

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B32B 27/32

C08J 5/18

C09J 7/02

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97193366.9

[45]授权公告日 2001 年 10 月 24 日

[11]授权公告号 CN 1073507C

[22]申请日 1997. 3. 3

[21]申请号 97193366.9

[30]优先权

[32]1996. 3. 28 [33]US [31]08/623,208

[86]国际申请 PCT/US97/03248 1997. 3. 3

[87]国际公布 WO97/35719 英 1997. 10. 2

[85]进入国家阶段日期 1998. 9. 25

[73]专利权人 诺顿操作塑料有限公司

地址 美国新泽西州

[72]发明人 M·A·亚当科 M·弗里德曼

D·A·沃尔等伯杰

[56]参考文献

EP634443 1995. 1. 18 B08J5/18

US4339485 1982. 7. 13 A61J13/02

WO9500333 1995. 1. 5 B32B31/00

WO9500333

1995. 1. 5

B08J5/18

审查员 周勇毅

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

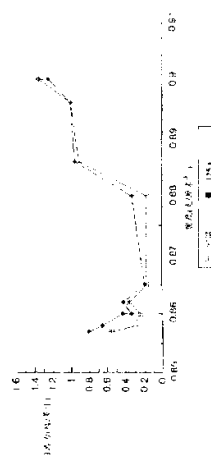
代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 不含硅氧烷的剥离膜

[57]摘要

一种不含硅氧烷的剥离膜,它包括密度为 0.865—0.900克/厘米³,多分散性指数小于5.0的线型乙烯聚合物,在粘合剥离试验中当膜厚度在 0.10—0.15 毫米时最大剥离力值为 39 克/厘米。该膜在生产压敏粘合剂带的卷和片中有用。



权 利 要 求 书

1.一种用于粘合剂的剥离膜，它包括至少一种烯烃聚合物，其特征在于该剥离膜厚度为 0.01-0.5 毫米，在用 Instron 1445 型张力试验机进行的粘合剥离试验中，
5 当膜厚度为 0.10-0.15 毫米时最大剥离力值为 39 克/厘米；该剥离膜包括密度为 0.865-0.900 克/厘米³，多分散性指数小于 5.0 的线型乙烯聚合物，并且该剥离膜基本上不含硅氧烷。

2.如权利要求 1 所述的剥离膜，其特征还在于所述线型乙烯聚合物是乙烯和至少一种选自丙烯、丁烯、戊烯、己烯、甲基戊烯和辛烯的共聚单体及其组合的共
10 聚物。

3.如权利要求 1 所述的剥离膜，其特征还在于所述的线型乙烯聚合物的多分散性指数小于 3.0。

4.如权利要求 3 所述的剥离膜，其特征还在于所述的线型乙烯聚合物的多分散性指数小于 2.5。

5.如权利要求 1 所述的剥离膜，其特征还在于该剥离膜还包括至少两层与剥离膜层压在一起的聚合物膜，以提供具有奇数层聚合物膜和两个剥离表面的多层结构，在粘合剥离试验中，每个剥离表面在膜厚度为 0.10-0.15 毫米时最大剥离力值为 39 克/厘米。
15

6.如权利要求 5 所述的剥离膜，其特征还在于所述的多层结构包括用于机械支撑的至少一种聚合物膜的芯层，该聚合物膜的拉伸模量在 5% 伸长下至少为 8.27 MPa。
20

7.如权利要求 6 所述的剥离膜，其特征还在于所述的芯层是选自密度大于 0.940 克/厘米³的聚乙烯的聚合物和共聚物、聚酰胺、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚酯以及它们的组合的膜。

8.如权利要求 1 所述的剥离膜，其特征还在于所述的剥离膜的厚度为 0.05-0.15 毫米。
25

9.如权利要求 1 所述的剥离膜，其特征还在于所述的线型乙烯聚合物是用金属茂催化剂聚合的。

10.如权利要求 5 所述的剥离膜，其特征还在于所述的两个剥离表面具有不同的最大剥离力值。
30

11.一种压敏粘合剂带，它包括至少一个压敏粘合剂层与不含硅氧烷的剥离膜衬料的层压物，其特征在于当所述的带用 Instron 1445 型张力试验机进行粘合剥

离试验时，该剥离膜材料在膜厚度为 0.1-0.15 毫米时从压敏粘合剂层剥离的最大剥离力值为 39 克/厘米，剥离膜材料包括至少一种密度为 0.865-0.900 克/厘米³、多分散性指数小于 5.0 的线型乙烯聚合物。

5 12.如权利要求 11 所述的压敏粘合剂带，其特征还在于所述的带为卷绕的片的形式。

13.如权利要求 11 所述的压敏粘合剂带，其特征还在于所述的不含硅氧烷的剥离膜材料还包括一个有奇数层聚合物膜和两个剥离表面的多层结构，每个剥离表面在剥离膜材料厚度为 0.10-0.15 毫米时剥离压敏粘合剂的最大剥离力值为 39 克/厘米。

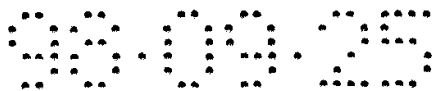
10 14.如权利要求 13 所述的压敏粘合剂带，其特征还在于所述的多层结构还包括用于机械支撑的至少一种聚合物膜的芯层，该聚合物膜的拉伸模量在 5% 伸长下至少为 8.27 MPa。

15 15.如权利要求 14 所述的压敏粘合剂带，其特征还在于所述芯层选自密度大于 0.940 克/厘米³ 的聚乙烯的聚合物和共聚物、聚酰胺、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚酯以及它们的组合的膜。

