

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B29D 7/01 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02809187.6

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 100532074C

[22] 申请日 2002.3.1 [21] 申请号 02809187.6

[30] 优先权

[32] 2001.5.2 [33] US [31] 09/847,467

[86] 国际申请 PCT/US2002/006282 2002.3.1

[87] 国际公布 WO2002/090091 英 2002.11.14

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.30

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 杰拉尔德·S·迪卜

道格拉斯·A·德文斯

丹尼斯·L·克鲁格

马西娅·C·尼克尔斯

[56] 参考文献

WO 9529202A 1995.11.2

US 4560598 1985.12.24

审查员 高蓓蓓

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 樊卫民 杨青

权利要求书 1 页 说明书 23 页 附图 1 页

[54] 发明名称

控制穿孔的膜

[57] 摘要

本发明公开了控制聚合物膜的穿孔性，和任选地控制密封性(膜围绕穿孔物体贴合的能力)和重封性(膜重封由穿孔物体制造的孔的能力)的方法。也公开了含膜与穿孔物体的体系。通过实现目标水平的膜与穿孔物体之间的摩擦、膜的挠曲刚度、膜的回复应力和膜的断裂伸长率来控制穿孔性。

1. 一种具有第一和第二平行主表面的聚合物膜，其中当该膜被施加到第一主表面的穿孔物体拉伸至给定的位移时，可使膜穿孔，但当该膜被施加到第二主表面的相同穿孔物体拉伸到相同的位移时，不能使该膜穿孔，其中该膜包括至少一个弹性体层并具有目标水平的重封性。
2. 权利要求 1 的聚合物膜，其中该膜的至少一层包括高密度聚乙烯。
3. 权利要求 1 的聚合物膜，其中该膜的至少一层包括极低密度聚乙烯。
4. 权利要求 1 的聚合物膜，其中该膜的至少一层包括高密度聚乙烯，并且该膜的至少一层包括极低密度聚乙烯。
5. 权利要求 1 的聚合物膜，其中所述聚合物膜为多层膜。

控制穿孔的膜

发明领域

本发明涉及根据所需应用，可制成使之可穿孔或耐穿孔的聚合物膜。同样，能任选地使一些上述聚合物膜在不同程度上被制成可密封和可重封。

背景技术

膜的不同用途要求不同水平的穿孔性。例如，对于包装应用如食品包装来说，希望低水平的穿孔性。对于其它应用来说，可能希望高水平的穿孔性。其它用途也可能要求不同水平的膜密封性(膜围绕穿孔物体贴合的能力)和重封性(膜重封由穿孔物体制造的孔的能力)。

概述

本发明涉及控制聚合物膜穿孔性的方法，不管它是否将增加或降低膜穿孔的能力(或耐穿孔的能力)。该方法任选地控制穿孔聚合物膜的密封性和重封性，不管它是否将增加或降低穿孔位置密封和重封的能力。膜将穿孔与否和任选地将密封或重封与否的程度取决于至少一种膜的挠曲刚度、膜的断裂伸长率、膜的回复应力和膜与穿孔物体之间的摩擦。

在本发明的一个实施方案中，提供了控制聚合物膜穿孔性的方法。该方法包括：提供聚合物膜；和改性膜，以提供所需程度的至少一种膜的挠曲刚度、膜的断裂伸长率、膜的回复应力和膜与穿孔物体之间的摩擦。可通过许多方法实现膜的改性。例如，包括如在由穿孔物体穿透之前和之中，通过变化膜温；在由穿孔物体穿透之前，拉伸和任选地释放膜；将会迁移到膜表面上的改性材料掺入到膜的本体内；或将改性材料作为另一层施加到膜的表面上，从而改变膜的模量。

若聚合物膜由至少两层组成，则改性也可包括改变聚合物材料的类型或改变首先接触穿孔物体的表面层的厚度中的一个或二者。

当改性膜包括施加改性材料到膜表面上时，改性材料可以是相对于穿孔物体具有不同摩擦系数的各种材料，如润滑剂或粘合剂。实例范围从通常会降低表面摩擦系数的润滑剂如硅油变化到通常会增加表面摩擦系数的弹性体材料如粘合剂。

在本发明的另一实施方案中，聚合物膜是至少两层的多层膜。改性这种多层膜可包括改性该膜的至少一层，以提供目标水平的至少一种膜的挠曲刚度、膜的断裂伸长率、膜的回复应力和膜与穿孔物体之间的摩擦。

在本发明的另一实施方案中，提供一种制备多层聚合物膜的方法，该聚合物膜具有目标水平的穿孔性和在穿孔位置有任选的密封性和重封性。该方法包括：(1)选择塑性材料，形成第一层，(2)选择弹性体材料，形成第二层，和(3)连接塑性材料（plastic material）和弹性体材料，形成多层聚合物膜。可选择形成第一层和第二层的材料类型与用量，以提供目标水平的至少一种膜的挠曲刚度、膜的断裂伸长率、膜的回复应力和膜与穿孔物体之间的摩擦。

该方法可进一步包括选择塑性材料，形成第三层，以便使第一和第三层形成外层，和第二层形成三层结构体的芯层。优选地，选择芯层材料包括选择弹性体材料，以提供目标水平的膜的断裂伸长率。该方法可进一步包括向三层结构体中加入额外层。

