

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97193406.1

[45]授权公告日 2001年8月15日

[11]授权公告号 CN 1069571C

[22]申请日 1997.2.21 [24]颁证日 2001.5.2

[21]申请号 97193406.1

[30]优先权

[32]1996.4.1 [33]US [31]08/626,709

[86]国际申请 PCT/US97/02589 1997.2.21

[87]国际公布 WO97/36732 英 1997.10.9

[85]进入国家阶段日期 1998.9.28

[73]专利权人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 W·S·安德拉什切克 B·B·威尔逊

[56]参考文献

DE1504266 1969.6.4 _

EP0165075 1985.12.18 B29C47/88

EP0448953 1991.10.2 B29B7/56

GB1052550 1966.12.21 _

审查员 张美静

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

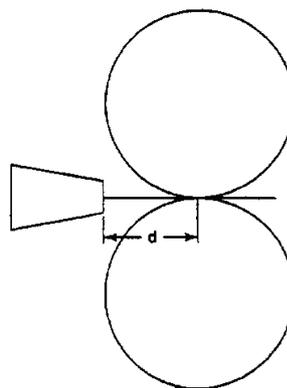
代理人 章鸣玉

权利要求书1页 说明书7页 附图页数1页

[54]发明名称 挤出薄的多相聚合物膜的方法

[57]摘要

用平膜挤出模头挤出薄的多相聚合物膜的方法,所述平膜挤出模头与辊隙之间的间隔很小,传输来自模头的熔体并使其冷却,形成厚度基本上均匀的、约在250微米以下的薄的多相聚合物膜。



ISSN 1008-4274

1. 挤出薄的多相聚合物膜的方法，它包括：
 - a) 提供具有模唇的平膜挤出模头；
 - 5 b) 在模唇附近提供至少二根辊，所述辊形成辊隙，将挤出物从模头传输出来；
 - c) 在模唇与辊隙之间提供在 11.5 厘米以下的拉伸距离；
 - d) 将多相聚合物通过模头挤出并直接送入辊隙中，提供基本上由多相聚合物组成的、厚度基本上均匀、在 250 微米以下的膜。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括将模唇之间的距离设在 100
10 微米以下的步骤。
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括将模唇之间的距离设在 60 微米以下的步骤。
4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，还包括将模唇之间的距离设在 40 微米以下的步骤。
- 15 5. 如权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其特征在于，所述拉伸距离在 9 厘米以下。
6. 如权利要求 5 中所述的方法，其特征在于，所述拉伸距离在 6 厘米以下。
7. 如权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其特征在于，所述多相聚合物包括多相苯乙烯类热塑性共聚物。
- 20 8. 如权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其特征在于，所述多相聚合物包括选自以下共聚物的热塑性聚合物：与苯乙烯和丙烯腈的混合物接枝的乙烯-丙烯-非共轭二烯三元共聚物、苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物、可提取的苯乙烯-丙烯腈共聚物和它们的组合即共混料。
9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述将多相聚合物通过模头挤出的步骤还包括形成厚度基本上均匀的、在 100 微米以下的膜。
- 25 10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述将多相聚合物通过模头挤出的步骤还包括形成厚度基本上均匀的、在 50 微米以下的膜。
11. 如权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其特征在于，所述膜厚度在基材横向上的变化在 $\pm 15\%$ 以下。
- 30 12. 如权利要求 1-4 中任一项所述的方法，其特征在于，所述膜厚度在基材横向上的变化在 $\pm 5\%$ 以下。

挤出薄的多相聚合物膜的方法

5 发明领域

本发明涉及挤出聚合物膜的领域。更具体地说，本发明涉及用平膜模头挤出薄的多相聚合物膜的方法。

技术背景

10 多相聚合物膜可用于许多应用中，因为它具有独特的性质，可提供在许多应用中 有用的韧性、耐久性和耐候性。

在本发明中，多相聚合物一词是指由不同的可凝聚成它们自己单独区域的物 种组成的有机大分子。各区域具有其自己独特的特性，如玻璃化温度 (T_g)、重 量密度、光密度等。上述多相聚合物特性中的一个是其对不同的温度具有不同的 15 流变响应。更具体地说，它们在通常的挤出工艺温度中的熔体粘度可截然不同。 多相聚合物的例子在美国专利 No. 4,444,841 (Wheeler)、4,202,948 (Peascoe) 和 5,306,548 (Zabrocki 等) 中有揭示。