16.如权利要求 11 所述的压敏粘合剂带，其特征还在于所述的不含硅氧烷的剥离膜厚度为 0.05-0.15 毫米。

17.如权利要求 11 所述的压敏粘合剂带，其特征还在于所述的不含硅氧烷的剥离膜材料由至少一种线型乙烯聚合物组成，该聚合物是用金属茂催化剂聚合的。

20 18.如权利要求 12 所述的压敏粘合剂带，其特征还在于所述的两个剥离表面具有不同的最大剥离力值。



说明书

不含硅氧烷的剥离膜

5

本发明背景

本发明涉及具有低剥离力特性的不含硅氧烷的剥离膜，该膜由热塑性材料，尤其是基本为线性的乙烯聚合物和共聚物构成。本发明包括用该剥离膜作为剥离衬料制备的固体形式的压敏粘合剂以及发泡膜、片和带。本发明对生产剥离膜、剥离衬料、用作粘合剂和发泡体的流延表面的非粘性载体的卷材、以及用于粘合剂的纸质和聚合物衬料涂层特别有用。

10

剥离膜或剥离衬料是层压膜结构，如压敏粘合剂发泡膜的一个组成部分，其功能是在使用膜之前搬动膜和储存膜时，作为一保护性载体。在将膜施用到基材上之前，将膜与粘合剂膜和/或层压膜结构的表面部分分离。工业生产的各种类型剥离衬料和剥离膜可以根据在特定的试验条件下从涂布了压敏粘合剂的带上分离该衬料所需的剥离力来分类。最理想的用于压敏粘合剂(如在用力接触下为粘性，而无需热或化学活化的粘合剂)的剥离衬料，在工业标准的粘合剥离试验中，剥离试验的剥离力值小于 39 克/厘米(0.22 磅/英寸)。对要求较低的应用，如热活化或化学活化的粘合剂，或用于标签或印刷材料的表面原料，或在运输和搬运期间需要保护的表面，剥离衬料和剥离膜的剥离力值要高得多，如 55 克/厘米(0.308 磅/英寸)，并可高达一般低强度剥离材料的剥离值。

15

20

普通的热塑性材料一般具有比压敏粘合剂剥离膜允许的要高的粘合剥离力值。例如，Atlantis Plastics 生产的中密度聚乙烯(MDPE)(称作 MRLX)的平均剥离力在 71-89 克/厘米(0.4-0.5 磅/英寸)的范围。同样，在美国专利 A-4,339,485 和 A-4,425,176 中公开的低密度乙烯/ α -烯烃共聚物以及这些共聚物与中密度聚乙烯的掺混物作为丙烯酸压敏粘合剂制品的剥离衬料，具有不合乎需要的高剥离力值。在 JP-A-94-99551、JP-A-93-329985 和 JP-A-93-286096 中公开了很大范围的各种低密度聚乙烯和 α -烯烃共聚物的高压敏粘合剂剥离力值。

25

30

采用金属茂催化剂生产的新一类低密度聚烯烃(“金属茂聚合物”)是固有粘性的、粘连的和内聚的材料，预料这类材料会产生比上述普通的聚烯烃更高的从压敏粘合剂剥离的剥离力值。例如，WO95/00333 公开的金属茂聚合物的粘合剂层压法，可制备柔性膜和包装用品，如用于包装食品的热缩膜。

目前工业使用的压敏粘合剂的优质低剥离力的剥离膜，是用氟聚合物或硅氧

烷聚合物，或通过在诸如聚酯或纸的载体材料上使用硅氧烷涂层而制得的。例如，可参阅美国专利 A-5,380,572 和 A-5,451,440。氟聚合物、氟乙烯丙烯共聚物 (FEP) 和聚四氟乙烯 (PTFE)，与压敏粘合剂的剥离力一般在 14-27 克/厘米 (0.08-0.15 磅/英寸) 的范围，而涂布硅氧烷的聚酯 (Mylar) 的平均剥离力值在 9-18 克/厘米 (0.05-0.10 磅/英寸) 的范围。

这些剥离膜材料是很有效的，但也存在缺陷。硅氧烷材料可迁移到粘合剂中，并被带到含有粘合剂的最终产品组件中，硅氧烷会降低粘合剂的效果，干扰油漆或其它涂层和组分的施用，或在储存或使用最终的产品组件时产生缺陷。FEP 和 PTFE 的成本阻碍其用作粘合剂膜生产中的一次性使用的衬料。这些氟聚合物通常仅在要求非常高的温度承受性的昂贵的特殊应用中用作剥离膜。

提出的用作剥离膜的其它材料主要是用于从非粘合剂表面剥离，这些材料包括如在美国专利 No-A-5,080,979 中所述的聚甲基戊烯材料，可在印刷线路板生产中用作电子元件的覆盖层。非粘合剂表面的剥离衬料的另一个例子是 JP-A-85-245549 中公开的羧酸酐交联的乙烯聚合物，剥离后可留下清洁的表面。

美国专利 A-5,393,608 中提出丙烯酸酯用于压敏粘合剂带，但未提供剥离力值。

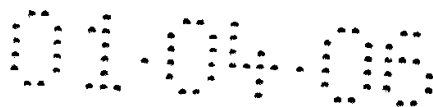
已发现选出的一类具有均匀分子分布特点的线型低密度乙烯聚合物和共聚物具有优良的低剥离力膜的性质，在粘合剂膜生产中可以用作经济的、一次性使用的不含硅氧烷涂层的剥离衬料。这类材料包括一些已知是粘性、粘连的和内聚的新型金属茂聚合物。因此，在此所述的这类聚合物材料对压敏粘合剂有低的剥离力值是完全出乎人们意料之外的。

