

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C08F210/00
B32B 27/08

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97198552.9

[43]公开日 1999 年 10 月 20 日

[11]公开号 CN 1232475A

[22]申请日 97.8.25 [21]申请号 97198552.9
[30]优先权
[32]96.10.3 [33]US[31]08/715,546
[86]国际申请 PCT/US97/14916 97.8.25
[87]国际公布 WO98/14491 英 98.4.9
[85]进入国家阶段日期 99.4.5
[71]申请人 美孚石油公司
地址 美国弗吉尼亚州
[72]发明人 J·A·拉特 R·V·普瓦里耶

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 白益华

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 高度双轴取向的高密度聚乙烯膜

[57]摘要

提供了一种具有高度双轴取向的高密度聚乙烯(HDPE)膜。该膜包含密度至少为 0.940、烷体指数为 0.5—10 的 HDPE。该膜沿加工方向(纵向)拉伸至 5:1—8:1、较好为 6:1—7:1 的程度。该膜还沿横向拉伸至 6:1—15:1、较好为 9:1—13:1 的程度。较好的是该膜具有取向的不平衡性,横向取向度高于加工方向取向度。可具有表层(如热封层)。较好的是,该膜含有一层或多层流延促进剂材料,用来促进流延随后高度双轴取向以制得膜的大厚度 HDPE 片材。该膜还可以进行空化,或其它方式的改性(如电晕处理、涂覆、镀敷金属等)来得到适用于特殊用途的膜。本发明膜有优越的性能,包括水蒸气透过率较低、死褶良好、拉伸强度较高,以及厚度分布一致。还提供了制备双轴取向膜的方法。

ISSN 1000-8424

权 利 要 求 书

1. 一种双轴取向的高密度聚乙烯(HDPE)膜, 包含密度至少为 0.940、熔体指数为 0.5-10 的 HDPE, 它在固态沿加工方向拉伸至 5:1-8:1 的程度, 沿横向拉伸至 6:1-15:1 的程度, 它具有取向的不平衡, 该取向的不平衡包括横向的取向度大于加工方向的取向度。
5
2. 如权利要求 1 所述的双轴取向膜, 其中该膜沿加工方向拉伸至 6:1-7:1 的程度。
3. 如权利要求 1 所述的双轴取向膜, 其中该膜沿横向拉伸至 9:1-13:1 的程度。
10
4. 如权利要求 1 所述的双轴取向膜, 其中该膜包含至少一层热封表层或一层吸墨表层。
5. 如权利要求 1 所述的双轴取向膜, 其中该膜是 HDPE 层压膜, 它包含一层 HDPE 基层和至少一层流延促进剂层, 所述流延促进剂层含有低于 HDPE 的结晶速率和结晶度的聚烯烃。
15
6. 如权利要求 5 所述的双轴取向膜, 其中流延促进剂层包含丙烯的共聚物或三元共聚物, 所述共聚物或三元共聚物含有至少 80%的丙烯和至少一种其它 α -烯烃。
7. 如权利要求 5 所述的双轴取向膜, 其中流延促进剂层还包含改进热封性的材料, 其中改进热封性的材料是低密度聚乙烯或乙烯-乙酸乙烯酯。
20
8. 如权利要求 5 所述的双轴取向膜, 其中流延促进剂层包含中密度聚乙烯或者低密度聚乙烯和高密度聚乙烯的共混物。
9. 如权利要求 1 所述的双轴取向膜, 其中 HDPE 进行了空化。
10. 一种双轴取向膜, 包含密度至少为 0.940 的高密度聚乙烯, 它沿加工方向
25 向和横向进行拉伸, 它具有取向的不平衡, 该取向的不平衡包括横向的取向度大于加工方向的取向度, 所述膜在 100°F (38 °C)、90%相对湿度时水蒸气透过率为 0.13-0.71 克/100 英寸²-24 小时 (克/64,516 毫米²-24 小时)。

说明书

高度双轴取向的高密度聚乙烯膜

5 本发明涉及制备聚合物膜的方法。具体而言，本发明涉及对高密度聚乙烯膜进行双轴取向的方法，以及根据这些方法制得的膜。

制膜工艺可选择的一部分是被称为“取向”的步骤。聚合物的“取向”是指其分子组织，即分子互相之间的取向。同样地，“取向”工艺是对膜中聚合物的排列进行定向(取向)的工艺。取向工艺用来赋予膜以所需的性能，包括使流延薄膜(cast film)韧性更大(拉伸性能更高)。取向工艺需要显著不同的步骤，这与薄膜是流延制得的平膜还是吹塑制得的管形薄膜有关。这与两种常规制膜工艺：流延和吹塑制得的薄膜所具备的不同物理特性有关。一般来说，吹塑薄膜往往具有较大的刚性、韧性和防护性能。相反地，流延薄膜通常具有膜透明度较高、厚度和平坦度均匀的优点，一般允许使用较宽范围的聚合物，制得较高质量的薄膜。

15 将一种聚合物加热至一定的温度，然后快速拉伸薄膜以完成取向，所述温度是该聚合物的玻璃化温度(T_g)或更高，但在其晶体熔点(T_m)之下。冷却时，由拉伸所产生的分子成直线排列这一作用与结晶作用发生有利的竞争，经拉伸的聚合物分子凝结成晶体网络，其中晶区(微晶)沿拉伸力的方向排成直线。一般的规则是：取向度与拉伸量成正比，而与进行拉伸时的温度有相反的关系。例如，如果一种基材在较高温度下拉伸至其初始长度的两倍(2:1)得到薄膜，而另一薄膜是在较低温度下拉伸 2:1 得到的，那么前者的取向往往低于后者的取向。而且，较高的取向通常还与较高的模量(即适当高的刚性和强度)相互关联。

25 当沿单一方向拉伸薄膜(单轴取向)时，所得薄膜沿拉伸方向显示高强度和刚性，但是该薄膜在其它方向(即与拉伸垂直方向)很弱，在弯曲或牵拉时通常会裂开或撕裂成纤维(纤化)。为了克服这一局限性，使用沿两个方向的取向即双轴取向来使膜的强度量在两个方向上更均匀地分布，其中微晶是片状的而不是纤丝状的。这些双轴取向的薄膜往往刚性和强度更大，还显示好得多的抗挠曲性和耐折性，这使得它们可以更多地用于包装。

30 从实践的观点出发，同时沿两个方向拉伸薄膜而进行膜的双轴取向是可能的，但是在技术上和机械上是非常困难的。用于此目的设备是已知的，但是使用它们很昂贵。因此，大多数双轴取向工艺是使用顺序地拉伸薄膜(即先沿一个方向拉伸，再沿另一个方向拉伸)的设备。还是由于实践原因，一般的取向设备是首先

沿膜运动的方向(即纵向或“加工方向”(MD))来拉伸膜,然后沿垂直于加工方向的方向(即侧向或“横向”(TD))进行拉伸。

膜可取向的程度还与制得该膜的聚合物有关。聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和尼龙都是高度结晶且快速热稳定以形成尺寸稳定的膜的聚合物。已经熟知,这些膜能够被拉伸至其初始流延(cast)尺寸的数倍(如5倍×8倍,或者对于聚丙烯会更高)。

高密度聚乙烯(HDPE)的结晶度(如,约80-95%)比聚丙烯的结晶度(如,约70%)还要高,含HDPE的膜通常比聚丙烯膜更难于双轴取向。美国专利Nos. 4,870,122和4,916,025说明了不平衡双轴取向的含HDPE的膜,它沿加工方向取向至最多约2倍,而沿横向取向至6倍或更多。该方法所得的膜在横向较容易被撕裂。

英国专利No. 1,287,527说明了高密度聚乙烯膜,它以平衡的方式进行双轴取向,在纵向(即MD)和横向(即TD)取向程度均大于6.5倍。该方法需要特定范围的取向温度。

