



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102958695 B

(45) 授权公告日 2015.06.17

- (21) 申请号 201180032098.3  
(22) 申请日 2011.05.11  
(30) 优先权数据  
61/363,397 2010.07.12 US  
(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2012.12.27  
(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2011/036080 2011.05.11  
(87) PCT国际申请的公布数据  
W02012/009043 EN 2012.01.19  
(73) 专利权人 埃克森美孚石油公司  
地址 美国得克萨斯  
(72) 发明人 陆邦嘉 G·F·克里特克斯  
(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038  
代理人 邓毅  
(51) Int. Cl.  
B32B 27/32(2006.01)  
(56) 对比文件  
W0 2010043084 A1, 2010.04.22, 说明书全  
文.  
W0 2007115816 A1, 2007.10.18, 说明书全  
文.  
CN 1268433 A, 2000.10.04, 说明书全文.  
US 20060024520 A1, 2006.02.02, 说明书全  
文.  
W0 2010033276 A2, 2010.03.25, 说明书全  
文.  
CN 1653128 A, 2005.08.10, 说明书全文.  
US 20010021460 A1, 2001.09.13, 说明书全  
文.  
审查员 崔海星

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

层压薄膜和制备其的方法

(57) 摘要

本公开涉及包括取向的聚合物薄膜和聚烯烃衬底的层压薄膜。取向的聚合物薄膜包括约 60.0 至约 95.0wt% 的第一聚合物和约 5.0 至约 40.0wt% 的丙烯-基弹性体。聚烯烃衬底层压于第一表面层的第一表面上。

1. 一种层压薄膜,包括:

a) 取向的聚合物薄膜,其包括:具有第一表面和第二表面的第一表面层,所述第一表面层包含 1) 60.0 – 95.0wt% 的丙烯-基聚合物和 2) 5.0 – 40.0wt% 的丙烯-基弹性体;所述第一表面通过电晕、火焰或等离子体放电处理;

其中所述丙烯-基聚合物是包含 50.0 至 <97.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元的聚合物,并且余下的聚合物单元衍生自至少一种另外的单体;以及其中所述丙烯-基弹性体具有 65 – 95% 的全同立构丙烯三元组立构规整度、通过 DSC  $\leq 110^{\circ}\text{C}$  的熔点, 5.0 – 50.0J/g 的熔融热,并且包含:

- 1) 至少 75.0wt% 的数量的丙烯衍生的单元;
  - 2) 至少 3.0wt% 至  $\leq 9.0\text{wt}\%$  的数量的乙烯衍生的单元;和
  - 3) 任选地 10.0wt% 或更少的二烯烃衍生的单元,
- 其中 wt% 值基于组分 1)、2) 和 3) 的总重量;和
- b) 层压于第一表面层的第一表面上的聚烯烃衬底;
- 其进一步包括在第一表面层与聚烯烃衬底之间的聚乙烯粘合剂。

2. 权利要求 1 的薄膜,其中丙烯-基聚合物包括聚丙烯均聚物或微型-无规丙烯共聚物,其中所述微型-无规丙烯共聚物是包含 97.5 – 99.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元和 0.5 – 2.5wt% 衍生自至少一种另外的单体的聚合物单元的聚合物。

3. 权利要求 2 的薄膜,其中微型-无规丙烯共聚物包含  $\leq 1.0\text{wt}\%$  的乙烯衍生的单元。

4. 权利要求 1 的薄膜,其中取向的聚合物薄膜进一步包括:

a) 具有第一表面和第二表面的芯层,芯层的第一表面与第一表面层的第二表面面接触,所述芯层包含聚丙烯均聚物或微型-无规丙烯共聚物,其中所述微型-无规丙烯共聚物是包含 97.5 – 99.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元和 0.5 – 2.5wt% 衍生自至少一种另外的单体的聚合物单元的聚合物;和

b) 具有第一表面和第二表面的聚合物第二表面层,聚合物第二表面层的第一表面与芯层的第二表面面接触。

5. 权利要求 4 的薄膜,其中芯层进一步包括一个或多个粘结层,当存在时,粘结层置于芯层的外部以充当用于接触第一和 / 或第二表面层的界面。

6. 权利要求 1 的薄膜,其中第一表面层包含 10.0–35.0wt% 的丙烯-基弹性体。

7. 权利要求 1 的薄膜,其中第一表面层包含 15.0–30.0wt% 的丙烯-基弹性体。

8. 权利要求 1 的薄膜,其中第一表面层包含 12.0–18.0wt% 的丙烯-基弹性体。

9. 权利要求 1 的薄膜,其中聚烯烃衬底包括聚乙烯。

10. 权利要求 1 的薄膜,其中第一表面层的第一表面与聚烯烃衬底的表面之间的初始粘结强度为  $\geq 500\text{g/in}$ 。

11. 权利要求 1 的薄膜,其中第一表面层的第一表面与聚烯烃衬底的表面之间的初始粘结强度为  $\geq 800\text{g/in}$ 。

12. 权利要求 1 的薄膜,其中第一表面层的第一表面与聚烯烃衬底的表面之间的初始粘结强度为  $600\text{g/in} - 1100\text{g/in}$ 。

13. 权利要求 1 的薄膜,其中第一表面层的第一表面与聚烯烃衬底的表面之间的 7 天粘结强度为  $300 - 550\text{g/in}$ 。

14. 权利要求 13 的薄膜,其中 7 天粘结强度为初始粘结强度的 55 — 80%。

15. 权利要求 1 的薄膜,其中第一表面层基本不含丙烯-乙烯共聚物,以及其中所述丙烯-乙烯共聚物基于第一表面层的总重量以 <1.0wt%、<0.5wt%、<0.2wt%、或 <0.1wt% 的量存在。

16. 权利要求 1 的薄膜,其中第一表面层基本不含乙烯-丙烯-丁烯三元共聚物,以及其中所述乙烯-丙烯-丁烯共聚物基于第一表面层的总重量以 <1.0wt%、<0.5wt%、<0.2wt%、或 <0.1wt% 的量存在。

17. 权利要求 1 的薄膜,其中除了微型-无规丙烯-丁烯共聚物,第一表面层基本不含丙烯-丁烯共聚物,所述微型-无规丙烯共聚物是包含 97.5 — 99.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元和 0.5 — 2.5wt% 衍生自丁烯单体的聚合物单元的聚合物,以及其中所述丙烯-丁烯共聚物基于第一表面层的总重量以 <1.0wt%、<0.5wt%、<0.2wt%、或 <0.1wt% 的量存在。

18. 权利要求 4 的薄膜,其中聚合物第二表面层包含丙烯均聚物、微型-无规丙烯共聚物、丙烯-乙烯共聚物、丙烯-乙烯-丁烯三元共聚物、乙烯均聚物,或它们的混合物;所述微型-无规丙烯共聚物是包含 97.5 — 99.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元和 0.5 — 2.5wt% 衍生自至少一种另外的单体的聚合物单元的聚合物。

19. 一种层压薄膜,包括:

a) 取向的聚合物薄膜,其包括:

i) 具有第一表面和第二表面的第一表面层,其包含:

(1) 82.0 — 88.0wt% 的聚丙烯均聚物或微型-无规丙烯共聚物,其中所述微型-无规丙烯共聚物是包含 97.5 — 99.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元和 0.5 — 2.5wt% 衍生自至少一种另外的单体的聚合物单元的聚合物,和

(2) 12.0 — 18.0wt% 的丙烯-基弹性体,其具有 65 — 95% 的全同立构丙烯三元组立构规整度、通过 DSC 等于或小于 110°C 的熔点, 5.0 — 50.0J/g 的熔融热;所述丙烯-基弹性体包含:

