(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113954475 A
(43)申请公布日 2022.01.21

(21)申请号 202110938119.3

(22)申请日 2015.02.19

(66)本国优先权数据
PCT/CN2014/072265 2014.02.19 CN

(62)分案原申请数据
201580014105.5 2015.02.19

(71)申请人 陶氏环球技术有限责任公司
地址 美国密歇根州

(72)发明人 胡玉山 A·洛伦佐
R·M·帕特尔 G·R·马钱德
云小兵

(74)专利代理机构 北京坤瑞律师事务所 11494
代理人 封新琴

(51)Int.Cl.
B32B 27/32(2006.01)
B32B 27/06(2006.01)
B32B 7/12(2006.01)
B29C 48/18(2019.01)

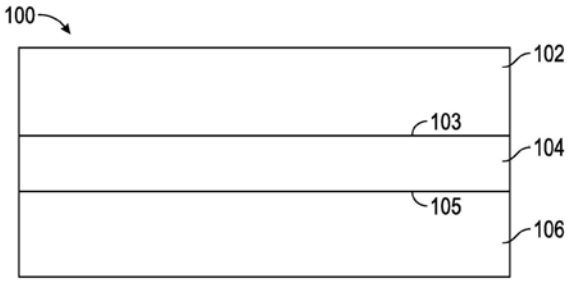
权利要求书2页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

多层膜、其制造方法和包含其的制品

(57)摘要

本文公开一种多层膜，其包含第一层和第二层；以及连接层；其中连接层包含结晶嵌段复合物并且其中连接层设置在第一层与第二层之间；第一层设置在连接层的第一表面上；第二层设置在连接层的第二表面上；其中第二表面与第一表面相对地设置；其中结晶嵌段复合物包含结晶乙烯类聚合物、结晶α-烯烃类聚合物以及包含结晶乙烯嵌段和结晶α-烯烃嵌段的嵌段共聚物。



CN 113954475 A

1.一种多层膜,其包含:

包含聚乙烯的第一层和包含聚丙烯的第二层;其中所述聚乙烯选自由以下各项组成的群组:超低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、高熔融强度高密度聚乙烯、超高密度聚乙烯或其组合;以及

连接层;其中所述连接层包含结晶嵌段复合物并且其中所述连接层设置在所述第一层与所述第二层之间;所述第一层设置在所述连接层的第一表面上;所述第二层设置在所述连接层的第二表面上;其中所述第二表面与所述第一表面相对地设置;其中所述结晶嵌段复合物包含结晶乙烯类聚合物、结晶α-烯烃类聚合物以及包含结晶乙烯嵌段和结晶α-烯烃嵌段的嵌段共聚物;其中所述结晶嵌段复合物特征在于以下一个或多个:

所述结晶嵌段复合物在230℃和2.16千克下根据ASTM D 1238测量时的熔体流动速率为0.1g/10min到30g/10min;

所述结晶嵌段复合物包含5重量%到95重量%结晶乙烯嵌段和95wt%到5wt%结晶α-烯烃嵌段;

所述结晶嵌段复合物的结晶嵌段复合指数为0.3到最多1.0;

其中所述多层膜的总厚度为20至75微米。

2.根据权利要求1所述的多层膜,其中所述连接层进一步包含弹性体;并且其中所述弹性体为均匀支化的乙烯-α-烯烃共聚物、聚烯烃弹性体、乙烯基芳香族嵌段共聚物或包含前述弹性体中至少一种的组合。

3.根据权利要求1所述的多层膜,其中所述聚乙烯包含线性低密度聚乙烯。

4.根据权利要求1所述的多层膜,其中所述聚丙烯选自由以下各项组成的群组:无规共聚物聚丙烯、抗冲共聚物聚丙烯、高抗冲聚丙烯、高熔融强度聚丙烯、全同立构聚丙烯、间同立构聚丙烯或包含前述聚丙烯中至少一种的组合。

5.根据权利要求1所述的多层膜,其中以所述多层膜的总厚度计,所述第一层的厚度为5%到30%,所述连接层的厚度为1%到20%并且所述第二层的厚度为50%到94%。

6.根据权利要求1所述的多层膜,其中所述多层膜的稳态热密封强度对于30μm的总膜厚度大于3.5lb/in(9.2N/15mm),对于50μm的总膜厚度大于5.7lb/in(15N/15mm)并且对于125μm的总膜厚度大于10lb/in(26.3N/15mm),当所述稳态热密封强度根据ASTM F-88(技术A)测量时;或

所述多层膜的热起始温度小于或等于100℃,其中所述热起始温度测定为最小温度,在所述最小温度获得1.0磅/英寸或2.6N/15mm的密封;或

所述多层膜在根据ASTM D1746测试时的透明性大于80%,并且在根据ASTM D 1003测试时的雾度小于3%。

7.根据权利要求1所述的多层膜,其中所述多层膜在层压之后的稳态密封强度大于8lb/in(21.0N/15mm),当所述稳态密封强度根据ASTM F-88(技术A)测量时。

8.一种制品,其包含根据权利要求1所述的多层膜。

9.一种制造多层膜的方法,其包含:

共挤出多层膜,所述多层膜包含:

包含聚乙烯的第一层和包含聚丙烯的第二层;其中所述聚乙烯选自由以下各项组成的群组:超低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、高熔融强度高密度聚

乙烯、超高密度聚乙烯或其组合;以及

连接层;其中所述连接层包含结晶嵌段复合物并且其中所述连接层设置在所述第一层与所述第二层之间;所述第一层设置在所述连接层的第一表面上;所述第二层设置在所述连接层的第二表面上;其中所述第二表面与所述第一表面相对地设置;其中所述结晶嵌段复合物包含结晶乙烯类聚合物、结晶α-烯烃类聚合物以及包含结晶乙烯嵌段和结晶α-烯烃嵌段的嵌段共聚物;其中所述结晶嵌段复合物特征在于以下一个或多个:

所述结晶嵌段复合物在230℃和2.16千克下根据ASTM D 1238测量时的熔体流动速率为0.1g/10min到30g/10min;

所述结晶嵌段复合物包含5重量%到95重量%结晶乙烯嵌段和95wt%到5wt%结晶α-烯烃嵌段;

所述结晶嵌段复合物的结晶嵌段复合指数为0.3到最多1.0;以及

吹塑或流延所述多层膜;其中所述多层膜的总厚度为20至75微米。

10.根据权利要求9所述的方法,其进一步包含在辊轧机或层压机中层压所述多层膜。

多层膜、其制造方法和包含其的制品

[0001] 本申请是申请日为2015年02月19日、申请号为201580014105.5(国际申请号为PCT/US2015/016607)、名称为“多层膜、其制造方法和包含其的制品”的发明专利申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉参考

[0003] 本申请要求于2014年2月19日提交的国际申请第PCT/CN2014/072265号的优先权，所述申请的全部内容以引用的方式并入本文中。

背景技术

[0004] 本公开涉及多层膜、其制造方法并且涉及包含其的制品。

[0005] 流延聚丙烯(CPP)膜已经使用了许多年。原料价格和新包装概念对促进CPP膜作为良好替代品用于使用柔性膜的包装行业也有较大影响。CPP膜一般与熔融范围比作为密封层的均聚聚丙烯低的丙烯类聚合物一起共挤出，以有助于较低的热密封起始温度-例如，无规聚丙烯共聚物或丙烯-乙烯-丁烯的三元共聚物。然而，对于无规聚丙烯共聚物或三元共聚物-聚丙烯，该密封起始温度较高。

[0006] 另一方面，线性低密度聚乙烯(LLDPE)，尤其是基于茂金属的聚乙烯提供较高的密封性能。然而，PP与LLDPE之间的固有的不相容性造成PP层与LLDPE层之间的分层，导致较差的粘合力和密封强度。因此，期望具有不会经历分层的包装膜。

发明内容

[0007] 本文公开一种多层膜，其包含第一层和第二层；以及连接层；其中连接层包含结晶嵌段复合物并且其中连接层设置在第一层与第二层之间；第一层设置在连接层的第一表面上；第二层设置在连接层的第二表面上；其中第二表面与第一表面相对地设置；其中结晶嵌段复合物包含结晶乙烯类聚合物、结晶α-烯烃类聚合物以及包含结晶乙烯嵌段和结晶α-烯烃嵌段的嵌段共聚物，并且其中以结晶乙烯类聚合物的总摩尔数计，结晶乙烯类聚合物以至少80摩尔％的量存在。

[0008] 本文还公开一种制造多层膜的方法，所述方法包含共挤出多层膜，所述多层膜包含第一层和第二层；以及连接层；其中连接层包含结晶嵌段复合物，并且其中连接层设置在第一层与第二层之间；第一层设置在连接层的第一表面上；第二层设置在连接层的第二表面上；其中第二表面与第一表面相对地设置；其中结晶嵌段复合物包含结晶乙烯类聚合物、结晶α-烯烃类聚合物以及包含结晶乙烯嵌段和结晶α-烯烃嵌段的嵌段共聚物；和吹塑或流延该多层膜。

附图说明

[0009] 图1为多层膜的示意图；

[0010] 图2为示出用于实例1和比较实例A、B和C的热密封结果的曲线图。

具体实施方式

[0011] “组合物”和类似术语意指两种或更多种材料的混合物，如与其它聚合物共混或含有添加剂、填料等的聚合物。组合物中包括预反应、反应和反应后混合物，其中后者将包括反应产物和副产物以及由预反应或反应混合物的一种或多种组分形成的反应混合物的未反应组分和分解产物(如果存在)。

[0012] “共混物”、“聚合物共混物”和类似术语意指两种或更多种聚合物的组合物。此类共混物可以是或可以不是可混溶的。此类共混物可以是或可以不是相分离的。此类共混物可以或可以不含有一种或多种结构域构型，如由透射电子光谱法、光散射、x射线散射以及本领域中已知的任何其它方法测定。共混物不是层压物，但层压物的一个或多个层可含有共混物。

[0013] “聚合物”意指通过使单体聚合制备的化合物，不论单体类型相同或不同。通用术语聚合物因此涵盖术语均聚物(通常用于指仅由一种类型单体制备的聚合物)及下文所定义的术语互聚物。其还涵盖互聚物的所有形式，例如无规、嵌段等。术语“乙烯/a-烯烃聚合物”和“丙烯/a-烯烃聚合物”指示如下所述的互聚物。应注意，尽管聚合物通常称为“由”单体“制成”、“基于”指定单体或单体类型、“含有”指定单体含量等，但此情况可显然理解为是指指定单体的聚合残余物而不是指未聚合物质。

[0014] “互聚物”意指通过使至少两种不同单体聚合来制备的聚合物。此通用术语包括共聚物(通常用于指由两种或更多种不同单体制备的聚合物)，并且包括由两种或更多不同单体制备的聚合物，例如三元共聚物、四元共聚物等。

[0015] “聚烯烃”、“聚烯烃聚合物”、“聚烯烃树脂”和类似术语意指由简单烯烃(也称为具有通式C_nH_{2n}的烯烃)作为单体制得的聚合物。聚乙烯通过在有或无一种或多种共聚单体下使乙烯聚合来生产，聚丙烯由在有或无一种或多种共聚单体等情况下使丙烯聚合来生产。因此，聚烯烃包括互聚物，如乙烯-α-烯烃共聚物、丙烯α-烯烃共聚物等。

[0016] 如本文所使用的“熔点”(参考所绘制的DSC曲线形状，也称为熔融峰)，通常如USP 5,783,638中所述由用于测量聚烯烃的熔点或峰的DSC(差示扫描量热法)技术测量。应注意，包含两种或更多种聚烯烃的许多共混物将具有多于一个熔点或峰；许多单独聚烯烃将仅包含一个熔点或峰。

[0017] 术语“和/或”包括“和”以及“或”。例如，术语A和/或B解释为意指A、B或A和B。

[0018] 本文公开一种具有增强密封特性的多层结晶聚丙烯膜结构。多层膜结构包含三个层：包含聚乙烯的第一层、外层或表层；包含结晶嵌段复合物的连接层；以及包含聚丙烯的第二层。第二层通过连接层粘结到第一层。相比于作为密封剂的无规共聚物或聚丙烯三元共聚物，此类多层膜具有优异的密封特性(例如，热密封和热粘性)。

[0019] 多层膜显示出良好的热密封强度、低热密封起始温度以及宽的热粘性窗口，这使得它们可用于包装食物产品。多层膜包含至少3个层，其中之一为连接层，该连接层包含结晶嵌段复合物(CBC)，任选聚烯烃类弹性体；任选聚丙烯并且任选聚乙烯。连接层用于将包含聚乙烯的第一层粘结到包含聚丙烯的第二层(其与第一层相对地设置)。