美国专利Nos. 4,891,173和5,006,378都揭示了制备HDPE膜的方法,它需要对该膜进行交联,再对交联的膜可任选地进行双轴取向。据报道,该交联方法需要对膜进行辐照,提高膜的物理性能。其它交联方法(如化学诱导的交联)可以有相同的效果。

具有乙烯-乙酸乙烯酯热封涂层的HDPE吹塑膜可用于食品包装,但是这些膜必须具有约2密耳的厚度以满足适用于干燥食品(如谷物)的水蒸气透过率(WVTR)的包装要求。而且,吹塑的HDPE膜不具备食品包装(尤其是盒中袋(bag-in-box)这一类型包装)所需的死褶性能(dead-fold property)。

综上所述,显然用来制备双轴取向HDPE膜的已有方法所得到的产品在所需物理性能方面都有不足。已有的HDPE制膜方法一般需要向HDPE树脂中添加附加化学组分(如交联剂)和/或附加工艺步骤(如辐照)。这些限制不仅使制造工艺复杂化,而且通常会增加成本。此外,交联往往会降低聚合物的结晶度,导致WVTR较高和刚性较低。

因此,本发明的一个目的是克服上述制造双轴取向HDPE膜的限制,提供一种经济和较简单的方法来制备双轴取向的膜,该方法能赋予膜以优越的性能,而无需化学添加剂(如交联剂)和附加工艺步骤(如对膜进行辐照)。

本发明是双轴取向的高密度聚乙烯(HDPE)膜和制备该膜的方法。该膜含有密度至少约0.940(克/厘米³),较好的至少约0.950,熔体指数约为0.5-10的HDPE,它在固态沿加工方向拉伸至约5:1-8:1的程度,沿横向拉伸至约6:1-15:1的程度,

它具有取向的不平衡，该取向的不平衡包括横向的取向度大于加工方向的取向度。

较好的是双轴取向膜沿加工方向拉伸至约 6:1-7:1 的程度，更好的是该膜沿加工方向拉伸至约 6:1 至低于约 6.5:1 的程度。较好的是双轴取向膜沿横向拉伸至约 6:1-15:1 的程度，更好的是拉伸至约 9:1-13:1 的程度。最好的是，双轴取向膜沿加工方向拉伸至约 6:1-7:1 的程度，沿横向拉伸至约 9:1-13:1 的程度。

双轴取向膜较好的是包含至少一层粘合于其上、能共同扩展的表层。在本领域已知的各种类型的表层中，较好的膜是热封表层(heat seal skin layer)或吸墨表层。

10 本发明的双轴取向膜可制成层压的 HDPE 膜，它包含 HDPE 中心基层，还包含粘合在基层表面上并与其共同扩展的流延促进剂(casting promoter)外层。较好的是该膜在 HDPE 基层的每一主表面上都粘合有一层流延促进剂层，得到三层结构。

15 双轴取向膜还可以用本领域已知方法进行改性，这些方法包括例如，涂覆(在线或离线)、火焰或电晕处理或镀敷金属。此外，该膜还包含抗氧剂、填料、颗粒、染料、颜料、光稳定剂、热稳定剂、抗静电剂、滑爽剂、防粘连剂、磨料或其它添加剂。在较佳的情况中，该膜在制膜过程中进行空化(cavitated)。

本发明还是一种制备双轴取向高密度聚乙烯(HDPE)膜的方法，该方法包括：在固态双轴取向 HDPE 片材，

20 从而得到双轴取向 HDPE 膜，该膜具有取向的不平衡，它包括横向的取向度大于加工方向的取向度。

该方法还可以包括将表层材料施涂在 HDPE 片材上，使得表层材料作为表层粘合到 HDPE 片材的表面上并与其共同扩展，以得到多层 HDPE 片材。例如，该方法可以包括将热封材料表层沉积到 HDPE 片材表面上得到具有热封性的多层 HDPE 片材。或者，该方法可以包括将吸墨材料施涂在 HDPE 片材表面上，得到具有增强的保留油墨性能的多层 HDPE 片材。也可以使用其它表层。如果膜的制备过程中使用了流延促进剂，那么表层可以沉积到流延促进剂层的表面上。该方法可以包括对双轴取向膜进行处理以增强涂层(如油墨)的润湿性和粘合。

该方法还可以包括：

30 将 HDPE 与流延促进剂共挤出，以得到 HDPE 共挤出物，其中流延促进剂包括具有低于 HDPE 的结晶度的聚烯烃，以得到包含 HDPE 层和至少一层流延促进剂层的 HDPE 共挤出物；以及

对 HDPE 共挤出物进行流延，得到用来进行双轴取向的 HDPE 片材。

在特别好的情况中，共挤出包括共挤出 HDPE 与流延促进剂以得到多层 HDPE 片材，它具有 HDPE 中心基层和两层由 HDPE 层分隔开并与其共同扩展的流延促进剂外层。

5 该方法还包括涂覆 HDPE 膜(在线或离线)、对该膜进行火焰或电晕处理、对该膜镀敷金属，或以其它方式处理该膜，以得到所需的特殊性能。此外，HDPE 还可以包括抗氧剂、填料、颗粒、染料、颜料、光稳定剂、热稳定剂、抗静电剂、滑爽剂、防粘连剂、磨料或其它添加剂。

10 在另一个实施方案中，该方法涉及制备空化的高密度聚乙烯(HDPE)膜。该方法包括：

a) 挤出密度至少约 0.940、熔体指数约为 0.5-10、其中含有空化剂(cavitating agent)的 HDPE，得到 HDPE 挤出物；

b) 流延 HDPE 挤出物，得到 HDPE 片材；

c) 通过拉伸对 HDPE 片材进行双轴取向，

15 由此得到空化的双轴取向 HDPE 膜，它具有取向不平衡，该取向不平衡包括横向的取向度大于加工方向的取向度。

现已发现，本发明可以实现这些和其它目的，本发明提供了一种双轴取向的高密度聚乙烯膜，其水蒸气透过率(WVTR)低、厚度分布(gauge profile)优良、冲击强度高(与单轴取向膜相比)、拉伸性能强、刚性高，以及其它物理性能显著优
20 于吹塑 HDPE 膜。该膜还具有死褶特性，使得它们非常适用于在立式、成型、装填和密封(VFFS)机器上进行的盒中袋操作中的食品包装。在其它应用中，本发明的膜具有使其可用于制造标签的性能，所述标签如压敏标签、图表艺术材料和通常的纸代用品。该膜可以有利地具有一层或多层表层。例如，当通过共挤出或涂覆具有热封层时，本发明的膜特别适用于包装，尤其是干燥的食品。该膜的制备
25 方法是以更有效地方式使用常规设备，而无需化学交联剂、辐照或其它复杂的制造手段。

图 1A 是说明具有平衡取向的膜的厚度的图，它是从其宽度的一头至另一头和沿其长度的三个不同点上测量的；以及

30 图 1B 是说明具有不平衡取向的膜的厚度的图，它是从其宽度的一头至另一头和沿其长度的三个不同点上测量的。

本发明提供一种高密度聚乙烯(HDPE)的双轴取向膜。本文中所用术语“高密度聚乙烯”是指密度为 0.940 或更高的含乙烯的聚合物。一般来说，虽然密度为

0.940 和更高的 HDPE 可以使用,但是较高密度的 HDPE 是优选的,而密度为 0.950 或更高的 HDPE 是更好的。(随着 HDPE 的密度从 0.940 增加至 0.960 及更高,拉伸强度显著提高, WVTR 显著下降。高分子品级的韧性和冲击强度非常高。KR Osborn 和 WA Jenkins 的塑料膜: 工艺和包装应用(Plastic Films: Technology and Packaging Applications), Technomic Publishing Co., Inc., Lancaster, PA (1992)。) 虽然密度是一个能有用地表征 HDPE 的参数,还认识到适用于本发明的 HDPE 的晶体熔点通常约在 265°F-280°F (130 °C -137 °C) 范围内以及结晶度约为 80-95%。

