



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103079817 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180039737. 9

C08L 23/08(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 14

C08L 53/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/355, 622 2010. 06. 17 US

(56) 对比文件

CN 101466752 A , 2009. 06. 24,

CN 1033026 A , 1989. 05. 24,

US 2007/0292693 A1 , 2007. 12. 20,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 02. 17

审查员 孙淑美

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/040265 2011. 06. 14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/159648 EN 2011. 12. 22

(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 A. 巴特拉 K. L. 沃尔顿 P. 曼达里

S. 格拉 R. M. 帕特尔 C. B. 罗林斯

J. E. 鲁伊斯 J. W. 霍布森

(74) 专利代理机构 北京市嘉元知识产权代理事

务所(特殊普通合伙) 11484

代理人 张永新

(51) Int. Cl.

B32B 27/08(2006. 01)

B32B 27/32(2006. 01)

权利要求书1页 说明书12页

(54) 发明名称

单面拉伸粘附膜

(57) 摘要

本发明公开了具有粘附层,隔离层和核心层的单面拉伸粘附膜。该核心层位于粘附层和隔离层之间。该粘附层包含烯烃嵌段共聚物和基于乙烯的聚合物的共混物。本发明的膜相对在粘附层中使用无规乙烯共聚物的膜具有改善的粘附力。

1. 单面拉伸粘附膜,其包含:

具有 A/C/B 层构型并且厚度为 5-50 微米的三层;

粘附层 A,所述粘附层 A 由 (i) 10wt% 至 30wt% 的烯烃嵌段共聚物和 (ii) 90wt% 至 70wt% 的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 组成,所述 (i) 烯烃嵌段共聚物具有 0.866-0.887g/cc 的密度、11-35wt% 的硬链段以及在软链段中具有 18mol% 来自辛烯的单元,所述 LLDPE 具有大于 0.91g/cc 的密度;

隔离层 B,所述隔离层 B 由密度大于 0.91g/cc 的 LLDPE 组成;

核心层 C,所述核心层 C 位于粘附层和隔离层之间,该核心层由密度大于 0.91g/cc 的 LLDPE 组成;和

该单面拉伸粘附膜具有的粘附力为 20g 至 100g。

2. 权利要求 1 所述的单面拉伸粘附膜,其中所述烯烃嵌段共聚物的硬链段具有小于 0.9mol% 源自辛烯的单元。

3. 权利要求 1 所述的单面拉伸粘附膜,其中所述粘附层 A、所述隔离层 B 和所述核心层 C 中的 LLDPE 的密度为 0.917g/cc。

4. 权利要求 1 所述的单面拉伸粘附膜,其中所述膜构型为 A/C/B,粘附层 A 为总膜厚度的 5% 至 20%,该核心层 C 为总膜厚度的 60% 至 90%,且隔离层 B 为总膜厚度的 5% 至 20%。

5. 权利要求 1 所述的单面拉伸粘附膜,其由三层 A/C/B 组成,其中隔离层 B 包含三个亚层,各个亚层由密度大于 0.91g/cc 的相同 LLDPE 组成。

6. 单面拉伸粘附膜,其组成如下:

具有 A/C/B 层构型并且厚度为 5-50 微米的三层;

粘附层 A,所述粘附层 A 由 (i) 10wt% 至 20wt% 的烯烃嵌段共聚物和 (ii) 90wt% 至 80wt% 的线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 组成,所述 (i) 烯烃嵌段共聚物具有 0.866-0.887g/cc 的密度、11-35wt% 的硬链段以及在软链段中具有 18mol% 来自辛烯的单元,所述 LLDPE 具有大于 0.91g/cc 的密度;

隔离层 B,所述隔离层 B 由密度大于 0.91g/cc 的 LLDPE 组成;

核心层 C,所述核心层 C 位于粘附层和隔离层之间,该核心层由密度大于 0.91g/cc 的 LLDPE 组成;和

该单面拉伸粘附膜具有的粘附力为 20g 至 50g。

7. 权利要求 6 所述的单面拉伸粘附膜,其中所述粘附层 A、所述隔离层 B 和所述核心层 C 中的 LLDPE 的密度为 0.917g/cc。

8. 权利要求 6 所述的单面拉伸粘附膜,其中所述膜构型为 A/C/B,粘附层 A 为总膜厚度的 5% 至 20%,该核心层 C 为总膜厚度的 60% 至 90%,且隔离层 B 为总膜厚度的 5% 至 20%。

9. 权利要求 6 所述的单面拉伸粘附膜,其由三层 A/C/B 组成,其中隔离层 B 包含三个亚层,各个亚层由密度大于 0.91g/cc 的相同 LLDPE 组成。

## 单面拉伸粘附膜

### 背景技术

[0001] 单面拉伸粘附膜(single-sided stretch cling film)在包装工业使用以对货品和/或食品的包裹进行外包装。在典型应用中,当膜施加至货品时其被拉伸以产生足够的保持力以保持待组合货品的完整性(如货品的托盘(pallet))。这通常要求单面拉伸粘附膜能拉伸其初始长度至少30%,同时仍保持其机械完整性且在粘附层和隔离层之间它们接触的地方显示足够的粘附力。因此,单面拉伸粘附膜需要性质的平衡以有效用于外包装应用。这些性质包括,例如,拉伸,撕裂,粘附,加工性,抗冲击性,弹性,穿刺,伸长,以及回复,收缩特性,真空可拉性,滥用(abuse)或向内爆炸的抗性和展开操作过程中的低噪音。