1) 至少 75.0wt% 的数量的丙烯衍生的单元;

2) 至少 3.0wt% 至 ≤ 9.0wt% 的数量的乙烯衍生的单元;和

3) 任选地 10.0wt% 或更少的二烯烃衍生的单元,

其中 wt% 值基于组分 1)、2) 和 3) 的总重量;

以及所述第一表面通过电晕、火焰或等离子体放电处理;

ii) 包含聚丙烯并且具有第一侧和第二侧的芯层,其中芯层的第一侧与第一表面层的第二表面面接触;所述芯层任选地包括成穴剂;和

iii) 包含丙烯-乙烯-丁烯三元共聚物、丙烯-乙烯共聚物,或者聚乙烯和聚丙烯的共混物的第二表面层,该第二表面层与芯层的第二侧表面接触;

b) 层压于第一表面层的第一表面上的包含聚乙烯的衬底;和

c) 在取向的聚合物薄膜与衬底之间的聚乙烯粘合剂。

20. 一种制备权利要求 1 的薄膜的方法,包括:

a) 挤出包括第一表面层的薄膜,所述第一表面层包含:

1) 75.0 — 95.0wt% 的聚丙烯均聚物或微型-无规丙烯共聚物;所述微型-无规丙烯共

聚物是包含 97.5 – 99.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元和 0.5 – 2.5wt% 衍生自至少一种另外的单体的聚合物单元的聚合物 ; 和

2) 5.0 – 25.0wt% 的丙烯 – 基弹性体的共混物 ;

其中所述第一表面层具有第一表面和第二表面 ;

b) 在纵向、横向的至少一个或者两个上取向薄膜 ; 和

c) 将聚烯烃衬底层压于薄膜的第一表面层上 ;

其中 7 天粘结强度为初始粘结强度的 55 – 80%。

21. 权利要求 20 的方法, 进一步包括在将聚烯烃衬底层压于薄膜的第一表面层上之前, 第一表面层的第一表面通过电晕、火焰或等离子体放电处理。

## 层压薄膜和制备其的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求了于 2010 年 7 月 12 日提交的 U. S. 临时申请 No. 61/363, 397 的优先权, 该申请的内容以它们的整体引入作为参考。

### 发明领域

[0003] 本发明总的涉及层压薄膜结构和制备其的方法。更特别地, 本发明涉及具有改进的层压粘结强度的层压薄膜结构。

[0004] 发明背景

[0005] 一般而言, 在由颗粒或小球状聚合物树脂制备薄膜中, 首先挤出聚合物以提供聚合物熔体流, 并且然后将挤出的聚合物进行薄膜制备工艺。薄膜制备通常涉及到多个不连续的工艺阶段, 包括熔体成膜、骤冷和卷起。对于这些和与薄膜制备相关的其他工艺的综述, 参见 K. R. Osborn 和 W. A. Jenkins, *Plastic Films: Technology and Packaging Applications*, Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, Pennsylvania (1992)。

[0006] 取向通过将聚合物加热至其的玻璃转化温度 ( $T_g$ ) 或以上, 但低于其的结晶熔点 ( $T_m$ ) 的温度, 并且然后在希望的速度下拉伸薄膜而完成。冷却时, 由拉伸造成的分子排列有利地与结晶竞争, 并且拉伸的聚合物分子浓缩成结晶区 (微晶) 在拉伸力的方向排列的结晶网络。双轴取向被用于使薄膜的强度质量更均匀地分布在两个方向。双轴取向的薄膜将更硬和更坚固, 并且还表现出好得多的挠曲或折叠力和撕裂的抗性, 使得它们在大多数包装应用中有更大的应用。

[0007] 在柔性层压薄膜结构中, 取向的薄膜粘附于衬底薄膜。尽管薄膜可以通过粘合剂容易地粘结在一起, 但已知初始粘结强度随着天数而下降。在用于包装并且运输给消费者之后, 薄膜可能经历显著降低的性能, 包括脱层。因此, 将非常希望拥有不会像现有可获得的薄膜层压物中那样快地分解、具有可接受的初始粘结强度的薄膜。

[0008] 发明概述

[0009] 在一个方面, 本发明的实施方案提供一种层压薄膜, 其包括取向的聚合物薄膜, 该聚合物薄膜包括: 具有第一表面和第二表面的第一表面层, 所述表面层包含 1) 约 60.0 — 约 95.0wt% 的第一聚合物; 和 2) 约 5.0 — 约 40.0wt% 的丙烯-基弹性体; 和层压于第一表面层的第一表面上的聚烯烃衬底。

[0010] 特定的实施方案提供了一种层压薄膜, 其包括:

[0011] a) 取向的聚合物薄膜, 其包括:

[0012] i) 具有第一表面和第二表面的第一表面层, 其包含: 1) 约 82.0 至约 88.0wt% 的聚丙烯均聚物或微型-无规 (mini-random) 丙烯共聚物; 和 2) 约 12.0 至约 18.0wt% 的丙烯-基弹性体, 其具有 65 — 95% 的全同立构丙烯三元组立构规整度、通过 DSC 等于或小于 110°C 的熔点, 5.0 — 50.0J/g 的熔融热, 所述丙烯-基弹性体包含:

[0013] 1) 数量至少 75.0wt% 的丙烯衍生的单元, 基于组分 1)、2) 和 3) 的总重量;

[0014] 2) 数量至少 6.0wt% 的乙烯衍生的单元, 基于组分 1)、2) 和 3) 的总重量; 和

[0015] 3) 任选地 10.0wt% 或更少的二烯烃衍生的单元, 基于组分 1)、2) 和 3) 的总重量;

[0016] ii) 包含聚丙烯并且具有第一侧和第二侧的芯层, 其中芯层的第一侧与第一表面层的第二表面接触; 所述芯层任选地包括成穴剂; 和

[0017] iii) 包含丙烯-乙烯-丁烯三聚物、丙烯-乙烯共聚物, 或者聚乙烯和聚丙烯的共混物的第二表面层, 其与芯层的第二侧面接触; 和

[0018] b) 层压于第一表面层的第一表面上的包含聚乙烯的衬底。

[0019] 在另一方面, 本发明的实施方案提供了制备层压薄膜的方法。该方法包括挤出包括第一表皮层的薄膜, 所述表皮层包含约 75.0 至约 95.0wt% 聚丙烯均聚物或微型-无规共聚物和 2) 约 5.0 至约 25.0wt% 弹性体丙烯-乙烯共聚物的共混物; 在 MD、TD 的至少一个或者两个上取向薄膜; 和将聚烯烃衬底层压于薄膜的第一表皮层上。

[0020] 发明实施方案的详述

[0021] 本文所述的发明的实施方案涉及层压的薄膜结构。已经发现可以改进在层压结构中, 在聚烯烃衬底 (例如聚乙烯) 与具有引入特定丙烯-乙烯共聚物的表皮层的薄膜之间的粘结强度的大小和 / 或持续时间。

[0022] 特别地发现一种层压薄膜, 其包括取向的聚合物薄膜, 该聚合物薄膜包括: 具有第一表面和第二表面的第一表面层, 所述表面层包含 1) 约 60.0 - 约 95.0wt% 的第一聚合物和 2) 约 5.0 - 约 40.0wt% 的丙烯-基弹性体; 以及层压于第一表面层的第一表面上的聚烯烃衬底, 可以具有这种改进的层压粘结强度。

