

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94193477.2

[51]Int.Cl⁶

B32B 27/32

[43]公开日 1996年9月18日

[22]申请日 94.8.15

[30]优先权

[32]93.8.20 [33]US[31]110179

[86]国际申请 PCT/US94/09222 94.8.15

[87]国际公布 WO95/05942 英 95.3.2

[85]进入国家阶段日期 96.3.22

[71]申请人 埃克森化学专利公司

地址 美国得克萨斯

[72]发明人 R·W·哈尔 D·S·戴维斯

C·R·哈里斯

[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

代理人 李 勇

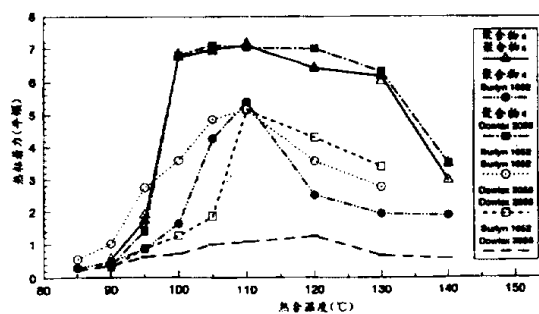
B32B 27/08 C08L 23/16

权利要求书 2 页 说明书 25 页 附图页数 8 页

[54]发明名称 可热合的薄膜和制品

[57]摘要

本发明涉及某些类型的聚合物、成膜方法及其应用。这些聚合物具有独特的性能，使它们特别适用于聚合物薄膜。这些薄膜很适合于需要热合性的应用场合，特别是含有离聚物的应用场合。业已发现，与用传统的齐格勒-纳塔催化剂生产的聚合物相比，由金属茂催化剂体系生产的聚合物可令人吃惊的很好地热合到称为离聚物的一类聚合物上。



热合试验: 76 微米 (3 密耳) HDPE/粘附层/热合层共聚物
样品宽=15 毫米, 热合时间=0.5 秒, 剥离速度 200 毫米/秒
热合压力=5 巴 (72 磅/英寸²), 延迟时间=0.4 秒

权 利 要 求 书

1. 一种至少有两层的聚合物薄膜, 所述的第一层含有 MWD 小于 3.0、 M_z/M_w 小于 2.0 的聚合物, 而所述的第二层含有离聚物, 其中将所述的第一层和第二层挤压在一起形成热合。

2. 根据权利要求 1 的薄膜, 其中在 $80-110^{\circ}\text{C}$ 范围内的热合温度下, 所述热合的峰值热粘力大于 2 牛顿。

3. 根据上述权利要求中任一项的薄膜, 其在所述的聚合物含至少一种有 2—20 个碳原子的 α -烯烃单体及其组合, 乙烯和至少一种 $C_4-C_{20}\alpha$ -烯烃单体, 优选乙烯的共聚物或乙烯的三元共聚物。

4. 根据上述权利要求中任一项的薄膜, 其中所述的薄膜的热合初始温度小于约 90°C 。

5. 根据上述权利要求中任一项的薄膜, 其中所述的层被层压在一起。

6. 根据上述权利要求中任一项的薄膜, 其中所述的聚合物和/或所述的离聚物与另外的聚烯烃共混或彼此共混。

7. 根据上述权利要求中任一项的薄膜, 其中所述的聚合物的 $CDBI$ 大于 60%, 优选大于 90%, 更优选大于 70%。

8. 根据上述权利要求中任一项的薄膜, 其中所述的离聚物选自 *E. I. Dupont* 公司 (*Wilmington, Delaware*) 的 *Surlyn*^(R) 离聚物。

9. 一种具有热合面的制品，通过在足以使具有上述权利要求中任一项的薄膜的至少一个制品部分软化的温度下将所述制品的至少两部分挤压在一起的方法形成所述的热合面。

说明书

可热合的薄膜和制品

发明领域

本发明涉及可热合的薄膜以及由这些薄膜制得的制品。本发明的薄膜可热合到各种材料以及包括离聚物在内的聚合物上。

发明背景

目前在市场上可买到许多用热合法制造的制品。通常，用将制品两分开的部分焊粘在一起的方法可用于这样制品的封合。例如，可用以下步骤将两个单独的塑料零件结合在一起，制成用于制造机器和玩具的塑料部件：将塑料零件中的一个或两个加热，再将它们压合在一起，然后使它们冷却。具体地说，热合在包装应用中是很重要的。用热合法制成的包装制品用于有效地运输封装在包装制品中的消费品，用于促销消费品的包装，以及在食品工业中用于消费商品保鲜。从在较低的热合温度下产生强热合面的观点看，最重要的且与实际的热合法有关的是，这样的包装制品或其他需要热合的类似制品的制造者要求极好的加工性能。

各种类型的聚合物都可用于生产包括包装制品在内的各种制品，可通过施加热和/或压力将它们结合在一起或热合在一起。要选择使用用于制造这些制品的聚合物或聚合物共混物，因为它们应提供强的封合，通过短时间施加热和/或压力要能很容易且迅速产生封合。有时，整个热合制品由相同的聚合物或各种聚合物的共

混物或通过相同的或不同的聚合物共挤塑的方法制得。

更通常的情况是,制得不同材料的区域或层的制品,仅在最终需要热合的区域或层使用能提供良好热合性能的聚合物。因为制品例如多层薄膜除有热合性能外,还需要具有物理和机械性能如透明性、强度、耐穿刺性和耐撕裂性,以及易于用高速设备加工,因此制品常采用这类结构。已知许多种塑料具有良好的物理和机械性能,但常常没有良好的热合性能。例如,聚丙烯有高的强度、良好的透明性和耐撕裂性,但在工业热合机中优选的温度下不易制成很好的热合制品。相反,一些有良好的热合性能的聚合物又没有足够的强度或透明性。

所以,包装技术已开发了多层制品如多层薄膜,有一层或多层相同的或不同类型共混或共挤塑在一起的聚合物,它们有良好的机械性能和物理性能,以及由聚合物构成的另外的一层或多层,它使制品有良好的热合性能。用这一方法例如可制得有聚丙烯基层提供强度和透明度和聚乙烯层提供良好的热合性的薄膜。除了薄膜以外,其他制品也可用多种材料制得,选择每种材料为最终的制品提供一种或多种所需的性能。

离聚物是柔韧、耐用和透明的热塑性塑料,它们广泛用作包装用薄膜、模塑体、挤塑产品和泡沫产品,以及各种消费产品和工业产品。在包装方面,特别是离聚物构成最大市场的食品包装薄膜。离聚物有极好的热合特性,在较低的热合温度下就有高的热粘着性和热合强度。它广泛地在由共挤塑、挤塑贴面、层压以及这些技术的组合制得的各种软包装复合材料中用作热合层。应用例子包括肉类、乳酪、快餐食品和药物等的包装。

各种聚合物当它们彼此热合时应是相当相容的，得到良好的热合性能。形成有效牢固的热合面通常需要两热合在一起的薄膜部分熔融，并在热合界面上这些熔融的薄膜产生某些混合。这一混合对于热粘着强度是重要的，在这种情况下热合强度被测量而热合面仍处于部分熔融的状态。但是，离聚物由于其强的离子/极性官能度，它与传统的齐格勒-纳塔法生产的线型聚乙烯不特别相容。所以，在工业上仍然需要得到能有效地与离聚物热合的薄膜。

本发明概述

一般来说，本发明涉及可热合到离聚物制成的薄膜上的聚合物薄膜以及涉及由这样的组合膜制成的制品。

在一实施方案中，本发明涉及含有至少两层的聚合物薄膜，其中第一层为分子量分布小于 3.0 和 M_z/M_w 小于约 2.0 的聚合物；而第二层为离聚物，其中所述的第一层和第二层被压制在一起形成热合面。

在另一实施方案中，本发明涉及一种有热合面的制品，所述的热合面通过在足以使所述的制品的两部分中的至少一部分软化的温度下，将所述制品的至少两部分压制在一起的方法形成，其中至少一部分由至少一种 M_z/M_w 小于约 2.0 和分子量分布 (MWD) 小于 3.0 的聚合物构成，而另一部分为至少一种离聚物。

附图的简要说明

当结合附图阅读以下更详细的说明后，本发明的上述方面、特征和优点将变得更清楚和更加全面地被理解。附图中：

图 1 为热粘着力随热合温度的变化图，说明表 2 数据。

图 2 为热合力随热合温度的变化图，说明表 3 数据。

图 3 为热粘着力随热合温度的变化图,说明表 5 聚合物 1 的数据。

图 4 为热合力随热合温度的变化图,说明表 6 聚合物 1 的数据。

图 5 为热粘着力随热合温度的变化图,说明表 5 聚合物 2 的数据。

图 6 为热合力随热合温度的变化图,说明表 6 聚合物 2 数据。

图 7 为热粘着力随热合温度的变化图,说明表 5 聚合物 3 的数据。

图 8 为热合力随热合温度的变化图,说明表 6 聚合物 3 的数据。

本发明的详细说明

本发明涉及某种类型的聚合物、它们的制膜生产方法及其应用。这些聚合物具有一些独特的性质,使它们特别适用于聚合物薄膜。这些薄膜特别适用于需要热合性的应用场合,特别是薄膜热合到离聚物膜上的那些应用场合。