本发明所用 HDPE 的熔体指数(MI)在约 0.5-10 的范围内。更好的是, HDPE 的熔体指数在约 0.5-2.0 的范围内。熔体指数通常被理解为与粘度有相反的关系,并随分子量增加而降低。因此,分子量较高的 HDPE 通常具有较低的熔体指数。测定熔体指数的方法是本领域已知的,如 ASTM D-1238。

适用于本发明的高密度含乙烯聚合物不仅包括乙烯的均聚物,而且包括乙烯和高级 α -烯烃的共聚物。满足所需标准可购得的合适的高密度聚乙烯。从各家制造商可以得到具有多种物理性能的 HDPE 树脂系列。特别好的 HDPE 是由 Lyondell Petrochemical Company, Houston, TX 以 M6211 售出的树脂。其它合适的 HDPE 树脂包括例如, Fina Oil and Chemical Co., Dallas, TX 售出的 BDM 94-25 和 Nova Corporation, Sarnia, Ontario, Canada 售出的 19C 和 19F。

本发明所用的 HDPE 可以包括乙烯和少量另一种 α -烯烃的共聚物。较好的 α -烯烃包括 C_3 - C_8 的 α -烯烃。更好的是乙烯(如约 50%或更多)与少量 1-丙烯或 1-丁烯的共聚物。通过选择合适的共聚单体,可以将 HDPE 膜制成具有特殊所需的物理特性。例如,所得共聚物的结晶度和密度可以用与乙烯一起使用的共聚单体来影响控制。

HDPE 可以仅仅由单一的 HDPE 树脂、HDPE 树脂的混合物(共混物或合金)或者含少量比例其它来源的聚合物(高分子共混物)的 HDPE 组成。例如, HDPE 可以含有多至约 10%(重量)的微晶蜡,以提高其加工性能。这些 HDPE 的熔体指数一般在约 0.5-10 的范围内,通常选择它们来得到具有所需熔体指数(如约 0.7-2)的共混物。通过降低挤出机的转矩,通常可以使得 HDPE 树脂的混合物在挤出机中的加工特性更好。

HDPE 的共混物可以包含两种或多种 HDPE, 它们中每一种的密度较好的是 0.940 或更高。HDPE 聚合物的共混物较好的是包含大比例(即 50%(重量)或更高)的熔体指数为 0.5-2 的 HDPE, 以及具有不同熔体指数的一种或多种聚合物。例如,已经发现 HDPE 三元共混物适用于本发明。合适的三元共混物可以是例如,

包含约 50-98%(重量)、较好约 84-96%(重量)的密度为 0.940 或更高、熔体指数大于 0.5 至约 2.0 的 HDPE； 1-25%(重量)、较好为 3-8%(重量)的密度为 0.940 或更高、熔体指数为 0.1-0.5 的 HDPE； 以及 1-25%(重量)，较好为 3-8%(重量)的密度为 0.940 或更高、熔体指数大于 2 至约 8 的 HDPE。较好的是，第二和第三 HDPE 聚合物是少量组分，它们以大约等量存在。其它 HDPE 共混物或三元共混物也可以使用。

HDPE 与少量的一种或多种其它聚合物的共混物(合金或高分子共混物)也可用于特殊的场合。例如，通过混入结晶度各不相同的聚合物可以选择所得膜的物理性能。因此，可以混入结晶度高的聚合物，如聚丙烯。或者，还可以混入结晶度较低或非晶态的聚合物，如聚苯乙烯、苯乙烯-丁二烯共聚物或聚乙酸乙烯酯。例如，美国专利 No. 4,191,719 说明了包含五种不同组分的共混物的 HDPE 材料。在本实施方案中，基本的 HDPE 材料包含至少约 50%(重量)的 HDPE，较好的是至少约 90%(重量)的 HDPE。

在另一种实施方案中，该膜可以包含这样一种基材，它是 HDPE 与另一种聚乙烯(如低密度 PE(LDPE)、超低密度 PE(ULDPE)或线形低密度 PE(LLDPE))的共混物。本领域技术人员会理解，这些其它种类的聚乙烯可以少量使用，以调节用于特殊用途的所得膜的物理性能。在该实施方案中，该基材包括至少约 50%(重量)的 HDPE，较好的是至少约 90%(重量)的 HDPE。

将本发明膜双轴取向至比先前可能的程度较高一些的程度。HDPE 膜的高度双轴取向是本发明的一个重要方面，因为已经发现适当的取向度能使所得膜具有所需的物理性能。具体而言，本发明的取向方法为膜引入了所需性能，如优良的 WVTR 特性、耐挠曲龟裂性、伸长率、拉伸强度、冲击强度和低温强度，这些性能都可以用本领域已知的标准技术进行测量。例如，参见 1994 年度 ASTM 标准手册,美国材料试验学会, Philadelphia, PA(1994); 或者 TAPPI 试验方法 1994-1995, TAPPI Press, Atlanta, GA (1994)。本发明的膜还具备更好的死褶性能。死褶通常是用定性的方法来评定的，但可以用折皱保持性来表征，该折皱保持性用 ASTM D-920-49 测得(30 秒后的折皱保持性%)。这些改进的物理性能使得本发明的膜理想地适用于包装，甚至是包装食品和其它含液体的物质。这些物理性能还使得本发明的膜非常适用于标签和其它类似应用。

本领域技术人员会认识到，HDPE 膜可以被制备成双轴取向是平衡的，即在 TD 和 MD 拉伸基本相同的程度。然而，已经出乎意料地发现，高度双轴取向的 HDPE 膜受益于不平衡的取向，即 TD 取向和 MD 取向不等的双轴取向。更具体

地来说，膜从取向不平衡中得到好处，所述取向不平衡是膜的拉伸程度在横向大于加工方向。

膜的性能可以通过调节膜的拉伸比来有选择地加以控制。膜的拉伸比定义为横向拉伸程度(TDX)和加工方向拉伸程度(MDX)的比，即 TDX/MDX 的比。因此，在 MD 被拉伸至约 6:1 的程度、在 TD 被拉伸至约 9:1 的程度的膜的拉伸比约为 $TDX/MDX = 9/6$ ，或者是约 1.5。(平衡取向膜的拉伸比约为 1。)

因此，本发明的膜较好的是具有取向不平衡性，即该膜在横向取向至较高程度，在加工方向取向至较低程度。因此，该膜的 TDX/MDX 的比较好的是大于 1。例如，本发明的膜在加工方向被拉伸至高达 6.5:1 的程度，在横向被拉伸至约 10.5:1 的程度，得到 TDX/MDX 的比约为 1.6。

本领域技术人员从本文所揭示的内容中可以理解，本发明的膜不仅具有不平衡的取向，而且该不平衡取向的膜是在两个方向都被高度取向的。因此，本发明的膜被称为具有“高度双轴取向”。更具体的描述是本发明的膜可以被称为具有“不平衡的高度双轴取向”。

因此，根据本发明所制得的膜的高度双轴取向意味着该膜的尺寸有较大程度的改变。该尺寸变化表现为膜表面积的较大增加。所产生的表面积增加与拉伸因子的乘积基本相同。举例来说，将 HDPE 膜在 MD 以因子 6:1(即增加 500%)进行拉伸，在 TD 以因子 9:1(即增加 800%)进行拉伸，如此根据本发明进行取向。在该例中，膜的表面积是初始片材表面积的 $6 \times 9 = 54$ 倍(为初始的 5,400%)。

由表面积增加所显示的尺寸变化通常伴随着膜厚度的减薄。厚度减薄与拉伸因子的乘积成正比，通常与该数值基本相同。因此，在上例中，双轴取向之后的最终膜厚度通常是初始 HDPE 片材厚度的约 $6 \times 9 = 54$ 分之一。因此，为了得到经历了 6 MD $\times$ 9 TD 取向的最终厚度为 1.0 密耳(25.4 微米)的膜，在取向之前的初始材料的厚度应该约为 54 密耳。因为双轴取向程度高，因此欲被取向的片材通常必须具有较大的厚度。本发明的高度双轴取向方法允许尺寸变化从约 30 至约 120 倍。因此一般规则是，厚度较大的 HDPE 片材是厚度约为欲制得的 HDPE 膜的 30 至 120 倍的片材，这取决于所使用的 MD 和 TD 拉伸因子。