[0023] 在本文描述了多个特定实施方案、变型和实施例, 包括为了理解所述发明的目的而采用的例举实施方案和定义。尽管以下详述给出了具体的优选实施方案, 但本领域那些技术人员将理解这些实施方案仅是例举性的, 并且本发明可以其他方式实践。为了确定侵权的目的, 本发明的范围将涉及附属的权利要求的任一项或多项, 包括它们的等价物, 和与列出的那些等价的要素或限制。对“本发明”的任何提及可以是指一个或多个, 但不一定全部的由权利要求书界定的发明。

[0024] 如本文使用的“聚合物”可用于指均聚物、共聚物、互聚物、三元共聚物等。

[0025] 如本文使用的, 除非另外说明, 术语“共聚物”是指通过至少两种不同单体聚合形成的聚合物。例如, 术语“共聚物”包括乙烯和  $\alpha$ - 烯烃 ( $\alpha$ - 烯烃), 例如 1- 己烯的共聚反应产物。然而, 术语“共聚物”还包括例如乙烯、丙烯、1- 己烯和 1- 辛烯的混合物的共聚。

[0026] 如本文使用的, 除非另外说明, 术语“三元共聚物”是指通过至少三种不同单体聚合形成的聚合物。

[0027] 如本文使用的, 除非另外说明, 术语“弹性体”是指具有弹性性能的聚合物。

[0028] 如本文使用的术语“丙烯-基聚合物”是指包含 50.0 至 <97.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元的聚合物。在特定的丙烯-基聚合物中, 衍生自丙烯的聚合物单元的下限为衍生自丙烯单体的聚合物单元的 60.0wt%、65.0wt%、70.0wt%、75.0wt%、80.0wt%、85.0wt%、90.0wt% 或 95.0wt%。优选地, 余下的聚合物单元衍生自至少一种另外的单体, 特别是  $\alpha$ - 烯烃, 例如乙烯。

[0029] 如本文使用的术语“基本不含”特定的材料是指所述材料不特意包括, 除了作为杂质或者可能由于边缘修剪料的回收而提供的, 如同薄膜制备工业中普遍实践的那样。“基本

不含”可被定义为表示材料以 $\leq 1.0\text{wt}\%$ 、 $\leq 0.5\text{wt}\%$ 、 $\leq 0.2\text{wt}\%$ 或 $\leq 0.1\text{wt}\%$ 的数量存在。

[0030] 如本文使用的术语“微型-无规丙烯共聚物”是指包含 97.5 – 99.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元和 0.5 – 2.5wt% 衍生自至少一种另外的单体,特别是  $\alpha$ -烯烃例如乙烯的聚合物单元的聚合物。

[0031] 如本文使用的术语“丙烯-基弹性体”是指具有 65 – 95% 的全同立构丙烯三元组立构规整度、通过 DSC  $\leq 110^\circ\text{C}$  的熔点, 5.0 – 50.0J/g 的熔融热, 并且包含以下单元的聚合物:

[0032] 1) 至少 75.0wt% 的数量的丙烯衍生的单元;

[0033] 2) 至少 3.0wt% 的数量的乙烯衍生的单元; 和

[0034] 3) 任选地 10.0wt% 或更少的二烯烃衍生的单元,

[0035] 其中 wt% 值基于组分 (1)、(2) 和 (3) 的总重量。

[0036] 如本文使用的术语“均聚物”是指包含至少 99.5wt%, 优选 99.9wt% 衍生自单一单体, 例如丙烯的单元的聚合物。

[0037] 如本文使用的重量百分比 (“wt%”), 除非另外说明, 是指特定组分基于包含该组分的混合物总重量的重量百分比。例如, 如果混合物或共混物包含 3 克化合物 A 和 1 克化合物 B, 则化合物 A 占混合物的 75wt% 并且化合物 B 占 25wt%。

[0038] 取向的聚合物薄膜

[0039] 包括在本发明实施方案中的取向的聚合物薄膜至少包括具有第一表面的第一表皮层。一般而言, 第一表皮层的第二表面与芯层的第一或上表面面接触。在其他实施方案中, 除了第一表皮层和芯层外, 取向的多层薄膜结构包括与芯层的第二(或下)表面面接触的第二表皮层。在该结构中, 芯层构成取向的聚合物薄膜的内部, 并且第一和第二表皮层与芯层的相对面面接触。取向的多层薄膜的三个层可以, 但并非必须共挤出。

[0040] 在一些实施方案中, 取向的多层薄膜的芯层进一步包括一个或多个粘结层。当存在时, 粘结层置于芯层的外部以充当用于接触第一和/或第二表皮层的界面。例如在一个实施方案中, 粘结层形成芯层的外部, 使得粘结层在芯层的内部与第一和/或第二表皮层之间的区域。粘结层可以包含将两个待结合的层固定在一起的任何聚合物。尽管粘结层被描述为芯层的一部分, 但本领域技术人员将理解该描述是形式性的并且粘结层也可以被描述为通过共挤出形成的单个层, 并且可以具有与芯的内部相同或不同的组成。

[0041] 本发明的结构的芯层包含聚丙烯、高度结晶聚丙烯、高密度聚乙烯或它们的共混物。在另一些实施方案中, 取向的多层薄膜的芯层和任选的粘结层可以包含丙烯聚合物、乙烯聚合物、全同立构聚丙烯 (“iPP”)、高结晶度聚丙烯 (“HCPP”)、低结晶度聚丙烯、全同立构和间同立构聚丙烯、乙烯-丙烯 (“EP”) 共聚物, 和它们的组合。

[0042] 本公开的取向的聚合物薄膜可以是单轴或双轴取向的。在挤出方向上取向已知为纵向 (“MD”) 取向。与挤出方向垂直的取向已知为横向 (“TD”) 取向。取向可以通过首先在 MD 随后是 TD 上拉伸或牵引薄膜完成。取向可以是依次或同时, 这取决于希望的薄膜特征。优选的取向比例普遍为在纵向 (MD) 上约 3 – 约 6 倍, 和在横向 (TD) 上约 4 – 约 10 倍。在双轴取向过程期间, 通常将流延用料加热 (任选地包括预热阶段) 至其的取向温度并且在两组辊之间进行 MD 取向, 第二组在比第一组大获得希望的拉伸比的有效量的更大速度下旋转。然后, 当片材送过烘箱时通过加热 (再次任选地包括预热) 片材使单轴取向

的片材在 TD 上取向,并且在拉幅机中进行横向拉伸。

[0043] 双轴取向也可以同时通过在利用线性电动机以同步直接推进相对的展幅夹具对的生产线上取向而进行。使用线性电动机直接推进展幅夹具以进行同时的双轴拉伸公开于 Hommes 等的 U. S. 专利 No. 4, 853, 602 中,该专利的内容在此引入作为参考。

[0044] 衬底的双轴取向,包括任何预热步骤以及拉伸步骤,可以使用从衬底的玻璃转化温度 ( $T_g$ ) 以上到接近衬底的结晶熔点 ( $T_m$ ) 的范围的拉伸温度进行。更特别地,在 MD 上的取向在约  $70^\circ\text{C}$ —约  $130^\circ\text{C}$ ,更优选约  $70^\circ\text{C}$ —约  $120^\circ\text{C}$  进行。在 MD 取向后,薄膜通常热调节在约  $70^\circ\text{C}$ — $100^\circ\text{C}$  的温度。然后重新加热薄膜并且在 TD 上拉伸。在 TD 上的取向在约  $120^\circ\text{C}$ —约  $150^\circ\text{C}$ ,更优选约  $120^\circ\text{C}$ —约  $140^\circ\text{C}$  进行。技术人员将理解在特定情形中使用的取向温度将通常取决于基础片材的停留时间和辊的尺寸。如果停留时间短,则高于聚烯烃片材的  $T_m$  的设备温度可以适宜。技术人员还理解这些工艺中涉及的温度与测量或设置的装置温度相关,而不是聚烯烃本身的温度,其通常不能直接测量。