[0020] 现参考图1，多层膜100包含第一层102(也称为外层或表层)、连接层104和第二层106。连接层104包含彼此相对设置的第一表面103和第二表面105。第一层102在第一表面103处接触连接层104，而第二层106(其与第一层102相对设置)在第二表面105处接触连接

层104。

[0021] 如上所述，连接层104包含结晶嵌段复合物(CBC)，任选聚烯烃类弹性体；任选聚丙烯并且任选聚乙烯。

[0022] 术语“结晶嵌段复合物”(CBC)是指具有三种组分的聚合物：结晶乙烯类聚合物(CEP)(在本文中也称为软聚合物)、结晶α-烯烃类聚合物(CAOP)(在本文中也称为硬聚合物)以及包含结晶乙烯嵌段(CEB)和结晶α-烯烃嵌段(CAOB)的嵌段共聚物，其中嵌段共聚物的CEB与嵌段复合物中的CEP的组成相同并且嵌段共聚物的CAOB与嵌段复合物的CAOP的组成相同。此外，CEP与CAOP的量之间的组成分离将基本上与嵌段共聚物中的对应嵌段之间相同。当以连续方法生产时，结晶嵌段复合物的多分散指数(PDI)理想地为1.7到15，具体来说1.8到10，具体来说1.8到5，更具体来说1.8到3.5。此类结晶嵌段复合物描述于例如美国专利申请公开第2011/0313106号、第2011/0313108号以及第2011/0313108号中，所有专利都公布于2011年12月22日，关于结晶嵌段复合物、其制备方法以及其分析方法的描述以引用的方式并入本文中。

[0023] 结晶乙烯聚合物(CEP)(即，软嵌段)包含聚合乙烯单元的嵌段，其中任何共聚单体含量为10mol％或更小，具体来说在0mol％与10mol％之间，更具体来说在0mol％与7mol％之间并且最具体来说在0mol％与5mol％之间。结晶乙烯聚合物的对应熔点为具体来说75℃和高于75℃，具体来说90℃和高于90℃，并且更具体来说100℃和高于100℃。

[0024] 结晶α-烯烃类聚合物(CAOP)包含聚合α烯烃单元的高度结晶嵌段，其中以结晶α-烯烃类聚合物的总重量计，单体以大于83mol％，具体来说大于87mol％，更具体来说大于90mol％并且具体来说大于95mol％的量存在。在示例性实施例中，聚合的α烯烃单元为聚丙烯。在CAOP中的共聚单体含量小于17mol％，并且具体来说小于13mol％，并且更具体来说小于10mol％，并且最具体来说小于5mol％。具有丙烯结晶度的CAOP的对应熔点为80℃和高于80℃，具体来说为100℃和高于100℃，更具体来说为115℃和高于115℃上，并且最具体来说为120℃和高于120℃。在一些实施例中，CAOP包含所有或基本上所有的丙烯单元。

[0025] 可以用于CAOP的其它α-烯烃单元(除丙烯以外)的实例含有4到10个碳原子。这些实例为1-丁烯、1-己烯、4-甲基-1-戊烯并且1-辛烯为最优选的。优选的二烯烃为异戊二烯、丁二烯、1,4-戊二烯、1,4-己二烯、1,5-己二烯、1,7-辛二烯、1,9-癸二烯、二环戊二烯、亚甲基降冰片烯、5-亚乙基-2-降冰片烯等，或包含前述α-烯烃单元中至少一种的组合。

[0026] 结晶嵌段复合物的嵌段共聚物包含结晶乙烯嵌段(CEB)和结晶α烯烃嵌段(CAOB)。在结晶乙烯嵌段(CEB)中，以CEB的总重量计，乙烯单体以大于90mol％，具体来说大于93mol％，更具体来说大于95mol％并且具体来说大于90mol％的量存在。在示例性实施例中，结晶乙烯嵌段(CEB)聚合物为聚乙烯。以CEB的总重量计，聚乙烯以大于90mol％，具体来说大于93mol％并且更具体来说大于95mol％的量存在。如果在CEB中存在任何共聚单体，那么以CEB的总摩尔数计，共聚单体以小于10摩尔％，具体来说小于5摩尔％的量存在。

[0027] CAOB包含与含有4到10个碳原子的其它α-烯烃单元共聚合的聚丙烯嵌段。另一种α-烯烃单元的实例在上文提供。以CAOB的总摩尔数计，聚丙烯以大于或等于83摩尔％，具体来说大于87摩尔％并且更具体来说大于90摩尔％的量存在于CAOB中。以CAOB中的总摩尔数计，在CAOB中共聚单体含量小于17mol％，并且具体来说小于13mol％并且更具体来说小于10mol％。具有丙烯结晶度的CAOB的对应熔点为80℃和高于80℃，具体来说100℃和高于100

℃,更具体来说115℃和高于115℃,并且最具体来说120℃和高于120℃。在一些实施例中,CAOB包含所有或基本上所有丙烯单元。

[0028] 在一个实施例中,结晶嵌段复合物聚合物包含丙烯、1-丁烯或4-甲基-1-戊烯和一种或多种共聚单体。具体来说,嵌段复合物呈聚合形式包含丙烯和乙烯和/或一种或多种C_{4-20}α-烯烃共聚单体和/或一种或多种附加可共聚共聚单体或其包含4-甲基-1-戊烯和乙烯和/或一种或多种C_{4-20}α-烯烃共聚单体,或其包含1-丁烯和乙烯、丙烯和/或一种或多种C_{5}-C_{20}α-烯烃共聚单体和/或一种或多种额外可共聚共聚单体。附加合适的共聚单体选自二烯烃、环烯烃以及环状二烯烃、卤代乙烯基化合物和亚乙烯基芳香族化合物。优选地,单体为丙烯并且共聚单体为乙烯。

[0029] 在结晶嵌段复合物聚合物中的共聚单体含量可使用任何合适的技术测量,其中基于核磁共振(NMR)光谱分析的技术为优选的。

[0030] 结晶嵌段复合物的熔点Tm大于100℃,具体来说大于120℃并且更具体来说大于125℃。在实施例中,Tm在100℃到250℃,更具体来说120℃到220℃的范围内并且具体来说还在125℃到220℃的范围内。具体来说,嵌段复合物和结晶嵌段复合物的熔体流动速率(MFR)为0.1dg/min到1000dg/min,更具体来说0.1dg/min到50dg/min并且更具体来说0.1dg/min到30dg/min。

[0031] 在实施例中,结晶嵌段复合物的重均分子量(Mw)为10,000到约2,500,000克/摩尔(g/mol),具体来说35000到约1,000,000g/mol并且更具体来说50,000到约300,000g/mol,具体来说50,000到约200,000g/mol。软共聚物、硬聚合物以及嵌段共聚物的重量百分比的总和等于100%。

[0032] 在实施例中,本发明的结晶嵌段复合物聚合物包含0.5wt%到95wt%CEP、0.5wt%到95wt%CAOP和5wt%到99wt%嵌段共聚物。更优选地,结晶嵌段复合物聚合物包含0.5wt%到79wt%CEP、0.5wt%到79wt%CAOP和20wt%到99wt%嵌段共聚物并且更优选地0.5wt%到49wt%CEP、0.5wt%到49wt%CAOP和50wt%到99wt%嵌段共聚物。重量百分比以结晶嵌段复合物的总重量计。CEP、CAOP和嵌段共聚物的重量百分比的总和等于100%。

[0033] 优选地,本发明的嵌段共聚物包含5重量%到95重量%结晶乙烯嵌段(CEB)和95wt%到5wt%结晶α-烯烃嵌段(CAOB)。嵌段共聚物可包含10wt%到90wt%CEB和90wt%到10wt%CAOB。更优选地,嵌段共聚物包含25wt%到75wt%CEB和75wt%到25wt%CAOB,且甚至更优选地其包含30wt%到70wt%CEB和70wt%到30wt%CAOB。

[0034] 在一些实施例中,结晶嵌段复合物的结晶嵌段复合指数(CBCI)大于0,但小于约0.4或为0.1到0.3。在其它实施例中,CBCI大于0.4并且最多1.0。在一些实施例中,CBCI为0.1到0.9,约0.1到约0.8,约0.1到约0.7或约0.1到约0.6。此外,CBCI可以在约0.4到约0.7、约0.5到约0.7或约0.6到约0.9的范围内。在一些实施例中,CBCI在约0.3到约0.9,约0.3到约0.8,或约0.3到约0.7,约0.3到约0.6,约0.3到约0.5,或约0.3到约0.4的范围内。在其它实施例中,CBCI在约0.4到最多约1.0,约0.5到最多约1.0,或约0.6到最多约1.0,约0.7到最多约1.0,约0.8到最多约1.0,或约0.9到最多约1.0的范围内。

[0035] 以连接层104的总重量计,结晶嵌段复合物以30重量%到100重量%(wt%),具体来说40wt%到100wt%,并且更具体来说50wt%到100wt%的量存在。

[0036] 连接层104也可包含除结晶嵌段复合物(CBC)以外的任选弹性体。任选弹性体可为

乙烯-α-烯烃共聚物(这在上文已详述)、均匀支化的乙烯-α-烯烃共聚物、聚烯烃弹性体(例如,丙烯类弹性体)、乙烯基芳香族嵌段共聚物等,或包含前述弹性体中至少一种的组合。

[0037] 聚烯烃弹性体也可包含无规或嵌段丙烯聚合物(即,聚丙烯)。无规聚丙烯弹性体通常包含90摩尔%或更大的衍生自丙烯的单元。在丙烯共聚物中单元的其余部分衍生自至少一种α-烯烃的单元。

[0038] 丙烯共聚物的α-烯烃组分优选为乙烯(出于本发明的目的视为α-烯烃)或C_{4-20}线性、支化或环状α-烯烃。C_{4-20}α-烯烃的实例包括1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯和1-十八烯。α-烯烃还可含有环状结构,如环己烷或环戊烷,产生如3-环己基-1-丙烯(烯丙基环己烷)和乙烯基环己烷的α-烯烃。尽管在术语的经典意义中无α-烯烃,但某些环烯烃,如降冰片烯和相关烯烃,尤其5-亚乙基-2-降冰片烯为α-烯烃并且可以用于替代一些或全部上文所述α-烯烃。类似地,出于本发明的目的,苯乙烯和其相关烯烃(例如,α-甲基苯乙烯等)为α-烯烃。说明性无规丙烯共聚物包括(但不限于)丙烯/乙烯、丙烯/1-丁烯、丙烯/1-己烯、丙烯/1-辛烯等。说明性三元共聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯、乙烯/丙烯/1-丁烯以及乙烯/丙烯/二烯单体(EPDM)。

[0039] 在一个实施例中,无规聚丙烯共聚物的T_m大于120℃和/或熔解热大于70J/g(都通过DSC测量),并且优选地,但不一定经由齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)催化制备。

[0040] 在另一个实施例中,聚烯烃弹性体为丙烯-α-烯烃互聚物并且表征为具基本上全同立构丙烯序列。丙烯-α-烯烃互聚物包括丙烯类弹性体(PBE)。“基本上全同立构丙烯序列”意指具有通过^{13}C NMR测量,所述序列具有大于0.85;在替代方案中,大于0.90;在另一个替代方案中,大于0.92;并且在另一个替代方案中,大于0.93的全同立构三单元组(mm)。全同立构三单元组在本领域中是众所周知的并且在例如USP 5,504,172和国际公布第WO 00/01745号中描述,其指通过^{13}C NMR光谱测定,就共聚物分子链中的三单元组单元而言的全同立构序列。

[0041] 丙烯-α-烯烃共聚物包含衍生自丙烯的单元和衍生自一种或多种α-烯烃共聚单体的聚合物单元。用于制造丙烯-α-烯烃共聚物的示例性共聚单体为C_2和C_4到C_{10}α-烯烃;例如,C_2、C_4、C_6和C_8α-烯烃。

[0042] 丙烯-α-烯烃互聚物包含1重量%到40重量%的一种或多种α-烯烃共聚单体。丙烯-α-烯烃互聚物可具有根据ASTM D-1238(在230℃/2.16Kg下)测量的0.1到500克/10分钟(g/10min)范围内的熔体流动速率。丙烯-α-烯烃互聚物的结晶度在至少1重量%(熔解热(H_f)为至少2焦耳/克(J/g))到30重量%(H_f小于50J/g)范围内。丙烯-α-烯烃互聚物的密度通常小于0.895g/cm^3。丙烯-α-烯烃互聚物的熔点温度(T_m)小于120℃并且熔解热(H_f)小于70焦耳/克(J/g),如通过如USP 7,199,203中所述的差示扫描量热法(DSC)所测量。丙烯-α-烯烃互聚物的分子量分布(MWD)(定义为重均分子量除以数均分子量(Mw/Mn))为3.5或更小;或3.0或更小;或1.8到3.0。

