排出物可以以放出流（bleed stream）的形式回收，所述放出流仅形成反应物料的一部分，通常为一小部分（如在连续工艺反应器的情况中，其中以一定速度从反应器放出排出流，并使排出流的放出速度与试剂的加入速度相同，以维持聚合反应在稳态条件）。“反应物料”是指反应器中的内容物，通常为在聚合期间或在聚合之后反应器中的内容物。反应物料包括反应物、溶剂（如果有的话）、催化剂，以及产物和副产物。回收的溶剂和未反应的

单体可以再循环回到反应容器。适合的聚合条件描述于美国专利 6,919,407 的第 41 栏第 23 行至第 45 栏第 43 行,将其通过引用的方式并入本文。

[0183] 基于丙烯的聚合物可以具有本申请所述的两种或更多种实施方式的组合。

[0184] C. 添加剂

[0185] 稳定剂和抗氧化剂可以添加至树脂制剂以保护树脂免于与氧反应所导致的树脂的降解,所述树脂与氧的反应由诸如热、光或来自原料的残留催化剂等所诱导。抗氧化剂可以从 Ciba-Geigy (位于 Hawthorn, N. Y.) 商购并且包括作为受阻酚类抗氧化剂的 Irganox[®] 565、1010 和 1076。这些是主抗氧化剂,其作为自由基清除剂,并且可以单独使用或与其它抗氧化剂如亚磷酸酯类抗氧化剂(例如可得自 Ciba-Geigy 的 Irgafos[®] 168) 组合使用。被视为辅抗氧化剂的亚磷酸酯类抗氧化剂通常不单独使用,并且主要用作过氧化物分解剂。其它可利用的抗氧化剂包括但不限于可得自 Cytec Industries (位于 Stamford, Conn.) 的 Cyanox[®] LTDP 和可得自 Albemarle Corp. (位于 Baton Rouge, Louisiana) 的 Ethanox[®] 1330。许多其它的抗氧化剂可以单独使用,或者可以与其它抗氧化剂组合使用。其它树脂添加剂包括但不限于紫外线吸收剂、抗静电剂、颜料、染料、成核剂、填料、增滑剂、阻燃剂、增塑剂、加工助剂、润滑剂、稳定剂、烟抑制剂、粘度控制剂和防粘连剂。

[0186] 用于形成膜层的组合物可以包含如上所述的一种或多种添加剂。

[0187] 在一种实施方式中,膜组合物包含至少一种选自以下的添加剂:抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、颜料、染料、成核剂、填料、增滑剂、阻燃剂、增塑剂、加工助剂、润滑剂、稳定剂、烟抑制剂、粘度控制剂、防粘连剂和它们的组合。

[0188] 在一种实施方式中,膜组合物包含至少一种选自以下的添加剂:抗氧化剂、紫外线吸收剂、抗静电剂、颜料、染料、成核剂、填料、增滑剂、阻燃剂、增塑剂、加工助剂、防粘连剂和它们的组合。

[0189] III. 多层膜

[0190] A. 表(外)层

[0191] 用于表层中的适合的聚合物包括基于乙烯的均聚物和基于乙烯的互聚物以及基于丙烯的均聚物和基于丙烯的互聚物。该聚合物的实例包括但不限于基于乙烯的聚合物如 DOWLEX[™] 和 ELITE[™], 和基于丙烯的聚合物如 INSPIRE[™] (均来自 The DOW Chemical Company)。每一表层可以含有一种聚合物,或者两种或更多种聚合物如聚合物共混物,例如 ULDPE 和 LLDPE 的共混物、两种不同 LLDPE 的共混物或 HDPE 和 ULDPE 的共混物。

[0192] 表层的特性将取决于所使用的聚合物或聚合物共混物。下面提供的性质代表了有所提及的性质的聚烯烃树脂和其它聚合物树脂的特征。下面提供的性质不意在限制本发明的范围(在适用于本发明的聚烯烃和其它聚合物和共混物的范围方面)。

[0193] 在一种实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的特征在于在 190℃ 和 2.16kg 载荷 (ASTM D-1238) 的熔体指数 (I_2) 通常大于或等于 0.1g/10min, 优选为大于或等于 0.4g/10min, 并且更优选为大于或等于 0.7g/10min。在另一种实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的特征在于在 190℃ 和 2.16kg 载荷 (ASTM D-1238) 的熔体指数 (I_2) 通常小于或等于 10g/10min, 优选为小于或等于 3g/10min, 并且更优选为小于或等于 2g/10min。在进一步的实施方式中,用于

表层中的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）是乙烯/ α -烯烃互聚物，并且在进一步的实施方式中，所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。

[0194] 在另一种实施方式中，用于表层中的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）的特征在于在190℃和2.16kg载荷（ASTM D-1238）的熔体指数（ I_2 ）通常为0.01至40g/10min，优选为0.1至20g/10min，更优选为0.2至10g/10min，并且甚至更优选为0.5至5g/10min。从0.01至40g/10min的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中，用于表层中的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）是乙烯/ α -烯烃互聚物，并且在进一步的实施方式中，所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。

[0195] 在另一种实施方式中，用于表层中的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）的特征在于在230℃和2.16kg载荷（ASTM D-1238）的熔体流动速率（MFR）通常大于或等于0.1g/10min，优选为大于或等于1g/10min，并且更优选为大于或等于2g/10min。在另一种实施方式中，用于表层中的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）的特征在于在230℃和2.16kg载荷（ASTM D-1238）的熔体流动速率（MFR）通常小于或等于20g/10min，优选为小于或等于10g/10min，并且更优选为小于或等于5g/10min。在进一步的实施方式中，用于表层中的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）是基于丙烯的聚合物，并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中，所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中，所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0196] 在另一种实施方式中，用于表层中的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）的特征在于在230℃和2.16kg载荷（ASTM D-1238）的熔体流动速率通常为0.1至50g/10min，优选为0.2至25g/10min，更优选为0.5至15g/10min，并且甚至更优选为1至10g/10min。从0.1至50g/10min的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中，用于表层中的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）是基于丙烯的聚合物，并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中，所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中，所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0197] 在另一种实施方式中，用于表层中的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）的密度通常为大于或等于0.900g/cc，优选为大于或等于0.910g/cc，并且更优选为大于或等于0.917g/cc。在另一种实施方式中，用于表层中的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）的密度通常为小于或等于0.950g/cc，优选为小于或等于0.940g/cc，并且更优选为小于或等于0.926g/cc。在进一步的实施方式中，用于表层中的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）是乙烯/ α -烯烃互聚物，并且在进一步的实施方式中，所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。在另一种实施方式中，用于表层中的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）是基于丙烯的聚合物，并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中，所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中，所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0198] 在另一种实施方式中，用于表层中的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）的密度通常为0.890g/cc至0.950g/cc，并且优选为0.900g/cc至0.940g/cc，并且更优选为0.910g/cc至0.930g/cc。从0.890g/cm³至0.950g/cc的所有单独的值和子范围均包括

在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。在另一种实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0199] 在另一种实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的特征在于 20,000 至 1,000,000 的重均分子量(M_w),并且在 20,000 和 1,000,000 之间的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。在另一种实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0200] 在另一种实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的通过 DSC 测得的总的结晶百分数通常为小于 60%,并且优选为小于 50%。在进一步的实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。在另一种实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0201] 在另一种实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的特征在于 DSC 熔点通常为 50°C 至 250°C,优选为 70°C 至 200°C,更优选为 100°C 至 180°C,并且甚至更优选为 110°C 至 170°C。从 50°C 至 250°C 的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。在另一种实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0202] 在另一种实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的分子量分布 M_w/M_n 通常为 1 至 20 或 1.05 至 20,优选为 1 至 10 或 1.05 至 10,并且更优选为 1 至 5 或 1.05 至 5,并且甚至更优选为 1.5 至 3.5。从 1 至 20 或从 1.05 至 20 的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。在另一种实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。

在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯 / 乙烯互聚物。

[0203] 用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的存在量通常为 50 重量%至 100 重量%,基于所述表层组分的总重量。从 50 重量%至 100 重量%的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯 / α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。在另一种实施方式中,用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯 / 乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯 / 乙烯互聚物。

[0204] 用于表层中的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)可以具有上述实施方式的两种或更多种相应性质的组合。