[0045] 第一聚合物

[0046] 取向的聚合物薄膜的第一表皮层包含约 60.0 至约 95.0wt% 的第一聚合物。在一些实施方案中,第一层包含 75.0—90.0,或 82—88.0wt% 的第一聚合物。第一表皮层的第一聚合物可以是具有 2—10 个碳的烯烃单体的聚合物。第一聚合物的例子包括聚乙烯、聚丙烯和全同立构丙烯均聚物。用于第一聚合物的合适的全同立构丙烯均聚物包括例如 ExxonMobil PP 4712、TOTAL 3371(全同立构聚丙烯均聚物)和 Total 3270(全同立构高结晶度聚丙烯均聚物)。在某些实施方案中,第一聚合物包含聚丙烯均聚物或微型-无规丙烯共聚物,例如包含  $\leq 2.0\text{wt}\%$ ,优选  $\leq 1.0\text{wt}\%$  的乙烯衍生的单元的丙烯共聚物。

[0047] 丙烯-基弹性体

[0048] 第一层通常包括 5.0—25.0wt%,特别为 10.0—25.0wt%,更特别为 10.0—20.0wt% 的具有 65—95% 的全同立构丙烯三元组立构规整度、通过 DSC 等于或小于  $110^\circ\text{C}$  的熔点,5—50J/g 的熔融热的丙烯-基弹性体,所述丙烯-基弹性体包含:

[0049] 1) 数量至少 75wt% 的丙烯衍生的单元,基于组分 1)、2) 和 3) 的总重量;

[0050] 2) 数量至少 3.0wt% 的乙烯衍生的单元,基于组分 1)、2) 和 3) 的总重量;和

[0051] 3) 任选地 10wt% 或更少的二烯烃衍生的单元,基于组分 1)、2) 和 3) 的总重量。

[0052] 在某些实施方案中,丙烯-基弹性体具有  $60^\circ\text{C}$ —约  $150^\circ\text{C}$ ,优选约  $80^\circ\text{C}$ —约  $150^\circ\text{C}$ ,或约  $60^\circ\text{C}$ — $140^\circ\text{C}$ ,更优选约  $80^\circ\text{C}$ —约  $120^\circ\text{C}$ ,并且最优选约  $85^\circ\text{C}$ —约  $110^\circ\text{C}$  的熔融温度 ( $T_m$ )。

[0053] 一些丙烯-基弹性体具有通过 DSC 测量的单一峰值熔融转变;在某些实施方案中丙烯-基弹性体具有小于  $90^\circ\text{C}$  的主峰熔融转变,以及大于约  $110^\circ\text{C}$  的宽的熔融终点转变。峰值“熔点”( $T_m$ ) 被定义为在样品的熔程内最大热吸收的温度。然而,丙烯-基弹性体可以表现出在主峰附近的次级熔融峰,和 / 或熔融终点转变,但出于本文的目的,该次级熔融峰被一起看作是单一熔点,这些峰的最高值被看作丙烯-基弹性体的  $T_m$ 。在一些实施方案中,丙烯-基弹性体具有约  $60^\circ\text{C}$  或  $70^\circ\text{C}$  或  $80^\circ\text{C}$  或  $90^\circ\text{C}$  或  $100^\circ\text{C}$  或  $105^\circ\text{C}$  至小于约  $100^\circ\text{C}$  或  $110^\circ\text{C}$  或  $120^\circ\text{C}$  或  $130^\circ\text{C}$  或  $135^\circ\text{C}$  或  $136^\circ\text{C}$  或  $138^\circ\text{C}$  或  $139^\circ\text{C}$  或  $140^\circ\text{C}$  或  $145^\circ\text{C}$  或  $150^\circ\text{C}$  或  $155^\circ\text{C}$  或  $160^\circ\text{C}$  的峰值熔融温度 ( $T_m$ )。

[0054] 用于 DSC 测量的步骤如下。称出约 0.5 克聚合物并且在约  $140^\circ\text{C}$ — $150^\circ\text{C}$  使用“DSC

模具”和 Mylar™作为衬板压制到约 15-20 密耳（约 381-508 微米）的厚度。通过悬挂在空气中使压制的衬垫冷却至环境温度（Mylar 未移去）。将压制的衬垫在室温（约 23°C -25°C）退火约 8 天。在该时间末尾，使用冲模从压制的衬垫上取下约 15-20mg 圆盘并且放入 10  $\mu$ L 铝样品盘中。将样品放入差示扫描量热仪（Perkin Elmer Pyris 1 热分析系统）并且冷却至约 -100°C。在约 10°C /min 下加热样品以达到约 165°C 的最终温度。作为在样品熔融峰下的面积记录的热输出是熔融热的度量，并且可以焦耳 / 克（J/g）聚合物表示，由 Perkin Elmer 系统自动计算。在这些条件下，熔融曲线表现出两个 (2) 最大值，相对于用于聚合物增加的热容作为温度函数的基线测量，最高温度下的最大值被取作样品熔程内的熔点。

[0055] 在某些实施方案中，丙烯 - 基弹性体包含共聚物重量的 5.0 或 7.0 或 8.0 或 10.0 至 11.0wt% 范围内的乙烯或 C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>  $\alpha$  - 烯烃衍生的单元（或“共聚单体衍生的单元”）。丙烯 - 基弹性体也可以包含两种不同的共聚单体衍生的单元。并且，这些共聚物 and 三元共聚物可以包含如下所述的二烯烃衍生的单元。在特定实施方案中，丙烯 - 基弹性体包含丙烯衍生的单元和选自乙烯、1- 己烯和 1- 辛烯的共聚单体单元。并且在更特别的实施方案中，共聚单体是乙烯，并且因此所述丙烯 - 基弹性体是一种丙烯 - 基弹性体。

[0056] 在一个实施方案中，丙烯 - 基弹性体包含少于共聚物或三元共聚物的 10.0 或 8.0 或 5.0 或 3.0wt% 的二烯烃衍生的单元（或“二烯烃”），并且在仍然另一个实施方案中为 0.1 或 0.5 或 1.0 至 5.0 或 8.0 或 10.0wt% 的范围内。合适的二烯烃包括例如：1, 4- 己二烯、1, 6- 辛二烯、5- 甲基 -1, 4- 己二烯、3, 7- 二甲基 -1, 6- 辛二烯、二环戊二烯（DCPD）、亚乙基降冰片烯（ENB）、降冰片二烯、5- 乙烯基 -2- 降冰片烯（VNB），和它们的组合。如果存在，二烯烃最优选为 ENB。

[0057] 在某些实施方案中，通过 <sup>13</sup>C NMR 测量，丙烯 - 基弹性体具有大于 75% 或 80% 或 82% 或 85% 或 90% 的三个丙烯单元的三个单元组立构规整度。在一个实施方案中，三单元组立构规整度在 50 - 99% 的范围内，和在另一个实施方案中为 60 - 99%，和在仍然另一个实施方案中为 75 - 99%，和在仍然另一个实施方案中为 80 - 99%；和在仍然另一个实施方案中为 60 - 97%。三单元组立构规整度如下测量：在本文表示为“m/r”的立构规整度指数通过 <sup>13</sup>C 核磁共振（NMR）测量。立构规整度指数 m/r 如 H. N. Cheng 在 17MACROMOLECULES 1950(1984) 中定义的那样计算。标识“m”或“r”描述了相邻的亚丙基基团对的立体化学，“m”是指内消旋和“r”是指外消旋。1.0 的 m/r 比值通常描述间规立构聚合物，和 2.0 的 m/r 比值描述无规立构材料。全同立构材料理论上可以具有接近无穷大的比值，并且许多副产物无规立构聚合物具有足够的全同立构含量，得到大于 50 的比值。丙烯 - 基弹性体的实施方案具有 4 或 6 至 8 或 10 或 12 范围内的立构规整度指数。