本发明还提供通过该方法制备的多层聚合物膜。在一个实施方案中，通过施加到第一主表面上的穿孔物体，拉伸到给定的位移(displacement)时，可使膜穿孔，但通过将相同的穿孔物体施加到第二(相反)主表面拉伸到相同的位移时，不能使膜穿孔。

本发明进一步提供制备聚合物膜的另一方法，该聚合物膜具有目标水平的穿孔性和穿孔位置上任选地目标水平的密封性和重封性。该方法包括：选择聚合物材料和改性材料；混合聚合物材料和改性材料，形成熔融混合物；和将熔融混合物成形为膜；其中选择聚合物和改性材料的类型与用量，以提供目标水平的至少一种膜的挠曲刚度、膜的断裂伸长率、膜的回复应力和膜与穿孔物体之间的摩擦。该熔融混合物可以是两种材料的混溶或互不混溶的共混物。

本发明进一步提供通过选择具有特定特征和性能的膜和具有特定特征和性能的穿孔物体，以便获得所需水平的穿孔性，从而控制膜的穿孔性的体系。

此处所使用的“膜的断裂伸长率”是指根据 ASTM 标准 D822 所测量的断裂时的拉伸应变。

此处所使用的“膜”是指具有任何形状的挠性物体如片材或管材，它具有两个主表面。任选地膜具有不止一层。取决于所使用的材料和结构，膜典型地具有不大于约 400 微米(0.016 英寸)，更典型地不大于约 250 微米(0.010 英寸)的总厚度。

此处所使用的“膜的挠曲刚度”是指产品的弹性模量和膜的惯性矩。

此处所使用的“负载”是指施加到物体上的机械力。

此处所使用的“膜的弹性模量”是指使膜变形一个应变单位需要的力的大小。

此处所使用的“膜的惯性矩”是指膜的几何刚度(即厚度的立方

除以 12)。

此处所使用的“穿孔性”是指当探针的负载施加膜上时断开的位移。

此处所使用的“重封性”是指在穿孔位置处减小膜内孔的尺寸，直到完全密闭穿孔位置的点的能力。在希望重封性的实施方案中，优选重封由穿孔物体在膜内产生的孔，以使孔的周长小于穿孔物体周长的 50%。更优选孔周长将减少到小于穿孔物体周长的 20%。

此处所使用的“密封性”是指当用穿孔物体使膜穿孔时，膜围绕穿孔物体形成密封的能力。

此处所使用的“膜的回复应力”是指在 300%伸长率时膜的拉伸应力与在拉伸到 300%伸长率之后膜返回到其起始长度时的应力之差，其中伸长率是根据 ASTM 标准 D822 测量的。

此处所使用的“膜与穿孔物体之间的表面摩擦”是指表达与滑板的法向力(重力)相比，在由穿孔物体组成的轨道上牵引用该膜覆盖的滑板的切向力的线性系数。将在实施例部分进一步讨论它。

附图的简要说明

图 1 是驱动穿孔物体进入膜所使用的装置和在破裂或断裂时膜的挠曲测量的示意图。

优选实施方案的详细说明

本发明涉及能可控地穿孔和任选地密封和/或重封的聚合物膜。具体地，本发明提供一种控制(即调节)穿孔性(即膜被穿孔或耐穿孔的能力)，任选地控制(即调节)穿孔位置的重封性(即膜重封或耐重封的能力)，和任选地控制(即调节)穿孔位置的密封性(即膜围绕穿孔物体形成

密封的能力)的方法。典型地,这些性能通过至少一种膜的挠曲刚度、膜的断裂伸长率、膜的回复应力和膜与穿孔物体之间的摩擦来确定。

本发明的方法是有利的,这是因为它们可以供希望降低膜的穿孔性(即增加耐穿孔)的应用和希望增加膜的穿孔性的其它应用。本发明的方法是有利的,这是因为它们可以供也希望增加膜的穿孔位置的重封性的应用。在许多应用中,生产可穿孔和穿孔位置可重封的膜将是特别有利的。膜围绕穿孔物体的密封性对于希望防止材料通过穿孔位置的应用来说,也是有利的。例如,需要防止大气污染物接触保持在密封状态下的材料,或防止密封的材料逃逸到大气中。在不希望膜的穿孔性的情况下,或在希望膜的穿孔性,但希望保持在聚合物膜一侧上所包含的材料的情况下,这将是所需的,例如,使材料保持处于密封状态下,但可通过能穿孔密封膜的注射器接近的材料将是所需的。

在一个实施方案中,可通过改性膜的表面实现穿孔性的控制,以提供所需程度的膜的挠曲刚度、膜的断裂伸长率、膜的回复应力和膜与穿孔物体之间的摩擦。可通过许多方法实现所述表面的改性。例如,包括在由穿孔物体穿透之前和之中,通过变化膜温;在由穿孔物体穿透之前,拉伸和任选地释放膜;将改性材料施用于膜的表面;或将改性材料加入到含膜的本体材料中,以改变膜的模量。对于多层膜,改性也可包括改变一层或多层的厚度或改变首先接触穿孔物体的表面层的性能。