[0205] B. 内层 - 软芯

[0206] 用于该层的适合的聚合物的实例包括但不限于基于聚乙烯的聚合物如 AFFINITY™ 和 FLEXOMER™,以及基于聚丙烯的聚合物如 VERSIFY™ 聚合物(均来自 The DOW Chemical Company)。基于聚烯烃的体系以外的聚合物体系也可以用于内层。内层可以含有一种聚合物或两种或更多种聚合物如聚合物共混物。

[0207] 内层的特性将取决于所使用的聚合物或聚合物共混物。下面提供的性质代表了有所提及的性质的聚烯烃树脂和其它聚合物树脂的特征。下面提供的性质不意在限制本发明的范围(在适用于本发明的聚烯烃和其它聚合物和共混物的范围方面)。

[0208] 在一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的特征在于在 190℃和 2.16kg 载荷 (ASTM D-1238) 的熔体指数 (I_2) 通常为 0.1 至 20g/10min, 优选为 0.2 至 10g/10min, 更优选为 0.2 至 5g/10min, 甚至更优选为 0.2 至 2g/10min。从 0.1 至 20g/10min 的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯 / α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。

[0209] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的特征在于在 230℃和 2.16kg 载荷 (ASTM D-1238) 的熔体流动速率 (MFR) 通常为 0.2 至 50g/10min, 优选为 0.5 至 20g/10min, 更优选为 1 至 10g/10min, 甚至更优选为 1 至 5g/10min。从 0.2 至 50g/10min 的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯 / 乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯 / 乙烯互聚物。

[0210] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的密度通常为 0.840g/cc 至 0.920g/cc, 并且优选为 0.850g/cc 至 0.910g/cc, 并且更优选为 0.860g/cc 至 0.900g/cc。从 0.840g/cc 至 0.920g/cc 的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯 / α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组

分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0211] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)通常为基本上无定形的,并且其通过 DSC 测得的总的结晶百分数为小于 50%,并且优选为小于 30%。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0212] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的特征在于 DSC 熔点或熔化范围通常为 30°C 至 150°C,优选为 40°C 至 120°C,更优选为 50°C 至 110°C,并且最优选为 60°C 至 100°C。从 30°C 至 150°C 的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0213] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的重均分子量 (M_w) 通常为 10,000 至 200,000g/mol,并且在 10,000 和 200,000g/mol 之间的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0214] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的分子量分布 M_w/M_n 通常为 1 至 20 或 1.05 至 20,优选为 1 至 10 或 1.05 至 10,并且更优选为 1 至 5 或 1.05 至 5,并且甚至更优选为 1.5 至 3.5。从 1 至 20 或从 1.05 至 20 的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0215] 用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的存在量通常为 50 重量%至 100 重量%,基于内层组分的总重量。从 50 重量%至 100 重量%的所有单独的值和

子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0216] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的纵向拉伸的2%割线模量是外(表)层的纵向拉伸的2%割线模量的至多五分之一,优选为至多六分之一,并且更优选为至多七分之一。

[0217] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是均匀支化的线型乙烯/ α -烯烃互聚物或均匀支化基本线型的乙烯/ α -烯烃互聚物,并且优选为均匀支化基本线型的乙烯/ α -烯烃互聚物。

[0218] 用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)可以具有上述实施方式的两种或更多种相应性质的组合。

[0219] C. 内层-硬芯

[0220] 用于该层的适合的聚合物的实例包括但不限于基于高密度聚乙烯的聚合物和基于中密度聚乙烯的聚合物,例如HDPE和MDPE;聚丙烯均聚物和丙烯互聚物。每一内层可以含有一种聚合物或者两种或更多种聚合物,例如聚合物共混物。

[0221] 内层的特性将取决于所使用的聚合物或聚合物共混物。下面提供的性质代表了有所提及的性质的聚烯烃树脂和其它聚合物树脂的特征。下面提供的性质不意在限制本发明的范围(在适用于本发明的聚烯烃和其它聚合物和共混物的范围方面)。

[0222] 在一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的特征在于在190℃和2.16kg载荷(ASTM D-1238)的熔体指数(I_2)通常为0.01至5g/10min,优选为0.05至4g/10min,更优选为0.1至3g/10min,并且甚至更优选为0.1至2g/10min。从0.01至5g/10min的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。

[0223] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的特征在于在230℃和2.16kg载荷(ASTM D-1238)的熔体流动速率通常为0.01至10g/10min,优选为0.05至8g/10min,更优选为0.1至5g/10min,并且甚至更优选为0.5至5g/10min。从0.01至10g/10min的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0224] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的密度通常为大于或等于0.930g/cc,优选为大于或等于0.935g/cc,并且更优选为大于或等于0.940g/cc。在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的密度通常为小于或等于0.970g/cc,优选为小于或等于0.960g/cc,并且更优选为小

于或等于 0.950g/cc。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。

[0225] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的密度为小于或等于 0.93g/cc,优选为小于或等于 0.92g/cc,并且更优选为小于或等于 0.91g/cc。在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的密度为大于或等于 0.86g/cc,优选为大于或等于 0.87g/cc,并且更优选为大于或等于 0.88g/cc。在一种实施方式中,所述聚合物是基于丙烯的聚合物。在进一步的实施方式中,所述聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0226] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的特征在于 DSC 熔点通常为 50°C 至 250°C,优选为 70°C 至 200°C,更优选为 100°C 至 180°C,并且甚至更优选为 120°C 至 170°C。从 50°C 至 250°C 的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0227] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的特征在于 20,000 至 1,000,000 的重均分子量(M_w),并且在 20,000 和 1,000,000 之间的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0228] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的通过 DSC 测得的总的结晶百分数通常为小于 60%,并且优选为小于 50%。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是基于丙烯的聚合物,并且更优选为丙烯均聚物或丙烯/乙烯互聚物。在一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中,所述基于丙烯的聚合物是丙烯/乙烯互聚物。

[0229] 在另一种实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)的分子量分布 M_w/M_n 通常为 1 至 20 或 1.05 至 20,优选为 1 至 10 或 1.05 至 10,并且更优选为 1 至 5 或 1.05 至 5,并且甚至更优选为 1.5 至 3.5。从 1 至 20 或从 1.05 至 20 的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中,用于内层的聚合物(作为单一组分或作为共混物组分)是乙烯/ α -烯烃互聚物,并且在进一步的实施方式中,所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或1-辛烯。在另一种实施方式中,用于内层的

聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）是基于丙烯的聚合物，并且更优选为丙烯均聚物或丙烯 / 乙烯互聚物。在一种实施方式中，所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中，所述基于丙烯的聚合物是丙烯 / 乙烯互聚物。

[0230] 用于内层的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）的存在量通常为 50 重量%至 100 重量%，基于内层组分的总重量。从 50 重量%至 100 重量%的所有单独的值和子范围均包括在本申请中并进行了披露。在进一步的实施方式中，用于内层的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）是乙烯 / α -烯烃互聚物，并且在进一步的实施方式中，所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯。在另一种实施方式中，用于内层的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）是基于丙烯的聚合物，并且更优选为丙烯均聚物或丙烯 / 乙烯互聚物。在一种实施方式中，所述基于丙烯的聚合物是丙烯均聚物。在另一种实施方式中，所述基于丙烯的聚合物是丙烯 / 乙烯互聚物。

[0231] 在另一种实施方式中，用于内层的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）的纵向拉伸的 2%割线模量是表层的纵向拉伸的 2%割线模量的至少两倍，优选为至少三倍，并且更优选为至少四倍。

[0232] 用于内层的聚合物（作为单一组分或作为共混物组分）可以具有上述实施方式的两种或更多种相应性质的组合。

[0233] IV. 一些多层膜

[0234] 本发明的膜的内层厚度为总膜厚的小于或等于 20%，优选为总膜厚的小于或等于 15%，并且更优选为总膜厚的小于或等于 10%。在另一种实施方式中，所述内层为总膜厚的 2 至 20%，优选为总膜厚的 5 至 20%，并且更优选为总膜厚的 8 至 20%。

[0235] 本发明的膜优选的是含有三个或五个膜层。在一种优选的实施方式中，所述多层膜的两个表层由相同的聚合物组合物形成。在另一种实施方式中，所述多层膜含有至少两个不临近的内层，所述内层的总厚度为总膜厚的小于或等于 20%，优选为总膜厚的小于或等于 15%，并且更优选为总膜厚的小于或等于 10%。