[0058] 在某些实施方案中，根据本文所述的差示扫描量热法（DSC）步骤测量，丙烯 - 基弹性体具有 0.5 或 1 或 5J/g，至 35 或 40 或 50 或 65 或 75J/g 范围的熔融热（H<sub>f</sub>）。在某些实施方案中，H<sub>f</sub>值小于 75 或 65 或 55J/g。

[0059] 在某些实施方案中，丙烯 - 基弹性体具有 0.5 - 40%，和在另一个实施方案中 1 - 30%，和在仍然另一个实施方案中 5 - 25% 的百分比结晶度，其中“百分比结晶度”根据本文所述的 DSC 步骤确定。（最高级聚丙烯的热能预计为 189J/g（即 100% 结晶度等于 189J/g））。在另一个实施方案中，丙烯 - 基弹性体具有小于 40% 或 25% 或 22% 或 20% 的百分比结晶度。

[0060] 在某些实施方案中,丙烯-基弹性体具有  $0.840 - 0.920\text{g/cm}^3$ ,和在另一个实施方案中  $0.845 - 0.900\text{g/cm}^3$ ,和在仍然另一个实施方案中  $0.850 - 0.890\text{g/cm}^3$  的密度,该值按照 ASTM D-1505 测试方法在室温测量。

[0061] 在某些实施方案中,丙烯-基弹性体具有 10 或 20 至 80 或 90 肖氏 A 范围内的肖氏 A 硬度 (ASTM D2240)。在仍然另一个实施方案中,丙烯-基弹性体具有大于  $5.0 \times 10^2\%$  或  $1.0 \times 10^3\%$  或  $2.0 \times 10^3\%$ ;和在另一些实施方案中为  $3.0 \times 10^2\%$  或  $4.0 \times 10^2\%$  或  $5.0 \times 10^2\%$  至  $8.0 \times 10^2\%$  或  $1.2 \times 10^3\%$  或  $1.8 \times 10^3\%$  或  $2.0 \times 10^3\%$  或  $3.0 \times 10^3\%$  范围内的极限伸长率。

[0062] 在某些实施方案中,丙烯-基弹性体具有  $2.0 \times 10^4 - 5.0 \times 10^6\text{g/mole}$ ,和在另一个实施方案中  $5.0 \times 10^4 - 1 \times 10^6\text{g/mole}$ ,和在仍然另一个实施方案中  $7.0 \times 10^4 - 4.0 \times 10^5\text{g/mole}$  范围内的重均分子量 (Mw) 值。在另一个实施方案中,丙烯-基弹性体具有  $4.5 \times 10^3 - 2.5 \times 10^6\text{g/mole}$ ,和在仍然另一个实施方案中  $2.0 \times 10^4 - 2.5 \times 10^5\text{g/mole}$ ,和在仍然另一个实施方案中  $5.0 \times 10^4 - 2.0 \times 10^5\text{g/mole}$  范围内的数均分子量 (Mn)。在仍然另一个实施方案中,丙烯-基弹性体具有  $2.0 \times 10^4 - 7.0 \times 10^6\text{g/mole}$ ,和在另一个实施方案中  $1.0 \times 10^5 - 7.0 \times 10^5\text{g/mole}$ ,和在仍然另一个实施方案中  $1.4 \times 10^5 - 5.0 \times 10^5\text{g/mole}$  范围内的 z 均分子量 (Mz) 值。

[0063] 在某些实施方案中,丙烯-基弹性体具有小于 90 或 70 或 50 或 40 或 30 或 20 或 10dg/min,和在另一些实施方案中 0.1 或 0.5 或 1 或 5 或 10 至 20 或 30 或 40 或 50 或 70 或 90dg/min 范围内的熔体流动速率 (“MFR”, ASTM D1238, 2.16kg, 230°C)。

[0064] 在某些实施方案中,丙烯-基弹性体的分子量分布 (MWD) 在特定实施方案中为 1.5 或 1.8 或 2.0 至 3.0 或 3.5 或 4.0 或 5.0 或 10.0。用于测量分子量 (Mn、Mz 和 Mw) 和分子量分布 (MWD) 的技术如下,并且如同 Verstate 等在 21MACROMOLECULES 3360 (1988) 中那样。在公开的实验条件内,本文所述的条件为主。分子量和分子量分布使用装有 Chromatix KMX-6 在线光散射光度计的 Waters 150 凝胶渗透色谱测量。系统在 135°C 下使用,1,2,4-三氯苯作为移动相。使用 Showdex™ (Showa-Denko America, Inc.) 聚苯乙烯凝胶柱 802、803、804 和 805。该技术描述于 LIQUID CHROMATOGRAPHY OF POLYMERS AND RELATED MATERIALS III 207 (J. Cazes 编辑, Marcel Dekker, 1981) 中。为了柱扩散而不使用校正;然而在通常接受的标准,例如 National Bureau of Standards, Polyethylene (SRM 1484) 和阴离子制备的氢化聚异戊二烯 (一种交替的丙烯-乙烯共聚物) 上的数据表明在 Mw/Mn 或 Mz/Mw 上的该校正小于 0.05 个单位。Mw/Mn 由洗脱时间-分子量关系计算,而 Mz/Mw 使用光散射光度计评价。数值分析可以使用可从 LDC/Milton Roy-Riviera Beach, Fla 获得的商购获得的计算机软件 GPC2, MOLWT2 进行。

[0065] 丙烯-基弹性体还描述于 WO 05/049670 中,其的公开内容以它的整体在此引入作为参考。

[0066] 本文所述的丙烯-基弹性体可以使用已知用于制备聚丙烯的任何催化剂和/或方法制备。在某些实施方案中,丙烯-基弹性体可以包括根据 WO 02/36651、US 6,992,158 和/或 WO 00/01745 中的方法制备的共聚物。用于制备丙烯-基弹性体的优选方法在 US 专利申请公开 2004/0236042 和 U. S. 专利 No. 6,881,800 中找到。优选的丙烯-基聚烯烃聚合物可在商品名 Vistamaxx™ (ExxonMobil Chemical Company, Houston, TX, USA)

和 Versify™ (The Dow Chemical Company, Midland, Michigan, USA), 某些等级的 Tafmer™ XM 或 Notio™ (Mitsui Company, Japan), 或者某些等级的 Softell™ (LyondellBasell Polyolefine GmbH, Germany) 下商购获得。在一些实施方案中, 丙烯-基弹性体是具有小于约 11.0wt%, 优选小于约 9.0wt%, 并且更优选小于约 8.0wt% 的乙烯含量的茂金属催化的丙烯-乙烯共聚物。合适的茂金属催化的丙烯-乙烯共聚物包括 ExxonMobil Chemical 的 Vistamaxx™ 系列的弹性体, 特别是具有 11wt% 乙烯含量的 Vistamaxx™ 3000 和具有 9wt% 乙烯含量的 Vistamaxx™ 3980。特定的 EP 弹性体包括具有 9wt% 乙烯含量的那些。Mitsui Chemical 的 Notio™ 系列 (可作为 PN-2070、PN-3560、PN-0040 和 PN-2060 获得) 或 Dow Chemical Company 的 Versify™ DP3200.01 也特别有用。