虽然多相聚合物具有在膜应用中有用的合意的特性组合，但难以用通常的膜 挤出技术将多相聚合物膜挤出。在本说明书中，“膜”一词是指其厚度远小于其 20 长度和宽度的平的切片，通常，其标称厚度约在 0.25 毫米以下。

通常，膜以较厚的挤出物形式挤出，在其脱离挤出模头后即将其拉伸，形成 具有所需厚度的膜成品。该拉伸过程对许多材料能很好地起作用。挤出物厚度与 成型的（即拉伸后的）膜厚度之比通常约在 3:1 至 10:1 之间。

然而，当将多相聚合物的挤出物拉伸至与通常的聚合物膜相同的程度时，聚 25 合物的多相性使产生的膜的厚度不均匀，在某些情况下，可导致膜中形成空隙。 该现象的产生是由于低粘度聚合物区域在拉伸过程中拉长，而高粘度聚合物区域 则基本未变。

美国专利 4,444,841 (Wheeler) 描述了一种用多相聚合物形成膜的方案。该 文献揭示，所述多相聚合物膜的厚度为 25-250 微米。虽然该文献指出，可使用 30 平膜挤出模头，但所描述的制造膜的唯一的方法是吹塑薄膜法。

另一文献是美国专利 No. 5,306,548 (Zabrocki 等)，它描述了用共挤出法 在热塑性底层上共挤出多相聚合物膜。然而，并未揭示怎样将膜的多相聚合物部 分单独挤出，即，当膜不在底材或其他支承体上挤出时应如何将膜的多相聚合物 部分单独挤出。

35 因此，需要挤出薄的多相聚合物膜的方法。



另一文献是美国专利 No. 5,306,548 (Zabrocki 等), 它描述了用共挤出法在热塑性底层上共挤出多相聚合物膜。然而, 并未揭示怎样将膜的多相聚合物部分单独挤出, 即, 当膜不在底材或其他支承体上挤出时应如何将膜的多相聚合物部分单独挤出。

5 因此, 需要挤出薄的多相聚合物膜的方法。

发明概述

10 本发明提供用平膜挤出模头挤出薄的多相聚合物膜的方法, 所述平膜挤出模头直接插入间隔很小的辊隙中, 传输来自模头的熔体并使其冷却, 形成膜。本发明的方法产生基本均匀的厚度约在 250 微米以下, 较好的约在 100 微米以下, 更好的约在 50 微米以下的薄的多相聚合物膜。

在本发明的方法中产生薄的多相聚合物膜的模唇间距宜约在 100 微米以下, 更好的约在 60 微米以下, 最好约在 40 微米以下。拉伸距离 (即模唇与辊隙之间的距离) 宜约在 11.5 厘米以下, 更好的约在 9 厘米以下, 最好约在 6 厘米以下。

15 在本发明方法中使用的多相聚合物可包含多相苯乙烯类热塑性共聚物。更具体地说, 多相聚合物选自与苯乙烯和丙烯腈的混合物接枝的乙烯-丙烯-非共轭二烯三元共聚物、苯乙烯-丙烯腈接枝共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物、可提取的苯乙烯-丙烯腈共聚物和它们的组合即共混料。

20 用本发明的方法制得的多相聚合物膜的厚度宜基本上是均匀的, 更好的是, 膜厚度在基材横向上的变化约在 $\pm 15\%$ 以下, 最好约在 $\pm 5\%$ 以下。

本发明的上述和其他特征将更全面地显示和描述在本发明的附图和详细描述部分中。然而应明白, 描述部分和附图 (未按比例绘制) 是仅是用来举例说明而非是对本发明范围的限定。

25 图面的简单描述

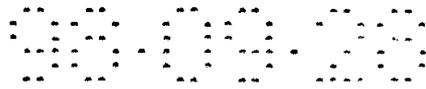
图 1 是在可用于本发明的挤出系统中模头出口至夹辊接触面 (即拉伸距离) 的示意图。

图 2 是在下述实施例中使用的挤出区的示意图。

30 优选实施方式的详细描述

用本发明的方法制得的多相聚合物膜的一个特定应用是可用作立体角回射板背面的密封膜, 该应用例如在美国专利 No. 3,190,178 (Mckenzie)、4,025,159 (McGrath)、5,066,098 (Kult) 和 5,117,304 (Huang) 中有描述。多相聚合物膜对其特别有用的另一回射板描述在名称为“具有铆接样连接的立体角回射板”的美国专利申请 No. 08/625,857 中。