[0236] 优选地，本发明的膜的总厚度为小于或等于 1000 微米，优选为小于或等于 500 微米，更优选为小于或等于 100 微米，并且甚至更优选为小于或等于 50 微米。在另一种实施方式中，优选地，本发明的膜的总厚度为大于或等于 25 微米，优选为大于或等于 30 微米，并且更优选为大于或等于 35 微米。

[0237] 在一种实施方式中，本发明的膜的外层或表层由一种类型的基于乙烯的聚合物或者两种或更多种类型的基于乙烯的聚合物的共混物或者聚乙烯与其它聚烯烃的共混物所形成。在一种优选的实施方式中，所述两个外层由相同的聚合物组合物形成。

[0238] 在另一种实施方式中，所述内层由基于丙烯的聚合物（均聚物、无规共聚物、抗冲共聚物、它们的共混物）形成，或由密度高于 0.939g/cc 的基于乙烯的聚合物形成，或由它们的组合形成。

[0239] 在另一种实施方式中，所述内层由密度为 0.85g/cc 至 0.89g/cc，并且优选为 0.855g/cc 至 0.88g/cc 的乙烯 / α -烯烃互聚物形成。在进一步的实施方式中，所述内层由均匀支化的线型乙烯 / α -烯烃互聚物形成，或由均匀支化基本线型的乙烯 / α -烯烃互聚物形成。

[0240] 在另一种实施方式中，表层由含乙烯 / α -烯烃互聚物的组合物形成，所述乙烯 /

α -烯烃互聚物具有 0.910g/cc 至 0.930g/cc 的密度、0.5 至 1.5g/10min 的熔体指数 (I_2) 和 5 至 10 并且优选为 6 至 9 的 I_{10}/I_2 比率。在进一步的实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物包含 5 至 20 重量%,优选为 10 至 15 重量%的 α -烯烃,基于可聚合单体的总重量。所述 α -烯烃优选的是选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯,更优选的是选自 1-己烯和 1-辛烯并且最优选的是 1-辛烯。这种表层特别适于与如下所述的至少一个内层组合使用。

[0241] 在另一种实施方式中,表层由这样的组合物形成,即所述组合物包含非均匀支化的乙烯/ α -烯烃互聚物,和均匀支化的乙烯/ α -烯烃互聚物,并且更优选为均匀支化基本线型的乙烯/ α -烯烃互聚物。在进一步的实施方式中,所述组合物具有 0.90 至 0.94g/cc,并且优选为 0.91 至 0.93g/cc 的密度,和 0.5 至 2g/10min 并且优选为 0.5 至 2g/10min 的熔体指数 (I_2)。所述 α -烯烃优选的是选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯,更优选的是选自 1-己烯和 1-辛烯,并且最优选的是 1-辛烯。在另一种实施方式中,所述组合物由反应器内共混物 (in-reactor blend) 形成。这种表层特别适于与如下所述的至少一个内层组合使用。

[0242] 在一种实施方式中,所述内层由含聚乙烯均聚物的组合物形成,所述聚乙烯均聚物具有 0.940g/cc 至 0.970g/cc,并且优选为 0.950g/cc 至 0.970g/cc 的密度,和 1 至 5g/10min,并且优选为 1.5 至 4g/10min 的熔体指数 (I_2)。在进一步的实施方式中,所述聚乙烯均聚物的纵向拉伸的 2%割线模量是外(表)层的纵向拉伸的 2%割线模量的至少两倍。

[0243] 在另一种实施方式中,所述内层由这样的组合物形成,即所述组合物包含均匀支化的线型乙烯/ α -烯烃互聚物或均匀支化基本线型的乙烯/ α -烯烃互聚物,并且更优选为均匀支化基本线型的乙烯/ α -烯烃互聚物。在进一步的实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有 0.85 至 0.89g/cc,并且优选为 0.86 至 0.88g/cc 的密度,和 0.1 至 2g/10min,并且优选为 0.2 至 1g/10min 的熔体指数 (I_2)。所述 α -烯烃优选的是选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯,更优选的是选自 1-己烯和 1-辛烯,并且最优选的是 1-辛烯。在进一步的实施方式中,所述均匀支化的乙烯/ α -烯烃互聚物的纵向拉伸的 2%割线模量是外(表)层的纵向拉伸的 2%割线模量的至多五分之一。

[0244] 在另一种实施方式中,所述内层由这样的组合物形成,即所述组合物包含:(i) 均匀支化的乙烯/ α -烯烃互聚物,并且更优选为均匀支化基本线型的乙烯/ α -烯烃互聚物;和(ii) 聚乙烯均聚物。在进一步的实施方式中,所述乙烯/ α -烯烃互聚物具有 0.85 至 0.89g/cc,并且优选为 0.86 至 0.88g/cc 的密度,和 0.1 至 2g/10min,并且优选为 0.2 至 1g/10min 的熔体指数 (I_2)。所述 α -烯烃优选的是选自丙烯、1-丁烯、1-己烯和 1-辛烯,更优选的是选自 1-己烯和 1-辛烯,并且最优选的是 1-辛烯。在进一步的实施方式中,所述聚乙烯均聚物具有 0.940g/cc 至 0.970g/cc,并且优选为 0.950g/cc 至 0.970g/cc 的密度,和 1 至 5g/10min,并且优选为 1.5 至 4g/10min 的熔体指数 (I_2)。

[0245] 在另一种实施方式中,所述内层由含聚丙烯均聚物的组合物形成,所述聚丙烯均聚物具有 0.880g/cc 至 0.920g/cc,并且优选为 0.890g/cc 至 0.910g/cc 的密度,和 1 至 6g/10min,并且优选为 2 至 5g/10min 的熔体流动速率(MFR)。在进一步的实施方式中,所述聚丙烯均聚物的纵向拉伸的 2%割线模量是外(表)层的纵向拉伸的 2%割线模量的至少两倍。

[0246] 在另一种实施方式中,所述内层由含丙烯/乙烯互聚物的组合物形成,所述丙烯/乙烯互聚物具有 0.840g/cc 至 0.920g/cc,并且优选为 0.850g/cc 至 0.910g/cc 的密度,和 1 至 5g/10min,并且优选为 1.5 至 4g/10min 的熔体流动速率 (MFR)。在进一步的实施方式中,所述丙烯/乙烯互聚物的纵向拉伸的 2%割线模量是外(表)层的纵向拉伸的 2%割线模量的至多五分之一。

[0247] 在另一种实施方式中,所述内层由聚烯烃弹性体或塑性体如 ENGAGE™ 聚合物、AFFINITY™ 聚合物或 VERSIFY™ 聚合物(均来自 The Dow Chemical Company)形成。

[0248] 在较低模量内层的情况中,优选的材料是基于乙烯的聚合物如 AFFINITY™ 聚合物,或基于丙烯的聚合物如 VERSIFY™ 聚合物。其它适合的聚合物包括 Mitsui Chemical Company 提供的 TAFMER™ 聚合物、ExxonChemical Company 提供的 EXACT™ 聚合物、VISTAMAXX™ 聚合物(ExxonMobil Chemical Co.)、LICOCENE™ 聚合物(Clariant)、EASTOFLEX™ 聚合物(Eastman Chemical Co.)、REXTAC™ 聚合物(Hunstman)和 VESTOPLAST™ 聚合物(Degussa)。

[0249] 在较高模量内层的情况中,优选的材料是均聚物聚丙烯、无规共聚物聚丙烯和高密度聚乙烯(HDPE)。其它适合的材料是抗冲共聚物聚丙烯、聚苯乙烯、中密度聚乙烯(MDPE)、环烯烃共聚物或极性聚合物如聚酯、聚碳酸酯或类似物。其它聚合物包括抗冲改性的聚丙烯和抗冲改性的聚苯乙烯。

[0250] 表层可以是任何基于聚乙烯的材料如 DOWLEX™ 聚合物或 ELITE™ 聚合物(二者皆可得自 The Dow Chemical Company),或共混物,例如,DOWLEX™ 和 ATTANE™(二者皆可得自 The Dow Chemical Company)的共混物。