本发明概述

本发明的用于粘合剂的剥离膜包括至少一种烯烃聚合物，其特点是剥离膜厚度为 0.01-0.5 毫米 (0.5-20 密尔)，在用 Instron Model No.1445 Machine 所作的粘合剥离试验中，当膜厚度为 0.10-0.15 毫米 (4-6 密尔) 时最大剥离力值为 39 克/厘米 (0.22 磅/英寸)；该剥离膜由密度为 0.865-0.900 克/厘米³，多分散性指数小于 5.0 的线型乙烯聚合物组成，其中剥离膜基本上没有硅氧烷。

线型乙烯聚合物可以是乙烯的聚合物或乙烯与至少一种共聚单体的共聚物，共聚单体以选自丙烯、丁烯、戊烯、己烯、甲基戊烯和辛烯的 α -烯烃为佳。也可以使用这些聚合物的混合物。

剥离膜可以是单层膜，或是包括偶数层的层压在芯层上的聚合物膜层，具有



两个剥离表面的多层结构，每个表面在粘合剥离试验中，在膜厚度为 0.1-0.15 毫米(4-6 密尔)时的最大剥离力值为 39 克/厘米(0.22 磅/英寸)。多层结构可以包括至少一层用于机械支撑的聚合物膜芯层，该聚合物膜层的拉伸模量在 5% 伸长下至少为 8.27 MPa (1200 psi)。这种机械支撑层可以包括至少一种聚乙烯聚合物和共

5 聚物(如密度约大于 0.940 克/厘米³)。该机械支撑层可以包括其它聚合物膜或聚合物组合的膜，如聚酰胺、聚丙烯、聚甲基戊烯、聚酯以及它们的组合的膜，其拉伸模量在 5% 伸长下至少为 8.27 MPa。

多层剥离膜可以由具有不同最大剥离力值的外层组成，形成一种有差别的剥离膜(differential release film)。

10 本发明还包括压敏粘合剂带，这种带包括至少一个压敏粘合剂层与不含硅氧烷的剥离膜衬料的层压物，其特点是当这种带用 Instron Model No.1445 Machine 进行粘合剥离试验时，该剥离膜衬料在膜厚度为 0.1-0.15 毫米时从压敏粘合剂层剥离的最大剥离力值为 39 克/厘米(0.22 磅/英寸)，剥离膜材料包括至少一种密度为 0.865-0.900 克/厘米³，多分散性指数小于 5.0 的线型乙烯聚合物。

15 压敏粘合剂带可以是适于转制为更小制品的卷装片材。卷装片材可以整批供应，以用一层这样的粘合剂生产组合产品。粘合剂层以固体形式或起纹理的片或发泡形式为佳。

附图简述

20 图 1 说明了本发明的剥离膜中使用的聚合物的密度与膜从压敏粘合剂剥离时的剥离力值之间的关系。在下面的实施例 9 提供了用于绘制图 1 的试验的细节。

较好的技术方案的描述

普通的线型乙烯聚合物和/或共聚物在升高温度下对基材具有良好的粘合力，其本身之间在室温和升高温度下也具有良好的粘合力。由于这一原因，通常需要在聚合物中加入防粘连剂和滑爽添加剂，消除在加工期间和卷绕或解绕由这些聚

25 合物膜制成的膜卷材时的困难。我们意外地发现，一些线型低密度乙烯聚合物和/或共聚物膜，与普通聚合物的这些特性相对照，显示从压敏粘合剂表面，如丙烯酸基的压敏粘合剂膜上剥离的优良性能。

本文中，“低密度聚乙烯”指普通的乙烯支链聚合物，其密度在 25℃ 约为

30 0.910-0.925 克/厘米³。“中密度聚乙烯”和“高密度聚乙烯”分别指密度约在 0.925-0.940 克/厘米³和 0.940 克/厘米³以上的线型乙烯均聚物。“线型低密度聚乙烯”指普通类型的基本上为线型的乙烯聚合物，其密度不大于 0.910 克/厘米³。

这些密度分类虽然指的是“乙烯聚合物”，但包括乙烯均聚物和乙烯与一种或多种共聚单体的共聚物。

5 适合用于本发明剥离膜的线型低密度乙烯聚合物(下面称“LLDPE”)包括乙烯(带有或不带一种或多种共聚单体)的基本为线型的聚合物，其密度为 0.865-0.900 克/厘米³，并具有窄的分子量分布。用于这类共聚物的较好的共聚单体包括 1-10 摩尔%的 α -烯烃。尽管用于本发明的较好的 LLDPE 是用金属茂催化剂聚合的那些，但可以使用任何具有要求的密度和分子量分布，能在压敏粘合剂表面剥离试验中得到合乎要求的剥离力值的 LLDPE。

本文中，“金属茂”指如美国专利 A-5,191,052 所公开的聚合反应催化剂体系。
10 这类金属茂是金属原子化合物与环戊二烯基(Cp)的配位结合。该金属茂是两个 Cp 基团和一个第 IV 族过渡金属(Ti、Zr、Hf、Cr)的“三明治式配位”的排列。这样的催化剂还被称作“单点”或“受限形状”的催化剂。金属茂在结构和反应活性上明显不同于在常规乙烯聚合物和共聚物的聚合反应中使用的普通的齐格勒-纳塔催化剂。与乙烯聚合物常用的催化剂不同，该金属茂通常可得到窄分子量
15 分布、均匀的链长度，沿分子链共聚单体的均匀分布和低的堆积密度。

