



(21) 申请号 202180096428.9

(51) Int.Cl.

(22) 申请日 2021.04.30

B32B 27/32 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.09.26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2021/091532 2021.04.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/227014 EN 2022.11.03

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 陈胜龙 马伟明 徐静怡

(74) 专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理

有限公司 11280

专利代理师 徐舒

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

层压膜结构

(57) 摘要

本发明公开了一种层压膜结构,该层压膜结构包括以下的组合:(a)至少一个第一定向聚乙烯膜层和(b)至少一个第二吹塑或流延聚乙烯膜层,其中该第一定向聚乙烯膜层与该第二吹塑或流延聚乙烯膜层层压在一起;并且其中组分(b)的该吹塑或流延聚乙烯膜是包含经调配的树脂的吹塑聚乙烯膜或流延聚乙烯膜,该经调配的树脂包含以下的组合或混合物:(bi)预定量的源自回收高密度聚乙烯树脂的消费后回收树脂;和(bii)预定量的聚乙烯树脂;用于制造上述层压膜结构的方法;以及由上述层压膜结构的回收物制成的膜或制品。

1. 一种层压膜结构,所述层压膜结构包括:

(a) 至少一个第一定向聚乙烯膜层;和

(b) 至少一个第二吹塑或流延聚乙烯膜层,

其中所述至少一个第一定向聚乙烯膜层与所述至少一个第二吹塑或流延聚乙烯膜层层压在一起;并且

其中组分(b)的所述吹塑或流延聚乙烯膜包含经调配的树脂,所述经调配的树脂包含以下的组合或混合物:

(bi) 预定量的源自回收高密度聚乙烯树脂的消费后回收树脂;和

(bii) 预定量的聚乙烯树脂;其中所述聚乙烯树脂组分(bii)包括:

(bii α) 线性低密度聚乙烯树脂;

(bii β) 低密度聚乙烯树脂;或者

(bii γ) (bii α) 线性低密度聚乙烯树脂和(bii β) 低密度聚乙烯树脂的组合;

其中含有所述预定量的消费后回收材料的所述层压膜结构的性能和机械性质保持在与不含有任何量的消费后回收材料的层压膜结构相当的水平。

2. 根据权利要求1所述的膜结构,其中组分(a)的所述定向聚乙烯膜是拉幅机双轴定向聚乙烯。

3. 根据权利要求1所述的膜结构,其中所述消费后回收材料的熔体指数小于20g/10min;并且其中所述消费后回收材料的密度为0.94g/cc至0.97g/cc。

4. 根据权利要求1所述的膜结构,其中所述消费后回收材料在用于形成所述吹塑或流延聚乙烯膜组分(b)的所述经调配的树脂中的浓度为40重量%至100重量%。

5. 根据权利要求1所述的膜结构,其中用于形成所述吹塑或流延聚乙烯膜组分(b)的所述经调配的树脂包含足以提高所述吹塑或流延聚乙烯膜的韧性和密封性能的线性低密度聚乙烯。

6. 根据权利要求5所述的膜结构,其中所述线性低密度聚乙烯在用于形成所述吹塑或流延聚乙烯膜组分(b)的所述经调配的树脂中的浓度为0重量%至60重量%。

7. 根据权利要求5所述的膜结构,其中在用于形成所述吹塑或流延聚乙烯膜的所述经调配的树脂中的所述线性低密度聚乙烯是使用齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂制备的,并且共聚单体是辛烯或己烷或它们的混合物。

8. 根据权利要求5所述的膜结构,其中所述线性低密度聚乙烯的熔体指数小于20g/10min;并且其中所述线性低密度聚乙烯的密度为0.89g/cc至0.95g/cc。

9. 一种用于制造根据权利要求1所述的聚乙烯层压膜结构的方法,所述方法包括将以下层压在一起:(a) 至少一个第一定向聚乙烯膜层;和(b) 至少一个第二吹塑或流延聚乙烯膜层;

其中组分(b)的所述吹塑或流延聚乙烯膜包含经调配的树脂,所述经调配的树脂包含以下的组合或混合物:

(bi) 预定量的源自回收高密度聚乙烯树脂的消费后回收树脂;和

(bii) 预定量的聚乙烯树脂;其中所述聚乙烯树脂组分(bii)包括:

(bii α) 线性低密度聚乙烯树脂;

(bii β) 低密度聚乙烯树脂;或者

(bii γ) (bii α) 线性低密度聚乙烯树脂和(bii β) 低密度聚乙烯树脂的组合；

其中含有所述预定量的消费后回收材料的所述层压膜的性能和机械性质保持在与不含有任何量的消费后回收材料的层压膜相当的水平。

10. 一种包装、膜或制品，所述包装、膜或制品由根据权利要求1所述的聚乙烯层压膜结构的回收物制成。

层压膜结构

技术领域

[0001] 本发明涉及层压膜结构和制造此类层压膜结构的方法；并且更具体地，本发明涉及包括包含消费后树脂与聚乙烯树脂的组膜的层压膜结构以及用于制造此类层压膜结构的方法。