[0251] 本发明涉及聚合物挤出技术(主要是用于包装的吹塑膜)的领域。通过在聚乙烯膜中使用具有高密度聚乙烯、聚丙烯或其它高刚度材料的薄的内层,可以实现改善的刚度、光学性质、密封能力和热粘性,以及耐撕裂性的改善的和理想的组合。如果薄的内层是弹性体聚合物如 AFFINITY™ 聚合物或 VERSIFY™ 聚合物,则可以实现改善的光学性质、耐撕裂性和耐落镖冲击性。

[0252] 如上面所讨论,内层或用于形成所述内层的聚合物具有以下模量中的一种:

[0253] A) 其纵向拉伸的 2%割线模量是外(表)层的纵向拉伸的 2%割线模量的至少两倍,优选为至少三倍,并且更优选为至少四倍,或

[0254] B) 其纵向拉伸的 2%割线模量是外(表)层的纵向拉伸的 2%割线模量的至多五分之一,优选为至多六分之一,并且更优选为至多七分之一。

[0255] 一些聚合物和它们相应的模量的实例示于下表 1。

[0256] 表 1:聚合物和模量

[0257]

膜*	横向拉伸的 2% 割线模量	纵向拉伸的 2%割线模量	表层纵向模 量/芯层纵向 模量的比率
	MPa	MPa	
PE E51(表层)	234	200	
PE19	669	583	2.92
50wt% PE815 + 50wt% PE19			
PP24	不适用	8.4(估计的)	
PE815	不适用	16	0.08
PP2N	602	618	3.09
PE D56(表层)	238	198	
PE19	669	583	2.94
50wt% PE815 + 50wt% PE19			
PE04(对比例)	147	140	0.71
DOWLEX™ 2740	420	370	1.87

[0258] * 吹塑膜, 50 μm (ISO 527-3, ASTM D-882); 每一聚合物的描述参见实验部分。

[0259] 从表 1 看出, 内层树脂或芯层树脂 (或它的组分中的一种) 的纵向拉伸 2% 割线模量是表层树脂的纵向拉伸 2% 割线模量的至少两倍, 或者是表层树脂的纵向拉伸 2% 割线模量的至多五分之一。在 PE19 和 PE815 的共混物的情况中, 所述共混物的模量与表层树脂的模量相似; 然而, PE19 组分的模量比用于形成表层的聚合物的模量高得多。并且 PE815 的模量比表层的模量低得多。

[0260] 在另一种实施方式中, 所述内层或用于形成所述内层的聚合物相对于表层树脂的 Δ 密度超过 0.02g/cc。一些聚合物和它们相应的密度的实例示于下表 2。

[0261] 表 2: 聚合物和密度

[0262]

膜*	密度	Δ 密度
	g/cc	g/cc
PE E51(表层)	0.920	0
PE19	0.956	+ 0.036
50wt% PE815 + 50wt% PE19	0.9099	- 0.01
PP24	0.8585	- 0.0615
PE815	0.868	- 0.052
PP2N	0.900	- 0.02
PE D56(表层)	0.919	0
PE19	0.956	+ 0.037
50wt% PE815 + 50wt% PE19	0.9099	- 0.009
PE04(对比例)	0.918	- 0.002

[0263] * 吹塑膜, 50 μ m (ISO 527-3, ASTM D-882); 每一聚合物的描述参见实验部分。

[0264] 从表 2 看出, 内层树脂或芯层树脂, 或芯层树脂中的至少一种组分 (优选为全部组分) 相对于表层树脂的 Δ 密度优选地超过 0.02g/cc。对于 50 微米的膜, 纵向耐撕裂性应该优选为至少 900g, 光泽度应该至少为 60, 雾度应该小于 10。

[0265] 在一种实施方式中, 所述膜在两个膜层之间不含粘合层。在一种优选的实施方式中, 本发明的膜含有三个层。在进一步的实施方式中, 每一外层或表层由这样的组合物形成, 即以下聚合物 A1 和 A2 中的一种占所述组合物的大部分 (超过 50 重量%, 基于组合物的总重量); 并且内层由这样的组合物形成, 即以下适合的聚合物或共混物 B1、B2、B3、C1 和 C2 中的一种占所述组合物的大部分 (超过 50 重量%, 基于组合物的总重量)。

[0266] A1(表层): 线型低密度乙烯/ α -烯烃互聚物, 其中所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯, 并且优选的是选自 1-己烯和 1-辛烯, 并且更优选的是 1-辛烯; 并且其中所述互聚物的密度为 0.90g/cc 至 0.93g/cc, 熔体指数 (I_2) 为 0.5 至 2g/10min, I_{10}/I_2 比率为 5 至 10, 并且优选为 6 至 10。

[0267] A2(表层): 含线型低密度乙烯/ α -烯烃互聚物 (其中所述 α -烯烃优选的是选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯, 并且优选的是选自 1-己烯和 1-辛烯, 并且更优选为 1-辛烯) 和均匀支化基本线型的乙烯/ α -烯烃互聚物 (其中所述 α -烯烃优选的是选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯, 并且优选的是选自 1-己烯和 1-辛烯, 并且更优选为 1-辛烯) 的反应器共混物; 并且其中所述共混物具有 0.90g/cc 至 0.94g/cc, 优选为 0.91g/cc 至 0.93g/cc 的密度, 和 0.5 至 3g/10min, 并且优选为 0.5 至 2g/10min 的熔体指数 (I_2)。

[0268] B1(内层): 高密度聚乙烯均聚物, 其中所述均聚物的密度为 0.94g/cc 至 0.97g/

cc,并且优选为 0.95g/cc 至 0.97g/cc,熔体指数 (I_2) 为 1 至 5g/10min,并且优选为 1.5 至 4g/10min;并且其纵向拉伸的 2%割线模量是外层的纵向拉伸的 2%割线模量的至少两倍。

[0269] B2(内层):均匀支化的线型乙烯/ α -烯烃互聚物或均匀支化基本线型的乙烯/ α -烯烃互聚物,其中所述 α -烯烃选自丙烯、1-丁烯、1-己烯或 1-辛烯,并且优选的是选自 1-己烯和 1-辛烯,并且更优选为 1-辛烯;并且其中所述互聚物的密度为 0.85g/cc 至 0.89g/cc,并且优选为 0.86g/cc 至 0.88g/cc,熔体指数 (I_2) 为 0.1 至 2g/10min,并且优选为 0.1 至 2g/10min,并且其纵向拉伸的 2%割线模量是外层的纵向拉伸的 2%割线模量的至多五分之一。

[0270] B3(内层):50 重量% B1 和 50 重量% B2,基于 B1 和 B2 的总重量。

[0271] C1(内层):丙烯/乙烯共聚物,其具有 2 至 20 重量%乙烯,并且优选为具有 3 至 16 重量%乙烯,密度为 0.84g/cc 至 0.92g/cc,并且优选为 0.85g/cc 至 0.91g/cc,熔体流动速率 (MFR) 为 1 至 5g/10min,并且优选为 1.5 至 4g/10min,纵向拉伸的 2%割线模量是外(表)层的纵向拉伸的 2%割线模量的至多五分之一。

[0272] C2(内层):丙烯均聚物,其密度为 0.85g/cc 至 0.91g/cc,并且优选为 0.89g/cc 至 0.91g/cc,熔体指数 (I_2) 为 1 至 6g/10min,并且优选为 2 至 5g/10min,纵向拉伸的 2%割线模量是外(表)层的纵向拉伸的 2%割线模量的至少两倍。

[0273] 三层膜的组合优选的是包括以下组合:A1/B1/A1;A1/B3/A1;A2/B1/A2;A2/B2/A2;A2/B3/A2;A2/C1/A2 和 A2/C2/A2。

[0274] VI. 形成本发明的膜结构的方法

[0275] 本发明的膜结构 (film composition) 可以通过以下方法制备:选择适于制备每一层的热塑性聚合物;形成每一层的膜并将这些层粘合在一起,或者将一个或多个层共挤出或流延。理想的是,遍及各个膜的界面区域将所述膜层连续粘合。所述膜优选的是使用吹膜法形成。

[0276] 对于每一层,通常,适合的是对所述组分和任何其它的添加剂,例如增滑剂、防粘连剂和聚合物加工助剂进行挤出共混。挤出共混应该以这样的方式进行,使得达到足够程度的分散。挤出共混的参数将必然地取决于组分而不同。然而,通常总的聚合物变形,即,混合程度是重要的,并通过例如螺杆设计和熔融温度进行控制。在膜形成期间的熔融温度将取决于膜组分。