在这些应用中, 最好提供一种包含薄的多相聚合物膜的密封膜。在本发明中,



薄的多相聚合物膜的厚度约在 200 微米以下，较好的约在 100 微米以下，更好的约在 50 微米以下。在这些应用中最好使用薄膜的理由有许多。它们通常不贵，因为其制造时使用的材料较少，它们的柔性较好，因为其较薄。对上述反射板而言，薄膜能提供形成其中讨论的铆接样结合所需的物理性能。

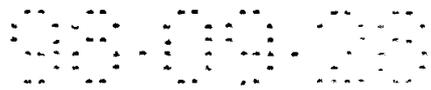
5 用本发明的方法制得的膜的厚度还应基本上是均匀的。至少膜应没有任何空隙。更好的是，膜厚度在基材横向上的变化约在目标厚度的 $\pm 15\%$ 以下，最好约在 $\pm 5\%$ 以下。

本发明的薄的多相聚合物膜的一个特征是该薄膜在约 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度保持其完整性。这意味着多相聚合物膜可在局部区域熔融和/或渗透而基本上不影响与熔融和/或渗透区域相邻的膜的完整性。此外，多相聚合物膜在彻底损坏（即永久变形）之前的延性屈服宜至少约为 20% ，较好的至少约为 50% 。最好膜在彻底损坏之前的延性屈服至少约为 70% 。即，彻底损坏后，薄的多相聚合物膜将伸长并作为由伸长产生的力的结果而永久保持变形状态。这样的薄的多相聚合物膜可称之为“屈服”膜。作为比较，非屈服膜的一个例子是聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。

15 在本说明书中，“多相”是指不溶混单体的共聚物。适合在挤出本发明的多相聚合物膜中使用的热塑性聚合物的例子包括但不限于以下各类物质：聚醚、聚酯或聚酰胺的多相聚合物；取向的间同立构聚苯乙烯、乙烯-丙烯-二烯单体（“EPDM”）的聚合物，包括与苯乙烯和丙烯腈的混合物接枝的乙烯-丙烯-非共轭二烯三元共聚物（又称丙烯腈 EPDM 苯乙烯或“AES”）；苯乙烯-丙烯腈（“SAN”）共聚物，包括接枝橡胶组合物，如称为“ASA”的与苯乙烯和丙烯腈或它们的衍生物（例如 α -甲基-苯乙烯和甲基丙烯腈）接枝的交联的丙烯酸酯（例如丙烯酸丁酯）橡胶底材或丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈共聚物、丁二烯或称为“ABS”的丁二烯与苯乙烯或与苯乙烯接枝的丙烯腈或丙烯腈或它们的衍生物（例如 α -甲基-苯乙烯和甲基丙烯腈）的共聚物或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的底材、以及通常也称为“ABS”聚合物的可提取的苯乙烯-丙烯腈共聚物（即非接枝共聚物）；和它们的组合即共混料。在本说明书中，“共聚物”一词应理解为包括三元聚合物四元聚合物等。

可用于挤出多相聚合物膜的优选的聚合物在上面称为 AES、ASA 和 ABS 的苯乙烯系多相共聚物树脂（即多相苯乙烯类热塑性共聚物）或它们的组合即共混料的范围内。这些聚合物在美国专利 No. 4,444,841（Wheeler）、4,202,948（Peascoe）和 5,306,548（Zabrocki 等）中有揭示。共混料可以是各层为不同树脂的多层膜形式，也可以是聚合物的物理混合物（然后挤出成单膜）的形式。例如，ASA 和/或 AES 树脂可在 ABS 上共挤出。多相 AES、ASA 和 ABS 树脂被用于各种应用，在这些应用中，它们被单独使用、合用或与其他各种树脂组合使用，产生可模塑产物，如户外设备、船体、窗框和汽车车体部件。

