

[19] 中华人民共和国专利局

[51] Int.Cl.⁴



[12] 发明专利申请公开说明书

B32B 27/08

B32B 27/32

C09J 7/02

[11] CN 86 1 06449 A

CN 86 1 06449 A

[43] 公开日 1987年4月29日

[21] 申请号 86 1 06449

[22] 申请日 86.9.22

[30] 优先权

(32)85.9.26 (33)美国 (31)780,159

[71] 申请人 尤比石油公司

地址 美国弗吉尼亚州·费尔法赫·盖洛斯路
3225号

[72] 发明人 凯文·迈克尔·多诺万 姜建明

里卡多·巴朗尼

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 刘元金 王 惠

[54] 发明名称 可热封的复合薄膜

[57] 摘要

一种可热封的取向聚合物复合薄膜,由一层聚丙烯芯层及芯层两侧表面上的第一面层和第二面层构成。两个面层均可由一种聚合物,如乙烯-丙烯-丁烯-1-三元共聚物、乙烯-丙烯无规共聚物或两者的共混物构成。第一面层可热封,能接受水基涂料,该层的聚合物中可配合有防粘剂,但不添加进硅油。第二面层施于芯层的另一侧表面上,该层的聚合物中配合有防粘剂和硅油,使得第一面层与第二面层两个暴露表面相互接触时,摩擦系数减小。

871A 04296/12-66

北京市期刊登记证第1405号

权 利 要 求 书

1. 一种可热封的取向聚合物复合薄膜，包含有：

(a) 聚丙烯芯层；

(b) 在芯层(a)一侧表面上的能接受水基涂料，可热封的第一面层，它由选自乙烯-丙烯-丁烯-1三元共聚物、乙烯-丙烯无规共聚物以及两者的共混物中的一种聚合物所构成，该聚合物配合有一种防粘剂，但不添加硅油；

(c) 在芯层(a)另一侧表面上的第二面层，它由选自乙烯-丙烯-1-丁烯三元共聚物、乙烯-丙烯无规共聚物以及两者的共混物中的一种聚合物所构成，该聚合物配合有一种防粘剂和一种硅油，通过(b)层外表面与(c)层外表面相互接触，从而导致这两层外表面减小了摩擦系数。

2. 权利要求1中的复合薄膜，其特征在于在(b)层和/或(c)层中含有一种蜡。

3. 权利要求1或2中的复合薄膜，其特征在于所用硅油是聚二烷基硅氧烷。

4. 权利要求1或2中的复合薄膜，其特征在于所用硅油是聚二甲基硅氧烷。

5. 上述任一项权利要求中的复合薄膜，其特征在于至少一大部分防粘剂是近于球形的颗粒。

6. 上述任一项权利要求中的复合薄膜，其特征在于防粘剂是二氧化硅。

7. 上述任一项权利要求中的复合薄膜，其特征在于(b)层和(c)层的外表面的10~70%由防粘剂复盖。

8. 上述任一项权利要求中的复合薄膜，其特征在于乙烯-丙烯-丁烯-1三元共聚物是由1~8%（重量）的乙烯，65~95%（重量）的丙烯，以及剩余部分的1-丁烯经无规共聚而制得。

9. 权利要求1中的复合薄膜，其特征在于乙烯-丙烯无规共聚物是由2~7%（重量）的乙烯和93~98%（重量）的丙烯经无规共聚而制得。

10. 上述任一项权利要求中的复合薄膜，其特征在于芯层(a)至少占复合薄膜总厚度的70%。

可热封的复合薄膜

本发明是有关一种可热封的聚合物复合薄膜。

可热封的多层薄膜作为包装材料特别有用，本专业技术人员都熟知这一点。例如美国专利 4,343,852 描述了一种单轴或双轴拉伸的复合薄膜包装材料，总厚度 5 至 200 微米，由聚丙烯基膜和至少一层面层构成，该面层至少含有下列三种聚合物中的两种：(a) 乙烯-丙烯共聚物 (EP)，(b) 丙烯- α -烯烃共聚物和 (c) 丁烯和任何其它 α -烯烃的共聚物。聚丙烯聚合物基膜可含有若干种添加剂中的任一种，例如润滑剂，如某一种脂肪酸酰胺，而每一面层中可含有 0.01 至 0.15 份 (重量) 的硅油，以减小在加热状态下的摩擦系数，降低在自动包装机用热板密封时产生的滑动阻力。可用于此目的的有机硅油例如有聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷、烯烃改性的有机硅、聚醚 (如聚乙二醇、聚丙二醇) 改性的有机硅、烯烃/聚醚改性的有机硅以及环氧化物改性的有机硅。