[0002] 存在具有改善的粘附同时保持上述性质的平衡的单面拉伸粘附膜的需求。

### 发明内容

[0003] 本发明涉及具有三层的单面拉伸粘附膜。粘附层中独特的共混物提供了具有改善的粘附力的单面拉伸粘附膜。

[0004] 本发明提供具有三层的单面拉伸粘附膜。在一个实施方案中,该膜包括粘附层(A),隔离层(B),和位于粘附层和隔离层之间的核心层(C)。该粘附层包含大于5wt%至约40wt%的烯烃嵌段共聚物和约60wt%至少于95wt%的基于乙烯的聚合物。该隔离层(B)选自基于乙烯的聚合物和基于丙烯的聚合物。该核心层包括基于乙烯的聚合物。该膜具有的粘附力为约20g至约100g。

[0005] 本发明提供另一膜。在一个实施方案中提供具有三层的单面拉伸粘附膜。该膜包括粘附层(A),隔离层(B),和位于粘附层和隔离层之间的核心层(C)。粘附层(A)包含约5wt%至约20wt%的烯烃嵌段共聚物和约95wt%至约80wt%的基于乙烯的聚合物。隔离层(B)选自基于乙烯的聚合物和基于丙烯的聚合物。核心层(C)包含基于乙烯的聚合物。该膜具有的粘附力为约20g至约50g。

[0006] 本发明提供另一膜。在一个实施方案中,提供具有三层的单面拉伸粘附膜。该膜包含粘附层(A),隔离层(B)和位于粘附层和隔离层之间的核心层(C)。该粘附层(A)包含烯烃嵌段共聚物和线性低密度聚乙烯。该线性低密度聚乙烯具有的密度大于0.91g/cc。该隔离层(B)选自基于乙烯的聚合物和基于丙烯的聚合物。核心层(C)包含基于乙烯的聚合物。该膜具有的粘附力为约20g至约100g。

[0007] 本发明的一个优点为提供改善的单面拉伸粘附膜。

[0008] 本发明的一个优点为在粘附层中具有烯烃嵌段共聚物的单面拉伸粘附膜,且其相比于在粘附层中使用无规乙烯共聚物的膜具有改善的粘附力。

[0009] 本发明的一个优点为提供具有改善的托盘完整性(pallet integrity)的单面拉伸粘附膜。

[0010] 本发明的一个优点为提供无增粘剂的单面拉伸粘附膜。

[0011] 本发明的一个优点为提供不含聚异丁烯的单面拉伸粘附膜。

## 具体实施方式

[0012] 本发明提供单面拉伸粘附膜。该膜具有三层—粘附层 (A), 隔离层 (B), 和位于粘附层和隔离层之间的核心层 (C)。该粘附层为大于 5wt% 至约 40wt% 烯烃嵌段共聚物 (OBC) 和约 60wt% 至约 95wt% 基于乙烯的聚合物的共混物。粘附层中 OBC 和基于乙烯的聚合物的混合比可进行调节以形成具有约 20g 至约 100g 的粘附力的膜。粘附力在制备 48 小时后以 250% 预拉伸和 101b F2 力测量。

[0013] 如本文所述的“单面拉伸粘附膜”为可拉伸的膜, 其具有一个显示粘附性质的表面和一个显示低粘附或无粘附的对面。本发明的单面拉伸粘附膜包括具有粘附性的第一表面—该粘附层。本发明的膜的隔离层位于粘附层的反面。该隔离层显示低粘附, 或无粘附。该单面拉伸粘附膜通常围绕制品 (包括食品) 或一组制品包裹以形成套装的 (unitized) 包装或“托盘 (pallet)”。该套装的包装至少部分通过外包装施加的保持力保持在一起, 该外包装在包裹的过程中被拉伸。该包装制品或制品组通常被包裹以使膜的隔离层位于远离制品的膜的一侧且粘附层位于靠近制品的膜的一侧。

### [0014] 1. 烯烃嵌段共聚物

[0015] 该粘附层包含烯烃嵌段共聚物 (OBC)。任选地, OBC 可存在于隔离层和 / 或核心层中。术语“烯烃嵌段共聚物”或“OBC”为乙烯 /  $\alpha$ - 烯烃多嵌段共聚物且包括乙烯和一种或多种聚合形式的可共聚的  $\alpha$ - 烯烃共聚单体, 其特征为化学或物理性质不同的两种或更多种聚合单体单元的多嵌段或链段。术语“互聚物”和“共聚物”在此可互换使用。在一些实施方案中, 该多嵌段共聚物可通过下式表示:

[0016]  $(AB)_n$

[0017] 其中 n 至少为 1, 优选大于 1 整数的, 如 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 或更高, “A”表示硬嵌段或链段且“B”表示软嵌段或链段。优选地, 多个 A 和多个 B 以基本上直线方式连接, 与基本上支链的或基本上星形方式不同。在其它实施方案中, A 嵌段和 B 嵌段沿聚合物链无规分布。换句话说, 该嵌段共聚物通常不具有以下结构。

[0018] AAA-AA-BBB-BB

[0019] 在其它实施方案中, 所述嵌段共聚物通常不具有包含不同的共聚单体的第三类型的嵌段。在其它实施方案中, 嵌段 A 和嵌段 B 的每一个具有在嵌段中基本上无规分布的单体或共聚单体。换句话说, 嵌段 A 或嵌段 B 都不包含两种或更多种不同组成的亚段 (或亚嵌段), 如顶端链段, 其具有与嵌段的剩余部分基本上不同的组成。

[0020] 该烯烃嵌段共聚物包含不同量的“硬”和“软”链段。“硬”链段为聚合单元的嵌段, 其中乙烯存在的量大于约 95 重量 %, 或大于约 98 重量 %, 基于聚合物的重量。换句话说, 硬链段中共聚单体含量 (除了乙烯的单体的含量) 少于约 5 重量 %, 或少于约 2 重量 %, 基于聚合物的重量。在一些实施方案中, 该硬链段全部包括, 或基本上全部包括源自乙烯的单元。“软”段为聚合单元的嵌段, 其中共聚单体含量 (除了乙烯的单体的含量) 大于约 5 重量 %, 或大于约 8 重量 %, 大于约 10 重量 %, 或大于约 15 重量 %, 基于聚合物的重量。在一些实施方案中, 软链段中共聚单体含量可为大于约 20 重量 %, 大于约 25 重量 %, 大于约 30 重量 %, 大于约 35 重量 %, 大于约 40 重量 %, 大于约 45 重量 %, 大于约 50 重量 %, 或大于约 60 重量 %。