另一选择是改性穿孔物体与膜之间的摩擦系数(下文称为 COF),来控制膜的耐穿孔性。穿孔物体和挠曲膜通常如下互相作用:当穿孔物体与膜接触时,膜沿着穿孔物体移动的方向变形。这通过在穿孔物体的末端附近局部拉伸膜来实现。当膜拉伸时,膜材料的弹性要求膜结构在穿孔物体上施加周(径向向内的压缩)应力。此力几乎垂直于穿孔物体的侧面施加。同时,存在与驱动穿孔物体往下有关的切向力或表面力,它是垂直于通过膜的周应力施加的力。

若 COF 高(即穿孔物体粘着于膜表面上), 则与驱动穿孔物体往下进入膜内有关的切向应力将不会大到足以克服来自膜的周应力的法向力(即产品的 COF 和法向力大于切向力), 而法向力将使膜防止穿孔物体进入。因此穿孔物体将推动周围的膜与它一起往下, 以便在与物体接触的整个膜表面上分布由该物体施加的力。由于与穿孔物体接触的膜没有经历大到足以引起机械故障的应力, 所以当与物体接触的膜随穿孔物体的移动被推进时, 未与穿孔物体接触的部分也将应变。非-接触膜的这种变形将有效地分布穿孔物体的负载, 以便仅在非常大的位移处即大的膜变形时引起机械故障。

相反, 若 COF 低, 则来自穿孔物体的切向力将克服法向力, 和该物体将滑过膜的表面。这将使得穿孔物体的负载全部集中在它的末端, 从而引起在该物体末端之下的膜材料发生较大的扭变, 直到该物体使膜穿孔(即机械断裂)。因此, 人们可通过控制 COF 来控制挠性膜的穿孔容易程度。

另外, 改变膜的惯性矩可控制膜的穿孔。硬质膜比挠性膜更容易被穿孔。正如已解释的, 当穿孔物体与膜接触时, 紧邻该穿孔物体之下的区域经历扭变和拉伸。这引起膜向内施加周应力, 以便接触(或贴合)该物体。然而, 围绕穿孔物体接触的这种能力取决于膜本身与该物体贴合的能力。例如, 在弹性体芯层与相对刚性的外层组成的三层膜情况下, 当在穿孔物体的末端处拉伸膜时, 弹性体芯层施加由膜从周应力的回复倾向中所产生的力, 以驱动膜与物体接触。与芯层相比, 如果外层不是刚性的(由于该膜有小的惯性矩或低的弹性模量), 则芯层材料可驱动整个膜, 使之接触穿孔物体。然而, 若外层厚或硬, 则芯层使整个膜与穿孔物体贴合的力较小。膜与穿孔物体贴合的能力程度也可控制耐穿孔性。若膜不可能与穿孔物体表面贴合, 则该物体将在紧邻它的末端处能集中它的整个负载, 而与 COF 无关。相反, 若 COF 足够高的话, 若膜可与穿孔物体表面贴合, 则可能阻止穿孔。

当使用具有至少两层的膜时，改变不是首先被穿孔物体接触的层的回复应力会影响穿孔性，这是因为就是这种力驱动膜的表面与穿孔物体接触。具有较低回复应力的材料的表面将较少地被驱动去接触穿孔物体，从而使得可更容易地穿孔。如实施例 11 所示，即使当膜的各层的断裂伸长率基本不变时，膜的回复应力也可能影响一些膜的耐穿孔性。

使用弹性体层可使本发明的可控穿孔膜重封。此外，正如对于耐穿孔性所讨论的，弹性体膜施加高的周应力，即来自圆柱变形的回复力，(因为它们试图返回到它们的起始、未拉伸状态)。正是这一向内(朝向穿孔物体)的力促进重封。与弹性体膜相比，弹性较小的膜产生重封的复原力或应答变形的回复应力的倾向大大降低。

已发现(如实施例(10)所示)，膜的穿孔的容易程度与重封能力之间存在关联。若膜容易穿孔，则仅仅有相对较小区域的膜(与穿孔物体的末端接触的区域)的周边被拉伸断裂。根据穿孔物体的大小，它可以是相对较小的区域和所得孔将是小孔。然而，若膜耐穿孔，则膜与穿孔物体贴合的能力将会增加，结果与穿孔物体接触的膜的区域将不仅覆盖该物体的末端，而且覆盖该物体的至少一些侧面。因此，受应力断裂的区域的周边至少包括与该物体的侧面接触的部分膜。因此，对于高 COF 的膜来说，孔(在断裂周边以内的区域)相对较大，和膜不那么能重封，这取决于穿孔物体的尺寸和形状。因此，可与膜的耐穿孔性协同(尽管不是与耐穿孔性无关)控制膜内孔的重封性。

弹性体层也有助于膜围绕穿孔物体密封的能力。膜的弹性回复也使得膜与穿孔物体的形状贴合。当希望对膜穿孔的同时，防止处于膜的两个不同侧的元件相互作用时，这种密封性能是有利的。例如，密封性使得在没有污染物或其它材料经过穿孔位置的情况下将膜穿孔。