本发明的膜用常规流延设备制得(在取向的制备过程中)。例如，流延挤出通常是使用标准多辊堆积式系统(standard multi-roll stack system)或者带气帽的流延辊(向片材外部施加高速空气)来完成的。其它流延设备也可以使用，例如流延辊(cast roll)和水浴系统，尽管这一类型的系统会影响膜的透明度，通常得到较粗糙和较不透明的膜。

流延后，用常规取向设备对流延材料(通常是厚片材)进行取向。较好的是片材顺序地进行取向，更好的是先沿加工方向进行拉伸，然后沿横向进行拉伸。因此，通常是将流延材料加热(可任选地包括预加热阶段)至取向温度，在两套辊之间进行 MD 取向，第二套辊的转速比第一套辊的转速高，所高出的量能够有效地得到所需拉伸比。然后，将该经过单轴取向的片材进行 TD 取向：当片材送经炉子时加热片材(也可任选地包括预加热)，在绷架上对其进行横向拉伸。也可以使用另一种拉伸方法，它包括使用能够同时拉伸的设备，或者是先沿横向再沿加工方向进行顺序拉伸的设备，但是这些方法不是很好，因为它们通常受到严重的技术限制，这使得它们目前或不实用或过于昂贵。

对于本发明，进行高度双轴取向工艺(包括任何预加热步骤和拉伸步骤)所用的设备温度在 HDPE 的玻璃化温度(T_g)至高于 HDPE 的晶体熔点(T_m)的范围内。更具体而言，MD 取向约在 140°F 至 320°F (60 °C 至 160 °C)的温度下进行，更好的是约在 230°F 至 295°F (110 °C 至 ~146 °C)的温度下进行。TD 取向约在 230°F 至 320°F (110 °C 至 160 °C)的温度下完成，更好的是约在 255°F 至 295°F (~124 °C 至 ~146 °C)的温度下完成。本领域技术人员会理解，具体情况中所用的取向温度通常取决于片材的停留时间和辊的尺寸。如果停留时间短的话，设备温度高于 HDPE 片材的 T_m 是适宜的。本领域技术人员还会理解，这些过程中的温度与设备的测得温度或设定温度有关，而不是与 HDPE 本身的温度有关，后者是不能直接测得的。

对双轴取向膜整个厚度的要求并不严格，它可以约在 0.25 密耳(~6.35 微米)至 10.0 密耳(~254 微米)的范围内。然而，本发明方法的另一个优点是所得膜的厚度分布优良，甚至是在厚度低于约 1 密耳(~25.4 微米)的膜中。制得的约 0.7 密耳(~17.8 微米)的膜除了其它优越性能之外，还具有优良的厚度分布。例如，已经确定，厚度约为 0.25 密耳(~6.35 微米)至 2 密耳(~50.8 微米)的本发明膜具有低于约 0.2 密耳(0.2/25.4 微米) (克-密耳/100 英寸²-24 小时-1 大气压) (克-25 微米/64,516 毫米²)的优良 WVTR，而吹塑 HDPE 膜要达到可比的 WVTR 需要较厚一些的厚度(为上述厚度的 1.5 倍或更多)。虽然密度为 0.957 或更高的较高密度 HDPE 树脂能够通过流延挤出直接制成薄膜，但是卷曲、均匀度、平坦度和高 WVTR 这些问题仍是障碍。因此，具有最佳综合性能、特别适用于 VFFS 应用的约 0.8-1.5 密耳(20-38 微米)的 HDPE 薄膜是从厚度约为 15-200 密耳(~381 至 5,080 微米)的挤出物通过本发明的双轴取向减薄至所需膜厚而制得的本发明高度双轴取向膜中得到的。一般来说，处于流延和完成所需双轴取向之间任何阶段的 HDPE 材料在本文

中都被称为片材，这与其实际厚度无关，而在双轴取向之后该 HDPE 材料被称为膜。

本发明双轴取向的 HDPE 膜可以有利地具有至少一层表层，该表层粘合在包含 HDPE 的基材上并与其共同扩展。已知用来制造具有多层(包括多达 5 层或更多层)的膜的方法。表层可用来得到这些膜中的所需性能。在具体的实施方案中，如用于包装用途，较好的是膜包含热封层。用于印刷用途或标签用途时，能改进可印性(如吸墨性)的表层是需要的。例如，丙烯酸酯层可以较理想地改进对丙烯酸系油墨的接收能力。其它层可以用具有所需对气体(如氧气)的防护性能的聚合物来制得。向烯类膜施加这些表层的方法是本领域已知的，适用于使这些膜适合不同用途的表层材料也是已知的。

可以用各种方法将表层施加到 HDPE 膜上。表层材料可以在挤出过程中、在挤出之后取向之前、在顺序取向步骤之间、或者甚至是在所需双轴取向完成之后施加到 HDPE 基材上。制备多层膜结构的方法包括例如共挤出，其中将两种或多种聚合物熔体一起挤出而没有明显的熔体混合，所得共挤出物具有层状结构。另一种方法是挤出层压，其中将涂覆层挤出在预成型的基片上。另一种方法是共层压，其中基层和表层压缩至紧密接触，然后一起进行取向。这一方法可以使用离线制得的基层和表层。或者，可以沿一个方向对基层取向，然后施加上表层，再将复合材料沿另一个方向取向。在粘合剂层压中，在基膜和所需涂层之间具有中间粘合剂层或粘合层。或者，当附加层加到预先挤出的膜上时，该膜的表面可以通过根据已知方法的预处理制成接受该附加层，所述已知方法包括化学氧化、火焰处理、电晕放电等。适用于本发明膜的层压方法例如描述于美国专利 Nos. 4,916,025、5,223,346、5,302,442、5,527,608 和 5,500,283 之中。

在多层膜中，其中 HDPE 构成基层或芯层，一层或多层表层可以施加到该膜的一个或两个表面上。在这些例子中，HDPE 基层通常占膜总厚度的约 70-95%，或者甚至占膜总厚度的更高百分数。最普通的是，其它层通过共挤出在基层上来施加，例如由常规挤出机经过平片模头共挤出，在挤出之前熔体流在模头接套(adapter)和/或多模腔模头中合并。一旦从模头中挤出，就将该结构冷却和淬火，然后进行高度双轴取向工艺。最后，可以对膜的边缘进行修整，然后卷绕在辊上。

如果需要热封层，该层可以由任何用于该目的的常规材料与聚烯烃(特别是聚乙烯)膜结合制得。例如，可以使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物或乙烯-甲基丙烯酸盐的离聚物(如购自 Dupont 的商标为 SURLYN 的商品)。已经发现，其中热封层是乙烯-甲基丙烯酸盐的离聚物的膜特别可用来制备适用于 VFFS 用途的膜。该热

封层可以仅包含热封树脂或者可以还含有少量其它材料。例如，成本较高的 SURLYN 离聚物可以与少量成本较低的材料(如低密度聚乙烯)混合。

各种表层可以用来满足其它用途的需要。例如，已知用来制备适用于印刷的膜的方法，所述膜例如具备用来制备标签和纸替代品的增强的可印性。南非专利申请序号 SA 94/9712 中说明了这样的表层，它能提高对油墨(包括水基油墨)的接收性和保持性，适用于制备标签(不透明或透明的)，该专利申请的内容全部参考结合于本发明中。丙烯酸酯表层可以用来提高对丙烯酸系油墨的保持性。

本发明的膜还可以用本领域已知方法来镀敷金属。这些镀敷了金属的膜在许多应用中可代替金属箔。

添加剂也可以加入膜的聚合物材料中，或者加入 HDPE 基材中或加入表层(如果存在表层的话)中。许多这些材料是已知的，将这些材料加入膜中的许多方法也是已知的。合适的添加剂包括，但不限于抗氧剂、填料、颗粒、染料、颜料、光稳定剂、热稳定剂、抗静电剂、滑爽剂、防粘连剂、磨料等。