[0277] 在挤出共混之后,形成膜结构。膜结构可以使用常规制造技术制造,例如,吹膜、膜泡挤出 (bubble extrusion)、双轴取向法(例如绷架法 (tenter frames) 或双膜泡法)、流延/片材挤出、共挤出和层压。常规膜泡挤出法(也称为热吹膜法)例如描述于 The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 第三版, John Wiley & Sons, New York, 1981, 第 16 卷, 第 416-417 页和第 18 卷第 191-192 页。也可以使用例如描述于美国专利 3,456,044 (Pahlke) 的“双膜泡”法中的双轴取向膜制造方法和描述于美国专利 4,352,849 (Mueller)、美国专利 4,820,557 和 4,837,084 (二者均属于 Warren)、美国专利 4,865,902 (Golike 等人)、美国专利 4,927,708 (Herran 等人)、美国专利 4,952,451 (Mueller), 以及美国专利 4,963,419 和 5,059,481 (均属于 Lustig 等人) 中的方法,以制造本发明的新的膜结构。将所有这些专利通过引用的方式并入本文。

[0278] 用于制造本发明的结构的制造技术包括垂直成型-灌装-密封技术 (vertical

form-fill-sealing techniques),例如描述于 Packaging Machinery Operation,第 8 章: Form-Fill-Sealing, C.Glenn Davis (Packaging Machinery Manufacturers Institute, 2000 K Street, N.W., Washington, D.C. 20006) 编 著; The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology, Marilyn Bakker, Editor-in-chief, 第 364-369 页 (John Wiley & Sons); U.S. 5, 288, 531 (Falla 等人)、U.S. 5, 721, 025 (Falla 等人)、U.S. 5, 360, 648 (Falla 等人) 和 U.S. 6, 117, 465 (Falla 等人) 的技术; 其它膜制造技术, 例如在 Kenton R. Osborn 和 Wilmer A. Jenkins 编 著 的 Plastic Films, Technology and Packaging Applications (Technomic Publishing Co., Inc. (1992)) 的第 39-105 页中讨论的技术。将所有这些专利和参考文献通过引用的方式并入本文。

[0279] 其它膜制造技术披露于 U.S. 6, 723, 398 (Chum 等人)。后处理技术(尤其是用于印刷应用的后处理技术)如辐射处理和电晕处理也可以用本发明的材料完成。本发明制造的膜也可以进行硅烷固化, 或用于制造本发明制品的聚合物可以是接枝的后产物(post manufacture)(例如马来酸酐接枝的聚合物, 包括 U.S. 4, 927, 888 (Strait 等人)、U.S. 4, 950, 541 (Tabor 等人)、U.S. 4, 762, 890 (Strait 等人)、U.S. 5, 346, 963 (Hughes 等人)、U.S. 4, 684, 576 (Tabor 等人) 中披露的技术)。将所有这些专利通过引用的方式并入本文。

[0280] 在膜结构已经形成之后, 可以对它进行拉伸。拉伸可以用本领域使用的任何常规方法完成。可以将膜结构送至转化器进行袋的制造。

[0281] 在一种实施方式中, 膜结构的片材可以通过热封或通过使用粘合剂进行粘合。热封可以使用常规技术进行, 这些技术包括但不限于热焊棒(hot bar)、脉冲加热、边焊、超声波焊接或其它如上所讨论的可选择的加热机理。

[0282] 前述方法的膜结构可以取决于应用而制成任何厚度。通常, 所述多层膜的厚度为小于或等于 1000 微米, 优选为小于或等于 500 微米, 并且更优选为小于或等于 100 微米。在一种优选的实施方式中, 所述膜的总厚度为 5 至 300 微米, 优选为 20 至 200 微米, 更优选为 40 至 100 微米。膜的渗透性也可以取决于应用而进行调节。

[0283] 定义

[0284] 本申请列举的任何数值范围均包括从较低值至较高值以一个单位为增量的所有数值, 只要在任何较低值和任何较高值之间存在至少 2 个单位的间隔即可。举例来说, 如果将组分的量或者组成或物理性质(例如, 共混组分的量、软化温度、熔体指数等)的值规定在 1 和 100 之间, 则意在将所有单独的值如 1、2、3 等和所有子范围如 1 至 20、55 至 70、197 至 100 等均清楚地列举在本说明书中。对于小于 1 的值, 视情况而定, 将一个单位视为 0.0001、0.001、0.01 或 0.1。这些仅仅是特定考虑的例子, 并且在所列举的最低值和最高值之间的数值的所有可能的组合均被视为清楚地规定在本申请中。如本申请所讨论的, 已经列举了膜厚度、熔体指数、熔体流动速率、重均分子量、分子量分布、结晶百分数、密度和其它性质的数值范围。

[0285] 本申请使用的术语“多层膜”是指具有超过一个层或层片的膜结构。

[0286] 本申请使用的术语“膜”是指具有至少一个层或层片的膜结构。本申请所述的本发明的膜含有至少三个层或层片。

[0287] 本申请使用的术语“内层”是指与每一表面上的另一个膜共-邻接的内部膜层。

[0288] 本申请使用的术语“表层 (skin)”或“外层 (outer layer)”是指最外面的外部膜层。

[0289] 本申请使用的术语“组合物”包括构成组合物的材料的混合物,以及由组合物的材料形成的反应产物和分解产物。

[0290] 本申请使用的术语“聚合物”是指通过相同类型或不同类型的单体聚合制备的高分子化合物。因此一般性术语聚合物包括术语均聚物和下文定义的术语互聚物,均聚物通常用来指仅由一种类型的单体制备的聚合物。

[0291] 本申请使用的术语“互聚物”是指通过至少两种不同类型的单体聚合制备的聚合物。因此一般性术语互聚物包括共聚物(通常用来指由两种不同类型的单体制备的聚合物),和由超过两种不同类型的单体制备的聚合物。

[0292] 术语“热塑性聚合物”或“热塑性组合物”和类似的术语是指基本上可热挤出或热变形的聚合物或聚合物组合物,尽管可能需要相对苛刻的条件。

[0293] 本申请使用的术语“共混物”或“聚合物共混物”是指两种或更多种聚合物的共混物。该共混物可溶混(在分子水平无相分离)或不可溶混。该共混物可以是相分离的或无相分离。根据透射电子显微镜法、光散射法、x-射线散射法和本领域已知的其他方法测定,该共混物可以含有一个或多个域构造(domain configurations),或不含域构造。

[0294] 本申请使用的术语“基于乙烯的聚合物”是指包含超过 50mol% 的聚合乙烯单体(基于一种或多种可聚合单体的总量)的聚合物。

[0295] 本申请使用的术语“基于乙烯的互聚物”是指包含至少一种共聚单体和超过 50mole% 聚合乙烯单体(基于可聚合单体的总量)的聚合物。

[0296] 本申请使用的术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”是指包含 α -烯烃共聚单体、任选的一种或多种其它共聚单体和超过 50mole% 聚合乙烯单体(基于可聚合单体的总量)的聚合物。

[0297] 本申请使用的术语“基于丙烯的聚合物”是指包含超过 50mole% 聚合丙烯单体(基于一种或多种可聚合单体的总量)的聚合物。

[0298] 本申请使用的术语“基于丙烯的互聚物”是指包含至少一种共聚单体和超过 50mole% 聚合丙烯单体(基于可聚合单体的总量)的聚合物。

[0299] 本申请使用的术语“丙烯/ α -烯烃互聚物”是指包含 α -烯烃共聚单体、任选的一种或多种其它共聚单体和超过 50mole% 聚合丙烯单体(基于可聚合单体的总量)的聚合物。

[0300] 本申请使用的术语“丙烯/乙烯互聚物”是指包含乙烯共聚单体、任选的一种或多种其它共聚单体和超过 50mole% 聚合丙烯单体(基于可聚合单体的总量)的聚合物。

[0301] 本申请使用的术语“非极性”聚合物是指不含极性部分的聚合物,所述极性部分包括但不限于羟基、羰基、酯基、胺基、氨基、酰胺基、酰亚胺基、氰基、硫醇基和羧酸基。非极性聚合物的实例包括聚烯烃聚合物。