[0021] 该软链段在 OBC 中存在的量可为 OBC 的总重量的约 1 重量 % 至约 99 重量 %, 或

OBC 的总重量的约 5 重量 % 至约 95 重量 %, 约 10 重量 % 至约 90 重量 %, 约 15 重量 % 至约 85 重量 %, 约 20 重量 % 至约 80 重量 %, 约 25 重量 % 至约 75 重量 %, 约 30 重量 % 至约 70 重量 %, 约 35 重量 % 至约 65 重量 %, 约 40 重量 % 至约 60 重量 %, 或约 45 重量 % 至约 55 重量 %。相反, 该硬链段可以类似范围存在。该软链段重量百分比和硬链段重量百分比可基于获自 DSC 或 NMR 的数据计算。该方法和计算公开于 U. S. 专利申请序列号 11/376, 835, 名称为 "Ethylene/ $\alpha$ -Olefin Block Inter-polymers", 2006 年 3 月 15 日提交, 以 Colin L. P. Shan, Lonnie Hazlitt, et. al. 的名义, 且转让至 Dow Global Technologies Inc., 其内容以其整体在此引入作为参考。

[0022] 如果使用术语 "结晶", 其是指具有通过差示扫描量热法 (DSC) 或等同技术测定的一级转变或结晶熔点 ( $T_m$ ) 的聚合物。该术语可与术语 "半结晶" 互换使用。术语 "无定形" 是指缺少通过差示扫描量热 (DSC) 或等同技术测定的结晶熔点的聚合物。

[0023] 术语 "多嵌段共聚物" 或 "链段共聚物" 为优选以线性方式连接的包含两个或更多个化学不同的区域或链段 (称为 "嵌段") 的聚合物, 即, 包含端对端结合 (关于聚合的烯基官能团) 的化学不同的单元的聚合物, 而非以伸出的或接枝的方式。在一个实施方案中, 该嵌段的不同在于掺入的共聚单体的量或类型, 密度, 结晶度的量, 微晶大小 (可归因于该组成的聚合物), 立构规整度 (全同立构的或间同立构的) 的类型或程度, 区域规则或区域不规则性, 分支量 (包括长链分支或超分支), 均一性或任何其它化学或物理性质。相比现有技术的嵌段互聚物, 包括通过连续单体加成, 循环变催化剂 (fluxional catalyst), 或阴离子聚合技术制备的互聚物, 本发明的 OBC 的特征为聚合物多分散性 (PDI 或  $M_w/M_n$  或 MWD) 的独特分布、嵌段长度分布和 / 或嵌段数量分布, 在一个实施方案中, 这是由于穿梭剂 (shuttling agent) 与其制备中使用的多重催化剂的作用。

[0024] 在一个实施方案中, 该 OBC 以连续方法制备且具有的 PDI 为约 1.7 至约 3.5, 或约 1.8 至约 3, 或约 1.8 至约 2.5, 或约 1.8 至约 2.2。当以分批或半分批方法制备时, 该 OBC 具有的 PDI 为约 1.0 至约 3.5, 或约 1.3 至约 3, 或约 1.4 至约 2.5, 或约 1.4 至约 2。

[0025] 此外, 该烯烃嵌段共聚物具有拟合为 Schultz-Flory 分布而非 Poisson 分布的 PDI。本发明的 OBC 具有多分散嵌段分布以及嵌段尺寸的多分散分布两者。这导致具有改善的和可区分的物理性质的聚合物产物的形成。多分散嵌段分布的理论优点之前已在 Potemkin, Physical Review E (1998) 57 (6), pp. 6902-6912, 和 Dobrynin, J. Chem. Phys. (1997) 107 (21), pp. 9234-9238 中模拟和讨论。

[0026] 在一个实施方案中, 本发明的烯烃嵌段共聚物具有最可能发生的嵌段长度分布。在一个实施方案中, 该烯烃嵌段共聚物定义为具有:

[0027] (A)  $M_w/M_n$  为约 1.7 至约 3.5, 至少一个熔点,  $T_m$  (摄氏度), 和密度,  $d$  (克 / 立方厘米), 其中数值  $T_m$  和  $d$  对应于以下关系:

[0028]  $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$ , 和 / 或

[0029] (B)  $M_w/M_n$  为约 1.7 至约 3.5, 且特征在于溶解热,  $\Delta H$  (J/g), 和  $\delta$  量,  $\Delta T$  (摄氏度), 定义为最高 DSC 峰和最高结晶分析分级 ("CRYSTAF") 峰之间的温度差异, 其中数值  $\Delta T$  和  $\Delta H$  具有以下关系:

[0030] 对于  $\Delta H$  大于 0 且至多 130 J/g,  $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$

[0031] 对于  $\Delta H$  大于 130 J/g,  $\Delta T \geq 48^\circ \text{C}$

[0032] 其中 CRYSTAF 峰使用至少 5% 的累积聚合物测定,且如果少于 5% 的聚合物具有可辨认的 CRYSTAF 峰,则 CRYSTAF 温度为 30° C;和 / 或

[0033] (C) 在 300% 应变和 1 循环的以百分比计的弹性回复,Re(用乙烯 /  $\alpha$ -烯烃互聚物的压缩模塑的膜测量),且具有密度, d (克 / 立方厘米),其中当乙烯 /  $\alpha$ -烯烃互聚物基本上无交联相时数值 Re 和 d 满足以下关系:

[0034]  $Re > 1481 - 1629(d)$ ;和 / 或

[0035] (D) 具有在 40° C 至 130° C 洗脱的分子级分(当用 TREF 分级时),其特征在于该级分具有的摩尔共聚单体含量比在相同温度之间洗脱的相当的无规乙烯互聚物级分高至少 5%,其中所述相当的无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体且熔化指数、密度和摩尔共聚单体含量(基于整个聚合物)在乙烯 /  $\alpha$ -烯烃互聚物的  $\pm 10\%$  以内;和 / 或

[0036] (E) 具有 25° C 的储存模量,  $G'$  (25° C),和 100° C 的储存模量,  $G'$  (100° C),其中  $G'$  (25° C) 与  $G'$  (100° C) 的比例为约 1:1 至约 9:1。

[0037] 该烯烃嵌段共聚物也可具有:

[0038] (F) 在 40° C 至 130° C 洗脱的分子级分(当用 TREF 分级时),其特征在于该级分具有的嵌段指数为至少 0.5 且至多约 1,和分子量分布,  $M_w/M_n$ , 大于约 1.3;和 / 或

[0039] (G) 平均嵌段指数大于 0 且至多约 1.0,和分子量分布,  $M_w/M_n$  大于约 1.3。应理解该烯烃嵌段共聚物可具有性质 (A)-(G) 中之一、一些、所有或任意组合。

[0040] 用于制备本发明 OBC 的合适的单体包括乙烯和一种或多种除了乙烯之外的可加成聚合的单体。合适的共聚单体的实例包括直链或支化的 3 至 30, 优选 3 至 20 个碳原子的  $\alpha$ -烯烃,如丙烯,1-丁烯,1-戊烯,3-甲基-1-丁烯,1-己烯,4-甲基-1-戊烯,3-甲基-1-戊烯,1-辛烯,1-癸烯,1-十二碳烯,1-十四烯,1-十六烯,1-十八烯和 1-二十碳烯; 3 至 30, 优选 3 至 20 个碳原子的环状烯烃,如环戊烯,环庚烯,降冰片烯,5-甲基-2-降冰片烯,四环十二碳烯,和 2-甲基-1,4,5,8-二亚甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢茚;二和多烯烃,如丁二烯,异戊二烯,4-甲基-1,3-戊二烯,1,3-戊二烯,1,4-戊二烯,1,5-己二烯,1,4-己二烯,1,3-己二烯,1,3-辛二烯,1,4-辛二烯,1,5-辛二烯,1,6-辛二烯,1,7-辛二烯,亚乙基降冰片烯,乙烯基降冰片烯,二环戊二烯,7-甲基-1,6-辛二烯,4-亚乙基-8-甲基-1,7-壬二烯,和 5,9-二甲基-1,4,8-癸三烯;和 3-苯基丙烯,4-苯基丙烯,1,2-二氟乙烯,四氟乙烯,和 3,3,3-三氟-1-丙烯。

[0041] 在一个实施方案中,该烯烃嵌段共聚物具有的密度为约 0.85g/cc 至约 0.88g/cc。

[0042] 在一个实施方案中,该烯烃嵌段共聚物具有的熔化指数 (MI) 为约 0.1g/10 分钟至约 10g/10,或约 0.1g/10 分钟至约 1.0g/10 分钟,或约 0.1g/10 分钟至约 0.5g/10 分钟,其通过 ASTM D1238(190° C/2.16kg) 测量。

[0043] 该烯烃嵌段共聚物具有的 2% 正割模数大于 0 且少于约 150,或少于约 140,或少于约 120,或少于约 100Mpa,其通过 ASTM D882-02 的程序测量。

[0044] 本发明的 OBC 的熔点少于约 125° C。该熔点通过 W02005/090427(US2006/0199930) 所述的差示扫描量热 (DSC) 方法测量,其整个内容在此引入作为参考。

[0045] 在一个实施方案中,该烯烃嵌段共聚物具有的密度为 0.866g/cc 至 0.888g/cc 且包含大于 0wt% 至约 40wt%,或约 5wt% 至约 25wt%,或约 10wt% 至约 15wt% 的硬链段。该硬

链段包含约 0mol% 至少于 0.5mol% 的源自共聚单体的单元。该烯烃嵌段共聚物还包含约 70wt% 至约 99wt%, 或约 75wt% 至约 95wt%, 或约 90wt% 至约 85wt% 的软链段。该软链段包含约 13mol% 至约 28mol%, 或约 15mol% 至约 20mol%, 或 18mol% 源自共聚单体的单元。在一个实施方案中, 该共聚单体为丁烯或辛烯。共聚单体含量通过核磁共振 (NMR) 光谱学测量。

#### [0046] 2. 基于乙烯的聚合物

[0047] 该粘附层还包含基于乙烯的聚合物。如本文所述的术语“基于乙烯的聚合物”为以下聚合物, 其包含大部分重量 % 的聚合的乙烯单体 (基于可聚合的单体的总重量), 且任选可包含至少一种聚合的共聚单体。该基于乙烯的聚合物可包含大于 50, 或大于 60, 或大于 70, 或大于 80, 或大于 90 重量 % 的源自乙烯的单元 (以基于乙烯的聚合物的总重量为基础)。该基于乙烯的聚合物可为乙烯均聚物或乙烯 /  $C_3-C_{10}$   $\alpha$ -烯烃共聚物。该基于乙烯的聚合物具有的密度大于 0.905g/cc, 或大于 0.910g/cc, 或大于 0.915g/cc, 或大于 0.917g/cc, 或大于 0.920g/cc。该基于乙烯的聚合物具有的熔化指数为 0.1g/10 分钟至 20g/10 分钟。