美国专利 4,400,428 描述了一种可热封的多层薄膜包装材料，双轴拉伸的聚丙烯薄膜作为基膜，另还包含一层改性聚烯烃的增粘层，一层经水解的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的气密层和一层烯烃聚合物的热封层。该基膜至少带有一层组合面层，由下列各层组成：(a) 一层可热封的聚乙烯外层或一层乙烯共聚物的外层，该共聚物至少含有 3% (重量)，最好至少 4% (重量) 的乙烯；(b) 一层改性聚烯烃的增粘层；(c) 一层由经水解的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物构成的气密层，该共聚物含有 50 至 80% (摩尔) 的醋酸乙烯酯链节，其

中至少 90% 已被水解；(d) 一层改性聚烯烃的增粘层，以及 (e) 一层聚乙烯或一层乙烯共聚物，该共聚物至少含有 3% (重量)，最好至少 4% (重量) 的乙烯。层 (a) 含有一组添加剂，由下列成分组成：(1) 以可热封层为基准，0.3 至 1% (重量) 的长链脂肪族胺；(2) 以可热封层为基准，0.1 至 0.7% (重量) 分散开的热塑性聚合物，它与聚乙烯或乙烯共聚物不相容，其软化点至多比聚乙烯或乙烯共聚物的软化点低下或高出 50 °C；(3) 以可热封层为基准，0.1 至 1.2% (重量)，最好是 0.2 至 0.7% (重量) 的聚二烷基硅氧烷，最好是聚二甲基硅氧烷。据说添加上述组合添加剂比起熟知的润滑剂脂肪酸酰胺之类，例如芥酸酰胺，能使多层薄膜同时具有更好的润滑性及机械加工性。

美国专利 4,419,411 描述了一种取向的多层聚丙烯薄膜结构，共拉伸层由下列组成：(a) 由具有较高立构规整性的聚丙烯构成的基膜，该聚丙烯树脂中添加一种含 8 至 24 个碳原子的水溶性一元羧酸酰胺，例如芥酸酰胺；(b) 由具有较低立构规整性的聚烯烃在基膜 (a) 至少一个面上构成的面层，该面层由细碎的二氧化硅和硅油，例如粘度为 30000 厘斯的聚二甲基硅氧烷组成的混合物进行部分表面改性；在基膜 (a) 中，至少在一些酰胺的表面改性部分，面层 (b) 的表面发生了喷霜。

美国专利 4,502,263 描述了一种可热封的聚烯烃多层薄膜，具有由丙烯聚合物构成的基膜和至少一层可热封层，该热封层含有至少一种丙烯共聚合物，至少一种低分子量树脂和至少一种聚二有机硅氧烷，可按下列组成：(a) 以可热封层的重量为基准，约 68.5% 至 89.7% (重量) 的烯烃树脂成分，包含有乙烯-丙烯-丁烯三元

共聚物和丙烯-丁烯共聚物，以烯烃树脂成分的重量计算，相应的乙烯含量从0.1%至7%（重量），丙烯含量为53%至89.9%（重量），丁烯含量为10%至40%（重量）；（b）以可热封层的重量计算，约5%至15%（重量）的低分子量树脂，该树脂与上述烯烃树脂成分是相容的；（c）以可热封层的重量计算，5%至15%（重量）的丙烯均聚物；（d）以可热封层的重量计算，0.3%至1.5%（重量）的聚二有机基硅氧烷，例如上面已提及的任一种聚硅氧烷。