[0302] 本申请使用的术语“极性”聚合物是指含有一个或多个极性部分的聚合物,所述极性部分包括但不限于羟基、羰基、酯基、胺基、氨基、酰胺基、酰亚胺基、氰基、硫醇基和羧酸基。极性聚合物的实例包括聚酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸、聚醚、聚醚嵌段酰胺、聚醚酰胺、聚醚酰亚胺、聚碳酸酯、聚苯醚、聚乙烯醇和聚氯乙烯。

[0303] 测试方法

[0304] 在每一测试中的具体测试参数将取决于所使用的聚合物或聚合物共混物。下面的一些测试描述了代表性聚烯烃树脂的测试参数。具体的测试参数不意在限制本发明的范围。本领域技术人员将理解特定的测试参数组的局限性,并且将能够测定其它类型的聚合物和共混物的适当的参数。

[0305] 乙烯均聚物和基于乙烯的互聚物以及其它聚烯烃的密度根据 ASTM D-792-00 测量,ASTM D-792-00 也可以用于测量在该测试中提及的其它聚合物的密度。

[0306] 乙烯均聚物和基于乙烯的互聚物的熔体指数 (I_2) 根据 ASTM D-1238-04 (条件为 190°C /2.16kg) 测量。丙烯均聚物和基于丙烯的互聚物的熔体流动速率 (MFR) 根据 ASTM D-1238-04 (条件为 230°C /2.16kg) 测量。

[0307] 基于乙烯的聚合物的平均分子量和分子量分布可以使用由 Polymer Laboratories Model PL-210 或 Polymer Laboratories Model PL-220 组成的色谱系统测定。对于基于乙烯的聚合物,柱和转盘隔间 (carousel compartments) 在 140°C 运行。柱是三个 Polymer Laboratories “10-微米 Mixed-B” 柱。溶剂是 1,2,4-三氯苯。以在 50 毫升溶剂中含 0.1 克聚合物的浓度制备样品。用于制备样品的溶剂含有 200ppm 的丁基化羟基甲苯 (BHT)。通过在 160°C 轻轻搅拌 2 小时来制备样品。注射体积为 100 微升,流速为 1.0 毫升 / 分钟。用窄分子量分布聚苯乙烯标准物 (购自 Polymer Laboratories(UK)) 实施 GPC 柱组件的校准。使用以下方程 (如 Williams 和 Ward, J. Polym. Sci., Polym. Let., 6, 621 (1968) 中所述) 将聚苯乙烯标准物峰值分子量 (polystyrene standard peakmolecular weights) 转化成聚乙烯分子量:

$$[0308] \quad M_{\text{聚乙烯}} = A x (M_{\text{聚苯乙烯}})^B,$$

[0309] 其中 M 是分子量, A 的值为 0.4315 且 B 等于 1.0。

[0310] 使用 Viscotek TriSEC 软件 (版本 3.0) 实施聚乙烯当量分子量计算。基于丙烯的聚合物的分子量可以根据 ASTM D6474.9714-1 使用 Mark-Houwink 比率测定,其中,对于聚苯乙烯, $a = 0.702$ 且 $\log K = -3.9$, 对于聚丙烯, $a = 0.725$ 且 $\log K = -3.721$ 。对于基于丙烯的样品,柱和转盘隔间在 160°C 运行。

[0311] 基于乙烯的聚合物和基于丙烯的聚合物的结晶百分数可以通过差示扫描量热法 (DSC) 使用 TA Instruments Model Q1000 差示扫描量热仪测定。从待测试的材料切割具有大约 5 至 8mg 尺寸的样品,并直接置于 DSC 盘中用于分析。对于较高分子量的材料,通常将样品压制成薄膜,但是对于一些分子量较低的样品,它们可能在压制期间太粘或太易于流动。然而,可以从制备并用于密度测试的试片切割用于测试的样品。将样品第一次以约 10°C /min 的速率进行加热 (对于聚乙烯聚合物加热至 180°C,对于聚丙烯聚合物加热至 230°C),并且在此温度等温保持 3 分钟以确保完全熔化 (第一次加热)。然后将样品以 10°C / 分钟的速率进行冷却 (对于基于乙烯的聚合物冷却至 -60°C,对于基于丙烯的聚合物冷却至 -40°C),并且在此温度等温保持 3 分钟,然后,将样品以 10°C / 分钟的速率再次加热 (第二次加热) 直至完全熔化。将第二次加热的热分析图称为“二次加热曲线”。绘制瓦特 / 克对温度的热分析图。

[0312] 基于乙烯的聚合物中的结晶百分数可以使用在二次加热曲线中生成的溶解热数据 (熔解热通常使用典型的商业 DSC 设备通过对加热曲线下面的相关面积进行积分而自动

计算) 计算。用于基于乙烯的聚合物的方程是：

[0313] 结晶百分数 = $(H_f \div 292 \text{ J/g}) \times 100$; 以及用于基于丙烯的聚合物的方程是：

[0314] 结晶百分数 = $(H_f \div 165 \text{ J/g}) \times 100$ 。“结晶百分数 (percent Cryst.)”表示结晶百分数, “ H_f ”表示以焦耳 / 克 (J/g) 计的聚合物的溶解热。

[0315] 如上所述, 聚合物的一个或多个熔点 (T_m) 可以从得自 DSC 的二次加热曲线测定。结晶温度 (T_c) 可以从第一次冷却曲线测定。

[0316] 膜性质测量

[0317] 杨氏模量和 2% 割线模量根据 ISO 527-3-95 测定。用于“2 型试样”的膜尺寸为长 150mm 和宽 15mm (膜厚度小于 1mm)。使试样在测试之前在 23°C, 环境大气的条件下适应 40 小时。在拉力测试仪 (INSTRON Model No. 5564) 上的夹具 (具有定心针 (centring pins)) 距离为 100mm, 测试速率为 5mm/min。对于每一结构在横向 (CD) 和纵向 (MD) 上测试 5 个膜样品。

[0318] 举例来说, 从吹塑膜切割膜试样 (包括单层膜试样), 所述吹塑膜用本领域已知的常规吹塑膜设备制备。对于具体的聚合物或聚合物共混物, 和对于具体的膜结构, 吹塑膜加工参数可以由本领域技术人员测定。在下面的实验部分中提供了一些本发明的膜和对比的膜的吹塑膜制造参数 (膜厚为 50 微米)。本领域技术人员也可以使用本领域已知的膜制造参数制备其它类型的膜, 例如流延膜。

[0319] 耐撕裂性的值使用埃尔门多夫撕裂测试仪依据 ASTM D-1922-06a 获得。对于每一膜样品, 在纵向 (MD) 和横向 (CD) 测试 10 个试样。

[0320] 膜的落镖冲击强度借助落镖冲击测试仪根据 ISO 7765-1-88 使用方法 A 测定。

[0321] 雾度和透明度使用 BYK-Gardner 雾度测试仪分别根据 ASTM D-1003-97 和 ASTM D-1746-03 测试。将雾度定义为被膜散射偏离正入射光束超过 2.5 度的透射光的百分率, 而将透明度定义为散射小于 4 度的透射光的百分率。

[0322] 通过 BYK-Gardner 微 - 光泽计 (micro-glossmeter) 根据 ASTM D-2457-03 在纵向上且在 45°C 的角度下测量光泽度。光泽度是膜反射入射光的能力的量度。将测量值与标准物 (其是黑色镜子) 相关联。结果示于下面的表 9A 和 9B。

[0323] 通过下面的实施例更详细地描述了本发明的膜和膜的制备方法, 以及它们的用途。提供以下实施例的目的是为了说明本发明, 不应将这些实施例视为限制本发明的范围。

[0324] 实验

[0325] 如下所述, 制备了一系列多层吹塑膜结构, 并对它们的各种性质进行了测试, 所述多层吹塑膜结构在表层中主要含有 PE E51 或 PE D56 (均如下表 3 所述) 并且具有不同的模量和 / 或密度的薄的内层。用于表层和内层的聚合物列于下表 3-5。通常, 向聚合物添加一种或多种稳定剂和任选的一种或多种其它添加剂。

[0326] 表 3 : 用于表 (外) 层的基于乙烯的聚合物

[0327]