[0043] 此类丙烯-α-烯烃互聚物进一步描述于USP 6,960,635和6,525,157中,其全部内容以引用的方式并入本文中。此类丙烯-α-烯烃共聚物可以商品名VERSIFY™商购自陶氏化学公司(The Dow Chemical Company),或以商品名VISTAMAXX™商购自埃克森美孚化学公司(ExxonMobil Chemical Company)。

[0044] 连接层104也可任选地包含均匀支化的乙烯-α-烯烃共聚物。这些共聚物为弹性的

并且可用单位点催化剂，如茂金属催化剂或限制几何构型催化剂制备并且熔点通常小于105℃，具体来说小于90℃，更具体来说小于85℃，甚至更具体来说小于80℃并且更具体来说小于75℃。熔点通过如(例如)USP 5,783,638中所描述的差示扫描量热法(DSC)测量。α-烯烃优选为C_{3-20}直链、支化链或环状α-烯烃。C_{3-20}α-烯烃的实例包括丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯以及1-十八烯。α-烯烃还可含有环状结构，如环己烷或环戊烷，产生如3-环己基-1-丙烯(烯丙基环己烷)和乙烯基环己烷的α-烯烃。

[0045] 说明性均匀支化的乙烯-α-烯烃共聚物包括乙烯/丙烯、乙烯/丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-辛烯、乙烯/苯乙烯等。说明性三元共聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯、乙烯/丙烯/丁烯、乙烯/丁烯/1-辛烯以及乙烯/丁烯/苯乙烯。该共聚物可以是无规共聚物或嵌段共聚物。

[0046] 可用于连接层104的市售均匀支化的乙烯-α-烯烃互聚物的实例包括均匀支化的线性乙烯-α-烯烃共聚物(例如三井石化产品有限公司(Mitsui Petrochemicals Company Limited)的TAFMER®和埃克森化学公司(Exxon Chemical Company)的EXACT®)，和均匀支化的基本上线性的乙烯-α-烯烃聚合物(例如，可购自陶氏化学公司的AFFINITY™和ENGAGE™聚乙烯)。可用于连接层104的示例性乙烯-α-烯烃共聚物为可商购自陶氏化学公司的AFFINITY™ EG 8100G。

[0047] 术语乙烯基芳香族嵌段共聚物意指具有至少一个乙烯基芳香族单体的嵌段链段以及至少一个饱和或不饱和弹性单体链段，并且更优选不具有既不是弹性又不是乙烯基芳香族的聚合物的嵌段的聚合物。乙烯基芳香族嵌段共聚物的实例为“苯乙烯嵌段共聚物或苯乙烯类嵌段共聚物”。术语“苯乙烯嵌段共聚物”或“苯乙烯类嵌段共聚物”意指具有至少一个苯乙烯类单体的嵌段链段以及至少一个饱和或不饱和弹性(橡胶)单体链段，并且更优选不具有既不是橡胶又不是苯乙烯类的聚合物的嵌段的聚合物。具有不饱和橡胶单体单元的合适的苯乙烯嵌段共聚物包括苯乙烯-丁二烯(SB)、苯乙烯-异戊二烯(SI)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯(SIS)、α-甲基苯乙烯-丁二烯-α-甲基苯乙烯、α-甲基苯乙烯-异戊二烯-α-甲基苯乙烯等。

[0048] 本文中使用术语“苯乙烯丁二烯嵌段共聚物”，其包括SB、SBS以及更高数目的苯乙烯(S)和丁二烯(B)的嵌段。类似地，使用术语“苯乙烯异戊二烯嵌段共聚物”，其包括具有至少一个苯乙烯和异戊二烯(I)中的一种的嵌段的聚合物。苯乙烯嵌段共聚物的结构可为线性或径向类型，并且为二嵌段、三嵌段或更高嵌段类型。在一些实施例中，具有至少四个不同嵌段或一对两个重复嵌段(例如，重复苯乙烯/丁二烯或苯乙烯/乙烯丙烯嵌段)的苯乙烯类嵌段共聚物是理想的。苯乙烯嵌段共聚物可以商标VECTOR®购自Dexco聚合物公司，以商标KRATON™购自科腾聚合物公司(KRATON Polymers)，以商标SOLPRENE™和K-Resin购自雪佛龙菲利浦化学公司(Chevron Phillips Chemical Co.)并且以商品名Styrolux™购自巴斯夫公司(BASF Corp)。苯乙烯嵌段共聚物任选地单独使用或与两种或更多种组合使用。

[0049] 嵌段共聚物的苯乙烯类部分优选为苯乙烯或其类似物或同源物的聚合物或互聚物，包括α-甲基苯乙烯和经环取代的苯乙烯，尤其环甲基化苯乙烯。优选的苯乙烯类为苯乙烯和α-甲基苯乙烯，其中苯乙烯为特备尤其优选的。

[0050] 苯乙烯类嵌段共聚物的弹性体部分任选为不饱和或饱和的。具有不饱和弹性体单

体单元的嵌段共聚物可包含丁二烯或异戊二烯的均聚物和这两种二烯中的一种或两种与少量苯乙烯类单体的共聚物。当所采用的单体为丁二烯时，优选的是丁二烯聚合物嵌段中约35摩尔％与约55摩尔％之间的缩合丁二烯单元具有1,2-构型。当此类嵌段氢化时，所得产物为乙烯和1-丁烯(EB)的规则共聚物嵌段或与其类似。如果所采用的共轭二烯为异戊二烯，那么所得氢化产物为乙烯和丙烯(EP)的常规共聚物嵌段或与其类似。优选的嵌段共聚物具有不饱和弹性体单体单元，更优选包括至少一个苯乙烯类单元链段和至少一个丁二烯或异戊二烯链段，其中SBS和SIS为最优选的。其中，SIS为优选的，因为已发现其对使聚丙烯与在组合物中的其它聚合物相容尤其有效。此外，SIS为优选的，是因为相比于SBS，其在制造期间交联形成凝胶的倾向较低。当流延拉幅线用于制造膜时，当其较高透明度和较低雾度为有利的时，苯乙烯丁二烯嵌段共聚物为替代优选的。

[0051] 弹性苯乙烯嵌段共聚物提供韧度和与在嵌段共聚物不存在下获得的相比较低的刚度。弹性行为由有利地至少约200％，具体来说至少约220％，更具体来说至少约240％，最具体来说至少约260％并且具体来说至多约2000％，更具体来说至多约1700％，最具体来说至多约1500％的拉伸百分比断裂伸长率的特性指示，如通过ASTM D412和/或ASTM D882的程序所测量。工业上，这种类型的大多数聚合物含有10wt％至80wt％苯乙烯。在聚合物的特定类型和形态内，随着苯乙烯含量增加，嵌段共聚物的弹性性质降低。

[0052] 嵌段共聚物的熔体流动速率(MFR)理想地为至少约2克/10分钟，具体来说至少约4克/10分钟(g/10min)，具体来说20g/10min，并且更具体来说30g/10min。根据ASTM方法D1238条件G测量MFR。

[0053] 优选的苯乙烯类嵌段共聚物包括苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物(“SIS”)、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(“SBS”)、苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物(“SEP”)；以及氢化苯乙烯类嵌段共聚物，如苯乙烯-(乙烯丁烯)-苯乙烯嵌段共聚物(“SEBS”)(例如，可以商品名Kraton™ 1657商购自科腾聚合物有限公司的SEBS)。优选地，连接层中所用的苯乙烯类嵌段共聚物为SBS。

[0054] 在一个实施例中，苯乙烯丁二烯嵌段共聚物具有径向或星形嵌段构型，其中聚丁二烯在核处并且聚苯乙烯在臂的顶端处。此类聚合物在本文中称为星形苯乙烯丁二烯嵌段共聚物并且在本领域中的技术内并且可以商品名K-Resin购自雪佛龙菲利浦化学公司。这些聚合物含有约27％或更多呈星形嵌段形式的丁二烯并且通常以聚苯乙烯的双峰分子量分布为特征。内部聚丁二烯链段具有约相同分子量，而外部聚苯乙烯链段具有不同分子量。这一特征有助于控制聚丁二烯链段厚度以获得改进的透明度。为了较高透明度，聚丁二烯链段厚度优选为可见光谱波长的约十分之一或更小。

[0055] 乙烯-α-烯烃共聚物已经如聚乙烯在上文描述并且将不再详述。下文将参考层106详述聚丙烯。

[0056] 如果使用弹性体，那么以连接层104的总重量计，弹性体以最多50wt％，具体来说5wt％到40wt％的量存在。

[0057] 连接层104也可任选地包含聚乙烯或聚丙烯。任选聚乙烯选自超低密度聚乙烯(ULDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、高熔融强度高密度聚乙烯(HMS-HDPE)、超高密度聚乙烯(UHDPE)及其组合。

[0058] 以连接层104的总重量计，任选的聚乙烯和/或任选的聚丙烯以最多50wt％，具体

来说10wt％到30wt％的量存在于连接层104中。

[0059] 连接层104的厚度为多层膜总厚度的1％到20％，具体来说2％到15％，并且更具体来说3％到10％。

[0060] 第一层102(也称为外层或表层)包含聚乙烯。聚乙烯选自超低密度聚乙烯(ULDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、中密度聚乙烯(MDPE)、高密度聚乙烯(HDPE)、高熔融强度高密度聚乙烯(HMS-HDPE)、超高密度聚乙烯(UHDPE)及其组合。

[0061] 在示例性实施例中，第一层102包含线性低密度聚乙烯(LLDPE)。LLDPE为乙烯和α-烯烃的共聚物(也称为互聚物)，所述α-烯烃具有3到12个碳原子，具体来说4到8个碳原子(例如，丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯等)，所述共聚物具有足够的α-烯烃含量以将共聚物的密度降低到LDPE的密度。术语“LLDPE”包括使用传统齐格勒-纳塔催化剂体系以及单位点催化剂(如茂金属)制造的树脂(有时称为“m-LLDPE”)两者。LLDPE含有比LDPE更少的长链分枝，并且包括进一步定义于美国专利5,272,236、美国专利5,278,272、美国专利5,582,923和美国专利5,733,155中的基本上线性乙烯聚合物；均匀支化的线性乙烯聚合物组合物，如美国专利第3,645,992号中的那些；非均匀支化的乙烯聚合物，如根据在美国专利第4,076,698号中所公开的方法制备的那些；和/或其共混物(如US 3,914,342或US 5,854,045中公开的那些)。LLDPE可通过任何方法制备，如气相聚合、溶液相聚合、浆液聚合或其组合。

[0062] 在一个实施例中，用于第一层102的LLDPE包含线性低密度聚乙烯，所述线性低密度聚乙烯在190℃和2.16kg下根据ASTM D 1238测量时的熔融指数I_2为0.25g/10min到20g/10min并且密度小于0.930克/平方厘米(根据ASTM D 792测量)。用于外层102的示例性LLDPE为ELITE™ AT 6111，其为乙烯-辛烯共聚物，熔融指数为3.7g/10min(在190℃和2.16kg下根据ASTM D1238测量)，密度为0.912g/cc(根据ASTM D 792测量)并且可商购自陶氏化学公司。可以用于外层102和外层110的其它示例性LLDPE为线性乙烯类聚合物，如DOWLEX™聚乙烯树脂、ELITE™和ELITE AT™商标增强聚乙烯树脂，所有可购自陶氏化学公司，以及Exceed™茂金属聚乙烯，可购自埃克森美孚化学公司。

[0063] 用于外层的另一个示例性聚乙烯为均匀支化的乙烯-α-烯烃共聚物。这些共聚物可用单位点催化剂，如茂金属催化剂或限制几何构型催化剂制备并且熔点通常小于105℃，具体来说小于90℃，更具体来说小于85℃，甚至更具体来说小于80℃并且更具体来说小于75℃。熔点通过如(例如)USP5,783,638中所描述的差示扫描量热法(DSC)测量。α-烯烃优选为C_{3-20}直链、支化链或环状α-烯烃。C_{3-20}α-烯烃的实例包括丙烯、1-丁烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯、1-十四烯、1-十六烯以及1-十八烯。α-烯烃还可含有环状结构，如环己烷或环戊烷，产生如3-环己基-1-丙烯(烯丙基环己烷)和乙烯基环己烷的α-烯烃。

[0064] 说明性均匀支化的乙烯-α-烯烃共聚物包括乙烯/丙烯、乙烯/丁烯、乙烯/1-己烯、乙烯/1-辛烯、乙烯/苯乙烯等。说明性三元共聚物包括乙烯/丙烯/1-辛烯、乙烯/丙烯/丁烯、乙烯/丁烯/1-辛烯以及乙烯/丁烯/苯乙烯。该共聚物可以是无规共聚物或嵌段共聚物。