优选这类金属茂聚合的聚合物，因为该金属茂催化剂是单点催化剂，能够控制加到聚合物链上的每个单体单元的取向。用这些催化剂制得的 LLDPE 材料具有均匀的组成分布，而且这样的材料中所有聚合物分子具有基本相同的组成。用金属茂催化剂制得一些共聚物在分子的乙烯骨架上有长支链。与此不同，普通的
20 线型低密度聚乙烯通常不含有长支链。普通的乙烯聚合物具有宽的组成分布，其物理和机械性能(如结晶度)明显不同于具有基本相同的摩尔组成和平均分子量的金属茂聚合物。例如，可用于本发明的金属茂催化的 LLDPE 材料是无定形的热塑性材料，其结晶度比普通线型低密度聚乙烯低得多。

密度大于 0.900 克/厘米³的线型乙烯聚合物和/或共聚物在膜厚度为 0.1-0.15
25 毫米时不能提供小于或等于 39 克/厘米的剥离力值。随密度下降，剥离力明显下降，直到密度降至小于 0.865 克/厘米³，在此点剥离力开始上升。图 1 说明了这点。

由密度小于 0.865 克/厘米³的基本为线型的低密度乙烯聚合物和/或共聚物构成的膜为柔软的，难以加工。因此，用这样的材料作为剥离膜也是不切实际的。

在此使用的 LLDPE 所具有的另一个值得注意的趋向是随多分散性指数的降
30 低，剥离力值下降，这种相关性随密度的下降而增强。本文中，多分散性指数(IP)相当于重均分子量(Mw)与数均分子量(Mn)的比值(即 $IP = Mw/Mn$)。

LLDPE 的重均分子量在 50,000-200,000 范围为宜，较好的为 75,000-200,000，最好为 75,000-150,000。LLDPE 的多分散性指数小于 5.0 为宜，较好的小于 3.0，

最好小于 2.5。

可以将两种或多种 LLDPE 掺合在一起形成剥离膜。可以有少量，如 0.01-10.0 % 的其它热塑性材料与 LLDPE 混合，只要混合物的平均密度保持在 0.865-0.900 克/厘米³，由该混合物制得的膜在 0.1-0.15 毫米的膜厚度时，其最大剥离力值为 39 克/厘米。术语“其它的热塑性材料”指选自下面的材料：LDPE、普通的 LLDPE、MDPE、HDPE 和其它聚烯烃和它们的掺合物以及合金化聚合物。

在剥离膜中可以加入少量(如 0.01-5.0 重量%)的其它常用的膜添加剂、加工助剂、颜料等，只要 LLDPE 的密度保持在 0.865-0.900 克/厘米³的范围，而且由这些添加剂制得的膜在 0.1-0.15 毫米的膜厚度时，其最大剥离力值为 39 克/厘米。

10 可采用本领域已知的技术使膜交联，使其有可能在高温下使用。

可以采用本领域已知的各种膜加工设备，包括如挤出机和压塑模，制得膜。当使用 LLDPE 掺合物时，可在一干的机械混合机中室温下混合各聚合物，或以熔融混合方法，构成掺合物。后一方法中，可以制备干的机械预混物，将该预混物加到一个双螺杆挤出机中，加热至熔融态，挤成条，再切成均匀的粒。

15 另一种方法为将膜挤出至在平板流延挤出模上之前，用一个单螺杆挤出机掺合聚合物或掺合聚合物与添加剂。

当剥离膜是三层或多层聚合物膜的层压物时，可以在本领域已知的设备中生产共挤出吹制膜。在一个较好的技术方案中，制得一种六层(A1BA2A2BA1)的层压膜。A 层是适合用作粘合剂剥离表面的 LLDPE 材料，B 层是机械支撑聚合物，如 HDPE，或其它具有所需的机械强度性能，为 LLDPE 剥离膜提供结构支撑的可挤出材料。用三层共挤出模头，并使挤出物的气泡瘪塌形成一个层压膜，来制得这种层压物，该层压物具有两个在膜厚度为 0.0-0.15 毫米时剥离力值小于 39 克/厘米的表面。这样制备后，实际上膜是一个五层膜(A1BA2BA1)，因为两个内部 A2A2 层热合在一起变成了一个 A2 层。

25 采用本领域已知的吹塑膜共挤出或流延膜共挤出设备可以制得类似的 ABA 膜层压物。

可以按以后的粘合剂带或最终用途的生产要求将该膜流延或挤出成任何所需的厚度、长度、宽度，或形状。在一个较好的技术方案中，LLDPE 剥离膜厚度为 0.01-0.50 毫米(0.5-20 密尔)，对用于典型的压敏粘合剂带卷的剥离衬料，厚度最好为 0.05-0.15 毫米(2-6 密尔)。具体厚度选择取决于是否采用多层结构、使用的聚合物类型、膜是流延还是挤出的、挤出的类型以及其它因素。与单片剥离膜相同，多层膜结构的厚度以 0.01-0.50 毫米(0.5-20 密尔)为佳，0.05-0.15 毫米(2-6