本发明的目的是要能提供一种取向的可热封聚合物复合薄膜，具有低摩擦系数，对水基涂料有良好的接受力以及有优良的光学透明性。

因此，本发明的取向的可热封聚合物复合薄膜，由下列组成：

（a）一层聚丙烯芯层，

（b）能接受水基涂料的第一热封面层，在芯层（a）的一例表面上，第一面层是由选自乙烯-丙烯-丁烯-1三元共聚物、乙烯-丙烯无规共聚物以及它们的共混物中的一种聚合物所组成，该聚合物中配合一种防粘剂，但不添加硅油。

（c）在芯层（a）的另一侧表面上的第二面层，由选自乙烯-丙烯-丁烯-1三元共聚物、乙烯-丙烯无规共聚物以及它们的共混物中的一种聚合物所组成，该聚合物配合一种防粘剂和一种硅油，这样第一面层（b）的外表面和第二面层（c）的外表面相互接触之后，可使这两个表面上的摩擦系数减小。

术语“水基涂料”要从广义去理解，包括水基油墨和水基胶粘剂。

术语“防粘剂”按通常意义是指一种与面层（b）或（c）的聚

合物材料不相容的微粒材料，它用来防止这两面层接触后粘结在一起。防粘剂的颗粒通常突起在面层 (b) 或 (c) 的表面上，最好是由无机材料例如二氧化硅、粘土、滑石或玻璃等构成。

现有技术中的复合薄膜可能含有脂肪酸酰胺，例如芥酸酰胺、硬脂酰胺、山嵛酸酰胺、油酰胺，对薄膜给予了润滑性，这正如上述美国专利 4,343,852 和 4,419,411 中所描述的多层薄膜那样，而本发明的薄膜则不然，它并不含有脂肪酸酰胺之类的添加剂，因为它们通常会有损薄膜表面对水基油墨和水基胶粘剂的接受能力以及会妨碍薄膜表面之间的粘合。此外，当脂肪酸酰胺在薄膜表面浓缩时，使薄膜的光学透明性明显降低。

如同本发明的薄膜，一种既具有良好润滑性又对水基表面涂料有好的接受能力，还有透明性的可热封薄膜是十分有利的，因为它允许中间加工商或终端用户可利用油墨和 / 或胶粘剂，而不必并入有机溶剂。有机溶剂通常会产生健康、爆炸、火灾等问题，使用这些溶剂时，必须采用昂贵的通风和安全设备，才能提供可以允许的工作环境。即使采用了这些设备，按照一些法律规定，禁止向大气排放有机溶剂，因此也就需要昂贵的溶剂回收系统，以便遵守法律的规定。

本发明的复合薄膜包含一层由高立构规整性的聚丙烯构成的芯层 (a)，通常采用全同立构聚丙烯。该聚丙烯在 230°C 时的熔体指数为 1.0 至 25.0，结晶熔点约为 160°C，数均分子量范围从 25,000 至 100,000，密度从 0.90 至 0.91。聚丙烯芯层 (a) 最好不含诸如芥酸酰胺之类的润滑剂，这类润滑剂可能会迁移到面层 (b) 和 (c) 的表面上，因而会影响面层 (b) 对水基涂料的接受性能。

第一面层 (b) 是选自乙烯-丙烯-丁烯-1 三元共聚物 (EPB)、

乙烯-丙烯无规共聚物 (EP) 或两者的共混物中的一种构成的, 通常在芯层 (a) 的一个侧面与之共拉伸, 从而结合在一起。适用作 (b) 层的 EPB 三元共聚物, 是由 1~8% (重量) 的乙烯, 最好是 3~6% (重量) 的乙烯; 65~95% (重量) 的丙烯, 最好是 86~93% (重量) 的丙烯; 以及剩余部分的丁烯-1, 经无规共聚而获得。上述的 EPB 三元共聚物大体上 230°C 时的熔体指数为 2 至 16, 3~7 更好, 结晶熔点 100~120°C, 平均分子量 25000 至 100000, 密度从 0.89 至 0.92 克/厘米³。EP 无规共聚物, 通常是由 2~7% (重量) 的乙烯, 以及剩余部分的丙烯, 无规共聚而得。该共聚物 230°C 时的熔体指数通常从 2 至 15, 最好从 3 至 8。结晶熔点一般为 125~150°C, 数均分子量从 25000 至 100000。密度一般从 0.89 至 0.92 克/厘米³。