[0067] 合适的丙烯-基弹性体也在 U. S. 7, 319, 077 中描述为半无定形聚合物, 其的公开内容以它的整体在此引入作为参考。

[0068] 添加剂

[0069] 薄膜的一个或多个层可以进一步包含一种或多种添加剂。可用的添加剂的例子包括, 但不限于, 遮光剂、颜料、着色剂、成穴剂、滑爽剂、抗氧化剂、防雾剂、抗静电剂、防粘剂、水分阻隔添加剂、气体阻隔添加剂、烃树脂、烃蜡, 填料例如碳酸钙、硅藻土和炭黑, 以及它们的组合。这些添加剂可以有效量使用, 有效量取决于需要的性能而变化。

[0070] 合适的遮光剂、颜料或着色剂的例子包括, 但不限于, 氧化铁、炭黑、铝、二氧化钛、碳酸钙、聚对苯二甲酸酯、滑石、 $\beta$  成核剂, 和它们的组合。

[0071] 成穴剂或空隙-引发颗粒可以加入薄膜的一个或多个层以产生不透明薄膜。优选地, 将成穴剂或空隙-引发颗粒加入芯层。一般而言, 成穴剂或空隙-引发添加剂包括任何合适的有机或无机材料, 所述材料在双轴取向的温度下与其中加入成穴剂或空隙-引发添加剂的层中包含的聚合物材料不相容。合适的空隙-引发颗粒的例子包括, 但不限于, 聚对苯二甲酸丁二醇酯 (“PBT”)、尼龙、环烯烃共聚物、实心或中空预成型玻璃球、金属珠粒或球、陶瓷球、碳酸钙、滑石、白垩或它们的组合。空隙-引发颗粒的平均直径通常为约  $0.1\ \mu\text{m}$  -  $10\ \mu\text{m}$ 。颗粒可以为任何希望的形状, 或者优选地它们为基本球形。优选地, 成穴剂或空隙-引发颗粒以少于 30wt%, 或少于 20wt%, 或最优选 2wt% - 10wt% 存在于层中, 基于层的总重量。作为选择, 薄膜的一个或多个层可以通过  $\beta$  成核而成穴, 这包括产生  $\beta$ -形式聚丙烯晶体并且将至少一些  $\beta$ -晶体转化成  $\alpha$ -形式晶体, 由此在转化后留下小的空隙。

[0072] 可使用的滑爽剂包括, 但不限于, 高级脂族酸酰胺、高级脂族酸酯、蜡、硅油和金属皂。这些滑爽剂可以 0.1wt% - 2wt% 的数量使用, 基于其加入的层的总重量。可使用的脂肪酸滑爽添加剂的例子是芥酸酰胺。在一个实施方案中, 使用传统的聚二烷基硅氧烷, 例如硅油或硅胶, 具有 10,000 - 2,000,000cSt 的粘度的添加剂。

[0073] 可以在薄膜的一个或多个外表面层中使用非迁移性滑爽剂。非迁移性是指这些试剂通常不会以迁移性滑爽剂的方式在薄膜的层中改变位置。优选的非迁移性滑爽剂是聚甲基丙烯酸甲酯 (“PMMA”)。非迁移性滑爽剂可以具有  $0.5\ \mu\text{m}$  -  $15\ \mu\text{m}$ , 或  $1\ \mu\text{m}$  -  $10\ \mu\text{m}$ , 或  $1\ \mu\text{m}$  -  $5\ \mu\text{m}$ , 或  $2\ \mu\text{m}$  -  $4\ \mu\text{m}$  的平均颗粒尺寸, 取决于层厚度和希望的滑爽性能。作为选择, 非迁移性滑爽剂, 例如 PMMA 中颗粒的尺寸可以大于包含滑爽剂的表面层厚度的 10%, 或大于层厚度的 20%, 或大于层厚度的 50%, 或者在一些实施方案中大于层厚度的 100%。通常考虑球形的粒状非迁移性滑爽剂。PMMA 树脂的可商购获得的例子是 EPOSTAR™, 其可从

Nippon Shokubai Co., Ltd. (Japan) 获得。

[0074] 合适的抗氧剂的例子包括酚类抗氧剂例如 **IRGANOX®** 1010, 其可从 Ciba-Geigy Company (Switzerland) 商购获得。该抗氧剂可以 0.1wt% - 2wt% 的量使用, 基于其加入的层的总重量。

[0075] 可使用的抗静电剂包括碱金属磺酸盐、聚醚改性的聚二有机硅氧烷、聚烷基苯基硅氧烷、叔胺、单硬脂酸甘油酯、单硬脂酸甘油酯和叔胺的共混物, 和它们的组合。该抗静电剂可以约 0.05wt% - 3wt% 的量使用, 基于抗静电剂加入其中的层的总重量。合适的抗静电剂的例子是 ARMOSTAT™ 475, 其可从 Akzo Nobel 商购获得。

[0076] 有用的防粘添加剂包括, 但不限于, 二氧化硅 - 基产品例如无机颗粒, 如二氧化硅、碳酸钙、硅酸镁、硅酸铝、磷酸钙等。其他有用的防粘添加剂包括聚硅氧烷和非 - 可熔融的交联硅树脂粉末, 例如 TOSPEARL™, 其可从 Toshiba Silicone Co., Ltd 商购获得。以至多约为其加入其中的层的 30,000ppm 的数量, 防粘剂可以是有效的。

[0077] 有用的填料的例子包括但不限于, 细碎的无机固体材料, 例如二氧化硅、煅制二氧化硅、硅藻土、碳酸钙、硅酸钙、硅酸铝、高岭土、滑石、膨润土、粘土和纸浆。

[0078] 合适的水分和气体阻隔添加剂可以包括有效量的低分子量树脂, 烃树脂, 特别是石油树脂、苯乙烯树脂、环戊二烯树脂和萘烯树脂。薄膜还可以在一个或多个层中包含烃蜡。烃蜡可以是天然蜡或合成蜡。烃蜡可以包括石蜡和微晶蜡。一般而言, 优选具有宽分子量分布的石蜡, 因为它们通常提供比具有窄分子量分布的石蜡更好的阻隔性能。

[0079] 任选地, 为了润滑, 一个或多个外表面层可以与蜡复配或者用含蜡的涂料涂覆, 基于层的总重量, 这些的数量为 2wt% - 15wt%。

[0080] 聚烯烃衬底

[0081] 聚烯烃衬底可以是任何聚烯烃均聚物、共聚物、三元共聚物等。在特定实施方案中, 聚烯烃衬底包含聚乙烯均聚物或共聚物、聚丙烯均聚物或微型 - 无规共聚物, 或它们的共混物。在特定实施方案中, 聚烯烃衬底包含高密度聚乙烯 (HDPE)。

[0082] 制备薄膜的方法

[0083] 本发明的实施方案还包括制备薄膜的方法。该方法包括 : a) 挤出包括第一表皮层的薄膜, 所述表皮层包含 : 1) 约 75.0 至约 95.0wt% 聚丙烯均聚物或微型 - 无规共聚物和 2) 约 5.0 至约 25.0wt% 丙烯 - 基弹性体的共混物 ; b) 在 MD、TD 的至少一个或者两个上取向薄膜 ; 和 c) 将聚烯烃衬底层压于薄膜的第一表皮层上。特定的方法还进一步包括在聚烯烃衬底层压于薄膜的第一表皮层上之前, 通过电晕、火焰或等离子体放电处理第一表皮层的表面。