背景技术

[0002] 使用回收材料被认为对环境更好并且减少了用于一次性产品的自然资源的浪费。通常，回收材料的最大来源是塑料包装行业（例如，用于制造容器（诸如牛奶壶、塑料袋和可重复灌装的塑料瓶）的塑料）。例如，高密度聚乙烯（HDPE）是牛奶壶、塑料袋和可再填充塑料瓶中最常用的塑料之一；并且HDPE可容易地回收。HDPE具有高的再回收性潜力，因为几乎所有的HDPE容器都由相同等级的树脂、分数熔体指数均聚物制成。这可产生均匀的进料料流，该进料料流具有在可预测的性能性质和流动（加工）特性中明显的一致材料特性。

[0003] 对塑料行业来说，开发用于回收塑料材料的方法是有利的，否则这些材料会因被焚烧或被放入垃圾场而成为废物。然而，使用回收材料具有缺点。本领域普遍认为，回收材料经常会导致产品的物理性质通常不如由原生材料制成的产品那样可接受。因此，由于由回收材料制备的产品的物理性质的损失，用于制造产品的回收材料的数量和浓度通常受到限制。

[0004] 对回收材料的需求不断增长的一个最终用途是制造用于包装应用的层压膜。包装是回收塑料或消费后回收（PCR）材料或树脂可以有利地用于提供可接受的且环境有利的层压膜或包装产品的领域。并且，使用PCR材料来产生循环经济是显著有益的。

[0005] 定向层压膜诸如双轴定向聚对苯二甲酸乙二醇酯//聚乙烯（BOPET//PE）膜和双轴定向聚酰胺//聚乙烯（BOPA//PE）膜是在本领域中已知并用于包装应用的典型层压膜结构。还已知此类BOPET//PE和BOPA//PE层压膜结构难以回收，因为构成膜结构的层的BOPET和PE或BOPA和PE聚合物在从膜结构形成回收物（例如，切碎膜结构和从膜结构形成粒料）时是不相容的。另外，即使可以将BOPET//PE和BOPA//PE层压膜结构制成二次回收膜，该回收膜也不具有在诸如包装应用等应用中充分使用该回收膜所需的性质。迄今为止，为了提供具有适当物理性质的相容且可回收的层压膜结构，要求层压膜结构由层压膜结构中的全聚乙烯（全PE）膜层组成，即，仅原生树脂可以用于制造层压膜而不在PE膜层中使用任何回收材料。在先前的包装应用中使用的典型膜结构包括例如双轴定向聚乙烯//聚乙烯（BOPE//PE）层。虽然全PE膜结构最适合用于包装应用中，但是膜制造商对提供膜结构的需求增加，该膜结构尤其可以：（1）包括PCR材料；（2）保留用于包装所需的适当性质；并且（3）有利地被回收。

[0006] 一些参考文献，诸如PCT/CN2018/124980；EP3317103B1；US10792899；W0/2018/195681；W0/2020/046936；和PCT/CN2020/111758，公开了双轴定向聚乙烯（BOPE）或BOPE层压以改善层压膜的粘合剂粘结强度或密封性能。例如，在PCT/CN2018/124980中描述了全PE膜结构。然而，在上述参考文献中没有教导PCR材料的使用。

[0007] 其他参考文献，包括EP3406666A1；CN109824925A；US20200010652A1；

EP2631051A1;和CA2078309A1,公开了在各种回收方法、PE组合物和多层膜结构中使用的PCR材料。例如,在EP3406666A1中描述了一种聚乙烯(PE)组合物,其中该组合物包含组分“A”与组分“B”的熔体共混物,该组分“A”是PE消费后树脂(一种PCR材料);该组分“B”是铬催化的PE。然而,在上述现有技术参考文献中没有教导BOPE。

[0008] 因此,希望提供:(1)可用于制造膜结构(例如,含PCR的PE膜)的经调配的PCR材料或树脂,该膜结构可以与BOPE膜层压在一起以形成层压膜结构;(2)包括具有高韧性树脂的PE(例如,HDPE)的层压膜,该高韧性树脂结合有PCR材料,使得所产生的含PCR的PE层压膜具有与由原生树脂制成的全PE层压膜相当的性能;以及(3)适用于非食品包装应用的层压膜。

发明内容

[0009] 现有技术的上述可回收性问题的解决方案包括使用PCR材料(源自例如天然HDPE吹塑瓶)与PE树脂的组合以形成第一膜,并且然后将PE-PCR第一膜与BOPE第二膜层压在一起以产生可用于例如非食品级接触整理收缩膜和二级包装的多层层压膜结构。

[0010] 在一个实施方案中,本发明涉及一种PE层压膜结构,其中该PE层压膜结构包括(a)至少一个第一定向聚乙烯(OPE)膜层与(b)至少一个第二吹塑或流延PE膜层层压在一起。

[0011] 在一个优选的实施方案中,该OPE膜组分(a)包括例如拉幅机双轴定向聚乙烯(TF-BOPE)膜。

[0012] 在另一个实施方案中,该吹塑或流延PE膜组分(b)包括例如包含以下的经调配的树脂的吹塑或流延PE膜:(bi)源自回收HDPE树脂的PCR材料;和(bii)PE树脂。该PE树脂组分(bii)包括例如(biia)线性低密度聚乙烯(LLDPE)树脂;(biiβ)低密度聚乙烯(LDPE)树脂;或(biiγ)(biia)LLDPE树脂和(biiβ)LDPE树脂的组合。