通常在采用 EPB 三元共聚物和 EP 无规共聚物的共混物的场合, 该共混物应含 10~90% (重量), 最好是 40~60% (重量) 的 EPB 三元共聚物, 剩余部分是 EP 无规共聚物。

挤出之前, (b) 层先配合有效量的防粘剂, 如二氧化硅、粘土、滑石粉和玻璃, 最好是采用球形颗粒的形式。这些颗粒大部分, 例如 50~90% (重量) 的颗粒, 其尺寸大小应足以使它们的表面积能复盖相当数量的 (b) 层外表面, 例如 10~70% 的外表面。(b) 层聚合物不混有硅油, 但它的表面最终要获得为减小摩擦系数需要的硅油量。因此, 当在 (c) 层外表面含有硅油的加工好的复合薄膜被收卷在卷筒上时, 一部分硅油不可避免地会从 (c) 层外表面转移至 (b) 层外表面, 主要是转移到在 (b) 层表面突起的防粘剂颗粒表面上。然而, 由于 (b) 层内部不含有可能妨碍该层热封性能的硅

油，因此表面存在的转移来的硅油，可减小该层的摩擦系数，而又不致明显损伤它的热封性能。

为了提高(b)层对水基涂料的接受能力，可采用如辉光放电和火焰处理之类的已知技术来处理(b)层。

复合薄膜的第二面层(c)，在芯层(a)的另一侧表面上，除了构成(c)层的聚合物配合有硅油之外，实际上它可以和第一面层(b)的组成相同。硅油的粘度以350至100000厘斯为好，10000至30000厘斯则更佳。适用的硅油例如有：聚二烷基硅氧烷，聚烷基苯基硅氧烷，其中烷基最好含1~4个碳原子，烯烃改性的硅油，聚醚改性的硅油，烯烃-聚醚改性的硅油，环氧化物改性的硅油和醇改性的硅油。上述各类硅油中，聚二烷基硅氧烷，特别是聚二甲基硅氧烷最好。

硅油通常以分散液或乳液的形式加进面层(c)，因此在层(c)内部以及在它的外表面，硅油是以平均尺寸1~2微米分立的微珠形式存在。实际上，均匀分布在层(c)外表面上的硅油，是使该表面摩擦系数减小的原因；当(b)层外表面与(c)层外表面相互接触之后，例如当复合薄膜被收卷在辊筒上时，一部分硅油从(c)层转移到(b)层外表面上，此时其硅油也是使(b)层表面摩擦系数减少的原因。

聚二甲基硅氧烷或其它硅油最好约占(c)层的0.15~1.5% (重量)。当然这些硅油的一部分将存在在(c)层的外表面上。任何情况下，硅油选用量要足以保证(b)层和(c)层的摩擦系数(在硅油微珠转移到(b)层之后)，至少温度至约60℃时，应降为0.4或0.4以下，最好在0.25至0.3之间。由于硅油仅施于

第一面层 (b) 的外表面上, 因此该层的摩擦系数有所减小, 但并不损伤它对水性涂料的接受能力, 它的热封性或光学透明性。

硅油在构成 (c) 层的聚合物中应尽可能分布均匀。以分散液或乳液形式, 将硅油在室温并入聚合物中, 然后施加剪切力加热该混合物, 或当混合物被熔化时, 加入硅油, 上述两种方式都可达到分布均匀的目的。混合时的温度应足够高, 能使混合物软化, 形成十分均匀的混合物, 通常该温度从 170°C 至 270°C 。

(b) 层和 / 或 (c) 层, 根据需要也可含有少量的蜡, 例如微晶蜡, 提供润滑性。如果需要, (b) 层或 (c) 层或它们两者都可加入 2 ~ 15 % (重量) 的蜡。(b) 层或 (c) 层或它们两者也都可加入颜料、填料、稳定剂、光保护剂或其它合适的改性成份。

