

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 7/04

C09D123/08 C09D133/06

B32B 27/30



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99804501.2

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134490C

[22] 申请日 1999.2.24 [21] 申请号 99804501.2

[30] 优先权

[32] 1998.2.25 [33] GB [31] 9803848.2

[86] 国际申请 PCT/EP99/01182 1999.2.24

[87] 国际公布 WO99/43494 英 1999.9.2

[85] 进入国家阶段日期 2000.9.26

[71] 专利权人 UCB 公司

地址 比利时布鲁塞尔

[72] 发明人 R·N·达顿 C·E·索普

审查员 周勇毅

[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

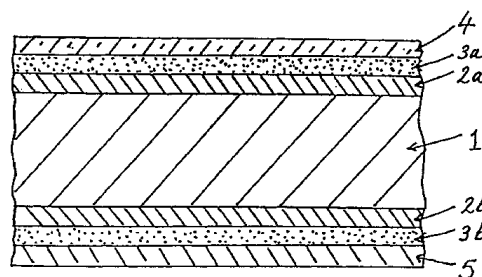
代理人 李 勇

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称 多层聚合物膜

[57] 摘要

一种多层膜，包括：(a) 具有相对的第一和第二表面的热塑性聚合物膜基材层；和 (b) 与所述基材的第一表面相连且包含以下物质的可热封层：(i) 第一丙烯酸系聚合物和 (ii) 第二聚合物，它是一种包含衍生自一种或多种烯属不饱和单体的单元和衍生自一种或多种包含一种或多种官能团的烯属不饱和单体的单元的共聚物，其特征在于，第一聚合物 (i) 是玻璃化转变温度为 40 - 120℃ 且重均分子量为 20000 - 60000 的无定形聚合物，第二聚合物 (ii) 是 C₂ - C₄ 烯属不饱和烃与烯属不饱和羧酸的共聚物，且所述可热封层包含 5 - 60% 重量的第一丙烯酸系聚合物和 40 - 95% 重量的第二聚合物。



ISSN 1008-4274

1. 一种多层膜, 包括:

(a) 具有相对的第一和第二表面的热塑性聚合物膜基材层; 和

(b) 与所述基材的第一表面相连且包含以下物质的可热封层:

(i) 第一丙烯酸系聚合物和

(ii) 第二聚合物, 它是一种包含衍生自一种或多种烯属不饱和单体的单元和衍生自一种或多种包含一种或多种官能团的烯属不饱和单体的单元的共聚物,

其特征在于, 第一聚合物(i)是玻璃化转变温度为 40-120℃且重均分子量为 20000-60000 的无定形聚合物, 第二聚合物(ii)是 C₂-C₄ 烯属不饱和烃与烯属不饱和羧酸的共聚物, 且所述可热封层包含 5-60% 重量的第一丙烯酸系聚合物和 40-95% 重量的第二聚合物。

2. 根据权利要求 1 所要求的多层膜, 其中所述可热封层的热封温度为 50-90℃。

3. 根据权利要求 1 或 2 所要求的多层膜, 其中所述第一丙烯酸系聚合物的玻璃化转变温度为 50-100℃。

4. 根据权利要求 1 所要求的多层膜, 其中所述第一丙烯酸系聚合物是甲基丙烯酸 C₁₋₄ 烷基酯、丙烯酸 C₁₋₄ 烷基酯、和丙烯酸和/或甲基丙烯酸的共聚物。

5. 根据权利要求 1-4 中任何一项所要求的多层膜, 其中所述可热封层的第二聚合物的数均分子量(Mn)为 2000-100000。

6. 根据权利要求 1-5 中任何一项所要求的多层膜, 其中所述可热封层的第二聚合物的玻璃化转变温度(Tg)为 0℃至-60℃且结晶熔点(Tm)为 60-100℃。

7. 根据权利要求 1 所要求的多层膜, 其中所述共聚物包含 60-95% 重量的衍生自 C₂₋₄ 烯属不饱和烃的单体单元和 5-40% 重量的衍生自烯属不饱和羧酸的单体单元。