现已发现,由金属茂催化剂体系得到的聚合物与由传统的齐格勒-纳塔催化剂得到的聚合物相比,可令人吃惊地极好地热合到称为离聚物的一类聚合物上。

聚合物的制备

本发明的聚合物用金属茂催化剂体系,以聚合法或共聚法在气相、浆液中或高压相中生产。

聚合或共聚法涉及一种或多种有 2—20 个碳原子(优选 2—15 个碳原子)的 α -烯烃的聚合。本发明特别适合于涉及一种或多种

单体聚合的共聚合反应,例如乙烯、丙烯、丁烯-1、戊烯-1、4-甲基戊烯-1、己烯-1、辛烯-1、癸烯-1等的 α -烯烃以及如苯乙烯的环烯烃。其他单体可包括极性乙烯基、二烯烃、降冰片烯、乙炔和醛类单体。优选的是,这样来生产乙烯共聚物,调整乙烯和共聚单体的数量以便生产所需的聚合物产物。优选的是,共聚单体为有3-15个碳原子的 α -烯烃,更优选4-12个碳原子,最优选4-10个碳原子。在另一实施方案中,乙烯至少与两种共聚单体聚合,生成三元聚合物等。如果使用共聚单体,那么单体按以下比例与共聚单体聚合:70.0-99.99(优选70-90,更优选80-95或90-95)%(摩尔)单体与0.01-30(优选3-30,最优选5-20、5-10)%(摩尔)共聚单体。

对于本发明说明书来说,在这里术语“金属茂”指含有一个或多个环戊二烯基部分与元素周期表的过渡金属结合。用通式 $(C_p)_m MR_n R'_p$ 表示金属茂催化剂组分,其中 C_p 为取代的或未取代的环戊二烯基环; M 为第IV、V或VI族过渡金属; R 和 R' 各自独立选自卤素、有1-20个碳原子的烷基或烷氧基; $m=1-3, n=0-3, p=0-3$ 以及 $m+n+p$ 的总和等于 M 的氧化态。金属茂原则上可用烷基取代基取代,但不排除含锗、磷、硅或氮原子的基团,或者不取代,桥连或不桥连或任何组合。各种形式的金属茂型催化剂体系都可用于本发明的聚合方法中。用于乙烯聚合的金属茂催化剂例如在U.S. 4871705(*Hoel*)、U.S. 4937299(*Ewen*等)、EP-A-0129368(1989年7月26日公开)和U.S. 5017714和5120867(*Welborn, Jr*)中可找到,在这里作为参考全部并入本发明。这些专利公开了这些金属茂催化剂的结构,并包括铝噁烷作为助催化剂。

有各种制备铝噁烷的方法,其中一种方法在 U. S. 4665208 中公开。

其他助催化剂也可与金属茂一起使用,如三烷基铝化合物;或离子化的离子活化剂或化合物如三(正丁基)铵四(五氟苯基)硼,它使中性的金属茂化合物离子化。这样的离子化化合物可含有活性质子或一些与离子化的离子化合物的其余离子相连但不配位或仅松散配位的其他阳离子。这样的化合物在 EP-A-0520732、PE-A-0277003 和 EP-A-0277004(两者都在 1988 年 8 月 3 日公开)和 U. S. 5153151 和 5198401 中公开,在这里作为参考全部并入本发明。

另外,金属茂催化剂组分可为含杂原子单环戊二烯基化合物。该杂原子用铝噁烷或离子活化剂活化,生成活性的聚合催化剂体系,以便生产用于本发明的聚合物。这些类型的催化剂体系例如在 WO92/00333(1992 年 1 月 9 日公开)、U. S. 5096867 和 5055438、EP-A-0420436 和 WO91/04257 中公开,在这里作为参考全部并入本发明。

此外,用于本发明的金属茂催化剂还可包括非环戊二烯基催化剂组分,或辅助配体如 *boroles* 或 *carbollides* 与过渡金属结合。此外,U. S. 5064802、WO92/08221 和 WO93/08199(1993 年 4 月 29 日公开)中公开的催化剂和催化剂体系也在本发明的范围内,在这里作为参考全部并入本发明。上述所有的催化剂体系都可与添加剂或清除组分结合使用,以提高催化剂的产率。

在气相法中,催化剂颗粒可负载在适合的颗粒材料上,例如聚合物载体或无机氧化物如氧化硅、氧化铝或两者。使本发明的催化剂负载的方法在 U. S. 4808561、4897455、4937301、4937217、

4912075、5008228、5086025 和 5147949 以及美国专利申请 898255 (1992 年 6 月 12 日提交)和 885170(1992 年 5 月 8 日提交)中公开, 在这里作为参考全部并入本发明。

本发明聚合物的特征

本发明聚合物的重要特征是其组成分布。如熟悉本专业的技术人员所熟知的, 共聚物的组成分布与共聚物分子中共聚单体分布的均匀性有关。已知金属茂催化剂可使共聚单体很均匀地加到由它们生产的聚合物分子中。因此, 由有单金属茂组分的催化剂体系生产的共聚物有很窄的组成分布—绝大多数聚合物分子有大致相同的共聚单体含量, 而在每一分子中共聚单体将无规分布。另一方面, 齐格勒—纳塔催化剂通常得到有相当宽的组成分布的共聚物。在聚合物分子中共聚单体加入量变化很大。

组成分布的一个量度是“组成分布宽度指数”(“CDBI”)。CDBI 规定为有中值总摩尔共聚单体含量的 50% 范围内(即每边 25%)共聚单体含量的共聚物分子的重量百分数。共聚物的 CDBI 很容易用大家熟悉的分离共聚物样品的单一级分的技术来确定。一种这样的技术是温升洗脱分级法(TREF), 如在 *Wild et al., J. Poly sci., Poly. Phys Ed., Vol2, p441(1982)* 和 *US5008204* 中描述的, 在这里作为参考并入本发明。

为了测定 CDBI, 首先作出共聚物的溶解度分布曲线。这一点可用上述的 TREF 技术得到的数据来完成。这一溶解度分布曲线是溶解的共聚物重量分数随温度变化的曲线。将它转换成重量分数对组成分布的曲线。为了简化组成与洗脱温度的关系, 小于 15,000 的重量级分数不考虑。这些低重量级分通常表示本发明不重要的树

脂部分。在本说明书的其余部分和附后的权利要求中，在 *CDBI* 测量中不考虑低于 15,000 重量级分。

从重量级分对组成分布的曲线上，由具有在中值共聚单体含量每边 25% 范围内的共聚单体含量的重量百分数来确定 *CDBI*。对于熟悉本专业的技术人员来说，测定共聚物的 *CDBI* 的进一步详细描述是已知的。例如参见 *PCT* 专利申请 WO93/03093, 1993 年 2 月 18 日公开。

本发明聚合物的 *CDBI* 一般在 80—98% 范围内，优选在 85—98% 范围内，最优选在 90—95% 范围内。显然，使用其他的催化体系，通过改变所用方法的操作条件可得到或高或低的 *CDBI*。

根据分子量分布 (*MWD*)，本发明的薄膜也与由齐格勒—纳塔催化剂得到的已知薄膜有区别。本发明聚合物的 *MWD* 比用传统的齐格勒—纳塔催化剂制得的聚合物要窄得多。本发明的聚合物的多分散性指数 (M_w/M_n) 通常在 1.5—3 范围内，而相比之下最熟悉的齐格勒—纳塔催化的聚合物为 3 和大于 3。在这方面，本发明的树脂与许多可商购的用齐格勒—纳塔催化剂制得的聚合物很不相同。另外，本发明聚合物的分子量分布曲线的拖尾比已知的齐格勒—纳塔 *LCPE* 要小得多。通过比较 M_z/M_w 比 (第三矩与第二矩比) 和 M_{z+1}/M_w 比 (第四矩与第二矩比) 很容易看出这一区别。利用本发明，可生产 M_z/M_w 小于 2.5 的聚合物，优选小于 2.0，最优选 1.4—1.9。相反，齐格勒—纳塔聚合物的 M_z/M_w 比通常大于 2.5。类似地，本发明聚合物的 M_{z+1}/M_w 值小于 4.0，优选小于 3.0，最优选在 2.0—3.0 范围内。对于齐格勒—纳塔聚合物， M_{z+1}/M_w 通常要高得多，通常大于 4.0。表 I 提供了本发明聚合物

以及一些商购聚合物的 M_z 、 M_w 、 M_{z+1} 的进一步数据。

熟悉本专业的技术人员会知道有数种方法可用来测定聚乙烯样品的分子量分布。对于表 I 和本申请说明书和附后的权利要求中提及的 M_w 、 M_z 和 M_{z+1} ，使用装有在 145°C 下操作的 *ultrastyro* 凝胶柱的水凝胶渗透色谱仪测定分子量分布。三氯苯用作冲洗溶剂。标定标准是 16 个准确已知分子量的聚苯乙烯样品，其分子量为从 500 到 5200000。NBS1475 聚苯乙烯也用作标定标准。