[0065] 可用于外层102的市售均匀支化的乙烯-α-烯烃互聚物的实例包括均匀支化的线性乙烯-α-烯烃共聚物(例如，三井石化产品有限公司的TAFMER®和埃克森化学公司的EXACT®)，和均匀支化的基本上线性的乙烯-α-烯烃聚合物(例如，可购自陶氏化学公司

的AFFINITY™和ENGAGE™聚乙烯)。这些互聚物中的任一种或它们的组合还可用于第一层102。示例性互聚物为可商购自陶氏化学公司的AFFINITY PL1850G。

[0066] 丙烯-α-烯烃互聚物还可用作优选熔点为90℃到145℃的第一层102(密封层)。

[0067] 第一层102的厚度为多层膜总厚度的15％到30％,具体来说10％到30％,具体来说15％到25％。

[0068] 第二层106(也称为基层106)包含聚丙烯。聚丙烯选自无规共聚物聚丙烯(rcPP)、抗冲共聚物聚丙烯(hPP+至少一种弹性抗冲改性剂)(ICPP)或高抗冲聚丙烯(HIPP)、高熔融强度聚丙烯(HMS-PP)、全同立构聚丙烯(iPP)、间同立构聚丙烯(sPP)或包含前述聚丙烯中的至少一种的组合。

[0069] 聚丙烯一般呈均聚物聚丙烯的全同立构形式,但还可使用聚丙烯的其它形式(例如,间同立构或无规立构的)。然而,聚丙烯抗冲共聚物(例如,其中采用使乙烯与丙烯反应的二次共聚合步骤的那些)和无规共聚物(也经反应剂改性并且通常含有与丙烯共聚的1.5％至7％乙烯)还可用于层106。多种聚丙烯聚合物的全面论述包含于《现代塑胶百科全书/89(Modern Plastics Encyclopedia/89)》,1988年10月中旬发行,第65卷,第11期,第86至92页中,其整个公开内容以引入的方式并入本文中。用于本发明的聚丙烯的分子量和由此熔体流动速率取决于应用而变化。本文中可用的聚丙烯的熔体流动速率一般为约0.1克/10分钟(g/10min,在230℃和2.16kg下根据ASTM D1238测量)到约100g/10min,具体来说0.5g/10min到约80g/10min,并且具体来说4g/10min到约70g/10min。丙烯聚合物可为聚丙烯均聚物,或其可为无规共聚物或甚至抗冲共聚物(其已含有橡胶相)。聚丙烯可以通过使用齐格勒-纳塔或茂金属催化剂生产。此类丙烯聚合物的实例包括ExxonMobil™ hPP 4712E1(由埃克森美孚(Exxon Mobil)制备)、hPP H03G-05(由Ineos制备)以及MOPLEN和PROFAX(由Lyondell制备)。

[0070] 以第二层106的总重量计,第二层106可含有40wt％到100wt％,具体来说60wt％到100wt％的量的聚丙烯。

[0071] 以第二层的总重量计,第二层106可任选地含有最多40wt％,具体来说10wt％到35wt％的量的弹性体。弹性体可以是乙烯-α-烯烃共聚物(其已在上文详述)、聚烯烃弹性体(例如,丙烯类弹性体)、乙烯基芳香族嵌段共聚物或其组合(如已在上文详述)。以第二层的总重量计,第二层106也可含有最多40wt％,具体来说10wt％到35wt％的量的聚乙烯。聚乙烯在上文已进行描述,并且将不再详述。

[0072] 以多层膜100的总厚度计,第二层106(即,基层)的厚度为50％到94％,具体来说65％到90％并且更具体来说70％到85％。在示例性实施例中,第二层的厚度为多层膜总厚度的至少66％。在另一个实施例中,第二层106还可为多层。

[0073] 多层膜100的总厚度为10到250微米,具体来说20到130微米并且更具体来说20到75微米。

[0074] 多层膜100的每层可含有其它添加剂,如蜡、抗氧化剂、抗臭氧剂、脱模剂、杀生物剂、热稳定剂、颜料、染料、红外吸收剂、紫外线稳定剂等,或包含前述添加剂中至少一种的组合。

[0075] 多层膜的多个层中的一个层可任选地包含除降低成本以外可降低熔融粘度的蜡。合适的蜡的非限制性实例包括石油蜡、聚烯烃蜡(如低分子量聚乙烯或聚丙烯)、合成蜡、石

蜡以及熔点为约55℃到约110℃的微晶蜡、费舍尔-托普希蜡(Fischer-Tropsch waxes)或包含前述蜡中的至少一种的组合。在一些实施例中,蜡为数均分子量为约400g/mol到约6,000g/mol的低分子量聚乙烯均聚物或互聚物。

[0076] 在另外实施例中,多层膜的层中的每层可任选地包含抗氧化剂或稳定剂。合适的抗氧化剂的非限制性实例包括胺类抗氧化剂,如烷基二苯胺、苯基-α-萘胺、经烷基或芳烷基取代的苯基-α-萘胺、烷基化对亚苯基二胺、四甲基-二胺基二苯胺等;和位阻苯酚化合物,如2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚;1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯甲基)苯;四[(亚甲基(3,5-二叔丁基-4-羟基氢化肉桂酸酯)]甲烷(例如,IRGANOX™ 1010,来自纽约Ciba Geigy(Ciba Geigy,New York);十八烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基肉桂酸酯(例如,IRGANOX™ 1076,可商购自Ciba Geigy)以及其组合。当使用时,以任何特定层的总重量计,组合物中抗氧化剂的量可以最多约1wt%,具体来说0.05wt%到0.75wt%,并且具体来说0.1wt%到0.5wt%。

[0077] 在另外实施例中,本文中所公开的组合物任选地可包含可防止或降低组合物通过UV辐射发生降解的UV稳定剂。合适的UV稳定剂的非限制性实例包括二苯甲酮、苯并三唑、芳基酯、草酰替苯胺、丙烯酸酯、甲脒碳黑、位阻胺、镍淬灭剂、位阻胺、酚系抗氧化剂、金属盐、锌化合物等,或包含前述UV稳定剂中的至少一种的组合。在使用时,以特定层的总重量计,任何特定层中紫外线稳定剂的量可为约大于0到约1wt%,具体来说0.05wt%到0.75wt%,并且具体来说0.1wt%到0.5wt%。

[0078] 在另外实施例中,本文中所公开的组合物任选地可以包含着色剂或颜料。在本文中所公开的粘合组合物中可使用本领域的普通技术人员已知的任何着色剂或颜料。合适的着色剂或颜料的非限制性实例包括无机颜料(如二氧化钛和炭黑)、酞菁颜料以及其它有机颜料(如IRGAZIN®、CROMOPHTAL®、MONASTRAL®、CINQUASIA®、IRGALITE®、ORASOL®),所有这些均可购自纽约塔利镇汽巴精化(Ciba Specialty Chemicals,Tarrytown,NY)。在使用时,以多层膜的任何特定层的总重量计,任何特定层中着色剂或颜料的量可以最多10wt%,具体来说0.1wt%到5wt%,并且更具体来说0.5wt%到2wt%的量存在。

[0079] 在另外实施例中,本文中所公开的组合物任选地可包含聚合物加工助剂(如来自达尼昂公司(Dyneon Corporation)的Dynamar™ 5911)、防结块剂和助滑添加剂。这些添加剂可有利地用于降低粘性并且将摩擦系数改进到所期望水平,以便于处理。

[0080] 在一个实施例中,在一种制造膜100的方法中,将用于多层膜100的层102、104以及106中的每个的相应组合物进料到独立装置中,在所述装置中其经受剪切力、延伸力以及拉伸力。将前述力施加到组合物上的装置可以在挤出机(单螺杆或双螺杆)、亨舍尔混合器(Henschel mixer)、瓦林掺合器(Waring blender)、巴适捏合机(Buss Kneader)、班伯里密炼机(Banbury)、辊轧机(两个或更多个辊)、高剪切叶轮分散器、和面机等中实施。可以在亨舍尔混合器、瓦林掺合器、高剪切叶轮分散器等中将多层膜中的任何层的成分干式混合或溶液共混,之后挤出。

[0081] 在示例性实施例中,将用于相应层中的每个的组合物进料到独立挤出机中。将用

于第一层102的组合物进料到第一挤出机中，将用于连接层104的组合物进料到第二挤出机中，并且将用于第三层106的组合物进料到第三挤出机中。将来自相应挤出机的组合物进料至单个模具中并且共挤出以形成多层膜。然后，吹塑共挤出的膜以形成期望厚度的多层膜。在实施例中，用具有两个或更多个辊的辊轧机将共挤出后的多层膜层压。

[0082] 在另一个实施例中，在制造多层膜的另一种方法中，每层可以单独挤出，并且所述挤出层然后可以形成层压物(如挤压层压、热层压、压缩模制、粘合剂层压)。压缩模制或层压可以在辊轧机中或在压缩模制压力机或层压机中实施。

[0083] 在一个实施例中，可以流延多层膜，即，从挤出机挤出到骤冷膜的流体流中。在实施例中，可以流延多层膜中的每层，并且如果需要，相应的膜然后在辊轧机中层压在一起。

[0084] 如上文所详述，可以将多个多层膜层压在一起以形成单个多层膜。当将两个或更多个多层膜层压在一起时，必要时可以省略共用层中的至少一层。举例来说，如果将两个多层膜层压在一起，那么可以省略第二层106中的至少一层。因此，尽管单个多层膜含有3个层，但层压在一起的两个多层膜将含有5个层，并且三个多层膜将含有7个层。

[0085] 另外，多层膜100可粘合层压到压力片材或其它衬底的表面，所述衬底通常为聚丙烯、聚酯或尼龙。通常，将溶解于液体(水或溶剂)中的粘结剂施加到幅材中的一个幅材上，之后在干燥烘箱中蒸发。在强的压力下并且使用加热辊将粘合剂涂布的幅材层压到另一个幅材，这改进层压体的粘合强度。

[0086] 本文所公开的多层膜展现出高的热密封强度，对于30μm的总膜厚度为密封强度优选地大于3.5lb/in(9.2N/15mm)，对于50μm的总膜厚度密封强度大于5.7lb/in(15N/15mm)并且对于125μm的总膜厚度密封强度大于10lb/in(26.3N/15mm)。层压膜的密封强度优选大于8lb/in(21.0N/15mm)，并且更优选大于10lb/in(26.3N/15mm)。本发明的优选膜还展现出低热起始温度，如小于或等于110℃并且更优选小于或等于100℃。另外，本发明的优选膜具有良好的光学透明度和机械特性。因此，本发明的优选膜可满足用于食品包装市场的热密封和其它性能要求。

[0087] 本文中所公开的多层膜和制造所述膜的方法例示于以下实例中。

[0088] 实例

[0089] 实施此实例以表明制造本文所公开的多层膜的方法以及这些膜的特性。制造多种不同的膜并且测试以测定它们的特性。用于这些材料的组合物在表1中示出。表2和表3示出结晶嵌段复合物的不同特性。表3示出了结晶嵌段复合指数估计值，而表2示出了结晶嵌段复合物的物理特性。

[0090] 表1

[0091]

材料	MI (190°C, g/10min)	MFR (230°C, g/10min)	密度 (g/cm^3)	供应商

[0092]

CBC 1		6.7	0.902	50/50 EP/iPP，在 EP 中 90 wt% C2
CBC 2		10.1	0.906	50/50 EP/iPP，在 EP 中 90 wt% C2
CBC 3		6.6	0.895	40/60 EP/iPP，在 EP 中 90 wt% C2，在 iPP 中 9% C2
hPP DX5E66（PP1）		8.7	0.9	布拉斯科（Braskem）
hPP D115 （PP2）		11	0.9	布拉斯科
ELITE™ AT 6111（PE1）	3.7		0.912	陶氏化学公司
ELITE™ 5230（PE2）	4.0		0.916	陶氏化学公司
DOWLEX™ 2247（PE3）	2.3		0.917	陶氏化学公司
VERSIFY™ 3200（PBE1）		8	0.878	陶氏化学公司
Cosmoplene FL7641L（ter-PP）		7	0.9	新加坡聚烯烃公司（TPC）（The Polyolefin Company（TPC），Singapore）