[0084] 一种进行该方法的方法涉及流延挤出聚合物片材 (通常 500 μm - 650 μm 厚), 随后在纵向、横向或者纵向和横向二者上在升高的温度下在拉伸设备上取向。优选地, 拉伸曲线提供了均匀的拉伸, 在宽的拉伸温度范围内没有不可接受的拉伸带、断裂或下垂。在 250m/min 线速度并且伴随着 TD 拉伸比 850% (即 1m 宽的薄膜拉伸至 8.5m) 工作的制备双轴取向的聚丙烯薄膜的典型商业拉幅机工艺具有约 15,000% / 分钟的 TD- 拉伸应变率。

[0085] 具体而言, 本发明涉及以下的技术方案 :

[0086] 1. 一种层压薄膜, 包括 :

[0087] a) 取向的聚合物薄膜, 其包括 : 具有第一表面和第二表面的第一表面层, 所述第

一表面层包含 1) 60.0 – 95.0wt% 的丙烯 – 基聚合物和 2) 5.0 – 40.0wt% 的丙烯 – 基弹性体 ; 所述第一表面通过电晕、火焰或等离子体放电处理 ;

[0088] 其中所述丙烯 – 基聚合物是包含 50.0 至 < 97.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元的聚合物, 并且余下的聚合物单元衍生自至少一种另外的单体 ; 以及其中所述丙烯 – 基弹性体具有 65 – 95% 的全同立构丙烯三元组立构规整度、通过 DSC  $\leq 110^{\circ}\text{C}$  的熔点, 5.0 – 50.0J/g 的熔融热, 并且包含 :

[0089] 1) 至少 75.0wt% 的数量的丙烯衍生的单元 ;

[0090] 2) 至少 3.0wt% 至  $\leq 9.0\text{wt}\%$  的数量的乙烯衍生的单元 ; 和

[0091] 3) 任选地 10.0wt% 或更少的二烯烃衍生的单元,

[0092] 其中 wt% 值基于组分 1)、2) 和 3) 的总重量 ; 和

[0093] b) 层压于第一表面层的第一表面上的聚烯烃衬底 ;

[0094] 其进一步包括在第一表面层与聚烯烃衬底之间的聚乙烯粘合剂。

[0095] 2. 根据以上第 1 项的薄膜, 其中丙烯 – 基聚合物包括聚丙烯均聚物或微型 – 无规丙烯共聚物, 其中所述微型 – 无规丙烯共聚物是包含 97.5 – 99.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元和 0.5 – 2.5wt% 衍生自至少一种另外的单体的聚合物单元的聚合物。

[0096] 3. 根据以上第 2 项的薄膜, 其中微型 – 无规丙烯共聚物包含  $\leq 1.0\text{wt}\%$  的乙烯衍生的单元。

[0097] 4. 根据以上第 1 项的薄膜, 其中取向的聚合物薄膜进一步包括 :

[0098] a) 具有第一表面和第二表面的芯层, 芯层的第一表面与第一表面层的第二表面接触, 所述芯层包含聚丙烯均聚物或微型 – 无规丙烯共聚物, 其中所述微型 – 无规丙烯共聚物是包含 97.5 – 99.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元和 0.5 – 2.5wt% 衍生自至少一种另外的单体的聚合物单元的聚合物 ; 和

[0099] b) 具有第一表面和第二表面的聚合物第二表面层, 聚合物第二表面层的第一表面与芯层的第二表面接触。

[0100] 5. 根据以上第 4 项的薄膜, 其中芯层进一步包括一个或多个粘结层, 当存在时, 粘结层置于芯层的外部以充当用于接触第一和 / 或第二表面层的界面。

[0101] 6. 根据以上第 1 项的薄膜, 其中第一表面层包含 10.0–35.0wt% 的丙烯 – 基弹性体。

[0102] 7. 根据以上第 1 项的薄膜, 其中第一表面层包含 15.0–30.0wt% 的丙烯 – 基弹性体。

[0103] 8. 根据以上第 1 项的薄膜, 其中第一表面层包含 12.0–18.0wt% 的丙烯 – 基弹性体。

[0104] 9. 根据以上第 1 项的薄膜, 其中聚烯烃衬底包括聚乙烯。

[0105] 10. 根据以上第 1 项的薄膜, 其中第一表面层的第一表面与聚烯烃衬底的表面之间的初始粘结强度为  $\geq 500\text{g/in}$ 。

[0106] 11. 根据以上第 1 项的薄膜, 其中第一表面层的第一表面与聚烯烃衬底的表面之间的初始粘结强度为  $\geq 800\text{g/in}$ 。

[0107] 12. 根据以上第 1 项的薄膜, 其中第一表面层的第一表面与聚烯烃衬底的表面之间的初始粘结强度为  $600\text{g/in} - 1100\text{g/in}$ 。

[0108] 13. 根据以上第 1 项的薄膜,其中第一表面层的第一表面与聚烯烃衬底的表面之间的 7 天粘结强度为 300 – 550g/in。

[0109] 14. 根据以上第 13 项的薄膜,其中 7 天粘结强度为初始粘结强度的 55 – 80%。

[0110] 15. 根据以上第 1 项的薄膜,其中第一表面层基本不含丙烯 – 乙烯共聚物,以及其中所述丙烯 – 乙烯共聚物基于第一表面层的总重量以 <1.0wt%、<0.5wt%、<0.2wt%、或 <0.1wt% 的量存在。

[0111] 16. 根据以上第 1 项的薄膜,其中第一表面层基本不含乙烯 – 丙烯 – 丁烯三元共聚物,以及其中所述乙烯 – 丙烯 – 丁烯共聚物基于第一表面层的总重量以 <1.0wt%、<0.5wt%、<0.2wt%、或 <0.1wt% 的量存在。

[0112] 17. 根据以上第 1 项的薄膜,其中除了微型 – 无规丙烯 – 丁烯共聚物,第一表面层基本不含丙烯 – 丁烯共聚物,所述微型 – 无规丙烯共聚物是包含 97.5 – 99.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元和 0.5 – 2.5wt% 衍生自丁烯单体的聚合物单元的聚合物,以及其中所述丙烯 – 丁烯共聚物基于第一表面层的总重量以 <1.0wt%、<0.5wt%、<0.2wt%、或 <0.1wt% 的量存在。

[0113] 18. 根据以上第 4 项的薄膜,其中聚合物第二表面层包含丙烯均聚物、微型 – 无规丙烯共聚物、丙烯 – 乙烯共聚物、丙烯 – 乙烯 – 丁烯三元共聚物、乙烯均聚物,或它们的混合物;所述微型 – 无规丙烯共聚物是包含 97.5 – 99.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元和 0.5 – 2.5wt% 衍生自至少一种另外的单体的聚合物单元的聚合物。

[0114] 19. 一种层压薄膜,包括:

[0115] a) 取向的聚合物薄膜,其包括:

[0116] i) 具有第一表面和第二表面的第一表面层,其包含:

[0117] (1) 82.0 – 88.0wt% 的聚丙烯均聚物或微型 – 无规丙烯共聚物,其中所述微型 – 无规丙烯共聚物是包含 97.5 – 99.5wt% 衍生自丙烯单体的聚合物单元和 0.5 – 2.5wt% 衍生自至少一种另外的单体的聚合物单元的聚合物,和

[0118] (2) 12.0 – 18.0wt% 的丙烯 – 基弹性体,其具有 65 – 95% 的全同立构丙烯三元组立构规整度、通过 DSC 等于或小于 110°C 的熔点, 5.0 – 50.0J/g 的熔融热;所述丙烯 – 基弹性体包含:

[0119] 1) 至少 75.0wt% 的数量的丙烯衍生的单元;

[0120] 2) 至少 3.0wt% 至 ≤ 9.0wt% 的数量的乙烯衍生的单元;和

[0121] 3) 任选地 10.0wt% 或更少的二烯烃衍生的单元,

[0122] 其中 wt% 值基于组分 1)、2) 和 3) 的总重量;

[0123] 以及所述第一表面通过电晕、火焰或等离子体放电处理;

[0124] ii) 包含聚丙烯并且具有第一侧和第二侧的芯层,其中芯层的第一侧与第一表面层的第二表面面接触;所述芯层任选地包括成穴剂;和

[0125] iii) 包含丙烯 – 乙烯 – 丁烯三元共聚物、丙烯 – 乙烯共聚物,或者聚乙烯和聚丙烯的共混物的第二表面层,该第二表面层与芯层的第二侧表面接触;

[0126] b) 层压于第一表面层的第一表面上的包含聚乙烯的衬底;和

[0127] c) 在取向的聚合物薄膜与衬底之间的聚乙烯粘合剂。

[0128] 20. 一种制备根据以上第 1 项的薄膜的方法,包括:

- [0129] a) 挤出包括第一表面层的薄膜,所述第一表面层包含:
- [0130] 1) 75.0 – 95.0wt%的聚丙烯均聚物或微型-无规丙烯共聚物;所述微型-无规丙烯共聚物是包含 97.5 – 99.5wt%衍生自丙烯单体的聚合物单元和 0.5 – 2.5wt%衍生自至少一种另外的单体的聚合物单元的聚合物;和
- [0131] 2) 5.0 – 25.0wt%的丙烯-基弹性体的共混物;
- [0132] 其中所述第一表面层具有第一表面和第二表面;
- [0133] b) 在纵向、横向的至少一个或者两个上取向薄膜;和
- [0134] c) 将聚烯烃衬底层压于薄膜的第一表面层上;
- [0135] 其中 7 天粘结强度为初始粘结强度的 55 – 80%。
- [0136] 21. 根据以上第 20 项的方法,进一步包括在将聚烯烃衬底层压于薄膜的第一表面层上之前,第一表面层的第一表面通过电晕、火焰或等离子体放电处理。

### 实施例

[0137] 比较例 1 是三层薄膜,其中第一表皮层和芯层包含聚丙烯均聚物 (PP-4712,可从 ExxonMobil Chemical Company 获得)。比较例 1 的第二表皮层是包含 3.5wt% 乙烯的丙烯-乙烯无规共聚物 (8573HB,可从 Total Petrochemicals 获得)。

[0138] 在共挤出后,对比较例 1 的薄膜进行双轴取向,其中纵向 (MD) 上取向 5X 和横向 (TD) 上取向 8X。然后在 315°C – 350°C (600° F – 650° F) 温度下挤出层压在 18LPX 取向的聚丙烯薄膜 (可从 ExxonMobil Films 获得) 的电晕放电处理的聚乙烯侧上之前,将取向的薄膜通过电晕放电表面处理,使用具有 0.917g/cc 密度和 7.0g/10min 熔融指数 (根据 ASTM-D1238 在 2.16kg 和 190°C,可作为 MarFlex-1017 从 Chevron Phillips Chemical Co. 获得) 的 LDPE 作为挤出层压粘合剂。

[0139] 比较例 2 基本与比较例 1 相同,除了第一表皮层包括 10wt% 乙烯-丙烯-丁烯三元共聚物 (Adflex T-100F)。

[0140] 比较例 3 基本与比较例 2 相同,除了第一表皮层包括 85.0wt% 乙烯-丙烯-丁烯三元共聚物和 15.0wt% 具有约 4.4wt% 乙烯的丙烯-基弹性体 (可作为 Vistamaxx™, BCT-29030 从 ExxonMobil Chemical Company 获得)。

[0141] 比较例 4 基本与比较例 3 相同,除了第一表皮层包括 70.0wt% 乙烯-丙烯-丁烯三元共聚物和 30.0wt% 具有约 4.4wt% 乙烯的丙烯-基弹性体 (可作为 Vistamaxx™, BCT-29030 从 ExxonMobil Chemical Company 获得)。

[0142] 实施例 1 基本与比较例 1 相同,除了第一表皮层包括 70.0wt% 聚丙烯均聚物和 30.0wt% 具有约 6.0wt% 乙烯的丙烯-基弹性体 (可作为 Vistamaxx™, BCT-29029 从 ExxonMobil Chemical Company 获得)。

[0143] 实施例 2 基本与比较例 1 相同,除了第一表皮层包括 70.0wt% 聚丙烯均聚物和 30.0wt% 具有约 4.4wt% 乙烯的丙烯-基弹性体 (可作为 Vistamaxx™, BCT-29030 从 ExxonMobil Chemical Company 获得)。

[0144] 通过将 610 带施加于层压薄膜结构的两侧,进行粘结强度测试。将样品切成 1" 条。将 Instron 或 Sintech 测试仪加热并且调节至以下设置:锯间隔 1-英寸 ± 1/32;十字头速度 12 英寸/min。将样品装入 5 磅测压元件。根据公知的统计方法,包括“异常值”数据点

的正确处理,报导的层压粘结强度是由 5 次单独测量确定的平均拉力。

[0145] 这些结构和它们的粘结强度概述于表 1 中。

[0146] 表 1: 实施例的结构和性能

[0147]

实施例	第一表皮层	芯	第二表皮层	平均层压粘结强度(g/cm)			
				初始剥离力	失败模式	7 天剥离力	失败模式
比较例 1	100 wt% PP-4712	PP-4712	EP (Total-8573)	39.4	N/A	11.8	N/A
比较例 2	90.0 wt% PP4712 10.0 wt% Adflex T-100F	PP-4712	EP (Total-8573)	204	PS	16.1	N/A
比较例 3	85.0 wt% JPP-7510 EPB 15.0 wt% Vistamaxx-29030	PP-4712	EP (Total-8573)	331	PT	27.2	N/A
比较例 4	70.0 wt% JPP-7510 EPB 30.0 wt% Vistamaxx-29030	PP-4712	EP (Total-8573)	236	PS	16.5	N/A
实施例 1	70.0 wt% PP-4712 30.0 wt% Vistamaxx-29029	PP-4712	EP (Total-8573)	238	PS	138	PS
实施例 2	70.0 wt% PP-4712 30.0 wt% Vistamaxx-29030	PP-4712	EP (Total-8573)	303	PT	198	PS

[0148] \*PT 表示由于撕裂而失败的薄膜 ;PS 表示由于拉伸而失败的薄膜

[0149] 数据令人惊奇地表明,加入特定的丙烯 - 乙烯共聚物,层压粘结强度可以显著提高。还令人惊奇的是在其中在 EPB 三元共聚物表皮的存在下使用丙烯 - 乙烯共聚物的比较例 3 和 4 中,没有观察到类似的提高。

[0150] 前述例子仅被提供用于解释的目的,并且决不被看作是对本公开的限制。尽管已经相对于有限数目的实施方案描述了本发明,但一个实施方案的特定特征将不归因于本发明的其他实施方案。没有单个实施方案是本发明的所有方面的代表。此外,存在其的变型和改进。也可以使用多种添加剂进一步增强一种或多种性能。在其他实施方案中,组合物基本由或者由列出的本文所述的组分组成。在一些实施方案中,组合物基本不含在本文中具体列出的任何添加剂。附属的权利要求书意在覆盖落入本发明范围内的所有这些变型和改进。