本发明树脂的熔体指数通常在 0.1—1000 分克/分钟之间，优选 0.1—100 分克/分钟，更优选 0.1—20 分克/分钟，甚至更优选 0.1—10 分克/分钟，最优选 0.1—5 分克/分钟。

离聚物的特征

离聚物是含有链间离子键的聚合物的通称。这些离子交联随机出现在长链聚合物分子间，产生通常与高的分子量有关的固态性质。

但是，将离聚物加热到通常热塑性塑料加工温度会使离子力消失，使得能在传统的设备中加工。通常，离聚物基于乙烯/甲基丙烯酸共聚物或丙烯酸共聚物的金属盐，并且具有长链和半结晶结构。

有 50 种以上商品级的离聚物，具有各种性质。随着新的低模量树脂的出现，商购未增强的离聚物的挠曲模量在 2000 (以前提供的最柔软级为约 15000 磅/英寸²) 至约 85000 磅/英寸²。

离聚物的性质随金属阳离子的类型和数量、基础树脂的分子量和组成 (即乙烯和甲基丙烯酸类的相对含量) 以及添加的成分如增强剂或添加剂而变化。长链、半结晶聚合物结构提供通常聚烯烃

如下特性：良好的化学惰性、热稳定性、低的介电性和低的透水蒸汽性。羧酸盐结构提供与聚乙烯不同的性质。

有关制备离聚物的详细内容可参见专利 U. S. 3552638、3597887、3610501、4351931、4766174、4690981、4174358、4663383、4550141、4539263、4469754、4387188 和 4235980，在这里作为参考全部并入本发明。在本发明的一个实施方案中，离聚物可以商品 *Surlyn*^R 从 *E. I. Dupont* 公司 (*Wilmington, Delaware*) 购得。一些代表性 *Surlyn*^R 离聚物级树脂包括 AD—8143、8144、8255、8066、EC—8577、8585、7930、7940、1555、1557、1558、1559、1560、1601、1604、1605、1652、1650、1655、1603、1606、1702、1705、1706、1707、1800 和 1855。

在另一实施方案中，离聚物还可以商品 *IOTEK*TM 从 *EXXON* 化学公司 (*Baytown, Texas*) 购得。一些代表性 *IOTEK*TM 离聚物级树脂包括 3110、4000、4200、7010、7020、7030、8000、8020、和 8030。

从这些聚合物制得的薄膜的性能

用上述金属茂催化剂制得的聚合物在许多应用场合中都显著优于可商购的产品。这些聚合物特别适合于薄膜应用场合。表 I 列出本发明(聚合物 1—5)薄膜的性质。

本发明聚合物的一个特性是有很低的可萃取组分含量。对于大多数品级的聚合物来说，可萃取物含量在 5.5% 至 0.1% 以下的范围内，优选 2.6% 以下，更优选 1.0% 以下，甚至更优选 0.8% 以下，最优选 0.5% 以下。

所描述的聚合物的可萃取物含量一般随分子量和密度的下降而增加。在任一给定的分子量和密度(或侧链分支)下，本发明树脂

的可萃取物含量都显著低于对应的齐格勒-纳塔级聚合物。对于本说明书和附后的权利要求来说,通过将由聚合物制得的薄膜在 50°C 下浸入正己烷中2小时来测量可萃取物含量。这一方法在21CFR177.1520(d)(3)(ii)和FDA规格中有进一步的详细描述。对于熟悉本专业的技术人员来说,应当理解,可萃取物含量的试验可有很大的偏差。这些偏差可能是由于薄膜厚度(最大4密耳)或其他任何可使表面与体积比变化的因素引起的。薄膜的生产方法(例如吹塑、流延)和加工条件也可改变可萃取物数量。由这些树脂制得的低可萃取物薄膜使得它们很适合于食品应用场合。

良好的热合聚合物有几个重要的特性。一个重要的特性是热合初始温度。它是这样一个温度:聚合物在压力下本身进行有效粘合或粘合到某些其他聚合物上以前必须加热到的温度。所以,超过热合初始温度的热合温度产生有相当大的可测得到的热合强度的热合。在工业热合设备中,相对低的热合初始温度是希望的。较低的热合温度在设备上有较高的包装生产率,因为不需将聚合物加热到太高的温度就能热合。在热合中控制生产率的重要因素是将热传递到界面并使聚合物薄膜熔融所需的时间。较低的热合初始温度使热传递时间变短,从而使聚合物熔融的时间缩短。此外,热合面冷却达到适宜的强度也更快

热合初始温度(*SIT*)被规定为热合产生可测量得到的强度所需的最低温度。在工业热合操作中控制生产率(单位时间的包装数)的限制因素是将热传递到界面并达到所需的热合温度所需的时间。*SIT*越低,使热传递到热合表面的界面所需的时间越短。定性地说,即使*SIT*下降 10°C 也可使生产率提高30%。对于更详细地

描述可参见 *PCT* 申请 *WO93/03093* (1993 年 2 月 18 日公开), 在这里作为参考全部并入本发明。该文献讨论了某些聚合物当制成用于本发明的薄膜时的热合特性。但是该申请未公开将这些薄膜热合到离聚物上。

另一特性是热合温度范围, 它是形成热合可接受的温度范围。热合温度范围确定可接受的操作温度范围, 在这一范围内热合强度基本上保持不变。该范围的下限温度是热合初始温度, 而上限温度是热合强度下降到可接受的水平以下或聚合物开始降解的温度。

另一热合特性是在冷却过程中热合面固化以前粘合强度的大小。在每一热合面形成后和它冷却前, 立刻撕开样品, 以测量热合强度。在本专业中, 这一强度称为热粘性, 以每单位热合面宽度的力来量度。热粘性越高越好。还发现, 在制成本发明的乙烯共聚物中使用的共聚单体影响热粘性。随着共聚单体直链碳原子数目的增加, 例如从丁烯-1 到己烯-1 到辛烯-1, 热粘性也显著增加。这一显著的效果特别是在使用的共聚单体丁烯-1 与己烯-1 之间可以看出。

这三个重要的热合特性: 热合初始温度 (*SIT*)、热合强度 (*SS*)、热合温度范围与热粘性 (*HT*) 之间的相互关系对于薄膜等的用户来说极为重要。特别是在包装领域, 在此领域需很迅速加工和制成包装袋, 这些特性变得很重要。低的 *SIT* 使包装者使用较少的热和/或较低的压力来完成热合; 高热合强度能更坚固和更快形成热合; 高的热粘性防止热合损坏和开口, 并避免造成在高速包装下包装产品的损失。所有这些特性的组合使包装者能提高给定方法的线速。通过提高生产率不仅给包装者带来好处, 而且由于可在低得多

的温度操作而节省了费用。

热合温度必须高到使聚合物部分熔融/软化,以致使它们粘着到要热合的材料上。热合温度可高达共聚物的熔点温度,甚至更高,但在这样高的温度下热合接触时间必须缩短。

本发明薄膜

本发明的薄膜可用本专业中大家熟悉的方法由本发明的聚合物和离聚物制成。例如,制法包括薄膜、片材和其他纤维挤塑和共挤塑,以及吹塑、注塑和滚塑。薄膜包括用共挤塑或层压或挤贴面制成的单层或多层结构吹塑膜或流延膜。

例如,本发明的聚合物可以熔融状态通过扁平模头挤塑,然后冷却形成片材或流延膜。另一方面,聚合物可以熔融状态通过环口模头挤塑,然后吹塑并冷却形成管状膜。管状膜可沿轴向切开并展开形成平膜。本发明的薄膜可为未取向的、单轴向取向的或双轴向取向的。

本发明的薄膜可为单层薄膜或多层薄膜。多层薄膜可由一层或多层由本发明聚合物形成的膜和至少一层其他的膜(其中一层是离聚物膜)组成。薄膜也可具有由其他材料形成的其它的一层或多层,其他聚合物如为 *LLDPH*、*LDPE*、*HDPE*、*PP*、*PB*、*EVA*、聚酯、*EVOH* 以及金属箔、纸等。

多层薄膜可用本专业中大家熟悉的方法制成。如果所有的层都是聚合物,可将聚合物通过共挤塑供料头和模头组合共挤塑,制成有两层或两层以上粘合在一起的薄膜,但各层的聚合物组成不同。多层薄膜也可用挤出贴面法制成,用这一方法使基质材料与刚挤出模头的热熔聚合物接触。挤出贴面法适合使用这样一些基质

材料,由天然纤维或合成纤维或纱纺织的或针织的基质材料如纺织品,或者由非聚合物制得的基质材料如玻璃、陶瓷、纸或金属。

多层薄膜也可用上述制得的两种或多种单层薄膜组合的方法制成。如此制得的两层薄膜可用粘合剂或用热和压力粘合在一起。

本发明热合面的峰值热粘着力在约2—约10牛顿范围内,优选约2至约8牛顿,最优选约2.5至约7牛顿。在一个实施方案中,热合温度为约80至约110°C时,热合面的峰值热粘着力大于约2牛顿。在另一实施方案中,热合温度约为80至105°C时,热合面的峰值热粘力为约2牛顿。在另一实施方案中,热合温度为约85至约100°C时,热合面的峰值热粘着力大于约2.5牛顿。