[0093] 参考表1，均使用串联连接的两个连续搅拌槽反应器(CSTR)制备CBC1、CBC 2和CBC3。第一反应器的体积为约12加仑(gallon)，而第二反应器为约26加仑。每个反应器都充满液体并且设定成在稳态条件下操作。根据在表1中概述的方法条件，将单体、溶剂、催化剂、助催化剂-1、助催化剂-2和CSA-1流到第一反应器。然后，如以下表1A中所述的第一反应器内含物流到串联的第二反应器。将附加催化剂、助催化剂-1和助催化剂-2添加到第二反应器。以下表2和表3示出了CBC 1、CBC 2和CBC 3的分析特性。

[0094] 用于生产CBC 1、CBC 2和CBC3的方法条件在表2中示出。参考表1A，催化剂-1([[rel-2',2"'-[(1R,2R)-1,2-环己烷二基双(亚甲基氧基-κO)]双[3-(9H-咔唑-9-基)-5-甲基[1,1'-联二苯]-2-羟连-κO]](2-)]二甲基-铪)和助催化剂-1，四(五氟苯基)硼酸盐的甲基二(C_{14-18}烷基)铵盐的混合物(其通过基本上如USP 5,919,983，实例2中所公开的使长链三烷基胺(Armeen™ M2HT，可购自阿克苏-诺贝尔有限公司(Akzo-Nobel,Inc))、HCl和Li[B(C_6F_5)$_4$]反应制备)，这两者催化剂均购自博尔德科技公司(Boulder Scientific)并且不经进一步纯化即使用。

[0095] CSA-1(二乙基锌或DEZ)和助催化剂-2(改性的甲基铝氧烷(MMAO))购自阿克苏诺贝尔并且不经进一步纯化即使用。用于聚合反应的溶剂为获自埃克森美孚化学公司的烃混合物(ISOPAR®E)且在使用之前经由13-X分子筛床纯化。

[0096] 表2

[0097]

材料	CBC1		CBC2		CBC3	
反应器	第1反应器	第2反应器	第1反应器	第2反应器	第1反应器	第2反应器
反应器控制温度（℃）	140	129	153	130	152	130
溶剂进料（lb/hr）	241	245	343	101	273	141
丙烯进料（lb/hr）	5.5	48.6	3.4	44.1	2.7	48.4
乙烯进料（lb/hr）	46.0	0	41.7	0	33.2	4.1
氢气进料SCCM）	9.7	49.8	0	0	0	0
反应器丙烯浓度（g/L）	3.2	1.46	0	2.42	0.25	2.74
催化剂效率（gPoly/gM）*1.0E6	1.39	0.04	0.247	0.138	0.27	0.32
催化剂流量（lb/hr）	0.24	2.25	0.31	0.53	0.66	0.79
催化剂浓度（ppm）	150	500	600	600	200	200
助催化剂-1流量（lb/hr）	0.24	1.41	0.62	0.53	0.94	1.12
助催化剂-1浓度（ppm）	2000	8000	2729	7082	1400	1400
助催化剂-2流量（lb/h）	1.27	1.41	0.72	0.73	0.91	0.18
助催化剂-2浓度（ppm）	1993	1800	3442	1893	1993	1993
DEZ流量（lb/h）	1.35	0	1.49	0	1.45	0
DEZ浓度（ppm）	45000	0	30000	0	30000	0

[0098] 结晶嵌段复合物CBC 1、CBC 2和CBC 3的特性在表3中示出。

[0099] 表3

[0100]

实例	MFR（230°C/2.16 kg）	由 HTLC 或 TGIC 分离的 PP 的 wt%	Mw Kg/mol	Mw/Mn	C_2 的总 wt%	Tm（℃）峰 1(峰 2）	熔融焓（J/g）	结晶嵌段复合指数
CBC1	6.7	19.6（HTLC）	114	2.90	48.3	131（105）	90	0.579
CBC2	10.1	20.3（HTLC）	92	3.50	48.1	130（105）	103	0.566
CBC3	6.6	21.0（TGIC）	119	3.08	42.9	107	87	0.639

[0101] 聚合物表征方法，所使用的方法的论述还可以在例如美国专利公开第2011/0313106号、第2011/0313107号和第2011/0313108号中找到。

[0102] 根据ASTM D-1238(230℃;2.16kg)测量熔体流动速率(MFR)。结果以克/10分钟为单位报告。

[0103] 热梯度相互作用色谱法(TGIC)为优选的，例如，如在美国专利公开第2012/0227469号中所论述。

[0104] 根据美国专利第8,076,147号和美国专利申请公开第2011/152499号中所公开的方法执行高温液相色谱法(HTLC)，这两者均以引用的方式并入本文中。通过如下所述的方法分析样品。

[0105] 将Waters GPCV2000高温SEC色谱重新配置以构造HT-2DLC仪器。将两个岛津(Shimadzu)LC-20AD泵通过二元混合器连接到GPCV2000中的注射器阀门。将第一尺寸(D1)HPLC柱连接在注射器与10通开关阀(瓦尔科有限公司(Valco Inc))之间。将第二尺寸(D2)SEC柱连接在10通阀与LS(瓦里安有限公司)、IR(浓度和组成)、RI(折射率)和IV(固有粘度)检测器之间。RI和IV为GPCV2000中的内置式检测器。IR5检测器由西班牙巴伦西亚的珀里莫

查公司(PolymerChar,Valencia,Spain)提供。

[0106] 柱:D1柱为购自赛默科技(Thermo Scientific)的高温Hypercarb石墨柱(2.1×100mm)。D2管柱是购自瓦里安(Varian)的PLRapid-H柱(10×100mm)。

[0107] 试剂:HPLC级三氯苯(TCB)购自飞世尔科技(Fisher Scientific)。1-癸醇和癸烷来自奥德里奇(Aldrich)。2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚(Ionol)也购自奥德里奇。

[0108] 样品制备:将0.01g至0.15g聚烯烃样品置于10mL Waters自动采样瓶中。随后向所述瓶中添加7mL含200ppm Ionol的1-癸醇或癸烷。在向样品瓶喷射氮气约1分钟之后,将样品瓶放置在温度设定在160℃下的经加热振荡器上。通过在所述温度下将所述瓶振荡2小时进行溶解。然后将所述瓶转移到自动取样器进行注射。

[0109] HT-2DLC:D1流动速率为0.01mL/min。运行前10分钟的流动相的组成为100%弱洗脱剂(1-癸醇或癸烷)。然后在489分钟内将组成增加到60%的强洗脱剂(TCB)。持续489分钟收集数据,489分钟作为未经处理色谱图的持续时间。每三分钟开关10通阀,得到489/3=163SEC色谱图。在489min数据采集时间之后使用运行后梯度,从而对管柱进行清洁和平衡以便下次运行:

[0110] 清洁步骤:

[0111] 1.490min:流率=0.01min;//从0到490min,维持恒定流动速率0.01mL/min。

[0112] 2.491min:流率=0.20min;//将流动速率增加到0.20mL/min。

[0113] 3.492min:B%=100;//将流动相组成增加到100%TCB

[0114] 4.502min:B%=100;//使用2mL TCB洗涤所述柱

[0115] 平衡步骤:

[0116] 5.503min:B%=0;//将流动相组成改为100%1-癸醇或癸烷

[0117] 6.513min:B%=0;使用2mL弱洗脱剂平衡所述柱

[0118] 7.514min:流率=0.2ml/min;//从491min到514min,维持恒定流动速率0.2mL/min。

[0119] 8.515min:流率=0.01mL/min;//将流动速率降低到0.01mL/min。

[0120] 在步骤8之后,流动速率和流动相组成与运行梯度的初始条件相同。

[0121] D2流动速率为2.51mL/min。将两个60μL环安装在10通开关阀上。每一次开关阀门,将来自D1柱的30μL洗脱剂加载到SEC柱上。

[0122] 通过EZChrom,经由SS420X模拟数字转换盒收集IR、LS15(在15°下的光散射信号)、LS90(在90°下的光散射信号)和IV(固有粘度)信号。以ASCII格式导出色谱图并且将其导入自编MATLAB软件中进行数据简化。使用聚合物组合物的适当校准曲线和保留体积,分析在嵌段复合物中含有硬嵌段和软嵌段的具有类似性质的聚合物。校准聚合物的组成(分子量和化学组成两者)应该是窄的并且在分析期间跨越合理的分子量范围以涵盖相关组成。原始数据的分析计算如下:通过绘制每一切割的IR信号(来自所述切割的总IR SEC色谱图)随洗脱体积而变的图来重新建构第一尺寸HPLC色谱图。IR对D1洗脱体积通过总IR信号进行归一化,从而获得重量分数对D1洗脱体积的曲线图。从重新建构的IR测量和IR甲基色谱图获得IR甲基/测量比率。使用从SEC实验获得的PP wt.%(通过NMR)对甲基/测量的校准曲线,将所述比率转换成组成。从重新建构的IR测量和LS色谱图获得MW。在使用PE标准校准IR和LS检测器之后,将所述比率转换成MW。

[0123] 使用凝胶渗透色谱法(GPC)测量分子量分布(MWD)。尤其是,使用常规GPC测量法来测定聚合物的重均分子量(Mw)和数均分子量(Mn)并且测定MWD(其被计算为Mw/Mn)。用高温GPC仪器(聚合物实验室公司(Polymer Laboratories,Inc.),型号PL220)分析样品。所述方法基于流体动力学体积的概念采用众所周知的通用校准方法,并且使用窄聚苯乙烯(PS)标准与四个混合的A 20μm柱(来自安捷伦(Agilent)(以前是聚合物实验室公司)的PLgel混合的A)一起进行校准。在140℃的系统温度下进行操作。以在1,2,4-三氯苯溶剂中“2mg/mL”浓度制备样品。流动速率是1.0mL/min,并且注射大小是100微升。

[0124] 如所论述,分子量测定值通过使用窄分子量分布聚苯乙烯标准(来自聚合物实验室)以及其洗脱体积来进行推断。等效聚乙烯分子量通过使用聚乙烯和聚苯乙烯的适当马克-霍温克(Mark-Houwink)系数(如由Williams和Ward在聚合物科学期刊(Journal of Polymer Science),聚合物快报(Polymer Letters),第6卷(621)1968中所述)导出以下方程来测定:

[0125] $M_{聚乙烯}=a*(M_{聚苯乙烯})^{b}$。

[0126] 在此方程中,a=0.4316并且b=1.0(如Williams和Ward,聚合物科学期刊,聚合物快报,6,621(1968)中所述)。使用VISCOTEKTriSEC软件3.0版本执行聚乙烯等效分子量计算。

[0127] 使用通过在10mm NMR管中将约2.7g四氯乙烷-d2/邻二氯苯的50/50混合物(即0.025M在乙酰基丙酮酸铬(延迟试剂)中)添加到0.21g样品中制备的样品,执行^{13}C核磁共振(NMR)。通过将所述管和其内含物加热到150℃而使样品溶解并且均质化。使用配备有Bruker Dual DUL高温CryoProbe的Bruker 400MHz光谱仪收集数据。在125℃的样品温度下,使用每个数据文件320个瞬态、7.3秒脉冲重复延迟(6秒延迟+1.3秒获取时间)、90度翻转角和反门控去耦采集数据。在锁定模式下对非自旋样品进行所有测量。将样品均质化,随后立即插入加热的(130℃)NMR换样器,并且在数据获取前使其在探针中热平衡15分钟。结晶嵌段复合物聚合物中的共聚单体含量可使用该技术测量。

[0128] 差示扫描量热法(DSC)用于测量聚合物中的结晶度。称出约5mg到8mg聚合物样品并且将其置于DSC盘中。将盖子在盘上卷边以确保封闭的氛围。将样品盘置于DSC单元中,并且然后以约10℃/min的速率加热,到对于PE加热到180℃的温度(对于聚丙烯或“PP”加热到230℃)。使样品在此温度下保持三分钟。然后,对于PE,以10℃/min的速率将样品冷却到-60℃(对于PP冷却到-40℃),并且在所述温度下等温保持三分钟。接着以10℃/min的速率加热样品,直到完全熔融(第二次加热)。通过由第二加热曲线测定的熔解热(H_f)除以对于PE 292J/g理论熔解热(对于PP,165J/g),并且将这个数量乘以100来计算结晶度%(例如,结晶度%=(H_f/292J/g)×100(对于PE))。除非另外说明,否则每个聚合物的熔点(T_m)是由第二加热曲线来测定(峰Tm),并且结晶温度(T_c)是由第一冷却曲线来测定(峰Tc)。

[0129] 计算结晶嵌段复合物的组成为,根据方程1,对来自聚合物中每种组分的丙烯的重量%进行求和,得到(整体聚合物)丙烯和/或乙烯的总重量%。此质量平衡方程可以用于定量存在于嵌段共聚物中PP和PE的量,如下文关于方程1所论述。此质量平衡方程还可用于定量二元共混物或扩展到三元或n-组分共混物中PP和PE的量。对于结晶嵌段复合物,PP或PE的总量包含于存在于嵌段和非结合PP和PE聚合物内。