在一个实施方案中，聚合物膜是由两层外层和至少一层里层组成的多层膜。这种多层膜的改性包括改性膜的至少一层外层，以提供目标水平的至少一种膜的挠曲刚度、膜的断裂伸长率、膜的回复应力和膜与穿孔物体之间的摩擦。例如，可改变外层的厚度和/或刚度，使膜的厚度和/或刚度总体改变。或者，改性这种多层膜可包括改性该膜的里层，以提供目标水平的膜的挠曲刚度和膜的断裂伸长率。

一般地，具有 $(AB)_nA$ (其中 n 大于 1)结构的膜比具有 ABA 结构的相同厚度的膜的挠性大。例如当 A 层是硬且刚性的材料和 B 材料是软而柔韧的材料时就是如此。当膜被弯曲时，材料的一个表面处被压缩，而相反表面处的材料被拉伸。在膜中间的材料没有被显著地压缩或拉伸。若刚性材料处于或接近于膜的表面和软的材料接近膜的中心，则与若刚性材料接近膜的中心和软的材料处于表面相比，拉伸膜要求更大的力。

然而，在具有例如 ABABABA 结构的膜内(它具有与相同厚度的 ABA 膜相同的 A 和 B 相对含量)，在弯曲过程出现拉伸和压缩时，一些软的材料已朝表面向外移出，和一些刚性材料已朝膜的中心移动，其中在膜的中心处存在最小的拉伸和压缩。这一结构体使得更容易弯曲膜，这是因为需要拉伸或压缩较少的刚性材料。尽管如此，若推动处于张紧状态的膜(平行于各层)，则膜的刚性应当与 ABA 膜相同，这是因为相同量的 A 和 B 材料处于截面内。

在本发明的一个实施方案中，可通过生产具有至少两层的聚合物膜，其中第一层包括塑性材料和第二层包括弹性体材料，来实现控制聚合物膜的穿孔性，和任选地控制穿孔位置的密封性和重封性。在该实施方案中，选择第一层和第二层和材料类型与用量，以赋予该膜特定水平的挠曲刚度、膜的断裂伸长率、膜的回复应力和膜与穿孔物体之间的摩擦。

在另一实施方案中，可通过选择聚合物材料和改性材料；混合聚合物材料和改性材料，形成熔融混合物；和将该熔融混合物成形为膜；从而实现控制聚合物膜的穿孔性，和任选地控制穿孔位置的密封性和重封性，其中选择聚合物和改性材料的类型与用量，以提供至少一种目标水平的膜的挠曲刚度、膜的断裂伸长率、膜的回复应力和膜与穿孔物体之间的摩擦。

不管是将改性材料施加到聚合物膜上，还是混合到聚合物膜内，改性材料可以是能改变至少一种膜的挠曲刚度、膜的断裂伸长率、膜的回复应力和膜与穿孔物体之间的摩擦的各种材料，如润滑剂、粘合剂或其它单体、低聚物或聚合物。可提高穿孔性的改性材料的实例包括硅油和相对于穿孔物体具有低 COF 的各种各样的热塑性材料。例如若穿孔物体是聚丙烯针时，高密度聚乙烯膜是合适的可穿孔膜。可提高耐穿孔性的改性材料的实例是导致相对高 COF 的弹性体，如增粘弹性体或自-粘体弹性体。可相对于改性材料沿特定穿孔物体滑动的能力，来选择改性材料，从而通过引起形成小直径的孔，有助于穿孔位置的重封性。膜越可穿孔，则越能更好地重封，这是因为穿孔物体的力和作用被集中在较小的区域内。

如上所述，聚合物膜可包括一层或多层。例如聚合物膜可包括三层，即两层外层和一层芯层。在这种三层结构中，可通过调节膜的芯层或膜的至少一层外层的刚性，来影响所需耐穿孔性的程度和密封与重封的能力。

适合于本发明使用的塑性材料包括能成形为膜层、具有超过 10^8Pa 的弹性模量、和在环境温度下，在没有招致永久定形(即永久变形)的情况下不可能维持大于 20%应变的那些材料。合适的塑性材料的实例包括热塑性材料如聚乙烯(高密度、低密度和极低密度聚乙烯)、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰胺和聚苯乙烯；热固性材料如双酚 A 环氧树脂的二缩水甘油酯、双酚 A 二氰酸酯、邻

苯二甲酸的不饱和聚酯、双酚 A 乙烯酯。

适合于本发明使用的弹性体材料可包括能成形为薄膜层且在环境温度下显示出弹性体性能的任何材料。弹性体意味着材料在拉伸之后基本上回复它的起始形状。此外，弹性体优选在变形和松弛之后仅维持小的永久变形，在中等伸长率如约 400—500%下，其变形优选小于 20%，和优选小于 10%。在塑性外层中，通常能拉伸到引起相对一致的永久变形程度的任何弹性体都是可接受的。这可以是低至 50%的伸长率。然而，弹性体优选在室温下能经历达 300—1200%的伸长率，和在室温下最优选 600—800%的伸长率。所述弹性体可以是纯弹性体，或与弹性体相或与在室温下基本上显示出显著弹性性能的内容物的共混物。