8. 根据权利要求 1 所要求的多层膜, 其中所述第二聚合物是乙烯与

丙烯酸的共聚物。

9. 根据权利要求 1-8 中任何一项所要求的多层膜, 其中所述可热封层还包含滑爽剂。

10. 根据权利要求 1-9 中任何一项所要求的多层膜, 其中所述可热封层还包含惰性颗粒添加剂。

多层聚合物膜

本发明涉及聚合物膜，更具体地涉及多层聚合物膜。本发明尤其涉及具有一基层取向聚烯烃膜，如取向聚丙烯膜的多层聚合物膜。

包装工业需要大量的能够在不破坏其整体性的温度下自身密封的可热封膜。作为成膜材料，聚烯烃由于其强度和透明度而存在需求，但一般来说，其热封性能较差。聚丙烯膜尤其如此。

为提高热封性能的尝试一般包括，将可热封层施加到聚烯烃膜基底的一个表面上。这种可热封层由在低于聚烯烃开始软化时的温度下能够熔化或部分熔化的材料组成。为了效果，组成该热封层的材料必须能够在较宽温度范围内密封并牢固地粘附到聚烯烃膜基底上。此外，该可热封层必须能够在自身粘结时产生适当的粘结强度。后一特性通常称作热封强度。

包含乙烯与不饱和羧酸、乙酸乙烯酯或乙烯基醇的共聚物的可热封层或涂层在包装工业中是熟知的。已经发现，包含乙烯与丙烯酸的共聚物的一层非常有价值。这些材料具有某些优点，尤其是能够在较低温度下密封得到一种在弯曲时耐开裂的耐水性密封。但常用可热封材料的性质一般使得，所得膜往往出现“粘接”现象，其中在中等压力下接触放置的两层膜会在加工、使用或储存膜的过程中发生非所需的粘附作用。存在这种问题的膜在膜处理设备上性能不好，而且试图剥离开相邻层的粘接膜会破坏膜表面。因此，该可热封层往往在使用时才施加以免出现粘接问题。

膜发生粘接的敏感性可通过向可热封层中加入平均粒径最高约20 μm 的颗粒添加剂，如硅石和/或矾土来降低。但将这种颗粒物加入可热封层中通常会损害其它的所需膜特性，如光学透明度、颜色和适印性。此外，存在的颗粒添加剂会不可接受地导致磨料碎片在膜处理设备以及设备周围的聚集。一般来说，用于抑制粘接的措施往往对

膜的热封特性,尤其是密封范围和阈值温度产生不利影响。

WO-94/25270 公开了一种涂有可热封层的基底聚合物膜,该可热封层包含 65-95% 重量乙烯和 5-35% 重量(甲基)丙烯酸的共聚物,其中 2-80% 的羧酸根基团被元素周期表的族 Ia、IIa 或 IIb 金属离子所中和。所得膜据说具有改进的热粘性和粘接性能,但不会不可接受地损害低的最低密封温度。尤其是,表 II 给出了高于 89℃ 的最低密封温度(达到 100 克/25 毫米密封强度)。所形成的密封据说还耐水浸。但非挥发性并因此留在该层中的金属离子的存在往往产生非所需的湿度敏感性,导致膜在潮湿或湿润环境中的膜粘接或在包装潮湿产品时的密封强度损失。此外,该密封的热粘性能,即,在加热至用于形成密封的聚合物的熔点温度或该温度之上时的密封强度往往不令人满意。

EP-A-229910 公开了一种在任一面或两面上涂有组合物的可热封聚烯烃膜,该组合物包含 40-70% 重量的丙烯酸系聚合物、15-30% 重量的(甲基)丙烯酸烷基酯/苯乙烯/不饱和羧酸共聚物、和 15-30% 重量乙烯基酯/不饱和酰胺共聚物。表 I 给出的密封温度为 130℃。