密尔)更好, 最好为 0.10-0.15 毫米(4-6 密尔)。

挤出具有所需厚度的膜后, 将膜切割成要求的大小和/或卷绕在自身上形成带卷, 用于进一步加工, 如涂布粘合剂组合物, 溶液或发泡体, 或用于其它产品的工业生产。

- 5 根据下面工业上采用的压敏粘合剂剥离衬料的试验程序(Instron Model No. 1445 Machine 粘合剥离试验), 测定膜的剥离力值。将厚度为 0.1-0.15 毫米的膜或衬料, 使用标准设备, 从代表粘合剂膜卷的不同部分, 即每一待测试的制成的卷的正面、中间和背面切出 2.54 厘米($1\pm 1/32$ 英寸)宽, 25.4 厘米(10 英寸)长的样品。将该样品施用到一预流延片(基材), 放在 Instron 张力试验机(型号 1445)上,
- 10 该试验机能以 101.6 厘米(40 英寸)/分钟滑动横梁速度操作, 并带有记录装置, 记录装置的负载满标度值设定为 2.2 公斤(1 磅)。将要进行试验的膜固定在机器上面的夹具中, 预流延片放在下面的夹具中。当试验机的滑动横梁以预定的速度移动时, 膜和基材可以自然的不受影响的角度分开。记下纸带记录仪上的剥离力的读数, 标出剥离中的任何峰值, 并记录任何可指出的原因, 如空气包。在室温进行
- 15 剥离特性的试验, 样品于 52 °C (125°F)老化 72 小时后再重复该试验。对厚度超出试验规范的膜样品, 观察到剥离力值与膜的厚度成正比, 并且该值还部分是膜模量(也与膜厚度成正比)的函数。例如, 在 0.1 毫米厚度试验的样品, 其剥离力值为 30 克/厘米, 当同样的膜在 1.0 毫米厚度试验时, 其剥离力值约为 300 克/厘米。

提供下面的实施例作为说明, 但这些实施例不构成对本发明的限制。

实施例 1

从 Atlantis Plastics 获得 0.1 毫米(0.004 英寸)厚的中密度聚乙烯 MRLX 膜的对照样品。根据上面详细描述的方法评价该膜的剥离力, 用于比较。该膜的性能列于表 1。

实施例 2

- 从 Quantum Chemical Corporation 获得的普通的线型低密度聚乙烯, Petrothene GB502 树脂制得膜的对照样品, 用于比较。挤出该膜的生产线包括一个单螺杆挤出机、一个平板流延模头, 和下游的辊组, 以冷却和引出最后的膜。
- 30 挤出机螺杆直径为 5.08 厘米(2 英寸), 长径比(L/D)为 24:1。螺杆的压缩比为 3.5:1.0。螺杆在长度与其相同的挤出机筒内旋转。螺杆的旋转速度为 7 rpm。用外部电加热器加热料筒。料筒各部分的温度保持在下面的范围:

区 1 (进料区)	110-120 °C (230-250°F)
区 2 (熔融区)	145-155 °C (290-310°F)
区 3 (塑炼区)	160-171 °C (320-340°F)
区 4 (计量区)	180-190 °C (350-370°F)

将挤出机的熔融物挤出到 46 厘米(18 英寸)宽的平板流延模头中, 形成平的膜卷材, 它被两个辊流延单元引出、标定并冷却。挤出机模头的温度保持在 190-210 °C (370-410°F)范围, 上辊的温度为 77-88 °C (170-190°F), 下辊的温度为 66-77 °C (150-170°F)。两个流延辊的表面速度为 1.5 米(5 英尺)/分钟, 制得 0.1 毫米(0.004 英寸)厚的膜。在冷却后的膜绕成一卷, 然后切割成要求的宽度和长度, 以供使用和评价。根据上面详细描述的程序评价该膜的剥离力值。

实施例 3

从 Release International 获得 0.05 毫米(0.002 英寸)厚的聚酯膜(涂布了硅氧烷)对照样品。根据上面详细描述的程序评价该膜的剥离力值。该膜的性能列于表 1。

实施例 4

从 Exxon Chemical Company 获得金属茂催化的 LLDPE 共聚物(Exact™ 3033 塑料)制得 0.075 毫米(0.003 英寸)厚的膜样品。该聚合物根据 ASTM D-792 测定的密度为 0.900 克/厘米³。用于生产膜样品的挤出膜生产线与实施例 2 中所述相同, 不同之处是: 挤出机螺杆直径为 2.54 厘米(1 英寸), 该挤出机料筒有三个区, 平板流延模头宽 25.4 厘米(10 英寸)。该挤出机的工作条件如下:

区 1 (进料区)	154-165 °C (310-330°F)
区 2 (熔融/塑炼区)	193-204 °C (380-400°F)
区 3 (计量区)	232-243 °C (450-470°F)
螺杆速度	15 rpm
模头温度	257-268 °C (495-515°F)
上流延辊温度	38-60 °C (100-140°F)
下流延辊温度	38-54 °C (100-130°F)
流延辊表面速度	0.76 mpm (2.5 fpm)

根据上面详细描述的程序评价该膜的剥离力值。该膜的性能列于表 1。除了较低的绝对剥离力值外, 该膜没有不合要求的高剥离力尖峰(所谓的“Zippy”性能)。

实施例 5

由金属茂催化的 LLDPE(ExactTM3033 塑料, 可从 Exxon Chemical Company 获得)与另一种金属茂催化的 LLDPE(EngageTM KC8852 弹体, 可从 Dow Chemical Company 获得)的掺合物制得膜样品。ExactTM3030 组分与 EngageTM KC8852 组分的重量比为 9:1。采用实施例 4 中所述的设备和步骤, 由该掺合物制备单层膜样品。挤出机挤出 0.075 毫米(0.003 英寸)厚的膜的工作条件如下:

区 1 (进料区)	154-165 °C (310-330°F)
区 2 (熔融/塑炼区)	193-204 °C (380-400°F)
区 3 (计量区)	232-243 °C (450-470°F)
螺杆速度	15.3 rpm
模头温度	257-268 °C (495-515°F)
上流延辊温度	38-60 °C (100-140°F)
下流延辊温度	38-54 °C (100-130°F)
流延辊表面速度	0.76 mpm (2.5 fpm)