	类型	密 度 (g/cc)	I ₂ (g/10min)	I ₁₀ /I ₂	共聚单体	工艺
PE E51	PE 反应 器共混物	0.920	0.85	7.4	1-辛烯	溶液, 原位技术 (CGC/ZN) 反应 器共混物
PE D56	LLDPE	0.919	1.1	8.0	1-辛烯	溶液, ZN 催化

[0328] 为了引入具有不同模量的薄层,使用了不同的聚丙烯和聚乙烯等级(纯的或共混物形式的),如下表4和5所示。

[0329] 表4:用于内层的基于丙烯的聚合物

[0330]

	类型	密 度 (g/cc)	MFR (g/10min) 230°C/2.16kg	共聚单体	工艺
PP03	聚丙烯均聚物	0.900	3.5	-	
PP2N	基于丙烯的无规共聚物	0.900	2	乙烯	
PP24	丙烯/乙烯无规共聚物	0.8585	2	乙烯	溶液

[0331] 表5:用于内层的基于乙烯的聚合物

[0332]

	类型	密度(g/cc)	I ₂ (g/10min) 190°C/2.16kg	共聚单体	工艺
PE04	LDPE	0.918	0.85	1-己烯	单一 溶 液 反 应 器
PE19	HDPE	0.956	2	-	淤浆法
PE815	LLDPE	0.868	0.5	1-辛烯	溶液 单 一 反 应 器(CGC)

[0333] 膜的制造

[0334] 在 Collin(180/400 型) 共挤出吹塑膜生产线上制造样品。对于制造三层膜,生产线由三个挤出机(A、C、D)组成,而制造五层膜需要四个挤出机(A、B、C、D)。为了得到五个层,使挤出机B配有熔体转换装置(melt switch unit)以将熔体流(melt flow)分离。挤

出机规格总结在表 6 中。

[0335] 表 6 :挤出机规格和层的布置

[0336]

挤出机	A	B	C	B	D
层	内层	隔层/结合层 (Barrier/Tie)	芯层	隔层/结合层	外层
螺杆长度[mm]	625	750	750	750	625
螺杆直径[mm]	25	30	30	30	25

[0337] 然后使用具有 60mm 直径和 1.2mm 模口间隙的螺旋芯棒式分配器 (型号 RWT40) 使单一挤出机熔体流会合至多层构造 (结构)。使用双唇风冷环对形成的多层管材进行冷却。

[0338] 相应地设定挤出温度,以得到约 220℃ 的熔体温度 (对于聚乙烯) 和约 230℃ 的熔体温度 (对于聚丙烯)。确切的加工温度可以根据需要而偏离以制造具有适当质量的膜。所有的膜均使用以下恒定参数制造:总产量 = 8kg/h;吹胀比 (BUR) = 2.5;模口间隙 = 1.2;冷却线高度 (froze line height) (FLH) $\approx$ 100-150mm,膜厚 = 50 μ m。

[0339] 层的比率通过用于形成多层膜的在挤出机处的组合物的质量比进行测定。一些膜还通过光学显微术进行检查以确定比率。每一层的比率均是基于总的膜厚。

[0340] 膜性质测量

[0341] 测量了按配方制造的多层膜的耐撕裂性、落镖膜冲击强度、2%割线模量、杨氏模量、雾度和光泽度。结果示于下表 7。

[0342] 对比例 1 (膜) 在 Collin GmbH 吹塑膜生产线中制造,总厚度为 50 微米且三个层全部由 PE E51 制造。实施例 2 是在相同的生产线上制造的另一种膜,总厚度为 50 微米,包含具有结构 A/B/A 的三个层,其中 A 是 PE E51, B 是 PE19 (高密度聚乙烯 (淤浆法, $I_2 = 2\text{dg}/\text{min}$)), 且相对厚度为 45% / 10% / 45%。

[0343] 实施例 2 具有改善的光泽度 (69 对 52)、改善的撕裂性 (在纵向上, 968g 对 666g)、改善的杨氏模量 (329 对 281) 和改善的 2%割线模量 (225 对 198)。

[0344] 实施例 5 是类似于实施例 2 的膜,但其中层 B 由 PE815 (辛烯 -1 共聚单体, $I_2 = 0.5\text{dg}/\text{min}$, 密度 = 0.868g/cc) 制造。实施例 5 相对于对比例 1 具有改善的落镖冲击性、光泽度、改善的雾度、改善的纵向撕裂性,并具有稍低的模量。在实施例 3 中,层 B 是 PE19 和 PE815 的 50/50 共混物。实施例 3 相对于具有相似模量的对比例 1 具有改善的光泽度和雾度和纵向撕裂性。在实施例 4 中,层 B 由 PP24 形成,并且与对比例 1 相比该膜具有改善的性质 (冲击性、光学性质、撕裂性)。在实施例 6 中,内层 B 由无规聚丙烯共聚物 PP2N 形成,并且该膜相对于对比例 1 具有改善的模量、在两个方向上的撕裂性和光学性质。实施例 8 (五层膜) 相对于对比例 1 也显示出改善的性质。

[0345] 另一种对比例 (对比例 9) 具有三个层,这三个层均由 PE D56 (辛烯 -1, $I_2 = 1.1\text{dg}/\text{min}$, 密度 = 0.919g/cc) 制造。在实施例 10 中,内层 B 由 PE19 形成,在实施例 11 中,内层 B 由 PE19 和 PE815 的 50/50 共混物形成。如表 8 中所示,两种膜相对于对比例 9 均具有改善的性质。

[0346] 包括另一种对比例（对比例 12），其内层由 PE04（己烯-1LLDPE 共聚物， $I_2 = 0.85\text{dg/min}$ ，密度 = 0.918g/cc ）形成。在该膜中，形成内层的聚合物与表层材料（PE D56）在组成和刚度上非常相似。在该膜中没有看出机械性质和光学性质的显著改善。

[0347] 表 7：实施例和对比例（在表层中含 PE E51）

[0348]

ID	目的	内层材料	层(%)	冲击性 (g)	光泽度 (%)	雾度 (%)	横向撕裂性 (g)	纵向撕裂性 (g)	横向 2% 割线模量 (MPa)	横向杨氏模量 (MPa)
1	对比例	PE E51 单层	45/10/45	794	51.9	14.3	1100	666	198	281
2	不同的 HDPE 内层	PE19	45/10/45	585	69.4	10.1	1210	968	225	329
3	共混物内层	50wt % PE815 + 50wt% PE19	45/10/45	691	74.4	9.1	1200	936	200	281
4	基于 PP 的内层	PP24	45/10/45	822	57.6	12.7	1250	884	180	256
5	基于 PE 的内层	PE815	45/10/45	913	64.6	9.8	1120	792	174	245
6	无规共聚物 PP 内层	PP2N	45/10/45	534	58.1	12.4	1430	876	241	347
7	均聚物 PP 内层	PP03	45/10/45	386	74.6	9.9	1460	947	265	390
8	均聚物 PP 分开的内层(split Inner)	PP03	25/5/40/5/ 25	514	61.6	14.5	1200	729	281	406

[0349] 表 8：实施例和对比例（在表层中含 PE D56）

[0350]

ID	目的	内层材料	层(%)	冲击性(g)	光泽度(%)	雾度(%)	横向撕裂性(g)	纵向撕裂性(g)	横向2%割线模量(MPa)	横向杨氏模量(MPa)
9	对比例	PE D56 单层	45/10/45	476	83.7	5.1	1070	858	174	232
10	不同的HDPE 内层	PE19	45/10/45	382	87.1	4.6	1090	919	182	263
11	共混物内层	50wt % PE815 + 50wt% PE19	45/10/45	526	87.6	4.7	1080	925	158	217
12	对比例, 内层中含 1-己烯 LLDPE 共聚物	PE04	45/10/45	421	82.1	5.5	1120	889	158	220

[0351] 内层厚度

[0352] 如表 9 中所示,制造了一系列膜以测试改善光学性质和撕裂性的内层厚度范围。

[0353] 表 9 :具有不同内层厚度的多层结构

ID	结构	目的	层%	D (微米)
13	PE E51	单层参照物	45/10/45	50
14	PE E51/ PE19 /PE E51	增加内层厚度, 减少表层厚度	45/10/45	50
15	PE E51/ PE19 /PE E51		40/20/40	50
16	PE E51/ PE19 /PE E51		37/26/37	50
17	PE E51/ PE19 /PE E51		33/33/33	50
18	PE E51/ PE19 /PE E51		25/50/25	50