因此,本发明的目的是得到一种具有可热封层的多层聚合物膜,它避免了已有技术的各种问题-粘接现象、湿度敏感性、不足的密封粘结性能-并具有低的热封温度。

已经开发出一种具有可热封层的多层聚合物膜,它改进或基本上改进了一个或多个前述问题。

按照本发明,提供了一种多层膜,包括:

- a.) 具有相对的第一和第二表面的热塑性聚合物膜基材层; 和
- b.) 与所述基材的第一表面相连且包含以下物质的可热封层:

- (i) 第一丙烯酸系聚合物和

- (ii) 第二聚合物,它是一种包含衍生自一种或多种烯属不饱和单体的单元和衍生自一种或多种包含一个或多个官能团的烯属不饱和单体的单元的共聚物,

其特征在于,第一聚合物(i)是一种玻璃化转变温度为 40-120℃ 且重均分子量(Mw)为 20000-60000 的无定形聚合物,第二聚合物(ii)是

C₂-C₄ 烯属不饱和烃与烯属不饱和羧酸的共聚物，且所述可热封层包含 5-60% 重量的第一丙烯酸系聚合物和 40-95% 重量的第二聚合物。

该多层膜是一种自支撑结构，这意味着它在没有支撑基底时能够独立存在。该可热封层一般与基材层共延伸。

本发明还提供了包含以上定义的多层膜的包装材料。

本发明多层膜的可热封层的密封温度优选为 50-90℃，更优选 60-80℃。

第一聚合物(i)优选为至少一种丙烯酸烷基酯、至少一种甲基丙烯酸烷基酯(优选 C₁-C₈)和最高 20% 重量的至少一种烯属不饱和羧酸如丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸和巴豆酸的共聚物。

第一聚合物是一种玻璃化转变温度(T_g)为 40-120℃，优选 50-100℃，更优选 50-80℃，特别是 50-70℃ 的无定形材料。

第一无定形聚合物的重均分子量优选为 20000-60000，尤其是 35000-40000。

在另一实施方案中，第一聚合物合适地为至少一种选自丙烯酸 C₁₋₈ 烷基(C₁₋₄ 烷基)酯、(甲基)丙烯酸 C₁₋₄ 烷基酯的丙烯酸系单体与视需要使用的选自丙烯酸和甲基丙烯酸的至少一种丙烯酸系单体的均聚物或共聚物。合适的(甲基)丙烯酸 C₁₋₄ 烷基酯包括甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯和丙烯酸丁酯。

在一个最优选的实施方案中，第一丙烯酸系聚合物是甲基丙烯酸 C₁₋₄ 烷基酯(尤其是甲基丙烯酸甲酯)、丙烯酸 C₁₋₄ 烷基酯(尤其是丙烯酸乙酯)、和丙烯酸和/或甲基丙烯酸(尤其是甲基丙烯酸)的共聚物。在该优选实施方案中，该共聚物包含 40-80% 重量，尤其是 50-70% 重量的衍生自甲基丙烯酸 C₁₋₄ 烷基酯的单体单元、15-55% 重量，尤其是 25-45% 重量的衍生自丙烯酸 C₁₋₄ 烷基酯的单体单元、和 2-6% 重量，尤其是 3-5% 重量的衍生自(甲基)丙烯酸的单体单元，所有百分数都基于该共聚物的总重。该优选实施方案丙烯酸系聚合物中的(甲基)丙烯酸单体单元有助于聚合物在水中的溶解，因为羧酸基团可被铵盐中和形成羧酸铵基团。

第二聚合物的数均分子量(M_n)优选为 2000-100000, 更优选 5000-15000, 特别是 7000-12000。第二聚合物的结晶熔点(T_m)通常为 60-100℃, 优选 70-90℃, 尤其是 75-85℃。第二聚合物的玻璃化转变温度(T_g)通常为 0℃至-60℃, 优选 0℃至-40℃, 尤其是-10℃至-30℃。