[0130] 应注意,丙烯(C_3)的总重量%优选地测量自表示存在于整体聚合物中的C_3总量的

C^{13} NMR或一些其它组成测量。PP嵌段中丙烯的重量%(wt%C_{3PP})设定为100或如果另外自其DSC熔点、NMR测量或其它组成估计已知,那么所述值可付诸实施。类似地,在PE嵌段中丙烯的重量%(wt%$C3_{PE}$)设定为100或如果另外自其DSC熔点、NMR测量或其它组成估计已知,那么所述值可付诸实施。

[0131] 基于以下表3A中示出的方法测量参考表3的结晶嵌段复合指数(CBCI)。具体来说,在二嵌段共聚物内的CEB与CAOB的比率与总体结晶嵌段复合物中的结晶乙烯与结晶α-烯烃的比率相同的假设下,CBCI提供结晶嵌段复合物内的嵌段共聚物的量的估计。基于对单独催化剂动力学和经由如说明书中所述的链梭移催化形成二嵌段的聚合机制的理解,此假设对于这些统计烯烃嵌段共聚物而言是有效的。此CBCI分析示出,经分离PP的量小于如果聚合物为丙烯均聚物(在此实例中,CAOP)和聚乙烯(在此实例中,CEP)的简单共混物。因此,聚乙烯级分含有可观量的丙烯,如果聚合物为聚丙烯和聚乙烯的简单共混物,那么其将不另外存在。为解释此"额外丙烯",可以执行质量平衡计算以估计CBCI,所述CBCI来自聚丙烯和聚乙烯级分的量和存在于通过高温液相色谱(HTLC)分离的级分中每种的丙烯重量%。

[0132] 表3A

[0133]

行号	变量	来源	CBC 1	CBC 2	CBC 3
1	总的C3 wt%总计	测量	51.700	51.900	57.100
2	在PP嵌段/聚合物中C3的wt%	测量	99.000	99.000	91.000
3	PE嵌段/聚合物中C3的wt%	测量	10.500	10.500	10.000
4	(在嵌段或聚合物中)PP的重量分数	以下方程2	0.466	0.468	0.581
5	(在嵌段或聚合物中的)PE的重量分数	1-4行	0.534	0.532	0.419
	HTLC分开的分析				
6	分离PP的重量分数	测量	0.196	0.203	0.210
7	PE级分的重量分数	测量	0.804	0.797	0.790
8	PE-级分中C3的wt%	以下方程4	40.169	39.903	48.100
9	PE级分中PP-二嵌段的重量分数	以下方程6	0.335	0.332	0.470
10	PE级分中PE的重量分数	1-10行	0.665	0.668	0.530
11	PE级分中二嵌段的重量分数	10/4行	0.720	0.710	0.809
12	结晶嵌段复合指数(CBCI)	以下方程7	0.579	0.566	0.639

[0134] 参考表3A,如上文关于计算结晶嵌段复合物组成的方法所论述,根据得到总重量%的以下方程1,通过首先测定来自聚合物中每种组分的丙烯的重量%求和来测量结晶嵌段复合指数(CBCI)。具体来说,质量平衡方程如下:

[0135] $Wt\%C3_{Overall}=w_{PP}(wt\%C3_{PP})+w_{PE}(wt\%C3_{PE})$ 方程1

[0136] Overall:总体

[0137] 其中

[0138] w_{PP}=在聚合物中PP的重量分数

[0139] w_{PE}=在聚合物中PE的重量分数

[0140] $wt\%C3_{PP}$=在PP组分或嵌段中丙烯的重量%

[0141] $wt\%C3_{PE}$=在PE组分或嵌段中丙烯的重量%

[0142] 对于计算在结晶嵌段复合物中PP与PE的比率:

[0143] 基于方程1,存在于聚合物中PP的总重量分数可以使用从在聚合物中测量的总C3的质量平衡的方程2计算。可替代地,其也可由在聚合期间消耗的单体和共聚单体质量平衡估计。总体来说,此表示存在于聚合物中PP和PE的量,不管其存在于非结合组分或二嵌段共聚物中。对于常规共混物,PP的重量分数和PE的重量分数对应于存在的PP和PE聚合物的单独量。对于结晶嵌段复合物,假设PP与PE的重量分数的比率也对应于存在于此统计嵌段共聚物中PP与PE之间的平均嵌段比率。

[0144] $$w_{PP}=\frac{wt\%C3_{Overall}-wt\%C3_{PE}}{wt\%C3_{PP}-wt\%C3_{PE}}$$ 方程2

[0145] Overall:总体

[0146] 其中

[0147] W_{PP}=存在于整体聚合物中PP的重量分数

[0148] $wt\%C3_{PP}$=在PP组分或嵌段中丙烯的重量%

[0149] $wt\%C3_{PE}$=在PE组分或嵌段中丙烯的重量%

[0150] 应用方程3到方程5以估计结晶嵌段复合物中嵌段的量,并且通过HTLC分析测量的所分离PP的量用于测定存在于二嵌段共聚物中聚丙烯的量。HTLC分析中首先分离/分开的量表示‘非结合PP’且其组成表示存在于二嵌段共聚物中的PP硬嵌段。通过将整体聚合物中C3的总wt%代入方程3的左手边,并且将PP(由HTLC分离)的重量分数和PE(通过HTLC分离)的重量分数代入到方程3的右手边中,PE级分中C3的wt%可以使用方程4和方程5来计算。PE级分被描述为与非结合PP分离的级分并且含有二嵌段和非结合PE。假设所分离PP的组成与如先前所描述的iPP嵌段中丙烯的重量%相同。

[0151] $wt\%C3_{Overall}=w_{PPisolated}(wt\%C3_{PP})+w_{PE-fraction}(wt\%C3_{PE-fraction})$ 方程3

[0152] $$wt\%C3_{PE-fraction}=\frac{wt\%C3_{Overall}-w_{PPisolated}(wt\%C3_{PP})}{w_{PE-fraction}}$$ 方程4

[0153] $w_{PE-fraction}=1-w_{PPisolated}$ 方程5

[0154] Overall:总体

[0155] PPisolated:分离的PP

[0156] PE-fraction:PE-级分

[0157] 其中

[0158] $w_{PP分离}$=由HTLC分离PP的重量分数

[0159] $w_{PE-级分}$=从HTLC分离,含有二嵌段和非结合PE的PE的重量分数

[0160] $wt\%C3_{PP}$=PP中的丙烯的重量%;其也为存在于PP嵌段和非结合PP中的丙烯的相同量

[0161] $wt\%C3_{PE-级分}$=由HTLC分离的PE级分中丙烯的重量%

[0162] $wt\%C3_{总体}$=整体聚合物中丙烯的总重量%

[0163] 来自HTLC的聚乙烯级分中wt%C3的量表示高于存在于‘非结合聚乙烯’中的量的存在于嵌段共聚物级分中的丙烯的量。为了解释存在于聚乙烯级分中的‘附加’丙烯,使PP存在于此级分中的唯一方式为PP聚合物链连接到PE聚合物链(否则其将与通过HTLC分开的PP级分分离)。因此,PP嵌段保持与PE嵌段吸附直到PE级分被分离。

[0164] 使用方程6计算存在于二嵌段中PP的量。

[0165] $$w_{PP-diblock}=\frac{wt\%C3_{PE-fraction}-wt\%C3_{PE}}{wt\%\,C3_{PP}-wt\%C3_{PE}}$$ 方程6

[0166] PP-diblock:PP-二嵌段

[0167] PE-fraction:PE-级分

[0168] 其中

[0169] $wt\%C3_{PE-级分}$=在通过HTLC分离的PE级分中丙烯的重量%(方程4)

[0170] $wt\%C3_{PP}$=在PP组分或嵌段中丙烯的重量%(先前定义)

[0171] $wt\%C3_{PE}$=在PE组分或嵌段中丙烯的重量%(先前定义)

[0172] $w_{PP-二嵌段}$=在通过HTLC与PE级分分开的二嵌段中的PP的重量分数

[0173] 存在于此PE级分中二嵌段的量可通过假设PP嵌段与PE嵌段的比率与存在于整体聚合物中PP与PE的总体比率相同来估计。举例来说,如果整体聚合物中PP与PE的总体比率为1:1,那么假设二嵌段中PP与PE的比率也为1:1。因此,存在于PE级分中的二嵌段的重量分数将为二嵌段中的PP的重量分数($w_{PP-二嵌段}$)乘以2。计算此的另一方式为通过将二嵌段中PP的重量分数($w_{PP-二嵌段}$)除以整体聚合物中PP的重量分数(方程2)。

[0174] 为进一步估计存在于整体聚合物中的二嵌段的量,将PE级分中估计的二嵌段的量乘以由HTLC测量的PE级分的重量分数。为估计结晶嵌段复合指数,通过方程7测定二嵌段共聚物的量。为估计CBCI,将使用方程6计算的PE级分中二嵌段的重量分数除以PP的总重量分数(如方程2中计算),且然后乘以PE级分的重量分数。CBCI的值可在0到1范围内变化,其中1将等于100%二嵌段且零将为如传统共混物或无规共聚物的材料。

[0175] $$CBCI=\frac{w_{PP-diblock}}{w_{PP}}\cdot w_{PE-fraction}$$ 方程7

[0176] PP-diblock:PP-二嵌段

[0177] PE-fraction:PE-级分

[0178] 其中

[0179] $w_{PP-二嵌段}$=在通过HTLC与PE级分分开的二嵌段中PP的重量分数(方程6)

[0180] w_{PP}=在聚合物中PP的重量分数

[0181] $w_{PE-级分}$=由HTLC分离,含有二嵌段和非结合PE的PE的重量分数(方程5)

[0182] 举例来说,如果iPP-PE(即,全同立构聚丙烯嵌段和丙烯-乙烯嵌段)聚合物含有总共53.3wt%C3并且在制得具有10wt%C3的PE聚合物和含有99wt%C3的iPP聚合物的条件下制备,则PP和PE的重量分数分别为0.487到0.514(如使用方程2计算)。

[0183] 膜的制备

[0184] 使用以下测试标准测试多层膜。

[0185] 雾度、透明度和光泽度:

[0186] 雾度为被与正常入射光束成大于2.5°的膜散射的透射光的百分比并且根据ASTM D 1003测量。样本的直接透射率的测定已经频繁地用于分析透明度。根据ASTM D1746测量膜透射率。光泽度与通过样品观察的主体的可视性无关,而是与在其表面上反射形成的图像质量有关。根据ASTM D2457在45°下测量光泽度。

[0187] 热粘性

[0188] 使用Enepay商业测试机，根据ASTM F-1921(方法B)进行膜的热粘性测量。在测试之前，根据ASTM D-618(程序A)使样品在在23℃和50％相对湿度(R.H.)下调节最少40小时。热粘性测试模拟在密封有可能完全冷却之前将材料填充到小袋或袋子中。从膜切下8.5”×14”尺寸的片材，其中最长尺寸是在加工方向上。从膜切下1”宽和14”长的条带[样品只需要具有足以夹持的长度]。测试是在一定温度范围内对这些样品进行并且结果报告为随温度变化的最大载荷。典型温度步骤为5℃或10℃，并且在每种温度下进行6次重复测试。Enepay机器产生0.5英寸的密封。数据报告为热粘性曲线，其中平均热粘性力(N)绘制为温度的函数。在测试中使用的参数如下：

[0189] • 试样宽度:25.4mm(1.0in)

[0190] • 密封压力:0.275N/mm^2

[0191] • 密封停留时间:0.5s

[0192] • 延迟时间:0.1s

[0193] • 剥离速度:200mm/s

[0194] 热密封

[0195] 膜的热密封测量根据ASTM F-88(技术A)在商业拉力测试机上进行。热密封测试是以弹性阻隔材料中密封强度(封合强度)的规范。通过测量分离含有所述密封件的材料测试条带所需的力进行此测试，并且鉴别出样本失效的模式。密封强度与打开力和包装完整性相关。在切割之前，根据ASTM D-618(程序A)使所述膜在23℃(±2℃)和50％(±5％)R.H.下调节最少40小时。然后，沿加工方向从膜切下约11英寸长度和约8.5英寸宽度的片材。在以下条件下，在Kopp热封机上穿过加工方向在一定温度范围内对所述片材进行热密封：