[0048] 该基于乙烯的聚合物可为 Ziegler-Natta 催化的聚合物, 茂金属-催化的聚合物, 限制几何形状的催化剂催化的聚合物, 且可使用气相、溶液或淤浆聚合物制备工艺制备。该基于乙烯的聚合物也可通过链替换聚合制备的 OBC (即, 第二 OBC, 以上讨论的 OBC)。

[0049] 适合粘附层的基于乙烯的聚合物的非限制性实例包括乙烯 / 辛烯基本上线性共聚物, 其可以商标名 “AFFINITY” 获自 The Dow Chemical Company; 乙烯 / 辛烯和乙烯 / 己烯线性共聚物, 其可以商标名 “DOWLEX” 获自 The Dow Chemical Company; 乙烯 / 辛烯线性共聚物, 其可以商标名 “ATTANE” 获自 The Dow Chemical Company; 乙烯 / 辛烯增强聚乙烯, 其可以商标名 “ELITE” 获自 The Dow Chemical Company; 基于乙烯的共聚物, 其可以商标名 “CLEARFLEX” 和 “FLEXIRENE” 获自 Polimeri Europa; 乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物, 其可以商标名 “Escorene”、“Exact” 和 “Exceed” 获自 ExxonMobil Chemical; 乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物, 其可以商标名 “INNOVEX” 获自 BP Petrochemicals; 乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物, 其可以商标名 “TUFLEXEN” 和 “LUPOLEX” 获自 Basell; 乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物, 其可以商标名 “STAMYLEX” 获自 DSM; 和乙烯 /  $\alpha$ -烯烃共聚物, 其可以商标名 “LADENE” 获自 Sabic; 和上述 OBC 的任一种, 以商标名 INFUSE, 且可获自 The Dow Chemical Company。

[0050] 该基于乙烯的聚合物可选自线性低密度聚乙烯 (LLDPE), 密度为 0.880g/cc 至 0.914g/cc 的非常低密度聚乙烯 (VLDPE), 密度为 0.885 至 0.915g/cc 的超低密度聚乙烯 (ULDPE), 乙烯 / 辛烯互聚物, 及其组合。在一个实施方案中, 粘附层中存在的基于乙烯的聚合物为 LLDPE, 其为密度大于 0.91g/cc, 或大于 0.915g/cc, 或大于 0.917g/cc 的乙烯 / 辛烯共聚物。在另一实施方案中, 该 LLDPE 为 Ziegler-Natta 催化的乙烯 / 辛烯共聚物。

[0051] 申请人出人意料的发现 OBC 和基于乙烯的聚合物的共混物, 和 OBC/LLDPE 的共混物, 尤其产生了具有改善的粘附性且同时提供合适的拉伸, 撕裂, 加工性, 抗冲击性, 弹性, 穿刺性和拉伸性能的粘附层。

#### [0052] 3. 隔离层和核心层

[0053] 隔离层和核心层的组成可相同或不同。该隔离层和 / 或核心层可由以上关于粘附层公开的任何基于乙烯的聚合物 (或其组合) 构成。

[0054] 此外, 该隔离层和 / 或核心层可包含基于丙烯的聚合物, 单独或与任何上述基于

乙烯的聚合物组合。如本文所述的术语“基于丙烯的聚合物”为以下聚合物，其包含大部分重量百分比的聚合的丙烯单体（基于可聚合的单体的总量），且任选可包含至少一种聚合的共聚单体。该基于丙烯的聚合物可包含大于 50，或大于 60，或大于 70，或大于 80，或大于 90 重量 % 的源自丙烯的单元（基于基于丙烯的聚合物的总重量）。该基于丙烯的聚合物可为丙烯均聚物，丙烯 / 乙烯共聚物，或丙烯 /  $C_4$ - $C_{10}$   $\alpha$ -烯烃共聚物。该丙烯聚合物可为聚丙烯均聚物 (hPP)，无规聚丙烯共聚物 (rcPP)，抗冲聚丙烯共聚物，高熔体强度聚丙烯 (HMS-PP)，高抗冲聚丙烯 (HIPP)，全同立构聚丙烯 (iPP)，间同立构聚丙烯 (sPP)，及其组合。

[0055] 在一个实施方案中，该隔离层和 / 或核心层选自 LLDPE，LDPE，丙烯均聚物，丙烯 / 乙烯共聚物，乙烯 / 辛烯共聚物，及其任意组合。

[0056] 在一个实施方案中，该烯烃嵌段共聚物包含大于 5wt% 至约 35wt% 的硬链段和约 13mol% 至约 28mol% 的在软链段中的源自辛烯的单元。

[0057] 在一个实施方案中，粘附层中基于乙烯的聚合物为 LLDPE。

[0058] 在一个实施方案中，LLDPE 具有的密度大于 0.91g/cc。

[0059] 在一个实施方案中，核心层和隔离层的至少之一包含 LLDPE。

[0060] 在一个实施方案中，各层包含密度大于 0.91g/cc 的 LLDPE。

[0061] 在一个实施方案中，该膜为流延挤出膜。

[0062] 4. 添加剂

[0063] 可存在于膜中的任选添加剂包括抗氧化剂（例如，受阻酚醛塑料（如 Irganox® 1010 或 Irganox® 1076），自由基清除剂，亚磷酸盐（例如，Irgafos® 168，均为 Ciba Geigy 的商标），颜料 ( $TiO_2$  颗粒)，着色剂，填料（矿物颗粒，锌钡白制剂），防雾剂，和上述任意组合。防粘和 / 或爽滑添加剂任选可添加至隔离层，以改善隔离层的释放性质。防粘添加剂的非限制性实例包括基于  $CaCO_3$  和 / 或  $SiO_2$  的制剂。爽滑添加剂的非限制性实例包括基于芥酸酰胺和 / 或油酰胺的制剂。如果添加，这些防粘和 / 或爽滑添加剂的添加量应不会不利影响粘附层对隔离层的粘附性质。