第一聚合物的分子量一般高于第二聚合物。

第二聚合物中的官能团有助于该共聚物在水介质中的溶解, 因为它们可被铵盐中和形成羧酸铵基团。优选的烯属不饱和羧酸是丙烯酸和甲基丙烯酸, 尤其是丙烯酸。在一个优选实施方案中, 第二聚合物优选包含 60-95% 重量, 尤其是 70-90% 重量, 特别是 80-90% 重量的衍生自 C_{2-4} 烯属不饱和烃的单体单元和 5-40% 重量, 尤其是 10-30% 重量, 特别是 10-20% 重量的衍生自烯属不饱和羧酸的单体单元, 所有百分数都基于该共聚物的总重。为了实现本发明的目的, 以构成所述层的组分的总重为基, 可热封层优选包含 10-50% 重量的第一聚合物和 40-90% 重量的第二聚合物。

形成可热封层的第一和第二聚合物之一或两者可交联或可相互交联。交联可通过加入合适量的至少一种能够与存在于第一丙烯酸系无定形聚合物或第二聚合物或两者中的游离羧酸基团反应的反应性化合物来进行。这种反应性化合物的例子为异氰酸酯、蜜胺-甲醛、脲-甲醛和苯酚-甲醛缩合物、二价和三价金属离子、和类似物。这种反应性化合物的量可根据第一和/或第二聚合物中的羧酸基团的量来选择, 这是本领域熟练技术人员已知的。

除了上述的基本聚合物, 本发明可热封层还可包含滑爽剂, 如颗粒物、微晶蜡。如果使用, 蜡在所述层中的量通常为 0.5-5.0% 重量, 优选 1.5-2.5% 重量, 以构成所述层的组分的总重为基。蜡颗粒的平均粒径通常为 0.1-0.6 μm , 优选 0.1-0.3 μm 。除了用作滑爽剂, 微晶蜡还可用作防粘连剂。

如果需要, 该可热封层的耐粘接性可通过向所述层中加入常规的惰性颗粒添加剂, 优选平均粒径 0.25-4.5 μm , 尤其优选 0.75-3.0 μm 的那种来提高。降低粒径可提高膜的光泽。如果使用, 优选球状的惰性

颗粒添加剂占构成所述层的组分总重的 0.1-5% 重量。

加入可热封层中的惰性颗粒添加剂可包含无机或有机添加剂、或一种或多种这些添加剂的混合物。

合适的颗粒无机添加剂包括无机填料，尤其是金属或金属氧化物，如矾土和硅石。也可采用实心或中空的玻璃或陶瓷微珠或微球。

合适的有机添加剂包括丙烯酸系树脂的优选球状的颗粒，其中包含丙烯酸和/或甲基丙烯酸和/或其低级烷基(最高 8 个碳原子)酯的聚合物或共聚物。这些树脂可例如，通过向其中加入交联剂，如甲基化蜜胺-甲醛树脂而交联。交联剂的促进作用可通过在丙烯酸和/或甲基丙烯酸聚合物中提供合适的官能团，如羟基、羧基和酰氨基来辅助。

形成基材层的热塑性聚合物膜优选为聚烯烃聚合物膜，更具体地是一种分子取向的聚烯烃聚合物膜。聚烯烃聚合物膜是指基本上由，例如基于所述膜总重 90-100% 重量的至少一种聚烯烃聚合物组成的膜。

该聚烯烃聚合物膜优选包含且可基本上由包含聚丙烯均聚物或丙烯-烯烃共聚物的丙烯聚合物层组成。该聚烯烃膜优选包括这样一层，它基本上由，例如基于所述层总重 90-100% 重量的聚丙烯均聚物或丙烯-烯烃嵌段共聚物组成，其中所述嵌段共聚物包含基于所述共聚物总重最高 15% 重量的衍生自至少一种其它可共聚烯烃如乙烯的单体单元。构成所述层的丙烯聚合物的数均分子量(Mn)通常为 20000-200000，优选 30000-100000，尤其是 40000-80000。在一个优选实施方案中，丙烯聚合物层包含全同立构聚丙烯，更具体地包含 90-99% 重量的全同立构聚丙烯均聚物和 1-10% 重量的聚二环戊二烯树脂或某些其它的能够提高膜的所需性能，如透明度、光泽和隔绝性能的树脂。