[0013] 本发明的另一个实施方案涉及一种用于制造上述PE层压膜结构的方法。

具体实施方式

[0014] 本文中的温度以摄氏度(°C)为单位。

[0015] 除非另有说明,否则本文中的“室温(RT)”和/或“环境温度”意指介于20°C与26°C之间的温度。

[0016] ISO 14021:2016将“消费后回收(PCR)材料”或“PCR树脂”定义为由家庭或由商业、工业和机构设施在此类设施的作用中作为产品的最终用户生成的不能再用于产品的预期用途的材料。PCR材料包括从分销链退回的材料。PCR材料通常源自例如但不限于两种或更多种化合物的共混物,诸如LLDPE和LDPE的组合;聚酰胺(PA)和乙烯乙烯醇(EVOH);以及HDPE和聚丙烯(PP)。

[0017] 术语“回收物”是指被送至废物回收工厂或材料回收设施并且在该废物回收工厂或材料回收设施中进行加工的原材料;并且是指可以被加工或回收使得所产生的所加工或所回收的材料可以用于形成新产品的原材料。使用各种方法收集回收物材料并且将其递送至加工回收物材料的设施,使得回收物材料可以用于产生新材料或新产品。例如,可以收集塑料瓶(回收物)并且将其递送至可以加工塑料瓶的设施,使得这些塑料瓶可以被制成塑料粒料(一种新产品)。因此,这些塑料瓶可以在初始使用这些塑料瓶之后再使用(回收)。

[0018] 如本文所用,术语“聚乙烯”或“基于乙烯的聚合物”应意指包含大于50摩尔%的衍

生自乙烯单体的单元的聚合物。这包括聚乙烯均聚物或共聚物(意指衍生自两种或更多种共聚单体的单元)。在本领域中已知的聚乙烯的常见形式包括LDPE;LLDPE;中密度聚乙烯(MDPE);以及HDPE。

[0019] 术语“LDPE”也可以被称为“高压乙烯聚合物”或“高度支化聚乙烯”,并且被定义成意指该聚合物在使用自由基引发剂(诸如过氧化物)的情况下在高压釜或管式反应器中在高于14,500psi (100MPa)的压力下部分或完全均聚或共聚(参见例如,美国专利第4,599,392号)。LDPE树脂通常具有在0.915g/cm至0.935g/cm的范围内的密度。

[0020] 术语“LLDPE”包括:(1)使用齐格勒-纳塔催化剂体系制备的树脂;(2)使用单位点催化剂制备的树脂,包括但不限于双茂金属催化剂(有时称为“m-LLDPE”);(3)使用受限几何催化剂制备的树脂;和使用后茂金属分子催化剂制备的树脂。LLDPE包括线性的、基本上线性的或异质的聚乙烯共聚物或均聚物。LLDPE含有比LDPE更少的长链支化。LLDPE包括例如,(1)基本上线性的乙烯聚合物,诸如在美国专利第5,272,236号;第5,278,272第;第5,582,923号;和第5,733,155号中进一步定义的基本上线性的乙烯聚合物;(2)均匀支化的线性乙烯聚合物组合物,诸如在美国专利第3,645,992号中描述的均匀支化的线性乙烯聚合物组合物;(3)非均匀支化的乙烯聚合物,诸如根据在美国专利第4,076,698号中公开的方法制备的非均匀支化的乙烯聚合物;和/或(4)上述LLDPE中的两种或更多种LLDPE的共混物(诸如在美国专利第3,914,342号或第5,854,045号中公开的共混物)。可以使用本领域已知的任何类型的反应器或反应器配置经由气相、溶液相或浆料聚合或它们的任何组合来制备LLDPE树脂。

[0021] 术语“MDPE”是指具有0.926g/cc至0.945g/cc的密度的聚乙烯。“MDPE”通常使用铬催化剂、齐格勒-纳塔催化剂或单位点催化剂(包括但不限于双茂金属催化剂和受限几何催化剂)制备。

[0022] 术语“HDPE”是指具有大于0.945g/cc的密度的聚乙烯,这些聚乙烯通常用齐格勒-纳塔催化剂、铬催化剂或单位点催化剂(包括但不限于双茂金属催化剂和受限几何催化剂)制备。

[0023] 术语“包含”、“包括”、“具有”及其派生词并不意图排除任何另外的组分、步骤或程序的存在,无论其是否被具体公开。为了避免任何疑问,除非相反地陈述,否则通过使用术语“包含”要求保护的所有组合物可以包括任何额外的添加剂、佐剂或化合物,无论是聚合形式还是其他形式。相反,术语“基本上由……组成”将任何其他组分、步骤或程序(除了对可操作性来说并非必不可少的组分、步骤或程序之外)排除在任何随后陈述内容的范围之外。术语“由……组成”排除未具体叙述或列出的任何组分、步骤或程序。除非另外陈述,否则术语“或”是指单独的以及呈任何组合形式的所列成员。对单数的使用包括对复数的使用,并且反之亦然。

[0024] 本文公开的数值范围包含从下限值到上限值的所有值,并且包含下限值和上限值。对于含有明确值的范围(例如,1或2或3至5或6或7的范围),包括任何两个明确值之间的任何子范围(例如,上述范围1至7包括1至2;2至6;5至7;3至7;5至6;等等的子范围)。