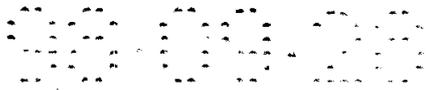
可在本发明的方法中使用的特别优选的聚合物是多相 AES 和 ASA 树脂以及



它们的组合即共混料。含丙烯腈、EPDM 和苯乙烯的 AES 树脂尤其理想，因为当熔融时，它们可粘附在各种类型的聚合物（如聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚氨酯-丙烯酸酯等）上。市售的 AES 和 ASA 树脂或它们的组合的例子包括密执安州 Midland 市 Dow Chemical 公司生产的商品名为“ROVEL”的产品、德国路德维希港 BASF 股份公司生产的 LORAN S 757 和 797、康涅狄格州 Springfield 市 Bayer Plastics 公司生产的 CENTREX 833 和 401、纽约州 Selkirk 市 General Electric 公司生产的 GELOY、日本东京 Hitachi Chemical 株式会社生产的 VITAX。据认为，一些市售的 AES 和/或 ASA 材料还含掺入其中的 ABS。市售的 SAN 树脂包括密执安州 Midland 市 Dow Chemical 公司生产的商品名为“TYRIL”的产品。市售的 ABS 树脂包括马萨诸塞州 Pittsfield 市 General Electric 公司生产的商品名为“CYOLAC”的产品，如 CYOLAC GPX 3800。

多相聚合物膜也可由上述能形成屈服膜的材料中的一种或多种制成，也可由一种或多种其自身能产生非屈服膜（即无延性膜，它可以是弹性或脆性材料）的热塑性聚合物制成。这样的可与上述屈服材料掺合的热塑性聚合物的例子包括但不限于以下各类材料：双轴取向聚醚；双轴取向聚酯；双轴取向聚酰胺；丙烯酸类聚合物，如聚甲基丙烯酸甲酯；聚碳酸酯；聚酰亚胺；纤维素类，如乙酸纤维素、乙酸丁酸纤维素、硝酸纤维素；聚酯，如聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯；含氟聚合物，如聚氯氟乙烯、聚偏二氟乙烯；聚酰胺，如聚己内酰胺、聚氨基己酸、聚（己二胺-共-己二酸）、聚（酰胺-共-酰亚胺）、和聚（酯-共-酰亚胺）；聚醚酮；聚醚酰亚胺；聚烯烃，如聚甲基戊烯；脂族和芳族聚氨酯；聚苯醚；聚苯硫醚；无规聚苯乙烯；铸塑用间同立构聚苯乙烯；聚砜；硅氧烷改性的聚合物（即，含小百分比（小于 10 重量比）的硅氧烷的聚合物），如硅氧烷聚酰胺和硅氧烷聚碳酸酯；含离子键的乙烯共聚物，如具有钠离子或锌离子的聚（乙烯-共-甲基丙烯酸），其市售品有特拉华州 Wilmington 市 E.I.DuPont de Nemours 公司生产的商品名为 SURLYN-8920 和 SURLYN-9910 的产品；酸官能的聚乙烯共聚物，如聚（乙烯-共-丙烯酸）和聚（乙烯-共-甲基丙烯酸）、聚（乙烯-共-马来酸）和聚（乙烯-共-富马酸）；氟改性的聚合物，如全氟聚对苯二甲酸乙二醇酯；和上述聚合物的混合物，如聚酰亚胺与丙烯酸类聚合物的共混料和聚甲基丙烯酸聚酯与含氟聚合物的共混料。这些“非屈服”热塑性聚合物可与屈服热塑性聚合物以所需的任何量混合，只要所得膜在彻底损坏之前的延性屈服至少约为 20%，更好的至少约为 50% 即可。屈服材料与非屈服材料组合的例子有聚碳酸酯/ABS 树脂，如密执安州 Midland 市 Dow Chemical 公司生产的 PULSE 1350 和 1370。

这些聚合物组合物还可包含其他组分，这些组分包括 UV 稳定剂和抗氧化剂，如纽约州 Ardsley 市 Ciba-Geigy 公司生产的 IRGANOX；填料，如滑石粉；增强剂，如 MICA 或玻璃纤维；阻燃剂；抗静电剂；脱模剂，如纽约州 Hoboken 市



Henkel 公司以“LOXIL G-715”或“LOXIL G-40”的商品名或北卡罗来纳州 Charlotte 市 Hoechst Celanese 公司以“WAX”的商品名生产的脂肪酸酯。也可将着色剂（如颜料和染料）掺入聚合物组合物中。

5 着色剂的例子包括特拉华州 Wilmington 市 E.I. DuPont de Nemours 公司生产的商品名为“R960”的金红石钛白颜料、氧化铁颜料、炭黑、硫化镉和酞菁铜。上述聚合物往往可与这些添加剂的一种或多种（尤其是颜料和稳定剂）一起购得。通常，这些添加剂的使用量以能赋予聚合物组合物以所需的特性为准。以聚合物组合物的总重量计，添加剂的使用量宜约为 0.20 - 20 重量%，较好的是约为 0.2 - 10 重量%。