[0355] 落镖冲击性、耐埃尔门多夫耐撕裂性、光泽度、雾度和模量的结果示于图 1 至 4。

[0356] 关于纵向埃尔门多夫撕裂,5%至 20%的范围显示出改善,而对于光学性质(光泽度),得到改善的范围扩展至超过 25%。内层厚度为 20%或较小的膜具有光学性质、落镖冲击性和撕裂性的改善的组合。

[0357] 尽管已经通过前述的具体实施方式在某些方面详细描述了本发明,但是这些细节是用于说明的主要目的。本领域技术人员可以做出许多修改和修饰,这些修改和修饰均在下面权利要求所述的本发明的主旨和范围内。

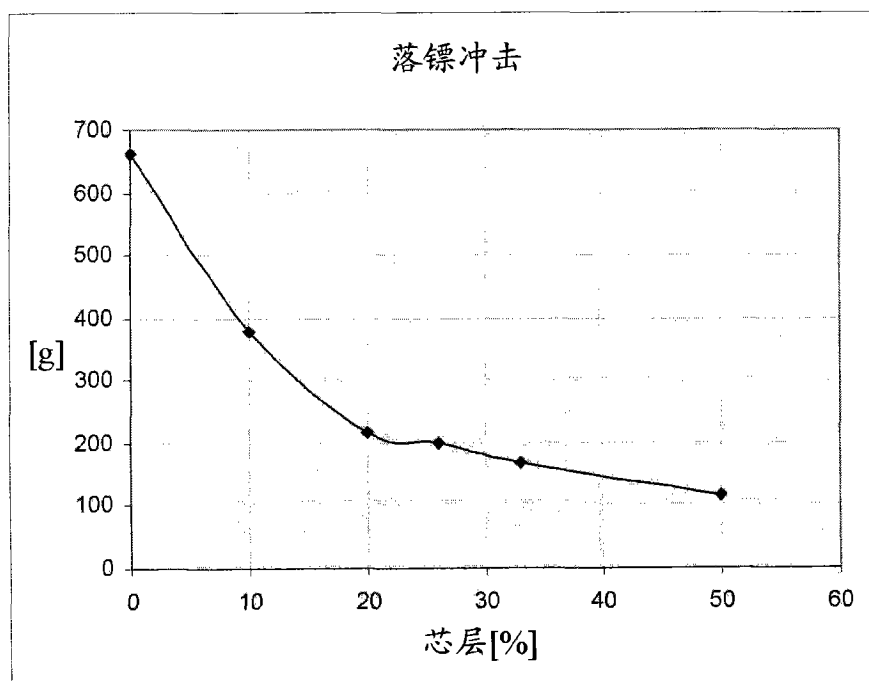


图 1

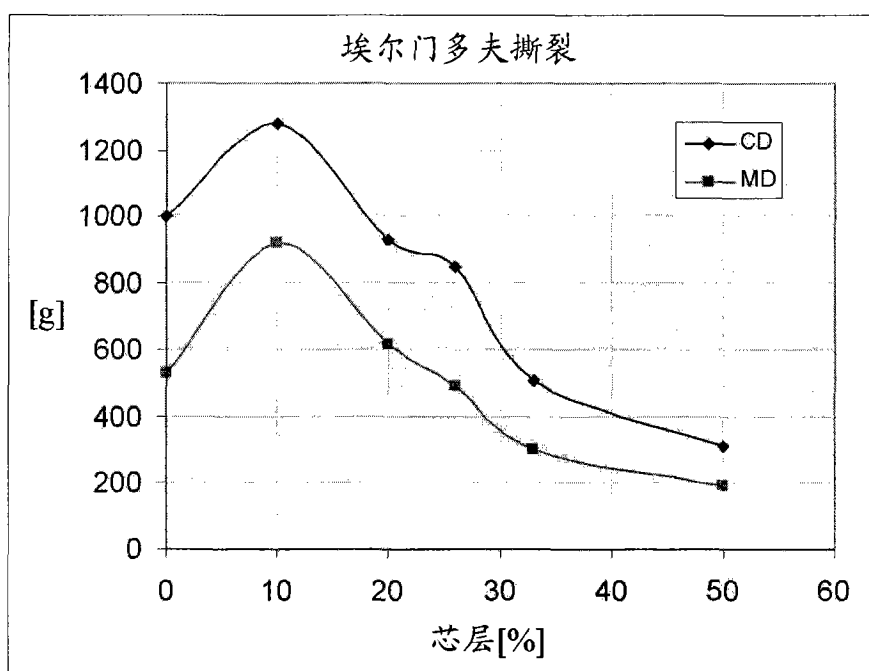


图 2

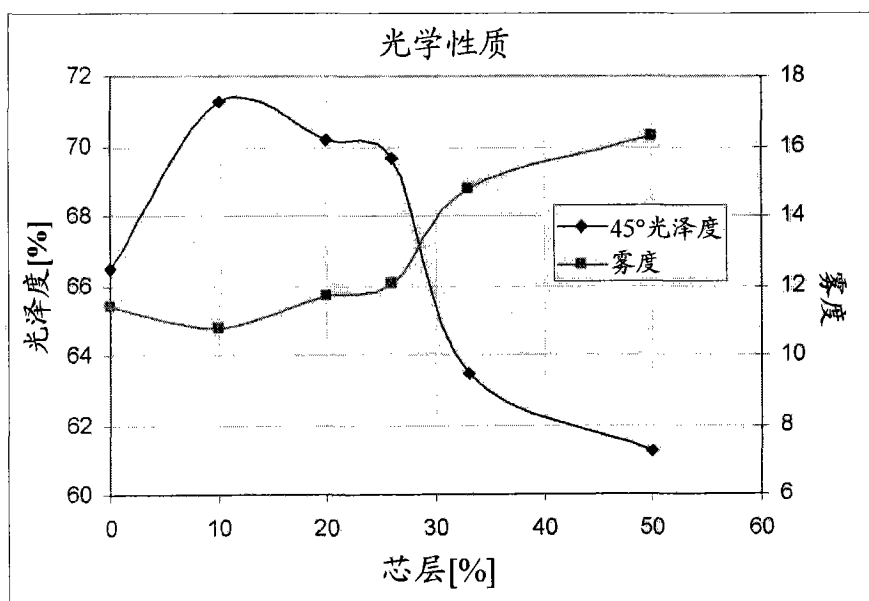


图 3

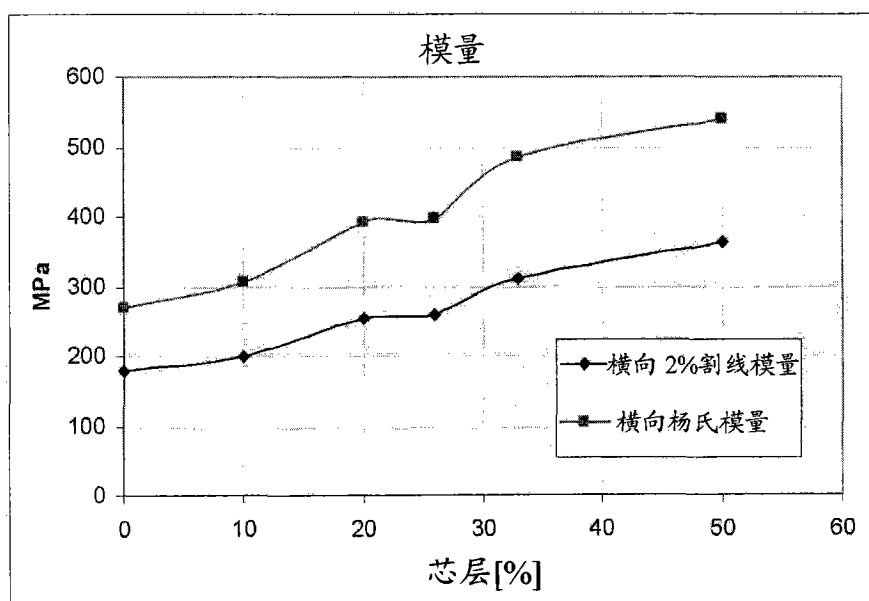


图 4