根据上面详细描述的程序评价该膜的剥离力值。该膜的性能列于表 1。

实施例 6

- 10 采用普通工业规模的吹塑膜工艺, 由金属茂催化的 LLDPE 共聚物(从 Exxon 获得, 商品名称 ExactTM 塑料, 等级标号如下: 4011、4015、3028 和 3033)挤出膜样品。ExactTM 4011 是基于乙烯的塑料, 其密度为 0.885 克/厘米³, 设计用于与聚烯烃的掺合物中, 以改善薄膜应用中的热合性和韧度。ExactTM 4014 是基于乙烯的丁烯塑料, 其密度为 0.896 克/厘米³, 设计用于单层或多层吹塑膜。
- 15 ExactTM 3028 是基于线型乙烯的丁烯共聚物, 其密度为 0.900 克/厘米³, 设计用于要求有优良的韧度和热合性能的单层和多层共挤出吹塑膜中。ExactTM 3033 是基于线型乙烯的三元聚合物, 其密度为 0.900 克/厘米³, 设计用于和 ExactTM 3028 相同的用途。根据上面详细描述的程序评价这些膜的剥离力值。这些膜的性能列于表 1。这些结果说明其具有一致的低剥离力值(即没有“Zippy”现象)以及剥离力值随密度下降而降低。
- 20

实施例 7

采用普通工业规模的吹塑膜工艺, 由金属茂催化的 LLDPE(从 Exxon 获得的具有下面等级标号: 4011、4015、4041 和 4051 的 ExactTM 塑料)挤出膜样品。

每种都含有 Schulman Incorporated 生产的抗粘连添加剂。根据上面详细描述的程序评价这些膜的剥离力值。这些膜的性能列于表 1。

实施例 8

- 5
- 由 FlexomerTM 聚烯烃 DFDB-1085 NT 和 DFDB-9042 半结晶乙烯共聚物(可从 Union Carbide Chemicals and Plastics Company 获得)制得膜样品。这些共聚物不是用金属茂催化剂聚合，而是用常规的催化剂聚合的适合在此使用的 LLDPE。DFDB-1085 NT 聚合物的密度为 0.884 克/厘米³，通常用作聚丙烯和聚乙烯的抗冲击改进剂、回收聚烯烃的性能改进剂，以及各种母料的基本树脂。DFDB-9042
- 10
- 聚合物的密度为 0.900 克/厘米³，通常用作抗冲击改进剂、母料和色料浓缩物的载体、以及作为加工助剂。

使用实施例 4 中所述的设备和步骤由每种聚合物制备单层膜样品。制备 0.1 毫米(0.004 英寸)厚的膜，挤出机的工作条件如下：

区 1 (进料区)	127-143 °C (260-290°F)
区 2 (熔融/塑炼区)	143-160 °C (290-320°F)
区 3 (计量区)	143-160 °C (290-320°F)
螺杆速度	20-25 rpm
模头温度	138-160 °C (280-320°F)
上流延辊温度	38-60 °C (100-140°F)
下流延辊温度	38-60 °C (100-140°F)
流延辊表面速度	1.2-1.8 mpm (4-6 fpm)

根据上面详细描述的程序评价这些膜的剥离力值。这些膜的性能列于表 1。

15

实施例 9

采用下面所述的压塑法，由一组密度在 0.857-0.880 克/厘米³(按 ASTM D-792 测量)范围的实验和工业共聚物，以及实施例 6、7 和 8 中所述的一些共聚物，制得一系列膜。

- 20
- 采用压塑工艺，在 Carver 实验室液压机上挤压树脂颗粒，来制得约 1.0-1.5 毫米(50±10 密尔)厚的单层膜样品。(在实验室规模的压塑设备上不能获得厚度为 0.01-0.5 毫米的膜)。该压机有 25 吨的负荷容量，有 22.9 厘米 × 22.9 厘米的电加热和水冷却的压台。膜样品的制法是将 0.075 毫米(0.003 英寸)厚的 PTFE 剥离片放在 2.29 毫米(9 英寸)厚的 22.9 × 22.9 厘米(英寸)的钢垫板上。再将内径为 16.5

厘米 (6.5 英寸), 高度为 1.91 厘米(0.075 英寸)的钢环模放在 PTFE 剥离片的上面。然后将树脂颗粒放在环形模内, 将第二个 PTFE 剥离片放在树脂和模的上面, 在第二个 PTFE 片上放置第二块钢垫板。Carver 压机的两个压台被加热至 180 °C (360°F)。将模具组合件放入压机, 使两个加热的压台接近, 直到与上下垫板接触。

5 在对树脂不施加压力下, 将模具组合件固定在压机中 5 分钟, 以熔化树脂颗粒。然后缓慢闭合压台, 对模具组合件施加压力, 使熔融的聚合物充满环形模, 而不夹带空气。模具组合件在压力下保持 10 分钟。切断压台的加热器, 接通压台的冷却水, 直到压机和模具组合件的温度恢复到室温。然后打开压机, 从模具组合件中取出膜样品盘。

10 根据上面所述的程序测定剥离力值, 不同之处是膜样品的厚度比指定的 0.1-0.15 毫米的试验厚度约大 10 倍。因此, 剥离力值比使用 0.1-0.15 毫米厚度的同样膜所得的值(即, 使用同样膜的较薄的挤出样品, 在实施例 6、7 和 8 中报道的样品和值)约大 10 倍。结果示于图 1 和表 1。