[0196] • 密封压力:0.275N/mm^2

[0197] • 密封停留时间:0.5s

[0198] 温度范围大致由热粘性范围(即，获得至少最小热粘性密封并且在烧透温度之前的温度范围)给出。在将密封片材切成一英寸宽条带之前，将其在23℃(±2℃)和50％R.H(±5％)下调节最少3小时。随后在测试之前，使这些条带在23℃(±2℃)和50％R.H(±5％)下进一步调节最少24小时。对于测试，将条带以2英寸初始间距装载到拉力测试机的夹具中并且在23℃(±2℃)和50％R.H(±5％)下以10英寸/分钟的夹具分离速率(grip separation rate)拉动。在无负载下测试条带。对于各密封温度进行六次重复测试。热密封起始温度被测定为最小温度，在此温度下获得了1.0磅/英寸或2.6N/15mm的密封。

[0199] 实例1到4和比较实例A到C

[0200] 本发明实例1到4均为厚度约5密耳的三层流延膜，所述流延膜基于表5中报告的配方组分，在表4中报告的条件下，在配备有三个单螺杆挤出机的Dr.Collin共挤出流延膜生产线上经由共挤出流延膜工艺制备。层C为衬底层，其厚度约为总膜厚度的60％。层B为连接层，其厚度约为总厚度的20％。层A为密封层，其厚度约为总厚度的20％。

[0201] 比较实例A、B和C为厚度约5密耳的两层流延膜，所述流延膜基于表5中报告的配方组分，在表4A中报告的条件下，在配备有三个单螺杆挤出机的Dr.Collin共挤出流延膜生产线上经由共挤出流延膜工艺制备。层C为衬底层，其厚度约为总膜厚度的80％。层A为密封层，其厚度约为总厚度的20％。

[0202] 测试本发明实例1和比较实例A、B和C的特性，并且结果在图2和表6中报告。

[0203] 表4示出了用于本发明实例1到4的工艺条件。表4A示出了用于比较实例A和B的Collin流延膜的工艺条件。表5示出了实例1到4和比较实例A、B和C(均为2密耳或50.8μm厚度)的层结构。

[0204] 表4

[0205]

模具总间隙，密耳	20		
空气间隙，in	0.75		
膜宽度，in	8		
膜厚度，密耳	1.2 / 2 / 5		
总生产量，Kg/h	6		
	挤出机 A	挤出机 B	挤出机 C
材料	PE1（密封层）	CBC1（连接层）	PP1（衬底）
%厚度，目标	25	30	25
熔融温度，℃	234-238	234-236	234-237
1.2/2/5 密耳膜的生产量，Kg/h	1.0 - 1.2	1.0 - 1.2	3
螺杆速度，rpm	26/ 24 / 20	45 / 40 / 15	74 / 45 / 14

[0206] 表4A

[0207]

模具总间隙，密耳	20		
空气间隙，in	0.75		
膜宽度，in	8		
膜厚度，密耳	5		
总生产量，Kg/h	6		
	挤出机 A	挤出机 B	挤出机 C
材料	PE1 或 ter-PP(密封层)	PP1（衬底）	PP1（衬底）
%厚度，目标	25	30	25
熔融温度，℃	234-238	234-236	234-237
1.2/2/5 密耳膜的生产量，Kg/h	1.0 - 1.2	1.0 - 1.2	3
螺杆速度，rpm	26/ 24 / 20	45 / 40 / 15	74 / 45 / 14

[0208] 表5

[0209]

实例	层 C	层 B	层 A	C/B/A 厚度（总厚度百分比）
本发明实例 1	PP1	CBC 1	PE1	60/20/20

[0210]

本发明实例 2	PP1	CBC 2	PE2	60/20/20
本发明实例 3	PP1	CBC 2	PE3	60/20/20
本发明实例 4	PP1	CBC 3	PE2	60/20/20
比较 A	PP1	--	PE1	80/0/20
比较 B	PP1	--	ter-PP	80/0/20
比较 C	PP1	--	80 wt% ter-PP+20 wt% PBE1	80/0/20

[0211] 图2比较了对于实例1到4和比较实例A、B和C的热密封结果。举例来说，本发明实例1展现出15lb/in稳态的密封强度和约80℃与90℃之间的密封起始温度(SIT)。相比于比较实例B和C，本发明实例1到4的优点在于在低温下具有相对较高的密封强度，而相对于比较实例A具有改进的雾度。当PE1用作密封层而非连接层时，在剥离测试期间的密封分层将导

致低的热密封强度。相比于比较实例B和C，本发明实例1的优点在于具有较低的SIT。对于本发明实例1SIT在80℃到90℃之间，而对于比较实例B和C在100℃到110℃之间。

[0212] 表6总结了实例1到4和比较实例A到C的热密封强度和雾度。实例1到4具有在约15lb/in范围内的稳态强度。对于实例1到4，SIT低于100℃，而对于比较实例1到2，SIT低于90℃。相对于比较实例A到C显示出3％到7％的总雾度，实例1到4的总雾度为1.7％。

[0213] 表6

[0214]

		密封强度（lb/in）								
实例	厚度(密耳)	80℃	90℃	100℃	110℃	120℃	130℃	140℃	150℃	总雾度(％)
1	5.0	0.03	5.47	8.66	9.40	13.78	15.16	14.99	14.65	1.7
2	5.0	0.02	3.31	6.21	6.02	13.54	14.59	17.39	14.76	1.7
3	5.0	0.03	0.07	4.05	6.58	10.36	16.01	15.38	14.98	1.7
4	5.0	0.03	0.05	11.94	14.63	15.81	15.33	16.02	16.01	1.6
比较 A	5.0	0.70	1.11	1.44	3.59	4.94	8.70	5.10	3.24	6.5
比较 B	5.0	0.00	0.00	0.00	6.49	16.84	16.82	17.50	16.96	3.7
比较 C	5.0	0.00	0.00	0.20	4.82	13.78	15.30	15.80	16.40	3.6

[0215] 实例5到8

[0216] 本发明实例5到8为厚度约1.2密耳(30.4μm)的三层流延膜，所述流延膜基于表8中报告的配方组分，在表7中报告的条件下，在配备有三个单螺杆挤出机的Dr.Collin共挤出流延膜生产线上经由共挤出流延膜工艺制备。层C为衬底层，其厚度约为总膜厚度的60％。层B为连接层，其厚度约为总厚度的20％。层A为密封层，其厚度约为总厚度的20％。

[0217] 表7示出了用于本发明实例1的Collin流延膜生产线的工艺条件，而表8示出了本发明实例5到8的层结构。表9示出了本发明实例5到8的热密封特性，而表10示出了这些样品的光学特性。

[0218] 表7

[0219]

模具总间隙，密耳	20		
空气间隙，in	0.75		
膜宽度，in	8		
膜厚度，密耳	1.2		
总生产量，Kg/h	6		
	挤出机 A	挤出机 B	挤出机 C
材料	PE1-PE3（密封层）	CBC2-CBC3(连接层)	PP1（衬底）
％厚度，目标	25	30	25
熔融温度，℃	234-238	234-236	234-237
1.2/2/5 密耳膜的生产量，Kg/h	1.0 - 1.2	1.0 - 1.2	3
螺杆速度，rpm	26/24/20	45/40/15	74/45/14

[0220] 表8

[0221]

实例	层C	层B	层A	C/B/A厚度(总厚度百分比)	膜厚度(密耳)
5	PP1	CBC 2	PE1	60/20/20	1.2
6	PP1	CBC 2	PE2	60/20/20	1.2
7	PP1	CBC 2	PE3	60/20/20	1.2
8	PP1	CBC 3	PE2	60/20/20	1.2

[0222] 实例5到8的热密封特性示出在表9中。使用不同PE作为密封剂的这些发明样品在3.5lb/in到5.2lb/in范围内显示出稳态密封强度。对于实例5到8,SIT低于100℃,并且实例5到6低于90℃。

[0223] 表9

[0224]

		密封强度(lb/in)							
实例	厚度(密耳)	80℃	90℃	100℃	110℃	120℃	130℃	140℃	150℃
5	1.2	0.29	2.52	2.43	3.84	4.76	4.20	4.38	5.23
6	1.2	0.07	1.84	2.69	4.06	4.93	5.11	5.06	4.35

[0225]

7	1.2		0.22	2.58	2.79	3.52	4.25	3.53	3.72
8	1.2		0.02	3.94	4.14	4.16	5.09	4.41	4.69

[0226] 下表10示出了实例5到8的光学特性实例5到8的透明度为约97%并且总雾度为约0.6%到0.9%。

[0227] 表10

[0228]

实例	厚度(密耳)	透明度(%)	45°光泽度(%)	总雾度(%)
5	1.2	97.5	91.0	0.6
6	1.2	97.2	91.5	0.6
7	1.2	96.3	89.5	0.9
8	1.2	97.2	91.7	0.6

[0229] 实例9和实例D

[0230] 本发明实例9为厚度约2密耳(50.8μm)的三层流延膜,所述流延膜基于表12中报告的配方组分,在配备有三个单螺杆挤出机的Egan共挤出流延膜生产线(Margot机械有限公司(Margot Machinery,Inc.))上和表11中的详细调节下经由共挤出流延膜工艺制备。层C为衬底层,其厚度约为总膜厚度的60%。层C为包含三层(层C、D和E)的多层衬底。层B为连接层,其厚度约为总厚度的10%。层A为密封层,其厚度约为总厚度的20%。

[0231] 比较实例D为厚度约2密耳的两层流延膜,所述流延膜基于表12中报告的配方组分,在配备有三个单螺杆挤出机的Egan共挤出流延膜生产线(Margot机械有限公司)上和表11中的详细条件下经由共挤出流延膜工艺制备。层C为衬底层,其厚度约为总膜厚度的80%。层A为密封层,其厚度约为总厚度的20%。

[0232] 使用Egan试验层压机(Egan Pilot Laminator)使用溶剂型层压将流延膜层压为PET。在层压之前,在密封侧面上执行电晕处理,使表面张力最多42达因(dyne)。所使用的粘合剂为Adcote 577A(70%固体)和Adcote 577B(71%固体)。Adcote 577A和Adcote 577B由陶氏化学公司供应。用乙酸乙酯将粘合剂体系稀释到32wt%固体。

[0233] 表13比较实例9和比较实例D的光学特性。本发明实例9的透明度稍微高于比较实例D的透明度,并且实例9的雾度稍微低于比较实例D的雾度。总体来说,这两个实例均具有高透明度和低雾度。

[0234] 如表14所示,相比于比较实例D,本发明实例9在层压之后的热密封特性显示出较低的SIT(<90℃)。

[0235] 表11

[0236]

模具总间隙，密耳	36				
膜宽度，in	23				
膜厚度，密耳	2				
总生产量，Kg/h	160 - 164				
	挤出机 A	挤出机 B	挤出机 C	挤出机 D	挤出机 E
材料	PE3（密封层）	连接层	PP2（衬底层）		
%厚度，目标	20%	10%	24%	23%	23%
熔融温度，℃	237-239	232-233	226-228	214-220	228-231
生产量，Kg/h	30 - 32	17 - 18	37 - 38	37 - 38	35 - 36
螺杆速度，rpm	50 - 53	18 - 20	46 - 48	46 - 47	46 - 48

[0237] 表11A示出了用于比较实例D的Egan流延膜的工艺条件。

[0238] 表11A

[0239]

模具总间隙，密耳	36				
膜宽度，in	23				
膜厚度，密耳	2				
总生产量，Kg/h	160 - 164				
	挤出机 A	挤出机 B	挤出机 C	挤出机 D	挤出机 E
材料	Ter-PP（密封层）	PP2（衬底层）	PP2（衬底层）		
%厚度，目标	20%	10%	24%	23%	23%
熔融温度，℃	237-239	232-233	226-228	214-220	228-231
生产量，Kg/h	30 - 32	17 - 18	37 - 38	37 - 38	35 - 36
螺杆速度，rpm	50 - 53	18 - 20	46 - 48	46 - 47	46 - 48

[0240] 表12示出了实例10和比较实例D的层结构。

[0241] 表12

[0242]

实例	层 C	层 B	层 A	C/B/A 厚度（总厚度百分比）	膜厚度（密耳）
9	PP2	80 wt% CBC 2 + 20 wt% PBE1	PE1	70/10/20	2
D	PP2		Ter-PP	80/0/20	2

[0243] 表13示出了在层压之前实例9和比较实例D的光学特性。

[0244] 表13

[0245]

实例	厚度（密耳）	透明度（%）	45 光泽度（%）	总雾度（%）
9	2	99.0	89.3	0.8
D	2	97.9	86.9	1.7

[0246] 表14示出了在层压之后实例9和实例D的热密封特性。

[0247] 表14

[0248]

		密封强度（lb/in）							
实例	厚度（密耳）	80℃	90℃	100℃	110℃	120℃	130℃	140℃	150℃
9	2	0.00	2.94	5.25	5.51	8.45	9.93	11.97	12.77
D	2			0.15	1.88	2.88	13.97	15.13	15.15