在一优选的实施方案中,本发明的薄膜通过至少一层本发明聚合物热合到至少一层离聚物上的方法制得。表2—7给出了由本发明各种聚合物本身热合或热合到离聚物(即 *Surlyn*[®])和传统的 *LLDPE*(*Dowlex*2056)上得到的结果。在这些表中还给出了离聚物和 *Dowlex*2056 本身热合或彼此热合的数据。

实施例

提供以下的实施例,以便更好的理解本发明以及其代表性优点。

在表2—7中试验的所有薄膜都基本上相同,但热合层的聚合物不同,它们或者是本发明的聚合物,或者是 *Dowlex*2056,或者是离聚物。A/B/C结构的薄膜被共挤塑,A为 *HDPE*,B为粘结层,C为热合层。所用的 *HDPE* 为从 *Allied Signal Inc* 得到的 *PAXON*4700,粘结层为 *ESCOR ATX-310*,由 *Exxon* 化学公司 (*Baytown, Texas*)得到的酸性三元聚合物。该薄膜被流延在1英

寸 *Killion Mini Cast Film Line, Model KLB 100* 上,得到厚度为约 3 密耳的薄膜,使得 A/B/C 三层中每一层大约为 1 密耳厚。

这些薄膜进行了两种试验,表 2—7 给出了试验结果。

1) 在 *DTC Model 52D Hot Tack Tester* 上用以下标准和设定进行热粘着力试验:

样品宽度 15 毫米,热合面深 5 毫米

横过薄膜横向(TD)热合,并沿纵向(MD)引出。

热合压力=72 磅/英寸²(0.5 牛顿/毫米²)

热合时间=0.5 秒

延迟时间(热合棒开启到热合试验的时间)=0.4 秒

热粘性强度值为试验过程中测得的 8 个最高负荷的平均值。表中的每一数值是 3—5 次试验的平均值。

2) 在 *Theller Model EB* 实验室热合机上由薄膜进行热合强度试验。约 1 秒压合时间和 72 磅/英寸²(0.5 牛顿/毫米²)热合压力用于热合。沿横向热合并纵向拉出。热合样品为 5 英寸宽,3/8 英寸厚。热合面在 *United 6 Station Tensile Tester* 上以 20 英寸/分钟应变速率(剥离速度)用 2 英寸颚式固定夹具拉出。样品切成 1 英寸(2.54 厘米)宽的片,用于热合强度试验。样品的自由端固定在颚式固定夹上,然后在这一应变速率下分开颚式固定夹一直到热合面破坏。对于本发明说明书来说,峰值热粘着力为所达到的最高热粘强度。

3) 表中的热合剥离/撕裂值是在热合试验过程中热合面破坏的量度。剥离表示热合面剥离开,也就是热合面本身在薄膜层之间沿界面分开。撕裂表示在热合的一边薄膜破坏,但热合面仍完好。剥

离—撕裂表示在试验过程中一些样品剥离和一些样品撕裂或一些样品开始剥离然后撕裂。表中的每一数值为2—5个样品的平均值。

对应于每一表有一代表性的图。

图1对应于表2,图2对应于表3;

图3对应于表5的聚合物1和图4对应于表6的聚合物1;

图5对应于表5的聚合物2和图6对应于表6的聚合物2;

图7对应于表5的聚合物3和图8对应于表6的聚合物3。

在图3—8中,由表1和2中的数据得出表示 *Surlyn/Surlyn*、*Surlyn/Dowlex* 和 *Dowlex/Dowlex* 薄膜的曲线。

由表2—7和图1—8可看出,当聚合物1—4热合到离聚物上时,它们在较低的热合温度下显示出高的热粘性和良好的热合强度。这些结果与传统的 *LLDPE* 热合到离聚物上得到的结果有很大和意想不到的区别。

如图1所示(为了对比在图3、5和7中重新绘出)离聚物(*Surlyn* 1652)本身热合(空心圆圈)和传统的 *LLDPE* (*Dowlex* 2056)本身热合(空心方块)两者都有高的热粘性,尽管在 *LLDPE* 例中需要更高的热合温度。当离聚物热合到传统的 *LLDPE* (短划线)上时,测量得很低的热粘性。这两个不相容聚合物的峰值热粘性比它们本身热合的峰值热粘性低5倍。

图1清楚地说明当聚合物4热合到离聚物上(实心圆圈)时,它有优良的热粘性。在这种情况下,聚合物4对离聚物的热粘性基本上与离聚物本身热合的热粘性相当。

对于聚合物1,图3给出了类似的一组热粘性比较。同样,聚合物1对离聚物热合(实心圆圈)有与离聚物自身热合基本上相同的

峰值热粘性,但在较低的温度下达到。

在图 5 中示出聚合物 2 的热粘性能(空心三角)。聚合物 2 的热粘性与传统的 *LLDPE* 大约相同,但聚合物 2 对离聚物(实心圆圈)的热粘性几乎比传统 *LLDPE* 对离聚物(短划线)热合的热粘性大 3 倍。

图 7 表示聚合物 3 对离聚物热合(实心圆圈)有极好的热粘性。

图 2 表示与用来得到图 1 所示的热粘性曲线的相同的一组聚合物薄膜的热合强度随热合温度的变化。所有三种聚合物(聚合物 4、离聚物、传统 *LLDPE*)当本身热合时的最大热合强度是相等的。传统的 *LLDPE* 比其他聚合物有更高的热合初始温度。当传统的 *LLDPE* 热合到离聚物上时,一直到较高的热合温度都才达到最高平台热合强度;而在相当低的热合温度下聚合物 4 对离聚物热合就达到其最大强度。聚合物 4 对离聚物和传统的 *LLDPE* 对离聚物和传统的 *LLDPE* 对离聚物热合的较低的最高热合强度是由于它们的剥离破坏方式与撕裂方式,如表 4 所示。

图 4、6 和 8 表明,当聚合物 1、2 或 3 热合到离聚物上时,得到类似的热合性能。在所有这些情况下,在比传统 *LLDPE* 对离聚物热合的情况低得多的热合温度下得到最高热合强度。

本发明的薄膜可在食品接触和非食品接触应用中适用作可收缩薄膜、自粘薄膜、拉伸薄膜、热合薄膜、取向薄膜、快餐包装、重载袋、食品袋、烘烤和冷冻食品包装、药品包装、工业衬、薄膜等。制纤维操作包括熔体纺丝、溶液纺丝和熔体吹塑纤维操作。这样的纤维可用于纺织或无纺形式制成滤布、卫生巾织物、医用外衣、生理织物(*geotextiles*)等。一般挤型制品包括医药管道、金属丝和电缆涂

层、土木用膜和槽衬。成型制品包括单层和多层结构瓶、罐、大型空心制品、硬质食品容器、玩具等。

虽然已参考具体的实施方案描述和说明了本发明，但熟悉本专业的一般技术人员会理解，本发明适用于各种改变，在这里不一定说明。例如，本申请的薄膜加入添加剂或与其他聚合物共混或共挤塑或甚至将本申请的薄膜层压到其他材料上如金属箔、纸、其他聚合物膜上等都不超出本发明的范围。由于这一原因，为了确定本发明的真正的范围，只能参照附后的权利要求书。

表 I

聚合物	MI	密度 (克/毫升)	共聚单体	萃取物	M_w ($\times 10^{-3}$)	M_z ($\times 10^{-3}$)	M_{z+1} ($\times 10^{-3}$)	M_w/M_z	M_{z+1}/M_w	CDBI
聚合物 1	1.2	0.900	C4	1.1	98.9	149.5	202.7	1.51	2.05	94
聚合物 2	2.2	0.905	C4	0.6	84.5	131.8	181.8	1.56	2.15	95
聚合物 3	2.2	0.905	C6	—	77.6	120.1	163.6	1.55	2.11	93
聚合物 4	1.2	0.910	C4/C6	—	95.6	156.5	235.1	1.64	2.46	—
聚合物	1.2	0.900	C4/C6	—	—	—	—	—	—	—
Dowlex 2056	1.0	0.920	C4/C8	0.8	119.7	378.4	800.3	3.16	6.69	56
Surlin 1652	5.5	0.940	C2/MMA	—	—	—	—	—	—	—

表 4

聚合物 #1	聚合物 4	聚合物 4	聚合物 4	聚合物 4	Surlyn1652	聚合物 4	Surlyn1652	聚合物 4	Surlyn1652	Dowlex2056
聚合物 #2	聚合物 4	Surlyn1652	Dowlex2056	Surlyn1652	Dowlex2056	聚合物 4	Dowlex2056	Surlyn1652	Surlyn1652	Dowlex2056
温度(°C)										
85	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离
90	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离
95	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离
100	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离
105	剥离—撕裂	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离
110	剥离—撕裂	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离
120	剥离—撕裂	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离
130	剥离—撕裂	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离
140	剥离—撕裂	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离

试验条件:

样品宽度=1 吋 热合压力=72 磅/英寸²

热合时间=1.0 秒

剥离速度=20 英寸/分钟

表 5

聚合物 #1	聚合物 1	聚合物 1	聚合物 1	聚合物 1	聚合物 2	聚合物 2	聚合物 2	聚合物 2	聚合物 3	聚合物 3	聚合物 3
聚合物 #2	聚合物 1	聚合物 1	聚合物 1	聚合物 1	聚合物 2	聚合物 2	聚合物 2	聚合物 2	聚合物 3	聚合物 3	聚合物 3
	Surlyn 1652	Dowlex 2056	Surlyn 1652	Dowlex 2056	Surlyn 1652	Dowlex 2056	Surlyn 1652	Dowlex 2056	Surlyn 1652	Surlyn 1652	Dowlex 2056
温度 (°C)											
80	0.2	0.17	0.17	0.17	0.13				0.16		
85	1.01	0.3	0.69	0.69	0.23				0.25		0.27
90	8.21	1.03	3.21	3.21	0.48				0.58		1.3
95	6.4	3.23	6.09	6.09	1.73				1.63		7.33
100	5.71	4.76	4.63	4.63	2.78				5.89		8.21
105	5.57	3.26	5.3	5.3	2.39				4.96		7.45
110	5.28	2.33	5.4	5.4	1.95				4.65		7.87
120	3.18	2.06	2.88	2.88	1.27				2.41		5.17
130	2.55	--	--	--	--				--		--
									3.99		

热粘着力
(牛顿)

试验条件:

样品宽度=15毫米 热合压力=72磅/英寸²

热合时间=0.5秒 延迟时间=0.4秒

剥离速度=200毫米/秒

表 6

聚合物 #1 聚合物 #2	聚合物 1		聚合物 2		聚合物 3	
	Surlyn 1652	Dowlex 2056	Surlyn 1652	Dowlex 2056	Surlyn 1652	Dowlex 2056
温度 (°C)			热合力 (磅)			
80	0.32	0.07	0.05	0.06	0.07	0.06
85	2.54	1.86	0.28	0.09	0.38	0.09
90	6.17	4.65	2.67	2.32	2.91	1.65
95	8.5	6.37	7.06	5.11	5.57	4.71
100	8.85	7.08	8.98	6.62	7.19	6.33
105	9.18	7.62	9.28	7.45	7.94	6.95
110	8.18	7.65	9.08	7.8	7.96	7.86
120	8.22	7.94	8.55	8.77	7.77	8.08
140	8.1	7.95	8.57	8.09	7.97	7.45

试验条件:

样品宽度 = 1 吋 热合压力 = 72 磅/英寸²

热合时间 = 1.0 秒

剥离速度 = 20 英寸/分钟

表 7

聚合物 #1	聚合物 1	聚合物 1.	聚合物 2	聚合物 2	聚合物 3	聚合物 3	聚合物 3
聚合物 #1	聚合物 1	聚合物 1.	聚合物 2	聚合物 2	聚合物 3	聚合物 3	聚合物 3
聚合物 #2	聚合物 1	聚合物 1.	聚合物 2	聚合物 2	聚合物 3	聚合物 3	聚合物 3
温度(°C)							
80	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离
85	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离
90	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离
95	剥离-撕裂	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离	剥离
100	撕裂	剥离	撕裂	剥离	剥离	剥离	剥离
105	撕裂	剥离	撕裂	剥离	剥离	剥离	剥离-撕裂
110	剥离-撕裂	剥离	剥离-撕裂	剥离	剥离-撕裂	剥离	撕裂
120	剥离-撕裂	撕裂	剥离-撕裂	剥离	撕裂	剥离	撕裂
140	剥离-撕裂	撕裂	剥离-撕裂	剥离	撕裂	剥离	撕裂

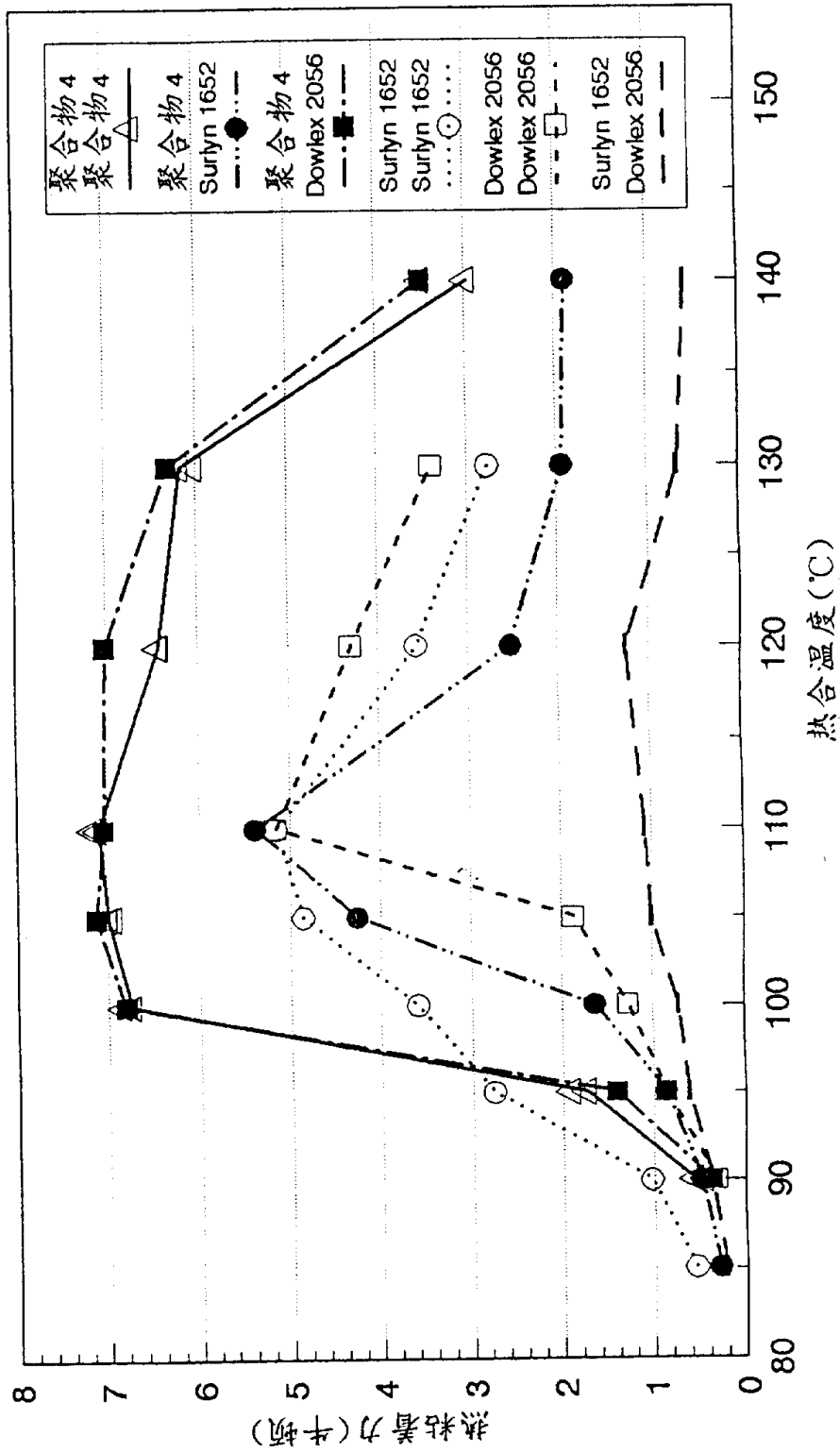
试验条件:

样品宽度=1 吋 热合压力=72 磅/英寸²

热合时间=1.0 秒

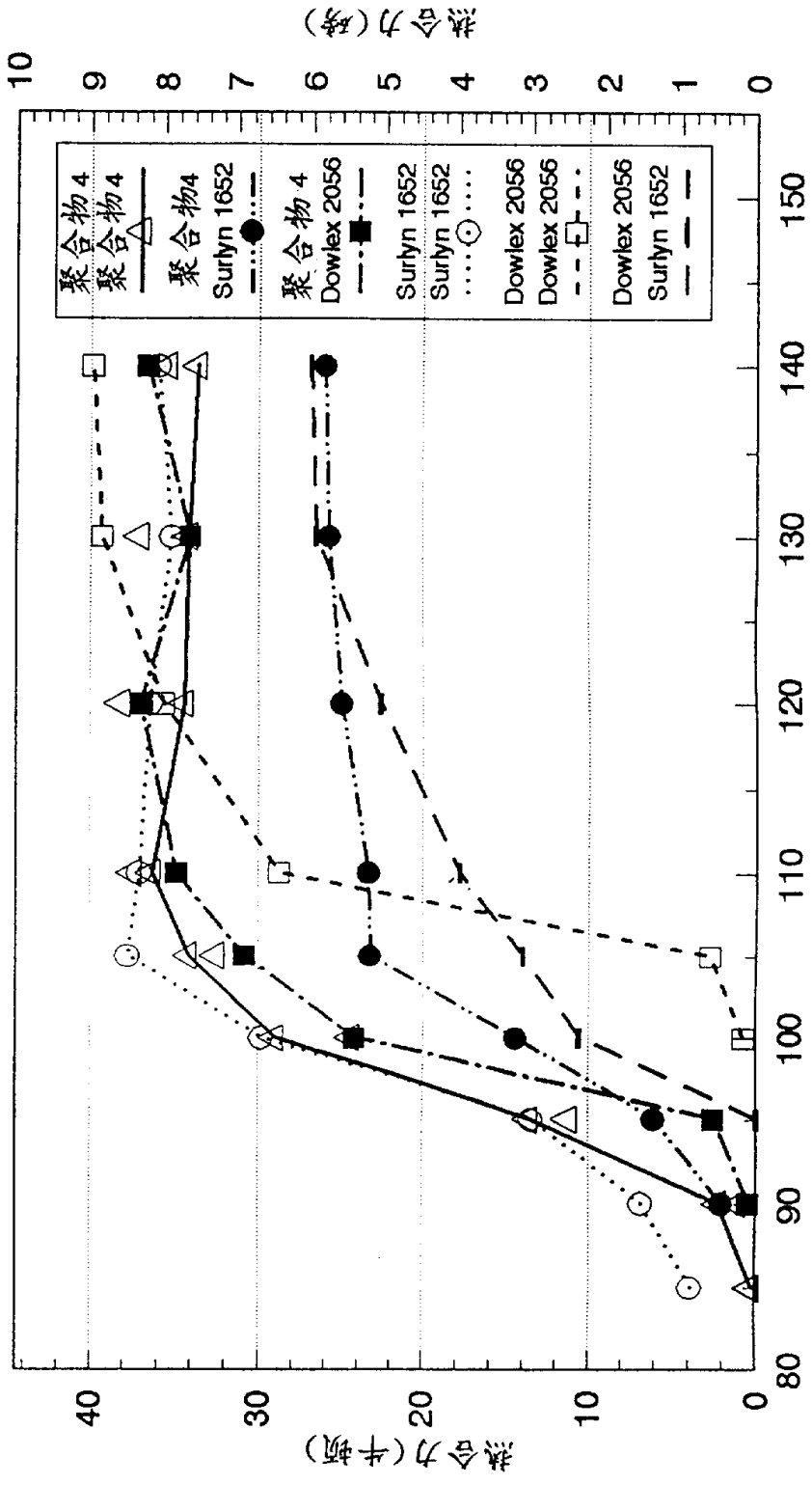
剥离速度=20 英寸/分钟

图 1



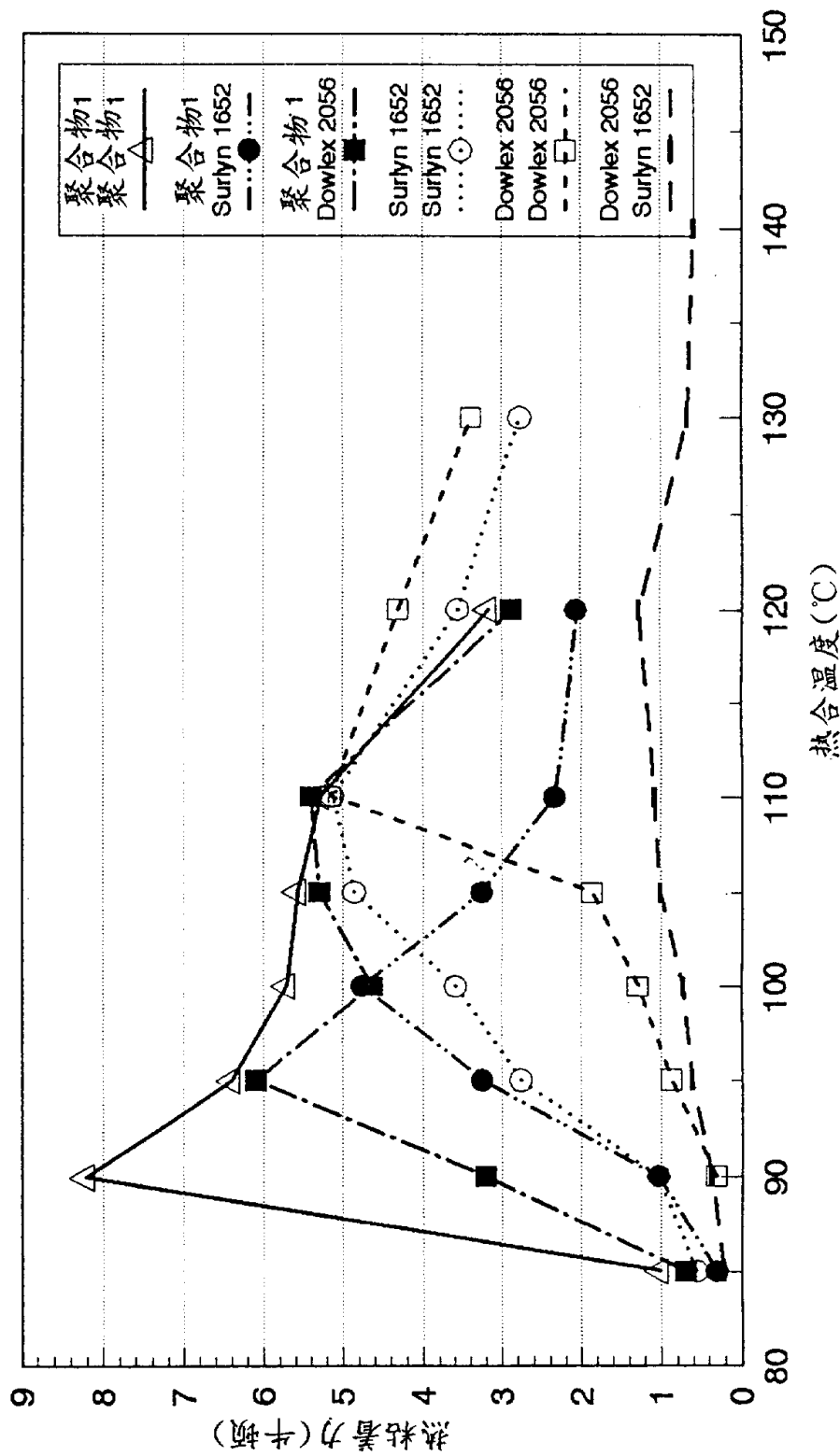
热粘试验: 76 微米(3 密耳)HDPE/粘层/热合层共挤塑
 样品宽=15 毫米,热合时间=0.5 秒,剥离速度 200 毫米/秒
 热合压力=5 巴(72 磅/英寸²),延迟时间=0.4 秒

图 2



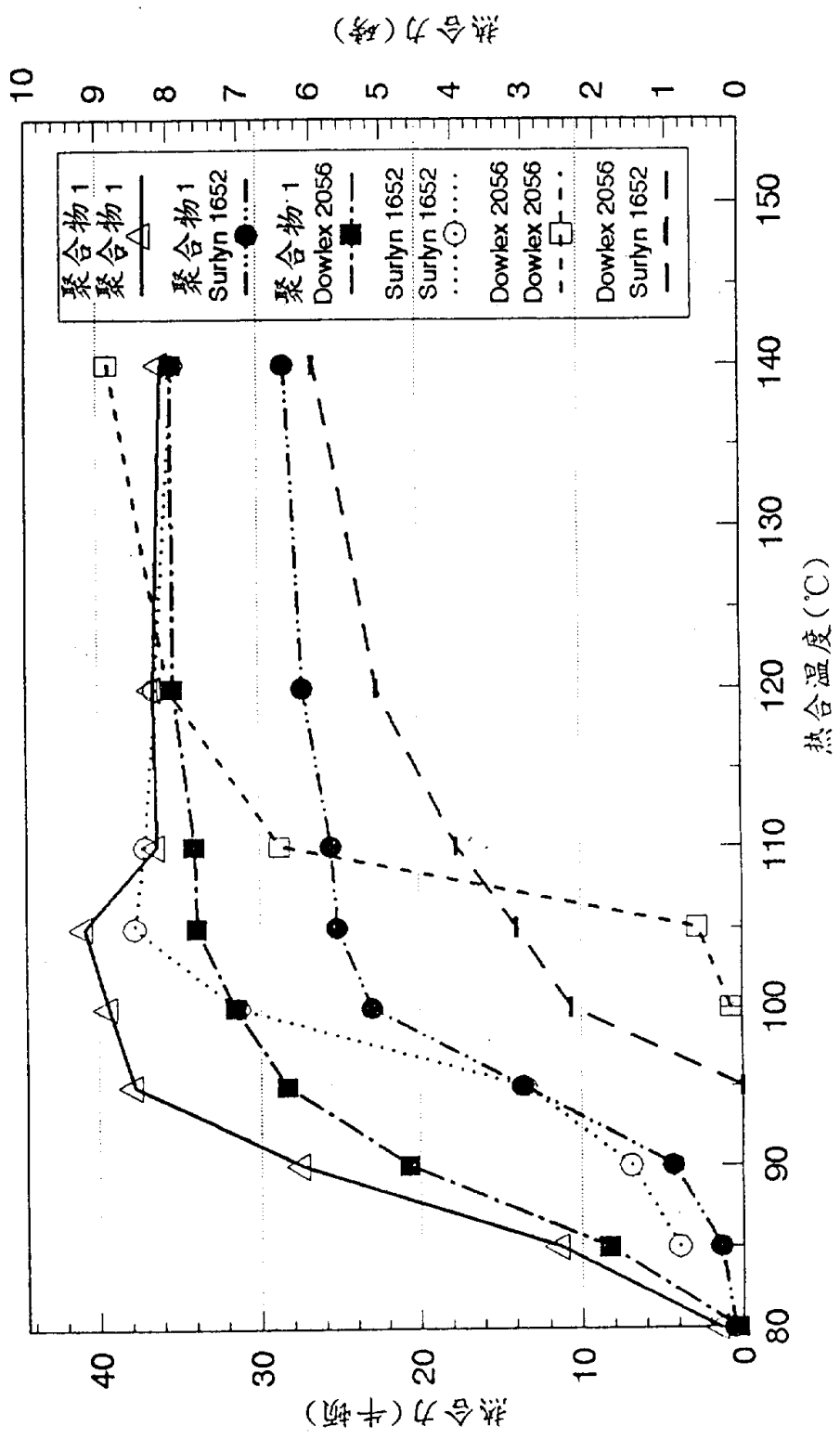
热粘试验: 76 微米(3 密耳)HDPE/聚合物共挤塑
 样品宽=25.4 毫米(1 英寸), 热合时间=1 秒
 热合压力=5 巴(72 磅/英寸²), 剥离速度=8.5 毫米/秒