[0064] 在一个实施方案中，本发明的膜和 / 或本发明的粘附层不含增粘剂，和 / 或不含聚异丁烯。该段中的术语“不含”是指基于膜的总重量该量少于 1000ppm。

[0065] 本发明的单面拉伸粘附膜可通过流延膜共挤出或吹塑膜共挤出制备。吹塑膜为双轴取向的而流延挤出膜为单轴取向的。

[0066] 在一个实施方案中，该单面拉伸粘附膜为流延挤出膜。流延挤出膜为单轴取向的（机器方向）。该流延挤出膜具有的厚度为 5 微米至 50 微米，或 10 微米至 40 微米，或 15 微米至 30 微米。已发现流延挤出膜的粘附力通常为大于对比吹塑膜的粘附力的数量级。因而，流延挤出的单面拉伸粘附膜有利地避免增粘剂如上述聚异丁烯的需要。

[0067] 本发明的单面拉伸粘附膜的层构型为 A/C/B。在一个实施方案中，粘附层 (A) 为总膜厚度的 5% 至 20%，该核心层 (C) 为总膜厚度的 60% 至 90%，且隔离层 (B) 为总膜厚度的 5% 至 20%。

[0068] 本发明提供另一膜。在一个实施方案中，提供具有三层的单面拉伸粘附膜且其包含粘附层、隔离层和核心层。核心层位于粘附层和隔离层之间。该粘附层包含约 5wt% 至约

20wt%, 或约 10wt% 至约 15wt% 的烯烃嵌段共聚物和约 95wt% 至约 80wt%, 或约 90wt% 至约 85wt% 的基于乙烯的聚合物。该隔离层选自基于乙烯的聚合物和 / 或基于丙烯的聚合物。该核心层为基于乙烯的聚合物。该膜具有的粘附力为约 20g 至约 50g。

[0069] 在一个实施方案中, 粘附层中的 OBC 具有大于 5wt% 至 35wt% 的硬链段和 14mol% 至 28mol% 的在软链段中的共聚单体含量。在另一实施方案中, 该共聚单体为辛烯。

[0070] 在一个实施方案中, 粘附层中基于乙烯的聚合物为 LLDPE。在另一实施方案中, 粘附层中的 LLDPE 具有的密度大于 0.91g/cc, 或大于或等于 0.915g/cc, 或大于或等于 0.917g/cc。

[0071] 在一个实施方案中, 各层包含 LLDPE。在另一实施方案中, 该 LLDPE 具有的密度大于 0.91g/cc, 或大于或等于 0.915g/cc, 或大于或等于 0.917g/cc。

[0072] 本发明提供另一膜。在一个实施方案中, 提供具有三层的单面拉伸粘附膜。该膜包含粘附层 (A), 核心层 (C) 和隔离层 (B)。核心层位于粘附层和隔离层之间。该粘附层包含烯烃嵌段共聚物和 LLDPE。该 LLDPE 具有的密度大于 0.91g/cc, 或大于或等于 0.915g/cc, 或大于或等于 0.917g/cc。隔离层包含选自基于乙烯的聚合物, 基于丙烯的聚合物, 及其组合的成员。该核心层包括基于乙烯的聚合物。该膜在制备 48 小时后测量的具有的粘附力为约 20g 至约 100g。

[0073] 在一个实施方案中, 粘附层、隔离层和核心层的每一个包含 LLDPE。粘附层、隔离层和核心层中的 LLDPE 可相同或可相同或不同。在一个实施方案中, 粘附层、核心层和隔离层中的 LLDPE 的至少之一具有的密度大于 0.91g/cc。在另一实施方案中, 粘附层、核心层和隔离层的每一个包含密度大于 0.91g/cc, 或大于或等于 0.915g/cc, 或大于或等于 0.917g/cc 的 LLDPE。

[0074] 在一个实施方案中, 该粘附层包含约 25wt% 至约 35wt% 烯烃嵌段共聚物和约 75wt% 至约 65wt% LLDPE。该膜具有的在制备 48 小时后测量的粘附力为约 50g 至约 80g。

[0075] 在一个实施方案中, 粘附层包含约 5wt% 至约 20wt% 烯烃嵌段共聚物和约 95wt% 至约 80wt% LLDPE。该膜具有的在制备 48 小时后测量的粘附力为约 20g 至约 50g。

[0076] 在一个实施方案中, 粘附层中的 OBC 具有大于 5wt% 至 35wt% 的硬链段和 13mol% 至 28mol% 的在软链段中的共聚单体含量。在另一实施方案中, 该共聚单体为辛烯。

[0077] 上述单面拉伸粘附膜的任一种可包含本文公开的两种或更多种实施方案。

[0078] 本发明的单面拉伸粘附膜的合适的应用的非限制性实例为对货品包裹进行外包装, 尤其是托盘装载物的套装。存在多种外包装技术使用该单面拉伸粘附膜, 包括将待包装的托盘装载物置于转台顶上。在该拉伸包裹膜装载在托盘装载物的周围时, 该托盘装载物在其平台上旋转。该单面拉伸粘附膜由连续膜辊施加。制动张力施加至连续膜辊以使膜被旋转托盘装载物连续拉伸。通常位于旋转托盘装载物附近的该单面拉伸粘附膜垂直放置且该转台或转盘可以约 5 至约 50 转 / 分钟的速度操作。

[0079] 在外包装操作结束时, 停止转盘且将膜切割且通过使用粘性封条, 胶带, 喷胶, 压力密封等粘附至之前的膜层。根据单面拉伸粘附膜辊的宽度, 该进行外包装的装载物可罩在膜中, 而垂直放置的膜辊保持固定在垂直位置, 或随着装载物在进行外包装, 该垂直放置的膜辊 (例如在较窄的膜宽度和较宽的托盘装载物的情况下) 可设置为以垂直方向移动, 由此在包装的货品上实现螺旋包装效果。