15

实施例 10

使用金属茂催化的 LLDPE(EXACT™ 4011 塑料, 可从 Exxon Chemical Company 获得)作为表层(A), 包在高密度的聚乙烯(HDPE)芯层(B)外, 可制得 ABA 型三层共挤出的吹塑膜样品。这种构型结合了 LLDPE 的低剥离力性能优点和 HDPE 的高劲度和高模量的优点。这种多层构型还展示了一种有差别的剥离衬料, 由于使用不同类型的 LLDPE 作为表层, 可使膜的一个表面的剥离力不同于另一个表面的剥离力。

20 使用两个直径 8.89 厘米(3.5 英寸)的挤出机制备表层。用直径 6.35 厘米(2.5 英寸)的挤出机制备芯层。三个挤出机将材料输至供料头, 供料头再将材料输送至直径 40.6 厘米(16 英寸)的吹塑膜的模头。吸胀比约为 2.4-1, 以制得平折宽度约为 152 厘米(60 英寸)、裁切宽度为 147 厘米(58 英寸)的膜。

采用不同的表层与芯层厚度比值和表层中不同的附加物组合, 制备两种总厚度均为 0.1 毫米(0.004 英寸)的膜样品。第一种样品包括 0.025 毫米(0.001 英寸)厚的表层和 0.05 毫米(0.002 英寸)厚的芯层。

30 两个表层均含有 5 % 装料量的 Polybatch® FSU-303-JD2 滑爽和抗粘连的浓缩物(可从 A. Schulman Incorporated 获得)。这种添加的浓缩物由 Exxon Exact™ 4028 树脂载体中的 30 % 天然硅石和 3 % 的 erucamide 组成, 并可以使用本领域已知的工业设备生产。第二种样品包括 0.0125 毫米(0.0005 英寸)厚的表层和 0.76 毫米

(0.003 英寸)厚的芯层。该样品的两个表层均含有 10 % 装料量的 Polybatch® 505(一种可从 A. Schulman Incorporated 获得滑爽剂)和抗粘连浓缩物)。根据上面详细描述的程序评价上述膜的剥离力值。这些膜的性能列于表 1。

5

实施例 11

使用三层共挤出吹塑膜设备的构型, 使挤出的气泡在夹膜台间隙中瘪塌和热合于其本身, 制得六层的膜结构($A_1BA_2A_2BA_1$ 型)。 A_1 和 A_2 层由金属茂催化的 LLDPE 共聚物(Exact™ 4011 塑料, 可从 Exxon Chemical Company 获得)组成。 B 层由高密度聚乙烯(密度为 0.960 克/厘米³)组成。设计的这种构型结合了基本线型的乙烯聚合物和/或共聚物的低剥离力性能的优点和 HDPE 的高劲度和高模量的优点。表层 A_1 含有下面的添加剂: 10 % 装料量的 Polybatch EXT 2017S (一种抗粘连浓缩物, 可从 A. Schulman Incorporated 获得); 5 % 装料量的 Polybatch EXT 209 (一种滑爽剂浓缩物, 可从 A. Schulman Incorporated 获得); 1 % 装料量的 Polybatch EXT 206F (一种加工助剂浓缩物, 可从 A. Schulman Incorporated 获得)。

15 Polybatch EXT 2017S 抗粘连浓缩物由在 Exxon Exact™ 4011 树脂载体中的 20 % 天然硅石组成, 并使用本领域已知的工业设备生产。 Polybatch EXT 209 滑爽浓缩物由在金属茂催化的聚乙烯树脂载体中的 5 % oleamide 组成, 并使用本领域已知的工业设备生产。 Polybatch EXT 206F 加工助剂浓缩物由在金属茂催化的聚乙烯树脂载体中的 3 % 加工助剂组成, 并使用本领域已知的工业设备生产。用直径

20 60 毫米(2.36 英寸)的挤出机制备表层 A_1 , 而用第二个直径 60 毫米(2.36 英寸)的挤出机制备内层 A_2 。用直径 3.5 英寸(88.9 毫米)的挤出机制备 HDPE 层(B)。三个挤出机将材料输至供料头, 供料头再将材料输送至直径 40.6 厘米(16 英寸)的吹塑膜的模头。吸胀比约为 2.4-1, 以制得平折宽度约为 152 厘米(60 英寸)、裁切宽度为 147 厘米(58 英寸)的膜。制得的样品膜的总厚度为 0.127 毫米(0.005 英寸),

25 各层的厚度如下: $A_1 = A_2 = 0.0127$ 毫米(0.0005 英寸), $B = 0.038$ 毫米(0.0015 英寸)。根据上面详细描述的程序评价上述膜的剥离力值。这些膜的性能列于表 1。

对本领域的技术人员来说, 应该理解可以容易地做出各种其它修改而不背离本发明的范围和精神。因此, 所附的权利要求书的范围不受上面说明的限制, 而是权利要求书包括了本发明中的所有专利新颖性特征, 并包括被本领域技术人员认为等价于它们的所有特征。