图 3



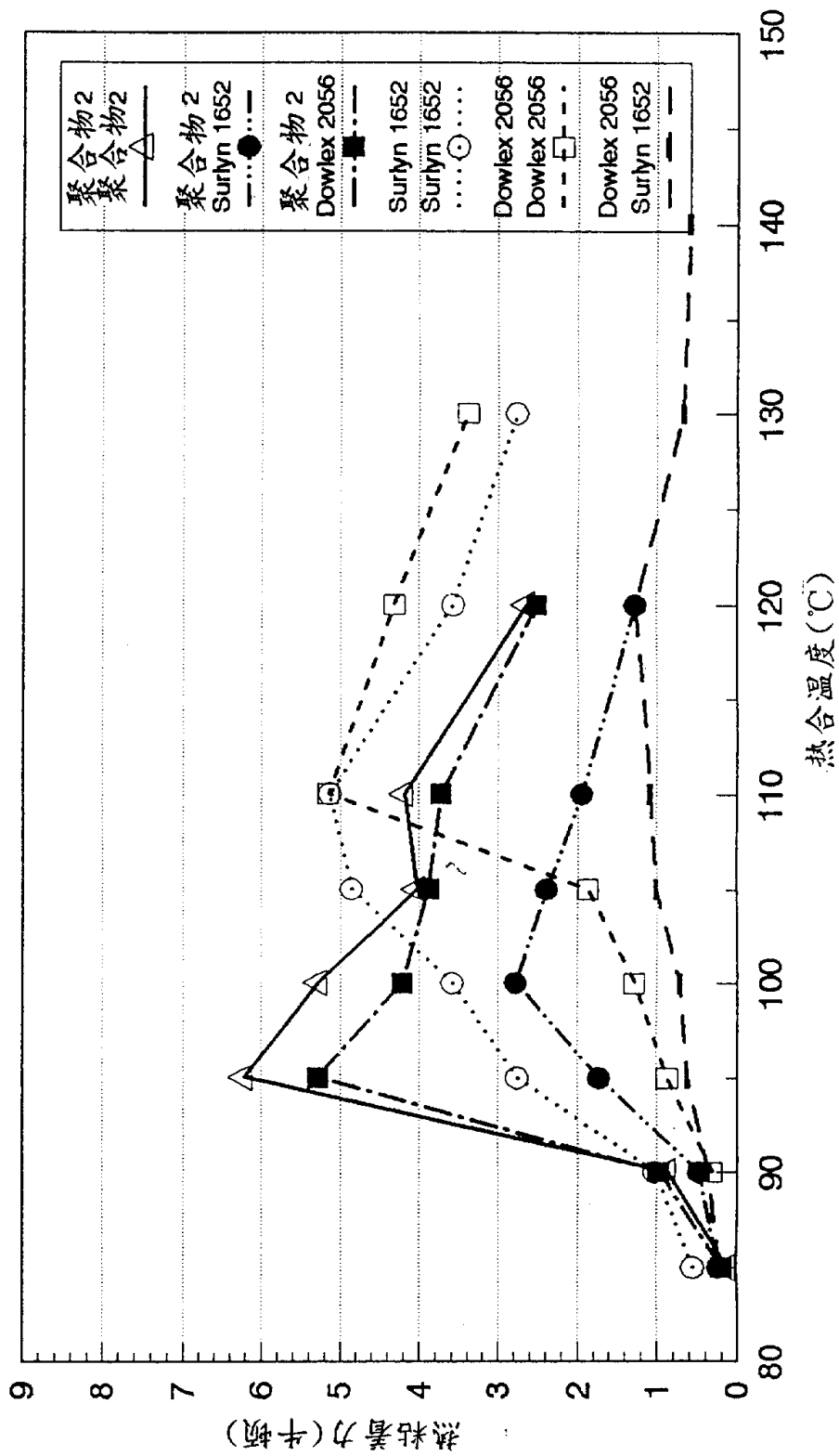
热粘试验: 76 微米 (3 密耳) HDPE/粘层/热合层共挤塑
 样品宽 = 15 毫米, 热合时间 = 0.5 秒, 剥离速度 200 毫米/秒
 热合压力 = 5 巴 (72 磅/英寸²), 延迟时间 = 0.4 秒

图 4



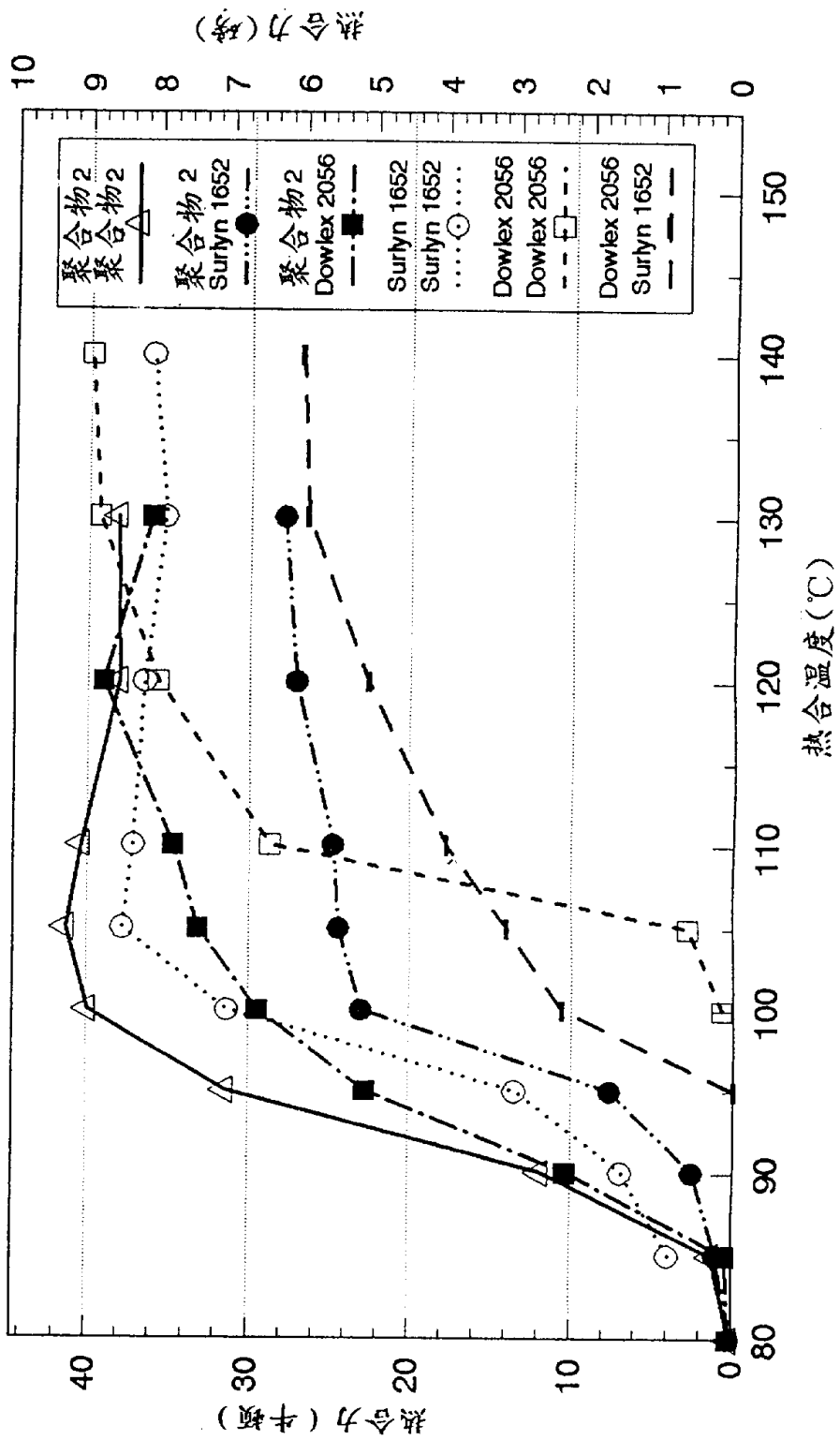
热粘试验: 76 微米 (3 密耳) HDPE/聚合物共挤塑
 样品宽 = 25.4 毫米 (1 英寸), 热合时间 = 1 秒
 热合压力 = 5 巴 (72 磅/英寸²), 剥离速度 = 8.5 毫米/秒