芯层 (a) 通常占整个复合薄膜厚度的 70 ~ 90 %。第一面层 (b) 和第二面层 (c) 一般通过共挤出随即共拉伸而直接接合到芯层 (a) 的两侧表面上。例如, 构成 (a)、(b)、(c) 三层各自的聚合物物料流可以从一台普通的挤出机中通过一扁平口模进行共挤出, 熔体物料流在从口模被挤出之前, 先在一接管中汇合。面层 (b) 和 (c) 各自可约占复合薄膜总厚度的 6.0 %。在离开口模之后, 复合膜厚片被冷却, 然后再经加热和拉伸, 例如沿轴向 (M D) 拉伸五倍, 再沿横向 (T D) 拉伸八倍。拉伸好的复合薄膜经切边后被收卷在卷筒上, 为的是使硅油从 (c) 层外表面转移到 (b) 层外表面上, 此点前文已作解释。

复合薄膜的总厚度要求不太严格, 从 0.35 至 2.0 密耳这一范围较好。

根据下列各例, 将更为具体地描述本发明。

例 1 (比较例)

芯层 (a) 厚度约 20 微米, 由高立构规整性的聚丙烯均聚物 (Cosden 8670C) 构成, 内含 750 ppm 芥酸酰胺; 第一面层 (b) 厚度约 0.61 微米, 由一种乙烯-丙烯-丁烯-1 三元共聚物 (CHISSO XF7700) 与一种乙烯-丙烯无规共聚物 (Cosden W756), 以 50 : 40 (重量百分数) 制得的共混物, 内含 10% (重量) 的微晶蜡所构成; 第二面层 (c) 厚度约 1.2 微米, 由上述乙烯-丙烯-丁烯-1 三元共聚物, 内含 10% (重量) 微晶蜡所构成。构成 (b) 层和 (c) 层的 EPB 三元共聚物中, 各自含有约 0.2% (重量) 的合成无定形二氧化硅, 平均粒径为 3 微米的球形颗粒。芯层 (a) 与第一面层 (b) 和第二面层 (c) 熔融并共挤出, 挤出物被冷却, 再加热, 经双向拉伸, 轴向 4~6 倍, 横向 8~10 倍。然后第一面层 (b) 以通常方式进行辉光放电处理, 薄膜收卷在卷筒上。经过 1~3 天温室老化 (38~51°C, 即 100~125°F), (b) 层和 (c) 层的摩擦系数分别为 0.26 和 0.29。但是, 如下表所示, (b) 层不能接受水基聚偏氯乙烯胶粘剂 (Morton 2015)。

例 2 (比较例)

除了采用 Shell DX 5097 全同立构聚丙烯, 不添加芥酸酰胺, 作为构成芯层 (a) 的树脂之外, 其余全部重复例 1。此外, 0.6% (重量) 的聚二甲基硅氧烷被分别混在 (b) 层和 (c) 层中。从下列附表的数据来看, 所得的复合薄膜的摩擦系数合乎要求。并且复合薄膜对水基油墨 (Aqualam P-White) 和水基胶粘剂 (Morton 2015) 显示了满意的润湿性和粘合性 (润湿性是指一

种材料能被一种液体均匀润湿的能力)。但是，(b)层的热封性由于(b)层和(c)层都存在硅油而完全被破坏。

例3

除了只在(c)层添加0.6%(重量)的聚二甲基硅氧烷之外，其余全部重复例2。(b)层不含硅油。从附表明显看出此法既具有摩擦系数转换的特征，又保持了热封性能。

该复合薄膜还具有良好的光学透明性。

附表

| 处理的面层 | 例 1 | 例 2 | 例 3 |
|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------|
| 润湿剂 | (b)层 750 ppm 苯酚酰胺 | (b)层 (b)和(c)层 中的硅油 | (b)层 仅(c)层中 有硅油 |
| 摩擦系数 | 经过处理 0.26 未经处理 0.22 | 0.30 0.30 | 0.30 0.30 |
| 翻边热封强度, 240°F, $\frac{3}{4}$ 秒, | 425 克/英寸 | 0 | 475 克/英寸 |
| 处理面/处理面 | | | |
| | 润湿性 可 | 良 | 良 |
| Aqualam-P white | 粘合性 可 | 良 | 良 |
| Morton 2015 PVDC | 润湿性 很差 | 良 | 良 |
| | 粘合性 很差 | 714 | 590 |
| 粘合强度 (克/英寸) | | | |