[0025] 如贯穿本说明书所用,下文给出的缩略词具有以下含义,除非上下文清楚地另有指示:“=”意指“相等”或“等于”;“<”意指“小于”;“>”意指“大于”;“≤”意指“小于或等于”;“≥”意指“大于或等于”;@意指“在……处”;“MT”=公吨;g=克;mg=毫克;kg=千克;kg/hr

=千克每小时;g/L=克每升;“g/cm³”或“g/cc”=克每立方厘米;g/m²=克每平方米;“kg/m³=千克每立方米;ppm=每百万重量份;pbw=重量份;rpm=每分钟转数;m=米;m/min=米每分钟;mm=毫米;cm=厘米;μm=微米,min=分钟;s=秒;ms=毫秒;hr=小时;Pa=帕斯卡;MPa=兆帕;Pa-s=帕斯卡秒;mPa-s=毫帕斯卡秒;g/mol=克每摩尔;g/eq=克/当量;M_n=数均分子量;M_w=重均分子量;pts=重量份;1/s或s⁻¹=倒数秒[s⁻¹];°C=摄氏度;psig=磅每平方英寸;kPa=千帕;N=牛顿;mN=毫牛顿;%=百分比;vol%=体积百分比;mol%=摩尔百分比;并且wt%=重量百分比。

[0026] 除非另有说明,否则所有百分比、份数、比率和类似量均按重量定义。例如,除非另有指示,否则本文所述的所有百分比均为重量百分比(wt%)。

[0027] 本文在下面描述本发明的具体实施方案。提供这些实施方案以使得本公开是彻底和完整的;并且将本发明的主题的范围完整地传达给本领域技术人员。

[0028] 在一个广泛的实施方案中,本发明包括一种PE层压膜,其中该PE层压膜的结构包括(a)至少一个第一OPE膜层与(b)至少一个第二吹塑或流延PE膜层的组合,该至少一个第二吹塑或流延PE膜层包括结合到该PE层压膜的该至少一个第二吹塑或流延PE膜层中的预定量的PCR材料。OPE膜与含有PCR材料的吹塑或流延PE膜层压在一起。通常,第一OPE膜层可以是单层或多层;并且第二PCR树脂层也可以是单层或多层。

[0029] 通常,可用于本发明的组分(a)的OPE膜包括例如定向聚乙烯膜的各种实施方案,诸如BOPE或单轴定向聚乙烯,其中该聚乙烯在纵向(MD)或交叉或横向(TD)上定向。

[0030] 在一些实施方案中,组分(a)的OPE膜包括,例如,BOPE膜;并且在定向PE膜是BOPE的此类实施方案中,可以使用拉幅机顺序双轴定向方法将BOPE双轴定向。当使用该拉幅机顺序双轴定向方法时,BOPE可以被称作TF-BOPE。此类定向技术通常是本领域的技术人员已知的。在其他实施方案中,可以使用本领域的技术人员已知的其他技术(诸如双气泡或三气泡定向方法)将OPE膜双向定向。通常,使用拉幅机顺序双轴定向方法,将拉幅机作为多层共挤生产线的一部分结合。

[0031] 例如,在从平模挤出之后,将膜在冷却辊上冷却,并且浸入到填充有室温水的水浴中。然后,将所产生的流延膜传送到一系列具有不同旋转速度的辊上,以实现在MD上拉伸。在生产线的MD拉伸区段中存在若干对辊,并且这些辊都是油加热的。成对的辊顺序地用作预热辊、拉伸辊和用于松弛和退火的辊。单独控制各对辊的温度。在MD上拉伸之后,将膜幅材传送到具有加热区的拉幅机热风烘箱中,以进行TD上的拉伸。前若干区用于预加热,后接的区用于拉伸,并且然后最终区用于退火。

[0032] 在本文的一些实施方案中,PE可以在一个一般实施方案中具有例如0.900g/cc至0.950g/cc的密度。本文包括并公开了至少0.900g/cc至0.950g/cc的所有个别值和子范围。例如,在一些实施方案中,PE具有0.900g/cc至0.945g/cc、0.900g/cc至0.940g/cc、0.900g/cc至0.935g/cc、0.910g/cc至0.945g/cc、0.910g/cc至0.940g/cc、0.910g/cc至0.935g/cc、0.910g/cc至0.930g/cc、0.915g/cc至0.940g/cc、0.915g/cc至0.923g/cc或0.920g/cc至0.935g/cc的密度。密度可以根据ASTM D792测量。

[0033] 在本文的一些实施方案中,PE可以在一个一般实施方案中具有根据ASTM D1238在190°C和2.16kg下测量的例如0.1g/10min至10g/10min的熔体指数I₂。本文包括并公开了至少0.1g/10min至10g/10min的所有个别值和子范围。例如,在一些实施方案中,聚乙烯可以

具有0.1g/10min至9.5g/10min、0.1g/10min至9.0g/10min、0.1g/10min至5g/10min、0.5g/10min至6g/10min、1g/10min至5g/10min、1.5g/10min至4.5g/10min或2g/10min至4g/10min的熔体指数 I_2 。在其他实施方案中,聚乙烯可以具有0.7g/10min至9.5g/10min、0.7g/10min至8g/10min或0.7g/10min至5g/10min的熔体指数 I_2 。熔体指数 I_2 可以根据ASTM D1238(在190℃和2.16kg)测量。