特别有价值的基材层是本身包含一种复合多层结构的聚合物膜。例如，优选的基材层是一种多层聚合物膜，包括包含丙烯聚合物(优选为上述的聚丙烯均聚物或丙烯-烯烃共聚物)的中心或核层、和在所述核层表面上形成的包含烯烃聚合物(与随后施加的层的粘附性好于所述核层的聚合物)的第一和第二外层。

合适的外层包含且优选基本上由基本上烯属聚合物，如乙烯-丙烯

嵌段共聚、乙烯-单 α 烯烃无规共聚物、或这些聚合物的共混物组成，所述无规共聚物包含1-15%重量的包含3-10个碳原子的单 α 烯烃单体单元的共聚物。优选用于外层的材料是线型低密度乙烯聚合物，如包含基于所述聚合物总重90-100%重量的乙烯单体单元、密度为0.91-0.94g/cc的乙烯与视需要使用的高级烯烃的线型聚合物。

特别优选用于上述多层基材膜的核层包含全同立构聚丙烯均聚物，更具体地包含基于所述核层总重的90-99%重量的全同立构聚丙烯均聚物和1-10%重量的聚二环戊二烯树脂。

如果基材层是上述的三层膜，那么所述核层优选占所述膜总厚度的70-98%，两外层占剩余部分且通常为基本上相同的厚度。其它适用于基材层的聚合物膜可由非烃聚合物，如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚酰胺(尼龙)之类的聚酯组成。用于基材层的聚烯烃聚合物膜可使用本领域已知用于生产膜的任何技术来制造，但最常见使用挤塑法来制造。

可通过任何用于膜领域的层压或涂布技术来形成用于基材层的多层膜。但优选通过共挤技术将外层施加到基底或核层上，其中将所述核和外层的聚合物组分在仍各自熔融的同时共挤至充分接触。优选由多通道环形模头共挤使得，构成复合基材相应各层的熔融聚合物组分在模头内的边界处熔合形成一种单一的复合结构，然后由常用模孔挤出成管状挤出物形式。本发明的基材膜优选在高于所述聚合物的玻璃化转变温度的温度下拉伸取向。例如，具有丙烯聚合物层的基材膜适合在约145-155℃的温度下取向(无论是单独或作为多层结构的一部分)。

可通过在一个方向上拉伸进行单轴取向，或通过分别在该膜平面上两个相互垂直的方向上拉伸进行双轴取向。如果膜进行双轴取向，该取向可，例如通过未平衡膜在一个优选方向-通常为横向上的较高度取向而平衡或未平衡。基材膜(可以是单层膜或多层膜)适合(共)挤成管状。该管随后进行骤冷，再加热、然后通过内部气压进行膨胀以诱导横向取向，最后以大于其挤出拉伸时的速率进行拉伸并在纵向上取

向。此外，平整膜可利用展幅机、或利用拉伸辊与展幅机两者组合形式，通过分别在两个相互垂直的方向上同时或顺序拉伸而取向。

膜基材的拉伸程度在某种程度上取决于该膜的预期最终用途，但对于聚丙烯基包装膜来说，如果将膜在横向和纵向上分别拉伸至3-10，优选7倍其原始尺寸，可得到令人满意的拉伸和其它性能。

拉伸之后，聚合物膜基材通常在高于所述聚合物的玻璃化转变温度且低于其熔点的温度下进行“热定形”，同时抑制收缩或甚至保持恒定尺寸。最佳热定形温度容易通过简单实验来确定，对具有丙烯聚合物层的基材膜(无论是单独或作为多层结构的一部分)来说，“热定形”适合在100-180℃的温度下进行。热定形可通过常规技术，例如利用展幅机体系、或利用一个或多个辊的体系(例如，公开于GB-A-1124888)来进行。另外，该膜可进行如EP-A-23778所述的那种受限热处理。