合适的弹性体材料的实例包括是弹性体的天然或合成橡胶嵌段共聚物，如本领域技术人员已知的，如 A-B 或 A-B-A 嵌段共聚物。例如在美国专利 No.3,265,765、3,562,356、3,700,633、4,116,917 和 4,156,673 中公开了这种共聚物。有用的弹性体组合物包括例如苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯(SIS)嵌段共聚物、弹性体聚氨酯、乙烯共聚物如乙烯基醋酸乙烯酯、乙烯/丙烯单体共聚物弹性体或乙烯/丙烯/二烯三元共聚物弹性体。也包括这些弹性体彼此的共混物或与改性的非-弹性体的共混物。例如可添加最多 50wt%，但优选小于 30wt%的聚合物作为硬化助剂如聚乙烯基苯乙烯如聚 α -甲基苯乙烯、聚酯、环氧化物、聚烯烃如聚乙烯或某些乙烯/醋酸乙烯酯，优选较高分子量的那些，或苯并呋喃-茛树脂。

在多层膜中，塑性层可以是外层或里层(如夹在两层弹性体层之间)。在任一情况下，它会改变多层膜的弹性性能。

在穿孔之后多层膜的回复将取决于许多因素如弹性体层的性质、塑性层的性质、拉伸膜的方式和弹性体与塑性层的相对厚度。回复百

分数(在膜上没有负载的情况下)是指拉伸长度减去回复长度, 用其总数(sum)除以起始长度。

一般地, 塑性层会采用抵销抵抗力来阻止弹力。在膜拉伸之后, 塑性外层将不随内部的弹性体层拉伸(条件是第二次拉伸小于第一次); 塑性外层将仅仅展开到刚性片材内。这加强了芯层, 从而抵抗或阻止弹性体芯层的收缩。

为了获得更易穿孔的膜, 应当降低穿孔物体与膜表面之间的摩擦。可使用各种各样的机理降低这一摩擦, 只要使该物体施加负载的点处存在应力集中即可。这可包括将改性材料施加到膜表面上, 或选择不同材料用于膜的外表面, 以降低穿孔物体与膜表面之间的摩擦系数。例如若用硅油喷涂膜表面, 则通过聚丙烯尖端可使聚丙烯/苯乙烯-异戊二烯合成橡胶/聚丙烯多层膜更易穿孔。

可通过拉伸膜提高穿孔性。使膜保持拉伸位置能使它更易穿孔, 这是因为它不那么容易与穿孔物体贴合。

相反, 拉伸并释放含弹性体层和塑性层二者的多层膜可通过降低膜的挠曲刚度来降低穿孔性。这可通过拉伸多层膜超过(一层或多层)塑性层的弹性极限来实现。拉伸并释放也可降低多层膜的摩擦系数和弹性模量。在一些实施方案中, 塑性层可起到允许拉伸过的弹性体层控制释放或回复、改性多层膜的弹性模量和/或稳定多层膜形状的作用。

本发明提供了聚合物膜, 该聚合物膜包括具有改性表面的单层膜, 相对于特定类型的穿孔物体, 它具有各种程度的穿孔性和任选地各种程度的密封性和重封性。在一个实施方案中, 当所述膜被拉伸到给定的位移时, 可通过施加到第一主表面上的穿孔物体来穿孔膜, 但当拉伸到相同的位移时, 不可能通过施加到第二相反主表面上的相同

穿孔物体来穿孔膜。例如，在第一主表面上具有低 COF 和在第二相反主表面上具有高 COF 的两层膜可更容易地通过第一表面，而不是通过第二表面被穿孔物体穿孔。当然，穿孔物体的末端形状也可影响膜的穿孔性。

可通过挤出方法或本领域已知的任何其它合适的方法，制造本发明的单层膜。

可通过任何常规的层形成方法如涂布、层压、共挤出层或分步挤出层，但优选共挤出，以形成本发明的多层膜。共挤出本身是已知的，和例如在美国专利 USP 3,557,265 和 3,479,425 中被公开。典型地通过使各种不同材料接触，通过专门供料头或专门模头共挤出各层而形成膜。

可采用多层供料头或模头，例如三层供料头(供料至模头处)或三层模头，如 Cloeren Co.,Orange,TX 制造的那些进行共挤出。在美国专利 USP 4,152,387 中公开了合适的供料头。典型地将以不同粘度的流出挤出机的物料流独立地引入到供料头内并聚流形成膜。在美国专利 USP 6,203,742 中公开了合适的模头。

典型地，加热所使用的供料头和模头，以促进聚合物流动和层的粘着。模头温度取决于所使用的聚合物。不管通过涂布、层压、按序挤出、共挤出或其结合制备膜，所形成的膜和它的各层优选在整个膜中具有基本均匀的厚度。

本发明也提供可穿孔膜和穿孔物体的体系，可彼此调节它们以获得所需程度的穿孔性。例如，若使用特定的穿孔物体，则可使膜的性能与特征与穿孔物体互补，以提供所需水平的容易穿孔性。可由特定材料制造穿孔物体，它可具有特殊的形状(包括它的末端形状)等。由于已知该信息，所以可制造膜的组成和结构，以提供合适的膜的挠曲