[0034] 在本文的一些实施方案中,PE可以具有小于14的熔体流动比率 I_{10}/I_2 。本文包括并公开了小于14的所有个别值和子范围。例如,在一些实施方案中,PE可以具有小于13.5、小于13、小于12.5、10、或甚至小于7.5的熔体流动比率 I_{10}/I_2 。在其他实施方案中,聚乙烯可以具有1.0至14、2至14、4至14、5至14、5.5至14、6至14、5至13.5、5至13、5至12.5、5至12、5至11.5、5至11、5.5至13.5、5.5至13、5.5至12.5、5.5至12、5.5至11.5、5.5至11、6至13.5、6至13、6至12.5、6至12、6至11.5或6至11的熔体流动比率 I_{10}/I_2 。熔体指数 I_{10} 可以根据ASTM D1238(在190℃和10.0kg下)测量。

[0035] 适用于本发明的可商购获得的定向聚乙烯膜包括例如可从Decro公司(Decro)(中国广东(Guangdong, China))获得的TF-BOPE膜。适用于本发明的基于乙烯的共聚物的商业示例包括:全都可从陶氏化学公司(The Dow Chemical Company)获得的以商品名ATTANE™、DOWLEX™、ELITE™、ELITE™AT和INNATE™出售的;可从总SA获得的以商品名LUMICENE®出售的;以及可从埃克森美孚化工公司(ExxonMobil Chemical Company)获得的以商品名EXCEED™和EXACT™出售的基于乙烯的共聚物。考虑使用其他可商购获得的单轴定向膜和双轴定向膜以及使用其他聚乙烯。

[0036] 在其他优选的实施方案中,组分(a)的OPE膜包括,例如,TF-BOPE膜;和一种或多种其他OPE膜,诸如在美国专利第10,457,787号中公开的OPE膜。

[0037] 吹塑或流延PE膜组分(b)包括例如包含经调配的树脂的至少一个吹塑或流延PE膜层。构成吹塑或流延PE膜组分(b)的经调配的树脂包含例如以下的经调配的树脂:(bi)预定量的源自回收HDPE树脂的消费后回收树脂(PCR);和(bii)预定量的PE树脂。在一优选实施方案中,PE树脂组分(bii)包括例如(biia)LLDPE树脂;(biiβ)LDPE树脂;或(biiγ)(biia)LLDPE树脂和(biiβ)LDPE树脂的组合。

[0038] 如上所述,在一个优选的实施方案中,在经调配的树脂中使用的PCR树脂源自回收HDPE树脂。一般来讲,PCR树脂可源自包装废物,诸如家庭或者商业、工业和机构设施在它们的作用中作为产品的最终用户生成的材料。在一个或多个实施方案中,PCR树脂源自HDPE塑料容器。在一个或多个实施方案中,PCR树脂源自HDPE吹塑瓶(例如,奶瓶、调味瓶等)。在一个实施方案中,HDPE吹塑瓶具有0.30g/10min±0.20g/10min的熔体指数 I_2 和0.95g/cm³±0.02g/cm³的密度。

[0039] 在一个一般的优选实施方案中,PCR树脂具有0.94g/cc至0.97g/cc的密度;并且PCR树脂具有小于20g/10min的熔体指数(MI) I_2 (在190℃,2.16kg下)。本文包括并公开了上述宽范围的所有单个值和子范围。例如,在一些实施方案中,PCR树脂在一个一般实施方案中具有0.94g/cc至0.97g/cc的密度,在另一个实施方案中具有0.945g/cc至0.965g/cc的密度,并且在又一个实施方案中具有0.95g/cc至0.96g/cc的密度;并且在在一个一般实施方案中具有小于20g/10min的熔体指数 I_2 ,在另一个实施方案中具有0.1g/10min至10g/10min的熔体指数 I_2 ,并且在又一个实施方案中具有0.2g/10min至5g/10min的熔体指数 I_2 。

[0040] 在一优选实施方案中,PCR在包含吹塑或流延PE膜的经调配的树脂中的浓度例如在一个实施方案中为40重量%至100重量%;在另一个实施方案中为50重量%至90重量%;并且在又一个实施方案中为60重量%至80重量%。

[0041] 构成吹塑或流延PE膜的经调配的树脂还包含预定量的PE树脂。PE树脂组分(bii)可以选自在本领域中已知的各种PE树脂,包括例如(bii α)LLDPE树脂;(bii β)LDPE树脂;或(bii γ)(bii α)LLDPE树脂和(bii β)LDPE树脂的组合。