不透明剂可加入本发明的双轴取向 HDPE 膜中。这些试剂加入的通常比例多达约 10%(重量)，较好的至少约 1%(重量)。这些试剂可以在挤出之前加入 HDPE 树脂中。合适的不透明剂包括，如氧化铁、炭黑、铝、氧化铝、二氧化钛和滑石。

在特别好的实施方案中，向膜中加入用量多达约 25%(重量)的空化剂或引发空隙颗粒(void initiating particles)。这些试剂通常在挤出之前加入 HDPE 熔体中，它们在制膜过程中能够在膜结构中产生空隙(空穴)。据信，通过空化剂向 HDPE 中所引入的少量不均匀性会导致片材中薄弱点的地方。然后双轴取向过程在 HDPE 中产生小裂缝，在经加工的膜中产生空化。合适的空化剂包括例如，磨得很细的无机材料。一种较佳的空化剂是碳酸钙(CaCO_3)。还已知有机空化剂，但是由于它们的操作温度范围有限通常不是较好的。然而，如果这些有机空化剂磨得非常细，并且在操作温度下抗熔融或者能在 HDPE 材料中产生合适的不均匀性的话，那么这些有机空化剂是有用的。空化剂可以用本领域已知的方法加入，如 WO94/14606 申请中所述，该申请的全部内容参考结合于本发明中。因此，在使用空化剂的本发明方法中，可以向 HDPE 芯材中加入 CaCO_3 、聚苯乙烯或其它空化剂，用量约为 5-25%(重量)。申请人目前没有了解到用来制备双轴取向的空化 HDPE 膜的任何工业上实用的方法。因此，本发明的另一个优点是本方法可用来

制备空化膜，其物理性能(如改进的厚度控制)明显地优于已有可能得到的性能。

可以对该膜进行处理以提高其对涂层(如油墨)的润湿性和粘合。这些处理是常规的和本领域中已知的，例如使该膜接受电晕放电、火焰处理等。

如上所述，本发明所用的高度双轴取向需要使用厚度明显厚于目前用于单轴取向所用厚度的 HDPE 流延片材(cast sheet)。例如，对于一块 MD 被拉伸至 6:1 程度、TD 被拉伸至 10:1 程度的膜而言，该膜的厚度降低为 1/尺寸因子，所述尺寸因子与 MD 拉伸和 TD 拉伸的乘积成正比，即 60。在该例中，流延片材的厚度应该为所需双轴取向膜厚度的至少 60 倍。因此，在需要厚度约 1 密耳(25.4 微米)的膜的情况下，流延片材的厚度必须约为 60 密耳(1,524 微米)。而对于厚度约为 1 密耳(25.4 微米)的被 10 倍单轴取向的膜而言，流延片材的厚度只需为该膜厚度的约 10 倍，即约 10 密耳(254 微米)。

这些大厚度 HDPE 片材在其制备过程中产生了特殊的处理问题。具体而言，大厚度 HDPE 片材太厚了，以致难于有效地完成在流延辊上的冷却。使用较低的流延辊温度，如 140-160°F (60-71 °C)，这用来处理较薄的 HDPE 片材也是可以接受的，但是在处理较厚的片材时往往会导致这些片材在离开流延辊时卷曲起来。此外，这些较低的温度常常会导致粗糙和不均匀的边缘，产生撕裂问题。尽管存在这些问题，仍出乎意料地发现，流延工艺可以有利地加以改进，提供具备用于双轴取向过程所需特性的片材。

申请人作出了一个令人惊奇的发现，就是非常高的流延辊温度，如 200°F (93 °C)或更高可以用来保持片材附着在流延辊上，由此可以避免卷曲并形成合适的边缘，从而使得随后的取向过程容易进行。然而，虽然该方法使得大厚度片材适合于在高度双轴取向的过程中使用，但是流延温度高给流延过程本身带来了实际困难。例如，流延辊温度高减少了流延辊和膜之间的净温差，从而降低了膜的散热速率。而且，流延辊温度较高在使用水浴冷却该膜的过程中产生缺点，因为水从辊上带走了大量热量，使得难以保持流延辊的温度。此外，温度较高使得通过蒸发水浴中的水留在机器上的矿物沉积明显增加（可能会转移到膜上）。

另外，已经出乎意料地发现，如果进行流延的 HDPE 具有一层流延促进剂材料外层的话，即使是使用较低温度的流延辊，也可以避免 HDPE 片材的卷曲。流延促进剂是一种促进流延过程的材料，它明显地改进 HDPE 材料的流延性能来避免这里所述的一些或全部问题。例如，使用了流延促进剂，能在流延过程中降低或消除片材的卷曲，提高边缘的均匀性，而同时允许使用大体上的流延辊温度。这些流延促进剂材料通过优化片材的散热速率来明显地改进片材的加工性能，而不产生缺陷(如卷曲等)。因此，能促进大厚度 HDPE 片材的流延的任何材料都适用作流延促进剂。

流延促进剂较好的是聚烯烃类的材料，即 α -烯烃的均聚物、共聚物或三元共

聚物，或者包含大比例的一种或多种聚烯烃的聚合物材料的共混物。据信，流延促进剂是通过降低冷却过程中片材的收缩来起到将片材保持在流延辊上的作用的。据认为，收缩率与流延促进剂聚合物的结晶速率和结晶度有关。因此，流延促进剂较好的是收缩性低于 HDPE 的聚烯烃类材料。因此，流延促进剂应该具有

5 低于 HDPE 的结晶速率和结晶度。由于聚烯烃的结晶度通常与其密度有互相关系，因此流延促进剂的密度通常低于 HDPE 的密度。较好的是，流延促进剂材料的密度在约 0.945 以下。例如，中密度聚乙烯材料(如 Dow Chemical Co., Midland, MI 的 Dowlex 2027 ($d = 0.942$))可用作本发明的流延促进剂。此外，可以使用低密度聚乙烯和 HDPE 的共混物。例如，已经证实含有约 2-50%(重量)的 HDPE 、

10 较好约 5-25%(重量)的 HDPE 的 LDPE/HDPE 共混物可用作流延促进剂材料。

较佳的流延促进剂材料包括大比例的丙烯和少量比例的至少一种其它 α -烯烃的共聚物或三元共聚物。更好的是，使用丙烯和乙烯的共聚物或者丙烯、乙烯和丁烯的三元共聚物能得到高质量的本发明膜。乙烯-丙烯共聚物含有至少约 80% 丙烯和最多可达约 20%的乙烯，较好为约 2-2.5%的乙烯，更好约 2%的乙烯，该

15 乙烯-丙烯共聚物具有优良的流延促进剂质量。一种较佳的共聚物含有约 98%丙烯和约 2%乙烯。还发现这一材料能显著提高膜的透明度(较低的雾度)和光泽性能。乙烯-丙烯-丁烯三元共聚物含有至少约 80%的丙烯，较好含有约 2-7%乙烯，更好为 3%乙烯，以及含有约 2-7%的丁烯，较好约 4%丁烯，该三元共聚物也是优良的流延促进剂。一种较佳的三元共聚物含有约 3%乙烯、约 93%丙烯和约 4%丁烯。

20 已经发现，这些材料也是有用的并能有利地提高光学性能。

上述丙烯的共聚物和三元共聚物还可以进行共混以得到能改进膜热封性的材料。这些材料包括例如， LDPE 或乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)和其它等同的材料。这些双重功能的共混物不仅能够起到流延促进剂的作用，而且使得所得膜具有热封性，从而无需单独施加热封表层。例如，申请人用丙烯/乙烯共聚物与多达约