刚度、膜的断裂伸长率、膜的回复应力和膜与该穿孔物体之间的摩擦，从而提供所需水平的膜的易穿孔性。任选地，可以相同的方式调节膜的密封性和重封性。

相反，若基于膜的组成、结构、挠曲刚度、断裂伸长率和回复应力，要穿孔该给定的膜，则可基于穿孔物体的组成(会影响膜与穿孔物体之间的摩擦)和它的形状(包括它的末端形状)选择该穿孔物体，以提供所需水平的膜穿孔性，和任选的密封性与重封性。

通过下述实施例，进一步阐述本发明方法的具体实例以及本发明的目的和优点，但在这些实施例中引证的特定的材料及其用量以及其它条件和细节不应当解释为对本发明的不适当的限制。

试验方法

耐穿孔性试验

使用 ASTM D3763-97a 的两个变通方案，测试膜样品的耐穿孔性，其中使用图 1 所示的装置 10 驱动穿孔物体进入膜内并测量在破裂或断裂时的挠曲。在变通方案 A 中，在试验装置的夹持组件 14 的中心处的孔 12 的直径为 25mm，和穿透设备 16 是带固定支承物的 10 微升(μL)聚丙烯塑料细管(获自 Eppendorf, 德国)的金属压料塞。该细管具有外径为 0.84mm 的尖端和长度超过 5mm 逐渐变细到约 2mm 基本恒定直径的旋转轴。在变通方案 B 中，在试验装置的夹持组件 14 的中心处的孔 12 的直径为 76mm，和穿透设备 16 是光滑的圆柱形金属探针，该探针具有直径约 12mm 的半球形末端。探针的速度为 508mm/min。以英寸为单位测量断裂之前在峰值负载下的偏移，即位移量，并转化成 mm。各报告值是 5 次试验测量的平均值。

动态摩擦系数试验

通过使用带有 ASTM 的图 1 中图 c 所述装置和 ASTM 的 5.1 节中所述滑板的 ASTM D1894-95 测定首次接触穿孔物体的膜样品表面的

动态摩擦系数。滑板表面是流延的聚丙烯膜片材(以 7C12N 形式获自 Shell Chemical Co.,Beaupre, Ohio)。使用金属细线牵引滑板,和在滑板上放置各种重物,以实现在所测试的样品平面上不同的法向力。以在滑板上重物的质量乘以重力加速度来计算法向力。测定各法向力在起始的过渡值之后的稳定态的牵引力,并对法向力作图。动态系数是标绘数据曲线的斜率。

孔尺寸的测量

为了确定这一测量结果,采用 50x 和 200x 物镜的 Boeckeler VIA-170 显微镜 (Tuscon,Arizona),观察所穿的孔。用 Moritex Scopeman(MS803 型, San Diego,California)测量尺寸,并将数据转化成面积测量结果。各报告值表示三次测量结果的平均值。

实施例

实施例 1

实施例 1 阐述了膜的动态摩擦系数对多层膜的耐穿孔性和重封性的影响。

样品 A 是具有热塑性弹性体芯层和高密度聚乙烯(HDPE)外层的三层膜。外层由热塑性 HDPE A(以 PETROTHENE LS150-00 形式获自 Equistar Chemicals, Houston,Texas,断裂伸长百分数为 300)制成。通过带单螺杆挤出机的多段挤出机(直径 19mm, L/D 为 32/1, 获自 Killion ,Inc.,Cedar Grove,New Jersey)传送外层材料。采用从 163℃增加到 216℃的分段温度操作外层材料挤出机。通过齿轮泵将外层材料传输到设定为 216℃的三层 Cloeren 供料头的“A”和“C”料道中(获自 Cloeren Co.,Orange,Texas)。芯层由热塑性弹性体(以 KRATON D1107 苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物形式获自 Shell Chemical Co.,Beaupre, Ohio, 回复应力 2.07Mpa(300psi) (在 300%伸长率下))制得,并通过带单螺杆挤出机的多段挤出机(直径 32mm,L/D 为 24/1, 获自 Killion ,Inc.)传送。采用从 188℃增加到 216℃的分段温度操作芯层材料挤出机。

使芯层材料流过 Cloeren 供料头的“B”料道。将所得多层物体流过温度设定为 216℃的单孔隙膜模头(宽度为 254mm(10 英寸), 获自 EDI,Chippewa Falls,Wisconsin)。将所得熔融膜下落流延到温度设定为 11℃的冷铸辊上, 并收集。线速度为 12.2m/min, 外层和芯层各自的流速使得各外层的厚度为约 3.1 微米(μm), 和测量总的膜厚为约 72 μm 。

如样品 A 一样制造样品 B, 所不同的是在三层膜的一侧上施加一层硅油 A(以 DC-200PDMS 油形式获自 Dow Corning, Midland Michigan)。

如样品 A 一样制造样品 C, 所不同的是在三层膜的一侧上施加一层硅油 B(以批号 Part No.700-01015 PDMS 油形式获自 Rheometrics Scientific, Piscataway, New Jersey)。

如样品 A 一样制造样品 D, 所不同的是通过层压在三层膜的一侧上施加厚度为约 125 μm , 根据美国专利 USP 5,804,610 的实施例 11(所不同的是 IOA 与 AA 之比为 98:2, 而不是 97:3)制造的压敏粘合剂层(丙烯酸酯-基压敏粘合剂层(98/2 丙烯酸异辛酯/丙烯酸))。