[0042] 在一个优选实施方案中,在用于形成吹塑或流延PE膜的经调配的树脂中使用的PE树脂组分(bii)是LLDPE树脂,因为该LLDPE树脂提高吹塑或流延PE膜的韧性和密封性能。在一个一般实施方案中,LLDPE树脂具有0.89g/cc至0.95g/cc的密度;并且LLDPE树脂具有小于20g/10min的MI(在190°C,2.16kg下)。本文包括并公开了上述宽范围的所有单个值和子范围。例如,在一些实施方案中,LLDPE树脂在一个一般实施方案中具有0.89g/cc至0.95g/cc的密度,在另一个实施方案中具有0.895g/cc至0.945g/cc的密度,并且在又一个实施方案中具有0.90g/cc至0.94g/cc的密度;并且在一个一般实施方案中具有小于20g/10min的熔体指数 I_2 ,在另一个实施方案中具有0.1g/10min至10g/10min的熔体指数 I_2 ,并且在又一个实施方案中具有0.5g/10min至5g/10min的熔体指数 I_2 。

[0043] 可以用于本发明的合适的LLDPE树脂的示例可以包括可商购获得的化合物,诸如TUFLINTM、DOWLEXTM、DOWLEXTMNG、ELITETM、AFFINITYTM、ELITETMAT和INNATETM树脂(全都可从陶氏化学公司获得)以及它们的混合物;ENABLETM和EXCEEDTM树脂(两者都可从埃克森美孚化工公司获得)以及它们的混合物;LUMICENETM和SUPERTOUGHTM树脂(两者都可从总SA获得)以及它们的混合物;以及上述树脂中的两种或更多种的共混物。在一些实施方案中,可以用于本发明的合适的LLDPE树脂的具体示例可以包括例如DOWLEXTM2045G树脂、DOWLEXTM2049G树脂、DOWLEXTM2098P树脂、DOWLEXTM2038.68G树脂、DOWLEXTM2645G树脂和DOWLEXTMNG 5045P树脂、ELITETM5400G、ELITETM5100G、AFFINITYTMPL 1880G、ELITETMAT 6202、INNATETMST50、INNATETMTH60(全都可从陶氏化学公司获得)以及它们的混合物。

[0044] 通常,在用于形成吹塑或流延PE膜的经调配的树脂中使用的LLDPE是使用齐格勒-纳塔催化剂或茂金属催化剂使用在本领域中已知的方法制备的,并且共聚单体是辛烯或己烷或它们的混合物。

[0045] 在用于形成吹塑或流延PE膜的经调配的树脂中的LLDPE浓度可以是例如在一个实施方案中0重量%至60重量%;在另一个实施方案中10重量%至50重量%;并且在又一个实施方案中20重量%至40重量%的浓度。

[0046] 用于形成吹塑或流延PE膜组分(b)的经调配的树脂可以包含一种或多种任选的添加剂。可以调配任选的添加剂与本发明的组合物的组合以实现特定功能的性能,同时保持调配物树脂的优异益处/性质。例如,以下添加剂可以与调配物树脂共混:抗氧化剂、颜料、着色剂、UV稳定剂、UV吸收剂、加工助剂、填料、滑爽剂、防结块剂等;以及它们的混合物。

[0047] 当用于配制树脂中时,任选的添加剂可以在一个实施方案中以通常0重量%至10重量%范围内的量存在;在另一个实施方案中以约0.001重量%至5重量%范围内的量存在;并且在又一个实施方案中以0.001重量%至3重量%范围内的量存在。在其他实施方案中,任选的添加剂可以在一个一般实施方案中以小于5重量%、在另一个实施方案中以小于3重量%并且在又一个实施方案中以小于1重量%的量添加到经调配的树脂中。

[0048] 在一般实施方案中,用于制造本发明的PE层压膜结构的方法包括以下步骤:将(a)至少一个第一OPE膜层与(b)具有特定量的PCR材料的至少一个第二吹塑或流延PE膜层的组合层压在一起。

[0049] 可以使用任何常规的膜形成方法来形成吹塑或流延膜。常规的膜形成方法的一示例包括使用由生产吹塑膜领域的技术人员容易确定的典型制造参数的吹塑膜生产线(例如,由金明精机(Jinming Machinery)制造的吹塑生产线)。

[0050] 可以使用任何常规的膜层压方法来形成层压膜。常规的膜层压方法的一示例包括使用由层压膜领域的技术人员容易确定的典型加工参数的层压生产线(例如,由诺德美克(Nordmeccanica)制造的层压生产线)。

[0051] 在层压方法的一些实施方案中,可以使用一种或多种粘合剂来将OPE膜和吹塑或流延PE膜粘合(粘结)在一起。适用于本发明的粘合剂可以包括例如基于溶剂的粘合剂、无溶剂粘合剂、基于水的粘合剂以及它们的组合。合适的粘合剂可以包括例如聚氨酯粘合剂、环氧粘合剂、丙烯酸粘合剂等。在一些实施方案中,粘合剂可以是单部分或两部分调配物。在包括粘合剂的一些实施方案中,可以使用一种或多种不同的粘合剂来将这些层彼此粘合。粘合剂层的重量或厚度可以取决于多种因素,包括例如多层结构的期望厚度、所使用的粘合剂的类型以及粘合剂领域的技术人员已知的其他各种因素。在一些实施方案中,可用于本发明的粘合剂层在一个一般实施方案中以至多 $5.0\text{g}/\text{m}^2$ 、在另一个实施方案中以 $1.0\text{g}/\text{m}^2$ 至 $4.0\text{g}/\text{m}^2$ 并且在又一个实施方案中以 $2.0\text{g}/\text{m}^2$ 至 $3.0\text{g}/\text{m}^2$ 的重量施加。