10 根据本发明将多相聚合物以所需的厚度挤出的方法依赖于用平膜挤出模头将膜挤出，在所述模头中，模唇间隔很近，将熔体供料给极接近模头开口的夹辊。模唇间隔宜约在 100 微米以下，更好的是约在 60 微米以下，最好约在 40 微米以下，保持“热”操作温度，而模头是空的（即，在材料通过该模头挤出之前）。
15 一个优选的间隔是约 38 微米，这样的间隔如在实施例中所讨论的，对制造厚度约 50 微米的膜有用。与本发明有关而提及的所有模唇间隔将被推定为是指模唇为热的时的间隔。

与挤出机一起用来形成本发明的多相聚合物膜的模头应能制造较小厚度的挤出物。此外，模唇的外形应使模头能置于极靠近辊隙的地方以便将挤出物从模头转移出来并将挤出物冷却，形成膜。应明白，需要使模唇外形与夹辊直径匹配以
20 产生所需的间隔。参见图 1，模唇到夹辊的距离即拉伸距离 d 宜在约 11.5 厘米以下，较好的是约在 9 厘米以下，最好约在 6 厘米以下。

限制拉伸距离 d 对上面讨论的、在挤出薄的多相聚合物膜时会发生的问题即非均匀厚度和/或膜中的空隙是重要的。通过缩短模头出口点与辊隙之间的间隔，可在不同的聚合物根据它们不同的粘度而以显著不同的速率伸长之前获得最小
25 的拉伸，从而提供所需的具有均匀厚度的膜。

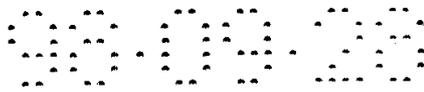
应明白，较佳的系统具有合适的温度控制设备以在系统的各部分（例如挤出机和模头）保持所需温度。

在系统参数中，宜将挤出机螺杆速度、温度、模唇间距和线速度（即夹辊速度）设定和控制
30 在制造具有所需标称厚度的膜所要求的值上。其余参数则通常均为这些设定参数的函数。当然，应明白，此处讨论的值可根据被挤出的聚合物、挤出机、线速度、所需的膜厚度和其他许多变速而变化，通常可根据经验将在给定的挤出系统中挤出所需厚度的多相聚合物的条件进行最佳化。

下面的非限定性实施例是用来表示一个可用于用本发明的平膜挤出模头挤出薄
35 的多相聚合物膜的方法。

35

实施例



用下述优选的挤出机、螺杆和模头制得标称厚度约为 50 微米的多相聚合物膜。

5 用 Egan (新泽西州 Somerville 市 Davis Standard 公司的分部) 生产的长度与直径之比为 32: 1 的 114.3mm (4.5 英寸) 的单螺杆式挤出机挤出多相聚合物。螺杆为单级螺杆, 其隔板螺槽 (barrier flight) 与压缩率 (进料深度/计量深度) 之比约为 3: 1。螺杆的末端为 Mattox 混合头。

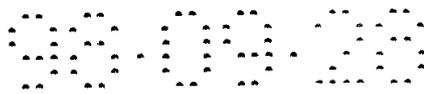
平膜挤出模头是威斯康星州 Chippewa Falls 市 Extrusion Dies 公司生产的 H40 AUTOFLEX Die。该模头与 Measurex 公司 (加利福尼亚州 Cupertino 市) 的 2002 型 Control System 连接, 以对作为膜厚度函数的模头间距提供反馈控制。

10 滤网组位于模头与挤出机之间, 在模头前面将来自挤出物的所有固体颗粒滤去。滤网组包括 4 个 40-120-120-40 网眼结构的滤网。

引出机构是二辊驱动装置, 它包括一根钢辊和一根弹性体包覆的辊 (肖氏硬度约 40 的红橡胶)。辊直径为 45.7 厘米。二个辊的芯温均维持在约 10 °C。较佳的模头与夹辊的组合在挤出物脱离模头并进入辊隙的点之间产生约 9 厘米的拉伸距离 d 。辊隙压力保持在约 10.3×10^6 帕。