[0080] 本发明的单面拉伸粘附膜的应用的其它非限制性实例包括：包装青贮饲料包和金属和纸的卷，整理包装纸板和塑料盘和由木材、塑料和金属制备的轮廓。

[0081] 定义

[0082] 本文涉及的所有元素周期表是指由 CRC Press, Inc. , 2003 公开和获得版权的元素周期表。而且，任何涉及族的内容都指该元素周期表中反应的族，且使用 IUPAC 系统来对族编号。除非另有所述，上下文暗示，或本领域的惯例，否则，所有部分和百分比都基于重量。出于美国专利实践的目的，本文涉及的任何专利、专利申请或出版物的内容以其整体在此引入作为参考（或其对应的美国版本如此引入作为参考），尤其关于合成技术、定义（达到不与本文提供的任何定义不一致的程度）和本领域一般知识的公开。

[0083] 本文所述的任何数值范围，包括所有下限值至上限值的值，以 1 单位的增量，条件是在任何下限值和任何上限值之间有至少 2 单位的间隔。作为一个实例，如果叙述了组分的量，或组成或物理性质的值，例如，共混物组分、软化温度、熔化指数等的量，为 1 至 100，其意指所有单独的值，如，1, 2, 3 等，和所有子范围，如，1 至 20, 55 至 70, 197 至 100 等，都清楚列举在该说明书中。对于小于 1 的值，认为 1 单位按需要是 0.0001, 0.001, 0.01 或 0.1。这些仅为具体预期到的实例，所有所列最低值和最高值之间的可能的数值组合应认为是明确在该申请中阐述。换句话说，任何本文所述的数值范围包括所述范围中的任何值或子范围。如本文所讨论，数值范围涉及熔化指数，熔体流动速率，和其它性质。

[0084] 如本文所述的术语“共混物”或“聚合物共混物”，为两种或更多种聚合物的共混物。该共混物可为可混溶的或不可混溶的（在分子水平并非相分离的）。该共混物可为相分离的或不可相分离的。该共混物可包含或不包含一个或多个区域构型，其通过透射电子光谱学，光散射，X-射线散射，和其它本领域已知的方法测定。

[0085] 如本文所述的术语“组合物”，包括构成组合物的材料的共混物，以及由组合物材料形成的反应产物和分解产物。

[0086] 术语“包含”及其衍生词，不是意味着排除任何额外成分、步骤或程序的存在，无论它们是否在此公开。为避免任何疑问，通过使用术语“包含”主张的所有组合物可包含任何额外添加剂，佐剂，或化合物，无论是否为聚合的或其他的，除非另有所述。相反，术语“基本由以下组成”排除了随后所述范围外的任何其它成分、步骤或程序，除了对于操作性不关键的那些。术语“由以下组成”排除任何未描述或列出的成分、步骤或程序。术语“或”，除非另有所述，是指单独所列出的成员以及任何组合。

[0087] 术语“聚合物”为通过聚合相同或不同类型的单体制备的大分子化合物。“聚合物”包括均聚物，共聚物，三元聚合物，互聚物，等等。术语“互聚物”是指通过聚合至少两种类型的单体或共聚单体制备的聚合物。其包括，但不限于，共聚物（其通常是指由两种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物），三元聚合物（其通常是指聚合物由三种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物），四聚物（其通常是指由四种不同类型的单体或共聚单体制备的聚合物），等。

[0088] 测试方法

[0089] 粘附力在制备 48 小时后以 250% 预拉伸和 101b F2 测量。托盘上 (On-Pallet) 的粘附使用 LanTech 拉伸裹包机测量。该膜预拉伸 250%，然后使用 10 磅的 F2 力施加至圆柱形卷筒。将膜围绕圆柱形卷筒包裹 6 次。移除第 6 次包裹且将膜的自由端连接至测力计。

然后将该测力计以 12ft/min 的恒定速度牵引,同时,测量粘附力。粘附力获得为 4 至 8 秒的平均力读数。粘附在制备 48 小时后测量,且在一些情况下也在制备 1 周后测量。

[0090] 粘附膜也根据 ASTM D4649 测量。

[0091] 密度根据 ASTM D792 测量。

[0092] 熔化指数 (MI) 根据 ASTM D1238 测量,条件 190° C/2.16kg。熔化指数与聚合物分子量成反比。

[0093] 作为实例且不作为限制,本发明的实施例在以下提供。

[0094] 实施例

[0095] 1. 材料

[0096] 使用以下材料以制备单面拉伸粘附膜。

[0097] A. 烯烃嵌段共聚物

[0098]

| 树脂             | I <sub>2</sub><br>(dg/min) | 密度<br>(g/cc) | 硬链段<br>(wt %) | 在软链段中的共聚单体<br>(mol%) |
|----------------|----------------------------|--------------|---------------|----------------------|
| INFUSE<br>9500 | 5                          | 0.877        | 25            | 18                   |
| INFUSE<br>9530 | 5                          | 0.887        | 35            | 18                   |
| INFUSE<br>9507 | 5                          | 0.866        | 11            | 18                   |
| 9808           | 15                         | 0.866        | 11            | 18                   |

[0099] 共聚单体 = 辛烯

[0100] 硬链段中的 Mol% 辛烯少于 0.9mol%

[0101] B. 聚乙烯

[0102]

| 树脂           | I <sub>2</sub><br>(dg/min) | 密度 (g/cc) |
|--------------|----------------------------|-----------|
| 亲和力 KC8852   | 3                          | 0.875     |
| DOWLEX 2247G | 2.3                        | 0.917     |
| ATTANE 4404  | 4                          | 0.904     |