30

表 1

实施例	聚合物性能			
	密度(克/厘米 ³)	I.P.	平均剥离力克/厘米(磅/英寸)	
			开始	老化后
1 (比较例)	0.950	6-7	80 (0.45)	107 (0.60)
2 (比较例)	0.919	5-8	77 (0.43)	60 (0.338)
3 (比较例)	1.4	-	9-18 (0.05-0.10)	9-18 (0.05-0.10)
4	0.900	2.1	32 (0.18)	54 (0.30)
5	0.897	2.1	41 (0.23)	54 (0.30)
6				
Exact TM 4011	0.888	2.1	12.5 (0.07)	21.4 (0.12)
Exact TM 4015	0.896	2.1	25.0 (0.14)	25.0 (0.14)
Exact TM 3028	0.900	2.1	39.3 (0.22)	41.1 (0.23)
Exact TM 3033	0.900	2.1	41.1 (0.23)	46.5 (0.26)
7				
Exact TM 4011	0.888	2.1	9.5 (0.053)	12.5 (0.070)
Exact TM 4015	0.896	2.1	15.4 (0.086)	17.7 (0.099)
Exact TM 4041	0.878	2.1	6.8 (0.038)	8.0 (0.045)
Exact TM 4051	0.895	2.1	22.7 (0.127)	26.4 (0.148)
8				
DFDB-1085-NT	0.884	4.09	19.7 (0.110)	25.9 (0.145)
DFDB-9042	0.900	3.7	35.7 (0.200)	51.8 (0.290)
9				
EXP-1	0.857	1.2	98.3 (0.550)	143 (0.800)
EXP-2	0.858	1.2	53.6 (0.300)	116 (0.650)
EXP-3	0.860	1.2	42.9 (0.240)	76.8 (0.430)
EXP-4	0.860	1.4	42.9 (0.240)	59.9 (0.335)
EXP-5	0.862	1.2	63.5 (0.355)	75.1 (0.420)
EXP-6	0.865	1.6	30.4 (0.170)	34.0 (0.190)
EXP-7	0.880	1.04	31.3 (0.175)	59.0 (0.330)
DFDB-1085-NT	0.886	4.9	161 (0.900)	170 (0.950)
Exact TM 4015	0.896	2.1	179 (1.000)	179 (1.0000)
DFDB-9042	0.900	3.7	223 (1.250)	241 (1.350)
Exact TM 3033	0.900	2.1	223 (1.250)	223 (1.250)
10				
+10%滑爽/抗粘连剂	0.888	2.1	23.2 (0.130)	25.9 (0.145)
+5%滑爽/抗粘连剂	0.888	2.1	24.1 (0.135)	31.3 (0.175)
11				
层 A ₁	0.888	2.1	27.7 (0.155)	34.5 (0.193)
层 A ₂	0.888	-		
层 B	0.960			

说明书附图

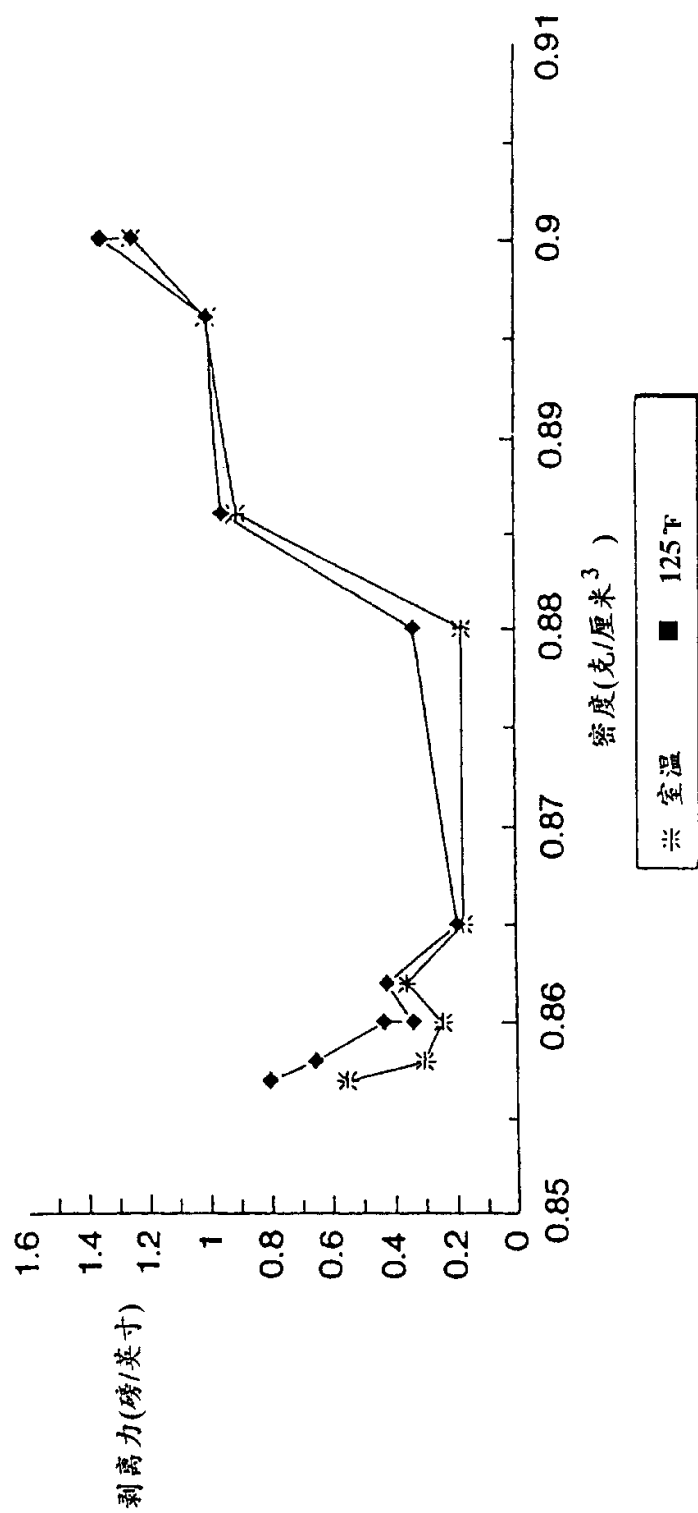


图 1