25 35%(重量)的 LDPE 或者与多达约 20%(重量)的 EVA 的共混物得到的有利的结果。

通常在流延之前通过共挤出将流延促进剂材料以一层加在 HDPE 材料至少一面上。较好的是，共挤出物含有至少约 80%(重量)的 HDPE 基材和多达约 20%(重量)的一层或多层流延促进剂。在所得的流延片材中， HDPE 材料(可任选地含有一层或多层粘结层)构成片材厚度的至少约 80%，其余为流延促进剂层。而且，为了得到流延促进剂的最佳效果，较好的是将流延促进剂层用在 HDPE 材料的两面上，得到具有流延促进剂外层和 HDPE 内芯层的片材(如结构 ABA，其中 A 是流

30

延促进剂，B 是 HDPE 基材)。在特别好的实施方案中，每层流延促进剂外层成片材厚度的约 1-10%。本领域技术人员会理解，在片材的每一面需要不同性能的情况下，可以在同一场合中使用不同的流延促进剂材料和/或使用不同量的流延促进剂材料。

- 5 可以注意到，在用来制备含一层或多层流延促进剂层的多层膜的方法中，最外层可以是表层或流延促进剂层。例如，如果片材在流延之后加上表层的话，那么最外层是施加在流延促进剂层外表面上的一层表层。这一方法可用来制备具有 CABAC 结构的膜，其中 C 是表层、A 是流延促进剂材料，B 是 HDPE 基材。另一种情况，可以通过共挤出来制备膜，其中最外层是流延促进剂层，中间层(如粘
- 10 结层)含有颜料。该方法可用来制得 ACBCA 结构的膜，其中 A 是流延促进剂，C 是粘结层，B 还是 HDPE 基材。本领域技术人员会理解，可以用其它变换来配制用于特定用途的多层膜。

实施例 1

- 15 进行一系列的制膜试验以确定 HDPE 膜双轴取向的能力。用常规方法将密度为 0.958、熔体指数为 1.1 的 HDPE (Lyondell M6211)用来制备流延材料，不同的是使用高温(205°F/96 °C)的流延辊(即辊中水冷却剂的温度)能够处理较厚(<40 密耳 / <1,106 微米)的流延材料。对取向条件的组合进行试验，以测定不平衡双轴取向的效果。具体来说，将流延材料在 255-275°F (124-135 °C)的温度下沿加工方
- 20 向拉伸至 4.0:1-7.0:1 的程度，在 250-320°F (121-160 °C)的温度下沿横向拉伸至 7.0:1-9.5:1 的程度，如此进行取向。几种试验如表 I 所示。

表 I

样品	MDX	T _{MDO} ¹	TDX °F(°C)	T _{TDO} ² °F(°C)	备注
A	4.0	260/255 (127/124)	7.0	320/260 (160/127)	厚度分布很差
B	5.7	275/275 (135/135)	9.5	294/250 (146/121)	有一些 TD 带
C	6.6	275/275 (135/135)	9.5	294/250 (146/121)	厚度均匀
D	7.0	275/275 (135/135)	9.5	294/250 (146/121)	不可操作

25 ¹ 预热温度/拉伸温度

² 预热区温度/拉伸区温度

制备样品 A 的膜所用的取向条件通常是能非常好地用于制备不透明的取向聚丙烯(OPP)膜, 该取向条件即拉伸 4 MDX 和 7 TDX。然而, 所得膜的质量很差, 包括厚度分布非常差。具体而言, 经 MD 拉伸的片材具有数条沿 TD 排列的厚材料带(TD 带), 并且处于 TD 取向机出口的膜具有这些带以及沿膜中央有的一宽条非常厚的材料带(MD 带)。未发现温度条件能够使这一双轴取向程度的膜的厚度均匀。

然而, 出乎意料地发现增加 MDX 能起到降低 TD 带严重程度的作用。(增高 MDO 温度以减少与基材上应力较大有关的滑动)。因此进行一系列的试验, 其中保持 MD 取向温度为 275°F(135 °C)、TD 拉伸比(TDX = 9.5)以及 TD 取向温度为 294/250°F (146/121 °C)不变, 对 MDX 进行变化。由这些试验得到表 I 中的样品 B-D。可见, MDX 为 5.7 时, TD 带减少了(样品 B), 而使用 MDX 为 6.6 能得到均匀的厚度(样品 C)。然而, 进一步向 7.0 或以上升高 MDX, 取向方法变得不可操作的, 因为膜撕裂得太厉害以致于不允许 TD 拉伸(样品 D)。

样品 C 的取向膜不仅具有优良的厚度分布, 而且具备与此有关的优良的拉伸性能和刚性, 这些性能由本领域技术人员已知的常规方法测得。具体来说, 测得的 MD 拉伸模量为 440,000 psi (3×10^6 kPa), 测得的 TD 拉伸模量为 860,000 psi (5.9×10^6 kPa), 于 100°F(38 °C)和 90%的相对湿度测得的 WVTR 为 0.14 克/100 英寸²-24 小时 (0.14 克/64,516 毫米²-24 小时)。样品 C 膜的死褶按照主观评定也是出众的。

从这些结果可以看出, HDPE 膜的高度双轴取向需要特定的条件以得到具备所需性能的膜。具体来说, 如果加工方向的拉伸(MDX)太高或太低, 都会制得性能不理想的膜, 甚至得到根本无用的膜。然而, 本发明膜的性能对 MDX 取向非常敏感, 而该膜基本上对 TDX 较不敏感, 膜在较高的 TDX(如基本上约为 9:1)时能保持其有用的特性(数据未示出)。

实施例 2-7

表 II 总结了一系列试验, 用来说明本发明特点和优点。在每一例中, 用常规挤出和流延设备制造片材, 用常规取向设备对其进行取向。在所有的试验中, HDPE 聚合物是 Lyondell M6211。当使用共聚物(CP)作为流延促进剂时, 共聚物是得自 Fina Oil and Chemical Co., Dallas, TX 的乙烯-丙烯共聚物 6573XHC (2%乙烯和 98%丙烯); 当使用三元共聚物(TP)时, 三元共聚物是得自 Chisso Corp., Tokyo, Japan 的乙烯-丙烯-丁烯三元共聚物 7510 (3%乙烯、93%丙烯和 4%丁烯)。

表 II

样品	组成 (%)	针(Pin)/冷却	T _{凝延} (°F/°C)	MDX	T _{MDO} ¹ (°F/°C)	TDX	T _{TDO} ¹ (°F/°C)	WVTR ² (%)	雾度 (%)	LT (%)	光泽 (%)	厚度 (微米)	备注
E	HDPE	静电	<190	---	---	---	---	---	---	---	---	---	不可操作(卷曲,边缘差)
F	HDPE	静电	206	6.6	257/280 (135/138)	9.4	312/244 (156/118)	0.22	79	---	6	0.8 (20.3)	
G	TP(2)	AK	140	6.6	280/285 (138/141)	9.5	308/260 (153/127)	0.13	13	---	64	1.1 (27.9)	
H	CP(2)	AK	140	6.6	290/290 (143/143)	9.5	308/260 (153/127)	0.16	5	---	90	1.0 (25.4)	
I	HDPE	静电	215	6.2	257/263 (125/128)	11	318/255 (159/124)	0.14	40	---	27	0.8 (20.3)	
J	TP(3)	AK/WB	120	6.0	250/250 (121/121)	11	319/260 (163/128)	0.19	26	---	32	0.7 (17.8)	
K	CP(3)	AK	120	6.0	260/270 (127/132)	11	325/262 (161/126)	0.30	7	---	85	0.8 (20.3)	
L	TP(2)	AK/WB	120	6.0	255/255 (124/124)	11	321/258 (161/126)	0.71	---	18	50	2.0 (50.8)	不透明 ³ ,面积产率=26,000 英寸 ² /磅 (3.7 × 10 ⁷ 毫米 ² /千克)
M	HDPE	AK	210	6.6	275/280 (135/138)	9.5	298/252 (148/122)	0.17	---	82	---	0.8 (20.3)	加入颜料 ⁴
N	HDPE	AK/AC	210	6.5	280/280 (138/138)	6.5	300/255 (149/124)	---	---	---	---	---	MD 厚度带
O	HDPE	AK/AC	210	6.0	280/285 (138/141)	9.5	298/250 (148/122)	---	---	---	---	1.0 (25.4)	