[0249] 实例E到F

[0250] 比较实例E到F为三层流延膜(厚度为约2密耳(50.8μm))，所述流延膜基于表16中报告的配方组分，在表15中报告的条件下，在配备有三个单螺杆挤出机的Dr.Collin共挤出

流延膜生产线上经由共挤出流延膜工艺制备。层C为衬底层，其厚度约为总膜厚度的60％。层B为连接层，其厚度约为总厚度的20％。层A为密封层，其厚度约为总厚度的20％。

[0251] 比较实例E和F的热密封特性在表17中示出。使用三元共聚物-PP作为密封剂的2密耳厚的膜样品在6.4lb/in到8.0lb/in范围内示出稳态密封强度，并且在剥离测试期间未观察到分层。然而，SIT>100℃。

[0252] 表15示出用于比较实例E和F的Collin流延膜的工艺条件。

[0253] 表15

[0254]

模具总间隙，密耳	20		
空气间隙，in	0.75		
膜宽度，in	8		
膜厚度，密耳	2		
总生产量，Kg/h	6		
	挤出机A	挤出机B	挤出机C
材料	Ter-PP（密封层）	CBC2-CBC3（连接层）	PP2（衬底）

[0255]

L/D	25	30	25
熔融温度，℃	234-238	234-236	234-237
1.2/2/5 密耳膜的生产量，Kg/h	1.0 - 1.2	1.0 - 1.2	3
螺杆速度，rpm	26/ 24 / 20	45 / 40 / 15	74 / 45 / 14

[0256] 表16示出了实例E和F的层结构。

[0257] 表16

[0258]

实例	层C	层B	层A	C/B/A厚度比率	膜厚度(mil)
E	PP2	CBC 2	Ter-PP	60/20/20	2
F	PP2	CBC 3	Ter-PP	60/20/20	2

[0259] 表17示出了实例E和F的热密封特性。

[0260] 表17

[0261]

		密封强度（lb/in）							
实例	厚度(密耳)	80℃	90℃	100℃	110℃	120℃	130℃	140℃	150℃
E	2	0.02	0.02	0.26	6.86	7.51	7.91	7.74	7.97
F	2	0.02	0.02	0.34	6.35	7.09	6.86	7.39	7.10

[0262] 从前述实例中可以看出，本发明样品显示出高的稳态热密封强度，对于30μm的总膜厚度优选大于3.5lb/in(9.2N/15mm)，对于50μm的总膜厚度优选大于5.7lb/in(15N/15mm)并且对于125μm用于总膜厚度优选大于10lb/in(26.3N/15mm)。在层压之后，层压膜的密封强度优选大于8lb/in(21.0N/15mm)并且更优选大于10lb/in(26.3N/15mm)。本发明的优选膜还展现出低热起始温度，具体来说小于或等于100℃。本发明膜还示出大于比较样品那些透明度的透明度(透明性)。本发明样品显示出大于80％，具体来说大于85％并且更具体来说大于90％的透明性。当总膜厚度小于或等于50μm时，本发明样品还显示出小于1％的雾度。

[0263] 本文还涉及以下实施方案：

[0264] 实施方案1.一种多层膜，其包含：

[0265] 第一层和第二层;以及

[0266] 连接层;其中所述连接层包含结晶嵌段复合物并且其中所述连接层设置在所述第一层与所述第二层之间;所述第一层设置在所述连接层的第一表面上;所述第二层设置在所述连接层的第二表面上;其中所述第二表面与所述第一表面相对地设置;其中所述结晶嵌段复合物包含结晶乙烯类聚合物、结晶α-烯烃类聚合物以及包含结晶乙烯嵌段和结晶α-烯烃嵌段的嵌段共聚物。

[0267] 实施方案2.根据实施方案1所述的多层膜,其中所述结晶嵌段复合物在230℃和2.16千克下根据ASTM D 1238测量时的熔体流动速率为0.1g/10min到30g/10min。

[0268] 实施方案3.根据实施方案1所述的多层膜,其中所述结晶嵌段复合物包含5重量%到95重量%结晶乙烯嵌段和95wt%到5wt%结晶α-烯烃嵌段。

[0269] 实施方案4.根据实施方案1所述的多层膜,其中所述结晶嵌段复合物的结晶嵌段复合指数为0.3到最多1.0。

[0270] 实施方案5.根据实施方案1所述的多层膜,其中所述连接层进一步包含弹性体;并且其中所述弹性体为均匀支化的乙烯-α-烯烃共聚物、聚烯烃弹性体、乙烯基芳香族嵌段共聚物或包含前述弹性体中至少一种的组合。

[0271] 实施方案6.根据实施方案1所述的多层膜,其中所述连接层进一步包含弹性体;并且其中所述弹性体为均匀支化的乙烯-α-烯烃共聚物、聚烯烃弹性体、乙烯基芳香族嵌段共聚物或包含前述弹性体中至少一种的组合。

[0272] 实施方案7.根据实施方案1所述的多层膜,其中所述第一层包含聚乙烯并且所述第二层包含聚丙烯均聚物。

[0273] 实施方案8.根据实施方案7所述的多层膜,其中所述聚乙烯选自由以下各项组成的群组:超低密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、中密度聚乙烯、高密度聚乙烯、高熔融强度高密度聚乙烯、超高密度聚乙烯或其组合。

[0274] 实施方案9.根据实施方案7所述的多层膜,其中所述聚乙烯包含线性低密度聚乙烯。

[0275] 实施方案10.根据实施方案1所述的多层膜,其中所述第二层包含聚丙烯。

[0276] 实施方案11.根据实施方案1所述的多层膜,其中所述聚丙烯选自由以下各项组成的群组:无规共聚物聚丙烯、抗冲共聚物聚丙烯、高抗冲聚丙烯、高熔融强度聚丙烯、全同立构聚丙烯、间同立构聚丙烯或包含前述聚丙烯中至少一种的组合。

[0277] 实施方案12.根据实施方案1所述的多层膜,其中以所述多层膜的总厚度计,所述第一层的厚度为5%到30%,所述连接层的厚度为1%到20%并且所述第二层的厚度为50%到94%。

[0278] 实施方案13.根据实施方案1所述的多层膜,其中所述多层膜的总膜厚度为10到250微米。

[0279] 实施方案14.根据实施方案1所述的多层膜,其中所述多层膜的稳态热密封强度对于30μm的总膜厚度大于3.5lb/in(9.2N/15mm),对于50μm的总膜厚度大于5.7lb/in(15N/15mm)并且对于125μm的总膜厚度大于10lb/in(26.3N/15mm)。

[0280] 实施方案15.根据实施方案1所述的多层膜,其中所述多层膜在层压之后的稳态密封强度大于8lb/in(21.0N/15mm)。

[0281] 实施方案16.根据实施方案1所述的多层膜,其中所述多层膜的热起始温度小于或等于100℃。

[0282] 实施方案17.根据实施方案1所述的多层膜,其中所述多层膜在根据ASTM D1746测试时的透明性大于80%,并且在根据ASTM D 1003测试时的雾度小于3%。

[0283] 实施方案18.一种制品,其包含根据实施方案1所述的多层膜。

[0284] 实施方案19.一种制造多层膜的方法,其包含:

[0285] 共挤出多层膜,所述多层膜包含:

[0286] 第一层和第二层;以及

[0287] 连接层;其中所述连接层包含结晶嵌段复合物并且其中所述连接层设置在所述第一层与所述第二层之间;所述第一层设置在所述连接层的第一表面上;所述第二层设置在所述连接层的第二表面上;其中所述第二表面与所述第一表面相对地设置;其中所述结晶嵌段复合物包含结晶乙烯类聚合物、结晶α-烯烃类聚合物以及包含结晶乙烯嵌段和结晶α-烯烃嵌段的嵌段共聚物;以及

[0288] 吹塑或流延所述多层膜。

[0289] 实施方案20.根据实施方案20所述的方法,其进一步包含在辊轧机或层压机中层压所述多层膜。

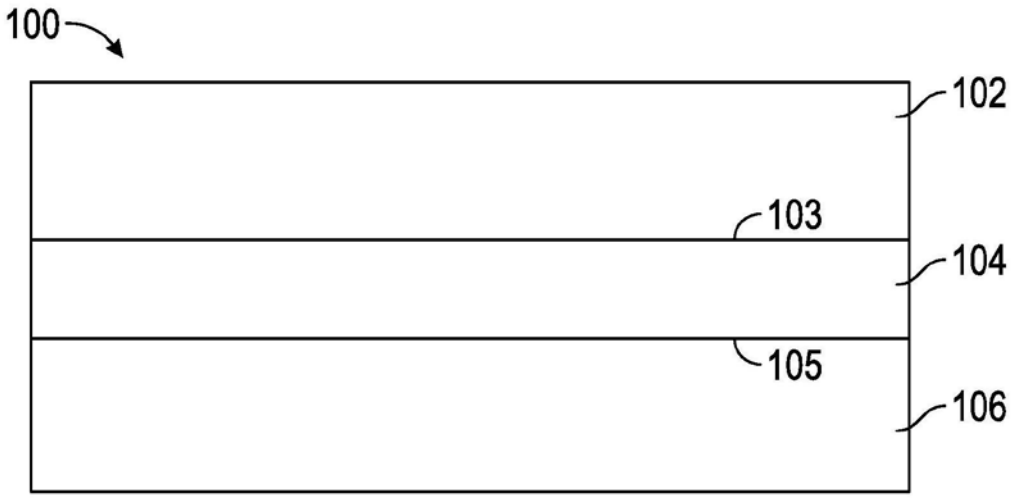

100
102
103
104
105
106

图1

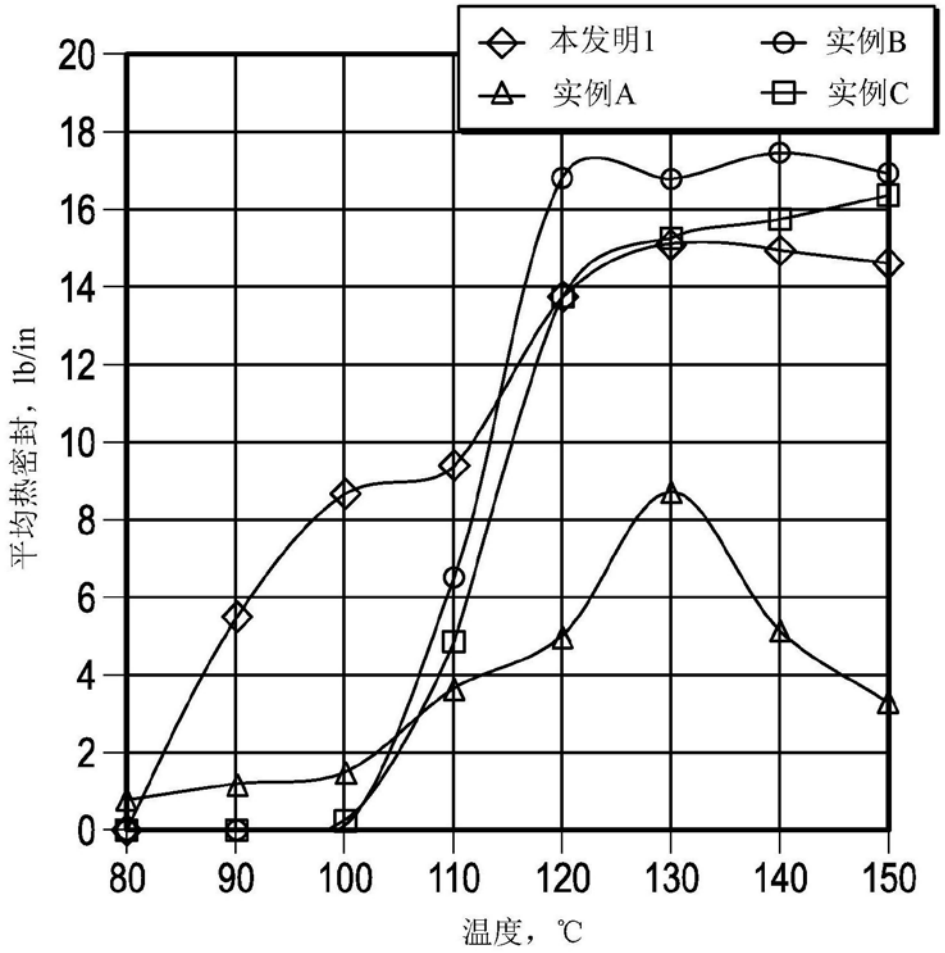

本发明1
实例B
实例A
实例C
平均热密封，lb/in
温度，℃
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
80
90
100
110
120
130
140
150

图2