可通过常规涂布技术，由聚合物组合物在合适溶剂或分散剂中的溶液或分散体，将可热封层施用到视需要如前所述进行取向和热定形的基材膜上。通过将可热封层的聚合物组分溶解或分散在水介质中而得到的含水涂料组合物是一种优选用于施用可热封层的涂料组合物。如果可热封层的第二聚合物是一种包含衍生自烯烃和烯属不饱和羧酸的单体单元的优选共聚物，那么该共聚物在水介质中的溶解作用容易通过将其与铵盐反应以中和至少某些羧酸基团并在聚合物中产生羧酸铵官能度而实现。如果该共聚物进行干燥，氨就释放出来且羧酸铵基团被转化成游离羧基。

涂料组合物可通过任何已知的涂布技术，例如通过凹涂、辊涂、浸渍、喷涂等施用到基材膜的视需要处理的表面上。过量水溶液可通过例如压榨辊或刮刀而去除。该涂料组合物通常施用使得，在干燥之后，沉积一层厚度为20-100μm，优选40-80μm的光滑的、均匀涂布的可热封层。

一旦将涂料施用到基材膜上，随后优选用热空气或辐射热或利用任何其它合适的加热方式将其干燥，得到最终的可热封层。

可热封层与膜基材的粘附性可根据需要，通过在基材上提供一层合

适的打底介质然后再在其上沉积可热封层而提高。合适的底漆是本领域熟知的，例如包括丙烯酸系底漆、钛酸酯、聚氨酯和聚(乙烯亚胺)。特别合适的底漆是包含约 4-5% 重量聚氨酯的聚氨酯水溶液。

如果需要，用于本发明的基材膜的表面可进行化学或物理表面改性处理以提高粘附性。由于简单有效而优选的处理是将膜表面经受伴随电晕放电的高压电应力。处理基材膜表面之后，可随后将其涂以包含可热封层的组分的涂料组合物或合适的底漆。

如果需要，基材膜的第二表面，即，与施加可热封层的表面相对的表面可涂以适印性聚合物组合物，尤其是适印性丙烯酸系聚合物组合物。这些组合物是本领域已知的。优选的适印性丙烯酸系聚合物包括 2-15% 重量丙烯酸或甲基丙烯酸、10-80% 重量丙烯酸甲酯或丙烯酸乙酯、和 10-80% 重量甲基丙烯酸甲酯的共聚物，所有百分数都基于该共聚物的总重。

按照本发明的复合多层膜可制成一定范围的厚度，这主要取决于特定膜所要应用的最终场合。厚度为 2.5-100 μm 的膜具有一般实用性，但对于包装合成，则优选总厚度约 10-50 μm 的膜。

构成本发明多层膜的一层或多层可包含任何常用于制造热塑性膜的添加剂。因此，可以使用这样一些添加剂，例如染料、颜料、润滑剂、抗静电剂、抗氧化剂、表面活性剂、硬化剂、滑爽剂、光泽促进剂、降解助剂和紫外线稳定剂。

本发明现通过实施例并参考附图进行描述，其中：

图 1 是本发明优选多层膜的示意截面图(未按比例缩小)。

在图 1 中，多层膜包括基材层(1、2a、2b)、25 两层底漆层(3a、3b)、可热封层(4)和适印层(5)。基材层是三层取向聚合物膜，具有优选包含全同立构聚丙烯均聚物的核层(1)、和优选包含线型低密度乙烯聚合物的两外层(2a、2b)。基材层的第一表面已涂有底漆层(3a)且可热封层(4)已沉积在该底漆层上。基材层的第二表面已具有底漆层(3b)且适印层(5)已沉积在该底漆层上。

本发明现参考以下实施例来说明但不局限于此。

以下测试方法用于评估本发明的多层膜。

热封阈值:

为了评估热封阈值(HST), 为得到密封破坏强度所需的最小夹头温度测定如下。进行一系列试验, 分别包括: 将本发明多层膜的两个样品放置在一起, 使可热封表面相互接触。然后使用在 100kN/m^2 夹头压力、2秒夹头封闭时间和在递增温度(每次测试都从 60°C 开始)下操作的 RDM 热封机, 将每对膜样品密封在一起。对于该系列测试样品, 通过检查由测定密封强度对夹头温度的图来确定 HST。

粘接:

将本发明膜的 115厘米^2 样品的可热封表面与涂有常规适印丙烯酸系聚合物的聚丙烯膜的 115厘米^2 样品接触放置, 然后将两膜在 4 千克负荷下, 在 60°C 下, 夹持在低碳钢板之间 2 小时。冷却至环境温度之后, 从粘接相邻膜样品上切出 25 毫米宽的条, 然后利用 Blocking Balance 测定分离样品所需的力并以单位克/25 毫米来表示。

热粘性能:

进行一系列测试, 其中将本发明多层膜的两个样品放置在一起, 使可热封表面相互接触。然后使用在 100kN/m^2 夹头压力、2秒夹头封闭时间和在递增温度(每次测试都从 60°C 开始)下操作的热封机, 将这些膜样品的端部密封在一起, 得到 $25\text{毫米} \times 25\text{毫米}$ 的密封。一旦释放密封夹头, 将该密封经受 90 克弹簧负荷, 然后观察在每个夹头温度下由于该负荷而打开的密封的量。然后确定出密封打开低于 30% 的温度范围。

实施例 1

制备出三层的、分子取向且热定形的基材膜, 包括含有约 95% 重量全同立构聚丙烯均聚物和约 5% 重量聚二环戊二烯的核层、以及线型低密度聚乙烯的两外层。

将上述的聚丙烯和聚乙烯聚合物组合物从三通道环形模头共挤, 形成一种包括聚丙烯聚合物组合物中心环和线型低密度聚乙烯外环的管。

将该管冷却、加热至拉伸温度，通过内部气压进行膨胀，然后以高于其加料速率的速率从膨胀区进行拉伸，这样将该管同时在挤出方向上和与其垂直的方向上拉伸至7倍其原始尺寸。

拉伸的管状膜随后打开形成一平整膜，该膜使用受热辊体系在120℃的温度下进行热定形。

热定形膜随后用单铝杆电极，通过电晕放电进行处理，该电极贯穿延伸至与 Sherman GT60 (6 千瓦，在 2 安培下操作的固态电晕处理器) 连接的膜的整个宽度。

所得基材膜各表面上的线型低密度聚乙烯层的厚度为约 0.45μm 且膜的总厚度为约 24.5μm。

随后将基材膜的各表面涂以一层聚氨酯底漆至约 0.15μm 厚。该层是由包含约 7.5% 重量聚氨酯的含水涂料组合物，使用具有 100 线/25 毫米的反式凹版，以 10 米/分钟的线速度和 5 米/分钟的四版圆筒速度进行涂覆的。涂布之后，将底漆层在空气炉中进行干燥，得到约 1 克/米²的干涂层重量。

向该打底基材膜的至少一个表面上涂覆约 1μm 厚的可热封层。该层包含以下量的以下组分：

(i) 24% 重量的 T_g 为 61℃ 且重均分子量 (M_w) 为 35000-40000 的无定形丙烯酸系聚合物 (得自 Zeneca Resins BV 的 Neocryl BT36)。

(ii) 72% 重量的 T_g 为 -22℃、T_m 为 78℃ 且包含 85% 重量乙烯单体单元和 15% 重量丙烯酸系单体单元的乙烯-丙烯酸共聚物 (得自 Morton International BV 的 Morton (TM) 37F1)。

(iii) 3.2% 重量的 Clariant KPS 微晶蜡和 0.6% 重量的 Clariant 2106 乳化剂 (得自 Clariant Specialities Ltd.)。