[0103] 共聚单体 = 辛烯

[0104] 6 个膜 (3 个对比膜 [对比 A,B 和 C] 和 3 个实施例膜 [实施例 1,2,和 3]) 在以下条件下流延挤出。

[0105] 膜制造的描述:

[0106] 0.8mil 厚的流延膜在 Egan 线上制备。该 Egan 线装配有 36 英寸宽的 5 层模头。对所有配方将模头间隙保持恒定在 20mil。将层标记为 A 至 E,其中 A 对应于粘附层,B、C 和 D 对应于核心层且 E 对应于隔离层。该模头通过 5 个 Egan-Davis 标准挤出机进给。各挤出机的螺纹尺寸和 L/D 分别为 2.5 英寸和 30:1。

[0107] 流延挤出在以下条件下进行：

[0108] • 挤出温度：

[0109] ○ 熔融温度目标为 525° F(° C)

[0110] ○ 概况 300, 425, 510, 510, 510° F

[0111] • 模头温度 : 525° F(° C)

[0112] • 冷却辊温度 : 70° F(° C)

[0113] • 模头间隙 : 20mil

[0114] • 线速度 : 600ft/min

[0115] • 气刀描述 : 4" 熔体幕 (melt curtain), 气刀速度 @ 6"H<sub>2</sub>O

[0116] • 膜厚度 : 0.8mil (20 微米)

[0117] • 层比例 : 10/80/10

[0118] • 速率 : ~ 400lb/hr

[0119] 上述步骤制备的单面拉伸粘附膜（及它们的性质）在下表 1 提供。A 为粘附层，B 为隔离层，且 C 为核心层。（当作为 5 层流延膜时 B 层由三层构成，所有 B 的亚层由相同树脂构成）

[0120]

表 1 对比例 A-C 和实施例 1-3 的性质

|       |                     |  | mil |          |     | 粘附层         |     | 核心层           |     | 隔离层         | 制备 48 小时后 |      | 制备 1 周后 |      | ASTM D 4649 粘附 (g) |       |
|-------|---------------------|--|-----|----------|-----|-------------|-----|---------------|-----|-------------|-----------|------|---------|------|--------------------|-------|
|       |                     |  |     |          |     |             |     |               |     |             | CF        | sd   | CF      | sd   | 未拉伸的               | 拉伸的*  |
| 对比例 A | Control with KC8852 |  | 0.8 | 15/70/15 | 70  | DOWLEX 2247 | 100 | DOWLEX X 2247 | 100 | DOWLEX 2247 | 56.55     | 3.45 | 57.3    | 4.75 | 126.4              | 99.8  |
|       |                     |  |     |          | 30  | 粘和力 KC8852  |     |               |     |             |           |      |         |      |                    |       |
| 实施例 1 | 30% Infuse 9500     |  | 0.8 | 15/70/15 | 70  | DOWLEX 2247 | 100 | DOWLEX X 2247 | 100 | DOWLEX 2247 | 76.95     | 6.65 | 69.9    | 3.9  | 199.8              | 139.1 |
|       |                     |  |     |          | 30  | Infuse 9500 |     |               |     |             |           |      |         |      |                    |       |
| 实施例 2 | 20% Infuse 9500     |  | 0.8 | 15/70/15 | 80  | DOWLEX 2247 | 100 | DOWLEX X 2247 | 100 | DOWLEX 2247 | 39.4      | 1.65 | 44.35   | 5.3  | 134.4              | 88.2  |
|       |                     |  |     |          | 20  | Infuse 9500 |     |               |     |             |           |      |         |      |                    |       |
| 对比例 B | 70% ATTANE 4404     |  | 0.8 | 15/70/15 | 70  | 4404        | 100 | DOWLEX X 2247 | 100 | DOWLEX 2247 | 48.25     | 2.2  |         |      | 127.2              | 94.2  |
|       |                     |  |     |          | 30  | DOWLEX 2247 |     |               |     |             |           |      |         |      |                    |       |
| 实施例 3 | 10% 9808            |  | 0.8 | 15/70/15 | 90  | DOWLEX 2247 | 100 | DOWLEX X 2247 | 100 | DOWLEX 2247 | 29.4      | 4.9  |         |      |                    |       |
|       |                     |  |     |          | 10  | 9808        |     |               |     |             |           |      |         |      |                    |       |
| 对比例 C | 100% DOWLEX 2247    |  | 0.1 | 15/70/15 | 100 | DOWLEX 2247 | 100 | DOWLEX X 2247 | 100 | DOWLEX 2247 | 9.9       | 2.5  |         |      |                    |       |

CF = 粘附力(g)

sd = 标准偏差

\*拉伸的 = 200%拉伸

[0121] •使用相同膜结构(除了不使用 OBC)制备的流延挤出的单面拉伸粘附膜,显示粘附力为约 9.9g。因此,可看出在粘附层(包含 DOWLEX™2247, 2.3MI, 0.917g/cc LLDPE 树脂)

中添加 10wt%9808 显著增加粘附力至将近 29g。

[0122] •在相等水平 (30wt%), 相比于具有 30wt%KC8852 (无规乙烯共聚物) 的对照样品, INFUSE9500 在制备 48 小时后提供更多至少 20g 的粘附力 (35% 更多的粘附力), 且在流延膜制备 1 周后提供更多 21% 的粘附力。

[0123] •在少于 ATTANE4404 水平的一半的情况下, INFUSE9500 在制备 48 小时后提供更多约 60% 的粘附力。

[0124] 特别说明的是本发明不限于本文所述的实施方案和说明, 而是包括实施方案的变化形式, 所述实施方案包括实施方案的一部分以及不同实施方案的元素的组合, 它们在以下权利要求的范围内。