[0052] 在一个一般实施方案中,本发明的PE层压膜结构可以用于制备用于各种应用(包括例如非食品包装应用)的第一包装、膜和/或制品。在第一包装、膜或制品被消费者使用之后,第一包装、膜或制品可以有利地使用回收材料领域的技术人员已知的常规回收方法进行回收。回收本发明的PE层压膜结构和/或由该PE层压膜结构制成的包装/膜结构的方法提供了减少塑料废物的量以有利于环境的方式。

[0053] 在另一个一般实施方案中,本发明包括制造由上述第一包装、膜或制品的回收材料制成的第二包装、膜或制品。例如,可以由第一包装、膜或制品产生诸如粒料等回收材料。然后,不同的第二包装、膜或制品可以由第一回收材料(例如,前述粒料)制成。由第一包装和/或第二包装、膜或制品制成的最终产品中的一些最终产品可以包括例如整理收缩膜;用于包装非食品物品的包装或塑料袋、用于各种用途的瓶等。

[0054] 实施例

[0055] 以下本发明实施例(Inv.Ex.)和比较实施例(Comp.Ex.) (统称为“实施例”)在本文给出以进一步说明本发明的特征,但不旨在明确地或通过暗示被解释为限制权利要求书的范围。本发明的本发明实施例用阿拉伯数字表示,并且比较实施例用字母表的字母表示。以下实验分析了本文所述的组合物的实施方案的性能。除非另有指示,否则所陈述的所有份数和百分比均按基于总重量的重量计。

[0056] 在实施例中使用的成分和原材料描述于表I中。

[0057] 表I-原材料

[0058]

产品名	产品的简要描述	供应商	密度 (g/cc)	熔体指数 (MI)
LDPE 450E	低密度聚乙烯	陶氏化学品公司 (陶氏)	0.923	2
AFFINITY™ PL 1881G	线性低密度聚乙烯	陶氏化学公司	0.904	1
ELITE™ AT 6202	线性低密度聚乙烯	陶氏化学公司	0.908	0.85
DOWLEX™ 2038.68G	线性低密度聚乙烯	陶氏化学公司	0.935	1
INNATE™ TH60	线性低密度聚乙烯	陶氏化学公司	0.912	0.85
INNATE™ ST50	线性低密度聚乙烯	陶氏化学公司	0.918	0.85
AFFINITY™ PL 1880G	线性低密度聚乙烯	陶氏化学公司	0.902	1
ELITE™ 5100G	线性低密度聚乙烯	陶氏化学公司	0.92	0.85
XUS 59910.11	线性低密度聚乙烯	陶氏化学公司	0.928	0.85
消费后回收 (PCR) 树脂	高密度聚乙烯和 PCR 材料	陆海公司(Luhai)	0.95	0.25

[0059] 用于制备吹塑膜的一般程序

[0060] 在实施例中使用的吹塑膜包括在由金明精机制造的吹塑生产线上吹塑的80μm三层膜。吹塑膜的制造参数如下:

[0061] 7层(A/B/C/D/E/F/G)薄饼;模头直径:120mm;模头间隙:1.5mm;输出:~25kg/hr;

[0062] 模头温度分布:A,B:215℃;C,D,E:220℃;F,G:215℃;

[0063] 吹胀比(BUR):2.4;平放:45cm;第1牵引速度:6m/min;

[0064] 挤出机直径:30mm;长度/直径(L/D)比:30;

[0065] 挤出机温度分布:A:170℃/205℃/210℃/210℃/210℃;B/C/D/E/F:190℃/

[0066] 210℃/220℃/220℃/220℃;G:170℃/205℃/210℃/210℃/210℃;

[0067] 电晕处理是在线的;并且

[0068] 分裂绕组(split winding)是在线的。

[0069] 制造具有包括A/B/C的层状结构的多层吹塑膜。在实施例中使用的层A/B/C中的每个层的详细调配物示于表II中。

[0070] 表II-吹塑PE层调配物

[0071]

实施例编号 (PE, 80μm)	A (密封层) 25%	B (中间层) 50%	C (表皮层) 25%
Comp. Ex. A	25% AFFINITY™ PL 1881G + 50% ELITE™ AT 6202 + 25% LDPE 450E + 滑爽+防结块	90% DOWLEX™ 2038.68G + 10% LDPE 450E	100% ELITE™ 5100G
Inv. Ex. 1	25% AFFINITY™ PL 1881G + 50% ELITE™ AT 6202 + 25% LDPE 450E + 滑爽+防结块	60% PCR + 40% INNATE™ TH60	100% INNATE™ ST50
Inv. Ex. 2	25% AFFINITY™ PL 1881G + 50% ELITE™ AT 6202 + 25% LDPE 450E + 滑爽+防结块	80% PCR + 20% AFFINITY™ PL 1880G	100% XUS 59910.11
Inv. Ex. 3	25% AFFINITY™ PL 1881G + 50% ELITE™ AT 6202 + 25% LDPE 450E + 滑爽+防结块	80% PCR + 20% AFFINITY™ PL 1880G	100% INNATE™ TH60