图 5



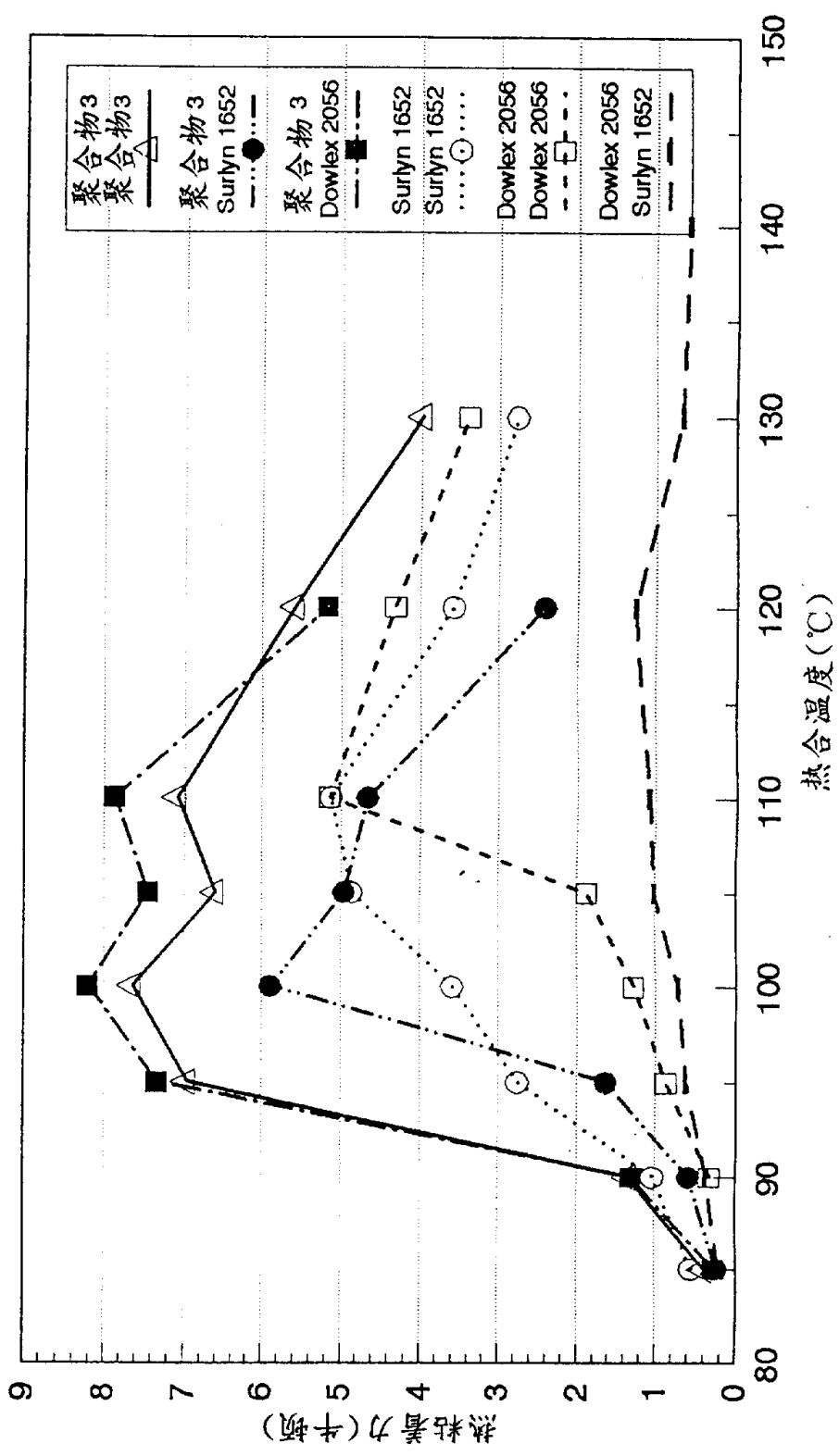
热粘试验: 76 微米 (3 密耳) HDPE/粘层/热合层共挤塑
 样品宽=15 毫米, 热合时间=0.5 秒, 剥离速度 200 毫米/秒
 热合压力=5 巴 (72 磅/英寸²), 延迟时间=0.4 秒

图6



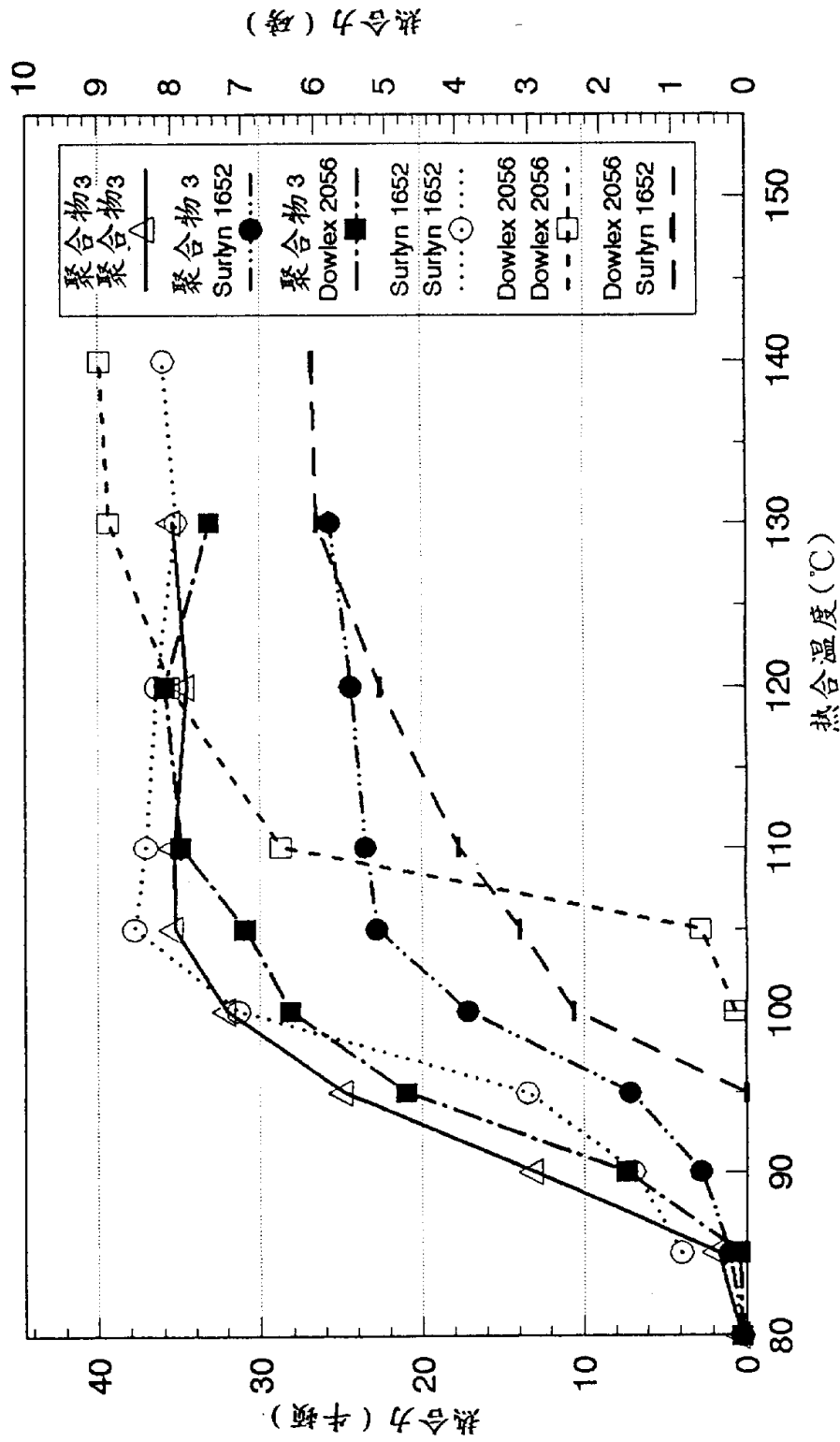
热合试验: 76 微米(3 密耳)HDPE/聚合物共挤塑
 样品宽=25.4 毫米(1 英寸), 热合时间=1 秒
 热合压力=5 巴(72 磅/英寸²), 剥离速度=8.5 毫米/秒

图 7



热粘试验: 76 微米(3 密耳)HDPE/粘层/热合层共挤塑
 样品宽=15 毫米, 热合时间=0.5 秒, 剥离速度 200 毫米/秒
 热合压力=5 巴(72 磅/英寸²), 延迟时间=0.4 秒

图 8



热粘试验: 76 微米(3 密耳)HDPE/聚合物共挤塑

样品宽=25.4 毫米(1 英寸), 热合时间=1 秒

热合压力=5 巴(72 磅/英寸²), 剥离速度=8.5 毫米/秒