20 图 2 是系统温度区的示意图。温度区包括进料口 10、第一桶区 12、第二桶区 14、第三桶区 16、第四桶区 18、第五桶区 20 和第六桶区 22。在桶区之后的是注嘴接头区 24、滤网组主体区 26 和滤网组滑动区 28。在滤网组区后面, 模头包括第一模头区 30、第二模头区 32、第三模头区 34、第四模头区 36 和第五模头区 38。各区的优选温度列在下面的表中 (所有温度均以 °C 表示)。

区	优选温度	最小温度	最大温度
进料口	54	50	66
第一桶区	188	163	195
第二桶区	191	171	200
第三桶区	207	177	215
第四桶区	210	188	232
第五桶区	221	213	232
第六桶区	221	213	232
注嘴接头区	221	216	232
滤网组主体区	221	216	232
滤网组滑动区	221	216	232
第一模头区	221	216	232
第二模头区	221	216	232
第三模头区	221	216	232



第四模头区	221	216	232
第五模头区	221	216	232

为避免挤出过程中的水分问题，在将进料（即聚合物丸粒）放入挤出机进料口之前，将其在干燥器中于约 66 °C 调节至少 8 小时。

5 当制造优选的膜（即 CEXTREX 833）时，进料速率约为 123 公斤/小时，夹辊以约 28 米/分的速度驱动，制造标称厚度约为 50 微米、宽约 1.37 米的膜。模唇之间的间距设定为约 38 微米。在 123 公斤/小时的进料速率，脱离模头时的挤出物的宽度约为 1.53 米（在被拉伸至约 50 微米厚度之前）。当在上面规定的条件下操作时，机头压力通常约为 32.4×10^6 帕。螺杆速度约为 28 转/分。

本文中引用的专利、专利文件和出版物，它们的全文在本文中引作参考

说明书附图

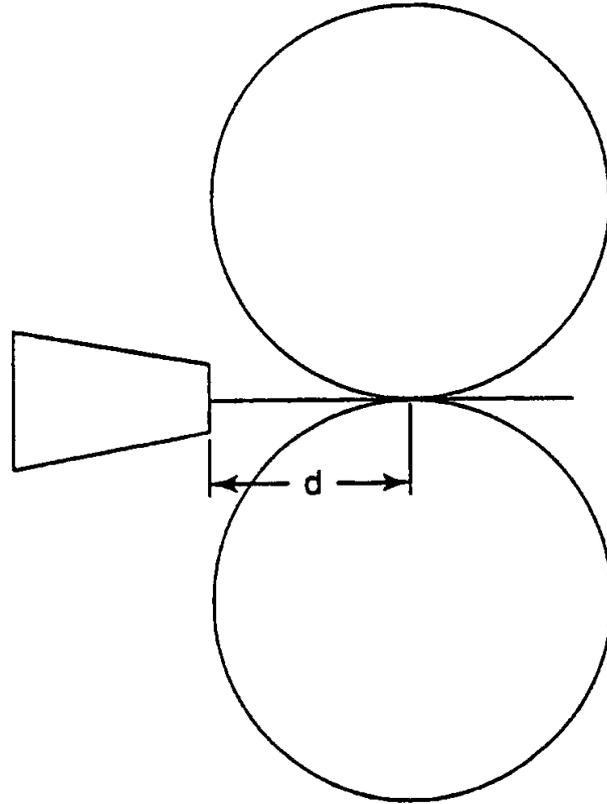


图 1

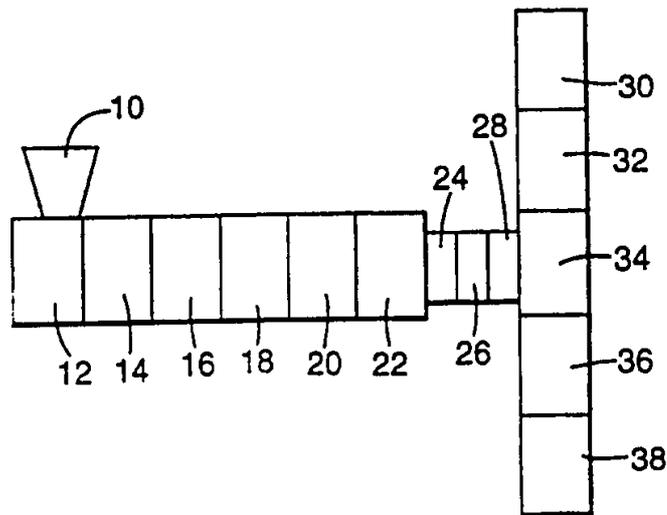


图 2