(iv) 0.2% 重量的平均粒径 3μm 的硅石防粘连剂。

该可热封层由包含 16% 重量总固体物质的涂料组合物，使用具有 100 线/25 毫米的反式凹版，以 10 米/分钟的线速度和 5 米/分钟的四版圆筒速度进行涂覆。涂料组合物的制备包括，借助铵盐将聚合物溶解/分散在水中，所述铵盐能够中和至少某些羧酸基团并在聚合物中得

到羧酸铵官能度。

将微晶蜡和乳化剂熔化在一起，然后将所得混合熔体加入沸水中。冷却该混合物之后，形成了一种平均蜡粒径 $0.3\mu\text{m}$ 的蜡乳液，然后将其加入含水聚合物组合物中。最后将硅石水分散体 (FP44; 得自 Formulated Polymer Products Limited) 加入含水聚合物/蜡组合物中，得到所述涂料组合物。

涂布之后，将可热封层在空气炉中干燥，得到 $1\text{克}/\text{米}^2$ 的干涂层重量。干燥还导致氨的释放，并将羧酸铵转化成游离羧基。

使用上述技术来测定所得膜的热封阈值、粘接性能和热粘性能，得到如下结果。

热封阈值 = 76°C

粘接性能 75 克/25 毫米

热粘性能 在 $60-100^\circ\text{C}$ 下低于 30% 开口

实施例 2

按照实施例 1 所述，制备出三层的、分子取向且热定形的基材膜。

使用实施例 1 所述的方法，将基材膜的各表面涂以一层聚氨酯底漆至约 $0.15\mu\text{m}$ 厚。

向该打底基材膜的至少一个表面上涂覆约 $1\mu\text{m}$ 厚的可热封层。该层包含以下量的以下组分：

(i) 48% 重量的用于实施例 1 的无定形丙烯酸系聚合物 (Neocryl BT36)。

(ii) 48% 重量的用于实施例 1 的乙烯/丙烯酸共聚物 (Morton (TM) 37F1)。

(iii) 3.2% 重量的 Clariant KPS 微晶蜡和 0.6% 重量的 Clariant 2106 乳化剂 (得自 Clariant Specialities Ltd.)。

(iv) 0.2% 重量的平均粒径 $3\mu\text{m}$ 的硅石防粘连剂。

该可热封层由按照实施例 1 所述制成的包含 16% 重量总固体物质的涂料组合物进行涂覆。同样采用几乎与实施例 1 所述相同的涂布技术来涂覆该层。

使用上述技术来测定所得膜的热封阈值、粘接性能和热粘性能，得到如下结果。

热封阈值=89℃

粘接性能=59 克/25 毫米

热粘性能=在 75-95℃ 下低于 30% 开口

实施例 3(对比)

按照实施例 1 所述，制备出三层的、分子取向且热定形的基材膜。使用实施例 1 所述的方法，将基材膜的各表面涂以一层聚氨酯底漆至约 0.15 μm 厚。

向该打底基材膜的至少一个表面上涂覆约 1 μm 厚的可热封层。该层包含以下量的以下组分：

(i) 72% 重量的实施例 1 中的无定形丙烯酸系聚合物。

(ii) 24% 重量的用于实施例 1 的乙烯/丙烯酸共聚物 (Morton (TM) 37F1)。

(iii) 3.2% 重量的 Clariant KPS 微晶蜡和 0.6% 重量的 Clariant 2106 乳化剂 (得自 Clariant Specialities Ltd.)。

(iv) 0.2% 重量的平均粒径 3 μm 的硅石防粘连剂。

该可热封层由按照实施例 1 所述制成的包含 16% 重量总固体物质的涂料组合物进行涂覆。同样采用几乎与实施例 1 所述相同的涂布技术来涂覆该层。

使用上述技术来测定所得膜的热封阈值、粘接性能和热粘性能，得到如下结果。

热封阈值=102℃

粘接性能=166 克/25 毫米

热粘性能=无密闭

图 1