HDPE = Lyondell M6211

TP = HDPE + Chisso 7510 三元共聚物

CP = HDPE + Fina 6573XHC 共聚物

电 = 静电针(Electrostatic Pinner)

5 AK = 气刀

WB = 水浴

AC = 气帽

¹ 预热/拉伸温度

² 于 100°F (38 °C)、90%RH 时的克/100 英寸²-24 小时 (克/64,516 毫米²-24
10 小时)

³ 每面 18% HDPE 粘结层(4%TiO₂), 芯材中含 9% CaCO₃。

⁴ 10% Ampecet 11171 TiO₂ 母料在 HDPE 粘结层中。

实施例 2

15 表 II 中的样品 E 和 F 说明, 用本发明方法已经解决了已有技术中的大问题。具体而言, 样品 E 是通过使用温度设定在 190°F (88 °C) 之下的流延辊制得的, 所述温度类似于用来制备适用于已有技术的低度双轴或单轴取向方法的较薄 HDPE 片材的温度。然而, 所得片材不可操作, 也就是说不能用于本发明的高度双轴取向方法, 因为在离开流延辊时卷曲并具有不均匀的边缘。而样品 F 用温度设定在
20 206°F (97 °C) 的流延辊进行流延。所得片材在本发明的取向方法中完全可以操作, 因为它附着在流延辊上, 并制得具有均匀边缘的高质量片材。该片材在 MD 被拉伸至 6.6:1 的程度, 在 TD 被拉伸至 9.4:1 的程度。所得膜显示良好的 WVTR 性能和厚度分布(0.8 密耳/20.3 微米)。很明显, 使用较高温度的流延辊是得到具备适用于本发明高度双轴取向方法的尺寸和质量的片材的有效途径。

25

实施例 3

样品 F、G 和 H 一同说明了在流延 HDPE 片材的过程中使用流延促进剂材料所得到的出乎意料的特殊好处。上述实施例 2 中的样品 F 不含流延促进剂, 需要使用较高温度的流延辊, 如 206°F (97 °C)。样品 G 和 H 被流延成三层层压片材,
30 两者都在 HDPE 芯材的每一面上有一层流延促进剂。每层流延促进剂层构成片材总重量的 2%。具体来说, 样品 G 含有三元共聚物的流延促进剂层, 而样品 H 含有共聚物的流延促进剂层。在每种情况下, 流延促进剂层使得 HDPE 片材的流延

可在 140°F (60 °C) 下进行，温度降低了多于 60°F (15 °C)。

两种流延促进剂材料都能得到能够进行本发明高度双轴取向的片材。而且，向片材中加入任一种流延促进剂材料，能赋予最终取向膜其它出乎意料的有利性能，包括改进的雾度和光泽。样品 G 中所用的三元共聚物的流延促进剂制得雾度
5 仅为 13%、光泽为 64% 的膜，与之相比样品 F 的雾度为 79%，光泽只有 6%。雾度根据 ASTM D1003-92 进行测定，光泽根据 ASTM D-2547-90 以 45° 角度进行评定。共聚物的流延促进剂在膜的光学性能方面表现更好，使膜(样品 H)的雾度降低至约 5%，而光泽增强至 90%。

10 实施例 4

用具有不同实际尺寸的其它设备制得与上述实施例 3 中样品 F、G 和 H 相类似的其它三种膜。样品 I 与样品 F 相比，再一次说明了较高的流延温度能制得具有良好 WVTR 性能和厚度分布的 HDPE 膜。样品 J 和 K 分别与样品 G 和 H 比较，不同的是在每层中使用 3% 的流延促进剂，而不是先前样品中的 2%。在该设
15 备中，流延促进剂使得所用的流延温度可以低至 120°F (49 °C)，与之相比样品 E 的流延温度为 215°F (102 °C)，也就是说温度降低了 95°F (35 °C)。

同样，流延促进剂也改进了膜的光学性能。具体而言，在样品 J 中，三元共聚物流延促进剂将雾度降低至仅为 26%，与之相比样品 I 中为 40%；将光泽增至 32%，与之相比样品 I 中为 27%。(这些结果可能在一定程度上还受到用水浴来冷
20 却流延片材的不利影响，这一方法通常往往会降低光学性能。) 样品 K 中所用的共聚物的流延促进剂进一步改进了雾度和光泽，将雾度降至仅为 7%，将光泽增至 85%。

实施例 5

25 表 II 中所述的样品 L 是根据本发明制得的空化膜的例子。共挤出具有五层的多层层压 HDPE 片材。芯层是含 9%(重量)的碳酸钙(CaCO₃)作为空化剂的 HDPE。在膜每一面上的外层是 2% 的三元共聚物流延促进剂层。在芯层和两层外层流延促进剂层之间是含 4% TiO₂ 作为增白剂的 HDPE 粘结层(每层 18%)。

然后根据本发明将多层层压片材拉伸至 6.0 MDX 和 11 TDX 的程度，进行高
30 度双轴取向。因此，用来制备该膜的工艺参数与上述样品 J 的工艺参数可比较。所得空化膜的面积产率为 26,000 英寸²/磅 (3.7 毫米²/百克)，透光率为 18%。该膜的光泽高，即 50%，但是 WVTR 比非空化膜要稍高一些。

实施例 6

样品 M 是根据本发明制得的加入颜料的膜的例子。通过共挤出制得含有五层结构为 ACBCA 的多层层压膜。芯层或基层(B = 83%)和两层外层(每层 A = 2.5%)是相同的 HDPE。位于芯层和每面上外层之间的粘结层(每层 C = 6%)为含 10%(重量)混合物的 HDPE，所述混合物为 50% TiO₂ 在低密度聚乙烯(密度 = 0.914，熔体指数 = 7) (得自 Ampacet Corp., Tarrytown, NY 的产品号 11171)中形成的混合物。通过拉伸至 6.6 MDX 和 9.5 TDX 对加入颜料的片材进行双轴取向，得到本发明的高度双轴取向膜。所得膜具有优良的 WVTR 特性，并显示 82% 的透光率。

10

实施例 7

样品 N 和 O 说明了本发明膜中取向不平衡得到的优点。样品 N 是制成具有平衡取向的膜，即 6.5 MDX 和 6.5 TDX。样品 O 是由用于样品 N 相同的片材制得的膜，但是制成具有取向不平衡性，即 6.0 MDX 和 9.5 TDX。(用于对两种膜进行流延和取向的工艺条件是基本上相同的。)平衡取向的膜(样品 N)沿其中央显示 MD 厚度带，这使得厚度上有较宽的波动，妨碍其作为膜的实际应用。已经观察到，当用一般的拉幅条件来制备取向平衡的膜时，不能使 TD 的厚度均匀。相反地，样品 O 表明，可以通过改变机械取向来进行不平衡取向得到厚度的均匀性。样品 O 形成 1.0 密耳厚的膜，它具有高度均匀的厚度分布。

15

20

通过比较图 1A(样品 N)和图 1B(样品 O)可以看出样品 N 和样品 O 在厚度分布上的差异。横向尺寸的厚度分布通过测微计来测量，取沿膜中央处 24"(609 毫米)部分每间隔 1"(254 毫米)的 25 套测量值。图 1A 和 1B 示出了沿膜长度方向 3 处不同点测得的数套厚度值。样品 N 的膜宽 36"(914 毫米)，样品 O 的膜宽 55"(1,397 毫米)。显然，平衡取向的膜(样品 N；图 1A)显示宽的厚度易变性，而取向不平衡的膜(样品 O；图 1B)显示大致均匀的厚度，这表明通过本发明方法得到另一个好处。

25

实施例 8

根据本发明方法如下制得双轴取向膜(实施例 3 的样品 H): 从 490°F (254 °C)、130 rpm、直径为 2.5"(63.5 毫米)的主挤出机中挤出 HDPE (Lyondell M6211)。两台于 460°F (232.8 °C)和 22 rpm 条件下工作的直径为 1.5"(38.1 毫米)的副挤出机挤出丙烯和乙烯的共聚物(Fina 6573XHC)。将挤出物通过三层熔体模头接套加入到