[0072] 用于制备层压膜的一般程序

[0073] 20μm厚的TF-BOPE膜(DL20;购自Decro公司(中国广东)的产品)。DL20膜是在由布鲁克纳有限公司(Bruckner GmbH)供应的双轴定向机器上用INNATE™TF80(0.926g/cc密度, 1.7MI)制造的。将膜在纵向(MD)上拉伸4至5倍并在横向(TD)拉伸8至9倍。向膜的一侧施加电晕处理。对于这些实施例中的每个实施例,TF-BOPE与吹塑PE膜层压在一起。

[0074] 在诺德美克Labo Combi中试生产线(Nordmeccanica Labo Combi pilot line)上

进行层压方法。加工参数如下：

[0075] 所使用的粘合剂：MORFREE™709A/709B(重量%：100/80)，可从陶氏化学公司获得；

[0076] 粘合剂的涂布重量：1.8g/m²；

[0077] 层压速度：50m/min；

[0078] 烘箱温度：55℃、65℃、75℃；以及

[0079] 轧辊温度：60℃。

[0080] 测试方法

[0081] 密度

[0082] 密度根据ASTM D792，方法B测量；并且密度以克/立方厘米(g/cc或g/cm³)为单位报告。

[0083] 熔体指数

[0084] 熔体指数(MI)或I₂根据ASTM D 1238在190℃/2.16kg的条件下使用程序B测量；并且I₂值以每10分钟洗脱的克数(g/10min)为单位报告。熔体指数或I₁₀根据ASTM D 1238在190℃/10kg的条件下使用程序B测量；并且I₁₀值以每10分钟洗脱的克数(g/10min)为单位报告。

[0085] 拉伸性质

[0086] 使用ASTM D882测量膜的拉伸强度、拉伸伸长率和正割模量。

[0087] 撕裂性质

[0088] 使用ASTM D1922测量膜在纵向(MD)和横向(TD)上的撕裂性质。

[0089] 落镖性质

[0090] 使用ASTM D1709、程序A来测量膜的落镖性质。

[0091] 穿刺

[0092] 使用在ASTM D5748中描述的相同程序测量膜的穿刺，不同的是使用直径为12.7mm的不锈钢探针。

[0093] 结果

[0094] 表III和表IV分别描述了根据上述测试程序测量和记录的吹塑PE膜的机械性质和层压膜的机械性质。

[0095] 表III-吹塑PE膜的机械性质

实施例编号 (PE, 80μm)	拉伸应力 MD(MPa)	拉伸应变 MD(%)	2%正割模量 MD(MPa)	拉伸应力 TD(MPa)	拉伸应变 TD(%)	2%正割模量 TD(MPa)	落镖 A(g)	刺穿力 (N)	撕裂 MD(mN)	撕裂 TD(mN)
Comp. Ex.A	32.63	910.03	312.79	30.79	943.41	318.86	411	50.29	313	730
Inv.Ex. 1	29.78	824.32	378.96	29.73	896.28	408.81	711	59.3	783.9	1756
Inv.Ex. 2	29.53	798.28	458.87	27.61	853.93	499.59	441	60.95	323.7	1575
Inv.Ex. 3	32.41	848.62	404.52	30.77	912.86	443.82	468	59.43	414.5	1701

[0097] 表IV-层压膜的机械性质

实施例编号 (TF-BOPE20/PE80)	拉伸应力 MD(MPa)	拉伸应变 MD(%)	2%正割模量 MD(MPa)	拉伸应力 TD(MPa)	拉伸应变 TD(%)	2%正割模量 TD(MPa)	落镖 A(g)	刺穿力 (N)	撕裂 MD(mN)	撕裂 TD(mN)
Comp. Ex.B	24.94	248.69	368.2	60.6	46.84	578.32	777	122.3	76.7	50.5
Inv.Ex. 4	27.87	227.18	394.95	52.43	45.49	606.29	723	123.4	94	56.9
Inv.Ex. 5	25.97	335.88	451.81	45.41	44.32	634.76	657	93.44	87.76	59.02
Inv.Ex. 6	28.46	244.25	436.68	58.21	43.32	672.68	815	103.96	68.91	56.55

[0099] 在实施例中制备的吹塑PE膜的机械性质描述于表III中。使用高韧性树脂诸如INNATE™，具有30重量%或40重量%的PCR负载(Inv.Ex.1-3)的PE膜表现出与Comp.Ex.A的

PE膜类似或甚至更好的性能特性。

[0100] 表IV示出了实施例的层压膜的机械性质。与比较实施例(Comp.Ex.B)相比,具有PCR的本发明的层压膜(Inv.Ex.4-5)相较于比较实施例(Comp.Ex.B)在机械性质方面表现出类似的性能。PCR还改善了层压膜的刚度,这对于在竖直形式填充密封(VFFS)包装生产线上加工层压膜是有益的。

[0101] 在表III和表IV中描述的实施例的结果显示,当PCR与高韧性PE树脂结合时,用于制备层压膜的含有PCR的PE树脂具有与具有原生PE树脂的全PE层压膜相当的性能;并且含PCR的PE层压膜表现出适用于非食品包装应用的性质。例如,含PCR的PE层压膜在VFFS生产线上运行而不存在加工问题,并且由本发明的层压膜制成的包装通过1.5米/6次下落测试,这是一项在评估包装和层压膜的领域中常用的测试。