使用变通方案 A, 测量各样品的耐穿孔性, 在首先接触穿孔设备的表面上的动态摩擦系数, 和所得孔面积。在表 1 或在下表的讨论中报告了结果。

表 1

样品	表面改性剂	动态摩擦系数	断裂时的位移 mm(in)
A	无	0.183	106(4.167)
B	硅油 A	0.028	18(0.712)
C	硅油 B	0.051	29(1.153)
D	粘合剂	(a)	304(11.958)

a:不可能测量摩擦系数, 因为在膜破裂之前滑板没有移动。

表 1 数据表明当首先接触穿孔设备的膜表面的摩擦性能下降时，根据断裂时的位移所测量的耐穿孔性下降。同样，当表面摩擦增加时耐穿孔性增加。

对于样品 A 和 B 来说，也测量了孔的有效直径和穿孔设备的旋转轴，并计算面积比。基于进入孔内的塑料细管的最大直径计算的穿孔设备的有效面积为 2.00mm。对于样品 A 和 B 来说，在将膜内常有的锯齿状裂开的面积转化成具有相等面积的圆时，孔的有效直径分别为约 1.80mm 和 0.25mm。对于样品 A 和 B 来说，计算穿孔设备的有效面积对所得孔的有效面积之比分别为 0.81 和 0.016。

实施例 2

实施例 2 阐述了膜的动态摩擦系数对单层膜的耐穿孔性的影响。

通过将极低密度聚乙烯(以 ENGAGE 8200 形式获自 Dow Chemical Company ,Mildland ,Michigan)挤出成厚度为约 75 微米的膜来制备样品 A。采用实施例 1 所使用的单螺杆挤出机通过供料头的芯层缝模和单孔隙膜模头传输该聚合物。

如样品 A 一样制造样品 B，所不同的是在单层膜的一侧上施加一层硅油 A。

使用变通方案 A，测量各样品的耐穿孔性和在首先接触穿孔设备的表面的动态摩擦系数。表 2 报告了结果。

表 2

样品	表面改性剂	动态摩擦系数	断裂时的位移 mm(in)
A	无	3.38	142(5.594)
B	硅油 A	0.019	10(0.402)

表 2 数据表明当首先接触穿孔设备的膜表面的摩擦系数下降时，耐穿孔性下降。

实施例 3

实施例 3 阐述了拉伸和松弛膜对膜的耐穿孔性的影响。

以与实施例 1 的样品 A 类似的方式制造样品 A，所不同的是在轴向和横向二个方向上进一步依次拉伸三层到其起始长度的 500%。然后使膜回复，直到在约 10 分钟后达到稳定状态。

使用变通方案 B，测量样品 A 和实施例 1 的样品 A 的耐穿孔性。表 3 报告了结果。

表 3

样品	改性	断裂时的位移 mm(in)
A	拉伸到 500%并松弛	202(7.943)
1-A	无	139(5.453)

表 3 数据表明在穿孔之前对膜进行拉伸和松弛可提高膜的耐穿孔性。

实施例 4

实施例 4 阐述了拉伸膜对膜的耐穿孔性的影响。

在一个为其起始长度 300%的方向上，通过进一步拉伸实施例 1 的样品 A，同时保持在测试样品的夹具内(和在拉伸的同时穿孔)，来制造样品 A。

使用变通方案 A，测量样品的耐穿孔性。在表 4 中，连同实施例

1 的样品 A 报告了结果。

表 4

样品	状态	断裂时的位移 mm(in)
A	拉伸到 500%并松弛	66(2.579)
1-A	无	106(4.167)

表 4 数据表明在拉伸的同时使膜穿孔时，耐穿孔性下降。

实施例 5

实施例 5 阐述了根据由两层不同材料组成的膜的哪一侧首先接触穿孔设备，如何使得膜有更大或更小的耐穿孔性。

通过向实施例 1 的样品 A 的各侧上进一步施加不同材料，制造样品 A。以类似于实施例 1 的样品 B 的方式，将硅油 A 施加到膜的侧 1 上，和以类似于实施例 1 的样品 D 的方式，将粘合剂施加到侧 2 上。

使用变通方案 A，测量样品的耐穿孔性。在表 5 中，连同实施例 1 的样品 A 报告了结果。

表 5

样品	表面	断裂时的位移 mm(in)
A-侧 1	硅油 A	29(1.136)
1-A	原始	106(4.167)
A-侧 2	粘合剂	284(11.182)

表 5 数据表明当穿孔设备首先接触含有硅油的一侧，而不是接触含粘合剂的一侧时，所述膜的耐穿孔性显著下降。

实施例 6

实施例 6 阐述了根据由两层不同材料组成的膜的哪一侧首先接触穿孔设备，如何使得膜有更大或更小的耐穿孔性的另一方式。

以与实施例 1 的样品 A 类似的方式制造样品 A，所不同的是侧 2 的外层材料是茂金属催化的极低密度聚乙烯(VLDPE)（以 ENGAGE 8200 形式获自 Dow Chemical）。采用从 160℃增加到 216℃的分段温度操作的多段单螺杆挤出机(Kkillion Model KLB075)传输 VLDPE。将该材料通过三层供料头的 C 料道。线速度为 7.77m/min，和测量到总厚度为 91 微米。