30

模头中，模头接套与模头都设定在 480°F (249 °C)，得到三层(即 ABA 结构)的共挤出物。然后将该共挤出物在无水浴的情况下流延到 140°F (60 °C)运转的冷却辊上。然后将流延片材送入由预热、拉伸和退火辊组成的 MD 取向设备中。使用 290°F (143 °C)的预热温度和同样也是 290°F (143 °C)的拉伸温度进行 MD 取向。于 230°F (110 °C)进行 MD 取向后的退火。TD 取向在绷架设备上进行，使用 308°F (153 °C)的预热温度和 260°F (127 °C)的拉伸温度。以 67 英尺/分钟(20 米/分钟)的速度进行 TD 拉伸。紧接着 TD 拉伸之后，于 240°F (116 °C)进行退火。取向后，修剪去除夹在拉幅机夹具中的膜的厚边。为了方便起见，将料片的宽度从 57-1/2" (1,460.5 毫米)的宽度修剪至 26-1/8" (663 毫米)宽度。然后在该膜的一面进行电晕处理得到湿润张力为 36 达因/厘米²，再卷绕在辊上。

实施例 9

根据本发明使用几种含 LDPE 的材料作为流延促进剂来制备双轴取向膜。将 HDPE (Lyondell M-6211)与几种含 LDPE 材料共挤出，所得片材通过拉伸至 MD 方向为 6.6 和 TD 方向为 9.4 的程度来进行取向。流延促进剂材料层加在 HDPE 芯材每一面上，每层构成流延片材总厚度的 3%。从这些试验得到的物理数据总结于表 III 中。

表 III

样品	流延促进剂	T _{流延} °F (°C)	T _{MDO} °F (°C)*	T _{TDO} °F* (°C)
P	25% HDPE	150 (66)	245/245 (118/118)	306/260 (152/127)
Q	10% HDPE	150 (66)	245/245 (118/118)	306/260 (152/127)
R	5% HDPE	150 (66)	245/245 (118/118)	306/260 (152/127)
S	100% LDPE	150 (66)	220/238 (104/114)	302/260 (150/127)

* 预热/拉伸温度

流延促进剂材料的配方使用了与不同比例(0-25%(重量))HDPE (Lyondell M-6211)混合的 LDPE (Chevron 1017: 密度 = 0.918; 熔体指数 = 6.9; 得自 Chevron Chemical Co., Houston, TX)。此外，样品 P-R 在 HDPE 芯材中含有 16%的聚苯乙烯(购自 BASF Corp., Mt. Olive, NJ 的 BASF 1800)作为空化剂。聚苯乙烯的存在对流延性能和拉伸均匀性只有可忽略不计的影响。

样品 P-S 示出了可以使用低密度聚乙烯材料作为流延促进剂来流延片材。特

别是样品 P-R 证实了, 向 LDPE 中加入少量的 HDPE 能得到优良的流延促进效果, 使得仅在 150°F (66 °C) 下就可以进行流延。样品 P-R 中所得的膜具有优良的厚度分布和良好的物理特性。据发现, 当使用 100%(重量)的 LDPE (样品 S) 时, MDO 温度应该保持得稍低一些, 以防止片材与 MDO 辊的粘连。在该较低的温度下,

- 5 要对膜进行均匀的拉伸是较困难的。

说明书附图

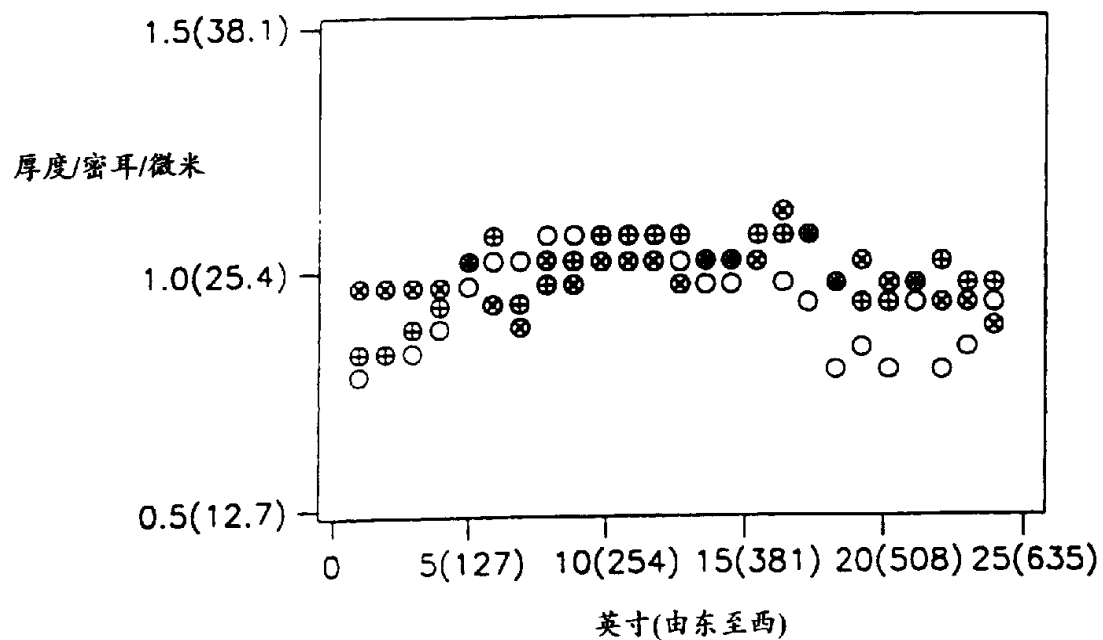


图 1A

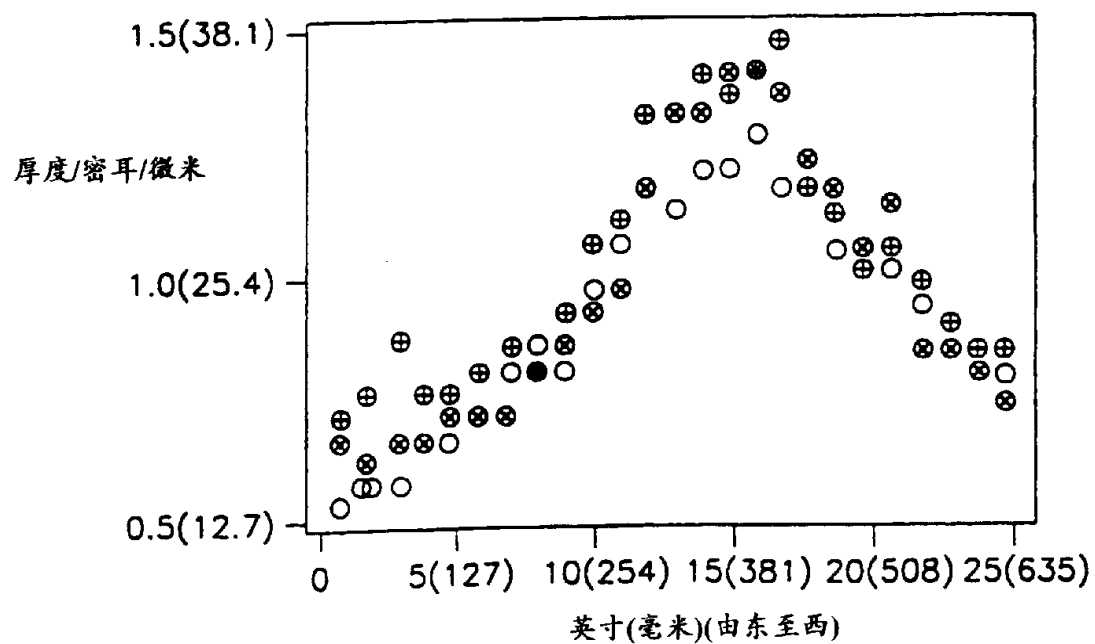


图 1B