使用变通方案 B，测量该样品每侧的耐穿孔性。表 6 报道了结果。

表 6

样品	表面	断裂时的位移 mm(in)
A-侧 1	HDPE	203(7.984)
A-侧 2	VLDPE	327(12.871)

表 6 数据表明根据首先接触穿孔设备的外层材料，该膜也具有不同的耐穿孔性。

实施例 7

实施例 7 阐述了外层厚度对耐穿孔性的影响。

根据实施例 1 的样品 A 制造样品 A-D，所不同的是，在芯层挤出机设置和线速度不变的情况下，调节在外层挤出机上的齿轮泵设置，以获得各样品的不同外层厚度，如表 7 所报道。

使用变通方案 B，测量各样品以及实施例 1 样品 A 的耐穿孔性。表 7 报道了结果。

表 7

样品	齿轮泵的设置 rpm	外层厚度 μm	断裂时的位移 mm(in)
1-A	7	3.1	139(5.453)
A	10	3.5	122(4.785)
B	13	4.6	90(3.552)
C	18	6	76(3.008)
D	23	6.4	64(2.510)

上表数据表明当所测试的结构体的外层厚度增加时耐穿孔性下降。

实施例 8

实施例 8 阐述了总的膜厚对耐穿孔性的影响。

如实施例 7 的样品 C 制造样品 A-C, 所不同的是调节线速度设置, 以获得不同总膜厚各样品, 如表 8 所报道的(两者挤出机的设置均不变)。

使用变通方案 B, 测量样品的耐穿孔性。在表 8 中连同实施例 7 的样品 C 一起报道了结果。

表 8

样品	线速度 m/min	总厚度 μm	断裂时的位移 mm(in)
A	7.6	122	55(2.184)
B	9.14	94	69(2.730)
7-C	12.2	76	76(3.008)
C	15.2	60	82(3.242)

上表数据表明当所测试的结构体的总膜厚增加时耐穿孔性下降。

实施例 9

实施例 9 阐述了各自具有不同的断裂伸长率的不同外层材料对三层结构体的耐穿孔性的影响。

如实施例 1 的样品 A 制造样品 A，所不同的是外层材料是 HDPE B(以 DOWLEX IP60 HDPE 形式获自 Dow Chemical，断裂伸长百分数为 225)；挤出机达到 232℃的上限温度，和模头设定为 232℃的温度。同样，改变线速度和挤出机速度，得到 140 微米的总膜厚，其中外层厚度各自为约 10 微米。

如样品 A 制造样品 B 和样品 C，所不同的是外层材料分别是 HDPE A(如实施例 1 中所述)和 HDPE C(ALATHON M5865 HDPE，来自 Equistar，断裂伸长百分数为 800)。

使用变通方法 B 测定各样品的耐穿孔性，结果如表 9 报道。

表 9

样品	外层材料	伸长百分数	断裂时的位移 mm(in)
A	HDPE B	225	62(2.422)
B	HDPE A	300	72(2.828)
C	HDPE C	800	136(5.374)

上表数据表明当外层的断裂伸长率增加时，外层的耐穿孔性增加。

实施例 10

实施例 10 阐述了外层厚度对多层膜的耐穿孔性和重封性的影响。

根据实施例 7 的样品 A、B 和 C 制造样品 A、B 和 C，所不同的

是用具有旋转轴直径为 2.0mm 的塑料细管替代旋转轴直径为 13.7mm 的金属棒进行膜穿孔。

使用变通方案 A 测量各样品的耐穿孔性和所得到的孔面积。在表 10 中报道了结果。

表 10

样品	外层厚度 μm	断裂时的位移 mm(in)	孔面积与细管面积之比
A	3.5	44(1.719)	0.0070
B	4.6	38(1.482)	0.0041
C	6	22(0.852)	0.0009

从表 10 看出，当膜耐穿孔较差时，孔面积与穿孔设备面积之比下降。

实施例 11

实施例 11 阐述了具有不同回复应力的不同芯材料对外层/芯层/外层结构体的耐穿孔性的影响。

如实施例 9 的样品 B 制造样品 A，所不同的是芯材料为 KRATON D1112P，它的回复应力为 1.45Mpa(210psi)，获自 Shell Chemical Company。

测量样品的耐穿孔性。表 11 与实施例 9 的样品 B 一起报道了结果。

表 11

样品	芯材料	回复应力 MPa	断裂时的位移 mm(in)
9-B	KRATON D1107	2.07	72(2.828)
A	KRATON D1112P	1.45	51(1.999)

上表数据表明当芯材料的回复应力减小时，膜的耐穿孔性下降。
实施例 9-B 和 11A 的芯层材料的断裂伸长率基本上相同，分别为 1300% 和 1400%。

在没有脱离本发明的范围和精神的情况下，对本发明的各种改性和改变对本领域的技术人员是显而易见的。应当理解，不能通过此处所列出的说明性实施方案和实施例不适当地限制本发明，仅通过以这些实施例和实施方案举例的方式说明由权利要求书所限定的本发明的保护范围。

